

专 论

聚酰亚胺气体分离膜材料的结构与性能

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)

提要 结合作者的研究工作对聚酰亚胺分子结构与气体分离性能之间的关系作了较详实的讨论, 指出了进一步的研究方向和应用前景。

关键词 聚酰亚胺, 透气性, 透气选择性, 气体分离, 膜

气体膜分离是最近十几年来崛起的富有生命力的新型分离技术, 作为一种能耗小、成本低、设备小和操作简单的新分离手段, 近年来已引起国内外工程技术界的广泛重视。气体膜分离的关键是气体膜分离器, 而膜材料的优劣决定着气体膜分离器的分离性能, 应用范围, 使用条件和寿命^[1,2]。

为了发展高性能的气体分离膜, 许多作者研究了各类聚合物的分子结构与气体分离性能之间的关系, 结果表明, 以聚酰亚胺为代表的芳香杂环高分子具有很高的透气选择性, 是一类非常吸引人的气体分离膜材料^[1~3]。80年代中期, 日本宇部兴产公司开发了联苯型共聚酰亚胺气体膜分离器, 成功地用于氢回收、气体除湿和乙醇气相脱水等工业过程, 稍后, 美国杜邦公司又开发了用于空气富氮的含氟聚酰亚胺气体膜分离器。实际上, 这些实用化的气体分离膜材料仍然具有很多缺点。宇部膜材料的透气性较低, 透气选择性也不够好, 不溶于常用制膜溶剂。杜邦膜材料对某些气体对的选择性仍不理想, 价格非常昂贵。这些缺点影响了膜分离器的气体分离性能, 限制了它们的应用。为了发展具有我国特色的高性能气体分离膜, 作者开展了聚酰亚胺的结构与气体分离性能之间关系的广泛研究, 下面对已取得的研究结果加以简单的介绍和讨论。

1 二酐结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响

芳香族四酸二酐是芳香聚酰亚胺的基本构成原料之一, 二酐单体的结构变化必将引起芳香族聚酰亚胺的结构变化, 聚酰亚胺的分子结构差异是决定其气体分离性能的主要因素。作者首次系统地研究了芳香族四酸二酐对聚酰亚胺气体分离性能的影响^[4~10]。表1是部分研究结果, 图1是所用单体的化学结构。

自由体积和链段及侧基局部运动是影响聚酰亚胺气体分离性能的主要因素, 高分子链段及侧基的局部运动能力可用次级玻璃化温度(Sub- T_g)来衡量, 而聚酰亚胺的次级玻璃化温度又正比于玻璃化温度, 所以, 聚酰亚胺链段及侧基的局部运动能力也可间接地用玻璃化温度来衡量。由表1可见, 由于自由体积和链段及侧基局部运动能力的差异, 由不同二酐合成的

李悦生 1960年生, 1983年毕业于东北工学院化学专业, 获学士学位。同年分配到冶金部长春黄金研究所, 从事冶金分析工作。1984年, 大连理工大学精细化工系研究生, 1987年获硕士学位, 同年到抚顺石油学院任教。1989年入中国科学院长春应用化学研究所攻读博士学位, 1992年获博士学位。同年进浙江大学作博士后研究。1994年回应用化所从事聚酰亚胺研究。1997年获洪堡奖学金在德国汉堡大学工作。

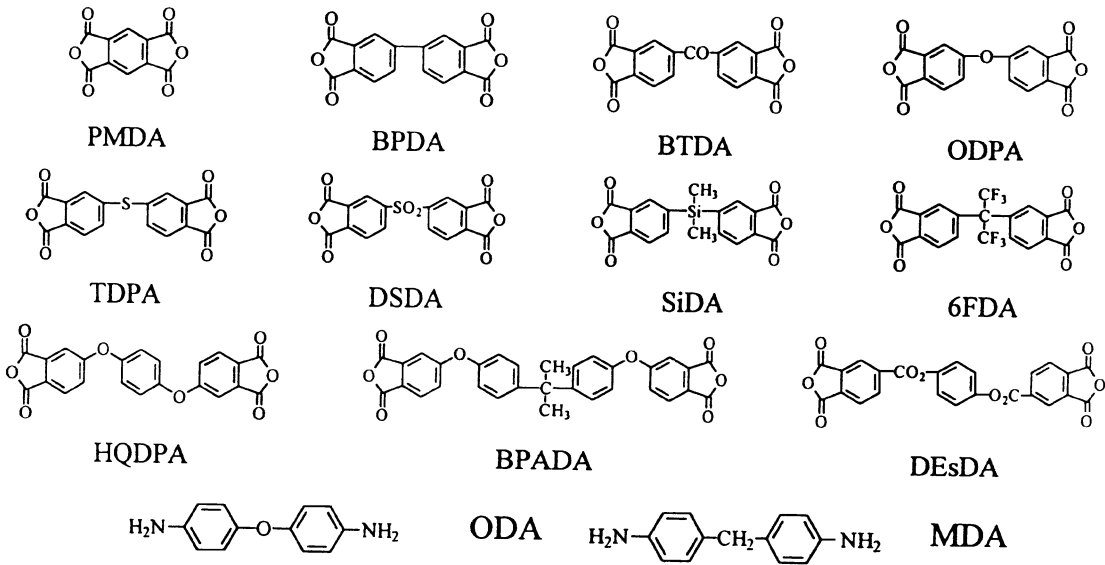


图 1 芳香二酐和芳香二胺单体的化学结构

表 1 芳香二酐单体结构对所形成的聚酰亚胺气体分离性能的影响

聚酰亚胺	玻璃化 温度 /℃	密度 /g·cm ⁻³	自由 体积 /cm ² ·g ⁻¹	透气系数 ^a				理想分离系数			
				30℃		100℃		30℃		100℃	
				H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
PMDA-ODA	299	1.402	0.060	4.42	0.372	12.6	1.15	100	8.4	55.9	5.2
BPDA-ODA	290	1.382	0.056	1.00	0.059	3.00	0.245	365	22	169	13
BTDA-ODA	271	1.375	0.064	2.69	0.128	7.80	0.465	294	14	136	8.3
ODPA-ODA	260	1.376	0.066	3.58	0.137	9.60	0.473	216	9.8	111	6.2
TDPA-ODA	258	1.383	0.067	3.51	0.149	10.2	0.495	261	10.1	111	6.3
DSDA-ODA	295	1.407	0.067	4.21	0.150	10.6	0.641	210	9.7	98.6	5.9
SiDA-ODA	274	1.286	0.074	8.88	0.573	23.8	1.77	113	7.6	56.1	4.1
6FDA-ODA	296	1.431	0.068	34.7	3.23	70.7	6.74	64.8	6.0	52.6	5.1
HQDPA-ODA	246	1.370	0.063	3.00	0.162	8.63	0.583	118	6.4	73.0	5.1
BPADA-ODA	215	1.303	0.072	6.71	0.413	18.7	1.52	106	6.4	60.1	5.0
DEsDA-ODA	234	1.407	0.079	0.375	0.015	1.43	0.083	—	—	159	9.2
PMDA-MDA	308	1.350	0.063	4.96	0.299	13.9	0.938	95.5	8.3	57.3	3.9
BPDA-MDA	296	1.332	0.064	2.70	0.126	7.80	0.443	255	11.9	123	7.2
BTDA-MDA	280	1.346	0.067	3.02	0.158	8.55	0.537	206	10.8	104	6.5
ODPA-MDA	264	1.340	0.067	4.22	0.200	11.3	0.569	202	9.0	95.6	5.4
TDPA-MDA	265	1.343	0.068	4.07	0.185	11.1	0.617	201	9.3	97.3	5.6
DSDA-MDA	304	1.371	0.067	4.74	0.222	11.9	0.729	195	9.1	87.5	5.4
6FDA-MDA	297	1.408	0.068	33.5	3.04	68.9	6.38	65.8	6.1	50.7	4.8
HQDPA-MDA	249	1.334	0.066	3.81	0.182	10.8	0.725	143	6.8	82.3	5.5
BPADA-MDA	217	1.298	0.072	6.23	0.376	18.2	1.34	109	6.6	66.1	4.8

^a10⁻¹³ cm³ (STP) cm/cm²·s·Pa。

ODA 型或 MDA 型聚酰亚胺的透氢系数可以相差一个数量级,透氧系数相差两个数量级; H₂/N₂ 选择性相差约 5 倍, O₂/N₂ 选择性相差近 4 倍,可见二酐结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响是非常大的。另外,二酐结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响在高温下比在低温下小。

当二胺为 ODA 或 MDA 时,双环二酐型聚酰亚胺透气性的顺序为:BPDA < BTDA < ODPA ~ TDPA < DSDA < SiDA < 6FDA, 透气选择性的大小顺序则相反;多环二酐型聚酰亚胺透气性的顺序为:DEsDA < HQDPA < BPADA, 透气选择性的大小顺序却与此相反。DEsDA 型聚酰亚胺的透气性极低,不能用作分离膜材料,而是性能优异的阻透气包装材料。BPDA 型聚酰亚胺的透气性也很低,但其透气选择性极高,通过共聚改性可获得比较均衡的气体分离性能;六氟二酐(6FDA)和硅二酐(SiDA)型聚酰亚胺具有很高的透气性和较高的 CO₂/CH₄ 及 O₂/N₂ 选择性及良好的溶解性。

Sykes 和 Stern 等人发现,由 3,3'-二苯甲烷二胺和 3,3'-二苯醚二胺等间位二胺合成的聚酰亚胺比由相对应位二胺合成的聚酰亚胺具有更高的透气选择性和较低的透气性^[3,10],进

一步的研究表明,具有较低的透气性及较高选择性是它们具有较小的自由体积和较低的链段局部运动能力^[3,10~13]。但关于异构化二酐对聚酰亚胺气体分离性能的影响未见文献报道。异构化二酐是否对聚酰亚胺气体分离性能也有类似的影响是一个非常有趣的问题,为此我们研究了异构化 TDPA 型和异构化 HQDPA 型聚酰亚胺,结果见表 2 和表 3。表 2 是异构化 TDPA 型和 HQDPA 型聚酰亚胺的透气性和透气选择性,表 3 是异构化 TDPA 型聚酰亚胺的气体扩散系数、溶解系数及其选择性。从表 2 可以发现^[7],异构化二酐对聚酰亚胺的气体分离性能有很大的影响,其规律恰好与异构化二胺的相反,即由 3,3'-联接二酐合成的聚酰亚胺比由 4,4'-联接二酐合成的聚酰亚胺具有更高的透气性和较低的透气选择性。由表 3 可知^[8],由 3,3'-联接二酐合成的聚酰亚胺具有较高的透气性和较低的透气选择性是由于它具有较高的气体扩散系数和较低的气体扩散选择性,而与气体溶解系数及气体溶解选择性的关系较小。这说明,由异构化二酐合成的聚酰亚胺气体分离性能的差异主要是由自由体积及其自由体积分布所决定的,因为气体扩散系数和扩散选择性主要受由自由体积及其分布的控制。

表 2 异构化 TDPA 型和 HQDPA 型聚酰亚胺的透气性和透气选择性(30℃)

聚酰亚胺	玻璃化 温度/℃	密度 /g·cm ⁻³	自由体积 /cm ² ·g ⁻¹	透气系数 ^a			理想分离系数		
				H ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
4,4'-TDPA-ODA	258	1.383	0.067	3.51	0.716	0.149	237	37.4	9.4
3,3'-TDPA-ODA	288	1.378	0.070	5.18	1.22	0.260	386	45.5	12
4,4'-HQDPA-ODA	246	1.370	0.063	3.00	0.708	0.162	155	34.7	6.9
3,3'-HQDPA-ODA	267	1.356	0.067	5.24	1.17	0.312	103	29.4	6.9

^a10⁻¹³ cm³ (STP) cm/scm²·s·Pa; 4,4'-TDPA 为 3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酐; 3,3'-TDPA 为 2,2',3,3'-二苯硫醚四酸二酐; 4,4'-HQDPA 为 3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酐; 3,3'-HQDPA 为 2,2',3,3'-三苯二醚四酸二酐。

表 3 异构化 TDPA 型聚酰亚胺的气体扩散系数、溶解系数及其选择性(30℃)

聚酰亚胺	扩散系数 ^a			扩散选择性			溶解系数 ^b			溶解选择性		
	H ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
p-TDPA-ODA	1440	1.01	5.17	1940	1.36	6.96	0.243	71.0	2.87	0.119	34.9	1.41
m-TDPA-ODA	1920	2.01	7.70	1280	1.03	1.84	0.254	74.0	2.96	0.116	33.9	1.36

^a10⁻⁹ cm²/cm·s; ^b10⁻⁵ cm³ (STP)/cm³·Pa。

2 取代间苯二胺的结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响

取代间苯二胺是一类重要的聚酰亚胺单体, 改变其化学结构可调节聚酰亚胺的气体分离性能。图 2 是由甲基取代间苯二胺合成的 HQDPA 型聚酰亚胺的自由体积和透气性能。由图 2 可知, 在氨基邻位引入甲基可增大聚酰亚胺自由体积, 改善透气性, 但透气选择性随之减小^[14,15]。

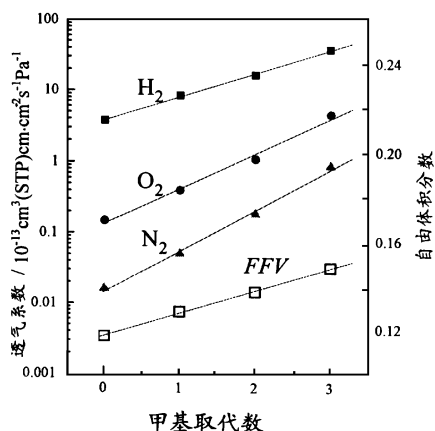
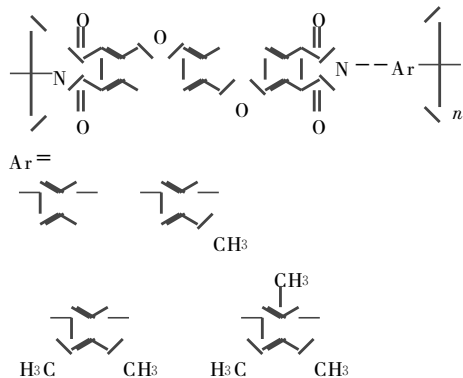


图 2 间苯二胺的氨基邻位甲基取代对 HQDPA 型聚酰亚胺透气性能的影响



羧基(COOH)是一个具有很大极性的活性取代基, 在聚酰亚胺的分子链中引入羧基后, 不仅氢键力和取向力都增大, 而且还会发生分子间交联, 导致聚酰亚胺的链段及侧基的局部运动能力降低。另外, 羧基也是一个体积较大的取代基, 具有一定的支隔作用, 导致聚酰亚胺的自

由体积增大。因此, 与 HQDPA-MPD 相比, HQDPA-DBA 兼具有高透气性和高透气选择性。与羧基相反, 酯基是一类柔性的惰性基团, 不仅不会发生分子间交联, 且具有较大的增塑作用和支隔作用, 所以, 由 3,5-二氨基苯甲酸酯合成的聚酰亚胺 HQDPA-MBD 和 HQDPA-EBD 具有大的自由体积和较高的链段及侧基局部运动能力, 导致它们具有高的透气性和低的透气选择性。表 4 是由 DBA 及其酯化衍生物合成的 HQDPA 型聚酰亚胺的气体分离性能, 表 5 是其气体扩散系数及其选择性和溶解系数及其选择性。由表 4 和表 5 所列数据可以看出, HQDPA-DBA 兼具有高透气性和高选择性是因为它兼具有高气体扩散性和高扩散选择性, HQDPA-MBD 和 HQDPA-EBD 具有较高透气性和较低选择性是因为它们具有较高的气体扩散性和较低的扩散选择性^[16]。

3 桥联二胺结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响

与取代间苯二胺等单核二胺相比, 桥联二胺的化学结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响更复杂。氨基邻位甲基取代可增大聚酰亚胺的自由体积, 同时也能减小聚酰亚胺的链段及侧基的局部运动能力, 从而可调节聚酰亚胺的气体分离性能^[17~22]。图 3 是氨基邻位甲基取代对不同类聚酰亚胺 H₂/N₂ 分离性能的影响。对于具有高透气选择性的刚性联苯二酐(BPDA)型聚酰亚胺, 二苯甲烷二胺(MDA)分子中引入甲基取代基后, 伴随着自由体积的增大, 聚酰亚胺的透气性线性增大, 透气选择性线性减小。对于具有低透气性的柔性 HQDPA 型聚酰亚胺, 在氨基邻位引入甲基取代基后, 聚酰亚胺的自由体积增大, 链段的局部运动能力减小, 使透气性和透气选择性同时增大; 对于透气性和透气选择性都不高的刚性 PMDA 型聚酰亚胺, 氨基邻位引入甲基也能使透气性和透气选择性同时增大, 但聚合物性脆, 溶解性不好, 实用意义不大。

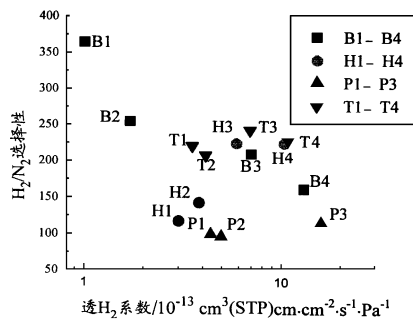
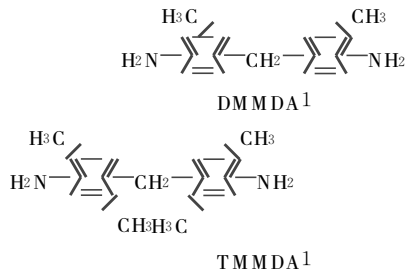


图 3 桥联二胺结构对聚酰亚胺 H_2/N_2 分离性能的影响



B1 为 BPDA-ODA; B2 为 BPDA-MDA; B3 为 BPDA-DMMDA1; B4 为 BPDA-TMMDA1; H1 为 HQDPA-ODA; H2 为 HQDPA-MDA; H3 为 DMMDA1; H4 为 HQDPA-TMMDA1; P1 为 PMDA-ODA; P2 为 PMDA-MDA; P3 为 PMDA-DMMDA1; T1 为 TDPA-ODA; T2 为 TDPA-MDA; T3 为 TDPA-DMMDA1; T4 为 TDPA-TMMDA1; U 为字部膜材料。

酰亚胺的 O_2/N_2 分离性能。由图 4 和图 5 可见, 通过改变二胺的分子结构。特别是取代基的位置、数量和性质, 可在很大的程度上同时提高 HQPA 型聚酰亚胺的透气性和透气选择性。

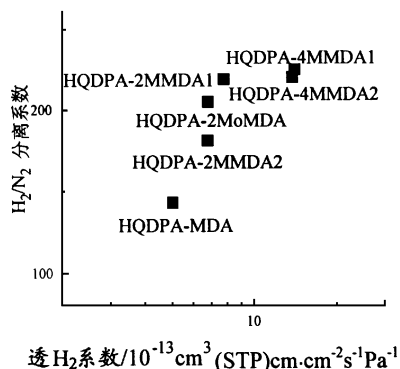


图 4 典型 HQDPA 型聚酰亚胺的 H_2/N_2 分离性能

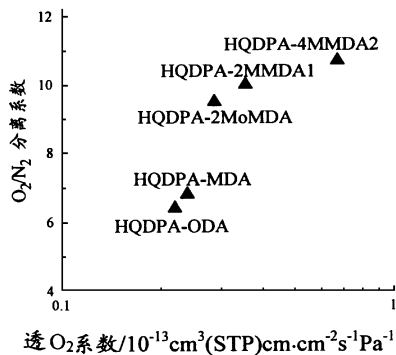


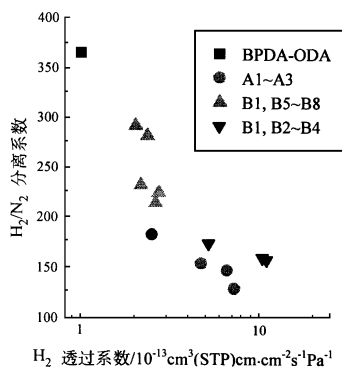
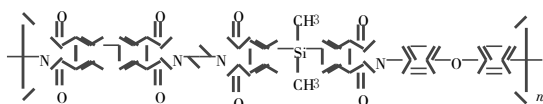
图 5 典型 HQDPA 型聚酰亚胺的 O_2/N_2 分离性能

尽管普通 HQDPA 型聚酰亚胺(例如, HQDPA-ODA 和 HQDPA-MDA)的透气性和透气选择性均比较低, 但用氨基邻位取代的二苯甲烷二胺合成的 HQDPA 型聚酰亚胺(如, HQDPA-TMMDA)却是性能优异的 H_2 分离与回收用及劣质天然气除 CO_2 和脱湿用分离膜材料, 不仅分离性能好, 且成膜加工性能优异, 可用常用溶剂制作膜液, 用水作凝固浴纺制中空纤维膜。

4 共聚结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响

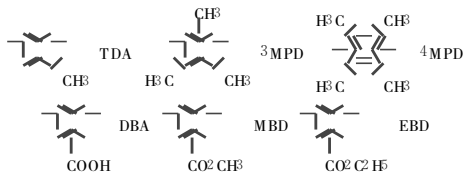
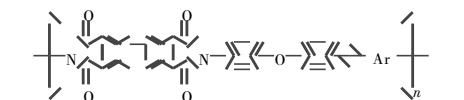
共聚是调节聚酰亚胺气体分离性能最有效的方法之一^[24~29]。前面的工作已经表明^[4~6], BPDA-ODA 是刚性聚酰亚胺, 自由体积很小, 具有极高的透气选择性, 但透气性太低, 无实用价值。通过引入第三单体, 增大聚合物的自由体积, 在部分牺牲透气选择性的条件下, 可有效地改善其透气性。图 6 是共聚 BPDA 型聚酰亚胺的 H_2/N_2 分离性能^[24,25]。

从前面的讨论可知, HQDPA-DMMDA1 具有很高的透气选择性, HQDPA-3MPD 及 6FDA-DMMDA1 具有很高透气性。为了寻找兼具有高透气性和高透气选择性的气体分离膜材料, 我们研究了由高透气性组份和高透气选择性组份构成的共聚物 HQDPA/6FDA-DMMDA 和 HQDPA-DMMDA/3MPD。图 7

图6 共聚联苯型聚酰亚胺的 H_2/N_2 分离性能

A1 为 BPDA/SiDA(8/2), A2 为 BPDA/SiDA(6/4),

A3 为 BPDA/SiDA(4/6), A4 为 BPDA/SiDA(2/8)。



B1-ODA/TDA(6/4), B2-ODA/3MPD(6/4),

B3-ODA/4MPD(8/2), B4-ODA/4MPD(6/4),

B5-ODA/DBA(8/2), B6-ODA/DBA(6/4),

B7-ODA/MBD(8/2), B7-ODA/EBD(8/2)

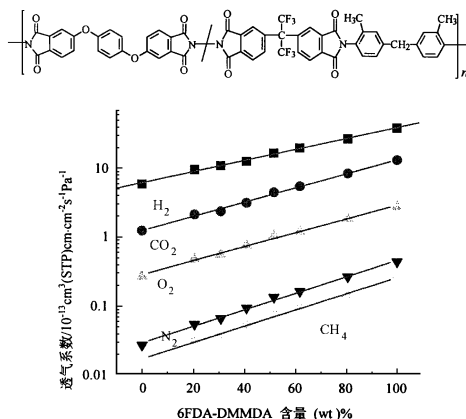


图7 共聚酰亚胺 HQDPA/6FDA-DMMDA 1 的透气性能

在 H_2 与 He 的分离与回收、气体除湿、有机废气相脱水和天然气纯化等方面的应用将会进一步扩大。今后的主要课题是研究与开发分离效率更高的 CO_2 分离与回收和空气富氮用分离膜材料及膜组件。

5 参考文献

- 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 高分子通报, 1991, (3): 138
- 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 第一届全国膜与膜过程学术报告会文集, p. 260
- Stern S A. J Membr Sci, 1994, 94: 1
- Li Y S, Wang X Q, Ding M X, Xu J P. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 741
- 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 应用化学, 1993, 10(2): 81
- 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 高等学校化学学报, 1994, 15: 937
- Li Y S, Ding M X, Xu J P. Polymer, 1996, 37: 3451
- Li Y S, Ding M X, Xu J P. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 1821
- Ding M X, Li H Y, Yang Z H et al. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 923
- Tanaka K, Kita H, Okamoto K, et al. Polym J., 1990, 22: 381
- Mi Y, Stern S A, Trohalaki S. J Membr Sci, 1993, 77: 41
- Coleman M R, Koros W J. J. Membr. Sci., 1990, 49: 1
- Coleman M R, Kohn R, Koros W J. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 1059
- 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 高分子材料科学与工程, 1994, (5): 20

是共聚酰亚胺 HQDPA/6FDA-DMMDA 的气体分离性能, 透气性与共聚组成之间的关系, 可用 Paul^[29]提出的简单加合原理来描述, 即:

$$\log P = \Phi_h \log P_h + \Phi_f \log P_f$$

式中, P 是共聚酰亚胺的透气系数, P_h 和 P_f 分别是 HQDPA-DMMDA 和 6FDA-DMMDA 的透气系数, Φ_h 和 Φ_f 分别是共聚物中 HQDPA-DMMDA 和 6FDA-DMMDA 的重量分数。可见通过改变共聚组成, 能在一定程度上调节聚酰亚胺的气体分离性能。

总之, 聚酰亚胺是一个很大的家族, 通过改变二胺或二酐的化学结构可获得高性能的聚酰亚胺气体分离膜材料。近年内聚酰亚胺膜材料

- 15 Li Y S, Ding M X, Xu J P. Eur Polym J, 1996, 32:1313
- 16 Li Y S, Ding M X, Xu J P. J Appl Polym Sci, 1997, 63:1
- 17 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 高分子学报, 1994, (3):335
- 18 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 高分子学报, 1994, (4):433
- 19 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 科学通报, 1993, (24):2255
- 18 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 高等学校化学学报, 1994, 15:941
- 19 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 功能高分子学报, 1994, 7:103
- 20 Li Y S, Ding M X, Xu J P. Polym Int, 1996, 40:57
- 21 Li Y S, Ding M X, Xu J P. J Macr Sci -Pure & Appl Chem, 1997, 34A:381
- 22 Li Y S, Ding M X, Xu J P. Macr Chem Phys, 1997, in press
- 23 李悦生, 博士学位论文, 中国科学院长春应用化学研究所, 1992 年
- 24 张超, 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 功能高分子学报, 1993, 6:97
- 25 李悦生, 丁孟贤, 王绪强, 徐纪平. 高分子材料科学与工程, 1994, (1):44
- 26 李悦生, 丁孟贤, 张劲, 徐纪平. 材料科学进展, 1993, 7(6):531
- 27 李悦生, 丁孟贤, 张劲, 徐纪平. 膜科学与技术, 1993, 13(3):43
- 28 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 膜科学与技术, 1995, 15(1):30
- 29 Li Y S, Ding M X, Xu J P. Polym Int, 1997, 42:121

Relationship Between Gas Separation Properties and Structure of Aromatic Polyimides

Li Yuesheng, Ding Mengxian, Xu Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Summary Recent advances of aromatic polyimide membrane materials for gas separation was reviewed. The relationship between gas separation properties and chemical structure of aromatic polyimide prepared in authors' laboratory has been discussed.

Key words Polyimide, Permeability, Permselectivity, Gas separation, Membrane

化学部高分子学科国家自然科学基金申请简况

98 年国家自然科学基金的受理工作已经结束, 化学部高分子学科共收到 249 项申请, 其中“自由申请”项目 184 项, “青年基金”的项目 44 项, “地区基金”项目 6 项, “重点项目和专项项目”8 项, “杰出青年基金”项目 7 项。今年的中选比率预测为 20%(不含杰出青年基金), 资助强度平均为 12.5 万元。今年向高分子学科申请项目超过 8 项的单位依次为: 四川联合大学 20 项, 华南理工大学 13 项, 中科院化学所 11 项, 北京化工大学 9 项, 中国纺织大学 8 项。 (胡汉杰)