

热致相分离法制备聚合物微孔材料

阮文祥, 王建黎^{*}, 计建炳, 姚克俭, 俞晓梅

(浙江省绿色合成技术重点实验室, 浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘要:热致相分离是一种制备聚合物微孔材料的有效方法。本文介绍了聚合物初始浓度、聚合物分子量、稀释剂、冷却速率、萃取剂、聚合物密度等因素对热致相分离法制备聚合物微孔材料的影响, 并对热致相分离法制备新型微孔材料的最新研究进展进行了综述。

关键词:微孔材料; 热致相分离; 进展

引言

微孔材料被广泛地应用于许多领域。在工业微滤方面, 主要用于食品工业的过滤、水的无菌净化和油田采出水的处理等; 在日用品方面, 可制成无菌包装袋、帐篷、透气雨具等; 在医疗方面, 用于药物控制释放、人工肺、血液净化和制成外科绷带等; 在生物工程方面, 应用于蛋白质分离提纯、从微生物或植物中提取细菌及单质抗体等。

微孔材料的制备方法有颗粒烧结法、熔融挤出拉伸法、填充法、径迹蚀刻法、模板浸取法和相转化法。相转化法主要包括非溶剂相分离法(NIPS, nonsolvent induced phase separation)和热致相分离法(TIPS, thermally induced phase separation)。其中, 热致相分离法^[1]具有普遍适用性, 既可用于极性聚合物, 也可用于非极性聚合物; 在成型过程中需要控制的参数较少, 更容易实现稳定和连续操作; 能产生厚截面上各向相同的微孔结构; 形成的微观结构多样性等优点, 因此更容易满足微孔材料的特殊要求。综述最近几年文献报道, TIPS 法制备聚合物微孔材料的基质主要集中于: 耐磨损、抗冲击性材料, 如聚丙烯^[2~4]、聚乙烯^[5, 6]; 耐高温、抗化学腐蚀性材料, 如聚苯硫醚、聚醚醚酮^[7]; 亲水性材料, 如乙烯-丙烯酸共聚物^[8]、乙烯-乙醇共聚物^[9, 10]; 还有医用组织结构材料, 如聚 L-乳酸^[11, 12]、聚氨酯^[13]、羟基蒽醌聚合物^[14]、D, L-乳酸酯-乙交酯共聚物^[15]。TIPS 法制备微孔膜材料的原材料选择、加工条件与材料的最终形态、孔结构的关系一直是人们研究重点。本文叙述了 TIPS 法制备聚合物微孔材料的影响因素, 还介绍了 TIPS 法制备新型聚合物微孔材料的最新研究进展。

1 TIPS 法制备聚合物微孔材料的影响因素

TIPS 法制备微孔材料主要有 4 个步骤^[16]: 制备聚合物/稀释剂均相溶液; 将均相溶液制成所需要的形状; 冷却发生相分离并使聚合物固化; 提取稀释剂形成微孔材料。在制备微孔材料的实际过程中, 球晶和孔径的大小、形状和数量均受多种因素的影响, 但微孔材料结构(如晶粒与孔的形状和大小等)与相分离过程紧密相关。TIPS 法制备微孔材料的相分离热力学、动力学原理及其过程, 何亚东、薛平^[17, 18]、张军^[19]和李凭力^[20]都已作了详细的阐述, 本文侧重叙述聚合物初始浓度、聚合物分子量、稀释剂、冷却速率、萃取剂、聚合物密度等因素对微孔材料结构形态的影响。

1.1 聚合物初始浓度对结构的影响

聚合物初始浓度影响着相分离机理, 不同的初始浓度可以发生 L-L 相分离或者 S-L 相分离, 即使同种相分离机理, 在其它相同条件下, 不同浓度的聚合物溶液物理性质存在差异, 也影响微观结构。

基金项目:浙江省自然科学基金资助(Y404096);

作者简介:阮文祥(1981—), 男, 浙江上虞人, 硕士研究生, 从事膜材料及分离技术研究。

通讯联系人:王建黎, 电话: 0571-88320917; 传真: 0571-88320053; Email: wangjl@zjut.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Sun 等^[21]采用高密度聚乙烯(HDPE)和液体石蜡(LP)为体系制备中空纤维微孔膜。实验结果表明随聚合物初始浓度增大,体系晶核数量增加,但在球晶内或球晶间的稀释剂液滴数量和体积变小,萃取出稀释剂后孔径尺寸相应减小,同时孔数量也降低,使微孔膜的孔隙率和通量都降低。其浓度为 50% 的中空纤维膜在 5 atm 压力下,水通量达 $13.0 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ (其膜厚为 $200 \mu\text{m}$),而相同条件下,浓度 60% 的水通量只有 $1.1 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。李凭力等^[22]研究了等规聚丙烯(*i*PP)初始浓度为 30%、40%、50% 和 60%,用 TIPS 法制备聚丙烯中空纤维膜;Kim 等^[23]用 *i*PP/ $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 和 *i*PP/ $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ 体系,浓度分别为 30%、50%、70%,在慢冷和淬冷条件下实验;Axminarayan 等^[24]用 *i*PP/DPE 体系分别在浓度为 15% 和 35% 从 433K 淬冷至 373K;刘武义等^[25]采用 *i*PP/DBP 体系,在浓度为 20%~60% 下淬冷得到不同结构的平板膜;还有袁炜等^[26]用 *i*PP/硬脂酸钙体系在浓度为 60%、70%、90% 时实验都得到同样的结论。

1.2 聚合物分子量对结构的影响

聚合物分子量是影响热力学和动力学性质的重要因素,因此不同分子量组成的体系相图和相分离速率有较大差别,从而影响微孔结构。

Matsuyama 等^[27]用高密度聚乙烯(HDPE)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)体系,研究了分子量对相图和相分离的影响,HDPE 分子量分别为 250000 和 130000;Liu^[28]等用乙烯-乙烯醇共聚物与聚乙二醇体系;上述实验得到同样结果:随着聚合物分子量降低,聚合物/稀释剂体系的焓值增加,相图中的浊点曲线向低温区移动,分子量越小越明显,而对结晶温度曲线影响不大。Matsuyama^[29]选用了分子量为 580000、190000、12000 三种聚丙烯与二苯醚(DPE)体系,还有 Atkinson 等^[30]以 *i*PP/DBP 为体系。实验得到同样的结论:在相同条件下,低分子量的聚合物初始相分离速率较快,随后发生旋节线(Spinodal)分解,加上富聚合物相中粘度较低,液滴增大速率快,形成较大孔径蜂窝状结构;相反,高分子量的聚合物先发生旋节线(Spinodal)分解,且相分离速率较慢形成较小孔径互连结构。

1.3 稀释剂对结构的影响

聚合物和稀释剂之间的相互作用直接影响聚合物/稀释剂体系的相分离过程,相互作用可用 Flory-Huggins 参数 χ 表示, χ 大的容易发生 L-L 相分离,相反 χ 小的容易发生 S-L 相分离,不同的相分离机理得到不同的微孔膜。Kim 等^[23]用质量分数为 50% 的 *i*PP/ $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, *i*PP/ $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ 和 *i*PP/TA 三种体系做实验,证实了 Flory-Huggins 参数 χ 最小的 *i*PP/ $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 发生固-液相分离生成球晶结构,而另外两体系参数 χ 较大就容易发生液-液相分离生成不可辨的球晶,得到蜂窝状结构。

聚合物和稀释剂的相容性直接影响体系的热力学性质,相图中双结点线的差异,将导致不同的相分离速率和液滴生长速率,得到不同的微孔结构。Matsuyama^[31]用水杨酸甲酯(MS)、二苯醚(DPE)和二苯甲烷(DPM)三种稀释剂与聚丙烯(*i*PP)体系,实验结果相容性最低的 *i*PP/MS,浊点曲线向高温区移动,而结晶温度曲线基本不变,相图上两曲线间距变宽,因此在相同的冷却条件下(10K/min)液滴生长的时间增加,生成的液滴尺寸为 $41.0 \mu\text{m}$,得到的膜孔径 $35.3 \mu\text{m}$ 。相反,*i*PP/DPM 相容性最高,相图上两曲线间距变窄,冷却时间减少,生成的液滴尺寸只有 $9.5 \mu\text{m}$,相应膜孔径只有 $7.7 \mu\text{m}$ 。Matsuyama 等^[27]用高密度聚乙烯(HDPE)和邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)与液体石蜡(LP)两类溶剂体系制备中空纤维膜,结果 HDPE/DIDP 体系发生液-液相分离,而 HDPE/LP 的浊点曲线在结晶温度曲线下面,体系由于聚合物结晶发生固-液相分离。结果 HDPE/LP 体系在膜外表面几乎得不到微孔,而 HDPE/DIDP 体系在外表面得到微孔,且水通量为 $0.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$,是前者的三倍。

1.4 冷却速率对结构的影响

聚合物/稀释剂溶液的动力学受冷却速率的影响,冷却速率通过改变相分离速率来决定分离过程所需时间,从而影响球晶和孔大小、形态。

Matsuyama 等^[31]以 10% (wt) 的 *i*PP/MS、*i*PP/DPE 和 *i*PP/DPM 体系在 10K/min 和 100K/min 的速率下冷却;在慢冷过程中,聚合物的结晶时间充分,结晶程度高,稀释剂聚集得更大,萃取后形成大孔,而在淬冷情况下得到的孔相对小得多。如 *i*PP/DPE 体系孔径从 $19.6 \mu\text{m}$ 降到 $6.0 \mu\text{m}$ 。Lim 等^[32]用质量分数为 50% 的 *i*PP/ $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ 体系分别在 7、46、760、1100K/min 的速率下冷却。Mc Guire 等^[33]用质量分数为 20%、40%、

60%的 $iPP/C_{32}H_{66}$ 体系分别在 1、10、50、100K/min 的速率下冷却,实验结果表明随冷却速率提高,易到达更高的过冷度,晶核密度增加,球晶数量增多,孔径尺寸就减小。

1.5 萃取剂对结构的影响

萃取剂对微孔结构的影响主要有溶解参数、表面张力和沸点。萃取剂的溶解参数会影响形状尺寸大小、孔径和空隙率,表面张力和沸点决定毛细力对孔壁的作用力,将影响孔结构。

Matsuyama 等^[34]在以聚乙烯/矿物油体系制备微孔膜的过程中采用三氯乙烯、正戊烷、正己烷、正庚烷、环己烷、四氢呋喃、2-丁酮、对甲苯、甲苯、乙酸乙酯十种不同萃取剂。萃取剂与聚合物的亲和力不如稀释剂与聚合物的亲和力强,膜形状尺寸大小会缩小,致使孔径、空隙率和渗透性降低。随萃取剂的表面张力增加作用于孔壁的毛细力也增加;还有高沸点萃取剂难挥发,毛细力作用时间增加,使聚合物分子链重排导致孔结构塌陷。其中孔隙率从正戊烷萃取的 0.53(相对体积 0.82)降到对甲苯萃取的 0.059(相对体积 0.39)。同种萃取剂在不同的蒸发条件下,得到的结构也有差别。用 2-丁酮萃取的膜分别采用空气干燥和冷冻干燥,结果冷冻干燥结构塌陷明显要少,体积收缩较小,其丙醇渗透通量为 $6.2 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$,为空气干燥的 2.4 倍。

1.6 其它因素对结构的影响

除上述因素外,还有聚合物密度和中空纤维膜制备过程中一些因素也影响膜的结构。

聚合物密度对膜结构影响是由于高分子链的结构不同,使得聚合物/稀释剂溶液相图和相分离速率存在差别,得到不同的孔径。Matsuyama^[35]用 PE/DIDP 体系制备中空纤维膜,其中 PE 密度分别为 0.965 g/cm^3 (HDPE)和 0.922 g/cm^3 (LDPE)。研究表明:支链状聚合物 LDPE 比线性聚合物 HDPE 的熵值大,而结晶度要小一半,使 LDPE 体系在相图中浊点曲线和结晶温度线都向低温区移动。LDPE 体系发生旋节线(Spinodal)分解而形成的孔相对较小,还有 LDPE 体系粘度较小,稀释剂在空气干纺时容易挥发,使表面聚合物浓度剧增,形成致密皮层,降低孔隙率。

中空纤维膜制备工艺中影响因素主要包括:卷绕速度(卷绕速度为拉伸速度与挤出速度的比值)、冷拉伸、空气纺程(空气纺程即丝从喷丝头挤出到水浴面的间距)^[21, 27, 36~38]。随着卷绕速度增加,膜的内外径和厚度将减小,微孔个数增多,在与纺丝垂直方向上形成微纤维,提高孔隙率。但卷绕速度太大将导致孔结构塌陷,甚至使纤维断裂。冷拉伸可以扩大微孔的孔径,并使微纤维进一步发展,明显提高通量。丝被高温喷丝头挤出,表面的稀释剂容易挥发,空气纺程长度决定稀释剂的挥发量影响膜表面的结构,纺程长度较短,形成表面结构为孔径大且皮层薄。

2 TIPS 法制备微孔材料的最新研究进展

热致相分离法于 1980 年由 Castro 提出专利^[1],到今天已有 25 年历史。近几年来,TIPS 法制膜工艺有了新的进展,并与其它制膜方法结合开拓新的制膜工艺;研究热点转向采用具有耐高温、抗冲击、耐化学腐蚀、亲水性等优越性能的新材料;研究领域从膜技术学科拓宽到医学和生物学科,并取得一定的进展;微孔材料应用领域在扩大,不仅应用于传统的传质分离,而且还应用于生活用品,医学的骨组织工程结构材料和生物工程的蛋白质、细胞、细菌提取等。

2.1 新型微孔材料

Ramaswamy 等^[39]采用 TIPS 法克服了在室温条件下浸没沉淀和蒸发沉淀法制膜过程中除去溶剂难的问题,并容易控制重要过程参数,制得微孔膜具有良好的化学、热力学和机械性。实验用 16.5%(wt)的乙烯三氟氯乙烯共聚物(PECTFE)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的均相溶液铸塑在表面覆盖了 DBP 的平板上,其 DBP 的厚度为 1mm,得到 $300 \mu\text{m}$ 左右的平板膜,冷却发生液-液相分离并伴随着聚合物结晶,由于冷却速率较慢,粗化时间较长,得到的孔径为 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$,乙醇的渗透通量 $10 \sim 20 \text{ mL/min} \cdot \text{cm}^2$,达到聚(1,1-二氟乙烯)商品微滤膜性能。研究还表明提高铸塑板温度可以降低外表面皮层厚度,并使孔径增大。

Kim 研究小组^[12]在聚 L-乳酸(PLLA)、二氧杂环己烷和水三元体系中加入聚乙二醇(PEG)和两亲性的聚 L-乳酸乙硼烷添加剂,经过热致相分离可以得到具有规则的、互连的、大孔结构的聚 L-乳酸骨支架材

料。通过改变 TIPS 过程参数(冷却温度、固化时间、聚合物浓度等)可控制孔径在 $50\sim 300\mu\text{m}$ 之间。聚 L-乳酸骨支架材料应用于研究骨切除细胞的繁殖,可提供足够的营养物质,并使细胞之间相互作用,提高细胞的生命力。

Guan 等^[13]通过热致相分离制得用于软组织工程中具有多孔、柔韧、可生物降解的聚氨酯类骨支架材料。先由聚己酸内酯单体(PCL)、1,4-丁烷二异氰酸(BDI)和腐氨聚合反应得到聚氨酯脲(聚酯型氨酯脲 PEUU、聚醚酯氨酯脲 PEEUU),然后把聚氨酯脲和二甲基亚砷(DMSO)溶液铸入模型中,经热致相分离方法改变聚合物浓度、冷却温度、聚合物类型可得到高孔隙率的骨支架材料,孔隙率为 $80\%\sim 96\%$,在同种条件下,PEEUU 的孔隙率高于 PEUU。两种材料都具有细胞吸附和生长的性能,PEEUU 细胞生长的情况比 PEUU 好。

Wei 等^[14]通过热致相分离技术合成新型羟基蒽醌聚合物组成的骨支架材料。此新型材料具有很高孔隙率($>90\%$)和各向异性的、规则的、三维敞开的孔体系结构,孔径为 $50\sim 100\mu\text{m}$,从无机元素和微观结构上更近似人体骨组织。因为骨支架材料中加入纳米级羟基蒽醌,引进二氧杂环己烷和水的混合溶剂,增强了机械性能,提高了蛋白质的吸收能力,有利于骨组织工程中细胞吸附和移植。

Boccaccini^[15]用 D, L-乳酸酯-乙交酯共聚物(PLGA)和充满气泡的生物玻璃(材料)经过热致相分离的固-液相分离得到具有敞开、互连、规则孔结构的管状骨支架材料。孔径和形态可通过 TIPS 过程参数调整,并能很好吸收羟磷灰石和生物玻璃微粒,大大加强了结构的机械性能,特别是硬度和压力强度,管状骨支架还具有软组织再生和培养细胞的生物相容性能。

Tanaka 等^[40]以聚 L-乳酸、1,4-二氧杂环己烷和水三元为体系,经过热致相分离过程制得聚 L-乳酸微滤膜。体系在发生 L-L 相分离后聚 L-乳酸迅速地在聚合物富相中固化成型,使膜具有较低渗透阻力和敞开孔结构,有效孔径在 $0.6\sim 4.4\mu\text{m}$ 之间,可以应用于细胞悬浮液的过滤。

2.2 TIPS 一相转化制膜方法

Shang 等^[10]采用含亲水基团的乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)和甘油体系制备亲水性中空纤维膜,其中 EVOH 的乙烯含量分别为 32、38、44mol%。由于稀释剂甘油和水具有很好的亲合性,当膜在水浴中冷却时,大量水渗透到膜内置换聚合物贫相中甘油,并形成大液滴,最终膜外表面附近形成大孔结构。研究得到的中空纤维膜的内外径、厚度分别为 $698\mu\text{m}$ 、 $419\mu\text{m}$ 和 $140\mu\text{m}$,具有很好的亲水性、通量和截留率,其中 EVOH 38mol% 的水通量达 $5\times 10^{-10}\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$,截留颗粒的直径为 20nm,达到超滤膜的要求。

TIPS 法制膜过程中外表面冷却速率较大,因此容易形成致密皮层,导致膜的通量大幅度下降。Matsuyama 等^[41]采用热致相分离和浸没沉淀结合方法,克服了在膜表面生产皮层的问题,制备得到上表面为大孔,而下表面为小孔的聚甲基丙烯酸甲酯微孔平板膜。实验采用聚甲基丙烯酸甲酯(20wt%)/环己醇体系,制得平板膜浸入亲合力较低的非溶剂(水),热量传递比物质传递速率要大,加上环己醇的扩散速率比水的扩散速率大很多,膜基先发生热致相分离,膜上表面附近形成致密皮层;随着时间的增加,非溶剂水渗到膜基的量增多,发生浸没沉淀,使膜表面形成大孔,膜的厚度降低。相反浸入具有较高亲合力非溶剂(乙醇),乙醇的扩散速率比环己醇的扩散速率大,热致相分离和浸没沉淀是同时作用,由于热致相分离作用在膜底层附近形成小孔结构,而浸没沉淀作用在膜表面形成小孔结构,随着时间的增加,乙醇进一步渗到膜基中,并在膜内层形成大孔,使膜的厚度增加。上述两种方法都能获得非对称性微孔平板膜。

2.3 利用 TIPS 法制备复合微孔材料

聚丙烯广泛应用于海水淡化、废水处理和饮料类的过滤等领域,但其存在高温下不稳定、容易分解、溶胀或流失等问题而限制了它的进一步应用。为了兼顾操作稳定性和渗透选择性,学者近年来开发了許多形式的有机-无机膜。钟顺和、李传峰^[42]采用热致相分离技术成功地制备了浸涂型和反应型硅藻土- TiO_2 -聚丙烯疏水复合膜,并研究了制膜方法、浸膜液浓度及冷却方式等因素对膜形貌、结构和气体渗透性能的影响规律。浸涂型采用硅藻土- TiO_2 膜管浸涂聚丙烯和少量磷硅酸钛(TPS)的混合液,然后冷却放入乙醇萃取除去 TPS;反应型硅藻土- TiO_2 膜管浸涂在聚丙烯和一定量磷硅酸钛(TPS)稀释剂混合液中,加入异丙醇钛、丙酮溶液反应制得。结果表明浸涂型相分离和结晶速度较快,使聚丙烯膜球晶形颗粒和孔径

尺寸较小,排列整齐,结构比较致密。反应型聚丙烯膜由于异丙醇钛中 Ti^{4+} 在相转化过程发生一系列交联化合反应减缓了晶粒生长速度,聚丙烯膜球晶形颗粒较大,起伏明显,而且部分颗粒发生聚集。气体在这两负载型膜内的渗透均由 Knudsen 扩散控制,浸涂型聚丙烯膜渗透系数大于反应型聚丙烯膜,而对 H_2O 和 N_2 的选择分离小于后者,这与两膜孔径减小的顺序是一致的。

3 结语

TIPS 法是制备微孔材料普遍适用的方法,其制备工艺简单、材质的选择范围广,易实现规模化生产。近几年,以性能优异的聚乙烯、聚醚醚酮或含 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等官能团聚合物(EVOH、PAA)为基质,制备抗化学腐蚀、耐高温或具有亲水性、抗污染性等特性的微孔材料成为用 TIPS 法制备分离膜的研究热点。另外,TIPS 法制备应用于生物医用高分子微孔结构材料也引起越来越多的重视。然而,用 TIPS 法制备聚合物微孔材料具备许多优点的同时,制备过程中需要消耗大量的溶剂和萃取剂,因此溶剂的回收和萃取剂重复利用是降低生产成本实现 TIPS 法规模化制备微孔材料的前提。

参考文献:

- [1] Castro A J. USP 4247498, 1980.
- [2] Matsuyama H, Berghmans S, Lloyd D R. Polymer, 1999, 40, 2289~2301.
- [3] Matsuyama H, Yuasa M, Kitamura Y, et al. J Membr Sci, 2000, 179, 91~100.
- [4] Yang M C, Perng J S. J Membr Sci, 2001, 187, 13~22.
- [5] Li W J, Yuan Y, Cabasso I. Chin J Polym Sci, 1995, 13, 7~11.
- [6] Sun H, Kim D H, et al. Jpn J Polym Sci Technology, 1998, 55, 378~384.
- [7] Mehta H R, Madsen D A, Kalika D S. J Membr Sci, 1995, 107, 93~106.
- [8] Matsuyama H, Berghmans S, Lloyd D R. J Membr Sci, 1998, 142, 213~224.
- [9] Matsuyama H, Iwatani T, Kitamura Y, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 79, 2449~2455.
- [10] Shang M X, Matsuyama H, Maki T, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 87, 853~860.
- [11] Lee J S, Lee H K, Kim J Y, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 88, 2224~2232.
- [12] Kim H D. Biomaterials, 2004, 25, 2319~2329.
- [13] Guan J J, Fujimoto K L, Sacks M S, et al. Biomaterials, 2005, 26, 3961~3971.
- [14] Wei G B, Ma P X. Biomaterials, 2004, 25, 4749~4757.
- [15] Boccaccini A R, Blaker J J. Mater. Sci. Eng, 2005, 25, 23~31.
- [16] 潘波, 李文俊. 膜科学与技术, 1995, 15(1), 1~7.
- [17] 何亚东, 薛平, 等. 中国塑料, 1999, 13(5), 48~61.
- [18] 赵忠华, 薛平, 何亚东. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1), 24~31.
- [19] 骆峰, 张军, 王晓琳, 等. 南京化工大学学报, 2001, 23(4), 91~100.
- [20] 张翠兰, 王志, 李凭力, 等. 膜科学与技术, 2000, 20(6), 36~41.
- [21] Sun H, Rhee K B, Kitano T, et al. J Appl Polym Sci 2000, 75, 1235~1242.
- [22] 李凭力, 常贺英, 侯文贵, 等. 天津城市建设学院报, 2003, 9(2), 90~93.
- [23] Kim S S, Lloyd D R. J Membr Sci, 1991, 64, 13~29.
- [24] Axminarayan A I, Mc Guire K S, Kim S S, et al. J Polyme, 1994, 35, 3060~3069.
- [25] 刘武义. 膜分离技术在环境工程中应用研讨会文集^[C]. 1997, 13~18.
- [26] 袁炜, 陈彦. 第二届全国膜和膜过程学术报告会论文集^[C]. 1996, 176~178.
- [27] Matsuyama H, Okafuji H. J Membr Sci, 2003, 223, 119~126.
- [28] Liu B, Du Q, Yang Y. J Membr Sci, 2000, 180, 81~92.
- [29] Matsuyama H, Maki T. J Membr Sci, 2002, 204, 323~328.
- [30] Atkinson P M, Lloyd D R. J Membr Sci, 2000, 175, 225~238.
- [31] Matsuyama H, Teramoto M, Kudari S, et al. J Appl Polym Sci 2001, 82, 169~177.
- [32] Lim G B A, Kim S S, Ye Q, et al. J Membr Sci, 1991, 64, 31~40.
- [33] Mc Guire K S, Lloyd D R, Lim G B A. J Membr Sci, 1993, 79, 27~34.
- [34] Matsuyama H, Kim M M, Lloyd D R. J Membr Sci, 2002, 204, 413~419.

[35] Matsuyama H, Hayashi K, Maki T. J Appl Polym Sci, 2004, 93, 471~474.
[36] Sun H, Rhee K B, Kitano T, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 73, 2135~2142.
[37] Kim J J, Hwang J R, Kim U Y, et al. J Membr Sci, 1995, 108, 25~36.
[38] Shang M X, Matsuyama H, Teramoto M, et al. Polymer, 2003, 44, 7441~7447.
[39] Senthilkumar R. J Membr Sci, 2002, 210, 175~180.
[40] Tanaka T, Lloyd D R. J Membr Sci, 2004, 238, 65~73.
[41] Matsuyama H, Takida Y. Polymer, 2002, 43, 5243~5248.
[42] 钟顺和, 李传峰. 膜科学与技术, 2002, 22(4): 21~25.

Polymeric Microporous Materials Formation via Thermally Induced Phase Separation Method

RUAN Wen-xiang, WANG Jian-li^{*}, JI Jian-bing, YAO Ke-jian, YU Xiao-mei
(Zhejiang Key Laboratory of Green Chemistry Synthesis Technology, College of Chemical Engineering
and Material Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Thermally induced phase separation (TIPS) process is a valuable way of making microporous materials. The research and development of polymeric microporous materials formation via thermally induced phase separation method were introduced. In this process, the factors influence on the morphologies and properties of the resultant porous materials, such as polymer solution concentration, polymer molecular weight, diluents, extractants, cooling temperature and polymer density were summarized.

Key words: Microporous materials; Thermally induced phase separation; Research and Development

(上接第 8 页)

Research Progress in Banded Spherulites of Polymers

ZHANG Xue-qin^a, YANG Hu^a, WANG Zhi-Liu^a, CHENG Rong-shi^{a, b*}
(^a. Key Laboratory for Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education, Department of Polymer Science & Engineering,
College of Chemistry & Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
^b. College of Material Science and Engineering, Polymer Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The progress in the formation of banded spherulites as well as their theoretical model was reviewed in this article. Particularly, some of polymers that could form banded spherulites known currently were introduced respectively.

Key words: Banded spherulites; Polymer; Review