

http://pmse.scu.edu.cn

具有大侧基和不对称结构含氟聚酰胺的制备及气体分离性能

赖石清, 吴伟莲, 罗松贵, 石宇飞, 刘婵娟, 黄孝华

(桂林理工大学 广西有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 以二胺单体2,6-双(4-氨基苯基)-4-(3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基)吡啶和商品化二酸为原料,合成了3种芳香聚酰胺(PA)。通过红外光谱和核磁共振表征证实了二胺单体和聚合物的化学结构。PAs均具有良好的有机溶解性,在室温可完全溶于NMP,DMF,DMSO等高沸点有机溶剂,在加热状态下部分溶解于THF,CHCl₃等低沸点有机溶剂,且具有突出的热稳定性,玻璃化转变温度(T_g)均高于217℃,在N₂氛围下热失重10%的温度均在512℃以上;光学性能良好,截止波长($\lambda_{cut-off}$)及80%透过率的波长($\lambda_{80\%}$)范围分别在376~391 nm和449~481 nm之间。利用分子动力学模拟计算了PAs的自由体积分数(FFI),聚合物引入大侧基和不对称结构有效地抑制了分子链的紧密堆积,形成了气体传输路径。实验测定了PAs薄膜的He,CO₂,O₂和N₂纯气体渗透性,3种薄膜均表现出较好的气体渗透性。与PA-1和PA-2相比,PA-3的气体分离性能最好,表现出相对高的 $P(\text{He})=11.27$ barrer、低的 $P(\text{N}_2)=0.3294$ barrer气体渗透性,使得PA-3的He/N₂选择性提高,即 $\alpha(\text{He}/\text{N}_2)=34.21$ 。

关键词: 含氟聚酰胺;热稳定性;溶解性;透明性;气体分离;分子模拟

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)10-000

膜分离技术是21世纪最具发展前景的技术之一,广泛用于氮气和氧气生产、氢气回收、天然气净化等领域。与能量密集型的传统气体分离技术如变压吸附、低温蒸馏等相比,膜分离技术具有分离效率高、操作简单、耗能低且无污染等优点^[1]。根据使用材料类型,膜分离材料可分为聚合物膜、无机膜和混合膜。其中,聚合膜具有质轻、经济及良好的气体选择性等特点,成为各个行业中膜分离材料的首选。聚(二甲基硅氧烷)、聚砜、醋酸纤维素、聚酰亚胺和聚酰胺等聚合物膜被广泛应用于气体分离材料领域^[2]。芳香聚酰胺(PA)是一类分子结构中含有酰胺基团的高性能芳香族聚合物,具有优异的力学稳定性和高的热稳定性,在气体分离膜材料领域具有广阔的发展前景^[3]。然而,PA本身刚性的主链结构和分子链间强的氢键不仅导致聚合物有机溶解性差、加工难度高,还形成聚合物链高的内聚能密度和密集的链堆积,使得聚合物内部链的活动受限,自由体积小,从而导致膜的渗透性较差^[4]。PA作为气体分离膜材料,具有合成单体种类多且结构

易修饰等优点^[5]。大量研究表明,聚合物主链中引入大体积基团^[6]、非共面及不对称结构^[7]等可以有效破坏聚合物的刚性结构、增大分子链间距和自由体积、减小分子链间相互作用力,有利于改善PA的有机溶解性能和气体渗透性^[8]。其中,吡啶环作为刚性的芳杂环分子,其结构上的氮原子可产生极化作用,聚合物骨架中引入吡啶环一方面能够保持甚至提高其热稳定性,另一方面可改善聚合物的溶解性能^[9]。此外,由于氟原子优异的物理化学特性,如较小的原子半径、较低摩尔极化率和较大的电负性等,聚合物链中引入含氟结构不仅可以改善聚合物的有机溶解性,还能赋予聚合物优异的气体分离性能^[10]。

本文通过分子结构设计合成了一种新型二胺单体(AFEPP),将其分别与4,4-二羧酸二苯醚、1,4-萘二酸及对苯二甲酸3种商品化二酸反应制备了一系列具有大侧基和不对称结构的含氟聚酰胺,探讨了PA薄膜材料的热性能、溶解性能、光学性能、力学性能和气体分离性能。同时,利用分子动

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0232

收稿日期:2022-03-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51963007);广西自然科学基金资助项目(2020GXNSFAA159006,2021GXNSFAA075016,2020GXNSFAA159009);桂林市科学研究与技术开发计划(2020010906)

通讯联系人:黄孝华,主要从事功能高分子材料方面的研究,E-mail:huangxiaohua@glut.edu.cn

力学模拟计算了聚合物薄膜的自由体积,阐明了聚合物引入含氟结构、大侧基和不对称结构在气体传输方面的作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯甲醛:95%,北京百灵威科技有限公司;4-硝基苯乙酮:97%,上海韶远试剂有限公司;CH₃COONH₄、无水CaCl₂(分析纯):西陇化工股份有限公司,无水CaCl₂需在180 °C真空干燥24 h;1,4-萘二甲酸(NDA):98%,Aldrich;4,4-二羧基二苯醚(CPBA):98%,梯希爱化成工业发展有限公司;对苯二甲酸(PTA):99%,Alfa Aesar;亚磷酸三苯基酯(TPP):99%,Adamas;N-甲基吡咯烷酮(NMP,99%)、吡啶(Py,99.5%):上海国药集团试剂有限公司,CaH₂干燥后减压蒸馏。未作说明的其它试剂则直接使用;上述二酸均用乙醇或乙二醇单甲醚提纯后使用。

1.2 单体的合成

新型二胺单体的合成方法参考文献[3]。以3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯甲醛、4-硝基苯乙酮及乙酸铵为原料,在冰醋酸介质、磁力搅拌和N₂保护下,升温至125 °C,反应8 h后冷却至室温并抽滤,收集得到淡黄色的粗产物,由DMF重结晶得到纯化的硝基化合物2,6-双(4-硝基苯基)-4-(3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基)吡啶(NFEPP)。随后,在无水乙醇、Pd/C和水合肼作用下,硝基化合物被还原成二胺单体,最后,产物2,6-双(4-氨基苯基)-4-(3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基)吡啶(AFEPP)由无水乙醇重结晶提纯。NFEPP: ¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 8.54~8.61 (m, 4H), 8.41 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 8.33 (dd, *J* = 8.9, 3.8 Hz, 4H), 8.05 (dd, *J* = 7.6, 3.3 Hz, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.66 (tt, *J* = 6.4, 3.2 Hz, 1H), 7.45 (t, *J* = 10.2 Hz, 1H), 6.87 (td, *J* = 51.8, 2.7 Hz, 1H); ¹³C-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 154.96, 149.26, 149.10, 148.37, 144.56, 139.54, 131.20, 129.53~129.24, 128.69, 126.65, 124.23, 122.96, 121.23, 119.61, 108.35; FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1521 (pyridine ring); 1590, 1334 (—NO₂); 1186, 1114 (C—F); M.P. 246.8 °C (by DSC at a scan rate of 5 K/min)。AFEPP: ¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 8.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.83 (s, 2H), 7.66 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.42 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.76~6.97 (m, 1H), 6.67 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 5.44 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, NH₂); ¹³C-NMR (500 MHz,

DMSO) δ: 157.15, 150.38, 149.19, 147.65, 141.33, 131.15, 129.44, 128.26, 126.95, 126.28, 122.23, 120.81, 114.10, 113.24, 108.37; FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1521 (pyridine ring); 3300~3500, 1625 (—NH₂); 1197, 1120 (C—F); M.P. 157.9 °C (by DSC at a scan rate of 5 K/min)。

1.3 聚酰胺的制备

以二胺和二酸为原料,采用“Yamazaki”磷酰法合成了一系列聚酰胺。以二胺AFEPP与4,4-二羧基二苯醚的合成例,其合成方法如下:将AFEPP (0.6 g, 1.323 mmol),无水氯化钙(0.3427 g),4,4-二羧基二苯醚(0.3417 g, 1.323 mmol), TPP (1.2 mL), Py (0.75 mL)和NMP (8.2 mL)分别加入50 mL三口烧瓶中,进行机械搅拌和氮气吹扫。混合物在120 °C反应5 h,结束后冷却至室温,随后将溶液倒入500 mL沉淀剂(*V*_{甲醇}:*V*_水 = 1:1)中,过滤得到纤维状聚酰胺。然后,用NMP再次溶解聚酰胺,对其进行二次沉淀,收集固体,并在真空下80 °C,120 °C和150 °C分别干燥3 h。将上述制备得到的聚酰胺命名为PA-1。按照相同的方法,二胺单体AFEPP与1,4-萘二酸、对苯二甲酸分别合成PA-2和PA-3。最后,采用流延法制备聚酰胺薄膜,薄膜柔软且具有一定的强度,厚度约为60~70 μm。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外光谱(FT-IR)分析:利用美国Nicolet公司Thermo Nexus 470 FT-IR傅里叶变换红外光谱仪表征单体和聚合物的结构。二胺单体用溴化钾压片方法制样测试,聚酰胺薄膜则直接测试。

1.4.2 核磁共振(NMR)分析:采用型号为500 MHz Bruker核磁共振仪,将样品溶于氘代试剂如DMSO-*d*₆或CDCl₃,并以四甲基硅烷为内标进行测试。

1.4.3 差示扫描量热(DSC)分析:采用德国耐驰公司NETZSCH 204型差示扫描量热仪,在N₂氛围下测试聚合物的玻璃化转变温度。以10 °C/min速率升温,在30~350 °C温度范围内,测试结果均采用样品的二次升温曲线。

1.4.4 热重分析(TGA):采用美国TA公司TGA Q500型热重分析仪,在N₂氛围下表征聚合物的热稳定性。以10 °C/min速率升温,在50~805 °C温度范围内测试。

1.4.5 紫外可见光谱(UV-Vis)分析:采用日本岛津公司UV 3600型紫外可见分光光度计,在200~800 nm波长范围内测试聚合物的光学性能。

1.4.6 聚合物的溶解性分析:利用1 mL有机溶剂溶

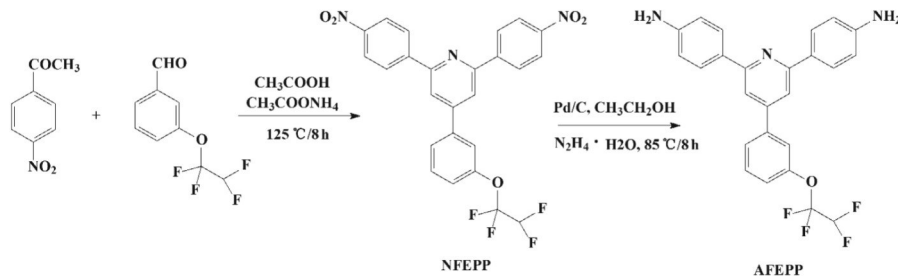


Fig.1 Synthesis route of AFEPF

解 10 mg 聚酰胺样品, 观察样品在室温和加热条件下的溶解状况。

1.4.7 广角 X 射线衍射(WAXD)分析: 采用荷兰帕纳科 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对聚合物的凝聚态结构进行表征。扫描角度在 5 ~ 40° 范围内, 射线源 Cu/K- α 。

1.4.8 薄膜密度测试: 利用玛芝哈克 GP-300S 密度计进行测量, 每组样品测试 5 次。

1.4.9 特性黏度系数测试: 采用 Ubbelohde 黏度计在 25 °C, 浓度为 0.5 g/dL 的 NMP 中测试。

1.4.10 自由体积模拟: 自由体积是影响气体传输性能的一个重要参数, 是由链填充产生的空隙, 为扩散分子提供一个低阻力的传输路径。采用分子动力学(MD)模拟计算了聚合物薄膜的自由体积分数(FFV)。通过 Material Studio 软件, 构建一个由二胺和二酸组成的 5 条分子链的聚合物模型, 其中每条分子链有 20 个重复单元。在 COMPASS 力场下, 对模型进行了几何优化, 从而获得一个稳定的结构, 然后在 NVT 系综(等温-等体积热力学条件)下, 在 0.1 MPa, 体系温度由 300 K 升至 600 K 循环 100 次进行退火。退火能够消除在建模过程中产生的不合理结构, 为下一步分子动力学模拟提供合理的空间构象。接着在 NPT 系综(等压-等温热力学条件)下平衡 100 ps, 使得系统密度与实验密度值相符。最后, 再次用 NVT 系综进行平衡, 使系统能量趋于稳定, 达到平衡状态。膜的 FFV 可由式(1)计算

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} = \frac{V - 1.3V_w}{V} \quad (1)$$

式中: V —聚合物的比体积; V_0 —占有体积; V_w —范德华体积。

1.4.11 气体传输性能测试: 采用济南兰光 VAC-V1 型气体渗透仪对聚合物薄膜进行气体渗透性测试。在 4 个大气压和 35 °C, 通过恒体积-变压法分别测量纯 He, CO₂, O₂ 和 N₂(气体纯度均大于 99.99%) 的气体渗透系数(P)。 P 由下游压力与时间($dp(t)/dt$)

的斜率确定, 并在达到稳定状态时绘制, 计算公式如式(2)

$$P = \frac{V_d l}{ATP_{up} \times 0.278} \times \frac{dp}{dt} \times 10^{10} \quad (2)$$

式中: P —barrer 表示(1 barrer = 1×10^{-10} cm³(STP)·cm/(cm²·s·cmHg)); P_{up} —上游压力, cmHg; dp/dt —稳态压力的增加速率; V_d —校准过的渗透体积, cm³; l —薄膜厚度, μ m; A —薄膜的有效测试面积, m²; T —温度, K。理想选择性(α)是气体分离性能的一个重要参数, 由纯气体渗透率(P_A)与纯气体渗透率(P_B)的比值计算得到。由式(3)可知:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 单体的合成与表征

Fig.1 为二胺单体的合成路线。首先用 3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯甲醛与 4-硝基苯乙酮、乙酸铵反应合成了中间体 NFEPF, 随后中间体在 Pd/C 和水合肼作用下被还原成二胺单体 2,6-双(4-氨基苯基)-4-(3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基)吡啶(AFEPF)。采用 NMR 和 FT-IR 光谱对 AFEPF 和中间体 NFEPF 进行了结构分析。从 NFEPF 的 FT-IR 光谱中可以观察到硝基的吸收峰位于 1334 cm⁻¹ 和 1590 cm⁻¹, 而经过还原后, 硝基的特征峰消失了, 同时 N—H 基团的弯曲振动和伸缩振动峰分别出现在了 1625 cm⁻¹ 和 3300 ~ 3500 cm⁻¹, 这说明 NFEPF 完全还原为 AFEPF。除此之外, 处于 1521 cm⁻¹ 的吸收带证实了吡啶环的形成, 1120 cm⁻¹ 和 1197 cm⁻¹ 为 C—F 伸缩振动吸收峰。分析 AFEPF 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR(Fig.2)进一步确证了单体的化学结构。在 ¹H-NMR 部分, 二胺基化合物共有 9 种不同的氢质子, 其中—NH₂ 基团上的质子氢化学位移为 δ 5.44, δ 6.76 ~ 6.97 范围内的信号归属于四氟乙氧基中的质子, 芳香质子出现在 δ 6.68 ~ 8.05 范围内。在 ¹³C-NMR 谱部分, δ 157.15, 150.38, 149.19, 147.65,

141.33, 131.15, 129.44, 128.26, 126.95, 126.28, 122.23, 120.81, 114.10, 113.24, 108.37 分别对应了二胺化合物的 15 种不同的碳原子。NMR 的分析结果与 FT-IR 谱图一致, 表明实验所得产物与预期设计的结构相符。

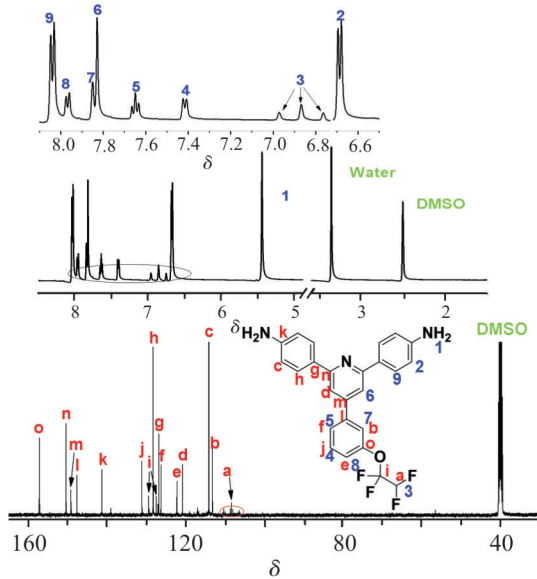


Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of AFEPF

2.2 聚酰胺的合成与表征

聚酰胺的结构和制备方案如 Fig.3 所示。以二胺 AFEPF 与 3 种商品化二酸 4,4-二羧基二苯醚、1,4-萘二甲酸、对苯二甲酸为原料, 采用“Yamazaki”磷酰法分别制备了一系列含氟含吡啶聚酰胺。使用乌氏黏度计测定聚合物的黏度 (η_{inh}), 测试结果见 Tab.2, 聚合物的黏度在 0.54 ~ 0.7 dL/g, 表明所制备的 PAs 具有较大的相对分子量。PAs 的结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 和 FT-IR 光谱证实。在 FT-IR 光谱 (Fig.4) 中, 所有 PAs 在 3303 cm^{-1} ($-\text{NH}$ 拉伸)、 1663 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 拉伸) 处均有较强的基团吸收带, 同时在 1118 cm^{-1} 处出现了 $\text{C}-\text{F}$ 的伸缩振动峰, 而 1597 cm^{-1} 和 1520 cm^{-1} 处为吡啶环的特征吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图 (Fig.5) 表明基于二酸 4,4-二羧基二苯醚的 PA-1 酰胺键上 H 质子的化学位移处于 $\delta 10.48$, 吡啶环上的质子的化学位移处于 $\delta 8.22$, 而化学位移在 $\delta 6.77 \sim 7.02$ 是四氟乙氧基上的氢峰, $7.12 \sim 8.42$ 范围内的化学位移对应于芳香苯环的质子峰。结果表明, 所制备的芳香 PAs 与分子设计相一致。

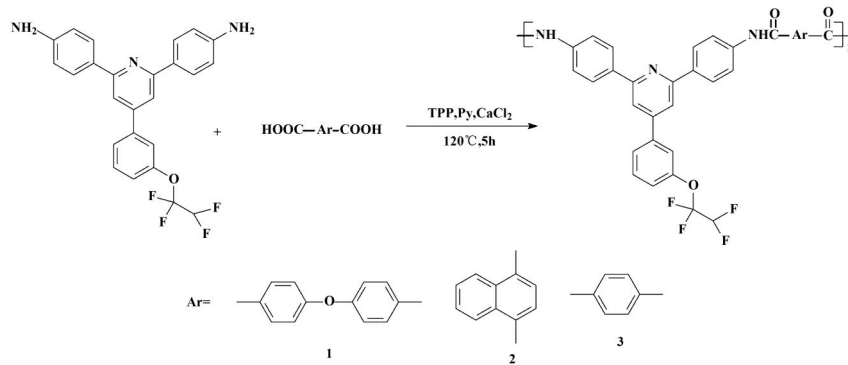


Fig.3 Synthesis route of PAs

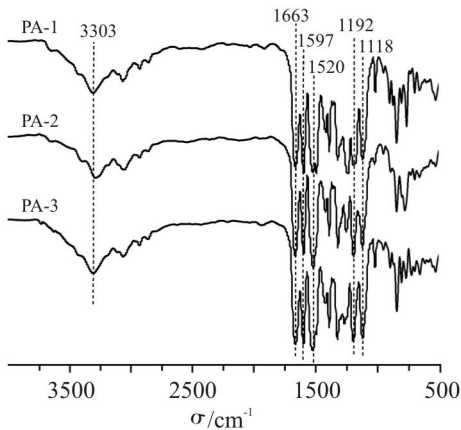


Fig.4 FT-IR spectra of PAs

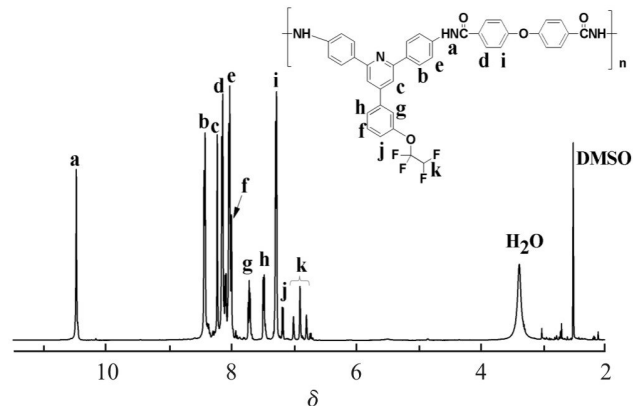


Fig.5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PA-1

Tab.1 Solubility of the PAs

Polymers	NMP	DMF	DMSO	DMAc	THF	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Acetone	EAc	CH ₃ CH ₂ OH
PA-1	++	++	++	++	+-	+-	--	--	--	--
PA-2	++	++	++	++	+-	+-	+-	--	--	--
PA-3	++	++	++	++	--	--	--	--	--	--

note: ++ stands for dissolution at room temperature; +- indicates partial dissolution under heating; -- indicates insoluble

Tab.2 Thermal properties and viscosity of PAs

Polymers	$T_g/^\circ\text{C}^a$	$T_d/^\circ\text{C}^b$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}^b$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}^b$	Char yield/% ^b	$\eta_{\text{inh}}/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$
PA-1	217	455	487	517	68	0.64
PA-2	278	454	467	512	70	0.54
PA-3	274	471	460	513	69	0.70

^a DSC measurement: at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere; ^b TGA measurements: at a heating rate of 10 °C/min, under nitrogen atmosphere; T_d : onset decomposition temperature; $T_{5\%}$ and $T_{10\%}$: temperature at 5% and 10% mass loss; char yield: when heated to 800 °C in N₂.

2.3 溶解性能

众所周知,由于芳香族PA刚性的主链和较强的链间氢键,导致了较高的内聚能密度和密集的链堆积,因此PA在有机溶剂中的溶解性较差^[9]。为了表征所制备的PAs的溶解性,将10 mg聚合物溶于1 mL有机溶剂中进行测试,Tab.1总结了测试结果。所有PAs均表现出较理想的溶解性,在室温均能完全溶解于NMP, DMF及DMSO等高沸点有机溶剂中,甚至在加热状态下部分溶于THF, CHCl₂等低沸点有机溶解中。PAs良好的溶解性主要归因于聚合物分子链引入的大侧基四氟乙氧基及非共面三苯基吡啶环,增加了聚合物分子链间距,有效降低了分子链堆砌密度和分子链相互作用力,从而促进了溶剂分子在聚合物分子链内的扩散。聚合物溶解度的提高改善了其加工性能,使得气体分离膜的制备成为可能。

2.4 热稳定性

采用DSC和TGA分析了聚合物的热性能,测试结果总结在了Tab.2中。Fig.6为DSC曲线,从图中可知聚合物的玻璃化转变温度(T_g)在217~278 °C范围内,聚合物具有较高的 T_g ,主要归因于PAs较大的刚性和大体积吡啶环的引入限制了分子链的自由旋转。聚合物的 T_g 主要与聚合物主链的刚性有关,其中PA-1的 T_g 最小,主要是由于合成该PA的二酸单体含有柔性醚键。由Fig.7和Tab.2可知,所制备的PAs具有突出的热稳定性,PAs的起始分解温

度(T_d)在454~471 °C范围内,热失重 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 的温度分别在460~487 °C和512~517 °C范围内,而800 °C时的残碳率均在68%以上。聚合物链中引入刚性三苯基吡啶单元及氟原子,保持了聚合物优异的热稳定性。

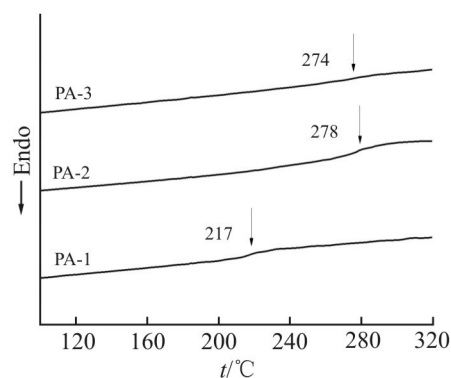


Fig.6 DSC curves of PAs

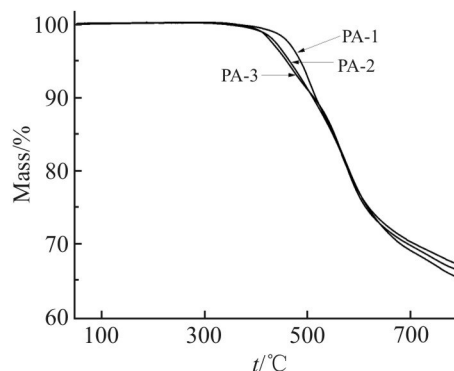


Fig.7 TGA curves of PAs

2.5 光学性能

通过UV-Vis对PA薄膜的光学透明度进行评价和分析,如Fig.8和Tab.3所示。PAs薄膜均表现出良好的光学性能,其中 $\lambda_{\text{cut-off}}$ 在376~391 nm范围内, $\lambda_{80\%}$ 在449~481 nm范围内。薄膜的光学透明性很大程度上取决于聚合物分子链的排列规整度和电荷转移复合物(CTC)的强度^[9]。聚合物良好的光学性能一方面是由于聚酰胺分子链上引入了具有不对称结构的大侧基,导致空间位阻效应破坏了分子链的规整排列,增加了分子链间距。另一方面,在二胺结构单元中引入了吸电子基团四氟乙氧基,有效地限制了分子间CTCs的形成,进一步提高了PAs薄膜的光学性能。

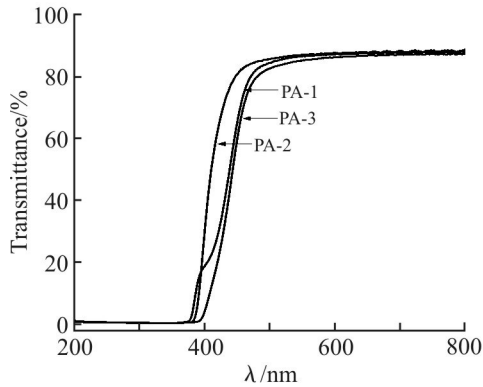


Fig.8 UV-Vis spectra of the PA membranes

2.6 WAXD 分析

通过WAXD表征了所得PA薄膜的结晶度和分子间距离(d -spacing)。Fig.9为PAs薄膜的WAXD曲线

线,所有薄膜在 $2\theta = 22^\circ$ 左右处均出现了宽的弥散峰,表明所制备的PA薄膜为无定形结构^[11],另一方面PAs良好的溶解性和高光学透明性也证实了聚合物的非晶结构。X射线衍射图中最大峰强对应的角度(θ)可用于估算分子链间距,通过Bragg's方程($n\lambda = 2d\sin\theta$)进行估算,其大小顺序为PA-1 (0.438 nm) > PA-3 (0.417 nm) > PA-2 (0.412 nm)。以上计算结果与膜体积减小所导致的密度增加(Tab.3)是一致的。3种薄膜的 d -spacing值相近,说明 d -spacing值的大小主要取决于二胺单体部分。较大的链间距表明,聚合物分子链中引入大体积基团和不对称结构能够有效地限制分子链的紧密堆积,提高聚合物的自由体积。

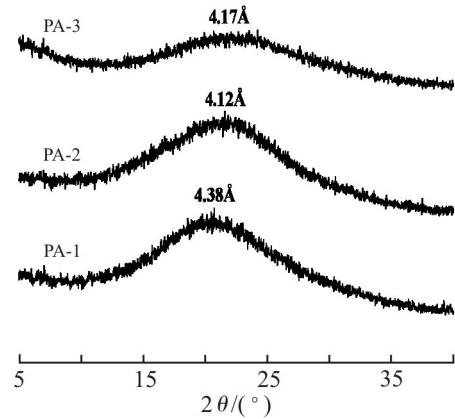


Fig.9 WAXD patterns of PAs

2.7 FFV 分析

在实验密度值下分别建立了3个包含5条重复

Tab.3 $\lambda_{\text{Cut-off}}$, $\lambda_{80\%}$, density, d -spacing and FFV of PAs

Polymers	$\lambda_{\text{Cut-off}}$ /nm	$\lambda_{80\%}$ /nm	Density /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	d -spacing /nm	FFV/%
PA-1	376	471	1.352	0.438	8.957
PA-2	382	449	1.374	0.412	8.220
PA-3	391	481	1.374	0.417	8.478

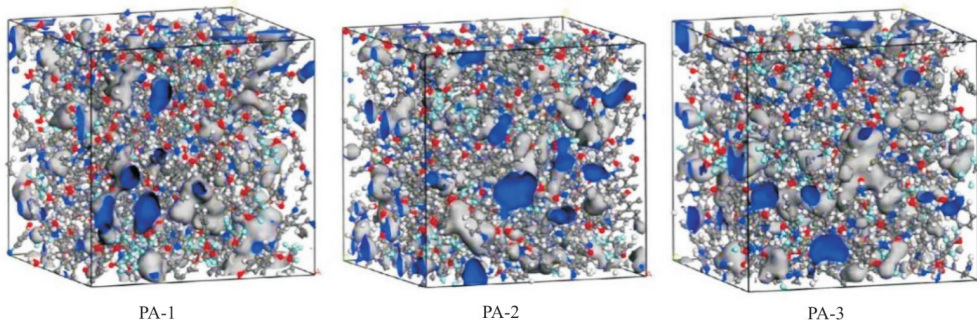


Fig.10 Molecular cell of PAs after molecular dynamics simulation

单元为20的分子链的聚合物模型,通过分子动力学和几何优化相结合的方法研究了聚合物的 FFV ,结果如Tab.3所示。其中 Connolly radius 参数设定为0.13 nm,探针分子沿着聚合物原子表面滚动,接触点构成了 Connolly 表面,而自由体积即为 Connolly 表面围成的空间^[12]。Fig.10为PAs分子动力学模拟后的分子细胞示意图,模拟细胞中蓝色区域为自由体积,灰色区域为占据体积。模拟密度与实验值的相对误差控制在 $\pm 2\%$ 以内。在优化模型结构的基础上根据比体积和占用体积计算了聚合物薄膜的 $FFVs$,其变化顺序为PA-1 (8.957%) > PA-3 (8.478%) > PA-2 (8.20%)。这与相应的密度和 d -spacing变化是一致的,自由体积的计算表明,在聚

合物骨架中引入含氟结构、大侧基和不对称结构有利于提高刚性链的分子链间距,形成低阻力的气体传输路径。

2.8 气体传输性能

在35 °C和4个大气压下,采用定容变压法测量了3种PAs薄膜的He, CO₂, O₂及N₂纯气体渗透率。Tab.4总结了薄膜对每种气体的渗透系数(P)以及对O₂/N₂, He/N₂, CO₂/N₂, He/CO₂气体对的理想选择性。其中,3种PAs薄膜的He, CO₂和N₂气体渗透系数分别在9.205 ~ 11.27 barrer, 3.317 ~ 4.448 barrer和0.3294 ~ 0.7452 barrer之间,而它们的O₂渗透系数较相近,约1 barrer。PAs薄膜的 P 的顺序为 $P_{He} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2}$,这一趋势与气体分子的动力学

Tab.4 Gas permeation and ideal selectivity of PAs

Polymers	Permeability/barrer				Ideal selectivity			
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	O ₂ /N ₂	He/N ₂	CO ₂ /N ₂	He/CO ₂
PA-1	10.09	4.288	1.036	0.7452	1.3902	13.54	5.7542	2.3531
PA-2	9.205	3.317	1.109	0.4728	2.3456	19.4691	7.0156	2.7751
PA-3	11.27	4.448	1.000	0.3294	3.0358	34.2137	13.5033	2.5337

^a 1barrer = 1×10^{-10} cm³(STP) · cm/cm² · s · cmHg; ^b testing temperature: 35 °C

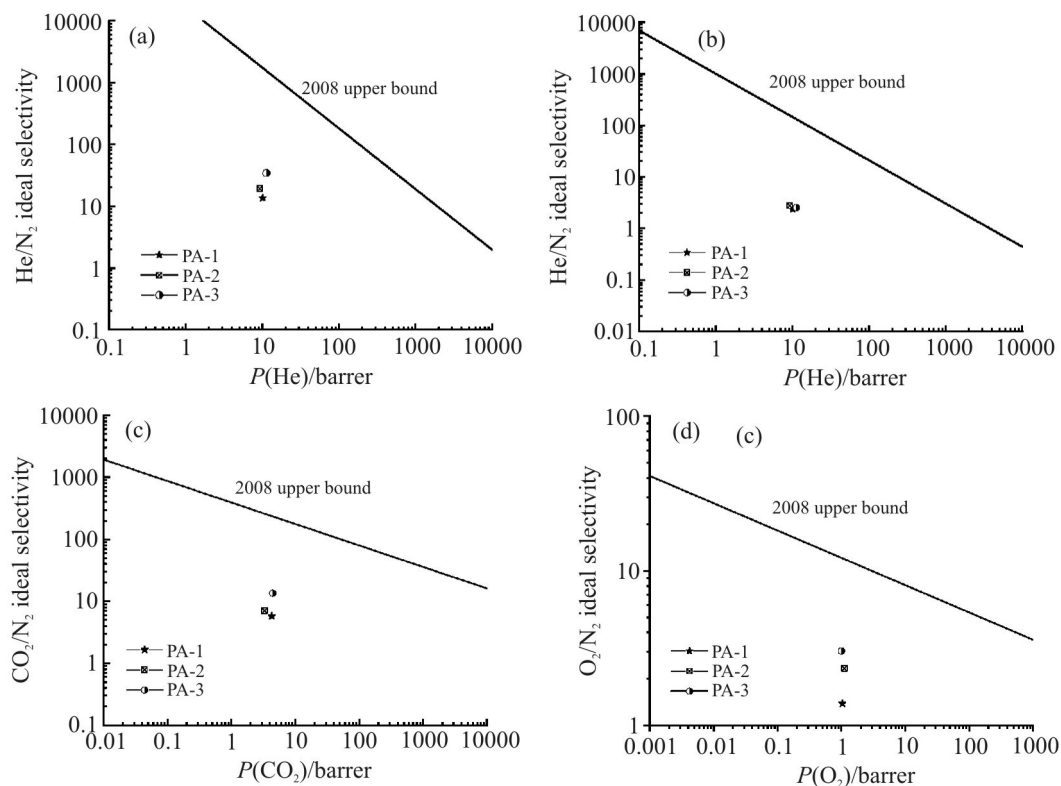


Fig.11 2008 Robson upper limits for (a)He/N₂, (b)He/CO₂, (c)CO₂/N₂ and (d)O₂/N₂

直径成反比相符: CO_2 (0.330 nm) < O_2 (0.346 nm) < N_2 (0.364 nm)。其中, PA-2 的气体渗透性低于 PA-1 和 PA-3, 这与它具有最小的链间距和自由体积相一致。PAs 薄膜的气体渗透性, 主要归因于聚合物骨架中二胺单体部分的四氟乙氧基、大侧基和不对称结构赋予的聚合物松散的链堆积, 增大了分子链间距, 形成低阻力的气体渗透路径, 从而实现气体传输。一般来说, 聚合物链的刚性和膜的气体传输特性之间有直接关系, 而聚合物的链刚性可由玻璃化转变温度(T_g)决定^[13,14]。由 Tab.2 可知聚合物的 T_g 按以下顺序降低: PA-2 (278 °C) > PA-3 (274 °C) > PA-1 (217 °C), T_g 值对 PAs 的渗透选择性值有显著的影响, T_g 值的不同导致各聚合物膜的渗透性和选择性存在一定的差异性, 具有较高 T_g 的 PA-2 相对于 PA-1 有更高的渗透选择性, 尤其是对于 He/ CO_2 气体来说选择性在 PAs 中是最高的。大多数聚合物分离膜的气体渗透性和选择性之间存在一种折衷的关系, 即气体渗透性的提高常伴随着选择性的降低, 也就是 Robson 上限理论^[15]。在所制备的 PAs 薄膜中也同样存在这一关系, 气体渗透系数相对较高的 PA-1 的气体对理想选择性系数不如渗透性较低的 PA-2。值得注意的是, 由于 PA-3 具有相对较高的 He, CO_2 和 O_2 渗透性和低的 N_2 渗透性, 因此表现出了相对较大的气体对选择性。

为了评估聚合物的气体分离性能, 将得到的数据与 2008 年 He/ N_2 , He/ CO_2 , CO_2 / N_2 及 O_2 / N_2 的 Robson 上限做了对比, 如 Fig.11 所示。与 PA-1 和 PA-2 相比, PA-3 的气体分离性能最好, 低的 N_2 气体渗透性使得 PA-3 的各个气体对的选择性提高。虽然 PAs 薄膜的气体分离性能与 2008 年 Robson 上限还相差一定的距离, 但是通过合理的结构设计制备新型的气体分离膜材料仍然具有重要意义。

3 结论

本文采用分子结构设计合成了一种新型二胺单体 2,6-双(4-氨基苯基)-4-(3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基)吡啶(AFEPP), 并通过 Yamazaki 磷酰法制备了 3 种含大侧基和不对称含氟 PAs 薄膜材料。研究表明, PAs 具有突出的热稳定性、优良的有机溶解性、良好的光学性能以及较好的气体分离性能。通过分子动力学模拟计算了 PAs 薄膜的自由体积分数, 表明了聚合物骨架中引入含氟结构、大侧基和不对称结构有利于形成气体传输路径。此类 PAs 薄膜材料有望应用于微电子、光学材料、气体分离

膜等领域。

参考文献:

- [1] Murali R S, Sankarshana T, Sridhar S. Air separation by polymer-based membrane technology[J]. *Separation & Purification Reviews*, 2013, 42: 130-186.
- [2] Sidhikku Kandath Valappil R, Ghasem N, Al-Marzouqi M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: a comprehensive review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 98: 103-129.
- [3] 杨路路, 陈培才, 黄孝华, 等. 含异丙基及三氟甲基可溶性聚酰胺的合成及性能研究[J]. *高分子学报*, 2017(6): 946-951.
Yang L L, Chen P C, Huang X H, *et al.* Synthesis and properties of soluble polyamides containing isopropyl and trifluoromethyl[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2017(6): 946-951.
- [4] Bera D, Bandyopadhyay P, Ghosh S, *et al.* Highly gas permeable aromatic polyamides containing adamantane substituted triphenylamine[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 474: 20-31.
- [5] 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.
- [6] Sulub-Sulub R, Loria-Bastarrachea M I, Vázquez-Torres H, *et al.* Highly permeable polyimide membranes with a structural pyrene containing tert-butyl groups: synthesis, characterization and gas transport [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 563: 134-141.
- [7] 覃伟康, 李华, 罗松贵, 等. 含吗啉基苯基可溶性聚酰胺的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(8): 15-19.
Qin W K, Li H, Luo S G, *et al.* Preparation and properties of soluble polyamide containing morpholine phenyl[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(8): 15-19.
- [8] Bara J E, O'Hara K E, Durbin M M, *et al.* Synthesis and characterization of ionene-polyamide materials as candidates for new gas separation membranes[J]. *MRS Advances*, 2018, 3: 3091-3102.
- [9] Hu M, Chen H, Wang M, *et al.* Novel low-dielectric constant and soluble polyimides from diamines containing fluorene and pyridine unit[J]. *Journal of Polymer Science*, 2021, 59: 329-339.
- [10] Park S H, Kim K J, So W W, *et al.* Gas separation properties of 6FDA-based polyimide membranes with a polar group[J].

- Macromolecular Research, 2003, 11: 157-162.
- [11] John G D. Structure- property relationships in amorphous polyamides[J]. Polymer, 1976, 17: 875-892.
- [12] 陈瑜. 分子模拟研究气体在含氟聚酰胺酰亚胺膜中的渗透行为[M]. 厦门: 厦门大学, 2009.
- Chen Y. The permeation behavior of gas in fluorinated polyamide- imide membrane was studied by molecular simulation[M]. Xiamen: Xiamen University, 2009.
- [13] Zhang C L. Synthesis and characterization of bis(phenyl)fluorene-based cardo polyimide membranes for H₂/CH₄ separation[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54: 10560-10569.
- [14] Bera D, Chatterjee R, Banerjee S. Aromatic polyamide nonporous membranes for gas separation application[J]. e-Polymers, 2021, 21: 108-130.
- [15] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320: 390-400.

Fluorinated Polyamide Containing Asymmetric and Bulky Structure: Preparation and Gas Separation Performance

Shiqing Lai, Weilian Wu, Songgui Luo, Yufei Shi, Chanjuan Liu, Xiaohua Huang

(Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metal & Materials, Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: Three aromatic polyamides (PA) were synthesized from 2, 6-bis (4-aminophenyl)-4-(3-(1,1,2, 2-tetrafluoroethoxy) phenyl) pyridine and commercial diacid. The chemical structures of diamine monomer and polymer were confirmed by FT-IR and NMR. The prepared PAs have good organic solubility, completely soluble in NMP, DMF, DMSO and other high boiling point organic solvents at room temperature, and partially dissolved in THF, CHCl₃ and other low boiling point organic solvents at heating state; the glass transition temperature (T_g) is higher than 217 °C, 10% mass loss temperature in N₂ is above 512 °C; the cut-off wavelength ($\lambda_{\text{cut-off}}$) and wavelength of 80% transmittance ($\lambda_{80\%}$) are in the range of 376 ~ 391 nm and 449 ~ 481 nm, respectively. The free volume fractions of PAs were calculated by molecular dynamics simulation, which clarify that the introduction of large side groups and asymmetric structure into the polymer effectively suppress the close packing of molecular chains and form the gas transport path. The PA films were measured for He, CO₂, O₂, N₂ pure gas permeability, three films show relatively similar gas permeability. Compared with PA-1 and PA-2, PA-3 has the best gas separation performance, showing relatively high $P(\text{He}) = 11.27$ barrer, low $P(\text{N}_2) = 0.3294$ barrer gas permeability, which makes the He/N₂ selectivity of PA-3 improved, i.e. $\alpha(\text{He}/\text{N}_2) = 34.21$.

Keywords: containing fluorine and pyridine aromatic polyamide; thermal stability; solubility; transparency; gas separation; molecular simulation