

羧基化聚酰亚胺膜的制备 及其对 CO₂/CH₄ 分离性能的研究

尹松虎, 司学见, 白云翔*, 张春芳

(江南大学化学与材料工程学院, 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:通过羟基聚酰亚胺(HPI)与对氟苯甲酸间的亲核取代反应合成了羧基化聚酰亚胺(CPI),以水为绿色溶剂,采用溶剂挥发法制备了不同羧基化度的CPI膜,研究了引入羧基对CPI膜的CO₂、CH₄渗透分离性能的影响。结果表明,随着羧基化度的增加,CPI膜的CO₂渗透系数以及CO₂/CH₄的选择性均不断增加,制备的CPI膜打破了trade-off规则。当羧基化度为19%、压力为0.1 MPa、温度为25℃时,CO₂的渗透系数为68 Barrer,CO₂/CH₄的选择性达到78,CPI膜比纯HPI膜的CO₂渗透系数和CO₂/CH₄选择性分别提高了467%和224%。

关键词:羧基化聚酰亚胺;羧基化度;CO₂分离

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)08-0135-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.029

Preparation of carboxylated polyimide membrane and its performance in separation of CO₂/CH₄

YIN Song-hu, SI Xue-jian, BAI Yun-xiang*, ZHANG Chun-fang

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids of the Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Carboxylated polyimide (CPI) is successfully prepared through nucleophilic substitution reaction between hydroxy polyimide (HPI) and para-fluorobenzoic acid. Furthermore, CPI membranes with different carboxylated degrees are prepared via solvent evaporation method with water as a solvent. The effects of carboxylated degree on CO₂ permeability and CO₂/CH₄ selectivity performance of CPI membranes are studied. It is indicated that both CO₂ permeability and CO₂/CH₄ selectivity of CPI membranes increase obviously with the increase of carboxylated degrees, which breaks the trade-off rule. The CO₂ permeability coefficient and the CO₂/CH₄ selectivity of CPI membranes can reach 68 Barrer and 78 when CPI membranes have a 19wt% of carboxylated degree, pressure is 0.1 MPa and temperature is at 25℃. Compared to pure HPI membrane, CO₂ permeability coefficient and CO₂/CH₄ selectivity of CPI membranes increase by 467% and 224%, respectively.

Key words: carboxylated polyimide; carboxylated degrees; CO₂ separation

天然气、沼气和垃圾填埋气中含有大量的酸性气体CO₂,及时将CO₂分离去除,不仅能提高其燃烧值,而且能有效防止气体运输过程中的管道腐蚀问题^[1]。同时,CO₂也是石化、食品、农业、石油开采、超临界萃取等行业重要的化工原料,将CO₂作为新的碳资源回收再利用,不但能够有效减少CO₂排放,还可以节约资源,实现经济效益最大化。膜分离法因具有分离性能好、能耗低、对环境无污染、过程简单等优点,在CO₂分离领域显示出极好的应用前景^[2-3]。目前,用于CO₂/CH₄分离的聚合物膜材料包括聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砜、聚硅氧烷、乙烯-醋酸乙烯酯、聚醚类等^[4],其中聚酰亚胺因具有机械强度高、热及化学稳定性好、成膜性优异、易工业化

应用等优点而被广泛应用于天然气脱酸^[5-6]。但是聚酰亚胺膜的渗透系数较低,而且聚合物膜渗透性和选择性之间存在相互抑制关系(trade-off),在一定程度上阻碍了气体分离膜材料的应用^[4]。同时,聚酰亚胺膜普遍采用溶剂挥发法制备而成,成膜过程中需要挥发大量的有机溶剂(约80%),不仅会造成极严重的环境污染,也是一种资源浪费。此外,生产环境中弥散的大量有机蒸汽也会造成巨大的安全隐患。

笔者通过羟基聚酰亚胺(HPI)与对氟苯甲酸间的亲核取代反应,在聚酰亚胺分子链中引入羧基基团,制备了水溶性的羧基化聚酰亚胺,并以水为绿色溶剂制备出CPI气体分离膜,研究了引入羧基对

收稿日期:2018-01-02;修回日期:2018-06-09

基金项目:国家自然科学基金项目(21576114)

作者简介:尹松虎(1990-),男,硕士研究生,主要从事膜材料制备及应用研究,18800582506@163.com;白云翔(1972-),男,博士,副教授,研究方向为膜材料制备及应用研究,通讯联系人,baisir223@163.com。

CPI 膜理化结构和 CO₂、CH₄ 渗透分离性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(BISPAPF, 98%)、均苯四甲酸二酐(PMDA, 98%)、对氟苯甲酸(纯度 99%)、1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, 98%)、二氯甲烷、甲醇、无水碳酸钾(K₂CO₃, 99.5%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 98%)均购自上海阿拉丁生化科技有限公司;二氧化碳和甲烷,纯度 99.99%,购自于无锡新南气体有限公司。

1.2 羧基化聚酰亚胺膜(CPI)的制备

1.2.1 羧基化聚酰亚胺(HPI)的合成

以 2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷和均苯四甲酸二酐为反应单体,在冰水浴下反应 3 h 得聚酰胺酸,然后加入甲苯并在 180℃ 条件下冷凝回流 6 h,合成羟基聚酰亚胺(HPI)^[7];以 K₂CO₃ 为催化剂,将 2.5 g HPI 分别与 0.191、0.319、0.447 g 以及 0.638 g 对氟苯甲酸在 56℃ 下反应 24 h,合成羧化度分别为 10%、13%、16%、19%的羧基化聚酰亚胺(CPI)^[8],具体反应方程式如图 1 所示。采用 GPC(苯乙烯标准)法测定 HPI 与 CPI 的数均分子量 M_n 分别为 2.9×10^4 、 3.1×10^4 ,重均分子量 M_w 分别为 4×10^4 、 4.3×10^4 ,多分散系数 *PDI* 分别为 1.38、1.39。

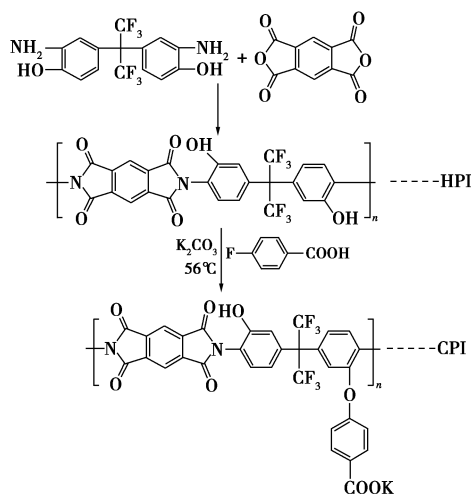


图 1 CPI 的合成反应式

1.2.2 CPI 膜的制备

称取 0.6 g CPI 溶于 10 mL 水中,室温下溶解 3 h,超声 10 min 后,在四氟板上流涎铺膜,先在室温缓慢挥发 48 h,待成膜之后,在 60℃ 真空条件下干燥以去除残留水分,最后得到了平均厚度为

90 μm 的 CPI 膜。根据 CPI 羧化度的不同,CPI 膜标记为 CPI-*x*,*x* 代表不同羧化度。

作为对比,称取 0.6 g 羟基聚酰亚胺溶于 10 mL DMF 中,于 50℃ 搅拌 3 h,以确保产物充分溶解,得到透明均匀的 6% 铸膜溶液,超声 10 min,之后与 CPI 的制膜过程一致。

1.3 CPI 膜的表面特征

利用 Nicolet 6700 型红外光谱仪对膜样品表面进行化学组成分析,光谱扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹,平均扫描频率为 30 次。

利用 D8 Advance 型 X-射线衍射仪对膜链间距进行结构性分析,探头为铜靶 Cu-Kα(λ=0.154 06 nm),扫描速度 2°/min,扫描范围为 3~90°。

通过比重瓶法测定纯 HPI 膜以及 CPI 膜的密度及自由体积,膜样品在 60℃ 真空干燥 3 d 预处理后测样。计算膜密度和自由体积:

$$\rho = m_2 \rho_0 / (m_2 + m_1 - m_3) \quad (1)$$

式中: ρ 、 ρ_0 分别为膜的密度和辅助液体密度; m_1 为包含辅助液体的比重瓶质量; m_2 为干膜质量; m_3 为干膜质量和包含辅助液体的比重瓶质量总和。

$$FFV = 1 - 1.3V_w \rho \quad (2)$$

式中: FFV 为膜的自由体积; V_w 为膜的范德华体积。

利用 WCT-10 微机控制电子万能试验机对膜的机械性能进行分析,控制试验机拉伸速率为 10 mm/min,每组平行测试 3 次。

1.4 CPI 膜的 CO₂、CH₄ 渗透性能

利用延迟法进行渗透实验测试,压力控制为 0.1 MPa,温度控制为 25℃。用于描述分离性能的参数有气体组分的渗透系数 *P*、扩散系数 *D*、溶解度系数 *S* 以及分离选择性 $\alpha_{A/B}$,其计算式分别为:

$$P = (Q/At) \cdot (l/\Delta p) \quad (3)$$

式中: P 为渗透系数, Barrer [Barrer = 7.5×10^{-8} cm³(STP)·cm/(cm²·s MPa)]; Q 为渗透开始至 *t* 时刻气体渗透积累量,cm³; *A* 为有效膜面积,cm²; *l* 为膜厚,cm; Δp 为膜的上下游压力差,MPa。

$$D = (Q/At) \cdot (l/\Delta c) \quad (4)$$

式中: D 为扩散系数,10⁻⁸ cm²/s; Δc 为膜上下游浓度比,cm³(STP)/cm³。

$$S = P/D \quad (5)$$

式中: S 为气体溶解度系数,7.5 cm³(STP)/cm³·MPa)。

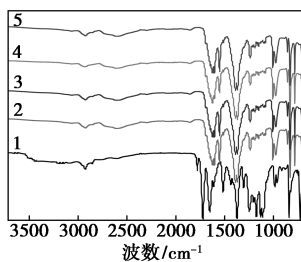
$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B \quad (6)$$

式中: A 和 B 分别代表 CO₂ 和 CH₄; $\alpha_{A/B}$ 为 CO₂/CH₄ 的渗透选择性。

2 结果与讨论

2.1 CPI膜的FI-IR

HPI 和 CPI 的红外光谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出,1 722、1 680 cm⁻¹是 C=O 峰,1 381 cm⁻¹是酰亚胺 C—N 峰,725 cm⁻¹是酰亚胺环的伸缩振动峰,这 4 个峰是 PI 的特征峰^[9-10]。而且 HPI 在 3 400~3 100 cm⁻¹处存在 1 个吸收宽峰,归因于 HPI 高分子链上功能化基团羟基(—OH)的特征吸收峰。此外,羧化改性的 CPI 在 1 610 cm⁻¹和 1 552 cm⁻¹出现了 2 个新峰,这是引入的羧酸根的特征峰,主要是因为羧酸根中无 C=O 的吸收峰,羧酸根是 1 个多电子的共轭体系,2 个 C=O 振动偶合,因此,在 1 610 cm⁻¹和 1 552 cm⁻¹两处出现其强吸收峰,说明了羧酸根成功引入到 HPI 的分子链中。

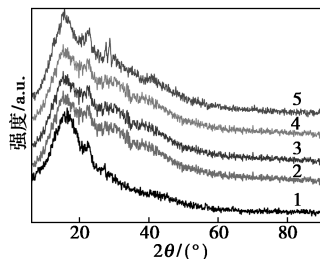


1—HPI;2—CPI-10;3—CPI-13;4—CPI-16;5—CPI-19

图 2 HPI 和 CPI 膜的红外光谱图

2.2 CPI膜的XRD

HPI 及不同羧化度 CPI 膜的 XRD 图如图 3 所示。由图 3 可以看出,HPI 膜有 2 个特征峰,分别为 $2\theta = 16.43^\circ$ 和 22.40° ,其表示样品的晶体结构^[11]。通常将最突出的 XRD 峰值用于估测聚合物的链间距^[12]。HPI 膜的链间距为 5.39 Å,这与文献^[13]中所述的 HPI 膜的链间距基本一致(5.40 Å)。随着羧化度的增加,聚合物的链间距也在增加,链间距从 5.39 Å 增加到 5.87 Å。这是由于聚合物分子链中羧基和苯环等大的基团的引入,削弱了链的堆积,使得链段更疏松,链间距变大^[14]。

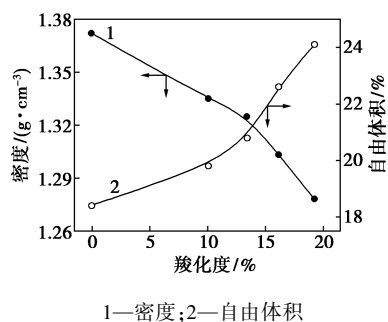


1—HPI;2—CPI-10;3—CPI-13;4—CPI-16;5—CPI-19

图 3 HPI 和 CPI 膜的 X 射线衍射图谱

2.3 CPI膜的密度及自由体积(FVV)分析

HPI 及不同羧化度 CPI 膜的密度和自由体积变化趋势图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着羧化度的增加,膜的密度逐渐减小,而自由体积在不断增加,这是由于聚合物分子链中羧基和苯环等大的基团的引入增加了聚合物链间距的原因。



1—密度;2—自由体积

图 4 HPI 和 CPI 膜的密度和自由体积分析曲线

2.4 CPI膜的机械性能

羧化度对 CPI 膜拉伸强度和断裂伸长率的影响如表 1 所示。从表 1 中可以看出,HPI 膜具有良好的拉伸强度,而羧基的引入降低了膜的拉伸强度和断裂伸长率。首先,由于羧基的引入影响了聚合物链的活动性和链间距,这样大的官能团引入将削弱链的堆积和增加链间距(如 XRD 所示)。因而,由于链间距的增加,CPI 中分子间的作用力会减弱,进而膜的拉伸强度会减小。一般来说,断裂伸长率与膜的柔韧性有关。由于聚合物分子链中引入羧基和苯环等大的基团,阻碍了链段的运动,使得膜易脆,从而膜的断裂伸长率也减小。

表 1 HPI 和 CPI 膜的拉伸强度和断裂伸长率

膜	HPI	CPI-10	CPI-13	CPI-16	CPI-19
拉伸强度/MPa	65	53	48	40	34
断裂伸长率/%	12.5	10.5	9.4	8.2	6.7

2.5 CPI膜的CO₂、CH₄渗透性能

随着羧化度的增加 HPI 和 CPI 膜的 CO₂、CH₄ 渗透系数和 CO₂/CH₄ 选择系数的变化情况如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着羧化度的增加,CO₂ 和 CH₄ 的渗透系数出现明显的增加趋势,同时 CO₂/CH₄ 的分离选择性也逐渐上升,说明制备的 CPI 膜打破了 trade-off 规则,并且明显提高这种 CPI 膜的 CO₂ 选择性,CO₂/CH₄ 的选择性较 HPI 膜提高了 224%。但是羧化度超过 20% 时,膜的机械性能则明显变脆,不能够满足实验设备的测试要求。

表 2 不同羧化度下 CPI 膜的渗透系数和分离选择性

羧化度/%	0	10	13	16	19
CH ₄ 渗透系数	0.39	0.62	0.71	0.76	0.87
CO ₂ 渗透系数	14.54	28.16	40.23	54.24	67.70
CO ₂ /CH ₄ 选择性	34.71	45.42	56.66	71.37	77.81

注:渗透系数的单位为 Barrer。

由溶解-扩散机理可知,气体在聚合物膜中的渗透系数 P 与其在膜中的溶解度系数 S 和扩散系数 D 有着密切的关系。不同羧化度的 CPI 膜的 CO₂ 和 CH₄ 扩散系数和溶解度系数如表 3 所示。

表 3 CPI 膜的气体扩散系数 D 和溶解度系数 S

膜	$D_{\text{CO}_2}^{\text{①}}$	$D_{\text{CH}_4}^{\text{①}}$	$S_{\text{CO}_2}^{\text{②}}$	$S_{\text{CH}_4}^{\text{②}}$	$D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$	$S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$
HPI	2.82	0.860	4.80	0.452	3.279	10.62
CPI-10	4.50	1.368	6.26	0.453	3.286	13.82
CPI-13	5.14	1.564	7.82	0.454	3.290	17.22
CPI-16	5.48	1.667	9.90	0.456	3.288	21.71
CPI-19	6.28	1.904	10.73	0.457	3.296	23.48

注:① D 的单位为 $1 \times 10^{-8} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$; ② S 的单位 $1 \times 10^{-2} [\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}]$ 。

从表 3 中可以看出,随着羧化度的增加,CO₂ 和 CH₄ 的扩散系数都呈现出不断增加的变化趋势,这主要是由于聚合物分子链中羧基和苯环等大基团的引入,削弱了链的堆积,使得链段更疏松,链间距变大(如 XRD 图所示),从而导致扩散系数 D 的增加。而不同羧化度下,CPI 膜的扩散选择性 $D_{\text{CO}_2}/D_{\text{CH}_4}$ 基本上变化不大。同时,随着羧化度的增加,CO₂ 的溶解度系数明显增加,而 CH₄ 的溶解度系数变化很小,CPI 膜的溶解选择性 $S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$ 也不断增加。这是由于 CPI 分子链上存在大量的羧基,其与极性气体 CO₂ 具有很好的亲和性,而与 CH₄ 并没有明显的相互作用,因此使得 CO₂ 的溶解度系数以及 $S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$ 明显增加。

3 结论

通过羟基聚酰亚胺(HPI)与对氟苯甲酸间的亲核取代反应,在聚酰亚胺分子链中引入羧基基团,制备了水溶性的羧基化聚酰亚胺,并以水为绿色溶剂制备出不同羧化度的 CPI 气体分离膜。气体渗透测试结果表明,与纯 HPI 膜相比,CPI 膜明显提高了 CO₂ 的渗透性能以及 CO₂/CH₄ 的选择性,分别提高了 467% 和 224%。同时,用水取代有机溶剂制膜,

不仅绿色安全无污染,而且具有很好的经济效益。

参考文献

- [1] Zhang Y, Sunarso J, Wang R, *et al.* Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation; A review [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 12(1): 84-107.
- [2] Ma J, Ying Y, Yang Q, *et al.* Mixed-matrix membranes containing functionalized porous metal-organic polyhedrons for the effective separation of CO₂-CH₄ mixture [J]. Chemical Communications, 2015, 51(20): 4249-4251.
- [3] Lin R, Ge L, Liu S, *et al.* Mixed-matrix membranes with metal-organic framework-decorated CNT fillers for efficient CO₂ separation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(27): 14750-14757.
- [4] Du N Y, Hobum P, Dalcin M M, *et al.* Advances in high permeability polymeric membrane materials for CO₂ separations [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(6): 7306-7322.
- [5] Tae-Han Kim, Koros W, Ronaldhusk G. Advanced gas separation membrane materials; Rigid aromatic polyimides [J]. Separation Science, 1988, 23(12-13): 1611-1626.
- [6] Matsumoto K, Xu P. Gas permeation properties of hexafluoro aromatic polyimides [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 47(11): 1961-1972.
- [7] Li S, Jo H J, Han S H, *et al.* Mechanically robust thermally rearranged (TR) polymer membranes with spirobisindane for gas separation [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 434(434): 137-147.
- [8] Song J, Du N, Dai Y, *et al.* Linear high molecular weight ladder polymers by optimized polycondensation of tetrahydroxytetramethylspirobisindane and 1, 4-dicyanotetrafluorobenzene [J]. Macromolecules, 2008, 41(20): 7411-7417.
- [9] Tin P S, Chung T S, Liu Y, *et al.* Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 225(1): 77-90.
- [10] Ahmad Z, Sagheer F A, Arbash A A, *et al.* Synthesis and characterization of chemically cross-linked polyimide-siloxane hybrid films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355(8): 507-517.
- [11] Tin P S, Chung T S, Liu Y, *et al.* Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 225(1): 77-90.
- [12] Ahmad Z, Sagheer F A, Arbash A A, *et al.* Synthesis and characterization of chemically cross-linked polyimide-siloxane hybrid films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355(8): 507-517.
- [13] Li F, Li Y, Chung T S, *et al.* Facilitated transport by hybrid POSS®; -Matrimid®; -Zn²⁺, nanocomposite membranes for the separation of natural gas [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 356(1): 14-21.
- [14] Wang S, Tian Z, Feng J, *et al.* Enhanced CO₂ separation properties by incorporating poly(ethylene glycol)-containing polymeric microspheres into polyimide membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 473: 310-317. ■