

共轭聚合物膜的渗透汽化性能及应用*

周海骏 黄美荣 李新贵

张 炜

(同济大学混凝土材料国家重点实验室,上海 200092) (复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室,上海 200433)

摘要 论述了大 π 键共轭聚合物膜的渗透汽化性能和应用,讨论了掺杂和去掺杂态聚苯胺膜、聚(3-甲基 吩)和聚(*N*-甲基吡咯)膜对水、甲酸、乙酸、丙酸、甲醇、乙醇、异丙醇的渗透汽化性能以及它们与水的混合液的分离性能。指出掺杂态聚苯胺膜呈亲水性,有利于醇类的渗透;而去掺杂态聚苯胺膜呈疏水性,有利于有机酸类的渗透。聚丙烯酸/聚苯胺及聚酰亚胺预聚体/聚苯胺共混膜对混合液体都具有较好的分离性能,其中的大分子酸会对聚苯胺链节进行掺杂,能有效地克服盐酸小分子掺杂剂易于损失的缺点。共轭聚合物膜可望应用于醇/水混合液、有机酸/水混合液、多组分混合液的分离。

关键词 大 π 键共轭聚合物 聚苯胺 膜 渗透汽化

膜分离技术是适应当代新产业发展的一项高技术,被公认为是 20 世纪末至 21 世纪中期最有发展前途的高技术之一。膜分离是利用天然或人工制备的具有选择透过性的膜对双组分或多组分液体或气体混合物进行分离、分级、提纯或富集的过程,包括微滤、渗析、电渗析、反渗透、超滤、气体分离和渗透汽化等^[1,2]。渗透汽化可用于液体混合物的分离,其优点是能够以较低的能耗实现蒸馏、萃取、吸收等传统方法难以完成的分离任务。它特别适用于近沸点、恒沸点混合物及同分异构体的分离;用于有机溶剂和混合溶剂中微量水的脱除及废水中少量有机污染物的分离;还可以同生物及化学反应耦合,将反应生成物不断脱除,以提高反应转化率。总之,渗透汽化技术在石油化工、医药、食品、环保等工业领域中都将具有广阔的应用前景。

自从 1977 年白川英树首先合成出导电性聚乙炔以来,共轭导电聚合物(如聚乙炔、聚 吩、聚对苯撑、聚吡咯和聚苯胺)得到了越来越广泛的关注,且应用范围也越来越广,主要应用于生物传感器、电致显示材料、抗静电涂料和包装、固体电池、半导体电子元件以及功能分离膜等方面^[3~5]。聚苯胺由于其具有易于合成、较好的化学稳定性和电化学性能而被认为是最具发展前景的导电聚合物之一^[6,7]。1990 年,Anderson 等^[8]首先研究了聚苯胺膜的气体分离性能,此后有关聚苯胺及其它共轭聚合物膜在气体分离性能和渗透汽化方面的研究得到了广泛的重视并取得较大的进展^[9~13]。笔者主要对聚苯胺及其它共轭聚合物在渗透汽化方面的研究进展作一综述。

1 渗透汽化膜分离的原理

渗透汽化分离过程由于涉及到渗透物及膜的结构与性质,渗透物组分之间、渗透物与膜之间复杂的相互作用等因素,其分离机理也是比较复杂的,研究者提出了多种模型,主要有溶解扩散模型^[14]、孔流模型^[15]、虚拟相变溶解扩散模型^[16,17]以及不可逆热力模型^[18]等,其中以溶解扩散模型的应用较广。图 1 为溶解扩散模型示意图。溶解扩散模型将分离组分的渗透汽化过程划分为三步,首先是渗透组分在上

游侧溶解或吸附于渗透汽化膜的表面,然后在膜两侧的分压差、浓度差等作用力推动下在膜内进行扩散,并到达膜的下游侧,最后从膜的下游侧汽化析出。由于不同的渗透组分在膜中的溶解性与扩散性存在差异,利用这种差异可达到分离的目的。传质分压差一般来自膜下游的真空系统。透过物汽化析出后再被冷凝收集,渗透液中各组分的含量可采用气相色谱与质谱联用法、密度法或光散射法来测定,近来也有人采用¹H NMR 来测量,得到更好的结果。

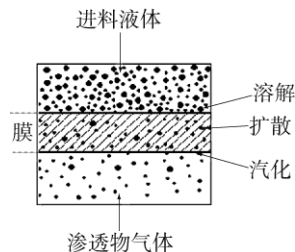


图 1 溶解扩散模型示意图

2 聚苯胺膜

聚苯胺是一种最具发展潜力的共轭导电聚合物,可以通过掺杂过程使其从绝缘体变为半导体。近来的研究还发现,聚苯胺膜在掺杂和去掺杂的过程中除了电导率有变化外,膜的内部形态也会发生一系列的变化^[19]。图 2 为聚苯胺掺杂和去掺杂过程示意图。根据自由体积理论,掺杂态和去掺杂态聚苯胺膜的自由体积是不同的,这也是聚苯胺膜用于气体分离及渗透汽化应用的理论基础。聚苯胺膜应用于渗透汽化是近年来发展起来的,可以用于小分子有机酸/水及醇/水混合液体的分离。

S. C. Huang 等^[20]研究了去掺杂态和掺杂态聚苯胺膜对几种有机酸的渗透汽化分离性能,并对乙酸/水混合液作了深入的研究。对于掺杂态聚苯胺膜,随着混合液中水含量的增加,水/乙酸的选择系数逐渐下降,从 4000 下降至 240。而对于去掺杂态聚苯胺膜,选择系数没有多大的变化(2~4),

* 国家自然科学基金项目(20174028)

收稿日期:2002-10-28

3 聚苯胺共混膜

用盐酸掺杂聚苯胺汽化渗透膜分离混合液体时存在一个问题,即随着操作时间的延长,其选择系数逐渐下降,这是由于掺杂剂盐酸在渗透汽化过程中不断损失造成的。为了解决这个问题,研究者采用大分子酸对聚苯胺进行掺杂形成共混膜,最常用的大分子酸有聚酰亚胺预聚物和聚丙烯酸^[11, 24]。研究表明,共混膜的电导率为 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ S/cm,这表明共混过程中发生了部分掺杂。这两种聚合物与聚苯胺形成的掺杂结构见图3和图4。

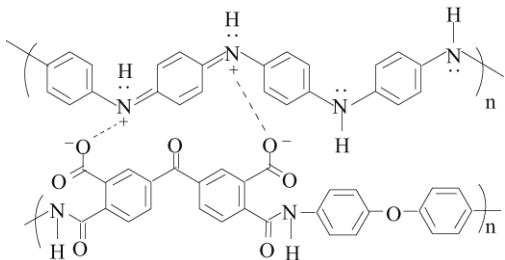


图3 聚酰亚胺预聚体/聚苯胺共混物结构示意图

I. J. Ball 等^[11, 25]制备了两种聚苯胺共混膜,分别为聚酰亚胺预聚体/聚苯胺(10/90)及聚丙烯酸/聚苯胺(10/90)共

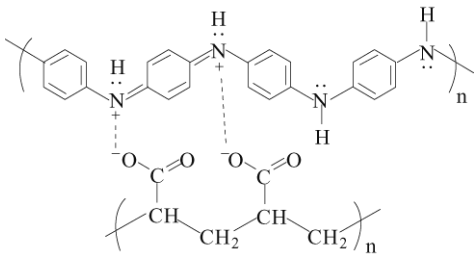


图4 聚丙烯酸/聚苯胺共混物结构示意图

混膜,这两种分离膜对水/乙醇(50/50)混合液的研究结果列于表3。由表3可见,两种共混膜对混合液的渗透系数介于掺杂态聚苯胺膜与去掺杂态聚苯胺膜之间,对水/乙酸(50/50)混合液的选择渗透系数分别为40和5.6。这两种共混膜的分离性能有较大的差别,一方面是由于聚酰亚胺预聚体和聚丙烯酸的分子链的柔性不同而导致的自由体积不同,另一方面可能是两种混合膜中的掺杂度不同,前者的掺杂度大些。在表3中,去掺杂态聚苯胺膜的水/乙醇的选择系数高达1100,而盐酸掺杂态聚苯胺膜只有2.0~4.6,这主要是由于去掺杂态聚苯胺膜呈憎水性,乙醇几乎不能透过该膜,而掺杂态聚苯胺膜是亲水性的,使乙醇的渗透通量增大。

表3 去掺杂态、掺杂态聚苯胺膜及其共混膜对水/乙醇(50/50)混合液的分离结果

膜材料	渗透系数/ $\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	扩散系数/ $10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	平均滞后时间/h	选择系数
去掺杂态聚苯胺	0.08 ± 0.03	4 ± 3	3.7	1100
聚酰亚胺预聚体/聚苯胺(10/90)	0.18 ± 0.06	4.5 ± 2	3.5	40
聚丙烯酸/聚苯胺(10/90)	0.29 ± 0.04	2.7 ± 1	5.5	5.6
盐酸掺杂态聚苯胺	0.7 ± 0.1	>100	0.2	2.0~4.6

4 其它共轭聚合物膜

在开裂聚苯胺渗透汽化方面的应用和研究的同时,对它其它大 π 键共轭聚合物渗透汽化方面的研究也得到了较快的进展。D. L. Feldheim 等研究了聚(3-甲基 吩)和聚(*N*-甲基吡咯)对丙酮、2-丁醇和庚烷的渗透汽化性能^[26]。当用 HClO_4 、 HNO_3 对聚(3-甲基 吩)进行掺杂后,丙酮在这两种膜中的渗透速度分别是在本征态聚(3-甲基 吩)膜中的8倍和4倍;而对于 HClO_4 掺杂聚(*N*-甲基吡咯)和去掺杂态聚(*N*-甲基吡咯),丙酮的渗透速度分别为 $0.03 \mu\text{g}/\text{min}$ 和 $0.2 \mu\text{g}/\text{min}$ 。扫描电镜的研究结果表明,掺杂态聚(3-甲基 吩)和本征态聚(*N*-甲基吡咯)膜的表面为光滑的,而本征态聚(3-甲基 吩)和掺杂态聚(*N*-甲基吡咯)膜则呈颗粒状,分离膜形态的不同可能是引起丙酮在膜内渗透性能不同的主要原因。

C. R. Martin 等制备了经聚吡咯和聚(*N*-甲基吡咯)浸渍处理的纤维素中空纤维膜,并用这些分离膜对甲醇与甲基正丁基醚进行了渗透汽化研究^[11]。结果表明,没有经过处理的中空纤维对甲醇/甲基正丁基醚的选择系数只有1.06,而经聚吡咯处理后,选择系数上升至1.4;经聚(*N*-甲基吡咯)处理后选择系数上升至3.9。这表明该中空纤维表面形成的聚吡咯膜为多孔膜,而聚(*N*-甲基吡咯)膜则为致密膜。

M. Y. Teng 等^[27]合成了一系列的烷基取代聚 吩,有聚

(3-己基 吩)、聚(3-辛基 吩)和聚(3-十二烷基 吩)等,并研究了它们所制备的渗透汽化膜对水/乙醇混合液的分离性能。随着混合液中乙醇含量的逐渐增大,这三种聚合物膜对水/乙醇的选择系数都逐渐增大。聚(3-庚基 吩)对水/乙醇混合液具有较好的分离效果,而对水/乙醇的选择系数可达3617,并且渗透速率为 $173 \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

5 应用

聚苯胺渗透汽化膜主要用于有机酸/水混合液,醇/水混合液的分离。掺杂态和去掺杂态聚苯胺膜对相同的混合液有不同的分离效果,这与两种不同状态下的膜的性能有关。一般而言,掺杂态聚苯胺膜为亲水性的,有利于醇类的渗透,而去掺杂态聚苯胺膜为疏水性,有利于有机酸类的渗透。此外,聚苯胺膜对液体混合液的渗透性能还与被分离液体的分子尺寸有关,分子越小,越易渗透。

5.1 醇/水混合液的分离

醇/水混合液一般为甲醇/水、乙醇/水及异丙醇/水等组成的混合液体系。Y. M. Lee 等^[28]制备了聚丙烯酸/聚苯胺共混膜,并研究了其对异丙醇/水混合液的渗透汽化性能。增加聚丙烯酸在混合膜中的含量,渗透通量逐渐上升,当其含量为30%时达到最大,渗透通量为 $300 \text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$,含量再增大时则基本保持不变;而渗透液中水的含量是先下降,当聚丙烯酸含量为20%时达到最低,为97%,之后又升至100%。

当改变投料液中的组成时,随着异丙醇含量的提高,渗透量下降。当提高操作温度时,渗透量逐渐升高,但渗透液中水的含量逐渐下降,这主要是由于温度的升高,使得膜内的自由体积增大,并且溶液对膜的溶胀作用也加强,两方面的作用使异丙醇的渗透性增大。

5.2 有机酸/水混合液的分离

有机酸/水混合液的分离主要是乙酸与水混合液的分离。S. C. Huang 等^[24]采用溶液共混的方法制备了组成为聚丙烯酸/聚苯胺(10/90)的汽化渗透膜,并用该膜对乙酸/水(65/35)的混合液进行了透过性研究。得到的渗透液中水的浓度提高到 95%,渗透通量为 $16 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{h}$,虽然渗透液中水的浓度较去掺杂态膜(98%)有所下降,但渗透通量和膜的力学性能有较大的改善。

5.3 多组分混合液的分离

聚苯胺作为渗透汽化膜应用时,主要用于分离双组分混合液,用于多组分混合液分离的应用较少。S. C. Huang^[20]等研究了聚苯胺膜对水、甲酸、乙酸和丙酸混合液的分离性能。当水/甲酸/乙酸/丙酸(29/20/28/23)混合液通过去掺杂态聚苯胺膜后,得到的渗透液中各组分的浓度分别为 46%、19%、22% 和 13%;而组成为 27%、22%、27% 和 24% 的混合液通过掺杂态聚苯胺膜后,得到的渗透液的各组分分别为: 94.4%、4.3%、1.1% 和 0.2%。可见,掺杂态聚苯胺膜能有效地分离水/有机酸的混合液。

6 结语

聚苯胺及其它共轭导电聚合物是一类具有较大发展潜力的渗透汽化膜材料,有望应用于有机物混合液的分离与回收。虽然近年来对共轭导电聚合物渗透汽化膜的研究较多,并取得较大的进展,但距工业化应用还有一定的距离。今后研究的方向是如何进一步改进分离膜的力学性能,提高其渗透通量和对分离组分的选择系数,延长膜的使用寿命,降低

膜的制备成本,改进成膜工艺,以及制备大面积、无缺陷的超薄膜,以适合于工业生产应用。

参考文献

- 1 Stewart K R. *Photonics Spectra*, 1994, 7: 104
- 2 李新贵,等. 水处理技术,1994,20: 1
- 3 Barlett P N, et al. *Synth Met*, 1993, 16: 15
- 4 Koopal C G J, et al. *Synth Met*, 1992, 51: 397
- 5 Minehan D S, et al. *Macromolecules*, 1994, 27: 777
- 6 Genies E M, et al. *Synth Met*, 1990, 36: 139
- 7 MacDiarmid A G, et al. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1989, 88: 317
- 8 Anderson M R, et al. *Science*, 1991, 252: 1412
- 9 Liang W, et al. *Chem Mater*, 1991, 3: 390
- 10 Martin C R, et al. *Synth Met*, 1993, 55 ~57: 3766
- 11 Ball I J, et al. *J Membr Sci*, 2000, 174: 161
- 12 Conklin J A, et al. *Handbook of Conducting Polymers*. 1997. 945
- 13 Ball I J, et al. *Synth Met*, 1997, 84: 799
- 14 Wijman J G, et al. *J Membr Sci*, 1995, 107: 1
- 15 Okade T, et al. *J Membr Sci*, 1991, 59: 169
- 16 Shieh J J, et al. *Separation Sci & Tech*, 1998, 33 (6): 767
- 17 Shieh J J, et al. *Separation Sci & Tech*, 1998, 33 (7): 933
- 18 Kedem O. *J Membr Sci*, 1989, 47: 277
- 19 Pellegrion J, et al. *Macromolecules*, 1996, 29: 4985
- 20 Huang S C, et al. *Macromolecules*, 1998, 31: 5456
- 21 Kaner R B. *Synth Met*, 2002, 125: 65
- 22 Dean J A. *Lange's Handbook of Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1995.
- 23 Schmidt V M, et al. *J Electroanal Chem*, 1995, 385: 149
- 24 Huang S C, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 1995, 72: 323
- 25 Ball I J, et al. *Synth Met*, 1999, 102: 1311
- 26 Feldheim D L, et al. *J Membr Sci*, 1992, 70: 9
- 27 Teng M Y, et al. *Polymer*, 2000, 41: 2047
- 28 Lee Y M, et al. *J Membr Sci*, 1999, 159: 41

PERVAPORATION OF THE CONJUGATED POLYMER MEMBRANES AND THEIR APPLICATIONS

Zhou Haijun, Huang Meirong, Li Xingui

(State Key Laboratory of Concrete Materials Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Zhang Wei

(Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China)

ABSTRACT Pervaporation of π -conjugated polymer membranes and their applications are elaborated. Pervaporation of polyaniline, poly(3-methyl-thiophene) and poly(*N*-methyl-pyrrole) membranes to water, formic acid, acetic acid, propionic acid, methanol, ethanol, isopropanol and the separation performance for the mixtures of their aqueous solutions are discussed. It is pointed out that the doped polyaniline membrane is relatively hydrophilic and in favor of the permeation of alcohols, while the undoped polyaniline membrane is hydrophobic and in favor of the permeation of organic acids. The membranes made of polyacrylic acid/polyaniline blends and polyimide prepolymer/polyaniline blends have better separation properties for several liquid mixtures. In these circumstances the chain of polyaniline would be doped by the macromolecular acids, thus eliminating the leaching of small molecular dopant hydrochloric acid. Conjugated polymers exhibit the widely potential application in the separation of mixtures of alcohol/water, organic acid/water and multicomponent systems.

KEYWORDS π -conjugated polymer, polyaniline, membrane, permeability and pervaporation