

有机物优先透过的聚二甲基硅氧烷渗透汽化膜的改性研究进展

蒋 学, 戚元静, 李 贺, 王树根, 田秀枝^{*}
(生态纺织教育部重点实验室江南大学, 无锡 214122)

摘要: 有机物优先透过的渗透汽化过程(Organophilic Pervaporation, O-PV)是一种膜分离技术,可以有效脱除化学、制药、电子、石化、印刷、涂料、纺织等工业废水中含有的微量挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs),如苯、甲苯、三氯乙烯、氯仿和苯酚等。膜(一般指高分子膜)是O-PV过程的核心,而用于O-PV的膜分离性能主要取决于膜材料所具有的内在分离性能。聚二甲基硅氧烷(Poly(dimethyl siloxane), PDMS)是目前为止应用最为广泛的O-PV膜材料。本文综述了有机物优先透过的PDMS渗透汽化膜的改性研究进展,并展望了其未来的发展方向和前景。

关键词: 有机物优先透过; 渗透汽化; 聚二甲基硅氧烷; 膜; 改性

引言

化学、制药、电子、石化、印刷、涂料、纺织等工业废水中往往含有低浓度的、有毒的、甚至是致癌的挥发性有机物(Volatile organic compounds, VOCs),如苯、甲苯、三氯乙烯、氯仿和苯酚等。从水中脱除这些微量VOCs对于环境保护来说是一个长期存在的主题。有机物优先透过的渗透汽化过程(Organophilic Pervaporation, O-PV)正是针对此应用开发的一项很有潜力的、引人关注的膜分离技术。相对于其它的传统分离方法,如吸附(活性炭、多孔树脂等)、蒸馏、汽提、生物处理等,O-PV技术具有明显的优势:效率高、能耗低、无二次污染、环境友好、设备简单(易放大)、可连续操作等。国际学术和产业界称该技术为21世纪最有发展前途的高科技之一,并预言其必将成为影响石油化工、生物制药、环境保护等重要产业综合实力的高效的分离技术^[1]。

目前O-PV技术离产业化应用还存在一定的距离,主要原因之一就是缺乏综合性能(渗透性能、选择性、成膜性、力学性能、化学、热稳定性等)较好的膜。综合文献报道,用于O-PV技术的高分子膜材料种类非常有限。主要包括:聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚醚-聚酰胺(PEBA)、聚氨酯(PUR)、乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物(EPDM)、聚三甲基硅丙炔(PTMSP)、聚4-甲基戊烯-1(PMP)、1-辛烯-丙烯共聚物(POC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)及其六氟丙烯共聚物[P(VDF- ω -HFP)]^[2~7]。其中PDMS是目前为止应用最为广泛(适用于大部分的VOCs)、分离性能较好的O-PV膜材料,因为分子结构的特殊性赋予PDMS许多独特的性质,如很低的玻璃化转变温度($T_g = -123^\circ\text{C}$)、强疏水性、热稳定性等。

尽管如此,制约PDMS膜O-PV过程产业化的关键因素仍是较低的选择性。同时,PDMS膜还存在两大缺点:(1)纯PDMS是线性聚合物,机械强度差,几乎无成膜能力,制膜时的交联处理增加了所得膜的厚度,影响分离效率;(2)针对特定的分离体系,很难通过调整它的物化性能来改善膜的分离性能。因此,PDMS的改性是非常有必要的,对于有效解决含微量VOCs的废水治理具有十分重要的意义。本文综述了近年来有关方面的研究进展。

1 涂层

虽然通过制备具有超薄皮层的复合膜,可以达到提高渗透通量和机械强度的目的,但选择性低的状

基金项目:国家自然科学基金(20704018);

作者简介:田秀枝(1977-),女,博士,从事高分子膜材料的制备及其应用基础研究;

^{*} 通讯作者, E-mail: xzhtian@yahoo.com.cn.

况没有得到改善。具有超薄涂层的 PDMS 复合膜的制备相当重要^[8~12], 方法主要包括浸入-涂覆、旋转-涂覆、水面铺展、表面反应等。其中, 浸入-涂覆法(dip-coating method)是目前最通用的复合膜制备方法。复合膜的底层基本上是多孔的材料, 如聚丙烯中空纤维膜、聚砜、聚醚酰亚胺微孔膜、无纺布、陶瓷等。在浸入-涂覆法制备复合膜的过程中, 不可避免会发生聚合物溶液的“孔渗”现象(见图 1), 这无疑会影响到 O-PV 过程中组分的传质。

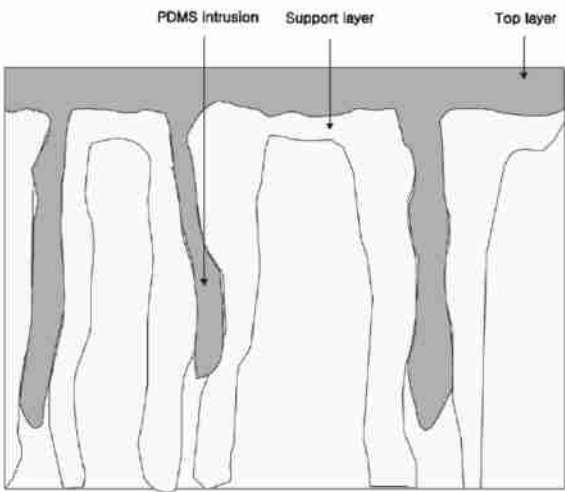


图 1 复合膜的结构
Figure 1 Structure of composite membrane

南韩的 Kim 等报道了一种可以减少“孔渗”的 PDMS 复合膜的新方法: 先对底膜进行预处理—用聚乙二醇(PEG)溶液浸泡, 使 PEG 塞满底膜的孔道; 然后再采用浸入-涂覆法制备具有 PDMS 皮层的复合膜; 最后, 复合膜再用热水浸泡, 使孔道中的 PEG 脱离孔道^[8]。

2 填充

2.1 无机吸附剂填充

目前大部分关于 PDMS 膜的填充采用无机吸附剂, 包括: 炭黑、活性炭、碳分子筛、沸石分子筛、蒙脱石等^[13]。填充膜虽然具有较高的机械强度, 并且在降低水渗透通量的同时增加有机物渗透通量, 从而提高选择性; 但是其固有的孔道结构限制了它们对不同分离对象的可调控性, 而且纳米级的这些无机吸附剂成本较高, 其应用多少受到限制。不同填充膜的分离机理有所差异。

炭黑, 无孔且颗粒小, 比表面积大。一方面, 经炭黑填充的 PDMS 膜中, 炭黑和 PDMS 基体存在间隙, 有利于 O-PV 分离过程中组分分子的扩散, 从而有利于组分渗透通量的提高; 另一方面, 组分分子在向前扩散时遇到炭黑会“绕道而行”, 延长了扩散路径; 并且炭黑占据了 PDMS 高分子链的自由体积, 抑制膜的溶胀, 从而不利于组分在膜中的扩散, 即不利于组分渗透通量的提高。在炭黑填充量较低时, 界面间隙对组分渗透通量的促进作用占主导地位; 但是随着炭黑填充量的增多, 炭黑在 PDMS 基体中的分散性变差, 炭黑的这种阻碍效应就会超过“界面效应”。炭黑颗粒粒径越小, 在膜中的分散性越好, 炭黑的表面积越大, 与 PDMS 基体间存在的间隙就越大, 从而“间隙效应”越明显。在填充膜中, 水分子因为体积较小可以优先进入间隙进行扩散; 另外, 因为炭黑具有疏水亲有机物性能, 所以尽管体积较大的有机物分子也可以较快的速率进入间隙进行扩散, 即炭黑不会对其填充膜的选择性产生很大的影响^[14~19]。

活性炭(孔径 0.1~10nm), 孔径分布较宽, 闭孔很多, 具有疏水亲有机物的性能, 所以经活性炭填充的 PDMS 膜对有机物的吸附选择性提高; 但由于活性炭的闭孔结构, 填充膜对有机组分的扩散选择性提高不大^[13]。又因为填充膜的自由体积下降, 所以水、有机物的渗透通量都有所下降。

碳分子筛(孔径 0.5~2nm), 孔径分布均一, 具有圆柱型贯通孔道, 并具有疏水亲有机物性能, 所以经

碳分子筛填充的 PDMS 膜提高了对有机物组分的吸附选择性; 并且因为有机物分子可以直接扩散通过圆柱型孔道, 而水分子只能绕过孔道表面扩散, 路径较为曲折, 所以填充膜对有机物的扩散选择性也得到提高, 最终填充膜的水渗透通量下降, 有机物渗透通量增加, 选择性升高^[17, 18]。

沸石分子筛(孔径 0.5 ~ 1.2 nm), 具有墨水瓶型孔道, 并且随着硅铝比的提高, 疏水亲有机物性能提高, 因此可以通过调节硅铝比来改变填充膜的选择性。此填充膜的分离机理与碳分子筛填充膜类似^[19 ~ 21]。

蒙脱石具有片层结构, 片层之间具有纳米孔道。经蒙脱石填充的 PDMS 膜在 O-PV 分离过程中, 有机组分可以从蒙脱石的层间直接通过, 从而降低了有机组分的扩散阻力, 增大了有机物的渗透通量; 而水分子只能绕过蒙脱石的片层扩散, 延长了扩散路径, 从而水渗透通量下降, 选择性提高^[22 ~ 24]。

2.2 有机吸附剂填充

少数文献报道采用如超分子杯芳烃(Calixarene)、聚环糊精等有机吸附剂作为 PDMS 膜的填充剂^[25 ~ 29]。其中, 环糊精(Cyclodextrin, CD)是由环糊精转葡萄糖基酶作用于淀粉而产生的一组环状低聚糖, 即葡萄糖单元以 α -1, 4-甙键结合的环状分子。根据葡萄糖单元数(6、7、8)可分为 α -、 β -、 γ -CD, 如图 2 所示。

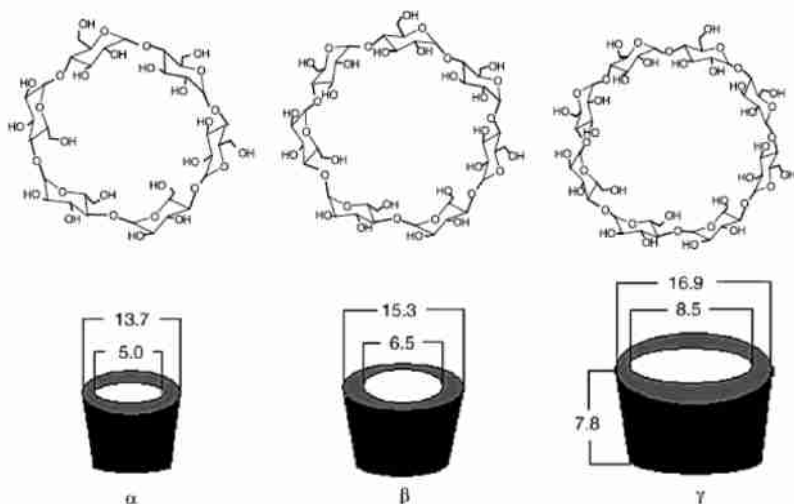


图 2 环糊精的化学结构

Figure 2 Chemical structures of CDs (dimension in Å)

CD 及其衍生物最显著的特征是具有一定的环外亲水、环内疏水, 且具有一定尺寸的立体手性空腔, 因此分子大小合适的、疏水的有机物或功能团可以被吸附到 CD 的内空腔而与其形成包合物^[25]。CD 的这一特性决定了其对有机物分子特有的吸附选择性, 但由于 CD 是一种水溶性较好的物质, 如果直接填充到 PDMS 膜中容易流失。CD 经过一定方式的聚合后可以降低水溶性, 且环糊精聚合物在同一高分子链上的相邻 CD 单元间有较强的协同作用, 可以增强对疏水客体的包含。天津大学的姜忠义等采用二异氰酸酯交联 β -CD 制备聚合物(β -CDP), 溶液共混得到 β -CDP 填充的 PDMS 膜, 用于水中苯酚的 O-PV 脱除研究。结果表明: 填充确实提高了膜对有机组分的选择性, 但同时因为填充减少了膜的自由体积, 致使组分渗透通量下降。60℃时, 1%(wt) β -CDP 填充膜的分离因子有所提高(7.2), 渗透通量显著下降($32\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)^[26]。

另外, 杯芳烃是对位取代的苯酚与甲醛在碱性条件下反应得到的环状缩合物。根据苯酚单元数, 将其命名为杯[n]芳烃。较常见的有杯[4]芳烃、杯[6]芳烃(见图 3)。

在杯芳烃分子中, 由富 π 电子的苯环围成的空腔具有憎水性, 能够包结一些中性的有机分子, 如氯仿、二氯甲烷、甲醇、苯、甲苯等。杯芳烃的这一特性决定了其对有机物分子特有的吸附选择性。Uragami 等制备了叔丁基^[4]杯芳烃(CA)填充的聚甲基丙烯酸酯(PMMA)、PDMS 嵌段共聚物(PMMA-*b*-PDMS)膜, 用于水中微量苯的 O-PV 脱除研究。结果表明: 分离因子从 1800 增加到 2300, 渗透通量从 $7\times 10^{-6}\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 增加到 $1.5\times 10^{-6}\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

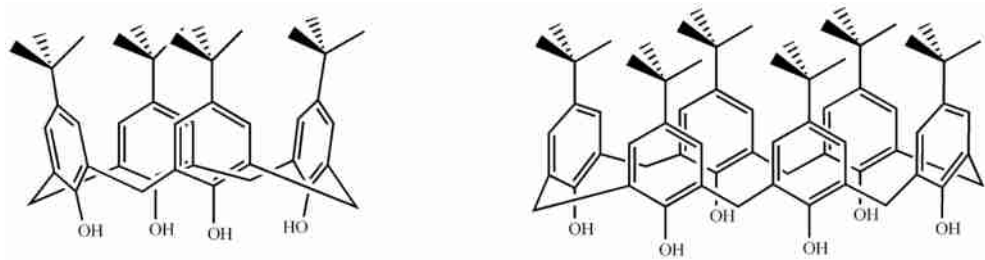


图 3 杯[4]芳烃、杯[6]芳烃的化学结构

Figure 3 Chemical structures of calix[4] arene and calix[6] arene

$\text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $13 \times 10^{-6} \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[27, 28]。国内天津大学的姜忠义等采用 CA (3wt%) 作为填充剂, 比较了纯 PDMS 膜、PDMS 无纺布复合膜、CA 填充的 PDMS 膜以及 CA 填充的 PDMS 无纺布复合膜 O-PV 分离苯/水溶液性能之间的区别。结果表明: 结合填充和复合两种方法, 制备的 CA 填充的 PDMS 无纺布复合膜具有最佳的 O-PV 分离性能, 分离因子从 3302 增加到 5913, 苯的渗透通量从 $126 \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $407 \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。另外, 虽然经过 CA 填充的 PDMS 膜分离因子从 3302 增加到 5604, 但同时苯的渗透通量有所降低, 从 $126 \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 减少到 $116 \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这是因为 CA 和苯之间具有较强的相互作用, 提高了填充膜对苯的吸附选择性, 但同时却在一定程度上阻碍了苯在填充膜中的扩散^[29]。

3 引入功能基团

引入功能基团法缺乏普遍性, 即只能通过引入特定的功能基团提高对特定 VOC 的选择性, 提高组分的渗透通量; 并且功能化膜的弹性变差甚至变脆。英国的 Field 等通过接枝反应引入不同的功能基团, 包括乙烯基、苯甲基、辛烷基、乙醚基、乙酸酯基、己酸酯基、氨基、酰胺基、二甲氨基、吡啶基、氰基等等。主要采用了两种反应方法: 一种是支链含氢硅油 (PHMS) 和含有功能团的烯烃 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$) 催化 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 加成反应, 然后再用四乙氧基硅烷 ($\text{Si}[\text{OEt}]_4$) 作为交联剂, 二月桂酸二丁基锡 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2$]₂Sn [$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$]₂ 作为催化剂, 交联成膜 (见图 4, Method1); 另一种是采用硅醇 ($\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_m-\text{H}$) 和含有功能团的三乙氧硅烷或三甲氧硅烷 ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{R}$ 或 $[\text{CH}_3\text{O}]_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{R}$) 作用, 二月桂酸二丁基锡催化加热交联成膜 (见图 4, Method 2)。研究了它们对于苯酚、邻甲酚、氯仿、嘧啶以及甲基异丁基甲酮 (MIBK) 的 O-PV 脱除性能^[30~32]。结果表明: 接枝引入不同的基团, 相应功能化 PDMS 膜的分离性能差别很大。

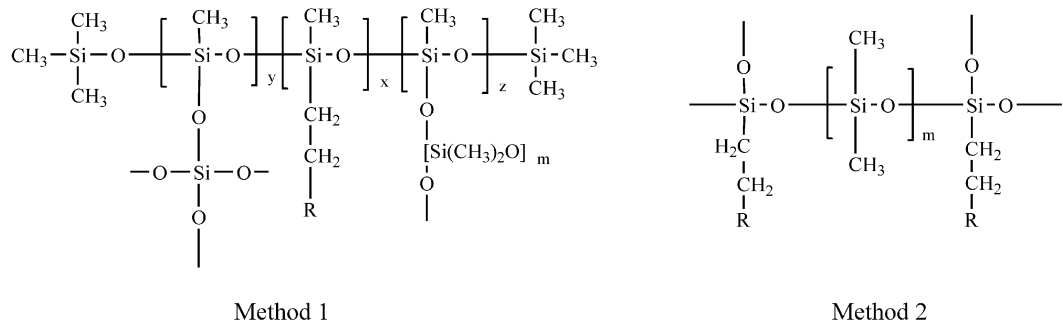


图 4 交联功能硅氧烷膜的分子结构

Figure 4 Molecular structures of the cross-linked organofunctional siloxane membranes

3.1 苯酚/水溶液^[30]

氨基、酰胺基、吡啶基、氰基这些碱性基团与弱酸性的苯酚之间存在“酸-碱”以及氢键作用, 但同时与水分子之间只是存在弱的氢键作用, 所以相对于纯 PDMS 膜, 功能化的 PDMS 膜具有更高的苯酚渗透通量和选择性。苯甲基、辛烷基等疏水基团的引入可以增加功能化 PDMS 膜对苯酚的吸附, 同时降低对水的吸附, 选择性因此明显提高。极性乙酸酯基和苯酚之间存在弱的氢键作用, 但同时与水分子之间存在很

强的氢键作用, 所以它的引入可以明显增加功能化 PDMS 膜的苯酚渗透通量; 但水渗透通量增加更明显, 选择性反而有所下降。然而, 己酸酯基功能化的 PDMS 膜的苯酚渗透通量增加不是很明显, 但对苯酚的选择性却明显增加, 这主要是和己酸酯基中的长疏水碳链有关。乙醚基的极性比酯基弱, 因此和苯酚、水之间的相互作用较弱, 即乙醚基功能化的 PDMS 膜表现出苯酚、水渗透通量的增加趋势不如酯基功能化的 PDMS 膜明显。然而, 和己酸酯基功能化的 PDMS 膜类似, 水渗透通量增加的趋势不如苯酚, 因此该膜对苯酚的选择性增加, 但增加的幅度高于己酸酯基功能化的 PDMS 膜。

3.2 氯仿、吡啶、MIBK 水溶液

对于这三种 VOCs 水溶液体系, 不同基团功能化 PDMS 膜的分离性能大多表现出类似的变化趋势, 即有机物的渗透通量有所下降。但其中乙烯基、乙酸酯基功能化 PDMS 膜的有机物渗透通量反而是增加的。当引入长的疏水碳链后, 对应功能化 PDMS 膜的选择性明显增加, 这是因为膜的疏水性增加提高了对有机物的吸附但同时降低了对水的吸附。

3.3 邻甲酚 水溶液^{31, 32}

乙醚基或乙酸酯基功能化的 PDMS 膜, 组分渗透通量、选择性相对于纯 PDMS 膜都有所提高, 但组分渗透通量提高的幅度更大, 水渗透通量从原来的 $262.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $791.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 邻甲酚渗透通量从原来的 $154.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $608.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这是因为乙醚基或乙酸酯基都是极性基团, 与邻甲酚或水之间的相互作用较强。但是乙醚基或乙酸基与邻甲酚、水之间的相互作用存在竞争, 因此选择性提高幅度不明显, 分离因子从原来的 28.1 提高到 37.4。

引入吡啶基团, 使得功能化 PDMS 膜的选择性得到明显提高, 分离因子从原来的 28.1 提高到 67.0; 但组分的渗透通量提高不如乙醚基或乙酸酯基功能化的 PDMS 膜明显, 水渗透通量从原来的 $262.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $445.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 邻甲酚渗透通量从原来的 $154.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $420.8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。这是因为吡啶基团与邻甲酚之间相互作用较强, 从而明显提高了吡啶功能化的 PDMS 膜对邻甲酚的吸附选择性, 但同时因为吡啶功能化的 PDMS 膜中存在芳环的 π - π 相互作用, 减少了膜的自由体积, 使得组分较难扩散通过膜, 因此组分渗透通量增加不明显。

最后, 二甲氨基功能化的 PDMS 膜表现出较高的组分渗透通量, 邻甲酚渗透通量从原来的 $154.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $541.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 水渗透通量从原来的 $262.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $437.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 并且选择性明显提高, 分离因子从原来的 28.1 提高到 63.7。这是因为弱酸性的邻甲酚中的羟基和碱性的二甲氨基之间存在较强的“酸-碱”作用。

4 改变主链结构

改变主链结构法虽然可以在明显降低水渗透通量的同时增加有机物的渗透通量, 从而提高选择性, 但此法制膜时的交联处理增加了所得膜的厚度, 影响分离效率。波兰的 Panek 等采用 PDMS、聚辛基甲基硅氧烷(POMS, 见图 5)的复合膜, 研究了它们对于甲苯/水溶液的 O-PV 脱除性能。结果表明: POMS 膜中因为引入相对于甲基疏水性更强的长链辛基, 使得水的渗透性明显下降, 水渗透通量从原来的 $296.2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 下降到 $111.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; 但同时甲苯的渗透通量变化不大, 从原来的 $17.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 下降到 $16.7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 因此 POMS 膜的选择性要明显高于 PDMS 膜^[31]。

国内南京大学的李磊等制备了聚苯基甲基硅氧烷(见图 5)-乙酸纤维素(PPMS CA)复合膜、PDMS CA 复合膜, 研究了它们对于水中乙醇、丙酮等的 O-PV 脱除性能^[34]。

相对于丙酮, 极性较强的乙醇与 PDMS、PPMS 膜之间的相互作用较弱, 因此这两种复合膜在分离乙醇/水溶液时的总渗透通量较低, 分别为 $1139.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $1432.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (丙酮/水溶液分别为 $2592.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 $2799.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$); 又因为乙醇在这两种膜中的吸附较低; 并且乙醇与水之间存在强的氢键作用, 水在这两种膜中的吸附较高, 因此这两种膜对乙醇的吸附选择性较低, 分别为 9.3 和 6.2 (丙酮分别为 42.2 和 49.6)。

苯基的疏水性较大, 苯基的引入增加了 PPMS 膜对有机物的吸附选择性, 因此 PPMS 复合膜在分离乙

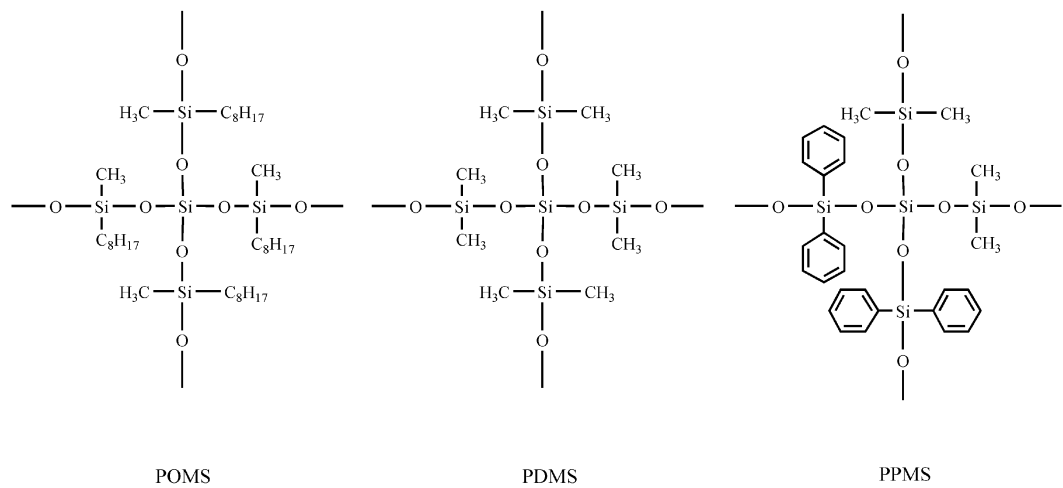


图 5 POMS、PPMS、PDMS 的分子结构

Figure 5 Molecular structures of POMS, PPMS and PDMS

醇、丙酮/水溶液时的总渗透通量高于 PDMS 复合膜。另外, 因为乙醇极性较强, 所以即使引入苯基的 PPMS 膜疏水性变强, 也不会明显增加对乙醇的吸附, 反而因为刚性较大的苯基引入后 PPMS 膜中自由体积减少, 乙醇在膜中的扩散系数比水分子降低得更明显, 使得 PPMS 复合膜的分离因子低于 PDMS 复合膜。

5 接枝共聚

5.1 与聚酰胺、酰亚胺接枝共聚

日本的 Nagasa 等通过先合成二胺封端的聚二甲基硅氧烷大分子单体(BAPB-PDMS), 然后分别与 1, 2-二酸酐-4-苯甲酰氯、对苯二酰氯缩聚, 合成硅氧烷接枝的聚酰胺-酰亚胺共聚物(PAI-*g*-PDMS)、硅氧烷接枝的聚酰胺共聚物(PA-*g*-PDMS), 如图 6 所示, 用于水中低浓度乙醇、丙酮等的 O-PV 脱除研究^[39]。

结果表明: 相对于纯 PDMS 膜, 此方法得到的 PAI-*g*-PDMS、PA-*g*-PDMS 膜机械强度较高, 并且对有机物的选择渗透性也有所提高。随着硅氧烷链段的增長(*m* 从 6.2 增加到 15.7), 膜的分离性能逐渐提高。50℃时 PA-*g*-PDMS 膜的乙醇渗透通量从 22.1g·m⁻²·h⁻¹ 提高到 45.8g·m⁻²·h⁻¹, 分离因子从 4.54 增加到 8.40; 丙酮渗透通量从 53.3g·m⁻²·h⁻¹ 提高到 124.0g·m⁻²·h⁻¹, 分离因子从 18.8 增加到 37.6。PAI-*g*-PDMS 膜的乙醇渗透通量从 14.2g·m⁻²·h⁻¹ 提高到 37.4g·m⁻²·h⁻¹, 分离因子从 2.9 增加到 9.8; 丙酮渗透通量从 22.9g·m⁻²·h⁻¹ 提高到 125.0g·m⁻²·h⁻¹, 分离因子从 7.9 增加到 41.8。

5.2 与甲基丙烯酸酯接枝共聚

日本的 Uragami 等采用聚二甲基硅氧烷大分子单体分别与甲基丙烯酸酯(MMA、EMA、*n*-BMA) 进行自由基共聚, 得到三种不同的接枝共聚物 PMMA-*g*-PDMS、PEMA-*g*-PDMS 以及 PBMA-*g*-PDMS(见图 7), 用于水中微量苯、氯仿的 O-PV 脱除研究^[36]。

透射电镜(TEM) 观察发现: 三种接枝共聚物中只有 PBMA-*g*-PDMS 是均相, PMMA-*g*-PDMS、PEMA-*g*-PDMS 中存在明显的微相分离, 包括 PDMS 相和 PMMA(或 PEMA 相) 两相。O-PV 实验表明: 膜的苯、氯仿渗透通量和选择性都随着共聚物中二甲基硅氧烷(DMS) 含量的增加而增加, 但它们之间的变化幅度不同。其中均相 PBMA-*g*-PDMS 膜的变化较小。而当 PMMA-*g*-PDMS、PEMA-*g*-PDMS 膜中 DMS 含量分别超过 40%、70%时, 苯、氯仿的渗透通量和选择性明显升高。这主要是因为 PMMA-*g*-PDMS、PEMA-*g*-PDMS 膜中当 DMS 含量超过一定值时, PDMS 相由原来的分散相转变为连续相, 并且共聚物膜的表面层富集 PDMS 相, 从而对有机物的吸附选择性提高。另外, 有机物在共聚物中的扩散也是通过连续的 PDMS 相, 扩散比较容易, 因此对有机物的选择渗透性较高。

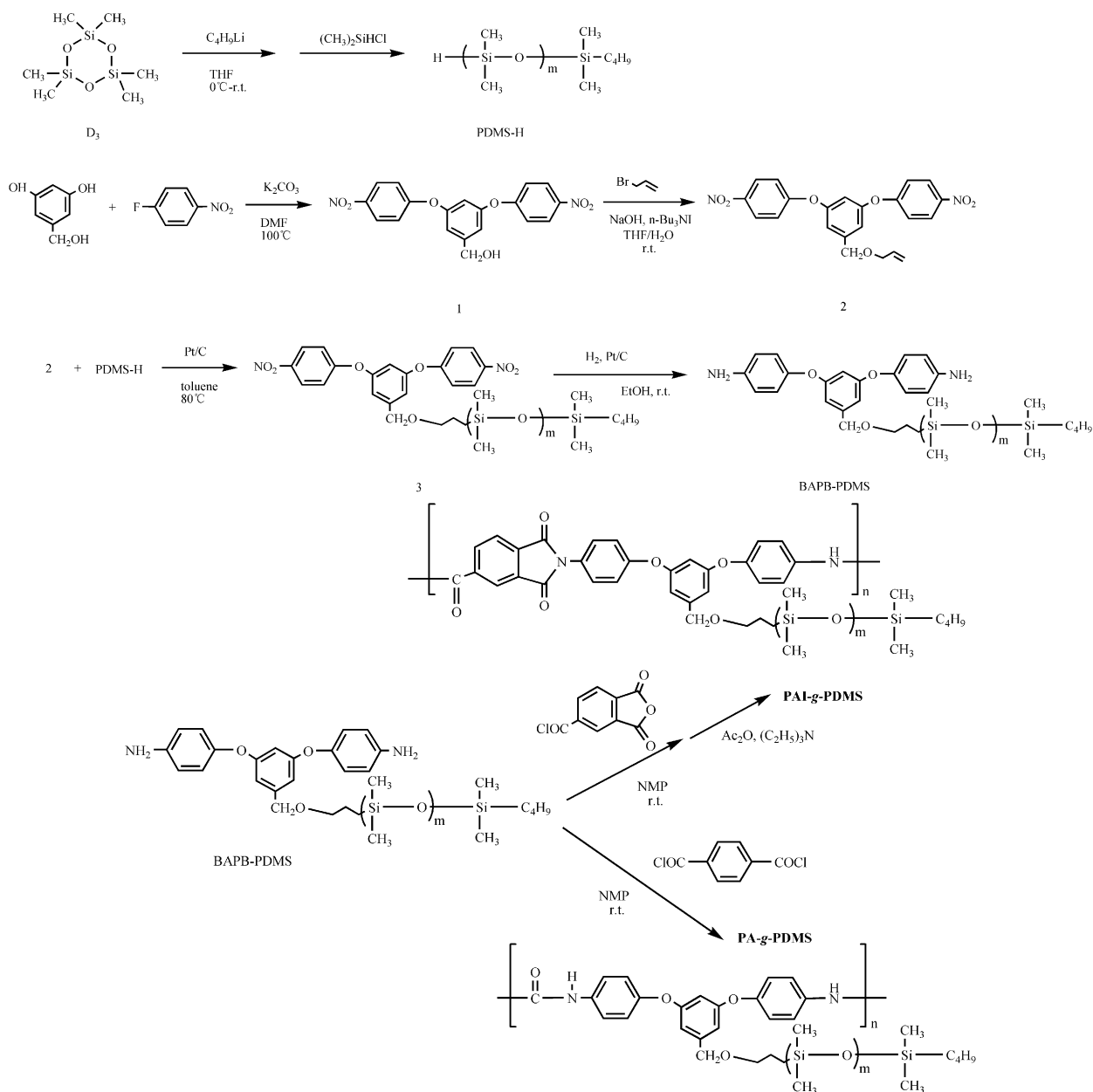


图 6 二氮封端的大分子单体 BAPB-PDMS 及其接枝共聚物 PDMS-*g*-PAI, PDMS-*g*-PA 的合成路线

Figure 6 Synthetic routes of 3, 5-bis(4 aminophenoxy) benzoyloxypopyl-terminated polydimethylsiloxane (BAPB-PDMS) and preparation of PDMS-grafted PAI and PA from the macromonomer, BAPB-PDMS

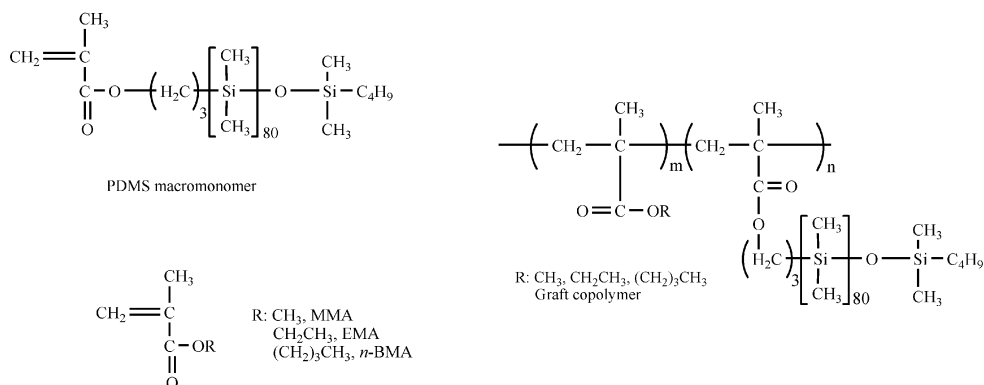


图 7 PDMS 大分子单体、单体 MMA、EMA、*n*-BMA 以及接枝共聚物 PMMA-*g*-PDMS, PEMA-*g*-PDMS, PEBA-*g*-PDMS 的分子结构

6 嵌段共聚

6.1 与酰亚胺嵌段共聚

芳族聚酰亚胺(PI)作为膜材料有如下特点: (1) 具有很高的热稳定性, 使得物质可以在较高温度下通过而得到分离; (2) 具有高的机械性能, 经得起较高的工作压力; (3) 耐溶剂和其它化学物质; (4) 由于PI结构的多样性, 针对不同的分离体系, 可以从大量现有的结构中选择得到或设计、合成新的具有高分离性能的材料^[37]。

通过PI与PDMS共聚, 制备“刚-柔”(或称“软-硬”)交替嵌段的共聚物, 可以达到相互改性、优势互补的目的。南韩的Kim等制备PDMS-*b*-PI(见图8)膜用于水中微量三氯乙烯的O-PV脱除研究^[38]。

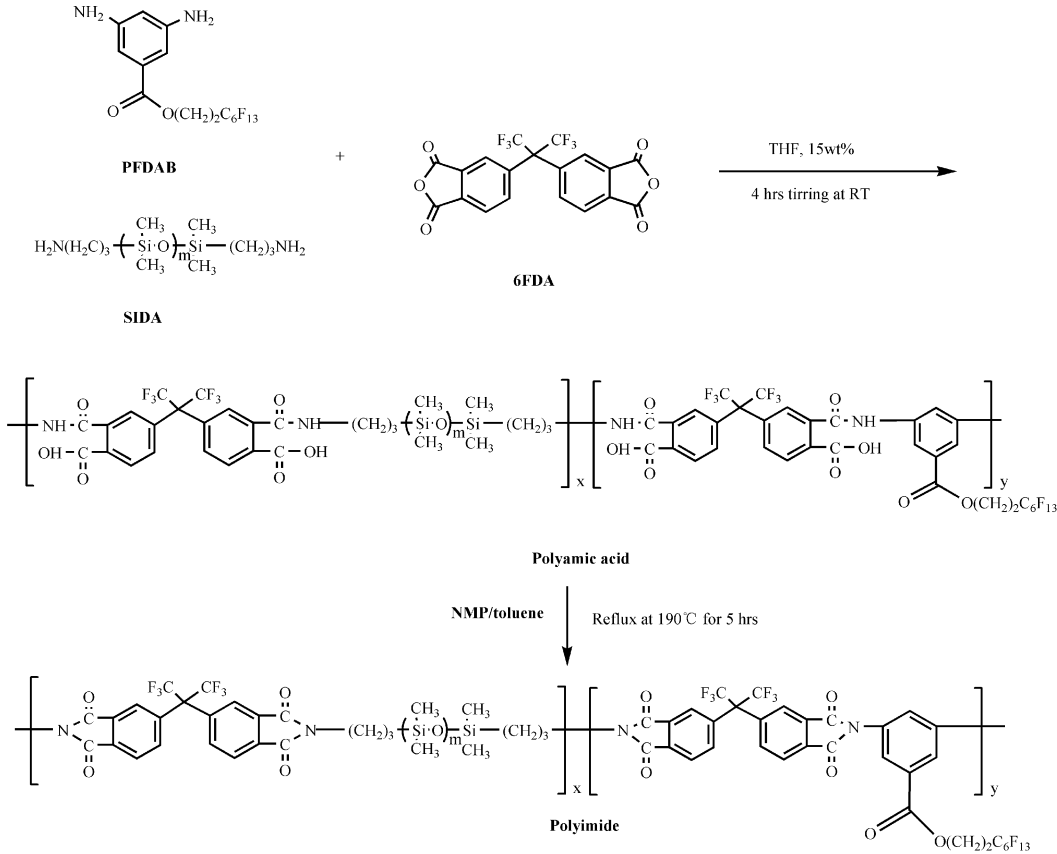


图 8 基于 SIDA、6FDA、PFDAB 的 PDMS-*b*-PI 合成路线

Figure 8 Synthetic route of PDMS-*b*-PI based on SIDA, 6FDA and PFDAB

研究发现, PFDAB100(PFDAB 与 6FDA 聚合) 具有很好的机械稳定性, 而蜡状 SIDA100(SIDA 与 6FDA 聚合) 机械强度很差, 在 O-PV 操作过程中严重变形, 因此不适宜用作 O-PV 膜材料。PFDAB、6FDA、SIDA 三者共聚得到的 SIDA50-PFDAB50、SIDA25-PFDAB75(两者的摩尔比分别为 1 :1、1 :3) 具有很好的机械强度, 在 O-PV 过程中具有很好的操作稳定性, 并且膜的渗透通量、分离因子随着共聚物中 SIDA 含量的增加而增加。

阿尔及利亚的 Kera 等采用具有不同链段长度(分子量为 900, 1500, 3000, 5000) 的氨基封端二甲基硅氧烷低聚物(ODMS)、不同的二酐(PMDA 与 6FDA)、1, 3-二氨基丙基四甲基二硅氧烷(MDMS) 共聚制备高硅氧烷含量(70% ~ 95%) 的 PDMS-*b*-PI(见图 9) 膜, 用于水中苯酚、乙醇的 O-PV 脱除研究^[39]。

结果表明, 当乙醇浓度为 5%(wt) 时, 随着 PDMS-*b*-PI 中 DMS 含量的增加, 不含氟 PDMS-*b*-PI 膜的总渗透通量保持基本不变, 但是乙醇的渗透通量却成倍增加, 即水渗透通量成倍减少, 分离因子增加; 含氟 PDMS-*b*-PI 膜的总渗透通量、水渗透通量、乙醇渗透通量都增加, 但水渗透通量增加的幅度稍微明显于乙

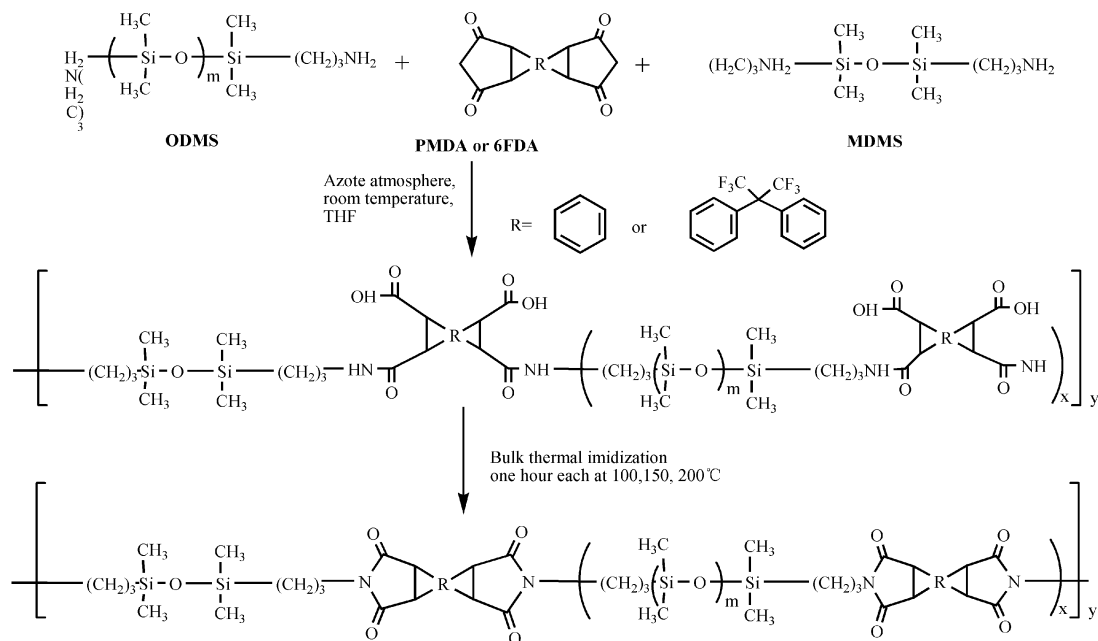


图 9 基于 ODMS、6FDA 或 PMDA、MDMS 的 PDMS-*b*-PI 合成路线

Figure 9 Synthetic route of PDMS-*b*-PI based on PMDA or 6FDA, ODMS and MDMS

醇渗透通量, 因此分离因子降低。

6.2 硅氧烷-尿嵌段共聚物

法国的 Roizard 等采用氨基封端硅油(“软段”)、二异氰酸酯(“硬段”)、二醇(扩链剂)合成新型的硅氧烷-尿嵌段共聚物, 用于水中少量丁醇的 O-PV 脱除研究^[49]。结果表明: 硅氧烷-尿嵌段共聚物具有很好的成膜性, 机械强度完全满足 O-PV 操作过程。并且水中少量的丁醇异构体很容易通过此膜的 O-PV 过程得到回收, 渗透通量和分离因子分别达到 $500\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 37。

7 结束语

优先渗透有机物的 PDMS 渗透汽化膜的改性方法中, 接枝或嵌段共聚以及超分子有机吸附剂的填充为较理想的改性方法。然而, 目前已有的研究表明: 相对于纯 PDMS 膜, 虽然改性膜的机械强度或选择性得到提高, 但同时因为刚性较大的嵌段引入或者有机吸附剂填充减少了膜的自由体积, 从而降低了膜的渗透性能。因此, 未来的研究重点应该是如何实现 PDMS 改性膜的机械强度和分离性能优势并重, 弥补 PDMS 膜现存的不足, 并实现 PDMS 膜分离性能与结构间的可调控性, 这对于能否真正实现 PDMS 膜 O-PV 过程的产业化具有至关重要的意义。

参考文献:

- [1] Lipnizki F, Hausmanns S, Ten P-K, et al. Chem Eng J, 1999, 73(2): 113 ~ 129.
- [2] Ulbricht M. Polymer, 2006, 47: 2217 ~ 2262.
- [3] Peng M, Vane L M, Liu S X. J Hazard Mater, 2003, 98: 69 ~ 90.
- [4] 蒋晓钧, 陈观文. 膜科学与技术, 2001, 21(1): 15 ~ 20.
- [5] 蒋晓钧, 曾一鸣, 施艳芳, 等. 功能高分子学报, 2001, 14(2): 133 ~ 137.
- [6] Tan X, Tan S P, Teo W K, et al. J Membrane Sci, 2006, 271: 59 ~ 68.
- [7] Tian X, Zhu B, Xu Y. J Membrane Sci, 2005, 248: 109 ~ 117.
- [8] Kim H J, Nah S S, Min B R. Adv Environ Res, 2002, 6: 255 ~ 264.
- [9] Satyanarayana S V, Shama A, Bhattacharya P K. Chem Eng J, 2004, 102: 171 ~ 184.
- [10] Li L, Xiao Z, Tan S, et al. J Membrane Sci, 2004, 243: 177 ~ 187.
- [11] Hong Y K, Hong W H. J Membrane Sci, 1999, 159: 29 ~ 39.

[12] Xiangli F, Wei W, Chen Y, et al. J Membrane Sci, 2008, 311: 23~33.

[13] 姜忠义, 李多, 贾琦鹏. 膜科学与技术, 2002, 22(3): 43~47.

[14] 王任, 汤晓玉, 杨晶, 等. 有机硅材料, 2007, 21(2): 61~64.

[15] 叶宏, 杜中杰, 张晨, 等. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 156~162.

[16] Panek D, Konieczny K. Sep Purif Technol, 2007, 57: 507~512.

[17] Li L, Xiao Z, Zhang Z, et al. Chem Eng J, 2004, 97: 83~86.

[18] Peng F, Jiang Z, Hu C, et al. Sep Purif Technol, 2006, 48: 229~234.

[19] Neke S A, Sawant S B, Joshi J B, et al. J Membrane Sci, 1995, 107: 23~33.

[20] Jang H, Nguyen O T, Ping Z, et al. Mater Res Innovat, 2001, 5: 101~1096.

[21] Boom J P, Pünt IGM, Zwijnenberg H, et al. J Membrane Sci, 1998, 138: 237~258.

[22] 王康, 余江, 刘会洲. 过程工程学报, 2007, 7(4): 684~688.

[23] 徐国强, 余江, 王康, 等. 化工学报, 2007, 58(2): 391~395.

[24] 徐国强, 余江, 王康, 等. 过程工程学报, 2007, 7(1): 44~48.

[25] 周志军, 蔡荣锡, 柳能军, 等. 化学进展, 2007, 19(9): 1436~1442.

[26] 方志平, 姜忠义. 化工学报, 2006, 57(4): 843~848.

[27] Uragami T, Meotoiwa T, Miyata T. Macromolecules, 2003, 36(6): 2041~2048.

[28] Uragami T, Meotoiwa T, Miyata T. Macromolecules, 2001, 34(19): 6806~6811.

[29] Wu H, Liu L, Pan F, et al. Sep Purif Technol, 2006, 51: 352~358.

[30] Bennett M, Brisdon B J, England R, et al. J Membrane Sci, 1997, 137: 63~68.

[31] Wu P, Field RW, England R, Brisdon BJ. J Membrane Sci, 2001, 190: 147~157.

[32] Wu P, Field RW, Brisdon BJ, et al. Sep Purif Technol, 2001, 22~23: 339~345.

[33] Konieczny K, Bodzek M, Panek D. Desalination, 2008, 223: 344~348.

[34] Luo Y, Tan S, Wang H, et al. Chem Eng J, 2008, 137: 496~502.

[35] Nagase Y, Ando T, Yun C M. Reac Func Polym, 2007, 67: 1252~1263.

[36] Uragami T, Yamada H, Miyata T. J Membrane Sci, 2001, 187: 255~269.

[37] 丁孟贤. 聚酰亚胺—化学、结构与性能的关系及材料. 北京: 科学出版社, 2006, 671.

[38] Chang B J, Chang Y H, Kim D K, et al. J Membrane Sci, 2005, 248: 99~107.

[39] Krea M, Roizard D, Mouki-Mostefa N, et al. J Membrane Sci, 2004, 241: 55~64.

[40] Schnabel S, Roizard D, Nguyen T, et al. Colloid Surface A, 1998, 138: 335~343.

Progress in Modification of Organic Permselective Poly(dimethyl siloxane) Pervaporative Membranes

JIANG Xue, QI Yuan-jing, LI He, WANG Shu-gen, TIAN Xiu-zhi^{*}
(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs), e. g., benzene, toluene, trichloroethylene, chloroform and phenol, in several industrial wastewaters, e. g., chemistry, pharmacy, electron, petroleum, printing, dope and textile, can be effectively removed by a membrane separation technology named as organophilic pervaporation. Membrane is the core part of an organophilic pervaporation process. And the separation properties of a given membrane used for organophilic pervaporation depend on the inherent separating properties of the membrane material. At present, poly (dimethyl siloxane) (PDMS) is the most widely applied membrane material in organophilic pervaporation. Progress in modification of the organic permselective PDMS pervaporative membrane was reviewed in this paper. And its development and prospect were described.

Key words: Organic permselective; Pervaporation; Poly(dimethyl siloxane) ; Membrane; Modification