

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.010

制备工艺对聚醚砜中空纤维膜外表面孔结构的影响

沈诗雨¹, 赵东², 袁彬瑞³, 陆才运¹, 蒋金虎¹, 邓启帆¹, 王贝¹, 沈春银¹, 戴干策¹

(1. 华东理工大学, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 2. 上海华力集成电路制造有限公司, 上海 201203;
3. 赛鼎工程有限公司, 太原 030000)

摘要:以聚醚砜(PESU)作为膜基材, 聚乙烯吡咯烷酮为致孔添加剂, *N,N*-二甲基乙酰胺为溶剂, 水为非溶剂, 采用非溶剂致相分离法制备了 PESU 中空纤维膜。依据膜丝外表面的形貌结构表征, 对膜丝外表面孔结构包括开孔率、平均孔径、孔径分布等参数进行了统计分析, 研究了气隙高度及其相对湿度、纺丝牵伸倍数、凝固浴温度与喷板温度等工艺参数对膜丝外表面孔结构的影响。结果表明, 在气隙高度 30 cm、气隙相对湿度 70%、牵伸倍数 1 倍、凝固浴温度 70 °C、喷板温度 30 °C 的条件下, 可制得外表面孔情况较好的中空纤维膜; 提高气隙高度或者气隙相对湿度都会增加膜丝外表面孔开孔率, 在相对湿度为 70% 时开孔率可达 18.13%, 平均孔径达到最大值 0.23 μm, 但孔径大小均匀性下降; 随牵伸倍数的增加, 外表面孔开孔率下降、孔径分布均匀性增加; 凝固浴温度的升高有利于外表面孔开孔; 喷板温度的升高则会使膜外表面孔开孔率下降甚至产生致密皮层。凝固浴温度为 70 °C 时, 膜的纯水通量达到 530.6 mL/(m²·h·mmHg)。

关键词: 聚醚砜; 中空纤维膜; 外表面孔结构; 平均孔径; 孔径分布

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0057-09

Effect of Spinning Process on Outer Surface Pore Structure for Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane

Shen Shiyu¹, Zhao Dong², Yuan Binrui³, Lu Caiyun¹, Jiang Jinhui¹, Deng Qifan¹, Wang Bei¹, Shen Chunyin¹, Dai Gance¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. Shanghai Huali Integrated Circuit Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 200237, China;
3. Saiding Engineering Co., Ltd., Taiyuan 030000, China)

Abstract : The polyethersulfone (PESU) hollow fiber membrane was prepared by non-solvent-induced phase separation with PESU as membrane material, polyvinylpyrrolidone as porogen, *N,N*-dimethylacetamide as solvent, and water as non-solvent additive. According to the microstructure morphology of the membrane, the outer surface pore structure, such as the opening ratio, average pore size, pore size distribution and its full width of half maximum were characterized. The influence of the air gap height, relative humidity, drafting ratio, coagulation bath temperature, and spinneret temperature on the surface pore structure were explored. The results show that the hollow fiber membrane with good outer surface opening can be made under the conditions of the air gap height of 30 cm, air gap humidity of 70%, draw ratio of 1, the coagulating bath temperature of 70 °C and the spinneret temperature of 30 °C; the increase of the air gap height or its relative humidity can increase the outer surface pore opening ratio. At 70% RH, the surface pore opening ratio attains 18.13%, and the average pore diameter reaches up to 0.23 μm, but the pore uniformity gets worse. When the numerical value of drafting ratio becomes bigger, the outer surface pore opening ratio shows a decreasing trend, the average pore size decreases significantly with the improved distribution uniformity of pore size. The effect of increasing the coagulation bath temperature is mainly to be conducive to the opening of outer surface pore. With the increasing of spinneret temperature, the surface pore opening ratio decreases until dense cortex appears. The pure water flux of the membrane reaches 530.6 mL/(m²·h·mmHg) under the condition of coagulation bath temperature of 70 °C.

Keywords : polyethersulfone ; hollow fiber membrane ; outer surface pore structure ; average pore size ; pore size distribution

通信作者: 沈春银, 副研究员, 主要研究方向为中空纤维膜制备工程和传递过程强化与工程化

收稿日期: 2023-06-20

引用格式: 沈诗雨, 赵东, 袁彬瑞, 等. 制备工艺对聚醚砜中空纤维膜外表面孔结构的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 57-65.

Shen Shiyu, Zhao Dong, Yuan Binrui, et al. Effect of spinning process on outer surface pore structure for polyethersulfone hollow fiber membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 57-65.

慢性肾脏病是一种发病率和死亡率较高的临床综合症。血液透析常用于治疗终末期肾病,其可祛除血液中的毒素以维持肾脏功能,从而提高患者的生存质量^[1]。理想的血液透析膜须具有合适的孔径及其分布,在祛除代谢废物的同时保留蛋白质分子等其他营养物质^[2-3]。聚醚砜(PESU)因其优异的热稳定性和化学稳定性,并具有良好的力学和成膜性能,而被广泛用于制备血液透析膜^[2,4]。

制备 PESU 中空纤维膜多采用基于非溶剂诱导相分离(NIPS)的干喷湿纺方法^[5-6]。制膜时纺丝溶液与芯液由喷丝头挤出,经过一段气隙后浸入含有非溶剂的凝固浴中发生液-液分相而成膜,再经水洗、漂洗等处理后得到成品^[7-9]。膜微结构受到溶剂与非溶剂双扩散行为的显著影响,气隙环境、纺丝牵伸倍数、凝固浴温度以及喷板温度等工艺条件也在发挥作用,进而为中空纤维膜的微结构调控提供了途径^[10-14]。Khulbe 等^[15]以 PESU/聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K90)/N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)配制丝液制膜,研究发现气隙距离为 10~50 cm 时,表面孔径随着气隙距离的增加而增大;气隙距离为 70~90 cm 时,孔径逐渐减小,同时小孔消失。Tsai 等^[16]研究了气隙湿度对聚砜(PSF)膜结构的影响,结果表明随着气隙湿度的增加,膜支撑层由指状孔变为海绵体结构。陈俊波等^[17]以 PSF/PVP/DMAc 为丝液体系制膜,研究表明凝固浴温度上升的同时,非溶剂与溶剂的双扩散速率增加,使得 PSF 固化速度提高,膜结构疏松,孔隙率升高。吕少丽等^[18]制备了 PESU 中空纤维膜,认为升高凝固浴温度并增大气隙间隙,可以有效增大膜外表面的孔径,近外皮层结构由指状孔逐步向海绵状孔转化。Wang 等^[19]研究了凝固浴温度对膜形成机理和膜形貌的影响,指出在高温(60 °C)下,溶剂与非溶剂双扩散的动力学行为增强,液液分相成膜起主导作用。张洁敏等^[20]制备了 PSF 中空纤维膜,其研究表明,膜表面孔径、孔密度等均随着收丝速率的增加而减小。Peng 等^[21]研究发现,随牵伸倍数的增加,膜外表面孔径和膜内海绵孔结构尺寸都呈现下降趋势。Mok 等^[22]对相转化法制备的 PESU 中空纤维膜研究认为,提高喷板温度,膜内外径均增大而壁厚减小。由此可见,中空纤维膜微结构的形成与纺丝工艺密切相关,如何调控制备工艺,进而实现对膜微结构的调控,是获得良好的组件性能并满足应用需求的关键。

笔者针对纺丝工艺条件,较系统地考察了气隙高度及其相对湿度、纺丝牵伸倍数、凝固浴温度、喷板温度等因素对膜外表面孔结构的影响,利用开孔率、平均孔径、孔径分布等参数表征其变化特征,以期对膜孔结构的调控提供指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚醚砜(PES):片状,德国巴斯夫有限公司;

聚乙烯吡咯烷酮:PVP-K90,粉末状,广东粤美化工有限公司;

DMAc:化学纯,河南骏化股份有限公司;

甘油:化学纯,上海泰坦科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

中空纤维膜纺丝机组:定制,上海耀生实业有限公司;

高速分散机:ESFS 400 型,上海仪弛实业有限公司;

真空干燥箱:DZF 型,绍兴市苏珀仪器有限公司;

电鼓风恒温干燥箱:DHG-101 型,绍兴市苏珀仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Nova NanoSEM 450 型,美国 FEI 公司;

黏度测量仪:NDJ-8T 型,上海方瑞仪器有限公司。

1.3 纺丝溶液和中空纤维膜的制备

首先称取经 60 °C 恒温干燥 24 h 的 PESU 及 PVP 待用,将一定比例的 DMAc 与 H₂O 搅拌混合均匀,然后将 PVP 溶解于 DMAc 中搅拌 3 h,最后将 PESU 加入 DMAc 中搅拌 3 h,充分溶解后得到呈淡黄色均一透明的纺丝溶液(简称丝液)并将其丝液转入丝液釜中真空脱泡静置 12 h 待用。将 DMAc 与 H₂O 按质量分数称取后充分搅拌均匀,倒入芯液釜中冷却 1 h 待用。配置完毕的料液经由计量泵输送至喷丝头挤出,通过一定高度的气隙进入凝固浴后发生相分离形成初生膜丝,而后由导丝滚轮引入水洗浴,最后收丝滚筒卷取收集。将收集好的膜用水浸泡 24 h,确保中空纤维膜中的 DMAc 以及 PVP 脱除干净,然后将膜置于 60 °C 水浴中热处理 2 h,再将其置于甘油质量分数为 30% 的溶液中浸泡 12 h 以上,放入鼓风干燥箱在 55 °C 干燥备用。

1.4 测试与表征

膜表面结构表征及数据分析:将样品取合适大小固定于载物台,使用离子溅射仪喷金处理后,利用SEM拍摄一定放大倍率的外表面SEM形貌图片,通过Matlab编写的孔径统计分析程序,分析图像来获取外表面孔径尺寸以及开孔率数据,然后使用gauss函数对孔径尺寸进行非线性拟合,得到孔径分布。

纯水通量测试:取10根干态膜丝穿入聚氨酯管,用AB胶对两端密封,待AB胶干燥固定后得到组件。采用内压法在0.028 MPa的压力、36℃下使用去离子水对整体管路及组件先清洗30 min,然后记录30 min内通过组件的纯水质量,重复测量三次,通过公式(1)得到超滤系数。

$$K_{UF} = \frac{Q}{N\pi LDP} \quad (1)$$

式中: K_{UF} ——超滤系数, $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg})$;

Q ——透过膜丝的纯水体积流量, mL/h ;

N ——组件中膜丝数量;

L ——组件中的中空纤维膜长度, m ;

D ——膜丝的平均内径, m ;

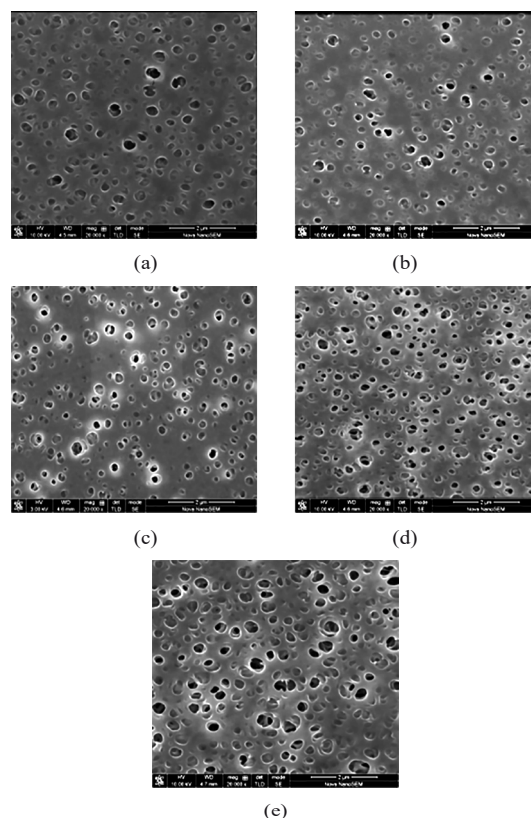
P ——跨膜压力, mmHg 。

2 结果与讨论

2.1 气隙高度对膜丝外表面孔结构的影响

喷丝头与凝固浴之间的一段空气间隙(气隙)是初生膜发生相分离的最初场所。初生膜经过气隙时溶剂不断蒸发,导致膜外皮层聚合物浓度升高而发生聚集。同时气隙中又具有一定的湿度,所含的水蒸气以小液滴形式与膜表面接触渗入纺丝液中,促进膜生成外表面膜结构。调整丝液及芯液流量,截面形态保持正圆,设置气隙相对湿度为50.8%,入水深度为15 cm,喷板温度为30℃,凝固浴、水洗浴温度为50℃,牵伸倍数3倍。在气隙高度为10~30 cm的范围内,考察气隙高度变化对膜外表面孔结构的影响,SEM形貌结果如图1所示。

由膜外表面形貌图1及膜表面开孔率与平均孔径随气隙高度变化趋势图2可见,随着气隙高度由10 cm增大至30 cm,膜外表面由浅层孔逐渐转变为深层大孔,开孔率增大近一倍达到9.655%;而平均孔径呈波动上升趋势,气隙高度30 cm时达到0.2506 μm 。对膜外表面孔径分布进行非线性拟合与分析,得到了概率密度函数曲线图3与孔径分布半峰宽图4,由图3和图4可以看出,随气隙高度的升高,



气隙高度:a—10 cm;b—15 cm;c—20 cm;d—25 cm;e—30 cm

图1 不同气隙高度下膜外表面SEM图

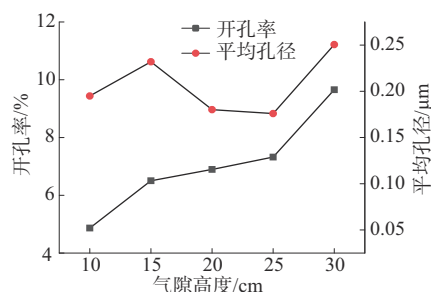


图2 膜表面开孔率与平均孔径随气隙高度变化趋势图

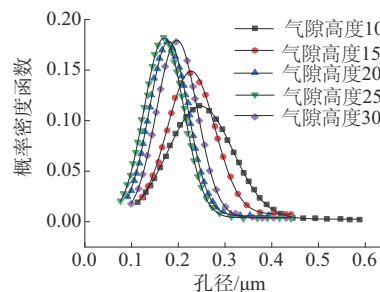


图3 膜外表面平均孔径分布

孔径分布半峰宽由0.1659 μm 减少到0.1044 μm ,表明膜外表面孔径分布均匀性改善。这是因为当膜液从喷丝头喷出通过气隙时,会与空气中所含的水蒸气接触,这将会诱导膜液进入亚稳区形成微小相核并逐渐生长;水蒸气浸入还会增加膜液黏度,

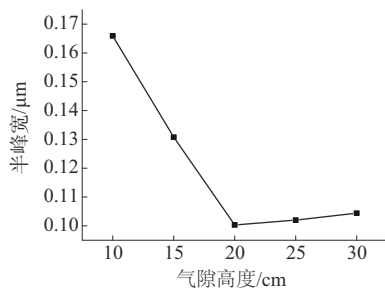


图4 孔径分布半峰宽

阻碍了溶剂与非溶剂的相对扩散,分相速率亦随之减慢。而且随着气隙高度的增大,孔结构生长时间得以延长,有利于新生膜产生更多的多孔结构并彼此贯穿形成深层大孔结构。

除此以外,随着气隙高度的增加,新生膜外表面聚合物链的取向和松弛也发挥了重要的作用,并且应力也会影响这种行为^[23-25]。一方面,作用于聚合物链的喷丝头内剪切应力会在气隙中松弛;另一方面,在较高的气隙高度下,重力引起的伸长应力致使聚合物链堆积更加紧密,从而减小聚合物贫相的生长阻力,促进多孔表面的产生。因而,延长气隙距离有利于形成较大孔径的膜孔,改善膜外表面孔径均匀性。

2.2 气隙相对湿度对膜外表面孔结构的影响

对气隙段进行水雾化加湿可以调控相对湿度。设置气隙高度 20 cm,喷板温度 30 °C,凝固浴、水洗浴温度 50 °C,入水深度 15 cm,牵伸倍数 3 倍。在气隙相对湿度为 50%~70% 的范围内,考察气隙相对湿度变化对膜外表面孔结构的影响,得到 SEM 形貌结果如图 5 所示,孔结构特征如图 6 和图 7 所示。

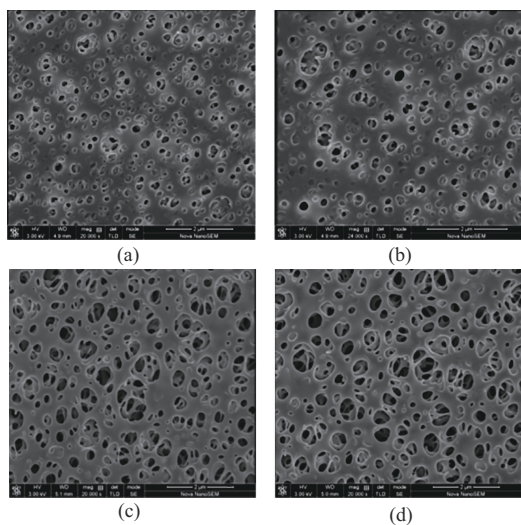


图5 不同相对湿度下膜外表面SEM结构图

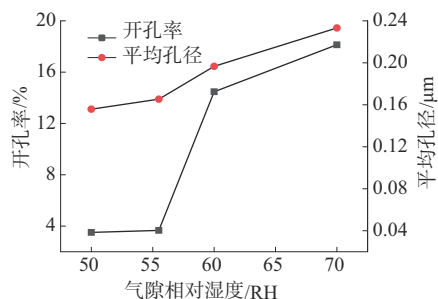


图6 膜外表面开孔率及平均孔径随湿度变化曲线图

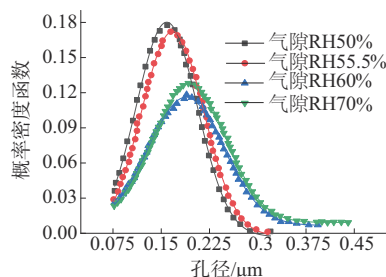


图7 膜外表面平均孔径分布

由图 5 及图 6 发现,随着气隙相对湿度的升高,膜外表面孔逐渐由小而浅的孔转变为大而深的孔,且开孔率、平均孔径随着相对湿度的升高而增加。气隙相对湿度为 50%~55% 时,对开孔率、平均孔径几乎无影响。调控气隙相对湿度至 60% 及以上时,可大幅改善外表面孔结构,在气隙相对湿度为 70% 时,开孔率可达到 18.13%,同时平均孔径也达到 0.23 μm。由图 7 中的孔径分布概率密度函数以及图 8 的孔径分布半峰宽结果可以发现,半峰宽由 0.110 7 μm 增大至 0.140 7 μm,表明随着气隙相对湿度的提高,膜外表面孔径尺寸的差异性增大。主要原因是在一定的气隙距离下,低湿度气隙缺乏足够的非溶剂诱导,膜丝进入凝固浴后无法立即成核生长;伴随着溶剂向凝固浴快速扩散,外表面凝胶化,制约后续的成核生长过程。气隙相对湿度增加时,水蒸气可以弥散气隙中,其与膜外表面接触概率增大,在相同时间内渗透进入膜外表面的量更多,诱导还未固化的膜液进入亚稳区形成微小稀相

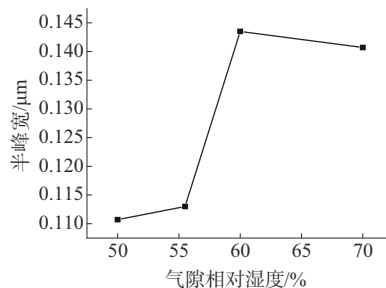


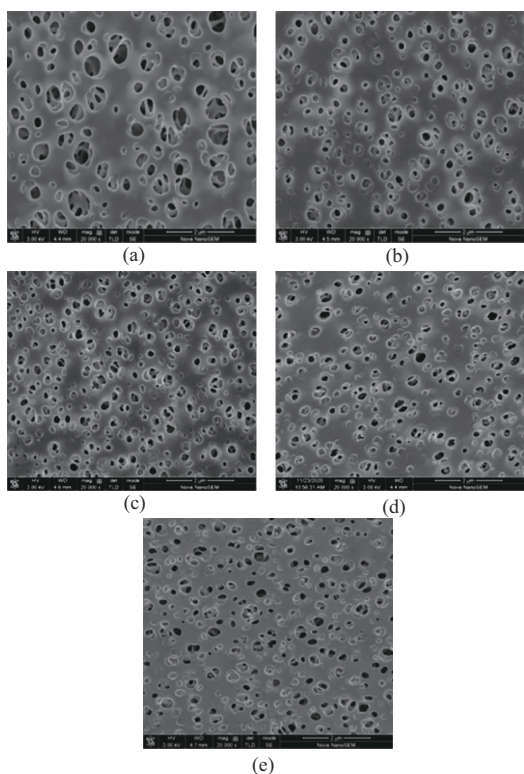
图8 孔径分布半峰宽

核。凝固浴参数设定不变,即凝固浴中诱导分相条件恒定的情况下,稀相核在进入凝固浴后继续进行成核生长,促进膜外表面开孔。因此,高气隙湿度会诱导外表面形成大孔径膜孔结构,但外表面开孔均匀性下降。

2.3 牵伸倍数对膜外表面孔结构的影响

设置气隙高度 20 cm,气隙相对湿度 50.8%,喷板温度 30 °C,凝固浴、水洗浴温度为 50 °C,入水深度为 15 cm。在牵伸倍数为 1~3 倍的范围内,研究牵伸倍数变化对膜外表面孔结构的影响,得到 SEM 形貌结果如图 9 所示,孔结构特征如图 10 和图 11 所示。

由图 9 以及图 10 可以发现,高牵伸倍数下的膜外表面孔径显著减小,且随着牵伸倍数增加,开孔



牵伸倍数:a—1倍;b—1.5倍;c—2倍;d—2.5倍;e—3倍

图9 不同牵伸倍数下膜外表面SEM图

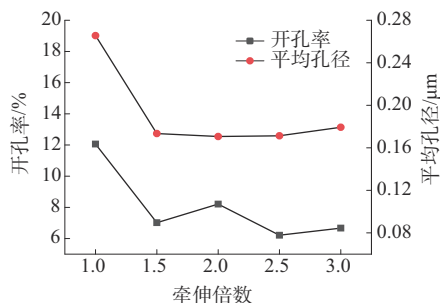


图10 膜表面开孔率与平均孔径随牵伸倍数变化趋势图

率呈现先快后慢的下降趋势,牵伸倍数为 1 时可以得到外表面平均孔径较大的膜丝。图 11 的孔径分布概率密度函数以及图 12 的孔径分布半峰宽结果表明,随着牵伸倍数的增加,半峰宽由 0.147 9 μm 减小到 0.084 5 μm,又略增大至 0.101 3 μm,其分布均匀性提高约 30%。这是因为牵伸倍数增加后,拉伸应力也显著升高,聚合物分子链的取向性变好,孔隙受到一定程度的挤压;同时膜在气隙的停留时间逐渐减少,水蒸气的诱导开孔作用被削弱。因此,牵伸倍数大于 1 倍时,可以得到孔径均匀性较好的外表面孔结构,但是孔径尺寸变小。

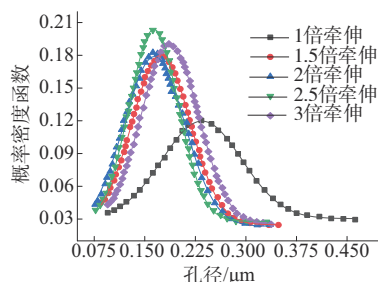


图11 膜外表面平均孔径分布

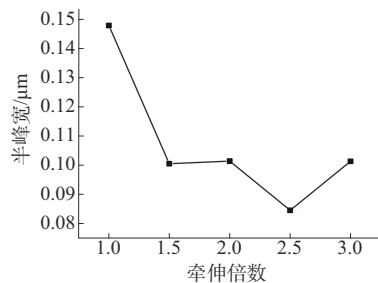
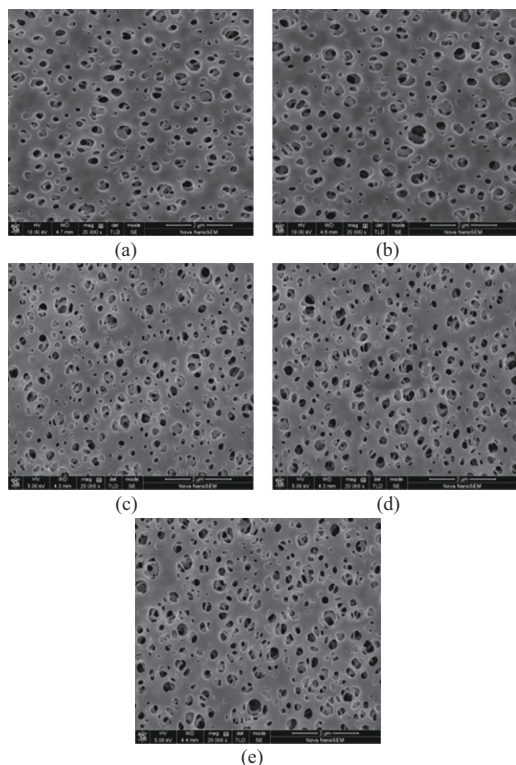


图12 孔径分布半峰宽

2.4 凝固浴温度对膜外表面孔结构的影响

凝固浴温度与热力学因素和动力学因素相关联,在很大程度上影响着聚合物分子链的运动以及溶剂与非溶剂的双扩散速度,故而影响膜外表面孔结构的形成。设置气隙高度为 20 cm,气隙相对湿度为 54.6%,喷板温度为 30 °C,凝固浴入水深度为 15 cm,水洗浴温度为 50 °C,牵伸倍数 3 倍。在 30~70 °C 的范围内,考察凝固浴温度变化对膜外表面孔结构的影响,得到膜外表面 SEM 形貌及孔结构特征如图 13~图 15 所示。

由图 13 和图 14 可以发现,随着凝固浴温度的升高,开孔率逐渐增大到 13.57%,平均孔径总体呈现上升趋势,凝固浴温度设定为 70 °C 时达到 0.114 μm。由图 15 和图 16 的孔径分布半峰宽可以看出,随着凝固浴温度升高,半峰宽先减小后增大。这是



凝固浴温度:a—30 °C;b—40 °C;c—50 °C;d—60 °C;e—70 °C

图13 不同凝固浴温度下膜外表面SEM图

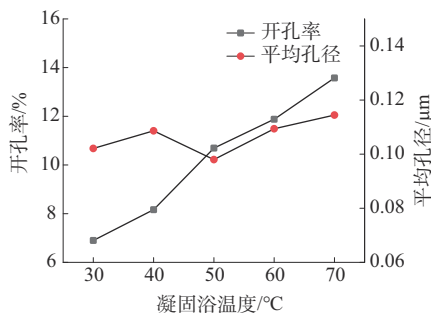


图14 膜开孔率及平均孔径随凝固浴温度变化曲线图

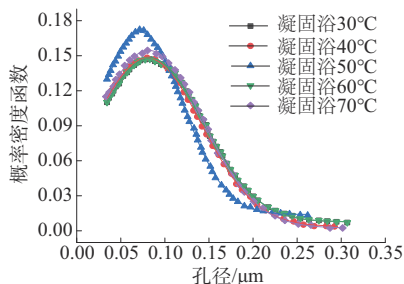


图15 膜外表面平均孔径分布

因为凝固浴温度升高后,聚合物分子链活动能力增强,缠结程度减弱,从而使得稀相核生长阻力减小;同时,凝固浴中水分子向丝液中的扩散动力、溶剂自膜液扩散至凝固浴的速度以及水溶性致孔剂PVP向凝固浴扩散的速度亦加快,有利于稀相核聚并长大而使开孔率增加。丝液进入凝固浴会发生

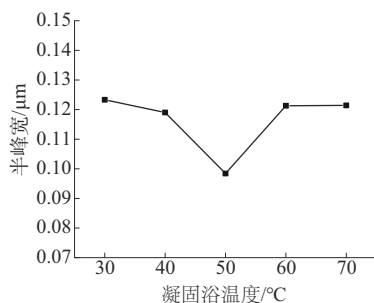
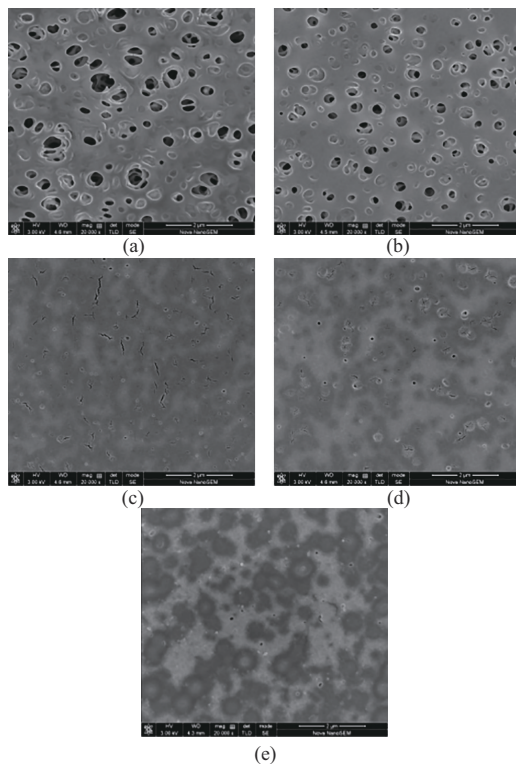


图16 孔径分布半峰宽

分相,形成聚合物稀相核与富相核。外表面未固化时,水分子扩散速度增加有利于稀相核逐渐长大形成孔结构。这种效应在凝固浴为70 °C时表现明显。但凝固浴温度较低时,该作用被抑制。由此可见,提高凝固浴温度会使得外表面孔结构尺寸增大。

2.5 喷板温度对膜外表面孔结构的影响

设置气隙高度为20 cm,气隙相对湿度为52.7%,凝固浴、水洗浴温度为50 °C,入水深度为15 cm,牵伸倍数3倍。在30~70 °C的范围内,考察喷板温度变化对膜外表面孔结构的影响,得到膜外表面SEM形貌以及孔结构特征如图17~图19所示。



喷板温度:a—30 °C;b—40 °C;c—50 °C;d—60 °C;e—70 °C

图17 不同喷板温度下膜外表面SEM图

由图17可见,随着喷板温度的升高,膜外表面开孔率、平均孔径减小直至膜外表面形成致密皮层。图18表明,喷板温度由30 °C升高至40 °C时,

膜表面平均孔径由 $0.2367\ \mu\text{m}$ 减小为 $0.1993\ \mu\text{m}$, 开孔率从 9.75% 降至 6.06%; 进一步升高喷板温度至 $50\ ^\circ\text{C}$ 以上时则会抑制外表面开孔而产生致密皮层。图 19 与图 20 的孔径分布半峰宽结果表明, 在 $30\sim 40\ ^\circ\text{C}$ 的范围内升高喷板温度, 表面孔径分布半峰宽由 $0.1719\ \mu\text{m}$ 减小为 $0.1193\ \mu\text{m}$ 。以上结果表明, 低温有利于增大孔径, 升温则可改善孔尺寸的均匀性。进一步升高喷板温度则会产生皮层, 这可能是因为膜液黏度减小、聚合物分子链解缠能力增强易于紧密堆积; 另外, 溶剂与非溶剂双扩散变得更快亦利于加快相分离速度而导致结构致密化, 从而使外表面孔结构尺寸随着喷板温度提高而减小, 直至外表面形成致密皮层。

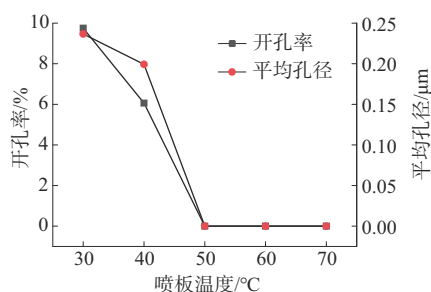


图 18 膜开孔率及平均孔径随喷板温度变化曲线图

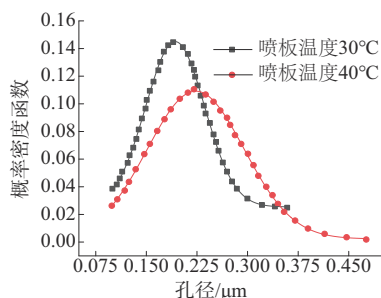


图 19 膜外表面平均孔径分布

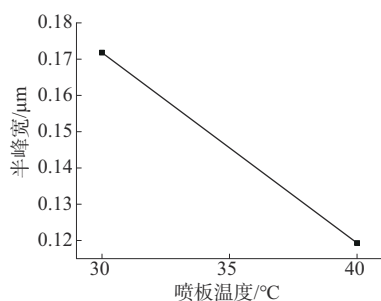


图 20 孔径分布半峰宽

2.6 膜组件的纯水通量

非对称膜的外表面孔结构、内皮层厚度和支撑层结构都会影响膜的纯水通量。膜组件的纯水通量测试结果如图 21 所示。由图 21 可知, 不同制备条件下膜丝的纯水通量都基本达到 $300\ \text{mL}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmHg})$ 及以上; 其中, 不同制备条件下, 分别在气隙高度为 $30\ \text{cm}$ 、牵伸倍数为 2 倍、凝固浴温度为 $70\ ^\circ\text{C}$ 和 $30\ ^\circ\text{C}$ 的喷板温度时, 膜的纯水通量达到最大值, 分别为: $364.8, 504.0, 530.6, 428.8\ \text{mL}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmHg})$ 。结合陆才运^[26]对不同工艺条件下 PESU 中空纤维膜截面结构变化规律的研究, 以及本研究揭示的外表面孔结构变化规律可知, 膜丝的纯水通量随着气隙高度、凝固浴温度的升高而增加; 牵伸倍数及喷板温度的提高所导致的外表面平均孔径的减小不利于纯水通量的改善。

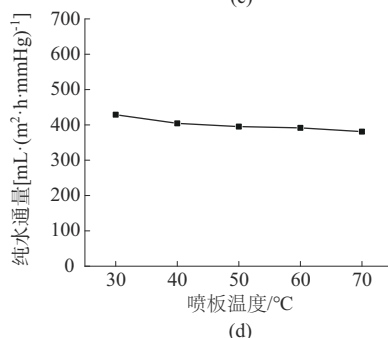
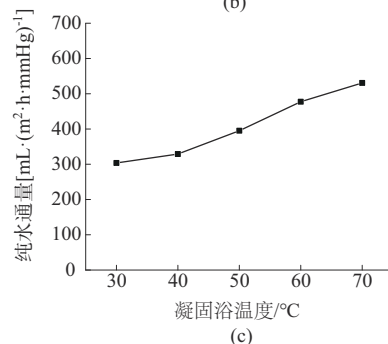
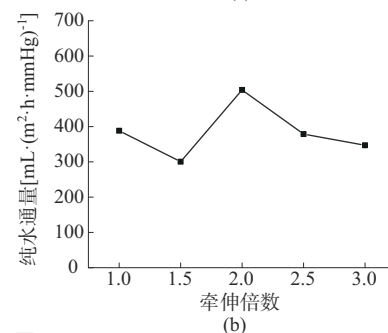
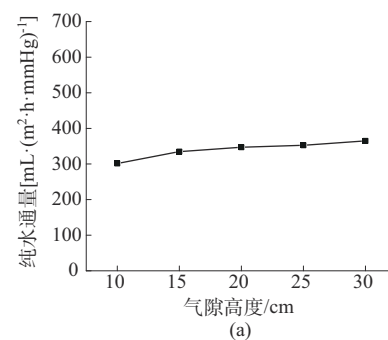


图 21 不同工艺条件下膜的纯水通量

3 结论

采用NIPS法制备了PESU中空纤维膜,探讨了气隙高度及其相对湿度、纺丝牵伸倍数、凝固浴温度、喷板温度等纺丝工艺参数对膜外表面孔结构的调控作用。气隙高度为30 cm、气隙湿度为70%、喷板温度为30 °C、凝固浴温度为70 °C、牵伸倍数1倍条件下可制得外表面开孔结构较好的PESU中空纤维膜。提高气隙距离或者增大气隙相对湿度可使膜丝的外表面开孔率与平均孔径增大;气隙高度30 cm时膜的外表面开孔率与平均孔径约为9.66%和0.25 μm ;气隙相对湿度70%时的开孔率与平均孔径则分别达到18.13%和0.23 μm 。随着牵伸倍数增加,膜外表面开孔率与平均孔径减小但孔径分布均匀性增加,3倍牵伸下的膜外表面平均孔径约为1倍牵伸时的70%、均匀性提高约30%。膜外表面开孔率与平均孔径随凝固浴温度的升高而增加,在凝固浴温度为70 °C时开孔率达到13.57%。升高喷板温度会导致膜外表面开孔率与平均孔径下降直至产生致密外皮层。所制的膜的纯水通量均大于300 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg})$,并随凝固浴温度的升高而增大,凝固浴温度70 °C时膜的纯水通量达到了530.6 $\text{mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg})$ 。

参考文献

- [1] Eduok U, Abdelrasoul A, Shoker A, et al. Recent developments, current challenges and future perspectives on cellulosic hemodialysis membranes for highly efficient clearance of uremic toxins[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 27. DOI: 10.1016/j.mtcomm. 2021. 102183.
- [2] Ismail A F, Abidin M N Z, Mansur S, et al. Hemodialysis membrane for blood purification process[M]. *Membrane Separation Principles and Applications*, 2019:283–314.
- [3] Canaud B. Recent advances in dialysis membranes[J]. *Current Opinion in Nephrology and Hypertension*, 2021, 30(6):613–622.
- [4] Verma S K, Modi A, Singh A K, et al. Improved hemodialysis with hemocompatible polyethersulfone hollow fiber membranes: In vitro performance[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2018, 106(3):1 286–1 298.
- [5] 杨敬葵, 向力, 张凯舟, 等. PVDF含量对中空纤维膜性能影响[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(7):22–26.
Yang Jingkui, Xiang Li, Zhang Kaizhou, et al. Effect of PVDF content on thermal conductivity of hollow fiber membrane[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(7):22–26.
- [6] Ishigami T, Kasuya Y, Rajabzadeh S, et al. Effect of solidification rate of polymer solution on the die-swell during hollow fiber spinning by non-solvent induced phase separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 472:194–201.
- [7] Wang D M, Lai J Y. Recent advances in preparation and morphology control of polymeric membranes formed by nonsolvent induced phase separation[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2013, 2(2):229–237.
- [8] Guillen G R, Pan Y, Li M, et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(7):3 798–3 817.
- [9] Peng N, Widjojo N, Sukitpaneet P, et al. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: Past, present, and future [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(10):1 401–1 424.
- [10] 刘圣慧. RTIPS法聚醚砜膜的制备与亲水改性及其性能研究[D]. 上海:华东理工大学, 2018.
Liu Shenghui. Preparation, hydrophilic modification and properties of polyethersulfone membrane by RTIPS method[D]. Shang Hai: East China University of Science and Technology, 2018.
- [11] 张浩然, 张露, 蒋金虎, 等. 非溶剂添加剂对聚醚砜中空纤维膜的结构调控[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(5):8–14, 55.
Zhang Haoran, Zhang Lu, Jiang Jinhu, et al. Structural regulation of polyethersulfone hollow fiber membrane by non-solvent additive[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(5):8–14, 55.
- [12] Buddin M M H S, Ahmad A L. Influence of formulation and spinning conditions on the morphology of PES and PES/ZIF-8 hollow fiber membrane[J]. *Applied Nanoscience*, 2022, 12(11): 3 287 – 3 296.
- [13] 张露, 蒋金虎, 张浩然, 等. PVP对PESU中空纤维膜的结构调控[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(7):28–34.
Zhang Lu, Jiang Jinhu, Zhang Haoran, et al. Structural regulation of polyethersulfone hollow fiber membrane by PVP[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(7):28–34.
- [14] 钟金成, 张敏敏, 肖登荣, 等. 聚砜中空纤维膜的亲水改性研究[J]. *工程塑料应用*, 2015, 41(12):1–5.
Zhong Jincheng, Zhang Minmin, Xiao Dengrong, et al. Research on hydrophilic modification of polysulfone hollow fiber membrane[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 41(12):1–5.
- [15] Khulbe K C, Feng C Y, Matsuura T, et al. Characterization of surface-modified hollow fiber polyethersulfone membranes prepared at different air gaps[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(2):710–721.
- [16] Tsai H A, Kuo C Y, Lin J H, et al. Morphology control of polysul-

- fone hollow fiber membranes via water vapor induced phase separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 278(1-2):390-400.
- [17] 陈俊波,符秀娟.聚砜中空纤维超滤膜制备及性能[J].*工程塑料应用*, 2020, 48(3):39-43.
- Chen Junbo, Fu Xiujuan. Preparation and properties of polysulfone hollow fiber membrane[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(3):39-43.
- [18] 吕少丽,朱宝库,徐又一.凝固浴温度对相转化聚醚砜中空纤维膜结构与性能的影响[J].*膜科学与技术*, 2006(5):26-30, 41.
- Lyu Shaoli, Zhu Baoku, Xu Youyi. Effects of coagulation bath temperature on the structure and performance of polyethersulfone hollow fiber membranes by dry/wet process[J]. *Membrane Science and Technology*, 2006(5):26-30, 41.
- [19] Wang X, Zhang L, Sun D, et al. Effect of coagulation bath temperature on formation mechanism of poly(vinylidene fluoride) membrane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110(3):1 656-1 663.
- [20] 张洁敏,赵宝宝,徐天成,等.纺丝过程中拉伸比对七通道聚砜中空纤维膜微结构及性能的影响[J].*膜科学与技术*, 2014, 34(6): 6-10.
- Zhang Jiemin, Zhao Baobao, Xu Tiancheng, et al. Effect of draw ratio on morphology and performance of seven-bore polysulfone hollow fiber membranes during spinning process[J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(6):6-10.
- [21] Peng N, Chung T S, Wang K Y. Macrovoid evolution and critical factors to form macrovoid-free hollow fiber membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 318(1-2):363-372.
- [22] Mok S, Worsfold D J, Fouda A E, et al. Study on the effect of spinning conditions and surface treatment on the geometry and performance of polymeric hollow-fibre membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 100(3):183-192.
- [23] Aptel P, Abidine N, Ivaldi F, et al. Polysulfone hollow fibers-effect of spinning conditions on ultrafiltration properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 1985, 22(2-3):199-215.
- [24] Khayet M. The effects of air gap length on the internal and external morphology of hollow fiber membranes[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(14):3 091-3 104.
- [25] Ismail A F, Mustaffar M I, Illias R M, et al. Effect of dope extrusion rate on morphology and performance of hollow fibers membrane for ultrafiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 49(1):10-19.
- [26] 陆才运,袁彬瑞,赵东,等.聚醚砜中空纤维膜的制备及其微结构调控[J].*工程塑料应用*, 2023, 51(6):15-21.
- Lu Caiyun, Yuan Binrui, Zhao Dong, et al. Preparation of polyethersulfone hollow fiber membrane and its microstructure regulation[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(6):15-21.