

## 技术进展

# 渗透蒸发复合膜的选材与制备

姜忠义 刘 亮 冯海锋 彭福兵 潘福生  
(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 与对称膜、非对称膜相比, 渗透蒸发复合膜有扩散阻力小、渗透通量高、机械强度高优点, 同时在选材和制备方面也有其自身的特点。活性层材料主要依据 Flory-huggins 相互作用参数理论或溶解度参数理论进行粗略选择, 再通过一些实验手段做进一步筛选。支撑层材料多为无机或有机多孔材料, 选择的主要依据是材料的物理化学性质、机械性质及结构。另外, 活性层与支撑层之间的黏合与孔渗也是必须考虑的问题。介绍了相关的黏合理论, 列举了常用的防止孔渗发生的措施。最后结合近年来渗透蒸发复合膜的研究实例详细介绍了复合膜的常用制备方法, 如界面聚合法、浸涂法、等离子聚合法和自组合法等。

**关键词:** 渗透蒸发; 复合膜; 选材; 黏合; 孔渗; 制备

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)04-0011-04

## Material selection and preparation of composite pervaporation membranes for separation

JIANG Zhong-yi, LIU Liang, FENG Hai-feng, PENG Fu-bing, PAN Fu-sheng

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

**Abstract:** In comparison to symmetric membrane and asymmetric membrane, composite pervaporation membrane has some outstanding advantages such as lower mass transfer resistance, higher permeation flux and better mechanical performance. Meanwhile, composite membrane has some distinct characteristics regarding to the material selection and membrane preparation. The suitable material for active layer of composite membrane is mainly chosen by the rough screening based on Flory-huggins interaction parameter theory or solubility parameter theory and further screening based on the chromatography experiment or contact angle measurement. The porous inorganic and organic support layer is mainly chosen according to the physical, chemical and mechanical property, and microstructure of the candidate materials. In addition, the conglutination and intrusion problems are two important issues that must be taken into account. The related conglutination theory was described, and the feasible strategies to prevent pore intrusion were presented. The most commonly employed preparation methods of composite membrane, such as interfacial polymerization, dip-coating, plasma polymerization and self-assembly, were introduced in details with some application examples of composite pervaporation membrane in them.

**Key words:** pervaporation; composite membrane; material selection; conglutination; intrusion; preparation

近年来, 研究者们从膜材料和制膜工艺两条途径入手在渗透蒸发膜的研制方面开展了大量的工作, 不断开发出新型膜材料, 并对已有膜材料通过共混、共聚、填充<sup>[1]</sup>、接枝、高温高压处理、光化学辐照等手段进行了有效的改性<sup>[2]</sup>。相比之下, 复合膜由于具有下述特点而在渗透蒸发过程中得到了越来越广泛的应用: ①比较完整地保持了原有膜材料的结构和性质, 维持较高选择性; ②通过复合大大减小活性层的厚度, 同时采用传质阻力小的多孔材料作为支撑层(基膜), 从而大大降低了膜的总传质阻力, 提高了渗透通量; ③通过活性层与支撑层的良好结合与相互作用, 可以改善膜的机械性能、耐蚀性能、抗溶胀性能等。Hong 等<sup>[3]</sup>比较了聚二甲基硅氧烷

(PDMS)致密膜和 PDMS/ $\gamma$ -氧化铝复合膜在分离异丙醇/水体系时的渗透蒸发性能, 发现在不同料液浓度下(异丙醇质量分数从 2% 到 76% 不等), 复合膜与致密膜的选择性基本相同, 而复合膜的渗透通量却达到致密膜的 3 倍, 其中致密膜厚约 50  $\mu\text{m}$ , 复合膜活性层厚约 25  $\mu\text{m}$ 。

## 1 渗透蒸发复合膜材料的选择

### 1.1 活性层材料的选择

复合膜都可以看成是由活性层(皮层)和支撑层(基膜)两部分组成的。活性层膜材料的选择原则与渗透蒸发均质膜类似, 其选择性的高低主要取决于溶液中各组分分子与高聚物分子之间亲和力的强

收稿日期: 2003-09-09; 修回日期: 2004-02-21

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目, 中石化基金(X500003), 天津市自然科学基金重点项目(993802011), 吸附分离高分子功能材料国家重点实验室开放基金

作者简介: 姜忠义(1966-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事膜和膜过程方面的研究, 022-27404066, zhyjiang@tju.edu.cn。

弱。一方面,对于极性-非极性和极性相差较大的极性-极性体系,可以根据极性相似和溶剂化原则,也可借助于 Flory-huggins 相互作用参数,其值越小,溶剂与聚合物越易互溶<sup>[4]</sup>。对于极性接近的极性-极性体系以及非极性-非极性体系,则可参考溶解度参数理论。溶解度参数有几种表示方法,当前应用最多的是 Hansen 提出的三元溶解度参数<sup>[5]</sup>。一般地讲,具有相近的溶解度参数的 2 种物质混合自由能较小,具有较高的互溶度。通过比较溶液中各组分分子的溶解度参数和膜材料的溶解度参数可以近似地判断组分与膜的亲和性<sup>[4,6-7]</sup>。

但目前,溶解度参数的应用还有一些局限,主要体现在:对影响溶解度的因素考虑不够全面,对 3 个分量各自的贡献体现不够充分。这样就会出现尽管 2 种分子的溶解度参数分量相差很大,但只要总体溶解度参数相同,那么依据溶解度参数理论就会选择出相同的膜材料,所以一般在实际选膜过程中溶解度参数理论只能作为参考,用来缩小材料的选择范围,在此基础上再结合各种实验的方法来验证和评估膜材料与组分分子间的亲和性。如 Roberts 等<sup>[8]</sup>用气相色谱法来选择膜材料,即用膜材料作色谱的固定相,通过比较被分离混合物中各组分在色谱柱中保留时间的差异来判断膜材料与各组分间亲和力的大小。又如,通过测量组分与膜材料的接触角也可以定性地判断膜材料对组分的亲和性<sup>[9-11]</sup>,接触角越小,亲和力越大。

## 1.2 支撑层材料的选择

用作支撑层的材料一般为多孔物质,可以分为 2 类,一类是无机材料,一类是有机高分子材料,这 2 类材料有各自的特点,如表 1 所示。

作为复合膜的重要组成部分,支撑层材料的性质、结构对复合膜的性能有很重要的影响:①支撑层的基本功能是将超薄的活性层材料固定于其表面上,实现膜的选择透过性功能;②支撑层应具有尽可能小的传质阻力,以增加复合膜的渗透通量;③当活性层很薄时支撑层材料的性质也会影响膜的选择透过性能;④复合膜的力学性能、耐高温性能、耐腐蚀性能在很大程度上都取决于支撑层的各种性能。

Jiratananon 等<sup>[12]</sup>比较了支撑层分别为聚丙烯腈(PAN)和聚砜(PSF)多孔膜的聚醚嵌段酰胺(PEBA)复合膜在分离丁酸乙酯(ETB)/水体系时的渗透蒸发性能。发现在 30℃ 下 PEBA/PSF 复合膜的 ETB 通量最大,PEBA/PAN 复合膜次之,PEBA 均质膜最小,此结果与其所做的 ETB 吸附实验结论相吻合;

而水通量则以 PEBA/PAN 复合膜最大,PEBA/PSF 复合膜次之,PEBA 均质膜最小,这是因为尽管水在 3 种膜的活性层上的吸附是相似的,但 PAN 比 PSF 亲水性更强,以 PAN 作支撑层会更利于水的通过。而无论是 ETB 通量还是对水通量,都是 PEBA 均质膜最小,笔者认为这主要是由于复合使 PEBA 致密层变薄(从 25 μm 分别降到 10 μm 和 14 μm)的结果。综合实验结果,可以得出结论:不同支撑层材料对复合膜的渗透蒸发性能有显著影响,若以渗透蒸发分离指数为评价标准则 PEBA/PSF 复合膜的性能最优。

表 1 有机、无机膜材料性能的比较

材料	无机多孔膜	有机多孔膜
种类	少,主要是陶瓷、金属氧化物、多孔玻璃、沸石等	多,有醋酸纤维素、聚砜类、聚丙烯腈类、聚酰胺类、聚酯类、聚烯烃类等
孔径分布	窄	宽
与活性层的黏合	多数情况下只能以范德华力和机械力与有机物黏合,容易出现缺陷,只能与部分活性层材料很好结合成膜	可以通过化学键、静电作用、范德华力、机械力等与活性层高聚物黏合,能与绝大多数活性层材料结合成膜
耐高温性	耐高温,可以改善渗透蒸发膜的耐温性	一般不耐高温,在几十摄氏度下操作
耐蚀性	大都能耐酸、耐碱、耐有机溶剂,陶瓷不耐强碱	在一定程度上耐酸或耐碱,多数不耐有机溶剂,需要根据体系选择适宜的膜材料
机械强度	大,担载支撑膜可以承受几十个大气压的压力,一般可直接使用	小,一般需要置于其他支撑体上才能使用
韧性	差	好
弹性	小	大都具有一定弹性
制膜成本	高	低

理想的支撑层材料应具有很强的物理化学稳定性和机械稳定性、具有高孔隙率及规则的孔形态、廉价易得。同时,支撑层材料还应能与活性层良好地黏合,且有效地抑制孔渗发生。

## 1.3 活性层与支撑层的黏合与孔渗

与渗透蒸发均质膜和渗透蒸发非对称膜不同,在复合膜材料的设计中必须要考虑活性层和支撑层之间的相互作用,如果两层材料不能黏合则得不到复合膜,如果有大量的活性层物质渗入支撑层孔道中则复合就失去了意义。因此,还必须考虑膜材料间的黏合和孔渗等问题。

### 1.3.1 黏合

2 种膜材料的黏合是指 2 种不同的材料通过范德华力、化学键或静电吸引力结合在一起,抑或由于

活性层物质渗透到支撑层的孔隙内,硬化后机械地楔在孔隙内。一般在实际黏合过程中,这2种作用都同时存在,在黏合理论中主要探讨前者,而后者将在下一节所介绍的孔渗问题中涉及。

首先,润湿是实现黏合的前提,较好的润湿会增加黏着功,使黏合强度增加,反之,润湿程度差就会产生界面缺陷,使黏合强度降低。选择合适的支撑层与铸膜液组合,使其能够充分润湿,是制备出复合膜的先决条件。其次,分子或局部链段跨越界面的扩散程度决定了界面区的结构。小量的扩散会生成轮廓分明的界面,这时只有当界面存在着强极性相互作用或化学键跨越界面时,才可得到高的黏合强度。反之,若因强扩散使界面变得充分弥散,则只需色散力就可产生高的黏合强度。最后,2种材料间黏合力的强弱可由它们间的黏合功来描述。黏合功表示黏合过程中单位面积上自由能的减少,界面张力越小,黏合功越大,材料间的黏合力越强<sup>[13]</sup>。值得说明的是,这里的黏合功理论没有考虑化学键的作用,若有化学键的形成,会使黏合更牢固。

### 1.3.2 孔渗

活性层的高聚物分子侵入多孔支撑层的孔道中的现象称为孔渗。适当的孔渗可以增加两相的黏合强度,但孔渗严重时就会大大增加渗透的传质阻力,进而减小渗透通量。判断孔渗发生的程度,除了通过对膜的截面使用扫描电镜进行观察的方法外,还可以通过测量活性层厚度的方法来判断<sup>[14]</sup>。

孔渗的发生主要与铸膜液和支撑层材料间的润湿性(接触角)、支撑层的孔形态以及制膜工艺等因素有关。一般可以通过下列方法来防止或减小孔渗的发生:①选择合适的溶剂控制铸膜液与支撑层间的润湿程度,来抑制孔渗的发生;②提高铸膜液中高聚物浓度,使液体更黏稠,可减小孔渗程度,但同时也会增加活性层厚度;③在高孔隙率、孔径小且分布窄的情况下,选择高分子质量的高聚物或通过交联剂的使用,使高聚物分子的旋转半径大于孔径,可以有效抑制孔渗;④将铸膜液组成控制在其凝胶点附近,在涂膜后立即形成凝胶,可以阻止孔渗的进一步发生;⑤支撑层中先添入合适的添加剂使其充满孔道,在涂膜后再通过后期处理将其脱除,可以有效防止孔渗的发生。

Vankelecom等<sup>[14]</sup>发现随着涂膜液中PDMS浓度的增加,其在PSF支撑层中的孔渗减小;而且研究了不同的预处理方法对孔渗及渗透通量的影响,发现通过用水饱和支撑层(填充了聚砜的氧化锆)的方法

可以有效防止孔渗和塌孔,而在聚偏二氟乙烯(PVDF)支撑层中添加聚乙二醇(PEG)并不能阻止PDMS的侵入。Hee Jin Kim等<sup>[15]</sup>在研究新型PDMS复合膜的制备中发现随着涂膜液中PDMS浓度的增加孔渗的程度减小,还发现用20%(质量分数)的PEG处理过的无纺布和75%(质量分数)的PDMS涂膜液制备出的复合膜的甲苯通量比用未经PEG处理过的无纺布高41.4%。

## 2 复合膜的制备

### 2.1 界面聚合法

将支撑层(微滤或超滤膜)浸入含有活泼单体或预聚物(通常是胺类)的水溶液中,然后浸入另一个含有另一种活泼单体(通常是酰氯)的与水不互溶的溶剂中,则2种单体互相反应,形成致密的聚合物皮层。通常要进行热处理,使界面反应完全,并使水溶性单体或预聚物交联。该法的优点是反应具有自抑性,可以制成超薄的皮层。缺点是限制条件苛刻,应用范围很窄。Jeong-Hoon Kim等<sup>[16]</sup>用界面聚合法成功制备出醇中脱水的聚酰亚胺渗透蒸发复合膜,对于质量比为90:10的醇/水体系,分离因子超过240,渗透通量达到 $1.7 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,表明界面聚合法是一种制备胺类复合膜的有效方法。

### 2.2 浸涂法

浸涂法是简单而实用的制备具有致密皮层的复合膜的方法。把支撑膜浸入到含有预聚物单体的涂膜液中。取出后,就会有一薄层溶液附着其上,使溶剂蒸发并发生交联,就可使表皮层固定在多孔支撑层上。值得注意的是,浸涂法制膜容易出现孔渗问题;此外,若聚合物为玻璃态,涂层内往往会产生很大的应力而使涂层破损导致出现漏点。

Yanagishita等<sup>[17]</sup>研究了在浸涂法制膜过程中制膜条件对聚酰亚胺复合膜的影响,结果表明,用质量分数为5%的聚三乙胺盐溶液浸涂得到的复合膜在渗透蒸发中对水/乙醇( $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ )的分离因子超过了800,总通量达到 $0.21 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。Wen-Janq Chen等<sup>[18]</sup>用浸涂法制备的聚苯乙烯磺酸镁(PSS-Mg)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合膜,皮层厚度在 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ ,对甲基叔丁基醚/甲醇(MTBE/MeOH)体系的分离因子高达25 000~35 000。Xianshe Feng等<sup>[19]</sup>用浸涂法制备了壳聚糖/聚砜复合膜,过程相对复杂,包括壳聚糖的溶解、壳聚糖盐溶液的浸涂以及壳聚糖的再生等步骤,最终得到 $240 \mu\text{m}$ 厚的复合膜,用于脱除乙二醇中的水,在 $35^\circ\text{C}$ 下可以把含水10%的原料液

浓缩成含水 92% 的透过液, 渗透通量达到  $0.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。Masashi Asaeda 等<sup>[20]</sup>用热浸涂法制备了硅石-氧化锆/ $\alpha$ -氧化铝无机复合膜, 将硅石-氧化锆凝胶涂到温度约为  $180 \sim 190^\circ\text{C}$  的  $\alpha$ -氧化铝多孔支撑层上, 然后加热到  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  保持 10 min 以上, 如此反复浸涂四五次, 直到最后一次浸涂后孔径小于 1 nm, 此复合膜用于分离含水 10% 的异丙醇/水体系, 分离因子大于 1 500, 水通量大约  $9 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

### 2.3 等离子聚合法

在高频放电下使气体一进入反应器就发生电离, 形成等离子体。分别进入反应器的反应物由于与离子化的气体碰撞而变成各种自由基, 这些自由基之间可以发生反应, 所产生的分子足够大时, 便会沉积在置于底部的多孔支撑膜上, 通过控制沉积时间可以得到不同皮层厚度的复合膜。Roualdes 等<sup>[21]</sup>用 40 kHz 的辉光放电装置, 在 40 Pa 下, 将不同材料的单体沉积在聚丙烯支撑层上, 控制沉积时间得到约 500 nm 厚的皮层, 并讨论了不同单体及不同的等离子聚合操作参数对膜的选择透过性能的影响。

### 2.4 自组合法

将表面带电荷(如带正电荷)的固体支撑层浸入到带负电荷的高聚物溶液中, 与高聚物接触、吸附后取出, 用水洗净, 从而使表面沉积了带负电荷的高聚物, 然后再浸入带正电荷的高聚物溶液中, 重复上述步骤, 就又会沉积带正电荷的高聚物。如此反复, 可根据需要组装出分子级的多层结构, 这样制备出的复合膜, 皮层厚度可以任意控制, 因层间存在着强烈的静电作用力而使膜的稳定性极好, 并且皮层还会具有光、电、磁等特殊功能。

Meier-Haack 等<sup>[22]</sup>研究了以不对称聚氨基化合物为基膜, 依次浸入各种阴阳离子聚合物溶液中自组装形成皮层的复合膜。发现这种膜的性质在很大程度上取决于带电聚合物的类型以及自组装的层数, 当用聚乙烯基亚胺和褐藻酸进行自组装形成 6 个双层的皮层时, 对质量比为 12:88 的水/2-丙醇体系的分离因子最高 ( $\geq 10\ 000$ ), 渗透通量为  $300 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。文献[23-24]也都对自组合法制备的渗透蒸发复合膜做了各方面的研究。

## 3 展望

随着材料科学的发展, 复合膜的活性皮层和支撑层的材料会有更大的选择余地, 随着膜组成-结构-

分离性能之间关系的不断揭示, 复合膜的此消彼长 (trade-off) 现象会有更好的解决方法。复合膜在气体分离领域已经取得了非常成功的应用, 可以相信, 复合膜在渗透蒸发领域必将有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] 姜忠义, 李多. [J]. 膜科学与技术, 2002, 22(3): 43-47.
- [2] 姜忠义, 冯海峰. [J]. 现代化工, 2003, 23(7): 15-18.
- [3] Hong Yeon Ki, Hong Won Hi. [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 159(1-2): 29-39.
- [4] Ravindra R, Sridhar S, Khan A A, et al. [J]. Polymer, 2000, 41(8): 2795-2806.
- [5] Lindvig T, Michelsen M L, Kontogeorgis G M. [J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 203(1-2): 247-260.
- [6] Orme C J, Harrup M K, McCoy J D, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 197(1-2): 89-101.
- [7] Ray S K, Sawant S B, Joshi J B, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 154(1): 1-13.
- [8] Roberts S L, Koval C A, Noble R D. [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(6): 1673-1682.
- [9] Huang R Y M, Pal R, Moon G Y. [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 167(2): 275-289.
- [10] Khayet Mohamed, Matsuura Takeshi. [J]. Desalination, 2002, 148(1-3): 31-37.
- [11] Urugami T, Doi T, Miyata T. [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999, 19(5): 405-409.
- [12] Jiratananon R, Sampranpiboon P, Uttapap D, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 210(2): 389-409.
- [13] 马艳勋, 任吉中, 李恕广. [J]. 膜科学与技术, 2001, 21(1): 35-38.
- [14] Vankelecom I F J, Moermans B, Verschuereen G, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 158(1-2): 289-297.
- [15] Kim Hee Jin, Nah Sung Soon, Min Byoung Ryul. [J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6(3): 255-264.
- [16] Kim Jeong-Hoon, Lee Kew-Ho, Kim Sang Youl. [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 169(1): 81-93.
- [17] Yanagishita H, Kitamoto D, Haraya K, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 188(2): 165-172.
- [18] Chen Wen-Janq, Martin Charles R. [J]. Journal of Membrane Science, 1995, 104(1-2): 101-108.
- [19] Feng Xianshe, Huang Robert Y M. [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 116(1): 67-76.
- [20] Asaeda Masashi, Sakou Yoshikazu, Yang Jianhua, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 209(1): 163-175.
- [21] Roualdes Stéphanie, Durand Jean, Field Robert W. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 211(1): 113-126.
- [22] Meier-Haack J, Lenk W, Lehmann D, et al. [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 184(2): 233-243.
- [23] Krasemann L, Tieke B. [J]. Materials Science and Engineering: C, 1999, 8-9: 513-518.
- [24] Krasemann L, Tieke B. [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 150(1): 23-30. ■