

硅橡胶基复合富氧膜的制备工艺研究

朱同贺¹, 陈思浩^{2*}, 楼建中³, 王继虎², 徐善中²

(1. 上海工程技术大学 服装学院, 上海 201620; 2. 上海工程技术大学 化学化工学院, 上海 201620;
3. 北卡罗来纳农工州立大学 化工与生物医学工程系, 美国 NC27411)

摘要:以硅橡胶为覆膜材料, 采用不同的基膜加以复合, 并采用不同的改性剂改性硅橡胶, 通过涂敷法制备硅橡胶基复合富氧膜。测试氧氮分离性能, 通过对比优选, 得出最佳气体分离膜 5% Si-69 改性后的聚碳酸酯-硅橡胶的氮气透过量为 $500 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$, 氧气透过量为 $2100 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$, 分离系数为 4.2, 为硅橡胶基复合富氧膜在医疗上的应用提供了可靠的依据。

关键词: 硅橡胶; 气体分离膜; 聚碳酸酯; 气体透过量; 分离系数

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0089-04

Preparation and separation performance of silicone-based composite membrane for oxygen enrichment

ZHU Tong-he¹, CHEN Si-hao^{2*}, LOU Jian-zhong³, WANG Ji-hu², XU Shan-zhong²

(1. Fashion College of Technology, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 3. Department of Chemical Engineering and Biomedical Engineering, North Carolina A&T State University, 1601 E. Market St, Greensboro, NC 27411, USA)

Abstract: A kind of silicone-based composite membranes for oxygen enrichment is prepared by combination of different supported membranes, using modified silicone as a coating material. The oxygen and nitrogen separation performances are tested. The optimal membrane is obtained by adding 5% Si-69 modified polycarbonate-silicone rubber. Its nitrogen and oxygen permeation rates are $500 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$ and $2100 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$, respectively, with 4.2 of separation factor, which provides scientific basis for their application in medical field.

Key words: silastic; gas separation membrane; polycarbonate; permeation rate; separation factor

气体分离膜是膜分离领域中的一个重要分支。世界上许多著名公司都争相将气体膜分离技术引入工业化应用, 并致力于开发新型的膜材料和制膜工艺^[1]。而最早的富氧膜材料是乙基纤维素。早在 20 世纪 50 年代, 人们就利用乙基纤维素膜经一次分离得到含氧量为 32.6% 的富氧空气。常用的聚合物膜材料主要有聚砜、聚酞亚胺等。但大多数聚合物膜材料均存在氧气透量 P_{O_2} 和选择性 α_{O_2/N_2} 相互制约的关系且不耐高温、易被腐蚀等缺点^[2]。硅橡胶是应用最早、氧气渗透系数最高的膜材料。但是由于其机械强度较低, 成膜性较差, 只能将其涂覆在多孔支撑膜上制备复合膜, 复合膜的气体透量不仅取决于其致密皮层, 还受基膜材料、孔结构等因素的影响^[3]。

基膜材料 PAN 是一种常见的高分子聚合物膜材料, 广泛地应用于微滤膜、超滤膜的制备, 但在气体分离方面的研究较少, 而其良好的成膜性能及低

廉的成本使其在制备气体分离膜方面有着良好的应用前景^[4-5]。此外, 该材料与硅橡胶复合后选择性可以达到 2.0 以上, 并且具有较高的气体透量。但由于其机械强度较差, 应用受到了很大限制, 所以, 笔者将 PAN 与机械强度相对较好的 CA 共混后作为基膜材料, 由于 PAN 与 CA 具有良好的相容性, 通过共混有望改善其机械性能, 同时通过调节 PAN/CA 的共混比、聚合物总浓度和铸膜添加剂 PEG600 的浓度来调节所制得基膜的机械强度、基膜孔径、孔隙率, 以便在提高基膜机械强度的同时, 保证其复合膜的氧氮选择性和气体透量^[6-7]。

1 实验步骤

用不同基膜制备复合膜, 使用不同基膜与未改性硅橡胶复合, 制得最佳基膜, 进行 1×3 次实验; 利用不同改性剂对硅橡胶进行改性, 改性过程在三口瓶中进行, 硅橡胶改性剂分别用 Si-69、硬脂酸、二

收稿日期: 2013-12-15

基金项目: 上海市科委地方高校能力建设项目(11490501500); 上海高校学科专业建设项目(11XK18B, XKCZ1205)

作者简介: 朱同贺(1988-), 男, 硕士生, 从事可降解高分子材料的研究, zhutonghe@gmail.com; 陈思浩(1962-), 男, 硕士, 教授, 硕士生导师, 主要从事生物医药领域新制剂及其新材料的研究开发, 通讯联系人, 021-67791239, haosihaosi@163.com。

异氰酸酯,按照 1%、3%、5%、7%、9% 的比例加入,测出最佳改性剂及配比,进行 5×3 次实验。

1.1 铸膜液的配制

按照聚合物/溶剂的各自比例和铸膜液总质量计算各组分的质量,用电子天平称量后倒入 250 mL 广口瓶中,用带有搅拌浆的橡胶塞封紧后,将搅拌浆安装在电动机械搅拌器的搅拌头上并开启搅拌,同时使用电热套加热以加速溶解,待聚合物溶解完全,并呈现透明状且无固体颗粒时,即可停止搅拌。使用磨口塞盖紧广口瓶后放入盛有吸水变色硅胶颗粒的干燥皿中,静置 24 h 后使用真空泵进行脱泡,然后再放入装有吸水变硅胶的干燥器中备用。

实验步骤如下:①将溶剂 DMAc/N-甲基吡咯烷酮(NMP)用 5Å 分子筛脱水,添加剂 PEG600 干燥备用。②将 PAN/CA 放入烘箱中,恒温 105℃ 下干燥 12 h,放入干燥器中备用。聚碳酸酯(PC)于 105℃ 下干燥 4 h 后使用。③将 PAN/CA 和溶剂 DMAc 按不同浓度配制成铸膜液,室温下静置。

1.2 基膜的制备

将基膜料倒在自动涂膜机上进行涂膜,聚碳酸酯和聚砜基膜的制备也同理。

PAN/CA 硅橡胶膜的制膜条件为:共混比为 0.10,聚合物总质量分数为 20%,PEG600 的添加质量分数为 4%,对应的基膜拉伸强度为 2.47 MPa。最佳的硅橡胶涂覆质量分数为 6%,对应的复合膜氧氮选择性为 2.01,氧气透量为 221.9 GPU。

聚碳酸酯-硅橡胶膜 PC 的质量分数为 17%, γ -丁内酯的质量分数为 23% 时,复合膜氧气透量为 233 GPU。

1.3 复合膜的制备

选取制备好的基膜中没有缺陷的部分,剪成 6 cm×20 cm 大小的膜片,用滤纸吸干基膜表面的水分。选用异辛烷作溶剂,再按一定比例加入催化剂和交联剂配制成一定浓度的硅橡胶溶液,将改性硅橡胶用异辛烷稀释至一定浓度,倒在基膜上,使用涂膜机刮膜,室温固化 20 min 后,放入烘箱中,在 85℃ 下固化 45 min,待硅橡胶交联完全即可得到硅橡胶复合膜。

2 试样测定

2.1 力学性能的测定

按 GB/T 528—1998 标准,将硅橡胶复合膜试样裁剪为哑铃形,在 TCS-2000 型拉力试验机上测定试样的力学性能,拉伸速度为 500 mm/min。

2.2 透气性能分析

将试样按规格剪切成圆形,使用 BTY-B1 透气性测试仪测量试样的透气性能,根据实验数据对比得出最佳透气性的样品。

3 结果与讨论

3.1 不同因素对材料力学性能的影响

3.1.1 涂敷硅橡胶对气体分离膜力学性能的影响

将硅橡胶溶液涂敷到聚丙烯腈基膜上,力学性能如表 1 所示。

表 1 硅橡胶溶液涂敷到聚丙烯腈基膜上的力学数据

测试编号	试件名称	试件厚度/mm	拉伸强度/MPa
1	聚丙烯腈-硅橡胶膜	0.615	3.6
2	聚丙烯腈膜	0.650	5.0

将硅橡胶溶液涂敷到聚碳酸酯基膜上,力学性能如表 2 所示。

表 2 硅橡胶溶液涂敷到聚碳酸酯基膜上的力学数据

测试编号	试件名称	试件厚度/mm	拉伸强度/MPa
1	聚碳酸酯-硅橡胶膜	0.680	1.4
2	聚碳酸酯膜	0.530	3.8

由表 1、表 2 可以看出,硅橡胶的加入对气体分离膜力学性能有减弱效果。

3.1.2 改性剂类型对聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能的影响

使用不同改性剂改性后的硅橡胶涂敷到聚碳酸酯基膜上,力学性能如表 3 所示。

表 3 含不同改性剂聚碳酸酯复合膜力学数据

测试编号	试件名称	试件厚度/拉伸强度/	
		mm	MPa
1	聚碳酸酯-硅橡胶膜	0.680	1.4
2	聚碳酸酯-硅橡胶膜(Si-69 1%)	0.540	3.8
3	聚碳酸酯-硅橡胶膜(硬脂酸 1%)	0.520	2.0
4	聚碳酸酯-硅橡胶膜(二异氰酸酯 1%)	0.560	1.7

由表 3 可以看出,Si-69 对于聚碳酸酯-硅橡胶膜的力学性能改性效果最好,其拉伸强度从 1.4 MPa 升至 3.8 MPa。

3.1.3 改性剂类型对聚丙烯腈-硅橡胶膜力学性能的影响

使用不同改性剂改性后的硅橡胶涂敷到聚丙烯腈基膜上,力学性能如表 4 所示。

表4 含不同改性剂聚丙烯腈复合膜力学数据

测试编号	试件名称	试件厚度/ mm	拉伸强度/ MPa
1	聚丙烯腈-硅橡胶膜	0.615	3.6
2	聚丙烯腈-硅橡胶膜(Si-69 1%)	0.590	4.0
3	聚丙烯腈-硅橡胶膜(硬脂酸 1%)	0.640	3.5
4	聚丙烯腈-硅橡胶膜(二异氰酸酯 1%)	0.580	3.6

由表4可以看出, Si-69对于聚丙烯腈-硅橡胶膜的力学性能改性效果最好, 其拉伸强度从3.6 MPa升至4.0 MPa, 但总体来说改性效果不大。

3.1.4 改性剂 Si-69 对不同气体分离膜的改性效果

使用改性剂 Si-69 对不同气体分离膜进行改性, 结果如表5所示。

表5 改性剂 Si-69 对不同气体分离膜的改性数据

测试编号	试件名称	试件厚度/ mm	拉伸强度/ MPa
1	聚丙烯腈-硅橡胶膜	0.615	3.6
2	Si-69 1% (聚丙烯腈-硅橡胶膜)	0.590	4.0
3	聚碳酸酯-硅橡胶膜	0.680	1.4
4	Si-69 1% (聚碳酸酯-硅橡胶膜)	0.540	3.8

由表5可以看出, Si-69对于聚碳酸酯-硅橡胶膜强度提升较大。

3.1.5 改性剂硬脂酸对不同气体分离膜的改性效果

改性剂硬脂酸对不同气体分离膜进行改性的效果如表6所示。

表6 改性剂硬脂酸对不同气体分离膜的改性数据

测试编号	试件名称	试件厚度/ mm	拉伸强度/ MPa
1	聚丙烯腈-硅橡胶膜	0.615	3.6
2	聚碳酸酯-硅橡胶膜	0.680	1.4
3	硬脂酸 1% (聚丙烯腈-硅橡胶膜)	0.640	3.5
4	硬脂酸 1% (聚碳酸酯-硅橡胶膜)	0.520	2.0

由表6可以看出, 硬脂酸对于聚碳酸酯-硅橡胶膜强度提升较大。

3.1.6 改性剂二异氰酸酯对不同气体分离膜的改性效果

使用改性剂二异氰酸酯对不同气体分离膜进行改性, 查看其改性效果, 如表7所示。

表7 改性剂二异氰酸酯对不同气体分离膜的改性数据

测试编号	试件名称	试件厚度/ mm	拉伸强度/ MPa
1	聚丙烯腈-硅橡胶膜	0.615	3.6
2	二异氰酸酯 1% (聚丙烯腈-硅橡胶膜)	0.580	3.6
3	聚碳酸酯-硅橡胶膜	0.680	1.4
4	二异氰酸酯 1% (聚碳酸酯-硅橡胶膜)	0.560	1.7

由表7可以看出, 二异氰酸酯对于聚碳酸酯-硅橡胶膜强度提升较大。

3.1.7 改性剂 Si-69 质量分数对聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能的影响

改性剂 Si-69 的质量分数对聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能的影响如表8所示。

表8 Si-69 质量分数对聚碳酸酯-硅橡胶膜拉伸强度影响

测试编号	$w(\text{Si-69})/\%$	试件厚度/ mm	测试速度/ ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)	拉伸强度/ MPa
0	0	0.680	500	1.4
1	1	0.540	500	3.8
2	3	0.620	500	2.2
3	5	0.590	500	2.8
4	7	0.510	500	2.2
5	9	0.610	500	1.7

由表8可以看出, 含 1% Si-69 的聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能最好。

3.1.8 改性剂硬脂酸质量分数对聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能的影响

改性剂硬脂酸的质量分数对聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能的影响如表9所示。

表9 硬脂酸质量分数对聚碳酸酯-硅橡胶膜拉伸强度的影响

测试编号	$w(\text{硬脂酸})/\%$	试件厚度/ mm	测试速度/ ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)	拉伸强度/ MPa
0	0	0.680	500	1.4
1	1	0.520	500	2.0
2	3	0.520	500	1.9
3	5	0.510	500	2.0
4	7	0.620	500	1.1
5	9	0.520	500	1.3

由表9可以看出, 含 1% 和 5% 硬脂酸的硅橡胶膜力学性能较好。

3.1.9 改性剂二异氰酸酯质量分数对聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能的影响

改性剂二异氰酸酯的质量分数对聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能的影响如表10所示。

表10 二异氰酸酯质量分数对聚碳酸酯-硅橡胶膜拉伸强度的影响

测试编号	w (二异氰酸酯)/%	试件厚度/mm	测试速度/($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)	拉伸强度/MPa
0	0	0.680	500	1.4
1	1	0.560	500	1.7
2	3	0.580	500	2.1
3	5	0.620	500	2.0
4	7	0.580	500	1.3
5	9	0.560	500	1.8

由表10可以看出,含3%二异氰酸酯的聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能最好。

3.2 不同材料对气体分离膜透气性的影响

将试样全部剪切成圆型,测试其透气性,结果如表11所示。

表11 样品透气数据

测试编号	试件编号	氮气透过量/[$\text{cm}^3\cdot(\text{m}^2\cdot24\text{h}\cdot0.1\text{MPa})^{-1}$]	氧气透过量/[$\text{cm}^3\cdot(\text{m}^2\cdot24\text{h}\cdot0.1\text{MPa})^{-1}$]	分离系数
1	5	373	121	0.32
2	8	100	132	1.32
3	11	983	588	0.6
4	12	688	532	0.77
5	14	334	672	2.01
6	15	1947	869	0.45
7	16	243	710	2.92
8	17	168	673	4.01
9	18	500	2100	4.2
10	19	382	163	0.43
11	20	467	505	1.08
12	21	453	589	1.3
13	22	487	448	0.92
14	23	982	146	0.15
15	24	350	341	0.97
16	25	616	105	0.17
17	26	672	178	0.26
18	27	616	166	0.269
19	28	336	163	0.485
20	29	448	140	0.31
21	30	336	186	0.55
22	31	167	186	1.11

由表11可以看出,试样编号为18的样品,氧气透过量和分离系数最高。试样编号18为聚碳酸酯-硅橡胶(Si-69 5%)。

4 结论

(1)最终得出最佳气体分离膜为5% Si-69改性后的聚碳酸酯-硅橡胶。氮气透过量为 $500\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot24\text{ h}\cdot0.1\text{ MPa})$,氧气透过量为 $2\ 100\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot24\text{ h}\cdot0.1\text{ MPa})$,分离系数为4.2。

(2)Si-69对于聚碳酸酯-硅橡胶膜的力学性能改性效果最好,使其拉伸强度从1.4 MPa升至3.8 MPa。Si-69对于聚丙烯腈-硅橡胶膜的力学性能改性效果最好,使其拉伸强度从3.6 MPa升至4.0 MPa,但总体来说改性效果不大。

(3)含1% Si-69的聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能最好;含1%和5%硬脂酸的聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能较好;含3%二异氰酸酯的聚碳酸酯-硅橡胶膜力学性能最好。

参考文献

- [1] 谢林阳. PAN-CA/硅橡胶富氧分离复合膜的制备与性能研究[D]. 辽宁:大连理工大学,2010.
- [2] 王建宏,刘彦博,初庆东,等. 硅橡胶复合膜富氧性能研究[J]. 环境科技,2010,23(5):8-11.
- [3] 石尔,肖泽仪,衣晓青,等. 硅橡胶渗透蒸发分离膜改性研究进展[J]. 广东化工,2012,39(230):331-332.
- [4] 周小兰. 改性聚二甲基硅氧烷富氧膜性能的研究[D]. 江苏:江南大学,2008.
- [5] 辛志玲,赵基钢,张大全,等. 富氧膜材料的研究进展与应用[J]. 化工科技,2009,02:45-49.
- [6] Aroon M A, Ismail A F, Matsuura T, et al. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 75:229-242.
- [7] Alexandra FBushell, Martin P Attfield, Christopher R Mason, et al. Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 427:48-62.
- [8] 李宁,贺高红,聂飞,等. 硅橡胶-聚碳酸酯富氧膜的制备[J]. 膜科学与技术,2009,29(2):56-64.
- [9] Mohammad Askari, Tingxu Yang, Tai-shung Chung. Natural gas purification and olefin/paraffin separation using cross-linkable dual-layer hollow fiber membranes comprising β -Cyclodextrin[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 423-424:392-403.
- [10] 周剑,熊云,周贤爵,等. 硅橡胶富氧膜材料研究进展[J]. 化工新型材料,2012,02:31-34. ■