

聚酰亚胺膜结构与气体渗透性能

赵士君¹, 贾宏葛^{1*}, 李 俊², 姜鹏飞¹, 徐 蕊¹

(1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 材料科学与工程学院, 黑龙江省聚合物基重点实验室, 齐齐哈尔 161006; 2. 齐齐哈尔工程学院, 齐齐哈尔 161005)

摘要:随着科技的发展,化石燃料的利用在急剧增加,与此同时也带来了许多环境问题,例如大量的 CO₂ 加剧了温室效应以及全球变暖,因此 CO₂ 的分离回收再利用对环境保护具有重要意义。膜分离技术具有无相变、操作简单、耗能低等优点,在解决气体分离回收再利用方面具有很好的优势。比较不同的聚合物材料,聚酰亚胺是一类成熟且商业化的聚合物材料,具有良好的机械性能、耐热性能、耐化学腐蚀性能等,因此被广泛应用于气体分离领域。本文综述了国内外研究学者对聚酰亚胺气体分离膜结构对气体渗透性能影响的研究现状,详细介绍了含氟原子、含磺酰基团、含 PIM 结构以及含其它结构的聚酰亚胺气体分离膜的最新研究进展,并对未来制备高性能的聚酰亚胺气体分离膜进行了展望。

关键词:聚酰亚胺; 分离系数; 透过量; 渗透性能; 单体结构; 聚合物结构

引言

膜分离技术是 20 世纪出现,并在 20 世纪 50 年代发展的一种新型分离技术,又称“绿色技术”^[1]。该技术利用不同尺寸的气体分子在分离膜中的渗透速率不同,以压力为驱动力使混合气体透过分离膜,达到混合气体分离的效果^[2]。与传统的气体分离技术(溶剂吸收法、低温分离法、变温吸附法等)相比,膜分离技术具有无相变、操作简单、设备简单、对环境无污染、耗能低、成本低、投资少等优点,被广泛应用于医用氧气的制备、二氧化碳的脱除与富集、生物气中富集甲烷、富氮、氢回收、天然气中除去酸性气体(CO₂ 和 H₂S)、生物沼气分离、空气中有机蒸气脱除、工业气体脱湿及净化、烷烃/烯烃分离、烟道气脱硫等领域。气体分离膜技术的研究关键在于分离膜具有较高的分离系数和较高的透过量,在常见的气体分离膜材料中,聚酰亚胺薄膜因具有很好的机械性能、耐热性能、耐化学腐蚀性能、无毒等特点而备受关注^[3~10]。

为了得到具有较高分离系数和较高透过量的气体分离膜,许多研究者研究了聚酰亚胺聚合物的结构与气体分离系数和透过量的关系。研究发现,一般具有较高的分离系数和透过量的气体分离膜,结构中主要含氟原子、含磺酰基团、含 PIM 结构、或者含其它结构等^[2,11,12]。下面对含有这些结构的聚酰亚胺进行讨论。

1 含氟原子的聚酰亚胺气体分离膜

在元素周期表中,氟原子是除氢原子以外最小的原子。氟原子的价电子构型使氟原子具有很强的吸电子能力,除了稀有气体外,氟原子的电负性最高。氟原子因为其独有的特点,已经在众多领域得到广泛的应用^[13]。

在聚酰亚胺气体分离膜领域,氟原子的引入对膜的气体分离系数、透过量、力学性能等都起着重要的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.05.004

收稿:2021-03-05;修回:2021-10-13;

基金项目:黑龙江省自然科学基金项目(LH2019B032),黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(135309503);

作者简介:赵士君(1996-),女,硕士研究生,研究聚酰亚胺气体分离膜。E-mail:zhaoshijun722@163.com;

* 通讯联系人:贾宏葛(1978-),教授,硕士研究生导师,主要研究领域为聚酰亚胺气体分离膜、过渡金属催化剂。E-mail:jiahongge@qqhru.edu.cn.

作用。1966 年,DuPont 公司成功地合成了六氟二酐(6FDA),并且应用于聚酰亚胺膜上,得出第一个含氟聚酰亚胺商品。6FDA 是合成聚酰亚胺气体分离膜所用的二酸酐之一,也是目前合成无色透明聚酰亚胺薄膜使用量最大的二酸酐,由于 6FDA 合成聚酰亚胺的玻璃化温度通常在 300℃ 以上,机械性能和电性能均良好,因此到目前为止含有 6FDA 的聚酰亚胺仍是最具有代表性的含氟聚酰亚胺^[14~18]。

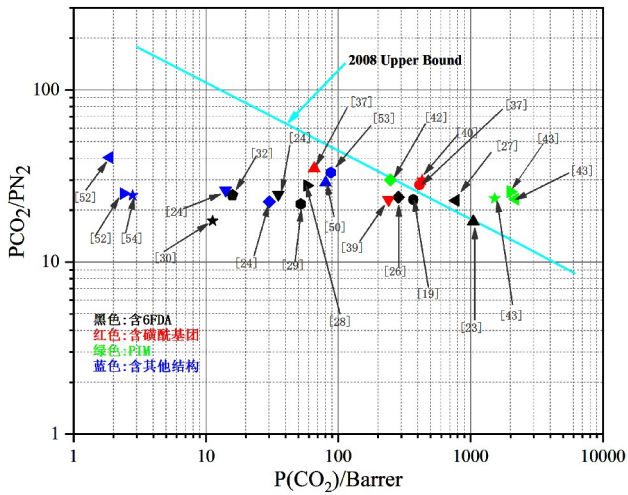
表 1 是近些年来含 6FDA 聚酰亚胺气体分离膜对一部分气体分离系数和透过量的数据汇总。根据表 1 中的结构,我们将含 6FDA 的聚酰亚胺薄膜分成四部分,分别为含—CF₃ 结构^[19,30,32],含 Tröger's base (TB)结构^[20~22,26,33],含—CH₃ 结构^[23,29],含苯炔基结构^[27]。根据表中聚酰亚胺的结构、分离系数、透过量,以及 Robeson 曲线(见图 1)分析,含 6FDA 的聚酰亚胺气体分离膜对 CO₂ 和 N₂ 两气体的分离系数相差不大,分离系数的范围在 17.2~27.86 之间,而 CO₂ 和 N₂ 两气体的透过量相差较大,最高为 1049.4Bar,最低为 11.24Bar。

表 1 含 6FDA 的聚酰亚胺气体分离膜的结构、透过量、选择系数

Table 1 Structure, permeation, and selection coefficient of polyimide gas separation membranes containing 6FDA										
聚酰亚胺的组成	二胺结构		渗透量(Bar)			选择系数		参考文献		
			CO ₂	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂			
6FDA+BAAF		BAAF	370	66	16	4.2	23	[19]		
6FDA+DATri		DATri	189	39	8.1	4.8	—	[20]		
6FDA+FSBC		FSBC	66.0	17.0	3.69	4.60	—	[21]		
6FDA+TBDA+BBIA		TBDA		BBIA	42.6	4	2	—	21.3	[22]
6FDA+4MPD+IPD		4MPD		IPD	1049.4	211.6	—	3.5	17.2	[23]
6FDA+PDA		PDA	35.29	7.43	1.43	5.2	24.68	[24]		
6FDA+NDA		NDA	42.6	8.99	1.74	5.18	—	[25]		
6FDA+TBDA2		TBDA2	285	47	12	4.0	23.8	[26]		
5%PEPHQDA+ 95%6FDA+DAM		PEPHQDA		DAM	771.4	132.6	33.8	3.9	22.8	[27]

续表 1

聚酰亚胺的组成	二胺结构	渗透量(Bar)			选择系数		参考
		CO ₂	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	
6FDA+DMD	<chem>Nc1ccc2c(c1)oc3ccc(cc23)c4ccccc4</chem> DMD	58.23	10.14	2.09	4.85	27.86	[28]
6FDA+TMPDA-DABA(1 : 1)	<chem>Nc1cc(C)c(C)c(N)c1</chem> TMPDA <chem>Nc1ccc(NC(=O)O)cc1</chem> DABA	52.1	—	2.4	—	21.7	[29]
6FDA+DPDA	<chem>Nc1ccc(Oc2ccc(cc2)C(F)(F)F)cc1</chem> DPDA	11.24	3.65	0.65	5.61	17.35	[30]
6FDA+CADA	<chem>Nc1ccc(Oc2ccc3c(c2)oc4c(O)cc(N)cc4O3)cc1</chem> CADA	18.2	4.55	1.11	4.1	—	[31]
6FDA-ODA : FPPSD=1 : 1	<chem>Nc1ccc(Oc2ccc(cc2)N)cc1</chem> ODA <chem>Nc1ccc(S(=O)(=O)c2ccc(cc2)C(F)(F)F)cc1</chem> FPPSD	15.85	3.42	0.65	5.27	24.47	[32]
6FDA+DAT1-OH	<chem>Nc1ccc2c(c1)c3cc(O)cc(N)cc3O2</chem> DAT1-OH	70	14	2.7	5.2	—	[33]
PI3 6FDA	<chem>Nc1ccc(Nc2ccc(N)cc2)cc1</chem> PI3 <chem>Cc1cc(C)c(Cc2ccc3c(c1)oc4c(N)cc(N)cc4O3)cc2</chem> 6FDA	100.8	40.4	5.2	7.6	—	[34]



当二胺上含有一 CF_3 结构时,膜的透过量比二胺上没有一 CF_3 结构的膜的气体透过量高,分离系数也略高,例如,二胺中含有一 CF_3 结构的组分 6FDA+BAAF^[19], $\text{PCO}_2 = 370\text{Bar}$, $\text{PCO}_2/\text{PN}_2 = 23$;二胺中没有一 CF_3 结构的组分 6FDA+TMPDA-DABA(1:1)^[29], $\text{PCO}_2 = 52.1\text{Bar}$, $\text{PCO}_2/\text{PN}_2 = 21.7$ 。其原因可能是一 CF_3 基团的体积较大,从而使气体的透过量增加,分离系数提高。6FDA+BAAF 组分的透过量大,分离系数高^[19],也可能与成膜方式有关,实验中以二甘醇二甲基醚(DGDE)为溶剂,研制了一种具有超薄、本质上无缺陷新型不对称气体分离膜。由 6FDA-BAAF 聚酰亚胺制成的不对称膜是一层超薄的像海绵状多孔亚结构支撑,这种类似海绵状多孔亚结构使膜的透过量提高,分离系数也提高。

当二胺上含 Tröger's base (TB)结构时,产生的聚酰亚胺具有螺旋结构,TB 中叔胺上的氮原子与 CO_2 之间具有很强的亲和力,此时的聚酰亚胺薄膜具有高透过量和高分离系数,例如 6FDA+TBDA2^[26] 组分 $\text{PCO}_2 = 285\text{Bar}$, $\text{PCO}_2/\text{PN}_2 = 23.8$ 。

当二胺的苯环上含有一 CH_3 结构时,— CH_3 基团越多,气体的透过量越高,分离系数越小。例如,组成为 6FDA+4MPD+IPD^[23]时,二胺的苯环上含有四个— CH_3 结构,透过量最高, $\text{PCO}_2 = 1049.4\text{Bar}$, $\text{PCO}_2/\text{PN}_2 = 17.2$ 。当二胺的苯环上无— CH_3 结构时,例如 6FDA+PDA 组分 $\text{PCO}_2 = 35.29\text{Bar}$ ^[24], $\text{PCO}_2/\text{PN}_2 = 24.68$ 。6FDA+4MPD+IPD 组分的透过量大^[23]也与聚合物链间形成的强氢键有很大的关系。引入间苯二甲酰肼(IPD)分子作为交联剂,使聚合物间形成了强氢键。氢键加强了聚合物链间相互作用,通过氢键调节聚合物链间的距离,调节了聚合物链的排列,使透过量升高,分离系数减小。

当二酸酐的结构上含有苯炔基时,膜的透过量较高,分离系数小,例如,组分为 5%PEPHQDA+95%6FDA+DAM, $\text{PCO}_2 = 771.4\text{Bar}$ ^[27], $\text{PCO}_2/\text{PN}_2 = 22.8$ 。该反应是由两种二酸酐(6FDA+含有苯炔基的二酸酐)和一种二胺上含三个— CH_3 结构的二胺共聚而成,二酸酐上的苯炔基的刚性较大,并且苯炔基作为交联基团,且反应不产生小分子,从而使分子链间距增大,主链中有共轭双键,极大地提高了自由体积,使气体的透过量增加。

根据图 1,我们发现含 6FDA 的聚酰亚胺气体分离膜的透过量比较如下:含— CH_3 结构>含苯炔基结构>含— CF_3 基团>含 TB 结构;含 6FDA 的聚酰亚胺气体分离膜的分离系数比较如下:含 TB 结构>含— CF_3 基团>含苯炔基结构>— CH_3 结构,分离系数与透过量呈现相反的关系。我们发现既含有苯炔基又含有一 CH_3 结构聚合物的气体渗透性能在 Robeson 曲线的以上,其余均接近于 Robeson 曲线,这与苯炔基的结构有很大的关系。在未来的研究中我们可以在聚合物的链上接上体积较大的基团,以提高膜的分离系数和透过量。

2 含磺酰基团的聚酰亚胺气体分离膜

磺酰基团(sulfonyl group)是指磺酸失去羟基后的官能团,实际上是一个酰基。磺酰基团可以写为 $\text{R}-\text{S}(=\text{O})_2-$, 其中在硫和氧之间有两个配位键^[35,36]。磺酰基团是极高极性基团,磺酰基团的存在会使聚合物分子间的作用力增加,从而使大分子的扩散能力下降。含有磺酰基团的聚酰亚胺气体分离膜具有较高的分离系数,接近 Robeson 上线,甚至超过 Robeson 上线。近年来,研究者们也在聚酰亚胺膜中引入磺酰基团来增加聚酰亚胺薄膜的力学性能。

表 2 是近些年来含磺酰基团结构聚酰亚胺气体分离膜对一部分气体分离系数和透过量的汇总。含磺酰基团的聚酰亚胺气体分离膜对 CO_2 和 N_2 两气体的分离系数相差不大,分离系数范围在 23~35 之间,而 CO_2 和 N_2 两气体的透过量相差较大,最高为 431Bar,最低为 13.3Bar。

研究发现一般含磺酰基团的聚酰亚胺气体分离膜所用的单体大部分是相同的^[37,39,40],二酸酐为 1,4,5,8-萘四甲酸二酐,二胺为 2,2'-联苯胺二磺酸和 4,4'-双(3-氨基苯氧基)二苯基砒^[37]。含磺酰基团的聚酰亚胺气体分离膜一般会添加不同的离子液体(IL)来提高膜的分离系数和透过量。离子液体是一种绿色溶剂,一般由有机阳离子和无机阴离子组成,有机阳离子一般为咪唑类阳离子,其体积大,接枝或者

表 2 含磺酰基团的聚酰亚胺气体分离膜的结构、透过量、选择系数

聚酰亚胺的组成	聚合物的结构	透过量(Bar)			选择系数		参考 文献
		CO ₂	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	
SPI-NTf ₂ (75)		412	—	15.4	—	28	[37]
SPI-PF ₆ (66)		65.8	—	1.77	—	35	[37]
6FDA-ODA : FPPSD=1 : 1		15.85	3.42	0.65	5.27	24.47	[32]
DSDA+FSBC		27.1	6.4	1.5	4.3	—	[38]
DSDA+SBC		13.3	3.2	0.8	3.9	—	[38]
SPI/[N124][NTf ₂] (PIL)		240	—	—	—	23	[39]
SPI/[C ₄ min][NTf ₂]		431		14.5		30	[40]

共混在聚酰胺酸中容易形成聚合物堆积,使膜的透过量增加,分离系数增加,从而在气体的分离领域上得到很好的发展。将含有磺酰基团的聚酰亚胺分成两类,第一类为只是离子液体同聚酰亚胺接枝而形成的聚酰亚胺气体分离膜,第二类为离子液体与聚酰亚胺既进行接枝,又进行共混。

第一类含磺酰基团的聚酰亚胺气体分离膜的分离系数和透过量^[39]比第二类的分离系数和透过量^[37,40]差。例如,第一类膜中,聚酰亚胺的组分为 SPI/[N124][NTf₂](PIL), $PCO_2=240\text{Bar}$, $PCO_2/PN_2=23$ ^[39];第二类膜中聚酰亚胺膜的组分为 SPI-PF₆(66), $PCO_2=412\text{Bar}$, $PCO_2/PN_2=28$ ^[37];聚酰亚胺膜的组分为 SPI/[C₄ min][NTf₂], $PCO_2=431\text{Bar}$, $PCO_2/PN_2=28$ ^[40]。其原因与离子液体的性能有很大关系,除了接枝在聚合物中的离子液体,一些共混的离子液体可能与聚酰胺酸中的其它结构形成氢键,进而增强气体的分离系数和透过量。或者离子液体作为膜的增塑剂,使复合膜更加柔软,表现出高于 10MPa 的杨氏模量,从而使磺酰类的聚酰亚胺具有更高的气体透过量^[37]。另外,离子液体中含有磺酰基团的比离子液体中不含磺酰基团的聚酰亚胺气体分离膜的分离系数高,透过量高^[37]。

3 含 PIM 结构的聚酰亚胺气体分离膜

为了使聚酰亚胺气体分离膜具有高透过量和良好分离系数,一些研究者设计了聚合物的主链结构,使其具有大分子结构,从而阻止固体状态下的堆积。这种方法产生了一类聚合物,称为“自聚微孔聚合物”(PIMs)^[42,55~60]。

表 3 是近些年来含 PIM 结构聚酰亚胺气体分离膜对一部分气体分离系数和透过量的汇总。在最近的研究中发现一般含有 PIM 结构的聚酰亚胺通常含有螺环结构、桥环结构^[41,43],或者含有多孔液体作为

表 3 含 PIM 结构的聚酰亚胺气体分离膜的结构、透过量、选择系数

Table 3 Structure, permeation, and selectivity of polyimide gas separation membranes containing PIM structure

聚酰亚胺的组成	单体或聚合物的结构	透过量(Bar)			选择系数		参考 文献
		CO ₂	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	
6FDA+TBDA+BIA	TBDA BIA	20.8	3.6	0.96	—	21.2	[22]
6FDA+TBDA+BBIA	TBDA BBIA	42.6	4	2	—	21.3	[22]
TPDA1+4MPD	TPDA1 4MPD	2389	627	107	5.9	—	[41]
PIM-PBO-3	PIM-PBO-3	248	42	8.3	5.1	30	[42]
BTDA+FSBC	BTDA FSBC	30.1	7.8	1.6	4.7	—	[38]
DSDA+FSBC	DSDA FSBC	27.1	6.4	1.5	4.3	—	[38]
PIM-PI-9	PIM-PI-9	2180	295	94	3.1	23.2	[43]
PIM-PI-10	PIM-PI-10	2000	280	91	3.1	25.6	[43]
PIM-PI-11	PIM-PI-11	1523	208	65	3.2	23.4	[43]
6FDA+FBPF	6FDA FBPF	61.82	20	5.2	3.85	—	[44]
6FDA+FSBC	6FDA FSBC	65.94	16.95	3.69	4.60	—	[45]
BPADA+TTSBIDA	BPADA TTSBIDA	56.3	9.4	1.8	5.2	—	[46]

填料剂^[61~71]。含 PIM 结构的聚酰亚胺气体分离膜对 CO₂ 和 N₂ 两气体的分离系数相差不大,分离系数范围在 21.2~30 之间,而 CO₂ 和 N₂ 两气体的透过量相差较大,最高为 2389Bar^[41],最低为 20.8Bar^[22]。

当聚合物中有螺环结构时, $PCO_2 > 1500\text{Bar}^{[43]}$, PCO_2/PN_2 相差不大,以螺环二辛烷为基础的二酐与芳香族二胺反应制备了三种具有类似于固有微孔聚合物(PIM)特性的新型聚酰亚胺(PIM-PIs),例如 PIM-PI-9, $PCO_2 = 2180\text{Bar}^{[43]}$, $PCO_2/PN_2 = 23.2$;PIM-PI-10, $PCO_2 = 2000\text{Bar}$, $PCO_2/PN_2 = 25.6$;PIM-PI-11, $PCO_2 = 1523\text{Bar}$, $PCO_2/PN_2 = 23.4$ 。在含有此类结构的聚合物中,螺环结构使聚合物发生链间扭曲,从而使聚合物间不能紧密堆积,提高了膜的透过量和分离系数。

当聚合物中有桥环结构时,例如当膜的组成为 TPDA1+4MPD^[41]时,此含 PIM 结构的聚酰亚胺气体分离膜的透过量最高,分离性能小,即 $PCO_2 = 2389\text{Bar}$, $PO_2/PN_2 = 5.9$,反应合成新的二酸酐,新的二酸酐含有 9,10-二乙基结构。根据实验测试可以看出,通过使用短而笨重的异丙基桥头和甲基取代的二胺(4MPD)来增加链内分子量,可以优化超微孔率以进行快速聚合筛分机械刚性,提高膜的透过量,降低膜的分离系数。

当二酸酐的结构一样时,二胺中含有一 CF₃ 基团的聚酰亚胺气体分离膜的透过量比二胺中不含一 CF₃ 基团的聚酰亚胺气体分离膜的透过量高,分离系数小。例如,聚酰亚胺组分为 BTDA-FSBC^[38], $PCO_2 = 30.1\text{Bar}$, $PO_2/PN_2 = 4.7$;聚酰亚胺组分为 BTDA-SBC, $PCO_2 = 8.9\text{Bar}$, $PO_2/PN_2 = 5.2$ 。

含 PIM 结构的聚酰亚胺气体分离膜也会添加多孔液体来提高膜的分离系数和透过量。多孔液体是指一类具有永久孔隙率和良好流动性的新型液体材料^[61~63]。多孔液体一般是通过无机纳米材料、有机金属骨架以及多孔笼进行合成,将含有这些骨架的多孔液体掺杂在含有 PIM 结构的聚酰亚胺薄膜中,形成的混合基质膜(MMM)对气体的分离性能有很大的提升。Maleh 等^[68]将无机纳米材料和有机金属骨架(包括 NaX 沸石、ZIF-8 和二氧化硅(SiO₂)纳米颗粒)加载到聚醚嵌段酰胺(PEBA)聚合物上来制备 MMM,根据气体渗透结果,加入 NaX 沸石和 ZIF-8 多孔纳米填料(重量高达 2%)后,CO₂/N₂ 的分离系数分别从 61.53 提高到 108.2 和 107.13,而负载 ZIF-8(重量高达 2%)和 SiO₂(重量高达 1%)将 CO₂ 气体的渗透量提高到 120%和 44%。此外,含有 2wt% NaX 沸石的 MMM 具有最高的 O₂/N₂ 分离系数(6.06)。Mao 等^[69]提出采用多孔有机笼状 Noria 及其衍生物 Noria Boc 和 Noria CO'Bu 作为填料,用含氟聚酰亚胺 6FDA-DAM 作为聚合物基质制备新型混合基质膜(MMM)。气体渗透试验表明,对于含有 6FDA-DAM/Noria CO'Bu 的混合基质膜来说,膜具有更大孔隙和更高表面积,填充纳米颗粒倾向于增加 MMMs 的气体渗透性,多孔笼状 Noria 的衍生物 Noria CO'Bu 作为填料使 CO₂ 的渗透量从 426Bara 升高到 543Bara,而使 CO₂/N₂ 的分离系数变化不大。

比较发现,含螺环结构聚酰亚胺薄膜的渗透性能比含桥环结构的渗透性能好。较高的透过量是由于一 CF₃ 基团和含有多孔液体作为填料剂增加了薄膜之间的孔隙率以及自由体积等,从而使聚酰亚胺薄膜的分离性能在 Robeson 线上。

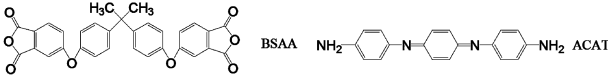
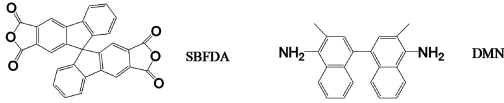
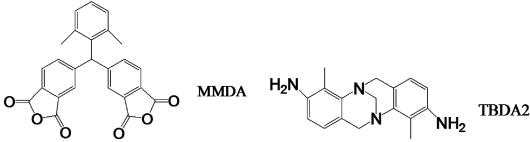
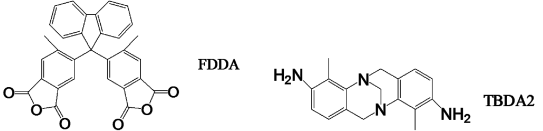
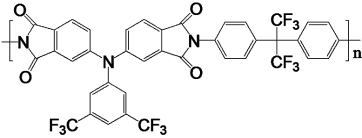
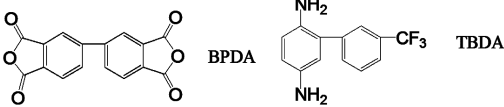
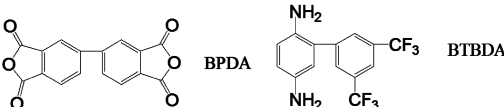
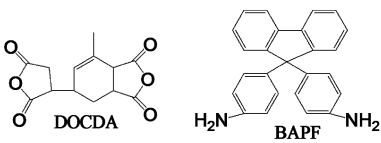
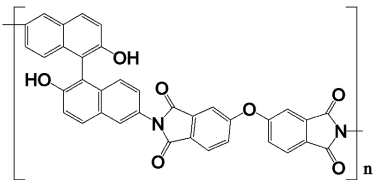
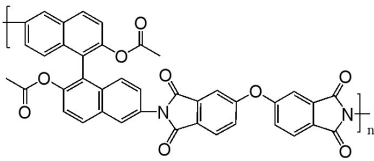
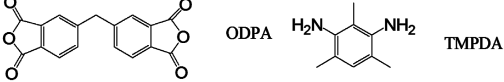
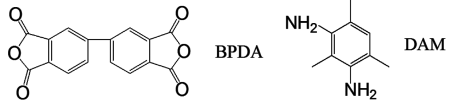
4 含其它结构的聚酰亚胺气体分离膜

表 4 是近些年来含其它结构聚酰亚胺气体分离膜对一部分气体分离系数和透过量的汇总。根据表 4 中的数据和 Robeson 曲线,可以观察到,含其它结构(例如,生物二酸酐,联苯胺等)的聚酰亚胺气体分离膜的气体分离系数和透过量均在 Robeson 曲线下。含其它结构的聚酰亚胺气体分离膜对 CO₂ 和 N₂ 两气体的分离系数相差不大,分离系数范围在 22.39~40.5 之间,而 CO₂ 和 N₂ 两气体的透过量相差较大,最高为 703Bar^[48,49],最低为 1.87Bar^[52]。

具有生物材料的聚酰亚胺气体分离膜对气体的透过量有很大的提高,体积巨大的二酸酐单体是提高气体分离系数和透过量的关键^[49]。例如,组分为 MMDA+TBDA2 的生物质聚酰亚胺气体分离膜, $PCO_2 = 575\text{Bar}$;组分为 FDDA+TBDA2 的生物质聚酰亚胺气体分离膜, $PCO_2 = 703\text{Bar}$ 。其中甲基三

表 4 含其它结构的聚酰亚胺气体分离膜的结构、透过量、选择系数

Table 4 Structure, transmittance and selection coefficient of polyimide gas separation membrane with other structures

聚酰亚胺的结构	单体或聚合物的结构	透过量 (Bar)			选择系数		参考文献
		CO ₂	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	
BSAA+ACTA		—	—	—	13.54	—	[47]
SBFDA+DMN		703	161	33	4.9	—	[48]
MMDA+TBDA2		575	—	—	—	—	[49]
FDDA+TBDA2		703	—	—	—	—	[49]
PI		80.43	—	2.78	—	28.93	[50]
BPDA+TBDA		14.09	3.04	0.54	5.58	26.10	[24]
BPDA+BTBDA		30.23	7.28	1.35	5.39	22.39	[24]
DOCDA+BAPF		8.6	1.69	0.31	5.5	—	[51]
XS3		1.87	0.35	0.05	7.6	40.5	[52]
XS6		2.38	0.61	0.10	6.4	25	[52]
ODPA+TMPDA		88	—	—	—	33.1	[53]
BPDA+DAM		2.79	0.46	0.11	4.18	24.4	[54]

苯基甲烷和甲基二苯基芴的单元的中心固定,生物基二酐具有较高的旋转能垒,导致聚合物链具有较高的刚性,且体积巨大,有效地阻止了链堆积并诱导微孔;二胺的桥联双环结构使聚合物的刚性提高,因此产生的膜具有较大的透过量。

当二胺是联萘胺时,也可以增加聚合物链的刚性,例如组分为 XS3^[52],两个萘环可以构造扭曲的部分以提供适当的自由体积,从而使膜对气体的分离系数提高,例如在组分为 XS3^[52]的聚酰亚胺气体分离膜中,CO₂ 和 N₂ 的分离系数最高,即 $PCO_2/PN_2=40.5$ 。另外,侧萘环上的取代基 OH 和 OAc 对 FFV 也有影响,大量的 OAc 取代基可以阻止聚合物链的紧密堆积。

一般聚酰亚胺中引入其它结构会使膜对气体的分离系数提高,但透过量相对较低^[52]。查阅文献发现,具有一些复杂结构的聚酰亚胺气体分离膜的机械性能较高,膜的热力学性能,耐化学,耐腐蚀性能优异。

5 总结

本文归纳了一部分含氟原子、含磺酸基团、含 PIM 结构以及含其它结构的聚酰亚胺气体分离膜的现状,为今后制备具有高效渗透性能的聚酰亚胺气体分离薄膜提供了参考。通过聚酰亚胺气体分离膜关于 CO₂ 和 N₂ 渗透性能在 Robeson 曲线上的汇总比较发现,这些膜的分离系数的浮动范围不大,基本上在同一水平线上,而透过量相差较大,透过量的比较如下:含 PIM 结构>含 6FDA 结构>含磺酰基团>含其它结构。其中透过量最好的聚酰亚胺气体分离膜为含 PIM 结构的聚酰亚胺气体分离膜,这与组分的结构是螺环结构、桥环结构或者含有多孔液体有很大的关系,且较大的支链基团使聚合物间较难堆积,增大了分子间的空隙,使膜结构呈现出微孔结构。

在未来的研究中,聚酰亚胺在气体分离领域有较好的发展前景。首先,我们可以对薄膜进行化学改性,在结构的设计上可以添加一些体积较大的基团,例如在聚合物的主链上添加—CH₃ 基团、—CF₃ 基团、桥环结构、螺环结构、萘环、桥联双环结构、或者设计聚合物使其含有 PIM 结构等,提高聚合物之间的比表面积、d-间距和自由体积(FFV),进而改善膜的渗透性能;其次,我们可以对薄膜进行物理改性,利用有机或者无机纳米填料粒子作为填料剂,例如,沸石、金属有机骨架、分子筛、多孔有机笼状纳米粒子等粒子,使聚合物之间形成微孔结构、氢键、交联结构等,提高膜的分离系数和透过量;最后,我们可以同时对薄膜进行物理改性和化学改性,进而提高膜的分离系数和透过量。

参考文献:

- [1] 张鹏军,王强,夏裴文,祁婷,丁保宏,臧树良. 塑料,2020,49(2):95~98,104.
- [2] 江雪薇. 聚酰亚胺气体分离膜的制备及性能研究. 上海:东华大学,2018.
- [3] 唐文俊. 低温与特气,1992,1(2):1~7.
- [4] 刘丽,邓麦村,袁权. 现代化工,2000,20(1):17~21.
- [5] 张有谟. 现代化工,1995,9(7):29~33.
- [6] 徐仁贤. 膜科学与技术,2003,23(4):123~128,140.
- [7] 孟凡宁,张新妙,酆和生,魏昕. 化工新型材料,2020,48(5):7~11.
- [8] 李悦生,丁孟贤,徐纪平. 高分子通报,1991,3:138~146.
- [9] 汪称意,李光,江建明,杨胜林,金俊弘. 化学进展,2009,21(1):174~181.
- [10] 王学松. 化学进展,1994,6(4):321~338.
- [11] 李悦生,丁孟贤,徐纪平. 高分子通报,1998,3:1~8.
- [12] Sanaeepur H, Amooghini A E, Bandehali S, Moghadassi A, Matsuura T, Bruggen B V. Prog Polym Sci, 2019, 91(1): 80~125.
- [13] 姜鹏飞. 含氟二胺对透明聚酰亚胺薄膜性能的影响. 武汉:华中科技大学,2013.
- [14] 王睦铿. 有机氟工业,1994,2:15~25.
- [15] 戴俊燕,刘德山. 功能高分子学报,1999,12(3):337~344.
- [16] 张丽娟,虞鑫海. 绝缘材料,2009,42(3):14~19.

- [17] 朱春,徐安厚,宗传永,李辉,张炉青,张书香. 有机氟工业,2012,1:24~27.
- [18] 王汉利. 含氟大苯侧基聚酰亚胺合成及其气体分离膜. 大连:大连理工大学,2019.
- [19] Hachisuka H,Ohara T,Ikeda K. ACS Symposium Series,1999,744(11):65~78.
- [20] Cho Y J,Park H B. Mode Appl Membr Sci & Technol,2011,8(10):107~128.
- [21] Zhang C,Li P,Cao B. J Membr Sci,2017,530(1):176~184.
- [22] Xu X,Wang J,Dong J,Li H,Zhang Q,Zhao X. J Membr Sci,2020,602:117967.
- [23] Wu S,Liang J,Shi Y,Huang M,Bi X,Wang Z. J Membr Sci,2020,618(8):1~9.
- [24] 王晓宇. 含大侧基聚酰亚胺气体分离膜的制备与表征. 上海:东华大学,2020.
- [25] Low B T,Chung T S,Chen H,Jean Y C,Pramoda K P. Macromolecules,2009,42(18):7042~7054.
- [26] Wang Z,Wang D,Zhang F,Jin J. ACS Macro Lett,2014,3:597~601.
- [27] 李丹琦. 含苯炔基的聚酰亚胺热交联膜气体分离材料的制备及性能研究. 长春:吉林大学,2018.
- [28] 张建瑞. 含梯形二噁英联啉结构的聚酰亚胺的制备及其气体分离性能的研究. 长春:吉林大学,2020.
- [29] 王茂功,刘勤华,钟顺和,曹义鸣. 化学通报,2007,7(3):201~206.
- [30] 苏宇. 聚酰亚胺/碳纳米管混合基质膜的制备及气体分离性能研究. 长春:吉林大学,2015.
- [31] 燕杰. 热诱导交联提高聚酰亚胺气体分离膜材料抗 CO₂ 塑化性的研究. 北京:北京化工大学,2018.
- [32] 牛红超. 新型含氟聚酰亚胺的合成及其气体分离性能研究. 桂林:桂林理工大学,2020.
- [33] Alaslai N,Ma X,Ghanem B,Wang Y,Alghunaimi F,Pinnau I. Macromol Rapid Commun,2017,1700303:1~5.
- [34] Dutta A,Bisoi S,Mukherjee R,Chatterjee R,Das R K,Banerjee S. J Appl Polym Sci,2018,46658:1~9.
- [35] 欧雄宇. 二元全氟烷基磺酰亚胺的合成及其水相催化应用. 武汉:华中农业大学,2020.
- [36] 孙芮. 镍-螺茛茀啉啉不对称催化苯并磺酰亚胺芳基化反应研究. 青岛:青岛科技大学,2020.
- [37] Ito A,Yasuda T,Ma X,Watanabe M. Polymer J,2017,49(9):671~676.
- [38] Zhang C,Li P. Macromol Chem Phys,2018,1800157:1~8.
- [39] Hayashi E,Thomas M L,Hashimoto K,Tsuzuki S,Ito A,Watanabe M. ACS Appl Polym Mater,2019,1(6):1~40.
- [40] Ito A,Yasuda T,Yoshioka T,Yoshida A,Li X,Hashimoto K,Nagai K,Shibayama M,Watanabe M. Macromolecules,2018,51(18):1~9.
- [41] Swaidan R,Al-Saeedi M,Ghanem B,Litwiller E,Pinnau I. Macromolecules,2014,47(15):5104~5114.
- [42] Shamsipur H,Dawood B A,Budd P M,Bernardo P,Clarizia G,Jansen J C. Macromolecules,2014,47(16):5595~5606.
- [43] Rogan Y,Starannikova L,Ryzhikh V,Yampolskii Y,Bernardo P,Bazzarelli F,Jansen J C,McKeown N B. Polym Chem,2013,4(13):3813.
- [44] Zhang C. J Mater Sci,2019,54(14):10560~10569.
- [45] 张彩丽. 新型聚合物分离材料的制备与应用研究. 北京:北京化工大学,2017.
- [46] Shrimant B,Dangat Y,Kharul U K,Wadgaonkar P P. J Polym Sci Part A:Polym Chem,2018,56(7):766~775.
- [47] Weng C J,Jhuo Y S,Huang K Y,Feng C F,Yeh J M,We Yi,Tsai M H. Macromolecules,2011,44(15):6067~6076.
- [48] Zuo H T,Gan F,Dong J,Zhang P,Zhao X,Zhang Q H. Chinese J Polym Sci,2020,10:1~10.
- [49] Hu X,Lee W H,Zhao J,Bae J Y,Kim J S,Wang Z,Yan J,Zhuang Y,Lee Y M. J Membr Sci,2020:118255.
- [50] Ahmadi Zadeh H,Khajavian R. J Iran Chem Soc,2017,14(4):777~789.
- [51] Park C Y,Kim E H,Kim J H,Lee Y M,Kim J H. Polymer,2018,52(7):325~333.
- [52] Deng G,Wang Y,Zong X,Yuan X,Luo J,Wang X,Xue S. Polymer,2019,183:121854~121884.
- [53] Chong Y C,Lee J,Song J,Bae T H. Membranes,2020,10(7):2~17.
- [54] 刘蕊,郭晓霞,房建华. 化工新型材料,2020,48(3):37~40.
- [55] 王昌安,王为. 化学学报,2015,73(6):498~529.
- [56] 张兵. 分子筛炭膜的制备、微结构及气体分离性能. 大连:大连理工大学,2006.
- [57] 王德超,辛洋洋,李晓倩,郑亚萍,姚东东. 化学进展,2020,1153(2):1~19.
- [58] 韩蔚瑶,张彩丽,翁云宣. 中国科学:化学,2020,50(6):655~668.
- [59] 李凯华,朱芷杨,程博闻,李建新,马小华. 膜科学与技术,2020,40(5):118~128.
- [60] 任会婷,王正宫,张丰,靳健. 功能高分子学报,2016,29(4):377~387.
- [61] 熊鑫坤,宋华,苑彬彬,王园园,张浩瀚,陈彦广,苑丹丹. 化工进展,2021,40(8):4346~4359.
- [62] Wang D,Xin Y,Li X,Wang F,Wang Y,Zhang W,Zheng Y,Yao D,Yang Z,Lei X. Chem Eng J,2020,416(12):127625.
- [63] 李彦霖,段尊斌,霍添,朱丽君,项玉芝,夏道宏. 化工进展,2017,36(4):1342~1350.
- [64] Ma C,Koro W J. J Membr Sci,2013,428:251~259.

- [65] García M G, Marchese J, Ochoa N A. J Appl Polym Sci, 2017, 134(14): 1~11.
- [66] Halder K, Khan M M, Grünauer J, Shishatskiy S, Abetz C, Filiz V, Abetz V. J Membr Sci, 2017, 539: 368~382.
- [67] Li T, Liu J, Zhao S, Chen S, Huang H, Guo R, Chen Y. J Membr Sci, 2019, 585: 282~288.
- [68] Maleh M S, Raisi A. Chem Eng Res Des, 2019, 147: 545~560.
- [69] Mao H, Zhang S. J Colloid Interf Sci, 2017, 490: 29~36.
- [70] Martin-Gil V, López A, Hrabanek P, Mallada R, Vankelecom I F J, Fila V. J Membr Sci, 2017, 523: 24~35.
- [71] Jusoh N, Yeong Y F, Lau K K, Shariff A M. J Membr Sci, 2016, 525: 175~186.

Polyimide Membrane Structure and Gas Permeability

ZHAO Shi-jun¹, JIA Hong-ge^{1*}, LI Jun², JIANG Peng-fei¹, XU Rui¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering,
Qiqihar University, Heilongjiang Key Laboratory of polymer base, Qiqihar 161006, China;
2. Qiqihar Engineering College, Qiqihar 161005, China)

Abstract: With the development of science and technology, the utilization of fossil fuels is increasing rapidly. At the same time, it also brings many environmental problems. For example, a large amount of CO₂ intensifies the greenhouse effect and global warming. Therefore, the separation, recovery and reuse of CO₂ are of great significance to environmental protection. Membrane separation technology has the advantages of no phase change, simple operation, low energy consumption *etc.* and has good advantages in solving gas separation, recovery and reuse. Comparing different polymer materials, polyimide is a mature and commercialized polymer material with good mechanical properties, heat resistance, chemical corrosion resistance *etc.*, so it is widely used in the field of gas separation. The research status of the influence of polyimide gas separation membrane structure on gas permeability at home and abroad is summarized, the latest research progress of polyimide gas separation membrane containing fluorine atom, sulfonyl group, PIM structure and other structures is introduced in detail, and the preparation of high-performance polyimide gas separation membrane in the future is prospected.

Key words: Polyimide; Separation coefficient; Transmittance; Permeability; Monomer structure; Polymer structure