

第二章 膜材料化学

- 膜是膜技术的核心，而决定膜的功能又包括膜材料的化学性质及膜的结构，因而与膜的制备过程有关。本章从化学基本原理出发，介绍不同膜过程所用的膜材料的种类，选择膜材料的主要方法和其化学依据。

膜技术中待解决的问题

- 随着新型膜过程的开发，人们越来越认识到研究膜材料的重要性。尽管膜分离技术在工业中获得了广泛的应用，但是人们对膜材料的研究仍缺乏足够的认识，如用于无机盐和有机物水溶液分离的膜材料应具有怎样的化学结构，目前还只能作一般性的回答；在反渗透操作过程中，如何选择膜材料来同时提高纯水的透过量 and 电解质的截留率；在电膜过程中特别是双极膜水解离中，为了耐较高的电压，膜材料应具有什么样的结构；同时为了降低双极膜的水解离电压，应选择什么结构的材料作为双极膜的中间层？在超滤膜的过程中，为了防止凝胶层的形成，膜材料应具有怎样的化学结构；在气体分离及渗透汽化过程中，什么结构的膜材料才能对透过组分具有优先溶解、扩散能力？等等。特别是目前人们还不能把膜的分离或反应性能与膜的基团结构建立起定量的关系。

膜材料分类

- 无机膜材料：多孔石英玻璃、多孔陶瓷、多孔钨（金属薄膜）、 ZrO_2 、 ZnO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、活性炭、不锈钢；
- 有机高分子膜材料

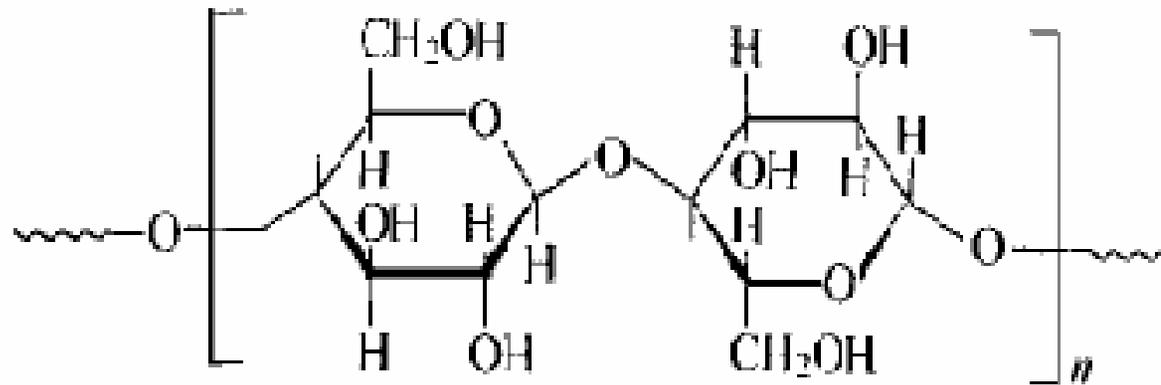
应用领域：

- 液体分离膜材料：MF\UF\NF\RO
- 气体分离膜材料:GS\PV
- 荷电膜材料 :\ED\DD\BPED

液体分离膜材料-纤维素类

- 结构：纤维素只指植物细胞材料中的高分子，这些高分子含有几百至几千个脱水葡萄糖。习惯上常用纤维素这个词指植物材料，其主要成分见[表2-1](#)。
- 纤维素中的脱水葡萄糖是一个椅状的环形结构，链的重复单元长度为10.29埃，电子显微镜和X射线研究表明植物细胞壁内的纤维素呈线状结构，称为元纤维。纤维素分子的长轴平行于单元纤维的长度方向。单元纤维的宽度为35埃，横截面积为3000平方埃（50*60或30*100），单个纤维分子的横截面积为32平方埃。这些数据表明天然纤维素具有相当硬的线性棒状结构。

纤维素结构示意图

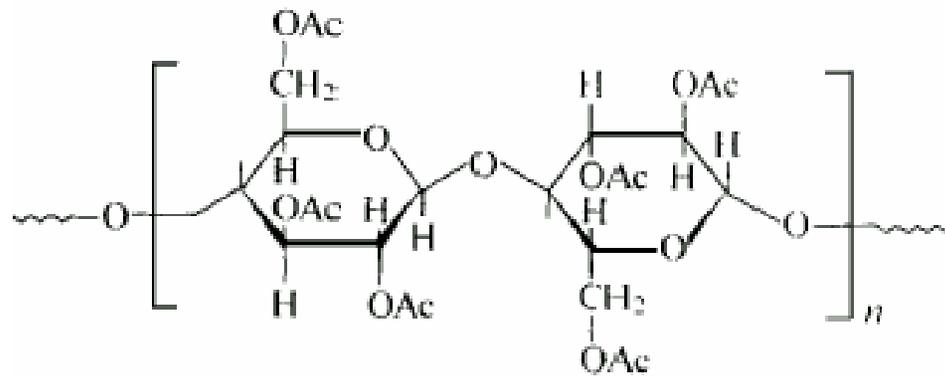


纤维素的分子结构中每个重复单元含有三个游离醇羟基，一个是伯羟基，两个是仲羟基，因此使纤维素具有高度亲水性。

纤维素特性

- 很好的亲水性：能顽固地保持水分，即使在105° C干燥仍可保持0.5%的水分，用P₂O₅干燥，纤维素保持约1%的水分，只有真空加热干燥，纤维素的含水量才降至0.04%； -
-----**最早的反渗透和超滤膜材料**
- 天然纤维素抗氧化能力差、易水解、压密，抗微生物侵蚀能力也较弱，因此对其进行一系列的改性和接枝形成纤维素系膜材料，如三醋酸纤维素（CTA）、醋酸丙酸纤维素（CAP）、再生纤维素（RCE）、硝酸纤维素（CN）醋酸丁酸纤维素，乙基纤维素等。特别是在纤维素分子中引进一个或几个酯基，可改变其亲水性之比及反应官能团的数目，这两种改变极大地影响材料的特性。
- 改性的和未改性的广泛的应用各种液体分离膜过程中。

改性纤维素的结构



三醋酸纤维素

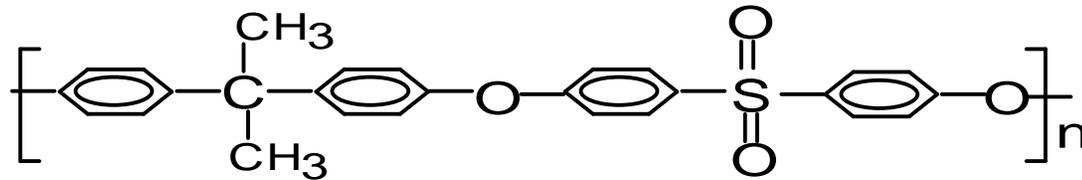
液体分离膜材料-聚酰胺类

- 聚酰胺类是含酰胺链段-CONH-的一系列聚合物，这是一很大族聚合物，如芳香聚酰胺（PI），尼龙-66（NY-66），芳香聚酰胺肼（PPP），聚苯砜，对苯二甲酰（PSA）等。但只有表2-3列出的几种聚酰胺用于液体分离膜材料（超滤和反渗透）
- 芳香聚酰胺一般为非对称性中空纤维材料，其表面覆盖有含氮聚合物，一般为- $(LR)_n$ -，其中L为二价氮，R为两价的芳香根，常见的含氮芳香高分子重复单元见表2-4。

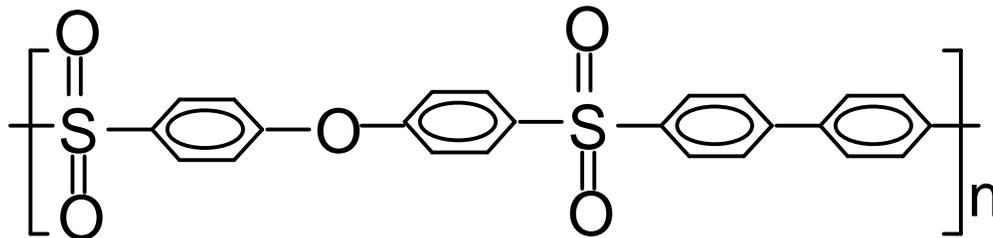
液体分离膜材料- 聚砒类

- 这种聚合物的一般结构为 $R1-SO_2-R2$ ，若 $R1$ 和 $R2$ 有一个带有苯环则称芳香聚砒，否则为脂肪族聚砒。唯有前者有足够大的分子量，又能和二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和氮甲基吡咯烷酮有良好的相溶性，是反渗透和超滤膜的重要膜材料；同时由于其性能稳定、机械强度高，是许多复合膜的支撑材料。目前主要有四种商品聚砒供应，其单元结构如下

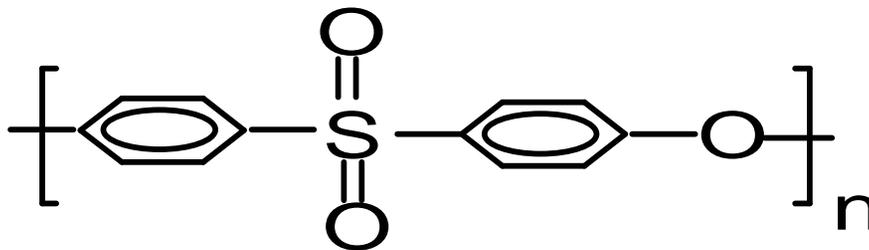
聚砒Udel



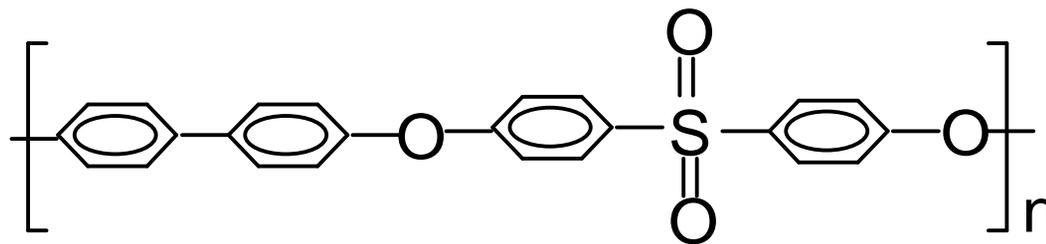
聚芳砒Astrel



聚醚砒Victrex



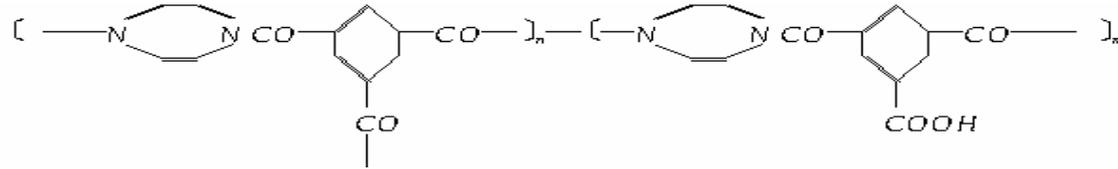
聚苯砒Radel



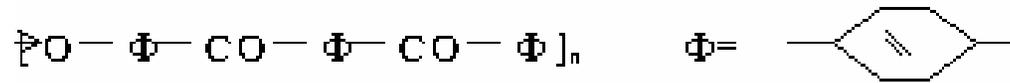
液体分离膜材料--芳香杂环类

- 近年来开发出了一系列芳香杂环高分子材料，除了上述酰胺类如聚哌嗪酰胺 (PIP)、聚砜酰胺(PSA)外，用于液体分离膜材料聚苯并咪唑酮 (PBIP)、聚苯并咪唑 (PBI)、聚芳醚酮(PEK)、聚醚醚酮(PEEK)等，它们近年来广泛地用来制备超滤膜^[3-4]，并通过改性制备纳滤膜。

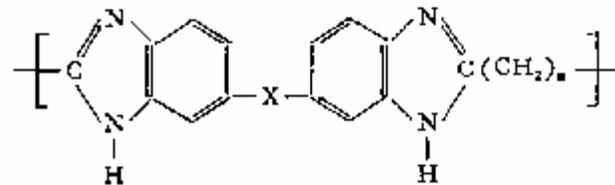
聚哌嗪酰胺(PIP)



聚醚醚酮(PEEK)



聚苯并咪唑 (PBI)



在聚醚砜（酮）的基础上，蹇锡高等推出了系列耐高温膜材料杂耐联苯聚醚砜（PPES）、杂耐联苯聚醚酮（PPEK）、杂耐联苯聚醚砜酮（PPESK）（结构式如下，左边为PPES单元，右边为PPEK单元）。

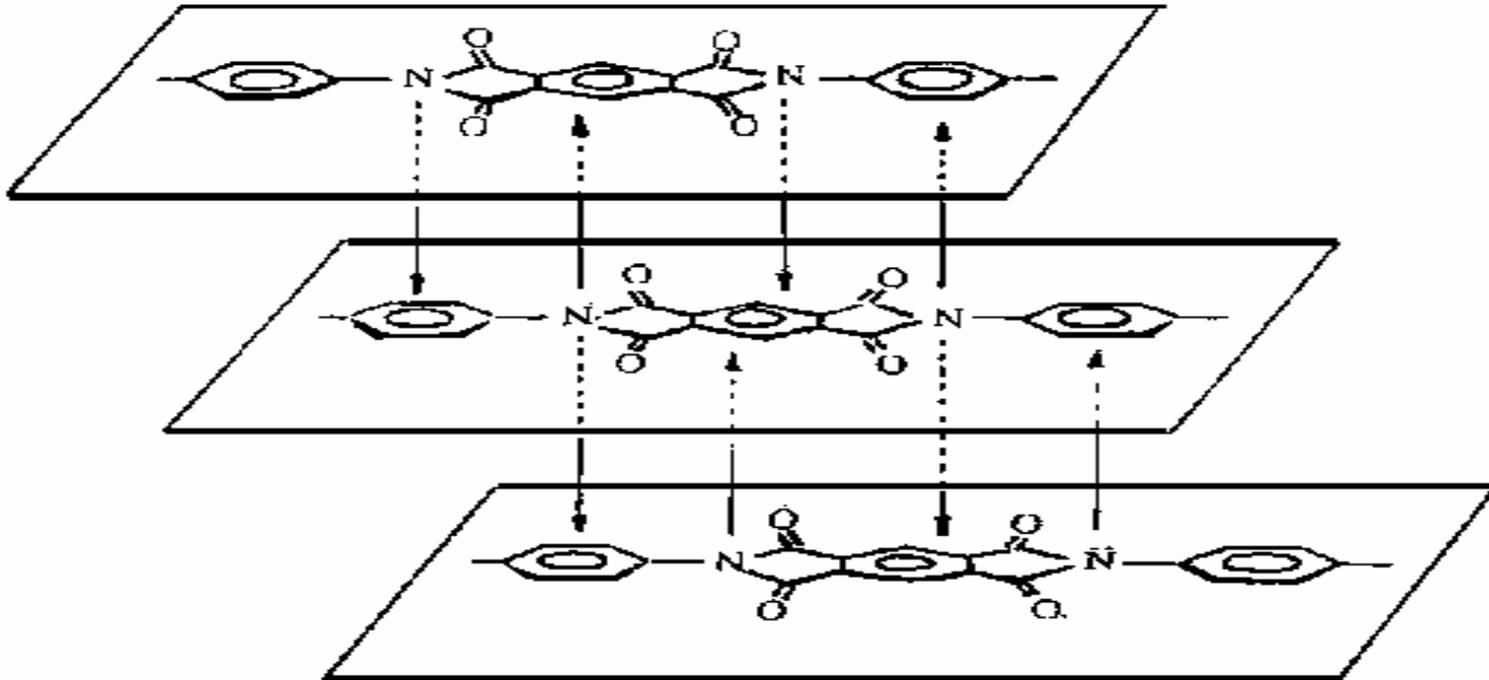
PPES、PPESK、PPEK可以直接制备超滤膜、纳滤膜和气体分离膜^[6-7]，也可将其改性（磺化、甲基化）后制膜^[8-9]。尤其是PPESK，可以通过调节砜酮比而改变膜的分离性能。

其他

除上述所提及的几种外，用于液体分离过程的膜材料还有聚烯烃类：如聚乙烯醇(PVA)，聚乙烯(PE)，聚丙烯(PP)，聚丙烯腈(PAN)，聚丙烯酸(PAA)，聚四甲基戊烯(P4MP)；含氟高分子：如聚全氟磺酸，聚偏氟乙酸(PVDF)，聚四氟乙烯(PTFE)等。另外通过上述两种或两种以上类别的单体进行共聚或缩聚也是很好的液体分离膜材料，如：聚乙烯醇缩甲醛(PVF)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)，聚乙基甲基丙烯酸酯(PEM)、聚联丙烯邻苯二甲酸酯(PDP)、聚醚亚胺砒氨基甲酸乙酯(PEIS-U)等。

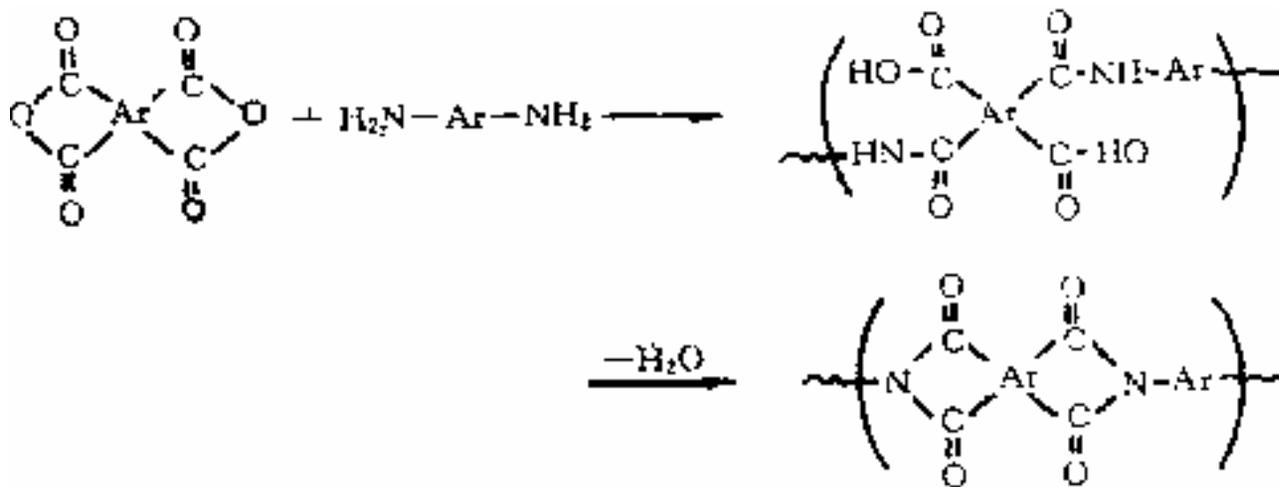
气体分离用高分子膜材料-聚酰亚胺

聚酰亚胺(PI)是具有优异的耐热性、耐溶剂性和机械性能的玻璃态聚合物，同时有优良的气体分离性能。与气体透过性高而选择性较低的聚二甲基硅氧烷等橡胶态聚合物对比，玻璃态聚合物有较高的气体选择性。尤其是，具有刚直主链构造的玻璃态聚合物，对于气体的选择性比橡胶态聚合物大得多。虽然其透过系数较低，但由于这类聚合物具有优异的机械强度，可以制成极薄的膜，因此单位体积的透过量并不比橡胶态聚合物低。PI的高气体选择性是由它特有的化学结构所决定的。由于主链结构中同时具有供电体和吸电体，因此在高分子链间的电荷移动相互作用形成了一种柱形构造，如图2-1。这种构造能按照气体分子动力学直径即“分子筛分”机理来对气体混合物进行分离。

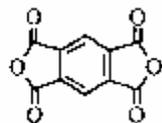


由电荷相互移动在聚酰亚胺链间形成的柱形结构

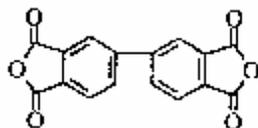
由于聚酰亚胺是不溶不熔的，因此成膜须在聚合第一阶段，即首先制备聚酰胺酸，制膜后在300℃左右脱水制备聚酰亚胺。



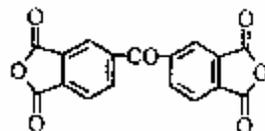
芳香二酐和芳香二胺单体的化学结构



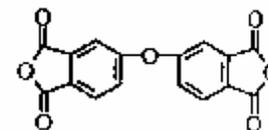
PMDA



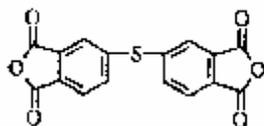
BPDA



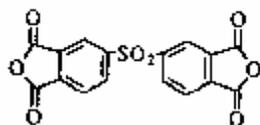
BTDA



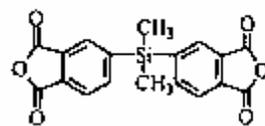
ODPA



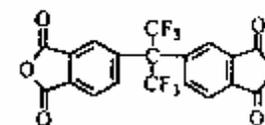
TDPA



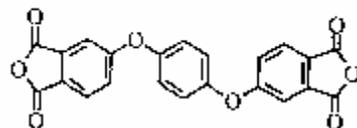
DSDA



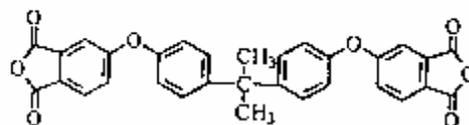
SiDA



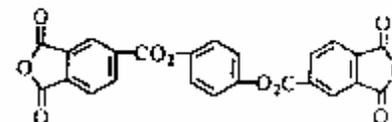
6FDA



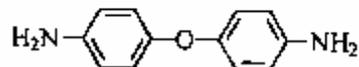
HQDPA



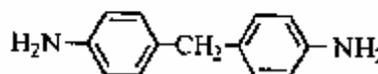
BPADA



DEsDA



ODA

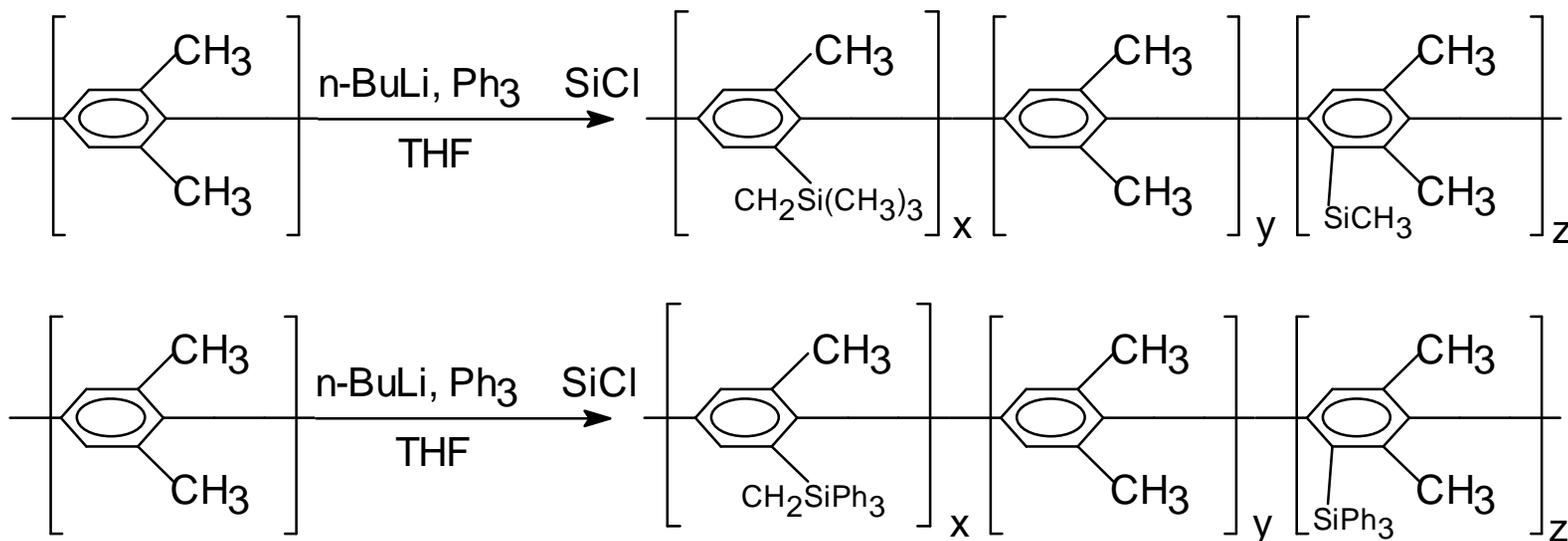


MDA

气体膜材料--聚苯醚

聚苯醚具有优良的热稳定性和化学稳定性，和其它玻璃态聚合物，如聚碳酸酯(PC)、聚砜(PS)等相比，聚(2, 6-二甲基-1, 4-苯撑氧)(PPO)具有较高的气体渗透性，但选择性低于PC和PS等。

为此人们对PPO进行一系列改性：溴化、羧化、胺化、磺化等。

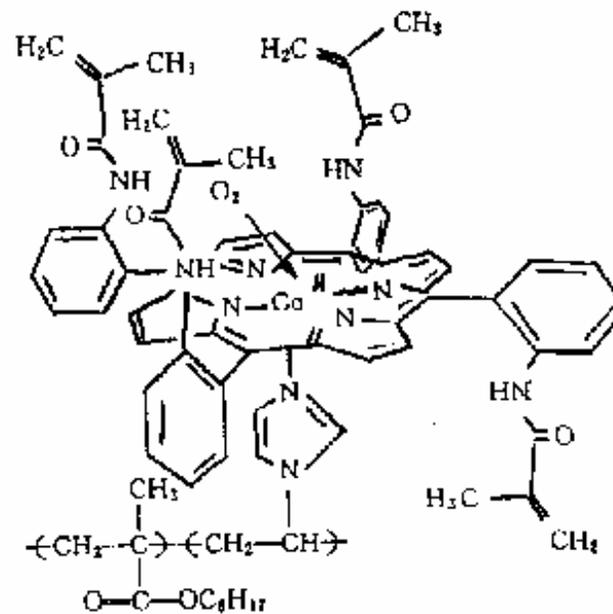
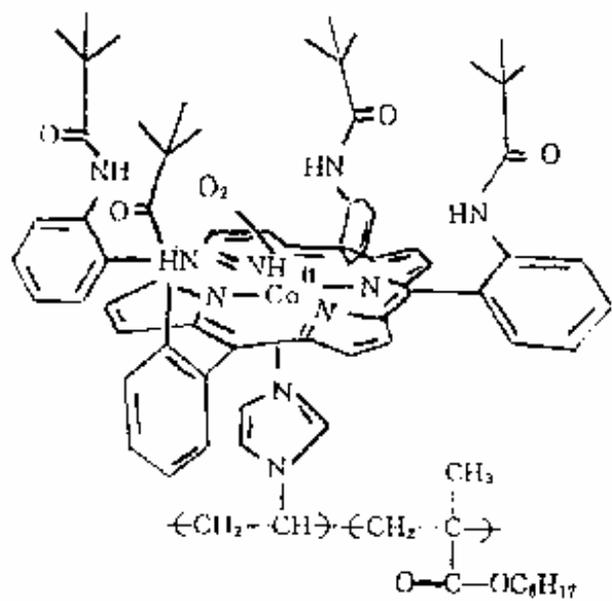


气体膜材料--聚三甲基硅-1-丙炔

聚合物科学家们一直认为，与玻璃态聚合物相比，橡胶态聚合物具有高气体渗透性和低选择性。但是，当Masuda^[23]等在1983年报道了玻璃态聚三甲基硅-1-丙炔(PTMSP)的渗透性比橡胶态二甲基硅氧烷(PDMS)高近10倍、选择性稍低些的研究结果后，这一常规的认识才被打破.至今为止，PTMSP仍然是所有合成聚合物中渗透性最高的。随着PTMSP的问世，许多研究者合成了多种取代聚乙炔，目的是希望能开发出具有比PTMSP具有更高选择性且渗透性又不大幅度降低的气体膜材料。

气体膜材料--高分子血卟啉络合物

特定的气体分子可以和特定的络合物进行可逆结合。利用这一特性，用带有某种络合物的高分子膜进行气体混合物分离，效果非常突出。川上浩良^[24]等研究了载持有血卟啉钴络合物的高分子膜，发现这种膜具有潜在的识别功能，其结构如图。这种高分子络合物在特定的条件下可成膜且固化迅速，用于分离 O_2/N_2 混合物独具特色。它最突出的特点是能在数月的连续操作中维持与氧的结合能力，因此具有很大的实用价值。这种膜对气体分子的选择性可以通过改变络合物的化学结构来调整。



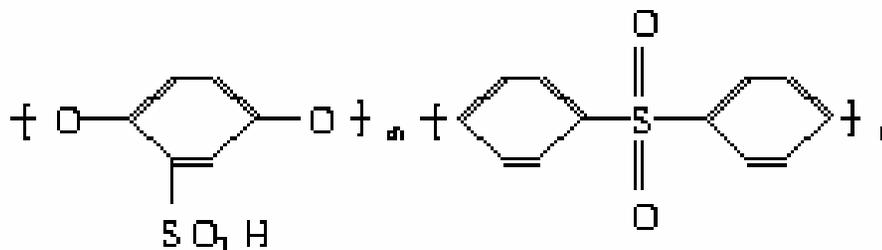
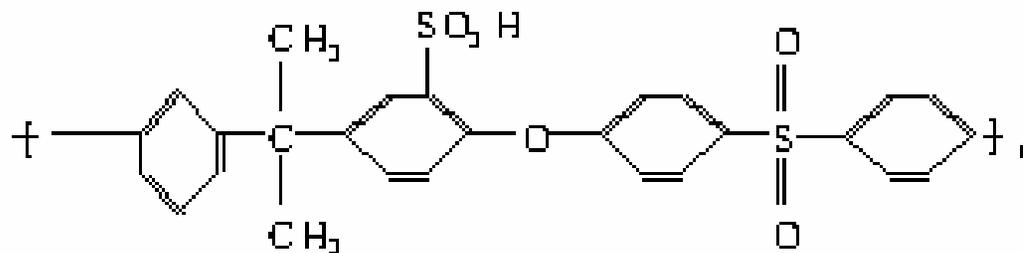
具有代表性的高分子血卟啉络合物的化学结构

荷电膜材料

- 普通高分子膜含浸聚电解质，或直接用聚电解质制备或普通膜材料与聚电解质共混制膜。这些聚电解质包括：聚吡咯，聚乙炔，聚苯胺、聚噻吩、聚对苯、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚异硫茛等。而且这些物质可以通过进一步的掺杂，构成p电子系重叠的高分子，使电导率提高。掺杂剂不是强氧化剂就是强还原剂，可以是中性分子也可以是易生成离子的无机盐；
- 通过和特定基团的化学反应，形成离子型水溶性聚电解质，然后用含浸法在基膜上涂覆。PVDF+胺+环氧丙烷；
- 对普通高分子膜（材料）进行功能基化，包括磺化、羧化、氯甲基-季胺化等，用这种方法合成的材料有：磺化聚砒，聚醚酮，聚醚砒，羧化芳香聚酰，羧化聚哌腈酰胺等。
- 离子交换膜材料需要较高的荷电容量，其膜材料结合其制备进行讲述。

几种商品荷电纳滤膜

- USA FilmTec 公司生产的NF50、NF70商品膜就是羧化芳香聚酰制得；
USA FilmTec公司生产的NF40，NF40-HF，日本东丽公司的UTC-20HF，
UTC-60，USA AMT公司的ATF-30，ATF-50纳滤膜就是由羧化聚哌脒酰
胺制得。日本日东电工公司开发的NTR-7400系列复合纳滤膜，其超薄层
是由磺化聚(醚)砜制得，结构为



膜材料的选择法

- Lonsdale的膜材料选择法
- 溶解度参数选择法
- 液相色谱选择法
- 高分子材料的含水率选择法

Lonsdale的膜材料选择法

- 以醋酸纤维素为例，如前所述，醋酸纤维素是常用的反渗透膜材料，乙酰化程度的不同，膜材料的性能差别很大，可通过测定各种乙酰化度的醋酸纤维素的含水率、水的扩散系数、食盐的分配系数和食盐的扩散系数等来表征这类高分子材料的特性；

$$J_w = \frac{D_w C_w V_w}{RT} \cdot \frac{\mathbf{D}_p - \mathbf{D}_p}{d} \quad 1$$

$$J_s = -D_s K \frac{\mathbf{D}_s}{d} \quad 2$$

$$S = \frac{\dot{e}}{\dot{e}_1} + \frac{D_w P_w (\mathbf{D}_p - \mathbf{D}_p) \dot{u}^{-1}}{P_s RT \mathbf{C}_s} \quad 3$$

- 其中， P_w, P_s 分别为水的透过系数 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 和盐的透过系数 (m^2/s)，并以和对特性参数对膜进行表征，由式 (2.3) 可知，对海水淡化膜，要求尽可能大，尽可能地小。

Lonsdale认为参数 P_w, P_s 不是膜的特性值，而是表征高分子化学结构的内在特性值，与成膜物理结构无关。

- 醋酸纤维素标准膜（透明，膜的密度接近原材料）进行了反渗透试验；Lonsdale等用自制的醋酸纤维素标准膜，对5%食盐水溶液进行正渗透实验，结果一样。

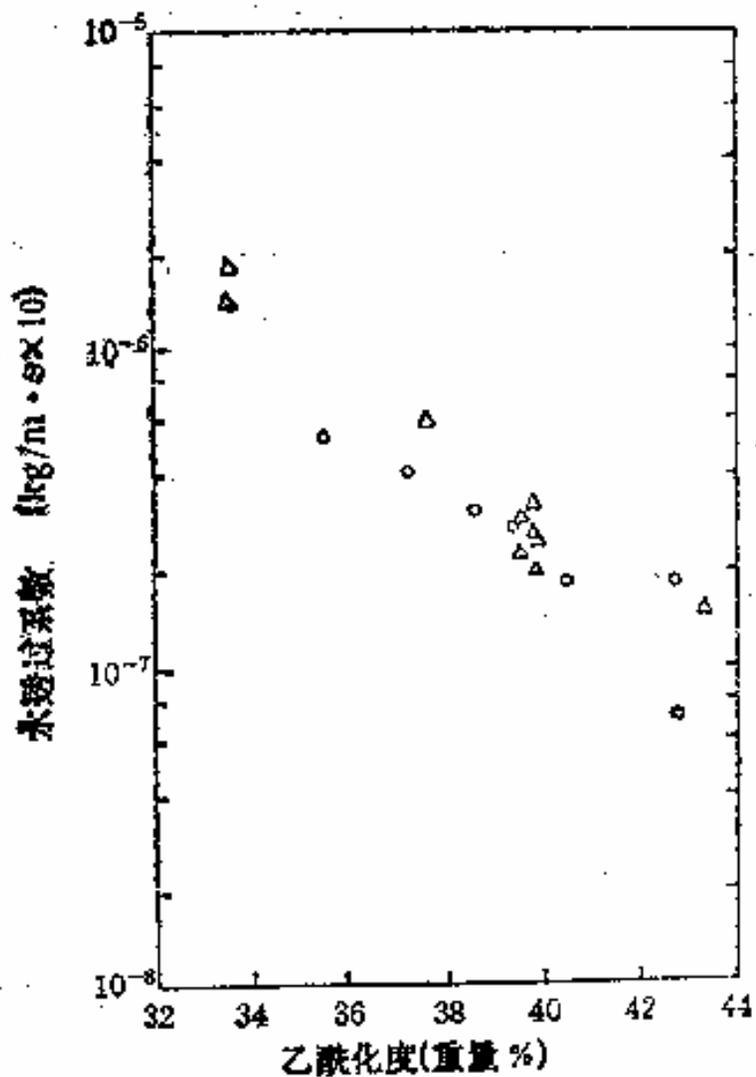


图2-7 水的透过系数与乙酰化度的关系
 △为Reid和Breton的数据
 ○为Lonsdale, Merten和Riley的数据

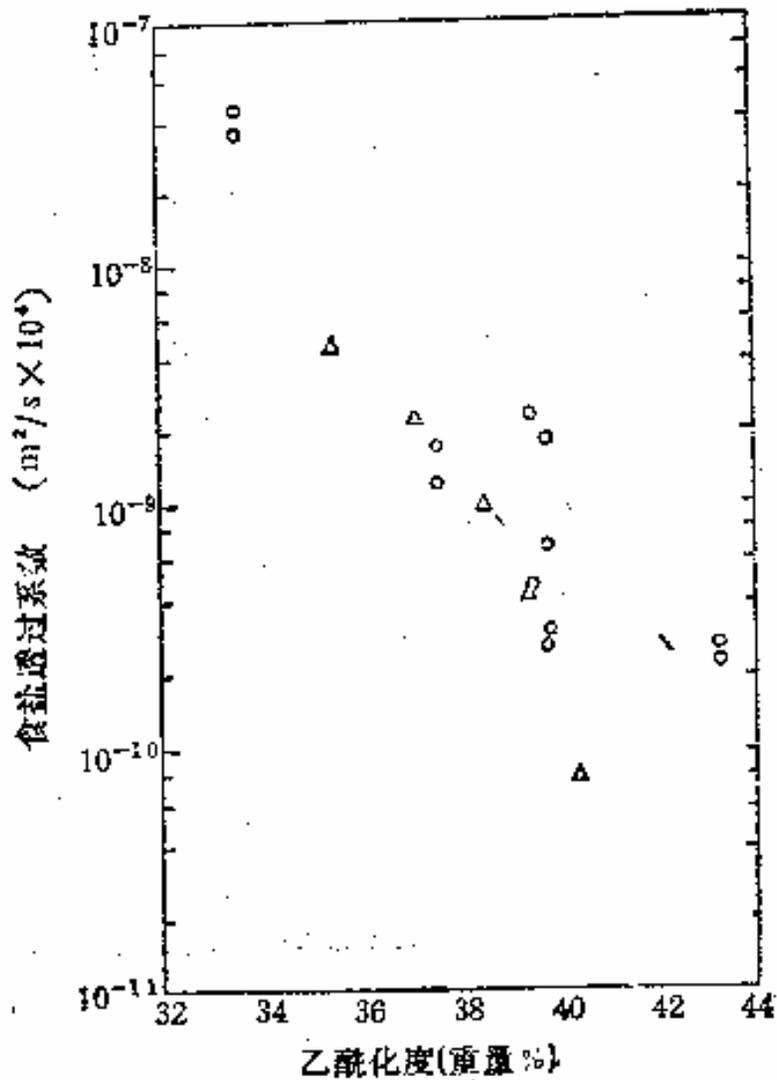
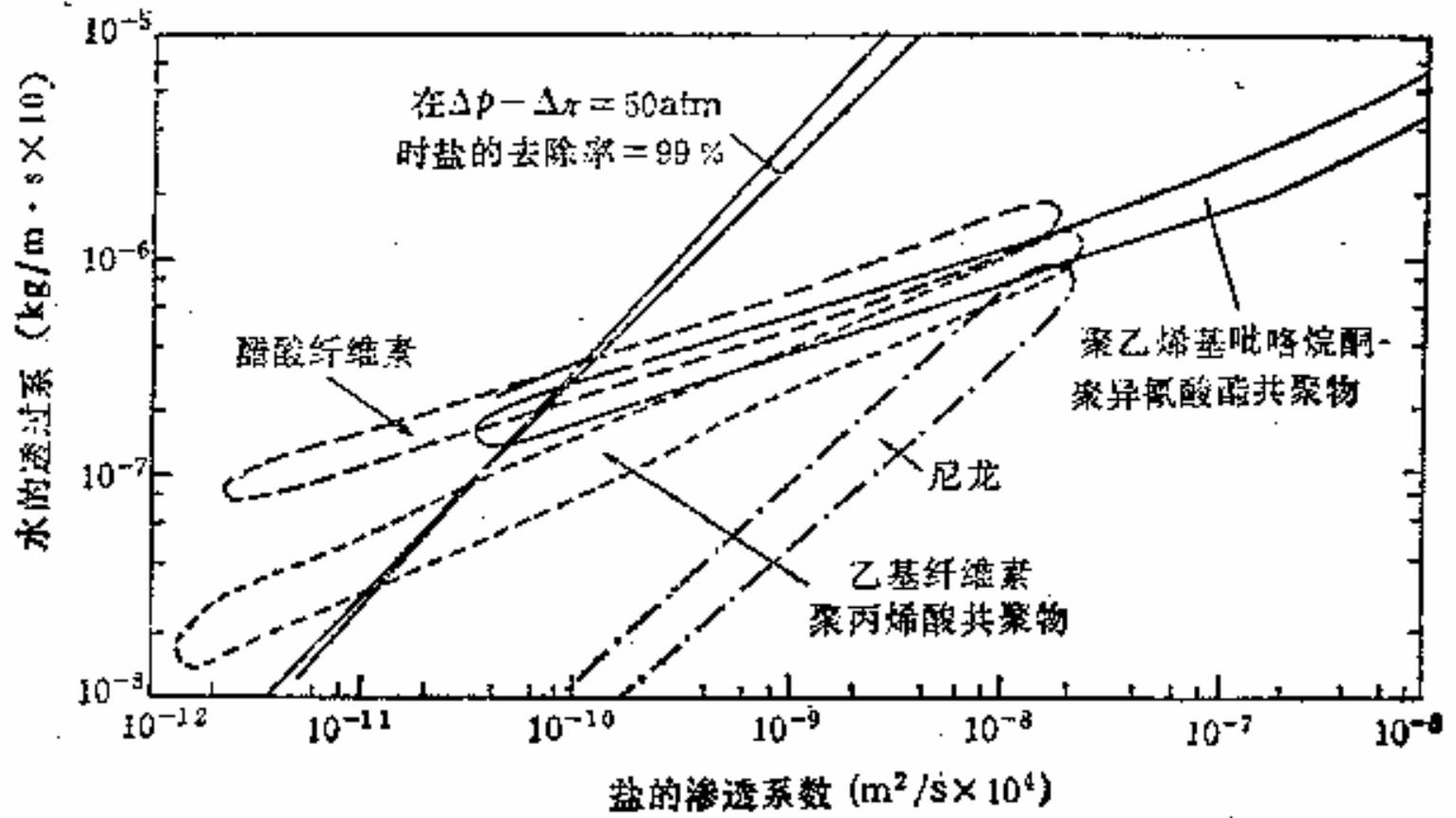


图2-8 食盐的透过系数与乙酰化度的关系
 △为Reid和Breton的数据
 ○为Lonsdale, Merten和Riley的数据

- 膜材料选择法虽以醋酸纤维素为例进行介绍的，对其它高分子材料也同样适用。用Lonsdale方法求得的其他高分子材料的和表示在图2-9中，图中45°斜率的实线是，以食盐分离率为99%时的和的组合，位于这条线右侧的高分子材料不适合脱盐。



Lonsdale方法小结

用Lonsdale方法进行膜材料的选择时，一般遵循下述几个步骤：

- 制作标准膜，将高分子材料溶解在适当的溶剂中，然后使溶剂全部蒸发。
- 对所作的标准膜进行正渗透和反渗透的试验，测定水的透过系数 $P=CD$ 。
- 对同一张膜，用吸附法测定食盐的扩散系数和分配系数 K 。
- 用式（3）计算电解质的理论截留率，把截留率作为判断标准之一。
- 用测定的值，由式（1）计算水的透过速度，把水的透过速度大小作为判断标准之二。
- 根据电解质的截留率和水的透过速度选择合适的膜材料。

溶解度参数选择法

溶解度参数的定义

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H / f_1 f_2 = \frac{1}{2} \left(\sum_j \nu_j \left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^2 - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^2 \right) \frac{1}{2} \sum_j \nu_j^2$$

式中左侧是组分1, 2在给定混合比时, 单位混合物容积的混合焓密度, 它总是正值, 其中 ν_j 为体积分数, 下标表示两种不同的分子。当组分1,2的内聚能密度越接近, ΔH 越小, 则式 ΔG 越负, 它表明高分子材料容易在溶剂中溶解, 因此定义为组分的溶解度参数, 记为 d_{sp}

溶解度参数的来源

1. 从手册查阅
2. 通过分量计算
3. 计算实例

溶解度参数与材料性能的关联

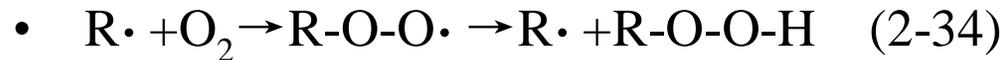
- 材料的溶解性：相似者相溶
- 材料的亲水性：高分子材料的含水率与溶解度参数的关系。可以明显看出，随着溶解度参数增加，含水率上升

膜材料的物化稳定性 - 抗氧化性

- 假如膜材料在水溶液中的氧化机理与其在空气中的氧化机理类似，那么在水中氧化性物质如次氯酸钠、溶解氧、双氧水和六价铬等产生的初级自由基（ $X\cdot$ ）与高分子材料 $R-H$ 可能进行下述反应的链引发反应：



- 然后高分子材料的自由基 $R\cdot$ 与 O_2 作用进行链转移：

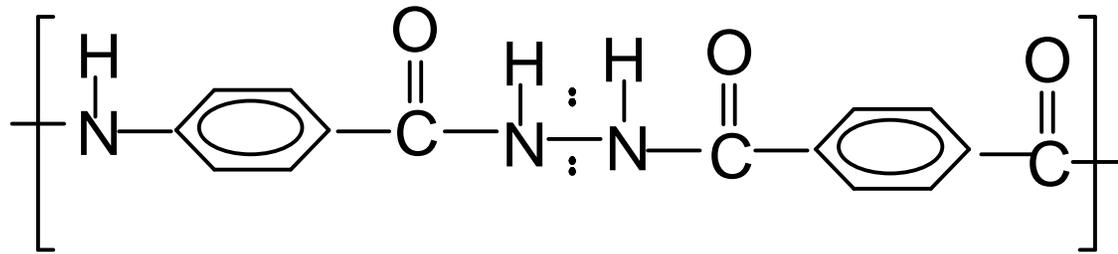


反应产物不稳定经过一系列反应由醇变成醛，在转化为酸、二氧化碳和水。

- 为了阻止反应（2-33）的进行，希望高分子材料中各个共价键有足够的强度，即希望有高的键能。
- 在选择高分子材料时，应尽量避免键能很低的 $O-O$ 、 $N-N$ 等键，而希望在高分子材料的主链中引入键能高的三键或双键以及芳香族的 $C-C$ 键。

抗氧化性-续

- 当高分子材料因氧化而产生链的断裂时，首先发生在键能低的键上，这就说明了具有N-N键的芳香聚酰胺酰肼膜，尽管有良好的脱盐与透水性能，但它的抗氧化性能还不如醋酸纤维素，在氧化剂含量较高时，主链中的N-N键会发生断裂



因此，在反渗透脱盐的给水中，芳香聚酰胺酰肼膜对游离氯的允许含量要比醋酸纤维素膜低得多，原因就在这里。

抗水解性

- 膜在水溶液中的氧化还使膜的形态结构受到破坏，膜的水解与氧化是同时发生的，膜的水解作用与高分子材料化学结构紧密相关。当高分子链中具有易水解的化学基团-CONH-, -COOR, -CN, -CH₂-O-等时，这些基团在酸或碱的作用下会发生水解降解反应，如常用的醋酸纤维素膜，分子链中的-COOR在酸、碱作用下很容易水解，而且水解速率随温度的升高而增大，随pH的增加，水解速率先下降然后升高，在pH4.5附近有最低值。这是因为醋酸纤维素的水解反应是醋酸纤维酯化反应的逆反应，但是在碱的作用下反应是不可逆的。例如三醋酸纤维的完全碱式水解反应式为：



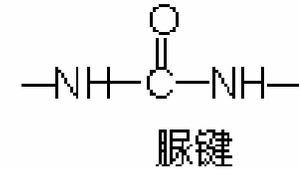
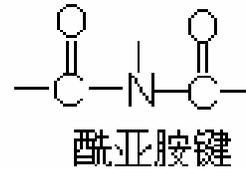
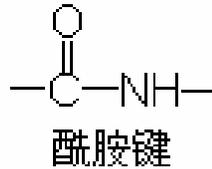
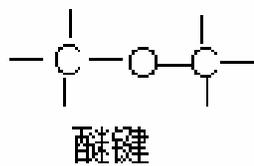
- 所以对醋酸纤维素膜要避免在碱性条件下使用，而且温度不宜大于35° C。
- 为了提高膜的抗水解性能，应尽量减少高分子材料中易水解的基团。因此，聚砜、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚苯醚等高分子材料抗水解性能是优越的。但是若用这些材料制备反渗透膜，由于缺乏亲水性的化学基团，膜的透水性能肯定不尽人意，为此通常用这些材料或其改性物制备超滤或微滤膜。

膜的耐热性

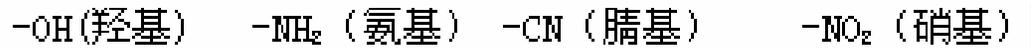
- 从操作条件的优化来讲，料液的黏度随温度的升高而下降，因此高温操作有利于降低流动阻力和增加通量，特别是在医药和食品领域中需要的在高温操作（120° C），以便分离和灭菌同时进行，因此提高耐热性有很重要的意义。
- 膜的耐热性取决于高分子材料的化学结构。由于水在膜中的渗透，部分地削弱了高分子之间的作用力，结果使膜的耐热性低于纯高分子材料的耐热性。膜在受热情况下引起高分子材料的变化主要是化学变化，如前所述的氧化和水解相似。在较高的温度下还会引起高分子材料的环化、交联和降解反应。物理变化主要是温度对膜强度的影响。另外膜的耐热性不仅受高分子材料本身性质的影响，还取决于料液的性质、使用时间和操作条件等。可以通过改变高分子的链节结构和聚集态结构来提高膜的耐热性。如在高分子主链中尽量减少单键，引进共轭的双键、叁键或环状结构（脂环、芳香环或杂环）或使主链成为双链形的“梯形”结构，以此提高高分子膜的刚性，从而提高膜的耐热性。如果在提高膜的耐热性的同时改善膜的透水性能，那么建议采用高玻璃化温度和有亲水基团的高分子材料。

耐热性-续

- 在 高分子主链或侧链中引入强极性基团，如在主链中引入下列基团：



或在侧链上引入：



- 或使分子间产生氢键，都将有利于增强高分子链间的作用，提高膜的耐热性。
- 用各种方法使高分子交联，亦可提高膜的耐热性。
- 改变高分子的聚集态即排列方式也能提高膜的耐热性

常见材料的最高允许使用温度

名称	温度
CA	35
聚酰胺	35
聚苯并咪唑	90
聚苯并咪唑酮	70
磺化聚苯醚	70
磺化聚砒	120
聚醚砒酮	160

膜的机械强度

- 膜的机械强度是高分子材料力学性质的体现。膜属于粘弹性体在压力作用下，膜发生压缩和剪切蠕变，并表现为膜的压密现象，结果导致膜透过速度的下降。当压力消失后，再给膜施加相同压力，膜透过速度也只能暂时有所回升，很快又出现下降。这表明由于膜的蠕变使膜产生几乎不可逆的变形。影响膜蠕变的因素很多，如高分子材料的结构、压力、温度、作用时间、环境介质等。如对于醋酸纤维素膜来说，低压下的蠕变小得多。随着时间的增加，膜的蠕变将延续发展，膜的透过速度将逐渐缓慢下降，直至没有使用价值。改变高分子链节结构，在主链中引入刚性的苯环或进行交联，是减少膜蠕变的重要手段，具有高度交联结构的复合膜蠕变很小，压密系数很低，因而膜的透过性能也相当稳定。聚砜所以被作为分离膜的材料，除了它的优良物化稳定性外，还在于它的蠕变很小。
- 增加膜机械强度的另一个方法，是将膜直接制作在高强度的支撑材料上。目前用作膜支撑材料的有无纺布、玻璃纤维、涤纶、氯纶、锦纶等。

膜材料的改性

- 随着膜科学与技术的发展，其应用领域不断地拓展，对膜材料的性能也提出了更新更高的要求。例如既要求膜具有较好的选择性、较高的渗透通量；又要求其具有足够的机械强度和化学和热的稳定性。但往往单一的均聚物不能满足要求，如目前工业应用中最多的膜材料是工程塑料类和醋酸纤维素类，工程塑料类膜具有较好的化学稳定性、热稳定性，耐细菌侵蚀和较好的机械强度。但亲水性差，而不易制得水通量适宜，孔径较小的超滤膜；而醋酸纤维素类可制得亲水性好，高水通量的膜，但其化学稳定性、热稳定性较差，因而限制了它的应用范围。因此十分有必要对上述的膜材料进行改性，以获得不同性能的膜（材料）

方法I--表面活性剂法

- 一般认为，表面活性剂是由至少两种以上极性或亲媒性显著不同的官能团，如亲水基和疏水基所构成。由于官能团的作用，在溶液与它相接的界面上形成选择性定向吸附，使界面的状态或性质发生显著变化。非离子表面活性剂会在与它相接的界面上形成致密的亲水层，从而改善界面的亲水性。离子表面活性剂含有电荷，可以通过静电排斥相同电荷的物质在界面的吸附。用表面活性剂对膜表面进行改性后，改善了膜表面的亲水性，可在一定时间内改善和提高膜的通量，但随着时间的延长，表面活性剂逐渐脱落，通量下降，因而用表面活性剂浸渍膜的方法在实际中使用有一定的限制。
- 其实实施步骤是将各种表面活性剂用去离子水配成一定浓度的水溶液，聚合物膜膜面朝下，在表面活性剂溶液中浸泡一定时间后，取出排除水分。

方法II--紫外辐照方法

- 方法简洁：膜浸入一定浓度的改性液中，膜截留控制面朝上，用波长为253.7nm的20W紫外灯辐照一定时间，然后用去离子水漂洗尽改性剂后待用
- 示例：聚砜超滤膜经紫外辐照后，膜表面的亲水性增强，通量增加，但截留率下降，膜强度也略有降低。改性剂为：乙醇，葡萄糖（MW为40000），牛血清白蛋白（BSA）等

方法III--辐照气相接枝方法

- 方法简介：将PVDF湿膜在30℃恒温干燥箱内烘干，将干燥的PVDF超滤膜包绕在一个铝板框架上，经一定剂量的Co-60 γ 源辐照，使聚偏氟乙烯活化。剪取一定面积的经预辐照的PVDF超滤膜，放在硅胶干燥器中干燥 2 h，称得干膜质量。将干膜放入气相接枝反应器，并在气相接枝反应器中加入定量的经脱水的苯乙烯单体，气相接枝反应保持真空状态，并在80℃恒温。反应结束后，取出膜放入干燥器内，待冷却后，浸入 9.8 mol/l的浓硫酸中进行磺化
- 效果：经过辐照，在PVDF分子链上产生自由基，苯乙烯基单体通过自由基聚合接枝到PVDF膜上，并形成一定长度的支链，再通过磺化反应，将已接枝到PVDF膜上的苯乙烯基转化成具有磺酸基团的苯环。随交换容量的提高，膜污染度下降，交换容量越高，膜污染度越小，抗污染性增强

方法IV-等离子体法

- 原理简介：等离子体是由电子、离子和中性粒子组成的部分电离气体,可以通过低压辉光放电产生。用等离子体处理疏水性较强的膜材料可以提高膜表面的能量,同时也可以方便地使膜表面带有羰基、羟基等极性基团以增强膜表面极性而对材料本体损伤较小。等离子体具有紫外辐射和中性粒子(亚稳态形体和自由基),能诱发固体表面的化学反应。膜的性能改变是由于低温等离子体中所含的各种化学活性中心:如高速电子,激发分子,电磁波等诱发膜的活性表面,使其发生了一系列的物理和化学变化。
- 示例：离子体使醋酸纤维素膜表面进行的自由基反应最终产生链的裂解(或交联),自由基转移,氧化,歧化,复合等化学反应,构成超滤膜活性表面降解,交联和刻蚀。表面反应生成羧基---COOH和羰基—CO--。超滤膜表面物质的物理和化学变化引起膜表面亲水性,膜孔大小和孔密度均发生变化。这些变化的综合结果导致膜的透水性能(透水率)和分离性能(截留率)发生变化。

方法V-表面化学反应

- 这包括磺化反应和弗克反应。磺化反应是一种最普通的表面反应,通过在引入具有负电荷的 $-\text{SO}_3^-$ 离子来改变膜的亲水性。目前在膜改性中磺化反应是做的最多的,如磺化聚砜、磺化聚醚砜、磺化聚苯醚等等,用磺化材料制得的膜亲水性好且抗污染性能有所提高。弗克反应是指用乙烷、氯甲基乙醚等溶液,以弗克催化剂(AlCl_3)、 SnCl_4 、 ZnCl_2)在芳香环上的氢原子发生亲电子取代反应,这样便引入了亲水化基团 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 。也可以利用弗克反应引入 $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 等基团。

其他方法

- 邵平海以KMnOH为氧化剂、KOH为强碱,在80℃对聚偏氟乙烯进行膜HF处理,在碱性环境下经亲核反应后用0.5%的聚乙烯吡咯烷酮水溶液处理,干燥后即得到亲水性的PVDF膜。
- 气相沉积
- 核刻蚀

本章习题

1. 列出五种以上高分子膜材料的化学结构，并指明其应用。
2. 什么是溶解度参数，它在高分子膜的制备及表征中有何应用？
3. 对聚乙烯超滤膜进行亲水性处理，以增强其抗污染性，可以采用那些方法？
4. 计算聚砜、磺化聚砜(磺化度为20，30，40，100)的溶解度参数，聚砜的亲水性随磺化度的变化趋势如何？

5. 已知某三种反渗透膜A、B、C，经测定，它们的主要性能如下表，若用这三种膜对同一卤水进行脱盐，从性能上比较他们的优劣。

	NaCl 的扩散系数 (m ² /s)	分配系数	含水量(%)	水的扩散系数 (m ² /s)
A	2.3*10 ⁻⁸	1.2	20	6.5*10 ⁻⁷
B	5.3*10 ⁻⁸	1.5	60	2.5*10 ⁻⁷
C	8.3*10 ⁻⁸	1.7	80	8.3*10 ⁻⁸

6. 无机陶瓷膜多用 ZrO_2 或 Al_2O_3 等，由于这些材料是两性的，因此不耐强酸和强碱，若用 ZrO_2 超滤膜截留硫酸根离子，问
- pH=3 和 pH=9 时，哪种截留效果好？已知 ZrO_2 的等电点为 pH=6.5
 - 若采用 α - Al_2O_3 (等电点=pH9)，若用来处理 pH=6 的地表水是否合适？（pH=6 的地表水通常含有带负电的胶粒）
7. 聚合物主链的化学结构对其性能有很大的影响，请将下列聚合物按玻璃化温度升高的顺序进行排列，哪一种聚合物抗氧化性最好？哪一种聚合物抗氧化性最差？
- CH_2-CH_2- , - $\underset{\cdot}{j}$ -O- $\underset{\cdot}{j}$ - SO_2- , - $\underset{\cdot}{j}$ - CH_2-CH_2- , - $CH_2-CH=CH-CH_2-$,
 - $\underset{\cdot}{j}$ -O-, - CH_2-CH_2-O- , - $Si(CH_3)_2-$ $\underset{\cdot}{j}$ 代表苯环