

文章编号: 1003-9015(2020)03-0648-08

PI/ZIF-8 杂化膜的制备及渗透汽化分离性能研究

李太雨¹, 马文中^{1,2}, 徐荣¹, 张琪¹, 钟璟¹

1. 常州大学 石油化工学院, 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164;
2. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏省环境友好高分子材料重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 针对渗透汽化分离非质子溶剂/水体系过程中渗透性和选择性之间此升彼降的矛盾关系(trade-off 效应), 提出制备有机/无机杂化膜的方法。以均苯四甲酸酐(PMDA)和 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)为聚酰亚胺(PI)单体, 2-甲基咪唑锌(ZIF-8)为无机杂化粒子, 采用两步法制备 PI/ZIF-8 杂化膜, 并对杂化膜进行表征和渗透汽化分离性能测试。研究表明: ZIF-8 可以为水分子提供额外的运输通道, 并且引入 ZIF-8 增强了 PI 膜的耐溶剂性。当 ZIF-8 质量分数 $w(\text{ZIF-8})$ 为 2% 时, 杂化膜对于 DMF 质量分数 $w(\text{DMF})$ 为 90% 的体系, 通量为 $242.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 分离因子为 17.8; 对于 DMAC 质量分数 $w(\text{DMAC})$ 为 90% 的体系, 通量为 $126.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 分离因子为 55.2。相比于未改性 PI 膜, 分离 DMF/H₂O 和 DMAc/H₂O 体系中, PI/ZIF-8 杂化膜的渗透通量分别提高了 60% 和 40%。

关键词: 聚酰亚胺; ZIF-8; 杂化膜; 非质子溶剂; 渗透汽化

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2020.03.012

Preparation and pervaporation separation performance of PI/ZIF-8 hybrid membranes

LI Tai-yu¹, MA Wen-zhong^{1,2}, XU Rong¹, ZHANG Qi¹, ZHONG Jing¹

1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Environmentally Friendly Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: During pervaporation separation of aprotic solvent/water systems, trade-off between permeability and selectivity always happens. A method for the synthesis of organic/inorganic hybrid membranes was proposed for solving this problem. The PI/ZIF-8 hybrid membranes were prepared using pyromellitic dianhydride (PMDA) and 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane (BAPP) as polyimide (PI) monomers, 2-methylimidazolium zinc (ZIF-8) as the inorganic hybrid particles through a two-step method. The PI/ZIF-8 hybrid membranes and their pervaporation separation performance were characterized. The results show that the ZIF-8 can provide additional transport pathways for water molecules and the PI membrane has better solvent resistance with the addition of ZIF-8. The hybrid membrane with $w(\text{ZIF-8})$ of 2% exhibits flux of $242.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and separation factor of 17.8 for the 90% dimethylformamide (DMF)/H₂O system and the flux of $126.2 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ and separation factor of 55.2 for the 90% dimethylacetamide (DMAc)/H₂O system. Compared with the pristine PI membranes, the PI/ZIF-8 hybrid membranes display 60% and 40% increase in flux for the 90% DMF/H₂O system and 90% DMAc/H₂O systems, respectively.

Key words: polyimide; ZIF-8; hybrid membrane; aprotic solvent; pervaporation

收稿日期: 2019-09-18; 修订日期: 2019-11-30。

基金项目: 国家自然科学基金(21406017); 江苏省高等学校自然科学研究项目(18KJA430005, 18KJA530001); 江苏省研究生培养创新工程项目(KYCX18_2614); 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心(常州大学)。

作者简介: 李太雨(1995-), 男, 湖北黄冈人, 常州大学硕士生。通讯联系人: 钟璟, E-mail: zjwyz@cczu.edu.cn

1 前言

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)等非质子极性溶剂是一种优良的工业溶剂,然而这类溶剂的排放对环境对人体危害较大^[1]。渗透汽化(PV)是一种新型的膜分离技术,在有机溶剂回收中应用广泛。常用于溶剂脱水的膜材料有聚乙烯醇(PVA)^[2]、海藻酸钠(NaAlg)^[3]、全氟聚合物(perfluoropolymer)^[4]、聚酰亚胺(PI)^[5-6]和二氧化硅(SiO₂)^[7]等,其中 PI 具有良好的耐溶剂、热稳定和机械性能^[8-9]。结合本课题组之前的工作发现,均苯型 PI 膜具有较好的分离性能和稳定性,但由于 PI 分子的自由体积较小,导致渗透通量很低。因此,为了解决 PI 膜的 trade-off 效应^[10],需要选择合适的聚酰亚胺单体并对膜材料进行改性。

有机-无机杂化膜可以结合聚合物膜和无机膜各自的优势,正成为近年来的研究热点^[11]。选择与聚合物相容性好的无机纳米粒子是制备有机-无机杂化膜的关键。ZIF-8 是一种类沸石咪唑骨架材料,具有高比表面积、优异的热稳定性和水热稳定性^[12]。SHI 等^[13]制备了聚苯并咪唑(PBI)/ZIF-8 杂化膜并用于渗透汽化分离乙醇/水混合物。由于 ZIF-8 纳米粒子限制了 PBI 分子链的热运动,抑制了乙醇分子对膜的溶胀作用,因此 PBI/ZIF-8 杂化膜具有更高的分离性能。当 ZIF-8 负载量为 33.7% 时,杂化膜的水渗透率提高 4 倍,选择性几乎不变。AMIRILARGANI 等^[14]制备了 PVA/ZIF-8 杂化膜进行乙醇脱水,结果显示膜的渗透通量由未改性 PVA 膜的 135 g·m⁻²·h⁻¹ 提高至 868 g·m⁻²·h⁻¹。本文选择 ZIF-8 作为杂化粒子,期望利用 ZIF-8 与聚合物间良好的相容性增强杂化膜的耐溶剂性能,利用其孔道为杂化膜引入筛分功能和附加传质通道,最终克服 trade-off 效应的制约,获得具有高渗透性、高选择性和强稳定性的 PI/ZIF-8 杂化膜。

本文合成 ZIF-8 纳米粒子,通过共混法与 PI 前驱体聚酰胺酸(PAA)混合,再经过热亚胺化得到不同 ZIF-8 负载量的 PI/ZIF-8 杂化膜。对杂化膜的结构、微观形貌、热稳定性进行表征,并研究 PI/ZIF-8 杂化膜对非质子溶剂/水体系的渗透汽化分离性能。

2 实验部分

2.1 试剂及材料

硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、甲醇(CH₃OH)和均苯四甲酸二酐(PMDA),国药集团化学试剂有限公司;2-甲基咪唑(C₄H₆N₂)和 2,2'-双[4-(氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP),阿拉丁化学试剂有限公司;DMF,江苏强盛功能化学股份有限公司;DMAc,上海凌峰化学试剂有限公司;所有化学试剂均为分析纯。 α -Al₂O₃ 片式陶瓷支撑体(平均孔径 200 nm,直径 28 mm,孔隙率 30%),南京工业大学膜科学技术研究所。

2.2 PI/ZIF-8 杂化膜的制备

2.2.1 聚酰胺酸的制备

称取 2.874 g 的 BAPP 溶解于 19 mL 的 DMF 溶剂中,室温下搅拌 30 min 左右至其在溶剂中完全溶解。称取 1.554 g PMDA 分 2 次加入溶液中,室温和氮气保护下继续匀速搅拌 5 h,聚合后得到以质量计为 20% 固含量的聚酰胺酸溶液,将其置于 0 °C 环境下保存待用。根据本课题组前期的研究工作^[5],BAPP 与 PMDA 摩尔比为 1:1.018。

2.2.2 ZIF-8 的合成

根据 CRAVILLON 等^[15]的工作合成 ZIF-8。本研究对文献报道的合成方法进行了改进,通过优化原料中硝酸锌与 2-甲基咪唑的摩尔比,获得孔道直径能满足实验要求的 ZIF-8。ZIF-8 颗粒的合成过程:将 2.975 g 的硝酸锌和 6.568 g 的 2-甲基咪唑溶解于 200 mL 甲醇中,室温下搅拌反应 2 h 后,7 000 r·min⁻¹ 离心 10 min,所得固体用甲醇溶液洗涤。离心洗涤重复 3 次,将所得固体置于 70 °C 干燥箱,真空干燥 24 h 后研磨待用,所得样品记为 ZIF-8。

2.2.3 PI/ZIF-8 杂化膜的制备

称取一定量的 ZIF-8 颗粒分散在 DMAc 溶剂中,将固含量为 20% 的 PAA 溶液加入上述分散液中,

超声、搅拌,即得到固含量为12%的PAA/ZIF-8涂膜液。采用旋涂法,在多孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 支撑体上涂膜,经热亚胺化处理后得到PI/ZIF-8杂化膜,热处理程序为80℃ 0.5 h、150℃ 1 h、200℃ 1 h和250℃ 1 h,膜制备路线如图1所示。将ZIF-8质量分数分别为0%、1%、1.5%、2%、2.5%和3%的膜样品,分别命名为PI、PZ-1、PZ-1.5、PZ-2、PZ-2.5和PZ-3。

2.3 ZIF-8及PI/ZIF-8杂化膜表征

ZIF-8和杂化膜的化学结构采用美国Nicolet公司生产的IS50型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)表征,测定波数在4000~500 cm^{-1} ; ZIF-8和杂化膜的晶型结构采用日本理学公司生产的D/max 2500v/pc型X射线衍射仪(XRD)表征,测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 靶($\lambda=0.15406\text{ nm}$),电压45 kV,电流200 mA; ZIF-8和杂化膜的热稳定性采用法国塞塔拉姆公司生产的Labsys Evo型同步热分析仪(TGA)表征,以 N_2 作为吹扫气,测试温度40~800℃,升温速率为10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;采用德国Carl Zeiss公司生产的SUPRA55型扫描电镜(SEM)表征ZIF-8和杂化膜的微观形貌,扫描电压为30 kV;膜的亲疏水性采用上海中晨数字技术设备有限公司生产的JC2000D1型接触角测试仪(CA)测试,以水为溶剂,室温下测量膜的接触角。在40℃下,将膜片浸入DMF和DMAc溶液中,称量浸泡48 h前后膜的质量。膜的溶胀度DS通过式(1)计算:

$$\text{DS} = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_s 和 M_d 分别为膜的湿重和干重。

2.4 PI/ZIF-8杂化膜渗透汽化性能测试

渗透汽化测试采用课题组自制的渗透汽化测试装置^[6]。渗透侧压力为300 Pa,系统稳定运行2 h后收集渗透液,采用气相色谱仪(GC-1690, GDX-103填充柱,柱温200℃,进样口230℃,检测器200℃)分析渗透液的组成。采用渗透通量 J 和分离因子 α 评价膜的渗透汽化性能。

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (2)$$

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (3)$$

式中: Q 为透过膜的渗透量(g); t 为操作时间(s); x , y 分别为进料侧和渗透侧的摩尔分数; i , j 分别代表水和DMF(DMAc); i/j 表示渗透侧为 i 组分,截留侧为 j 组分。

3 结果与讨论

3.1 ZIF-8表征

图2为实验所合成ZIF-8样品的X射线衍射图,与ZIF-8的模拟XRD衍射谱图进行比较后发现两者特征峰的位置基本一致,说明成功制备了ZIF-8颗粒。它具有方钠石(sodalite SOD)结构,孔道开口直径为3.4 Å^[13],介于水分子(2.6 Å)和溶剂分子(DMF: 4.2 Å; DMAc: 5.2 Å)之间^[4],说明利用ZIF-8孔道可以为杂化膜引入筛分功能和附加传质通道。从图3红外光谱图可以看出,1585 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰,1147 cm^{-1} 处为CH官能团的弯曲振动,另外800 cm^{-1} 以下的2个特征峰为咪唑环的弯曲振动峰,这与文献结果一致,证实成功合成了ZIF-8。

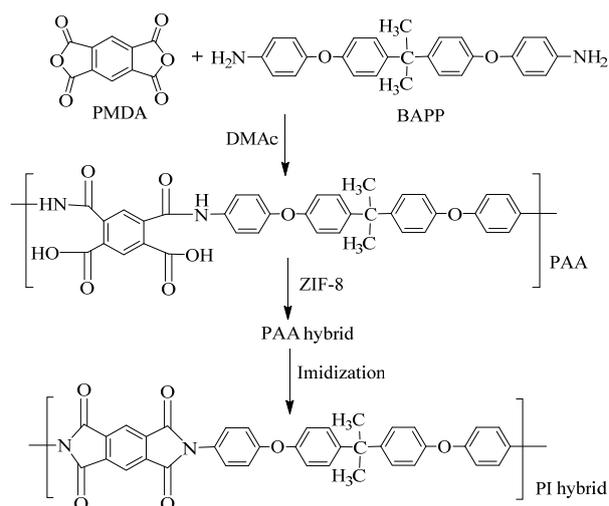


图1 PI/ZIF-8杂化膜的制备路线图

Fig.1 Synthesis procedure of PI/ZIF-8 hybrid membranes

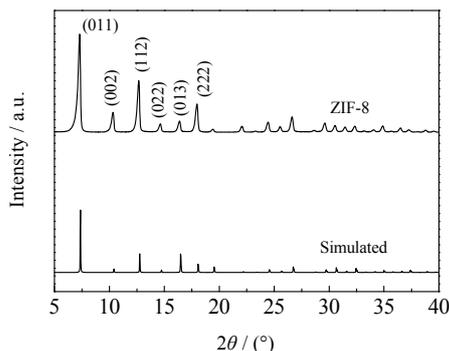


图 2 ZIF-8 的 X 射线衍射图
Fig.2 XRD patterns of ZIF-8

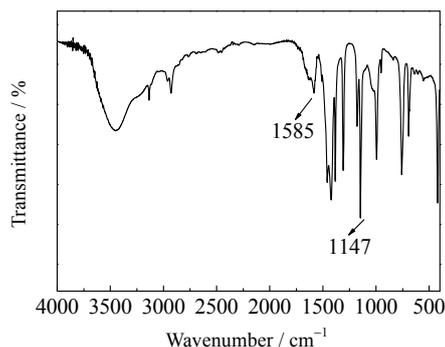


图 3 ZIF-8 的红外光谱图
Fig.3 FTIR spectrum of ZIF-8

3.2 PI/ZIF-8 杂化膜的表征

由于 ZIF-8 与 PI 分子链之间的相互作用很强, 加入 ZIF-8 增大聚酰胺酸溶液的黏度, 当 $w(\text{ZIF-8})$ 过高时, 铸膜液黏度急剧增加, 使得涂膜过程难以完成。此外, 由于 ZIF-8 纳米粒子具有较强的疏水性, 当 $w(\text{ZIF-8})$ 过高时, PI/ZIF-8 杂化膜的亲水性下降明显, 不宜进行溶剂脱水。综合上述因素, 最终确定 $w(\text{ZIF-8})$ 为 3%。

3.2.1 FTIR 和 XRD 分析

图 4 为不同 PI/ZIF-8 杂化膜的红外光谱图。由图可知, 在 1650 和 1550 cm^{-1} 处的特征峰分别表示酰胺中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动, 表明成功合成了聚酰胺酸。在 1776 和 1724 cm^{-1} (酰亚胺 I 带 $\text{C}=\text{O}$ 不对称和对称伸缩振动)、 1378 cm^{-1} (酰亚胺 II 带 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动) 和 726 cm^{-1} (酰亚胺 III 带 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动) 的特征吸收峰归属于酰亚胺结构, 表明成功合成了聚酰亚胺。此外, 随着 $w(\text{ZIF-8})$ 的增加, 聚酰亚胺特征吸收峰的强度和位置没有发生明显变化, 证明没有新的化学键生成, 两者是物理混合。图 5 为不同 PI/ZIF-8 杂化膜的 X 射线衍射图。由图可知, 其衍射峰均只有一个宽的馒头峰, 表明膜样品均为非晶态聚合物。随着 ZIF-8 含量增加, 衍射峰的位置逐渐向高角度方向偏移, PI/ZIF-8 杂化膜的分子链间距逐渐减小, 分子链间距可通过 Bragg 公式计算得到。这是因为 ZIF-8 中的咪唑环与相邻的 PI 上的苯环或酰亚胺之间形成了 $\pi-\pi$ 作用^[16], 导致 PI 分子链间距减小, 且 PI 分子链间的 ZIF-8 含量越大, 吸引作用越强, 杂化膜的分子链间距也越小。

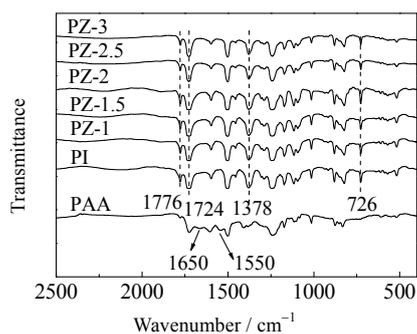


图 4 不同 PI/ZIF-8 杂化膜的红外光谱图
Fig.4 FTIR spectra of different PI/ZIF-8 hybrid membranes

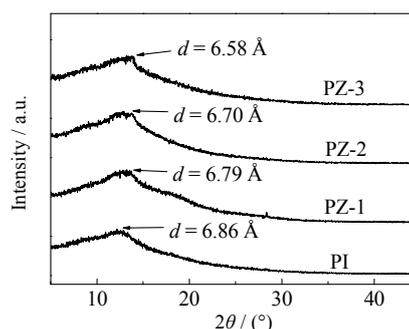


图 5 不同 PI/ZIF-8 杂化膜的 X 射线衍射图
Fig.5 XRD patterns of different PI/ZIF-8 hybrid membranes

3.2.2 TGA 分析

图 6 为不同 PI/ZIF-8 杂化膜的热重曲线图。由图可知, 膜样品的热失重过程均可分为 3 个阶段: 在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下时, 膜内吸附水分的蒸发移除, 此为失水阶段; $300\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 为初始降解阶段, 对应脂肪族结构-亚丙基 ($\text{C}-(\text{CH}_3)_2$) 的断裂或者是聚合物侧链取代基和主链之间的弱键 ($-\text{NH}$, $-\text{CONH}$) 的断裂; $550\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 为热失重的第 3 阶段, 主要对应 PI 链骨架的降解。ZIF-8 的热重曲线表明, 加热至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时失重率约为 13%, 这归因于晶体孔道中游离分子 (如甲醇) 和附着在表面上的其他物质 (如 2-甲基咪唑) 的移

除。480~800 °C 内失重率约为 36%，此阶段 ZIF-8 的骨架发生塌陷至完全失去有机桥连分子。比较 ZIF-8 和 PI 的热重曲线可以发现，PI 的热稳定性稍高于 ZIF-8。随着 $w(\text{ZIF-8})$ 的增加，杂化膜的热稳定性有轻微下降，这是因为 ZIF-8 骨架降解温度低于 PI，当温度升高时首先引起 ZIF-8 骨架分解，ZIF-8 与 PI 之间的相互作用减弱，最终导致杂化膜的热稳定性下降。

3.2.3 SEM 和 EDS 分析

图 7 为不同 ZIF-8 含量的杂化膜的微观形貌。从图 7(a) 中可以看出，纯 PI 膜表面平整致密，无明显缺陷。随着 ZIF-8

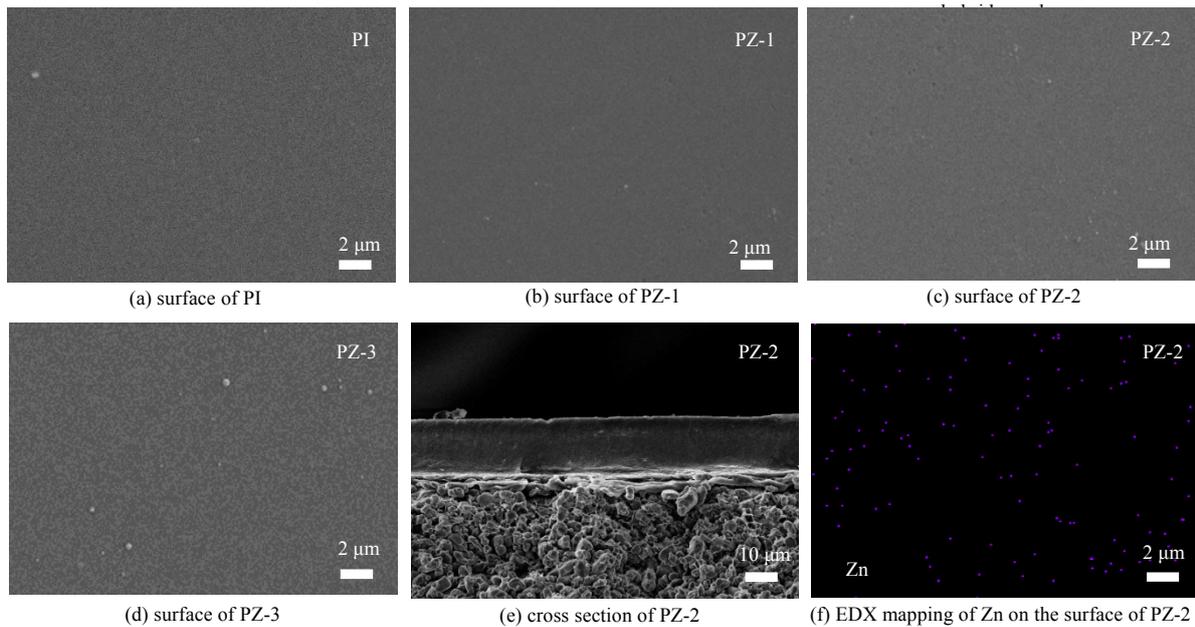


图 7 不同 PI/ZIF-8 杂化膜的微观形貌

Fig.7 SEM images of different PI/ZIF-8 hybrid membranes

含量增加，杂化膜表面仍然很平整，没有出现大量颗粒聚集的情况，表明 ZIF-8 在膜中分散均匀，ZIF-8 与 PI 之间的相容性较好。图 7(e)为 PZ-2 膜的断面微观形貌，根据图 7(e)可知，膜厚大约为 20 μm。图 7(f)表示 Zn 元素在膜中的分布情况，证明 ZIF-8 在杂化膜中稳定存在。

3.2.4 溶胀度和亲水性分析

从图 8 可以看出，随着 $w(\text{ZIF-8})$ 的增加，膜的溶胀度先减小后增大，当 $w(\text{ZIF-8})$ 为 2% 时，杂化膜

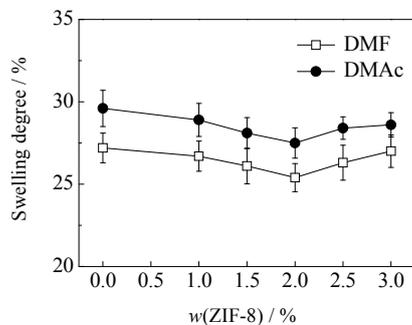


图 8 不同 PI/ZIF-8 杂化膜的溶胀度

Fig.8 Swelling degrees of different PI/ZIF-8 hybrid membranes

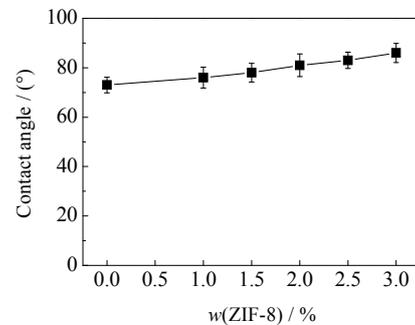


图 9 不同 PI/ZIF-8 杂化膜的接触角

Fig.9 Contact angles of different PI/ZIF-8 hybrid membranes

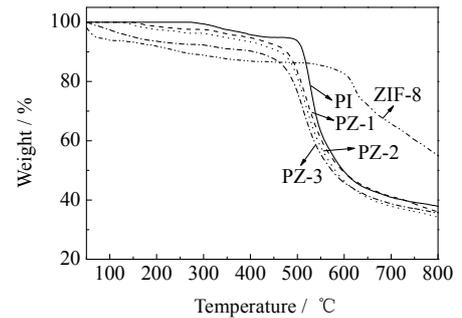


图 6 不同 PI/ZIF-8 杂化膜的热重曲线图

Fig.6 TGA curves of different PI/ZIF-8

具有最佳的耐溶剂性能。这是因为填充的 ZIF-8 颗粒占据了一部分聚合物内部空腔,使得聚合物链的活性减弱,导致膜对溶剂分子的吸收量减少, $w(\text{ZIF-8})$ 继续增加时,ZIF-8 颗粒会吸附溶液中的溶剂分子,导致膜的溶胀度略微增大。此外,由图 7 可知 ZIF-8 大部分分散在膜的内部,极少会与溶剂分子直接接触,因此在 ZIF-8 在分离过程中不会被 DMF 或 DMAc 分子溶出,ZIF-8 在杂化膜中稳定存在。从图 9 可以看出,随着 $w(\text{ZIF-8})$ 的增加,膜的接触角增大,这是因为 ZIF-8 本身是一种疏水性材料,加入少量($< 3\%$) ZIF-8 导致 PI 膜的亲水性轻微下降,但是不同 ZIF-8 含量杂化膜的接触角均小于 90° ,表明 PI/ZIF-8 杂化膜还是保持原有的亲水性,可以进行非质子溶剂脱水。

3.3 PI/ZIF-8 杂化膜的渗透汽化性能分析

3.3.1 $w(\text{ZIF-8})$ 对膜渗透汽化性能影响

图 10 是 $w(\text{ZIF-8})$ 对膜渗透汽化性能的影响,进料液分别为 $w(\text{DMF}) = 90\%$ 和 $w(\text{DMAc}) = 90\%$,操作温度为 40°C 。如图所示,随着 $w(\text{ZIF-8})$ 的增加,膜的渗透通量呈现先增大后减小的趋势。原因是在低 $w(\text{ZIF-8})$ 下,ZIF-8 可以为水分子提供额外的运输通道,渗透分子的运输空间增加,导致杂化膜的总通量增大。继续提高 $w(\text{ZIF-8})$ 至 3% 时,杂化膜表面的亲水性小幅降低(如图 9),使得膜对水分子的吸附作用减弱,造成渗透通量减小。分离因子有小幅下降的原因是高 $w(\text{ZIF-8})$ 下膜的耐溶剂性减弱使得水分子的扩散选择性降低,同时膜的亲水性下降又导致膜对水分子的溶解选择性下降,二者共同作用导致分离因子有轻微下降。当 $w(\text{ZIF-8})$ 为 2% 时,对 DMF/ H_2O 体系的渗透通量和分离因子分别为 $242.2\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 17.8;对 DMAc/ H_2O 体系的渗透通量和分离因子分别为 $126.2\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 55.2。对于 DMF/ H_2O 和 DMAc/ H_2O 体系,相比于未改性的 PI 膜,PZ-2 杂化膜的通量分别提升了 60% 和 40% 。

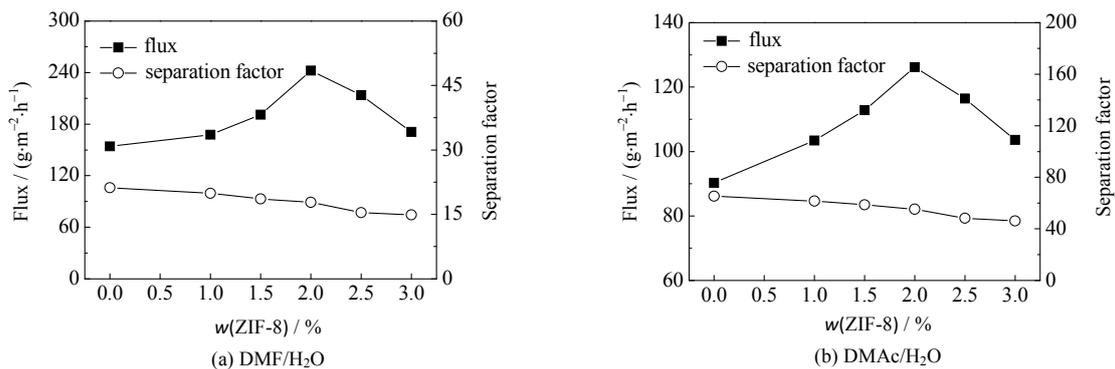


图 10 $w(\text{ZIF-8})$ 对膜渗透汽化性能影响

Fig.10 Effects of ZIF-8 particle loading on pervaporation performance of membranes

3.3.2 操作温度对膜渗透汽化性能的影响

图 11 为操作温度对膜渗透汽化性能的影响。如图所示,随着操作温度的升高,渗透通量逐渐增大,分离因子则呈现相反的趋势。渗透通量增大的原因是温度升高导致膜两侧的蒸汽压差增大,传质推动力增强,分子运动速率加快。升高温度同时使得聚合物链的运动性增强,分子的扩散阻力减小。这些因素共

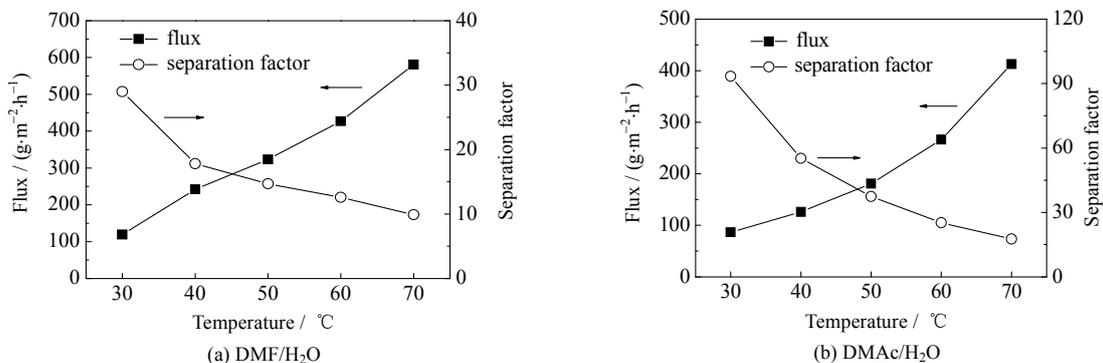


图 11 操作温度对膜渗透汽化性能影响

Fig.11 Effects of operation temperature on pervaporation performance of membranes

同作用导致渗透通量随温度升高而增大。分离因子下降是因为 H₂O、DMF 和 DMAc 分子对温度的敏感度不同, 这可以通过 Arrhenius 方程进行描述, 活化能越大表示该物质受温度影响更为显著, 由表 1 中的计算结果可知, DMF 分子和 DMAc 分子的

表 1 不同体系活化能值

Table 1 Apparent activation energies of different systems

| System | $E_{a,w} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $E_{a,\text{DMF}} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $E_{a,\text{DMAc}} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|-----------------------|---|--|---|
| DMF/H ₂ O | 18.6 | 36.0 | - |
| DMAc/H ₂ O | 27.3 | - | 61.5 |

表 2 不同膜分离非质子溶剂/水性能比较

Table 2 Pervaporation performances of different membranes for aprotic solvents dehydration

| Membrane | Separation system | T / K | Flux / $(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ | Separation factor | Reference |
|------------------|-----------------------------|----------------|---|-------------------|-----------|
| PVA-g-PAA | 3~50% H ₂ O/DMF | 303 | 12.5~23.3 | 9.5~275 | [2] |
| NaAlg/PVP | 0~100% H ₂ O/DMF | 303~323 | 960~1810 | 5.5~27.0 | [3] |
| Perfluoropolymer | 1~10% H ₂ O/DMAc | 303~333 | 6~10 | 8 000~12 000 | [4] |
| PI | 10% H ₂ O/DMF | 303~333 | 33~169 | 13~71 | [6] |
| PI | 10% H ₂ O/DMAc | 303~333 | 25~106 | 50~268 | [6] |
| SiO ₂ | 5% H ₂ O/DMF | 348 | 189 | 24 | [7] |
| ZIF-8/PI | 10% H ₂ O/DMF | 303~343 | 119~581 | 10~29 | This work |
| ZIF-8/PI | 10% H ₂ O/DMAc | 303~343 | 87~413 | 18~93 | This work |

活化能分别为 36.0 和 61.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 均高于 H₂O 分子的活化能, 因此温度升高使非质子溶剂的渗透通量高于水的渗透通量, 导致分离因子下降。

3.4 不同膜渗透汽化性能比较

表 2 列出了几种渗透汽化分离非质子溶剂/水体系的文献。与文献报道结果相比, 制备的 PI/ZIF-8 杂化膜对非质子溶剂/水体系具有较好的分离效果。与文献[2]和[3]相比, 本文采用的 PI 膜材料具有优异的耐溶剂性和稳定性, 不会在非质子溶剂中发生溶解; 与文献[4]相比, 膜的渗透通量优势较为明显; 与文献[7]相比, PI/ZIF-8 杂化膜的制备工艺较为简单, 并且膜的强度较高。与未改性的 PI 膜相比, PZ-2 杂化膜的渗透通量分别提高了 60% 和 40%。对于 DMF/H₂O 和 DMAc/H₂O 体系, 分离因子仍基本保持稳定。综上所述, PI/ZIF-8 杂化膜在渗透汽化分离非质子溶剂/水体系方面具有潜在的优势。

4 结 论

将 ZIF-8 加入到 PAA 溶液中制成了涂膜液, 通过热亚胺法制备得到不同 $w(\text{ZIF-8})$ 的 PI/ZIF-8 杂化膜。运用 FT-IR、XRD、SEM 等方法表征了 ZIF-8 及 PI/ZIF-8 杂化膜的结构和微观形貌, 考察了 $w(\text{ZIF-8})$ 和实验操作条件对渗透汽化性能的影响。结论如下:

(1) 溶胀度和接触角测试结果显示, 加入 ZIF-8 后溶胀度下降, 表明膜的耐溶剂性能有所增强。不同 $w(\text{ZIF-8})$ 杂化膜的接触角均小于 90°, 表明杂化膜的亲水性较好。

(2) 加入 ZIF-8 可以为水分子提供额外的运输通道, 提高了渗透通量, ZIF-8 特定尺寸孔道的筛分效应有利于水分子和溶剂分子的高效分离。渗透汽化结果表明, 当 $w(\text{ZIF-8})$ 为 2%, 操作温度为 40 °C 时, 杂化膜的渗透通量和分离因子最高, 分离效果最佳。对于 DMF/H₂O 体系, 通量为 242.2 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 分离因子为 17.8; 对于 DMAc/H₂O 体系, 通量为 126.2 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 分离因子为 55.2。

参考文献:

- [1] 方静, 李春利, 王洪海, 等. 萃取分离低浓度 DMF 含盐废水的液-液平衡 [J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(1): 123-129. FANG J, LI C L, WANG H H, *et al.* Liquid-liquid equilibrium for saliniferous wastewater containing low concentration of DMF in extraction process [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2011, 27(1): 123-129.
- [2] DEVI D A, SMITHA B, SRIDHAR S, *et al.* Pervaporation separation of dimethylformamide/water mixtures through poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) blend membranes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51(1): 104-111.
- [3] SOLAKA E K, ASMANB G, CAMURLUC P, *et al.* Sorption, diffusion, and pervaporation characteristics of dimethylformamide/water mixtures using sodium alginate/polyvinyl pyrrolidone blend membranes [J]. *Vacuum*, 2008, 82(6): 579-587.
- [4] TANG J, SIRKAR K K. Perfluoropolymer membrane behaves like a zeolite membrane in dehydration of aprotic solvents [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 421/422: 211-216.
- [5] 邓力, 马文中, 徐荣, 等. 均苯型耐酰胺溶剂聚酰亚胺膜渗透汽化性能研究 [J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(3): 537-544. DENG L, MA W Z, XU R, *et al.* Study on pervaporation performance of amide resistance polypyromellitimide membranes [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(3): 537-544.

- [6] MA W Z, LI T Y, JIANG C, *et al.* Effect of chain structure on the solvent resistance in aprotic solvents and pervaporation performance of PMDA and BTDA based polyimide membranes [J]. **Journal of Membrane Science**, 2019, 584: 216-226.
- [7] ELSHOF J E, ABADAL C R, SEKULIĆ J, *et al.* Transport mechanisms of water and organic solvents through microporous silica in the pervaporation of binary liquids [J]. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2003, 65(2/3): 197-203.
- [8] JIANG L Y, WANG Y, CHUNG T S, *et al.* Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation [J]. **Progress in Polymer Science**, 2009, 34(11): 1135-1160.
- [9] VANHERCK K, KOECKELBERGHS G, VANKELECOM I F J. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review [J]. **Progress in Polymer Science**, 2013, 38(6): 874-896.
- [10] ROBESON L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes [J]. **Journal of Membrane Science**, 1991, 62(2): 165-185.
- [11] LI Y F, HE G W, WANG S F, *et al.* Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes [J]. **Journal of Materials Chemistry A**, 2013, 1(35): 10058-10077.
- [12] PARK K S, NI Z, CÔTÉ A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 2006, 103(27): 10186-10191.
- [13] SHI G M, YANG T X, CHUNG T S. Polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of alcohols [J]. **Journal of Membrane Science**, 2012, 415/416: 577-583.
- [14] AMIRILARGANI M, SADATNIA B. Poly(vinyl alcohol)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol [J]. **Journal of Membrane Science**, 2014, 469: 1-10.
- [15] CRAVILLON J, MÜNZER S, LOHMEIER S J, *et al.* Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework [J]. **Chemistry of Materials**, 2009, 21(8): 1410-1412.
- [16] 刘明明, 吕文苗, 史秀锋, 等. 不同方法合成的沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF-8)的表征和催化性能 [J]. **无机化学学报**, 2014, 30(3): 579-584.
- LIU M M, LÜ W M, SHI X F, *et al.* Characterization and catalytic performance of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) synthesized by different methods [J]. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, 2014, 30(3): 579-584.