



有机液体优先透过渗透 汽化膜及其过程

王信玮 陈观文

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 本文回顾了近10年来有机液体优先透过渗透汽化膜的研究与发展状况。包括各种欲分离体系及膜材料的选择、膜的渗透汽化特性表征、影响膜分离性能的各种因素、以及近年来有机液体优先透过PV膜的一些研究成果。

关键词 有机液体优先透过PV膜, 膜材质, 结构与性能, 影响因素

渗透汽化过程(Pervaporation, 简称PV)作为膜分离技术的一个重要组成部分发展很快, 作为水优先透过PV膜材质有聚乙烯醇(PVA)、壳聚糖、藻酸钠、纤维素等^[1~4]。这方面的研究很多, 并由德国GFT公司在1984年依此制作了第一套工业化装置, 但作为有机液体优先透过PV膜的研究, 主要集中在近几年的工作。有机液体优先透过分离膜区别于水优先透过膜的特点在于:

(1) 前者主要应用在有机液含量较低〔一般<15(wt)%〕的有机液/水混合体系的分离, 因为搬迁少量的有机物而实现混合体系中两种组分的分离, 比搬迁大量的水实现分离在能量消耗上要合算得多;

(2) 膜的分离系数不高($\alpha_{\text{org/w}} < 50$), 而水优先透过膜分离系数可以高达几万。原因在于水分子的尺寸很少, 在分子膜中扩散速度比有机物快, 因此, 在水优先透过膜分离时, 分离系数往往很高;

(3) 膜材质的类型不同。有机液体优先透过膜多是极性不高、表面能低的高分子(诸如含硅、含氟高分子及其改性聚合物)。而水优先透过膜则要求膜材质与水有较大的亲和力, 因此, 含极性的、易形成氢键的基团的高聚物或聚电解质比较有利。

高分子PV膜的性能常以分离因子 α 和渗透速率 $J(\text{g} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 来表征, 对于二元体系

的分离, 定义:

$$\alpha = [C_p/(1 - C_p)]/[C_f/(1 - C_f)] \quad (1)$$

$$J = (Q \cdot \delta)/(A \cdot t) \quad (2)$$

式中 C_p ——优先透过组分在透过液中的质量百分数, %;

C_f ——优先透过组分在供给液中的质量百分数, %;

Q ——渗透液的总质量, g;

δ ——膜厚, m;

A ——PV膜的面积, m^2 ;

t ——渗透汽化时间, h。

渗透汽化的传质过程包括4个连续步骤:

(1) 渗透组分从溶液进入溶液-膜界面;(2) 组分在溶液及膜之间的分配;(3) 组分在膜中的扩散;(4) 组分从透过液侧膜界面脱吸附。这就是所谓“溶解-扩散”机制(如图1)。

1 应用领域

有机液优先透过PV膜分离技术多应用于常规的蒸馏、精馏、吸附或其他膜分离法难于奏



王信玮 1971年生于江西省。1989~1993年在成都科技大学高分子材料与工程系攻读学士学位, 毕业后考入中国科学院化学所攻读硕士学位, 从事有机混合液的渗透汽化膜分离研究。

效或处理成本太高的有机液/水分离场所。

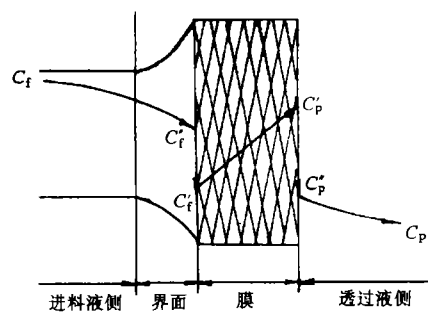


图 1 膜分离机制
‘—膜中;”—界面

1.1 环境保护

由于工业生产的污染,原本很洁净的水源(如地下水)也受到多种有机物的污染。这些有机物的含量一般较低,用常规的蒸馏等法能耗大且不说,效果也不理想,而使用 PV 膜法,可很容易使水中有机物浓度下降 1~2 个数量级。如 PEBA (Poly-ether-block-amide) 膜可使含 0.06% 的 1-丁醇水溶液中的醇含量下降到原来的 1/25^[5]。又如工业废水含酚是一个比较严重的问题,由于酚是一个高沸点物质,因此蒸馏等法难以将它去除,而使用膜法据悉可将水中酚含量从 0.08% 降至 0.007%^[6],如将 PV 过程和 RO (反渗透) 过程结合起来,则可将酚含量降至 0.002%^[7]。

1.2 膜反应器

在生物发酵制取乙醇的过程中,当发酵液中乙醇含量达到一定限度[10(wt)%],会严重抑制发酵过程的进行。如使用醇优先透过的 PV 膜连续不断地从发酵罐中分离乙醇,使发酵液保持低醇含量,可保证生产过程一直维持在高效状态^[8,9]。

1.3 同系物或同分异构体分离

在烯烃工业或直链重整芳构化中,都有大量结构相似、性能相近的同系物或同分异构体产生,常规的精馏、深冷分离投资大、耗能多,如使用 PV 膜分离,可节省相当的费用和能量,而

且简化了工艺控制过程^[10,11]。

1.4 贵重有机液体及热敏性有机物的富集及回收

这类物质的处理使用 PV 膜法尤其适合,因为欲处理物量一般不大,在加热时也许还易发生其他化学变化。如使用聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 膜从水中富集回收 D(-) 和 D(+) 甲基-2-羟乙基酮以及 D(-)、L(+) 和消旋的 2,3-二丁醇^[12]。

1.5 无醇饮料的制备

随着人们对健康的日益关注,在德国等发达国家兴起了无醇啤酒及其他无醇饮料[醇含量低于 0.5(wt)%]。传统的脱醇法是蒸馏及真空蒸发。新的方法即采用 PV 膜分离法^[13,14],可避免饮料中其他香嗅物(如乙酸乙酯)在蒸馏及真空蒸发时逸出。

2 欲分离体系的组成

有机液优先透过 PV 膜的分离对象,从应用的要求和现有的报道来看,主要分为有机液/水体系,有机液/有机液体系等双组分体系。

2.1 有机液/水体系

2.1.1 挥发性有机液的水溶液 这类物质具有较大的饱和蒸气压,如醇类、酯类、酮类、卤代烃类。常见的分离体系见表 1。

表 1 常见的挥发性有机液/水体系及其组成

分离体系	有机物含量 (wt)%	分离体系	有机物含量 (wt)%
甲醇/水	1~10	二恶烷/水	5~10
乙醇/水	5~10	乙酸乙酯/水	5~10
n-丙醇/水	1~10	乙腈/水	5~10
i-丙醇/水	1~10	氯仿/水	5~10
n-丁醇/水	1~10	三氯乙烯/水	<0.5
t-丁醇/水	1~10	四氯乙烯/水	<0.5
丙酮/水	5~10	二乙胺/水	
甲乙酮/水	5~10	吡啶/水	

在这些欲分离体系中,以乙醇/水体系研究得最多。

2.1.2 低挥发性有机物的水溶液 这些有机化合物往往沸点很高,普通方法较难分离,例如

含酚、苯甲酚等的水溶液。表2列出了一些高沸点有机物/水体系的分离性能^[6]。

表2 PEBA膜对高沸点化合物的渗透汽化分离性能

组分	20℃水中溶解度 mmol/L	沸点,℃	β 有机液/水
苯甲酸	23.7	249	20
苯酚	892	182	75
2-甲酚	231	191	150
2,5-二甲酚	18	211.5	210
对-叔丁基酚	5.3	237	250
邻-氯代苯酚	21.8	175	265
甲苯	0.54	110.6	275
百里酚	5.3	233	380
苯乙烯	2.88	145	690
邻-二氯苯	0.34	180.5	1000
邻-硝基苯酚	14.4	215	270

PEBA膜厚46 μ m,操作温度50℃; $\beta=C_p/C_t$

2.2 有机液混合体系

2.2.1 芳香族化合物/脂肪族或脂环族化合物体系 这类体系大量存在于直链烷烃异构重整制备芳香化合物过程中,常见的有苯/环己烷、甲苯/环己烷、甲苯/己烷、苯/己烷等体系。

2.2.2 烷烃/烯烃体系 这类体系主要产生于乙烯工业中,由于长链烷烃、烯烃、热裂解而产生的同碳数烷、烯烃及其同系物,如丁二烯/异丁烯体系^[15]等。

2.2.3 同分异构体体系

如二甲苯的3种异构体混合体系——异丁醇/叔丁醇/2-丁醇三元混合体系。

3 膜材质

寻求低极性、低表面能的高聚物作为有机液优先透过PV膜材料是适宜的。膜的疏水性可用与水的表面接触角来表征(θ), θ 角越小表明材料的疏水性越大。含氟和含硅高聚物以及聚烯烃都有较小的 θ 角,因此它们是适宜作有机液优先透过PV膜的材质。大部分工作目前也主要集中在这几类材质上。

3.1 硅橡胶及其改性物

PDMS(聚二甲基硅氧烷)是一种综合性能较好的有机液优先透过膜材料,GFT公司已有PDMS复合膜投放市场。对于7(wt)%的乙醇水溶液、在30~60℃之间,其 α_{EtOH/H_2O} 为10左右,渗透通量为79~136g/(m²·h)^[16]。充填硅铝沸石的PDMS可望使分离系数得以提高^[17]。此外,也有采用PDMS-PSu(聚砜)嵌段共聚物作为膜材质的^[18]。

俄罗斯、白俄罗斯、乌克兰等国普遍采用聚硅三甲基乙烯(PVTMS)作为有机液优先透过膜材料,其分离性能较PDMS差, α_{EtOH/H_2O} 小于6^[19]。

3.2 聚取代炔烃

聚取代炔烃的工作始于Masuda等^[20]。这类聚合物由于主链存在同共轭体系相同的结构(但不表现出共轭双键的性质^[21]),主链非常僵硬,而且此类聚合物往往带有较大的取代基(如—SiMe₃、—Ph),因此自由体积(尤其是过剩自由体积)比常规的玻璃态聚合物要高得多,为传质过程中实现快速扩散提供了可能,使得渗透组分在这类材质中具备较大的通量。

迄今研究得比较多的聚取代炔烃为聚硅三甲基丙炔(PTMSP)、聚苯基丙炔(PPP),用于分离各种极性溶剂/水混合体系。图2描述了几种有机溶剂/水体系通过PTMSP膜的渗透汽化性能^[22]。PTMSP的分离性能同PDMS相当,优于其他聚取代炔烃。

PTMSP由于分子内的自由体积较大,因而选择分离性并不高。为了改善其分离性能,

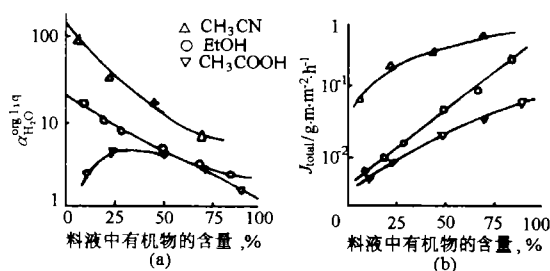


图2 有机液/水混合体系透过PTMSP的PV特性
随进料液浓度变化关系(30℃,13.3Pa)

Matsui 等人作了一系列的基于 PTMSP 的改性工作^[23~26]。其一是对 PTMSP 接枝 PDMS, 由于 PDMS 有较高的选择性, 因而使改性物的选择分离性得到改善; 其二是 PTMSP 的硅烷基化; 此外是将 PTMSP 和 PDMS 进行共混。

使 PPP 接枝 PDMS, 同样可以改进 PPP 的选择分离性能^[27]。

3.3 含氟聚合物及其改性物

含氟聚合物是除含硅化合物之外的另一大类有机液优先透过 PV 膜材料。以 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 通过等离子体法共聚得到的复合膜, 是醇优先透过膜, 其分离系数 $\alpha_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}}$ 为 4 至 7, 而 J 为 $10 \sim 10^{-2} \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ [料液中乙醇浓度为 4.8 (wt)%]^[28]。PVDF(聚偏二氟乙烯)也表现为有机物优先通过^[29]。一种分离系数比较高的含氟高分子是以苯乙烯-甲基丙烯酸-2-(4-硝基苯)-乙酯为骨架、接枝苯乙烯-FAA(FAA 为含氟取代烷氧基团的丙烯酸酯)共聚物的产物, 对于乙醇/水体系其分离系数可高达 45.9, 这是迄今为止最高的分离系数^[30]。

3.4 苯乙烯-丙烯酸酯共聚物

共聚物中苯乙烯部分是疏水的, 丙烯酸酯 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$) 中 R 基团为一烷基时, 也具有疏水性, 因此通过选取不同的 R 基团和调整苯乙烯及丙烯酸酯的单体比, 其共聚物膜呈现有机液优先透过特性。表 3 列举了几种不同 R

基团共聚物对乙醇/水体系的分离性能。和这些共聚物相似的是, 作为常用材质的甲基丙烯酸酯-苯乙烯共聚物也表现出醇优先透过性能^[31]。

3.5 聚烯烃和聚二烯烃

可以预测, 聚烯烃及聚二烯烃由于它们的弱极性, 有利于对有机液的优先透过。曾有辐射聚乙烯^[34]、聚丁二烯^[35]、EVA 共聚物^[36]对有机液分离特性的报道。总的说来, 这类材料的分离性能较差, 不是有机液优先透过膜材质的研究方向。

表 3 几种不同 R 基团的苯乙烯-丙烯酸酯共聚物对乙醇/水体系的 PV 性能

—R	料液中醇浓度 (wt)%	$\alpha_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}}$	Q g/(m ² ·h)	参考文献
—Ph	30	—	—	[32]
—C ₆ H ₁₂	30	5.2	10	[32]
—CMe ₃	10	2.1	40	[33]

$T=35^\circ\text{C}$; 下游压力为 330Pa。

3.6 杂环聚合物

以芳杂环聚合物作为 PV 膜材质的研究较少, 陈观文等研究了聚苯基喹恶啉对水/异丙醇、甲苯/乙醇等体系的分离性能^[37]。Perry 等人曾用芳香聚酰亚胺从烷烃中分离烯烃、二烯烃及芳香烃^[38]。

除此之外, 还有诸如聚苯醚^[39]、聚氨酯^[40]等作为膜材质的报道。表 4 中列举了一些高聚物对乙醇/水体系的 PV 分离性能。

表 4 一些高聚物对乙醇/水体系的 PV 分离性能

膜材质	料液浓度, (wt)%	温度, $^\circ\text{C}$	$J \times 10^4$ g, m/(m ² ·h)	$\alpha_{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}}$	参考文献
PDMS	7	25	20.5	11.8	[41]
PDMS+硅铝石 (60/40)	5	22.5	36 ^①	14.9	[17]
PDMS/PTMSP 共混 (3/97)	5	30	450~500 ^①	16~17	[42]
PDMS-PSu 嵌段	10	25	600~700 ^①	7.7	[18]
PPP 接枝 PDMS	7.28	30	5.53	22.5	[27]
PTMSP	7	25	11.2	11.2	[43]
	10	30	45.0	12.0	[44]
PTMSP/PBTMSP	7	60	2728 ^①	17.9	[45]

(续表)

膜材质	料液浓度, (wt) %	温度, °C	$J \times 10^4$ g·m/(m ² ·h)	α_{EtOH/H_2O}	参考文献
PTMSP-SiMe ₃	6.23	50	236	17.6	[26]
PTMSP 接枝	7.14	30	24.5	28.3	[25]
PDMS					
PVDMS	10	37	—	5.5	[29]
St-HdFDA ^② (88/12)	8	30	16.9	45.9	[24]
等离子聚合全氟聚丙烯	4.8	—	7.53	7.31	[46]
St-DMA 接枝共聚	7	25	2.70	25.4	[47]

① g/m²·h; ② 苯乙烯-十二氟丙烯酸酯; 括号中的数字为摩尔比。

4 渗透汽化过程的影响因素

渗透汽化过程各特性参数 S 、 D 、 P (S 为吸附系数, P 为渗透系数, D 为扩散系数) 等决定着渗透汽化性能。因此凡是影响到 S 、 D 变化的因素, 必然影响到渗透汽化分离膜的最终性能。这些因素包括温度、压力、料液浓度、膜的物理结构以及渗透组分的分子大小、形状、极性等, 可以用一个简单的关系式表示影响渗透系数 P 的因素

$$P(i, k) = F(i) \cdot G(k) \cdot H(i, k) \quad (3)$$

式中 i ——聚合物;

k ——渗透剂。

因子 F 取决于聚合物材料的属性, 因子 G 体现出渗透组分特性的影响, H 因子源于膜材质与渗透组分的相互作用。

4.1 膜材质的物理结构

聚合物材料从凝聚态结构上看, 橡胶态和非玻璃态聚合物有利于有机物优先透过, 而玻璃态聚合物有利于水优先透过, 半晶聚合物分离性能取决于非晶区的结构。

4.1.1 橡胶态聚合物 这类聚合物的玻璃化温度低, 分子链处于蜷曲状态, 交联点之间链段处于不停的振动及持续的运动中(类似于液体分子的行为), 从而在聚合物分子内部形成一个连续不停运动着的通道, 使得欲分离组分在膜中扩散速度很快, 吸附溶解为速率步骤。膜的分离性能取决于组分在膜面的吸附及溶解行为。

4.1.2 玻璃态聚合物 玻璃态聚合物由于 T_g

高, 分子链在液体透过温度下仍是刚硬的, 链段运动较弱, 因此在膜中不存在直接的自由通道, 致使组分在膜中扩散路径比膜的厚度大得多。这时扩散运动成为影响膜分离性能的决定因素。换言之, 渗透组分的分子尺寸大小成为分离的主要影响因素。

4.1.3 半晶聚合物 一般而言, 聚合物晶区密度总是大于非晶区密度, 晶区分子链排列规整、紧密, 分子链间相互作用大, 自由体积小, 因此即便小分子也不易通过这些区域。起分离作用的是非晶区域, 但由于渗透组分的存在可引起晶区的变化(晶区的崩解、晶型转变、解取向结晶)^[48,49], 使半晶聚合物表现出不同于玻璃态聚合物的分离特性规律。

4.1.4 填料改性体 填料的存在不仅减少了可利用的渗透空间, 而且使扩散路径变长, 扩散速度和渗透通量也随之下降。例如硅铝沸石填充 PDMS 体系分离乙醇/水时, 水通量 Q 和醇通量 Q 都低于未填充填料的 PDMS 膜(见图 3)。

4.2 渗透组分的性质

4.2.1 分子的形状和尺寸 基于通道理论, 分子的大小及形状影响着分子通过这些通道的概率, 链状分子比枝链分子通过几率大, 平面分子较立体结构分子易通过, 因为通道可以约束链状分子和平面结构分子, 使其以合适的角度及构象进入通道, 而枝链分子构象改变困难, 立体阻碍较大, 不易进入通道。对于有机物优先透过分离来说, 由于水分子体积小, 易通过膜内通

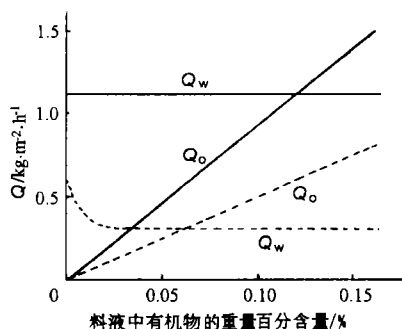


图 3 有机物水溶液透过 PDMS 膜及其硅铝沸石填充改性体的分通量 Q_o 和 Q_w 。
实线—PDMS; 虚线—硅铝沸石填充 PDMS

道,而有机物分子尺寸较大,难以通过,因此扩散对于有机液/水体系的有机液优先分离起不利作用。

4.2.2 分子极性和分子间偶合效应 渗透组分间偶合效应来源于分子间较强的相互作用。某一组分的运动引起另一组分的同向迁移,这种效应对于吸附、扩散影响很复杂,对于选择性的提高是不利的。

4.3 操作温度的影响

在温度变化范围不大时,渗透、吸附、扩散系数可用 Arrhenius 方程描述^[50]

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT) \quad (4)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (5)$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (6)$$

式中 E_p ——渗透表观活化能;
 E_D ——扩散的表观活化能;
 ΔH_s ——对应的溶解热。

由于

$$P = D \cdot S$$

因此

$$E_p = E_D + \Delta H_s \quad (7)$$

$$P_0 = D_0 \cdot S_0 \quad (8)$$

以上关系式没有多少理论上的意义,但在一定的温度范围内作为预测 P 、 D 、 S 的经验式具有参考价值。

温度范围较宽时,各渗透组分的 D 、 S 随温度的变化趋势及程度各不相同,因此要预测选

择性的变化是困难的。但 P 会随温度的升高而增大,因为温度的升高会使自由体积增大,使聚合物分子链活动性提高,促进了内部通道的形成。

4.4 料液浓度的影响

Bert 等研究了浓度对渗透汽化分离性能的影响,并得出了扩散系数的“六系数指数模型”^[51]

$$D_i = D_i^0 \exp(A_{ii}C_i + A_{ij}C_j) \quad (9)$$

$$D_j = D_j^0 \exp(A_{jj}C_j + A_{ij}C_i) \quad (10)$$

式中 i, j ——组分 i, j ;

D_i^0, D_j^0 ——指前因子;

A_{ij} ——与两组分之间相互作用有关的参数;

C_i, C_j ——组分在膜中的区域浓度;

A_{ii}, A_{jj} ——与纯组分性质相关的参数。

当组分 i, j 之间的相互作用很弱时(无偶合效应)

$$D_i = D_i^0 \exp(A_{ii}C_i) \quad (11)$$

$$D_j = D_j^0 \exp(A_{jj}C_j) \quad (12)$$

浓度的影响在于,一方面,有机小分子进入聚合物内同高分子链结合,替代了部分分子链间的相互作用,增强了链活动性能;另一方面,小分子进入分子链间占有一定的体积,使高分子链间距扩大,削弱了分子链间的作用力,为高分子链段运动提供了更大的活动空间。这两个因素使得浓度的增加有利于通量的增加,而通道的扩大也会使选择性下降,但不排除由于分子簇的形成而造成的对选择性影响的干扰性。

4.5 温差极化和浓差极化效应

在渗透汽化过程中,由于惰性组分通过溶液-膜界面的速度小于优先通过组分,使惰性组分在供给液侧膜表面积累,其浓度高于本体溶液,依据 Nernst 分配定律,进入膜中优先通过组分浓度将下降,膜两侧浓度差下降,使传质阻力增加,渗透速率下降。这种情况对于低浓度有机溶液的 PV 分离影响较大,必须非常小心才能控制浓差极化。

高分子膜不是热的良导体,因此沿着垂直

膜表面的方向存在着从供料液侧到透过液侧的温度梯度,形成热传递阻力,不利于传质过程。

5 结束语

有机液渗透汽化膜分离技术较之于水优先透过膜分离在环境保护、生物发酵液分离、水源处理等方面具有更加实际的应用价值,它是一种能耗低、资金投入少、操作简便、生产灵活的分离技术。它诱人的应用前景有待于研究工作者们的进一步探索和开发。

6 参考文献

- 1 Nobrega R, Habert A C, Carcia M E F, Esposito R J. Proc 3rd Int Conf PV Pro Chem Ind. 326
- 2 Karakane H, Tsuyumate M, Macade Y, et al. Proc 3rd Int Conf PV Pro Chem Ind. 194
- 3 Aptel P, Cuny J, Jozefowicz J, Morel G, Neel J. J Appl Polym Sci, 1972, (16): 1061
- 4 Kawarda H, et al. Polymer Bulletin, 1990, (245): 551
- 5 Bengtson G and Boddeker K W. Proc 4th Int Conf PV Pro Chem Ind. 439
- 6 Boddeker K W and Bengtson G. J Membrane Sci, 1990, (53): 143
- 7 Rautenbach R and Klatt S. Proc 5th Int Conf PV Pro Chem Ind. 392
- 8 Ichi Nakao Shin, Saiton F, Asakura T, Toda K, et al. J Membrane Sci, 1987, (30): 273
- 9 Ishihara K, Kogure R and Matsui K. Kobunsh Ronbunshu, 1986, (43): 779
- 10 Randi W Wytcherly, Mc. Candless F P. J Membrane Sci, 1992, (67): 67
- 11 Boddeker K W, Bengtson G, J Membrane Sci, 1990, (54): 1
- 12 Dettwiler B, Dunn L J, Prenosil J E. Proc 5th Int Conf PV Pro Chem Ind. 308
- 13 Kimmerie K, Gudernatsch W. Proc 5th Int Conf PV Pro Chem Ind. 291
- 14 Leirentjes J T F, Harbrecht J G, Hamemaj J H. J Membrane Sci, 1989, (27): 333
- 15 Brun J L P, Bulvestre G, Kergreis A and Guilloa M. J Appl Polym Sci, 1974, (18): 1663
- 16 Garcia M E F, Habert A C, et al. Proc 5th Int Conf PV Pro Chem Ind. 319
- 17 Hennepe H J, Bargeman D, Mulder M H J et al. J Membrane Sci, 1989, (35): 39
- 18 Okamoto K, Butsuen A et al. Polym J, 1987(19): 747
- 19 Ageev Ye P and Sekacheva N V. Vestn Mosk Univ Ser 2 Khimiya, 1986, (27): 432
- 20 Masuda T, Isobe E, Higashimura T. Macromolecules, 1985, (18): 845
- 21 Savoca A C, Surnamer A D and Tien Chao - feng. Macromolecules, 1993, (26): 6211
- 22 Masuda T, Takatsuka M, Tang Ben - zhong, et al. J Membrane Sci, 1990, (49): 69
- 23 Ishihara K, Kogure R and Matsui K. Kobunshi Ronunshu, 1986, (43): 779
- 24 Ishihara K and Matsui K. J Appl Polym Sci, 1987, (34): 437
- 25 Nagase Y, Ishihara K and Matsui K. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1990, (28): 377
- 26 Nagase Y, Takamura Y and Matsui K. J Appl Polym Sci, 1991, (42): 185
- 27 Nagase Y, Mori S and Matsui K. J Appl Polym Sci, 1989, (37): 1259
- 28 Masuoka T, Mizoguchi K, Hirase O. Proc 3rd Int Conf PV Pro Chem Ind. 143
- 29 Lee Y M, Bourgeois D and Belfort G. J Membrane Sci, 1989, (44): 161
- 30 Ishihara K, Matsui K. J Appl Polym Sci, 1987, (34): 437
- 31 Yoshikawa M, Yukoshi T, et al. Maku(membrane), 1987, (12): 158
- 32 Yashikawa M, Ohsawa T and Masataka. J Polym Sci Polym Letter, 1988, (26): 89
- 33 Yoshikawa M, Ohsawa T, Tangaki M, Eguchi W. J Appl Polym Sci, 1989, (37): 299
- 34 Nagy E, Stelmaszek J and Ujhidy A. Proceeding of the STRESA Conf. 563
- 35 Brun J P, Harehet B, Guilloe et M. Compt Rend Acad Sci, 1977, (284): 61
- 36 Garcia M E F, Habert A C, Nobrega R, et al. Proc 3rd Int Conf PV Pro Chem Ind. 319
- 37 Chen Guanwen, Lu Fengcai, et al. Proc 3rd Int Conf PV Pro Chem Ind. 188
- 38 Perry E, Strazik W F. U S Patent, 3, 789, 079 (Jan 29, 1974)
- 39 Schauer J. J Appl Polym Sci, 1994, (53): 425
- 40 Ohst H, Hildenbrand K and Dhein R. Proc 5th Int Conf PV Pro Chem Ind. 7
- 41 Eustache H and Histi G. J Membrane Sci, 1980, (8): 105

(下转第 185 页)

- 29 Scherf U, et al. *Macromol Chem, Rapid Comm*, 1991, 12, 489
- 30 Rehahn M, et al. *Macromol Chem*, 1990, 191: 1991

Light-emitting Diodes Based on Conjugated Polymers

Xie Demin, Xie Zhongwei, Wang Rongshun

(Department of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

Summary Conjugated polymers whose main chains are composed of unsaturated π -bonds have band gaps which spans the all-important visible region of the spectrum. Therefore, there are a variety of possible application to electronic devices, such as light emitting diodes. In this paper, a review is given on the basic working principles and construction and developmental prospect of electroluminescent polymer devices.

Key words Conjugated polymers, light emitting diodes

(上接第 169 页)

- 42 Kang Y S, Shin E M, Jung B, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, (53): 317
- 43 Uragami T and Saito M. *Sep Sci Technol*, 1989, (24): 541
- 44 Masuda T, Tang B Z and Higashimura T. *Polym J*, 1986, (18): 565
- 45 Inaba T, Masakuau K, et al. *Proc 4th Int Conf PV Pro Chem Ind*. 28
- 46 Uragami T, Saito M, et al. *Makromolecular Chem Rapid communication*, 1988, (9): 361
- 47 Nakamukra M, Samehima S, Kawasaki T. *J Membrane Sci*, 1988, (36): 343
- 48 Bruschke H E A, Schneider W. *Proc 5th Int Cong PV Process Chem Ind*. 54
- 49 David Fox. *Physics and Chemistry of the Organic Solid state*, Volume I. N Y, 1955
- 50 Brun J P, Larchet C, Melet R and Bulverstre G. *J Membrane Sci*, 1985, (23): 257
- 51 Psaume R, Apte P, Aurele Y, et al. *J Membrane Sci*, 1988, (36): 373

Organic Permselective Pervaproation Membrane and Processes

Wang Xinwei, Chen Guanwen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary The research and developments about organic permselective pervaporation membranes in recent years are reviewed. Both the PV characteristics of various mixture systems through different membrane materials and the interaction between membranes and liquids are discussed. Furthermore, effect factors on PV characteristics, such as temperature, composition, properties of feed, morphological structures of membrane materials, are also discussed in details.

Key words Organic permselective PV membrane, Membrane materials, Structure and properties, Effect factors