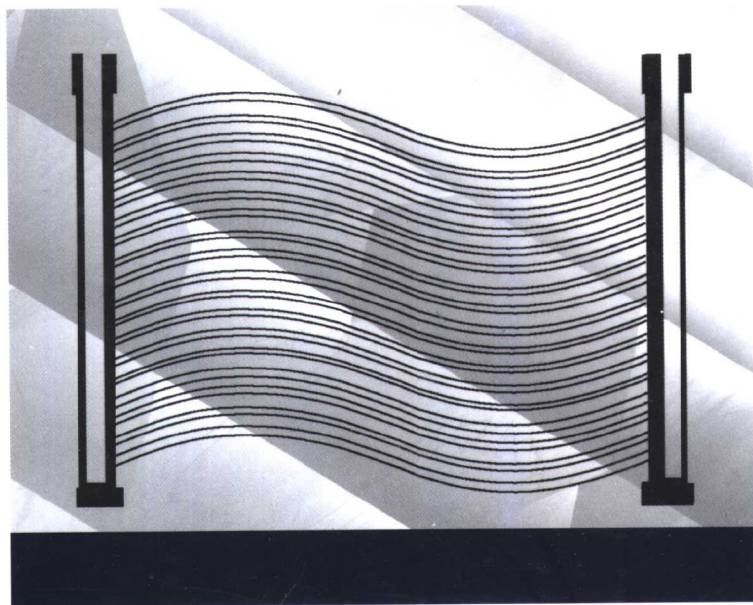


高分子新材料丛书

# 高分子膜材料

徐又一 徐志康 等编著



Chemical Industry Press



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

高分子新材料丛书

# 高分子膜材料

徐又一 徐志康 等编著



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

高分子膜材料/徐又一, 徐志康等编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 2

(高分子新材料丛书)

ISBN 7-5025-6632-5

I. 高… II. ①徐…②徐… III. 高分子材料-薄膜  
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 007576 号

---

高分子新材料丛书

**高分子膜材料**

徐又一 徐志康 等编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 周 寒

责任校对: 郑 捷

封面设计: 潘 峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm × 1000mm 1/16 印张 31¼ 字数 592 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6632-5/TQ · 2154

定 价: 60.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 出版者的话

高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛的应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富、制造方便、品种繁多、节省能源和投资、用途广泛，因此在材料领域中的地位日益突出，增长最快。高分子材料不仅成为工农业生产及人们的日常生活中不可缺少的材料，也成为发展高新技术所需要的高性能结构材料、高功能材料以及满足各种特殊用途的专用材料。

新型功能高分子是高分子材料科学中充满活力的新领域，并且已在深度和广度上获得进展。出现了一大批各种各样的新型功能高分子材料。例如有特种高分子材料，高分子微球材料，导电高分子材料，光学性能高分子材料，物质传输、分离功能高分子材料，催化功能高分子材料，生物医用高分子材料和声学磁学形状记忆功能高分子材料等。这些新材料将是高分子材料科学的希望所在。

鉴于新型高分子材料的蓬勃发展趋势及现有图书的出版不足，我社策划并组织编写了《高分子新材料丛书》包括以下12种书。将在2005年底陆续出版。

## **新型有机硅高分子材料**

### **反应性与功能性高分子材料**

#### **高分子微球材料**

#### **水凝胶高分子材料**

#### **高吸水与高吸油性树脂**

#### **导电高分子材料**

#### **光电高分子材料**

#### **高性能聚合物光学材料**

#### **高分子膜材料**

#### **高分子电池材料**

#### **智能高分子材料**

## **超支化聚合物**

这套丛书的内容主要是介绍各种新型高分子材料的基本原理、制备方法、性能特点、应用原理与应用技术、并对其发展趋势进行了展望。

**化学工业出版社**

**2005年2月**

# 序 言

膜技术是当代高效分离新技术，与传统的分离技术相比，它具有分离效率高、能耗低（无相变）、占地面积小、过程简单（易放大与自控）、操作方便、不污染环境、便于与其他技术集成等突出优点。它的研究和应用与节能、环境保护、水资源开发、利用和再生关系极为密切。在当今世界能源、水资源短缺，水和环境污染日益严重的情况下，膜分离科学和技术的研究得到了世界各国的高度重视，成为实现经济可持续发展战略的重要组成部分。据报道，美国官方文件声称：“目前没有一项工业技术能像膜技术那么广泛地应用。”欧洲和日本均把膜技术作为 21 世纪基本技术进行优先研究与开发，并明确提出：“在 21 世纪的多数工业中，膜分离技术扮演着战略角色”。世界著名的化学与膜科学专家黎念之院士在访问我国时强调：“谁掌握了膜技术，谁就掌握了化学工业的未来。”因此，膜技术是改造传统产业、推进相关行业技术进步的高新技术。例如，石油和化工是我国的基础工业，但本身是能耗大户，也是环境污染大户，其产品的生产、加工过程的反应、分离、浓缩与纯化都迫切需要用新的方法改造传统的方法，以提高效率，降低能耗，减少环境污染，这都同膜技术息息相关。此外，膜技术在海水淡化、饮用水和饮料的降浊与除菌、药物的浓缩与提纯、膜式人工脏器、电池隔膜、气体分离、生活污水处理与中水回用等方面也正表现出前所未有的技术优势和发展前景。因此，膜技术的发展将有力地推动我国相关行业的技术进步与发展。

目前，膜分离技术在我国石油化工、制药、生化、环境、能源、电子、冶金、轻工、食品、航天、海水（苦咸水）淡化、医疗（人工肺、人工肾）等领域已获得有效而广泛的应用。它不仅自身以每年 14%~30% 的速度发展，而且有力地带动了相关行业的科技进步，成为实现我国国民经济可持续发展战略的重要组成部分。然而，在膜分离技术的关键部件——膜材料与器件方面，我国与世界先进水平之间的差距仍然很大（全球分离膜材料与器件的年销售额为 100 亿美元左右），许多膜材料（如反渗透膜、纳滤膜、离子交换膜和气体分离膜和透析膜等）仍然依赖进口。因此，我国必须大力加强膜材料的基础研

究，加快膜材料的产业化步伐。

高分子材料具有分子链柔顺、可加工性好、价廉以及便于分子设计（合成、共混合金、接枝改性）等特点，因而成为应用最广泛的膜分离材料。然而，尽管高分子材料易于成膜，但也存在制膜过程中结构不易控制的问题。同时，由于膜分离材料是以化学、物理、材料、力学、化工过程等学科为基础，它的研究与发展具有多学科交叉的显著特点。因此，作为高分子分离膜材料方面的专著，本书除了介绍微滤膜、超滤膜、反渗透膜、纳滤膜、离子交换膜、生物医用膜以及气体分离膜的一些主要特点及其应用之外，还着重阐述了高分子分离膜材料的一些共性问题及其研究进展。例如，高分子分离膜材料制备的常用方法和新技术；高分子分离膜材料制备过程中多层次结构的控制及其热力学与动力学的研究；高分子分离膜材料的表面修饰与改性；膜分离传质过程与机理的研究。本书可作为大专院校和科研单位研究生和从事膜科学与技术的研究与工程技术人员的参考书。由于作者水平和时间的限制，本书在内容选择和文字表达上可能还存在某些缺点和不足之处，敬请读者指正。

本书的第1章由王建黎、徐又一撰写；第2章、第5章由徐又一、朱宝库撰写；第3章、第7章、第10章由徐志康撰写；第4章由郑巨孟、朱宝库撰写；第6章由张国亮撰写；第8章由钱锦文撰写；第9章由王建黎撰写。全书由徐又一主编，徐志康、朱宝库校阅。

本书在撰写的过程中，得到了国家自然科学基金委员会和国家“973”重大基础研究“膜材料”项目的资助；浙江大学高分子科学研究所“膜科学与技术”课题组研究生对本书的完成做了大量的工作，作者在此一并表示感谢！

徐又一

2005年3月

## 内 容 提 要

书中介绍了微滤膜、超滤膜、反渗透膜和纳滤膜等的一些主要特点和应用,并重点阐述了高分子分离膜材料的一些共性问题及研究方法。分别介绍高分子膜的制备方法与结构控制、高分子分离膜的表面改性、膜过程分析与膜组件的设计、微滤膜与超滤膜、反渗透膜和纳滤膜、高分子气体分离膜、渗透汽化膜、高分子离子交换膜、生物医用分离膜。着重阐述了高分子分离膜材料制备的常用方法和新技术、高分子分离膜材料制备过程中多层次结构的控制及其动力学与热力学研究、高分子分离膜材料的表面修饰与改性、膜分离传质过程与机理的研究。作者收集了大量资料,系统地介绍了国内外膜技术发展的现状,包括实验研究结果以及工业化应用情况。

本书适用于从事膜科学与技术研究的工程技术人员,也可作为大专院校和科研单位研究生的教学参考书。



# 目 录

<b>第 1 章 概论</b> .....	1
1.1 膜分离技术特点 .....	1
1.2 分离膜材料的发展历史与现状 .....	2
1.3 膜材料在当代经济发展中的战略地位 .....	2
1.4 高分子分离膜材料的分类 .....	6
1.4.1 纤维素衍生物类 .....	7
1.4.2 聚砜类 .....	8
1.4.3 聚酰胺类 .....	9
1.4.4 聚酰亚胺类 .....	9
1.4.5 聚酯类 .....	10
1.4.6 聚烯烃类 .....	10
1.4.7 乙烯类聚合物 .....	11
1.4.8 含硅聚合物 .....	12
1.4.9 含氟聚合物 .....	13
1.4.10 甲壳素类 .....	13
1.5 高分子膜材料的研究现状与发展趋势 .....	14
1.5.1 膜材料制备过程中的物理问题与化学问题以及膜结构的控制 .....	15
1.5.2 膜材料表面改性的新方法 .....	16
1.5.3 膜材料制备的新技术 .....	17
1.5.4 功能性分离膜新材料及其器件 .....	17
参考文献 .....	17
<b>第 2 章 高分子膜材料的制备方法 with 结构控制</b> .....	19
2.1 浸没沉淀相转化法 .....	19
2.1.1 浸没沉淀制膜工艺 .....	19
2.1.2 无定形聚合物浸没沉淀相转化法成膜机理 .....	22

2.1.3	结晶性聚合物浸没沉淀相转化法制膜	42
2.1.4	膜结构形态	50
2.1.5	膜孔结构的控制	58
2.1.6	浸没沉淀相转化法制膜小节	72
2.2	应力场下熔融挤出-拉伸制备聚烯烃微孔膜	73
2.2.1	前言	73
2.2.2	微孔膜研究的理论基础	74
2.2.3	微孔膜的成孔原理及工艺	84
2.2.4	聚烯烃微孔膜的产品实例	85
2.3	热诱导相分离法 (TIPS) 制备聚合物微孔膜	87
2.3.1	概述	87
2.3.2	TIPS 法制备微孔膜的特点	87
2.3.3	TIPS 制备微孔膜的步骤	88
2.3.4	TIPS 法制备微孔膜的原理	88
2.3.5	TIPS 法制备微孔膜的研究进展	93
2.3.6	结语	96
2.4	聚合物/无机支撑复合膜的制备技术进展	97
2.4.1	聚合物溶液沉淀相转化法	97
2.4.2	表面聚合法	100
2.4.3	部分热解法	107
2.4.4	总结与展望	108
2.5	高分子分离膜制备的新方法	109
2.5.1	高湿度诱导相分离制备微孔膜	109
2.5.2	超临界二氧化碳制备聚合物微孔膜	119
2.5.3	自组制备分离膜	136
	参考文献	144
<b>第3章 高分子分离膜的表面改性</b>		<b>155</b>
3.1	表面物理改性	155
3.1.1	表面涂覆改性	155
3.1.2	表面吸附改性	156
3.2	表面化学改性	156
3.2.1	化学接枝法	156
3.2.2	表面光接枝聚合改性法	157
3.2.3	等离子体技术	158
3.2.4	电子束辐射接枝法	159

3.3	表面仿生改性 .....	160
3.3.1	膜表面磷脂改性 .....	160
3.3.2	膜表面糖基修饰改性 .....	166
3.3.3	膜材料表面多肽接枝修饰 .....	167
3.4	膜表面改性后的性质及其应用 .....	168
3.4.1	环境响应型分离膜 .....	168
3.4.2	生物相容性和抗蛋白质污染性 .....	172
3.4.3	分子识别功能 .....	175
3.4.4	酶及蛋白质等生物催化剂的固定化 .....	177
	参考文献 .....	178
<b>第4章</b>	<b>膜过程分析与膜组件的设计 .....</b>	<b>180</b>
4.1	膜内介质传递 .....	180
4.1.1	唯象模型 .....	180
4.1.2	机械模型 .....	183
4.1.3	膜内介质传递理论的相互关系 .....	188
4.2	膜表面的传递 .....	189
4.2.1	浓差极化 .....	189
4.2.2	凝胶层模型 .....	191
4.2.3	膜污染 .....	192
4.3	膜外部的传质 .....	193
4.4	膜组件的结构设计 .....	196
4.4.1	膜材料与膜组件 .....	196
4.4.2	板框式膜组件与流程 .....	197
4.4.3	卷式膜组件与流程 .....	199
4.4.4	中空纤维膜组件与流程 .....	201
4.4.5	管式膜组件的基本结构 .....	203
	参考文献 .....	204
<b>第5章</b>	<b>微滤膜与超滤膜 .....</b>	<b>206</b>
5.1	微滤膜与超滤膜及分离技术的基本原理 .....	206
5.1.1	微滤膜与超滤膜的特点 .....	206
5.1.2	微滤膜与超滤膜的分离机理 .....	209
5.2	高分子微滤膜与超滤膜的结构表征和性能评价 .....	214
5.2.1	高分子微滤膜和超滤膜的微孔形态及膜的对称性 .....	215
5.2.2	孔径及其分布的表征 .....	216

5.2.3	微孔膜孔隙率的表征 .....	222
5.2.4	高分子微滤膜与超滤膜的性能与评价 .....	223
5.3	微滤膜与超滤膜分离系统的流程与工艺 .....	225
5.3.1	微孔膜分离的基本流程与膜污染 .....	225
5.3.2	微孔膜分离过程模型分析 .....	228
5.4	高分子微滤膜与超滤膜的应用 .....	234
5.4.1	微滤膜分离技术在液/固分离方面的应用 .....	234
5.4.2	疏水性微孔膜反应器 .....	236
5.4.3	微滤膜在电池隔膜中的应用 .....	239
5.4.4	微滤膜在医疗、医药上的应用 .....	242
5.4.5	疏水性微孔膜在膜蒸馏方面的应用 .....	245
5.4.6	超滤膜的应用 .....	250
5.4.7	多孔膜作为复合膜支撑基膜的应用 .....	251
	参考文献 .....	251

## 第6章 反渗透膜和纳滤膜 .....

6.1	分离机理 .....	255
6.1.1	优先吸附-毛细孔流理论 .....	255
6.1.2	表面张力-孔流动理论 .....	257
6.1.3	溶液-扩散理论 .....	258
6.1.4	不完全的溶解扩散 .....	260
6.1.5	不可逆热力学理论 .....	261
6.1.6	唐南平衡理论模型 .....	261
6.1.7	扩展的能斯特-普朗克理论 .....	262
6.2	反渗透和纳滤膜的制备 .....	262
6.2.1	历史回顾 .....	262
6.2.2	膜材料 .....	263
6.2.3	膜的制备工艺 .....	278
6.2.4	膜的形成机理 .....	291
6.2.5	典型膜 .....	296
6.3	膜的结构与性能 .....	310
6.3.1	膜的形态结构 .....	310
6.3.2	膜孔径的测定与性能表征参数 .....	315
6.3.3	膜的性能 .....	316
6.3.4	膜的组器结构和特点 .....	321
6.4	反渗透和纳滤膜的应用 .....	326

6.4.1	海水与苦咸水淡化 .....	327
6.4.2	纯水和超纯水的制备 .....	329
6.4.3	废水处理 .....	331
6.4.4	反渗透在食品加工和生物工程中的应用 .....	332
	参考文献 .....	334
<b>第7章 高分子气体分离膜 .....</b>		
7.1	气体在聚合物中的传递 .....	340
7.1.1	气体在膜孔中的传递过程 .....	340
7.1.2	气体在聚合物致密层中的传递过程 .....	341
7.2	高分子气体分离膜材料和性能 .....	348
7.2.1	聚酰亚胺 .....	350
7.2.2	聚炔烃 .....	353
7.2.3	无机气体分离膜及材料 .....	355
7.3	制备气体分离膜的方法 .....	359
7.4	气体分离膜的应用 .....	363
7.4.1	H <sub>2</sub> 的分离回收 .....	363
7.4.2	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 分离膜 .....	366
7.4.3	膜法脱湿 .....	367
7.4.4	CO <sub>2</sub> 分离膜 .....	369
7.4.5	从天然气中生产 He .....	371
7.4.6	有机蒸气的分离回收 .....	371
	参考文献 .....	372
<b>第8章 渗透汽化膜 .....</b>		
8.1	渗透汽化过程原理 .....	375
8.1.1	渗透汽化原理 .....	375
8.1.2	渗透汽化膜过程传质机理 .....	377
8.1.3	渗透汽化膜分离的理论 .....	377
8.2	渗透汽化分离体系和分离膜材料的选择 .....	381
8.2.1	渗透汽化分离体系 .....	381
8.2.2	渗透汽化膜材料的选择 .....	381
8.3	分离有机混合物体系的膜材料 .....	383
8.3.1	醇类/醚类体系分离膜 .....	383
8.3.2	芳烃/醇类体系分离膜 .....	387
8.3.3	环己酮/环己醇/环己烷体系分离膜 .....	387

8.3.4	苯/环己烷体系分离膜	388
8.3.5	甲苯/辛烷体系分离膜	394
8.3.6	烯烃/烷烃体系分离膜	395
8.3.7	二甲苯异构体分离膜材料	396
8.4	有机溶剂脱水的膜材料(渗透汽化透水膜)	398
8.4.1	市售的高分子材料	398
8.4.2	改性的市售高分子材料	399
8.4.3	其他材料	404
8.5	水中微量有机物脱除的膜材料(渗透汽化有机物优先透过膜)	405
8.5.1	有机物优先透过膜主要应用领域	405
8.5.2	有机物分离体系种类	406
8.5.3	有机物优先透过的PV膜材料	406
	参考文献	410
<b>第9章</b>	<b>高分子离子交换膜及其应用</b>	<b>416</b>
9.1	基本理论	416
9.2	离子交换膜的制备	416
9.2.1	异相膜的制备	416
9.2.2	半均相膜的制备	417
9.2.3	均相膜的制备	417
9.3	离子交换膜的结构和性能	418
9.3.1	离子交换膜的结构	418
9.3.2	离子交换膜的性能	419
9.4	离子交换膜的应用	421
9.4.1	电渗析技术	423
9.4.2	膜电解技术	433
9.4.3	渗析技术	434
9.4.4	电化学氧传感器的制造	440
9.4.5	高分子电解质型燃料电池	441
9.4.6	渗透汽化技术	441
	参考文献	442
<b>第10章</b>	<b>生物医用分离膜</b>	<b>444</b>
10.1	高分子膜材料的生物相容性	444
10.1.1	生物相容性的概念	445
10.1.2	生物相容性分类	445

10.1.3	组织相容性	446
10.1.4	血液相容性	447
10.2	生物医用高分子膜材料	448
10.3	生物医用高分子膜材料的表面改性	448
10.4	膜材料在医疗中的应用	449
10.4.1	膜式氧合器(人工肺)	449
10.4.2	膜式人工肝	456
	参考文献	467

<b>附录</b>		469
一、	国外主要的微孔膜和生产厂商	469
二、	国内主要的微孔膜系列产品生产厂商	470
三、	国外主要超滤膜及组器生产厂商和产品	471
四、	国内主要超滤膜及组器生产厂商和产品	472
五、	纳滤膜产品的分离特性	473
六、	反渗透膜产品的特性	473
七、	国内外生产气体分离膜的公司	474
八、	国外商品化离子交换膜	475
九、	国产商品化离子交换膜的性能	480
十、	国内外医用分离膜材料生产企业	481

# 第 1 章 概论

---

## 1.1 膜分离技术特点

膜与膜过程是当代新型高效的分离技术，是多学科交叉的产物，特别适合于现代工业对节能、提高生产效率、低品位原材料再利用和消除环境污染的需要，成为实现经济可持续发展战略的重要组成部分。美国官方文件声称：“18 世纪电器改变了整个工业过程，而 20 世纪膜技术将改变整个工业面貌”，“目前没有一项工业技术能像膜技术那么广泛地应用。”欧洲和日本均把膜技术作为 21 世纪基本技术进行研究与开发，并且明确提出：“在 21 世纪的多数工业中，膜分离技术扮演着战略的角色。”世界著名的化学与膜专家黎念之院士在访问我国时也强调指出：“谁掌握了膜技术，谁就掌握了化学工业的未来。”

膜技术是多学科交叉的产物，亦是化学工程学科发展的新增长点<sup>[1]</sup>。与传统的分离技术比较，它具有分离效率高、能耗低（无相变）、占地面积小、过程简单（易放大与自控）、操作方便、不污染环境、便于与其他技术集成等突出优点。它的研究和应用与节能、环境保护、水资源开发、利用和再生关系极为密切。在当今世界能源、水资源短缺，水和环境污染日益严重的情况下，膜分离科学与技术的研究得到了世界各国的高度重视。在近三十多年来膜技术获得了极其迅速的发展，已广泛而有效地应用于石油化工、制药、生化、环境、能源、电子、冶金、轻工、食品、航天、海水（苦咸水）淡化、医疗保健等领域（特别是与节能、环境保护、水资源开发利用和再生关系极为密切），形成了独立的高新技术产业。它不仅自身以每年 14%~30% 的速度发展，而且有力地带动了相关行业的科技进步，成为实现经济可持续发展战略的重要组成部分。



## 1.2 分离膜材料的发展历史与现状<sup>[2]</sup>

膜分离技术起源于人们对生物膜渗析现象的认识。早在 1748 年, Nollet 注意到水会自发地扩散透过猪膀胱而进入酒精中, 但直到 1854 年, Greham 关于可利用膜渗析现象分离混合物的文章发表后, 人们才开始重视对膜的研究。1855 年以后, Fick, Traubl 以及 Pfeffer 等相继制成硝化纤维素人工合成膜, 用于定量测定扩散现象和渗透压, 并把渗透压与溶液浓度和温度联系起来。第二次世界大战以后, 聚合物化学的发展促进了人们对气体和蒸气通过聚合物膜渗透现象的研究工作。20 世纪 50 年代前后, 离子交换树脂被制成板式离子交换膜, 在电场作用下, 这种膜由阳离子或阴离子的迁移所产生的选择性比任何非离子系统的选择性都要大。1958 年起, 加利福尼亚大学 Loeb 和 Sourirajan 等在对膜材料进行筛选的基础上, 通过对致孔剂的选择和膜的热处理, 于 1960 年首次制成具有盐截留率高、水渗透通量大的非对称醋酸纤维素膜, 后来被称为 L-S 膜。20 世纪 70 年代, 在 Amicon, Dorr-Oliver, Du Pont, Monsanto 等公司的参与下, 醋酸纤维素、三醋酸纤维素、改性尼龙、聚酰胺等膜相继实现了系列化和规格化。

过去三十多年中膜分离技术除了过滤之外, 在越来越多的分离领域与传统的分离方法相比显现出强劲的竞争势头, 诸如蒸馏、吸收、解吸、萃取等领域(关于膜技术的发展历史请参阅 Lonsdale<sup>[3]</sup> 和 Mason<sup>[4]</sup> 的相关文献)。显然, 膜材料本身是实现膜分离过程的关键。一般地, 膜往往被描述为将两相隔开并允许某种成分优先通过的一薄层障碍物。膜从广义上可定义为两相之间的一个不连续区间。这个区间的三维量度中的一度和其余两度相比要小得多。膜一般很薄, 厚度从几微米、几十微米至几百微米之间, 而长度和宽度要以米来计量。膜可以是固相、液相, 甚至是气相的。用各种天然或人工材料制造出来的膜品种繁多, 在物理、化学和生物性质上呈现出各种各样的特性。大多数的分离膜都是固体膜。目前, 无论从产量、产值、品种、功能或应用对象来讲, 固体膜都占 99% 以上, 其中尤以有机高分子聚合物(以下简称聚合物)材料制成的膜及其过程为主。

## 1.3 膜材料在当代经济发展中的战略地位

在当今世界上能源短缺、水资源短缺和环境污染日益严重的情况下, 膜分离科学研究得到了世界各国的高度重视, 欧洲、美国、日本等发达地区和国家从战略的高度, 投巨资、立专项加强研究, 许多国家建立了与膜分离科技开发有密切关系的政府机构。例如欧共体将膜技术列为 9 个优先发展的课题之一,