

研究报告

热退火对中空纤维气体分离膜结构及性能的影响

牟庆迪^{1,2}, 盛鲁杰^{2*}, 刘元法^{1*}, 任吉中²

(1. 大连工业大学 纺织与材料工程学院, 大连 116034;

2. 洁净能源国家实验室, 中国科学院 大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 在气体膜分离领域, 中空纤维膜(Hollow Fiber Membranes, HFMs)因其较高的比表面积和装填率等被广泛应用. 本文选用干-湿法纺丝工艺制备的 BTDA-TDI/MDI(P84)共聚聚酰亚胺中空纤维膜为基膜, 在 P84 T_g (332.6 °C) 温度以下 (250 °C, 300 °C) 对 P84 HFMs 进行热退火处理, 研究其对中空纤维膜结构和气体分离性能的影响. 与原始 P84 HFMs 相比, 当热处理温度为 250 °C 时, 热退火后的 P84 HFMs 的气体分离性能变化不明显, 但是拉伸强度和断裂伸长率明显下降. 当热处理温度接近 T_g 时 (300 °C), 热退火后 P84 HFMs 的拉伸强度和断裂伸长率保持不变, 并且气体分离选择性明显提高, 膜丝表面的缺陷减少. 为了进一步了解在 T_g 以下的热退火过程对中空纤维膜结构及性能的影响, 采用 XRD、FTIR 和 HIM 等表征方法进行探索.

关键词: 气体分离; 聚酰亚胺; 中空纤维膜; 热退火

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0001-07

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.001

在过去的二十年中, 膜分离技术以分离条件温和、能耗低、无相变、占地面积小、易于模块化设计等特点在气体分离方面受到了广泛关注. 随着膜材料以及制膜方法的不断优化改进, 膜分离技术应用得到进一步的推广^[1-5]. 气体分离膜主要包括金属膜、微孔无机膜、聚合物及其衍生物膜, 其中, 聚合物膜以其较好的可加工性和较低的成本得到了广泛的应用^[2,6].

气体分子在聚合物膜中主要基于溶解-扩散分离机制, 气体分子首先吸附到膜表面, 并通过膜内扩散和膜低压侧解吸完成气体分子传输. 因此, 选用更高比表面积的中空纤维膜 (Hollow Fiber Mem-

branes, HFMs) 成为工业应用的首选^[7]. 同时对聚合物材料也有一个重要的特征要求: “可纺性” (可加工成中空纤维膜)^[8]. 聚合物膜材料主要由玻璃态和橡胶态的聚合物组成. 通常, 中空纤维膜常温下为玻璃态聚合物材料, 如聚酰亚胺 (Polyimide, PI)、聚砜 (Polysulfone, PSF)、聚碳酸酯 (Polycarbonate, PC) 等. 尤其是 PI 所表现出的优异的气体分离选择性、机械强度、耐热性、化学稳定性和成膜质量使它在气体分离领域被广泛关注^[9]. 并且, 聚酰亚胺中空纤维膜已经应用在了氢气回收和空气分离 (富氧或富氮) 等领域. 但是, 中空纤维膜在制备的过程中容易产生少许缺陷, 进而影响膜丝最终的分离性能. 关

收稿日期: 2023-12-28; 修改稿收到日期: 2024-03-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFC0862903)

第一作者简介: 牟庆迪 (1997-), 男, 黑龙江克山人, 硕士生, 主要从事气体分离方面的研究. * 通讯作者, 盛鲁杰, E-mail: shenglujie@dicp.ac.cn; 刘元法, E-mail: Liuyf@dlpu.edu.cn

引用本文: 牟庆迪, 盛鲁杰, 刘元法, 等. 热退火对中空纤维气体分离膜结构及性能的影响[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 1-7.

Citation: Mu Q D, Sheng L J, Liu Y F, *et al.* The effect of thermal annealing on the structure and performance of hollow fiber gas separation membranes[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2024, 44(4): 1-7.

于中空纤维膜的研究工作主要集中在干-湿纺丝工艺参数和膜材料对气体分离性能的影响^[10-18],对于后处理工艺调控中空纤维膜结构的研究报道较少。

已有研究证明热退火可以有效的提高膜对 CO₂ 和烯烃的抗塑化性能以及机械性能^[19-25]。基于此,笔者通过热退火的方法对中空纤维膜进行后处理,研究热退火过程对膜结构及其气体分离性能的影响。选用 BTDA-TDI/MDI(P84) 共聚聚酰亚胺为膜材料,通过干喷湿纺工艺制备用于气体分离的中空纤维膜。将原始 P84 HFMs 在低于 T_g 的温度下分别进行 30、60 和 120 min 的热退火过程,研究热退火条件对中空纤维膜结构及其气体分离性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

BTDA-TDI/MDI(P84) 型聚酰亚胺中空纤维膜为实验室自制,采用干-湿法纺丝工艺,铸膜液由喷头挤出,经过 5 cm 空气层间隙后浸入到 50 °C 凝胶浴中,纺丝轮收集后浸泡到水中并用异丙醇处理,然后烘干得到 P84 中空纤维膜,经测得该膜的 T_g 为 332.6 °C。铸膜液由 P84、NMP 和丙酸组成,P84 质量分数为 28%,溶剂 NMP 的质量分数为 56%,纺丝温度为 70 °C;CH₄、N₂、O₂、CO₂、H₂,纯度 > 99.9%,大连气体有限公司。

1.2 中空纤维膜热退火处理

将中空纤维膜置于管式炉的石英管中,在 100 mL/min 的 N₂ 吹扫下,以 10 °C/min 的升温速率由室温升至 110 °C,在 110 °C 恒温 60 min 以除去可能存在的水分,然后以 5 °C/min 的升温速率从 110 °C 升至 250 °C,再以升温速率 2 °C/min 升至目标温度。并在目标温度下停留 30、60 和 120 min,随后自然冷却至室温。所得膜样品命名为样品名-X(Y),其中 X 为目标温度,Y 为停留时间。如 P84-250(30)即为 P84 HFMs 在 250 °C 热退火温度下停留 30 min。具体的升温程序见图 1。

1.3 分析与表征

采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪(Nicolet iS50,德国 Bruker 公司)在 400~4 000 cm⁻¹ 处扫描样品的 FTIR 光谱,并进行高级 ATR 校正;采用 X 射线衍射仪(X'pert Pro-1,荷兰 PANalytical 公司)用 CuK α 辐射($\lambda = 0.154$ nm)记录聚集结构,2 θ 扫描范围在 5°~60°之间;采用稳态/瞬态荧光光谱仪(Horiba,PTI)在空气中测量原始和热退

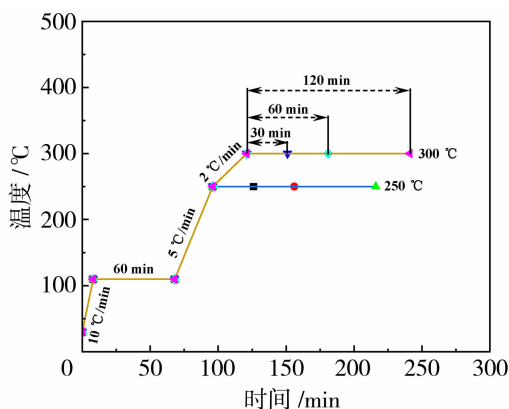


图1 中空纤维膜(HFMs)的热退火程序

Fig. 1 Thermal annealing procedure of hollow fiber membranes (HFMs)

火后的 P84 HFMs 的荧光光谱,膜在 420 nm 处激发。采用扫描氦离子显微镜(HIM,ORION NANO-FAB,Carl Zeiss)观察原始和热退火的 P84 HFMs 截面形貌。

1.4 气体分离性能测试

P84 HFMs 在纯气体系统(N₂、O₂、CO₂、CH₄和 H₂)中进行测试。每个测试样品由多根中空纤维膜丝制成。在 0.5 MPa 和 30 °C 下,使用皂泡流量计测定渗透气体流量。HFMs 的气体渗透通量(J)和理想选择性(α)通过公式(1)和(2)计算:

$$J_i = \frac{Q_i}{\Delta p \cdot A} = Q / n\pi D l \Delta p \quad (1)$$

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i}{J_j} \quad (2)$$

式中: J_i 为气体通过 HFMs 的渗透通量[1 GPU=1 $\times 10^{-6}$ cm³ (STP)/(cm² · s · cmHg)]; Δp 为 HFMs 进料侧和渗透侧的压力差(cmHg); A 为有效膜面积(cm²); n 为中空纤维丝数量; D 为中空纤维膜的外径(cm); l 为中空纤维膜的有效长度(cm)。

1.5 机械强度测试

采用电子万能试验机(SHIMADZU, AGX-10KNVD)对 P84 HFMs 力学性能进行表征。在室温的条件下,以 5 mm/min 的速率进行测量,所得力学性能数据为 5 个平行样品的平均值,每个样品的有效长度为 30 mm。杨氏模量(E ,MPa)由应力-应变曲线斜率计算求得。拉伸强度(σ ,MPa)和断裂伸长率(ϵ ,%)通过公式(3)和(4)计算:

$$\sigma = F/S \quad (3)$$

$$\epsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \quad (4)$$

式中: F 为中空纤维所受的力(N), S 为试样的横截面积(mm^2), l_0 为初始试样长度(mm), l_1 为试样断裂时的长度(mm).

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 为不同热退火处理温度(250 $^{\circ}\text{C}$ 和 300 $^{\circ}\text{C}$) 和热退火时间(30、60 和 120 min)的 P84 HFMs FTIR 谱图. 图中 721、1 099、1 366、1 727 和 1 780 cm^{-1} 峰分别对应酰亚胺环的 $\text{C}=\text{O}$ 弯曲振动峰、 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的伸缩振动峰、 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰和 $\text{C}=\text{O}$ 对称和不对称伸缩振动峰. 由于二苯甲酮羰基非常稳定,可用酰亚胺环羰基与其峰强度的比值 a/b 反映酰亚胺环羰基的含量变化. 从表 1 可以看出,在 250 $^{\circ}\text{C}$ 的退火温度下, a/b 的比值在一定范围内波动变化不明显. 但在 300 $^{\circ}\text{C}$ 退火温度下, a/b 的比值都呈现总体减小的趋势. 随着退火时间的增加, a/b 的比值减小,表明酰亚胺环可能发生部分断裂^[25] 导致酰亚胺羰基浓度降低. 而在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以下的热退火过程下仅发生了溶剂及吸附水分的脱除,聚合物的主链结构基本保持不变^[26],因此在谱图上没有发生明显变化.

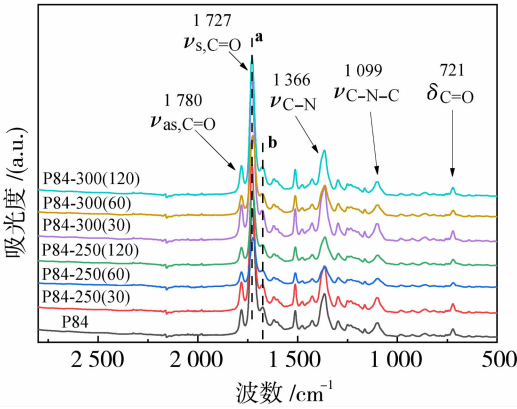


图 2 原始和不同热退火过程的 P84 HFMs FTIR 谱图
Fig. 2 The FTIR spectra of the pristine and thermally annealed P84 HFMs

2.2 XRD 分析

聚合物中空纤维膜为典型的无定形结构,XRD 在一定程度上可以反映高分子链段间的距离. 图 3 为原始和不同热退火处理过程的 P84 HFMs XRD 图谱. 根据 Bragg 定律: $\lambda = 2d\sin\theta$ (d 为聚合物链段的平均链间距、 λ 为 X 射线衍射波长、 θ 为衍射角),原始 P84 HFMs 的平均链间距约 0.52 nm,随

着热退火温度和时间的增加,P84 HFMs 平均链间距降至 0.49 nm. 这种现象说明当进行热退火处理时,P84HFMs 内部高分子链段发生了微小的变化,使得 HFMs 的结构变得更加致密,最终可能会减少膜表面缺陷,从而提高膜的气体选择性.

表 1 原始与热退火 P84 HFMs 的 a/b 值
Table 1 The ratio of a/b for the pristine and thermally annealed P84 HFMs

样品	酰亚胺羰基	二苯甲酮羰基	比值
	吸光度(a)	的吸光度(b)	
原始 P84HFM	1.15	0.28	4.16
P84-250(30)	1.33	0.26	5.13
P84-250(60)	0.45	0.15	2.90
P84-250(120)	0.67	0.19	3.49
P84-300(30)	1.49	0.28	5.25
P84-300(60)	0.73	0.21	3.45
P84-300(120)	0.27	0.16	1.68

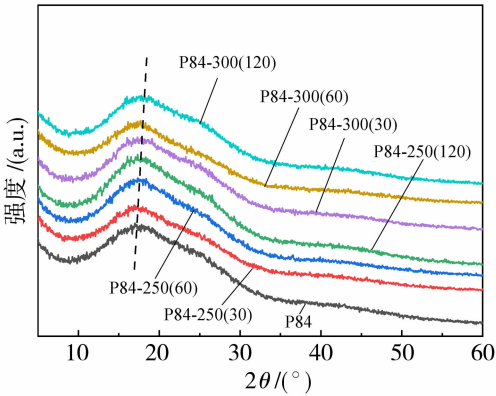


图 3 原始和不同热退火过程的 P84 HFMs X-ray 衍射图谱

Fig. 3 The X-ray diffraction patterns of the pristine and thermally annealed P84 HFMs

2.3 荧光光谱分析

聚酰亚胺材料含有丰富的富电子苯环和贫电子亚胺环,它们之间可以形成电子转移结构,进而增加分子间聚集程度,使得结构更加致密. 荧光光谱是一种能用来表征被测分子结构信息的电子光谱. 被测分子吸收辐射能后被激发到高电子能态,当不稳定分子返回基态时释放能量而产生一定波长的荧光,从而提供分子结构信息. 因此,荧光光谱可以用来表征分子间聚集程度以及 CTCs(分子内及分子间电子转移络合物)效应的形成程度. 在荧光光谱中荧光峰位的变化可以表明 π 电子共轭态的变化,当 π 电子共轭程度增大时,荧光峰位将发生红移. 如图 4 的荧光光谱图所示,原始和热退火后的 P84 HFMs 在

420 nm 处被激发. 当热退火温度为 300 °C 时荧光峰位发生红移, 表明 π 电子共轭增加, 分子堆积程度增加^[27-28].

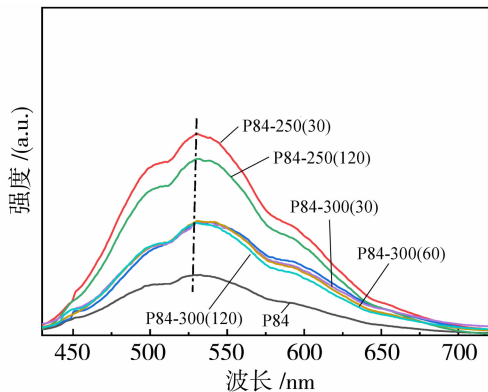


图 4 原始和不同热退火过程下的 P84 HFMs 荧光光谱

Fig. 4 The fluorescence spectra of the pristine and thermally annealed P84 HFMs

2.4 溶解性测试

通过对中空纤维膜的溶解性测试可以一定程度上反映它的结构. 如图 5 所示, 将原始和退火后的 P84 HFMs 浸泡在 NMP 溶剂中, 30 min 后原始和 250 °C 热退火后的 P84 HFMs 完全溶解, 而 300 °C 热退火后的 P84 HFMs 并未发生明显变化, 6 h 后所有 P84 HFMs 均完全溶解. 通过溶解速率快慢进一步验证了上述的结果, 在接近 T_g 的热退火过程中 P84 HFMs 发生了一定程度的交联反应, 导致溶解性降低.

2.5 热退火对 P84 HFMs 力学性能的影响

机械强度是中空纤维膜的一个重要性能参数, 在实际工业应用中需要具备一定的机械强度. 图 6 显示了热退火温度及退火时间对 P84 HFMs 的杨氏模量、拉伸强度和断裂伸长率的影响. 在 250 °C、

300 °C 的温度下, 随着热处理时间的增加, P84 HFMs 的杨氏模量并无明显的升高或降低[图 6(a)]. 说明该条件下的热处理并没有明显影响材料本身的刚性. 而针对 P84 HFMs 的拉伸强度和断裂伸长率[图 6(b)、6(c)], 250 °C 的热处理条件下 P84 HFMs 的拉伸强度和断裂伸长率都发生明显的下降. 说明该条件下处理的 P84 HFMs 抵抗断裂的能力减弱并且脆性增大. 但 300 °C 热退火处理 30、60 和 120 min 可以保持原始 P84 HFMs 所具有的机械性能, 可能是因为接近 T_g 时, P84 HFMs 发生了一定程度的交联反应.

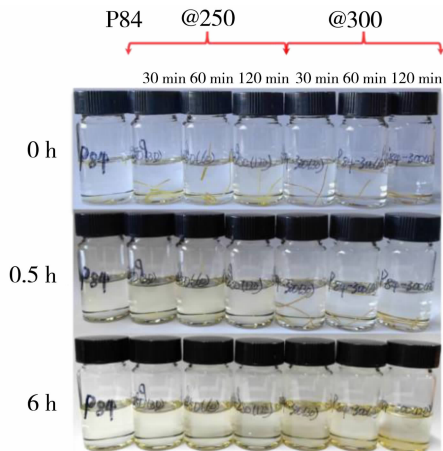


图 5 原始和不同热退火过程的 P84 HFMs 在 NMP 中的溶解性测试

Fig. 5 The solubility test of the pristine and thermally annealed P84 HFMs in NMP

2.6 热退火对 P84 HFMs 断面结构的影响

图 7 为原始和热退火后 P84 HFMs 的外层断面, 呈现出明显的非对称结构, 由最外层致密皮层和海绵状支撑层结构组成. 在热退火温度低于 T_g 并增加热处理时间时, HIM 图中并未观察到致密层结

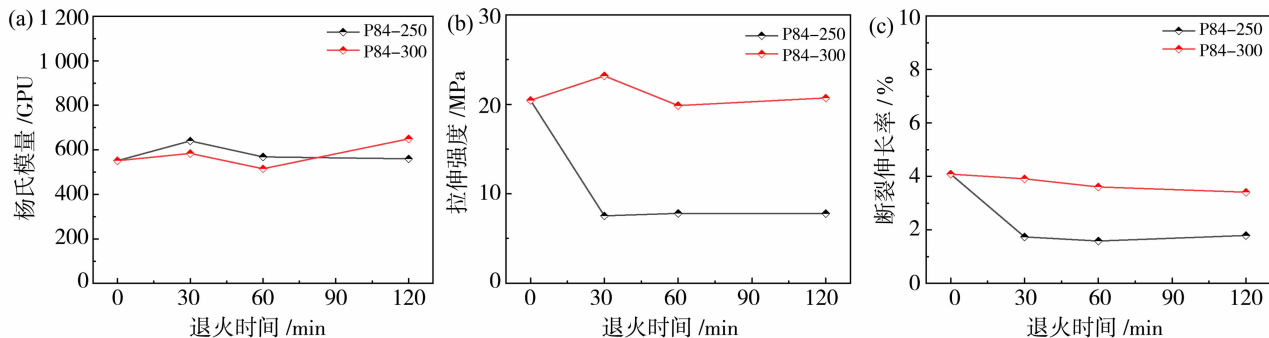


图 6 不同热退火过程对 P84 HFMs(a)杨氏模量、(b)拉伸强度和(c)断裂伸长率的影响

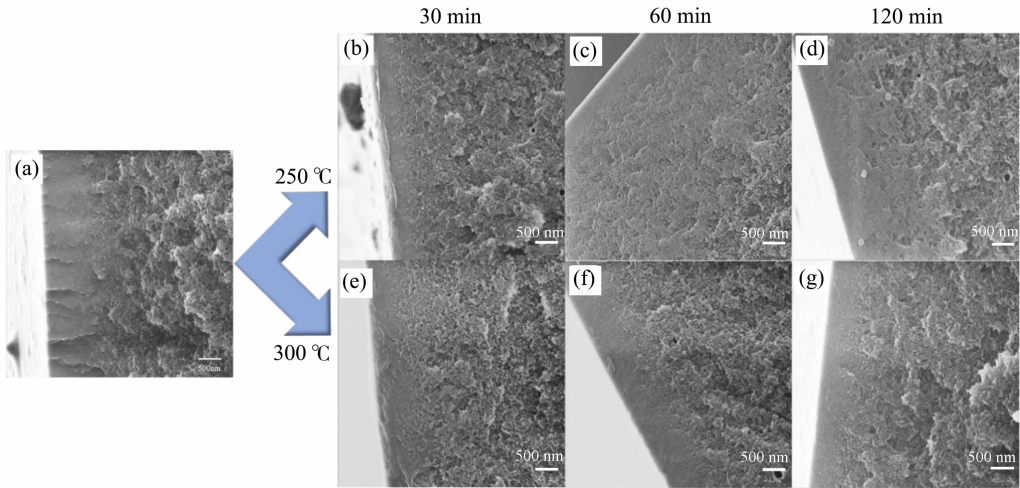
Fig. 6 The effect of thermal annealing process on Young's Modulus (a), tensile strength (b) and elongation at break (c) of P84 HFMs

构发生明显变化,说明在 T_g 以下的热退火过程并未改变 P84 HFMs 整体皮层厚度结构,而是只改变了其内部的高分子链段结构。

2.7 热退火对 P84 HFMs 气体分离性能的影响

中空纤维膜在制备的过程中容易产生少许缺陷,导致气体分离选择性并不能达到材料的本征性能,同时膜丝的气体分离选择性也在一定程度上反映了它的微观结构。图 8 为原始与热退火后的 P84 HFMs 气体分离性能,原始 P84 HFMs 的 CH_4 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 和 H_2 的渗透通量分别为 35.58、

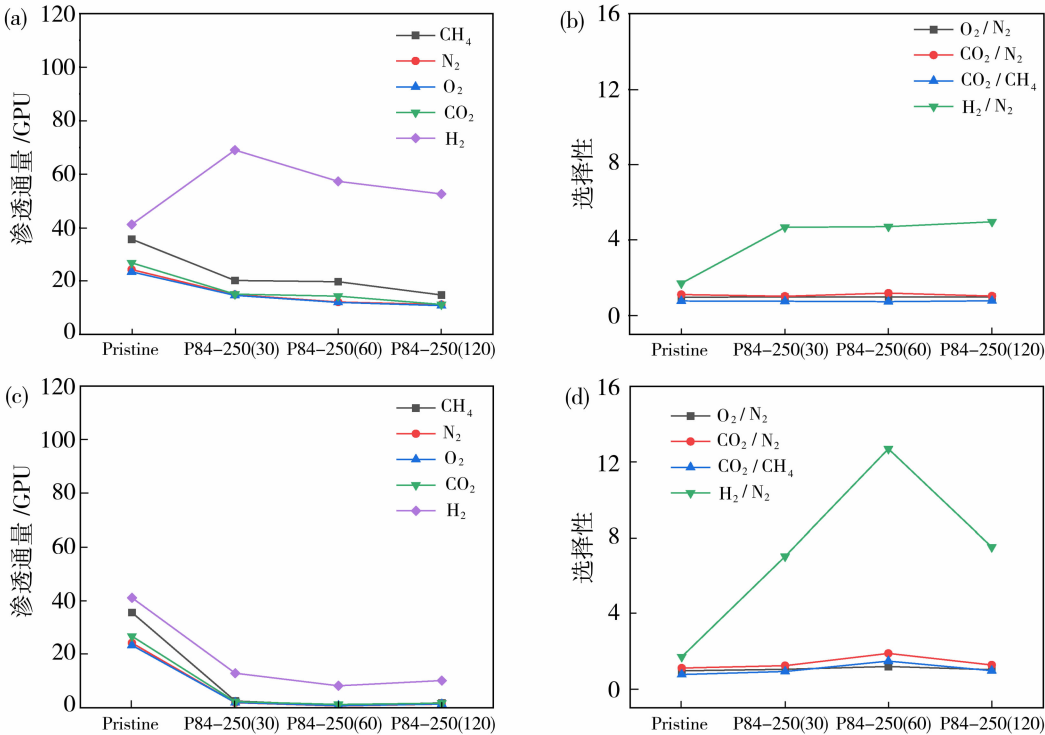
陷,导致气体分离选择性并不能达到材料的本征性能,同时膜丝的气体分离选择性也在一定程度上反映了它的微观结构。图 8 为原始与热退火后的 P84 HFMs 气体分离性能,原始 P84 HFMs 的 CH_4 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 和 H_2 的渗透通量分别为 35.58、



(a) 原始 P84 HFMs;不同热退火过程:(b) 250(30);(c) 250(60);(d) 250(120);(e) 300(30);(f) 300(60);(g) 300(120)

图 7 原始和不同热退火过程的 P84 HFMs HIM 截面图

Fig. 7 The HIM cross-section structure of the pristine and thermally annealed P84 HFMs



(a) 250 °C 热退火过程对气体渗透通量的影响; (b) 250 °C 热退火过程对气体理想选择性的影响;
(c) 300 °C 热退火过程对气体渗透通量的影响; (d) 300 °C 热退火过程对气体理想选择性的影响

图 8 原始与不同热退火过程的 P84 HFMs 气体分离性能

Fig. 8 Gas separation properties of the pristine and thermally annealed P84 HFMs

24.23、23.37、26.76、41.10 GPU, O_2/N_2 选择性为 0.96, 接近努森扩散选择性, 说明中空纤维膜表面含有一些缺陷孔。大部分测试气体的渗透通量随着退火温度和退火时间的增加呈现总体降低的趋势, 尤其是退火温度为 300 °C 时气体渗透通量下降最为明显。比如, 当在 300 °C 退火处理 60 min 时, CH_4/N_2 、 O_2/CO_2 和 H_2 的渗透通量分别降低到 0.92、0.71、0.83、1.26、8.25 GPU, 但是 H_2/N_2 选择性由原来的 1.70 增加到 12.70, 提升了 647%。这是因为在接近 T_g 热退火过程的交联反应一定程度上能够增加分子链的堆积程度, 并修复 P84 HFMs 在制备过程中产生的一些缺陷。上述结果充分验证了热退火过程可以提高分子链堆积程度, 有利于消除 P84 HFMs 的表面缺陷。

3 结论

选用 BTDA-TDI/MDI(P84) 共聚聚酰亚胺中空纤维膜, 研究了热退火处理过程对 P84 HFMs 结构和性能的影响。P84 HFMs 在 250 °C 退火处理 30、60 和 120 min 时的拉伸强度和断裂伸长率发生明显下降, 并且 CTCs 效应的形成程度增强, 气体渗透通量发生小幅度下降。但在接近于 T_g 的退火过程(300 °C)中, P84 HFMs 发生了一定程度的交联反应, 结构更加致密, 膜丝表面缺陷减少, 耐溶剂性能更优, 并且可以保持材料本身所具有的杨氏模量和拉伸强度。说明接近于 T_g 的退火过程, 有利于维持其机械强度和减少 P84 HFMs 表面缺陷, 进而提高了 H_2/N_2 气体选择性。热退火作为一种简单的后处理方法, 可以优化中空纤维膜的结构和耐化学溶剂的性能, 有望在工业中应用。

参考文献:

- [1] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world[J]. *Nature*, 2016, 532(7600):435—437.
- [2] Basu S, Khan A L, Cano-Odena A, *et al.* Membrane-based technologies for biogas separations[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(2):750—768.
- [3] Feng S, Du X, Luo J, *et al.* A review on facilitated transport membranes based on π -complexation for carbon dioxide separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 309:122972.
- [4] Sun C, Lyu Q, Si Y, *et al.* Superhydrophobic carbon

- nanotube network membranes for membrane distillation: High-throughput performance and transport mechanism[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(9):5775—5785.
- [5] Huang T, Song J, He H, *et al.* Impact of SPEEK on PEEK membranes: Demixing, morphology and performance enhancement in lithium membrane extraction[J]. *J Membr Sci*, 2020, 615:118448.
- [6] Jeon Y W, Lee D H. Gas Membranes for CO_2/CH_4 (biogas) separation: A review[J]. *Environ Eng Sci*, 2015, 32(2):71—85.
- [7] Ding X, Wang F, Lin G, *et al.* The enhancement of separation performance of hollow fiber membrane modules: From the perspective of membranes and membrane modules structural optimization design[J]. *Chem Eng Sci*, 2023, 280:119106.
- [8] Strathmann H. Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities[J]. *AIChE J*, 2001, 47(5):1077—1087.
- [9] Zhuang Y, Seong J G, Lee Y M. Polyimides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains[J]. *Prog Polym Sci*, 2019, 92:35—88.
- [10] Dong G, Li H, Chen V. Factors affect defect-free Matrimid® hollow fiber gas separation performance in natural gas purification[J]. *J Membr Sci*, 2010, 353(1):17—27.
- [11] Sullivan D M, Bruening M L. Ultrathin, gas-selective polyimide membranes prepared from multilayer polyelectrolyte films[J]. *Chem Mater*, 2003, 15(1):281—287.
- [12] Xu L, Zhang C, Rungta M, *et al.* Formation of defect-free 6FDA-DAM asymmetric hollow fiber membranes for gas separations[J]. *J Membr Sci*, 2014, 459:223—232.
- [13] Rafiq S, Man Z, Maulud A, *et al.* Effect of varying solvents compositions on morphology and gas permeation properties on membranes blends for CO_2 separation from natural gas[J]. *J Membr Sci*, 2011, 378(1/2):444—452.
- [14] Wang K Y, Weber M, Chung T S. Polybenzimidazoles (PBIs) and state-of-the-art PBI hollow fiber membranes for water, organic solvent and gas separations: A review[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(16):8687—8718.
- [15] Chen B, Zhao G, Lau C H, *et al.* Fabrication of high-flux defect-free hollow fiber membranes derived from a phenolphthalein-based copolyimide for gas separation

- [J]. Sep Purif Technol, 2024, 331:125724.
- [16] Yu H J, An H, Shin J H, *et al.* A new dip-coating approach for plasticization-resistant polyimide hollow fiber membranes: In situ thermal imidization and cross-linking of polyamic acid[J]. Chem Eng J, 2023, 473: 145378.
- [17] Yang M, Liu H, Chen K, *et al.* Green thermally induced phase separation (TIPS) process for braided tube reinforced polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber composite membranes with favorable bonding layer[J]. J Taiwan Ins Chem Eng, 2023, 147:104903.
- [18] Juntadech N C, Juntadech T, Niamlang S, *et al.* Cellulose acetate/nanoclay composite membranes with enhanced mechanical properties and improved permeance in gas separation[J]. J Appl Polym Sci, 2023, 140 (24):54032.
- [19] Krol J J, Boerrigter M, Koops G H. Polyimide hollow fiber gas separation membranes: Preparation and the suppression of plasticization in propane/propylene environments[J]. J Membr Sci, 2001, 184(2):275—286.
- [20] Kawakami H, Mikawa M, Nagaoka S. Gas transport properties in thermally cured aromatic polyimide membranes[J]. J Membr Sci, 1996, 118(2):223—230.
- [21] Chung T S, Ren J H, Wang R, *et al.* Development of asymmetric 6FDA-2, 6DAT hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation Part 2: Suppression of plasticization[J]. J Membr Sci, 2003, 214(1):57—69.
- [22] Xu R S, Li L, Jin X, *et al.* Thermal crosslinking of a novel membrane derived from phenolphthalein-based cardo poly(arylene ether ketone) to enhance CO₂/CH₄ separation performance and plasticization resistance [J]. J Membr Sci, 2019, 586:306—317.
- [23] Bos A, Punt I G M, Wessling M, *et al.* Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for CO₂/CO₁ separations[J]. Sep Purif Technol, 1998, 14(1/2/3): 27—39.
- [24] Duthie X, Kentish S, Pas S J, *et al.* Thermal treatment of dense polyimide membranes[J]. J Polym Sci Part B-Polym Phys, 2008, 46(18):1879—1890.
- [25] Sheng L J, Ren J Z, Hua K S, *et al.* The enhancement of mechanical properties of P84 hollow fiber membranes by thermally annealing below and above T_g [J]. J Membr Sci, 2020, 595:117580.
- [26] 李思琪, 赵丹, 李晖, 等. 聚酰亚胺膜在稀有气体分离中的性能研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(4): 90—98.
- [27] Vaughn J T, Koros W J, Johnson J R, *et al.* Effect of thermal annealing on a novel polyamide imide polymer membrane for aggressive acid gas separations[J]. J Membr Sci, 2012, 401/402:163—174.
- [28] Hasegawa M, Kochi M, Mita I, *et al.* Molecular aggregation and fluorescence spectra of aromatic polyimides[J]. Eur Polym J, 1989, 25(4):349—354.

The effect of thermal annealing on the structure and performance of hollow fiber gas separation membranes

MU Qingdi^{1,2}, SHENG Lujie², LIU Yuanfa¹, REN Jizhong²

(1. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: In the field of gas membrane separation, hollow fiber membranes (HFMs) are widely used due to their high specific surface area and high filling ratio. In this paper, BTDA-TDI/MDI (P84) *co*-polyimide hollow fiber membranes were prepared by dry-wet spinning technology. The P84 HFMs were thermally annealed at 250 °C and 300 °C, which were below the temperature of P84 T_g (332.6 °C), to investigate the effect of thermal annealing procedure on the structure and gas separation performance of the HFMs. Compared with the pristine P84 HFMs, the gas separation properties of the thermally annealed P84 HFMs at 250 °C had negligible change, but their tensile strength and the elongation at break decreased

(下转第16页)

572:28—37.

- [30] Wu H H, Zhao H Y, Lin Y K, *et al.* Positively-charged PEI/TMC nanofiltration membrane prepared by adding a diamino-silane coupling agent for $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation[J]. *J Membr Sci*, 2023, 672: 121468.
- [31] Xu P, Wang W, Qian X M, *et al.* Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+} from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio[J]. *Desalination*, 2019, 449: 57—68.
- [32] Wang Z Y, Xie F, Ding H Z, *et al.* Effects of locations of cellulose nanofibers in membrane on the performance of positively charged membranes[J]. *J Membr Sci*, 2022, 652: 120464.
- [33] Lin C E, Fang L F, Du S Y, *et al.* A novel positively charged nanofiltration membrane formed via simultaneous cross-linking/quaternization of poly(*m*-phenylene isophthalamide)/polyethyleneimine blend membrane[J]. *Sepa Purif Technol*, 2019, 212: 101—109.
- [34] Li T Y, Zhang X Z, Zhang Y, *et al.* Nanofiltration membrane comprising structural regulator Cyclen for efficient $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation[J]. *Desalination*, 2023, 556: 116575.
- [35] Li H Y, Li Y H, Li M, *et al.* Improving $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation performance of polyamide nanofiltration membrane by swelling-embedding-shrinking strategy[J]. *J Membr Sci*, 2023, 669: 121321.

PEI/SA/Cu ternary system modified positively charged nanofiltration membrane and its desalting performance

MA Xiaohua, LIANG Xiaokang, XU Zhenliang

(Membrane Science and Engineering R&D Lab, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this paper, sodium alginate (SA) and polyethylenimine (PEI) were blended as aqueous solution for secondary interfacial polymerization (SIP) reaction. The strong interaction between PEI and SA made SA embed into polyamide (PA) layer, thus improving the density of the membrane. Subsequently, the surface positive charge was improved through the complexation of Cu^{2+} with SA and PEI, and the retention of polyvalent cations was improved. The effects of SA and Cu^{2+} concentrations on physicochemical properties, surface morphology and separation performance of the composite membranes were studied. The results showed that the optimal membrane preparation conditions were as follows: SA concentration was 0.01%, Cu^{2+} concentration was 25 mmol/L. The corresponding PS/Cu-3 composite membrane has enhanced hydrophilicity and density, and decreased pore size. Compared with Control-PEI membrane, its flux is increased by 257% to $(40.0 \pm 0.8) \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, and the rejection of MgCl_2 is increased from 92.0% to 97.1%, and it has good pressure resistance and stability.

Key words: PEI/SA/Cu ternary system modification; positively charged; nanofiltration membrane; desalting performance

(上接第 7 页)

significantly. When the thermal annealing temperature was close to T_g (at 300 °C), the thermal annealing P84 HFMs could maintain the tensile strength and elongation at break. In addition, their gas separation selectivity was significantly improved, and the defects on the surface of P84 HFMs were reduced. To further investigate the effect of the sub- T_g thermal annealing process on the structure of the P84 HFMs, they were characterized by XRD, FTIR, HIM, and so on.

Key words: gas separation; polyimide; hollow fiber membrane; thermal annealing