



Research
Green Chemical Engineering—Article

陶瓷中空纤维内表面制备聚二甲基硅氧烷复合膜——从单通道到多通道

董孜业^{#,†}, 朱海鹏[#], 杭颖婷, 刘公平^{*}, 金万勤

State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 December 2018

Revised 1 March 2019

Accepted 27 June 2019

Available online 25 October 2019

关键词

陶瓷中空纤维

内膜

渗透气化

聚二甲基硅氧烷

丁醇

摘要

在中空纤维载体内表面沉积分离层制备中空纤维复合内膜为其工业应用提供更多机遇,然而目前仍面临诸多挑战。本文提出通过涂覆/错流法在单通道或多通道陶瓷中空纤维内表面制备聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合膜。通过控制聚合物浓度和涂覆时间,优化了PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的纳米结构和分离性能。分别用场发射电镜(FE-SEM)、傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)、纳米压痕/划痕技术和渗透气化回收生物丁醇测试表征了膜的形貌、表面化学性质、界面结合力和分离性能。系统研究了陶瓷中空纤维内表面PDMS膜层的形成机理。优化的PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜具有薄且无缺陷的分离层,用于60℃下1 wt%正丁醇-水混合物分离,通量高达约1800 g·m⁻²·h⁻¹,分离因子为35~38。本文提出涂覆/错流的简便方法用于制备中空纤维内表面涂层,显现出巨大潜力,在膜材料、吸附剂、复合材料等领域具有广泛应用前景。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

渗透气化(PV)由于在高效节能和灵活操作方面的优势被认为是一项很有潜力的膜技术[1]。这种通用技术可用于多种类型的液体分离,主要包括溶剂脱水、挥发性有机化合物(VOC)回收和有机混合物的分离[2,3]。实际应用需要复合膜,它是通过在多孔支撑体上复合薄分离层制备而成[4-7]。近十年来,具有优异化学、机械和热稳定性的无机载体支撑的复合膜引起了人们的广泛关注[8]。本课题组发展了一种陶瓷支撑的聚合物复合膜,并将其用于生物燃料回收[9-12]、溶剂脱水[13]、汽油脱硫[14]和反应耦合过程[15,16]。研究表明该类渗透气化膜表现出高且稳定的分离性能,这主要

归因于聚合物/陶瓷界面的受限溶胀效应[17]。刚性的陶瓷载体可以减小聚合物表现平移运动的空间。因此,聚合物层和陶瓷层不会同时溶胀,使得聚合物/陶瓷复合膜发生非对称溶胀。聚合物层的受限溶胀可提高膜的分离性能和稳定性。

除膜材料外,最近的许多研究表明,通过优化膜构型也可以提高膜的性能。中空纤维具有高装填密度、低传质阻力和自支撑结构的特点,已被广泛用于渗透气化和气体分离的研究[18-20]。我们前期的工作提出了在多孔陶瓷中空纤维外表面浸涂薄且无缺陷的聚合物层,制备了一种高性能的陶瓷中空纤维支撑的聚合物复合膜[19,21]。同时,通过优化断面构型和装填密度,设计出了适于渗透气化过程的中空纤维复合膜组件[22]。迄今

* Corresponding author.

E-mail address: gpliu@njtech.edu.cn (G. Liu).

[#] These authors contributed equally to this work.

[†] Current address: Department of Chemical Engineering, Texas Tech University, Lubbock, TX 79409, USA.

为止，研究主要集中在中空纤维外表面沉积聚合物分离层[20,21,23]。考虑到工业应用，具有内分离层的中空纤维复合膜更具吸引力，因为该类复合内膜在安装过程中可以很好地保护分离层免受物理损坏。此外，内膜技术也可以拓展到多通道复合膜的开发，它可以提供更高的装填密度和机械强度，在大规模应用方面展现出巨大潜力[24]。

我们课题组和其他研究者均报道了通过不同晶体生长方法在中空纤维内表面制备微孔晶体膜，包括沸石[25]和金属有机骨架[26,27]。尽管已有少数尝试，中空纤维内表面涂覆聚合物仍颇具挑战[28,29]。Wang等[28]基于层层自组装方法制备了聚电解质中空纤维复合内膜，其要求聚电解质带相反电荷。他们还通过动态涂覆制备了聚二甲基硅氧烷（PDMS）/聚砜中空纤维复合内膜[29]。然而，所制备的PDMS膜的通量和选择性较低。传统的用于管式复合膜的浸涂法难以在中空纤维内腔中涂覆黏稠的聚合物溶液，因为黏性流体的流动会受到中空纤维孔道尺寸的限制。同时，在中空纤维内表面可控制备厚度均匀且连续的聚合物膜层面临诸多挑战。通过调控聚合物溶液的流变性质、中空纤维孔道的纳米结构以及界面特性，有望优化制备中空纤维复合内膜。

本文提出了一种涂覆/错流的方法在陶瓷中空纤维内表面制备聚合物膜层。其中，第一道涂覆工序为聚合物溶液提供与中空纤维载体充分稳定的接触，以形成理想的界面和分离层；第二道错流工序用于去除过量涂覆的聚合物溶液，以形成薄而均匀的膜层。为验证该方法的可行性，我们在陶瓷中空纤维内表面研究制备最具代表性的渗透气化疏水膜材料PDMS膜层。通过控制PDMS涂膜液的浓度和涂覆时间来优化膜的形貌和分离性能。在中空纤维内表面制备PDMS膜的方法可以从单通道中空纤维拓展到多通道中空纤维（图1）。通过原位纳米压痕/划痕技术测试PDMS层与中空纤维载体之间的界面结合力。通过渗透气化回收水溶液中的正丁醇来评价制备的PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的分离性能。系统研究了进料浓度、操作温度和长期稳定性对渗透气化膜性能的影响。

2. 实验

2.1. 膜制备

将聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、*N*-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）、聚醚砜（PESf）和氧化铝粉末（粒径：

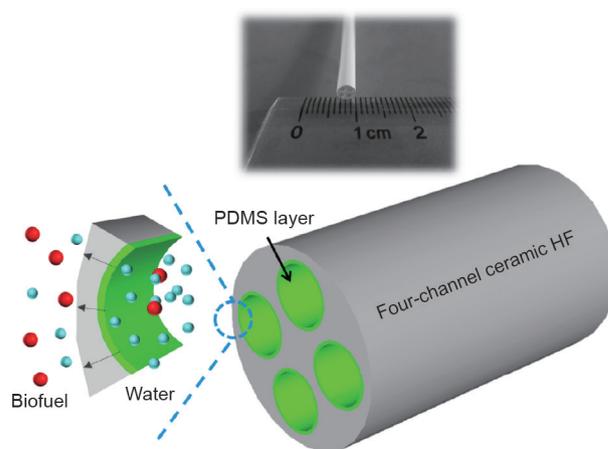


图1. 在多通道陶瓷中空纤维内表面制备PDMS复合内膜及其用于水中回收生物燃料。

300 nm, Alfa-Aesar) 以质量比2:28:10:60进行混合并脱泡形成纺丝液。质量比为30:70的NMP/水作为芯液。使用注射器泵（KD Scientific, 美国）通过单通道喷丝头（孔直径为1.2 mm）将纺丝液和芯液共同挤出到水中，空气距离为2 cm。将纺制好的纤维在100 °C下干燥12 h，并在1200 °C下烧结12 h，制备得到单通道陶瓷中空纤维载体。通过使用直径为4.8 mm的四通道喷丝头（每个通道的孔直径均为1.2 mm），采用与上述单通道纺丝相同的纺丝液和芯液组成以及相同的操作条件（纺丝、干燥和烧结），制备得到多通道陶瓷中空纤维载体。纺丝液的配制及更多纺丝参数可参考我们前期的工作[30,31]。

将PDMS（ α , ω -二羟基聚二甲基硅氧烷，相对分子质量：5600 g·mol⁻¹, Sigma-Aldrich）聚合物溶解在正庚烷中，然后以PDMS/交联剂/催化剂质量比为100:10:1向溶液中添加交联剂正硅酸四乙酯和催化剂二月桂酸二丁锡。预聚合24 h后，通过涂覆/错流法将PDMS涂覆于垂直放置的陶瓷中空纤维内腔，先后执行两个步骤：①静态涂覆：将PDMS溶液注入陶瓷中空纤维内腔，并停留一定时间；②错流：通过注射器将中空纤维载体内腔中的PDMS溶液吸出。使用注射泵（KD Scientific, 美国）将PDMS溶液的注入和吸出速率精确控制在60 mL·min⁻¹。作为对比，研究了另外两种涂覆方法：①静态涂覆：将PDMS溶液注入陶瓷中空纤维内腔，一段时间后将溶液排出；②循环流动涂覆：通过蠕动泵以60 mL·min⁻¹流速将PDMS溶液在陶瓷中空纤维内表面循环。涂覆时间由循环流动时间控制。将PDMS涂覆的陶瓷中空纤维在25 °C下干燥24 h，并在120 °C下热处理12 h，制备得到PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜。

2.2. 表征

采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR, AVATAR 360, Thermo Nicolet, USA) 表征PDMS均质膜、陶瓷中空纤维和PDMS/陶瓷中空纤维复合膜, 以32次扫描和 4 cm^{-1} 分辨率记录波长 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的全反射信号。通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, Hitachi-4800, Japan) 表征膜的形貌。使用纳米测试系统 (NanoTestTM, Micro Materials, UK) 的纳米压痕/划痕技术测量复合膜的界面结合力, 详见我们近期的工作[32]。

2.3. 渗透气化性能评价

使用自制装置进行渗透气化实验评估复合膜的分离性能[14]。组件中PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的有效长度为 5.8 cm , 单通道复合膜和多通道复合膜的有效膜面积分别为 1.82 cm^2 和 7.28 cm^2 。使用蠕动泵将正丁醇/水混合物进行错流进料, 同时将膜组件壳层一侧真空度抽至 450 Pa 以下。进料温度由水浴保持恒定。通过液氮冷阱收集渗透侧蒸汽。正丁醇浓度通过带有热导池检测器 (TCD) 的气相色谱 (GC-2014, SHIMADZU, Japan) 进行分析。采用异丁醇内标法对正丁醇浓度进行定量。渗透样品可用水稀释成均相溶液用于气相色谱进样。渗

透气化分离性能通常用通量 J 和分离因子 β 表示, 如下所示:

$$J = \frac{M}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中, M 是渗透物的质量; A 是有效膜面积; t 是间隔渗透时间。

$$\beta = \frac{Y_i/Y_j}{X_i/X_j} \quad (2)$$

式中, X 和 Y 分别表示原料侧和渗透侧中组分 i 或 j 的质量分数。

3. 结果与讨论

3.1. 膜制备

3.1.1. 陶瓷中空纤维载体

中空纤维的纳米结构在多孔载体上形成聚合物层的过程中起着重要作用。本工作使用的陶瓷中空纤维载体是通过相转化和烧结方法制备而成[31,33]。图2 (a) 显示制备出的多孔单通道陶瓷中空纤维的数码照片。陶

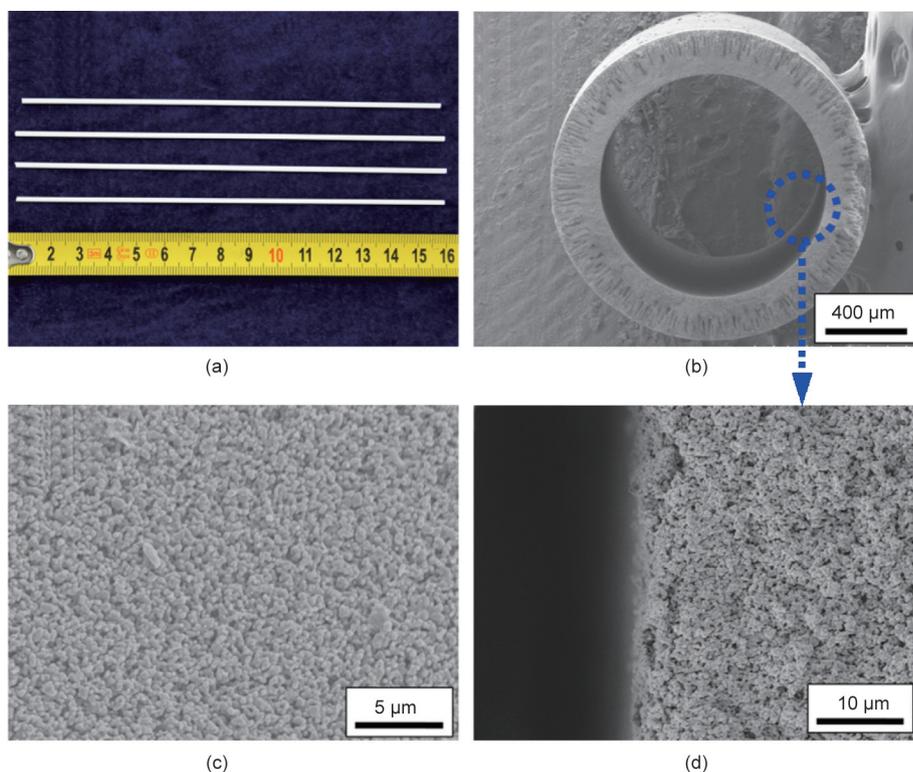


图2. 单通道陶瓷中空纤维载体的形貌。(a) 数码照片; 横截面 (b)、内表面 (c) 和内边缘放大 (d) 的扫描电镜图。

瓷中空纤维的平均孔径、孔隙率和氮气渗透率分别为200 nm、43.5%和 $4.2 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。为实现内表面聚合物涂覆，设计了非对称中空纤维结构。如图2 (b)所示，指状孔结构位于纤维壁的外侧，而海绵孔结构位于壁的内侧，其总厚度约为300 μm 。一方面，具有较高孔隙率和较低传质阻力的指状孔结构可作为复合结构的理想支撑体[19]。另一方面，海绵孔结构[图2 (c)、(d)]聚合物溶液的涂覆和薄层的形成提供相对致密且光滑的内表面[20]。内表面的这些纳米结构特性将有助于控制聚合物涂膜液的渗透并得到最少缺陷的薄涂层。

3.1.2. 中空纤维内表面制备 PDMS 层

我们前期的工作发现[9,13,19,21]，通过传统的浸涂方法可以在管式或中空纤维载体的外表面成功沉积聚合物分离层。但是，很难使用相同的方法在中空纤维内表面涂覆聚合物层，这主要是因为高黏度的聚合物溶液难以涂覆在纤维内腔中。Kosaraju和Sirkar [34]提出了界面聚合在多孔聚丙烯载体上制备薄分离层用于耐溶剂纳滤，其中单体溶液交替通过内腔侧。然而，该方法基于涂膜液的两个假设：反应性和低黏度，这不适于绝大多数基于聚合物涂覆制备而成的渗透气化膜。

在本工作中，我们提出了一种涂覆/错流方法用于在中空纤维内表面上涂覆聚合物。还研究了静态涂覆和循环流动涂覆两种典型方法作为对比。如图3所示，将交联的PDMS溶液注入中空纤维内腔。聚合物溶液吸附在陶瓷表面，然后渗透到中空纤维孔道中，从而在界面处形成过渡层。静置一定时间后，通过温和的错流（此处通过注射器控制）去除纤维内表面过量的聚合物溶液。由于聚合物链和多孔陶瓷纤维之间的强相互作用，在表面流体流动下可获得薄而均匀的PDMS层[图3 (b)]。在没有错流的情况下，静态涂覆法制备的PDMS层非常厚，大于500 μm [图3 (a)]。聚合物溶液的重力作用不足以有效降低膜层厚度，同时也不能得到均匀的涂层。在循环流动涂覆方法中，聚合物层的沉积受到连续表面错流（通常由蠕动泵控制）的严重抑制，导致分离层过薄而产生缺陷。如图3 (c)所示，聚合物溶液通过循环流动涂覆后，在中空纤维内表面几乎没有发现PDMS层。此外，聚合物溶液在连续流动时容易产生气泡，导致聚合物层在形成过程中产生无选择性的缺陷。总之，中空纤维内表面过厚[图3 (a)]或过薄[图3 (c)]的PDMS层都无法展现良好的分离性能。

在涂覆/错流方法中，涂覆过程保证聚合物溶液在

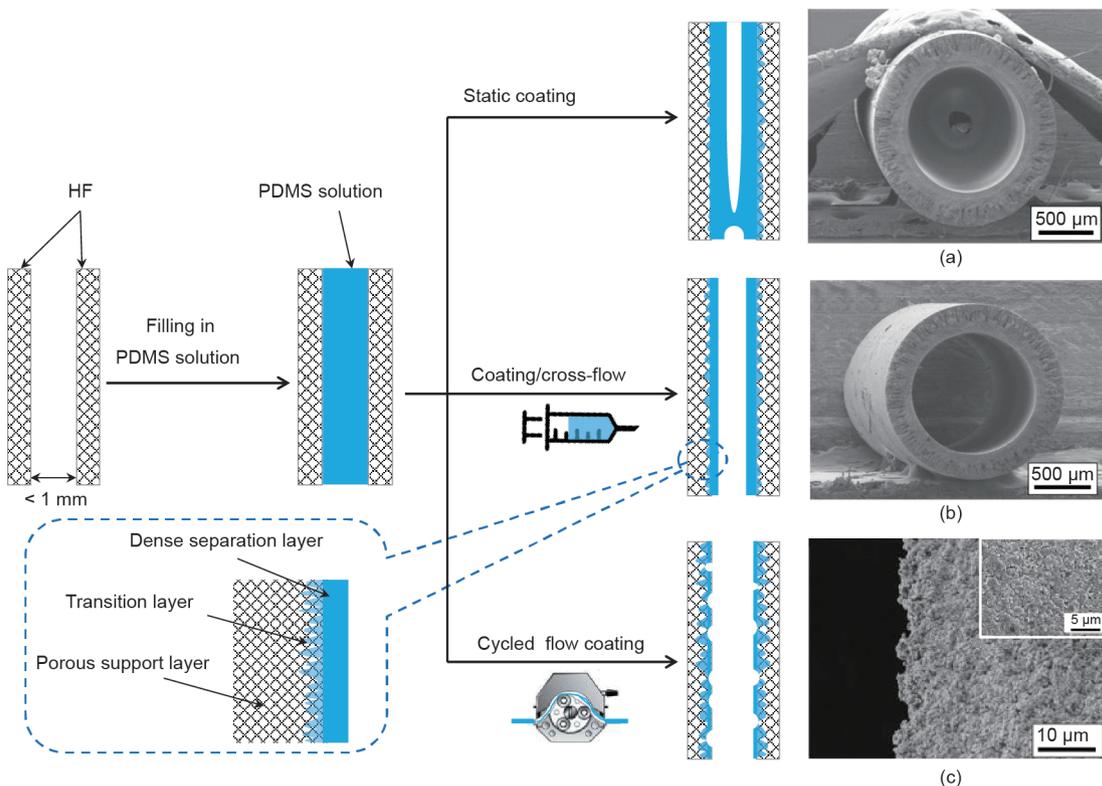


图3. 制备PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的不同方法比较。(a) 静态涂覆法；(b) 涂覆/错流法；(c) 循环流动涂覆法。左：制备示意图；右：中空纤维断面SEM图；(c) 插图：纤维内表面。制备条件：PDMS浓度为10 wt%；涂覆时间为60 s。

陶瓷表面充分润湿和吸附。同时，当聚合物溶液渗透到陶瓷孔道中时，可以形成理想的聚合物-陶瓷界面层[17]。此外，随后的温和错流过程使得表面涂层重新分布以获得均匀的聚合物层，并将该涂层控制在所需的厚度范围内。通过结合这两个过程，中空纤维内表面涂覆技术可获得薄且无缺陷的聚合物分离层。此外，可采用注射泵实现涂覆/错流方法放大制备中空纤维复合内膜。

通过SEM表征进一步研究了涂覆/错流法制备的PDMS中空纤维复合内膜的微观结构。如图4所示，在单通道陶瓷中空纤维内表面制备得到平整且无缺陷的PDMS层。在PDMS和陶瓷载体之间存在一个清晰的过渡层，它是由于聚合物溶液渗透到多孔中空纤维载体中形成。该过渡层为复合膜提供良好的界面结合力，使得PDMS膜层紧密地复合在陶瓷中空纤维内表面，没有出现任何分层现象[35]。

通过该涂覆/错流方法，我们还成功在多通道陶瓷中空纤维内表面制备PDMS分离层。如图5所示，多通道中空纤维具有4个通道的规则结构，从而具有更高的机械强度，该方面随后将进一步进行讨论。每个通道直径约为1 mm，其表面覆盖了PDMS分离层。从放大的膜断面SEM图中，可以发现纤维壁是由大孔和海绵状孔

组成，分别提供了低传质阻力和平整表面用于聚合物涂覆。和单通道中空纤维复合膜类似，厚度均匀的PDMS膜层也牢固地黏附在多通道中空纤维内表面。

除了考察形貌之外，还使用ATR-FTIR光谱表征分析PDMS均质膜、陶瓷中空纤维载体和PDMS/陶瓷复合内膜的表面基团。如图6所示，在 1015 cm^{-1} 、 1259 cm^{-1} 和 2963 cm^{-1} 处观察到的特征峰分别归因于Si-O-Si键的伸缩振动、Si-CH₃键的弯曲振动和-CH₃的伸缩振动。PDMS材料的这些特征峰[9]进一步表明，PDMS膜层在陶瓷中空纤维内表面成功沉积。

此外，在实际分离应用过程中，界面结合力也是复合膜结构稳定性的重要因素。我们采用纳米压痕/划痕技术[32,35]原位探测PDMS膜层与中空纤维载体的结合力，结果如图7所示。根据我们之前的研究工作[32]，相应的临界值载荷可通过划痕-位移曲线和摩擦-位移曲线来确定，得到PDMS膜层在陶瓷中空纤维内表面上的附着力为32 mN，与PDMS/陶瓷复合外膜的结合力（约35 mN）非常接近[32]。

3.1.3. 优化制备条件

通过进一步分析PDMS中空纤维复合内膜的制备过程，两个关键参数将决定最终的膜结构和分离性能：

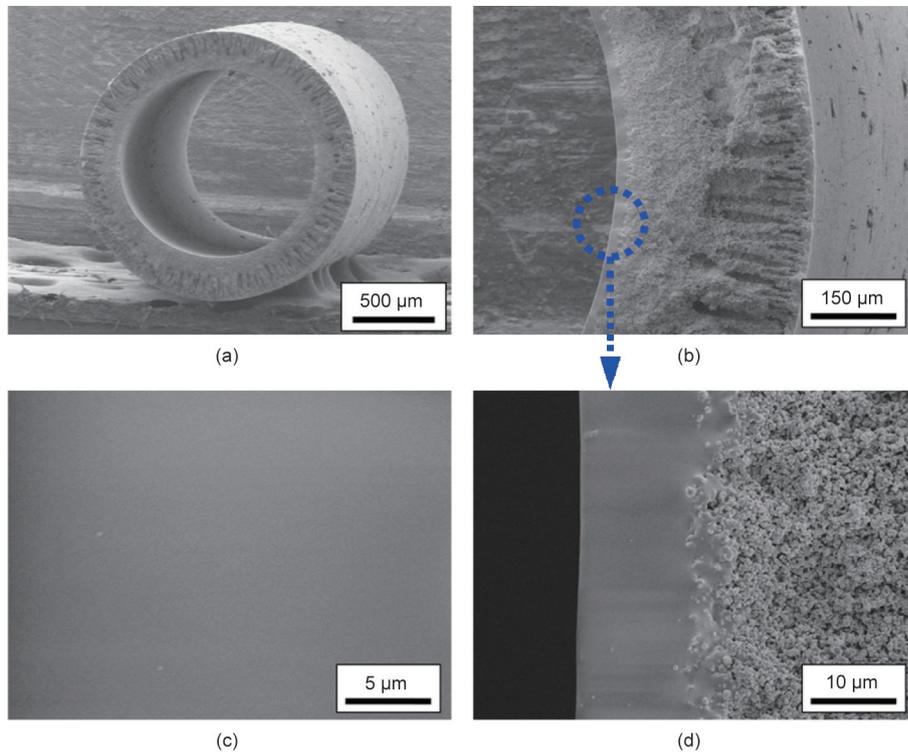


图4. PDMS/陶瓷单通道中空纤维复合内膜的典型形貌。(a) 整体断面；(b) 膜层断面；(c) 内膜表面；(d) 内膜断面。制备条件：PDMS浓度为10 wt%；涂覆时间为60 s。

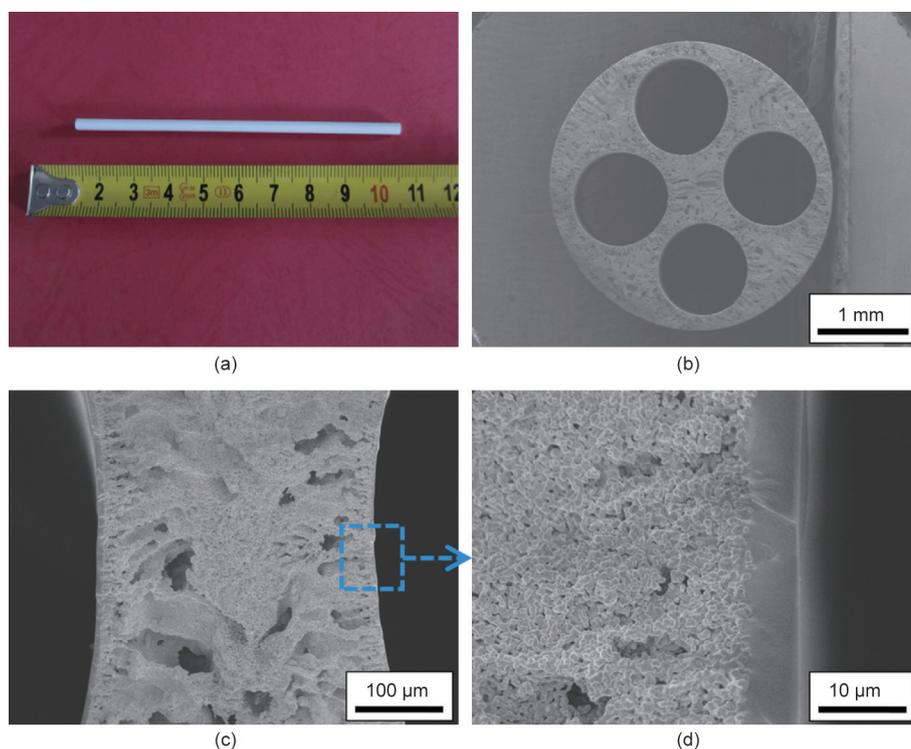


图5. PDMS/陶瓷多通道中空纤维复合内膜的典型形貌。(a) 数码照片;(b) 整体断面SEM图;(c)、(d) 放大的断面。制备条件: PDMS浓度为10 wt%; 涂覆时间为60 s。

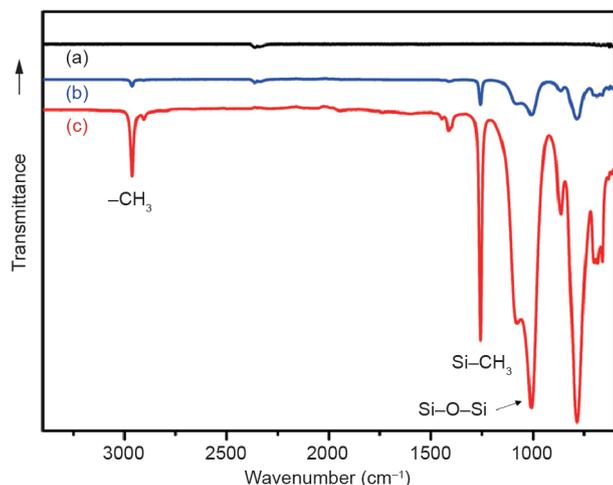


图6. 陶瓷中空纤维载体 (a)、PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜 (b) 和PDMS均质膜 (c) 的ATR-FTIR光谱。

①PDMS涂膜液浓度; ②静态涂覆时间。聚合物浓度极大地影响涂膜液的流变性质, 以及溶剂挥发过程中分离层的形成。通常, 使用低聚合物浓度的涂膜液可以获得薄的聚合物层[29]。然而, 过稀的聚合物溶液可能难以完全覆盖多孔载体。具有低黏度的涂膜液易于渗透到载体孔道中, 从而在分离层中形成缺陷。因此, 我们以单通道中空纤维复合膜制备为例, 研究了PDMS涂膜液浓度对膜分离性能的影响。通过渗透气化回收水溶液中的

正丁醇来评估膜分离性能, 该过程的一个重要应用是生物质发酵生产丁醇工艺[12]。

如图8所示, 复合膜的总通量随着PDMS浓度的增加而逐渐降低, 这与渗透通量和膜厚度之间的反比关系有关。另一方面, 当PDMS浓度从5.0 wt%增加到10.0 wt%时, 分离因子显著增大(从26增大到40), 然后在PDMS浓度高于10 wt%时保持稳定。这表明低PDMS浓度(5.0 wt%)制备出的分离层中存在由稀聚合物溶液造成的过度孔渗所产生的非选择性缺陷。该膜的形貌与图3(c)所示的SEM图相似, 绝大多数PDMS溶液都渗透到多孔载体中, 导致难以形成连续的分离层。当PDMS浓度达到10 wt%时, 可以避免该问题。分离因子达到40表明在中空纤维内表面形成了高质量的PDMS分离层, 因为该性能已接近PDMS材料的本征选择性, 因而通过进一步增加PDMS浓度很难提高分离因子[36]。因此, 本工作中将10 wt%作为在陶瓷中空纤维内表面形成薄且无缺陷PDMS分离层的最佳涂膜液浓度。

由我们前期研究工作可知[35], 聚合物溶液在载体表面的润湿性会影响聚合物层的形成过程: ①首先涂膜液铺展在陶瓷中空纤维内表面; ②而后涂膜液渗透到载体孔道中; ③随着溶剂的挥发, 聚合物层沉积在载体

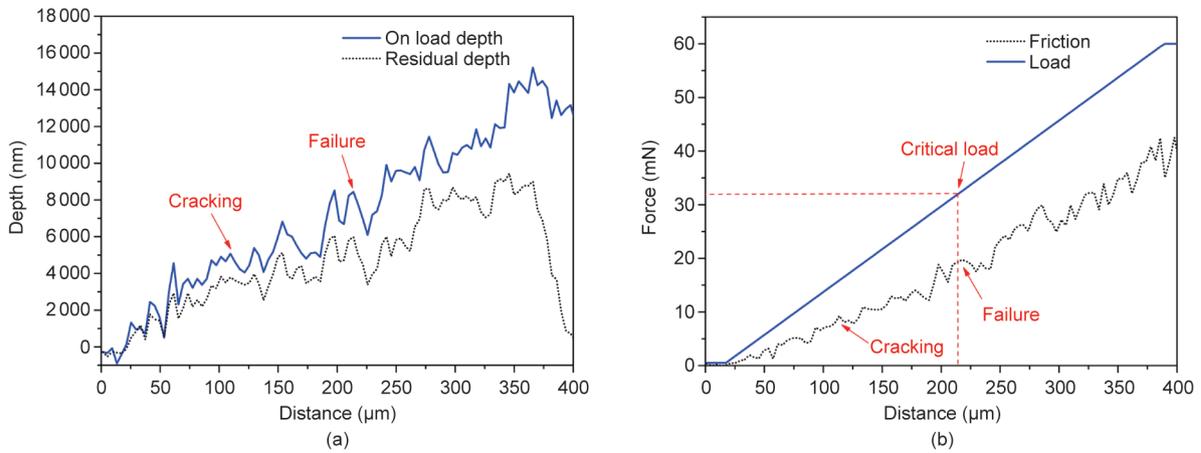


图7. PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的纳米压痕结果。(a) 摩擦-位移曲线;(b) 载荷-位移和摩擦-位移曲线。

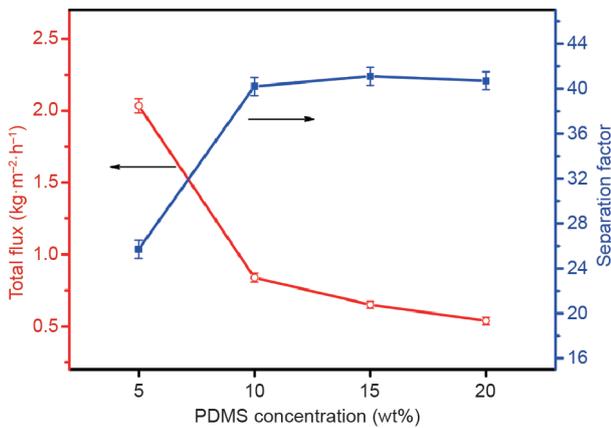


图8. PDMS/单通道陶瓷中空纤维复合内膜的分离性能随PDMS浓度的变化。制备条件: 涂覆时间60 s; 进料条件: 40 °C下, 1 wt%正丁醇/水。

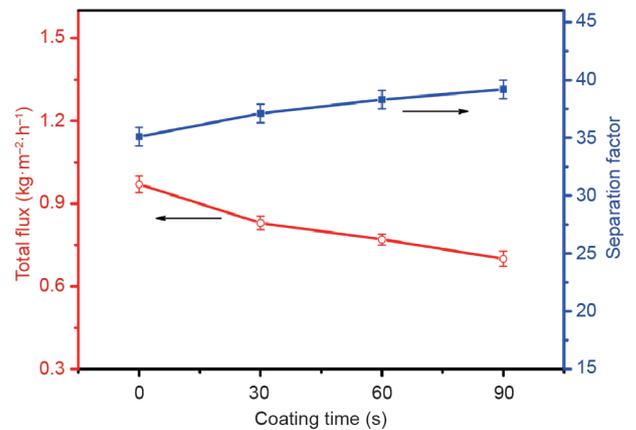


图9. PDMS/陶瓷单通道中空纤维复合内膜的分离性能随涂覆时间的变化。制备条件: PDMS浓度为10 wt%; 进料条件: 40 °C, 1 wt%正丁醇/水。

表面。通常, 聚合物溶液完全润湿在陶瓷表面是制备PDMS/陶瓷复合膜的前提。该润湿过程对于在中空纤维内表面涂覆聚合物尤为重要。因此, 通过改变涂覆时间对其分离性能进行研究, 结果如图9所示。有趣的是, 不同涂覆时间制备的膜样品均显示出较高的分离因子(> 35)。这表明中空纤维内表面可以快速地PDMS完全覆盖(在我们的实验中仅为10 s), 这可能是由于PDMS/庚烷溶液在陶瓷表面具有良好润湿性所致。我们还发现通过增加涂覆时间制备的复合膜具有更高的分离因子, 这与聚合物溶液渗透到中空纤维孔道中的程度有关。正如我们先前工作所发现的[17], PDMS涂膜液渗透到载体孔道中可以帮助后续PDMS膜层的形成, 从而提高PDMS层的完整性和分离膜的选择性。但是, 涂膜液的渗透带来更大的传质阻力将导致膜通量的降低。

此外, 通过SEM表征分析了不同PDMS浓度或涂覆

时间制备PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的膜层均匀性。在优化后的制备条件下, 膜表面无缺陷, 断面PDMS层均匀且牢固地黏附在陶瓷中空纤维内表面上。这些微观形貌与图4中的SEM图非常相似, 因此此处未给出。总体而言, 中空纤维内表面PDMS膜层的厚度可以通过改变聚合物浓度和涂覆时间来控制。当降低聚合物浓度或增加涂覆时间时, 过渡层会变厚, 这将导致给复合膜带来额外的传质阻力, 从而降低渗透通量, 但同时可能有助于复合膜保持高的渗透选择性。对于特定的分离体系, 可以通过控制聚合物的浓度或涂覆时间, 获得所需通量和选择性相对应的理想膜层厚度。

另外, 我们还尝试了不同流速来去除涂覆溶液, 发现需要适宜的流速(在我们的实验中流速为 $50\sim 70\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)来实现涂覆溶液的充分去除, 同时又不过度去除膜层。否则, 流速过低或过高都会导致膜层太厚或出现缺陷。这是我们的初步结果, 目前仍在进行

更系统的优化，结果将在以后报道。

3.2. 膜应用于生物丁醇回收

3.2.1. 进料浓度影响

图10所示为料液中正丁醇浓度对PDMS中空纤维复合内膜分离性能的影响。料液中较高的正丁醇浓度获得较高的总通量，而分离因子稍低。由于正丁醇与PDMS之间的亲和力很强，正丁醇很容易进入PDMS链的自由体积（空穴），从而导致PDMS膜溶胀。这是硅橡胶这类膜的常见现象[37]。本工作中，由于受支撑层的限制，很难测试复合膜中PDMS膜层的溶胀度。我们合理地推测，随着正丁醇浓度增加，更多正丁醇分子被吸附在聚合物链中，从而增加了PDMS分离层的溶胀度。通量提高的另一个可能原因是进料浓度的增加提高了过程的推动力[38]。因此，正丁醇和水分子都更容易透过膜，从而总通量增加。此外，水的分子动力学直径（约0.296 nm）小于正丁醇（约0.505 nm），导致水分子比正

丁醇扩散得更快。因此，料液中高浓度正丁醇下获得相对较低的分离因子。

3.2.2. 进料温度影响

如图11所示，总通量随着进料温度的增加而线性增加。与30℃的下分离性能相比，60℃时的总通量增加了3倍。这可能部分归因于高温下PDMS膜的自由体积更大。同时，较高的温度产生更高的蒸气压差，因此产生更大的传质推动力。值得注意的是，提高进料温度几乎没有降低分离因子。该有益的现象归因于聚合物/陶瓷复合膜中所谓的“受限溶胀效应”，即刚性陶瓷载体限制了聚合物分离层的过度溶胀[9,19,21]。有趣的是，进料浓度或温度引起的膜溶胀对分离因子的影响有所不同（图9、图10）。我们推测，与较高的进料温度相比，较高的丁醇浓度对PDMS层具有更强的溶胀作用。陶瓷载体的限制作用有效地抑制了PDMS膜层在较高温度下的过度溶胀，然而不能完全抑制PDMS膜层在较高丁醇

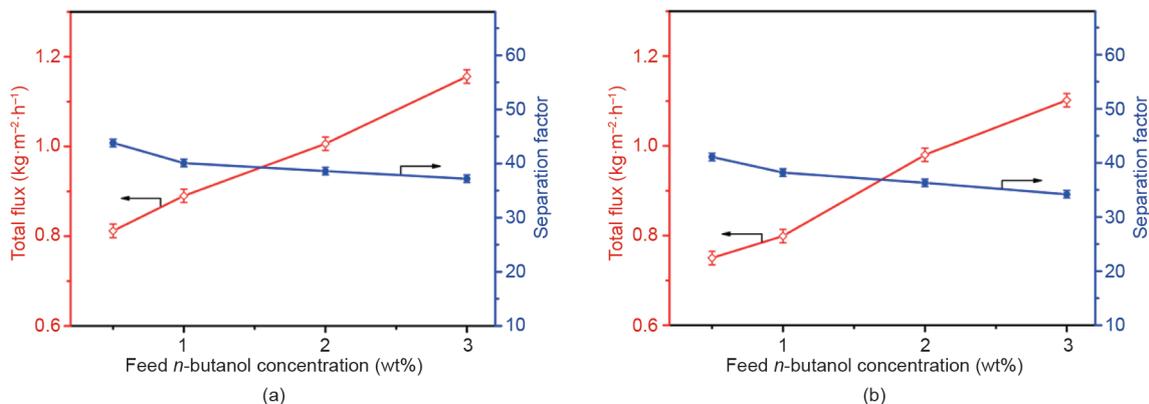


图10. PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的分离性能随进料浓度的变化。(a) 单通道;(b) 多通道。进料条件: 40℃, 正丁醇/水混合物。

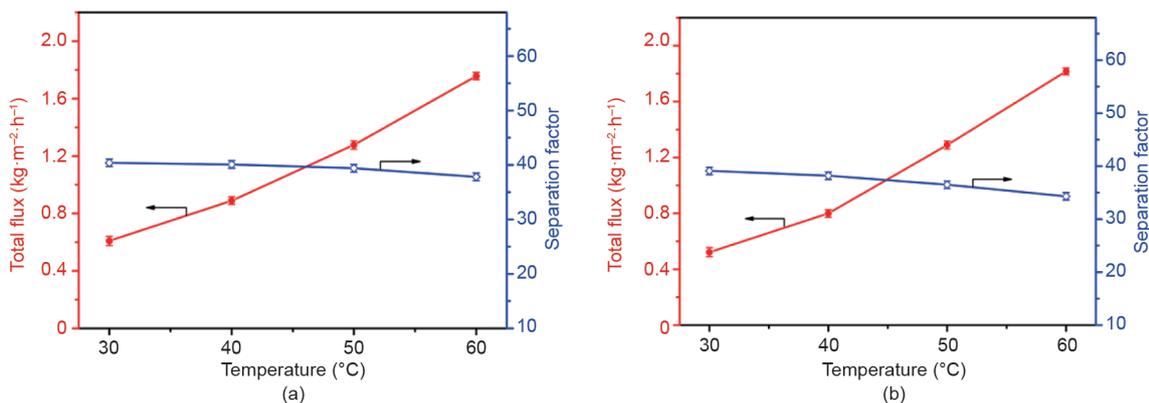


图11. PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的分离性能随进料温度的变化。(a) 单通道;(b) 多通道。进料条件: 1 wt% 正丁醇/水。

浓度下的溶胀。因此，分离因子在较高的进料温度下几乎没有损失，而在较高的进料浓度下出现轻微下降。总体而言，这种分离性能随进料温度的变化关系对于实际应用是十分有利的，因为只需提高进料温度，即可显著提升PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的分离性能。

3.2.3. 长期稳定性

对于实际的渗透气应用，膜在长期运行过程中的稳定性也是关键性的评估标准。如图12所示，在超过100~200 h的连续运行过程中，我们的PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的总通量和分离因子均保持稳定。在此实验中，由于PDMS材料的弹性结构，在高速错流和高真空下的膜可能会剥离、扭曲甚至断裂。然而，得益于陶瓷中空纤维载体的刚性结构，复合膜在这种恶劣环境下仍显示出优异的机械稳定性。同时，PDMS在中空纤维孔道中的适度孔渗在聚合物和陶瓷载体之间形成了良好的过渡层，得到薄而无缺陷的PDMS膜层紧密黏附在陶瓷中空纤维内表面，这也有助于复合膜的高稳定性能[17,19]。

3.3. 分离性能比较

表1对比了文献中的分离性能。目前，用于丁醇回收的疏水膜包括：PDMS、PEBA、PTMSP、液膜以及无机沸石、二氧化硅和陶瓷膜。薄的分离层通常获得高通量。其中，PDMS因其制备简便、性能良好稳定成为具有代表性的膜材料。与报道的聚合物膜和无机膜相比，我们的PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜表现出优异的丁醇/水分离性能，同时实现了高的通量和分离因子。与我们课题组之前的工作相比[10]，在具有

更高选择性的前提下，陶瓷中空纤维载体比陶瓷管式载体贡献出更高的通量[19]。结合高装填密度和易于制备的优点，高性能PDMS/中空纤维复合内膜在应用中显示出巨大潜力。与外表面制备的聚合物膜相比，PDMS/中空纤维复合内膜可有效避免物理损伤。我们未来的工作将聚焦如何优化用于内表面涂覆聚合物的中空纤维载体的传质阻力，以实现与中空纤维复合外膜一样高的通量。

此外，还比较了单通道和多通道中空纤维内表面PDMS复合膜的性质。一方面，两种类型的膜表现出相似的分性能：在60 °C下分离1 wt%丁醇/水时，分离总通量约为 $1800 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ，分离因子为35~38（表1）。该结果证实了我们的涂覆/错流方法在中空纤维载体内表面制备PDMS膜的普适性。表1中所示的单通道复合内膜的性能是通过在组件中装填一根纤维评估得到的。我们也在组件中装填了四根单通道纤维，得到的渗透气性能与装填一根单通道纤维的组件几乎相同。由于PDMS分离层涂覆在纤维内表面，分离过程中进料液流过纤维的内表面，不容易受到组件中纤维装填形式的影响。只要在纤维渗透侧提供足够的真空度（本工作就是如此），则在装填有一根或四根单通道纤维的组件中获得类似分离性能是合理的。另一方面，在具有相同PDMS膜面积的理想装填形式时，多通道中空纤维（如本文的四通道）提供的装填密度比单通道中空纤维高74% [图13 (a)]。此外，相较于单通道纤维，多通道结构显著增强了中空纤维复合膜的机械性能：四通道陶瓷中空纤维支撑的PDMS复合膜可承受4.5倍断裂载荷[图13 (b)]。总之，本文提出的PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜在放大制备和实际应用中具有巨大潜力，有望成为

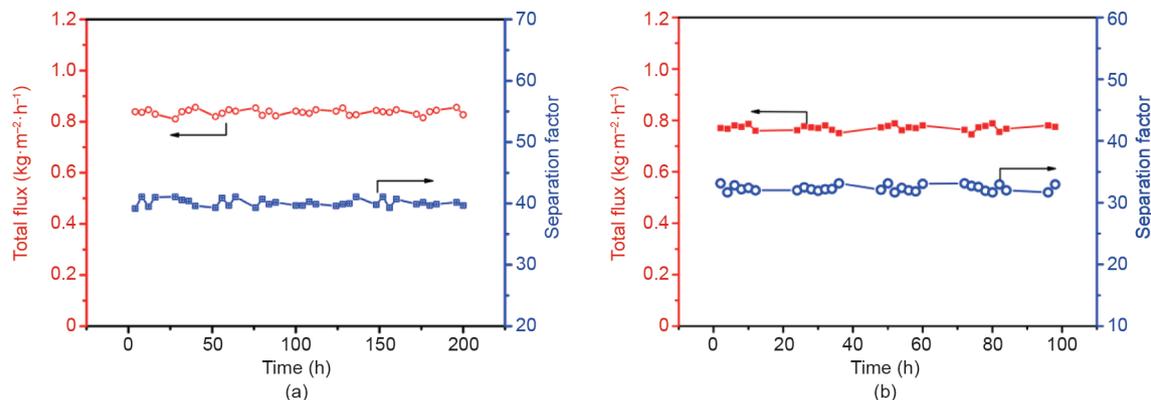


图12. PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜的长期稳定性。(a) 单通道;(b) 多通道。进料条件: 40 °C, 1 wt%正丁醇/水。

表1 现有渗透气化膜分离1 wt%丁醇/水混合物的性能比较

Membrane	Temperature (°C)	Total flux ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Separation factor	References
PDMS ^a	78	84	44	[39]
PDMS/PEI/Brass	40	95	34	[40]
PDMS/PAN	42	1390	22	[7]
c-PDMS/BPPO ^b	40	220	35	[41]
PERVAP-1060 ^c	40	300	27	[42]
PERVAP-2200 ^c	33	33	10	[43]
PTMSP	25	60	52	[44]
PTMSP	23	32	12	[45]
Trioctylamine liquid ^d	55	84	240	[46]
Ge-ZSM-5 ^b	30	20	19	[47]
Hydrophobic ceramic	35	2900	2	[48]
Silylated silica ^b	30	1060	11	[49]
PDMS/ceramic tube	40	457	26	[10]
Outer-surface PDMS/ceramic HF (single-channel)	40	1282	43	[19]
Inner surface PDMS/ ceramic HF (single-channel)	40	839	40	This work
Inner surface PDMS/ ceramic HF (single-channel)	60	1750	38	This work
Inner surface PDMS/ ceramic HF (multi-channels)	60	1810	35	This work

BPPO: brominated polyphenylene oxide; PEI: polyether imide; PAN: polyacrylonitrile.

^a Feed: $9.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ butanol, $2.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ acetone, $0.25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ethanol, $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ acetic acid, $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ butyric acid, 0.8 wt% acetone, 0.5 wt% ethanol.

^b Feed: 5 wt% *n*-butanol.

^c GFT PDMS membrane.

^d Feed: 1.5 wt% butanol.

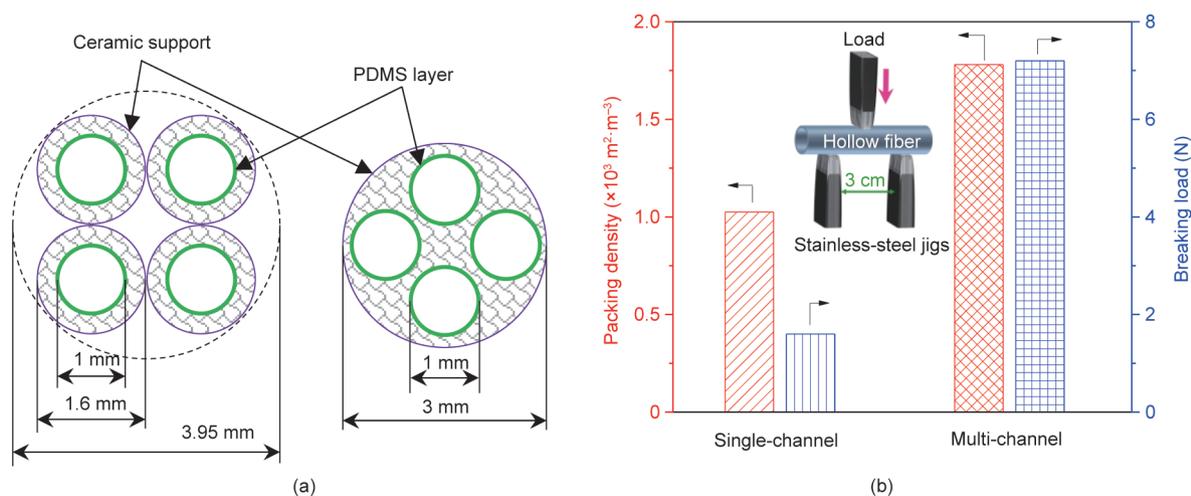


图13. 单通道和多通道中空纤维PDMS复合内膜对比。(a) 具有相同PDMS膜面积的理想装填方式的断面示意图, 其中分别需要四根纤维单通道中空纤维和一根四通道中空纤维;(b) 使用(a)中设计的理想膜组件构型计算装填密度, 并通过三点法测量断裂载荷, 插图为测量示意图。

生物丁醇回收和有机化合物富集应用中有前景的渗透气化膜。

4. 结论

本文提出了涂覆/错流方法, 在陶瓷中空纤维内表面成功制备PDMS复合膜。以优化的PDMS浓度(10 wt%)

和涂覆时间(60 s)制备了薄且无缺陷的膜层。制备出的单通道和多通道中空纤维支撑的PDMS膜在60 °C下1 wt%正丁醇/水混合物中表现出约 $1800 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 的高通量和35~38的分离因子。基于易安装和高装填密度的独特优势, 高性能PDMS/陶瓷中空纤维复合内膜有望成为生物燃料和有机物生产工业过程中有竞争力的分离膜。此外, 本文提出的用于中空纤维内表面涂覆聚合

物的涂覆/错流方法，为开发先进膜材料、吸附剂和复合材料开辟了一条新途径。

致谢

感谢国家重点基础研究计划（2017YFB0602500）、国家自然科学基金（No. 21776125、21490585、51861135203）、教育部创新研究团队计划（IRT17R54）和江苏省优势学科（TAPP）项目的资助。

Compliance with ethics guidelines

Ziye Dong, Haipeng Zhu, Yingting Hang, Gongping Liu, and Wanqin Jin declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- Shao P, Huang RYM. Polymeric membrane pervaporation. *J Membr Sci* 2007;287(2):162–79.
- Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—a review. *J Membr Sci* 2004;241(1):1–21.
- Wang Y, Goh SH, Chung TS, Na P. Polyamide-imide/polyetherimide dual-layer hollow fiber membranes for pervaporation dehydration of C₁–C₄ alcohols. *J Membr Sci* 2009;326(1):222–33.
- Macedonio F, Drioli E. Membrane engineering for green process engineering. *Engineering* 2017;3(3):290–8.
- Wu H, Zhang XF, Xu D, Li B, Jiang ZY. Enhancing the interfacial stability and solvent-resistant property of PDMS/PES composite membrane by introducing a bifunctional aminosilane. *J Membr Sci* 2009;337(1–2):61–9.
- Vankelecom IJF, Moermans B, Verschuere G, Jacobs PA. Intrusion of PDMS top layers in porous supports. *J Membr Sci* 1999;158(1–2):289–97.
- Niemistö J, Kujawski W, Keiski RL. Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions. *J Membr Sci* 2013;434:55–64.
- Liu G, Wei W, Jin W, Xu N. Polymer/ceramic composite membranes and their application in pervaporation process. *Chin J Chem Eng* 2012;20(1):62–70.
- Xiangli F, Chen Y, Jin W, Xu N. Polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite membrane with high flux for pervaporation of ethanol–water mixtures. *Ind Eng Chem Res* 2007;46(7):2224–30.
- Liu G, Hou D, Wei W, Xiangli F, Jin W. Pervaporation separation of butanol–water mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membrane. *Chin J Chem Eng* 2011;19(1):40–4.
- Liu G, Xiangli F, Wei W, Liu S, Jin W. Improved performance of PDMS/ceramic composite pervaporation membranes by ZSM-5 homogeneously dispersed in PDMS via a surface graft/coating approach. *Chem Eng J* 2011;174(2–3):495–503.
- Liu G, Wei W, Jin W. Pervaporation membranes for biobutanol production. *ACS Sustain Chem Eng* 2014;2(4):546–60.
- Zhu Y, Xia S, Liu G, Jin W. Preparation of ceramic-supported poly(vinyl alcohol)–chitosan composite membranes and their applications in pervaporation dehydration of organic/water mixtures. *J Membr Sci* 2010;349(1–2):341–8.
- Xu R, Liu G, Dong X, Jin W. Pervaporation separation of n-octane/thiophene mixtures using polydimethylsiloxane/ceramic composite membranes. *Desalination* 2010;258(1–3):106–11.
- Lv B, Liu G, Dong X, Wei W, Jin W. Novel reactive distillation–pervaporation coupled process for ethyl acetate production with water removal from reboiler and acetic acid recycle. *Ind Eng Chem Res* 2012;51(23):8079–86.
- Liu G, Wei W, Wu H, Dong X, Jiang M, Jin W. Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation-PV coupled process. *J Membr Sci* 2011;373(1–2):121–9.
- Wei W, Xia S, Liu G, Dong X, Jin W, Xu N. Effects of polydimethylsiloxane (PDMS) molecular weight on performance of PDMS/ceramic composite membranes. *J Membr Sci* 2011;375(1–2):334–44.
- Peng N, Widjojo N, Sukitpeneit P, Teoh MM, Lipscomb GG, Chung TS, et al. Evolution of polymeric hollow fibers as sustainable technologies: past, present, and future. *Prog Polym Sci* 2012;37(10):1401–24.
- Dong Z, Liu G, Liu S, Liu Z, Jin W. High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery. *J Membr Sci* 2014;450:38–47.
- Peters TA, Poeth CHS, Benes NE, Buijs HCWM, Vercauteren FF, Keurentjes JTF. Ceramic-supported thin PVA pervaporation membranes combining high flux and high selectivity; contradicting the flux-selectivity paradigm. *J Membr Sci* 2006;276(1–2):42–50.
- Li Y, Shen J, Guan K, Liu G, Zhou H, Jin W. PEBA/ceramic hollow fiber composite membrane for high-efficiency recovery of bio-butanol via pervaporation. *J Membr Sci* 2016;510:338–47.
- Liu D, Liu G, Meng L, Dong Z, Huang K, Jin W. Hollow fiber modules with ceramic-supported PDMS composite membranes for pervaporation recovery of bio-butanol. *Sep Purif Technol* 2015;146:24–32.
- Liu S, Teo WK, Tan X, Li K. Preparation of PDMS^{wt}-Al₂O₃ composite hollow fibre membranes for VOC recovery from waste gas streams. *Sep Purif Technol* 2005;46(1–2):110–7.
- Spruck M, Hofer G, Fili G, Gleinser D, Ruech A, Schmidt-Baldassari M, et al. Preparation and characterization of composite multichannel capillary membranes on the way to nanofiltration. *Desalination* 2013;314:28–33.
- Lai L, Shao J, Ge Q, Wang Z, Yan Y. The preparation of zeolite NaA membranes on the inner surface of hollow fiber supports. *J Membr Sci* 2012;409–410:318–28.
- Huang K, Dong Z, Li Q, Jin W. Growth of a ZIF-8 membrane on the inner-surface of a ceramic hollow fiber via cycling precursors. *Chem Commun (Camb)* 2013;49(87):10326–8.
- Brown AJ, Brunelli NA, Eum K, Rashidi F, Johnson JR, Koros WJ, et al. Separation membranes. Interfacial microfluidic processing of metal-organic framework hollow fiber membranes. *Science* 2014;345(6192):72–5.
- Wang NX, Zhang GJ, Ji SL, Fan YQ. Dynamic layer-by-layer self-assembly of organic–inorganic composite hollow fiber membranes. *AIChE J* 2012;58(10):3176–82.
- Guo J, Zhang G, Wu W, Ji S, Qin Z, Liu Z. Dynamically formed inner skin hollow fiber polydimethylsiloxane/polysulfone composite membrane for alcohol permselective pervaporation. *Chem Eng J* 2010;158(3):558–65.
- Meng L, Guo H, Dong Z, Jiang H, Xing W, Jin W. Ceramic hollow fiber membrane distributor for heterogeneous catalysis: effects of membrane structure and operating conditions. *Chem Eng J* 2013;223:356–63.
- Tan X, Liu S, Li K. Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes. *J Membr Sci* 2001;188(1):87–95.
- Hang Y, Liu G, Huang K, Jin W. Mechanical properties and interfacial adhesion of composite membranes probed by *in-situ* nano-indentation/scratch technique. *J Membr Sci* 2015;494:205–15.
- Kingsbury BFK, Li K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. *J Membr Sci* 2009;328(1–2):134–40.
- Kosaraju PB, Sirkar KK. Interfacially polymerized thin film composite membranes on microporous polypropylene supports for solvent-resistant nanofiltration. *J Membr Sci* 2008;321(2):155–61.
- Wei W, Xia S, Liu G, Gu X, Jin W, Xu N. Interfacial adhesion between polymer separation layer and ceramic support for composite membrane. *AIChE J* 2010;56(6):1584–92.
- Wijmans JG, Athayde AL, Daniels R, Ly JH, Kamaruddin HD, Pinnau I. The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation. *J Membr Sci* 1996;109(1):135–46.
- Bai Y, Dong L, Lin J, Zhu Y, Zhang C, Gu J, et al. High performance polydimethylsiloxane pervaporative membranes with hyperbranched polysiloxane as a crosslinker for separation of n-butanol from water. *RSC Adv* 2015;5(65):52759–68.
- Fouad EA, Feng X. Pervaporative separation of n-butanol from dilute aqueous solutions using silicalite-filled poly(dimethyl siloxane) membranes. *J Membr Sci* 2009;339(1–2):120–5.
- Qureshi N, Meagher MM, Huang J, Hutkins RW. Acetone butanol ethanol (ABE) recovery by pervaporation using silicalite–silicone composite membrane from fed-batch reactor of *Clostridium acetobutylicum*. *J Membr Sci* 2001;187(1–2):93–102.
- Li SY, Srivastava R, Parnas RS. Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane. *J Membr Sci* 2010;363(1–2):287–94.
- Liu W, Ji SL, Guo HX, Gao J, Qin ZP. *In situ* cross-linked-PDMS/BPPO membrane for the recovery of butanol by pervaporation. *J Appl Polym Sci* 2014;131(6):40004.
- Jonquères A, Fane A. Filled and unfilled composite GFT PDMS membranes for the recovery of butanols from dilute aqueous solutions: influence of alcohol polarity. *J Membr Sci* 1997;125(2):245–55.
- El-Zanati E, Abdel-Hakim E, El-Ardi O, Fahmy M. Modeling and simulation of butanol separation from aqueous solutions using pervaporation. *J Membr Sci* 2006;280(1–2):278–83.
- Fadeev AG, Selinskaya YA, Kelley SS, Meagher MM, Litvinova EG, Khotimsky VS, et al. Extraction of butanol from aqueous solutions by pervaporation through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *J Membr Sci* 2001;186(2):205–17.
- Liu F, Liu L, Feng X. Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute

- aqueous solutions by pervaporation. *Sep Purif Technol* 2005;42(3):273–82.
- [46] Thongsukmak A, Sirkar KK. Pervaporation membranes highly selective for solvents present in fermentation broths. *J Membr Sci* 2007;302(1–2): 45–58.
- [47] Li SG, Tuan VA, Falconer JL, Noble RD. Properties and separation performance of Ge-ZSM-5 membranes. *Microporous Mesoporous Mater* 2003;58 (2):137–54.
- [48] Kujawa J, Cerneaux S, Kujawski W. Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes. *J Membr Sci* 2015;474:11–9.
- [49] Kim HJ, Brunelli NA, Brown AJ, Jang KS, Kim WG, Rashidi F, et al. Silylated mesoporous silica membranes on polymeric hollow fiber supports: synthesis and permeation properties. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6(20):17877–86.