

含 PDMS 聚砜膜的制备 及其对 CO₂/CH₄ 分离性能的影响

和小奇 朱腾阳 王淑敏 罗居杰*

(太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

摘 要 选用聚二甲基硅氧烷(PDMS 4200)、六氟双酚 A 及 4,4'-二氟二苯砜作为单体,通过缩聚反应制备了 PDMS 4200 含量为 5%(摩尔分数,下同)和 10%的共聚物[聚砜(PSF)-PDMS]膜,利用核磁共振氢谱仪和傅里叶变换红外光谱仪对共聚物结构进行了表征。考察了 PDMS 4200 含量(0~10%)、温度(298~328K)对 CO₂ 和甲烷气体渗透性能的影响。

关键词 聚砜,聚二甲基硅氧烷,气体膜,CO₂ 分离

Preparation of polysulfone membrane containing PDMS and its application in CO₂/CH₄ separation

He Xiaoqi Zhu Tengyang Wang Shumin Luo Jujie

(College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024)

Abstract Polysulfone copolymer containing 5% mol and 10% mol PDMS 4200 was synthesized via polycondensation between PDMS 4200, hexafluorobisphenol A and 4,4'-difluorobenzophenone. The structure of polymer was characterized by ¹H-NMR and FT-IR spectroscopy. The effect of PDMS 4200 content (0~10% mol), temperature (298~328K) on CO₂ and CH₄ gas permeability property were investigated.

Key words polysulfone, PDMS, gas membrane, CO₂ separation

随着工业技术的发展,温室效应成为全球性气候问题,给社会和经济带来了严重的负面影响。作为主要的温室气体,CO₂ 的分离对减少温室效应,提高能源利用率和实现碳资源的有效循环利用具有非常重要的意义^[1-4]。常用的 CO₂ 分离方法有变压吸附法、深冷分离法和膜分离法等,相较于其他方法,膜分离法具有能耗低、操作简单、投资少等特点,常用于 CO₂ 的分离^[5-6]。

目前,用于分离 CO₂ 的膜可分为有机膜、无机膜和杂化膜。相较于后两种膜,有机膜具有成膜性好、操作简单的特点,一直受到广泛关注。聚砜(PSF)是分子主链上含有砜基的芳香族热塑性聚合物材料,具有优良的力学性能、热稳定性、化学稳定性及良好的加工性能^[7-11],同时,由于 PSF 具有良好的成膜性和较高的气体选择性,被广泛用于气体分

离性能的研究。但是 PSF 气体透过速率较差,因此限制了 PSF 膜的进一步应用^[12]。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有耐热、空间自由体积大、分子间作用力弱等优点,是目前工业化应用中渗透性最高的气体膜材料,但其气体选择性低,成膜性差^[6,13]。

本研究采用 PDMS 4200、六氟双酚 A 及 4,4'-二氟二苯砜作为单体,是因为 PDMS 硅氧键的柔软性可以提高气体渗透性;六氟双酚 A 中含有大量的氟原子,而氟原子的电负性较强,且氟原子与 CO₂ 之间的相互弱作用可以提高 CO₂ 的溶解性;4,4'-二氟二苯砜中含有亚砜基,其与 CO₂ 的结构相似,可以提高 CO₂ 的溶解性。

本研究通过缩聚反应制备了一系列 PDMS 4200 含量不同的共聚物(PSF-PDMS)膜,考察了

作者简介:和小奇(1992-),女,硕士,主要从事膜分离研究。

联系人:罗居杰(1976-),男,博士,主要从事高分子膜材料研究。

PDMS 4200 含量为 0~10% (摩尔分数, 以下同) 的 PSF-PDMS 膜在不同温度下, CO_2 和甲烷 (CH_4) 的渗透速率和理想分离系数。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

双羟基封端的 PDMS 4200 (数均分子量为 4200g/mol), 分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 六氟双酚 A、4,4-二氟二苯砜, 均为分析纯, 郑州阿尔法化工有限公司; 无水碳酸钾 (K_2CO_3)、甲苯、*N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、氯仿, 均为分析纯, 天津市凯通化学试剂有限公司。其中, 六氟双酚 A、4,4-二氟二苯砜、无水 K_2CO_3 使用前要进行干燥处理。

核磁共振氢谱仪 (^1H -NMR, DRX 400MHz 型), 德国 Bruker 公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Tensor II 型), 德国 Bruker 公司; 压差法气体渗透仪 (VAC-V2 型), 济南兰光机电技术有限公司; 超声波清洗器 (KQ3200B 型), 昆山市超声仪器有限公司。

1.2 PSF 的制备

在装有氮气通口、冷凝管、磁子的 100mL 三颈烧瓶中装入 3.3623g (0.001mol) 六氟双酚 A、2.5425g (0.001mol) 4,4-二氟二苯砜, 1.7965g (0.0026mol) 无水 K_2CO_3 的混合物, 再加入 12mL 甲苯和 28mL DMAc。在氮气保护下将温度升到 145℃ 反应 4h, 干燥后升温至 170℃, 利用甲苯除水, 待水除尽后升温到 183℃, 反应 8~10h。反应停止后, 将聚合物熔体边搅拌边倒入盛水的烧杯中, 生成面条状沉淀物。沉淀物用水清洗多次, 过滤后在真空烘箱中 60℃ 烘干, 得到聚合物。PSF 的合成路线如图 1 所示。

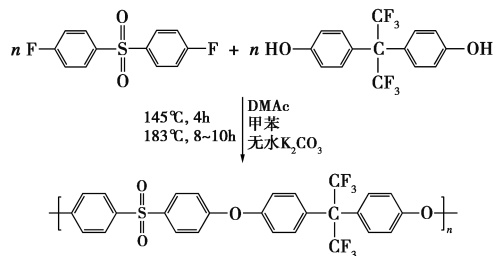


图 1 PSF 的合成路线图

注: n 表示物质的量。

1.3 PSF-PDMS 的制备

在装有氮气通口、冷凝管、磁子的 50mL 三颈烧瓶中装入 1.5130g (0.0045mol) 六氟双酚 A、

1.2713g (0.0050mol) 4,4-二氟二苯砜, 2.1000g (0.0005mol) PDMS 和 1.7967g (0.013mol) 无水 K_2CO_3 的混合物, 再加入 4mL DMAc 和 3mL 甲苯。在氮气保护下将温度升到 145℃ 反应 4h, 干燥后升温到 170℃, 利用甲苯除水, 待水除尽后, 升温到 183℃ 反应 8~10h。反应停止后, 将聚合物熔体边搅拌边倒入盛水的烧杯中, 生成面条状沉淀物。用水清洗多次, 过滤后在烘箱中 60℃ 烘干, 得到聚合物。为了研究 PDMS 4200 含量对气体分离性能的影响, 制备了 PDMS 4200 含量为 5% 和 10% 的系列聚合物。PSF-PDMS 的合成路线如图 2 所示。

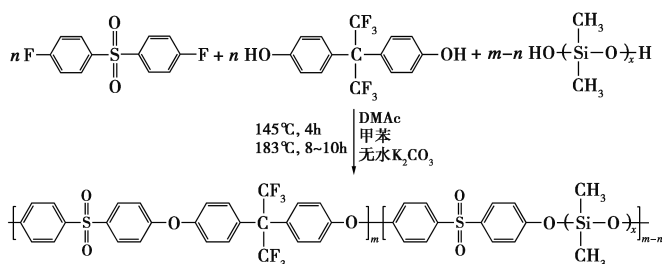


图 2 PSF-PDMS 的合成路线图

注: m 、 n 、 $m-n$ 分别代表各种单体的物质的量; x 表示 PDMS 的结构单元数。

1.4 PSF 膜与 PSF-PDMS 膜的制备

聚合物使用之前经过烘箱 120℃ 干燥 12h 去除吸附在表面的多余水分。取 0.6g 聚合物放入装有 10mL 氯仿及磁子的小瓶中, 在磁力搅拌下溶解制得溶液。将所制溶液放入超声波清洗器中超声 15min, 取出后静置 24h, 然后用自动涂膜机涂膜, 膜厚约为 30 μm 。X₀、X₁、X₂ 分别代表 PSF 膜、PDMS 4200 含量为 5% 和 10% 的 PSF-PDMS 膜。

1.5 性能测试及表征

采用 DRX 400MHz 型 ^1H -NMR 表征聚合物的结构, 氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅烷为基准试剂。采用 Tensor II 型 FT-IR 表征聚合物的结构。使用 VAC-V2 型压差法气体渗透仪测定气体渗透性能。

膜渗透速率计算公式见式(1), 分离系数计算公式见式(2)。

$$P = \frac{273}{76} \frac{Vl}{AT\Delta p} \frac{dp}{dt} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \quad (2)$$

式中, P 为渗透速率, barrer, [1barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ (STP 指的是标准状况)]; V 为测试腔的体积, m^3 ; A 为膜的面积, m^2 ; T 为操作温度, K; Δp 为两侧压差, Pa; l 为膜

厚, m ; dp/dt 为压力变化速率, Pa/s; i 和 j 表示 2 种不同的气体; α 为分离系数; P_i 为气体 i 的渗透速率, barrer; P_j 为气体 j 的渗透速率, barrer。

2 结果与讨论

2.1 ¹H-NMR 表征

聚合物 PSF, PDMS 4200 以及 PSF-PDMS 的 ¹H-NMR 谱图见图 3。从图可以看出, 化学位移等于 6.90~8.00 处的各峰, 为 PSF-PDMS 苯环上各种氢质子的共振信号; 化学位移为 0 处的峰为 PDMS 4200 硅甲基的氢质子的共振信号; 化学位移为 3.60 处的峰为溶剂氘代氯仿的水峰。由此表明, 成功制备了含 PDMS 的含氟 PSF。

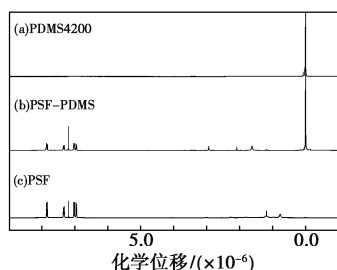


图3 PDMS 4200、PSF-PDMS、PSF 的 ¹H-NMR 谱图

2.2 FT-IR 表征

如图 4 所示, 在 PSF-PDMS 5% 和 PSF-PDMS 10% 的 FT-IR 谱图中, 1247cm⁻¹ 处为 PDMS 硅甲基的伸缩振动峰, 1326cm⁻¹ 处为亚砜基的伸缩振动峰, 1584cm⁻¹ 为苯环的伸缩振动峰。由此表明, 成功制备了共聚物。

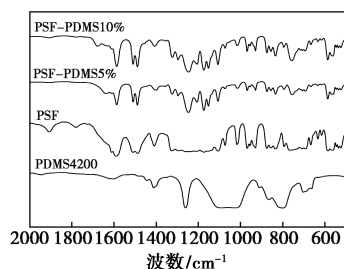


图4 PDMS 4200、PSF-PDMS、PSF 的 FT-IR 谱图

2.3 PDMS 含量及温度对气体渗透性能和分离性能的影响

图 5 所示为温度 298, 308, 318, 328K 时, PSF 膜及 PSF-PDMS 5% 膜、PSF-PDMS 10% 膜对 CO₂、CH₄ 的渗透选择性能。由图 5(a) 可以看出, 随着温度的升高, 3 种膜对 CO₂ 的渗透速率均有所提高, 这是因为温度升高, 气体在膜中的扩散系数增大。其中, PSF-PDMS 10% 膜对 CO₂ 的渗透速率由

36.27barrer 提高到 73.70barrer, 增加了 103%; 在相同温度下, CO₂ 的渗透速率会随着 PDMS 含量的增加而增加, 这是因为硅氧键的柔软性使得膜的自由体积增大, 气体易于通过。温度为 328K 时, PSF-PDMS 10% 膜对 CO₂ 的渗透速率较纯 PSF 膜增加了 2.98 倍。同样, 温度在 298~328K 时, PSF-PDMS 5% 膜对 CH₄ 的渗透速率由 2.08barrer 增加到 13.50barrer[见图 5(b)], 增加了 5.49 倍; 温度为 328K 时, PSF-PDMS 10% 膜对 CH₄ 的渗透速率较纯 PSF 膜增加了 10.78 倍。从图 5(c) 可以看出, CO₂/CH₄ 的分离系数随着温度的升高而降低, 温度在 298~328K 时, PSF-PDMS 5% 膜中, CO₂/CH₄ 的分离系数从 6.98 降到 1.50; PSF-PDMS 10% 膜中, CO₂/CH₄ 的分离系数从 7.64 降到 4.20。这是因为在相同条件下, CO₂ 的渗透速率较 CH₄ 大很多, 随着温度的升高, CO₂、CH₄ 的渗透速率都在增加, 但 CH₄ 渗透速率的增加幅度大于 CO₂。

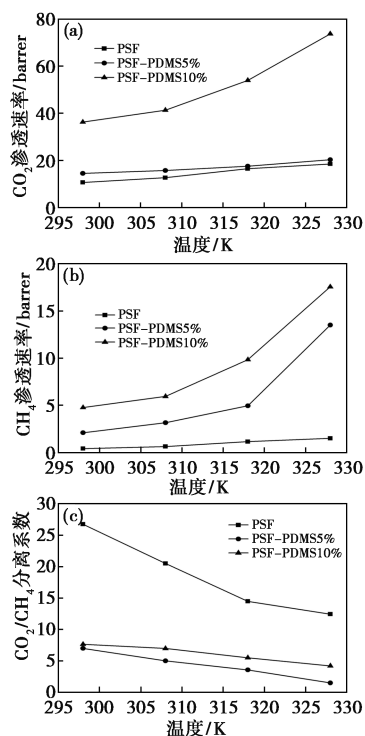


图5 PDMS 含量及温度对 CO₂、CH₄ 渗透性能和 CO₂/CH₄ 分离性能的影响

3 结论

选用六氟双酚 A、4,4-二氟二苯砜及 PDMS 4200 制备了一系列 PDMS 含量不同的共聚物, 并用 ¹H-NMR 进行结构表征, 结果表明成功制备了共聚

物。考察了 PDMS 含量为 5% 和 10% 的 PSF-PDMS 膜在不同温度下,对 CO_2 、 CH_4 的渗透速率和理想分离系数。测试结果表明:随着 PDMS 含量和温度的升高,PSF-PDMS 膜对 CO_2 和 CH_4 的渗透速率较纯 PSF 膜均提高;在 1 个标准大气压、温度 328K 条件下,PDMS 含量为 10% 的 PSF-PDMS 膜对 CH_4 的渗透速率较 PSF 膜增加了 10.78 倍,且对 CO_2 的渗透速率较 PSF 膜增加了 2.98 倍。

参考文献

- [1] Berg P, Boland A. Analysis of ultimate fossil fuel reserves and associated CO_2 emissions in IPCC scenarios[J]. Nat Resour Res, 2014, 23(1): 141-158.
- [2] Ahmad A L, Adewole J K, Leo C P. Prediction of plasticization pressure of polymer membranes for CO_2 removal from natural gas[J]. J Membr Sci, 2015, 480: 39-46.
- [3] 焦宏, 王海, 张敏, 等. 二氧化碳的分离回收与资源化利用[J]. 广东化工, 2014, 41(19): 107-109.
- [4] 肖俊丽, 贺高红, 代岩, 等. PEGDME 强化 PVDF/PP 复合膜的 CO_2 分离性能[J]. 化工进展, 2014, 33(11): 3031-3036.
- [5] 邱晓智, 曹义鸣, 王丽娜, 等. 含有聚醚链段的可溶性聚酰亚胺气体分离膜材料及其性能[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(1): 196-202.
- [6] 陈曦, 王耀, 江雷. CO_2 选择性透过膜材料的制备[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(2): 249-268.
- [7] Nechifor G, Voicu S I, Nechifor A C, et al. Nanostructured hybrid membrane polysulfone-carbon nanotubes for hemodialysis[J]. Desalination, 2009, 241: 342-348.
- [8] Devrim Y, Erkan S, Bac N, et al. Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. J Hydrogen Energy, 2009, 34: 3467-3475.
- [9] Arthanareeswaran G, Mohan D, Raajenthiren M. Preparation and performance of polysulfone-sulfonated poly(ether ether ketone) blend ultrafiltration membranes. Part I [J]. Appl Surf Sci, 2007, 253: 8705-8712.
- [10] Zhang Y Q, Shan L B, Tu Z Y, et al. Preparation and characterization of novel Ce-doped nonstoichiometric nanosilica/polysulfone composite membranes[J]. Sep Purif Technol, 2008, 63: 207-212.
- [11] Fang J K, Chiu H C, Wu J Y, et al. Preparation of polysulfone-based cation-exchange membranes and their application in protein separation with a plate-and-frame module[J]. Reactive and Funct Polym, 2004, 59: 171-183.
- [12] 滕一万, 武法文, 王辉, 等. CO_2/CH_4 高分子气体分离膜材料研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(8): 1075-1079.
- [13] 马立群, 程鸿博, 贾宏葛, 等. 甲基丙烯酸酯氧乙氧基三甲基硅烷-丙烯酸共聚物膜的制备及其气体渗透性能[J]. 功能高分子学报, 2013, 26(4): 428-432.

收稿日期: 2017-07-13

修稿日期: 2018-05-08

(上接第 90 页)

3 结论

采用乳化法制备载药纳米粒子与 PVA 共混进行静电纺丝, 制备了具有较好药物缓释性能的吡啶美辛纳米粒/PVA 纤维膜。研究结果表明, 吡啶美辛纳米粒/PVA 纤维膜的纤维表面覆有纳米颗粒, 负载的纳米粒子并没有对材料的热稳定性产生较大影响; 从药物释放行为可以看出, 吡啶美辛纳米粒/PVA 纤维膜在 8h 条件下药物的释放量达到 40%, 并能持续释放 120h 释放量为 78%, 达到药物缓释的目的。负载载药纳米颗粒的静电纺丝纤维膜作为一种新型药物载体形式, 在药物缓释领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 杨光. 载微/纳颗粒多级结构电纺纤维在肿瘤治疗及诊断中的应用探索[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- [2] 孙复钱, 胡银, 王小玉. 聚乙烯醇/海藻酸钠复合纳米纤维膜的制备和交联改性[J]. 材料导报 B(研究篇), 2016, 30(4): 37-40.
- [3] Saeid Vakilian, Shohreh Mashayekhan, Iman Shabani. Structural stability and sustained release of protein from a multilayer nanofiber/nanoparticle composite[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 75: 248-257.
- [4] 吉立静, 朱晶心, 贾兰, 等. 姜黄素素蛋白微球的制备及药物释放研究[J]. 丝绸, 2015, 52(7): 8-13.
- [5] 徐雄立, 周美华. 纳米银复合的明胶纳米纤维中银颗粒形态的研究[J]. 材料导报, 2008, 22(S2): 157-159, 163.
- [6] 姜男哲, 柳海兰, 李成斌, 等. 静电纺丝制备二氧化硅纳米纤维的形貌控制[J]. 材料导报, 2013, 27(S1): 1-3.
- [7] 罗培培, 左奕, 孙斌, 等. 载异烟肼聚己内酯微球的制备及其性质研究[J]. 功能材料, 2011, 42(8): 1410-1414.
- [8] 隋春红, 王程, 董顺福, 等. 载药聚乙烯醇纤维膜的制备及体外释药行为[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(19): 50-53.
- [9] 何莉. 静电纺载药聚乳酸超细纤维及其缓释性研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2008.
- [10] 湛强国, 李真, 陈庆华, 等. 静电纺丝制备聚乙烯醇/透明质酸钠复合纤维支架材料的研究[J]. 材料导报, 2015, 29(S2): 403-405, 436.
- [11] 张艳丽, 刘学军, 李东风, 等. 两亲性嵌段共聚物 mPEG-b-PCL/FA 的合成及其药物释放性能[J]. 化学研究, 2011, 22(6): 29-33.

收稿日期: 2017-05-04

修稿日期: 2018-06-17