

花状聚酰亚胺/聚酰亚胺及其热重排混合基质膜的制备及其性能

蔺家弘 肖国勇 鲁云华 侯蒙杰 李琳 王同华

Preparation and properties of flower-like polyimide/polyimide and thermally rearranged mixed matrix membranes

LIN Jiahong, XIAO Guoyong, LU Yunhua, HOU Mengjie, LI Lin, WANG Tonghua

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240523.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

ZIF-67@PDA/含氟聚酰亚胺混合基质膜的制备及其气体分离性能

Preparation of ZIF-67@PDA/fluorine-containing polyimide mixed matrix membrane and gas separation performance

复合材料学报. 2023, 40(2): 950–958 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220406.001>

导热聚酰亚胺及其复合材料的研究进展

Research progress of thermally conductive polyimide and its composites

复合材料学报. 2023, 40(11): 6043–6060 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230612.001>

含碳硼烷单元聚酰亚胺材料的制备及其耐热机制

Preparation of polyimides containing carborane moiety and the thermal resistance mechanism

复合材料学报. 2023, 40(1): 131–140 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220124.001>

聚苯胺-石墨烯/聚酰亚胺复合导电纱的制备及其超电容特性

Preparation and supercapacitance characteristics of polyaniline-graphene/polyimide composite conductive yarn

复合材料学报. 2020, 37(4): 786–793 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190614.001>

聚酰亚胺改性C/C复合材料的制备及性能

Preparation and properties of polyimide modified C/C composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 186–191 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180428.004>

含椭圆叶片状SiO₂/聚乙烯醇渗透汽化复合膜的制备与性能

Preparation and properties of elliptic leaves SiO₂/polyvinyl alcohol pervaporation composite membranes

复合材料学报. 2022, 39(6): 2783–2791 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210909.006>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

花状聚酰亚胺/聚酰亚胺及其热重排混合基质膜的制备及其性能



分享本文

蔺家弘¹, 肖国勇^{*1}, 鲁云华^{*1}, 侯蒙杰², 李琳², 王同华²

(1. 辽宁科技大学 化学工程学院, 鞍山 114051; 2. 大连理工大学 化工学院, 大连 114024)

摘要: 混合基质膜(MMMs)由于制备方法简单, 综合性能优异, 在气体分离领域具有较强的竞争力。为提高填料与聚合物基体间的相容性, 本文采用溶剂热法制备的花状聚酰亚胺(PI)为填料, 以含羟基聚酰亚胺为基体, 采用原位聚合法, 经热酰亚胺化和热重排反应制备出了一系列花状聚酰亚胺/聚酰亚胺及其热重排(TR)混合基质膜。化学结构相似的聚酰亚胺填料和基体间形成了良好的界面相容性, 赋予混合基质膜较为优异的气体分离性能。当花状PI的掺杂量为3wt%时, 混合基质膜TR-3wt%的晶面间距达到0.64 nm, 对H₂、CO₂、O₂、CH₄和N₂的气体渗透率相对于TR膜分别提高了61.36%、67.90%、81.58%、37.88%和51.72%, 且O₂/N₂的选择性为5.49, 接近2015年上限; CO₂/CH₄的选择性为22.36, 超过2008年Robeson上限。因此, 该策略将为高性能MMMs的界面设计工程提供一定参考。

关键词: 混合基质膜; 花状聚酰亚胺; 热重排; 气体分离; 界面

中图分类号: TQ323.7; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)03-1307-10

Preparation and properties of flower-like polyimide/polyimide and thermally rearranged mixed matrix membranes

LIN Jiahong¹, XIAO Guoyong^{*1}, LU Yunhua^{*1}, HOU Mengjie², LI Lin², WANG Tonghua²

(1. College of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 114024, China)

Abstract: Mixed matrix membranes (MMMs) show strong competitiveness in the field of gas separation due to their simple preparation method and excellent comprehensive performance. In order to improve the compatibility between fillers and polymer matrix, a series of flower-like polyimide (PI)/polyimide and their thermally rearranged (TR) mixed matrix membranes were prepared by in situ polymerization method, using the flower-like polyimide synthesized from solvothermal method as fillers and the hydroxyl-containing polyimide as matrix, followed by thermal imidization and thermal rearrangement treatment. The polyimide filler and matrix can form better compatibility because of their similar chemical structures, and the mixed matrix membranes showed superior gas separation performance. When the doping content of the flower-like PI particles was 3wt%, the mixed matrix membrane TR-3wt% exhibited a *d*-spacing value of 0.64 nm, and the gas permeabilities of H₂, CO₂, O₂, CH₄ and N₂ were respectively increased by 61.36%, 67.90%, 81.58%, 37.88%, and 51.72% compared to the TR membrane. Moreover, the ideal selectivity of O₂/N₂ was 5.49, close to the 2015 Upper Limit. The selectivity of CO₂/CH₄ reached 22.36, exceeding the 2008 Robeson Upper Limit. Therefore, this design strategy will provide a certain reference for the interface design of MMMs.

收稿日期: 2024-04-01; 修回日期: 2024-04-30; 录用日期: 2024-05-13; 网络首发时间: 2024-05-24 10:01:09

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240523.001>

基金项目: 国家自然科学基金(22278051; 21878033)

National Natural Science Foundation of China (22278051; 21878033)

通信作者: 肖国勇, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为有机功能材料 E-mail: xiao_guoyong@163.com;

鲁云华, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为功能性聚酰亚胺膜材料 E-mail: lee.lyh@163.com

引用格式: 蔺家弘, 肖国勇, 鲁云华, 等. 花状聚酰亚胺/聚酰亚胺及其热重排混合基质膜的制备及其性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1307-1316.

LIN Jiahong, XIAO Guoyong, LU Yunhua, et al. Preparation and properties of flower-like polyimide/polyimide and thermally rearranged mixed matrix membranes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(3): 1307-1316(in Chinese).

Keywords: mixed matrix membrane; flower-like polyimide; thermal rearrangement; gas separation; interface

随着工业化的发展及城市化进程的加速, CO_2 的过度排放导致全球气候变暖, 将导致自然灾害的频繁发生^[1]。为减少碳排放, 绿色、高效的气体分离技术已吸引了世界各国的科研人员进行深入的探讨与研究。目前, 气体膜分离技术具有能耗低、操作简单、环保和可持续等优点, 在工业发展中具有重要应用前景^[2]。气体分离膜作为该技术的材料, 其种类主要包括无机膜、有机聚合物膜和混合基质膜。在商品化的膜材料中, 聚合物膜种类繁多, 生产工艺相对简单、成本低、应用范围广, 如醋酸纤维素 (CA)、聚砜 (PSF) 和聚酰亚胺 (PI) 等^[3-4]。尤其是 PI, 由于具有优异的耐热性、耐溶剂性、良好的机械性能和灵活的结构可设计性, 已经引起了人们的广泛关注^[5-8]。然而, 传统的聚酰亚胺膜通常表现出高的气体选择性和较低的气体渗透性。而且, 与其他膜材料一样, 在提高气体渗透性的同时, 往往牺牲了分离选择性, 即存在一种 “trade-off” 关系^[3,9]。为了克服这种矛盾, 人们对聚酰亚胺进行分子结构与改性, 如引入大体积基团、扭曲结构、不对称结构、易热解基团和共聚等, 通过增加分子链间的距离, 提高自由体积, 或形成微孔结构, 构建更多的气体传输通道, 来达到提高气体渗透性能的目的^[10-13]。

近年来, 人们开发出一种以含羟基聚酰亚胺 (HPI) 为前驱体的热重排 (TR) 聚合物。这种 TR 膜材料表现出优异的气体渗透性和适中的分离选择性, 已成为新一代气体分离膜材料^[14-17]。通常, 在 400°C 左右的热处理过程中, 含邻羟基的酰亚胺环转变为苯并噁唑结构, 同时释放出小分子 CO_2 气体, 形成了具有独特微孔结构的热重排膜。例如, Luo 等^[18] 制备了一系列含有三蝶烯结构的热重排膜, 测试结果表明, 热重排膜的气体渗透性得到显著提升, 其中 H_2 和 CO_2 的渗透率分别达到 810 和 270 Barrer。Swaidan 等^[19] 利用 3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛-5,5'-二氨基-6,6'-二醇和六氟二酐 (6FDA) 聚合, 热处理后得到热重排膜对 C_3H_6 的渗透率可达 14 Barrer, 同时 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 的选择性为 15, 分离性能明显提升。大量研究表明, 热重排过程受到单体化学结构、组成、制备方法、工艺条件和应用形式等多种因素的影响, 通过优化可寻找出适当的平衡点, 以满足特定气体分离

应用的要求, 即提高渗透性的同时尽量保持高选择性^[16,20-21]。

混合基质膜 (MMMs) 由于制备方法简单, 综合性能优异, 是分离膜材料中发展较为迅速的一类材料, 其填料与聚合物基体间的界面作用一直备受关注。如果聚合物基体与填料间的界面相容性较好, 可以减少无效筛分作用, 提高选择性。但是, 渗透性的提高还与填料的尺寸、孔结构、分散性等相关。通常, MMMs 以有机聚合物膜为基体, 加入填料进行复合, 结合了有机高分子和无机材料的特点, 从而使膜的各项性能得到提升。目前, 常用的填料有 SiO_2 、石墨烯、氧化石墨烯、碳纳米管、沸石、金属有机框架 (MOF) 材料等^[22-24]。通过优化掺杂量, 混合基质膜的热性能、机械性能和气体分离性能等可得到明显提升。例如, Ilicak 等^[25] 制备的 MMMs, 其气体渗透性得到显著提升, H_2 、 CH_4 和 CO_2 的渗透率分别达到 76.6、0.4 和 23.2 Barrer。对于混合基质膜而言, 聚合物基体与填料间的界面相容性较差是亟待解决的关键问题^[26]。因为差的界面作用会在两相的界面间形成微裂纹, 在提高气体传输性能的同时, 降低了对不同气体的选择性, 导致分离性能下降^[27], 所以人们常通过改善填料的表面性质, 增加聚合物基体与填料表面间的相互作用来增加两相间的相容性, 从而提高混合基质膜的分离性能^[28-29]。此外, 使用有机填料, 也是改善两者界面作用的有效方法。例如 Cheng 等^[30] 用两种不同的聚合物基质作为填料来改善 MMMs 的界面相容性。本课题组采用 3,3',4,4'-二苯酮四甲酸二酐 (BTDA) 和联苯胺 (BZD) 为单体制备花状聚酰亚胺微粒, 经原位法复合到 PI 基体中, 制备的 MMMs 对 H_2 的渗透率从 5.25 提高到 11.5 Barrer, 对 CO_2 的渗透率从 3.5 提高到 8 Barrer, 说明相似的化学结构可以有效提高填料与基体间的相互作用, 从而提高 MMMs 的气体分离性能^[31]。

基于前期的研究基础, 为进一步增加填料与基体间的相互作用, 本研究采用可热重排的花状聚酰亚胺作为有机填料, 含羟基聚酰亚胺作为聚合物基体, 经原位聚合法及热酰亚胺化和热重排处理制备 MMMs。由于聚合物基体与填料源于同种二胺单体, 化学结构相似, 可显著增加两者的界面相容性, 减少无效分离。此外, 填料与基体

在热处理过程中均可发生热重排反应，形成微孔结构，也有利于气体渗透性的提高。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6FAP)和六氟二酐(6FDA)，购自天津众泰材料科技有限公司。均苯四甲酸二酐(PMDA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、间甲酚和甲醇，购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 花状PI(6FAP-PMDA)的制备

根据本课题组的前期研究工作制备花状聚酰亚胺(PI)粉末^[32]，首先将2.068 g 6FAP加入250 mL的三口烧瓶中，并加入60 mL的间甲酚使其完全溶解。然后，加入1.232 g PMDA搅拌至完全溶解，并于冰水浴中持续反应12 h。反应结束后，将得到的淡黄色聚酰胺酸(PAA)溶液放入聚四氟乙烯衬里的高压反应釜(西安常仪仪器制造厂)中，在180℃反应10 h。最后，将反应液进行抽滤、多次洗涤和干燥，得到淡黄色的花状PI(6FAP-PMDA)粉末。

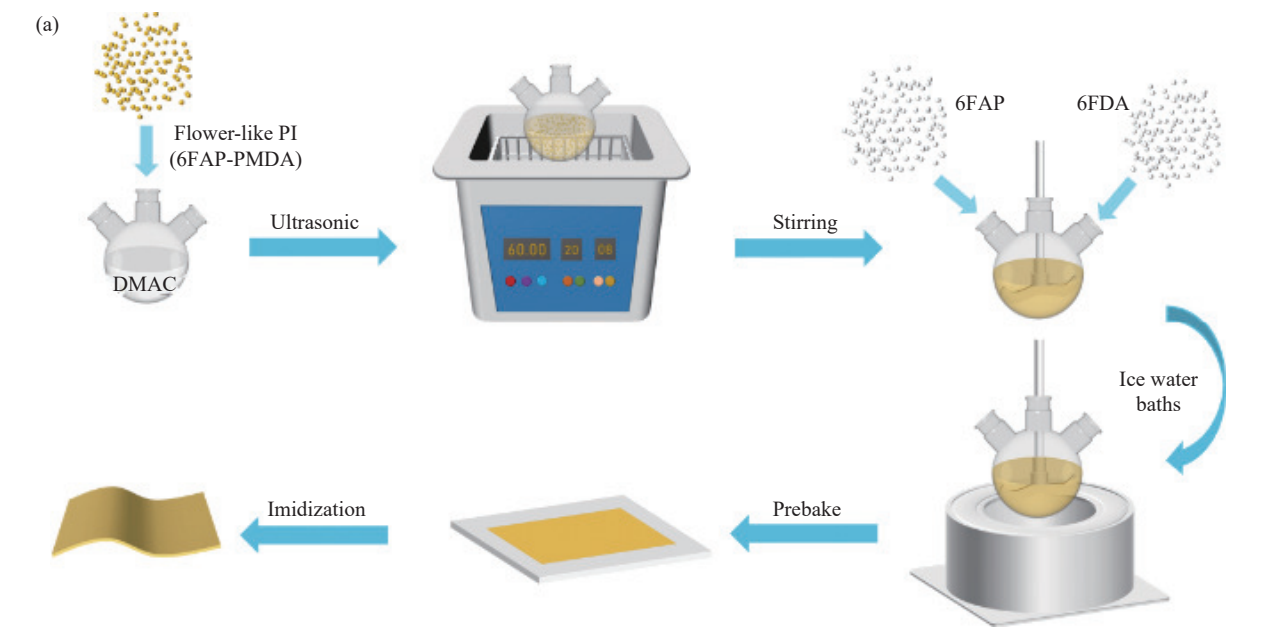
1.3 混合基质膜的制备

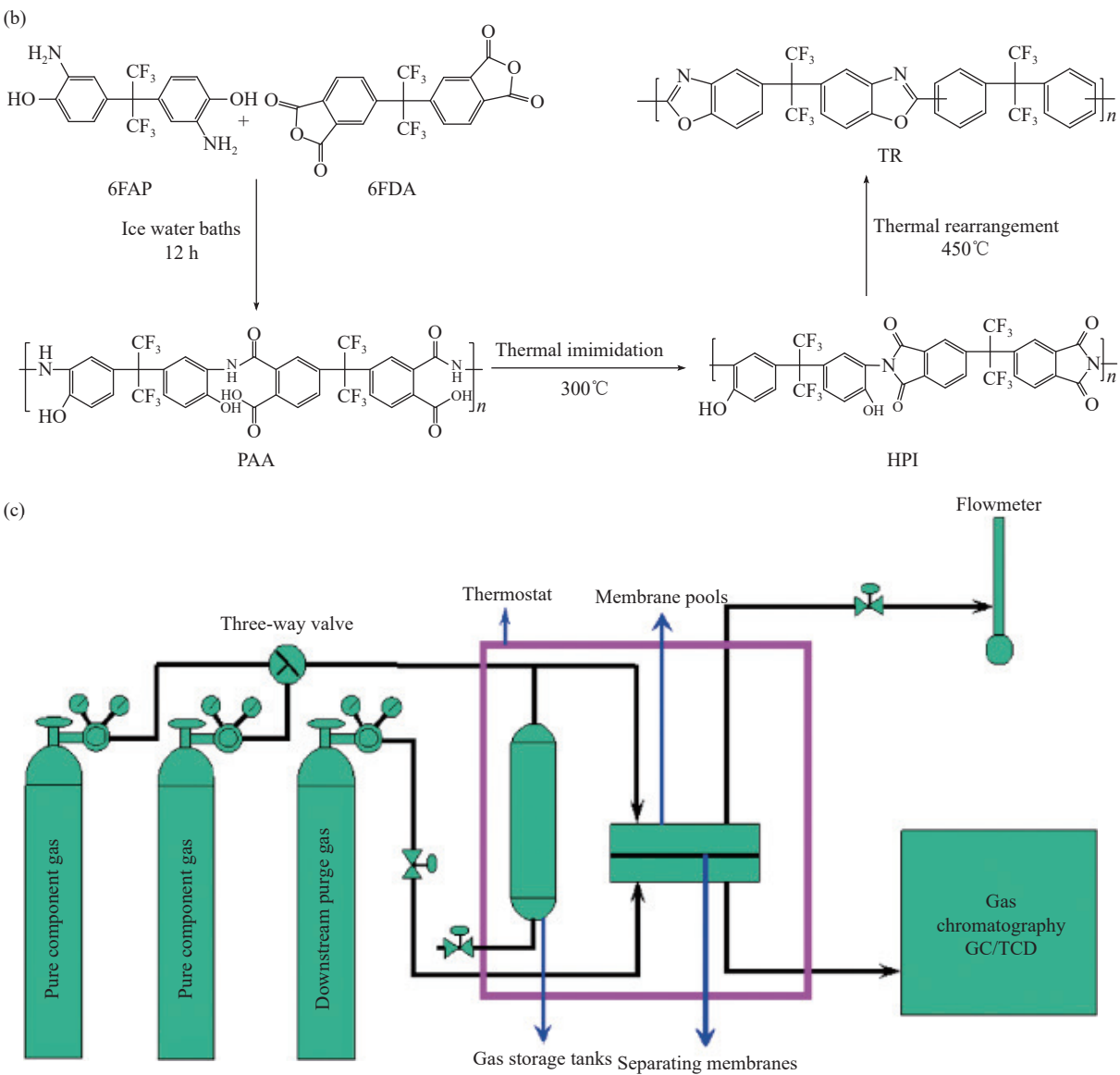
以掺杂3wt%的花状PI(6FAP-PMDA)颗粒为例说明混合基质膜的制备：首先，将0.125 g花状聚酰亚胺粉末和22.964 g DMAc加入到250 mL的三口烧瓶内，超声处理3 h使其充分分散。然后，加入1.831 g二胺6FAP，搅拌至完全溶解后再加

入2.221 g二酐6FDA，冰水浴中持续搅拌12 h后得到固含量为15wt%的PAA溶液。将该混合溶液均匀地刮涂在洁净的玻璃板上，放入远红外干燥箱(DF3-3型，北京兴争仪器设备厂)中进行梯度升温处理：80℃/1 h、120℃/1 h、160℃/1 h、200℃/1 h、250℃/0.5 h。自然降温脱膜后，将裁剪好的膜试样(5 cm×10 cm)放入管式炉(SGM T80型，洛阳西格马高温电炉有限公司)中，氮气保护下于300℃热处理1 h，进行酰亚胺化，得到的膜样品命名为HPI-3wt%。继续升温至450℃热重排处理1 h得到的膜试样命名为TR-3wt%。其他掺杂比例的混合基质膜按照同样的方法进行制备，掺杂含量包括0.25wt%、0.5wt%、1wt%、3wt%、5wt%和10wt%。混合基质膜的制备过程、热转化历程以及气体分离测试装置^[33]见图1。

1.4 结构与性能表征

使用美国 Nicolet iS10 红外光谱仪(FTIR)在500~4 000 cm⁻¹范围内测定混合基质膜的化学结构。利用德国 Zeiss-IGMA HD 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察喷铂处理后混合基质膜样品的横截面。采用上海恒翼 HY-0580 拉伸试验机对混合基质膜的力学性能进行测试。样品的尺寸为7 cm×1 cm，标距为5 cm，拉伸速率为10 mm/min。在德国耐驰 STA 449F3 同步热分析仪(TGA)上，以10℃/min的加热速率和50 mL/min的氮气吹扫测试混合基质膜样品从室温至850℃的升温过程中的热稳定性。使用美国 PE 公司的动态热机械分析仪 DMA





PI—Polyimide; 6FAP—2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane; PMDA—Phthalic acid dianhydride; DMAc—Dimethylacetamide; 6FDA—Hexafluorodianhydride; TR—Thermal rearrangement; PAA—Polyamic acid; HPI—Hydroxyl-containing polyimide; GC—Gas chromatography; TCD—Thermal conductivity detector

图1 (a) 混合基质膜的制备流程; (b) 热转化历程; (c) 气体渗透测试装置

Fig. 1 (a) Preparation process of mixed matrix membranes (MMMs); (b) Thermal conversion process; (c) Gas permeability test unit

8000 在 N_2 环境 (80 mL/min) 下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率和 1 Hz 的频率, 在 $50\sim 400^\circ\text{C}$ 温度范围内测试混合基质膜的动态力学性能。采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 在室温下测试混合基质膜的晶面间距。扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$, 波长 $\lambda=0.154\text{ nm}$ 。按照布拉格方程 $n\lambda=2d\sin\theta$ 计算出晶面间距 d 值 (n 为衍射级数)。使用恒压—变体积方法, 采用 5 种高纯度气体 ($>99.99\%$) CO_2 、 H_2 、 O_2 、 CH_4 和 N_2 , 在实验室自组装的气体渗透测试装置上对混合基质膜 (有效测试面积 $1\text{ cm}\times$

1 cm) 的气体渗透性能进行测试 (30°C), 并根据公式 (1) 和 (2) 计算出气体渗透率和理想选择性^[34]。

$$P_i = \frac{FL}{\Delta PS} \tag{1}$$

$$\alpha_{A:B} = \frac{P_A}{P_B} \tag{2}$$

其中: P_i 代表 i 气体的渗透率 ($1\text{ Barrer}=3.35\times 10^{-16}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$); L 代表膜的厚度 (cm); F 代表气体体积流率 ($\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{s}^{-1}$); S 为气体通过膜的有效面积 (cm^2); ΔP 是膜试样两侧的气体压差

(Pa)。 P_A 代表气体 A 的渗透率； P_B 代表气体 B 的渗透率； $\alpha_{A:B}$ 代表气体 A 相对于气体 B 的选择性。测试取 3 个以上试样，取平均值，精度 $\pm 10\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 化学结构及形貌

HPI 和 TR 混合基质膜的红外光谱如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出，花状 PI(6FAP-PMDA)、HPI(6FAP-6FDA) 基体和 6 个 HPI 混合基质膜均在 $1\,779$ 和 $1\,710\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 的对称和不对称伸缩振动峰，并在 $1\,388\text{ cm}^{-1}$ 处出现酰亚胺环中 $\text{C}-\text{N}$ 键的振动吸收峰，这些典型特征峰的出现表明酰亚胺环结构已经形成^[35]。 450°C 热处理得到的花状 PI 和 TR 混合基质膜的 FTIR 结果见图 2(b)，可以看出这些试样的酰亚胺环结构中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 吸收峰的强度明显减弱，同时在 $1\,050$ 和 $1\,557\text{ cm}^{-1}$ 处出现了苯并噁唑结构 ($-\text{N}=\text{C}-\text{O}-$) 的特征吸收峰，表明基于 6FAP 二胺的 HPI 在花状和膜状形式中均已发生热重排反应，成功制得了 TR 混合基质膜^[36]。

不同掺杂比例的 HPI 混合基质膜材料的数码照片以及花状 PI 颗粒、HPI(6FAP-6FDA) 膜和 HPI-5wt% 混合基质膜的断面 SEM 图像如图 3 所示。在图 3(a) 中，随花状 PI 颗粒掺杂含量增加，HPI 混合基质膜材料的颜色稍有加深。热重排后 TR-3wt% 膜的颜色呈黑棕色。由图 3(b) 可以看出，由溶剂热法制得的花状 PI 颗粒的直径大约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右，是由纳米尺度的片层结构自组装而成的花状微球结构。图 3(c) 为未掺杂花状 PI 颗粒的

HPI(6FAP-6FDA) 膜的断面，比较平坦。在图 3(d)~3(g) 中，可以观察到 PI 颗粒未溶解，分散于 HPI 基体中，说明自组装而成的 PI 具有良好的耐溶剂性。显然，花状 PI 颗粒已完全被聚合物基体包覆，呈现出球状结构，说明花状 PI 和基体由于具有相似的化学结构，形成了相容性较好的界面。此外，随花状 PI 颗粒掺杂量增大，混合基质膜断面的粗糙程度逐渐增加，说明花状 PI 颗粒的加入增加了与分子链的相互作用。但过量添加 PI 颗粒将导致其分散均匀性显著变差。

2.2 力学性能

对 HPI 和 TR 混合基质膜进行了拉伸性能测试，其应力-应变曲线如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出，花状 PI 的加入使 HPI 混合基质膜的拉伸强度呈下降趋势。如纯 HPI(6FAP-6FDA) 膜的拉伸强度为 101.2 MPa ，当花状 PI 的掺杂量为 3wt% 时，HPI-3wt% 膜的拉伸强度为 93.8 MPa 。这主要是由于原位聚合过程中，花状 PI 表面的残基参与了基体的聚合反应，改变了官能团摩尔比，且限制了链间相互作用，使 PAA 溶液的表观粘度降低，膜的力学性能下降。而且，随着花状 PI 掺杂量的进一步增加，其在基体中的分散均匀性变差，混合基质膜的拉伸强度显著降低。由图 4(b) 可以看出， 450°C 重排处理后，TR 混合基质膜的拉伸强度剧烈下降，最高达到 34.5 MPa 。这主要是由于 HPI 热重排形成刚性苯并噁唑结构，分子链刚性增强，同时释放 CO_2 形成大量的微孔结构，导致膜材料的力学性能下降^[37]。此外，图 4(c) 为 HPI-3wt% 在不同温度下制备的 TR 混合基质膜，可以看出随

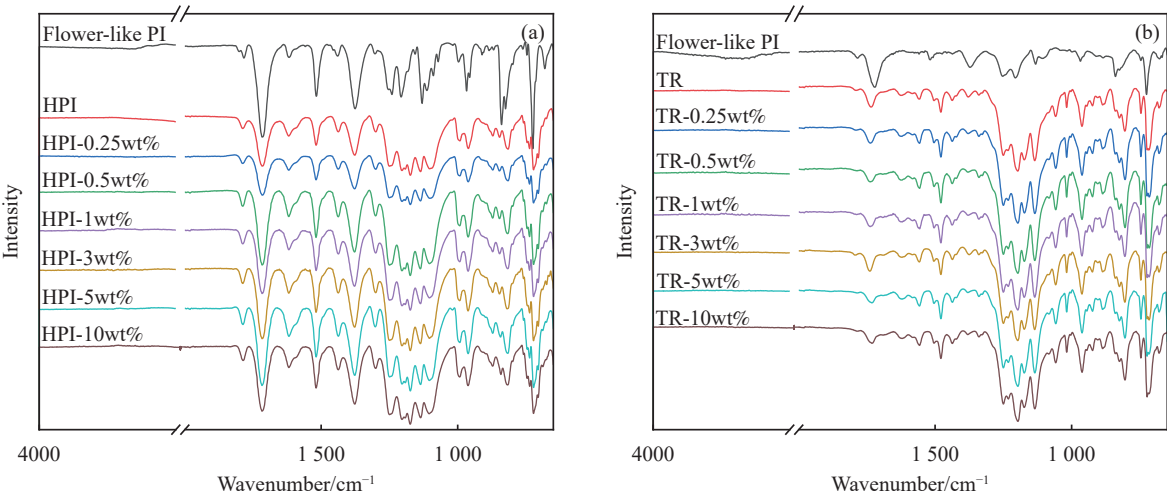


图 2 红外光谱图：(a) 花状 PI(6FAP-PMDA) 和 HPI(6FAP-6FDA) 混合基质膜；(b) 热重排的花状 PI(6FAP-PMDA) 和 TR 混合基质膜

Fig. 2 FTIR spectra: (a) Flower-like PI(6FAP-PMDA) and HPI(6FAP-6FDA) MMMs; (b) Rearranged flower-like PI(6FAP-PMDA) and TR MMMs

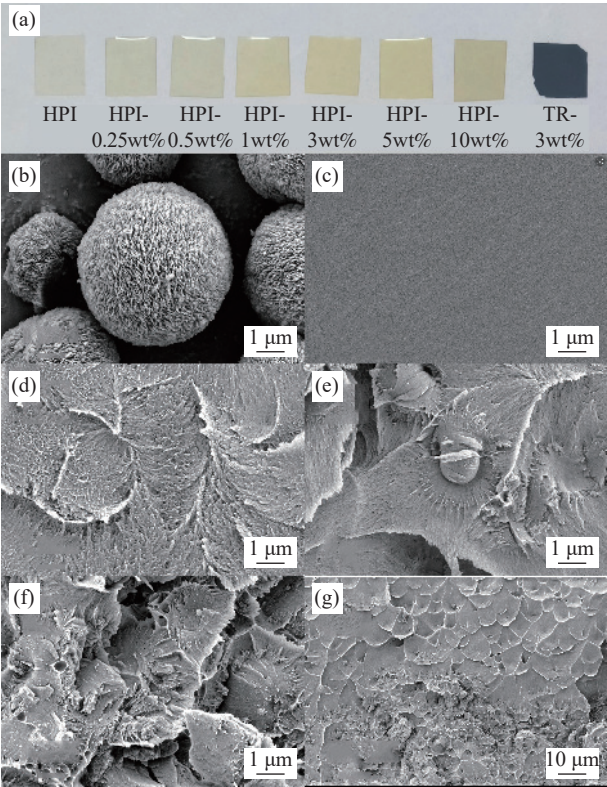


图3 (a) HPI 混合基质膜的外观照片; SEM 图: (b) 花状 PI(6FAP-PMDA) 颗粒; (c) HPI(6FAP-6FDA), ×10 000; (d) HPI-1wt%, ×10 000; (e) HPI-5wt%, ×10 000; (f) HPI-10wt%, ×10 000; (g) HPI-10wt%, ×1 000

热重排温度升高, 膜材料的力学性能逐渐降低, 这与热重排过程密切相关^[37]。

2.3 热性能

HPI 混合基质膜的 TGA 和 DTG 曲线如图 5 所示。可以看出, 在升温过程中主要表现出两个明显的失重阶段。第一个失重阶段发生在 400~480℃ 范围内, 主要是由于 HPI 发生热重排反应形成苯

并噁唑结构并释放 CO₂^[38]。第二个显著的热失重现象集中出现在 580℃ 左右, 主要由于聚合物的主链发生了断裂、分解所致^[39]。因为填料和聚合物基体都是可发生热重排反应的含羟基聚酰亚胺, 且化学结构相似, 所以这些混合基质膜的热失重行为较为相似。

HPI 混合基质膜的 DMA 曲线如图 6 所示, 很显然这些膜试样均显示出一个最大的 tanδ 峰, 对应聚合物大分子链的 α 转变。根据该峰的位置, 可确定混合基质膜的玻璃化转变温度 T_g 在 314~358℃ 之间, 具有较好的热性能。大部分混合基质膜的 T_g 高于原膜, 这是由于掺杂的花状 PI 具有刚性结构, 且有效增加了分子链间的相互作用, 提高了混合基质膜的热性能^[40]。

2.4 微观结构

对 TR 混合基质膜进行了 XRD 测试, 并根据布拉格方程计算出相应的晶面间距 *d* 值, 以分析膜材料的微观结构, 如图 7 所示。可以看出, 由溶剂热法制备出的花状 PI 具有较为规整的分子排列结构, 表现出尖锐的 XRD 衍射峰。而 HPI 基体由于含有大量的 —C(CF₃)₂— 结构和 —OH 基团, 增大了分子链间距离, 减弱了分子链间相互作用, 表现出典型的无定形结构, 且其 *d* 值为 0.54 nm。经热重排后, 由于结构转变且形成了丰富的微孔结构, 相应 TR 膜的 *d* 值明显增大到 0.61 nm。由于花状 PI 也发生重排反应, 使混合基质膜的 *d* 值也表现出增大趋势, 其中 TR-3wt% 的 *d* 值达到了 0.64 nm。大量研究已表明, 较大的晶面间距有利于气体分子的快速传输, 使气体分离膜具有较高的气体渗透性^[34]。

2.5 气体分离性能

对 TR 混合基质膜进行了 H₂、CO₂、O₂、CH₄ 和 N₂ 5 种高纯气体的渗透性测试, 数据如表 1 所

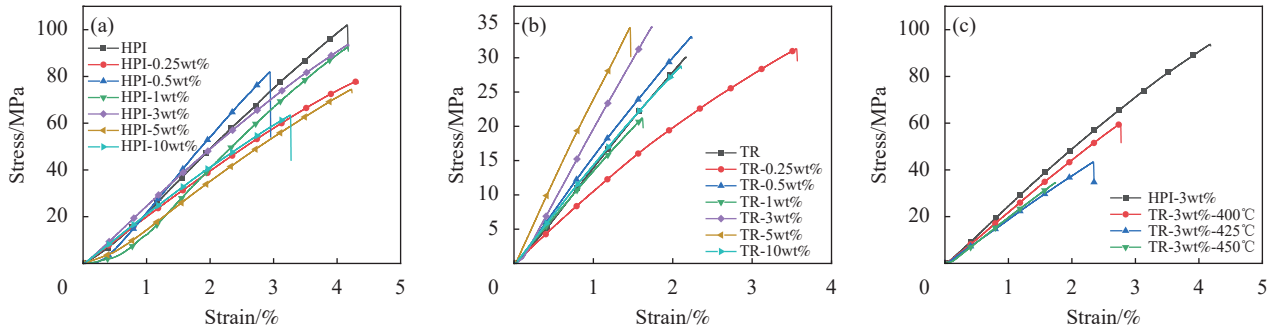


图4 应力-应变曲线: (a) HPI 混合基质膜; (b) TR 混合基质膜; (c) 不同热重排温度制得的混合基质膜

Fig. 4 Stress-strain curves: (a) HPI MMMs; (b) TR MMMs; (c) MMMs obtained from different TR temperatures

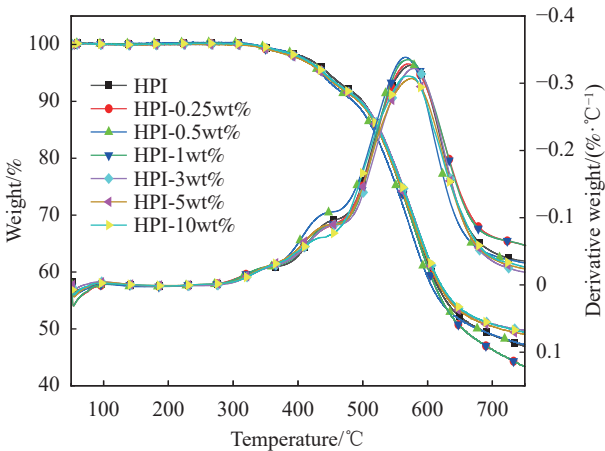


图5 HPI 混合基质膜的 TGA 和 DTG 曲线
Fig. 5 TGA and DTG curves of HPI MMMs

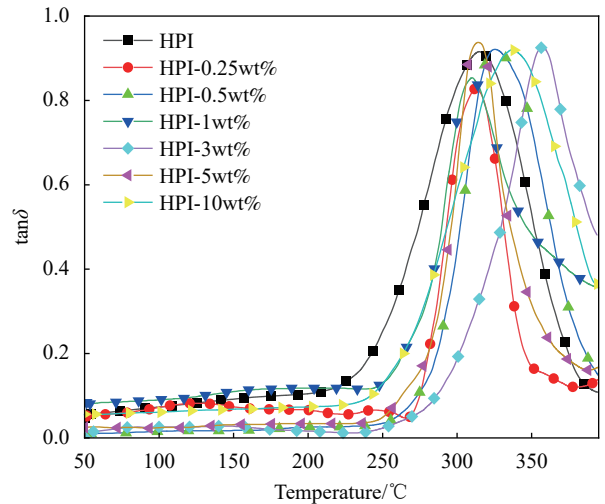


图6 HPI 混合基质膜的损耗角正切-温度 (tanδ-T) 曲线
Fig. 6 tanδ-T curves of HPI MMMs

示。可以看出，这些 TR 混合基质膜的气体渗透率的大小顺序为 $P(\text{H}_2) > P(\text{CO}_2) > P(\text{O}_2) > P(\text{CH}_4) > P(\text{N}_2)$ 。显然，气体分子的动力学直径越小，渗透率越高；相反，动力学直径越大，渗透率越低，

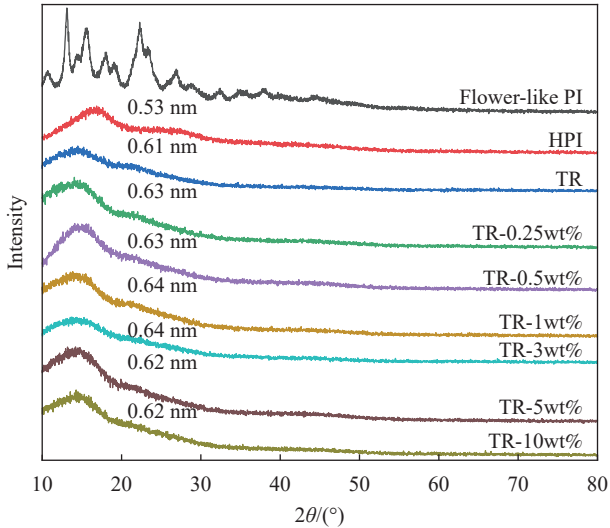


图7 TR 混合基质膜的 XRD 曲线
Fig. 7 XRD patterns of TR MMMs

说明这些 TR 膜试样的分离机制符合分子筛分机制。此外，由于花状 PI 的引入，混合基质膜的气体渗透率均高于未掺杂的纯 TR 膜，表现出先升高后降低的趋势，且选择性没有明显下降，表明两者产生了良好的协同作用，且由于两者间良好的界面作用，有效减少了无效筛分。其中，混合基质膜 TR-3wt% 对 H_2 、 CO_2 、 O_2 、 CH_4 和 N_2 的气体渗透率最高，分别达到了 71.4×10^{-14} 、 68.2×10^{-14} 、 16.2×10^{-14} 、 3.0×10^{-14} 和 $2.9 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ，即 2 130、2 035、483、91 和 88 Barrer，相对于 TR 膜分别提高了 61.36%、67.90%、81.58%、37.88% 和 51.72%。同时， $\text{O}_2 : \text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2 : \text{N}_2$ 和 $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$ 的理想选择性分别达到 5.49、23.13 和 22.36。但是，随着花状 PI 的过量引入，分散均匀性减弱，反而使混合基质膜的气体渗透性降低。此外，为进一步评估膜材料的工作稳定性，在 120 d 后重新测试了 TR-3wt% 的气体分离性能，其 H_2 、 CO_2 、 O_2 、

表 1 TR 混合基质膜的气体分离性能

Table 1 Gas separation performance of TR MMMs

Samples	Gas permeability ^a /($10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)						Ideal selectivity ^b		
	H_2	CO_2	O_2	CH_4	N_2	$\text{CO}_2 : \text{N}_2$	$\text{O}_2 : \text{N}_2$	$\text{CO}_2 : \text{CH}_4$	$\text{H}_2 : \text{N}_2$
TR	44.2	40.6	8.9	2.2	1.9	20.90	4.59	18.36	22.76
TR-0.25wt%	49.2	45.5	10.2	2.6	2.2	20.58	4.62	17.41	22.26
TR-0.5wt%	55.8	52.1	11.7	2.8	2.4	21.30	4.78	18.51	22.84
TR-1wt%	63.6	59.5	13.3	2.9	2.7	21.66	4.84	20.18	23.15
TR-3wt%	71.4	68.2	16.2	3.0	2.9	23.13	5.49	22.36	24.20
TR-5wt%	57.3	55.3	12.5	2.6	2.6	21.91	4.71	20.91	21.63
TR-10wt%	51.5	47.5	9.9	2.4	2.3	20.85	4.34	19.42	22.63

Notes: ^a The experimental conditions were 30 °C and the constant pressure was 0.01 MPa (0.1 atm); ^b Ideal selectivity is obtained by the ratio of the permeability of the two gases.

CH₄ 和 N₂ 的渗透率较原先的膜分别降低了 24.1%、29.1%、37.7%、26.4% 和 30.7%，且 O₂ : N₂、CO₂ : N₂ 和 CO₂ : CH₄ 的理想选择性分别为 4.93、23.66 和 21.54，说明存在一定的物理老化现象。

为进一步评估这些 TR 混合基质膜的分选性能，图 8 给出了气体选择性与渗透率间的关系。可以

看出，大部分混合基质膜的 O₂ : N₂ 分选性能超过了 2008 年 Robeson 上限^[9]，其中 TR-3wt% 的分选性能最接近 2015 年上限^[41]。同时，TR-3wt% 的 CO₂ : CH₄ 分选性能也超越了 2008 年 Robeson 上限，这说明该混合基质膜具有优异的气体分选性能。

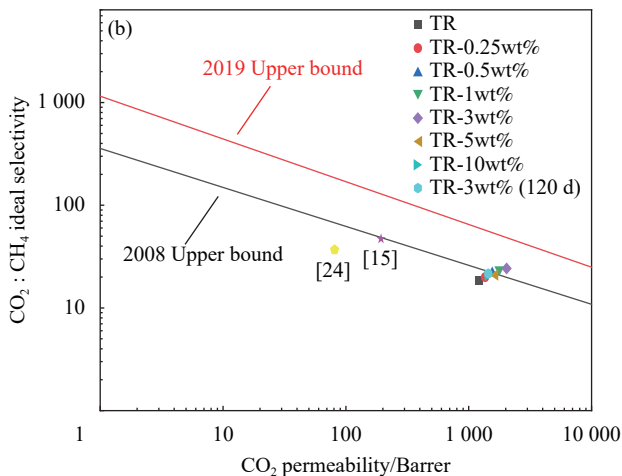
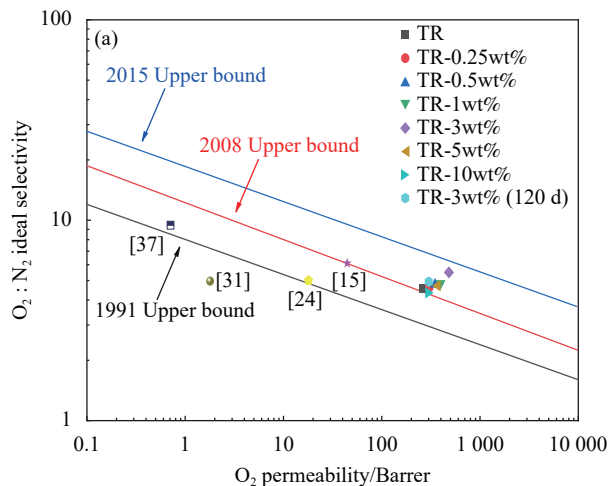


图 8 TR 混合基质膜的气体分离性能: (a) O₂ : N₂ 对 O₂ 渗透率; (b) CO₂ : CH₄ 对 CO₂ 渗透率

Fig. 8 Gas separation performance of TR MMMs: (a) O₂ : N₂ vs. O₂ permeability, (b) CO₂ : CH₄ vs. CO₂ permeability

3 结论

本文提出了一种将花状聚酰亚胺 (PI) 掺杂到聚酰亚胺基体中制备混合基质膜的方法。采用原位聚合法将由 2,2-双 (3-氨基-4-羟基苯基) 六氟丙烷 (6FAP) 和均苯四甲酸二酐 (PMDA) 制得的花状 PI 颗粒掺杂到由 6FAP 和六氟二酐 (6FDA) 制备的膜基体中，经热酰亚胺化和热重排 (TR) 处理得到一系列花状聚酰亚胺/聚酰亚胺及其热重排混合基质膜。由于花状 PI 填料与 PI 基体均可发生重排反应，且两者间可形成良好的界面作用，使混合基质膜的气体分离性能得到了显著提高，可得出以下主要结论：

(1) 花状 PI 颗粒的引入使混合基质膜的热性能得到提高，但力学性能有所下降；热重排后，TR 混合基质膜的力学性能进一步降低，但晶面间距显著增大。

(2) TR 混合基质膜的气体分离性能得到显著提高。其中，混合基质膜 TR-3wt% 表现出最高的气体渗透性能，对 H₂、CO₂、O₂、CH₄ 和 N₂ 的渗透率相对于 TR 膜分别提高了 61.36%、67.90%、81.58%、37.88% 和 51.72%，且 O₂ : N₂、CO₂ : N₂ 和 CO₂ : CH₄ 的理想选择性分别达到了 5.49、23.13

和 22.36。

(3) 由于花状 PI 与基体间形成了良好的界面作用，TR 混合基质膜的气体分离性能接近或超过 2008 年 Robeson 上限。因此，该策略为高性能气体分离膜材料的界面设计工程提供了一定参考。

参考文献:

- [1] SEMENOV S M. Greenhouse effect and modern climate[J]. *Russian Meteorology and Hydrology*, 2022, 47(10): 725-734.
- [2] LUQUE-ALLED J M, MORENO C, GORGOJO P. Two-dimensional materials for gas separation membranes[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2023, 39: 100901.
- [3] LEE W H, SEONG J G, HU X, et al. Recent progress in microporous polymers from thermally rearranged polymers and polymers of intrinsic microporosity for membrane gas separation: Pushing performance limits and revisiting trade-off lines[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(18): 2450-2466.
- [4] 丁黎明, 张新妙, 王玉杰, 等. 聚酰亚胺膜材料在 CO₂ 分离领域的应用研究进展[J]. *石油化工*, 2022, 51(8): 993-1002.

DING Liming, ZHANG Xinmiao, WANG Yujie, et al. Research progress on the application of polyimide mem-

- brane materials in the field of CO₂ separation[J]. *Petrochemical Technology*, 2022, 51(8): 993-1002(in Chinese).
- [5] AYKAC OZEN H, OZTURK B. Gas separation characteristic of mixed matrix membrane prepared by MOF-5 including different metals[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 514-521.
- [6] AYDIN S, ALTINTAS C, KESKIN S. High-throughput screening of COF membranes and COF/polymer MMMs for helium separation and hydrogen purification[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(18): 21738-21749.
- [7] MOHAMED A, YOUSEF S, TONKONOGOVAS A, et al. High performance of PES-GNs MMMs for gas separation and selectivity[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2022, 15(2): 103565.
- [8] CUI X, ZHENG R-R, WANG J-Y, et al. Preparation and properties of mesoporous SiO₂/polyimide composite films[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45(3): 2189-2201.
- [9] ROBESON L M. The upper bound revisited[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1): 390-400.
- [10] SCHAUMÜLLER S, CRISTUREAN D, HAUDUM S, et al. Post-polymerization modification of aromatic polyimides via Diels-Alder cycloaddition[J]. *Journal of Polymer Science*, 2021, 59(24): 3161-3166.
- [11] YAN X, DAI F, KE Z, et al. Synthesis of colorless polyimides with high T_g from asymmetric twisted benzimidazole diamines[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 164: 110975.
- [12] YUAN X, YU H, XU S, et al. Performance optimization of imidazole containing copolyimide/functionalized ZIF-8 mixed matrix membrane for gas separations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 644: 120071.
- [13] ÁLVAREZ C, LOZANO Á E, JUAN-Y-SEVA M, et al. Gas separation properties of aromatic polyimides with bulky groups. Comparison of experimental and simulated results[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 602: 117959.
- [14] ZHOU X, TIAN H, LING H, et al. Thermally rearranged OH-containing polyimide composite membranes with enhanced gas separation performance and physical aging resistance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112275.
- [15] ZHANG J, SUN Y, FAN F, et al. Enhanced mechanical robustness and separation performance in triptycene modulated thermally rearranged copolyimide membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 688: 122115.
- [16] MEIS D, NEUMANN S, FILIZ V. Thermal rearrangement in thermal cascade reaction polymers via ortho-carbonate ester functionalization of polyimides and their gas separation performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 655: 120586.
- [17] GAN F, DONG J, ZHENG S, et al. Constructing gas molecule transport channels in thermally rearranged multi-block poly(benzoxazole-co-imide) membranes for effective CO₂/CH₄ separation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(26): 9669-9679.
- [18] LUO S, LIU J, LIN H, et al. Preparation and gas transport properties of triptycene-containing polybenzoxazole (PBO)-based polymers derived from thermal rearrangement (TR) and thermal cyclodehydration (TC) processes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 17050-17062.
- [19] SWAIDAN R J, MA X, PINNAU I. Spirobisindane-based polyimide as efficient precursor of thermally-rearranged and carbon molecular sieve membranes for enhanced propylene/propane separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 520: 983-989.
- [20] GAN F, DONG J, XU X, et al. Preparation of thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes containing heteroaromatic moieties for CO₂/CH₄ separation[J]. *Polymer*, 2019, 185: 121945.
- [21] PATEL H D, ACHARYA N K. Synthesis and characteristics of HAB-6FDA thermally rearranged polyimide nanocomposite membranes[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2021, 61(11): 2782-2791.
- [22] VATANKHAH G, AMINSHAHIDY B. Investigation of the silica pore size effect on the performance of polysulfone (PSf) mixed matrix membranes (MMMs) for gas separation[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2021, 41(8): 627-636.
- [23] MOHAMED A, YOUSEF S, MAKAREVICIUS V, et al. GNs/MOF-based mixed matrix membranes for gas separations[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(51): 19596-19604.
- [24] ZHANG Q, LI S, WANG C, et al. Carbon nanotube-based mixed-matrix membranes with supramolecularly engineered interface for enhanced gas separation performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 598: 117794.
- [25] ILICAK I, BOROGLU M S, DURMUS A, et al. Influence of ZIF-95 on structure and gas separation properties of polyimide-based mixed matrix membranes[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 91: 103941.
- [26] WINARTA J, MESHRAM A, ZHU F, et al. Metal-organic framework-based mixed-matrix membranes for gas separation: An overview[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(18): 2518-2546.
- [27] LAI S F, TAN P C. Polyimide blend metal-organic framework-based mixed matrix membrane for gas separation: A

- review[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2024, 19(1): e2970.
- [28] WANG Z, TIAN Y, FANG W, et al. Constructing strong interfacial interactions under mild conditions in MOF-incorporated mixed matrix membranes for gas separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 3166-3174.
- [29] QIN Z, MA Y, WEI J, et al. Recent progress in ternary mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(5): 831-858.
- [30] CHENG Y, ZHAI L, YING Y, et al. Highly efficient CO₂ capture by mixed matrix membranes containing three-dimensional covalent organic framework fillers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(9): 4549-4560.
- [31] WANG Y, LU Y, ZHANG J, et al. Enhanced toughness and gas permeabilities of polyimide composites derived from polyimide matrix and flower-like polyimide micro-particles[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(8): 3870-3881.
- [32] WANG Y, LU Y, HU Z, et al. Facile preparation and boosted electrochemical properties of carbon/carbon composite electrodes for supercapacitors[J]. *Energy Technology*, 2023, 11(7): 2300027.
- [33] 薛佳佳. 原位制备 MOFs/PI 混合基质膜及其气体分离性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- XUE Jiajia. Preparation of MOFs/PI mixed matrix membranes in situ and gas separation[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020(in Chinese).
- [34] 姜宗岭. 含萘结构二胺单体的合成及其在聚酰亚胺中的应用 [D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2023.
- JIANG Zongling. Synthesis of diamine monomers containing naphthalene structure and their application in polyimide[D]. Anshan: University of Science and technology Liaoning, 2023(in Chinese).
- [35] DU P, WANG Z, ZHANG T, et al. Crosslinked thermally rearranged polybenzoxazole derived from phenolphthalein-based polyimide for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 662: 120934.
- [36] YERZHANKYZY A, WANG Y, XU F, et al. Structural evolution and gas separation properties of thermally rearranged polybenzoxazole (TR-PBO), polymer-carbon transition (PCT) and early-stage carbon (ESC) membranes derived from a 6FDA-hydroxyl-functionalized Tröger's base polyimide[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 683: 121764.
- [37] NOCOŃ-SZMAJDA K, WOLIŃSKA-GRABCZYK A, JANKOWSKI A, et al. Effects of ionic liquid doping on gas transport properties of thermally rearranged poly(hydroxyimide)s[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117664.
- [38] AGUILAR-LUGO C, ÁLVAREZ C, LEE Y M, et al. Thermally rearranged polybenzoxazoles containing bulky adamantyl groups from ortho-substituted precursor copolyimides[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1605-1619.
- [39] GUZMAN W, JOHNSON I, WIGGINS J S. Thermal rearrangement conversion of cross-linked ortho-hydroxy polyimide networks[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(10): 7135-7143.
- [40] LI M J, ZHENG Z B, ZHANG Z G, et al. "All Polyimide" mixed matrix membranes for high performance gas separation[J]. *Polymers*, 2021, 13(8): 1329-1329.
- [41] SWAIDAN R, GHANEM B, PINNAU I. Fine-tuned intrinsically ultramicroporous polymers redefine the permeability/selectivity upper bounds of membrane-based air and hydrogen separations[J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4(9): 947-951.