

# 环糊精增强马来酸酐接枝聚丙烯膜的制备 及 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能

张颖珂, 李淑依, 程诗媛, 李旭阳\*

(南阳师范学院 化学与制药工程学院, 河南 南阳 473061)

**摘要:** 以马来酸酐接枝聚丙烯 (MAPP) 为基体、倍他环糊精 ( $\beta$ -CD) 或乙二胺改性倍他环糊精 ( $m\beta$ -CD) 为填料、乙基环己烷 (EC) 和 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAC) 为溶剂, 采用溶液共混法分别制备了一系列  $\beta$ -CD/MAPP 膜和  $m\beta$ -CD/MAPP 膜。采用 FTIR、XRD、TGA、SEM 对其进行了表征。考察了  $\beta$ -CD 和  $m\beta$ -CD 添加量 (以 MAPP 的质量计, 下同) 对  $\beta$ -CD/MAPP 膜、 $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率、H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性的影响。结果表明, 环糊精分子具有的中空腔体结构疏松了膜微结构, 提高了膜的 H<sub>2</sub> 渗透率; 环糊精与 MAPP 间良好的键合作用进一步改善了膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性。 $\beta$ -CD 和  $m\beta$ -CD 的加入可以提高 MAPP 膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能; 随着  $\beta$ -CD 添加量的增加,  $\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率从 448 mol/(m<sup>2</sup>·s) 增至 519 mol/(m<sup>2</sup>·s), H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性先增加后减小,  $\beta$ -CD 添加量 50% 制备的  $\beta$ -CD/MAPP 膜具有最高的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性 (66.6), 为 MAPP 膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性 (11.7) 的 5.7 倍; 随着  $m\beta$ -CD 添加量的增加,  $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率从 410 mol/(m<sup>2</sup>·s) 增至 489 mol/(m<sup>2</sup>·s), H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性先增加后减小,  $m\beta$ -CD 添加量 50% 制备的  $\beta$ -CD/MAPP 膜具有最高的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性 (73.7), 为 MAPP 膜的 (11.7) 的 6.3 倍。相同填料添加量下,  $\beta$ -CD/MAPP 膜比  $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率高, 但 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性低。

**关键词:** 环糊精; 马来酸酐接枝聚丙烯; H<sub>2</sub> 渗透率; H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性; 功能材料

中图分类号: TQ051.893 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 04-0788-07

## Preparation and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of cyclodextrin enhanced maleic anhydride grafted polypropylene membranes

ZHANG Yingke, LI Shuyi, CHENG Shiyuan, LI Xuyang\*

(School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, Henan, China)

**Abstract:** A series of  $\beta$ -CD/MAPP membranes and  $m\beta$ -CD/MAPP membranes were prepared by solution blending method using maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) as matrix, betacyclodextrin ( $\beta$ -CD) or ethylenediamine-modified betacyclodextrin ( $m\beta$ -CD) as fillers, ethyl cyclohexane (EC) and *N,N*-dimethylacetamide (DMAC) as solvents, and characterized by FTIR, XRD, TGA and SEM. The effects of  $\beta$ -CD and  $m\beta$ -CD addition amount (based on the mass of MAPP, the same below) on the H<sub>2</sub> permeability and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of the membranes obtained were evaluated and analyzed. The results showed that cyclodextrin molecules with a hollow cavity structure loosened the membrane microstructure and improved the H<sub>2</sub> permeability of membrane, while the bonding between cyclodextrin and MAPP further enhanced the H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity, therefore, the addition of  $\beta$ -CD and  $m\beta$ -CD promoted the H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of MAPP membrane. With the increase of  $\beta$ -CD addition amount, the H<sub>2</sub> permeability of  $\beta$ -CD/MAPP membrane increased from 448 mol/(m<sup>2</sup>·s) to 519 mol/(m<sup>2</sup>·s), while the H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation selectivity increased first and then decreased, with the  $\beta$ -CD/MAPP membrane prepared with addition amount of 50%  $\beta$ -CD exhibiting the highest H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of 66.6, 5.7 times that of MAPP membrane

(11.7). With the increase of *m*β-CD addition amount, the H<sub>2</sub> permeability of *m*β-CD/MAPP membrane also increased from 410 mol/(m<sup>2</sup>·s) to 489 mol/(m<sup>2</sup>·s), and the H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation selectivity increased first and then decreased, with the β-CD/MAPP membrane prepared with 50% *m*β-CD displaying the highest H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation selectivity (73.7), which was 6.3 times that of MAPP membrane (11.7). In summary, the H<sub>2</sub> permeability of β-CD/MAPP membranes was higher than that of *m*β-CD/MAPP membranes, but the H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity was lower when the same amount of the two fillers were added.

**Key words:** cyclodextrin; maleic anhydride grafted polypropylene; H<sub>2</sub> permeability; H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation selectivity; functional materials

焦炉气体中含有体积分数 55%~60%的 H<sub>2</sub>、23%~27%的 CH<sub>4</sub>、微量 N<sub>2</sub> 及其他气体。为了从焦炉气体中回收 H<sub>2</sub>, 需要探究从 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气体中分离 H<sub>2</sub> 的工艺<sup>[1-4]</sup>。与传统的低温蒸馏、变压吸附等分离技术相比, 膜分离技术具有能耗低、对环境友好、操作方便、效率高等优点, 已成为 H<sub>2</sub> 分离技术的未来发展趋势<sup>[5-9]</sup>。

目前, 制备分离膜的原料主要为二维 (2D) 材料, 如石墨烯、沸石和金属-有机骨架 (MOF) 材料等<sup>[10-13]</sup>。PENG 等<sup>[13]</sup>以 MOF 原料制备了单分子层厚度的分子筛纳米片, 将其用于 H<sub>2</sub> 混合气体的分离。CACHO-BAILO 等<sup>[14]</sup>探讨了咪唑沸石分子筛双层膜分离 H<sub>2</sub> 的性能和机理, 结果发现, 双层膜对 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 的分离选择性为 9.6。ZHU 等<sup>[15]</sup>制备了掺杂质子酸的聚苯并咪唑膜, 将其用于分离 H<sub>2</sub> 混合气体, H<sub>2</sub> 的渗透率仅为 1.5 mol/(m<sup>2</sup>·s), 该膜很难兼具高 H<sub>2</sub> 分离选择性和高 H<sub>2</sub> 渗透率。马来酸酐接枝聚丙烯 (MAPP) 是一种新型高分子材料, 是由聚丙烯 (PP) 通过化学反应接枝了马来酸酐而形成, 为无味、白色颗粒状固体。MAPP 具有优异的热稳定性及出色的抗氧化性, 在高温等极端恶劣环境条件下, 其内部的微观结构与化学键合能够保持完整稳定, 展现出卓越的环境适应性与抗干扰能力<sup>[16-17]</sup>。环糊精 (CD) 是一系列环状低聚糖的总称, 是直链淀粉在由芽孢杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用下生成的, 通常含有 6~12 个 D-吡喃葡萄糖单元。CD 分子具有略呈锥形的中空腔体结构, 其结构外侧上端 (较大开口端) 含有 C2 和 C3 的仲羟基, 下端 (较小开口端) 含有 C6 的伯羟基, 均具有亲水性; 空腔内由于受到 C—H 键的屏蔽作用形成了疏水区。倍他环糊精 (β-CD) 是最常见的 CD, 由 7 个葡萄糖分子通过 β-1,4-糖苷键首尾相连而成, 其两端包含了 21 个羟基基团<sup>[18]</sup>。为进一步改善 β-CD 的生物兼容性, 可在其下端引入乙二胺基团获得改性倍他环糊精 (*m*β-CD)。相较于 β-CD, *m*β-CD 包含更丰富的官能团, 具有更好的功能可调控性<sup>[19-20]</sup>。由于 CD 结构上含有羟基等极性基团, 可以用 CD 作填料, 与 MAPP 基体复合制备膜材料,

CD 与 MAPP 可通过氢键键合, 保证复合膜具有坚固的键合作用。分离膜的微结构对气体渗透率具有重要影响, 具有疏松微结构的分离膜更利于气体分子穿过<sup>[21]</sup>, 一些具有腔体中空结构的化合物, 如沸石咪唑酯骨架结构材料<sup>[22]</sup>、金属诱导有序微孔聚合物<sup>[23]</sup>和可调超分子腔化合物<sup>[24]</sup>等, 常被用作填料来改善分离膜的气体渗透率。CD 的腔体结构使制备的复合膜微结构相对疏松, 可保障气体分子顺利穿过。

本文拟选用 MAPP 作为 H<sub>2</sub> 分离复合膜的基体材料, 以 β-CD 或 *m*β-CD 为填料, 乙基环己烷 (EC) 和 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAC) 为溶剂, 通过简单易行的溶液共混法, 制备系列浓度梯度的 β-CD/MAPP、*m*β-CD/MAPP 膜材料, 并测试膜材料的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能。以期开发一种简单高效的膜制备方法, 为 H<sub>2</sub> 分离提供新的材料选择, 推动气体分离技术的发展。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

MAPP (HG95/3JB), 韩国 Lotte Chemical 公司; β-CD (质量分数 98%)、*m*β-CD (质量分数 98.5%), 山东滨州智源生物科技有限公司; 乙基环己烷 (EC, 质量分数 99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; DMAC (质量分数 99.5%), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 尼龙膜 (Nylon, 直径 50 mm, 孔径 100 nm), 杭州科百特过滤器材有限公司。

MGT-01 型混合气体渗透测试分析仪, 济南兰光机电技术有限公司; STA 449 F3 Jupiter 型同步 TG-DSC 热分析仪, 德国 Netzsch 公司; Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; Sigma 500 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司。

### 1.2 制备方法

将 5 mL 的 EC 和 3 mL 的 DMAC 均匀混合, 再将 100 mg 的 MAPP 溶解在上述 EC/DMAC 混合液

中, 记为混合液 A; 将 25 mg 的  $\beta$ -CD 溶解在 2 mL 的 DMAC 中, 记为混合液 B; 将混合液 A 和 B 混合, 记为混合液 I。

将 3 mL 的 EC 和 1 mL 的 DMAC 均匀混合, 再将 100 mg 的 MAPP 溶解在上述 EC/DMAC 混合液中, 记为混合液 C; 将 25 mg 的  $\beta$ -CD 溶解在 2 mL 的 DMAC 溶液中, 记为混合液 D; 将混合液 C 和 D 混合, 记为混合液 II。

将 3 张 Nylon 膜 (6 cm×6 cm) 分别浸在混合液 I 中 5 min, 取出, 模具夹紧, 垂直旋转 5 min, 40 °C 烘箱中干燥 3 h; 再将上述 3 张膜浸在混合液 II 中 5 min, 取出, 模具夹紧, 垂直旋转 5 min, 45 °C 烘箱中干燥 3 h, 即得  $\beta$ -CD/MAPP 膜 (图 1), 记为 25%  $\beta$ -CD/MAPP, 其中, 25% 代表  $\beta$ -CD 的添加量 (以 MAPP 的质量计, 下同)。

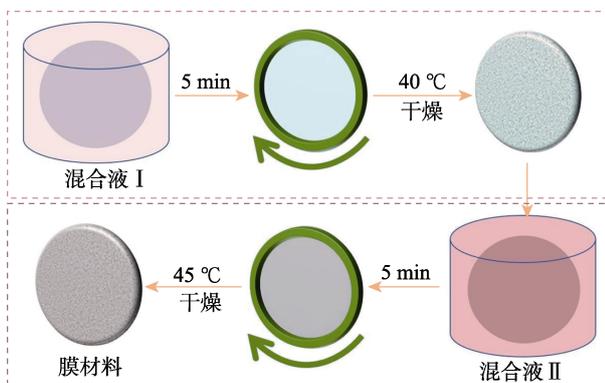


图 1 膜材料的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of membrane material preparation process

按 25%  $\beta$ -CD/MAPP 的制备方法和步骤, 固定其他条件不变, 调整混合液 I 和混合液 II 中  $\beta$ -CD

的质量为 50 和 75 mg, 将制备的  $\beta$ -CD/MAPP 膜分别记为 50%  $\beta$ -CD/MAPP 和 75%  $\beta$ -CD/MAPP。

按 25%  $\beta$ -CD/MAPP、50%  $\beta$ -CD/MAPP 和 75%  $\beta$ -CD/MAPP 的制备方法和步骤, 固定其他条件不变, 用  $m\beta$ -CD 替换  $\beta$ -CD, 将制备的  $m\beta$ -CD/MAPP 膜分别记为 25%  $m\beta$ -CD/MAPP、50%  $m\beta$ -CD/MAPP 和 75%  $m\beta$ -CD/MAPP。

按 25%  $\beta$ -CD/MAPP 的制备方法和步骤, 固定其他条件不变, 不加入  $\beta$ -CD, 将制备的膜记为 MAPP 膜。

### 1.3 表征方法与性能测试

FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA,  $K_{\alpha}$  射线波长 0.1541 nm, 扫描速率 8 ( $^{\circ}$ )/min, 扫描范围  $5^{\circ}$ ~ $45^{\circ}$ 。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20  $\mu\text{A}$ , 电子加速电压 5.0 kV。TGA 测试: 氮气气氛, 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温。

### 1.4 膜分离性能的测试

采用基于 Wicke-Kallenbach 型的混合气体渗透测试分析仪, 在一定测试压力下测试所制备膜的  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离性能, 如图 2 所示。

首先, 以流量 20 mL/min 的 Ar 吹扫设备; 然后, 将膜材料夹在上下测试室之间, 使用真空脂密封膜; 然后, 对低压侧和整个系统进行真空处理, 当达到规定的真空时间 (3 h) 时, 用  $V(\text{H}_2): V(\text{CH}_4)=1:1$  的  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  填充高压侧, 确保在膜两侧形成恒定的压差, 使气体分子在压差梯度的作用下从高压侧渗透到低压侧; 最后, 穿透低压侧的测试气体分子被载气 Ar 携带至气相色谱仪, 经色谱技术处理, 自动得到膜的  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  分离性能数据。

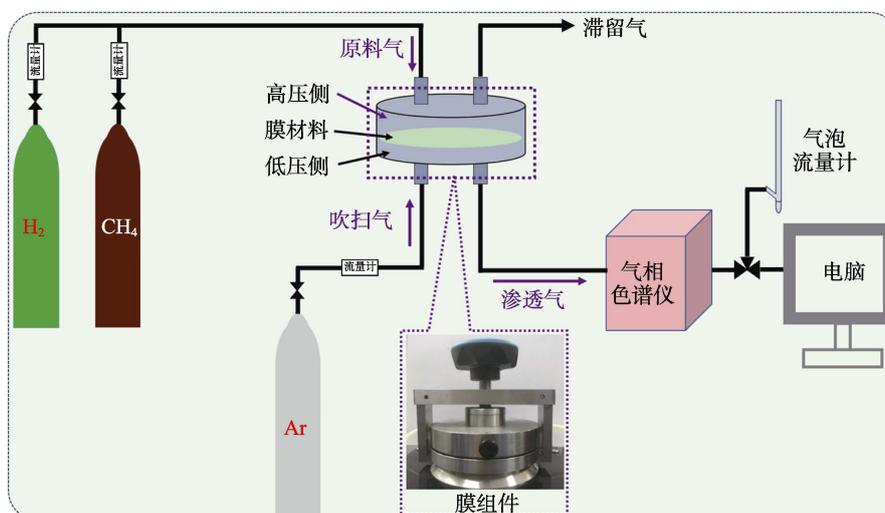


图 2 气体渗透测试分析仪的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of gas permeation test analyzer

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

#### 2.1.1 原料的表征

图3为 $\beta$ -CD和 $m\beta$ -CD的FTIR谱图、TGA曲线及XRD谱图。

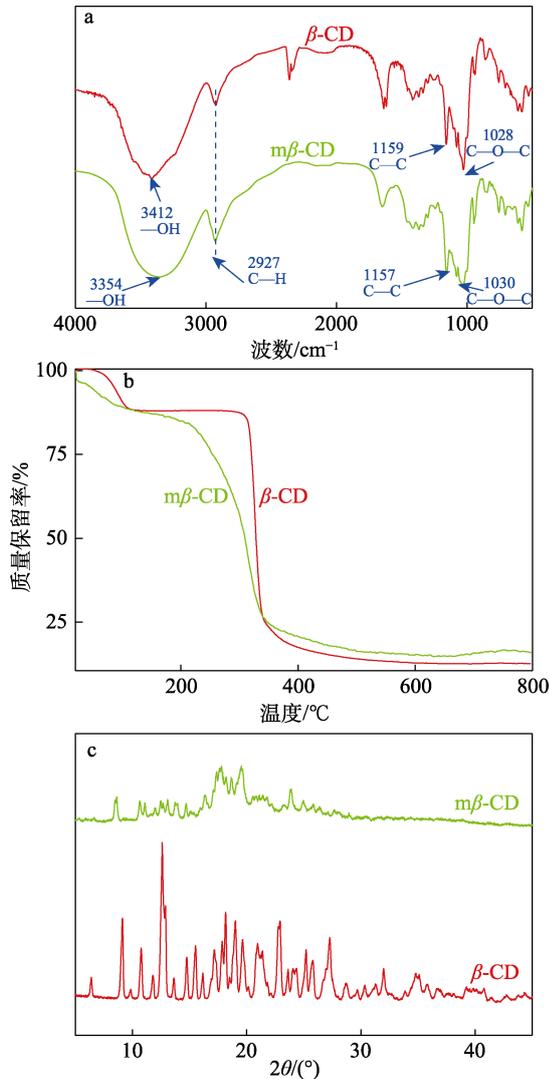


图3  $\beta$ -CD和 $m\beta$ -CD的FTIR谱图(a)、TGA曲线(b)和XRD谱图(c)

Fig. 3 FTIR spectra of (a), TGA curves (b) and XRD patterns (c) of  $\beta$ -CD and  $m\beta$ -CD

从图3a可以看出, $\beta$ -CD在1028和1159  $\text{cm}^{-1}$ 处出现尖的吸收峰,分别为C—O—C及C—C键的伸缩振动;2927  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的较弱吸收峰与C—H的伸缩振动相关;3412  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的较强吸收峰为 $\beta$ -CD分子内氢键的O—H的伸缩振动<sup>[25]</sup>。 $m\beta$ -CD在1030和1157  $\text{cm}^{-1}$ 处出现尖的吸收峰,分别为C—O—C及C—C键的伸缩振动;2927  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的较弱吸收峰与C—H的伸缩振动相关。与 $\beta$ -CD相

比, $m\beta$ -CD在3354  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰透过率更强,这是 $m\beta$ -CD分子内氢键的O—H的伸缩振动和胺基共同作用的结果<sup>[26]</sup>。

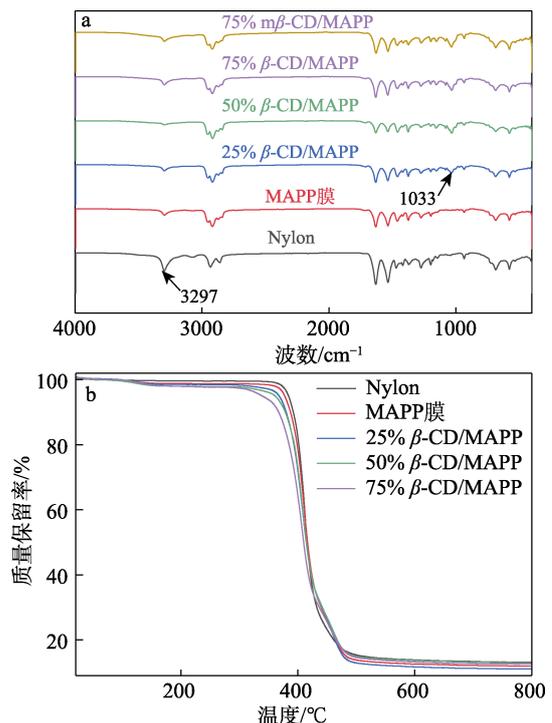
从图3b可以看出, $\beta$ -CD存在两个明显的质量损失过程。在100  $^{\circ}\text{C}$ 附近的质量损失为吸附水分子物理逸出引起的;在约300  $^{\circ}\text{C}$ 处的第二次质量损失为 $\beta$ -CD分子骨架断裂、结构分解等一系列复杂降解反应引起的。而 $m\beta$ -CD在约200  $^{\circ}\text{C}$ 时开始降解,这可能是由于 $m\beta$ -CD接枝的乙二胺基团降解引起的,表明 $m\beta$ -CD与 $\beta$ -CD分子结构的不同<sup>[27]</sup>。

从图3c可以看出, $\beta$ -CD在 $2\theta=9.14^{\circ}$ 、 $12.60^{\circ}$ 、 $18.16^{\circ}$ 、 $19.02^{\circ}$ 、 $22.92^{\circ}$ 和 $27.28^{\circ}$ 处出现衍射峰,呈现出明显的晶型结构。 $m\beta$ -CD在 $2\theta=17.0^{\circ}\sim 20.0^{\circ}$ 之间呈现出宽双峰,这是 $m\beta$ -CD分子上接枝了乙二胺基团所导致的。

#### 2.1.2 膜的表征

图4为不同膜的FTIR谱图、TGA曲线及XRD谱图。

从图4a可以看出,Nylon在3297  $\text{cm}^{-1}$ 处较为明显的吸收峰与O—H或N—H结构存在关联,峰形尖锐且强度高,说明对应官能团单一且添加量相对较高<sup>[28]</sup>。MAPP膜在3297  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰透过率减弱。 $\beta$ -CD/MAPP膜在1033  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰,为 $\beta$ -CD分子骨架上的C—O—C结构<sup>[29]</sup>,且 $\beta$ -CD添加量越高,1033  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰透过率越大;75%  $m\beta$ -CD/MAPP在该处也出现了吸收峰。由此可见,填料 $\beta$ -CD和 $m\beta$ -CD的加入使膜材料的微结构发生了改变。



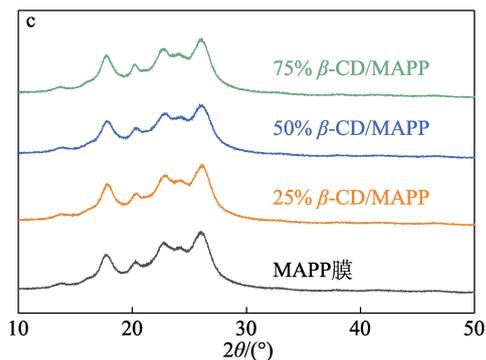


图 4 不同膜的 FTIR 谱图 (a)、TGA 曲线 (b) 及 XRD 谱图 (c)

Fig. 4 FTIR spectra (a), TGA curves (b) and XRD patterns (c) of different membranes

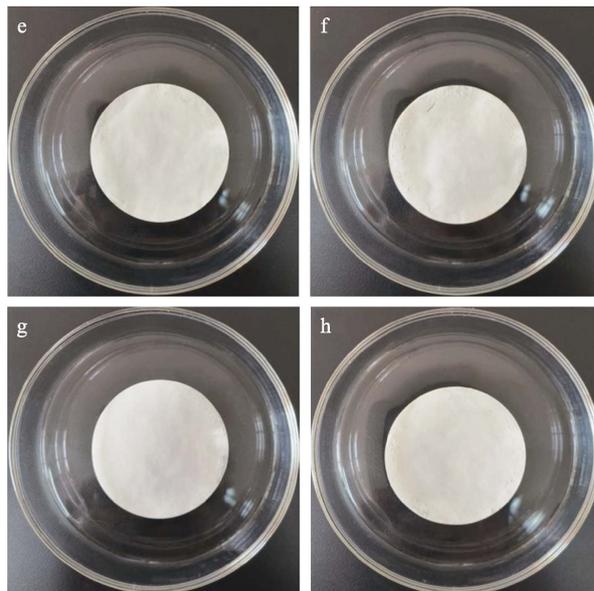
从图 4b 可以看出, 随着温度的上升, 在低温范围 (0~300 °C) 内, 各膜的 TGA 曲线相对平稳, 质量无明显变化。当温度升高至 300~500 °C 时, 各膜的 TGA 曲线均出现急剧的下降, 在此温度区间, 膜发生降解。且膜中  $\beta$ -CD 填料添加量越高, 其质量下降初始温度越低。各膜在约 500 °C 时降解完成, 质量趋于稳定。

从图 4c 可以看出, 各膜的衍射峰具有较高的相似度。这一现象充分表明,  $\beta$ -CD 填料不仅在溶解液中具有较好的溶解性能, 且能在基底膜中达成均匀且稳定的分散状态<sup>[30]</sup>。

图 5 为 Nylon、MAPP 膜、 $\beta$ -CD/MAPP 膜、 $m\beta$ -CD/MAPP 膜的实物图。

从图 5 可以看出, 各膜在外观上并未展现出显著的差异。

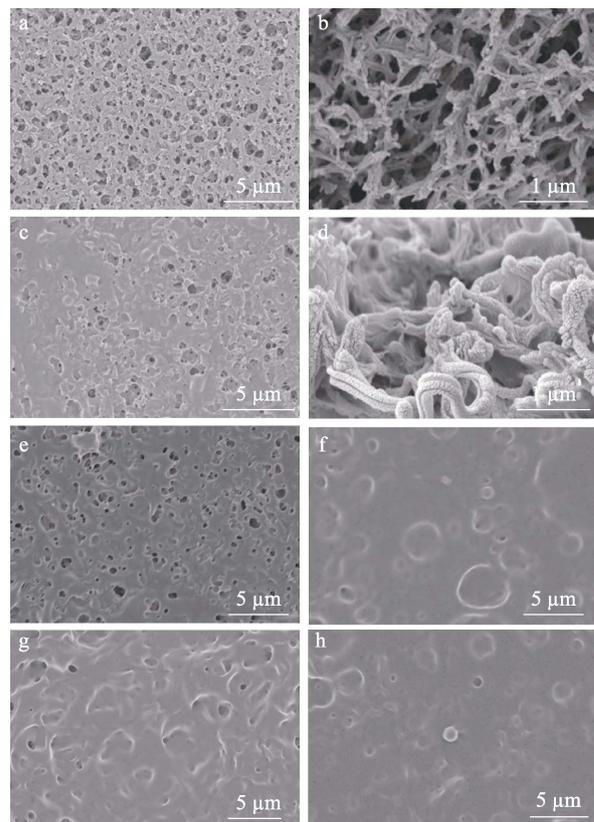
图 6 为 Nylon、MAPP 膜、 $\beta$ -CD/MAPP 膜、 $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 SEM 图。



a—Nylon; b—MAPP 膜; c—25%  $\beta$ -CD/MAPP; d—50%  $\beta$ -CD/MAPP; e—75%  $\beta$ -CD/MAPP; f—25%  $m\beta$ -CD/MAPP; g—50%  $m\beta$ -CD/MAPP; h—75%  $m\beta$ -CD/MAPP

图 5 膜的实物照片

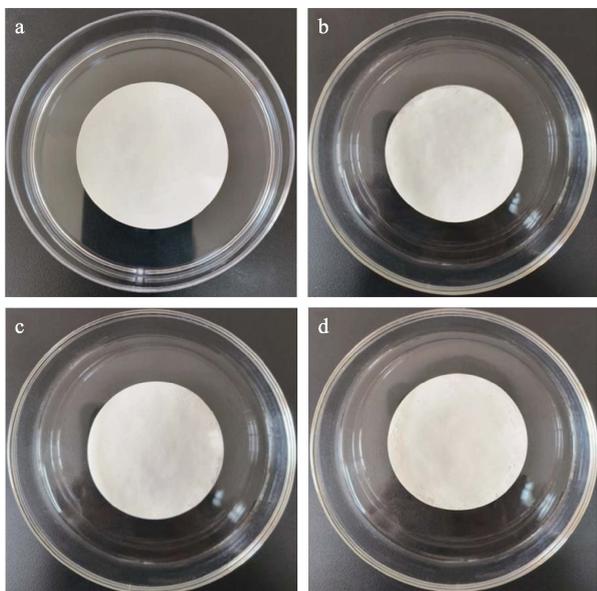
Fig. 5 Photographs of membranes



a—Nylon 平面; b—Nylon 断面; c—MAPP 膜平面; d—MAPP 膜断面; e—25%  $\beta$ -CD/MAPP 平面; f—50%  $\beta$ -CD/MAPP 平面; g—75%  $\beta$ -CD/MAPP 平面; h—50%  $m\beta$ -CD/MAPP 平面

图 6 Nylon、MAPP 膜、 $\beta$ -CD/MAPP 膜、 $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of Nylon, MAPP membranes,  $\beta$ -CD/MAPP membranes and  $m\beta$ -CD/MAPP membrane



从图 6 可以看出, Nylon 呈均匀的大孔结构(图 6a、b)<sup>[31]</sup>; MAPP 膜表面的粗糙程度显著下降, 呈更为平滑的表面形貌(图 6c、d); 在膜制备过程中, 由于相对稀释的 25%  $\beta$ -CD/MAPP 溶液在 Nylon 基底上坍塌, 导致 25%  $\beta$ -CD/MAPP 表面也出现了一些不规则的孔隙(图 6e); 对于 75%  $\beta$ -CD/MAPP, 由于  $\beta$ -CD 填料过多, 导致膜表面出现了一些不规则的孔隙或聚集, 导致膜微结构不均匀(图 6g); 与较低(25%)和较高(75%)  $\beta$ -CD 填料添加量相比, 50%  $\beta$ -CD/MAPP 表面更光滑(图 6f)。同时, 50%  $m\beta$ -CD/MAPP 表面也相对光滑(图 6h), 表明膜中  $m\beta$ -CD 填料适中, 使 50%  $m\beta$ -CD/MAPP 膜具有均匀的微结构, 这将赋予膜优异的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能。

## 2.2 膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能分析

图 7 为 MAPP 膜、 $\beta$ -CD/MAPP 膜、 $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能测试结果及测试压力对 50%  $\beta$ -CD/MAPP 的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能的影响。

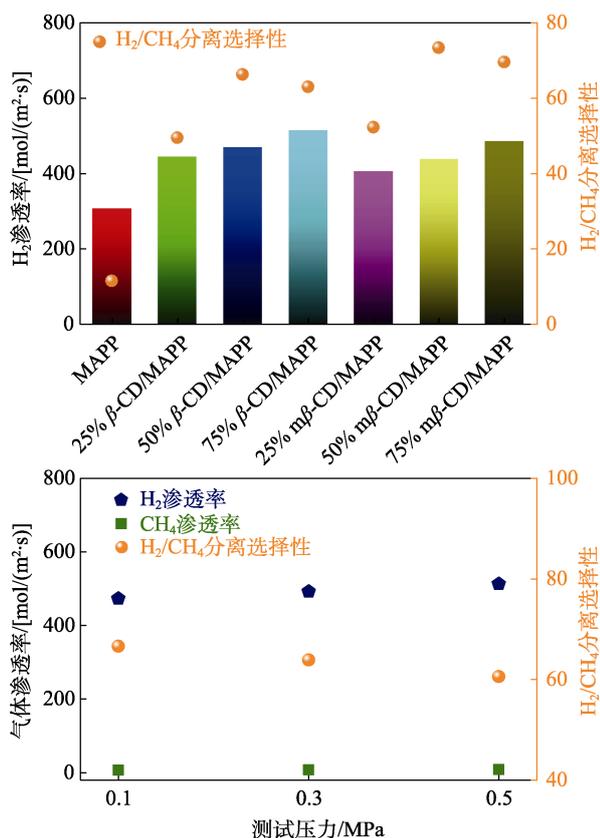


图 7 MAPP 膜、 $\beta$ -CD/MAPP 膜、 $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能 (a); 测试压力对 50%  $\beta$ -CD/MAPP 的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能的影响 (b)

Fig. 7 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of MAPP membrane,  $\beta$ -CD/MAPP membranes and  $m\beta$ -CD/MAPP membranes (a); Effect of test pressure on H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance of 50%  $\beta$ -CD/MAPP (b)

从图 7a 可以看出,  $\beta$ -CD/MAPP 膜和  $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率和 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性均优于 MAPP

膜, 表明  $\beta$ -CD 和  $m\beta$ -CD 填料的加入可有效提高 MAPP 膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能。而且随着  $\beta$ -CD 添加量的增加,  $\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率逐渐提高, 由 25%  $\beta$ -CD/MAPP 的 448 mol/(m<sup>2</sup>·s) 增至 75%  $\beta$ -CD/MAPP 的 519 mol/(m<sup>2</sup>·s)。这是因为,  $\beta$ -CD 的空腔结构导致复合膜的微结构更加疏松, 有利于气体分子的穿过。 $m\beta$ -CD/MAPP 膜也呈相同的规律, 随着  $m\beta$ -CD 添加量的增加,  $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率从 410 mol/(m<sup>2</sup>·s) 增至 489 mol/(m<sup>2</sup>·s)。 $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率低于相应的  $\beta$ -CD/MAPP 膜, 这是因为, 与  $\beta$ -CD 相比,  $m\beta$ -CD 分子上的乙二胺基团与 MAPP 基质的马来酸酐键合, 从而形成酰胺键, 使  $m\beta$ -CD/MAPP 膜的微结构更紧密; 此外, 这种紧密的微结构也使  $m\beta$ -CD/MAPP 比  $\beta$ -CD/MAPP 膜具有更好的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性; 还可以发现, 随着 CD 添加量的增加,  $\beta$ -CD/MAPP 膜和  $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性均呈先增加后降低的趋势, 这与其他复合膜的气体分离性能随填料添加量变化的规律相似<sup>[32-33]</sup>。50%  $\beta$ -CD/MAPP 和 50%  $m\beta$ -CD/MAPP 的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性达到最高, 分别为 66.6 和 73.7, 分别为 MAPP 膜 (11.7) 的 5.7 倍和 6.3 倍。较高的 CD 添加量 (75%) 导致相应复合膜中的 CD 颗粒聚集, 从而降低了其 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性。

从图 7b 可以看出, H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 渗透率均随测试压力的增加而增加, 这是因为, 高压有利于气体渗透。

## 3 结论

以  $\beta$ -CD 或  $m\beta$ -CD 为填料、EC 和 DMAC 为溶剂, 采用溶液共混法制备了 3 种  $\beta$ -CD/MAPP 膜、3 种  $m\beta$ -CD/MAPP 膜。对其进行了表征, 并测试了其 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的分离性能。得到如下结论:

(1)  $\beta$ -CD 和  $m\beta$ -CD 填料的加入可有效提高 MAPP 膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离性能;

(2) 随着  $\beta$ -CD 和  $m\beta$ -CD 添加量的增加,  $\beta$ -CD/MAPP 膜和  $m\beta$ -CD/MAPP 膜的 H<sub>2</sub> 渗透率逐渐增加, 但 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性呈先增加后减小的趋势。当  $\beta$ -CD 和  $m\beta$ -CD 的添加量均为 50% 时, 50%  $\beta$ -CD/MAPP 和 50%  $m\beta$ -CD/MAPP 的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性分别为 66.6 和 73.7, 分别为 MAPP 膜的 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分离选择性 (11.7) 的 5.7 倍和 6.3 倍。

本文制备的膜材料具备从 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气中高效分离 H<sub>2</sub> 的能力, 可以为氢能源的规模化生产与广阔利用提供技术支撑, 并有助于推动清洁能源产业的发展。

## 参考文献:

- [1] ZHANG X Q, JIAO C L, LI X X, *et al.* Adjustable free volume of

- polyamide membrane medicated by confined organic alkane molecules for efficient hydrogen separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147263.
- [2] LI Z Q (李志强), WANG H (王华), LI K Z (李孔斋). Research progress on hydrogen production technology from coke oven gas[J]. *Clean Coal Technology (洁净煤技术)*, 2023, 29(4): 31-48.
- [3] KLEJNOWSKI M, ANTCZAK S K. The influence of hydrogen concentration on the hazards associated with the use of coke oven gas[J]. *Energies*, 2024, 17(19): 1-16.
- [4] ANDREY L, VIKTOR K, NIKITA K, *et al.* Materials and techniques for hydrogen separation from methane-containing gas mixtures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(73): 28390-28411.
- [5] SU S D (苏尚德), ZHU X (祝轩), XIN Q P (辛清萍), *et al.* Research progress in gas separation composite membranes for carbon capture[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2024, 37(4): 458-470.
- [6] ZHAO J (赵娟), AI H R (艾宏儒). Research process on permeation performance models of mixed matrix gas separation membranes[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2025, 53(1): 54-61.
- [7] XIE Y L (谢钰麟), RAO R Y (饶瑞晔), HUANG J (黄建), *et al.* Preparation of continuous ZIF-8 membrane and its progress in hydrogen separation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2024, 43(S1): 403-418.
- [8] WANG Z (王志), YUAN Y (原野), SHENG M L (生梦龙), *et al.* Membrane technology for carbon capture-Research status and prospects[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(3): 1097-1101.
- [9] YUE C Y (岳庆友), WANG B Z (王宝珠), LI C L (李存磊), *et al.* Research progress of carbon dioxide membrane separation materials and their properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(6): 1230-1245.
- [10] CHEN L, SHI G S, SHEN J, *et al.* Ion sieving in graphene oxide membranes *via* cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature*, 2017, 550: 380-383.
- [11] DING L, WEI Y Y, LI L B, *et al.* MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 155.
- [12] TSAPATASIS M. 2-Dimensional zeolites[J]. *AIChE Journal*, 2014, 60: 2374-2381.
- [13] PENG Y, LI Y S, BAN Y J, *et al.* Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes[J]. *Science*, 2014, 346(6215): 1356-1359.
- [14] CACHO-BAILO F, MATITO-MARTOS I, PEREZ-CARBAJO J, *et al.* On the molecular mechanisms for the H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation performance of zeolite imidazolate framework two-layered membranes[J]. *Chemical Science*, 2017, 8: 325-333.
- [15] ZHU L X, SWIHART M T, LIN H Q. Unprecedented size-sieving ability in polybenzimidazole doped with polyprotic acids for membrane H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11: 94-100.
- [16] WANG P P (王盼盼). Preparation and characterization of maleic anhydride grafted polypropylene with high grafting rate[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2019.
- [17] GUO Y H (郭永华), ZHANG S S (张水生), LIANG Z Y (梁志远), *et al.* Study on grafting maleic anhydride onto polypropylene[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2022, 50(19): 79-81.
- [18] LIU J X (刘佳鑫), WANG S Q (王思琪), ZHAO J (赵珺). A review on the preparation and application of  $\beta$ -cyclodextrin/chitosan composite materials in wastewater treatment[J]. *Journal of Changchun Institute of Technology: Natural Science Edition (长春工程学院学报: 自然科学版)*, 2018, 19(3): 51-54.
- [19] LI X Y, JIAO C L, ZHANG X Q, *et al.* Ultrathin polyamide membrane tailored by mono-(6-ethanediamine-6-deoxy)- $\beta$ -cyclodextrin for CO<sub>2</sub> separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 666: 121165.
- [20] WEI H J (魏红娟), SHANG Q (尚琦), WU F X (吴芳霞), *et al.* Study on stability of ethylenediamine- $\beta$ -cyclodextrin to chlorogenic acid[J]. *Strait Pharmaceutical Journal (海峡药学)*, 2018, 30(10): 18-20.
- [21] LI X Y, JIAO C L, ZHANG X Q, *et al.* Dual-modulated polyamide membranes based on vapor-liquid interfacial polymerization for CO<sub>2</sub> separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(1): 461-470.
- [22] HAYASHI M, LEE D T, MELLO M D D, *et al.* ZIF-8 membrane permselectivity modification by manganese(II) acetylacetonate vapor treatment[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60: 9316-9320.
- [23] QIAO Z H, ZHAO S, SHENG M L, *et al.* Metal-induced ordered microporous polymers for fabricating large-area gas separation membranes[J]. *Nature Materials*, 2019, 18: 163-168.
- [24] WU J, LIANG C Z, NADERI A, *et al.* Tunable supramolecular cavities molecularly homogenized in polymer membranes for ultraefficient precombustion CO<sub>2</sub> capture[J]. *Advanced Materials*, 2021, 34(3): 2105156.
- [25] PANTALEONE S, GHO I C, FERRERO R, *et al.* Exploration of the conformational scenario for  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -cyclodextrins in dry and wet conditions, from monomers to crystal structures: A quantum-mechanical study[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(23): 16826.
- [26] LIU Z M (刘智敏), YE K X (叶柯希), YANG Y (杨怡), *et al.* Design of comprehensive experiment on the preparation of two mono-substituted  $\beta$ -cyclodextrin derivatives[J]. *Chinese Journal of Chemical Education (化学教育)*, 2024, 45(20): 51-59.
- [27] XIONG S, ZHANG D Y, MEI S, *et al.* Thin film composite membranes containing intrinsic CD cavities in the selective layer[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551: 294-304.
- [28] ALI Z, PACHECO F, LITWILLER E, *et al.* Ultra-selective defect-free interfacially polymerized molecular sieve thin-film composite membranes for H<sub>2</sub> purification[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 30-35.
- [29] LI X Y, ZHANG Y K, LI S Y, *et al.* High-efficiency membrane derived from maleic anhydride grafted polypropylene nanocomposite medicated by a series of cyclodextrins for H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130828.
- [30] LI X Y, BANDYOPADHYAY P, NGUYEN T T, *et al.* Fabrication of functionalized graphene oxide/maleic anhydride grafted polypropylene composite film with excellent gas barrier and anticorrosion properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 547: 80-92.
- [31] LI X Y, GUO M, LIU X G, *et al.* Poly(vinyl alcohol) mediated bifunctional ZIF-BN nanocomposite for the high-selectivity H<sub>2</sub> separation membrane[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 251: 110488.
- [32] PENG D L, FENG X Q, YANG G, *et al.* *In-situ* growth of silver complex on ZIF-8 towards mixed matrix membranes for propylene/propane separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 668: 121267.
- [33] HE S S, ZHU B, JIANG X, *et al.* Symbiosis-inspired de novo synthesis of ultrahigh MOF growth mixed matrix membranes for sustainable carbon capture[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2022, 119(1): e2114964119.