

新材料与新技术

γ 射线对聚酰亚胺膜结构及气体分离性能的影响

李伯龙¹ 刘 暘^{2*} 酒永斌² 周成飞² 李叶青³ 王连才²(1.北京市辐射中心,北京 100875;2.北京市射线应用研究中心辐射新材料北京市重点实验室,
北京 100015;3.中国石油大学(北京)新能源研究院,北京 102249)

摘 要 采用⁶⁰Co- γ 射线对聚酰亚胺膜进行辐照,通过傅里叶变换红外光谱、热失重分析、压差法气体渗透性能测试等方法对聚酰亚胺气体分离膜结构、热性能和气体分离性能进行表征,考察 γ 射线辐照对于聚酰亚胺气体分离膜性能的影响。结果表明: γ 射线辐照导致聚酰亚胺膜分子结构发生了一些改变,辐射过程中发生开环反应,辐射效应以分子链断裂为主。 CO_2 气体通过聚酰亚胺膜的渗透系数 $P(\text{CO}_2)$ 远远高于 O_2 、 N_2 以及 CH_4 气体的渗透系数 $P(\text{O}_2)$ 、 $P(\text{N}_2)$ 和 $P(\text{CH}_4)$;吸收剂量达到 50kGy 时,单一气体(O_2 、 N_2 、 CO_2 、 CH_4)通过聚酰亚胺膜的渗透系数均达到最大值;随着吸收剂量的增加,聚酰亚胺分离膜对 CO_2/CH_4 体系的分离效果越来越好。

关键词 聚酰亚胺, γ 射线,辐射,气体分离

Influence of γ -ray irradiation on the structure and gas separation of polyimide membrane

Li Bolong¹ Liu Yang² Jiu Yongbin² Zhou Chengfei² Li Yeqing³ Wang Liancai²(1.Beijing Radiation Center,Beijing 100875;2.Beijing Key Laboratory of Radiation
Advanced Materials,Beijing Research Center for Radiation Application,Beijing 100015;
3.Institute of New Energy,China University of Petroleum,Beijing 102249)

Abstract The effect of γ -ray irradiation on the performance of polyimide gas separation membranes was investigated.After γ -ray irradiation in different doses,the structure and gas separation performance of membranes were studied by fourier transform infrared spectroscopy,thermogravimetric analysis and gas permeation instrument.The results showed that ⁶⁰Co γ -ray had a certain effect on the structure of membranes,the chain scission was considered to be the predominant reaction,the chemical bond break due to the ring-open reaction during the radiation process.When absorbed dose reached 50kGy,the permeation flux of membrane appeared a maximum value.Moreover,the gas selectivity of membrane showed a consistent trend,and the selectivity continuously improved with increasing absorbed doses.

Key words polyimide, γ -ray,radiation,gas separation

近年来,高分子膜材料作为膜分离技术领域研究的一个重要方面,受到人们越来越多的关注^[1-4]。由于具有耐高温、耐溶剂、较好的化学稳定性等特点,聚酰亚胺(PI)类材料是目前研究较多的高分子膜材料,且由于其对 CO_2/CH_4 体系的分离效果大大优于其他的分离膜材料(如聚砜、醋酸纤维素、聚苯醚、聚碳酸酯等)而备受关注^[5-7]。迄今为止,有关PI分离膜的研究较多^[8-11],但涉及辐射改性的鲜有

报道。本研究采用 γ 射线对PI气体分离膜进行辐照,研究辐射作用对分离膜结构和性能的影响,以期找到一种新的方法,能够解决高分子膜材料渗透性和选择性之间的矛盾关系。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

可溶性聚酰亚胺(PI),自制;*N*-甲基吡咯烷酮

基金项目:北京市科技计划课题基金(Z161100001316010)

作者简介:李伯龙(1990-),男,实习研究员,主要从事聚酰亚胺材料的制备研究。

联系人:刘暘(1978-),副研究员,主要研究方向为高分子材料。

(分析纯),北京化工厂。

平板刮膜机(FM-2 型),宁波通达膜分离设备厂;红外光谱仪(FTIR-ATR,IRPrestige-21 型)、热失重分析仪(TGA,TGA-50 型),日本岛津公司;压差法气体渗透仪(VAC-V2 型),济南兰光机电技术有限公司。

1.2 膜的制备

将干燥过的可溶性 PI 溶于 *N*-甲基吡咯烷酮中,配制质量分数为 20% 的 PI 溶液,静置脱泡。然后,在 25℃ 下将溶液倒在干净的玻璃板上,使用涂膜机制成一定厚度的薄膜。在空气中初步放置后,转入烘箱中分温度段干燥 24h。冷却后,将其放入蒸馏水中脱膜,干燥。

1.3 辐照实验

室温下,采用 ^{60}Co - γ 射线在限氧条件下对 PI 分离膜样品进行辐照,吸收剂量分别为 25、50 和 100kGy。

1.4 测试与表征

对 PI 分离膜进行 FTIR-ATR 测试,扫描范围 650~4000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ;采用 TGA 对辐照前后的样品进行分析,升温速率 10℃/min, N_2 气氛;采用压差法气体渗透仪对辐照前后的分离膜样品进行气体渗透率的测试,测定 PI 平板膜对纯 O_2 、 N_2 、 CO_2 和 CH_4 的渗透速率,测量压力 0.1MPa,测试温度 30℃。

2 结果与讨论

2.1 辐照对聚酰亚胺分离膜结构的影响

图 1 为辐照前后 PI 气体分离膜的 FTIR-ATR 谱图。由图可知,辐照后的 PI 气体分离膜中未出现新的吸收峰,特征吸收峰的峰位也没有明显变化。但是,主要特征吸收峰:1100 cm^{-1} (酰亚胺基团振动)、1380 cm^{-1} (亚胺环中 C—N—C 的伸缩振动)、1510 cm^{-1} (苯环 C—C 伸缩振动)、1780 cm^{-1} (C=O 不对称伸缩振动)和 730 cm^{-1} (C=O 的弯曲振动)处吸收峰的强度随吸收剂量的增加,吸收强度降低。当吸收剂量达到 100kGy 时,吸收峰强度降低得非

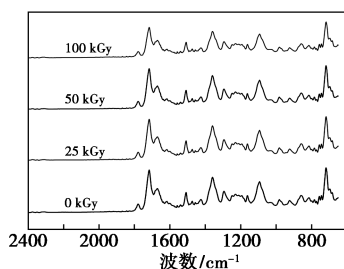


图 1 辐照前后 PI 气体分离膜的 FTIR-ATR 谱图

常明显。由此可知,当吸收剂量达到 100kGy 时,PI 分子主链中的环结构受到明显影响,发生了开环反应,出现明显的分子链断裂现象。吸收剂量低于 100kGy 时, ^{60}Co - γ 射线辐照对分子结构影响较小。

辐照前后的 PI 气体分离膜样品的 TGA 测试结果见表 1。热失重温度以样品失重 10% 和 25% 时的温度($T_{d,10\%}$, $T_{d,25\%}$)作为主要的判据。由表可知,未辐照样品的 $T_{d,10\%}$ 和 $T_{d,25\%}$ 分别为 565 和 622℃;随着吸收剂量的增加,辐照样品的 $T_{d,10\%}$ 和 $T_{d,25\%}$ 均呈下降趋势,当吸收剂量达到 100kGy 时,其 $T_{d,10\%}$ 和 $T_{d,25\%}$ 分别降至 556 和 600℃。与未辐照样品相比,分别下降了 9 和 22℃,说明随着吸收剂量的增加, ^{60}Co - γ 射线辐照对 PI 气体分离膜的分子结构产生了影响,使其热稳定性有所降低。

表 1 辐照前后 PI 气体分离膜的 TGA 测试结果

吸收剂量/kGy	0	25	50	100
$T_{d,10\%}/^{\circ}\text{C}$	565	560	559	556
$T_{d,25\%}/^{\circ}\text{C}$	622	610	605	600

2.2 辐照对 PI 气体分离膜气体分离性能的影响

渗透系数 $P[\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg})]$,也可用 Barre 表示]和理想分离系数 α 是衡量气体分离膜分离性能的两个重要参数。

单一气体(O_2 、 N_2 、 CO_2 或 CH_4)通过辐照前后的 PI 气体分离膜的渗透性能测试结果见表 2。由表可知, CO_2 气体通过 PI 气体分离膜的渗透系数 $P(\text{CO}_2)$ 远远高于纯 O_2 、 N_2 及 CH_4 气体通过 PI 气体分离膜的渗透系数 $P(\text{O}_2)$ 、 $P(\text{N}_2)$ 和 $P(\text{CH}_4)$,说明此 PI 气体分离膜对于 CO_2 气体具有特异选择性。在吸收剂量为 50kGy 时,单一的 O_2 、 N_2 、 CO_2 和 CH_4 气体通过 PI 气体分离膜的渗透系数均达到最大值;此后,再继续增加吸收剂量,气体的渗透系数反而降低。

表 2 辐照前后 PI 气体分离膜的气体渗透特性(30℃)

吸收剂量/ kGy	P/Barrer			
	$P(\text{O}_2)$	$P(\text{N}_2)$	$P(\text{CO}_2)$	$P(\text{CH}_4)$
0	0.250	0.139	5.070	0.293
25	0.241	0.126	4.967	0.291
50	0.283	0.218	5.671	0.327
100	0.227	0.148	4.905	0.266

膜对两种混合气体的分离效率一般用理想分离系数 α 表示,为两种不同纯气渗透系数的比值。不

同吸收剂量下 PI 气体分离膜对 CO_2/CH_4 体系和 CO_2/O_2 体系分离系数的变化趋势见图 2。由图可知,随着吸收剂量的增加,PI 气体分离膜对于 CO_2/CH_4 体系和 CO_2/O_2 体系的分离系数 α 整体上都呈增长趋势,且 CO_2/CH_4 体系的分离系数涨幅更大。说明在本实验选用的吸收剂量范围内, $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线辐照有助于提高 PI 气体分离膜对于 CO_2/CH_4 体系的分离性能。

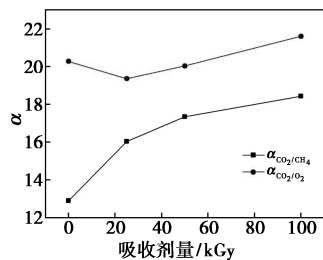


图 2 不同吸收剂量下 PI 气体分离膜对 CO_2/CH_4 体系和 CO_2/O_2 体系分离系数的变化趋势图

一般来说,聚合物膜的渗透性和选择性之间存在着矛盾关系(Trade-off 效应),渗透系数的提高通常会导致膜材料气体选择性的降低。所以,气体分离膜分离性能的提高往往需要在渗透性和选择性之间找到最优化的平衡点,超越“upper bound”上限。本研究发现,与未辐照样品相比,吸收剂量达到 50kGy 时,PI 气体分离膜的气体渗透系数得到提高;同时其对 CO_2/CH_4 体系的分离系数也得到了提高,即在气体渗透性和选择性之间达到了一定的平衡。

3 结论

本实验采用 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线研究了辐射作用对 PI 气体分离膜结构和气体分离性能的影响。得到如下结论:

(1) 由 FTIR-ATR 结果可知,吸收剂量达到 100kGy 时,PI 分子主链发生开环反应,导致分子主链结构发生变化;此时,PI 气体分离膜的 $T_{d,10\%}$ 从未辐照样品的 565℃ 降至 556℃,说明 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线辐照导致 PI 气体分离膜材料热稳定性下降。

(2) CO_2 气体通过 PI 气体分离膜的渗透系数远远高于其他气体;随着吸收剂量增加,单一 O_2 、 N_2 、 CO_2 或 CH_4 通过 PI 气体分离膜的渗透系数变化趋势比较复杂,但是,当吸收剂量为 50kGy 时,单一 O_2 、 N_2 、 CO_2 或 CH_4 气体通过 PI 气体分离膜的渗透系数均达到最大值。

(3) 随着吸收剂量的增加,PI 气体分离膜对于

CO_2/CH_4 体系和 CO_2/O_2 体系的分离系数整体上都呈增长趋势,且 CO_2/CH_4 体系的分离系数涨幅更大。

综上,吸收剂量为 50kGy 时,PI 气体分离膜对于 CO_2/CH_4 体系既保持了最大的渗透系数,同时也提高了分离系数,说明 $^{60}\text{Co}-\gamma$ 射线辐照有助于提高 PI 气体分离膜对于 CO_2/CH_4 体系的分离性能。本研究为解决聚合物气体分离膜渗透性与选择性之间此消彼长的矛盾提供了一种新的方法。

参考文献

- [1] Li S C, Wang Z, Yu X W, et al. High-performance membranes with multi-permselectivity for CO_2 separation[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 3196-3200.
- [2] Baker R W. Future direction of membrane gas separation technology[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41: 1393-1411.
- [3] Jeon Y W, Lee D H. Gas membranes for CO_2/CH_4 (biogas) separation: a review[J]. *Environmental Engineering Science*, 2015, 32: 71-85.
- [4] Wilfredo Yave, Anja Car, Sergio S, et al. CO_2 -philic polymer membrane with extremely high separation performance[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 326-333.
- [5] Anjum M W, Bueken B, De Vos D, et al. MIL-125(Ti) based mixed matrix membranes for CO_2 separation from CH_4 and N_2 [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 502: 21-28.
- [6] Kammakam I, Nam S, Kim T H. PEG-imidazolium-functionalized 6FDA-durene polyimide as a novel polymeric membrane for enhanced CO_2 separation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 31083-31091.
- [7] Wang S, Tian Z, Feng J, et al. Enhanced CO_2 separation properties by incorporating poly(ethylene glycol)-containing polymeric submicrospheres into polyimide membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 473: 310-317.
- [8] Salinas O, Ma X H, Litwiller E, et al. High-performance carbon molecular sieve membranes for ethylene/ethane separation derived from an intrinsically microporous polyimide[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 500: 115-123.
- [9] 李悦生, 丁孟贤, 徐纪平. 聚酰亚胺气体分离膜材料的结构与性能[J]. *高分子通报*, 1998(3): 1-8.
- [10] Nik O G, Chen X Y, Kaliaguine S. Amine-functionalized zeolite FAU/EMT-polyimide mixed matrix membranes for CO_2/CH_4 separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 379: 468-478.
- [11] Rangel E R, Maya E M, Sanchez F, et al. Gas separation properties of mixed-matrix membranes containing porous polyimides fillers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 447: 403-412.

收稿日期: 2017-04-14

修稿日期: 2017-06-20