

可变孔径膜及其应用

陈观文 李炯明 张世民

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 可变孔径膜是一类全新的选择性分离膜, 其对物质的分离机制不同于目前一般的膜分离过程。在分离过程中, 随着外界条件(如pH值、形成配合物、外加电场等)的变化, 这种膜的孔径或透过通道能够发生可控性变化, 从而有效地对透过组分进行选择性分离。本文介绍了膜孔径变化的原理、膜材质选择与结构设计, 以及可变孔径膜的应用。

关键词 可变孔径膜、原理、应用

选择性分离膜及其分离过程的研究, 近30年来取得了重大进展, 表1列出了典型的膜分离过程及其应用。其中, 微滤和超滤是两种较早实用化的膜分离过程, 所用膜为多孔性膜, 分离原理为筛分机制, 因此, 膜的孔径大小及分布密切影响着膜对料液的分离性能。这种膜通常采用相反转法制备, 一旦膜形成后, 其平均孔径的大小及孔径分布便被固定下来, 无法再使之发生改变, 从而在一定程度上限制了膜的应用范围。

自70年代开始发展起来的可变孔径膜, 是指在膜分离过程中, 通过外界条件(如pH值、形成金属配合物、外加电场等)的改变其孔径或通道能发生可控性变化, 以适时地

对欲分离物质进行选择性分离的膜, 它可以获得比目前已应用的膜过程更高的选择透过性能, 还可能实现一般膜过程无法分离的混合体系的选择性分离。此外, 由于这类膜的孔径变化是可逆的, 使用后仍可恢复原状, 因此, 它是一种可随意进行动态控制的分离膜。这种膜在应用时, 具有定点(在什么地点实施)、定时(在什么时候实施)、定尺寸(产生多大孔径)等功能, 因而具有潜在的应用前景。

可变孔径膜的孔径控制, 是通过力化学原理实现的, 即通过体系中化学能与机械能的可逆性相互转变, 使薄膜发生等容或等压伸缩, 最终导致膜孔径发生可逆性变化。

表1 典型的膜分离过程

膜 过 程	驱 动 力	分离机制	分离目的	应用举例
微滤 (MF)	静水压差	筛分	截留细胞、细菌等	细胞分离, 饮料除菌
超滤 (UF)	静水压差(5~50kPa)	筛分	截留大分子、病毒等	蛋白质浓缩
渗析 (D)	浓度差	扩散或溶解-扩散	不同浓度混合物分离	人工肾
电渗析 (ED)	电位差	粒子的电性及离子大小	均相物分离	苦咸水淡化
反渗透 (RO)	静水压差(2~10MPa)	溶解-扩散	均相体系分离	海水淡化, 高纯水制备
气体分离(GS)	压力差	溶解-扩散	混合气体分离	从空气中富氧, 从含硫尾气中回收H ₂
渗透气化(PV)	分压差	溶解-扩散	恒沸物、近沸点混合物分离	乙醇/水混合物的分离
膜蒸馏 (MD)	温差	蒸发-扩散-冷凝	均相物分离	糖液浓缩
汽化渗透(EP)	压力差	溶解-扩散	恒沸物、近沸点混合物分离	乙醇/水等混合物的分离

原 理

作为可变孔径膜分离技术理论基础的力化学反应体系, Kuhn和Katchalsky等人^[1~4]在本世纪50年代初, 通过对合成高分子凝胶(电解质)体系的研究, 进行了较为详细的探讨。他们制备了部分交联的非水溶性的聚丙烯酸(PAA)纤维, 将其悬挂在水中, 加入氢氧化钠或盐酸, 观察到了聚丙烯酸解离度的改变所导致的纤维伸缩。

对于力化学反应, 一般可定义为, 通过供给化学能(即引起化学反应), 不经电、热等其它能量形式而直接转化为机械能的反应。力化学体系必须满足下述三个条件方能成立: (1) 伸缩变形是可逆的; (2) 伸缩变形在等温条件下进行; (3) 伸缩变形应由高分子表面上的化学反应所导致。满足上述条件而发生变形的对象若是薄膜时, 则如图1所示, 存在等压和等容伸缩变形两种形

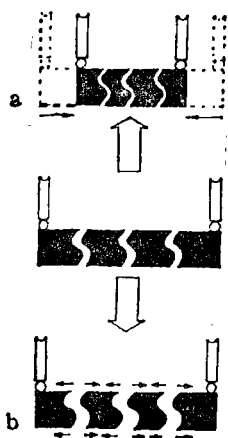


图1 聚甲基丙烯酸(PMAA)薄膜形成高分子-膜复合物所产生的力化学收缩(化学阀门)的示意图

a. 等压收缩; b. 等容收缩

式。前者是指变形时, 不对膜施加外力的情况, 后者则是指变形过程中, 固定膜边缘使其体积不发生变化。等压收缩使膜孔径变小,

等容收缩时膜孔径则变大。

适用于可变孔径膜的力化学体系大致可分为以下几类。

1. 质子转移导致的能量转化体系

具有可电离侧基的聚合物链的形状取决于侧基的电离程度。当使聚羧酸的侧基羧基电离时, 分子链中会产生静电斥力, 从而导致原本蜷曲的分子链变得舒展。这种力化学体系的作用原理是基于可逆的电离过程, 可通过pH值的改变来实现。Kuhn等人^[1]制备了以聚乙烯醇(PVA)交联的PAA纤维, 将其浸于水中, 交替加酸或碱则纤维反复伸缩, 即使加之以负载, 这种伸缩仍能进行。伸缩程度依赖于交联条件(温度、时间及张力等)、水溶液中离子强度及负荷。对于这种PAA-PVA纤维单丝, 反应物到达单丝解离部所需的时间 τ 满足下式:

$$\tau = a^2 / 2D$$

式中, a 为单丝的直径, D 为扩散系数($\sim 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$)。当 a 与生体肌肉组织的直径 10^{-4}cm 相当时, $\tau = 5 \times 10^{-4} \text{s}$, 与生物体系相当。

2. 离子交换或螯合反应导致的能量转化体系

离子交换树脂的体积在不同环境下会发生可逆性的变化^[5,6], 因而也常被用于力化学体系中。Katchalsky等^[7]测定了以不同混合比的氢氧化钠与氢氧化钡混合水溶液, 中和PMAA凝胶时的溶胀度变化。如图2所示, 当 Ba^{2+} 含量在70%以下时, PMAA凝胶在所有中和度 α 下均显著地发生膨胀, 而当 Ba^{2+} 含量超过80%时, 在 $\alpha = 0.9$ 附近可观察到急剧的收缩, 与没有碱存在的原来的长度相同。Katchalsky等人认为, 纤维束的这种收缩效应是由于PMAA的对应离子 Na^+ 被 Ba^{2+} 取代引起的, 可从 Na^+ 对凝胶内渗透压的影响比 Ba^{2+} 要大得多(缔合常数之差), 或者从 Ba^{2+} 的交联作用降低了PMAA的溶解度(溶解度降低)等角度进行解释。

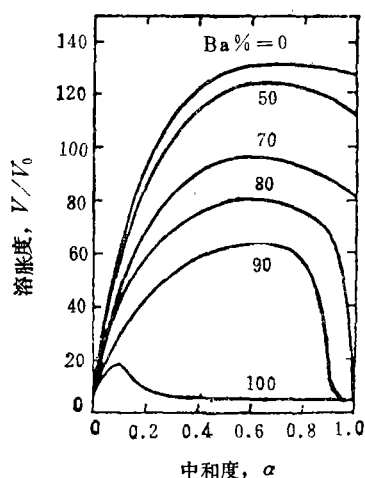


图2 Ba(OH)₂-NaOH混合中和液的摩尔比与中和度 α 对交联PMAA (聚合度为250)溶胀度的影响

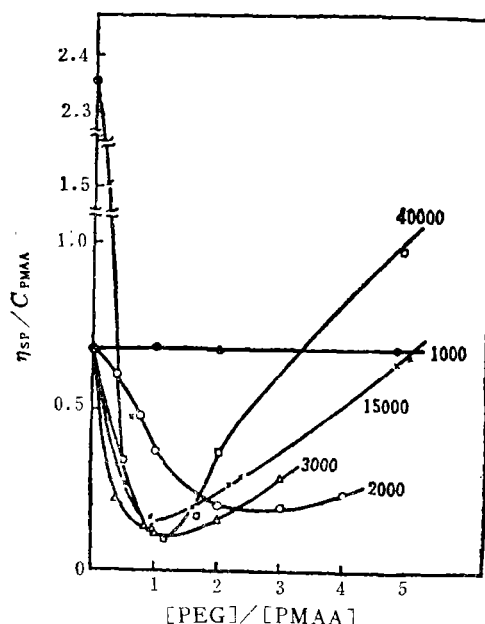
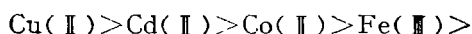


图3 PEG-PMAA混合摩尔比-粘度间的关系
图中数字表示PEG的分子量。PMAA的分子量,除×号的9万外,均为10万;
25℃溶液浓度: 0.1g/100ml

Hojo等^[8,9]研究了PVA在铜氨溶液中的伸缩行为,以及各种金属离子在磷酸化PVA膜上形成螯合物导致的伸缩行为。结果表明,离子半径愈小、电负性愈大的金属离子,使磷酸化PVA膜的收缩程度愈大。他们认为,这是由于金属离子的扩散系数和配位能力的差异造成的。磷酸化PVA膜的收缩率随以下离子的存在而顺序降低:



实验表明,这种膜在酸、碱或多种金属离子存在下,都会产生明显的收缩现象。

Teyssie等^[10]研究了Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺等过渡金属离子与聚乙烯胺的螯合反应,发现在某一特定的pH范围内,能使聚合物发生剧烈的构象变化,表明这一体系亦能呈现力化学效应,从而形成孔径可变膜。

3. 聚合物同聚合物的缔合导致的能量转化体系

将聚乙二醇(PEG)水溶液与PMAA或PAA水溶液混合时,溶液粘度发生如图3的

变化。Bailey等^[11]认为,这是由于PEG的醚链与PMAA或PAA的羧基之间形成了氢键,使得高分子链聚集形成复合物所致。当两种不同的高分子缔合时,由于亲水性基团的结合而产生亲水性基屏蔽效应,导致明显的构象变化,最终会产生宏观上的变化。图4为各种聚合物溶液同PMAA膜接触后,膜收缩率对时间的关系图^[12]。这种收缩是由于PMAA同各种聚合物形成氢键复合物造成的,对这些氢键复合物用NaOH溶液洗涤则会破坏氢键,使之解离。

Osada等^[13]以PVA多孔膜为支撑体,将PMAA接枝到膜表面,结果发现当溶液的pH值、离子强度发生变化或加入二价、三价离子时,膜对水的透过率会增大1000倍以上。另外,当加入PEG、白蛋白或 γ 球蛋白时都会增加水的透过率,这是由于生成了聚合物-聚合物或聚合物-蛋白质复合物的缘故。由于力化学反应导致了PMAA分子链构象的变

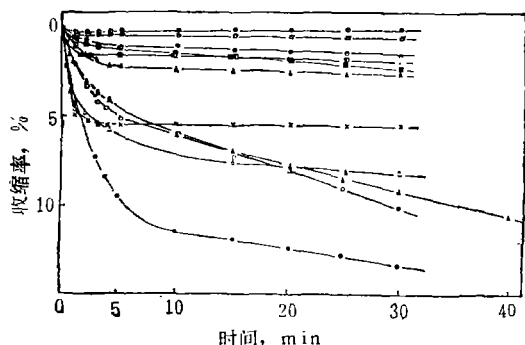


图4 PMAA膜的收缩率同时间的关系图

膜: 10mm宽, 长20mm, 重3g, 负重500mg, 由分子量为10万的PMAA制备, 添加聚合物 1.5×10^{-2} mol/L; 温度40℃。聚合物的分子量:

(■) PEG, 600; (×) PEG, 1000; (●) PEG, 2000; (△) PEG, 7500; (○) PEG, 20000; (▲) PEG, 8300; (▲) PVPdn, 10000; (●) PVPdn, 40000; (■) PVPdn, 360000; (●) PMVE, 64000; (■) PVA, 22000

化, 使得膜的孔径增大, 从而导致了水透速率的增加。实验中, Osada等还发现了生成复合物的竞争反应:



这里, P_1 代表PMAA, P_2 代表白蛋白或 γ 球蛋白, P_3 代表PEG, P_1-P_2 和 P_1-P_3 分别代表PMMA与蛋白质、PEG形成的复合物。实验表明, PEG优先与PMAA复合。图5是力化

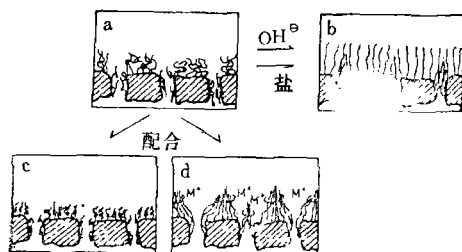


图5 通过接枝共聚物制备“化学阀门”的示意图

学反应导致PMAA构象变化造成膜孔径扩张的示意图。

混合具有相反电荷的高分子电解质溶液, 会生成以库仑力形式结合的高分子复合物, 同样会引起分子构象上的巨大变化, 但由于此过程是不可逆的, 因而无法应用于力化学体系之中^[14~16]。

4. 聚合物电活化导致的能量转化体系

Osada等^[17]制备了吸水性高分子聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-烷丙基磺酸) [Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-Propanesulfonic acid), PAMPS], 考察了外加电场对凝胶伸缩的影响。结果发现, 当施加直流电场

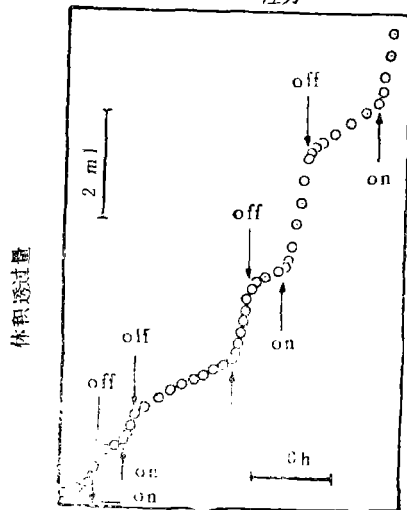
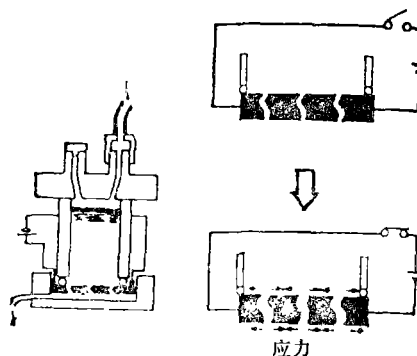


图6 上图为电活化“化学阀”膜; 下图为交替施加电场时, 膜的透水性能的变化
电场 2.6V/cm, 样品膜是通过在多孔PVA膜(平均孔径8μm)上使AMPS聚合制得的

时, PAMPS凝胶失水并收缩, 而当施加交流电场时, 则无上述现象。Osada等认为, 这种收缩现象是由于直流电场的电极同高分子链上电荷的静电作用造成的。事实上, 带有可电离基团的凝胶如PMAA、PAA和部分水解的聚丙烯酰胺等都会产生同样的现象; 而不带任何可电离基团的凝胶如聚乙烯醇、淀粉、聚丙烯酰胺和聚甲基丙烯酸羟乙基酯等则不具有上述现象。

Osada等还通过等离子体引发聚合法将AMPS接枝到PVA多孔膜上, 制成具有互穿网络结构的复合膜。这种膜在进行渗透实验时, 若施以直流电场, 其对水的透过速率有明显增加, 如图6所示。

对于电活化导致的收缩和脱水机制, Tanaka等^[18,19]有不同的看法。他们制备了部分水解的聚丙烯酰胺, 发现在施加电场后, 有相变现象并导致了凝胶的突然收缩,

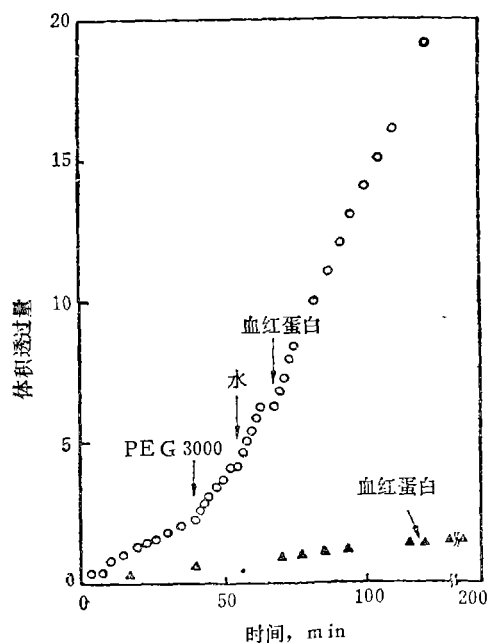


图 7 用PEG处理PMAA膜形成的力化学收缩对血红蛋白透过性的影响

加入的PEG, 分子量为3000, 溶液浓度为 5.8×10^{-2} mol/L; 血红蛋白(牛血) $M_w = 64000$, 溶液浓度为 $2.5 \times 10^{-3}\%$;

△表示未用PEG处理的PMAA膜对血红蛋白的透过

即存在临界点现象。然而Osada^[20]对此所做的重复实验则未得到相同结果。此一现象尚待进一步解明。

虽然还存在其它类型的力化学体系, 如氧化还原反应、空间光异构化、相转换或有序-无序转换等导致的能量转化体系, 但因其可在可变孔径膜分离方面难以应用, 因而此处不再赘述。

应 用

可变孔径膜的孔径尺寸可以人为地控制, 其作用相当于“化学阀门”(Chemical valve), 因而可以用来实现缓慢释放及扩散过程的控制。图7是PMAA多孔膜对血红蛋白的透过结果^[21]。未经任何处理时, PMAA膜的孔径较小, 因而其对血红蛋白溶液的流速很低。当用PEG3000处理后, 膜的孔径增大, 即“阀门”被开大, 其对血红蛋白的透过速率大为增加。

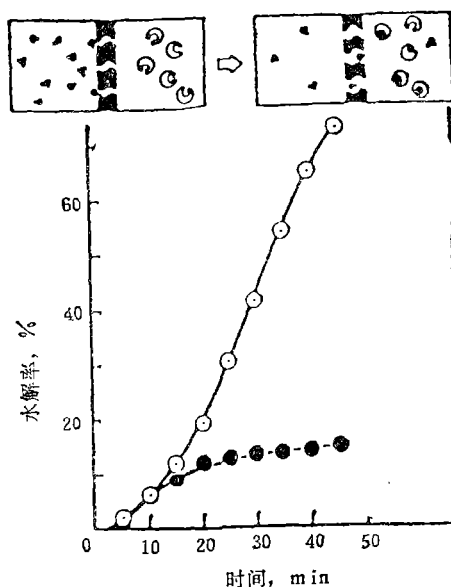


图 8 PMAA膜的等容收缩对蔗糖水解速率的影响

蔗糖 10wt.%; 温度25℃;

●pH 4.62; ○pH 3.5

利用可变孔径膜可对蔗糖的水解速度进行控制^[22], 图8及图9分别显示了PMAA膜的等容收缩和等压收缩对蔗糖水解速率的影响。在整个过程中, 蔗糖分子通过PMAA膜

分离的目的。

随着对可变孔径膜研究的深入, 在超滤、微滤膜方面有可能出现分离性能的突破, 同目前已知的某些膜过程相结合, 有可能增进这些膜过程的选择分离性能。此外, 还有可能由此诞生出新的膜分离过程。

参考文献

- [1] Kuhn, W., Katchalsky, A., and Eisenberg, H., *Nature*, 1950, 165, 514.
- [2] Katchalsky, A., *J. Polym. Sci.*, 1951, 7, 393.
- [3] Kuhn, W. and Hargitay, B., *Experientia(Basel)*, 1951, 7, 1.
- [4] Katchalsky, A., *Progr. Biophys. Chem.*, 1954, 4, 1.
- [5] Monger, J. L. and Wasserman, A., *J. Chem. Sci.*, 1952, 500.
- [6] Gregor, H. P., Gutoff, E. and Bregmann, J. T., *J. Colloid Sci.*, 1951, 6, 245.
- [7] Katchalsky, A. and Zwick, M., *J. Polym. Sci.*, 1955, 16, 221.
- [8] Hojo, N., Shirai, H. and Kameyama, Y., *Kogyo Kagaku Kaishi*, 1971, 74, 269.
- [9] Hojo, N., Shirai, H. and Mori, T., *ibid.*, 1971, 74, 273.
- [10] Teyssie, Ph. and Decoene, C., *Makromol. Chem.*, 1985, 84, 51.
- [11] Bailey, F. E., Jr. and Lindberg, R. D., *J. Polym. Sci.*, 1964, A2, 845.
- [12] Osada, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1980, 18, 281.
- [13] Osada, Y. and Honda, K., *J. Membrane Sci.*, 1986, 27, 327.
- [14] Michels, A. S., *Encyclopedia of Polymer Technology*, Wiley, New York, 1968, 16.
- [15] Kabanov, V. A., *IUPAC Macromol. Chem.*, 1973, 8, 121.
- [16] Tsuchida, E. and Osada, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1972, 10, 3397.
- [17] Osada, Y. and Hasebe, M., *Chem. Lett.*, 1985, 1285.
- [18] Tanaka, T., *Scientific American*, 1981, 244, 110.
- [19] Tanaka, T., Nishio, I. and Sun, S. T., *Science*, 1982, 218, 467.
- [20] Osada, Y. and Hasebe, M., *Reprints of Ann. Meeting of J. Electrochem. Soc., Japan*, 1984, 12—14.
- [21] Osada, Y. and Takeuchi, Y., *J. Polymer Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1981, 19, 203.
- [22] Osada, Y. and Koike, M., *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, 812.

(下转第56页) 梁其昌、孙永成 (8)

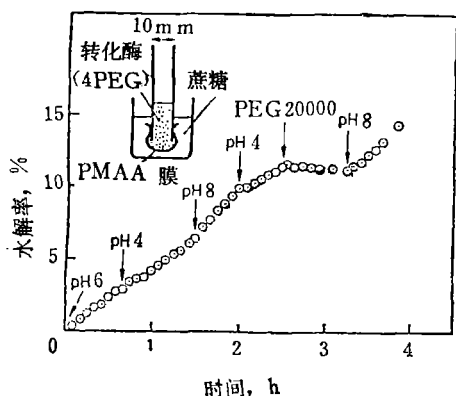


图 9 通过pH变化和加入PEG导致的等压收缩对蔗糖水解速率的影响

转化酶溶液: 2ml;
蔗糖 20wt. %, 10ml;
HCl 0.1mol/L; NaOH 0.1mol/L; PEG 5.8×10^{-2} mol/L; 温度25℃

孔进入含有转化酶的一侧进行水解, 因而其水解速率取决于膜孔径的大小。在利用PMAA的等容收缩时, 可通过调节环境的pH值来改变膜的孔径, 实现对蔗糖水解速率的控制, 如图8所示, pH值为3.5时, 蔗糖的水解速率远远大于pH值为4.62时的水解速率。在PMAA等压收缩时(图9), 加入少量的PEG 20000就会阻滞后水解反应进行, 而此时, pH值的变化对水解速率几乎没有任何影响。

对于复合膜, 同样可以通过改变pH值、离子强度及施加电场等方法实现上述目的。由于孔径可变膜的孔径大小可以很容易地控制, 因而可以实现膜体系反应和物质分离的应时(适时发生)、应点(在指定部位)、应尺寸(控制速率)进行, 达到选择性反应和

- [5] Persinski, L. J., *U. S. Pat.*, 1979, 4, 036, 660.
- [6] Idimitus Petrochemical CO., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp., 1984, 59, 141, 445.
- [7] Flaherty, F. O., *The Chemistry and Technology of Leather*, Reinhold Publishing Corp., 2, 408~426.

(上接第53页)

Key words Variable-pore-size membrane, Principle, Application