

填充型有机-无机杂化分离膜研究进展

张秋根,陈建华,周国波,刘庆林

(厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系,福建 厦门 361005)

摘要:根据有机-无机组分间相互作用类型对有机-无机杂化膜进行了分类,重点论述了无机粒子填充型有机-无机杂化膜的最近研究进展,归纳了此类杂化膜的优异性能,总结了无机粒子的物理化学性能、含量、尺寸及其与聚合物的相容性等因素对此类杂化膜结构和性能的主要影响。最后提出了目前研究中存在的一些问题,并对其发展做出了简要的述评。

关键词:填充膜;杂化膜;有机-无机杂化;分离膜

中图分类号:TQ050.43

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)07-0022-05

Advances in inorganic particle filled polymeric membranes

ZHANG Qiur gen, CHEN Jian-hua, ZHOU Guo-bo, LIU Qing-lin

(Department of Chemical & Biochemical Engineering, College of Chemistry & Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Hybrid organic-inorganic membranes are being classified according to the links between the organic and inorganic components, the advances in inorganic particles filled polymeric membranes are reviewed emphatically. The superior properties of this kind of hybrid membranes are briefly discussed and some influencing factors such as physical and chemical properties, content, size of inorganic particles and its compatibility with polymers on the morphology and characteristics of the hybrid membranes are illustrated. Finally, some problems which existed in the present research are pointed out and a brief comment on their development is given.

Key words: filled membranes; hybrid membranes; organic-inorganic hybrid; separation membrane

有机聚合物膜具有柔韧性良好、渗透性好、密度低、价格便宜及成膜性好等优点,但是它的耐溶剂、耐腐蚀和耐热性都较差,对一些体系不能提供足够的选择性和渗透通量。而无机膜强度高、耐腐蚀、耐溶剂和耐高温,但无机材料脆,不易加工,成膜性差,目前价格还比较昂贵。为了集中有机膜和无机膜各自的优点,人们设计了有机-无机杂化膜。这种膜具有良好的物理化学稳定性和分离性能,且成膜性好,已成为高分子和材料科学、膜材料制备等领域的研究热点^[1-3]。

按有机相和无机相间的相互作用类型,有机-无机杂化膜可分为两大类:有机相和无机相间以次价键(范德华力、氢键、离子键作用力等)结合的杂化膜,此类杂化膜材料又可分为微米或纳米级合成物,无机粒子分散在有机主体相中,形成无机粒子均匀分散的有机-无机杂化膜;有机相和无机相间以化学键(共价键、离子-共价键等)结合的杂化膜,在这类杂化膜中,有机组分与无机组分通过强的化

学键作用,可形成分子水平或纳米级的相容性好的杂化膜^[1,4]。在第一类杂化膜中,无机粒子填充型有机-无机杂化膜具有制备方法简单、条件温和、简便易行等突出特点,已成为聚合物膜物理改性的主要方法之一。目前关于此类杂化膜的研究较多,但评述很少。鉴此,本文简述填充型杂化膜的国内外研究进展,主要侧重它们的性能及其结构和性能的影响因素。

1 填充型杂化膜

无机粒子填充型有机-无机杂化膜(以下简称填充膜)是在有机网络中引入无机粒子来改善有机膜的物理化学稳定性,调整有机膜的微观结构,提高有机膜的选择性和渗透通量。目前常用的无机填充剂主要是无机多孔吸附剂,如碳分子筛(CMS)、活性炭(AC)和沸石分子筛等;同时也有无孔填充剂,如蒙脱石、炭黑和硅石等。多孔填充剂主要作用是提高聚合物膜的选择性和渗透性能,使渗透物可选择

收稿日期:2006-03-30;修回日期:2006-05-26

基金项目:国家自然科学基金项目(50573063)和高等学校博士点专项基金项目(20050384013)

作者简介:张秋根(1981-),男,硕士生;刘庆林(1965-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为化工过程传质与分离,通讯联系人,qiliu@xmu.edu.cn。

性通过填充剂的孔道,同时也可通过填充剂与聚合物形成的界面,从而提高聚合物膜的分离性能。无孔填充剂主要作用是提高聚合物膜的物理化学稳定性及渗透性能,选择性一般保持不变或略微下降,渗透物通过无机粒子与聚合物形成的界面或孔穴渗透,而这些孔穴一般是无选择性的,从而可提高膜的渗透性能。

橡胶态主链较柔软,与无机粒子有较好的相容性,这使得无机粒子与聚合物基体能很好地相容,相间结合紧密;而玻璃态聚合物链较硬,其与无机粒子相容性不理想,在无机粒子周围发生相分离,形成无选择性孔穴,降低膜的选择性。因此以前的研究主要集中在橡胶态聚合物,如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(ABS)、壳聚糖(CS)、三元乙丙橡胶(EPDM)等。目前也对一些玻璃态聚合物进行了研究,如聚砜(PSF)、聚酰亚胺(PI)、醋酸纤维素(CA)和聚乙酰胺(PEI)等。

2 聚合物膜的填充改性

聚合物膜因具有诸多优点而被广泛应用于膜分离过程,约占总膜材料的90%,但其自身缺陷限制了它的应用领域。在聚合物基体中引入无机粒子可改善聚合物膜的物理化学稳定性,并可提高其分离性能。

2.1 提高膜的物理化学稳定性

硅橡胶有较好的化学和热力学稳定性,但是像其他橡胶一样,其在溶剂特别是在非极性溶剂(如甲苯等)中易溶胀。过度溶胀将导致聚合物链间的自由体积增大,膜的分离选择性降低,从而限制了它们在含非极性溶剂体系的分离中的应用^[5]。为了提高硅树脂基膜在非极性溶剂中的分离性能,许多研究者进行了无机粒子的填充研究。研究表明,蒙脱石、云母、A型沸石、ZSM-5、Y型沸石和全硅沸石都能很好地降低PDMS膜在溶剂中的溶胀。Gevers等^[6]通过在PDMS基膜中填充各种无机填充剂,研究了它们在甲苯中的溶胀性,研究发现,沸石能最有效地抑制PDMS膜的溶胀。

Ebert等^[7]制备了聚偏氟乙烯(PVDF)/TiO₂填充膜,与PVDF膜相比,该填充膜具有很好的抗压性能,在3MPa压力下36h后PVDF膜的N₂渗透通量降低了51%,而PVDF/TiO₂填充膜的N₂渗透通量只降低了34%;同时PVDF膜的孔体积降低了83%,而该填充膜只降低了17%。由此可见,TiO₂的加入大大提高了PVDF抗压性能。Li等^[8]制备了CMS填充

的PDMS膜,提高了PDMS膜的撕裂强度。CMS与PDMS主链形成物理交联,随着CMS含量的增加,膜的撕裂强度增加,在CMS质量分数为35%时膜的撕裂强度达到最大值。Ahmad等^[9]也制备了NaY型沸石填充CS杂化膜,填充膜的撕裂强度和扭转强度均比CS膜高。

2.2 改善聚合物膜的微观结构

聚合物膜一般具有致密结构,在聚合物中填充无机粒子能很好调整膜的微观结构,增加膜的孔隙率,改变膜的自由体积,形成适当的孔结构,从而改善膜的分离性能。Zhu等^[10]用相转化法制备了活性炭填充的CA中空纤维膜,该填充膜与纯CA膜的微观结构不同,它具有4层结构,从外向内依次是表皮致密层、多孔层、海绵状层和致密层,而纯CA膜缺少多孔层。该填充膜用于废水脱苯酚时具有更高的选择性。Garcia等^[11]通过相转化法制备了纳米SiO₂粒子填充的尼龙-6填充膜,纳米SiO₂粒子的加入增加了膜的孔穴平均半径,降低了膜的结晶度,增加了无定形区,从而提高了CO₂和N₂的渗透通量。

2.3 提高膜的分离性能

填充型杂化膜通过在聚合物基体中引入无机粒子,增加了膜的孔隙率,提高了膜对某一组分的亲和力,从而改善了聚合物的分离性能,目前研究主要集中在气体分离和渗透蒸发两方面:

(1) 提高气体分离膜的分离性能。橡胶态聚合物是由高度柔软的长线性分子链组成,链段运动容易,同时具有较大的自由体积,有利于小分子的渗透,从而使膜对渗透组分有较高的渗透通量,但一般选择性较低。为了改善其性能,可填充多孔吸附剂来提高橡胶态聚合物膜的选择性。Duval等^[12]制备了EPDM/沸石填充膜和EPDM/CMS填充膜,沸石和CMS的加入大大提高了膜对CO₂和CH₄的选择性,同时也提高了CO₂和CH₄的渗透通量。Anson等^[13]研究了ABS/AC填充膜,该填充膜的CO₂渗透性比纯ABS膜高40%~60%,同样CO₂/CH₄选择性比纯ABS膜高40%~100%。而在玻璃态聚合物中,主链是一种刚性链,运动仅局限于链段的振动,自由体积较橡胶态聚合物的小,对渗透组分有较高的渗透选择性,但渗透通量一般较低。在玻璃态聚合物膜中填充无机粒子可提高膜的渗透性。Vu等^[14]采用自制的CMS填充2种玻璃态聚合物Matrimid^R 5218和Ultem^R 1000,制成复合基质膜,大大提高了CO₂/CH₄和O₂/N₂的分离选择性,O₂和CO₂的渗透性也有很大提高,这种填充膜在天然气

的纯化(脱 CO_2) 上具有应用前景。He 等^[15]制备了聚 4- 甲基- 2- 戊炔(PMP)/ 硅石填充膜,用无孔的硅石来防止 PMP 分子链的聚集,改善 PMP 膜的分离性能。研究发现,硅石质量分数为 45 % 的 PMP 杂化膜对 $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ 的选择性比纯 PMP 膜高 26 %,对 C_4H_{10} 的渗透性也从 30 % 提高到 40 %。

(2) 提高聚合物渗透蒸发膜的分离性能。PDMS 是优先渗透有机物的主要膜材料之一,由于单一的有机物均质膜往往在选择性、渗透通量和稳定性等指标上达不到实际工艺的要求,而填充改性作为一种条件温和且简单易行的物理改性方法得到了广泛关注。由于疏水性沸石孔道可吸附有机物,填充沸石降低了水的通量,从而可以提高膜的选择性。填充沸石的 PDMS 膜对甲醇/水、乙醇/水和丙酮/水体系表现出良好的分离性能^[16]。将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB) 柱撑蒙脱石作填充剂制备填充型 PDMS 膜,蒙脱石的吸附特性及其层间柱撑通道可以明显改善 PDMS 膜对乙醇/水及乙酸/水的选择性和渗透通量^[17]。而炭黑填充的 PDMS 膜可有效地分离乙醇/水混合物中的乙醇,在料液乙醇质量分数为 13.73 % 时,该填充膜的选择性与 PDMS 膜相当,而渗透通量可由 PDMS 膜的 $70.74 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提高到 $127.32 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ^[18]。也有不少研究者对亲水性聚合物膜进行了填充改性研究,研究发现,A 型沸石、沸石、NaX 沸石和全硅沸石都能提高聚乙烯醇(PVA) 对水的选择性和渗透通量^[19]。NaY 型沸石填充壳聚糖膜能大大提高壳聚糖膜对水的选择性,同时具有较高的渗透蒸发分离指数(PSI) 值^[9]。

3 填充膜结构和性能的影响因素

影响无机粒子填充型杂化膜结构和性能的因素很多。制膜方法,制膜液的组成,无机粒子的物理化学性质、大小、浓度及聚合物和无机粒子间的相容性等都会对杂化膜的结构和性能产生较大的影响。

3.1 无机粒子的物理化学性能

对于无机粒子填充膜来说,无机粒子的物理化学性质(如填充剂是否有孔)可对膜的性能产生重大的影响,了解填充剂物理化学性能是预测改性结果的根据。无孔填充剂一般可提高聚合物膜的物理化学性能和渗透性,而对选择性影响不大;多孔填充剂一般可同时提高聚合物膜的选择性和渗透通量。

沸石是一种最常用的填充剂,它的亲水-疏水性、孔径等都会对膜的性能产生巨大的影响。沸石的物理化学性质、亲水-疏水性、吸附能力、特别是

孔容量和表面等性能都在很大程度上影响沸石填充型 PDMS 的渗透蒸发性能。Huang 等^[19]制备了不同沸石填充的 PVA 填充膜,并研究了沸石物理化学性能对填充膜的影响。结果表明,A 型沸石 PVA 填充膜的分离性能强烈依赖于沸石孔径的大小:小孔径的沸石填充膜能提高 PVA 膜对水的选择性,但会降低渗透通量;而大孔径的沸石填充膜作用正好相反。沸石的亲水-疏水性也会对沸石填充膜的性能有很大的影响,对于具有大孔径和同样沸石网络的 NaX 型和 NaY 型沸石,具有更亲水性的 NaX 型沸石填充膜具有更大的选择性,而 2 种沸石填充的 PVA 膜都能同时提高水和乙醇的渗透通量。

3.2 无机粒子含量

无机粒子含量对填充型杂化膜的结构和性能可产生直接的影响,含量不同可形成结构和性能差别较大的分离膜。一般地,提高无机粒子含量,膜的结构将逐渐呈多孔、疏松状,选择性将增大,渗透通量将减小。随着无机粒子含量的进一步增大,膜的选择性将达到最大值,而渗透通量将达到最小值;继续增大,无机粒子将聚集,膜产生缺陷,其选择性下降,渗透通量增大。

Aerts 等^[20-21]用湿相转化法制备了硅石填充的聚砜(PSF) 填充膜,并研究了硅石含量对膜结构的影响。随着硅石含量的增加,膜的厚度增加,微孔由狭长型变成短粗型,结构更疏松,孔隙率增加。用场发射扫描电镜分析了 1 %、2 % 和 3 % (体积分数) 硅石含量的 PSF 膜表面结构,发现随着硅石含量的增加,孔隙率增大,孔越来越大,但平均孔径变化不大;孔壁上的小孔增多且增大。对于硅石体积分数为 3 % 的填充膜,直径大于 20 nm 的孔占 0.95 %,且其表面有许多直径为 30 ~ 40 nm 的大孔出现,膜的渗透性能增加,但选择性下降。Sitter 等^[22]也研究了硅石填充的聚三甲基硅烷丙炔膜,发现随着填充剂含量的增加,渗透性增加,而选择性降低;膜中的自由体积增加,膜中有介孔出现。这些孔穴在硅石粒子旁边,随着填充剂含量的增加而增大。Ahmad 等^[9]研究表明,沸石含量对填充型 CS 膜的物理化学性能、微观结构和渗透蒸发性能产生巨大的影响,随着沸石质量分数由 0.1 % 变化到 0.3 %,沸石粒子的分散不均匀,没有被 CS 完全包裹,从而产生无选择性的孔穴。而沸石质量分数为 0.4 % 的 CS 填充膜,沸石粒子分散均匀,完全被 CS 包裹,相界面的缺陷很少;当沸石质量分数达到 0.5 % 时,沸石粒子又聚集,分散不均匀,形成孔穴。同时沸石质量分数为 0.4 % 的填充

膜具有低的渗透通量、高的选择性和高的 PSI 值。PDMS/CMS 填充膜也有类似规律:随着 CMS 含量增大,醋酸水溶液的渗透通量和选择性增加,在 CMS 质量分数为 20% 左右时达到最大值;CMS 含量进一步增大,膜的渗透通量和选择性都将下降。这是由于 CMS 质量分数超过 20% 时,给 PDMS 膜带来缺陷,导致膜的分离性能下降^[8]。

3.3 无机粒子的大小

无机粒子大小会对杂化膜的结构和性能产生重大的影响。无机粒子含量一定,粒子越小其数量就越多,能较均匀地分散在聚合物基体中,分散密度大,形成较为疏松多孔的结构,同时粒子与聚合物的相界面面积也增大,增加了渗透组分的选择性和渗透通量。

Ballinas 等^[23]用沉浸沉淀法制备了 AC 填充的 PSF 杂化膜,用扫描电镜(SEM)分析了粒子大小对杂化膜微观结构的影响。研究表明,随着 AC 粒子增大,膜的不对称性增加,平均孔径增大,孔的分布不均匀。对于 AC 质量分数为 0.5% 的杂化膜,当粒子直径为 8 μm 时,膜的不对称性为 15%,平均孔径为 2.4070 μm 。当粒子直径为 45 μm 时,膜的不对称性为 26%,平均孔径为 3.5607 μm 。且随着粒径的增大,膜分离葡聚糖水溶液的渗透通量升高,而选择性下降。Ersolmaz 等^[24]制备了全硅沸石填充的 PDMS 复合基膜,并对全硅沸石粒子的大小对膜结构和性能的影响进行了研究。研究发现,随着粒径的增大,膜的渗透通量呈线性增加,而对 CO_2/N_2 、 CO_2/O_2 和 O_2/N_2 的选择性基本不变。这是由于分子通过沸石与 PDMS 的相界面较困难,粒径增大使相界面面积减小,有利于渗透扩散。而 PDMS/CMS 填充膜却不尽相同,随着 CMS 粒径的增大,填充膜的渗透蒸发分离水/苯的分离因子增大而渗透通量却降低,这是由于体积小水分子比苯更易从 CMS 与 PDMS 的界面间通过的缘故^[25]。

3.4 相容性

在填充型杂化膜材料中,聚合物特别是玻璃态聚合物与无机粒子之间的相容性对膜性能的影响很大,相容性差将导致无机粒子周围存在许多孔穴,这些孔穴对渗透组分没有选择性,其存在增加了膜的渗透性,但降低了膜的选择性。Duaval 等^[12]研究了沸石填充的玻璃态聚合物的结构和性能,发现由于沸石表面与玻璃态聚合物的相界面结合力弱,从而在相界面形成孔穴,影响了膜的性能。当将全硅沸石填充到玻璃态聚合物如醋酸纤维素、聚砜、聚醚酰

亚胺和聚酰亚胺中,膜的渗透性增加,而选择性降低或不变。

为了减少相容性的影响,可对无机粒子的表面进行处理。Khayeta 等^[26]制备了纳米硅石和硅烷表面改性的硅石填充聚二甲基亚苯醚(PPO)膜,并将其用于甲醇/甲基叔丁基醚(MTBE)的分离。用有机硅烷对无机纳米硅石的表面进行亲水性改性,将减少表面的硅烷醇基团数量,在硅石表面形成稳定的硅烷网络。修正的纳米硅石比没修正的硅石与 PPO 有更好的相容性,这使得在 PPO 致密膜中形成了更多的曲折孔道,减少了甲醇和 MTBE 的扩散,从而使渗透通量下降,选择性增加。

一些研究者在制膜液中加入添加剂也能很好地改进填充剂与聚合物间的相容性。Yong 等^[27]在 PI/沸石填充膜制膜液中加入 2,4,6-三氨基嘧啶(TAP),研究发现,TAP 的加入对此类杂化膜的结构和气体分离性能产生巨大的影响。在 PI/沸石填充膜中沸石粒子与 PI 的相界面上存在许多孔穴,而加入少量的 TAP,就能很好地改善组分间的相容性,相间结合紧密,无孔穴出现。在 35、0.1 MPa 下,测定了有、无 TAP 加入的 PI 沸石填充膜对 He 、 CO_2 、 N_2 和 CH_4 的分离性能:后者对上述气体有较高的渗透性,但选择性低,而前者较后者有较高的选择性,但渗透通量较低。Liu 等^[28]也研究了 TAP 对全硅沸石填充聚硅氧烷酰亚胺(PSI)膜结构的影响,在铸膜液中加入少量的 TAP 就能很好地提高 PSI 基体与沸石间的相容性,TAP 与硅氧烷酰亚胺和沸石形成氢键,同时也充实了 PSI 与沸石间的空隙,提高了膜的相容性。从 SEM 照片上可发现,加入 TAP 的 PSI 膜与没加 TAP 的 PSI 膜的微观结构有明显差别,前者相间无孔穴产生,而后者膜的表面由粒子组成,相间存在许多空隙。

4 结语

聚合物的填充改性是一种方法简单、简便易行的物理改性方法,已成为聚合物膜改性的一种常用方法,目前主要用在渗透蒸发、气体分离、蒸汽渗透、超滤、蛋白质分离等方面。填充膜在膜分离中得到了很多的应用和深入的研究,但存在一些待解决的问题,如填充剂的物理化学性质和结构形态与基膜的适配性还不够理想,需加强新型填充剂的开发;同时填充膜的传质机理、结构和性能的影响因素还研究得不透彻,以后需加强这方面的研究。随着材料科学和过程科学的不断发展,高性能的膜材料和吸

附剂会相继出现,有关填充型杂化膜的研究在今后一段时间内将会得到较快的发展。

杂化膜的微相结构对膜分离性能的影响有待深入研究。由于膜中含有有机和无机 2 种物理化学性质不同的组分,其聚集态结构会形成各自聚集的相分离微区,渗透分子会优先穿过易渗透区域,分离性能将取决于该区域的物理化学性质和聚集态结构。此外,渗透分子在杂化膜中不同相态区的传递机理可能不同,有的区域可能是分子扩散机理,而其他区域分子传递可能是遵循体积排阻机理。杂化膜的结构复杂,加入无机相后高分子链迁移受阻的程度会给渗透分子在膜中的吸附与扩散产生的影响也需探索。急需加强对渗透分子在膜中的扩散行为研究,以深入探明小分子在杂化膜中的扩散机理,从而为制备高分离性能的杂化膜提供理论指导。

参考文献

- [1] Christian G, Alain B, Mihail B, *et al.* Hybrid organic-inorganic membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 25: 167 - 180.
- [2] Tadashi U, Kenji O, Hiroshi M, *et al.* Structure and permeation characteristics of an aqueous ethanol solution of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and tetraethoxysilane [J]. Macromolecules, 2002, 35: 9156 - 9163.
- [3] 李传峰, 邵怀启, 钟顺和. 有机无机杂化膜材料的制备技术[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 84 - 89.
- [4] Louis C, Andre A, Jean D, *et al.* Inorganic membranes and solid state sciences[J]. Solid State Sciences, 2000(2): 313 - 334.
- [5] Tarleton E S, Robinson J P, Millington C R, *et al.* Non-aqueous nanofiltration: Solute rejection in low-polarity binary systems[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 252: 123 - 131.
- [6] Gevers L E M, Vankelecom I F J, Jacobs P A. Solvent-resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 278: 199 - 204.
- [7] Ebert K, Fritsch D, Köll J, *et al.* Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 233: 71 - 78.
- [8] Li Lei, Xiao Zeyi, Zhang Zhibing, *et al.* Pervaporation of acetic acid/water mixtures through carbon molecular sieve-filled PDMS membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 97: 83 - 86.
- [9] Ahmad A L, Nawawi M G, So L K. Characterization and performance evaluations of sodium zeolite-Y filled chitosan polymeric membrane: Effect of sodium zeolite-Y concentration [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99: 1740 - 1751.
- [10] Zhu G H, Chung T S, Chee K. Activated carbon-filled cellulose acetate hollow-fiber membrane for cell immobilization and phenol degradation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76: 695 - 707.
- [11] Garcia M, Barsema Jn, Galindo R E, *et al.* Hybrid organic inorganic nylon-6/SiO₂ nanocomposites: Transport properties[J]. Polymer Engineering Science, 2004, 44(7): 1240 - 1246.
- [12] Duval J M, Folkers B, Mulder M H V, *et al.* Adsorbent filled membranes for gas separation Part 1: Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents[J]. Journal of Membrane Science, 1993, 80: 189 - 198.
- [13] Anson M, Marchese J, Garis E, *et al.* ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243: 19 - 28.
- [14] Vu D Q, Koros W J, Miller S J. Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves preparation and experimental results [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 211: 311 - 334.
- [15] He Z J, Ingo P, Atsushi M. Nanostructured poly(4-methyl-2-pentyne)/silica hybrid membranes for gas separation[J]. Desalination, 2002, 146: 11 - 15.
- [16] Liu Q, Noble R D, Funke H H, *et al.* Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 117: 163 - 174.
- [17] 余江, 李昊, 刘会洲. 有机蒙脱石填充 PDMS 膜分离水相有机物的渗透汽化研究[J]. 环境化学, 2005, 24(4): 397 - 400.
- [18] 叶宏, 杜中杰, 张晨, 等. 炭黑填充 PDMS 复合膜的渗透蒸发性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5): 156 - 159.
- [19] Huang Z, Guan H M, Tan W L, *et al.* Pervaporation study of aqueous ethanol solution through zeolite-incorporated multilayer poly(vinyl alcohol) membranes: Effect of zeolites [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 278: 260 - 271.
- [20] Aerts P, Van Hoofa E, Laysen R, *et al.* Polysulfone-aerosil composite membranes Part 1: The influence of the addition of aerosil on the formation process and membrane morphology [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 176: 63 - 73.
- [21] Aerts P, Gennea I, Kuypers S, *et al.* Polysulfone-aerosil composite membranes Part 2: The influence of the addition of aerosil on the skin characteristics and membrane properties [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 178: 1 - 11.
- [22] Sitter K D, Winberg P, D'Haen J. Silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes: Relation between the transport of gases and structural characteristics [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 278: 83 - 91.
- [23] Ballinas L, Torres C, Fierro V, *et al.* Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65: 633 - 637.
- [24] Birgue T, Antekir Ersolmaz S, Atalay-Oral C, Tatlier M, *et al.* Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 175: 285 - 288.
- [25] 姜忠义, 徐海全, 刘家祺. 填充碳分子筛的 PDMS 膜渗透蒸发分离性能研究 [J]. 膜科学与技术, 2001, 21(2): 29 - 32.
- [26] Khayeta M, Villaluenga J P G, Valentin J L, *et al.* Filled poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) dense membranes by silica and silane modified silica nanoparticles: Characterization and application in pervaporation [J]. Polymer, 2005, 46: 9881 - 9891.
- [27] Yong H H, Park H C, Kang Y S, *et al.* Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 188: 151 - 163.
- [28] Liu Q L, Xiao J. Silicalite-filled poly(siloxane imide) membranes for removal of VOCs from water by pervaporation [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 230: 121 - 129.