

知识介绍

新型有机分离体系渗透汽化膜材料

孔 瑛^{1,2}, 卢福伟¹, 吕宏凌¹, 杨金荣¹

1. 中国石油大学(华东)重质油加工国家重点实验室, 山东 青岛 266555;
2. 天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程教育部重点实验室, 天津 300160)

摘要: 综述了固载活性基团促进传递膜、新型共聚物和树枝型聚合物材料在提高膜的选择性与渗透通量中的作用。介绍了从分子结构角度设计的材料在提高分离效果与成膜稳定性中的应用, 指出了新型高聚物膜材料在渗透汽化分离有机混合物领域具有较好的工业化应用前景。

关键词: 渗透汽化; 有机混合物; 促进传递; 嵌段共聚物; 接枝共聚物; 树枝形聚合物

中图分类号: TQ028.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)06-0087-03

Novel pervaporation materials for separation of organic mixtures

KONG Ying^{1,2}, LU Fu-wei¹, LU Hong-ling¹, YANG Jin-rong¹

1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Tsingdao 266555, China;
2. Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials & Membrane Process of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: The increase of selectivity and permeation by new materials such as facilitated transport materials, copolymers and hyperbranched polymers are mentioned in this article. Improving the separation performance and the stability of the membrane by novel molecular structure designed polymers is introduced. It is pointing out that novel polymeric materials for organic/organic separation has a sound industrialized prospect.

Key words: pervaporation; organic mixtures; facilitated transport; block copolymer; graft copolymer; hyperbranched polymer

经过近 50 年的发展, 有机液体混合物的分离仍然是渗透汽化膜领域最具挑战性的研究方向之一。典型的分离体系有醇/烃体系、芳烃/脂肪烃、烯烃/链烷烃、同分异构体等, 目前仅在极性-非极性如醇/烃类分离体系取得了一定的成果, 对于大部分极性相近的分离物系, 仍然没有较大突破^[1], 其主要原因在于传统的高分子膜材料存在着选择性和渗透性之间的矛盾。常见的改性手段主要有化学交联、物理共混等, 而这些手段只是在选择性和渗透性之间进行优化, 二者之间的矛盾仍然是有机分离体系渗透汽化技术工业化应用的主要障碍。笔者综述了固载活性基团^[2]、嵌段及接枝共聚物^[3]和树枝型聚合物^[4]等材料在提高膜的选择性与渗透通量中的作用。

1 固载活性基团促进传递膜

将具有活性基团的载体直接固定在膜中或膜表

面所形成的分离膜, 由于其固定的活性基团可与被分离混合物中的某一组分发生可逆络合反应, 在压力或温度差为推动力下具有促进传递功能, 因而使膜在不降低渗透通量的前提下, 大幅度提高膜的选择性, 从而改善膜的分离性能。这些载体可以是金属离子, 也可以是有机单体或聚合物中的某些特定官能团。目前具有促进传递机理的固载活性基团膜的研究十分活跃。

1.1 金属离子固载促进传递膜

某些具有促进传递功能的金属离子载体与有机物络合, 如 Ag^+ 、 Co^{2+} 等离子有空的 3d 轨道, 能与烯烃、芳香烃的 π 键发生可逆络合反应, 从而提高膜的分离选择性。沈江南等^[2]在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 膜中掺杂 AgCl 用于分离环己烯/环己烷混合物。与 PMMA 相比, Ag^+ /PMMA 共混膜能使环己烯在膜中的选择性系数从 54.7 增加到 130.4, 渗透通量变化不大。Shen 等^[5]将络合剂 Co^{2+} 加入聚乙

收稿日期: 2009-01-31

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-06-0605); 中国博士后科学基金 (20070420119)

作者简介: 孔瑛 (1967-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料和膜分离方面的研究, 0532-86981859, yingkong1967@yahoo.com.cn。

烯醇(PVA)本体中分离环己烯/环己烷。相对 PVA 膜而言,PVA/Co²⁺ 共混膜的渗透通量增加了 2~3 倍,而分离系数则是前者的 50 倍。此外,Zn²⁺、Cu²⁺、Cd²⁺以及 Ni⁺ 等金属离子均能提高有机物系中烯烃、芳香性化合物的分离选择性^[6-10]。因而在分离烯烃/烷烃等体系中常采用这些离子作为载体的功能膜。

1.2 有机活性基团固载促进传递膜

芳香性化合物的分离常选择与 π 键具有亲和作用的官能团。磷酸基、砷基、羰基、硝基和苯基等^[11] 都可以与芳香性化合物形成可逆的溶解吸附平衡,提高膜的溶解吸附的选择性。

徐利文等^[12]用含砷基的二甲基-5,5'-3,7-二苯并噻吩二胺(DBBT)与 3,3',4,4'-二苯砷四羧酸二酐(DSDA)制备出可溶性的含砷基聚酰亚胺 DSDA-DBBT 成膜,与不含砷基的聚酰亚胺相比分离系数从 9.4 增加到 26.0,渗透通量变化较小。Kanamori 等^[13]利用 3,5-二硝基苯甲酰氯改性醋酸纤维素的仲羟基,制备硝苯基改性的醋酸纤维素用于分离苯/环己烷体系,改性后的醋酸纤维素膜分离系数从原来的 65 上升到 103,渗透通量保持在 10 g/(m²·h)左右。

有机活性官能团和金属离子相比,对分离组分的亲和性来源于相似相溶原则,而非基于轨道价键理论的络合反应。该法更容易实现吸附/脱附的动态平衡,膜的分离性能不会随着吸附位的饱和而下降,因此具有更好的工业化应用前景。

2 树枝型聚合物

树枝型聚合物的高度支化结构,使其无论本身作为一种膜材料还是用于对其他线形聚合物膜材料进行改性,都可以赋予分离膜更好的渗透性^[14]。

罗运军等^[15-16]将超支化聚酯(HBPE)/乙基纤维素(EC)共混膜用于苯/环己烷的分离。纯 EC 膜的横断面整体表现出一种均匀致密的结构,随着 HBPE 的加入聚合物结构会变得更疏松,使 EC-HBPE 膜在溶剂中的平衡吸附量与吸附速率均明显高于纯 EC 膜。随着 HBPE 含量的升高,EC-HBPE 膜渗透通量先上升后下降。在第 4 代 HBPE 质量分数为 10%~20%、第 5 代 HBPE 质量分数为 10%~30%时,共混膜的分离因子比纯 EC 膜略高,但渗透通量远远大于后者。

辛伟等^[17]采用端丙烯酸酯基超支化聚酯(AHBPE)对 EC 膜进行交联改性,得到了 EC-AHBPE

膜。结果表明 AHBPE 作为交联剂会使 EC 膜的分离因子和通量远大于小分子交联剂交联膜。树枝型聚合物在渗透汽化中的应用为解决膜选择性和渗透性之间的矛盾提供了新思路。

目前仅发现关于树枝型聚合物用于渗透汽化膜改性的研究,还没有关于单独将其作为成膜主体材料的报道,其原因在于树枝型聚合物分子质量很难提高,导致成膜的稳定性无法达到分离要求。如果这一问题得到解决,则树枝形聚合物将会为渗透汽化的工业化应用提供有力的保障。

3 新型共聚膜材料

不同嵌段组成的共聚物材料可以获得优于单个均聚合物的性质。改变共聚物不同链段的含量,往往会出现差异明显的性能^[18]。共聚高分子膜材料不同链段之间由于热力学性质的差异倾向于发生相分离,形成纳米到微米尺度的微相分离区。

3.1 嵌段共聚膜材料

嵌段共聚物最突出的特点就是具有明显的相分离结构^[19],其中的刚性链段同时起到支撑膜结构和交联软段的功能,抑制膜的溶胀;柔性链段则是该膜的主要选择性透过材料,渗透性和选择性的调节依赖于不同链段的变化。用于芳香性化合物分离的多嵌段共聚物主要有聚氨酯、聚酰亚胺和聚酰胺等材料^[3]。

安全福等^[20]合成两嵌段共聚物聚丙烯腈-聚丙烯酸甲酯用于苯/环己烷的分离。其中聚丙烯腈(PAN)嵌段形成连续相保证膜的机械性能,而对苯有亲和作用的聚丙烯酸甲酯(PMA)则形成微相区均匀分布在连续相中。共聚物中 PMA 质量分数从 15%上升到 49%时,该微相分离结构仍能得到很好的保持,分离选择性下降为原来的 1/2,而渗透通量则增加了 7 倍。Wolinska-Grabczyk^[21]利用含软段聚氧四亚甲基二醇(PTMO)与硬段 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)的聚氨酯(PU)分离苯/环己烷混合体系,结果表明硬段 TDI 的存在使 PU 膜具备了很强的耐溶胀性能,随着连续相 TDI 含量的增加,膜的选择性增加,而渗透通量下降。改变 TDI 链段的含量以及 TDI 链段中苯环含量,TDI 中苯环含量对分离效果的影响远大于 TDI 链长的变化。

赵强等^[22]利用具有微相分离结构的聚丙烯腈-b-聚乙二醇-b-聚丙烯腈三嵌段聚合物分离丙酮/水体系。连续相 PAN 抑制了膜的溶胀,分散相 PEG 和水的作用力随着温度的升高而降低,从而造成膜

分离因子、通量均随着操作温度的升高而升高,体现出反“Trade-off”现象。到目前为止,对有机分离体系具有反“Trade off”性能的膜材料鲜见报道。

3.2 接枝共聚膜材料

在原有材料上接枝不同性质的另一种高聚物嵌段为膜材料常用的改性手段^[23]。Frahm等^[24]以PAN超滤膜为基膜,利用紫外光引发自由基聚合在基膜上接枝甲氧基聚乙二醇-甲基丙烯酸酯类单体(MePEO-MA)制备渗透汽化膜,接枝后的PAN膜表面形成致密的PMePEO400MA皮层。利用该膜分离甲苯质量分数为20.1%的甲苯/*n*-庚烷混合物,在进料温度为80℃时,渗透通量为1.1 kg/(m²·h),分离系数可达6.7。

Khayet等^[25]在聚对苯二甲酸乙二酯(PET)表面接枝苯乙烯(ST)单体,调节刚性PET的微晶结构。PET-g-PST接枝共聚膜分离甲苯/甲醇体系结果表明,当PST在共聚物中质量分数超过35%时,分离性能明显好于未接枝的PET膜。

通过接枝改性的手段能够有效地完善成膜的综合性能。而以接枝共聚的手段进行膜材料的设计则可以全方位考虑成膜的各种因素,如选择性、渗透性以及成膜稳定性等。有机混合物的分离则有了更为广阔的选材空间。

4 结语与展望

从目前的研究可以看出,固载活性基团促进传递膜的研究关注于分离选择性的提高;树形分子能够在不降低选择性的前提下大幅提高膜的渗透通量,也有良好的应用前景;而共聚膜材料由于可以集中不同热力学性质和链段结构的高分子材料于一体,能够产生单个聚合物不具有的性质。为了加快新型膜材料的工业化应用进程,固载活性基团促进传递膜活性点稳定性问题、树枝型聚合物分子质量的提高与成膜稳定性问题以及嵌段聚合物微相结构的调节问题等都有待于进一步改进。这些问题的解决也必然会促进新的膜材料的发现。

参考文献

- [1] Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, *et al.* Separation of organic-organic mixtures by pervaporation: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1): 1-21.
- [2] Shen J, Zheng X, Ruan H, *et al.* Synthesis of AgCl/PMMA hybrid membranes and their sorption performance of cyclohexane/cyclohexene[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 304(1/2): 118-124.
- [3] Tsai M, Huang S, Liu S, *et al.* Synthesis and properties of poly(urethane-imide) interpenetrating network membranes[J]. *Desalination*, 2008, 233(1/2/3): 191-200.
- [4] 罗运军, 辛伟, 杨寅. EC-AHBPE 渗透汽化膜的研究[J]. *精细化工*, 2008, 25(2): 125-130.
- [5] Shen J N, Wu L G, Chen H L, *et al.* Separation cyclohexene/cyclohexane mixtures with facilitated transport membrane of poly(vinyl alcohol)-Co²⁺[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 45(2): 103-108.
- [6] Qi R, Wang Y, Chen J, *et al.* Pervaporative desulfurization of model gasoline with Ag₂O-filled PDMS membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 57(1): 170-175.
- [7] Hernandez-Maldonado A J, Yang R T. Desulfurization of diesel fuels by adsorption via π -complexation with vapor-phase exchanged Cu(I)-Y zeolites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(4): 992-993.
- [8] Zhang X, Qian L, Wang H, *et al.* Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through rhodium-loaded[beta]-zeolite-filled polyvinyl chloride hybrid membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 63(2): 434-443.
- [9] Li B, Xu D, Jiang Z, *et al.* Pervaporation performance of PDMS-Ni²⁺ Y zeolite hybrid membranes in the desulfurization of gasoline[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(2): 293-301.
- [10] Kozłowski C A, Kozłowska J. PNP-16-crown-6 derivatives as ion carriers for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) transport across polymer inclusion membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 326(1): 215-221.
- [11] Koros W J. Membranes: Learning a lesson from nature[J]. *Chemical Engineering Progress*, 1995, 91: 68-81.
- [12] 徐利文, 杨立明, 王玉玲, 等. 含砷基聚酰亚胺膜渗透汽化分离苯/环己烷混合物的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(2): 580-583.
- [13] Kusumocahyo S P, Ichikawa T, Shinbo T, *et al.* Pervaporative separation of organic mixtures using dinitrophenyl group-containing cellulose acetate membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 253(1/2): 43-48.
- [14] Jia Z, Chen H, Zhu X, *et al.* Backbone-thermoresponsive hyperbranched polyethers[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(25): 8144-8145.
- [15] 辛伟, 罗运军, 杨寅, 等. EC-HBPE 渗透汽化膜的性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(2): 79-82.
- [16] Xin W, Luo Y, Song X, *et al.* Pervaporation properties of EC membranes modified by aliphatic hyperbranched polyester[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 325(2): 592-598.
- [17] Luo Y, Xin W, Li G, *et al.* Pervaporation properties of EC membrane crosslinked by hyperbranched-polyester acrylate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 303(1/2): 183-193.
- [18] Allcock H R, Lampe F W, Mark J E. Contemporary Polymer Chemistry [M]. 3rd edition. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2006.
- [19] Abetz V, Hadjichristidis N, Iatrou H, *et al.* Block Copolymers I [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2005.

的技术挑战,需要进行一系列的技术创新,建立井冈霉素高产菌和裂解菌的高通量筛选和育种技术和产物检测新方法,提高微生物选育的速度,获得可以应用于大规模生产的新菌株;从实验室试验、中试到产业化试验,研究井冈霉醇胺和高纯度井冈霉素新一代生产技术,建立微生物筛选育种、生物催化、提取分离新工艺,实现井冈霉醇胺和高纯度井冈霉素的产业化生产。

记者问:该项目技术成功解决了井冈霉醇胺和高纯度井冈霉素大规模生产的技术瓶颈,都在哪些方面有所创新和提高?

郑裕国教授:(1)课题组攻克了系列关键技术难题,创建了酶抑制显色反应与产物快速检测相结合的井冈霉素裂解菌高通量筛选技术,首次筛选到能够高效裂解井冈霉素的嗜麦芽寡养单胞菌、粪产碱菌、荧光假单胞菌、产酸克雷伯菌等,已保藏于中国典型培养物保藏中心。建立了工业微生物高效育种技术,显著提高井冈霉素 C—N 裂解酶活力、选择性和稳定性。(2)利用筛选得到的新菌株作为催化剂,建立了与菌种生物学、催化特性相匹配的细胞培养与水解、裂解同步技术工艺;流加补料细胞培养与水解、裂解同步技术工艺;多酶同步催化技术工艺;解除了底物的抑制,显著提高了底物的转化率和产物的浓度。(3)建立了高纯度井冈霉素裂解产物的分离新技术。首次采用大孔树脂与强碱排斥层析树脂联用技术,实现了相对分子质量只相差 2、结构和性质非常相似的井冈霉烯胺和井冈霉胺的分离,得到高纯度井冈霉烯胺和井冈霉胺的产品,解决了分离难题,并实现了规模化生产,步骤少、收率高。(4)根据井冈霉素生物活性作用原理,创建了酶抑制透明圈平板高通量筛选模型,利用等离子-紫外-化学交叉菌种选育技术,成功选育出性能稳定的高产菌株,井冈霉素 A 100 t 罐发酵效价高达 30 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上,成为全球发酵单位最高的农用抗生素,其发酵时空产率居所有抗生素之最。首次将新型大孔吸附树脂和高浓度碱法再生技术应用于井冈霉素的

提取分离上,井冈霉素的纯度和收率大幅度提高,A 含量高达 60%~90%,产品收率高达 67%以上,能耗和废水排放量减少 20%以上。

记者问:该项目建成了国内外产业化规模和生产能力最大的高技术新产品井冈霉醇胺和高纯度井冈霉素生产线,并实现了规模化生产,对我国行业的发展和产品的出口起到什么样的推动作用?

郑裕国教授:本项目产品质量优于国外同类产品,生产成本为国内外最低。通过高纯度井冈霉素生物催化生产的井冈霉醇胺具有很强的糖苷酶抑制活性,是合成新一代糖尿病治疗药物的关键中间体,用于合成伏格列波糖。井冈霉醇胺产业化技术的开发成功,可以促进糖尿病药物的快速发展,市场前景十分广阔。高纯度井冈霉素为井冈霉素下游新产品开发提供了原料,同时也形成了生物农药新规格高端产品,由于纯度和质量的提高,使井冈霉素安全、无毒、高效、廉价、用量小、无抗药性等诸多优点更加突出,在农业和植保中的应用领域也进一步拓宽,使其除了用于防治水稻文枯病以外,还可以用于防治小麦赤霉病、小麦白粉病、梨树黑星病、治番茄灰霉病、油菜菌核病等、鱼类烂腮病、果树上的轮纹病等、蔬菜的根腐病等,销量将会呈上升趋势。由于质量优于国外同类产品,成本国内外最低,井冈霉醇胺和高纯度井冈霉素产品得到国内外用户的好评,热销美国、西欧、南美和东南亚地区,高纯度井冈霉素国内外市场占有率居第一,市场份额还在进一步扩大。

高纯度井冈霉素生物催化生产井冈霉醇胺的产业化技术开发,不仅为酶抑制剂类生物医药中间体的生产提供了原料,有效降低糖苷类抑制剂类糖尿病药物的价格,而且提高了井冈霉素产品的质量、附加值,形成了井冈霉素生物农药的新规格高端产品,出口国际市场,促使井冈霉素产业的升级,形成了我国具有明显自主创新特色的民族品牌产品井冈霉素新的增长点。未来几十年,民族品牌骨干产品井冈霉素经久不衰的局面将会持久下去。(本刊记者:童志勇)

(上接第 89 页)

- [20] An Q F, Qian J W, Zhao Q, *et al.* Polyacrylonitrile-block-poly(methyl acrylate) membranes: 2. Swelling behavior and pervaporation performance for separating benzene/cyclohexane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 313(1/2): 60-67.
- [21] Wolinska-Grabczyk A. Effect of the hard segment domains on the permeation and separation ability of the polyurethane-based membranes in benzene/cyclohexane separation by pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 282(1/2): 225-236.
- [22] Zhao Q, Qian J, An Q, *et al.* Studies on pervaporation characteristics of polyacrylonitrile-b-poly(ethylene glycol)-b-polyacrylonitrile block

copolymer membrane for dehydration of aqueous acetone solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 311(1/2): 284-293.

- [23] 芦艳,于水利,蔡报祥.高分子有机膜改性技术研究进展[J]. *现代化工*, 2004, 24(S1): 84-86.
- [24] Frahn J, Malsch G, Matuschewski H, *et al.* Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by photo-modified poly(acrylonitrile) membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 234(1/2): 55-65.
- [25] Khayet M, Nasef M M, Mengual J I. Radiation grafted poly(ethylene terephthalate)-graft-polystyrene pervaporation membranes for organic/organic separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 263(1/2): 77-95. ■