

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, 2024, (?:):??

Citing format

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, 2024, (?:):??

## 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 510000)

**摘要:** 采用非溶剂致相分离的方法, 以聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)为原料, N, N-二甲基乙酰胺为溶剂制备微滤膜, 探究小分子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、纯水通量以及亲疏水性的影响。结果表明: 以 16 wt% 的 PVDF 为聚合物, 以 16 wt.% 的异丙醇和 6 wt.% 的甘油混合作为添加剂, 放入相对湿度为 80% 的环境中预蒸发 4 min 后浸入水浴凝固, 可以获得具有大孔径、高通量、高疏水性的 PVDF 微滤膜。该 PVDF 膜的表面结构完全开放, 内部由连通的蜂窝状孔结构组成, 浸润后的水通量可以达到  $8650.74 \pm 305.29 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ , 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  $122 \pm 3^\circ$ , 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; 微孔滤膜; 非溶剂致相分离; 除菌

中图分类号: TQ051.893

doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20231221001

来稿日期: 2023-12-21 修改日期: 2024-1-19

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\*, 副研究员, 主要研究方向为聚合物分离膜的制备与改性, 面向体外膜肺氧合 (ECMO)、膜蒸馏、除菌等应用, E-mail: [jing.ji@giat.ac.cn](mailto:jing.ji@giat.ac.cn)。

# 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, 510000, China)

**Abstract:** In this work, microporous membranes were prepared using polyvinylidene fluoride (PVDF) and dimethylacetamide as the solvent via non-solvent induced phase separation technique. The effects of dope compositions (*i.e.*, various additives) and phase change conditions (*i.e.*, evaporation time and relative humidity) on the membrane structure and performance were systematically investigated. It was found that hydrophobic PVDF membranes with large pore size and high permeance could be obtained by adding 16 wt.% isopropanol and 6 wt.% glycerol in the dope solution, followed by evaporation for 4 min at RH 80% before being immersed in water. The membrane possessed a completely open surface and bicontinuous interconnected structure, which contribute to little resistance in the filtration processes. The prepared PVDF membranes showed high pure water flux of 8650.74 LMH after pre-wetting and 200nm-polystyrene-microspheres rejection of more than 99%. In addition, the membrane was hydrophobic with water contact angle of 122°, which make the membrane as a promising candidate used for gas sterilization in the bio-pharmaceutical manufacturing process.

**Key words:** polyvinylidene fluoride; microporous membrane; non-solvent induced phase separation; sterilization

## 引 言

除菌过滤膜是指使某些流体达到无菌状态的一种无相变过程的介质，具有操作简单，分离效率高，相容性良好等优点，在生物医药领域扮演越来越重要角色<sup>[1-3]</sup>。作为一种常见的膜材料，PVDF 具有优良的热稳定性和化学稳定性，能够在伽马射线灭菌的过程中保持稳定。此外，含氟聚合物本征的疏水性有助于降低膜在除菌应用过程中的润湿风险<sup>[4]</sup>，因此在气体除菌应用方面极具开发潜力和发展前景<sup>[5-7]</sup>。

非溶剂致相分离法(non-solvent induced phase separation, NIPS)是一种常用的 PVDF 膜制备技术<sup>[8-10]</sup>。赵丽华<sup>[11]</sup>等以 PVDF/N, N-二甲基乙酰胺(N,N-dimethyl acetamide, DMAc)/丙二醇体系，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<sup>[12]</sup>等以 PVDF 为聚合物，N,N-二甲基甲酰胺为溶剂，纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子为添加剂，通过延迟分相制备出了具有高疏水性、低表面能的油水分离膜。然而，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，而在气体除菌方面的研究鲜有报道<sup>[13-14]</sup>。

本文采用 NIPS 法制备 PVDF 微孔滤膜，详细讨论了添加剂的种类，添加剂的比例，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方面的影响，致力于制备可应用于气体除菌的 PVDF 微滤膜，并对 NIPS 制备高性能疏水分离膜的前景进行了展望。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

D2010W 电动搅拌器，上海梅颖浦公司；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，华脉仪器；NDJ-1C 数字式粘度计，上海欣高仪器有限公司；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。

### 1.2 实验试剂

PVDF Solef 6010，法国苏威公司；N,N-二甲基乙酰胺（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），国药试剂有限公司。

### 1.3 膜的制备

选择 16 wt.% PVDF Solef 6010 为聚合物, DMAc 为溶剂, 22 wt.% 的小分子添加剂加入到三口烧瓶中, 于 70 °C 剧烈搅拌 4 h 使其充分溶解, 形成均匀的铸膜液, 然后在该温度下静置脱泡。

在室温下使用电动刮膜机 (涂膜间距为 200 μm) 涂膜后, 在一定温湿度条件下进行预蒸发, 之后将膜放入 50 °C 水浴中, 凝固成膜后, 将膜转移到蒸馏水中浸泡 48 h, 期间每 12 h 换一次水, 以脱除膜内残留的溶剂和小分子醇添加剂。

### 1.4 PVDF 微孔膜的性能测试

#### 1.4.1 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。

#### 1.4.2 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: 将待测膜样品在 50 °C 下干燥 12 h, 后剪成 5 cm × 10 cm 长条贴在载玻片上, 将 5 μL 超纯水滴至膜表面, 1 s 后进行捕捉拍照, 进而数据分析。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。

#### 1.4.3 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 5 cm 的圆片放入超滤杯中, 在 0.15 MPa 下预压 30min 后, 在固定压力 (0.1 MPa) 下记录透过膜的一定体积水量所需的时间。水通量通过下面式子进行计算:

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

其中,  $J_w$  表示纯水通量,  $Lm^2h^{-1}$  (LMH);  $V$  为单位时间内过滤液体体积, L;  $A$  表示膜的有效过滤面积,  $m^2$ ;  $t$  为过滤时间, h。

#### 1.4.4 气体通量测试

将平板膜样品在室温条件下完全干燥, 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 下的气体通量, 单位为  $m^3m^{-2}h^{-1}bar^{-1}$ 。

#### 1.4.5 过膜阻力测试

根据国标 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 100kPa 和 200 kPa 三种条件, 气通量固定在  $200 m^3m^{-2}h^{-1}$ , 比较膜上下游之间的气压差, 单位为 Pa。

#### 1.4.6 截留测试

选择平均粒径为 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。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浓度。根据如下公式计算截留率：

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100\%$$

式中， $R$  表示分离膜的截留率，%； $C_0$  为过滤前原始滤液浓度； $C_p$  为过滤后滤液浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 非溶剂对膜结构与性能的影响

#### 2.1.1 单一小分子醇的影响

相对于纯聚合物/溶剂体系而言，在聚合物溶液中加入小分子醇容易导致瞬时分相的发生，更有利于形成多孔膜结构<sup>[15]</sup>。然而，当小分子醇含量过高时，铸膜液可能发生提前分相。本实验选取 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、乙醇、异丙醇，以及丙酮 6 种小分子醇作为添加剂，研究其对铸膜液溶解情况的影响。

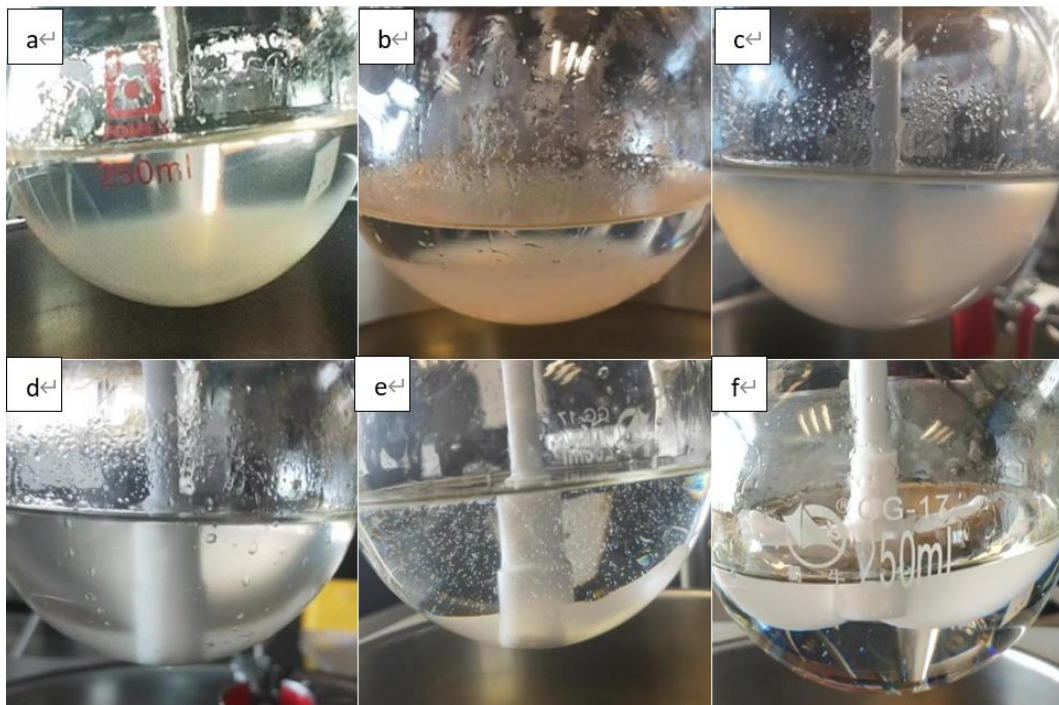


图 1 不同非溶剂种类的铸膜液溶解情况 (a:1,2-丙二醇; b:1,3-丙二醇; c:甘油; d:乙醇; e:异丙醇; f:丙酮)

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

**1,2-propanediol; b: 1,3-propanediol; c: glycerol; d: ethanol; e: isopropanol; f: acetone)**

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。然而这两种情况下铸膜液的黏度相对较低，分别为  $245.08 \pm 12.15$  cp 和  $248.69 \pm 16.71$  cp。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制的扩散和流延，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。

### 2.1.2 二元小分子醇混合体系的影响

针对异丙醇和丙酮两种可维持铸膜液均相状态的添加剂，本节分别以异丙醇和丙酮混合液，异丙醇和甘油混合液以及丙酮和甘油的混合二元体系为添加剂，添加比例为 11wt%:11wt%，在室温条件下制备了 3 种不同的膜，分别命名为 M-IA，M-IG 和 M-AG，以研究三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。



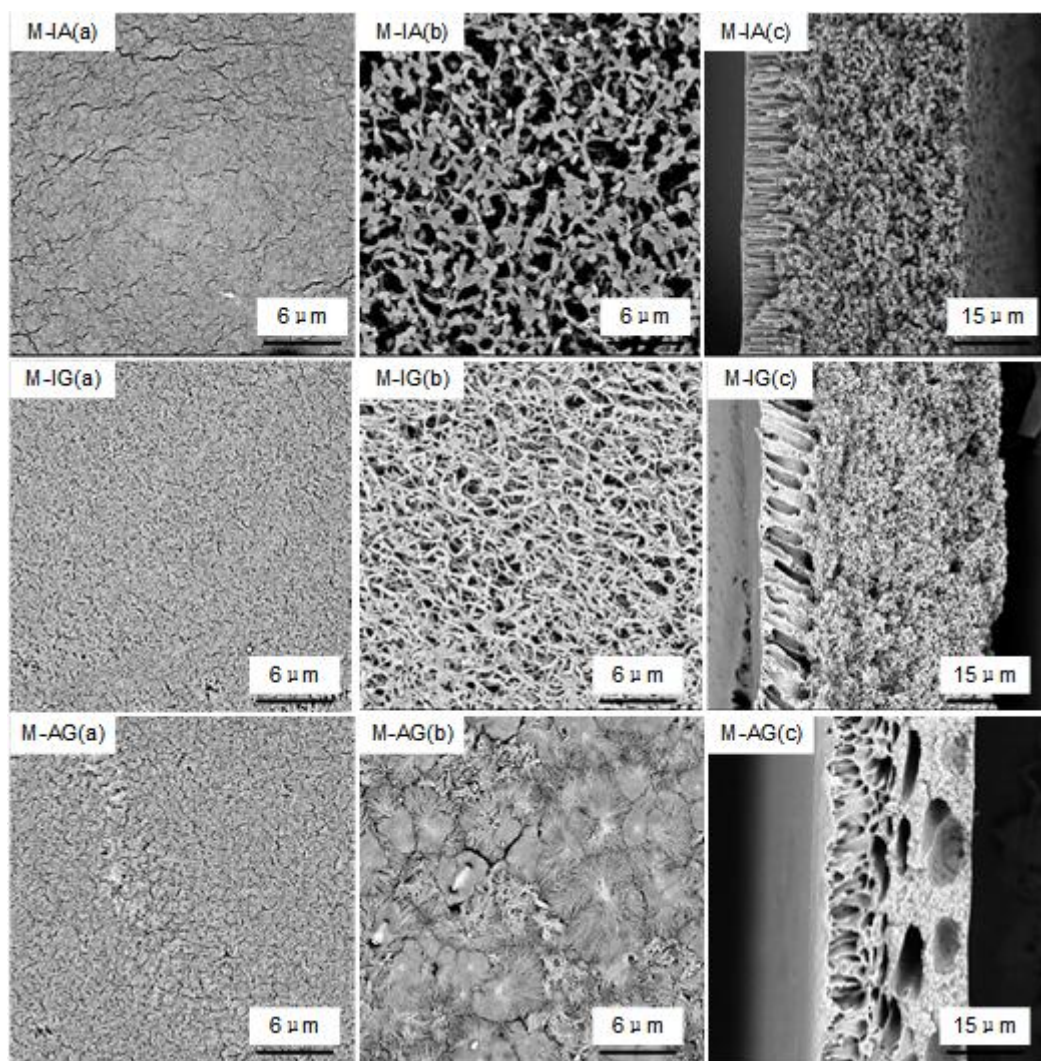


图2 不同小分子醇组合的膜表面及断面结构电镜照片 (a, b, c 分别为膜的上表面、下表面和断面)

**Fig. 2 SEM Images of the surface and cross section morphologies of membranes prepared with different non-solvent mixtures (a, b, c stand for the top surface, bottom surface and cross-section of the membrane, respectively)**

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，这可能是由于小分子添加剂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<sup>[16]</sup>。异丙醇和丙酮以及异丙醇和甘油组合的膜结构底面都为蜂窝状结构，而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堆积而成，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。

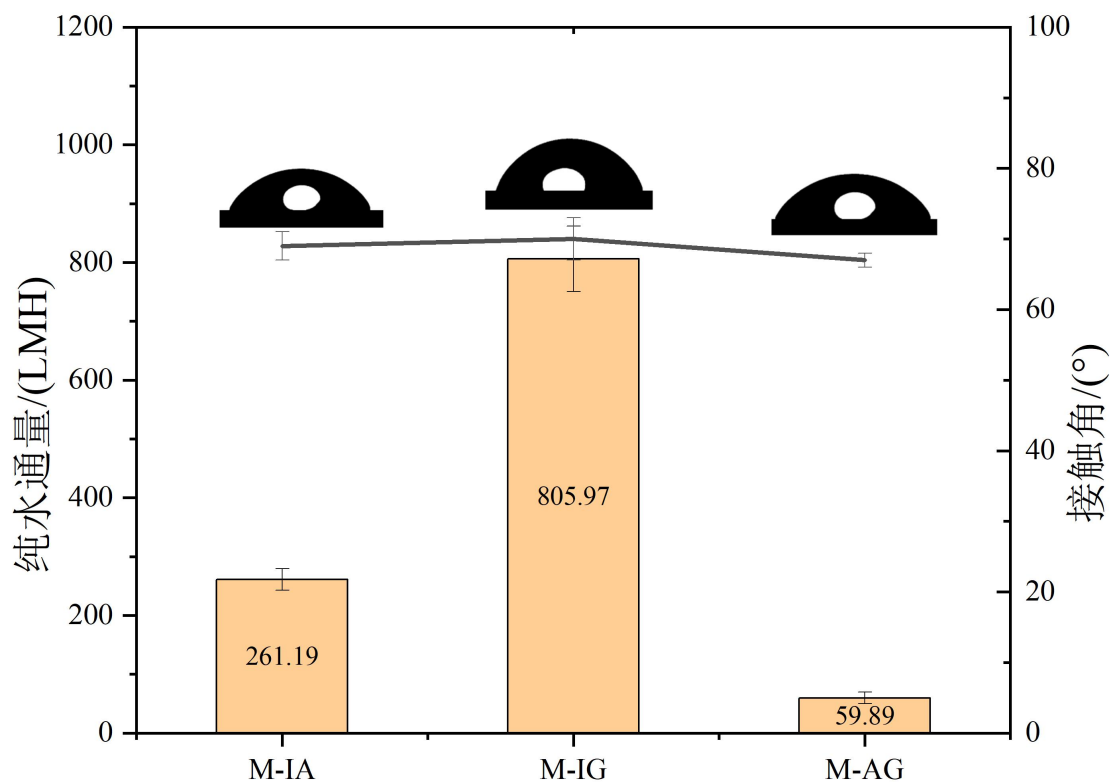


图3 不同小分子醇组合的膜纯水通量（柱状图）及接触角（折线图）结果

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

图3总结了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。三种混合添加剂下制得的膜表面接触角均为70°左右，无明显差别。从图2微观结构可知，膜M-IG支撑层为连续通孔结构，在水通量测试中过膜阻力较小，具有更高的纯水通量，可达 $651.04 \pm 55.62$  LMH/bar。添加了甘油的二元小分子醇混合体系相对于单一小分子醇来说，铸膜液黏度略有提高，从 $245.08 \pm 12.15$  cp升高到了 $344.17 \pm 9.18$  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以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，表现出了较大的水通量。

### 2.1.3 二元小分子醇混合体系不同比例的影响

小分子醇的添加比例也是膜结构与性能的重要影响因素，本节选择异丙醇和甘油为添加剂，改变异丙醇和甘油添加比例分别为：11 wt.% : 11 wt.%，16 wt.% : 6 wt.%，19 wt.% : 3 wt.%，在环境温度20 °C，湿度70%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，探究相同二元小分子醇混合体系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，三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。致密皮层的形成是由于三种



膜样品的铸膜液中均含有一定量的挥发性添加剂，在无预蒸发时间情况下，膜内溶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<sup>[17]</sup>。

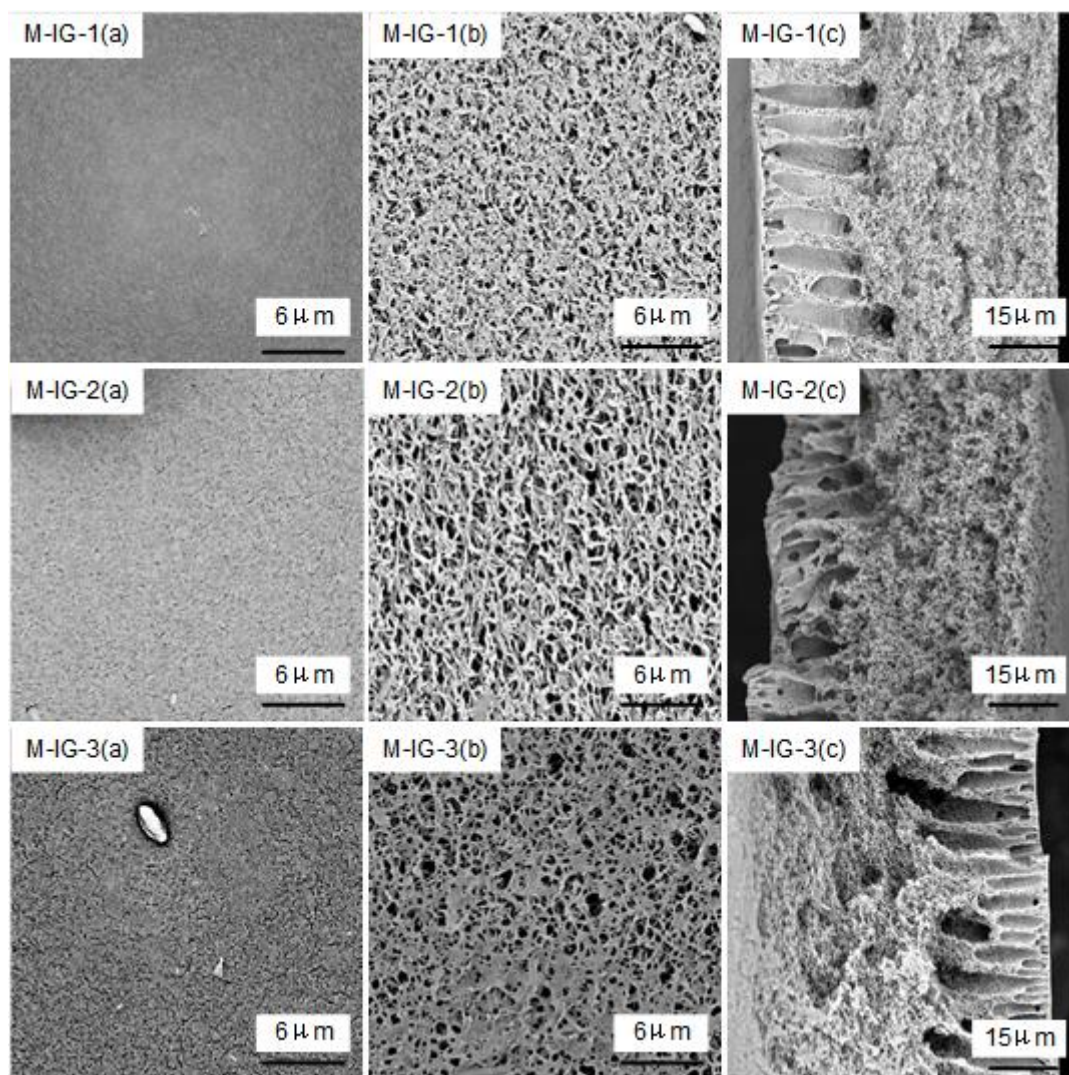


图 4 不同小分子醇比例制得的膜表面及断面结构电镜照片 (a, b, c 分别为膜的上表面、下表面和断面)

**Fig. 4 SEM Images of the surface and cross section morphologies of membranes prepared with different amounts of non-solvent additives(a, b, c stand for the top surface, bottom surface, and cross-section of the membrane, respectively)**

图 5 总结了不同小分子醇比例对成膜纯水通量和接触角的影响。随着挥发性添加剂异丙醇含量的增加，纯水通量呈减小的趋势，这可能是由于在膜成形的预蒸发阶段，伴随溶剂的蒸发，加快了溶剂与非溶剂的相转化速度，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，进而导致通量降低<sup>[18]</sup>。另一方面，三种膜的接触角数据差别不大，均为 70°左右。

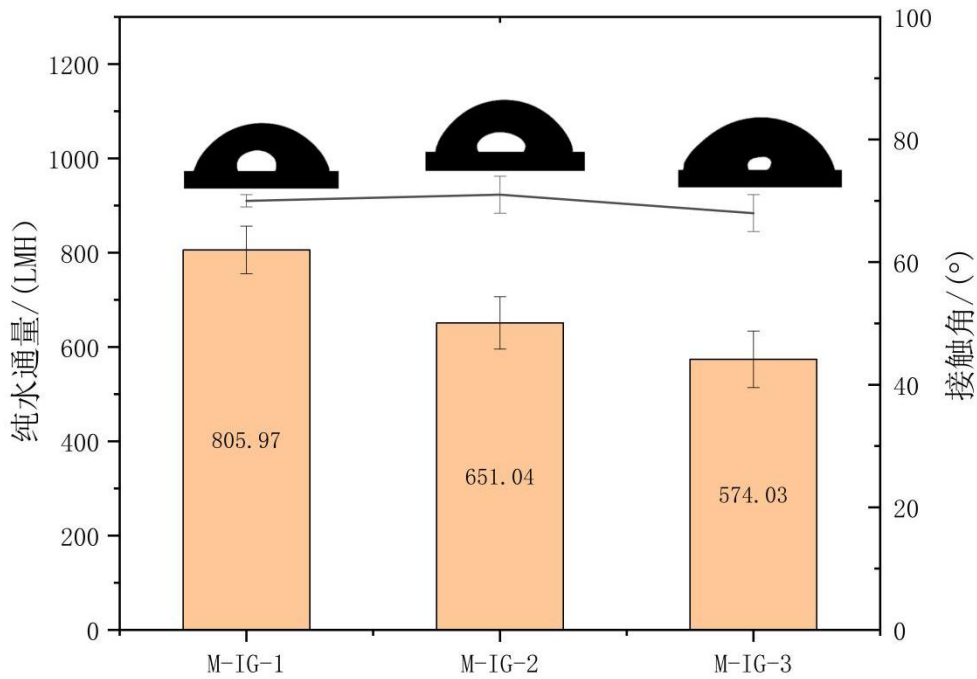


图 5 不同非溶剂添加量的膜的纯水通量（柱状图）及接触角（折线图）结果

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

### 2.3 制膜工艺的影响

#### 2.3.1 预蒸发时间的影响

预蒸发时间是指铸膜液刮涂在玻璃板上浸入凝固浴前的时间。研究表明增加蒸发时间可以促进铸膜液中的溶剂与空气中的水分进行预转化，对膜结构进行初步调控<sup>[19]</sup>。本实验以 PVDF 浓度为 16 wt.%，异丙醇为 16 wt.%，甘油为 6 wt.% 制得均相铸膜液，在温度 20 °C，湿度 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，将制得的 PVDF 膜分别命名为 M-0.5, M-1, M-2, M-4。不同蒸发时间的 PVDF 分离膜的表面和断面形貌如图 6 所示。

**6um**
**6um**
**15um**



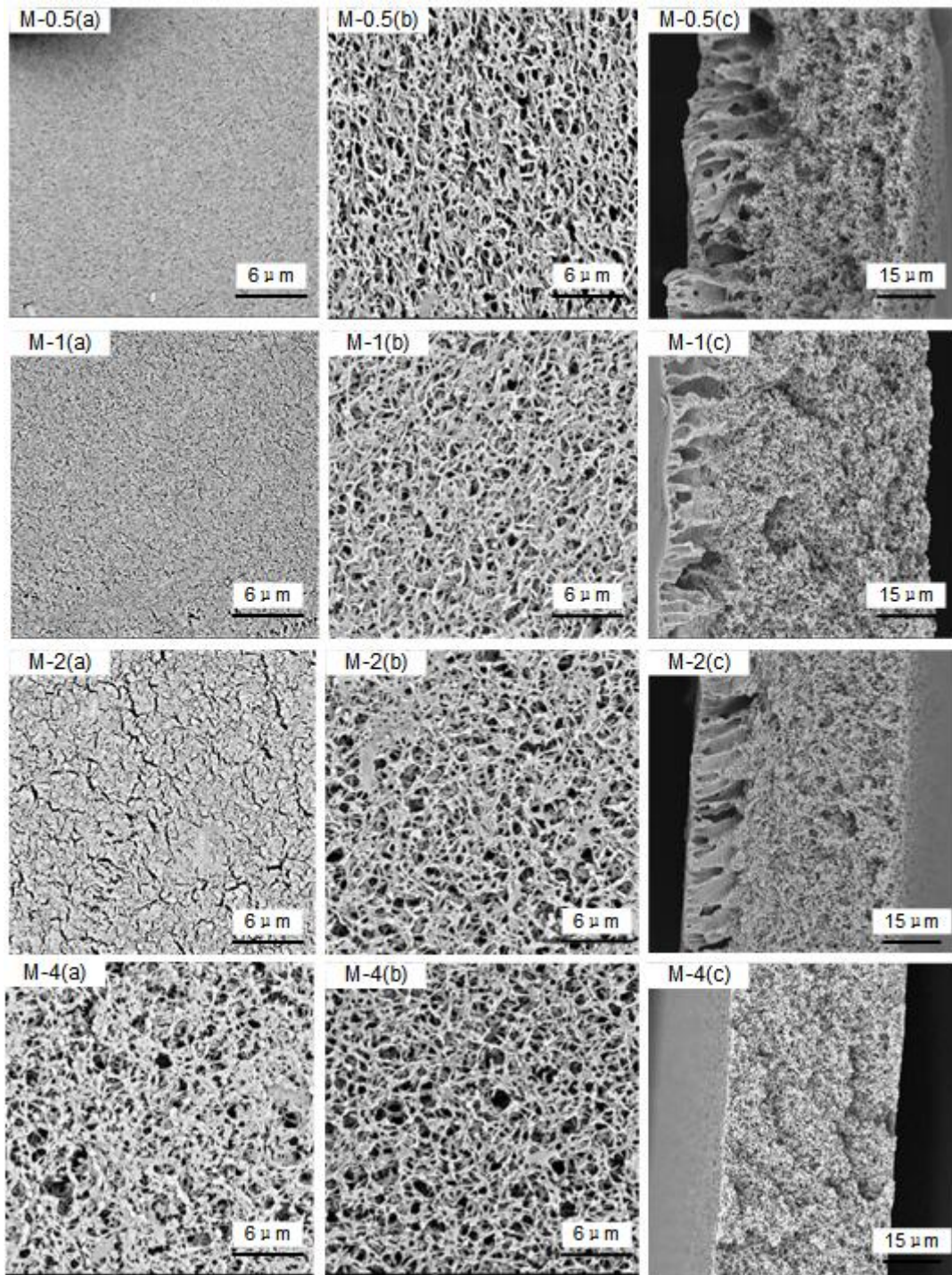


图 6 不同预蒸发时间的膜的表面及断面结构电镜照片 (a, b, c 分别为膜的上表面、下表面和断面)

Fig. 6 SEM Image of the surface and cross section morphologies of membranes prepared with different pre-evaporation times(a, b, c stand for the top surface, bottom surface, and cross-section of the membrane, respectively)

在 30 s 的蒸发时间下, 所获得的膜表面致密, 孔隙率低; 当蒸发时间达到 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。这种现象可以从两个方面进行解释: 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<sup>[20]</sup>；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<sup>[21]</sup>。且它们的截面也由非对称结构转变为完全对称的海绵孔结构。

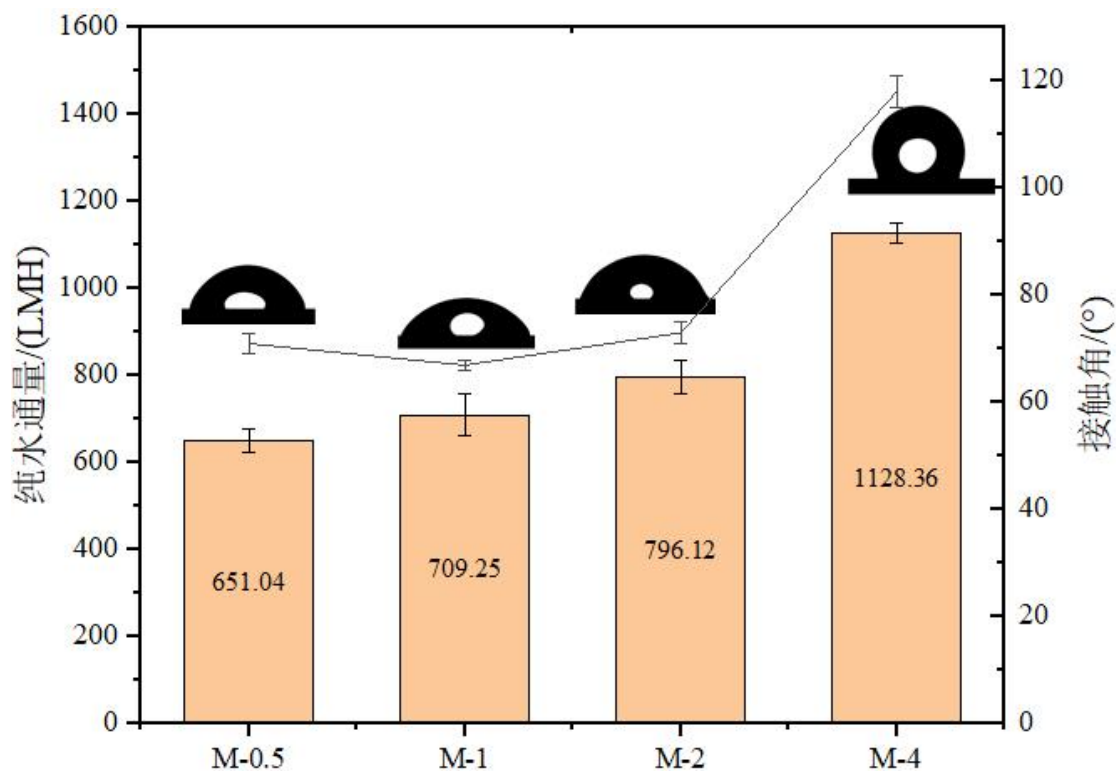


图 7 不同蒸发时间的膜的纯水通量（柱状图）及接触角（折线图）结果

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

图 7 总结了不同蒸发时间对制得的 PVDF 膜水通量和接触角的影响。结果表明膜水通量随着制膜时蒸发时间的延长而逐渐增加。结合其微观结构可知，随着蒸发时间的延长，膜表面由致密结构逐渐变为网状结构，孔隙率逐渐增加，对应的水通量逐步增大，最高可以达到  $1128.36 \pm 22.24$  LMH。

接触角是衡量膜亲疏水性的重要标准，从表中可以看出，PVDF 膜的水接触角随预蒸发时间的增长而增大，当蒸发时间为 30 s 时，电镜照片（图 6，M-0.5(a)）显示膜表面光滑几乎无孔，接触角相对较低。当预蒸发时间为 1 min 和 2 min 时，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，接触角也有了小幅度的提高；当蒸发时间延长至 4 min 时，膜表面彻底转变为粗糙的开放的网络状结构，接触角达到了  $118 \pm 3^\circ$ 。

### 2.3.2 蒸发湿度对 PVDF 膜的影响

在相转化制膜法中,液态膜在浸入凝固浴前存在空气中的水分与液膜溶剂之间进行质量传递,同温度下空气的湿度不同时,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<sup>[22]</sup>。

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



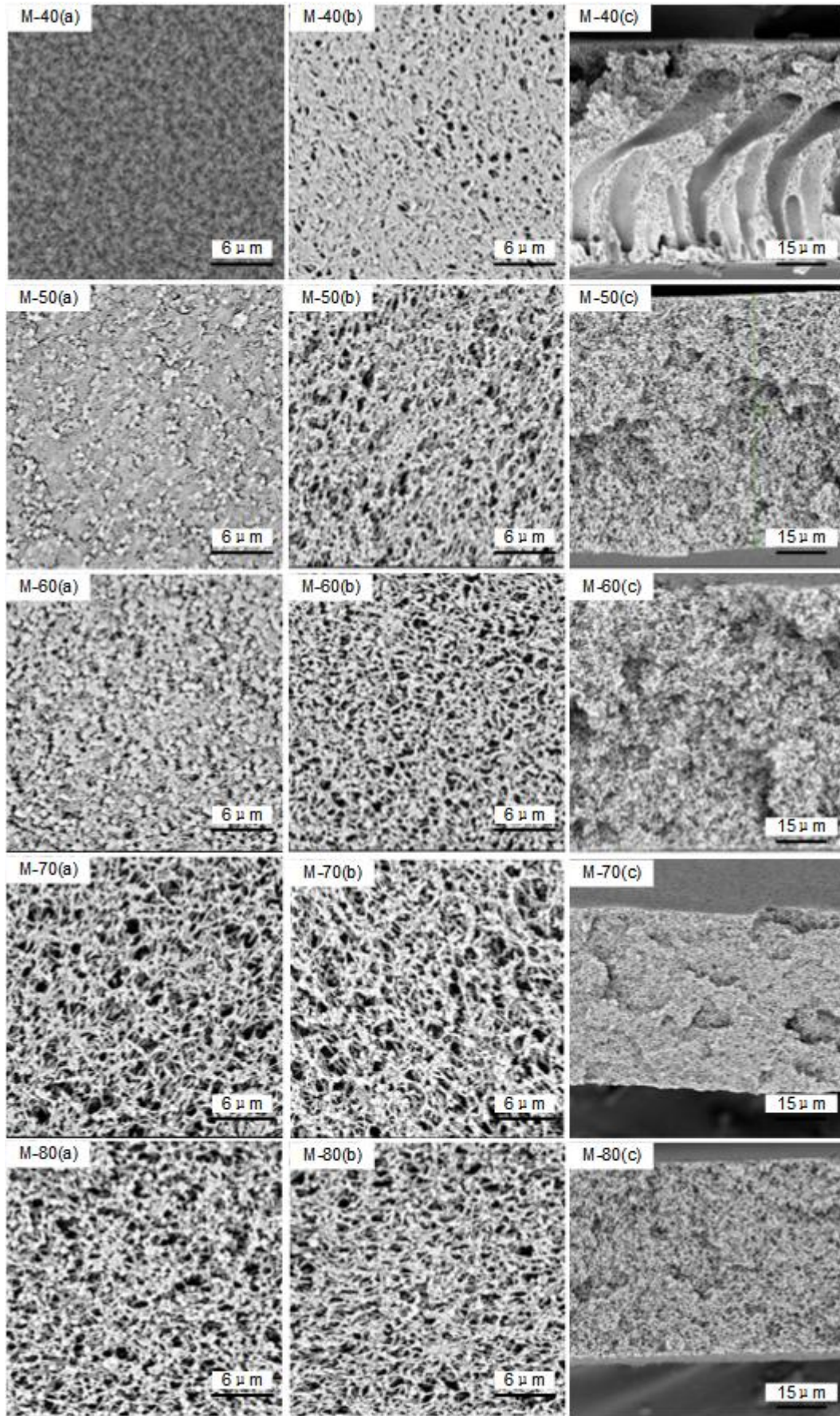
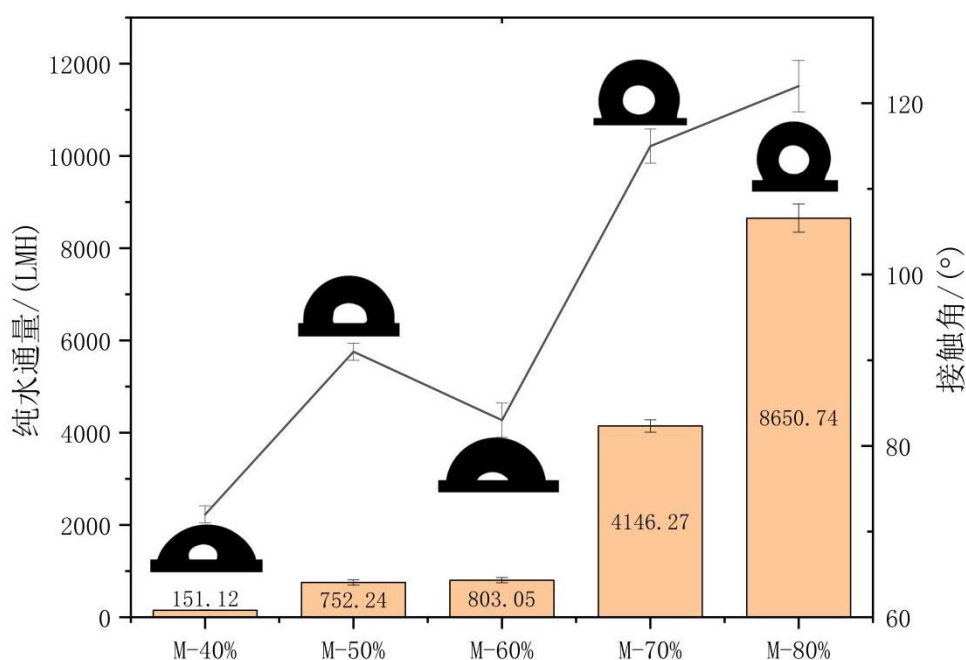


图 8 不同环境湿度的膜的表面及断面结构电镜照片 (a, b, c 分别为膜的上表面、下表面和断面)



**Fig. 8 SEM Image of the surface and cross section morphologies of membranes prepared with different environmental humidity(a, b, c stand for the top surface, bottom surface, and cross-section of the membrane, respectively)**

不同相对湿度制得膜的表面和断面结构如上图所示，整体而言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。这可以解释为当湿度比较低时，铸膜液中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<sup>[23]</sup>。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，所以随时间延长，膜表面的孔径及粗糙度都相应增大，从而得到的膜表面显示出开放的多孔结构<sup>[24]</sup>。



**图 9 不同环境湿度的膜的纯水通量（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**

蒸发过程中环境湿度对成膜的水通量和接触角的影响如图 9 所示。随着环境湿度的增加，水通量呈现增加的趋势。在湿度较低的情况下，制得的膜水通量很小，仅为  $151.12 \pm 8.92$  LMH。当湿度增加到 60% 时，成膜的水通量显著增加，与其电镜结构相对应。至于蒸发湿度对膜表面亲疏水性的影响，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，表面变为了疏松多孔结构，表面粗糙度增大，膜表面变得更加疏水，

当湿度为 80%时，表面接触角可以达到  $122 \pm 3^\circ$ 。

### 3 膜的气体除菌性能

前期实验结果表明，自制膜 M-80 表面结构完全开放，内部由连通的蜂窝状孔结构组成，浸润后纯水通量高达  $8650.74 \pm 305.29$  LMH，且具有较高的疏水性，能够满足空气除菌膜的初步要求。为了进一步验证其空气除菌性能，对膜 M-80 进行了气体通量、跨膜阻力和除菌性能的测试。

#### 3.1 气体通量

气体通量是指单位时间单位膜面积透过膜材料的标准状况气体体积<sup>[24]</sup>。得益于其独特的开放连通结构，自制膜 M-80 的气体通量在压差 0.1 bar 时为  $1168.66 \pm 101.21$   $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ，在 0.2 bar 时为  $877.61 \pm 77.52$   $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ，在 0.3 bar 时为  $767.16 \pm 56.15$   $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ ，与商业气体除菌膜类似<sup>[26]</sup>。

#### 3.2 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，在下游为大气压时，自制膜 M-80 的阻力为  $7.22 \pm 1.55$  kPa，上游压力为 100 kPa 时阻力为  $11.21 \pm 3.33$  kPa，上游压力为 200 kPa 时阻力为  $6.00 \pm 1.07$  kPa，均远低于国家标准，表明自制膜 M-80 的透过性能较好。

表 1 膜样品 M-80 的阻力结果及国家标准

Table 1 Resistance of membrane sample M-80 and the National Standards

	测试条件		
	下游压力 大气压	上游压力 100kPa	上游压力 200kPa
自制膜样品 M-80	$7.22 \pm 1.55$	$11.21 \pm 3.33$	$6.00 \pm 1.07$
GB/T 36118-2018	<20	<15	<10

#### 3.3 截留

微孔膜应用于空气除菌时主要基于孔径筛分的原理，根据国家标准 GB/T 36118-2018 和 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，以此来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，本节中选用平均粒径为 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分别为  $99.5 \pm 0.1\%$ ，根据孔径筛分的原理可以判断膜样品 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。

## 4 结论

利用非溶剂致相分离法制备多孔疏水 PVDF 微滤膜，考察了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) 加入小分子添加剂，可以影响相转化过程中溶剂和水之间的互扩散速度，对膜结构产生影响。

2) PVDF 种类的不同也会产生不同的膜结构，主要是相对分子量和分子构型的不同会影响铸膜液的黏度，铸膜液黏度较大时，非溶剂与溶剂之间交换速率较低，易形成低孔隙率的致密结构。

3) 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。

4) 蒸发过程中环境湿度的不同，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。环境湿度越高，纯水通量越大，接触角也越大。

5) 综上所述，选择 PVDF/DMAC/异丙醇/甘油为铸膜液体系，在环境湿度为 80%中预转化 4 min 后将其浸入 50 °C 水浴中凝固，可以获得具有大孔径、高通量、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, 1: 69-70.  
Wang ZH. Application of membrane separation technology in the pharmaceutical industry [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2020, 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, (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, (1): 3-4.
- [3] 贾晓丹. EVOH 纳米纤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,2021.  
Wang X. Preparation, Functionalization and Separation Performance of Nanofibrous Sterilization Film[D].Wuhan:Wuhan Textile University,2021.
- [5] 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] 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, 2: 1-11.  
Shi YY, Chen XL, Miao SS, et al. Development of PVDF superhydrophobic membrane and preliminary exploration of air filtration [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 2: 1-11.
- [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] Aldo Bottino, Antonio Comite, Camilla Costa, et al. Novel hydrophobic PVDF membranes prepared by nonsolvent induced phase separation for membrane distillation [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 19(31): 2028-2029.
- [10] M. Frappa, E. Driolia, F. Macedonio, et al. Hyflon/PVDF membranes prepared by NIPS and TIPS: Comparison in MD performance [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 23(5): 1-9.
- [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<sub>2</sub>-decorated PVDF membranes for efficient oil/water separation [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 555: 220-228.
- [13] WOO Yun Chul, KIM Youngjin, SHIM Wang-Geun, 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<sub>2</sub>O 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 D Y. 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 the structure and performance of PVDF flat 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): 83-88.
- Zhang D. Discussion on factors influencing the performance of polyvinylidene Fluoride membrane [J]. new chemical materials, 2006, 34(12): 83-88.
- [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): 73-81.
- Tu K, Li J, Fan B, et al. Fabrication of PES ultra-filtration membranes with special spongy structure by non-solvent controlling dope [J]. New Chemical Materials, 2015, 43(12): 73-81.
- [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): 114-120.
- Wei Y, Zhao W, Jiang XD, et al. Study on the fact or effect on the preparation of PVDF ultrafiltration membrane [J]. New Chemical Materials, 2017, 45(9): 114-120.
- [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.
- [22] Hideto Matsuyama, Masaaki Teramoto, Ryo Nakatani, et al. Membrane Formation via Phase Separation Induced by Penetration of Non-solvent from Vapor Phase. II. Membrane Morphology [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, (74), 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): 2320-2324.
- Wang ZY, Wu XJ, Liu QD, et al. Effect of relative humidity on structure and properties of PVDF membrane with high hydrophobicity [J]. Functional materials, 2013, 44(16): 2320-2324.
- [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, 2012, 50(10): 2004-2022.
- [25] Wang LY, Liya E. Yu, Juin-Yih Lai, et al. Developing Ultra-High Gas Permeance PVDF Hollow Fibers for Air Filtration [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 205(0): 184-195.
- [26] Validation Guide for Pall® Emflon® PFR Filter Cartridges.