半互穿网络结构聚离子液体增强嵌段聚醚气体分离膜的制备及 CO_2 渗透性研究

周小兰 彦晶晶 高 慧 王傲生 白云翔

(江南大学合成与生物胶体教育部重点实验室,化学与材料工程学院,无锡 214122)

摘 要 结合聚离子液体(PIL)超强的 CO_2 吸附能力和功能可设计性特征,以 1-辛基-3-乙烯基咪唑六氟磷酸盐([voim][PF_6])为聚合单体,聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段聚醚(PluronicF127)为线性聚合物,采用紫外光固化法制备了聚离子液体增强嵌段聚醚(F127/PIL)半互穿网络膜,研究了 PIL 与 F127 质量比对半互穿网络机械强度、微观形貌及 CO_2/N_2 渗透性能的影响。结果表明:与纯 F127 相比,F127/PIL 半互穿网络膜具有良好的成膜性和机械性能,当 F127 与 PIL 质量比为 30∶70 时,半互穿网络膜的拉伸强度可达 4.569MPa;随着 PIL 交联网络含量的增加,半互穿网络膜的 CO_2、N_2 扩散系数和渗透系数均提高,但 CO_2 溶解度系数逐渐下降;当 F127 与 PIL 质量比为 20∶80 时,半互穿网络膜的 CO_2 渗透系数达到 155.59Barrer,CO_2/N_2 选择性系数为 24.16;随着温度的升高,F127/PIL 半互穿网络膜的 CO_2 和 N_2 渗透系数和扩散系数均增加,溶解度系数降低。

关键词 聚离子液体,半互穿网络,气体分离,膜

Semi-interpenetrating polymer network membranes based on poly (ionic liquid) and Pluronic F127 for CO_2 separation performance

Zhou Xiaolan Yan Jingjing Gao Hui Wang Aosheng Bai Yunxiang

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Based on the superior CO_2 separation performance and tunable physicochemical nature of poly(ionic liquid) (PIL), a series of gas separation membranes with semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) structure were successfully synthesized from Pluronic F127 and crosslinked PIL. Compared with Pluronic F127, the obtained F127/PIL semi-IPN membranes displayed much improved mechanical strength and good film-forming property. The tensile strength of membranes containing 70% PIL was 4.569MPa. From gas permeation measurement results, the membranes demonstrated gradually higher CO_2 permeability coefficient with the increase of PIL content, while CO_2/N_2 selectivity increased initially and then decreased slightly. The best CO_2 permeability and CO_2/N_2 selectivity of membranes reached 155.59 Barrer and 24.16 respectively when PIL content was 80wt%. Moreover, the permeability of CO_2 in membranes increased with increasing temperature across their glasstransition temperatures, while CO_2/N_2 selectivity decreased.

Key words poly(ionic liquid), semi-interpenetrating polymer network, gas separation, membrane

分离捕集燃烧尾气、天然气、合成燃料气中的 CO_2 是环境、能源、化工等领域的重要分离过程,对缓解温室效应、提高能源效率和实现碳资源循环利用具有重要意义。目前采用的 CO_2 分离技术中,气体膜分离技术因具有投资少、设备体积小、能耗低、操作简便等优点而备受关注[1-2]。有机聚合物材料具有优异的成膜性、化学和热稳定性且价格低廉,是气体分离领域中最为常用的膜材料。近年来的研究表明,醚氧(EO)基团与 CO_2 具有“偶极-四极”相互作用[3],能够促进 CO_2 在膜中的溶解,从而增大 CO_2 在膜中的渗透速率,因而以富含 EO 基团的聚醚或嵌段聚醚作为膜材料成为研究热点。但低相对分子质量聚醚机械强度和成膜性较差,而高相对分子质量聚醚结晶度较高,气体在膜内的渗透较慢。因此,将聚醚与其他聚合物共混是制备高性能聚醚类气体分离膜的有效途径。一方面富含 EO 基团的

作者简介:周小兰(1981-),女,硕士,主要从事膜材料制备及应用研究工作。

聚醚组分可以与 CO_2 具有很强的相互作用，提高膜对 CO_2 的溶解；另一方面其他聚合物组分可为共混膜提供机械稳定性，并抑制了 EO 相的结晶化倾向，从而使共混膜获得良好的 CO_2 渗透速率[4]。聚离子液体(PIL)是由离子液体单体聚合生成，在重复单元上具有阴阳离子基团的离子液体聚合物，因其对 CO_2 气体具有良好吸附特性和功能可调性特征，在共混膜制备领域引起了广泛关注[5-7]。但是，PIL 链段极性较强，与多数聚合物相容性较差，相分离严重，通过普通共混方法难以制备综合性能优异的气体分离膜[8-9]。

半互穿聚合物网络是指在构成互穿网络的 2 种聚合物中仅有一种交联，另一种聚合物是线性非交联的，其特有的强迫互容作用能使 2 种性能差异较大或具有不同功能的聚合物稳定地结合，从而实现组分之间在宏观性能上的协同作用[10-11]。本研究以 1-辛基-3-乙烯基咪唑六氟磷酸盐([voim][PF_6])为聚合单体，聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段聚醚(Pluronic F127，简称 F127)为线性聚合物，采用紫外光固化法在低相对分子质量嵌段聚醚中引入交联 PIL 网络，制备了 F127/PIL 半互穿网络膜，研究了半互穿网络膜的组成对其理化结构和 CO_2 渗透性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

[voim][PF_6]，上海成捷化学有限公司；1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)，百灵威上海科技有限公司；1-羟基环己基苯基甲酮(HCPK)、F127[聚氧乙烯(PEO)质量分数为 70%)]，西格玛(上海)贸易有限公司；四氢呋喃(THF)、正丁醇、异丙醇、无水乙醇，国药集团化学试剂有限公司，以上药品均为分析纯。氮气和 CO_2 气体由无锡新南气体有限公司提供，纯度≥99.99%。

1.2 F127/PIL 半互穿网络膜的制备

采用紫外光固化法制备 F127/PIL 半互穿网络膜，合成路线如图 1 所示。首先将 F127 溶解在无水乙醇中，加入离子液体单体[voim][PF_6]、交联剂 HDDA 及光引发剂 HCPK，超声处理 10min 至体系均匀后倒入聚四氟乙烯模具上刮涂成薄膜，在 LT-102 型平面紫外光固化机中交联固化 40min(光强度为 1kW，波长为 250～370nm)，转入真空干燥箱中室温干燥 12h，即得 F127/PIL 半互穿网络膜。反应物的用量如表 1 所示，所得半互穿网络膜中线性 F127 分子链与交联网络 PIL 的质量比分别为 35∶65、30∶70、25∶75 和 20∶80。

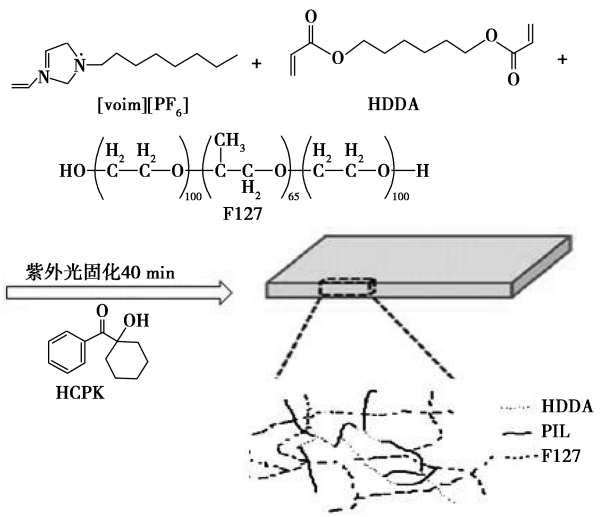

图 1 F127/PIL 半互穿网络膜的合成示意图

表 1 F127/PIL 半互穿网络膜的铸膜液组成

半互穿网络膜	F127/g	[voim][PF_6]/g	HDDA/g	HCPK/g	乙醇/mL
F127/PIL(35∶65)	2	3.4553	0.2304	0.0286	10.8596
F127/PIL(30∶70)	2	4.3750	0.2917	0.0333	12.7328
F127/PIL(25∶75)	2	5.5875	0.3725	0.0400	15.2033
F127/PIL(20∶80)	2	7.4531	0.4970	0.0333	18.9726
纯 PIL	0	3.0000	0.2000	0.0500	6.1764

1.3 结构及性能测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR，Nicolet 6700 型，美国赛默飞世尔科技公司)测定 F127/PIL 半互穿网络膜的化学结构。

采用 X 射线衍射仪(XRD，D8 Advance 型，德国布鲁克 AXS 有限公司)对膜的结晶结构进行分析，Cu 靶 Cu-Kα(λ＝0.15406nm)，功率为 1600W(40kV×40mA)，扫描速率 2(°)/min，扫描范围 5～50°，步长 0.02°。

采用热重分析仪([TG，TGA/1100SF 型，梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司]测定膜的热分解温度，升温速率 10℃/min，温度范围 25～900℃，N_2 为吹扫气，吹扫速率为 50mL/min。

膜样品在液氮中淬断，经喷金处理后，通过扫描电子显微镜(SEM，S-4800 型，日本日立公司)对膜的断面形貌进行分析。

采用微机控制电子万能试验机(WCT-10 型，深圳市凯强利机械有限公司)对半互穿网络膜进行机

械性能测定,拉伸速度 10mm/min,样品尺寸为 2mm×10mm。

1.4　F127/PIL 半互穿网络膜的气体渗透性能

在操作压力 0.12MPa、温度 30℃条件下,测试 F127/PIL 半互穿网络膜的 CO_2、N_2 气体渗透性能,有效膜面积为 13.8cm^2。气体渗透系数计算方法见式(1):

$$P = \frac{22.414\times10^{-3}}{A}\times\frac{VL}{RT\Delta p}\times\frac{dp}{dt} \quad (1)$$

式中,P 为气体渗透系数,Barrer [1Barrer=10^{-10}cm^3(STP)·cm/(cm^2·s·cmHg)];A 为有效膜面积,cm^2;V 为膜下游膜室体积,cm^3;L 为膜厚,cm;R 为气体常数;T 为测试温度,K;Δp 为膜上下游压力差,kPa;dp/dt 为膜下游压力随时间变化率,Pa/s。

气体扩散系数、溶解度系数计算方法见式(2)、式(3):

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (2)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (3)$$

式中,D 为气体扩散系数,cm^2/s;θ 为延迟时间,s;L 为膜厚,cm;S 为气体溶解度系数,cm^3(STP)/(cm^3·cmHg)。

膜对 CO_2 和 N_2 的理想选择性 α 计算方法见式(4):

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} = \left(\frac{D_{CO_2}}{D_{N_2}}\right)\cdot\left(\frac{S_{CO_2}}{S_{N_2}}\right) = \alpha_D\cdot\alpha_S \quad (4)$$

式中,α_D 为气体扩散选择性;α_S 为气体溶解选择性。

2　结果与讨论

2.1　F127/PIL 半互穿网络膜的表征

图 2 为 PIL、F127、F127/PIL 半互穿网络膜的 FT-IR 谱图。从图可以看出:3170cm^{-1}处为 PIL 咪唑环上 C—H 的伸缩振动;1725,1560cm^{-1}处的吸收峰分别为 PIL 中 C═C 双键的伸缩振动和 C═N 键的伸缩振动;1000～1200cm^{-1}附近的吸收峰为 F127 分子链上醚氧键的伸缩振动。由图可知,F127/PIL 半互穿网络膜的 FT-IR 谱图由 PIL 和 F127 的吸收峰叠加而成,并未出现新的吸收峰,说明膜的半互穿网络结构形成过程中,PIL 交联网络与 F127 线性分子链间并未发生化学反应,仅为物理缠结。

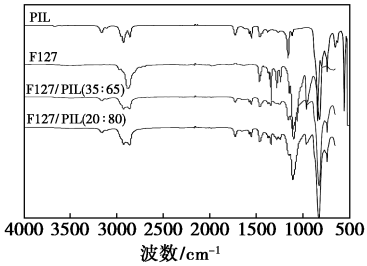

图 2　PIL、F127 和 F127/PIL 半互穿网络膜的 FT-IR 谱图

图 3 为 PIL、F127、F127/PIL 半互穿网络膜的 XRD 谱图。从图可以看出:F127 在 19.5°和 23.5°处有明显的 PEO 晶胞衍射峰[12];而纯 PIL 在 4°和 20°处出现衍射峰,且在 $2\theta=20°$时表现为弥散峰。与 F127 相比,F127/PIL(35∶65)半互穿网络膜中的 PEO 衍射峰高显著降低,且峰型变宽,说明交联的 PIL 网络破坏了 F127 分子链中 PEO 链段的结晶。从 F127/PIL(20∶80)的 XRD 谱图可以看出,进一步增加半互穿网络膜内 PIL 的含量,F127 特征衍射峰基本消失,其衍射峰与纯 PIL 衍射峰基本相同。

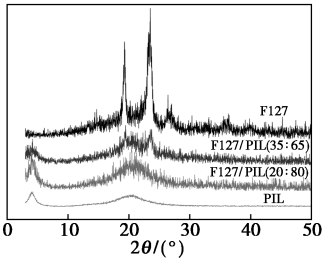

图 3　PIL、F127 及 F127/PIL 半互穿网络膜的 XRD 谱图

图 4 为 PIL、F127、F127/PIL 半互穿网络膜的 TG 曲线图。F127 及 F127/PIL(35∶65)半互穿网络膜在 100℃以下的失重是由膜内残留溶剂的挥发引起。纯 F127 的分子骨架在 320℃左右开始断裂分解。F127/PIL(35∶65)和 F127/PIL(20∶80)半互穿网络膜的热分解温度分别为 350℃和 370℃,说明 F127/PIL 半互穿网络膜的热稳定性随着膜内 PIL 含量的增加有所提高。这主要是由于 PIL 交联网

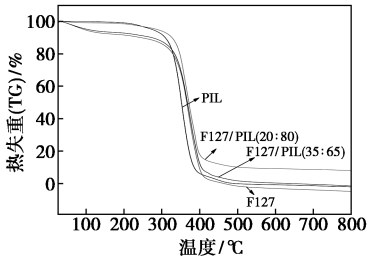

图 4　PIL、F127 和 F127/PIL 半互穿网络膜的 TG 曲线图

络的存在限制了 F127 分子链的运动，使得 F127 的热分解延缓，从而提高了膜的热稳定性。

图 5 为 F127、PIL 和 F127/PIL 半互穿网络膜的断面 SEM 图。由图可知：纯 F127 相对分子质量较小，不具备成膜性；而纯 PIL 膜的断裂面层为河流状，为典型的脆性形貌；F127/PIL 半互穿网络膜的成膜性较好，均为无缺陷的致密膜，但由于韧性 F127 相与脆性 PIL 相在半互穿网络中的强制共混作用，膜的断面呈现粗糙的褶皱状结构。

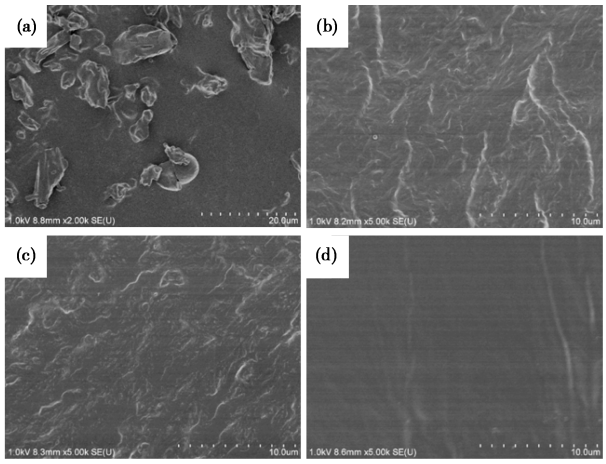

图 5 F127、PIL 及 F127/PIL 半互穿网络膜的断面 SEM 图

[(a)纯 F127；(b)F127/PIL(35∶65)；(c)F127/PIL(20∶80)；(d)纯 PIL]

图 6 为 F127/PIL 半互穿网络膜的拉伸强度和杨氏模量。与纯 F127 相比，F127/PIL 半互穿网络膜具有良好的成膜性和机械性能，随着 PIL 含量的增加，F127/PIL 半互穿网络膜的杨氏模量和拉伸强度先增加后降低，当 F127 与 PIL 质量比为 30∶70 时达到最大值，分别为 27.607，4.569MPa。这是由于 PIL 分子中大量长烷基链固化形成网络结构后，分子链段运动性降低，刚性增加，膜的拉伸强度增加。当 PIL 的含量超过 70%(质量分数)时，因 PIL 脆性较大使得 F127/PIL 半互穿网络膜的整体形貌向脆性方向转变，膜的拉伸强度降低。

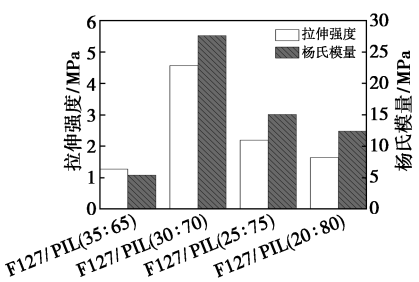

图 6 F127/PIL 半互穿网络膜的杨氏模量和拉伸强度

2.2 F127/PIL 半互穿网络膜的 CO_2、N_2 渗透性能

图 7 为操作压力 0.12MPa、温度 30℃ 条件下 F127/PIL 半互穿网络膜的 CO_2、N_2 渗透系数(P_{CO_2}、P_{N_2})及 CO_2/N_2 理想选择性(α_{CO_2/N_2})。从图可以看出，随着 PIL 含量的增加，P_{CO_2} 和 P_{N_2} 均增加，但由于 P_{N_2} 增加更明显，从而导致 α_{CO_2/N_2} 略有下降。通常，气体在聚合物膜中的渗透主要受扩散过程和溶解过程共同控制，表 2 列出了 CO_2 和 N_2 在 F127/PIL 半互穿网络膜内的扩散系数 D 和溶解度系数 S。由表 2 可知，随着 PIL 含量的提高，F127/PIL 半互穿网络膜的 CO_2 溶解度系数(S_{CO_2})缩小。F127 分子链上的 EO 基团和 PIL 咪唑环上的活泼 H 与 CO_2 均有较强的相互作用，二者均能促进 CO_2 在膜中的溶解。而 F127/PIL 半互穿网络膜的 S_{CO_2} 随着膜内 PIL 含量的提高而降低，说明单位质量 F127 对 CO_2 溶解能力的提升作用强于单位质量的 PIL。此外，随着 F127/PIL 半互穿网络膜中 PIL 含量的增加，膜的 CO_2 扩散系数(D_{CO_2})和 N_2 扩散系数(D_{N_2})均升高，其中 D_{CO_2} 升高显著。半互穿网络结构的形成通常有两方面作用：一方面交联聚合物三维网络可以撑开线性聚合物分子间的空隙，从而降低气体渗透阻力，增强气体在膜内的扩散系数；另一方面，交联的三维网络会固定线性聚合物分子链，抑制其链段活动性，从而降低气体在膜内的扩散系数。F127/PIL 半互穿网络膜的 D_{CO_2} 随着 PIL 含量的增加而增大，说明分子链间隙的扩张作用占主导地位。此外，气体在致密结晶区的扩散较难，而从 XRD 分析中可知，随着 PIL 含量的增加，F127/PIL 半互穿网络膜的结晶度下降，一定程度上也导致 CO_2 在膜内扩散速率的增加。对于 F127/PIL 半互穿网络膜而言，D_{CO_2} 的增强作用占主导地位，因此，随着 PIL 含量的增加，膜的 P_{CO_2} 增大。此外，N_2 是非极性气体，与膜的相互作用较弱，N_2 溶解度系数(S_{N_2})变化较小，从而导致半互穿网络膜的溶解选择性 α_S 和 α_{CO_2/N_2} 随着 PIL 含量的增加逐渐下降。

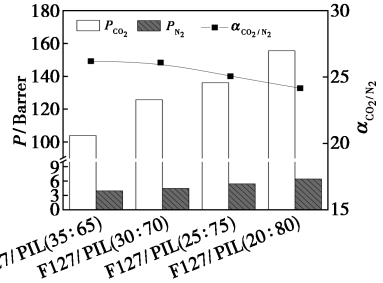

图 7 F127/PIL 半互穿网络膜的 CO_2、N_2 渗透性能和 CO_2/N_2 理想选择性

表 2　F127/PIL 半互穿网络膜的溶解度系数 *S* 和扩散系数 *D*

项目	F127/PIL (35∶65)	F127/PIL (30∶70)	F127/PIL (25∶75)	F127/PIL (20∶80)
D_{CO_2}	14.76×10^{-8}	18.92×10^{-8}	24.90×10^{-8}	32.65×10^{-8}
D_{N_2}	7.332×10^{-8}	9.127×10^{-8}	10.850×10^{-8}	12.980×10^{-8}
α_D	2.013	2.073	2.295	2.515
S_{CO_2}	70.4×10^{-3}	66.5×10^{-3}	50.6×10^{-3}	47.6×10^{-3}
S_{N_2}	5.41×10^{-3}	5.28×10^{-3}	5.00×10^{-3}	4.96×10^{-3}
α_S	13.013	12.590	11.060	9.597

注:扩散系数的单位为 cm^2/s;溶解度系数的单位为 $cm^3(STP)/(cm^3\cdot cm\ Hg)$,下同。

在操作压力 0.12MPa 条件下,考察了操作温度对 F127/PIL(20∶80)半互穿网络膜气体渗透性能的影响,结果如图 8 所示。从图可以看出,随着操作温度的升高,F127/PIL(20∶80)半互穿网络膜中 CO_2 和 N_2 的渗透系数 P_{CO_2}、P_{N_2} 均呈上升趋势,而 CO_2/N_2 的渗透选择性($aP_{CO_2}/_{N_2}$)降低。这主要是因为温度升高,聚合物分子链段活动性越强,链段活动的自由度越高,膜内自由体积增大,气体容易在膜内扩散,从而使得气体的扩散系数 D 增加,而这种作用对分子动力学直径较大的 N_2 更为明显,从而使得 CO_2/N_2 的扩散选择性下降(见表 3)。因此,虽然温度的升高使 F127/PIL(20∶80)半互穿网络膜对 CO_2 和 N_2 的溶解度系数有所降低,但扩散系数 D 的提高使得气体渗透系数增加。

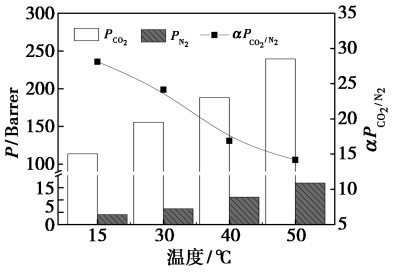

图 8　温度对 F127/PIL(20∶80)半互穿网络膜渗透系数和渗透选择性的影响

表 3　温度对 F127/PIL(20∶80)半互穿网络膜的溶解度系数 *S* 和扩散系数 *D* 的影响

项目	15℃	30℃	40℃	50℃
D_{CO_2}	21.71×10^{-8}	32.65×10^{-8}	41.39×10^{-8}	55.31×10^{-8}
D_{N_2}	7.95×10^{-8}	12.98×10^{-8}	22.85×10^{-8}	35.92×10^{-8}
α_D	2.73	2.52	1.81	1.54
S_{CO_2}	52.4×10^{-3}	47.6×10^{-3}	45.5×10^{-3}	43.3×10^{-3}
S_{N_2}	5.09×10^{-3}	4.96×10^{-3}	4.88×10^{-3}	4.70×10^{-3}
α_S	10.30	9.60	9.32	9.21

3　结论

(1)通过紫外光固化法制备了 F127/PIL 半互穿聚合物网络膜,并研究了膜的 CO_2、N_2 渗透性能。

(2)半互穿结构的强迫共混作用使得 PIL 交联网络与低相对分子质量 F127 形成了机械性能优异、成膜性良好的气体分离膜。

(3)F127 与 PIL 质量比为 30∶70 时,F127/PIL 半互穿网络膜的拉伸强度达到最大值。

(4)PIL 含量增加、温度升高,F127/PIL 半互穿网络膜的 CO_2、N_2 渗透系数和扩散系数均增加,但溶解度系数降低。

参考文献

[1] Chu S.Carbon capture and sequestration[J].Science,2009,325(5948):1599-1604.

[2] 谭喆,周勇,高从堦.优先渗透 CO_2 的膜材料研究进展[J].膜科学与技术,2014,34(1):121-126.

[3] Lin H,Freeman B D.Gas solubilitydiffusivity and permeability in poly(ethylene oxide)[J].Journal of Membrane Science,2004,293(1):105-117.

[4] Chen H,Xiao Y,Chung T S.Synthesis and characterization of poly(ethylene oxide) containing copolyimides for hydrogen purification[J].Polymer,2010,51(18):1077-1086.

[5] 钱文静,郭江娜,严峰.功能化离子液体的设计合成及应用研究[J].高分子通报,2015,11(10):96-103.

[6] Wang Y Q,Wang T,Su Y L,et al.Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of the permeation properties of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by blending with pluronic F127[J].Langmuir,2005,21(25):11856-11862.

[7] 白璐,张香平,邓靓,等.离子液体膜材料分离二氧化碳的研究进展[J].化工学报,2016,67(6):248-255.

[8] Bara J E,Camper D E,Gin D L,et al.Room-temperature ionic liquids and composite materials:platform technologies for CO_2 capture[J].Accounts of Chemical Research,2010,43(1):152-159.

[9] Ansaloni L,Nykaza J R,Ye Y,et al.Influence of water vapor on the gas permeability of polymerized ionic liquids membranes[J].Journal of Membrance Science,2015,47(9):199-208.

[10] 黄丝梦,刘庆林,赵春辉.半互穿网络法制备有机/无机杂化阴离子交换膜[J].厦门大学学报:自然科学版,2012,51(3):360-365.

[11] Khan M I,Zheng C L,Mondal AN,et al.Preparation of anion exchange membranes from BPPO and dimethylethanolamine for electrodialysis[J].Desalination,2017,402(9):10-18.

[12] Miranda D F,Russell T P,Watkins J J.Ordering in Mixtures of a Triblock Copolymer with a Room Temperature Ionic Liquid[J].Macromolecules,2010,43(24):10528-10535.

收稿日期:2018-03-05
修稿日期:2018-06-18