

聚酰亚胺气体分离膜的进展

李悦生 丁孟贤 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘要 本文叙述了近年来聚酰亚胺气体分离膜的发展概况。讨论了聚合物结构、共聚改性、交联改性和成膜历史对聚酰亚胺透气性能的影响。脂环族聚酰亚胺和六氟二酐(6FDA)型聚酰亚胺兼具有高透气性和高透气选择性, 是一类具有发展前途的气体分离膜材料。

关键词 气体分离、聚酰亚胺、膜

气体膜分离技术是当今分离科学中崛起的富有生命力的新兴技术, 由于不需要深冷, 作为一种耗能小、成本低的新分离手段, 近年来已引起国内外工程技术界的普遍重视。气体膜分离是利用不同气体在高分子膜中的透过率不同这一性质进行的。通常的高分子材料的透气系数在 $10^{-15} \sim 10^{-10} \text{cm}^3$ (STP) $\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, 厚度为 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 均质膜的气体透过率太低, 无实用意义。70年代中期, 在技术上解决了两大关键性问题, 不对称超薄膜技术和中空纤维技术使气体分离效率大大提高^[1,2]。Monsanto、Dow Chemical、Separex和Du Pont等许多外国公司竞相开发了各自的气体膜分离器^[2], 这些膜分离器在石油化工、炼厂催化重整、催化裂化尾气和合成氨弛放气中氢气的回收, 油田气中二氧化碳的回收, 空气富氧, 天然气中稀有气体的分离, 气体除湿和一碳化学中CO/H₂的调比等方面得到了广泛应用。他们选择的高分子膜材料有聚烯烃、纤维素类聚合物、聚砜和改性聚苯醚等, 这些膜材料的透气系数均在 $10^{-13} \sim 10^{-11} \text{cm}^3$ (STP) $\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 之间(见图1), 由于材料本身有分离系数低、机械强度较差, 不耐高温和不耐化学药品等缺点, 使得这些气体膜分离器的应用受到了一定限制, 特别是在制备高纯气体方面, 受到变压吸附和深冷分离技术的有力挑战。为了克服上述缺点, 拓宽气体膜

分离技术的应用范围, 发挥其节能的优势, 工业发达国家一直在积极研究开发具有高分离系数、耐高温、耐化学物质的气体分离膜, 近年来, 取得了较大进展。

如图1所示, 许多含氮芳杂环聚合物兼具有高的透气性和透气选择性。其中, 尤以聚酰亚胺的综合性能最佳, 这类分离膜材料具有透气选择性好、机械强度高、耐高温、耐化学介质和可制成高透量的自支撑型不对称中空纤维膜等特点^[3-5]。日本的宇部兴产公司首先开发了联苯型聚酰亚胺中空纤维气体膜分离器^[6-10], 商品牌号为宇部气体分离器(Ube Gas Separator)。宇部气体分离器的透氢速率为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{cm}^3$ (STP) $\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, H₂/N₂分离系数和 H₂/CH₄分离系数可在60~250之间进行调整, 它的耐压能力、抗化学能力和使用寿命均比以往的气体膜分



李悦生 生于1960年。1983年毕业于东北工学院化学专业, 获得学士学位。同年分配到冶金工业部长春黄金研究所, 从事冶金分析工作。1984年考入大连理工大学精细化工系, 1987年毕业并获得工学硕士学位。同年到抚

顺石油学院石化系任教。1989年考入中国科学院长春应用化学研究所, 攻读博士学位, 现在主要从事聚酰亚胺气体分离膜的研究工作。

分离器好得多,可在 15MPa和150℃的条件下长期使用,对各种杂质如氨、硫化氢、二氧化硫、水和有机蒸气等均有较高的稳定性。宇部气体分离器成功地用于各种工业尾气中氢气的回收、气体除湿和有机蒸气脱水,例如,炼厂气经三段分离,可得到纯度为 99.999%的氢气。

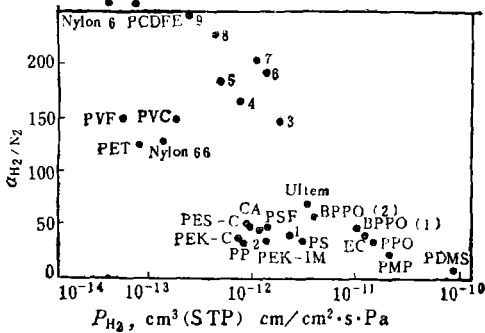


图 1 一些主要高分子膜的透氢系数和 H_2/N_2 分离系数之间的关系

1—甲基橡胶; 2—丁腈橡胶; 3~9—聚酰亚胺 BPPO(1)—溴化改性聚苯醚; BPPO(2)—溴化改性聚苯醚; CA—醋酸纤维素; EC—乙基纤维素; Nylon6—尼龙6; Nylon66—尼龙66; PDMS—聚二甲基硅氧烷; PEK-C—酚酞型聚芳醚酮; PEK-IM—甲胺改性酚酞型聚芳醚酮; PES-C—酚酞型聚芳醚; PET—聚对苯二甲酸乙二醇酯; PMP—聚(4-甲基戊烯-1); PP—聚丙烯; PPO—聚苯醚; PS—聚苯乙烯; PSF—双酚A型聚芳醚; PVC—聚氯乙烯; PVF—聚氟乙烯; PCDFE—聚偏氟氯乙烯; Uitem—美国通用电器公司的聚醚酰亚胺

目前,实验室规模的研究和工业开发仍在广泛地进行,对材料结构与透气性之间的关系以及不对称膜、复合膜和中空纤维膜的研究已有大量报道^[11-15]。本文拟将国内外近年来的工作按聚合物结构、共聚改性、交联改性和成膜历史与透气性之间的关系等方面作简要介绍。

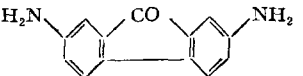
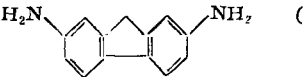
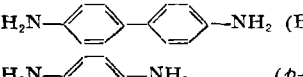
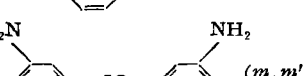
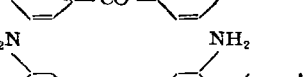
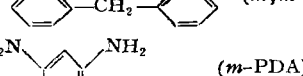

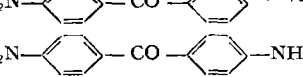
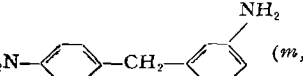
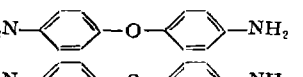
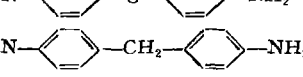
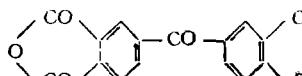
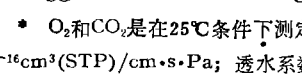
一、聚合物结构与透气性

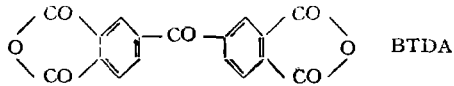
聚酰亚胺是由芳香族或脂环族四酸二酐和二元胺经缩聚得到的芳杂环高聚物,二酐和二胺的化学结构是影响其透气性的主要因

素。由表 1 所列数据可以看出,由不含取代基的苯二胺、联苯胺和稠环芳二胺制得的聚酰亚胺的透气性都很差。在联苯胺的两个苯环间引入取代基可以不同程度地改善聚酰亚胺的透气性,引入大的取代基使聚酰亚胺的链段堆砌性减小,有利于自由体积的增加,透气性随之增大;引入柔性基团,使聚酰亚胺的链段活动性增加,有利于气体的扩散,透气性随之增加。例如对于二苯酮型聚酰亚胺,透气性顺序是 BTDA-MDA > BTDA-DABPS > BTDA-ODA > BTDA-DABP > BTDA-Benzidine; 对于均苯型聚酰亚胺,透气性顺序是 PMDA-IPDA > PMDA-MDA > PMDA-ODA > PMDA-DABP; 对于联苯型聚酰亚胺,透气性顺序是 BPDA-DDS > BPDA-MDA > BPDA-ODA (见表 2)。BPDA-DDS 的透氢系数比 BPDA-ODA 高 117%,而 H_2/CO 分离系数只下降 23%,可见 BPDA-DDS 是一种较好的气体分离膜材料。另外,氨基的位置对聚酰亚胺的透气性也有影响,例如, BTDA-(*m*-PDA) 的透气性好于 BTDA-(*p*-PDA); BTDA-(*p*, *p'*-MDA) 的透气性好于 BTDA-(*m*, *m'*-MDA)。

二酐的化学结构也是影响聚酰亚胺透气性的重要因素。一般来讲,由刚性二酐合成的聚酰亚胺的分子也比较僵硬,分子的堆砌不紧密,自由体积较大,透气性比较好;另一方面,分子链僵硬的聚酰亚胺的玻璃化温度和内聚能密度都比较高,所以它的透气选择性也好,特别是在高温的条件下,仍具有较高的分离系数。例如,均苯型聚酰亚胺的透气性好于联苯型聚酰亚胺和二苯酮型聚酰亚胺。均苯型聚酰亚胺的透气性虽然比较好,但其溶解性能差,制膜过程复杂,难于制成不对称中空纤维,使其在分离膜方面的应用受到了限制^[17]。改进的方法是把均苯酐与其它二酐共聚,制得的聚酰亚胺可溶于某些酚类溶剂或极性非质子化溶剂,便于制膜^[18]。与上述情况相反,由柔性二酐合成

表 1 二胺结构对二苯酮型聚酰亚胺透气性的影响^[13]

二胺结构	聚酰亚胺	透气系数, P^*		
		O ₂	CO ₂	H ₂ O(g)
 (DAFO)	BTDA-DAFO	2.29	—	3.49
 (DAF)	BTDA-DAF	3.66	11.4	6.40
 (Benizidine)	BTDA-Benizidine	6.61	23.1	4.88
 (<i>p</i> -PDA)	BTDA-(<i>p</i> -PDA)	10.2	—	11.9
 (<i>m, m'</i> -DABP)	BTDA-(<i>m, m'</i> -DABP)	21.6	79.5	22.1
 (<i>m, m'</i> -MDA)	BTDA-(<i>m, m'</i> -MDA)	23.3	33.5	15.1
 (<i>m</i> -PDA)	BTDA-(<i>m</i> -PDA)	30.5	87.0	41.6
 (<i>m, p'</i> -DABP)	BTDA-(<i>m, p'</i> -DABP)	44.6	87.8	27.0
 (<i>p, p'</i> -DABP)	BTDA-(<i>p, p'</i> -DABP)	44.6	130	31.0
 (<i>m, p'</i> -MDA)	BTDA-(<i>m, p'</i> -MDA)	57.2	—	29.6
 (ODA)	BTDA-ODA	91.5	352	37.2
 (DABPS)	BTDA-DABPS	98.3	304	40.7
 (<i>p, p'</i> -MDA)	BTDA-(<i>p, p'</i> -MDA)	139	320	50.9



* O₂和CO₂是在25℃条件下测定的; H₂O(g)是在37.5℃、100%相对湿度条件下测定的。透气系数 P_{O_2} 和 P_{CO_2} 的单位是 $10^{-16} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$; 透水系数的单位是 $10^{-16} \text{g}(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。

的可溶(熔)性聚酰亚胺的链段活动性大, 有利于气体的扩散, 透气性好, 但透气选择性较差。我们的工作表明, 当把柔性的三苯二醚四酸二酐和某些刚性二胺缩聚, 可得到兼具有较高透气性和良好选择性的聚酰亚胺气体分离膜材料。

为了提高聚酰亚胺的透气性, 许多作者研究了取代基与聚酰亚胺的透气性之间的关系^[13, 14, 16-19]。结果表明, 取代基的引入有

利于聚酰亚胺自由体积的增加, 可使透气性得到不同程度的改善。特别是当二胺的所有氨基邻位都有取代基时, 聚酰亚胺的透气性可增加一个数量级^[18]。例如, 三甲基间苯二胺(TMPDA)或四甲基对苯二胺(TeMPDA)与六氟四酸二酐(6FDA)缩聚得到的多取代聚酰亚胺的He、H₂、CO₂和O₂的透过系数分别为398、325、545和 $90 \times 10^{-13} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, 相应的无取

表 2 二胺结构对均苯型、联苯型聚酰亚胺透气性的影响^[16,17]

聚酰亚胺	透气系数 $P \times 10^{14}, \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$							温 度 ℃
	He	H ₂	CO ₂	O ₂	CO	N ₂	CH ₄	
PMDA-ODA	60	—	20.6	4.58	—	0.75	0.44	35
PMDA-MDA	70.5	—	32.3	7.35	—	1.50	0.75	35
PMDA-IPDA	273.8	—	201	53.3	—	11.3	6.75	35
BPDA-ODA	44.3	39	6.53	1.88	0.50	0.26	0.23	50
BPDA-MDA		68.9	16.3	—	1.26		0.65	50
BPDA-DDS		84.8	19.3	—	1.40		0.64	50
BPDA-DDBT		23.1	61.5	—	4.38		0.18	50

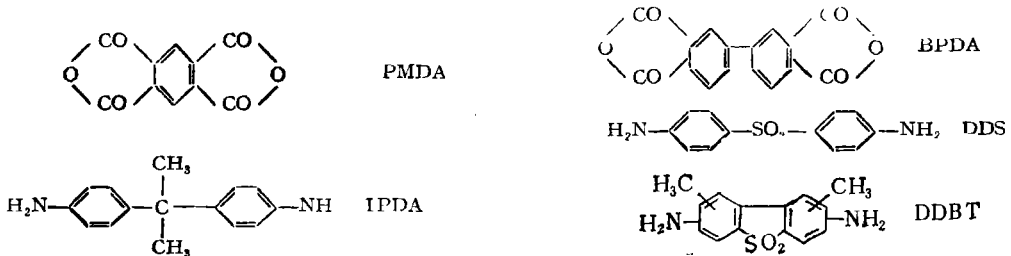
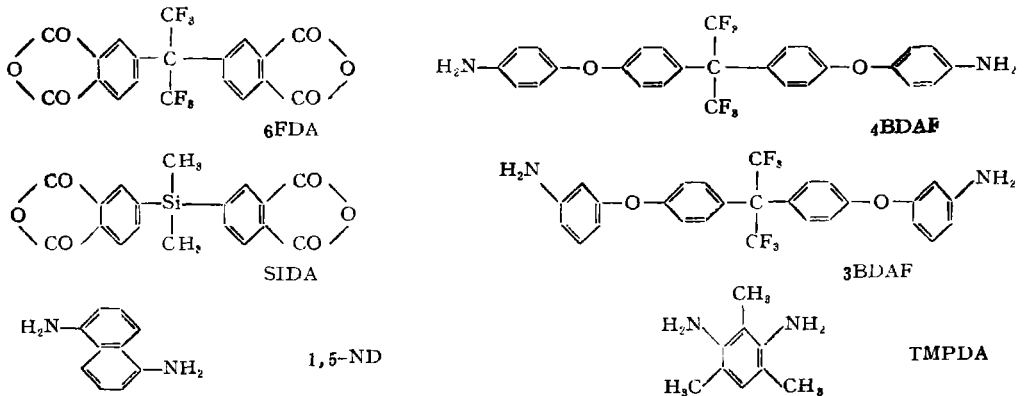


表 3 含氟和含硅聚酰亚胺的结构与透气性之间的关系

聚酰亚胺	透气系数 $P \times 10^{13}, \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$							温 度 ℃
	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄		
6FDA-(<i>p</i> -PDA)	—	30	—	—	—	—	0.16	25
6FDA-(<i>m</i> -PDA)	—	26.3	—	—	—	—	0.08	25
6FDA-1,5-ND	78.8	75	37.5	—	—	—	0.46	25
6FDA-TMPDA	—	325	545	97.5	32.3	27	—	25
6FDA-ODA	38.6	—	17.3	3.26	0.62	0.29	—	35
6FDA-MDA	39.8	—	18.8	3.60	0.64	0.38	—	35
6FDA-IPDA	53.4	—	22.5	5.63	0.98	0.53	—	35
6FDA-DAF	52.8	—	14.6	4.50	0.61	0.26	—	35
6FDA-1BDAF	—	34.5	14.3	4.05	0.74	0.38	—	25
6FDA-3BDAF	—	15.8	4.73	1.01	0.18	0.10	—	25
PMDA-4BDAF	—	18.0	8.85	2.18	0.50	0.27	—	25
PMDA-3BDAF	—	14.3	4.59	1.05	0.22	0.13	—	25
SiDA-(<i>p</i> -PDA)	—	7.05	3.23	0.45	0.08	0.05	—	35
SiDA-ODA	—	8.03	1.50	0.25	0.11	0.13	—	35



代基的六氟酞型聚酰亚胺的透氢系数只有 $20 \sim 30 \times 10^{-13} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{[18-20]}$ 。但遗憾的是这类多取代聚酰亚胺的透气选择性比通常的非取代型聚酰亚胺要低一个数量级左右，而且其力学性能和热稳定性也比较差。

在保持聚酰亚胺高透气选择性的前提下，通过改变单体的化学结构来提高其透气性一直是气体分离膜研究领域中的热门课题。美国的杜邦 (Du Pont) 公司和奥斯汀 (Austin) 分离膜研究中心经研究表明，在联苯二酐 (BPDA) 的两个苯环间引入具有

较大体积的六氟亚异丙基后，聚酰亚胺的透气性提高了一个数量级，而且它的透气选择性也并不比联苯型聚酰亚胺逊色^[16,19,21~23]。六氟酞型聚酰亚胺的高透气性与其具有较大的自由体积有关，高透气选择性与它具有很高的扩散选择性和较高的溶解选择性有关 (见表4)。这类聚酰亚胺的另一个特点是它可溶于极性非质子化溶剂和氯代烃类溶剂，便于制膜。最近，S. A. Stern等人又研究了含有六氟亚异丙基的芳二胺的聚酰亚胺^[24]，这类聚酰亚胺也有较高的透气性和透气选择性。

表 4 联苯型和六氟酞型聚酰亚胺的气体溶解、扩散和透过系数及其选择性的比较

聚酰亚胺	P_{CO_2}	D_{CO_2}	S_{CO_2}	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$	$D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$	$S_{\text{CO}_2}/S_{\text{C}_2\text{H}_4}$	温度 °C
BPDA-ODA	0.65	2.7	2.48	29	5.7	5.0	50
BPDA-MDA	1.63	5.5	3.00	25	6.1	4.2	50
BPDA-DDS	1.93	4.7	4.13	30	6.9	4.4	50
6FDA-ODA	24.2	59.8	5.00	43	12.1	3.1	35
6FDA-DAF	22.5	48.8	4.69	51	16.3	3.5	35

P—透气系数, $10^{-13} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$;

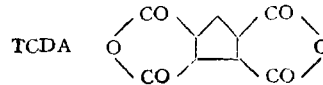
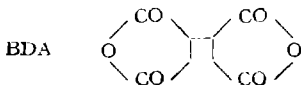
D—扩散系数, $10^{-10} \text{cm}^2 / \text{s}$;

S—溶解系数, $10^{-5} \text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{Pa}$ 。

表 5 脂环族聚酰亚胺的气体分离性能与均苯型聚酰亚胺的比较^[3]

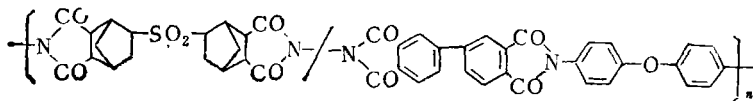
聚酰亚胺	透氢系数 (P_{H_2})		透一氧化碳系数 (P_{CO})		H_2/CO_2 分离系数	
	30°C	100°C	30°C	100°C	30°C	100°C
PMDA-ODA	1.50	5.60	2.03	10.1	74	55.6
BDA-ODA	18.8	90	21.8	135	86.2	66.7
TCDA-ODA	9.75	27.8	6.15	31.5	159	88.1
经过热处理	7.50	21.8	3.75	24.0	200	90.6

P, $\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。



在保持高透气选择性的前提下,提高聚酰亚胺的透气性的另一条途径是采用脂环族四酸二酐作为单体。如表5所示,脂环族聚酰亚胺不仅具有很高的透气性,而且具有极高的透气选择性。下式含有桥环结构的聚酰亚胺的透氢系数比联苯型聚酰亚胺的对应值

高10.6倍,而CO₂/CH₄分离系数只下降了44%^[25]。由于脂环的非平面性,使得脂环族聚酰亚胺具有较大的自由体积,有利于气体的透过。这类聚酰亚胺具有高透气选择性的原因尚不清楚,有待于进一步的研究。



二、共聚结构与透气性

聚酰亚胺和其它高分子膜材料一样,大多数都存在着透气性和透气选择性相矛盾的问题,即透气性好的材料往往透气选择性差,透气选择性好的聚酰亚胺往往透气性差。人们期望把透气性好的聚酰亚胺与透气选择性

好的聚酰亚胺共聚或共混得到兼具有两者之长的聚酰亚胺分离膜材料。R. A. Hayes研究了(6FDA/BTDA)-TMPDA和(PMDA/BTDA)-TMPDA型共聚聚酰亚胺组成与气体分离性能之间的关系,结果(见表6)表明,共聚可以使CO₂的透过系数和CO₂/CH₄分离系数同时增加;He、H₂和O₂的透过系数下

表6 (6FDA/BTDA)-TMPDA的组成与透气性之间的关系^[18]

6FDA/BTDA	P_{H_2}	P_{CO_2}	P_{O_2}	α_{He/N_2}	α_{H_2/CH_4}	α_{CO_2/CH_4}	α_{O_2/N_2}
100/0	—	325	545	97.5	—	12.1	3.0
95/5	220	242	635	90.0	13	9.5	3.5
90/10	214	—	968	62.3	16	—	3.9
85/15	215	161	953	—	19	14	—
75/25	199	166	677	44.3	10	15	4.0

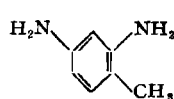
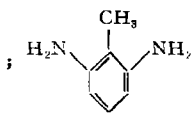
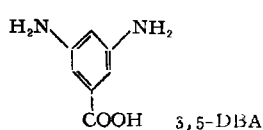
25°C; α —分离系数; P —透气系数, cm³(STP)cm/cm²·s·Pa。

表7 某些共聚聚酰亚胺的气体分离性能

聚酰亚胺	$P_{H_2}(J_{H_2})$	α_{H_2/N_2}	来源
BPDA-ODA	3.28	79	[26]
BPDA-(ODA/3,5-DBA)	6.45	70	JP58, 5344
BPDA-(ODA/3,5-DBA)	(5.78)	59	JP60, 150806
BPDA-(MDA-3,5-DBA)	(38.3)	67	JP62, 38207
BPDA-(ODA/MDA/3,5-DBA)	(60.8)		JP61, 19813
BTDA-(MDA/TDA)	2.58	109	JP63, 209730
BTDA-(MDA/TDA)	6.45	64	JP63, 90533

25°C; P_{H_2} —透氢系数, 10⁻¹³cm³(STP) cm/cm²·s·Pa;

J_{H_2} —透氢速率, 10⁻⁹cm³(STP)/cm²·s·Pa。



(20/80)TDA

降, H₂/CH₄分离系数和O₂/N₂分离系数增加。D. G. Pye和H. H. Hoehn^[19]等人研究了6FDA-(1,5-ND/ODA)型共聚物的透氢系数和H₂/CH₄分离系数与组成的关系,得到了类似结果。

近年来,把两种透气性均比较差的聚酰亚胺进行共聚,通过改变分子的对称性来改善其气体分离性能是另一趋向,日本在这方面做了大量工作,并取得了较好的结果(见表7)。宇部气体分离器就是用联苯型共聚聚酰亚胺膜材料制作的。

三、交联改性与透气性

一般来讲,高聚物通过部分交联,透气性有所下降,透气选择性有所升高,但是,在某些情况下,也可能出现两者同时增加的现象。山田纯男等人研究了紫外光交联对Kapton H(PMDA-ODA)的透气性的影响

(表8),结果表明在最佳条件下进行光交联,He、O₂和N₂的透过系数均有提高,同时He/N₂分离系数和O₂/N₂分离系数也有提高^[27]。6FDA-3.5-DBA经乙二醇交联后

表 8 紫外光交联对Kapton H的透气性的影响

交联介质	P_{He}	P_{O_2}	P_{N_2}	α_{He/N_2}	α_{O_2/N_2}
未交联	2.57	0.100	0.015	171	6.90
空气	2.57	0.107	0.014	175	7.24
氧气	2.63	0.080	0.009	300	9.13
氮气	2.71	0.114	0.016	165	6.89

25℃;

P —透气系数, $10^{-13}cm^3(STP)cm/cm^2 \cdot s \cdot Pa$;

α —分离系数。

(如下式),透氢系数和H₂/CH₄分离系数分别增加了15%和62%^[19]。据近期的专利

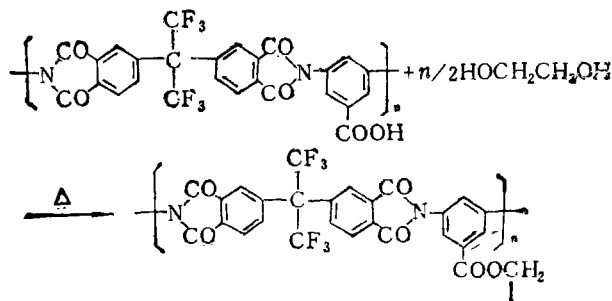


表 9 紫外光交联对取代聚酰亚胺的气体分离性能的影响

聚 酰 亚 胺	透氢系数 P_{H_2}		α_{H_2/CH_4}	
	未 交 联	交 联	未 交 联	交 联
BTDA-TeMPDA	25.1	20.7	25.2	312
(BTDA/PMDA)-TMPDA(5:95)	165	137	9.3	134
(BTDA/PMDA)-TMPDA(10:90)	177	95.3	9.2	81.7
(BTDA/6FDA)-TeMPDA(5:95)	255	235	5.8	183
(BTDA/6FDA)-TMPDA(15:85)	171	171	13.7	83
(BTDA/6FDA)-TMPDA(50:50)	79.5	47.8	20	222

25℃; P_{H_2} —透氢系数, $10^{-13}cm^3(STP)cm/cm^2 \cdot s \cdot Pa$;

α_{H_2/CH_4} —分离系数。

报道,由三甲基间苯二胺(TMPDA)和四甲基对苯二胺(TeMPDA)与不同二酞经缩

聚得到的共聚聚酰亚胺经紫外光交联后,在透氢系数无太大减小的情况下,H₂/CH₄分

高系数提高了一个数量级(见表9)^[18]。

四、成膜历史与透气性

有些聚酰亚胺经过次级玻璃化温度(Sub-T_g)退火处理后,物理形态由完全无定形结构转变为部分有序的两相结构,气体的溶解系数和扩散系数都伴随着自由体积的减小而下降,而且,较大分子气体的溶解系数和扩散系数都比小分子气体下降的快,所以,伴随着自由体积的减小,气体的透过系数减小,选择性增加。K. Okamoto和K. Tanaka^[28]等人研究了均苯型聚酰亚胺和联苯型聚酰亚胺的物理形态与透气性之间的关系, PMDA-ODA经过不同的退火处理,随着结晶度的增加,自由体积减小,二氧化碳的透过系数由 $1.13 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 减小至 $2.25 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$; BPDA-ODA的透氢系数随密度的增加、自由体积的减小由 $3.28 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 减小至 $7.05 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, H₂/CO分离系数和H₂/CH₄分离系数分别由79和176增加至142和380(如图2所示)。与此相反,二苯甲烷二胺型聚酰亚胺的物理形态基本上不受热历史的影响,密度受热处理的影响也很小,所以它的透气性基本上与热历史无关^[27]。

H. Hachishuka^[29]等人研究了酰亚胺化过程和程度对聚酰亚胺透气性的影响,结果表明,当酰亚胺化程度为40%时(即40%聚酰亚胺和60%聚酰胺酸的共聚物),聚合物膜的透气性最佳。但聚酰胺酸为不稳定的结构,在使用过程中可能发生解离,也可进一步酰亚胺化,所以无实用意义。

除退火处理外,制膜过程也能改变聚酰亚胺的透气性。一般来讲,由聚酰胺酸膜经高温热酰亚胺化制得的聚酰亚胺膜的透气性比较低^[27]。W. J. Koros^[30]等人研究发现,采用刮涂法制得的6FDA-1,5-ND膜的透气性比采用稀溶液流延法制得的相应聚酰亚胺

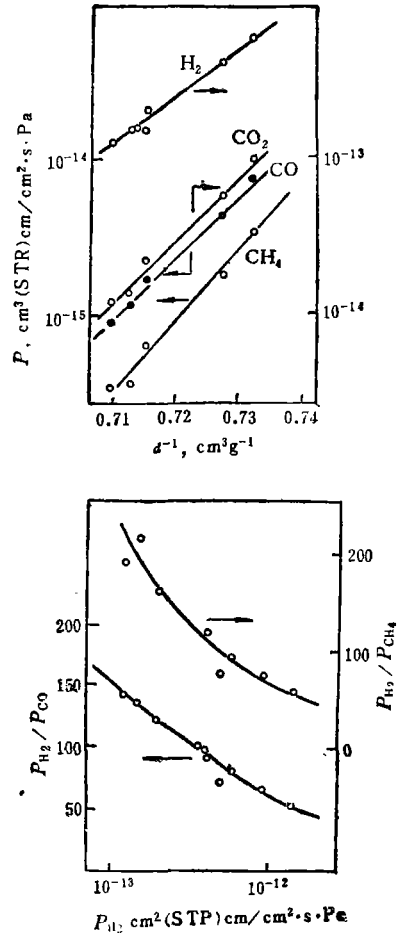


图2 热处理对BPDA-ODA的气体分离性能的影响

膜小,前者的He和CO₂的透过系数分别为 $77.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 和 $38.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$,后者的相应值分别为 $113 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 和 $62.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。进一步研究发现,刮涂法制得的6FDA-1,5-ND膜存在着微量的单轴取向结构。

聚酰亚胺膜中的杂质、残留溶剂、小分子添加剂和二氧化碳等气体会使其透气行为复杂化,有些气体的透过系数减小,另外一些气体的透过系数也可能增加。例如,6FDA-1,5-ND膜中存在1(wt)%DMAc(二甲基乙酰胺)时,He、H₂、CO₂和CH₄的透过

系数分别为52.5、43.2、72.8和 1.76×10^{-13} $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, 当DMAc的含量进一步减少时, He、 H_2 、 CO_2 和 CH_4 的透过系数分别为77.3、69.8、38.3和 $0.26 \times 10^{-13} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$.

参 考 文 献

- [1] 徐纪平, 应用化学, 1984, 1(5), 1.
 [2] 徐纪平, 功能高分子学报, 1988, 1(1), 1.
 [3] 仲川勤, 膜(Membrane), 1989, 14, 232.
 [4] 孙求实、陈观文和仲川勤, 水处理技术, 1987, 13, 161.
 [5] Haraya, K., Obata, K., Hakuta, T. and Yoshitome, H., *Sep. Sci. Tech.*, 1988, 23, 305.
 [6] Haraya, K., Obata, K., Itoh, N., Shndo, Y., Hakuta, T. and Yoshitome, H., *J. Membr. Sci.*, 1989, 41, 23.
 [7] 堀田実, 化学经济, 1988, (7), 20.
 [8] 石原一彦, JETI, 1985, 33, 71.
 [9] 中村明日丸、牧堃弘, 膜(Membrane), 1987, 12, 289.
 [10] 菊地政夫、浅野茂広、二宫康平, 化学工学, 1989, 53, 51.
 [11] Feinemann, K. V., Fink, K. and Witt, P., *J. Membr. Sci.*, 1986, 27, 215.
 [12] Chern, R. T., Koros, W. J., Yui, B., Hopfenberg, B. and Stannett, V. T., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1984, 22, 1061.
 [13] Sykes, G. F. and Clair, A. K. St., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 32, 3725.

- [14] O'Brien, K. C., Koros, W. J. and Husk, G. R., *J. Membr. Sci.*, 1987, 35, 217.
 [15] JP58,8512 59, 55306 61, 107925.
 [16] Kim, T. H., Koros, W. J., Husk, G. R. and O'Brien, K. C., *J. Membr. Sci.*, 1988, 37, 45.
 [17] Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K., Nakamura, A. and Kusuki, Y., *J. Membr. Sci.*, 1989, 47, 203.
 [18] US 4705544, 4171393, 4171394.
 [19] US 3822202, 3899309.
 [20] Pye, D. G., Hoehn, H. H. and Panar, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 289.
 [21] Husk, G. R., Cassidy, P. E. and Gebert, K. L., *Macromolecules*, 1988, 21, 1234.
 [22] Kim, T. H., Koros, W. J. and Husk, G. R., *Sep. Sci. Tech.*, 1988, 23, 1611.
 [23] Kim, T. H. and Koros, W. J., *J. Membr. Sci.*, 1989, 46, 43.
 [24] Stern, S. A., Mi, Y., Yamamoto, H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1989, 27, 1889.
 [25] JP63,166415.
 [26] Haraya, K., Obata, K., Hakuta, T. and Yoshitome, H., 膜(Membrane), 1986, 11, 48.
 [27] 山田纯男、山口和宏, 高分子论文集(日), 1983, 40(1), 35.
 [28] Okamoto, K., Tanaka, K., Yokoshi, O. and Kita, H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1989, 27, 643.
 [29] Hachisuka, H., Tsujita, Y., Takizawa, A. and Kinoshita, T., *Polym. J.*, 1989, 21, 681.
 [30] Moe, M., Koros, W. J., Hoehn, H. H. and Husk, G. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 36, 1833.

Recent Advance of Polyimide Membrane for Gas Separation

Li Yuesheng, Ding Mengxian and Xu Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica 130022)

Summary Recent advance of polyimide membrane for gas separation was reviewed. The relationship between the permeability for various gases and the structure of polyimides, the composition of the co-polyimides, crosslinking and the history of the membrane has been discussed.

Key word Gas separation, Polyimide, Membrane