

绿色溶剂制备 ZIF-8/PDMS 混合基质膜 及其优先透醇性能研究

李张安^{1,2}, 王丰恺^{1,2}, 沈梦鑫^{1,2}, 李杰^{1,2}, 王乃鑫^{1,2*}, 安全福^{1,2}

(1. 北京工业大学, 低碳循环再生全国重点实验室, 北京 100124;

2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 绿色催化与分离北京市重点实验室, 北京 100124)

摘要: 聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有优异的成膜性与疏水性能,在优先透醇的渗透汽化膜中常被用作分离层材料。然而,传统制备 PDMS 膜的方法中,常采用正庚烷作为溶剂来配制铸膜液,存在环境和安全风险。本研究致力于开发一种简便且绿色溶剂的 PDMS 复合膜制备新途径,通过 PDMS-交联剂分步旋涂技术,实现了绿色、环保的成膜过程。为进一步提升膜的分离性能,在交联剂中引入多孔金属有机框架颗粒(ZIF-8),进而制备出 ZIF-8/PDMS 混合基质膜,并应用于优先透醇的渗透汽化分离过程。结果表明,在 60 °C 条件下,该混合基质膜对质量分数 5% 乙醇/水混合物具有较好的分离性能,渗透通量为 3.3 kg/(m² · h),分离因子为 9.5,并且在 96 h 的连续运行中展现出良好的稳定性。本研究不仅为 PDMS 混合基质膜的绿色制备开辟了新路径,也为渗透汽化膜分离技术的可持续发展提供了有力支撑。

关键词: 优先透醇膜; PDMS; 绿色溶剂; ZIF-8; 渗透汽化膜

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0053-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.006

化石燃料的过度开发与利用导致碳排放量急剧攀升,进而引发气候变化等一系列严峻的环境问题。在此背景下,碳中和已成为全球能源转型与可持续发展的核心方向。生物质燃料如生物乙醇和丁醇作为化石燃料的绿色替代品,不仅契合碳中和目标,而且展现出广阔的工业应用前景。生物燃料的生产主要依赖于发酵工艺,而发酵过程中产物的抑制作用显著降低了生产效率,因此亟需实现生物醇的原位高效提取。传统的分离方法如蒸馏、吸附、萃取等操作流程较为繁琐,而且成本较高,在一定程度上限制

了其大规模推广应用。渗透汽化膜分离技术具有高效、节能、过程简单、易于控制等优势^[1-3],适用于恒沸、共沸体系的分离,能够实现连续操作、且易于与其他工艺耦合,在生物醇的原位提取领域展现出较大的应用潜力^[4-9]。

膜材料是渗透汽化的核心,对于优先透醇的渗透汽化膜,通常选用具备疏水性、低极性以及低表面能特性的高分子材料^[10-16],如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚醚酰胺嵌段共聚物(PEBAX)等^[17]。其中,PDMS以其高柔性、易成膜性、优异疏水性以及

收稿日期: 2025-12-02; 修改稿收到日期: 2026-01-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(22478012)

第一作者简介: 李张安(2000-),男,北京人,硕士研究生,研究方向为优先透醇渗透汽化膜分离技术。* 通讯作者, E-mail: wangnx@bjut.edu.cn

引用本文: 李张安,王丰恺,沈梦鑫,等. 绿色溶剂制备 ZIF-8/PDMS 混合基质膜及其优先透醇性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 53-64.

Citation: Li Z G, Wang F K, Shen M X, *et al.* Green solvent preparation of ZIF-8/PDMS mixed matrix membrane and its preferential alcohol permeation performance[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2026, 46(3): 53-64.

强稳定性等显著特点^[18-20],成为优先透醇渗透汽化膜的常用材料。然而,传统 PDMS 膜制备过程中常采用有机溶剂来溶解或稀释聚合物,随后通过溶剂挥发成膜,这一过程对生态环境和人类健康构成潜在威胁。目前,已有研究报道了化学气相沉积、等离子体处理等绿色制备方法^[21-23],但存在能耗高、经济性差的问题,且在聚合物基膜上难以制备出大面积、无缺陷的分离膜。在众多膜制备方法中,旋涂法具有操作简便、成本低廉等优势。该方法所制备的膜不仅均匀性良好,而且分离层较薄,特别是对于 PDMS 等黏性液体展现出了良好的适配性,因此可用于 PDMS 复合膜的制备。

PDMS 膜的自由体积相对较小^[24],导致其渗透通量较低,进而限制了膜分离性能的进一步提升。为克服这一难题,在 PDMS 材料中掺杂纳米粒子成为一种有效策略,它能够改变分离层的传质通道,同时降低组分渗透过程中的传质阻力。金属有机框架(MOF),尤其是沸石咪唑酸盐框架(ZIF)这一亚类,在渗透汽化领域受到了广泛关注。ZIF 由过渡金属阳离子与咪唑酸盐阴离子通过配位键连接而成,形成具有类沸石结构的四面体框架^[25]。ZIF 材料具有高孔隙率、高自由体积分数以及良好相容性等优势^[26-28]。相较于多孔硅^[29-30]、沸石^[31-33]以及共轭微孔聚合物(CMPs)等传统多孔材料^[34],ZIF 中的有机配体官能团不仅提供了适宜的柔性孔道以促进分子扩散,而且其疏水性孔结构为醇分子提供了优异的吸附性能。因此,由 ZIF 粒子与 PDMS 制备的混合基质膜,兼具了有机膜与无机膜的优点,从而展现出优异的渗透汽化分离性能与稳定性^[35],在优先透醇方面具有广阔的前景。

本研究采用低黏度乙烯基 PDMS 作为分离层材料,通过分步旋涂工艺在聚砜(PSf)超滤基膜表面构建分离层,经热交联处理后,成功制备出 PDMS 渗透汽化膜。此外,将沸石咪唑酸盐框架-8(ZIF-8)纳米粒子通过物理共混方式均匀分散于交联剂体系,采用分步旋涂法获得具有纳米复合结构的混合基质膜。通过系统调控交联剂浓度与纳米粒子负载量等关键参数,优化膜分离性能,并对膜材料的微观形貌与化学结构进行了解析。

1 实验部分

1.1 材料

乙酸锌(二水合物)、二甲基咪唑(Hmim)由默

克 Sigma-Aldrich 生化科技公司提供;乙烯基 PDMS(970 mPa·s)、聚甲基氢硅氧烷(PMHS, 70 mPa·s)购自麦克林生化科技有限公司;铂(0)-1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(PT-2000)由强生科学有限公司提供;甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇和乙酸乙酯均由天津富晨化学试剂有限公司提供;聚砜(PSf)超滤膜(US020)由中科瑞阳膜技术有限公司提供。

1.2 ZIF-8 粒子的制备

称取 1.50 g 乙酸锌二水合物 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,将其充分溶解于 25 mL 去离子水中配制成溶液;另取 5.30 g 二甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$),同样溶解于 25 mL 去离子水中制成溶液。在室温条件下,将两溶液置于快速搅拌器中混合,持续搅拌 1 min 后,可观察到混合溶液由无色迅速转变为白色悬浊液。随后,将该白色悬浊液置于室温环境中静置陈化 2 h,使晶体充分生长,使用离心机以 9 000 r/min 的转速对悬浊液进行离心分离 10 min,收集得到湿沉淀。用去离子水对湿沉淀进行多次洗涤以去除杂质,最后将洗涤后的产物置于烘箱中,于适宜温度下过夜干燥,最终获得目标产物。本研究通过系统调控 ZIF-8 合成过程中反应溶剂的水/甲醇质量比(10:0、1:9、2:8、3:7、4:6),成功制备出五种不同粒径的 ZIF-8 纳米颗粒(标记为 Z1~Z5)。

1.3 PDMS 膜的制备

采用分层旋涂工艺制备 PDMS 复合膜,具体操作如下:首先将适量 PMHS 与无水乙醇按比例混合,经 10 min 磁力搅拌配制成均匀溶液,随后加入铂系催化剂并缓慢搅拌 5 min,形成交联剂/催化剂/无水乙醇三元混合体系。选用聚砜超滤膜作为复合膜基膜材料,将其固定于精密涂布工作台。实验过程中,先移取 1 500 μL 的乙烯基 PDMS 均匀铺展于基膜表面,以设定转速旋涂 60 s 形成预涂层;继而取 1 500 μL PMHS 混合液进行二次铺展,同转速旋涂 60 s 构建交联层。将双层旋涂膜置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温烘箱中热处理,通过乙烯基-PDMS 链与 PMHS 分子间的硅氢加成反应实现化学交联,最终获得结构完整的 PDMS 复合膜。该工艺通过精确控制旋涂参数与交联条件,确保了膜层厚度均匀性和界面结合强度。

1.4 ZIF-8/PDMS 膜的制备

ZIF-8/PDMS 复合膜的制备工艺与 PDMS 膜的制备流程相似,但在纳米粒子掺杂环节进行了优

化设计。具体操作如下:首先将 ZIF-8 粉末与无水乙醇按预设质量比(如 1:50~1:200)精确称量后混合,通过 2 h 超声处理实现纳米粒子的初步分散,再经 1 h 机械搅拌形成均匀稳定的 ZIF-8 乙醇悬浮液。随后向该分散体系中依次加入 PMHS 交联剂和铂系催化剂,通过 30 min 持续搅拌确保各组分充分混合,最终制得 ZIF-8/交联剂/催化剂/无水乙醇复合溶液。在膜制备阶段,采用分步旋涂工艺如图 1 所示:先于 PSf 超滤基膜表面旋涂乙烯基 PDMS 预涂层,再覆盖含 ZIF-8 的交联剂混合液,每层旋涂参数均控制在设定转速下持续 60 s。将双层结构膜置于 80 °C 烘箱中进行 2 h 热交联处理,通过硅氢加成反应使 PDMS 链段与 PMHS 交联剂形成三维网络结构,同时实现 ZIF-8 纳米粒子在聚合物基体中的均匀锚定,最终获得 ZIF-8/PDMS 复合膜。该工艺通过精确控制纳米粒子分散、旋涂参数及交联条件,有效保障了复合膜的微观结构均匀性和分离性能。

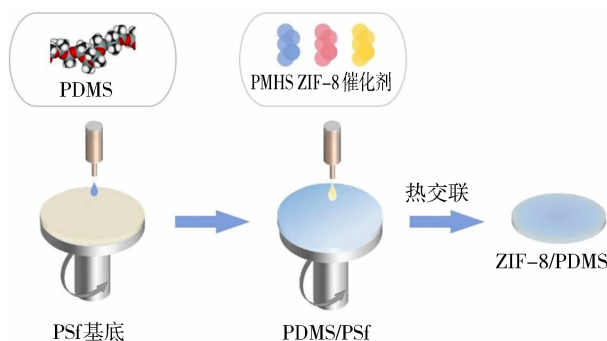


图 1 ZIF-8/PDMS 膜的制备过程示意图

Fig. 1 Preparation diagram of ZIF-8/PDMS mix matrix membrane

1.5 分析与表征

采用扫描电子显微镜(SEM)和能量色散 X 射线能谱(EDS)(日立 SU-8020,日本)对膜的表面和截面形貌进行表征。用纳米压痕测试(DSI, Ti980, 布鲁克公司)分析膜的截面厚度。采用原子力显微镜(AFM, Multimode 8, 布鲁克公司)分析膜的表面粗糙度(算术平均粗糙度, R_a)。为了评估膜的表面疏水性,采用 CA 分析仪(OCA 20, Data Physics)检测了静态的水和乙醇接触角。用 VERTEX-70 光谱仪(布鲁克公司)获得膜的傅里叶变换红外光谱(FTIR, 400~4 000 cm^{-1})。用低场核磁共振仪(LF-NMR, 纽迈公司)在 35 °C 下研究了高分子链的交联密度。根据交联链、悬尾链和自由链在膜结构中

横向弛豫时间峰值位置的不同,分析总结了关于自由体积趋势和交联密度的信息。根据弛豫时间的不同,弛豫谱可以分为三个区域。区域 I 涉及乙烯基-PDMS 交联链,区域 II 涉及乙烯基 PDMS 悬尾链,区域 III 涉及自由移动的乙烯基 PDMS 链。计算交联密度(D)的公式如式(1):

$$D = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3} \quad (1)$$

式中: A_1 、 A_2 和 A_3 分别表示低场核磁共振谱中 I 区、II 区和 III 区的面积。

1.6 性能测试

在实验室自主搭建的错流式渗透汽化装置上开展膜分离性能评价,有效面积为 3.14 cm^2 。以质量分数 5% 乙醇/水混合液为进料体系,在 60 °C 操作温度、8.7~20.3 L/h 进料流量及低于 200 Pa 渗透侧压力条件下运行,系统启动后需稳定 30 min,以确保操作参数恒定;渗透侧蒸气通过液氮冷阱冷凝收集,采用精密电子天平称量收集瓶质量变化计算渗透通量,同时使用岛津 GC-2018 型气相色谱仪对进料液和透过液中乙醇/水含量进行定量分析,每个样品重复测试三次取平均值,最终通过式(2)和式(3)分别计算渗透通量 [$J, \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$] 与分离因子(β):

$$J = \frac{W}{A \times t} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{Y_i \times (1 - X_i)}{X_i \times (1 - Y_i)} \quad (3)$$

式中: W 表示在 t (h) 内收集的渗透液的总质量, kg; A 表示膜的有效面积, m^2 ; X_i 和 Y_i 分别是进料侧和渗透侧的乙醇质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8 粒子与复合膜的表征

如图 2 所示,基于 SEM 图片的粒径统计分析表明,随着甲醇质量占比的增加,ZIF-8 颗粒的平均粒径呈现显著的递减趋势。当反应溶剂为纯水体系时,ZIF-8 纳米颗粒的粒径为 1 021 nm[图 2(a)];当甲醇质量分数达到 60% 时,ZIF-8 纳米颗粒的粒径减小为 293 nm[图 2(e)]。这种粒径调控现象可归因于溶剂性质对晶体成核-生长动力学的双重影响:一方面,甲醇的弱极性特征降低了前驱体在混合溶剂中的溶解度,促使体系过饱和度提升,从而加速成核速率;另一方面,甲醇相对较弱的配位能力减缓了金属离子与有机配体间的反应速率,导致生长过

程受到抑制。这种成核速率远大于生长速率的条件,最终诱导形成大量小尺寸纳米颗粒。此外,随着

甲醇比例的升高,ZIF-8 颗粒的规则十二面体特征逐渐弱化,颗粒均一性显著提升。

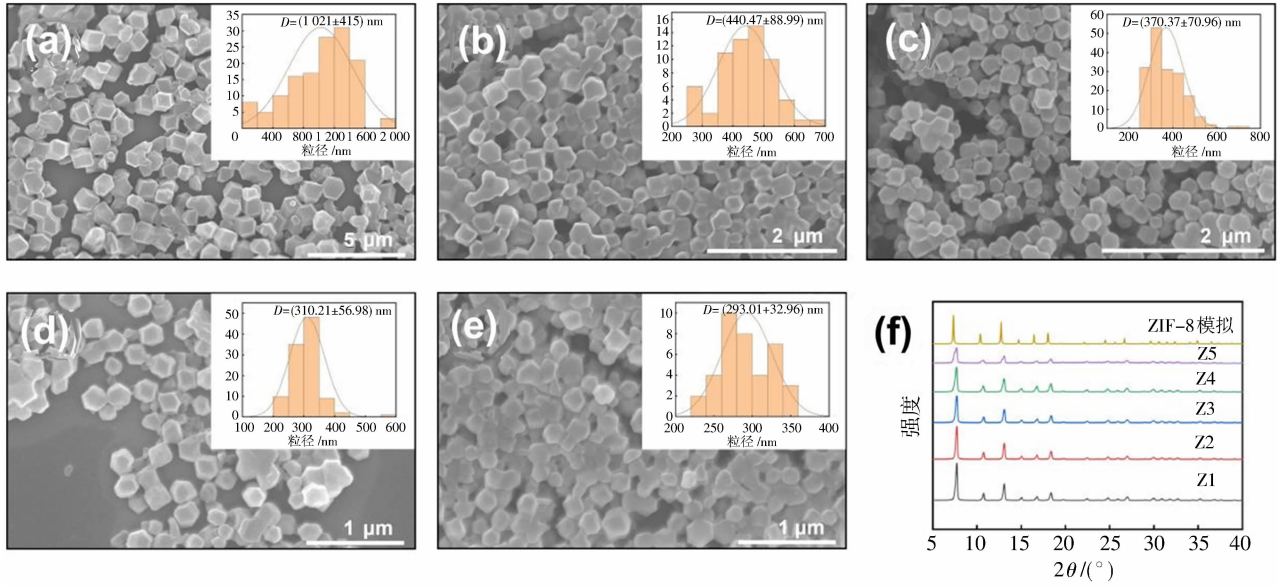


图 2 ZIF-8 颗粒的 SEM 图谱以及粒径分布图:ZIF-8(1 021 nm)(a)、ZIF-8(440 nm)(b)、ZIF-8(370 nm)(c)、ZIF-8(310 nm)(d)、ZIF-8(293 nm)(e);ZIF-8 纳米颗粒的 XRD 图谱(f)

Fig. 2 SEM images and size distribution of ZIF-8 particles; ZIF-8 (1 021 nm) (a), ZIF-8 (440 nm) (b), ZIF-8 (370 nm) (c), ZIF-8 (310 nm) (d), ZIF-8 (293 nm) (e); XRD patterns of ZIF-8 particles (f)

为验证 ZIF-8 纳米粒子的成功合成及结构特性,采用 XRD 对不同溶剂比例下制备的 ZIF-8 样品进行表征。如图 2(f)所示,所制备纳米颗粒的 XRD 图谱与 ZIF-8 标准卡片的衍射峰位置高度吻合,证实了常温溶剂热法可有效合成 ZIF-8 晶体。其中, $2\theta=7.4^{\circ}$ 处的特征衍射峰对应 ZIF-8 的(110)晶面,随着反应溶剂中甲醇质量分数从 0%提升至 60%,该峰强度逐渐衰减,表明通过调控溶剂组成可精准控制 ZIF-8 晶体的结晶度。

本研究通过分层旋涂工艺制备了 PDMS 复合膜,并系统考察了交联剂 PMHS 浓度对分离层微观结构的影响。制备过程主要包含两个关键环节:一是聚合物 PDMS 与交联剂 PMHS 在旋涂过程中的铺展行为调控;二是聚合物网络的交联固化与孔道结构形成过程。实验发现,PMHS 浓度对交联反应动力学具有显著调控作用,进而影响膜材料的最终交联密度。通过 FTIR 对不同 PMHS 质量分数下膜的化学结构进行表征,如图 3 所示。结果显示:位

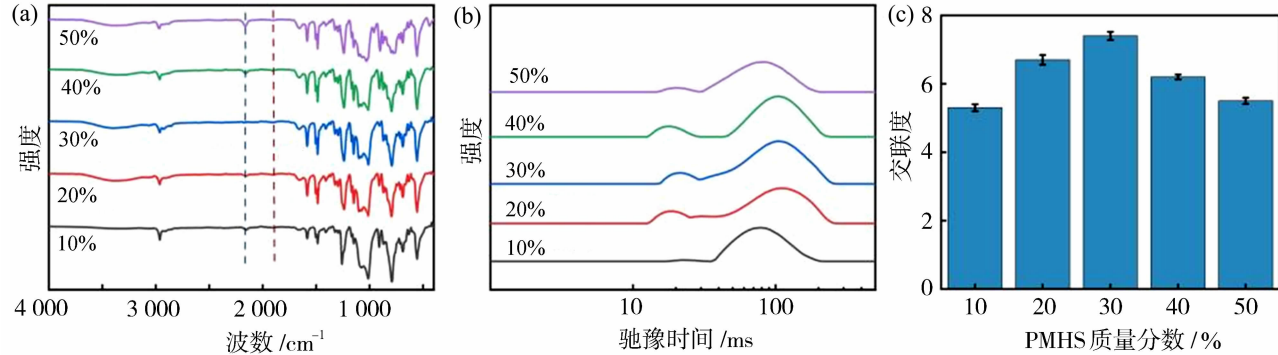


图 3 PDMS/PSf 的结构表征:不同 PMHS 质量分数膜的红外谱图(a);不同 PMHS 质量分数时膜的低场核磁谱图(b);不同 PMHS 质量分数时膜的交联密度(c)

Fig. 3 Structural characterization of PDMS/PSf composite membranes; FTIR spectra (a), LF-NMR spectra (b), and crosslinking-degree (c) of composite membrane with varying PMHS concentration

于 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,140\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰分别对应乙烯基 PDMS 中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 PMHS 中的 $\text{Si}-\text{H}$ 键。当 PMHS 质量分数由 10% 逐步提升至 30% 时,这两个特征峰的强度均呈现明显减弱趋势,表明 $\text{Si}-\text{H}$ 键与 $\text{C}=\text{C}$ 双键发生了有效的加成交联反应。然而,当 PMHS 质量分数进一步增至 50% 时, $\text{Si}-\text{H}$ 键的特征峰强度反而显著增强,这归因于过高的交联剂浓度导致部分 $\text{Si}-\text{H}$ 基团未能参与反应而残留。结合图 3(c) 的交联密度分析可知,在 PMHS 质量分数为 10%~30% 范围内,随着质量分数升高,交联反应进行得更充分,形成的三维网络结构更加致密,膜材料的交联密度随之增大。但当质量分数超过 30% 后,过多的交联位点反而阻碍了致密网络的形成,导致交联密度出现下降。

分别采用 EDS 与纳米压痕对分离层厚度进行

表征,如图 4(a) 所示,通过 EDS 线扫描技术,以 PDMS 中的特征元素 Si 与 PSf 基膜中的 S 元素作为标识,构建元素分布深度曲线。结果显示,Si 元素信号强度在扫描深度约 $1.0\sim 1.2\text{ }\mu\text{m}$ 处出现显著衰减,并与 S 元素信号强度曲线渐趋重合,据此估算 PDMS 渗入基膜形成的过渡层厚度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。纳米压痕实验采用恒载荷模式,通过分析载荷-位移曲线[图 4(b)]确定膜层厚度。当压头达到最大载荷时,位移曲线出现明显平台区,该转折点对应的压入深度即为膜层厚度,测量值约为 $1.2\text{ }\mu\text{m}$,与 EDS 结果吻合。进一步通过 SEM 对比分析[图 4(c)、4(d)]发现,PSf 基膜存在明显微孔结构,而 PDMS 复合膜孔隙密度显著降低,表明 PDMS 聚合物渗入基膜孔道并形成分离层。通过测量复合膜截面至最近孔隙边缘的距离,获得渗孔厚度约为 846 nm 。

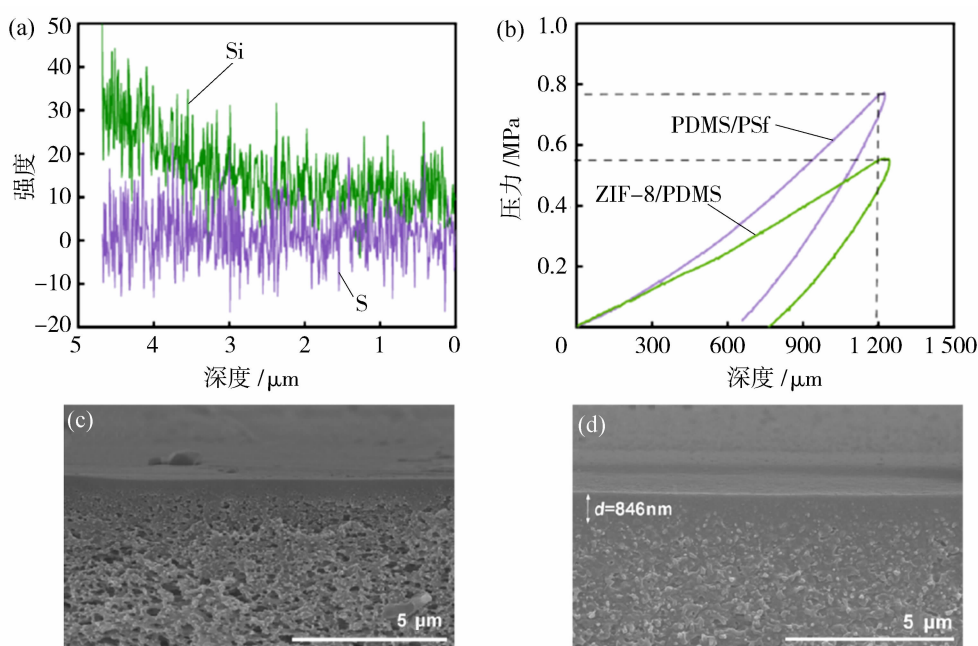


图4 PDMS/PSf膜的结构表征:PDMS/PSf膜的EDS线扫描图(a);PDMS/PSf膜的纳米压痕图(b); PSf基膜的截面电镜图(c);PDMS/PSf膜的截面电镜图(d)

Fig. 4 Structural characterization of PDMS/PSf composite membranes: EDS line scan of PDMS/PSf (a); DSI image of PDMS/PSf (b); SEM cross-section image of PSf substrate (c); SEM cross-section image of PDMS/PSf (d)

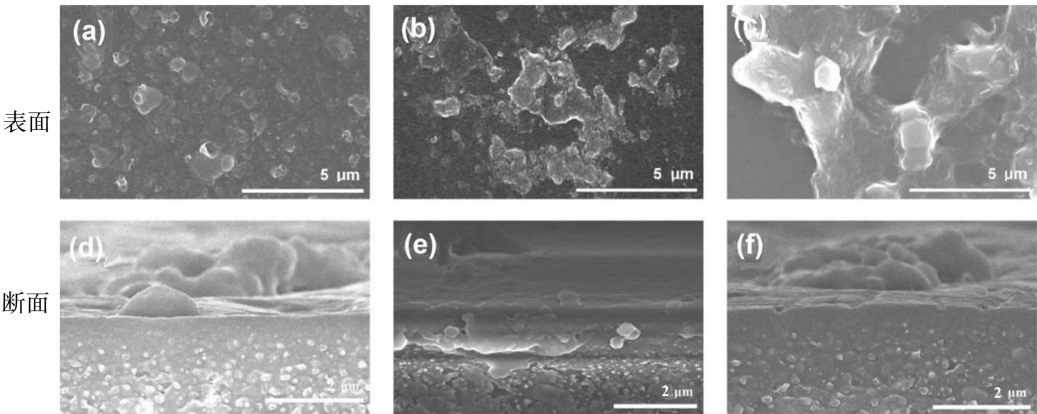
在完成纯 PDMS 膜制备工艺优化后,本研究通过向交联剂体系中引入 ZIF-8 纳米粒子,成功制备了 ZIF-8/PDMS 混合基质膜。通过系统调控 ZIF-8 粒子的尺寸参数($300\sim 1\,000\text{ nm}$),实现了对膜微观结构的精准控制(负载量 0.5%)。不同粒径 ZIF-8 在相同质量掺杂条件下呈现出显著差异的体积填充效应。小粒径 ZIF-8 因单颗粒体积

较小,在等质量掺杂时实际填充数量大幅增加,导致体系内粒子间碰撞概率显著提升。SEM 结果表明,随着 ZIF-8 粒径减小,膜表面团聚现象呈现加剧趋势(图 5)。

ZIF-8 纳米粒子与 PDMS 基体间的相互作用显著影响混合基质膜的交联密度及表面润湿性能。如图 6 所示,ZIF-8 的引入使膜材料的交联密度与

疏水性均得到明显提升,且这种提升效果与 ZIF-8 粒径密切相关。当采用 1 μm 粒径的 ZIF-8 时,膜表面呈现少量褶皱,与突起粒子间的团聚不明显,大颗粒相对均匀地分散于 PDMS 基体中,通过界面相互作用有效吸附交联剂分子,形成局部交联增强区域,从而限制 PDMS 分子链的运动,使交联密度显著提高;ZIF 的加入可在 PDMS 表面构筑微纳复合粗糙结构,增加疏水位点,共同提升了膜的疏水性

能,水接触角明显增大。然而,当 ZIF-8 粒径减小至纳米尺度时,团聚现象加剧,粒子与 PDMS 基体间的界面结合变差,形成大量空隙和弱边界层,导致膜内部出现缺陷,交联密度随之下降;严重的团聚还造成表面 ZIF-8 分布不均,形成过大且不均匀的微结构,化学不均匀性增加,这些都不利于维持膜的疏水性,表观接触角减小。综合考虑,后续研究选用尺寸为 1 μm 的 ZIF-8 粒子作为填料。



(a)Z1(1 020 nm), (b)Z2(440 nm), (c)Z5(290 nm), (d)Z1(1 020 nm), (e)Z2(440 nm), (f)Z5(290 nm)

图 5 不同粒子粒径(负载量 0.5%)下 ZIF-8/PDMS 的表面[(a)~(c)]和断面形貌[(d)~(f)]

Fig. 5 Surface [(a)~(c)] and cross section [(d)~(f)] morphology of ZIF-8/PDMS membrane with varying particle size (loading 5%)

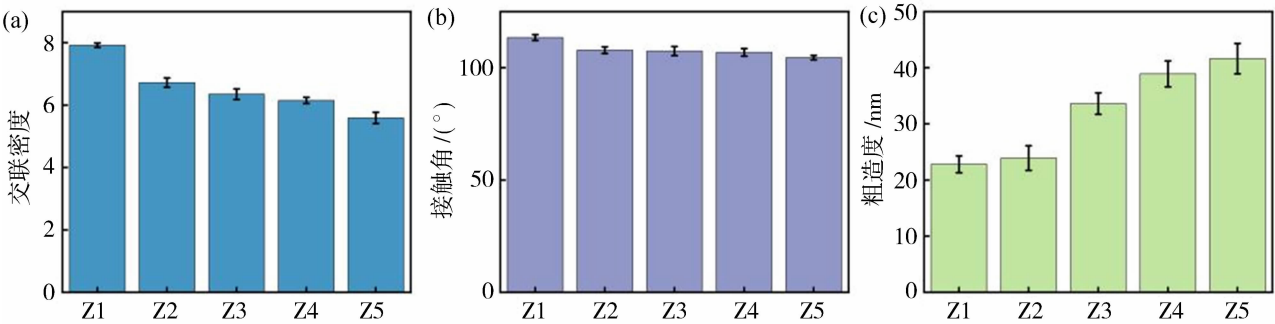


图 6 ZIF-8/PDMS 的结构:不同粒子粒径 ZIF-8/PDMS 的交联密度(a);不同粒子粒径 ZIF-8/PDMS 的接触角(b);不同粒子粒径 ZIF-8/PDMS 的表面粗糙度(c)

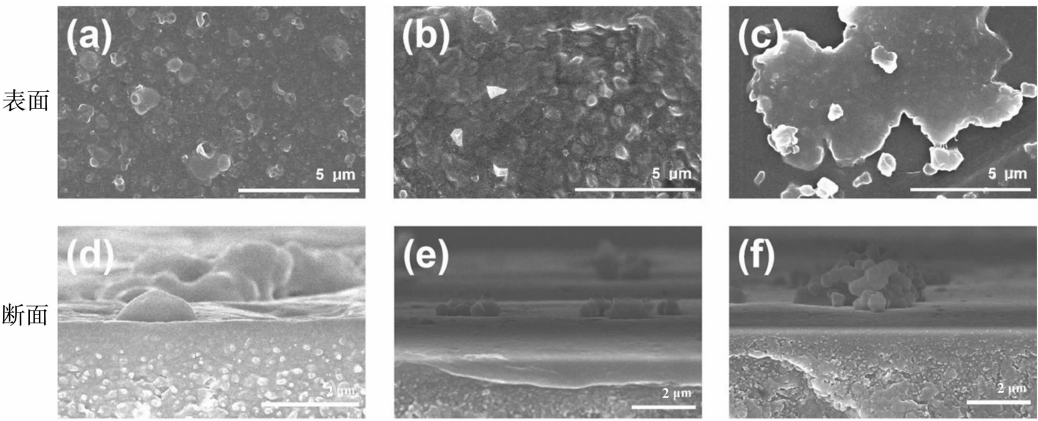
Fig. 6 Structural characterization of ZIF-8/PDMS: crosslinking-degree of ZIF-8/PDMS with varying particle size (a); contact angle of ZIF-8/PDMS with varying particle size (b); roughness of ZIF-8/PDMS with varying particle size (c)

ZIF-8 的掺入量可以影响膜结构,如图 7 所示。随着负载量的上升,ZIF-8 团聚现象更加明显,膜表面的粒子数量明显增多。由图 8 可以看出,随着负载量升高,粒子与 PDMS 基体的界面结合变差,存在大量的空隙和弱边界层,造成膜内部的缺陷,导致交联密度下降。更多团聚导致膜表面 ZIF-8 分布

不均,使得疏水性降低,表观接触角下降,膜的表面粗糙度提升。

2.2 PDMS 膜与 ZIF-8/PDMS 膜的渗透汽化性能

系统研究了制膜工艺参数对 PDMS 膜分离性能的影响规律。首先考察了旋涂转速对膜性能的影响[图 9(a)]:当转速从 1 000 r/min 提升至 3 000 r/min



负载量: 0.5%(a) ;2.0%(b) ;4.0% (c) ;0.5% (d) ;2.0% (e) ;4.0%(f)

图 7 不同负载量下 ZIF-8/PDMS 的表面[(a)~(c)]和断面[(d)~(f)]形貌

Fig. 7 surface [(a)~(c)] and cross section [(d)~(f)] morphology of ZIF-8/PDMS membrane with varying particle loadings

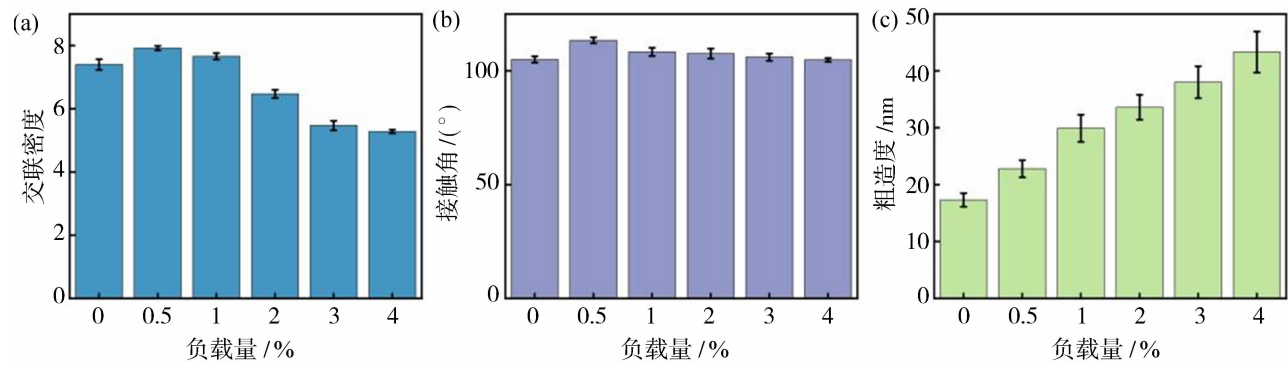


图 8 不同粒子负载量 ZIF-8/PDMS 的交联密度(a);接触角(b);表面粗糙度(c)

Fig. 8 Crosslinking-degree (a), contact angle (b) and roughness (c) of ZIF-8/PDMS with varying particle loadings

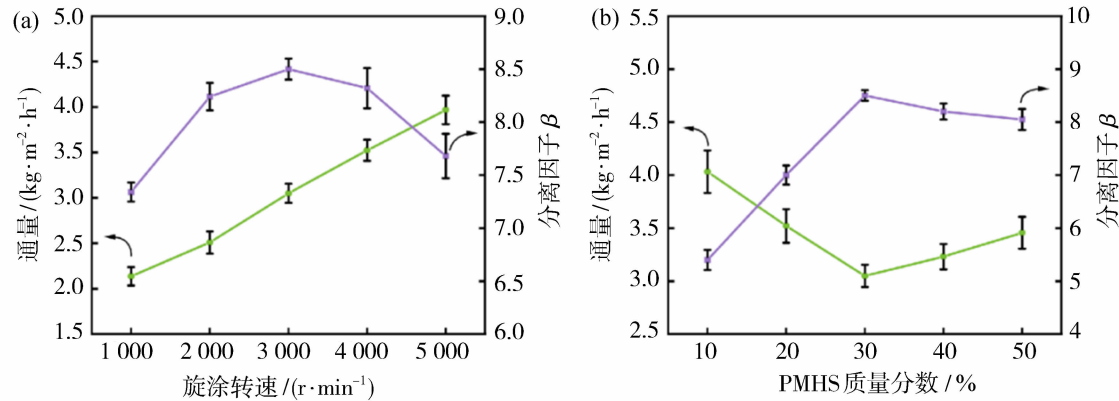


图 9 旋涂转速(交联剂质量分数 30 %)(a)和交联剂质量分数(旋涂转速 3 000 r/min)(b)对 PDMS 复合膜渗透汽化性能的影响

Fig. 9 Pervaporation performance of PDMS/PSf with varying spin-coating speed (PMHS mass fraction 30%) (a) and cross-linking agent concentration (rotational speed 3 000 r/min) (b)

时,膜的渗透通量由 $2.14 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增至 $2.95 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子从 7.3 提高至 8.5。此阶段转速提升显著改善了膜层均匀性,通过减薄膜厚度有效降低了传质阻力,在提升渗透通量的同时优化了分离选择性。当转速继续增至 $5\,000 \text{ r}/\text{min}$ 时,虽然膜的渗透通量进一步提高至 $3.96 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子却降至 7.8,这是由于过高转速导致表面分离层产生缺陷,破坏了乙醇/水体系的分离选择性。

进一步研究了交联剂浓度对膜性能的影响[图 9(b)]。当交联剂质量分数从 10% 增至 30% 时,膜渗透通量由 $4.03 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低至 $2.95 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子则从 5.4 提升至 8.5。该阶段交联密度增加使膜层疏水性增强,虽然增大了传质阻力,但是显著提升了分离选择性。而当交联剂质量分数继续增至 50% 时,膜通量提高至 $3.35 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子却降至 8.03。这归因于过度交联导致网络结构复杂度降低,交联位点分布不均,反而削弱了膜层的疏水性和分离效率。最终,膜的最佳制备条件确定为 PMHS 质量分数 30%,旋涂转速 $3\,000 \text{ r}/\text{min}$ 。

在纯膜的最佳制备条件基础上,对不同制备条

件下 ZIF-8/PDMS 复合膜的性能进行了测试,如图 10 所示。由图 10(a)可以看出,随着 ZIF-8 粒径的减小,膜通量从 $3.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 逐步提升至 $4.2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子则由 9.5 显著下降至 7.7。结合膜结构表征分析发现,粒径减小导致粒子团聚现象加剧,与 PDMS 基质的相容性变差,进而引起膜交联密度降低、疏水性减弱,并产生物理缺陷,这些因素共同导致分离性能的劣化。进一步考察了 ZIF-8 负载量的影响[图 10(b)],当 ZIF-8 负载量从 0.5% 提升至 3% 时,膜通量由 $3.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增至 $5.0 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子从 9.5 降至 7.3;而当 ZIF-8 负载量继续增至 4% 时,通量略微回落至 $4.8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,分离因子进一步降至 6.6。在 0.5%~3% 区间内,ZIF-8 负载量增加使膜表面粗糙度增大、交联密度降低且缺陷增多,从而促进了通量的提升但牺牲了分离选择性;当 ZIF-8 负载量超过 3% 后,膜内粒子堆积导致传质通道曲折化,虽部分抵消了通量的增长趋势,但因交联密度持续降低、疏水性显著减弱,ZIF-8 负载量增加同时引入了少量纳米填料与有机基质间的界面缺陷,使分离因子呈现下降趋势。最终确定 ZIF-8 最佳粒子尺寸为 $1\,020 \text{ nm}$,最佳负载量为 0.5%。

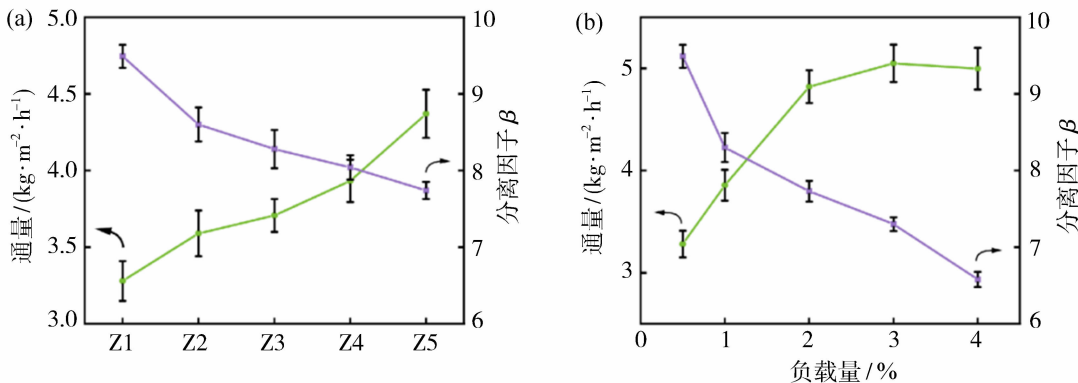


图 10 颗粒粒径(负载量 0.5%)(a)和负载量(粒径 1 020 nm)(b)对 ZIF-8/PDMS 复合膜分离性能的影响

Fig. 10 Pervaporation performance of ZIF-8/PDMS with particle size (loading 0.5%) (a) and particle loading (particle size 1 020 nm) (b)

系统考察了不同操作条件对 PDMS 及 ZIF-8/PDMS 膜分离性能的影响规律。如图 11(a)所示,当进料液中乙醇的质量分数由 1% 提升至 9% 时,PDMS/PSf 膜通量从 $2.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 增加至 $3.93 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这主要归因于膜两侧浓度梯度增大强化了传质。然而随着乙醇浓度升高,在渗透汽化过程中,过高浓度乙醇有可能引起混合基质膜的溶胀,

造成较大的自由体积以及机械强度的降低,从而导致分离因子从 10.8 显著降至 8.6。在此基础上考察了操作温度的影响,如图 11(b)所示。当进料液温度从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,膜通量由 $2.31 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 提升至 $3.64 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这源于原料液饱和蒸汽压升高带来的传质驱动力增强;分离因子则先从 7.5 提高至 9.5($30\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$),随后在 $60\sim 70$

℃区间降至 8.7,表明过高的操作温度会引发膜的过度溶胀,导致选择性下降与通量增加。因此,确定膜最佳工作温度条件为 60℃。

进料流量对膜性能的调控作用具有双重性[图 11(c)],当流量从 8.7 L/h 增至 20.3 L/h 时,分离因子先由 8.1 提升至 9.5 后降至 7.9,通量则从 2.8 kg/(m²·h)持续增至 4.1 kg/(m²·h)。适度的流量增加可有效削弱浓差极化效应,同步提升选择性与通量;但当流量超过 20.3 L/h 时,可能对选择性层造成机械损伤,导致分离性能劣化。因此,膜的最佳工作流速条件确定为 14.5 L/h。在以上最优操作条件下,对膜稳定性与普适性方面进行研究[图 12(a)],ZIF-8/PDMS 膜在 96 h 连续运行测试中展现出优异的操作稳定性,其分离性能波动幅度小于 3%。进一步拓展至多元有机溶剂体系[图 12(b)]测试表明,该膜对乙醇、异丙醇、正丁醇及乙酸乙酯/水体系的分离因子均保持在 8.2~9.5 范围内,通量达 3.8~4.6 kg/(m²·h)。对比了本工作与国内外其他文献[图 12(c)],结果表明,本研究制备的分离

膜与部分采用有机溶剂制备的膜表现基本相当。鉴于本制备方法具有绿色环保、操作便捷的显著优势,对于优先透醇渗透汽化膜的制备而言,具有一定的指导价值和借鉴意义。

3 结论

本研究通过分步法制备了绿色溶剂型 PDMS 复合膜,并进一步将 ZIF-8 纳米粒子与交联剂共混,构建出具有优异分离性能的 ZIF-8/PDMS 混合基质膜。SEM 与 EDS 表征表明,该膜具有适宜的渗孔厚度,为物质传输提供了有效的传质通道;ZIF-8 粒子在聚合物基体中均匀分散的同时,通过界面相互作用促进了颗粒与 PDMS 的交联反应,显著提升了膜层的交联密度与表面疏水性。实验结果表明,所制备的 ZIF-8/PDMS 膜在渗透汽化分离中展现出优异性能:针对质量分数 5%乙醇/水体系,其渗透通量达 3.3 kg/(m²·h),分离因子为 9.5,并且在 96 h 内可以连续稳定运行。采用该策略可实现优先透醇膜的绿色制备,具有广阔应用前景。

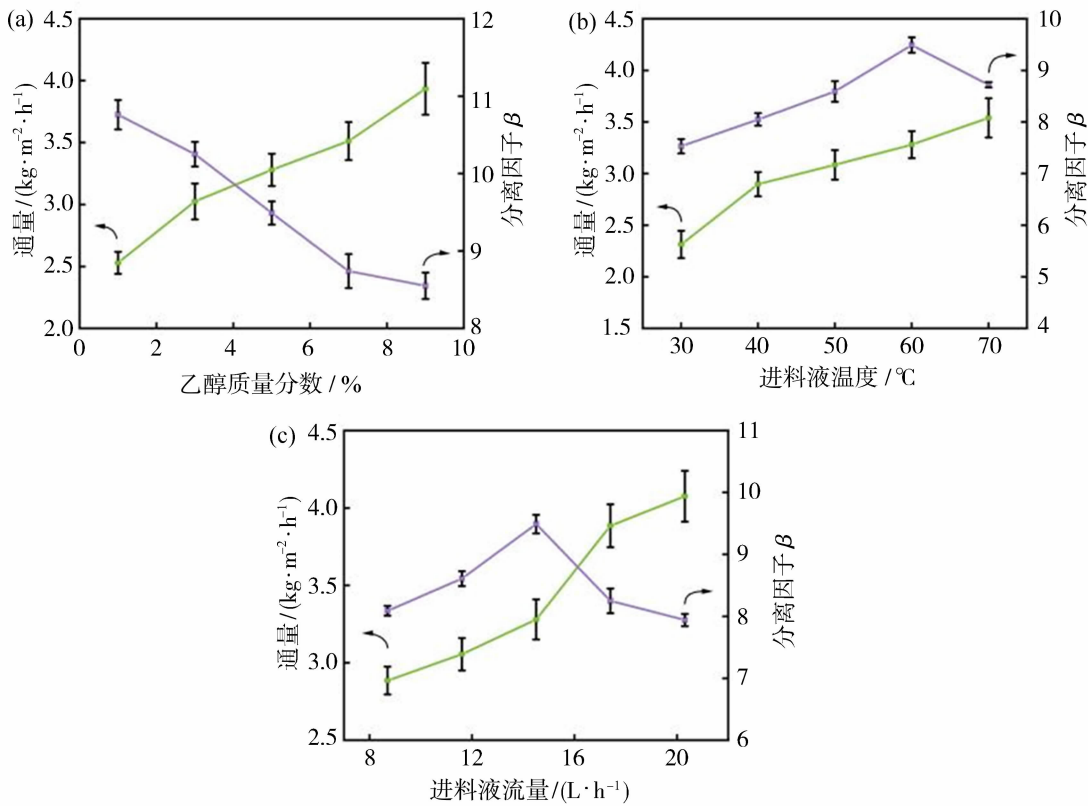


图 11 不同操作条件下 ZIF-8/PDMS 的性能:进料液中乙醇质量分数(60℃,14.5 L/h)(a);
进料液温度(14.5 L/h,5%)(b);进料液流量(60℃,5%)(c)

Fig. 11 Pervaporation performance of ZIF-8/PDMS with different feed concentration (60℃,14.5 L/h) (a),
feed temperature (14.5 L/h,5%) (b), and flow rate (60℃,5%) (c)

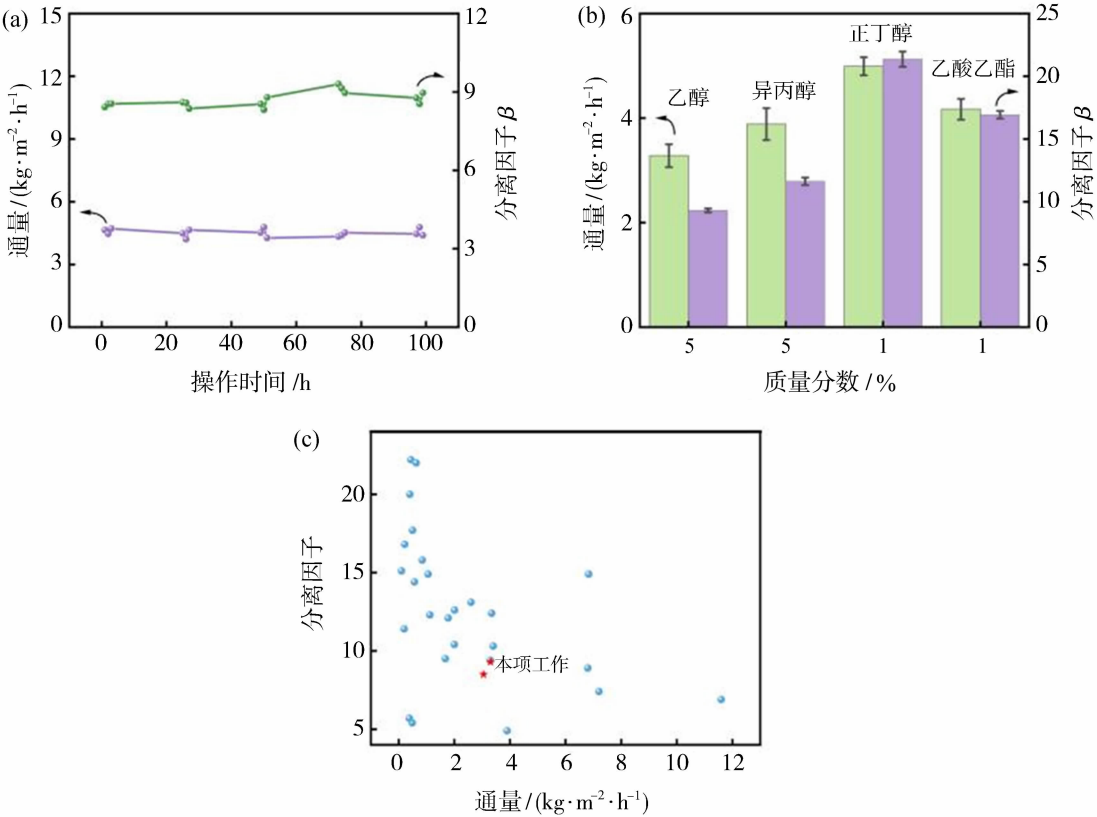


图 12 ZIF-8/PDMS 膜性能的稳定性 (a);ZIF-8/PDMS 膜对于不同体系的渗透汽化性能(b);
ZIF-8/PDMS 膜与文献的性能对比(60 ℃,5%,14.5 L/h)(c)

Fig. 12 Stability of ZIF-8/PDMS (a), pervaporation performance of ZIF-8/PDMS with varying feeds (b),
pervaporation performance of ZIF-8/PDMS with various membranes in literature (60 ℃,5%,14.5 L/h) (c)

参考文献:

[1] Cheng X Q, Wang Z X, Jiang X, *et al.* Towards sustainable ultrafast molecular-separation membranes: From conventional polymers to emerging materials [J]. *Prog Mater Sci*, 2018, 92: 83-93.

[2] Emirel S E, Li J, Hasan M M F. Membrane separation process design and intensification [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(19): 217-239.

[3] Liang B, He X, Hou J, *et al.* Membrane separation in organic liquid: Technologies, achievements, and opportunities [J]. *Adv Mater*, 2018, 31(45): 1-12.

[4] Li Y, Thomas E R, Molina M H, *et al.* Desalination by membrane pervaporation: A review [J]. *Desalination*, 2023, 547(45): 1-10.

[5] Zhou L, Li S, Chen L, *et al.* MOFs and COFs based pervaporation membranes for alcohols/water separation: A review [J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 330(45):1-9.

[6] 徐国强,余江,王康,等. 蒙脱石-聚二甲基硅氧烷复合膜制备及其乙醇/水分离性能[J]. *化工学报*, 2007, 58(2):391-395.

[7] 李杰,王乃鑫,纪树兰. 有机/无机杂化渗透汽化优先透醇膜研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(11): 2982-2990.

[8] 徐一鸣,别清峰,李云蹊,等. 有机聚合物渗透汽化膜研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(3):140-147.

[9] 张国军,王乃鑫,李杰,等. 乙烯基 PDMS/PSf 复合膜及其乙醇/水分离性能[J]. *膜科学与技术*, 2016, 36(4): 103-109.

[10] Zhang Z, Liu Y, Wei X, *et al.* Engineering antifouling membrane with surface segregation agents bearing crosslinked low surface energy segments [J]. *J Membr Sci*, 2024, 691(10): 1-10.

[11] Gan Z, Kong D, Yu Q, *et al.* Fabrication superhydrophobic composite membranes with hierarchical geometries and low-surface-energy modifications [J]. *Polymer*, 2020, 211(8): 1-12.

[12] Chen Y H, Chen G, Lee D J. Synthesis of low surface

- energy thin film of polyepichlorohydrin-triazole-ols [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 575: 52-63.
- [13] Ong Y K, Shi G M, Le N L, *et al.* Recent membrane development for pervaporation processes [J]. *Prog Polym Sci*, 2016, 57: 1-31.
- [14] Liu G, Jin W. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives [J]. *J Membr Sci*, 2021, 636: 119557.
- [15] Xu Y M, Tang Y P, Chung T S, *et al.* Polyarylethermembranes for dehydration of ethanol and methanol via pervaporation [J]. *Sep Purif Technol*, 2018, 193: 165-174.
- [16] 彭 莉, 吴政奇, 王博轩, 等. TMCS 修饰 MFI 分子筛膜的制备及乙醇/水分离稳定性的研究 [J]. *化工学报*, 2021, 72(1): 569-577.
- [17] Peng M, Vane L M, Liu S X. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation [J]. *J Hazard Mater*, 2003, 98(1/2/3): 69-80.
- [18] Qu Z T, Duan S Y, Li B B, *et al.* PDMS/PVDF microporous membrane with semi-interpenetrating polymer networks for vacuum membrane distillation [J]. *J Appl Polym Sci*, 2017, 135(8): 1-12.
- [19] Li J, Pan Y, Ji W, *et al.* High-flux corrugated PDMS composite membrane fabricated by using nanofiber substrate [J]. *J Membr Sci*, 2022, 64(8): 1-12.
- [20] Huang J, Hu Y, Bai Y, *et al.* Novel solar membrane distillation enabled by a PDMS/CNT/PVDF membrane with localized heating [J]. *Desalination*, 2020, 48(9): 1-10.
- [21] Huang G, Yang Q, Xu Q, *et al.* Polydimethylsiloxane coating for a palladium/MOF composite: Highly improved catalytic performance by surface hydrophobization [J]. *Angew Chem*, 2016, 55(26): 7505-7509.
- [22] Park E J, Cho Y K, Kim D H, *et al.* Hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS) coating of mesoporous silica and its use as a preconcentrating agent of gas analytes [J]. *Langmuir*, 2014, 30(34): 10256-10262.
- [23] Lin X, Zhang B, Yang Q, *et al.* Polydimethylsiloxane modified silica nanochannel membrane for hydrophobicity-based molecular filtration and detection [J]. *Anal Chem*, 2016, 88(15): 7821-7827.
- [24] Chang K S, Chung Y C, Yang T H, *et al.* Free volume and alcohol transport properties of PDMS membranes: Insights of nano-structure and interfacial affinity from molecular modeling [J]. *J Membr Sci*, 2012, 417/418: 11-30.
- [25] Rösler C, Aijaz A, Turner S, *et al.* Hollow Zn/Co zeolitic imidazolate framework (ZIF) and yolk-shell metal@Zn/Co ZIF nanostructures [J]. *Chem Eur J*, 2016, 22(10): 33-41.
- [26] Zhao H, Xing Z, Su S, *et al.* Recent advances in metal organic frame photocatalysts for environment and energy applications [J]. *Appl Mater Today*, 2020, 21(20): 1-11.
- [27] Liu X, Shan Y, Zhang S, *et al.* Application of metal organic framework in wastewater treatment [J]. *Green Energy Environ*, 2023, 8(3): 698-721.
- [28] Duan C, Yu Y, Xiao J, *et al.* Water-based routes for synthesis of metal-organic frameworks: A review [J]. *Sci China Mater*, 2020, 63(5): 67-85.
- [29] Peng P, Shi B, Lan Y. Preparation of PDMS-silica nanocomposite membranes with silane coupling for recovering ethanol by pervaporation [J]. *Sep Sci Technol*, 2011, 46(3): 420-427.
- [30] Sun D, Li B B, Xu Z L. Pervaporation of ethanol/water mixture by organophilic nano-silica filled PDMS composite membranes [J]. *Desalination*, 2013, 322: 159-166.
- [31] Kustov L. New horizons in zeolites and zeolite-like materials [J]. *Crystals*, 2020, 10(8): 42-47.
- [32] Offeman R D, Ludvik C N. Poisoning of mixed matrix membranes by fermentation components in pervaporation of ethanol [J]. *J Membr Sci*, 2011, 367(1/2): 288-295.
- [33] Zhan X, Lu J, Tan T T, *et al.* Mixed matrix membranes with HF acid etched ZSM-5 for ethanol/water separation: preparation and pervaporation performance [J]. *Appl Surf Sci*, 2012, 259: 547-556.
- [34] Song Y, Lan P C, Martin K, *et al.* Rational design of bifunctional conjugated microporous polymers [J]. *Nanoscale Adv*, 2021, 3(17): 481-506.
- [35] Dechnik J, Gascon J, Doonan C J, *et al.* Mixed-matrix-membranen [J]. *Angew Chem*, 2017, 129(32): 39-45.

Green solvent preparation of ZIF-8/PDMS mixed matrix membrane and its preferential alcohol permeation performance

LI Zhang'an^{1,2}, WANG Fengkai^{1,2}, SHEN Mengxin^{1,2},
LI Jie^{1,2}, WANG Naixin^{1,2}, AN Quanfu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Materials Low-Carbon Recycling, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Beijing Key Laboratory for Green Catalysis and Separation, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Polydimethylsiloxane (PDMS) exhibits excellent membrane-forming properties and hydrophobic characteristics, making it an ideal material for the separation layer in alcohol-preferential pervaporation membranes. However, traditional PDMS membrane preparation processes often rely on organic solvents such as *n*-heptane for dissolution, which contradicts the principles of green chemistry. This study aims to develop a facile and green solvent approach for the preparation of PDMS composite membranes. The preparation process achieves a green and environmentally friendly membrane-forming process through a stepwise spin-coating technique using PDMS-crosslinking agent. To further enhance the separation performance of the membrane, porous metal-organic framework particles (ZIF-8) were introduced into the crosslinking agent to prepare a ZIF-8/PDMS mixed matrix membrane, which was then applied to the alcohol-preferential pervaporation separation process. Experimental results showed that at 60 °C, the mixed matrix membrane exhibited excellent separation performance for a 5% ethanol/water mixture, with a permeation flux of 3.3 kg/(m² · h) and a separation factor of 9.5. Furthermore, the membrane demonstrated excellent stability during continuous testing for 96 hours. This study provides a new path for the green preparation of PDMS mixed matrix membranes and strong support for the sustainable development of pervaporation membrane separation technology.

Key words: preferential alcohol-permeable membrane; PDMS; green solvent; ZIF-8; pervaporation membrane

(上接第 52 页)

mechanism of fabrication parameters on pore structure remains unclear. In this study, polysulfone support membranes were prepared via the non solvent induced phase separation method. The effects of ambient humidity, coagulation bath composition and temperature, and non solvent additive in the casting solution on the pore structure were systematically investigated, followed by the preparation of polyamide composite membranes via interfacial polymerization. The results showed that when the water content in the casting solution was 1.0%, the composite membrane achieved a flux of 60.16 L/(m² · h) and a salt rejection of 99.7% when tested with 2 000 mg/L NaCl solution under 1.55 MPa. After 20 h of continuous operation at 5.86 MPa, the flux decline was only 16.9%, while the salt rejection remained stable. This study demonstrates that precise regulation of support membrane formation conditions can balance permeability and pressure resistance, providing a new route for designing high flux and high stability reverse osmosis membranes.

Key words: support layer; pore structure; porosity; polyamide; composite membrane