

聚电解质渗透汽化膜^{*}

邹 健¹, 孙本惠¹, 陈翠仙²

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 介绍了聚电解质渗透汽化膜的研究进展, 包括聚电解质以及聚电解质复合物的定义、特点、制备, 着重介绍了近年来开发的一些重要的聚电解质渗透汽化膜的制备方法及其分离性能。

关键词: 聚电解质; 聚电解质复合物; 渗透汽化; 膜材料

渗透汽化(Pervaporation, 简称 PV) 作为一项新兴的膜分离技术, 以其分离效率高、能耗低等优点, 近 20 年来得到了广泛的研究和应用, 有效地应用于液体混合物的分离。

渗透汽化的实质是利用高分子膜的选择透过性来分离液体混合物。按分离体系的不同, PV 技术可以大致分为三类。(1) 有机物脱水 从有机物中脱水是最早被研究与应用的, 1982 年, 德国 GFT 公司采用交联聚乙烯醇[Poly (vinyl alcohol), 简称 PVA] 膜建成了世界上第一套渗透汽化装置, 用于从乙醇中脱水^[1]。渗透汽化可以用于许多有机物如苯、四氢呋喃、己烷、环己烷的脱水。这个领域是迄今为止 PV 技术中研究最深入, 应用最为广泛的。这类渗透汽化膜主要采用亲水性材料。(2) 水中脱有机物 这一技术可用于从污水中提取和回收挥发性的有机溶剂(如苯、甲苯、酚、氯仿等), 是解决环境污染问题的一个有效途径。这类渗透汽化膜主要采用憎水性材料。(3) 有机物/有机物分离 这也是一个应用广泛的领域。这个体系又可细分为三类: 极性/非极性、极性/极性和非极性/非极性。其代表性的体系有醇与醚(如甲醇/甲基叔丁基醚 MTBE)、芳烃与烷烃、烷烃与烯烃。

由于渗透汽化膜是整个渗透汽化过程的关键部分, 膜的分离性能直接影响设备投资, 因而渗透汽化膜的开发尤其是膜材料的开发一直是渗透汽化研究的一个重点。

1 渗透汽化膜的评价与膜材料的选择

一张真正具有工业应用价值的渗透汽化膜首先要有好的分离性能, 而且应具备耐热性、耐溶剂性和长期稳定性。膜的分离性能是由渗透速率 Q ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) 和分离因子 α 表征的。 Q 和 α 直接影响到所需膜组件的膜面积。 Q 和 α 究竟需要多大, 整个渗透汽化过程才算是经济合理的(与精馏相比)。对此, Maeda^[2] 认为, 对于有机物脱水, 可以将 GFT 膜的分离性能作为一个初步的目标值。因为 GFT 有商业化应用的渗透汽化膜器。GFT 膜的性能结果如表 1 所示。

表 1 已发表的 GFT 膜的分离性能^[2]

料液乙醇含量/(%) (wt)	温度/℃	分离因子 α	渗透速率 Q ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	参考文献
95	100	~ 1000	500	3
95	70	~ 500	120	4

作者简介: 邹健, 男, 1975 年 8 月生于四川省乐山市, 2000 年获工学硕士学位。研究方向为渗透汽化膜材料。

实际上, 由于分离体系不同, 对于 Q 和 α 的要求也不同, 受许多因素影响, 如优先透过组分在原料液中的浓度、透过液中对优先透过组分和非优先透过组分的浓度要求、透过液中优先透过组分和非优先透过组分是否需要回收等等。对于有机物脱水体系, 尤其是在微量水脱除时, 较高的渗透速率更为重要。

除了分离性能外, 膜在热的有机物中的长期稳定性也很重要, 这是由于渗透汽化分离的体系大多含有机溶剂, 为了提高渗透速率, 往往需要将料液加热(如 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$)。

目前, 指导膜材料选择还没有很好的理论可以遵循, 只有几种半经验的理论^[3]。

(1) 溶度参数法

物质的溶度参数可用其偶极力、色散力、氢键力有关的三个分量 δ_p 、 δ_d 、 δ_h 来表示:

$$\delta = \delta_p + \delta_d + \delta_h$$

两种物质 i 和 j 的溶度参数差 Δ_{ij} 可用下式来描述:

$$\Delta_{ij}^2 = (\delta_{di} - \delta_{dj})^2 + (\delta_{pi} - \delta_{pj})^2 + (\delta_{hi} - \delta_{hj})^2$$

物质 i 与 j 的化学结构越相似, 其互溶性就越大、溶度参数 Δ_{ij} 就会越小。在渗透汽化分离中, 被分离二组分 A、B 与膜 M 的溶度参数差为 Δ_{AM} 和 Δ_{BM} , 定义膜材料选择系数 $K = \Delta_{AM} / \Delta_{BM}$ 。若 $K > 1$, 说明 B 为优先渗透组分; $K < 1$, A 为优先渗透组分; $K = 1$, 无优先渗透组分, A、B 不能进行渗透汽化分离。

在二元混合物 A 与 B 中, 若期望 B 为优先渗透组分, 则 B 与膜 M 的亲合力应大于 A 与 M 的亲合力。但 B 与 M 的亲合力又不能过强, 否则, 一方面由于 B 对膜的溶胀有可能造成膜的机械强度下降甚至丧失; 另一方面由于 B 在膜内被吸附滞留反而使分离性能降低。

表 2 一些膜材料和溶剂的溶度参数

膜材料或溶剂	溶度参数/($\text{J}^{1/2} \cdot \text{mL}^{-1/2}$)			
	δ_d	δ_p	δ_h	δ
醋酸纤维素 (CA)	15.6	16.0	12.9	26.0
聚乙烯醇 (PVA)	16.0	26.4	24.0	39.1
水	15.6	16.0	42.4	48.0
甲醇	15.2	12.3	22.3	29.7
乙醇	15.8	8.8	19.5	26.7

应当指出, 用溶度参数法选择膜材料, 在某些情况下可以作出正确估算, 但在许多情况下与实际不符, 但溶度参数法在缩小膜材料选择范围上具有一定的意义。

(2) 定性亲水憎水理论

当以某种膜材料 M 来分离 A、B 二组分混合物时, M 与优先渗透组分 B 之间存在一种亲合力。对于有机水溶液体系, 可以用高分子物中的亲水官能团与憎水官能团来表示这种亲合力。按照亲、憎水理论, 调节膜中亲、疏水官能团比例和被分离混合物达到某种平衡状态, 就可以得到最佳的分离效果。亲憎水平衡理论的不足之处是没有建立数学模型来计算亲憎水的程度, 但它为改善膜材料的 PV 特性提出了一定的方向。

其他方法还有接触角法、表面热力学法、液相色谱法、极性参数法等。这些方法同样只有一定的参考价值, 并不能准确地预测大多数被分离物系, 还需要进行大量的实验和理论研究。

2 渗透汽化脱水膜材料的发展

GFT 公司的交联 PVA 膜做为第一张工业化的渗透汽化膜,是有机物脱水膜的代表,它的成功在世界范围内掀起渗透汽化膜材料研究的高潮。人们在各种渗透汽化膜材料,尤其在脱水膜材料方面,进行了广泛的研究。以下的叙述也以脱水膜材料为主。

用于有机物脱水的膜材料,绝大多数是亲水性的高分子材料,这也符合溶解度参数法和定性亲憎水理论。按其亲水基团的种类可以大致分为非离子型的和离子型的两种。非离子型基团,如 $-OH$, $-NHCO-$, $-OCH_3$, $-OCOCH_3$, 这类膜材料主要有聚乙烯醇、聚羟甲基[Poly(hydroxy methyl-ene)]、交联的聚甲基丙烯酸酯以及 N-甲氧甲酯化尼龙-3。

其中,聚乙烯醇具有亲水性强、成膜性好、耐有机溶剂性能好、易于交联等优点。GFT 公司通过马来酸酐交联的 PVA 膜分离性能好(见表 1),在热的有机溶剂(如乙醇、苯)中性能稳定,在工业上得到了广泛应用。

亲水基团为离子型的高分子材料,即聚电解质材料,近十多年来受到了越来越多的青睐。开发出的聚电解质膜材料的种类远远超过了非离子型的膜材料种类。以下对聚电解质以及衍生出的聚电解质复合物膜材料进行详细的叙述。

3 聚电解质与聚电解质复合物

聚电解质(Polyelectrolyte),又称聚离子(Polyion),是指在主链或侧链中带有许多可电离的离子性基团的高分子。聚电解质可分为聚阳离子、聚阴离子以及具有正负两种电荷的离解性基团的高分子,即两性高分子电解质。根据离子基团在聚合物链上的位置,聚电解质又可以分为主链型和侧链型两大类。

在一定的条件下,电荷相反两种高分子离子通过相互作用形成聚电解质复合物(Polyelectrolyte complex,简称 PEC,或 Symplex,或聚离子复合物 Polyion complex,简称 PIC)。聚电解质复合物不仅可以由两种电荷相反的高分子离子形成,还可以由一种高分子离子和带相反电荷的离子型表面活性剂、聚磷酸盐、聚硅酸盐等形成^[6]。聚电解质复合物作用力主要是相反电荷基团间的库仑力,另外还有疏水相互作用力、氢键和范德华力。在一定条件下将具有相反电荷的聚电解质水溶液混合会产生 PIC 的沉淀。聚电解质复合物的形成受许多因素影响,如分子的结构因素、溶液的温度、pH 值、离子强度等。

聚电解质和聚电解质复合物最大的特点是它们都具有很好的亲水性,这是由相反电荷基团间的库仑力能对水这样极性高的溶剂产生电荷诱导而形成优先吸附层。由聚电解质形成聚电解质复合物后,亲水性往往会大幅度提高。Oyama^[7]研究了聚苯乙烯磺酸/聚乙烯基吡啶、聚丙烯酸/聚乙烯基吡啶 PIC 的对水的吸附性能,发现 PIC 对水的吸附性能比组成它的聚电解质要高。

聚电解质复合物不仅具有高亲水性,而且在溶胀的状态下仍然具有一定的机械强度,其溶胀的程度和对水的透过性可以由其组分聚电解质的化学结构在很宽的范围内调节。但在实际应用中,比如在膜领域会由于 pH 值太高或太低,或是离子强度太高而溶解或失去强度,因而往往需要适度的交联。

4 聚电解质膜材料的研究进展

总的来说,聚电解质和聚电解质复合物由于膜中离子强烈的水合作用和对有机物的盐析效应,

使这类膜材料的分离性能很好。而聚电解质复合物由于阳离子和阴离子都是大分子,而且由库仑力产生了一定的物理交联,不会象普通聚电解质中的小分子反离子溶于水而流失,因而分离性能稳定。有些聚电解质复合物的库仑力产生的物理交联很强,在相当高的温度下也不溶于水,因而在制膜时不需要额外的化学交联,不仅简化了工艺,而且避免了因交联而导致的分离性能下降,因而是一类理想的渗透汽化膜材料。

表 3 聚电解质分类表

	聚阴离子	聚阳离子
合成高分子	聚丙烯酸、聚丙烯酸盐	聚(4-乙烯基吡啶)
	磺化离子交换膜	聚(二甲基二烯丙基氯化铵)
	聚苯磺酸	聚(乙烯基-4-烷基氯化吡啶鎓)
天然高分子		聚(乙烯氯化亚胺)
	醋酸纤维素、磺化纤维素	壳聚糖
	羧甲基纤维素	
	海藻酸钠	

近年来人们研究的聚电解质种类很多,从材料来源上,可分为天然高分子和合成高分子两大类;按高分子离子的电荷种类又可分为聚阳离子和聚阴离子两类(见表3)。

天然高分子聚电解质主要有壳聚糖、海藻酸钠和经过化学改性的纤维素,它们都来源于自然界的多糖类物质。

壳聚糖(Chitosan,简称CS)是由天然高分子甲壳素(Chitin)脱乙酰制得,是一种典型的阳离子聚电解质。不同脱乙酰度的壳聚糖,以及采用不同的交联方法,得到的膜分离性能相差很大。未经交联的壳聚糖膜分离性能较差,用CH₃COOH、HCl和H₂SO₄离子化的壳聚糖表现出了很高的分离因子和渗透通量。

海藻酸(Alginate)是一种从海藻中发现的天然多糖阴离子。Mochizuki 等人^[7]和Uragami 等人^[8]对海藻酸的渗透汽化的性能进行了测定。海藻酸在酸的形式下选择性很差,相反的,在碱性形式下却有很好的分离性能。随着氢氧化钠中和羧酸的程度增加,分离因子增加,甚至超过1000^[7]。但是阴离子多糖不能在低乙醇浓度的范围内使用,因为它会被过度溶胀。为了解决这个问题,膜可以用多官能团的树脂交联,或者用多价金属阳离子交联,例如Co²⁺,在富含水的料液中它可以使膜的机械强度增加。

需要指出的是,壳聚糖和海藻酸钠如果要作为工业化的渗透汽化膜材料有一定的难度,主要是由于这两种天然高分子材料的性能受许多因素影响,性能往往不太稳定。壳聚糖的基本特性如分子量和脱乙酰度受原材料来源和制备条件的影响很大^[9]。而事实上膜材料的分子量和脱乙酰度对膜性能影响相当大。海藻酸钠膜在分离90%wt的乙醇溶液时,在操作刚开始表现很好的分离性能(分离系数10000,通量随温度的不同在120~290 g·m⁻²·h⁻¹之间),但随操作进行,通量会下降达40%~50%^[10],有明显的松弛现象。这种性能的不稳定会给工业化生产带来一定的困难。

含有大量羟基的多糖,如纤维素,很容易通过化学改性引入离子基团而成为聚电解质的形式,如醋酸纤维素、磺化纤维素、羧甲基纤维素等等。

合成的聚电解质中一部分是直接采用现有的聚电解质,比如聚丙烯酸、聚苯磺酸、聚(4-乙烯基吡啶)等;另一方面可对现有高分子材料进行改性,引入离子型的基团。对现有高分子材料改性常选用一些憎水的膜材料如聚丙烯腈、聚偏氟乙烯等,主要是由于这些材料自身的成膜性能、机械性

能和耐溶剂性能很好, 适合于制成复合膜的底膜, 而且有些材料如聚丙烯腈易于共聚, 适于制成渗透汽化膜的骨架。

在合成的聚电解质最具代表性的是聚丙烯酸(Polyacrylic acid, 简称 PAA) 及聚丙烯酸盐。聚丙烯酸作为膜材料具有几个优点: 电荷密度大, 亲水性强; 侧链的羧基可供交联, 交联后能够耐多种有机溶剂; 分子量高, 可以制备很薄而且有韧性的膜。有关 PAA 的研究报道很多, 有直接采用聚丙烯酸和聚丙烯酸盐的^[11], 也有采用共聚和共混引入聚丙烯酸链段的^[12-16]。各种膜在分离特性上很大程度取决于 PAA 的存在形式, 即酸形式($-\text{COOH}$) 或盐形式($-\text{COO}^- \text{M}^+$, M^+ 为金属阳离子)。PAA 碱金属盐形式时的分离性能明显优于 PAA 酸形式的分离性能。这是由于 PAA 以酸形式存在时, 它对水和醇都有亲和力, 导致膜的溶解选择性很低。相反, PAA 以碱金属盐形式存在时, 膜中碱金属阳离子的强烈水合作用和对醇的盐析效应, 结果使膜的分离性能大大改善。但 PAA 以碱金属盐形式存在的膜长期使用后会转化为酸形式, 导致性能下降。为避免膜中自由酸的再生, 可往进料中加入碱金属盐, 使进料保持在高的 pH 值范围内。然而, 这个方法对于生产高纯度的醇是不合适的。另外, Huang 等人^[13] 采用了多价金属离子 Al^{3+} 交联, 结果得到的离子化交联 PAA 膜的渗透选择性和渗透速率相对较低, 并且膜易碎。这个问题直到聚电解质复合物膜研究出来以后才得到真正解决。Karakane 等人^[14] 报道了采用 PAA 和各种聚阳离子化合物进行离子交联, 聚阳离子化合物相当于取代了 $\text{PAA}^- - \text{M}^+$ 形式中碱金属阳离子 M^+ 。这一方法制得的聚电解质复合物膜分离特性见表 4。

表 4 聚丙烯酸型聚电解质复合物膜渗透汽化性能

对立离子	分离系数 α (水/乙醇)	通量 $Q/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
Polyethyleneimine	220	830
聚烯丙基胺	750	510
PCA-101	1710	790
PCA-107	1940	820
PAL-2	830	340
PCQ-1	380	220

进料中乙醇含量(95%wt) 进料温度 70℃。

实验中所用的聚阳离子如图 1。这类 PIC 膜不仅分离性能好, 而且耐久性好, 运行 15—18 天后分离性能仍保持稳定。

Karakane 等人的这篇研究报道激发了人们对聚电解质复合物膜的研究兴趣, 国内、国外的有关研究报道很多。

近年来, 国内这方面研究主要集中在聚丙烯酸钠、海藻酸钠、壳聚糖之间形成的 PIC 膜上, 详见表 5。

表 5 国内的聚电解质复合膜研究进展

膜材料(阳离子/阴离子)	制膜方法	料液中乙醇含/(%wt)	料液温度/℃	分离系数	通量 $Q/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	参考文献
壳聚糖/聚丙烯酸钠	两次涂膜	70	40	387	407	18
壳聚糖/海藻酸钠	两次涂膜	85	40	11300	314	19
壳聚糖/海藻酸钠	两次涂膜	90	70	2370	260	20
壳聚糖/聚丙烯酸钠	溶剂溶解	95	70	547	70	21

以上均为均质膜, 厚度约 20 μm 。

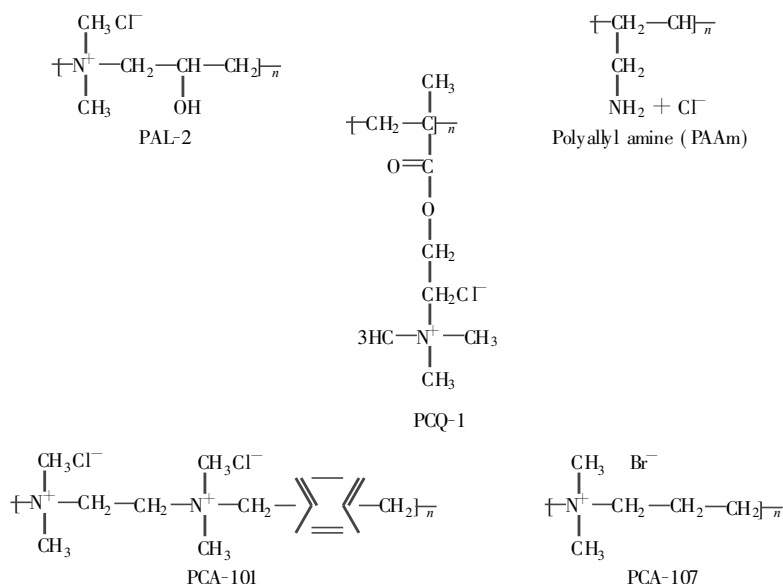


图1 与聚丙烯酸复合的聚阳离子

国外也有类似的研究报道^[22, 23]。

Lee 等^[23] 将以聚丙烯酸掺杂聚苯胺(Polyaniline, 简称 PANi) 的方法制备了渗透汽化膜分离水/异丙醇。渗透汽化膜是通过将聚苯胺和聚丙烯酸分别溶于 *N*-甲基吡咯烷酮后混合涂膜制得的。含 30% 聚丙烯酸的膜在分离 75 °C 的 85% 的异丙醇水溶液时, 通量为 300 g·m⁻²·h⁻¹, 透过液中水浓度接近 100%。

Schamagl 等^[24] 用界面反应法, 将聚阴离子的磺化纤维素与聚阳离子的聚(二甲基二烯丙基氯化铵)制成了聚电解质复合物膜。这种复合物不溶于水, 不需要进一步处理就可用于分离乙醇/水混合物, 当料液中水含量高于 2% 时, 通量达 1600 g·m⁻²·h⁻¹, 分离系数达 20000。

Ackem 等^[25] 采用了一种新颖的制膜方法“层—层吸附”法制备了超薄的聚电解质膜。作者采用孔径较小的聚丙烯腈、聚碳酸酯多孔膜在氧等离子体中进行处理, 将其表面带上负电荷, 交替地浸入聚阴离子聚苯乙烯磺酸和聚阳离子聚氯化烯丙胺的溶液中, 反复多次后形成超薄的分离层。在 63 °C 时, 用于分离 3% 的乙醇/水溶液通量达 825 g·m⁻²·h⁻¹, 分离系数为 39。

甲醇/甲基叔丁基醚(MTBE)混合物分离膜的研究是近年来的一个研究热点。在甲醇/MTBE 混合物中, 甲醇占少量, 需要选用甲醇优先透过膜。从表 2 中可以看出甲醇分子的极性较强, 而甲基叔丁基醚是非极性分子, 分子体积也大于甲醇, 因此可以将有机物脱水膜改进后(比如适当提高其憎水性)用于这一体系的分离。Schwarz^[26] 和 Nam^[27] 采用聚电解质和离子型表面活性剂形成的复合物成功地制备了甲醇/MTBE 分离膜。

Schwarz^[26] 采用磺化纤维素为聚阴离子, 与聚阳离子聚(二甲基二烯丙基氯化铵), 以及离子型的表面活性剂十二烷基吡啶盐酸盐(NDPC)、十六烷基吡啶盐酸盐(HDPC)、苄索氯铵(BEC)、甲基苄索氯铵(M-BEC)等复合形成聚电解质复合物膜。其中磺化纤维素/HDPC 复合膜在 50 °C 时, 用于分离甲醇含量 20% (wt) 的甲醇/MTBE 混合物, 通量达 3.9 kg·m⁻²·h⁻¹, 渗透物中甲醇含量为 90% (wt)。而亲水性很强的磺化纤维素/聚(二甲基二烯丙基氯化铵)复合膜的通量在相同条件下则非

常低。

Nam 和 Lee^[27] 采用壳聚糖与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SLS)、十二烷基乙醚硫酸钠(SLES)等复合。其中壳聚糖/SLS 膜在 50℃时,用于分离甲醇含量 20%(wt)的甲醇/MTBE 混合物,通量达 $117 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,渗透物中甲醇含量为 97.8%(wt)。而没有与阴离子表面活性剂复合的壳聚糖膜和仅经过硫酸处理的壳聚糖膜通量都不到 $600 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,渗透物中甲醇含量也不到 70%(wt)。

5 聚电解质渗透汽化膜的制备

现有的渗透汽化膜按结构可以分为均质膜和复合膜。复合膜的选择性和渗透性俱佳,最具实用价值。渗透汽化复合膜通常是采用涂布法制备,这种方法工艺简单、便于控制表面分离层的厚度。单一的聚电解质复合膜通常也是采用这一方法制备。而聚电解质复合物在形成后往往会产生沉淀,因此其制备方法与单一的聚电解质复合膜有所不同,大致可以分为以下四类:界面反应法、溶剂溶解法、层—层吸附法和原位复合物法。

所谓界面反应法也可叫两层复合法,即是在玻璃板(或支持底膜)上先涂布一层聚电解质膜液,然后将其浸入相反离子的聚电解质膜液中,或者直接在此膜面上涂另一层相反离子的聚电解质膜液,两者在界面上发生反应,生成聚电解质复合物。另一种做法与上述方法类似,但不同的是两层复合反应得到聚电解质复合物层后,立即将其浸入水中或溶剂中,溶掉上下两层未反应完的聚电解质,最后得到聚电解质复合物均质膜,然后进一步转移到底膜上制成复合膜。

所谓溶剂溶解法是指用溶剂溶解不溶于水的聚电解质复合物,得到均一的高分子溶液,然后制备各种形式的膜。也有人通过调节两种聚电解质的比例的办法得到一种水溶性的聚电解质复合物,用其成膜后再进行后处理增强其抗溶胀性。

层—层吸附法(layer-by-layer adsorption)近年来被证明是一种制备纳米级涂层的有效方法,最近的研究证明这种方法还可以制备复合膜的分离层,比如在气体分离领域。这一技术在渗透汽化的领域中的应用可能是由 Ackem 等^[25] 首先提出的。首先是将孔径较小的多孔膜或无孔膜在等离子体中进行处理,将其表面带上负电荷,浸入阳离子大分子溶液中,浸入纯水中洗涤,再浸入阴离子大分子的溶液中,反复多次后形成超薄的分离层。采用这种方法制备的膜比涂布法制的膜更薄,还可以有效地控制膜的厚度。

原位复合物法(in-situ complex)的概念由 Lee^[16,28~31] 提出的,首先采用的是聚(4-乙烯基吡啶-共聚-丙烯酸)进行醋酸脱水^[29]。原位复合物是基于简单的酸碱反应,即膜中的酸性/碱性功能基团与进料液中的碱性/酸性组分形成了原位复合物,通过这种新形成的复合物载体促进水分子在膜中的传递。如图 2 所示。

Lee 还研究了聚(丙烯酸-共聚-丙烯酸)膜和聚(丙烯酸-共聚-4-苯磺酸)膜分离水/吡啶体系,分离性能如表 6。作者认为原位复合物膜的优点在于:(1)吡啶与膜中的反离子形成强的酸碱复合物,解决了聚离子膜中反离子流失的问题;(2)当分离因子很高时,吡啶在膜中的扩散并不是严重的问题,因为在这种情

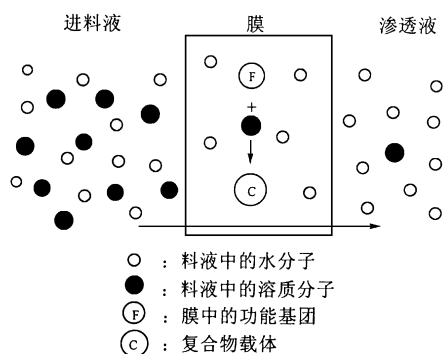


图 2 原位复合法示意图

况下,吡啶与膜中酸性官能团形成了原位复合物,因而扩散受到阻碍;(3)原位复合物可以通过离子-偶极力作用加速水分子的扩散。

表 6 原位复合膜吡啶脱水性能表

材料	操作温度/℃	渗透速率 $Q/(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$		分离因子
		水	吡啶	
聚丙烯腈	40	21.93	0.02	1817
聚(丙烯腈-共聚-丙烯酸)	40	143.81	6.15	30
聚(丙烯腈-共聚-4-苯磺酸)	40	68.30	0.40	226

料液:吡啶 56%(wt),水 44%(wt)。

终上所述,采用聚电解质作为渗透汽化脱水膜将是一个颇有希望的方向,进一步的改进后还可以用于有机/有机体系的分离,如极性/非极性体系分离。聚电解质膜材料的开发一方面可从高分子合成上入手,从分子设计角度直接合成新材料;另一方面可对现有高分子材料进行改性,引入离子型的基团,可以采用交联、接枝、共混、共聚、聚合物后反应、表面改性(包括光化学方法、等离子法)等方法。另外,通过选择合适的聚电解质形成聚电解质复合物也是一种很好的方法。

参考文献

[1] Ballweg A H, Bruschke H E A, et al. Proc. 5th Int. Alcohol Fuel Symposium. John, Mchndoe, Dunedm. Auckland, New Zealand, 13—18 May, 1982.

[2] Huang R Y M. Pervaporation Membrane Separation Process. Elsevier, Amsterdam, 1991. 391.

[3] Sander U, Soukup P. Journal of Membrane Science, 1988, 36: 463.

[4] Asai H, Ishikawa T, Hirata M. Kagaku Kogaku Symposium Series No. 14, The Society of Chem Eng. Japan, Toyoyo, 1987, 27.

[5] 潘岚,周志军,刘茉娥. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(3): 138.

[6] Philipp B, Dautzenberg H, Linow K-J, Kotz J, Dawydoff W. Prog Polym Sci, 1989, 14: 91.

[7] Mochizuki A, Sato M, Ogawara H, Yamashita S. Polymer Preprints, Japan, 1986, 35: 2202.

[8] Uragami T, Saito M, Sugihara M. Polymer Preprints, Japan, 1985, 34: 400.

[9] 赵国骏,姜涌明,孙龙生,等. 功能高分子学报, 1998, 11(3): 403.

[10] Yeom C K, Jegal J G, Lee K H. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1561.

[11] Tsyumoto M, Karakane H, Maeda Y, et al. Polymer Preprints, Japan, 1987, 36: E728.

[12] Yoshikawa M, Yukoshi T, Sanui K, et al. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1984, 22: 473.

[13] Xu Y F, Huang R Y M. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 1121.

[14] Niemoller A, Scholz H, Gotz B, et al. Journal of Membrane Science, 1988, 36: 385.

[15] Hirotsu T J. Appl Polym, 1987, 34: 1159.

[16] Lee Y M, Oh B K. Journal of Membrane Science, 1995, 98: 183.

[17] Karakane H, Tsyumoto M, Maeda Y, et al. J Appl Polym. Sci., 1991, 42: 3229.

[18] 卢灿辉,许晨,丁马太. 水处理技术, 1996, 22(2): 75.

[19] 卢灿辉,许晨,丁马太. 等. 功能高分子学报, 1996, 9(3): 383.

[20] 曾唏,施艳莽,陈观文. 功能高分子学报, 1998, 11(3): 321.

[21] 曾唏,施艳莽,陈观文. 功能高分子学报, 1998, 11(3): 385.

[22] Shieh J J, Huang R Y M. Journal of Membrane Science, 1997, 127: 185.

[23] Lee Y M, Nan S Y, Ha S Y. Journal of Membrane Science, 1999, 159: 41.

[24] Scharnagl N, Peinemann K V, Wenzlaff A, et al. Journal of Membrane Science, 1996, 113: 1.

[25] Ackern F V, Krasemann L, Tieke B. Thin Solid Films, 1998, 327—329: 762.

- [26] Schwarz H H, Richau K, Apostel R, *Macromol Symp*, 1997, 126: 95.
[27] Nam S Y, Lee Y M. *Journal of Membrane Science*, 1999, 157: 63.
[28] Lee Y M, Oh B K. *Journal of Membrane Science*, 1993, 85: 13.
[29] Oh B K, Wang W J, Lee Y M. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 227.
[30] Lee Y M, Oh B K. *Journal of Membrane Science*, 1996, 113: 183.
[31] Lee Y M, Oh B. K. *Macromol Symp*, 1997, 118: 425.

Polyelectrolyte Membranes for Pervaporation

ZOU Jian, SUN Ben-hui, CHEN Cui-xian

(1. *College of Material Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;*

2. *Department of Chemical engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: In this present paper, the development of polyelectrolyte pervaporation membranes was reviewed. Definitions, characters, and preparations of polyelectrolyte and polyelectrolyte complex were covered. Preparations and separation performances of some important polyelectrolyte membranes developed in recent years were introduced in more details.

Key words: Polyelectrolyte; Polyelectrolyte complex; Pervaporation; Membrane material

(上接第 12 页)

- [56] Kalvanasundaram K, Bongarello E, Duonghong D, et al. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1981, 20: 987.
[57] Nakao Y. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1993, 826.
[58] Nakao Y. *J Colloid Interface Sci*, 1995, 171: 386.
[59] Naohisa Y. *Chem Lett*, 1998, 316(4): 305.

Preparation Strategy of Polymer-based Nanocomposite

SHENG Yu^{1,2}, ZHU De-qin², CHEN Jian-ding¹

(1. *State Key laboratory of Education Ministry on Application and Preparation of Ultrafine Materials, Department of Material Science and Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237;*

2. *Institute of Polymer Science, Fujian Teachers University, Fuzhou 350007*)

Abstract: Keeping the dispersion state of inorganic nanoparticles in their primary dimension in the polymer base is the key problem in the preparation of polymer-based nanocomposites. In this series of two reviews, the combination form between inorganic nanoparticles and polymer base and preparation method of polymer-based nanocomposites are sorted. The fundamental principle and key techniques of direct dispersion method and simultaneous formation method are discussed in this review.

Key words: Nanocomposite, Organin-inorganic composite, Direct dispersion method, Simultaneous formation method