

新材料与新技术

聚酰亚胺非对称膜的制备及其气体分离性能

刘 蕊 郭晓霞 房建华*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘 要 以 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)和 2,4,6-三甲基间苯二胺(TrMPD)为单体,采用两步法合成了一种聚酰亚胺(PI),并通过红外光谱对其结构进行了表征。以所制 PI 的四氯乙烷(TCE)溶液为铸膜液,甲醇为凝固浴溶剂,采用相转化法制得了一系列非对称膜(皮层厚度:3.4~5.7 μm),并研究了不同制膜工艺条件对膜的形貌结构和性能的影响规律。结果表明:所制得的非对称膜具有良好的力学性能(拉伸强度 28.9~40.9MPa,断裂伸长率 38.9%~87.5%)和较高的二氧化碳通量[35 $^{\circ}\text{C}$, 2atm, 11.4~25.8GPU, 1GPU=10 $^{-6}$ cm 3 (STP)/(cm 2 ·s·cmHg)]。气体透过选择性与膜的皮层缺陷控制密切相关,由 5% PI 溶液先在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 35min,再在甲醇凝固浴中浸泡 5min 所制得的非对称膜的皮层高度致密,其气体透过选择性($P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}=4.10$, $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}=22.3$, $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}=23.0$)与均质膜一致。

关键词 聚酰亚胺,非对称膜,气体分离

Preparation and gas separation performance of PI asymmetric membrane

Liu Rui Guo Xiaoxia Fang Jianhua

(School of Chemical and Chemistry Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract A polyimide (PI) was synthesized from 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) and 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylene (TrMPD) via a two-step procedure and the resulting polymer was characterized by FT-IR spectrum. A series of asymmetric membranes (thickness of skin layer: 3.4~5.7 μm) were prepared via the phase inversion method using 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) for dissolution of the PI and methanol for coagulation of the PI cast solution. The effect of membrane fabrication conditions on their morphology and properties was investigated. The prepared membranes exhibited good mechanical properties (tensile strength: 28.9~40.9MPa, elongation at break: 38.9%~87.5%) and reasonably high CO $_2$ permeance [35 $^{\circ}\text{C}$, 2atm, 11.4~25.8GPU, 1GPU=10 $^{-6}$ cm 3 (STP)/(cm 2 ·s·cmHg)]. The permselectivity was closely related to the defect control of the skin layer, and the asymmetric membrane prepared by drying the 5% PI cast solution at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 35min followed by coagulated in methanol for 5 min displayed similar pemselectivity ($P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}=4.10$, $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}=22.3$, $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}=23.0$) to that of the corresponding dense membrane due to its defect-free skin layer.

Key words polyimide, asymmetric membrane, gas separation

气体膜分离技术是一种高效节能的新型气体分离技术,在空气分离(富氮和富氧空气)、H $_2$ 的分离与回收(合成氨)、烯烃/烷烃的分离(石化工业)、天然气脱湿、有机蒸汽的净化与回收(天然气汽车)等方面有广泛的应用^[1-3]。膜法分离具有能耗低、绿色环保、操作方便、过程简单和设备投资少等优点,在能源利用和环境治理方面十分重要^[4]。其原理是利

用不同气体组分在透过膜时的速率不同,从而实现混合气体的分离。在常用的分离膜材料中,聚酰亚胺(PI)具有化学结构稳定、机械性能和热稳定性优异、结构种类丰富等特点,研究应用较为广泛^[5]。PI 膜具有较高的气体选择性,但其渗透性往往较差。一方面是通过膜材料的研究,如引入刚性结构、大体积基团等,增大分子链间距,提高透气性;另一方面

基金项目:科技部九七三项目(2014CB643600)

作者简介:刘蕊(1994-),女,硕士,主要从事聚酰亚胺材料的研究。

联系人:房建华,男,副教授,主要从事高分子功能膜材料方向的研究。

是对膜结构的研究,如制备非对称膜,通过引入多孔结构提高透气性,同时致密皮层提供气体选择性和机械支撑^[6-8]。本研究选用 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)和 2,4,6-三甲基间苯二胺(TrMPD),通过两步法^[9]制得具有优异热稳定性的 PI。并通过相转化法^[10]制得一系列 PI 非对称膜,考察了不同制膜工艺条件对膜的微观形貌结构和气体分离性能的影响规律。

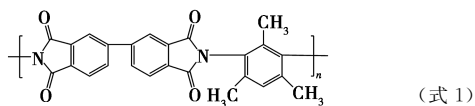
1 实验部分

1.1 原料与试剂

2,4,6-三甲基间苯二胺(TrMPD, 99%),瑞鼎化学技术(上海)有限公司,经 100℃ 真空升华提纯后使用;3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA, 99%),百灵威科技有限公司,经 300℃ 真空升华提纯后使用;1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),永华化学股份有限公司。经减压蒸馏后使用;甲苯、二甲苯、1,1,2,2-四氯乙烷(TCE),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 聚酰亚胺(PI)的合成

采用两步法制备 PI。在氮气保护下,向装有分水器和冷凝管的四颈瓶中依次加入 10.3011g (35mmol)BPDA 和 5.2615g(35mmol)TrMPD。通过注射器在 8h 内加入 100mL NMP,室温下磁力搅拌,待 NMP 加完后继续反应 10h,形成高度黏稠的聚酰胺酸溶液。通过注射器向反应体系中缓慢滴加 30mL 甲苯和二甲苯的混合物(体积比 1:1),同时将反应温度升至 140℃,并在此温度下反应 2h,然后将反应温度升至 180℃ 继续反应 10h。反应结束后,将反应液倒入甲醇中,沉析出橙色丝状物。充分洗涤,真空干燥,得到 PI(BPDA-TrMPD),结构见式 1。



式 1 PI(BPDA-TrMP)分子结构图

1.3 PI 膜的制备

1.3.1 均质膜的制备

将 0.5g PI 溶解在 10mL TCE 中,过滤,将得到的澄清溶液浇铸在洁净的玻璃板上,并置于鼓风烘箱中于 60℃ 下干燥 4h,然后转移至真空烘箱中于 80℃ 下进一步干燥 10h,以充分除去膜中残留溶剂,制得均质膜,即 PI 膜。

1.3.2 非对称膜的制备

将 0.5g PI 溶解在 10mL TCE 中,过滤,将得到的澄清溶液浇铸在洁净的玻璃板上,先置于鼓风烘箱中于 60℃ 下预烘 30min,再转移至甲醇中浸泡 10min,最后放在真空烘箱中进一步干燥。得到的非对称膜命名为 PI-1。改变预烘时间和浸泡时间得到不同的非对称膜,见表 1。

表 1 非对称膜制备条件

膜	PI	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PI-5
干燥时间/min	240	30	35	40	40	40
沉浸时间/min	0	10	5	5	10	5

注:PI-5 制备时向聚合物溶液中加入 0.2mL 乙醇溶液。

1.4 结构与性能表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Paragon 1000 型,美国 Perkin Elmer 公司)对试样进行结构测试;采用万能电子拉力机(Instron-4465 型,美国 Instron 公司)对试样进行机械性能测试,拉伸速率 4mm/min,测试温度 25℃,相对湿度 55%;采用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7401F 型,日本 JEOL 公司)观察试样的微观形貌,加速电压:5kV,拍摄前样品表面镀金;采用气体吸附系数和扩散系数测试仪(GTR-1ADFE 型,日本 GTRTEC 公司)对试样进行气体分离性能测试,测试温度 35℃,上游侧压力 0.1MPa。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PI 膜的 FT-IR 谱图。由图可见,1776cm⁻¹ 和 1723cm⁻¹ 处的两个吸收峰分别为亚胺环 C=O 的不对称和对称伸缩振动峰,在 1626cm⁻¹ 和 1485cm⁻¹ 处吸收峰为苯环骨架振动峰,1358cm⁻¹ 处的强吸收峰为亚胺环 C—N 的伸缩振动峰,741cm⁻¹ 处的强吸收峰为亚胺环 C=O 的弯曲振动峰。因此,FT-IR 结果表明成功合成了 PI。

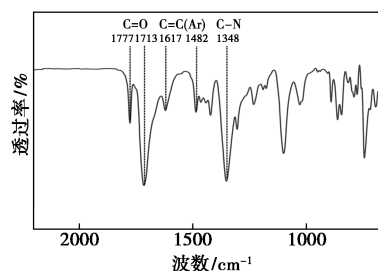


图 1 PI 膜的 FT-IR 谱图

2.2 非对称膜的制备与微观形貌分析

本实验采用常见的相转化法来制备 PI 非对称膜,由于所制备的 PI (BPDA-TrMPD) 仅可溶于 TCE,不溶于二甲亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、氯仿和二氯甲烷等有机溶剂,在 NMP 中也仅部分可溶,因此,采用 TCE 来制备 PI 铸膜液。此外,相转化法要求聚合物铸膜液具有较高的固含量(例如: $>15\%$, wt, 质量分数,下同),否则难以得到具有良好致密皮层的非对称膜。然

而,本实验中的高浓度 PI 溶液黏度过高,难以通过抽滤的方法来除去铸膜液中微量的尘埃等杂质,因此,先配制低浓度(5%)PI 溶液铸膜液,过滤除杂后浇铸在玻璃板上,然后在 60°C 下预烘 $30\sim 40\text{min}$ 以蒸发掉部分溶剂(TCE),最后转移到甲醇凝固浴中,进行溶剂交换,制得非对称膜。需要指出的是,由于 TCE 与水不互溶,因此,不能采用水作为凝固浴溶剂来制备非对称膜,本研究选择甲醇为凝固浴溶剂。

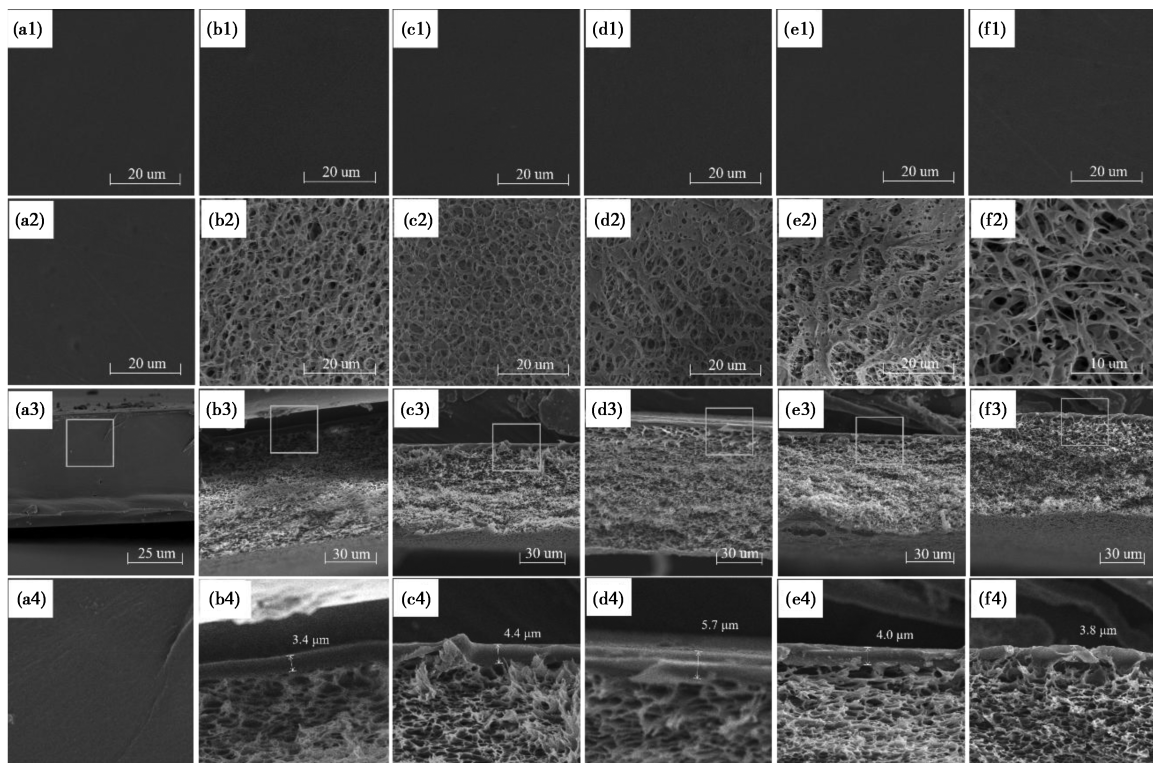


图2 非对称膜的 SEM 图

[(a—f)分别为样品 PI、PI-1、PI-2、PI-3、PI-4 和 PI-5;1—3 分别为空气侧表面、玻璃基板侧表面和断面,4 为断面局部放大的致密层]

图2为PI均质膜及非对称膜的SEM图。由图可见,PI均质膜的断面为均匀的致密层,而非对称膜的断面包含较薄($3.4\sim 5.7\mu\text{m}$)的致密皮层和较厚($59\sim 86\mu\text{m}$)的多孔层,两层之间存在明显的分界线。空气侧为皮层,玻璃侧为多孔层。皮层厚度主要与在凝固浴中的浸泡时间有关,浸泡时间越长,则皮层越薄。对于非对称膜PI-5,由于其铸膜液中加入了少量造孔剂(乙醇),因此,尽管浸泡时间较短,其皮层仍比较薄($3.8\mu\text{m}$)。浸泡时间和预烘温度对多孔层的孔径尺寸没有显著影响,非对称膜PI-1、PI-2、PI-3和PI-4的微孔尺寸约为 $0.6\sim 1.0\mu\text{m}$,PI-5的微孔尺寸为 $1.2\sim 2.5\mu\text{m}$,显著大于其他非对称膜,这表明在制备非对称膜时引入造孔剂(乙醇)会造成孔径的增大。

2.3 机械性能分析

表2列出了所制得的PI非对称膜和均质膜的机械性能。由表2可见,虽然非对称膜的致密皮层很薄,但所有非对称膜均具有较高的拉伸强度和较高的断裂伸长率,其中,PI-3的力学性能最好,其拉

表2 PI均质膜和非对称膜的机械性能

膜	膜厚/ μm		拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
	整体	致密层		
PI	39	39	73.9	87.6
PI-1	72	3.4	21.6	31.6
PI-2	84	4.4	28.9	38.9
PI-3	92	5.7	40.9	87.5
PI-4	63	4.0	26.9	68.3
PI-5	82	3.8	18.2	19.4

伸强度达到 40.9MPa, 断裂伸长率达到 87.5%。PI-5 的力学性能最差, 其拉伸强度和断裂伸长率分别只有 18.2MPa 和 19.4%, 这说明造孔剂的引入会进一步降低膜的力学性能。

2.4 气体分离性能分析

表 3 列出了所制备的 PI 非对称膜和均质膜的气体渗透性(通量)和选择性。由表 3 可见, 与均质膜相比, 非对称膜的气体通量显著提高(4.6~22.7 倍), 这是由于气体在多孔层中比在致密皮层中传输阻力小得多的缘故。对于同一种气体, 非对称膜的气体通量顺序为 PI-1>PI-4>PI-2>PI-3, 与这些膜的皮层厚度顺序正好相反, 表明非对称膜的气体通量主要取决于皮层厚度。气体透过选择性也与非对称膜的制备工艺有关, 在所制备的非对称膜中, 除 PI-2 外其他非对称膜的选择性都显著低于均质膜, 这说明除 PI-2 外其他非对称膜的皮层仍存在微缺陷。PI-5 的选择性最差, 说明其皮层中的微缺陷最多。因此, 从气体分离性能来看, 乙醇造孔剂的引入也是不利的。

表 3 PI 均质膜和非对称膜的气体通量及气体透过选择性(35℃, 2atm)

膜	气体通量/GPU*				气体选择性		
	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
PI	0.11	0.46	2.79	0.15	4.18	24.4	19.2
PI-1	2.60	5.82	25.8	2.97	2.24	9.92	8.69
PI-2	0.69	2.83	15.4	0.67	4.10	22.3	23.0
PI-3	0.90	2.35	11.4	1.23	2.61	12.7	9.26
PI-4	1.16	3.52	17.8	1.63	3.03	15.3	10.9
PI-5	2.11	4.02	15.6	2.80	1.91	7.39	5.57

注: 1GPU=10⁻⁶cm³(STP)/(cm²·s·cmHg)。

3 结论

采用相转化法, 以 PI 的 TCE 溶液为铸膜液, 甲醇为凝固浴溶剂, 成功制备了一系列具有良好力学性能的非对称膜。非对称膜的皮层厚度(3.4~5.7μm)与在凝固浴中的浸泡时间密切相关, 浸泡时间越长, 皮层越薄。非对称膜的气体通量主要与其皮层厚度有关, 皮层越薄, 通量越高。由铸膜液在 60℃ 下预烘 35min, 再在甲醇中浸泡 5min 所制得的非对称膜(PI-2)的皮层不存在缺陷, 其气体透过选择性与均质膜相似。加入乙醇造孔剂所制非对称膜

的力学性能和气体分离性能都较差。

参考文献

- [1] Hauenstein Oliver, Rahman Md Mushfequr, Elsayed Mohamed, et al. Biobased polycarbonate as a gas separation membrane and "breathing glass" for energy saving applications [J]. Advanced Materials Technologies, 2017, 2(5): 1700026.
- [2] Shamsabadi Ahmad Arabi, Kargari Ali, Babaheidari Masoud Bahrami Babaheidari. Preparation, characterization and gas permeation properties of PDMS/PEI composite asymmetric membrane for effective separation of hydrogen from H₂/CH₄, mixed gas [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(3): 1410-1419.
- [3] Woo Kyungtaek, Lee Jongmyeong, Dong Guangxi, et al. Thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) hollow fiber membranes for CO₂ capture [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 498: 125-134.
- [4] Muntha Sedra Tul, Kausar Ayesha, Siddiq Muhammad. Progress in applications of polymer-based membranes in gas separation technology [J]. Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing, 2016, 55(12): 1282-1298.
- [5] Qian Kai, Fang Jianhua, Liu Rui, et al. Six-membered ring copolyimides as novel high performance membrane materials for gas separations [J]. Materials Today Communications, 2018, 14: 254-262.
- [6] Fang Jianhua, Kita Hidetoshi, Okamoto Kenichi. Gas permeation properties of hyperbranched polyimide membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 182(1): 245-256.
- [7] Gye Bumjin, Kammakakam Irshad, You Hyelim, et al. PEG-imidazolium-incorporated polyimides as high-performance CO₂-selective polymer membranes; the effects of PEG-imidazolium content [J]. Separation & Purification Technology, 2017, 179: 283-290.
- [8] Van't Hof J A, Reuvers A J, Boom R M, et al. Preparation of asymmetric gas separation membranes with high selectivity by a dual-bath coagulation method [J]. Journal of Membrane Science, 1992, 70(1): 17-30.
- [9] Jennifer R Wiegand, Zachary P Smith, Liu Qiang, 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.
- [10] Marcial Alfredo Yam Cervantes, Jose Luis Santiago Garcia, et al. Sulfonated polyphenylsulfone asymmetric membranes: effect of coagulation bath (acetic acid-NaHCO₃/isopropanol) on morphology and antifouling properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 134(8): 44502.

收稿日期: 2018-11-06