

醋酸纤维素多孔膜的制备过程

1. DMF 的蒸发速度调控

N,N-二甲基甲酰胺 (N,N-Dimethylformamide, DMF, 下文中以 DMF 代替) DMF 质量的变化 dm_D 与蒸发速度 v_{vap} 的关系:

$$dm_D = -v_{vap}dt$$

其中 t 为时间。

蒸发速度, 不考虑蒸发过程中表面积的变化, 且假设液体蒸发速度与液体在整个混合物体系 (包括固体和液体) 的体积占比成正比, 且蒸发速率只与 DMF 体积占比与蒸气压有关[1]。

k_1 是蒸发速率模型的参数 (为常数), P_{sat} 是 DMF 在当前温度条件下的饱和蒸气压, P_{amb} 是 DMF 的环境蒸气压, 为简便计算, 设为 0 Pa (常数)。c 是液态溶液中挥发性成分的浓度, 这里用 DMF 的质量与溶液的体积的比例表示。在这里和后续的计算中, 假设 DMF, 环丁砜与醋酸纤维素混合形成的溶液的体积 V_{sol} 等于混合前各三种组分的体积的简单相加。

饱和蒸气压 P_{sat} 可以通过 Antoine 方程计算, 数据与公式来源为[2]。

除温度外, 空气湿度也会对 DMF 的蒸发产生显著影响。在一定湿度的环境中, 空气中已存在一定量的水蒸气。较高的湿度意味着空气中水蒸气的分压较高, 从而减少了其他挥发性液体蒸汽的分压空间。因此, 对于任何挥发性液体, 高湿度都会降低其在空气中的蒸汽分压, 进而减缓其蒸发速率。此外, 空气湿度对不同液体蒸发速率的影响程度也有所不同。高挥发性液体 (如乙醇、丙酮) 的蒸发速率在高湿度环境中会显著降低; 而低挥发性液体的蒸发速率受湿度的影响相对较小。

基于这一机理, 假设空气湿度为 0 时 DMF 的蒸发速度为 v , 而在空气湿度为 $H\%$ 时, 蒸发速度为 $\frac{100-k_h H}{100}$ 。

其中 k_h 为待定系数, 表示湿度对 DMF 的蒸发速率的抑制程度, 取值范围是 [0,1]。(或者说在其他条件不变时蒸发速度与湿度成负相关关系。)

2. 环丁砜与纤维素因溶解度变化产生的析出

不考虑环丁砜对醋酸纤维素的溶解, 只考虑 DMF 对环丁砜的溶解和 DMF 对醋酸纤维素的溶解, 并假设 DMF 对环丁砜与醋酸纤维素之一的溶解不会影响对另一种物质溶解。之所以做出以上假设, 即是为了简化计算, 也是基于科学的合理性和实际应用的需求。首先, 汉森距离表明环丁砜与醋酸纤维素的相容性极低 (汉森距离为 12.36), 其溶解能力远弱于 DMF 对醋酸纤维素的溶解能力 (汉森距离为 8.76), 因此环丁砜对醋酸纤维素的溶解作用可以忽略不计。其次, 实验观察和支持文献表明, 环丁砜在体系中主要作为非溶剂参与相分离过程, 而非溶解醋酸纤维素, 其影响更多体现在孔结构的调控而非溶解行为上。此外, 忽略环丁砜的溶解作用可以简化模型, 使其更聚焦于 DMF 的溶解行为及其对膜结构的影响, 同时确保误差在可接受范围内。

基于上述假设, 定义以下变量:

S_s 是 DMF 对环丁砜的溶解度; S_c 是 DMF 对醋酸纤维素的溶解度; m_D 是体系中 DMF 的总质量; m_s 是体系中环丁砜的总质量 (包括溶解和未溶解

部分)； m_c 是体系中醋酸纤维素的总质量（包括溶解和未溶解部分）。理论上，质量为 m_D 的 DMF 最多可以溶解质量为 $m_D \cdot S_S$ 的环丁砜。如果环丁砜的实际质量 m_S 不超过 DMF 对环丁砜的理论溶解量，即 $m_S \leq m_D \cdot S_S$ ，则认为环丁砜已完全溶解，其析出量可以忽略不计（设此时环丁砜析出量为 0）。反之，如果环丁砜的实际质量 m_S 高于 DMF 对环丁砜的理论溶解量，即 $m_S > m_D \cdot S_S$ ，则环丁砜会析出一部分，其析出量为 $m_S - m_D \cdot S_S$ 。综上所述，可以建立模型表示析出环丁砜的总质量以及析出纤维素的总质量。

3.环丁砜小液滴的布朗运动

假设从溶液体系中析出的环丁砜以液滴形式悬浮在溶液中且由于溶液中分子的碰撞做布朗运动。用斯托克斯-爱因斯坦方程 [3] 计算 DMF 小液滴扩散系数 D ，温度的增加会提高扩散速度，而粘度的增加则会阻碍扩散。粘度是流体抵抗剪切变形的能力，对于颗粒-流体混合物的粘度 η ，可以通过爱因斯坦粘度方程来估计[4]。

这里假设只有析出的醋酸纤维素对粘度有影响，且颗粒-流体混合物的体积是混合前其中各成分的简单总和。

$$\Phi_{C1} = \frac{m_{C1}}{\rho_{C1}} / \left(\frac{m_D}{\rho_D} + \frac{m_S}{\rho_S} + \frac{m_C}{\rho_C} + \frac{m_{C1}}{\rho_{C1}} \right)$$

其中 m_D 、 m_S 、 m_C 和 m_{C1} 分别表示溶解的 DMF、溶解的环丁砜、溶解的醋酸纤维素和析出的醋酸纤维素的质量， ρ_D 、 ρ_S 和 ρ_C 分别表示 DMF、环丁砜和醋酸纤维素的密度。

布朗粒子的轨迹通常被假设为处处连续但不可微，并且具有自相似性，这种运动被称为“扩散布朗运动”。然而，在短时间尺度 t ($t \ll \tau_p$ ，其中 τ_p 为粒子的动量弛豫时间) 下，布朗粒子的运动主要由其惯性支配，其轨迹不再具有自相似性，这种运动被称为“弹道布朗运动”。如果粒子在时间 t 内的位移为 $X(t)$ ，则其速度可近似表示为 $v = X(t)/t$ 。在时间间隔 t 内测得的平均速度为 $\sqrt{6D/t}$ 。

将 t 视为常数，并假设液滴的平均速度 \bar{v} 与 \sqrt{D} 成正比。综合以上说明可以写出液滴运动的平均速度 \bar{v} 。

大液滴形成与增大（第四环节以及第五环节）

当环丁砜从溶液中析出时，会形成悬浮的液滴体系。这些液滴根据体积特征可分为两类典型状态：

- ① 小液滴在溶液中持续进行无规则的布朗运动，其存在不影响产物孔面积占比。
 - ② 大液滴则保持相对静止的悬浮状态，其存在直接决定了产物的孔面积占比。
- 液滴间的碰撞行为驱动着系统演化，具体表现为两种关键机制：

① 当小液滴之间发生碰撞时，可能触发融合过程并生成新的大液滴。新生大液滴的质量与小液滴相互碰撞的频率成正比。

② 当运动的小液滴撞击静止的大液滴表面时，可能发生物质转移导致大液滴质量增长。这种增长幅度的大小，则与撞击大液滴表面的小液滴碰撞频率成正比关系。

4. 小液滴碰撞形成大液滴

在溶液中移动的环丁砜小液滴被简化为半径为 r 的球形粒子，且均匀分布于溶液中。设 n 为分子数密度，考虑两个分子的碰撞，它们的平均速度都是 \bar{v} 分子的平均碰撞频率 Z 为：

$$Z = \sqrt{2}n\pi r^2\bar{v}$$

考虑到单位体积内小环丁砜液滴的数量与小环丁砜液滴的体积与浓度比呈正相关，且设单位时间内新增大液滴的质量 m_{form} 与碰撞频率成正比，可以写出单位时间内新增大液滴的质量 m_{form} 有关速度和各种质量的函数表达式。

5. 大液滴通过吸收小液滴进一步增大

假设大液滴体积的增大是由于小液滴与大液滴碰撞后被大液滴吸收所致。在进行碰撞计算时，可以将小液滴假设为一个点，因为大液滴明显大于小液滴。另外，大液滴的表面相对于小液滴可以近似为平面。仅考虑小液滴向大液滴移动，设小液滴的速度为 \bar{v} 。其垂直于面积平面 S 的速度分量可以表示为 \bar{v}_\perp 。设单位体积大液滴表面的垂直速度分量为 v_\perp ，小液滴的数量为 n 。那么，单位时间内碰撞到大液滴表面的小液滴的数量与质量与 $S \cdot \bar{v}_\perp$ 成正比。另外，考虑到 \bar{v}_\perp 与 \bar{v} 成正比，而 n 与浓度 c 成正比，可以得出大液滴单位时间内质量的增加与 $S \cdot \bar{v}_\perp \cdot n$ 成正比，即与 $S \cdot \bar{v} \cdot c$ 成正比。假设大液滴 S 的表面积与其质量 m_{S2} 成正比，则所有大液滴都会吸收质量 m_{grow} 与 $\bar{v} \cdot c_{S1} \cdot m_{S2}$ 成正比的小液滴。

考虑液滴增加质量的速率 m_{grow} 是待定系数 k 、小液滴的移动速度和混合系统中每种物质的质量的函数。设最终产物的孔面积占比 P_p 与在蒸发过程结束后大液滴的质量成正比。

总体的思路是：

DMF 蒸发，环丁砜和纤维素析出。刚析出的环丁砜小液滴做布朗运动，相互碰撞形成大液滴。最后蒸发阶段结束后，通过冲洗等手段，去除 DMF 和环丁砜液滴，留下纤维素骨架，原先环丁砜液滴的位置形成多孔膜的孔洞，较大的液滴也就留下大孔洞，通过孔面积占比体现出来。

最终将蒸发阶段结束时将环丁砜大液滴的总体积与孔面积占比挂钩。蒸发阶段结束后存在的大液滴和小液滴在固化阶段会分别形成小孔和大孔。在此假设，由小液滴形成的小孔不计入孔面积占比，对反射率也不产生贡献；而由大液滴固化形成的大孔则计入孔面积占比。

建模目标：首先通过机理分析推导描述多孔膜孔面积占比的理论模型，

$$f(T, H, SC, k)$$

其中 T 代表温度， H 代表湿度， SC 代表固含量， k 代表其他待定参数（ k 代表系数向量，可以表示多个待定系数）。

计算目标：使通过模型计算的多膜的孔结构与试验的实际结果最接近。

参考文献

- [1]史顺平贺兴龙闫珉. “基于唯象理论的蒸发速率的分析与启示”. In: 大学物理 34 (2015).
- [2]U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. NIST Standard Reference Data. 2023. url:
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C127195&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>.
- [3]John T Edward. “Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation”. In: Journal of chemical education 47.4 (1970), p. 261.
- [4]Nian-Sheng Cheng and Adrian Wing-Keung Law. “Exponential formula for computing effective viscosity”. In: Powder technology 129.1-3 (2003), pp. 156–160.