

“十三五”国家重点出版物出版规划项目



高性能高分子材料丛书

聚酰(亚)胺分离膜材料

张所波 李南文 编著



科学出版社

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

高性能高分子材料丛书

聚酰(亚)胺分离膜材料

张所波 李南文 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为“高性能高分子材料丛书”之一。全书以聚酰胺、聚酰亚胺为主线,在总结已报道的聚酰(亚)胺应用背景及设计原则的基础上,重点介绍聚酰(亚)胺分离膜材料的制备方法、分子结构与膜性能的关系以及膜材料分子设计及微结构调控的方法等。内容包括聚酰胺反渗透膜、纳滤膜的制备及应用;聚酰亚胺气体分离膜的分子设计及结构性能关系;聚酰亚胺耐溶剂纳滤膜的制备、表征及应用;六元环磺化聚酰亚胺的制备及在质子交换膜中的应用。此外,顺应膜材料的发展趋势,在部分章节中还介绍了微孔有机膜材料及混合基质膜材料体系。

本书可供从事聚酰(亚)胺分离膜材料等相关领域的科研人员、高校教师、研究生及化工、环境、材料等领域的技术开发人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚酰(亚)胺分离膜材料 / 张所波, 李南文编著. —北京: 科学出版社, 2019.6

(高性能高分子材料丛书 / 蹇锡高总主编)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-061661-6

I. ①聚… II. ①张… ②李… III. ①聚酰胺-分离-膜材料 ②聚酰亚胺-分离-膜材料 IV. ①TQ323.6 ②TQ323.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 116756 号

丛书策划: 翁靖一

责任编辑: 翁靖一、孙 曼 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

http: //www.sciencep.com

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2019 年 6 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2019 年 6 月第一次印刷 印张: 15 1/2

字数: 313 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

高性能高分子材料丛书

编 委 会

学 术 顾 问：毛炳权 曹湘洪 薛群基 周 廉 徐惠彬

总 主 编：蹇锡高

常务副总主编：张立群

丛书副总主编(按姓氏汉语拼音排序)：

陈祥宝 李光宪 李仲平 瞿金平 王锦艳 王玉忠

丛 书 编 委(按姓氏汉语拼音排序)：

董 侠 傅 强 高 峡 顾 宜 黄发荣 黄 昊

姜振华 刘孝波 马 劲 王笃金 吴忠文 武德珍

解孝林 杨 杰 杨小牛 余木火 翟文涛 张守海

张所波 张中标 郑 强 周光远 周 琼 朱 锦

总 序

自 20 世纪初, 高分子概念被提出以来, 高分子材料越来越多地走进人们的生活, 成为材料科学中最具代表性和发展前途的一类材料。我国是高分子材料生产和消费大国, 每年在该领域获得的授权专利数量已经居世界第一, 相关材料应用的研究与开发也如火如荼。高分子材料现已成为现代工业和高新技术产业的重要基石, 与材料科学、信息科学、生命科学和环境科学等前瞻领域的交叉与结合, 在推动国民经济建设、促进人类科技文明的进步、改善人们的生活质量等方面发挥着重要的作用。

国家“十三五”规划显示, 高分子材料作为新兴产业重要组成部分已纳入国家战略性新兴产业发展规划, 并将列入国家重点专项规划, 可见国家已从政策层面为高分子材料行业的大力发展提供了有力保障。然而, 随着尖端科学技术的发展, 高速飞行、火箭、宇宙航行、无线电、能源动力、海洋工程技术等的飞跃, 人们对高分子材料提出了越来越高的要求, 高性能高分子材料应运而生, 作为国际高分子科学发展的前沿, 应用前景极为广阔。高性能高分子材料, 可替代金属作为结构材料, 或用作高级复合材料的基体树脂, 具有优异的力学性能。这类材料是航空航天、电子电气、交通运输、能源动力、国防军工及国家重大工程等领域的重要材料基础, 也是现代科技发展的关键材料, 对国家支柱产业的发展, 尤其是国家安全的保障起着重要或关键的作用, 其蓬勃发展对国民经济水平的提高也具有极大的促进作用。我国经济社会发展尤其是面临的产业升级以及新产业的形成和发展, 对高性能高分子功能材料的迫切需求日益突出。例如, 人类对环境和石化资源枯竭日益严重的担忧, 必将有力地促进高效分离功能的高分子材料、生态与环境高分子材料的研发; 近 14 亿人口的健康保健水平的提升和人口老龄化, 将对生物医用材料和制品有着内在的巨大需求; 高性能柔性高分子薄膜使电子产品发生了颠覆性的变化; 等等。不难发现, 当今和未来社会发展对高分子材料提出了诸多新的要求, 包括高性能、多功能、节能环保等, 以上要求对传统材料提出了巨大的挑战。通过对传统的通用高分子材料高性能化, 特别是设计制备新型高性能高分子材料, 有望获得传统高分子材料不具备的特殊优异性质, 进而有望满足未来社会对高分子材料高性能、多功能化的要求。正因为如此, 高性能高分子材料的基础科学研究和应用技术发展受到全世界各国政府、学术界、工业界的高度重视, 已成为国际高分子科学发展的前沿及热点。

因此,对高性能高分子材料这一国际高分子科学前沿领域的原理、最新研究进展及未来展望进行全面、系统地整理和思考,形成完整的知识体系,对推动我国高性能高分子材料的大力发展,促进其在新能源、航空航天、生命健康等战略新兴领域的应用发展,具有重要的现实意义。高性能高分子材料的大力发展,也代表着当代国际高分子科学发展的主流和前沿,对实现可持续发展具有重要的现实意义和深远的指导意义。

为此,我接受科学出版社的邀请,组织活跃在科研第一线的近三十位优秀科学家积极撰写“高性能高分子材料丛书”,内容涵盖了高性能高分子领域的主要研究内容,尽可能反映出该领域最新发展水平,特别是紧密围绕着“高性能高分子材料”这一主题,区别于以往那些从橡胶、塑料、纤维的角度所出版过的相关图书,内容新颖、原创性较高。丛书邀请了我国高性能高分子材料领域的知名院士、“973”项目首席科学家、教育部“长江学者”特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者等专家亲自参与编著,致力于将高性能高分子材料领域的基本科学问题,以及在多领域多方面应用探索形成的原始创新成果进行一次全面总结、归纳和提炼,同时期望能促进其在相应领域尽快实现产业化和大规模应用。

本套丛书于2018年获批为“十三五”国家重点出版物出版规划项目,具有学术水平高、涵盖面广、时效性强、引领性和实用性突出等特点,希望经得起时间和行业的检验。并且,希望本套丛书的出版能够有效促进高性能高分子材料及产业的发展,引领对此领域感兴趣的广大读者深入学习和研究,实现科学理论的总结与传承,科技成果的推广与普及传播。

最后,我衷心感谢积极支持并参与本套丛书编审工作的陈祥宝院士、李仲平院士、瞿金平院士、王玉忠院士、张立群教授、李光宪教授、郑强教授、王笃金研究员、杨小牛研究员、余木火教授、解孝林教授、王锦艳教授、张守海教授等专家学者。希望本套丛书的出版对我国高性能高分子材料的基础科学研究和大规模产业化应用及其持续健康发展起到积极的引领和推动作用,并有利于提升我国在该学科前沿领域的学术水平和国际地位,创造新的经济增长点,并为我国产业升级、提升国家核心竞争力提供该学科的理论支撑。



中国工程院院士
大连理工大学教授

前 言

近年来,膜分离技术得到了广泛而持续的关注,这主要是由于膜技术与水资源、节能环保、新能源及经济可持续发展密切相关。在水资源领域,膜技术已成为海水淡化的主流技术。反渗透、纳滤、超滤膜及集成技术,为水质净化、城市及生活废水处理与回用提供重要技术支撑。在能源领域,离子交换膜是氢及直接甲醇燃料电池(DMFC)的核心部件,发挥着离子导电、催化剂载体及电极隔膜的作用。离子交换膜的性能很大程度上决定了燃料电池的成本、性能及使用寿命。在节能环保领域,气体分离膜将发挥关键作用。国际上气体分离膜材料已实现了工业化应用,在天然气净化、氢气回收、富氧燃烧等领域得到广泛应用。近年来,适合整体煤气化联合循环(IGCC)的气体分离膜材料受到了重视,耐高温、抗塑化膜材料也是当前的热点研究方向。

膜材料的分子设计、膜材料的结构与性能的关系对膜的性能发挥起关键作用。因此,了解和掌握针对膜分离过程的膜材料分子设计及微结构调控非常重要。芳香聚酰胺、聚酰亚胺代表着一类基于二胺单体的高性能高分子材料。由于具有良好的耐温、耐氧化、耐溶剂、机械性能及结构可调性,作为高性能的膜材料,它们的应用几乎涵盖了分离膜的各个方面,已在海水淡化、气体分离等应用领域发挥重要作用。膜材料及其制备是膜技术的核心,故了解各种典型膜的基本结构和性能,并掌握其制备方法具有重要的意义。

本书以聚酰胺、聚酰亚胺为主线,基于课题组近年来的研究成果,重点论述了针对膜分离过程的膜材料分子设计及微结构调控方法、膜材料结构与性能之间的关系以及分离膜材料的实际应用。全书共5章,主要包括聚酰(亚)胺膜材料在反渗透膜、纳滤膜、气体分离膜、耐溶剂纳滤膜以及燃料电池质子交换膜等体系中的应用。本书的第3章、第5章由中国科学院山西煤炭化学研究所李南文及其团队廖家友、王言撰写。其他章节的撰写得到了张所波研究团队赵亚丽、张奇峰、李胜海、郑吉富的大力支持和帮助,博士研究生薛博欣参与了资料收集、图表整理和初稿校对等工作,在此对他们表示感谢。还感谢科学出版社翁靖一女士和相关领导及编辑团队,正是他们的大力支持使得本书得以顺利出版。

本书的研究工作得到了科技部国家重点基础研究计划“973”项目(面向应用过程的膜材料设计与制备基础研究,编号2003CB615704、2009CB623401、2015CB655302)、国家自然科学基金委员会重点项目(微孔有机聚合物分离膜材料

的设计与制备, 编号 51133008)、面上基金项目(耐温、耐溶剂聚萘酰亚胺膜材料制备与性能, 编号 51473163)的资金支持, 在此表示诚挚感谢。

膜材料的研究发展已有几十年的历史, 本书涉及的部分内容, 如膜材料的发展历史、制备方法等, 参考并借鉴了其他已经出版的相关书籍, 在此对相关作者表示感谢。此外, 由于作者的水平及时间有限, 书中难免有疏漏与不妥, 敬请广大读者和同行专家批评指正!

作 者

2019 年 3 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 膜分离技术	1
1.2 聚酰(亚)胺膜材料	2
1.2.1 聚酰胺	2
1.2.2 聚酰亚胺	3
1.3 聚酰(亚)胺在分离膜领域的应用	4
1.3.1 反渗透膜	4
1.3.2 纳滤膜	4
1.3.3 气体分离膜	5
1.3.4 质子交换膜	5
1.4 聚酰(亚)胺分离膜的制备方法	6
1.5 展望	6
参考文献	7
第2章 聚酰胺反渗透膜及纳滤膜	9
2.1 反渗透膜	9
2.1.1 海水淡化及反渗透膜的发展过程	9
2.1.2 反渗过程的分离原理	12
2.1.3 反渗透膜的传质机理	12
2.2 纳滤膜	17
2.2.1 纳滤膜的发展及应用	17
2.2.2 纳滤膜的分离机理	19
2.3 聚酰胺反渗透膜及纳滤膜的制备工艺	20
2.3.1 界面聚合技术简介	20
2.3.2 聚酰胺复合膜的制备	22
2.3.3 界面聚合条件对复合膜性能的影响	24
2.4 聚酰胺复合膜功能单体及添加剂	29
2.4.1 有机相酰氯单体	29
2.4.2 水相胺单体	36

2.4.3 添加剂对膜性能的影响	46
2.5 混合基质聚酰胺反渗透膜及纳滤复合膜	48
2.5.1 薄层纳米复合聚酰胺复合膜的发展历程	49
2.5.2 纳米材料对聚酰胺复合膜的影响	51
2.5.3 几种纳米材料制备 TFN 膜实例	51
参考文献	54
第3章 聚酰亚胺气体分离膜	59
3.1 气体的透过及分离原理	59
3.1.1 多孔膜中气体分离机理	60
3.1.2 非多孔膜中气体分离机理	63
3.2 聚酰亚胺气体分离膜材料的制备	67
3.2.1 聚酰亚胺的合成方法	67
3.2.2 聚酰亚胺均质膜与非对称膜的制备	72
3.3 聚酰亚胺结构与性能的关系	75
3.3.1 取代基对聚酰亚胺膜性能的影响	76
3.3.2 位置异构对聚酰亚胺膜性能的影响	86
3.3.3 桥联基团对聚酰亚胺膜性能的影响	88
3.3.4 含氟聚酰亚胺气体分离膜	91
3.4 新型聚酰亚胺气体分离膜	98
3.4.1 自具微孔聚酰亚胺气体分离膜	98
3.4.2 基于聚酰亚胺的碳分子筛膜	111
3.4.3 聚酰亚胺混合基质膜	120
3.4.4 热重排聚酰亚胺	124
3.5 商品化聚酰亚胺气体分离膜的应用	133
3.5.1 氮气富集	133
3.5.2 氢气分离	136
3.5.3 CO ₂ 的分离捕集	140
3.5.4 空气除湿	141
参考文献	142
第4章 聚酰亚胺耐溶剂纳滤膜	156
4.1 耐溶剂纳滤膜	156
4.2 聚酰亚胺耐溶剂纳滤膜的制备和性质	159
4.2.1 概述	159

4.2.2 聚酰亚胺耐溶剂纳滤膜的制备	161
4.2.3 聚酰亚胺耐溶剂纳滤膜的表征	167
4.3 耐溶剂纳滤膜的应用	169
4.3.1 食品工业	170
4.3.2 催化剂回收	171
4.3.3 石油化工应用	172
4.3.4 制药工业	174
4.4 聚酰亚胺渗透汽化膜	175
4.4.1 渗透汽化膜概述	175
4.4.2 渗透汽化膜的评价指标	175
4.4.3 聚酰亚胺渗透汽化膜材料	176
参考文献	178
第5章 燃料电池及质子交换膜	183
5.1 燃料电池及质子交换膜的发展	183
5.1.1 燃料电池的发展与分类	184
5.1.2 质子交换膜燃料电池的发展	185
5.1.3 质子交换膜	187
5.1.4 质子传输机理	188
5.1.5 质子交换膜的性能参数	188
5.2 六元环磺化聚酰亚胺的制备与其水解机理	191
5.2.1 SPI 的制备	191
5.2.2 SPI 的水解机理	193
5.3 基于新型磺化二胺的 SPI	195
5.3.1 基于柔性磺化二胺的 SPI	195
5.3.2 侧链型磺化二胺合成 SPI	200
5.4 基于新型二酐的 SPI	202
5.4.1 基于新型非磺化二酐单体的 SPI	203
5.4.2 聚酰亚胺-共聚-芳香聚合物(PI-co-PA)	206
5.4.3 基于新型磺化二酐单体的 SPI	208
5.5 磺化聚吡咯	210
5.6 SPI 的质子传导率	212
5.6.1 嵌段共聚物 SPI	213
5.6.2 SPI 复合质子交换膜	217

5.6.3 高离子交换容量的交联型 SPI 质子交换膜	220
5.7 燃料电池性能	223
5.7.1 氢氧燃料电池	223
5.7.2 直接甲醇燃料电池	226
参考文献	230
关键词索引	235



1.1 膜分离技术

膜分离技术是 20 世纪 60 年代后迅速崛起的一门分离新技术,指分子水平上不同粒径分子的混合物通过半透膜时,在膜两侧存在的压力差、浓度差或电位差等外界推力的作用下实现对混合物中不同组分的分离、提纯和富集。膜分离的核心是兼具选择性及透过性的半透膜。与萃取、蒸馏、柱层析等传统的分离方法相比,膜分离技术具有如下优点:①分离操作简单,分离过程能耗较低;②选择性好,可实现分子级水平物质的分离;③膜分离技术可与其他分离技术结合使用,能提高分离效率和分离精度;④膜分离过程多于常温下进行,对分离组分的影响较小,不易引起组分发生副反应。膜分离技术由于兼有分离、浓缩、纯化和精制的功能,又有高效、节能、环保、易于控制等特征,已广泛应用于食品、医药、生物、环保、化工、冶金、能源、石油、水处理、电子等领域,产生了巨大的经济效益和社会效益,已成为当今分离科学中最重要的手段之一。

基于用途的不同,分离膜主要包括以下几类:液体分离膜、气体分离膜及离子交换膜。液体分离膜可根据膜孔径、截留分子量和测试压力的不同进一步分为微滤(MF)膜、超滤(UF)膜、反渗透(RO)膜和纳滤(nanofiltration, NF)膜。微滤膜的孔径在 50~1000nm 之间,驱动力为小于 0.2MPa 的压力差,主要从气相或液相物质中截留微米及亚微米级的细小悬浮物、微生物、微粒、细菌、酵母、红细胞等污染物,以达到净化、分离和浓缩的目的。超滤膜的孔径在 2~50nm 之间,截留分子量在 2000~500000 之间,驱动力为 0.1~1.0MPa 之间的压力差,主要用于分离蛋白质、病毒、胶体、大分子天然有机物和燃料等。超滤是一种从溶液中分离大分子溶质的膜分离过程,一般认为其分离机理为机械筛分机理:在压力作用下,料液中含有的溶剂及各种小的溶质从高压侧透过超滤膜到达低压侧,从而得到透过液或称超滤液,而尺寸比膜孔径大的溶质分子被膜截留形成浓缩液。反渗透膜的孔径在 0.1~1.0nm 之间,驱动力为 1.0~10.0MPa 之间的压力差,能脱除溶解在水中的所有盐分和小分子溶质。反渗透膜是根据反渗透现象进行分离的。关于反渗透膜的分离机理一直存在争议,目前基本形成以下共识:①实际应用的

反渗透膜表面存在着有孔区和无孔区两个部位；②在无孔区应用溶解-扩散理论，在有孔区应用优先吸附-毛细孔流理论；③溶液中不同离子间的相互作用以及膜形态结构对传质过程的影响也须根据不同情况予以适当考虑。纳滤膜孔径在 0.5~2nm 之间(介于反渗透膜和超滤膜之间)，截留分子量在 200~2000 之间，驱动力为 0.4~1.5MPa 之间的压力差，是当前膜分离技术与开发的热点之一。纳滤膜主要用于分离水中的二价或高价离子，如钙离子、镁离子、硫酸根离子及小分子染料等，可用于水体软化、脱色或者回收有机溶剂。气体分离膜分离过程是在压力驱动下把混合气体通过膜的选择透过作用使各组分分开的过程。膜法气体分离的基本原理是根据混合气体中各组分在压力的推动下透过膜的传递速率不同，从而达到分离目的。理论上膜对所有气体都有一定的渗透性，但是不同的气体在膜中的渗透速率却各不相同，正是根据这种差异从而实现对某一组分的浓缩和富集。离子交换膜一般由含有离子基团的聚电解质制备，是一种具有离子传导性能的功能膜。聚电解质离子交换膜有三部分：固定的高分子链段形成膜主体，即基膜；与高分子链段键连的固定离子基团及其对应的抗衡离子。与纳滤膜分离机理相似，离子交换膜也是利用固定离子基团与溶液中同类电荷离子之间的排斥作用来阻止同离子透过膜而促使反离子运输扩散的。

进入 21 世纪以后，膜技术迅速发展，各类分离膜被广泛用于工业及生活污水处理，膜产业在生活生产中的重要性日益凸显。目前，微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜、渗透汽化膜等都已实现了工业化生产，并实现了膜技术和其他分离技术以及生产工艺的有机结合。

1.2 聚酰(亚)胺膜材料

提高膜的分离性能是扩大膜技术应用范围、进一步提高经济效益和扩大市场竞争力的前提，也是膜技术发展的推动力。制膜材料的物理化学性质，如机械性能、溶解性能、成膜性、亲水性、抗氧化性和耐热性等在很大程度上决定了分离膜的结构和性能。高分子膜材料来源广泛、种类丰富、成本较低、可修饰性好，是近百年来研究的热点，已有数百种天然或合成高分子被用来制备各种分离膜材料，包括聚砜类、聚醚砜(酮)类、聚酰亚胺类、聚酰胺类、聚烯烃类和醋酸纤维素类等，本书主要聚焦聚酰胺及聚酰亚胺类高分子材料在分离膜领域中的应用。

1.2.1 聚酰胺

聚酰胺是一类含有极性酰胺键($-\text{NH}-\text{CO}-$)的缩聚型高分子，是历史悠久、用途广泛的通用工程塑料。聚酰胺可分为脂肪族聚酰胺和芳香族聚酰胺。脂肪族聚酰胺有尼龙-6、尼龙-10、尼龙-12、尼龙-66、尼龙-610 和尼龙-1010 等，可由二

元酸和二元胺缩聚而得，也可通过内酰胺自聚制备。芳香族聚酰胺有芳纶-1313、芳纶-1414等。芳香族聚酰胺(图1.1)一般可通过界面聚合法进行制备。例如，将酰氯单体与胺单体分别溶于两种互不相溶的溶液中，然后使聚合单体在两相界面处发生快速不可逆的缩聚反应，在支撑底膜上直接聚合形成一层交联的聚酰胺网络，作为复合膜的超薄分离层。该方法可以在室温条件下实现聚合物的制备，被广泛应用于聚酰胺材料的制备。

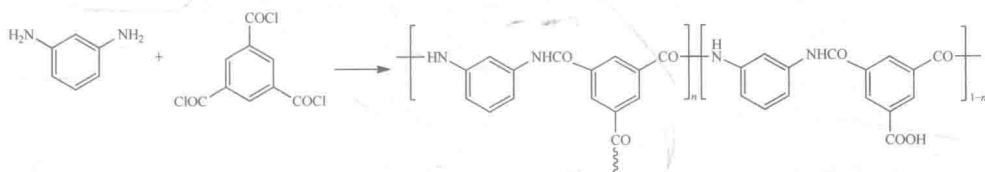


图 1.1 聚酰胺的合成路线

聚酰胺类材料具有良好的综合性能，包括耐热性、耐溶剂性、无毒、亲水、耐油脂、力学性能优良，且具有良好的选择渗透性，因此可用于制备具有高盐截留率、高水通量的反渗透膜及纳滤膜。

1.2.2 聚酰亚胺

聚酰亚胺品种丰富、结构多样，在合成上具有多种途径，因此可以根据不同的用途进行选择，这种合成上的易变通性也赋予了聚酰亚胺材料广泛的应用空间。聚酰亚胺可以由二酐和二胺在极性溶剂，如 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)或四氢呋喃(THF)/甲醇混合溶剂中先进行低温缩聚，获得可溶的聚酰胺酸，成膜或纺丝后加热至 300℃ 左右脱水成环即可转变为聚酰亚胺；另外，也可以在聚酰胺酸中加入乙酐和叔胺类催化剂，进行化学脱水环化，从而获得聚酰亚胺溶液或粉末。二胺和二酐还可以在高沸点溶剂，如酚类溶剂中加热缩聚，通过一步法获得聚酰亚胺(图1.2)。此外，四元酸的二元酯与二元胺反应也可制备得到聚酰亚胺；也可将聚酰胺酸先转变为聚异酰亚胺，然后再由聚异酰亚胺进一步转化为聚酰亚胺。

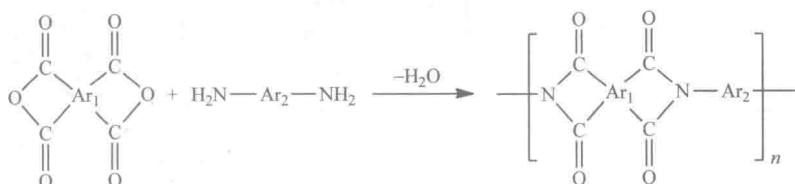


图 1.2 一步法合成聚酰亚胺反应示意图

聚酰亚胺是综合性能最佳的有机高分子材料之一,耐高温达 400℃ 以上,长期使用温度范围为-200~300℃。聚酰亚胺由于对大部分有机溶剂,如甲苯、脂肪烃、醇类、丙酮等具有一定的耐受性,且具有良好的热稳定性、化学稳定性、机械强度和成膜性及结构的多样性等优点而被广泛用于制备有机溶剂分离膜、气体分离膜、离子交换膜和渗透汽化膜等。

1.3 聚酰(亚)胺在分离膜领域的应用

1.3.1 反渗透膜

聚酰胺反渗透膜是目前世界上的主流反渗透膜产品,具有盐截留率高、通量大、操作压力要求低、稳定性好等优点。聚酰胺反渗透膜有非对称膜和复合膜两种:非对称膜表皮层致密,皮下层呈梯度疏松,一般用溶液相转化法成膜;复合膜是在多孔支撑膜(超滤膜或微滤膜)上复合一层极薄的致密皮层。1970 年, Cadotte 利用界面聚合的方法将聚酰胺引入反渗透复合膜的制备中,开启了反渗透复合膜发展的新篇章^[1]。1978 年, Cadotte 尝试芳香结构胺类单体与芳香结构的酰氯单体反应制备聚酰胺反渗透复合膜,研究发现在海水淡化的测试中该复合膜在实现高盐截留率的同时可保证高水通量,其中,利用均苯三甲酰氯这一芳香三元酰氯制备的复合膜材料具有突出的性能。后来这一发现被 Dow Filmtec 成功开发利用,最终发展了一系列商业化的反渗透复合膜^[2]。直到今天,聚酰胺反渗透复合膜的制备一直沿用这种方法,目前科研人员主要致力于新聚合单体的开发以及聚合工艺的改进等方面的研究。

1.3.2 纳滤膜

1984 年, Dow FilmTec 公司在一次工作会议中为了定义对不同价态离子有选择性的反渗透膜而提出了“纳滤”这一概念,自此以后纳滤技术在工业领域得到了迅速的发展。与反渗透膜相比,纳滤膜内部结构相对疏松,在较低的压力下就能实现优异的渗透通量,因此纳滤也被称为“疏松的反渗透”和“低压的反渗透”。除此之外,用于水体系的纳滤膜表面带有一定量的电荷,这使得纳滤膜对于带相同电荷的高价离子具有高的截留率。商品化的纳滤膜大部分采用通过界面聚合的方法制备的聚酰胺为活性分离层,只有少部分以磺化的聚合物或者醋酸纤维素作为活性分离层。

纳滤膜选择性高,兼具超滤和反渗透的分离性能,使用寿命长,操作压力低,能耗低。这些优点使其在很多领域中崭露头角。原生高砷地下水以及其引起的地

方性砷中毒是当今国际社会面临的最严重的地下水质问题。许多科研工作者将纳滤技术应用于地下水中砷的脱除,并取得了良好的效果。例如,用商品化的纳滤膜分别处理模拟地下水以及自然环境中的地下水。分离测试结果发现,商品化的聚酰胺纳滤膜对于五价砷的脱除率保持在95%以上,可以满足饮用水中砷含量低于 $10\mu\text{g/L}$ 的要求^[3]。在水质软化方面,纳滤膜也发挥了重要的作用。研究发现,荷正电中空纤维纳滤膜对钙离子、镁离子的脱除率可达90%以上^[4]。除了水体系的应用,纳滤膜在食品、石油化工、生物科技等领域中也有重要的应用。这类应用得益于耐溶剂纳滤(solvent resistant nanofiltration, SRNF)膜的开发,世界上第一个成功应用SRNF膜的案例是在1998年投入运行的、埃克森-美孚公司的润滑油脱蜡过程中的酮苯脱蜡溶剂回收项目(MAX-DEWAXTM),其聚酰胺复合膜膜单元溶剂处理量为 $5800\text{m}^3/\text{d}$ 。项目中被膜截留的润滑油的分子量 ≥ 300 ,透过膜的溶剂中的两种组分甲乙酮和甲苯的分子量分别为72和92。利用SRNF工艺,很好地实现了润滑油分子与溶剂分子的分离,解决了传统蒸馏工艺能耗过高、产能受限的问题^[5]。

1.3.3 气体分离膜

早在20世纪50年代,S. Weller、W. A. Steiter、D. W. Bubaker、S. A. Stern等进行了大量的气体分离膜的应用研究。但气体分离膜真正实现大规模的工业化应用是1979年美国孟山都(Monsanto)公司研制出Prism[®]中空纤维 N_2/H_2 分离膜,并将其成功地应用在合成氨弛放气中回收氢气。自此之后,气体膜分离市场得到了长足的发展,在富氮、富氧、氢回收、天然气脱 CO_2 、脱水以及有机蒸气分离等方面都有了蓬勃发展^[6]。而膜分离的关键在于分离膜的材料,因此研制高性能气体分离膜材料一直是气体分离领域的热点和难点。聚酰亚胺由于具有高气体渗透性和选择性,同时具有优异的化学稳定性、热稳定性和机械强度,日益受到气体分离领域的重视。日本宇部兴产株式会社(以下简称日本宇部)首先生产出了联苯型的聚酰亚胺气体分离膜及组件,并且成功地用于 CO_2/CH_4 的分离。近年来,研究人员在高性能聚酰亚胺合成,聚酰亚胺气体分离膜抗塑化、抗老化方面做了大量研究工作,极大地推动了聚酰亚胺气体分离膜工业化应用进程。到目前为止,聚酰亚胺作为一种性能优良的分离膜在Air Liquide、IMS(普莱克斯)、日本宇部等公司都已实现了商业化。

1.3.4 质子交换膜

磺化聚酰亚胺(SPI)具有优异的机械性能、热稳定性、化学稳定性及成膜性,近年来备受研究者关注。然而,用五元环二酐和含有磺酸基的二胺反应得到的磺