

PPE SK 纺丝液相分离行为与气体分离膜 结构性能的关系*

富海涛 杨大令 张守海 杨永强 蹇锡高**

(大连理工大学高分子材料系 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012)

摘 要 以含二氮杂萘酮结构的聚芳醚砜酮(PPE SK)为制膜材料纺制了中空纤维气体分离膜,通过浊点滴定和线性浊点关联式(LCP 关系式)计算,对 PPE SK 三元纺丝液体系的相分离行为进行了研究,得到了 PPE SK 三元纺丝液体系相图的相平衡曲线,并由 PPE SK/*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)/ γ -丁内酯(GBL)和 PPE SK/DMAc/丙酸(PA)体系相分离数据计算了 PPE SK 的 θ 溶剂中 GBL 和 PA 与 DMAc 的比例.结果表明,在 PPE SK/DMAc/PA 和 PPE SK/DMAc/H₂O 体系中,浊点滴定实验得到的相平衡曲线与依据 LCP 关系式计算得到的相平衡曲线吻合.体系热力学性质稳定的纺丝液体系易于制备出结构致密、选择性高的中空纤维气体分离膜.非溶剂添加剂(NSA)/DMAc 混合溶剂的 θ 组成对膜性能有至关重要的影响,NSA/DMAc 高于 θ 组成时,膜性能发生突变,NSA/DMAc 低于 θ 组成时,制得的膜性能良好.力学性能测试表明 PPE SK 中空纤维膜具有良好的机械强度.

关键词 聚芳醚砜酮,相平衡曲线,中空纤维气体分离膜,结构与性能

膜法气体分离技术和深冷、变压吸附法等传统方法相比,具有设备简单、操作方便、安全、启动快、规模灵活、无环境污染等特点.目前,绝大多数气体分离膜都是以聚合物为膜材料用相转化法制成的.在相转化法制膜过程中,聚合物/非溶剂添加剂/溶剂是常见的体系,其热力学性质是相转化法制膜过程中一个非常重要的因素,它与最终的膜性能与结构有着非常密切的关系.研究高分子溶液的经典理论是 Flory-Huggins 溶液理论,Tompas 将其应用于处理聚合物溶液三元体系,从而衍生出许多计算聚合物溶液三元体系相图相平衡曲线的经验公式.其中比较适合描述聚合物纺丝液体

系的是 Boom^[1]等提出的线性浊点关联式(LCP 关系式).本文所研究的体系是含二氮杂萘酮结构的聚芳醚砜酮(PPE SK,结构式如图 1 所示)三元纺丝液体系.PPE SK 是由本课题组自行开发研制的一种耐高温特种聚合物(玻璃化转变温度为 263 ~ 305 °C)^[2,3],在耐高温分离领域体现出广阔的应用前景^[4~7].本文将 LCP 关系式用于研究 PPE SK/*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)/非溶剂添加剂(NSA)体系相分离行为,并研究了相分离行为对中空纤维气体分离膜结构与性能的影响,制备出了耐热性能、机械性能良好的中空纤维气体分离膜.

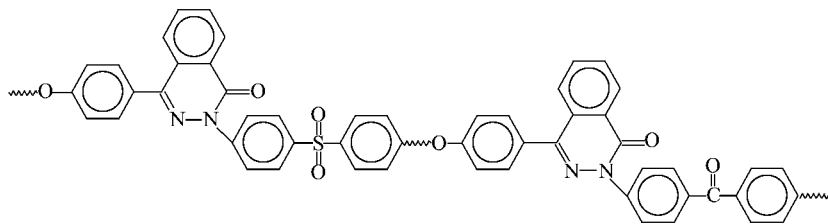


Fig. 1 Structure of PPE SK

1 实验部分

1.1 原料与设备

含二氮杂萘酮结构聚芳醚砜酮(PPE SK),特

性黏数 $\eta = 0.68$ (测试溶剂为氯仿),大连宝力摩新材料股份有限公司; γ -丁内酯 (GBL)、丙酸 (PA)、DMAc 均为市售分析纯试剂,硅橡胶为美国 S-184;用作添加剂的水为去离子水,纺丝过程中

* 2006-07-14 收稿,2006-09-02 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2003CB615700)、国家“863”计划(项目号 2003AA33G030)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: jian4616@dl.cn

的凝胶用水及洗涤用水均为经过精密过滤的自来水. 791 型磁力加热搅拌器, 江苏江阴科研器械厂; 501 型超级恒温器, 上海市实验仪器厂; 扫描电子显微镜, 美国 Oxford JEOL JSM-5600LV; 中国台湾 HT2010 电子万能实验机.

1.2 PPESK/NSA/DMAc 体系相平衡曲线的测定
分别配置一系列不同浓度的 PPESK/DMAc 溶液, 采用浊点滴定法^[8] 分别测出相分离时 PPESK/NSA/DMAc 三组份的质量百分含量, 在三角形坐标中绘制出相平衡曲线.

1.3 中空纤维膜的制备
利用自制中空纤维纺丝装置纺制不对称中空纤维膜. 在压力作用下使纺丝液从喷头挤出, 经过一定空气间隙后, 纺丝液进入外凝胶浴中成膜. 待膜进行溶剂交换后, 将膜装入铝制封头中, 浇铸环氧树脂制成小型膜组件, 进行涂层及膜性能评价. 涂层采用浸涂法, 即把膜组件浸入装有硅橡胶涂敷液的涂层装置中, 浸润一定时间后取出对其进行热处理以使硅橡胶固化完全. 表 1 列出了中空纤维膜的纺制条件.

Table 1 Experimental parameters of spinning hollow fiber membrane			
Spinning solution composition	PPESK/ DMAc/GBL	PPESK/ DMAc/PA	PPESK/ DMAc/Water
Dope flow rate (mL·min ⁻¹)	11.7	11.7	11.7
Bore fluid flow rate (mL·min ⁻¹)	7.3	7.3	7.3
External coagulant temperature (°C)	10.4	9.8	10.9
Bore fluid temperature (°C)	15.0	14.8	15.0
Air gap distance (mm)	110.0	110.0	110.0
Room temperature (°C)	14.5	14.8	15.5
Relative humidity (%)	55.5	54.6	51.6

1.4 中空纤维膜气体分离性能评价
在 60℃ 下用纯 O₂、纯 N₂ 分别测定试验膜器的
的气体渗透率:

$$J = Q/(\Delta P \times A) \tag{1-1}$$

式中 J 指气体渗透率 (cm³·cm⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹); Q 为
标准状况下气体的体积流量 (cm³/s); ΔP 为渗透
压差 (Pa); A 为膜面积 (cm²). 则理想选择性为:

$$\alpha_{O_2/N_2} = J_{O_2}/J_{N_2} \tag{1-2}$$

1.5 膜断面结构观察
膜经逐级脱水后自然风干, 在液氮中冷冻脆
断, 经喷金后在扫描电镜下观察膜结构.

1.6 PPESK 中空纤维膜的机械性能
根据 ASTM 测试方法, 每种分离膜测试 5 个
样品, 取其平均值.

2 结果与讨论

2.1 LCP 关系式用于 PPESK/DMAc/NSA 体系
相分离行为研究

聚合物/非溶剂添加剂/溶剂体系相图的相平
衡曲线可由计算得到^[9,10]. 但是, 根据 Flory-
Huggins 溶液理论计算三元纺丝液体系的相平衡
曲线是非常复杂、繁琐的. 因此, 许多学者提出了
经验或半经验公式来计算三元体系的相平衡曲
线. 其中比较适合描述聚合物纺丝液体系的是
Boom 等提出的线性浊点关联式 (LCP 关系式)^[1]:

$$\ln \frac{\phi_1}{\phi_3} = b \ln \frac{\phi_2}{\phi_3} + a \tag{2-1}$$

式中 a 、 b 为常数, ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 分别为相分离时非
溶剂、溶剂和聚合物的质量分数. 这一关系式有如
下限制条件, (1) 聚合物与非溶剂的亲合性要差;
(2) 聚合物与溶剂, 非溶剂与溶剂之间都要完全互
溶; (3) 只可描述液-液相分离导致的相转化. 通过
这一公式, 在少数几个实验点的基础上, 得到 a
与 b 的值, 就可以得到所有浊点的位置, 从而得到
三元聚合物溶液体系的相平衡曲线.

由浊点滴定实验得到了不同体系中几组相分
离时 ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 的值, 将 $\ln(\phi_1/\phi_3)$ 对 $\ln(\phi_2/\phi_3)$
作图, 其结果如图 2 所示. 对图中散点的线性拟合
结果如表 2 所示, 正如 LCP 关系式所示, 这些散点
具有非常好的线性相关性, 其相关性系数 R 均在
0.99 以上, 并且, 从线性拟合的结果可以得到 LCP
关系式中的截距 a 和斜率 b 的值, 这样, 就可以从
LCP 关系式计算出各体系相图的相平衡曲线. 如
图 3 所示, 对于 PPESK/DMAc/H₂O 体系和 PPESK/
DMAc/PA 体系, 其相图相平衡曲线的实验点与
LCP 关系式的计算值相符合. 但对于 PPESK/
DMAc/GBL 体系, 虽然几个实验点可以依照 LCP
关系式作图得到直线, 从而得到 PPESK/DMAc/
GBL 体系的 LCP 关系式, 但是, 在利用这一关系
式推算整个相平衡曲线时, 实验值与计算值出现
了较大的偏差, 这主要是由于相对于 H₂O 和 PA,
PPESK 与 GBL 的亲合性较强, PPESK 在 GBL 中有
非常微弱的溶解, 这就违背了 LCP 关系式的限制
条件, 因此 LCP 关系式已经不再适用于描述该体
系的浊点组成了. 这也说明, 虽然有些体系的实验
点可以依照 LCP 关系式作图而得到该体系的 LCP
关系式, 但并不一定 LCP 关系式计算出的整个相
平衡曲线就会与实验点相符, 因为还存在其它条

件的限制.

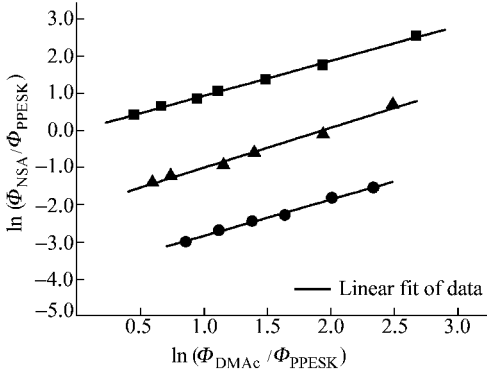


Fig. 2 LCP relationship of PPESK/DMAc/NSA(non-sovent additive) system
■ GBL as NSA ; ▲ PA as NSA ; ● H₂O as NSA

Table 2 LCP fitting results for cloud point data of PPESK/DMAc/NSA system

NSA	Intercept <i>a</i>	Slope <i>b</i>	Correlation coefficient <i>R</i>
GBL	-0.4852	0.9433	0.9986
PA	-2.6254	1.0754	0.9936
H ₂ O	-4.3219	0.9811	0.9972

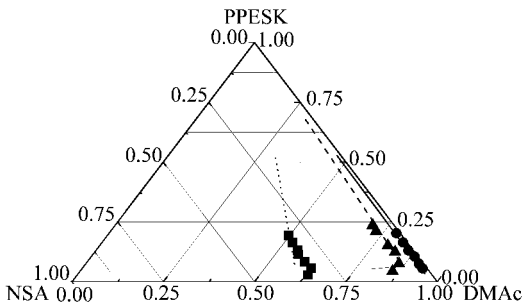


Fig. 3 Calculated binodal lines of PPESK/DMAc/NSA system
■ Experimental cloud point for GBL ; Calculated for GBL ;
▲ Experimental cloud point for PA ; - - - Calculated for PA ;
● Experimental cloud point for H₂O ; ——— Calculated for H₂O

2.2 NSA/DMAc 混合溶剂的 θ 组成

除了相平衡曲线,非溶剂添加剂/溶剂混合溶剂的 θ 组成也是表明聚合物溶液状态的重要信息.接近相平衡曲线的非溶剂添加剂浓度并不适宜中空纤维膜的制备,因此,虽然相平衡曲线描述了聚合物溶液体系相分离时非溶剂添加剂的临界含量,但它并不能作为制膜时非溶剂添加剂用量的界限. Guiver 等报道了聚砜/溶剂/水体系中溶剂/水混合溶剂成为聚砜的 θ 溶剂时水的含量^[8,11],在此条件下聚砜处于无扰状态,苏仪等报道了含二氮杂萘酮结构的共聚砜三元铸膜液体系中非溶剂添加剂/*N*-甲基吡咯烷酮混合溶剂的 θ

组成^[12]. Guiver 和苏仪等确定非溶剂添加剂/溶剂混合溶剂 θ 组成的方法均沿用了 Elias 报道的方法^[13],本文也采用同样的方法,即以在相分离时的非溶剂添加剂的体积分数(φ_{NSA})对相分离时聚合物体积分数的对数($\ln \varphi_{\text{P}}$)做图,将所得的折线从转折点延长至 $\ln \varphi_{\text{P}} = 0$ 处,此时的截距即为混合溶剂的 θ 组成.通常,用这种方法作图,所得图线将是折线,如图 4 中 PPESK/DMAc/GBL 体系所得的图线所示.这也与文献中的论述相一致^[8].图 4 中 PPESK/DMAc/PA 体系所得的图线是直线,这是因为聚合物溶液体系不同,图线中折点出现的位置将会有所变化^[8,12].本文中对 PPESK/DMAc/PA 体系浊点滴定的聚合物含量范围是 3 wt% 至 25 wt%,进一步提高聚合物含量,浊点滴定将难以进行.据 Guiver 等报道^[8],聚合物溶液体系所得的折线的折点出现范围是聚合物含量 5 wt% 以上,那么,依据图 4 中的直线,PPESK/DMAc/PA 体系所得图线的折点将会出现在聚合物含量 25 wt% 以上范围内,因此可以依据聚合物含量范围 3 wt% 至 25 wt% 的浊点滴定数据来确定 PPESK/DMAc/PA 体系中 PA/DMAc 混合溶剂的 θ 组成.

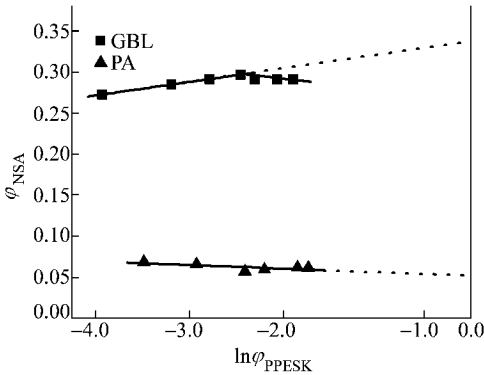


Fig. 4 φ_{NSA} versus $\ln \varphi_{\text{PPESK}}$ at polymer precipitation point

如图 4 所示,GBL 为添加剂时,将所得的折线从折点延长至 $\ln \varphi_{\text{PPESK}}$ 为 0 处,此时的截距即为混合溶剂的 θ 组成,即 GBL 与 DMAc 的体积比为 0.3373/0.6627.依据上述相平衡曲线及 θ 组成数据可知,在 PPESK 的质量含量为 25% 时,纺丝液中 GBL 的最大质量含量约为 31.6%, θ 溶液中 GBL 的质量含量约为 28.4%.用同样的方法也可计算得到,PPESK 的质量含量为 25% 时,纺丝液中 PA 的最大质量含量约为 5.0%, θ 溶液中 PA 的质量含量约为 4.0%. θ 组成中非溶剂添加剂含量才是真正的制膜非溶剂添加剂用量的界限,其

对膜性能的影响将在下一节介绍.

2.3 PPESK 溶液体系相分离行为与膜结构性能关系

为了下文叙述方便,引入邻近比 α 来表示纺丝液中非溶剂添加剂含量的多少,也就是纺丝液组成靠近相平衡曲线的程度.邻近比 α 的定义为^[14]:

$$\alpha = \frac{W_{\text{NSA}}/W_{\text{solv}}}{W_{\text{NSA,cp}}/W_{\text{solv,cp}}}$$

(2-2)

式中 W_{NSA} 和 W_{solv} 分别为纺丝液中非溶剂添加剂和溶剂的质量, $W_{\text{NSA,cp}}$ 和 $W_{\text{solv,cp}}$ 分别为相分离时非溶剂添加剂和溶剂的质量.

采用含不同非溶剂添加剂但添加剂邻近比和聚合物含量相同的纺丝液进行中空纤维膜的制备,不同添加剂种类对膜性能的影响如表 3 所示.如图 3 所示,PPESK/DMAc/H₂O 体系的相平衡曲线距离 PPESK-DMAc 线最近,少量的非溶剂添加剂即可使体系发生相分离,非溶剂添加剂与聚合物相互作用很强,即体系的热力学稳定性最差.而 PPESK/DMAc/GBL 体系的相平衡曲线距离 PPESK-DMAc 线最远,非溶剂添加剂与聚合物相互作用

较弱,溶液的热力学稳定性最高.如表 3 所示,以热力学稳定性较差的 PPESK/DMAc/H₂O 体系制备的中空纤维气体分离膜,其气体渗透率大,选择性低.而以热力学稳定性好的 PPESK/DMAc/GBL 体系制备的中空纤维膜性能明显提高;PPESK/DMAc/PA 体系制得的膜性能介于两者之间.图 5 是各体系制备的膜的形貌. PPESK/DMAc/GBL 体系热力学稳定性最高,制得的膜指状孔的分布比较稀疏,膜皮层较致密.而用 PPESK/DMAc/H₂O 体系制得的膜指状孔的分布紧密,膜皮层不够致密.

Table 3 Effect of non-solvent additives on membrane performance

NSA	GBL	PA	H ₂ O
Before coating			
J_{oxygen}	5.2×10^{-7}	7.6×10^{-7}	1.4×10^{-6}
J_{nitrogen}	5.2×10^{-7}	8.1×10^{-7}	1.5×10^{-6}
$\alpha_{\text{oxygen/nitrogen}}$	1.0	0.9	0.9
After coating ^a			
J_{oxygen}	3.8×10^{-9}	8.4×10^{-9}	3.3×10^{-8}
J_{nitrogen}	9.8×10^{-10}	3.2×10^{-9}	1.6×10^{-8}
$\alpha_{\text{oxygen/nitrogen}}$	3.9	2.6	2.1

^a Test temperature : 60℃

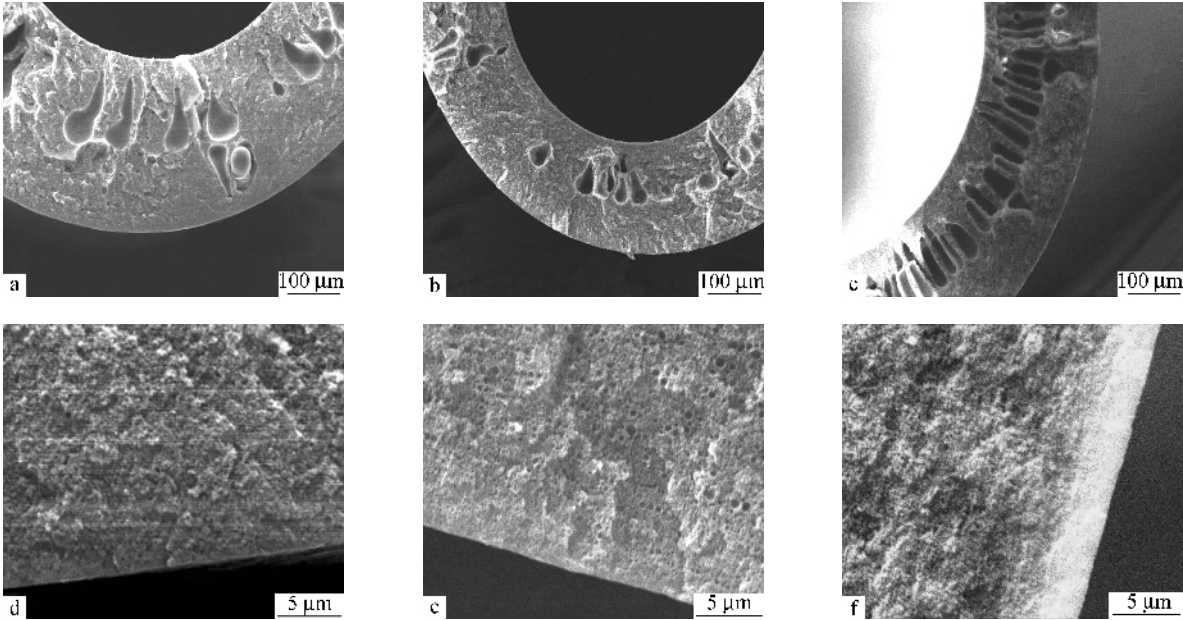


Fig. 5 SEM images of membrane cross section (from left to right :GBL,PA,water as NSA respectively)

NSA 含量对膜性能的影响如图 6 和图 7 所示.如图 6 所示,GBL 的质量含量低于 28 wt%,即低于 θ 组成中 GBL 的含量时,膜性能良好;当纺丝液中 GBL 的质量含量为 30 wt%,超过混合溶剂 θ 组成中 GBL 的含量时,膜性能显著下降.对于以

PA 为添加剂的体系,也有类似的结果.如图 7 所示,当 PA 的质量含量低于 4.0 wt%,即低于 θ 组成中 PA 的含量时,膜性能良好;当纺丝液中 PA 的质量含量为 4.2 wt%,超过混合溶剂 θ 组成中 PA 的含量时,膜性能发生突变.图 8 是 PPESK/

DMAc/GBL 体系,不同 GBL 含量下制备的膜的外表面形貌.如图 8 所示,当非溶剂添加剂含量超过 θ 组成含量后,PPESK 分子在溶液中发生卷曲,分子间隙增大,这就导致较大的微孔和缺陷的形成,皮层致密程度降低,使膜的选择性显著下降.因

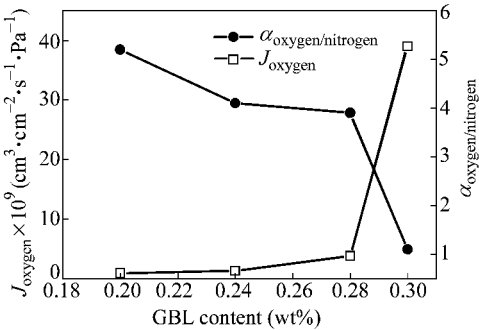


Fig. 6 Effect of GBL content on membrane performance
Test temperature : 60℃ ; After coating

此,正如 2.2 中所提及的, θ 组成中非溶剂添加剂含量才是真正的制膜非溶剂添加剂用量的界限, NSA 含量超过 θ 组成含量时,虽然体系还没有相分离现象发生,可以成膜,但膜性能已经发生突变,不利于实际应用.

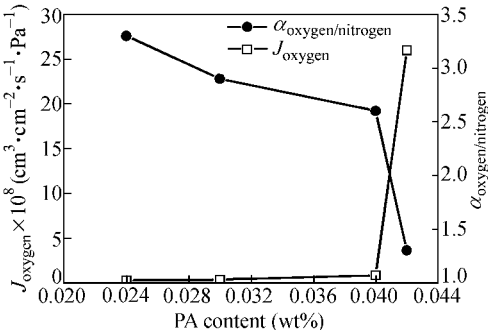


Fig. 7 Effect of PA content on membrane performance
Test temperature : 60℃ ; After coating

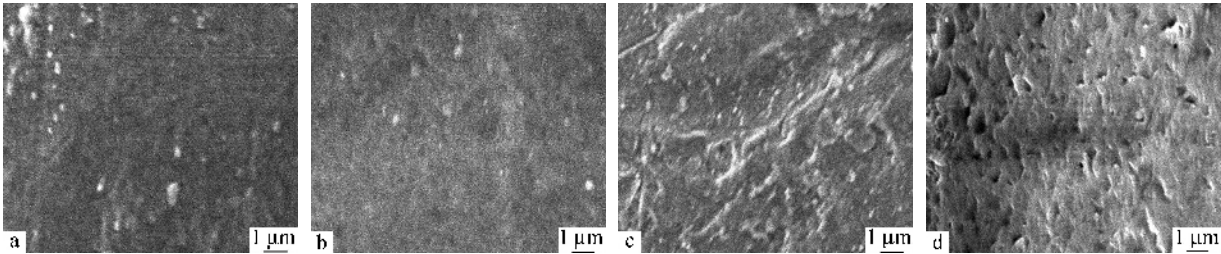


Fig. 8 SEM images of outer surfaces of membranes made from PPESK/DMAc/GBL system
GBL content : a) 20 wt% ; b) 24 wt% ; c) 28 wt% ; d) 30 wt%

2.4 PPESK 中空纤维膜的机械性能

采用含不同非溶剂添加剂但添加剂邻近比和聚合物含量相同的纺丝液进行中空纤维膜的制备,不同体系制得膜的机械性能表 4 所示.由表 4

Spinning solution composition	PPESK/ DMAc/GBL	PPESK/ DMAc/PA	PPESK/ DMAc/water
Tensile strength at break (MPa)	12.91	10.84	7.50
Elongation at break (%)	5.65	2.28	2.32
Young 's modulus (MPa)	1040.3	1119.6	742.2

中的数据可见,这几种中空纤维膜的断裂强度高 达 7.50 至 12.91 MPa,说明膜具有良好的机械强度,这主要是由 PPESK 膜材料的分子结构决定的.如图 1 所示,分子中众多的芳环结构赋予了 PPESK 分子链很高的刚性,从而使膜具有良好的机械性能.如扫描电镜照片所示,以水为添加剂制得的膜,含有较多的指状孔,因此其拉伸强度最低.如前所述,以 GBL 为添加剂制得的膜较以 PA 为添加剂制得的膜更加致密,因此以 GBL 为添加剂制得的膜的机械强度最佳.

REFERENCES

1 Boom R M, van den Boomgaard Th, van den Berg J W A, Smolders C A. Polymer, 1993, 34(11) 2348 ~ 2356
2 Jian Xigao(蹇锡高), Chen Ping(陈平), Liao Gongxiong(廖功雄), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Wang Jinyan(王锦燕). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4) 469 ~ 475
3 Zhang Shouhai(张守海), Yang Daling(杨大令), Jian Xigao(蹇锡高). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2002, 23(12) 2382 ~ 2385
4 Jian Xigao(蹇锡高), Zhu Xiuling(朱秀玲), Chen Lianzhou(陈连周). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(11) 1932 ~

1935

5 Dai Y, Jian X G, Liu X M, Guiver M D. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79 :1685 ~ 1692

6 Zhang S H, Jian X G, Dai Y. *J Membr Sci*, 2005, 246 :121 ~ 126

7 Yang Yongqiang(杨永强), Yang Daling(杨大令), Zhang Shouhai(张守海), Fu Haitao(富海涛), Jian Xigao(蹇锡高). *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2005, 25 :44 ~ 47

8 Lau W W Y, Guiver M D, Matsuura T. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42 :3215 ~ 3221

9 Baik K J, Kim J Y, Lee H K, Kim S C. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74 :2113 ~ 2123

10 Yu Sanchuan(俞三传), Gao Congjie(高从堦). *Membrane Science and Technology(膜科学与技术)*, 2000, 20 :36 ~ 41

11 Lau W W Y, Guiver M D, Matsuura T. *J Membr Sci*, 1991, 59 :219 ~ 227

12 Su Yi(苏仪), Jian Xigao(蹇锡高), Yang Daling(杨大令), Li Dongmei(李冬梅). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (6) :866 ~ 870

13 Elias H G. *Macromol. Chem*, 1961, 50 :1 ~ 19

14 He Tao(何涛), Jiang Chengzhang(江成璋). *Membrane Science and Technology(膜科学与技术)*, 1998, 18 :43 ~ 48

RELATIONSHIP BETWEEN THE PHASE SEPARATION OF PPESK
SPINNING SOLUTION AND THE STRUCTURE AND
PERFORMANCE OF MEMBRANE FOR GAS SEPARATION

FU Haitao, YANG Daling, ZHANG Shouhai, YANG Yongqiang, JIAN Xigao
(Department of Polymer Material & Science, Dalian University of Technology,
Liaoning High Performance Resin Engineering Research Center, Dalian 116012)

Abstract Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) hollow fiber membrane for gas separation was prepared by dry/wet phase inversion technique in water. The cloud point titration method and the calculation based on linearized cloud point (LCP) curve correlation were employed in the research of the phase separation of PPESK ternary spinning solution. In the PPESK/*N,N*-dimethylacetamide (DMAc)/gamma-butyrolactone (GBL) and PPESK/DMAc/propionic acid (PA) systems, the theta composition of nonsolvent additive (NSA)/DMAc solvent mixture was determined according to Elias's method. The results showed that the experimental cloud points and the calculated binodal lines based on LCP had a good agreement in the systems of PPESK/DMAc/PA and PPESK/DMAc/water. From the thermodynamics stability of spinning solution and the final performance of hollow fiber membrane, conclusion could be drawn that higher the thermodynamics stability of spinning solution was, higher the gas selectivity of ultimate membrane was. The theta composition of NSA/DMAc solvent mixture played a very important role in the membrane forming. When the NSA content of spinning solution was lower than its content at theta composition, the performance of membrane was excellent, but when the NSA content was higher than the theta composition, the performance of membrane dropped sharply. The PPESK hollow fiber membranes had fine mechanical properties.

Key words Poly(phthalazinone ether sulfone ketone), Binodal, Hollow fiber membrane for gas separation, Structure and performance