

• 研究论文 •

基于异氰酸酯的可溶性聚酰亚胺的合成及其气体分离性能

史恩, 董杰, 赵昕, 张清华*

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要: 针对传统聚酰亚胺 (PI) 分离膜对气体渗透系数低的问题, 本文利用 3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐 (BTDA)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和四甲基苯二甲基二异氰酸酯 (TMDXI) 成功制备了新型可溶性 PI 分离膜。研究结果表明含四甲基侧基的 TMDXI 单体对 PI 分离膜的分子堆积结构、自由体积及分离膜的溶解性、力学性能及耐热稳定性等特性有显著的影响。随着 TMDXI 含量的增加, PI 分离膜由脆性断裂转变为韧性断裂; 同时, PI 膜对不同气体分子的渗透性能均显著提高, 当 TMDXI 添加量为 30 mol% 时, 分离膜对 CO₂ 的渗透系数提高了 144%。

关键词: 聚酰亚胺膜; 可溶性; 自由体积; 气体分离

Synthesis and Gas Separation Properties of Isocyanate-based Soluble Polyimide Membranes

SHI En, DONG Jie, ZHAO Xin, ZHANG Qing-hua*

(State Key Laboratory of Fiber Material Modification, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Series of soluble polyimides (PI) gas separation membranes were successfully synthesized by using 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA), tolylene-2,4-diisocyanate (TDI), diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) and 1,3-bis(2-isocyanato-2-propenyl)benzene (TMDXI). It is shown that the incorporation of TMDXI has a great effect on the solubility, fractional free volume (FFV), tensile strength, and thermal resistance of resultant PI membranes. The fracture behavior of PI membranes transforms from brittle fracture to ductile fracture, and the permeabilities of PI membranes increases for various gases attributed to introduced TMDXI moiety, and especially, the permeability for CO₂ of the PI membrane containing 30 mol% TMDXI increases 144% in relative to the sample without TMDXI.

Keywords: Polyimide membrane; Solubility; Fractional free volume; Gas separation

2020 年, 全球总 CO₂ 排放量已达到 32 亿吨, 从而导致了全球变暖、气候极端化、海平面上升等诸多问题^[1]。因此, 对于 CO₂ 温室气体的吸附与分离也引起了各国的重视。我国在 2021 年提出了 2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和的目标。发展新型且高效的 CO₂ 分离技术, 如富集烟道气中的 CO₂ (CO₂/N₂)^[2,3]、从天然气中分离 CO₂ (CO₂/CH₄)^[4,5] 等, 对于缓解温室效应、提高

能源利用率息息相关, 也是实现碳达峰碳中和目标的重要途径之一。

近年来, 膜分离技术因其高效、节能、操作简单及体积小等优势从变压吸附^[6,7]、低温蒸馏^[8,9]和溶剂吸附^[10]等常规分离方法中脱颖而出。聚酰亚胺气体分离膜是一类分子链中含酰亚胺环的高性能气体分离膜, 具有良好的热稳定性、耐溶剂腐蚀性、突出的力学性能等特点。此外, 相比于常见

收稿: 2022-12-06; 修回: 2023-02-10

* 通讯联系人: 张清华, E-mail: qhzhang@dhu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.09.007

的聚碳酸酯(PC)^[11]、纤维素(cellulose)^[12]、聚二甲基硅氧烷(PDMS)^[13]等聚合物分离膜,PI具有灵活的分子结构可设计性,单体种类繁多,可以通过调整PI链的堆积密度、增大自由体积和调整分子主链的刚性来制备具有高选择性和高渗透性的PI气体分离膜材料^[14]。然而,对于多数PI分离膜而言,该类聚合物分子链刚性较大,分子链间作用强,从而呈现出难溶难熔的特点,给分离膜的加工成型带来困难。为解决上述难题,目前常通过“两步法”路线制备聚酰亚胺分离膜,即二酐和二胺单体在 N,N' -二甲基甲酰胺(DMF)、 N,N' -二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷(DMSO)或 N -甲基-吡咯烷酮(NMP)^[15]等溶剂中先合成可溶性聚酰胺酸(PAA)前驱体,再通过热亚胺化或化学亚胺化处理制备PI分离膜。但PAA前驱体在热亚胺化或化学亚胺化处理中分子链堆积结构易改变、亚胺化反应中产生的小分子水及残留溶剂的挥发易在膜内部形成微孔等缺陷,从而影响膜的分离性能。相比较而言,在高沸点溶剂中“一步法”直接合成PI可避免上述难题,该路线具有流程短、结构易调控等优势。为实现上述目标,可通过在PI分子链中引入大体积侧基(氟、三氟甲基、三苯甲烷等)^[16]、柔性醚键或硫醚^[17]、扭曲非共平面单元^[18]或采用共聚^[19]手段提高PI在溶剂中的溶解性。例如,典型的商品化聚酰亚胺-P84(德国Evonik公司)即是以3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐(BTDA)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为单体,通过“一步法”共聚反应合成的。得益于其突出的加工性能和物化特性,目前该类PI气体分离膜广泛应用于从气体混合物中分离 CH_4 、 N_2 、 H_2 等气体。Zhuang等^[20]通过引入三氟甲基及扭曲的Tröger's base基团使PI能充分溶解在DMSO、NMP、DMF等溶剂中,同时,上述功能单元有效抑制了PI大分子链的紧密堆积,赋予了PI分离膜突出的 CO_2 分离性能。Yen等^[21]通过引入三苯胺侧基,合成的PI能够溶解在NMP、DMAc和间甲酚等溶剂中,同时,制备的分离膜对 CO_2 的渗透系数为29~77 Barrer。然而,目前高温“一步法”合成PI气体分离膜对二胺/二酐单体要求较高,大多数单体仅停留在实验室合成阶段,难以实现规模化应用。

本文针对传统P84聚酰亚胺气体分离膜对 CO_2 、 CH_4 、 N_2 等气体渗透系数低等问题,在其分

子结构的基础上,进一步共聚引入了商品化的TMDXI,通过“一步法”直接合成了新型可溶性聚酰亚胺。系统研究了TMDXI的引入对PI的溶解性、力学性能、耐热稳定性及气体分离性能等特性的影响,制备了系列分离性能良好的新型PI气体分离膜。

1 实验部分

1.1 实验材料

3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐(BTDA,纯度99%)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,纯度98%)购于罗恩试剂;甲苯二异氰酸酯(TDI,纯度98%)购于萨恩化学技术有限公司;四甲基苯二甲基二异氰酸酯(TMDXI,纯度>97%)购于阿拉丁; N,N' -二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯)等其他试剂购于国药集团试剂有限公司。

1.2 聚酰亚胺PI-BMTT- z 的合成

以BTDA、MDI、TDI和TMDXI为原料,DMAc为溶剂,通过“一步法”直接合成PI,具体反应如图1所示,具体三种二异氰酸酯的摩尔比及相应聚酰亚胺的命名列表1。以含有10 mol% TMDXI的PI-BMTT-10的合成为例:氮气保护下,在100 mL三口烧瓶中加入7.77 g (0.024 mol) BTDA、33 mL DMAc和2 mL 三乙胺(催化剂),升温至70 °C,搅拌溶解后加入0.59 g (0.0024 mol) TMDXI和5.5 mL DMAc。继续搅拌反应1 h后加入1.18 g (0.0048 mol) MDI、4.12 g (0.017 mol) TDI及27.5 mL DMAc,反应过程有大量 CO_2 气体逸出。经充分搅拌反应24 h,后溶液黏度明显提升,最终得到固含量为20 wt%的PI-BMTT-10溶液。

1.3 PI-BMTT- z 分离膜的制备

通过刮膜法制备聚酰亚胺分离膜,将定量的聚酰亚胺溶液经过铜网过滤后倒在玻璃板上,使用刮刀匀速刮膜,在真空烘箱中在60 °C下保持12 h使溶剂蒸发并形成聚酰亚胺膜,进一步在250 °C下热处理2 h,充分去除残留的DMAc溶剂,控制膜厚度为~50 μm 。

1.4 测试及表征

采用Avance 400 Bruker核磁共振波谱仪(NMR)对样品进行 ^1H -NMR测试,以四甲基硅烷做内标,选用 d_6 -DMSO为溶剂;利用Nicolet iS50型傅里叶红外光谱仪(FTIR)表征样品结构,扫描

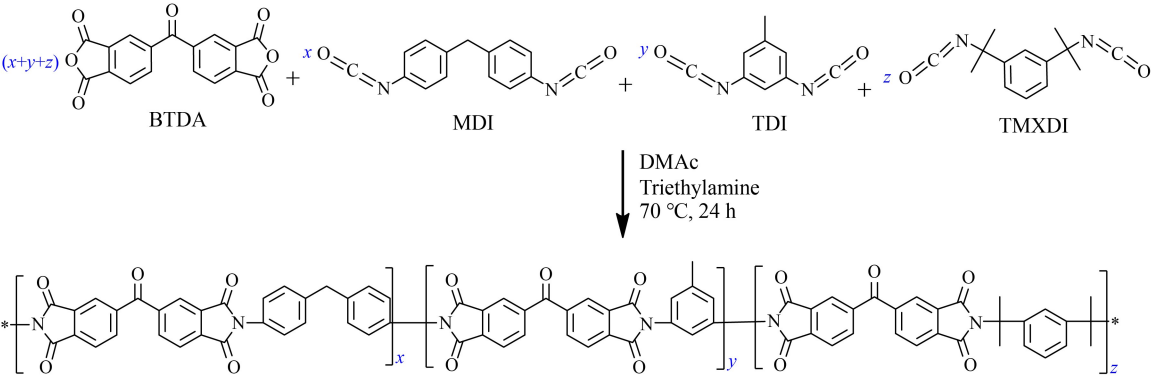


图 1 含 TMDXI 聚酰亚胺的合成路线

Figure 1 Synthetic route of polyimides containing TMDXI

表 1 合成 PI-BMTT-*z* 膜的 TMDXI 含量及其分子量和分子量分布

Table 1 Synthesized PI-BMTT- <i>z</i> membranes with different TMDXI contents and their molecular weights and PDI				
Sample	MDI : TDI : TMDXI	$M_w(10^4, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_n(10^4, \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	M_w/M_n
PI-BMTT-0	2 : 8 : 0	16.21	11.03	1.47
PI-BMTT-10	2 : 7 : 1	11.24	7.52	1.55
PI-BMTT-20	2 : 6 : 2	9.66	7.31	1.32
PI-BMTT-30	2 : 5 : 3	8.79	7.26	1.21

范围选为 4000~500 cm⁻¹,扫描次数为 32,分辨率为 4 cm⁻¹;利用 PL-220 型凝胶渗透色谱仪测试聚合物的分子量,以聚苯乙烯为内标;通过 Discovery TGA Q5000IR 热分析仪(TGA)测试样品的耐热稳定性,测试温度范围为 40~800 °C,氮气氛围,升温速率为 10 °C/min,测试前样品在 150 °C 下处理 0.5 h;采用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪表征膜的结晶结构,射线源为 Cu Kα 靶(波长λ=0.15418 nm);采用长春万科 WDW 3020 型万能材料试验机测试膜的力学性能,测试速率为 5 mm/min,样品厚度为 50 μm,宽度 0.4 cm;溶解性测试需将 PI 膜溶于有机溶剂中,配置浓度为 10 mg/mL,在室温和加热条件(80 °C)下观察溶解状况;使用 OCA40 Micro 型视频接触角测量仪在 25 °C 下测试样品静态表面接触角,测试前将样品置于 60 °C 鼓风烘箱中干燥 2 h;吸水率测试前将样品在 100 °C 处理 1 h,称重记录其质量 M_1 ,在 45 °C 去离子水中浸泡 24 h 后擦干,称重记录其质量 M_2 ,为保证结果的准确性,取五次结果平均值,吸水率计算公式为:

$$\text{吸水率} = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

(1)

薄膜密度通过阿基米德原理计算,计算公式为:

$$\rho = \left[\frac{m}{m - m_0} \right] \rho_0$$

(2)

其中, ρ 为聚酰亚胺薄膜的密度(g/cm³), m 为薄膜在空气中的质量(g); m_0 为薄膜在无水乙醇中的质量(g); ρ_0 为无水乙醇的密度(g/cm³);可通过下述方程计算不同分离膜的自由体积 FFV:

$$\text{FFV} = \frac{V - 1.3V_0}{V}$$

(3)

其中, V 是聚合物膜的比体积, V_0 是聚合物膜的范德华体积(由基团贡献法确定)。利用 Anton Paar QUADRASORB evo 型气体吸附分析仪测试分离膜的比表面积及孔径分布。

气体分离性能测试主要基于“时间滞后法”^[22]。本文采用济南兰光的 VAC-V1 气体渗透仪测试聚酰亚胺薄膜的气体分离性能。测试气体分别为 O₂、N₂、CH₄、CO₂,测试温度为 28 °C、压力为 0.1 MPa。将特定厚度的膜样品放置在仪器的上下测试腔体之间,保持密闭环境。将下腔和上腔分别抽真空至一定真空度,向上腔体充入一定压力的测试气体,通过上下腔体间的压力差,使得测试气体从高压(上腔)向低压(下腔)渗透,记录下腔内压力变化,得到压力-时间曲线,从而计算得到测试气体的渗透系数 P 和扩散滞后时间 θ ,根据公式推算出扩散系数 D 、溶解度系数 S 和分离系数 α 。

渗透系数按下式计算:

$$P = \frac{273.15}{760} \frac{Vl}{AT\Delta P} \frac{dp(t)}{dt} \tag{4}$$

扩散系数按下式计算:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \tag{5}$$

溶解度系数按下式计算:

$$S = \frac{P}{D} \tag{6}$$

理想分离系数按下式计算:

$$\alpha_{\frac{a}{b}} = \frac{P_a}{P_b} = \frac{S_a}{S_b} = \frac{D_a}{D_b} \tag{7}$$

其中, V 为测试腔总体积, cm^3 ; l 为膜厚度, cm ; A 为样品膜有效面积, cm^2 ; T 为渗透室温度, K ; ΔP 为膜两侧压力差, $\text{cm}\cdot\text{Hg}$; $dp(t)/dt$ 表示在稳态状态下, 压力随着时间的变化情况; a, b 表示两种不同的气体。测试气体的物性参数如表 2 所示^[23]。

表 2 25 °C 下气体分子的物化性质及尺寸^[23]
Table 2 Size and properties of gas molecules (25 °C)^[23]

Gas	Critical temperature (K)	Effective diameter (σ/nm)	Molar mass (g/mol)
O ₂	155	0.346	32
N ₂	126	0.364	28
CH ₄	191	0.380	16
CO ₂	304	0.330	44

2 结果与讨论

2.1 PI-BMTT- z 的结构表征

不同于常见的以二酐和二胺为原料通过“一

步法”路线合成聚酰亚胺的反应温度通常高于 180 °C, 本文中以二酐和二异氰酸酯为原料, 反应温度可降低至 70 °C, 更有利于工业化生产。TMDXI 是一种结构独特的二异氰酸酯单体, 分子中含四个甲基基团, 将该单体引入 PI 分子链有望提高分离膜的自由体积, 从而提升其气体渗透系数。利用 ¹H-NMR 及 FTIR 表征了合成的 PI-BMTT- z 膜的化学结构, 结果如图 2 所示。在图 2(a)的 ¹H-NMR 谱图中, 四种 PI 膜在 $\delta=4.1$ 处均出现 MDI 单元中亚甲基-CH₂ 的质子峰, 在 $\delta=2.2$ 和 1.9 处出现 TDI 单元中甲基-CH₃ 的质子峰, 而对于 PI-BMTT-10、PI-BMTT-20 和 PI-BMTT-30 三种样品而言, 在 $\delta=1.2$ 出现 TMDXI 单元中甲基-CH₃ 的质子峰, 而 PI-BMTT-0 样品中未出现此质子峰。同时, 四种样品的 ¹H-NMR 谱图中均未观察到中间体聚酰胺酸的质子峰, 表明本文通过一步法路线成功合成了 PI, 其聚合物结构与设计的化学结构相一致。图 2(b)的 FTIR 图中, 在 1780、1720 cm^{-1} 出现酰亚胺环 C=O 非对称及对称伸缩振动峰, 在 1370 cm^{-1} 处出现酰亚胺环 C-N-C 伸缩振动峰, 在 720 cm^{-1} 处出现亚胺环弯曲振动峰, 上述特征峰均表明成功合成了 PI。同时, 在 3000 cm^{-1} 处出现 -CH₃ 及 -CH₂ 中 C-H 的特征峰, 且随着 TMDXI 含量的提高, 该特征峰逐渐增强。

2.2 XRD 分析及自由体积(FFV)

利用 X-ray 研究了 TMDXI 的引入对共聚 PI 分子链堆积结构的影响, 测试结果如图 3(a)所示, 合成的四种 PI 分离膜均呈现无定形结构, 其中在 $2\theta=17.2^\circ\sim17.9^\circ$ 处出现的衍射峰主要是由分子

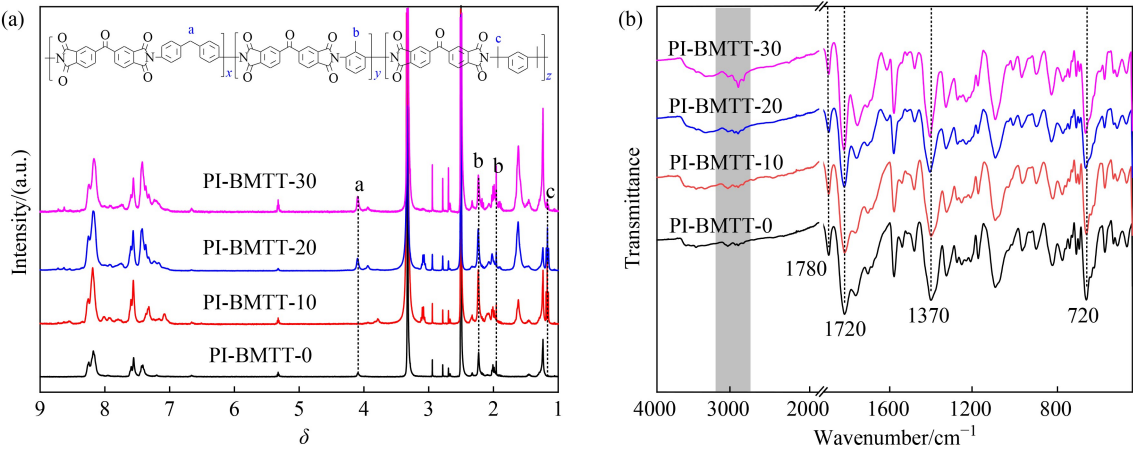


图 2 合成 PI-BMTT- z 的 ¹H-NMR (a) 和 FTIR (b) 光谱

Figure 2 ¹H-NMR (a) and FTIR (b) spectra of synthesized PI-BMTT- z

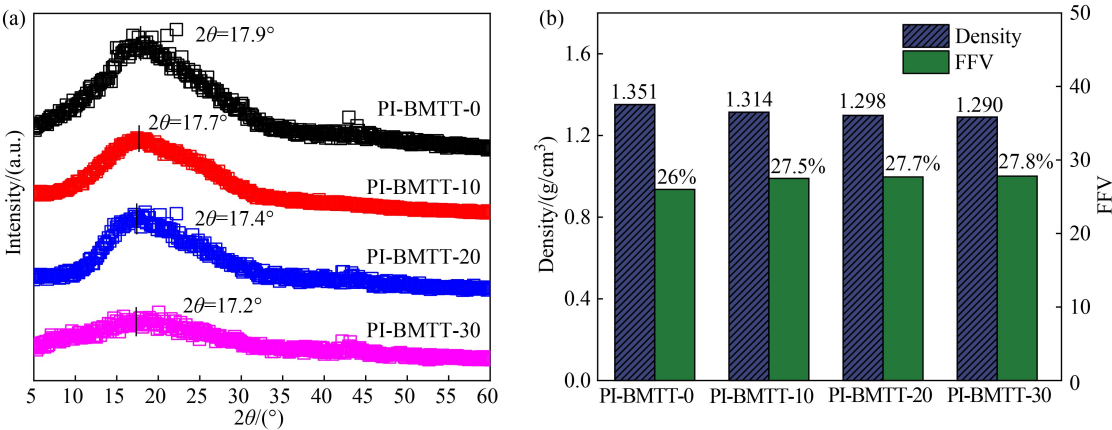


图3 不同 TMDXI 含量 PI-BMTT-*z* 膜的 XRD 谱图(a)和密度(b)

Figure 3 XRD patterns (a) and densities (b) of PI-BMTT-*z* membranes with different contents of TMDXI

链堆积导致,可通过 Bragg 方程($2d\sin\theta = n\lambda$)计算分子链间距。由衍射图可以看出,随着 TMDXI 含量提高,衍射峰位置逐渐由 $2\theta = 17.9^\circ$ 偏移至 17.2° ,可计算出 PI-BMTT-*z* 膜的晶面间距分别为 0.550、0.556、0.565 及 0.572 nm,表明随着 TMDXI 含量的提高,PI 膜内分子链间距增大,这也预示着膜内自由体积提高。图 3(b) 为测得的 PI 膜的密度数据,可以看出,随着 TMDXI 含量的增加,膜的密度由 1.351 g/cm^3 降低至 1.29 g/cm^3 ,从而可计算出不同分离膜的 FFV 由 26% 提高至 27.8%,进一步表明 TMDXI 含量的提高会增加 PI 膜的自由体积,这主要得益于 TMDXI 单元中丰富的一 CH_3 侧基能够抑制大分子链的紧密堆积。

2.3 TMDXI 的引入对 PI 分离膜性能的影响

对含有不同含量 TMDXI 的 PI 膜的溶解性进行测试,结果如表 3 所示。PI-BMTT-0 仅能部分溶解于 NMP、DMF 和 m-cresol 溶剂中,在 DMAc、THF 溶剂中不溶解。TMDXI 的引入使 PI 膜的溶解性能提高,在 DMAc、NMP、DMF、DMSO、m-cresol 等高沸点极性溶剂中表现出良

好的溶解性,这主要是四甲基侧基的引入使得分子链自由体积增大,分子链堆积密度下降,分子链间作用力减弱。溶解性的提升也极大地改善了 PI 膜的成型性,采用常规的旋涂法即可实现分离膜的制备,且避免了“两步法”路线中热亚胺化反应等复杂的工艺历程。

图 4 为制备的 PI-BMTT-*z* 膜在 N_2 氛围下的 TGA 和 DTG 曲线,不难看出,所制备的 PI 分离膜均具有突出的耐热稳定性,其起始分解温度均超过 450°C ,5 wt% 热失重温度超过 490°C ,从而可满足在高温条件下的应用。此外,由测试曲线可以看出,随着 TMDXI 含量的提高,膜的耐热稳定性逐渐增加,由图 4(b) 的 DTG 曲线可以看到当 TMDXI 的摩尔分数为 30 mol% 时,PI-BMTT-30 膜的最快热失重温度比未添加膜提高了 30°C 。虽然 TMDXI 结构中含有一 CH_3 单元,但丰富一 CH_3 单元的空间位阻效应限制了分子链的旋转,从而提升分子链的耐热稳定性。

图 5 是薄膜的力学性能测试结果,可以看出随着 TMDXI 共聚单体的引入,PI 膜的拉伸强度

表 3 不同 TMDXI 含量合成聚酰亚胺在不同溶剂中的溶解性

Table 3 Solubility of synthesized polyimide with different TMDXI contents

Sample	Solvent						
	DMAc	NMP	THF	DMF	DMSO	m-cresol	DCM
PI-BMTT-0	—	+	—	+	—	+	—
PI-BMTT-10	++	++	—	++	++	++	—
PI-BMTT-20	++	++	—	++	++	++	—
PI-BMTT-30	++	++	—	++	++	++	—

Legend: (++) soluble at room temperature, (+) partially soluble at room temperature, soluble at 80°C . (—) insoluble, determined by dissolving 10 mg film in 1 mL of solvents.

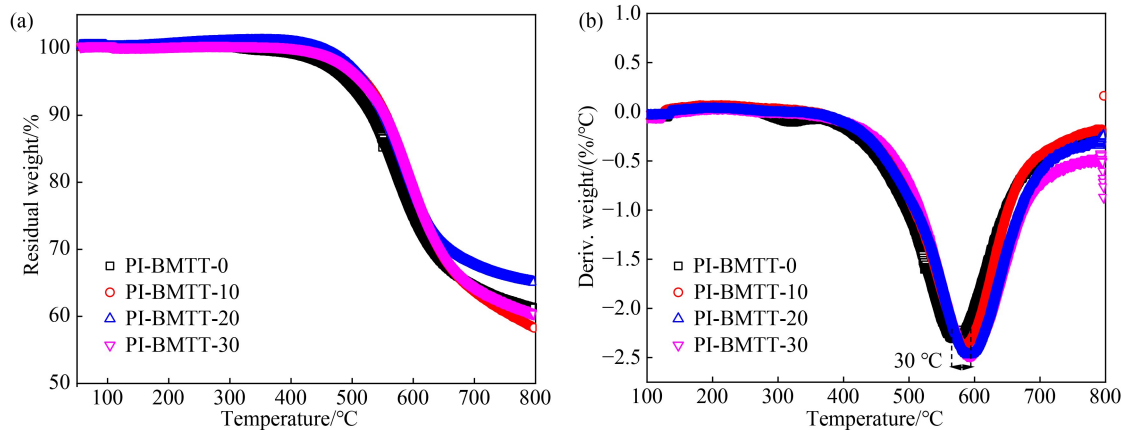


图 4 PI-BMTT- z 膜在氮气氛围下的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线

Figure 4 TGA (a) and DTG (b) curves of PI-BMTT- z membranes under N_2

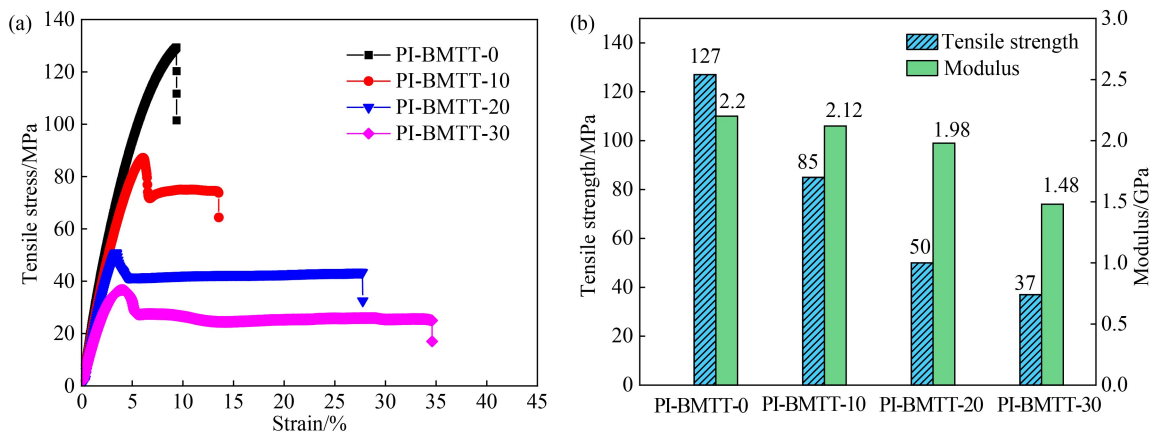


图 5 PI-BMTT- z 分离膜的应力-应变曲线(a)和力学性能(b)

Figure 5 Stress-strain curves (a) and detailed mechanical properties (b) of polyimide membranes

和模量整体呈现下降的趋势,断裂伸长率呈上升趋势。其中未添加 TMDXI 的 PI 膜拉伸强度为 127 MPa,模量为 2.2 GPa,断裂伸长率为 9.3%,由于相对刚性的芳香主链结构,PI-BMTT-0 表现出较低的断裂伸长率^[24]。然而,对比含有 TMDXI 单元的 PI 膜的应力-应变曲线可以发现,其应力-应变曲线可以分为三个阶段,第一阶段(应变 $<4\%$)应力随应变线性增加,PI 膜表现出弹性形变;在第二阶段(应变 $4\% \sim 7\%$),随着应变增加,应力降低,即含 TMDXI 的 PI 膜表现出应力屈服现象;在第三阶段,PI 膜在不增加外力或外力增加不大的情况下发生了很大的应变,直至最后断裂。可见,TMDXI 的引入使 PI 分离膜由脆性断裂转变为韧性断裂。由图 5 可知,当 TMDXI 含量为 30 mol% 时,拉伸强度(37 MPa)和模量(1.48 GPa)出现了明显的下降,但是对应 PI 膜的断裂延伸率达到了 35%,相较于 P84-BMTT-0 提升了 4.3 倍。这主要是由于引入的 TMDXI 含有四甲

基侧基,可有效抑制分子链密堆积,降低了分子链间的相互作用^[25],同时,TMDXI 结构中相对柔性的脂肪单元有利于分子链的运动,导致了 PI 膜强度和模量降低,延伸率提高。

PI 分离膜在使用过程中会与空气中的水分子接触,如果膜的亲水性过高,水分子会堵塞高分子链间的空隙,导致分离膜在长期服役中气体渗透性降低^[26]。因此,突出的疏水性能也是气体分离膜重要的指标。图 6 是制备的 PI 薄膜的水接触角和吸水率测试结果,可以发现 PI 膜的接触角均在 84° 以上,并且随着 TMDXI 含量的增加,聚酰亚胺薄膜的接触角明显增大,从 84.6° 增加到 95.3° ,同时 PI 膜的吸水率逐渐降低($1.6\% \sim 3.0\%$),这可能是由于引入了大量疏水基团甲基侧基,有利于抑制水分子的吸附,从而提升 PI 膜的疏水性能^[27]。

利用“时间滞后法”测试了制备的 PI-BMTT- z 分离膜对不同气体的分离性能,其渗透系数和理

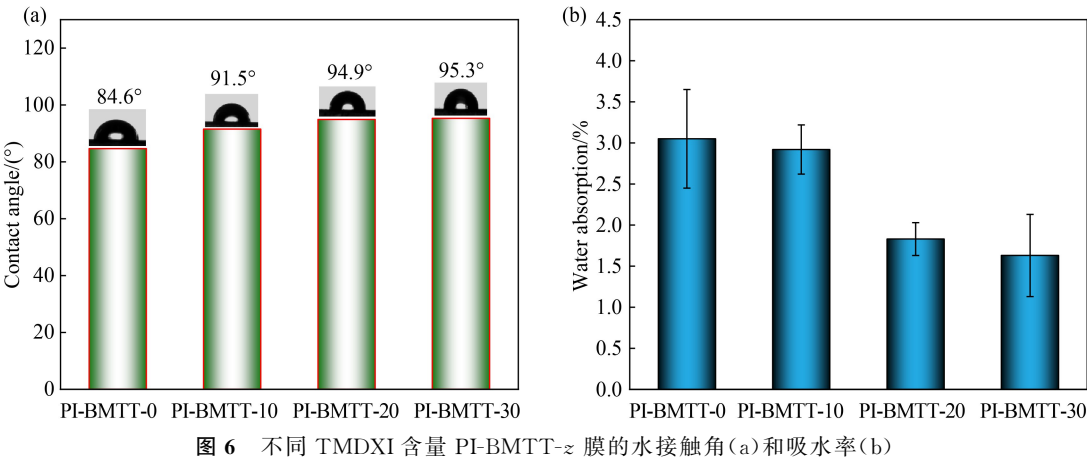


Figure 6 Water contact angle (a) and water absorption (b) of polyimide membranes with different TMDXI contents

想分离选择性如表 4 所示。对于不同的气体,其渗透系数一般满足以下规律: $P(\text{CH}_4) < P(\text{N}_2) < P(\text{O}_2) < P(\text{CO}_2)$,这一结果与气体分子的动力学半径呈现相反变化趋势,即 CH_4 (0.38 nm) < N_2 (0.362 nm) < O_2 (0.346 nm) < CO_2 (0.33 nm)。由不同气体的渗透系数和理想选择系数可以看出,随着分离膜中 TMDXI 含量的提高,不同气体的渗透系数逐渐增大。当 TMDXI 含量由 0 mol% 提高至 30 mol% 时, CO_2 的渗透系数由 2.89 Barrer 提高至 7.07 Barrer,提高了近 144%,但 CO_2/CH_4 的理想选择系数由 40.2 降低至 15.04。同时, O_2 的渗透系数由 0.98 Barrer 提高至 3.84 Barrer, O_2/N_2 的理想选择系数维持在 2.2~2.8。

表 4 PI-BMTT- z 膜对不同气体的渗透系数(P)、扩散系数(D)、溶解度系数(S)和理想选择系数

Table 4 Permeability (P), diffusion coefficient (D) and solubility coefficient (S) and ideal selectivity of polyimide membranes

Code	Variable	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	Selectivity	
						O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PI-BMTT-0	P	0.98	0.35	0.07	2.89	2.80	40.20
	D	1.09	0.54	0.09	2.45	2.01	27.22
	S	0.90	0.65	0.78	1.18	1.38	1.51
PI-BMTT-10	P	2.11	0.95	0.13	3.49	2.22	26.85
	D	3.27	2.78	0.18	4.66	1.18	25.88
	S	0.65	0.34	0.72	0.75	1.91	1.04
PI-BMTT-20	P	2.71	1.12	0.25	4.26	2.42	17.04
	D	17.4	13.4	10.5	16.3	1.30	1.55
	S	0.16	0.08	0.02	0.26	2.00	13.00
PI-BMTT-30	P	3.84	1.38	0.47	7.07	2.78	15.04
	D	44.1	22.5	18.9	58.2	1.96	3.08
	S	0.09	0.06	0.02	0.12	1.50	6.00

由上述 XRD 及 FFV 测试结果可知,TMDXI 单元的引入会导致分离膜自由体积增加,从而使气体的渗透系数提高,但同样致使膜分离选择性下降,即渗透系数与选择性之间存在典型的“trade-off”效应,这也是目前大多数聚合物气体分离膜面临的共同难题^[28]。相对而言,本文所制备的 PI 气体分离膜对 CO_2/CH_4 仍表现出较佳的分离选择性($\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 15.04 \sim 40.2$)。图 7 为制备的 PI-BMTT- z 分离膜与文献报道的分离膜对 CO_2/CH_4 气体分离性能的比较。不难看出,本文制备的 PI 分离膜对 CO_2/CH_4 具有良好的分离性能。在未来的研究中需进一步优化分子结构设计,在提升分离膜的渗透系数的同时维持膜本身优异的分离选择性。

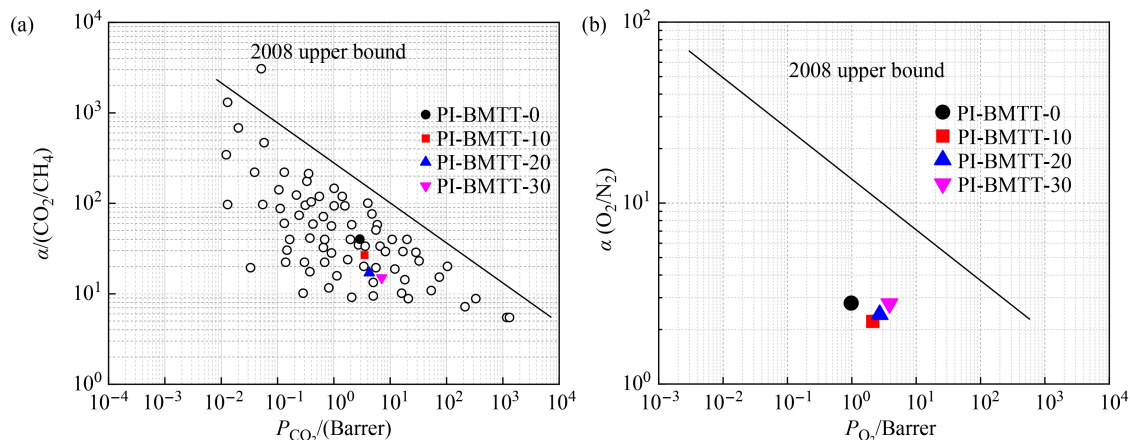


图7 2008 Robeson 上限及 PI-BMTT- z 膜对 CO_2/CH_4 (a)和 O_2/N_2 (b)的分离性能

Figure 7 2008 Robeson upper bound curve and CO_2/CH_4 (a), O_2/N_2 (b) separation performance of prepared PI-BMTT- z membranes

3 结论

本文在传统 P84 结构聚酰亚胺的基础上共聚引入 TMDXI 单体,通过“一步法”合成了系列可溶性 PI。该单体的引入使 PI 分离膜在 NMP、DMF 等溶剂中具有出色的溶解性;同时,使分离膜的断裂延伸率大幅度提升,由脆性断裂转变为韧性断裂的断裂;膜的耐热稳定性提高,当 TMDXI 添加量为 30 mol% 时,分离膜的最快热分解温度提高了近 30 $^{\circ}\text{C}$,同时,分离膜的疏水性提高。TMDXI 单元中丰富的 $-\text{CH}_3$ 侧基有效抑制了分子链的紧密堆积,使 PI 的链间距和自由体积增加,从而使分离膜对 CO_2 、 CH_4 、 O_2 等气体的渗透性提高。当 TMDXI 添加量为 30 mol% 时,分离膜对 CO_2 的渗透系数提高了 144,但由于渗透性与选择性之间存在“trade-off”效应,TMDXI 的引入使分离膜对 CO_2/CH_4 的分离选择性降低。

参考文献:

- [1] 曹一婕,戴国宝. 基于二氧化碳排放量分析碳中和对我国未来经济发展的影响. 山西能源学院学报, **2022**, 35(1), 57-59.
- [2] Merkel, T. C.; Lin, H. Q.; Wei, X. T.; Baker, R. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes. *J. Membr. Sci.*, **2010**, 359(1-2), 126-139.
- [3] Yuan, S. J.; Wang, Z.; Qiao, Z. H.; Wang, M. M.; Wang, J. X.; Wang, S. C. Improvement of CO_2/N_2 separation characteristics of polyvinylamine by modifying with ethylenediamine. *J.*

Membr. Sci., **2011**, 378(1-2), 425-437.

- [4] Behnia, N.; Pirouzfard, V. Effect of operating pressure and pyrolysis conditions on the performance of carbon membranes for CO_2/CH_4 and O_2/N_2 separation derived from polybenzimidazole/Matrimid and UIP-S precursor blends. *Polym. Bull.*, **2018**, 75(10), 4341-4358.
- [5] Chung, T. Development of asymmetric 6FDA-2, 6DAT hollow fiber membranes for CO_2/CH_4 separation Part 2. Suppression of plasticization. *J. Membr. Sci.*, **2003**, 214(1), 57-69.
- [6] Guo, Y. L.; Jusko, V.; Xiao, G. K.; Hanekom, J.; Hu, G. P.; Webley, P. A.; May, E. F.; Li, G. K. Separation of $\text{He}/\text{N}_2/\text{CH}_4$ ternary mixtures by a triple-reflux pressure swing adsorption process. *Aiche J.*, **2022**, 68(5), 17569.
- [7] Wiheeb, A. D.; Ahmad, M. A.; Murat, M. N.; Kim, J.; Othman, M. R. Predominant gas transport in microporous hydrotalcite-silica membrane. *Transp. Porous Media*, **2014**, 102(1), 59-70.
- [8] Yousef, A. M.; Eldrainy, Y. A.; El-Maghlany, W. M.; Attia, A. Biogas upgrading process via low-temperature CO_2 liquefaction and separation. *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2017**, 45, 812-824.
- [9] Rochelle, G. T. Amine scrubbing for CO_2 capture. *Science*, **2009**, 325(5948), 1652-1654.
- [10] Yousef, A. M. I.; Eldrainy, Y. A.; El-Maghlany, W. M.; Attia, A. Upgrading biogas by a low-temperature CO_2 removal technique. *Alex. Eng. J.*, **2016**, 55(2), 1143-1150.
- [11] Masuelli, M. A. Ultrafiltration of oil/water emulsions using PVDF/PC blend membranes. *Desali-*

- nation Water Treat.*, **2015**, 53(3), 569-578.
- [12] Lv, R.; Zhou, J.; Du, Q. G.; Wang, H. T.; Zhong, W. Effect of posttreatment on morphology and properties of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) microporous hollow fiber *via* thermally induced phase separation. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104(6), 4106-4112.
- [13] Widiastuti, N.; Gunawan, T.; Fansuri, H.; Salleh, W. N. W.; Ismail, A. F.; Szali, N. P84/ZCC hollow fiber mixed matrix membrane with PDMS coating to enhance air separation performance. *Membranes*, **2020**, 10(10), 267.
- [14] Ma, X. H.; Abdulhamid, M. A.; Pinnau, I. Design and synthesis of polyimides based on carbocyclic pseudo-tröger's base-derived dianhydrides for membrane gas separation applications. *Macromolecules*, **2017**, 50(15), 5850-5857.
- [15] Liu, X. Y.; Xu, W.; Ye, G. D.; Gu, Y. Novel aromatic polyimide fiber with biphenyl side-groups; dope synthesis and filament internal morphology control. *Polym. Eng. Sci.*, **2006**, 46(2), 123-128.
- [16] Liu, G. P.; Li, N. W.; Miller, S. J.; Kim, D.; Yi, S. L.; Labreche, Y.; Koros, W. J. Molecularly designed stabilized asymmetric hollow fiber membranes for aggressive natural gas separation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(44), 13754-13758.
- [17] Chen, M. Y.; Yang, R.; Li, P. Preparation of defect-free hollow fiber membranes derived from PMDA-ODA polyimide for gas separation. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2022**, 179, 154-161.
- [18] Hu, X. F.; Lee, W. H.; Zhao, J. Y.; Bae, J. Y.; Kim, J. S.; Wang, Z.; Yan, J. L.; Zhuang, Y. B.; Lee, Y. M. Tröger's base (TB)-containing polyimide membranes derived from bio-based dianhydrides for gas separations. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 610, 118255.
- [19] Huo, G. L.; Xu, S.; Wu, L.; Kang, S. Y.; Zhang, Z. G.; Fan, Y. F.; Li, N. W. Structural engineering on copolyimide membranes for improved gas separation performance. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 643, 119989.
- [20] Zhuang, Y. B.; Seong, J. G.; Do, Y. S.; Jo, H. J.; Cui, Z. L.; Lee, J.; Lee, Y. M.; Guiver, M. D. Intrinsically microporous soluble polyimides incorporating Tröger's base for membrane gas separation. *Macromolecules*, **2014**, 47(10), 3254-3262.
- [21] Yen, H. J.; Wu, J. H.; Huang, Y. H.; Wang, W. C.; Lee, K. R.; Liou, G. S. Novel thermally stable and soluble triarylamine functionalized polyimides for gas separation. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(14), 4219-4226.
- [22] Wu, H. Y.; Kruczek, B.; Thibault, J. A generalized model for the prediction of the permeability of mixed-matrix membranes using impermeable fillers of diverse geometry. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 641, 119951.
- [23] Basu, S.; Khan, A. L.; Cano-Odena, A.; Liu, C. Q.; Vankelecom, I. F. J. Membrane-based technologies for biogas separations. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(2), 750-768.
- [24] Yan, X. Y.; Dai, F. N.; Ke, Z.; Yan, K. G.; Chen, C. H.; Qian, G. T.; Li, H. Synthesis of colorless polyimides with high T_g from asymmetric twisted benzimidazole diamines. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 164, 110975.
- [25] 罗勇波, 朱春燕. 含苯环侧基三元共聚 PI 的合成及其表征. *现代塑料加工应用*, **2020**, 32(1), 24-26.
- [26] Moon, J. D.; Borjigin, H.; Liu, R.; Joseph, R. M.; Riffle, J. S.; Freeman, B. D.; Paul, D. R. Impact of humidity on gas transport in polybenzimidazole membranes. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 639, 119758.
- [27] Gu, S.; Gao, Y.; Ren, X. Y.; Yu, J. H.; Du, L. J.; Gao, G. H. The effect of methyl group on the mechanical properties of hydrophobic association hydrogel. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2018**, 56(22), 1505-1512.
- [28] Robeson, L. M. The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.*, **2008**, 320(1-2), 390-400.