

# 气体分离膜成膜技术及成膜机理的研究进展

郝继华 王世昌

(天津大学化学工程研究所,天津,300072)

**提要** 介绍了气体分离膜的发展历史,从70年代初期反渗透膜干燥技术获得气体分离膜,80年代出现的“阻力型”、“复合型”膜,到90年代发明的致密皮层非对称气体分离膜,着重介绍了成膜液相转化过程中发生微相分离的成膜机理。最后,提出现行成膜技术的不足及成膜机理的研究方向。

**关键词** 气体分离,成膜技术,成膜机理

## 1 前言

成膜技术是实现膜材料分离功能的关键环节。1960年,Loeb和Sourirajan<sup>[1]</sup>以相转化法首次研制出具有实用价值的醋酸纤维素(CA)反渗透膜,标志着现代膜技术的开始,经过30多年的广泛使用和不断改进,相转化法已成为目前大部分商品化膜生产所采用的技术,尽管该技术在反渗透、超滤、微滤领域大获成功,然而在气体分离膜的生产上却不能适应要求,直至90年代干/湿相转化法制备致密皮层非对称气体分离膜的成功,使相转化技术进一步得到发展。但是,气体分离膜的发展却与反渗透膜的历史密切相关<sup>[2]</sup>。

## 2 气体分离膜成膜技术的发展

### 2.1 反渗透膜干燥技术

70年代初,反渗透膜、超滤膜、微滤膜等已相当成熟,人们自然就会想到把这一成熟的技术用于气体分离。湿态CA反渗透膜用于气体分离,膜中的水分慢慢消失造成多孔支持层破裂、表皮层变厚而使膜失去分离性能,因此,首要问题就是将湿态膜转化为干态。1970年Gantzel和Merten<sup>[3]</sup>用快速冷却和低温真空蒸发首次得到了干态膜,但膜对氦气与氮气的分离系数( $\alpha_{\text{He}/\text{N}_2}$ )只有34,远低于该材料的特性分离系数97,说明该不对称膜表皮层存在缺

陷。之后,Stern<sup>[4]</sup>用表面活性剂水溶液浸泡商业化CA反渗透膜以降低水-膜之间的表面张力,随后在空气中干燥所得的膜表现出溶解扩散特性,但对氮气透过速率太低。Schell<sup>[5]</sup>借鉴Stern的思想,把CA膜连续在各种非溶剂中交换降低表面张力,经空气中干燥后的膜气体分离系数达68,仍未达到CA膜的特性分离系数。由此得出,商业化的反渗透膜因表面孔及缺陷的存在不能直接用于气体分离。为了消除这些缺陷,必须将膜的表皮层做得很厚,这又严重降低膜的透气速率。超薄化与表面无缺陷不可兼得这一技术难点,致使气体分离膜的发展停滞不前,但人们从中得到一些有益的启示,并为后来具有“革命化”概念“阻力型”复合气体分离膜的提出奠定了形态结构的理论基础,即理想的气体分离膜结构必须满足以下两点:

(1) 非对称膜的表皮层必须致密无缺陷,以保证气体的传质特性由溶解-扩散机理控制,



郝继华 1962年12月生,1984年毕业于天津大学应用化学系,1987年在天津纺织工学院膜分离工程研究所获化学纤维专业硕士,并留所任教。1995年在天津大学化学工程研究所获化学工程专业博士学位,

同年入清华大学化工系化工原理教研室进行博士后研究工作。主要从事膜材料及膜过程等方面的研究工作,目前发表论文近30篇。

实现最高的分离选择性;

(2) 非对称膜的表皮层必须尽可能地薄,以取得最大的气体透过速率。

## 2.2 阻力型膜

伴随新材料的出现及对气体在聚合物膜中的传递、吸收及扩散的逐步认识,气体分离膜的研究开始转向新的成膜方法,如 Ward 等人<sup>[6]</sup>首次将高透气量的硅橡胶与高选择性的玻璃态聚碳酸酯合成的共聚物采用生物膜研究中著名的 Langmuir - Blodgett 技术制成仅 100nm 厚的超薄膜, Du Pont 公司<sup>[7]</sup>熔纺聚酯中空纤维内径为 36 $\mu$ m,显著提高了透气速率。但经济上最成功的突破是由 Henis 和 Tripodi<sup>[8,9]</sup>在 1980 年发明的“阻力型”硅橡胶-聚砜中空纤维膜,这种膜巧妙而完美地将聚合物膜材料学与非对称膜结构的形态学结合在一起。先用相转化法制得聚砜( $\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}}$ 为 40.0,对氢气的特性透过系数  $P_{\text{H}_2}$  为  $1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ )中空纤维不对称膜,表皮层约 200~300nm,随后用硅橡胶( $P_{\text{H}_2}$ 高达  $5.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ,  $\alpha_{\text{H}_2/\text{CO}}$ 仅 2.1)涂在表皮层上堵塞表面的针孔和其他缺陷,但硅橡胶-聚砜复合膜的  $\text{H}_2/\text{CO}$  选择性正好介于两者之间,为 34,接近聚砜的特性分离系数,说明聚砜起了主要的分离作用,进一步分析、优化“涂层”过程实现了重复加工,极大地降低制膜成本,从此,气体分离膜达到实用化并逐步地应用到工业上各种气体分离过程<sup>[10~12]</sup>。

“阻力型”概念给与人们的新奇感并不亚于制造出第一张反渗透膜的相转化法,10 多年来,始终支配着气体分离膜的发展。由于“阻力型”基膜的针孔和缺陷可以得到“后天”的弥补,如何提高“阻力型”膜性能人们更多地寄希望于合成新的基膜材料和新的涂层材料<sup>[13~17]</sup>,合成出一大批分离性能优异的新膜材料,如四甲基型的聚碳酸酯及六氟型的聚酰亚胺,总结出了指导新膜材料合成所应遵循的原则,至今“裁剪”膜材料学的研究方兴未艾,可以说 80 年代

是聚合物膜化学的年代<sup>[18~20]</sup>。在成膜技术方面, East、Bornemann<sup>[21,22]</sup>等从制膜液组成、凝固浴条件着手系统研究了“阻力型”基膜的成膜工艺,消除了基膜断面上的大孔并改善了膜的耐压性,并未取得惊人的成就。

直到 1989 年, Monsanto 公司<sup>[23~25]</sup>发明了第二代“阻力型”硅橡胶-聚砜中空纤维膜,相转化法在气体分离膜制备上才有了较大突破。他们在制膜液中引入路易斯酸碱复合物增加溶剂的摩尔体积,也降低了大分子之间的填充密度,同时使制膜液接近相分离状态,一但初生膜浸入水中酸碱复合体立即分解成小分子并迅速从膜表面扩散出来,接近相分离状态的初生膜即刻凝固,形成密度梯度型非对称膜,表皮层更薄且自由体积增大,但仍存在孔及缺陷,经硅橡胶涂层,膜在保持第一代  $\text{O}_2/\text{N}_2$  分离系数的情況下,透氧量提高了 4 倍;1993 年 Chung 等<sup>[26]</sup>用该技术研制出硅橡胶-聚酰亚胺中空纤维膜,肯定了路易斯酸碱复合体可以提高透氧量。

## 2.3 热处理型膜和复合型膜

“阻力型”膜的成功刺激了其他膜技术发展,不久,CA 膜经过制膜工艺的优化,非溶剂交换干燥而实用化,并参与气体分离膜市场的竞争<sup>[27,28]</sup>。“复合型”气体分离膜也在这一期间问世,与“阻力型”所不同的是“复合型”膜的性能主要取决于“复合层”,原则上讲,这种膜的复合层与支持层可以最大限度地各自单独优化,但局限于复合过程中存在着复合层与支持层相容性、复合物堵塞支持孔等现象不易解决,目前仅有少数成功的例子,但缺乏普遍适用性<sup>[29~32]</sup>。Sourirajan 等<sup>[33~35]</sup>把并不适于气体分离的反渗透 CA 膜,经适当的热处理及多种非溶剂体系交换,使表面的“孔”及“孔分布”适用于不同的气体分离。

事实上,“阻力型”膜除了在工业上产生巨大的影响之外,由此建立的“阻力模型”为气体分离膜的形态结构提供了必要的理论依据,即理想的气体分离膜除具备以上(1),(2)两点外,还需具备:

(3)支持层除了具有一定的机械强度外,对气体的传递不能产生任何阻力,否则同样会严重降低膜的气体选择性及透气速率。

为了满足气体分离膜特有的形态结构,必须引进后处理过程,如“阻力型”膜的堵孔过程、CA 膜的热处理及溶剂交换过程、“复合型”膜的复合过程等,这些“后处理”无疑增添了制膜

过程的复杂性,且难以达到膜材质的最高分离性能;此外,“阻力型”膜的硅橡胶硫化耗时间且对湿度非常敏感,CA 膜的热处理与溶剂交换过程之间必须精密配合,且依不同的气体控制条件差别很大等,如何克服这些不足是膜学工作者面临的挑战。

表 1 气体分离膜成膜技术的发展历史\*

| 发明年份 | 发 明 人              | 发 明                    | 主 要 改 进                                                            | 特性分离系数 |
|------|--------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------|
| 1970 | Gantzel 和 Merten   | 冷却及低温真空干燥 CA 非对称膜      | $\alpha_{He/N_2}$ 为 34, 高的 $(P/L)_{N_2}$ 为 $3.1 \times 10^{-6}$    | 97     |
| 1975 | Schell             | 溶剂干燥 CA 共混非对称膜         | $\alpha_{He/N_2}$ 为 68, 高的 $(P/L)_{N_2}$ 为 $4.8 \times 10^{-6}$    |        |
| 1976 | Ward               | 硅橡胶-聚碳酸酯嵌段共聚物膜         | 极高的 $(P/L)_{N_2}$ 为 0.082, $\alpha_{O_2/N_2}$ 仅 2.3                |        |
| 1979 | Henis 和 Tripodi    | “阻力型”硅橡胶-聚砜中空纤维复合膜     | $\alpha_{H_2/CO}$ 为 33, 生产成本降低, 达到实用化水平                            | 40     |
| 1985 | Mazid 和 Sourirajan | 热处理和多相非溶剂交换过程          | $\alpha_{H_2/CH_4}$ 为 17.5                                         | 80     |
| 1989 | Kesting 等          | 第二代“阻力型”硅橡胶-聚砜中空纤维非对称膜 | 分离系数仍保持相同, 但透气量提高 4 倍                                              |        |
| 1990 | Pinnau 和 Koros     | 强化对流干相分离湿相转化致密皮层聚砜非对称膜 | $\alpha_{O_2/N_2}$ 为 6.0, 高的 $(P/L)_{O_2}$ 为 $4.0 \times 10^{-5}$  | 6.5    |
| 1992 | Van 't Hof         | 双凝固浴法致密皮层非对称聚醚砜中空纤维膜   | $\alpha_{CO_2/CH_4}$ 为 50, 但 $(P/L)_{CO_2}$ 为 $2.5 \times 10^{-6}$ | 50     |

\*  $(P/L): \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} = 7.5 \times 10^{-6} \text{m}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$

2.4 致密皮层非对称气体分离膜

最简单的途径是用相转化法直接制备理想形态结构的气体分离膜,到 90 年代这种膜的制备技术终于获得了突破。Pinnau 等(1990)<sup>[36~38]</sup>筛选适当的制膜溶剂/非溶剂体系,通过强化对流传递促进初生膜表皮干相分离,然后浸入凝固浴湿相转化制得表皮层薄到 27nm、且基本无缺陷的聚砜非对称膜,不仅透气量增高,且基本达到膜材料的特性分离系数( $\alpha_{O_2/N_2} = 6.0$ ); Vant 't Hof 等(1992)<sup>[39]</sup>采用双凝固浴法,初生膜先浸入弱非溶剂少许时间,使表层浓度提高,随后转入强非溶剂中使整个膜凝固,与 Pinnau 的膜相比,表皮层要厚些,但同样无需硅橡胶堵孔获得聚醚砜的特性气体分离系数( $\alpha_{CO_2/CH_4} \approx 50$ );彭曦等人<sup>[40]</sup>(1994)采用 Pinnau 的干/湿

相转化法制备了无涂层致密皮层聚芳醚砜非对称气体分离膜;无论是双凝固浴过程还是强化对流干/湿相转化过程,走向商业化各自还面临许多技术上的难题,但是这些方法所包含的新思想及其产生的理想气体分离膜形态结构无疑为气体分离膜的发展注入了新的活力(如表 1)。

3 气体分离膜成膜机理的研究

理想气体分离膜特殊的形态结构使最初以 L-S 湿相转化法制得的非对称膜必须引入“后处理”过程才能满足,相应的成膜机理可以分成湿相转化法与后处理两部分来理解。用三元热力学相图研究相转化过程已逐渐被大多数人接受,许多形态结构的产生与其在相图中的位置有着密切的关系。

如图 1,三角形的三个顶点 NS、S、P 分别

表示纯净的非溶剂、溶剂和聚合物, *Binodal* 线(双结点线)左边为均相聚合物溶液的稳定区, *Binodal* 线与 *Spinodal* 线(亚稳均相极限线)之间为亚稳态区, 处于其中的溶液将以成核—长大机理分离成由 *tie* 线(连结线)连接的富聚合物相 (PR) 和贫聚合物相 (PP), *Binodal* 线与 *Spinodal* 线的交点为临界点 CP, *Spinodal* 线的右边为不稳态区, 处于其中的溶液无需形成第二相有限的核即可自动发生相分离。

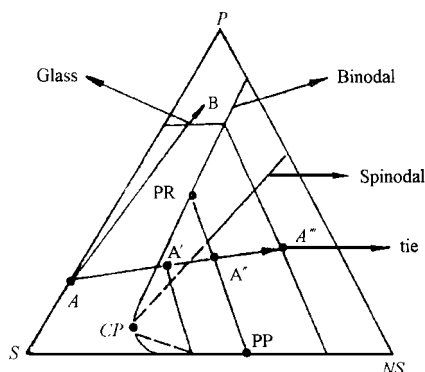


图1 三元热力学相图及动力学扩散路线

组成为 A 的初生膜进入凝固浴后一般以两种方式发生相分离<sup>[29,41,42]</sup>: (1) 液—液相分离 ( $A-A''$  线), (2) 凝胶转变 ( $A-B$  线)。

液—液相分离又存在 3 种方式: (a) 贫聚合物相的成核机理; (b) 富聚合物相中成核—长大机理; (c) *Spinodal* 相分离。

较低聚合物浓度形成的贫聚合物相中, 存在稀的聚合物小结, 趋于形成不完整的絮状聚集体且不结实。在高聚合物浓度形成的富聚合物相中, 存在贫聚合物区, 分散的核逐渐长大相互连接而产生缺陷, 尽管以这种方式可以制备无缺陷选择层, 但其厚度难以控制, 往往相当厚, 所以这两种机理并不适合气体分离膜; *Spinodal* 相分离涉及具有特性尺寸临界浓度扰动的传播趋于整体同时快速发生相分离, 在不少于 15% 富聚合物相存在的条件下两相相互连接产生开孔支持结构, 特别适于气体分离的过渡层和支持层, 而膜的表皮层开始形成双连

续的三维网络并不断发展, 一旦发生 *Spinodal* 分离, 趋于球形化或小结, 两相之间的界面张力导致这些网络发生破裂, 因此, 以 *Spinodal* 分离制得的膜表皮薄有缺陷, 但支持层可满足气体分离膜所需的形态结构。Henis 发明的“阻力型”膜及 Sourirajan 的“热处理”膜旨在解决、消除膜表层的孔, 相形之下对基膜的研究显得不足, Kesting 发明的第二代“阻力型”膜正是利用了 *Spinodal* 相分离优点将制膜液控制接近 *Spinodal* 相分离点, 初生膜一接触水便迅速发生相分离得到高度开孔的支持层及含有缺陷的密度梯度表层结构, 膜的透气量提高 3~4 倍。

凝胶转变发生在高聚合物浓度条件, 由于粘度高限制了成核—长大动力学过程, 抑制了液—液相分离的发生, 一般认为致密皮层与凝胶转变相关, 但形成凝胶网络的原因依成膜体系而变, 对晶态与半晶态聚合物, 其溶液的凝胶转变通过结晶发生, 交联点是微晶, 对于无定型聚合物链的缠结是必要条件。除了通过制膜液挥发溶剂的蒸发过程外, 凝固时膜中溶剂扩散进入凝固浴的速度远大于非溶剂进入膜中的速度也可获得凝胶表层, 凝胶表层的形成会阻碍溶剂与非溶剂的进一步交换, 这样, 膜的内部会慢慢以成核—长大机理发生相分离, 形成细的海绵状结构, 凝胶表层也随时间加厚, 结果膜表现出溶解扩散特性, 但透气速率相当低, 不理想的支持层结构增加了透气阻力, 降低膜的选择性。

“阻力型”膜以硅橡胶堵塞表面的孔, 使气体分离主要依靠基膜的非缺陷部分, 模拟电路电阻串并联模型, 使它的机理变得浅显直观。“热处理结合非溶剂交换”的机理<sup>[43]</sup>认为, 从湿态膜到干态每一步都会引起膜表面孔的变化, 每一阶段对应一种孔, 共 4 种: (1) 水湿膜表面孔; (2) 不同浓度的第一溶剂水溶液多级交换后膜表面孔; (3) 第二溶剂替代第一溶剂后膜表面孔; (4) 空气干燥后膜表面孔。通过热处理温度、选择表面张力、沸点和分子尺寸具有一定规律的非溶剂, 优化组合即可控制膜表面的

孔以适合所分离的气体,并认为依不同的气体优化组合条件不同。

Reuvers 等人<sup>[44]</sup>发现初生膜在浸入凝固介质后,透光率随时间变化大致可分为两种类型(如图 2 所示):(1) 延时相分离意指从初生膜浸入到非溶剂凝固浴中到发生相分离存在一定的时间间隔,在此期间初生膜中的溶剂大量流入凝固介质,而非溶剂进入初生膜的量较小,导致界面的聚合物浓度急剧增加,且高浓度的表层厚度随间隔时间的平方根增加,最终得到膜的最终结构由三层组成:a. 薄的致密层,b. 致密、分散着细小的海绵状孔的过渡层,c. 较厚的支持层,存在相互连接的孔;(2) 即时相分离意指初生膜一旦与凝固介质相接触即刻发生相分离,与延时相分离相比,溶剂的流出量与非溶剂的流入量之比并不显著,这样形成的膜表层非常薄,但往往含有缺陷,不具备气体分离特性,而表层下面的聚合物浓度在发生相分离时几乎没有变化,这样形成多孔的支持层,膜的最终结构由两层组成:a. 非常薄、致密的表层,但存在缺陷;b. 厚的支持层含有大量指状孔。

Van 't Hof<sup>[45]</sup>认识到这一发现的价值,将两种相分离结合起来,把初生膜先浸入一凝固浴中很短时间获得高浓度的致密表层,然后迅速转移到另一凝固浴中发生即时相分离。在研究了大量的凝固介质的特性后,以甘油为第一凝固介质,水为第二凝固介质,制备出聚醚砜致密皮层非对称膜。

Pinnau 等人<sup>[46]</sup>借鉴分散的胶乳颗粒聚结成膜的半定量模型,认为在强化对流蒸发的初

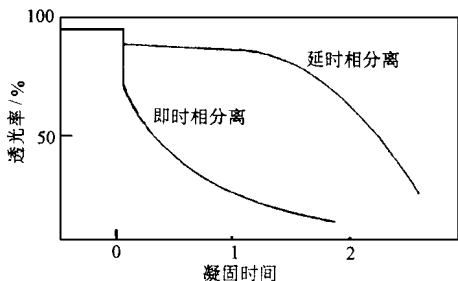


图 2 透光率与凝固时间的关系

始阶段,膜的最外层经历 Spinodal 相分离,与空气接触的贫聚合物相填充的空隙会出现毛细孔压力  $P_c$ ,并可估算,毛细孔压力垂直作用于空气-膜界面,趋于将富聚合物相拉在一起形成均匀的表层;抗形变阻力  $P_G$  由富聚合物相的粘弹性决定,当  $P_c$  大于  $P_G$  时,可形成致密表层,此时,致密层下制膜液仍处于初始组成,浸入凝胶介质中即刻发生 Spinodal 相分离,尽管这一机理是高度假说的,且比较复杂,但与膜的形态结构、分离性能比较吻合。

#### 4 存在的问题及发展方向

综上所述,表皮层超薄、致密无缺陷,支持层无阻力的非对称膜可以最大限度地实现现有膜材料的气体分离功能,这是气体分离膜非常重要的一个发展方向。但目前相关的研究报道却很少,已成功的技术仍显得复杂,走向工业化还面临许多技术上的障碍。如 Pinnau 的干-湿相转化法用于纺制中空纤维时,其过程控制更加复杂,涉及内外表面的双凝固过程,外表面需经历约 20 多秒的干相分离,而内表面在初生丝一离开喷丝头即开始凝固过程,内凝固介质迅速扩散到外表面而提前发生湿相分离得不到致密皮层;双凝固浴法同样面临这一问题,但 Van 't Hof 并未谈及。此外,初生膜在第一凝固浴中并未发生真正的凝固,缺乏机械强度,必然将第一凝固介质放在第二凝固介质上面,这正是大规模工业化遇到的主要障碍。制膜配方更多地依赖反渗透或超滤膜的经验,缺乏对其热力学状态和动力学过程的深入描述。

针对以往把制膜过程与过程模型化分开研究的弊病,本文提出一种系统的研究方法,如图 3 所示。

A 部分表示成膜过程:(1) 选择成膜体系和成膜方法,制备气体分离膜;(2) 优化制膜工艺,力争使膜的气体分离性能达到膜材料特性分离系数,且透气量具有实用化水平;(3) 研究膜的形态结构,了解制膜条件对形态结构的影响,力争使膜的形态结构符合理想气体分离膜的要求;(4) 定性地评论成膜机理。

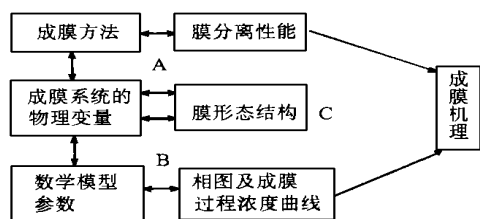


图3 膜成形研究的主要步骤

B 部分表示成膜过程的模型化:(1) 确定成膜过程的热力学和动力学参数,及其随成膜过程的变化规律;(2) 计算实际成膜体系的热力学相图;(3) 建立成膜过程的传质模型,计算膜内浓度随时间和位置的变化规律;(4) 从热力学和动力学方面理解成膜机理。

C 部分表示成膜机理:将 A、B 两部分结合起来,即膜结构、膜性能、成膜体系的热力学状态与成膜过程动力学有机地结合,认识致密皮层非对称膜的成膜机理。

显然这样做非常复杂、困难,然而相转化法 30 多年的成功历史及其揭示成膜机理所累积的知识<sup>[47~52]</sup>,如制膜液体体系的选择标准。成膜过程各种因素对形态结构和膜的性能的影响规律。热力学相图的计算方法及动力学过程模型的建立等,都为这种工作的开展提供了可能。采用以上这一系统的研究方法能够全面、深刻揭示成膜机理,它不仅适合研究气体分离膜,而且可以推广到其他膜技术中,从而推动膜科学与技术的发展。

## 5 参考文献

- Loeb S, Sourirajan S. Adv Chem Ser, 1963, 38, 17
- Lloyd D R. Materials Science of Synthetic Membranes. American Chemical Society, Washington, D. C., 1985
- Gantzel P K, Merten U. I&EC Proc Des Dev, 1970, 9, 331
- Stern P K, Sen S K, Rao A K. J Macromol Sci—Phys, 1974, B10, 507
- Schell W J. ACS Div Fuel Chem. Preprints, 1975, 20, 253
- Ward W J, Browall W R, Salemann R M. J Membrane Sci, 1976, 1, 49
- Gardner R J, Crane R A, Hannan J F. CEP, 1977, 10, 764
- Henis J M S, Tripodi M K. J Membrane Sci, 1981, 8, 233

- Henis J M S, Tripodi M K. US, 4230463. 1980
- Bollinger W A, Maclean D L. CEP, 1982, 78(10), 27
- Burmaster B M. Paper Presented at the Spring National AIChE Meeting, Mar, 27, 1983, Houston, TX
- Graham T E. US, 4435191. 1983
- Zampini A. US, 4484935. 1984
- Koros W J, Fleming G K, Jordan S M, Kim T H, Hoehn H H. Prog Polym Sci, 1988, 13, 339
- Kim T H, Koros W J, Husk G R, O'Brien K C. J of Membrane Sci, 1988, 37, 45
- Stern S A, Mi Y, Yamamoto H, St. Clair A K. J Polym Sci, Part B, Polym Phys, 1989, 27, 1887
- Robeson L M. J Membrane Sci, 1991, 62, 165
- Koros W J, Hellums M W. Fluid Phase Equilibria, 1989, 53, 339
- Story B J, Koros W J. J of Membrane Sci, 1992, 67, 191
- Barbari T A, Koros W J, Paul D R. J of Membrane Sci, 1989, 42, 69
- East G C, McIntyre J E, Rogers V, Semn S C. Membrane in Separation and Enrichment. London: Burlington House, 1986. 130
- Bornemann Z, Vant't Hof J A, Smolders C A, Van Veen H M. Membrane in Separation and Enrichment. London: Burlington House, 1986. 145
- Kesting R E, Fritzsche A, Murphy M, Cruse C, Handermann A, Malon R. US, 4871494. 1989
- Fritzsche A K, Murphy M K, Cruse C A, Malon R F, Kesting R E. Gas Sep Purif, 1989, 3, 106
- Kesting R E, Fritzsche A K, Cruse C A, Moore M D. J Appl Polym Sci, 1990, 40, 1557
- Chung T S, Chen L W. J of Membrane Sci, 1993, 75, 181
- Cooley T E, Dethlff W L. Chem Eng Progress, 1985, 81, 45
- Schell W J. CEP, 1982, 78, 33
- Koros W J, Fleming G K. J of Membrane Sci, 1993, 83(1), 1~80
- Makino H, Kusuki Y, Harada T, Shimazaki H, Isida T. US, 4528004. 1985
- Bikson B, Nelson J K. US, 4826599. 1989
- Pinnau I, Wijmans J G, Blume I, Kuroda T, Peinemann K V. J of Membrane Sci, 1988, 37, 81
- Mazid M A, Rangarajan R, Matsuura T, Sourirajan S. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1985, 24, 907
- Minhas B S, Matsuura T, Sourirajan S. Am Chem Soc, Symp Ser, 1985, 281, 451
- Minhas B S, Matsuura T, Sourirajan S. Ind Eng Chem Res, 1987, 26, 2344

- 36 Pinnau I, Koros W J. J of Applied Polymer Sci, 1991, 43, 1491
- 37 Pinnau I, Koros W J. US, 4902422, 1990
- 38 Pinnau I, Koros W J. J Appl Polym Sci, 1992, 46, 1195
- 39 Vant 't Hof J A, Reuvers A J, Boom R M, Rolevind H H M, Smolders C A. J of Membrane Sci, 1992, 70, 17
- 40 彭曦, 吴庸烈. 应用化学, 1994, 11(1), 84
- 41 Broens L, Koehn D M, Smolders C A. Desalination, 1980, 32, 33
- 42 Wijmans J G, Kant J, Mulder M H V, Smolders C A. Polymer, 1985, 26, 1539
- 43 Lui A, Talbol F D F, Matsuura T, Sourirajan S. J of Appl Polym Sci, 1988, 36, 1890
- 44 Reuvers A J, Avan den Berg J W, Smolders C A. J of Membrane Sci, 1987, 34, 67
- 45 Vant 't Hof J A. Ph D Thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1988
- 46 Pinnau I, Koros W J. J of Polymer Sci, Part B. Polymer Physics, 1993, 31, 419
- 47 Yanagishita H, Nakane T, Yoshitome H. J of Membrane Sci, 1994, 89, 215
- 48 高以火巨, 叶凌碧. 膜分离技术基础. 北京: 科学出版社, 1989
- 49 Kesting R E. Synthetic Polymeric Membranes. A Structural Perspective. New York: Wiley — Interscience, 1985
- 50 Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht (The Netherlands): Kluwer Academic Publishers, 1991
- 51 Yilmaz L, McHugh A J. J Appl Polym Sci, 1986, 31, 997
- 52 Yilmaz L, McHugh A J. J of membrane Sci, 1986, 28, 287

## Progress in Membrane — Forming Technique and Mechanism for Gas Separation

Hao Jihua, Wang Shichang

(Chemical Engineering Research Center, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Summary** The development of membranes for gas separation was reviewed. Several types of membranes for gas separation were introduced, including drying technique of reverse osmosis membrane in 1970's, "resistance model" and "composite model" membranes in 1980's, and integrally skinned asymmetric membranes in 1990's. The membrane — forming mechanism by microphase separation phenomena during an quench step of an initially thermodynamically stable polymer solution was emphatically analysed. And finally the shortcomings of present membrane — forming technique were proposed and the development trend was given.

**Key words** Gas separation, Membrane — forming technique, Mechanism

### 《分子科学学报》征稿启事

《分子科学学报》(季刊)系中国化学会主办的学术刊物,国内外公开发行。本刊以报道我国分子科学领域的最新研究成果和学术动态为主要内容,以繁荣我国科技事业、促进国内外学术交流为宗旨。主要发表量子化学(包括量子生物学、量子药理学等)、结构化学、微观反应动力学、化学统计力学、非平衡态统计物理、高分子化学、分子光谱、分子生物学和应用分子科学等有关分子科学方面的学术论文和研究成果,并择优刊登国家自然科学基金资助课题的研究论文。

自 1996 年 7 月起,该刊由东北师范大学承办,编辑部设在东北师范大学。来稿请寄:长春市人民大街 138 号,东北师范大学内《分子科学学报》编辑部,邮政编码:130024。

《分子科学学报》编辑部