第 13 卷 第 4 期
2024 年 7 月
集 成 技 术
JOURNAL OF INTEGRATION TECHNOLOGY
Vol. 13 No. 4
Jul. 2024

引文格式：
牛红男, 王建明, 黄洁萍, 等. 聚偏氟乙烯微滤膜的制备及相转化工艺参数的优化 [J]. 集成技术, 2023, 12(4): 117-130.
Niu HN, Wang JM, Huang JP, et al. Preparation of polyvinylidene fluoride microfiltration membrane and optimization of phase inversion process parameters [J]. Journal of Integration Technology, 2023, 12(4): 117-130.

聚偏氟乙烯微滤膜的制备及相转化工艺参数的优化

牛红男 王建明 黄洁萍 姬 婧*

（广州先进技术研究所 广州 511458）

摘 要 作者采用非溶剂致相分离的方法，以聚偏氟乙烯（polyvinylidene fluoride，PVDF）为原料，以 *N*,*N*-二甲基乙酰胺为溶剂制备微滤膜，探究非溶剂添加剂的种类与含量、预蒸发时间、环境湿度等因素对膜的微观结构、纯水通量及表面亲疏水性的影响。结果表明：固定 PVDF 的质量分数为 16%，将异丙醇（质量分数为 16%）和甘油（质量分数为 6%）混合物作为添加剂，放入相对湿度为 80% 的环境中预蒸发 4 min 后浸入水浴凝固，可获得具有大孔径、高通量、高疏水性的 PVDF 微滤膜。该 PVDF 膜的表面结构完全开放，支撑层由连通的蜂窝状孔结构组成，浸润后的水通量可达到（8 650.74±305.29）L/（m^2·h），同时，对 200 nm 的聚苯乙烯微球的截留率为 99% 以上。此外，该 PVDF 微滤膜的表面接触角为（122±3）°，有望用于生物医药生产过程中的空气除菌过程。

关键词 聚偏氟乙烯；微滤膜；非溶剂致相分离；除菌
中图分类号 TQ028.8 **文献标志码** A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20231221001

Preparation of Polyvinylidene Fluoride Microfiltration Membrane and Optimization of Phase Inversion Process Parameters

NIU Hongnan WANG Jianming HUANG Jieping JI Jing*

(*Guangzhou Institute of Advanced Technology*, *Guangzhou* 511458, *China*)

**Corresponding Author*: *jing.ji@giat.ac.cn*

Abstract In this work, microfiltration membrane were prepared using polyvinylidene fluoride (PVDF) and *N*,*N*-dimethyl acetamide as the solvent via non-solvent induced phase separation technique. The effects of types and loading amounts of the non-solvent additives, pre-evaporation time and relative humidity on the membrane structure, pure water permeance and surface hydrophilicity/hydrophobicity were investigated. It was found that hydrophobic PVDF microfiltration membrane with large pore size and high permeance could be obtained by adding isopropanol (w=16%) and glycerol (w=6%) in the dope solution (w(PVDF)=16%), followed by

收稿日期：2023-12-21 **修回日期**：2024-02-01
作者简介：牛红男，硕士研究生，研究方向为高分子膜材料的制备与改性；王建明，工程师，研究方向为分离膜制备及其应用研究；黄洁萍，学士，研究方向为分离膜的制备与应用；姬婧（通讯作者），副研究员，研究方向为聚合物分离膜的制备与改性，E-mail：jij@jingjinji.cn。

evaporation for 4 min at relative humidity of 80% before being immersed in water. The PVDF membrane possessed a completely open surface and supporting layer with interconnected sponge-like porous structure. The prepared PVDF membrane showed high pure water flux of (8 650.74±305.29) L/(m^2·h) after pre-wetting and 200 nm-polystyrene-microspheres rejection of more than 99%. In addition, the PVDF microfiltration membrane was hydrophobic with water contact angle of (122±3)°, which make the membrane as a promising candidate used for gas sterilization in the bio-pharmaceutical manufacturing process.

Keywords polyvinylidene fluoride; microfiltration membrane; non-solvent induced phase separation; sterilization

1 引 言

除菌过滤膜指使某些流体达到无菌状态且无相变过程的一种介质，具有操作简单、分离效率高、兼容性良好等优点，在生物医药领域扮演着越来越重要的角色[1-3]。作为一种常见的膜材料，聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride，PVDF)具有优良的热稳定性和化学稳定性，能在伽马射线灭菌的过程中保持稳定。此外，含氟聚合物本身的疏水性有助于降低膜在除菌应用过程中的润湿风险[4]，因此在气体除菌应用方面极具开发潜力和发展前景[5-7]。

非溶剂致相分离(non-solvent induced phase separation，NIPS)法是一种常用的 PVDF 膜制备技术[8-10]。Zhao 等[11]以 PVDF/*N*,*N*-二甲基乙酰胺(*N*,*N*-dimethyl acetamide，DMAc)/丙二醇为体系，利用 NIPS 法，采用同步共挤纺丝工艺成功制备了外表面具有高孔隙率的疏水 PVDF 中空纤维膜，并在真空膜蒸馏应用中展现出良好的效果。Wei 等[12]以 PVDF 为聚合物，DMAc 为溶剂，纳米 SiO_2 粒子为添加剂，通过延迟分相制备出具有高疏水性、低表面能的油水分离膜。然而，本文通过调研发现：目前，疏水 PVDF 膜的应用研究主要集中于膜蒸馏和油水分离领域，在气体除菌方面的研究较少[13-14]。

本文采用 NIPS 法制备 PVDF 微孔滤膜，详细讨论了添加剂的种类与比例、预蒸发时间、环境湿度等对膜的纯水通量、亲疏水性和膜的结构等的影响，致力于制备可应用于气体除菌的 PVDF 微滤膜，并对利用 NIPS 法制备高性能疏水分离膜的前景进行了展望。

2 实验部分

2.1 实验仪器

D2010W 电动搅拌器，上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司；HH-ZKYY 恒温油水浴锅，上海安春仪器有限公司；HLKGM3125H 平板刮膜机，苏州圣恩自动化科技有限公司；HWS-150 恒温恒湿培养箱，绍兴市华脉仪器制造有限责任公司；NDJ-1C 数字式粘度计，上海颀高仪器有限公司；Phenom XL 台式扫描电镜，荷兰 Phenom-World 公司；扬天 A6800K-00 接触角测量仪，宁波海曙迈时检测科技有限公司；SBC-12 型离子溅射仪，北京中科科仪股份有限公司；DHG-9140A 电热鼓风干燥箱，上海力辰邦西仪器科技有限公司；UFSC05001 超滤杯，美国 Millipore 公司；UR759CRT 紫外分光光度仪，上海奥析科学仪器有限公司。

2.2 实验试剂

PVDF Solef 6010，法国苏威公司；DMAc(分析纯)，美国杜邦公司；异丙醇(IPA，分析

纯)、甘油(GI，分析纯)、丙酮(AC，分析纯)、1,2-丙二醇(分析纯)、1,3-丙二醇(分析纯)、乙醇(分析纯)，国药集团化学试剂有限公司。

2.3　膜的制备

将 PVDF(质量分数为 16%)、DMAc(质量分数为 62%)、非溶剂添加剂(质量分数为 22%)加入到三口烧瓶中，于 70 ℃ 剧烈搅拌 4 h，使其充分溶解，形成均匀的铸膜液，然后在 70 ℃ 下静置脱泡。

在室温下使用电动刮膜机(涂膜间距为 200 μm)涂膜后，在不同湿度条件下进行预蒸发，之后将膜放入 50 ℃ 水浴中，待凝固成膜后，将膜转移到蒸馏水中浸泡 48 h，浸泡期间，每 12 h 换一次水，以脱除膜内残留的溶剂和非溶剂添加剂。

2.4　PVDF 微滤膜的性能测试

2.4.1 膜形态结构观察

将膜样品在无水乙醇中浸泡 30 min 以上，充分浸润后在液氮中冷冻萃断，使用离子溅射仪对表面和断面喷金后，用扫描电子显微镜观察其形态。

2.4.2 接触角测试

接触角是衡量膜亲疏水性的重要参数，具体测试方法如下：将待测膜样品放在 DHG-9140A 电热鼓风干燥箱中，于 50 ℃ 干燥 12 h 后剪成 5 cm×10 cm 的长条，并贴在载玻片上，将 5 μL 超纯水滴至膜表面，1 s 后进行捕捉拍照，并进行数据分析。每个膜样品取不同的位置测量 5 次，最终结果取 5 次数据的平均值。

2.4.3 纯水通量测试

用超滤杯对膜的透过性进行评价。将膜裁剪为直径为 5 cm 的圆片后放入超滤杯中，在 0.15 MPa 下预压 30 min 后，在固定压力(0.1 MPa)下记录一定体积的水透过膜所需的时间。水通量的计算如式(1)所示：

$$J_w=\frac{V}{A\times t} \tag{1}$$

其中，J_w 为纯水通量，L/(m^2·h)；V 为单位时间内过滤液体体积，单位为 L；A 为膜的有效过滤面积，单位为 m^2；t 为过滤时间，单位为 h。

2.4.4 气体通量测试

将平板膜样品放置在通风橱中进行室温干燥，然后裁剪出合适的大小，分别读取膜材料在上下游压差为 0.1 bar、0.2 bar、0.3 bar(1 bar＝10^5 Pa)下的气体通量，单位为 L/(m^2·h·bar)。

2.4.5 过膜阻力测试

根据国家标准《气体除菌用聚四氟乙烯微滤膜折叠式过滤芯》(GB/T 36118—2018)(以下简称“GB/T 36118—2018”)，分别控制膜材料的下游压力为大气压，上游压力为 100 kPa 和 200 kPa，气通量固定在 200 L/(m^2·h)，比较膜上下游之间的气压差(单位为 Pa)。

2.4.6 截留测试

将平均粒径为 200 nm 的聚苯乙烯微球作为标准粒子，在完成纯水通量测试后，利用超滤杯测试膜样品的截留性能。200 nm 的聚苯乙烯微球的原液浓度为 10 mg/L，在 0.1 MPa 下完成过滤，收集滤液，并用紫外分光光度仪分别测定原始溶液和滤液中聚苯乙烯微球的吸光度，对应标准曲线获得相应的微球浓度。截留率的计算如式(2)所示：

$$R=\frac{C_0-C_p}{C_0}\times 100\% \tag{2}$$

其中，R 为 PVDF 分离膜的截留率，单位为 %；C_0 为过滤前原始滤液浓度；C_p 为过滤后滤液浓度。

3　结果与讨论

3.1　非溶剂对膜结构与性能的影响

3.1.1 单一非溶剂添加剂的影响

与纯聚合物/溶剂体系相比，在聚合物溶液中加入非溶剂添加剂容易引起瞬时分相的发生，更有利于形成多孔膜结构[15]。然而，当添加剂含量过高时，铸膜液可能提前分相。本实验选取

1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、乙醇、异丙醇、丙酮 6 种小分子醇作为非溶剂添加剂，研究其对铸膜液溶解情况的影响。

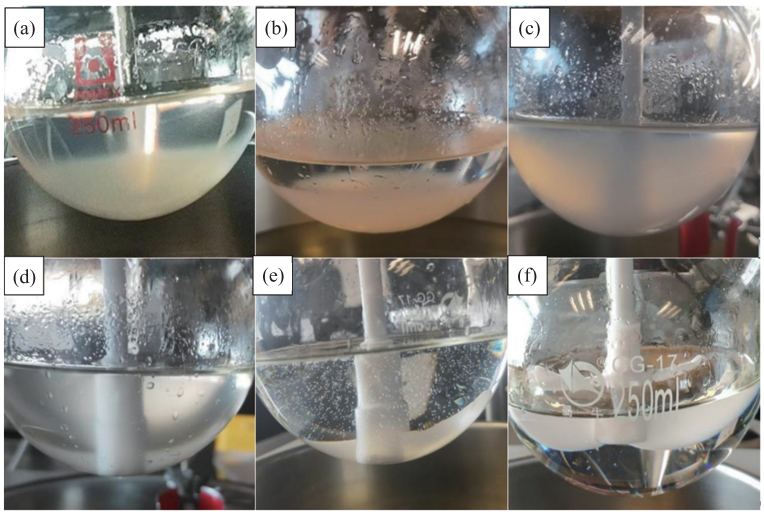
如图 1 所示，在相同的配比和溶解温度下，1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、乙醇作为添加剂形成的铸膜液均存在提前分相或凝胶化的情况，添加了异丙醇或丙酮的铸膜液依旧维持均相溶液的状态。然而，当添加剂为异丙醇、丙酮时，铸膜液的黏度相对较低，分别为(245.08±12.15) cP、(248.69±16.71) cP (1 cP＝10^{-3} Pa·s)。铸膜液的黏度过低会导致成膜性较差，在刮膜过程中易发生不可控的扩散和流延，制得的平板膜厚度过薄且不均匀，力学强度较差，无法用于后续检测，需进一步提高可成膜性。

3.1.2 二元非溶剂添加剂混合体系的影响

由于异丙醇和丙酮是两种可维持铸膜液均相状态的添加剂，因此，本小节分别以异丙醇和丙酮混合液、异丙醇和甘油混合液、丙酮和甘油混合液为添加剂，添加比例为 1∶1(即质量分数均为 11%)，在室温条件下制备 3 种不同的膜，分别命名为 M-IA、M-IG 和 M-AG，以研究 3 种不同混合添加剂对膜结构与性能的影响。其中，甘油的作用是在一定程度上增加铸膜液的黏度，同时避免制膜过程中小分子醇挥发造成的膜孔塌陷。

图 2 为利用不同小分子醇组成制备的 PVDF 膜的表面及断面结构电镜照片，从膜表面电镜照片可以看出，不同添加剂下的膜表面开孔率均较低，这可能是由于丙酮和异丙醇具有挥发性，膜表面附近聚合物的浓度高于本体浓度，浸入凝固浴时迅速发生相分离，形成相对致密的皮层，造成膜表面的孔径和孔隙率降低[16]。异丙醇和丙酮及异丙醇和甘油组合的膜结构底面均为蜂窝状结构，而以丙酮和甘油组合为添加剂制得的膜底面则由相对致密的球晶结构紧密连接而成。所有膜样品都展现出非对称结构：致密皮层的下方为指状孔结构，支撑层则由海绵孔构成。然而，M-IA 的海绵层含有大量的颗粒状结构，M-IG 的海绵层疏松且互相贯通，而 M-AG 的海绵层存在大空腔，机械性能低。

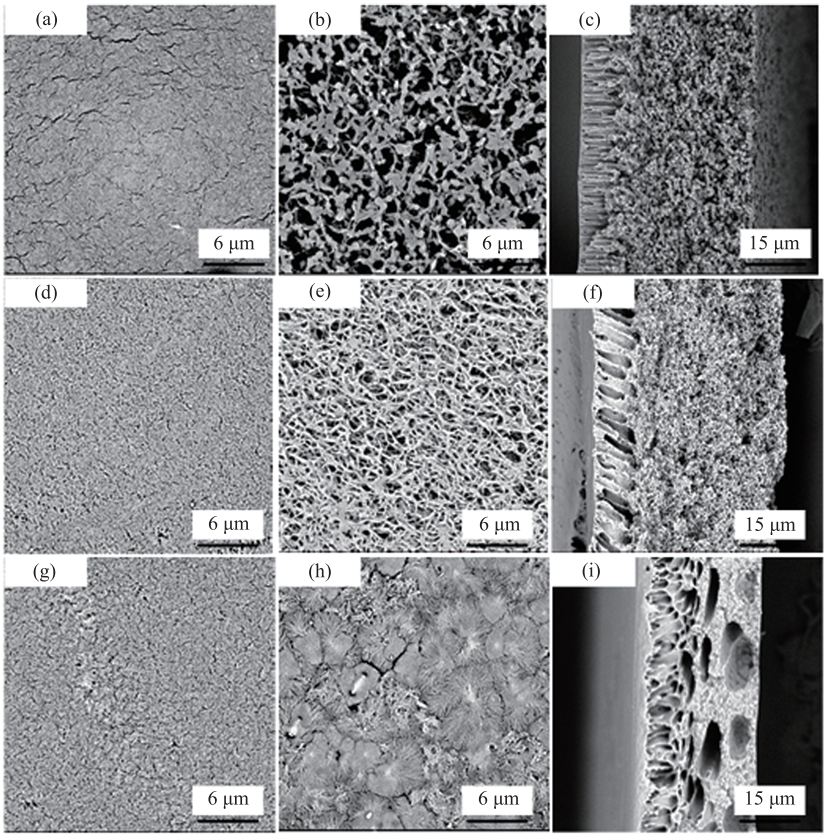
不同添加剂组合对制得的 PVDF 微孔膜的纯水通量和接触角的影响如图 3 所示。3 种混合添加剂下制得的膜表面接触角均约为 70°，无明显差别。如图 2 所示，膜 M-IG 的支撑层为连续通孔



(a) 1,2-丙二醇；(b) 1,3-丙二醇；(c) 甘油；(d) 乙醇；(e) 异丙醇；(f) 丙酮

图 1 不同种类非溶剂添加剂的铸膜液溶解情况

Fig. 1 Dissolution conditions of dope solutions containing different non-solvent additives



(a) M-IA 上表面；(b) M-IA 下表面；(c) M-IA 断面；(d) M-IG 上表面；(e) M-IG 下表面；(f) M-IG 断面；(g) M-AG 上表面；(h) M-AG 下表面；(i) M-AG 断面

图 2　不同非溶剂组合的膜表面及断面结构电镜照片

Fig. 2　SEM images of the surface and cross section morphologies of membranes prepared with different non-solvent mixtures

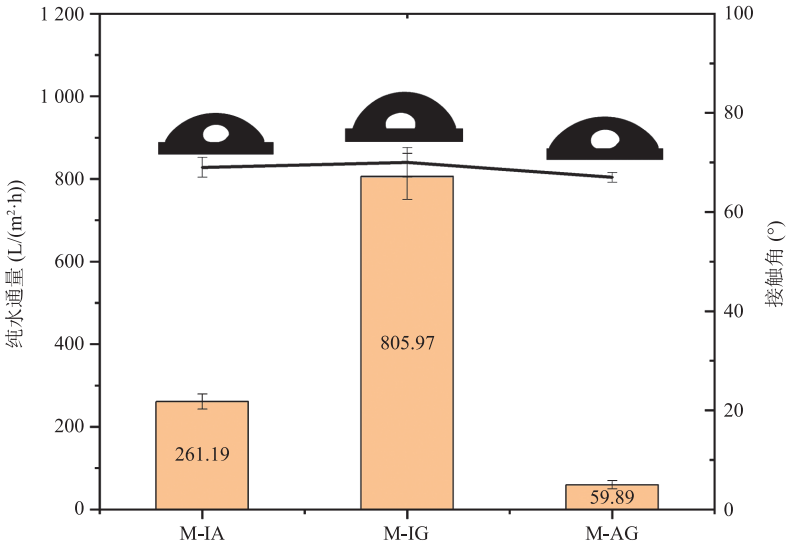


图 3　不同非溶剂组合的膜纯水通量(柱状图)及接触角(折线图)结果

Fig. 3　Pure water flux (columns) and contact angle (lines) results of the membranes prepared with different non-solvent mixtures

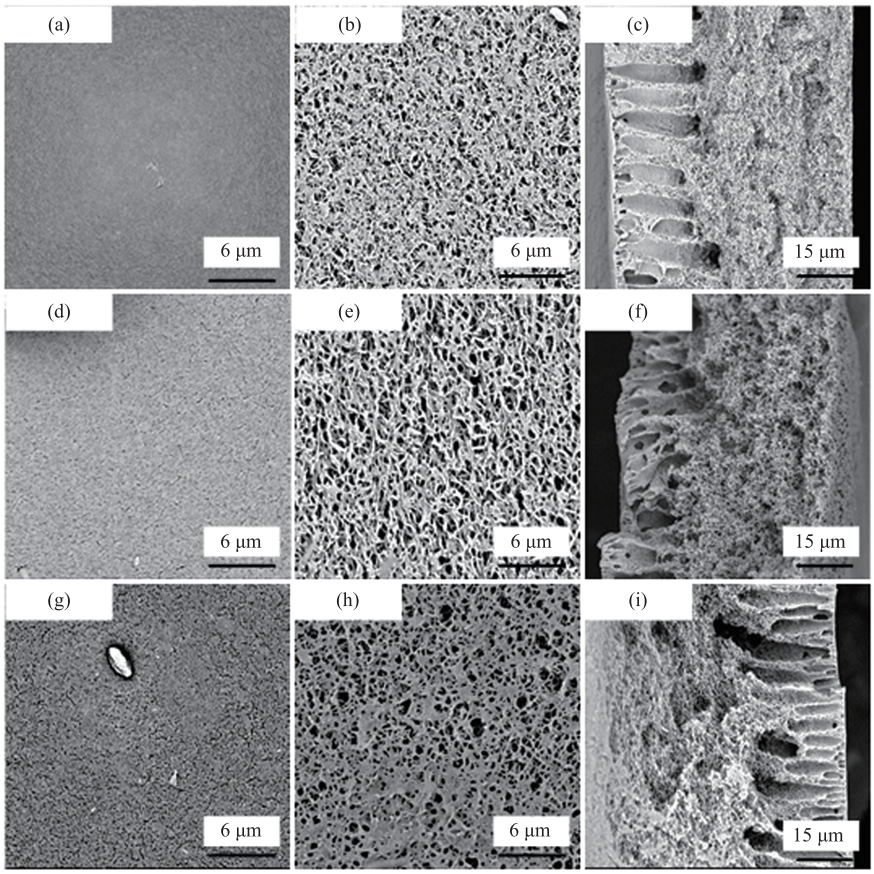
结构，在纯水通量测试中，过膜阻力较小，具有更高的纯水通量，可达(805.97±55.62) L/(m^2·h)。与单一小分子醇相比，添加了甘油的二元混合体系的铸膜液黏度略有提高，从(245.08±12.15) cP升至(344.17±9.18) cP。

综合对比发现，与单一的添加剂相比，二元混合添加剂体系可相对提高铸膜液黏度，其中，异丙醇和甘油的组合获得的膜孔结构最优，对水分子传输的阻力最小，表现出较大的水通量。

3.1.3 二元非溶剂添加剂混合体系不同比例的影响

添加剂的比例也是膜结构与性能的重要影响因素，本小节选择异丙醇和甘油为添加剂，使异丙醇和甘油的比例分别为 1∶1(质量分数均为 11%)、8∶3(质量分数分别为 16%、6%)、19∶3(质量分数分别为 19%、3%)，在环境温度为 20 ℃，相对湿度为 70% 的条件下制备 3 种 PVDF 膜，并将其分别命名为 M-IG-1、M-IG-2 和 M-IG-3，探究相同二元混合体系的不同比例对成膜结构与性能的影响。

膜的表面和断面结构如图 4 所示，3 种膜具有相似的非对称结构，皮层相对致密，支撑层由规则的指状孔和海绵孔组成，底面结构疏松，孔隙率较高。3 种膜样品的铸膜液中均含有一定量的挥发性添加剂，在无预蒸发的情况下，膜内溶



(a) M-IG-1 上表面；(b) M-IG-1 下表面；(c) M-IG-1 断面；(d) M-IG-2 上表面；(e) M-IG-2 下表面；(f) M-IG-2 断面；(g) M-IG-3 上表面；(h) M-IG-3 下表面；(i) M-IG-3 断面

图 4 不同非溶剂添加剂比例制得的膜表面及断面结构电镜照片

Fig. 4 SEM images of the surface and cross section morphologies of membranes prepared with different amounts of non-solvent additives

剂和挥发性溶剂向外传质的速率大于水蒸气向内扩散的速率，当膜浸入凝固浴时，膜表面迅速进行瞬时分相，形成致密皮层[17]。

不同小分子醇比例对成膜纯水通量和接触角的影响如图 5 所示。一方面，随着挥发性添加剂异丙醇含量的增加，纯水通量呈减小趋势，这可能是由于在膜成形的预蒸发阶段，伴随溶剂的挥发，溶剂与非溶剂的相转化速度加快，低沸点添加剂的加入有利于小孔径的形成，使膜的结构趋于细密，平均孔径减小，进而导致纯水通量降低[18]。另一方面，3 种膜的接触角数据差别不大，均约为 70°。

3.2　制膜工艺的影响

3.2.1　预蒸发时间的影响

预蒸发时间指铸膜液刮涂在玻璃板上浸入凝固浴前的时间。研究表明：增加预蒸发时间可促进铸膜液中的溶剂与空气中的水分进行预转化，进一步优化膜孔结构[19]。在本实验的均相铸膜液中，PVDF、异丙醇、甘油的质量分数分别为 16%、16%、6%，在温度为 20 ℃，湿度为 70% 的环境中刮膜，研究预蒸发时间(0.5 min、1 min、2 min、4 min)对膜结构与性能的影响，并将制得的 PVDF 膜分别命名为 M-0.5、M-1、M-2、M-4。不同预蒸发时间的 PVDF 分离膜的表面和断面形貌如图 6 所示。

在 0.5 min 的预蒸发时间下，所获得的膜表面致密，孔隙率低；当预蒸发时间达到 2 min 时，膜表面出现大的疏松多孔结构；当预蒸发时间延长到 4 min 时，膜表面开始形成开放的网络结构。这种现象可从两方面解释：①DMAc 具有很强的吸水性，液膜在空气中预蒸发时吸收了部分水分子，有利于形成孔径较大而疏松的表面孔结构[20]；②预蒸发时间的延长导致表面溶剂挥发，铸膜液黏度增加，从而促进液膜表面凝胶化，最终形成开放的网络状结构[21]。

不同预蒸发时间对制得的 PVDF 膜的纯水通量和接触角的影响如图 7 所示。结果表明：纯水通量随制膜时预蒸发时间的延长而逐渐增加。结合 PVDF 膜的微观结构可知，随着预蒸发时间的延长，膜表面由致密结构逐渐变为网状结构，孔隙率逐渐增加，对应的纯水通量逐步增大，最高为(1 128.36±22.24) L/(m^2·h)。

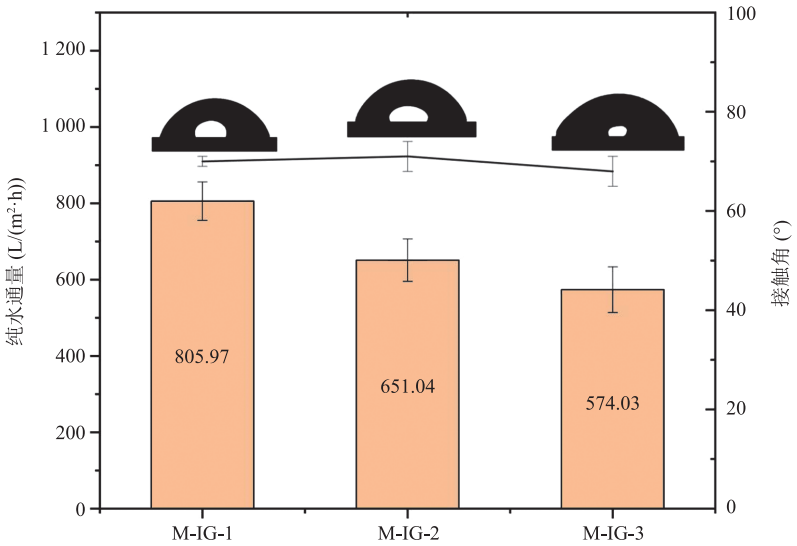
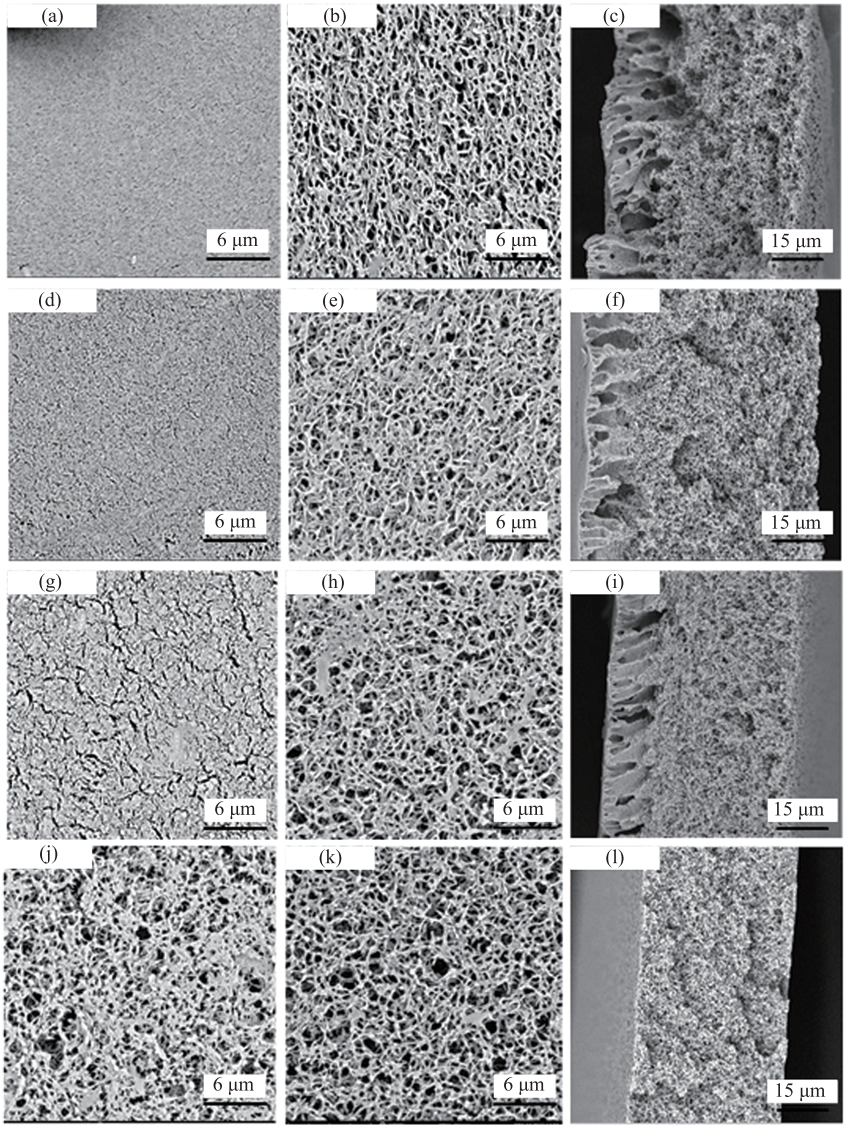


图 5　不同非溶剂添加量的膜的纯水通量(柱状图)及接触角(折线图)结果

Fig. 5　Pure water flux (columns) and contact angle (lines) results of the membranes prepared with different amounts of non-solvent additives



(a) M-0.5 上表面；(b) M-0.5 下表面；(c) M-0.5 断面；(d) M-1 上表面；(e) M-1 下表面；(f) M-1 断面；(g) M-2 上表面；(h) M-2 下表面；(i) M-2 断面；(j) M-4 上表面；(k) M-4 下表面；(l) M-4 断面

图 6 不同预蒸发时间制备的膜表面及断面结构电镜照片

Fig. 6 SEM images of the surface and cross section morphologies of membranes prepared with different pre-evaporation times

接触角是衡量膜亲疏水性的重要标准。当预蒸发时间为 0.5 min 时，如图 6(a)所示，膜表面光滑，几乎无孔，接触角相对较低(图 7)。随着预蒸发时间的增加，膜表面出现了疏松多孔结构，在一定程度上提高了膜表面的粗糙度；当预蒸发时间延长至 4 min 时，膜表面彻底转变为粗糙开放的网络状结构，接触角高达(118±3)°。

3.2.2 预蒸发湿度对 PVDF 膜的影响

相转化制膜过程中，铸膜液在完全浸入凝固浴进行固化之前，空气中的水分与铸膜液之间存在短暂的传质现象。相同温度下，当空气的湿度不同时，空气中的水气分压不同，从而导致空气中的非溶剂水分子向膜内扩散的传质速率不同，进而对膜的相转化速率及膜结构有较大影响[22]。

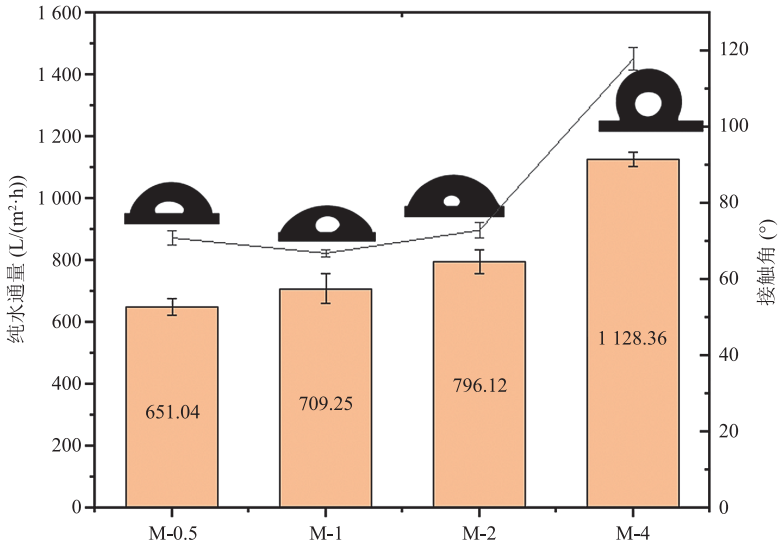


图 7　不同预蒸发时间制备的膜纯水通量(柱状图)及接触角(折线图)结果

Fig. 7　Pure water flux (columns) and contact angle (lines) results of the membranes prepared with different pre-evaporation times

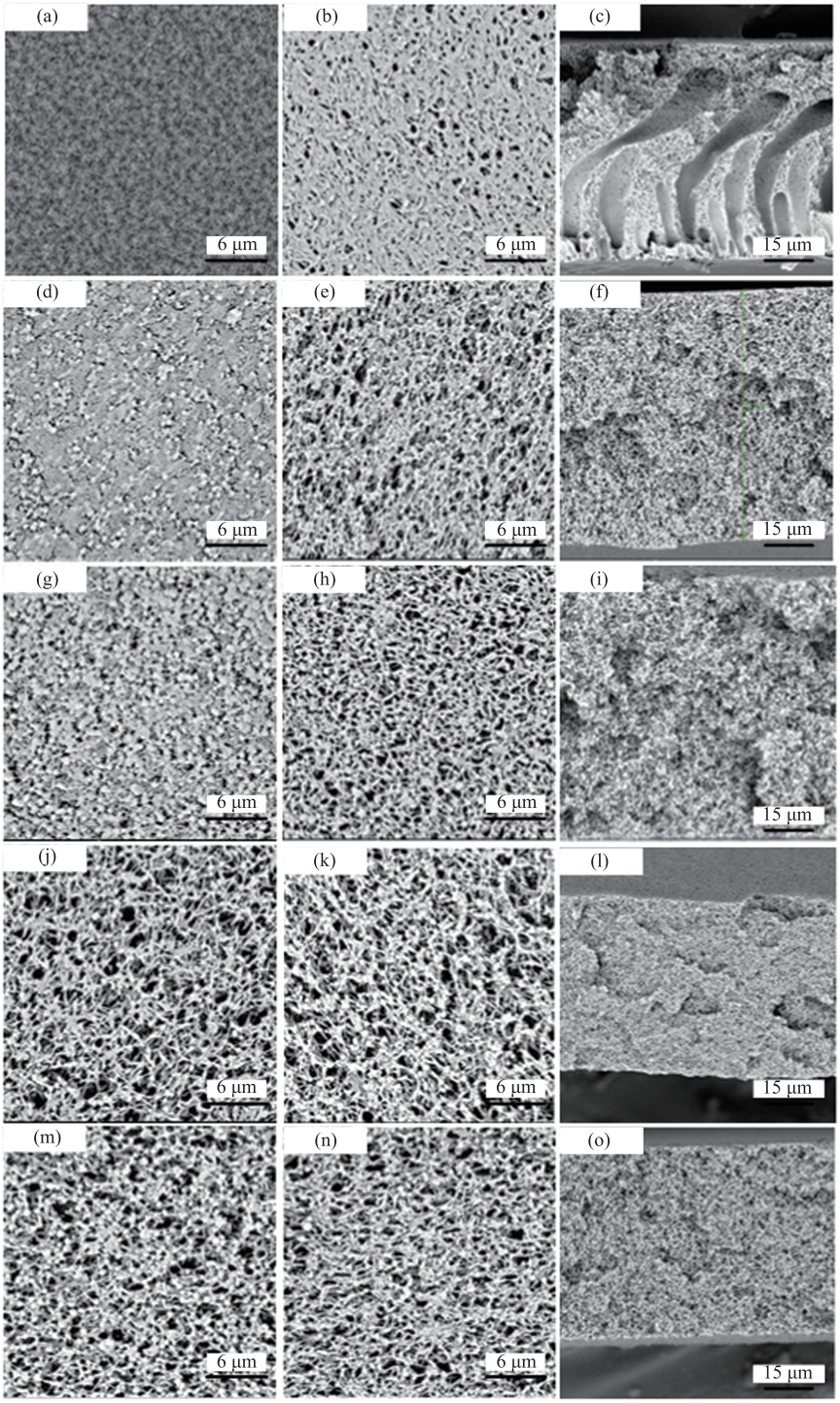
本节选用 PVDF/DMAc/异丙醇/甘油体系，预蒸发时间固定为 4 min，使环境湿度分别为 40%、50%、60%、70% 和 80%，在室温下制备 5 种 PVDF 微滤膜，分别命名为 M-40、M-50、M-60、M-70、M-80，以探究预蒸发湿度对膜结构性能的影响。

不同相对湿度下制得的膜表面和断面结构如图 8 所示，整体而言，预蒸发湿度对膜结构有很重要的影响。当湿度为 40% 时，膜形成致密皮层，并有大量指状孔。这是由于当湿度较低时，铸膜液中的溶剂向外扩散的速率大于空气中非溶剂向内传质的速率，膜表面的聚合物浓度升高，易生成致密皮层，即使预转化时间长，空气中的水蒸气也不足以让膜产生相分离，当膜浸入凝固浴中时，瞬间进行分相，形成指状结构[23]。随着相对湿度的增大，空气中的非溶剂向膜中扩散的速率逐渐增大，致使表层膜液中的溶剂浓度降低，膜液内部的溶剂会不断迁移至表层，使得上层膜液在完全固化前，聚合物贫相和富相晶核有更多的时间进行生长，所以，随着时间的延长，膜表面的孔径及粗糙度都相应增大，得到的膜表面显示出开放的多孔结构[24]。

在预蒸发过程中，环境湿度对成膜的纯水通量和接触角的影响如图 9 所示。随着环境湿度的增加，纯水通量呈增加趋势。在湿度较低的情况下，制得的膜的纯水通量很小，仅为 (151.12±8.92) L/(m^2·h)。当湿度增加到 50% 时，成膜的纯水通量显著增加，与其电镜结构相对应。对于预蒸发湿度对膜表面亲疏水性的影响来说，当湿度为 40% 时，制得的膜表面为致密少孔结构，表面粗糙度低，随着湿度的增加，表面变为疏松多孔结构，表面粗糙度增大，膜表面变得更加疏水，当湿度为 80% 时，表面接触角为(122±3)°。

4　膜的气体除菌性能

由图 8～9 可知，自制膜 M-80 的表面结构完全开放，内部由连通的蜂窝状孔结构组成，浸润后的纯水通量为(8 650.74±305.29) L/(m^2·h)，且具有较高的疏水性，可满足空气除菌膜的初步要求。为进一步验证自制膜的空气除菌性能，对膜



(a) M-40 上表面；(b) M-40 下表面；(c) M-40 断面；(d) M-50 上表面；(e) M-50 下表面；(f) M-50 断面；(g) M-60 上表面；(h) M-60 下表面；(i) M-60 断面；(j) M-70 上表面；(k) M-70 下表面；(l) M-70 断面；(m) M-80 上表面；(n) M-80 下表面；(o) M-80 断面

图 8　不同环境湿度下制备的膜表面及断面结构电镜照片

Fig. 8　SEM images of the surface and cross section morphologies of membranes prepared with different environmental humidity

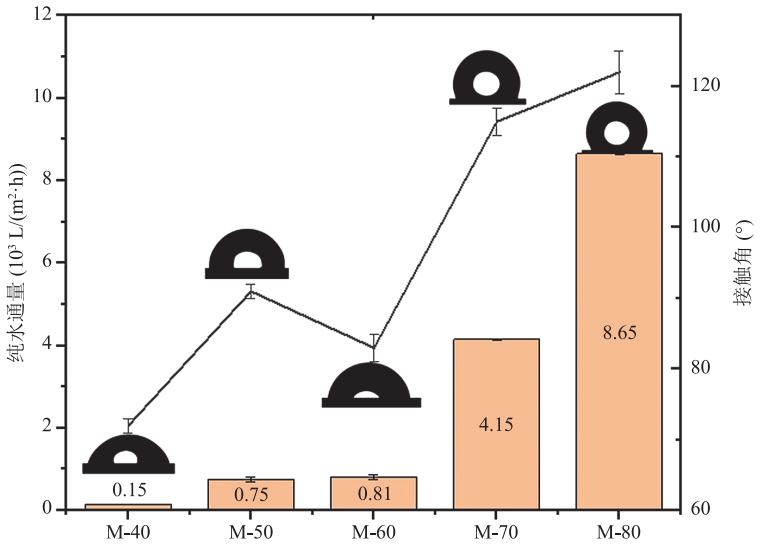


图 9　不同环境湿度下制备的膜的纯水通量(柱状图)及接触角(折线图)结果

Fig. 9　Pure water flux (columns) and contact angle (lines) results of the membranes prepared with different environmental humidity

M-80 进行气体通量、跨膜阻力和除菌性能测试。

4.1　气体通量

气体通量指单位时间内单位膜面积透过膜材料的标准状况气体体积[25]。得益于自制膜独特的开放连通结构，在压差为 0.1 bar、0.2 bar、0.3 bar 时，自制膜 M-80 的气体通量分别为（1 168.66±101.21）L/(m^2·h·bar)、(877.61±77.52) L/(m^2·h·bar)、(767.16±56.15) L/(m^2·h·bar)，与商业气体除菌膜类似[26]。

4.2　阻力

过膜阻力是表征膜材料过滤性能优劣的另一个重要指标，阻力越小，膜的透过性越好。如表 1 所示，当下游压力为大气压，上游压力为 100 kPa、200 kPa 时，自制膜 M-80 的阻力分别为(7.22±1.55) kPa、(11.21±3.33) kPa、(6.00±1.07) kPa，均远低于国家标准 GB/T 36118—2018。由此表明：自制膜 M-80 的透过性能较好。

4.3　截留

微孔膜应用于空气除菌时主要基于孔径筛分原理，根据国家标准 GB/T 36118—2018 和《除菌用聚四氟乙烯平板式微滤膜》(GB/T 36138—2018)，气体除菌膜根据适用气体的相对湿度不同，可利用缺陷假单胞菌进行液体细菌挑战或气溶胶细菌挑战，以此验证膜的细菌截留能力。缺陷假单胞菌的平均粒径为 300～400 nm，本节选用平均粒径为 200 nm 的聚苯乙烯微球作为标准粒子，模拟验证膜样品 M-80 的截留能力。结果表明：M-80 对 200 nm 聚苯乙烯微球的截留率为 99.5%±0.1%，根据孔径筛分原理可以判断膜样

表 1　膜样品 M-80 的阻力及国家标准

Table 1　Resistance of membrane sample M-80 and the national standards

测试条件	过膜阻力 (kPa)	GB/T 36118—2018 中的压力限值 (kPa)
下游压力 大气压	7.22±1.55	＜20
上游压力 100 kPa	11.21±3.33	＜15
上游压力 200 kPa	6.00±1.07	＜10

品 M-80 对平均粒径为 300～400 nm 的缺陷假单胞菌应同样具备良好的拦截能力，有望被用于气体除菌。

5 结 论

本文利用非溶剂致相分离法制备多孔疏水 PVDF 微滤膜，考察添加剂的种类和浓度、聚合物种类、预蒸发时间、环境湿度等因素对膜结构和性能的影响，得出以下结论。

(1) 加入非溶剂添加剂可影响相转化过程中溶剂和水之间的互扩散速度，并对膜结构产生影响。

(2) 在预蒸发过程中，铸膜液中的溶剂与空气中的水分会进行预转化，进而影响成膜的微观结构。随着预转化时间的增加，膜表面由致密多孔结构开始转变为开放的网络结构，膜表面更加疏水，同时纯水通量呈增大趋势。

(3) 在预蒸发过程中，不同的环境湿度会导致空气中的非溶剂水分子向膜内扩散的传质速率不同，进而影响膜的结构与性能。环境湿度越大，纯水通量越大，接触角也越大。

综上所述，选择 PVDF/DMAc/异丙醇/甘油为铸膜液体系，在相对湿度为 80% 的环境中预转化 4 min 后将其浸入 50 ℃ 水浴中凝固，可以获得具有大孔径、高纯水通量、高疏水性、高截留率的 PVDF 微滤膜，有望应用于生物医药生产过程中的空气除菌过程。

参 考 文 献

[1] 汪子涵. 膜分离技术在制药工业中的应用 [J]. 科技创新导报, 2020, 17(1): 69-70.
Wang ZH. Application of membrane separation technology in the pharmaceutical industry [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2020, 17(1): 69-70.

[2] 王晋东, 周伟, 刘锦明. 膜分离技术在制药领域中的运用初探 [J]. 现代盐化工, 2020, 47(1): 3-4.
Wang JD, Zhou W, Liu JM. Preliminary study on the application of membrane separation technology in the pharmaceutical industry [J]. Modern Salt and Chemical Industry, 2020, 47(1): 3-4.

[3] 贾晓丹. EVOH 纳米纤维膜表面亲水改性及除菌性能研究 [D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2022.
Jia XD. Study on surface hydrophilic modification and sterilization performance of EVOH nanofiber membrane [D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2022.

[4] 王旭. 纳米纤维涂层除菌膜的制备、功能化及分离性能研究 [D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2020.
Wang X. Preparation, functionalization and separation performance of nanofibrous sterilization film [D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2020.

[5] 靳巧如, 沈舒苏, 张干伟, 等. 聚偏氟乙烯膜的抗污染研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2022, 42(3): 172-179.
Jin QR, Shen SS, Zhang GW, et al. Research progress on antifouling mechanism of polyvinylidene fluoride membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2022, 42(3): 172-179.

[6] 菅珂婕, 方民锋, 张敏康, 等. 聚偏氟乙烯多孔膜物理共混法改性研究进展 [J]. 塑料科技, 2023, 51(8): 112-117.
Jian KJ, Fang MF, Zhang MK, et al. Research progress on physical blending modification of poly (vinylidene fluoride) porous membrane [J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(8): 112-117.

[7] 史艳阳, 陈小乐, 苗闪闪, 等. PVDF 超疏水膜的研制及空气过滤初探 [J]. 膜科学与技术, 2023, 43(5): 12-19.
Shi YY, Chen XL, Miao SS, et al. Preparation of PVDF superhydrophobic membrane and preliminary study on air filtration [J]. Membrane Science and Technology, 2023, 43(5): 12-19.

[8] Chang HH, Chang LK, Yang CD, et al. Effect of solvent on the dipole rotation of poly (vinylidene

fluoride) during porous membrane formation by precipitation in alcohol baths [J]. Polymer, 2017, 115: 164-175.

[9] Pagliero M, Bottino A, Comite A, et al. Novel hydrophobic PVDF membranes prepared by nonsolvent induced phase separation for membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 596: 117575.

[10] Cui ZL, Pan J, Wang ZH, et al. Hyflon/PVDF membranes prepared by NIPS and TIPS: comparison in MD performance [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 247: 116992.

[11] Zhao LH, Wu CR, Liu ZY, et al. Highly porous PVDF hollow fiber membranes for VMD application by applying a simultaneous co-extrusion spinning process [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 505: 82-91.

[12] Wei CJ, Dai FY, Lin LG, et al. Simplified and robust adhesive-free superhydrophobic SiO_2-decorated PVDF membranes for efficient oil/water separation [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 555: 220-228.

[13] Woo YC, Kim Y, Shim WG, et al. Graphene/PVDF flat-sheet membrane for the treatment of RO brine from coal seam gas produced water by air gap membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 513: 74-84.

[14] Zhang RW, Tang WY, Gao HF, et al. *In-situ* construction of superhydrophobic PVDF membrane via NaCl-H_2O induced polymer incipient gelation for membrane distillation [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 117762.

[15] 左丹英. 溶液相转化法制备 PVDF 微孔膜过程中的结构控制及其性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
Zuo DY. Study on structure control and properties of PVDF microporous membrane prepared by solution phase transformation [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.

[16] 樊华, 张琳, 侯得印, 等. 混合添加剂对 PVDF 平板疏水膜结构及性能的影响 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(9): 2985-2990.
Fan H, Zhang L, Hou DY, et al. Effect of mixed additives on structure and performance of PVDF flat sheet hydrophobic membrane [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(9): 2985-2990.

[17] 张炯. 聚偏氟乙烯膜性能影响因素探讨 [J]. 化工新型材料, 2006, 34(12): 83-84＋88.
Zhang D. Discussion on factors influencing the performance of polyvinylidene fluoride membrane [J]. New Chemical Materials, 2006, 34(12): 83-84＋88.

[18] 涂凯, 李健, 樊波, 等. 非溶剂调控铸膜液制备海绵状结构聚醚砜超滤膜 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 73-75＋81.
Tu K, Li J, Fan B, et al. Fabrication of PES ultrafiltration membrane with special spongy structure by nonsolvent controlling dope [J]. New Chemical Materials, 2015, 43(12): 73-75＋81.

[19] Peng YL, Fan HW, Dong YJ, et al. Effects of exposure time on variations in the structure and hydrophobicity of polyvinylidene fluoride membranes prepared via vapor-induced phase separation [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(20): 7872-7881.

[20] 魏永, 赵威, 江晓栋, 等. PVDF 超滤膜的制备影响因素研究 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(9): 114-116＋120.
Wei Y, Zhao W, Jiang XD, et al. Study on the factor effect on the preparation of PVDF ultrafiltration membrane [J]. New Chemical Materials, 2017, 45(9): 114-116＋120.

[21] 张仁伟, 刘四华, 汤超, 等. PVDF 超疏水微孔膜调控研究 [J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3): 7-13＋21.
Zhang RW, Liu SH, Tang C, et al. Study on the control of PVDF superhydrophobic microporous membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2020, 40(3): 7-13＋21.

[22] Matsuyama H, Teramoto M, Nakatani R, et al.

Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase. II. Membrane morphology [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(1): 171-178.

[23] 王志英, 吴晓君, 刘启东, 等. 环境相对湿度对高疏水性 PVDF 膜结构与性能的影响 [J]. 功能材料, 2013, 44(16): 2320-2323＋2328.
Wang ZY, Wu XJ, Liu QD, et al. Effects of relative humidity on morphology and performance of PVDF porous membrane [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(16): 2320-2323＋2328.

[24] Ye Q, Cheng LH, Zhang L, et al. Preparation of symmetric network PVDF membranes for protein adsorption via vapor-induced phase separation [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2011, 50(10): 2004-2022.

[25] Wang LY, Yu LE, Lai JY, et al. Developing ultra-high gas permeance PVDF hollow fibers for air filtration applications [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 205: 184-195.

[26] Validation Guide for Pall® Emflon® PFR Filter Cartridges [Z]. PALL Life Sciences.