

有机-无机杂化分离膜研究进展

张秋根, 周国波, 刘庆林^{*}

(厦门大学 化学 化工学院 化学工程与生物工程系, 厦门 361005)

摘要: 有机-无机杂化膜材料结合了有机膜材料和无机膜材料的优良性能, 已成为分离膜材料研究的一个热点。本文以有机、无机组分间相互作用类型对其进行分类, 着重介绍组分间以化学键相结合的有机-无机杂化膜的优良特性, 总结了影响此类杂化膜结构和性能的主要因素, 概括了它在膜分离中的应用, 提出了目前研究工作中存在的不足, 并做出了简要的述评。

关键词: 膜分离; 杂化膜; 有机-无机杂化; 杂化材料

有机聚合物膜材料具有柔韧性好、透气性高、密度低、成膜性好、价格低廉等优点, 但其易压密, 机械强度、耐溶剂、耐腐蚀、耐热性较差, 对一些体系不能提供足够的选择性和渗透通量。而无机膜材料具有机械强度高、耐腐蚀、耐溶剂、耐高温等优点, 但其质脆, 不易加工, 成膜性差, 且目前成本较贵。有机-无机杂化膜材料结合了有机组分和无机组分的优良性能, 同时也呈现出一些新的性能, 它的快速发展为膜材料的设计与开发提供了新的思路^[1]。

有机-无机杂化膜在有机基体中引入无机组分, 可增强膜的机械强度, 提高膜的热稳定性, 改善和修饰膜的孔结构和分布, 提高膜的耐溶剂性, 调整亲-疏水平衡, 控制膜溶胀, 提高膜的选择性和渗透性。这种杂化膜材料具有良好的物化稳定性、呈现出高的分离性能, 且具有好的成膜性, 已成为高分子材料科学和膜材料制备等领域的研究热点^[1~4]。

1 分类

杂化材料出现先于概念的形成, 其分类较为混乱, 杂化膜分类也是如此。杂化膜按参杂组分的性质可分为有机-无机杂化膜、有机-生物杂化膜、无机-生物杂化膜^[4,9]。而有机-无机杂化膜按有机组分、无机组分间的相互作用类型, 可分为两大类^[2,6,7]:

(I) 有机、无机组分间以次价键(范德华力、氢键等)结合的杂化膜。在此类杂化膜中无机组分分散在有机主体相中, 组分间以次价键相连接; 即无机组分简单的包埋于有机基体中, 形成无机组分均匀分散的有机-无机杂化膜, 有时也称有机/无机复合膜。这类杂化膜主要是无机粒子填充有机聚合物膜, 也有以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体用原位聚合法制备的聚酰胺基-6-环氧乙烷(PEBAX)/二氧化硅杂化膜^[8]; 相转化法制成的聚砜(PSF)/二氧化锆杂化超滤膜^[9]。

(II) 有机、无机组分间以化学键(如共价键、离子-共价键)结合的杂化膜。在这类杂化膜中有机、无机组分间通过强的化学键紧密结合形成相容性好的杂化膜材料, 改善了单一膜材料的性能。根据成膜方式和微观结构可分为下列三类:

(1) 有机和无机前驱体在制膜过程中发生反应(脱水缩合)形成共价键或离子键, 可制备分子水平的均相杂化膜, 或纳米级的复合杂化膜。如有机/硅杂化膜、有机/ TiO_2 杂化膜^[10,11]、有机/ ZrO_2 杂化膜^[12]。

(2) 官能化的无机纳米粒子与有机相通过共价键、离子键结合而形成的杂化膜。无机粒子均匀分散, 且与有机链形成紧密连接, 增加相容性, 减少了界面的缺陷。如 Liu 等^[13]用磺酸功能化的纳米硅粒子

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50243014, 50573063);

作者简介: 张秋根(1981—), 在读硕士研究生, 主要从事有机-无机杂化膜的制备与应用研究;

*联系人: Email: qiliu@xmu.edu.cn.

(ST-GPE-S) 与壳聚糖 (CS) 用溶液铸膜法制备的 CS/硅杂化膜, ST-GPE-S 上的磺酸基和羟基与 CS 上的氨基和羟基形成氢键, 脱水缩合成共价键, 从而形成无机粒子与有机相的紧密结合的纳米复合膜材料。

(3) 在高表面积无机材料上嫁接有机基团制备的反应型杂化膜, 此膜能充分利用有机层的高分离性能和无机层好的物化性能, 含有机改性陶瓷、聚合陶瓷或有机改性硅酸盐膜。如三甲基氯代硅烷(TMCS) 表面改性陶瓷膜^[4]、烷基三氯硅烷表面改性 Al_2O_3 膜^[15]、 SiO_2 表面嫁接聚乙烯吡咯烷酮^[6]、十八烷基三氯代硅烷改性 Al_2O_3 膜^[7]、用等离子聚合法在多孔玻璃上嫁接甲基丙烯酸酯^[18] 等。

鉴于目前还没有研究者对有机-无机杂化膜材料的性能及其影响因素进行总结, 本文将主要介绍第 (2) 类杂化膜的优良性能, 影响膜结构和性能的主要因素及其在膜分离中的应用。

2 有机-无机杂化改性

由于有机聚合物材料具有上述的许多优点, 广泛应用于分离膜材料, 约占总分离膜材料的 90%, 但也有些不足阻碍它的应用和发展。在聚合物中引入无机物, 组分间形成以化学键结合的紧密联接, 可改善有机膜的物化稳定性, 提高它的抗生物污染能力, 控制它在料液中的溶胀, 改善其分离性能。

2.1 提高膜的物化稳定性

有机聚合物的热稳定性较差, 高温下易发生裂解或变形。而一般无机物具有好的热稳定性, 在有机网络中引入无机组分, 能较好的提高膜的耐热性。如用 sol-gel 法制备的多支链聚酰亚胺(HBPI)/硅杂化膜玻璃化温度 T_g 在 310°C 左右, 膜的热质量损失 5% 的温度 T_d 在 500°C 左右^[19]。对溶液铸膜法制备的 CS/ γ -缩水甘油醚基烷基三烷氧基硅烷(GPTMS) 杂化膜, 研究发现随着 GPTMS 含量的增大, T_d 从 236°C 增加到 299°C , 膜的热质量损失最大的温度从 306°C 增加到 317°C ^[20]。同时 CS/GPTMS 杂化膜对于 70% (wt) 异丙醇溶液脱水具有好的分离性能, GPTMS 含量为 5% (wt) 的杂化膜的渗透通量 J 为 $1730 \text{ g}/(\text{m}^2 \text{ h})$, 分离因子 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{异丙醇}}$ 为 694^[21]。

由于大部分有机聚合物耐溶剂性差, 使有机膜在分离有机物的应用受限。而无机物有良好的耐溶剂性, 可引入无机组分来提高膜的耐溶剂性。聚酰胺基-6-b-环氧烷(PEBAX) 在渗透蒸发和气体分离中, 对芳香碳水化合物有高的选择性; 但其耐溶剂性差, 在有机溶剂中易溶胀, 影响膜的选择性。PEBAX 膜在渗透蒸发分离低浓度的苯酚水溶液取得了很大的成功, 但此膜在苯酚浓度高于 2000 mg/kg 的料液中溶胀严重, 从而导致选择性下降, 在更高的浓度甚至溶解, 限制了 PEBAX 膜的使用范围。为了控制膜在苯酚水溶液中的溶胀, Sforca 等^[22] 采用共混法制得 PEBAX/硅杂化膜。PEBAX/硅的质量比为 85/15 杂化膜对甲醇、乙醇、丙醛的吸附有很大的降低, 在有机溶剂中的溶胀度较低, 有很大的改进, 应用浓度可扩展到 10000 mg/kg , 扩大了 PEBAX 膜的应用浓度范围。Jose 等^[23] 用季戊四醇四硝酸酯/ γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(PETA/AS) 作为聚二甲基硅氧烷(PDMS) 的交联剂, 同时也加入少量的 TEOS 作为添加剂制备了具有好的耐溶剂性杂化膜, 该膜在甲苯和环己烷中的溶胀大大降低。同时 PETA/AS、PDMS、TEOS 质量分率分别为 10%、85%、5% 的杂化膜具有高的 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ 和 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 。

有机膜还具有机械性能较差的缺点, 如易压密、机械强度不够等, 从而引起操作不稳定、渗透通量下降、不能在高强度的环境下使用等问题。为此引入无机组分制备杂化膜, 能很好的改善其机械性能。Nunes 等^[24] 用无机网络原位聚合法制备的聚乙酰胺(PEI)/TEOS 杂化膜, 具有好的机械强度、耐压性。从 SEM 照片上能观察到 PEI 膜在 80bar 压力下 N_2 渗透 20h 后有很大的压密, 出现了折痕, 而后者压密不很明显。同时杂化膜具有更稳定的分离性能, 随着压密时间的增长, 膜的渗透通量线性下降, 纯 PEI 膜 70h 左右成定值, C_4H_{10} 的渗透通量 $J_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 是原来的 62%, $J_{\text{C}_5\text{H}_{12}}$ 为 38%; 而质量比为 70:30 (PEI/TEOS) 的杂化膜 20h 后成定值, $J_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ 是原来的 94%, $J_{\text{C}_5\text{H}_{12}}$ 为 93%, 可见杂化膜分离性能稳定, 压密程度减轻。

2.2 提高膜的分离性能

有机膜对大部分的分离体系具有高的选择性和渗透通量, 但对某些物系达不到分离要求。在聚合物中引入无机组分, 可制备出具有良好分离性能的杂化膜, 提高膜的应用价值。

在有机膜中引入无机组分,可增加对某气体的溶解能力,从而增加此种气体分子的渗透通量;同时也可调整膜的结构,控制气体分子的扩散,提高气体分离膜的分离性能。如 HBPI/硅杂化膜,与纯 HBPI 膜相比,它具有更高的 CO_2 、 N_2 、 O_2 渗透通量,提高了 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ 。这是因为随着杂化膜中的硅含量的增大,膜对 CO_2 、 N_2 、 O_2 的溶解能力增加,使其渗透性增加;同时杂化膜的致密结构影响了 CH_4 的扩散,使 CH_4 渗透性下降,从而大大提高了 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ 。纯 HBPI 膜的 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ 为 75,而含 30% SiO_2 的 HBPI 杂化膜为 238,可作为高性能的气体分离膜^[19]。Gomes 等^[25] 用 sol-gel 法制备的纳米硅分散的聚三甲基硅烷-1-丙炔/TEOS 杂化膜,增加了 C_4H_{10} 的渗透性,提高了 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ 。与纳米硅填充的 PTMSP 杂化膜相比,前者有更大的分离因子和渗透通量。

同时 Lu 等^[11] 制备了 2-乙二醇丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的随机共聚物 PHEA。通过 PHEA 的羟基与 3-三乙氧基硅烷丙基异氰酸酯反应引入三乙氧基硅烷 (TREOS), TREOS 与钛酸四丁酯发生水解缩合反应制备 PETA/ SiO_2 / TiO_2 杂化膜, TiO_2 纳米均匀分散在有机基体中,此杂化膜对水蒸气的渗透性非常高。Villamo 等^[26] 针对分离银在杂化体系中接枝引入螯合剂 σ -苯甲基 δ -巯基戊酸,制备了离子螯合杂化膜,其中的巯基团对银离子有吸附作用,从而提高了膜对银离子的选择性和透过率。

2.3 控制有机膜的溶胀

在渗透蒸发过程中,渗透组分吸附在有机链上使有机膜产生溶胀,增加了膜的自由体积,那些与膜亲和力和力低的组分就能够通过膜自由体积而不断的迁移,从而降低了渗透组分的选择性^[27]。膜的溶胀是影响渗透蒸发膜分离性能的一个主要因素,特别是亲水膜。为了减少有机膜在溶液中的溶胀,可在膜中引入无机组分。由于有机、无机组分间形成的物理交联和化学交联,使膜结构紧密,限制了分子链的移动,再加上无机组分的耐溶剂性,可有效控制膜的溶胀,从而可提高膜的分离性能。

聚乙烯醇(PVA)是一种强亲水性有机膜材料,对水有很高的选择性,常用于有机水溶液的脱水,如乙醇、醋酸、异丙醇和乙酸乙酯等溶液脱水^[28~30]。但 PVA 在水溶液中易溶胀,降低了膜的选择性,限制了它的应用范围。在 PVA 中引入 TEOS 制备的 PVA/硅杂化膜,很好的降低 PVA 膜在水溶液中的溶胀,提高膜对水的选择性,特别是对于高含水量的料液^[31~33]。在 40℃下,杂化膜在 85%(wt)的乙醇水溶液中具有比纯 PVA 低的溶胀度,纯 PVA 膜 1.12g/g(湿膜/干膜),而 TEOS 与 PVA 的质量比为 1.5 的杂化膜仅为 1.00g/g,同时也具有高的选择性^[31]。杂化膜在醋酸水溶液具有低的溶胀度和好的分离性能,分离水含量为 10%(wt)的醋酸溶液 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}}$ 为 1116,同时 J 为 33.3g/m²h^[33]。

CS 有高的亲水性、好的成膜性能及良好的耐溶剂性,广泛用于分离乙醇水溶液。然而 CS 膜在水中的溶胀导致乙醇的溶解和扩散增加,降低了水的选择性。在 CS 中引入无机组分,能很好的抑制膜的溶胀,提高膜的选择性^[13,20]。Liu 等^[3] 制备的 CS/硅杂化膜,在 70℃分离 90%(wt)乙醇水溶液时,杂化膜对水的选择性增加,膜的通量基本不变,ST-GPE-S 的质量含量为 5%的杂化膜, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 为 919, J 为 400g/m²h。Uragami 等^[34] 为了减小季铵化壳聚糖(q -CS)在乙醇水溶液中的溶胀,用 sol-gel 法制备了 q -CS/TEOS 杂化膜,在 40℃分析了 q -CS 杂化膜在 96.5%(wt)的乙醇水溶液中的溶胀行为。研究表明,与 q -CS 相比,杂化膜具有低的溶胀度,高的选择性。在 TEOS 的摩尔分数小于 40%时,随着 TEOS 的增加,膜的溶胀度从 1.14g/g 降到 1.07g/g。对水的选择性也有很大的提高,在 TEOS 的摩尔分率为 20%时, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 极高,而在 45%时, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 为 35480。

聚亚胺酯(PU)可用于渗透蒸发分离苯和环己烷,但由于 PU 在此溶液中溶胀严重,导致 $\alpha_{\text{苯/环己烷}}$ 降低。Kusakabe 等^[27] 用 sols 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基膜上铸膜,制备了以共价键和氢键结合的 PU/TEOS 杂化膜。该杂化膜在苯/环己烷溶液中的溶胀度大大降低,在 200℃热处理的杂化膜在苯/环己烷溶液中基本不溶胀,同时随着适量 TEOS 含量的增大,膜的选择性有很大的提高。

2.4 增强膜的抗微生物污染能力

反渗透 (RO) 超薄复合膜 (TFC) 在水的脱盐、超纯水的生产、和废水处理等方面的应用, 引起越来越大的关注。然而由污垢引起的通量下降问题限制了它进一步工业应用, 这些污垢主要是块状污垢、有机污垢、粒子与胶质污垢和微生物污垢等。目前应用的 TFC 主要是芳香聚酰胺膜, 这种膜的生物污垢是影响膜性能的一个主要因素, 水中的微生物 (细菌、病毒) 粘在膜的表面, 以水相中的营养物质生长, 形成微生物污垢, 降低膜的渗透通量。

为了解决微生物污染的问题, 有些研究人员利用自组装技术在 TFC 表面沉积 TiO_2 纳米粒子。由于 TiO_2 纳米粒子与芳香聚酰胺主链上的或表面的一 COOH 和氨基形成的配位键和氢键的作用, 使 TiO_2 纳米粒子吸附在主链上或表面, 从而形成聚酰胺/ TiO_2 交替的杂化膜^[35,36]。 TiO_2 的光催化产生多种氧自由基, 像羟基、过氧化氢等, 在光照射下能与有机物发生氧化还原反应, 破坏菌的外膜, 分解他们的内毒素, 从而达到解决微生物污垢问题^[37,38]。Kwak 等^[35] 制备了聚酰胺/ TiO_2 杂化膜, 经研究发现, 杂化膜具有好的抗微生物污染能力。他们把大肠杆菌的稀溶液涂到膜表面, 然后把这些膜放在培养箱内, 在有紫外光和无紫外光的黑暗条件下, 测定大肠杆菌的存活率随时间的变化, 发现杂化膜比纯 TFC 膜在黑暗条件下菌存活率更低。在紫外光的照射下, 杂化膜在 4h 左右时, 细菌的存活率为 0, 而 TFC 为 40%。他们^[39] 进一步制备商用 TFC/ TiO_2 杂化膜, 在 25℃ 下测定了暴露在大肠杆菌稀溶液中不同时间杂化膜的反渗透性能, 在紫外光下暴露 3 天的杂化膜, 仍然保持 90% 的渗透通量。

3 影响杂化膜结构和性能的因素

影响杂化膜结构和性能的因素有许多, 如制膜方法、制膜液组成、无机组分的性质和含量、退火等。下面主要介绍退火温度和时间、无机组分含量对膜结构和性能的影响。

3.1 退火温度和时间的影响

杂化膜在制膜过程中, 有机和无机前躯体水解、缩合形成氢键和共价键; 退火将使其中的氢键脱水缩合形成共价键, 使无机组分与有机主链结合更加紧密。由于退火温度增加或时间增长, 都将使原来以氢键形式存在的基团缩合形成更多的共价键, 使膜的结构更加紧密, 密度增加, 有时使无机链之间缩合, 形成无机粒子, 或发生相分离, 影响膜的结构和分离性能。

Uragami 等^[31] 研究了退火温度、时间对 PVA/TEOS 杂化膜性能的影响, 发现随着退火温度的增加, 退火时间的延长, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 增大, J 降低, 亲水性下降, 膜的密度 ρ_{M} 变化不大。25% (wt) TEOS 的 PVA 杂化膜, 在 80℃ 退火 8h 后分离 85% (wt) 的乙醇水溶液时, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 为 75, J 为 0.05 $\text{Kg}/\text{m}^2\text{h}$, ρ_{M} 为 1.324; 而 160℃ 时, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ 增加到 340, J 减少到 0.008 $\text{Kg}/\text{m}^2\text{h}$, ρ_{M} 为 1.332。

Hibshman 等^[39] 用 sol-gel 法制备了聚酰亚胺/硅杂化膜, 研究发现退火对杂化膜的结构和性能产生了巨大的影响。杂化膜在 400℃ 退火 30min 后, 在甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂中的溶胀度急剧减小。而在微观结构中, 大的硅主链在 TEM 照片中清晰可见, 这是由于组分间的进一步缩合反应, 增加了硅链的聚集形成了大的硅主链。退火后的杂化膜对气体的选择性提高了 200% ~ 500%, 特别是 6FDA-6FpDA-DABA-25 (含 25.0 mol% DABA) 聚酰亚胺与 22.5% 正硅酸甲酯 (TMOS) 和甲基三甲氧基硅烷 (MTMOS) 合成的杂化膜, J_{CO_2} 和 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ 都增加。Cornelius 等^[40] 也研究了退火对聚酰亚胺/硅杂化膜性能的影响, 发现在 400℃、450℃ 退火的杂化膜降低了膜对 He/N_2 、 N_2/CH_4 、 He/CH_4 、 O_2/N_2 的分离因子, 但 He 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 的通量增加。

3.2 无机组分含量的影响

无机组分的含量对杂化膜产生直接的影响, 不同的浓度可形成结构和性能完全不同的分离膜。通常随着无机组分含量的增加, 膜中刚性链段增加, 交联密度和膜的密度增加, 导致膜的耐热性增加, 选择性提高, 通量下降。含量较小时, 可形成分子水平的杂化膜; 随着无机组分含量的不断增加, 无机链将聚集成纳米粒子或微米级粒子, 形成无机粒子均匀分散的复合杂化膜; 但含量进一步增大, 无机粒子继续增大, 膜的结构将变得疏松, 形成较大的孔, 从而引起选择性下降, 通量增加。一般情况下, 随着无机含量的

增加,选择性会有一个极大值,渗透通量有一个极小值。

在以 TEOS 为硅源的杂化膜中,TEOS 的含量对杂化膜的结构和性能产生很大的影响。随着 TEOS 浓度的增加,PEI/硅杂化膜的微观结构由手指状向海绵状转变,同时在气体分离过程中,大大提高了膜耐压性^[24]。PEBAX/硅杂化膜由分子水平分散的均相结构而逐渐出现明显的相分离现象,选择性明显下降,从 AFM 和 TEM 图上可发现质量比为 75/25 的 PEBAX/SiO₂ 杂化膜有大的硅粒子出现,并发生相分离^[22]。Uragami 等^[34]也研究了无机组分浓度对 *q*-CS/TEOS 杂化膜性能的影响,发现随着 TEOS 含量的增加,杂化膜对水的选择性先增加,渗透通量减小,到 45%以后,膜的选择性急剧下降,渗透通量快速上升。分析认为是当 TEOS 浓度大于 45%时,硅链发生聚集,从而形成纳米硅粒子分散在有机网络中,影响了膜的性能。

Liu 等^[17]研究 GPTMS 含量对 CS/GPTMS 杂化膜结构的影响,由于组分间形成共价键,增加了相间的相容性,膜没发生相分离。当 GPTMS 含量少时,如 5%时形成分子水平的杂化膜,而 50%时有纳米大小的硅粒子出现,形成无机组分纳米分散的杂化膜材料。

4 应用

有机-无机杂化膜材料结合了有机膜材料和无机组分的优良性能,同时又具有一些新的性能,广泛应用于气体分离、渗透蒸发、反渗透、超滤和微滤等。而以化学键结合的有机/无机杂化膜主要应用在渗透蒸发、气体分离、反渗透、超滤和金属离子的分离^[26]等。其中在渗透蒸发过程中,杂化膜主要应用在提高膜机械性能,改善膜的溶胀性能、提高膜的选择性和渗透通量,已研究发表的杂化膜分离体系主要有:水/乙醇^[13,30,31]、水/醋酸^[32]、苯/水^[41]、苯/环己烷^[27]和水/异丙醇^[32]等。在气体分离中,这是杂化膜研究最多领域,主要是提高有机膜的物化稳定性和分离性能,目前已对许多气体都有研究,如: H₂、He、N₂、CH₄ 和 O₂ 等。

5 结语

有机-无机杂化膜材料的发展,给膜分离过程又注入了一股新的活力。由于杂化膜可以集有机膜和无机膜的很多优良性能于一身,同时又具有一些新的性能,它可以提供较好的分离性能,同时具有好的机械性、耐热性、高化学稳定性及良好的成膜性。但由于人们对有机-无机杂化膜材料的研究较晚,尚处在起步阶段,还有许多的工作急需研究和拓展。主要体现在: (1) 基础理论研究不足,主要是杂化膜中有机组分与无机组分中的联接方式研究不透彻,存在争议;无机组分的选材缺乏的理论指导; (2) 无机源单一,目前已研究的无机组分主要是硅系、银离子、钛离子和锆离子等,如何有目的选择其它无机组分来制备性能更优异的膜材料,也是目前的一个重要的问题; (3) 影响杂化膜结构和性能的因素研究的不透彻。以后需加强这些方面的研究和投入,希望在不久的将来能制备出性能更优异的杂化膜材料。

参考文献:

- [1] Christian G, Akai B, Mihail B, Nadine H. *Separ Purif Technol*, 2001, 25: 167~180.
- [2] 艾晓莉, 胡小玲. 化学进展, 2004, 16(4): 654~659.
- [3] Tadashi, Kenji O, Hiroshi M, Takashi M. *Macromolecules*, 2002, 31: 9156~9163.
- [4] 李传峰, 邵怀后, 钟顺和. 化学进展, 2004, 16(1): 84~89.
- [5] 李旭华, 袁养龙, 王得宁, 等. 功能高分子学报, 13(2): 211~218.
- [6] 刘晓蕾, 刘孝波. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 28~31.
- [7] Louis, Andre A, Jean D, et al. *Solid State Sciences*, 2000, 2: 313~334.
- [8] Jae H K, Young M L. *J Membr Sci*, 2001, 193: 209~225.
- [9] Genne I, Kuypers S, Leyssen R. *J Membr Sci*, 1996, 113: 343~350.
- [10] 李传峰, 钟顺和. 高分子学报, 2002, 3: 326~330.
- [11] Lu Z H, Liu G J, Scott D. *J Membr Sci*, 2003, 221: 113~122.

- [12] Rita A Z, Clauda G A . Advances in Polymer Technology, 2002, 21(1): 2~16.
- [13] Liu Y L, Shu C Y, Su Y H, et al. Biomacromolecules, 2005, 6: 368~373.
- [14] Toshinori T, Hiroyasu K, Tomohisa Y, et al. AIChE, 2004, 50(5): 1080~1087.
- [15] Asad J, Michael P H, Vanuntida V, et al. J Membr Sci, 2001, 187: 141~150.
- [16] Robert P C, Yoram C, Harold G M. J Membr Sci, 1996, 115: 179~190.
- [17] Asad J, David M F. J Membr Sci, 2003, 215: 157~168.
- [18] Tenuhiko K, Takeo Y, Shinichi N. Ind Eng Chem Res, 2000, 39, 3284~3290.
- [19] Tomoyuki S, Yasuharu Y. Polym Bull, 2004, 332: 9~16.
- [20] Liu Y L, Su Y H, Lai J Y. Polymer, 2004, 45: 6831~6837.
- [21] Liu Y L, Su Y H, Lee K R, et al. J Membr Sci, 2005, 251: 233~238.
- [22] Mauricio L S, Inez V P Y, Cristiano P. B, et al. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 178~185.
- [23] Jose N M, Prado L S, Yoshida I P. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2004, 42: 4281~4292.
- [24] Nunes S P, Peinemann K V, Ohlrogg K, et al. J Membr Sci, 1999, 157: 219~226.
- [25] Gomes D, Nunes S P, Peinemann K V. J Membr Sci, 2005, 246: 13~25.
- [26] Villamo O, Barboiu C, Barboiu M, et al. J Membr Sci, 2002, 204: 97~110.
- [27] Katsuki K, Seiki Y, Shigeharu M. J Membr Sci, 1998, 149: 29~37.
- [28] Shaban, Habib. Separ Technol, 1996, 6(1): 69~75.
- [29] Samuel P. K, Kenji S, Masao S, et al. Separ Purif Technol, 2000, 18(2): 141~150.
- [30] Nihfer D H, Sema T. Vacuum, 2004, 72: 35~40.
- [31] Tadashi. U, Kenji. O, Hiroshi M, et al. Macromolecules, 2002, 35: 9156~9163.
- [32] Srikant S K, Arjumand A K, Mrityunjaya I A. J Appl Polym Sci, 2004, 94: 1304~1315.
- [33] Mahadevappa Y K, Srikant S K, Arjumand A K. J Membr Sci, 2005, 246: 83~93.
- [34] Tadashi U, Takuya K, Takashi M, et al. Biomacromolecules, 2004, 5: 1567~1574.
- [35] Kwak Y O, Kim S O. Environ Sci Technol, 2001, 35: 2388~2394.
- [36] Kim S H, Kwak S Y, Sohn B H, et al. J Membr Sci, 2003, 211: 157~165.
- [37] Kikuchi Y, Sunada K, Iyoda T, et al. J. Photochem Photobiol A: Chem, 1997, 106: 51~60.
- [38] Sunada K, Kikuchi Y, Hashimoto K, et al. Environ Sci Technol, 1998, 32: 726~732.
- [39] Hilshman C, Cornelius C J, Marand E. J Membr Sci, 2003, 211: 25~40.
- [40] Chris C, Chris H, Eva M. Separ Purif Technol, 2001, 25: 181~193.
- [41] Tadashi O, Montoshi M, Takashi M, Tadashi U. Macromol Chem Phys, 2005, 206: 473~483.

Advances in Hybrid Organic-inorganic Separation Membranes

ZHANG Qiu-gen, ZHOU Guo-bo, LIU Qing-lin

(*Department of Chemical & Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

Abstract: Hybrid organic-inorganic membranes have attracted much attention recently because they possess both advantages of the organic and inorganic membranes. Hybrid organic-inorganic membranes are being classified into two categories according to the links between the organic and inorganic components. This article especially concentrates on the hybrid organic-inorganic separation membranes with chemical bonds between components. The main properties of this kind of hybrid membranes are briefly discussed, and the important influence factors on the morphology and characteristics are illustrated, as well as the application in the separation process is introduced. Finally, a brief comment on their development was given.

Key words: Separation membranes; Hybrid membranes; Organic-inorganic hybrid; Hybrid material