

• 专 论 •

聚酰亚胺气体分离膜材料的结构与性能

胡凡^{1,2}, 钟建铭³, 张宇^{1,2}, 庄永兵^{1,2*}

(1. 中国科学院过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049; 3. 长江大学化学与环境工程学院, 荆州 434023)

摘要:聚酰亚胺(PI)因具有优异的机械性能、耐热稳定性、化学稳定性、成膜性及结构设计可调节性,是应用于高性能气体分离膜的理想膜材料。但常规 PI 材料不熔不溶,难以加工制膜,应用于气体分离时通常应具有较低的透气性,长期应用时存在老化和塑化问题,这些缺点限制了其工业应用。自具微孔聚酰亚胺(PIM-PI)在保持良好的可溶解加工性、良好的耐热性及成膜性的同时,还具有相对常规 PI 更佳的分性能,因而在气体分离领域表现出巨大的应用潜力。本文结合作者的研究工作,综述了常规 PI 及 PIM-PI 气体分离膜材料的制备路线、化学结构(如单体结构)及聚集态结构(如自由体积分数)和制膜方法等因素对其气体分离性能的影响,介绍了共聚、共混和交联等 PI 气体分离膜改性方法,并对该研究领域未来技术发展方向以及 PI 类气体分离膜材料的应用前景进行了展望。

关键词:聚酰亚胺; 气体分离; 膜; 自具微孔; 改性

Structures and Properties of Polyimide Materials for Membrane-based Gas Separation

HU Fan^{1,2}, ZHONG Jian-ming³, ZHANG Yu^{1,2}, ZHUANG Yong-bing^{1,2*}

(1. *State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *School of Chemical Engineering, Chinese Academy of Sciences University, Beijing 100049, China;*

3. *Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)*

Abstract: Due to their outstanding heat resistance, chemical stability, membrane formation and mechanical properties as well as highly designable structures, polyimides (PIs) are a promising class of high-performance membrane materials for advanced gas separation applications. However, traditional polyimides are often insoluble and infusible, and show low permeability, physical aging and plasticization behavior, limiting their applications in membrane-based gas separation in industrial scale. Polyimides with intrinsic microporosity (PIM-PIs) exhibited improved gas separation performance as compared with the traditional PIs, while maintaining excellent heat resistance, good film formation and solution-processing ability. As a result, PIM-PIs have great potential in membrane-based gas separation applications. In this review, combined with the author's research work, synthetic routes of various polyimides for gas separation membranes are reported, the influence of chemical structure (*e.g.*, monomers), aggregated structure (*e.g.*, free volume fraction), and membrane preparation methods on gas separation properties of the resulting PIs are clarified. Further, the modification methods including copolymerization, blending, and crosslinking of PIs in applications for membrane-based gas separation are

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-12-02; 修回: 2023-02-04

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52173210)

作者简介: 胡凡(1999-), 男, 硕士研究生, 主要从事聚酰亚胺气体分离膜材料的研究。E-mail: hufan22@mails.ucas.ac.cn

* 通讯联系人: 庄永兵, 男, 博士、研究员, 研究方向为功能性聚酰亚胺的设计、制备及应用。E-mail: yb Zhuang@ipe.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.004

discussed. Also, an outlook for the future direction of research and development of polyimides for membrane-based gas separation and their advanced applications are also presented.

Keywords: Polyimide; Gas separation; Membrane; Intrinsic microporosity; Modification

气体膜分离作为一种“绿色”分离技术,相较于传统气体分离技术具有分离效率高、能耗低以及操作简单、成本低等优势,近年来在油气、化工、冶金、医药等领域得到了广泛应用。膜材料极大地决定了膜在不同应用场景下的分离性能^[1~4]。常用的聚合物气体分离膜材料有醋酸纤维素、聚硅氧烷、聚砜、聚酰亚胺、聚苯并咪唑等。

聚酰亚胺(PI)是分子主链含酰亚胺环的一类典型的高性能聚合物材料,其因具有优异的机械性能、耐热稳定性、化学稳定性、成膜性及结构设计可调节性,是应用于高性能气体分离膜的理想膜材料^[5~12]。PI 气体分离膜已应用于氢气及氦气提纯、天然气脱碳、二氧化碳捕获、氮氧分离、除湿、有机蒸汽回收等领域^[13~16]。目前,已商业化应用于气体分离膜的 PI 树脂主要有 Matrimid® 5218 和 P84 等。尽管 PI 已经在气体分离领域得到应用,但常规 PI 材料不熔不溶,难以加工制膜,且应用于气体分离时通常具有较低的透气性,长期应用时存在老化和塑化问题,这些缺点限制了其应用^[6]。

气体在 PI 致密膜中的传输遵循溶解-扩散机理,即气体首先在膜表面吸附溶解,然后在膜中进行扩散,最后在膜的另一侧解吸。气体渗透系数 P_A 可表示为 $P_A = S_A \times D_A$, 其中 S_A 和 D_A 分别是气体在聚合物中的溶解度系数和扩散系数。 S_A 反映了聚合物膜对气体溶解能力的大小,其主要受气体自身的可凝性及聚合物分子链与气体的相互作用影响。 D_A 表征分子链的热运动使气体分子在膜中传递能力的大小,主要受气体分子的大小(动力学直径)和自由体积的影响。PI 膜对气体的选择性 $\alpha(A/B)$ 是扩散选择性 D_A/D_B 和溶解度选择性 S_A/S_B 的乘积,但通常 PI 材料对气体的选择性很大程度上由 D_A/D_B 控制。因此,PI 的链结构(包括结构单元的化学组成、链接方式、立体构型及支化、交联、链刚柔性等)及聚集态结构(如结晶或有序度等)均能影响其气体分离性能。

高透气性的 PI 往往具有低的分离选择性,为实现高效分离,研究者开展了 PI 结构与性能的广泛研究,期望实现制备面向特定气体分离应用的兼具高透气性和高选择性的高性能 PI 膜材料。

自具微孔聚酰亚胺(PIM-PI)在保持良好的可溶解加工性、良好的耐热性及成膜性的同时,还具有相对常规 PI 更佳的分离性能,因而在气体分离膜应用领域表现出巨大的潜力,受到了广大研究人员的重视与关注^[7,18]。本文结合作者的研究工作,从常规 PI 和 PIM-PI 材料两方面对其结构与气体分离性能作了阐述,介绍了共聚、共混、交联等 PI 气体分离膜的改性方法,指出了进一步的研究方向和应用前景。

1 常规聚酰亚胺气体分离膜

1.1 主要合成路线

PI 有不同的合成方法^[6], 常规芳香族 PI 在大多数有机溶剂中难以溶解,一般可通过两步法在质子溶剂(如间甲酚)或非质子极性溶剂(如 *N*-甲基-2-吡啶烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)等)中合成,即二酐与二胺单体首先反应形成聚酰胺酸(PAA)前驱体,再进行热酰亚胺化或化学酰亚胺化转化为 PI,如图 1 所示。对作为气体分离膜材料的可溶性 PI 而言,既可采用热酰亚胺化,也可采用化学酰亚胺化来合成。

1.2 二酐结构的影响

用于合成 PI 气体分离膜材料的商业化二酐单体较少,常见的商业化芳香二酐中,单环二酐均苯四甲酸二酐(PMDA)^[19]及稠环 1,4,5,8-萘四甲酸酐(NTCDA)^[20]具有平面高刚性、链内旋转构象阻力大,其与含柔性链接基团的二胺(如图 1 所示中的 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)及 4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA))合成的 PI 具有一定的结晶度或形成一定程度的链间有序排列^[21],分子链易形成紧密的堆砌,因而具有较低的自由体积分数(FFV)(如表 1 中所示,PMDA-ODA 的 FFV = 0.108^[19]),对应膜具有低透气性及较高的分离选择性(PMDA-ODA 的 $P(\text{CO}_2) = 0.858$ Barrer, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 为 46.89^[19])。它们与含高刚性扭曲结构或多取代基团的二胺合成的 PI 膜的 FFV 增加,其具有较高透气性,但分离选择性不佳。例如,如表 1 所示,以 PMDA 与 4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)(MDX))合成的 PIPMDA-MDX 的 FFV = 0.126,其 $P(\text{CO}_2) = 97.6$ Barrer, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$

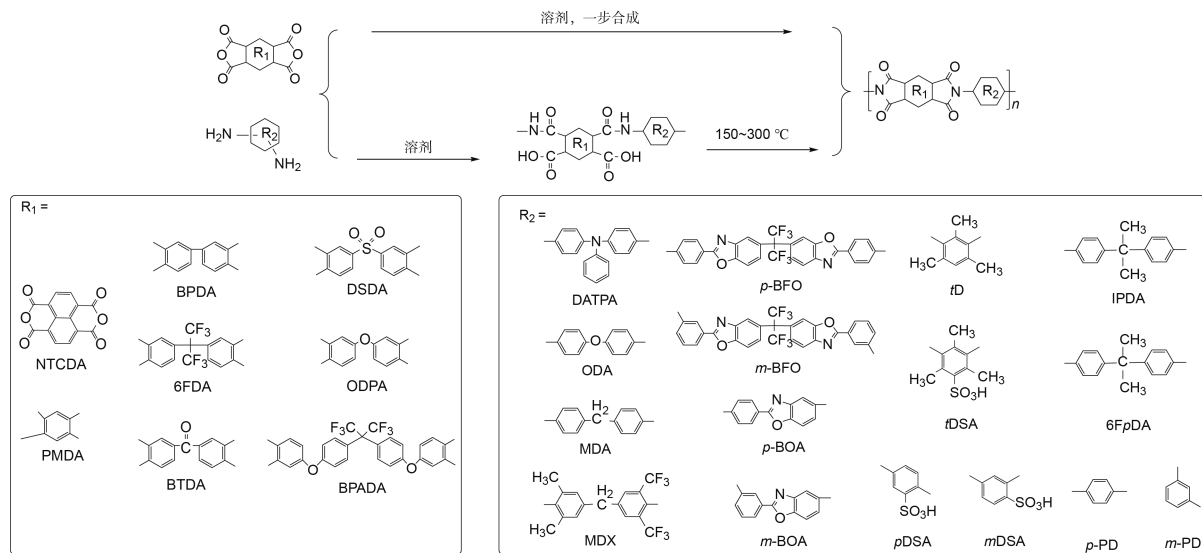


图 1 常规 PI 的典型合成路线

Figure 1 Typical synthetic routes of the conventional polyimides

为 11.89^[19]。相较于 PMDA-ODA, PMDA-MDX 的 $P(\text{CO}_2)$ 增加约 113 倍, 但后者的 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 仅为前者的 1/4。

在双环二酐中, 3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐 (BPDA) 的两个苯环能量最小化的二面角约为 39°, 能形成一定程度的链内共轭, 因而具有较强的链内刚性, 分子链间易形成一定程度的有序排列^[22], 导致膜内 FFV 小, 往往具有低的透气性及较高的分离选择性。例如, 如表 1 所示, 以 BPDA 与 4, 4'-二氨基三苯胺 (DATPA) 合成的 BPDA-DATPA 的 FFV = 0.132, 对应膜的 $P(\text{CO}_2) = 4.7$ Barrer, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 为 28^[23]。3, 3', 4, 4'-二苯基砜四羧酸二酐 (DSDA)^[24, 25] 及 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四甲酸二酐 (BTDA)^[23] 中吸电性桥联基团—CO—及—SO₂—的引入, 一方面使邻近的苯环具有一定的旋转柔性, 同时能增大分子链间的电荷转移络合作用 (CTC), 分子链易形成紧密的堆砌与排列, 导致膜内 FFV 减小, 因而具有较低的透气性及较高的分离选择性。例如, 如表 1 所示, 以 BTDA 与 DATPA 合成的 BTDA-DATPA 的 FFV = 0.133, 对应膜的 $P(\text{CO}_2) = 3.3$ Barrer, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 为 35^[23]。4, 4'-氧双邻苯二甲酸酐 (ODPA) 及 4, 4'-(4, 4'-异丙基二苯氧基) 双(邻苯二甲酸酐) (BPADA)^[26] 中基团—O—的引入进一步增强了分子链的柔性, 分子链易产生紧密的堆砌与排列, 对应膜的 FFV 小, 因而通常具有极低

的透气性及较高的分离选择性^[25, 27]。例如, 以 ODPA 与 DATPA 合成的 ODPA-DATPA 的 FFV = 0.141, $P(\text{CO}_2) = 2.88$ Barrer, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 为 34^[23] (表 1)。需要指出的是, PI 主链过多的柔性链接基团使链段运动能力大大增强, 导致对应膜的耐老化及抗塑化性能不佳。4, 4-六氟异丙基邻苯二甲酸酐 (6FDA) 存在体积较大的非平面基团六氟亚异丙基—C(CF₃)₂—, 其不仅限制邻近苯环的构象转变, 增强了空间位阻, 同时阻碍分子链的紧密堆砌与排列, 使其 FFV 增加, 加之分子链上氟原子的强电负性等影响, 使得含氟 PI 通常兼具高的透气性及较高的分离选择性^[8, 19, 28, 29]。例如, 以 6FDA 与 *p*-BFO 合成的 6FDA-*p*-BFO 的 FFV = 0.170, 其 $P(\text{CO}_2)$ 及 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 分别为 47 Barrer 及 44^[8] (表 1)。

由表 1 可知, 与相同的二胺 DATPA 反应, 不同二酐制备的 PI 膜^[23] 的渗透系数 $P(\text{H}_2)$ 、 $P(\text{O}_2)$ 、 $P(\text{N}_2)$ 、 $P(\text{CO}_2)$ 及 $P(\text{CH}_4)$ 大小顺序均为: 6FDA >> BPDA > BTDA ≈ ODPA, 膜的 FFV 的大小顺序为: 6FDA (0.170) >> ODPA (0.141) > BPDA (0.132) ≈ BTDA (0.133)。明显地, 6FDA 基的 PI 具有很高的 FFV, 其表现出高透气性, 表明常规 PI 膜的透气性很大程度上依赖于其膜内 FFV。同时, $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$ 的大小顺序为: 6FDA < BPDA < BTDA = ODPA, 表明高透气性的膜通常表现低的分离选择性。如图 2 所示, 在 PI 膜对

表 1 常规聚酰亚胺的单气体渗透系数(P)和理想选择性(α)

Table 1 Single gas permeability (P) and ideal selectivity (α) for the traditional polyimides

PI	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	FFV	渗透系数, P (Barrer)					理想选择性, α			
			H_2	N_2	O_2	CH_4	CO_2	O_2/N_2	H_2/CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2
PMDA-ODA ^[19]	/	0.108	/	0.0256	0.171	0.0183	0.858	6.68	/	46.89	33.52
PMDA-MDA ^[19]	/	0.069	/	0.0327	0.205	0.0223	0.99	6.27	/	44.39	30.28
PMDA-MDX ^[19]	/	0.126	/	7.08	27.4	8.21	97.6	3.87	/	11.89	13.79
6FDA-ODA ^[19]	294	0.173	/	0.516	2.93	0.273	13.8	5.68	/	50.55	26.74
6FDA-ODA ^[28]	304	0.164	/	0.835	4.34	0.380	23	5.2	/	60.5	27.54
6FDA-MDA ^[19]	296	0.155	/	0.563	3.15	0.321	15.1	5.60	/	47.04	26.82
6FDA-MDA ^[28]	304	0.160	/	0.807	4.60	0.429	19.3	5.7	/	44.9	23.92
6FDA-IPDA ^[28]	310	0.168	/	1.345	7.53	0.699	30.0	5.60	/	42.9	22.3
6FDA-6FpDA ^[28]	320	0.190	/	3.47	16.3	1.602	63.9	4.70	/	39.9	18.4
6FDA-MDX ^[19]	306	0.164	/	2.13	10.3	1.45	43.9	4.84	/	30.28	20.61
6FDA- <i>p</i> -BFO ^[8]	366	0.170	95	1.98	10	1.06	47	5.11	48	44	24
6FDA- <i>m</i> -BFO ^[8]	306	0.165	68	0.79	4.75	0.41	18	6.02	86	44	23
6FDA- <i>p</i> -BOA ^[8]	357	0.153	69	0.98	5.61	0.54	25	5.71	70	46	25
6FDA- <i>m</i> -BOA ^[8]	317	0.164	80	0.89	5.59	0.43	19	6.31	90	44	21
6FDA- <i>t</i> PI ^[29]	/	0.199	157	9.3	33	9.83	213	3.55	16.9	21.7	22.9
6FDA-TEA- <i>t</i> SPI ^[29]	/	0.148	58.1	1.87	8.19	1.58	52.2	4.37	31	33	27.9
6FDA-TEA- <i>p</i> SPI ^[29]	/	0.133	28.8	0.64	2.63	0.32	14	4.11	45	44	21.9
6FDA-TEA- <i>m</i> SPI ^[29]	/	0.119	21.8	0.47	2.3	0.37	13.06	4.94	46.89	35.4	28
6FDA-DATPA ^[23]	307	0.170	54	1.12	6	0.68	23	4.8	80	34	20
BPDA-DATPA ^[23]	330	0.132	14.7	0.201	1.19	0.165	4.7	6.1	89	28	23
BTDA-DATPA ^[23]	292	0.133	12.7	0.129	0.86	0.093	3.3	6	140	35	26
ODPA-DATPA ^[23]	288	0.141	11.6	0.112	0.76	0.085	2.88	6.5	140	34	26

注:渗透系数, P (Barrer), $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg})$; 理想选择性, $\alpha = P_A/P_B$ 。

CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/CH_4 和 O_2/N_2 四种气体对的分离中,以 6FDA 为二酐的 PI 膜分离性能均高于 PMDA、BPDA 与 BTDA,表明含氟 PI 膜材料突出的气体分离性能。

1.3 二胺结构的影响

相对于二酐来说,商业化的二胺种类繁多,合成相对容易,因而可通过优选二胺单体来调节 PI 材料的合成成本并改善其对特定混合气体的分离性能。二胺中桥联基团对 PI 的气体分离性能具有重要的影响。例如,如表 1 所示,6FDA 与含不同桥联基团的二胺 ODA ($-\text{O}-$)^[28]、MDA ($-\text{CH}_2-$)^[28]、5-氨基-1,3,3-三甲基环己甲胺(IPDA)($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$)^[28]、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(6FpDA)($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)^[28]合成的四种 6FDA 基的 PI 膜的 $P(\text{O}_2)$ 的大小顺序为:ODA

(4.34 Barrer)<MDA(4.60 Barrer)<IPDA(7.53 Barrer)<6FpDA (16.3 Barrer),其中,6FDA-6FpDA 的 $P(\text{O}_2)$ 是 6FDA-ODA 的 3.8 倍。对应膜的扩散系数 $D(\text{O}_2)$ 大小顺序为:ODA($3.20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)<MDA($4.26 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)<IPDA($6.36 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)<6FpDA($12.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[28],其中,6FDA-6FpDA 的 $D(\text{O}_2)$ 是 6FDA-ODA 的 3.9 倍,但四种 6FDA 基的 PI 膜的溶解度系数 $S(\text{O}_2)$ 基本相同($0.82 \sim 1.03 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{ atm}$ ^[28]),表明它们的分离性能主要受扩散控制。

二胺中引入苯并噁唑等刚性基团可以显著改善 PI 膜的气体分离性能,并增强其耐老化及抗 CO_2 塑化性能^[8]。如图 1 及表 1 所示,分别与 6FDA-*p*PD($P(\text{CO}_2) = 15.3 \text{ Barrer}$ ^[30])和 6FDA-

二胺中引入极性取代基(如羧基—COOH^[31]、羟基—OH^[3,32]、磺酸基—SO₃H^[20,31])可改善 PI 膜的分离性能。—SO₃H 及—OH 能形成分子链间氢键,从而增强分子链间相互作用,使分子链的堆砌更为紧密,同时增加对特定气体(如 CO₂)的亲水性,因而有效改善分离选择性及增强抗塑化性能^[32]。相对于 6FDA-*t*PI (FFV = 0.199),引

入—SO₃H 基团的 6FDA-TEA-*t*SPI (FFV = 0.148)膜的 FFV 明显减小,对应膜对所有气体的渗透系数均变小,但对所有气体对的理想选择性增加(表 1)。另外,大体积的—COOH 不仅能阻碍分子链的紧密堆砌,而且能形成链间氢键,抑制链段运动,且可进一步通过其交联改性来增强膜的耐老化及抗塑化性能^[31,33]。

二胺的结构异构对 PI 膜的分离性能也有影响。如表 1 所示,对位 *p*-BFO 合成的 PI 对大分子气体(N₂、O₂、CH₄ 和 CO₂)的渗透系数均高于间位 *m*-BFO,这是由于对位异构 PI 的平均自由体积尺寸大于间位异构 PI,同条件下大分子气体在对位异构 PI 中的溶解度系数略高^[8]。相反,对位二胺 *p*-BOA 合成的 PI 的 FFV 稍小于间位 *m*-BOA 合成的 PI,其对小分子气体(He 和 H₂)的渗透系数小于 *m*-BOA 合成的 PI,但对大分子气体的渗透系数大于 *m*-BOA 合成的 PI^[8]。如图 2 所示,在分离 H₂/CH₄ 及 N₂/O₂ 时,间位异构 PI 相对于对位异构 PI 具有更好的分离性能。而后者在分离较大气体对(如 CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂)时,相对于前者表现出更好的分离性能。在这些聚(苯并噁唑-酰亚胺)膜中,6FDA-*m*-BOA 膜对 H₂/CH₄、H₂/N₂ 和 H₂/CO₂ 气体对的性能最佳,而 6FDA-*p*-BFO 膜则对 CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 气体对的分离性能最好^[8]。类似地,如表 1 所示,对位

TEA-*p*SPI (FFV=0.133) 比间位 TEA-*m*SPI (FFV=0.119) 表现出略高的自由体积分数,6FDA-TEA-*p*SPI 膜的 *P*(H₂)、*P*(N₂)、*P*(O₂) 和 *P*(CO₂) 均略高于相应的 6FDA-TEA-*m*SPI 膜,同时前者的 α(CO₂/CH₄) 也高于后者^[29]。

1.4 其他因素的影响

除了二酐及二胺结构的影响外,热处理也可以改变 PI 的聚集态结构从而影响力其气体分离性能。例如,PMDA-ODA 膜在邻近玻璃化转变温度下进行退火处理,在消除膜内部分内应力的同时,分子链形成更为紧密的堆砌与排列,对应膜的气体渗透系数明显下降,但分离选择性改善^[34]。

2 PIM-PIs 气体分离膜

增强聚合物的链刚性和引入微孔结构是实现气体分离膜兼具高透气性和高选择性的两个关键因素。自具微孔聚合物(PIM)是近年来发展的一类具有高透气性的聚合物,它具有非常高的比表面积(*S*_{BET} > 200 m²·g⁻¹),由于分子链内存在刚性、扭曲结构,分子链间不能形成紧密的堆砌与排列,从而产生大量的微孔(尺寸在 2 nm 以下)^[35]。在 PI 分子链中引入螺二茚满^[36](SBI)、乙撑蒽^[37](EA)、三蝶烯^[38](Trip)、朝格 尔 碱 基^[4,39](Tröger's Base, 简称 TB)及螺双茚^[40](SBF)等“扭曲中心”(图 3),可制备一系列 PIM-PIs。这些

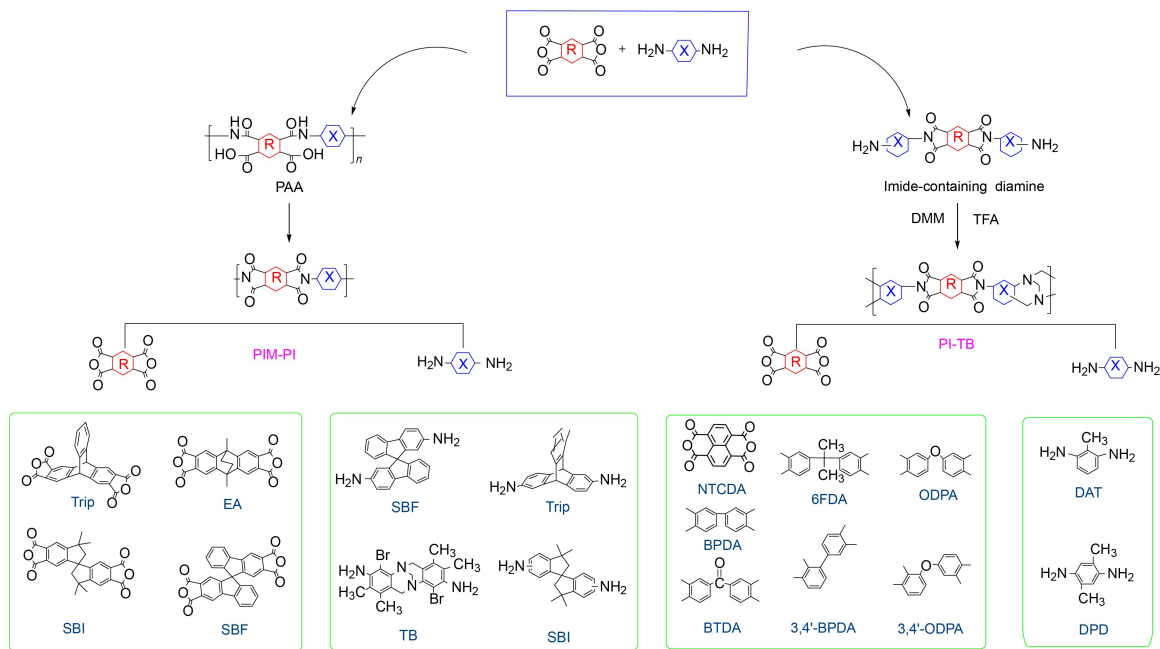


图 3 自具微孔聚酰亚胺(PIM-PI 及 PI-TB)的单体结构及合成路线

Figure 3 Monomer structures and synthetic routes of PIM-PIs and PI-TBs

PIM-PIs 在保持良好的可溶解加工性、耐热性及成膜性的同时,还具有相对常规 PI 更高的气体透气性^[36,41~44],其对一些气体对的分离性能超过罗宾逊 2008 上限,因而在气体分离膜应用领域表现出巨大的潜力。但 PIM-PIs 的分离选择性及抗塑化性能不佳。例如,PIM-PI-1 膜的 CO₂/CH₄ 理想分离因子仅有 14^[41]。

TB 是用于制备 PIM 的 V 型刚性双环扭曲结构,其所制备的气体分离膜普遍具有高透气性特点^[4,45]。在 PI 分子主链引入 TB 的 PI-TB 材料很好地结合了 PIM 和 PI 材料的高性能特点,它们具有良好的可溶性(例如 PI-TB-1 能溶解于丙酮^[7])及优异的气体分离性能。同时,TB 上的叔胺基还具有一定的 CO₂ 亲和性,有利于改善 CO₂ 的分离选择性^[18]。但可用于聚合的此类商业化单体结构有限,从单体到最终聚合物合成步骤多,从而限制了它们进一步的研究与工业应用。

2.1 主要合成路线

PIM-PIs 一般的合成路线是先在二胺或者二酐单体结构中引入刚性扭曲中心,再采用常规 PI 的合成路线来合成(图 3)。不同于常规合成路线,我们从商业化的二酐及二胺单体原料出发,先合成含酰亚胺结构的二胺单体,再与二甲氧基甲烷(DMM)在三氟乙酸(TFA)中聚合得到含 TB 结构

的自具微孔聚酰亚胺(PI-TB)^[7,12,46~49],典型的单体及聚合物结构如图 3 所示,该路线工艺简单,因而使其批量制备成为可能。另外,可用单体结构具有多样性及可选择性(表 2),因而能实现 PI-TB 的结构选择与分离性能调控。

2.2 二酐结构的影响

从表 2 可以看出,以不同二酐单体与 2,5-二甲基对苯二胺(DPD)单体所制备的 PI-TB 膜^[7,12,46~49]的 $P(H_2)$ 大小顺序依次为:NTCDA(1156 Barrer)>6FDA(607 Barrer)>ODPA(211.3 Barrer)>3,4'-BPDA(181.7 Barrer)>BPDA(155.5 Barrer)>BTDA(134 Barrer)≈3,4'-ODPA(126 Barrer),而以 2,6-二氨基甲苯(DAT)为单体制备的 PI-TB 膜^[7,12,46~49]的 $P(H_2)$ 大小顺序则为:6FDA(299 Barrer)>3,4'-BPDA(110.1 Barrer)>BTDA(53.8 Barrer)>ODPA(40Barrer),这表明二酐单体的选择对所制备的 PI-TB 膜的透气性有重要的影响。对于具有较大动力学尺寸的气体(如 N₂、O₂、CH₄ 和 CO₂),6FDA 基的 PI-TB-1 膜的溶解度系数与 BTDA 基的 PI-TB-2 膜非常接近,但前者的扩散系数显著高于后者^[7],这表明 PI-TB-1 相对于 PI-TB-2 的气体渗透系数的增加主要归因于自由体积的变化。相对于二酐 3,4'-BPDA、BPDA、BTDA

表 2 PI-TBs 的单气体渗透系数(P)和理想选择性(α)
Table 2 Single gas permeability (P) and ideal selectivity (α) for PI-TBs

PI	二酐-二胺	T _g	FFV	渗透系数, P(Barrer)					理想选择性, α			
				H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
PI-TB-N ^[12]	NTCDA-DPD	>400	0.188	1156	39	185	38	731	4.7	31	19	19
PI-TB-1 ^{a[7]}	6FDA-DPD	425	0.223	607	31	119	27	457	3.83	22	17	15
PI-TB-1 ^{b[46]}	6FDA-DPD	/	0.19	184	10	39	11	201	3.8	16	18	20
PI-TB-6 ^[47]	BPDA-DPD	459	0.189	155.5	4.92	21.7	5.77	104.5	4.41	26.96	18.12	21.25
PI-TB-9 ^[48]	3,4'-BPDA-DPD	>400	/	181.7	5.67	25.17	4.87	110.1	4.44	37.3	22.6	19.42
PI-TB-2 ^{a[7]}	BTDA-DPD	438	0.215	134	2.5	14	2.1	55	5.48	64	26	22
PI-TB-2 ^{b[46]}	BTDA-DPD	/	0.164	77	1.8	9	1.6	37	5.1	48	23	21
PI-TB-7 ^[48]	ODPA-DPD	>424	/	211.3	6.4	28.7	5.5	112	4.5	38.58	20.4	17.5
PI-TB-8 ^[48]	3,4'-ODPA-DPD	425	/	126	2.52	13.7	2.04	53.7	5.5	61.9	26.4	21.3
PI-TB-3 ^[48]	6FDA-DAT	395	0.2	299	9.5	42	6.7	218	4.5	44.8	32.7	22.9
PI-TB-12 ^[48]	3,4'-BPDA	/	/	110.1	2.22	12.3	1.68	57.3	5.53	65.5	34.1	25.8
PI-TB-5 ^[49]	BTDA-DAT	419	0.17	53.8	1.9	4.9	1.7	19.6	2.6	31.6	11.5	10.5
PI-TB-4 ^[49]	ODPA-DAT	402	0.181	40	1.3	3.5	1	13.5	2.8	40	13.5	10.8

注:渗透系数,P (Barrer), 10⁻¹⁰ cm³ (STP)/(cm•s•cmHg); 理想选择性,α=P_A/P_B; ^a 甲醇处理; ^b 甲醇未处理。

及 ODPA 合成的 PI-TB, 二酐 NTCDA 中高刚性稠环及 6FDA 中大体积非平面结构— $C(CF_3)_2$ —有效地抑制了分子链紧密堆砌与排列, 因而对应 PI-TB 膜具有更大的平均链间距及 FFV, 导致膜具有更高的气体透气性。同时 NTCDA 中萘环在链间具有较强的 π - π 相互作用, 能有效地调控聚合物内部微孔结构及自由体积尺寸分布, 加之其较高的 H_2 吸附性, 因而表现出优异的 H_2 分离性能^[12]。相对于二酐 ODPA、3,4'-OPDA 及 BTDA 合成的 PI-TB, BPDA 基的 PI-TB 具有更强的链刚性, 对应膜具有更高的透气性。基于上述分析可知, 具有高刚性及大体积非平面结构的二酐能有效改善 PI-TB 膜的气体透气性, 同时选用具有稠环结构的二酐有助于增强聚合物链间相互作用, 同时改善膜微孔结构, 增强对特定气体的分离选择性^[12]。

二酐的结构异构对所制备的 PI-TB 膜的气体分离性能也有重要的影响。如图 3 所示, 我们以 3,4'-氧双邻苯二甲酸酐(3,4'-ODPA)、BPDA 及其异构体 3,4'-二邻苯二甲酸酐(3,4'-BPDA)为原料合成含 TB 结构的 PI-TB 并进行膜的结构与性能表征^[48]。研究发现, 以刚性 BPDA 及其异构体 3,4'-BPDA 二酐制备的 PI-TB-6 和 PI-TB-9 膜具有明显的微孔特征, 而以含柔性醚键的 ODPA 及 3,4'-ODPA 二酐制备的 PI-TB-7 和 PI-TB-8 膜则无明显微孔特征。由膜的 X 射线衍射分析可知, 3,4'-BPDA 二酐制备的 PI-TB-9 膜比 BPDA 制备的 PI-TB-6 膜具有更大的平均链间距, 主要原因是 3,4'-BPDA 相对于 4,4'-BPDA 更为扭曲, 导致 PI-TB-9 膜内分子链堆砌较 PI-TB-6 更为松散。但由柔性二酐 ODPA 制备的 PI-TB-8 膜的平均链间距小于对应异构体 3,4'-ODPA 制备的 PI-TB-7 膜。从表 2 可知, 相对于 BPDA 基的 PI-TB-6 膜, 基于 3,4'-BPDA 二酐的异构 PI-TB-9 膜兼具更高的 $P(H_2)$ 、 $P(N_2)$ 、 $P(O_2)$ 、 $P(CH_4)$ 、 $P(CO_2)$ 和更高的 $\alpha(O_2/N_2)$ 、 $\alpha(H_2/CH_4)$ 、 $\alpha(CO_2/CH_4)$, 而相对于 ODPA 基的 PI-TB-7 膜, 基于 3,4'-ODPA 二酐的异构 PI-TB-8 膜则具有更低的 $P(H_2)$ 、 $P(N_2)$ 、 $P(O_2)$ 、 $P(CH_4)$ 、 $P(CO_2)$, 但提高了 $\alpha(H_2/CH_4)$ 、 $\alpha(O_2/N_2)$ 、 $\alpha(CO_2/CH_4)$ $\alpha(CO_2/N_2)$ 。因此, 通过异构单体结构的优选, 可调控异构 PI-TB 膜对特定气体的分离性能。

由图 4 可知, 在以 DPD 和 DAT 为二胺单体, 用不同二酐制备的 PI-TB 气体分离膜, 尽管它们的分离性能仍然低于 2008 年罗宾逊上限(实线), 但 6FDA 基的 PI-TB 膜表现出对所有气体对更好的分离性能(特别是在 CO_2/CH_4 和 H_2/CH_4 的分离方面), 这与常规含氟 PI 膜具有相同的趋势。

2.3 二胺结构的影响

在 PI 主链的二胺残基引入 TB 结构对 PI-TB 膜透气性的改善可通过对比 PI-TB-1 与 PI-6FDA-DPD 得到。PI-6FDA-DPD(6FDA-*p*-DiMPD^[30])膜的 $P(CO_2)$ 为 43 Barrer, 引入 TB 后的 PI-TB-1 膜的 $P(CO_2)$ 增加到 457 Barrer(表 2), 增加约 10 倍。同时, 对比由 DPD 制备的 PI-TB-1 及由 DAT 制备的 PI-TB-3, PI-TB-3 的 FFV 小于相应的 PI-TB-1, 表明更多的甲基取代基明显抑制了链间紧密堆砌, 形成更大的平均链间距, 从而使得 PI-TB-1 具有更好的气体透气性(PI-TB-1 的 $P(CO_2) = 457$ Barrer, PI-TB-3 的 $P(CO_2) = 218$ Barrer)。类似地, 由 DPD 制备的 PI-TB-9 的 $P(CO_2)$ (110.1 Barrer)是由 DAT 制备的 PI-TB-12(57.3 Barrer)的 2 倍。但由 DAT 制备的 PI-TB-3 膜的气体选择性优于由 DPD 制备的 PI-TB-1 膜, 因此对于气体分离选择性不佳的 PI-TB 膜, 可以考虑选择含更少取代基及间位取代的二胺单体来合成, 或在二胺残基引入与目标分离的气体分子强相互作用的侧链取代基(如—COOH^[50,51]、—OH^[52]等)或进行离子化改性^[29,53], 以提高对特定气体的溶解性和选择性来改善 PI-TB 膜的气体分离性能。

2.4 其他因素的影响

除了上述二酐及二胺结构因素的影响外, 不同的制膜方法及处理程序对 PI 的气体分离性能也有一定的影响。例如, 由表 2 可知, 采用 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 经高温处理制备的 PI-TB 膜相对于以三氯甲烷制备的 PI-TB 膜具有更高的 FFV^[54]。同时, 膜经甲醇处理, 用溶剂交换法去除膜内残留的溶剂, 能使其 FFV 增加, 从而增强膜的透气性。但甲醇处理并不会改变聚合物链刚性, 故分离膜的气体选择性变化不大。经甲醇处理后, PI-TB 膜的抗塑化性能得到保持甚至提升^[46]。

3 聚酰亚胺的改性

为改善 PI 对特定气体混合物的分离性能并

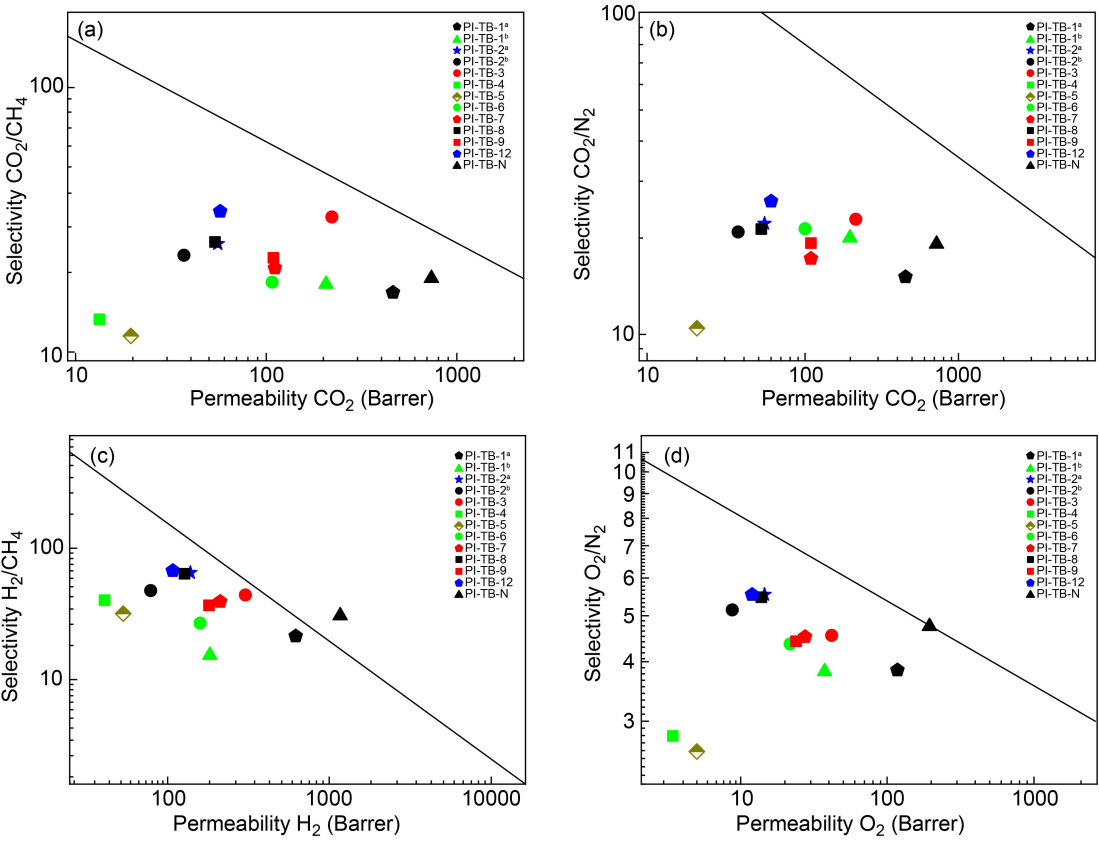


图 4 表 2 中的 PI-TB 膜的 (a) CO_2/CH_4 , (b) CO_2/N_2 , (c) H_2/CH_4 , (d) O_2/N_2 分离性能 (实线代表 2008 年罗宾逊上限)

Figure 4 Separation performance of PI-TB membranes shown in Table 2 for (a) CO_2/CH_4 , (b) CO_2/N_2 , (c) H_2/CH_4 and (d) O_2/N_2 gas pairs (solid lines represent the 2008 Robeson upper bound)

调控其热、机械等综合性能,可通过共聚、共混、交联等方式进行改性(图 5)。

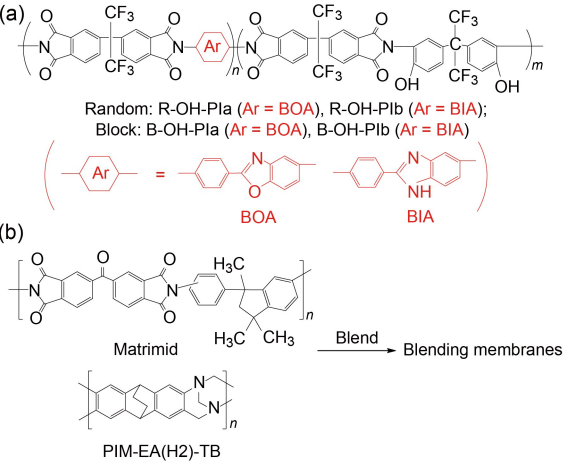


图 5 PI 的改性: (a) 共聚改性和 (b) 共混改性
Figure 5 Polyimides of copolymerization modification (a) and blending modification (b)

3.1 共聚

苯并噁唑和苯并咪唑是高度刚性的棒状结

构,将苯并咪唑、苯并噁唑等通过共聚引入 PI 的主链,可有效地改善 PI 的机械性能、热性能^[55~57]并调控气体分离性能^[58]。从表 3 及图 5 可知,以 BOA 或 BIA 为单体,分别引入苯并噁唑及苯并咪唑基团的 R-OH-PIa、R-OH-PIb、B-OH-PIa、B-OH-PIb 与商业 PI Matrimid® 5218 相比,显示出更高的透气性,同时也具有更高的 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 及 $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$ ^[58]。另外,共聚方式(无规或嵌段)引起的大分子链序列结构的不同对膜的性能也有一定的影响^[58]。例如,以 BOA 制备的无规共聚 R-OH-PIa 膜的 $P(\text{H}_2)$ 稍高于对应嵌段共聚 B-OH-PIa 膜,而以 BIA 制备的无规共聚 R-OH-PIb 膜的 $P(\text{H}_2)$ 略低于相应嵌段共聚 B-OH-PIb 膜,但两者相差不大。同时,共聚方式对共聚膜的不同气体对的理想选择性也有影响。例如,R-OH-PIa 膜相对于 B-OH-PIa 具有更高的 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 及 $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$,但前者的 $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ 及 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ 比后者更低^[58]。

含邻羟基 PI 经过一定温度的热重排产生微

表 3 共聚及共混改性 PI 的单气体渗透系数(P)和理想选择性(α)

Table 3 Single gas permeability (P) and ideal selectivity (α) for the polyimides modified by copolymerization and blending

PI	渗透系数, P (Barrer)					理想选择性, α			
	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
共聚膜									
R-OH-PIa ^[58]	57	1	4.4	0.27	19	4.4	202	65	19
B-OH-PIa ^[58]	53	0.7	4.6	0.34	18	6.4	154	53	26
R-OH-PIb ^[58]	51	0.6	3.9	0.23	15	6.3	220	65	25
B-OH-PIb ^[58]	60	0.8	4.9	0.27	19	6.1	222	70	24
CoPI-TB-1 ^[47]	249	7	34	7	158	4.8	36	23	23
CoPI-TB-2 ^[47]	403	10.2	53	10.1	209	5.2	40	21	20
CoPI-TB-3 ^[47]	371	9.5	47	8.9	196	4.9	42	22	21
CoPI-TB-4 ^[47]	667	19.9	96	17.9	241	4.8	37	14	12
CoPI-TB-5 ^[47]	334	10.4	48	11.4	228	4.6	29	20	22
CoPI-TB-6 ^[47]	472	16.4	73	19	330	4.5	25	17	20
Ac-CoPI-TB-1 ^[12]	1826	81	331	85	1366	4.1	22	16	17
Ac-CoPI-TB-2 ^[12]	1125	33	166	33	555	5	35	17	17
Ac-CoPI-TB-3 ^[12]	579	23	92	22	377	4	27	17	16
Ac-CoPI-TB-4 ^[12]	252	10	38	10	203	3.7	24	19	20
共混膜									
Matrimid® 5218 ^[60]	22.8	0.19	1.63	0.17	8.62	8.54	134.1	50.6	45.3
PIM-EA(H ₂)-TB ^[60]	1630	62.8	350	77.6	1380	5.57	21	17.7	21.9
Blend membranes ^[60]	328	6.83	41	9.14	198	6	35.9	21.6	29

注:渗透系数, P (Barrer), $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg})$; 理想选择性, $\alpha = P_{\text{A}}/P_{\text{B}}$ 。

孔,产生更高的 FFV 及具有适合 CO₂ 与 CH₄ 分离的自由体积尺寸分布^[3,59]。如图 5(a)所示,在含苯并噁唑或苯并咪唑基团的 PI 体系,引入热重排成分,制备含有邻羟基共聚酰亚胺(R-OH-PIa、R-OH-PIb、B-OH-PIa、B-OH-PIb),在 400 ℃的热重排温度处理下,能获得韧性的热重排膜,这些膜表现出更好的气体分离性能^[58]。将 R-OH-PIa ($P(\text{H}_2)=57$ Barrer, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)=65$)热重排 2 h 后形成的膜 R-TR-PBOIa-2h 的 $P(\text{H}_2)$ 为 191 Barrer, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 为 42,渗透系数提高到近 4 倍,而选择性仅下降 1/3。

如图 6 所示,利用 BPDA 与 DPD 合成含酰亚胺环的二胺单体,再与其他三种二胺-9,9-双(4-氨基苯基)芴(FDA)、9,9-(3-甲基-4-氨基苯基)芴(FDT)、9,9-螺二芴-2,2'-二胺(SBF)分别以 8 : 2 和 6 : 4 的物质的量之比合成含 TB 结构的系列共聚酰亚胺 CoPI-TB-1~CoPI-TB-6^[47],其单气体渗透系数和理想选择性如表 3 所示。从表 2 中可知,基于 BPDA 二酐的 PI-TB-6 膜的气体渗透系

数不高,但随着含芴基二胺的相对含量的增加,CoPI-TBs 膜的渗透系数明显增加。例如,含 40% FDA 的 CoPI-TB-2 的 $P(\text{H}_2)$ 为 403 Barrer,约是 PI-TB-6($P(\text{H}_2)=155.5$ Barrer)的 2.6 倍,比含 20%FDA 的 CoPI-TB-1($P(\text{H}_2)=249$ Barrer)高了 154 Barrer。结果表明,芴基的引入抑制了有效的链间堆砌,降低了主链的内旋转,因此改善了 PI 的气体分离性能。同时,FDT 上的邻甲基和 SBF 主链上的螺旋中心能够进一步限制分子链的运动,从而增强膜的气体分离性能。当加入芴基二胺比例相同时,对于 CO₂ 渗透性的顺序为 SBF>FDT>FDA,由此可见体积更大乃至扭曲程度更高的刚性结构会导致相对更高的透气性。

在含朝格尔碱基(Tröger's Base, TB)的自具微孔聚酰亚胺主链上通过共聚引入刚性脂环章节(BTA 及 CBDA 骨架,如图 7 所示),能有效改善膜对 H₂/CO₂ 的分离性能^[12]。刚性脂环章节的引入增强了膜对 H₂ 的 Langmuir 亲和力参数(b)和极性内聚参数(δ_p),从而显著提高了共聚膜的

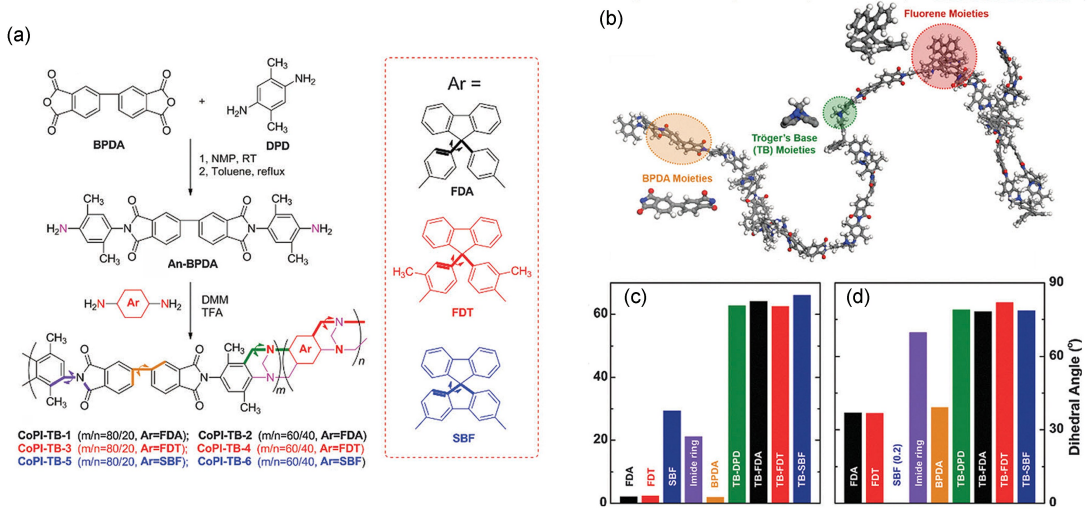


图 6 (a)TB 基共聚酰亚胺的合成;(b)FDT 基共聚酰亚胺 CoPI-TB-4 的能量最小化链构象;(c)360°范围内单键旋转的能量势垒计算值(kcal·mol⁻¹)和(d)能量最小时的二面角^[47](2016 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 6 (a) Synthesis of TB-based copolyimides; (b) Energy-minimized chain conformations of the FDT-based copolyimide CoPI-TB-4; (c) The calculated values of the energy barrier (kcal·mol⁻¹) for the changes in the highlighted bonds over the 360° range, and (d) the optimal dihedral angles (degrees) from their resulting optimized geometries (Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry)

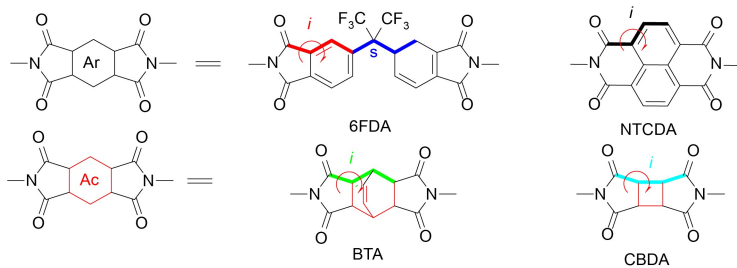
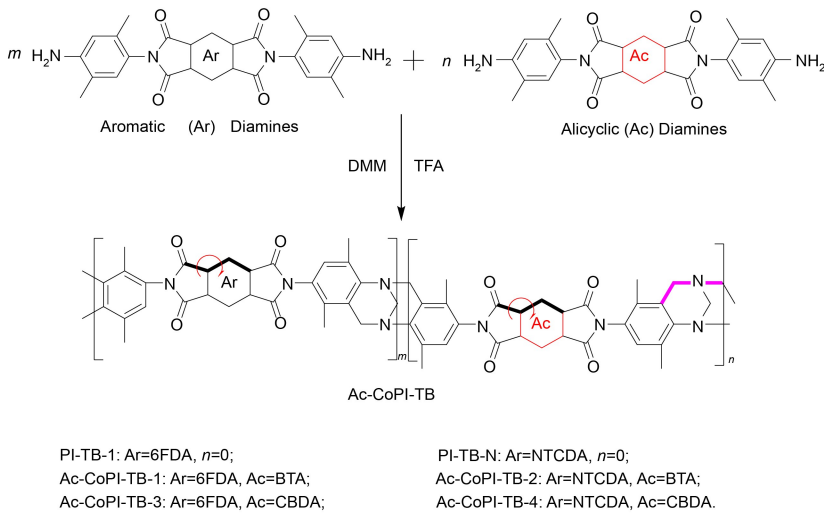


图 7 TB 基含脂环共聚酰亚胺 (Ac-CoPI-TB-*x*: Ac-CoPI-TB-1, Ac-CoPI-TB-2, Ac-CoPI-TB-3, Ac-CoPI-TB-4) 的合成^[12](2020 Elsevier B. V. 版权许可)

Figure 7 Synthesis of TB-based alicyclic and aromatic copolyimides (Ac-CoPI-TB-*x*: Ac-CoPI-TB-1, Ac-CoPI-TB-2, Ac-CoPI-TB-3, Ac-CoPI-TB-4)(Reprinted with permission from Ref. [12]; Copyright 2020 Elsevier B. V.)

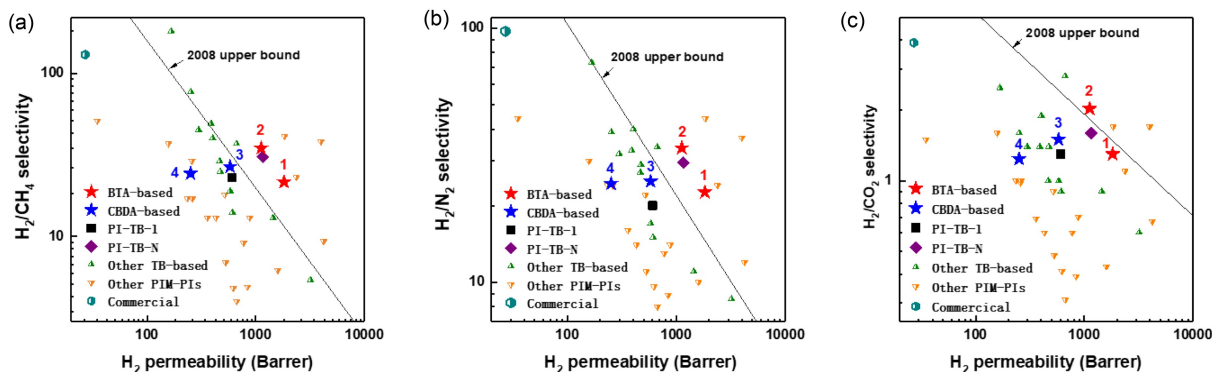


图 8 TB 基含脂环共 PI(Ac-CoPI-TB- x : Ac-CoPI-TB-1, Ac-CoPI-TB-2, Ac-CoPI-TB-3, Ac-CCoPI-TB-4) 的 (a) H_2/CH_4 , (b) H_2/N_2 和 (c) H_2/CO_2 分离性能。实线表示 2008 年罗宾逊上限。(2020 Elsevier B. V. 版权许可)

Figure 8 (a) H_2/CH_4 , (b) H_2/N_2 , and (c) H_2/CO_2 separation performance for Ac-CoPI-TB- x . Solid lines indicate the 2008 Robeson upper bound. (Reprinted with permission from Ref. [12]; Copyright 2020 Elsevier B. V.)

溶解度选择性,如 Ac-CoPI-TB-1 及 Ac-CoPI-TB-2 膜的 $S(H_2/CO_2)$ 分别达到 0.07 及 0.17。另外,脂环链节的引入还有利于形成更均匀的自由体积尺寸分布。如图 8 所示,制备的 Ac-CoPI-TB-2 膜的 H_2/CH_4 、 H_2/N_2 、 H_2/CO_2 分离性能超过 2008 年罗宾逊上限。也进一步研究了膜的物理老化性能与高温下混合气体的分离性能,如图 9 所示,加入脂环结构的共聚酰亚胺 Ac-CoPI-TB-2 膜相较于均聚酰亚胺 PI-TB-N 膜的高温混合气体分离性能明显改善,当温度从 35 °C 到 200 °C 时,Ac-CoPI-TB-2 的 $\alpha(H_2/CO_2)$ 从 0.59 提高到 3.70,提高 5.27 倍,而 PI-TB-N 的 H_2/CO_2 选择性从 0.76 提高到 3.45,仅提高 3.54 倍,表明 Ac-CoPI-TB-2 膜相对于 PI-TB-N 在高温环境下的氢气分离性能更佳^[12],这可能是由于 Ac-CoPI-TB-2 膜对 H_2 和 CO_2 的活化能差异高于 PI-TB-N 膜。

3.2 共混/复合

金属有机框架材料(MOFs)、金属有机多面体材料(MOPs)及共价有机骨架材料(COFs)等材料具有大的比表面积和可调节的孔径。将 PI 基体与这些多孔材料进行共混或复合改性^[60],能结合 PI 材料与多孔材料的性能优点,从而显著改善膜分离性能。例如,Esposito 等^[61]以 Matrimid® 5218® 与具有高透气性的 PIM-EA(H_2)-TB 制备共混膜,如表 3 所示,共混膜的 $P(CO_2)$ 比 Matrimid® 5218 提高了约 22 倍。Hosseini 等^[62]将聚苯并咪唑(PBI)与 Matrimid® 5218 制备共混膜,PBI 的—N—H 基团和 PI 的 C=O 基团之间形成了氢键作用,改善了相容性。随着 PBI 含量的

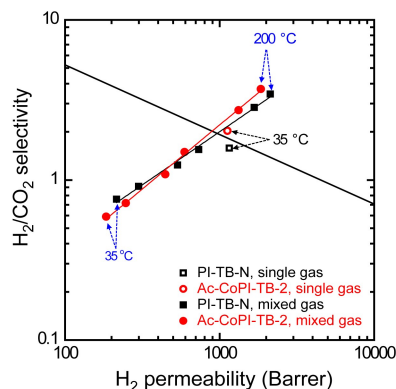


图 9 Ac-CoPI-TB-2 和 PI-TB-N 的高温混合气体性能^[12] (2020 Elsevier B. V. 版权许可)

Figure 9 High temperature mixed gas performances of Ac-CoPI-TB-2 and PI-TB-N (Reprinted with permission from Ref. [12]; Copyright 2020 Elsevier B. V.)

增加,透气性普遍下降,气体对的选择性得到了提高,如 $\alpha(H_2/CO_2)$ 和 $\alpha(H_2/N_2)$ 分别提高了约 1.5 倍,达到约 9.43 和 260.47。Du 等^[69]通过将 ZnO@ZnBDC 纳米复合材料加入 PI 基质中,制备了一系列混合基质膜(MMMs),以增强 CO_2 捕获能力。微孔 MOFs 能够提供 CO_2 的运输通道,且 ZnO 对 CO_2 具有较强的亲和力,从而提高了 CO_2/CH_4 的分离选择性。0.75 wt% ZnO@ZnBDC 掺杂的混合基质膜(MMM)的 $P(CO_2)$ 为 11.5 Barrer, $\alpha(CO_2/CH_4)$ 为 39.5,与纯 PI 膜相比,分别提高了 67% 和 33%。Jheng 等^[63]以 UiO-66 和 6FDA-2,2-TFDB 及 6FDA-SDA 制备具有共连续结构的 MMMs,在相同填料负载下,具有共连续结构的混合基质膜的透气性明显高于其他混合基质膜,当

UiO-66 含量达到 35 wt% 时,在保持 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ 及 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 几乎不变的情况下,混合基质膜的 $P(\text{CO}_2)$ 从 16.5 Barrer 显著提高至 104.7 Barrer,提高了 635%。Yuan 等^[64] 将商业化 P84 与 PI 基的 COF 制备 MMMs,COF 提供了 N_2 和 O_2 运输通道,因此 COF 纳米粒子的引入有效地改善了 P84 膜的 N_2/O_2 分离性能。

3.3 交联

PI 通过交联形成网状结构(或互穿网络结构),导致单链活动受到限制,从而有效改善膜对气体的分离选择性及抗塑化性能,但交联可能造成膜的透气性降低^[65]。交联可分为物理交联和化学交联^[66]。

物理交联一般由范德华力和氢键相互作用产生。例如,—OH 基团和—COOH 基团能形成氢键,将—OH 和—COOH 官能团同时引入 PI 能制备兼具高 CO_2 透气性及高 CO_2/CH_4 选择性的 PIM-PIs^[67],它们高的 $P(\text{CO}_2)$ 归因于增强的扩散系数 $D(\text{CO}_2)$,而较高的选择性则因为其增加的扩散选择性 $[D(\text{CO}_2)/D(\text{CH}_4)]$ 。在 300 °C 交联后,Co-80/20 在保持几乎不变的 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 的情况下,其 $P(\text{CO}_2)$ 从 119 Barrer 增加到 261 Barrer。叔胺基与羧酸官能团相互作用,可形成盐或强的氢键网络(图 10),因此,将—OH 和—COOH 官能团同时引入 PI,能有效增强气体分离性能^[50]。随着共聚物中—COOH 基含量的增加,分离膜的分离选择性明显改善,其对 H_2/CH_4 、 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 等气体对的综合分离性能接近或超过 2008 年罗宾逊上限。

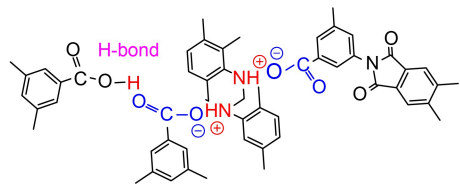


图 10 叔胺基与羧酸官能团的相互作用示意图

Figure 10 Schematic diagram of acid-base interactions between tertiary amino group and carboxylic acid functional group

化学交联一般通过交联剂与聚合物链之间的反应或聚合物链之间相互链接来实现,用于 PI 气体分离膜化学交联改性的方法主要包括:紫外辐射诱导含苯甲酮结构的交联、羧基热脱羧交联^[68~70]、气相脂肪二胺(如乙二胺、1,3-丙二胺等)

交联^[71,72]、脱溴诱导热交联^[73]等。Chung 等^[71,72] 将 PI 膜(如 6FDA-ODA、6FDA-durene)用气相二胺进行链间交联,在保持较高的 H_2 透气性的同时,交联后膜的 $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2)$ 可超过 100(35 °C)。Kita 等^[74] 利用紫外辐射诱导含苯甲酮结构 PI 的交联反应,透气性随紫外线照射时间的增加而降低,这归因于扩散系数的减小,而溶解度系数没有受到很大影响。同时,交联对 $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$ 的影响最大, $\alpha(\text{H}_2/\text{CH}_4)$ 在 30 min 紫外辐射照射后增加了 50 倍。Kratovichil 等^[68] 用 6FDA-DAM : DABA (2 : 1,摩尔比)进行热脱羧交联,研究发现:羧基热脱羧交联极大地提高了 PI 膜在高 CO_2 压力下的抗塑化性能。Song 等^[51] 选择了两种具有交联侧基的富氮二胺单体和 2,5-双(3,4-二羧基苯氧基)-4'-苯乙基苯基二酸酐(PEQDA)来合成可交联的线性 PI,通过后交联反应制备了微孔 PI(PI-CLs),其 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ 高达 72, $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 为 22。PI-CLs 具有丰富的微孔通道,根据分子筛分效应,相对于较大的动力学直径 N_2 (3.64 Å) 和 CH_4 (3.80 Å) 气体分子,较小的微孔有利于 CO_2 (3.30 Å) 分子吸附,极性三氟甲基通过偶极相互作用使 CF_3 -PI-CL 网络对 CO_2 分子的吸附优先于非极性 N_2 和 CH_4 分子。

4 结论及展望

聚酰亚胺是理想的高性能气体分离膜材料,其在大多数工业化气体分离及纯化应用方面具有潜力。面向国家重大战略需求,针对特定的气体分离应用及场景,通过 PI 单体结构设计,优化 PI 合成路线、膜制备及改性方法,可以获得高性能的 PI 气体分离膜材料。未来 PI 气体分离膜的研究重点可从以下几个方面考虑:

(1)“碳达峰、碳中和”目标下,我国工业领域对气体分离膜的应用需求持续增长,针对特定分离应用(如 CO_2 的分离与回收、天然气酸性组分脱除、灰氢的纯化、绿氢分离^[75]、粗氢纯化、烯烃分离^[76]、VOCs 脱除等)及应用场景,基于材料基因工程的高通量计算与机器学习^[77],从 PI 分子主链结构设计、侧链/侧基官能团功能性及共混、复合、交联改性等角度出发,开展新型 PI 材料结构设计、合成及批量化制备关键技术研究,探索不同气体分离性能增强机制,揭示 PI 的链结构、聚集态结构与其分离性能之间的相关性。

(2) 针对 PI 气体分离膜存在的分离效率不高、耐老化及抗塑化问题, 需要根据特定的 PI 结构及应用场景, 定制有效的改性方法及手段。对于自具微孔聚酰亚胺, 目前能诱导形成自具微孔结构的“扭曲中心”单体结构非常有限, 且微孔尺寸及其分布难以精准调控, 从而限制了其广泛应用。因此, 需要进行“刚性扭曲结构”设计, 优化改性手段来提高其气体分离性能, 改善耐老化及抗塑化性能。

参考文献:

- [1] Lai, H. W. H.; Benedetti, F. M.; Ahn, J. M.; Robinson, A. M.; Wang, Y. G.; Pinnau, I.; Smith, Z. P.; Xia, Y. Hydrocarbon ladder polymers with ultrahigh permselectivity for membrane gas separations. *Science*, **2022**, 375(6587), 1390-1392.
- [2] Sandru, M.; Sandru, E. M.; Ingram, W. F.; Deng, J.; Stenstad, P. M.; Deng, L. Y.; Spon-tak, R. J. An integrated materials approach to ul-trapermeable and ultrasensitive CO₂ polymer mem-branes. *Science*, **2022**, 376(6588), 90-94.
- [3] Park, H. B.; Jung, C. H.; Lee, Y. M.; Hill, A. J.; Pas, S. J.; Mudie, S. T.; van Wagner, E.; Freeman, B. D.; Cookson, D. J. Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions. *Science*, **2007**, 318(5848), 254-258.
- [4] Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Croad, M.; Ro-gan, Y.; Jansen, J. C.; Bernardo, P.; Bazzarelli, F.; McKeown, N. B. An efficient polymer molec-ular sieve for membrane gas separations. *Science*, **2013**, 339(6117), 303-307.
- [5] 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 聚酰亚胺气体分离膜材-料的结构与性能. *高分子通报*, **1998**, (3), 1-8.
- [6] Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Lee, Y. M. Poly-imides containing aliphatic/alicyclic segments in the main chains. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 92, 35-88.
- [7] Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Do, Y. S.; Jo, H. J.; Cui, Z. L.; Lee, J.; Lee, Y. M.; Guiv-er, M. D. Intrinsically microporous soluble poly-imides incorporating Tröger's base for membrane gas separation. *Macromolecules*, **2014**, 47(10), 3254-3262.
- [8] Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Do, Y. S.; Jo, H. J.; Lee, M. J.; Wang, G.; Guiver, M. D.; Lee, Y. M. Effect of isomerism on molecular packing and gas transport properties of poly-(benzoxazole-co-imide)s. *Macromolecules*, **2014**, 47(22), 7947-7957.
- [9] Zhang, C. L.; Cao, B.; Li, P. Thermal oxidative crosslinking of phenolphthalein-based cardo polyim-ides with enhanced gas permeability and selectivity. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 546, 90-99.
- [10] Jiang, X. W.; Xiao, X.; Dong, J.; Xu, X. C.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. Effects of non-TR-able codiamines and rearrangement conditions on the chain packing and gas separation performance of thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 564, 605-616.
- [11] Zhang, C. L.; Li, P.; Cao, B. Decarboxylation crosslinking of polyimides with high CO₂/CH₄ sep- aration performance and plasticization resistance. *J. Membr. Sci.*, **2017**, 528, 206-216.
- [12] Zhang, Y.; Lee, W. H.; Seong, J. G.; Bae, J. Y.; Zhuang, Y. B.; Feng, S. C.; Wan, Y. H.; Lee, Y. M. Alicyclic segments upgrade hydrogen separation performance of intrinsically microporous polyimide membranes. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 611, 118363.
- [13] Huang, L.; Xing, Z. M.; Zhuang, X. Y.; Wei, J.; Ma, Y. L.; Wang, B. D.; Jiang, X.; He, X. Z.; Deng, L. Y.; Dai, Z. D. Polymeric mem-branes and their derivatives for H₂/CH₄ separa- tion; state of the art. *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 297, 121504.
- [14] Chen, H. Q.; Dai, F. N.; Wang, M. X.; Ke, Z.; Yan, K. G.; Li, D. W.; Chen, C. H.; Qian, G. T.; Yu, Y. H. Synthesis, characteriza- tion and properties of polyimides with spirobis- benzoxazole scaffold structure. *Polymer*, **2022**, 254, 125091.
- [15] Li, K. H.; Li, Q. X.; Cai, Z. X.; Weng, Y. T.; Ye, C.; Ji, W. H.; Li, J. X.; Cheng, B. W.; Ma, X. H. Microporosity effect of intrinsic microporous polyimide membranes on their helium enrichment performance after direct fluorination. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 660, 120868.
- [16] Xu, X. C.; Dong, J.; Li, X. T.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. Synthesis of polyimides containing Tröger's base and triphenylmethane moieties with a

- tunable fractional free volume for CO₂ separation. *Polym. Chem.*, **2022**, 13(39), 5545-5556.
- [17] Tiwari, R. R.; Smith, Z. P.; Lin, H. Q.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. Gas permeation in thin films of "high free-volume" glassy perfluoropolymers; Part II. CO₂ plasticization and sorption. *Polymer*, **2015**, 61, 1-14.
- [18] Wang, Z. G.; Wang, D.; Zhang, F.; Jin, J. Tröger's base-based microporous polyimide membranes for high-performance gas separation. *ACS Macro Lett.*, **2014**, 3(7), 597-601.
- [19] Hirayama, Y.; Yoshinaga, T.; Kusuki, Y.; Ni-nomiya, K.; Sakakibara, T.; Tamari, T. Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides II. *J. Membr. Sci.*, **1996**, 111(2), 183-192.
- [20] Islam, M. N.; Zhou, W. L.; Honda, T.; Tanaka, K.; Kita, H.; Okamoto, K. I. Preparation and gas separation performance of flexible pyrolytic membranes by low-temperature pyrolysis of sulfonated polyimides. *J. Membr. Sci.*, **2005**, 261(1-2), 17-26.
- [21] Ojeda, J. R.; Mobley, J.; Martin, D. C. Physical and chemical evolution of PMDA-ODA during thermal imidization. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1995**, 33(4), 559-569.
- [22] Tyan, H. L.; Wu, C. Y.; Wei, K. H. Effect of montmorillonite on thermal and moisture absorption properties of polyimide of different chemical structures. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 81(7), 1742-1747.
- [23] Okamoto, K. I.; Tanaka, K.; Kita, H.; Ishida, M.; Kakimoto, M.; Imai, Y. Gas permeability and permselectivity of polyimides prepared from 4, 4'-diaminotriphenylamine. *Polym. J.*, **1992**, 24(5), 451-457.
- [24] Zhang, C. L.; Li, P. Preparation and gas separation properties of spirobichroman-based polyimides. *Macromol. Chem. Phys.*, **2018**, 219(16), 1800157.
- [25] Li, Y. S.; Wang, X. Q.; Ding, M. X.; Xu, J. P. Effects of molecular structure on the permeability and permselectivity of aromatic polyimides. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 61(5), 741-748.
- [26] Farr, I. V.; Kratzner, D.; Glass, T. E.; Dunson, D.; Ji, Q.; McGrath, J. E. The synthesis and characterization of polyimide homopolymers based on 5(6)-amino-1-(4-aminophenyl)-1,3,3-trimethylindane. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2000**, 38(15), 2840-2854.
- [27] Belov, N.; Chatterjee, R.; Nikiforov, R.; Ryzhikh, V.; Bisoi, S.; Kumar, A. G.; Banerjee, S.; Yampolskii, Y. New poly(ether imide)s with pendant di-*tert*-butyl groups: synthesis, characterization and gas transport properties. *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, 217, 183-194.
- [28] Coleman, M. R.; Koros, W. J. Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications. *J. Membr. Sci.*, **1990**, 50(3), 285-297.
- [29] Zhang, D. J.; Seong, J. G.; Lee, W. H.; Ando, S.; Wan, Y. H.; Lee, Y. M.; Zhuang, Y. B. Effects of sulfonate incorporation and structural isomerism on physical and gas transport properties of soluble sulfonated polyimides. *Polymer*, **2020**, 191, 122263.
- [30] Tanaka, K.; Okano, M.; Toshino, H.; Kita, H.; Okamoto, K. I. Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1992**, 30(8), 907-914.
- [31] Li, Y. S.; Ding, M. X.; Xu, J. P. Gas separation properties of aromatic polyetherimides from 1, 4-bis(3, 4-dicarboxyphenoxy) benzene dianhydride and 3, 5-diaminobenzoic acid or its esters. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 63(1), 1-7.
- [32] Alaslai, N.; Ghanem, B.; Alghunaimi, F.; Litwiller, E.; Pinnau, I. Pure- and mixed-gas permeation properties of highly selective and plasticization resistant hydroxyl-diamine-based 6FDA polyimides for CO₂/CH₄ separation. *J. Membr. Sci.*, **2016**, 505, 100-107.
- [33] Staudt-Bickel, C.; Koros, W. J. Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking. *J. Membr. Sci.*, **1999**, 155(1), 145-154.
- [34] Hachisuka, H.; Tsujita, Y.; Takizawa, A.; Kinoshita, T. Gas transport properties of annealed polyimide films. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1991**, 29(1), 11-16.
- [35] Budd, P. M.; Ghanem, B. S.; Makhseed, S.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs):

- robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chem. Commun.*, **2004**, (2), 230-231.
- [36] Ghanem, B. S.; McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Selbie, J. D.; Fritsch, D. High-performance membranes from polyimides with intrinsic microporosity. *Adv. Mater.*, **2008**, 20(14), 2766-2771.
- [37] Rogan, Y.; Malpass-Evans, R.; Carta, M.; Lee, M.; Jansen, J. C.; Bernardo, P.; Clarizia, G.; Tocci, E.; Friess, K.; Lan , M.; McKeown, N. B. A highly permeable polyimide with enhanced selectivity for membrane gas separations. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(14), 4874-4877.
- [38] Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Croad, M.; Rogan, Y.; Lee, M.; Rose, I.; McKeown, N. B. The synthesis of microporous polymers using Tröger's base formation. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(18), 5267-5272.
- [39] Ghanem, B.; Alaslai, N.; Miao, X. H.; Pinnau, I. Novel 6FDA-based polyimides derived from sterically hindered Tröger's base diamines: synthesis and gas permeation properties. *Polymer*, **2016**, 96, 13-19.
- [40] Ma, X. H.; Salinas, O.; Litwiller, E.; Pinnau, I. Novel spirobifluorene- and dibromospirobifluorene-based polyimides of intrinsic microporosity for gas separation applications. *Macromolecules*, **2013**, 46(24), 9618-9624.
- [41] Ghanem, B. S.; McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Al-Harbi, N. M.; Fritsch, D.; Heinrich, K.; Starannikova, L.; Tokarev, A.; Yampolskii, Y. Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a novel group of polymers with intrinsic microporosity: PIM-polyimides. *Macromolecules*, **2009**, 42(20), 7881-7888.
- [42] Zhang, Q. Y.; Chen, G.; Zhang, S. B. Synthesis and properties of novel soluble polyimides having a spirobisindane-linked dianhydride unit. *Polymer*, **2007**, 48(8), 2250-2256.
- [43] Ritter, N.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Weber, J. Intrinsically microporous poly(imide)s: structure-porosity relationship studied by gas sorption and X-ray scattering. *Macromolecules*, **2011**, 44(7), 2025-2033.
- [44] Li, G. Y.; Wang, Z. G. Microporous polyimides with uniform pores for adsorption and separation of CO₂ gas and organic vapors. *Macromolecules*, **2013**, 46(8), 3058-3066.
- [45] Guiver, M. D.; Lee, Y. M. Materials science. Polymer rigidity improves microporous membranes. *Science*, **2013**, 339(6117), 284-285.
- [46] Seong, J. G.; Zhuang, Y. B.; Kim, S.; Do, Y. S.; Lee, W. H.; Guiver, M. D.; Lee, Y. M. Effect of methanol treatment on gas sorption and transport behavior of intrinsically microporous polyimide membranes incorporating Tröger's base. *J. Membr. Sci.*, **2015**, 480, 104-114.
- [47] Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Do, Y. S.; Lee, W. H.; Lee, M. J.; Cui, Z. L.; Lozano, A. E.; Guiver, M. D.; Lee, Y. M. Soluble, microporous, Tröger's base copolyimides with tunable membrane performance for gas separation. *Chem. Commun.*, **2016**, 52(19), 3817-3820.
- [48] Zhang, Y.; Lee, W. H.; Seong, J. G.; Dai, J. M.; Feng, S. C.; Wan, Y. H.; Lee, Y. M.; Zhuang, Y. B. Effect of structural isomerism on physical and gas transport properties of Tröger's base-based polyimides. *Polymer*, **2022**, 239, 124412.
- [49] Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Do, Y. S.; Lee, W. H.; Lee, M. J.; Guiver, M. D.; Lee, Y. M. High-strength, soluble polyimide membranes incorporating Tröger's base for gas separation. *J. Membr. Sci.*, **2016**, 504, 55-65.
- [50] Wang, Z. G.; Isfahani, A. P.; Wakimoto, K.; Shrestha, B. B.; Yamaguchi, D.; Ghalei, B.; Sivaniah, E. Tuning the gas selectivity of Tröger's base polyimide membranes by using carboxylic acid and tertiary base interactions. *ChemSusChem*, **2018**, 11(16), 2744-2751.
- [51] Song, N. N.; Ma, T. N.; Wang, T. J.; Li, Z. H.; Yao, H. Y.; Guan, S. W. Microporous polyimides with high surface area and CO₂ selectivity fabricated from cross-linkable linear polyimides. *J. Colloid Interface Sci.*, **2020**, 573, 328-335.
- [52] Meckler, S. M.; Bachman, J. E.; Robertson, B. P.; Zhu, C. H.; Long, J. R.; Helms, B. A. Thermally rearranged polymer membranes containing Tröger's base units have exceptional performance for air separations. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(18), 4912-4916.
- [53] Han, T. L.; Cai, Z. L.; Wang, C.; Zheng, P. J.; Wu, Q.; Liu, L.; Liu, X. Y.; Weidman, J.; Luo, S. J. Ionic microporous polymer membranes for advanced gas separations. *Ind. Eng. Chem.*

- Res.*, **2023**, 62(4), 1764-1775.
- [54] Zhuang, Y. B.; Ando, S. Evaluation of free volume and anisotropic chain orientation of Tröger's base (TB)-based microporous polyimide/copolyimide membranes. *Polymer*, **2017**, 123, 39-48.
- [55] Zhuang, Y. B.; Liu, X. Y.; Gu, Y. Molecular packing and properties of poly(benzoxazole-benzimidazole-imide) copolymers. *Polym. Chem.*, **2012**, 3(6), 1517-1525.
- [56] Zhuang, Y. B.; Gu, Y. Novel poly(benzoxazole-etherimide) copolymer for two-layer flexible copper-clad laminate. *J. Macromol. Sci. B*, **2012**, 51(11), 2157-2170.
- [57] Zhuang, Y. B.; Gu, Y. Poly(benzoxazole-amide-imide) copolymers for interlevel dielectrics; inter-chain hydrogen bonding, molecular arrangement and properties. *J. Polym. Res.*, **2013**, 20(6), 168.
- [58] Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Lee, W. H.; Do, Y. S.; Lee, M. J.; Wang, G.; Guiver, M. D.; Lee, Y. M. Mechanically tough, thermally rearranged (TR) random/block poly(benzoxazole-co-imide) gas separation membranes. *Macromolecules*, **2015**, 48(15), 5286-5299.
- [59] Park, H. B.; Kamcev, J.; Robeson, L. M.; Elimelech, M.; Freeman, B. D. Maximizing the right stuff; the trade-off between membrane permeability and selectivity. *Science*, **2017**, 356(6343), eaab0530.
- [60] Wang, Z. G.; Wang, D.; Zhang, S. X.; Hu, L.; Jin, J. Interfacial design of mixed matrix membranes for improved gas separation performance. *Adv. Mater.*, **2016**, 28(17), 3399-3405.
- [61] Esposito, E.; Mazzei, I.; Monteleone, M.; Fuoco, A.; Carta, M.; McKeown, N. B.; Malpass-Evans, R.; Jansen, J. C. Highly permeable matrimid®/PIM-EA(H₂)-TB blend membrane for gas separation. *Polymers*, **2019**, 11(1), 46.
- [62] Hosseini, S. S.; Teoh, M. M.; Chung, T. S. Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks. *Polymer*, **2008**, 49(6), 1594-1603.
- [63] Jheng, L. C.; Park, J.; Yoon, H. W.; Chang, F. C. Mixed matrix membranes comprising 6FDA-based polyimide blends and UiO-66 with co-continuous structures for gas separations. *Sep. Purif. Technol.*, **2023**, 310, 123126.
- [64] Yuan, X. X.; Wang, Y. L.; Deng, G. X.; Zong, X. P.; Zhang, C. X.; Xue, S. Mixed matrix membrane comprising polyimide with crystalline porous imide-linked covalent organic framework for N₂/O₂ separation. *Polym. Adv. Technol.*, **2019**, 30(2), 417-424.
- [65] Low, B. T.; Chung, T. S.; Chen, H. M.; Jean, Y. C.; Pramoda, K. P. Tuning the free volume cavities of polyimide membranes via the construction of pseudo-interpenetrating networks for enhanced gas separation performance. *Macromolecules*, **2009**, 42(18), 7042-7054.
- [66] 薛腾遥, 冯世超, 汪称意, 庄永兵. 聚合物分离膜交联改性研究进展. *膜科学与技术*, **2021**, 41(6), 182-191.
- [67] Ma, X. H.; Mukaddam, M.; Pinnau, I. Bifunctionalized intrinsically microporous polyimides with simultaneously enhanced gas permeability and selectivity. *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, 37(11), 900-904.
- [68] Kratochvil, A. M.; Koros, W. J. Decarboxylation-induced cross-linking of a polyimide for enhanced CO₂ plasticization resistance. *Macromolecules*, **2008**, 41(21), 7920-7927.
- [69] Du, N. Y.; Dal-Cin, M. M.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D. Decarboxylation-induced cross-linking of polymers of intrinsic microporosity (PIMs) for membrane gas separation. *Macromolecules*, **2012**, 45(12), 5134-5139.
- [70] Dose, M. E.; Chwatko, M.; Hubacek, I.; Lynd, N. A.; Paul, D. R.; Freeman, B. D. Thermally cross-linked diaminophenylindane (DAPI) containing polyimides for membrane based gas separations. *Polymer*, **2019**, 161, 16-26.
- [71] Low, B. T.; Xiao, Y. C.; Chung, T. S.; Liu, Y. Simultaneous occurrence of chemical grafting, cross-linking, and etching on the surface of polyimide membranes and their impact on H₂/CO₂ separation. *Macromolecules*, **2008**, 41(4), 1297-1309.
- [72] Shao, L.; Lau, C. H.; Chung, T. S. A novel strategy for surface modification of polyimide membranes by vapor-phase ethylenediamine (EDA) for hydrogen purification. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2009**, 34(20), 8716-8722.
- [73] An, H.; Lee, A. S.; Kammakakam, I.; Hwang, S. S.; Kim, J. H.; Lee, J. H.; Lee, J. S. Bromination/debromination-induced thermal crosslink-

- ing of 6FDA-Durene for aggressive gas separations. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 545, 358-366.
- [74] Kita, H. ; Inada, T. ; Tanaka, K. ; Okamoto, K. I. Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone-containing polyimide. *J. Membr. Sci.*, **1994**, 87(1-2), 139-147.
- [75] Nishiyama, H. ; Yamada, T. ; Nakabayashi, M. ; Maehara, Y. ; Yamaguchi, M. ; Kuromiya, Y. ; Nagatsuma, Y. ; Tokudome, H. ; Akiyama, S. ; Watanabe, T. ; Narushima, R. ; Okunaka, S. ; Shibata, N. ; Takata, T. ; Hisatomi, T. ; Domen, K. Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100-m² scale. *Nature*, **2021**, 598(7880), 304-307.
- [76] Kwon, O. ; Kim, M. ; Choi, E. ; Bae, J. H. ; Yoo, S. ; Won, J. C. ; Kim, Y. H. ; Shin, J. H. ; Lee, J. S. ; Kim, D. W. High-aspect ratio zeolitic imidazolate framework (ZIF) nanoplates for hydrocarbon separation membranes. *Sci. Adv.*, **2022**, 8(1), eabl6841.
- [77] Yang, J. ; Tao, L. ; He, J. L. ; McCutcheon, J. R. ; Li, Y. Machine learning enables interpretable discovery of innovative polymers for gas separation membranes. *Sci. Adv.*, **2022**, 8(29), eabn9545.