抗溶胀型聚酰亚胺气体分离膜的制备及其研究进展

韩蔚瑶¹, 张彩丽^{1,2*}, 翁云宣^{1,2}

1. 北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048

2. 北京工商大学塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室, 北京 100048

*通讯作者, E-mail: zhangcaili@btbu.edu.cn

收稿日期: 2020-02-12; 接受日期: 2020-03-17; 网络版发表日期: 2020-04-09

国家自然科学基金青年基金(编号: 21905008)和北京市自然科学基金青年基金(编号: 2194071)资助项目

摘要 膜分离技术具有绿色、高效、低能耗等特点. 聚酰亚胺膜具有优异的气体分离性能及机械性能, 但在分离高压天然气及生物气时, 聚酰亚胺膜易被 CO_2 溶胀塑化, 导致膜的选择性下降. 近年来, 已经报道了多种可用于提高聚酰亚胺膜抗溶胀的技术. 本文介绍了由于 CO_2 渗透引起的聚合物膜塑化机理, 并详述了热退火、热交联、化学交联、热重排、与纳米材料共混及与聚合物共混等用于抑制聚酰亚胺膜塑化的方法, 提出了用于天然气及生物气分离的膜材料, 未来的主要研究方向是开发同时具备高气体渗透性及高抗 CO_2 塑化的聚酰亚胺膜材料.

关键词 聚酰亚胺, 气体分离膜, CO_2/CH_4 分离, 溶胀, 塑化, 交联

1 引言

根据美国能源信息署(US Energy Information Administration, EIA)的最新预测, 全球天然气使用预计从2015年的96亿立方米/日增至2040年的137亿立方米/日, 使用增长主要出现在亚洲和中东. 2015~2040年, 中国预计占全球天然气使用增长的1/4以上. 我国政府已设定目标, 把天然气占一次能源构成的份额从2015年的5.9%提高到2020年的10%, 到2030年达15%^[1]. 目前, 我国的天然气供给量始终难以满足消费需求, 长期存在缺口, 需大量引进国外气源. 而我国生物质能源丰富, 仅有机废弃物一项其年产能就折合生物气2900亿立方米, 折合天然气1780亿立方米, 其中作物秸秆占

比52.8%^[2]. 若充分结合我国西部地区阳光充足、昼夜温差大等气候条件, 大量种植秸秆等作物, 并在周边建设高效的生物气发酵-净化基地, 生产出符合天然气管网入网条件的生物甲烷能源, 可有效增强我国西气东输国内气源的自主供应能力, 减少气源引进及运输成本, 为我国能源发展开辟出一条颇具前景的路径.

生物气又称“可再生天然气”, 由厌氧发酵获得的生物气通常含55%~60%的 CH_4 、38%~40%的 CO_2 、少量水和 H_2S , 此外还包含痕量的 H_2 、 N_2 、 O_2 和挥发性物质. 生物气中存在的大量 CO_2 以及 H_2S 、水、挥发性有机物不仅会使热值降低, 还可能在储存和运输过程中腐蚀管道设备, 所以必须对生物气进行净化提纯, 以实现 CO_2 等杂质气体的高效脱除, 净化提纯后的产

引用格式: Han W, Zhang C, Weng Y. Preparation and research progress of polyimide membranes in gas separation with anti-plasticization property. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 655–668, doi: 10.1360/SSC-2020-0021

品——生物甲烷含95%~97%的 CH_4 及1%~3%的 CO_2 , 可作为天然气替代品使用^[3]. 目前商业化应用的生物气提纯方法主要有高压水洗法、化学吸收法、变压吸附法(PSA)、深冷分离法和膜分离法^[4].

膜分离法用于生物气提纯具有绿色、高效、操作弹性大、占地面积小等特点, 且能有效利用原料气的压力作为过程推动力, 进而降低操作成本(图1). 由膜分离法获得的高纯生物甲烷产品在考虑生物气原料成本和压缩进入天然气管网的功耗后, 其价格仍旧低于天然气在市场上的销售价格, 商业化前景良好^[5]. 目前使用膜技术从天然气中提纯 CH_4 已实现工业化, 生物气与天然气主要成分基本相同, CH_4 与 CO_2 的浓度也比较接近, 因此可考虑将天然气膜分离技术应用于生物气提纯. 膜材料的性质和化学结构对气体分离性能起着决定性的作用, 是膜分离技术的核心. 文献报道的可用于气体分离的聚合物膜材料多达数百种, 但只有不到10种膜材料能够用于目前的商业应用, 膜法提纯天然气目前只占市场份额的10%, 而且这种情况几十年来没有发生改变, 这主要归因于两个原因: 分离膜渗透性-选择性之间受trade-off限制及聚合物膜在分离天然气时容易发生塑化现象导致膜分离性能下降^[6]. 所以, 研制和开发高性能的天然气及生物气分离膜材料具有迫切的实际需要和客观的应用前景^[7]. 本文以聚酰亚胺材料为例, 介绍了聚合物膜在分离天然气时面临的主要问题及解决方法: 第一部分从材料的分子结构设计出发, 总结了近年来报道过的具有高气体渗透性的聚酰亚胺材料; 第二部分介绍了用于提高聚酰亚胺膜耐溶胀性能的主要方法. 由于塑化机理在之前Vanherck等^[8]和Zhang等^[9]的综述中已有过报道, 因此, 本文不再详述.

2 聚酰亚胺气体分离膜

高性能的 CO_2/CH_4 分离膜材料应具备以下3个性质: (1) 高 CO_2 渗透性以减少分离过程所需的膜面积; (2) 高 CO_2/CH_4 选择性从而提高分离组分的纯度; (3) 优异的长期服役稳定性, 即膜的抗老化、耐溶胀性能. 聚合物膜材料与无机膜和有机/无机共混膜材料相比, 具有机械性能好、成本低和易于加工的优势, 在商业化的气体分离膜市场中占据主导地位. 但聚合物膜材料用于天然气净化过程主要面临以下3个问题: (1) 膜的渗透性和选择性具有相互制约的“trade-off”关系, 难以获得同时具备高渗透性、高选择性的材料; (2) 聚合物膜材料容易被 CO_2 塑化(溶胀)导致选择性下降; (3) 处于玻璃态热力学非平衡态聚合物膜材料物理老化现象严重.

目前天然气净化市场上主要的膜材料为聚酰亚胺, 其代表为P84和Matrimid 5218. 聚酰亚胺膜既有良好的气体分离性能(P84中空纤维膜的 CO_2/CH_4 选择性高达40), 又有良好的机械性和热稳定性. 聚酰亚胺具有良好机械性能的主要原因是其分子结构中存在高度共轭芳香结构及在分子之间易形成电子转移络合物(CTCs). 由于化学结构的灵活可控性, 过去几十年中数百种具有不同化学结构的聚酰亚胺被合成, 研究人员希望通过分析其结构-性能的关系, 实现定制具有所需气体渗透性能的膜材料.

近年来, 一系列高气体渗透性能的自具微孔型聚酰亚胺膜被报道. McKeown等^[10]、Pinnau等^[11~13]、靳建等^[14]通过将螺旋茛满(spirobisindane)、螺旋茛(spirobifluorene)、三蝶烯(triptycene)、桥环蒽(ethanoanthracene)及朝格尔碱(Tröger's base)等多种刚性扭曲单

图1 气体分离膜用于天然气净化的示意图(网络版彩图)

Figure 1 The scheme of gas separation membrane used in natural gas purification process (color online).

元引入二胺或二酐结构中, 相继开发出一系列新型结构的高气体渗透性能聚酰亚胺膜材料(表1)^[10-16]. 这类自具微孔型聚酰亚胺(PIM-PIs)体现出优异的气体分离性能, 对O₂/N₂、H₂/N₂、H₂/CH₄、H₂/CO₂等体系的分离性能均突破了Robeson 2008上限^[10-13] (Robeson等根据大量聚合物膜的气体选择性和渗透性实验数据, 给出了聚合物膜气体选择性与渗透性的综合性能上限, 即Robeson上限^[17,18]. 因此, 气体分离性能是否突破Robeson上限是衡量气体分离膜性能优劣的重要依据)(图2)^[19]. 虽然这类高自由体积分数(FFV)的聚酰亚胺膜具有优异的气体渗透性和选择性, 但在分离天然气时存在耐溶胀(anti-plasticization)性能差及易老化(physical aging)的问题.

数据表明, 当进气侧CO₂压力升高时, 自具微孔型聚酰亚胺KAUST-PI-1膜的气体选择性大幅下降^[20,21]. 这是因为玻璃态聚合物分离CO₂/CH₄时, 其选择性主要由扩散选择性决定, 即CO₂分子比CH₄分子小, 在膜中扩散的速度快, 从而在膜的透过侧富集. 当进气侧CO₂的分压逐渐提高时, 溶解在聚合物链间的CO₂分子起到润滑的作用, 导致聚合物的玻璃化温度降低, 聚合物链变软. 由于高自由体积分数的聚合物通常会吸附更多的CO₂, 使聚合物链之间的距离逐渐加大, 聚合物链的柔性提高, 导致膜的分离性能下降, CO₂/CH₄选择性大幅下降^[20,21]. 如图3所示, 聚合物膜在CO₂分压大于某个临界值后发生塑化现象(此临界值称为塑化压强), 其CO₂渗透率显著提高, 同时CO₂/CH₄的选择性大

大降低, 失去了分离效果.

3 主要解决方法

有关聚酰亚胺膜在抗CO₂溶胀方面的研究已经有很多报道, 通过对其方法进行归类, 可总结出以下6种(图4): (1) 热退火; (2) 高温加热下进行脱除羧基的脱羧交联或热氧化交联; (3) 采用小分子二醇、二胺或叠氮化合物进行化学交联; (4) 酰胺键邻位含有羟基的聚酰亚胺在高温加热时发生热重排, 生成杂环的聚苯并噻唑或聚苯并噻唑结构材料; (5) 与纳米材料共混; (6) 与其他高抗溶胀性聚合物共混. 以下对每一种方法进行详细介绍.

3.1 热退火

芳香族聚酰亚胺是由含芳香环的二胺和二酐单体共聚而成, 给电子体二胺与受电子体二酐之间形成成强的分子内及分子间电子转移络合物(CTCs)^[22]. Dinan等^[23]通过核磁共振碳谱(¹³C-NMR)及Kawakami等^[24]通过荧光光谱证明了聚酰亚胺中CTCs效应的存在. 通常, CTCs效应与热退火(thermal annealing)温度相关. Kawakami课题组详细研究了热退火对6FDA基聚酰亚胺膜气体分离性能的影响. 研究发现, 在250℃下加热

图2 不同种类气体分离膜的渗透-选择性范围^[19] (网络版彩图)

Figure 2 Permeability-selectivity plot highlighting the working capacities of different types of membranes [19] (color online).

图3 聚合物膜中CO₂渗透系数及CO₂/CH₄选择性随进气侧CO₂压强的变化. 黑色实线箭头表示的是特征压力(“塑化压力”), 对应的是渗透系数的最小值(网络版彩图)

Figure 3 Experimental measurement of CO₂ permeability, solubility and diffusion coefficient as a function of pressure in a polyimide membrane. The black dashed-line arrow is indicative of the characteristic pressure (“plasticization pressure”) that corresponds to the minimum of permeability (color online).

表 1 不同结构聚酰亚胺膜对CO₂和CH₄气体的分离性能^{a)}

Table 1 CO₂ and CH₄ gas transport performance of polyimides with different structures^{a)}

聚酰亚胺名称	化学结构	气体分离性能
P84 ^[15]		$P_{\text{CO}_2}=1.2$ Barrer; $\alpha=50$
Matrimid 5218 ^[16]		$P_{\text{CO}_2}=10$ Barrer; $\alpha=(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4})=40$
PIM-PI-1 ^[10]		进气侧为纯 CO ₂ 和 CH ₄ 、压强为 1 bar 时, $P_{\text{CO}_2}=1100$ Barrer; $\alpha=(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4})=14$.
SBFDA-DMN ^[11]		进气侧为纯 CO ₂ 和 CH ₄ 、压强为 2 bar 时, $P_{\text{CO}_2}=4700$ Barrer; $\alpha=(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4})=14.4$.
EA-DMN ^[13]		进气侧为纯 CO ₂ 和 CH ₄ 、压强为 2 bar 时, $P_{\text{CO}_2}=3321$ Barrer; $\alpha=(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4})=21.6$.
TBDA1-SBI-PI ^[14]		进气侧为纯 CO ₂ 和 CH ₄ 、压强为 1 bar 时, $P_{\text{CO}_2}=895$ Barrer; $\alpha=(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4})=19.7$.
KAUST-PI-1 ^[12]		①进气侧为纯 CO ₂ 和 CH ₄ 、压强为 1 bar 时, $P_{\text{CO}_2}=2389$ Barrer; $\alpha=(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4})=23$. ②进气侧(CO ₂ :CH ₄ =1:1)、CO ₂ 分压为 15 bar 时, $P_{\text{CO}_2}=2970$ Barrer; $\alpha=(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4})=12$

a) 1Barrer= $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{stp}) / (\text{cm}^2 \text{ cmHg s})$; α 为 CO₂/CH₄ 气体的理想选择性

图 4 提高聚酰亚胺薄膜抗 CO_2 溶胀性能的主要方法(网络版彩图)

Figure 4 The main methods to improve the CO_2 anti-plasticization of polyimide membranes (color online).

聚酰亚胺膜,随着热处理时间的延长,聚酰亚胺膜荧光光谱的强度也逐渐增强,表明CTCs效应也逐渐增强。

Bos等^[25]研究了在 350°C 下对Matrimid进行热退火处理后膜对 CO_2 的抗塑化性能提高。Krol等^[26]进一步研究了不同热退火温度对Matrimid膜抗塑化性能的影响。结果表明,热退火能提高膜的抗塑化性能,但随着热退火温度的升高,Matrimid膜的气体渗透系数逐渐降低;较低的热退火温度(200°C)已经足以抑制膜的塑化现象,由于热退火温度低于玻璃化转变温度,所以证

实了CTCs效应的存在。通过扫描电子显微镜图观察到,热处理后膜中的多孔变得致密化。由于退火后的聚合物易于溶解在 N -甲基吡咯烷酮中,因此排除了热处理导致交联的可能性。

因此,热退火可以增强聚酰亚胺结构中的CTCs效应,从而使聚合物链运动受限、链的刚性增加,所以聚酰亚胺膜的抗塑化能力提高,但同时热退火使聚酰亚胺分子链的堆积更紧密,自由体积分数降低,导致膜的气体渗透系数显著降低。

3.2 热交联

3.2.1 脱羧交联

通过分子结构设计,可在聚酰亚胺的侧基引入羧酸基团,采用高温加热脱除羧基的方法进行交联(交联机理如图5所示),聚合物链之间生成新的化学键,从而提高聚酰亚胺膜的抗溶胀性能。

Koros课题组^[27]最早提出采用热脱羧交联法来提高聚酰亚胺膜的抗 CO_2 溶胀性能。他们首先合成了聚酰亚胺6FDA-DAM:DABA (2:1),分子结构见图6,通过对其在玻璃化转变温度(T_g , 374°C)之上 15°C (389°C)进行脱羧交联处理,得到的膜抗塑化性能显著提升,其中塑化压强高达 34.02 atm ,而未交联膜的塑化压强约为 27.22 atm 。然而,高于玻璃化转变温度的交联温度可能导致基于这类聚酰亚胺中空纤维膜中的孔结构和过渡层坍塌。

图 5 含羧酸取代基的聚酰亚胺经热处理后的交联机理(网络版彩图)

Figure 5 Cross-linking mechanism of the carboxylic acid-containing polyimides under thermal treatment (color online).

图 6 6FDA-DAM:DABA (2:1)的化学结构^[27]

Figure 6 Chemical structure of 6FDA-DAM:DABA (2:1) [27].

接着, Koros课题组^[28]合成了6FDA-DAM:DABA (3:2)并对其在 T_g (387°C)以下的温度, 330°C进行热处理. 交联得到的膜对纯组分CO₂的塑化压强可达47.63 atm, 50% CO₂与50% CH₄混合气体的塑化压强可达68 atm, 而未交联膜的塑化压强为34.02 atm. 热交联脱除羧酸小分子的过程使聚酰亚胺结构中获得更多的自由体积, 分子链之间形成的共价键使得聚合物膜形成了交联网状结构. 因此, 热脱羧交联可以同时提高聚酰亚胺膜的气体渗透系数及抗塑化能力.

Zhang等^[29]通过分子结构设计, 合成了含CADA结构的聚酰亚胺(图7). 含CADA结构的聚酰亚胺与前面提到的Koros课题组合成的含DABA结构的聚酰亚胺相比, 前者热脱羧交联后分子链间以联苯基相连而后者以C-C键相连, 如图8所示, 通过分子模拟计算得出交联后前者的分子链间距为5.57 Å, 后者为1.55 Å. 因此, 交联后含CADA型结构的聚酰亚胺理论上的分子链间距为含DABA型结构聚酰亚胺的3倍. 热脱羧交联后的6FDA-CADA聚酰亚胺膜的CO₂/CH₄选择性(26.5)

与交联后的6FDA-DABA膜几乎相同, 但前者的CO₂渗透系数(1022 Barrer)比后者提高了一倍多. 交联后6FDA-CADA聚酰亚胺膜的CO₂/CH₄分离性能超过了“Robeson 2008上限”, 并且在进气侧CO₂压力高达30 atm时, 未检测出膜溶胀的现象.

Tian等^[30]通过分子结构设计, 在三蝶烯基二胺分子的侧基引入了羧酸官能团, 合成了6FDA-DAT/DAT-CA (9:1)和6FDA-DAT/DATCA (8:2)两类聚酰亚胺. 采用热脱羧交联后, 交联膜在进气侧CO₂压力高达30 atm时, 未检测出膜溶胀的现象.

3.2.2 热氧化交联

Zhang等^[31]在后续实验中设计合成出结构中含内酯环结构的聚酰亚胺, 如图9所示. 该结构可采用热氧化交联法对聚酰亚胺膜进行交联, 此方法所需温度低于前面提到的脱羧交联温度并且无需在氮气保护下进行. 在400°C的空气中对6FDA-MPP或6FDA-PP膜进行加热, 使分子中的内酯环分解并发生交联反应, 交联机

图7 (a) 含CADA型结构的二硝基单体、二胺和基于6FDA、BTDA和DSDA的含羧酸聚酰亚胺的合成路线; 6FDA-CADA1 (b)和6FDA-CADA2 (c)聚合物的能量最小化的链构象^[29] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Synthesis route for dinitro monomers, diamines and 6FDA, BTDA and DSDA based carboxylic acid-containing polyimides. Energy-minimized chain conformations of 6FDA-CADA1 (b) and 6FDA-CADA2 (c) polymers^[29] (color online).

图 8 含CADA1的聚酰亚胺(a)和DABA的聚酰亚胺(b)经脱羧反应交联后聚合物链间的距离^[29] (网络版彩图)

Figure 8 The estimated distances between polymer chains after crosslinked by the thermal induced decarboxylation reaction from CADA1-based polyimide (a) and DABA-based polyimide (b) [29] (color online).

理如图10所示. 使用热氧化交联法使得聚酰亚胺膜达到100%交联时所需的温度为400℃, 交联后聚酰亚胺的分子链间距增大, 聚合物的自由体积升高, CO₂的渗透系数显著提高, 同时CO₂/CH₄的选择性也得到提升,

图 9 6FDA-MPP和6FDA-PP的化学结构^[31] (网络版彩图)

Figure 9 Chemical structures of 6FDA-MPP and 6FDA-PP [31] (color online).

接近Robeson 2008上限. 当进气侧CO₂压强高达30.62 atm时, 6FDA-MPP-400和6FDA-PP-400聚酰亚胺均未发生塑化现象. 王同华课题组^[32]对含内酯环结构的聚芳醚酮(PEK-C)采用两步法对其交联. 第一步, 聚合物膜先在250~400℃的空气氛围中进行预氧化交联, 接着放在氮气氛围内在420~475℃的不同温度下进行交联, 最终交联得到的膜TCM-475 (1 h)和TCM-475 (3 h)的塑化压强能达到30 atm, 气体分离性能超过了Robeson 2008上限, 而未交联膜的塑化压强仅为2 atm.

An等^[33]通过采用溴化/脱溴的反应引起聚酰亚胺的交联, 交联后的分子链之间由乙烯基连接, 如图11所示. 当含量为75%的聚酰亚胺发生溴化/脱溴交联反应

图 10 酚酞基聚酰亚胺的热氧化交联机理以及可能的交联位点之间的能量最小化距离^[31] (网络版彩图)

Figure 10 The thermal oxidative crosslinking mechanism of phenolphthalein-based polyimides as well as the energy-minimized distances between the possible crosslinking sites [31] (color online).

图 11 脱溴诱导热交联聚酰亚胺膜的制备示意图^[33] (网络版彩图)

Figure 11 Schematic representation of the preparation of debromination-induced thermally crosslinked PI membranes^[33] (color online).

后, 6FDA-durene聚酰亚胺膜的抗 CO_2 塑化压强能达到 24 atm, 与未交联的膜相比, CO_2 渗透系数提高了 157%.

综上所述, 热交联过程伴随着聚酰亚胺的侧基官能团发生脱除同时分子链间发生共价键交联; 侧基官能团的脱除使得聚合物内部自由体积增大, 交联反应的发生使得聚合物内部形成网状结构; 因此, 热交联形成的聚酰亚胺膜与原膜相比, 通常气体渗透系数会增大, 选择性保持不变或提升, 抗塑化能力得到了很大的改善. 交联形成的C-C键通常在高温、高压及酸性气体存在下仍不发生化学键断裂, 交联后的聚酰亚胺膜结构稳定、性能优异, 但是热交联法的缺点在于交联温度较高, 通常需要在 300°C 以上进行.

3.3 化学交联

3.3.1 二胺小分子交联

目前文献报道过的可用于交联聚酰亚胺膜的二胺

分子包括脂肪胺^[34]、芳香胺^[35,36]及二胺的聚合物^[37], 交联机理如图12所示. 邵路等^[38-40]详细研究了乙二醇和1,3-环己二(甲胺)分子对6FDA-durene聚酰亚胺的交联机理, 其中二胺分子的空间位阻效应及交联剂和聚酰亚胺的活性对交联过程有很大的影响. 采用乙二醇交联后并对其进行热处理, 6FDA-durene的抗溶胀性能由之前的20.4 atm提高到了50 atm. 二胺小分子与聚酰亚胺交联后, 膜的抗塑化性能提高的原因来自两方面: (1) 化学交联形成的化学键使得聚酰亚胺内部形成交联网状结构; (2) 加热过程促使聚酰亚胺中CTCs的形成从而使膜的结构更加稳定. 另外, 交联后的膜对 CO_2/CH_4 混合气体的选择性要远远高于对纯组分气体的理想选择性, 这主要是由于结构中引入的仲胺对 CO_2 有强的相互作用, 从而提高了 CO_2 的溶解选择性.

此外, Yoshioka等^[41]报道了通过4-氨基苄胺蒸气交联6FDA-TeMPD的方法. 与未交联的原膜相比, 交联后的聚酰亚胺膜气体渗透系数明显下降. 由于该文献中未进行高压下抗 CO_2 溶胀性能的测试, 因此, 采用二胺蒸气交联得到的聚酰亚胺膜的耐 CO_2 溶胀性能无从得知.

3.3.2 二醇小分子交联

前面提到的侧基含有羧酸基团的聚酰亚胺可在高温加热下发生脱羧反应产生热交联. 除此之外, 这类聚酰亚胺也可以采用二醇小分子进行化学交联. 文献报道过的可用于聚酰亚胺交联的二醇小分子交联剂包括1,4-丁二醇、乙二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-苯二甲醇、1,3-丙二醇等^[42-47], 交联机理如图13所示. 二醇的羟基与聚酰亚胺的羧基反应生成酯基, 聚合物发生交联.

Staudt-Bickel等^[47]采用乙二醇对含羧基的6FDA-mPD/DABA 9:1聚酰亚胺在 250°C 下进行14 h的化学交联(图14). 与未交联的原膜相比, 交联后膜的塑化压强由14 atm提升到了35 atm, CO_2/CH_4 选择性也得到提升, 同时对 CO_2 的渗透系数不会显著降低, 因为降低的链迁移率可通过交联引起的额外自由体积得到补偿.

Wind等^[42-45]研究了化学交联和热处理对含DABA结构聚酰亚胺膜透气性能的影响. 结果表明, 采用1,4-丁二醇和1,4-环己烷二甲醇化学交联后可以使膜的塑化压强能提高到40 atm, 同时表明热处理过程可以提高聚合物链的刚性及自由体积分布^[44]. 接着又

图 12 6FDA基PI膜对二甲苯二胺交联的机理(R为脂肪链、脂肪环或芳香环) (网络版彩图)

Figure 12 Proposed mechanism for *p*-xylylene diamine crosslinking of a 6FDA-based PI membrane (R is the aliphatic chain, aliphatic ring or aromatic ring) (color online).

图 13 含羧基PI采用二醇小分子的交联机理(R为脂肪链、1,4-二甲苯基环己烷或1,4-二甲苯基苯环) (网络版彩图)

Figure 13 The crosslinking mechanism of PI with carboxyl groups using diol as crosslinker (R is aliphatic chain, 1,4-dimethylene Cyclohexane or 1,4-dimethylene benzene ring) (color online).

研究了热处理过程对交联及未交联含DABA羧基聚酰亚胺膜透气性能的影响, 结果表明, 在295℃下热处理对交联及未交联的聚酰亚胺膜的抗塑化性能都有提高, 但是对于未采用二醇分子交联的膜, 热处理过程导致膜选择性不发生变化的同时气体渗透系数降低; 对于采用1,4-丁二醇和1,4-环己烷二甲醇交联的聚酰亚胺膜, 与未交联膜相比, CO₂渗透系数分别增加了4.1和2.4倍, 而选择性未发生变化. 他们认为, 由于交联使得聚合物链的堆积方式被打乱, 形成的微孔提高了CO₂的溶解选择性.

3.3.3 叠氮小分子交联

如图15所示, Low等^[48]通过在6FDA-NDA和6FDA-TMPDA聚合物膜中添加含叠氮基团的小分子2,6-双(4-叠氮苯亚甲基)-4-甲基环己酮, 实现了对聚酰亚胺膜进行半互穿网络结构的化学交联(图15, 16). 加热后叠氮基团分解形成的氨基自由基与6FDA-TMPDA甲基的C-H键发生化学反应, 形成半互穿交联网状结构. 实验发现, 未交联6FDA-TMPDA膜的塑化压强为15 bar, 而形成半互穿网络结构的膜在30 bar时仍未发现塑化现象. Maya等^[49]在Matrimid中加入酚酞结构的二异氰酸酯进行加热交联, 同样可形成半互穿网络结构, 聚合物膜的抗溶胀性能也得到了显著提升.

通过添加活性单体形成的半互穿网络结构可以有效地抑制聚酰亚胺膜的溶胀性, 但同时由于小分子的加入使得聚合物自由体积减少, 从而造成膜的气体渗透系数显著降低.

3.3.4 其他化学交联

Eguchi等^[50]使用环氧异丙醇对6FDA-DAM:DABA (3:2)聚酰亚胺膜采用酯交换反应产生化学交联. 对于41%环氧异丙醇交联改性的6FDA-DAM:DABA (3:2)膜, 进气侧CO₂压强高达30.6 atm时仍未发生CO₂塑化现象. 当进气侧压强为4.42 atm, 温度为35℃时, 41%环氧异丙醇交联膜的CO₂/CH₄气体的理想选择性为32.7, CO₂渗透系数为94.6 Barrer.

Askari等^[51]通过酯化反应在(6FDA-Durene/DABA (9/1)的侧链接枝环糊精, 接着在300、350、400及425℃下对膜进行热处理. 由于环糊精结构的热不稳定性, 加热容易使其分解, 从而在聚合物膜内部形成更多的自由体积, 使得交联膜的透气系数明显提升,

图 14 6FDA-mPD/DABA 9:1交联后的结构^[47]

Figure 14 Structure of 6FDA-mPD/DABA 9:1 crosslinked ^[47].

图 15 2,6-双(4-叠氮苯亚甲基)-4-甲基-环己酮(a), 6FDA-NDA 聚酰亚胺(b)和6FDA-TMPDA 聚酰亚胺(c)的化学结构^[48]

Figure 15 Chemical structures of 2,6-bis(4-azidobenzylidene)-4-methyl-cyclohexanone (a), 6FDA-NDA polyimide (b), and 6FDA-TMPDA polyimide (c) [48].

同时交联过程使得聚合物分子链运动受限, 与未交联膜相比, 膜的选择性也有相应提升. 对于纯气体, PPM- γ -CD-425的 CO_2 渗透系数高达4211 Barrer、 CO_2/CH_4 理想选择性为22.44, CO_2 塑化压强高达30 atm; 对于混合气体($\text{CO}_2:\text{CH}_4=1:1$), CO_2 渗透系数为3976 Bar-

rer, CO_2/CH_4 选择性为22.84. Xiao等^[52]也采用接枝环糊精的方式提高了聚酰亚胺膜的抗溶胀性及气体渗透性.

Kammakakam等^[53]通过两步法在6FDA-durene的分子链之间引入了哌嗪溴化铵交联基团. 中间交联基团的引入使聚酰亚胺膜的 CO_2 渗透系数几乎不发生变化, 但 CO_2/CH_4 的选择性由13.2提高到了34.5, 抗塑化能力由15 atm提高到了25 atm.

综上所述可以得出, 经化学交联处理后聚酰亚胺膜的耐溶胀性能均有明显提升, 与热交联法相比, 化学交联法简单易行、容易操作且所需温度较低. 但是, 化学交联法形成的酯键、醚键及酰胺键等在高温及酸性气体存在下长期使用会出现化学键断裂的情况, 与热交联形成的C-C键相比, 化学稳定性较差.

3.4 热重排

Park等^[54]在2007年研究发现了热重排(thermal rearrangement, TR)聚合物. 在300℃以上惰性气体保护下, 邻位含有羟基或巯基的聚酰亚胺发生重排反应生成TR聚合物. 重排反应失去二氧化碳, 聚酰亚胺结构变为聚苯并噁唑(polybenzoxazole, PBO)或聚苯并噻唑(polybenzothiazole, PBT)结构. 这类含有芳杂环结构的

图 16 6FDA-TMPDA/叠氮化物半互穿网络结构^[48]

Figure 16 Structure of 6FDA-TMPDA/azide interconnected pseudo IPN [48].

聚合物分子链刚性强, 相邻苯环与芳杂环之间单键的扭转能垒高, 因此在分离高压天然气时, 聚合物链之间不会滑移造成塑化现象发生. 热重排过程中引起结构变化的两个主要因素为链构象和构型的重新排布. 聚合物中链构型发生变化的部位在间位和/或对位的位置, 如图17所示. 此外, 链构象和构型的变化使得聚合物中形成沙漏状的微孔通道, 使得聚合物结构中自由体积增加, 最终得到的TR聚合物具有高的气体渗透性和选择性, 其中CO₂的渗透系数为2000 Barrer, CO₂/CH₄的选择性高达45. 接着, Park等^[55]系统地研究了含不同结构聚酰亚胺的前驱体、热处理温度及处理时间对最终热重排得到膜的气体分离性能的影响. Guo等^[56]通过设计二胺及二酐单体的结构, 合成了一系列用于制备TR聚合物的前驱体聚酰亚胺, 主要研究了这些聚酰亚胺主链结构的柔顺性对制备的TR聚合物气体分离性能的影响. 但文中未报道所制备的TR聚合物的抗塑化能力. Swaidan等^[57]研究了含自具微孔结构聚酰亚胺PIM-6FDA-OH膜的热重排及炭化处理对膜气体分离性能的影响.

与聚酰亚胺原膜相比, 热重排后形成的聚苯并噻唑或聚苯并噻唑膜的气体渗透性和选择性均有了明显的提升, 突破了trade-off效应, 特别是在分离高压天然气(CO₂/CH₄)时, 由于这类聚合物分子链的刚性强, 使得没有塑化现象发生. 相较于其他通过交联法提高聚酰亚胺膜抗塑化性能的方法, 生成TR聚合物的方法对前驱体聚酰亚胺的结构有一定的要求, 此类方法只适用于与酰亚胺换相邻苯环的邻位上含有羟基和巯基的聚酰亚胺.

3.5 与纳米材料共混

许多金属氧化物纳米颗粒(TiO₂、SiO₂、MgO等)^[58]、碳基纳米材料(碳纳米管、石墨烯和氧化石墨烯)^[59-61]、MOFs等已经被尝试嵌入聚合物基质来改善气体分离膜的性能^[7,17,62,63]. 利用功能化纳米材料制备有机-无机杂化膜已经得到广泛的研究.

Bachman等^[64,65]证明了在Matrimid、醋酸纤维素、6FDA-DAT、6FDA-DAM、6FDA-DAT:DAM (1:1)及6FDA-durene中加入15~25 wt% Ni₂(dobdc)金属-有机骨架纳米材料后可以有效提高CO₂/CH₄的分离性能, 同时对膜的抗溶胀性能起到显著提升的作用, 膜的塑化压强高达55 bar. 这类复合膜具有高抗溶胀性能

的主要原因是金属-有机骨架纳米材料表面与聚合物链之间有强的相互作用, 在复合材料中形成交联网状结构(图18).

Japip等^[66]将直径为100 nm的ZIF-71纳米颗粒分散在6FDA-durene聚酰亚胺中, 两者通过氢键作用形成交联网状结构, 可以有效降低聚合物链的流动性, 并起到抗CO₂溶胀的作用. 纯聚合物塑化压强为16 atm, 而复合膜的塑化压强可达30 atm.

这种与纳米材料共混来提高聚酰亚胺膜抗溶胀性能的方法, 为替代传统热交联及化学交联法提供了一种可能, 在实现膜抗塑化性能的前提下, 同时还能保持或增加分离膜的渗透性及选择性.

图 17 含邻位官能团(X为O或S)的聚酰亚胺热重排过程中引起结构变化的两个主要因素^[54] (网络版彩图)

Figure 17 Two major factors of contributing to structural change during thermal chain rearrangement of polyimides containing ortho-positioned functional groups (X is O or S) [54] (color online).

图 18 纳米晶诱导的聚合物硬化以及M₂(dobdc)和6FDA-DAM的结构^[64] (网络版彩图)

Figure 18 Illustration of the nanocrystal-induced polymer rigidification, along with the structures of M₂(dobdc) and 6FDA-DAM [64] (color online).

3.6 与聚合物共混

前面提到了通过添加小分子及纳米材料的形式来提高聚酰亚胺膜的抗溶胀性能。添加具有高抗溶胀性能的聚合物也可以起到提高聚酰亚胺膜的抗塑化作用。Yong等^[67]通过在Matrimid中共混羧基化的自具微孔高分子(cPIM-1), 在分子间氢键的作用下, 两相聚合物之间表现出很好的相容性。加入5~10 wt% cPIM-1后, Matrimid的塑化压强能够高达20 atm, 而纯Matrimid的塑化压强仅为5 atm左右。此外, Matrimid与P84共混也可以提高膜的抗溶胀性能^[68]。接着, Yong等^[69]将cPIM-1与Torlon共混, 当cPIM-1添加量分别为5%、10%及30%时, CO₂渗透系数分别提高了26%、128%及791%。在氢键及CTCs作用下, 复合膜的塑化压强高达30 atm。

因此, 可以通过添加具有高抗溶胀性能的聚合物来提高聚酰亚胺膜的塑化压强。通过与聚合物共混来提高聚酰亚胺膜抗溶胀性能的关键问题在于提高两相之间的相容性。

4 总结与展望

膜法是脱除天然气中CO₂的有效方法之一, 能够有效地分离二氧化碳并回收纯甲烷。聚酰亚胺膜具有优异的气体分离性能。但由于存在塑化和溶胀等问题, 聚酰亚胺膜的广泛使用受到限制。因此, 开发一种简单高效的用于提高聚酰亚胺膜抗塑化、抗溶胀的方法具有重要的意义。本文总结了已经报道过的用于提高聚酰亚胺膜抗塑化的主要方法。然而, 截至目前, 没有任何一种普适方法可用于抑制聚酰亚胺膜增塑。因此, 研究者应根据聚酰亚胺分子结构的不同来制定最有效的提高膜抗CO₂溶胀性能的方法。本文介绍了传统线性聚酰亚胺膜在天然气及生物气分离中的应用, 最新出现的一类超支化聚酰亚胺未在文中提及。与传统聚酰亚胺相比, 这类超支化聚酰亚胺表现出优异的气体分离性能及抗CO₂塑化性能。因此, 未来在研究如何提高聚酰亚胺膜抗溶胀性能时, 应该更多的从分子结构设计出发, 制备出自身具有良好抗塑化性能的聚酰亚胺。

参考文献

- 1 Wang J, Feng L, Zhao L, Snowden S. *Energy Policy*, 2013, 55: 690–698
- 2 Wu CZ, Zhou ZQ, Yin XL, Yi WM. *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2009, 40: 91–99 (in Chinese) [吴创之, 周肇秋, 阴秀丽, 易维明. 农业机械学报, 2009, 40: 91–99]
- 3 Basu S, Khan AL, Cano-Odena A, Liu C, Vankelecom IFJ. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 750–768
- 4 Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. *Biomass Bioenergy*, 2011, 35: 1633–1645
- 5 Xu NP, Gao CW, Jin WQ. *Eng Sci*, 2014, 16: 4–9 (in Chinese) [徐南平, 高从塔, 金万勤. 中国工程科学, 2014, 16: 4–9]
- 6 Baker RW, Low BT. *Macromolecules*, 2014, 47: 6999–7013
- 7 Galizia M, Chi WS, Smith ZP, Merkel TC, Baker RW, Freeman BD. *Macromolecules*, 2017, 50: 7809–7843
- 8 Vanherck K, Koeckelberghs G, Vankelecom IFJ. *Prog Polym Sci*, 2013, 38: 874–896
- 9 Zhang M, Deng L, Xiang D, Cao B, Hosseini S, Li P. *Processes*, 2019, 7: 51
- 10 Ghanem BS, McKeown NB, Budd PM, Selbie JD, Fritsch D. *Adv Mater*, 2008, 20: 2766–2771
- 11 Ma X, Ghanem B, Salines O, Litwiller E, Pinnau I. *ACS Macro Lett*, 2015, 4: 231–235
- 12 Ghanem BS, Swaidan R, Litwiller E, Pinnau I. *Adv Mater*, 2014, 26: 3688–3692
- 13 Ma X, Pinnau I. *Macromolecules*, 2018, 51: 1069–1076
- 14 Wang Z, Wang D, Jin J. *Macromolecules*, 2014, 47: 7477–7483
- 15 Tin PS, Chung TS, Liu Y, Wang R. *Carbon*, 2004, 42: 3123–3131
- 16 Sanders DF, Smith ZP, Guo R, Robeson LM, McGrath JE, Paul DR, Freeman BD. *Polymer*, 2013, 54: 4729–4761
- 17 Robeson LM. *J Membr Sci*, 1991, 62: 165–185
- 18 Robeson LM. *J Membr Sci*, 2008, 320: 390–400
- 19 Chuah CY, Goh K, Yang Y, Gong H, Li W, Karahan HE, Guiver MD, Wang R, Bae TH. *Chem Rev*, 2018, 118: 8655–8769
- 20 Swaidan R, Ghanem B, Al-Saeedi M, Litwiller E, Pinnau I. *Macromolecules*, 2014, 47: 7453–7462
- 21 Swaidan R, Ghanem B, Litwiller E, Pinnau I. *Macromolecules*, 2015, 48: 6553–6561

- 22 Hasegawa M, Mita I, Kochi M, Yokota R. *J Polym Sci C Polym Lett*, 1989, 27: 263–269
- 23 Dinan FJ, Schwartz WT, Wolfe RA, Hojnicky DS, Clair TS, Pratt JR. *J Polym Sci A Polym Chem*, 1992, 30: 111–118
- 24 Kawakami H, Mikawa M, Nagaoka S. *J Membr Sci*, 1996, 118: 223–230
- 25 Bos A, Pünt IGM, Wessling M, Strathmann H. *Separat Purif Tech*, 1998, 14: 27–39
- 26 Krol JJ, Boerrigter M, Koops GH. *J Membr Sci*, 2001, 184: 275–286
- 27 Kratochvil AM, Koros WJ. *Macromolecules*, 2008, 41: 7920–7927
- 28 Qiu W, Chen CC, Xu L, Cui L, Paul DR, Koros WJ. *Macromolecules*, 2011, 44: 6046–6056
- 29 Zhang C, Li P, Cao B. *J Membr Sci*, 2017, 528: 206–216
- 30 Tian Z, Cao B, Li P. *J Membr Sci*, 2018, 560: 87–96
- 31 Zhang C, Cao B, Li P. *J Membr Sci*, 2018, 546: 90–99
- 32 Xu R, Li L, Jin X, Hou M, He L, Lu Y, Song C, Wang T. *J Membr Sci*, 2019, 586: 306–317
- 33 An H, Lee AS, Kammakam I, Sang Hwang S, Kim JH, Lee JH, Suk Lee J. *J Membr Sci*, 2018, 545: 358–366
- 34 Qiao X, Chung TS. *AIChE J*, 2006, 52: 3462–3472
- 35 Tin P, Chung T, Liu Y, Wang R, Liu S, Pramoda K. *J Membr Sci*, 2003, 225: 77–90
- 36 Cao C, Chung TS, Liu Y, Wang R, Pramoda K. *J Membr Sci*, 2003, 216: 257–268
- 37 Zhao HY, Cao YM, Ding XL, Zhou MQ, Liu JH, Yuan Q. *J Membr Sci*, 2008, 320: 179–184
- 38 Shao L, Chung T, Goh S, Pramoda K. *J Membr Sci*, 2005, 256: 46–56
- 39 Shao L, Liu L, Cheng SX, Huang YD, Ma J. *J Membr Sci*, 2008, 312: 174–185
- 40 Shao L, Chung T, Goh S, Pramoda K. *J Membr Sci*, 2005, 267: 78–89
- 41 Yoshioka T, Kojima K, Shindo R, Nagai K. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134
- 42 Wind JD, Paul DR, Koros WJ. *J Membr Sci*, 2004, 228: 227–236
- 43 Wind JD, Staudt-Bickel C, Paul DR, Koros WJ. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 6139–6148
- 44 Wind JD, Staudt-Bickel C, Paul DR, Koros WJ. *Macromolecules*, 2003, 36: 1882–1888
- 45 Wind JD, Sirard SM, Paul DR, Green PF, Johnston KP, Koros WJ. *Macromolecules*, 2003, 36: 6433–6441
- 46 Hillock AMW, Miller SJ, Koros WJ. *J Membr Sci*, 2008, 314: 193–199
- 47 Staudt-Bickel C, Koros WJ. *Membr Sci J*, 1999, 155: 145–154
- 48 Low BT, Chung TS, Chen H, Jean YC, Pramoda KP. *Macromolecules*, 2009, 42: 7042–7054
- 49 Maya EM, Sanchez ML, Marcos A, de la Campa JG, de Abajo J. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 713–722
- 50 Eguchi H, Kim DJ, Koros WJ. *Polymer*, 2015, 58: 121–129
- 51 Askari M, Xiao Y, Li P, Chung TS. *J Membr Sci*, 2012, 390: 141–151
- 52 Xiao Y, Chung TS. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 201–208
- 53 Kammakam I, Wook Yoon H, Nam SY, Bum Park H, Kim TH. *J Membr Sci*, 2015, 487: 90–98
- 54 Park HB, Jung CH, Lee YM, Hill AJ, Pas SJ, Mudie ST, Van Wagner E, Freeman BD, Cookson DJ. *Science*, 2007, 318: 254–258
- 55 Park HB, Han SH, Jung CH, Lee YM, Hill AJ. *J Membr Sci*, 2010, 359: 11–24
- 56 Guo R, Sanders DF, Smith ZP, Freeman BD, Paul DR, McGrath JE. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 6063–6072
- 57 Swaidan R, Ma X, Litwiller E, Pinnau I. *J Membr Sci*, 2013, 447: 387–394
- 58 Jamshidi M, Pirouzfard V, Abedini R, Pedram MZ. *Korean J Chem Eng*, 2017, 34: 829–843
- 59 Shen J, Liu G, Huang K, Jin W, Lee KR, Xu N. *Angew Chem*, 2015, 127: 588–592
- 60 Wang S, Wu Y, Zhang N, He G, Xin Q, Wu X, Wu H, Cao X, Guiver MD, Jiang Z. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 3107–3112
- 61 Kim S, Pechar TW, Marand E. *Desalination*, 2006, 192: 330–339
- 62 Moghadam F, Park HB. *Curr Opin Chem Eng*, 2018, 20: 28–38
- 63 Cheng Y, Ying Y, Japip S, Jiang SD, Chung TS, Zhang S, Zhao D. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802401
- 64 Bachman JE, Smith ZP, Li T, Xu T, Long JR. *Nat Mater*, 2016, 15: 845–849
- 65 Bachman JE, Long JR. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2031–2036
- 66 Japip S, Wang H, Xiao Y, Shung Chung T. *J Membr Sci*, 2014, 467: 162–174
- 67 Yong WF, Chung TS. *Polymer*, 2015, 59: 290–297

68 Bos A, Pünt I, Strathmann H, Wessling M. *AIChE J*, 2001, 47: 1088–1093

69 Yong WF, Li FY, Chung TS, Tong YW. *J Membr Sci*, 2014, 462: 119–130

Preparation and research progress of polyimide membranes in gas separation with anti-plasticization property

Weyao Han¹, Caili Zhang^{1,2*}, Yunxuan Weng^{1,2}

¹ School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology & Business University, Beijing 100048, China

² Beijing Key Laboratory of Quality Evaluation Technology for Hygiene and Safety of Plastics, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China

*Corresponding author (email: zhangcaili@btbu.edu.cn)

Abstract: Because of the green, high efficiency and low energy consumption, the membrane process is one of the most simple and economical processes for gas separation. Polyimide membranes have excellent gas separation performance and mechanical properties. However, when using them to separate the high-pressure natural gas and biogas, polyimide membranes are prone to swelling and plasticizing by CO₂, resulting in the decrease of gas pair selectivity. In recent years, a variety of technologies have been reported to improve the anti-plasticization properties of polyimide membranes. In this review, the plasticization mechanism of polymer membrane caused by CO₂ permeation is introduced, and six methods of decreasing the plasticization of polyimide membrane, such as thermal annealing, thermal crosslinking, chemical crosslinking, thermal rearrangement, blending with nano materials and blending with polymer, are described in detail. The main research direction in the future is to develop polyimide membrane materials with high gas permeability and high anti-plasticization to CO₂.

Keywords: polyimide, gas membrane, CO₂/CH₄ separation, swelling, plasticization, crosslink

doi: [10.1360/SSC-2020-0021](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0021)