

# Matrimid<sup>®</sup> 5218/PSf 双层非对称中空纤维膜的制备及其气体分离性能研究

丁晓莉<sup>1,2</sup>, 曹义鸣<sup>1</sup>, 赵红永<sup>1,2</sup>, 王丽娜<sup>1</sup>, 袁 权<sup>1</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 以商业化聚酰亚胺 Matrimid<sup>®</sup> 5218 作为功能层材料, 聚砜作为支撑层材料, 采用共挤出法制备双层非对称中空纤维气体分离膜. 所制备的双层非对称中空纤维膜具有致密无缺陷的超薄皮层, 致密皮层厚度约为 0.21  $\mu\text{m}$ . 在 25  $^{\circ}\text{C}$ , 0.5 MPa 下,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  的选择性系数达 51.39,  $\text{CO}_2$  的渗透系数为 46.29 GPU,  $\text{O}_2/\text{N}_2$  的选择性系数达到 7.13,  $\text{O}_2$  的渗透速率为 6.38 GPU. 考察了温度和压力对膜的渗透系数和选择性系数的影响, 并考察了物理老化对膜性能的影响.

**关键词** 超薄致密无缺陷皮层; 双层非对称中空纤维膜; 气体分离

**中图分类号** O631; TQ028.8

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2008)10-2074-05

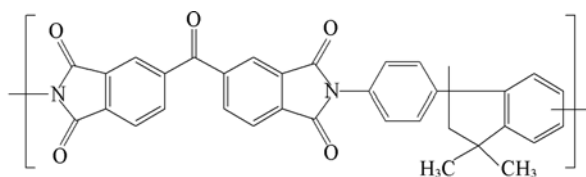
近些年来, 人们研究开发了大量的气体分离膜材料<sup>[1,2]</sup>, 而其中高性能膜材料的价格都比较昂贵, 不适用于商业应用, 还有一些膜材料的机械性能较差, 不易制成中空纤维膜. 因此制备复合膜是解决这一问题的重要途径. 复合膜通常由支撑层和功能层组成, 其支撑层和功能层可由两种不同的材料组成. 功能层起分离作用, 选取选择性渗透性好的高性能膜材料, 由于其厚度较小, 可大幅度地节省成本. 而支撑层起支撑作用, 通常选用价格便宜且机械性能好的材料. 制备的功能层应致密无缺陷以保证较高的分离性能, 同时功能层皮层应尽可能薄以得到高通量. 支撑层应具有较大的空隙率以减小支撑层的阻力. 1991年, Ekiner等<sup>[3]</sup>发明的三通道喷头共挤出法制备双层非对称中空纤维膜技术为复合膜的制备提供了一种重要手段. 共挤出法是指支撑层制膜液与功能层制膜液同时从三通道喷头中挤出, 经凝胶浴固化一步成膜. 与传统的复合膜制备技术相比, 采用共挤出法制备双层非对称中空纤维膜可一步制得功能层和支撑层, 大大减少了制膜步骤和制膜的时间.

本文选用具有很高气体分离性能的 Matrimid<sup>®</sup> 5218 作为功能层材料, 具有较好的机械性能的聚砜作为支撑层材料, 采用共挤出法制备了具有致密无缺陷超薄皮层的双层非对称中空纤维膜. 对膜的结构和性能进行了研究, 并考察了温度、压力和物理老化对膜性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Matrimid<sup>®</sup> 5218 购自 Vantico, 其分子结构见 Scheme 1. 聚砜(Udel<sup>®</sup> 3500),  $M_n = 75000$ , 由 Amoco 公司提供. 聚合物使用前在真空 100 ~ 110  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 24 h. *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和四氢呋喃(THF)



Scheme 1 Molecular structure of Matrimid<sup>®</sup> 5218

收稿日期: 2008-04-08.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: 2003CB615703)和国家“八六三”计划(批准号: 2006AA05Z315)资助.

联系人简介: 曹义鸣, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事膜分离应用及集成技术研究. E-mail: ymcao@dicp.ac.cn

为试剂纯,均购自天津科密欧化学试剂开发中心,使用前用 4A 分子筛脱水. 甲醇和正己烷为试剂纯,购自沈阳市联邦试剂厂. 膜的微观结构用 Philips 公司的 XL-30 型扫描电镜表征.

## 1.2 Matrimid/聚砜双层非对称中空纤维膜的制备

采用浸入相转化法制备 Matrimid/聚砜双层非对称中空纤维膜,双层非对称中空纤维膜的纺丝流程见图 1. 实验所用的三通道喷头的设计如图 2 所示,三个通道的尺寸分别为外通道外径 1.20 mm,内径 0.95 mm,中间通道外径 0.83 mm,内径 0.4 mm,内通道直径 0.25 mm. 外层纺丝液、内层纺丝液和芯液分别从这三个相互独立的通道进入喷头.

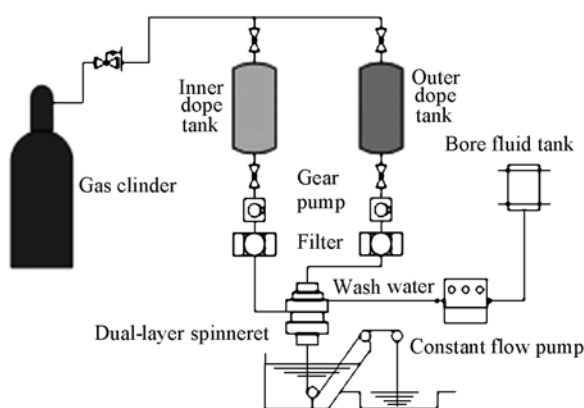


Fig. 1 Schematic diagram of spinning process for dual-layer hollow fiber membranes

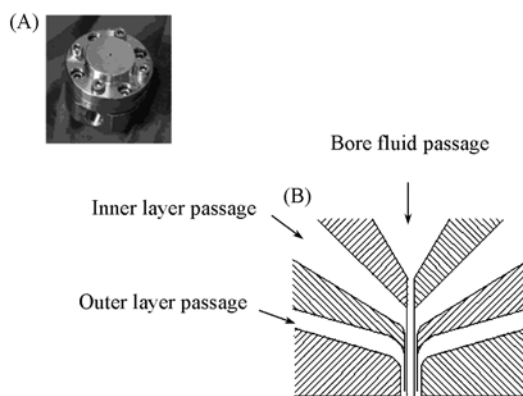


Fig. 2 Dual-layer spinneret design

- (A) Structure of dual-layer spinneret;  
(B) profile of dual-layer spinneret.

将聚砜和 NMP 混合,在 80 °C 下搅拌至透明均匀,置入内层纺丝料液罐内,脱泡待用. 将 Matrimid® 5218 与 NMP 和 THF 的混合液混合,在 0 ~ 3 °C 的冰浴中高速搅拌 4 h; 再在 40 °C 下搅拌至完全溶解,置入外层纺丝料液罐内,脱泡待用. 纺丝时,内外两层纺丝液通过齿轮泵按一定的速率进入喷头,芯液通过恒流泵进入喷头,形成中空纤维新生膜. 新生膜经过一段干纺过程后进入凝胶浴,制得中空纤维膜. 纺丝参数见表 1.

Table 1 Spinning conditions of dual-layer hollow fiber membranes

Parameter	Value
Mass fraction of outer dope composition(Matrimid® 5218/NMP/THF) (%)	26. 2: 29. 2: 24. 6
Outer dope flow rate/(mL · min <sup>-1</sup> )	0. 2
Mass fraction of inner dope composition(PSF/NMP) (%)	30: 70
Inner dope flow rate/(mL · min <sup>-1</sup> )	0. 8
Mass fraction of bore fluid composition(NMP/water) (%)	95: 5
Bore fluid flow rate/(mL · min <sup>-1</sup> )	0. 3
Spinneret temperature/°C	75
Air gap length/cm	1
Coagulate	Tap water
Coagulate temperature/°C	15
Ratio of take-up rate to dope extrusion rate	1: 1

## 1.3 膜的后处理

将制备的中空纤维膜在清水中漂洗 24 h 后取出干燥. 膜的干燥采用溶剂置换法. 将湿膜置于甲醇中,浸泡 30 min,重复 3 次. 再将膜放入正己烷中,浸泡 30 min,重复 3 次. 在室温下自然干燥.

## 1.4 中空纤维膜形态结构的表征

将制得的样品进行喷金处理后用于扫描电镜观察<sup>[4]</sup>.

## 1.5 中空纤维膜气体渗透性能的测试

取待测中空纤维膜,长 400 mm,10 根为一束,折成 U 型,开口端用环氧树脂浇铸成测试样品. 中空纤维膜渗透率  $P/L$  可由下式计算得到:

$$\frac{P}{L} = \frac{Q}{\Delta PA} = \frac{Q}{n\pi D l \Delta P} \quad (1)$$

式中,  $P$  为功能层材料的渗透速率(Barrer),  $L$  为致密皮层厚度(cm),  $Q$  为纯气流速( $\text{cm}^3/\text{s}$ ),  $n$  为测试组件中空纤维膜的根数,  $D$  为中空纤维膜的外径(cm),  $l$  为被测试中空纤维膜的有效长度(cm),  $\Delta P$  为膜两侧的压差. 理想分离系数计算如下:

$$\alpha_{A/B} = (P/L)_A / (P/L)_B \quad (2)$$

膜的致密层厚度计算如下<sup>[5]</sup>:

$$L = \frac{P_{\text{O}_2(\text{致密膜})}}{(P/L)_{\text{O}_2(\text{双皮层膜})}} \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 Matrimid/PSf 双层非对称中空纤维膜的结构和性能

图 3(A) 为 Matrimid/聚砜双层非对称中空纤维膜的截面图. 膜的直径约为  $520 \mu\text{m}$ . 从图 3(B) 可见, 中空纤维膜支撑层由指状孔到海绵状孔的非对称结构. 支撑层靠近外层的部分是典型的指状孔, 而接近中心孔的部分则由大量的海绵状小孔组成. 这种膜结构是相转换法制膜的典型结构. 从图 3(B) 可见, 在外层功能层也存在明显的非对称结构. 从内到外存在指状孔, 再到海绵状孔到致密层的过渡. 图 3(C) 是中空纤维膜外表面局部结构, 在该放大倍数下尚未见到有明显的大孔和缺陷存在. 图 3(D) 为膜内表层局部结构, 由于芯液中存在高浓度溶剂, 导致产生膜内层的多孔结构, 减小了内层阻力, 增大了膜的渗透通量.

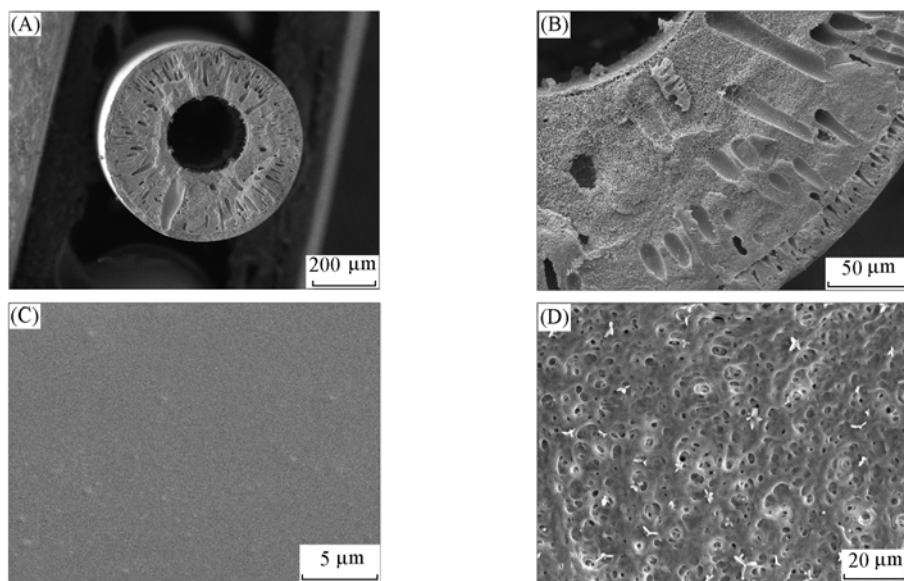


Fig. 3 SEM images of dual-layer hollow fiber membranes

(A) Overall profile; (B) part of cross section; (C) outer surface; (D) inner surface.

表 2 是中空纤维膜的纯气渗透性能. 结果表明, 制备的双层非对称中空纤维膜具有超薄皮层, 有较大的渗透速率和分离系数. 膜的分离系数接近膜的本征性能<sup>[6,7]</sup>. 与单层的 Matrimid 中空纤维膜相

Table 2 Gas separation performance of the hollow fiber membranes

Fiber	Permeance rate/GPU				Selectivity coefficient		Apparent thickness/nm
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	
Dual-layer hollow fiber membrane <sup>a</sup>	6.38	0.90	0.90	46.29	7.13	51.39	208.5
Single-layer hollow fiber membrane <sup>b</sup>	5.20	0.69	—	—	7.50	—	255.8

*a.* Test temperature:  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ; test pressure: 0.5 MPa; 1 GPU =  $7.5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ; the apparent thickness was calculated from O<sub>2</sub> permeability. *b.* Reference[8]; test temperature:  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ; test pressure: 0.69 MPa; the apparent thickness was calculated from O<sub>2</sub> permeability.

比, 其渗透系数较大, 分离系数较单层中空纤维膜稍小<sup>[8]</sup>.

## 2.2 温度对中空纤维膜性能的影响

图 4 为双层非对称中空纤维的气体渗透性随测试温度的变化.

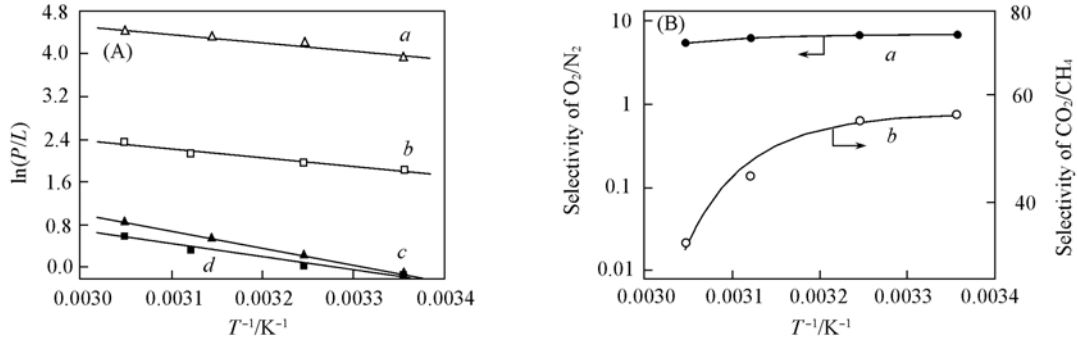


Fig. 4 Gas separation performance vs. temperature at 0.5 MPa

(A) Permeance vs. temperature. a. CO<sub>2</sub>; b. O<sub>2</sub>; c. CH<sub>4</sub>; d. N<sub>2</sub>; (B) selectivity vs. temperature.

膜内气体的渗透性和温度的关系符合 Arrhenius 关系式:

$$\ln(P/L) = \ln(P_0/L) - E_p/RT \quad (4)$$

式中,  $P/L$  为中空纤维膜的渗透速率,  $P_0/L$  为指前因子,  $E_p$  为渗透活化能(kJ/mol),  $R$  为气体常数,  $T$  为测试温度(K). 根据公式(4), 从图 4(A) 可计算得到 4 种气体的活化能分别为  $E_{p(\text{CO}_2)} = 12.80$  kJ/mol,  $E_{p(\text{O}_2)} = 13.66$  kJ/mol,  $E_{p(\text{N}_2)} = 20.39$  kJ/mol,  $E_{p(\text{CH}_4)} = 26.49$  kJ/mol. 由于 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 气的活化能较大, 所以温度对 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 气的影响比 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 气的大. 从而随着测试温度的升高, 膜的分离系数变小, 实验结果如图 4(B) 所示.

## 2.3 压力对中空纤维气体渗透性能的影响

图 5 描述了压力对 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 气体在双层非对称中空纤维膜中渗透性能的影响. 由于气体在玻璃态聚合物中渗透遵循双吸附-双迁移机理, 随着操作压力的增大, O<sub>2</sub> 气和 N<sub>2</sub> 气的渗透速率略有减小. CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 是凝聚性气体, 透过玻璃态聚合物会产生塑化现象. 在塑化点之前, 由于双吸附-双迁移机理, 气体渗透速率减小. 随着压力的增大, 气体在聚合物中增大到一定的浓度, 从而增大了聚合物的自由体积和链段活动性, 从而发生了塑化现象. 在塑化点之后, 由于聚合物的自由体积和链段活动性的增大, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的扩散速率明显增大, 从而使渗透速率随压力的增大而增大. 从图 5 可以得到, 所制备的双层非对称中空纤维膜在 25 °C 下, 塑化压力约为 0.5 MPa.

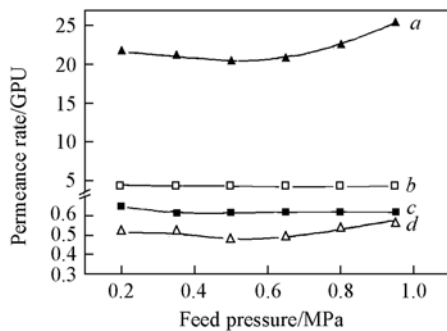


Fig. 5 Gas permeance rate vs. feed pressure at 25 °C, 7 d aged

a. CO<sub>2</sub>; b. O<sub>2</sub>; c. N<sub>2</sub>; d. CH<sub>4</sub>.

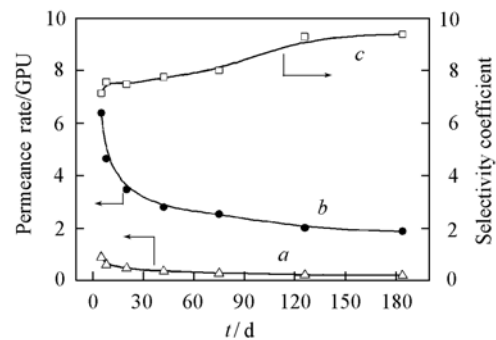


Fig. 6 Gas separation performance vs. aging time at 0.5 MPa, 25 °C

a.  $(P/L)_{\text{N}_2}$ ; b.  $(P/L)_{\text{O}_2}$ ; c.  $a_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ .

## 2.4 老化对中空纤维膜性能的影响

聚合物的老化是玻璃态聚合物从非稳态到稳态的一个过程. 在膜老化的过程中, 聚合物材料的物理性能随着时间的变化而变化. 随着膜的老化, 中空纤维膜的性能也会发生改变. 图 6 是膜老化时间对中空纤维膜的气体渗透速率和气体分离性能的影响. 在老化过程中, 聚合物的链段从非平衡状态逐

渐到达平衡状态. 在此过程中, 聚合物链段发生解取向, 链段重新排列, 从而使链段堆砌更加紧密, 自由体积变小, 链段的活性性变小, 从而使气体在膜内的扩散系数减小, 渗透系数减小, 分离系数增大.

### 3 结 论

用共挤出法制备了具有超薄致密皮层的 Matrimid® 5218/PSf 双层非对称中空纤维膜. 致密皮层厚度约为 0.21  $\mu\text{m}$ . 制备的双层非对称中空纤维膜有很高的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  和  $\text{O}_2/\text{N}_2$  选择性系数, 分别达到 51.39 和 7.13 (0.5 MPa, 25  $^\circ\text{C}$ ). 变温实验结果表明, 随着测试温度的升高, 膜的渗透速率增大, 分离系数降低. 变压实验结果表明, 制备的双层非对称膜在 25  $^\circ\text{C}$  下的塑化压力约为 0.5 MPa. 膜老化后, 分离系数增大, 渗透速率减小.

### 参 考 文 献

- [1] LI Yue-Sheng(李悦生), DING Meng-Xian(丁孟贤), XU Ji-Ping(徐纪平). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1994, **15**(6): 943—945
- [2] Koros W. J., Fleming G. K. J. Membr. Sci. [J], 1993, **83**(1): 1—80
- [3] Ekiner O. M., Hayes R. A., Manos P. Novel Multicomponent Fluid Separation Membranes, US 05085676[P], 1992-02-04
- [4] LI Hong-Jian(李红剑), CAO Yi-Ming(曹义鸣), YANG Lin-Song(杨林松), *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(10): 1890—1895
- [5] Peak S. C., Koros W. J. J. Membr. Sci. [J], 1993, **81**(1): 71—88
- [6] Ekiner O. M., Hayes R. A. Production of Aromatic Polyimide Membranes, US 4983191[P], 1991-01-08
- [7] Vu D. Q., Koros W. J., Miller S. J. J. Membr. Sci. [J], 2003, **211**(3): 233—239
- [8] Carruthers S. B. Integral-skin Formation in Hollow Fiber Membranes for Gas Separations[D], Texas: University of Texas, 2001

## Fabrication of Dual-layer Matrimid®/PSf Hollow Fiber Membrane and Its Gas Separation Performance

DING Xiao-Li<sup>1,2</sup>, CAO Yi-Ming<sup>1\*</sup>, ZHAO Hong-Yong<sup>1,2</sup>, WANG Li-Na<sup>1</sup>, YUAN Quan<sup>1</sup>

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** Dual-layer Matrimid®/PSf hollow fiber membranes for gas separation were fabricated *via* co-extrusion technology. The hollow fiber membranes have an ultrathin dense-selective layer of 0.21  $\mu\text{m}$ . The hollow fiber membranes have a  $\text{CO}_2$  permeance of 46.29 GPU with a  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  selectivity coefficient of 51.39 at 25  $^\circ\text{C}$  and 0.5 MPa. And the hollow fiber membranes have an  $\text{O}_2$  permeance rate of 6.38 GPU with an  $\text{O}_2/\text{N}_2$  selectivity coefficient of 7.13 at 25  $^\circ\text{C}$  and 0.5 MPa. The effects of the test temperature and the feed pressure on the gas separation performance were investigated. Finally, the aging phenomena were investigated.

**Keywords** Ultrathin dense-selective layer; Dual-layer hollow fiber membranes; Gas separation

(Ed.: D, Z)