

高通量自聚微孔聚酰亚胺富氧膜的制备

徐 浩, 刘凌宇, 刘清潭, 储家琛, 李建新*, 马小华*

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要: 开发高通量富氧膜对空气富氧和原位制氮具有重要意义. 本工作以 2,4,6-三甲基间苯二胺、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐和均苯四甲酸酐为单体, 采用高温一步法制备了一种三元聚酰亚胺 6FPDM. 使用核磁、FTIR、TGA 探究了该聚酰亚胺的化学结构和热性能. 使用非溶剂诱导相分离法, 通过控制铸膜液成分、添加剂、凝固浴温度、相转化时间、刮刀厚度和 PMDS 涂层等对膜材料的相结构、分离性能进行调控. 结果表明, 通过控制铸膜液成分和相转化条件(质量分数为 15% 无水乙醇、质量分数为 1% LiNO_3 、45 °C 的凝固浴和 100 μm 的刮刀厚度)所制的相转化膜, 在经过涂覆后, 其氧气的通量达到了 96.9 GPU, 氧/氮选择性达到了 4.3, 在膜法富氧方面显示出了非常优异的应用前景.

关键词: 聚酰亚胺; 非对称膜; 复合膜; 氧氮分离

中图分类号: TQ31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0021-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.003

空气分离是化工生产中十分重要的部分, 该工艺的目的在于生产富含 O_2 和 N_2 的气体流. 普氮在工业中常用作覆盖或吹扫气体, 在食品、能源、航空等领域有非常重要的意义. 而富氧空气在医疗、助燃、空调等领域潜力巨大^[1]. 常用的制氧和制氮技术是变压吸附和深冷精馏, 应用于生产大量高纯度气体. 而膜技术作为一种新兴的技术, 具有占地面积小、分离过程无相变、低能耗、可组件化等优势^[2]. 在适度的普氮产量(600 m^3/h)下对空气中的组分提浓有非常明显的优势^[3].

目前, 用于富氧膜的主要材料包括聚砜和聚酰亚胺两种. 其中, 聚砜(PSf)是一种主链含有 $-\text{SO}_2-$ 结构的聚合物, 具有优异的机械、热及化学稳定性的高分子材料, 广泛应用于功能膜领域. Sharpe 等^[4] 使用 PSf 材料制备了 O_2/N_2 选择性为 7.1, O_2 的通量在 10 GPU 左右的中空纤维膜材料. 此外, 聚砜也常

用于支撑层与其它性能优良的材料制备复合膜^[5-7]. 聚酰亚胺(PI)有着优异的机械性能、分子结构可设计性强和渗透分离性能, 目前已经广泛应用于气体分离领域^[8-9]. 但是, 商品化 PI 材料如 P84、Ultem1000、UPLEX、Matrimid 等^[10-11], 由于其 O_2 的透过率为 0.1~1.5 Barrer 之间, 严重限制了高通量富氧膜材料的制备. 自聚微孔聚合物(PIM)是一种含有固有微孔的可溶线性聚合物, 内部含有大量的致孔基元^[12-13]. 如果将致孔基元引入到聚酰亚胺主链中, 就可以得到自聚微孔聚酰亚胺(PIM-PI). 和传统聚酰亚胺相比, 由于致孔基元的存在, 使得自聚微孔聚酰亚胺具有一定的比表面积(100~850 m^2/g)^[14-16]. 但目前大部分工作都集中在均质膜, 利用自聚微孔聚合物制备高通量的非对称膜材料的报道非常少.

为了进一步提升聚合物膜的氧气通量, 我们设

收稿日期: 2023-09-14; 修改稿收到日期: 2023-10-13

基金项目: 国家自然科学基金(22078245, 2237080314); 榆林学院-大连化物所联合基金(2022009)

第一作者简介: 徐 浩(1999-), 男, 内蒙古兴安盟人, 研究生, 研究方向为聚合物气体分离膜. * 通讯作者, 李建新, E-mail: jxli@tiangong.edu.cn; 马小华, E-mail: xhuama@tiangong.edu.cn

引用本文: 徐 浩, 刘凌宇, 刘清潭, 等. 高通量自聚微孔聚酰亚胺富氧膜的制备[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 21-29.
Citation: Xu H, Liu L R, Liu Q T, et al. Preparation of high-flux polyimide of intrinsic microporosity for oxygen enrichment membrane [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 21-29.

计并制备了一种新型的三元自聚微孔聚酰亚胺,如图 1 所示. 通过改变配方和制膜工艺并制备并表征了其均质膜、非对称膜以及用聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂覆^[17]的复合膜的分离性能. 获得了高通量、高氧/氮选择性的分离膜.

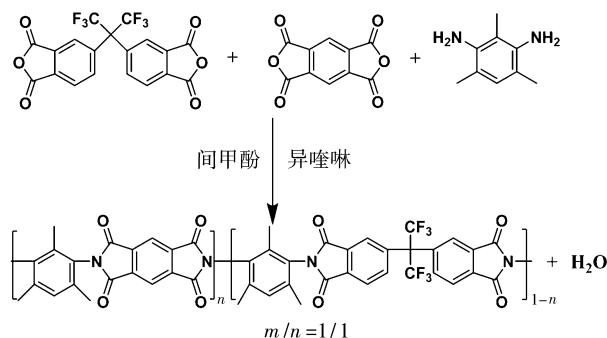


图 1 聚合物合成路径

Fig. 1 Synthetic route of the polyimide

1 实验方法和步骤

1.1 原料和试剂

4,4'-(六氟异丙基)二苯二甲酸酐(6FDA, 99.98%)和均苯四甲酸酐(PMDA, 99.9%)购自天津众泰化学试剂有限公司;2,4,6-三甲基间苯二胺(DAM, 99.9%)购于河南阿尔法试剂有限公司;间甲基苯酚、异喹啉、甲醇、乙醇、丁醇、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、四氢呋喃(THF)、正己烷(Hexane)购置于百灵威. 上述试剂未经过进一步纯化可直接使用.

1.2 聚合物的制备

称取 22.1 g 6FDA ($M_n=444$, 50.0 mmol), 10.9 g PMDA ($M_n=218$, 50.0 mmol), 15.0 g DAM ($M_n=150$, 100 mmol), 依次放入 1 000 mL 三口烧瓶中, 按照固含量 25% 加入间甲酚 192 mL, 同时通入氩气, 待完全溶解后加入 0.5 mL 异喹啉, 升温至 170 °C, 保持 3 h, 反应体系变得黏稠后导入 500 mL 无水乙醇中进行沉淀, 得到丝状聚合物, 浸泡 12 h 后使用甲醇进行索氏提取, 最后放入烘箱中 70 °C 烘干 6 h 直至恒重(45.4 克, 收率 95%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3-d): δ 8.52(s, 2H), 8.05(s, 2H), 7.94(s, 4H), 7.26(s, 5H), 2.20(d, $J=8.0$ Hz, 12H), 1.97(d, $J=8.9$ Hz, 6H). $M_n=88$ kDa, PDI=1.8. SEBT=503 m^2/g .

1.3 均质膜的制备

该聚酰亚胺均质膜使用溶液浇铸法制备, 过程如下: 称取约 200 mg 的 PI 溶解在 6 mL DMF 中,

然后经过 0.45 μm 的疏水 PTFE 过滤器过滤后浇铸在平板培养皿上. 在 80 °C 鼓风箱干燥 12 h 后, 形成厚度为约 60 μm 的均质膜. 聚合物薄膜先浸泡在甲醇 2 h, 再放置于 120 °C 真空烘箱干燥 2 h 后进行气体渗透性测试.

1.4 PI 非对称膜的制备

制备条件见表 1.

1.4.1 不同固含量非对称膜的制备

称量三份 5.00 g 的 PI, 将其溶解于 NMP (20.5、14.4、10.7 mL) 和 THF (5.90、4.20、3.10 mL) 的混合溶液中, 配置成固含量质量分数分别为 15%、20%、25% 的铸膜液, 在 50 °C 水浴锅中搅拌 6 h. 再分别加入 2.50、1.90、1.50 mL 无水乙醇作为非溶剂, 继续搅拌 6 h 得到均相铸膜液, 静置脱泡 6 h. 将脱泡后的铸膜液倾倒在常温的玻璃板上, 选取 300 μm 厚度的刮刀制膜, 迅速将玻璃板浸没于凝固浴去离子水中, 经过有机溶剂浸泡, 烘箱干燥等步骤可得到待测膜, 分别命名为 PI-1、PI-2 和 PI-3.

1.4.2 不同添加剂非对称膜的制备

称取四份 5.00 g 的 PI, 将其溶解于 NMP (10.0、9.50、9.20、8.70 mL) 和 THF (2.90、2.70、2.60、2.50 mL) 的混合溶液中, 在 50 °C 水浴锅中搅拌 6 h. 再分别加入 2.50、2.50、3.80、3.80 mL 无水乙醇作为非溶剂, 0.20、0.80、0.20、0.80 g LiNO_3 作为添加剂, 搅拌 6 h. 依次命名为 PI-4、PI-5、PI-6、和 PI-7, 制膜过程与 PI-1~PI-3 一致.

1.4.3 不同凝固浴温度和厚度的非对称膜的制备

称取 5.00 g PI, 将其溶解于 NMP (9.20 mL) 和 THF (2.60 mL) 的混合溶液中, 在 50 °C 水浴锅中搅拌 6 h. 再加入 3.80 mL 无水乙醇作为非溶剂, 0.20 g LiNO_3 作为添加剂, 继续搅拌 6 h. 凝固浴温度分别为 35、45、55 °C 的去离子水, 制膜过程与上文 PI-1~PI-3 一致, 所得膜依次命名为 PI-8、PI-9、PI-10.

选取凝固浴温度为 45 °C, 刮刀厚度分别选取 200 μm 和 100 μm , 得到的膜依次命名为 PI-11 和 PI-12.

1.5 复合膜的制备

量取一定量的 PDMS 并将其溶解于正己烷中配置成质量分数为 3.0% 的溶液备用. PDMS/Hexane 溶液均匀的涂覆在以上非对称膜上, 室温干燥 12 h.

表1 不同条件所制备的非对称平板膜
Table 1 Asymmetric membranes prepared with different conditions

编号	聚合物(质量分数)/%	溶剂(质量分数)/%	非溶剂(质量分数)/%	添加剂(质量分数)/%	温度/℃	刮刀厚度/ μm
PI-1	15	79	6	0	25	300
PI-2	20	74	6	0	25	300
PI-3	25	69	6	0	25	300
PI-4	25	64	10	1	25	300
PI-5	25	61	10	4	25	300
PI-6	25	59	15	1	25	300
PI-7	25	56	15	4	25	300
PI-8	25	59	15	1	35	300
PI-9	25	59	15	1	45	300
PI-10	25	59	15	1	55	300
PI-11	25	59	15	1	45	200
PI-12	25	59	15	1	45	100

1.6 气体渗透性测试

均质膜及非对称膜气体渗透性能表征方法参考本组之前的工作^[18],测试温度为 35 ℃,压力为 0.2 MPa,计算方法为等式 (1):

$$1 \text{ GPU} = 10^{-6} \times \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{cmHg}} \quad (1)$$

式中:cm³(STP)为标准状态下气体透过的体积,cm²为平板膜的有效面积单位,s为测试时间的单位,cmHg为测试压力的单位.

2 结果讨论

2.1 聚合物结构和物理性表征

利用核磁共振氢谱表征了聚合物的化学结构,结果如图 2 所示.其中,7.9~8.3 ppm 的峰值是 6FDA 的芳香氢,8.5 ppm 是 PMDA 的芳香氢,1.9 和 2.2 ppm 代表了 DAM 上的甲基的 H 质子信号

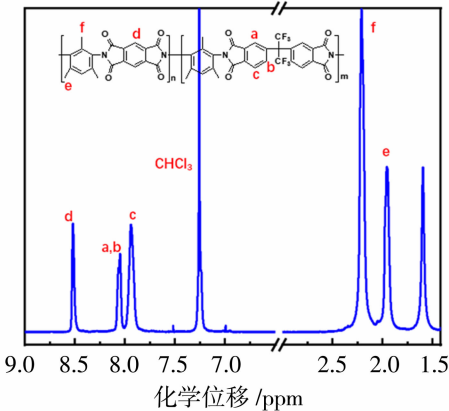


图2 6FPDM 聚酰亚胺的核磁共振氢谱
Fig. 2 ¹H NMR spectrum of 6FPDM

峰.此外,通过积分得知,8.5 和 7.9 ppm 处的峰面积比为 1 : 1,和我们理论的投料比一致,以上结果证明聚合物成功制备.

从聚合物的红外光谱(图 3)可知,1 779、1 721 cm⁻¹处为酰亚胺 C=O 的不对称和对称伸缩振动峰,1 353 cm⁻¹处的峰为酰亚胺 C-N 伸缩振动,721 cm⁻¹处的峰为多取代苯环振动吸收峰,证明我们得到了目标聚合物^[19].

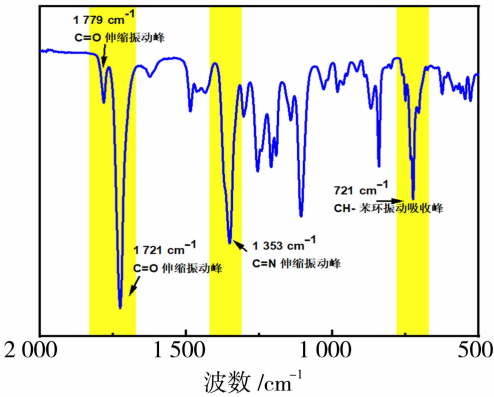


图3 6FPDM 的红外光谱
Fig. 3 FTIR spectrum of 6FPDM

对氮气气氛下的聚合物的热稳定性进行测试,结果如图 4 所示.从图中可以看出,该 PI 的初始热分解温度在 510 ℃,随后聚合物骨架开始断裂,当温度升高至 800 ℃时,聚合物残碳率约为 53.1%,证明了该 PI 具有优良的热稳定性.

2.2 比表面分析

通过对 6FPDM 进行氮气吸/脱附测试(图 5),结果表面,其比表面积为 503 m²/g,属于一种高比

表面积的微孔聚酰亚胺. 同时, 该材料绝大部分的吸附为低压吸附($p/p_0 < 10^{-5}$), 说明该聚合物具有非常优异的微孔特性, 从(图 6)孔径分布测试结果中可以看出, 该聚合物中存在大量孔结构, 其超微孔和微孔的分布分别集中体现在 0.4~0.6 nm 和 0.7 nm 以后, 以及微孔其孔径尺寸主要集中在 0.6 nm 左右, 是一种非常好的潜在分离膜材料.

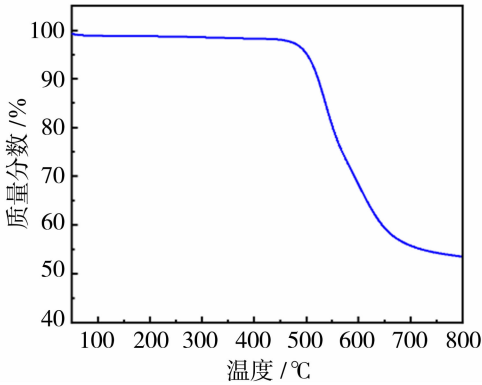
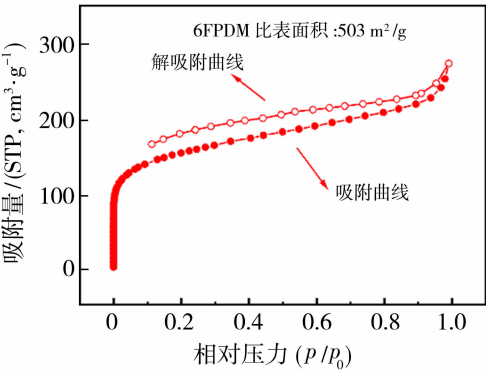


图 4 6FPDM 的热重曲线
Fig. 4 TGA curve of 6FPDM



(实心圆为吸附曲线, 空心圆为解吸附曲线)

图 5 6FPDM 的 N₂ 吸附/解吸曲线

Fig. 5 N₂ adsorption/desorption isotherms of 6FPDM

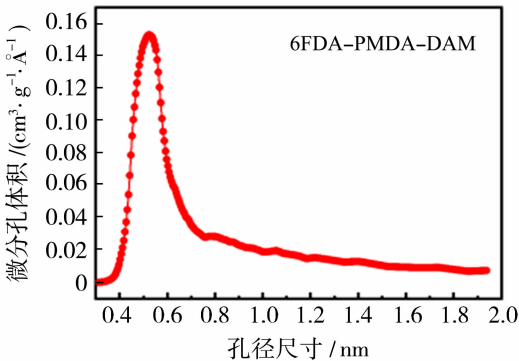


图 6 6FPDM 的孔径分布图

Fig. 6 Pore size distribution of 6FPDM

2.3 浊点分析

以 $m_{\text{NMP}}/m_{\text{THF}} = 4/1$ 的混合溶剂为良溶剂, 以乙醇作为非溶剂对以上 PI 进行浊点测试(图 7). 可以发现, 乙醇在 25% 固含量时会发生相分离. 基于此, 分别开展聚合物固含量(红色圆点)和非溶剂含量(蓝色三角)对成膜性能的影响.

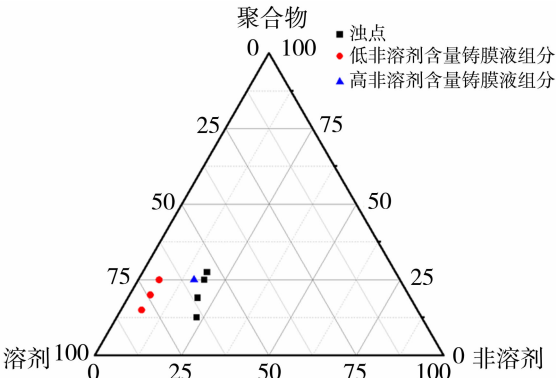


图 7 6FPDM 铸膜液的浊点分析

Fig. 7 Cloud point analysis for 6FPDM dope

2.4 聚合物膜的结构和性能表征

图 8 为不同固含量(质量分数为 15%、20%、25%)铸膜液所制备的 PI-1~PI-3 相转化膜的 SEM 断面图. 可以看出有皮层和支撑层结构, 其中, 皮层为致密层, 厚度依次为 54、97 和 144 nm, 支撑层多为海绵状孔和指状孔. 其中, 指状孔的含量随固含量的增加而减少. 以上原因是当聚合物浓度较低时, 分子链之间的相互缠绕程度低, 溶液黏度低, 双扩散速率快, 容易得到大孔隙或指状孔结构的膜^[20]. 当聚合物浓度高时, 分子链之间的相互缠绕程度高, 溶液黏度大, 例如 15% 固含量铸膜液用旋转黏度计(力辰科技, NDJ-8S)测试得到其黏度为 6 500 mPa·s, 25% 固含量铸膜液黏度为 11 000 mPa·s, 抑制了双扩散速率, 指状孔缺陷减少, 容易产生海绵体结构.

图 9 为不同添加剂(包括改变非溶剂含量及无机盐添加剂)所制备的 PI-4~PI-7 膜的 SEM 断面图, 对比图 9(a)(PI-4)和 9(c)(PI-6), 随着非溶剂含量的提升, 其表面会形成更薄的皮层, 由 251 nm 下降至 144 nm, 形成了更致密的结构, 这是由于在铸膜液中加入乙醇等非溶剂一方面能够使铸膜液体系发生微凝胶, 热力学稳定性降低^[21], 使得铸膜液容易相分; 另一方面, 非溶剂的加入使得铸膜液黏度增加, 从而降低了双扩散过程中溶剂与非溶剂的双扩散速率.

我们也引入硝酸锂作为铸膜液的添加剂,硝酸锂在溶液中与溶剂 NMP 分子络合,当浸入凝固浴时,络合物解离,起到加速相分离的作用^[20]. 同时硝酸锂的加入也显著提高了铸膜液黏度(PI-4 相对于 PI-5,黏度由 12 030 mPa·s 上升至 13 100 mPa·s, PI-6 相对于 PI-7,黏度由 12 740 mPa·s 上升至

13 900 mPa·s). 因此对比 9(a) (PI-4) 和 9(b) (PI-5),或 9(c)(PI-6)和 9(d)(PI-7),可以发现随着硝酸锂含量的提升,表皮层厚度逐渐减小,如由 9(a) (PI-4)的 251 nm 下降至 9(b)(PI-5)的 154 nm.

图 10 显示了不同凝固浴温度所制备的膜的断面形貌,凝固浴温度对相转化过程中分相速率产生

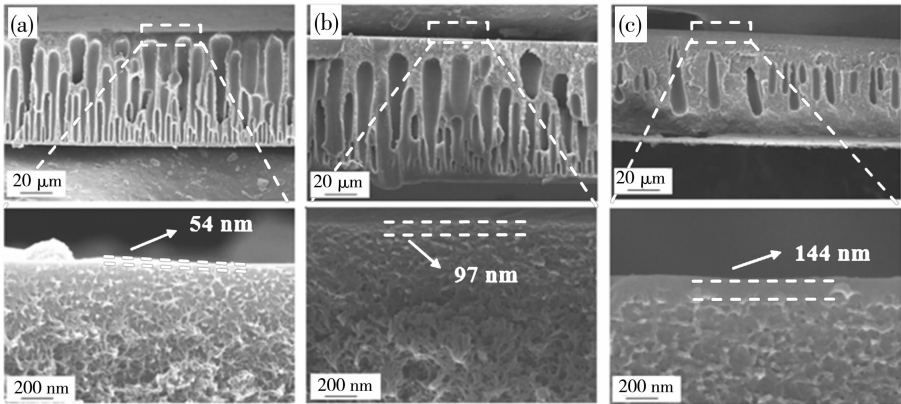


图 8 不同固含量所制平板膜的 SEM 截面图(a)PI-1;(b) PI-2;(c) PI-3 以及其放大图

Fig. 8 Cross-sectional SEM views (a) PI-1; (b) PI-2; (c) PI-3 and enlarged views of flat films prepared with different solid contents

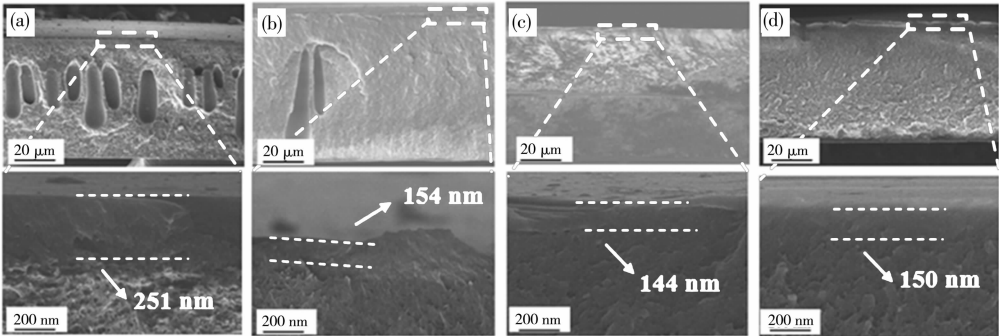


图 9 不同添加剂所制平板膜的 SEM 截面图(a)PI-4;(b) PI-5;(c) PI-6;(d)PI-7 以及其放大图

Fig. 9 Cross-sectional SEM images (a) PI-4; (b) PI-5; (c) PI-6; (d) PI-7 and enlarged images of flat films prepared with different additives

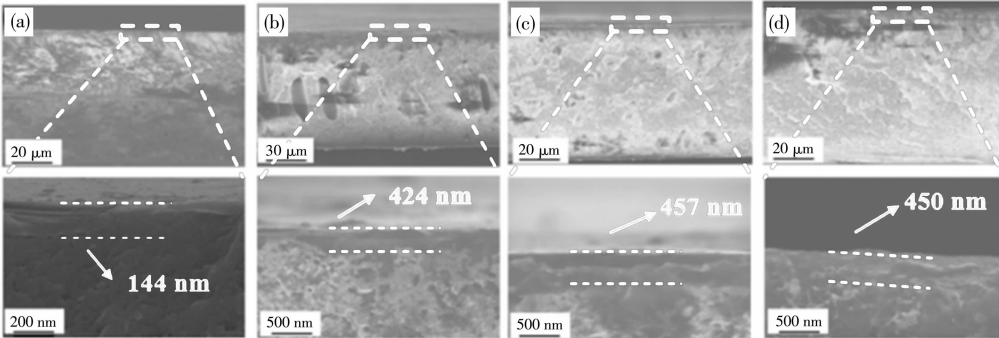


图 10 不同凝固浴温度所制膜的 SEM 截面图(a)PI-6;(b) PI-8;(c) PI-9;(d)PI-10 以及其放大图

Fig. 10 Cross-sectional SEM views of (a) PI-6; (b) PI-8; (c) PI-9; (d) PI-10 and enlarged views of flat film prepared at different coagulation bath temperatures

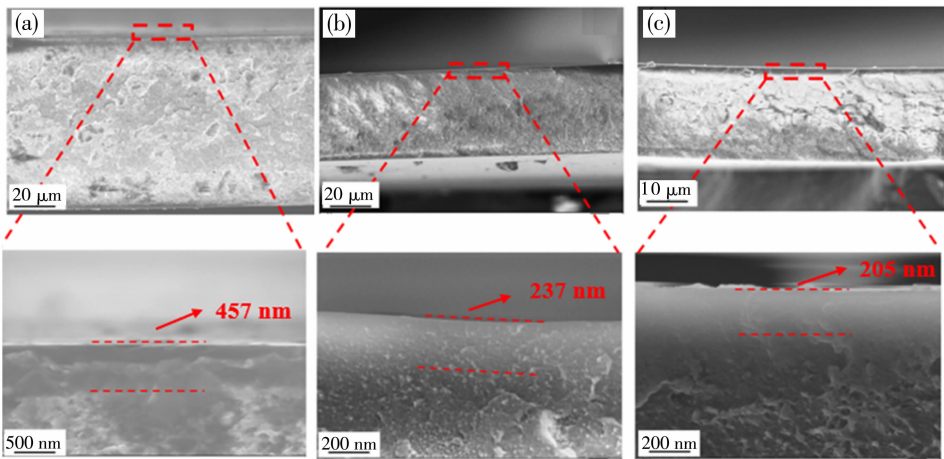


图 11 不同刮刀厚度所制膜的 SEM 截面图(a)PI-9;(b) PI-11;(c) PI-12 以及其放大图
Fig. 11 Cross-sectional SEM views (a) PI-9; (b) PI-11; (c) PI-12 and their enlarged views of flat films prepared with different scraper thicknesses

影响,从而影响膜形态和气体分离性能. 当温度从 25 ℃ 逐步提升至 55 ℃ 的过程中,传质速度逐渐加快,除室温外,表皮层厚度并无太大变化,厚度依次为 424 nm、457 nm 和 450 nm,但温度升高会导致表皮层高度多孔,从而使选择性较低,通量较高.

图 11 为不同刮刀厚度所制备的非对称膜断面图,当刮刀厚度逐渐减小,虽然所制膜的整体厚度逐渐降低,但是其皮层厚度变化不大. 例如 PI-11 厚度为 237 nm,PI-12 厚度为 205 nm.

2.5 聚合物本征气体渗透性能表征

从表 2 可以看出该 PI 膜的氧气透过率为 214 Barrer,氧气/氮气选择性为 4.0,该 PI 属于一种氧气透过率和氧气/氮气选择性比较高的聚酰亚胺材料.

表 2 6FPDM 膜的本征氧/氮分离性能

Table 2 Intrinsic O₂/N₂ separation performance of 6FPDM membrane

	N ₂	O ₂	α _{O₂/N₂}
<i>P</i>	55.8	214	4.0
<i>D</i>	18.4	50.5	2.7
<i>S</i>	3.26	4.24	1.3

注: *P* 为透过率, Barrer (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³ · cm · cm⁻² · s⁻¹ · cmHg⁻¹); *D* 为扩散系数, 10⁻⁸ cm² · s⁻¹; *S* 为溶解度系数, 10⁻² cm³ · cm⁻³ · cmHg⁻¹.

2.6 PI 相转换膜和复合膜的气体渗透性能

表 3 是不同固含量所得到的膜材料的分离性能.

表 3 不同固含量所制备的膜的分离性能

Table 3 Separation performance of membranes with different solid contents

编号	O ₂ 通量/GPU	α _{O₂/N₂}
PI-1	97.1	1.2
PI-2	39.2	2.8
PI-3	21.7	4.2

注: 1 GPU = 10⁻⁶ [cm³ (STP)/(cm² × s × cmHg)].

可以看出,当聚合物含量逐渐提高时,通量有所下降,选择性逐渐上升. 造成以上现象的原因是固含量较低时,分子链之间的相互缠绕程度低,溶液黏度低,双扩散速率快,容易得到大孔隙或指状孔结构的膜,所以表现出高通量低选择性的现象.

表 4 为不同含量的添加剂所得到的膜的性能,可以看出,对比 PI-4 和 PI-6,随着非溶剂含量由 10% 提升至 15%,通量由 26.9 GPU 上升至 47.1 GPU,涨幅约 70%. 这是由于铸膜液中加入乙醇^[22]等非溶剂会降低热力学稳定性状态,分相速度更快,其表面会形成更薄的皮层,所以通量上升. 再经过 PDMS 涂覆修补后选择性可以达到接近 5,氧气通量仍然能达到 38.1 GPU. 通过对比 PI-4 和 PI-5,或 PI-6 和 PI-7,可以发现,随着硝酸锂含量的提升,由于无机盐与 NMP 络合的作用,促使发生快速的相分离,表皮层厚度逐渐减小,但由于无机盐也会使铸膜液黏度提高,减缓相转化速度,因此表现为通量下降,选择性提升. 经过 PDMS 涂覆修补后选择性也可以达到接近 5.

表 4 不同添加剂及含量所制膜的分离性能

Table 4 Separation performance of the membranes with different additive loading

编号	O ₂ /GPU ^a	α _{O₂/N₂}	涂覆 O ₂ /GPU ^a	涂覆 α _{O₂/N₂}
PI-4	26.9	2.6	21.4	4.8
PI-5	31.2	1.8	25.6	3.9
PI-6	47.1	3.6	38.1	4.9
PI-7	32.4	3.6	24.3	4.8

a. 通量,单位 1 GPU==10⁻⁶ [cm³ (STP)/(cm·s·cmHg)].

表 5 为不同凝固浴温度下所制备的膜的气体分离性能.当温度逐步提升,凝固浴温度对成膜过程主要有两方面的影响:一方面,随着凝固浴温度升高,双扩散过程中溶剂与非溶剂交换速率增加,相分离加快;另一方面,凝固浴温度升高,铸膜液体系稳定性增加,铸膜液需要较多的非溶剂才能产生分相,从而使相分离减慢,这两方面因素共同决定最终的膜结构与性能^[23],随温度升高通量呈现先上升后下降的趋势.

表 5 不同凝固浴温度所制膜的分离性能

Table 5 Separation performance of membranes at different coagulation bath temperatures

编号	O ₂ /GPU ^a	α _{O₂/N₂}	涂覆 O ₂ /GPU ^a	涂覆 α _{O₂/N₂}
PI-6	47.1	3.6	38.1	4.9
PI-8	50.1	3.1	41.7	4.5
PI-9	39.6	3.6	33.0	5.0
PI-10	38.1	3.7	29.7	5.1

a. 通量,单位 1 GPU==10⁻⁶ [cm³ (STP)/(cm·s·cmHg)].

表 6 是不同刮刀厚度对所制备的膜的分离性能,可以看出,降低刮刀厚度,所制膜的整体厚度逐渐降低,气体在传输过程中的传质阻力大幅度降低,因此通量提升.其中,PI-12 的 O₂ 通量达到了 113 GPU,虽然由于其厚度较薄,且在高温凝固浴中相转化速度较快,初生膜有缺陷,但经过涂覆修补后,选择性可以达到 4.3,且通量仅损失 20%以内,依然有 96.9 GPU,这是由于原膜较薄,在气体渗透过程中传质阻力较小,所以通量较大,这也可以印证非对称膜的传质阻力是由支撑层,过渡层和皮层共同决定的.在 100 μm 刮刀,45 ℃ 条件下所制膜有着最好的通量和较优的选择性,而在 200 μm 刮刀和常温状态下凝固浴所刮的膜有着最高的选择性,但通量

低于 PI-12.

2.7 PI 相转换膜老化性能

表 7 是 PI-9,PI-11,PI-12 老化 45 d 后的性能,如表中所示,由于老化过程中膜孔塌陷,气体通量降低,但降幅在均在 30%以内,选择性略有提升,其中 PI-12 选择性由 4.3 上升至 4.5,氧气 GPU 仅从 97 下降至 81.

表 6 不同刮刀厚度所制膜的分离性能

Table 6 Separation performance of films with different scraper thicknesses

编号	O ₂ /GPU ^a	α _{O₂/N₂}	涂覆 O ₂ /GPU ^a	涂覆 α _{O₂/N₂}
PI-9	39.6	3.6	33.0	5.0
PI-11	96.8	2.9	81.2	4.8
PI-12	113	2.6	96.9	4.3

a. 通量,单位 1 GPU==10⁻⁶ [cm³ (STP)/(cm·s·cmHg)].

表 7 老化 45 d 后膜的分离性能

Table 7 Performance of membranes aged for 45 days

编号	原 O ₂ /GPU ^a	原 α _{O₂/N₂}	老化 O ₂ /GPU ^a	老化 α _{O₂/N₂}
PI-9	33.0	5.0	19.9	5.1
PI-11	81.2	4.8	62.0	5.3
PI-12	96.9	4.3	81.4	4.5

a. 通量,单位 1 GPU==10⁻⁶ [cm³ (STP)/(cm·s·cmHg)].

表 8 是本文制备的 PI 不对称膜和复合膜与文献中报道的部分 PIM-PI 非对称膜氧气/氮气分离性能的对比.结果表明,6FPDM 是一种有着较高通量的聚合物体系,其中 PI-12 的氧气透过率达到了 113 GPU,在涂覆后仍有 90 GPU 以上,且氧/氮的选择性甚至达到了 4.3,与前人报道的工作相比,该聚合物相转换膜在氧气通量上远远超出传统聚酰亚胺膜材料.

表 8 PI-12 的氧/氮分离性能与文献对比

Table 8 Comparison of O₂/N₂ separation performance of PI-12 with some reported membranes

膜材料	P _{O₂} /GPU ^a	α _{O₂/N₂}	参考文献
PI-12	96.9	4.3	本研究
6FDA-PMDA/PDMS	39	3.5	[24]
6FDABAPAF/PDMS	4.8	3.9	[24]
6FDA-DAP/PDMS	6.5	4.9	[25]
6FDA-DABA/PDMS	4.8	5.2	[25]

a. 通量,单位 1 GPU==10⁻⁶ [cm³ (STP)/(cm·s·cmHg)].

2.8 PI相转换膜力学性能

图12为不同条件下膜的力学强度.可以看出,在提高非溶剂含量及加入无机盐后,铸膜液黏度上升,膜的强度大幅度上升.由最初的PI-1的10 MPa上升至PI-6的25 MPa,断裂伸长率也由4%上升至11%,当使用100 μm 的刮刀时,制备的膜仍然保持优异的力学性能,强度能达到20 MPa.

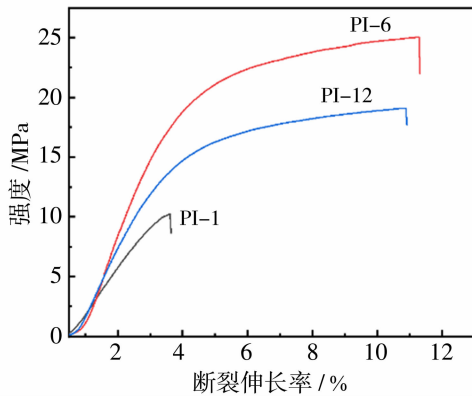


图12 PI-1、PI-6和PI-12的力学性能

Fig. 12 Mechanical property of PI-1, PI-6 and PI-12

3 总结和展望

我们使用6FDA、PMDA和DAM为单体,借助高温一步法合成了目标聚酰亚胺,并用核磁、红外和热重验证了聚合物的化学结构及热稳定性.使用NIPS法,通过调节并确定PI/NMP/THF/EtOH/LiNO₃ = 25/47/12/15/1为最佳铸膜液组分,凝固浴温度45 $^{\circ}\text{C}$,刮刀厚度100 μm 为最佳制膜参数,经过PDMS涂覆后实现了极高的氧气通量(96.9 GPU),高氧/氮选择性(4.3)和高力学强度的统一,在高性能富氧膜中具有非常重要的意义.

参考文献:

[1] Micari M, Agrawal K V. Oxygen enrichment of air. Performance guidelines for membranes based on techno-economic assessment[J]. J Membr Sci, 2022, 641(1): 119883.

[2] Seong J G, Lewis J C, Matteson J A. Polybenzimidazole-derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes with tailored oxygen selective transport[J]. Carbon, 2022, 192(13):71–83.

[3] Li G Q, Kujawskiet W, Válek R, *et al.* A review—The development of hollow fiber membranes for gas separation processes[J]. Inter J Greenh Gas Control, 2021,

104: 103195.

[4] Sharpe I D, Ismail A F, Shilton S J. A study of extrusion shear and forced convection residence time in the spinning of polysulfone hollow fiber membranes for gas separation[J]. Sep Purif Technol, 1999, 17(2):101–109.

[5] Ghosal K, Chern R T, Freeman B D, *et al.* Effect of basic substituents on gas sorption and permeation in polysulfone[J]. Macromolecules, 1996, 29(12): 4360–4369.

[6] Takeuchi K, Cruz-Silva R, Fujishige M, *et al.* Preparation of polysulfone support for higher-performance reverse osmosis membranes [J]. J Environ Chem Eng 2022, 10(3): 107860.

[7] Lu X, Elimelech M. Fabrication of desalination membranes by interfacial polymerization: History, current efforts, and future directions [J]. Chem Soc Rev, 2021, 50, 6290–6307.

[8] Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology [M]//Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1996: 226.

[9] 雷 瑞, 高性能聚酰亚胺研究进展[J]. 合成工业纤维, 2014, 37 (3): 53–55.

[10] Wang D L, Teo W K, Li K. Preparation and characterization of polyetherimide asymmetric hollow fiber membranes for gas separation[J]. J Membr Sci, 1998, 138(2):193–201.

[11] Clausi D T, Koros W J. Formation of defect-free polyimide hollow fiber membranes for gas separations[J]. J Membr Sci, 2000, 167(1):79–89.

[12] Holden W H, Benedetti F M, Ahn J M, *et al.* Hydrocarbon ladder polymers with ultrahigh permselectivity for membrane gas separations. Science, 2022, 375 (6587):1390–1392.

[13] Budd P M, Ghanem B S, Makhseed S, *et al.* Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): Robust solution processable, organic nanoporous materials[J]. Chem Commun, 2004, 2 (2): 230–231.

[14] Ye C, Luo C, Ji W H. Significantly enhanced gas separation properties of microporous membranes by precisely tailoring their ultra-microporosity through bromination/debromination[J]. Chem Eng Technol, 2022, 451(1):138513.

[15] Ogieglo W, Puspasari T, Alabdulaaly A, *et al.* Gas separation performance and physical aging of tubular thin-film composite carbon molecular sieve membranes based on a polyimide of intrinsic microporosity precursor

- sor[J]. *J Membr Sci*, 2022, 652 (15):120497.
- [16] Ye C, Luo C, Ji W H, *et al.* Significantly enhanced gas separation properties of microporous membranes by precisely tailoring their ultra-microporosity through bromination/debromination[J]. *J Membr Sci*, 2022, 669(5):121310.
- [17] Li G, Si Z, Yang S, *et al.* Fast layer-by-layer assembly of PDMS for boosting the gas separation of P84 membranes[J]. *Chem Eng Sci*, 2022, 253(5):117588.
- [18] 于道明, 李凯华, 董昊, 等. 高性能聚酰亚胺氧气/氮气分离膜的设计与制备[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(6):67–74.
- [19] Chu J, Liu Q, Ji W, *et al.* Novel microporous sulfonated polyimide membranes with high energy efficiency under low ion exchange capacity for all vanadium flow battery[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 446(1):142080.
- [20] Xu L R, Zhang C, Rungta M, *et al.* Formation of defect-free 6FDA-DAM asymmetric hollow fiber membranes for gas separations[J]. *J Membr Sci*, 2014, 459(1): 223–232.
- [21] Li S G, Boomgard T V D, Smolders C A, *et al.* Phys- ical gelation of amorphous polymers in a mixture of solvent and nonsolvent[J]. *Macromolecules*, 1996, 29 (6): 2053–2059.
- [22] Gumbi N N, Hu M, Mamba B B, *et al.* Macrovoid-free PES/SPSf/O-MWCNT ultrafiltration membranes with improved mechanical strength, antifouling and antibacterial properties[J]. *J Membr Sci*, 2018, 566 (9): 288–300.
- [23] Zhao S, Wang Z, Wang J, *et al.* The effect of pH of coagulation bath on tailoring the morphology and separation performance of polysulfone/polyaniline ultrafiltration membrane[J]. *J Membr Sci*, 2014, 469(1): 316–325.
- [24] Feng X, Shao P, Huang R, *et al.* A study of silicone rubber/polysulfone composite membranes: Correlating H_2/N_2 and O_2/N_2 permselectivities [J]. *Sep Purif Technol*, 2002, 27(3):211–223.
- [25] Kim K J, Park S H, So W W, *et al.* CO_2 separation performances of composite membranes of 6FDA-based polyimides with a polar group[J]. *J Membr Sci*, 2003, 211(1):41–49.

Preparation of high-flux polyimide of intrinsic microporosity for oxygen enrichment membrane

XU Hao, LIU Lingyu, LIU Qingtan, CHU Jiachen,
LI Jianxin, MA Xiaohua

(State Key Laboratory of Membrane Separation and Membrane Process, School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: A ternary copolyimide 6FPDM was prepared using 2, 4, 6-trimethyl M-phenylenediamine (DAM), 4, 4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) and pyromellitic anhydride (PMDA) as monomers by one-step high temperature polymerization method. By using non solvent induced phase separation method (NIPS), the completion time of phase separation is controlled by controlling the casting solution composition, coagulation bath temperature, additives and membrane thickness. Then, a PMDS layer is coated on the surface of the membrane to prepare the composite membrane. The oxygen/nitrogen separation performance of the polyimide pristine membrane, asymmetric membrane and composite membrane were tested. By regulating the dope solution and phase inversion conditions (15% absolute ethanol, 1% $LiNO_3$, coagulation bath at 45 °C, and casting knife thickness of 100 μm), the resulted membrane displayed best gas permeability after coating. The oxygen flux reached 96.9 GPU, and the O_2/N_2 selectivity of 4.3, which has shown great potential in membrane-based oxygen enrichment field.

Key words: polyimide; asymmetric membrane; composite membrane; O_2/N_2 separation