



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95118021.5

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01D 71/70

[43]公开日 1996年10月9日

[22]申请日 95.10.10

[30]优先权

[32]94.10.11[33]US[31]320,725

[71]申请人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 J·T·马切拉斯 B·比克森  
J·K·纳尔逊

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 吴大建 田舍人

B01D 69/08

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由聚合物共混物制备膜的方法

[57]摘要

由表面能不同的聚合物的共混物制得了改进的各向异性流体分离膜。在膜的制备过程中,具有希望的流体分离和渗透特性的低表面能聚合物优先集中在膜的表面区别层中。

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种各向异性流体分离膜，它由至少两种聚合物的共混物组成，其中至少一种聚合物是占整个膜材料不到20%(重量)的低表面能聚合物并优先聚集在所述流体分离膜的表面区别层中，所述表面区别层的厚度最好小于1000埃。
2. 权利要求1的膜，其中至少一种低表面能聚合物占整个膜材料的不到10%(重量)。
3. 权利要求1的膜，其中至少一种低表面能聚合物占整个膜材料的不到5%(重量)。
4. 权利要求1的膜，其中所述低表面能聚合物能够将膜的总体表面能降低5达因/厘米以上。
5. 权利要求1的膜，其中低表面能聚合物选自聚酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯或聚酯碳酸酯。
6. 权利要求5的膜，其中所述低表面能聚合物还包含二甲基硅氧烷基团。
7. 权利要求1的膜，其中所述低表面能聚合物是硅氧烷聚醚酰亚胺共聚物。
8. 权利要求7的膜，其中膜的本体由聚醚酰亚胺组成。
9. 权利要求1的膜，其中所述膜是中空纤维形式的。
10. 权利要求9的膜，其中所述中空纤维膜被进一步涂覆以提供复合的、涂覆的中空纤维膜。
11. 一种各向异性流体分离膜，它由两种或更多种聚合物的共混物组成，其中至少一种聚合物是占整个膜材料不到20%(重量)的低表面能聚合物并优先聚集在所述各向异性中空纤维膜的表面区别层中，其中，所述中空纤维膜是用包括下述步骤的方法制备的：

a) 制成所述两种或更多种聚合物与至少一种溶剂的混合物，  
b) 将混合物共挤出，形成的中空纤维通过大气然后通过液体介质，所述纤维在液体介质中固化；

c) 回收固化的纤维，所述表面区别层的厚度小于1000埃。

12. 权利要求11的中空纤维膜，其中所述大气保持在负压下。

13. 权利要求12的中空纤维膜，其中低表面能聚合物占整个膜的不到5%(重量)。

14. 权利要求13的中空纤维膜，其中所述膜是由聚酰亚胺聚合物和硅氧烷聚酰亚胺共聚物组成的。

15. 权利要求14的中空纤维膜，所述聚酰亚胺聚合物是聚醚酰亚胺；硅氧烷聚酰亚胺共聚物是硅氧烷聚醚酰亚胺共聚物。

16. 权利要求15的中空纤维膜，它还包括沉积在所述表面区别层上的涂层。

17. 一种各向异性流体分离膜，它由两种或更多种聚合物的共混合物组成，其中应使得至少一种低表面能聚合物成分在所述各向异性流体分离膜的表面区别层中的浓度被增强至超过所述成分在共混合物膜其余部分中的浓度，方法是将所述流体分离膜在比所述其余聚合物成分的玻璃化转变温度低20℃到1℃的较高温度下退火，其中所述低表面能聚合物成分占整个膜组合物的不到20%(重量)。

18. 权利要求17的膜，其中所述较高温度高于所述低表面能聚合物成分的玻璃化转变温度。

19. 权利要求18的膜，其中所述膜是中空纤维膜。

# 说 明 书

## 由聚合物共混物制备膜的方法

本发明描述改善的各向异性流体分离膜以及由含有聚合物共混物的溶液制备所述膜的方法。本发明的各向异性膜特别适用于气体分离。

制造合成聚合物膜包括中空纤维气体分离膜的方法在本领域已有充分报导。膜的分离/渗透特性可根据其最终用途而予以优化。因此，在膜制造过程中，必须考虑材料和所用的制造方法。

一个性能优异的膜必须具有化学、机械和分离特性的平衡以便正常工作。然而，从单一材料往往不可能得到各个方面的性能都优异的膜。从而，常常需要将膜的分离/渗透性能与众多的机械性能中分开的方法。

在本领域中，一种广泛使用的将机械性能与膜分离/渗透特性分开的方法是通过复合膜，其中用溶液涂覆方法将一个薄分离层沉淀在预制的基材上。所述膜的制备可参见美国专利4243701；4826599和4840819。

另一种完成这一目标的方法是共挤出。将两种截然不同的聚合物溶液同时共挤出以形成双层中空纤维。该技术能由具有优异分离/渗透性能的聚合物形成活性被覆层，由具有良好机械和热性能 of 普通聚合物形成构成膜主要成分的芯层。这一方法的实例被描述于Ekiner等人的美国专利5085676和Kusuki等人的日本专利申请昭62-253785中。

还有另一种用来优化膜性能的方法采用将含有两种或更多种聚合物的共聚物溶液流延的方法。在本领域有许多由聚合物共混物制得的流体分离膜的实例。Kraus等人在美国专利5076935中提出用聚醚砜/苯氧基树脂共混物制备多孔各向异性膜。Nunes等人在 *Journal of*

Membrane Science, 73(1992), 25-35 中描述了由聚偏二氟乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯共混物制备用于超滤的不对称膜的方法。在气体分离膜的制备中,也有效地使用了混合聚合物的实践。Yamada 等人在美国专利4832713 中公开了由聚醚亚胺与诸如聚碳酸酯或聚砜之类的材料的共混物制备气体分离膜的方法。Kohn 等人在美国专利5055116 中使用特定化学组成的聚酰亚胺相容性共混物制备气体分离膜的方法。Burgoyne, Jr. 等人在美国专利5061298 中也描述了由特定聚酰亚胺共混物制备膜的方法。

然而,上述各制备膜的方法具有某些局限性。共挤出是一种相对复杂的方法,因为它需要昂贵的、专门的硬件如双环纺丝头并需要配制两种纺丝涂布漆(spinning dopes)来制备中空纤维膜。用溶液流延法制备复合材料膜是一种两步法,其中涂覆分离材料的选择常常受基材的耐溶剂性的限制。聚合物共混技术已经就具有特定化学结构的聚合物达到了最优化。聚合物常常必须是热力学相容的(即相溶性的)以便形成性能优异的膜。因而,人们仍然需要一种简单、有效的制备具有改进的结合机械和分离两种性能的膜的方法。

在一个实施方案中,本发明提供由两种或更多种聚合物的共混物组成的各向异性流体分离膜,其中至少一种占整个膜材料不到20%(重量)的低表面能聚合物最好聚集在所述流体分离膜的表面区别层中。

在另一实施方案中,本发明提供表面区别层厚度小于1000埃的各向异性气体分离中空纤维膜,所述膜通过包括下述步骤的方法制备:

a) 制成溶剂与两种或更多种聚合物的混合物,其中至少一种所述聚合物是一种低表面能聚合物,其表面能至少比所述混合物中至少另一种聚合物的表面能低至少10%,其中所述低表面能聚合物占整个聚合物组合物的不到20%;

b) 将聚合物-溶剂混合物共挤出,形成的中空纤维通过大气然

后通过液体介质，所述纤维在液体中固化；

- c) 洗涤固化的中空纤维；
- d) 回收固化的高度各向异性的中空纤维。

在另一实施方案中，本发明提供由两种或更多种聚合物的共混物组成的各向异性流体分离膜，其中应使得至少一种聚合物成分在所述表面区别层中的浓度小于所述成分在共混物膜中的本体浓度，方法是将所述流体分离膜在比本体聚合物成分的玻璃化转变温度低20℃到1℃的较高温度下退火，所述优先聚集的成分至少占整个膜组合物的不到20%(重量)。

我们惊讶地发现，由聚合物共混物的流延溶液可通过一步法制成改进的各向异性流体分离膜，所述流延溶液中的聚合物成分经预先选择以使表面能具有明显的差异。通过选择表面能具有明显差异的聚合物，能够一步形成各向异性流体分离膜，其中膜表面层富集低表面能聚合物成分。可选择两种聚合物的体系，使得材料之一形成特别高浓度的膜表面层组分，尽管它只构成了流延溶液组分的较少部分。通过针对具体的流体分离应用进一步选择分离/渗透或化学结构有利的低表面能聚合物成分，尤其是在表面层，可得到改进的分离膜。

本发明的膜是从适当的聚合物共混物溶液通过干/湿相反转法(dry/wet inversion processes)流延得到的。该方法可用来制备任何所需形状的如平板、管、螺旋缠绕状的膜，但本发明的膜优选制成中空纤维状。

先有技术的共混物膜一般是由与通常的膜形成溶剂体系相溶的并且常常是进一步相互相溶的聚合物。对于本发明的目的，没有必要使得成膜聚合物真正相溶。在纺丝时为均相的纺丝涂布漆的使用足以形成本发明的膜。本发明的适当配制的纺丝涂布漆将含有由于高粘度和强化学作用而使纺丝涂布漆保持长期稳定的成分。

因而，本发明可用来从含有表面能特性有明显不同的聚合物的流延溶液来生产性能得到改善的膜，其中流延溶液将含有相对于高表面能聚合物的量为少量的低表面能聚合物。因为溶液有使其表面能最小化的倾向，所以低表面能聚合物向溶液表面的迁移在热力学上是有利的。因此，在凝固之前，低表面能材料便会富集在膜形成溶液表面。在凝固时的相改变起着将低表面能聚合物以比膜内部的本体浓度高得多的浓度固定在膜表面。

聚合物的表面能通常是通过测定聚合物表面张力来确定的。固体的表面张力(例如表面能)的测定方法在本领域中是公知的。所述方法的实例包括测定固体与不同液体之间的接触角、测定Zisman氏临界表面张力和将聚合物熔体的表面张力数据外拓至室温。这些方法的描述可参见D. W. 凡克里维伦所著并由埃尔舍维尔出版社1976年出版的《聚合物性质》一书；R. J. 古德在《表面和胶体科学》的(1979)第11期第1-29页上发表的论文；D. K. 欧文斯和R. C. 文德特在《聚合物应用科学杂志》(1969)第13期第1741-1747页上发表的论文；以及D. H. 凯尔伯尔在《聚合物工程和科学》的(1977)第17期第474-477页上发表的论文。

本文中所测定的表面能(即表面张力)被定义为上述任意一种方法测定得到的。从而，可测定各成膜聚合物成分的表面能以确定其相应的值。所谓“低表面能聚合物”是指测得的该聚合物的表面能至少比测得的共混物中剩下的聚合物的表面能低10%，而后者构成了膜组合物的本体。成膜聚合物的表面能的差别超过10%可以导致在各向异性膜的表面低表面能聚合物的明显集中。差别优选大约20%，最优选不低于40%。该低表面能聚合物成分可以将共混物的表面能降低2达因/厘米，优选5达因/厘米或更多。膜的表面能的明显降低是在各向异性表

面层中该少量聚合物成分有利地进行集中的主要原因。低表面能成分在表面在表面区别层中的优先集中可通过表面分析方法如ATR—FTIR（衰减反射傅立叶变换红外光谱）、ESCA、SIMS和ISS等直接予以证实。也可以通过表面能测定间接地证实低表面能聚合物集中在膜表面层。膜的表面能应当通过将低表面能聚合物混入共混物中而明显降低。所测得的值应接近低表面能成分的表面能值，且不超过低表面能成分的表面能值与共混物的其它聚合物成分的表面能值之和的差的20%。降低共混物的表面能的并相对于本体的高表面能聚合物最好集中在表面区别层的一种或多种聚合物的浓度（重量百分数）通常小于20%，优选小于10%，最优选5-0.5%。在某些实施方案中，浓度可低至0.25%或更低。尽管在共混物中低表面能聚合物的本体浓度低，但它在表面区别层中的浓度却比本体的浓度高得多，并可高于表面区别层（例如表面1000埃厚）组成的20%以上、优选50%以上。

应当理解，所述聚合物共混组合物可以由两种以上聚合物成分组成，只要其中至少一个占整个聚合物组合物少量部分的聚合物成分表现出能明显降低共混物总体表面能的特性便可。也可以有共混物中包含两种以上聚合物成分的情况。这可以包括一种以上低表面能聚合物成分的情况。所述各成分可以形成相互相溶或不相溶的共混物。该共混物还可包含两种或更多种形成膜结构本体的高表面能成分。这些成分也可以形成相互相溶或不相溶的共混物。

按照本发明方法，可以使用流延溶液形式的少量低表面能聚合物来改性各向异性膜表面层这一事实就比先有技术所述的方法明显优越。现在便有可能将活性膜表面的特性与膜结构的性质分离开了。这可通过用两种表面能具有足够差别的聚合物制成流延涂布漆来实现。低表面能聚合物可用来控制膜的渗透和分离特性，因为该材料优先集中在区别层，而高表面能聚合物材料可以用来赋予膜结构以期望的特性如



机械强度。对于本领域的技术人员显而易见，现在可以使用更昂贵的设计聚合物以经济的方式来控制膜的表面特性了。

为了能通过相反转法生产中空纤维膜，必须恰当地配制纺丝溶液或涂布漆，由它制成纤维。纺丝涂布漆通常是一种高粘度的、均相的成膜聚合物、溶剂和各种添加剂的混合物。纺丝涂布漆的各成分能够影响涂布漆的可纺丝性并随后影响所得膜的最终性能。配制供纺制中空纤维用的溶液或涂布漆的方法对于本领域的技术人员是公知的。使用单一聚合物的成膜溶液的设计使用的原则同样适用于聚合物共混物溶液的配制。

在一个优选的本发明的实施方案中，通过Bikson 等人在美国专利5181041中所述的方法将膜纺制成中空纤维结构。该专利指出了生产可用作渗透选择性气体分离膜和用作制备复合膜的基材的高度各向异性中空纤维的方法：使纺丝溶液通过筒形孔纺丝头进入保持在减压下的充满气体的空腔中，接着凝固和固化。由不同表面能的聚合物的共混物制成的纺丝溶液可以用该纺丝方法有利地纺成中空纤维。业已发现，在纺丝溶液配制中仅需少量能降低共混物表面能的聚合物便可制得流体分离特性得到明显改善的中空纤维膜。

本发明共混物膜的明显特征是它们是各向异性的并含有一个整体的在本领域中常常被称为皮层的区别层。该薄层的厚度可小于1000埃，优选小于500埃，最优选小于250埃。区别层因多孔度有些减少即密度增加和/或孔径有些减少而不同于膜主体。区别层的多孔度(多孔度定义为孔洞所占的面积与区别层的总面积之比)变化可高达约 $10^{-2}$ 到 $10^{-5}$ — $10^{-6}$ 以下。对于整体不对称膜、特别是整体不对称气体分离膜而言，低多孔度是最合需要的；而较高的表面多孔度对于复合膜的制备特别有用。区别层通常位于膜表面的外部。区别层可以位于中空纤维膜的外壁或内壁。

本发明的共混物膜的又一个显著特征是，膜的组成在其整个结构中明显不同，即表面组成不同于本体组成。

本发明的膜是高度各向异性的并且可以用制得非常薄（优选250埃）的区别层。这一区别层厚度可通过上述真空纺丝技术来有利地实现。通过使用凝固剂，包括例如醇和溶剂/非溶剂混合物，可以进一步改进中空纤维壁形态和膜区别层的厚度。然而，最常用的凝固剂是水或水与溶剂、表面活性剂和盐的混合物。

用相反转法制得的各向异性膜可以用本领域公知的溶剂交换技术进一步处理，以赋予各向异性表面层以改进的特性。本发明的共混物膜的表面区别层可用高温退火技术进一步改进。美国专利4881954所述的方法特别适合用来改进本发明共混物膜的表面特性。该方法提供了在略微低于构成膜组合物本体的聚合物成分的玻璃化转变温度以下，通常在比本体聚合物成分的玻璃化转变温度低20℃到大约1℃的温度下，将本发明的各向异性膜高温退火的方法。退火温度可以比降低共混物总体表面能的共混物中的少量聚合物成分的玻璃化转变温度低或优选高。从而各向异性膜层富集少量成分可以在高温退火的过程中发生。在本发明的某些实施例中，聚合物共混物成分是相溶的并且各成分间的表面能的差别很小，可能需要高温退火步骤以诱导降低膜总体表面能的共混物的少量成分明显地富集在表面区别层。

本发明的各向异性膜特别适合复合膜和多成分气体分离膜的制备。这些膜可以通过溶液涂覆法有利地制备。所述方法的实例可参见美国专利5076916；4840819；4826599；4756932和4467001。涂层沉积在膜的区别层，在某些实施方案中可以部分或完全包藏着空洞。本领域的技术人员可以选择涂料、涂层形态和涂层厚度以满足特定气体分离应用的要求。通过溶液沉积法可以在本发明的共混物膜上成功地形成薄至不超过500埃的致密的超薄涂层。在涂覆膜的制备过程中可以使用

很宽范围的溶剂。涂层溶剂的选择取决于涂料成膜要求和基材的耐溶剂特性。

在本发明的一个实施方案中，用表面能具有明显差别的聚合物的共混物方便地制备了高表面多孔度中空纤维（即具有高区别层多孔度的中空纤维）。这样的膜可直接用于流体分离应用如超滤或者作为制造复合流体分离膜的基材。在一个实施方案中，中空纤维被涂以高气体渗透性材料。这些涂覆的膜可以用于气体或蒸汽分离应用如富集氧气或从空气中除去有机蒸汽。可以被方便地用来制备这种复合膜的涂料包括硅氧烷如聚（二甲基硅氧烷）、聚丁二烯和乙烯—丙烯—二烯单体（EPDM）橡胶等。在另一实施方案中，在高表面多孔度中空纤维上涂以高气体分离因子玻璃状聚合物，它在很大程度上决定了组合物膜的分离特性。这样的材料包括例如磺化的聚烯丙基醚、磺化的聚苯醚、聚酯、聚酯碳酸酯和纤维素衍生物聚合物如醋酸纤维素和醋酸纤维素与聚甲基丙烯酸甲酯的共混物。化学结构和某些上述材料的制备方法的详细描述可参见美国专利5071498；5055114；4994095；4971695；4919865和4874401。这些复合膜特别适用于气体分离应用、酸气体分离和氢气/甲烷分离。象这样的复合膜可以偶尔有少量缺陷，它可以被使用溶剂、聚合物和反应添加剂的稀溶液的后处理方法进一步修复。这种后处理程序可参见Bickson等人在美国专利4767422和5131927中的描述。

在本发明的另一实施方案中，由本发明的聚合物共混物制备了低区别层多孔度的中空纤维膜。该膜可直接用于流体分离或在使用前进一步涂覆。在某些实施方案如气体分离应用中，在使用前将干—湿纺中空纤维膜用空气干燥或其它先有技术方法干燥。例如，纺丝进入水浴中的膜可用美国专利4080743和4120098所述的方法除去水份。在另一实施方案中，最好用高气体渗透材料如硅橡胶在使用前覆盖这些膜

以修复在膜上残留的缺陷。常常使用高气体渗透性、低分离因子的弹性体涂层来修复出现在高度不对称的低表面多孔度膜上的少量缺陷。这样的多成分气体分离膜被描述于美国专利4230463中。在另一些情况下，将这些低表面多孔度中空纤维涂以能对复合膜的总体气体分离特性有贡献的高气体分离因子材料可能是有利的。这些高气体分离材料常常是玻璃状聚合物。该聚合物的代表性的实例包括例如聚酯、聚酯碳酸酯、磺化的聚砜和磺化的聚苯醚、纤维素衍生物聚合物如醋酸纤维素和醋酸纤维素与聚甲基丙烯酸甲酯的共混物。将这些玻璃状聚合物涂覆在低表面多孔度的中空纤维常可得到实质上没有缺陷的、具有诱人的渗透和分离特性的复合气体分离膜。

能够降低各向异性膜层的表面能并特别适合用作本发明共混物膜的添加剂的聚合物包括含有硅氧烷基团、尤其是二甲基硅氧烷基和全氟烷基团、尤其是 $CF_3$ 和 $CF_2$ 基团的聚合物。具体地说，有用的聚合物是含有聚(二甲基硅氧烷)链端的嵌段或接枝共聚物。低表面能聚合物包括刚性主链和柔性主链聚合物，包括某些由刚性和柔性链段交替组成的共聚物。可用来制备气体分离膜的低表面能聚合物的例子是聚酰亚胺，包括含有低表面能基团/链段的聚醚酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

可以方便地用于本发明共混物的高表面能聚合物包括聚砜如聚芳基醚砜和聚醚砜；聚酯；聚酰亚胺，包括聚醚酰亚胺；聚碳酸酯；纤维素衍生物聚合物如醋酸纤维素、聚酰胺、聚酰亚胺酰胺和聚苯并咪唑。

在本发明的一个具体实施方案中，由两种市售聚合物(商品名为Ultem 1000和Siltem D9000)制得了气体分离膜。这两种材料都是General Electric Plastics Co.制造的。前一材料是聚醚酰亚胺，而后一材料被制造者描述为硅氧烷聚醚酰亚胺共聚物。硅氧烷聚醚酰

亚胺共聚物比聚醚酰亚胺聚合物的气体渗透系数高得多。例如，Siltem 的氧气渗透系数在30℃时是15.4 Barrer，它比Ultem的高大约40倍；然而，这一高气体渗透性却伴以偏低的气体分离特性。从而，由该材料制得的膜可方便地用于需要高气体渗透率的场合。然而，Siltem聚合物的拉伸强度仅为大约4100磅/平方英寸。这些性能对于用常规方法制备不对称气体分离膜可能并不合适。然而，可以按照本发明的方法从Ultem和Siltem的共混物制备各向异性膜，这些膜表现出有利的气体分离特性与所需的机械强度。

本发明允许使用这样的材料，因为所得膜的整体性来自像聚醚酰亚胺聚合物之类的高强度材料。该聚合物可以构成膜质量的绝大部分例如高达99.5%。仅需很少量，例如少至0.5%总体膜质量的第二种聚合物如Siltem来赋予各向异性膜以有益的性能。仅需要少量这种低表面能聚合物，因为该材料在流延过程中优先集中在各向异性膜层。Siltem聚合物的表面能(16.7达因/厘米)比构成膜结构本体的Ultem聚合物的表面能(41.1达因/厘米)低。

为说明混入Siltem聚合物造成的聚合物共混物的表面能的降低，通过测定动力接触角来确定Ultem/Siltem共混物及其相应聚合物成分的表面能。结果总结于表1。从表1的数据可以看出即使混入少量Siltem也可将共混物的总体表面能 $\gamma_t$ 降低至与纯Siltem聚合物的表面能相近的水平。

表1

试样	表面能 $\gamma_t$ 达因/厘米
Ultem	41.1
Siltem	16.7
Ultem/Siltem 共混物, 9/1	17.8
Ultem/Siltem 共混物, 166/1	18.8

为说明Siltem聚合物在Siltem/Ultem共混物流延膜表面的优先的集中，用由9份Ultem聚合物，1份Siltem聚合物和90份N-甲基吡咯烷酮组成的溶液流延制得薄膜。将薄膜广泛干燥，用ESCA分析测定原子表面组成。结果与Ultem和Siltem聚合物的原子组成一起总结于表2中。结果表明，由Siltem和Ultem聚合物的共混物(其中Siltem聚合物仅占整个共混组合物的很少部分)流延制得的薄膜的表面基本上仅由Siltem聚合物组成。

表2  
聚醚酰亚胺、硅氧烷聚醚酰亚胺共聚物的原子组成  
及其共混物的表面组成

试样	% Si	% C	% N	% O
Ultem/Siltem 共混物 9/1	12.5	65.5	2.2	19.8
Ultem 树脂	微量	82.5	4.3	13
Siltem 树脂	13	64.8	2.2	19.2

本发明通过向流延溶液中混入适当的具有表面聚合物所希望的分  
离性能的低表面能聚合物能够提高膜的工作特性。因为仅需少量该聚

合物，所以现在能够提供经济有效的控制各向异性膜的各性能而不必牺牲其结构整体性的简单方法。此外，优先的表面聚合物在表面的集中可不必须使用昂贵的共挤出技术了。

下述实施例用来进一步说明本发明在由Ultem/Siltem共混物制备气体分离膜中的用法，但决无限制之意。

### 实施例 1

将由38.26份Ultem1000聚醚酰亚胺树脂、0.24份Siltem D9000硅氧烷聚醚酰亚胺共聚物、15.0份Triton<sup>®</sup>X100和46.5份N-甲基吡咯烷酮组成的纺丝涂布漆纺成中空纤维。将纺丝涂布漆以3.0cc/min的速率于71℃的温度下泵送通过孔径为0.1016cm和注射管外径为0.0508cm的筒形孔纺丝头。同时，以1.2cc/min的速率向注塑管中心通入γ-丁内酯芯流体(core fluid)以产生中空丝流。纺丝头被完全包容在真空度为14cmHg的真空室中。

中空丝流通过真空室2.5cm后进入凝固塔顶部，然后以31.7米/分钟的速率拉伸通过冷却浴，冷却浴是0.05%Triton<sup>®</sup>X100的水溶液并保持在45℃。

所得不对称中空纤维的外径为大约0.038cm；内径为大约0.02cm。将纤维洗涤以除去残留的溶剂成分，干燥并涂以6%聚(二甲基硅氧烷)的环己烷溶液。

将涂覆的纤维加热以除去环己烷溶剂，然后制成包含8根中空纤维的、长约40.5cm的组件。在7.03 Kg/cm<sup>2</sup>和大约23℃的条件下测定膜的空气分离特性。

### 实施例2

按照实施例1所述的方法制备和测试膜，不同之处仅在于纺丝涂

布漆中膜聚合物成分包含38.02份Ultem 1000和0.48份Siltem D9000。

### 实施例3

按照实施例1所述的方法制备和测试膜，不同之处仅在于纺丝涂布漆中膜聚合物成分包含37.54份Ultem 1000和0.96份Siltem D9000。

### 实施例4

按照实施例1所述的方法制备和测试膜，不同之处仅在于纺丝涂布漆中膜聚合物成分包含36.57份Ultem 1000和1.93份Siltem D9000。

实施例1-4的膜的空气分离测试结果总结于表3中。这些数据表明中空纤维的性能可通过改变纺丝涂布漆中Ultem与Siltem的比率而得到控制，使其成为制备用于流体或气体分离应用的膜的一种有用的方法。

### 比较例5

按照实施例1所述的方法制备和测试膜，不同之处仅在于纺丝涂布漆中膜聚合物成分仅为38.5份Ultem 1000。该不属于本发明一部分的膜的气体分离性能列于表3中。

从表3总结的结果可以看出，按照本发明方法制备的中空纤维膜表现出改善的气体渗透特性。

涂覆的Ultem/Siltem共混物  
中空纤维膜的空气分离性能



实施例	Siltem/Ultem 比率	O <sub>2</sub> P/t* x10 <sup>-5</sup>	α O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
1	0.006	3.75	2.24
2	0.013	5.39	2.61
3	0.025	9.48	2.41
4	0.05	10.03	2.38
5	0	1.77	3.06

\* 单位为  $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ cmHg sec}$

这里所用的术语和描述是仅为说明而提出的优选实施方案，无意对许多变异方法加以限定，而本领域的技术人员将能够在实践本发明时认识到这些变异方法，它们已由权利要求书定义。