

聚醚改性聚二甲基硅氧烷膜制备及其 CO₂/N₂ 分离性能研究

何悦, 王生伟, 白云翔, 张春芳*

(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: 通过硅氢加成反应,以烯丙基聚乙二醇(APEG-350/APEG-500)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)和含氢硅油(PHMS)为原料,设计合成聚醚功能化交联剂 HVA₃₅₀/HVA₅₀₀,并利用其与聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行化学交联,构建聚醚改性 PDMS(PDMS/HVA)膜,研究交联剂结构和添加量对膜理化结构和 CO₂/N₂ 分离性能的影响。结果表明,PDMS/HVA 膜具有优异的成膜性和机械性能;聚醚功能化交联网络的形成不但能够减小 PDMS 链间距,提高膜的 CO₂ 扩散选择性,而且锚定的聚醚链段可通过偶极-四极矩作用提高 CO₂ 溶解选择性。当 HVA 添加量为 30%(质量分数)时,PDMS/HVA₃₅₀ 的 CO₂ 渗透系数为 2 934 Barrer,CO₂/N₂ 选择性为 11.37;PDMS/HVA₅₀₀ 膜的 CO₂ 渗透系数为 2 992 Barrer,CO₂/N₂ 选择性为 10.42,均表现出优异的 CO₂ 分离性能。

关键词: 聚二甲基硅氧烷;聚醚改性;CO₂分离;操作压差

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0015-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.002

在全球气候危机背景下,化石能源燃烧造成的 CO₂ 过度排放已成为温室效应的主要原因^[1]。发展高效 CO₂ 捕集、利用与封存(CCUS)技术是减少温室气体排放的有效途径^[2]。基于溶解-扩散机理的膜分离技术,利用 CO₂ 与其他气体在膜材料中溶解性和扩散性的差异,实现 CO₂ 的高效分离。相较于传统的吸收、吸附、低温蒸馏等分离方法^[3],膜分离技术具有高效、高经济性且环境友好等优点^[4-5],在 CO₂ 分离领域极具发展潜力。目前,CO₂ 膜分离技术研究主要聚焦于高性能 CO₂ 膜材料的设计和制备,其中,聚合物膜材料因为易于加工和规模化生产而备受关注^[6]。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为一种典型的橡胶态有机硅聚合物,其分子主链由交替排列的硅氧(Si-O-Si)结构单元构成^[7]。这种独特的分子结构赋予材料极低的玻璃化转变温度(约-125℃)和可调节的自由体积^[7],在气体渗透性方面展现出传统玻璃态聚合物难以企及的传质优势。然而,由于 PDMS 的硅氧主链柔顺性高,自由体积较大^[8],对动力学直径差异较小的气体分子如 CO₂(3.30 Å,1 Å=10⁻¹⁰ m)和 N₂(3.64 Å)难以进行有效筛分,从而导致 CO₂ 选择性较低^[9-10]。在 PDMS 膜材料中引入亲 CO₂ 基团是增强其 CO₂ 渗透分离性能的有效策略。聚醚中的醚氧基与 CO₂ 间存在极强的偶

收稿日期: 2025-03-18; 修改稿收到日期: 2025-04-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22278177)

第一作者简介: 何悦(2000-),女,江西南昌人,硕士研究生,主要从事膜材料制备及应用研究。* 通讯作者, E-mail: zhangchunfang2019@jiangnan.edu.cn

引用本文: 何悦,王生伟,白云翔,等. 聚醚改性聚二甲基硅氧烷膜制备及其 CO₂/N₂ 分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025,45(4):15-24.

Citation: He Y, Wang S W, Bai Y X, et al. Preparation of polyether-modified polydimethylsiloxane membranes for CO₂/N₂ separation. [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 15-24.

1.3 PDMS/HVA 膜的制备

称取 4.000 g PDMS(分子量:63 000), 12.000 g 乙酸乙酯(溶剂), 一定量的 HVA 于圆底烧瓶中, 再加入 0.010 g DBTDL(催化剂), 其中, 当 HVA 添加量为 10%(质量分数)时, Si-OC₂H₅ (HVA₃₅₀) 与 Si-OH(PDMS) 的物质的量比为 17.8 : 1, Si-OC₂H₅ (HVA₅₀₀) 与 Si-OH(PDMS) 的物质的量比为 14.8 : 1, 在 50 °C 油浴, 300 r/min 的条件下反应 2 h, 制得铸膜液。将铸膜液在四氟乙烯膜具

上铺膜, 转移至鼓风干燥箱中在 60 °C 下加热 12 h, 再升温至 120 °C 加热 2 h, 得到聚醚改性 PDMS 膜, 记为 PDMS/HVA_{m-n}, 其中 *m* 为 APEG 的分子量, *n* 为 HVA 占 PDMS 的质量分数, 交联反应示意图如图 2 所示。常规交联剂改性的 PDMS 膜的制备步骤同上, 其中交联剂添加量为 0.183 g, Si-OC₂H₅(常规交联剂) 与 Si-OH(PDMS) 的物质的量的比为 17.8 : 1, 所制备的膜统称为 PDMS 膜。

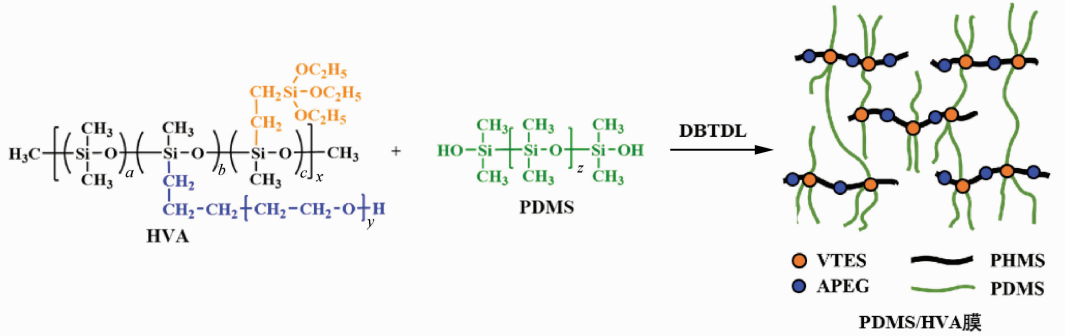


图 2 PDMS 和 HVA 交联反应示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the cross-linking reaction between PDMS and HVA

1.4 膜的结构表征

采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50 FTIR)分析 HVA 交联剂和 PDMS/HVA 膜的化学结构; 采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型)观察膜的表面和断面; 采用 X 射线衍射(XRD, D8 Advance)分析膜的链间距, 链间距 *d* 可由式(1)计算:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

式中: *d* 为聚合物链间距, Å; θ 为衍射峰中心位置对应的衍射角, °; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ 。

采用乙酸乙酯溶胀-溶解的方法^[13]测定交联膜的凝胶含量。将膜切成小块并烘干至恒重(ω_1)。然后, 将膜在室温下置于乙酸乙酯中提取不溶物 48 h。最后将不溶物取出在 60 °C 下烘干至恒重(ω_2)。膜的凝胶含量(ω_{gel})可由式(2)计算得出:

$$\omega_{\text{gel}} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ω_1 为干膜的初始质量, g; ω_2 为乙酸乙酯提取后干凝胶的质量, g。

采用重量法测定 PDMS 膜的溶胀度^[14]。将膜在 60 °C 下烘干至恒重 ω_0 , 然后, 室温下浸泡于正己烷中溶胀 48 h, 取出后迅速用滤纸擦干膜表面溶剂, 称其质量 ω_s 。膜的溶胀度(SD)可由式(3)得出:

$$SD = \frac{\omega_s - \omega_0}{\omega_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ω_0 和 ω_s 为浸入正己烷前后膜的质量, g。

采用万能试验机(5967X 型)测定膜的应力-应变曲线, 将样品裁剪成标准哑铃状, 以 10 mm/min 的拉伸速率进行测试, 每个样品测试三次以上。

1.5 膜的气体渗透性能

采用气体渗透测试装置在 25 °C 和 0.2~0.5 MPa(绝对压力)的条件下通过恒体积变压法对膜的 CO₂ 和 N₂ 渗透性能进行测试。气体渗透系数(*P*)由式(4)计算:

$$P = \frac{V}{\pi \times (d/2)^2} \times \frac{273.15}{T} \times \frac{l}{76 \times \Delta p} \times \left[\frac{dp}{dt} - \left(\frac{dp}{dt} \right)_{\text{leak}} \right] \times 10^{10} \quad (4)$$

式中: *P* 为气体渗透系数, Barrer [1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³(STP) · cm/(cm² · s · cmHg)]; *V* 为膜下游腔体积, cm³; *l* 为膜的厚度, cm; *d* 为膜的有效直径, cm; *T* 为测试条件下的热力学温度, K; Δp 为膜上游和下游的压力差, cmHg (1 cmHg = 1.33 × 10⁻³ MPa); dp/dt 为进料压力下, 膜下游压力随时间的变化速率, cmHg/s; $(dp/dt)_{\text{leak}}$ 为真空状态下, 膜下游压力随时间的变化速率, cmHg/s。

膜对 CO₂/N₂ 的选择性 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 由式(5)计算:

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}} \quad (5)$$

1.6 气体扩散系数和溶解系数计算

气体扩散系数 D 通过时间延迟法来确定,并通过式(6)计算:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \times 10^8 \quad (6)$$

式中: D 为扩散系数, $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$; l 为膜厚, cm ; θ 为延迟时间, s 。

根据溶解-扩散模型,膜中气体的溶解系数 S 可以通过式(7)计算:

$$S = \frac{P}{D} \quad (7)$$

式中: S 为溶解系数, $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / (\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg})$ 。

扩散选择性 $\alpha_{D_{\text{CO}_2/\text{N}_2}}$ 和溶解选择性 $\alpha_{S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}}$ 可由式(8)和式(9)得出:

$$\alpha_{D_{\text{CO}_2/\text{N}_2}} = \frac{D_{\text{CO}_2}}{D_{\text{N}_2}} \quad (8)$$

$$\alpha_{S_{\text{CO}_2/\text{N}_2}} = \frac{S_{\text{CO}_2}}{S_{\text{N}_2}} \quad (9)$$

2 结果与讨论

2.1 HVA 的制备

图 3 为 PHMS、VTES、APEG 和 HVA 的水溶性照片。PHMS 和 VTES 在水相中形成离散液滴并呈现清晰相界面,证实其疏水性;APEG-350 和 APEG-500 因聚醚链的存在具有良好的亲水性,水溶液呈现均相;HVA₃₅₀ 和 HVA₅₀₀ 均与水形成了均匀稳定的白色乳液,但后者颜色相对较浅,说明 HVA₃₅₀ 和 HVA₅₀₀ 分子中既存在疏水基团(硅氧烷链段)又存在亲水基团(聚醚链段),是一种表面活性剂,而且后者引入的聚醚链更长,其亲水性更好。

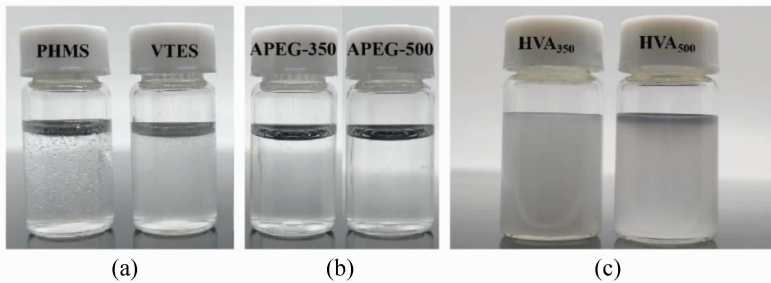


图 3 样品水溶性照片:PHMS 和 VTES(a);APEG-350 和 APEG-500(b);HVA₃₅₀ 和 HVA₅₀₀ (c)

Fig. 3 Photographs of the water solubility of the samples; PHMS and VTES (a); APEG-350 and APEG-500 (b); HVA₃₅₀ and HVA₅₀₀ (c)

图 4 为 PHMS、VTES、APEG-350、APEG-500、HVA₃₅₀ 和 HVA₅₀₀ 的红外光谱图。在波数为 2160 cm^{-1} 处出现的峰是 Si-H 的特征吸收峰,在波数为 1261 cm^{-1} 处出现的峰是 Si-C 的特征吸收峰,在 1108 cm^{-1} 处出现的是 Si-O-Si 的特征吸收峰;VTES 在 957 cm^{-1} 处有一个与 C=C 对应的特征吸收峰;图中 3469 cm^{-1} 处对应的 O-H 特征吸收峰和 937 cm^{-1} 处对应的 C=C 特征吸收峰是 APEG-350 和 APEG-500 的两个特征吸收峰;在 HVA₃₅₀ 和 HVA₅₀₀ 的红外光谱图中未检测到 Si-H 特征峰,表明 PHMS 中的 Si-H 已通过硅氢加成反应完全消耗,成功接枝 APEG 和 VTES,但 957 cm^{-1} 处仍存在 C=C 特征吸收峰,其位置与 VTES 中 C=C 特征吸收峰一致,此残留峰源于合成过程中 VTES 的过量添加(Si-H 与 C=C 的物

质的量比为 1 : 1.2),其设计目的是为了确保 Si-H 完全消耗。

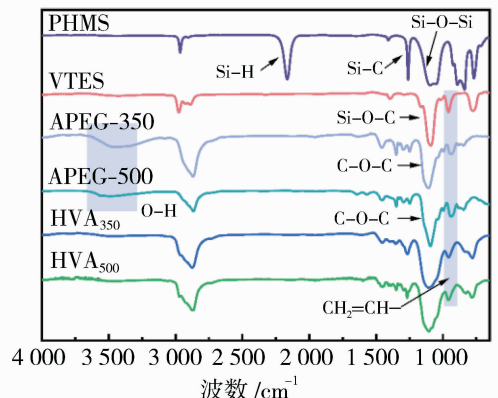


图 4 PHMS、VTES、APEG-350、APEG-500、HVA₃₅₀ 和 HVA₅₀₀ 的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of PHMS, VTES, APEG-350, APEG-500, HVA₃₅₀ and HVA₅₀₀

2.2 PDMS/HVA 膜的结构分析

图 5 为两种 PDMS/HVA 膜的光学照片和 SEM 图。由图可见 PDMS/HVA₃₅₀-10 膜和 PDMS/HVA₅₀₀-10 膜呈现透明均质形态,厚度均匀

分布在 140~170 μm 之间,内部结构致密均匀,未观察到明显的相分离或缺陷存在^[10],表明通过聚醚功能化交联剂与 PDMS 进行化学交联制备的 PDMS/HVA 膜具有优异的相容性。

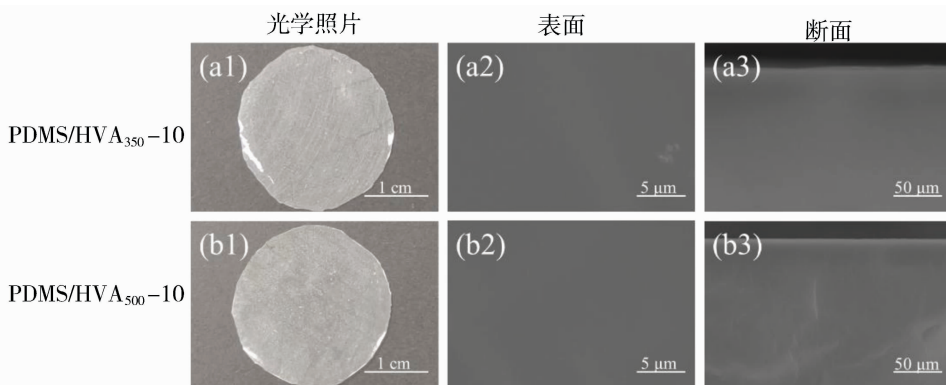


图 5 PDMS/HVA 膜的光学照片、表面和断面的 SEM 图

Fig. 5 Optical photographs, SEM images of the surface and cross-section of the PDMS/HVA membranes

图 6 为 PDMS、PDMS/HVA₃₅₀-30 和 PDMS/HVA₅₀₀-30 膜的红外光谱图。由图可见 PDMS 在 1 101~1 015 cm⁻¹处出现的宽峰为 Si-O-Si 的特征吸收峰,交联后分裂为 1 077 cm⁻¹和 1 011 cm⁻¹的新峰,表明 Si-O-Si 的结构发生变化,在 3 740 cm⁻¹处未观察到-OH 吸收峰,表明 PDMS 端羟基参与反应被消耗,说明 HVA 被成功接入 PDMS 网络。

PDMS 的链间距。在 HVA 添加量为 30% (质量分数,以下同) 时,PDMS 膜链间距最小,PDMS/HVA₃₅₀膜为 7.17 Å,PDMS/HVA₅₀₀膜为 7.20 Å。但当 HVA₃₅₀质量分数超过 30% 后,交联膜的特征峰又向小角度偏移,相应地,链间距也变大,这是因为过量的 HVA 游离于 PDMS 交联网络中,破坏了 PDMS 分子链间的紧密堆积结构,使链间距增大。PDMS/HVA₅₀₀膜的链间距略高于 PDMS/HVA₃₅₀膜,这是因为引入更长的聚醚链增加了聚合物链段链间距。

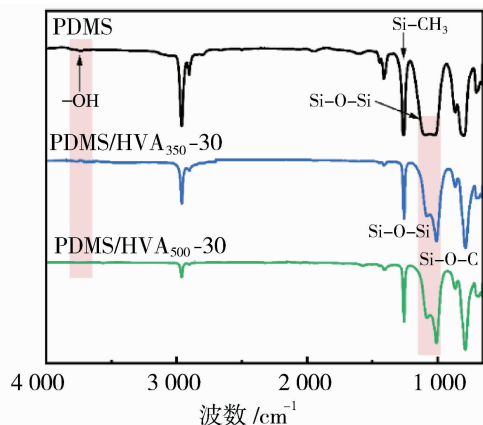


图 6 PDMS、PDMS/HVA₃₅₀-30 和 PDMS/HVA₅₀₀-30 膜的 FTIR 图

Fig. 6 FTIR spectra of PDMS, PDMS/HVA₃₅₀-30 and PDMS/HVA₅₀₀-30 membranes

图 7 为 PDMS/HVA₃₅₀ 和 PDMS/HVA₅₀₀ 膜的 XRD 图,两种膜在 2θ≈12°处均出现了一个宽而低的特征衍射峰。随着 HVA 添加量的增加,该特征峰逐渐向大角度偏移,相应地,PDMS 链间距也逐渐减小,这说明 HVA 交联 PDMS 膜能够有效收紧

图 8(a) 为不同 HVA 添加量的 PDMS/HVA 膜的凝胶含量图。随着 HVA 添加量的提高,PDMS/HVA₃₅₀膜和 PDMS/HVA₅₀₀膜中形成更加致密的交联结构,因此,凝胶含量也逐渐增加,在 HVA 添加量为 30% 时,膜的凝胶含量达到最大,此时交联结构最为致密。继续提高 HVA 的添加量,部分 HVA 会游离于 PDMS 分子链之间,乙酸乙酯浸泡后溶解于溶液中,因此测得的交联膜的凝胶含量反而下降。图 8(b) 为不同 HVA 添加量的 PDMS/HVA 膜在正己烷中的溶胀度。随 HVA 质量分数的提升,PDMS/HVA₃₅₀与 PDMS/HVA₅₀₀膜的溶胀率呈显著下降趋势。这种溶胀抑制效应主要归因于以下三个方面:其一,HVA 含量的增加促进 PDMS/HVA 膜内部形成更高密度的交联结构,抑制了正己烷的渗透^[15];其二,HVA 中极性聚醚链段降低了 PDMS 基质与正己烷间的相互作用和相容性;其三,长链聚醚形成的缠结网络显著延缓溶剂分

子的扩散速率^[16]。上述协同效应共同抑制了膜在正己烷中的溶胀。这一结果表明聚醚改性 PDMS

膜的耐溶剂性改善,有望用于含溶剂蒸汽的 CO₂ 分离过程。

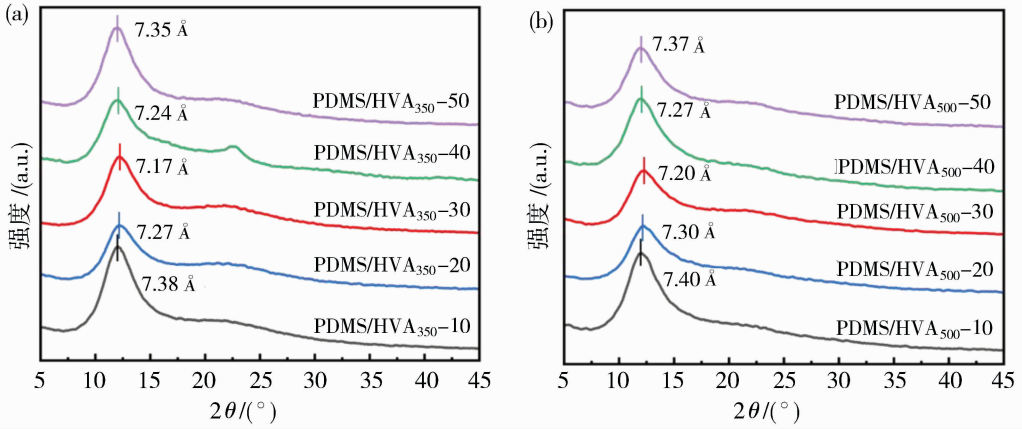


图7 PDMS/HVA₃₅₀膜(a)和PDMS/HVA₅₀₀膜(b)的XRD图

Fig. 7 XRD spectra of PDMS/HVA₃₅₀ (a) and PDMS/HVA₅₀₀ (b) membranes

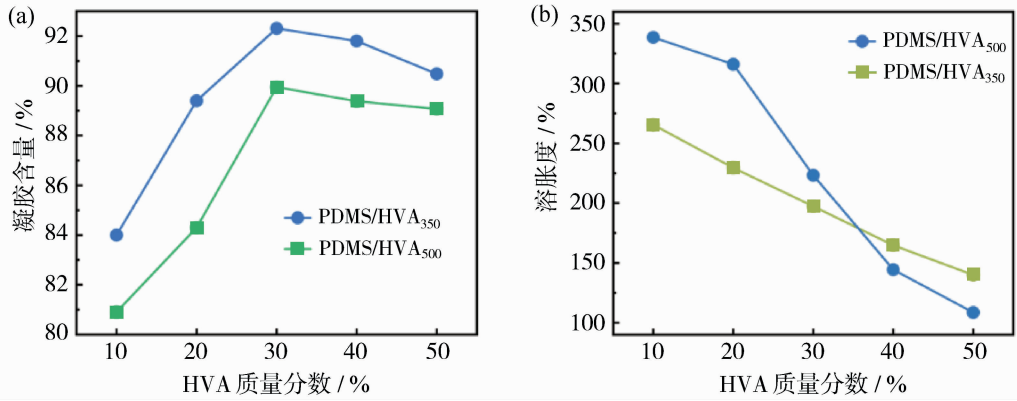


图8 不同HVA添加量的PDMS/HVA膜的凝胶含量(a)和溶胀度(b)

Fig. 8 Gel content (a) and swelling degree (b) of PDMS/HVA membranes with various HVA additions

图9为不同HVA添加量的PDMS/HVA膜的应力-应变曲线。随着HVA添加量的增加,PDMS/HVA₃₅₀和PDMS/HVA₅₀₀膜的断裂伸长率逐渐下降,而杨氏模量显著提升。力学性能的提高是由于交联形成的三维网络结构限制了PDMS分子链的滑动,在提升材料刚性的同时降低了延展性。值得注意的是,PDMS/HVA₅₀₀膜展现出更为突出的刚性增强和更低的延展性,这归因于长链HVA₅₀₀在交联过程中更易通过分子间缠结形成物理交联点,这些缠结点与化学交联网络协同,显著抑制PDMS链段运动。这一结果表明,通过化学交联将聚醚链段共价锚定在PDMS基质中,能够有效规避传统物理共混过程中常见的相分离和界面应力集中问题,从而使膜材料的机械性能得到显著改善。

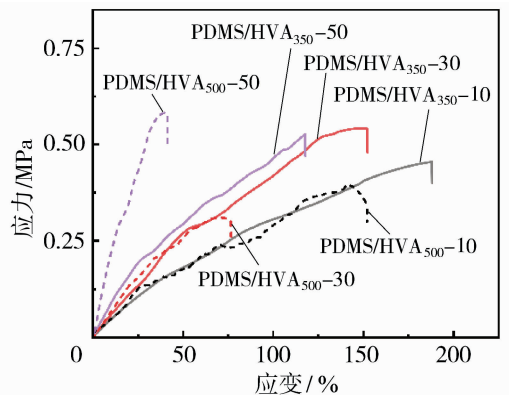


图9 PDMS/HVA₃₅₀膜和PDMS/HVA₅₀₀膜的应力-应变曲线
Fig. 9 Stress-strain curves of PDMS/HVA₃₅₀ and PDMS/HVA₅₀₀ membranes

2.3 PDMS/HVA膜的CO₂、N₂渗透性能

图10(a)和(b)为25℃、0.2MPa压差下,

PDMS/HVA₃₅₀ 和 PDMS/HVA₅₀₀ 膜的 CO₂、N₂ 的渗透系数以及 CO₂/N₂ 选择性。CO₂ 的渗透系数随 HVA 添加量的增加而提高,这是由于聚醚含量的增加会提高膜对 CO₂ 的亲合力^[11],CO₂ 溶解性增强,渗透系数也随之提高。当 HVA 添加量为 10% 时,CO₂/N₂ 选择性较 PDMS 膜下降,这是由于 APEG - 350 和 APEG - 500 分子尺寸大于 VTES,聚醚改性 PDMS 膜结构较 PDMS 膜更加疏松,膜对 CO₂/N₂ 的筛分能力下降。随着 HVA 添加量的提高,CO₂/N₂ 选择性呈先升高后略有下降的趋势,在 30% 时达到最高值。此外,PDMS/HVA₅₀₀ 膜渗透系数高于 PDMS/HVA₃₅₀ 膜,但是 CO₂/N₂ 选择性相对较低,这是由于更长的聚醚链段有利于 CO₂ 在膜内溶解,同时也使膜结构更加疏松且交联度减小,膜的气体渗透系数增大,膜对气体的筛分能力下降,最终导致 CO₂/N₂ 选择性下降。相较于 PDMS 膜,PDMS/HVA₃₅₀ - 30 膜的 CO₂/N₂ 选择性从 10.47 提高至 11.37,提高了

8.6%,CO₂ 的渗透系数从 2 562 Barrer 提高到 2 934 Barrer,提高了 14.5%;PDMS/HVA₅₀₀ - 30 膜对 CO₂ 的渗透系数从 2 562 Barrer 提高到 2 992 Barrer,提高了 16.8%,CO₂/N₂ 选择性几乎不变。

图 10(c) 为 PDMS/HVA₃₅₀ 膜的 CO₂ 和 N₂ 的扩散系数以及 CO₂/N₂ 扩散选择性,当 HVA₃₅₀ 添加量为 10% 时,CO₂ 和 N₂ 的扩散系数提高,CO₂/N₂ 扩散选择性下降,说明膜的筛分性能下降。随 HVA₃₅₀ 添加量的增加,CO₂ 和 N₂ 的扩散系数均先降后增,与链间距变化一致。膜的尺寸筛分能力随链间距减小而增强,故 CO₂/N₂ 扩散选择性随 HVA₃₅₀ 添加量的增加先增后减。图 10(d) 为 PDMS/HVA₃₅₀ 膜的 CO₂ 和 N₂ 的溶解系数以及 CO₂/N₂ 溶解选择性,由于醚氧基团对 CO₂ 良好的亲合力,CO₂ 溶解系数随 HVA₃₅₀ 添加量的提高而显著提高,而 N₂ 溶解系数几乎不变,所以膜的 CO₂/N₂ 溶解选择性逐渐提高。

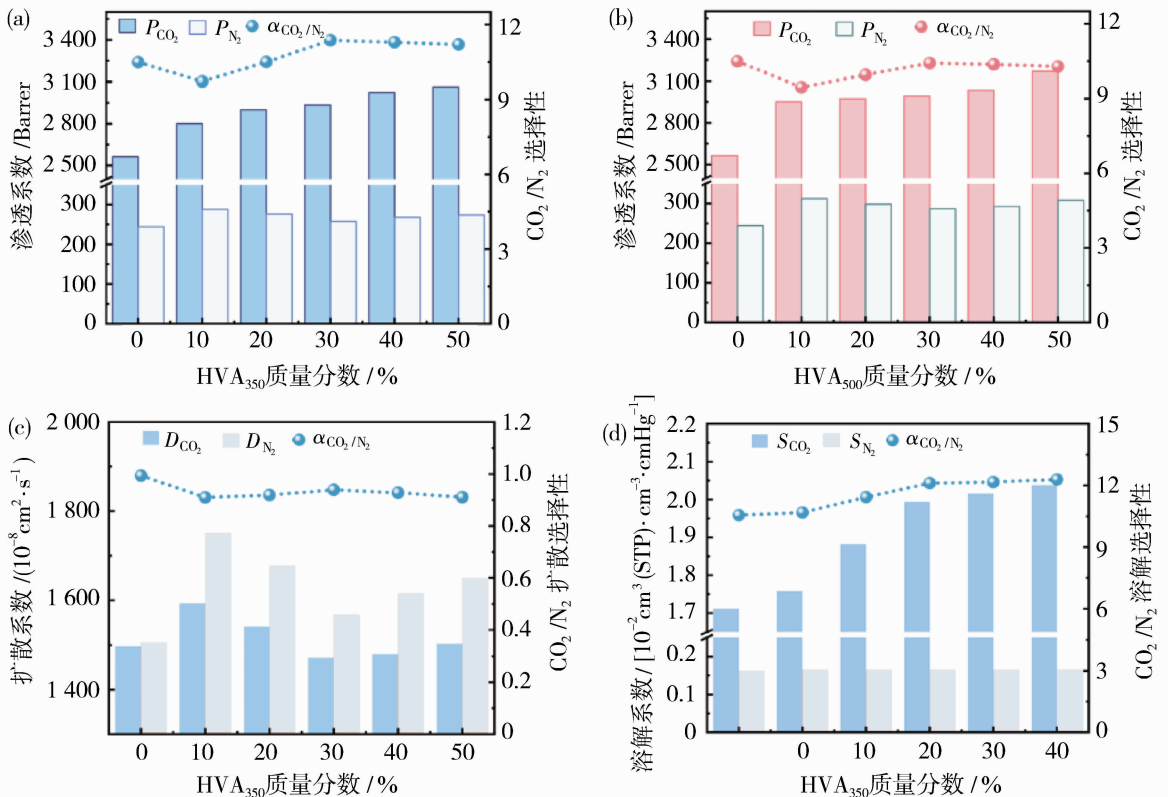


图 10 PDMS/HVA₃₅₀膜(a)和 PDMS/HVA₅₀₀膜(b)的 CO₂、N₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性; PDMS/HVA₃₅₀膜的扩散系数和扩散选择性(c);PDMS/HVA₃₅₀膜的溶解系数和溶解选择性(d)

Fig. 10 CO₂ permeability, N₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity of PDMS/HVA₃₅₀ (a) and PDMS/HVA₅₀₀ (b) membranes; CO₂ and N₂ diffusion coefficients and CO₂/N₂ diffusion selectivity of PDMS/HVA₃₅₀ membranes (c); CO₂ and N₂ solubility coefficients and CO₂/N₂ solubility selectivity of PDMS/HVA₃₅₀ membranes (d)

图 11 为操作压差对 PDMS/HVA₃₅₀-30 膜 CO₂ 和 N₂ 渗透系数及 CO₂/N₂ 选择性的影响。当压差增大时,PDMS/HVA₃₅₀-30 膜的 CO₂ 渗透系数逐渐提高,而 N₂ 的渗透系数逐渐下降,故 CO₂/N₂ 选择性提高。这是因为增大压差使弹性 PDMS 膜链段堆积更紧密,膜的自由体积分数(FFV)下降^[17],气体扩散通道收缩,而 FFV 对动力学直径较大的气体影响更大,N₂ (3.64 Å) 具有比 CO₂ (3.30 Å) 更大的动力学直径,所以 N₂ 的渗透系数下降。由于膜内醚氧基团与 CO₂ 的偶极-四极矩相互作用,加大压差会使膜对 CO₂ 溶解性增强,且塑化趋势增加,从而 CO₂ 渗透系数提高^[17]。因此,CO₂/N₂ 的选择性随压差的增大而提高。

图 12 为 PDMS/HVA 膜 CO₂/N₂ 分离性能和其他文献研究工作^[10, 13, 18-33] 以及 Robeson 上限^[34] 的比较。当 HVA 质量分数从 10% 提升至 30%,膜的 CO₂ 渗透系数和 CO₂/N₂ 选择性随着添加量的提高同步提升,显示出“反 trade-off”效应。相较于 PDMS/HVA₃₅₀ 膜,PDMS/HVA₅₀₀ 膜 CO₂

渗透系数有所提高,但是选择性略有下降。其中,PDMS/HVA₃₅₀-50 膜性能最靠近 Robeson 上限,综合性能最佳,其 CO₂ 渗透系数高达 3 064 Barrer,选择性为 11.20。与其他研究工作相比,PDMS/HVA 膜展现出良好的 CO₂/N₂ 分离性能。

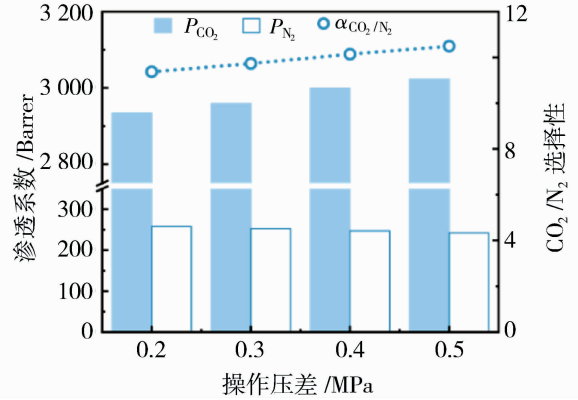


图 11 操作压差对 PDMS/HVA₃₅₀-30 膜 CO₂、N₂ 渗透系数以及 CO₂/N₂ 选择性的影响

Fig. 11 Effect of operating pressure differential on the CO₂ and N₂ permeability as well as CO₂/N₂ selectivity of PDMS/HVA₃₅₀-30 membrane

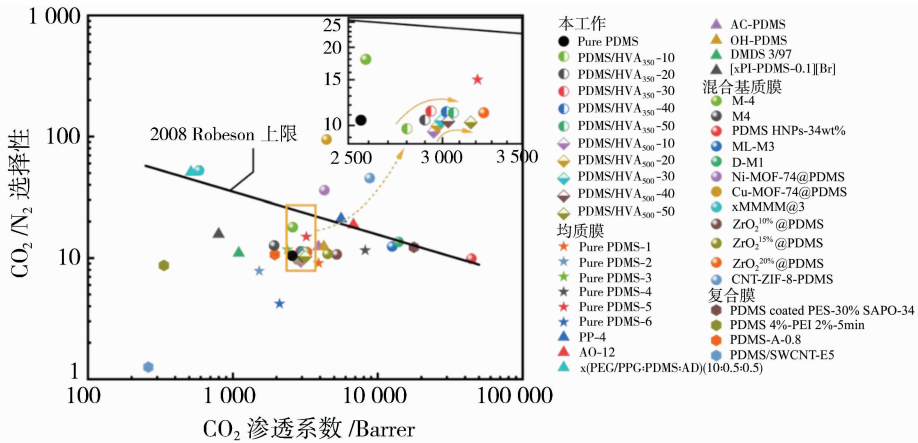


图 12 PDMS/HVA 膜与其他文献数据对比的 Robeson 图

Fig. 12 Robeson diagram of PDMS/HVA membranes according to literatures

3 结论

通过硅氢加成反应,设计合成两种聚醚功能化交联剂 HVA₃₅₀ 和 HVA₅₀₀,将其与 PDMS 化学交联制备 PDMS/HVA 膜。交联网络结构的分子筛分和醚氧基团的 CO₂ 亲和作用协同,实现了膜 CO₂ 渗透系数与 CO₂/N₂ 选择性的同步提升。当 HVA 质量分数为 30% 时,相较于 PDMS 膜,PDMS/HVA₃₅₀-30 膜的 CO₂/N₂ 选择性从 10.47 提高至 11.37,提高了 8.6%,CO₂ 的渗透系数从 2 562 Barrer

提高到 2 934 Barrer,提高了 14.5%;增长聚醚链段有利于 CO₂ 渗透系数的提高,但扩大的链间距导致选择性降低,PDMS/HVA₅₀₀-30 膜的 CO₂ 渗透系数为 2 992 Barrer,CO₂/N₂ 选择性为 10.42。

参考文献:

[1] Khan S, Khulief Y, Juanes R, et al. Geomechanical modeling of CO₂ sequestration: A review focused on CO₂ injection and monitoring[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(3): 112847.

- [2] Gao Y, Ning C, Liu L, *et al.* Research progress of CO₂ absorbent in postcombustion capture process[J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2025; e3172.
- [3] Liang C Z, Feng F, Wu J, *et al.* Elevating gas separation performance of Pebax-based membranes by blending with a PDMS-PEO block copolymer for CO₂ capture and separation[J]. *J Membr Sci*, 2025, 716: 123528.
- [4] Mulder M. 膜技术基本原理[M]//第二版. 李琳等译. 北京: 清华大学出版社, 1999: 1-6.
- [5] He X, Hägg M B. Membranes for environmentally friendly energy processes[J]. *Membranes*, 2012, 2(4): 706-726.
- [6] Lasseguette E, Comesaña-Gándara B. Polymer membranes for gas separation[J]. *Membranes*, 2022, 12(2): 207.
- [7] Hong T, Cao P F, Zhao S, *et al.* Tailored CO₂-philic gas separation membranes via one-pot thiol-ene chemistry[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(15): 5819-5828.
- [8] Rao H X, Liu F N, Zhang Z Y. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane[J]. *J Membr Sci*, 2007, 303(1): 132-139.
- [9] Nour M, Berean K, Griffin M J, *et al.* Nanocomposite carbon-PDMS membranes for gas separation[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2012, 161(1): 982-988.
- [10] Wang H, Ni Y, Dong Z, *et al.* A mechanically enhanced metal-organic framework/PDMS membrane for CO₂/N₂ separation[J]. *React Funct Polym*, 2021, 160: 104825.
- [11] Liu J, Hou X, Park H B, *et al.* High-performance polymers for membrane CO₂/N₂ separation[J]. *Chem Eur J*, 2016, 22(45): 15980-15990.
- [12] Hong T, Lai S, Mahurin S M, *et al.* Highly permeable oligo (ethylene oxide)-*co*-poly (dimethylsiloxane) membranes for carbon dioxide separation[J]. *Adv Sustain Syst*, 2018, 2(4): 1700113.
- [13] You H, Hossain I, Kim T H. Piperazinium-mediated crosslinked polyimide-polydimethylsiloxane (PI-PDMS) copolymer membranes: the effect of PDMS content on CO₂ separation[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(3): 1328-1336.
- [14] Dounya M, Maschke U, Bouchikhi N, *et al.* Characterization of swelling behavior and elastomer properties of acrylate polymers containing 2-ethylhexyl and isobornyl esters[J]. *Polym Bull*, 2023, 80(9): 10073-10098.
- [15] Gonzales R R, Kato N, Awaji H, *et al.* Development of polydimethylsiloxane composite membrane for organic solvent separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 285: 120369.
- [16] Gopakumar S, Nair M G. Swelling characteristics of NR/PU block copolymers and the effect of NCO/OH ratio on swelling behaviour[J]. *Polymer*, 2005, 46(23): 10419-10430.
- [17] Mendoza-Mendoza E, España-Sánchez B L, Montes-Luna A D J, *et al.* Effect of poly(ether block amide)-graphene/ZnO membranes in mixed gas separation performance[J]. *J Appl Polym Sci*, 2023, 140(6): e53453.
- [18] Adrees M, Iqbal S S, Ahmad A, *et al.* Characterization of novel polydimethylsiloxane (PDMS) and copolymer polyvinyl chloride-*co*-vinyl acetate (PVCA) enhanced polymer blend membranes for CO₂ separation[J]. *Polym Test*, 2019, 80: 106163.
- [19] Hong T, Chatterjee S, Mahurin S M, *et al.* Impact of tuning CO₂-philicity in polydimethylsiloxane-based membranes for carbon dioxide separation[J]. *J Membr Sci*, 2017, 530: 213-219.
- [20] Haider B, Dilshad M R, Rehman M A U, *et al.* Highly permeable novel PDMS coated asymmetric polyethersulfone membranes loaded with SAPO-34 zeolite for carbon dioxide separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 248: 116899.
- [21] Shirali N, Danalou S Z, Abu-Obaid S, *et al.* Interfacial crosslinking to prepare ultra-thin polydimethylsiloxane thin-film composite membranes[J]. *J Membr Sci*, 2025, 717: 123532.
- [22] Zainuddin M I F, Ahmad A L, Shah Buddin M M H. Polydimethylsiloxane/magnesium oxide nanosheet mixed matrix membrane for CO₂ separation application[J]. *Membranes*, 2023, 13(3): 337.
- [23] Ding X, Tan F, Zhao H, *et al.* Ultraporous membranes based on connected cluster of hollow polydimethylsiloxane nanoparticles for gas separation[J]. *Particuology*, 2023, 79: 45-53.
- [24] Ahmad I, Jee H, Song S, *et al.* Delaminated or multilayer Ti₃C₂TX-MXene-incorporated polydimethylsiloxane mixed-matrix membrane for enhancing CO₂/N₂ separation[J]. *Mater Today Sustain*, 2023, 23: 100410.

- [25] 何文, 王波, 冯晗俊, 等. 氨基修饰的聚二甲基硅氧烷复合膜的制备及其 CO₂/N₂ 分离性能研究[J]. 化工新型材料, 2025, 53(2): 81-86.
- [26] Ali S, Farrukh S, Karim S S, *et al.* Investigation of the effect of Ni and Cu variant MOF-74 in the polydimethylsiloxane (PDMS)-based mixed matrix membranes (MMMs) for efficient gas separation applications[J]. Environ Sci Pollut Res, 2023, 30(50): 109453-109468.
- [27] Hossain I, Husna A, Chaemchuen S, *et al.* Cross-linked mixed-matrix membranes using functionalized UiO-66-NH₂ into PEG/PPG-PDMS-based rubbery polymer for efficient CO₂ separation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(52): 57916-57931.
- [28] Felemban B F, Iqbal S S, Bahadar A, *et al.* Reinforcement of single-walled carbon nanotubes on polydimethylsiloxane membranes for CO₂, O₂, and N₂ permeability/selectivity[J]. Environ Sci Pollut Res, 2023, 30(25): 66800-66811.
- [29] Grushevenko E, Borisov I, Bakhtin D, *et al.* The effect of the type and concentration of the crosslinking diene on the gas transport properties of membranes based on polyoctylmethylsiloxane[J]. Membr Membr Technol, 2020, 2: 399-406.
- [30] Selyanchyn R, Fujikawa S. Molecular hybridization of polydimethylsiloxane with zirconia for highly gas permeable membranes[J]. ACS Appl Polym Mater, 2019, 1(5): 1165-1174.
- [31] Pan Y, Chen G, Liu J, *et al.* PDMS thin-film composite membrane fabricated by ultraviolet crosslinking acryloyloxy-terminated monomers[J]. J Membr Sci, 2022, 658: 120763.
- [32] Kim D, Hossain I, Kim Y, *et al.* PEG/PPG-PDMS-adamantane-based crosslinked terpolymer using the ROMP technique to prepare a highly permeable and CO₂-selective polymer membrane [J]. Polymers, 2020, 12(8): 1674.
- [33] Ashtiani S, Sofer Z, Pruša F, *et al.* Molecular-level fabrication of highly selective composite ZIF-8-CNT-PDMS membranes for effective CO₂/N₂, CO₂/H₂ and olefin/paraffin separations [J]. Sep Purif Technol, 2021, 274: 119003.
- [34] Robeson L M. The upper bound revisited [J]. J Membr Sci, 2008, 320(1): 390-400.

Preparation of polyether-modified polydimethylsiloxane membranes for CO₂/N₂ separation

HE Yue, WANG Shengwei, BAI Yunxiang, ZHANG Chunfang

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

Abstract: Polyether-functionalized crosslinker (HVA₃₅₀/HVA₅₀₀) was designed and synthesized via hydrosilylation of allyl poly(ethylene glycol) (APEG-350/APEG-500), vinyltriethoxysilane (VTES), and polymethylhydrosiloxane (PHMS). The crosslinker was employed to chemically crosslink polydimethylsiloxane (PDMS), forming polyether-modified PDMS (PDMS/HVA) membranes. The effects of crosslinker structure and content on the physicochemical structure and CO₂/N₂ separation performance of the membranes were systematically investigated. The results demonstrated that PDMS/HVA membranes exhibited excellent film-forming ability and mechanical properties. The formation of polyether-functionalized crosslinked networks not only reduced the interchain spacing of PDMS, enhancing CO₂ diffusion selectivity, but also improved CO₂ solubility selectivity through dipole-quadrupole interactions between anchored polyether segments and CO₂ molecules. At a 30% (mass fraction) HVA loading, the CO₂ permeability of PDMS/HVA₃₅₀ reached 2 934 Barrer with a CO₂/N₂ selectivity of 11.37, while PDMS/HVA₅₀₀ exhibited a CO₂ permeability of 2 992 Barrer and a CO₂/N₂ selectivity of 10.42, demonstrating outstanding CO₂ separation performance.

Key words: polydimethylsiloxane; polyether modification; CO₂ separation; operating pressure