http://pmse.scu.edu.cn

改性逆热致相分离法制备亲水性聚醚砜超滤膜及其性能

杨 静[1]，魏永明[2]，贾宇翔[3]，束长朋[3]，刘 敏[1]，周 权[1]

（1.华东理工大学 材料科学与工程学院，上海 200237；2.华东理工大学 化工学院，上海 200237；3.上海航天设备制造总厂有限公司 上海航天特种环境高分子功能材料工程技术研究中心，上海 200245）

摘要：通过在非低临界共溶温度三元成膜体系聚醚砜（PES）/N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）/一缩二乙二醇（DEG）中添加亲水性超支化聚酯（HBPE）成功构建了四元低临界共溶温度（LCST）成膜体系，采用改性逆热致相分离（m-RTIPS）法一步制备了亲水性PES微孔膜。通过扫描电镜、亲水性、渗透性和力学性能实验研究了LCST体系的构建机理和HBPE添加量对膜结构和性能的影响。结果表明，随着HBPE质量比的增加，铸膜液体系的LCST降低；以m-RTIPS法所制得的膜表面开孔率较高、平均孔径较大且可抑制膜断面指状孔的形成并向双连续结构转变，同时膜的渗透性能和力学性能均优于NIPS法所制膜；膜表面的接触角随HBPE质量比的增加而减小，表面膜的亲水性得到改善，抗污染能力增强。

关键词：聚醚砜膜；四元低临界共溶温度体系；改性逆热致相分离法；亲水性

中图分类号：TQ051.8+93 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）09-0081-09

聚醚砜（PES）因其良好的耐化学药品性、耐蒸汽性、耐热性和耐老化性能已被广泛用于膜材料[1~3]。目前，采用非溶剂致相分离法（Non-solvent induced phase separation，NIPS）制备PES膜已十分普遍，其成膜原理为溶剂-非溶剂的快速交换，该方法制备的膜由于非溶剂的扩散易产生大孔结构，孔径分布不均匀导致其力学强度较差[4,5]。相比之下，热致相分离法（Thermally induced phase separation，TIPS）是通过迅速的热交换诱导相分离，所制备的膜孔径分布较均匀，孔隙率和膜强度都优于NIPS法所制备的膜[6]。由于高分子成膜体系分为2种——高临界共溶温度体系（Upper critical solution temperature, UCST）和低临界共溶温度体系（Low critical solution temperature, LCST），所以相对应地有2种热分离法——UCST-TIPS法[6]和LCST-TIPS法[7]。UCST-TIPS法通常被直接称为TIPS法，其采用高温相容、低温分相的原理，许多聚合物如聚乙烯（PE）、聚偏氟乙烯（PVDF）、聚丙烯（PP）和聚甲基丙乙酸甲酯（PMMA）等都已经成功使用TIPS法制备出了聚合物膜，但是寻找合适的稀释剂是阻碍一些聚合物使用该方法制膜的原因，且保证在整个制膜过程中铸膜液温度的恒定也是十分困难的[8~10]。而LCST-TIPS法（Reverse thermally induced phase separation，RTIPS）将NIPS法和TIPS法两者的优点相结合，以低温相容、高温分相的机理，通过升温诱导相分离，大大降低了成膜温度。该工艺简单易实现、成本低、污染少，有较好的发展前景。

据报道[7,11~14]采用RTIPS法已成功制备了PES膜，且PES膜都呈现出双连续结构，表现出优异的渗透性能和力学性能。但单一的PES膜往往具有较差的亲水性能，而亲水性是影响其寿命的主要原因。当然，通过添加醋酸纤维素、TiO_2凝胶和磺化聚醚砜（SPES）等添加剂的方法已有报道，且一定程度上改善了PES膜的亲水性，然而目前却存在2个问题：其一，使用RTIPS法制备PES膜时，传统的构建LCST成膜体系的方法是通过添加大量的非溶剂来

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0186
收稿日期：2022-11-11
基金项目：国家自然科学基金面上项目（21978082）
通讯联系人：刘敏，主要从事高分子聚合物膜的研究，E-mail: liumin@ecust.edu.cn；
周权，主要从事耐高温树脂研究，E-mail: susiezhouph@163.com

实现的，这将导致铸膜液黏度过大，制膜困难，铸膜液热力学稳定性较差；其二，在黏度已经较大、热力学稳定性较差的LCST铸膜液中继续添加亲水改性添加剂会进一步增大铸膜液的黏度，以及进一步增加铸膜液热力学的不稳定性。

本文通过使用改性RTIPS法(m-RTIPS)，以一种特殊的添加剂——亲水性超支化聚酯（HBPE），可以同时实现构建LCST体系和提高膜的亲水性。选择热力学稳定的、非LCST的三元成膜体系PES/N, N-二甲基乙酰胺（DMAc）/一缩二乙二醇（DEG），通过添加少量HBPE构建四元LCST成膜体系，同时因为HBPE分子含有大量羟基，可提升膜的亲水性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PES：型号E6020P, 平均分子质量$M_w = 5.1\times10^4$，BASF；DMAc，DEG：化学纯，国药集团化学试剂有限公司；HBPE：型号H104，平均分子质量$M_w = 5.2\times10^3$，武汉超支化树脂科技有限公司。

1.2 PES微孔膜的制备

首先将PES在60 ℃干燥24 h。然后将溶剂DMAc和非溶剂DEG混合均匀，再将PES和不同质量比的HBPE加入混合溶剂中，室温搅拌至完全溶解，随后静置脱泡得四元PES/HBPE/DMAc/DEG铸膜液，组成见Tab.1。

将铸膜液倾倒在干燥洁净的玻璃板上，使用刮膜刀制膜（刮膜间隙控制在300 μm左右），然后将玻璃板迅速置入一定温度的成膜水浴中，进行分相固化成膜，对应膜编号和成膜水浴温度见Tab. 2。随后，将PES膜浸泡在纯水中，每隔24 h更换纯水，以充分去除残留溶剂。

1.3 测试与表征

1.3.1 铸膜液的表征

(1) 相分离温度测试：根据Liu等[13]报道的相分离温度（T_c）的测定方法。用毛细玻璃管取少量的铸膜液并密封好，然后放入水浴中缓慢加热。当到达某一温度时，透明的铸膜液会迅速变得浑浊，这一温度即是相分离温度。

(2)黏度测试：铸膜液的黏度使用旋转黏度计测试，平行测定5次取平均值。

(3)透光率曲线测试：使用自制的实验设备测定，具体如Li等[15]所述。通过采集膜形成过程中的透光率随时间的变化曲线，可以反映铸膜液发生相分离的速率。

1.3.2 PES膜的表征

(1)膜结构表征：采用扫描电镜（S-3400N, Hitachi High-Technologies, 日本）观察PES膜的表面和截面形貌。观察时，加速电压设置为15 kV。观察前，

Tab. 1 Compositions of the PES/HBPE/DMAc/DEG casting solutions

Casting solutions	Casting solution mass fraction/%			
	PES	HBPE	DMAc	DEG
MPES-0	17	0	51.88	31.12
MPES-5	17	0.5	51.56	30.94
MPES-8	17	0.8	51.38	30.82
MPES-10	17	1	51.25	30.75
MPES-15	17	1.5	50.94	30.56

Tab. 2 Coagulation water bath temperature

Membrane number	Water bath temperature/°C	Membrane number	Water bath temperature/°C
MPES-0-a	25	MPES-0-b	50
MPES-5-a	25	MPES-5-b	65
MPES-8-a	25	MPES-8-b	60
MPES-10-a	25	MPES-10-b	55
MPES-15-a	25	MPES-15-b	50

截面样品需在液氮中冷却淬断,并且所有样品都需在真空下喷金。

(2)亲水性测试:采用接触角测量仪(JC2000A,上海中晨数字技术设备有限公司)测量PES膜表面的瞬时纯水接触角(θ)来表征膜的亲水性。平行测定5次取平均值。

(3)孔隙率测试:使用干-湿法[16]测定。首先去除膜表面的水后称量得到湿重,然后将膜放入80 ℃的烘箱中干燥24 h后再次称量得到干重,孔隙率(ε)可通过式(1)计算得到

$$\varepsilon = \frac{(m_1 - m_2)\rho_p}{\rho_p m_1 + (\rho_w - \rho_p)m_2} \quad (1)$$

式中:m_1和m_2——分别是湿重和干重,g;ρ_p——PES的密度,1.370 g/cm^3;ρ_w——纯水的密度,1.0 g/cm^3。

(4)渗透性能测试:渗透性能包括纯水通量(J_w)和截留率(R),通过自制的仪器测量[17]。首先将PES膜在压差0.1 MPa的条件下预压30 min得到J_w。然后将进料溶液由纯水换为牛血清蛋白溶液(BSA, 300 mg/L),预压1 h后取BSA渗透液。进料液和渗透液的浓度通过紫外分光光度计(UV-2600, 日本Shimadzu)测量吸光度得到,波长280 nm。纯水通量(J_w)和截留率(R)分别通过式(2)和式(3)计算得到

$$J_w = \frac{V}{A \times T} \quad (2)$$

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (3)$$

式中:V——渗透纯水的体积,L;A——膜的有效过滤面积,cm^2;T——渗透时间,h;C_F——进料液的浓度;C_P——渗透液的浓度。

(5)抗污染性能测试:在压差0.1 MPa的条件下,先后进行纯水过滤和BSA溶液过滤各1 h,记录纯水和BSA溶液的通量随时间的变化,整个过程包括3个纯水过滤阶段(J_w, J_{w2}, J_{w3})、2个BSA溶液污染阶段和2个清洗(pH=10的NaOH溶液冲洗30 min)阶段。纯水通量恢复率计算公式如式(4)所示

$$FRR = \frac{J_{w2}}{J_w} \quad (4)$$

(6)平均孔径测试:平均孔径(r_m)通过Guerout-Elford-Ferry等式[18]计算,如式(5)所示

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

式中:ε——膜的孔隙率;η——水的黏度,Pa·s;Q——纯水渗透通量,mL/s;h——膜厚度,mm;A——膜的有效过滤面积,m^2;ΔP—压差,0.1 MPa。

(7)力学性能测试:通过万能拉力试验机(QJ210A,上海倾技仪器仪表科技有限公司)测量。夹具间距设置为50 mm,拉伸速率为50 mm/min,每个样品平行测定5次取平均值。

2　结果与讨论

2.1　铸膜液的相分离温度和黏度

当固定PES质量分数为17%、DMAc与DEG质量比为1∶0.6、HBPE质量分数在0~1.5%之间改变时,铸膜液的浊点和黏度如Fig.1所示。当不添加HBPE时,铸膜液加热到130 ℃时没有出现升温相分离现象,该体系不是LCST体系。但加入少量的HBPE后,出现了T_c,且T_c都低于60 ℃。随着HBPE质量分数的增加,T_c逐渐降低。由于PES在室温溶解放热,因此PES的溶解焓变$\Delta H_m<0$;同时"自由体积理论"认为聚合物溶解过程中体积是减小的,因此PES的溶解熵$\Delta S_m<0$,但是体积的变化是微小的,所以当温度较低时,$|\Delta H_m|>T\Delta S_m$,吉布斯自由能$\Delta G_m<0$。当体系趋向于$\Delta G_m=0$,即$|\Delta H_m|=T\Delta S_m$时会发生相分离。当HBPE的含量增多时,ΔH_m减小,且ΔS_m的变化很小,因此T_c会下降。此外,从Fig.1中可以发现,铸膜液的黏度随着HBPE质量分数的增加而增加,这是由于在铸膜液中,HBPE的超支化结构促进了分子的缠结。当HBPE的质量分数从0增加至1.5%时,与HBPE缠结的PES分子越来越多导致铸膜液黏度整体变大。

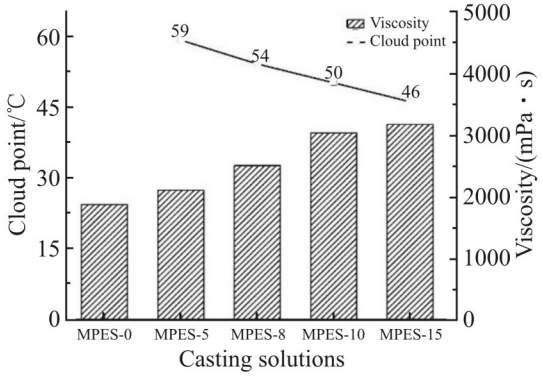


Fig. 1　Cloud points and viscosities of the casting solutions

2.2　透光率曲线分析

铸膜液的透光率曲线如Fig.2所示。首先可以直观地看到所有铸膜液的透光率都是先迅速下降,后再缓慢下降直至趋于平稳不变。其次,MPES-5-b,MPES-8-b,MPES-10-b和MPES-15-b初始的透光率下降速度分别快于对应的MPES-5-a,MPES-8-a,MPES-10-a和MPES-15-a,这是因为当凝固浴温度高于T_c时,成膜机理中升温诱导占主导因素;当凝固

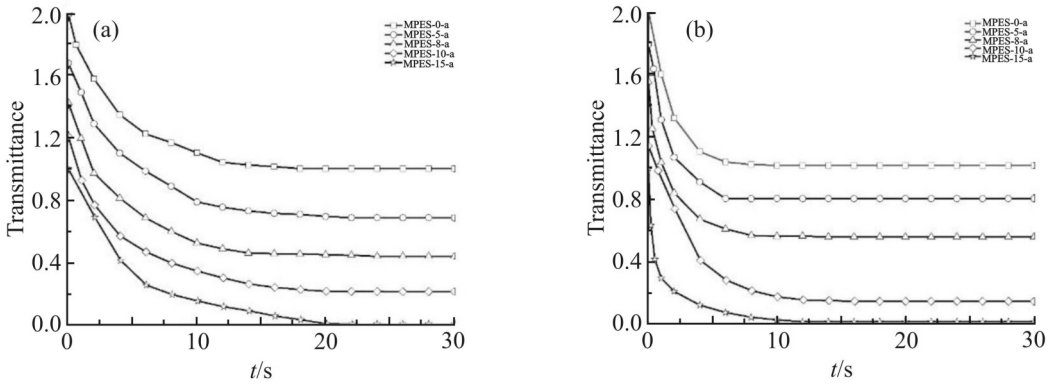


Fig. 2 Light transmittance curves
(a): NIPS; (b): m-RTIPS

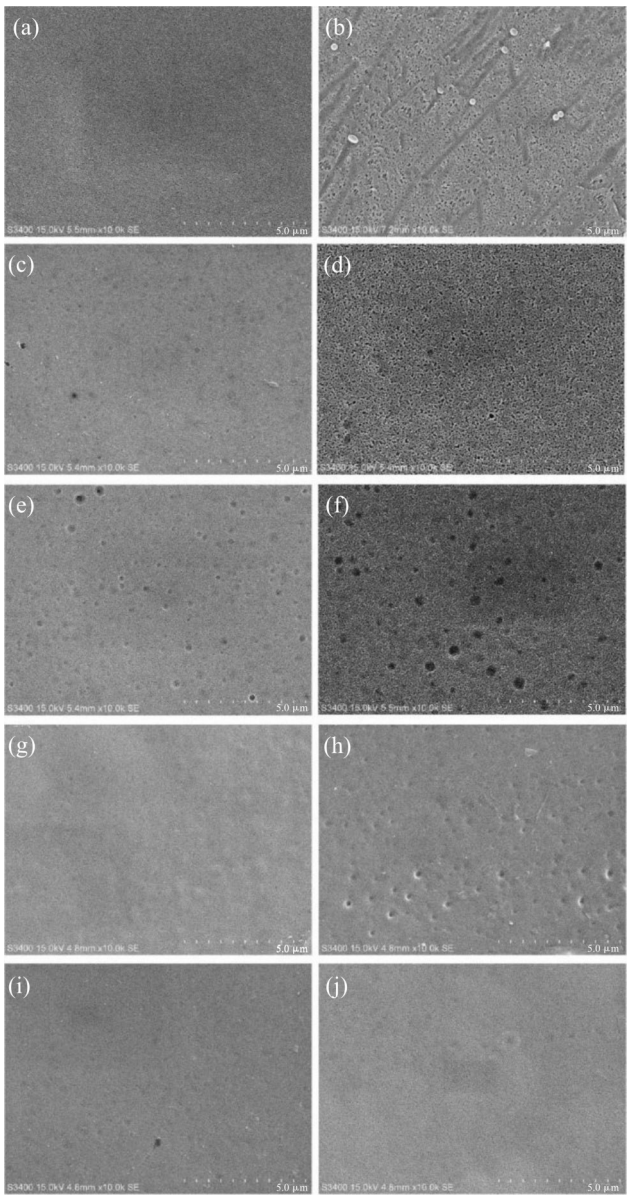


Fig. 3 SEM micrographs of PES membrane top surfaces
(a): MPES-0-a; (b): MPES-0-b; (c): MPES-5-a; (d): MPES-5-b; (e): MPES-8-a; (f): MPES-8-b; (g): MPES-10-a; (h): MPES-10-b; (i): MPES-15-a; (j): MPES-15-b

浴温度低于T_c时,成膜机理为NIPS,而传热速率高于传质速率,这一现象也进一步证明了LCST系统的成功构建。此外,无论NIPS法还是m-RTIPS法中,随着HBPE质量分数的增加,初始的透光率下降速率随之增快。Jena等[19]在之前的文章中报道过,HBPE的亲水性外壳使水能够更容易地进入铸膜液从而加快了相分离的速率。因此,无论是m-RTIPS法成膜机理还是HBPE的加入,都对相分离速率的加快起到了促进作用。

2.3　PES膜的微观结构

Fig.3和Fig.4分别是PES膜表面和截面的SEM照片。首先,铸膜液MPES-0是非LCST系统,不存

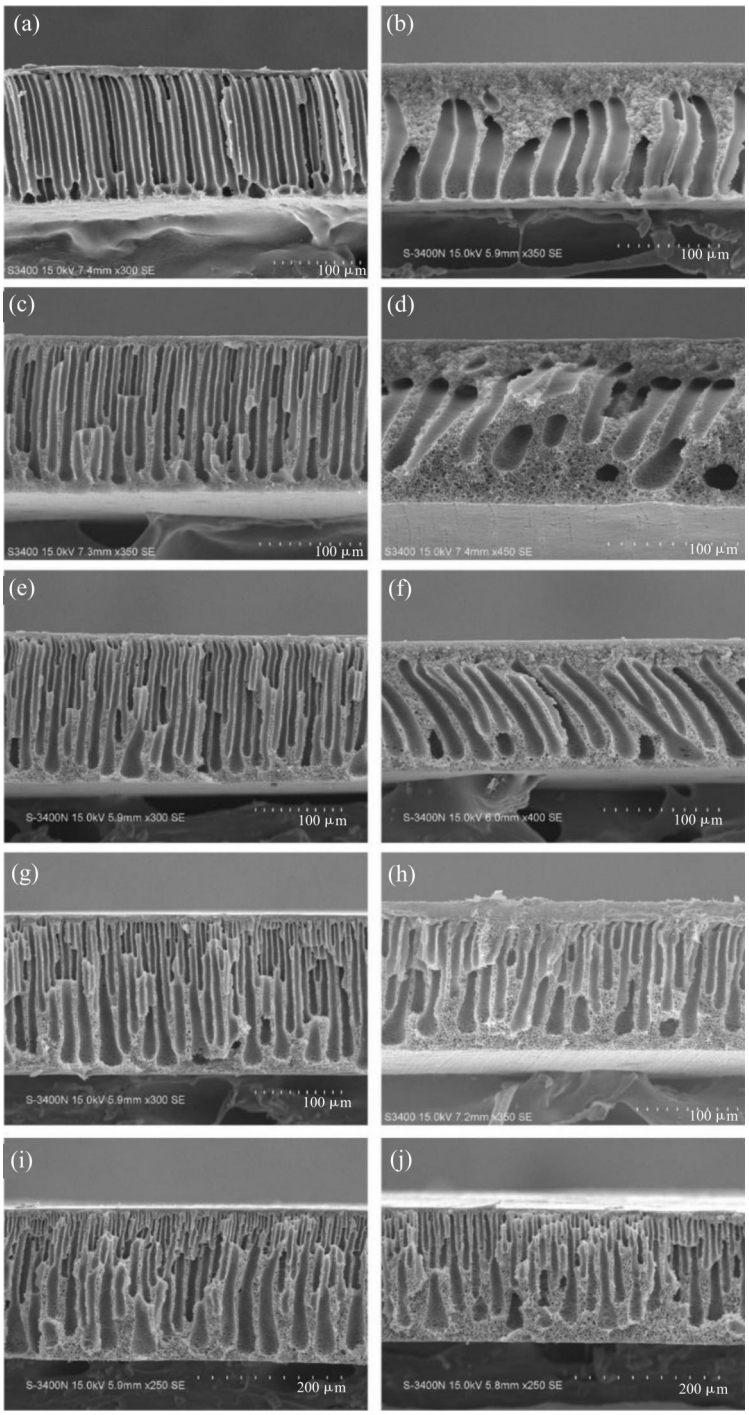


Fig. 4　SEM micrographs of PES membrane cross-sections

(a): MPES-0-a; (b): MPES-0-b; (c): MPES-5-a; (d): MPES-5-b; (e): MPES-8-a; (f): MPES-8-b; (g): MPES-10-a; (h): MPES-10-b; (i): MPES-15-a; (j): MPES-15-b

在LCST，因此MPES-0-a和MPES-0-b的成膜机理都是NIPS，膜MPES-0-a的表面几乎没有孔洞出现，截面是典型的指状孔结构，但当温度由25 ℃上升到50 ℃时，截面上半部分被海绵状结构所取代，Li等[15]在之前的文章中报道过，当成膜机理为NIPS法且非溶剂的扩散符合菲克定律时，扩散速率与凝固浴运动速度相同时就会形成海绵状结构。

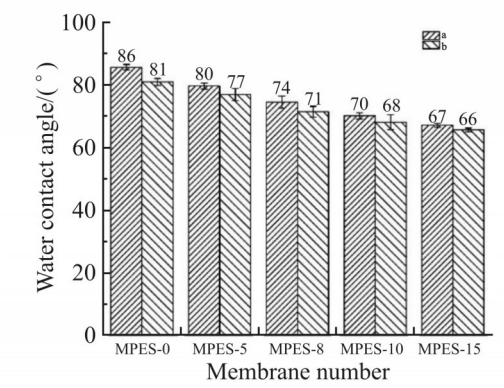


Fig. 5 Pure water contact angles of PES membranes

当铸膜液中添加了HBPE成膜体系转变为LCST体系，成膜温度低于T_c时，PES膜的上表面开孔较少，膜的截面为指状孔结构，这是典型的NIPS分相所形成的。当温度高于T_c时，成膜机理变为升温诱导相分离，与NIPS法所成的膜对比，表面的开孔率明显增高且孔径较大，截面指状孔逐渐变短，双连续海绵状结构增多。当HBPE质量分数为0.5%时，膜MPES-5-b截面整体呈现双连续结构夹杂着少量的指状孔，但继续提高HBPE的质量分数，指状孔又逐渐变长，且上表皮层逐渐变厚。这是因为在成膜过程中，NIPS法和升温诱导相分离存在竞争关系，当HBPE质量分数过高时，由于其亲水的外壳诱导成膜浴中的水能够更容易地进入铸膜液从而使上表皮层发生快速的液-液分离而形成致密的结构，但是下表皮层由于热传递形成较疏松多孔甚至双连续结构，这就造成了2种结构共存的状态。

2.4 PES膜的亲水性能

亲水性能通常使用瞬时纯水接触角（θ）来表征，含有不同HBPE质量分数和不同机理所制PES膜上表面的接触角如Fig. 5所示。无论成膜机理为NIPS还是m-RTIPS时，PES膜的接触角都呈现随HBPE质量分数上升而减小的趋势，这一现象主要是由于HBPE分子外围的大量羟基在膜形成的过程中均匀地分布在膜的表面和内部，使膜的亲水性得到了改善。但值得注意的是，当成膜机理为m-RTIPS时，相同型号铸膜液制备的膜，其接触角会略低于NIPS法成膜。从Fig.3可以看出，使用m-RTIPS法制膜时，膜表面的开孔率较NIPS法所制备的膜更高，且孔径大小较NIPS法所制备的膜也更大，膜表面的孔径大小分布会影响水滴在膜表面的铺展情况，从而影响接触角的大小。因此，使用m-RTIPS法制膜也可以改善PES膜的亲水性。

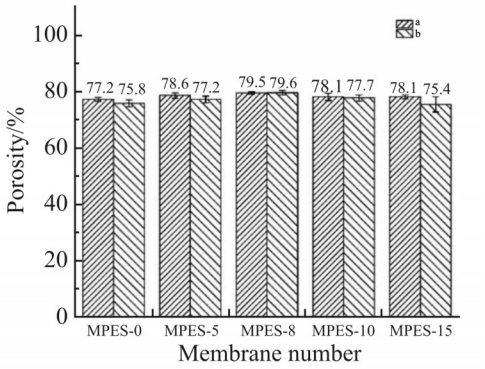


Fig. 6 Porosity of PES membranes

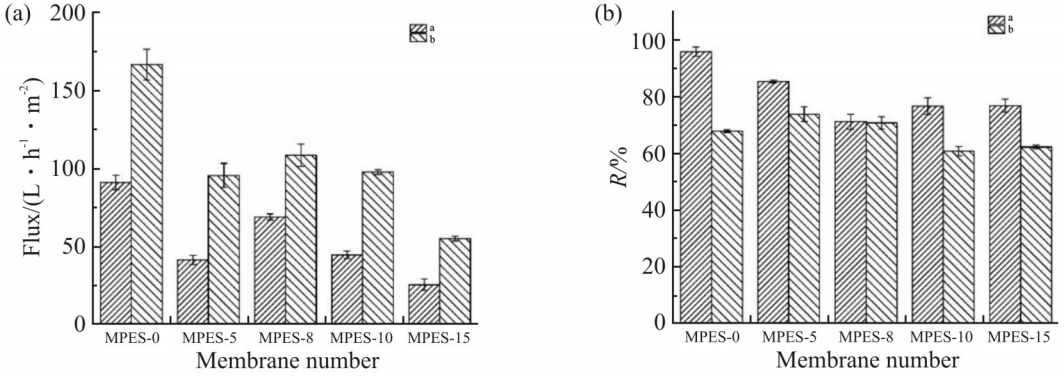


Fig. 7 Pure water flux and rejection rate of PES membranes

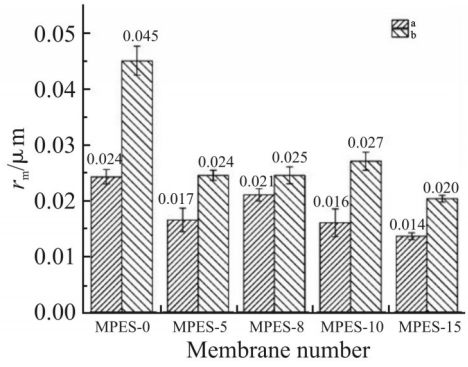


Fig. 8 Mean pore size of PES membranes

2.5 PES膜的渗透性能和孔结构参数

如Fig.6所示，由于PES的质量分数是固定的，因此PES膜的孔隙率相差不大。从Fig.7和Fig.8中可以看出，成膜机理为m-RTIPS法的MPES-5-b，MPES-8-b，MPES-10-b和MPES-15-b的纯水渗透通量和r_m都分别大于对应的成膜机理为NIPS法的MPES-5-a，MPES-8-a，MPES-10-a和MPES-15-a，这与Fig.3中PES膜的结构是相对应的，m-RTIPS法形成的膜孔径更大，尽管大的孔径导致了其截留率有轻微的下降，但是整体依然维持在60%以上。此外，成膜机理为m-RTIPS法时，随着HBPE质量分数的增加，PES膜的纯水通量先增加后降低，在HBPE质量分数为0.8%时出现了极大值。这是因为在成膜过程中，RTIPS法和NIPS法存在竞争关系，当HBPE的质量分数为0.5%和0.8%时，成膜过程以RTIPS为主导；但继续增加HBPE的质量分数时，HBPE外壳的大量羟基使水能够更容易地进入铸膜液从而加快了传质速率，这导致了NIPS法对整个成膜过程的影响变大，m-RTIPS法受到抑制，导致膜的孔径变小从而引起纯水通量的降低。

Fig.9(a)描述了抗污染测试3个纯水阶段和BSA溶液的通量变化。实验过程中，每隔10 min测量1次溶液的通量并记录。其中，0~60 min，120~180 min和240~300 min这3个阶段为纯水过滤阶段，60~120 min和180~240 min这2个阶段为BSA溶液污染阶段。所有的膜在第1次被污染之后通量都出现了明显的下降，这是因为BSA附着在膜的表面影响了

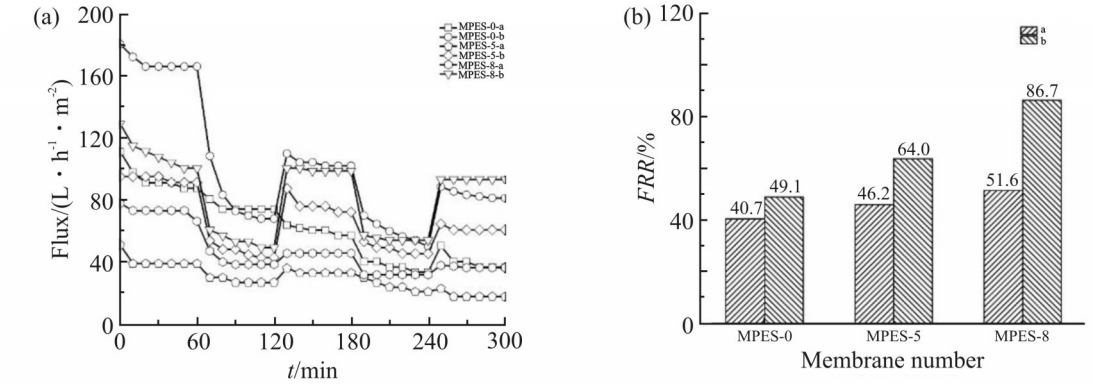


Fig. 9 (a)Flux variations during pure water and BSA solution fouling stage; (b) FRR of PES membranes

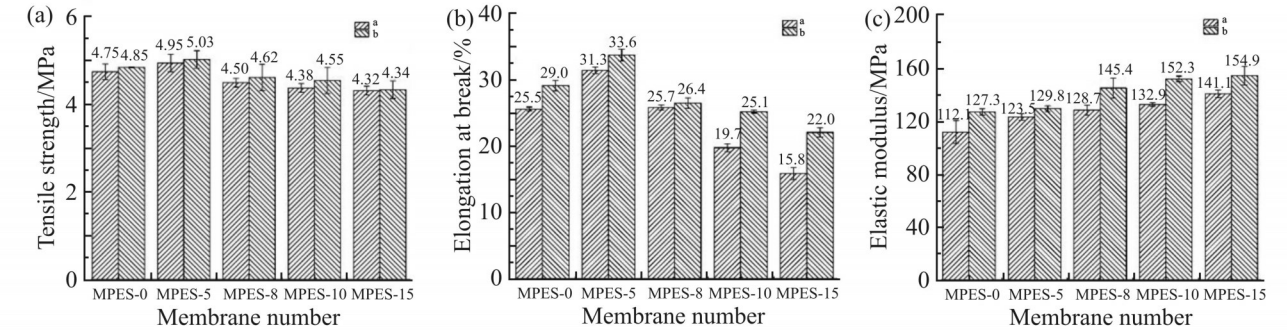


Fig. 10 Mechanical properties of the PES membranes
(a): tensile strength; (b): elongation at break; (c): elastic modulus

其渗透性。从Fig. 9(b)可以看出，成膜机理为m-RTIPS时所得膜的抗污染性能优于成膜机理为NIPS的膜，这主要得益于m-RTIPS法所形成的双连续结构。其次，HBPE的添加也提高了膜的抗污染能力，PES膜的通量恢复率最高可达到86.7%。因此，不论是m-RTIPS的成膜机理还是HBPE的添加都对膜的抗污染性能有改善作用。

2.6 PES膜的力学性能

由Fig.10可知，通过m-RTIPS机理所成膜的综合力学性能优于NIPS法。从PES膜的截面微观结构来看，当成膜机理为m-RTIPS时，截面结构中指状孔逐渐缩短并向海绵状过渡，该结构对提高膜的力学性能有促进作用。此外，随着HBPE质量分数的增加，拉伸强度和断裂伸长率在HBPE质量分数为0.5%时出现了最大值，这是因为适量添加HBPE能够抑制大孔隙的形成并提高拉伸强度，而一旦含量过高时，会导致孔隙变大而削弱拉伸强度，这与PES膜的SEM分析相一致。值得注意的是，随着HBPE含量的递增，PES膜的弹性模量一直增加，这表明HBPE的超支化结构有效地提高了膜的刚性。

3 结论

（1）通过引入端羟基的HBPE调节了分子间氢键作用，同时实现LCST体系的构建和膜的亲水改性。

（2）成膜水浴的温度对PES膜的结构有重要影响。NIPS法成膜表面开孔率较低，截面是致密的指状孔；m-RTIPS法成膜表面开孔率较高且孔径较大，截面指状孔逐渐变短，向双连续结构过渡，孔隙明显。

（3）m-RTIPS法所制得的膜与NIPS相比，孔径较大、通量较高、力学性能较优，截留虽稍有降低但仍维持在60%以上，因此采取m-RTIPS法制膜更有利于膜整体性能的提高。

（4）PES膜的接触角随HBPE质量分数的增加而减小，因此膜的亲水性能得到改善，同时抗污染能力增强。

参考文献：

[1] Rajabi H, Ghaemi N, Madaeni S S, *et al*. Nano-ZnO embedded mixed matrix polyethersulfone (PES) membrane: influence of nanofiller shape on characterization and fouling resistance[J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 66-77.

[2] 卫志美，刘振艳，王劭妤，等. 多种结构聚醚砜纤维过滤膜的制备及过滤性能[J]. 高分子材料科学与工程，2020，36(11)：101-108.
Wei Z M, Liu Z Y, Wang S S, *et al*. Preparation and filtration performance of different structure polyethersulfone fibrious membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(11): 101-108.

[3] Chaturvedi B K, Ghosh A K, Ramachandhran V, *et al*. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2001, 133: 31-40.

[4] 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.

[5] Ji D, Xiao C, An S, *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.

[6] Castro A J. Methods for making microporous products: US, 4247498[P]. 1981-01-27.

[7] 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.

[8] Zhang P, Fang C, Rajabzadeh S, *et al*. Effect of polymer molecular weight on structure and performance of PVDF hollow fiber membranes prepared via TIPS process with co-extrusion of solvent using triple orifice spinneret[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 620:118854.

[9] Lloyd D R, Kim S S, Kinzer K E. Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation. II. Liquid-liquid phase separation[J]. Journal of Membrane Science, 1991, 64: 1-11.

[10] Li N, Lu Q, Yin W, *et al*. The structure and properties of poly (vinylidene fluoride)/ultrahigh-molecular-weight polyethylene blend hollow fiber membranes via TIPS with mixed diluents [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595:117527.

[11] Liu S H, Xu Z L, Liu M, *et al*. Preparation and characterization of PES/CA microporous membranes via reverse thermally induced phase separation process[J]. Polymer Engineering & Science, 2018, 5: 180-191.

[12] 杨行，刘圣慧，冀世锋，等. 逆向热致相分离法聚醚砜/磺化聚砜平板膜的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程，2020，36(6)：15-22.
Yang X, Liu S H, Ji S F, *et al*. Preparation and characterization of polyethersulfone /sulfonated polysulfone flat-sheet membrane by reverse thermally induced phase separation method [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(6): 15-22.

[13] Liu M, Liu S H, Skov A L, *et al*. Estimation of phase separation temperatures for polyethersulfone/solvent/non-solvent systems in RTIPS and membrane properties[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 556: 329-341.

[14] Liu M, Ladegaard Skov A, Liu S H, *et al*. A facile way to prepare hydrophilic homogeneous PES hollow fiber membrane via non- solvent assisted reverse thermally induced phase separation (RTIPS) method[J]. Polymers (Basel), 2019, 11:269.

[15] Li J F, Xu Z L, Yang H. Microporous polyethersulfone membranes prepared under the combined precipitation conditions with non- solvent additives[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19: 251-257.

[16] Zhao L B, Liu M, Xu Z L, *et al*. Modification of polysulfone hollow fiber ultrafiltration membranes using hyperbranched polyesters with different molecular weights[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26: 353-361.

[17] 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: 4725-4732.

[18] 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: 15-24.

[19] Jena K K, Raju K V S N, Prathab B, *et al*. Hyperbranched polyesters: synthesis, characterization, and molecular simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111: 8801-8811.

Preparation and Properties of Hydrophilic Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane by Modified RTIPS

Jing Yang[1], Yongming Wei[2], Yuxiang Jia[3], Changpeng Shu[3], Min Liu[1], Quan Zhou[1]

(*1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237,China; 2. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237,China; 3. Shanghai Engineering Research Center of Specialized Polymer Materials for Aerospace, Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co. Ltd.,Shanghai 200245,China*)

ABSTRACT: A novel method was presented to construct a quaternary membrane formation system featured a low critical solution temperature (LCST) by incorporating hydroxy terminated hyperbranched polyester (HBPE) into ternary membrane formation system PES/DMAc/DEG which was a non- LCST system, and hydrophilic polyether sulfone (PES) microporous membranes were prepared via modified reverse thermally induced phase separation (m-RTIPS) process. The construction mechanism of LCST system and effect of HBPE content on the structure and properties of PES membranes were studied by morphology, hydrophilicity, permeation performance and mechanical properties. The results show that the cloud point decreases as the HBPE concentration increases. SEM images reveal that there are more pores on the top surface and bigger mean pore size when using m- RTIPS process rather than NIPS. In addition, finger- like pores in the cross- section gradually disappear and transfer to bicontinuous structure. When the membranes were prepared via m- RTIPS, the PES membranes show better permeation properties and mechanical properties than the membranes prepared via NIPS process. Furthermore, the water contact angle decreases with the addition of HBPE, which indicates that the hydrophilicity of membrane surface is improved, and the anti-fouling property is also enhanced.

Keywords: polyether sulfone membrane; quaternary membrane formation system with a low critical solution temperature; modified reverse thermally induced phase separation; hydrophilicity