

优先透过有机物渗透汽化膜研究进展

周志辉, 赵尧*, 吴红丹

(武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430080)

摘要: 近年来, 膜分离技术被广泛应用于有机物的分离回收。渗透汽化能有效地分离共沸混合物、近沸混合物、异构体和热敏性化合物等有机物。渗透汽化以成本低、条件温和、设备简单、无污染等优点在有机物分离回收领域有着巨大优势, 可广泛地应用于工业生产。该文以优先透过有机物为主旨, 首先分析了材料对膜结构和特点的影响。其次综述了制备方法和改性方法对膜性能的影响。重点讨论了膜在有机混合物分离回收领域的应用。最后, 对目前渗透汽化技术所存在的问题做出了总结, 对未来的研究方向和研究思路进行了展望。指出未来优先透过有机物渗透汽化膜的研究应借助新的计算工具, 侧重于材料选择、制备方法和改性方法的改进。

关键词: 渗透汽化; 膜; 分离; 回收; 有机化合物

中图分类号: TQ028 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 08-1575-09

Research progress of organic permselective pervaporation membranes

ZHOU Zhihui, ZHAO Yao*, WU Hongdan

(College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430080, Hubei, China)

Abstract: In recent years, membrane separation technology has been widely used in the separation and recovery of organic compounds. Pervaporation can effectively separate azeotropic/near-azeotropic mixture, isomers, temperature-sensitive compounds and shows great application potential in the field of organic compounds recovery due to the advantages of low cost, mild conditions, simple equipment, and zero pollution. With focus on organic permselective pervaporation, influence of material characteristics on membrane structure and property was firstly analyzed followed by review on effects of preparation conditions and surface modifications on membrane performance, especially the performance in organic compounds recovery. At the end, existing problems in pervaporation technology were summarized and future research directions were prospected. It was recommended that future research of organic permselective pervaporation, with the help of new calculation tools, should focus on the improvements in material selection, preparation and modification processes.

Key words: pervaporation; membranes; separation; recovery; organic compounds

石油、化工、生物、制药、食品加工等行业的有机合成与分离、催化剂回收利用、有效成分的提取和分离纯化等都会用到大量有机溶剂^[1]。有机溶剂的分离回收和有效处理对工业的可持续发展和环境保护具有重要的实际意义。传统的有机溶液分离工艺如蒸馏、精馏、萃取等方法能耗较高, 代价较大^[2]。渗透汽化是一种将膜渗透和汽化相结合来分离液体混合物的膜分离技术, 具有设备简单、操作

条件温和、分离效率较高、能源需求低、易于工业放大等优点, 在分离领域有很大的发展空间。渗透汽化目前普遍使用溶解-扩散理论来描述渗透汽化膜分离原理: 通过膜层中液体混合物组分的吸附、溶解和扩散速率的差异来实现分离。图 1 为渗透汽化过程示意图。在膜两侧蒸汽压差推动下, 待分离组分被膜选择性吸附溶解, 并以不同的速度向膜内扩散, 于膜汽化侧解吸附, 从而实现混合物分离^[3]。

收稿日期: 2021-12-06; 定用日期: 2022-04-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211252

基金项目: 2020 年度湖北省教育厅科学技术研究计划指导性项目 (B2020019)

作者简介: 周志辉 (1980—), 男, 副教授。联系人: 赵尧 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: 406453077@qq.com。

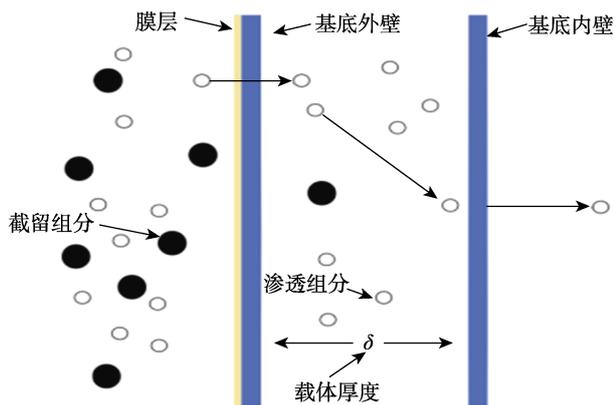


图 1 渗透汽化过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of pervaporation process

根据透过膜的组分性质不同, 渗透汽化膜可分为两种: 优先透水膜和优先透过有机物膜。其中, 优先透水膜通常应用于有机物脱水领域, 其相关机理及技术研究相对较为成熟^[4]; 优先透过有机物膜常应用于有机物提纯回收领域。一些简单成分如乙醇、丁醇等有机物的渗透汽化分离提纯目前已在工业生产中有了一定的应用。而其他有机物由于理化性质复杂、应用面窄、稳定性差等原因研究相对较少, 大多处于实验室研究阶段, 未能广泛应用于工业生产中。优先透过有机物渗透汽化膜在有机物分离提纯领域具有很大发展空间。

本文综述了优先透过有机物渗透汽化膜的种类、制备方法、改性手段及其应用, 同时对优先透过有机物渗透汽化膜未来的发展方向作出了展望。

1 优先透过有机物的渗透汽化膜材料

目前, 关于渗透汽化的研究比较广泛, 渗透汽化膜材料也有很多种类。常用的优先透过有机物的渗透汽化膜材料有: 无机膜如 Silicalite-1 (硅沸石) 膜、SiO₂ 膜等, 有机膜如聚二甲硅氧烷 (PDMS)、聚二乙烯基苯 (PDVB) 等聚合物膜, 以及有机-无机杂化膜如有机金属骨架 (MOFs) 基质膜等。

1.1 无机膜

优先透过有机物的无机渗透汽化膜有 Silicalite-1 沸石膜、Silicalite-2 沸石膜、ZSM 改性沸石膜、SiO₂ 膜等。其中, Silicalite-1 沸石膜在优先透过有机物方面较为常用。Silicalite-1 沸石膜结构单一, 具备较高的热稳定性和化学稳定性^[5-6], 且合成过程中不添加铝元素, 高硅铝比使其具有优良的疏水性和较低的离子交换能力的同时, 对有机分子具有较强吸附力。因此, Silicalite-1 沸石膜常用于有机溶液的渗透汽化分离提纯, 尤其在醇水分离方面应用较为广泛^[7]。

研究者们往往根据各自的实际需求选择不同的

合成方式。UENO 等^[8]采用二次生长法, 分别以二氧化硅管和氧化铝管为载体制备了 Silicalite-1 管状沸石膜, 并研究了四丙基铵 (TPA⁺) 浓度、碱度 (OH⁻) 和合成参数以及结晶时间对成膜效果的影响, 结果表明, TPA⁺/Si 物质的量比影响 Silicalite-1 沸石膜晶体轴取向和生长速率, 而 OH⁻/Si 物质的量比对 Silicalite-1 沸石膜的结晶度有很大影响。樊丽虹等^[9]使用原位水热法合成 Silicalite-1 沸石膜, 并比较了动态水热合成与静态水热合成对乙醇/水的分离效果。相较于静态水热合成, 动态水热合成获得的 Silicalite-1 沸石膜通量较小, 但分离效果较好。

Silicalite-1 沸石膜在渗透汽化分离有机物领域已有一定研究。HIETAHARJU 等^[10]发现, Silicalite-1 沸石膜在单一醇水混合溶液中对乙醇、丁醇表现出显著的选择性。但在碱性条件下, Silicalite-1 骨架上的 Si 原子易于析出形成硅羟基, 并与乙醇发生反应使膜孔径变窄, 从而影响 Silicalite-1 沸石膜的长期稳定性。WU 等^[11]使用聚多巴胺 (PDA) 对 Silicalite-1 沸石膜进行改性, 可有效消除硅羟基对分离效果的影响。同时 PDA 可以作为高效的分子连接剂, 有利于连续层的形成, 从而促进沸石膜的成核和生长, 提高膜的长期稳定性。

除 Silicalite-1 沸石膜以外, Silicalite-2 沸石膜、SiO₂ 膜、ZSM 改性沸石膜等在优先透过有机物方面也有一定的研究, 但优先透过有机物的无机渗透汽化膜的重复稳定性较差, 量产和工业化难度较大, 在实际生产技术和应用性能方面需要进一步研究和改进。

1.2 聚合物膜

聚合物膜是指由有机高分子聚合物为材料制成的薄膜, 疏水性是膜材料选择过程中需要考虑的重要因素之一^[12]。常用的聚合物膜材料有聚二甲硅氧烷 (PDMS)、嵌段聚醚聚酰胺 (PEBA) 等。

有机硅聚合物是指分子链中含有硅元素的聚合物, 其半无机、半有机的特殊分子结构使其具有疏水性^[13]。其中, PDMS 是最常见、研究最广泛、最具代表性的有机硅材料, 其他有机硅聚合物如聚甲基硅丙炔 (PTMSP) 在优先透过有机物方面也有应用^[14]。除有机硅聚合物以外, 嵌段聚醚聚酰胺 (PEBA)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、微孔聚合物 (PIMs) 等聚合物也可用于制备优先透过有机物的渗透汽化膜^[15-18]。

PDMS 机械性能较差, 通常需要进行改性。研究发现, 在 PDMS 膜中掺杂疏水化合物可以提高聚合物膜对有机物的选择性分离效果。HE 等^[19]制备了 PDVB/PDMS 复合膜, 系统地研究了膜的形态、表面化学和渗透汽化性能。PDVB/PDMS 膜在 PDMS 表面建立了分级粗糙度, 形成了水接触角大于 150°的

超疏水表面,且 PDVB 对乙醇也有优先吸附作用,该膜对乙醇表现出较高的选择分离性。LEÓN 等^[20]将疏水化合物 1-十二醇以不同浓度插入 PDMS 聚合物层,显著提高了聚合物膜对乙醇的选择性分离效果。

聚合物膜在优先透过有机物渗透汽化领域的研究主要集中在寻找新的膜材料和改进制备工艺,以提高渗透汽化膜的稳定性和分离效果。但目前适用于分离回收有机物的聚合物材料种类有限,综合性能不够优越。未来研究可集中于合成或探索具有高疏水性和自由体积大小的新材料,促进渗透汽化膜对有机物的高选择性和高渗透性。

1.3 有机-无机杂化膜

近年来,有机-无机杂化膜的研究越来越广泛,在有机基体中加入特定性能的无机填料可以提高杂化膜的选择性,或者增强膜的稳定性、耐热性、机械性能等。目前,常用的杂化膜有沸石-有机聚合物杂化膜、MOFs 基质膜等。

沸石-有机聚合物杂化膜通常是将具有较高的疏水性和特殊的传输通道的沸石加入 PDMS 基膜中,增强有机物在水中的扩散,利于有机物的吸附。ZHOU 等^[21]制备了 Silicalite-1/PDMS 沸石-杂化膜用于乙醇/水的渗透汽化分离,发现 Silicalite-1/PDMS 杂化膜渗透汽化分离性能主要取决于颗粒分散均匀度、沸石负载量、粒径大小等因素。

MOFs 基质膜是一种新型的晶体多孔填充材料,具有粒径小、孔结构多样、合成条件温和、与聚合物相容性好等优点^[22]。与沸石-有机聚合物杂化膜相比,MOFs 杂化膜在纳米填料的合成上具有明显优势,该纳米填料在聚合物基体中分散均匀、无界面空隙,因此膜层更薄。目前,以 ZIF-8 作为填料的研究相对较多,其他填料如 ZIF-7、ZIF-71、ZIF-91、UiO-66、MIL-53、MAF-6 等也有一定研究^[23-28]。

WANG 等^[29]制备了具有纳米尺寸层次结构的 MCM-41@ZIF-8/PDMS 杂化膜用于乙醇/水的分离提纯,MCM-41 微粒和 ZIF-8 纳米粒子构成的明确层次结构增强了杂化膜表面的疏水性,同时有效提高了杂化膜的渗透通量和分离系数。该方法可能为制备优先透过有机物渗透汽化膜开辟了一条新途径。

其他杂化膜填料如二维共价有机框架(COF-LZU1)也有一定研究。WU 等^[30]制备了 COF-LZU1/PDMS 杂化膜用于正丁醇/水的渗透汽化分离。COF-LZU1 和 PDMS 有良好的相容性,其多孔结构为杂化膜提供了直扩散通道,有利于正丁醇的吸附,从而提高了杂化膜对正丁醇的选择性。

目前用于优先透过有机物的有机-无机杂化膜大都处于实验室研究阶段,未能应用于工业生产,研究者们需要寻找孔径更合适、稳定性更好的有机-

无机杂化膜。随着有机-无机杂化膜材料的多样化,研究具有明确层次结构的新型杂化膜材料有着广阔的前景。

2 优先透过有机物膜材料的制备方法

2.1 水热合成法

水热合成法广泛应用于优先透过有机物的无机沸石膜制备,分为原位水热合成法和二次水热合成法。原位水热合成法用硅源、铝源、碱和水配制合成液,在反应釜中高温($>150\text{ }^{\circ}\text{C}$)加热一定时间,依靠高温高压进行晶化反应,从而在载体表面形成沸石膜。该方法简单易操作,但合成的沸石膜受载体孔径分布影响较大,膜层的连续性和均匀性较差。二次水热合成法先在载体表面负载一层连续均匀的晶种,后续步骤与原位水热合成法一致。图 2 为二次水热合成法流程示意图。相较原位水热合成法,二次水热合成法可有效降低载体孔径分布对成膜的不利影响,且具有合成时间短、膜层薄、重复性高等优势。二次水热合成法已成为制备沸石膜普遍使用的方法,可用于制备 ZSM-5、ZSM-11、Silicalite-1 和 Silicalite-2 等。

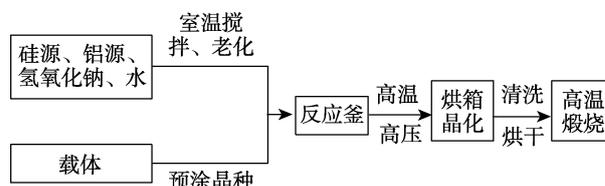


图 2 二次水热合成法流程示意图

Fig. 2 Flow chart of secondary hydrothermal synthesis

UENO 等^[31]采用二次水热合成法制备了以氧化铝为载体的 Silicalite-1 管状渗透汽化膜,并研究了晶种负载量对乙酸/水混合物渗透汽化分离效果的影响。在水热合成过程中,适量的晶种层可有效抑制氧化铝载体中铝原子的析出,提高膜层硅铝比,进而增加膜层疏水性,改善分离效果,若晶种层太厚则会抑制渗透通量。

水热合成法制备的沸石膜稳定性和耐腐蚀性好、孔径大小及分布可控,但韧性较低、成膜性较差,需要对水热合成方法进行改进以提高制膜效率。此外目前常用的无机载体孔隙率较高,需填充载体的大孔隙后,才可获得较为理想的渗透汽化膜。寻找更合适的无机载体也是促进沸石膜发展的有效途径。

2.2 溶液浇铸法

溶液浇铸法是制备聚合物膜最常见的方法。先将聚合物和添加剂溶于溶剂中混匀,然后将混合液流延到一个干净的平板上形成有孔或无孔单层膜,经反复多次流延涂覆形成多层膜,最后通过加热蒸发

或相转化法去除溶剂即可。图 3 为溶液浇铸法制备 PDMS 聚合物膜的流程图。

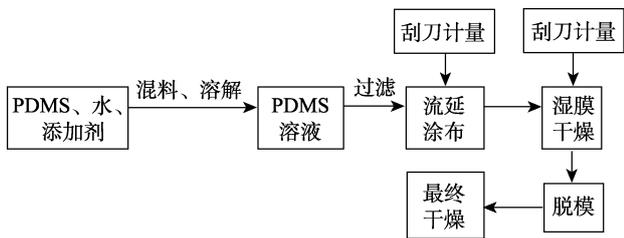


图 3 溶液浇铸法制备 PDMS 聚合物膜流程图
Fig. 3 Flow chart of PDMS polymer film prepared by solution casting

MAO 等^[32]使用溶液浇铸法制备了 ZIF-8/PDMS 混合基质膜 (MMMs), 该膜相较纯 PDMS 膜具有更好的疏水性、热稳定性和对乙醇的选择性。对于混合基质膜来说, 将 MOFs、ZIFs、沸石和石墨烯等填料添加到聚合物溶液的过程中, 需要使用搅拌或超声防止填料的聚集和团聚。

溶液浇铸法具有操作简便、膜厚度可控、膜层均匀等优点。但该方法需要根据聚合物和添加物的性质选择合适的溶剂, 且溶液浇铸法只适用于平面膜的制备, 难以应用于管状膜的制备。

2.3 溶液涂层法

溶液涂层法即在微孔基质膜、支撑层平板膜、中空纤维或管状膜支撑层上涂覆一层薄的选择性膜层。溶液涂层法通常使用脱脂棉将制备好的膜溶液均匀涂覆在载体表面, 并选择合适的方法进行干燥, 重复涂覆和干燥过程若干次即可成膜。图 4 为聚丙烯腈 (PAN) 涂覆膜制备流程图。DING 等^[33]采用溶液涂层法将壳聚糖 (CS) 和透明质酸 (HA) 依次涂覆在聚丙烯腈 (PAN) 载体层上制备了选择性膜层, 基于 CS 较高的扩散选择性和 HA 较高的吸附选择性, HA/CS/PAN 膜兼具了二者的特点, 与单层的 CS/PAN 膜或 HA/PAN 膜相比, HA/CS/PAN 具有更好的分离效果。

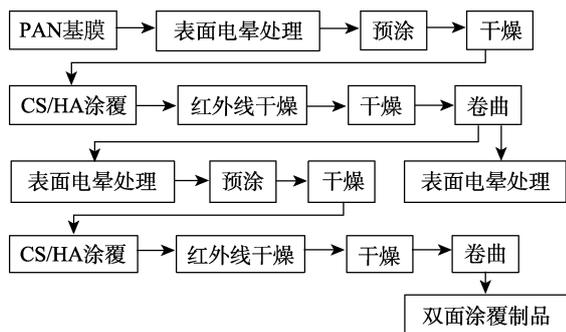


图 4 PAN 涂覆膜制备流程图
Fig. 4 Flow chart of PAN coating preparation

溶液涂层法可根据实际需求选择合适的涂层材料和涂层次数, 随着涂层次数的增加, 分离效果增加, 通量会随之下降。通过两种或多种涂层材料联合涂覆的方法, 综合各涂层材料的特点, 使膜呈现出多层次结构, 从而提高分离效率。该方法具有广泛的应用前景, 是未来溶液涂层法制备优先透过有机物渗透汽化膜的主要创新方向之一。

2.4 界面聚合法

界面聚合法通过两种反应活性很高的单体于两个互不相溶的溶剂界面处发生聚合反应, 在多孔支撑体上形成一层很薄的致密层。由于含单体的两相互不相容, 反应仅在界面处发生, 因此生成的聚合物层很薄, 从而使复合膜的渗透性和选择性提高。该方法的关键是选择具有合适分配系数的反应单体并设置合适的扩散速度以获得理想的膜表面致密度。图 5 为界面聚合法制备渗透汽化膜流程图。界面聚合法制备渗透汽化膜成本较低、膜层较薄、反应较快、成膜性能好; 但其耐高温性和耐腐蚀性较差。需要选择合适的界面聚合单体, 形成具有抗化学腐蚀、耐高温、长期稳定性的渗透汽化膜。

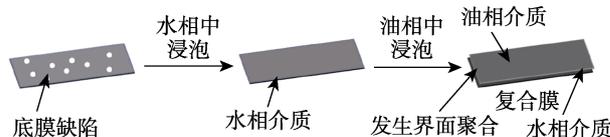


图 5 界面聚合法制备渗透汽化膜流程图
Fig. 5 Flow chart of pervaporation membrane prepared by interfacial polymerization

GUZMAN 等^[34]采用丙酮辅助界面聚合法制备聚丙烯腈复合膜, 使用二亚乙基三胺 (DETA) 和三甲基氯 (TMC) 作为单体形成一个薄的聚酰胺层, 沉积在水解的 PAN 基底上。丙酮的加入增强了苯二甲酸二乙酯在 PAN 载体中的吸附性, 同时改善了 PAN 复合膜的物理化学性能, 显著提高了 PAN 复合膜的渗透汽化分离性能。因此, 选择合适的助溶剂调节界面聚合过程中载体的吸附性也是改善渗透汽化效果的有效方法。

3 优先透过有机物渗透汽化膜的改性

随着渗透汽化膜技术的发展, 传统的渗透汽化膜无法同时满足各种需求, 如抗污染性、亲疏水性、热稳定性、化学稳定性、酸碱稳定性、耐微生物侵蚀性、抗氧化性、机械强度等。因此, 需要根据实际需求对膜进行改性, 提高成膜的效率和性能。渗透汽化膜的改性方法有共混改性、共聚改性、掺杂改性、交联改性、表面改性等。

3.1 共混改性

共混改性是将两种聚合物以机械方法按一定比例混合形成共混物, 再制成膜的过程。共混属于物理过程, 共混物中的两种聚合物不以共价键连接。共混改性可以改善膜的亲水性或疏水性, 一般分为均相共混和非均相共混。对于均相共混, 共混物中的两种聚合物在分子尺度上可以任意比例混溶; 对于非均相共混, 两种聚合物不能完全混溶, 最终可能会影响膜的机械强度及均匀程度。因此, 均相共混在渗透汽化膜共混改性中应用较多。

HAN 等^[35]使用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 与聚芳醚酮 (PES-C) 制备了均相共混膜, 用于甲醇/甲基叔丁基醚 (MTBE) 混合物的渗透汽化分离。一方面, PVP 的加入使共混基体中的非晶态区域增加, 甲醇和 MTBE 分子更容易透过膜; 另一方面, PVP 的加入增加了共混膜的自由体积分数 (FFV) 和自由体积腔半径 (R), 从而提高了共混膜渗透通量和分离系数。

共混改性工艺简单、原理清晰、不破坏膜结构。但对共混物材料的选择需要综合考虑各组分性能上的互补性、相容性、稳定性、共混物组分比例等因素。

3.2 共聚改性

共聚改性是指两种或两种以上单体共同参加的聚合反应, 按其形成的共聚物中结构单元在大分子链中排列方式的不同, 可形成无规则共聚膜、嵌段共聚膜、交替共聚膜、接枝共聚膜、等离子体聚合膜等。自由基聚合反应是共聚改性渗透汽化膜的常用方法, 共聚后的膜一般由连续相和分散相组成。其中, 分散相具有亲有机官能团性质, 起分离作用; 连续相有着抑制溶胀的作用^[36]。

CHOUDHURY 等^[37]使用聚(4-乙烯基吡啶) (4VP) 和醋酸乙烯酯 (VA) 接枝聚氯乙烯制备了聚氯乙烯 (PVC) 膜。研究发现, 4VP 和 VA 的接枝共聚改善了 PVC 膜的机械性能, 提高了 PVC 膜的亲有机性。

共聚改性中聚合物以共价键的方式连接, 可以有效改善膜的机械性能、亲疏水性等。共聚改性的关键是根据实际需求寻找合适的共聚物。此外, 还要考虑到共聚过程中其他反应条件对共聚物综合性能的影响。

3.3 掺杂改性

掺杂改性是指在聚合物膜材料内添加合适的无机或有机添加剂制成混合基质膜 (MMMs), 使连续相与分散相产生协同作用, 促进被分离组分的吸附扩散, 可有效改善渗透汽化膜的分离性能。渗透汽化膜掺杂改性常用的无机材料有沸石、二氧化硅、活性炭、金属氧化物等。通过掺杂无机颗粒, 可提

高膜内自由体积, 改善膜通量。

ÇALHAN 等^[38]使用一种二氧化硅颗粒 (R972) 掺杂改性聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 得到 PPSU 膜, 从丙酮-丁醇-乙醇 (ABE) 溶液中渗透汽化回收丁醇 (BuOH)。结果表明, R972 与 PPSU 聚合物的相容性良好, 通过附着在表面的甲基与 BuOH 产生相互作用力, 从而提高了膜对 BuOH 的选择性分离效果。

掺杂改性综合了渗透汽化高分子膜基材和分散于其中的添加剂的特性, 可有效改善膜的分离性能。根据分离组分的特性选择合适的掺杂物或对掺杂物进行改性, 可促进其在膜基材中的分散, 提高膜的分离性能^[21]。

3.4 交联改性

交联改性包含物理交联和化学交联。其中, 物理交联常利用光照、热辐射等条件使线性聚合物发生交联; 化学交联一般通过缩聚反应或加聚反应来实现。与其他改性方法相比, 交联改性具有操作简单、效果显著等优点。交联改性能改变聚合物的空间结构, 使一些聚合物的线性分子形成网状结构, 从而降低成膜聚合物的流动性, 提高膜的机械性能及稳定性能。

LIU 等^[39]使用交联剂甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷 (KH571) 对 PDMS 交联改性, 同时研究了交联剂 KH571 对成膜过程、膜结构和渗透汽化性能的影响。结果表明, 通过紫外交联技术, 所有镀膜溶液体系都具有超快的成膜过程 (30~50 s), 且交联后的 PDMS-聚三氟丙基甲基硅氧烷 (PTFPMS) 嵌段共聚物膜具有相对较高的机械强度、热稳定性和水接触角。

在选择交联剂对膜材料进行交联改性时, 需要多方面综合考虑交联剂的疏水性、抗溶胀性、机械性、长期稳定性等, 还需考虑交联温度、时间、配比等因素对交联效果的影响。目前可用于优先透过有机物渗透汽化膜改性的交联剂种类还不够丰富, 仍需探索更多种类的多功能化学基团作为交联剂, 提高交联改性的适用性。

3.5 表面改性

表面改性是利用物理或化学手段将改性物质直接复合到膜表面, 常用来提高膜的抗污染性能。相较其他改性方法, 表面改性对抗污染性能的优化效果更好, 改性材料利用率更高, 且对膜的分离效果影响较低。常用的方法有静电吸引、分子间作用力吸引、共价键复合等。

ZHUANG 等^[40]使用不同硅烷偶联剂对 Silicalite-1/PDMS 混合基质膜 (MMMs) 进行表面改性, 研究了不同硅烷偶联剂化学结构和链长对 MMMs 膜分离性能的影响。硅烷偶联剂的加入改善了 Silicalite-1

与 PDMS 的相容性, 增强了 MMMs 膜的疏水性, 同时对 MMMs 膜的抗污染性能有一定提高。抗污染性能是优先透过有机物渗透汽化膜产业化的重要影响因素, 相比研发全新膜材料, 通过表面改性提升现有膜材料的抗污染性能成本更低、可行性更高^[41]。

4 优先透过有机物渗透汽化膜的应用

近年来有机物的相关产业发展迅速, 优先透过有机物渗透汽化膜的相关研究及应用也愈加广泛。

目前的相关应用大体上可分为两种。一种是从有机物水体系中选择性分离有机物; 另一种是从两相或多相有机物中选择性分离某一有机物。

4.1 有机物/水体系

从有机物水溶液中分离有机物方面, 已研究较多的是从乙醇/水体系中选择性分离乙醇, 其他的有机物如甲醇、丁醇、苯酚类、糠醛类^[42-49]也有一定的研究。表 1 总结了近年来用于有机物/水体系分离的渗透汽化膜。

表 1 有机物/水体系渗透汽化分离应用
Table 1 Application of pervaporation separation of organic matter/water system

膜种类	分离体系	质量分数/%	温度/°C	通量/[g/(m ² ·h)]	分离系数	参考文献
Silicalite-1	EtOH/H ₂ O	10	50	3000	92	[8]
Silicalite-1	EtOH/H ₂ O	5	60	1520	3.14	[9]
Silicalite-1	EtOH/H ₂ O	5	60	3010	2.35	[9]
PDVB/PDMS	EtOH/H ₂ O	6	70	800	9	[19]
Silicalite-1/PDMS	EtOH/H ₂ O	5	50	5520	15.5	[21]
COF-LZU1/PDMS	<i>n</i> -butanol ^① /H ₂ O	3.6	64	2694	38.7	[30]
ZIF-8/PDMS	EtOH/H ₂ O	5	40	1778	12.1	[32]
PDMS-PTFPMS	EtOH/H ₂ O	5	60	1348	10.1	[35]
NaCl/PDMS	EtOH/H ₂ O	5	30	13	11	[42]
Al ₂ O ₃ /PDMS	EtOH/H ₂ O	5	30	10	10	[42]
PVDF/PDMS	EtOH/H ₂ O	5	30	30	8	[42]
CTF ^① /PDMS	<i>n</i> -butanol/H ₂ O	4	60	2816	62.8	[43]
COF-300 ^② /PDMS	糠醛/H ₂ O	1	80	2136	39.6	[44]
乙烯基/PDMS	糠醛/H ₂ O	3	65	737.6	49.1	[45]
乙烯基/PEBA	异丙苯/H ₂ O	0.005	25	3.47	721	[45]
PMMA ^③ /PVC	丙酮/H ₂ O	5.6	30	502	28	[46]
SiO ₂ /PDMS/PVDF	酚类/H ₂ O	—	50	6.59	2.55	[47]
ZIF-67/PEBA	EAc ^⑤ /H ₂ O	6	60	2299	122	[48]
ZSM-5/PEBA	EAc/H ₂ O	6	50	1895	108.52	[49]

①CTF: 一种共价三嗪框架材料。②COF-300: 一种共价金属有机框架材料。③PMMA: 聚甲基丙烯酸甲酯。④*n*-butanol: 正丁醇。⑤EAc: 乙酸乙酯。一代表无数数据。

乙醇是一种最常见的化工原料, 广泛应用于化学工业、医疗卫生、食品工业、农业生产等领域, 乙醇的回收提纯有着很广阔的市场。高浓度的乙醇溶液提纯通常选择优先透水膜进行渗透汽化脱水, 但回收低浓度乙醇溶液中的乙醇, 使用优先透过有机物渗透汽化膜相比脱水渗透汽化膜更高效、更节能。UENO 等^[8]使用 Silicalite-1 沸石膜对质量分数为 10% 的乙醇溶液进行渗透汽化分离, 分离后乙醇质量分数达 91%, 分离系数达 92。

正丁醇作为一种重要的化工原料, 主要用作酯类衍生物、增塑剂、萃取剂、食用香精的制备, 此外, 正丁醇还是一种极具潜力的新型生物燃料。LEE 等^[43]使用共价三嗪框架 (CTF) 材料与 PDMS 制备复合膜用于低浓度正丁醇的回收, 将质量分数为 4%

的正丁醇溶液提纯至正丁醇质量分数为 72.3%, 分离系数达 62.8。CTF 材料的加入有效提高了 PDMS 的机械强度和对正丁醇的优先透过性。

糠醛是一种无色透明油状液体, 可用作有机合成的原料, 也可用作工业溶剂和分析试剂。由于糠醛和水在 97.5 °C 会形成含水质量分数为 65% 的共沸物, 使用传统方法回收糠醛较困难。LI 等^[45]使用乙烯基改性 PDMS 对质量分数为 3% 的糠醛水溶液进行渗透汽化分离, 分离系数可达 49.1。添加具有疏水性和耐腐蚀性的乙烯基显著提高了 PDMS 膜的耐腐蚀性和对糠醛的选择透过性。

乙酸乙酯是一种重要的有机化工原料, 主要用作食用香料、清洗剂、工业溶剂等领域。低含量 EAc 溶液可以优先透过有机物渗透汽化膜进行分离回

收。鲁落义等^[48]使用 ZIF-67 改性嵌段聚醚聚酰胺 (PEBA) 对质量分数为 6% 的 EAc 水溶液进行渗透汽化分离, 分离后 EAc 质量分数达 89%, 分离系数达 122。由于 ZIF-67 粒子具有疏水性和卓越的水稳定性, 经过 ZIF-67 改性的 PEBA 膜对 EAc 的选择性增加, 说明通过优化颗粒负载可以提高分离系数和渗透通量。

目前, 适合用于渗透汽化分离回收有机物的膜材料数量有限, 性能有待提高。该领域未来的研究应该致力于合成或探索具有高疏水性和自由孔径大小的新型材料, 开拓渗透汽化膜用于有机物回收的

适用范围。

4.2 有机物/有机体系

工业的发展对多种有机物混合物的分离也有一定的需求, 优先透过有机物渗透汽化膜在有机物混合物分离方面有着很大的发展空间, 但有机分子间相互作用比较复杂, 使用优先透过有机物渗透汽化膜分离有机混合物颇具挑战性。表 2 总结了近年来优先透过有机物渗透汽化膜在分离有机混合物方面的应用, 主要有烷烃/硫化物、甲醇/甲基叔丁基醚 (MTBE)、对二甲苯/邻二甲苯、芳香类有机物/精油、甲醇/甲苯的分离等^[50-54]。

表 2 有机物/有机体系渗透汽化分离应用
Table 2 Application of pervaporation separation of organic/organic systems

膜种类	分离体系	温度/°C	通量/[g/(m ² ·h)]	分离系数	参考文献
PMePP ^①	正庚烷/有机硫化物	85	3.5	4.5	[50]
SF-MePP ^②	MeOH/MTBE	40	334	287	[51]
MOFs-MIL-160	对二甲苯/邻二甲苯	75	467	38.5	[52]
PEBA/PDMS	芳樟醇/紫苏精油	30	0.45	160	[53]
PEBA/PDMS	柠檬烯/紫苏精油	30	8.8	140	[53]
PEBA/PDMS	紫苏醛/紫苏精油	30	8.2	180	[53]
UiO-66(NH ₂) ^③ /PA ^④	甲醇/甲苯	22	1550	5	[54]

①PMePP: 聚[双(对甲基苯基)磷腈]。②SF-MePP: 一种含苄基的聚芳醚砜嵌段共聚物。③UiO-66(NH₂): 一种锆基金属有机框架材料。④PA: 聚间苯二甲酰胺。

甲醇 (MeOH) 是基本有机化工原料之一。MeOH 可与异丁烯反应得到甲基叔丁基醚 (MTBE), 在生产过程中 MTBE 易与 MeOH 形成共沸物, 因此 MTBE 与 MeOH 的有效分离有着重要的意义。HAN 等^[51]合成了含苄基的聚芳醚砜嵌段共聚物用于 MeOH/MTBE 渗透汽化分离, 发现在共聚物链中引入咪唑基和苄基提高了共聚膜的热稳定性, 促进了 MeOH 扩散传输通道的形成, 实现了 MeOH/MTBE 混合物的有效分离。

二甲苯是广泛用于医药、农药、炸药、涂料等行业的重要原料。二甲苯由对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯 3 种异构体组成, 由于 3 种异构体作用各不相同, 因此分离 3 种异构体显得尤为重要。WU 等^[52]制备了 MIL-160 管状膜用于二甲苯异构体的渗透汽化分离, MIL-160 膜不仅稳定性好, 其合适的孔径使对二甲苯优先透过, 同时抑制间二甲苯和邻二甲苯通过, 从而达到分离提纯对二甲苯的目的。

甲醇与甲苯的混合物通常用于石化、纺织、医疗和化妆品等领域。由于在生产过程中甲醇和甲苯会形成共沸物难以分离, 传统的分离方法如蒸馏技术能耗高、流程复杂, 而渗透汽化技术相对更节能简便。PENKOVA 等^[54]用一种锆基金属有机框架材料 UiO-66(NH₂) 颗粒对聚间苯二甲酰胺 (PA) 进行

改性, 由于 UiO-66(NH₂) 颗粒具有大比表面积和可控的孔隙率以及优异的化学稳定性和热稳定性, 有效提高了 PA 膜对甲醇/甲苯混合物的传输性能。

优先透过有机物渗透汽化分离有机混合物的研究还不够全面, 目前还没有研究表明通过改性可以提高膜对有机混合物中某一种有机物的选择性, 大都是利用改性产生的物理交联作用增强分离效果。未来需要致力于研究有机分子在渗透汽化膜中的传输机制。此外, 多孔 MOFs、COF 材料与聚合物基底有很高的相容性, 在分离有机混合物的研究方面颇具潜力^[55]。

5 结束语与展望

近年来, 随着有机物应用的愈发广泛, 基于低耗能、无污染、设备简易的渗透汽化膜分离技术在工业生产有着广阔的应用前景。本文从膜种类、膜制备、膜改性、膜应用 4 个方面综述了近年来优先透过有机物渗透汽化膜的研究进展。

在膜材料的选择方面, 无机材料具有优异的稳定性、耐热性和机械性, 但无机材料无法稳定控制成膜过程中结晶的定向性和膜的层数, 难以制得完整无缺陷的无机膜。有机聚合物材料有着更好的韧性、疏水性和选择性, 但其稳定性和耐腐蚀性较差,

无法满足工业化要求。有机-无机杂化材料兼具有机材料和无机材料的特性,在优先透过有机物渗透汽化方面有着更好的前景。

膜的制备方法和改性是根据不同基材的理化性质决定的,已经过长期的优化和改进。应根据优先透过有机物渗透汽化膜的实际需求选择合适的制备和改性方法,并建立相关的数据库,为后续相关研究提供依据。未来仍需积极探索具有明确层次结构的膜材料和具有多功能化学基团的交联剂;同时研究创新性的制备方法和改性方法,亦可根据实际需求结合多种改性方法联合改性,全面提高渗透汽化膜的各方面性能。

此外,综合考虑各种分离技术的优缺点选择渗透汽化技术与其他分离技术联用也是未来的发展方向;渗透汽化膜的发展还应致力于与其他学科领域相结合,如借助软件模拟工具分析研究膜组件与待分离组分间的作用机理,为实际研究提供理论依据。

参考文献:

- [1] ALI N, BILAL M, KHAN A, *et al.* Understanding the hierarchical assemblies and oil/water separation applications of metal-organic frameworks[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 318: 114273.
- [2] DÍAZ V H G, TOST G O. Butanol production from lignocellulose by simultaneous fermentation, saccharification, and pervaporation or vacuum evaporation[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 218: 174-182.
- [3] DENG Y Y, WU Y N, CHEN G Q, *et al.* Metal-organic framework membranes: Recent development in the synthesis strategies and their application in oil-water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 127004.
- [4] CHENG H (程浩), ZHANG G C (张国才). Recent progress in pervaporation membrane separation technology[J]. *Application of Chemical (应用化工)*, 2021, 50(12): 3489-3493.
- [5] DONG D M (董道敏), LIU B (刘宾), CHAI Y M (柴永明), *et al.* Silicalite-1 molecular sieve membrane coated porous Al₂O₃ microspheres were prepared by dynamic hydrothermal method[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2018, 37(10): 3943-3948.
- [6] LIU G D (刘国东). Surface acidity and catalytic properties of nano-silicalite-1 zeolite modified by ZnO[D]. Dalian:Dalian University of Technology (大连理工大学), 2019.
- [7] ZHAO W B (赵文博), SHEN R S (沈润生), FU W Q (傅雯倩), *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde in porous silicalite-1 zeolite supported by Ni[J]. *Speciality Petrochemicals (精细石油化工)*, 2019, 36(1): 40-46.
- [8] UENO K, NEGISHI H, OKUNO T, *et al.* High-performance silicalite-1 membranes on porous tubular silica supports for separation of ethanol/water mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 187: 343-354.
- [9] FAN L H (樊丽虹), LI Y (李裕), SONG Y (宋尧), *et al.* Time control of *in situ* hydrothermal synthesis of B-axis silicalite-1 and separation of ethanol-water system[J]. *Journal of North University of China (中北大学学报)*, 2018, 39(3): 316-321, 349.
- [10] HIETAHARJU J, KANGAS J, YANG M, *et al.* Negative impact of butyric acid on butanol recovery by pervaporation with a silicalite-1 membrane from ABE fermentation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 245: 16883.
- [11] WU Z Q, ZHANG C, LI P, *et al.* Enhanced stability of MFI zeolite membranes for separation of ethanol/water by eliminating surface Si-OH groups[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(4): 3175-3180.
- [12] HAN G L (韩光鲁), CHEN Z (陈哲), FAN K Q (樊凯奇), *et al.* Research progress of pervaporation membrane materials for separation of phenol/aniline from wastewater[J]. *Journal of Light Industry (轻工学报)*, 2019, 34(5): 68-77.
- [13] LI P, CHEN H Z, CHUNG T S. The effects of substrate characteristics and pre-wetting agents on PAN-PDMS composite hollow fiber membranes for CO₂/N₂ and O₂/N₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 434(5): 18-25.
- [14] CLAES S, VANDEZANDE P, MULLENS S, *et al.* Preparation and benchmarking of thin film supported PTMSP-silica pervaporation membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 326: 27-35.
- [15] WANG H G, LI C C, XU Q, *et al.* Mass transport and pervaporation recovery of aniline with high-purity from dilute aqueous solution by PEBA/PVDF composite membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 268: 118708.
- [16] PAN Y, HANG Y T, ZHAO X H, *et al.* Optimizing separation performance and interfacial adhesion of PDMS/PVDF composite membranes for butanol recovery from aqueous solution[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 210-218.
- [17] GAO L, ALBERTO M, GORGIOJO P, *et al.* High-flux PIM-1/PVDF thin film composite membranes for 1-butanol/water pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 529: 207-214.
- [18] ŽÁK M, KLEPIC M, ŠTASTNÁ L Č, *et al.* Selective removal of butanol from aqueous solution by pervaporation with a PIM-1 membrane and membrane aging[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 151: 108-114.
- [19] HE X P, WANG T, HUANG J H, *et al.* Fabrication and characterization of superhydrophobic PDMS composite membranes for efficient ethanol recovery via pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241: 116675.
- [20] LEÓN J A, FONTALVO J. PDMS modified membranes by 1-dodecanol and its effect on ethanol removal by pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 364-370.
- [21] ZHOU H L, ZHANG J Q, WAN Y H, *et al.* Fabrication of high silicalite-1 content filled PDMS thin composite pervaporation membrane for the separation of ethanol from aqueous solutions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 1-11.
- [22] LIU G P, JIN W Q. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 636: 119557.
- [23] LIU X L, LI Y S, ZHU G Q, *et al.* An organophilic pervaporation membrane derived from metal-organic framework nanoparticles for efficient recovery of bio-alcohols[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 123(45): 10922.
- [24] HUANG K, LI Q, LIU G, *et al.* A ZIF-71 hollow fiber membrane fabricated by contra-diffusion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(30): 16157-16160.
- [25] PAN Y, YU X. Preparation of zeolitic imidazolate framework-91 and its modeling for pervaporation separation of water/ethanol mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 237: 116330.
- [26] MIYAMOTO M, HPRI K, GOSHIMA T, *et al.* An organoselective zirconium-based metal-organic-framework UiO-66 membrane for pervaporation[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017, 14: 2094-2099.
- [27] ZHANG G J, LI J, WANG N X, *et al.* Enhanced flux of polydimethylsiloxane membrane for ethanol permselective pervaporation via incorporation of MIL-53 particles[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 492: 322-330.
- [28] LIU Q, LI Y K, LI Q Q, *et al.* Mixed-matrix hollow fiber composite

- membranes comprising of PEBA and MOF for pervaporation separation of ethanol/water mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 214: 2-10.
- [29] WANG N X, SHI G X, GAO J, *et al.* MCM-41@ZIF-8/PDMS hybrid membranes with micro-and nanoscaled hierarchical structure for alcohol permselective pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 153: 146-155.
- [30] WU G R, LU X Y, LI Y L, *et al.* Two-dimensional covalent organic frameworks (COF-LZU1) based mixed matrix membranes for pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 241: 116406.
- [31] UENO K, NEGISHI H, MIYAMOTA M, *et al.* Effect of deposition seed crystal amount on the α -Al₂O₃ support and separation performance of silicalite-1 membranes for acetic acid/water mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 174: 57-65.
- [32] MAO H, ZHEN H G, AHMAD A, *et al.* *In situ* fabrication of MOF nanoparticles in PDMS membrane *via* interfacial synthesis for enhanced ethanol permselective pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 344-358.
- [33] DING J W, ZHANG M H, JIANG Z Y, *et al.* Enhancing the permselectivity of pervaporation membrane by constructing the active layer through alternative self-assembly and spin-coating[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 390: 218-225.
- [34] GUZMAN M R, ANG M B, YEY Y L, *et al.* Improved pervaporation efficiency of thin-film composite polyamide membranes fabricated through acetone-assisted interfacial polymerization[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, 165: 375-385.
- [35] HAN G L, GONG Y, ZHANG Q G, *et al.* Polyarylethersulfone with cardo/poly (vinyl pyrrolidone) blend membrane for pervaporation of methanol/methyl *tert*-butyl ether mixtures[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 448: 55-61.
- [36] NASEF M M, HEGAZY E A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films[J]. *Progress in Polymer Science*, 2004, 29(6): 499-561.
- [37] CHOUDHURY S, RAY S K. Poly (4-vinylpyridine) and poly (vinyl acetate-co-4-vinylpyridine) grafted polyvinyl chloride membranes for removal of tetrahydrofuran from water by Pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 254: 117618.
- [38] ÇALHAN A, DENZI S, KUJAWSKI W, *et al.* Silica filled polyphenylsulfone/polydimethylsiloxane composite membranes for pervaporation separation of biobutanol from ABE mixtures[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2020, 156: 108099.
- [39] LIU C, XUE T L, YANG Y H, *et al.* Effect of crosslinker 3-methacryloxypropylmethylmethoxysilane on UV-crosslinked PDMS-PTFPMS block copolymer membranes for ethanol pervaporation[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, 168: 13-24.
- [40] ZHUANG X J, CHEN X R, SU Y, *et al.* Surface modification of silicalite-1 with alkoxysilanes to improve the performance of PDMS/silicalite-1 pervaporation membranes: Preparation, characterization and modeling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 499: 386-395.
- [41] GAO X Q (高晓琪), LIANG S (梁帅), CAO J (曹俊), *et al.* Study and application of graphene in water treatment membrane modification[J]. *Environmental Science and Technology (环境科学与技术)*, 2017, 40(10): 82-88.
- [42] KUJAWSKA A, KNOZOWSKA K, KUJAWA J, *et al.* Fabrication of PDMS based membranes with improved separation efficiency in hydrophobic pervaporation[J]. *Separation & Purification Technology*, 2020, 234: 116092.
- [43] LEE J Y, PARK H, LEE J S, *et al.* Biphenyl-based covalent triazine framework-incorporated polydimethylsiloxane membranes with high pervaporation performance for *n*-butanol recovery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 598: 117654.
- [44] LI S, LI P, CAI D, *et al.* Boosting pervaporation performance by promoting organic permeability and simultaneously inhibiting water transport *via* blending PDMS with COF-300[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 141-150.
- [45] LI S F, LI P, CAI D, *et al.* Molecular dynamics simulation and preparation of vinyl modified polydimethylsiloxane membrane for pervaporation recovery of furfural[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 258: 118006.
- [46] BANERJEE A, RAY S K. Synthesis of chitosan grafted polymethyl methacrylate nanoparticles and its effect on polyvinyl chloride membrane for acetone recovery by pervaporation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 258: 117704.
- [47] LI D, YAO J, SUN H, *et al.* Preparation and characterization of SiO₂/PDMS/PVDF composite membrane for phenols recovery from coal gasification wastewater in pervaporation[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 132: 424-435.
- [48] LU L Y (鲁落义), HU T T (胡听听), WANG W (王维), *et al.* Separation of ethyl acetate from water by ZIF-67/PEBA hybrid membrane[J]. *Journal of Chemical Engineering of Universities (高校化学工程学报)*, 2021, 35(2): 259-266.
- [49] VATANI M, RAISI A, PAZUKI G, *et al.* Mixed matrix membrane of ZSM-5/poly (ether-block-amide)/polyethersulfone for pervaporation separation of ethyl acetate from aqueous solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 263: 257-267.
- [50] YANG Z J, WANG T, ZHAN X, *et al.* Poly [bis (*p*-methyl phenyl) phosphazene] pervaporative membranes for separating organosulfur compounds from *n*-heptane and its surface functionalization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(38): 13801-13809.
- [51] HAN G L, XU P Y, ZHOU K, *et al.* Fluorene-containing poly (arylene ether sulfone) block copolymers: Synthesis, characterization and application[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 464: 72-79.
- [52] WU X C, WEI W, JIANG J W, *et al.* High-flux high-selectivity metal-organic framework MIL-160 membrane for xylene isomer separation by pervaporation[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(47): 15354-15358.
- [53] DU C L, DU J R, FENG X S, *et al.* Green extraction of perilla volatile organic compounds by pervaporation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 261: 118281.
- [54] PENKOVA A, KUZMINNOVA A I, DMITRENKO M E, *et al.* Novel pervaporation mixed matrix membranes based on polyphenylene isophthalamide modified by metal-organic framework UiO-66(NH₂)-EDTA for highly efficient methanol isolation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 263: 118370.
- [55] ONG Y K, SHI G M, LE N L, *et al.* Recent membrane development for pervaporation processes[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 55: 1-31.