

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.0911

基于最低临界溶解温度体系的聚醚砜膜的结构调控及性能

程泽寰, 肖通虎*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 以氯化镁(MgCl_2)为添加剂, 与聚醚砜(PES)的良溶剂二甲基甲酰胺(DMF)协同构建了一个具有最低临界溶解温度(LCST)现象的 PES-DMF- MgCl_2 铸膜液体系, 探究了组分含量对该体系热致相分离温度(浊点)的影响。研究表明, 增大 PES 与 MgCl_2 含量均可降低铸膜液浊点。基于 LCST 体系的热致相分离特性, 采用复合相分离法制备了 PES 微孔膜。通过调控成膜过程凝固浴温度, 实现了膜结构由指状孔到双连续海绵孔的转变。经优化, 凝固浴温度为 80 °C 时, 制得的 PES 微滤膜为整体双连续海绵孔结构, 拉伸强度达 4.0 MPa。在含油乳液分离中, 膜的渗透通量为 $399 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})^{-1}$, 截留率高达 99.4%, 展现出优良的分离效果。

关键词: 聚醚砜膜; 最低临界溶解温度(LCST); 结构调控; 含油乳液分离

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2025) 03-0060-12

水资源短缺使工业废水和生活污水的处理与再利用成为亟待解决的问题, 其中含油废水因含有大量难降解的碳氢化合物与较高的化学需氧量(COD), 会造成极大的环境污染问题, 使其在世界范围内普遍被认为是严重的污染源之一^[1]。与其他传统分离技术相比, 膜分离技术拥有能耗低、环境相容性好、占地面积小等显著优点, 从而被广泛应用于液体或气体的净化工作^[2], 其中就包含了对稳定分散的含油乳液(粒径小于 20 μm)的有效分离^[3]。

聚醚砜(PES)作为一种拥有出色的耐高温、耐酸碱等性能的高分子树脂材料, 在膜分离技术中有着很好的应用前景, 常被应用于微孔膜、超滤膜的制备^[4]。目前非溶剂致相分离(NIPS)法与热致相分离(TIPS)法是应用最为广泛的微滤膜制备方法。NIPS 法利用成膜过程溶剂与非溶剂的快速交换导致体系发生的相分离, 容易制得表面形成致密皮层、截面产生指状大孔的膜^[5]; TIPS 法利用成膜过程体系的温度变化导致发生的相分离, 可形成海绵状孔结构的膜^[6], 但较高的能耗与高温下合适的

溶剂较少等因素限制了其发展。综合 NIPS 法能耗低、TIPS 法传热速度快的优点, 在分相过程同时受到非溶剂致相分离以及热致相分离推动的复合相分离(NTIPS)法, 特别是利用具有最低临界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature, LCST)的铸膜液体系的复合相分离法制膜受到关注^[7]。LCST 体系在室温下是能够长时间稳定存放的均相溶液, 当温度升高到某一临界温度时则会发生相分离。相应地, 此体系成膜过程中, 当凝固浴温度低于 LCST 时, 以 NIPS 机理实现相分离; 当凝固浴温度高于 LCST 时, 以 NTIPS 机理实现相分离。故仅通过调整凝固浴温度就可以实现膜结构的调控。许振良等^[8]发现聚砜(PSF)-DMAc-聚乙二醇(PEG)三元体系具有 LCST 现象, 利用此体系制备了纯水通量达到 $670 \text{ L} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})^{-1}$ (1 bar=0.1 MPa)的聚砜微孔膜。Jiang 等^[9]将此体系高分子聚砜拓展到同类高分子聚醚砜, 得到了 PES-DMAc-PEG 三元 LCST 体系, 制备了性能良好的平板微滤膜。Liu 等^[10]用乙二醇(DEG)替代 PEG, 形成的 PES-DMAc-DEG

收稿日期: 2024-09-19

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY20B060002)

第一作者: 程泽寰, 硕士研究生, 主要研究方向: 新型分离膜。E-mail: 2211260089@nbu.edu.cn

*通信作者: 肖通虎, 教授, 主要研究方向: 绿色化工与分离过程。E-mail: xiaotonghu@nbu.edu.cn

三元体系也具有 LCST 现象,成功制备了通量高、机械性能好的微孔膜。然而,上述聚砜类 LCST 体系的溶剂均以 DMAc 为主,非溶剂多局限于有机小分子 DEG 与 PEG,并未过多考察其余溶剂以及非溶剂对 LCST 体系构建的可能性。笔者以 PES 作为膜材料,无机盐氯化镁(MgCl₂)为添加剂,探究了不同溶剂与 MgCl₂构建聚醚砜 LCST 体系铸膜液的可能性,最终提出了 PES-DMF-MgCl₂ 三元 LCST 体系,分析了 PES、MgCl₂ 含量对体系黏度、LCST 的影响,并进一步考察了凝固浴温度对膜的结构、机械性能、纯水通量及含油乳液分离性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:聚醚砜(PES,苏威 veradel 3000p)、无水氯化镁(MgCl₂,罗恩试剂)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,科慕化学(上海)有限公司)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,科慕化学(上海)有限公司)、N-甲基吡咯烷酮(NMP,上海韶远试剂有限公司)等;主要仪器:滤杯(MSC300)、自动刮膜机(自制)、数显黏度计(维德 NDJ-5S/8S)、接触角仪(TU-1900)、扫描电子显微镜(Nova NanoSEM 450)、电子万能材料试验机(KDIII-0.05)、紫外分光光度计(TU-1900)等。

1.2 PES 微孔膜的制备

铸膜液的组成见表 1。

表 1 铸膜液的组成

铸膜液 编号	组分质量分数/%					浊点/ ℃
	PES	DMF	DMAc	NMP	MgCl ₂	
S-DMF	14	75.6	0	0	10.4	54
S-DMAc	14	0	75.6	0	10.4	— ^①
S-NMP	14	0	0	75.6	10.4	— ^①
P-10	10	79.6	0	0	10.4	67
P-12	12	77.6	0	0	10.4	60
P-14	14	75.6	0	0	10.4	54
P-16	16	73.6	0	0	10.4	48
N-10.0	14	76.0	0	0	10.0	66
N-10.2	14	75.8	0	0	10.2	59
N-10.4 ^②	14	75.6	0	0	10.4	54
N-10.6	14	75.2	0	0	10.6	50

注:①表示在实验测试温度 120℃ 以内未有浊点现象;②即 P-14。

参照表 1,称取一定量的 PES 和 MgCl₂ 至溶剂中,在 70℃ 下搅拌至完全溶解,随后将铸膜液静置,待完全脱泡后,将铸膜液倒在玻璃板上,采用自动刮膜机刮膜并迅速浸入不同温度(20~80℃)的水浴中,使其分相固化成膜。随后,在去离子水中浸泡 24h 以上以去除残留的溶剂等,其间更换两次去离子水。冷冻干燥后备用。

1.3 铸膜液 LCST 测定

LCST 体系铸膜液最显著的特点就是当铸膜液由室温上升至某一临界温度以上时会由澄清透明变至浑浊,对应铸膜液的相分离温度称为浊点(T_{cloud})。在室温下缓慢加热铸膜液并持续测定不同温度下铸膜液的透光率,将透光率发生骤降的起点定义为铸膜液的热致相分离温度,即浊点^[11](或 LCST)。

1.4 PES 膜表征

膜结构:将膜浸入液氮中进行脆断,保留膜的原始结构。喷金处理后,采用扫描电子显微镜观察膜的表面以及截面结构。

膜的孔隙率(ε):孔隙率为膜孔体积占膜总体积的百分数,由干/湿膜重量法测得。

$$\varepsilon = \frac{(W_w - W_d) / \rho_i}{(W_w - W_d) / \rho_i + W_d / \rho_p} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_w 为湿膜质量; W_d 为干膜质量; ρ_i 为异丙醇密度; ρ_p 为 PES 密度。

膜的平均孔径(r_m):由滤速法测得,根据 Guerout-Elford-Ferry 方程^[12],计算式为

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta h Q}{\varepsilon A \times \Delta P}} \quad (2)$$

式中: η 为透过液黏度; h 为膜厚度; Q 为膜的纯水通量; A 为膜面积; ΔP 为跨膜压差。

膜的最大孔径(r_{max}):由泡点法测得,采用 Laplace 方程^[13],计算式为

$$r_{max} = \frac{2\sigma \cos \theta}{P} \quad (3)$$

式中: σ 为无水乙醇的表面张力; θ 为无水乙醇与膜的接触角; P 为膜的泡点压力。

膜的机械性能:将膜裁剪成宽约 0.50 cm,长 10 cm 的条状,通过电子万能材料试验机测定膜的拉伸强度和断裂伸长率,同种膜测试 5 次并求取平均值。

膜的接触角: 采用 TU-1900 接触角仪测量 3 μL 水滴在膜表面的接触角大小, 至少取 5 处不同地方进行测试, 并求取平均值。

1.5 PES 膜纯水通量与截留性能测试

膜的纯水通量、含油乳液渗透通量与截留率用滤杯进行测试。量取定量豆油与十二烷基硫酸钠 (SDS), 其余为水, 经高速机械搅拌配置成 5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的含油乳液, 含油乳液粒径分布在 0.9~4.1 μm 之间, 平均粒径为 2.1 μm 。测试过程: 首先将膜在 1 bar 的压力下进行 10 min 预压, 含油乳液于搅拌下用 0.2 bar 的压力进行膜的性能测试, 膜的纯水通量和含油乳液渗透通量进行至少 3 次测试, 并取平均值。纯水通量和过滤含油乳液时的水渗透通量计算式为

$$J = \frac{V}{At \times \Delta P} \quad (4)$$

式中: V 为渗透侧液体的体积; t 为过滤时间。

采用紫外分光光度计法测量并计算含油乳液的浓度。根据吸光度与油浓度关系对应的标准曲线, 计算料液及渗透液的油浓度。膜对该溶液的截留率 (R) 计算式为

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (5)$$

式中: C_p 为渗透液的油浓度; C_f 为料液的油浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂对铸膜液 LCST 及膜结构的影响

目前最常用来制备聚醚砜膜的溶剂有 DMF、DMAc、NMP 等^[14]。图 1 为上述 3 种不同溶剂配制成的铸膜液 S-DMF、S-DMAc 与 S-NMP(表 1) 在不同温度下的外观。从图 1(a)可以看出, 当溶剂为 DMF 时, 铸膜液 S-DMF 在温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 时呈现均匀透明状态, 底部磁子清晰可见; 随着温度升高到 60 $^{\circ}\text{C}$, 铸膜液 S-DMF 呈现半浑浊状态, 但底部磁子仍可看见; 当温度继续升高到 80 $^{\circ}\text{C}$, 铸膜液 S-DMF 呈现乳白色, 底部磁子变得完全不可见。由此可知, 铸膜液 S-DMF 为 LCST 体系, 经精确测量, 其浊点为 54 $^{\circ}\text{C}$ (表 1)。而从图 1(b)、(c)可以看出, 铸膜液 S-DMAc 与 S-NMP 在加热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 时仍均匀透明, 升至实验温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 时仍未出现浊点。由此可知, 铸膜液 S-DMAc 及 S-NMP 在实验温度区间

不是 LCST 体系。在相同的高分子 PES 及非溶剂添加剂 MgCl_2 的条件下, 上述不同的溶剂形成的铸膜液表现出了不同的 LCST 特性, 这主要与不同溶剂和铸膜液体系中的高分子 PES、添加剂 MgCl_2 之间的相互作用力强弱有关。表 2 是根据 Hansen 溶解度参数^[15]计算得到的 PES 与不同溶剂的溶解度参数距离(R_a)。由表 2 可知, DMF 与 PES 之间的相互作用力最弱, 其溶解能力也最弱, 这导致虽然在室温时, 溶剂 DMF 可同时溶解高分子 PES 及高分子的非溶剂 MgCl_2 形成均相溶液, 但升高温度后, DMF 与 MgCl_2 间偶极-离子相互作用减弱, DMF 与 PES 之间的相互作用力及其溶解能力也减弱, 当超过某一临界温度后, 高分子的溶解度极大降低并导致 PES 析出, 铸膜液发生相分离^[16]。上述实验结果表明, 在构建 LCST 体系时, 溶剂是一个重要的影响因素, 既要保证室温时对高分子及添加剂有充分的溶解能力, 同时也需要避免溶解能力过强而不易在升温时产生分相。

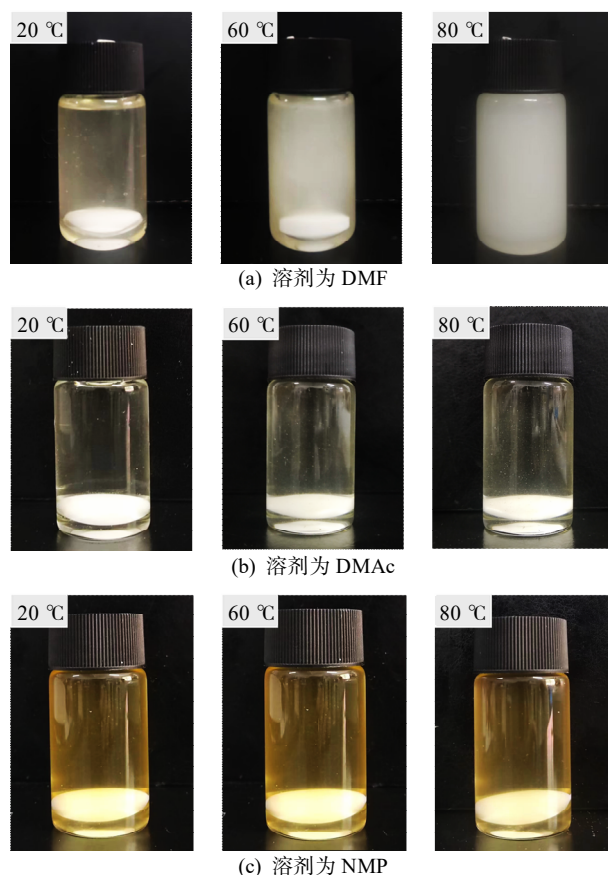


图 1 不同溶剂形成的铸膜液在不同温度下的外观 (PES 质量分数为 14%)

表 2 PES 与不同溶剂的溶解度参数距离				
物质	色散(δ_d)/ MPa ^{1/2}	极性(δ_p)/ MPa ^{1/2}	氢键(δ_h)/ MPa ^{1/2}	R_a
PES	17.6	10.4	7.8	
NMP	18.0	12.3	7.2	2.1
DMAc	16.8	11.5	10.2	3.1
DMF	17.4	13.7	11.3	4.8

图 2 为不同溶剂形成的铸膜液分别在凝固浴温度为 20 ℃ 及 80 ℃ 下得到的膜截面 SEM 图。从图 2 可以看出, 铸膜液 S-DMAc 与 S-NMP 在两种凝固浴温度下, 截面均形成指状孔或含大空腔结构。这主要是由于 S-DMAc 与 S-NMP 均不是 LCST 体系, 所以在两种凝固浴温度下都遵从 NIPS 机理

成膜得到典型结构。而且低温凝固浴得到的膜截面中的指状孔或大空腔结构, 占整个膜截面厚度的比例相比高温时更小。这主要是因为低温时溶剂与非溶剂的交换速率减慢, 延迟分相在一定程度上抑制了指状孔的形成。铸膜液 S-DMF 作为 LCST 体系, 在凝固浴温度为 20 ℃ (低于其浊点) 制膜时同样遵循 NIPS 机理形成较典型的指状孔结构。而在凝固浴温度为 80 ℃ (高于其浊点) 时, 铸膜液发生非溶剂致相分离的同时, 还发生快速热致相分离, TIPS 的传热速率远大于 NIPS 的传质速率, 抑制了指状孔形成, 截面呈现整体双连续海绵状孔结构, 其相分离机理及对膜结构的调控将在后续进一步阐述。

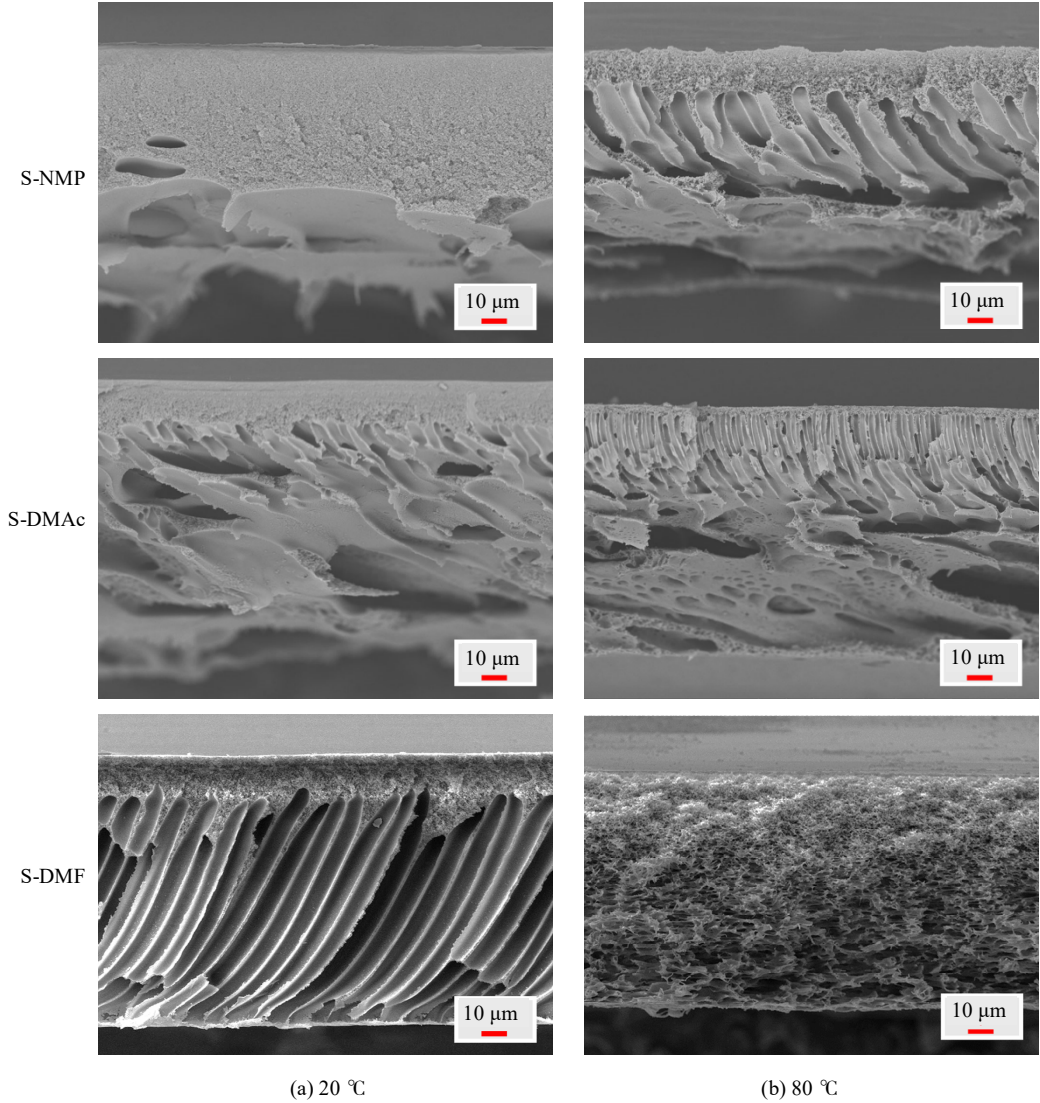


图 2 不同溶剂形成的铸膜液在不同凝固浴温度下得到的膜截面 SEM 图(PES 质量分数为 14%)

以上研究表明, PES、DMF 与 MgCl_2 三元组分可以构建出一个具有最低临界溶解温度特征的铸膜液体系, 接下来对该体系进行系统研究。

2.2 PES 质量分数对铸膜液 LCST 及膜结构的影响

在大多数制膜过程中, 聚合物浓度的变化会直接影响铸膜液的黏度, 从而影响相分离过程, 导致膜形貌结构的改变^[17-18]。为探究 PES 质量分数对 LCST 体系制备的膜结构的影响, 在保持 MgCl_2 质量分数为 10.4% 的情况下, 考察 PES 的质量分数由 10% 增加至 16% 时铸膜液 LCST 及膜结构的变化。图 3(a)、(b) 所示分别为铸膜液黏度、浊点与 PES 质量分数的关系。从图 3 可以看出, 随着 PES 质量分数从 10% 提升至 16%, 20 °C 时铸膜液的黏度从 1.21 Pa·s 上升到 22.6 Pa·s, 浊点由 67 °C 下降到 48 °C。

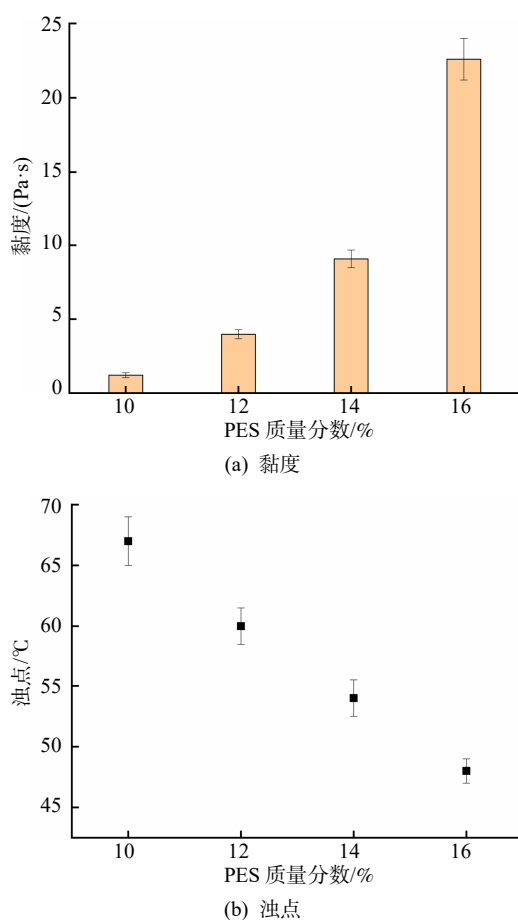


图 3 不同 PES 浓度铸膜液的黏度(20 °C)与浊点

选取铸膜液 P-10、P-12、P-14、P-16(对应 PES 质量分数依次为 10%、12%、14%、16%, 见表 1), 分别在低于 LCST 的 20 °C、高于 LCST 的 80 °C 凝固

浴中制膜, 得到的膜结构如图 4 所示。通过图 4(a) 列的比较, 可发现在 20 °C 凝固浴时成膜, 膜截面结构以指状孔或大空腔为主, 且随着 PES 质量分数升高, 膜截面指状孔的占比逐渐减小。由于膜凝固温度低于 LCST, 不存在 TIPS 相分离过程, 膜结构的形成与上述铸膜液黏度增大, 从 NIPS 的瞬间相分离逐渐过渡到延迟相分离的成膜机理相吻合。图 4(b) 列中, 由于凝固浴温度(80 °C)均高于对应铸膜液的 LCST, 相分离过程同时存在 NIPS 与 TIPS 机理。铸膜液 P-14 与 P-16 形成了整体双连续海绵孔结构的膜, 表明其成膜分相以 TIPS 机理为主导。而铸膜液 P-10、P-12 形成的膜仍以指状孔结构为主, 这主要是由于铸膜液 P-10、P-12 的浊点(图 3(b)) 仅比凝固浴温度(80 °C)低 20 °C 不到, 因而由温差诱导产生的 TIPS 分相过程较弱; 与此同时, 由于铸膜液 P-10、P-12 黏度低(图 3(a)), 溶剂与非溶剂的交换速率高, 在 NIPS 与 TIPS 的共同竞争作用中仍是 NIPS 占主导地位, 从而形成典型的指状孔结构。此外, P-12(80 °C) 相较 P-12(20 °C) 形成的膜, 接近上表面的海绵状孔占有更大的比例, 这表明了 TIPS 分相过程虽然较弱, 但其作用仍然存在。

由上述结果可知, PES 质量分数会直接影响铸膜液的黏度以及 NIPS 法成膜获得的膜结构。需要说明的是, 16% PES 铸膜液黏度很高(图 3(a)), 不利于实际刮膜操作。考虑到合适的铸膜液黏度以及低的 LCST 有利于膜结构调控, 因而优选 14% 的聚醚砜质量分数进行后续实验。

2.3 MgCl_2 质量分数对铸膜液 LCST 及膜结构的影响

实验发现, MgCl_2 质量分数对铸膜液 LCST 的影响非常显著。在保持 PES 质量分数为 14% 的条件下, 当 MgCl_2 质量分数达到 9% 时, 铸膜液体系在 100 °C 以下无 LCST 现象, 随着 MgCl_2 质量分数继续增至 10%, 铸膜液出现 LCST 现象, 浊点为 66 °C, 继续增大 MgCl_2 质量分数, 发现其对体系浊点的影响非常明显。为进一步探究 MgCl_2 质量分数对铸膜液 LCST 及膜结构的影响, 测定了 MgCl_2 质量分数由 10.0% 增加至 10.6% 时对应的浊点, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 随着 MgCl_2 质量分数从 10.0% 上升到 10.6%, 铸膜液浊点由 66 °C 下降至 50 °C。

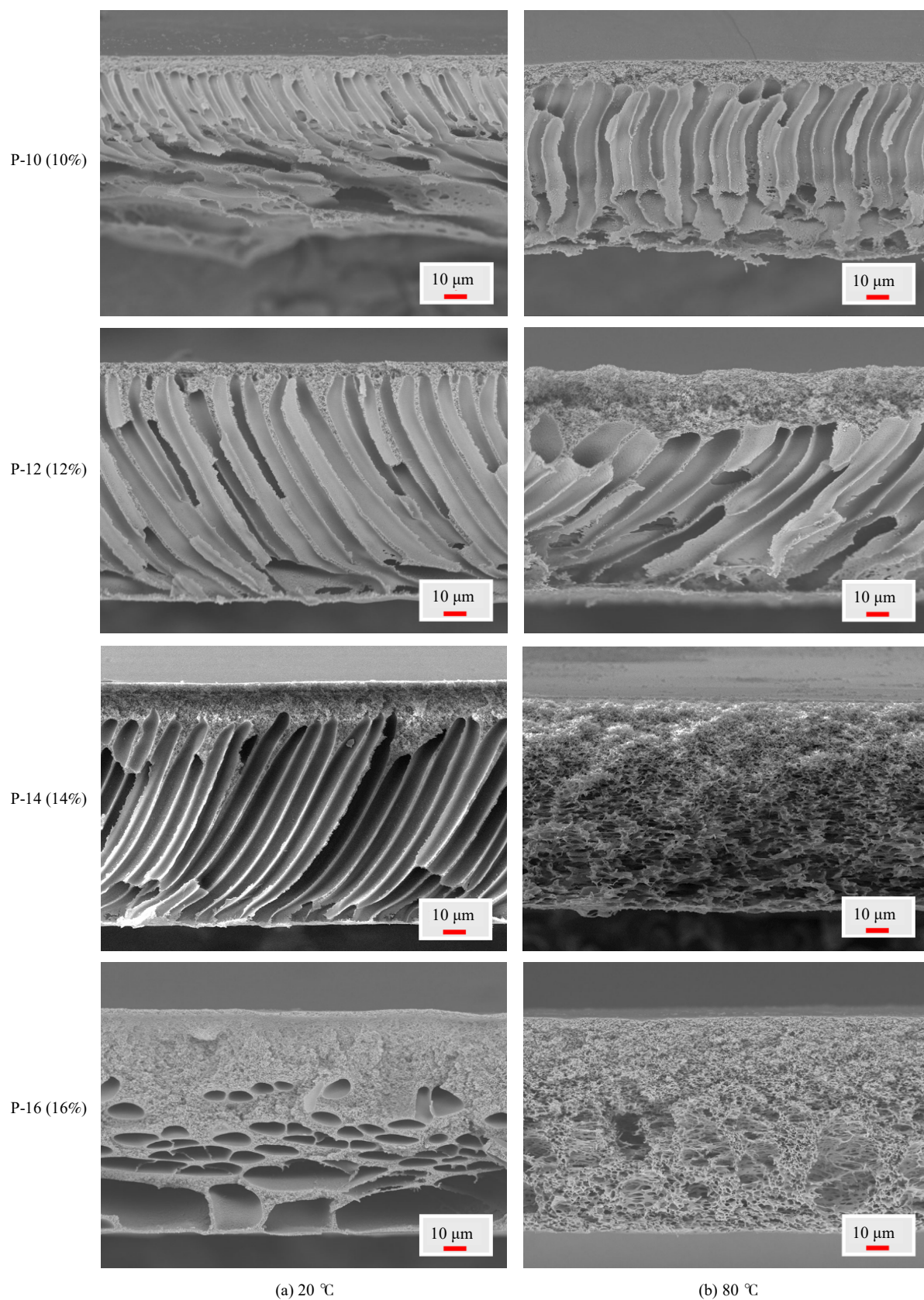


图4 不同 PES 质量分数铸膜液在不同凝固浴温度下制备的膜截面 SEM 图

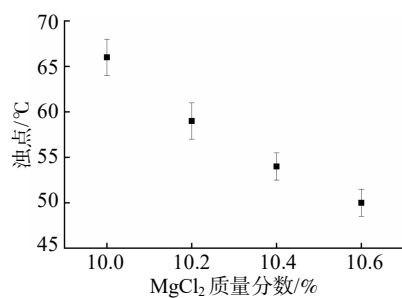


图5 MgCl_2 质量分数对铸膜液浊点的影响

图6为不同 MgCl_2 质量分数的铸膜液N-10.0、N-10.2、N-10.4、N-10.6在凝固浴为 80°C 水浴中制备成型的膜上表面与截面结构。从图6(a)可以看出,随着 MgCl_2 质量分数提升,膜表面的孔隙率与孔径均有明显的增大趋势,这是由于 MgCl_2 质量分数的提升显著降低了铸膜液的浊点,凝固浴温度与浊点间的温差 ΔT 增大使传热推动力增大,TIPS占据更为主导地位,抑制了表面致密皮层的形成,符

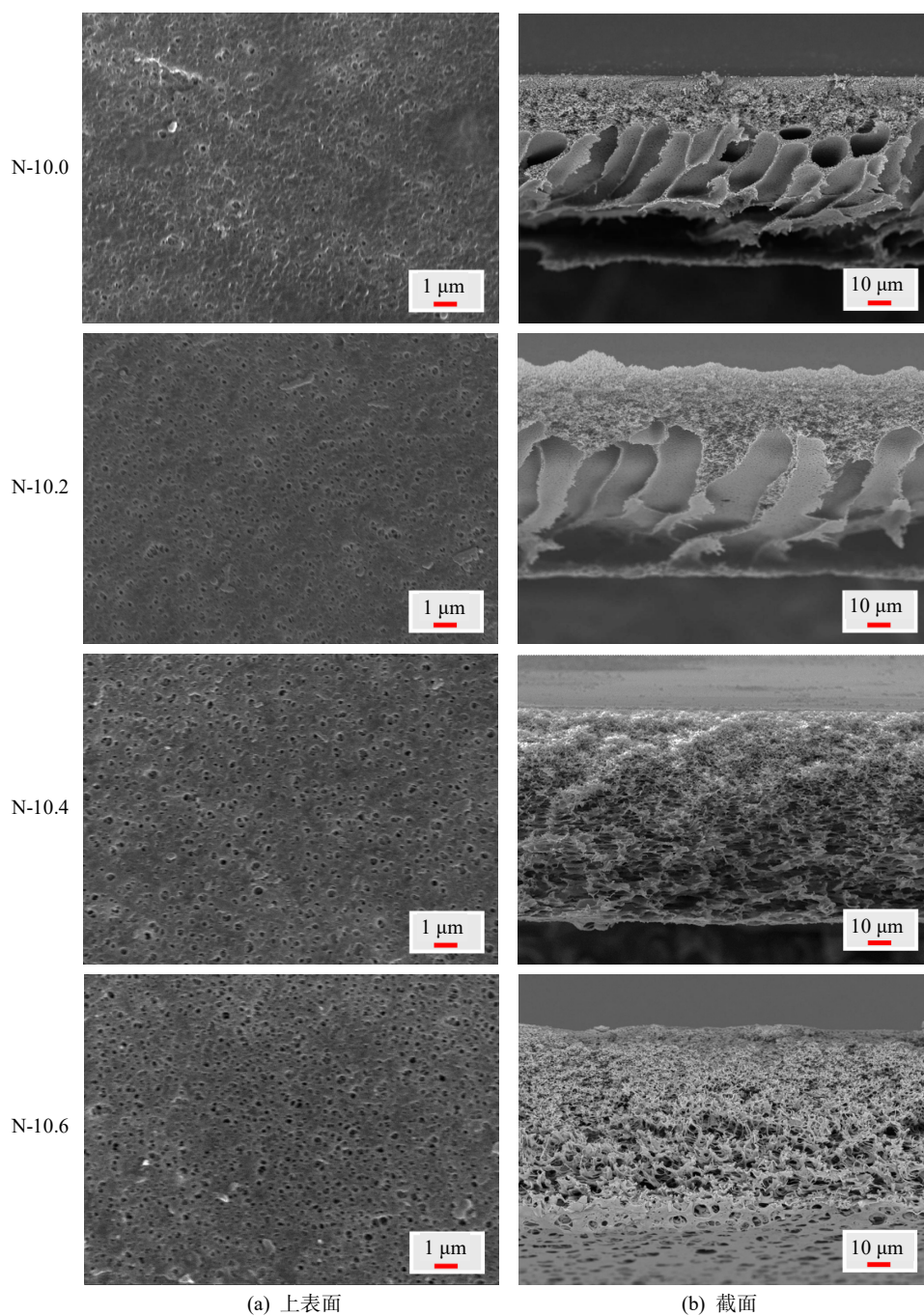


图6 不同 MgCl_2 质量分数铸膜液在 80°C 凝固浴温度下制备的膜结构SEM图

合 NTIPS 的成膜规律。从图 6(b)可以看出, N-10.4、N-10.6 截面均呈现出整体双连续海绵孔结构; 而 N-10.0 与 N-10.2 在凝固浴为 80 °C 水浴中制备成型的膜, 虽然凝固浴温度高于体系浊点, 但膜截面的指状孔没有完全消除, 这是由于 TIPS 的温差 ΔT 不够高, 作用效果不能完全遮盖 NIPS 的成膜相分离特征, 形成了靠近上表面的截面为海绵状孔、中下部位截面为指状孔或空腔的截面结构。这说明在此 LCST 体系中, 存在一个可以使 TIPS 完全占据主导、截面结构完成由指状孔到双连续海绵状孔彻底转变的凝固浴温度阈值, 这个温度应高于浊点。后续将以铸膜液 N-10.4 为例, 对凝固浴温度与膜结构、性能的关系进行深入探究。

2.4 凝固浴温度对膜结构与性能的影响

2.4.1 凝固浴温度对膜结构的影响

为充分探究 LCST 体系中凝固浴温度对 PES 膜结构调控的影响, 在 20、40、60、80 °C 4 个凝固浴温度下进行研究。由图 3 可知, 铸膜液 N-10.4 (即铸膜液 P-14) 有着适合的铸膜黏度和较低的浊点(54 °C), 有利于更加直观地呈现推动力温差 ΔT 增加致使 PES 膜结构转变的完整过程, 选择铸膜液 N-10.4 研究凝固浴温度对膜结构的影响最具有代表性。

图 7 及图 8 分别表征了铸膜液 N-10.4 在 4 种凝固浴温度下的截面与上下表面结构。由图 7 可以看出, 当凝固浴温度为 20 与 40 °C (低于浊点) 时, 形成了具有指状孔结构的膜, 相分离遵循 NIPS 机理, 其中 40 °C 成膜时出现了占比更大的指状孔结构, 这是由于温度升高加速了溶剂与非溶剂之间的扩散速率, 增强了 NIPS 的效果, 呈现出更加典型的指状孔形貌; 当凝固浴温度达到 60 °C (高于浊点 6 °C) 时, 指状孔的数量与所占厚度比例明显降低, 这说明通过 TIPS 机理的加入, NIPS 对膜结构的影响逐渐降低; 当温度提升至 80 °C (高于浊点 26 °C) 时, TIPS 在与 NIPS 的竞争中完全占据主导, 指状孔结构彻底消除, 膜截面结构变为整体双连续海绵孔结构。由此可以证明, 根据 LCST 体系特性, 通过调控凝固浴温度可以高效地调控 PES 膜的结构, 实现膜从指状孔向双连续海绵孔的转变。由图 8(a)列可以看出, 随着凝固浴温度的升高, 膜上表面的开孔密度持续增加; 由图 8(b)列可以看出, 随着凝固浴温度的升高, 受 TIPS 机理影响, 膜下表面从孔径较小、表面孔隙率较低的皮层逐渐形成了孔径大、表面孔隙率高的密集大孔结构, 这种下表面的开孔大大增加了膜的渗透性, 降低了流动阻力。

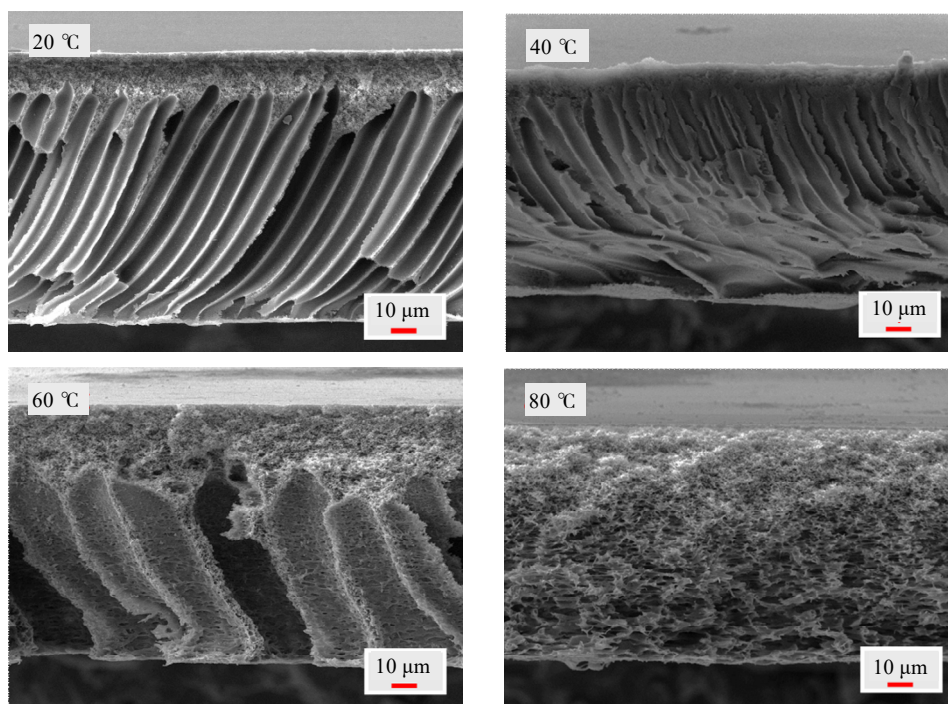


图 7 铸膜液 N-10.4 (即 P-14) 在不同凝固浴温度下制备的膜截面结构 SEM 图

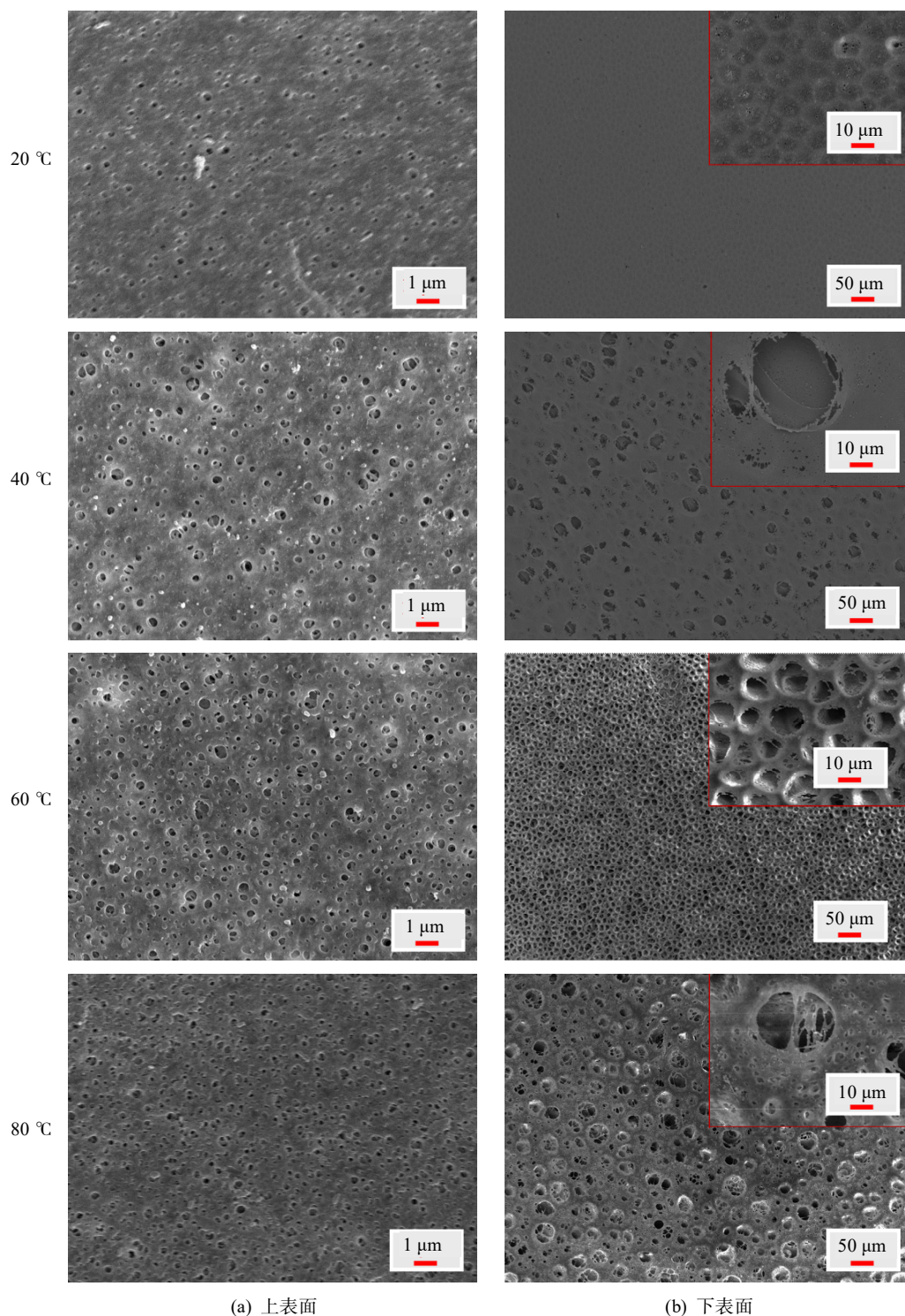


图8 铸膜液 N-10.4 (即 P-14)在不同凝固浴温度下制备的膜表面结构 SEM 图

2.4.2 凝固浴温度对膜结构特性及机械性能的影响

表3给出了4种凝固浴温度下铸膜液 N-10.4 所制备膜的孔隙率、孔径参数与接触角。在凝固浴 20 °C 时膜的孔隙率最大,为 82.6%,这是因为膜的

截面结构是由 NIPS 机理所形成的指状孔与空腔结构,同样地,凝固浴 40 °C 时膜也拥有相近的孔隙率。随着凝固浴温度的升高,膜结构逐渐转变为双连续海绵状孔,在凝固浴 80 °C 时孔隙率最小,为

表3 铸膜液 N-10.4 在不同凝固浴温度下制得的膜的孔隙率和孔径参数

凝固浴温度/℃	膜厚/ μm	$\varepsilon/\%$	$r_{\text{max}}/\mu\text{m}$	$r_{\text{m}}/\mu\text{m}$	$r_{\text{max}}/r_{\text{m}}$	接触角/(°)
20	95±5	82.6±0.1	0.57±0.16	0.06±0.01	9.65	84±2
40	95±5	82.1±0.1	0.46±0.11	0.10±0.01	5.31	88±1
60	95±5	80.5±0.1	0.45±0.10	0.13±0.02	3.45	77±1
80	95±5	79.7±0.2	0.29±0.06	0.14±0.01	2.05	75±1

79.7%; 同时, 平均孔径由 $0.06\ \mu\text{m}$ 增大到 $0.14\ \mu\text{m}$, 最大孔径由 $0.57\ \mu\text{m}$ 减小至 $0.29\ \mu\text{m}$, 两者的比值由 9.65 降至 2.05, 使膜的孔径分布更加均匀。从表 3 还可以看出, 在凝固浴温度低于浊点($20\ ^\circ\text{C}$ 及 $40\ ^\circ\text{C}$) 成型的膜, 其接触角较高, 在 $84^\circ\sim 88^\circ$, 而凝固浴温度高于浊点($60\ ^\circ\text{C}$ 及 $80\ ^\circ\text{C}$) 成型的膜, 其接触角在 $75^\circ\sim 77^\circ$, 水接触角的减小可以归因于膜表面粗糙度的增加^[19]。

图 9 展示了 N-10.4 在不同凝固浴温度下制备的膜的拉伸强度与断裂伸长率。凝固浴温度从 $20\ ^\circ\text{C}$ 增加到 $80\ ^\circ\text{C}$ 时, 膜的拉伸强度由 $1.4\ \text{MPa}$ 升高到 $4.0\ \text{MPa}$, 断裂伸长率由 2.9% 升高到 14.6% , 说明膜由指状孔结构转变为双连续海绵状孔结构后, 机械性能有显著提高。

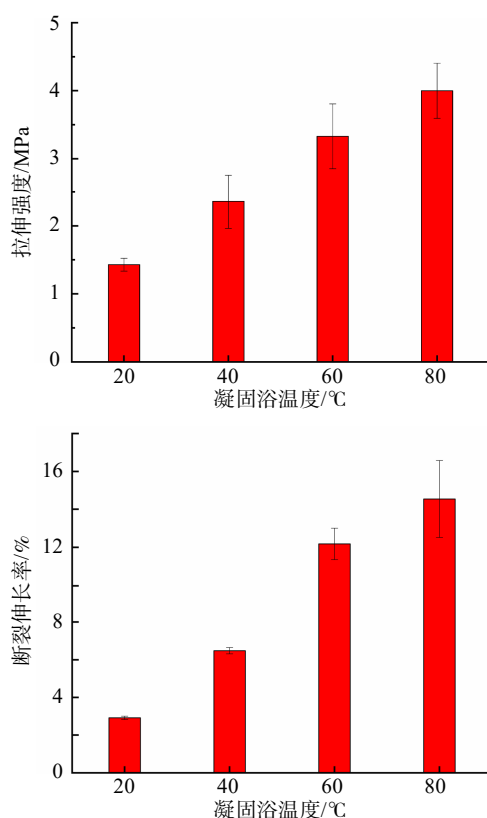


图9 铸膜液 N-10.4 得到的膜的机械性能

2.4.3 凝固浴温度对膜的含油乳液分离性能的影响

为探究凝固浴温度对膜的渗透性能与应用于含油乳液分离性能的影响, 分别对不同凝固浴温度下的膜进行纯水通量测试和含油乳液分离测试, 结果如图 10 所示。

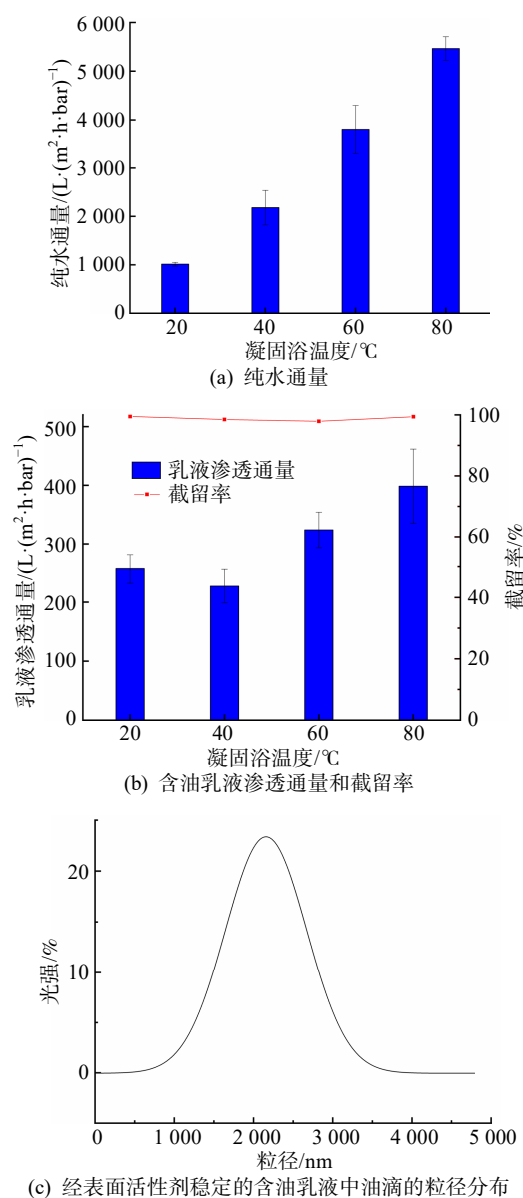


图10 不同凝固浴温度对膜分离性能的影响

含油乳液的乳化油平均粒径为 $2.1\ \mu\text{m}$, 粒径分布为 $0.9\sim 4.1\ \mu\text{m}$, 如图 10(c)所示。由图 10(a)可知, 随着凝固浴温度由 $20\ ^\circ\text{C}$ 升至 $80\ ^\circ\text{C}$, 膜的纯水通量由 $1\ 015\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})^{-1}$ 上升至 $5\ 466\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})^{-1}$ 。纯水通量随凝固浴温度上升时的增大可以归因于膜平均孔径的增大、膜上下表皮开孔数量的增多以及孔径分布更加均匀, 从而降低了传质阻力。由图 10(b)可知, 膜对含油乳液的渗透通量同样与凝固浴温度呈正相关关系, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 时达到最大值 $399\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})^{-1}$; 对乳化油的截留率保持在 $97.9\%\sim 99.5\%$, $80\ ^\circ\text{C}$ 时截留率高达 99.4% , 表明上述膜(孔径参数见表 3)对此含油乳液能够实现有效分离。综合而言, $80\ ^\circ\text{C}$ 凝固浴为实验范围内的最佳制膜条件, 获得的膜在具有大通量、高截留率的同时, 还具有最好的机械性能。

3 结论

(1) 探究了不同溶剂 NMP、DMAc 及 DMF 与添加剂 MgCl_2 构建聚醚砜 LCST 体系铸膜液的可能性, 发现了一个具有 LCST 特征的 PES-DMF- MgCl_2 三元体系。分析了 PES 与 MgCl_2 质量分数对体系浊点的影响, 结果表明, 增大 PES 与 MgCl_2 质量分数均可降低铸膜液浊点。

(2) 当铸膜液中 PES 质量分数为 14% , MgCl_2 质量分数达到 10.4% 及以上时, 利用 NTIPS 方法可以在 $80\ ^\circ\text{C}$ 凝固浴温度下实现膜从指状孔结构转变为整体双连续海绵状孔结构。当凝固浴温度由 $20\ ^\circ\text{C}$ 上升到 $80\ ^\circ\text{C}$ 时, 采用铸膜液 N-10.4 制备的膜的拉伸强度由 $1.4\ \text{MPa}$ 升高到 $4.0\ \text{MPa}$, 断裂伸长率由 2.9% 升高到 14.6% , 机械性能在实验条件范围内最优。

(3) 在应用于含油乳液的分离时, 铸膜液 N-10.4 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 凝固浴所制膜的渗透通量达到 $399\ \text{L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar})^{-1}$, 截留率高达 99.4% , 综合评估达到最佳的分离性能。

参考文献:

- [1] MASUELLI M A, GRASSELLI M, MARCHESE J, et al. Preparation, structural and functional characterization of modified porous PVDF membranes by γ -irradiation[J]. Journal of membrane science, 2012, 389:91-98.
- [2] 刘江超, 王丹. 膜分离技术综述[J]. 当代化工研究, 2023(3):16-18.
- [3] LI B F, QI B, GUO Z Y, et al. Recent developments in the application of membrane separation technology and its challenges in oil-water separation: a review[J]. Chemosphere, 2023, 327:138528.
- [4] 陈忠祥, 周美娟, 肖通虎. 影响聚醚砜微孔滤膜孔径的因素[J]. 宁波大学学报(理工版), 2000, 13(2):35-38.
- [5] ZHONG X, ZHANG Y H, GUO Z G. Hydrophilic PVDF emulsion separation membranes prepared using TA/APTES as a non-solvent: effect of lithium chloride hydrate additive content[J]. Separation and purification technology, 2025, 357:130116.
- [6] ZUO J H, LI Z K, WEI C, et al. Fine tuning the pore size and permeation performances of thermally induced phase separation (TIPS)-prepared PVDF membranes with saline water as quenching bath[J]. Journal of membrane science, 2019, 577:79-90.
- [7] CHEN W, XIAO T H, YANG X. Facile pore structure control of poly(vinylidene fluoride) membrane for oil/water separation[J]. Separation and purification technology, 2020, 251:117305.
- [8] 许振良, 蒋福四, 魏永明, 等. 低临界共溶温度 PSf-DMAc-PEG 体系微孔膜及其性能表征[J]. 膜科学与技术, 2013, 33(3):5-11.
- [9] JIANG S H, QIAN H, ZHANG P Y, et al. Facile membrane preparation strategy to reinforce permeability of polyethersulfone (PES) micro-ultrafiltration membrane for drinking water treatment[J]. Journal of materials research, 2023, 38(9):2369-2378.
- [10] 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.
- [11] QIN J J, OO M H, CAO Y M, et al. Development of a LCST membrane forming system for cellulose acetate ultrafiltration hollow fiber[J]. Separation and purification technology, 2005, 42(3):291-295.
- [12] FENG C, SHI B, LI G, et al. Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation [J]. Journal of membrane science, 2004, 237(1/2):15-24.
- [13] LI J F, XU Z L, YANG H, et al. Effect of TiO_2 nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane[J]. Applied surface science, 2009, 255(9):4725-4732.
- [14] DONG X B, LU D, HARRIS T A L, et al. Polymers and

- solvents used in membrane fabrication: a review focusing on sustainable membrane development[J]. *Membranes*, 2021, 11(5):309.
- [15] TANG Y H, LIU J, ZHOU B, et al. A criterion of diluent selection for the polymeric membrane formation via thermally induced phase separation process based on Hansen solubility parameter theory[J]. *Advanced membranes*, 2022, 2:100033.
- [16] XU Q Q, CHEN Y C, XIAO T H, et al. A facile method to control pore structure of PVDF/SiO₂ composite membranes for efficient oil/water purification[J]. *Membranes*, 2021, 11(11):803.
- [17] ISMAIL A F, LAI P Y. Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric polysulfone membranes for gas separation[J]. *Separation and purification technology*, 2003, 33(2):127-143.
- [18] ALAEI SHAHMIRZADI M A, HOSSEINI S S, RUAN G L, et al. Tailoring PES nanofiltration membranes through systematic investigations of prominent design, fabrication and operational parameters[J]. *RSC advances*, 2015, 5(61):49080-49097.
- [19] HAUSCHWITZ P, JAGDHEESH R, ROSTOHAR D, et al. Hydrophilic to ultrahydrophobic transition of Al 7075 by affordable ns fiber laser and vacuum processing[J]. *Applied surface science*, 2020, 505:144523.

Structure control and performance of polyethersulfone membrane based on a lower critical solution temperature system

CHENG Zehuan, XIAO Tonghu

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: A novel polyethersulfone (PES)/dimethylformamide (DMF)/magnesium chloride (MgCl₂) casting solution system with lower critical solution temperature (LCST) was developed, and the effects of varying component concentrations on the LCST (i.e., cloud point) were investigated. The results indicate that the cloud point of the casting solution can be reduced by increasing the concentrations of both PES and MgCl₂. Based on the thermally induced phase separation characteristics of the LCST system, PES microfiltration membranes were prepared using a nonsolvent-thermally induced phase separation (NTIPS, namely, the combined nonsolvent induced phase separation and thermally induced phase separation) method. The membrane structure can be controlled from finger-like pores to bi-continuous sponge-like pores by adjusting the coagulation bath temperature during the membrane formation process. After optimization, the PES microfiltration membranes prepared at coagulation bath temperature of 80 °C exhibited an integral bi-continuous sponge-like pore structure with a tensile strength of 4.0 MPa. In the separation of oil-in-water emulsion, the permeation flux of the membrane was 399 L·(m²·h·bar)⁻¹, and the rejection reached as high as 99.4%, demonstrating excellent separation performance.

Keywords: polyethersulfone membrane; lower critical solution temperature (LCST); structural control; separation of oil-in-water emulsion

(责任编辑 韩 超)