

草酸对非对称膜成膜过程中热力学、流变学和凝胶动力学的影响

李 昕^{1,2}, 陈翠仙², 李继定²

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 清华大学化工系, 北京 100084)

摘要 以酚酞基聚芳醚砜/草酸/*N,N*-二甲基乙酰胺为铸膜液体系, 考察了草酸对非对称膜成膜过程中的热力学、流变学和凝胶动力学的影响. 结果表明, 草酸的加入, 在热力学上加速了铸膜液的相分离. 成膜过程中凝胶动力学的研究表明, 凝胶前锋位移的平方与时间不是简单的线性关系. 将凝胶过程与非对称膜的结构相对应, 分为4个连续的凝胶过程, 凝胶速度曲线由4段具有不同速度常数的线段组成. 在凝胶过程中, 凝胶速度常数最大的是皮层.

关键词 草酸; 非对称膜; 热力学; 流变学; 凝胶动力学

中图分类号 O631; TQ028.8

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)01-0203-05

近年来, 相转化法被成功地应用于微孔膜的制备^[1,2], 在制备过程中, 添加剂起着重要的作用. 膜液中的添加剂可以改变铸膜液中各组元间的相互作用, 进而改变聚合物溶液热力学行为、流变学行为和凝胶动力学行为^[3], 对膜孔径结构和性能的控制起着重要作用. 因此选用适当的添加剂可以发挥膜材料的性能, 有利于制备性能优良的微孔膜, 膜分离性能的好坏直接决定其应用过程^[4,5].

本文采用一套可以在线观测膜孔生长过程以及膜结构的形成过程的实验装置, 测定凝胶速度, 实现了相转化成膜过程中, 膜孔结构生长、演化过程的真实再现和动力学曲线的精确表达, 对酚酞基聚芳醚砜/草酸/*N,N*-二甲基乙酰胺铸膜液体系进行了研究, 通过对铸膜液黏度的测定、三元相图的绘制和成膜过程中凝胶速度的测定, 探讨了草酸对酚酞基聚芳醚砜/溶剂体系中热力学、流变学及凝胶动力学的作用规律.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酚酞基聚芳醚砜(PES-C), 徐州工程塑料厂生产, 特性黏数为0.6, 酚酞基的摩尔分数为15%; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), 化学纯, 北京星辰伟业科技有限公司; 草酸(OA), 北京星辰伟业科技有限公司.

黏度测定采用旋转黏度计(DV-II + CP, Brookfield, USA). 凝胶动力学实验装置为高精度显微镜/高速图像存储系统, 时间精度为0.1 s, 距离精度为1 μm, 环境温度控制在25 °C, 湿度在16%以下.

1.2 三元相图的绘制

浊点线的测定采用浊点滴定法, 以超级恒温器控制滴定温度, 以水作为凝胶剂. 将溶解好的聚合物溶液, 用滴定管向溶液中滴加非溶剂. 在非溶剂滴定过程中, 必须保证前一滴非溶剂产生的白色析出物完全溶解后再继续滴加, 最后一滴非溶剂的加入使原来透明的溶液变浑浊, 搅拌溶液不再变澄清, 此时的数据即为浊点数据. 实验中均以水为非溶剂进行滴定. 用浊点滴定得到的数据绘制相图.

收稿日期: 2008-05-08.

基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: 2003CB615701)、中石化科技开发研究基金(批准号: X505002)、国家自然科学基金(批准号: 20806008)、北京理工大学优秀青年教师资助计划(批准号: 2006Y0510)和北京理工大学学校基础研究基金(批准号: 20070542006)资助.

联系人简介: 李 昕, 女, 博士, 讲师, 主要从事膜科学与技术研究. E-mail: klkxlx@163.com

1.3 凝胶动力学测定

首先调节室内的温度和湿度,将铸膜液和非溶剂的温度控制在所需的实验条件下.取少量振荡数天后所得的均匀铸膜液滴加在特制的玻璃附件上,置于高精度显微镜下,调节焦距、位置等使图像足够清晰,用2支微量注射器分别从两侧将0.5 mL蒸馏水逐滴滴加入玻璃附件中.利用在线高速图像存储系统录制凝胶过程,真实地呈现了不同膜孔结构的生长及发展演化过程.利用专业的图像处理软件对所得图片进行处理,在不同的时间,凝胶前锋位移不同,即可得到凝胶前锋位移与时间的关系曲线,即凝胶动力学曲线.

2 结果与讨论

2.1 铸膜液黏度

PES-C/OA/DMAC 铸膜液黏度在 25 °C 时测定,剪切速率为 200 r/min, PES-C 的质量分数为 16%, OA 的质量分数分别为 0, 2%, 4%, 5%, 6% 和 8%. 图 1 为铸膜液黏度的自然对数与 OA 含量的关系. 从图 1 可以看出,随着 OA 的增大,铸膜液黏度增大. OA 分子中的氢原子可以与 PES-C 分子中的羰基氧原子形成氢键,形成一种桥形复合体,由于空间位阻效应,改变了聚合物在溶液中的溶解性能和构象,少量的非溶剂就能使溶液凝胶,而这一作用在膜液物性上的表现就是使铸膜液黏度提高. 铸膜液黏度不是一个稳定的常数,在相转化制膜的过程中,如果凝胶浴温度变化,铸膜液黏度会发生变化. 图 2 为铸膜液黏度和温度的关系. 温度变化从 25 °C 到 65 °C, 间隔为 5 °C. 从图 2 可以看出,温度增加,黏度降低. 温度的倒数随铸膜液黏度的自然对数值线性增加. 黏度随温度的变化所呈现出来的线性规律符合 Arrhenius 方程,不同草酸浓度下的 Arrhenius 方程和黏流活化能数据列于表 1. 从表 1 可以看出,随着草酸含量增加,黏流活化能增加,这说明草酸含量高比草酸含量低的铸膜液黏度对温度更为敏感.

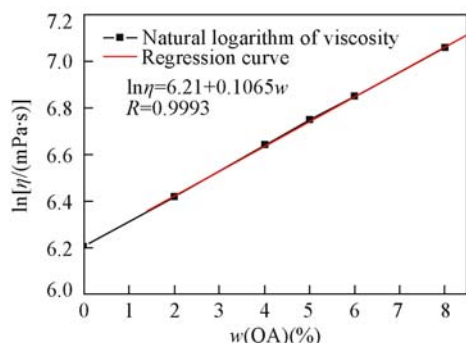


Fig. 1 Natural logarithm value of the viscosity of casting solution as a function of OA mass fraction at 25 °C, $w(\text{PES-C}) = 16\%$

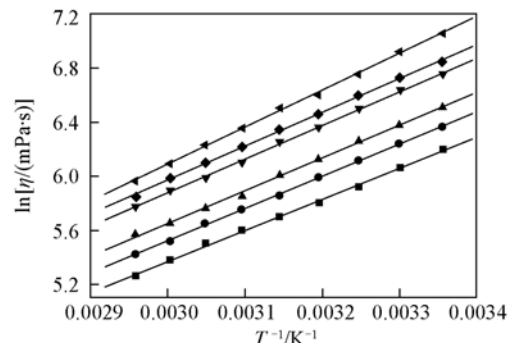


Fig. 2 Relationship between viscosity and temperature
 $w(\text{PES-C})$: 16%; shear rate: 200 r/min.
 $w(\text{OA})$: ■; ●; ▲; ▼; ◆; ◀.

Table 1 Relationship between the viscous flow activation energy and the mass fraction of OA

$w(\text{OA})$ (%)	Arrhenius equation	$E_{\eta}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$w(\text{OA})$ (%)	Arrhenius equation	$E_{\eta}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
0	$\ln\eta = 2299.26/T - 1.53$	19.11	5	$\ln\eta = 2480.14/T - 1.56$	20.61
2	$\ln\eta = 2395.57/T - 1.67$	19.91	6	$\ln\eta = 2504.95/T - 1.54$	20.82
4	$\ln\eta = 2431.07/T - 1.64$	20.20	8	$\ln\eta = 2741.34/T - 2.14$	22.78

2.2 相分离曲线

相转化法成膜过程是高聚物溶液在凝固浴中产生相分离的过程,聚合物/溶剂/非溶剂体系的热力学三元相图作为研究相转化法制备不对称膜形成机理的一种手段,已被广泛采用.但是浸入凝胶过程是一个复杂的非平衡过程,相图只提供热力学上的相分离情况,而发生何种相分离以及发生到何种程度则决定于相分离过程的动力学因素.在非对称膜形成过程中,膜孔的大小和分布主要由凝胶过程的动力学因素决定.图 3 为不同草酸含量的三元相图.从图 3 可以看出,不同草酸含量的浊点线基本上是平行的,在滴定温度不变的情况下,随着体系中的草酸含量的增加,浊点线逐渐偏向 PES-C/DMAC

轴, 即三元体系发生相分离所需的水量降低. 草酸的加入增加聚合物间的相互作用, 相当于增加聚合物的分子量, 在热力学上加速了铸膜液的相分离.

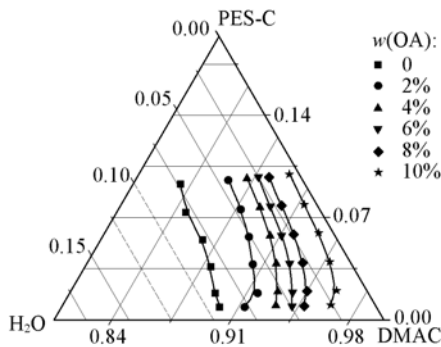


Fig. 3 Cloud-point phase diagram of PES-C/S/NS system at different mass fraction of OA

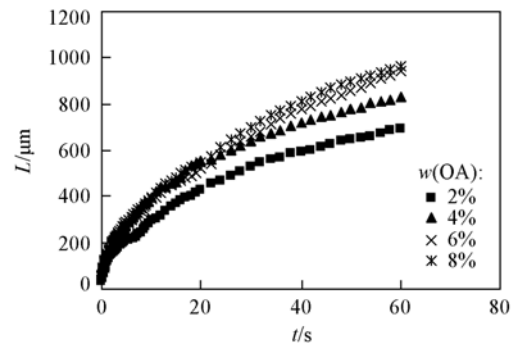


Fig. 4 Gelation kinetics curves using OA as additive

2.3 凝胶动力学研究

2.3.1 OA 对凝胶动力学的影响 图4为不同OA浓度下凝胶前锋位移随时间的变化曲线, 即凝胶动力学曲线. 铸膜液中聚合物的质量分数为16%, 溶剂为DMAC, 草酸的质量分数分别为2%, 4%, 6%, 8%. 图4中 t 表示凝胶时间, L 为 t 时刻凝胶前锋位移. 从图4可见, 凝胶初期成膜过程中凝胶速度最快, 以后随时间的延长, 凝胶速度逐渐变慢. 不同的铸膜液体系在同一时刻的凝胶速度不同. 随着铸膜液中草酸含量的增多, 即在相同时刻, 草酸含量多的体系, 凝胶速度增加的更快, 说明体系发生相分离的速度变快. 草酸是一种亲水性物质, 在铸膜液中, 草酸分子中的氢原子和溶剂分子中的羰基氧原子形成氢键, 通过氢键作用形成了亲水性较强的复合物, 从而对相转化过程产生影响. 一方面, 导致了溶剂对PES-C的溶解能力下降, 加快了体系相分离的速度; 另一方面, 改变了溶剂和水之间的相互作用, 草酸较强的吸水性加快了非溶剂向体系扩散的速度, 也加速了相分离的进程. 在其它条件相同时, 草酸含量增多, 会使凝胶速度变快.

2.3.2 凝胶动力学曲线分析 Strathmann等^[6]在凝胶动力学方面做了大量研究工作, 认为非对称膜形成过程中, 溶剂与非溶剂的扩散为Fick扩散, 凝胶前锋位移的平方与凝胶时间呈良好的线性关系, 即 $L = 2(D_e \cdot t)^{1/2}$, 其中, D_e 为常数, $D_e = D \cdot \varepsilon / \tau$, 其中 D , ε 和 τ 分别是Fick扩散系数、孔隙率和弯曲因子, 也可写作 $L^2 = 4D_e \cdot t$. Kang等^[7]证明了这个结论. Chen等^[4]在研究中也应用了这个结论. 选取图4中OA质量分数为4%的凝胶动力学曲线, 作出凝胶前锋位移平方与时间关系的曲线, 如图5所示. 从图5可看出, 凝胶前锋位移平方随时间的变化并不是简单的线性关系.

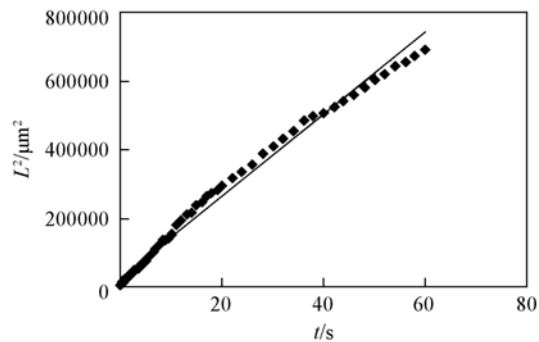


Fig. 5 Correlation between the square of gelation front motion (L^2) and gelation time (t) at 4% OA

从图5曲线中选取曲线中时间单位为10s的几个数据点: 20, 30, 40, 50, 60s的凝胶前锋位移平方的数据, 作凝胶前锋位移的平方与时间关系的曲线, 得到良好的线性关系, 与Strathmann等的研究结果一致. 前人的研究中之所以得出这样的结论, 其重要的原因是受当时条件的限制, 实验装置放大倍数小, 存储速度慢, 不能连续实时记录所需信息, 时间和位移靠人工测量, 误差大, 试样定量困难, 动力学曲线时间单位间隔较长, 而且凝胶速度在凝胶初期2s内变化最大, 无法得到数据, 因此不能给出全面正确的结论. 本文中的时间的最小单位是 $1/12$ s, 自动采集数据, 自动存储, 数字化处理, 因此真实地反映凝胶前锋的位移和膜结构变化过程.

从理论上分析, 由于膜的横截面结构是非对称的, 并且是不均匀的, SEM形貌如图6所示. 按照Strathmann等的结果, 实际上从膜表层至底层之间, 不可能有相同的孔隙率及弯曲因子, D_e 不是一个常数, 溶剂-凝胶介质传质交换时的阻力不同, 聚合物浓度、凝胶介质和溶剂浓度、体系黏度、溶剂和

凝胶介质的传质途径和方向等热力学和动力学因素均有较大的差异,所以凝胶速度的改变不可能是均匀的^[2], L^2 与 t 不应该是简单的线性关系.

将图5所示的凝胶前锋位移平方的曲线分成和膜横截面结构相对应的四段,结果如图7所示.可以看出,每条线段对应的斜率不同,即膜横截面上不同结构层凝胶速度不同,斜率越大,凝胶速度越大,可以用凝胶速度常数来表示凝胶速度.在凝胶过程中,凝胶速度常数最大的是皮层,凝胶速度常数大小顺序为皮层>过渡层>支撑层>底层.凝胶速度的大小顺序和膜的形成过程密切相关,皮层是铸膜液与凝胶介质接触的界面上形成的,在此界面上,铸膜液中的溶剂与凝胶介质的初始传质速率非常快,因而凝胶速度较大.由于已形成的致密皮层的阻力影响,过渡层的溶剂和凝胶介质传质速率有所下降,凝胶速度比皮层慢.支撑层的凝胶速度比前面两层慢了除了表面形成的两层(皮层和过渡层)的阻力,还因为指状孔壁之间海绵状结构的形成,部分地改变了凝胶过程的传质方向(由纵向变为横向),所以凝胶速度变慢.底层凝胶速度最慢是除了前三层(皮层、过渡层和支撑层)的阻力之外,浓差下降也造成传质推动力下降,该层的溶剂和凝胶介质进行交换所经过的传质途径最长,另外,体系黏度的增大也是重要的影响因素^[8].

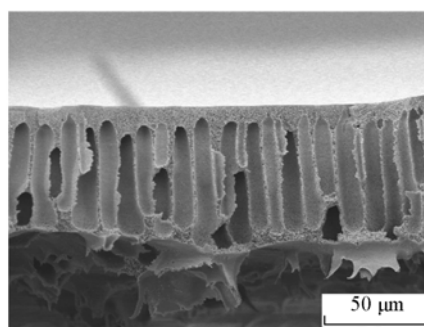


Fig. 6 SEM micrograph of the film

$w(\text{PES-C})$: 16%; solvent: DMAC; $w(\text{OA})$: 4%.

在此界面上,铸膜液中的溶剂与凝胶介质的初始传质速率非常快,因而凝胶速度较大.由于已形成的致密皮层的阻力影响,过渡层的溶剂和凝胶介质传质速率有所下降,凝胶速度比皮层慢.支撑层的凝胶速度比前面两层慢了除了表面形成的两层(皮层和过渡层)的阻力,还因为指状孔壁之间海绵状结构的形成,部分地改变了凝胶过程的传质方向(由纵向变为横向),所以凝胶速度变慢.底层凝胶速度最慢是除了前三层(皮层、过渡层和支撑层)的阻力之外,浓差下降也造成传质推动力下降,该层的溶剂和凝胶介质进行交换所经过的传质途径最长,另外,体系黏度的增大也是重要的影响因素^[8].

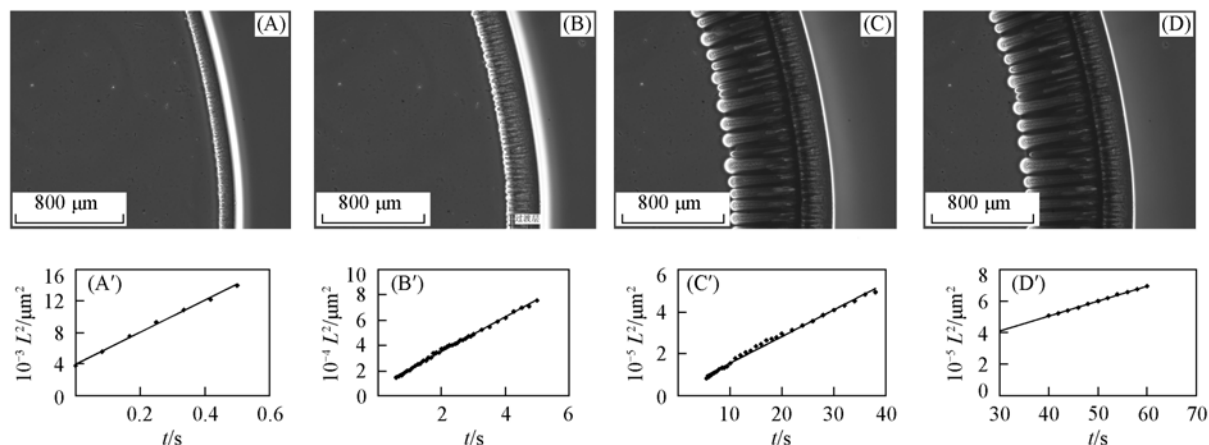


Fig. 7 Gelation kinetics photos and redraw of dividing the whole range into four zones

(A) Top layer, $t = 0.5$ s, $L^2 = 20262t + 3966.4$, $R^2 = 0.9973$; (B) transition layer $t = 5$ s, $L^2 = 13742t + 7683.3$, $R^2 = 0.9964$;
(C) support layer $t = 40$ s, $L^2 = 12696t + 30030$, $R^2 = 0.9932$; (D) bottom layer, $t = 60$ s, $L^2 = 9403.3t + 129184$, $R^2 = 0.9987$.

2.4 铸膜液性能和凝胶动力学的关系

铸膜液黏度在相转化制膜时具有重要作用,通过控制铸膜液黏度可以改变相分离时动力学状况,进而控制溶剂与非溶剂的交换,影响溶剂和非溶剂之间的交换速率,最终对膜的结构产生影响^[9].草酸的加入增加了铸膜液的黏度(见图1).铸膜液黏度越大,相转化过程中溶剂与非溶剂之间的传质阻力增大,导致非溶剂扩散进入铸膜液更加困难,凝胶速度降低.铸膜液热力学因素和也会影响相转化成膜过程中的凝胶动力学(见图3),随着草酸浓度的增加,相分离速度加快,草酸的加入促进了相转化,使凝胶速度增加,这说明热力学因素可以增加凝胶速度.加入草酸后,对铸膜液流变学和热力学都产生影响.从图8(A)可以看出,铸膜液黏度增加,凝胶速度也增加.图中纵坐标为铸膜液黏度和凝胶前锋在50 s时的位移.当铸膜液中不加入草酸时,铸膜液黏度增加,凝胶速度降低[图8(B)].

实验结果及理论分析表明,凝胶前锋位移的平方与凝胶时间不是简单的线性关系,凝胶动力学过程也不能简单地用Fick定律进行描述,可以分为4个连续的凝胶过程.在凝胶过程中,凝胶速度最大的是皮层;铸膜液黏度值的自然对数值随OA浓度增加而线性增加,温度的倒数随铸膜液黏度的自然对数值线性增加;在滴定温度不变的情况下,随着体系中草酸含量的增加,促进相分离的发生;草酸

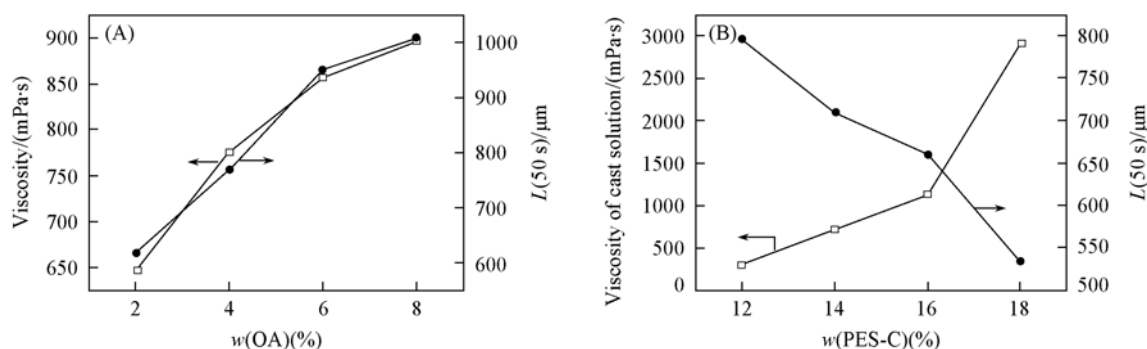


Fig. 8 Viscosities of casting solutions and precipitated polymer layer with different mass fraction of OA at 20 °C as $w(\text{PSF}) = 16\%$ (A) and $w(\text{OA}) = 0\%$ (B)

加入后,随着铸膜液黏度增加,凝胶速度增加。

参 考 文 献

- [1] Zheng Q. Z. , Wang P. , Yang Y. N. . J. Membr. Sci. [J], 2006, **279**: 230—237
- [2] Qin P. Y. , Chen C. X. , Yun Y. B. , *et al.* . Desalination[J], 2006, **188**: 229—237
- [3] SUN Jun-Fen(孙俊芬), WU Li-Shun(武利顺), WANG Qing-Rui(王庆瑞). Journal of Functional Polymers(功能高分子)[J], 2003, **16**(3): 323—331
- [4] CHEN Zhong-Xiang(陈忠祥), ZHOU Mei-Juan(周美娟), XIAO Tong-Hu(肖通虎), *et al.* . Membrane Science and Technology(膜科学与技术)[J], 2001, **21**(6): 21—26
- [5] DONG Yong-Quan(董永全), ZHANG Lin(张林), HOU Tong-Gang(侯同刚), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(12): 2422—2426
- [6] Strathmann H. , Kock K. . Desalination[J], 1977, **21**: 241—255
- [7] Kang Y. S. , Kim H. J. , Kim U. Y. . J. Membr. Sci. [J], 1991, **60**: 219—232
- [8] SUN Ben-Hui(孙本惠). Technology of Water Treatment(水处理技术)[J], 1993, **19**(6): 308—312
- [9] CHEN Zhong-Xiang(陈忠祥), ZHANG Rui-Feng(张瑞丰), CHEN Shan-Mei(陈珊妹). Acta Polymerica Sinica(高分子学报)[J], 2005, **4**: 566—570

Effect of Oxalic Acid on Rheological Variation, Thermodynamic Variaton and Formation Kinetics in Asymmetric Membrane Formation

LI Xin^{1,2*}, CHEN Cui-Xian², LI Ji-Ding²

(1. School of Chemical Engineering and Enviroment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The effects of oxalic acid on rheological, thermodynamic and membrane formation kinetics were investigated in polyethersulfone with cardo/oxalic acid(OA)/*N,N*-dimethylacetamide cast solution. The results show that the addition of OA can work in favor of the enhancement in the demixing of casting solution thermodynamically. The membrane formation kinetics result is different from a commonly accepted conclusion obtained by Strathman *et al.* that a single linear correlation between square of precipitation front move(L^2) and gelation time(t) existed for the whole gelation process. Four different linear correlations between the value of L^2 and gelation time(t), were identified, these four correlations correspond to four consecutive gelation steps. The maximal gelation rate constant occurred the top layer.

Keywords Oxalic acid; Asymmetric membrane; Thermodynamic; Rheological; Formation kinetics

(Ed. : D, Z)