

聚合物分离膜成形过程中相分离数值模拟研究进展

张学芳, 胡晓宇, 肖长发*

(天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地, 天津 300160)

摘要:针对热力学、动力学、流体力学等多方面研究成果, 分析多种先进的计算机模拟方法, 对聚合物分离膜相分离过程的数值模拟进行介绍。从简单的二元体系到三元、四元体系, 从等温传质到非等温传质, 从自扩散系数到共扩散系数的应用, 从一维扩散到多维扩散, 对蒙特卡洛法、Lattice Boltzmann 法、Cahn-Hilliard 方程、物质和能量平衡以及耗散粒子动力学等多种方法的模拟效果进行对比分析, 详细介绍和评述了不同机制下相分离过程的传质、传热模型的进展, 并指出其不足, 最后对相分离数值理论模型逐渐从理论研究走向实际应用进行展望。

关键词: 相分离; 模型; 模拟; Cahn-Hilliard 方程; LB 方法

Leob 和 Sourirajan 提出的非对称膜制备方法——相转化法或相分离法, 对膜科学与技术的发展具有重大意义。相对于简单的制膜程序, 成膜机理是十分复杂的, 近年来的研究成果包含了热力学、动力学、流体力学等多个方面的相互作用^[1], 且涉及结晶、流变等物理化学多个角度的相互结合^[2], 致力于相分离机制和成孔机制的研究^[3]。而膜的形态结构, 从平板膜到中空纤维膜, 从无孔到海绵孔和指状大孔, 不同的形态体现出不同的机理, 对膜孔形态方面的研究因而也更加广泛。工业上根据不同的应用情况和操作成本, 对膜的结构特征有着不同的要求, 如致密皮层与多孔亚层所占的百分数以及孔的大小和形状, 这些结构特征需要通过优化制膜条件来调整。通过实验的方法, 研究相分离机制和制膜条件的调整以及优化, 通常耗时且需反复试验, 消耗大量人力与物力, 并且可能并不能达到预期效果; 而通过分析计算, 建立模型, 改用数值模拟的方法, 对实践进行指导, 提供一种简单的理论研究的方法, 简化调整优化的过程, 从而对膜的形态结构做到预控。

在膜成形期间, 根据推动力的不同, 可将相分离过程分为非溶剂致相分离、热致相分离和蒸发致相分离(干法)等, 其中, 非溶剂致相分离中又可分为浸没沉淀法(湿法)和蒸汽致相分离。本文根据制膜方法以及研究体系, 主要对分离膜制备相分离过程中的扩散和固化行为的模拟及现有模型做出分析和论述。

1 浸没沉淀法

浸没沉淀法的热力学基础是自由能函数和非溶剂/溶剂/聚合物三元相图, 已得到很好的发展, 与此相比, 铸膜过程中复杂的动力学才是建立模型的主要障碍。

Termonia^[4]采用蒙特卡洛法(Monte Carlo)针对膜孔的结构与形态, 从海绵孔到指状大孔, 进行了模拟, 但蒙特卡洛法只解释初始态和最终态, 并且只考虑扩散动力学, 忽略了流体力学, 后者在非线性粘弹体系中占有很重要的地位。与典型蒙特卡洛法相比, Akthakul 等的 LB(Lattice Boltzmann)模型^[5]从相分离热力学、动力学和流体力学三方面进行分析, 研究确定的各个时间段内各量的变化关系, 以格子为基础, 计算粒子在速度弥散相中分布函数的变化, 通过 LB 方程(LBE)进行离散模拟, 得到组成曲线在空间上和时间上的发展变化, 为复杂的膜孔形态结构研究提供了一种有力的研究工具。该模型可应用于多种二组分和三组分制膜体系, 也可以推广研究其它物理参数如添加剂的影响效果。

但是, 假设孔均匀生长并不能准确描述相分离过程中膜孔的发展状况(如图 1 所示), 可以看到从均

基金项目: 国家自然科学基金(20874073); 天津市科技支撑计划重点项目(08ZCGYGX03700);

作者简介: 张学芳(1985—), 女, 天津工业大学在读硕士研究生, 研究方向为功能膜的研究与应用;

* **通讯联系人:** E-mail: cfxiao@tjpu.edu.cn.

匀分布的小孔逐渐合并生长成为非均匀的大孔,与真正的相分离有很大出入,这也是目前大多数数值模型共同存在的问题,随着计算机技术的发展进步,有望在不远的将来得到解决。另外, LB 方法具有很强的各向异性,导致对角线方向出现形态偏差; LB 法要求是规则的格子,难以应用于不规则模拟区域,由于实际情况下等方性规则格子是不存在的,该方法扩展到三维并不能达到预期效果。



图1 三元体系相分离二维演变过程^[5]

Figure 1 Sequential illustration of domain evolution in phase separation for a three-component system in two dimensions^[5]

Zhou 和 Powell 以三元 Cahn-Hilliard 方程为基础,建立相领域模型,方程^[6]如下:

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = \Delta \left[\sum_j M_{ij} \Delta \mu_j \right] \quad (1)$$

$$\mu_j = \frac{\delta F}{\delta \varphi_j} \quad (2)$$

在 Cahn-Hilliard 方程模型中,涵盖了梯度能量项对总自由能的贡献,因此总自由能不仅是浓度的函数,还是浓度梯度的函数,如方程(3)所示^[6]:

$$F = \iint \left[f + \frac{1}{2} \sum K_{ij} (\Delta \varphi_i \Delta \varphi_j) \right] dV \quad (3)$$

梯度补偿系数 K_{ij} 定义为总自由能对浓度梯度的二阶偏导。根据 Flory-Huggins 均相自由能理论,有:

$$f = \frac{RT}{v_{site}} \psi \left(\varphi_n, m_n, \varphi_s, m_s, \varphi_p, m_p \right) \quad (4)$$

将 Cahn-Hilliard 方程与 Flory-Huggins 理论结合,经无量纲化得到方程(5)、(6)^[6]:

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial t} = M_{ss} \left[\Delta^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi_s} \right) - K_{ss} \Delta^2 \Delta^2 \varphi_s \right] + M_{sp} \left[\Delta^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi_p} \right) - K_{pp} \Delta^2 \Delta^2 \varphi_p \right] \quad (5)$$

$$\frac{\partial \varphi_p}{\partial t} = M_{ps} \left[\Delta^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi_s} \right) - K_{ss} \Delta^2 \Delta^2 \varphi_s \right] + M_{pp} \left[\Delta^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi_p} \right) - K_{pp} \Delta^2 \Delta^2 \varphi_p \right] \quad (6)$$

此模型计算过程中假设迁移率恒定,这是显然不合理的,迁移率随时随刻都受到浓度的影响而发生变化,进而影响到相分离进程。此外,该模型在二维模拟中考虑了流体力学效应,指出流体流动致使膜顶层不稳,但又将体系粘度设为常量,粘度受聚合物浓度的直接影响,对于体系扩散和相分离的影响不容忽视。

Karode 等^[7]对 Reuvers 等提出的算法^[8,9]进行改进,模拟制膜成形过程中多组分不稳态扩散过程,可由三元体系推广到四元体系,用数字积分和联立方程的方法避免了迭代方程计算,但算法本身的误差,使得推广到四元体系后与实验数据的相符性并不好。Wang 等则认为耗散粒子动力学(DPD)模型^[10]更适合于研究浸没沉淀法复杂的动力学过程,通过模拟可以轻易捕捉非溶剂粒子在聚合物基质中的传递和分布,甚至可获取聚合物膜形态的细微变化。该模型还指出,非溶剂分子尺寸对相分离过程非常重要,当非溶剂分子增大到一定程度时,就不能扩散进入聚合物体系中与溶剂交换,而同样尺寸的溶剂分子却可以向外扩散,导致无法发生液液分相。这项结论虽然还没有经过实验验证,但对于相分离机制的研究和制膜体系的选取具有很大的理论价值和指导意义。该模型二维模拟与其它模拟方法和实验三维体系还存在差距,需要进一步发展和完善。

以上模型对浸没沉淀法相分离的数值模拟主要是针对扩散过程,对固化成形仅限于实验观察, Lee 等^[11]的模型以 Flory-Huggins 理论为基础,研究界面浓度的变化情况,可进行固化过程的预测。他们认为,在进行铸膜液/凝固浴界面的相关预测时,增浓对流起到非常重要的作用,对最终膜的性能有不可忽视的影响。此外,该模型还解释了铸膜液较厚时才能观察到大孔的原因,由于增浓对流产生过饱和区域,使亚稳区增大,促进大孔生成。该模型将相分离过程的数值模拟由扩散过程扩展到固化过程,对于理论预测的研究是一大进步,但其模拟只针对铸膜液/凝固浴界面的相关变化,缺少对整个膜的纵向相关参数的研究。

浸没沉淀法在相分离制膜方法中应用最为广泛,其理论模型的发展相对较为成熟,但无论是蒙特卡罗法,还是 LB 方法和 Cahn-Hilliard 方程模型,都还处于理论研究阶段,大多针对二元、三元体系和一维、二维的扩散形式,对于流体力学效应的考虑也并不是很全面。研究体系多元化,扩散形式复杂化,传热传质梯度化,以及流体力学效应的完善化,将是今后相分离模型的发展方向。

2 蒸汽致相分离

在蒸汽致相分离(VIPS)中,相对湿度对相分离的影响很大,已有聚偏氟乙烯(PVDF)/N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)/水,聚苯乙烯(PS)/N-甲基吡咯烷酮(NMP)/水和聚醚酰亚胺(PEI)/N-甲基吡咯烷酮(NMP)/水等体系的相关研究,但针对 VIPS 的数学模型还不多。Tsay 和 McHugh^[12]建立醋酸纤维素(CA)/丙酮二元体系模型,分析移动界面、传质系数对时间的依赖性,预测各影响因素对蒸发率的影响,与实验数据十分契合,但该模型仅适用二元体系,实践指导价值不大。Matsuyama 等针对 PVDF/N,N-二甲基甲酰胺(DMF)/水三元体系建立 VIPS 模型^[13],假设温度恒定以及准二元扩散,用 Vrentas-Duda 自由体积理论估算共扩散系数,代替溶剂的主扩散系数和交叉扩散系数,研究初始聚合物浓度和相对湿度对最终膜形态的影响,预测膜的形态从致密到多孔的转变,指出可通过改变相应的条件和参数获得对称膜。但他们的研究集中在静态膜成形,气相中仅为扩散传质,速率缓慢。又由于水扩散进入聚合物溶液和溶剂蒸发进入气相,在时间上相差并不明显,聚合物溶液近似均匀,忽略了聚合物浓度的微小变化。

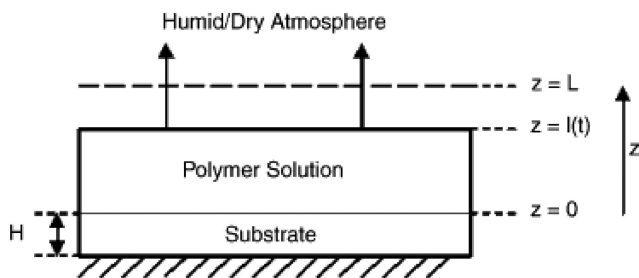


图 2 VIPS 模型简图^[14](初始膜厚为 L , $z=l(t)$ 为任意时刻 t 的界面位置)

Figure 2 Schematic of the VIPS model. The initial film interface is at L
 $z=l(t)$ represents the interface location at some arbitrary time t ^[14]

Yip 和 McHugh 在已有模型的基础上,提出一个非等温三元模型^[14],图 2 为模型简图,考虑了膜收缩、蒸发冷却,传质与传热相结合,在一维扩散、无聚合物扩散、支撑层无热传递、恒定微分比容、温度均匀等假设基础上,得到三元体系控制扩散方程(7),经无量纲化,得到体系中各组分体积分数随时间的变化率,如方程(8)、(9)所示^[12]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \frac{\partial j_i}{\partial z} \quad i = n, s, p \quad (7)$$

$$\frac{\partial \varphi_n}{\partial t} = \frac{\eta}{l} \frac{dl}{dt} \frac{\partial \varphi_n}{\partial \eta} + \frac{1}{l^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\frac{D_{nn}}{D_0} \frac{\partial \varphi_n}{\partial \eta} + \frac{V_n}{V_s} \frac{D_{ns}}{D_0} \frac{\partial \varphi_s}{\partial \eta} \right] \quad (8)$$

$$\frac{\partial \varphi_s}{\partial t} = \frac{\eta}{l} \frac{dl}{dt} \frac{\partial \varphi_s}{\partial \eta} + \frac{1}{l^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\frac{V_s}{V_n} \frac{D_{sn}}{D_0} \frac{\partial \varphi_n}{\partial \eta} + \frac{D_{ss}}{D_0} \frac{\partial \varphi_s}{\partial \eta} \right] \quad (9)$$

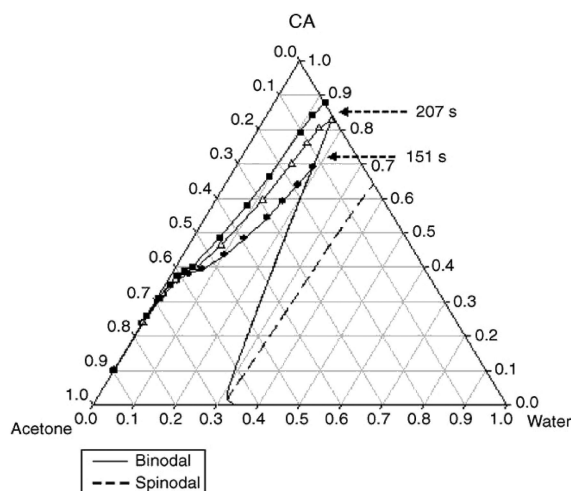


图3 空气相对湿度对溶液/空气界面传质路径的影响^[14]

(■为相对湿度 51%, △对应 68%, ●对应 98.5%)

Figure 3 The effect of air relative humidity on mass transfer path at solution/air interface^[14]

(■51%, △68% and ●98.5%)

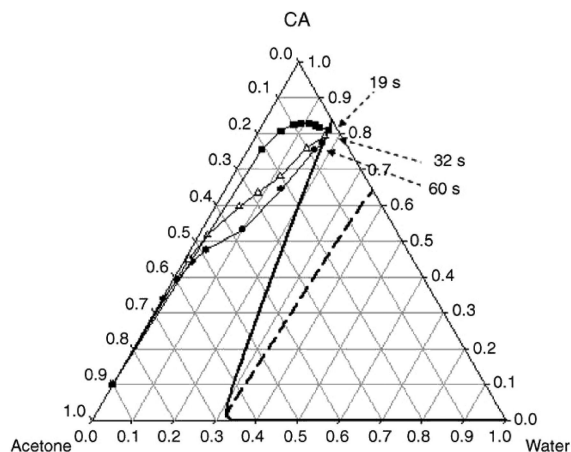


图4 空气流速对传质路径的影响^[14]

(●为空气流速 50cm/s, △对应 200cm/s, ■为 2000cm/s)

Figure 4 The effect of air velocities on mass transfer path^[14]

(●50cm/s, △200cm/s, ■2000cm/s)

传质方程与三元相图相结合,可预测各参数对蒸汽致相分离(VIPS)膜的结构形态的影响。图3为CA/丙酮/水三元体系的溶液/空气界面传质路径随空气相对湿度的升高而发生变化。经预测,只有空气相对湿度高于68%时,才会导致体系发生相分离。图4为CA/丙酮/水三元体系传质路径随空气流速的改变而产生的相应变化。可以看出,提高空气流速有助于提高蒸发率,加快相分离行为的发生。

Yip 和 McHugh 的模型^[14]假设微分比容恒定,无混合体积超额效应,平均体积流速梯度为零,模拟了相分离过程中环境参数对膜的形态的影响,并且与前人的实验研究进行了对比,效果良好,但聚合物浓度这一重要参数并没有得到具体讨论。另外,该模型忽略流体力学效应及支撑层方面的热损失,且在传质方面并没有研究扩散形式对模拟结果的影响。

以上皆为二元或三元体系模型,Khare 等^[15]针对聚醚砜(PES)/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/N-甲基吡咯烷酮(NMP)/水四元体系,将膜厚和浓度作为时间和空间的函数,研究相分离在时间和空间上的发展变化。在气相/溶液界面处,由于水向溶液内部的扩散,造成聚合物的“稀释”现象,如图5所示,导致聚合物膜在形态上出现沙漏的特征。该模型忽略溶剂蒸发,仅考虑水的传质,忽略水扩散带来的热效应,为等温

传质模型。另外,模型预测指出,调整传质系数和铸膜液组成中 PES 与 PVP 的比值,可以改变膜表层区域形态上的不对称程度,但还需经过实验验证。

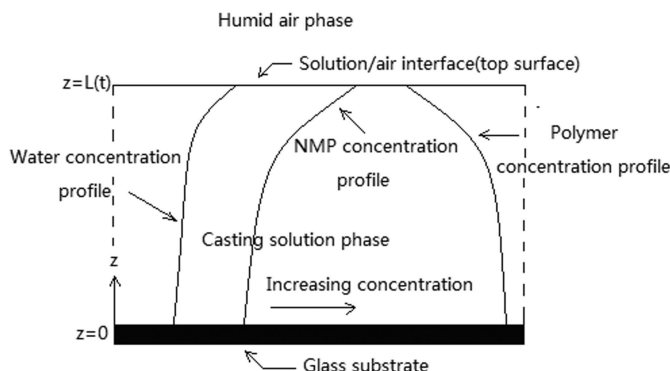


图 5 VIPS 潮湿空气中的传质过程简图^[15]

Figure 5 Schematic of the mass-transfer processes occurring during the humid air exposure step in the VIPS process^[15]

Yip 和 McHugh 的模型^[14]基于摩擦理论,研究在不同的操作条件下浓度与膜的形态之间的关系,但仅讨论了分相时间和相分离的最小相对湿度,Bouyer 等^[16]基于以上模型,提出针对 PEI/NMP/水体系的传质模型,更为细致的研究了空气/溶液界面聚合物浓度的变化及其与孔径分布的关系。此模型与之前的模型相比,另一进步之处在于它对扩散形式的研究,分别讨论了不同扩散形式对模拟结果的影响,指出 Dabral 扩散形式对膜的形态的预测最为准确。

然而,蒸汽致相分离(VIPS)过程有别于其它相分离制膜方法,气体环境的影响不能忽略,如气相相对湿度。气相压强、温度、酸碱度等都对蒸汽致相分离(VIPS)产生影响,在现有模型中,还未涉及这方面的研究。

3 蒸发致相分离

蒸发干法铸膜技术具有许多其它相转化技术所不能比拟的优点,但针对这方面的研究却相对较少,早期有针对二元体系蒸发干法的模型,在这些模型中考虑到了挥发组分的一维不稳态扩散,尽管体系简单,模拟条件过于理想化,实用价值不大,但对于后期模型理论研究奠定基础,为通过模拟指导实践提供了可能性。第一个蒸发干法模型是 Anderson 和 Ullman^[17]提出的,他们假设了半无限膜厚、恒定的表面浓度以及等温传质,忽略膜收缩和膜中温度的变化。Krantz 等^[18]对之前的模型做了改进,分析气相传质阻力和不同半经验二元共扩散系数的交互作用,建立模型,但他们忽略了蒸发冷却效应,仍然没有考虑到温度的不均匀性。在此基础上,Tantekin-Ersolmaz 提出的^[19]模型兼顾了传质与传热两方面,但该模型只适用于短时间蒸发,随着蒸发时间的延长,模拟与实验结果的相符性变差。Shojaie 等提出第一个三元混合物干法模型^[20],分析混合体积超额效应,考虑到了膜厚的改变,通过求解不稳态传热方程预测溶液和底层支撑层的温度变化。他们使用 Bearman 摩擦理论,将自扩散系数通过摩擦系数与三元共扩散系数联系起来,但仅在理论研究范畴,应用范围有限。Matsuyama 等^[21]从实验和理论两方面出发,研究干法铸膜成形及膜的形态结构发展,假设等温传质并忽略非溶剂蒸发,对制膜成形中聚合物体积分数的变化进行模拟。实际上,由于蒸发冷却引起的温度变化,以及溶剂和非溶剂同时扩散引起的传热效应,都对相分离过程和膜成形有非常重要的影响,尤其在干法铸膜中是不可忽略的。

Altinkaya 和 Ozbas 结合 Flory-Huggins 理论、摩擦扩散理论以及复杂的边界条件,建立一个三元体系干法完全预测模型^[22],预测铸膜液中非溶剂初始浓度和蒸发条件对膜的结构成形有重要影响,并指出扩散形式对膜成形具有关键作用。该模型考虑了溶剂和非溶剂蒸发引起的冷却效应以及对流气体引起的温度不均,如方程(10)^[22]所示。由方程(10)可看出支撑层的传热是被考虑在内的,但忽略了支撑层内

部以及铸膜液内部的温度梯度。

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{h^G(T - T^G) + \sum k_i^G \Delta H_{vi}(P_u^G - P_v^G) + h^g(T - T^g)}{\rho^p C_p^p l(t) + \rho^s C_p^s H} \quad (10)$$

该模型还指出,相分离的发生存在时间先后。从图6中可以看出,CA/丙酮/水三元体系其支撑层/溶液和溶液/空气两个界面处的传质路径,两者发生相分离的时间存在差异,聚合物体积分数也不同(0.28和0.82),由此预测了制得表层致密而亚层疏松的多孔非对称膜是非常有可能的。

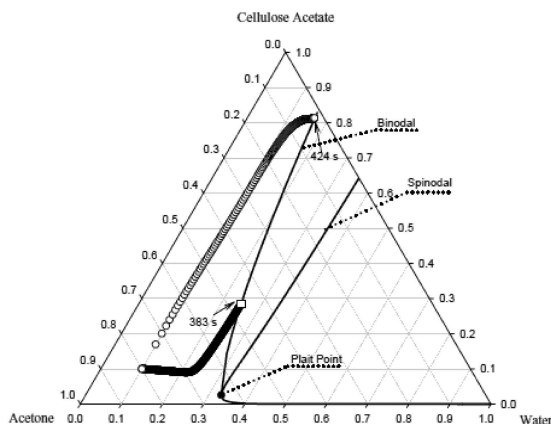


图6 CA/丙酮/水三元体系界面处的传质路径^[22]

(□:支撑层/溶液界面,○:溶液/空气界面)

Figure 6 Concentration paths of water, acetone and cellulose acetate for solution/substrate interface(□), solution/air interface(○)^[22]

从非对称膜的结构形态特点来看,内部温度分布对相分离过程的影响是不该被忽略的。该模型中传质是基于平均体积流速计算的,其微分比容与组成无关的假设即无混合体积额外效应,致使平均体积流速梯度为零,导致传质模型对流项消失。相比于之前的数值模型,该模型考虑了膜收缩、蒸发冷却效应和支撑层传热,无疑是进步的,但由于适用体系较为简单,离工业应用还有相当的差距。

对于许多聚合物铸膜体系来说,都缺乏物理性质方面的数据,以至于对膜的形态的影响因素分析并不全面,数值模型弥补了这一不足,可通过灵敏度分析(即改变一个参数的值,分析模拟结果的变化程度)来评估各个参数的影响效果。Krantz等^[23]对Shojaie等^[20]提出的三元模型作出改进,扩展边界条件的范围,以模型的灵敏度分析结合模拟和实验研究,预测各参数的重要性,指出边界条件的改变会导致膜的形态发生很大变化,并对各个扩散系数进行灵敏度分析,预测其影响效果。但该模型所涉及的分析方法只适用干法铸膜过程,忽略了非溶剂在气相中的传质;可稍作拓展,应用于湿法,但铸膜液和凝固浴之间溶剂和非溶剂的交换,将对计算机技术方面产生更高的要求。

4 热致相分离

温度是热致相分离(TIPS)过程中最重要的影响因素。在成膜冷却条件下,温度和组成对时间和空间产生很强的依赖性,导致分相率随位置和时间而变化,并且对最终膜产品的形态和分离性能产生很大影响。

Barton和McHugh^[24]利用光散射测量和失稳分解计算,模拟热致相分离(TIPS)过程中温度分布和孔径梯度演变,研究初始温度和冷却时间对孔径分布的影响。在TIPS制膜过程中,热量扩散与质量扩散系数的比率大于 10^3 ,所以该模型假设膜厚只有几百微米,仅一维扩散且忽略传质,这个假设使得模型的应用受到限制,膜厚增加,则一维假设突显出不合理性,传质带来的热量变化也将不能被忽略。

热致相分离(TIPS)的大多数研究工作者都关注粗化期间微孔生长机理,关于基质固化及稀释剂去除的研究相对较少。Hanks和Lloyd针对液-液热致相分离(L-L TIPS)提出一个基质固化模型^[25],首次

考虑了在非等温粗化期间基质相组成变化产生的影响,认为微孔是由于稀释剂从聚合物富相向贫相中的扩散,形成孔相并长大和汇聚。该模型利用蒙特卡洛法,仅从动力学方面进行分析模拟,没有涉及到热力学平衡方程,难以应用于复杂的成膜体系。

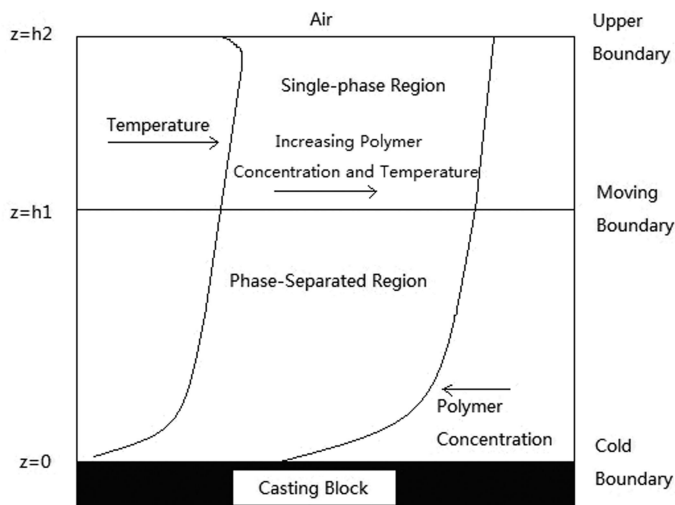


图 7 固-液热致相分离(S-L TIPS)过程示意图^[25]

Figure 7 Schematic representing the solid-liquid (S/L) TIPS casting process^[25]

Li 等在 Caneba 和 Soong^[26]工作基础上提出第一个研究整个成膜过程结构发展的固-液热致相分离(S-L TIPS)数学模型^[27],图 7 所示为固-液热致相分离(S-L TIPS)铸膜过程简图,相分离从冷边界开始向上发展,形成相分离区域即 S-L 两相区和 L 单相区。

该模型以平衡方程为基础,结合 Avrami 方程研究相界面的移动以及孔的生长,得到方程(11)、(12),以此作为出发点,研究 TIPS 过程中各参数对相分离过程的影响。

$$\left(\rho C_p\right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[k \frac{\partial T}{\partial z} \right] - N_1 \left[\frac{\partial \phi}{\partial t_a} \right] \quad (11)$$

$$\frac{\partial \left(\frac{\omega \phi}{\partial t} \right)}{\partial t} = N_2 \frac{\partial}{\partial z} \left[D \phi \frac{\partial \omega}{\partial z} \right] \quad (12)$$

该模型忽略动力学传质因素,认为整个热致相分离(TIPS)过程仅由热传导控制,考虑了热量向气相中的传递,但并没有涉及支撑层的温度变化;在 S-L 两相区与 L 单相区之间为突变线界面,而在实验体系中,应该是具有一定尺寸的区域,无明显界限。种种限制条件使得该模型要想应用于实践指导,还需多方面因素的考虑,做进一步发展完善。

热致相分离(TIPS)模型从液-液热致相分离(L-L TIPS)到固-液热致相分离(S-L TIPS),主要还是集中在传热过程的研究,目前还局限于二元体系一维扩散模型,将动力学扩散与传热模型结合起来,会对热致相分离(TIPS)相分离过程孔相生长和基质固化产生更进一步的理解。

5 小结

相分离法作为目前商业用膜最常用的制备方法,具有相当广阔的应用前景。从热力学、动力学、流体力学多方面进行分析计算,运用先进的计算机技术,建立模型,模拟制膜相分离过程,对深入了解聚合物成膜机制具有非常重要的作用。从最初简单的二元体系到后来三元、四元体系,从等温传质到非等温传质,从自扩散系数到共扩散系数的应用,分离膜制备相分离过程数值模型的发展逐渐从简单到复杂,从理论研究到实际应用。随着分离膜工业应用的深层次要求以及计算机技术的不断发展,模拟研究体系将更加复杂化,模拟条件多样化;扩散形式将起到更加重要的作用,从一维扩散到多维扩散,由均匀扩散到不均匀扩散。对模型的研究,将对相分离理论机制的应用产生重要作用,对实际分离膜的制备和应用产生

更加有效的指导和实践意义。

参数列表

C_p —— 等压热容

D —— 二元扩散系数

D_0 —— 特征扩散系数

D_{ij} —— 扩散系数

F —— 总自由能

f —— 均相自由能密度

H —— 支撑层厚度

h —— 传热系数

ΔH_v —— 溶剂/非溶剂的蒸发热

j_v^* —— 基于体积平均流速的质量流量

K_{ij} —— 梯度补偿系数

k —— 热导率

k_i —— 传质系数

M_{ij} —— 迁移率

m_i —— 聚合度

N_1, N_2 —— 无量纲参数

P_{ii} —— i 组分在界面处的分压

P_{ib} —— i 组分在气相中的分压

R —— 气体常数(8.314J/Kmol)

T —— 温度

t_a —— Avrami 方程相分离时间

V —— 总体积

V_i —— 微分比容

v_{site} —— 单位参考点体积

η —— z 与 $l(t)$ 的比值, 无量纲

μ_j —— 化学势

ρ —— 质量密度

ρ_i —— 质量浓度

ψ —— 无量纲自由能密度

φ —— 相分离区域液态体积分数

φ_i —— 体积分数

ω —— 液相中稀释剂质量分数

下标

i —— n, s, p , 分别表示非溶剂、溶剂、聚合物

上标

G —— 聚合物溶液与气相接触侧

g —— 支撑层与气相接触侧

p, s —— 分别表示聚合物溶液和支撑层

参考文献:

- [1] Su Y S, Kuo C Y, Wang D M, Lai J Y, Deratani A, Pochat C, Bouyer D. J Membr Sci, 2009, 338, 17~28.
- [2] Sukitpaneevit P, Chung T S. J Membr Sci, 2009, 340, 192~205.
- [3] Nguyen Q T, Alaoui O T, Yang H, Mbareck C. J Membr Sci, 2010, 358, 13~25.
- [4] Termonia Y. Macromolecules, 1997, 30, 5367~5371.
- [5] Akthakula A, Scott C E, Mayes A M, Wagner A J. J Membr Sci, 2005, 249, 213~226.
- [6] Zhou B, Powell A C. J Membr Sci, 2006, 268, 150~164.
- [7] Karode S K, Kumar A. J Membr Sci, 2001, 187, 287~296.
- [8] Reuvers A J, VandenBerg J A W, Smolders C A. J Membr Sci, 1987, 34, 45~65.
- [9] Reuvers A J, Smolders C A. J Membr Sci, 1987, 34, 67~86.
- [10] Wang X L, Qian H J, Chen L J, Lu Z Y, Li Z S. J Membr Sci, 2008, 311, 251~258.
- [11] Lee H Y, Krantz W B, Hwang S T. J Membr Sci, 2010, 354, 74~85.
- [12] Tsay C S, McHugh A J. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1990, 28(8), 1327~1365.
- [13] Matsuyama H, Teramoto M, Nakatani R, Maki T. J Appl Polym Sci, 1999, 74, 159~170.
- [14] Yip Y, McHugh A J. J Membr Sci, 2006, 271, 163~176.
- [15] Khare V P, Greenberg A R, Krantz W B. J Membr Sci, 2005, 258, 140~156.
- [16] Bouyer D, Werapun W, Pochat-Bohatier C, Deratani A. J Membr Sci, 2010, 349, 97~112.
- [17] Anderson J E, Ullman R. J Appl Phys, 1973, 44, 4303~4311.
- [18] Krantz W B, Ray R J, Sani R L, Gleason K J. J Membr Sci, 1986, 29, 11~36.
- [19] Tantekin-Ersolmaz S B. PhD Dissertation, University of Colorado, Boulder, CO, 1990.
- [20] Shojaie S S, Krantz W B, Greenberg A R. J Membr Sci, 1994, 94, 255~280.
- [21] Matsuyama H, Teramoto M, Uesaka T. J Membr Sci, 1997, 135, 271~288.
- [22] Altinkaya S A, Ozbas B. J Membr Sci, 2004, 230, 71~89.
- [23] Krantz W B, Greenberg A R, Hellman D J. J Membr Sci, 2010, 354, 178~188.
- [24] Barton B F, McHugh A J. J Membr Sci, 2000, 166, 119~125.
- [25] Hanks P L, Lloyd D R. J Membr Sci, 2007, 306, 125~133.
- [26] Caneba G T, Soong D S. Macromolecules, 1985, 18, 2545~2555.
- [27] Li D M, Krantz W B, Greenberg A R, Sani R L. J Membr Sci, 2006, 279, 50~60.

Developments of the Phase Separation Numerical Simulation in Polymer Membrane Formation

ZHANG Xue-fang, HU Xiao-yu, XIAO Chang-fa^{*}

(*State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China*)

Abstract: Based on the publications in aspects of thermodynamics, kinetics, as well as hydrodynamics, many modeling methods by advanced computer technology were analyzed and the numerical simulation of polymer membranes phase separation process were evaluated in this paper. From simple binary systems to complicated ternary and quaternary systems, isothermal to non-isothermal mass transfer, application of self diffusion coefficients to mutual diffusion coefficients, one-dimension diffusion to 2D or 3D, the results from Monte Carlo, Lattice Boltzmann method, Cahn-Hilliard equation, material and energy equilibrium, dissipative particle dynamics and so on were investigated and analyzed. Dominated by different mechanism, several kind of mass and heat transfer phase separation models were detailed discussed, and important disadvantages were dedicated. The developments of phase separation numerical models were finally prospected from theoretical investigation to practical application.

Key words: Phase separation; Model; Simulation; Cahn-Hilliard equation; Lattice Boltzmann method