



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105032216 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510456555. 1

(22) 申请日 2015. 07. 29

(71) 申请人 南京工业大学

地址 211816 江苏省南京市浦口区浦珠南路  
30 号

(72) 发明人 潘宜昌 向龙 王重庆

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任  
公司 32218

代理人 徐冬涛 袁正英

(51) Int. Cl.

B01D 71/56(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

B01D 53/22(2006. 01)

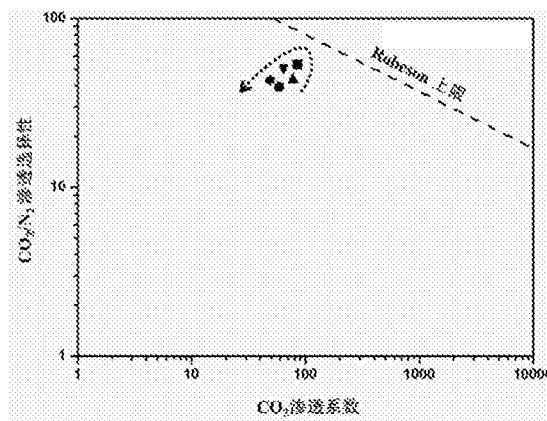
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜  
及制备和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜及制备和应用,其特征在于:该混合基质膜的基质膜材料为嵌段共聚物聚醚-b-聚酰胺PEBAX,填料为凹凸棒石;凹凸棒石占聚醚-b-聚酰胺质量分数为0.5~10%;采用超声分散的方式将凹凸棒石均匀地分散在基质膜溶液中,采用刮涂法制备出所述的凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜。该混合基质膜对分离CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气体具有显著的分选性能(P<sub>CO<sub>2</sub></sub>>120Barrer, α<sub>CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub>>50, α<sub>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></sub>>20)。相比于纯的聚醚-b-聚酰胺膜,本发明所制备的凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜具有更高的CO<sub>2</sub>的气体渗透率以及分离选择性,可应用于烟道气和天然气的纯化。



1. 一种凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜,其特征在于:该混合基质膜的基质膜材料为聚醚-b-聚酰胺 PEBAX,填料为凹凸棒石;其中凹凸棒石占聚醚-b-聚酰胺的质量分数为 0.5~10%。

2. 根据权利要求 1 所述的凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜,其特征在于:混合基质膜的厚度为 30~60 μm。

3. 根据权利要求 1 所述的凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜,其特征在于:所述的聚醚-b-聚酰胺 PEBAX 为 PEBAX-1074、PEBAX-1657、PEBAX-2533 或 PEBAX-4011。

4. 一种制备如权利要求 1 所述的凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜的方法,其具体步骤如下:

a) 铸膜液的配制:首先将聚醚-b-聚酰胺 PEBAX 溶解于溶剂中,得到质量浓度为 1~10%的 PEBAX 溶液;再向该溶液中加入凹凸棒石,并采用超声分散的方法将其分散在 PEBAX 溶液中;

b) 铸膜液脱泡;

c) 用刮涂法在聚四氟乙烯板上制膜或者平板滤膜上制备复合膜;

d) 真空烘箱中脱出膜中的残留溶剂;制得凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:步骤(a)中所述的溶剂为正丁醇、醋酸、乙醇或者是乙醇和水的混合溶液。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:步骤(c)中所述的刮涂过程控制空气湿度在 5~20%。

7. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:步骤(d)中真空干燥过程采用三步过程,首先在 15~25℃下抽真空 12~48h,然后温度升到 30~50℃干燥 12~48h,继续升温到 60~80℃干燥 12~48h。

8. 一种如权利要求 1 所述的凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜在选择性分离 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气体中的应用。

9. 根据权利要求 9 所述的应用,其特征在于:该混合基质膜在分离过程的压力控制为 0.4~1PMa;温度为 30~60℃。

## 一种凹凸棒石 - 聚醚 -b- 聚酰胺混合基质膜及制备和应用

### 技术领域

本发明属于气体分离膜的技术领域,具体涉及一种凹凸棒石与聚醚 -b- 聚酰胺混合基质膜及制备和应用。

### 背景技术

随着化石燃料资源消耗的不断增长,CO<sub>2</sub>在大气中的含量日益升高,造成的温室效应以及由此带来的环境问题也日趋严重,CO<sub>2</sub>的分离与捕获受到各界人士的广泛关注。相对于传统的液体溶剂吸收法、低温精馏法、分子筛吸附法等,膜分离法具有无相变、低能耗、设备简单、操作方便等特点。理想的气体分离膜材料必须具备高渗透性能、高选择性以及较好的化学稳定性和热稳定性。但是传统的聚合物膜很难同时满足高的气体渗透率和分离选择性,即很难突破 Robeson 曲线上限。虽然致密的无机膜可以同时得到高渗透通量和高选择性,但是无机材料较脆,易产生缺陷,且价格昂贵,因而限制了其广泛的工业应用。为了克服以上膜材料的局限性,将无机填料加入到聚合物中衍生出来的混合基质膜成为研究的热点。

聚醚 -b- 聚酰胺 (PEBAX) 是一种已经商业化的嵌段共聚物,因其良好的成膜性以及优异的热稳定和机械稳定性,使其成为一种很具应用前景的 CO<sub>2</sub>分离膜材料。目前系列不同型号的 PEBAX 膜已经被成功制备 (CN102451621A, CN103506017A 等)。且在此基础上,一些无机纳米粒子也被掺入 PEBAX 中,制备出混合基质膜,用于提高气体分离效果 (CN104190270A, KR101325050 等)。

凹凸棒石是一种层链状结构的镁铝硅酸盐矿物,其外形呈纤维状,直径为 30 ~ 70nm,长度为 500 ~ 2000nm。凹凸棒石具有平行的一维微孔通道,通道横断面约 3.7×6.0 Å。鉴于其特殊的通道尺寸,凹凸棒石可以被潜在地用于 CO<sub>2</sub>和 N<sub>2</sub>(或 CH<sub>4</sub>) 的动力学分离,因为 CO<sub>2</sub> (3.4 Å) 比 N<sub>2</sub> (3.7 Å) 和 CH<sub>4</sub> (3.8 Å) 更容易穿过凹凸棒石的微孔通道。此外,天然的凹凸棒石在我国储量巨大,开发利用过程简单且生产成本低;所以将凹凸棒石混入到聚醚 -b- 聚酰胺 (PEBAX) 中制成混合基质膜提高 CO<sub>2</sub>的分离效率,具有显著的实际意义。

### 发明内容

本发明的目的是为了改进现有技术的不足而提供一种凹凸棒石 - 聚醚 -b- 聚酰胺混合基质膜,本发明的另一目的是提供上述凹凸棒石 - 聚醚 -b- 聚酰胺混合基质膜的制备方法,本发明还有一目的是提供上述混合基质膜的应用;本发明利用凹凸棒石特殊的通道尺寸,期望实现 CO<sub>2</sub>的分子筛分效应,从而提高聚醚 -b- 聚酰胺 (PEBAX) 膜的 CO<sub>2</sub>分离性能。

本发明的技术方案为:一种凹凸棒石 - 聚醚 -b- 聚酰胺混合基质膜,其特征在于:该混合基质膜的基质膜材料为聚醚 -b- 聚酰胺 PEBAX,填料为凹凸棒石;凹凸棒石占聚醚 -b- 聚酰胺的质量分数为 0.5 ~ 10%。

优选上述混合基质膜的厚度为 30 ~ 60 μm。

优选上述的嵌段共聚物聚醚 -b- 聚酰胺 PEBAX 的型号为 PEBAX-1074、PEBAX-1657、PEBAX-2533 或 PEBAX-4011,更优选为 PEBAX-1657。

本发明还提供了上述凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜的方法,其具体步骤如下:

a) 铸膜液的配制:首先将聚醚-b-聚酰胺 PEBAX 溶解于溶剂中,得到质量浓度为 1~10%的 PEBAX 溶液;再向该溶液中加入凹凸棒石,并采用超声分散的方法将其分散在 PEBAX 溶液中;

b) 铸膜液脱泡;

c) 用刮涂法在聚四氟乙烯板上制膜或者平板滤膜上制备复合膜;

d) 真空烘箱中脱出膜中的残留溶剂;制得凹凸棒石-聚醚-b-聚酰胺混合基质膜。

优选步骤(a)中所述的溶剂选为正丁醇、醋酸、乙醇或者是乙醇和水的混合溶液,超声分散的时间在 30~60min。

优选步骤(b)中所述的脱泡的方法采用静置、负压或超声脱泡的一种或两种。

优选步骤(c)中所述的刮涂过程需要严格控制空气湿度在 5~20%。

优选步骤(d)中真空干燥过程采用三步过程,首先在 15~25℃下抽真空 12~48h,然后温度升到 30~50℃干燥 12~48h,继续升温到 60~80℃干燥 12~48h。

本发明还提供了所述的混合基质膜的应用,该混合基质膜可以作为气体分离膜。本发明提供的混合基质膜能够优先渗透  $\text{CO}_2$ , 实现选择性分离  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气体。该混合基质膜在分离过程的压力控制为 0.4~1MPa;温度为 30~60℃。

有益效果:

(1) 选用的聚醚-b-聚酰胺 PEBAX 中含有与  $\text{CO}_2$  相互作用的醚氧基团,具有对  $\text{CO}_2$  选择性渗透的特性;且凹凸棒石的加入可以实现  $\text{CO}_2$  分子的选择性分离,进一步提高  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气体的分离性能。

(2) 本发明制备的混合基质膜较纯聚合物膜,气体的渗透率和分离选择性同时得到提高,具有显著的工业应用前景。

(3) 本发明所添加的凹凸棒石,是一种天然的粘土,在我国储量巨大,价格低廉,推广了凹凸棒石的气体分离膜方面的应用。

## 附图说明

图 1 是本发明的实施例中对混合基质膜进行的气体分离测试装置;其中:(1) 气瓶;(2) 减压阀;(3) 过滤器;(4) 压力表;(5) (7) 阀门;(6) 温度计;(8) 渗透池;(9) 三通阀;(10) 皂泡流量计;(11) 真空泵;

图 2 是实施例 2 制备的混合基质膜对气体渗透系数与压力的关系图;

图 3 是实施例 2 所制备的混合基质膜中  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性和  $\text{CO}_2$  的渗透系数之间的关系图;其中:● PEBAX 1657;▲ 0.5%凹凸棒石/PEBAX;■ 2%凹凸棒石/PEBAX;▼ 5%凹凸棒石/PEBAX;◆ 10%凹凸棒石/PEBAX。

## 具体实施方式

以下实施例对本发明作具体说明,不对本发明作出限制。

在 30~60℃、0.4~1MPa 操作条件下,凹凸棒石/聚醚-b-聚酰胺混合基质膜进行渗透性能测试(对混合基质膜进行的气体分离测试装置如图 1 所示),其渗透性能通过恒压

力-变体积法得到。对于纯气体的测试,首先调节温控箱使渗透池保持所需要的测试温度,关闭阀门7,打开阀门5,三通阀9指向左侧,调节减压阀2使气体维持一定的压力,渗透侧通大气,用皂泡流量计测试渗透侧的气体流速,换气时用真空泵11抽走管路及渗透池和膜中的所有气体。

计算气体在膜中的渗透系数和选择性。

$$P_i = \frac{LN_i}{A\Delta p_i}$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}$$

其中,A和B分别代表不同的气体。 $P_i$ 为气体*i*在膜中的渗透系数,单位是Barrer(1Barrer =  $1 \times 10^{10} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}/(\text{cm}^2 \text{sec cmHg})$ ); $L$ 是膜的厚度,cm; $N_i$ 是气体渗透通量, $\text{cm}^3/\text{sec}$ ;A是有效膜面积, $\text{cm}^2$ ; $\Delta p_i$ 是膜两侧的压力差,cmHg。

#### 实施例1

将8克PEBAX-1657颗粒加入到92克的乙醇/水(体积比为70/30)溶液中,在80℃下,回流搅拌2h,完全溶解。再将0.4克凹凸棒石加入到上述的聚合物溶液中,超声60min制得铸膜液。接着进行静置12h脱泡,将铸膜液用刮涂的方法涂在聚四氟乙烯板上,并控制空气湿度为20%;再将其放入真空干燥箱中,室温20℃抽真空12h,然后温度升到50℃干燥48h,继续升温到80℃干燥48h后,进一步除去残留溶剂,最后从聚四氟乙烯板上揭下后得到凹凸棒石/聚醚-b-聚酰胺混合基质膜,膜的厚度为60 $\mu\text{m}$ 。经测定,在30℃、0.4MPa的条件下, $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 的渗透系数分别为:65、1.5、3.8Barrer;分离选择性: $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 43$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 17$ 。

#### 对照例1

将8克PEBAX-1657颗粒加入到92克的乙醇/水(体积比为70/30)溶液中,在80℃下,回流搅拌2h,完全溶解。接着先静置12h脱泡,然后将铸膜液用刮涂的方法涂在聚四氟乙烯板上,并控制空气湿度为20%;再将其放入真空干燥箱中,室温抽真空48h,然后温度升到30℃干燥12h,继续升温到60℃干燥12h后,进一步除去残留溶剂,最后从聚四氟乙烯板上揭下后得到聚醚-b-聚酰胺膜,膜的厚度为50 $\mu\text{m}$ 。经测定,在30℃、0.4MPa的条件下, $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 的渗透系数分别为:56、1.4、4.0Barrer;分离选择性: $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 40$ ,  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 14$ 。通过实施例1与对照例1比较可以看出,铸膜液中加入凹凸棒石之后, $\text{CO}_2$ 的渗透率变得更大, $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 和 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 的选择性均有所提高。

#### 实施例2

将8克PEBAX-1657颗粒加入到92克的乙醇/水(体积比为70/30)溶液中,在80℃下,回流搅拌2h,完全溶解。再分别将0.04、0.16、0.4、0.8克凹凸棒石加入到四份相同的上述聚合物溶液中,超声30min后,接着静置12h脱泡后制得铸膜液。将四份铸膜液用刮涂的方法分别涂在四块聚四氟乙烯板上,并控制空气湿度为5%;再将其放入真空干燥箱中,20℃抽真空12h,然后温度升到50℃干燥48h,继续升温到80℃干燥48h后,进一步除去残留溶剂,最后从聚四氟乙烯板上揭下后得到聚醚-b-聚酰胺膜,膜的厚度为60 $\mu\text{m}$ 。在30℃、0.4MPa的条件下,通过气体渗透装置测试膜的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 渗透性能,膜性能数据见表1,并对2wt.%的凹凸棒石/PEBAX混合基质膜进行了压力(0.4~1MPa)影响的研究,渗透系数

随压力变化的关系数据见表 2 和图 2。

表 1

凹凸棒石 质量/克	凹凸棒石占 PEBAX 的质量分数 (wt.%)	渗透系数 (Barrer)			$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
		CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
0.04	0.5	58	1.4	4.2	41	14
0.16	2	80	1.5	4	53	20
0.4	5	65	1.5	3.8	43	17
0.8	10	59	1.4	3.6	42	16

表 2

压力 (MPa)	2 wt.% 凹凸棒石/PEBAX (Barrer)			$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
	P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	P <sub>N<sub>2</sub></sub>	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>		
0.4	80	1.5	4.0	53	20
0.6	87	1.41	3.9	62	22
0.8	95	1.32	3.8	72	25
1	104	1.29	3.8	81	27

从表 1 可以看出,随着凹凸棒石加入量的增加,CO<sub>2</sub>的渗透率、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的选择性是先增加后减小的,而 N<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>的渗透率变化不明显,当加入量在 0.16 时,渗透系数和选择性都是最大值,这说明适当地增加凹凸棒石含量对膜的分离性能有利,但超出这个范围之后,凹凸棒石含量增加对膜分离性能是不利的。此外,凹凸棒石 /PEBAX 混合基质膜对 CO<sub>2</sub>和 N<sub>2</sub>的气体分离体系选择性具有一定的提高,这就实现了使渗透系数和选择性同时提高的目标,趋近于 Robeson 上限(如图 3),说明该混合基质膜在分离以上气体体系时具有非常理想的渗透分离性能。此处的“Robeson 上限”是美国学者 Robeson (Robeson L. M, The upper bound revisited, Journal of Membrane Science, 2008, 320, 390 - 400) 根据大量的已报道的高分子膜对特定气体分子的渗透性能数据,以 CO<sub>2</sub>的渗透系数为横坐标,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的选择性为纵坐标经过数据处理而形成的图形,如图 3,图中显示的是 2008 的 Robeson 上限。

[0041] 从表 2 和图 2 可以看出,2wt. %的凹凸棒石 /PEBAX 混合基质膜随着压力的增加,CO<sub>2</sub>的渗透系数也是不断增加的,但 N<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>的渗透系数却是略有下降的。所以,在实际应用中,适当地增加操作压力可以改善此种混合基质膜的分离效果。

### 实施例 3

将 8 克的 PEBAX-1657 颗粒加入到 92 克有机溶剂中(分别采用正丁醇、醋酸和乙醇),在 80℃下,回流搅拌 2h,完全溶解。再将 0.4 克的凹凸棒石加入到上述聚合物溶液中,超声 60min 制得铸膜液。接着进行静置 12h 脱泡,将铸膜液用刮涂的方法涂在聚四氟乙烯板上,并控制空气湿度为 5%;再将其放入真空干燥箱中,15℃抽真空 48h,然后温度升到 50℃干燥 12h,继续升温到 80℃干燥 48h 后,进一步除去残留溶剂,最后从聚四氟乙烯板上揭下后

得到凹凸棒石 / 聚醚 -b- 聚酰胺混合基质膜,膜的厚度为 30  $\mu\text{m}$ 。经测定,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 、0.4MPa 的条件下,通过气体渗透装置测试膜的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 渗透性能,膜性能数据见表 3。

[0044] 表 3

溶剂种类	渗透系数 (Barrer)			$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$		
乙醇/水	65	1.5	3.8	43	17
正丁醇	63	1.5	4	42	16
醋酸	59	1.5	3.8	39	15
乙醇	67	1.6	3.9	41	17

通过表 3 可以发现溶剂为乙醇和乙醇 / 水溶液时,  $\text{CO}_2$  的气体分离性能较好,以正丁醇和醋酸为溶剂时,气体分离性能不如乙醇和乙醇 / 水。与乙醇 / 水为溶剂相比较,乙醇为溶剂时  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性略有下降。但总体来说,加入凹凸棒石之后,不管是什么溶剂气体分离性能均比纯聚合物膜的分离性能要好。

#### 实施例 4

将 8 克 PEBAX (分别使用 PEBAX-1074、2533 和 4011) 颗粒加入到 92 克的正丁醇中,在 80 $^{\circ}\text{C}$  下,搅拌 2h,完全溶解。再将 0.4 克凹凸棒石加入到上述的聚合物溶液中,超声 60min 制得铸膜液。接着进行静置 12h 脱泡,将铸膜液用刮涂的方法涂在聚四氟乙烯板上,并控制空气湿度为 5%;再将其放入真空干燥箱中,室温 25 $^{\circ}\text{C}$  抽真空 48h,然后温度升到 50 $^{\circ}\text{C}$  干燥 12h,继续升温到 80 $^{\circ}\text{C}$  干燥 48h 后,进一步除去残留溶剂,最后从聚四氟乙烯板上揭下后得到凹凸棒石 / 聚醚 -b- 聚酰胺混合基质膜,膜的厚度为 30  $\mu\text{m}$ 。经测定,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 、0.4MPa 的条件下,通过气体渗透装置测试膜的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 渗透性能,膜性能数据见表 4。

#### 对比例 2

将 8 克 PEBAX (分别使用 PEBAX-1074、2533 和 4011) 颗粒加入到 92 克的正丁醇中,在 80 $^{\circ}\text{C}$  下,搅拌 2h,完全溶解。接着进行静置 12h 脱泡,将铸膜液用刮涂的方法涂在聚四氟乙烯板上,并控制空气湿度为 5%;再将其放入真空干燥箱中,室温 25 $^{\circ}\text{C}$  抽真空 48h,然后温度升到 50 $^{\circ}\text{C}$  干燥 12h,继续升温到 80 $^{\circ}\text{C}$  干燥 48h 后,进一步除去残留溶剂,最后从聚四氟乙烯板上揭下后得到凹凸棒石 / 聚醚 -b- 聚酰胺混合基质膜,膜的厚度为 30  $\mu\text{m}$ 。经测定,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 、0.4MPa 的条件下,通过气体渗透装置测试膜的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 渗透性能,膜性能数据见表 4。

表 4

编号	膜类型	渗透系数 (Barrer)			$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
		$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$		

实施例 4	凹凸棒石 /PEBAX-1074	102	2.3	6.0	44	17
	凹凸棒石 /PEBAX-2533	135	4.5	14	30	10
	凹凸棒石 /PEBAX-4011	69	1.4	3.7	47	19
对比例 2	PEBAX-1074	80	2.0	3.8	40	15
	PEBAX-2533	120	4.0	15	30	8
	PEBAX-4011	60	1.4	3.7	42	16

通过实施例 4 与对照例 2 比较可以看出,对于不同类型的 PEBAX 聚合物中,混入一定量的凹凸棒石之后,CO<sub>2</sub>的渗透系数会变得更大,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的选择性均有所提高。说明凹凸棒石不仅可以提高 PEBAX-1657 的气体分离性能,而且对于不同型号的 PEBAX,同样能改善其渗透分离性能。

#### 实施例 5

将 8 克 PEBAX-1657 颗粒加入到 92 克的乙醇 / 水 ( 体积比为 70/30 ) 溶液中,在 80℃ 下,回流搅拌 2h,完全溶解。再将 0.4 克凹凸棒石加入到上述的聚合物溶液中,超声 30min 制得铸膜液,将铸膜液分成三份,分别进行静置脱泡 12h,负压脱泡 20min 和超声脱泡 10min。将三份脱泡后的铸膜液用刮涂的方法分别涂在三块聚四氟乙烯板上,并控制空气湿度为 20%;再将其放入真空干燥箱中,室温 20℃ 抽真空 12h,然后温度升到 40℃ 干燥 24h,继续升温到 70℃ 干燥 24h 后,进一步除去残留溶剂,最后从聚四氟乙烯板上揭下后得到凹凸棒石 / 聚醚 -b- 聚酰胺混合基质膜,膜的厚度为 30 μ m。经测定,在 30℃、0.4MPa 的条件下,通过气体渗透装置测试膜的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 渗透性能,膜性能数据见表 5。

表 5

脱泡方式	渗透系数 (Barrer)			$\alpha_{CO_2/N_2}$	$\alpha_{CO_2/CH_4}$
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
静置	65	1.5	3.8	43	17
负压	62	1.5	4	41	16
超声	59	1.4	4	42	15

通过表 4 的数据可以发现静置脱泡方式 CO<sub>2</sub> 的渗透和分离性能是最好的,分别是:  $P_{CO_2} = 65$ ,  $\alpha_{CO_2/N_2} = 43$ ,  $\alpha_{CO_2/CH_4} = 17$ ; 负压和超声脱泡方式均要比静置脱泡的渗透和分离性能略低,说明在制备该混合基质膜时,这三种脱泡方式优先选择静置脱泡。

#### 实施例 6

分别将 1、4、8、10 克 PEBAX-1657 颗粒加入到四份相同浓度的 92 克乙醇 / 水 ( 体积比为 70/30 ) 溶液中,在 80℃ 下,回流搅拌 2h,完全溶解。再将四份 0.4 克凹凸棒石加入到上述的



四种不同浓度的聚合物溶液中,同时超声 30min 制得铸膜液。接着进行静置 12h 脱泡,将四份铸膜液用刮涂的方法分别涂在四张相同的平板滤膜(无纺布支撑的聚丙烯腈膜)上,并控制空气湿度为 20%;再将其放入真空干燥箱中,室温 20℃抽真空 12h,然后温度升到 40℃干燥 24h,继续升温到 70℃干燥 24h 后,进一步除去残留溶剂,最后得到与平板滤膜同时存在的凹凸棒石/聚醚-b-聚酰胺混合基质膜,膜的厚度为 30 μm。经测定,在 30℃、0.4MPa 的条件下,通过气体渗透装置测试膜的 CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>渗透性能,膜性能数据见表 6。

表 6

PEBAX 占 溶剂的质量 分数 (wt.%)	渗透系数 (Barrer)			$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		
1	90	2.3	9	40	17
4	85	1.7	4.5	49	19
8	83	1.3	3.8	64	21
10	60	1.2	3.5	50	18

通过表 6 的数据可以发现:当铸膜液涂在平板滤膜(无纺布支撑的聚丙烯腈膜)上时,PEBAX 占溶剂的质量分数越大,CO<sub>2</sub>的渗透系数是不断减小的;在质量分数小于 8%时,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的选择性随着质量分数的增大而增加的;但质量分数超过 8%之后,渗透系数和选择性同时减小。所以,经上述分析,当铸膜液涂在该平板滤膜上时,PEBAX 占溶剂的质量分数控制在 8%左右是最好的选择。

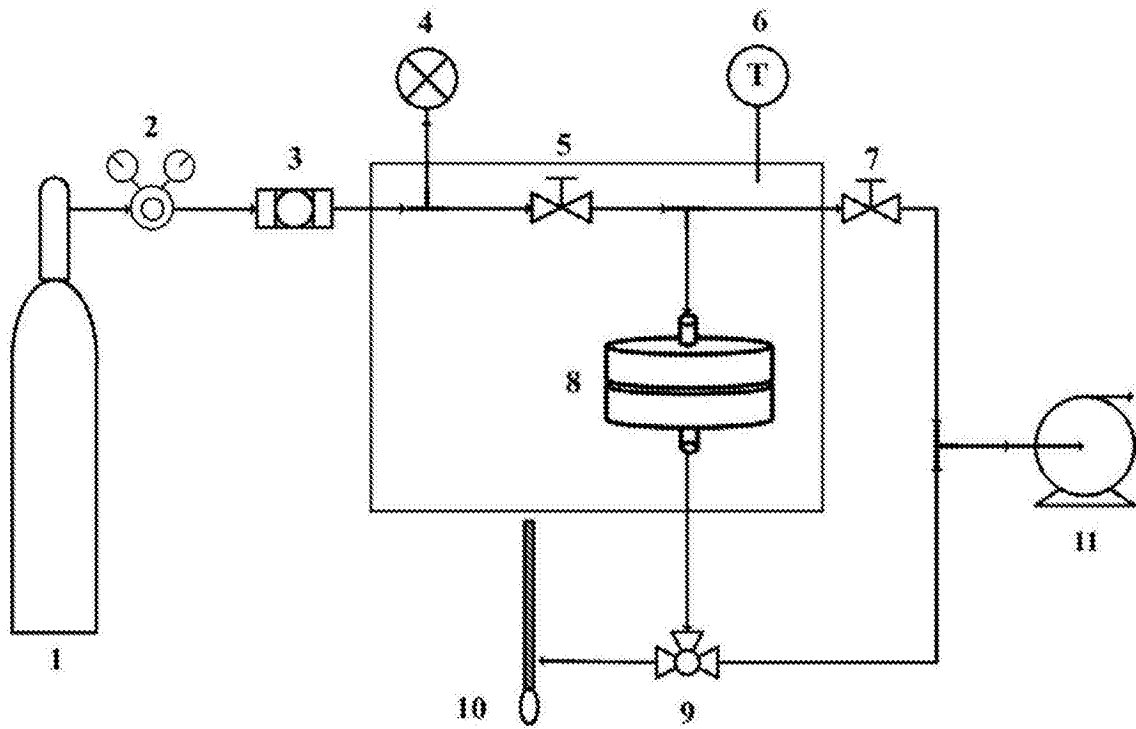


图 1

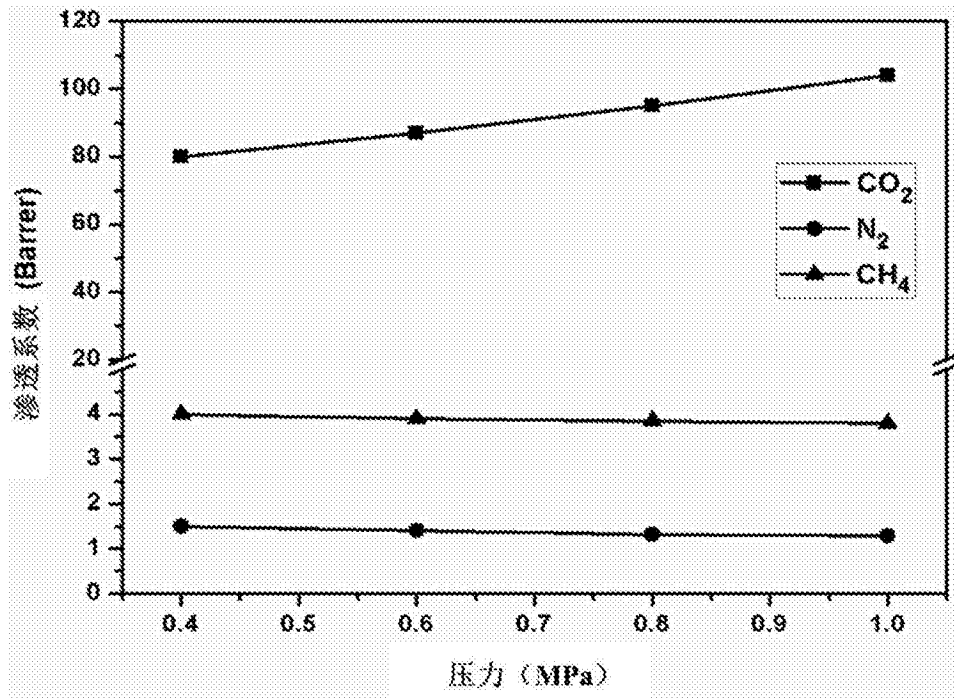


图 2

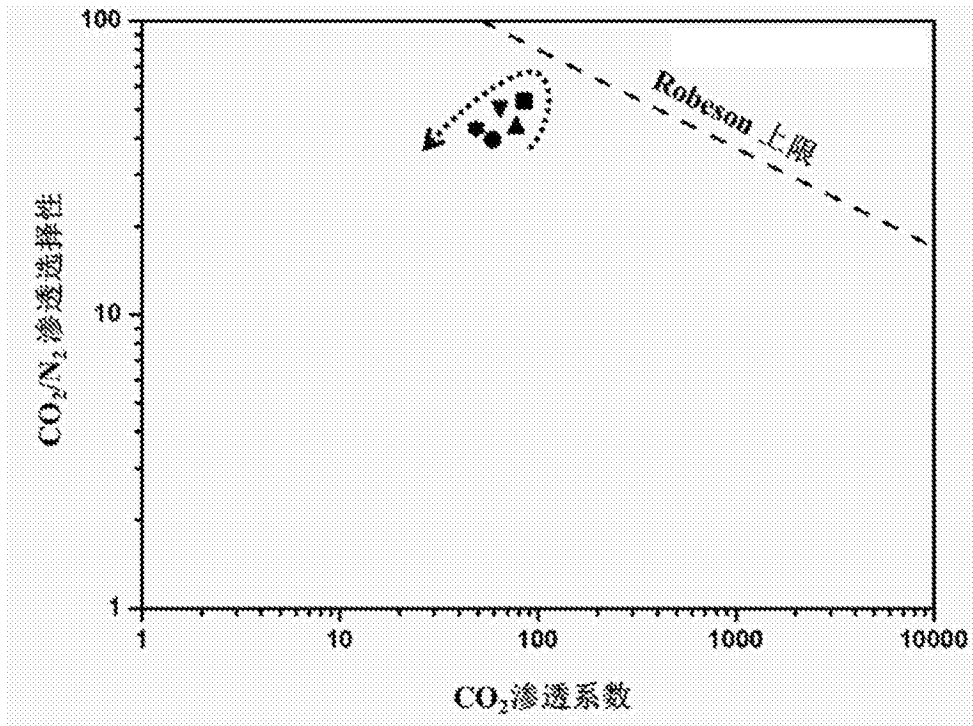


图 3