

自具微孔高分子气体分离膜的结构调控与改性研究*

吴新妹 张秋根** 朱爱梅 刘庆林

(厦门大学化学化工学院 厦门 361005)

摘要 自具微孔高分子 (polymers of intrinsic microporosity, PIMs) 是近年来出现的一种新型有机微孔材料, 由含有扭曲结构的刚性单体聚合而成, 具有比表面积高、化学和物理性质稳定、微孔结构可控等优点, 在均相催化、氢气储存等方面表现出巨大的应用潜力。因其优越的气体分离性能, PIMs 气体分离膜更是吸引了众多研究者的关注, 发展迅速。本文总结了 PIMs 的分类及其在气体分离膜中的应用, 重点介绍了 PIMs 气体分离膜的结构调控与改性方面的研究进展, 分析了 PIMs 的分子结构与气体分离性能间的内在关联, 最后提出了目前研究中存在的一些问题并对其发展做出了简要的评述。

关键词 自具微孔高分子 气体分离膜 高分子膜 有机微孔材料

中图分类号: O631; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2014)07-1214-09

Advances in Structure Controls and Modifications of PIMs Membranes for Gas Separation*

Wu Xinmei Zhang Qiugen** Zhu Aimei Liu Qinglin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Polymers of intrinsic microporosity (PIMs), as novel microporous organic polymers polymerized by rigid monomers that have sites of contortion, have great application potential in homogeneous catalysis and hydrogen storage due to their high specific surface, chemical and physical stability and pore size controllability. Particularly, PIMs composed of polymer chains attract more attention in gas separation membranes due to their superior gas separation properties and good solubility. Here, the classification and applications of PIMs as well as the properties including stability, gas permeability and gas selectivity of PIMs gas membrane are introduced. The structure controls and modifications of PIMs gas membrane and the relationship between molecular structures and gas separation properties are described in detail. Finally, the problems existed in the present research are pointed out and a brief comment on the development is given.

Key words PIMs; gas separation; polymer membrane; microporous organic materials

Contents

- | | |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| 1 Introduction | 2.2 Properties of PIMs gas separation membranes |
| 2 Summary of PIMs gas separation membranes | 3 Structure controls of PIMs gas separation membranes |
| 2.1 Classification of PIMs | 3.1 Change of the rigidity of linking groups between benzene rings |

收稿: 2013年12月, 收修改稿: 2014年3月, 网络出版: 2014年6月25日

* 国家自然科学基金项目 (No. 21306155)、高等学校博士点专项科研基金 (No. 20120121120013)、中央高校科研业务费项目 (No. 2012121029) 资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21306155), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20120121120013) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No. 2012121029)

** Corresponding author e-mail: qgzhang@xmu.edu.cn

- 3.2 Adjustment of the angles of spiro or twist centers and the lengths between the spirocentres
- 3.3 Introduce of different pendant substituents
- 4 Modifications of PIMs gas separation membranes
 - 4.1 Cross-linking
 - 4.2 Blending
- 5 Conclusions and outlook

1 引言

气体膜分离是利用混合气体中不同组分在分压差的驱动下透过膜的速率不同而实现气体分离或富集的新型分离技术。与传统的气体分离过程(如胺吸收、变压吸附、深冷分离等)相比,它具有设备体积小、操作简单、能耗低、环境友好等优点。在氢气的分离与回收、二氧化碳捕集、空气分离等领域的应用日趋广泛^[1-4]。

气体膜分离过程的核心是性能优良的分离膜,它应同时具有优异的气体渗透性和选择性。因为气体渗透性高意味着可以缩小膜面积,降低设备投入费用,而气体选择性好意味着可以得到纯度更高的产品。高分子膜因具有制造成本低、结构可控性强、成膜性好等优点而被广泛应用于气体分离膜的制备,但常规高分子膜大多存在渗透性和选择性相互制约的 Trade-off 现象,即 Robeson 上限^[5,6]。为了保证较高的气体选择性,目前工业上使用的高分子气体分离膜普遍存在渗透性偏低的难题。

自具微孔高分子 (polymers of intrinsic microporosity, PIMs) 因其特殊的微孔结构、优良的机械性能及热稳定性备受研究者的青睐,是目前最具应用前景的气体分离膜材料。它具有刚性和扭曲的分子结构,其主链不能自由转动阻碍了分子链间的有效堆积,促使在膜内部形成连续的微孔,再加上其良好的成膜性,所制备的 PIMs 气体分离膜具有较好的渗透性和适中的气体选择性。如 *Science* 去年报道的 PIM-EA-TB 膜对 CO₂/N₂ 的分离因子为 13.6, CO₂ 的渗透系数高达 7140 Barrer^[7]。目前已有文献介绍 PIMs 在储氢^[8,9]、催化^[10,11]、气体吸附^[12-15]、膜分离^[16] 等方面的应用,本文将介绍近年来 PIMs 在气体分离膜方面的研究进展,着重阐述 PIMs 气体分离膜的结构调控及改性方法的研究。

2 PIMs 气体分离膜概述

2.1 PIMs 的分类

PIMs 多由刚性强的多卤代物与含有多个羟基

的化合物发生双亲核取代反应得到。根据化学结构的差异可将 PIMs 分为网状 PIMs 和链状 PIMs。前者主要用于催化、气体吸附等过程,后者则在气体膜分离上应用广泛。

2.1.1 网状 PIMs

网状 PIMs 的形成需要一种含三条或三条以上支链的单体,按照单体的类型可将网状 PIMs 分为两类:其中一类 PIMs 的单体中含有 4 条支链,而且该单体几乎是平面结构,需与另外一种具有扭曲结构的刚性单体聚合才能形成微孔网状聚合物(图 1);另一类 PIMs 的单体中含有三条支链,该单体内部存在空腔,可形成微孔,只需与另外一种刚性单体发生双亲核取代反应即可制备获得微孔 PIMs(图 2)。

2002 年, Budd 等^[17] 使用 5,5',6,6'-四羟基-3,3',3'-四甲基-1,1'-螺旋双茛苕(图 1-A)与 4,5-二氯酞菁发生形成苯并二氧六环的双亲核取代反应得到二酞菁单元。在金属模板的作用下,二酞菁单元四聚成环,得到第一类网状 PIMs 即酞菁基网状高分子(图 1-B)。A 单体中苯环结构提供刚性,螺环中心提供扭曲的非平面结构,二者结合可阻止大分子间的有效堆积,使高分子具有微孔结构,其中以 Zn²⁺ 为模板的酞菁基网状高分子比表面积达到了 895 m²·g⁻¹。同年, McKeown 等^[18] 将合成酞菁基网状 PIM 的反应进一步扩展,成功合成比表面积高达 910 m²·g⁻¹ 的卟啉基 PIM(图 1-C)。卟啉在光合作用、氧运输、催化氧化领域具有突出的作用,制备微孔结构的卟啉,对工业非均相催化具有重大意义。

根据合成酞菁基和卟啉基网状 PIM 的规则,研究者开发了内部具有空腔结构的三支链非平面单体,利用形成苯并二氧六环的双亲核取代反应,成功合成一系列第二类网状 PIMs。2003 年, Budd 等^[19] 使用 2,3,8,9,14,15-六氯-5,6,11,12,17,18-六氮联三萜与 A 单体反应合成了 Hatn-PIM(图 2-A)。该物质具有微孔结构,比表面积达 775 m²·g⁻¹,且其内部具有大量活性位点,是催化剂载体的理想材料。此外, Hatn-PIM 可作为吸附剂用于除去水或气体中的毒性有机物。2006 年, McKeown 等^[20] 使用具有内部空腔的刚性环三藜芦烃(如图 2-B)单体与 2,3,5,6-四氟对苯二腈反应制备获得具有微孔结构的网状 CTC-PIM,其储氢能力仅次于一些比表面积非常大的活性炭,与性能良好的沸石及 MOFs 相当。2007 年, Ghanem 等^[21] 使用三蝶烯(图 2-C)与 2,3,5,6-四氟对苯二腈进行双亲核取代反应制备获得比表面积高达 1930 m²·g⁻¹ 的 Tri-PIM, 1 bar/77 K

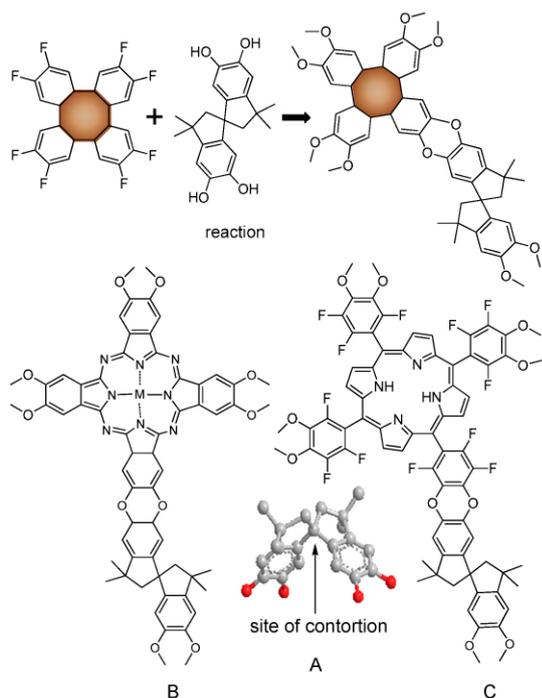


图1 四支链网状 PIM 结构图^[17, 18]

Fig. 1 Structures of four-branch network PIMs^[17, 18]

时吸氢量为 1.65% ,是高分子里最高的。2011 ~ 2014 年 ,Vile 等^[22, 23] 又开发出新的具有扭曲位点的刚性单体(图 2-D, E) ,分别与 2,3,5,6-四氟对苯二腈反应得到新的微孔网状高分子。

网状 PIMs 因其具有的无定形结构、高稳定性及有机微孔特性在气体吸附、氢气储存领域具有广泛的应用。过渡金属离子的引入又使其在非均相催化领域具有重大意义。但其以网络结构存在 ,难溶于普通溶剂 ,在分离膜中的应用受到限制。

2.1.2 链状 PIMs

与网状 PIMs 不同的是 ,链状 PIMs 由直链单体聚合而成 ,易溶于大部分溶剂。因缩聚反应类型的不同 ,可将其分为苯并二氧六环体系 PIMs 和聚酰亚胺体系 PIMs(图 3 和图 4)。

为了拓展 PIMs 在分离膜过程中的应用 ,2004 年 ,Budd 等^[24] 依照合成网状 PIMs 的规则 ,成功合成出可溶的链状 PIM1-6。其中比表面积最高的是 PIM-1(图 3 ,由单体 A, C 聚合而成)。除 PIM-6 外 ,其他 PIMs 均易溶于极性非质子型溶剂(如 THF 和 DMAc)。从这些 PIMs 的研究中可以发现:刚性共价键合网络结构并不是微孔高分子的必备条件 ,只要参加反应的刚性单体中至少有一个具有扭曲的结构(螺环中心或其他非平面结构) ,就可以通过形成苯并二氧六环的反应将具有这种特点的单体与另一

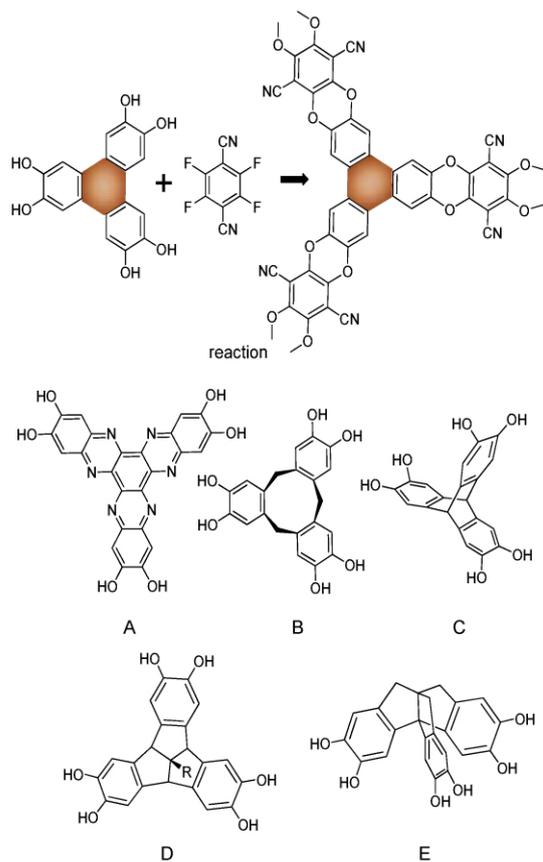
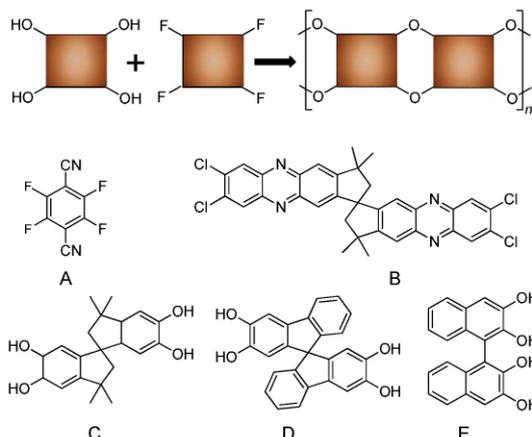
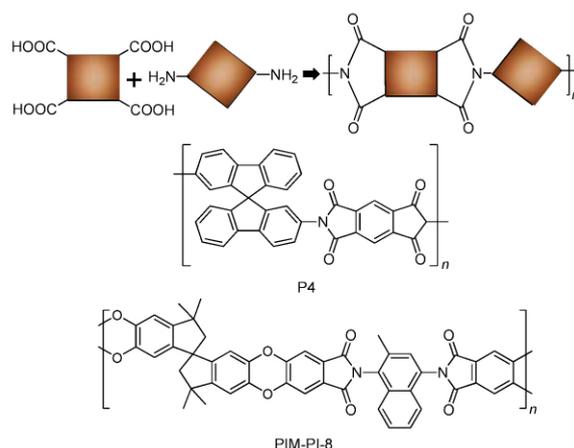


图2 三支链网状 PIMs 的单体结构图^[19-23]

Fig. 2 Structures of monomers of three-branch network PIMs^[19-23]

种功能型单体连接起来 ,制备出具有扭曲结构的高分子。这种主链呈阶梯状的高分子同样可阻止分子链间有效堆积 ,形成微孔材料。PIMs 的微孔结构由分子结构决定 ,不受热处理方式和加工过程的影响。按照这种制备方法 ,研究者们成功合成了一系列链状 PIMs。这种高分子的可溶解性及微孔结构 ,特别适用于制备气体分离膜。

2005 年 ,Budd 等^[25] 用形成苯并二氧六环的反应合成 PIM-7(图 3 ,由单体 B, C 聚合而成) ,并且首次将链状 PIMs 用于气体分离膜的制备。对 PIM-1 和 PIM-7 进行气体分离性能测试表明 ,在所测试的 8 种气体中 ,CO₂ 渗透系数超过了小分子 H₂ 和 He ,达到最大 ,这是由于 PIMs 分子链上的极性基团与 CO₂ 之间的相互作用导致的。PIM-1 和 PIM-7 气体分离膜优越的气体分离性能吸引了更多的研究者投入到对新型链状 PIMs 的研究中 ,更多可用于制备链状 PIMs 的单体也因此得到开发(图 3)。其中 ,Du 等^[26] 致力于制备具有不同侧链取代基的 PIMs(图 6) ,当侧链基团为甲基四唑时 ,CO₂ 的渗透系数-

图3 部分苯并二氧六环体系 PIMs 单体结构图^[11, 25]Fig. 3 Structures of monomers of some benzodioxane PIMs^[11, 25]图4 部分聚酰亚胺体系 PIMs 结构图^[27-30]Fig. 4 Structures of some polyimide PIMs^[27-30]

CO_2/N_2 选择系数超过了 2008 年的 Robeson 上限。

合成 PIMs 的过程简单、条件温和,但能发生苯并二氧六环反应的单体较为罕见,为了进一步增加 PIMs 的种类,研究者们将目光转向了常见的聚酰亚胺体系。2007 年,继 Budd 等合成一系列含苯并二氧六环结构的苯并二氧六环体系 PIMs 之后,Thomas 等^[27]使用 2,2'-二羧基-9,9'-螺二苌与对苯二酐反应制备获得了具有微孔结构的聚酰亚胺 P1~P4 (P4 结构如图 4)。随后,又有研究者使用含螺环结构的刚性二元羧酸酐与不同的二元胺反应制备获得了一系列含有聚酰亚胺结构的 PIMs^[28-30]。随着该 PIMs 分子链上与 CO_2 有相互作用的极性基团增多,气体分离膜的气体选择性有所增强。另外,微孔特性使其在保持较高的气体选择系数的同时,还具有较好的渗透性。如 Ghanem 等^[29]制备的 PIM-PI8 (图 4) 气体分离膜的 CO_2 渗透系数为 3700 Barrer, CO_2/N_2 选择性系数为 23,是分离性能最好的聚酰亚胺气体分离膜。但聚酰亚胺体系 PIMs 分子链含有可旋转的单键结构,刚性不如苯并二氧六环体系 PIMs,进一步提高其气体渗透系数的难度较大,对其进行的结构调控和改性研究较少。

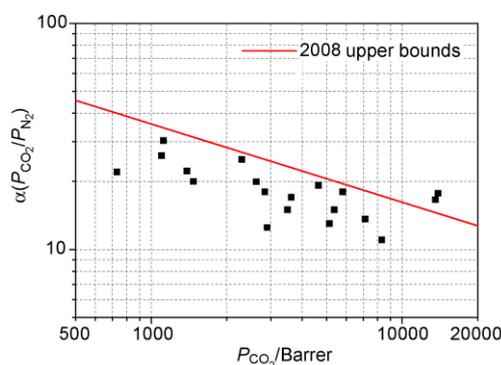
2.2 PIMs 气体分离膜的性能

链状 PIMs 因溶解性和成膜性好可通过相转换法制备气体分离膜。制得的气体分离膜具有良好的稳定性,对多种气体尤其是 CO_2 具有非常高的渗透系数,同时保持适中的气体选择系数。

PIMs 具有良好的机械性能及热稳定性。PIM-4 分离膜的拉伸储能模量高达 1 GPa,且在 350 °C 无明显减小^[31]。此外, PIMs 分子主链上不存在单键,刚

性强,其内部微孔结构随时间和热力学变化非常小。

目前报道的高分子膜的 CO_2 渗透系数一般在 1~1000 Barrer 之间。图 5 显示,大部分 PIMs 的 CO_2 渗透系数大于 1000 Barrer,且 CO_2 渗透系数- CO_2/N_2 选择系数均接近或超过了 2008 年的 Robeson 上限。PIMs 优越的气体分离性能与其微孔结构及分子链上的极性基团有关。一方面,微孔结构大大减小了气体分子通过膜的阻力,提高了气体扩散系数。另一方面, CO_2 中电负性强的氧原子与 PIMs 主链上的极性杂环原子之间的静电作用使 PIMs 气体分离膜的 CO_2 溶解系数大大提高。Madkour 等^[32]通过分子模拟计算发现 CO_2 与 PIM-4 分子间的混合焓为负值的结果也证实了这一点。

图5 PIM 膜的 CO_2 渗透系数与 CO_2/N_2 选择系数间的关系^[33]Fig. 5 Relationship between CO_2 permeability and CO_2/N_2 selectivity of PIMs^[33]

3 PIMs 的结构调控

PIMs 的微孔结构使其具有高渗透性,但与其

他玻璃态高分子相比, PIMs 的气体选择系数偏低。为了进一步提高 PIMs 膜的气体选择性, 研究者们从提高扩散选择性和溶解选择性两方面对 PIMs 进行结构调控。扩散选择性取决于 PIMs 分子的微孔大小及分布, 可通过改变苯环连接结构刚性强度、调整转角大小及相邻转角间距离进行调控。前者适用于分子链内部含有弹性连接结构导致分子堆积密度增大的 PIMs, 而后者适用于转角角度和相邻转角间距离引起分子链紧密堆积的 PIMs。溶解选择性主要取决于分子链上的极性基团, 因此可通过引入与目标分子具有更强相互作用的侧链取代基来增强, 该方法对于调控含有侧链取代基的单体较为有效。

3.1 改变苯环连接结构刚性强度

PIMs 的内部微孔结构主要是由具有扭曲结构的刚性单体阻止分子链有效堆积产生的, 分子链堆积密度随刚性的增强而减小。分子动力学模拟表明苯环连接结构(螺环和二氧六环结构)仍存在一定的弹性^[34], 因此, 研究者们希望将其替换成刚性更强的连接基团以进一步提高 PIMs 分子链的刚性, 增大气体扩散系数。

2012 年以来, Mckeown 等^[7, 35]先后使用 SBF、EA 和 TB 分别取代 PIM-1 中的螺环结构和二氧六环结构制备获得了 SBF-PIM、PIM-SBI-TB、PIM-EA-TB(图 6)。SBF、EA 和 TB 的引入有利于减弱 PIMs 分子链活动性, 使其平均微孔孔径减小, 同时孔径分布集中。因此, 刚性增强后, 小分子 He 和 H₂ 的扩散选择性明显增强, 与 N₂ 分子直径相当的 O₂ 与 CO₂ 变化不大, 大分子 CH₄ 则减小(表 1)。结果表明, 刚性增强对提高气体尤其是小分子/大分子混合气的扩散选择性有重要影响。

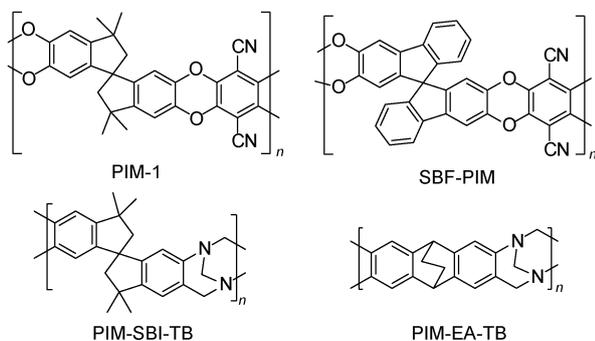


图 6 不同苯环连接结构 PIMs^[7, 35, 36]

Fig. 6 Structure of PIMs with different linking groups between benzene rings^[7, 35, 36]

表 1 不同苯环连接结构 PIMs 的气体扩散性能^[7, 35, 36]

Table 1 Gas diffusibility in different PIMs that with different linking groups between benzene rings^[7, 35, 36]

samples	BET surface area (m ² · g ⁻¹)	α ^D				
		He/N ₂	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CH ₄ /N ₂
PIM-1	720 ~ 820	30	23	2.8	1.2	0.42
SBF-PIM	803	58	52	3.3	1.4	0.32
PIM-SBI-TB	745	69	45	2.7	1	0.35
PIM-EA-TB	1028	116	90	3.7	1	0.32

3.2 调整转角大小及相邻转角间距离

除刚性强度外, PIMs 的微孔结构与转角大小、相邻转角间距离也密切相关。为了研究转角大小, 相邻转角间距离与分子链堆积密度之间的关系, 进一步提高高分子的孔隙率, 研究者们合成了具有不同转角大小、不同长度的 PIMs^[25, 36]。其中 DNPIM 中转角结构的角度和相邻转角间距离均小于 PIM-1(图 7)^[25, 36], 形成的 Z 型结构与 PIM-1 的阶梯型结构相比, 分子链堆积更紧密。DNPIM-PIM1 共聚物的 CO₂ 渗透系数随 DNPIM 含量的升高而减小。DNPIM 含量为 50 mol% 时, CO₂ 渗透系数仅为 PIM-1 的 37%, CO₂/N₂ 选择系数为 PIM-1 的 1.76 倍。Hart 等^[37]用分子模拟对不同相邻转角间距离的含硫 PIMs 的性质及气体分离性能进行了探究。结果表明, 相邻转角间距离小的 sPIM-0、soPIM-0 比表面积小于 sPIM-1、soPIM-1。转角角度和相邻转角间距离同时影响 PIMs 分子链的有效堆积, 进一步探究二者对膜微孔结构的影响, 调节二者的大小, 对制备获得性能优越的 PIMs 气体分离膜具有重要指导作用。

3.3 引入不同侧链取代基

引入与目标分子强相互作用的侧链取代基, 以提高膜的溶解性和选择性。研究者们^[38~41]使用三氟甲基、苯磺基、硫代酰胺基、羧基、四唑基团取代 PIM-1 中的腈基分别制得具有不同侧链取代基的 PIMs, 如 TFMS-PIM, DSPIMs, Thioamide-PIM-1, hydrolysis PIM-1, TZPIM 和 MTZPIM(图 8)。侧链取代基对 PIMs 的气体渗透性能主要有两方面影响: 第一, 大体积侧链取代基占据自由体积的有效空间导致高分子的自由体积减小; 第二, 新引入极性基团与 CO₂ 的结合力较腈基强^[42]。所以获得的 PIMs 的 CO₂ 渗透系数减小而选择系数增大, 如 MTZ100-PIM 的 CO₂ 渗透系数是 PIM-1 的 19.3%, CO₂/N₂ 选择系数是 PIM-1 的 1.8 倍。研究侧链取代基与目标气体分子间的作用力的内在联系, 对合成对该气体具有更高溶解性和选择性的 PIMs 膜材料具有重要意义。

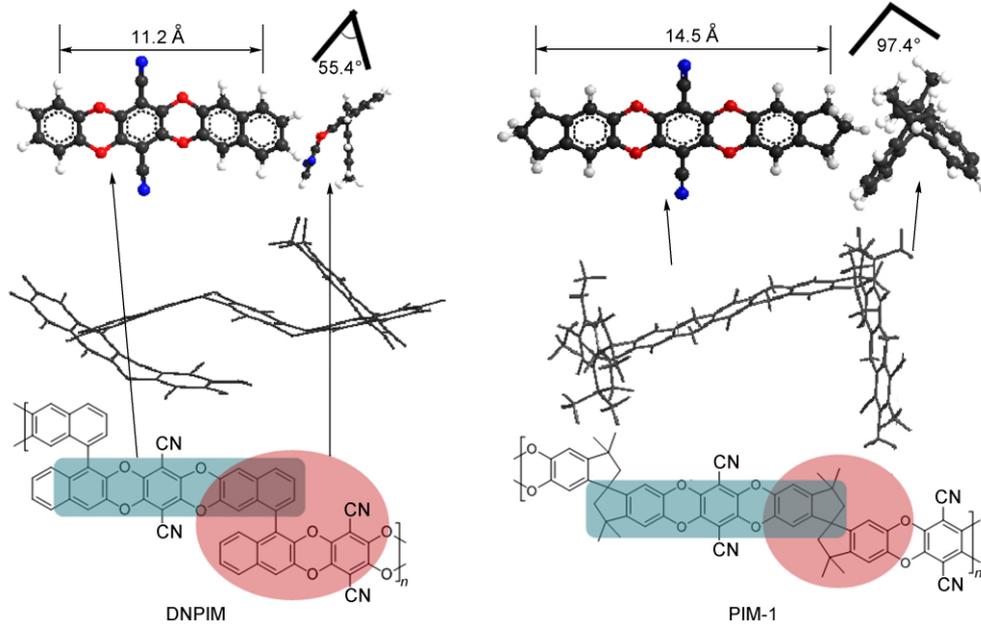


图7 DNPIM 与 PIM-1 的转角角度、相邻转角间距离示意图^[25, 36]

Fig.7 The angles of spiro or twist centres and the lengths between the spirocentres in DNPIM and PIM-1^[25, 36]

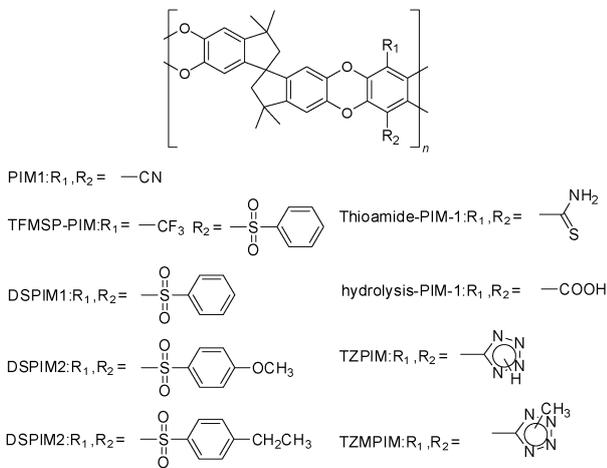


图8 不同侧链取代基 PIMs 的分子结构^[38-41]

Fig. 8 Structures of PIMs with different pendant substituents^[38-41]

4 PIMs 的改性

PIMs 气体分离膜具有较高的气体渗透系数及适中的气体选择系数。工业应用气体分离膜应同时具有高渗透系数和选择系数,才能从根本上减小设备体积,降低成本。通过改性可进一步提高 PIMs 膜材料的气体分离性能。目前主要有交联改性和共混改性。此外,还有人研究了紫外照射对 PIMs 性能的影响^[43, 44]。

4.1 交联改性

PIMs 交联成网状后,链活动性减弱,这有利于

提高气体选择性,同时气体渗透性能减弱。更重要的是,交联可增强高分子的抗塑化作用。PIMs 的交联改性方法主要有化学交联和热交联。

4.1.1 化学交联

Du 等^[45]研究了 PIM-1 在交联剂 4-叠氮苯磺和 2,6-二(4-叠氮苯亚甲基)-4-甲基-环己酮的作用下发生的交联反应(如图 9)。这两种交联剂均为感光材料。初始的降解发生在叠氮基团中的氮氮单键,释放出 N₂ 后生成高活性二价氮原子,二价氮原子与 PIM-1 中的 C—H 键可发生加成反应得到交联 PIMs。

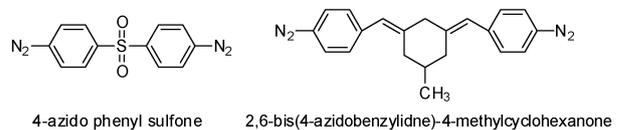


图9 偶氮交联剂的分子结构^[45]

Fig.9 Molecular structures of cross-linking agents^[45]

交联 PIMs 链活动性减弱,气体渗透性降低,选择性升高。此外,交联 PIMs 具有较强的抗塑化性能,更适用于分离可冷凝气体。PIM-1 应用于分离可冷凝气体(CO₂ 和 CH₄) 时,膜的气体渗透性能随着时间的延长降低非常明显,100 天内 CO₂ 和 CH₄ 的渗透系数分别降低 60% 和 40%。交联 PIM-1 在 350 天内气体渗透系数仅降低了 5%~10%。此外,交联 PIMs 的 CO₂/CH₄ 选择性受进料压力的影响较小。

4.1.2 热交联

热交联不需要使用交联剂。在加热条件下, PIMs 中基团与基团之间产生交联作用后链间距减小, 链堆积更紧密。Li 等^[46]研究了不同热处理温度及时间对 PIM-1 气体分离性能的影响。PIM-1 的热交联发生在脒基之间, 加热后三个脒基连接成刚性三嗪环(图 10)。由于 PIM-1 的刚性骨架不能自由转动, 三嗪环的生成引起 PIM-1 分子链重新排列, 交联程度对气体渗透性和选择性影响很大。PIM-300-3.0d (300 °C 下加热 3 天) 的 CO_2 渗透系数为交联前的 57.5%, CO_2/N_2 选择系数增加了 1 倍。此外, 交联程度的增加引起膜材料脆性增强。

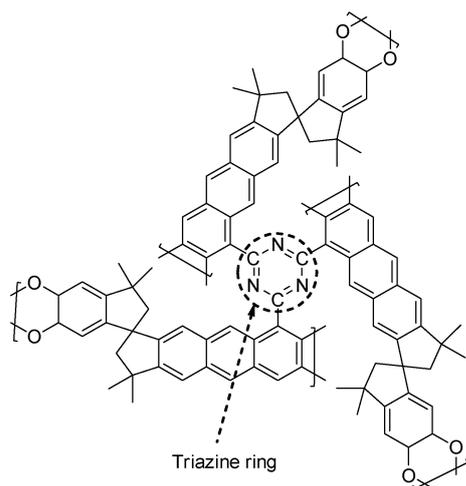


图 10 热交联 PIM-1 化学结构^[46]

Fig. 10 Structure of thermally cross-linked PIM-1^[46]

Du 等^[47]研究了水解 PIM-1 (C-PIM) 在加热条件下的交联作用。交联位点主要是脱氢、脱羧基、脱甲基引起的(如图 11 所示三个交联位点)。交联 PIM-1 的气体选择性升高、气体渗透性下降, 其气体分离性能受进料气压变化的影响也减小。

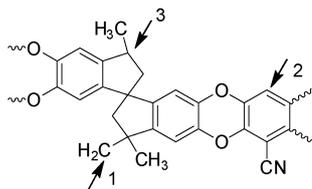


图 11 可能的 C-PIM 热交联位点^[47]

Fig. 11 Possible cross-linking sites of the C-PIM^[47]

4.2 共混改性

共混改性是高分子改性的常用方法。在增加膜材料种类的同时使膜具备多种物质的性质。此外, 共混改性还可以对膜的微孔结构、稳定性等进行调

控。目前 PIMs 的共混改性主要有高分子共混、无机材料填充、金属有机骨架材料共混。

4.2.1 高分子共混

Yong 等^[48]将 PIM-1 与聚酰亚胺(Matrimid) 共混制备不同比例的 PIM-1 / Matrimid 共混膜。共混膜的气体分离性能与 PIM-1 / Matrimid 的共混比密切相关。随着 Matrimid 填充量(wt%) 的增大, 气体渗透性明显降低而选择性有一定的提高(图 12)。

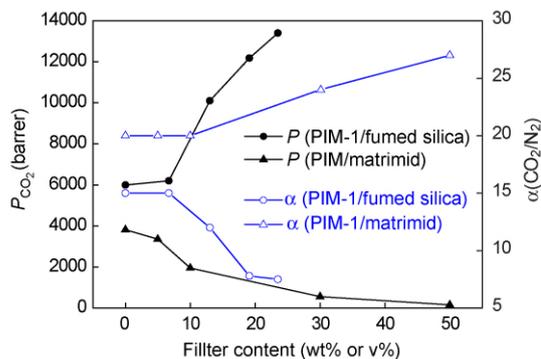


图 12 PIM-1/matrimid 和 PIM-1/fumed silica 共混膜中 CO_2 渗透系数和 CO_2/N_2 选择系数^[48, 49]

Fig. 12 Permeability and selectivity coefficients of CO_2 in PIM-1/matrimid and PIM-1/fumed silica MMM^[48, 49]

Bushell 等^[50]将有机网络高分子 CC3 (CC3)、外消旋纳米晶体 CC3 (nanoCC3)、经硼氢化钠还原过的粉末状 CC3 (redCC3, 无微孔结构) 分别与 PIM-1 共混制备获得具有不同 PIM-1 / CC3 比例(质量比分别为 10:1, 10:2, 10:3) 的共混膜。结果表明, CC3 的微孔结构和刚性强度对增强共混膜的气体分离性能有重要作用。CC3 共混改性可拓展到其他有机网络高分子中, 以制备性能优良的共混膜。

4.2.2 无机材料填充

无机材料填充可改变高分子的自由体积。Ahn 等^[49]用气相法白炭黑 (fumed silica) 制备 PIM-1 / fumed silica 填充膜。由于白炭黑纳米粒子的直径大于 PIM-1 高分子自身微孔孔径, 白炭黑与 PIM-1 共混时产生的界面空隙有利于增大膜自由体积。随着白炭黑掺入量的增加, CO_2 的渗透系数明显增强, 同时选择性系数降低(图 12)。当白炭黑掺入量为 23.5 vol% 时, CO_2 的渗透系数从 6000 Barrer 增加至 13400 Barrer, 而 CO_2/N_2 选择系数从 15.0 降至 7.5。

气相法白炭黑自身不具有微孔性, 共混时主要通过产生无机纳米粒子-PIM 界面空隙增大膜自由体积。无机多孔材料填充则不同, 除产生界面空隙外, 其自身微孔也有利于增强共混膜的渗透

性。Khan 等^[51]将功能化碳纳米管(f-MWCNTs)与 PIM-1 共混制备成具有不同比例的 PIM-1/f-MWCNTs 共混膜,碳纳米管填充量分别为 0.5 wt%、1.0 wt%、2.0 wt%。随着碳纳米管填充量的增大,界面空隙与碳纳米管内的孔道增多,CO₂ 渗透系数增大而选择性系数减小;当碳纳米管含量增至 3 wt% 时,碳纳米管团聚导致内部孔道不连续,反而使渗透系数减小。

4.2.3 金属有机骨架材料共混

某些金属有机骨架(MOFs)材料自身具有微孔结构,可在高分子膜中均匀分散形成共混膜。由于自身的特点(如微孔性、高稳定性、有机功能),MOFs 可极大提高共混膜材料的气体分离性能。Bushell 等^[52]将 2-甲基咪唑锌盐(ZIF-8)与 PIM-1 共混制备获得了各种气体渗透系数均增大的 PIM-1/ZIF-8 膜。一方面 ZIF-8 与 PIM-1 接触的边界层可形成更多微孔;另一方面 ZIF-8 自身的微孔(3.4 Å)促进了小分子气体的通过。因此 ZIF-8 含量的增加更有利于小分子气体渗透。ZIF-8 比例为 28 vol% 时,H₂ 渗透系数增加了 2.2 倍,N₂ 渗透系数增加约 1 倍,H₂/N₂ 选择系数由 6.6 升高至 9.8。PIM-1/ZIF-8 共混膜在小分子/大分子分离(如 H₂ 的分离与回收)领域具有巨大的应用前景。

5 结论与展望

PIMs 材料因其卓越的机械性能和有机微孔特性在均相催化、氢气储存等方面表现出巨大的应用前景。链状 PIMs 因其优越的气体分离性能和良好的成膜性更是被誉为最具前景的气体分离膜材料之一。目前对链状 PIMs 气体分离膜的研究主要集中在 PIMs 的结构调控和改性上。结构调控可以通过改变苯环连接结构的刚性、调整转角大小及相邻转角间距离、引入不同侧链取代基等方式实现。其中前两种结构调控方法目的在于调节高分子的微孔孔径大小及分布,以改变气体分子在 PIMs 膜内的扩散,引入侧链取代基则在于调节 PIMs 的溶解性能。改性方式则主要有交联改性和共混改性。PIMs 交联后链堆积密度增加,有利于增强 PIMs 的气体选择性;共混改性则因填充物的不同而对膜的气体分离性能产生不同影响。进一步开发刚性强度高、对某些气体具有高溶解性的单体以及寻找更多有效的改性方法,以制备具有优越气体分离性能的 PIMs 膜,将是今后气体分离膜研究的重要发展方向。

化学进展,2014,26(7): 1214~1222

参考文献

- [1] Bernardo P, Drioli E, Golemme G. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48: 4638.
- [2] Chiappetta G, Clarizia G, Drioli E. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 124: 29.
- [3] Xiao Y, Chung T S. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 201.
- [4] 朱春(Zhu C),徐安厚(Xu A H),宗传永(Zong C Y),李辉(Li H),张炉青(Zhang L Q),张书香(Zhang S X). *有机氟工业(Organo-Fluorine Industry)*, 2012, 39(1): 24.
- [5] Robeson L M. *Journal of Membrane Science*, 1991, 62: 165.
- [6] 谭婷婷(Tan T T),展侠(Zhan X),冯旭东(Feng X D),李继定(Li J D). *化工新型材料(New Chemical Materials)*, 2012, 40(10): 4.
- [7] Carta M, Malpass-Evans R, Croad M, Rogan Y, Jansen J C, Bernardo P, Bazzarelli F, McKeown N B. *Science*, 2013, 339: 303.
- [8] 梁丽芸(Liang L Y),李步怡(Li B Y),陈冰(Chen B),周壁(Zhou B),陈可平(Chen K P),谭必恩(Tan B E). *高分子通报(Polymer Bulletin)*, 2008, 10(10): 6.
- [9] 宁乐(Ning L),刘嘉川(Liu J C),鹿瑞敏(Lu R M),李桃桃(Li T T),熊兴泉(Xiong X Q),程琳(Cheng L). *华侨大学学报(自然科学版)(Journal of Huaqiao University)(Natural science)*, 2011, 32(4): 361.
- [10] McKeown N B, Budd P M. *Chemical Society Reviews*, 2006, 35: 675.
- [11] Du N, Park H B, Dal-Cin M M, Guiver M D. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 7306.
- [12] 徐叔军(Xu S J),梁丽芸(Liang L Y),李步怡(Li B Y),罗亚莉(Luo Y L),刘承美(Liu C M),谭必恩(Tan B E). *化学进展(Progress in Chemistry)*, 2011, 23(10): 2085.
- [13] 赵彦超(Zhao Y C),陈琦(Chen Q),韩宝航(Han B H). *中国科学:物理学 力学 天文学(Science Sinica Phys., Mech. & Astron.)*, 2011, 41(9): 1029.
- [14] 李步怡(Li B Y). *华中科技大学博士论文(Doctoral Dissertation of Huazhong University of Science and Technology)*, 2012.
- [15] 张步峰(Zhang B F). *大连理工大学博士论文(Doctoral Dissertation of Dalian University of Technology)*, 2011.
- [16] 秦墨林(Qin M L),郭成海(Guo C H),杨柳(Yang L),杨杰(Yang J),曹丙庆(Cao B Q). *生命科学仪器(Life Science Instruments)*, 2013, 11(10): 22.
- [17] McKeown N B, Makhseed S, Budd P M. *Chemical Communications*, 2002, 2780.
- [18] McKeown N B, Hanif S, Msayib K, Tattershall C E, Budd P M. *Chemical Communications*, 2002, 2782.
- [19] Budd P M, Ghanem B, Msayib K, McKeown N B, Tattershall C. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13: 2721.
- [20] McKeown N B, Ghanem B, Msayib K J, Budd P M, Tattershall C E, Mahmood K, Tan S, Book D, Langmi H W, Walton A. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45: 1836.

- [21] Ghanem B S , Msayib K J , McKeown N B , Harris K D , Pan Z , Budd P M , Butler A , Selbie J , Book D , Walton A. *Chemical Communications* ,2007 ,67.
- [22] Vile J , Carta M , Bezzu C G , McKeown N B. *Polymer Chemistry* ,2011 ,2: 2257.
- [23] Vile J , Carta M , Bezzu C G , Kariuki B M , McKeown N B. *Polymer* ,2014 ,55: 326.
- [24] Budd P M , Ghanem B S , Makhseed S , McKeown N B , Msayib K J , Tattershall C E. *Chemical Communications* ,2004 ,230.
- [25] Budd P M , Msayib K J , Tattershall C E , Ghanem B S , Reynolds K J , McKeown N B , Fritsch D. *Journal of Membrane Science* ,2005 ,251: 263.
- [26] Du N , Robertson G P , Dal-Cin M M , Scoles L , Guiver M D. *Polymer* ,2012 ,53: 4367.
- [27] Weber J , Su Q , Antonietti M , Thomas A. *Macromolecular Rapid Communications* ,2007 ,28: 1871.
- [28] Zhang Q , Chen G , Zhang S. *Polymer* ,2007 ,48: 2250.
- [29] Ghanem B S , McKeown N B , Budd P M , Selbie J D , Fritsch D. *Advanced Materials* ,2008 ,20: 2766.
- [30] Ghanem B S , McKeown N B , Budd P M , Al-Harbi N M , Fritsch D , Heinrich K , Starannikova L , Tokarev A , Yampolskii Y. *Macromolecules* ,2009 ,42: 7881.
- [31] Budd P M , Elabas E S , Ghanem B S , Makhseed S , McKeown N B , Msayib K J , Tattershall C E , Wang D. *Advanced Materials* ,2004 ,16: 456.
- [32] Madkour T M , Mark J E. *Journal of Membrane Science* ,2012 ,437: 37.
- [33] Robeson L M. *Journal of Membrane Science* ,2008 ,320: 390.
- [34] Heuchel M , Fritsch D , Budd P M , McKeown N B , Hofmann D. *Journal of Membrane Science* ,2008 ,318: 84.
- [35] Bezzu C G , Carta M , Tonkins A , Jansen J C , Bernardo P , Bazzarelli F , McKeown N B. *Advanced Materials* ,2012 ,24: 5930.
- [36] Du N , Robertson G P , Pinnau I , Guiver M D. *Macromolecules* ,2010 ,43: 8580.
- [37] Hart K E , Abbott L J , McKeown N B , Colina C M. *Macromolecules* ,2013 ,46: 5371.
- [38] Du N , Robertson G P , Song J , Pinnau I , Thomas S , Guiver M D. *Macromolecules* ,2008 ,41: 9656.
- [39] Du N , Robertson G P , Song J , Pinnau I , Guiver M D. *Macromolecules* ,2009 ,42: 6038.
- [40] Shao L , Low B T , Chung T S , Greenberg A R. *Journal of Membrane Science* ,2009 ,327: 18.
- [41] Du N , Park H B , Robertson G P , Dal-Cin M M , Visser T , Scoles L , Guiver M D. *Nature Materials* ,2011 ,10: 372.
- [42] Fang W , Zhang L , Jiang J. *The Journal of Physical Chemistry C* ,2011 ,115: 14123.
- [43] Li F Y , Xiao Y , Ong Y K , Chung T S. *Advanced Energy Materials* ,2012 ,2: 1456.
- [44] Song Q , Cao S , Zavala-Rivera P , Lu L P , Li W , Ji Y , Al-Muhtaseb S A , Cheetham A K , Sivaniah E. *Nature Communications* ,2013 ,4: 1918.
- [45] Du N , Cin M M D , Pinnau I , Nicalek A , Robertson G P , Guiver M D. *Macromolecular Rapid Communications* ,2011 ,32: 631.
- [46] Li F Y , Xiao Y , Chung T S , Kawi S. *Macromolecules* ,2012 ,45: 1427.
- [47] Du N , Dal-Cin M M , Robertson G P , Guiver M D. *Macromolecules* ,2012 ,45: 5134.
- [48] Yong W , Li F , Xiao Y , Li P , Pramoda K , Tong Y , Chung T. *Journal of Membrane Science* ,2012 ,407: 47.
- [49] Ahn J , Chung W J , Pinnau I , Song J , Du N , Robertson G P , Guiver M D. *Journal of Membrane Science* ,2010 ,346: 280.
- [50] Bushell A F , Budd P M , Attfield M P , Jones J T , Hasell T , Cooper A I , Bernardo P , Bazzarelli F , Clarizia G , Jansen J C. *Angewandte Chemie International Edition* ,2013 ,52: 1253.
- [51] Munir Khan M , Filiz V , Bengtson G , Shishatskiy S , Rahman M M , Lillepaerg J , Abetz V. *Journal of Membrane Science* ,2013 ,436: 109.
- [52] Bushell A F , Attfield M P , Mason C R , Budd P M , Yampolskii Y , Starannikova L , Rebrov A , Bazzarelli F , Bernardo P , Carolus Jansen J. *Journal of Membrane Science* ,2012 ,427: 48.