

# 热致相分离法制备非晶态聚合物多孔膜的研究进展

刘 卷<sup>1,2</sup>, 于慧芳<sup>1,2</sup>, 谭晶晶<sup>1</sup>, 唐元晖<sup>1,2\*</sup>, 汪 林<sup>2,3</sup>, 林亚凯<sup>2\*</sup>, 王晓琳<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083;  
2. 清华大学 化学工程系 膜材料与工程北京市重点实验室, 北京 100084;  
3. 镇江清研膜业科技有限公司, 镇江 212141)

**摘要:** 因具有影响因素少、成膜可控性强、膜孔径分布窄等优点,热致相分离(TIPS)法已成为制备聚合物多孔膜的重要方法之一。本文从相图出发,总结了近年来 TIPS 法制备醋酸纤维素、聚砜、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇缩丁醛和聚醚砜等非晶态聚合物多孔膜的研究成果,并重点分析了稀释剂、凝固浴种类、凝固浴温度以及收丝速率等重要热力学和动力学因素对相分离过程及制得的非晶态聚合物多孔膜结构和性能的影响。最后,对 TIPS 法制备非晶态聚合物多孔膜目前面临的挑战和发展方向进行了讨论和展望。

**关键词:** 热致相分离; 非晶态聚合物; 多孔膜; 相图; 稀释剂

**中图分类号:** TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2023)05-0179-11

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2023.05.021

聚合物根据能否结晶可以分为两大类:结晶型聚合物和非晶态聚合物,结晶聚合物的分子链呈有规则的排列,而非晶态聚合物是指一类分子形状、分子相互排列为无序状态的聚合物。两者在性能上存在明显的差异,结晶聚合物由于结晶排列紧密,小分子难以渗透其中,存在固定的熔点且韧性较强,而非晶态聚合物则在延展性、耐冲击性上更胜一筹。如图1所示<sup>[1]</sup>,根据力学性质随温度变化的特征,可以把非晶态聚合物按温度区域的不同划为3种力学状态:玻璃态、高弹态和黏流态。20世纪50年代初期 Flory 等<sup>[2]</sup>提出无规线团模型,指出非晶态聚合物分子链的构象与溶液中一样,呈无规线团状,线团分

子之间任意相互贯穿、无规缠结。其中玻璃态与高弹态之间的转变称为玻璃化转变,分子链由蜷曲状态变为伸展状态,对应的转变温度称为玻璃化温度,通常用  $T_g$  表示,随着温度的升高,分子链段运动松弛时间缩短,从高弹态转变到黏流态,转变温度为黏流温度,通常用  $T_f$  表示。

相转化(Phase inversion, PI)法最早由 Leob 等<sup>[3]</sup>于1964年提出,是目前制备聚合物多孔膜最常用的方法,按照相分离推动力的差异,它主要可分为非溶剂致相分离(Non-solvent induced phase separation, NIPS)法和热致相分离(Thermally induced phase separation, TIPS)法等。其中,NIPS法通常

收稿日期:2023-02-17;修改稿收到日期:2023-03-28

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2105103);清华大学与中国石化股份有限公司北京燕山分公司横向合作课题(20212000432和20212910094);化学工程联合国家重点实验室开放课题(SKI-CHE-19A02)和中央高校基本科研业务费专项资金(2022YQHH04,2022YJSHH14)资助

第一作者简介:刘 卷(1998-),湖南长沙市人,硕士生,从事热致相分离法制备聚合物微孔膜的研究。\*通讯作者,林亚凯,E-mail:yk\_lin@tsinghua.edu.cn;唐元晖,E-mail:tangyuanhui@126.com

引用本文:刘 卷,于慧芳,谭晶晶,等.热致相分离法制备非晶态聚合物多孔膜的研究进展[J].膜科学与技术,2023,43(5):179-189.

Citation: Liu J, Yu H F, Tan J J, et al. Progress on preparation of amorphous polymer microporous membrane by TIPS method[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2023, 43(5): 179-189.

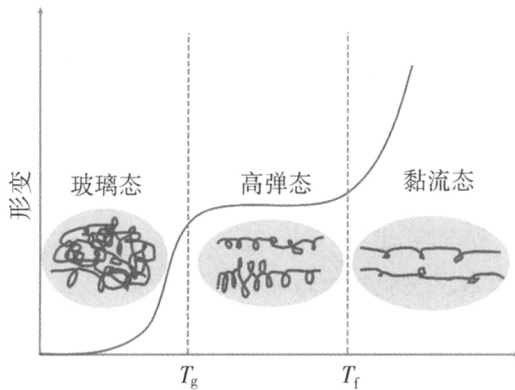


图1 非晶态聚合物的温度形变曲线<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Deformation with temperature curve of amorphous polymer<sup>[1]</sup>

是指常温下聚合物溶于溶剂形成均相铸膜液再形成一定形状的薄膜,再将此薄膜浸没于聚合物的非溶剂凝固浴(通常为水)中,使得溶剂和非溶剂在聚合物溶液表面上发生非溶剂和溶剂的传质交换导致聚合物溶液发生相分离和固化,得到具有非对称结构的聚合物多孔膜<sup>[4]</sup>; TIPS法最早由 Castro<sup>[5]</sup>于1981年提出,其是将聚合物与高沸点稀释剂在高温下混合熔融成均相铸膜液,降温或淬冷过程中由于体系相容性下降而发生相分离以及聚合物固化,最后将稀释剂除去得到结构较均匀的多孔膜<sup>[6-8]</sup>. 比较NIPS和TIPS两种方法可知,NIPS可适用的聚合物种类较多,且较低的铸膜液温度拓宽了膜制备参数的选择范围,所得膜通常具有致密表层非对称结构;而TIPS方法中铸膜液能允许的聚合物浓度较高导致膜机械强度高,且相分离仅由温度变化引起,影响因素少,因此提高了膜制备过程的可控性<sup>[9]</sup>.

基于Flory-Huggins聚合物溶液理论的二元相图是指导TIPS法膜制备的热力学基础,图2展示了结晶聚合物-稀释剂二元体系的典型相图,其中,在双结线和结晶线之间的白色区域为液-液(L-L)相分离区域,结晶线下方的区域是固-液(S-L)相分离区域;在降温过程中,体系沿着不同的垂直降温路径,由于聚合物与稀释剂之间的相互作用不同或者聚合物结晶等因素,体系可能发生L-L相分离或S-L相分离,得到不同的膜结构<sup>[10]</sup>. 例如图2中,当聚合物浓度小于偏晶点时,沿着降温轨迹a体系会发生L-L相分离,通常会形成双连续或者胞腔结构的膜,如图(2-I)所示;当聚合物浓度大于偏晶

点,沿着图中的降温轨迹b体系则发生S-L相分离,通常会形成球粒堆积结构的膜,如图(2-II)所示.

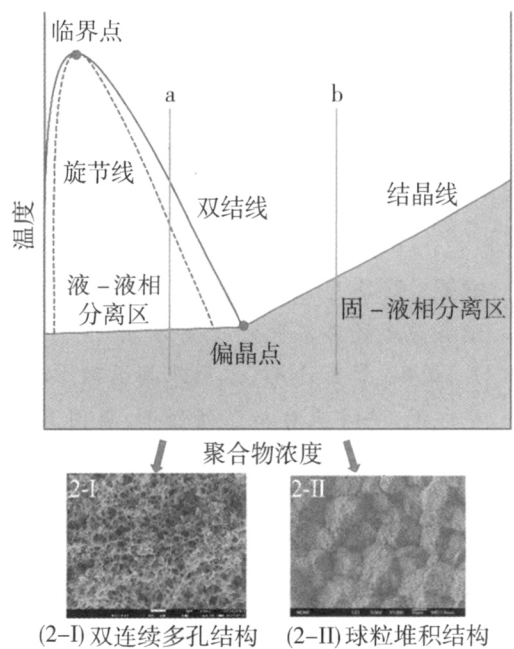


图2 TIPS法制膜相图示意图<sup>[11]</sup>

Fig. 2 Typical Schematic phase diagram of TIPS process<sup>[11]</sup>

近20年来,TIPS法被广泛用于聚丙烯、聚偏氟乙烯等多种结晶或半结晶型聚合物多孔膜制备中,积累了丰富的研究成果<sup>[12-15]</sup>,在此期间,也有研究者尝试将TIPS法拓宽到不同非晶态聚合物中,比如聚砜(PSf),聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等.不同于结晶聚合物在结晶温度以下由于一级相转变(结晶)导致的固化,且结晶温度受到稀释剂等的影响较小,非晶态聚合物在 $T_g$ 以上都不会表现出类似于结晶这种明显的固化,使得非晶态聚合物存在固化温度低导致的成膜性能差等问题.1990年以来不少研究者们先后针对包括聚苯乙烯(PS)、PMMA等不同非晶态聚合物开展了多孔膜制备研究,积累了一定的研究经验,但目前尚未有文章对TIPS法非晶态聚合物多孔膜制备的相关研究进行总结,本文从聚合物溶液二元相图出发,对TIPS法制备不同非晶态聚合物多孔膜的相关研究进行了全面的梳理,重点比较了其于结晶聚合物体系的异同,对TIPS法制备非晶态聚合物多孔膜的研究中亟待解决的问题进行分析,并展望未来可能的发展方向.

## 1 TIPS法非晶态聚合物稀释剂体系的相图

图3展示了描述不同非晶态聚合物/稀释剂体系发生TIPS过程的相图示意图:当聚合物与液体稀释剂在高温时熔融形成均相溶液时,此时稀释剂的加入导致很多常温固体非晶态聚合物的 $T_g$ 会降到零度以下,因此,这类体系在常规冰水淬冷条件下只能由均一溶液转变为透明或者半透明的凝胶态,没有明显的固化现象,如图3(A)中的轨迹a所示,待稀释剂从体系萃取出来后,聚合物才会固化成膜,此现象背后的根本原因在于加入稀释剂后聚合物/稀释剂溶液体系在零度附近呈现黏流态,只有除去稀释剂后,常温下是玻璃态的聚合物才可以固化成膜,所得到的膜通常具有通透性不高的多孔结构<sup>[16]</sup>;另一类体系是聚合物/稀释剂体系降温后不发生L-L相分离,当降到体系的 $T_g$ 以下时,如图3(B)所示,体系可以固化成孔隙率很低的膜<sup>[17]</sup>.此外,图3(C)的体系与图1类似,区别在于结晶线变成玻璃化温度线,当浓度较低时,体系降温后可以得到具有双连续多孔结构的膜<sup>[18]</sup>;最后,图3(D)展示了简单非晶态聚合物/常温固体稀释剂TIPS过程的相图,其体系的相变特征与图3(A)相似,区别在于该体系使用的是固体稀释剂,降温后虽然体系没有达到聚合物的 $T_g$ ,但是会达到稀释剂的结晶温度,所以体系可以固化,膜结构多数呈现稀释剂结晶

形貌或者腔胞状结构<sup>[19]</sup>.

在常规TIPS过程中,考虑到热容高、传热性好且性质稳定,所采用的凝固浴一般为常温水或冰水混合物,此时铸膜液与水基本不互溶,水浴只作为冷却介质快速降低铸膜液的温度,因此在铸膜液和凝固浴的相界面上仅存在传热过程,不存在传质过程.不过,在近年来非晶态聚合物TIPS法多孔膜制备的相关研究中,为了调解膜孔结构和提高体系的成膜性,不少研究者采用了水溶性稀释剂或者在铸膜液中加入水溶性添加剂,降温后在铸膜液-凝固浴界面上会同时发生传热和稀释剂和凝固浴之间的传质过程,得到主体上发生热致相分离,界面处发生稀释剂-凝固浴双扩散的N-TIPS(nonsolvent-TIPS)过程,如图4所示,由于界面上传质过程促进了铸膜液的固化,也在一定程度上解决了非晶态聚合物降温后成膜性不好的问题.

近年来,也有研究者选择在聚醚砜等体系中加入良溶剂,例如 $N,N$ -二甲基乙酰胺(DMAc)<sup>[21]</sup>, $N$ -甲基吡咯烷酮(NMP)<sup>[22]</sup>, $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)<sup>[23]</sup>等,由于良溶剂易溶于水,实际体系发生的过程为N-TIPS过程,而且考虑到这类溶剂与水的交换速率较快,需要将图5(a)与图3所示相图结合得到N-TIPS过程的三维立体相图,如图5(b)所示.但考虑到此类立体相图的绘制需要准确观测不同温度下的铸膜液-凝固浴的相行为,目前尚未有文献报道此类型的实际测绘相图.

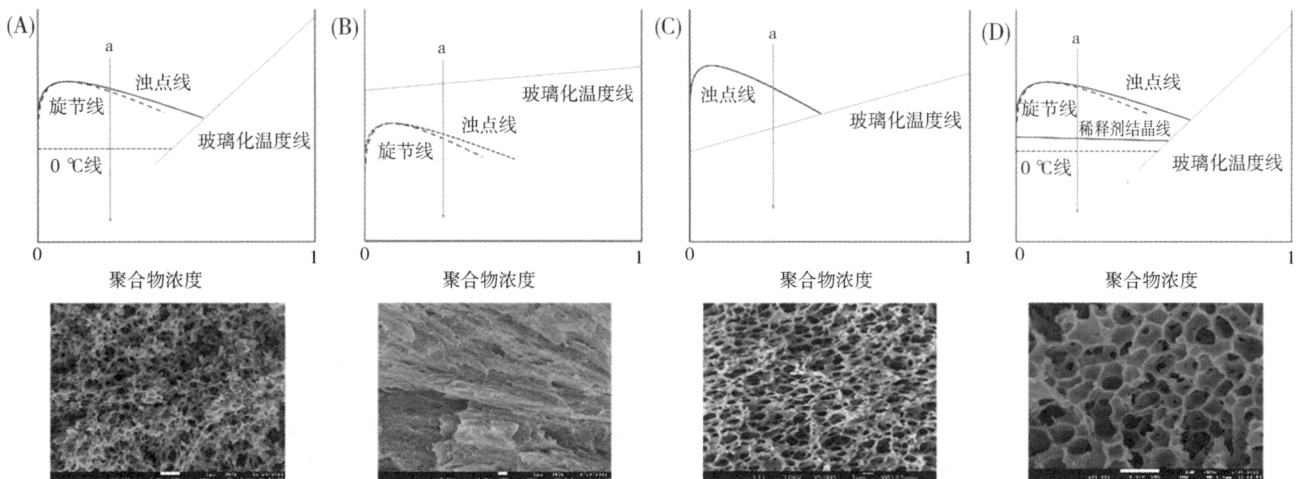


图3 不同聚合物-稀释剂体系的相图示意图和对应的膜结构:PSf-二苯甲酸二聚乙二醇酯体系<sup>[16]</sup>(A)、PS-苯体系<sup>[17]</sup>(B)、二醋酸纤维素-二苯甲酮体系<sup>[18]</sup>(C)、PSf-二苯砜-聚乙二醇体系<sup>[19]</sup>(D)

Fig. 3 Schematics of typical phase diagrams of various polymer-diluent systems and corresponding membrane structure: Polysulfone-Oxydipropyl dibenzoate Systems<sup>[16]</sup>(A), PS-Benzene Systems<sup>[17]</sup>(B), Cellulose Diacetate-Benzophenone Systems<sup>[18]</sup>(C), PSf-Diphenyl sulfone-PEG Systems<sup>[19]</sup>(D)

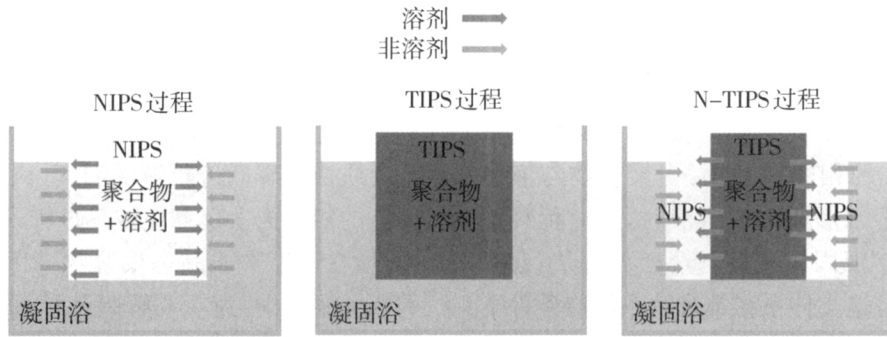


图 4 NIPS 法、TIPS 法和 N-TIPS 法的质量交换<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Mass exchange of NIPS, TIPS and N-TIPS method<sup>[20]</sup>

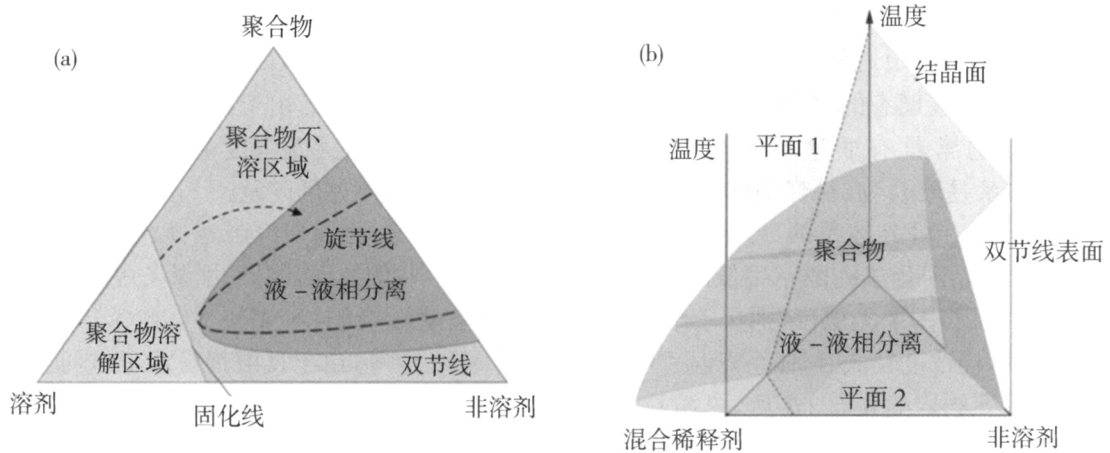


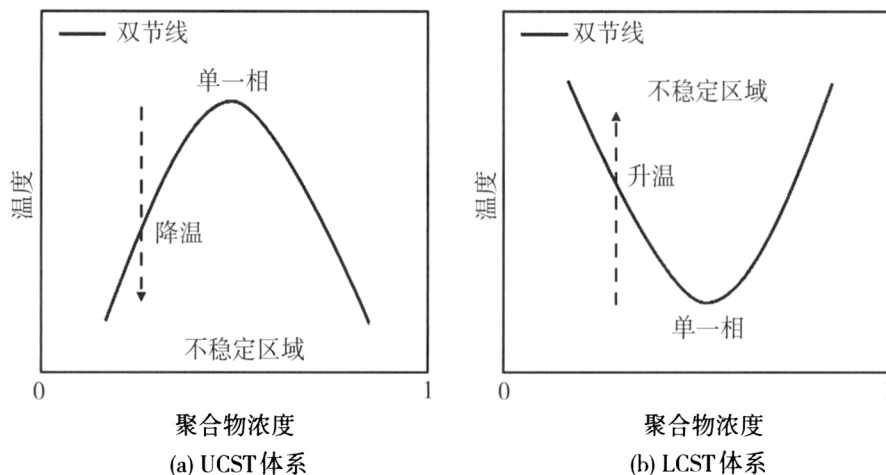
图 5 适用于描述简单的聚合物/溶剂/非溶剂三元体系 NIPS 过程的相图(a);N-TIPS 法的三维相图(b)

Fig. 5 Schematic diagram of thermodynamic process of adding a good solvent system Phase diagram suitable for describing simple polymer/solvent/non-solvent ternary system NIPS process (a); Three-dimensional phase diagram of N-TIPS Method (b)

常规 TIPS 法的制备体系具有高临界共溶温度 (UCST), 会呈现溶液高温相容、低温分相的相分离特征<sup>[24]</sup>, 如图 6(a) 所示. 针对非晶态聚合物固化的特殊性, 也有学者筛选了具有低临界共溶温度 (LCST) 的聚合物溶液作为成膜体系, 使之发生逆向热致相分离过程 (Reverse thermally induced phase separation, RTIPS), 让体系通过低温相容、高温分相的基本原理得到多孔膜结构, 如图 6(b) 所示. 综上所述, 采用 TIPS 法制备非晶态聚合物多孔膜, 影响膜结构和性能的因素包括: 稀释剂、聚合物、凝固浴、萃取剂以及添加剂等. 在 TIPS 过程中, 稀释剂的选择将会显著影响相图的形状以及临界点、偏晶点等的位置, 从而影响膜结构与性能. 当聚合物与稀释剂相互作用较差时, 体系相图会类似于图 3 (A)、(C)、(D), 更容易发生 L-L 相分离. 相反, 当相互作用较好时, 体系的相图会接近于图 3 (B), 在降温时往往不发生 L-L 相分离<sup>[25]</sup>. 聚合物浓度则会

直接影响膜结构、机械性能和通量; 如前所述, 由于一般的体系  $T_g$  在零度以下, 常规冰水淬冷条件下, 铸膜体呈现凝胶态, 研究者也会选择液氮作为凝固浴使其固化, 且不同体系下铸膜体的状态对成膜结构影响不一样, 因此需要根据体系特性来选择凝固浴, 同时控制凝固浴温度和冷却速度, 可以生成孔径可控的各向同性和各向异性的膜结构; 一般而言, 添加剂与聚合物的相容性较差, 可以通过控制非溶剂的添加量来调节聚合物与混合溶剂之间的相互作用, 实现 L-L 相分离的调控; 此外, 在 TIPS 法膜制备中, 通过萃取剂萃取除去膜前体中的稀释剂, 所以萃取剂对多孔膜的微观结构也有影响.

总之, 研究者们针对不同非晶态聚合物的理化特性, 通过拓宽稀释剂选择范围, 调整聚合物浓度、适当选择凝固浴和加入添加剂等. 将降温、升温以及传质等不同的相转化诱导方式相结合, 灵活解决 TIPS 非晶态聚合物多孔膜制备过程中“成膜性差”

图 6 聚合物溶液的相图示意图<sup>[27]</sup>Fig. 6 Schematic representations of phase diagrams for polymer solution<sup>[27]</sup>

的限制和难点,得到综合性能优异的膜材料<sup>[26-27]</sup>。

下面将按照膜材料分类着重对稀释剂筛选、相图研究和膜结构性能等方面进行总结。

## 2 TIPS 法制备不同非晶态聚合物多孔膜的研究进展

### 2.1 醋酸纤维素

醋酸纤维素(Cellulose Acetate, CA)是纤维素分子中羟基用醋酸酯化后得到的一种化学改性的高分子化合物,具有来源广泛、成膜性能好、成本低廉、可生物降解等优点,是一种被广泛应用的制膜材料<sup>[28]</sup>,根据取代度或乙酰基含量的不同,CA 可以进一步分为一醋酸纤维素(Cellulose Monoacetate, CMA)、二醋酸纤维素(Cellulose Diacetate, CDA)以及三醋酸纤维素(Cellulose Triacetate, CTA),应用较广泛的 CDA 分子的结构式如图 7 所示,图中显示出纤维素葡萄糖环上的羟基被乙酰基取代,形成不同数目的酯键。CA 是纤维素酯中应用最广泛,性能最稳定的一类高分子材料。原料来源差异以及酯化度和聚合度的不同导致 CA 的熔点、 $T_g$ 、结晶度、溶解性等物理化学性能差异较大<sup>[29-30]</sup>。其中,乙酰基含量较高的 CDA 和 CTA 具有更优良的热稳定性、抗氧化性和耐压密性,被普遍用于制备分离膜。对于乙酰化程度在 38%~41.5%的 CDA,其分子结构中非结晶区较大,很难表现出结晶性能;而随着乙酰基含量的增加,CTA 分子结构排列更加规整,具有一定的结晶结构,在有机溶剂中的溶解能力降低。

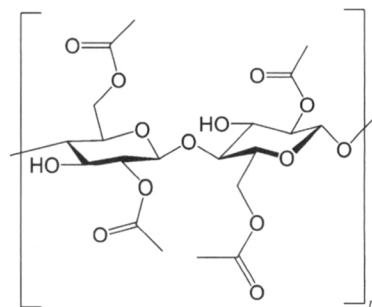


图 7 CDA 的分子结构式

Fig. 7 The molecular structure formula of CDA

采用 TIPS 法制备 CA 微孔膜时稀释剂的选择对体系相分离过程有重要影响。有研究者选择常温液体稀释剂,如 Matsuyama 等<sup>[31]</sup>选择了 2-甲基-2,4-戊二醇(MPD)和 2-乙基-1,3-己二醇(EHD)两种稀释剂制备醋酸纤维素微孔膜,结果表明 CTA/EHD 体系具有较宽的 L-L 相分离区。在初始阶段,发生相分离后,发现体系的液滴生长速率随冷却速率的增加而增加。该团队此后还研究了乙二醇(EG)、二乙二醇(DEG)、三乙二醇(TEG)和四乙二醇(Tetra EG)四种醇类稀释剂对 CDA 体系热力学相图及 CDA 膜性能的影响<sup>[32]</sup>,研究表明稀释剂与 CDA 之间的相互作用不仅影响到 L-L 相分离的起始温度,更重要地影响 CDA 膜的分离性能,可以实现从微滤膜向超滤膜的过渡,上述研究体系的相图与图 3(C)相似。

本课题组<sup>[18]</sup>在 2015 年以二苯甲酮(DPK)为稀释剂制备了 CDA 中空纤维超滤膜,研究首先指出,CDA-DPK 体系的相图类似于图 3(C),当聚合物质量分数在 10%(低于偏晶点)时,膜断面均呈现双连

续结构,在 133.3 °C 下粗化 5 min 可获得孔隙率高,膜表层结构致密且膜整体厚度较薄,力学性能优良的膜. Liang 等<sup>[33]</sup> 以与 CA 具有较强相互作用的常温固体稀释剂二甲砜(DMSO<sub>2</sub>)制备 CA 平板膜,体系降温时发生固-固(S-S)相分离,形成的断面具有管状孔的非对称结构,膜表层结构紧密,该体系相图与图 3(D)相似,膜孔隙率较低,此后, Yu 等<sup>[34]</sup> 以二甲砜(DMSO<sub>2</sub>)和 PEG400 分别作为结晶稀释剂和添加剂,发现 CTA/DMSO<sub>2</sub>/PEG400 的三元体系降温后发生 S-S 相分离,CTA 膜结构多呈现胞孔、花丝孔、平板孔或椭圆形孔,通过调控 DMSO<sub>2</sub>/PEG400 的比值,膜的孔隙发生改变,CTA 膜的孔隙率随着 PEG 含量的减小而增加.

此外,除了铸膜液的组成等热力学因素会直接影响所得 CA 膜的主体结构,膜形成过程的动力学因素特别是凝固浴温度及收丝速率等也会在一定程度上影响多孔膜的微观结构. Matsuyama 等<sup>[31]</sup> 采用 3 种不同的凝固浴温度制备了 CTA 的中空纤维膜,发现凝固浴温度的下降会导致铸膜液的淬冷深度的加深,进而提升了 L-L 相分离形成液滴的初始生长速率.

## 2.2 聚砜

聚砜(Polysulfone, PSf)是略带琥珀色非晶态透明或半透明聚合物,  $T_g$  为 190 °C,热变形温度为 175 °C. PSf 分子结构式如图 8 所示,主链由砜基和亚芳基组成,PSf 的抗氧化性及耐热稳定性由主链上砜基(O=S=O)结构的共轭效应决定,苯醚结构可以改善其韧性,PSf 高分子链结构中的基团均不易水解,具有较高的化学稳定性、耐高温、耐酸碱

腐蚀性<sup>[35]</sup>. 目前, PSf 多孔膜在水处理、生物医药以及气体过滤等领域<sup>[36]</sup> 具有较丰富的应用.

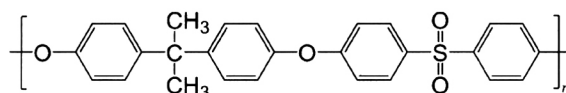


图 8 PSf 分子结构式

Fig. 8 The molecular structure formula of PSf

天津工业大学的崔振宇团队<sup>[16]</sup> 采用二苯甲酸二聚丙二醇酯(DPGDB)为稀释剂制备不同 PSf 质量分数的断面结构呈双连续结构的 PSf 多孔膜,如图 9 所示. Liang 等<sup>[19]</sup> 基于模拟计算和溶解度参数理论,研究了 PSf、常温结晶稀释剂二苯砜和添加剂 PEG 三者之间的相互作用,制备出腔胞状结构的聚砜膜,随 PEG 分子量的增加,膜表面的孔隙率和孔数有所增加,但孔径略有减小. 许振良等<sup>[26]</sup> 利用 RTIPS 法制备了 PSf 微孔膜,发现通过 RTIPS 所制膜综合力学性能优于 NIPS 法所制备的膜;随后 Zhao 等<sup>[37]</sup> 以超支化聚酯(HBPEs)为添加剂,采用 RTIPS 法制备出表面有均匀微孔、断面是海绵状结构的 PSf 微孔膜,研究了成膜水浴温度对膜结构和性能的影响,结果表明,膜的孔隙率、纯水通量和断裂强度随凝固浴温度的升高而增加. 此外, Zhou 等<sup>[38]</sup> 采用改进的反向热诱导相分离法(m-RTIPS)制备 PSf 平板膜,将 HBPEs 掺入 PSf 溶液中构建 LCST 成膜体系,随 HBPE 浓度的增加,体系浊点降低,随 HBPE 浓度的增加,体系浊点降低,制备的 PSf 膜亚层中双连续指状孔的区域逐渐变宽,通过 m-RTIPS 法制备的膜机械性能优于 NIPS 法制备的膜.

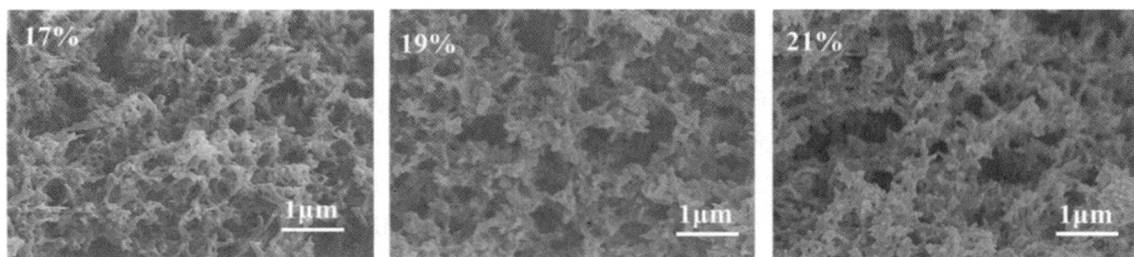


图 9 PSf 膜断面 SEM 图<sup>[16]</sup>

Fig. 9 Cross-section SEM of micrographs of PSf membranes<sup>[16]</sup>

## 2.3 聚苯乙烯

聚苯乙烯(Polystyrene, PS)是由苯乙烯单体经自由基加聚反应合成的聚合物,无规排列的苯环作为该聚合物的侧链基团决定了其理化性质,PS

的  $T_g$  约 105 °C,熔点为 212 °C,密度为 1.05 g/cm<sup>3</sup>,长期使用温度 0~70 °C,具有耐水、耐腐蚀、透明度高、易加工成型等诸多优点<sup>[39]</sup>,其结构式如图 10 所示.

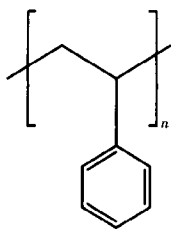


图 10 PS 分子结构式

Fig. 10 The molecular structure formula of PS

采用 TIPS 法制备 PS 微孔膜的相关研究报道大多在 20 世纪 90 年代, 研究者们使用了不同稀释剂尝试制备 PS 微孔膜, 如硝基苯<sup>[17]</sup>、丙二酸二乙酯<sup>[40]</sup>、环己烷<sup>[17,40]</sup>和环己醇<sup>[41-42]</sup>等。其中 Aubert 等<sup>[17]</sup>以液氮为凝固浴来解决降温时 PS 固化难、成膜性差的问题, 发现无规 PS-环己烷体系相图与图 3(C)类似, 得到双连续结构的 PS 膜; 而无规 PS-苯体系相图与图 3(B)相似, 可能由于液氮导致苯的凝固, 得到束状结晶结构的 PS 膜。Song 等<sup>[40]</sup>研究了等规 PS-丙二酸二乙酯体系的相分离, 得到了孔径均匀、网状贯通结构的微孔膜, 发现粗化时间越长, 膜断面的孔径越大, 在随后的高黏度等规 PS-环己醇体系中也得到这一规律<sup>[41]</sup>。此外, Gao 等<sup>[42]</sup>对 PS-环己醇体系的影响因素进行更深入的探究, 发现通过控制 PS 的体积分数、淬火速率和溶剂去除方法等条件均会对多孔膜的孔径和孔分布造成影响, 这些研究中显示上述两个体系的相图与图 3(A)相似。

#### 2.4 聚甲基丙烯酸甲酯

聚甲基丙烯酸甲酯 [Poly(methyl meth acrylate), PMMA] 的相对分子质量可达百万级, 是长链的高分子聚合物,  $T_g$  大约为 105 °C。因此, PMMA 的强度比较高, 抗拉伸和抗冲击的能力比普通玻璃高 7~18 倍, 并有坚韧, 质硬, 刚性特点, 其分子结构式如图 11 所示。

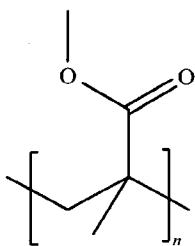


图 11 PMMA 分子结构式

Fig. 11 The molecular structure formula of PMMA

Tsai 等<sup>[43]</sup>以环丁砜为稀释剂制备了不对称结构的 PMMA 膜, 考察了聚合物浓度对膜结构的影响, 发现当聚合物质量分数从 5% 增大到 13.5% 时, 膜结构从珠串结构变化到双连续结构。此外, Tsai 等<sup>[44]</sup>还考察了稀释剂叔丁醇对 PMMA 膜结构的影响, 发现体系具有较宽的 L-L 相分离区域, 当 PMMA 质量分数从 10% 增大到 25%, 膜断面由珠串结构逐渐向双连续结构转变。Vandweerd 等<sup>[45]</sup>研究了不同分子量的 PMMA 与 1-丁醇和环己醇体系的相分离行为, 发现当聚合物质量分数为 10% 时, 膜断面呈双连续结构。值得注意的是, 以上提到的几个研究中凝固浴(水)对不同醇类稀释剂都有一定的溶解性, 按理说降温后在界面上会发现传质过程, 但由于所用的凝固浴为液氮, 因此只存在传热过程, 所有体系相图和图 3(A)相似。Matsuyama 等<sup>[46]</sup>尝试通过 N-TIPS 法制备 PMMA 非对称膜, 以水作为凝固浴, 使用水溶性稀释剂环己醇, 使用水和甲醇两种非溶剂, 制备 PMMA 非对称膜, 所制得的膜表层较致密, 断面呈现由 L-L 相分离所导致的多孔结构, 该体系相图和图 5(b)相似。

#### 2.5 聚乙烯醇缩丁醛

聚乙烯醇缩丁醛 (Polyvinyl Butyral, PVB) 能抵抗低温、湿度变化、耐酸碱腐蚀, 是一种无毒无味的亲水性膜原料<sup>[10,47]</sup>, 由于 PVB 分子含有较长支链, 具有良好的柔顺性,  $T_g$  低, 有很高的拉伸强度和抗冲击强度。图 12 展示了 PVB 的分子结构式。

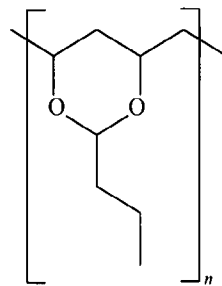


图 12 PVB 分子结构式

Fig. 12 The molecular structure formula of PVB

从现有的文献来看, 利用 TIPS 法制备 PVB 微孔膜采用的稀释剂都是水溶性稀释剂 PEG, 用水作为凝固浴, 因此实际发生的是 N-TIPS 过程。PEG 和 PVB 的分子量都分别会影响 TIPS 法制备 PVB 微孔膜的结构。Matsuyama 团队<sup>[48]</sup>分别采用 PEG200、PEG400 和 PEG600 作为稀释剂制备 PVB 中空纤维膜, 发现膜的外表面孔径较小, 断面形成不

对称胞状结构. 随着 PEG 含量增加以及分子量减小, 膜的水通量升高、截留率和机械强度降低. 并采用乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH) 和 PVB 聚合物进行共混, 改善膜的亲水性能和力学性能<sup>[49]</sup>. 此外将聚氧乙烯-聚氧丙烯-醚三嵌段共聚物 (F127) 加入 PVB/PEG200 体系, 得到具有良好双连续结构的孔膜, 且提升了水通量<sup>[50-51]</sup>. 进一步研究了 PEG 分子量对 PVB/F127 共混中空纤维膜性能的影响, 发现 PEG200 制备的 PVB/F127 共混膜外表面孔径较大, 膜结构呈不对称状, 具有较高的拉伸强度和水通量, 而 PEG600 制备的膜具有更小的孔径、较高的断裂强度、断裂伸长率和截留率<sup>[52]</sup>. Luo 等<sup>[53]</sup> 以 PEG400 为稀释剂, 选择分子量不同的 PVB 制备中空纤维膜, 发现随着 PVB 分子量的增大, 膜的总孔隙率下降, 拉伸强度增加, 而低分子量的 PVB 能够更好的形成多孔结构且孔径较窄的膜. 最后, 该团队<sup>[54]</sup> 还采用了拉伸结合淬火的方式对膜性能进行进一步的强化, 发现随着挤压温度和淬火温度的升高, 膜孔隙率增大, 抗拉强度增加. Xu 等<sup>[55]</sup> 还以己内酰胺 (CPL) 和 PEG 为混合稀释剂制备 PVB 平板膜, 发现 PVB 膜表面孔径、孔隙率和粗糙度较小, 膜对 BSA 的最高截留率为 85.36%.

## 2.6 聚醚砜

聚醚砜 (Polyether sulfone, PES) 是典型的非晶态聚合物, 其分子结构式如图 13 所示, 由于其分子由多个苯环形成, 砜基形成的刚性结构和  $\pi-\pi$  共轭体系赋予其具有良好的力学性能和热稳定性, PES 分子中醚键柔性结构使其在熔融状态下具有流动性, 因此易于加工成各种形状<sup>[56]</sup>. PES 的  $T_g$  达 225 °C, 热变形温度为 203 °C (1.82 MPa), 具有优良的耐老化性能, 可在 180~200 °C 下长期使用. 目前尚未有采用 TIPS 法成功制备 PES 多孔膜材料研究的报道方面, 现有的文献中研究者们大多用 RTIPS 法制备 PES 膜.

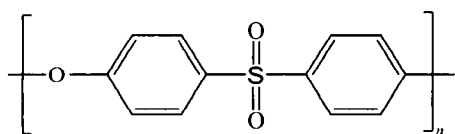


图 13 PES 分子结构式

Fig. 13 The molecular structure formula of PES

许振良团队<sup>[21]</sup>首次报道了采用 RTIPS 法制备 PES 多孔膜, 他们采用了良溶剂 DMAc 和 PEG200 为混合稀释剂, 发现 PES/DMAc/PEG200 的体系

具有 LCST, 体系的浊点随 PEG200/DMAc 质量比的增大而减小, 此外, 随着凝固浴 (纯水) 温度的升高, 膜断面由指状孔结构向双连续结构转变, 膜表面由致密表层变为多孔表层, 膜孔径和水通量随之减小, 而膜断裂强度和断裂伸长率增大, 该体系相图与图 5(b) 类似. 同年, 使用同种方法探究了 DEG/DMAc 质量比和成膜水浴温度对 PES 膜的影响<sup>[27]</sup>, 实验发现随着 DEG/DMAc 质量比与相分离温度呈反比, 当成膜水浴温度为 60 °C 时, PES 膜纯水通量和膜的平均孔径最大. 此外, 该团队<sup>[57]</sup> 还研究了用 RTIPS 法制备 PES/CA 共混平板微孔膜, 发现随着凝固浴温度的增加, 膜断面结构由指状孔向海绵状孔转变, 且采用 RTIPS 法制备的膜较 NIPS 法孔径分布更窄, 平均孔径更小. 同时, 以磺化聚醚砜 (SPES) 为添加剂<sup>[58]</sup>, 采用非溶剂 PEG200 辅助 RTIPS 法制备了 PES 中空纤维膜, 膜断面呈对称的双连续结构, 膜孔隙率随 SPES 含量的增加而略有增加, 当 SPES 质量分数为 0.5% 时, 膜的纯水通量达到峰值. 在此基础之上, 高春梅等<sup>[59]</sup> 采用了更亲水的 PES 与磺化聚砜 (SPSF) 进行共混, 以良溶剂 DMAc 和 DEG 为稀释剂, 研究发现当膜形成机制由 NIPS 转化为 RTIPS 时, 膜表面由致密皮层变为均匀多孔表面, 膜截面结构由指状孔变为海绵状, RTIPS 法制备的膜纯水通量和 BSA 截留率均高于 NIPS 法.

## 3 结语与展望

作为相转化法中最重要的一种结晶聚合物多孔膜制备方法, TIPS 法在近 30 年来受到越来越多的关注, 并逐渐扩展到非晶态聚合物多孔膜的制备研究中. 本文以 TIPS 法多孔膜制备的聚合物-稀释剂二元相图为基础, 深入总结了近几十年来各种非晶态聚合物多孔膜制备和性能优化的研究结果, 系统分析了聚合物材料特性、稀释剂选择、凝固浴及其温度、收丝速率等制膜条件对膜微观结构和性能的影响. 综上所述, 由于非结晶聚合物本身所具有的固化难的问题, 研究者们目前对用 TIPS 法制备非结晶聚合物多孔膜的研究尚未形成系统, 在基于多孔膜形成过程的热力学机理和动力学影响因素方面还需要更为深入的研究. 目前针对聚合物固化难的问题, 有团队期望通过稀释剂结晶促进铸膜液体系的固化; 也有选择和非结晶聚合物相容性良好的溶剂, 尽管降温时体系没有发生明显的相分离, 以凝胶形式

存在,但仍可以萃取溶剂以此获得结构和性能良好的膜;也有研究者选择了水溶性溶剂,通过多种相分离诱导过程的结合改善膜的结构和性能。

在未来基于 TIPS 法制备各种非结晶聚合物多孔膜的研究中,首先需要深入解析以二元相图为基础的聚合物/稀释剂体系的热力学性质对多孔膜形成过程的决定性因素;其次要重点对铸膜液体系在热传导和质量交换等诱导因素同时存在下发生相分离和固化成膜的热力学机理和动力学过程进行深入的系统性研究,理清非晶态聚合物固化难点及其潜在的解决方向;最后,在聚合物多孔膜形成的过程中,需要进一步明确不同相分离过程和固化条件对膜材料断面和表面微观结构及其整体性能的决定作用。随着这些问题的不断明确,将有望实现基于 TIPS 法非结晶聚合物多孔膜的可控制备。

#### 参考文献:

- [1] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理(第三版)[M]//上海:复旦大学出版社,2006:106.
- [2] Flory P J. Role of crystallization in polymers and proteins[J]. *Science*, 1956, 124(3211): 53-60.
- [3] Sidney L, Sriniva S, Weaver D E. High flow porous membranes for separating water from saline solutions [P]. US, US3133137A. 19620320.
- [4] Tan X, Rodrigue D. A review on porous polymeric membrane preparation. Part II: production techniques with polyethylene, polydimethylsiloxane, polypropylene, polyimide, and polytetrafluoroethylene[J]. *Polymers*, 2019, 11(8).
- [5] Castro A J. Methods for making microporous products [P]. US, US4247498A. 19781124.
- [6] Lloyd D R, Kinzer K E, Tseng H S. Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation[J]. *J Membr Sci*, 1990, 52:239-261.
- [7] Lloyd D R, Kim S S, Kinzer K E. Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. II. Liquid-liquid phase separation[J]. *J Membr Sci*, 1991, 64: 1-11.
- [8] Kim S S, Lloyd D R. Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes[J]. *J Membr Sci*, 1991, 64: 13-29.
- [9] 林亚凯,周 波,唐元晖,等. 清华大学 TIPS 法制膜技术发展历程[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(6): 276-287.
- [10] Liu M, Liu S, Xu Z, *et al.* Formation of microporous polymeric membranes via thermally induced phase separation: A review[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2016, 10(1): 57-75.
- [11] Kim J F, Kim J H, Lee Y M, *et al.* Thermally induced phase separation and electrospinning methods for emerging membrane applications: A review[J]. *Am Institute Chem Eng J*, 2016, 62(2): 461-490.
- [12] Kim S S, Lim G B A, Alwattari A A, *et al.* Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. V. Effect of diluent mobility and crystallization on the structure of isotactic polypropylene membranes[J]. *J Membr Sci*, 1991, 64: 41-53.
- [13] Lim G B A, Kim S S, Ye Q, *et al.* Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. IV. Effect of isotactic polypropylene crystallization kinetics on membrane structure[J]. *J Membr Sci*, 1991, 64: 31-40.
- [14] Tang Y, Lin Y, Ma W, *et al.* Preparation of microporous PVDF membrane via tips method using binary diluent of DPK and PG[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118(6): 3518-3523.
- [15] 田野,金韶华,林亚凯,等. 热致相分离法聚偏氟乙烯微孔膜的制备与改性研究进展[J]. *广东化工*, 2020, 47(7): 94-99.
- [16] Liu Z, Cui Z, Zhang Y, *et al.* Fabrication of polysulfone membrane via thermally induced phase separation process[J]. *Mater Lett*, 2017, 195: 190-193.
- [17] Aubert J H. Isotactic polystyrene phase diagrams and physical gelation[J]. *Macromolecules*, 1988, 21(12): 3468-3473.
- [18] Pang B, Li Q, Tang Y, *et al.* Fabrication of cellulose acetate ultrafiltration membrane with diphenyl ketone via thermally induced phase separation [J]. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(41): 42669.
- [19] Liang H Q, Li H N, Yu H H, *et al.* Polysulfone membranes via thermally induced phase separation[J]. *Chin J Polym Sci*, 2017, 35(7): 846-856.
- [20] Tang Y, Lin Y, Ma W, *et al.* A review on microporous polyvinylidene fluoride membranes fabricated via thermally induced phase separation for MF/UF application[J]. *J Membr Sci*, 2021, 639.
- [21] 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]. *J Membr Sci*, 2013, 437: 169–178.
- [22] Umakoshi K, Gonzales R R, Kato N, *et al.* Effect of polymer-solvent compatibility on polyamide hollow fiber membranes prepared via thermally induced phase separation[J]. *Colloids Surf A*, 2022, 642.
- [23] De Lima J A, Felisberti M I. Porous polymer structures obtained via the TIPS process from EVOH/PMMA/DMF solutions[J]. *J Membr Sci*, 2009, 344(1/2): 237–243.
- [24] Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes [J]. *Polymer*, 2006, 47(7): 2217–2262.
- [25] 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]. *Adv Membr*, 2022, 2.
- [26] 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.
- [27] 刘敏, 许振良, 魏永明, 等. 低临界共溶温度 PES 体系制备微孔膜的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2013, 27(4): 688–693.
- [28] 王晓琳, 丁宁. 反渗透和纳滤技术与应用[M]//北京: 化学工业出版社, 2005.
- [29] Ghareeb H O, Radke W. Separation of cellulose acetates by degree of substitution[J]. *Polymer*, 2013, 54(11): 2632–2638.
- [30] Hansen C M. Hansen solubility parameters: A user's handbook [M]//Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2007.
- [31] Matsuyama H, Ohga K, Maki T, *et al.* Porous cellulose acetate membrane prepared by thermally induced phase[J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89: 3951–3955.
- [32] Hirami K, Ohmukai Y, Maruyama T, *et al.* Effect of diluents on the characteristics of cellulose diacetate membranes prepared via thermally induced phase separation method[J]. *Desalin Water Treat*, 2010, 17(1/2/3): 262–267.
- [33] Liang H Q, Wu Q Y, Wan L S, *et al.* Polar polymer membranes via thermally induced phase separation using a universal crystallizable diluent[J]. *J Membr Sci*, 2013, 446: 482–491.
- [34] Yu Y, Wu Q Y, Liang H Q, *et al.* Preparation and characterization of cellulose triacetate membranes via thermally induced phase separation[J]. *J Appl Polym Sci*, 2016, 134(6).
- [35] 张梦蕾, 贾萌萌, 秦振平, 等. 聚砜有机-无机杂化改性膜的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(3): 153–161.
- [36] 魏柯, 张道海, 秦舒浩, 等. 聚砜分离膜的亲水改性研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(8): 179–183.
- [37] Zhao L B, Liu M, Xu Z L, *et al.* PSf hollow fiber membrane fabricated from PSF - HBPE - PEG400 - DMAc dope solutions via reverse thermally induced phase separation (RTIPS) process[J]. *Chem Eng Sci*, 2015, 137: 131–139.
- [38] Yang J, Wei Y M, Zhang J J, *et al.* Construction of membrane formation system with low critical solution temperature for preparing hydrophilic polysulfone membrane via modified reverse thermally induced phase separation process[J]. *Polym Eng Sci*, 2022, 66: 755–768.
- [39] 苟雷, 王亚溪, 熊邵辉, 等. 聚苯乙烯非均相催化加氢研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(8): 174–181.
- [40] Song S W, Torkelson J M. Coarsening effects on microstructure formation in isopycnic polymer solutions and membranes produced via thermally induced phase separation[J]. *Macromolecules*, 1994, 27(22): 6389–6397.
- [41] Song S W, Torkelson J M. Coarsening effects on the formation of microporous membranes produced via thermally induced phase separation of polystyrene-cyclohexanol solutions[J]. *J Membr Sci*, 1995, 98: 209–222.
- [42] Gao C Y, Li A, Feng L X, *et al.* Factors controlling surface morphology of porous polystyrene membranes prepared by thermally induced phase separation[J]. *Polymer International*, 2000, 49: 323–328.
- [43] Tsai F J, Torkelson J M. Roles of phase separation mechanism and coarsening in the formation of poly(methyl methacrylate) asymmetric membranes [J]. *Macromolecules*, 1990, 23: 775–784.
- [44] Tsai F J, Torkelson J M. Microporous poly(methyl methacrylate) membranes: Effect of a low-viscosity solvent on the formation mechanism[J]. *Macromolecules*, 1990, 23: 4983–4989.
- [45] Vandeweerd P, Berghmans H, Tervoort Y. Temperature-concentration behavior of solutions of polydisperse, atactic poly(methyl methacrylate) and its influence on the formation of amorphous, microporous membranes[J]. *Macromolecules* 1991, 24: 3547–3552.

- [46] Matsuyama H, Takida Y, Maki T, *et al.* Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation [J]. *Polymer*, 2002, 43(19): 5243–5248.
- [47] 张丽青, 张国利, 王伟伟, 等. 聚乙烯醇缩丁醛改性酚醛树脂的耐热与增韧性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(6).
- [48] Fu X, Matsuyama H, Teramoto M, *et al.* Preparation of hydrophilic poly(vinyl butyral) hollow fiber membrane via thermally induced phase separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2005, 45(3): 200–207.
- [49] Fu X, Matsuyama H, Teramoto M, *et al.* Preparation of polymer blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2006, 52(2): 363–371.
- [50] Qiu Y R, Rahman N A, Matsuyama H. Preparation of hydrophilic poly(vinyl butyral)/Pluronic F127 blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 61(1): 1–8.
- [51] Yunren Q, Hideto M, Hong Z, *et al.* Effects of F127 on properties of PVB/F127 blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation[J]. *Chin J Chem Eng*, 2010, 18(2): 207–216.
- [52] Qiu Y R, Matsuyama H, Gao G Y, *et al.* Effects of diluent molecular weight on the performance of hydrophilic poly(vinyl butyral)/Pluronic F127 blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation [J]. *J Membr Sci*, 2009, 338(1/2): 128–134.
- [53] Luo Y, Yang F, Li C, *et al.* Effect of the molecular weight of polymer and diluent on the performance of hydrophilic poly(vinyl butyral) porous heddle via thermally induced phase separation[J]. *Mater Chem Phys*, 2021, 261.
- [54] Luo Y, Xu Y, Wang F, *et al.* Fabrication of a biconnected structure PVB porous heddle via thermally induced phase separation[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(26): 14599–14608.

参考文献[55]~[59]省略,有需要的读者请与作者联系。

——本刊编辑部

## Progress on preparation of amorphous polymer microporous membrane by TIPS method

LIU Juan<sup>1,2</sup>, YU Hui<sup>1,2</sup>, TAN Jingjing<sup>1</sup>, TANG Yuanhui<sup>1,2</sup>,  
WANG Lin<sup>2,3</sup>, LIN Yakai<sup>2</sup>, WANG Xiaolin<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Zhenjiang Tsing Membrane Technology Co., Ltd., Zhenjiang 212141, China)

**Abstract:** Thermally induced phase separation (TIPS) is a significant porous polymer membranes preparation method that has the advantages of few influencing factors, strong controllability of membrane formation and narrow pore size distribution. Hence, starting from thermodynamic phase diagram, we systematically summarize the research results of preparing polymer porous membranes such as cellulose acetate, polysulfone, polystyrene, polymethyl methacrylate, polyvinyl butyrate and polyether sulfone via TIPS method during these years in this review. The influences of some important thermodynamic and dynamics factors, such as diluent types, coagulation bath types, coagulation bath temperature and casting rate, on the phase separation process and the structure and properties of the amorphous polymer porous membranes are also analyzed. Finally, the challenges and future development of amorphous porous polymer membranes are put forward.

**Key words:** thermally induced phase separation; amorphous polymer; microporous membrane; phase diagrams; diluent