

PEBAX[®]2533/PSf 中空纤维复合膜 制备及阻力性能

丁晓莉, 张 潮, 张玉忠, 曹占平

(天津工业大学材料科学与工程学院, 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地, 天津 300387)

摘要 采用浸渍涂层法制备了聚醚共聚酰胺(PEBAX[®]2533)/聚砜(PSf)中空纤维复合膜。考察了涂层液浓度、温度和基膜预处理对复合膜结构、阻力及渗透性能的影响, 并考察了操作压力对膜渗透性能的影响。实验结果表明, 随着涂层液浓度的增加, 复合膜致密层厚度及阻力增大, 复合膜总阻力及支撑层阻力先增大后减小, CO₂ 渗透速率先减小后增大, 分离系数增大。随着涂层温度升高, 复合膜致密层厚度及阻力减小, 支撑层阻力增大, 复合膜总阻力先减小后增大, 分离系数和渗透速率先增大后减小。经过预处理, 复合膜致密层厚度减小、阻力大幅度减小, CO₂ 渗透速率增大 58%, 分离系数略有下降。复合膜支撑层阻力过大, 尤其是支撑层的致密结构影响复合膜的塑化行为。

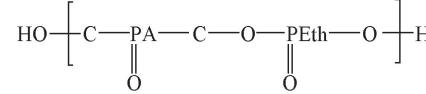
关键词 膜阻力; 预处理; 中空纤维复合膜; CO₂分离

中图分类号 O631; TQ028.8

文献标识码 A

doi: 10.7503/cjcu20111126

煤、石油和天然气在使用过程中产生的 CO₂ 约占 CO₂ 排放总量的 70%^[1], 是宝贵的资源, 在化工、农业和能源等领域均可产生巨大的经济效益^[2~8]。CO₂ 的分离不仅可缓解温室效应引发的环境压力, 还可产生经济效益, 因此对 CO₂ 分离技术的研究尤为重要。CO₂ 的分离可采用吸收法、吸附法、低温分离法和膜分离法等^[9~11]。膜分离法具有投资少、能耗低、使用方便及操作弹性大等特点, 是 CO₂ 分离技术研究开发的重点。膜分离法既要求膜材料对 CO₂ 具有较高的渗透性, 又要求膜材料具有较高的 CO₂ 选择性, 同时还要求膜材料具有良好的机械强度、化学性能及抗塑化性能。聚醚共聚酰胺(PEBAX)树脂由规则的线性聚酰胺(PA)硬链段与柔软的聚醚(PEth)链段构成(结构见 Scheme 1)。大量聚醚链段的存在增大了 PEBA 对 CO₂ 的溶解性及溶解选择性, 使其成为优异的 CO₂ 分离膜材料^[12~16]。PEBAX[®]2533 的 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 分离系数较高, 是良好的 CO₂/N₂ 分离材料^[13,17]。本文以聚砜(PSf)超滤膜为基膜, 采用浸渍涂层法制备了 PEBAX[®]2533/PSf 中空纤维复合膜。考察了涂层液浓度、温度和基膜预处理对复合膜结构、阻力及气体渗透性能的影响, 考察了操作压力对膜性能的影响。



Scheme 1 Chemical formula of PEBAX

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PEBAX[®]2533, Atofina 公司; 正丁醇、正己烷和乙醇等均为分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; CO₂ 和 N₂(纯度 99.99%), 天津市河西区六方气体供应站; 聚砜超滤膜, 自制。德国 Sartorius 公司电子天平(LP1200S); 金坛市科析仪器有限公司恒温磁力搅拌器(85-ZA 型); 气体渗透测试装置实验室自制; 日立公司 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜。

收稿日期: 2011-11-26。

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51078265, 21206121)、天津市高等学校科技发展基金计划项目基金(批准号: 20090514)和天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地开放基金(批准号: 201012)资助。

联系人简介: 丁晓莉, 女, 博士, 讲师, 主要从事膜分离技术研究。E-mail: darading@126.com

1.2 复合膜制备及性能表征

将 PEBA[®]2533 溶解于正丁醇中，配制一定质量分数的涂层液，静置脱泡。采用浸渍涂层法，将脱泡后的涂层液敷在 PSf 中空纤维膜的外表面。自然干燥后制成组件备用。

中空纤维膜经喷金处理后用扫描电子显微镜观察其结构^[18]。测试压力为 0.4 MPa，测试温度为 25 °C。选取偏差较小(<10%) 的 3 个样品取平均值。中空纤维膜渗透速率，即单位时间和单位压力下通过单位膜面积的体积流量， P/L [以 GPU(gas permeation unit) 为单位， $1 \text{ GPU} = 7.5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$] 可由

$$P/L = Q/\Delta PA = Q/n\pi Dl\Delta P \quad (1)$$

计算得到，式中， P 为材料的渗透系数[以 Barrer 为单位， $1 \text{ Barrer} = 7.5 \times 10^{-18} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]， L 为致密皮层厚度(m)， Q 为气体体积流量(m^3/s)， n 为测试中空纤维膜的根数， D 为中空纤维膜的外径(m)， l 为被测试中空纤维膜的有效长度(m)， ΔP 为膜两侧的压差(Pa)。理想分离系数 $\alpha_{A/B}$ 用 $\alpha_{A/B} = (P/L)_A / (P/L)_B$ 计算，膜的致密层厚度^[19] $L = P/(P/L)$ ；根据复合膜阻力模型^[20]，所形成的中空纤维复合膜的总阻力 R_t 由下式计算得到：

$$R_t = (1/A) \cdot (L/P)_t = R_d + R_s = (1/A) (L/P)_d + R_s \quad (2)$$

其中 R_d 和 R_s 分别为复合膜致密层阻力及支撑层阻力。

2 结果与讨论

2.1 涂层液浓度对复合膜性能的影响

图 1 给出了 PEBA[®]2533/PSf 复合膜的气体渗透速率和分离系数与涂层液浓度的关系。由图 1 可见，PSf 基膜具有很高的 N₂ 和 CO₂ 渗透速率；涂层后，PEBA[®]2533/PSf 复合膜的 N₂ 渗透速率急剧下降，并且随着涂层液浓度的增加而减小；CO₂ 渗透速率随涂层液浓度的增加而减小，直到涂层液质量分数达到 6%，CO₂ 渗透速率不再减小，且略有升高的趋势；复合膜的分离系数则随着涂层浓度的增加逐渐增大。图 2 为用不同浓度涂层液制备的复合膜断面形貌。由图 2 可见，随着涂层液浓度增大，PEBA[®]2533 致密层的厚度逐渐增大。涂层液浓度较低时，黏度小，形成的 PEBA[®]2533 致密层较薄，气体渗透阻力较小。随着 PEBA[®]2533 层厚度逐渐增大，气体渗透阻力增大，气体渗透速率减小。图 3 为用不同浓度涂层液制备的复合膜表面的电镜照片。由图 3 可见，在未涂层和涂层液浓度较低时，复合膜的表面具有很明显的凹凸，缺陷较大；当涂层液质量分数达到 6% 和 8% 时，复合膜的表面平整，形成了缺陷很小的致密层。为此，涂层液浓度越大，在 PSf 基膜表面形成的皮层越致密，分离系数越大。

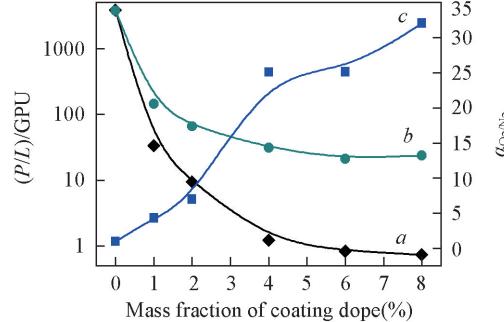


Fig. 1 $(P/L)_{N_2}$ (a), $(P/L)_{O_2}$ (b) and α_{N_2/CO_2} (c) of PEBA[®]2533/PSf membrane vs. mass fraction of coating dope

Coated temperature: 60 °C; room temperature: 17 °C; relative humidity: 20%.

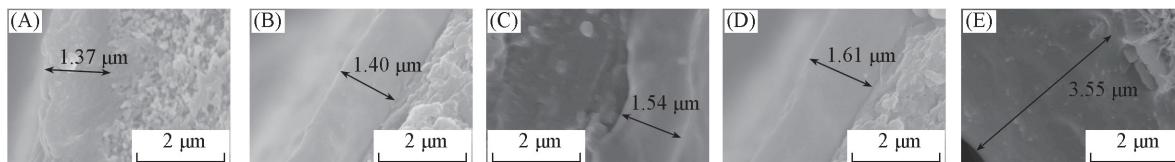


Fig. 2 Cross section images of membranes coated by PEBA[®]2533 solutions with different mass fractions

w(PEBA[®]2533): (A) 1% ; (B) 2% ; (C) 4% ; (D) 6% ; (E) 8% .

由图 2 可见，8% PEBA[®]2533 涂层膜的致密层厚度(3.55 μm)是 6% PEBA[®]2533 涂层膜的致密层厚度(1.61 μm)的 2.2 倍。根据致密层厚度计算公式，6% 涂层膜的气体渗透速率(P/L)应为 8% 涂

层膜的气体渗透速率的2.2倍。但由图1可知,6%涂层复合膜的CO₂渗透速率小于8%涂层复合膜。根据复合膜阻力模型及计算公式,可得复合膜的各层阻力(数据列于表1)。以CO₂渗透速率为计算标准,6%涂层复合膜支撑层阻力占总阻力的86%;8%涂层复合膜支撑层阻力却只占总阻力的66%。表明8%涂层的复合膜支撑层阻力要明显低于6%涂层的复合膜。这是由于相对于低浓度的涂层液,8%涂层液的黏度较大,在涂层过程中,难以进入支撑层膜孔,支撑层的阻力较小,使形成的复合膜渗透速率非但没有下降,反而略有上升。而对于N₂,支撑层阻力的减小不足以弥补致密层厚度所引起的阻力增加,所以,N₂渗透速率一直减小。

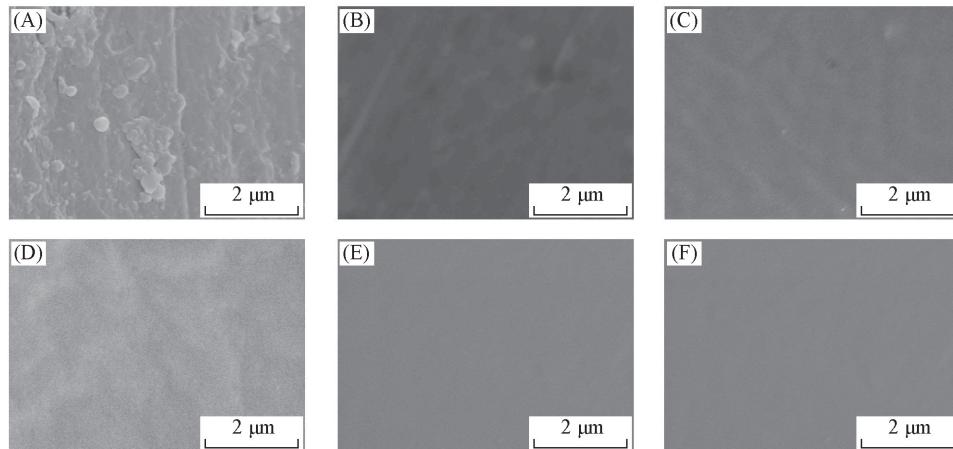


Fig. 3 Skin images of membranes coated by PEBA[®]2533 solutions with different mass fractions w (PEBA[®]2533): (A) 0; (B) 1%; (C) 2%; (D) 4%; (E) 6%; (F) 8%.

Table 1 Effect of the dope concentration on composite membrane resistance (membrane area)

w (PEBA [®] 2533) (%)	Dense skin		Support-layer		Total	
	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
0					2.66×10^{-4}	2.61×10^{-4}
1	0.00552	—	0.00143	—	0.00695	0.0298
2	0.00565	—	0.00951	—	0.0152	0.105
4	0.00621	0.192	0.0260	0.6165	0.0322	0.809
6	0.00649	0.201	0.0410	0.990	0.0475	1.19
6*	0.00992	0.308	0.0202	0.722	0.0301	0.745
8	0.0143	0.444	0.0279	0.909	0.0422	1.35

* With pretreatment.

2.2 涂层温度对复合膜性能的影响

图4给出了PEBA[®]2533/PSf复合膜的气体渗透速率和分离系数与涂层温度的关系。由图4可见,气体渗透速率及分离系数随涂层温度的升高,先增大后减小。图5为不同温度下涂层的复合膜截面的电镜照片。表2列出了复合膜的各层阻力。由图5和表2可见,随着涂层温度升高,涂层液黏度降低,得到的PEBA[®]2533致密层厚度变小,致密层阻力降低;此外,涂层液黏度越低,进入支撑层膜孔中的涂层液就越多,从而增大支撑层阻力。因此,随着涂层液黏度的变化,渗透速率会出现临界值。在较低温度时,随着涂层温度升高,涂层液黏度降低,复合膜渗透系数增大;随着涂层温度进一步增大,复合膜渗透速率减小。

图6为不同温度下复合膜的表面电镜照片。由图6可见,随着涂层温度升高,涂层液越均匀,形成

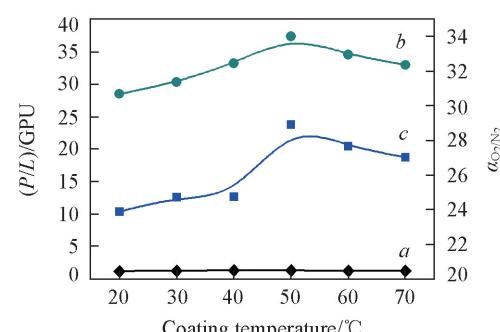


Fig. 4 (P/L)_{N₂}(a), (P/L)_{CO₂}(b) and α_{CO₂/N₂}(c) vs. coating temperature

Coated concentration: 4%; room temperature: 26 °C; relative humidity: 60%.

Table 2 Effect of the coating temperature on composite membrane resistance (membrane area) for CO₂ permeation

Coating temperature/°C	Dense skin	Support-layer	Total	Coating temperature/°C	Dense skin	Support-layer	Total
20	0.0262	0.0156	0.0418	50	0.0130	0.0216	0.0346
30	0.0241	0.0163	0.0405	60	0.0108	0.0252	0.0361
40	0.0194	0.0210	0.0404	70	0.0073	0.0298	0.0370

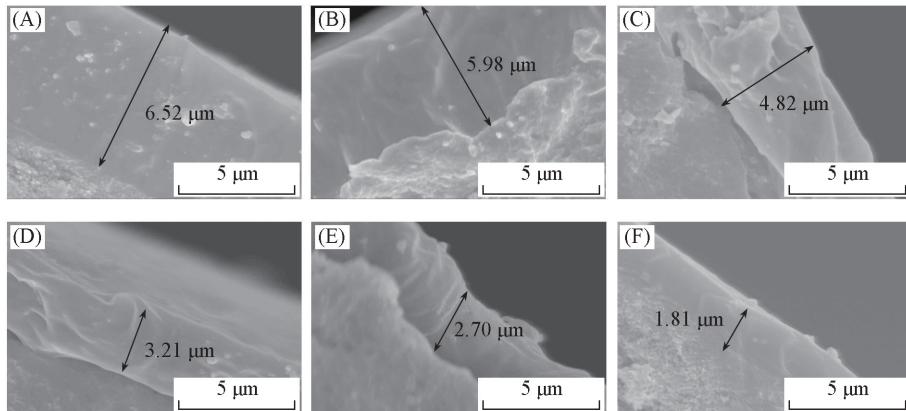


Fig. 5 Cross section images of membranes coated at different temperatures

(A) 20 °C; (B) 30 °C; (C) 40 °C; (D) 50 °C; (E) 60 °C; (F) 70 °C.

的膜表面缺陷越少，分离系数增大；涂层液温度继续增大，溶剂挥发速率越大，形成少量缺陷，反而降低了分离系数。

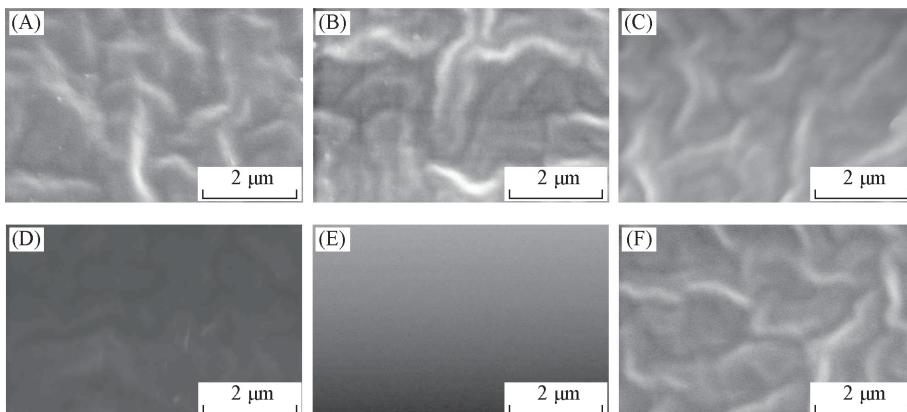


Fig. 6 Skin images of membranes coated at different temperatures

(A) 20 °C; (B) 30 °C; (C) 40 °C; (D) 50 °C; (E) 60 °C; (F) 70 °C.

2.3 预处理对复合膜性能的影响

将基膜置于正丁醇中一定时间，再浸入涂层液中进行涂层。复合膜的气体渗透速率及分离系数如图 7 所示。由图 7 可知，在经过预处理后再涂层得到的中空纤维复合膜渗透速率较大，CO₂ 渗透速率增加 58%，N₂ 渗透速率增加 72%；而 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ 则降低 1.7%。图 8 是经过正丁醇预处理后再涂层得到的中空纤维复合膜的截面电镜照片。由图 8(A) 及图 2(D) 可知，经过正丁醇预处理得到的复合膜，其 PEBA[®]2533 致密层的厚度略小于未经预处理得到的复合膜。从表 1 可知，经过预处理涂层的复合膜阻力是未经预处理涂层的复合膜阻力的 63%，

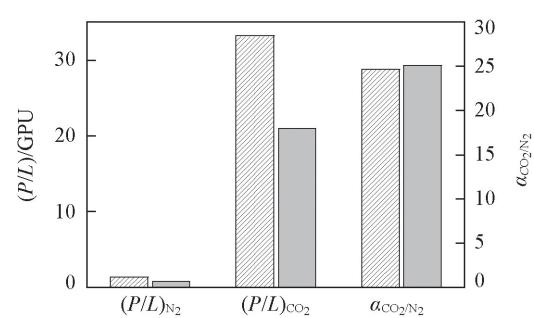


Fig. 7 Membrane with pretreatment (▨) vs. membrane without pretreatment (■)

Coated concentration: 6% ; coated temperature: 60 °C ; room temperature: 26 °C ; relative humidity: 60% .

而其支撑层阻力只占复合膜总阻力的 67% 左右。显然, 支撑层阻力减小是经正丁醇预处理得到的复合膜渗透速率增加的主要原因。在预处理过程中, 正丁醇浸润到膜孔中, 阻止涂层液进入支撑层膜孔, 从而减小支撑层阻力。由图 8(B) 可知, 经正丁醇预处理得到的复合膜其表面凹凸不平, 这是由于经过预处理后膜表面留有正丁醇, 在涂层时, 正丁醇与涂层液互溶, 降低膜表面涂层液的浓度, 形成的膜表面类似 2% 或 4% 浓度涂层的复合膜表面[图 2(C) 和 (D)]。由于膜表面涂层液浓度的降低, 膜表面致密程度降低, 分离系数降低。由此可见, 通过预处理后再涂层, 分离系数虽略有降低, 但可大幅度提高复合膜渗透系数。

2.4 操作压力对复合膜性能的影响

高溶解性气体如 CO₂ 和 H₂S 等在聚合物膜内的渗透情况较为复杂。对于一般的玻璃态聚合物, 如聚砜和聚碳酸酯, 渗透速率随压力的增大而减小, 符合双吸附-双迁移模型; 多数聚酰亚胺类聚合物在低压时, 渗透速率随气体压力的增加而减小符合双吸附双迁移模型, 而当压力增大到一定值(即塑化压力)后, 渗透速率随气体压力的增加而增大; 橡胶态聚合物的渗透速率则随气体压力的增加而增大。PEBA[®]2533 由 80% 的聚醚和 20% 的聚酰胺构成。CO₂ 等凝聚性气体在 80% 的软段中渗透, 渗透速率随操作压力的增大而增大; 在 20% 的硬段中渗透, 渗透速率随操作压力的增大而减小, 两者叠加的结果如图 9 所示。随着操作压力增大, 气体渗透速率先减小后增大, 在 0.5 MPa 时, 达到最低值。而 Liu 等^[17]发现, 平板膜在 0.141 ~ 1.41 MPa, 中空纤维复合膜在 0.070 ~ 0.354 MPa 范围内, 气体渗透系数及渗透速率随操作压力的增加而增大。这说明, 对于 PEBA[®]2533 来说, 80% 软段在气体渗透中占主导地位。但所制备的中空纤维复合膜在低压下, 气体渗透速率受硬段影响较大(图 9)。这与所制备的中空纤维复合膜支撑层阻力过大有关。制备中空纤维膜所用的基膜表面结构较致密, 气体透过这部分结构致密的聚砜层时, 符合双吸附-双迁移模型。当这部分致密结构所占比例较大时, 气体透过复合膜表现出基膜的特性, 即符合双吸附-双迁移模型。随着操作压力继续增大, 80% 软段起主导作用, 渗透速率随操作压力增加而增大。

综上所述, 本文采用浸渍涂层法制备了 PEBA[®]2533/PSf 中空纤维复合膜。随涂层浓度增大, 复合膜支撑层阻力先增大后减小, 致密层阻力增大, 总阻力先增大后减小, 渗透速率先减小后增大, 分离系数增大; 随着涂层温度增大, 复合膜支撑层阻力增大, 致密层阻力减小, 总阻力先减小后增大, 渗透速率及分离系数先增大后减小; 溶液预处理能有效减小支撑层阻力从而增大复合膜的渗透速率; 支撑层存在致密层, 影响复合膜的塑化行为。

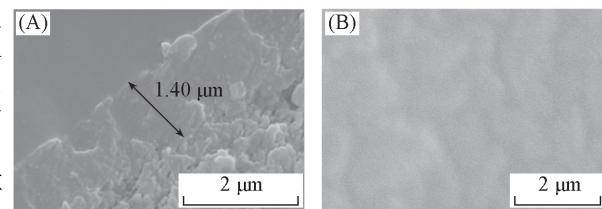


Fig. 8 SEM images of membrane with pretreatment
(A) Cross section; (B) surface.

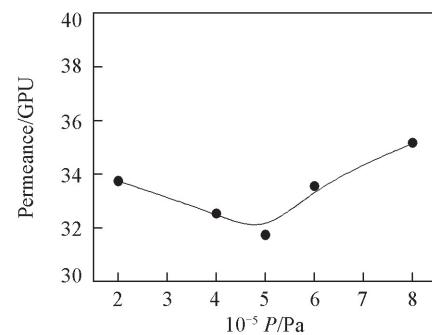


Fig. 9 Gas permeance vs. feed pressure

Concentration of coating dope: 6%, without pretreatment.

参 考 文 献

- [1] Kuo C., Lindberg C. R., Thomson D. J.. Nature[J], 1990, **343**(1): 709—714
- [2] SUN Xi-Xian(孙希贤), LI Xin-Min(李新民), LI Jian-Hua(李建华), FAN Ye-Mei(范业梅), XU Heng-Yong(徐恒泳), SU Yu(苏玉), SHI Ke-Ying(史克英), XU Guo-Lin(徐国林), HUANG Ren-Cai(黄仁才), ZHOU Pei-Yan(周佩衍), LIU Jin-Xiang(刘金香). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1992, **13**(10): 1302—1306
- [3] XIE Fang-You(谢方友), ZHU Ming-Qiao(朱明乔), LIU Jian-Qing(刘建青). Chemical Production and Technology(化工生产与技术)[J], 2003, **10**(3): 30—33
- [4] LI Yun-Peng(李云鹏), ZHANG Wei-Sheng(张伟生). Chem. Eng. (化学工程师)[J], 2010, **175**: 53—55

- [5] Omae I. . Coordination Chemistry Reviews[J], 2012, **256**: 1384—1405
- [6] HAN Li-Rong(韩丽荣), LI-Min(李敏), GUO Hong-Zhen(郭红珍). Journal of Hebei Polytechnic College(廊坊师范学院学报, 自然科学版)[J], 2011, **2**: 47—48
- [7] Feroci M. , Chiarotto I. , Orsini M. , Sotgiu G. , Inesi A. . Electrochimica Acta[J], 2011, **56** (16): 5823—5827
- [8] Centi G. , Perathoner S. . Catalysis Today[J], 2009, **148**: 191—205
- [9] HAN Yong-Jia(韩永嘉), WANG Shu-Li(王树立), ZHANG Peng-Yu(张鹏宇), Piao Wen-Ying (朴文英). Natural Gas Industry (天然气工业)[J], 2009, **29**: 79—82
- [10] Favre E. . Chem. Eng. J. [J], 2011, **171**(3): 782—793
- [11] Dantas T. L. P. , Luna F. M. T. , Silva I. J. Jr, Torres A. E. B. , de Azevedo D. C. S. , Rodrigues A. E. , Moreira R. F. P. M. . Chem. Eng. J. [J], 2011, **172**: 698—704
- [12] Bondar V. I. , Freeman B. D. , Pinna I. . J. Polym. Sci. Pol. Phys. [J], 1999, **37**(17): 2463—2475
- [13] Blume I. , Pinna I. . Composite Membrane, Method of Preparation and Use, US 4963165[P], 1990-10-16
- [14] Sridhar S. , Suryamurali R. , Smitha B. , Aminabhavi T. M. . Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. [J], 2007, **297**: 267—274
- [15] Kim J. H. , Ha S. Y. , Lee Y. M. . J. Membrane Sci. [J], 2001, **190**(2): 179—193
- [16] Car A. , Stropnik C. , Yave W. , Peinemann K. V. . Sep. Sci. Technol. [J], 2008, **62**(1): 110—117
- [17] Liu L. , Chakma A. , Feng X. S. . Chem. Eng. J. [J], 2004, **105**: 43—52
- [18] LI Hong-Jian(李红剑), CAO Yi-Ming(曹义鸣), YANG Lin-Song(杨林松), YUAN Quan(袁权). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(10): 1890—1895
- [19] Koops G. H. , Nolten J. A. M. , Mulder M. H. V. , Smolders C. A. . J. Membrane Sci. [J], 1993, **81**: 57—70
- [20] Chung T. S. , Loh E. S. P. , Shieh J. J. . Chem. Eng. Sci. [J], 2000, **55**: 1093—1099

Fabrication of PEBA[®]2533/PSf Hollow Fiber Composition Membrane and Its Transfer Resistance

DING Xiao-Li*, ZHANG Chao, ZHANG Yu-Zhong, CAO Zhan-Ping

(School of Material Science and Engineering, State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract Poly(ether block amide) (PEBA[®]2533)/polysulfone (PSf) hollow fiber composite membranes were fabricated by dip-coating technique. The effects of coating concentration, coating temperature, pretreatment on membrane structure, resistance and performance were studied. The effect of operation pressure on membrane performance was studied. The experimental results show that with the increase of the coating concentration, the thickness and resistance of dense skin increase, the total resistance and resistance of support layer first increase and then decrease, the CO₂ permeance first decreases and then increases, the selectivity increases. With the increase of the coating temperature, the thickness and resistance of dense skin decrease, the resistance of support layer increases, the total resistance first decreases and then increases, the permeances and selectivity first increase and then decrease. The membrane resistance decreases with the pretreatment, and the CO₂ permeance increases 58% with the slightly decrease of selectivity. The compact structure with large resistance in support layer affects the plastic phenomenon of the composite membrane.

Keywords Membrane resistance; Pretreatment; Hollow fiber composite membranes; CO₂ separation

(Ed. : W, Z)