金属离子改性氨基硅橡胶膜的制备及其气体分离性能研究

张 莹,郭 猛*,潘 阳,任秀秀,钟 璟
(常州大学石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:选取聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚{3-[(2-氨乙基)氨基]丙基}甲基(二甲基)硅氧烷(NH_2-PDMS)两种不同的硅橡胶材料分别与1,4-双(三乙氧基硅基)苯(BTESB)交联,制备铸膜液,采用刮涂法将铸膜液刮涂于聚丙烯腈(PAN)支撑体上制备成膜,并将其应用于气体分离。探究硅橡胶材料种类和铸膜液质量分数对膜分离性能的影响;通过金属掺杂对NH_2-PDMS进行改性研究,探究不同金属元素对材料结构及膜性能的影响。结果表明,相同质量分数下,NH_2-PDMS膜表现出更大的CO_2渗透速率;随着铸膜液质量分数的降低,NH_2-PDMS膜的CO_2渗透速率逐渐升高;随着金属元素的加入,改性NH_2-PDMS膜的CO_2渗透速率均增大。当NH_2-PDMS铸膜液质量分数为1.0%、加入金属Co时,膜的分离性能最佳,此时CO_2的渗透速率达到3.71×10^{-6} mol/(m²·s·Pa),CO_2/N_2选择性为11。

关键词:金属离子改性;氨基;硅橡胶膜;气体分离性能
中图分类号:O631.3 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2025)09-0189-07
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.033

Fabrication of metal ions decorated NH_2-PDMS membrane and study on its gas separation performance

ZHANG Ying, *GUO Meng**, *PAN Yang*, *REN Xiu-xiu*, *ZHONG Jing*
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Two distinct silicone rubber materials, namely polydimethylsiloxane (PDMS) and poly[3-((2-aminoethyl) amino) propyl] methyl (dimethyl) siloxane (NH_2-PDMS), are individually cross-linked with 1,4-bis (triethoxysilyl) benzene (BTESB) to obtain two kinds of cross-linked casting solution. The casting solution is then applied onto a polyacrylonitrile (PAN) support via a knife coating method to fabricate the membrane that is subsequently employed in gas separation. The impacts of silicone rubber material types and casting solution concentration on separation performance of the membrane are explored. Simultaneously, NH_2-PDMS is modified through metal doping, and the influence law of different metals on the structure of NH_2-PDMS and the performance of the membrane is investigated. Experimental results indicate that NH_2-PDMS membrane exhibits a greater CO_2 permeance under identical experimental conditions. As the concentration of the casting solution decreases, the CO_2 permeance of NH_2-PDMS membrane increases gradually. With the addition of metals, the CO_2 permeance of modified NH_2-PDMS membrane increases. In conclusion, the membrane prepared at a NH_2-PDMS casting solution concentration of 1.0% and a Co modification presents the best separation performance, delivering a CO_2 permeance of 3.71×10^{-6} mol/(m²·s·Pa) and a CO_2/N_2 selectivity of 11.

Key words: metal ion modification; amino group; silicone rubber membrane; gas separation performance

CO_2过量排放导致的温室效应等环境问题亟待解决,如何控制CO_2排放并进行高效CO_2捕集至关重要。相较于传统的吸收和低温分离等CO_2分离技术,膜分离技术具有高效节能、绿色环保、操作简单、易于规模化等特点,受到越来越多的关注[1]。膜分离技术的核心是开发出具有高渗透性与高选择性的膜材料。根据膜材料的类型,CO_2分离膜材料可分为有机膜、无机膜和有机-无机杂化膜等。硅橡胶材料因其形态呈高弹态、Si—O—Si键角变化大等特点使其表现出良好的化学稳定性、优异的气体渗透性等优点,在气体分离和液体分离中均得到广泛应用[2]。

硅橡胶膜的链段柔韧性使得其具有较高的气体渗透性,但同时也限制了选择性的提高。为了进一步提升硅橡胶膜的分离性能,研究者们开展了诸多研究工作。张艳文等[3]以具有甲基侧链的聚二甲

收稿日期:2024-12-09;**修回日期**:2025-07-03
基金项目:中国石油化工股份有限公司科技部委托项目(223155)
作者简介:张莹(1999-),女,硕士生,研究方向为膜分离,s22020703055@smail.cczu.edu.cn;郭猛(1990-),男,博士,副教授,研究方向为功能膜材料,通讯联系人,guo@cczu.edu.cn。

基硅氧烷(PDMS)和具有苯基侧链的 PDMS-B 制备成膜,结果表明,PDMS-B 比 PDMS 的主链间距大,在降低膜材料空间位阻的同时还抑制了聚合物主链的协同运动,使得制备的膜网络结构较为疏松,PDMS-B 比 PDMS 的 CO_2 渗透速率提高了 1 倍,CO_2/N_2 选择性提高了 69%。Ashtiani 等[4]在化学修饰的碳纳米管(CNT)上成功制备了 ZIF-8 沟槽层,随后通过喷涂法在 CNT/ZIF-8 上沉积了 PDMS 分离层进而制备出复合膜,该复合膜 CO_2 的渗透速率为 8 705 barrer[1 barrer = 1 $cm^3/(cm^2 \cdot s)$],CO_2/N_2 的理想选择性高达 45.6。在硅橡胶膜的超薄化研究方面,Pan 等[5]以丙烯酰氧基封端的 PDMS 为单体制备了薄膜复合材料,通过紫外反应性诱导铸膜液快速固化,有效抑制了铸膜液的孔渗现象,制备出厚度在 260 nm 左右的超薄分离选择层,该膜的 CO_2 渗透速率为 9 653 GPU[1 GPU = 1×10^{-6} cm^3 (STP)/($cm^2 \cdot s \cdot cmHg$)],CO_2/N_2 选择性为 11.5。

含氨基材料因其对 CO_2 的良好亲和性得到广泛关注。Guo 等[6]通过共聚反应将含有氨基的氨基丙基三乙氧基硅烷与乙炔基桥联的有机硅相复合制备出氨基修饰的有机硅膜,通过 CO_2 吸附热等表征证实了氨基修饰对 CO_2 亲和性的提升。在气体渗透实验中,氨基修饰的有机硅膜表现出优异的分离性能,CO_2 渗透速率达到 2 250~3 230 GPU,CO_2/N_2 选择性达到 31~42。Sanaeepur 等[7]采用一种新的双官能团氨基硅烷交联剂 3-氨基丙基(二氧基甲基)硅烷,通过溶液浇铸法制备 Pebax 2533 膜,交联 Pebax 2533 膜的 CO_2/N_2 理想选择性比纯 Pebax 2533 膜提高了两倍。Hu 等[8]将 APTES 通过交联反应引入 PDMS 膜中,制备了表面氨基功能化的 PDMS 膜,结果表明,APTES 的引入改变了膜的表面极性并且促进了 CO_2 的传输过膜,提高了 CO_2 的渗透速率。

与 PDMS 相比,聚{3-[(2-氨乙基)氨基]丙基}甲基(二甲基)硅氧烷(NH_2-PDMS)除了含有和 PDMS 类似的二甲基侧基外,还有对 CO_2 具有良好亲和性的氨基,有利于 CO_2 的选择性吸附,进而优化膜的气体分离性能。本研究以 PDMS 和 NH_2-PDMS 为单体,1,4-双(三乙氧基硅基)苯(BTESB)为交联剂,制备了两种结构不同的气体分离硅橡胶膜,探究其结构与气体分离性能的关系。同时,为了进一步提高膜的分离性能,通过金属掺杂对 NH_2-PDMS 进行改性研究,探究不同金属元素对材料结构及膜性能的影响。

1 试剂与仪器

1.1 主要试剂

NH_2-PDMS 购自瓦克公司;BTESB 购自上海迈瑞尔生化科技有限公司;正庚烷、六水合硝酸钴、六水合硝酸镍均购自国药集团化学试剂有限公司;六水合硝酸镧购自麦克林试剂有限公司;PDMS、2-月桂酸-2-丁基锡均购自阿拉丁试剂有限公司。所有化学品都是分析级,无需进一步纯化即可使用。聚丙烯腈(PAN)支撑体购自泰安蓝景商贸有限公司。去离子水为实验室自制。

1.2 主要仪器

AR522CN 型电子天平,常州奥豪斯仪器有限公司生产;HJ-6 型多功能搅拌器,金坛杰瑞尔电器有限公司生产;XMTD-8222 型烘箱,精宏仪器有限公司生产;气体渗透分析仪,实验室自制;傅里叶红外光谱仪(FT-IR,赛默飞 IS50 型);X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Scientific K-Alpha 型);X 射线衍射仪(XRD,D8 Advanced 型);场发射扫描电子显微镜(SEM,Zeiss Gemini 300 型);热重分析仪(TG,TG 209 F3 型);差示扫描量热仪(DSC,德国 Netzsch DSC 200 F3 型)。

2 实验方法

2.1 铸膜液和硅橡胶膜的制备

2.1.1 PDMS(或 NH_2-PDMS)铸膜液的制备

将 PDMS(或 NH_2-PDMS)溶解于含有 2-月桂酸-2-丁基锡催化剂的正庚烷溶剂中,再向混合溶液中加入交联剂 BTESB,在室温下的密闭玻璃瓶中连续搅拌 12 h 左右进行交联聚合反应,直到达到合适的黏度(0.04~0.045 Pa·s),即得到 PDMS(或 NH_2-PDMS)铸膜液。在此过程中 m(PDMS 或 NH_2-PDMS):m(BTESB):m(2-月桂酸-2-丁基锡)= 1:0.1:0.01。硅橡胶铸膜液的质量分数为 5%。

2.1.2 金属离子改性 NH_2-PDMS 铸膜液的制备

将 NH_2-PDMS 溶解于含有 2-月桂酸-2-丁基锡催化剂的正庚烷溶剂中,向混合溶液中加入交联剂 BTESB,再加入用乙醇溶解好的金属溶液,在室温下的密闭玻璃瓶中连续搅拌 12 h 左右进行交联聚合反应,直到达到合适的黏度(0.04~0.045 Pa·s),即制得金属离子改性 NH_2-PDMS 铸膜液。在此过程中 m(NH_2-PDMS):m(BTESB):m(2-月桂酸-2-丁基锡)= 1:0.1:0.01,金属离子改性 NH_2-PDMS

铸膜液的质量分数为 5%。

2.1.3　硅橡胶膜的制备

实验选用平均孔径为 25 nm 的 PAN 作为支撑体,在使用时需要将支撑体裁剪成合适的大小后再放置在干净的玻璃板上,并在表面滴加去离子水,再用无尘纸轻轻擦掉表面的去离子水后待用。将 PDMS(或 NH_2-PDMS、金属离子改性 NH_2-PDMS)铸膜液作为分离层,采用刮涂法刮涂于 PAN 支撑体上制备成膜,室温下晾干,再放入 60℃ 烘箱干燥 6 h,即可制得 PDMS、NH_2-PDMS 和金属离子改性 NH_2-PDMS 复合膜。

2.2　铸膜液和硅橡胶膜的表征

采用傅里叶红外光谱仪在 500~4 000 cm^{-1} 波长范围内测试 PDMS、NH_2-PDMS 和金属离子改性 NH_2-PDMS 膜的化学结构;利用 X 射线光电子能谱仪来测试硅橡胶膜的元素组成;利用 X 射线衍射仪在 5°~40°范围内对硅橡胶膜的结构进行分析;利用场发射扫描电子显微镜观察硅橡胶膜表面和断面的形貌;利用热重分析仪和差示扫描量热仪对硅橡胶膜的热稳定性和玻璃化转变温度进行测定。

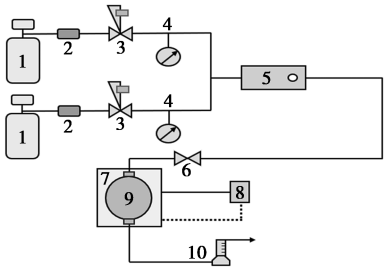
2.3　硅橡胶膜的气体分离性能测试

对硅橡胶膜进行气体分离性能测试,测试装置如图 1 所示[9]。测试开始前先将膜装入膜组件中,在膜进料侧压力为 100 kPa、进料温度为 25℃ 的条件下,将单一气体组分分别从气体钢瓶通过自制的气体测试装置导入膜组件中,并通过皂泡流量计记录渗透通量,每个气体至少测试 3 次以减小实验误差。每种气体的渗透速率(P_i)和 i 组分对 j 组分的选择性($\alpha_{i/j}$)使用式(1)、(2)计算。

$$P_i = F_i/(\Delta pA) \tag{1}$$

$$\alpha_{i/j} = P_i/P_j \tag{2}$$

式中:P_i、P_j 分别为组分 i、j 的渗透速率,mol/(m²·s·Pa);F_i 为组分 i 的气体流率,mol/s;A 为膜的有效面积,m²;Δp 为膜两侧压力差,Pa。



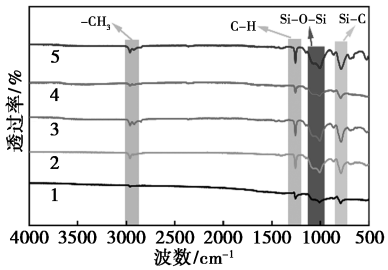
1—气瓶;2—干燥器;3—压力控制器;4—压力表;5—质量流量控制器;6—截止阀;7—烘箱;8—温度控制器;9—膜;10—皂泡流量计

图 1　气体分离性能测试实验装置图

3　结果与分析

3.1　铸膜液和硅橡胶膜的结构表征

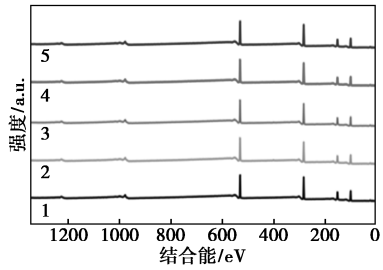
由图 2 可以看出,波数在 2 958 cm^{-1} 左右的峰是—CH_3 的振动峰[10];波数在 1 258 cm^{-1} 处是 C—H 弯曲振动峰;NH_2-PDMS 以及金属离子改性 NH_2-PDMS 膜结构中的 N—H 特征峰被 C—H 弯曲振动峰所覆盖,难以在红外光谱中辨别出来[11];波数在 1 089~1 007 cm^{-1} 范围内能够观察到多个特征峰,是 Si—O—Si 键的伸缩振动峰,证明 BTESB 作为交联剂能够使硅橡胶单体发生较高聚合度的聚合反应[12];此外,在 788 cm^{-1} 左右的峰是 Si—C 键的拉伸振动峰[10]。



1—PDMS;2—NH_2-PDMS;3—Co-NH_2-PDMS;4—Ni-NH_2-PDMS;5—La-NH_2-PDMS

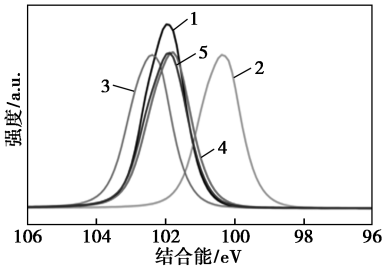
图 2　PDMS、NH_2-PDMS 和金属离子改性 NH_2-PDMS 的傅里叶红外光谱

图 3(a)是 XPS 总谱。由于 PDMS、NH_2-PDMS、金属离子改性 NH_2-PDMS 的基本结构相似,难以在 XPS 的总谱图中看出明显差别。图 3(b)是 Si 2p 精细谱图。相较于 PDMS,NH_2-PDMS 材料的 Si 2p 峰向低结合能方向偏移,这是因为氨基作为给电子基团使得 Si 原子周围的电子云密度升高,结合能降低。然而,将 Co、Ni、La 等金属元素引入 NH_2-PDMS 中后,Si 2p 的峰再次向高结合能方向移动,说明 NH_2-PDMS 中的 N 原子可能和金属离子发生了配位反应,使得 Si 原子周围的电子云密度再次发生变化。图 3(c)是 N 1s 的精细谱。很明显能够看到 NH_2-PDMS 材料中 N 的存在,Co、Ni、La 金属离子改性的 NH_2-PDMS 材料的 N 峰位置发生微弱偏移。图 3(d)~(f)是 NH_2-PDMS 和 Co、Ni、La 改性 NH_2-PDMS 的金属元素 XPS 谱图。相对于 PDMS 材料,能够看到 Co、Ni、La 3 种金属元素的存在。这些都证明了 PDMS、NH_2-PDMS、金属离子改性 NH_2-PDMS 在结构上的差异,金属离子和 N 原子发生了配位反应,被成功引进了 NH_2-PDMS 中。



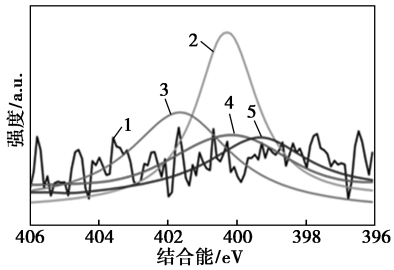
1—PDMS;2—NH_2-PDMS;3—Co-NH_2-PDMS;
4—Ni-NH_2-PDMS;5—La-NH_2-PDMS

(a)全谱



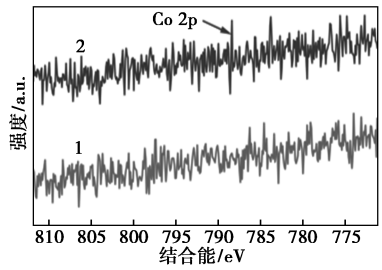
1—PDMS;2—NH_2-PDMS;3—Co-NH_2-PDMS;
4—Ni-NH_2-PDMS;5—La-NH_2-PDMS

(b)Si 2p



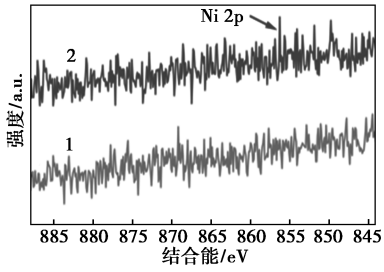
1—PDMS;2—NH_2-PDMS;3—Co-NH_2-PDMS;
4—Ni-NH_2-PDMS;5—La-NH_2-PDMS

(c)N 1s



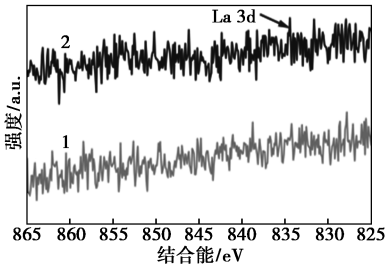
1—NH_2-PDMS;2—Co-NH_2-PDMS

(d)Co 2p



1—NH_2-PDMS;2—Ni-NH_2-PDMS

(e)Ni 2p

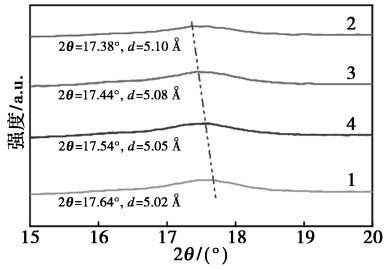


1—NH_2-PDMS;2—La-NH_2-PDMS

(f)La 3d

图 3 PDMS、NH_2-PDMS 和金属离子改性 NH_2-PDMS 的 XPS 谱

如图 4 所示,制备的所有硅橡胶膜材料都可以在 15°~20°范围内观测到一个宽的衍射峰,而且样品中均未检测到明显的金属颗粒特征峰,说明金属离子与氨基配位作用是相对稳定的[13]。相对于 PDMS,金属离子改性的 NH_2-PDMS 膜的 d 间距均变大,渗透速率增加。在 3 种金属离子改性的 NH_2-PDMS 膜中,Co 改性的 NH_2-PDMS 膜的 d 间距最大,为 5.10 Å(1 Å=0.1 nm)。

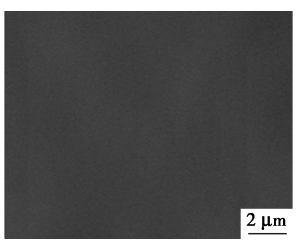


1—NH_2-PDMS;2—Co-NH_2-PDMS;3—Ni-NH_2-PDMS;
4—La-NH_2-PDMS

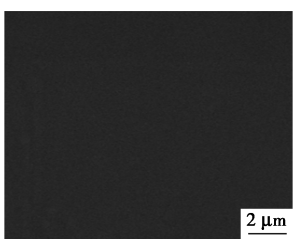
图 4 NH_2-PDMS 和金属离子改性 NH_2-PDMS 膜的 X 射线衍射分析

3.2 硅橡胶膜的形貌分析

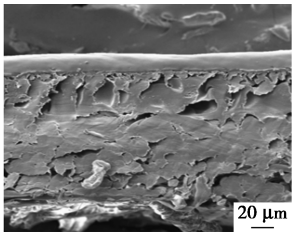
由图 5(a)、(b)中可以看出,PDMS 和 NH_2-PDMS 的表面平整光滑,没有明显的缺陷,表明铸膜液非常均匀地涂覆在了 PAN 撑体上,制备的硅橡胶膜致密且连续。从图 5(c)中可以看出,NH_2-PDMS 膜的选择层与 PAN 支撑体之间紧密结合,其分离层的厚度大概在 20 μm 左右。



(a)PDMS 表面



(b)NH_2-PDMS 表面

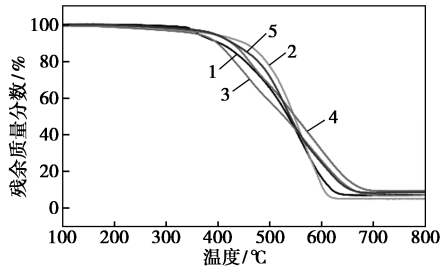


(c) NH_2-PDMS 截面

图 5　硅橡胶膜的 SEM 图

3.3　硅橡胶膜的热稳定性和玻璃化转变温度

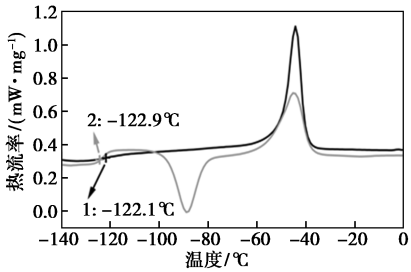
如图 6 所示,当温度小于 360℃时,硅橡胶膜的质量损失主要是由于部分残留的溶剂和水分的挥发造成的,这部分质量损失较小[14];当温度继续升高到 360~600℃时,质量残渣逐渐减少,发生失重现象,主要是由于硅橡胶网络结构中 Si—C 键的断裂和交联剂 BTESB 网络结构中 C—C 骨架的分解[10];600~800℃时,硅橡胶膜的质量损失逐渐趋于稳定状态[3]。对比 PDMS、NH_2-PDMS 和金属离子改性 NH_2-PDMS 的热重曲线可以发现,其热稳定性并没有太大区别,金属离子的加入并未对 NH_2-PDMS 的热稳定性有明显影响。



1—PDMS;2—NH_2-PDMS;3—Co-NH_2-PDMS;
4—Ni-NH_2-PDMS;5—La-NH_2-PDMS

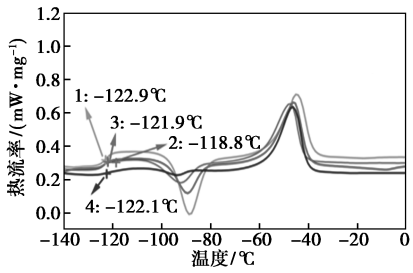
图 6　硅橡胶膜的热重分析

如图 7(a)所示,相对于 PDMS,NH_2-PDMS 的玻璃化转变温度略低,这是由于 NH_2-PDMS 的长碳链导致整体结构的柔韧性增加[9,15]。从图 7(b)可以看出,金属离子改性 NH_2-PDMS 的玻璃化转变温度略有增高,这是由于金属进入 NH_2-PDMS 之后和



1—PDMS;2—NH_2-PDMS

(a) PDMS 和 NH_2-PDMS 的热分析对比图



1—NH_2-PDMS;2—Co-NH_2-PDMS;3—Ni-NH_2-PDMS;
4—La-NH_2-PDMS

(b) 金属离子改性前后 NH_2-PDMS 的热分析对比图

图 7　硅橡胶膜的差示扫描量热分析

N 原子发生配位反应,使得 NH_2-PDMS 的链段移动受限[16]。这再次证明了几种材料在结构上的差异以及金属和 NH_2-PDMS 之间的相互作用。

3.4　硅橡胶膜的气体分离性能

3.4.1　PDMS 和 NH_2-PDMS 膜对气体分离性能的影响

表 1 是进料压力为 100 kPa、进料温度为 25℃,不同膜的气体分离性能。从表 1 可以看出,NH_2-PDMS 膜对各种气体的渗透速率均高于 PDMS 膜,这可能是因为 NH_2-PDMS 膜中含有对 CO_2 有特异性亲和性的氨基基团,促进了 CO_2 在膜中的传递。此外,PDMS 膜的链段柔性减小可能也导致气体在膜中的溶解性下降,气体渗透性降低[9,15]。NH_2-PDMS 膜的 CO_2 渗透速率 5.89×10^{-7} mol/(m²·s·Pa)是 PDMS[2.57×10^{-7} mol/(m²·s·Pa)]膜的两倍多,但是两种膜对 CO_2/N_2 的选择性相近,NH_2-PDMS 膜的 CO_2/N_2 选择性为 10,PDMS 膜的 CO_2/N_2 选择性为 9。另外,两种膜对于 C_3H_6 同样有着超高的渗透速率,NH_2-PDMS 膜的 C_3H_6 渗透速率为 1.50×10^{-6} mol/(m²·s·Pa),C_3H_6/N_2 选择性为 25;PDMS 膜渗透速率则为 6.41×10^{-7} mol/(m²·s·Pa),C_3H_6/N_2 选择性为 21。故两种膜在聚丙烯尾气回收中有着同样的潜在应用能力。

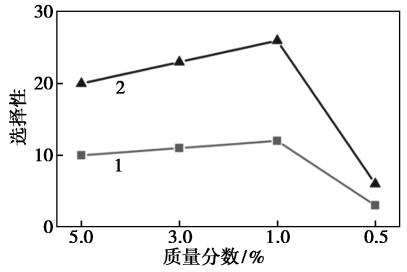
表 1　PDMS 和 NH_2-PDMS 膜的气体分离性能

硅橡胶膜	PDMS	NH_2-PDMS
CO_2 渗透速率/GPU	768	1759
N_2 渗透速率/GPU	89	179
C_3H_6 渗透速率/GPU	1914	4495
CO_2/N_2 选择性	9	10
C_3H_6/N_2 选择性	22	25

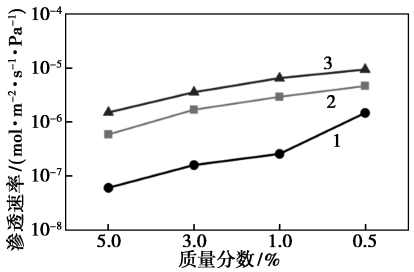
3.4.2　NH_2-PDMS 铸膜液质量分数对膜气体分离性能的影响

选用 NH_2-PDMS 与 BTESB 交联,分别制备质

量分数为 5.0%、3.0%、1.0%、0.5%的铸膜液,采用刮涂法将铸膜液刮涂于 PAN 支撑体上制备成膜。图 8 是进料压力为 100 kPa、进料温度为 25℃,不同铸膜液质量分数制备的 NH_2-PDMS 膜的气体分离性能。从图 8 可以看出,随着铸膜液质量分数逐渐减小,CO_2 和 N_2 的渗透速率均呈现出增大趋势。这是因为随着铸膜液质量分数的减小,膜的厚度逐渐减小,导致 CO_2 和 N_2 两种气体的传质阻力减小,进而表现为气体渗透速率的明显增大。当铸膜液质量分数为 5.0%、3.0%、1.0%、0.5%时,CO_2 的渗透速率分别为 5.30×10^{-7}、1.70×10^{-6}、2.94×10^{-6}、4.67×10^{-6} mol/(m²·s·Pa),CO_2/N_2 选择性分别为 10、11、12、3;C_3H_6 的渗透速率分别为 1.11×10^{-6}、3.58×10^{-6}、6.56×10^{-6}、9.45×10^{-6} mol/(m²·s·Pa),C_3H_6/N_2 选择性分别为 20、23、26、6。虽然铸膜液质量分数为 0.5%时,气体的渗透速率最大,但此时膜的完整性难以保证,较低的铸膜液质量分数容易导致膜缺陷的产生,因而其 CO_2/N_2 选择性较低。综合考虑气体的渗透速率以及选择性,在后续的膜制备实验中选取的铸膜液质量分数为 1%。



(a)铸膜液浓度对气体选择性的影响



(b)铸膜液浓度对气体渗透速率的影响

图 8 不同铸膜液质量分数制备的 NH_2-PDMS 膜的气体分离性能

3.4.3 金属元素种类对改性 NH_2-PDMS 膜气体分离性能的影响

选用 NH_2-PDMS 与 BTESB 交联,制备质量分数为 1%的铸膜液,分别加入 Co、Ni、La 3 种金属元素,采用刮涂法将铸膜液刮涂于 PAN 支撑体上制备成膜。表 2 是进料压力为 100 kPa、进料温度为 25℃,不同金属离子改性 NH_2-PDMS 膜的气体分离性能。从表 2 可以看出,3 种金属元素的加入均使 CO_2 和 N_2 的渗透速率呈现出明显的增大趋势。这是因为金属离子和 NH_2-PDMS 膜中的 N 原子产生了配位作用,导致膜的整体结构发生变化,增大了膜的 d 间距[13],从而导致膜的渗透速率增大。Co、Ni、La 改性膜的 CO_2 渗透速率分别为 3.71×10^{-6}、3.68×10^{-6}、3.15×10^{-6} mol/(m²·s·Pa),CO_2/N_2 选择性均为 11;C_3H_6 的渗透速率分别为 7.42×10^{-6}、6.67×10^{-6}、6.17×10^{-6} mol/(m²·s·Pa),C_3H_6/N_2 选择性分别为 21、19、21。

表 2 不同金属离子改性 NH_2-PDMS 膜的气体分离性能

硅橡胶膜	NH_2-PDMS	Co-NH_2-PDMS	Ni-NH_2-PDMS	La-NH_2-PDMS
CO_2 渗透速率/GPU	8797	11088	10984	9410
N_2 渗透速率/GPU	763	1043	1022	884
C_3H_6 渗透速率/GPU	19588	22176	19920	18428
CO_2/N_2 选择性	12	11	11	11
C_3H_6/N_2 选择性	26	21	19	21

3.5 不同类型膜的气体分离性能对比

气体分离膜材料要想实现工业化和产业化,其 CO_2/N_2 选择性要高于 20,CO_2 渗透速率要大于 1 000 GPU[17]。本研究制备的硅橡胶膜与其他文献报道的膜气体分离性能对比见表 3。本研究制备的 Co-NH_2-PDMS 膜分离 CO_2/N_2 时,CO_2 渗透速率(11 088 GPU),较大,但是 CO_2/N_2 选择性(11)仍未达到工业化的最低标准,后续实验主要集中于提升 CO_2/N_2 选择性,使 NH_2-PDMS 膜的性能能够达到工业化应用的标准。

表 3 硅橡胶膜与其他类型膜的气体分离性能对比

硅橡胶膜	CO_2 渗透速率/GPU	CO_2/N_2 选择性	参考文献
PDMS	954	17	[18]
PDMS/PAN	2481	10	[19]
Ni-TTPI	8960	40	[20]
PDMS-PEG	2700	21	[21]
Pebax/PDMS/PAN	482	42	[22]
CNT/NCP-TEPA	1280	450	[23]
PDMS/PAN	1211	11	[24]
PDMS/PAI-HF	1100	8	[25]
Pebax 2533/PSF	61	30	[26]
PES/Matrimid	60	39	[27]
PDMS	768	9	本文
NH_2-PDMS	1759	10	本文
Co-NH_2-PDMS	11088	11	本文

4　结论

本研究选取 PDMS 和 NH_2-PDMS 两种材料与 BTESB 交联制备硅橡胶膜。NH_2-PDMS 膜具有更好的气体分离性能,CO_2 渗透速率为 5.89×10^{-7} mol/(m^2·s·Pa),CO_2/N_2 选择性为 10。当铸膜液质量分数为 1.0%时制备的膜气体分离性能最佳,CO_2 的渗透速率为 2.94×10^{-6} mol/(m^2·s·Pa),CO_2/N_2 选择性为 12。金属离子改性显著改变了 NH_2-PDMS 膜的微观结构,提高了膜对 CO_2 等气体的渗透速率。其中,Co-NH_2-PDMS 的 CO_2 的渗透速率最大,达到 3.71×10^{-6} mol/(m^2·s·Pa),CO_2/N_2 选择性为 11。与工业化材料相比,本实验制备的 NH_2-PDMS 膜材料虽在通量上有明显优势,但是其选择性仍然有待进一步提高。

参考文献

[1] Xu J, Wu H, Wang Z, *et al*. Recent advances on the membrane processes for CO_2 separation[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(11): 2280-2291.

[2] Ren X, Tsuru T. Organosilica-based membranes in gas and liquid-phase separation[J]. Membranes, 2019, 9(9): 1-24.

[3] 张艳文,郭猛,任秀秀,等.硅橡胶复合膜的制备及气体分离性能研究[J].现代化工,2023,43(8):139-144.

[4] Ashtiani S, Sofer Z, Prusa F, *et al*. Molecular-level fabrication of highly selective composite ZIF-8-CNT-PDMS membranes for effective CO_2/N_2, CO_2/H_2 and olefin/paraffin separations[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119003.

[5] Pan Y, Chen G, Liu J, *et al*. PDMS thin-film composite membrane fabricated by ultraviolet crosslinking acryloyloxy-terminated monomers[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 658: 120763.

[6] Guo M, Kanezashi M, Nagasawa H, *et al*. Amino-decorated organosilica membranes for highly permeable CO_2 capture[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 611: 118328.

[7] Sanaeepur H, Mashhadikhan S, Mardassi G, *et al*. Aminosilane cross-linked poly ether-block-amide PEBAX 2533: Characterization and CO_2 separation properties[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2019, 36(8): 1339-1349.

[8] Hu L, Cheng J, Li Y, *et al*. Amino-functionalized surface modification of polyacrylonitrile hollow fiber-supported polydimethylsiloxane membranes[J]. Applied Surface Science, 2017, 413: 27-34.

[9] Guo M, Kanezashi M, Nagasawa H, *et al*. Tailoring the microstructure and permeation properties of bridged organosilica membranes via control of the bond angles[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 584: 56-65.

[10] Xu R, Zou L, Lin P, *et al*. Pervaporative desulfurization of model gasoline using PDMS/BTESE-derived organosilica hybrid membranes[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 154: 188-196.

[11] 杨威龙,郭慧君,田晶,等.侧链氨基改性硅油合成条件优化与表征[J].吉林化工学院学报,2019,36(5):89-92.

[12] Xu R, Wang J, Kanezashi M, *et al*. Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis[J]. Langmuir, 2011, 27(23): 13996.

[13] Yan W W, Anggarini U, Bai H C, *et al*. Enhanced NH_3 permeation of bis[3-(trimethoxysilyl) propyl] amine membranes via coordination with metals[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 678: 121665.

[14] Kim D, Hossain I, Kim Y, *et al*. PEG/PPG-PDMS-adamantane-based crosslinked terpolymer using the ROMP technique to prepare a highly permeable and CO_2-selective polymer membrane[J]. Polymers, 2020, 12(8): 1-16.

[15] 刘亮.新型 PDMS 渗透蒸发膜的制备与分离特性研究[D].天津:天津大学,2005.

[16] 朱腾阳.聚二甲基硅氧烷基渗透汽化膜的制备及其醇水分离性能研究[D].武汉:华中科技大学,2022.

[17] Merkel T C, Lin H, Wei X, *et al*. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 359(1): 126-139.

[18] Chen J T, Fu Y J, Tung K L, *et al*. Surface modification of poly(dimethylsiloxane) by atmospheric pressure high temperature plasma torch to prepare high-performance gas separation membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 440: 1-8.

[19] Gurr P A, Scofield J M P, Kim J, *et al*. Polyimide polydimethylsiloxane triblock copolymers for thin film composite gas separation membranes[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(23): 3372-3382.

[20] Anggarini U, Nagasawa H, Kanezashi M, *et al*. An ultrahigh permeance and CO_2 selective membrane of organosilica-based coordination polymer tailored via nickel crosslinking[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 679: 121698.

[21] Hillman F, Wang K, Liang C Z, *et al*. Breaking the permeance-selectivity tradeoff for post-combustion carbon capture: A bio-inspired strategy to form ultrathin hollow fiber membranes[J]. Advanced Materials, 2023, 35(52): 1-10.

[22] Chen H Z, Thong Z, Li P, *et al*. High performance composite hollow fiber membranes for CO_2/H_2 and CO_2/N_2 separation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(10): 5043-5053.

[23] Zhang S, Li H, Li H, *et al*. Negative charge confined amine carriers within the nanowire network for stable and efficient membrane carbon capture[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(30): 1-7.

[24] 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 CO_2/N_2 and O_2/N_2 separation[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 434: 18-25.

[25] Rownaghi A A, Bhandari D, Burgess S K, *et al*. Effects of coating solvent and thermal treatment on transport and morphological characteristics of PDMS/Torlon composite hollow fiber membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(42): 1-10.

[26] Liu L, Chakma A, Feng X. Preparation of hollow fiber poly(ether block amide)/polysulfone composite membranes for separation of carbon dioxide from nitrogen[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 105(1): 43-51.

[27] Kapantaidakis G C, Koops G H. High flux polyethersulfone-polyimide blend hollow fiber membranes for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 204(1): 153-171.■