

文章编号: 1008-9357(2025)01-0042-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240624002

# 热致相分离法制备用于湿电子化学品纯化的聚苯硫醚微滤膜

曹俊俊, 方传杰, 朱利平

(浙江大学高分子科学与工程学系, 高分子合成与功能构造教育部重点实验室, 杭州 310027)

**摘要:** 采用热致相分离(TIPS)法制备聚苯硫醚(PPS)微滤膜,通过改变冷却浴温度实现了膜结构调控,深入分析了冷却浴温度对膜结构与性能的影响,最终显著提高了膜的渗透通量。在 20 °C 的水冷却浴下,所制备 PPS 膜的正己烷通量达 909 L/(m<sup>2</sup>·h·bar)(1 bar=0.1 MPa)。PPS 微滤膜的耐溶剂性优异,对盐酸和 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP) 14 d 的耐溶剂试验表明,其对 500 nm 颗粒仍有 95% 以上的截留效果。

**关键词:** 膜分离技术; 聚苯硫醚; 热致相分离; 耐溶剂性; 湿电子化学品

中图分类号: O633.3, TQ028.5

文献标志码: A

## Preparation of Polyphenylene Sulfide Microfiltration Membrane via TIPS for the Purification of Wet Chemicals

CAO Junjun, FANG Chuanjie, ZHU Liping

(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** The particle in wet chemicals is an important factor affecting the quality. The prevention and removal of particles are critical research topics. Packaging with clean materials is an effective but expensive way to ensure the quality of wet chemicals. Polyphenylene sulfide (PPS) stands out as a polymer material with exceptional resistance to high temperatures and various solvents. It is also a potential membrane material that meets the solvent and temperature resistance requirements for the separation and purification of various wet chemicals, particularly in harsh separation environments. The thermally induced phase separation (TIPS) method is employed in the fabrication of PPS membranes. Thanks to a reasonable formula and temperature control, the structures of PPS membranes are prepared through a simple process, which achieves a higher permeation flux eventually. The relationship between the structure and properties of the membranes is explored by changing the temperature of the cooling bath. The microstructure of the membranes varies with the temperature of cooling bath. In addition, a lower cooling temperature results in a higher flux. The membrane cooled in a 20 °C water bath, reaches 909 L/(m<sup>2</sup>·h·bar) (1 bar=0.1 MPa) for hexane flux. After immersing the membrane in hydrochloric acid and *N*-methylpyrrolidone (NMP) for 14 d, the PPS membrane shows great solvent resistance. The rejection of the membrane still approaches over 95%.

收稿日期: 2024-06-22

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”计划项目(2023C04036, 2024C03134); 国家自然科学基金(U21A20302, 52373218); 浙江省“万人计划”科技创新领军人才项目(2021R52027); 中央高校基本科研业务费资助

作者简介: 曹俊俊(2001—), 男, 硕士生, 主要研究方向为膜分离以及热致相分离法制膜。E-mail: 22329013@zju.edu.cn

通信联系人: 方传杰, E-mail: fangchuanjie@foxmail.com; 朱利平, E-mail: lpzhu@zju.edu.cn

引用格式: 曹俊俊, 方传杰, 朱利平. 热致相分离法制备用于湿电子化学品纯化的聚苯硫醚微滤膜 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(1): 42-50.

**Citation:** CAO Junjun, FANG Chuanjie, ZHU Liping. Preparation of Polyphenylene Sulfide Microfiltration Membrane via TIPS for the Purification of Wet Chemicals [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(1): 42-50.

Overall, this study highlights the potential application of polyphenylene sulfide membranes in wet chemicals, offering an economical and efficient way to removing particles in harsh environments. Eventually, it focuses on achieving the purification of wet electronic chemicals, solvent recovery, and reducing the costs of production.

**Key words:** membrane separation; polyphenylene sulfide; thermally induced phase separation; solvent resistance; wet chemical

湿电子化学品是指那些主要成分纯度超过 99.99%、杂质离子和微粒数量极少的化学试剂, 主要用于集成电路、液晶显示、太阳能电池、LED 等精细电子领域。行业内, 国际半导体设备和材料协会制定了半导体制程设备安全准则 (SEMI), 将颗粒物大小及浓度作为划分湿电子化学品等级的主要依据。在生产和运输过程中, 不锈钢体装载或环境问题极易造成固体颗粒物污染, 不利于湿电子化学品的生产和使用<sup>[1-3]</sup>。为避免这类污染, 常见的方法包括采用洁净的封装材料和更为严格的运输储存条件, 并确保使用过程中的高度洁净环境, 但这会显著提高使用成本<sup>[4]</sup>。膜分离技术可以实现对湿电子化学品中颗粒物的去除, 从而纯化试剂, 有效降低生产成本, 具有切实的应用价值。当前实际生产过程中, 通过膜分离技术去除湿电子化学品中的颗粒物并提升其纯度已成为现实, 有效降低了生产成本。然而, 膜材料仍是膜分离技术在该领域应用受限的主要因素。湿电子化学品的种类(酸、碱、盐和有机试剂等)较多, 其实际生产环境通常具有腐蚀、高温等情况<sup>[5,6]</sup>。目前, 美国戈尔已成功实现了以聚四氟乙烯 (PTFE) 材料为主的高性能滤芯的商业化, 并在湿电子化学品纯化领域取得了优异的成绩<sup>[7,8]</sup>。然而, 用于湿电子化学品纯化的膜材料仍十分有限<sup>[9]</sup>, PTFE 综合性能优越而加工困难, 多数常见膜材料加工性能优越却适用范围有限。因此, 寻找合适的易加工、高性能耐溶剂膜材料, 制备高性能、广泛适用的分离膜以处理湿电子化学品颗粒物污染尤为重要。

聚苯硫醚 (PPS) 耐高温、耐溶剂性能优异。PPS 高分子链由苯环和硫原子交替排列构成, 主链中的苯环结构增强了分子链的刚性, 而硫原子则提供了一定的柔韧性。这种高对称性的链结构易于结晶, 使 PPS 具有高度的结构稳定性、卓越的环境耐受性。PPS 玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 约为 85 °C, 熔融温度约为 285 °C。研究表明, 在 200 °C 以下, 除强氧化剂外, PPS 几乎不溶于任何溶剂。在常温下, PPS 能抵抗几乎所有酸、碱、盐和有机溶剂的腐蚀。由于 PPS 的结晶度较高, 即使处于良溶剂中, PPS 也能维持良好的尺寸稳定性, 并能在 200 °C 的环境下长期使用<sup>[10-15]</sup>。现有的材料中, PPS 的耐腐蚀、耐化学性能仅次于 PTFE, 且加工性和成膜性更好。PPS 膜主要有平板膜与纤维膜两类, 一般采用热致相分离 (TIPS) 法来制备<sup>[16,17]</sup>。目前 PPS 作为工业除尘袋材料已经商业化成熟, PPS 优异的性能使其在油水分离、污水处理等恶劣环境下的应用取得了预期效果<sup>[18,19]</sup>, 此外, PPS 分离膜在锂电池领域也展现了良好的应用前景<sup>[20]</sup>。然而, 由于 PPS 铸膜液对温度敏感、室温固化速率快, 使膜成型难度增大, 从而对温度控制的要求相应提高, 给膜制备工艺及其结构性性能调控带来了挑战。

本文采用 PPS/二苯甲酮 (DPK) 二元稀释体系制备铸膜液进行 TIPS 法铸膜, 流程简单、影响因素少、膜结构控制简单<sup>[21,22]</sup>。通过研究 TIPS 过程中铸膜液配方以及冷却浴条件, 成功制备了通量高且耐溶剂的 PPS 多孔膜, 并对该膜的溶剂耐受性和膜性能进行了表征。本文为湿电子化学品纯化应用提供了可靠的膜材料与膜分离方案。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

PPS: 牌号 3514, 浙江新和成特种材料有限公司; DPK: 分析纯, 上海易恩化学技术有限公司; *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP): 分析纯, 上海迈瑞尔生化科技有限公司; 正己烷、乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 曲拉通 X-100 乳化剂: 分析纯, 京博奥森生物技术有限公司; 盐酸: 化学纯,  $w=36\%$ , 国药集团化学试剂有限公司; 聚苯乙烯 (PS) 微球悬浊液: 500 nm,  $w=2.5\%$ , 南通飞宇生物科技有限公司。

### 1.2 测试与表征

差示扫描量热 (DSC) 分析: 美国 TA 公司 DSC25 型差示扫描量热仪, 样品为 PPS/DPK 熔融混合物微量粉末, 升温与降温速率均为 10 °C/min, 氮气气氛, 绘制温度为 50~330 °C 的升温与降温曲线。

偏光显微镜(POM): 日本 Olympus 公司 BX50 型, 将样品升温至 300 °C, 随后以 10 °C/min 的速率进行降温, 观察动态降温过程中的结晶变化并记录对应温度, 得到不同样品的浊点温度, 并结合 DSC 的实验数据, 绘制出 PPS/DPK 的二元相图。

傅里叶红外光谱(FT-IR): 美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet iS20 型红外光谱仪, 取片状样品直接测试, 扫描范围为 500~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。

接触角测量: 瑞典 Biolin 公司 Theta Flex 型接触角测量仪, 在膜样品的平整表面滴体积为 50  $\mu\text{L}$  的水滴, 拍照并测量其接触角。

原子力显微镜(AFM): 德国 Bruker 公司 Dimension® Icon™型, 观察样品表面的结构形貌及粗糙度, 样品的扫描范围为 10  $\mu\text{m}^2$ 。

扫描电子显微镜(SEM): 韩国 COXEM 公司 EM-30+型, 样品使用液氮冷冻脆断, 真空喷金 30 s, 观察膜表面与截面形貌。

动态光散射(DLS): 英国 Malvern Panalytical 公司 Zetasizer Advance Pro 型动态光散射仪, 采用默认设置, 测试墨水稀释液的粒径及分布, 评估膜孔径及其筛分效应。

紫外-可见分光光度(UV-Vis)分析: 日本岛津 UV-2600i 型分光光度计, 扫描范围为 200~1400 nm, 选择合适特征峰后, 再进行浓度测试(本文中的特征峰位置为 293 nm)。

膜最大孔径: 根据 GB/T 32361—2015<sup>[22]</sup> 测试膜的最大孔径, 膜固定器为定制, 直径 47 mm, 室温(25 °C)下, 以乙醇作为测试液体。将膜样品预先浸泡于乙醇中 2 h, 随后置于膜固定器中, 注入乙醇测试液至液面高于膜表面 2~3 mm, 缓慢增加气体压力, 记录产生第一串连续气泡的压力。通过公式(1)计算得到膜最大孔径( $d$ ):

$$d = C\gamma/p \quad (1)$$

其中:  $C$  为常数 2960;  $\gamma$  为测试液体的表面张力,  $\text{mN/m}$ ;  $p$  为测试压力,  $\text{Pa}$ 。室温下, 以乙醇作为测试液体时,  $C\gamma$  为固定值  $6.38 \times 10^4 \text{ mN/m}$ 。

膜孔隙率<sup>[23]</sup>: 将膜样品剪裁为 1  $\text{cm} \times 1 \text{ cm}$  的小片, 60 °C 下干燥 1 h, 干膜质量标记为  $m_f$  (g), 干燥前后, 膜的质量损失要小于 0.2 mg, 否则重复此干燥步骤, 直至质量损失小于 0.2 mg。干膜采用数显测厚仪测定膜厚度, 计算出膜的表观体积( $V_f$ ,  $\text{cm}^3$ ), 采用公式(2)计算膜表观密度( $\rho_f$ ):

$$\rho_f = m_f/V_f \quad (2)$$

用密度法测膜的孔隙率( $P$ ), 公式为:

$$P = (1 - \rho_f/\rho) \times 100\% \quad (3)$$

其中:  $\rho_f$  为表观密度,  $\text{g/cm}^3$ ;  $\rho$  为理论密度, 1.35  $\text{g/cm}^3$ 。

膜通量: 超滤杯为中国山东博纳集团定制, 选择正己烷与纯水作为液体进行膜通量测试, 采用 PS 的水悬浊液进行截留测试。膜有效面积约为 3.14  $\text{cm}^2$ , 压力为 1 bar (1 bar = 0.1 MPa)。为提高测试的稳定性和准确性, 每次测试须流速稳定后开始取样。膜通量计算公式为:

$$J = V/(Atp) \quad (4)$$

其中:  $J$  为膜通量,  $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ;  $V$  为流过液体体积,  $\text{L}$ ;  $A$  为有效膜面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为透过时间,  $\text{h}$ ;  $p$  为压力,  $\text{bar}$ 。

截留率: 将膜分别浸泡于 pH=1 的盐酸和纯 NMP 中, 测试 14 d 内 PPS 膜对 PS 微球的截留性能变化。PS 微球截留原液的制备: 将 PS 微球悬浊液用纯水稀释 100 倍, 并加入悬浊液 3 倍体积的曲拉通增溶。利用紫外-可见光谱测定截留前后液体中的 500 nm 微球浓度变化, 截留率( $R$ )计算公式为:

$$R = (c_0 - c_1)/c_0 \quad (5)$$

其中:  $c_0$ 、 $c_1$  分别为初始微球浓度与滤液中微球浓度,  $\text{mol/L}$ 。

### 1.3 PPS 膜的制备

PPS 多孔膜通过 TIPS 方法制备(图 1), 稀释剂为 DPK。铸膜液中 PPS 的质量分数( $w(\text{PPS})$ )分别为 10%、20%、30%、40%、50% 和 60%。首先, 按照比例将 PPS 树脂和 DPK 固体称量并置于三颈烧瓶中(PPS 与 DPK

的总质量为 40.00 g), 随后置于 40 °C 烘箱内烘干 10 min 得到干燥原料; 然后将烧瓶置于 240 °C 油浴锅中加热, 观察混合物的熔融情况, 待形成均匀澄清的铸膜液后, 迅速冷却即得到 PPS/DPK 固体混合物(由于铸膜液熔融温度越低, 越利于对膜的结构与性能进行调控<sup>[24]</sup>, 因此采用熔融温度较低的铸膜液配方制膜); 最后将铸膜液倒入预热温度为 280 °C 的电热台上进行刮膜, 随后立刻将其置于水槽中冷却 20 min 后取出, 在乙醇中萃取 12 h 以除去 DPK。以冷却浴温度(20、40、60 °C 和 80 °C)作为变量对膜样品的孔径等参数进行调控, 所得膜样品分别标记为 PPS-20, PPS-40, PPS-60 和 PPS-80。

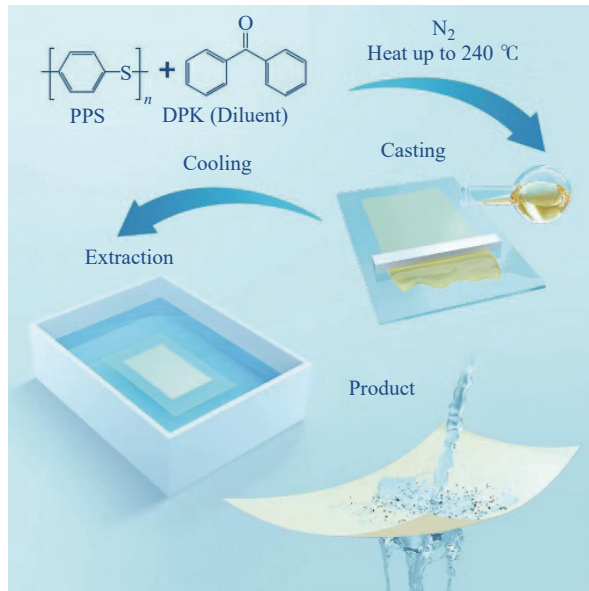


图 1 TIPS 法制备 PPS 膜流程

Fig. 1 Process of preparing PPS membrane by TIPS method

## 2 结果与讨论

### 2.1 PPS/DPK 的特征温度

图 2(a)所示为 PPS/DPK 的  $T_g$ 、结晶温度( $T_c$ )、熔融温度( $T_m$ )随  $w(\text{PPS})$  的变化规律。DPK 的熔点为 50 °C。 $w(\text{PPS})$  对 PPS/DPK 的  $T_g$  影响较小。 $T_g$  是高分子链段开始运动的温度, 稀释剂并不能促进 PPS 结晶相中链段的“低温解冻”, 对于 PPS 无定形部分, 由于升温较快, 溶胀时间有限, 低温下稀释剂 DPK 与 PPS 相容性较差, 因此稀释剂无法有效溶胀 PPS 从而减小分子链间的相互作用力, PPS 受稀释剂 DPK 影响极小, PPS/DPK 的  $T_g$  始终保持在 90 °C 左右。随着  $w(\text{PPS})$  增加, 体系的  $T_c$  和  $T_m$  均呈现上升趋势。这主要是由于稀释剂 DPK 含量降低, 导致体系的相容性下降。可见稀释剂含量对于加热过程中的体系相容性影响显著, 铸膜液配方直接影响铸膜液体系的相容性、相转换时间、膜结构及膜性能。

### 2.2 PPS/DPK 体系的二元相图

PPS/DPK 的二元相图如图 2(b)所示。当  $w(\text{PPS})$  为 46% 左右时, 浊点曲线与结晶曲线相交, 即为 PPS/DPK 体系的偏晶点<sup>[25]</sup>。由此可知, 当  $w(\text{PPS}) < 46\%$  时, 体系发生液-液相分离, 成膜机理为旋节分相, 易形成海绵状或枝状结构; 当  $w(\text{PPS}) > 46\%$  时, 以固-液相分离为主, 成膜机理为成核生长, 球状结晶为其典型结构特征<sup>[26]</sup>。综合考虑温度、膜结构以及孔隙率等因素, 确定  $w(\text{PPS})=40\%$  的 PPS/DPK 为本文的铸膜液体系。

### 2.3 PPS 膜的 FT-IR 谱图

图 2(c)所示为 PPS 膜的 FT-IR 谱图。以 PPS-20 为例, 根据相关研究<sup>[27,28]</sup>, PPS 的特征峰归属如下: 1573、1470、1387  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环的 C—C 面内伸缩振动峰; 1007  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环的 C=CH 面内变形振动峰; 1092  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—S 面内伸缩振动峰; 817、807  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环的 C—H 面外变形振动峰, 其呈现双峰是由于 PPS 的半结晶特性, 无定形相与结晶相存在吸收差异。此外, 稀释剂 DPK 的羰基理论特征峰位置为 1750~1680  $\text{cm}^{-1}$ , 而在此范围内未观察到有明显的吸收峰, 表明 DPK 已几乎去除。

## 2.4 水接触角

PPS 膜的水接触角测试结果如图 2(d) 所示。PPS-20、PPS-40、PPS-60 及 PPS-80 膜的水接触角分别为  $108^\circ$ 、 $98^\circ$ 、 $86^\circ$ 、 $84^\circ$ ，表明 PPS 膜具有较强的疏水性。随着冷却浴温度的增加，膜的水接触角降低。这表明低的冷却温度有助于增加 PPS 膜的疏水性，这可能是由于低温导致相分离速率加快，形成了更多的表面孔隙结构，从而提高了膜表面粗糙度，最终提高了膜表面的水接触角<sup>[29]</sup>。

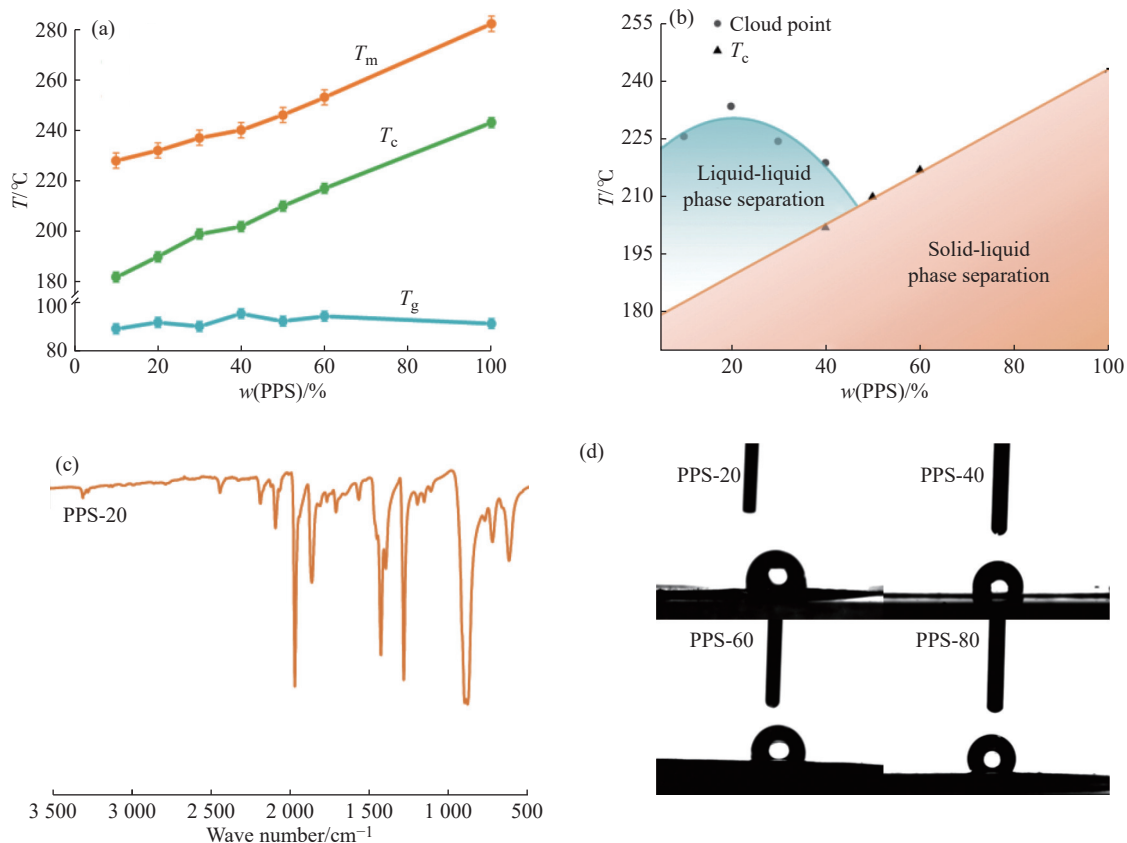


图 2 (a) PPS/DPK 的  $T_g$ 、 $T_c$ 、 $T_m$ ; (b) PPS/DPK 二元体系的温度-成分相图; (c) PPS-20 的 FT-IR 谱图; (d) PPS 膜的水接触角  
Fig. 2 (a)  $T_g$ 、 $T_c$ 、 $T_m$  of PPS/DPK; (b) Temperature-component phase diagram of the PPS/DPK binary system; (c) FT-IR spectrum of PPS-20; (d) Water contact angle of PPS membranes

## 2.5 PPS 膜的微观形貌

铸膜液发生固-液相分离时，相分离时间较长，倾向于形成球状结构；发生液-液相分离时，相分离时间短，倾向于形成海绵状结构或枝状结构<sup>[25,30]</sup>。随着冷却温度的降低，冷却速率增大，铸膜液的稳定性下降，导致相分离时间缩短<sup>[24,31]</sup>。PPS 膜的表面和断面 SEM 照片如图 3(a, b) 所示。随着冷却温度的降低，膜表面孔隙率增加，这表明在较低的冷却温度下，铸膜液稳定性较差，膜表面更容易成孔。除了孔隙率明显变化外，膜表面的整体结构差异较小，均呈现出枝状结构，但是膜截面结构变化显著，PPS-80 的截面呈现明显的颗粒状结构，为固-液相分离机制主导。进一步对比发现，PPS-80 膜的球状颗粒结构明显且分布较均匀，PPS-60 膜和 PPS-40 膜则无明显的球状颗粒生成，整体上呈现细密的海绵状孔隙，PPS-40 膜还出现了部分枝状结构。PPS-20 膜则枝状结构成了主体结构。

图 3(c) 所示为膜的 AFM 图像，展示了膜的表面起伏及粗糙度，呈现出与 SEM 表面图像一致的变化趋势，通过软件系统计算得出表面平均粗糙度 ( $R_a$ )，PPS-20、PPS-40、PPS-60、PPS-80 的  $R_a$  分别为 63.7、51.3、46.1、39.7 nm。随着冷却浴温度的上升， $R_a$  降低，PPS 膜表面的粗糙度减小，与前文的膜接触角测试结果一致。由此可知，通过调节冷却浴温度，可以实现对 PPS 膜表面和截面孔结构的调控。

## 2.6 膜的渗透截留性能和孔隙率

PPS 膜的渗透性能如图 4(a) 所示。随着冷却浴温度的变化，膜的水通量显著下降。冷却浴温度最低的 PPS-20 膜样品的水通量最高，达到  $345 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ ；PPS-80 膜样品的水通量不足  $50 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 。正己烷的

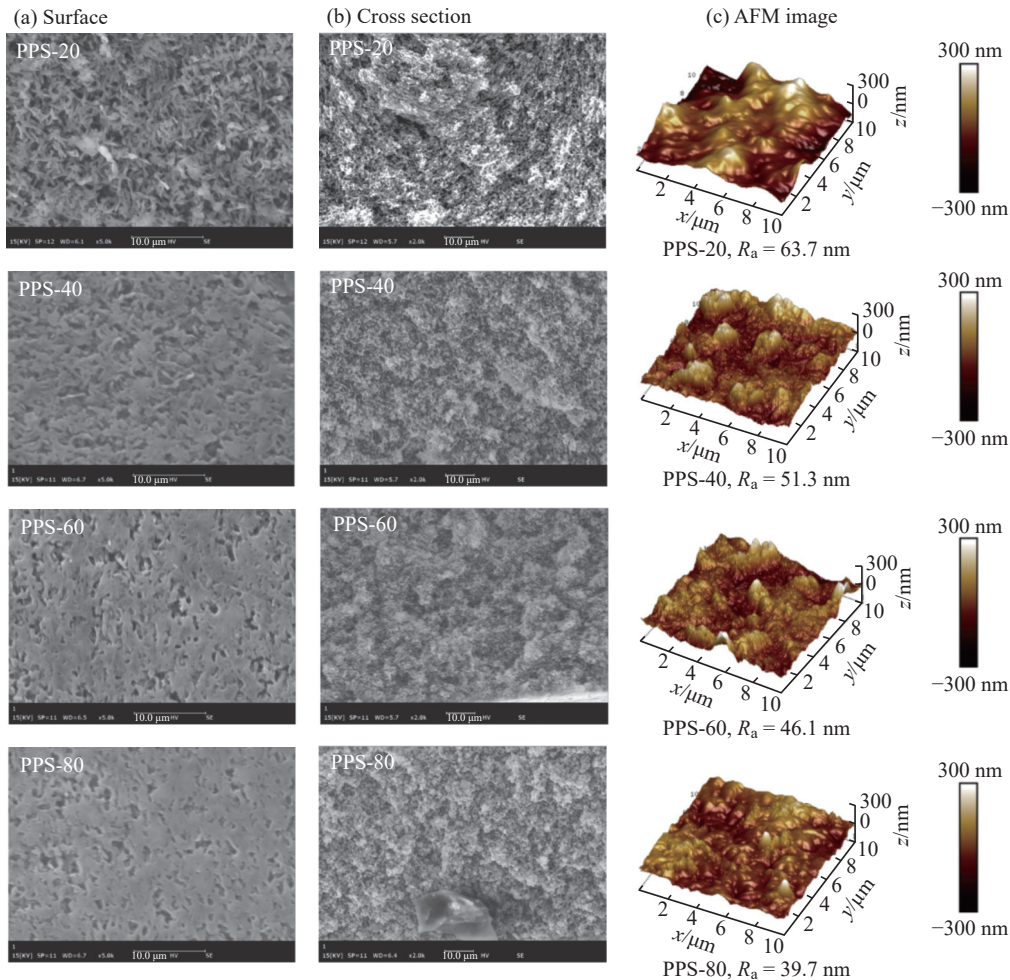


图 3 PPS 膜(a)表面与(b)截面的 SEM 照片以及(c)三维 AFM 图像

Fig. 3 SEM images of (a) surface and (b) cross section and (c) three-dimensional AFM images of PPS membrane

渗透通量也呈现出类似的趋势。冷却浴的温度越低,相分离越快,PPS 固化结晶的空间尺度越小,有助于提高 PPS 膜的孔隙率,与图 3 中 SEM 图像结果符合。相比较于水的渗透通量,因为膜的疏水亲油特性,PPS-20 膜的正己烷渗透通量达到  $909 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ 。由此可知,通过改变冷却浴温度,可以实现对膜渗透通量的调控。

PPS 膜对墨汁稀释液中颗粒物的截留性能如图 4(b)所示。实验中观察到,截留前后的墨汁稀释液颜色变化明显,滤出液为澄清透明状态,大多数碳颗粒已被成功截留。DLS 的测试表明 PPS 膜能够有效截留 300 nm 以上颗粒物。此外,各膜样品的截留液中颗粒物大小及分布均未呈现明显规律。

PPS 膜的最大孔径如图 4(c)所示。PPS-20 的最大孔径最小,为 345 nm; PPS-60 其次,为 348 nm; PPS-40 最大孔径为 382 nm; PPS-80 的最大孔径最大,为 409 nm。各膜样品的最大孔径并未随冷却浴温度出现明显规律性变化。结合以上实验结果,认为 TIPS 法中温度对膜孔径影响不明显,主要影响其孔隙率,使得通量增加,但是对截留性能影响不大。此外,以上结果表明所制备的膜样品可以有效截留 300 nm 的微颗粒,这已经符合湿电子化学品 SEMI 标准<sup>[28]</sup>等级中 G3 级别要求,表明 PPS 膜在湿电子化学品纯化过程中具有应用潜力。

PPS 膜孔隙率测试结果如图 4(d)所示,冷却温度越低,冷却速率越快,其膜孔隙率越高,其中 PPS-20 的孔隙率最高,达 44.05%, PPS-80 孔隙率最低,为 34.31%。这同时印证了电镜与粗糙度中对孔隙率的判断结果。

综上所述, TIPS 法制备 PPS 膜过程中,通过调节冷却浴温度,可以在提高膜通量的同时,不影响膜孔径及其筛分效应,从而得到性能优异的 PPS 膜样品。

## 2.7 膜的耐溶剂性能

采用  $\text{pH}=1$  的盐酸和 NMP 纯溶液对 PPS-20 膜进行耐受性测试,采用 500 nm 的 PS 微球颗粒作为污染物对 PPS-20 膜截留性能进行测试,评估其耐受性。如图 4(e)所示, PPS-20 膜浸没在 NMP 溶液中 6 d 后,截留性

能依然保持在 100% 左右,浸没 14 d 后,截留性能依然保持在 95% 以上。在强酸中浸泡,PPS-20 膜的截留性能 10 d 内未见明显变化。这表明 PPS 微孔膜具有优异的耐溶剂性能和耐酸性能,适用于苛刻环境下湿电子化学品的分离和纯化过程。

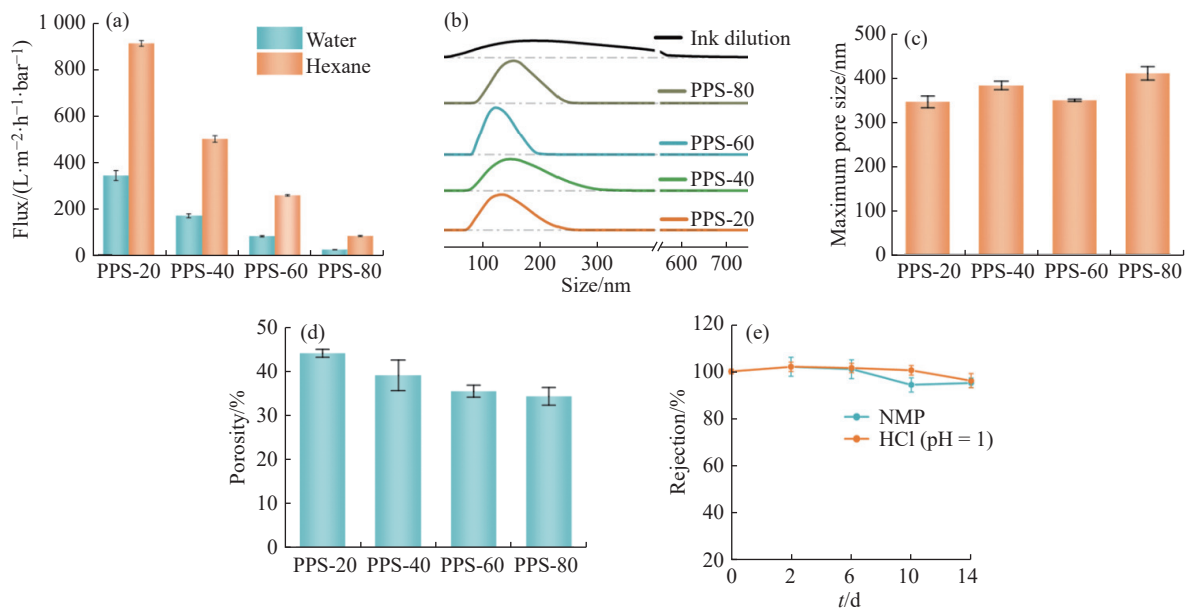


图 4 冷却温度对膜(a)渗透性能和(b)截留性能的影响; PPS 膜的(c)最大孔径和(d)孔隙率; (e)截留性能随耐受时间的变化  
Fig. 4 Influence of cooling temperature on (a) permeability and (b) retention performance of PPS membranes; (c) Maximum pore size and (d) porosity of PPS membranes; (e) Changes in retention performance with endurance time

### 3 结 论

(1) 采用 DPK/PPS 稀释剂体系,通过调节二元体系配比,降低了 TIPS 过程中对温度的要求,成功制备了 PPS 微滤膜。

(2) 通过优化冷却浴温度,有效提升了 PPS 膜孔隙率,进而提高了膜通量。

(3) 所制备的 PPS 膜展现出优异的耐溶剂性能,无需经过任何处理即可耐受强酸和有机溶剂侵蚀,适用于湿电子化学品领域对颗粒污染物的去除。

#### 参考文献:

- [1] 穆启道. 超净高纯试剂的现状、应用、制备及配套技术 [J]. *化学试剂*, 2002, 24(3): 142-145.  
MU Q D. The actuality application preparation and assistant technologies of ultra-clean and high pure chemical reagents [J]. *Chemical Reagents*, 2002, 24(3): 142-145.
- [2] 杨昀. 微电子工业对超净高纯化学品的质量要求 [J]. *云南化工*, 2009, 36(5): 35-42.  
YANG J. Quality requirement for ultra clean and high purity chemicals in the microelectronic industry [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2009, 36(5): 35-42.
- [3] 邱祥海. 洁净材料在腐蚀性湿电子化学品生产中的应用 [J]. *硫酸工业*, 2023(3): 4-6.  
QIU X H. Application of clean materials in the production od corrosive wet electronic chemicals [J]. *Sulphuric Acid Industry*, 2023(3): 4-6.
- [4] 高媛媛, 张广平, 宋宽广, 郝偲蓉, 郑远洋. 超净高纯试剂的制备、检测及包装技术进展 [J]. *化学试剂*, 2014, 36(8): 713-718.  
GAO Y Y, ZHANG G P, SONG K G, HAO L R, ZHENG Y Y. Progress of preparation, detection, packaging technology about ultra-clean and high-purity reagents [J]. *Chemical Reagents*, 2014, 36(8): 713-718.
- [5] SÁNCHEZ-ARÉVALO C M, VINCENT-VELA M C, LUJÁN-FACUNDO M J, ÁLVAREZ-BLANCO S. Ultrafiltration with

- organic solvents: A review on achieved results, membrane materials and challenges to face [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 177: 118-137.
- [6] ALI S, SHAH I A, IHSANULLAH I, FENG X S. Nanocomposite membranes for organic solvent nanofiltration: Recent advances, challenges, and prospects [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136329.
- [7] 涂闽. 戈尔系列筒式过滤芯首次亮相 2010 上海国际半导体设备暨材料展 [J]. *上海化工*, 2010, 35(4): 38.  
TU M. Gore series cylindrical filter cartridge made its debut at the 2010 Shanghai international semiconductor equipment and materials exhibition [J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2010, 35(4): 38.
- [8] GARBOLEWSKI M D. 戈尔的高性能过滤芯 [J]. *电子工业专用设备*, 2010, 39(4): 54.  
GARBOLEWSKI M D. Gore's high-performance filter cartridge [J]. *Electronic Industry Specialized Equipment*, 2010, 39(4): 54.
- [9] 许亚夫, 邹大江, 熊俊. 滤膜材料及微滤技术的应用 [J]. *中国组织工程研究与临床康复*, 2011, 15(16): 2949-2952.  
XU Y F, ZHOU D J, XIONG J. Application of membrane materials and microfiltration technology [J]. *Chinese Journal of Tissue Engineering Research*, 2011, 15(16): 2949-2952.
- [10] 杨焯. 聚苯硫醚基微孔膜的制备及其应用研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2019.  
YANG C. Preparation and application of polyphenylene sulfide-based microporous membranes [D]. Tianjin: Tiangong University, 2019.
- [11] 李方舟, 张翀, 尹立, 刘随军, 黄兆阁. 聚苯硫醚基复合材料研究进展 [J]. *塑料科技*, 2015, 43(5): 90-94.  
LI F Z, ZHANG C, YI L, LIU S J, HUANG Z G. Research progress on PPS matrix composites [J]. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(5): 90-94.
- [12] 王金宝. 聚苯硫醚的聚合、改性及应用进展 [J]. *上海塑料*, 2023, 51(4): 7-12.  
WANG J B. Progress in polymerization, modification and application of polyphenylene sulfide [J]. *Shanghai Plastics*, 2023, 51(4): 7-12.
- [13] 张伟元, 高原, 张马亮, 李振环. 聚苯硫醚分离膜材料研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(6): 127-132.  
ZHANG W Y, GAO Y, ZHANG M L, LI Z H. Research progress of polyphenylene sulfide separation membrane materials [J]. *Membranes Science and Technology*, 2020, 40(6): 127-132.
- [14] 徐俊怡, 刘钊, 洪瑞, 王孝军, 龙盛如, 张刚, 杨杰. 聚苯硫醚的产业发展概况与复合改性进展 [J]. *中国材料进展*, 2015, 34(12): 883-889.  
XU J Y, LIU Z, HONG Y, WANG X J, LONG S R, ZHANG G, YANG J. Progress in industry development and modification of polyphenylene sulfide [J]. *Materials China*, 2015, 34(12): 883-889.
- [15] 范婷婷. 聚苯硫醚多孔膜的制备及其应用研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2019.  
FAN T T. Preparation of polyphenylene sulfide porous membrane and its application [D]. Tianjin: Tiangong University, 2019.
- [16] DING H Y, ZENG Y M, MENG X F, TIAN Y, SHI Y Q, JIAO Q Z. Porous polyphenylene sulfide membrane with high durability against solvents by the thermally induced phase-separation method [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(3): 2959-2966.
- [17] GAO Y, ZHOU X H, ZHANG M L, LYU L H, LI Z H. Polyphenylene sulfide-based membranes: Recent progress and future perspectives [J]. *Membranes*, 2022, 12(10): 924.
- [18] FAN T, MIAO J, LI Z, CHEN B. Bio-inspired robust superhydrophobic-superoleophilic polyphenylene sulfide membrane for efficient oil/water separation under highly acidic or alkaline conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 11-22.
- [19] YANG C, HAN N, WANG W, ZHANG W X, HAN C Y, CUI Z Y, ZHANG X X. Fabrication of a PPS microporous membrane for efficient water-in-oil emulsion separation [J]. *Langmuir*, 2018, 34(36): 10580-10590.
- [20] LUO D, CHEN M, XU J, YIN X Z, WU J. Polyphenylene sulfide nonwoven-based composite separator with superior heat-resistance and flame retardancy for high power lithium ion battery [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 157: 119-125.
- [21] 陈承, 朱利平, 朱宝库, 徐又一. 热致相分离法制备聚合物微孔膜的研究进展 [J]. *功能材料*, 2011, 42(12): 2124-2129.  
CHEN C, ZHU L P, ZHU B K, XU Y Y. Progress in preparation of polymer microporous membrane via thermally induced phase separation [J]. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42(12): 2124-2129.
- [22] 国家标准. GB/T 32361—2015. 分离膜孔径测试方法: 泡点和平均流量法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.  
National Standard. GB/T 32361—2015. Method for Pore Size Characterization of Membranes by Bubble Point and Mean Flow

- Rate[S]. Beijing: Standardization Press of China, 2015.
- [23] 王旭亮, 李宗雨, 董泽亮, 赵静红, 潘献辉, 郝军. 水处理用有机平板膜孔隙率三种测试方法比较 [J]. *工业用水与废水*, 2019, 50(5): 57-62.  
WANG X L, LI Z Y, DONG Z L, ZHAO J H, PAN X H, HAO J. Comparison of three testing methods for porosity of organic flat membrane used in water treatment [J]. *Industrial Water and Wastewater*, 2019, 50(5): 57-62.
- [24] ZHENG H, ZHU S C, YU W, ZHOU C X. Comparison of various solvents for poly(phenylene sulfide) microporous membrane preparation via thermally induced phase separation [J]. *Journal of Macromolecular Science: Part B*, 2014, 53(9): 1477-1496.
- [25] DING H Y, ZHANG Q, WANG F M, TIAN Y, WANG L Y, SHI Y Q, LIU B Q. Structure control of polyphenylene sulfide membrane prepared by thermally induced phase separation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(6): 3280-3286.
- [26] van de WITTE P, DIJKSTRA P J, van den BERG J W A, FENJEN J. Phase-separation processes in polymer-solutions in relation to membrane formation [J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 117(1-2): 1-31.
- [27] 周宇. 纤维级聚苯硫醚合成、表征与性能研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2011.  
ZHOU Y. Synthesis, characterization and properties of fiber-grade polyphenylene sulfide[D]. Tianjin: Tiangong University, 2011.
- [28] 于晓燕, 张贵忠. 聚苯硫醚的红外光谱研究 [J]. *红外与毫米波学报*, 1991, 10(1): 61-66.  
YU X Y, ZHANG G Z. Study of infrared spectroscopy for polyphenylene sulfide [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 1991, 10(1): 61-66.
- [29] YANG C, TARTAGLINO U, PERSSON B N J. Influence of surface roughness on superhydrophobicity [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 97(11): 116103.
- [30] TANG Y, LIN Y, FORD D M, QIAN X H, ROSARIO CERVELLERE M, MILLETT P C, WANG X L. A review on models and simulations of membrane formation via phase inversion processes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 640: 119810.
- [31] HE Z C, REN H Q, LI J F, HUANG T J, ZHANG S C, LIU P Q. Optimization of structure and properties of polyphenylene sulfide porous membrane by controlling the process of thermally induced phase separation [J]. *Polymer International*, 2020, 69(9): 813-821.

(责任编辑: 盛勤)