

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.001

基于改性逆向热致相分离法聚砜微孔膜的制备与性能

刘敏¹, 杨静², 周昕怡³, 孙慧琳¹, 王芳¹

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 上海临港延锋汽车内饰系统有限公司, 上海 201413; 3. 上海新纪元双语学校, 上海 202163)

摘要: 针对逆向热致相分离法(RTIPS)制备聚砜(PSF)微孔膜成膜体系稳定性较差的问题, 首先对亲水性的端羟基型超支化聚酯(HBPE)进行封端, 然后以 PSF 为膜材料, 通过添加亲水剂封端 HBPE 构建四元低临界共溶温度(LCST)成膜体系 PSF/HBPE/*N,N*-二甲基乙酰胺/聚乙二醇 400, 采用改性逆向热致相分离法(m-RTIPS)一步制备了亲水性 PSF 微孔膜。对封端 HBPE 进行了结构分析和分子量测试, 分析了 HBPE 的封端率对四元成膜体系浊点和黏度的影响, 研究了 HBPE 的封端率对 PSF 微孔膜的形貌、渗透性、亲水性、抗污染性和力学性能的影响。结果表明, 成功对 HBPE 进行了封端, 封端后 HBPE 的分子量增加; 成膜体系的浊点和黏度随 HBPE 封端率的升高而增大, 但黏度上升的幅度较小; 3 种添加不同封端率 HBPE 的 PSF 微孔膜的纯水通量、截留率、亲水性和力学性能都优于纯 PSF 微孔膜; 随 HBPE 封端率的增加, 膜的纯水通量下降, 但截留率差别很小。当 HBPE 封端率为 30% 时, PSF 膜纯水通量恢复率达 88%, 抗污染性最佳。添加不同封端率 HBPE 都可制得表面多孔的膜, 当 HBPE 封端率为 50% 时, PSF 膜具有全双连续结构的形貌, 其拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率分别为 4.86, 143.92 MPa 和 22.68%, 综合力学性能优异。

关键词: 聚砜; 微孔膜; 改性逆向热致相分离法; 超支化聚酯; 封端率; 亲水性

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0001-08

Preparation and properties of polysulfone microporous membrane based on modified reverse thermally induced phase separation

LIU Min¹, YANG Jing², ZHOU Xinyi³, SUN Huilin¹, WANG Fang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Lingang Yanfeng Automotive Interior Systems Co., Ltd., Shanghai 201413, China; 3. Shanghai New Epoch Bilingual School, Shanghai 202163, China)

Abstract : In view of the poor stability of polysulfone (PSF) microporous membrane-forming system prepared by reverse thermally induced phase separation (RTIPS), firstly, the end capping of the hydrophilic hydroxy-terminated hyperbranched polyester (HBPE) was carried out, then the quaternary membrane-forming system of PSF/HBPE/*N,N*-dimethylacetamide (DMAc)/polyethylene glycol 400, which featured a low critical solution temperature (LCST), was constructed by using PSF as the membrane material and end-capped HBPE as hydrophilic additive. The hydrophilic PSF microporous membranes were prepared by modified-RTIPS (m-RTIPS) in one step. Structural analysis and molecular weight testing were conducted on the end-capped HBPE, the effects of different end-capped ratios of HBPE on the cloud point and viscosity of the membrane-forming system were analyzed, and the effects of end-capped ratios on the morphology, permeability, hydrophilicity, anti-fouling and mechanical properties of PSF microporous membranes were studied. The results show that the end capping of HBPE is finished successfully and the molecular weight of HBPE increases after end capping. The cloud point and viscosity of the membrane-forming system increase with the increase of the end-capped ratio of HBPE, but the increase of the viscosity is less. The pure water flux, rejection rate, hydrophilicity and mechanical properties of the three PSF microporous membranes with different end-capped ratios of HBPE are superior to those of the pure PSF microporous membranes. With the increase of end-capped ratio of HBPE, the pure water flux of the prepared membranes decrease and the retention rate have little difference. When the end-capped ratio of HBPE is 30%, the pure water flux recovery rate of PSF membrane is 88%, and the anti-fouling property is the best. The membranes with porous surface are obtained by adding HBPE with different capped ratios. When the end-capped ratio of HBPE is 50%, the PSF membrane presents full bicontinuous morphology, and the tensile strength, tensile modulus and elongation at break are 4.86, 143.92 MPa and 22.68%, respectively, indicating excellent mechanical properties.

Keywords : polysulfone ; microporous membrane ; modified reverse thermally induced phase separation ; hyperbranched polyester ; end-capped ratio ; hydrophilicity

通信作者: 刘敏, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为膜科学与工程

收稿日期: 2024-07-08

引用格式: 刘敏, 杨静, 周昕怡, 等. 基于改性逆向热致相分离法聚砜微孔膜的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(9): 1-8.

LIU Min, YANG Jing, ZHOU Xinyi, et al. Preparation and properties of polysulfone microporous membrane based on modified reverse thermally induced phase separation[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 1-8.

聚砜(PSF)是一种主链上含有苯基、醚基和砜基团的高分子,因其具有优异的化学稳定性、优良的力学性能和柔韧性,因此在高分子分离膜制备中得到了广泛的应用^[1-6]。然而PSF作为一种疏水性材料,所制备的膜具有抗污染性差、渗透性能随使用时间的延长降低等缺点,从而限制了其应用。针对这一缺点,许多学者开展了改善PSF膜亲水性的相关研究,其主要途径有:铸膜液中掺入亲水性添加剂^[7-11]、引入额外工艺^[12-13]和化学改性^[14]。例如,Casetta等^[15]以 TiCl_4 和 H_2O 为前驱体,通过原子层沉积技术将 TiO_2 沉积在PSF中空纤维膜表面,研究发现这种方法可使PSF膜的纯水通量提高50%,抗污染性提高20%,并伴随着亲水性的增加和孔径的减小;Zhao等^[16]和Liu等^[17]以超支化聚酯(HBPE)为添加剂,基于非溶剂致相分离法(NIPS)制备了一系列不同HBPE含量和分子量的PSF中空纤维膜,研究发现添加1%的HBPE即可明显提高PSF膜的亲水性,而HBPE的分子量对静态纯水接触角的影响较小。总的来看,目前研究者对亲水性PSF微孔膜的制备已进行了广泛的研究,但改性方法的实施都基于NIPS的制膜技术,并且所采取的提高PSF膜亲水性的方法通常会带来铸膜液热力学稳定性差和成膜工艺变复杂等问题。

逆向热致相分离法(RTIPS)是笔者在2013年提出的一种新的成膜技术^[18],这种方法结合了NIPS低温成膜和热致相分离法(TIPS)快速热诱导相分离的优点,克服了NIPS和TIPS的成膜缺点,可制备出表面开孔、截面全双连续结构的微孔膜,且具有制膜工艺简单、控制参数少、成膜温度低、成膜速度快和污染少等特点,从而受到其他研究者的关注^[19-21]。但笔者在后续的研究工作中发现RTIPS存在两个问题:其一,通过RTIPS制膜需要构建低临界共溶温度(LCST)成膜体系(铸膜液),这需要使用大量的非溶剂,从而导致铸膜液热力学稳定性降低,不利于制膜;其二,基于RTIPS制备亲水性PSF类微孔膜时,常通过添加亲水性改性剂的方式,这会导致铸膜液的热力学稳定性进一步降低,且黏度增大导致制膜困难。针对上述问题,笔者尝试对RTIPS进行改进^[22],将端羟基型HBPE添加到低黏度三元非LCST成膜体系中构建四元LCST成膜体系,即改性逆向热致相分离法(m-RTIPS)制备聚合物微孔膜,该法既可解决RTIPS存在的问题,又能同时改善PSF

膜的亲水性。

笔者以PSF为膜材料,通过在三元非LCST成膜体系PSF/ N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)/聚乙二醇400(PEG400)中添加不同封端率的亲水性端羟基型HBPE_x(x 为封端率值),构建四元LCST成膜体系PSF/DMAc/PEG400/HBPE_x,采用m-RTIPS一步制备亲水性PSF微孔膜。分析HBPE的封端率对铸膜液分相温度和黏度的影响规律,以及对PSF微孔膜的微观形貌、渗透性能、亲水性、抗污染性和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PSF:P3500,苏威(上海)有限公司;

HBPE:H104,武汉超支化聚酯有限公司;

PEG400、苯甲酸(BA):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

N,N' -二环己基碳酰亚胺(DCC):分析纯,上海默恩化学科技有限公司;

DMAc:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

腐殖酸(HA):生化级,上海耐澄生物科技有限公司;

牛血清蛋白(BSA):生化级,上海源聚生物科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet6700,美国热电公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters1515,美国Waters公司;

旋转黏度计:NDJ-79,同济大学电机厂;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N,日本日立公司;

紫外分光光度计:UV-2600,日本岛津公司;

接触角测量仪:JC2000A,上海中晨数字技术设备有限公司;

万能拉力机:QJ210A,上海倾技仪器仪表科技有限公司。

1.3 HBPE的封端

封端HBPE的制备步骤如下^[23]:将未封端原料HBPE(记作HBPE₀)和BA分别用四氢呋喃(THF)室温溶解后加入三口烧瓶,然后将DCC用THF溶解,采用滴液漏斗缓慢滴入烧瓶中于室温反应12 h(反应原理见图1);反应结束后过滤除去沉淀,滤液加入石油醚中析出产物,经多次水洗后真空烘箱干燥

得到封端的HBPE。DCC以原料HBPE的羟基分别封端30%和50%(以羟值计)设计,制备得到两种不

同封端率的超支化聚酯,分别记作HBPE₃₀和HBPE₅₀。

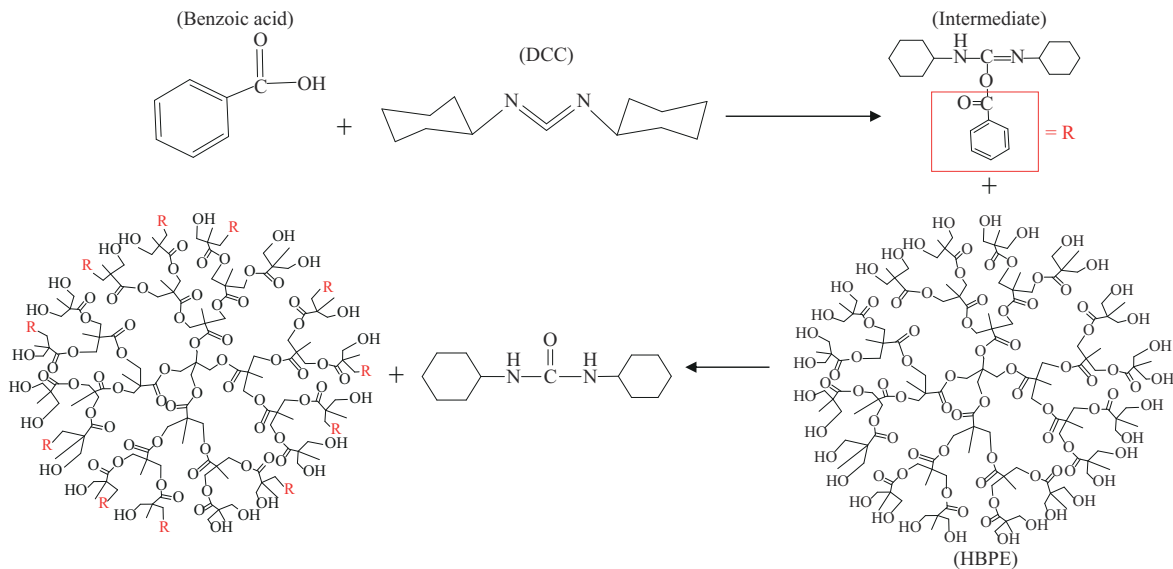


图1 超支化聚酯封端反应原理

Fig. 1 Reaction principle of HBPE end-capping

1.4 铸膜液和PSF膜的制备

首先将膜材料PSF在60℃的烘箱中干燥24 h以上,然后加入到PEG400/DMAc质量比为0.7:1的混合溶剂中,PSF的质量分数为17%,随后加入不同封端率的HBPE(质量分数0.8%),室温下搅拌直至形成均相铸膜液,停止搅拌,放置过夜脱泡得澄清铸膜液,不同的铸膜液组成见表1。

表1 铸膜液组成

Tab. 1 Composition of casting solutions

Casting solution number	Mass fraction of components in casting solution/%			
	PSF	HBPE	DMAc	PEG400
C-0	17	0	48.82	34.18
C-HBPE ₀	17	0.8 (HBPE ₀)	48.35	33.85
C-HBPE ₃₀	17	0.8 (HBPE ₃₀)	48.35	33.85
C-HBPE ₅₀	17	0.8 (HBPE ₅₀)	48.35	33.85

取适量铸膜液浇铸于洁净玻璃板上,使用间隙300 μm的刮膜刀迅速刮膜;随后立即将玻璃板置于相应成膜温度(铸膜液浊点温度以上5℃)的纯水浴中;最后将PSF膜浸泡于纯水中3 d以上,除去残留溶剂,其间每天更换纯水。表1中各铸膜液所制膜的编号依次为M₀,MHBPE₀,MHBPE₃₀,MHBPE₅₀。

1.5 封端HBPE的表征

采用FTIR仪对封端前后的HBPE进行分析,波数范围为4 000~400 cm⁻¹。

采用GPC分析封端前后HBPE的数均分子量($\bar{M}_n$)和重均分子量($\bar{M}_w$),羟基的封端率C用公式(1)

计算。

$$C = \frac{(\bar{M}_{n1} - \bar{M}_{n0})/103}{(H \times 10^{-3} \times \bar{M}_{n0})/39.99} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\bar{M}_{n0}$ 是封端前HBPE的数均分子量(5 200); $\bar{M}_{n1}$ 是HBPE封端后的数均分子量; H 为封端前HBPE的羟值(520 mg/g);封端单元的摩尔质量是103 g/mol;NaOH的摩尔质量是39.99 g/mol。

1.6 铸膜液的表征

铸膜液浊点的测试采用笔者以前报道过的方法^[18]。采用旋转黏度计测试25℃时铸膜液的黏度。

1.7 PSF膜的表征

1.7.1 膜形态观察

采用SEM观察膜的表面和断面形貌,加速电压15 kV,使用液氮脆断的方式制备横截面样品,样品测试前真空喷金。

1.7.2 渗透性能测试

使用自组装仪器测试纯水通量 J_w 和截留率 R 。首先将PSF膜在0.1 MPa下预压0.5 h,测试单位时间内的纯水渗透体积得到 J_w ;随后进料液更换为BSA水溶液(300 mg/L),运行1 h后取渗透液。使用紫外分光光度计测试进料液和渗透液的吸光度,计算出相应浓度。 J_w 和 R 分别由公式(2)和公式(3)计算。

$$J_w = \frac{V}{S \times t} \quad (2)$$

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: V 是渗透的纯水体积; S 是膜的有效面积; t 是渗透时间; C_f 是进料 BSA 溶液的浓度; C_p 是渗透 BSA 溶液的浓度。

1.7.3 孔隙率和平均孔径计算

孔隙率 ε 采用干-湿法测定, 通过公式(4)计算; 平均孔径 r_m 用公式(5)计算得到^[18]。

$$\varepsilon = \frac{(m_1 - m_2)\rho_p}{\rho_p m_1 + (\rho_w - \rho_p)m_2} \times 100\% \quad (4)$$

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta h Q}{\varepsilon \times S \times \Delta P}} \quad (5)$$

式中: m_1 是湿膜质量, 单位 g; m_2 是干膜质量, 单位 g; ρ_p 是 PSF 的密度, 值为 1.24 g/cm^3 ; ρ_w 是纯水的密度, 值为 1.0 g/cm^3 ; η 是水的黏度, 单位 $\text{Pa}\cdot\text{s}$; Q 是单位时间纯水的透过体积, 单位 mL/s ; h 是膜厚度, 单位 mm; S 是膜的有效面积, 单位 m^2 ; ΔP 是测试压差, 值为 0.1 MPa 。

1.7.4 膜的亲水性测试

使用接触角测量仪测试膜的静态纯水接触角, 重复 5 次取平均值。

1.7.5 抗污染性能测试

操作压力为 0.1 MPa , 首先使用自组装组件纯水过滤 1 h, 然后运行 HA 溶液 1 h, 重复循环, 共计进行纯水过滤 3 次(对应的纯水通量分别为 J_{w1} , J_{w2} , J_{w3}), HA 溶液过滤 2 次, 其间进行膜的清洗。纯水通量恢复率 F 由公式(6)计算得到。

$$F = \frac{J_{w3}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (6)$$

1.7.6 力学性能测试

采用万能拉力试验机根据 GB/T 1040.3-2006 测试膜的拉伸性能, 夹具间距 50 mm , 拉伸速率 50 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 封端 HBPE 的表征

表 2 给出了封端前后不同 HBPE 的 $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ 和封端率。由表 2 可知, 通过封端反应得到了两种不同封端率的超支化聚酯: HBPE₃₀ 和 HBPE₅₀, 封端后 HBPE 分子量增加, 分子量分布变窄。经公式(1)计算得到的封端率低于实验理论设计值。这主要是由于: ①封端反应是可逆平衡反应, 没有进行完全; ②GPC 更适于测定线型高分子的分子量, HBPE 作为树枝状分子, 其统计平均分子量与流体力学半径

(R_h) 的关系值低于线形聚合物^[24], 因此测出的 HBPE 的分子量偏小。

表 2 HBPE 的 GPC 测试结果和封端率

Tab. 2 GPC test results and end-capped ratios of HBPE

Sample	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	End-capped ratio/%
HBPE ₀	1 248	1 765	1.41	—
HBPE ₃₀	1 665	2 180	1.31	24.8
HBPE ₅₀	1 967	2 455	1.25	42.9

各原料和不同封端率 HBPE 的 FTIR 谱图如图 2 所示。由图 2 可知, 位于 $3\,073\sim 2\,555 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征吸收峰对应于封端原料 BA 游离羧基—COOH, 该处的峰在封端 HBPE 中没有出现, DCC 中—N=C=N—的特征吸收峰位于 $2\,119 \text{ cm}^{-1}$ 处, HBPE 在 $3\,430 \text{ cm}^{-1}$ 处—OH 特征吸收峰的峰面积经封端后(HBPE₃₀ 和 HBPE₅₀)明显减小, 由上述可知成功进行了封端反应。 $2\,959 \text{ cm}^{-1}$ 处是分子中亚甲基—CH₂—和次甲基—CH—的伸缩振动峰, $1\,730 \text{ cm}^{-1}$ 处是羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰, $1\,120 \text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,050 \text{ cm}^{-1}$ 处为—C—O—的伸缩振动峰, 且该处的峰面积随封端率增大而减小。

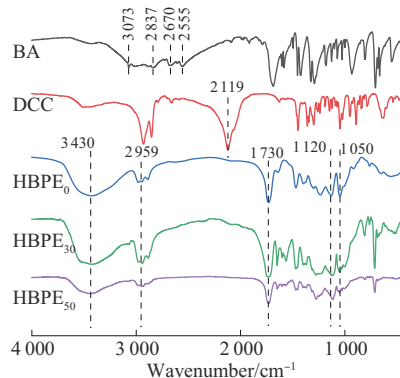


图 2 原料和不同封端率 HBPE 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of raw materials and HBPE with different end-capped ratios

2.2 铸膜液的特性

图 3 为不同铸膜液的浊点和黏度。由图 3 可知添加 HBPE 的 3 种铸膜液都具有浊点, 即实验成功构建了四元 LCST 体系, 这说明封端与否不影响 LCST 体系的构建。另外, 随封端率的增大, 铸膜液的浊点升高。PSF 在极性溶剂 DMAc 中溶解是一个放热过程, 即溶解过程的混合焓 $\Delta H_m < 0$; 根据“自由体积理论”, 聚合物溶解过程的混合焓 $\Delta S_m < 0$, 由于体积变化不大, 所以当温度 T 不高时, $|\Delta H_m| > T\Delta S_m$, 即混合自由能 $\Delta G_m < 0$; 当成膜体系受热温度升高至 $|\Delta H_m| = T\Delta S_m$ 时, $\Delta G_m = 0$, 铸膜液发生相分离, 此时的

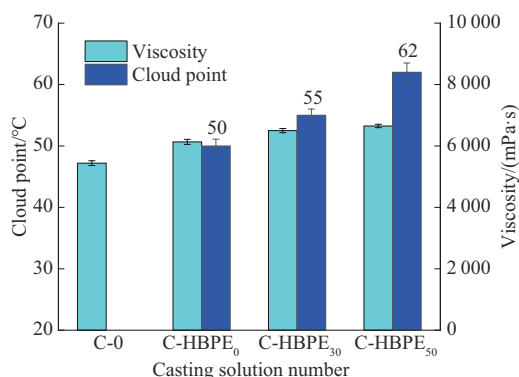


图3 铸膜液的浊点和黏度

Fig. 3 Cloud point and viscosity of casting solutions

温度为铸膜液的浊点温度 T_c 。由表2的GPC结果可知,HBPE封端率越高,其分子量越大,相应铸膜液内PSF和HBPE的缠结程度亦会增加,故而体系的混合焓 ΔH_m 升高,而混合熵 ΔS_m 的变化不大,因此浊点温度 T_c 升高($T_c = \Delta H_m / \Delta S_m$)。同时,由图3可看出铸膜液的黏度也随着HBPE封端率的升高而有所增大,但增大幅度较小。

2.3 膜形态

利用SEM观察含有不同封端率HBPE的PSF膜形貌,结果如图4所示。由图4a可知,纯PSF膜 M_0 表面致密,这是典型NIPS瞬时分相所致;添加HBPE的3个铸膜液由于都是LCST体系,以RTIPS机理成膜,膜表面都出现明显微孔,其中膜MHBPE₀表面孔与膜MHBPE₃₀类似,膜MHBPE₅₀表面孔径明显减小。由图4b可看出,纯PSF膜 M_0 横截面存在NIPS瞬时分相所致的指状孔,且指状部分结构致密;添加HBPE的膜MHBPE₀和MHBPE₃₀横截面虽然还是指状孔,但指状孔部分由双连续微孔构成,而不是 M_0 的致密形貌,说明成膜机理不同,而膜MHBPE₅₀横截面呈全双连续结构,指状孔消失。这说明,一方面添加HBPE成功构建了四元LCST成膜体系,铸膜液的成膜分相机理发生改变,可制备表面多孔的PSF膜;另一方面,HBPE封端率为50%时,可完全抑制NIPS的传质过程,成膜分相的主动动力是热诱导,从而形成全双连续结构,且孔径减小。

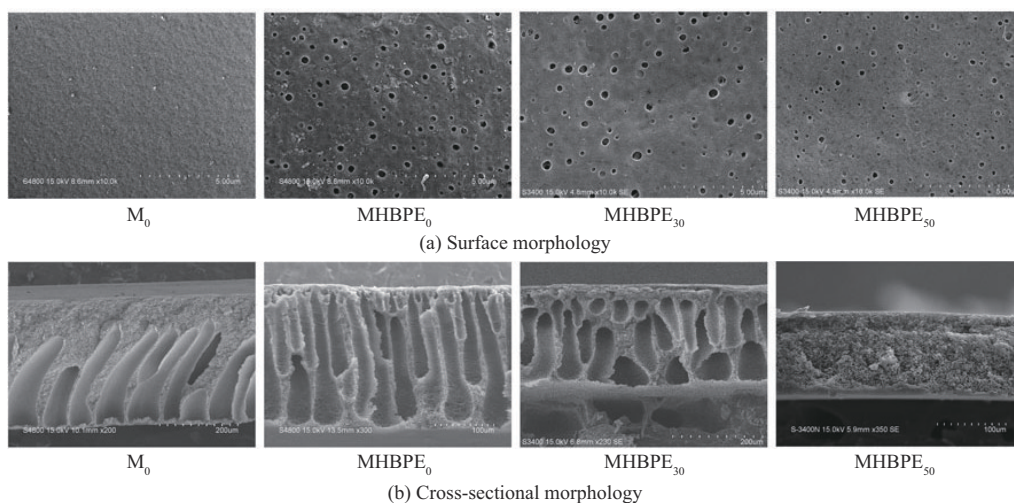


图4 PSF膜的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of PSF membranes

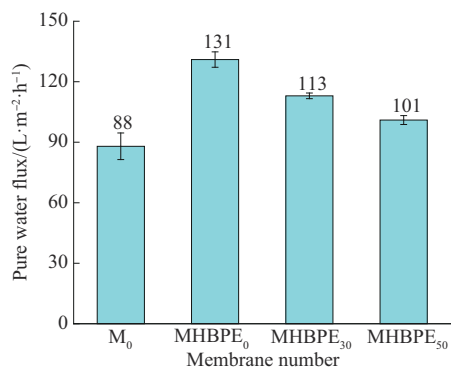
2.4 膜的渗透性能

采用纯水渗透通量和BSA截留率表征PSF的渗透性能,结果如图5所示。图5a是不同PSF膜的纯水通量,可以看出添加HBPE的3种PSF膜纯水通量明显高于未添加HBPE的纯PSF膜;对于添加HBPE的膜,随HBPE封端率的升高,纯水通量呈下降趋势,虽然由图4可知膜MHBPE₅₀是全双连续结构,理论上更易获得相对高的纯水通量,但是由于孔隙率相差不大而平均孔径减小(图6),因此在相同的操作压力下纯水通量表现为下降趋势。由图5b

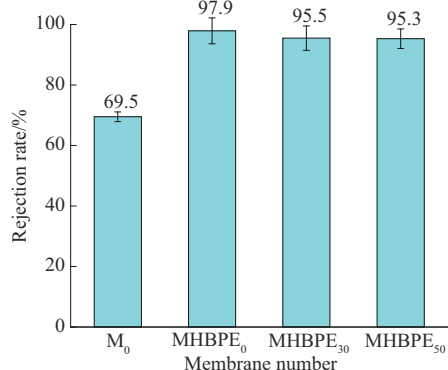
可知,添加HBPE的膜截留率都超过95%,有较好的分离性能,且远高于纯PSF膜 M_0 的69.5%。综合衡量纯水通量和截留率可知,添加HBPE的PSF膜渗透性能优于纯PSF膜;HBPE的封端率增大,纯水通量呈下降趋势,而截留率变化不大。

2.5 膜的亲水性

HBPE的封端率对PSF膜纯水接触角的影响如图7所示。由图7可知,添加HBPE的膜MHBPE₀, MHBPE₃₀和MHBPE₅₀的纯水接触角都小于纯PSF膜 M_0 ,说明添加HBPE可改善PSF膜的疏水性,即



(a) Pure water flux



(b) Rejection rate

图5 PSF膜的纯水通量和截留率

Fig. 5 Pure water flux and rejection rate of PSF membranes

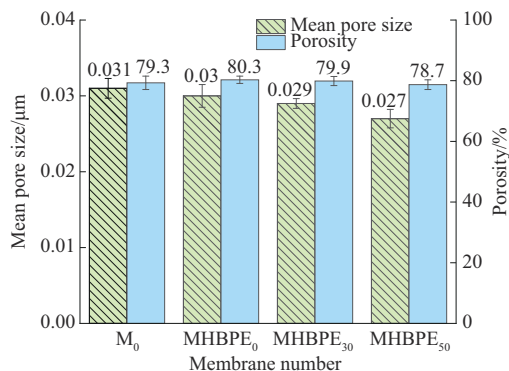


图6 PSF膜的平均孔径和孔隙率

Fig. 6 Mean pore size and porosity of PSF membranes

提高膜的亲水性,这是由HBPE的多羟基结构导致的。其次,随着HBPE封端率的增加,PSF膜的接触角呈上升趋势,这是因为HBPE的羟基是改善膜亲水性的直接因素,被封端一部分后,羟基量减少,因此接触角又有所增大。

2.6 膜的抗污染性

对添加不同封端率HBPE的PSF膜进行HA抗污染性能测试,进行了3个纯水阶段和两个HA阶段的运行,结果如图8所示。由图8a可知,经过每个HA阶段运行后,膜的纯水通量下降的幅度很小,说

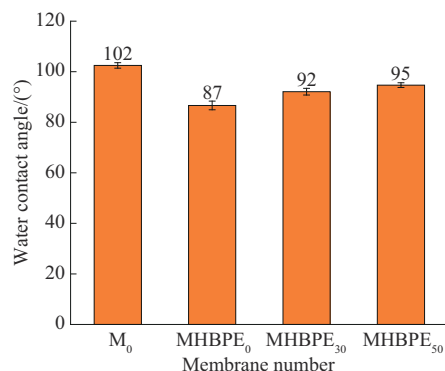
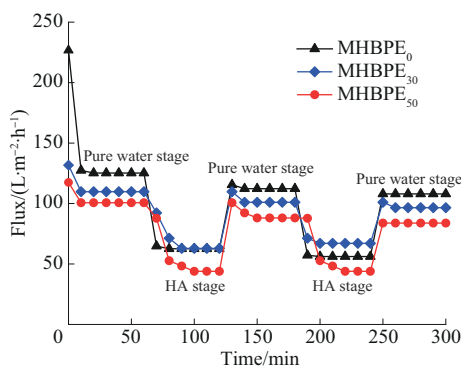
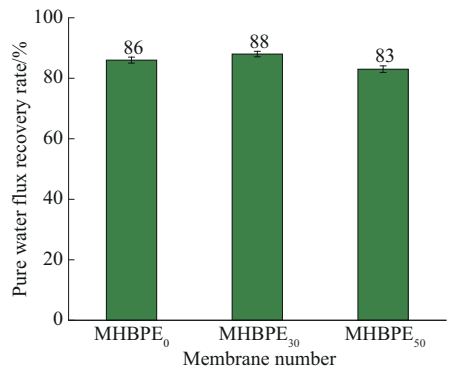


图7 PSF膜的纯水接触角

Fig. 7 Pure water contact angles of PSF membranes



(a) Pure water flux and HA solution flux of fouling stage



(b) Pure water flux recovery rate of PSF membranes

图8 PSF膜的抗污染性能

Fig. 8 Anti-fouling properties of PSF membranes

明添加了HBPE的PSF膜具有较好的抗污染性;而由图8b可看出,3种膜的纯水通量恢复率分别为86%,88%和83%,其中膜MHBPE₃₀的纯水通量恢复率最高,说明膜的亲水性和结构都对纯水通量恢复率有一定影响,含封端率50%HBPE的膜MHBPE₅₀,由于亲水性下降,纯水通量恢复率相较而言偏低。因此合理控制HBPE的封端率可以平衡膜的抗污染和渗透性能,从而延长膜的使用寿命,在膜分离过程领域有较好的应用前景。

2.7 膜的力学性能

不同 PSF 膜的力学性能如图 9 所示。由图 9 看出,添加 HBPE 后膜的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率都有了明显的提高,其中断裂伸长率提高幅度最大,膜 MHBPE₀, MHBPE₃₀ 和 MHBPE₅₀ 的断裂伸长率分别提高了 117%, 109% 和 97%, 这是因为 HBPE 作为树枝状大分子, 与 PSF 分子间的缠结程度较高, 从而提高了膜的力学性能。随着 HBPE 封端率的升高, PSF 膜的拉伸强度和拉伸弹性模量逐渐增大, 这是膜形貌从指状孔逐渐过渡到双连续结构(见图 4)所致。膜 MHBPE₅₀ 的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率分别为 4.86, 143.92 MPa 和

22.68%, 具有优异的综合力学性能。此外, 由图 9c 可看出膜的断裂伸长率随 HBPE 封端率的增大表现出下降趋势, 但幅度很小, 这与膜刚性增强相关。以上分析进一步说明添加 HBPE 构建四元 LCST 体系并通过 RTIPS 机理成膜能有效改善 PSF 膜的综合力学性能。

3 结论

通过对超支化聚酯(HBPE)进行封端改性, 制备了不同封端率的 HBPE, 成功构建了 3 种不同的四元 LCST 成膜体系 PSF/HBPE/DMAc/PEG400, 并通过 m-RTIPS 法成功制备了亲水改性的 PSF 膜。研究发现, 铸膜液的浊点和黏度随 HBPE 封端率的升高而增大。添加 HBPE 可制得表面多孔的 PSF 膜, 其中 HBPE 封端率为 50% 时可制得截面为全双连续结构的膜。添加 HBPE 的 PSF 膜纯水通量、截留率和亲水性明显优于纯 PSF 膜, 具有较好的渗透性能; HBPE 的封端率为 50% 时, 所制 PSF 膜的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率分别为 4.86 MPa, 143.92 MPa 和 22.68%, 综合力学性能优异; HBPE 封端率为 30% 时, 膜的纯水通量恢复率为 88%, 膜的抗污染性最佳, 具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] ZHAO Y L, LAI G S, WANG Y N, et al. Impact of pilot-scale PSF substrate surface and pore structural properties on tailoring seawater reverse osmosis membrane performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 633. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119395.
- [2] VAHEDI M, SHERAFAT Z, BAGHERZADEH E. Improved water flux in optimized electrospun polysulfone/nanoclay membranes[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(5):2 602–2 614.
- [3] 李建新, 李建, 胡梦洋, 等. 聚砜/氧化石墨烯混合基膜制备及其性能[J]. *天津工业大学学报*, 2020, 39(1):1–6.
- [4] 徐瑾, 于银瑞, 何燕. 蒸发诱导相分离对聚砜膜结构及性能的调控[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(3):104–111.
- [5] TANG Y H, LIN Y K, FORD D M, et al. A review on models and simulations of membrane formation via phase inversion processes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119810.
- [6] HACKETT C, HALE D, BAIR B, et al. Polysulfone ultrafiltration

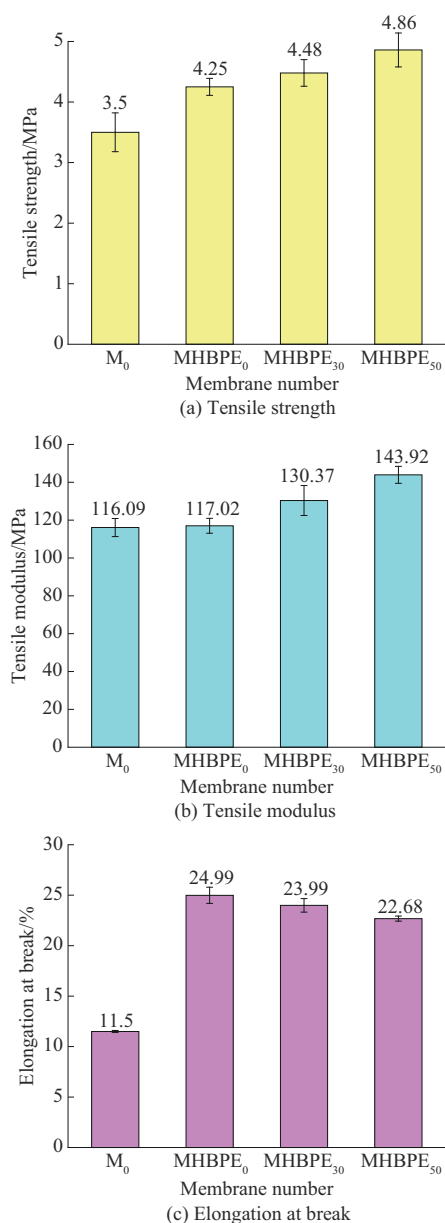


图9 PSF膜的力学性能

Fig. 9 Mechanical properties of PSF membranes

- membranes fabricated from green solvents: Significance of coagulation bath composition[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 332. DOI:10.1016/j.seppur.2023.125752.
- [7] LAVANYA C, BALAKRISHNA R G. Naturally derived polysaccharides-modified PSF membranes: A potency in enriching the antifouling nature of membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230. DOI:10.1016/j.seppur.2019.115887.
- [8] HE M B, LI T, HU M L, et al. Performance improvement for thin-film composite nanofiltration membranes prepared on PSf/PSf-g-PEG blended substrates[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230. DOI:10.1016/j.seppur.2019.115855.
- [9] JI D W, XIAO C F, AN S L, et al. Preparation of high-flux PSf/GO loose nanofiltration hollow fiber membranes with dense-loose structure for treating textile wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 363:33–42.
- [10] WANG H H, JUNG J T, KIM J F, et al. A novel green solvent alternative for polymeric membrane preparation via nonsolvent-induced phase separation (NIPS) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 574:44–54.
- [11] ZHOU J Y, YIN M J, WANG Z P, et al. Tailoring of polysulfate/polyvinylpyrrolidone membrane structure via NIPS coupled physical aging technique for high-performance dye/salt separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 283. DOI:10.1016/j.seppur.2021.120163.
- [12] PENG Y L, DONG Y J, FAN H W, et al. Preparation of polysulfone membranes via vapor-induced phase separation and simulation of direct-contact membrane distillation by measuring hydrophobic layer thickness[J]. *Desalination*, 2013, 316:53–66.
- [13] LI X J, JANKE A, FORMANEK P, et al. High permeation and antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with in situ synthesized silica nanoparticles[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 22. DOI:10.1016/j.mtcomm.2019.100784.
- [14] NASIR A M, GOH P S, ISMAIL A F. Highly adsorptive polysulfone/hydrous iron-nickel-manganese (PSf/HINM) nanocomposite hollow fiber membrane for synergistic arsenic removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 213:162–175.
- [15] CASETTA J, ORTIZ D G, POCHAT-BOHATIER C, et al. Atomic layer deposition of TiO_2 on porous polysulfone hollow fibers membranes for water treatment[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 312. DOI:10.1016/j.seppur.2023.123377.
- [16] ZHAO L B, XU Z L, LIU M, et al. Preparation and characterization of PSf hollow fiber membrane from PSf-HBPE-PEG400-NMP dope solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454: 184–192.
- [17] LIU M, ZHAO L B, YU L Y, et al. Structure and properties of PSf hollow fiber membranes with different molecular weight hyperbranched polyester using pentaerythritol as core[J]. *Polymers*, 2020, 12(2). DOI:10.3390/polym12020383.
- [18] LIU M, WEI Y M, XU Z L, et al. Preparation and characterization of polyethersulfone microporous membrane via thermally induced phase separation with low critical solution temperature system[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437:169–178.
- [19] HUYEN D T T, RAY S S, KIM I C, et al. Structured pattern hollow fiber membrane designed via reverse thermally induced phase separation method for ultrafiltration applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(30). DOI: 10.1002/app.52680.
- [20] GAO C M, CHEN H Y, LIU S H, et al. Bimetallic polyphenol networks structure modified polyethersulfone membrane with hydrophilic and anti-fouling properties based on reverse thermally induced phase separation method[J]. *Chemosphere*, 2022, 288. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.132537.
- [21] 张平允, 李康康, 徐超, 等. 逆向热致相分离法(RTIPS)制备 PES/DMAc/DEG 体系微孔膜及其性能表征[J]. *净水技术*, 2021, 40(1):37–43, 87.
- ZHANG Pingyun, LI Kangkang, XU Chao, et al. Preparation and characterization of PES/DMAc/DEG system microporous membrane by reverse thermal-induced phase separation (RTIPS)[J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(1): 37–43, 87.
- [22] 杨静, 魏永明, 贾宇翔, 等. 改性逆向热致相分离法制备亲水性聚醚砜超滤膜及其性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2023, 39(9): 81–89.
- YANG Jing, WEI Yongming, JIA Yuxiang, et al. Preparation and properties of hydrophilic polyethersulfone ultrafiltration membrane by modified RTIPS[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2023, 39(9):81–89.
- [23] 朱宗文, 余科, 王跃川. 超支化聚酯的合成与封端改性研究[J]. *化工之友*, 2006(11):35–37.
- ZHOU Zongwen, YU Ke, WANG Yuechuan, et al. Synthesis and modification of hyperbranched polyesters[J]. *Friend of Chemical Industry*, 2006(11):35–37.
- [24] NEWKOME G R, YOUNG J K, BAKER G R, et al. Cascade polymers. 35. pH dependence of hydrodynamic radii of acid-terminated dendrimers[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(9): 2 394–2 396.