

含三甲基苯结构聚酰亚胺气体分离膜的设计合成及其气体分离特性

马臣侯, 唐 傲, 董 杰*, 赵 昕, 李琇廷, 许青松, 张清华

(东华大学 先进纤维材料全国重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 聚酰亚胺气体分离膜因其优异的分选性能、力学性能和环境适应性,在气体分离领域引起了广泛关注。然而,目前提高聚酰亚胺气体渗透性能的措施往往会导致选择性和力学性能的大幅下降。因此,协同提高气体分离膜的选择性和渗透性是该领域的一项重要挑战。本研究以二苯酮四酸二酐(BTDA)与三甲基苯二异氰酸酯(TTDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)进行共聚,通过调控TTDI与MDI的共聚比例,制备了一系列聚酰亚胺气体分离膜。此法避免了“一步法”和“两步法”制备聚酰亚胺气体分离膜所存在的弊端,并且引入三甲基苯结构调控自由体积,从而获得兼顾良好选择性与渗透性的气体分离膜。研究表明,当共聚物中TTDI的摩尔分数为80%时,制备的聚酰亚胺分离膜具有良好的热性能,其玻璃化转变温度达到374.60℃;此外,该分离膜对O₂/N₂、CO₂/CH₄体系表现出良好的分选性能,其对于CO₂渗透率为8.02 Barrer,CO₂/CH₄选择性为57.28,并且在0.3~1.2 MPa气体压力下表现出良好的气体分选稳定性,分选特性优于商业化的P84®等产品。

关键词: 聚酰亚胺膜; 自由体积; 空间位阻; 气体分选

中图分类号: TQ051.893 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0086-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.009

近年来,全球工业化飞速发展导致了空气污染严重和资源紧缺。在此背景下,从混合气体中高效、低能耗地分选出单一气体组分具有重要的经济和环保价值。然而,传统的气体分选方法如深冷分选法、变温吸附法和变压吸附法^[1-3]存在能耗高、占地面积大和效率低等问题。尽管当前膜分选法处于开发阶段,规模较小,但其操作简单、能耗低、运行成本低,展现出可观的应用前景^[4-5]。目前,膜分选技术已在

相关领域获得应用,例如从工业废气中分选捕集CO₂以缓解温室效应,天然气开发过程中酸性气体的分选从而缓解其对管道的腐蚀并提高CH₄的燃烧热值^[6],以及从空气中更高效地生产N₂应用于食品包装等领域^[7]。

在众多气体分选膜材料中^[8-10],用于合成聚酰亚胺的单体种类丰富,结构可调,具有优异的物理化学性质和突出的气体选择性^[11-13],使其在众多分选

收稿日期: 2025-02-19; 修改稿收到日期: 2025-06-23

基金项目: 国家自然科学基金(52173196)

第一作者简介: 马臣侯(1999-),男,江苏无锡人,硕士生,主要研究方向为气体分选膜。* 通讯作者, E-mail: dj01@dhu.edu.cn

引用本文: 马臣侯,唐 傲,董 杰,等.含三甲基苯结构聚酰亚胺气体分选膜的设计合成及其气体分选特性[J].膜科学与技术,2025,45(4):86-94.

Citation: Ma C Y, Tang A, Dong J, *et al.* Design and synthesis of polyimide gas separation membrane containing trimethylbenzene structure and its gas separation performance[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 86-94.

膜中脱颖而出。聚酰亚胺中大量苯环形成的 $\pi-\pi$ 堆积及电荷转移复合物效应增强了分子间作用力,导致分子链堆积紧密,自由体积减小,从而使聚酰亚胺气体分离膜对 O_2 、 N_2 、 CO_2 和 CH_4 等气体具有优异的选择性。然而,这种分子链密堆积会导致气体在分子链之间的运动速度缓慢,从而导致了聚酰亚胺类分离膜的渗透系数较低^[14]。德国赢创公司开发的 P84[®] 气体分离膜是聚酰亚胺气体分离膜的典型代表,尽管 P84[®] 气体分离膜的 O_2/N_2 选择性达到 11.82,但 O_2 和 N_2 的渗透系数仅为 0.52 Barrer [$1 \text{ Barrer} = 7.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$] 和 0.044 Barrer^[15]。为了改善聚酰亚胺气体分离膜渗透系数低的问题,可以从分子结构设计入手,通过引入非平面的螺旋结构、大体积侧基,或引入非对称结构等,以提高自由体积,从而能有效提高渗透性^[16-18]。Rogan 等^[19] 设计并合成了新型螺苯二酐,并与芳香族二胺合成新型聚酰亚胺,得益于螺旋结构,聚酰亚胺分子链呈现高度扭曲构象,破坏了分子链间的规整堆积,自由体积增大,表现出较高的气体渗透系数,但 CO_2/CH_4 选择性仅为 20,且螺环结构的聚酰亚胺分离膜合成过程复杂,成本高,限制了该类材料的应用。Guo 等^[20] 通过多步反应合成了含环戊基取代基的二胺,即 DMDA,并将其引入到聚酰亚胺分子链中。在 1 MPa 压力下, CO_2 渗透率为 1 439 Barrer,同样,这类分离膜对 CO_2/CH_4 分离选择性仅为 14。Li 等^[21] 在聚酰亚胺分子结构中引入了三蝶烯基团,该结构的引入使气体分离膜具有优异的气体渗透性能,但选择性下降了 40%。Ahmad 等^[22] 研究了由六氟二酐(6FDA)、3,6-二氨基四甲基苯(DAM)、3,5-二氨基苯甲酸(DABA)和小孔沸石 SSZ-16 制备的新型混合基质膜,虽然 CH_4 的渗透率增加,但 CO_2/CH_4 选择性下降了约 50%。上述研究虽然提升了聚酰亚胺气体分离膜渗透性能,但选择性却大幅下降,即玻璃态聚合物分离膜渗透系数与选择性之间的“trade-off”效应。

传统的聚酰亚胺多采用二酐和二胺为反应单体,通过“一步法”或“两步法”路线合成。其中“一步法”路线的前提是目标聚酰亚胺在反应溶剂中具备充分的溶解性,因此,可采用的单体种类受限。此外,聚合中较多采用高沸点且毒性较大的溶剂,例如甲酚、间甲酚等,该类溶剂具有强烈的刺激性气味和毒性,限制了该技术路线的广泛应用。“两步法”路

线中首先合成聚酰胺酸(PAA),再经过热环化或者化学环化成为聚酰亚胺。但是 PAA 容易降解,不利于长期保存,而且在环化过程中 PAA 也可能会降解。此外,环化过程中由于溶剂的蒸发及副产物水的挥发会在分离膜内产生微孔缺陷,对气体分离膜的综合性能不利。

本研究采用二苯酮四酸二酐(BTDA)与新型的三甲基苯二异氰酸酯(TTDI)及二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)进行共聚反应,在弱碱类催化剂作用下直接溶液聚合合成聚酰亚胺。其中,TTDI 单体中丰富的甲基单元能够有效抑制分子链紧密堆积,赋予分离膜更高的自由体积,有利于气体渗透;同时,甲基在苯环上的空间位阻效应能够有效抑制分子链的旋转和运动,使分子链具有较高的刚性,从而保证分离膜具有较高的分离选择性。而高活性 MDI 单体的引入使合成的聚酰亚胺具有较高的分子量,从而保证了分离膜良好的力学性能。本研究详细探究了 TTDI 单体含量对分离膜内分子链堆积、自由体积及气体分离特性的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),分析纯,国药集团。二苯酮四酸二酐(BTDA),99%,国药集团。三甲基苯二异氰酸酯(TTDI),98%,实验室自制。三乙胺(TEA),99%,阿拉丁。二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),99%,国药集团。

1.2 基于异氰酸酯的聚酰亚胺的合成

以 BTDA、TTDI 和 MDI 为反应原料,通过共聚反应合成了具有不同 TTDI 摩尔分数的聚酰亚胺,反应过程如图 1 所示。两种异氰酸酯的物质的量比以及相应的聚酰亚胺的命名列于表 1。以含有 60%(摩尔分数,下同) TTDI 的 PI-TTDI-60% 为例,其合成方法为:在氮气保护下,向 250 mL 三口烧瓶中加入 48 mL 的 NMP、0.057 mol 的 BTDA 和 2 mL 三乙胺,加热至 80 °C,待完全溶解后,加入 0.034 mol 的 TTDI 和 28.31 mL 的 NMP,继续搅拌 2 h。搅拌结束后,加入 0.022 mol 的 MDI 和 17.52 mL NMP,反应过程中有 CO_2 气体逸出,经过充分搅拌后,溶液的黏度明显提升。最后得到固含量为 25%(质量分数)的 PI-TTDI-60% 聚合液。

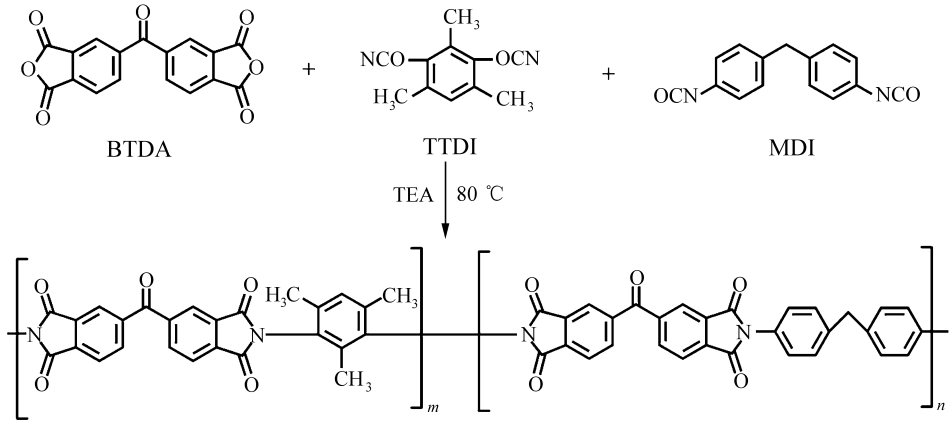


图 1 PI-TTDI-z 聚酰亚胺的合成路线

Fig. 1 Synthesis of PI-TTDI-z polyimide

表 1 聚酰亚胺中 TTDI/MDI 物质的量比及其命名

| 样品 | TTDI : MDI |
|--------------|------------|
| PI-TTDI-40% | 40 : 60 |
| PI-TTDI-60% | 60 : 40 |
| PI-TTDI-80% | 80 : 20 |
| PI-TTDI-100% | 100 : 0 |

1.3 聚酰亚胺分离膜的制备

将聚酰亚胺溶液通过滤网过滤后倒在玻璃板上,利用刮刀匀速刮膜,在 80 °C 真空烘箱中挥发溶剂 12 h,进一步在 250 °C 下热处理 3 h,完全去除残留的 NMP 溶剂。

1.4 膜的结构和性能表征

核磁共振波谱(NMR):利用 Avance 400 Bruker 型核磁共振波谱仪对样品进行 ¹H-NMR 测试,内标为四甲基硅氧烷,溶剂为 d₆-DMSO。红外光谱(FTIR):利用 Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪,以 4 000~400 cm⁻¹为扫描范围,扫描次数为 32 次,分辨率 4 cm⁻¹。

特性黏度:利用内径为 0.8 mm 的乌氏黏度计,将 0.1 g 聚酰亚胺粉末溶于 20 mL NMP 中,使得溶液质量浓度为 0.5 g/L,测试方法为“一点法”。计算公式如式(1)所示。

$$[\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} \quad (1)$$

式中:[η]为特性黏度, dL/g; C 为溶液质量浓度, g/L; η_{sp}为增比黏度; η_r为相对黏度。

热重分析(TGA):利用 Discovery TGA Q5000IR 测定其热稳定性,测试在氮气保护下,温度为 30~800 °C,升温速率为 10 °C/min。

力学性能:使用长春万科 WDW 3020 型万能材料试验机,样品厚度控制在 40~60 μm,宽度为 0.2~0.3 cm,拉伸速率为 5 mm/min。

静态表面接触角:利用 OCA40 Micro 型视频接触角测量仪,测试温度为 25 °C。

动态热机械分析(DMA):采用 TA instrument Q800 分析仪,测试温度设置在 50~400 °C,以 5 °C/min 升温,1 Hz 频率扫描,预设应力 0.01 N。

X 射线衍射(XRD):利用 Bruker D8ADVANCE X 射线衍射仪对样品聚集态分析,射线源 CuKα 靶(波长 λ=0.154 18 nm)。

固体密度:利用 MERRLER TOLEDO XS204 型固体密度仪对样品密度进行分析,辅液为酒精,温度为 25 °C。

气体分离测试:利用压差法测试气体分离性能,在 25 °C 条件下测定 O₂、N₂、CO₂、CH₄ 的纯气体渗透率,脱气 24 h。上游压力保持在 0.2 MPa,下游压力随时间的增加由下游传感器记录。渗透系数(P)、扩散系数(D)、溶解度系数(S)、分离系数[α_(a/b)]的计算公式如式(2)~式(5)所示。

$$P = \frac{273.15}{760} \frac{Vl}{AT\Delta p} \frac{dp(t)}{dt} \quad (2)$$

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (3)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (4)$$

$$\alpha_{(a/b)} = \frac{P_a}{P_b} = \frac{S_a}{S_b} \frac{D_a}{D_b} \quad (5)$$

式中:P 为气体在膜内的渗透系数, Barrer; V 为测试腔的体积, cm³; l 为膜厚度, cm; A 是膜测试时的面积, cm²; T 为测试时温度, K; Δp 为膜两侧压力

差, cmHg; $dp(t)/dt$ 为测试稳定时压力随着时间的变化情况; D 为扩散系数, cm^2/s ; θ 为滞后时间, s; S 为溶解度系数, $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg})$; a, b 为两种不同气体。

此外, 利用压差法搭载宁波北角仪器科技有限公司开发的 GC 9820A 气相色谱仪测试了 CO_2/CH_4 (体积比 1:1) 混合气体的分离性能。

2 结果与讨论

2.1 PI-TTDI- z 的结构表征

图 2 为合成 PI-TTDI- z 聚酰亚胺的 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。根据相关文献^[23]可知, 图 2(a) FTIR 图谱中 1780 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 处的特征峰是由酰亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动和对称伸缩振动引起; 1359 cm^{-1} 特征峰是由于 C-N 伸缩振动产生; 1670 cm^{-1} 的特征峰是由 BTDA 中 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收产生; 2927 cm^{-1} 的特征峰是 TTDI 中 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 对称伸缩振动产生。FTIR 图中在 2270 cm^{-1} 处未出现隶属于 $-\text{NCO}$ 的特征峰, 表明所有的异氰酸酯完全反应。图 2(b) 为聚酰亚胺

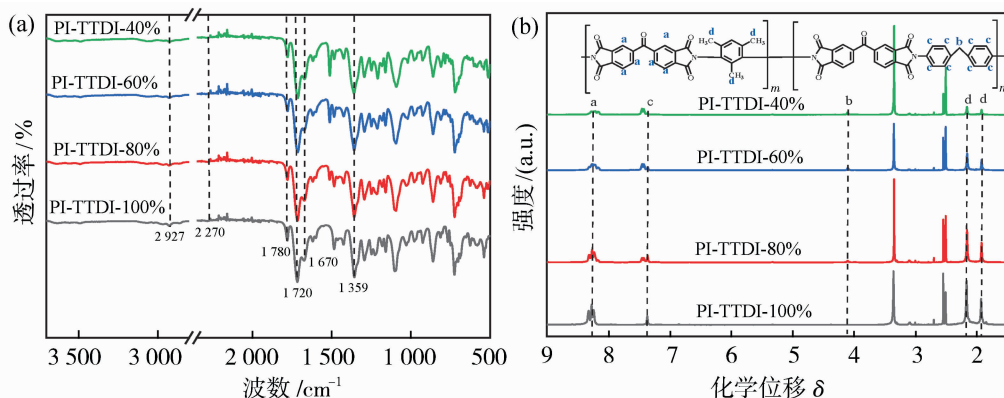


图 2 合成 PI-TTDI- z 的 FTIR(a) 和 $^1\text{H-NMR}$ 图谱(b)

Fig. 2 FTIR (a) and $^1\text{H-NMR}$ (b) spectra of PI-TTDI- z

表 2 PI-TTDI- z 的特性黏度

Table 2 The intrinsic viscosities of PI-TTDI- z membranes

| 样品 | PI-TTDI-40% | PI-TTDI-60% | PI-TTDI-80% | PI-TTDI-100% |
|------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| $[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$ | 0.78 | 0.52 | 0.42 | 0.33 |

利用广角 X 射线衍射 (XRD) 研究了不同 TTDI 摩尔分数的 PI-TTDI- z 分离膜内分子链的堆砌结构, 结果如图 3 所示。分子链与分子链之间的距离以及聚合物的自由体积影响着气体的渗透性: 分子间距离越大, 自由体积越大, 渗透性也越优异^[24-26]。在 XRD 图中未观察到明显的衍射峰, 表

明合成的聚酰亚胺分离膜为无定型结构, 这主要是由于 TTDI 中 $-\text{CH}_3$ 引入了分子主链中, 破坏了分子链的堆积, 同时, 共聚反应破坏了分子链的规整性^[27]。在约 $2\theta=15^\circ$ 和 30° 处有两个明显的弥散峰。其中, $2\theta=15^\circ$ 附近的衍射峰可归因于分子链的堆积, 而 $2\theta=30^\circ$ 处的衍射峰是由分子链中苯环或酰亚

2.2 PI-TTDI- z 的性能表征

所合成的 PI-TTDI- z 聚酰亚胺的特性黏度如表 2 所示。随着 TTDI 摩尔分数从 40% 增加到 100%, 聚合物的特性黏度从 0.78 dL/g 逐渐降低至 0.33 dL/g 。当聚合物中 TTDI 摩尔分数较高时, 一方面由于 TTDI 苯环上三个甲基的存在, 使分子链柔顺性下降, 形成的大分子链的运动能力降低, 从而导致 $-\text{NCO}$ 单元与酸酐基团碰撞概率减小, 最终使聚合物的特性黏度较低; 另一方面由于 TTDI 中苯环上 $-\text{CH}_3$ 的存在, 不仅使空间位阻增大, 还增加了一 NCO 中 C 的电负性, 导致反应活性降低, 同样也会造成特性黏度降低。

明合成的聚酰亚胺分离膜为无定型结构, 这主要是由于 TTDI 中 $-\text{CH}_3$ 引入了分子主链中, 破坏了分子链的堆积, 同时, 共聚反应破坏了分子链的规整性^[27]。在约 $2\theta=15^\circ$ 和 30° 处有两个明显的弥散峰。其中, $2\theta=15^\circ$ 附近的衍射峰可归因于分子链的堆积, 而 $2\theta=30^\circ$ 处的衍射峰是由分子链中苯环或酰亚

胺环之间的 $\pi-\pi$ 堆积引起^[28-29]。随着 TTDI 摩尔分数从 40% 提高到 100%，衍射峰由 15.76° 下降到 14.02°。根据 Bragg 方程 ($2d\sin\theta = n\lambda$) 计算可得, PI-TTDI-100% 分离膜内分子链间距为 6.31 Å ($1\text{ Å} = 10^{-10}\text{ m}$)。随着 TTDI 摩尔分数的下降, 平均分子链间距减小, 当 TTDI 的摩尔分数为 40% 时, 最小平均链间距为 5.61 Å, 表明分离膜内 TTDI 含量的提高有利于提升分离膜的自由体积。通过固体密度仪测试了分离膜的密度, 并结合基团贡献法计算了不同分离膜的自由体积分数, 计算公式如下^[30]:

$$FFV = \frac{V_f}{V} = \frac{V - V_{oc}}{V} \quad (6)$$

式中: V_f 为自由体积, cm^3/g ; V 为比体积, cm^3/g ; V_{oc} 为聚合物链占据的体积, cm^3/g 。

$$V_{oc} = 1.3 \times V_w \quad (7)$$

式中: V_w 为基团贡献法计算的摩尔体积, cm^3/g 。

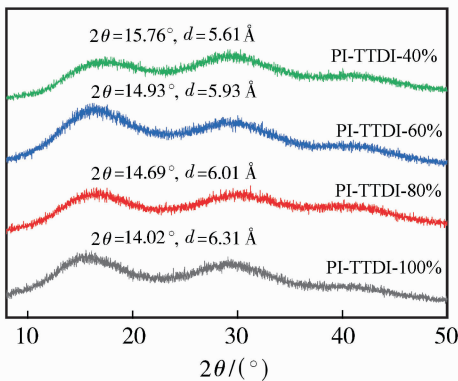


图 3 不同 TTDI 含量 PI-TTDI- z 膜的 XRD 图
Fig. 3 XRD pattern of PI-TTDI- z membranes with different TTDI contents

结果如表 3 所示, 当 PI-TTDI- z 中 TTDI 的摩尔分数由 40% 提升至 100% 时, 自由体积分数由 0.173 提高至 0.232。计算结果与 XRD 结果所展现

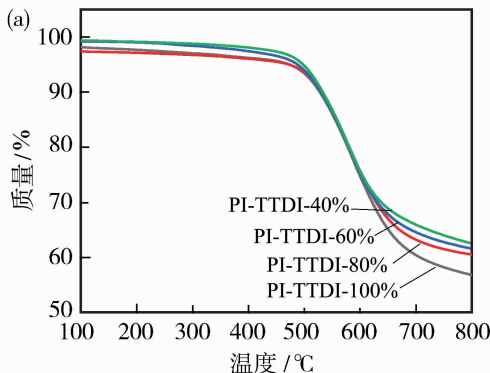


图 5 PI-TTDI- z 分离膜在氮气氛围下的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of PI-TTDI- z membranes under nitrogen atmosphere

的规律相一致。

表 3 PI-TTDI- z 的密度及自由体积

Table 3 The density and free volume of PI-TTDI- z

| 样品 | 密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 自由体积分数 |
|--------------|---------------------------------------|--------|
| PI-TTDI-40% | 1.33 | 0.173 |
| PI-TTDI-60% | 1.31 | 0.191 |
| PI-TTDI-80% | 1.28 | 0.214 |
| PI-TTDI-100% | 1.26 | 0.232 |

图 4 是所制备的 PI-TTDI- z 聚酰亚胺分离膜的力学性能测试结果, 由图 4 可知, 随着 TTDI 含量的提高, 分离膜的拉伸强度下降, 在 TTDI 的摩尔分数为 40%~80% 时, 分离膜的拉伸强度接近 100 MPa, 具有较高的力学性能, 而当 TTDI 摩尔分数为 100% 时, 分离膜的机械性能较差, 这主要与该结构 PI-TTDI- z 的分子量较低有关。

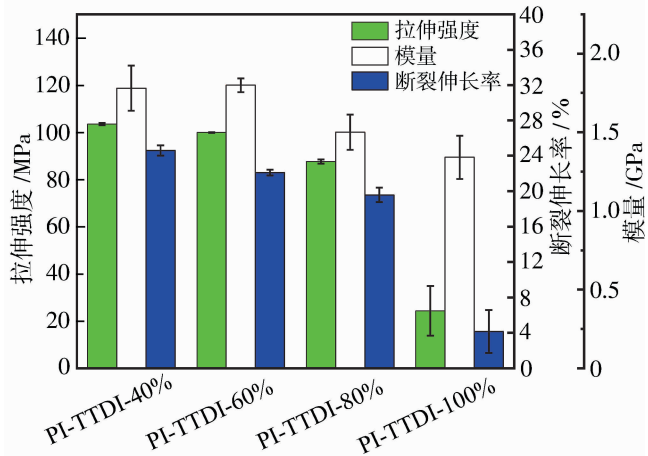


图 4 不同 TTDI 含量的 PI-TTDI- z 分离膜的力学性能
Fig. 4 Mechanical properties of PI-TTDI- z separation membranes with different TTDI content

图 5 为所制备的 PI-TTDI- z 聚酰亚胺分离膜在氮气氛围下的 TGA 以及 DTG, 详细数据见表 4。

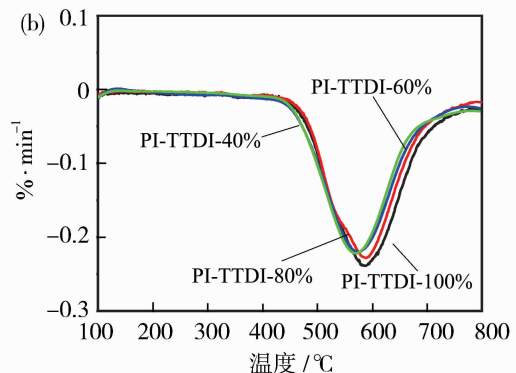


表4 PI-TTDI-*z*分离膜的热性能Table 4 Thermal performance of PI-TTDI-*z* membranes

| 样品 | $T_g/^\circ\text{C}$ | $T_{5\%}/^\circ\text{C}$ | $T_{10\%}/^\circ\text{C}$ | 质量残留/% |
|--------------|----------------------|--------------------------|---------------------------|--------|
| PI-TTDI-40% | 348.98 | 498.00 | 533.20 | 62.60 |
| PI-TTDI-60% | 378.85 | 487.70 | 529.50 | 61.63 |
| PI-TTDI-80% | 374.60 | 476.00 | 524.00 | 60.55 |
| PI-TTDI-100% | 374.21 | 522.50 | 554.80 | 56.84 |

结果显示,制备的聚酰亚胺分离膜初始分解温度均在450℃以上,而10%热失重温度介于524~555℃,残炭率均高于56%。同时,DMA测试结果表明,所合成的PI-TTDI-*z*聚酰亚胺分离膜的玻璃化转变温度 T_g 均高于348℃,表明该类分离膜具有优异的热性能,可满足高温环境的气体分离要求。

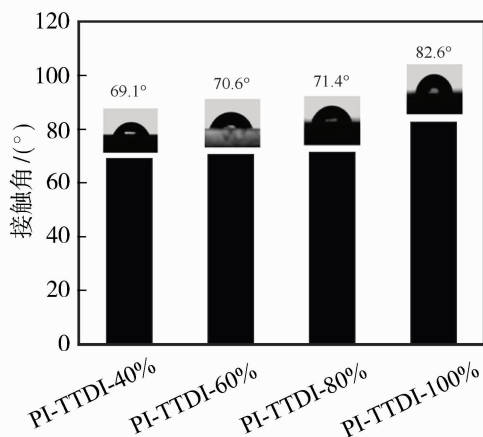
聚酰亚胺气体分离膜在使用过程中若吸收了水分,将会堵塞气体传输通道,导致渗透性下降^[31]。因此,疏水性也是衡量气体分离膜的重要指标。图6为接触角测试结果,由图可见,所制备的PI-TTDI-*z*分离膜的水接触角均高于69°,均显示出亲水特性,这可能与分离膜表面的酮羰基有关;随着TTDI摩尔分数的增加,接触角从69.1°增加至82.6°,这主要是由于TTDI含量提高,分子链中疏水性的甲基基团含量增加,有利于减少水分子的吸附^[32]。

表5 PI-TTDI-*z*膜对气体的渗透系数和选择性Table 5 Permeability coefficient and selectivity of PI-TTDI-*z* membranes

| 样品 | 渗透率/Barrer | | | | 选择性 | |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
| | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | CH ₄ | α (O ₂ /N ₂) | α (CO ₂ /CH ₄) |
| PI-TTDI-40% | 0.57 | 0.05 | 1.84 | — | 11.6 | — |
| PI-TTDI-60% | 1.61 | 0.19 | 6.03 | 0.12 | 8.47 | 50.25 |
| PI-TTDI-80% | 2.58 | 0.33 | 8.02 | 0.14 | 7.82 | 57.28 |
| PI-TTDI-100% | 3.35 | 0.87 | 14.72 | 0.3 | 3.85 | 49.07 |

优于商业化的P84®气体分离膜。这是由于TTDI中的一CH₃单元破坏了聚合物链之间的紧密堆积,使膜内自由体积增加,有利于气体分子在膜内的渗透和传输。此外,为了模拟研究制备的分离膜在实际应用中的分离性能,以PI-TTDI-80%为研究对象测试了分离膜对CH₄/CO₂(体积比1:1)混合气体的分离性能。结果表明,该分离膜对CO₂的渗透系数为7.63 Barrer,CO₂/CH₄的实际分离系数为51.2,均略低于单一气体测试,这主要是由于两种气体在分离过程中存在竞争吸附和渗透机制。

CO₂和烃类等可冷凝性气体在分离膜内部的吸附会使聚合物分离膜溶胀。当CO₂的进气压力提高时,这种效应会更加显著,影响分离膜的渗透

图6 不同TTDI摩尔分数PI-TTDI-*z*膜的水接触角Fig. 6 Water contact angle of PI-TTDI-*z* membranes with different TTDI mole fractions

不同PI-TTDI-*z*膜的气体渗透性和选择性如表5所示,随着分离膜中TTDI含量的提高,CO₂、CH₄、N₂和O₂气体的渗透系数不断上升。对于PI-TTDI-80%膜而言,其对CO₂的渗透系数达到8.02 Barrer,CO₂/CH₄的分离选择性达到57.28,而将TTDI含量提高至100%时,其对CO₂的渗透系数达到14.72 Barrer,CO₂/CH₄的分离选择性仍能达到49.07,而对O₂的渗透系数达到3.35 Barrer,

性,并导致CO₂/CH₄的选择性急剧下降^[33]。在25℃、0.3~1.2 MPa的压力范围内,通过表征CO₂的气体渗透性来评价该分离膜的气体分离性能稳定性^[34-35]。如图7所示,当气体压力由0.3 MPa提高至1.2 MPa时,PI-TTDI-40%、60%和80%分离膜内CO₂渗透系数几乎维持恒定,而PI-TTDI-100%分离膜内CO₂渗透系数略微降低,表明该类聚酰亚胺气体分离膜具有良好的气体分离稳定性。

3 结论

本研究合成了一系列不同TTDI含量的聚酰亚胺。FTIR和NMR结果表明合成产物与设计结构相一致。该系列聚酰亚胺薄膜热性能优异,可应

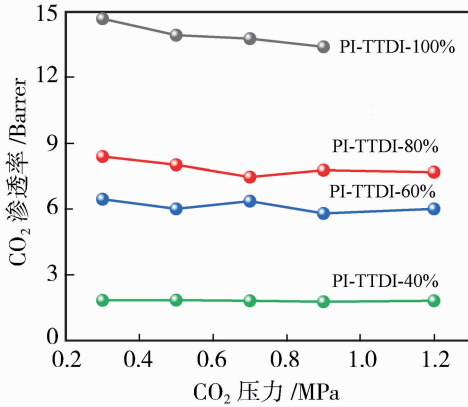


图 7 不同 TTDI 摩尔分数 PI-TTDI- z 分离膜在不用压力下 CO₂ 的渗透系数

Fig. 7 CO₂ permeability coefficient of PI-TTDI- z membranes with different TTDI mole fractions

用于高温条件下的气体分离。XRD、基团贡献法结果表明聚合物中 TTDI 摩尔分数的增加使分离膜的自由体积提高,主要得益于共聚反应破坏了分子链的规整程度,同时 TTDI 中-CH₃ 的空间位阻效应,抑制了分子链的紧密堆积。气体分离测试结果表明,TTDI 含量的提高使分离膜对不同气体的渗透系数提高,同时保持了较高的分离选择性。对于 PI-TTDI-80%膜而言,其对 CO₂ 的渗透系数达到 8.02 Barrer,CO₂/CH₄ 的分离选择性达到 57.28,而 PI-TTDI-100%对 O₂ 的渗透系数达到 3.35 Barrer,优于商业化的 P84[®] 气体分离膜。此外,在 0.3~1.2 MPa CO₂ 压力下,该类分离膜表现出良好的气体分离稳定性。

参考文献:

[1] Reddy M S B, Ponnamma D, Sadasivuni K K, *et al.* Carbon dioxide adsorption based on porous materials [J]. RSC Adv, 2021, 11(21): 12658-12681.

[2] Burdyny T, Struchtrup H. Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use in the oxy-fuel process[J]. Energy, 2010, 35(5): 1884-1897.

[3] 王金莲. 吸收 CO₂ 的新型化学吸收剂和工艺研究[D]. 杭州:浙江大学, 2007.

[4] Rogelj J, Elzen M D, Hohne N, *et al.* Paris agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C[J]. Nature, 2016, 534: 631-639.

[5] Guivarch C, Mejean A, Pottier A, *et al.* Social cost of carbon: global duty[J]. Science, 2016, 351 (6278): 1160-1161.

[6] Economides M J, Wood D A. The state of natural gas,

[J]. J Nat Gas Sci Eng, 2009, 1(1): 1-13.

[7] Bernardo P, Drioli E, Golemme G. Membrane gas separation: A review/state of the art[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(10): 4638-4663.

[8] Masuelli M A. Ultrafiltration of oil/water emulsions using PVDF/PC blend membranes[J]. Desalin Water Treat, 2015, 53(3): 569-578.

[9] Lyu R, Zhou J, Du Q, *et al.* Effect of posttreatment on morphology and properties of poly (ethylene-co-vinyl alcohol) microporous hollow fiber via thermally induced phase separation[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104(6): 4106-4112.

[10] Fansuri H, Ismail A F, Widiastuti N, *et al.* membranes P84/ZCC hollow fiber mixed matrix membrane with PDMS coating to enhance air separation performance[J]. Membranes, 2020, 10(10): 267-280.

[11] Ohya H, Kudryavtsev V V, Semenova S I. Polyimide membranes: Applications, fabrications, and properties [J]. Desalination, 1997, 109(2): 225-233.

[12] Feng L, Iroh J O. Polyimide-*b*-polysiloxane copolymers: Synthesis and properties [J]. J Inorg Organomet Polym, 2013, 23(3): 477-488.

[13] Gao J, Chung T S. Polyimide hollow fiber membranes and their applications[M]//Americia: Elsevier, 2021.

[14] Huo G, Xu S, Wu L, *et al.* Structural engineering on copolyimide membranes for improved gas separation performance[J]. J Membr Sci, 2022, 643: 119989.

[15] Shen Y, Lua A C. Structural and transport properties of BTDA-TDI/MDI *co*-polyimide (P84) -silica nanocomposite membranes for gas separation [J]. Chem Eng J, 2012, 188:199-209.

[16] Kanehashi S, Sato S, Nagai K. Membrane color and gas permeability of 6FDA-TeMPD polyimide membranes prepared with various membrane preparation protocols[J]. Polym Eng Sci, 2011, 51 (12):2360-2369.

[17] Thür R, Lemmens D, Havere D V, *et al.* Tuning 6FDA-DABA membrane performance for CO₂ removal by physical densification and decarboxylation cross-linking during simple thermal treatment-ScienceDirect [J]. J Membr Sci, 2010, 610:118195.

[18] Ando S, Matsuura T, Sasaki S. Coloration of aromatic polyimides and electronic properties of their source materials[J]. Polym J, 1997, 29(1): 69-76.

[19] Rogan Y, Starannikova L, Ryzhikh V, *et al.* Synthesis and gas permeation properties of novel spirobisindane-based polyimides of intrinsic microporosity [J]. Polym

- Chem, 2013, 4(13): 3813-3820.
- [20] Guo H, Hu X, Wang Z, *et al.* Intrinsically microporous polyimides from *p*-phenylenediamine with fused cyclopentyl substituents for membrane-based gas separation[J]. Sep Purif Technol, 2023,316: 123690.
- [21] Li F, Zhang C, Weng Y. Preparation and gas separation properties of triptycene-based microporous polyimide[J]. Macromol Chem Phys, 2019, 220(10): 1900047.
- [22] Ahmad M Z, Martin-Gil V, Supinkova T, *et al.* Novel MMM using CO₂ selective SSZ-16 and high-performance 6FDA-polyimide for CO₂/CH₄ separation [J]. Sep Purif Technol, 2020, 254(1): 117582.
- [23] Kim S I, Shin T J, Ree M, *et al.* Structure and properties of various poly (amic diisopropyl ester-alt-imide)s and their alternating copolyimides [J]. Polymer, 2000, 41(14):5173-5184.
- [24] Weber J, Su Q, Antonietti M, *et al.* Exploring polymers of intrinsic microporosity-microporous, soluble polyamide and polyimide[J]. Macromol Rapid Commun, 2010, 28(18/19): 1871-1876.
- [25] Weber J, Du N, Guiver M D. Influence of intermolecular interactions on the observable porosity in intrinsically microporous polymers [J]. Macromolecules, 2011, 44(7): 1763-1767.
- [26] McDermott A G, Larsen G S, Budd P M, *et al.* Structural characterization of a polymer of intrinsic microporosity: X-ray scattering with interpretation enhanced by molecular dynamics simulations[J]. Magn Reson Med, 2010, 44(1): 1135-1144.
- [27] Wakita J, Jin S, Shin T J, *et al.* Analysis of molecular aggregation structures of fully aromatic and semialiphatic polyimide films with synchrotron grazing incidence wide-angle X-ray scattering [J]. Macromolecules, 2010, 43(4): 1930-1941.
- [28] Feng Y, Ren J, Li H, *et al.* Effect of thermal annealing on gas separation performance and aggregation structures of block polyimide membranes [J]. Polymer, 2021, 219:123538.
- [29] Jiang Q, Zhang Q, Wu X, *et al.* Exploring the interfacial phase and pi-pi stacking in aligned carbon nanotube/polyimide nanocomposites [J]. Nanomaterials, 2020,10: 1158.
- [30] Wu A X, Lin S, Rodriguez K M, *et al.* Revisiting group contribution theory for estimating fractional free volume of microporous polymer membranes [J]. J Membr Sci, 2021,119526.
- [31] Moon J D, Borjigin H, Liu R, *et al.* Impact of humidity on gas transport in polybenzimidazole membranes[J]. J Membr Sci, 2021, 639:119758.
- [32] Gu, S, Yang G, Ren X Y, *et al.* The effect of methyl group on the mechanical properties of hydrophobic association hydrogel[J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2018, 56 (22) : 1505-1512.
- [33] Wang L, Guo X, Zhang F, *et al.* Blending and in situ thermally crosslinking of dual rigid polymers for antiplasticized gas separation membranes [J]. J Membr Sci, 2021,638:119668.
- [34] Ma C, Koros W J. Effects of hydrocarbon and water impurities on CO₂/CH₄ separation performance of ester-crosslinked hollow fiber membranes [J]. J Membr Sci, 2014, 451: 1-9.
- [35] Liu G P, Li N W, Stephen J, *et al.* Molecularly designed stabilized asymmetric hollow fiber membranes for aggressive natural gas separation [J]. Angew Chem, 2016, 128 (44) : 13958-13962.

Design and synthesis of polyimide gas separation membrane containing trimethylbenzene structure and its gas separation performance

MA Chenyu, TANG Ao, DONG Jie, ZHAO Xin, LI Xiuting,
XU Qingsong, ZHANG Qinghua

(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Polyimide gas separation membranes have attracted extensive attention in the gas separation field due to their excellent separation performance, mechanical properties and environmental adaptability. However, current measures to improve the gas permeability of polyimides often lead to significant declines

in selectivity and mechanical properties. Therefore, simultaneously enhancing the selectivity and permeability of gas separation membranes is a significant challenge in this field. In this study, copolymerization of diphenylketone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) with trimethylbenzene diisocyanate (TTDI) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) was conducted. By regulating the copolymerization ratio of TTDI and MDI, a series of polyimide gas separation membranes were prepared. This method avoids the drawbacks of preparing polyimide gas separation membranes by the “one-step method” and the “two-step method”, and introduces the trimethylbenzene structure to regulate the free volume, thereby obtaining gas separation membranes that take into account both good selectivity and permeability. The results showed that when TTDI mole fraction was 80% in the copolymer, the prepared polyimide separation membrane had good thermal performance, with a glass transition temperature of 374.60 °C. Additionally, this separation membrane exhibited excellent separation performance for O₂/N₂ and CO₂/CH₄ systems. Specifically, the CO₂ permeability was 8.02 Barrer, and the CO₂/CH₄ selectivity was 57.28. Moreover, there was no obvious plasticization behavior under gas pressures ranging from 0.3 to 1.2 MPa, and its separation characteristics were superior to commercial products such as P84®.

Key words: polyimide membrane; free volume; steric hindrance; gas separation

(上接第 85 页)

Research on the structure-performance relationship of nanofiltration membranes and optimization of salt fractionation conditions

WANG Zixu^{1,2}, LU Hongwei³, YU Hui³, PENG Bo³, LUO Jianquan²,
WAN Yinhua², XIAO Chunyan¹, FENG Shichao²

(1. School of Resources and Environment, Henan University of Science and Technology, Jiaozuo 454003, China; 2. State Key Laboratory of Biopharmaceutical Preparation and Delivery, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 3. Hunan Aowei Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Nanofiltration (NF) technology plays an important role in the treatment of industrial high-salt wastewater due to its high energy efficiency and environmental benefits. In this study, three commercial nanofiltration membranes (XC-N, NF30 and NF60) were selected to investigate the relationship between membrane structure and salt separation performance, and the optimal separation conditions for mixed salt solutions were determined by orthogonal experiments. The results showed that all three membranes had a separation layer composed of semi-aromatic polyamide material. Among them, the XC-N membrane had the smallest pore size, the narrowest pore size distribution, the largest surface negative charge density, and the highest retention rate for all six salts studied in this paper. Under mixed-salt conditions, the optimal separation conditions were identified as follows: XC-N membrane, solution pH of 7, mixed-salt concentration of 10 000 mg/L, salt mass ratio of 1 : 1, cross-flow pressure of 0.3 MPa, and a flow rate of 40 L/h. Under these conditions, the separation factor of NaCl/Na₂SO₄ reached 46.02. These findings not only provide valuable insights for the design and fabrication of NF membranes with high separation performance but also offer practical guidance for their industrial applications.

Key words: nanofiltration membrane; structure-performance relationship; NaCl/Na₂SO₄ separation; orthogonal experiment