

渗透蒸发膜改性技术的研究进展

冯海锋 姜忠义

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:物理改性和化学改性作为改变渗透蒸发膜的分离性能(渗透通量和分离因子)、抗污染性、物理化学稳定性的有效手段而吸引了大量的研究和开发兴趣。这些改性方法在不少场合下可以联合使用。对常用的改性方法进行了分类介绍,简要评述了各种方法的优缺点,并列了一些实例加以具体说明。

关键词:渗透蒸发膜;物理改性;化学改性

中图分类号:TQ028.8;TQ 334.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)07-0015-04

Progress in modification technology of pervaporation membrane

FENG Hai-feng, JIANG Zhong-yi

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The modification as an effective approach to improve the separation performance (permeation flux and selectivity), the antifouling performance, the physical and chemical stability of pervaporation membranes, have attracted more and more research and development interests. Physical modification technologies include blending, filling, high temperature and pressure treatment, solvation action etc, among which blending and filling are used most popularly. Chemical modification technologies include ion-importing, co-polymerization, low-temperature plasma modification and photo-induced modification etc. In some circumstances, these modification technologies can be used in a combined way. The commonly-used physical and chemical modification technologies of pervaporation membrane are briefly introduced, the advantage and disadvantage of each technology are also discussed, and some examples are illustrated in details.

Key words: pervaporation membrane; physical modification; chemical modification

渗透蒸发膜是渗透蒸发过程的核心,其化学和物理结构与特性很大程度上决定着渗透蒸发过程分离效率的高低。受膜材料和成膜工艺等限制,现有的渗透蒸发膜不同程度存在着分离因子小、渗透通量低、机械强度差等缺点。一条有效途径是对膜进行适当的改性。迄今为止,文献报道的改性技术大致可以分为物理改性和化学改性。其中物理改性包括共混、高温高压处理、溶剂化作用、填充等类型;化学改性包括引入离子、共聚、低温等离子体化学改性、光化学辐照改性等类型。这些改性方法在不少场合下可以联合使用。笔者就近年来渗透蒸发膜改性的研究进展进行较为系统的归纳、分类和举例。需要指出的是,渗透蒸发膜的改性技术一般也适用

于其他类型膜如压力驱动膜、气体分离膜等的改性。

1 物理改性

物理改性方法包括共混、填充、高温高压处理、溶剂化作用等方法,其特点是条件温和、简便易行。

1.1 共混

共混法以不同聚合物间性质的互补性与协同效应来改善膜材料的性质和成膜条件,调节膜的结构和性能(亲疏性、抗污染性、化学稳定性等)。制备共混膜的关键问题是共混聚合物间的相容性。

徐冬梅等^[1]将丙烯酸、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯共聚物(聚丙烯酸盐)与聚乙烯醇(PVA)共混制得优先透水的渗透蒸发膜,用于分离 40% ~

收稿日期:2003-03-07;修回日期:2003-04-17

基金项目:中石化科学技术研究开发项目(X500003),天津市自然科学基金重点项目(993802011)

作者简介:冯海锋(1979-),女,硕士生;姜忠义(1966-),男,博士,教授,博导,主要从事膜和膜过程方面的研究,通讯联系人,022-27890882, zhyjiang@mail.zlnet.com.cn。

95%的乙醇水溶液。PVA膜的力学强度高、分离因子较高,但渗透通量较低。而聚丙烯酸盐膜对水的分离因子和渗透通量都较高,但膜的力学强度和耐水性较差。于是采用丙烯酸-丙烯酰胺共聚物与PVA共混制膜,并将膜进行热处理。实验发现共混膜与PVA膜相比,分离因子有所下降,而通量得到很大提高,尤其是分离95%的乙醇水溶液仍有较大的渗透通量。当共聚单体的摩尔比为2:1、聚丙烯酸盐的质量分数为16.3%时,共混膜分离95%乙醇水溶液分离因子约为900,是PVA膜的95.8%,而渗透通量为PVA膜的3倍。

李效东等^[2]以PVA为亲水性基质,并在制膜液中加入聚乙二醇(PEG)和乙酸钠形成共混体系,以甲醛为交联剂制备渗透蒸发膜,用于海水脱盐。影响膜分离性能的因素除了化学亲合性之外,主要是膜的溶胀性和微相分离程度。PEG的作用是填充PVA交联网络中的空隙,通过交缠牵制网络,降低膜的溶胀度,使水以分子状态选择性地进入膜中,乙酸钠的作用是促进PEG在膜中的微相分离,为水分子的通过提供通道,使膜的分离通量明显提高。

Shieh等^[3]通过制备壳聚糖、N-羟甲基尼龙-6共混膜来调节膜的亲疏水性能,用于乙醇-水的渗透蒸发分离。壳聚糖成膜性能好,亲水性高,化学稳定性好,被广泛用作渗透蒸发脱水的膜材料,而N-羟甲基尼龙-6则对乙醇具有很强的亲和力。两者适当共混,可以提高渗透蒸发性能。实验表明,膜的分离因子随着共混膜中壳聚糖的含量的增加而增大,当壳聚糖的质量分数为60%时,分离因子有最大值。壳聚糖通过共混改性用于渗透蒸发过程还有不少研究报道^[4-6]。

Luo等^[7]把醋酸纤维素丁酸酯(CAB)、醋酸纤维素丙酸酯(CAP)共混制得一种新型的膜。膜的性能通过渗透蒸发分离乙基叔丁基醚和乙醇的混合物来评价。发现,随着共混膜中CAB含量的增加,通量增加而分离因子降低。通过适当调节共混膜的组成,可以获得很高的通量和分离因子。

通过氟化得到的表面改性的高分子(SMM)常用于与其他聚合物如聚醚砜共混,来提高膜的疏水性^[8-9]。Mohamed等^[10]分别采用含氟的低聚物与氨基甲酸酯聚合以及对端基进行氟化的方法得到SMM,并与含有N,N-二甲基乙酰胺的聚偏氟乙烯(PVDF)铸膜液共混。随着铸膜液中SMM浓度的提高,膜材料接触角变大,对水溶液中的微量氯仿的选择性增强。

1.2 填充

填充过程以其操作简便、填充剂类型以及填充量可灵活调控、适用范围广等特点吸引了研究者的广泛兴趣^[11]。

葛继均等^[12]对无机粒子填充的聚丙烯腈(PAN)渗透蒸发支撑膜进行了初步的研究。PAN是一种优良的膜材料,但是用相转化法制得的PAN膜,会产生所谓的“干燥致密化”问题。采用无机粒子填充PAN,并结合拉伸热定型的后处理工艺条件,获得了通量较高、耐热性能较好的渗透蒸发膜。

Lu等^[13]通过沸石填充聚二甲基硅氧烷(PDMS)获得一种对乙酸/水体系中的乙酸具有优先透过性能的膜。原料液温度为25℃时,沸石填充的效果并不明显。随着温度增加到45℃时,分离因子和渗透通量均增大。实验发现,当沸石填充量(质量分数)为49.9%时,分离因子存在一个最大值。当沸石填充量为69.2%时,膜中开始形成贯通孔,失去了分离性能。此外,沸石的加入还增加了膜的热力学稳定性。

另外,成膜后还可以通过高温高压处理、溶剂化作用等增强分子的柔顺性及抗溶胀性能,提高渗透蒸发性能。

2 化学改性

常用的化学改性方法主要包括引入离子、共聚、低温等离子体化学改性、光化学辐照改性等。通过这些方法对膜进行处理后,使膜的化学结构发生变化,膜化学及物理性能相应改变,从而改善膜的分离性能^[14]。

2.1 引入离子

在聚合物中引入离子,可改变聚合物的极性,进而改变膜与待分离物之间的相互作用,提高分离性能和稳定性。引入的离子可为阳离子也可为阴离子,阳离子包括 Mg^{2+} 、 Na^{+} 离子等,阴离子包括 $-COO^{-}$ 、 $-SO_3^{-}$ 、 Br^{-} 等。

Kusumocahyo等^[15]在Nafion 117膜中引入不同的长链反离子用于乙酸-水混合物的渗透蒸发分离,发现改性后Nafion膜的分离因子增大,但渗透通量下降。经过对未改性的Nafion膜和改性膜的小角度X射线衍射测量,发现改性后膜的各方向的尺度均减小,估计膜的自由体积也有相同的减小趋势。在改性的Nafion膜中,Nafion(C_8H_{17}) $_4N^{+}$ 膜最适于分离质量分数为95%的乙酸水溶液。分离通量为 $180 g/(m^2 \cdot h)$,分离因子达到243。

2.2 共聚

共聚是指2种或2种以上的高分子上的活性端基间发生反应,生成无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物及接枝共聚物等。研究较多的是接枝共聚物。

王柯敏等^[16]将合成的苯乙烯-甲基硅橡胶(PST-SR)接枝共聚物以及甲基丙烯酸异丁酯-甲基乙烯基硅橡胶(PIBMA-SR)接枝共聚物采用物理涂敷的方法涂在聚四氟乙烯微孔基膜上制得复合膜,用于醇水混合物的分离研究。乙烯基侧链引入硬段疏水聚合物后,提高了成膜性,膜的厚度显著降低,因而极大地提高了透过通量。在料液中乙醇的质量分数为5%左右、温度为28℃时,上述2种膜分离因子分别为6.78和6.03,透过通量分别达1 080和1 220 g/(m²·h),虽然分离因子略低于普通硅橡胶膜,但渗透通量增加了10余倍,综合分离性能得到明显改善。

Uragami等^[17]利用PDMS与各种聚异丁烯酸酯的接枝共聚物膜进行苯、氯仿水溶液的渗透蒸发分离。发现对苯及氯仿的渗透选择性随共聚物中PDMS的含量增加而增大,相应膜的接触角也增大。

蒋晓钧等^[18]制备了聚三甲基硅丙炔均聚物(PTMSP)以及三甲基硅丙炔(TMSP)与五甲基二硅丙炔(PMDSP)的共聚物,对乙醇、异丙醇、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷、乙酸乙酯等的水溶液进行了渗透蒸发分离,均表现出较好的分离性能。TMSP-PMDSP膜对1.37%的二氯甲烷水溶液,分离因子高达1 684.7,渗透通量高达336 g/(m²·h)。PTMSP-PMDSP膜引入的体积较大的PMDS侧基降低了组分扩散所需的自由体积,从而使水团簇在膜内的扩散变得困难,因此与PTMSP膜相比,其分离因子提高,但渗透通量有所下降。

杨晓英等^[19]制备出丙烯酸-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯/聚砜复合膜,以三氯乙烯/水体系进行的渗透蒸发实验表明,其通量达到200~220 g/(m²·h),分离因子达到4 000。且对1,1,2-三氯乙烯/水体系分离因子也达到200。

Ray等^[20]制备了丙烯腈共聚膜用于甲醇和乙烯基乙二醇的混合物的分离。发现丙烯腈和羟基乙基丙烯酸酯以及丙烯酸的共聚物对甲醇的分离因子较高,但通量不高。在甲醇质量分数为50%,膜厚50 μm时分离因子分别为14.74、11.3,通量分别为108和81.3 g/(m²·h)。

2.3 低温等离子体化学改性

低温等离子体又称非平衡等离子体,其中电子

的温度高达10⁴~10⁵℃,而离子、自由基、中性原子或分子等的温度为室温到100℃。电子在电场的加速下获得足够高的能量使反应物离解,对膜表面发生刻蚀、交联、聚合等作用,实现改性。低温等离子体改性近年来发展较快,它操作简单,对环境不造成污染,对材料的本体性能影响也很小,缺点是受高分子近程与远程结构的影响,易造成功能团分布不均,达不到理论含量。

低温等离子体对高聚物表面的改性包括3个方面:等离子体表面处理、等离子体聚合和等离子体接枝聚合。

等离子体表面改性是指将膜材料暴露于非聚合性气体等离子体中,利用等离子体中的活性粒子轰击材料表面,使其分子结构发生变化,从而改变其性能,如亲疏水性,进而改善分离性能。

Marais等^[21]利用CF₄等离子体对不饱和聚酯树脂(UPR)进行改性,发现采用CF₄处理后,在膜表面引入氟原子,降低了膜表面自由能,增强了膜的疏水性。另外,许多研究者利用氧^[22]或者空气^[23]等离子体处理渗透蒸发膜表面,用于分离乙醇-水体系,结果表明,由于引入了含氧基团,有效地增大了亲水性。同样,-NH₂的引入也可以增强亲水性。而有些惰性气体作为等离子体处理的单体时,由于处理后的膜表面残留的不饱和基团和空气接触,往往形成亲水性基团,使得亲水性增强。

等离子体聚合是在有机单体气体中,或者有机单体与其他气体的混合气体中进行辉光放电,使单体激发,在置于放电区的基材上沉积生成聚合膜,因此具有单体选择性大,可赋予表面多种功能的优点。

Roualdes等^[24]分别采用六甲基二硅氧烷和八甲基环四硅氧烷单体进行等离子体聚合制备了不同的聚硅氧烷膜,用于从废水中分离出4种工业上具有代表性的有机组分:苯、氯仿、嘧啶以及甲基异丁基酮。实验发现由环状单体制备而成的等离子体聚硅氧烷膜的渗透性能是直链状单体的10倍。

等离子体接枝聚合是先对高分子材料进行等离子体处理,利用表面产生的活性自由基引发单体在材料表面进行接枝聚合^[25]。

Teng等^[26]通过等离子体将丙烯酰胺单体接枝到芳香聚酰胺膜上,发现接枝以后的芳香聚酰胺膜分离乙醇-水混合物时的分离因子和渗透通量都有所提高,接枝率为20.5%的接枝膜分离质量分数为90%的乙醇-水溶液时,分离因子达到200,渗透通量达到325 g/(m²·h)。

Wang 等^[27]利用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)作为接枝单体和孔密度较高的聚乙烯膜作为基质进行等离子体接枝聚合制备了渗透蒸发膜,用于苯/环己烷的分离。在 70℃及苯的质量分数为 60%时,渗透通量达 300~370 g/(m²·h),分离因子达 19~22。

Yamaguchi 等^[28]采用等离子体接枝共聚技术制备了填充型中空纤维膜,可以有效地脱除水中的三氯乙烯和二氯甲烷,0.09%的三氯乙烯水溶液在渗透侧被浓缩至 99%。

Kai 等^[29]采用异丁烯酸酯(MA)作为单体进行等离子体接枝聚合制备了填充型中空纤维膜和平板膜用于有机液体混合物的分离。发现前者分离因子比后者低但渗透通量高。

2.4 光化学辐照改性

光引发接枝聚合是利用单体在光的激发下,能够形成自由基而聚合。

Ulbricht 等^[30]通过采用“孔填充”技术对聚丙烯腈非对称膜进行光引发接枝。在膜表面所形成的聚合物膜层厚度仅有 1 μm,且不溶胀,复合膜的分离因子和通量因而有显著提高。

γ射线于低温下照射膜表面,可以进行接枝共聚反应。张玉忠等^[31]研究了 PVA 与丙烯酰胺丙烯酸钠共聚物(PcoAANA)在 Co⁶⁰-γ射线辐照下进行交联制得的共聚膜用于水-乙醇的渗透蒸发分离,随着 PcoAANA 在共聚物中的质量分数由 0 上升至 35%,通量及分离因子同时增大。

周继青等^[32]用 4,4'-双叠氮芪-2,2'-二磺酸钠(DAS)和戊二醛对聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 PVA 依次采用 UV 光进行光化学交联和化学交联,制备了具有互穿网络结构(IPN)的渗透蒸发膜,用于醇、酮和醚等有机溶剂脱水。结果表明,对于大多数有机溶剂,随着共混膜中 PVP 含量的增加,膜的渗透性明显提高,而膜的分离因子有所下降。

Yanagishita 等^[33]在 UV 光的照射下对不对称聚酰胺膜进行接枝填充聚合制备了复合膜,膜对苯/环己烷体系中的苯优先透性。另外还制备了丙烯腈膜的接枝聚合膜^[34]。该膜对苯/环己烷混合物(体积比为 1:1)中的苯具有选择透过性,30℃时渗透通量达到 120 g/(m²·h),分离因子达 9.1。

Gozzelino 等^[35]研究采用 UV 光照射使单体产生共聚,制得具有良好乙醇-水渗透蒸发分离性能的膜。实验分别将双酚 A 二环氧甘油醚双丙烯酸酯(BGEDA)与聚乙烯乙二醇(PEGDA)、聚丙烯乙二醇

双丙烯酸酯(PPGDA),并对制得的膜进行表征和渗透蒸发评价实验。

参考文献

- [1] 徐冬梅,张可达.[J].功能材料,2000,31(1):84-86.
- [2] 李效东,彭平.[J].离子交换与吸附,1999,15(5):403-410.
- [3] Shieh J-J, Huang Robert Y M.[J].J Membr Sci,1998,148(2):243-255.
- [4] Chanachai A, Jiraratananon R, Utapap D, et al.[J].J Membr Sci, 2000,166(2):271-280.
- [5] Sang Y N, Young M L.[J].J Membr Sci,1997,135(2):161-171.
- [6] 刘振,郭敏杰.[J].膜科学与技术,1999,19(6):23-29.
- [7] Luo C S, Niang M, Schaetzel P.[J].J Membr Sci,1997,125(2):237-244.
- [8] Ho J Y, Matsuura T, Narbaitz R M.[J].J Biomater Sci: Polym Edn, 2000,11:1085-1100.
- [9] Eumine S D, Gerald P, Deslandes Y, et al.[J].Desalination,2002,149(1-3):303-307.
- [10] Mohamed K, Takeshi M.[J].Desalination,2002,148(1-3):31-37.
- [11] 姜忠义,李多,贾琦鹏.[J].膜科学与技术,2002,22(3):43-47.
- [12] 葛继均,周花.[J].高分子材料科学与工程,1999,15(3):166-168.
- [13] Lu S-Y, Chiu C-P, Huang H-Y.[J].J Membr Sci,2000,176(2):159-167.
- [14] 王庐岩,钱英,刘淑秀等.[J].膜科学与技术,2002,22(5):52-57.
- [15] Kusumocahyo S P, Sudoh M.[J].J Membr Sci,1999,161(1-2):77-83.
- [16] 王柯敏,吴庆安,向建南,等.[J].湖南大学学报,1995,22(3):51-55.
- [17] Uragami T, Yamada H, Miyata T.[J].J Membr Sci,2001,187(1-2):255-269.
- [18] 蒋晓钧,陈观文.[J].膜科学与技术,2001,21(1):15-20.
- [19] 杨晓英,金曼蓉,吴茵,等.[J].环境科学学报,2001,21(1):44-48.
- [20] Ray S K, Sawant S B, Joshi J B, et al.[J].J Membr Sci,1999,154(1):1-13.
- [21] Marais S, Métayer M, Labbé M, et al.[J].Surface and Coatings Technology,1999,122(2-3):247-259.
- [22] Kusumocahyo S P, Kanamori T, Iwatsubo, T, et al.[J].J Membr Sci, 2002,208(1-2):223-231.
- [23] Lee K-R, Teng M-Y, Lee H-H, et al.[J].J Membr Sci,2000,164(1-2):13-23.
- [24] Roualdes S, Durand J, Field R W.[J].J Membr Sci,2003,211(1):113-126.
- [25] 张丹霞,王保国,陈翠仙,等.[J].膜科学与技术,2002,22(4):65-70.
- [26] Teng M-Y, Lee K-R, Liaw D-J, et al.[J].European Polymer Journal, 2000,36(4):663-672.

是从分子水平上分离煤的必要条件。但是煤分子间非共价键的相互作用力有多种,单一溶剂常不能同时有效地削弱数种作用力,而这些作用力又因煤阶而异,因此采用溶剂分级萃取是一种较好的萃取方法,根据煤阶不同分别借助不同的溶剂(包括混合溶剂)及预处理方法进行分级萃取,来逐个破坏这些作用力,使煤中大部分有机物在保持共价键的条件下实现最大程度的可溶化,进而使可溶有机物中各组分有效分离,即采用可分离、非破坏性的分析方法得到煤中有机物各组分确切的分子结构,从而为煤转化工艺的突破提供理论依据。由于无法从分子水平上分离,煤中不溶物的确切分子结构也许永远不能为人们认知,但从煤中除去可溶成分后,剩余成分(不溶物)的组成比原煤简单,对其组成结构的表征也应比原煤容易。

基于上述原因,煤的溶剂萃取研究首先是要选用溶解性极强的溶剂体系在较为温和条件下,不破坏煤中共价键,而使煤中尽可能多的有机物以分子状态均匀地分散在溶剂中;其次还需要解决可溶物中各组分的有效分离和在线分析的问题。研究煤的萃取规律是开发煤的溶剂萃取技术的前提,而作为一种技术必须满足萃取率高、对煤种的要求不过于苛刻、溶剂回收容易、工艺条件温和、快捷方便及环境污染小等条件,因此对于煤的溶剂萃取,需要进一步研究的内容还很多,主要方向包括煤种和溶剂的选择、萃取过程中的化学问题、溶剂萃取作用机理和动力学、提高萃取率的方法以及开发溶剂萃取净化煤和煤制芳香族化学制品的工艺等。相信随着研究的深入,煤的溶剂萃取一定能够为实现煤的优化利用提供新的思路,并可望成为煤转化工艺的新技术。

参考文献

- [1] Barkowitz N. The Chemistry of Coal [M]. New York: Elsevier, 1985. 275.
- [2] Gemy J, Pavlicova H. [J]. Fuel Processing Technology, 1991, 27(4): 307.
- [3] Stefanove M, Simoneit B R T, Stojanova G, et al. [J]. Fuel, 1995, 74(5): 768 - 778.
- [4] Larsen J W, Mohammadi M. [J]. Energy & Fuels, 1990, 4(1): 107.
- [5] 陈堯, 高晋生, 颜涌捷. [J]. 燃料化学学报, 1997, 25(1): 60 - 64.
- [6] Iino M, Takanohashi T, Obsuga H, et al. [J]. Fuel, 1988, 67(12): 1639 - 1647.
- [7] Iino M, Takanohashi T, Ohkawa T, et al. [J]. Fuel, 1991, 70(10): 1236 - 1237.
- [8] Takanohashi T, Yanagida T, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(5): 1128 - 1132.
- [9] Painter P C, Sobkowiak M, Gamble V. [J]. Am Chem Soc Div Fuel Chem, 1998, 43(4): 913 - 915.
- [10] Takanohashi T, Ohkawa T, Yanagida T, et al. [J]. Fuel, 1993, 72(1): 51 - 55.
- [11] 袁新华, 范健, 秦志宏. [J]. 煤炭转化, 1998, 21(2): 60 - 62.
- [12] 舒新前, 王祖衮, 徐精求, 等. [J]. 燃料化学学报, 1996, 24(5): 426 - 433.
- [13] 李凡, 吴东, 刘丽晨, 等. [J]. 煤炭转化, 1992, 15(2): 65 - 72.
- [14] Chen C, Kurose H, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(6): 1180 - 1183.
- [15] Chen C, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(6): 1105 - 1106.
- [16] Iino M, Takanohashi T, Giray F S, et al. [J]. Am Chem Soc Div Fuel Chem, 1999, 44(3): 601 - 605.
- [17] 王娜, 孙成功, 李保庆. [J]. 煤炭转化, 1997, 20(3): 22.
- [18] Marta Krzesińska. [J]. Fuel, 1998, 77(6): 649 - 653.
- [19] Letellier M, Budzinski H, Bellocq J, et al. [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(11): 1353 - 1365.
- [20] Yunus Önal, Kadim Ceylan. [J]. Fuel Processing Technology, 1997, 53(1 - 2): 81 - 97.
- [21] Bimer Jan, Salbut D, Berlozechi Stanislaw. [J]. Fuel, 1993, 72(10): 1063 - 1068.
- [22] Mae K, Maki T, Araki J, et al. [J]. Energy & Fuels, 1997, 11(4): 825 - 831.
- [23] Hayashi J I. [J]. Energy & Fuels, 1999, 13(1): 69 - 76.
- [24] Miyake M, Stock L M. [J]. Energy & Fuels, 1988, 2(6): 815 - 818.
- [25] Takanohashi T, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 1990, 4(3): 333 - 335.
- [26] Hall P J, Larsen J W. [J]. Energy & Fuels, 1993, 7(1): 47.
- [27] 陈堯. 煤中非共价键行为的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 1997.
- [28] Li C, Ashida S, Iino M. [J]. Energy & Fuels, 2000, 14(1): 190 - 196.
- [29] 魏贤勇, 宗志敏, 秦志宏, 等. 分子煤化学的构想及其发展前景 [A]. 见: 中国工程院化工、冶金与材料学部. 第二届学术会议论文集 [C]. 北京: 清华大学出版社, 1999. 623 - 628. ■
- [30] Ulbricht M, Schwarz H-H. [J]. J Membr Sci, 1997, 136(1 - 2): 25 - 33.
- [31] 张玉忠, 张可达. [J]. 功能高分子学报, 1990, 3(2): 149 - 154.
- [32] 周继青, 叶匀分. [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(2): 301 - 305.
- [33] Yanagishita H, Kitamoto D, Ikegami T, et al. [J]. J Membr Sci, 2002, 203(1 - 2): 191 - 199.
- [34] Wenzel A, Yanagishita H, Kitamoto D, et al. [J]. J Membr Sci, 2000, 179(1 - 2): 69 - 77.
- [35] Gozzelino G, Priola A, Malucelli G, et al. [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 127(1 - 3): 83 - 88. ■

(上接第 18 页)

- [27] Wang H, Tanaka K, Kita H, et al. [J]. J Membr Sci, 1999, 154(2): 221 - 228.
- [28] Yamaguchi T, Suzuki T, Kai T, et al. [J]. J Membr Sci, 2001, 194(2): 217 - 228.
- [29] Kai T, Tsuru T, Nakao S-I, et al. [J]. J Membr Sci, 2000, 170(1): 61 - 70.
- [30] Ulbricht M, Schwarz H-H. [J]. J Membr Sci, 1997, 136(1 - 2): 25 - 33.