

• 研究论文 •

PSF/TiO₂ 杂化超滤膜形成过程的热力学和动力学研究

杨亚楠^{*a} 张会轩^{*a} 王 鹏^b 张明耀^a 杨海东^a
胡明忠^a 金 晶^a

(^a 长春工业大学 长春 130012)

(^b 哈尔滨工业大学市政环境工程学院绿色化学与技术研究中心 哈尔滨 150090)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了不同纳米 TiO₂ 含量的聚砜(PSF)/TiO₂ 杂化超滤膜, 研究了 TiO₂ 浓度对聚砜铸膜液流变学及热力学性质的影响, 构建了计算成膜过程中表观扩散系数(D_a)的新方法, 求出不同 TiO₂ 浓度及温度下的 D_a 值, 进而剖析了铸膜液流变学和热力学性质的变化对成膜动力学的影响. 并通过扫描电镜观察、杂化膜孔隙率和超滤性能的测试考察了表观扩散系数与膜结构和性能的关系. 结果表明, 加入 TiO₂ 溶胶的 PSF 铸膜液由牛顿流体转变为非牛顿流体, 其粘度随 TiO₂ 浓度增大而增大. TiO₂ 的加入减小了铸膜液对非溶剂的容纳能力, 加速铸膜液的液-液相分离, 同时 TiO₂ 引起的热力学促进作用和流变学阻碍作用相互竞争, 共同影响 D_a 的变化. 实验得出, D_a 随温度升高而增大, 随 TiO₂ 浓度的增大有先增大后减小的趋势. 表观扩散系数 D_a 与膜的结构和性能具有很好的相关性并能直观地描述整个成膜过程.

关键词 聚砜; 二氧化钛; 有机-无机杂化膜; 流变学和热力学性质; 表观扩散系数

Kinetic and Thermodynamic Research of Polysulfone/TiO₂ Hybrid Ultrafiltration Membrane

YANG, Ya-Nan^{*a} ZHANG, Hui-Xuan^{*a} WANG, Peng^b ZHANG, Ming-Yao^a
YANG, Hai-Dong^a HU, Ming-Zhong^a JIN, Jing^a

(^a Changchun University of Technology, Changchun 130012)

(^b Research Center for Green Chemistry and Technology, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract Polysulfone (PSF)/TiO₂ hybrid ultrafiltration (UF) membranes with different nano-sized TiO₂ content were prepared by sol-gel method. The effects of TiO₂ concentration on the rheological and thermodynamic properties of PSF casting solution were studied firstly. A new method used to calculate apparent diffusion coefficient (D_a) in membrane formation process was founded subsequently. After calculating D_a under different conditions, the effects of the rheological and thermodynamic properties on the kinetics of membrane formation were examined and the relationships of D_a , membrane structure and UF performance were evaluated through the methods of SEM observation, porosity test and UF experiments finally. The results showed that the rheological properties of casting solution were changed from Newtonian viscous behavior to non-Newtonian viscous behavior, and the viscosities of casting solution were increased by the addition of TiO₂. The addition of TiO₂ also reduced the miscibility of PSF solution with non-solvent, leading to thermodynamic enhancement for phase inversion. The diffusion behavior of solvent and non-solvent in membrane formation was strongly influenced by the complex correlation between thermodynamic enhance-

* E-mail: nancyang556@tom.com; zhanghx@mail.ccut.edu.cn

Received October 7, 2006; revised December 25, 2006; accepted March 6, 2007.

国家 863 计划(No. 2004AA304020)资助项目.

ment and rheological hindrance due to TiO₂ addition. D_a increased with the increase of temperature. However, it increased firstly and then decreased with the increase of TiO₂ concentration. Moreover D_a had an accordant pertinence with membrane structure and properties, and could describe the entire membrane formation intuitively.

Keywords polysulphone; TiO₂; organic-inorganic hybrid membrane; rheological and thermodynamic properties; apparent diffusion coefficient

近年来随着膜技术的广泛应用与发展,在聚合物膜材料中引入纳米无机粒子以提高聚合物膜的综合性能受到了许多研究者的关注.大部分报道指出^[1-4],在分子铸膜液中加入一定量的无机纳米粒子有利于在成膜时抑制大孔穴的形成和发展,提高孔的贯通性和增加膜的表面孔数及孔隙率,并在保持截留率的情况下,改善膜的渗透性.另外,还可以增加膜的机械强度和热稳定性,延长膜的使用寿命,降低成本等.因此,有机-无机复合膜的研究与应用已成为膜分离领域的热点.浸入沉淀相转化法是制备有机-无机膜的主要方法,成膜过程中所产生的动力学和热力学行为是决定膜结构和性能的主要因素.目前有机-无机膜成膜机理的相关报道很少.了解无机纳米粒子在成膜过程中的行为及其所带来的动力学和热力学变化,对有机-无机膜的发展和应用具有重要意义.本文在成功制备 PSF/TiO₂ 有机-无机杂化膜的基础上,首次研究了有机-无机杂化膜成膜过程的热力学和动力学行为,并重点研究了铸膜液的流变学及热力学性质对成膜动力学的影响,构建出求算表观扩散系数的新方法,建立了以表观扩散系数为参数的成膜动力学评价方法;同时也考察了表观扩散系数与膜结构和性能的关系.

1 仪器与材料

1.1 仪器

UVPC-240 型可见-紫外分光光度计,日本岛津公司; D-971 型无极调速电动搅拌器,郑州长城科工贸有限公司; SCM-300 型超滤杯,中国科学院上海应用物理所膜分离技术研究发展中心; FD-1 型冷冻干燥器,北京博医康技术公司; PHS-3C 型精密酸度计(附玻璃和甘汞电极),上海雷磁分析仪器厂. 旋转流变仪, MCR300 型,德国 Physica 公司.

1.2 材料

聚砜(PSF, $\eta = 0.67$),上海曙鹏特种工程塑料有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30),德国进口分装; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC, 化学纯),天津化学试剂有限公司; *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, 化学纯),天津市科密欧

化学试剂开发中心; 牛血清蛋白(BSA, $M_r = 67000$),北京鼎国生物技术有限公司; 钛酸丁酯,化学纯,上海试剂三厂; 冰乙酸,分析纯,上海四星医药科贸公司; 浓盐酸(36%~38%),分析纯,北京化学试剂厂.

2 实验部分

2.1 TiO₂ 溶胶的制备

分别取 10.0 mL 溶剂 NMP 于 2 只 50 mL 小烧杯 A 和 B 中. 搅拌状态下分别将 1.0 mL 冰乙酸和 10.0 mL 钛酸丁酯加入到烧杯 A 中,制成 A 液. 烧杯 B 中加入 2.0 mL 去离子水和 0.3 mL 左右的浓盐酸,混合均匀,制成 B 液. 再将 B 液滴加到 A 液中,同时剧烈搅拌. A, B 两液混合完全后再用浓盐酸调节混合液的 pH=4.0,即得稳定、透明、浅黄色 TiO₂ 溶胶.

2.2 PSF/TiO₂ 铸膜液的制备

将制好的 TiO₂ 溶胶在搅拌条件下定量地滴加到含有 18% PSF (w), 4% PVP (w) (制膜体系中一种常用的高分子添加剂,可提高膜的孔隙率,增加孔与孔之间的贯穿性,从而提高膜的通量)的 DMAc-NMP ($m_{\text{DMAc}} : m_{\text{NMP}} = 4 : 1$)铸膜液中,在室温下连续搅拌 24 h 后静置脱泡 24 h,制成均一、稳定、透明的 PSF/TiO₂ 铸膜液.

2.3 PSF/TiO₂ 杂化膜的制备

将上述 PSF/TiO₂ 铸膜液倾倒在玻璃板上刮膜,在空气中静止一段时间挥发溶剂后放入凝胶浴中(采用 20% 的乙醇/水溶液)成膜. 将制得的厚度在 200 μm 的超滤膜在凝胶浴中浸泡 1~2 d,经淋洗后放入到含有 1% 甲醛的蒸馏水中保存.

2.4 分析测试

2.4.1 铸膜液流变学性质测试

采用德国 Physica 公司生产的 MCR300 型旋转流变仪和 CC17 转筒传感系统测试铸膜液的流变性. 测试温度为 20 $^{\circ}\text{C}$,取一定体积不同 TiO₂ 浓度的铸膜液放入转筒中,恒温 20 min. 设定测量系统,每隔 15 s 取一个数值,共取 20 个点,剪切速率设置为从 0 逐渐增大到 100 s^{-1} ,在同一个剪切速率($d\gamma/dt$)范围内测试试样表观粘度

(η_a)随剪切速率的变化曲线,判断铸膜液的流体性质并测量其粘度值.

2.4.2 铸膜液热力学性质测试

采用浊点滴定法^[5,6]获得铸膜液浊点相图,利用浊点相图描述铸膜液的热力学性质.在一定温度下,往一定质量的铸膜液中边搅拌边逐滴加入非溶剂(滴定液),直到最后一滴使透明溶液变混浊为止,记录所消耗非溶剂的质量,计算该条件下相分离时各组分的质量分数.用 20% (w) 的乙醇水溶液为非溶剂,在 PSF/TiO₂-S(溶剂)-NS(非溶剂)体系中,考察 TiO₂ 浓度对浊点的影响.

2.4.3 PSF/TiO₂ 杂化膜的微观结构分析

将经 -54 °C 下冷冻干燥的 PSF/TiO₂ 膜喷金后在 JSM-5500LV 型扫描电镜(日本电子)下观察其表面形态.而断面形态的观察则须将干燥好的膜在液氮浴中深度冷冻脆断,然后喷金并在扫描电镜下观察.

2.4.4 PSF/TiO₂ 杂化膜孔隙率(P_f)的测定

先把湿的超滤膜裁剪成圆形,直径为 9.8 cm,用游标卡尺测量膜的厚度;然后把超滤膜表面的水分用滤纸吸干,在电子天平上称出其湿重为 W_w ;再将湿膜浸泡在无水乙醇中约 30 min,取出风干后称出膜的干重为 W_d .用 Eq. 1 求得超滤膜的孔隙率.

$$P_f = \frac{W_w - W_d}{Sdd_m} \times 100\% \quad (1)$$

式中 P_f ——超滤膜的孔隙率(%); W_w ——超滤膜的湿重(g); W_d ——超滤膜的干重(g); S ——超滤膜的面积(cm²); d ——超滤膜的平均厚度(mm); d_m ——水的密度(g/cm³).

2.4.5 PSF/TiO₂ 杂化膜的超滤性能

将 PSF, PSF/TiO₂ 膜分别放入超滤杯中,然后向其中加入一定体积的去离子水,室温下在 0.1 MPa 下预压 30 min,在水的切线速率为 5 m/s 的条件下测定膜的纯水通量;并用 UVPC-240 型可见-紫外分光光度计测定 PSF, PSF/TiO₂ 膜对牛血清蛋白(BSA)的截留率.

3 结果与讨论

3.1 TiO₂ 浓度对铸膜液流变性的影响

铸膜液的流变性对超滤膜的凝胶过程影响显著,特别是铸膜液的粘度决定了成膜时溶剂与非溶剂的扩散速度.凝胶过程的快慢直接决定了超滤膜的微观结构,而膜的微观结构决定了膜的性能,所以铸膜液的粘度将对超滤膜的结构和性能起决定作用.图 1 是不同 TiO₂ 浓度铸膜液的流变曲线,由图可知,当 TiO₂ 的浓度为 0 时,铸膜液的粘度不随剪切速率的增加而变化,保持恒定,符合牛顿流体的特性.随着 TiO₂ 含量的增加,铸膜

液体系的粘度随剪切速率的增加而降低,转变成非牛顿流体.由图 2 可以看出,当 TiO₂ 的浓度从 1.3%~9.3% (w) 时铸膜液的粘度增大,但趋势较平缓,进一步增加 TiO₂ 的浓度 [$>9.3\%$ (w)],铸膜液的粘度显著增大.这主要是因为 TiO₂ 溶胶本身的粘度较高,其内部存在的羟基对 PSF 大分子有一定的吸附作用,并可能与铸膜液中添加剂 PVP 形成氢键,而且当其加入到铸膜液中后,使溶质的浓度增加,从而强化了 PSF 大分子间的聚集作用,因此导致铸膜液体系粘度增加.

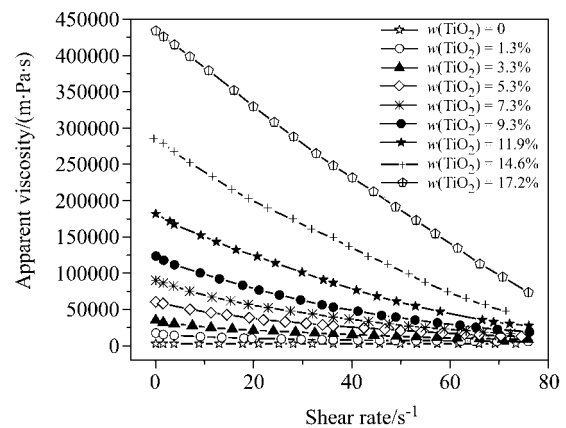


图 1 剪切速率对悬浮铸膜液流变性的影响

Figure 1 The effect of shear rate on the rheology of casting solution

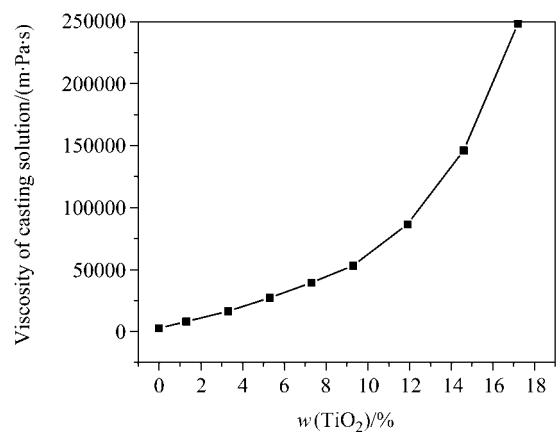


图 2 TiO₂ 浓度对铸膜液粘度的影响

Figure 2 The effect of TiO₂ content on the viscosity of casting solution

3.2 PSF/TiO₂-S-NS 体系的浊点相图分析

在 PSF/TiO₂-S 杂化溶胶体系中,选 20% (w) 乙醇溶液为滴定液,在 20 °C 下测试不同 TiO₂ 浓度下的浊点,绘制体系的三元相图,结果如图 3 所示.当 TiO₂ 浓度分别为 0, 5.3% 及 9.3% (w) 时,随着 TiO₂ 浓度的增大,浊点曲线逐渐靠近溶剂轴.由于 TiO₂ 溶胶中含有大量的羟

基, 对 PSF 分子链有很强的吸附作用, 同时 NMP 与 DMAc 的混合溶剂也是 TiO₂ 溶胶的良溶剂, 两者之间有很好的亲和力, TiO₂ 溶胶中含有的醇羟基可与溶剂形成氢键, 从而削弱了 PSF 与溶剂之间的亲和力, 使大分子链相互聚集, 加速其相分离. 因此, 随着 TiO₂ 浓度的增大, 铸膜液对非溶剂的容纳能力减小, 结果与 Aerts^[7]报道的现象相似, 即加入少量非溶剂就能使 PSF 固化, 因此 TiO₂ 的加入加速了铸膜液的凝胶化过程.

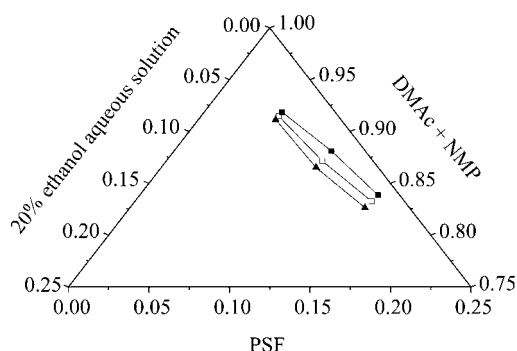


图3 不同 TiO₂ 浓度时 PSF/TiO₂-S-NS 体系浊点相图(20 °C)
Figure 3 Cloud-point phase diagram of PSF/TiO₂-S-NS system with different TiO₂ contents at 20 °C

▲— $w(\text{TiO}_2)=0$; □— $w(\text{TiO}_2)=5.3\%$; ■— $w(\text{TiO}_2)=9.3\%$

3.3 PSF/TiO₂ 杂化膜的动力学分析

3.3.1 构建 PSF/TiO₂ 杂化膜表观扩散系数方程

Strathmann^[8]发现在相分离过程中, 相分离前锋位移的平方与成膜时间成正比, 所以成膜过程中溶剂和非溶剂的相互扩散行为符合 Fick 扩散定律. Kang^[9]把这个关系用方程描述如下:

$$X=2(D_e \cdot t)^{1/2} \quad (2)$$

两边平方后可以得到方程:

$$X^2=4D_e \cdot t \quad (3)$$

其中 X 为相分离前锋位移(mm), t 为成膜时间(s), D_e 为成膜动力学因子($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

为了探索有机-无机超滤膜的成膜动力学, 本文研究了膜厚度(d)的平方与成膜时间(t)的定量关系, 调节刮膜设备使膜的厚度逐渐增大, 用秒表记录膜的凝胶时间, 用游标卡尺测量超滤膜的厚度. 两者的关系如图 4 所示. 得到回归方程为: $d^2=5.536 \times 10^{-4}+0.00201t$, 相关系数 $R=0.99973$, 可见膜厚度的平方与凝胶时间有良好的线性关系. 通常 $t > 15$ s, 即回归直线的截距 5.536×10^{-4} 小于 $d^2/100$, 因此截距可以忽略, 回归方程可以写成: $d^2=0.00201t$. 由此可以得到如下公式:

$$d^2=D_a \cdot t \quad (4)$$

其中 d 为超滤膜的厚度(mm), t 为凝胶时间(s), D_a 定义为表观扩散系数($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 表征溶剂和非溶剂的相互扩散速率. 如果 d 与 t 已知, 同样可以求出 D_a . 由此可见, 基于膜厚度的平方及凝胶时间可以求出表观扩散系数 D_a . 用此方法求出不同 TiO₂ 浓度下的 D_a , 并用 D_a 作为动力学参数, 评价不同条件下的成膜动力学参数 D_a 与膜结构和性能的关系.

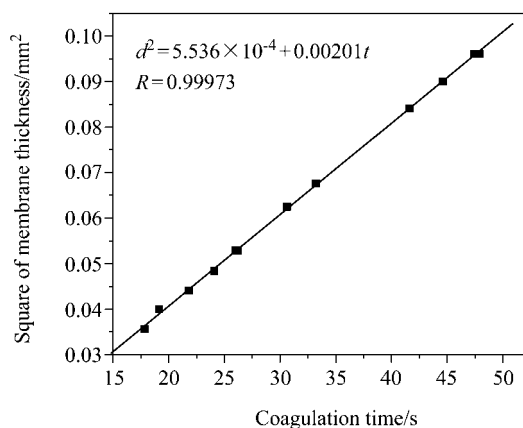


图4 PSF/TiO₂-S-NS 体系膜厚度的平方与凝胶时间的关系
Figure 4 The relationship between the square of membrane thickness and coagulation time in PSF/TiO₂-S-NS system

3.3.2 TiO₂ 含量对表观扩散系数 D_a 的影响

通过 Eq. 4 求得不同 TiO₂ 浓度下的 PSF/TiO₂-S-NS 体系表观扩散系数 D_a . 图 5 为体系表观扩散系数 D_a 和铸膜液粘度随 TiO₂ 含量变化的曲线, 由图可以看出两者与 TiO₂ 含量都呈非线性的关系, 随着 TiO₂ 含量的增加, 体系的表观扩散系数 D_a 逐渐增大, 并在 TiO₂ 的含量为 9.3% (w) 时达到最大值, 继续增大 TiO₂ 的含量 D_a 减小; 而铸膜液的粘度则随 TiO₂ 含量的增加而增大. 由体系的浊点相图分析可以看出, TiO₂ 的加入改变了体系的热力学性质, 降低了对非溶剂的容纳能力, 从而加快了铸膜液的相分离, 同时在成膜过程中 TiO₂ 溶胶与非溶剂发生强烈的水解缩聚反应, 从而促进了溶剂/非溶剂的相互扩散, 缩短了成膜时间, 因此 D_a 增大; 从流变学角度讲, TiO₂ 的加入改变了铸膜液的流变学性质, 使其由牛顿流体转变成非牛顿流体, 并且体系的粘度随 TiO₂ 含量的增加而增大, 从而抑制了体系中各分子的运动, 降低了溶剂/非溶剂的相互扩散速度, 减缓了相分离过程, 使成膜时间延长, D_a 减小. 因此可以看出 TiO₂ 对体系产生的热力学作用和流变学作用是相反的, 并且相互竞争. 当 TiO₂ 的含量较低时, 体系粘度的增加并不显著, 这时热力学作用占优势, 表现为 D_a 随 TiO₂ 浓度的增加而增大, 体系的固化时间缩短, 发生瞬时相分离; 但是当 TiO₂ 的含量较高时, 体系的粘度显著增大, 此时

流变学作用占优势, 表现为 D_a 随 TiO_2 的增加而减小, 体系的固化时间延长, 发生延时相分离. 只有当二者达到平衡时, D_a 取得最大值, 相分离速度最快.

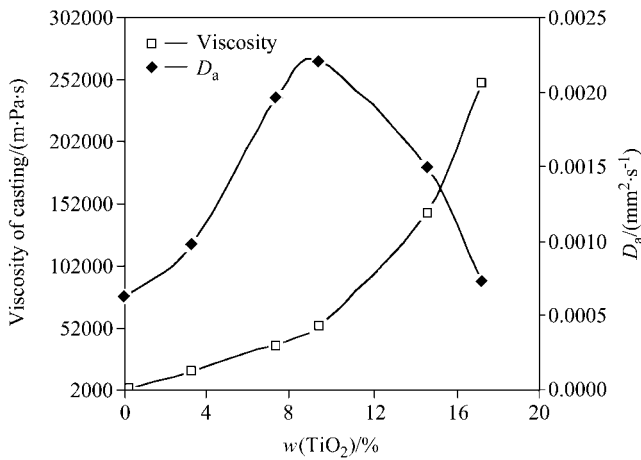


图5 铸膜液粘度及表观扩散系数与 TiO_2 浓度的关系

Figure 5 Viscosities of casting solutions and apparent diffusion coefficients vs. TiO_2 contents

20 °C, $w(\text{PSF})=18\%$, $w(\text{PVP})=4\%$

3.3.3 凝胶浴温度对表观扩散系数 D_a 的影响

采用浸入沉淀相转化法制备超滤膜, 其凝胶过程为溶剂与非溶剂的双扩散过程, 凝胶浴温度会影响铸膜液的粘度(η)和溶剂与非溶剂相互扩散速率(D_a). 图6为 η 与 D_a 随凝胶浴温度的变化关系, 由图可以看出, 随着凝胶浴温度的不断升高, η 逐渐减小而 D_a 逐渐增大. 这是因为温度升高, 减小了 TiO_2 溶胶与大分子之间的吸附及大分子之间的相互作用力, 铸膜液体系的粘度降低, 从而减小了溶剂与非溶剂相互扩散的阻力, 同时温度升高加速了溶剂与非溶剂的分子热运动, 加快了扩散速度, 从而提高了表观扩散系数 D_a , 促进相分离过程, 缩

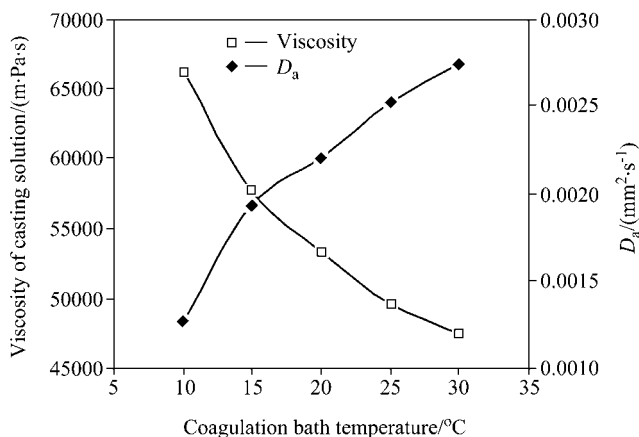


图6 铸膜液粘度 η 及 D_a 与凝胶浴温度的关系

Figure 6 Viscosities of casting solutions and apparent diffusion coefficients vs. coagulation bath temperatures

$w(\text{PSF})=18\%$, $w(\text{PVP})=4\%$ and $w(\text{TiO}_2)=9.3\%$

短了成膜时间.

3.3.4 表观扩散系数 D_a 与膜微观结构的关系

表观扩散系数 D_a 与膜微观结构的关系如图7所示, 对应的铸膜液粘度 η 及表观扩散系数 D_a 分别列于照片下方. 比较四个 TiO_2 浓度下的 D_a 与 SEM 照片可以看出相分离的速度直接影响膜的微观结构. 当纳米 TiO_2 的浓度小于 9.3% (w) 时, 由于纳米粒子的加入促进了膜表面微孔的形成, 使膜表面的孔隙率明显增大, 同时纳米粒子的加入, 也使膜结构中亚层指状孔的贯通性明显改善, 孔体积增大^[10], 这两方面对溶剂和非溶剂的扩散是有利的, 因此 D_a 增大. 但是当纳米粒子的浓度大于 9.3% (w) 时, 由于体系粘度急剧增大, 严重阻碍了溶剂和非溶剂的相互扩散速度, D_a 减小, 从而使膜的致密度增大, 指状孔的发展受到抑制甚至完全消失. 因此, 杂化膜的表观扩散系数 D_a 与膜的微观结构有着密切关系, 随着 D_a 的不断增大, 膜表面的微孔数目逐渐增多; 支撑层中指状孔的体积逐渐增大, 并且孔的连通性提高. 由此可以看出, 通过杂化膜的表观扩散系数 D_a 来评价膜的结构是可行的.

3.3.5 表观扩散系数 D_a 与膜孔隙率及超滤性能的关系

20 °C 时 PSF/ TiO_2 杂化膜的 D_a 、孔隙率和超滤性能随 TiO_2 浓度变化的趋势见表1, 从表中可以看出, 随 TiO_2 浓度的增大, D_a 、孔隙率和渗透性的变化趋势基本相同, 都是先增大后减小的趋势, 而截留率的变化很小, 仍保持在 93% 以上. 由此可以看出膜的孔隙率和渗透性与 D_a 具有良好的正相关性. 这表明 D_a 与膜的孔隙率和渗透性具有密切的关系, 当体系的粘度不是很高时, 成膜过程中溶剂、PVP 与非溶剂的亲及 TiO_2 溶胶的水解缩聚导致溶剂和非溶剂的相互扩散速率增大, 即 D_a 增大, 使相分离过程加快, 有效地阻止了 PSF 大分子间的聚集, 从而导致膜的孔隙率增大; 当 TiO_2 的浓度较高时, 铸膜液体系的粘度急剧增大, 溶剂和非溶剂的相互扩散速率降低, D_a 受到抑制而减小, 体系发生延迟相

表1 不同 TiO_2 浓度时, PSF/ TiO_2 杂化膜的表观扩散系数与膜的孔隙率和超滤性能的关系

Table 1 The relationship of D_a , porosity and UF performance with different TiO_2 concentration

$w(\text{TiO}_2)/\%$	$D_a/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	Porosity/%	Permeability/ ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$)	Retention/%
0	6.13×10^{-4}	42.9	158	98.9
3.3	9.72×10^{-4}	68.4	307	98.8
7.3	1.95×10^{-3}	79.2	447	96.5
9.3	2.20×10^{-3}	84.7	529	95.8
14.6	1.49×10^{-3}	66.3	298	94.4
17.2	7.38×10^{-4}	53.5	149	93.1

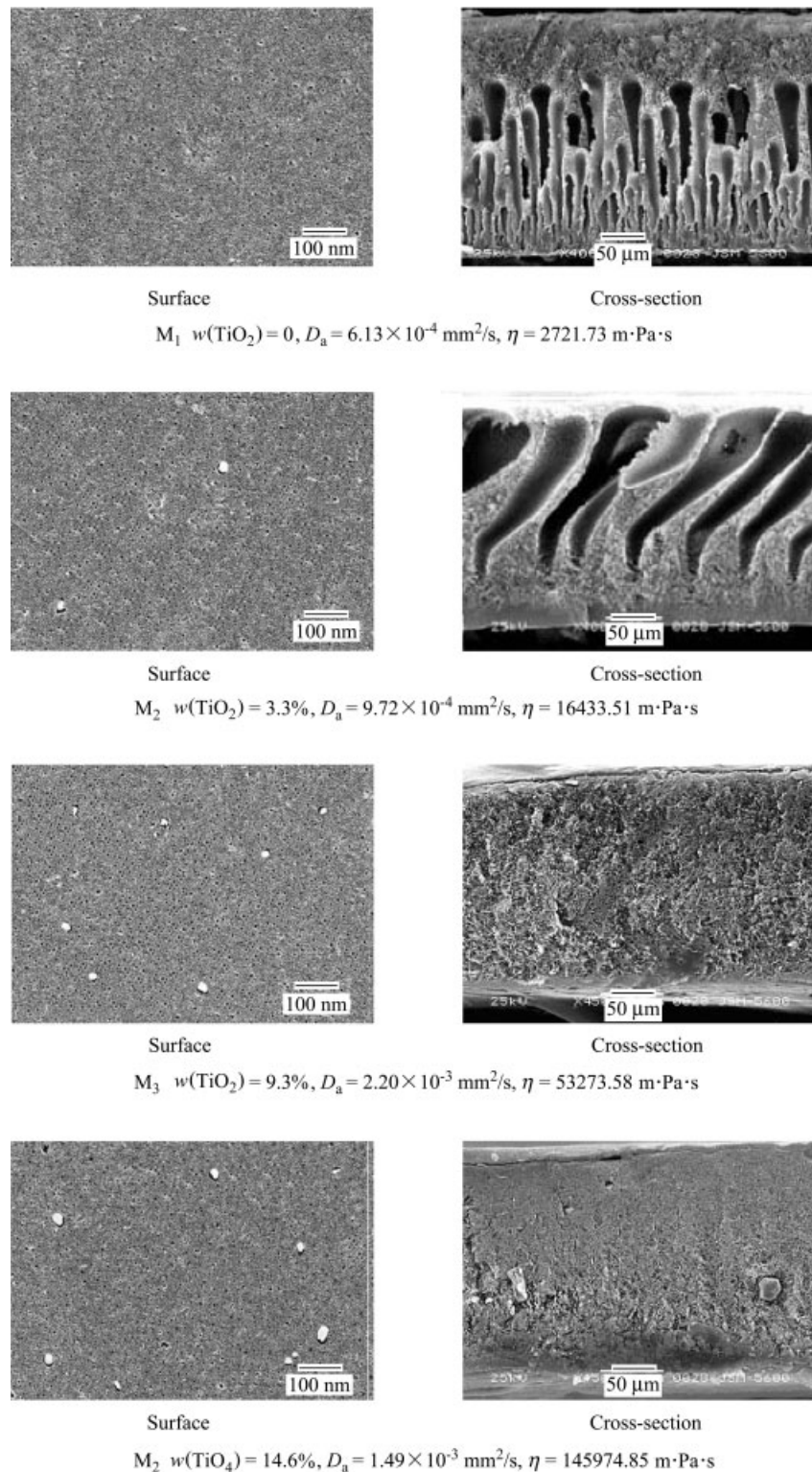


图7 不同 TiO₂ 浓度时杂化膜的形态、 D_a 及 η 的关系 [$w(\text{PSF})=18\%$, $w(\text{PVP})=4\%$, 20 °C]

Figure 7 The relationship of D_a , η and morphologies of PSF/TiO₂ membranes prepared from casting solutions with different TiO₂ contents at 20 °C

分离, 导致膜的致密度增大, 孔隙率下降. 而膜的渗透性又依赖于膜的孔隙率的变化, 随孔隙率的增加而增大. 因此 PSF/TiO₂ 杂化膜的 D_a 、孔隙率和渗透性随 TiO₂ 浓度的不同表现出相同的变化趋势.

4 结论

在成功制备 PSF/TiO₂ 有机-无机杂化超滤膜的基础上, 首次对有机-无机杂化膜的成膜机理进行了深入研究, 取得的主要结论如下:

(1) 在 PSF/TiO₂ 铸膜液体系中, 纳米 TiO₂ 的加入既有热力学的促进作用又有流变学的阻碍作用: 一方面改变了 PSF/TiO₂ 铸膜液体系的相平衡关系, 使其成为热力学不稳定体系, 降低了对非溶剂的容纳能力, 加速了液-液相分离的发生; 另一方面也改变了铸膜液的流变性, 使其由牛顿流体转变成非牛顿流体, 并且粘度随 TiO₂ 浓度的增加而增大, 降低了溶剂/非溶剂的相互扩散速度, 延长了相分离发生的时间.

(2) 根据 PSF/TiO₂-S-NS 体系中凝胶时间与膜厚度的关系, 成功构建了求算成膜过程中表观扩散系数(D_a)的新方法, 并得到计算公式: $d^2 = D_a \cdot t$. 当温度恒定时 (20 °C), D_a 随 TiO₂ 含量的增加呈先增大后降低的趋势, 并在 TiO₂ 的含量为 9.3% (w) 时达到最大, 2.20×10^{-3} mm²/s; 当铸膜液的组成不变时, D_a 随温度的增加而增大.

(3) 表观扩散系数 D_a 与有机-无机杂化膜的微观结构、孔隙率和超滤性能有密切关系, 随着 D_a 的不断增大, 膜表面的微孔数目逐渐增多, 支撑层中指状孔的体积增大, 并且连通性提高; 同时膜的孔隙率和渗透性也增加, 而截留率基本保持不变. 这表明用此方法求算成膜过程的表观扩散系数与膜的结构和性能具有很好的相关性并能直观地描述整个成膜过程, 因此以表观扩散系数为

参数评价超滤膜成膜过程动力学是合理有效的.

References

- 1 Genne, I.; Kuypers, S.; Leysen, R. *J. Membr. Sci.* **1996**, *113*, 343.
- 2 Vankelecom, I. F.; DeBeukelaer, J. S.; Uytterhoeven, J. B. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5186.
- 3 Moaddeb, M.; Koros, W. J. *J. Membr. Sci.* **1997**, *125*, 143.
- 4 Aerts, P.; Gene, I.; Kuypers, S.; Leysen, R.; Vankelecom, I. F. *J. Membr. Sci.* **2000**, *176*, 63.
- 5 Hideto, M.; Masaaki, T.; Ryo, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 159.
- 6 Chen, L. P.; Young, Y. H.; Fang, L.; Gau, J. *Polymer* **1999**, *40*, 2395.
- 7 Aerts, P.; Genne, I.; Kuypers, S.; Leysen, R.; Vankelecom, I. F. J.; Jacobs, P. A. *J. Membr. Sci.* **2000**, *178*, 1.
- 8 Strathmann, H.; Kock, K.; Amar, P.; Baker, R. W. *Desalination* **1975**, *16*, 179.
- 9 Kang, Y. S.; Kim, H. J.; Kim, U. Y. *J. Membr. Sci.* **1991**, *60*, 219.
- 10 Yang, Y. N.; Wang, P.; Zheng, Q. Z. *Acta Chim. Sinica* **2006**, *64*, 569 (in Chinese).
(杨亚楠, 王鹏, 郑庆柱, 化学学报, **2006**, *64*, 569.)

(A0607075 LI, W. H.; FAN, Y. Y.)