第 14 卷　第 2 期　　化 学 物 理 学 报　　Vol.14, No.2
2001 年 4 月　　CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS　　Apr. 2001

1003 – 7713/2001/02 – 0223 – 8

非对称结构的 CO_2 分离膜成膜过程的研究

肖通虎*，　葛俊豪，　周美娟，　施孝遹
（宁波大学分离膜研究所，宁波　315211）

摘　要： 采用干/湿相转化法制备了一系列非对称结构的气体分离膜。动态监测成膜过程的不同阶段，用傅立叶变换红外光谱仪来研究干相转化的蒸发过程，采用数码相机连续照相的方法，用光学显微镜来研究湿相转化的凝胶过程，并探讨成膜动力学过程对膜的最终结构及性能的影响。结果表明，对流蒸发和凝胶过程溶剂/非溶剂的交换速率对形成非对称结构的高渗透性能气体分离膜有着重要的影响。

关键词： 干/湿相转化；成膜过程；动态监测；膜结构
中图分类号： TQ028.8　　**文献标识码：** A

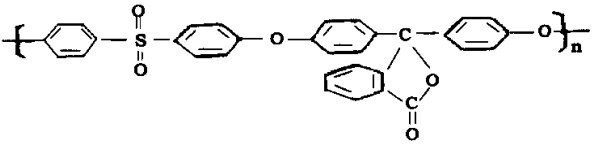
1　前　言

近年来，干/湿相转化法制备气体分离膜的技术得到了较大的发展[1 – 7]，通过选择合适的铸膜液配方和制膜工艺条件，可以获得无缺陷表皮层的非对称结构气体分离膜。一般来说，膜的结构由高分子溶液的热力学特性和成膜动力学过程决定。在干相转化过程，溶剂的大量蒸发以及从环境中吸收非溶剂，促使膜液表层发生相分离，在随后的湿相转化过程，溶剂与非溶剂在膜液和凝胶浴界面的交换，进一步促使膜内发生相分离。调节干相转化过程溶剂的蒸发速率以及湿相转化过程溶剂与非溶剂的交换速率，可以控制膜的最终结构[8,9]。本文采用多种现代分析仪器，从动态的角度监测成膜过程的不同阶段，即用傅立叶变换红外光谱仪来研究干相转化的蒸发过程，采用数码相机连续照相的方法，用光学显微镜来研究湿相转化的凝胶过程，并探讨成膜动力学过程对膜的最终结构及性能的影响。

2　实验部分

2.1　实验材料

聚芳醚砜（PES – C），徐州工程塑料厂生产，$[\eta] = 0.73$ kg/(m s)，化学结构式为：



N，N – 二甲基甲酰胺（DMF）、四氢呋喃（THF）、甲醇（CH_3OH）、乙醇（EtOH）均为分析纯。

2.2　膜的制备

* 通讯联系人，Email：xthci@sina.com
收稿日期：2000 – 11 – 05；修回日期：2001 – 03 – 10。

将聚芳醚砜(PES－C)、溶剂(DMF、THF)、非溶剂添加剂(CH_3OH)按所需比例配制成铸膜液,室温下静置溶解、过滤、脱泡后,25℃下刮膜,经自然蒸发或对流蒸发后,于水浴中凝胶,再于异丙醇中置换,室温下晾干,测试前于105℃真空下干燥备用。

2.3 成膜蒸发过程的监测

采用美国 Nicolet 公司 Protege460 型带衰减全反射的傅立叶变换红外光谱仪(FTIR－ATR)动态监测成膜蒸发过程玻璃板侧溶剂与非溶剂添加剂组成的变化。

2.4 非溶剂有效扩散系数 *De* 的测定

将铸膜液在洁净干燥的载玻片上滴一小滴,盖上另一块载玻片,两层载玻片中有薄金属片(厚度约 250 μm)使膜液保持一定厚度,固定后置于日本 Olympus 公司的 BX60 型光学显微镜下,调节物距使视野清晰,在两块载玻片边缘滴加非溶剂,动态监测凝胶过程,用数码照相机照相(×100)记录凝胶前锋位移随时间的变化[8]。

2.5 膜的测试

膜的透气性能采用美国 ASTMD1434(1975)推荐的标准测试方法－可变体积法测定,仪器为美国 Custom Scientific Instrument Inc.生产的 CS－135－330 型气体渗透仪,膜的有效面积为 66.4 cm^2。

2.6 膜的结构观察

膜在液氮中断裂后,断面结构采用荷兰 PHILIPS 公司的 SEM－515 型扫描电镜观察。

3 结果与讨论

实验中的铸膜液质量分数组成如表 1 所示。

表 1 铸膜液组成表

Table 1 Composition of the polymer solutions (%)

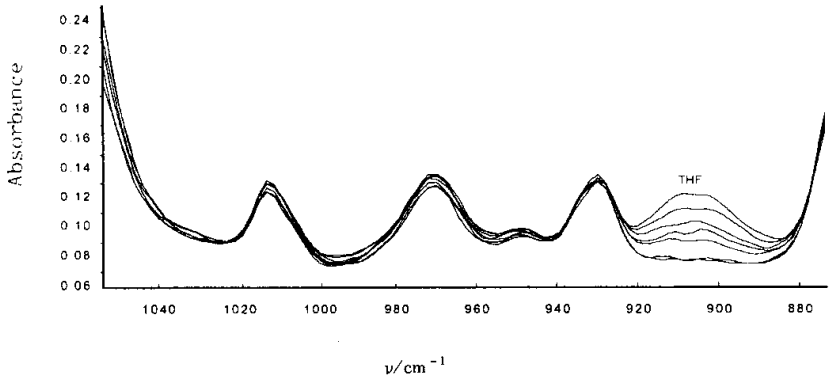
Code	PES－C	DMF	THF	CH_3OH
M0	25	50	25	0
M3	25	48	24	3
M6	25	46	23	6
M9	25	44	22	9

3.1 成膜蒸发过程的研究

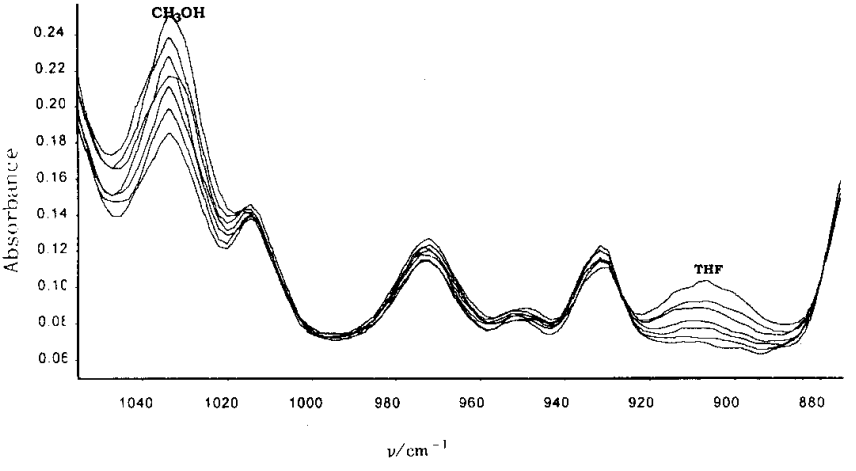
本文采用 FTIR－ATR 动态监测成膜蒸发过程,将膜刮在衰减全反射(ATR)所用的 ZnSe 晶体平板上,膜厚约 200 μm,监测远离空气界面的板侧膜液组成随蒸发时间的红外光谱变化图。

图 1(a)、(b)分别为 M0、M9 铸膜液自然蒸发过程,板侧溶剂 THF (910 cm^{-1})、非溶剂添加剂 CH_3OH (1035 cm^{-1})的组成随时间变化的 IR 谱图,监测采样的间隔时间为 30 s。从图 1 可以看出,THF、CH_3OH 随蒸发过程的进行,含量不断减少,其蒸发速率较为稳定。图 2 (a)(d)分别为不同铸膜液刚刮至平板上、自然蒸发 30 s、自然蒸发 180 s、对流蒸发 30 s 时,板侧 CH_3OH、THF 的 IR 谱图。对比图 2 (a)、(c)可以看出,经过 180 s 的自然蒸发后,低沸点溶剂 THF (*bp* 65.4℃)几乎全部从膜液中溢出,而沸点与其相近的非溶剂添加剂 CH_3OH (*bp* 64.7℃)在膜液中仍有一定的含量。由于铸膜液初始状态时 THF 的含量比 CH_3OH 的含量高很多(见表 1),说明在实际的蒸发过程中,低沸点溶剂 THF 从膜液中溢出的速率比非溶剂添加剂 CH_3OH 从膜液中溢出的速率快很多,而此时,高沸点溶剂 DMF 从膜液中蒸发溢出很少。对比图 2 (b)、(c)、(d)峰强度变化可以看出,采用对流蒸发时,THF、CH_3OH 从膜液中溢出的速率比自然蒸发时快得多。在本文实验中,对流蒸发 30 s 时,板侧铸膜液组成含量已与自然蒸发 180 s 时的铸膜液组成含量相近。正是由于蒸发过程,特别是对流蒸发过程,对流空气从膜液表面带走了大量的易挥发溶剂 THF,并且提供了足够的水蒸汽吸收至膜液中去,使得外表层几微米厚度的膜液

组成处于非稳相分离区域，导致瞬间相分离的发生。实验过程中可以看到，在干相分离过程，初生态膜外表面很快变浊，不透明。根据文献实验及其电镜结构图，分析成膜机理，可以认为，在瞬间相分离到凝胶这段时间内，膜呈双连续旋节结构，高分子富相形成 nodule 结构，直接接触空气的地方相互结合，在极高的毛细管力作用下最终聚结，形成无缺陷致密皮层结构[3]。控制合适的对流蒸发强度和时间，一方面可以避免缺陷孔的产生，另一方面又能使皮层尽量变薄，从而提高气体的透气性能。



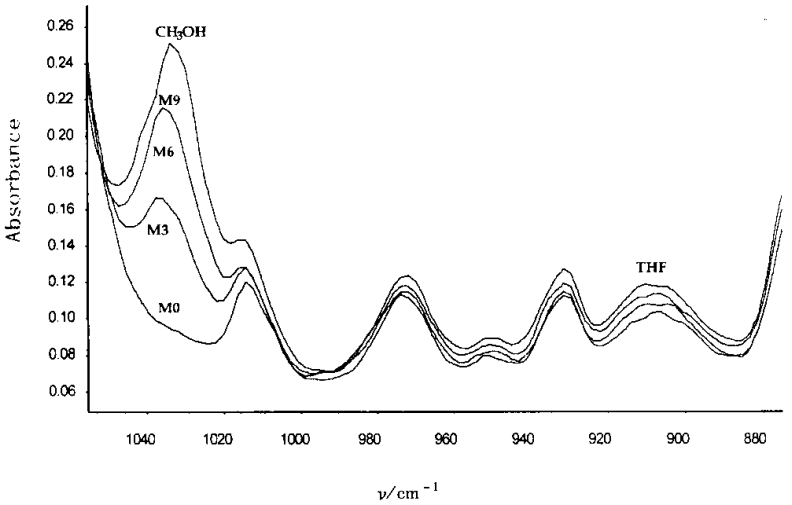
(a) Polymer solution M0



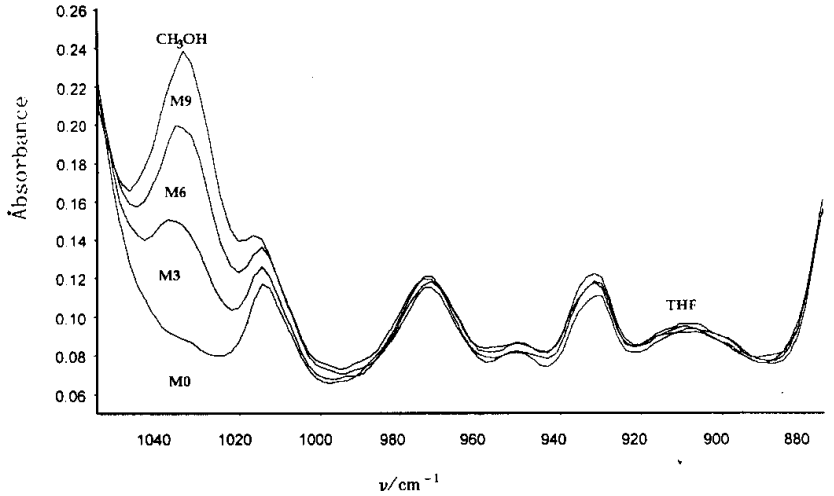
(b) Polymer solution M9

图 1　铸膜液成膜的自然蒸发过程板侧 CH_3OH、THF 随时间变化的 ATR－IR 谱图

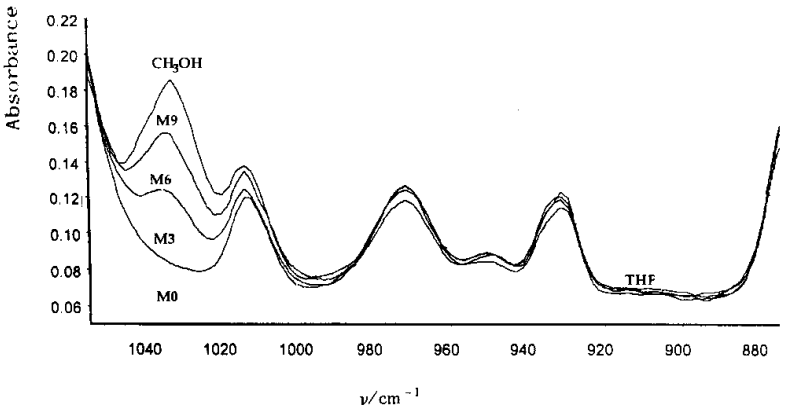
Fig .1　Section of ATR－IR spectra (CH_3OH, THF) at the plate side of the forming membranes during the free－standing evaporation process



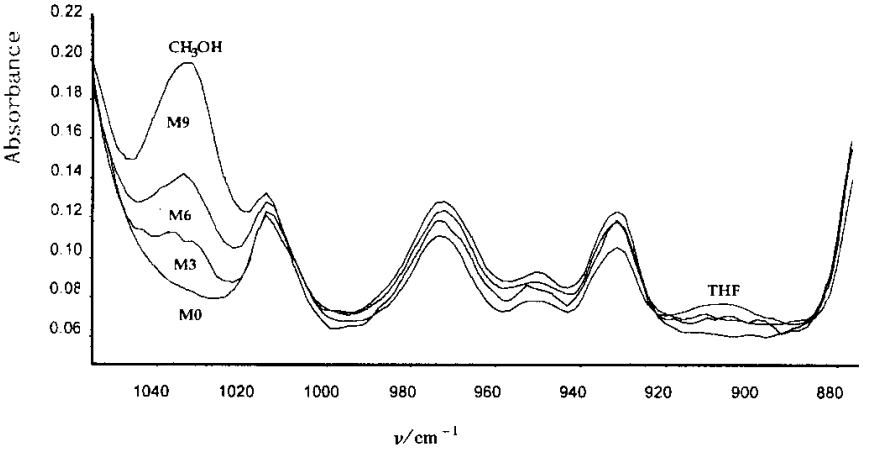
(a) At the beginning of evaporation



(b) After free – standing evaporation 30s



(c) After free – standing evaporation 180s



(d) After convective evaporation 30 s

图 2　不同铸膜液成膜时板侧 CH_3OH、THF 随时间变化的 ATR－IR 谱图

Fig.2　Section of ATR－IR spectra (CH_3OH, THF) at the plate side of the forming membranes

3.2　凝胶过程的研究

湿法相分离成膜过程的传递现象很复杂,相互干扰因素很多,多元组分的扩散过程、移动的边界问题、扩散系数随浓度的变化、伴随传质过程的热效应等都会影响成膜过程。很多学者的研究表明[8],在膜表面侧的传质主要受扩散控制,从膜表面到 60% 膜厚区,凝胶前锋位移和时间平方根呈线性关系,有:

$$d = 2(De \cdot t)^{1/2}$$

其中,De 为有效扩散系数;d 为凝胶前锋位移;t 为扩散时间。采用光学显微镜照相测定凝胶前锋位移随凝胶介质浸入沉淀时间的变化,是反映相分离和凝胶快慢的一种直观的方法。本文对 M0、M3、M6、M9 铸膜液体系以 H_2O、EtOH 为凝胶介质时的凝胶前锋位移与时间的关系进行了动态的连续照相记录,并计算出非溶剂的 De,见表 2。图 3(a)为 M0、M9 铸膜液以 H_2O 及 EtOH 为凝胶介质时,经过 25、55、100s 时的凝胶前锋位移图。图 3(b)、(c)分别为:在凝胶前锋位移实验中,M9 铸膜液以 H_2O 及 EtOH 为凝胶介质时,最终在光学显微镜下观察到的结构。从表 2 可以看出,凝胶介质的 De 随铸膜液中非溶剂添加剂 CH_3OH 含量的增加而增大,而且同一铸膜液,此体系的强凝胶介质 H_2O 比弱凝胶介质 EtOH 的 De 更高,表明凝胶介质的 De 与铸膜液耐非溶剂能力及与凝胶介质的相容性有关。铸膜液耐非溶剂能力及与凝胶介质的相容性越差,凝胶时凝胶介质渗透进入到高分子溶液的扩散系数越高,越容易发生瞬间相分离,导致大空腔结构的产生。实验中发现,以 H_2O 为凝胶介质时,在凝胶前锋向前推进的同时,沿推进方向膜内出现指状孔的生长,最终膜趋向于形成指状孔结构,如图 3(b)所

表 2　不同的铸膜液凝胶过程非溶剂凝胶介质的有效扩散系数 De

Table 2　effective diffusion coefficient (De) of nonsolvent precipitation media

Polymer solution	Precipitation medium / $\times 10^{-4} mm^2 s^{-1}$	
	De(EtOH)	De(H_2O)
M0	0.97	1.29
M3	1.17	1.71
M6	1.40	2.45
M9	1.68	2.85

示,而以 EtOH 为凝胶介质时,在凝胶前锋向前推进的过程中,并不出现指状孔的生长,最终膜趋向于形成海绵状网络孔结构,如图 3 (c)所示。表明改变凝胶介质以及凝胶过程溶剂与凝胶介质在界面的交换速率可以获得不同结构的膜。

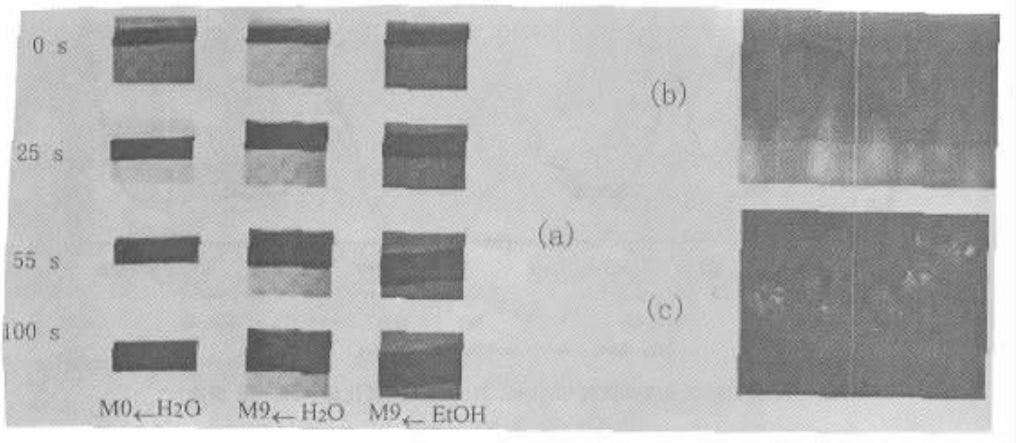
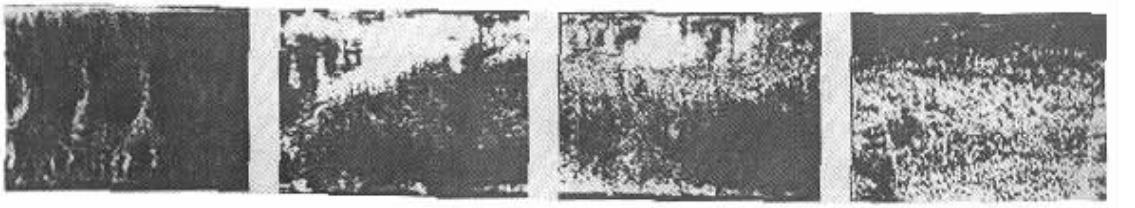


图 3 不同凝胶介质时,光学显微镜下观察到的凝胶变化过程
(a) 凝胶前锋随时间的变化;(b) M9 铸膜液用 H_2O 凝胶时最终观察到的指状结构;(c) M9 铸膜液用 EtOH 凝胶时最终观察到的海绵状网络结构

Fig 3 Optical micrographs for H_2O, EtOH penetration with time through the polymer solutions M0 and M9
(a) Precipitation front of nonsolvent with time, (b) The final optical micrograph for H_2O penetration through the polymer solution M9: finger-like structure, (c) The final optical micrograph for EtOH penetration through the polymer solution M9: sponge-like structure

3.3 干/湿相转化法成膜对膜结构及气体渗透性能的影响

采用干/湿相转化法成膜,在相同的条件下,以水为凝胶介质时,M0、M3、M6、M9 号铸膜液最终形成的膜断面结构分别如图 4(a)(d)所示。从图中可以看出,随着铸膜液中非溶剂添加剂 CH_3OH 含量的增加,膜的结构从大空腔结构向海绵状网络结构过渡,与单纯的湿法成膜时趋向于生成指状孔结构的现象不同。说明干相分离的溶剂蒸发过程对膜的最终结构有很大的影响。铸膜液中非溶剂含量越高,体系越靠近分相点,在蒸发阶段容易产生瞬间相分离。一方面易形成完整的致密皮层,另一方面,降低了随后沉浸凝胶过程中溶剂与非溶剂的交换速率,使得过渡层和支撑层呈海绵状网络结构。结合图 4,从表 3 气体的透气性能数据分析,可



(a) M0, ×500 (b) M3, ×1000 (c) M6, ×1000 (d) M9, ×1000

图 4 不同铸膜液以干/湿相转化法制备的膜在扫描电镜下观察到的膜断面结构

Fig.4 SEM micrographs of the cross section of the membranes made by dry/wet phase inversion process with the polymer solution

以认为,M0 铸膜液采用干/湿相转化法制备的膜,其表皮为有缺陷的致密层,导致膜的透气量较高而对不同气体的分离系数很低,随着铸膜液中非溶剂添加剂含量的增大,体系越来越靠近分相点,采用干/湿相转化法制膜,越易形成无缺陷致密皮层结构的膜,适用于气体分离。

表 3　干湿相转化法* 制备的膜气体渗透性能

Table 3　Gas permeation properties of the membranes made by dry/wet phase inversion*

Gas permeation property	M0	M3	M6	M9
J_{CO_2}/ $\times 10^{-6}cm^3cm^{-2}s$ cm Hg	18.41	8.75	4.71	2.97
α_{CO_2/N_2}	4.29	9.94	22.43	36.58

* Time of convective evaporation: 8s, precipitation medium: water.

其中, J_{CO_2} 为 CO_2 的透过膜的渗透速率, α_{CO_2/N_2} 为膜对 CO_2、N_2 的选择分离性能比。

4　结　论

1. 采用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR – ATR)可以较好地进行动态监测成膜蒸发过程铸膜液组成的变化。结果表明,干/湿相转化成膜的蒸发过程中,低沸点溶剂的蒸发速率比非溶剂添加剂的蒸发速率快;对流蒸发时,低沸点溶剂的蒸发速率大大加速,促使铸膜液表层发生瞬间相分离,并最终形成无缺陷致密皮层结构的膜。

2. 采用光学显微镜可以较为直观地观察湿相分离和凝胶的动态过程。凝胶前锋位移实验表明,凝胶介质的有效扩散系数 *De* 随铸膜液中非溶剂添加剂含量的增加而增大,对同一铸膜液体系,强凝胶介质比弱凝胶介质的 *De* 更高。对 PES – C/DMF/THF/CH_3OH 体系,采用湿法成膜时,以 H_2O 为凝胶介质时,膜易形成指状孔结构,而以 EtOH 为凝胶介质时,膜易形成海绵状网络孔结构。

3. 气体的渗透性能及电镜照片显示的膜断面结构表明,采用干/湿相转化成膜,用水为凝胶介质,可以获得以海绵状网络孔结构为支撑层且致密皮层无缺陷的、高渗透性能的气体分离膜。

参　考　文　献

[1] Pinnau I, *et al*. . *US Patent*, 4, 902, 422, 1990

[2] Pinnau I, Koros W J. *J. Applied Polymer Sci*. , 1991, **43**: 1491

[3] Pesek S C, Koros W J. *J. Membrane Sci*. , 1994, **88**: 1

[4] Hachisuka H, Ohara T, Ikeda K. *J. Membrane Sci*. , 1996, **116**: 265

[5] Avrillon, Rene. *US Patent* 5, 633, 039, 1997

[6] Kang, *et al*. . *US Patent* 5, 795, 920, 1998

[7] Lee, Kew – Ho, *et al*. . *US Patent* 5, 868, 975, 1999

[8] Yong Soo Kang, *et al*. . *J. Membrane Sci*. , 1991, **60**: 219

[9] van de Witte P, *et al*. . *J. Membrane Sci*. , 1996, **117**: 1

Study on the Formation Process of Asymmetric CO_2 Separation Membrane

Xiao Tonghu*, Ge Junhao, Zhou Meijuan, Shi Xiaoyu
(*Institute of Separation Membrane, Ningbo University, Ningbo* 315211)

Abstract A series asymmetric poly (ether sulfone) gas separation membranes were prepared by dry/wet phase inversion processes. The membrane formation processes include two main processes, the evaporation process was dynamically monitored with FTIR – ATR and the immersion process was dynamically photoed with optical microscope. The kinetic effect of the dry/wet phase inversion process on the morphology has been studied. It is concluded that two factors (convection evaporation and solvent/nonsolvent exchange rate) are important in controlling membrane morphology for gas separation.

Key words Dry/wet phase inversion, Formation process, Dynamically monitor, Membrane morphology

* To whom correspondence should be addressed, Email: xthci@sina.com