

改性聚醚-嵌段聚酰胺共聚物膜材料研究进展

秦云,张承桃,孙文强

(新疆科技学院,新疆 库尔勒 841000)

摘要: 聚醚-嵌段聚酰胺(Pebax)膜因具有优异的CO₂亲和性和机械性能而成为目前研究较热的CO₂分离膜材料。然而,Pebax膜材料的发展和应用需要克服聚合物膜的渗透-选择权衡和老化等问题。文章对Pebax基CO₂分离膜的研究进展进行综述,旨在促进Pebax基膜分离性能的提升。文章介绍Pebax基膜材料的性质和改性方法在提升膜材料分离选择性中的应用,如交联改性、聚合物共混改性和掺杂改性等。文章总结当前掺杂改性所采用的填充剂类型,并基于Pebax膜材料目前存在的问题和应用难点提出未来的发展方向,以促进Pebax膜材料在CO₂膜分离领域的发展。

关键词: 聚醚-嵌段聚酰胺;CO₂;膜分离;改性

中图分类号: TQ317; TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0196-06

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.035

Research Progress of Modified Polyether-block-polyamide Copolymer Membrane Materials

QIN Yun, ZHANG Chengtao, SUN Wenqiang

(Xinjiang College of Science & Technology, Korla 841000, China)

Abstract: Polyether-block-polyamide (Pebax) membranes have been extensively studied as a promising material for CO₂ separation due to their excellent CO₂ affinity and mechanical properties. However, the development and application of Pebax membranes require overcoming challenges such as the permeability-selectivity trade-off and aging issues inherent to polymer membranes. The article reviewed the research progress on Pebax-based CO₂ separation membranes, aiming to promote the enhancement of their separation performance. It introduced the properties of Pebax-based membrane materials and the application of modification methods in improving separation selectivity, such as cross-linking, polymer blending, and doping modification. The types of fillers currently employed in doping modification were summarized. Based on the existing problems and application difficulties of Pebax membrane materials, future development directions were proposed to advance their use in CO₂ membrane separation.

Keywords: Pebax; CO₂; Membrane separation; Modification

随着全球工业化进程的不断深入,能源消耗量呈现持续增长态势,CO₂排放问题随之加剧,严重威胁生态环境和人类社会的可持续发展^[1-5]。CO₂分离技术作为节能减排的核心环节,在降低碳排放、促进能源领域可持续发展方面起到至关重要的作用。

在压力差、浓度差等驱动力的作用下,利用膜材料对不同气体分子的选择性透过特性实现CO₂与其他气体的分离的膜分离技术,具有能耗低、分离效率高、设备紧凑、

操作简便以及环境友好等优点,膜分离技术已成为CO₂分离领域的研究热点^[6-8]。而具有独特的分子结构和优异的气体分离性能的聚醚-嵌段聚酰胺(Pebax)材料是CO₂分离膜材料的重要代表^[9-12]。Pebax由聚醚链段和聚酰胺链段通过化学键连接而成。柔性的聚醚链段(PE)由具有良好的柔韧性和链段活动性的聚氧乙烯(PEO)、聚氧丙烯(PPO)或聚四氢呋喃(PTHF)等组成,刚性的聚酰胺链段(PA)由酰胺键(—CO—NH—)连接而成^[13-14]。聚醚链段中

收稿日期 Submitted date 2025-03-17; 修回日期 Revised date 2025-05-06; 录用日期 Accepted date 2025-06-16

基金项目: 新疆科技学院校级科研基金项目(2023-KYZD02); 新疆高校基本科研业务费科研项目(XJEDU2024P096)

联系人, 709133871@qq.com

引用本文: 秦云,张承桃,孙文强. 改性聚醚-嵌段聚酰胺共聚物膜材料研究进展[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 196-201.

Citation: QIN Y, ZHANG C T, SUN W Q. Research progress of modified polyether-block-polyamide copolymer membrane materials[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 196-201.

具有内聚能低的醚键,能够使高分子链间的相互作用力减弱,从而形成相对疏松的分子结构,且极性的聚醚链段对 CO_2 具有较强的亲和力(“偶极-四极子”相互作用)^[15]。酰胺键中的羰基($\text{C}=\text{O}$)和氨基($-\text{NH}-$)能够形成较强的氢键,从而使膜具有较高的结晶度和规整性。Pebax膜材料不仅成膜性好,机械强度高,还具有优异的 CO_2 渗透性和分离选择性,且易于与其他材料复合进一步地调控和优化膜结构性能。因此,本文着重分析Pebax膜材料在 CO_2 分离技术中的应用现状,讨论Pebax膜材料应用面临的关键技术挑战,并预测其未来的发展趋势。

1 Pebax膜材料性能的现状

在Pebax基 CO_2 分离膜的研究中,膜的选择性与渗透性之间的平衡是一个关键问题^[10]。从分子层面来看,Pebax膜材料的气体传输主要通过溶解-扩散机制进行, CO_2 分子首先在膜中溶解,然后通过膜内的自由体积和分子链段间的空隙扩散至膜的另一侧。Pebax膜材料性能受到制膜条件和测试条件的影响,如溶剂种类、溶剂比例、制膜温湿度、测试温湿度等^[16-17]。当测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、测试压力为 0.1 MPa 时,Pebax膜材料 CO_2 的渗透率在 $10\sim 200\text{ Barrer}$ [$1\text{ Barrer}=1\times 10^{-10}\text{ cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg})$], CO_2/N_2 的选择性在 $20\sim 50$ ^[18]。但是,纯Pebax膜材料的 CO_2 分离性能存在明显的局限性,难以满足实际应用的需求,需要对Pebax膜材料进行改性来提高其渗透性和选择性,以适应不同分离场所的需要。

2 Pebax膜材料性能的增强

2.1 交联改性

交联改性是通过交联剂使Pebax分子链之间形成化学键,增加分子链的交联度,降低膜的自由体积和链迁移率,从而改变膜结构和性能,以提高Pebax膜材料的机械强度、热稳定性和化学稳定性。由于交联作用限制了分子链的运动,使膜孔径分布更加均匀,气体分离性能得到提高。交联反应可在Pebax膜材料的制备过程中进行,也可在已制备好的膜上进行后处理。

SANAEEPUR等^[19]采用3-氨基丙基(二氧基)甲基硅烷(APDEMS)作为交联剂,采用溶液浇铸法制备交联Pebax膜材料,考察APDEMS浓度对膜性能的影响。结果表明:交联反应会引起膜结晶度的增加,从而增加膜的选择性,2%交联Pebax膜材料的 CO_2/N_2 理想选择性提高了2倍,但 CO_2 渗透率略有下降。由于APDEMS结构存在氨基,能够增加对 CO_2 分子的亲和力,进一步增加了 CO_2 的溶解度和膜的选择性。该研究还表明,交联反应虽然降低膜的渗透率,但具有局部迁移率的氨基硅烷剂的 $\text{Si}-\text{O}$ 键能够有效阻止 CO_2 渗透率的下降。

TAHERI等^[20]以含有亲 CO_2 醚氧基的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)为交联剂,制备具有高性能 CO_2 分离性能的耐塑型Pebax复合膜。通过表征分析发现,引入交联反应改性后的Pebax膜材料的紧密性和结晶度比未交联的

Pebax膜材料有所增强,且交联剂的浓度对交联Pebax膜材料的结构和 CO_2 分离性能有很大影响。当PEGDA质量分数从0增加至6%时, CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 和 CH_4/N_2 的选择性分别提高294%、105%和92%,而气体渗透率略有下降。

尽管目前在Pebax基膜材料上进行交联改性的研究不多,但交联改性在提升Pebax基 CO_2 分离膜性能上的作用是不可忽视的。在采用交联改性的过程中,需要注意交联剂的选择和交联程度的控制。含有多官能团的交联剂能够在Pebax分子链间构建起错综复杂的交联网络结构,以最大程度地增强分子链之间的相互束缚作用,不仅可以提升膜的机械强度,还可以在Pebax膜材料内形成稳定且有序的网络,有效提升膜的机械性能,同时不会对气体分子的扩散过程造成过度阻碍。此外,如果交联剂与分离体系(CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4)适配性较好,还能够精确调控膜的孔径大小和分布情况,从而有效提升膜对特定气体的分离选择性。

2.2 聚合物共混改性

聚合物共混改性是将两种或多种聚合物通过物理混合或化学反应相互作用形成新的微观结构,从而形成具有不同性能的复合材料。在聚合物共混膜中,研究较多的是将不同的低分子量聚合物如聚乙二醇(PEG)引入到Pebax基体中。PEG系列增塑剂会软化共聚物的分子结构,提高 CO_2 扩散系数。同时,由于PEG醚氧单元与 CO_2 之间的强相互作用, CO_2 溶解度系数也会得到提升。

CAR等^[21]以乙醇/水混合物为溶剂制备Pebax和Pebax/PEG共混膜。PEG200的加入使Pebax膜材料的 CO_2 渗透率提高了2倍, CO_2/H_2 选择性从9提高至近11。膜性能的提升与共聚物体系的形态和结构变化有关,PEG含量的增加导致膜的结晶度降低,但环氧乙烷(EO)单元与 CO_2 之间的相互作用增加。

LIANG等^[22]将Pebax膜材料与聚二甲基硅氧烷-聚氧化合物(PDMS-PEO)嵌段共聚物共混,显著提高了膜的气体分离性能。与Pebax纯膜相比,质量分数为80%的PDMS-PEO组成的Pebax/PDMS-PEO共混膜的 CO_2 渗透率从119 Barrer提高至1 629 Barrer,提高约13倍, CO_2/N_2 选择性从42降低至32,仅降低约25%。气体分离性能的显著提高源于极性气体 CO_2 的溶解度和 CO_2 /非极性气体的溶解度选择性的显著提高。

WU等^[23]制备一系列Pebax/甘油三酯共混膜,研究甘油三酯结构对Pebax基膜的影响。结果表明:Pebax与磷酸三苯酯(TPP)、钛酸正丁酯(TBT)和磷酸三甲酚酯(TCP)具有较高的相容性,使Pebax/甘油三酯共混膜具有优异的力学性能。在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下,Pebax/TPP共混膜的 CO_2 渗透率为566 Barrer, CO_2/N_2 选择性为25。实验还发现,随着甘油三酯烷基链长度的增加,酯基浓度下降,体积阻力增大,共混膜的 CO_2 渗透性增强程度减小(Pebax/TPP>Pebax/TBT>Pebax/TCP)。

通过对聚合物共混改性的研究,不难发现聚合物共混改性能有效提升 Pebax 基 CO_2 分离膜性能。但在采用聚合物共混改性时,需要注意共混体系的选择。由于共混物和 Pebax 基均属于高分子聚合物,两者之间的相互作用对膜性能影响较大,若两种聚合物间能够形成氢键、范德华力等分子间作用力,可以明显增强聚合物链段之间的联系,从而达到优化气体传输路径提升分离性能的效果。此外,共混改性时还应注意制备工艺,如共混方法、温度、时间等,制备工艺会直接影响两种聚合物之间的分散均匀性,从而影响膜的微观结构,进而影响膜的分离性能。

2.3 掺杂改性

掺杂改性是将无机填充剂分散在聚合物基质中而形成混合基质膜(MMMs)的方法。MMM中无机填充剂可以破坏聚合物结构增加膜的渗透性,或充当降低气体渗透性的屏障,聚合物基质则可以填充无机填料之间的缝隙从而提高膜的选择性。MMM的出现不仅克服了无机膜质地脆弱、难以规模化制备的缺陷,同时也改善了聚合物膜在高温高压下会发生溶胀、降解、塑化等问题,还打破了聚合物膜 Robeson 上限限制,是目前研究较为广泛的一种方法。

根据无机填充剂的种类,可将 MMMs 分为无机纳米粒子填充型、有机金属框架(MOFs)填充型和共价有机骨架(COF)填充型。

2.3.1 无机纳米粒子填充型

根据纳米粒子的形态,可将无机纳米粒子填充型分为球形填充剂、片状填充剂和管状填充剂。

(1)球形填充剂。球形填充剂如 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、MCM-41 等具有较高的比表面积和表面活性,能够与 Pebax 分子链之间形成较强的相互作用,如氢键、范德华力等,从而增强膜的界面相容性,提高膜的稳定性。此外,氧化物结构中的纳米级的孔隙可以在膜内形成“高速”的气体传输通道,促进 CO_2 分子的扩散,提高膜的 CO_2 渗透率。

AZIZI 等^[24]选择 Pebax 作为基础膜材料制备了负载率不同的 Pebax/ TiO_2 、Pebax/ SiO_2 和 Pebax/ Al_2O_3 的复合膜。结果表明:随着纳米颗粒负载程度的增加,膜内纳米颗粒从分散规律逐渐倾向于团聚,但 CO_2 和 CH_4 气体的渗透率都增加。Pebax/ Al_2O_3 复合膜在质量分数 8% 的负载下, CO_2 渗透率和 CO_2/CH_4 选择性最高,同时纳米颗粒的引入改变了膜的热稳定性。PARVIZI 等^[25]研究 TiO_2 的粒度对改性 Pebax/ TiO_2 膜力学、热学和形态性能的影响。结果表明:当 TiO_2 纳米颗粒表面被氨基硅烷修饰且其在 Pebax 聚合物基质中的浓度增加时,与纯 Pebax 膜材料相比,纳米复合膜的 CO_2 渗透率显著增加。一系列 Pebax/ TiO_2 MMMs CO_2 分离性能的提高归因于 TiO_2 纳米粒子与 Pebax 分子之间形成了良好的界面结合,不仅增强了膜的机械性能,还优化了 CO_2 的传输路径。

无独有偶, SiO_2 纳米粒子也具有 TiO_2 类似的改性效果。GHADIMI 等^[26]研究溶胶-凝胶、物理和化学表面修饰纳米颗粒的方法,制备 Pebax/ SiO_2 纳米复合膜,用于 CO_2 分离。通过对比发现,溶胶-凝胶法制备的纳米复合膜的分离性能低于纯膜,且物理表面改性不能消除聚合物基体内 SiO_2 纳米颗粒的团聚。而采用顺式十八烯酸(OA)进行化学表面改性可以通过还原纳米颗粒表面的—OH 基团来消除纳米颗粒的团聚,以限制其在聚合物基体内的团聚。结果表明:在 25 °C 和 0.2 MPa 条件下,将 SiO_2 纳米颗粒的负载质量分数从 0 增加至 8%, CO_2/H_2 、 CO_2/CH_4 和 CO_2/N_2 的选择性分别从 9、18 和 61 提高至 17、45 和 137。

WU 等^[27]将聚乙烯亚胺(PEI)修饰的 MCM-41 掺入 Pebax 中,制备一系列促进型混合基质膜(FT-MMMs)。与未改性的 MCM-41 相比,改性 MCM-41 的掺入产生更强的相互作用,并导致填料-聚合物界面的聚合物链刚性更高。同时,存在于 MCM-41 的孔道和表面的 PEI 使丰富的胺载体能够通过可逆反应快速运输 CO_2 ,表面的 PEI 提高了填料-聚合物界面的相容性。与 MCM-41 掺杂的 MMMs 相比,在添加质量分数为 20% 时,PEI-MCM-41 掺杂的 FT-MMMs 的渗透率提高了 102.3%, CO_2/CH_4 和 CO_2/N_2 选择性分别提高了 115.8% 和 96.1%。

(2)片状填充剂。片状填充剂,如石墨烯、纳米片等,具有优异的力学性能和独特的纳米结构,在 Pebax 膜材料的改性中展现出了较大的优势。由碳原子组成的二维纳米材料石墨烯具有极高的比表面积和较好的阻碍气体扩散的性能。将石墨烯引入 Pebax 高分子基体中,两者间的相互作用可以增强膜的机械性能,且当石墨烯纳米片均匀分散时,还可以在膜内形成曲折的气体传输通道,增加气体分子的扩散路径,从而提高膜对 CO_2 的选择性。

DAI 等^[28]制备了由咪唑功能化的氧化石墨烯(ImGO)和 Pebax 组成的 MMMs,并用于 CO_2 捕获。结果表明:掺入 0.8% ImGO 的 MMMs 具有最佳的 CO_2 分离性能, CO_2/N_2 选择性高达 105.5, CO_2 渗透率为 76.2 Barrer,超过 2008 年的 Robeson 上界。由于 CO_2 与咪唑基团的相互作用,MMM 对 CO_2/N_2 的选择性比纯 Pebax 材料提高了 46.0%。此外,由于 ImGO/Pebax MMMs 中 N_2 渗透过程的表现活化能远高于 CO_2 渗透过程的表现活化能,MMM 在较低温度下能较好地分离 CO_2 和 N_2 。

HOU 等^[29]以天然蛭石为原料,采用酸处理得到纳米厚度的 SiO_2 ,将 SiO_2 纳米片作为填料填充到 Pebax 基体中,制备 Pebax- SiO_2 MMMs。高长宽比的 SiO_2 纳米片在 Pebax 中交错水平排列倾向为 CO_2 的扩散建立一个传输通道。而聚合物链穿插在交错的 SiO_2 纳米片中,进一步限制聚合物链的移动,减少非选择性缺陷的出现,从而提高 Pebax- SiO_2 纳米片的选择性。结果表明:Pebax- SiO_2 -1.0 膜的性能接近 Robeson 2008 上限,其 CO_2 渗透率和 CO_2/CH_4 选择性分别比纯 Pebax 膜材料高 44.9% 和 57.3%。LIU 等^[30]采用

湿法刻蚀法成功合成MXene纳米片,并将其作为填料制备MXene/Pebax MMMs。结果表明:由于MXene纳米片的原子厚度和微米级的横向尺寸,使其具有丰富的二维通道,有利于气体的传输。具有优先吸附CO₂的MXene纳米片同时也增强了CO₂的选择性透过,MXene/Pebax MMMs具有更好的性能。

在片状填充剂的定向排列研究中,可借助外加磁场或电场使填料在膜内定向排布,以此构建CO₂快速传输通道。ZHU等^[31]将Fe₃O₄功能化的氧化石墨烯(GO)薄片掺入Pebax基质,制备用于分离CO₂/CH₄和CO₂/N₂的MMMs。结果表明,Fe₃O₄-GO薄片在膜中的磁性定向排列对提升膜性能具有多重积极作用,显著改善了气体的分离性能。当Fe₃O₄-GO薄片质量分数为3%时,该膜在0.2 MPa和室温下对CO₂的渗透率达到538 Barrer,其对CO₂/CH₄和CO₂/N₂的选择性分别达到47和75,表现出最佳的分离效果。

(3)管状填充剂。由碳原子构成的中空管状纳米材料碳纳米管(CNTs)具有良好的力学性能和独特的电子结构。将CNTs引入Pebax膜材料中,其管状中空结构既能作为气体传输通道,促进CO₂扩散,提高膜的CO₂渗透率,也可作为增强相提升膜的力学性能。

JIANG等^[32]采用溶液浇铸法制备Pebax/多壁碳纳米管(MWCNTs) MMMs。结果表明,增加MMMs中MWCNTs的含量可提高膜的热稳定性与非晶区比例,同时显著提升CO₂渗透率与CO₂/N₂选择性。研究还发现,在实验范围内的低温高压条件下渗透更有利于CO₂/N₂分离。含7%和12% MWCNTs的MMMs性能均突破了2008年Robeson上限。

WANG等^[17]制备含Pebax、PEG聚合物与MWCNT的3组分杂化膜,并评价其CO₂捕集性能。PEG的引入改善了MWCNT在膜中的分散性,且MWCNT与聚合物链的相互作用有效降低了PA6和PEO链段的结晶度。其中,高分子量PEG的掺入提高了CO₂/CH₄选择性,低分子量PEG则有助于提升CO₂/N₂选择性。Pebax-PEGDME(40)-CNT(5)膜在1 MPa和室温下的CO₂渗透率达到743 Barrer,CO₂/N₂选择性为108,其性能超越了Robeson上限。

综上所述,在MMMs中引入球形、管状或片状无机纳米填料,可为制备高渗透性、高选择性的CO₂分离膜提供有效途径。然而,无机纳米填料表面能较高,易发生团聚,导致其在膜内分散不均,进而影响膜性能。因此,在改性过程中必须精确控制填料添加量,或采用超声分散、表面修饰等方法提升其在Pebax基质中的分散性,从而充分发挥其对膜性能的优化作用。

2.3.2 MOFs填充型

MOFs是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键自组装形成的多孔材料,具有结构多样、比表面积大、孔隙率高及孔径可精确调控等特点^[33-34]。其丰富且规则的孔道结构与CO₂分子的动力学直径相匹配,能够实现CO₂的

选择性吸附与筛分。此外,MOFs表面所含的氨基、羧基等官能团可与CO₂分子形成氢键或化学作用,从而增强CO₂在膜内的溶解与扩散能力。

HABIB等^[35]将吡咯烷基离子液体[BMPyr][TCM]与MOF-177复合,设计出CO₂选择性复合材料,并将其掺入聚合物基体,制备新型MMMs,用于CO₂/N₂分离。结果表明,填料在基体中分散良好,未观察到明显界面缺陷。气体测试显示,负载10%该复合填料的MMMs,其CO₂渗透率为(137±2.0) Barrer,CO₂/N₂选择性为(62.0±10.5),较纯Pebax膜材料分别提高1.4倍和9.6倍。

DU等^[36]在UiO-66中引入Ce和/或氨基,制备4种不同尺寸的UiO-66填料,并用于Pebax基CO₂/N₂分离膜。研究发现,Ce的掺杂效果与配体密切相关。在ZrUiO-66中引入Ce所得CeZrUiO-66粒径增大,比表面积和孔容减小,CO₂吸附能力下降;而在氨基功能化的ZrUiO-66-NH₂中引入Ce后,趋势相反。尤其是双金属CeZrUiO-66-NH₂具有超微孔结构、较小粒径、丰富晶体缺陷及优异的CO₂捕获能力与吸附选择性,说明Ce与氨基的协同引入有利于提升CO₂分离性能。该材料固有的超微孔为CO₂提供了快速传输通道,同时Ce与氨基的掺杂增加了CO₂吸附位点,共同增强了分离效果。

ZHANG等^[37]在Pebax/NH₂-MIL-101膜中引入聚乙二醇二甲醚(PEGDME)作为第三组分,制备Pebax/PEGDME/NH₂-MIL-101三元MMMs。PEGDME的添加优化了膜结构,改善气体分离的物理微环境;而将NH₂-MIL-101进一步改性为PEI-MIL-101后,膜性能得到进一步提升。其中,Pebax/PEGDME/NH₂-MIL-101膜的CO₂渗透率为313 Barrer,CO₂/N₂选择性为47.7;Pebax/PEGDME/PEI-MIL-101膜的CO₂渗透率为286 Barrer,CO₂/N₂选择性为54.2。NAFISI等^[38]开发一种由Pebax与ZIF-8构成的双层MMMs,用于CO₂分离。研究表明:不同ZIF-8负载量下膜的晶体与非晶散射模式存在差异;随填料比例的增加,无机层厚度增大,所有测试气体的渗透率均上升。对于CO₂,无论是单一原料气还是干燥/加湿混合气,其渗透率均显著提高。CO₂/N₂选择性从纯Pebax膜材料的33.8略降至ZIF-8负载35%时的32.3。该下降趋势在混合气实验中更为明显。

综上所述,采用MOFs作为填料对Pebax气体分离膜进行共混掺杂是优化膜性能的重要方向。然而,在实际制备过程中仍需关注MOFs与Pebax基体间的界面相容性及材料成本问题。后续研究不仅需要进一步优化制备工艺,确保MOFs在基体中均匀分散并形成稳定的分离结构,还应探索低成本、可规模化的MOFs合成路线,以满足工业化应用的需求。

2.3.3 COF填充型

COF作为一类新兴的晶态多孔有机聚合物,在Pebax气体分离膜的掺杂改性中显示出潜力。COF具有高度有

序、孔径均一旦可精确调控的孔道结构,其较大的比表面积为气体传输与吸附提供了理想空间。其规则孔道如同精密分子筛,可为特定气体分子构筑快速传输通道,从而显著提升气体渗透通量。此外,COF 结构中的羟基、氨基等官能团可与 Pebax 聚酰胺硬段的羰基及聚醚软段的醚键形成氢键,加之分子间的范德华力作用,有助于 COF 在 Pebax 体系中均匀分散,稳定膜的微观结构。

THANKAMONY 等^[39]将多孔共价三嗪嗪聚合物(CTPP)作为填料嵌入 Pebax,制备 MMMs,用于 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 体系分离。当填料负载质量分数为 0.025% 时,在 293 K 和 0.3 MPa 条件下,CO₂ 渗透率从 53 Barrer 提高至 73 Barrer,CO₂/N₂ 选择性从 51 提升至 79,CO₂/CH₄ 选择性从 17 提升至 25。CTPP 与 Pebax 之间因高密度氢键而产生强相互作用,使 Pebax 链刚性增强,因此能在极低添加量下发挥作用。同时,CTPP 骨架富含氮原子,相比 N₂ 和 CH₄ 更利于选择性吸附 CO₂。

LIU 等^[40]合成表面与内壁均经聚乙二醇(PEG)修饰的 COF 空心微球,将其掺入 Pebax 基体,制备 MMMs。COF 的中空结构降低了气体传质阻力,使 CO₂ 渗透率提升至纯 Pebax 膜材料的 2.2 倍。PEG 修饰在通道壁引入亲 CO₂ 的 EO 基团,使 COF 孔径从 3.2 nm 缩小至 1.35 nm,同时提高对 CO₂/CH₄ 的溶解度选择性与扩散选择性。此外,微球外表面的 PEG 链也增强了 COF 填料与 Pebax 基体间的界面相容性。

GHANBARI 等^[41]提出在三聚氰胺基 COF 孔道中限域生长 MOF 的策略,所形成的 COF-MOF 纳米杂化颗粒(CXMs)具有珍珠状结构,进一步与 Pebax 共混,制备 MMMs。结果表明,CXM/Pebax 膜具有较好的 CO₂/CH₄ 选择性(44.2±1.3)和长期稳定性,其选择性为纯膜的 2.3 倍,性能超越 Robeson 上界。经长期测试,优化后的膜仍能保持 94% 的初始选择性,较未改性膜提高 25%。

综上所述,协同调控 COF 填料的整体形貌、孔道结构及界面性质可理性设计多功能填料,为 Pebax 气体分离膜的改性提供新途径。然而,COF 与 Pebax 基体的界面相容性仍显不足,易在制膜及应用过程中发生相分离,影响膜的稳定性和分离性能。此外,COF 的合成条件苛刻,需要精确调控温度、时间及反应物比例,这增加其制备难度与成本,制约其大规模应用。

3 结论

Pebax 作为一种由柔性聚醚链段与刚性聚酰胺链段构成的嵌段共聚物,不仅具有良好的成膜性、机械性能与热稳定性,还对 CO₂ 表现出特异性的溶解与扩散优势,使其在 CO₂ 分离膜领域具备天然潜力。然而,其选择性与渗透性难以同步满足实际需求,且性能易受环境因素影响,限制其广泛应用。为此,研究人员通过交联、共混及掺杂等改性手段制备 Pebax 基 CO₂ 分离膜,并通过调控膜的化学组成与微观结构,以提升其选择性、渗透性与稳定性,从而

部分克服材料本身的局限性。尽管如此,膜的选择性与渗透性之间的平衡仍未根本突破,如何超越“trade-off”效应、实现二者协同提升,仍是该领域的核心挑战。此外,膜在实际工况下的长期稳定性与耐久性、大规模制备工艺及成本也是阻碍其产业化的重要瓶颈。

未来研究可从以下几方面推进:(1)借助分子模拟明晰 Pebax 链段、气体分子及填料间的相互作用机制,指导膜结构的实验优化;(2)开发金属有机多面体(MOPs)等新型功能填料,以增强膜对 CO₂ 的选择性与传输能力;(3)优化制备工艺,探索静电纺丝等新方法,通过调控工艺参数精细构筑膜微观结构,提高 CO₂ 渗透与吸附性能。随着全球对环境保护与可持续发展的日益重视,性能不断优化的 Pebax 基 CO₂ 分离膜有望在天然气净化、碳捕集与封存及工业废气处理等领域发挥关键作用。

参考文献

- [1] LIU Y Y, SIM J, HAILEMARIAM R H, et al. Status and future trends of hollow fiber biogas separation membrane fabrication and modification techniques[J]. Chemosphere, 2022, 303: 134959.
- [2] ZHAO W L, LI H Q, ZHENG R X, et al. Molecular-scale co-assembly membranes derived from keplerate cluster: Carbonic anhydrase-mimicking nanocapsules for enhanced CO₂/N₂ separation[J]. Science China Chemistry, 2024, 67(10): 3271-3282.
- [3] RITCHIE H, ROSADO P, ROSER M. CO₂ and greenhouse gas emissions[J/OL]. Our World in Data, 2023, <https://ourworldindata.org/CO2-and-greenhouse-gas-emissions>.
- [4] 臧良震, 张彩虹, 张兰. 我国省域 CO₂ 排放量的动态演进分析: 兼论与环境规制和造林活动之间的关系[J]. 经济与管理, 2013, 27(12): 63-68.
- [5] 李琛, 贺寒辉, 彭昌桦, 等. 不同土地利用模式下通勤出行的碳排放比较[J]. 智能城市, 2025, 11(3): 30-33.
- [6] YANG H, LIANG S Y, ZHANG P, et al. Improved CO₂ separation performance of mixed matrix membranes via expanded layer double hydroxides and methanol post-treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 670: 121345.
- [7] 王双, 孙函舒, 王薇, 等. 有机无机杂化膜的制备方法与应用研究[J]. 广东化工, 2019, 46(22): 57-58.
- [8] 郭艳东, 贺艳静, 张晓春. 离子液体-氧化石墨烯膜材料在 CO₂ 分离领域的研究进展[J]. 过程工程学报, 2021, 21(12): 1373-1382.
- [9] DAI Z D, DENG J, PENG K J, et al. Pebax/PEG grafted CNT hybrid membranes for enhanced CO₂/N₂ separation[J]. 2019, 58(27): 12226-12234.
- [10] WEN H, BO W, HANJUN F, et al. Research progress of CO₂ capture and membrane separation by Pebax based materials[J]. Acta Chimica Sinica, 2024, 82(2): 226.
- [11] LUO W J, HOU D, GUAN P, et al. Pebax membranes-based on different two-dimensional materials for CO₂ capture: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 340: 126744.
- [12] 杨幸, 杨振华, 韩沅伯, 等. PSF-Pebax 3533 复合膜的制备及其 CO₂/N₂ 分离性能的研究[J]. 塑料科技, 2021, 49(2): 40-43.
- [13] 杨学杰, 杜强国. 反相色谱法研究聚醚的溶解度参数[J]. 复旦学报(自然科学版), 1996(1): 83-91.

- [14] 王志伟, 马守恒, 张墩明. 聚醚嵌段聚酰胺共聚物的合成及其在膜分离中的应用[J]. 当代化工研究, 2024(17): 89-91.
- [15] 何文, 王波, 冯晗俊, 等. CO₂捕集膜分离的Pebax基材料研究进展[J]. 化学学报, 2024, 82(2): 226-241.
- [16] ISANEJAD M, AZIZI N, MOHAMMADI T. Pebax membrane for CO₂/CH₄ separation: Effects of various solvents on morphology and performance[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(9): 44531.
- [17] WANG S F, LIU Y, HUANG S X, et al. Pebax-PEG-MWCNT hybrid membranes with enhanced CO₂ capture properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 460: 62-70.
- [18] RAHMAN M M, FILIZ V, SHISHATSKIY S, et al. PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437: 286-297.
- [19] SANAEPUR H, MASHHADIKHAN S, MARDASSI G, et al. Aminosilane cross-linked poly ether-block-amide PEBAX 2533: Characterization and CO₂ separation properties[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36: 1339-1349.
- [20] TAHERI P, MALEH M S, RAISI A. Cross-linking of poly(ether-block-amide) by poly(ethylene glycol) diacrylate to prepare plasticizing-resistant CO₂-selective membranes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 105877.
- [21] CAR A, STROPNIK C, YAVE W, et al. PEG modified poly(amide-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 307(1): 88-95.
- [22] 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]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 716: 123528.
- [23] WU Y D, ZHAO D, REN J Z, et al. Effect of triglyceride on the microstructure and gas permeation performance of Pebax-based blend membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117824.
- [24] AZIZI N, MOHAMMADI T, BEHBAHANI R M. Comparison of permeability performance of PEBAX-1074/TiO₂, PEBAX-1074/SiO₂ and PEBAX-1074/Al₂O₃ nanocomposite membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 117: 177-189.
- [25] PARVIZI M R, SAADATI Z, MALEKI A. Investigating the performance of nano composite membrane Pebax/TiO₂ nanoparticle modified with amino silane in the separation of CO₂/CH₄[J]. *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, 2023, 42(3): 754-771.
- [26] GHADIMI A, MOHAMMADI T, KASIRI N. A novel chemical surface modification for the fabrication of PEBA/SiO₂ nanocomposite membranes to separate CO₂ from syngas and natural gas streams[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(44): 17476-17486.
- [27] WU H, LI X Q, LI Y F, et al. Facilitated transport mixed matrix membranes incorporated with amine functionalized MCM-41 for enhanced gas separation properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 465: 78-90.
- [28] DAI Y, RUAN X H, YAN Z J, et al. Imidazole functionalized graphene oxide/PEBAX mixed matrix membranes for efficient CO₂ capture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 166: 171-180.
- [29] HOU J P, HU L B, REN F, et al. Building CO₂ transport channels in mixed matrix membranes using SiO₂ nanosheets[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(18): 17179-17186.
- [30] LIU G Z, CHENG L, CHEN G N, et al. Pebax-based membrane filled with two-dimensional mxene nanosheets for efficient CO₂ capture[J]. *Chemistry: An Asian Journal*, 2020, 15(15): 2364-2370.
- [31] ZHU W F, QIN Y, WANG Z M, et al. Incorporating the magnetic alignment of GO composites into Pebax matrix for gas separation[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 31: 1-10.
- [32] JIANG Y, ZHANG B, ZHENG Y F, et al. Highly permselective Pebax/MWCNTs mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(11): 9699-9719.
- [33] 卢思楠. 金属有机框架材料中配合物的设计与性能优化[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2024(11): 39-41.
- [34] 石彬琳, 张晨超, 吕子豪, 等. 金属有机框架材料的结构设计及其抗菌应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(增刊2): 141-149.
- [35] HABIB N, TARHANLI I, SENSES E, et al. IL-modified MOF-177 filler boosts the CO₂/N₂ selectivity of Pebax membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 710: 123143.
- [36] DU X B, FENG S C, LUO J Q, et al. Pebax mixed matrix membrane with bimetallic CeZr-MOFs to enhance CO₂ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 322: 124251.
- [37] ZHANG P Y, SUN H R, SUN Q, et al. Preparation of Pebax based ternary mixed matrix membranes for enhancing CO₂ transport and separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 355: 129607.
- [38] NAFISI V, HÄGG M B. Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 459: 244-255.
- [39] THANKAMONY R L, LI X, DAS S K, et al. Porous covalent triazine piperazine polymer (CTPP)/PEBAX mixed matrix membranes for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 591: 117348.
- [40] LIU Y T, WU H, WU S Q, et al. Multifunctional covalent organic framework (COF)-Based mixed matrix membranes for enhanced CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 618: 118693.
- [41] GHANBARI R, MARANDI A, ZARE E N. Development of melamine-based covalent organic framework-MOF pearl-like heterostructure integrated poly(ether-block-amide) for CO₂/CH₄ separation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109269.