

# 液晶复合分离膜及其研究进展\*

## Advances in Liquid Crystal Composite Membranes for Separation

严勇军 丁马太\*\* 骆惠雄 夏海平 何旭敏

(厦门大学化学系,福建厦门,361005)

Yan Yongjun Ding Matai Luo Huixiong Xia Haiping He Xumin

(Chemistry Department of Xiamen University, Xiamen 361005)

**摘要** 液晶复合膜在富氧、异构体分离和离子分离等方面显示其特殊功能。本文概述这种分离膜的制备、结构和功能。

**关键词** 液晶复合膜 富氧 烷烃异构体分离 离子络合分离 旋光异构体拆分

**ABSTRACT** Liquid crystal composite membrane shows special function in oxygen enrichment, isomer separation, ion separation, etc. The preparation, structure and function of this type of membrane was discussed in this paper.

**KEY WORDS** Liquid crystal composite membrane, oxygen enrichment, hydrocarbon isomer separation, ion separation, optical resolution

### 1 引言

随着现代科学技术的发展,随着人类对物质利用的广泛开拓,有效地进行特定物质的选择分离与富集,已经成为当今迫切需要解决的重大科技课题。自然界各种生物在物质输送、浓缩、分离等方面所显示的能力是令人惊叹的。例如,海带可以从海水中富集碘,而使其细胞内碘的浓度比海水高出千倍以上。研究表明,生物的这种特殊选择和浓缩功能是通过其细胞膜实现的。因此,对于细胞膜的这种功能的成功模拟,将为提取、富集或分

离物质的化学工艺过程开辟崭新的途径<sup>[1]</sup>。人们为此已作了大量工作,并取得了很大进展<sup>[2,3]</sup>。许多人工膜已成功用于海水淡化、污水处理、气体分离等领域,由分离膜材料制成的人工肾、人工肺等人造器官已用于临床治疗。液晶复合膜是一种很有发展潜力的新型分离膜材料<sup>[4,5]</sup>。它是以液晶和高聚物为主要材料,有时还添加对渗透物质具有特殊亲和力的载体共混而制得的。在工作温度下,液晶复合膜中的液晶分子和生物膜中脂类双分子层的烃基链十分类似,都处于液晶态,具有低粘性、高流动性和有序性。特别是液晶分子在外加物理条件(如电场、磁场、光、热等)的作用下,可能发生取向或其他一些显著的变化,从而使液晶复合膜比一般高分子膜具有大得多的渗透性和选择性,显示其在物质分离方面具有特殊的优势和相当广阔的应用前景。

日本学者较早地开展液晶复合膜的研究<sup>[6]</sup>,迄今为止所做的工作也较多。我国最近几年来也开展了这方面的研究,并取得了一定的进展<sup>[7,8,9,10,11]</sup>。

本文将就液晶复合膜的制备、结构、富氧性能、烷烃气体分离、离子络合分离、旋光异构体拆分等作一综合评述。

\* 初稿收到日期:1993-06-26

终稿收到日期:1993-11-25

\*\* 本刊通讯编委

## 2 液晶复合膜的制备

实验室最常用的液晶复合分离膜制备方法主要有溶剂蒸发法和水面展开法<sup>[12]</sup>。专利报道也有用浸渍法制备复合膜的<sup>[13,14]</sup>。

溶剂蒸发法是将膜材料溶解在合适的溶剂中,一般配成重量浓度6~10%的溶液。将溶液倒在洁净的玻璃板上,置于密闭容器中使溶剂自然挥发,然后真空干燥成膜。该法简便易行,但膜的厚度较不易控制。

与溶剂蒸发法相反,水面展开法制备过程比较复杂,但条件合适的话,可制备一定厚度的超薄膜。这种方法所需配制的制膜液浓度一般比溶剂蒸发法略大一些,通常重量浓度为8~17%。用一滴这样的制膜液小心地在水面上展开,待溶剂交换到一定量时,即可在水面上形成一层超薄膜。研究表明,超薄膜的聚集态和厚度与实验条件(如溶剂种类、溶液浓度、水温等)有关<sup>[15]</sup>。如采用四氢呋喃/甲苯(重量比为1/2)混合溶剂,制膜液浓度为8~10%时所制得的4-乙氧基苄叉4'-丁基苯胺(EBBA)/聚氯乙烯(PVC)复合膜膜体中,高聚物呈多孔状态,液晶小分子则填充到孔隙部分。控制合适的条件,可以得到厚度在20~50nm左右的超薄膜,用30~35层这样的超薄膜叠在一起便可得到所需厚度的分离膜。

浸渍法则是将微孔高聚物膜浸入一定浓度的液晶溶液中,再取出真空干燥而成。

为了制备具有一定取向度的液晶复合膜,需要在溶剂挥发过程中对其施加电场或磁场,以使液晶分子沿着(或垂直于)外场方向取向<sup>[9,16,17]</sup>。

## 3 液晶复合膜的结构

用差示扫描量热仪(DSC)、扫描电镜研究液晶复合膜中液晶的聚集态结构,结果表明,液晶复合膜的结构与液晶在复合膜中的

含量、以及复合膜的制备方法有关。低含量的液晶在复合膜中是以分子状态分布于高聚物链段之间的,液晶的宏观性质难以表现出来,而只是起到对膜体的增塑作用。当液晶含量超过30%时(如EBBA/PVC=60:40),则液晶可在基质高分子的三维网状结构中形成贯穿膜体的连续相<sup>[18,19]</sup>,此时液晶复合膜的优异分离功能才能得以展现。加有载体的液晶复合膜也具有类似的结构。图1是EBBA/PVC复合膜的结构模型<sup>[5]</sup>。

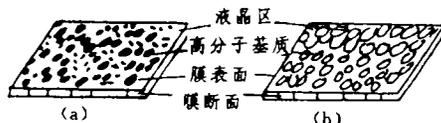


图1 EBBA/PVC复合膜的结构模型

(a)溶剂蒸发法制备 (b)水面展开法制备

Fig 1 structure model of the EBBA/PVC composite membrane

(a)prepared by solvent evaporation method

(b)prepared by water-cast method

由图1可看出,在用溶剂蒸发法制备的EBBA/PVC复合膜膜体中,液晶相呈圆柱状,最大直径约为 $7 \times 10^{-6} \text{m}$ 。圆柱之间几乎相互分离;而在水面展开法制备的EBBA/PVC复合膜膜体中,液晶相则填充于高聚物的网孔,最大孔径为 $1.6 \times 10^{-6} \text{m}$ 。上述两种情况下,液晶相均是连续贯穿的。但是,由于液晶分子的高疏水性,在水面展开法所制得的复合膜中,液晶在膜体中的分布是不均一的,即背水一侧的含量往往多于向水一侧的含量。

用偏光显微镜跟踪液晶复合膜的形成过程,可以看到随着溶剂的离去,液晶分子渐渐地聚集在一起,高聚物分子也渐渐析出。在某一特定浓度下,形成了液晶畴,并开始在高聚物链段之间生长;而析出的高聚物则围绕着液晶畴形成网状骨架结构,最后,形成

连续贯通的液晶相结构。由于液晶相表现为连续区域贯穿复合膜,还由于在液晶相温度下液晶分子独特的性质(低粘性、高流动性和有序性)得以展现,液晶相成了选择渗透物质(分子、离子等)和载体的运输扩散通道。液晶成为整个复合膜的传质主体,是液晶复合膜具有有别于一般高分子膜的优异的物质分离性能的关键所在。

#### 4 液晶复合膜的富氧性能

1984年 Kajiyama 等发现 EBBA/PVC

复合膜在 EBBA 的液晶相温度区内,气体的渗透系数急剧增长,在  $T_{KN}$  附近,氧氮分离系数  $\alpha_{O_2/N_2}$  达到最大值<sup>[19]</sup>。研究表明,带有极性基团(如氰基)的联苯类、苯基环己烷类等液晶,因其极性大、粘度小,用其制备的液晶复合膜也具有类似的气体渗透性能,且液晶分子极性越大、粘度越低,复合膜的渗透性和对氧的选择性越高。常用的液晶结构如表 1 所示。液晶复合膜的  $P_{O_2}$  可达  $10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ,  $P_{O_2}/P_{N_2}$  为 3~6。最近报道的 4-戊基-4'对氰基苯基环己烷(PCH)/PVC 液晶复合膜,其一级富氧浓度达到了 42%<sup>[20]</sup>。

表 1 液晶的化学结构

Table 1 Chemical structures of the liquid crystals

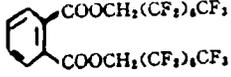
| 缩写   | 化学结构   |
|------|--|
| EBBA | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$ |
| MBBA | $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$          |
| CPB  | $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$                                    |
| CHOB | $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$                            |
| PCH  | $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$                                    |

一般认为,液晶复合膜这种优异的富氧性能,是由于在复合膜工作温度( $T_{KN}$ 以上)下,复合膜中的液晶由晶态转变为液晶态,此时液晶迅速膨胀(液晶的膨胀系数是 PVC 的 100 倍),使复合膜由固体膜变成液晶态的液体膜,聚合物仅起支撑液晶材料的骨架作用,传质主体由空穴传质变成低粘度、流动性好的液体传送,从而使得气体渗透量显著增加;氧氮分子大小相近( $d_{O_2} = 2.24 \text{\AA}$ ,  $d_{N_2} = 3.16 \text{\AA}$ ),其渗透量的不同,主要是由于极化率的差异(单位体积  $O_2$ 、 $N_2$  极化率之比为 1:0.77),在极性大、粘度小的液晶中,氧比氮更容易溶解与扩散。因而,复合膜既具有较大的渗透通量,又具有较好的富氧能力。而一般高分子膜富氧能力与渗透通量是很难两全其美的。

研究表明,在富氧膜中加入碳氟化合物(表 2),可增加气体在膜表面的溶解度,因而可进一步增进膜的富氧能力<sup>[21,22,23]</sup>。如在  $T_{KN}$  下,氧气吸附和溶解能力最强的全氟丁胺(PFTA)复合膜的渗透系数比具有最大值,  $P_{O_2}/P_{N_2} = 5.10$ 。这个数值比不含碳氟化合物的要高 2 倍。在  $T_{KN}$  附近,含 PFTA 复合膜的  $P_{O_2}$  大约为  $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 。与一般高分子膜不同的是,在高聚物的  $T_g$  以上,这种液晶复合膜的  $P_{O_2}/P_{N_2}$  是随温度的上升而增加的。其机理至今尚不清楚。Kajiyama 等认为这与高聚物基质、液晶的分子热运动以及碳氟化合物对氧氮的溶解性有关。

表 2 碳氟化合物的化学结构

Table 2 Chemical structures of the fluoro-carbons

| 缩写   | 化学结构  |
|------|---|
| PFTA | $(CF_2, CF_2, CF_2, CF_2)_n$  |
| EPFO | $CF_2(CF_2)_nCF_2COOCH_2CH_3$   |
| TPP  | $(HCF_2CF_2CF_2(F_2CH_2O)_2)_nPO$   |
| BFOP |  |

实验表明,利用外加磁场作用于复合膜,使液晶分子取向,对其气体的渗透行为有极大影响<sup>[16]</sup>。对用正介电液晶( $E_{74}$ )和负介电液晶( $N_{r3478}$ )分别制备的复合膜施加磁场,气体渗透实验结果发现, $E_{74}$ /PVC 复合膜对氧气的渗透性是随磁场强度增加而增大。而  $N_{r3478}$ /PVC 膜则正好与之相反。这是因为正介电液晶  $E_{74}$  在磁场作用下所产生分子取向使其分子长轴平行于磁场;而负介电液晶  $N_{r3478}$  取向后的分子长轴却垂直于磁场。由于氧分子在液晶中的扩散是各向异性的,沿着分子长轴方向扩散阻力要小得多。这便是两种液晶复合膜在磁场作用下会导致截然不同渗透行为的原因所在。

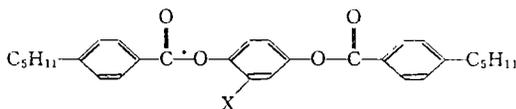
### 5 液晶复合膜的烷烃透过性能

Kajiyama 等研究了 EBBA/聚碳酸酯(PC)(40/60)复合膜对碳氢气体的渗透行为<sup>[24]</sup>。结果发现,在液晶相转移区,气体渗透系数发生了跃迁,大约增加了 100-200 倍。在低于  $T_{KN}$  温区,渗透系数  $P$  按异丁烷、丁烷、丙烷、甲烷的次序增加,而在高于  $T_{KN}$  的温区, $P$  则按甲烷、丙烷、异丁烷和丁烷的次序增加。在相转移区, $P$  对甲烷、丙烷和丁烷随温度的变化几乎是可逆的,说明此时渗透过程由扩散步骤控制;而在液晶相转移温度以上,渗透系数随碳氢气体碳原子数的增加而增加,有理由认为,此时的渗透主要由烷烃的

溶解性所决定<sup>[25]</sup>。

用具有正介电各向异性的 4-氰基-4'-戊基联苯(CPB)或 4-氰基-4'-辛氧基联苯(CHOB)与 PVC 的 1,2 二氯乙烷混合溶液在水面上展开制膜,在溶剂扩散过程中施加电场,使 CPB 或 CHOB 分子沿电场方向取向,并在测量复合膜透气性时继续施加电场。研究表明,当电压增加时,丁烷和异丁烷的渗透系数都慢慢随之增加,说明复合膜中液晶取向为气体的扩散提供了直的通道,而在未取向复合膜中气体只能沿着弯曲的通道进行扩散。正是这种扩散通道的不同,引起渗透系数的相应变化。随着外加电压由 0V~730V 的变化,丁烷和异丁烷的分离系数由 2 增加到 5,则说明由于液晶分子在垂直于膜表面方向取向度的增加,液晶通道大小的分布变得更窄了,因而分离的效果更好,尽管丁烷和异丁烷的分子直径只差 0.07nm ( $d_{n-C_4H_{10}} = 0.49nm, d_{iso-C_4H_{10}} = 0.56nm$ )

分别测定



(XBPBB, X = Br, Cl, H, Me, Bu) 和 PVC 分别组成的复合膜对于正己烷、异己烷、季己烷异构体的分离性能,发现其分离性能与异构体分子直径有关,分子直径相差愈大,分离系数愈大。对于直径差最大的正己烷和季己烷,具有最好的分离性能( $\alpha = 6.3$ )<sup>[17]</sup>。

### 6 液晶复合膜的离子透过性能

用感光偶氮冠醚作为载体制备的液晶复合膜,在光照条件下可以实现  $K^+$  的能动输送<sup>[26]</sup>。这时,液晶是作为感光冠醚载体的输送相。实验在高于液晶 EBBA 的  $T_{KN}$  温度(313K)进行, $K^+$  能动输送机理如图 2 所示。复合膜两侧分别是含相同  $K^+$  浓度( $10^{-4}M$ )的对甲基苯磺酸的酸性溶液和碱性溶液。当以可见光和紫外光分别从碱性溶液相和酸性

溶液相同时照射到膜的两侧表面时,与碱性溶液接触的膜表面,由于在可见光照射下冠醚 AZO-CR 容易形成能与  $K^+$  形成络合物的顺式构象,并在复合膜中顺式异构体浓度梯度的推动下,络合物扩散到膜与酸性溶液接触的那一面,在这里又受到紫外光的照射,

AZO-CR 很快转变为反式异构体,不能络合  $K^+$ ,  $K^+$  就因此被释放进入酸性溶液中。而反式异构体则又在浓度梯度的推动下返回与碱性溶液接触的那一面。如此循环往复,实现  $K^+$  的能动输送。

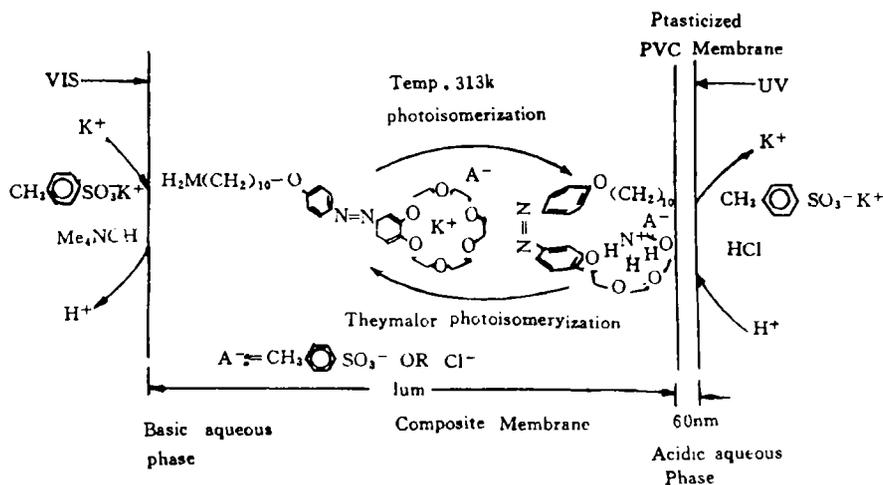


图 2 PVC/EBBA/AZO-CR 复合膜对  $K^+$  的能动输送机理

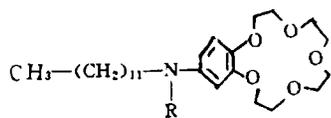
Fig 2 Schematic representation of a mechanism for active transport of  $K^+$  through a PVC/EBBA/AZO-CR composite membrane following photoirradiation

采用抗磁各向异性大于零的液晶(4-甲氧基苄叉-4'-丁基苯胺)MBBA,制备 MB-BA/ $B_{18}C_6/n-C_{15}H_{31}COOH/PVC$  四元复合膜,研究其在磁场作用下对  $K^+$  的透过性能,结果发现在 2000 高斯磁场的帮助下,液晶分子沿着磁场方向取向, $K^+$  离子的富集率比不加磁场时高 2 倍以上<sup>[9]</sup>。

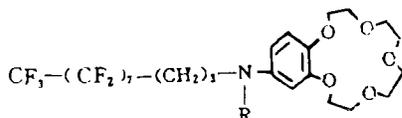
用冠醚作载体的液晶复合膜还可以实现对  $K^+$  的热控制输送<sup>[27,28,29]</sup>。在  $T_{KN}$  以下, $K^+$  渗透几乎完全停止;在  $T_{KN}$  以上, $K^+$  渗透量随温度的增加而增加。这是因为,在  $T_{KN}$  以下,液晶分子处于晶态,载体被冻结于晶格中,不能在膜中扩散,起不了运输作用;而在

$T_{KN}$  以上,液晶是高度流动性的,载体可以自由移动,因而可以起到运输作用。

Shinkai 等研究了复合膜对四种碱性金属离子在 313K 时的渗透行为。结果显示,EBBA/HC-CR/PC 对  $Na^+$ 、 $K^+$  具有几乎相同的渗透速度,而  $Rb^+$ 、 $Cs^+$  则几乎透不过,这可能是因为  $Rb^+$ 、 $Cs^+$  直径较大的缘故。这样就可以实现  $Na^+$ 、 $K^+$  同  $Rb^+$ 、 $Cs^+$  的分离,但  $Na^+$ 、 $K^+$  之间还不能分离。对 EBBA/FC-CR/PC 膜,四种离子均可以透过,这是因为离子与载体形成了络合物,而进入膜相,但因为络合能力的差别, $P_M^*$  也有差异,其中  $P_K^*$  最大<sup>[30]</sup>。



HC-CR: R=CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO-



FC-CR: R=CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO-

## 7 液晶复合膜对旋光异构体的拆分

研究表明,在液晶复合膜中加入少量旋光性物质,可以诱导液晶产生螺旋排列,从而提高复合膜对旋光异构体的拆分能力。如用水面展开法制备的聚合物/液晶/旋光冠醚复合膜,对D-及L- $\beta$ 苯基甘氨酸高氯酸盐异构体具有很高的选择透过能力,其对两种氨基酸盐异构体的渗透通量比 $J_D/J_L$ 或 $J_L/J_D$ 为10~20。复合膜对于旋光异构体拆分能力的大小与旋光性冠醚的纯度和含量有关,纯度越大,含量越高,则拆分能力越大;反之亦然<sup>[31]</sup>。

## 8 结束语

总之,液晶复合膜是一种很有发展前途的分离功能膜。复合膜在液晶态所具有的独特性质,以及这种性质在外加条件下的显著变化,赋予其优异的物质分离性能,有望在富氧、气体分离、离子分离及旋光异构体拆分等方面获得广泛的应用。

## 参考文献

- 1 郭奇珍. 仿生化学. 北京:化学工业出版社,1990
- 2 清水刚夫,斋藤省吾,仲川,勤. 新功能膜. 北京:北京大学出版社,1991.
- 3 李文俊. 膜分离技术的发展. 化学世界,1991,32(6):242-247
- 4 Kajiyama T, Kikuchi H, Shinkai S. Novel polymer/liquid crystal composite membrane with unique permselective characteristics. J Member Sci, 1988,36:243~255
- 5 李新贵,杨溥臣. 功能液晶膜的新进展. 高分子通报,1990,3:142~148
- 6 Kajiyama T, Nagata Y, Maemura E, Takayanagi M. Molecular motion-permeability relationships in a polycarbonate/liquid crystal (EBBA) composite membrane. Chem Lett, 1979, 6:679~682
- 7 张世民,朱秀昌,后晓文. 聚氯乙烯/液晶共混复合膜的氧、氮透过行为研究. 水处理技术,1986,12(6):322-

326

- 8 乔利军,王良御. 液晶(EBBA)/高分子(PVC)复合材料对O<sub>2</sub>渗透性能的研究. 膜科学与技术,1987,7(1):1~7
- 9 王良御,燕银发. 以冠醚/脂肪酸联合为载体的液晶/高分子复合膜对金属K<sup>+</sup>离子渗透性能的研究. 膜科学与技术,1988,8(4):1~7
- 10 王良御,乔利军. 液晶态气体分离膜. 北京化工,1988,1:3~7
- 11 杨玉亭,吴和融. 聚环氧氯丙烷/液晶复合富氧膜的研究. 功能高分子学报,1989,2(3):205~210
- 12 李新贵,杨溥臣. 液晶膜的制备及液体分离研究进展. 水处理技术,1991,17(1):13~23
- 13 日本公开特许公报,60,102,901
- 14 日本公开特许公报,02,175,737
- 15 Kajiyama T, Takahara A, Kikuchi H. Aggregation state-permeation characteristic relationships of self-supported liquid crystalline membranes. Polym J, 1991, 23(5):347~356
- 16 王良御,乔利军. 液晶分子取向对含液晶膜气体渗透性的影响. 清华大学学报,1988,28(3):102~104
- 17 Kajiyama T. Molecular filtration of hydrocarbon isomers-through polymer/liquid crystal composite membranes. J Macromol Sci, Chem, 1988, A25:583~600
- 18 Kajiyama T, Nagato Y, Washiza S, Takaganagi M. Characterization and gas permeation of polycarbonate/liquid crystal composite membrane. J Member Sci, 1982,11:39~52
- 19 Kajiyama T. Membrane structure and permeation properties of poly(vinyl chloride)/liquid crystal composite membrane. J Appl Polym Sci, 1984, 29:3955~3964
- 20 杨诚,王良御. 液晶/聚合物复合富氧分离膜的研究. 第一届全国膜和膜过程学术报告会文集,大连,1991,272~277
- 21 日本公开特许公报,59,213,406
- 22 大森洋,尾山千里. アルオロ-ポニを合高分子/液晶复合膜の酸素富化効果. 日本化学会志,1985(10):1897~1903
- 23 Kajiyama T, Washizu S, Ohomori Y. Oxygen permselective characteristics of a poly(vinylchloride)/liquid crystal/fluorocarbon ternary composite membrane. J Membr Sci, 1985, 24:73~81
- 24 Kajiyama T, washizu S, Kumano A, Terada I, Takayanagi M. Permselective characteristics of polymer/liquid crystal composite membrane. Appl Polym Symp. 1985. 41:327~346

(下转 103 页)

