

聚醚酰亚胺中空纤维膜制备及其制氢性能研究

杨飞¹, 张园园¹, 王潮¹, 杨扬², 崔晶², 张玥^{1*}, 张玉梅^{1*}

(1. 先进纤维材料全国重点实验室, 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620;

2. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 上海 201208)

摘要: 为了制备具有高 H₂ 通量和 H₂ 选择性的制氢 PEI 中空纤维膜, 以 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂, 制备了质量分数在 20%~40% 的聚醚酰亚胺 (PEI) 溶液, 当 PEI 质量分数低于 25% 时, 溶液黏度过低不利于纺丝; 但是当 PEI 质量分数在 30%~40% 时, 零切黏度随 PEI 质量分数增加呈指数级增长, $\ln\eta_0$ 和 $1000/T$ 关系在 20 °C 时偏离了线性关系, 因此将纺丝温度提高至 50 °C, 以提高纺丝液流动性和可纺性。通过纺丝实验发现, 随着 PEI 质量分数从 25% 提升至 40%, PEI 中空纤维膜的强度从 17.14 MPa 提升至 29.95 MPa, 测试 PEI 质量分数为 30%~40% 的 PEI 中空纤维膜发现, H₂/CH₄ 的分离系数从 1.93 最高可提升至 6.69, 但气体通量大幅降低, H₂ 通量从 178.12 GPU 降低至 6.56 GPU; 对 PEI 质量分数 30% 的 PEI 中空纤维膜进行硅橡胶涂层, H₂/CH₄ 的分离系数提升至 12.55。流变研究表明, 在 PEI 溶液中添加比例超过 14% (质量分数) 的非溶剂会使溶液处于不稳定的状态, 当 PEI/NMP/THF/EtOH 质量比为 30/56/8/6 时, PEI 中空纤维膜的 H₂/CH₄ 分离系数达 42.30, 表明其具有优异的制氢性能。

关键词: 聚醚酰亚胺; 中空纤维膜; 流变性能; 可纺性; 气体分离

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)03-0088-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.009

随着全球工业化进程的加快和人口的增加, 煤炭、天然气和石油等传统能源在能源领域仍发挥着重要作用^[1-2]。一方面, 不断增长的能源需求与逐渐枯竭的化石资源导致能源供求产生缺口; 另一方面, 空气污染、全球气候变暖和气候变化等环境问题越来越得到人们的重视。因此迫切需要一种可再生和可持续的化石能源替代品^[3]。近年来, 以氢为基础的清洁能源得到了人们广泛关注。氢除了拥有减少排放的能力外, 还有潜力代替化石能源成为一种新型能源^[4-5]。氢气的体积能量密度相对较低, 而氢气液化的能量需求极高, 因此氢气的储存和运输被认为是氢气再分配最困难的阶段^[6]。目前市场开发阶

段通常都将氢气注入现有的天然气管道, 氢气/天然气混合物也称为富氢天然气 (HENG), 可以解决氢气的储存运输问题, 这种富氢天然气可直接用于发电和家用电器^[7-8]。除了直接利用外, 如若在下游分离技术中分离提纯氢气, 那么富氢天然气可能是将大量氢气从生产基地转移到大量可再生能源终端用户的有效方法, 这里的关键问题是从 CH₄ 混合物中分离低浓度 H₂ 以生产纯氢^[9]。因此, 开发适用于低浓度氢气/天然气的廉价、高效分离技术具有重要的现实意义。

膜技术是经过广泛验证的经济可行的气体分离方法之一, 自 20 世纪 80 年代以来已在天然气脱硫

收稿日期: 2025-01-02; 修改稿收到日期: 2025-03-18

第一作者简介: 杨飞 (2000-), 男, 江苏淮安人, 硕士研究生, 主要从事聚醚酰亚胺类中空纤维膜的制备和性能研究。* 通讯作者, 张玥, E-mail: zhangyue@dhu.edu.cn; 张玉梅, E-mail: zhangym@dhu.edu.cn

引用本文: 杨飞, 张园园, 王潮, 等. 聚醚酰亚胺中空纤维膜制备及其制氢性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(3): 88-98.

Citation: Yang F, Zhang Y Y, Wang C, et al. Preparation of Polyetherimide hollow fiber membranes and its performance in hydrogen production[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2025, 45(3): 88-98.

和氨气吹扫气的氢气回收中实现商业化^[10]。最近,膜技术也应用于碳捕获研究和等离子技术,将 N_2 和 CO_2 转化为增值化学品^[11]。与其他氢分离技术[如低温蒸馏和变压吸附(PSA)工艺]相比,膜技术具有操作灵活、占地面积小、能源效率高、结构紧凑、运行成本低、易于与现有工业化工艺结合以及环境友好的优势^[12]。聚合物膜是用于氢分离最成熟的膜,一些商用膜组件如 Prism[®] (Air products and Chemicals, Inc.) 和聚芳酰胺组件(Dupont),可实现高达 97% 的氢气回收率^[13]。低成本、小体积且拥有大比表面积的中空纤维膜使聚合物膜更具有竞争力。最近推出的工业规模聚醚酰亚胺(PI)类基膜表现出比传统聚砜和醋酸纤维素膜更好的 H_2 渗透和分离性能^[14]。但聚醚酰亚胺由于高度刚性的分子链结构,使其制备的 PI 中空纤维膜有很大的脆性问题,在实际应用中极易发生断裂,且聚醚酰亚胺价格昂贵,提高了制氢的成本。因此需要寻找一种价格低廉且拥有一定力学性能的材料来改善这些问题。

聚醚酰亚胺(PEI)于 20 世纪 80 年代由通用电气公司以 Ultem[®] 为名开发(现由 SABIC 生产),通过在聚醚酰亚胺中添加醚键以提高分子链柔性和可加工性,PEI 价格低廉,玻璃化转变温度高达 217 °C,具有长期稳定的高温耐热性。PEI 还具有优异的液体渗透性和气体分离性,在水净化、血液透析、氨气净化、氧气分离和二氧化碳捕捉等方面均具有优良的性能,是一种理想的中空纤维膜材料,并广泛运用于膜分离领域^[15-17]。Dai 等^[18]研究涂层液 PTFE/PMS 浓度对质量分数 24% PEI 溶液制备的中空纤维膜的气体分离性能影响,结果表明,随着涂层液浓度的提高,PEI 中空纤维膜的 CO_2 通量从 73.77 GPU 降低至 36.93 GPU,但选择性并没有明显的提高,其 H_2/CH_4 的分离系数最高能达到 5.25。丑树人等^[19]通过在质量分数 25% PEI 溶液中添加 γ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)和乙醇(EtOH),提高溶液黏度和成形时的相转变速率,对 PEI 中空纤维膜进行硅橡胶涂层后, H_2/N_2 的分离系数从 6.57 提升至 112.2。Dai 等^[20]提高 PEI 质量分数至 33%,并在溶液中添加了 THF 和 EtOH,提高相转变速率,该溶液制备的 PEI 中空纤维膜在硅橡胶涂层后的 CO_2/N_2 分离系数达到 30,气体分离性能达到 PEI 均质膜的本征分离性能。

目前,PI 或 PEI 中空纤维制氢膜的研究方向大

都为通过在溶液中添加非溶剂添加剂加快相转变速率和涂层的方法来提高皮层致密化程度和修补表面缺陷,但是关于高浓度 PEI 溶液对中空纤维膜制氢性能的影响尚未系统研究。高浓度溶液制备的中空纤维膜通常皮层更加致密,有利于提高气体的分离性能;但溶液浓度过高容易形成过于致密的支撑层,亚层传质阻力过大会降低气体渗透速率。

为了研究 PEI 溶液浓度对纺丝液流动性、稳定性以及对 PEI 中空纤维膜制氢性能的影响,笔者系统研究了质量分数为 20%~40% PEI 溶液的流变性能,基于零切黏度、Cox-Merz 关系式、黏流活化能和板前压力等指标评价 PEI 溶液的可纺性,采用干喷湿纺法制备 PEI 中空纤维膜,对比不同浓度 PEI 溶液对膜结构和性能的影响,并进一步通过溶液改性和硅橡胶涂层的方法来改善 PEI 中空纤维膜的氢气分离性能。通过制备出具有优异的 H_2 通量和 H_2/CH_4 选择性的 PEI 中空纤维膜,证明其在 H_2 提纯应用的可行性。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚醚酰亚胺,牌号为 Ultem 1000,沙特基础工业公司(Sabic)生产; N -甲基吡咯烷酮(NMP)、乙醇(EtOH)、四氢呋喃(THF)、正己烷,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;聚二甲基硅氧烷(Sylgard 184),工业纯,陶氏化学公司;去离子水,自制。

1.2 PEI 溶液的制备

将 PEI 颗粒置于 150 °C 烘箱中干燥 4 h, NMP 置于分子筛中静置 12 h 以除去水分。将干燥后的 PEI 颗粒和 NMP 按一定比例混合(改性溶液配制是在此步骤另加入一定比例分子筛除水后的 EtOH 和 THF)倒入三口烧瓶中,在 80 °C 下搅拌 3.5 h,将三口烧瓶一端用塞子密封,另一端加上冷凝管并通入循环水,以防溶剂和非溶剂的挥发,溶解后将 PEI 溶液密封静置去除气泡。

1.3 PEI 中空纤维膜的制备

将一定量的 NMP 加入到去离子水中得到 NMP 体积分数为 90% 的混合溶液作为芯液。使用干喷湿纺法纺丝,纺丝过程中均采用外径和内径为 1.0/0.6/0.4 mm 的中空纤维膜喷丝板。在 0.3 MPa 的氮气压力作用下,将纺丝液挤压入计量泵,在泵的作用下从喷丝板挤出,采用微型推进泵使芯

液从喷丝板内圈位置均匀流出,挤出后纺丝液先经过一段空气层,再进入凝固浴中固化,固化成型后对其进行牵引、卷绕,最后使用辊筒收集。

1.4 PEI 中空纤维膜的涂层

先将 Sylgard 184 硅橡胶按照基本组分和固化剂质量比 10 : 1 加入烧杯中,加入溶剂正己烷,配置成质量分数 6% 的聚二甲基硅烷(PDMS)涂层液,采用浸渍涂覆的方法进行涂层,将膜组件垂直浸入涂层液中,3 min 后取出膜组件,垂直悬挂于鼓风烘箱中,80 °C 固化 1 h 后,室温固化 12 h 即可。

1.5 流变性能测试

使用 MCR301 型旋转流变仪对不同浓度的 PEI 溶液进行流变测试,控温精度为 ± 0.1 °C。根据溶液黏度选择合适的夹具,测试溶液黏度小于 100 Pa · s,选择使用 PP50 转子,测试溶液浓度大于 100 Pa · s 时,选择使用 PP25 转子;采用直径为 50 mm 的圆形板,测试间距设置为 1 mm。测试温度设置为 20~50 °C。稳态测试:对不同温度下纺丝液进行稳态扫描,剪切速率范围设置:0.01~100 s⁻¹。动态测试:在固定频率(6.28 rad/s)下进行应变扫描,确定溶液的线性黏弹区,取线性黏弹区的一个应变值(本实验选择 10% 的应变)作为频率扫描的应变振幅,进行频率扫描,范围为 0.1~628 rad/s。

1.6 SEM 测试

利用扫描电子显微镜(SU8010 型)观察平板膜和中空纤维膜的表面及断面形貌。观察断面前,先将待测样品置于液氮中冷冻脆断,再将样品室温下真空干燥,将干燥后的样品用导电胶固定在样品台上,对样品表面进行喷金处理后观察。

1.7 力学性能测试

中空纤维膜的力学性能使用复丝强力测试仪测定,试样长度为 20 cm,测定拉伸强度和断裂伸长率时的拉伸速率为 200 mm/min,为保证测试数据的准确性,每个样品均测试 5 次,取平均值。

1.8 浊点滴定

配置一定比例 NMP/THF 不同浓度的 PEI 溶液,用滴定管缓慢滴加少量非溶剂乙醇,并记录非溶剂的质量。可以观察到聚合物溶液有明显的局部析出现象,这是由于非溶剂水滴入聚合物溶液的一瞬间会使得聚合物体系局部的非溶剂水的浓度增大,其具体的表现为局部黏度陡增。上述 PEI 溶液体系在搅拌的作用下将析出的聚合物与溶剂充分接触,并使其再次溶解在聚合物体系中,待析出的聚合

物完全溶解后,再继续向玻璃瓶中加入非溶剂乙醇,反复重复上述操作,并且加入最后一滴非溶剂后聚合物溶液体系不再均匀,变得浑浊并且黏度急剧增加,充分搅动后聚合物体系仍然很浑浊,说明该体系发生了相分离,滴定实验结束,计算滴定实验所用到的非溶剂的总量。

1.9 气体渗透性能测试

中空纤维膜在纯气体系统中进行测试,每组测试均使用 10 根 15 cm 的中空纤维膜,在 25 °C 和 0.3 MPa 条件下,采用气泡流量计测定气体渗透率。按公式(1)计算中空纤维膜的气体通量(J),并采用公式(2)计算出分离系数(α)。

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

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

式中: J 为中空纤维的气体通量, GPU [1 GPU = 1×10^{-6} cm³(STP)/(cm² · s · cmHg)]; Q 为渗透率, cm³(STP)/s; Δp 为进料侧和渗透侧的压力差, cmHg; A 为膜表面积, cm²; n 为模块内纤维的数量; D 为中空纤维外径, cm; l 为中空纤维有效长度, cm。

2 结果与讨论

2.1 PEI 浓度对 PEI/NMP 溶液流变性能的影响

2.1.1 PEI 浓度对 PEI/NMP 溶液黏度的影响

图 1 为不同 PEI 质量分数的 PEI/NMP 溶液照片。由图 1 可知,不同浓度的 PEI/NMP 溶液均为澄清透明的状态,通过偏光显微镜观察发现视野内均为黑色,无亮点,说明质量分数为 20%~40% 的 PEI 在 NMP 中能完全溶解。

图 2 为不同 PEI 质量分数的 PEI/NMP 溶液在 20~50 °C 下的稳态和动态曲线。从图 2 可知,当 PEI 质量分数低于 30% 时,溶液的表观黏度基本不随剪切速率的变化而变化;当 PEI 质量分数大于 30% 时,随着剪切速率的增加,溶液开始表现出明显的剪切变稀的现象,呈现牛顿流体的特性。其原因是在切力作用下,分子链间的缠解点不断被解开,减少了交联的分子链数量,从宏观上表现出黏度降低。从图 2 还可以看出,随着溶液黏度的增加,牛顿平台区变短,表明高浓度溶液在剪切速率增加时黏度会有很明显的降低。

Cox 等^[21] 研究高分子溶液的流变发现,均匀稳定的溶液表观黏度根据剪切速率变化的曲线与溶液复数黏度随角频率变化的曲线能够重合,并提出了 Cox-Merz 经验公式,如公式(3)所示。

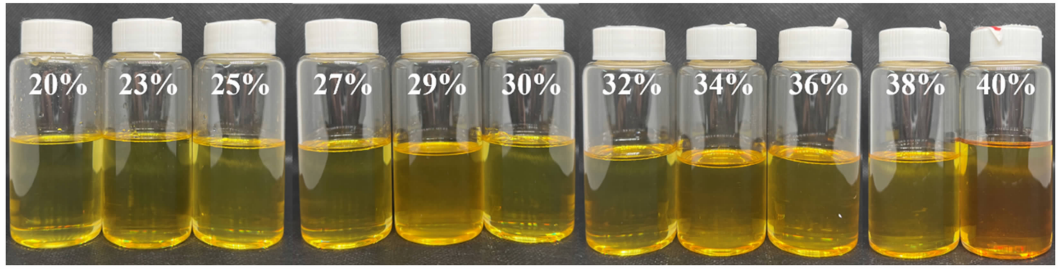


图 1 不同 PEI 质量分数的 PEI/NMP 溶液照片

Fig. 1 Photos of PEI/NMP solutions at different PEI mass fractions

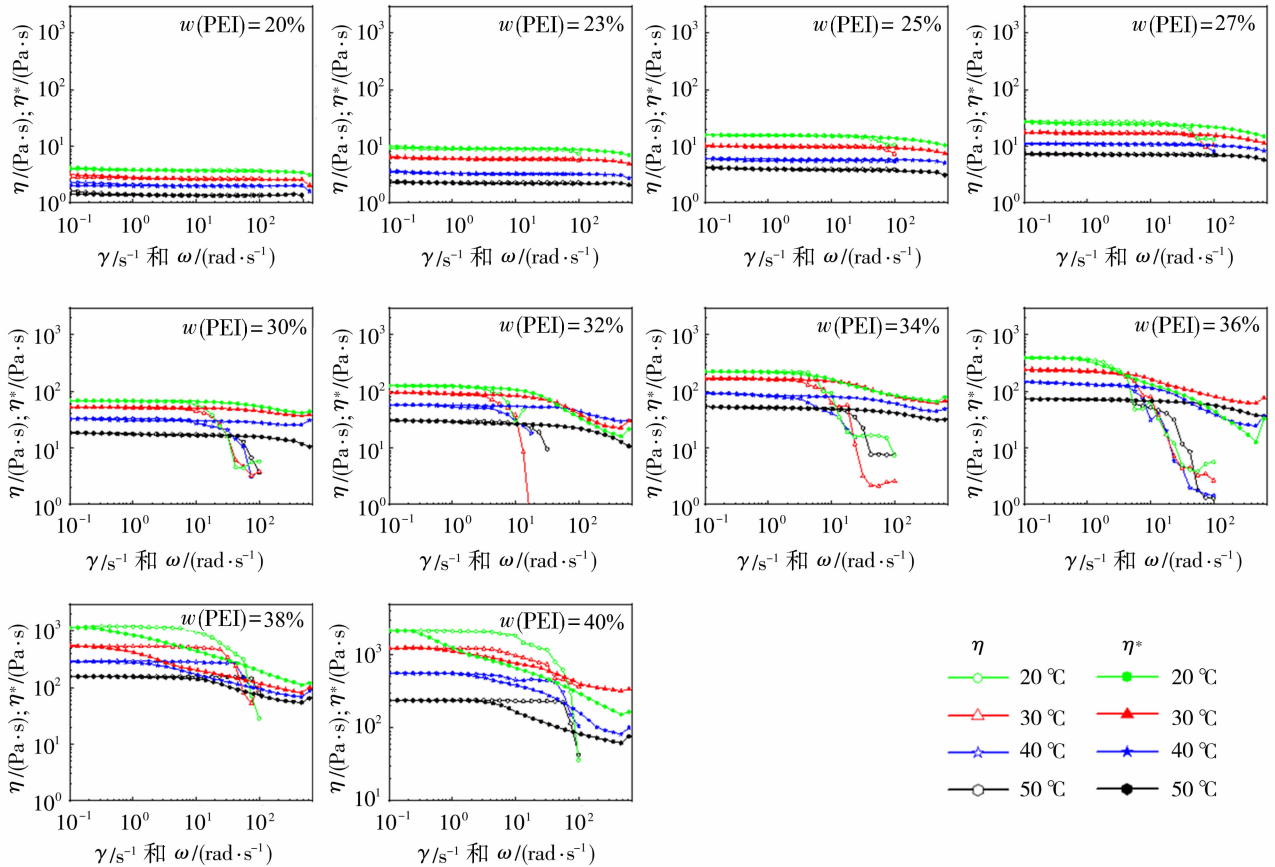


图 2 不同质量分数 PEI 溶液稳态黏度和动态复数黏度曲线

Fig. 2 Comparison of steady viscosity and complex viscosity curves for PEI solutions of different mass fractions

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| = \sqrt{[(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2]}_{(\omega=\dot{\gamma})} \quad (3)$$

式中: $\eta(\dot{\gamma})$ 为某一剪切速率下的稳态表观黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; $\eta^*(\omega)$ 为某一角频率下的复数动态黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; G' 为储能模量, Pa ; G'' 为损耗模量, Pa 。

如图 2 所示,质量分数 20%~40% 的 PEI 溶液在剪切速率(γ)和角频率(ω)较低的情况下,溶液的稳态表观黏度和动态复数黏度曲线基本重合,符合 Cox-Merz 经验公式 $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$,说明在此条件下溶液均匀稳定。但随着剪切速率和角频率的增

加,两条曲线的关系开始偏离 Cox-Merz 经验公式。主要原因是,随着剪切速率的增大,溶液出现切力变稀的情况,所以表观黏度降低较多;而动态扫描是在线性黏弹区内进行的,当角频率增大时,分子链之间的缠结未被破坏,因此复数黏度的下降不明显, $\eta(\dot{\gamma}) < |\eta^*(\omega)|$,且浓度越高、温度越低偏移程度越大。高浓度溶液在 50 °C 下由于黏度降低,动稳态曲线重合的平台区也会相对较长,增强了溶液的稳定性。

2.1.2 PEI 浓度对 PEI/NMP 溶液稳定性的影响

PEI/NMP 溶液的稳态流变曲线符合三参数

Carreau 模型^[22], 如公式(4)所示:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{(1-n)/2}} \quad (4)$$

式中: $\eta(\dot{\gamma})$ 为某一剪切速率下的稳态表观黏度, Pa·s; η_0 为零切黏度, Pa·s; λ 为松弛时间, s; n 为非牛顿指数。

利用三参数模型拟合 PEI/NMP 溶液的稳态流变曲线可以获得溶液的零切黏度(η_0)。零切黏度与 PEI 质量分数的关系如图 3(a) 所示, PEI/NMP 溶液的零切黏度会随着溶液中 PEI 质量分数的增加而呈现上升的趋势, PEI 质量分数越高, 其零切黏度的增长速率越快。这主要是因为随着溶液中 PEI 含量的提高, 溶液中单位体积内的大分子链数量增多, 分子链之间更容易发生链缠结的现象, 使得分子链活动空间减少, 溶液的流动性也随之减低, 在相同环境下高浓度溶液就表现出较高的黏度。从图 3(a) 不同温度下的零切黏度也可以发现, PEI 质量分数低于 25% 时, 溶液的黏度很低, 黏度对温度的提高并不敏感, 随着温度从 20 °C 提升至 50 °C, 黏度基本没有明显的变化, 过低的黏度不利于其纺丝过程中的成型。PEI 质量分数提高至 25% 以上时, PEI 质量分数越高, 溶液黏度对温度越敏感。PEI 质量分数在 20%~30% 时, 浓度和黏度呈线性关系; 当 PEI 质量分数达到 36% 以上时, 黏度呈指数级增加, 每提高 10 °C, 其黏度差约大于 100 Pa·s。这是因为温度的提高为大分子链段的滑移提供了能量, 分子运动加快, 链间的缠结减少, 宏观下表现为溶液的黏度降低。从图 2 也可以看出, 黏度降低平台区变长, 溶液的稳定性提高。高 PEI 质量分数溶液由于黏度太大, 溶液稳定性较差, 因此进行纺丝实验时

需提高纺丝液的温度, 以降低溶液黏度并提高溶液的稳定性。

以 $\ln\eta_0$ 对 $1000/T$ 作图, 如图 3(b) 所示。从图 3(b) 中可知, 当 PEI 质量分数在 20%~30% 时, $\ln\eta_0$ 和 $1000/T$ 基本拟合成一条直线; 而当 PEI 质量分数过高(32%~40%) 时, $\ln\eta_0$ 和 $1000/T$ 关系曲线在温度较低时偏离了线性关系, 不再符合 Arrhenius 方程式(5), 表明此时溶液在 20 °C 下的均一程度有所降低。

$$\eta_0 = A \cdot \exp \frac{\Delta E_\eta}{RT} \quad (5)$$

式中: A 为指前因子; ΔE_η 为黏流活化能, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

由图 3(b) 中 $\ln\eta_0$ 和 $1000/T$ 关系图中的线性部分的斜率可以得出 ΔE_η , 图 3(c) 为 PEI/NMP 溶液浓度和 ΔE_η 的关系图。由图 3(c) 中可知, PEI 质量分数在 23%~38% 的 PEI/NMP 溶液的 ΔE_η 变化不大, 基本在 4 kJ/mol。表明在这个浓度范围内 PEI 浓度对溶液的 ΔE_η 影响较小。

2.1.3 不同浓度 PEI 溶液纺丝板前压力

在实际纺丝过程中为了确保挤出成型的连续稳定性, 通常以板前压力作为判断纺丝液可纺性的依据之一, 以此来衡量纺丝挤出成型的稳定性。纺丝过程中板前压力(p , MPa)的计算公式如式(6)所示, 通过计算不同浓度 PEI 溶液在泵供量为 1.12 mL/min 下的板前压力, 以探究溶液浓度对可纺性的影响。

$$p = \frac{128\eta L Q}{n(\pi d^4) \times 10^{-6}} \quad (6)$$

式中: η 为溶液黏度, Pa·s; L 为喷丝孔长度, mm; Q 为泵供量, mL/min。

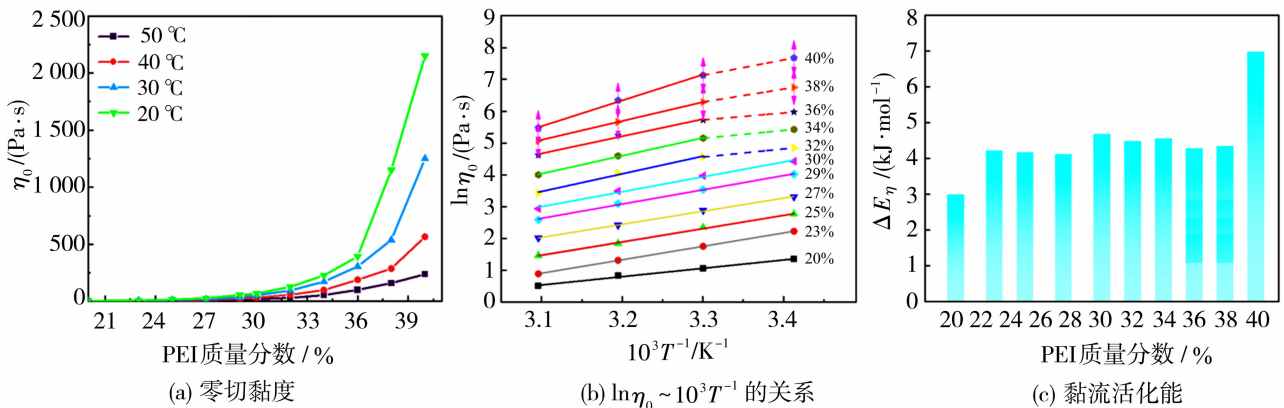
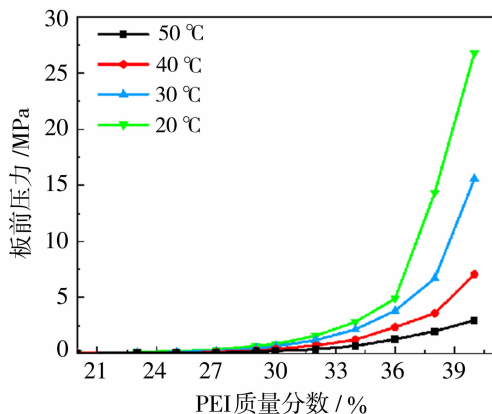


图 3 不同 PEI 质量分数 PEI/NMP 溶液的流变特性

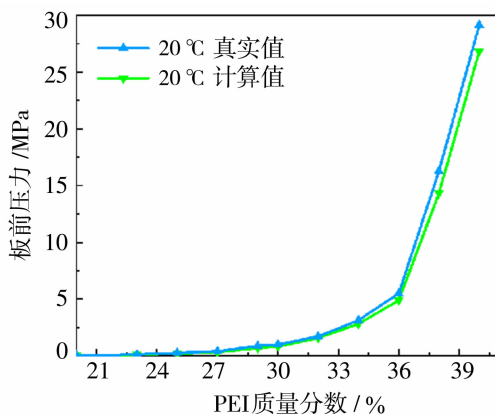
Fig. 3 Rheological properties of PEI/NMP solutions with different PEI mass fractions

在泵供量一定的前提下,板前压力随纺丝液浓度的变化如图4(a)所示。从图4(a)中可知,随着纺丝液温度的升高,板前压力均有所降低。这是因为当纺丝液温度较低时,大分子缠结点增加导致纺丝液黏度有所提高,此时纺丝液流动性较差,在经过喷丝孔时板前压力会有所增加。对比图4(b)可以看出,板前压力测试真实值略高于计算值,但整体差异不大,因此后续讨论均用计算值。当PEI质量分数低于25%时,板前压力均不超过0.4 MPa,此时黏度太低导致板前压力不足,容易发生喷丝口漫流现象。



(a) 板前压力随 PEI 质量分数的变化

当温度为 20 °C 时, PEI 质量分数为 30% 时的板前压力接近 1 MPa; 提高 PEI 质量分数至 36% 时, 板前压力提高至 4.9 MPa, 在此压力范围内挤出较为流畅, 可纺性较好; 继续提高 PEI 质量分数到 40% 后板前压力增加至 26.81 MPa, 高 PEI 质量分数溶液纺丝由于板前压力过大, 在挤出时容易出现挤出不均匀的情况。因此高 PEI 质量分数溶液纺丝需要升高溶液温度来降低黏度, 从而使挤出更加均匀。PEI 质量分数 40% 溶液在 50 °C 时板前压力降低至 2.97 MPa, 该板前压力下的可纺性较好。



(b) 20 °C 时真实值和计算值对比

图4 不同 PEI 质量分数 PEI/NMP 溶液的板前压力

Fig. 4 Pre-plate pressures for different PEI mass fractions of PEI/NMP solutions

2.2 分离氢气用 PEI 中空纤维膜的制备

2.2.1 不同浓度 PEI 中空纤维膜形貌及力学性能

为了研究纺丝液浓度对中空纤维结构和可纺性影响, 设置 PEI 质量分数为 25%~34% 的 PEI/NMP 溶液纺丝温度为 20 °C、PEI 质量分数 36%~40% 的 PEI 溶液纺丝温度为 50 °C、凝固浴温度为 20 °C、NMP/H₂O 体积比为 30/70 的混合溶剂作为凝固浴、泵供量为 1.12 mL/min 的条件下进行挤出实验, 结果如图 5 所示。从图 5 中可知, PEI 质量分数在 25%~40% 的 PEI 溶液的可纺性很好, 均可用于制备 PEI 中空纤维; 且可以看出, 随着 PEI 浓度的增加, 膜中指状大孔减少, 而且孔的尺寸也明显减小, 直到 PEI 质量分数达到 30% 时形成了完全海绵状孔结构的中空纤维膜。这主要是因为增加纺丝液浓度后, 在纺丝液与非溶剂接触的界面处, 会形成一个聚合物浓集更高的区域, 由此使非溶剂的扩散速率减慢, 发生延迟分层的相分离过程, 最终形成厚而致密的皮层和海绵状小孔的亚层; 另外一个原因是随着聚合物浓度的增大, 纺丝液的黏度也会增大, 而

不利于非溶剂与溶剂之间的传质过程, 所以纺丝液黏度的变大也会抑制膜中大孔的形成。根据图 6 的 PEI 质量分数和力学性能的关系也可以看出, PEI 中空纤维膜表现出良好的力学性能, 且随着 PEI 质量分数的增加, PEI 中空纤维膜的断裂强度也逐渐提高, 这主要是因为高浓度纺丝液制备的中空纤维膜孔结构更加致密造成的。

2.2.2 不同浓度 PEI 中空纤维膜气体渗透性

不同 PEI 质量分数中空纤维膜的气体渗透性如表 1 所示, 随着 PEI 质量分数从 30% 增加到 36%, 黏度大幅提高, 溶剂-非溶剂交换速率变慢。从图 7 中可以看出, PEI 质量分数增加, 中空纤维膜的海绵状孔尺寸降低, 致密程度明显增加, 导致气体渗透性大幅下降。PEI 中空纤维膜的 H₂ 通量从 178.12 GPU 降低至 8.95 GPU, 但是选择性有一定的提升, H₂/N₂ 和 H₂/CH₄ 分离系数分别从 2.73 和 1.93 提升至 5.70 和 5.26。继续提高 PEI 质量分数至 38%, 气体通量略微下降, 气体分离性能进一步提升。当 PEI 质量分数提升至 40% 时, 气体分

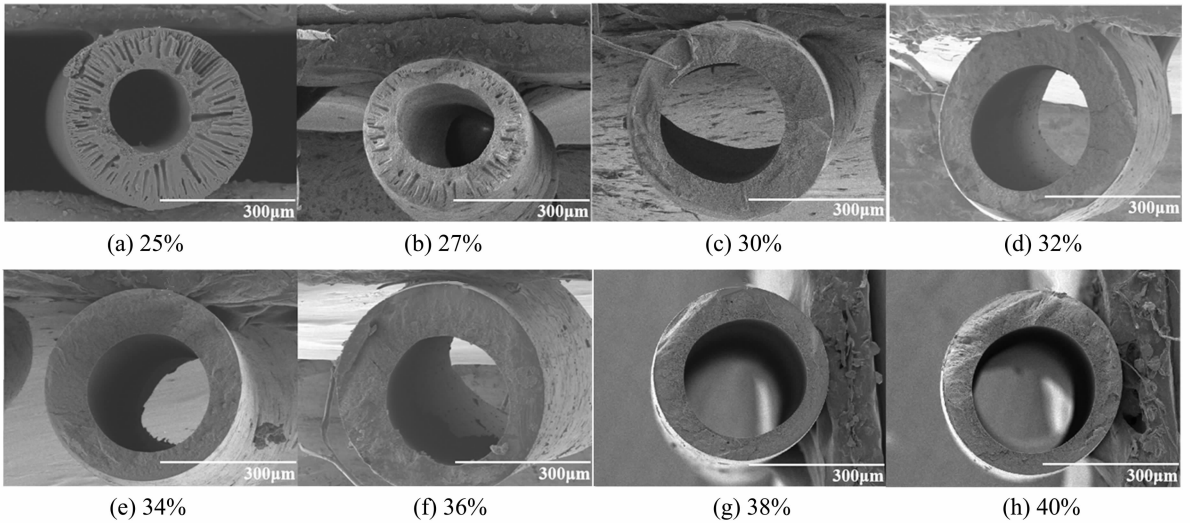


图 5 PEI 质量分数对中空纤维膜结构的影响

Fig. 5 Effect of PEI mass fractions on hollow fiber membrane structure

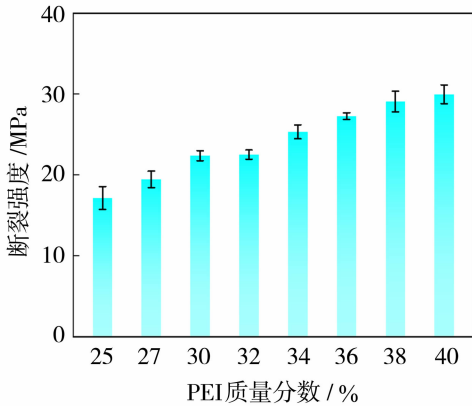


图 6 PEI 质量分数对 PEI 中空纤维膜力学性能的影响

Fig. 6 Effect of PEI mass fractions on mechanical properties of PEI hollow fiber membrane

离性能反而有所下降,说明过高的溶液浓度极大增加了凝固所需的时间,导致初生中空纤维在尚未凝固成型时就进入水洗槽,导致皮层致密程度并未继续提高, H_2/CH_4 分离系数从 6.69 降低至 4.04。由于 PEI 质量分数在 36% 以上时气体通量过低,涂层后会导致气体渗透通量进一步降低,过低的气体通量无实用性,因此选用 PEI 质量分数 30% 的 PEI 中空纤维膜进行 PDMS 涂层,涂层后的 PEI 中空纤维膜气体渗透性和形貌如表 1 和图 8 所示。可以看出,PDMS 涂层后的 PEI 中空纤维膜外表皮层处有明显的涂层,且外表面被 PDMS 包覆无明显缺陷。由表 1 可以看出,涂层后的气体通量虽然有所降低,但是 H_2/N_2 和 H_2/CH_4 的分离系数分别从 3.24 和 2.41 提升至 16.31 和 12.55。

表 1 不同 PEI 质量分数中空纤维膜的气体渗透性

Table 1 Gas permeability of hollow fiber membranes with different mass fractions of PEI

样品	J_{H_2}/GPU	J_{N_2}/GPU	J_{CH_4}/GPU	α_{H_2/N_2}	α_{H_2/CH_4}
PEI-30	178.12	65.17	92.42	2.73	1.93
PEI-36	8.95	1.57	1.70	5.70	5.26
PEI-38	6.56	0.81	0.98	8.10	6.69
PEI-40	6.75	1.18	1.67	5.72	4.04
PEI-30-PDMS	28.87	1.77	2.30	16.31	12.55

2.3 多组分 PEI 中空纤维膜的性能研究

2.3.1 三相图的绘制

通过浊点滴定法构建了 PEI/NMP/THF/EtOH 三元相图,如图 9 所示。固定 PEI 质量分数为 30%,NMP/THF 体积比为 1 时,需要质量分数 8.41% 的 EtOH 才能引起相分离。随着 NMP 比例

的增加,双节线位移更远离聚合物溶剂轴;NMP/THF 体积比为 5 时,需要质量分数约 12.87% 的 EtOH 才能引起相分离。对于 NMP/THF 体积比为 2、3 和 4 的掺杂溶液,分别需要 PEI 质量分数约 12.31%、11.32% 和 10.05% 的 EtOH 才能引起相分离。为保证溶液的稳定性,在选择 PEI/NMP/

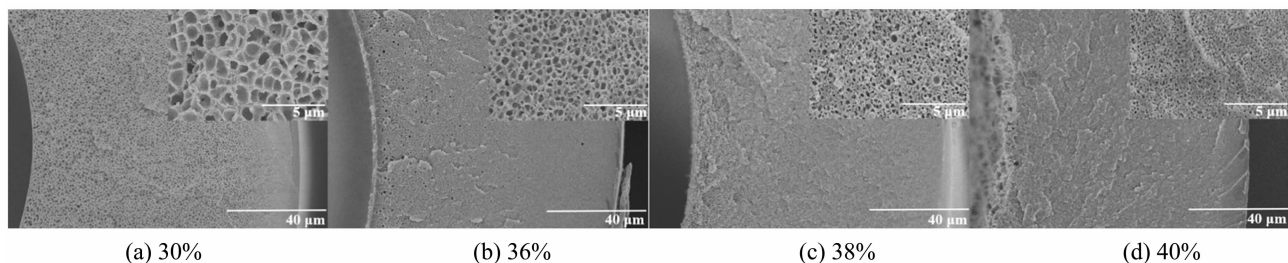


图 7 高浓度 PEI 对中空纤维膜截面结构的影响

Fig. 7 Effect of cross-sectional structure of hollow fiber membranes with high concentration of PEI

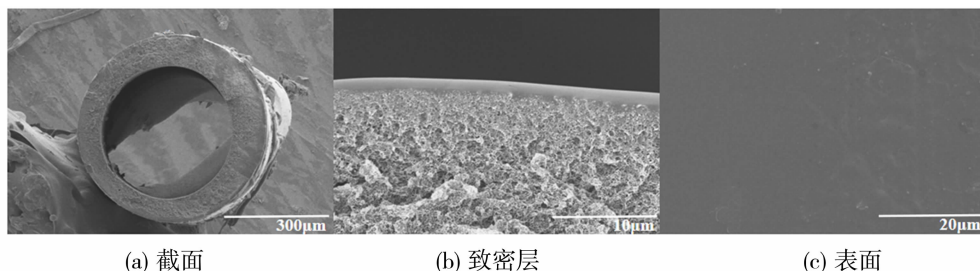


图 8 涂层后 PEI 中空纤维膜截面和外表面形貌的 SEM 图

Fig. 8 SEM image of cross-section and outer surface morphology of PEI hollow fiber membrane after coating

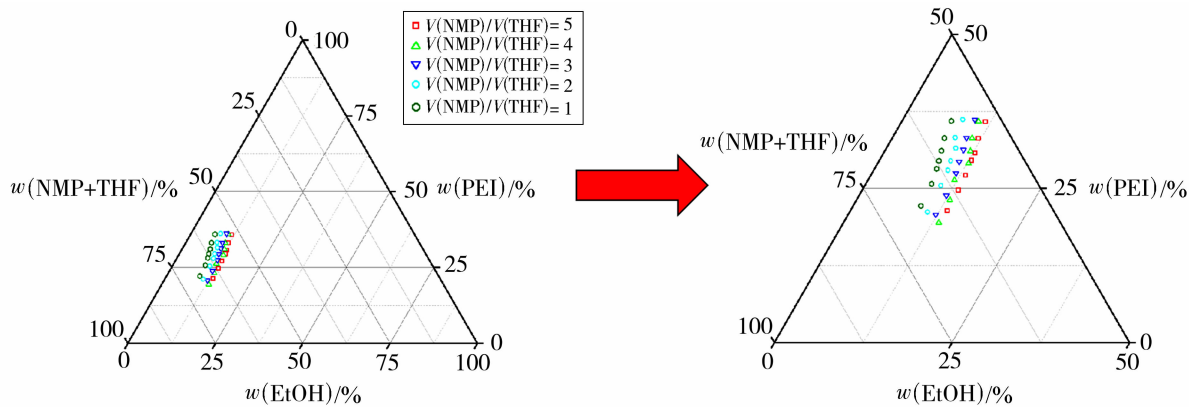


图 9 PEI/NMP/THF/EtOH 体系的三相图

Fig. 9 Three-phase diagram of PEI/NMP/THF/EtOH system

THF/EtOH 溶液各组分组成时需选择在均相区域。

2.3.2 不同 PEI/NMP/THF/EtOH 溶液组成的流变特性

图 10 为不同 PEI/NMP/THF/EtOH 四组分溶液组成(质量比)的动-稳态曲线。从图 10 可以看出,随着 THF 和 EtOH 占比的增加,动-稳态曲线偏离程度加大,溶液组成可能处于接近双节线的亚稳态,此时溶液的稳定性有所下降;适当提高溶液的温度会使在低剪切速率下的动-稳态曲线重合程度有所提高,这可能是因为温度升高使得非溶剂组

分的挥发导致的。

2.3.3 四组分 PEI/NMP/THF/EtOH 中空纤维膜的制备及性能

在纺丝液中加入挥发性非溶剂,可以使从喷丝板挤出的初生纤维在空气段中外表面的非溶剂快速挥发,并提高初生纤维在凝固浴中的相转变速率;增加纺丝液最外层区域的 PEI 浓度,使中空纤维膜皮层更加致密,从而减少形成缺陷的趋势。在纺丝温度为 20 °C、凝固浴温度为 20 °C、水作为凝固浴、泵供量为 1.12 mL/min 的条件下进行挤出实验,图 11 为不同溶液组成(质量比)的 PEI 中空纤维膜的截

面 SEM。从图 11 可以看出,在 PEI 溶液中添加挥发性添加剂使得皮层更加致密,由于以水作为凝固浴相转变速率加快,导致 PEI 中空纤维膜出现指状孔结构。表 2 为不同溶液组成(质量比)的 PEI 中空纤维膜的气体渗透性。从表 2 可以看出,不同溶液组成的 PEI 中空纤维膜气体通量都很低,当 THF 和 EtOH 比例较低时,气体分离性能会更好,THF

和 EtOH 质量比为 8/6 和 10/4 时 H_2/CH_4 分离系数分别可达 42.30 和 41.08;而当 THF 和 EtOH 质量比为 11/7、10/8 和 12/6 时,气体分离性能都有一定的下降。这可能是因为溶液中添加过量(质量分数超过 14%)的非溶剂导致溶液处于不稳定的状态,从而在凝固成型过程中表面会形成纳米级缺陷,导致气体分离性能有一定的下降。

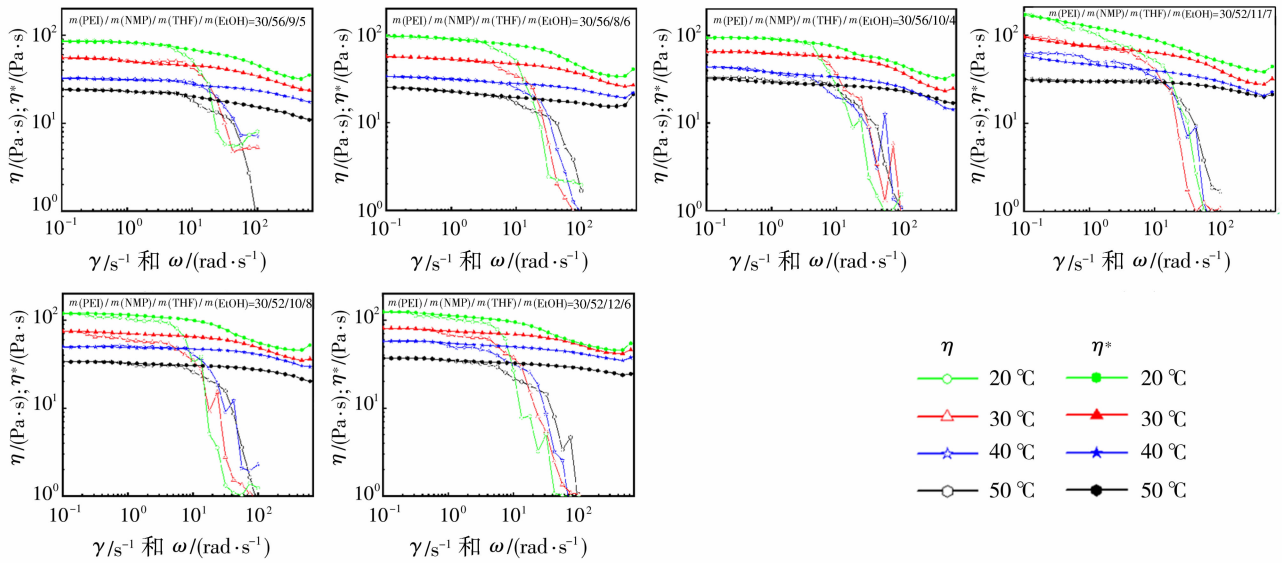
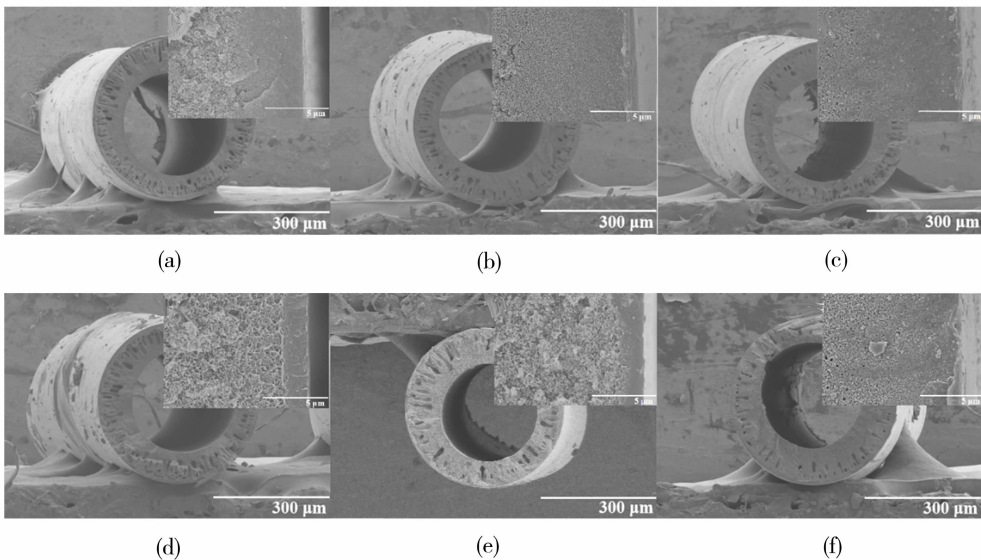


图 10 不同 PEI/NMP/THF/EtOH 溶液组成的稳态黏度和动态复数黏度曲线
 Fig. 10 Comparison of steady viscosity and complex viscosity curves for different PEI/NMP/THF/EtOH solution compositions



$m(\text{PEI})/m(\text{NMP})/m(\text{THF})/m(\text{EtOH})$: 30/56/9/5(a); 30/56/8/6(b);
 30/56/10/4(c); 30/52/11/7(d); 30/52/10/8(e); 30/52/12/6(f)

图 11 不同溶液组成的 PEI 中空纤维膜截面形态

Fig. 11 Cross-sectional morphology of PEI hollow fiber membranes with different solution compositions

表2 不同溶液组成 PEI 中空纤维膜的气体渗透性

Table 2 Gas permeability of PEI hollow fiber membranes with different solution compositions

PEI/NMP/THF/EtOH 各组分质量比	J_{H_2}/GPU	J_{N_2}/GPU	J_{CH_4}/GPU	α_{H_2/N_2}	α_{H_2/CH_4}
30/56/9/5	2.10	0.12	0.13	17.50	16.20
30/56/8/6	1.90	0.05	0.04	38.00	42.30
30/56/10/4	1.91	0.05	0.05	41.08	41.08
30/52/11/7	5.51	0.25	0.37	22.04	14.70
30/52/10/8	2.34	0.10	—	23.40	—
30/52/12/6	1.77	0.07	0.07	27.15	27.15

3 结论

1) 当 PEI 纺丝液 PEI 质量分数在 20%~30% 时,零切黏度随 PEI 质量分数呈线性趋势增长, $\ln\eta_0$ 和 $1000/T$ 基本可以拟合成一条直线;当 PEI 质量分数在 32%~40% 时,零切黏度随 PEI 质量分数呈指数级增长, $\ln\eta_0$ 和 $1000/T$ 关系曲线在 20 °C 时偏离了线性关系,且 PEI 质量分数越高,黏度对温度越敏感。PEI 质量分数低于 25% 时,由于常温下溶液黏度过低引起板前压力较低,导致漫板现象,不利于纺丝;PEI 质量分数高于 36% 时,板前压力较大,因此将纺丝温度提高至 50 °C 以降低纺丝液黏度,提高高浓度 PEI 纺丝液的稳定性和可纺性。

2) 基于流变和纺丝挤出实验制备了 PEI 质量分数为 25%~40% 的 PEI 中空纤维膜,发现提高 PEI 浓度对 PEI 中空纤维膜力学性能和气体分离性能有一定的改善,断裂强度从 17.14 MPa 提升至 29.95 MPa,当 PEI 质量分数为 30% 时形成完全海绵状孔结构的 PEI 中空纤维膜,对 PEI 质量分数为 30%~40% 的 PEI 中空纤维膜进行气体渗透性测试发现, H_2/CH_4 气体分离系数从 1.93 最高可提升至 6.69,但气体通量大幅降低, H_2 通量从 178.12 GPU 降低至 6.56 GPU。对质量分数 30% 的 PEI 中空纤维膜 PDMS 涂层后表面缺陷有所改善, H_2/CH_4 气体分离系数从 1.93 提升至 12.55。

3) 通过流变研究表明,当 PEI 溶液中非溶剂添加剂的含量过高时,溶液虽然没分相但也处于一种相对不稳定的亚稳态;非溶剂的添加可以有效地使中空纤维膜皮层更加致密,从而减少表面的缺陷。在 THF 和 EtOH 质量比为 8/6 时, H_2/CH_4 气体分离系数可达 42.30;但随着溶液中添加剂 THF 和 EtOH 质量分数超过 14% 时,不稳定的溶液状态反而容易导致皮层产生一定微小的缺陷,从而使得气体分离性能有所下降。

参考文献:

- [1] Maestre V M, Ortiz A, Ortiz I. Challenges and prospects of renewable hydrogen-based strategies for full decarbonization of stationary power applications[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2021, 152: 111628.
- [2] Hu G P, Chen C, Lu H T, *et al.* A review of technical advances, barriers, and solutions in power to hydrogen (P2H) roadmap[J]. *Engineering*, 2020, 6: 1364-1380.
- [3] Wappler M, Unguder D, Lu X, *et al.* Building the green hydrogen market-current state and outlook on green hydrogen demand and electrolyzer manufacturing [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2022, 47: 33551-33570.
- [4] Isabella B, Felipe A, Diza A, *et al.* Biocatalytic membrane reactor modeling for fermentative hydrogen production from wastewater: A review[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2023, 48: 13024-13043.
- [5] Sarkar O, Modestra J A, Rova U, *et al.* Waste-derived renewable hydrogen and Methane: Towards a potential energy transition solution[J]. *Fermentation*, 2023, 9: 368.
- [6] Karousos D S, Qadir D, Sapalidis A A, *et al.* Polymeric, metallic and carbon membranes for hydrogen separation: A review[J]. *Gas Sci Eng*, 2023, 120: 205167.
- [7] Demir M E, Dincer I. Cost assessment and evaluation of various hydrogen delivery scenarios[J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2018, 43(22): 10420-10430.
- [8] Liu H, Zhang J, Sun P, *et al.* An overview of TiFe alloys for hydrogen storage: structure, processes, properties, and applications[J]. *J Energy Stor*, 2023, 68: 107772.
- [9] Moral G, Ortiz A, Gorri D, *et al.* Matrimid/LaNi₅ mixed matrix membranes for selective hydrogen separation from industrial waste gas streams[J]. *J Membr Sci*, 2025, 717: 123591.
- [10] Ghosal K, Freeman B D. Gas separation using polymer membranes: an overview [J]. *Polym Adv Technol*, 1994, 5(11): 673-697.
- [11] Chen G, Buck F, Kistner I, *et al.* A novel plasma-assisted hollow fiber membrane concept for efficiently

- separating oxygen from CO in a CO₂ plasma[J]. Chem Eng J, 2020, 392: 123699.
- [12] Baker R W. Future directions of membrane gas separation technology[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(6): 1393-1411.
- [13] Sanders D F, Smith Z P, Guo R, *et al.* Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review [J]. Polymer, 2013, 54(18): 4729-4761.
- [14] Zornoza B, Casado C, Navajas A. Chapter 11 advances in hydrogen separation and purification with membrane technology[M]. Amsterdam: Elsevier, 2013: 245-268.
- [15] Claudia S B, William J K. Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking[J]. J Membr Sci, 1999, 155(1): 145-154.
- [16] 沈立强, 徐志康, 徐又一. 聚酰亚胺中空纤维膜研究进展[J]. 功能材料, 2000, 31: 20-22.
- [17] Alqaheem Y, Alomair A. Recent developments in polyetherimide membrane for gas separation [J]. J Chin Chem Soc, 2019, 21: 1-7.
- [18] Dai Y, Ruan X H, Bai F, *et al.* High solvent resistance PTFPMS/PEI hollow fiber composite membrane for gas separation[J]. Appl Surf Sci, 2016, 360: 164-173.
- [19] 丑树人, 任吉中, 李 晖, 等. 高性能聚酰亚胺中空纤维气体分离膜的制备与分离性能[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(3): 21-26.
- [20] Dai Y, Johnson J R, Karvan O, *et al.* Ultem/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/N₂ separations[J]. J Membr Sci, 2012, 401: 76-82.
- [21] Cox W P, Merz E H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities [J]. J Polym Sci A Polym Chem, 2010, 28(118): 619-622.
- [22] Carreau P J. Rheological equations from molecular network theories[J]. J Rheol, 1972, 16(1): 99-127.

Preparation of polyetherimide hollow fiber membranes and its performance in hydrogen production

YANG Fei¹, ZHANG Yuanyuan¹, WANG Chao¹, YANG Yang²,
 CUI Jing², ZHANG Yue¹, ZHANG Yumei¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. SINOPEC Shanghai Research Institute Of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China)

Abstract: In order to prepare hydrogen-producing PEI hollow fiber membranes with high H₂ flux and H₂ selectivity, in this paper, polyetherimide (PEI) solutions with mass fractions in the range of 20% to 40% were prepared using *N*-dimethylpyrrolidone (NMP) as the solvent, and the viscosity was too low to be favorable for spinning when the PEI mass fraction was lower than 25%; However, when the PEI mass fraction was from 30% to 40%, the zero-shear viscosity increased exponentially with the increase in concentration, and the $\ln\eta_0$ and $1000/T$ relationship deviated from the linear relationship at 20 °C. Therefore, the spinning temperature was increased to 50 °C to improve the spinning liquid fluidity and spinnability. Through spinning experiments, it was found that the strength of PEI hollow fiber membranes increased from 17.14 MPa to 29.95 MPa as the PEI mass fraction increased from 25% to 40%, and testing PEI hollow fiber membranes with PEI mass fractions ranging from 30% to 40% revealed that the separation coefficient of H₂/CH₄ could be increased from 1.93 to a maximum of 6.69, but the gas flux decreased dramatically, with the H₂ flux decreased from 178.12 GPU to 6.56 GPU; Silicone rubber coating of 30% PEI hollow fibre membranes improved the H₂/CH₄ separation coefficient to 12.55. Rheological studies showed that the addition of non-solvents with a mass fraction of more than 14% to the PEI solution would cause the solution to be in an unstable state, and when the mass ratio of PEI/NMP/THF/EtOH was 30/56/8/6, the H₂/CH₄ separability was up to 42.30, indicating that the PEI hollow fibre membrane has excellent hydrogen production performance.

Key words: polyetherimide; hollow fiber membrane; rheological properties; spinnability; gas separation