

聚丙烯腈基不对称多孔炭分子筛膜的制备及性能研究

金鑫^{1,2}, 徐瑞松², 杨卫亚¹, 李琳^{2*}, 王同华²

(1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 大连 116041;

2. 大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室, 大连市膜与膜过程重点实验室, 大连 116024)

摘要: 以聚丙烯腈(PAN)为前驱体,通过相转化法制备不对称多孔聚合物膜,结合氧化预处理及高温炭化(500~800 °C)工艺,成功开发了 PAN 基不对称多孔炭分子筛膜。结合多种表征技术,探究了热处理过程中化学结构、炭微观结构、膜微观形貌及孔结构的演变规律。实验结果表明,氧化预处理诱导分子链形成梯形的交联网络结构,有效抑制了炭化过程中孔结构塌陷,所得炭膜维持了前驱体聚合物膜的三维贯通孔道结构。生成的炭结构为无定型结构,且炭层间距较大,有利于气体分子渗透。800 °C 炭化制备的 PAN 基多孔炭膜 O₂ 渗透通量可达 1 166 GPU, O₂/N₂ 选择性为 1.10,高于努森扩散理论值。本研究验证了 PAN 作为膜的低成本碳基支撑层材料的可行性,为开发高性能中空纤维复合炭膜提供了实验支持。

关键词: 炭分子筛膜; 聚丙烯腈; 不对称多孔膜; 气体分离膜

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0025-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.003

炭分子筛膜(简称炭膜)是由聚合物前驱体在惰性气氛下经高温热解炭化制备而成的一种新型的多孔炭基膜材料。炭膜具有独特的次纳米级狭缝型孔道结构,对于分子尺寸接近的小分子气体展现出良好的分离性能,如空气中 O₂/N₂ 分离,天然气或沼气中 CO₂/CH₄ 分离,低碳烯烃/烷烃分离,氢气提纯中 H₂/CO₂、H₂/CH₄ 和 H₂/N₂ 等分离^[1-3]。相比于传统的聚合物膜,炭膜由于具有丰富发达的孔隙结构,展现出优异的气体渗透性和分离选择性,可突破聚合物膜的渗透性-选择性 Upper Bound 上限^[4-6]。此外,炭膜不仅继承了炭基材料的热稳定性及化学稳定性,更从根本上规避了聚合物膜常见的

塑化现象,特别适用于高 CO₂ 进料压、高温、强腐蚀等苛刻条件下的气体分离过程。炭膜凭借其性能优势,被认为是新一代高性能气体分离膜材料,在天然气净化、碳捕集等领域已展现出广阔的工业化应用前景^[3]。

高性能聚合物前驱体是制得高性能炭膜材料的先决条件^[7-11]。为此,研究者在炭膜前驱体聚合物的设计制备和筛选方面进行了大量的研究。其中,聚酰亚胺是目前研究最多且性能较佳的前驱体材料,特别是含有六氟结构[-C(CF₃)₂-]的聚酰亚胺,已展现出超高的气体渗透性和优异的分离选择性^[12]。Qiu 等^[13]开发的 6FDA-mPDA/DABA 聚

收稿日期: 2025-03-25; 修改稿收到日期: 2025-04-24

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3801200); 国家自然科学基金(22278051, 22178044, 22378043)

第一作者简介: 金鑫(1989-),女,辽宁大连人,工程师,博士,主要研究方向为分子筛材料、膜材料。* 通讯作者, E-mail: lilin121@dlut.edu.cn

引用本文: 金鑫,徐瑞松,杨卫亚,等. 聚丙烯腈基不对称多孔炭分子筛膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 25-31, 42.

Citation: Jin X, Xu R S, Yang W Y, et al. Preparation and performance of polyacrylonitrile-based asymmetric porous carbon molecular sieve membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 25-31, 42.

酰亚胺所制备的炭膜, CO_2 渗透系数可高达 14 750 Barrer $^{\text{[1]}}$ [1 Barrer = $7.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$], $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 选择性为 52。王同华课题组 $^{\text{[14]}}$ 开发的 BAF : BAHF (1 : 1) - 6FDA 共聚聚酰亚胺所衍生炭膜, CO_2 渗透系数可高达 24 770 Barrer, 且 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 和 CO_2 / N_2 选择性分别为 29 和 31。Ingo 团队 $^{\text{[15]}}$ 开发的 PIM-6FDA-OH 前驱体所制备的炭膜, C_3H_6 渗透系数为 45 Barrer, $\text{C}_3\text{H}_6 / \text{C}_3\text{H}_8$ 选择性可高达 33。然而, 当前前驱体材料仍主要局限于实验室研发阶段, 其高昂的合成成本显著抬升了炭膜的整体制备成本。因此, 在炭膜制备工艺中, 如何协同优化材料配比与结构设计, 在保证分离层超薄化与结构完整性的前提下, 最大限度降低高性能聚合物的使用比例, 已成为控制产业化成本的有效路径。Koros 研究团队创新性开发了分级复合策略: 以低成本工程塑料 P84 构筑中空纤维支撑基底, 通过界面修饰技术在其表面复合一层 6FDA : BPDA-DAM 聚酰亚胺分离层, 热解后制备得到复合炭膜 $^{\text{[16]}}$ 。研究显示, 这种复合炭膜材料不仅保持了炭膜优异的气体渗透选择性, 与单一高性能前驱体制备的纯炭膜相比, 其制备成本能够下降 1/25, 展现出显著的经济优势。

聚丙烯腈 (PAN) 作为高强度碳纤维的核心前驱体, 凭借其优异的机械性能和成熟的工业化制备体系, 在解决自支撑中空纤维炭膜脆性难题、降低炭膜制备成本及推动产业化应用方面展现出独特优势。PAN 基炭膜的研究可追溯至 Schindler 与 Maie 等于 1990 年提交的美国专利, 标志着该领域的开创性探索 $^{\text{[17]}}$ 。后续研究中, Linkov 等 $^{\text{[18]}}$ 通过引入甲基丙烯酸甲酯、聚乙二醇和聚乙烯吡咯烷酮等添加剂来调控 PAN 基中空纤维炭膜的孔结构。David 和 Ismail 等 $^{\text{[19]}}$ 也报道了机械性能良好的 PAN 基中空纤维式炭膜。然而, PAN 基炭膜普遍存在分离选择性较低的问题, 制约了其大规模工业化应用 $^{\text{[10]}}$ 。本文提出将 PAN 转型为炭膜多孔支撑基底的技术策略, 构建具有高气体渗透通量及缺陷可控的 PAN 基炭膜支撑材料。具体而言, 采用非溶剂相转化法制备 PAN 不对称多孔膜, 通过氧化预处理诱导分子链交联, 形成稳定的中间态交联结构, 进而有效抑制炭化过程中孔隙结构的塌陷, 为以 PAN 中空纤维作为支撑体制备高性能复合炭膜提供了实际可行的工艺方案与实验支持。

1 实验

1.1 实验原料与试剂

PAN ($M_w = 180\ 000$) 购自于美国 Sigma-Aldrich 贸易有限公司; N, N -二甲基乙酰胺 (DMAc, 分析纯) 购自于天津市富宇精细化工有限公司; 去离子水为实验室自制 ($< 10^{-6} \text{ S/cm}$); 高纯度 N_2 和 O_2 购自于中国科学院大连化学物理研究所。

1.2 PAN 基不对称聚合物膜的制备

将干燥后的 PAN 溶解在 DMAc 溶剂中, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 12 h, 经真空脱泡后得到质量分数为 16% 的铸膜液, 密封静置 24 h 后备用。使用刮膜机在玻璃板上刮制厚度为 $200\ \mu\text{m}$ 的膜, 初生膜在空气中蒸发 30 s 后, 将其浸入到 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的去离子水中凝胶固化, 溶剂交换 24 h, 将膜取出干燥后得到 PAN 不对称聚合物膜。

1.3 PAN 基不对称炭分子筛膜的制备

1) 热交联过程

采用热氧化法对聚合物膜进行热交联处理, 在马弗炉内进行。升温程序为: 以 $2\text{ }^\circ\text{C/min}$ 从室温升到 $230\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 1 h 后自然降温至室温, 空气流速为 300 mL/min , 即得到 PAN 交联不对称膜 (CLA-230)。

2) 炭化过程

在氮气气氛下对交联后的 CLA-230 膜进行炭化处理, N_2 流速为 200 mL/min , 以 $2\text{ }^\circ\text{C/min}$ 由室温升至炭化终温 $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 1 h 后自然降至室温, 即得到 PAN 基不对称炭膜 (以 CMS-X 表示, X 代表炭化终温)。

为了进行性能对比, 制备了 PAN 均质膜, 即在玻璃板上刮制厚度为 $500\sim 600\ \mu\text{m}$ 膜, 放于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温台上干燥成膜, 然后在真空烘箱中干燥脱除膜内残余溶剂。采用相同的热交联处理和炭化处理工艺, 制备得到 PAN 基均质交联膜和炭膜。

1.4 膜结构表征

采用德国的热重分析仪 (NETZSCH TG 209C 型) 分析不对称聚合物膜及交联膜的热稳定性。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的傅里叶变换-衰减全反射红外光谱仪 (ATR-FTIR, NICOLET 6700 型) 测定交联过程及炭化过程中化学结构的演变。采用光电子能谱仪 (XPS, ESCALab 220i-XL) 分析膜表面元素和化学结构。采用美国 FEI

公司的扫描电子显微镜(NOVA Nano SEM 450型)表征不对称膜的截面及表面形貌。

采用X射线衍射仪(D/Max-2400型)分析聚合物膜、交联膜及炭膜的微结构,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。炭膜炭层面平均间距 d_{002} 值可通过Bragg方程和(002)面的衍射峰计算,Bragg方程如式(1)所示:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

式中: d 指层间距,nm; λ 为X射线波长, $\lambda=1.54\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA}=10^{-10}\text{ m}$); θ 为(002)面衍射峰对应的衍射角, $^{\circ}$ 。

炭微晶高度 L_c 可通过Debye-Scherrer方程和(002)面衍射峰的半高宽计算。Debye-Scherrer方程如式(2)所示:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta} \cos\theta \quad (2)$$

式中: L 为微晶尺寸,nm; K 为形状因子,取 $0.89^{[20]}$; λ 为X射线波长, $\lambda=1.54\text{ \AA}$; β 为(002)晶面的衍射峰半高宽, $^{\circ}$; θ 为(002)面的衍射角, $^{\circ}$ 。

1.5 膜的气体渗透分离性能测试

采用恒压力变体积法与气相色谱联用的方法测试膜对 N_2 和 O_2 气体的渗透性能及 O_2/N_2 分离选择性。所采用的色谱型号为GC-7890,内置热导检测器(TCD),载气为高纯氩气,载气流速 40 mL/min 。采用5A分子筛柱测量空气混合气在膜中的渗透分离性能,测试压力为 0.005 MPa ,测试温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。本文数据结果均为3个以上样品的平均值,并且数据误差小于 $\pm 5\%$ 。

气体渗透通量可按式(3)计算:

$$P = \frac{F}{A \cdot \Delta p} \quad (3)$$

式中: P 为气体渗透通量,GPU[$1\text{ GPU}=1\times 10^{-6}\text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]; F 为渗透气体的流量, $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$; A 为样品膜有效面积, cm^2 ; Δp 为样品膜上下两侧压差, cmHg 。

气体理想分离系数 $\alpha_{A/B}$ 采用式(4)计算:

$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B \quad (4)$$

式中: P_A 和 P_B 分别为气体A和B的渗透通量。

2 结果与讨论

2.1 热处理过程中化学结构的演变规律

从热重曲线(图1)看出,PAN聚合物膜在

$300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内发生剧烈热失重,失重量达到 40.0% 以上,与之相比,经过热交联预处理后,CLA-230膜在该区间的热失重率明显减小,仅为 5.6% 左右。前期的研究发现,这主要因为预处理过程中所发生的分子链内环化反应和链间交联反应使得聚合物由线性链转变为梯形的交联网络结构,大幅提升了聚合物的热稳定性^[21]。由此也表明,热交联预处理有助于在高温炭化过程中保持膜的孔结构,是PAN聚合物制备不对称多孔炭分子筛膜的重要步骤。在 $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间,PAN和CLA-230膜都出现了明显的热失重现象,该阶段可能发生了脱氮和脱氢的芳构化反应,释放出HCN、 N_2 、 NH_3 和 H_2 等小分子气体^[21]。

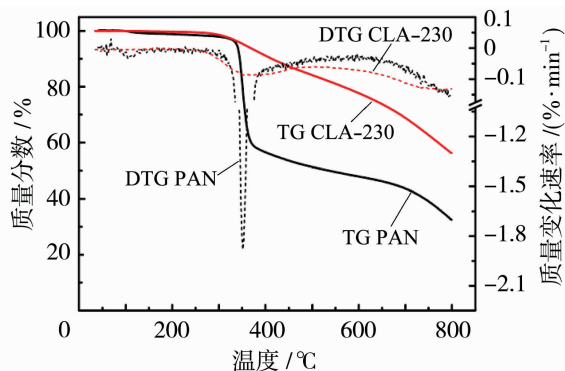


图1 PAN聚合物膜和CLA-230热交联膜在氮气氛围下的热失重曲线

Fig. 1 Weight loss curves of PAN polymeric and CLA-230 thermally crosslinking membrane in N_2

结合FTIR和XPS表征技术,进一步探究了PAN膜在热处理过程中化学结构演变规律。在空气氛围下的预处理过程中,PAN聚合物链可能经历环化反应、脱氢反应和氧化反应等。FTIR谱图(图2)显示,与PAN聚合物膜相比,CLA-230膜的一 $C\equiv N$ 伸缩振动峰($2\,243\text{ cm}^{-1}$)和一 $C-H$ 伸缩振动峰($2\,950\text{ cm}^{-1}$)强度显著降低,并出现了一 $C=N$ ($1\,628\text{ cm}^{-1}$)、一 $N-H$ ($3\,300\text{ cm}^{-1}$)和 $C-O$ ($1\,360\text{ cm}^{-1}$)特征峰。这些结构的变化也证明了在预氧化处理过程中,一 $C\equiv N$ 基团发生分子内环化反应形成六元环的 $C=N$ 共轭结构(如吡啶环或梯形结构);在氧的作用下,主链的一 CH_2 基团脱氢形成 $C=C$ 双键,进一步增强结构的共轭性和热稳定性;此外,分子链中的 $\beta-C$ 被氧化为一 $C=O$ 羰基,且两条分子链上的 $\beta-C$ 可通过 $C-O-C$ 交联桥键形成更稳定的交联网状结构,有

利于阻止亚孔层的融并和坍塌^[21]。PAN 聚合物膜的 FTIR 谱图中,在 1 720 cm⁻¹ 处出现了明显的 C=O 特征峰,这可能是商业化的 PAN 原料中含有一些具有 C=O 羰基官能团的共聚单体(如丙烯酸甲酯)。该结构在预处理过程中会发生热分解而消失。根据 -C≡N 和 -C=N 基团特征峰强度的数值比可以估算出反应交联度,CLA-230 膜的交联度可高达 0.85^[21]。经 500 °C 和 600 °C 低温炭化后,由于在该阶段 PAN 热交联后的梯形结构经历了剧烈的脱氢、脱氧及脱氮的热分解反应和热缩聚反应,分子结构逐渐向芳香稠环结构演变。然而,结构中仍部分保留交联结构中的一些官能团,如 -O-H、-N-H 和 -C-H (3 700~2 500 cm⁻¹ 宽峰), -C≡N (2 243 cm⁻¹), -C=O、-C=C、-C=N、-C-N 和 -C-O (1 700~1 000 cm⁻¹)。经过更高温度炭化处理后(700 °C 以上),含杂原子的官能团基本消失,芳构化分子之间的固相交联反应和固相缩聚反应使碳元素富集,生成无定形的类石墨结构。XPS 对膜表面元素含量分析结果表明(图 3),经过预氧化交联处理后,O 和 N 元素含量比例略有升高,而 C 元素含量比例降低,而随着炭化温度的升高,O 和 N 元素含量逐渐降低,C 元素含量逐渐升高,这与 FTIR 表征结果相一致。

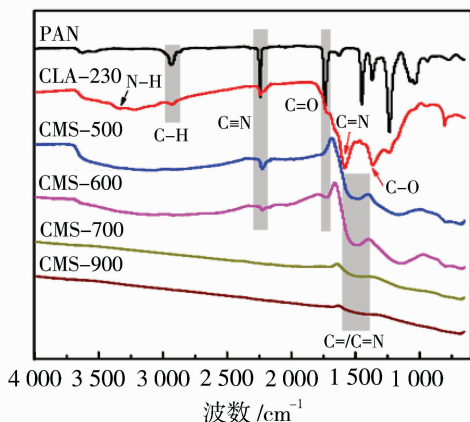
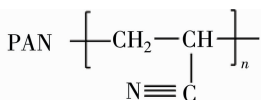


图 2 PAN 聚合物膜和不同热处理温度下所制备膜的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PAN polymeric membrane and thermally treated membranes prepared at different temperatures

2.2 热处理过程中炭结构的演变规律

图 4 为 PAN 聚合物膜和不同热处理温度下所

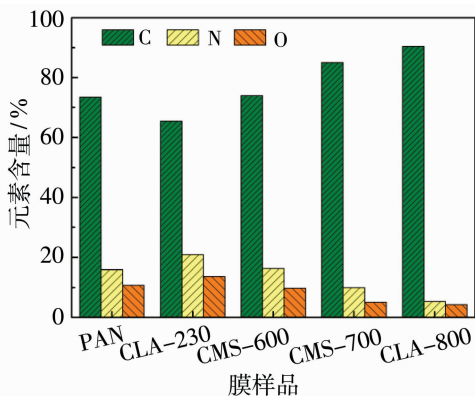


图 3 PAN 聚合物膜和不同热处理温度下所制备膜的元素含量

Fig. 3 Element content of PAN polymeric membrane and thermally treated membranes prepared at different temperatures

制备膜的 XRD 谱图。对于 PAN 聚合物膜,在 2θ 为 17.7° 和 29.2° 处出现了两个衍射峰,分别对应于准六方晶系(100)面和(110)面,反映了 PAN 分子链因 C≡N 基团的强偶极相互作用形成的六方排列结构^[21]。在氧化交联处理过程中,随着处理温度的逐渐升高,(100)晶面衍射峰强度呈现先增大后减小的趋势,在 180 °C 达最大,并在 260 °C 消失;而在 29.2° 处的衍射峰强度逐渐增强,并向小角度方向移动。这可能是由于在交联初期,PAN 非晶区分子链的活动性增强,在温度场的作用下,晶区附近非晶区内的分子结构重组并向有序化转变,导致准晶结构生长,(100)晶面衍射峰强度增加。当交联温度继续升高,环化、脱氢和氧化反应主导,原有的准六方晶系结构被破坏,因而峰强度逐渐减弱至消失。此时线性 PAN 链逐渐转化为梯形或芳构化交联结构,会在 $2\theta=25^\circ$ 附近出现新的宽峰,该峰对应于碳网芳香平面[如类石墨结构的(002)面]的形成,该结构更稳定,将有助于维持聚合物膜的多孔结构,防止其在更高热处理温度下发生熔融现象。

不同炭化温度下所制备的炭膜 XRD 谱图如图 4 显示,均在 $2\theta=25^\circ$ 附近呈现一个衍射宽峰,对应于类石墨微晶的(002)面,但是炭微晶的(100)面衍射峰很弱(在 $2\theta=43^\circ$ 附近),这表明炭膜主要呈现由炭微晶无序堆积而成的无定型炭结构^[22-23]。图 5 显示炭层间的平均距离 d_{002} 值随着炭化温度的升高略有降低,而微晶高度 L_c 逐渐增大,这表明随着热缩聚反应进行,炭微晶层间堆积致密化,微晶尺寸增大。总之,本文制备的炭膜 d_{002} 值介于

0.375~0.380 nm 之间,大于理想石墨晶体的 d_{002} 值(0.335 4 nm),意味着炭层无定型疏松堆叠,有利于气体分子渗透。

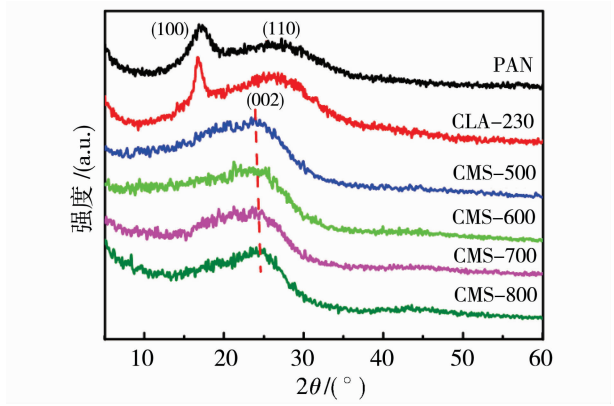


图 4 PAN 聚合物膜和不同热处理温度下所制备膜的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern of PAN polymeric membrane and thermally treated membranes prepared at different temperatures

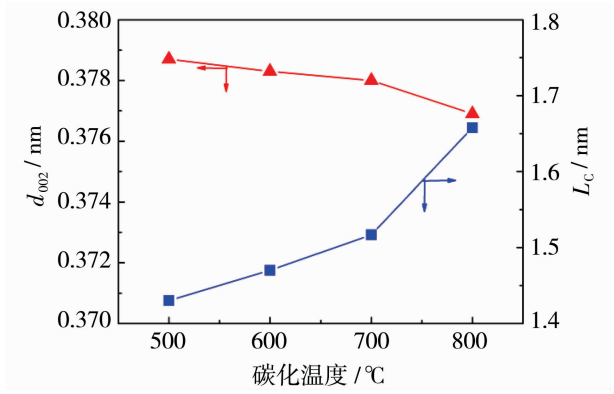


图 5 炭膜的炭层间距 d_{002} 值和微晶高度 L_c 值随炭化温度的变化规律

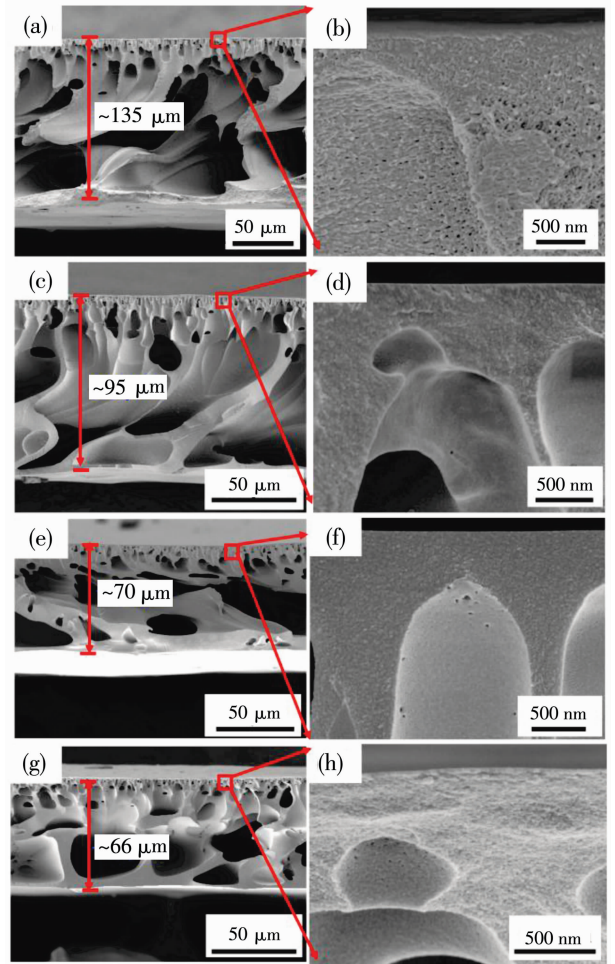
Fig. 5 The change of carbon layer spacing d_{002} and microcrystal height L_c value of carbon membrane with carbonization temperature

2.3 热处理过程中微观形貌和孔结构的演变规律

图 6 为不同条件下所制备膜的截面 SEM 图。可以看出,PAN 聚合物膜具有典型的不对称结构,由表面致密皮层、过渡层和大孔支撑层构成。经 230 ℃热交联处理后,CLA-230 膜厚度由 135 μm 降低至 95 μm ,亚孔层原有的海绵状孔结构消失,指状孔及大孔结构得到较好保持。这是由于 PAN 为热塑性聚合物,当加热升高至玻璃化转变温度(约 118 ℃)以上时,分子链热运动会导致膜收缩,膜孔出现融并坍塌现象,然而随着交联程度的增加,热稳

定的梯形结构将限制分子链的热运动,阻止孔结构收缩和融并,因此 CLA-230 交联膜中仍存在少部分海绵状孔,同时保持着聚合物膜的指状孔和大孔结构。

交联膜经高温炭化后,所得 CMS-600 和 CMS-800 炭膜仍保持着丰富的指状孔和大孔结构,以及较薄的皮层。作为复合膜的支撑体材料,该结构将有利于气体分子扩散,减少气体渗透阻力。由于在炭化过程中,分子结构发生了剧烈的热分解和热缩聚反应,并伴随有大量的 小分子气体产生,相比于 CLA-230 热交联膜,炭膜的厚度略有降低,同时膜内产生大量的微孔和介孔结构,但不存在明显大尺度的缺陷或针眼。



(a)、(b) PAN 聚合物膜;(c)、(d) CLA-230 热交联膜;(e)、(f) CMS-600 炭膜;(g)、(h) CMS-800 炭膜

图 6 膜的截面 SEM 图

Fig. 6 SEM images of membranes

2.4 膜的气体渗透分离性能

表 1 是不同制备条件下所得膜的 O_2 、 N_2 渗透

速率和 O₂/N₂ 分离选择性。相比于 PAN 不对称聚合物膜,由于热交联过程中膜孔发生收缩和融并,CLA-230 热交联膜的 O₂ 和 N₂ 渗透通量明显降低,而 O₂/N₂ 选择性由 1.12 升高至 1.20。在炭化处理阶段,由于分子结构发生了剧烈的热分解和热缩聚反应,并伴随有大量的分子碎片和小分子气体逸出,造成炭膜内形成丰富发达的孔隙和疏松杂乱的炭层堆积结构,因而炭膜的气体渗透通量又显著增加。当炭化温度由 500 ℃ 升高至 700 ℃ 时(见图 7),炭膜的 O₂ 和 N₂ 渗透速率逐渐升高,O₂/N₂ 选择性保持在 1.17~1.20,而当炭化温度升高至 800 ℃ 时,O₂、N₂ 的渗透通量迅速增大,O₂ 可达 1 166 GPU,O₂/N₂ 选择性降低至 1.10,但仍略高于努森扩散选择性(~0.94)。气体渗透通量的大幅度增加可能归因于该阶段分子结构内发生了剧烈的脱氮芳构化反应,产生大量的 HCN 和 N₂ 等小分子,因而制造更多的孔隙结构。此外,与相同条件下制备的均质本征膜的气体渗透性能相比(表 1),不对称膜的 O₂/N₂ 选择性略有降低,但均在努森扩散选择性之上,这也意味着所制备的不对称多孔膜材料具有很少的缺陷或针眼。总之,本文所制备的不对称多孔炭膜具有突出的气体渗透性能,且没有明显的缺陷或针眼,适合用作复合炭膜的支撑体材料。

表 1 膜的 O₂、N₂ 渗透通量和 O₂/N₂ 分离选择性
Table 1 O₂ and N₂ gas permeance and O₂/N₂ selectivities of membranes

样品	气体渗透性能		O ₂ /N ₂ 选择性
	O ₂	N ₂	
PAN 不对称膜	216 GPU	194 GPU	1.12
PAN 均质本征膜	8.63 Barrer	6.87 Barrer	1.25
CLA-230 不对称膜	49.0 GPU	40.6 GPU	1.20
CLA-230 均质本征膜	4.80 Barrer	3.60 Barrer	1.34
CMS-700 不对称膜	373 GPU	321 GPU	1.17
CMS-700 均质本征膜	27.9 Barrer	21.8 Barrer	1.28
CMS-800 不对称膜	1 166 GPU	1 060 GPU	1.10
CMS-800 均质本征膜	89.8 Barrer	76.1 Barrer	1.18

3 结论

通过相转化结合氧化预处理及炭化工艺,成功制备了 PAN 基不对称多孔炭膜。氧化预处理显著提升了 PAN 膜热稳定性,交联反应所形成的梯形结构有利于限制分子链的热运动,阻止孔结构收缩和融并。所制备的炭膜基本保留了前驱体聚合物膜的指状孔与大孔结构,且无宏观缺陷和针眼。炭膜

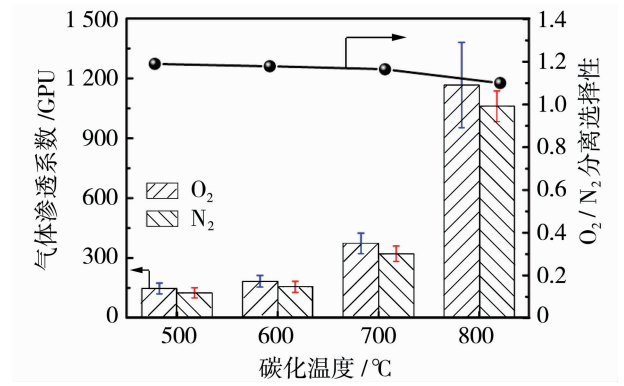


图 7 不同炭化温度下所制备炭膜的 O₂、N₂ 渗透通量和 O₂/N₂ 分离选择性
Fig. 7 O₂ and N₂ gas permeance and O₂/N₂ selectivities of carbon membranes prepared at different carbonization temperatures

主要呈现由炭微晶无序堆积而成的无定型炭结构,且炭层间杂乱疏松堆叠,有利于气体分子渗透。随着炭化温度的升高,炭膜的气体渗透通量逐渐提高,O₂/N₂ 选择性基本保持不变。800 ℃ 炭化制备的炭膜 O₂ 渗透速率可达 1 166 GPU,O₂/N₂ 选择性为 1.10,高于努森扩散选择性的理论值,适合用作复合炭膜的支撑体材料。

参考文献:

[1] Liu Z Y, Qiu W L, Quan W Y, *et al.* Advanced carbon molecular sieve membranes derived from molecularly engineered cross-linkable copolyimide for gas separations[J]. *Nat Mater*, 2023, 22: 109-116.

[2] Kumar R, Koros W J. 110th anniversary: High performance carbon molecular sieve membrane resistance to aggressive feed stream contaminants[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 6740-6746.

[3] Sanyal O, Zhang C, Wenz G B, *et al.* Next generation membranes-using tailored carbon[J]. *Carbon*, 2018, 127: 688-698.

[4] Lei L F, Bai L, Lindbrathen A, *et al.* Carbon membranes for CO₂ removal: Status and perspectives from materials to processes[J]. *Chem Eng J*, 2020, 401: 126084.

[5] Kim S J, Kwon Y S, Kim D H, *et al.* A review on polymer precursors of carbon molecular sieve membranes for olefin/paraffin separation [J]. *Membranes*, 2021, 11: 482.

[6] Wang Q X, Huang F, Cornelius C J, *et al.* Carbon molecular sieve membranes derived from crosslinkable

- polyimides for CO₂/CH₄ and C₂H₄/C₂H₆ separations [J]. J Membr Sci, 2021, 621: 118785.
- [7] Salleh W N W, Ismaill A F. Carbon membranes for gas separation processes recent progress and future perspective[J]. J Membr Sci Res, 2015, 1: 2-15.
- [8] Salleh W N W, Ismail A F, Matsuura T, *et al.* Precursor selection and process conditions in the preparation of carbon membrane for gas separation: A review[J]. Sep Purif Rev, 2011, 40: 261-311.
- [9] Ismail A F, Rana D, Matsuura T, *et al.* Carbon-based membranes for separation processes[M]//New York: Springer, 2011:30.
- [10] Saufi S M, Ismail A F. Fabrication of carbon membranes for gas separation — A review [J]. Carbon, 2004, 42: 241-259.
- [11] Park H B, Kim Y K, Lee J M, *et al.* Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes[J]. J Membr Sci, 2004, 229: 117-127.
- [12] 徐瑞松, 李琳, 侯蒙杰, 等. 新型炭基膜材料前驱体聚合物的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(1): 250-259.
- [13] Qiu W L, Zhang K, Li F S, *et al.* Gas separation performance of carbon molecular sieve membranes based on 6FDA-mPDA/DABA (3 : 2) polyimide[J]. Chem Sus Chem, 2014, 7(4): 1186-1194.
- [14] Hou M J, Li L, Xu R S, *et al.* Precursor-chemistry engineering toward ultrapermeable carbon molecular sieve membrane for CO₂ capture[J]. J Energy Chem, 2025, 102: 421-430.
- [15] Swaidan R J, Ma X H, Pinnau I. Spirobisindane-based polyimide as efficient precursor of thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes for enhanced propylene/propane separation[J]. J Membr Sci, 2016, 520: 983-989.
- [16] Cao Y H, Zhang K, Sanyal O, *et al.* Carbon molecular sieve membrane preparation by economical coating and pyrolysis of porous polymer hollow fibers [J]. Angew Chem Int Ed, 2019, 58: 12149-12153.
- [17] Schindler E, Maier F. Manufacture of porous carbon membranes[P]. US patent, 4919860, 1990-04-24.
- [18] Linkov V M, Sanderson R D, Jacob E P. Highly asymmetrical carbon membranes[J]. J Membr Sci, 1994, 95: 93-99.
- [19] David L I B, Ismail A F. Influence of the thermostabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O₂/N₂ separation[J]. J Membr Sci, 2003, 213: 285-291.
- [20] Xu R S, He L, Li L, *et al.* Ultrasensitive carbon molecular sieve membrane for hydrogen purification [J]. J Energy Chem, 2020, 50: 16-24.
- [21] Jin X, Li L, Xu R S, *et al.* Effects of thermal cross-linking on the structure and property of asymmetric membrane prepared from the polyacrylonitrile [J]. Polymers, 2018, 10:539.
- [22] Xu R S, Hou M J, Wang Y, *et al.* High-performance carbon molecular sieve membrane for C₂H₄/C₂H₆ separation: Molecular insight into the structure-property relationships[J]. Carbon, 2023, 201: 24-36.
- [23] Hou M J, Li L, He Z L, *et al.* High hydrogen permselective carbon molecular sieve membrane and its structural formation mechanism [J]. Carbon, 2023, 205: 194-206.

Preparation and performance of polyacrylonitrile-based asymmetric porous carbon molecular sieve membranes

JIN Xin^{1,2}, XU Ruisong², YANG Weiya¹, LI Lin², WANG Tonghua²

(1. SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian 116041, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In this work, polyacrylonitrile (PAN) was utilized as a precursor to fabricate asymmetric porous polymer membranes via the phase inversion method. Subsequently, oxidative pretreatment and

(下转第 42 页)

Dynamic observation and microscopic mechanism investigation of interfacial polymerization in polyamide films

WANG Ruoyuan, YANG Tianxiang, ZHANG Huishu, ZHAO Song

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin Key Laboratory of Membrane Science and Desalination Technology, State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology (Tianjin University), Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: This work employed particle image velocimetry (PIV) to conduct real-time dynamic observation of the interfacial polymerization process during polyamide film formation. Based on hydrodynamic analysis, morphological characterization and separation performance, the research systematically elucidated the microscopic mechanism of film formation and their impact on the structure and properties of the membranes. The findings revealed that the interfacial polymerization process of polyamide film could be divided into three critical stages: monomer diffusion-reaction, Marangoni regulation, and film self-inhibition, each exhibiting unique hydrodynamic behaviors. A significant correlation was observed between water permeance and salt rejection of the polyamide composite membranes and the film formation process. The study clarified the intrinsic relationship between hydrodynamic behavior and film formation, providing theoretical support for the optimization of preparation techniques and performance regulation of polyamide composite membranes.

Key words: polyamide films; interfacial polymerization; particle image velocimetry; hydrodynamics; performance optimization

(上接第 31 页)

high-temperature carbonization (500 ~ 800 °C) were employed to successfully develop PAN-based asymmetric porous carbon molecular sieve membranes. A combination of characterization techniques was applied to systematically investigate the evolutionary mechanisms of chemical structures, carbon microstructures, membrane morphologies, and pore architectures during thermal treatment. Experimental results revealed that oxidative pretreatment induced the formation of a ladder-type cross-linked network structure within molecular chains, effectively mitigating pore collapse during carbonization. The resulting carbon membranes retained the three-dimensional interconnected pore channels inherited from the precursor polymer membrane. The disordered and loosely stacked carbon layers facilitated enhanced gas molecule permeation. The PAN-derived porous carbon membrane carbonized at 800 °C exhibited an exceptional O₂ permeance of 1 166 GPU with an O₂/N₂ selectivity of 1.10, surpassing the theoretical Knudsen diffusion limit. This work validates the feasibility of PAN as a cost-effective support layer material and provides experimental insights for developing high-performance hollow fiber composite carbon membranes.

Key words: carbon molecular sieve membrane; polyacrylonitrile; asymmetric porous membrane; gas separation membrane