

第三章 膜制备化学

同一种材料用不同的方法制成的膜，其分离性能有很大的差别。合理先进的制膜工艺和最优的工艺参数是制作优良性能分离膜的重要保证。膜的制作工艺有物理的和化学的方法或者二者相结合。西村正人从高分子材料的选择和膜材料的化学结构方面，总结出具有分离性能膜的10化学方法和9种物理方法。

10种化学方法

- ✓ 共聚合
- ✓ 接枝聚合
- ✓ 各种聚合物的混合和混溶
- ✓ 用等离子体进行表面聚合和表面改性
- ✓ 界面缩聚反应
- ∅ 交联反应（形成离子键或共价键）
- ∅ 用化学反应赋予亲水基团
- ∅ 在聚合物中加入填充剂（无机盐类、硅、各种有机物）和填充剂的溶出
- ∅ 形成分子间的氢键
- ∅ 官能团聚合物的表面涂敷

9种物理方法

- 1) 流涎（制膜液的组成和性质、温度、制膜液的流涎厚度、溶剂的蒸发速度和蒸发量、凝胶化条件、热处理）
- 2) 纺丝（纺丝液和凝胶液的组成和性质、温度、喷丝头的形状和纺丝速度、溶剂蒸发、牵伸率等）
- 3) 可塑化和膨润
- 4) 交联（热处理、紫外照射等）
- 5) 电子辐射和刻蚀
- 6) 复合膜化
- 7) 双向拉伸
- 8) 冻结干燥
- 9) 结晶度调整

对称膜的制备方法

- 对称膜是指膜主体具有均一的结构，根据高分子材料的溶解性不同有挤压法和流涎法两种。
- 挤压法适于不溶于溶剂的聚合物，例如聚乙烯、聚丙烯，聚四氟乙烯，聚氯乙烯等。把聚合物置于两加热板间，加热温度在聚合物软化点以上，在14-35 MPa高压下保持0.5min-5min，冷却即可。
- 溶剂浇铸法或流涎法: 适于可溶性聚合物，将聚合物用溶剂溶解，然后用刮刀或压延辊将聚合物溶液刮在平整的玻璃板或不锈钢板上，然后让溶剂(自然或加热)挥发，对不同的聚合物找到合适的溶剂是关键。

微孔膜的制备方法--光辐照法 (核刻蚀法)

此法适宜于难溶性聚合物。首先将均质聚合物膜置于核反应器的荷电离子束照射下，荷电粒子通过膜时，打断了膜内聚合物链节，留下感光径迹，然后膜通过一刻蚀浴，其内溶液优先刻蚀掉聚合物中感光的核径迹，形成孔。膜受照时间的长短决定膜孔数目；刻蚀时间的长短决定膜孔的大小。按此法制备的膜的特点是孔径分布均匀，孔为圆柱形或圆锥形毛细管，如商品的聚碳酸酯膜等。

微孔膜的制备方法--延伸法

对结晶态聚合物可采用定向拉伸的方法制备微孔膜。首先要制取高度定向的结晶态聚合物，方法为在接近聚合物熔点温度下，挤压聚合物膜，并配合以很快的拉出速度。冷却后对膜进行第二次延伸，使膜的结晶构造受损，产生 $(200-2500) \times 10^{-10}$ m的裂隙。这种膜多用于PE, PP, PTFE等难溶性结晶态聚合物膜的制备。

微孔膜的制备方法--添加剂法

对于可溶性高分子材料在流涎法制膜中，若仅加入溶剂，使溶剂完全蒸发后，得到的几乎是没有任何透过性能的均质致密膜。但是当把一些单组分或多组分的有机或无机物均匀地溶解在聚合物溶液时，然后流涎成膜并使溶液部分蒸发和凝胶，这样得到的是具有孔结构的半透膜。

非对称膜的制备方法

非对称膜是指膜主体具有两种或两种以上的形貌结构，比对称膜具有高得多的透过速率，是工业上用的最多的膜类。致密的或具有微小细孔的选择性透过薄层支撑在多开放孔的底膜上，这种非对称结构是Leob-Sourirajan^[4]制造了第一张高通量的反渗透膜后首先发现的，一般通过相转化法制备，又称湿法成膜，该过程由下述五个基本步骤组成。

- ①配制具有适当粘度的均相聚合物溶液；
- ② 将聚合物溶液流涎成薄膜；
- ③ 蒸发部分溶剂；
- ④ 聚合物凝胶（沉淀）；
- ⑤ 热处理。

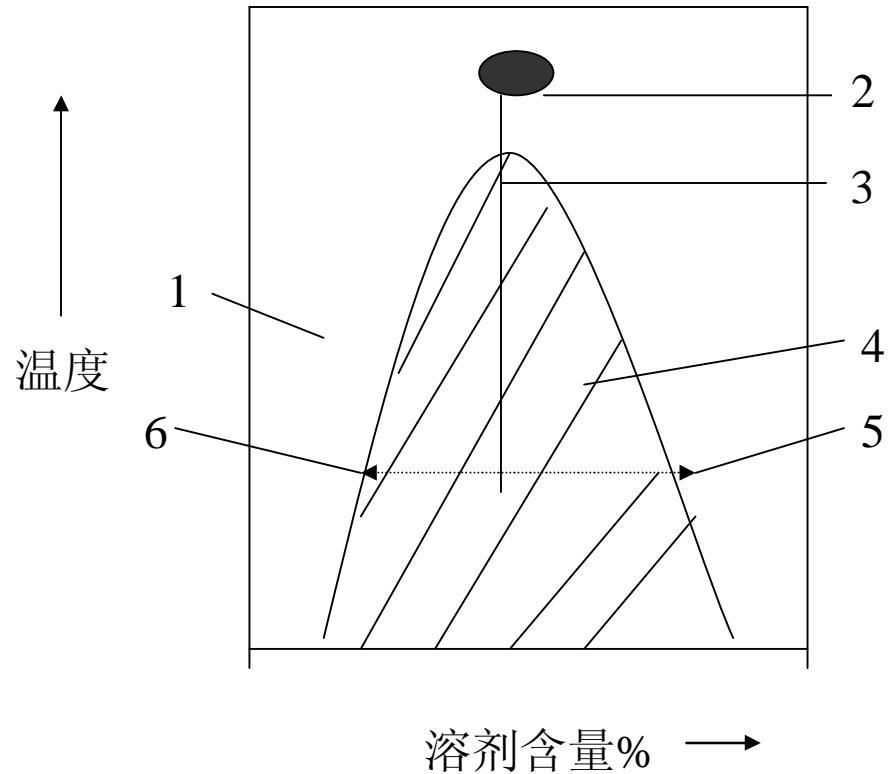
在沉淀过程中形成液膜的聚合物溶液分为两相，富聚合物的固相形成膜的皮层，富溶液的液相形成膜孔。根据沉淀方式的不同，又分为热凝胶法和非溶剂凝胶法。

热凝胶法

此法适合于聚合物在溶液中的溶解度受温度变化比较大的铸膜液体系。过程为将加热配制的均相制膜液流涎成膜后，然后冷却，液膜发生沉淀、分相，温度进一步降低，沉淀分相进一步进行，最终膜内孔的体积主要决定于制膜液的初始组成，而孔的大小分布基本取决于冷却速度，通常快速冷却得到的较小孔径的膜。

$$F=c-p+2$$

- 1— 单相区；
- 2— 制膜液初始温度和组成；
- 3— 浊点；
- 4— 两相区；
- 5— 形成膜孔组成(聚合物沉淀膜与其平衡的溶液相组成)；
- 6— 形成聚合物膜骨架相组成。



非溶液凝胶法

- 非溶剂又称凝胶剂，指对膜材料不溶而对溶剂能互溶的溶剂。此法适用于聚合物的溶解度受温度影响不大，而且能在室温或低温溶解的情况。膜液先蒸发一定时间，使液膜内形成一定的浓度梯度，然后浸入凝胶介质，相转化成膜。膜的结构不仅与沉淀速度有关，还与膜液体系、凝胶介质等诸多因素有关，这个过程又称湿法成膜过程，其中涉及到十分复杂的多组分传质过程且伴随着相态的变化。

荷电膜的制备方法

- 从荷点材料直接制备。如用磺化聚砜、磺化聚醚砜、磺化聚苯醚，乙烯基聚合物和共聚物，聚丙烯腈及丙烯腈共聚物之类；
- 含浸聚合物单体；
- 与膜材料化学反应，先将带有反应基团的聚合物制成超滤膜，再与荷电试剂反应成荷电膜。

荷电膜的制备方法-续

- 界面就地聚合。就地聚合又称单体催化聚合，它是将荷电基膜浸入含有催化剂并在高温下能迅速聚合的单体稀溶液中，取出基膜，除去过量的单体稀溶液，在高温下进行催化聚合反应，再经适当的后处理，得到具有单体聚合物超薄层的复合膜，该法主要用于制备荷电纳滤膜；
- 表面化学改性、浸涂等。如用一般的方法制备中性膜，再在表面进行荷电化处理或者在表面涂敷荷电高分子材料的膜溶液；
- 离子交换膜的制备方法

液膜的制备

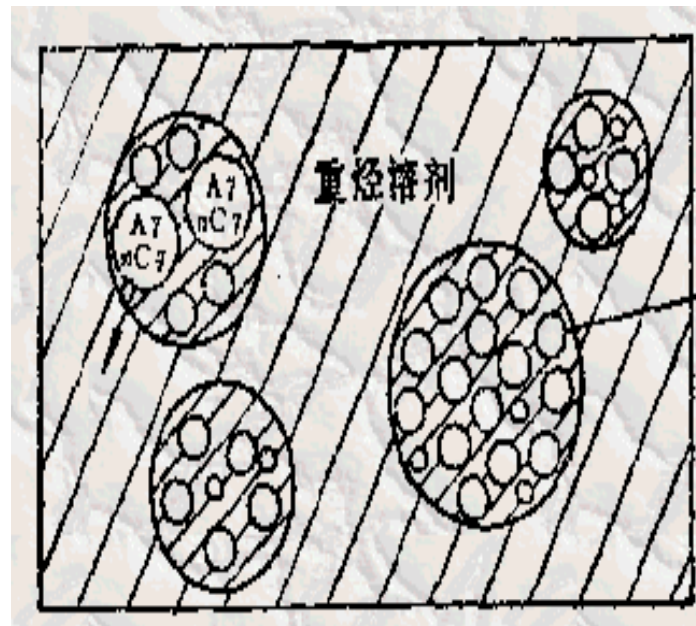
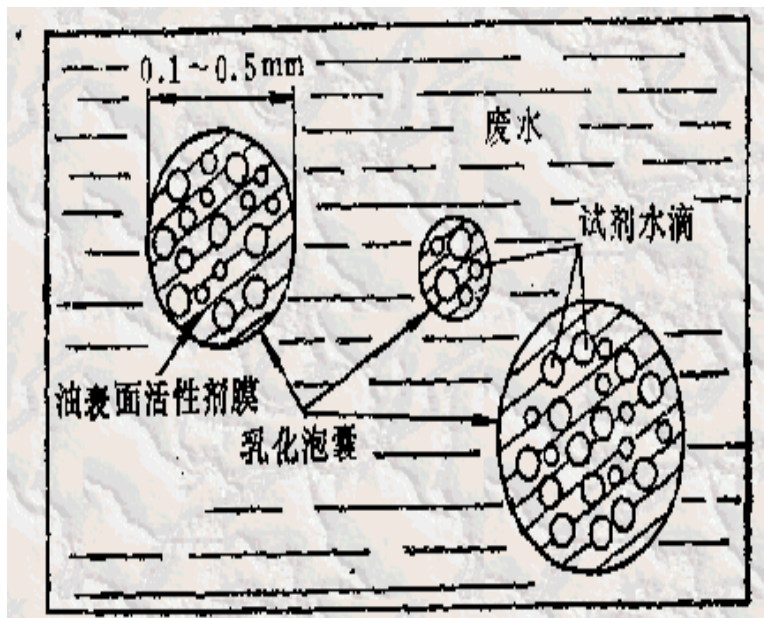
- 液膜按其结构划分，又有乳化液膜和支撑液膜。乳化液膜就是很薄的一层液体，这层液体可以是水溶液，也可能是有机溶液，能够把两个组成不同而又互溶的溶液隔分开，并且通过渗透现象起着分离一种或一类物质的作用，当被分开的两种溶液是水相时，液膜应是油型；当被割开的两个溶液是有机相时，液膜应是水型。
- 膜溶剂，成膜的基本物质，具有一定的粘度，保持成膜所需要的机械强度，以防止膜的破裂。
- 添加剂：表示活性剂、流动载体、膜增强剂。表面活性剂含有亲水基和疏水基，可以定向排列，用于稳定膜型，固定油水分解面。流动载体负责指定溶质或离子的选择性迁移，对分离指定溶质或离子的选择性和通量起决定性的作用，是制膜的关键。

代表性的膜特征

类型	扩散系数 (cm^2/s)	分离因子	膜厚 (cm)
玻璃共聚合物膜	10^{-8}	4. 0	10^{-5}
橡胶态聚合物膜	10^{-6}	1. 3	10^{-4}
液体膜	10^{-5}	5 0	10^{-3}

液膜的制备

制备时,将膜溶剂、流动载体、表面活性剂以及内相试剂（萃取剂）混合,通过高速搅拌或超声波处理形成油 / 水型乳化液,然后将这种乳化液分散在待处理的溶液（连续相）中,提取待分离物质。若连续相为水相,则用油包水型液膜（图a）;反之则用水包油型液膜（图b）。这种膜的缺点是需要高压破乳（制乳和破乳是相对矛盾）,而且膜容易破裂和溶胀。组成一般为:表示活性剂占1-5%,流动载体1-5%,90%以上为膜溶剂或其他添加剂。

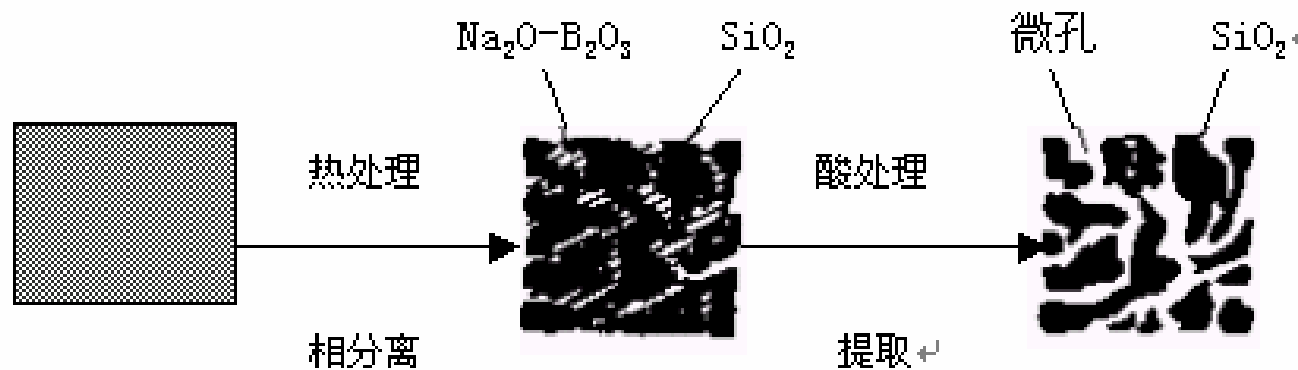


无机膜的制备方法

- 化学提取法（刻蚀法）
- 溶胶-凝胶法
- 固态粒子膜烧结法
- 化学气相沉积法（CVD）
- 高温分解法——碳膜制备

1.化学提取法（刻蚀法）

- 该法将固体材料进行某种处理后，使之产生相分离，其中一相可用化学试剂（刻蚀剂）提取除去，形成多孔结构。如多孔玻璃膜的制备，玻璃先经高温处理，产生 Na_2O 和 B_2O_3 两相，然后用酸提取掉 Na_2O 即得膜。



2.溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备无机超滤膜的一种最常见的方法，该法通常以金属醇盐为原料，经有机溶剂溶解后，在水中通过强烈快速搅拌进行水解，水解混合物经脱醇后，在 $90-100^{\circ}\text{C}$ 以适量的酸($\text{PH}<1.1$)使沉淀胶溶，溶胶经低温干燥形成凝胶，控制一定的温度与湿度继续干燥制成膜，凝胶膜再经高温熔烧制成具有陶瓷特性的氧化物膜，主要流程如图 3-5:

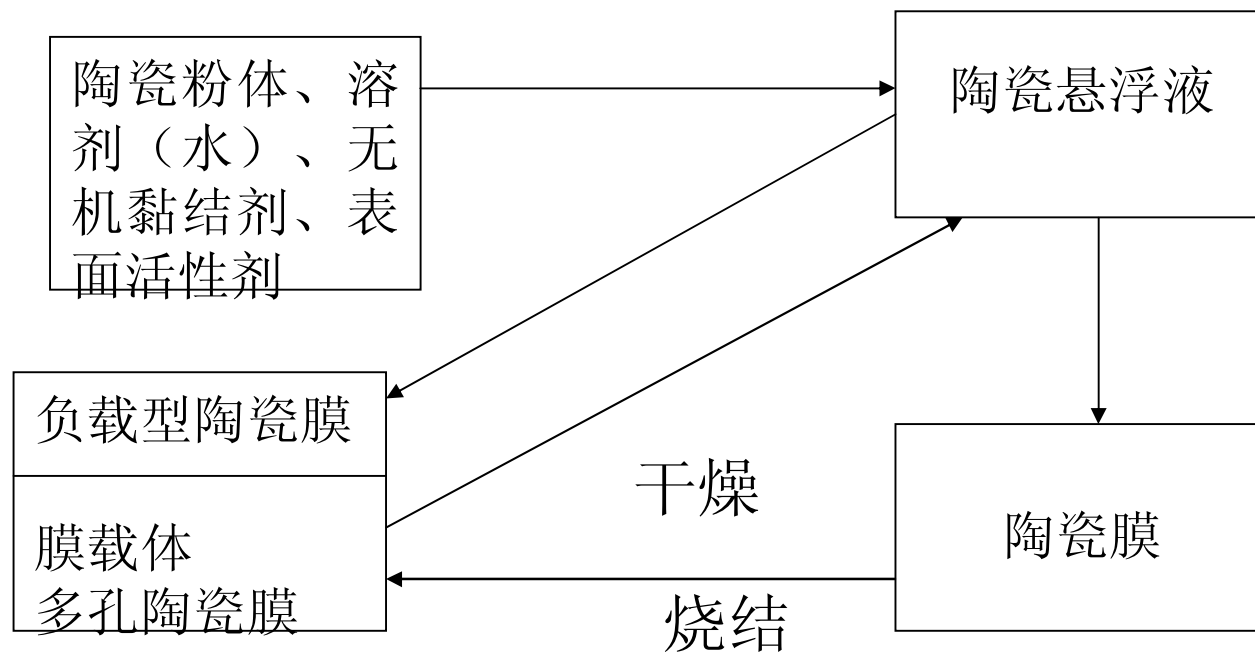
异丙醇铝 → 加酸水解、陈化 → 溶胶 → 涂膜、干燥 → 凝胶 → 热处理 → 陶瓷膜

图 3-5 溶胶-凝胶法制膜流程图

该法制备氧化铅膜，氧化硅膜，氧化钛膜等的研究已屡见报道，关键是水解过程、镀膜方式、干燥条件和煅烧过程的控制；退火与孔径关系密切。

3. 固态粒子膜烧结法

- 该法是将加工成一定细度的无机粉粒分散在溶剂中，加入适量无机粘结剂、塑化剂等制成悬浮液，然后成型制得由湿粉粒堆积的膜层，最后干燥及高温焙烧，使粉粒接触处烧结，形成无机陶瓷基膜或膜载体。



4.化学气相沉积法（CVD）

- 化学相沉积法可以在相对较低的温度下沉积元素或化合物，在电子领域应用广泛，近年来CVD技术用于无机膜的制备研究也很多，如通过正硅酸乙醇分解制氧化硅膜，通过SiH₄氧化，SiH₄水解制SiO₂膜等，CVD方法在超薄膜制备方面起重要作用，在金属复合膜制备方面也获得成功。

5.高温分解法——碳膜制备

- 将聚合物材料和添加剂加压或流涎制膜，在N₂或真空保护下加热至50-800C使高聚合物链断裂，释放出小分子的气体，使聚合物膜形成高度多孔膜，但这些孔为非贯通的封闭孔，然后在氧化气氛下进行活化或氧化燃烧，以制得贯通膜两侧的开孔。

无机有机杂化—复合膜的制备方法

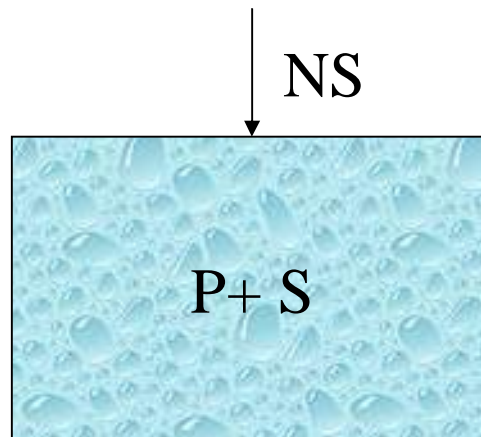
- 溶胶-凝胶法（sol-gel）法
- 有机聚合物部分热解法
- 纳米技术共聚法
- 化学气相沉积法
- 聚合物溶液沉积法
- 等离子体接枝聚合法
- Ref.无机材料学报，2002，17（4）：641-648

相转化法成膜机理与相图分析

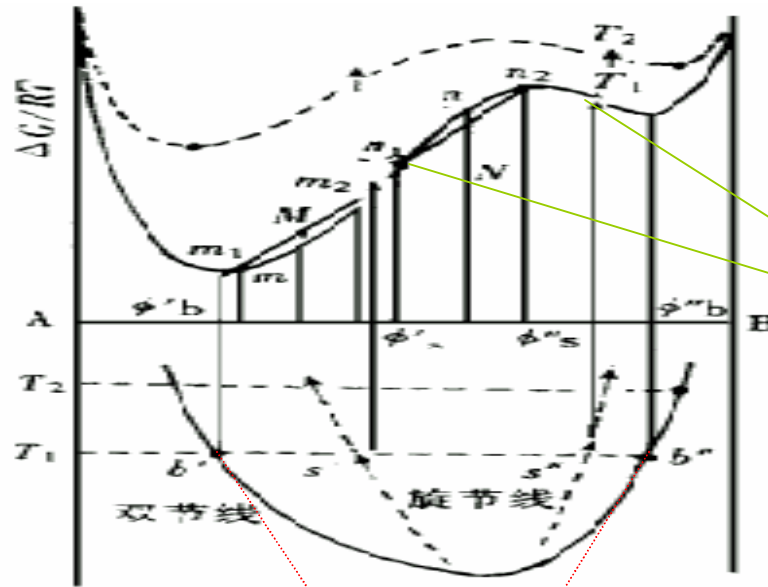
由相转化法的湿法成形的聚合物膜在分离膜中有举足轻重的地位，膜的微观结构与相转化过程密切相关，人们通过改变成形条件来制备各种不同形态结构的此类膜，并广泛应用于反渗透、透析、超滤、纳滤及气体分离等多种膜过程中，如何控制膜的微观结构，必须从热力学和动力学入手。

相转化的热力学描述

聚合物—溶剂—凝胶剂三元组分发生相分离的区域，以此来考查体系在成形过程中所处状态。通过浊度滴定法来测定，得到的仅仅是很小部分的聚合物体系的相分离线，因为只有对于粘度不大的聚合物溶液（一般为1%）进行凝胶剂滴定，才能较准确地表示出热力学相平衡线。对于物质的浓度相对较高的体系，只有从高聚物溶液的热力学性质出发，借助于Flory-Huggins理论来描绘出体系的热力学相图。



— 旋节线和双节线



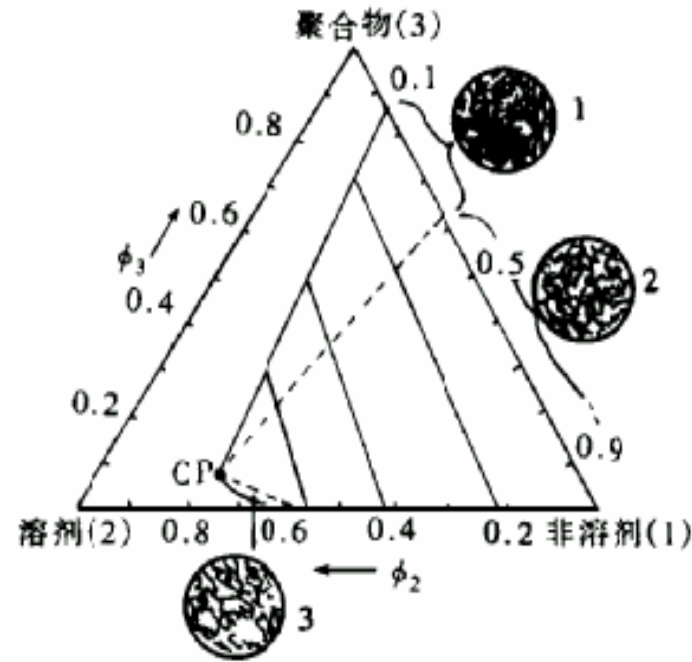
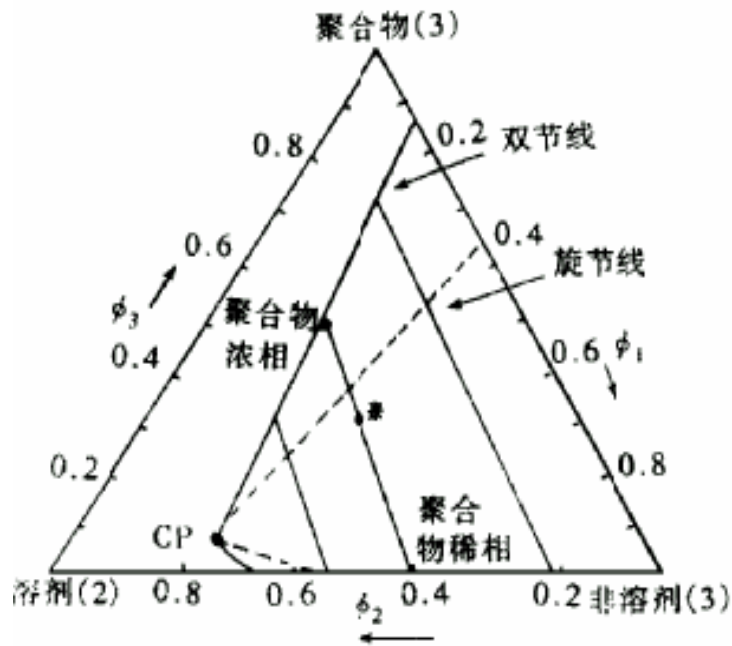
拐点

$$\mathbb{1}^2 \mathbf{D} \mathbf{G} / \mathbb{1}^2 \mathbf{f}_i = 0$$

极小值

$$\mathbb{1} \mathbf{D} \mathbf{G} / \mathbb{1} \mathbf{f}_i = 0$$

聚合物-溶剂-凝胶剂三元体系的相图



但当高聚物溶液中高聚物质量浓度较褶点处高聚物浓度高时，成核和生长分离会发生在双节线与旋节线所包围的上侧区域，此时的核是高聚物稀相，它们被四周的高聚物浓相包围和分隔开，形成闭合的胞元结构

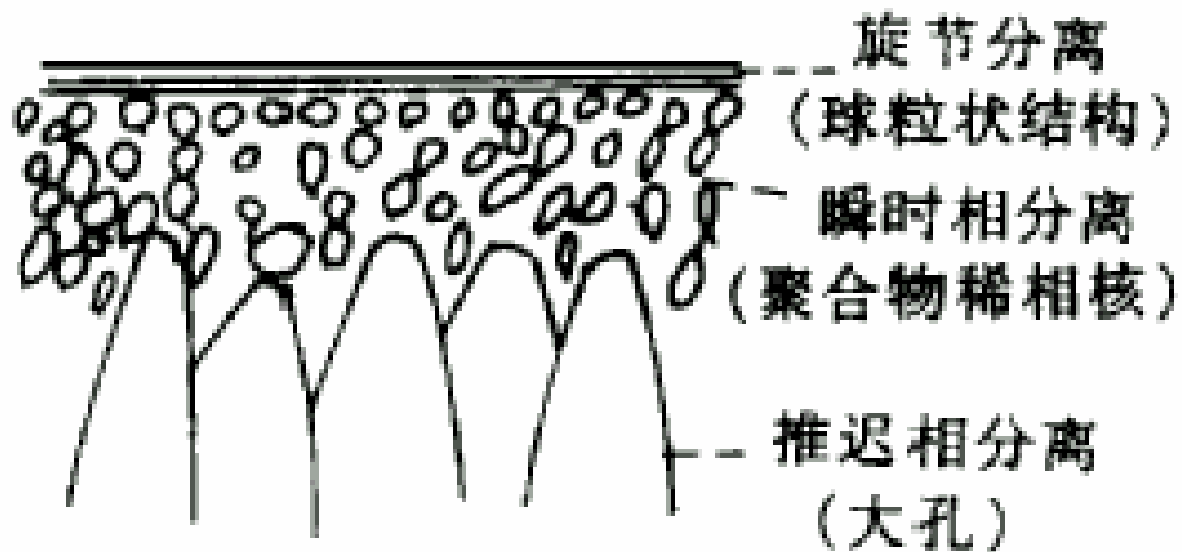
旋节分离机理：当高聚物溶液中高聚物浓度较低时(相对于褶点CP处高聚物浓度)，这时形成高聚物浓相核，并分散在高聚物稀相的氛围中。随着时间的延续，高聚物浓相核逐步趋向形成完整性较差的聚集体(态)

凝胶过程动力学

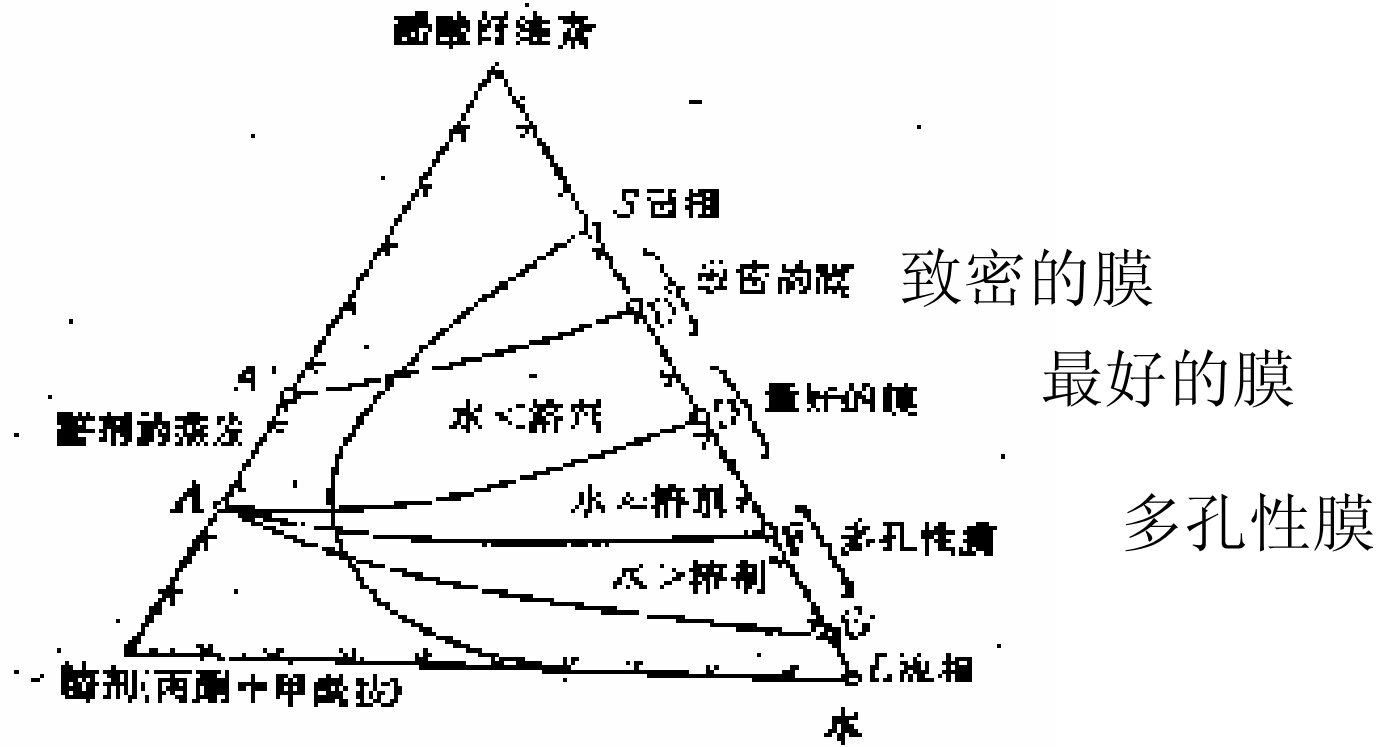
相转化湿法成膜是一个动态变化的过程。由于溶剂与凝胶剂的相互扩散，在不同时刻、不同位置、铸膜液整个断面结构在不同的区域内会以不同的分离机理进行相分离。

瞬时相分离（spontaneous demixing）和延迟相分离(delay demixing)。前者是指溶剂与凝胶剂的双扩散迅速引起铸膜液发生相分离的过程；后者指溶剂与凝胶剂的双扩散要经过一段时间后才引起铸膜液发生相分离的过程。

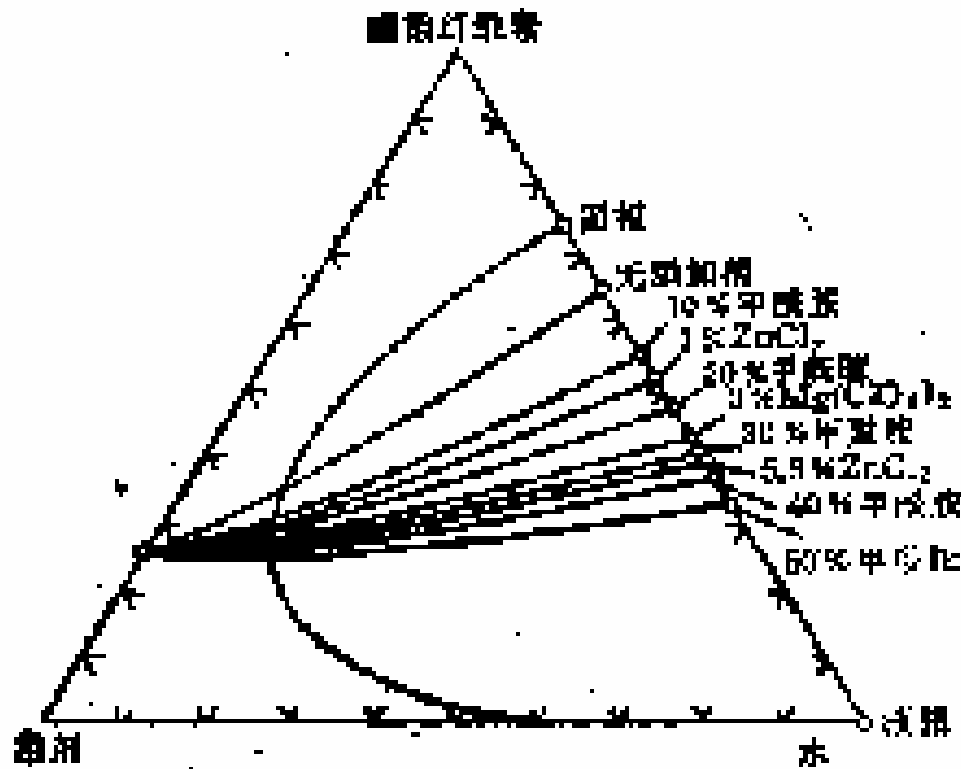
孔的结构与分离机理



溶剂交换速度

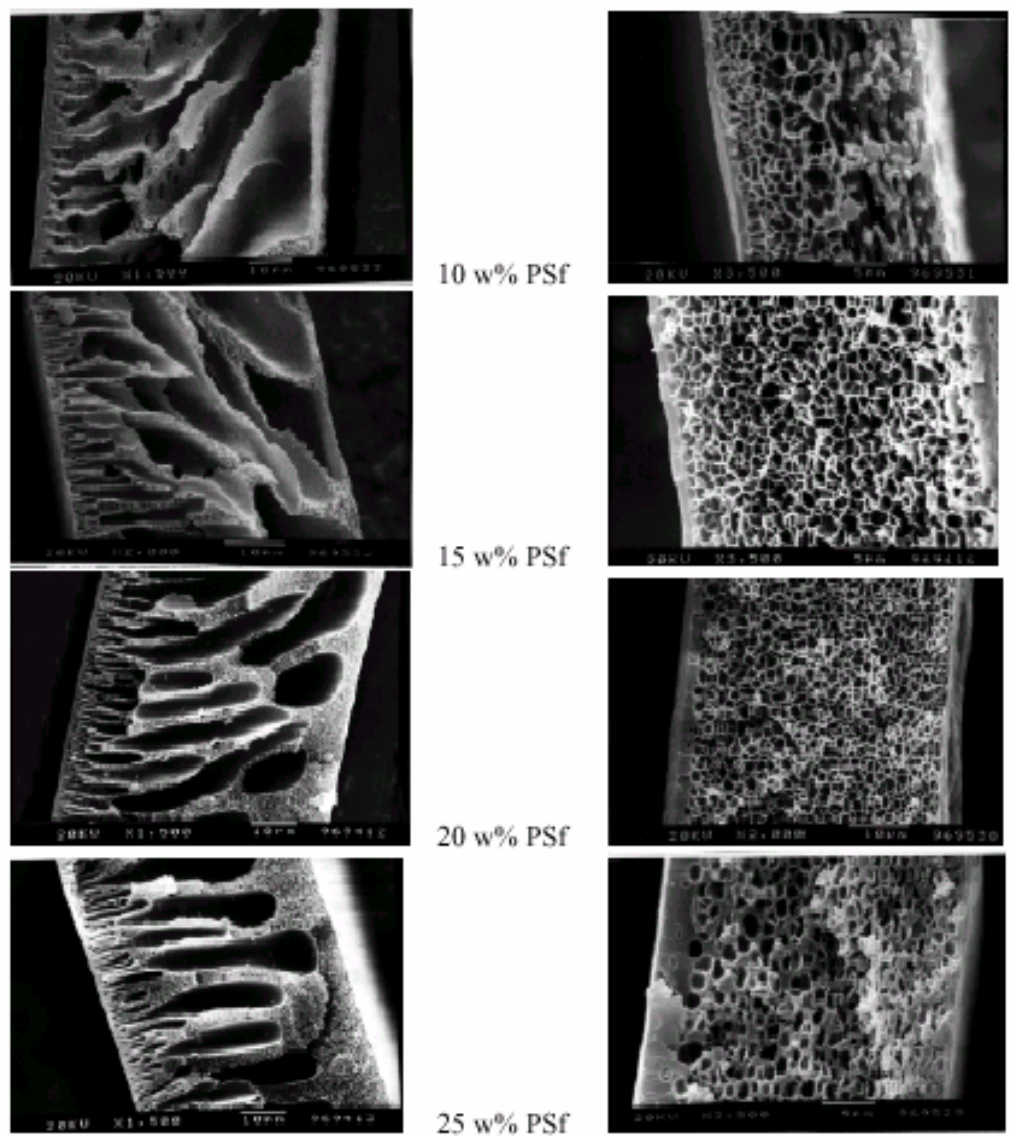


不同添加剂对应的凝胶化途径



- 无
- 10% DMF
- 1% ZnCl₂
- 20% DMF
- 3% Mg(ClO₄)₂
- 30% DMF
- 5.3% ZnCl₂
- 40% DMF
- 50% DMF

不同浓度PSf-NMP溶液在水和异丙醇凝胶所得膜的断面照片



湿法成膜相图分析小结

- 配制二组分溶剂-聚合物溶液
- 滴定法或其他方法确定溶剂、聚合物、非溶剂的三元相图
- 确定膜液初始组成
- 确定分离机理：旋结/成核、瞬时/延迟
- 根据相图确定分相路线和成膜结构

分相路径的影响因素

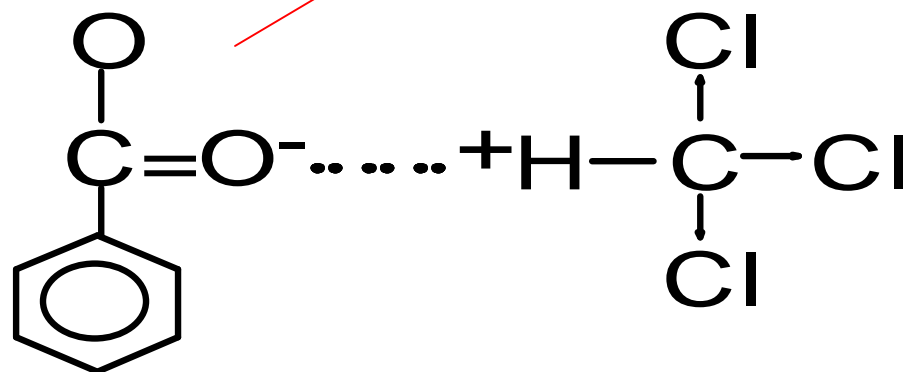
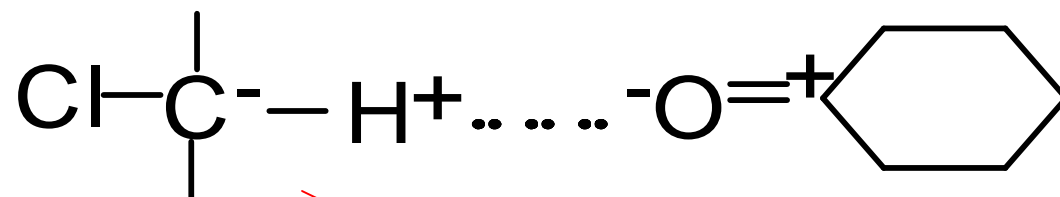
- 膜液组成：溶剂、添加剂、聚合物
- 成膜条件：温度、湿度、放置时间
- 非溶剂种类
- 非溶剂组成

膜溶剂和非溶剂

- 定义：膜溶剂是指高分子在该溶剂中能成为分子分散的热力学稳定的均相体系，可以用热力学的方法来研究这种体系的性质；所谓非溶剂，指该溶剂分子仅能渗入到高分子内部，使高分子材料发生溶胀作用，这种溶剂可以用作制膜液中的添加剂，或指该溶剂可以作为制膜的凝胶剂，高分子在该溶剂中发生沉淀。
- 选择依据：溶解度参数法，高分子材料的溶解度参数与溶剂的溶解度参数之差的绝对值 $<1.7-2.0$ 。
- 注意：上述关系对于非极性分子、无放热和吸体系是适用的。但是对分子极性较强的体系，如生成氢键，有放热的体系，就不能简单地采用上述关系，而需将溶解参数与氢键结合起来考虑。

聚氯乙烯9.5

环己酮 9.9



聚碳酸酯 9.5

三氯甲烷9.7

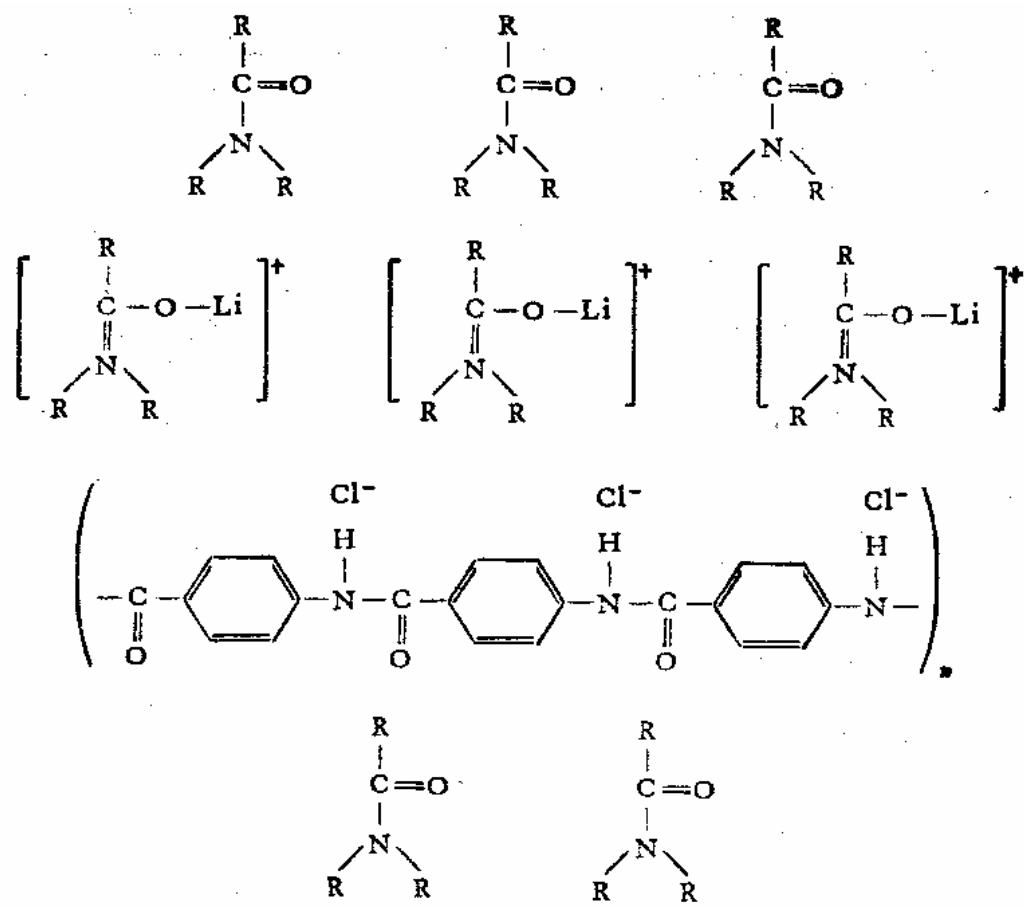
溶解性改进

- 对聚合物进行改性：如PPO
- 组合溶剂：满足线性加和定律

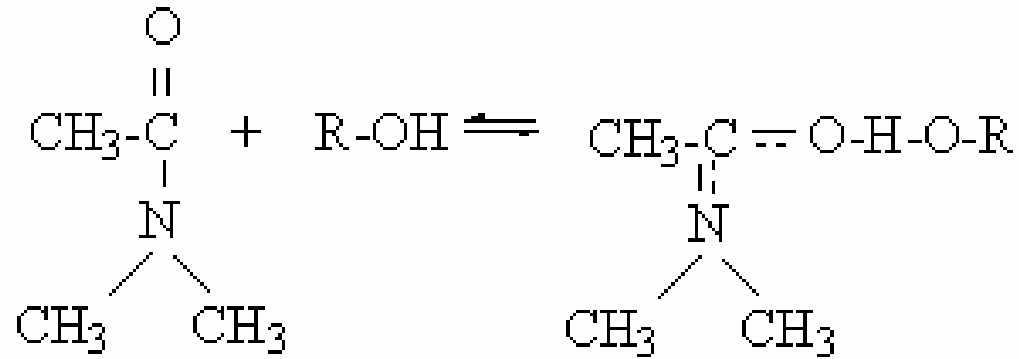
$$d = d_{s1} V_1 + d_{s2} V_2$$

添加剂

- 定义：相转化制膜中，若针对某一高分子选择合适的溶剂，仅将高分子溶液流涎成膜，溶剂全部蒸发，得到的几乎是没有透过性能的均质致密膜。为了制备不同结构特别是不同孔径进而获得不同通量的膜，往往需要把一些单组分或多组分的有机或无机物均匀地溶解在高分子溶液中，然后流涎成膜并使溶剂部分蒸发和凝胶成膜。这样会得到不对称具有孔结构的半透膜，通常把这种有机或无机物称为添加剂，或称为致孔剂和溶胀剂。这种物质就叫添加剂。
- 作用：致孔、助溶、改变网络结构

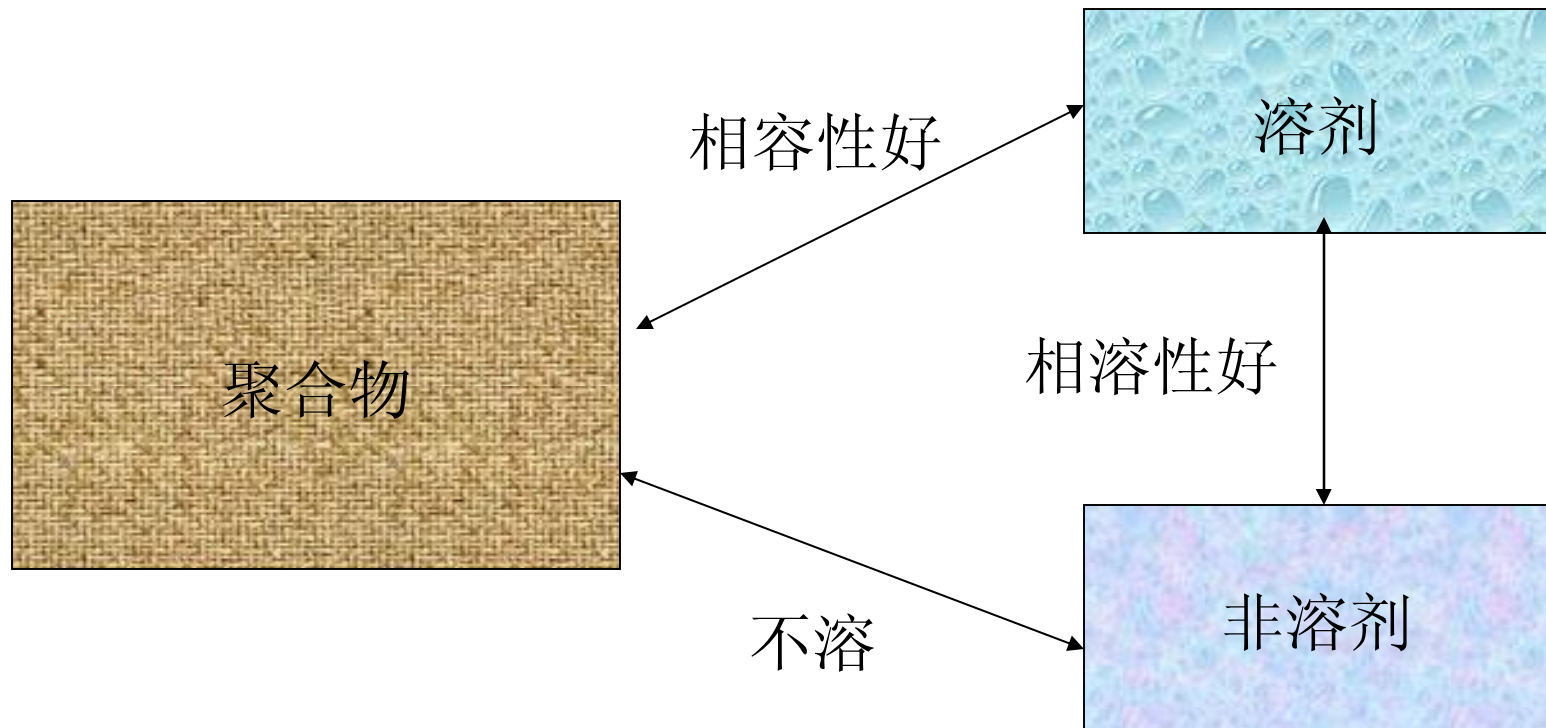


无机盐的助溶作用

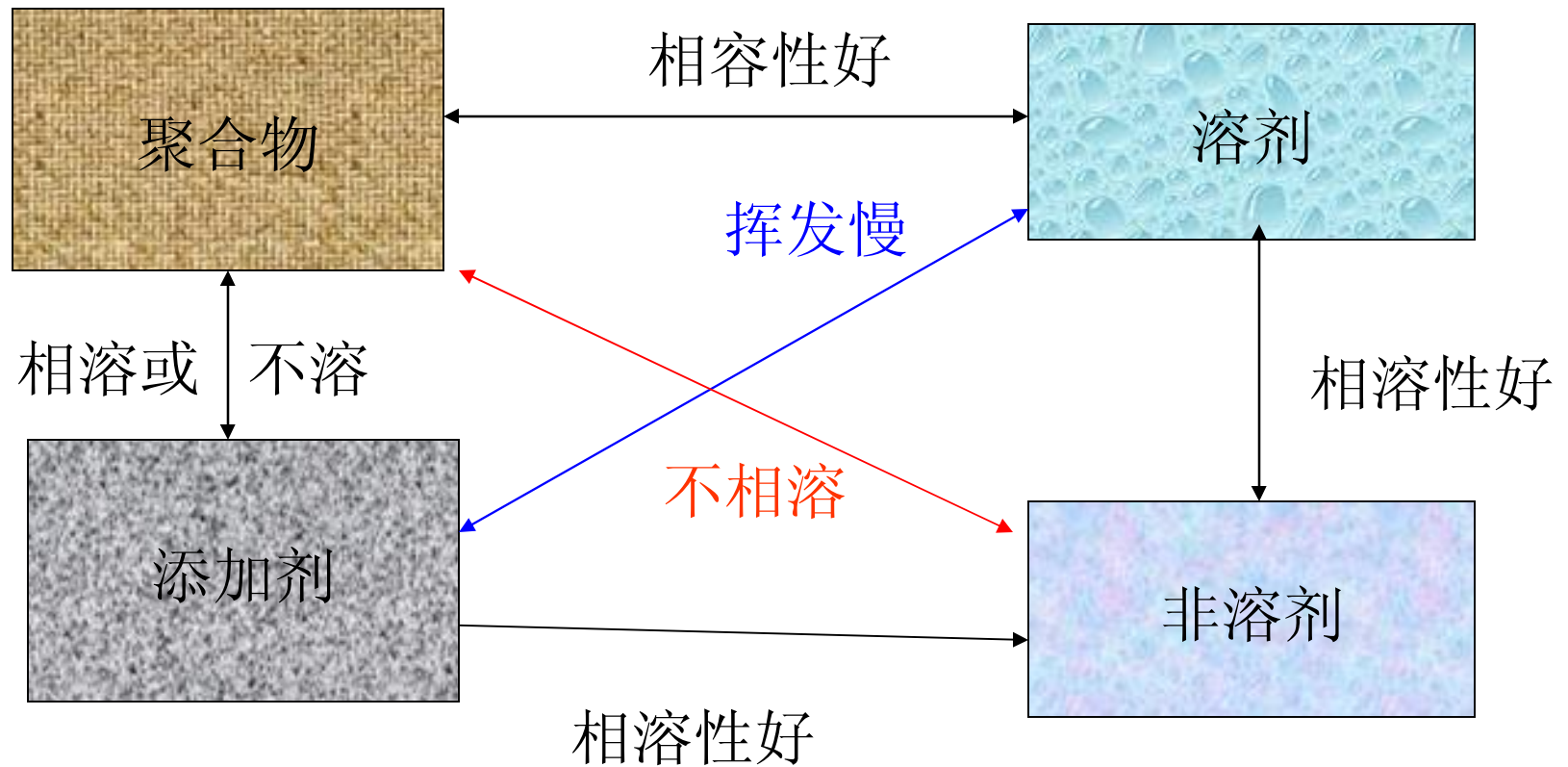


酰胺类溶剂（如二甲基乙酰胺）与带羟基的有机物（如醇）的相互作用，添加剂将夺走聚合物周围的溶剂分子，因此必然增加铸膜液中聚合物的超分子结构，即形成大的聚集体，这种大的聚集体的形成有利于增加膜的平均孔径尺寸及水通量，但膜表面的孔密度变化不大。由此可见，随着添加剂分子中羟基数目的增加，膜的孔径将增加。

聚合物、溶剂、非溶剂 配伍关系



聚合物、溶剂、非溶剂、 添加剂配伍关系



本章要点

- 膜制备的物理和化学方法
- 无机膜制备方法
- 液膜组成
- 非对称膜制备步骤
- 溶剂、添加剂、凝胶剂、聚合物关系
- 相图的简单识别

本章习题

1. 某磺化度聚苯醚的溶解度参数约为11，既不能完全溶解于极性溶剂二甲基甲酰胺也不能完全溶解于极性溶剂氯仿，理论上这两种溶剂按多少比例配制可以较完全地溶解该聚合物？已知二甲基甲酰胺的溶解度参数为12.1, 氯仿的溶解度参数为9.3。
2. 相转化法制膜方法有几种？对膜材料分别有什么要求？
3. sol-gel法在制备无机膜与无机-有机复合膜时，原理有何相同点和不同点？
4. 某学生以磺化聚醚酮为聚合物，二甲基甲酰胺为溶剂，不同分子量聚乙烯醇为添加剂，试分析：
 - a. 若聚乙烯醇的量不变，膜的孔径和空隙率将随聚乙烯醇的分子量作如何变化？
 - b. 若用某一种聚乙烯醇，膜的孔径和空隙率将随聚乙烯醇的用量作如何变化？

5. 一个聚合物-溶剂二元体系的 $T-x$ 相图如下图所示，当把一个聚合物溶液A的温度从 T_1 降到 T_2 时，得到膜的空隙率大概是多少？（假定得到的是均质多孔膜）。

