

本征型聚酰亚胺膜气体分离性能的研究进展

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.05.012

陈郁芬 刘学远
李慧鹏 吴迪
黄杰 谭井华
刘亦武

湖南工业大学
包装与材料工程学院
先进包装材料与技术湖南省
重点实验室
湖南 株洲 412007

摘要: 包装内环境气氛对产品的性能具有重要的影响。选择合适的包装材料, 控制包装内环境气氛的成分与含量, 可有效延长产品的储存时间与使用寿命。为了实现良好的包装内环境气氛控制效果, 包装材料需具备合适的气体分离性能。聚酰亚胺因其优异的气体分离性能、热稳定性和结构可设计性等特点受到关注, 但气体渗透-选择性的平衡问题限制了其广泛应用。梳理了聚酰亚胺气体分离膜性能的研究进展, 重点阐述了如何通过分子结构设计实现聚酰亚胺致密膜与微孔膜的性能调控, 并对聚酰亚胺基气体分离膜材料的发展进行了展望。

关键词: 聚酰亚胺; 本征型; 分子结构设计; 气体分离

中图分类号: TQ323.7

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)05-0082-11

引文格式: 陈郁芬, 刘学远, 李慧鹏, 等. 本征型聚酰亚胺膜气体分离性能的研究进展 [J]. 包装学报, 2022, 14(5): 82-92.

包装是以保护产品、方便储运为目的的一种技术。包装内环境气体氛围对产品性能有重要影响, 选择合适的包装材料对产品进行封装, 并合理调控其内环境气体氛围, 可以达到延长产品的储存时间与使用寿命的目的。为了取得更高效的气体氛围控制效果, 包装膜材料需对混合气体中的特定气体表现出优异的分性能^[1]。然而由于“trade off”效应, 聚合物膜无法同时具备高渗透性和高选择性, L. M. Robeson 在 1991 年对“trade off”效应验证了经验上限^[2], 并于 2008 年更新了上限 (以下简称 Robeson 上限)^[3]。

为了实现更高效的分离, 研究者们仍在寻求性能更优异的膜材料。虽然目前发现了许多聚合物可用作气体分离膜材料, 但被成功商业化的也只有少数,

其中包括橡胶状聚合物如聚二甲基硅氧烷以及玻璃状聚合物, 如聚砜、聚苯醚和聚酰亚胺 (polyimide, PI)。由于 PI 分子具有优异的结构可设计性, 使得 PI 薄膜可兼具良好的渗透性和选择性, 其在气体分离中展现了广阔的应用前景^[4]。

PI 是一类主链上含酰亚胺环的高性能聚合物, 具有优异的热稳定性^[5-6]、耐辐射性^[7]、机械性能^[8]以及结构可设计性强^[9]等特点, 其主要由二胺与二酐单体经缩合聚合而成 (如图 1), 且二胺和二酐单体的化学结构是影响 PI 性能的关键因素。PI 气体分离膜按结构可分为致密膜与微孔膜两大类。故文章综述了通过分子结构设计实现 PI 致密膜与 PI 微孔膜气体分离性能调控的研究进展, 并对其发展前景进行了展望。

收稿日期: 2022-05-18

基金项目: 国家自然科学基金 NSAF 联合基金重点项目 (U1930203); 湖南省自然科学基金省市联合基金资助项目 (2021JJ50004); 湖南省教育厅科学研究基金资助重点项目 (21A0364)

作者简介: 陈郁芬 (1997-), 女, 湖南湘潭人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为聚酰亚胺气体分离膜, E-mail: 876230672@qq.com

通信作者: 谭井华 (1985-), 女, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事功能包装材料、材料气体渗透行为、高分子复合材料与改性研究, E-mail: tjh@hut.edu.cn

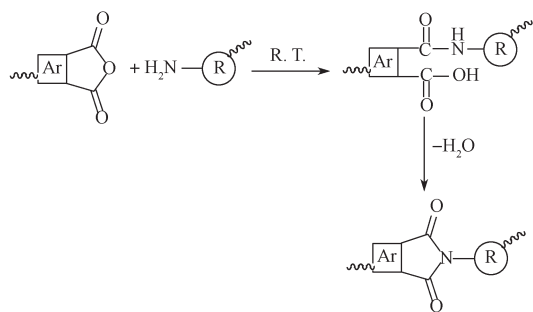


图1 “二步法”合成聚酰亚胺的路线

Fig. 1 "Two-step" synthesis route of polyimides

1 聚酰亚胺致密膜气体分离性能研究现状

二胺和二酐单体上取代基团的不同,使得PI的结构能变换多样,PI结构上取代基的大小、数量、位置以及类型对于PI本身物理化学性质具有显著影响,进而会影响其气体分离性能。传统的PI膜存在气体渗透性较低、抗塑性较差和自由体积较小等缺点。对PI膜进行合理的分子结构设计,使其具有更稳定的物理化学性质和优异的气体分离性能,这可获得更大的经济效益、社会效益以及生态效益。目前,常用的方法是在PI中引入大侧基、含氟基团,对其进行交联和官能化改性等^[10-11]。

1.1 含大侧基的聚酰亚胺气体分离膜

合理的分子结构设计可以缓解“trade off”效应。在PI分子链中引入较大的刚性侧基,增大分子链间距,从而增大其自由体积和提高自由体积分数(fractional free volume, FFV),刚性结构限制分子链运动,进而改善PI膜的气体分离性能^[12]。目前,常引入的大侧基有叔丁基^[13-14]、长烷基链^[15-16]和苯基^[17]等。D. Plaza-Lozano等^[18]采用了一种含螺环碳和金刚烷的二胺单体(spiro-(adamantane-2, 9'(2', 7'-diamino)-fluorene), SADAF, 结构式见图2)与2, 2'-双(3, 4-二羧酸)六氟丙烷二酐单体(4, 4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA)反应,制备了一种新型PI。通过改变分子结构,增加大分子骨架的刚性,PI膜的气体选择性得到改善,这种分子链堆积疏松且高刚性的结构能使PI膜同时具备优良的气体渗透性与选择性。C. Álvarez等^[19]用均苯四甲酸二酐(1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic anhydride, PMDA)与5, 7-二氨基-1, 1, 4, 6-四甲基吡啶烷(5, 7-diamino-1, 1, 4,

6-tetramethylindane, TMID, 结构式见图3)制备了新型PI。引入的二甲基环戊烷基团使分子链刚性增强,聚合物的自由体积增大,从而气体渗透性也显著提升。

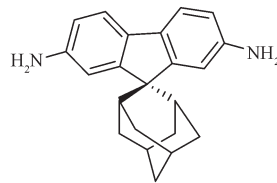


图2 二胺单体 SADAF 结构式

Fig. 2 Structural formula of SADAF diamine monomer

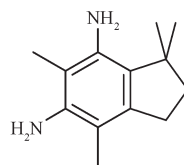


图3 二胺单体 TMID 结构式

Fig. 3 Structural formula of TMID diamine monomer

1.2 含氟基团的聚酰亚胺气体分离膜

氟元素具有独特的物理化学性质,如电负性大、极低的摩尔极化率等。引入氟元素会使PI分子链间距增大,分子间作用力减小,分子链柔性变好。大量研究表明,含氟基团的引入会使PI的气体渗透性提高,同时又能保持良好的选择性。6FDA型PI被认为是气体渗透性较好的一种气体分离膜材料^[20-22]。K. Tanaka等^[23]系统研究了氟化对PI膜渗透性和气体选择性的影响,测量了一系列氟化与非氟化PI的气体渗透系数和溶解度。结果表明,含氟量较高的PI具有较低的链堆积密度和较高的渗透性。含三氟甲基(-CF₃)的PI因其极好的溶解性、低介电常数和较好的力学性能等越来越受到研究者的关注^[24-25]。牛红超^[8]基于新型二胺单体4-(2, 6-双(4-(三氟甲基)苯基)吡啶)苯基3, 5-二氨基苯甲酸酯制备了一类含-CF₃基团和大侧基结构的PI,其O₂渗透系数为2.794 barrer,明显大于不含氟的PI,其原因是引入较大的一CF₃基团增加了PI的空间位阻,减小了分子间作用力,使分子链堆积密度降低,自由体积增大,从而薄膜的渗透性会提升。

1.3 基于交联方法制备聚酰亚胺气体分离膜

交联可以通过辐射(紫外线、离子束等)、热诱导交联和化学交联实现^[26]。其中紫外辐射交联通常是利用紫外线照射含特殊活性基团(羰基、苯甲酮基团)的PI膜,引发活性基团交联形成共价键或氢键,

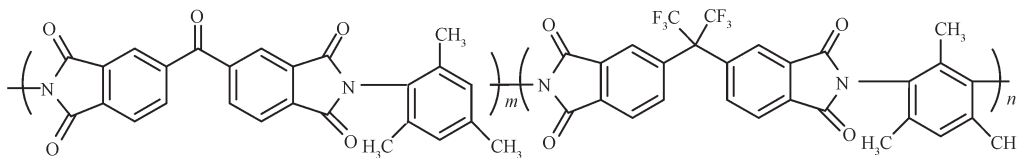


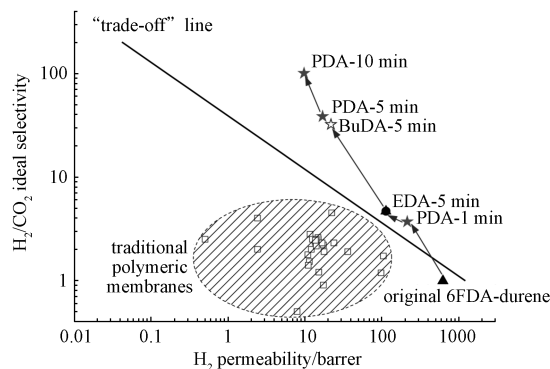
图4 6FDA/BTDA-TMPD 结构式

Fig. 4 Structural formula of 6FDA/BTDA-TMPD

热诱导交联通常需要在 PI 中预先引入活性的基团 ($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$)，在高温作用下相邻两个 $-\text{OH}$ 或 $-\text{COOH}$ 脱水形成醚键或酸酐，从而发生交联；化学交联则是通过在 PI 分子间形成共价键或氢键进行交联，也可通过引入交联剂达到交联目的^[27]。部分交联 PI 的气体渗透性与选择性的关系甚至高于 Robeson 上限。

H. Kita 等^[28]对 6FDA/BTDA (3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride)-TMPD (2,4,6-trimethyl-1,3-phenylene diamine) (结构式见图4) 共聚物进行紫外辐射交联，并研究紫外辐射交联对气体渗透性能的影响。研究发现，紫外辐射后气体渗透性显著降低，但选择性增加，随着照射时间的延长，气体渗透率进一步下降。这说明紫外辐射交联主要是提高 PI 膜的气体选择性，对气体渗透性改善并不明显^[29-31]。Chung T. S. 等^[32]报道了各种线性二胺单体 (包括对苯二胺单体 (p-phenylenediamine, PDA)、乙二胺单体 (ethylenediamine, EDA)、2-二叔丁基磷-2-(N,N-二甲氨基) 联苯 (butane-1,4-diamine, BuDA)) 交联改性对 6FDA-durene 分离性能的影响。反应过程是将 PI 薄膜浸于二胺单体的甲醇溶液中，在甲醇作用下 PI 薄膜发生溶胀^[33]，聚合物中的酰亚胺基与二胺单体中的氨基反应形成酰胺基，最终形成了聚合物分子链间的交联反应。研究发现被二胺单体交联后的 PI 膜，其 H_2/CO_2 分离性能^[32] (见图5) 均超过 1991 年 Robeson 上限，这是因为当 PI 交联形成网络后，链段的活性降低，致使气体选择性提高，气体渗透性损失不大。Liu Z. Y. 等^[34]合成了一系列含羧酸的热交联 6FDA 基 PI，并在高于或低于玻璃化转变温度 (T_g) 下对其进行脱羧交联，研究交联温度对交联 PI 膜气体分离性能的影响。研究发现，不仅化学结构能影响交联 PI 膜的气体渗透性，交联温度略高于 T_g 也能使气体渗透性显著增加。随后 Shao L. 等^[35]又对 6FDA-durene 分别采用气相与液相两种方法进行交联。研究发现溶胀现象对动力

学直径较小的气体分子的渗透性能影响较大，并且气相交联相比液相交联在反应过程中更易控制。

图5 6FDA-durene 衍生膜的 H_2/CO_2 理想气体分离特性Fig. 5 H_2/CO_2 ideal gas separation characteristics of 6FDA-durene derived membranes

1.4 含官能基团的聚酰亚胺气体分离膜

对二胺单体进行官能化，引入的官能团有 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 和卤素^[36]等，可进一步提高 PI 薄膜的气体分离性能。M. A. Abdulhamid 等^[37-38]以 6FDA 与 2,4,6-三甲基间苯二胺单体 (2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine, TrMPD) 为基础，对二胺单体分别引入了 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能基团，所得聚合物的结构式如图6所示。研究发现， $-\text{COOH}$ 基团与 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的存在会使 PI 分子链产生氢键，使自由体积减小，导致链结构更加紧密，从而提高 PI 薄膜的气体选择性。而 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的存在会诱导更强的氢键，因此含 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团的 PI 膜比含 $-\text{COOH}$ 基团 PI 膜的分子链更紧密，选择性更优异。为了研究官能化基团对气体渗透性能的影响，2016 年 N. Alaslai 等^[39]在 6FDA-mPDA (间苯二胺单体, m-phenylenediamine) 基础上引入不同数量的 $-\text{OH}$ ，制备成了 6FDA-DAP (二氨基苯酚, 2,4-diaminophenol dihydrochloride) 和 6FDA-DAR (二氨基间苯二酚, 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride)，三者的结构式分别如图7所示。

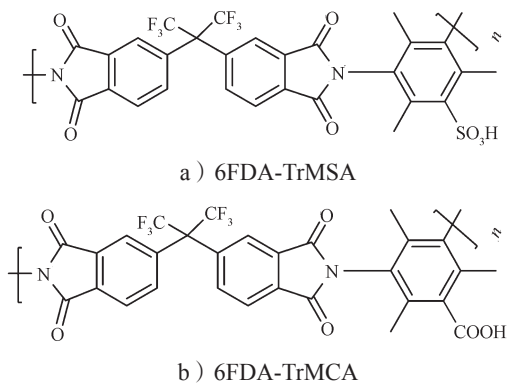


图6 6FDA-TrMSA和6FDA-TrMCA结构式
Fig. 6 Structural formula of 6FDA-TrMSA and 6FDA-TrMCA

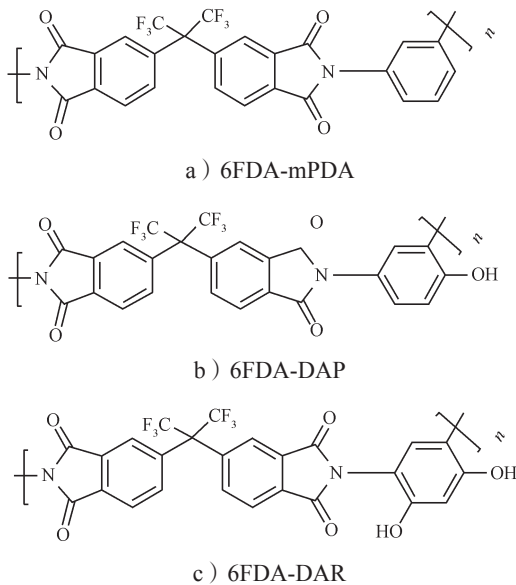


图7 6FDA-mPDA, 6FDA-DAP和6FDA-DAR结构式
Fig. 7 Structural formula of 6FDA-mPDA, 6FDA-DAP and 6FDA-DAR

上述不同PI薄膜的渗透性及理想选择性如表1

表1 PIs的渗透性和理想选择性

Table 1 Gas permeability and ideal selectivity of PIs

聚合物膜	纯气体渗透系数 /barrer						理想分离因子				FFV	参考文献
	He	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂		
6FDA-SADAF	87		1.20	7.3	0.61	31		51		6.2		[18]
PMDA-TMID	535		58.00	232.0	76.00	1190		16		4.0	0.21	[19]
6FDA-TrMPD		407	25.30	91.4	23.00	498	4.5	22	18	3.6	0.25	[37]
6FDA-TrMCA		193	5.52	26.4	3.20	144	7.3	45	61	4.8	0.21	[37]
6FDA-TrMSA		56	0.60	3.8	0.31	19	14.7	61	180	6.3	0.14	[38]
6FDA-mPDA	59	46	0.62	3.6	0.20	14	12.7	70	230	5.8		
6FDA-DAP	45	38	0.37	2.5	0.12	11	15.2	92	317	6.8		[39]
6FDA-DAR	43	34	0.28	1.9	0.09	8	17.9	94	400	6.8		

所示。由表1可知,在6FDA-mPDA中引入—OH基团得到的6FDA-DAP、6FDA-DAR的气体渗透系数及理想分离因子明显减小,因此—OH基团的引入可以提高气体选择性,且随着—OH基团含量的增加气体选择性不断提升,同时气体渗透率损失不大。

综上所述,对PI膜进行合理的分子结构设计,能够改善其气体渗透性与选择性。但在一些要求高气体渗透性的应用领域,致密膜由于自由体积小、气体渗透系数偏低,故无法满足高气体渗透性能的要求。因此,也有大量研究者开发PI微孔膜,以满足较高气体渗透性的应用需求。

2 聚酰亚胺微孔膜气体分离性能研究现状

为了进一步提高PI膜的气体渗透性能,研究者们通过设计合成含刚性扭曲结构的二胺或二酐单体,赋予PI微孔结构,制备PI微孔膜材料,以提高PI的自由体积,增强主链的刚性,进而提高气体渗透性。常见的刚性扭曲结构有特勒格碱基(Troger's base, TB)、三蝶烯(triptycene, Trip)和螺二茚满(3,3',3',3'-tetramethylspirobisindane-6,7,6',7'-tetra-carboxylic dianhydride, SBI)等^[40-44],结构式如图8所示。

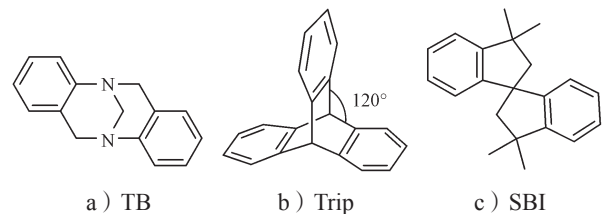


图8 刚性单元的结构式

Fig. 8 Structural formula of rigid units

由图8可知, TB结构是梯形的桥双环胺结构, 二面角为 112° ; Trip结构是三重对称性的桨状结构, 所以 Trip 及其衍生物都很稳定, Trip 对分子扭曲或变形有很高的能量屏障, 芳香环之间的夹角接近 120° ; SBI结构具有高刚性且空间扭曲的特征, 可赋予材料丰富的微孔结构。本文将主要介绍含 TB、Trip 和 SBI 结构的 PI 气体分离性能研究进展。

2.1 含 TB 结构的聚酰亚胺气体分离膜

将 TB 结构引入 PI 分子链中, 会阻碍 PI 的链段堆积, 从而产生微孔结构。相较于其他立体结构单元, TB 结构的刚性赋予了聚合物更好的渗透性^[45]。Zhuang Y. B. 等^[46-48]将 TB 结构引入 PI 主链上, 得到系列 PI-TB 微孔(其中两种微孔的结构式见图9)。研究表明, 两种含 6FDA 的 PI-TB 对 H_2/CH_4 选择性已经略高于 2008 年更新的 Robeson 上限。Ma X. H. 等^[49]通过在 TB 结构上官能化引入—OH 基团, 制备了一种新的二胺单体(1, 7-diamino-6H, 12H-5, 11-methanodibenzo[1, 5]diazocine-2, 8-diol, HTB), 并与 6FDA 合成了 PIM-PIs (结构式见图10)。一般来说, 引入—OH 时虽然会提高气体选择性, 但渗透性也会有所降低, 而 PIM 的微孔结构使 PI 在选择性提高的同时也保持了较高的渗透性。为了进一步提高气体渗透性, Hu X. F. 等^[50]在 TB 结构上引入取代基, 合成了两种含 TB 结构的新型 PI (Bio-TBPI-1、Bio-TBPI-2, 结构式见图11)。实验结果表明 Bio-TBPI 较大的自由体积分数是自身的刚性、二胺单体中心的取代基和 TB 结构, 导致聚合物链结构扭曲; 且含有茚结构 Bio-TBPI-2 相较于 Bio-TBPI-1, 显示出更好的气体渗透性。

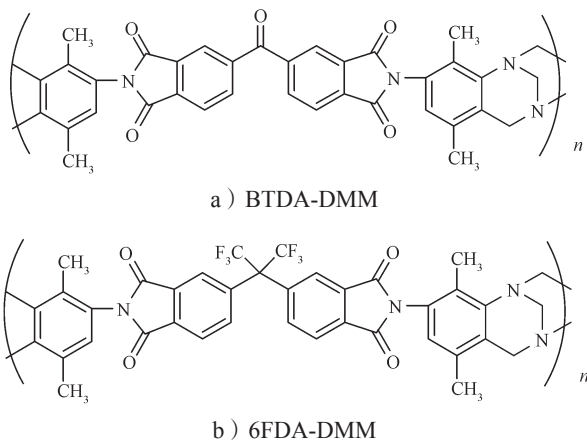


图9 PI-TB 结构式

Fig. 9 Structural formula of PI-TB

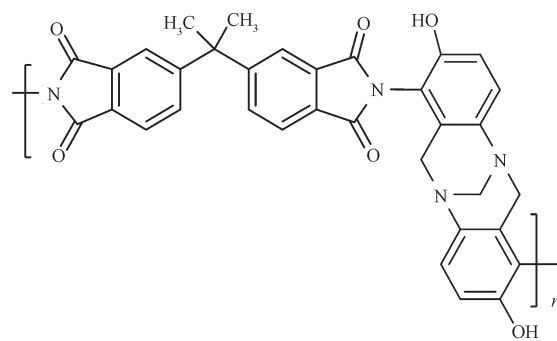
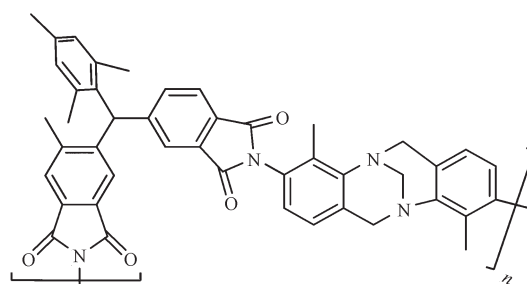
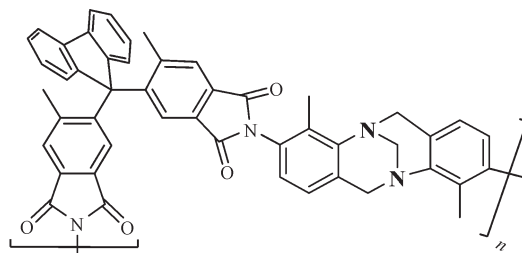


图10 6FDA-HTB 结构式

Fig. 10 Structural formula of 6FDA-HTB



a) Bio-TBPI-1



b) Bio-TBPI-2

图11 Bio-TBPI-1 和 Bio-TBPI-2 结构式

Fig. 11 Structural formula of Bio-TBPI-1 and Bio-TBPI-2

2.2 含 Trip 结构的聚酰亚胺气体分离膜

Trip 结构可以增强聚合物刚性, 并在环之间的缝隙中形成空隙, 从而提高聚合物的自由体积^[51-53]。N. Alaslai 等^[54]合成了含 Trip 结构的 9, 10-二异丙基三联烯二酐单体(9, 10-diisopropyl-triptycene-based dianhydride, TPDA), 并与 mPDA 制备了一种新型自具微孔的 PI (PIM-PI)。实验发现, Trip 结构的引入, 使聚合物的自由体积增大, 提升 PIM-PI 的气体渗透性, 其中 H_2 和 CO_2 的渗透系数分别达到 431 barrer 和 349 barrer, CO_2/CH_4 与 H_2/CH_4 选择性也达到 32 和 39。随后, B. Ghanem 等^[43]将含二甲基(dimethyl, TDA1)和二异丙基(diisopropyl, TDAi3)桥头基团的新型三蝶烯基的

二酐单体分别与高空间位阻的商业化二胺单体 3,3'-二甲基萘二胺 (3,3'-dimethylnaphthidine, DMN) 制备了两种本征型微孔 PI (TDA1-DMN 和 TDAi3-DMN, 结构式见图 12)。Hu X. F. 等^[55]合成了一种新型二酐单体 3,3'-二叔丁基-2,2'-二甲氧基-[1,1'-联萘]-6,6',7,7'-四羧酸二酐 (3,3'-di-tert-butyl-2,2'-dimethoxy-[1,1'-inaphthalene]-6,6',7,7'-tetracarboxylic dianhydride, TNTDA, 结构式见图 13), 并与两种分别含有 Trip 与 TB 结构二胺单体 (DAT (2,6-diaminotriptycene) 和 TBDA1, 结构式见图 13) 高温聚合得到了本征型 PIM-PIs。

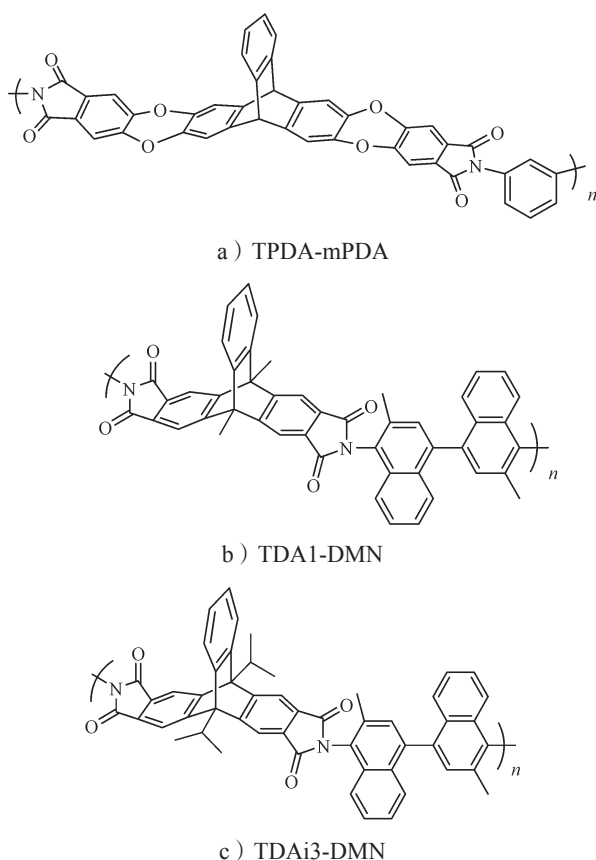


图 12 TPDA, TDA1-DMN 和 TDAi3-DMN 结构式

Fig. 12 Structural formula of TPDA, TDA1-DMN and TDAi3-DMN

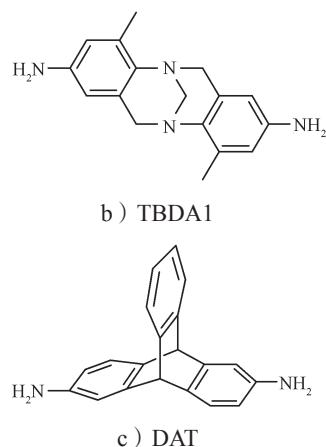
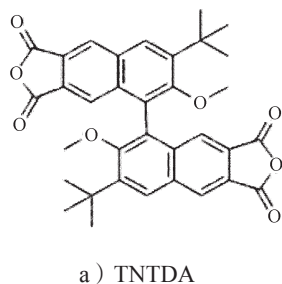


图 13 TNTDA, TBDA1 和 DAT 的结构式

Fig. 13 Structural formula of TNTDA, TBDA1 and DAT

2.3 含 SBI 结构的聚酰亚胺气体分离膜

SBI 结构具有高刚性且空间扭曲的特征, 会赋予 PI 丰富的微孔结构, 极大地提高 PI 膜的气体渗透性。Yong W. F. 等^[56]将 Matrimid®5218 与含 SBI 结构的 PIM-1 按不同比例共混 (Matrimid®5218 和 PIM-1 的结构式见图 14)。实验发现, 随着 SBI 含量的增加, 共混物的透气性也随之增加, 这是因为 SBI 含量的增加, 使得分子链堆砌疏松, 增大了共混物的自由体积, 提高了气体渗透性, 并且共混物的渗透率保持在原始基质 (P84) 与 PIM-1 膜的渗透率范围内。Ji W. H. 等^[57]设计了一种刚性较强的微孔 PIM-PI-1 (结构式见图 15), 并在亚室温环境下 (-30~30 °C) 研究其气体分离性能。研究发现, 随着温度的降低虽然气体渗透率大幅降低, 但气体理想选择性显著增加。这是因为 PIM-PI-1 孔隙率较大且刚性较强, 当温度降低时, 气体渗透率下降, 小直径气体分子仍能通过, 大气体分子无法通过, 致使气体选择性增大。

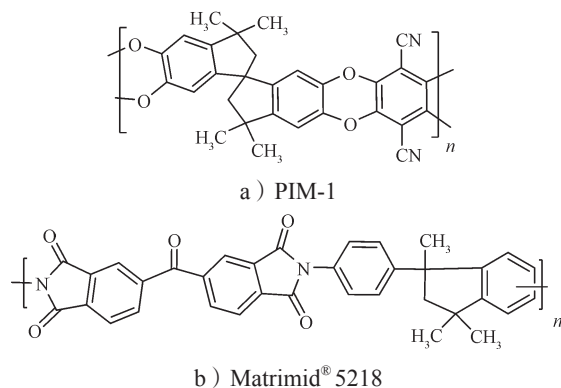


图 14 PIM-1 和 Matrimid® 5218 结构式

Fig. 14 Structural formula of PIM-1 and Matrimid® 5218

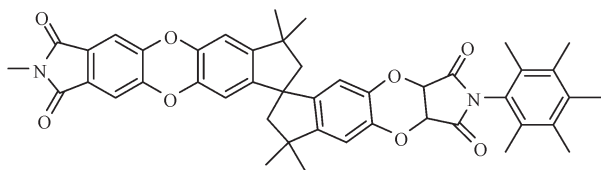


图 15 PIM-PI-1 化学结构式

Fig. 15 Structural formula of PIM-PI-1

表 2 为文献中报道的一些 PIM-PIs 的渗透性与理想选择性数据。由表 2 可知, 含 TB 结构的 6FDA-HTB 的 H_2/CH_4 选择性高达 181, CO_2/CH_4 选择也达到了 73。特别地, 6FDA-HTB 是目前报道的对 CO_2/CH_4 选择性较高的含—OH 官能化 PIM-PI。含 Trip 结构的两种 TDA-DMN 均表现出非常高的气体渗透率和较好的选择性, 但 TDA1-DMN 的 O_2 渗透率为 783 barrer, O_2/N_2 选择性为 4.3, 这与 TDAi3-DMN 相比表现出更高的渗透性和略高的选择性。由此说明, 引入刚性扭曲结构, 可以有效提高气体渗透性能。在二酐单体相同的前提下, 含有 Trip 结构的 TNTDA-DAT 比含有 TB 结构的 TNTDA-TBDA1 拥有更大的

自由体积, 气体渗透性更好且选择性也相差不大, 这是由于 Trip 内部部分自由体积对气体进行了筛分, 相对于 TB 结构, Trip 结构对直径差异较大的气体的分离效果更好。

综上所述, 通过引入刚性扭曲结构设计含有刚性链段的 PI, 增加了 PI 的自由体积, 进而提高了 PI 膜的气体渗透性, 但一般会降低其气体选择性。所以, 设计合成出特定的结构引入 PI 中, 使得 PI 同时获得高气体渗透性和高选择性将会是未来的研究趋势。

3 展望

近年来, 本征型 PI 膜的气体分离性能研究取得了重大进展。PI 分子结构的细微变化对气体渗透性会产生较大影响, 因此, 建立 PI 的化学结构、聚集态结构和气体渗透性能之间的关系对高性能 PI 气体分离膜材料的设计合成具有重要意义。在实际应用中, 控制制造成本, 制备出具有高渗透性、高选择性且易于加工的 PI 膜也是未来发展趋势。

表 2 PIM-PIs 的渗透性和理想选择性

Table 2 Gas permeability and ideal selectivity of PIM-PIs

聚合物	纯气体渗透系数 / barrer						理想选择性				FFV	参考文献
	He	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂		
6FDA-HTB		167	2.26	13.6	0.92	67		73	181	6.0		[49]
SBI-HTB		467	16.6	75.7	16.3	466		29	29	4.6		
Bio-TBPI-1	480	1088	64	251	59	1352	4.3	23	18	3.9	0.210	[50]
Bio-TBPI-2	528	1248	62	267	59	1384	4.7	23	21	4.3	0.212	
TPDA-mPDA	251	431	13	65	11	349	6.6	32	39	5.0		[54]
TDA1-DMN	1182	3050	182	783	216	3700	3.9	17.1	14.1	4.3		
TDAi3-DMN	913	2233	160	594	211	3154	3.8	14.9	10.6	3.7		[43]
TNTDA-TBDA1	258		15	75	12	397		31.7		4.88	0.181	
TNTDA-DAT	776		32	159	24	728		29.7		4.93	0.214	[55]
Matrimid			0.4	2.1	0.3	9.6		36		6.4		
PIM-1/Matrimid (5:95)			0.4	2.6	0.3	12		35		6.6		[56]
PIM-1/Matrimid (10:90)			0.6	3.4	0.5	17		34		6.1		
PIM-1/Matrimid (30:70)			1.9	11	1.8	56		31		5.8		
PIM-1/Matrimid (50:50)			5.7	31	5.5	155		28		5.4		
PIM-1/Matrimid (70:30)			23.2	116	22.3	558		25		5.0		
PIM-1/Matrimid (90:10)			100	400	122	1953		16		4.0		
PIM-1/Matrimid (95:5)			166	632	240	3355		14		3.8		
PIM-1			192	728	273	3815		14		3.8		
PIM-PI-1/30 °C	607	1360	110	400	157	1966	3.4	12.5	8.7	3.64		
PIM-PI-1/10 °C	562	1270	72	332	92	1732	3.8	18.8	13.8	4.61	0.232	[57]
PIM-PI-1/-10 °C	502	1163	40	239	50	1385	4.9	27.7	23.3	5.98		
PIM-PI-1/-30 °C	395	796	13	103	14	743	7.7	53.1	56.9	7.92		

参考文献:

- [1] BERNARDO P, DRIOLI E, GOLEMME G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(10): 4638–4663.
- [2] ROBESON L M. Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1991, 62(2): 165–185.
- [3] ROBESON L M. The Upper Bound Revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1/2): 390–400.
- [4] 张永明. 聚酰亚胺薄膜的渗透性研究及应用进展[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(5): 51–55.
ZHANG Yongming. Research and Application Progress of Polyimide Film in Permeability[J]. China Adhesives, 2016, 25(5): 51–55.
- [5] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 10–12.
DING Mengxian. Relationship Between Chemistry, Structure and Properties of Polyimide and Materials[M]. Beijing: Science Press, 2012: 10–12.
- [6] WANG X L, LI Y F, ZHANG S J, et al. Synthesis and Characterization of Novel Polyimides Derived from Pyridine-Bridged Aromatic Dianhydride and Various Diamines[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(6): 1229–1239.
- [7] 李伯龙, 刘 暘, 酒永斌, 等. γ 射线对聚酰亚胺膜结构及气体分离性能的影响[J]. 化工新型材料, 2018, 46(9): 74–76.
LI Bolong, LIU Yang, JIU Yongbin, et al. Influence of γ -Ray Irradiation on the Structure and Gas Separation of Polyimide Membrane[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(9): 74–76.
- [8] 牛红超. 新型含氟聚酰亚胺的合成及其气体分离性能研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2020.
NIU Hongchao. Study on Synthesis and Gas Separation Properties of Novel Fluorinated Polyimides[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2020.
- [9] COLEMAN M R, KOROS W J. Isomeric Polyimides Based on Fluorinated Dianhydrides and Diamines for Gas Separation Applications[J]. Journal of Membrane Science, 1990, 50(3): 285–297.
- [10] WANG Y C, HUANG S H, HU C C, et al. Sorption and Transport Properties of Gases in Aromatic Polyimide Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 248(1/2): 15–25.
- [11] SHAO L, LIU L, CHENG S X, et al. Comparison of Diamino Cross-Linking in Different Polyimide Solutions and Membranes by Precipitation Observation and Gas Transport[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 312(1/2): 174–185.
- [12] FREEMAN B D. Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes[J]. Macromolecules, 1999, 32(2): 375–380.
- [13] HUANG X H, HUANG W, ZHOU Y F, et al. Synthesis and Characterization of Highly Soluble Aromatic Polyimides[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2011, 29(4): 506–512.
- [14] YI L, LI C Y, HUANG W, et al. Soluble Aromatic Polyimides with High Glass Transition Temperature from Benzidine Containing *tert*-Butyl Groups[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(11): 572.
- [15] YI L, LI C Y, HUANG W, et al. Soluble and Transparent Polyimides with high T_g from a New Diamine Containing *tert*-Butyl and Fluorene Units[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2016, 54(7): 976–984.
- [16] SADAVARTE N V, HALHALLI M R, AVADHANI C V, et al. Synthesis and Characterization of New Polyimides Containing Pendent Pentadecyl Chains[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(2): 582–589.
- [17] HSIAO S H, CHANG Y H. Synthesis and Properties of Soluble Trifluoromethyl-Substituted Polyimides Containing Laterally Attached *p*-Terphenyls[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(5): 1255–1271.
- [18] PLAZA-LOZANO D, COMESAÑA-GÁNDARA B, DE LA VIUDA M, et al. New Aromatic Polyamides and Polyimides Having an Adamantane Bulky Group[J]. Materials Today Communications, 2015, 5: 23–31.
- [19] ÁLVAREZ C, LOZANO A E, DE LA CAMPA J G. High-Productivity Gas Separation Membranes Derived from Pyromellitic Dianhydride and Nonlinear Diamines[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 501: 191–198.

- [20] 祁喜旺, 陈翠仙, 蒋维钧. 聚酰亚胺气体分离膜 [J]. 膜科学与技术, 1996, 16(2): 1-7.
QI Xiwang, CHEN Cuixian, JIANG Weijun. Polyimide Membrane for Gas Separation[J]. Membrane Science and Technology, 1996, 16(2): 1-7.
- [21] SCOTT R L. The Anomalous Behavior of Fluorocarbon Solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1958, 62(2): 136-145.
- [22] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 78-79.
DING Mengxian, HE Tianbai. Polyimide New Material[M]. Beijing: Science Press, 1998: 78-79.
- [23] TANAKA K, KITA H, OKANO M, et al. Permeability and Permselectivity of Gases in Fluorinated and Non-Fluorinated Polyimides[J]. Polymer, 1992, 33(3): 585-592.
- [24] 陈建升, 杨士勇, 范琳, 等. 含三氟甲基聚酰亚胺的合成与性能研究 [J]. 高分子学报, 2007(1): 15-20.
CHEN Jiansheng, YANG Shiyong, FAN Lin, et al. Synthesis and Characterization of Trifluoromethyl-Containing Polyimides[J]. Acta Polymerica Sinica, 2007(1): 15-20.
- [25] 肖芸芸, 冯坚, 姜勇刚, 等. 含三氟甲基聚酰亚胺的研究进展 [J]. 材料导报, 2014, 28(13): 20-25.
XIAO Yunyun, FENG Jian, JIANG Yonggang, et al. Recent Progress on Trifluoromethyl-Containing Polyimides[J]. Materials Review, 2014, 28(13): 20-25.
- [26] CHUA M L, XIAO Y C, CHUNG T S. Using Iron (III) Acetylacetonate as both a Cross-Linker and Micropore Former to Develop Polyimide Membranes with Enhanced Gas Separation Performance[J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133: 120-128.
- [27] 罗旭良, 黄锦涛, 翁梦蔓, 等. 膜用聚酰亚胺交联研究进展 [J]. 绝缘材料, 2021, 54(11): 41-47.
LUO Xuliang, HUANG Jintao, WENG Mengman, et al. Research Progress of Polyimide Cross-Linking for Membrane[J]. Insulating Materials, 2021, 54(11): 41-47.
- [28] KITA H, INADA T, TANAKA K, et al. Effect of Photocrosslinking on Permeability and Permselectivity of Gases Through Benzophenone-Containing Polyimide[J]. Journal of Membrane Science, 1994, 87(1/2): 139-147.
- [29] DUTHIE X, KENTISH S, POWELL C, et al. Operating Temperature Effects on the Plasticization of Polyimide Gas Separation Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 294(1/2): 40-49.
- [30] SHINDO R, AMANUMA S, KOJIMA K, et al. Characterization and Gas Permeation Properties of UV-Cured Fluorine-Containing Telechelic Polyimide Membranes with a Crosslinker[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(5): 1089-1099.
- [31] TANAKA K, TAGUCHI A, HAO J Q, et al. Permeation and Separation Properties of Polyimide Membranes to Olefins and Paraffins[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 121(2): 197-207.
- [32] CHUNG T S, SHAO L, TIN P S. Surface Modification of Polyimide Membranes by Diamines for H₂ and CO₂ Separation[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(13): 998-1003.
- [33] SHAO L, CHUNG T S, GOH S H, et al. Transport Properties of Cross-Linked Polyimide Membranes Induced by Different Generations of Diaminobutane (DAB) Dendrimers[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 238(1/2): 153-163.
- [34] LIU Z Y, QIU W L, QUAN W Y, et al. Fine-Tuned Thermally Cross-Linkable 6FDA-Based Polyimide Membranes for Aggressive Natural Gas Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 635: 119474.
- [35] SHAO L, LAU C H, CHUNG T S. A Novel Strategy for Surface Modification of Polyimide Membranes by Vapor-Phase Ethylenediamine (EDA) for Hydrogen Purification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(20): 8716-8722.
- [36] JI W H, LI K H, SHI W X, et al. The Effect of Chain Rigidity and Microporosity on the Sub-Ambient Temperature Gas Separation Properties of Intrinsic Microporous Polyimides[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 635: 119439.
- [37] ABDULHAMID M A, GENDUSO G, WANG Y G, et al. Plasticization-Resistant Carboxyl-Functionalized 6FDA-Polyimide of Intrinsic Microporosity (PIM-PI) for Membrane-Based Gas Separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 59(12): 5247-5256.

- [38] ABDULHAMID M A, GENDUSO G, MA X H, et al. Synthesis and Characterization of 6FDA/3, 5-Diamino-2, 4, 6-Trimethylbenzenesulfonic Acid-Derived Polyimide for Gas Separation Applications[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 257: 117910.
- [39] ALASLAI N, GHANEM B, ALGHUNAIMI F, et al. Pure- and Mixed-Gas Permeation Properties of Highly Selective and Plasticization Resistant Hydroxyl-Diamine-Based 6FDA Polyimides for CO₂/CH₄ Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 505: 100–107.
- [40] GHANEM B, MCKEOWN N, BUDD P, et al. High-Performance Membranes from Polyimides with Intrinsic Microporosity[J]. Advanced Materials, 2008, 20(14): 2766–2771.
- [41] GHANEM B S, MCKEOWN N B, BUDD P M, et al. Synthesis, Characterization, and Gas Permeation Properties of a Novel Group of Polymers with Intrinsic Microporosity: PIM-Polyimides[J]. Macromolecules, 2009, 42(20): 7881–7888.
- [42] WIEGAND J R, SMITH Z P, LIU Q, et al. Synthesis and Characterization of Triptycene-Based Polyimides with Tunable High Fractional Free Volume for Gas Separation Membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(33): 13309–13320.
- [43] GHANEM B, ALGHUNAIMI F, MA X H, et al. Synthesis and Characterization of Novel Triptycene Dianhydrides and Polyimides of Intrinsic Microporosity Based on 3, 3'-Dimethylnaphthidine[J]. Polymer, 2016, 101: 225–232.
- [44] GHANEM B, BELMABKHOUT Y, WANG Y G, et al. A Unique 3D Ultramicroporous Triptycene-Based Polyimide Framework for Efficient Gas Sorption Applications[J]. RSC Advances, 2016, 6(100): 97560–97565.
- [45] 任会婷, 王正宫, 张 丰, 等. 微孔 PI 气体分离膜的研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2016, 29(4): 377–387.
- REN Huiting, WANG Zhenggong, ZHANG Feng, et al. Progress of Microporous Polyimide Membranes for Gas Separation[J]. Journal of Functional Polymers, 2016, 29(4): 377–387.
- [46] ZHUANG Y B, SEONG J G, DO Y S, et al. Intrinsically Microporous Soluble Polyimides Incorporating Tröger's Base for Membrane Gas Separation[J]. Macromolecules, 2014, 47: 3254–3262.
- [47] SEONG J G, ZHUANG Y B, KIM S, et al. Effect of Methanol Treatment on Gas Sorption and Transport Behavior of Intrinsically Microporous Polyimide Membranes Incorporating Tröger's Base[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 480: 104–114.
- [48] ZHUANG Y B, SEONG J G, DO Y S, et al. High-Strength, Soluble Polyimide Membranes Incorporating Tröger's Base for Gas Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 504: 55–65.
- [49] MA X H, MAHMOUD A, MIAO X H, et al. Facile Synthesis of a Hydroxyl-Functionalized Tröger's Base Diamine: A New Building Block for High-Performance Polyimide Gas Separation Membranes[J]. Macromolecules, 2017, 50(24): 9569–9576.
- [50] HU X F, LEE W H, BAE J Y, et al. Highly Permeable Polyimides Incorporating Tröger's Base (TB) Units for Gas Separation Membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 615: 118533.
- [51] DAHMS K, SENGE M O. Triptycene as a Rigid, 120° Orienting, Three-Pronged, Covalent Scaffold for Porphyrin Arrays[J]. Tetrahedron Letters, 2008, 49(37): 5397–5399.
- [52] HOU S M, SAGARA T, XU D C, et al. Investigation of Triptycene-Based Surface-Mounted Rotors[J]. Nanotechnology, 2003, 14(5): 566–570.
- [53] TTSUI N, JPARASKOS A, TORUN L, et al. Minimization of Internal Molecular Free Volume: A Mechanism for the Simultaneous Enhancement of Polymer Stiffness, Strength, and Ductility[J]. Macromolecules, 2006, 39(9): 3350–3358.
- [54] ALASLAI N, GHANEM B, ALGHUNAIMI F, et al. High-Performance Intrinsically Microporous Dihydroxyl-Functionalized Triptycene-Based Polyimide for Natural Gas Separation[J]. Polymer, 2016, 91: 128–135.
- [55] HU X F, MU H L, MIAO J, et al. Synthesis and Gas Separation Performance of Intrinsically Microporous Polyimides Derived from Sterically Hindered Binaphthalenetetracarboxylic Dianhydride1[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(25): 4172–4179.
- [56] YONG W F, LI F Y, XIAO Y C, et al. Molecular Engineering of PIM-1/Matrimid Blend Membranes for

Gas Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 407/408: 47-57.

Microporous Polyimides[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 635: 119439.

- [57] JI W H, LI K H, SHI W X, et al. The Effect of Chain Rigidity and Microporosity on the Sub-Ambient Temperature Gas Separation Properties of Intrinsic

(责任编辑: 李玉华)

Progress on Gas Separation Performance of Intrinsic Polyimide Membranes

CHEN Yufen, LIU Xueyuan, LI Huipeng, WU Di, HUANG Jie, TAN Jinghua, LIU Yiwu

(Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The ambient atmosphere in the package has an important impact on the performance of products. Using suitable packaging materials to control the composition and content of the ambient atmosphere in the package can effectively prolong the service life and storage time of products. In order to achieve excellent atmosphere control, packaging materials need to have suitable gas separation properties. Polyimide has attracted extensive attention owing to its excellent gas separation performance and thermal stability, but the gas permeation-selectivity balance problem limited its wide application. The latest research progress of polyimide gas separation membranes is reviewed, focusing on how to achieve the performance tuning of polyimide dense membranes and microporous membranes through molecular structure design, and provides an outlook on the development of polyimide-based gas separation membrane materials.

Keywords: polyimide; intrinsic; molecular structure design; gas separation