

·综述·

基于非溶剂诱导相分离原理制备聚合物 微孔膜的研究进展

彭琬馨 张道鑫 杨锋 曹亚 向明 吴桐*

(四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 非溶剂诱导相分离法是工业制备聚合物微孔膜的最常用方法, 具有操作简单、微孔结构可控等多种优势。在非溶剂诱导相分离过程中, 相分离行为直接决定微孔膜的微孔结构与使用性能, 因此相分离过程成膜机理的研究对微孔膜的生产加工与应用具有重大意义。本文介绍了非溶剂诱导相分离法的成型原理以及相分离过程中热力学驱动力和动力学能垒对其微孔结构的影响研究进展, 对高性能聚合物微孔膜的制备与应用提供理论指导。

关键词: 非溶剂诱导相分离; 成型原理; 聚合物微孔膜

A Review on Preparation of Microporous Polymeric Membranes Based on Non-solvent Induced Phase Separation

PENG Wan-xin, ZHANG Dao-xin, YANG Feng, CAO Ya, XIANG Ming, WU Tong*

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Non-solvent induced phase separation is the most common method for the industrial fabrication of microporous polymeric membranes due to its ease of operation and adjustable microporous structure. During non-solvent induced phase separation process, the phase separation behavior directly determines the microporous structure and performance of the membrane, therefore the research of phase separation mechanism is of paramount significance for the fabrication and application of microporous membranes. This review introduces membrane formation mechanism of non-solvent induced phase separation, and the research progress on the impact of thermodynamic driving force and kinetic barrier on the microporous structure, providing theoretical support for the fabrication and application of high-performance microporous polymeric membranes.

Keywords: Non-solvent induced phase separation; Formation mechanism; Microporous polymeric membranes

引用: 彭琬馨, 张道鑫, 杨锋, 曹亚, 向明, 吴桐. 基于非溶剂诱导相分离原理制备聚合物微孔膜的研究进展. 高分子通报, 2025, 38(4), 525–534.

Citation: Peng, W. X.; Zhang, D. X.; Yang, F.; Cao, Y.; Xiang, M.; Wu, T. A review on preparation of microporous polymeric membranes based on non-solvent induced phase separation. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(4), 525–534.

高分子功能薄膜专题; 2024-05-30 收稿, 2024-07-04 录用, 2024-08-08 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52273037)

* 通信联系人: 吴桐, E-mail: wutong@scu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.164

随着科技和工业的不断进步,聚合物微孔膜被广泛应用于各个领域并发挥着关键作用,膜科技已成为现代科技领域的重要组成部分。相分离法是目前工业制备聚合物微孔膜的常用方法,其过程是通过某种方式使均相聚合物溶液的热力学性质发生改变,分相成为聚合物浓相和聚合物稀相,聚合物浓相进一步固化形成骨架结构,聚合物稀相脱除溶剂后形成微孔。相分离法主要分为两类:(1)热致相分离(thermally induced phase separation, TIPS):通过聚合物溶液温度的改变来诱导相分离。(2)非溶剂诱导相分离(non-solvent induced phase separation, NIPS)^[1]:使聚合物溶液与非溶剂液体或非溶剂蒸气接触,通过溶剂和非溶剂发生扩散从而使非溶剂含量超过临界值来诱导相分离。相分离法制备的微孔膜种类繁多,根据其微孔结构及性能被应用于不同的领域,如通过TIPS法制备的聚乙烯(PE)微孔膜是锂电池隔膜材料^[2,3];通过浸没沉淀法(liquid induced phase separation, LIPS)制备的聚砜(PSf)、聚醚砜(PES)微孔膜常被用作水处理膜^[4-7];通过挥发诱导相分离法(evaporation induced phase separation, EIPS)制备的硝酸纤维素(nitrocellulose, NC)膜是生物体外即时检测(point-of-care testing, POCT)中侧向层析检测(lateral flow assay, LFA)常用的基材^[8]。NIPS法具有操作简单、膜表面形态可调、膜内部微孔结构可控等优势,已成为聚合物微孔膜最常用的制备方法,但是其相分离行为非常复杂。深入研究相分离行为的作用机理对于推动膜科技的发展、微孔膜制备技术的持续进步及新型微孔膜材料的开发具有重要意义。本文将从NIPS法的成膜机理以及应用研究进展进行总结。

1 非溶剂诱导相分离法的成膜机理

1960年,加州大学的Leob和Sourirajan首次采用浸没沉淀相分离法制备了全球第一张具有工业应用价值的醋酸纤维素(cellulose acetate, CA)反渗透膜^[9],自此NIPS法逐渐成为了工业中制备聚合物微孔膜的主要方法。在NIPS法制备微孔膜过程中,相分离行为直接决定膜的形貌、孔隙结构与分布,进一步影响其性能及应用。近年来,对相分离法的研究方向主要集中在成膜机理的研究,并致力于通过不同聚合物溶液体系的选择和制膜条件的调控制备出不同结构的聚合物

微孔膜。

1.1 三元热力学相图的含义

目前,通过分析热力学相图是研究聚合物溶液相分离机制的有效手段。最早在1956年,Tompa^[10]用经典的Flory-Huggins理论对聚合物/溶剂/非溶剂三元体系进行了描述;1971年,Strathmann等^[11,12]使用相图来描述相分离过程中聚合物溶液的热力学性质;1982年,Smolders等^[13]对CA/溶剂/水的体系进行了计算,得到了包含双节线(binodal)和旋节线(spinodal)的三元相图,并利用相图描述聚合物微孔膜的成膜原理。

对于聚合物/溶剂/非溶剂三元体系,根据Flory-Huggins三元热力学模型,可以对双节线、旋节线进行求解后得到一系列解,并绘制出理论的三元相图。图1是经典的聚合物/溶剂/非溶剂三元相图,其包含了双节线、旋节线和凝胶点,可以划分为4个区域:(I)均相区;(II)液-液两相区;(III)液-固溶胀两相区;(IV)单相溶胀区。在三元相图中,双节线与旋节线位置的确定非常关键,两条线均在液-液两相区中,旋节线区域内为不稳分相区,双节线与旋节线包围的两个区域分别代表较高和较低浓度的亚稳分相区,其交点也是相分离发生的起始点。

对于NIPS法中的聚合物/溶剂/非溶剂三元体系,热力学相图的计算主要依据是Flory-Huggins理论^[14],在一定的温度与压力下,两个或多个组合的Gibbs混合自由能由如下方程表达:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3) + g_{12}(u_2)n_1\phi_2 + g_{13}(\phi_2)n_1\phi_3 + g_{23}(\phi_3)n_2\phi_3 \quad (1)$$

其中,1、2、3分别代表非溶剂、溶剂和聚合物, ϕ_i 代表组分*i*的体积分数, n_i 代表组分*i*的摩尔分数, g_{ij} 代表组分*i*和*j*之间的相互作用参数。 g_{12} 为溶剂-非溶剂相互作用参数,可以由气液平衡数据测定; g_{13} 为聚合物-非溶剂相互作用参数,可以由平衡溶胀法测定; g_{23} 为聚合物-溶剂相互作用参数。

根据化学势定义:

$$\frac{\Delta u_i}{RT} = \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_m}{RT} \right)}{\partial n_i} T, P, n_j, j \neq i \quad (2)$$

可以推导以下方程^[13,15]:

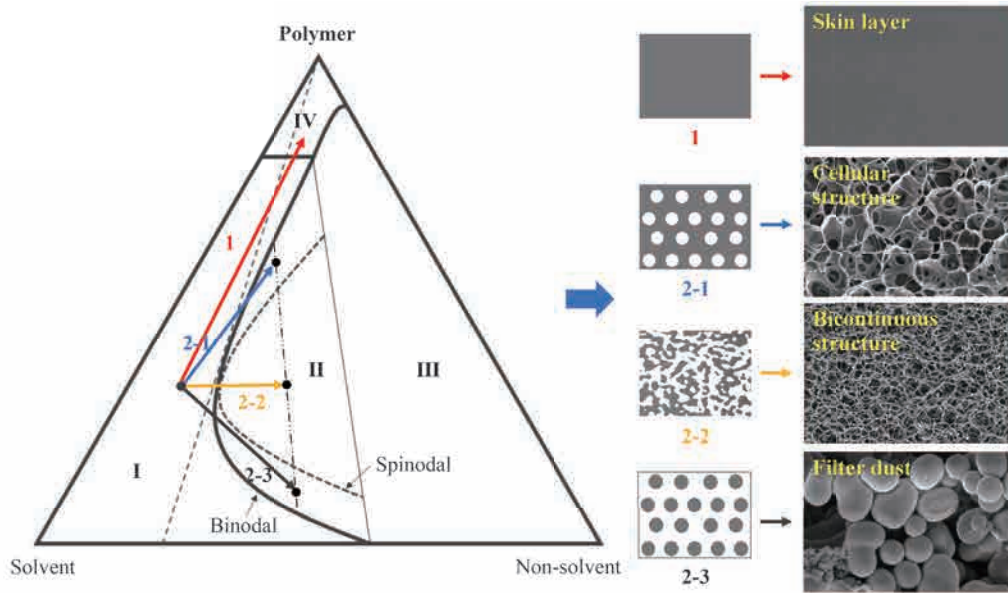


图1 聚合物/溶剂/非溶剂的三元相图和不同相分离路径制得的凝聚态结构

Figure 1 Schematic polymer/solvent/non-solvent ternary phase diagram and membrane structure prepared from different phase separation paths

$$\begin{aligned} \frac{\Delta u_1}{RT} = & \ln \phi_1 + 1 - \phi_1 - \frac{v_1}{v_2} \phi_2 - \frac{v_1}{v_3} \phi_3 + \\ & (g_{12} \phi_2 + g_{13} \phi_3) \times (\phi_2 + \phi_3) - \\ & g_{23} \frac{v_1}{v_2} \phi_2 \phi_3 - u_1 u_2 \phi_2 \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta u_2}{RT} = & \ln \phi_2 + 1 - \phi_2 - \frac{v_2}{v_1} \phi_1 - \frac{v_2}{v_3} \phi_3 + \\ & \left(g_{12} \frac{v_2}{v_1} \phi_1 + g_{23} \phi_3 \right) \times (\phi_1 + \phi_3) - \\ & g_{13} \frac{v_2}{v_1} \phi_1 \phi_3 + u_1 u_2 \phi_1 \frac{v_2}{v_1} \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta u_3}{RT} = & \ln \phi_3 + 1 - \phi_3 - \frac{v_3}{v_1} \phi_1 - \frac{v_3}{v_2} \phi_2 + \\ & \left(g_{13} \frac{v_3}{v_1} \phi_1 + g_{23} \frac{v_3}{v_2} \phi_2 \right) \times (\phi_1 + \phi_2) - g_{12} \frac{v_3}{v_1} \phi_1 \phi_2 \end{aligned} \quad (5)$$

其中, v_i 代表组分 i 的摩尔体积, $u_1 = \phi_1 / (\phi_1 + \phi_2)$, $u_2 = \phi_2 / (\phi_1 + \phi_2)$ 。

根据双节线的定义, 聚合物浓相和聚合物稀相的化学势达到平衡, 即满足:

$$\Delta u_{i,A} = \Delta u_{i,B} \quad (i=1,2,3) \quad (6)$$

同时, 三元组分在浓相和稀相中还符合物质守恒方程:

$$\sum \phi_{i,A} = \sum \phi_{i,B} = 1 \quad (7)$$

由方程(3)~(7)联立可以解出 ϕ_i , 依次可以绘制得到三元体系的双节线。

聚合物/溶剂/非溶剂三元体系的旋节线则满足以下理论:

$$G_{22} \cdot G_{33} = (G_{23})^2 \quad (8)$$

其中,

$$G_{22} = \frac{1}{\phi_1} + \frac{v_1}{v_2 \phi_2} - 2g_{12} + \quad (9)$$

$$2(u_1 - u_2) \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) + u_1 u_2 \left(\frac{dg_{12}}{du_2^2} \right)$$

$$\begin{aligned} G_{23} = & \frac{1}{\phi_1} + \frac{v_1}{v_2} g_{23} - (g_{12} + g_{13}) + \\ & u_2 (u_1 - 2u_2) \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) + u_1 u_2^2 \left(\frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} G_{33} = & \frac{1}{\phi_1} + \frac{v_1}{v_3 \phi_3} - 2g_{13} + \\ & 2u_2^2 (1 - u_1) \left(\frac{dg_{12}}{du_2} \right) + u_1 u_2^3 \left(\frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

结合物质守恒方程: $\sum \phi_i = 1$ 可求得方程的解并绘制出旋节线。

1.2 相分离成膜路径与微孔结构

在三元体系相图中, 相分离发生时聚合物溶液各个组分的变化可以通过相分离路径描绘, 成

膜路径对分相过程及最终形成的微孔结构具有重要的影响。因此,通过对成膜路径的分析能够有助于研究三元体系的相分离机理和微孔结构的调控方法。如图1所示,在相分离过程中,聚合物溶液的初始组成在(I)均相区,随着溶剂和非溶剂的相互扩散,相分离过程中溶液的组成变化可以用箭头表示。路径1中,聚合物溶液的组成始终保持在均相区直到越过玻璃化转变线被固化,形成致密无孔的膜。路径2-1中,聚合物溶液的组成进入临界点以上、双节线和旋节线之间的亚稳区,在此区域有利于聚合物稀相成核生长发生液-液相分离,随后聚合物浓相进入凝胶化区被固化,形成胞腔状微孔结构,微孔之间不连通。路径2-2中,聚合物溶液的组成直接通过临界点进入不稳分相区发生旋节线相分离,并因为浓度的涨落形成聚合物浓相和稀相双相连续的互穿网络结构,该过程属于瞬时相分离,微孔之间具有连通性。路径2-3中,聚合物溶液的组成进入临界点以下的亚稳分相区,发生聚合物浓相成核生长的液-液相分离并形成粉末状聚集体,最终无法成膜。

1.3 影响相分离成膜过程的因素

在NIPS过程中,影响聚合物固化、液-液和液-固相分离的因素都将直接影响制备的膜的最终形态,可以划分为热力学和动力学因素。热力学因素主要体现为改变铸膜液体系的热力学不稳定性,因此聚合物/溶剂/非溶剂的选择和配方是决定热力学驱动力的核心^[16]。对于聚合物微孔膜,聚合物的类型直接影响膜的亲水性、热性能和化学稳定性等性能,当确认聚合物后溶剂和非溶剂的选择范围也随之固定。而聚合物与溶剂、溶剂与非溶剂之间的溶解度和相容性也是制备铸膜液的重要考虑因素,对膜的形貌、界面特性及分离性能具有决定性作用^[17-19]。在实际液-液相分离过程中,铸膜液初始配方在相图中越远离双节线,成膜时在均相区时间就越长,则越容易形成致密皮层。

另一方面,相分离过程的动力学路径将直接影响相分离时的传质和传热过程^[20-22],传质速率越快,相分离时间越短,则越容易形成皮层和非对称结构。聚合物浓度和分子量会显著影响相分离过程的动力学能垒,聚合物浓度和分子量越高,聚合物溶液黏度随之升高,溶液黏度越大,凝胶化速率越快,相分离发展被抑制从而降低孔隙率和微孔对称性^[23,24]。

2 不同NIPS法制备聚合物微孔膜的研究进展

根据传质方式的不同,NIPS可进一步划分为浸没沉淀相分离或液致相分离(LIPS)、蒸气诱导相分离(vapor induced phase separation, VIPS)与挥发诱导相分离(EIPS)^[1]。由于铸膜液厚度方向的传质动力学对聚合物膜的微孔结构起到决定性作用,三种NIPS法制得的微孔膜具有不同的微孔结构特征。在工业生产聚合物微孔膜时可根据聚合物的选择及所需要的微孔结构选择不同的相分离制备方法。

2.1 浸没沉淀法(LIPS)

浸没沉淀相分离法中,聚合物溶解在溶剂中制得聚合物铸膜液并涂敷成膜后,被迅速浸入非溶剂凝固浴中,溶剂与非溶剂会发生扩散交换从而诱发相分离^[9,25-28]。1960年,Leob和Sourirajan通过浸没沉淀法首次制备出具有高通量的CA反渗透膜,如图2(a)所示,由于溶剂扩散进入非溶剂凝固浴的速率大于非溶剂扩散进入聚合物铸膜液的速率,靠近铸膜液-凝固浴界面处迅速脱除溶剂,在进一步凝胶化转变后容易在界面处形成一层无孔的致密皮层,同时,在致密皮层以下发生液-液或液-固相分离。因此,如图2(b)所示,通过浸没沉淀相分离法制备的微孔膜通常具有致密皮层与疏松多孔亚层的非对称结构。由于膜的致密皮层可以有效截留杂质,而多孔亚层可以提高通量,浸没沉淀法制备的微孔膜已广泛应用于水处理膜领域,如CA反渗透膜^[9]、PES反渗透膜支撑层^[4]、聚偏氟乙烯(PVDF)^[4]中空纤维膜等。浸没沉淀法技术由于其简单、成本效益高被广泛应用于制备水处理、血液透析和气体分离膜等领域,是目前工业应用最广的相分离法。

目前为止,关于浸没沉淀法的研究大量集中于通过聚合物、溶剂、非溶剂和添加剂的选择,浸没时间、凝固浴温度以及其他制膜条件来精准控制浸没沉淀法制备的膜的表面及横截面微孔结构^[30-34]。在浸没沉淀法中,改变凝固浴的条件可以从动力学影响相分离发生的条件,当降低凝固浴的温度时,三元相图中均相区域减小使体系变得更加不稳定,另一方面,铸膜液黏度的增加使溶剂与非溶剂的交换速率降低,因此凝固浴温度对微孔膜的影响也因体系的不同存在差异。为

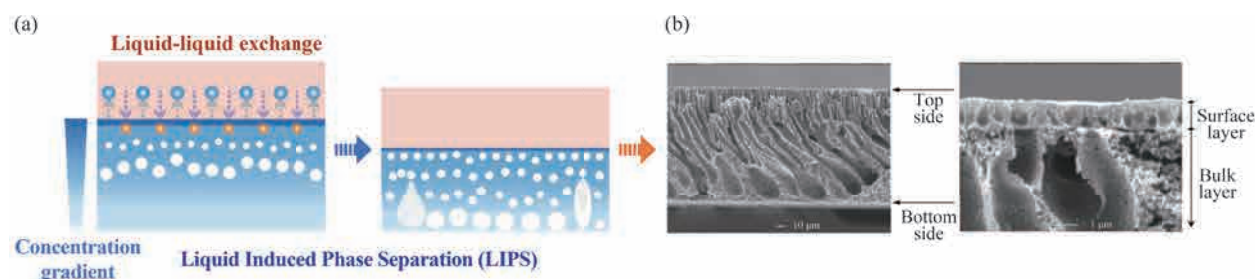


图2 (a) 浸没沉淀相分离法的相分离原理示意图; (b) 使用浸没沉淀法制备的微孔膜结构特点^[29] (2010 Elsevier 版权许可)
Figure 2 (a) Schematic diagram of LIPS; (b) Structural characteristics of microporous membrane prepared by LIPS (Reprinted with permission from Ref. [29]; Copyright 2010 Elsevier)

了进一步改善微孔膜的形貌和性能,也有研究者在聚合物溶液中加入少量添加剂,如小分子无机物氯化锂(LiCl)或高分子有机物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇(PEG)^[35-38]。Fontananova等^[39]发现, LiCl为PVDF/二甲基乙酰胺(DMAc)/水铸膜液体系的非溶剂,起到促进相分离的作用,在较低LiCl浓度下(2.5 wt%)可以增加膜的通量。但由于LiCl加入的同时增加了铸膜液体系的黏度从而抑制相分离,因此在较高LiCl浓度(7.5 wt%)下抑制了大孔的形成。Arthanareeswaran等^[38]发现,低分子量PEG的加入促进了膜亚层中大孔隙的形成,从而提升了CA膜的孔隙率与渗透性。

除了通过实验的方法研究相分离成膜机制,研究者通过三元热力学相图、建立理论模型等方法预测相分离行为及微孔结构演变。Mohsenpour等^[40]构建了PVDF/DMAc/水三元体系的热力学相图阐明了热力学参数的影响,并提出一种基于相图来预测相分离过程中微孔膜结构演变的新方法,为制膜条件的调整和优化提供科学依据。此外,结合对嵌段聚合物自组装行为的深入理解,研究人员通过自组装结合浸没诱导相分离技术提出一种新型相分离法技术(self-assembly and nonsolvent induced phase separation),制备出具有更小孔径、高度有序的微孔膜,提升其分离性能^[41,42],已逐渐成为制备具有独特微孔结构和高性能多孔膜的重要方法。

2.2 蒸气诱导相分离法(VIPS)

蒸气诱导相分离法将聚合物溶解在高沸点、高亲水性的溶剂中,涂敷成膜后放置于潮湿的环境中,铸膜液吸收非溶剂蒸气使体系对聚合物溶解度降低从而诱发相分离^[1,4,43,44],该方法最早由Zsigmondy和Bachmann提出^[45]。VIPS法适用于多种聚合物,如PVDF、PSf、PES、CA、壳聚糖等。

如图3(a)所示,在相分离过程中,越靠近铸膜液-空气界面处非溶剂吸附速率越大,聚合物浓度越低,铸膜液内部因此形成浓度梯度。由于铸膜液-空气界面处相分离更加充分,通过该工艺制备的微孔膜通常具有上大下小的非对称结构(图3b),因此VIPS法微孔膜可被大量应用于分离膜领域,如水处理(微滤膜、超滤膜、纳滤膜等)^[4,46-48]、气体分离^[49]、生物医疗(伤口敷料、抗体分离)^[50-53]等。但是由于蒸气吸附的过程非常慢,微孔膜完全成型需要数小时以上^[54,55], VIPS法的工业化生产依然遇到一些挑战和瓶颈,目前通常是结合浸没沉淀法用于涂敷铸膜液后到浸入非凝固浴前的气隙阶段,以控制微孔结构的对称性。因此在实际制备过程中,多是干-湿相分离过程结合,在气隙阶段,溶剂的挥发性、环境非溶剂蒸气的含量和气隙停留时间等因素均可影响相分离发生的动力学路径^[56]。

目前,大多研究集中于VIPS法制备过程中的关键影响因素及微孔结构调控。影响VIPS膜形态及结构的因素可以分为聚合物溶液参数及加工工艺参数两大类,聚合物溶液参数包括聚合物的类型与浓度、溶剂的选择及添加剂;加工工艺参数包括在非溶剂蒸气中的暴露时间、相对湿度、溶解温度及蒸气温度^[6,27,31,57-59]。在VIPS法中铸膜液的暴露时间是影响微孔膜形貌的主要因素,对膜的形态、孔径、孔隙率、渗透性和力学性能均产生影响。而相对湿度与气相中存在的水分子相关,当相对湿度提升,气相压力也升高。由于水通常是铸膜液体系的非溶剂,相对湿度对微孔膜的表面形貌和结构有重要影响。随着相对湿度逐渐提升,膜更容易形成大孔结构^[55,60]。需要指出的是,对于不同的聚合物溶液体系,最佳湿度取决于聚合物的种类、浓度等条件。

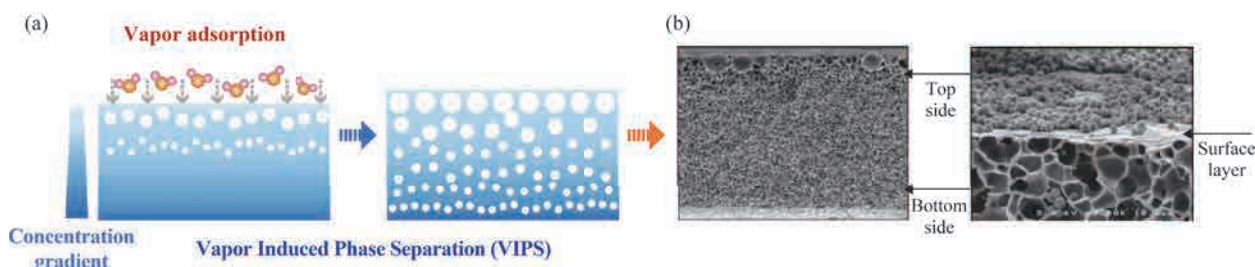


图3 (a) VIPS 法的相分离原理示意图; (b) 使用 VIPS 法制备的微孔膜结构特点^[43] (2008 Elsevier 版权许可)

Figure 3 (a) Schematic diagram of VIPS; (b) Structural characteristics of microporous membrane prepared by VIPS method (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2008 Elsevier)

在 VIPS 过程中非溶剂蒸气对聚合物溶液中的扩散对膜的最终结构起到关键作用, 为理解这一过程, 研究人员通过建立多种传质模型来描述 VIPS 过程中的扩散行为^[61]。Berman 认为多组分系统中各组分之间的摩擦力与其化学梯度势相等但方向相反, 提出了分子间摩擦系数与自由扩散系数的关系。Vrentas 和 Duda^[62] 基于自由体积理论, 考虑了聚合物溶液中的孔隙结构和分子运动, 提出了自扩散系数的模型。Altinkaya 等^[63] 综合考虑了干-湿结合成膜过程中的薄膜收缩、蒸发冷却、传质传热以及铸膜液与空气界面之间的相互作用, 建立了非对称膜形成过程中的数学模型, 结合三元相图可以预测聚合物溶液的相分离路径组成变化及薄膜的微孔结构。传质模型的建立已经应用于研究聚合物的 VIPS 行为, 例如壳聚糖、PVDF、CA 等^[64-66], 通过多种先进的计算机模拟方法预测非溶剂蒸气在聚合物溶液中的扩散^[67], 进一步描述相分离机制并为精准调控膜的微孔结构提供思路。

2.3 挥发诱导相分离法 (EIPS)

挥发诱导相分离法将聚合物溶解在高挥发性的溶剂中, 并且添加非溶剂, 涂敷成膜后自然挥发。由于溶剂的沸点比非溶剂低, 在挥发过程中溶剂的含量迅速降低, 铸膜液体系对聚合物的溶解度降低从而诱发相分离^[1,25,68-71], EIPS 法最早由 Kesting 开创, 也被称为干法^[72]。如图 4(a) 所示, 在铸膜液-空气界面处, 溶剂和非溶剂快速挥发吸收大量汽化潜热使表面温度迅速下降, 同时聚合物浓度迅速升高, 导致铸膜液上表面黏度上升抑制相分离, 形成致密皮层。此时, 铸膜液内部主要发生由浓度梯度差驱动的对流扩散, 且由于传质速率较慢可使相分离充分进行, 在靠近底部处形成大孔。EIPS 法制备的微孔膜具有较高的孔隙率

和良好的微孔结构, 气体分离膜和水处理膜常采用 EIPS 法制备。虽然 EIPS 法的操作方法较简单, 在实际生产过程中对蒸发速率、环境条件以及后处理的控制要求极高, 关于其相分离原理的研究也较少。目前 EIPS 法应用的研究主要集中于开发适合大规模生产的 EIPS 工艺、推动使用环境友好的溶剂和可再生材料、进一步优化膜的机械性能与化学稳定性等。

在 EIPS 法中, 除聚合物、溶剂与非溶剂的种类和浓度, 影响溶剂和非溶剂蒸发的因素也通过影响动力学路径对微孔膜的最终形貌和结构起到关键作用, 如: 溶剂和非溶剂的蒸发速率、环境相对温度和湿度等。例如, 图 4(b) 中的 NC 膜在 EIPS 法制备过程中, 通过控制蒸发使铸膜液-空气界面处的微孔充分生长, 制备出表面孔径较大的微孔结构^[8]。Pervin 等^[73] 通过测量聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/ 四氢呋喃 (THF)/ 水铸膜液体系上、下表面的聚合物溶液组分变化, 发现在相分离过程中, 铸膜液在厚度方向存在浓度梯度差, 且上、下表面的组成路径变化对微孔结构起到决定性作用。由此可见, 厚度方向的聚合物浓度梯度差是导致微孔膜非对称结构的主要原因。Ghasemi 等^[74] 采用聚苯乙烯-丙烯腈 (SAN)/ 二氯甲烷 (DCM)/ 2-丙醇 (Pr) 铸膜液体系, 制备出具有非对称结构的多孔 SAN 膜, 并且提出可以通过铸膜液的浊点接近比来预测 EIPS 膜的结构演变。Tsay 等^[75] 基于一维、等温、Fickian 扩散行为, 通过铸膜液-空气界面平衡、溶剂与非溶剂间相互扩散以及传质系数对蒸发过程的影响建立了铸膜液蒸发的模型。随后, 以 CA/ 丙酮/ 水体系通过模拟计算与实验结果对比, 验证了该模型的准确性并证明了模拟计算用于相分离行为分析和预测的可行性。

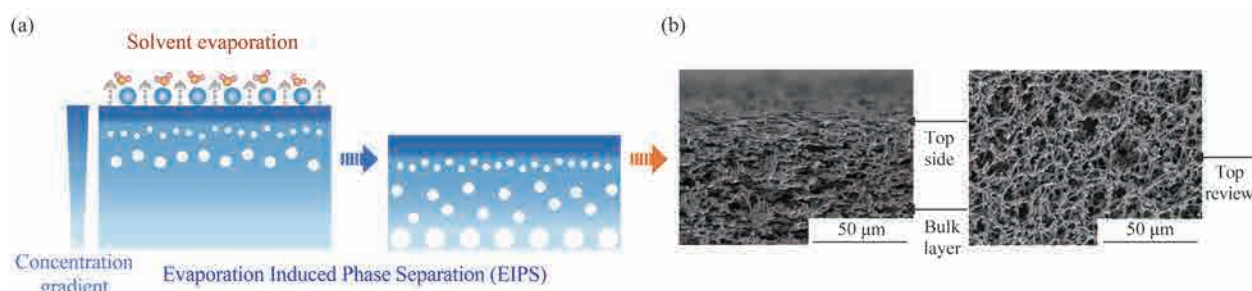


图 4 (a) EIPS 法的相分离原理示意图; (b) 使用 EIPS 法制备的 NC 膜微孔结构

Figure 4 (a) Schematic diagram of EIPS; (b) Structural characteristics of microporous membrane prepared by EIPS method

另一方面, 研究人员就 EIPS 法微孔膜在新领域的应用展开了工作, 例如, PMMA 和聚苯乙烯(PS)薄膜可通过控制相分离条件调控微孔膜表面形貌及微孔特征, 在细胞培养领域具有应用前景^[76,77]。通过结合 EIPS 法与呼吸图法, 可制备具有高度有序的蜂窝状微孔 PS、PSf 和 PES 膜, 由于其规整的表面微孔结构可应用在药物释放领域^[78]。

3 结论与展望

NIPS 法是目前工业化生产聚合物微孔膜最常用的方法, 本文主要介绍了非溶剂诱导相分离法制备微孔膜的研究进展, 重点讨论了 NIPS 法的成膜机理、动力学与热力学因素对成膜过程的影响以及三种 NIPS 法制备的微孔膜的结构特征与研究现状。受相分离过程中传质传热过程对动力学路径的影响, 三种 NIPS 方法制备的微孔膜具有不同的特征及应用领域。目前, 有大量研究就相分离成膜机理及微孔结构调控进行了报道, 制备出应用于多种领域的各类微孔膜。此外, 通过建立理论模型、结合相分离热力学相图模拟相分离过程, 有助于更深入地研究相分离成膜机理, 对聚合物微孔膜的制备、微孔结构调控和工业化生产提供了理论依据。由于三种成型方法具有各自的优势和独特的结构特征, 今后的相分离研究可将不同成型方法的优势有机结合, 在高效率制备聚合物微孔膜的同时实现对微孔结构的精准调控。

参考文献

- 1 Venault, A.; Chang, Y.; Wang, D. M.; Bouyer, D. A review on polymeric membranes and hydrogels prepared by vapor-induced phase separation process. *Polym. Rev.*, **2013**, 53(4), 568–626.
- 2 Wu, T.; Wang, K.; Chen, X.; Yang, X.; Xiang, M.; Fu, Q.

Practicing the concept of “structuring” processing in the manufacture of polymer films. *Sci. China Chem.*, **2023**, 66(4), 993–1010.

- 3 罗本喆, 张军, 王晓林. 热致相分离法制备聚烯烃微孔膜研究进展. *高分子通报*, **2005**, 18(3), 40–46.
- 4 Ismail, N.; Venault, A.; Mikkola, J. P.; Bouyer, D.; Drioli, E.; Tavajohi Hassan Kiadeh, N. Investigating the potential of membranes formed by the vapor induced phase separation process. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 597.
- 5 Yip, Y.; McHugh, A. J. Modeling and simulation of nonsolvent vapor-induced phase separation. *J. Membr. Sci.*, **2006**, 271(1-2), 163–176.
- 6 Khare, V.; Greenberg, A.; Krantz, W. Vapor-induced phase separation—effect of the humid air exposure step on membrane morphology. Part I. Insights from mathematical modeling. *J. Membr. Sci.*, **2005**, 258(1-2), 140–156.
- 7 Bouyer, D.; Werapun, W.; Pochat-Bohatier, C.; Deratani, A. Morphological properties of membranes fabricated by VIPS process using PEI/NMP/water system: SEM analysis and mass transfer modelling. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 349(1), 97–112.
- 8 Peng, W.; Li, Z.; Peng, X.; Yang, F.; Cao, Y.; Xiang, M.; Wu, T. Formation mechanism of ordered porous nitrocellulose membranes by breath figure templating. *Polymer*, **2024**, 294.
- 9 Loeb, S.; Sourirajan, S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. In saline water conversion—II. *Adv. Chem. Ser.*, **1963**, 117–132.
- 10 Bawn, C.; Wajid, M. High polymer solutions. Part 7. Vapour pressure of polystyrene solutions in acetone, chloroform and propyl acetate. *Trans. Faraday Society.*, **1956**, 52, 1658–1664.
- 11 Strathmann, H.; Kock, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination*, **1977**, 21(3), 241–255.
- 12 Strathmann, H.; Scheible, P.; Baker, R. A rationale for the preparation of Loeb-Sourirajan-type cellulose acetate membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1971**, 15(4),

- 811–828.
- 13 Altena, F. W.; Smolders, C. Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent. *Macromolecules*, **1982**, 15(6), 1491–1497.
- 14 Yilmaz, L.; McHugh, A. Analysis of nonsolvent-solvent-polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 31(4), 997–1018.
- 15 Tompa, P. S. *Polymer Solutions*. London: Butterworths Scientific Publications, **1956**, 43.
- 16 李学, 韩艳春, 安立佳, 王喆. 高分子混合物薄膜的相分离行为. *高分子通报*, **2002**, (2), 11.
- 17 Peng, N.; Chung, T. S.; Chng, M. L.; Aw, W. Evolution of ultra-thin dense-selective layer from single-layer to dual-layer hollow fibers using novel Extem® polyetherimide for gas separation. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 360(1-2), 48–57.
- 18 Ulbricht, M.; Schuster, O.; Ansorge, W.; Ruetering, M.; Steiger, P. Influence of the strongly anisotropic cross-section morphology of a novel polyethersulfone microfiltration membrane on filtration performance. *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, 57(1), 63–73.
- 19 Albrecht, W.; Kneifel, K.; Weigel, T.; Hilke, R.; Just, R.; Schossig, M.; Ebert, K.; Lendlein, A. Preparation of highly asymmetric hollow fiber membranes from poly(ether imide) by a modified dry-wet phase inversion technique using a triple spinneret. *J. Membr. Sci.*, **2005**, 262(1-2), 69–80.
- 20 Lee, K. W.; Seo, B. K.; Nam, S. T.; Han, M. J. Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membranes. *Desalination*, **2003**, 159(3), 289–296.
- 21 Xu, J.; Tang, Y.; Wang, Y.; Shan, B.; Yu, L.; Gao, C. Effect of coagulation bath conditions on the morphology and performance of PSf membrane blended with a capsaicin-mimic copolymer. *J. Membr. Sci.*, **2014**, 455, 121–130.
- 22 Sadrzadeh, M.; Bhattacharjee, S. Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives. *J. Membr. Sci.*, **2013**, 441, 31–44.
- 23 Lee, H. J.; Jung, B.; Kang, Y. S.; Lee, H. Phase separation of polymer casting solution by nonsolvent vapor. *J. Membr. Sci.*, **2004**, 245(1-2), 103–112.
- 24 Park, H. C.; Kim, Y. P.; Kim, H. Y.; Kang, Y. S. Membrane formation by water vapor induced phase inversion. *J. Membr. Sci.*, **1999**, 156(2), 169–178.
- 25 Tree, D. R.; Iwama, T.; Delaney, K. T.; Lee, J.; Fredrickson, G. H. Marangoni flows during nonsolvent induced phase separation. *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7(5), 582–586.
- 26 Garcia, J. U.; Iwama, T.; Chan, E. Y.; Tree, D. R.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H. Mechanisms of asymmetric membrane formation in nonsolvent-induced phase separation. *ACS Macro Lett.*, **2020**, 9(11), 1617–1624.
- 27 Su, Y. S.; Kuo, C. Y.; Wang, D. M.; Lai, J. Y.; Deratani, A.; Pochat, C.; Bouyer, D. Interplay of mass transfer, phase separation, and membrane morphology in vapor-induced phase separation. *J. Membr. Sci.*, **2009**, 338(1-2), 17–28.
- 28 Muller, M.; Abetz, V. Nonequilibrium processes in polymer membrane formation: theory and experiment. *Chem. Rev.*, **2021**, 121(22), 14189–14231.
- 29 Suk, D. E.; Matsuura, T.; Park, H. B.; Lee, Y. M. Development of novel surface modified phase inversion membranes having hydrophobic surface-modifying macromolecule (nSMM) for vacuum membrane distillation. *Desalination*, **2010**, 261(3), 300–312.
- 30 Radovanovic, P.; Thiel, S. W.; Hwang, S. T. Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part I. Modelling mass transport during gelation. *J. Membr. Sci.*, **1992**, 65(3), 213–229.
- 31 Alexowsky, C.; Bojarska, M.; Ulbricht, M. Porous poly(vinylidene fluoride) membranes with tailored properties by fast and scalable non-solvent vapor induced phase separation. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 577, 69–78.
- 32 Mohammadi, T.; Saljoughi, E. Effect of production conditions on morphology and permeability of asymmetric cellulose acetate membranes. *Desalination*, **2009**, 243(1), 1–7.
- 33 Altinkaya, S. A.; Yenil, H.; Ozbaz, B. Membrane formation by dry-cast process model validation through morphological studies. *J. Membr. Sci.*, **2005**, 249(1-2), 163–172.
- 34 Radjabian, M.; Abetz, C.; Fischer, B.; Meyer, A.; Abetz, V. Influence of solvent on the structure of an amphiphilic block copolymer in solution and in formation of an integral asymmetric membrane. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(37), 31224–31234.
- 35 Chuang, W. Y.; Young, T. H.; Chiu, W. Y.; Lin, C. Y. The effect of polymeric additives on the structure and permeability of poly(vinyl alcohol) asymmetric membranes. *Polymer*, **2000**, 41(15), 5633–5641.
- 36 Lee, H. J.; Won, J.; Lee, H.; Kang, Y. S. Solution properties of poly(amic acid)–NMP containing LiCl and their effects on membrane morphologies. *J. Membr. Sci.*, **2002**, 196(2), 267–277.

- 37 Wang, D.; Li, K.; Teo, W. Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives. *J. Membr. Sci.*, **2000**, 178(1-2), 13–23.
- 38 Arthanareeswaran, G.; Thanikaivelan, P.; Raguime, J. A.; Raajenthiren, M.; Mohan, D. Metal ion separation and protein removal from aqueous solutions using modified cellulose acetate membranes: role of polymeric additives. *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, 55(1), 8–15.
- 39 Fontananova, E.; Jansen, J. C.; Cristiano, A.; Curcio, E.; Drioli, E. Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes. *Desalination*, **2006**, 192(1), 190–197.
- 40 Mohsenpour, S.; Esmailzadeh, F.; Safekordi, A.; Tavakolmoghadam, M.; Rekabdar, F.; Hemmati, M. The role of thermodynamic parameter on membrane morphology based on phase diagram. *J. Mol. Liq.*, **2016**, 224, 776–785.
- 41 Foroutani, K.; Ghasemi, S. M.; Pourabbas, B. Molecular tailoring of polystyrene-block-poly(acrylic acid) block copolymer toward additive-free asymmetric isoporous membranes via SNIPS. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 623, 119099.
- 42 Foroutani, K.; Ghasemi, S. M.; Pourabbas, B. Ordered isoporous membranes from ionic diblock copolymers via SNIPS: optimizing effective factors with a structural survey. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 161, 106554.
- 43 Menut, P.; Su, Y. S.; Chinpa, W.; Pochat-Bohatier, C.; Deratani, A.; Wang, D. M.; Huguet, P.; Kuo, C. Y.; Lai, J. Y.; Dupuy, C. A top surface liquid layer during membrane formation using vapor-induced phase separation (VIPS)—evidence and mechanism of formation. *J. Membr. Sci.*, **2008**, 310(1-2), 278–288.
- 44 Tsai, J. T.; Su, Y. S.; Wang, D. M.; Kuo, J. L.; Lai, J. Y.; Deratani, A. Retainment of pore connectivity in membranes prepared with vapor-induced phase separation. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 362(1-2), 360–373.
- 45 Zsigmondy, R.; Bachmann, W. Über neue Filter. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1918**, 103, 119–128.
- 46 Kim, I. C.; Lee, K. H.; Tak, T. M. Preparation and characterization of integrally skinned uncharged polyetherimide asymmetric nanofiltration membrane. *J. Membr. Sci.*, **2001**, 183(2), 235–247.
- 47 Alkudhiri, A.; Darwish, N.; Hilal, N. Membrane distillation: a comprehensive review. *Desalination*, **2012**, 287, 2–18.
- 48 Kang, G. D.; Cao, Y. M. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes—a review. *J. Membr. Sci.*, **2014**, 463, 145–165.
- 49 Wu, F.; Xu, Z.; Wang, Z.; Shi, Y.; Li, L.; Zhang, Z. Membrane-based air separation for catalytic oxidation of isologifolene. *Chem. Eng. J.*, **2010**, 158(3), 426–430.
- 50 Bouyer, D.; Vachoud, L.; Chakrabandhu, Y.; Pochat-Bohatier, C. Influence of mass transfer on gelation time using VIPS-gelation process for chitin dissolved in LiCl/NMP solvent—modelling and experimental study. *Chem. Eng. J.*, **2010**, 157(2-3), 605–619.
- 51 Wang, D. M.; Wu, T. T.; Lin, F. C.; Hou, J. Y.; Lai, J. Y. A novel method for controlling the surface morphology of polymeric membranes. *J. Membr. Sci.*, **2000**, 169(1), 39–51.
- 52 Ma, D.; McHugh, A. J. The interplay of phase inversion and membrane formation in the drug release characteristics of a membrane-based delivery system. *J. Membr. Sci.*, **2007**, 298(1-2), 156–168.
- 53 Sun, H.; Liu, S.; Ge, B.; Xing, L.; Chen, H. Cellulose nitrate membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase. *J. Membr. Sci.*, **2007**, 295(1), 2–10.
- 54 Zhao, Q.; Xie, R.; Luo, F.; Faraj, Y.; Liu, Z.; Ju, X. J.; Wang, W.; Chu, L. Y. Preparation of high strength poly(vinylidene fluoride) porous membranes with cellular structure via vapor-induced phase separation. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 549, 151–164.
- 55 Ye, Q.; Cheng, L.; Zhang, L.; Xing, L.; Chen, H. Preparation of symmetric network PVDF membranes for protein adsorption via vapor-induced phase separation. *J. Macromol. Sci. B*, **2011**, 50(10), 2004–2022.
- 56 Pinnau, I.; Wind, J.; Peinemann, K. V. Ultrathin multicomponent poly(ether sulfone) membranes for gas separation made by dry/wet phase inversion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29(10), 2028–2032.
- 57 Chen, Z.; Deng, M.; Chen, Y.; He, G.; Wu, M.; Wang, J. Preparation and performance of cellulose acetate/polyethyleneimine blend microfiltration membranes and their applications. *J. Membr. Sci.*, **2004**, 235(1-2), 73–86.
- 58 Peng, Y.; Fan, H.; Dong, Y.; Song, Y.; Han, H. Effects of exposure time on variations in the structure and hydrophobicity of polyvinylidene fluoride membranes prepared via vapor-induced phase separation. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258(20), 7872–7881.
- 59 Li, C. L.; Wang, D. M.; Deratani, A.; Quémener, D.; Bouyer, D.; Lai, J. Y. Insight into the preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes by vapor-induced phase separation. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 361(1-2), 154–166.
- 60 Matsuyama, H.; Teramoto, M.; Nakatani, R.; Maki, T. Membrane formation via phase separation induced by penetration of nonsolvent from vapor phase. I. Phase diagram and mass transfer process. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 74(1), 159–170.

- 61 Bearman, R. J. Statistical mechanical theory of the diffusion coefficients in binary liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32(5), 1308–1313.
- 62 Vrentas, J.; Duda, J. Diffusion of large penetrant molecules in amorphous polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1979**, 17(6), 1085–1096.
- 63 Sacide Alsoy, A.; Ozbas, B. Modeling of asymmetric membrane formation by dry-casting method. *J. Membr. Sci.*, **2004**, 230(1-2), 71–89.
- 64 Montembault, A.; Viton, C.; Domard, A. Rheometric study of the gelation of chitosan in aqueous solution without cross-linking agent. *Biomacromolecules*, **2005**, 6(2), 653–662.
- 65 Venault, A.; Bouyer, D.; Pochat-Bohatier, C.; Vachoud, L.; Faur, C. Investigation of chitosan gelation mechanisms by a modeling approach coupled to local experimental measurement. *AIChE J.*, **2012**, 58(7), 2226–2240.
- 66 Shojaie, S. S.; Krantz, W. B.; Greenberg, A. R. Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process part I. Model development. *J. Membr. Sci.*, **1994**, 94(1), 255–280.
- 67 张学芳; 胡晓宇; 肖长发. 聚合物分离膜成形过程中相分离数值模拟研究进展. *高分子通报*, **2011**, 24(2), 64–72.
- 68 Jansen, J. C.; Buonomenna, M. G.; Figoli, A.; Drioli, E. Asymmetric membranes of modified poly(ether ether ketone) with an ultra-thin skin for gas and vapour separations. *J. Membr. Sci.*, **2006**, 272(1-2), 188–197.
- 69 Krantz, W. B.; Greenberg, A. R.; Hellman, D. J. Dry-casting: Computer simulation, sensitivity analysis, experimental and phenomenological model studies. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 354(1-2), 178–188.
- 70 Al Ansari, Z.; Vega, L. F.; Zou, L. Emulsified oil fouling resistant cellulose acetate-MoS₂-nanocomposite membrane for oily wastewater remediation. *Desalination*, **2024**, 575.
- 71 Mandal, J.; Fu, Y.; Overvig, A. C.; Jia, M.; Sun, K.; Shi, N. N.; Zhou, H.; Xiao, X.; Yu, N.; Yang, Y. Hierarchically porous polymer coatings for highly efficient passive daytime radiative cooling. *Science*, **2018**, 362(6412), 315–319.
- 72 Kesting, R. Concerning the microstructure of dry-RO membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1973**, 17(6), 1771–1785.
- 73 Pervin, R.; Ghosh, P.; Basavaraj, M. G. Tailoring pore distribution in polymer films via evaporation induced phase separation. *RSC Adv.*, **2019**, 9(27), 15593–15605.
- 74 Ghasemi, S. M.; Kholghi, A. Porous films prepared from poly(styrene-co-acrylonitrile)/dichloromethane system via evaporation induced phase separation: structure-thermodynamic aspects. *Prog. Org. Coat.*, **2022**, 168.
- 75 Tsay, C.; McHugh, A. Mass transfer dynamics of the evaporation step in membrane formation by phase inversion. *J. Membr. Sci.*, **1991**, 64(1-2), 81–92.
- 76 Phong, H. Q.; Wang, S. L.; Wang, M. J. Cell behaviors on micro-patterned porous thin films. *Mater. Sci. Eng., B*, **2010**, 169(1-3), 94–100.
- 77 Wang, Y.; Liu, Z.; Huang, Y.; Han, B.; Yang, G. Micropatterned polymer surfaces induced by nonsolvent. *Langmuir*, **2006**, 22(4), 1928–1931.
- 78 Honarbakhsh, S.; Pourdeyhimi, B. Scaffolds for drug delivery, part I: electrospun porous poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/poly(ethylene oxide) hybrid scaffolds. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 46(9), 2874–2881.