

科研与开发

6FDA-BAPM/DABA 聚酰亚胺混合基质膜的制备及其对 CO₂ 分离性能的研究

代岩¹, 章星^{2*}, 李伟娇³

(1.大连理工大学盘锦产业技术研究院,辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室,辽宁盘锦124221;
2.中国石油大学(北京)克拉玛依校区,新疆克拉玛依834000;
3.中国昆仑工程有限公司沈阳分公司,辽宁沈阳110167)

摘要:为了解决聚酰亚胺膜易塑化且渗透性低的问题,利用单体设计和共聚的方法制备了大体积侧基型聚酰亚胺膜[6FDA-BAPM/DABA, $n(\text{BAPM}):n(\text{DABA})$ 为3:1],并测试了其对于CO₂/CH₄等多种气体体系的分离性能。结果表明,所制备的膜具有良好的性能和抗塑化作用。在此基础上通过掺入中空多孔碳纳米球的方法制备了混合基质膜,以获得同时具有高选择性和高渗透性的气体分离膜。结果表明,掺入0.7%填料的膜具有最优性能,CO₂渗透系数达到122.85 Barrer,CO₂/CH₄选择系数为63.84。

关键词:聚酰亚胺;共聚;多孔碳球;混合基质膜

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)07-0103-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.07.022

Preparation of 6FDA-BAPM/DABA polyimide mixed matrix membrane and study on its separation performance to CO₂

DAI Yan¹, ZHANG Xing^{2*}, LI Wei-jiao³

(1.Liaoning Key Laboratory of Chemical Additive Synthesis and Separation, Panjin Industrial Technology Institute, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China; 2.Karamay Campus, China University of Petroleum-Beijing, Karamay 834000, China; 3.Shenyang Branch, China Kunlun Contracting & Engineering Corporation, Shenyang 110167, China)

Abstract:In order to solve the problems of PI membrane, such as easy plasticization and low permeability, a novel polyimide membrane with bulky pendant (6FDA-BAPM/DABA) is prepared via monomer design and copolymerization, and its separation performances for CO₂/CH₄ and other gas systems are tested. The results show that the prepared membrane presents good performance and anti-plasticization ability. On this basis, a mixed matrix membrane (MMM) is prepared by adding hollow porous carbon nanospheres in order to obtain high selectivity and permeability simultaneously. It is indicated that MMM containing 0.7 wt.% filler has the best performance, its permeability for CO₂ reaches 122.85 Barrer and can give a 63.84 of selectivity for CO₂/CH₄.

Key words: polyimide; copolymerization; porous carbon nanosphere; mixed matrix membrane

天然气作为清洁、高效的石化燃料,在全球范围内的需求不断增加^[1]。天然气处理的一个主要步骤是脱除酸性气体(CO₂和H₂S),膜法脱除酸性气体具有更高的处理效率、易于扩大规模及与其他过程耦合、更好地利用空间和环境友好等特点而应用广泛^[2-3]。在多种膜材料中,聚酰亚胺(PI)因对各种气体(如CO₂/CH₄和O₂/N₂)具有高的渗透选择性、耐化学性、热稳定性和机械强度而备受关注。然

而,PI膜的低气体渗透性、易塑化等问题限制了气体分离性能的进一步提升^[4-7]。混合基质膜(MMM)可通过填料的加入而改变膜结构,从而改变膜的分离性能,为克服trade-off效应提供了可能^[8-11]。为了解决PI膜的易塑化且渗透性低的问题,笔者利用单体设计和共聚的方法制备了大体积侧基型聚酰亚胺,测试了CO₂、CH₄、H₂和N₂的渗透性能,并在此基础上通过加入中空多孔碳球制备混

收稿日期:2021-03-24;修回日期:2021-05-06

基金项目:国家自然科学基金青年基金(21706023);四川省区域创新合作项目(2021YFQ0044);新疆维吾尔自治区高校科研计划项目(XJEDU2017S062);辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室开放课题(ZJKF2002,ZJKF2005,ZJKF2016)

作者简介:代岩(1983-),男,博士,高级工程师,研究方向为CO₂的膜法捕集,daiyan@dlut.edu.cn;章星(1984-),男,博士,副教授,研究方向为油气田开发、CO₂捕集及利用,通讯联系人,zhangxing@cupk.edu.cn。

合基质膜,获得具有高选择性和高渗透性的气体分离膜。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA,纯度>99%)、3,5-二氨基苯甲酸(DABA,纯度>99%),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产; α,α -双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)-1-苯基甲烷(BAPM),东华夏神舟新材料有限公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、四氢呋喃(THF)、间甲酚、异喹啉、无水乙醇、甲醇、硅酸四乙酯、间苯二酚和氢氧化钾,均为市售分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;氨水($\geq 28\%$,电子级)、甲醛溶液(质量分数为37%)、氢氟酸(质量分数为49%),上海麦克林生化科技有限公司生产;盐酸(36.0%~38.0%),国药试剂(沪试)有限公司生产;实验所用气体均为高纯,纯度>99.99%,大连大特气体有限公司生产;去离子水为实验室自制,电导率<0.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。所有材料未经处理,直接使用。

1.2 6FDA-BAPM/DABA 聚酰亚胺(PI)的制备

按照文献[4,12]报道的方法制备6FDA-BAPM/DABA聚酰亚胺(PI)。将0.0125 mol的DABA以及100 g间甲酚装入三口烧瓶,在氮气保护下冷凝回流,常温搅拌至完全溶解后,加入0.05 mol 6FDA粉末并搅拌1 h。随后加入0.0375 mol BAPM单体及47 g间甲酚溶液以保证固体充分在液相中分散。将温度升至45℃并加入0.0015 mol异喹啉,随后立即升温到120℃进行聚合反应过夜,并继续升温至200℃反应24 h。反应结束后静置,自然冷却至室温后,将所得到的溶液缓慢倒入无水乙醇中析出固体。将所得到的固体在真空烘箱中以80℃干燥24 h,即得到6FDA-BAPM/DABA(BAPM和DABA的摩尔比为3:1)的聚酰亚胺聚合物。3种单体的结构及所合成的聚合物分子结构式如图1所示。

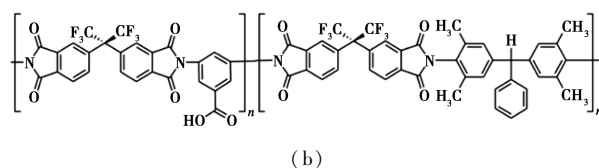
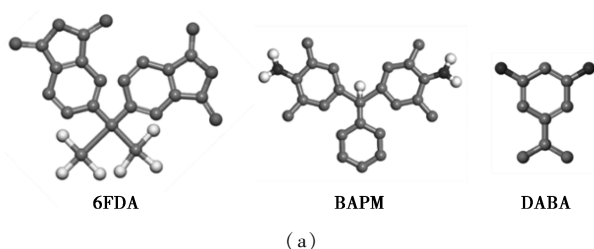


图1 聚合物分子结构示意图

1.3 中空多孔碳球的制备

利用参考文献[13]中所述的方法制备中空多孔碳球。将3.0 mL氨水溶液加入到10 mL去离子水和70 mL无水乙醇的混合溶液中。将混合溶液在30℃下搅拌30 min后,以10 min的间隔分别向溶液中加入硅酸四乙酯(2.8 mL)、间苯二酚(0.4 g)和甲醛溶液(0.56 mL)。将混合物在30℃下剧烈搅拌24 h后,将溶液在100℃下静止反应24 h。通过离心洗涤4~6次,收集固体产物。用真空冷冻干燥机获得干燥棕红色粉末。在氩气保护下将上述产物在750℃加热1 h进行碳化,获得 $\text{SiO}_2@C$ 复合物。然后将产物放入0.1 mol/L氢氟酸中搅拌过夜以溶解 SiO_2 核,得到中空多孔碳球(PCNs)。将200 mg已制备好的PCNs粉末通过超声处理分散在7 mol/L KOH溶液中1 h,然后搅拌4 h并再静置24 h。离心洗涤4~6次,过滤混合物,得到PCNs/KOH复合物。在65℃烘箱中干燥24 h,在Ar保护下将复合物在800℃下的高温管式炉中加热1 h后,通过用1 mol/L HCl溶液和去离子水洗涤样品除去含钾副产物,得到活化后的中空多孔碳球(aPCNs)。

1.4 膜的制备

1.4.1 PI均质膜的制备

以DMF为溶剂,制备质量分数为3%的PI溶液,静止脱泡30 min后倒入带有玻璃O型圈的Teflon板上,放入60℃的恒温干燥箱中固化成膜,膜厚度用PI溶液的加入量进行控制,约为50 μm 。为了去除膜中残留的极少量溶剂,将其置于60℃的真空干燥箱中72 h后备用。

1.4.2 混合基质膜的制备

将一定量的聚酰亚胺溶解在质量分数为1.0%的中空多孔碳球/DMF分散液中,获得不同质量分数(0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、1.0%和5.0%)的铸膜液,后续步骤与均质膜相同。

1.5 材料与膜表征

1.5.1 聚酰亚胺溶解性

取一定量PI置于甲醇、乙醇、NMP、DMF、DMAc和THF等常见溶剂中,常温搅拌24 h,观察其溶解

性,考察合成 PI 的可成膜加工性。

1.5.2 多孔碳球结构表征

利用全自动物理吸附仪 (ASAP2460, Micromeritics) 对 2 种碳球的比表面积和孔径分布进行分析; 利用扫描电子显微镜 (SEM, Nova Nano SEM 450) 对多孔碳球的形貌进行分析。

1.5.3 膜渗透性能测试

利用恒体积变压力的方法测定气体渗透性能^[14-15], 气体的测试顺序为 N₂、CH₄、H₂、CO₂, 测试温度为 25℃, 测试压力为 0.2~1.0 MPa。

2 结果与讨论

2.1 6FDA-BAPM/DABA 聚酰亚胺的溶解性

6FDA-BAPM/DABA 在常见溶剂内的溶解性如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 所制备的新型 PI 聚合物在 NMP、DMF、DMAc 和 THF 中溶解度良好, 而在甲醇和乙醇中溶解度欠佳。根据相似相溶原理, 所合成的聚合物中存在酰亚胺结构 (—CO—NH—CO—), 本征性质便易溶于 DMF 等极性非质子溶剂。同时分子结构中的—CF₃ 和苯侧基均属于大体积基团, 具有较大的空间位阻, 破坏了聚合物分子内和分子间的电子共轭效应, 遏制了由于共轭电子引起的分子相互作用; 大体积侧基也降低了聚合物链堆积密度, 使较小的溶剂分子更易填充到聚合物链间^[4]。

表 1 6FDA-BAPM/DABA 在不同溶剂中的溶解性

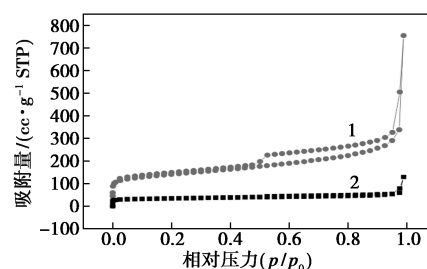
共聚摩尔比	NMP	DMF	DMAc	THF	甲醇	乙醇
3:1	+	+	+	+	-	-

注:“+”代表易溶解;“-”代表几乎不溶。

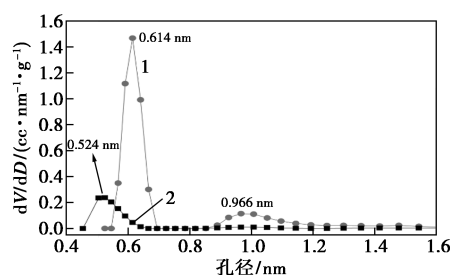
2.2 中空多孔碳球的结构表征

PCNs 与 aPCNs 的比表面积和孔径分布如图 2 所示。由图 2(a) 可知, 2 种中空碳球具有典型的 I 型等温吸附/脱附线, 表明 2 种多孔碳球具有微孔结构。活化多孔碳球 (aPCNs) 的 N₂ 吸附解吸等温线同 PCNs 相似, 但其比表面积和孔容显著增加到 155.968 m²/g 和 0.480 cm³/g, 分别比 PCNs 高 7 倍和 5 倍以上, KOH 活化可以增加多孔材料的孔容。由图 2(b) 中可以看出, 孔径峰由 0.524 nm 增加到 0.614 nm。此外, aPCNs 孔径分布略有拓宽, 表明活化后比表面积和孔体积增加主要来源于 KOH 活化出的微孔。对 aPCNs 进行形貌表征, 结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 所获得的球形碳纳米颗粒

粒径分布较为均匀, 形貌较为规整, 无明显的形变以及结构塌陷, 平均粒径为 250 nm。



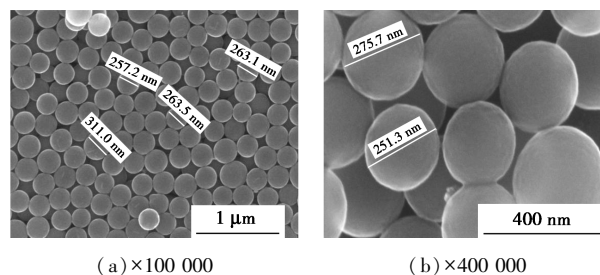
(a) 氮气等温吸附/解吸曲线



(b) 孔径分布图

1—aPCNs; 2—PCNs

图 2 PCNs 与 aPCNs 的比表面积和孔径分布



(a) ×100 000

(b) ×400 000

图 3 aPCNs 的扫描电镜图

2.3 混合基质膜的气体分离性能

aPCNs 比 PCNs 具有更高的孔隙率和更发达的孔结构, 且 aPCNs 的孔主要集中在 0.614 nm, 阻力更低, 更利于气体分子通过。所以选用 aPCNs 为填料, 以 6FDA-BAPM/DABA (摩尔比为 3:1) 为聚合物基质制备混合基质膜, 并考察填料含量、原料气压力和温度对膜分离性能的影响。

2.3.1 aPCNs 质量分数对气体分离性能的影响

在 0.4 MPa 下考察了 aPCNs 质量分数 (0.1%~3.0%) 对膜分离性能的影响, 结果如图 4 所示。由图 4(a) 中可以看出, 对于测试的 4 种气体, 渗透系数总体上是随着 aPCNs 质量分数的增加而增大, 这是由于 aPCNs 具有低阻力通道, 降低了聚合物链的堆积密度, 提高了聚合物基质的自由体积。aPCNs 是一种碳材料, 质量密度小、体积密度大, 虽添加量

较小,但也明显地影响膜的结构^[9]。当 aPCNs 质量分数达到 1.0% 时,渗透系数急剧增大。这是由于 aPCNs 与聚合物基质的界面产生了空穴,导致出现气体分子逃逸的非选择性通道,进而气体的渗透系数急剧增长和选择性急剧下降,膜性能降低。当 aPCNs 质量分数低于 1.0% 时,填料同聚合物基质间界面相容性较好,4 种气体在膜中的渗透系数从大到小依次为: $P_{CO_2} > P_{H_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$,符合气体分子的动力学直径对其跨膜传递特性的影响规律。当 aPCNs 的质量分数超过 1.0% 时,填料同聚合物基质间的界面出现较大空穴,气体传递通道为空穴主导的扩散过程控制, H_2 由于具有最小的动力学直径,其渗透速度比 CO_2 快;同时 N_2 的逃逸速度也会比 CH_4 快。由图 4(b) 中可以看出, CO_2/CH_4 与 CO_2/N_2 的渗透选择性均升高,同时在 aPCNs 质量分数超过 1.0% 时出现不同程度的下降,符合渗透性变化规律。综合渗透性和选择性,当 aPCNs 质量分数为 0.7% 时,膜的性能最佳。

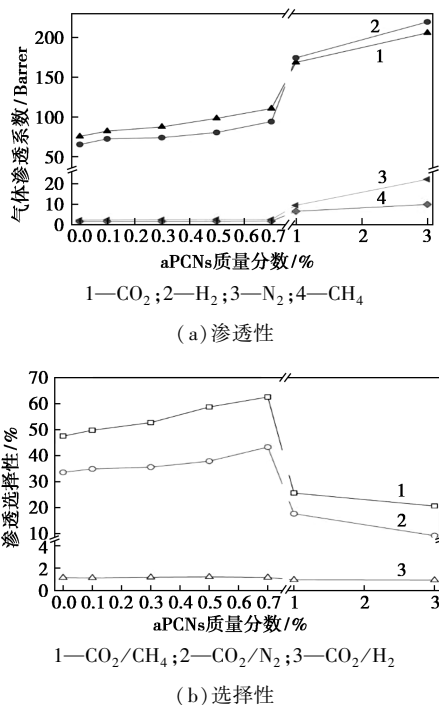


图 4 PCNs 质量分数对膜性能的影响

2.3.2 进气压力对气体分离性能的影响

进料压力对 aPCNs 质量分数为 0.7% 的混合基质膜性能的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,随着原料气压力的升高, H_2 、 N_2 和 CH_4 的渗透系数几乎没有改变, CO_2 的渗透系数略有降低,这在玻璃态聚合物中是常见现象,随着压力的升高,静水压力的压缩性导致气体渗透系数降低。在整个压力测试

范围内, CO_2 渗透系数没有出现压力依赖性升高,说明混合基质膜的抗塑化性能较好。随着进气压力的提高,混合基质膜的选择性也保持相对的稳定,aPCNs 的加入只是整体提高了气体的渗透性,并没有破坏和改变聚合物链的微观行为。

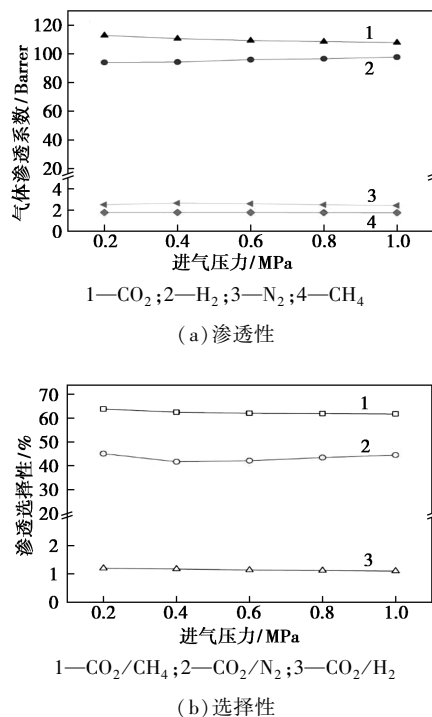


图 5 进气压力对混合基质膜的影响

2.3.3 CO_2/CH_4 Robeson 上限^[16-17]

aPCNs/PI MMM 与 CO_2/CH_4 Robeson 上限的比较如图 6 所示。由图 6 可以看出,与纯 PI 膜相比,掺入 aPCNs 的混合基质膜均有不同程度的性能提升,且随着填料质量分数的增大 (< 1.0%),性能逐渐变好;质量分数为 1.0% 以上的膜虽然表现出较高的渗透性,但选择性较低,整体性能低于纯 PI 膜。

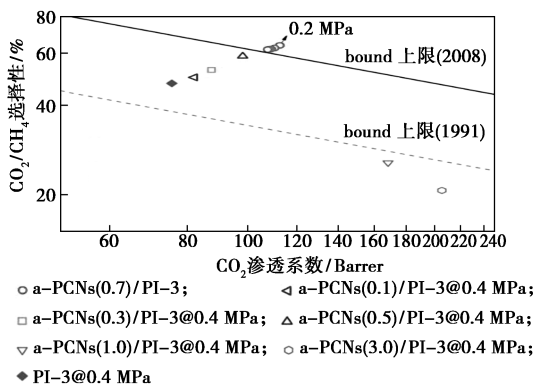


图 6 aPCNs/PI MMM 与 CO_2/CH_4 Robeson 上限的比较

当 aPCNs 质量分数为 0.7% 时,混合基质膜 CO₂/CH₄ 性能突破 2008 年 Robeson 上限,即 CO₂ 渗透系数达到 122.85 Barrer,CO₂/CH₄ 选择性为 63.84%。

3 结论

aPCNs 的质量分数对混合基质膜的分离性能有显著影响,在质量分数小于 1.0% 时,气体的渗透性和选择性均随 aPCNs 质量分数的增加而提升。这是由于 aPCNs 的加入提供了更多的低阻力通道,降低了聚合物链的堆积密度,增大了自由体积。同时 DABA 中羧基对 CO₂ 的促进传递作用以及 aPCNs 孔径对动力学直径更小的 CO₂ 分子具有更低的扩散阻力,提高了 CO₂/CH₄ 和 CO₂/N₂ 选择性。当 aPCNs 的质量分数为 0.7% 时,混合基质膜的性能突破 2008 年 CO₂/CH₄ Robeson 上限,并在 0.2 MPa 下表现出最优异的性能,CO₂ 渗透系数达到 122.85 Barrer,CO₂/CH₄ 选择性为 63.84。

参考文献

- [1] 姜洪殿,董康银,王金森,等.我国天然气分布式能源发展对策研究[J].现代化工,2019,39:14-18.
- [2] Yang L, Liu Z, Morisato A, et al. Natural gas sweetening using a cellulose triacetate hollow fiber membrane illustrating controlled plasticization benefits [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 601:117910.
- [3] 李皓,杜乃旭,杨凯,等. Cu-BTC/乙基纤维素混合基质膜的快速制备及气体分离性能[J]. 化工进展, 2016, 35:3970-3975.
- [4] 王汉利,阮雪华,代岩,等.含氟聚酰亚胺的气体渗透性研究[J].膜科学与技术,2018,38:38-44.
- [5] Hamidreza, Sanaeepur, Abtin, et al. Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering [J]. Progress in Polymer Science, 2019, 91:80-125.
- [6] Liu Z, Liu Y, Qiu W, et al. Molecularly engineered 6FDA-based polyimide membranes for sour natural gas separation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(35):14877-14883.
- [7] 尹松虎,司学见,白云翔,等.羧基化聚酰亚胺膜的制备及其对 CO₂/CH₄ 分离性能的研究[J].现代化工,2018,38:141-144.
- [8] Guan W, Dai Y, Dong C, et al. Zeolite imidazolate framework (ZIF)-based mixed matrix membranes for CO₂ separation: A review [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(33):48968.
- [9] Dai Y, Ruan X, Yan Z, et al. Imidazole functionalized graphene oxide/PEBAX mixed matrix membranes for efficient CO₂ capture [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 166:171-180.
- [10] 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.
- [11] 张晶晶,张亚涛.基于 MOFs 的混合基质膜在气体分离中的研究进展[J].现代化工,2019,8:38-42.
- [12] 庞洪涛.6FDA 型聚酰亚胺膜材料的合成及其气体渗透性能研究[D].南京:南京理工大学,2004.
- [13] He G, Evers S, Liang X, et al. Tailoring porosity in carbon nanospheres for lithium-sulfur battery cathodes [J]. ACS Nano, 2013, 7(12):10920-10930.
- [14] Yang X, Zheng W, Xi Y, et al. Constructing low-resistance and high-selectivity transport multi-channels in mixed matrix membranes for efficient CO₂ separation [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 624:119046.
- [15] 代岩,杨晓辰,盖丽梅,等.气体在聚三氟丙基甲基硅氧烷膜中的渗透性[J].现代化工,2018,38(5):68-71.
- [16] Robeson L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1991, 62(2):165-185.
- [17] Robeson L M. The upper bound revisited [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1-2):390-400. ■

PPG 启动 2021 年度中国高校人才助力计划

PPG 近日宣布启动 2021 年度高校人才助力计划。通过继续与非盈利组织“赠与亚洲”以及“职慧”合作,PPG 将投入超过 100 万元人民币(约 15 万美元),用于在中国 15 所高校开展 PPG 职慧讲堂以及覆盖其中 10 所学校的奖学金项目。

PPG 于 2003 年在中国启动奖学金项目,旨在为表现优异的化工及材料相关学科学子提供奖励,并鼓励他们在化工行业不断深耕,获得成功。截至 2020 年,PPG 中国高校奖学金获得者已超过 1 980 人。本年度 PPG 奖学金将惠及约 200 名学子,获奖者可享受 PPG 绿色通道直接进入实习申请或校园招聘的面试环节;今年 PPG 还将在南开大学“新能源班”增设特殊奖学金,以激励这些学子在储能、交通与能源等专业研究领域取得突破,积极投身于可持续发

展事业。

PPG 职慧讲堂作为 PPG 高校人才助力计划的关键一环,今年也已陆续在 15 所高校开始授课,预计将影响 3 000 名学生。该项目旨在为即将踏入职场的同学提供择业、求职、面试、职业发展等领域的指导。自 2015 年项目实施以来,PPG 职慧讲堂授课超 120 讲,提升了逾 13 000 名学子的专业素质和软技能。

PPG 奖学金项目和 PPG 职慧讲堂覆盖的国内 10 所重点高校包括:北京化工大学、华东理工大学、华南理工大学、吉林大学、南京大学、南京工业大学、南京航空航天大学、南开大学、天津大学和武汉理工大学;PPG 职慧讲堂覆盖额外 5 所高校包括:北京航空航天大学、清华大学、上海交通大学、天津财经大学珠江学院和中国人民大学。(李越)