

聚酰亚胺基气体分离膜的研究进展

孟凡宁 张新妙 邴和生 魏 昕

(中国石化北京化工研究院环境保护研究所,北京,100013)

摘 要 聚酰亚胺具有优良的物理化学性质,广泛用于制作气体分离膜材料,尤其是在天然气提氮及其他气体分离领域具有重大潜力。综述了聚酰亚胺基气体分离膜的主要改性方法和最新进展,重点介绍了合成改性、热交联改性、紫外辐射交联改性、化学改性和共聚改性,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,气体分离,膜,改性

Research progress of PI membrane for gas separation

Meng Fanning ZhangXinmiao Li Hesheng Wei Xin

(Environment Protection Institute, SINOPEC Beijing Research Institute of Chemistry Industry,
Beijing 100013)

Abstract Polyimides(PI) had excellent physical and chemical properties.They have been extensively applied as membrane fabrication materials for extracting helium from natural gas and other gas separation.The modification methods and recent progress of PI-based gas separation membranes were reviewed,layed emphasis on synthetic modification,thermal crosslinking modification,UV radiation crosslinking modification,chemical modification and copolymerization modification.At latest,the future directions of polyimide-based gas separation membranes were predicted and suggested.

Key words polyimide,gas separation,membrane,modification

气体分离膜技术是一种新型的高端分离技术,广泛应用于富氢、碳捕集、天然气提氮和挥发性有机物治理等领域。聚酰亚胺(PI)是一类含亚胺杂环的高性能聚合物材料,由于具有良好的热稳定性、化学稳定性、优秀的机械性能和较高的自由体积,使其表现出良好的气体选择性和渗透能力,有望在气体分离领域得到广泛应用^[1-5]。近年来,关于聚酰亚胺基气体分离膜材料的研究呈上升趋势。用于制备气体分离膜的聚酰亚胺单体种类繁多,目前科研人员从分子设计的角度出发,通过调整聚酰亚胺链的堆积密度、增大自由体积和调整分子主链的刚性来制备具有高选择性和高渗透性的聚酰亚胺气体分离膜材料^[6-7]。但目前聚酰亚胺材料还存在溶解性差、渗透速率低和玻璃化温度较低(易塑化)等问题,因此其性能还需要进一步完善。针对上述问题,国内外的科研人员围绕着提高玻璃化转变温度(T_g)、增大选择性和渗透速率、改善溶解性等方面开展研究,主要

通过热处理、化学交联及共聚等方式来提高聚酰亚胺膜的抗塑化能力^[8]。其中化学交联的改性方式效果最好,是目前聚酰亚胺气体分离膜最重要的改性方法。本文综述了聚酰亚胺气体分离膜的最新研究进展,并对其发展前景进行了展望。

1 聚酰亚胺的合成改性

聚酰亚胺是指主链上含有酰亚胺环结构的一大类聚合物,其主要通过脂肪族四酸二酐或芳香族四酸二酐与二元胺进行缩聚反应得到。相关研究表明,聚酰亚胺膜材料中二酐和二胺化学结构的不同是影响其性能的关键因素^[9]。芳香族聚酰亚胺较脂肪族聚酰亚胺具有良好的选择性、渗透性能和优异的物理化学性能,是一种极具前景的气体分离膜材料^[10-12],芳香族聚酰亚胺的合成示意图如图 1 所示^[13]。但普通的芳香族聚酰亚胺的溶解度较差、加工能力较弱^[14-15],需要通过行改性来提高

基金项目:中国石油化工股份有限公司项目(219020-2)

作者简介:孟凡宁(1990-),男,博士,工程师,主要从事分离膜技术的研究与应用工作。

其可加工能力。

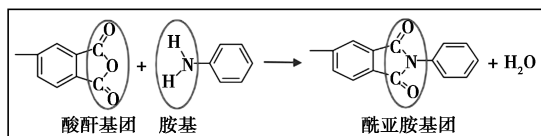


图 1 芳香族聚酰亚胺合成示意图

传统的聚酰亚胺由于分子的刚性大、极性高及分子间作用力大等问题,只能在有限的溶剂(如 N,N -二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、 N -甲基吡咯烷酮等)中溶解^[16-17]。同时,由于聚酰亚胺常常具有较高的玻璃化转变温度和溶解温度,也加大了其在应用过程中的困难,尤其是在膜分离应用过程中。为解决上述问题,目前已有大量从分子设计的角度出发提高聚酰亚胺气体分离膜性能的研究报道^[18]。主要通过设计新型聚酰亚胺聚合物或和其他单体聚合的方式进行优化,改变二胺和二酐的化学结构来获得高性能聚酰亚胺气体分离膜材料。

1.1 卤素官能团

在聚酰亚胺主链或侧链上引入卤素官能团(如氟取代基),可以增大自由体积,从而提高气体的溶解性和渗透性能,同时也可以增大聚酰亚胺的溶解度^[18]。由于 $C-F$ 键的键能高,所以含有氟基团的聚酰亚胺聚合物具有更高的玻璃化转变温度^[19],同时也具有更高的耐热性能($>380^{\circ}\text{C}$)和拉伸强度($\sim 400\text{MPa}$)^[20]。聚酰亚胺主链上的氢被体积更大的卤素基团取代后,选择性可能会降低,但渗透速率增大^[21];而甲基被含卤素基团取代后选择性会得到增强,渗透速率会降低^[22]。

Tong 等^[23]用氟化和非氟化的芳香族二胺和 4,4'-(六氟异丙基)二酐酸酐(6FDA)制备了聚酰亚胺气体分离膜,并分析了其性能,其中渗透速率和选择性的实验数据列于表 1。实验结果表明,合成的聚酰亚胺在 N -甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、二甲基乙酰胺、氯仿和丙酮中均具有良好的溶解性。从表 1 可知,样品 GSPI-P1 与 GSPI-P2 相比,由于苯环上的一个氢被氟化,制备的聚酰亚胺膜性能较为接近。而 GSPI-P1 与 GSPI-P3 相比,由于苯环上的 3 个氢完全被氟取代,聚合得到的聚酰亚胺膜的渗透速率增大,选择性降低,例如 CO_2 的渗透速率由 120.20Barrer 增大到 142.61Barrer ,但 CO_2/N_2 的选择性系数(α)由 24.1 降低到 20.1。这主要归因于较多的氟产生的较大空间,有利于比 CO_2 分子直径大的气体(O_2 、 N_2 和 CH_4)的扩散。

表 1 0.1MPa、 23°C 下聚酰亚胺膜的渗透速率和选择性

类型	渗透速率/Barrer				α			
	CO_2	O_2	N_2	CH_4	CO_2/CH_4	CO_2/N_2	O_2/N_2	N_2/CH_4
GSPI-T1	11.65	4.10	1.57	0.78	14.9	7.4	2.6	2.0
GSPI-T2	28.26	7.22	2.07	1.06	26.7	13.6	3.5	2.0
GSPI-P1	120.20	21.20	4.99	4.57	26.3	24.1	4.2	1.1
GSPI-P2	119.10	21.59	5.03	4.41	27.0	23.7	4.3	1.1
GSPI-P3	142.61	27.07	7.11	6.62	21.5	20.1	3.8	1.1

Hirayama 等^[24]研究了含 F 和 Cl 基团的二胺分别与二酐(BPDA)反应制备聚酰亚胺气体分离膜。结果表明,含 F 基团的二胺(TFDM)制备的聚酰亚胺(BPDA-TFDM)具有较高的渗透性能,而含 Cl 基团的二胺制备的聚酰亚胺(BPDA-TCDM)具有较高的选择性。BPDA-TFDM 的玻璃化转变温度也较 BPDA-TCDM 的高。

1.2 其他官能团

还有许多其他官能团可以降低聚酰亚胺的链间旋转,进而影响链段的迁移和自有体积^[25]。实验表明,降低链段的迁移率可以提高气体的选择性和玻璃化转变温度^[26]。 $-O-$ 、 $C=O$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(\text{CH}_3)_2$ 和 $-\text{CH}_2-$ 等官能团常常被用来改性聚酰亚胺。Tagle 和 Moncada 等以两种芳香族硅烷基化二胺单体合成了两种系列的聚酰亚胺,研究发现,聚酰亚胺的溶解性能得到明显改善,玻璃化转变温度由 130°C ^[27] 提高到 270°C ^[28]。

2 聚酰亚胺的交联改性

聚酰亚胺交联后可形成网络结构,使链段的活动范围变小,气体的渗透速率减小,选择性增大^[29]。聚酰亚胺的交联主要通过化学法和物理法进行^[8,30]。化学交联常常通过缩聚或加成反应进行,物理法交联则是通过加热或光辐射来实现。化学交联的交联剂通常是含有氨基、环氧基、羧基、硅烷或乙烯基等基团的小分子,分子量为 $200\sim 400\text{g/mol}$ 。物理交联主要是通过范德华力和氢键作用提高聚酰亚胺的机械强度、柔韧性和耐溶剂等性能。

2.1 热交联(TCL)

热交联即通过加热聚酰亚胺和含有乙烯基的单体建立半互穿网络结构。Bos 等^[31]在 265°C 下,对聚酰亚胺 Matrimid 5218 和低聚物 FA-700 进行热处理建立半互穿网络聚合物。研究结果表明,改性后的聚酰亚胺膜可以有效抑制由 CO_2 引起的塑性

变形,但 CO_2 和 CH_4 气体的渗透速率大大降低。An 等^[32]报道了采用溴化/去溴化诱导热交联改性聚酰亚胺的方法,因为形成了乙烯基交联,提高了芳香族聚酰亚胺的耐塑性,气体的渗透速率也明显增大,但对选择性没有影响。Zhang 等^[33]合成了分别含 $-\text{CF}_3$ 基和不含 $-\text{CF}_3$ 基的 2 种羧酸二胺,分别制备聚酰亚胺,在 450°C 下进行热交联,发现 CO_2 的渗透速率从 18Barrer 增大到 1858Barrer, CO_2/CH_4 的选择性从 31.3 降低到 18.9。

2.2 紫外辐射交联(UVCL)

紫外辐射交联方法常用于主链上含有苯甲酮基团的聚酰亚胺,由于交联作用,聚酰亚胺的分子链段运动迁移较为困难,这就使得聚酰亚胺膜的选择性增大,但气体的渗透速率会减小^[8]。1994 年,通过紫外辐射交联聚酰亚胺膜的方法被首次报道。Kita 等^[34]以 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)和六氟二酐(6FDA)为原料合成了聚酰亚胺,在紫外光的辐射下,随着紫外光辐射时间的延长(30min), H_2 、 CO_2 、 O_2 、 CO 、 N_2 和 CH_4 气体的渗透速率减小,选择性增大,其中 H_2/CH_4 的选择性由 60 增大到 320。这主要是因为交联后膜内的自由体积减少。Liu 等^[35]研究了紫外辐射交联对聚酰亚胺膜气体分离性能的影响,结果发现,随着交联时间的延长,大部分气体的选择性增大而渗透速率降低,但对于 H_2/N_2 的渗透速率和选择性均增大。对于紫外辐射交联,膜的性能受实验条件的影响较大,辐射时间和辐射强度,以及材料的类型及材料与光源的距离都会影响交联强度,进而影响膜的性能。

2.3 化学交联(CCL)

化学交联改性聚酰亚胺是最有效的改性方法,目前已经有大量的相关报道^[36]。含羧酸基的聚酰亚胺主要由二醇来改性,如乙二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己二醇、1,4-苯二醇、1,3-丙二醇、1,10-癸二醇和 2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇等^[8]。还可利用二胺(芳香二胺或脂肪二胺)通过形成酰胺键来改性聚酰亚胺膜^[37]。

二醇的交联是通过二醇的羟基和聚酰亚胺主链上的羧基发生反应形成酯键。该改性方法被 Koros 首次报道应用于中空纤维膜的制备过程^[13],实验结果表明,交联后聚酰亚胺膜的气体渗透速率会降低而气体选择性增大,其主要原因为交联后聚合物链段的迁移性降低,自由体积减小。同时, Koros 研究表明化学交联优于物理交联^[7]。Eguchi 等^[38]以缩水甘油为交联剂,对聚酰亚胺进行交联改性。改性

后得到的聚酰亚胺膜在 CO_2 渗透速率和 CO_2/CH_4 之间表现出良好的平衡。在 35°C 下,未交联改性的聚酰亚胺膜的 CO_2 渗透速率为 150.5Barrer, CO_2/CH_4 的选择性为 27.5,而经缩水甘油交联改性后聚酰亚胺膜对 CO_2 的渗透速率降至 94.6Barrer,选择性增大到 32.7。

聚酰亚胺膜的化学交联改性还可以通过二胺交联形成酰胺键,二胺改性的聚酰亚胺膜的亲水性要高于非交联膜。Shao 等^[39]研究了 MatriMid 5218 和 6FDA 型两种聚酰亚胺在乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺和 1,3-环己烷二胺交联作用下的性能。研究发现,Matrimid 5218 型聚酰亚胺比 6FDA 型聚酰亚胺具有更高的亲电性,因此交联速度更快。研究还发现,二胺的交联速率也不同,交联速率大小顺序为 1,4-丁二胺 > 1,3-丙二胺 > 乙二胺 > 1,3-环己烷二胺,1,3-环己烷二胺的交联速率较低主要是因为其空间位阻较大。研究发现,交联后气体的渗透速率均变小, H_2/CO_2 、 H_2/N_2 和 O_2/N_2 的气体选择性有所提高,但 CO_2/CH_4 的选择性变差。这主要是因为交联后聚酰亚胺的分子链段运动受到阻碍,使分子链间隙和自由体积变小,渗透通量降低,但选择性增大。 CO_2/CH_4 的选择性变差的主要是 CO_2 与酰胺基团相互作用的结果,同时交联后原来的聚酰亚胺结构发生了变化产生新的酰胺基团,这也是 CO_2/CH_4 选择性变差的原因。

Liu 等^[40]研究了芳香族超支化聚酰亚胺(HB-PI)和 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)作为交联剂对聚酰亚胺膜性能的影响。研究发现,随着 GPTMS 浓度的增大, CO_2 的渗透速率降低,膜的柔韧性增强。Tsai 等^[41]用 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)对聚酰亚胺膜进行交联改性得到聚酰亚胺/硅氧烷杂化膜,APTMS 的氨基参与聚酰亚胺的反应,控制聚酰亚胺链段的长度,提高了聚合物链的稳定性和机械强度。Ashraf 等^[42]使用末端为氨基的聚二甲基硅氧烷和聚酰亚胺反应,形成的分离膜虽然热稳定性较低,但具有较高的聚合物溶解度和柔韧性。

2.4 共聚改性

共混改性是将两种或多种性质不同的聚合物掺杂得到特殊性能的新材料。由于各组分之间的相容性问题而易产生相分离,导致聚酰亚胺分离膜的性能下降。但采用共聚的方式不会产生相分离的问题,可以较大程度地提高气体分离膜的性能。

通常,用于 CO_2 分离的聚酰亚胺气体分离膜常

常采用玻璃态刚性嵌段或橡胶态柔性嵌段进行改性。玻璃态嵌段可以改善机械性能,橡胶态嵌段主要提高其渗透速率^[43-44]。均聚聚酰亚胺和共聚聚酰亚胺可以构建新型聚酰亚胺,降低或消除聚酰亚胺分子间的氢键作用^[45]。Maya 等^[46]采用共聚的方法改性了一种含有环氧乙烯的聚酰亚胺,经 200℃ 热处理后, N₂ 和 CO₂ 的渗透速率分别由 0.39Barrer 和 23.87Barrer 增大到 1.05Barrer 和 57.25Barrer, 渗透速率明显增大,而选择性仅有小幅降低(10%)。而且随着热处理温度的升高,渗透速率变大,而选择性基本不变。

3 结语与展望

气体分离膜技术是一种新型、绿色、环保技术。聚酰亚胺膜材料因其优良的机械性能、热性能和气体分离性能,在众多气体分离膜材料中脱颖而出,有望在气体分离膜领域得到大广泛应用。尽管用于气体分离膜制备的聚酰亚胺发展较快,但距工业化应用仍有一定距离,主要存在以下问题:分子刚度大、具有较高的极性和较高的分子间作用力,合适的溶剂种类较少,玻璃化转变温度较低等^[47]。目前,聚酰亚胺气体分离膜的研究主要集中在研发高选择性、高渗透率,以及化学稳定性和热稳定性等增强的新型聚酰亚胺分离膜材料,主要通过化学交联、共聚、引入官能团等方式。随着研究的不断深入,聚酰亚胺膜材料在分离提浓 He、H₂、CO₂ 等气体方面将具有巨大的应用潜力。

参考文献

- [1] Zhuang Y, Seong J G, Do Y S, et al. Effect of isomerism on molecular packing and gas transport properties of poly (benzoxazole-co-imide)s[J]. *Macromolecules*, 2014, 47 (22): 7947-7957.
- [2] Zhuang Y, Seong J G, LEE W H, et al. Mechanically tough, thermally rearranged (TR) random/block poly (benzoxazole-co-imide) gas separation membranes[J]. *Macromolecules*, 2015, 48(15): 5286-5299.
- [3] Kim T H, Koros W J, Husk G R, et al. Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides[J]. *Journal of Membrane Science*, 1988, 37(1): 45-62.
- [4] 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.
- [5] 李越, 高会元, 李媛媛, 等. 聚酰亚胺基 CO₂ 分离膜的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(9): 27-29.
- [6] Kawakami Y, Aoki T, Hisada H, et al. Poly(p-disiloxane substituted styrene)s as materials for oxygen permeable membranes[J]. *Polymer Communications Guildford*, 1985, 26: 133-136.
- [7] 黄旭, 邵路, 孟令辉, 等. 聚酰亚胺基气体分离膜的改性方法及其最新进展[J]. *膜科学与技术*, 2009, 29(1): 101-108.
- [8] Vanherck K, Koeckelberghs G, Vankelecom I F J. Crosslinking polyimides for membrane applications: a review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(6): 874-896.
- [9] 吴学明, 赵玉玲, 王锡臣. 分离膜高分子材料及进展[J]. *塑料*, 2001(2): 42-48.
- [10] Du N Y, Park H B, Dal-Cin M M, et al. Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO₂ separations[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(6): 7306-7322.
- [11] Varganci C D, Rosu D, Barbu-Mic C, et al. On the thermal stability of some aromatic-aliphatic polyimides[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 113: 390-401.
- [12] Tul Muntha S, Kausar A, Siddiq M. Progress on polymer-based membranes in gas separation technology[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, 55 (12): 03602559.03602016.01163592.
- [13] Claudia S B, Koros W J. Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking[J]. *J Membr Sci*, 1999, 155: 145-154.
- [14] Hsiao S H, Lin K H. A comparative study on the properties of aromatic polyamides with methyl- or trifluoromethyl-substituted triphenylamine groups[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, 188: 33-42.
- [15] Cho Y J, Park H B. High performance polyimide with high internal free volume elements[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, 32(7): 579-586.
- [16] Xiao Y, Low B T, Hosseini S S, et al. The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas-A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(6): 561-580.
- [17] Tsai C L, Yen H J, Liou G S. Highly transparent polyimide hybrids for optoelectronic applications[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2016, 108: 2-30.
- [18] Jue M L, Lively R P. Targeted gas separations through polymer membrane functionalization[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2015, 86: 88-110.
- [19] Ghosh A, Sen S K, Banerjee S, et al. Solubility improvements in aromatic polyimides by macromolecular engineering[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(14): 5900-5926.
- [20] Zou L, Ge Y, Wang G, et al. Effect of annealing treatment on refractive index and optical propagation in fluorinated polyimide film waveguide[J]. *Optik*, 2015, 126(20): 2470-2473.
- [21] Kim J H, Lee S B, Kim S Y. Incorporation effects of fluorinated side groups into polyimide membranes on their physical and gas permeation properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77(12): 2756-2767.
- [22] Koros W J, Coleman M R, Walker D R B. Controlled permea-

- bility polymer membranes[J]. Annual Review of Materials Science, 1992, 22(1): 47-89.
- [23] Tong H, Hu C, Yang S, et al. Preparation of fluorinated polyimides with bulky structure and their gas separation performance correlated with microstructure[J]. Polymer, 2015, 69: 138-147.
- [24] Hirayama Y, Yoshinaga T, Nakanishi S, et al. Relation between gas permeabilities and structure of polyimides[M]. Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation. American Chemical Society, 1999: 194-214.
- [25] Du N. Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO₂ separations[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(6): 7306-7322.
- [26] García C, Lozano Á E, de la Campa José G, et al. Gas transport coefficients of phthalide-containing high-*T_g* glassy polymers determined by gas-flux and NMR measurements[J]. Macromolecules, 2015, 48(8): 2585-2592.
- [27] Tagle L H, Terraza C A, Leiva A, et al. Poly(amides) and poly(imides) containing silicon and germanium in the main chain: synthesis, characterization and thermal studies[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3): 2768-2776.
- [28] Moncada J, Terraza C A, Tagle L H, et al. Synthesis, characterization and studies of properties of six polyimides derived from two new aromatic diamines containing a central silicon atom[J]. European Polymer Journal, 2017, 91: 354-367.
- [29] Shehni P M, Amooghin A E, Ghadimi A, et al. Modeling of unsteady-state permeation of gas mixture through a self-synthesized PDMS membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 76(3): 385-399.
- [30] 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.
- [31] Bos A, Pünt I G M, Wessling M, et al. Suppression of CO₂-plasticization by semi-interpenetrating polymer network formation[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998, 36(9): 1547-1556.
- [32] An H, Lee A S, Kammakakam I, et al. Bromination/debromination-induced thermal crosslinking of 6FDA-Durene for aggressive gas separations[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 545: 358-366.
- [33] Zhang C, Li P, Cao B. Decarboxylation crosslinking of polyimides with high CO₂/CH₄ separation performance and plasticization resistance[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 528: 206-216.
- [34] 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): 139-147.
- [35] Liu Y, Pan C, Ding M, et al. Gas permeability and permselectivity of photochemically crosslinked copolyimides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73: 521-526.
- [36] Wind J D, Staudt-Bickel C, Paul D R, et al. The Effects of crosslinking chemistry on CO₂ plasticization of polyimide gas separation membranes[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(24): 6139-6148.
- [37] Rahmani M R, Kazemi A, Talebnia F, et al. Preparation and characterization of cross-linked Matrimid membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. Polymer Science, 2014, 56(5): 650-656.
- [38] Eguchi H, Kim D J, Koros W J. Chemically cross-linkable polyimide membranes for improved transport plasticization resistance for natural gas separation[J]. Polymer, 2015, 58: 121-129.
- [39] 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): 174-185.
- [40] Liu C, Naismith N, Huang Y, et al. Synthesis and characterization of novel hyperbranched poly(imide silsesquioxane) membranes[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41(23): 3736-3743.
- [41] Tsai M H, Chiang P C, Whang W T, et al. Synthesis and characteristics of polyimide/siloxane hybrid films for reliability adhesion[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(10): 3297-3302.
- [42] Ashraf A R. Effect of polydimethylsiloxane incorporation on the properties of polyimides synthesized from newly designed α, α' -bis(2-aminophenoxy)-*p*-xylene[J]. Express Polymer Letters, 2015, 9(11): 1001-1014.
- [43] Nunes S P, Car A. From charge-mosaic to micelle self-assembly: block copolymer membranes in the last 40 years[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(3): 993-1003.
- [44] Rezakazemi M, Ebadi Amooghin A, Montazer-Rahmati M M, et al. State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): an overview on current status and future directions[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(5): 817-861.
- [45] Luo L, Yao J, Wang X, et al. The evolution of macromolecular packing and sudden crystallization in rigid-rod polyimide via effect of multiple H-bonding on charge transfer (CT) interactions[J]. Polymer, 2014, 55(16): 4258-4269.
- [46] Maya E M, Muñoz D M, José G. de la Campa, et al. Thermal effect on polyethyleneoxide-containing copolyimide membranes for CO₂/N₂ separation[J]. Desalination, 2006, 199(1): 188-190.
- [47] Ebadi Amooghin A, Omidkhan M, Kargari A. The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 490: 364-379.

收稿日期: 2019-10-15

修稿日期: 2019-12-02