

文章编号:2095-0411(2016)02-0029-06

GO/PDMS 复合膜的绿色合成及渗透汽化 分离甲醇/碳酸二甲酯的性能研究

徐 荣,林 鹏,邹 琳,张 琪,钟 璟
(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:针对 PDMS 膜的传统制备过程中使用大量有机溶剂,对环境造成严重的污染。采用含一定表面活性剂的水作为溶剂进行 PDMS 膜的绿色合成,同时掺杂一定量的氧化石墨烯(GO)以提高膜的选择性和稳定性。将制备的 GO/PDMS 杂化膜应用于甲醇(MeOH)/碳酸二甲酯(DMC)的渗透汽化分离,与传统 PDMS 膜相比,通量提高了 4 倍,分离因子提高了 2 倍,并且随着进料温度的提高,该复合膜的分离因子基本保持不变,证明了其优异的稳定性。

关键词:绿色合成;GO/PDMS;渗透汽化;膜

中图分类号:TQ 028.8

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.02.006

Green Synthesis of GO/PDMS Membranes and Pervaporation Performances in the Separation of MeOH/DMC

XU Rong, LIN Peng, ZOU Lin, ZHANG Qi, ZHONG Jing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The use of organic solvents in synthesis of traditional polydimethylsiloxane (PDMS) membranes causes severe environmental pollution. Here, water with surfactant as a green solvent for the synthesis of PDMS was proposed to use, and graphene oxide (GO) was introduced into the PDMS solution in order to improve the selectivity and stability of the membrane. The prepared GO/PDMS hybrid membranes were applied to pervaporation separation of MeOH/DMC. Experimental results showed that the flux and separation factor of the resultant GO/PDMS hybrid membranes increased 4 and 2 times respectively, compared with traditional PDMS membranes. Moreover, the separation factor of the membrane could remain constant as the feed temperature increased, demonstrating its superior stability.

Key words: green synthesis; GO/PDMS; pervaporation; membrane

作为新兴的膜分离技术,渗透汽化被应用于含水有机体系的脱水以及有机混合物的分离^[1]。渗透汽化技术的核心是高性能渗透汽化膜的开发。作为一种传统的有机膜材料,聚二甲基硅氧烷(PDMS)

被广泛应用于渗透汽化膜的制备,然而,渗透汽化分离部分有机物时膜会溶胀,PDMS 膜的稳定性需要进一步提高。同时,在 PDMS 膜的合成过程中需要使用大量有机溶剂,并且大部分使用后的有机溶剂

收稿日期:2015-09-24。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21406018);江苏省高校自然科学基金(15KJB530001);江苏省普通高校研究生实践创新计划项目(SJLX.0508)。

作者简介:徐荣(1983—),男,江苏南京人,博士,讲师,主要从事有机硅膜分离研究。通讯联系人:钟璟(1972—),E-mail: zjwyz@cczu.edu.cn

不易回收和利用,造成了环境的污染。因此,有学者提出在 PDMS 合成过程中使用水作为一种绿色溶剂并加入适当的表面活性剂使 PDMS 溶解,成功地制备了质地均匀的 PDMS 膜^[2-3]。近年来,大量研究者通过在 PDMS 膜主体中掺杂无机粒子以期提高 PDMS 膜的稳定性和分离性能^[4-6]。氧化石墨烯(GO)是一种新型的二维材料,由于其结构松散、机械性能好并且其主体结构中含有大量的极性基团(—COOH、—OH)等,被广泛应用于催化、电子等相关领域^[7-8]。

本文以水作为绿色溶剂,并在 PDMS 交联的过程中加入一定量的 GO 并使其充分分散在 PDMS 溶液中来制备 GO/PDMS 复合膜。将所制得的 GO/PDMS 复合膜应用于甲醇(MeOH)/碳酸二甲酯(DMC)混合体系的渗透汽化分离,系统地考察进料浓度、进料流速、渗透侧压力、进料温度等操作条件对 PDMS 膜和 GO/PDMS 膜的渗透汽化性能的影响。当进料温度为 25℃,碳酸二甲酯的质量分数为 30%,渗透侧压力为 300Pa,进料流速为 70mL/min 时,GO/PDMS 膜的通量和分离因子比 PDMS 膜分别高 4 倍和 2 倍。与 PDMS 膜相比,GO/PDMS 膜体现出了较好的分离性能。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

碳粉(CP,C>98.5%,国药试剂公司),浓硫酸(AR,98%,国药试剂公司);双氧水(AR,>30%,国药试剂公司);硝酸钠(AR,国药试剂公司),高锰酸钾(AR,国药试剂公司),盐酸(AR,37%,国药试剂公司),聚二甲基硅氧烷(AR, $M_w \geq 6\,000$,上海树脂厂有限公司),正硅酸乙酯(AR, $SiO_2 \geq 28\%$,上海凌峰化学试剂有限公司),二月桂酸二丁基锡(AR,95%,阿拉丁),吐温-80(AR,宜兴市第二化学试剂厂),去离子水(自制),甲醇(AR,国药试剂公司),碳酸二甲酯(AR,阿拉丁),气相色谱仪(HP-6890,SE-30 毛细管柱)。

1.2 氧化石墨烯的制备

石墨预处理:称取一定量的石墨粉于 1L 烧瓶中,加入适量的 5%稀盐酸,室温下搅拌 2h;然后用砂芯漏斗抽滤得到黑色固体,再于 110℃ 下干燥 24h。

Hummers 法制备氧化石墨烯:将 1g 上述预处理

理的石墨,23mL 浓硫酸,0.5g $NaNO_3$ 和 9g 高锰酸钾加入到四口烧瓶中,在 4℃ 的水浴条件下反应 90min,然后将温度缓慢升至 35℃ 后搅拌 60min,然后缓慢向烧瓶中加入 92g 去离子水;40min 后将温度升至 97℃ 并维持搅拌 30min,并在此过程中严格控制温度,最后加入 300g 去离子水终止反应。待烧瓶中混合物冷却至 25℃ 后加入 20mL 双氧水,并继续搅拌 20min。随后将混合液抽滤分离,用 100mL 5%稀盐酸洗涤 3 次后再用去离子水洗涤至中性。得到的固体在一定温度的烘箱中进行烘干,即得到氧化石墨烯。

1.3 PDMS 及 GO/PDMS 膜的制备

1.3.1 PDMS 膜的制备

首先,制备 PDMS 铸膜液。以质量分数为 5%的吐温-80 的水作为溶液,将 PDMS 与一定量的吐温-80 水溶液混合剧烈搅拌 2h;然后,加入一定量的交联剂正硅酸乙酯(TEOS),继续搅拌 0.5h;最后,加入一定量的催化剂二月桂酸二丁基锡(DTBL),搅拌 2h 即得到 PDMS 铸膜液。在此过程中,PDMS、TEOS、DTBL 的质量比为 1:0.2:0.05。其次,将铸膜液真空脱泡,采用浸渍-提拉法将铸膜液涂在氧化铝支撑体上,然后将其置于 120℃ 的真空烘箱中使其充分交联即得到 PDMS 膜。

1.3.2 GO/PDMS 膜的制备

GO/PDMS 复合膜的制备与 PDMS 膜的制备步骤基本相同,先将一定量的 PDMS 与 GO 在水溶液中充分混合,然后一定量的 TEOS 与 DTBL 充分混合即得到 GO/PDMS 铸膜液,然后在氧化铝支撑体上进行 GO/PDMS 复合膜的制备。在此过程中保持 GO 与 PDMS 的质量比为 1:10。

1.4 GO 固体、PDMS 膜及 GO/PDMS 膜的特征

GO 固体的晶相分析是在 D/Max-2500 PC 型 X 射线衍射仪上进行的,使用 $Cu\ K\alpha$ 为射线源,在管电压为 40kV,电流为 40mA 的条件下进行扫描测试。GO/PDMS 膜的扫描电镜表征是在 SUPRA-55 型场发射扫描电镜上进行的。

PDMS、GO/PDMS 膜的渗透汽化性能实验装置流程见图 1。实验中料液通过蠕动泵以一定的流速进入膜组件,同时在膜的前侧保持常压,而在膜的后侧使用真空泵抽真空,膜后侧料液通过装有液氮的冷阱冷凝收集,并在预定的时间间隔内称量料液

的质量,即 ΔM 。膜前侧和膜后侧料液的组成通过气相色谱(GC1690,SE-30 色谱柱),进行定量分析。膜的性能主要由渗透通量 J 和分离因子 α 评价,其中:

$$J = \frac{\Delta M}{H \Delta t} \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{Y_i/Y_j}{X_i/X_j} \tag{2}$$

式中: J 为渗透通量, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$; ΔM 为透过膜的料液质量, kg ; A 为膜的有效面积, m^2 ; t 为操作时间, h ; Y_i 、 Y_j 分别为渗透侧中各个组分的质量分数; X_i 、 X_j 分别为原料侧中各个组分的质量分数;其中 i 代表 DMC, j 代表 MeOH。

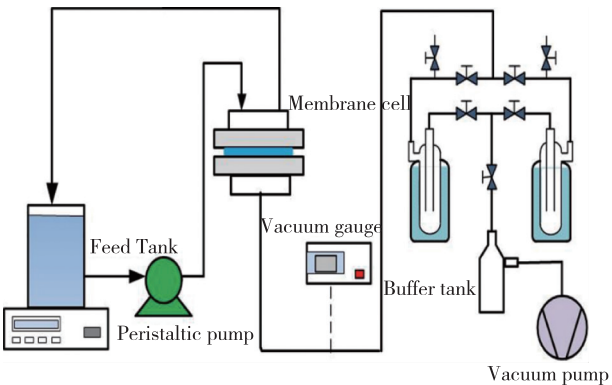


图 1 渗透汽化流程图
Fig.1 The pervaporation system

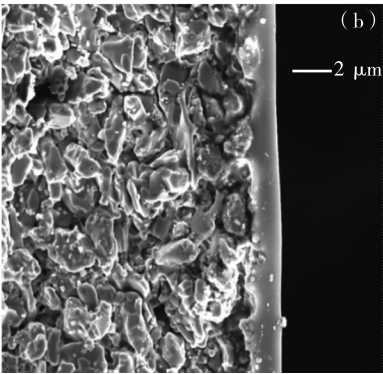
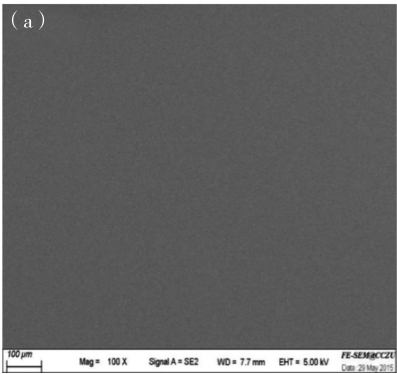


图 3 GO/PDMS 膜的 SEM 图
Fig.3 The SEM image of GO/PDMS membrane

(b)是 GO/PDMS 膜断面的 SEM 照片。由图 3(a)可以看出 PDMS 与 GO 已经完全交联聚合并能形成完整的无缺陷的致密复合膜;图 3(b)由左到右分别是氧化铝支撑体层和 GO/PDMS 复合膜层,由图可以看出 GO/PDMS 膜的厚度比较均一,厚度约为 $1\mu\text{m}$,并且整个膜无明显的瑕疵。

2 结果与讨论

2.1 GO 的表征

如图 2 所示,GO 在 $2\theta = 11^\circ$ 出现了一个明显的衍射峰,该峰归属于 GO 的(001)晶面,对应其层间距约为 0.75nm ,与文献[9-11]报道相符。与鳞片石墨 0.34nm 的间距相比,GO 由于层间插进了大量的含氧基团使层间距变大。

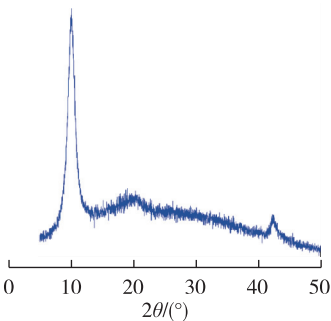


图 2 氧化石墨烯的 XRD 谱图
Fig.2 The XRD patterns of GO

2.2 GO/PDMS 膜结构的表征

图 3 为掺杂 GO 后的 PDMS 膜的 SEM 图。其中图 3(a)是 GO/PDMS 膜表面的 SEM 照片,图 3

2.3 PDMS、GO/PDMS 膜的渗透汽化性能表征

2.3.1 进料浓度对渗透汽化性能的影响

图 4 表示的是混合液中 DMC 质量分数分别对 PDMS 和 GO/PDMS 膜的渗透汽化性能的影响(进料流速为 $70\text{mL}/\text{min}$ 、渗透侧压力是 300Pa 、进料温度保持在 25°C)。由图可知,随着进料溶液中 DMC 质量

分数的增大,PDMS 膜和 GO/PDMS 渗透通量均逐渐增大(图 4(a));其分离因子均逐渐增大(图 4(b))。其主要原因如下:首先,随着 DMC 质量分数的变大,使膜前侧的混合液体的饱和蒸汽压中 DMC 的分压变大,使 DMC 透过膜的推动力变大,进而增大了 DMC 渗透量,导致分离因子变大;其次,由于 DMC 优先溶解于 PDMS 膜,当混合溶液中 DMC 浓度变大时其在膜中的溶解量也大大增加,进而增大透过膜的质量,使膜通量变大。当一定量的 GO 掺入时,由于 GO 表面含有一定量的 $-OH$,使 PDMS 与 TEOS 发生交联

聚合时,使 GO 粒子能很好的嵌入 PDMS 的链段中,为甲醇和碳酸二甲酯的渗透提供了额外的刚性的通道,提高了渗透液透过膜的质量,表现为通量的极大提高。同时,在使用未掺杂 GO 的 PDMS 膜进行分离时,MeOH 的动力学半径比 DMC 的小^[12],使得 MeOH 在 PDMS 膜中的扩散阻力小于 DMC 的扩散阻力,但是由于 GO 的加入且 GO 分子层间的间距大于 DMC 与 MeOH 的动力学半径,使得 DMC 通过膜的阻力降低,使更多的 DMC 分子透过膜主体进入膜后侧,进而增加了膜对 DMC 的选择性。

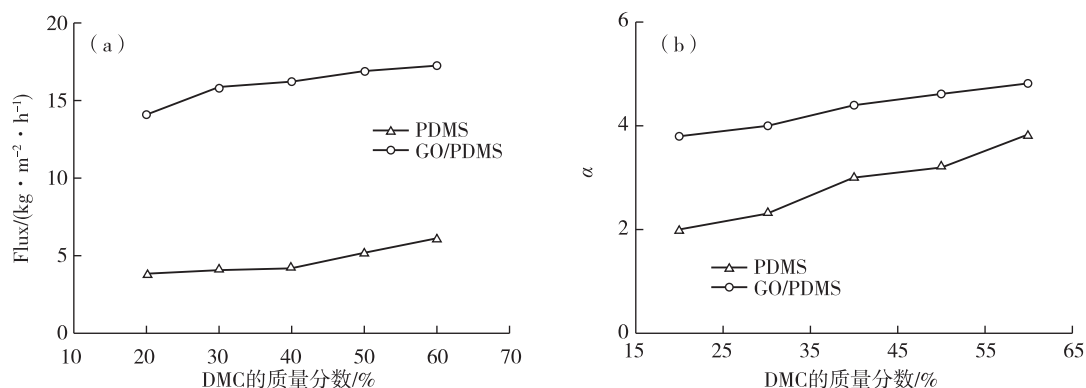


图 4 进料浓度对渗透汽化分离性能的影响

Fig.4 The effect of feed concentration on pervaporation performances

2.3.2 进料流速对渗透汽化性能的影响

图 5 表示的是进料流速对渗透汽化分离性能的影响(混合溶液中 DMC 的质量分数为 30%,渗透侧压力为 300Pa,进料温度为 25℃)。由图可知,随着进料流速的增大,PDMS 膜与 GO/PDMS 膜的通量逐渐增大(图 5(a)),且 PDMS 膜和 GO/PDMS 膜的分离因子均增大(图 5(b))。其主要原因有以下

几个方面。首先,随着进料流速的变大,流体的湍动程度更加剧烈,减小了边界层的厚度,进而使传质阻力降低,从而使通量变大;其次,随着进料流速的升高,膜表面物质的更新速度加快,传质速率加快,导致通量增大。然而膜主体对 DMC 的吸附量也随着传质过程的加快而增加,从而使分离因子逐渐增大。

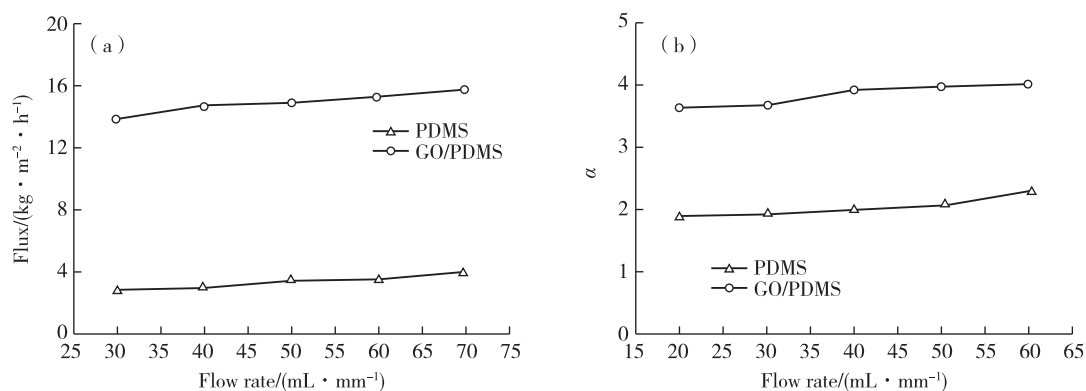


图 5 进料流速对渗透汽化性能的影响

Fig.5 The effect of flow rate on pervaporation performances

2.3.3 渗透侧压力对渗透汽化性能的影响

图 6 表示渗透侧压力对渗透汽化分离效果的影响(混合溶液中 DMC 的质量分数为 30%,进料流速为 70mL/min,进料温度为 25℃)。由图可知,随着

渗透侧压力的增大,PDMS 膜与 GO/PDMS 膜的通量逐渐增大(图 6(a)),且 PDMS 膜和 GO/PDMS 膜的分离因子均增大(图 6(b))。其主要原因有以下

渗透侧压力的增加, PDMS 膜和 GO/PDMS 膜的渗透通量均逐渐降低(图 6(a)), 分离因子逐渐降低(图 6(b))。其原因主要是由于随着渗透侧压力的变大, 传质推动力逐渐降低。随着推动力的降低, 造

成 MeOH、DMC 在膜主体中的溶解量降低, 从而透过膜的料液质量降低, 使渗透通量下降; 随着渗透侧压力的降低, 使 MeOH、DMC 的溶解量减小, 使膜对 DMC 的选择性降低, 造成分离因子降低。

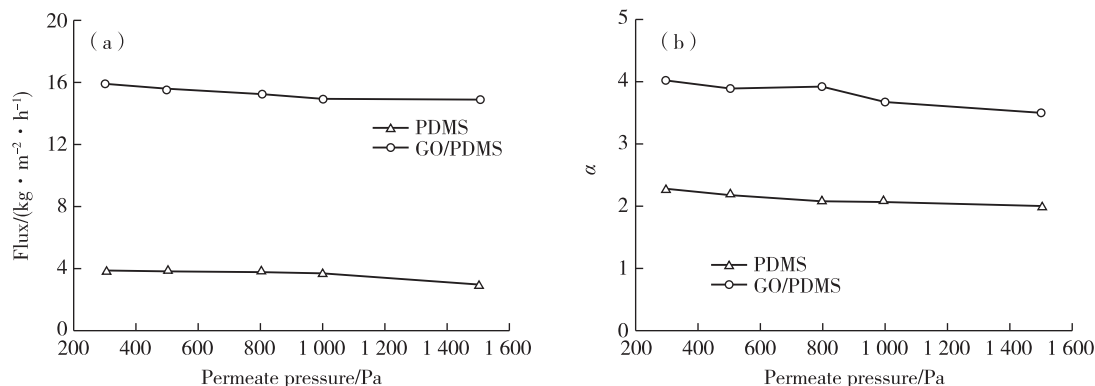


图 6 渗透侧压力对渗透汽化性能的影响

Fig.6 The effect of permeate pressure on pervaporation performances

2.3.4 进料温度对渗透汽化性能的影响

图 7 表示进料温度对渗透汽化分离效果的影响(混合溶液中 DMC 的质量分数为 30%, 进料流速为 70 mL/min, 渗透侧压力为 300 Pa)。由图可知, 随着进料温度的升高, PDMS 膜和 GO/PDMS 膜的渗透通量均逐渐变大(图 7(a)), 分离因子均逐渐降低(图 7(b))。首先, 进料温度的升高, 使进料侧液体混合物的饱和蒸汽压急剧上升, 从而使推动力逐渐变大, 因此渗透通量逐渐变大。同时, 由于温度的升高, PDMS 主体链段的热运动加剧, 使 PDMS 网络的自由体积增大, 因此通量升高。但由于自由体积的增大造成膜对体系中组分的选择性下降, 造成分

离因子降低。其次, 随着进料温度的升高, 料液主体的粘度降低, 使得传质阻力降低从而进一步增加了传质速率。再次, 由于进料温度的升高, 使原料侧混合物分子的能量急剧提高, 使分子具有更大的能量越过能垒, 进入膜主体并扩散至膜后侧, 使通量逐渐变大^[13]。最后, GO/PDMS 膜的分离因子随温度改变很小, 其原因可能是由于具有刚性结构的 GO 粒子的加入不但能为 DMC 的透过提供额外的通道而且 GO 能很好地嵌入 PDMS 分子链段有效的抑制了 PDMS 分子链段的热运动进而使一定程度上限制了 PDMS 网络在高温时的溶胀, 使其仍能保持相对致密的网络结构, 因此膜的分离因子基本保持不变。

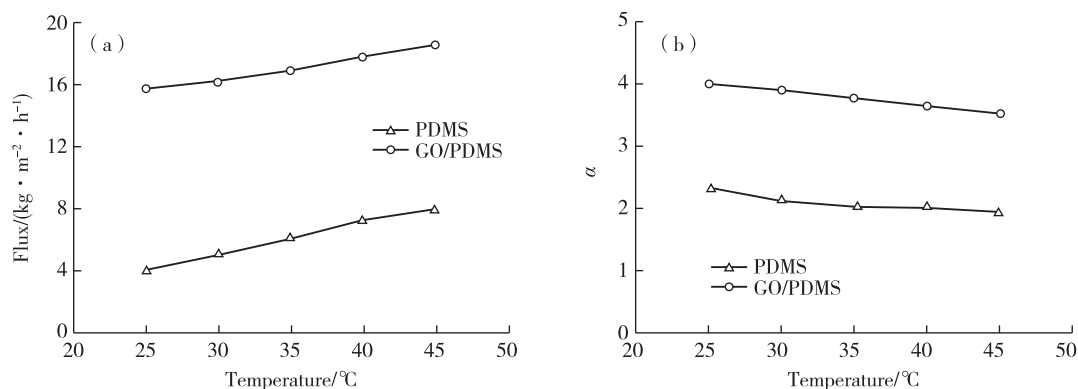


图 7 进料温度对渗透汽化性能的影响

Fig.7 The effect of feed temperature on pervaporation performances

3 结 论

本文以水作为绿色溶剂成功合成了 PDMS 和

GO/PDMS 复合膜并应用于 DMC/MeOH 体系的渗透汽化分离。随着料液中 DMC 浓度的增大, 膜的通量逐渐降低, 分离因子逐渐变大; 随着进料流速

的变大,渗透通量逐渐变大,分离因子逐渐变大;随着渗透侧压力的变大,膜通量逐渐减小,分离因子逐渐降低;随着进料温度的升高,渗透通量逐渐变大,分离因子逐渐减小。当流速为 70 mL/min,料液中 DMC 的质量分数为 30%(共沸体系),渗透侧压力为 300 Pa,进料温度为 25℃ 时,GO/PDMS 膜比 PDMS 膜的渗透通量高 4 倍、分离因子高 2 倍。其主要原因是刚性 GO 的嵌入为 DMC 透过膜提供了额外的传递通道同时抑制了 PDMS 的溶胀,使得 PDMS 膜的分离性能得以显著提高。

参考文献:

- [1] FENG X, HUANG R Y M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(4): 1048-1066.
- [2] LI S, QIN F, QIN P, et al. Preparation of PDMS membrane using water as solvent for pervaporation separation of butanol-water mixture [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(8): 2180-2190.
- [3] QIN F, LI S, QIN P, et al. A PDMS membrane with high pervaporation performance for the separation of furfural and its potential in industrial application [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(3): 1262-1273.
- [4] WANG L, HAN X, LI J, et al. Hydrophobic nano-silica/polydimethylsiloxane membrane for dimethylcarbonate-methanol separation via pervaporation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1035-1044.
- [5] LI Y, VERBIEST T, VANKELECOM I. Improving the flux of PDMS membranes via localized heating through incorporation of gold nanoparticles [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 428: 63-69.
- [6] SUN D, LI B B, XU Z L. Pervaporation of ethanol/water mixture by organophilic nano-silica filled PDMS composite membranes [J]. *Desalination*, 2013, 322: 159-166.
- [7] KRISHNAMOORTHY K, VEERAPANDIAN M, Yun K, et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation [J]. *Carbon*, 2013, 53: 38-49.
- [8] CHUA C K, PUMERA M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(1): 291-312.
- [9] LV Z, YANG X, WANG E. Highly concentrated polycations-functionalized graphene nanosheets with excellent solubility and stability, and its fast, facile and controllable assembly of multiple nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(2): 663-670.
- [10] BOURLINOS A B, GOURNNIS D, Petridis D, et al. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids [J]. *Langmuir*, 2003, 19(15): 6050-6055.
- [11] 刘平, 武梦瑶, 常婉亭, 等. 高分散 Pd/氧化石墨烯催化肉桂醛选择加氢 [J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2015, 27(2): 19-24.
- [12] TSURU T, SASAKI A, KANEZASHI M, et al. Pervaporation of methanol/dimethyl carbonate using SiO₂ membranes with nano-tuned pore sizes and surface chemistry [J]. *AIChE Journal*, 2011, 57(8): 2079-2089.
- [13] TSURU T, IZUMI S, YOSHIOKA T, et al. Temperature effect on transport performance by inorganic nanofiltration membranes [J]. *AIChE Journal*, 2000, 46(3): 565-574.

(责任编辑:殷丽莉)