

# 加成型硅橡胶复合膜的制备及渗透汽化性能研究

何一鸣<sup>1</sup> 郭学彬<sup>1</sup> 孙晓芳<sup>1</sup> 王新爽<sup>1</sup> 展 侠<sup>1\*</sup> 李继定<sup>2</sup>

(1.北京工商大学北京市食品风味化学重点实验室,北京 100048;

2.清华大学化学工程系,北京 100084)

**摘 要** 制备了以聚偏氟乙烯(PVDF)微滤膜为底膜的加成型硅橡胶聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合膜,用于渗透汽化分离乙醇/水体系。通过改变膜液的固含量和配比研究了复合膜的成膜性,采用扫描电镜(SEM)表征了复合膜的形貌结构,测定了交联 PDMS 均质膜的平均交联链长度、凝胶含量、溶胀度和溶解选择性,考察了配比和操作温度对复合膜渗透汽化性能的影响。结果表明:当含氢硅油中氢与乙烯基硅油中乙烯基的摩尔比为 2:1 时,操作温度为 50℃,料液浓度为 10%(质量分数)时,复合膜的分离因子最高为 8.9,渗透通量为 124g/(m<sup>2</sup>·h)。

**关键词** 加成型硅橡胶,聚二甲基硅氧烷/聚偏氟乙烯,复合膜,乙醇/水,渗透汽化

## Research of the preparation and pervaporation of addition silicon composite membrane

He Yiming<sup>1</sup> Guo Xuebin<sup>1</sup> Sun Xiaofang<sup>1</sup> Wang Xinshuang<sup>1</sup> Zhan Xia<sup>1</sup> Li Jiding<sup>2</sup>

(1.School of Food and Chemical Engineering,Beijing Technology and Business University,  
Beijing 100048;2.Department of Chemical Engineering,Tsinghua University,Beijing 100084)

**Abstract** The addition silicon composite membranes supported by polyvinylidene fluoride (PVDF) porous microfiltration membranes were prepared and applied for ethanol recovery from ethanol/water system by pervaporation. The film-forming property of membranes was regulated by changing reaction conditions such as the H:vinyl molar ratio and solid content of membrane solution, and the morphology of PDMS/PVDF composite membranes were characterized by SEM. The average crosslinking chain length, gel content, swelling degree and selective sorption selectivity of PDMS homogeneous membranes were measured and the effect of molar ratio and the operation temperature on pervaporation of membranes were studied. It was found that when the molar ratio of H:vinyl was 2:1, with operation temperature of 50℃ and 10wt% ethanol feed concentration, the separation factor of membrane reached the maximum value of 8.9 with total flux of 124g/(m<sup>2</sup>·h).

**Key words** addition silicon, PDMS/PVDF, composite membrane, ethanol/water mixture, pervaporation

近年来,随着经济的快速发展,能源日益枯竭,生物燃料代替部分化石燃料引起了人们的关注。与传统分离工艺相比,渗透汽化膜分离技术具有分离效率高、设备简单、操作方便和能耗低等优点<sup>[1]</sup>,尤其是对于近沸/恒沸体系,在工业生产中与发酵过程耦合联用,就地浓缩分离乙醇/水体系,及时将生物燃料转移出去,减弱对微生物的抑制,提高生物燃料的产量<sup>[2-3]</sup>。在众多聚合物膜材料中,硅橡胶聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为典型的疏水性材料,成为最具应用前景的醇/水分离膜材料。加成型硅橡胶

是指双组分即含氢硅油和乙烯基硅油在铂催化剂作用下发生加成反应形成的三维网状弹性体,交联过程不产生小分子副产物,复合膜结构致密,疏水性强、机械强度高,可用作优先透有机物的渗透汽化膜材料<sup>[4]</sup>。本实验制备了加成型 PDMS 复合膜并对其进行了成膜性考察,采用扫描电镜对复合膜结构进行了表征,测定了交联 PDMS 均质膜的平均交联链长度、凝胶含量、溶胀度和溶解选择性,考察了配比和操作温度对复合膜渗透汽化性能的影响。

**基金项目:**国家自然科学基金(21736001、21776153 和 21576150);北京市自然科学基金(2132010)

**作者简介:**何一鸣(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为渗透汽化膜分离。

**联系人:**展侠。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

乙烯基硅油[Vi-PMVS, 乙烯基含量 0.05% (wt, 质量分数, 下同), 黏度 50000cp]、含氢硅油(PMHS, 氢含量 0.2%), 上海赤腾新材料科技有限公司; 氯铂酸( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 异丙醇( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , 色谱纯), 上海恒奇仪器有限公司; 甲苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ )、无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), 均为分析纯, 北京化工厂; 聚偏氟乙烯(PVDF)多孔膜, 实验室自制。所有试剂和化学药品均可直接使用不需要提纯。

### 1.2 加成型硅橡胶复合膜的制备与表征

#### 1.2.1 复合膜的制备

称取适量 Vi-PMVS 和 PMHS, 溶于甲苯中, 磁力搅拌 1h, 得透明澄清溶液, 加入浓度为 0.1mol/L 氯铂酸的异丙醇溶液作为催化剂, 磁力搅拌至膜液粘稠, 放入真空干燥箱中减压脱泡, 倾倒在 PVDF 底膜上, 延展成膜, 放于烘箱中 120℃ 交联 3h 备用。催化剂浓度为  $200 \times 10^{-6}$ 。

#### 1.2.2 复合膜的表征

通过改变膜液的固含量和配比研究复合膜的成膜性; 采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7410F 型)表征复合膜的表面及断面形貌; 根据文献[5-9]测定交联 PDMS 均质膜的平均交联链长度、凝胶含量、溶胀度和溶解选择性。

#### 1.2.3 复合膜渗透汽化性能测试

采用气相色谱仪(GC-7900 型)测定乙醇和水的含量。实验分别测定配比、操作温度对复合膜渗透汽化性能的影响。实验中料液浓度为 10% (wt, 质量分数, 下同), 测试温度为 40~60℃, 膜厚归一为 100 $\mu\text{m}$ 。渗透汽化性能主要采用渗透通量  $J(\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和分离因子  $\alpha$  来表征<sup>[10-11]</sup>, 渗透通量和分离因子可用文献中公式进行计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合膜的表征

#### 2.1.1 成膜性

先将固含量确定为 50%, 将含氢硅油中氢与乙烯基硅油中乙烯基的摩尔比设定为 1:1、1.5:1、2:1、2.5:1、3:1 和 4:1, 制备复合膜。发现当配比小于 2:1 时, 复合膜部分未交联, 成膜性较差。在这些复合膜中, 配比为 2:1 的复合膜分离因子最高。现将配比确定为 2:1, 将固含量设定为 30%、40%、60%

和 70%, 发现当固含量小于 40% 时, 复合膜不能完全交联, 成膜性较差。复合膜成膜性情况见表 1。

表 1 复合膜的成膜性

| 配比    | 固含量/% |    |    |    |    |
|-------|-------|----|----|----|----|
|       | 30    | 40 | 50 | 60 | 70 |
| 1:1   | ×     | ×  | ×  | /  | /  |
| 1.5:1 | ×     | ×  | ×  | /  | /  |
| 2:1   | ×     | √  | √  | √  | √  |
| 2.5:1 | ×     | √  | √  | /  | /  |
| 3:1   | ×     | √  | √  | /  | /  |
| 4:1   | ×     | √  | √  | /  | /  |

注: × 成膜性差; √ 成膜性好; / 未做该实验。

#### 2.1.2 SEM 分析

图 1 为纯 PDMS 复合膜(2:1)表面和断面的 SEM 图。由图可知, 纯 PDMS 复合膜的表面光滑平整, 断面均一致密, 并且和底膜结合紧密, 在液氮淬断制样条件下未出现选择层和支撑层相剥离的情况, 说明纯 PDMS 复合膜具有良好的结构稳定性。

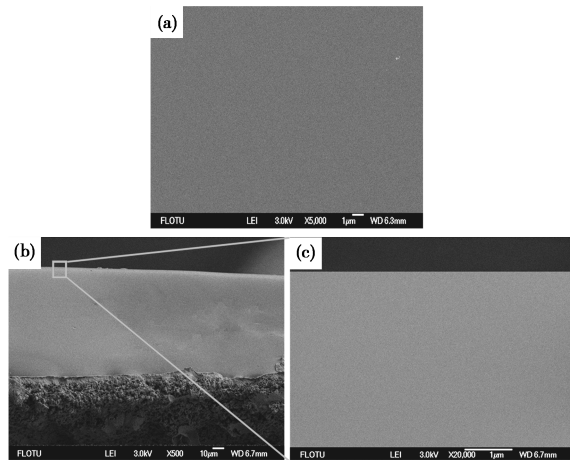


图 1 纯 PDMS 复合膜(2:1)的表面(a)和断面(b)的 SEM 图

[图(c)为图(b)的局部放大图]

#### 2.1.3 平均交联链长度

交联 PDMS 均质膜在溶胀过程中, 溶剂分子渗入到聚合物分子内, 导致聚合物分子网络伸展、体积膨胀; 而聚合物分子网络受到了应力, 从而产生弹性收缩力, 能阻止溶剂分子进入聚合物分子<sup>[7]</sup>。当溶剂分子渗入聚合物分子的速度等于溶剂分子从聚合物分子排出的速度时, 该体系就达到了溶胀平衡<sup>[12]</sup>。本实验通过平均交联链长度来评价交联 PDMS 均质膜的交联密度。平均交联链长度越小, 则两个交联点之间的距离越大, 交联密度越小<sup>[5]</sup>。

不同配比下交联 PDMS 均质膜平均交联链长度的变化情况见图 2。由图可知,随着配比的增加,平均交联链长度呈现下降的趋势,从 236570g/mol 降到 19751g/mol,这可能是由于虽然含氢硅油中的活泼氢过量,但乙烯基硅油中的乙烯基仍然不能完全反应,配比的提高使得发生反应的乙烯基硅油中乙烯基的物质的量增加,平均交联链长度显著降低,从而提高了交联 PDMS 均质膜的交联密度。

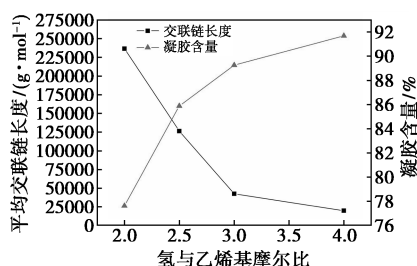


图 2 不同配比下交联 PDMS 均质膜平均交联链长度及凝胶含量的变化情况图

#### 2.1.4 凝胶含量

不同配比下交联 PDMS 均质膜中凝胶含量的变化情况见图 2。由图可知,随着配比的增加,交联 PDMS 均质膜中凝胶含量从 77.6% 增加到了 91.7%,说明交联程度大大提高,但是均未达到 100%,表明交联 PDMS 均质膜中仍有部分 PDMS 分子链没发生交联。这与交联密度的分析结果一致,说明配比的适当提高可以促进复合膜的交联。

#### 2.1.5 溶胀度与溶解选择性

溶胀度的大小可以反映高分子交联密度的大小。一般交联密度大的高分子溶胀度较小,比较耐溶胀,反之溶胀度较大,不耐溶胀。不同配比下交联 PDMS 均质膜溶胀度的变化情况见图 3。由图可知,随着配比的增加,复合膜的溶胀度变小,这可能是由于交联密度变大所致。

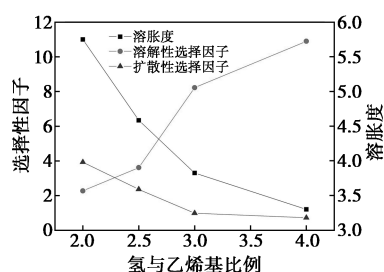


图 3 不同配比下交联 PDMS 均质膜溶胀度及溶解扩散选择因子的变化趋势图

渗透汽化膜分离过程主要通过液体混合物在膜表面被选择吸附和溶解于膜内的组分在膜内扩散两步的传递竞争实现。通过测定溶解选择因子和扩散

选择因子,可以找到复合膜渗透汽化分离性能的控制步骤,并据此提出提高渗透汽化分离性能的措施,实现优先透醇膜的渗透汽化分离性能强化。不同配比下交联 PDMS 均质膜溶解选择性的变化趋势见图 3。由图可知,随着配比的增加,复合膜的溶解选择性因子增加,而扩散选择性因子降低,说明随着交联密度的增大,PDMS 膜耐溶胀性增强,复合膜对乙醇的优先吸附溶解能力增强。与此同时,小分子扩散阻力增大,尤其是对于分子体积较大的乙醇渗透性影响较大,导致乙醇扩散速率减小,扩散选择因子降低。当配比超过 2.5:1 时,溶解选择因子高于扩散选择因子,尤其是配比达到 4:1 时,溶解选择因子远高于扩散选择因子,此时溶解步骤成为渗透汽化分离性能的主要贡献步骤,扩散成为控速步骤。基于对成膜性和渗透汽化分离因子的考虑,宜选择配比 2:1~2.5:1。

## 2.2 复合膜渗透汽化性能分析

### 2.2.1 配比对复合膜渗透汽化性能的影响

在料液浓度为 10%,操作温度 50℃ 的条件下,考察配比对复合膜渗透汽化性能的影响,结果见图 4。由图可知,随着配比的增加,复合膜乙醇通量、水通量一直增大,并且水通量增大的幅度大于乙醇通量增大幅度,造成总渗透通量一直增加,分离因子呈现下降的趋势。这可能是由于水分子的动力学直径(0.37nm)比乙醇分子的动力学直径(0.46nm)小<sup>[13]</sup>,膜结构变化对水分子渗透通量的影响更明显,导致分离因子降低。因此,含氢硅油中氢与乙烯基硅油中乙烯基的最佳摩尔比为 2:1。

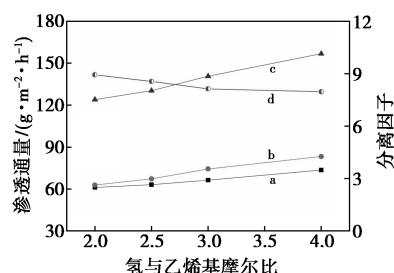


图 4 配比对复合膜渗透汽化性能的影响  
(a:乙醇通量;b:水通量;c:总通量;d:分离因子)

### 2.2.2 料液温度对复合膜渗透汽化性能的影响

在料液浓度为 10%,含氢硅油中氢与乙烯基中乙烯基的摩尔比为 2:1 的条件下,考察操作温度对复合膜渗透汽化性能的影响,结果见图 5。由图可知,随着操作温度的升高,加成型 PDMS 膜的分离因子先增加后减小,而渗透通量一直增加,这可能是由于操作温度从 40℃ 升到 50℃,乙醇通量增加的趋

势比水通量明显,当操作温度由 50℃ 上升至 60℃ 时,水通量增加的趋势远远高于乙醇通量的增加趋势,因此分离因子先增加后降低。随着温度的进一步增加,复合膜的溶胀效应明显,PDMS 链段间自由体积增加,小分子受到的传质阻力减小,并且各组分膜两侧的蒸汽压差变大,小分子受到的驱动力增加,有利于小分子的渗透,复合膜的渗透通量一直增加。

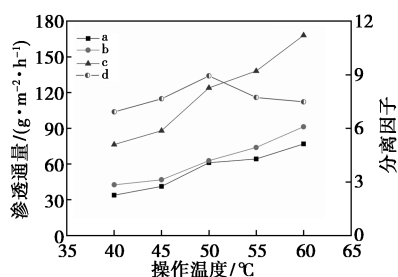


图5 操作温度对复合膜渗透汽化性能的影响  
(a:乙醇通量;b:水通量;c:总通量;d:分离因子)

综上,当含氢硅油中氢与乙烯基硅油中乙烯基的摩尔比为 2:1 时,操作温度为 50℃,料液浓度为 10% 时,复合膜的分离因子最高为 8.9,渗透通量为 124g/(m²·h)。

### 3 结论

制备了以 PVDF 为底膜的 PDMS 复合膜,用于渗透汽化分离乙醇/水体系。研究发现当膜液固含量不低于 40% 时,配比不低于 2:1 时的成膜性良好;复合膜表面光滑平整,断面均一致密,并且和底膜结合紧密,具有良好的结构稳定性;随着氢:乙烯基摩尔比的增加,交联 PDMS 均质膜的平均交联链长度减小即交联密度增大,凝胶含量提高,溶胀度减小。随着氢:乙烯基摩尔比的增加,复合膜的溶解选择性因子增加,而扩散选择性因子降低,基于对成膜性和渗透汽化分离因子的考虑,宜选择配比 2:1~2.5:1。

随着氢:乙烯基摩尔比的增加,复合膜分离因子呈现降低的趋势,而渗透通量一直增加。随着操作温度的升高,复合膜的分离因子先增加后减小,而渗透通量一直增加。研究发现,当氢:乙烯基摩尔比为 2:1,操作温度为 50℃,料液浓度为 10% 时,复合膜的分离因子最高为 8.9,渗透通量为 124g/(m²·h)。

### 参考文献

- [1] 徐又一,徐志康.高分子膜材料[M].北京:化学工业出版社,2005,375-376.
- [2] Liu G, Hung W, Shen J, et al. Mixed matrix membranes with molecular-interaction-driven tunable free volumes for efficient bio-fuel recovery[J]. J Mater Chem, 2015, 8(3): 4510-4521.
- [3] 展侠,李继定,黄军其,等.渗透汽化优先透醇分离膜[J].化学进展,2008,20(9):1416-1426.
- [4] 王蕾,李继定,韩小龙.双组分加成型硅橡胶膜制备及其渗透汽化分离碳酸二甲酯/甲醇[J].化工进展,2009,28(Z):134-137.
- [5] 刘吉辉.POSS/PDMS 复合膜的制备及其渗透汽化性能研究[D].北京:北京工商大学,2015.
- [6] Zimmermann I. Development of a long-acting therapeutic system: part I: a method to produce silicon rubbers with well-defined microstructures[J]. European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics, 2005, 59(1): 217-228.
- [7] 章坚,叶全明.乙烯基含量对加成型硅橡胶性能的影响[J].有机硅材料,2008,22(5):286-289.
- [8] Wei W, Xia S S, Liu G P, et al. Effects of polydimethylsiloxane (PDMS) molecular weight on performance of PDMS/ceramic composite membranes[J]. J Membr Sci, 2011, 375(1-2): 334-344.
- [9] Zhan X, Li J, Fan C, et al. Pervaporation separation of ethanol/water mixtures with chlorosilane modified silicalite-1/PDMS hybrid membranes[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2010, 28(4): 625-635.
- [10] Liu J, Chen J, Zhan X, et al. Preparation and characterization of ZSM-5/PDMS hybrid pervaporation membranes: laboratory results and pilot-scale performance[J]. Sep Purif Technol, 2015, 150: 257-267.
- [11] 展侠.硅橡胶渗透汽化膜的制备及其优先透醇性能研究[D].北京:清华大学,2009.
- [12] 樊铤,展侠,李继定. Flory-Rehner 理论关联相互作用参数及其应用[C].北京:膜科学与技术编辑部第四届中国膜科学与技术报告会论文集,2010.
- [13] Hong H, Chen L, Zhang Q, et al. The structure and pervaporation properties for acetic acid/water of polydimethylsiloxane hybrid membranes[J]. Mater Design, 2012, 34: 732-738.

收稿日期:2017-04-24

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, [www.hgxx.org](http://www.hgxx.org)