

乙基纤维素与离子液体共混膜制备 及气体分离性能研究

张 辉 贾宏葛* 马立群 徐双平 藏 雨 王建军 赵美玲 徐晨曦
李日芳 王庆宇

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院,黑龙江省聚合物基复合材料重点实验室,齐齐哈尔 161006)

摘 要 采用离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(AmimBF₄)对乙基纤维素(EC)进行复合改性,将混合后的铸膜液,在室温下成膜,采用红外光谱、扫描电子显微镜、差压式气体透过仪对共混膜进行测试。研究表明,制得的共混膜柔韧性增强,强度高,气体分离性能有很大提高,与纯 EC 膜相比,二氧化碳(CO₂)的透过系数达到 102.6Barrer,提高了 2.5 倍,分离系数平均值为 41,提高了 1 倍多。

关键词 离子液体,透过系数,分离性

Study on preparation and gas separation of ethyl cellulose and ionic liquid

Zhang Hui Jia Hongge Ma Liquan Xu Shuangping Zang Yu Wang Jianjun
Zhao Meiling Xu Chenxi Li Rifang Wang Qingyu

(College of Materials Science and Engineering, Heilongjiang Province Key Laboratory of Polymeric Composite Materials, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract Ethyl cellulose (EC) was modified and compounded by ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (AmimBF₄), and the mixed casting solution was formed at room temperature. The blend film was tested by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and differential pressure gas permeation. The results showed that the flexibility of film was enhanced, the strength was high and the gas separation performance was also improved a lot. Compared with the pure EC membrane, the permeability coefficient for carbon dioxide (CO₂) reached 102.6 Barrer, which was 2.5 times higher than the pure. The average separation factor was 41, which was more than doubled.

Key words ionic liquid, permeability coefficient, separability

气体分离膜作为分离温室气体的有效手段,它既经济又实用,而且绿色环保,符合低碳经济和可持续发展。离子液体由于具有不易挥发、结构可调、对二氧化碳(CO₂)有良好的吸收性能等特点,成为 CO₂ 分离领域的研究热点^[1-2],但因高黏度和高成本而限制了其工业化应用。将离子液体与高分子膜材料结合,得到的新型分离膜材料兼具离子液体和高分子膜的优势,成为气体分离研究领域的趋势之一。有关研究表明,离子液体/高分子材料杂化膜具有较高的分离性能和稳定性,是一种很有应用前景的 CO₂ 分离材料,是该领域的重点发展方向之一,即开发新的功能化离子液体共混膜材料是解决高渗

透通量与高稳定性之间的矛盾,是强化 CO₂ 分离性能的有效途径^[3-8]。

本研究制备了乙基纤维素与离子液体共混膜,乙基纤维素(EC)中含有大量的醚氧键,其与离子液体有很好的相容性。CO₂ 分子上的 π 电子与 1-烯丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(AmimBF₄)的烯丙基上自由电子对相互作用,CO₂ 在膜的表面上发生吸附或是吸收作用,进而使 CO₂ 优先透过。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

EC、AmimBF₄,均为分析纯,上海达瑞精细化

基金项目:国家自然科学基金(U1162123,51103076);黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(植物性食品加工技术特色学科专项 YSTSXK201862);黑龙江省自然科学基金项目(LC2011C12,ZD201101);黑龙江省教育厅海外学人科研资助项目(1251H012);黑龙江省高校新世纪优秀人才项目(1253-NCET24)

作者简介:张辉(1991-),男,硕士,主要研究方向为功能高分子的合成研究。

联系人:贾宏葛(1977-),男,博士,教授,主要从事气体分离和催化剂的应用。

品有限公司;无水乙醇(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;千分台式薄膜测厚仪(CH-1-ST 型),上海六菱仪器厂;差压式气体透过仪(GTR-11MH 型),日本 GTR TEC 株式会社;扫描电子显微镜(SEM, S-3400 型),日本日立公司;傅里叶变换红外光谱仪(Spectrum Two 型),美国 PE 公司。

1.2 共混膜的制备

称取 EC 用量分别为 3%(wt,占无水乙醇的质量分数,下同)、4%、5%、6%、7%与无水乙醇进行溶解,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)室温搅拌 12h。待完全溶解后,再分别加入 3%、4%、5%、6%、7%的 AmimBF₄,室温搅拌 12h。然后将铸膜液倾倒在干净的玻璃板上,进行涂膜,在室温下挥发溶剂,即制得共混膜。

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(Spectrum Two 型,美国 PE 公司)测试共混膜的官能团结构,进一步确定 EC 和 AmimBF₄ 是否真的相互结合。采用差压式气体透过仪(GTR-11MH 型,日本 GTR TEC 株式会社)对共混膜的 CO₂ 透过系数和 CO₂/N₂ 的分离系数是否提高进行验证。将共混膜按照差压式气体透过仪的标准膜样进行剪切,每个膜测 2 次,3min、5min 各 1 次,计算出 CO₂/N₂ 的分离系数 α 。采用千分台式薄膜测厚仪(CH-1-ST 型,上海六菱仪器厂)测试共混膜的厚度,测试点为上,下,左,右,中间 5 个位置,取其平均值为膜厚。采用扫描电子显微镜(SEM, S-3400 型,日本日立公司)观察分析膜的形貌,通过膜的表面形貌分析 EC 和 AmimBF₄ 结合情况与 CO₂ 透过量 and CO₂/N₂ 的分离系数之间的相互关系。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

纯 EC、AmimBF₄、AmimBF₄/EC 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,纯 EC 在 3500cm⁻¹ 处的吸收峰应该是缔合—OH 的吸收峰,2960cm⁻¹ 和 2860cm⁻¹ 处有较弱的谱带,是由分子中甲基、亚甲基伸缩振动产生的,1380cm⁻¹ 处产生的吸收峰由甲基对称变形振动产生,1100cm⁻¹ 附近峰型归属于纤维素内分子醚键的伸缩振动,此外 920cm⁻¹ 和 890cm⁻¹ 处有 2 条较弱的谱带,是由乙基的特征吸收峰而产生;AmimBF₄ 在 3120cm⁻¹ 处是双键上的

C—H 伸缩振动而产生,1416cm⁻¹ 处是双键上的 C—H 弯曲振动而产生,1680cm⁻¹ 处是 C=N 伸缩振动而产生,1665cm⁻¹ 处有较弱的峰,是因为 C=C 间的伸缩振动而产生的,1104cm⁻¹、1206cm⁻¹、1250cm⁻¹ 和 1348cm⁻¹ 处是 C—N 伸缩振动而产生的;AmimBF₄/EC 共混膜在 3480cm⁻¹ 处有明显的强吸收的尖峰,与纯 EC 上缔合羟—OH 的吸收峰相比,向右移动,说明 AmimBF₄ 咪唑基阳离子上的 N 原子及 BF₄⁻ 阴离子上的 F 原子与 EC 上的羟基形成氢键缔合作用^[9], AmimBF₄/EC 共混膜具有良好的相容性。

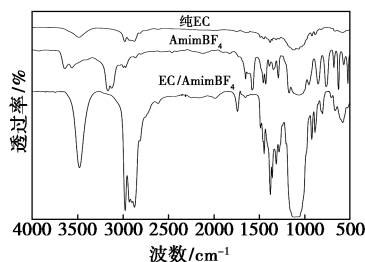


图 1 纯 EC、AmimBF₄、AmimBF₄/EC 的 FT-IR 谱图

2.2 共混膜的气体分离性能分析

AmimBF₄/EC 共混膜对 CO₂、N₂ 分离透过性能测试结果见表 1。从表 1 可知,在 EC 用量为 5%, AmimBF₄ 用量与 EC 用量的质量配合比为 1:1 条件下,制得的 AmimBF₄/EC 共混膜性能最佳,CO₂ 的透过系数达 102.6Barrer,气体分离系数达到 41。

表 1 AmimBF₄/EC 共混膜对 CO₂、N₂ 分离透过性能测试结果

样品序号	1	2	3	4	5	6
EC 用量 ^① /%	纯 EC	3	4	5	6	7
透过时间/s	180	180	180	180	180	180
	300	300	300	300	300	300
膜厚/10 ⁻⁴ cm	18.4	42.4	74.8	112.2	117.8	63.6
	18.4	42.4	74.8	112.2	117.8	63.6
N ₂ 透过系数/Barrer	2.1	7.2	4.9	2.6	7.0	6.3
	2.1	7.0	4.9	2.5	6.5	6.1
CO ₂ 透过系数/Barrer	43.5	114.7	130.6	103.2	97.8	99.3
	42.9	122.8	139.0	101.9	96.0	100.9
CO ₂ 透过系数	43.3	118.8	134.8	102.6	96.9	100.1
平均值/Barrer	43.3	118.8	134.8	102.6	96.9	100.1
分离系数	20	16	27	40	14	16
	20	18	28	42	15	17
分离系数平均值	20.0	17.0	27.5	41.0	14.5	16.5

注:①EC 用量(%)为占乙醇溶液的质量分数。

共混膜的 CO₂ 透过系数与 CO₂/N₂ 分离系数的对比图见图 2。从图可以看出,加入离子液体后,共混膜的 CO₂ 透过系数都明显增加,约增加 2.5

倍,在 EC 用量为 5%,AmimBF₄ 用量与 EC 用量的质量配合比为 1:1 条件下,制得的 AmimBF₄/EC 共混膜性能最佳,CO₂/N₂ 分离系数最佳达到 41,比纯 EC 膜分离系数 20 提高了 1 倍左右。

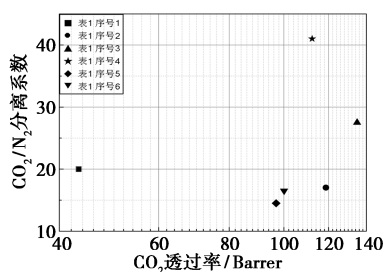


图2 共混膜的 CO₂ 透过系数与 CO₂/N₂ 分离系数的对比图

纯 EC 膜、共混膜的 SEM 图见图 3。从图 3(a) 可以看出,纯 EC 膜的表面分布有直径约 1μm 的不规则颗粒,气泡的形成可能是由于 EC 分子内或分子间产生氢键,氢键的产生使得成膜时溶剂的挥发受到束缚,也可能是纯 EC 在溶剂中溶解不够充分。图 3(b) 可以看出,样品 2(见表 1)膜的表面有许多清晰的白点,由于 EC 和 AmimBF₄ 的含量较低,导致分子间氢键形成的相对较少,分子间作用力也就比较弱,EC 中又存在很大的空间位阻,使得 AmimBF₄ 的结合更加困难,在溶剂挥发时很容易将其破坏,同时又破坏了 EC 原有的空间结构,膜的气体透过系数降低,选择性也降低。从图 3(c) 可以看出,AmimBF₄ 的加入彻底打破了纯 EC 膜的不规则颗粒结构,形成了均匀的混相底层,并且伴有 AmimBF₄ 与 EC 的共混结构形成交错的环状立体结构,但并没有形成穿透的孔道,环状立体结构的成因可能是 AmimBF₄ 与 EC 的相容性好,是因为离子液体 AmimBF₄ 咪唑基阳离子上的 N 原子及 BF₄⁻ 阴离子上的 F 原子与 EC 上的氢原子形成氢键作用,使得 AmimBF₄ 与 EC 交错共混相连,提高了膜的界面张力,产生了肥皂泡状的环形立体结构,这样使膜的比表面积增大很多,在进行气体渗透时,气体与膜的接触面积增大,氢键的形成使得共混物之间的结合更加牢靠,膜的柔韧性更好,同时又使得分子间的间隙变大,且分子间的排序因氢键的束缚而整齐有序,更利于气体的通透。从图 3(d) 可以看出,EC 与 AmimBF₄ 用量均为 7%,因此导致溶剂乙醇的含量相对较少,在玻璃板上成膜后,大部分离子液体 AmimBF₄ 都残留在玻璃板上,并没有很好地结合到 EC 内部,导致膜的表面存在许多白色块状的 EC,气体的通透效果较差。

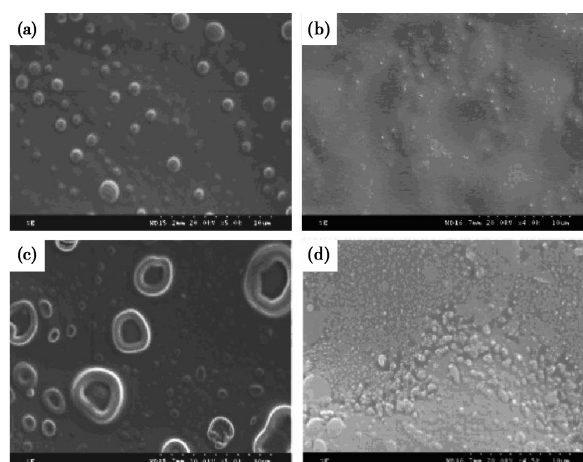


图3 纯 EC 膜、共混膜的 SEM 图

[(a)纯 EC 膜(样品 1);(b)AmimBF₄/EC 膜(样品 2);
(c)AmimBF₄/EC 膜(样品 4);(d)AmimBF₄/EC 膜(样品 6)]

3 结论

以 EC 和 AmimBF₄ 为原料成功制得 AmimBF₄/EC 共混膜。在 EC 与 AmimBF₄ 质量配合比为 1:1,用量均为 3%~5% 条件下,制得的 AmimBF₄/EC 共混膜对 CO₂/N₂ 的分离性有所提高,在 EC 与 AmimBF₄ 用量均为 5% 条件下,制得的 AmimBF₄/EC 共混膜对 CO₂/N₂ 的分离性达到最佳,CO₂ 的透过系数达到 102.6Barrer,较纯 EC 膜相比增加了 2.5 倍,分离系数达到 41,较纯 EC 膜提高 1 倍多。AmimBF₄ 的加入与 EC 形成了均匀的混相的环状立体结构底层,使得 AmimBF₄ 与 EC 交错共混相连,提高了膜的界面张力,膜的比表面积增大,膜的柔韧性更好,分子间的间隙变大,利于气体的通透。

参考文献

- [1] 白露,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(1):248-257.
- [2] 王志,袁芳,王明,等.分离 CO₂ 膜技术[J].膜科学与技术,2011,31(3):11-17.
- [3] 马诚,孔瑛,杨金荣.乙基纤维素/C₆₀ 复合膜制备及气体分离性能研究[J].膜科学与技术,2012,32(3):48-51.
- [4] 张锁江,吕兴梅.离子液体——从基础研究到工业应用[C].南宁:中国化工学会,2006.
- [5] 张慧慧,蔡涛,郭清华,等.以离子液体为溶剂的纤维素纤维的结构与性能[J].合成纤维,2007,36(11):11-15.
- [6] 刘娟娟,谌凡更.离子液体在植物纤维化学研究中的应用[J].纤维素科学与技术,2009,17(1):62-69.
- [7] 卢芸,孙庆丰,于海鹏.离子液体中的纤维素溶解、再生及材料制备研究进展[J].有机化学,2010,30(10):1593-1602.
- [8] 刘会茹,刘猛帅,张星辰.纤维素溶剂体系的研究进展[J].材料导报,2011,25(4):135-139.
- [9] 卢涌泉,邓振华.实用红外光谱解析[M].北京:电子工业出版社,1985,22-98.

收稿日期:2017-08-29

修稿日期:2018-10-27