

# Matrimid/PPSU 共混气体分离膜的制备

沈子琦, 汪义雄, 潘俊, 汪朝晖, 崔朝亮, 汪效祖\*

(南京工业大学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京 210009)

**摘要:** Matrimid 作为目前应用于气体分离领域中最广泛的商业聚酰亚胺材料之一, 其气体分离选择性能优异, 但渗透性能有待提高。为改善其性能, 采用国产新型 Matrimid 聚酰亚胺材料成功制备出气体分离膜, 其 CO<sub>2</sub> 通量为 5.3 GPU, 选择性为 12.9。采用与 PPSU 共混方法对其进行改性, 并在此基础上进行涂覆改性, 以期进一步提高其性能。结果表明, PPSU 与 Matrimid 共混制备的分离膜的 CO<sub>2</sub> 通量增长了 241%, 达到 18.1 GPU, 选择性为 24.7, 增长了 91%; 而经 PDMS 表面涂敷后, CO<sub>2</sub> 的通量为 9.2 GPU, 较原膜增加了 73%, 其选择性上升到 38.6, 增长了 200%。因此, 涂覆后膜的整体性能得到显著提升。

**关键词:** Matrimid; 聚酰亚胺; 气体分离; 膜; 改性

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0105-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.07.022

## Preparation of Matrimid/PPSU blended gas separation membranes

SHEN Zi-qi, WANG Yi-xiong, PAN Jun, WANG Zhao-hui, CUI Zhao-liang, WANG Xiao-zu\*

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Matrimid, as a commercial polyimide material, is widely employed to prepare gas separation membranes. Although Matrimid has an excellent gas selectivity for gas separation, its permeation performance needs to be enhanced. In order to improve the overall performance, a Matrimid gas separation membrane is prepared by using China-made new-type Matrimid polyimide materials. The flux of CO<sub>2</sub> and the selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> by this membrane can reach 5.3 GPU and 12.9, respectively. To improve its permeation performance and selectivity, the membrane is firstly modified by blending with PPSU and then modified by surface coating. Due to the better mechanical strength and gas permeability, PPSU and PDMS were applied as modified materials. After blending Matrimid with PPSU, the selectivity of blended membrane increases to 24.7, almost twice that of the original one. Simultaneously, CO<sub>2</sub> flux reaches 18.1 GPU, an increase of 241%. As for PDMS coated membrane, the selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> is 38.6, representing an increase of 200% than the original membrane, and the flux of CO<sub>2</sub> is 9.2 GPU, an increase of 73%. In general, after modification, the overall performance of Matrimid polyimide membrane is improved greatly.

**Key words:** Matrimid; polyimide; gas separation; membrane; modification

CO<sub>2</sub> 作为最主要的温室气体, 受到各方面的广泛关注, 其中 CO<sub>2</sub> 的捕集逐渐成为一个重要的研究方向。气体膜分离技术作为新兴技术具有低能耗、高效率、易于操作的特点, 将其应用于 CO<sub>2</sub> 的捕集具有广阔的前景。在气体膜分离中, 由于膜的选择性分离作用, 混合气体中不同气体透过膜的速率不同, 因而可以从气体混合物中选择分离某种气体<sup>[1]</sup>。聚酰亚胺是制备气体分离膜的常用材料之一, 由聚酰亚胺材料制备的气体分离膜具有高选择性和高通量的特点。其中, Matrimid 5218 是最广泛的商业聚酰亚胺材料之一, 由其制备的气体分离膜在具备高选择性的同时, 也兼具较高的渗透通量。最近, 我国企业自主合成了一种新型的

Matrimid 聚酰亚胺, 成本远低于国外同种材料, 但是使用这种新型 Matrimid 制备出的气体分离膜的选择性和通量都低于期望值, 因此考虑使用共混及表面涂覆的方法制备气体分离膜, 以期提高其气体分离性能。聚苯砜 (PPSU) 具有良好的耐化学性、水解稳定性和优异的机械强度, 是一种广泛应用的新型膜材料<sup>[1]</sup>。同样, 现有工业聚合高分子材料及聚硅氧烷结构材料中渗透通量较高且稳定的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 在气体分离膜领域中的应用也十分广泛<sup>[2]</sup>。关于这 2 种材料, 很多研究人员都进行过相关研究, Tzu-Hsiang 和 Weng 等<sup>[3]</sup> 将 PPSU 和玻璃态聚酰亚胺 (PBNPI) 共混制备了具有高通量的气体分离膜, 与纯 PBNPI 制备的膜相比, 其通量提高了

收稿日期: 2019-09-03; 修回日期: 2020-05-11

基金项目: 国家重点研发计划高效海水预处理技术及装备开发 (2017YFC0403702)

作者简介: 沈子琦 (1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为气体分离膜制备, sqz789@163.com; 汪效祖 (1964-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为膜分离, 通讯联系人, wangxiaozu@163.com。

20 倍; Mohammad 等<sup>[4]</sup>以 PDMS 为涂覆剂制备的 PDMS/TFC-RO 复合膜,其 CO<sub>2</sub> 渗透通量能达到 120 GPU 左右,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性也有 11.9; 和小奇等<sup>[5]</sup>制备的 PSF-PDMS 复合膜的 CO<sub>2</sub> 渗透通量较原 PSF 膜增加了 2.98 倍。因此,笔者采用共混及表面涂覆的方法对 Matrimid 膜进行改性,以期提高其气体渗透性及分离选择性。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料

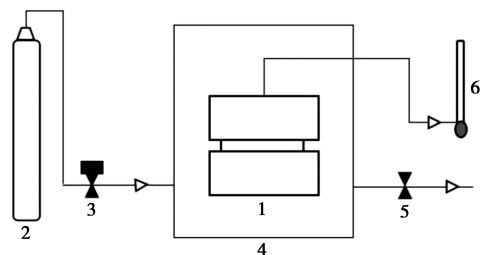
Matrimid 5218,常州阳光化工原料有限公司生产;聚苯砜(PPSU)颗粒,Solvay 中国上海分公司生产;聚二甲基硅氧烷(PDMS),A. R,美国道康宁公司生产;1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),A. R,国药集团化学试剂有限公司生产;1,4-二氧六环,A. R,上海凌峰化学试剂股份有限公司生产;环己烷,A. R,阿拉丁化学试剂有限公司生产。

### 1.2 气体分离膜制备与 PDMS 涂覆

采用干-湿相转化法(L-S 法)制备气体分离膜,并考察了溶剂组成对气体分离膜性能的影响。其中,NMP 的沸点为 203℃,为非挥发性高沸点溶剂;1,4-二氧六环的沸点为 101℃,为低沸点溶剂<sup>[6]</sup>,配置了不同双溶剂浓度比(1:3、1:1、3:1)的铸膜液。之后按照一定质量比将 PPSU 材料与 Matrimid 共混,在一定温度下配置成不同浓度的均相铸膜液(1:0、1:3、1:1、3:1、0:1),静置脱泡,在室温下采用流延法制膜。而在 PDMS 表面涂覆改性中,以环己烷为溶剂,分别配置 PDMS 质量分数分别为 2%、4%、6%、8%的涂覆液,涂覆时间为 30 min,热交联温度为 80℃,交联时间为 24 h。

### 1.3 实验仪器和测试方法

气体分离膜测试在实验室自制的测试装置中进行,其结构如图 1 所示。



1—膜池;2—气体钢瓶;3—减压阀;4—恒温干燥箱;  
5—截止阀;6—皂泡流量计

图 1 气体分离膜测试装置示意图

气体分离膜渗透通量计算式为:

$$(P/L) = Q/(A\Delta p) \quad (1)$$

式中: $P$ 是指膜的渗透系数, $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-2}\text{s cmHg}^{-1}$ ; $L$ 为膜厚, $\text{cm}$ ; $Q$ 为标准温度、压力下气体透过膜的体积流量, $\text{cm}^3/\text{s}$ ; $\Delta p$ 为测试时膜原料侧和渗透侧的压差, $\text{cm Hg}$ ; $A$ 为测试的气体分离膜的面积, $\text{cm}^2$ 。

其中,气体渗透通量的单位是 GPU,  $\text{GPU} = 10^{-6} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}^{-2}\text{s cmHg}^{-1}$ 。

气体分离膜选择性  $\alpha$  分为理想选择性和实际选择性,其测试和计算方法不同。本实验中采用理想选择性,计算理想选择性的目的是对膜实际选择性进行估算,如计算  $i, j$  2 种气体透过膜的理想选择性,只要将 2 种气体透过同一张膜所测的通量相除即可,计算式为:

$$\alpha = (P/L)_i / (P/L)_j \quad (2)$$

拉伸强度和断裂伸长率使用日本岛津 AG-10KNA 型电子拉力器进行测试。拉伸强度的计算式为:

$$P = F/(a \cdot d) \quad (3)$$

式中: $P$ 为拉伸强度,MPa; $F$ 为膜断裂过程中的最大应力,N; $a$ 和  $d$ 分别为测试所用膜的宽度和厚度,mm。

断裂伸长率的计算式为:

$$\varepsilon = (L - L_0)/L_0 \quad (4)$$

式中: $\varepsilon$ 为断裂伸长率,%; $L_0$ 和  $L$ 分别为测试所用膜的原长和断裂长度,mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铸膜液溶剂组成对膜性能的影响

铸膜液溶剂组成对气体分离膜性能的影响分别如表 1~表 3 所示。由表 1 中可以看出,N<sub>2</sub> 的通量随 NMP 质量分数的增加而增加;CO<sub>2</sub> 的通量随 NMP 质量分数的增加先增大后减小;CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性随 NMP 质量分数的增加而减小。此外,由表 2 中可以看出,气体分离膜的拉伸强度和断裂伸长率均随 NMP 质量分数的增加先减小后增大。主要原因是:首先,NMP 是高沸点溶剂,而 1,4-二氧六环是低沸点溶剂。在气体分离膜制备过程中,相同的空气停留时间,相较于高沸点溶剂,低沸点溶剂蒸发量大,导致气体分离膜的皮层厚度减小。膜的皮层是气体分离膜中最致密紧凑的部分,且机械强度高,其厚度直接影响膜的气体渗透性。因此,皮层厚度减小,膜的气体渗透通量增大,拉伸强度和断裂伸长

率则会减小。由表3中气体分离膜整体厚度数据可知,膜厚随NMP质量分数的增加而增大,从而使膜的拉伸强度和断裂伸长率也随之增加。此时 $\text{CO}_2$ 渗透通量有所下降,而 $\text{N}_2$ 通量原本就比较小,所以对膜厚变化不敏感。所以,在NMP和1,4-二氧六环的质量分数的比为1:3时,气体分离膜的膜分离性能最优,机械性能最好,此时, $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 选择性为 $(24.65 \pm 0.89)$ , $\text{CO}_2$ 通量为 $(18.09 \pm 2.37)$  GPU, $\text{N}_2$ 通量为 $(0.73 \pm 0.14)$  GPU;拉伸强度为 $(21.23 \pm 1.94)$  MPa,断裂伸长率为 $(33.93 \pm 8.96)\%$ 。

表1 溶剂组成对气体分离膜 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 通量和选择性的影响

NMP 质量分数/%	$\text{CO}_2$ 通量/GPU	$\text{N}_2$ 通量/GPU	$\text{CO}_2/\text{N}_2$ 选择性
25	$18.08 \pm 2.37$	$0.73 \pm 0.24$	$24.65 \pm 1.89$
50	$22.16 \pm 2.65$	$1.91 \pm 0.77$	$12.51 \pm 3.40$
75	$18.99 \pm 2.45$	$2.41 \pm 0.63$	$8.19 \pm 2.24$

表2 溶剂组成对机械性能的影响

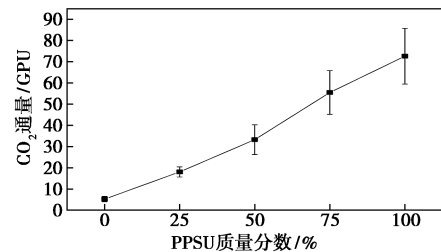
NMP 质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
25	$21.23 \pm 1.94$	$33.93 \pm 8.96$
50	$16.21 \pm 1.50$	$22.23 \pm 5.84$
75	$18.21 \pm 2.11$	$29.10 \pm 6.88$

表3 溶剂组成对气体分离膜厚度的影响

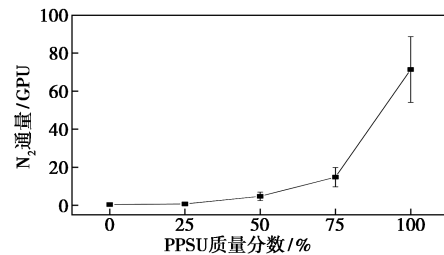
$w(\text{NMP}) : w(1,4\text{-二氧六环})$	1:3	1:1	3:1
膜厚/mm	0.018	0.023	0.031

## 2.2 铸膜液聚合物组成对膜性能的影响

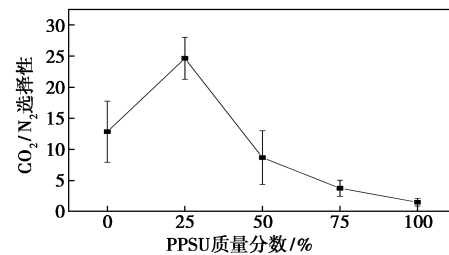
聚合物组成对 $\text{CO}_2$ 通量、 $\text{N}_2$ 通量及其选择性影响如图2所示。由图2中可以看出, $\text{CO}_2$ 和 $\text{N}_2$ 的通量随PPSU质量分数的增加而增大,其中 $\text{CO}_2$ 的通量随PPSU质量分数的增加而线性增大, $\text{N}_2$ 的通量随PPSU质量分数的增加先缓慢升高后迅速增长。因此, $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 选择性呈现先增大后减小的趋势。其中,在PPSU质量分数为25%时,膜分离性能最好。推断在相分离过程中,由于PPSU的加入会导致Matrimid的结晶度发生变化,并且其结晶度会随着PPSU质量分数的增加而降低,最终引起膜的自由体积分数增大,从而使得膜的渗透通量增加,而当PPSU质量分数过大时,膜的分离性能会丧失<sup>[4]</sup>。此外,由于 $\text{CO}_2$ 的分子动力学直径小于 $\text{N}_2$ ,所以在低PPSU质量分数时 $\text{CO}_2$ 渗透通量增加更为明显。



(a) 聚合物组成对气体分离膜 $\text{CO}_2$ 通量的影响



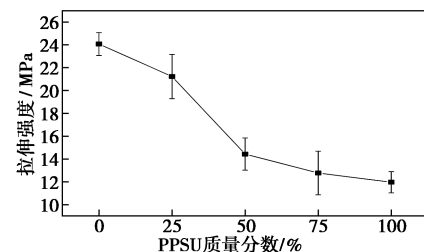
(b) 聚合物组成对气体分离膜 $\text{N}_2$ 通量的影响



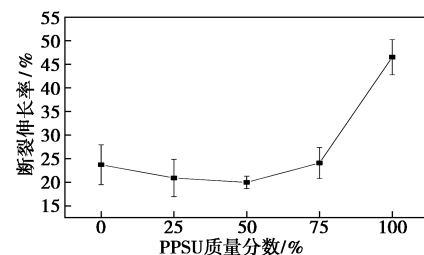
(c) 聚合物组成对气体分离膜选择性的影响

图2 聚合物组成对 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 通量及其选择性的影响

PPSU质量分数对膜拉伸强度和断裂伸长率的影响如图3所示。由图3可知,气体分离膜的拉伸



(a) 气体分离膜拉伸强度的影响



(b) 对气体分离膜断裂伸长率的影响

图3 PPSU质量分数对气体分离膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

强度随 PPSU 质量分数的增加而减小,而断裂伸长率随 PPSU 质量分数的增加先缓慢减小后大幅增大。气体分离膜拉伸强度减小是由于 Matrimid 作为一种玻璃态聚合物材料,拉伸强度大,断裂伸长率低,而 PPSU 属于橡胶态物质,拉伸强度小,断裂伸长率低。因此 PPSU 与 Matrimid 共混后会导致气体分离膜拉伸强度降低。同时由于 2 种聚合物共混引起聚合物分子链之间间距增大,导致共混膜的断裂伸长率减小。在这两个因素共同作用下,气体分离膜的断裂伸长率呈现先减小后增大的趋势。

### 2.3 PDMS 涂覆改性

气体分离膜的  $\text{CO}_2$  通量、 $\text{N}_2$  通量和  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性随涂覆溶液 PDMS 质量分数的变化情况如图 4 所示。由图 4 可知,气体分离膜  $\text{CO}_2$  的通量和  $\text{N}_2$  的通量随 PDMS 质量分数的增加而减小,并且在 PDMS 质量分数为 4% 时,膜分离性能达到最佳。这是由于涂覆溶液质量分数的升高,使得聚合物在膜

表面的链段堆砌变得紧密,从而导致膜厚度增加,增加了气体的传质阻力,降低了气体渗透量<sup>[8]</sup>。而较  $\text{N}_2$  而言, $\text{CO}_2$  通量减小的速率较为平缓,这是由  $\text{N}_2$  的分子动力学直径大于  $\text{CO}_2$  而造成的。因此, $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性会呈现先增大的趋势。但随着涂覆液质量分数的持续增加,膜的渗透性能不断降低,以致  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性降低。

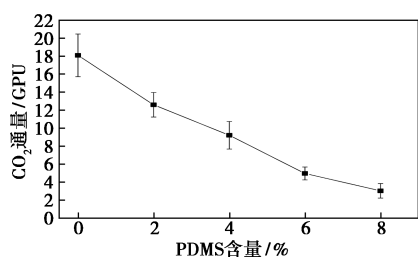
### 3 结论

(1) 将国产新型 Matrimid 聚酰亚胺材料与 PPSU 共混,成功制备出气体分离膜,在 Matrimid 和 PPSU 质量分数比为 3:1 时,所得的膜性能最好;与纯 Matrimid 膜相比,其选择性提高了 91%, $\text{CO}_2$  通量提高了 241%。

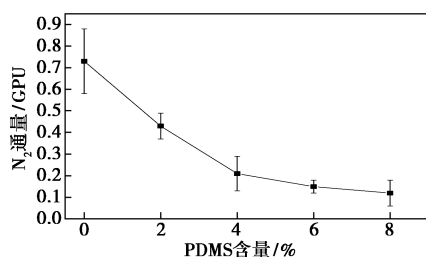
(2) 在 Matrimid/PPSU 共混膜的基础上对其涂覆改性,当涂覆液 PDMS 质量分数为 4% 时,所得的膜性能最优,相对于纯 Matrimid 膜来说, $\text{CO}_2$  的通量仅增加了 73%,但选择性却增长了 200%。

### 参考文献

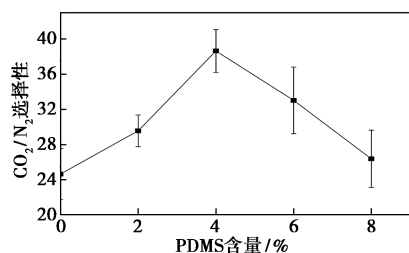
- [1] Feng Y, Han G, Zhang L, *et al.* Rheology and phase inversion behavior of polyphenylenesulfone (PPSU) and sulfonated PPSU for membrane formation[J]. *Polymer*, 2016, 99: 72-82.
- [2] Nour M, Berean K, Griffin M J, *et al.* Nanocomposite carbon-PDMS membranes for gas separation [J]. *Sensors and Actuators: B Chemical*, 2012, 161(1): 982-988.
- [3] Weng T H, Tseng H H, Wey M Y. Preparation and characterization of PPSU/PBNPI blend membrane for hydrogen separation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(15): 4178-4182.
- [4] Moradi M R, Chenar M P, Noie S H, *et al.* PDMS coating of used TFC-RO membranes for  $\text{O}_2/\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  gas separation applications[J]. *Polymer Testing*, 2017, 63: 101-109.
- [5] 和小奇,朱腾阳,王淑敏,等.含 PDMS 聚砜膜的制备及其对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(9): 97-100.
- [6] 石川,刘潇,汪效祖,等.共溶剂对聚酰亚胺气体分离膜结构与性能的影响研究[J]. *化工新型材料*, 2016, (5): 166-168.
- [7] Chung T S, Guo W F, Liu Y. Enhanced matrimid membranes for pervaporation by homogenous blends with polybenzimidazole (PBI) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 271(1-2): 221-231.
- [8] Liu S, Liu G, Wei W, *et al.* Ceramic supported PDMS and PEGDA composite membranes for  $\text{CO}_2$  separation [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, 21(4): 348-356. ■



(a) 涂覆液质量分数对气体分离膜  $\text{CO}_2$  通量的影响



(b) 涂覆液质量分数对气体分离膜  $\text{N}_2$  通量的影响



(c) 涂覆液质量分数对气体分离膜选择性的影响

图4 气体分离膜  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  通量和选择性随涂覆溶液 PDMS 质量分数的变化情况