http://pmse.scu.edu.cn

含异构化萘环结构的热重排膜材料的制备及其气体分离性能

魏鲁鹏[1]，鲁云华[1]，姜宗岭[1]，肖国勇[1]，李 琳[2]，王同华[2]
(1.辽宁科技大学 化学工程学院，辽宁 鞍山 114051；2. 大连理工大学 化学工程学院，辽宁 大连 116024)

摘要：首先，合成了2种新型含萘环结构的异构化二胺单体1,5-双(4-氨基-5-羟基苯氧基)萘(NDBAP)和1,6-双(4-氨基-5-羟基苯氧基)萘(NDBPA)，然后分别与3种二酐单体进行溶液聚合，经热酰亚胺化及450 ℃热处理制备出6种聚酰亚胺(PI)膜和相应的热重排(TR)膜。研究表明，6种PI膜的热性能优异，玻璃化转变温度在350 ℃附近。经过热重排处理后，TR膜的气体分离性能显著提高。其中，TR(NDBAP-6FDA)对H_2，CO_2，O_2和N_2的渗透系数分别为268.4 Barrer，249.3 Barrer，56.78 Barrer和7.87 Barrer，CO_2/N_2，O_2/N_2和H_2/N_2的理想选择性分别为31.67，7.21和34.1，O_2/N_2超过2008年Robeson上限。而TR(NDBPA-6FDA)对H_2，CO_2，O_2和N_2的渗透系数分别为220.4 Barrer，210.32 Barrer，32.34 Barrer和5.62 Barrer，CO_2/N_2，O_2/N_2和H_2/N_2的选择性分别为37.42，5.75和39.22，O_2/N_2接近2008年Robeson上限。因此，1,5取代的NDBAP比1,6取代的NDBPA可以更加有效地提高TR膜的气体分离性能。

关键词：萘环；聚酰亚胺；热重排膜；气体分离；异构化
中图分类号：TQ051.8+93 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2024)07-0136-09

膜分离技术凭借操作简单、高效节能和环境友好等优势已被广泛应用于气体分离领域[1]。目前，已报道的气体分离膜材料主要有聚合物膜、无机膜和混合基质膜[2]。其中，聚合物膜的应用较为广泛，可用于CH_4的净化、CO_2的捕获和O_2及H_2的富集等[3]。然而，气体渗透性与选择性之间存在的“Trade-off”权衡关系，即高渗透性往往伴随着低选择性，极大地限制了膜材料的分离性能及效率[4]。聚酰亚胺(PI)作为一种结构设计灵活的高性能聚合物，在气体分离领域受到广泛关注[5]。然而，传统的芳香族PI薄膜在用于气体分离领域时，其气体渗透性较低，选择性较高。通过改变二胺和二酐单体的化学结构，如引入非共面结构、扭曲结构、螺环和大体积取代基等，可以有效增加分子链间的自由体积，提高膜材料的气体渗透性能。同时，刚性的骨架结构也可以使PI膜具有较高的分离选择性[6]。

近年来，含羟基PI经热重排(TR)处理得到的聚合物膜材料表现出了优异的气体渗透性和选择性[7, 8]。重排反应过程中释放出大量的小分子气体CO_2，使TR膜材料形成了丰富的微孔结构。同时，含邻羟基的酰亚胺环结构转变为刚性苯并恶唑结构[9]。这种重排后形成的独特的“沙漏”结构在增加气体渗透通量的同时，实现了选择性的提高，因此TR膜材料已成为新一代气体分离膜材料[10]。研究表明，单体的化学结构对TR膜材料的微观结构和分离性能起到非常关键的作用。例如，Bibiana Comesaña-Gándara等[11]分别以3,3’-二氨基-4,4’-二羟基联苯(mHAB)和其异构体3,3’-二羟基联苯胺(pHAB)与4,4’-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)聚合，合成了2种结构异构的含羟基聚酰亚胺mHAB-6FDA和pHAB-6FDA，然后，经热重排处理得到相应的TR膜材料。结果表明，mHAB-6FDA的热重排温

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0119
收稿日期：2023-08-14
基金项目：国家自然科学基金资助项目(22278051，21878033)；辽宁省教育厅项目(LJKMZ20220659)
通讯联系人：鲁云华，主要从事功能性聚酰亚胺基材料研究，E-mail: luyunhua@ustl.edu.cn；
肖国勇，主要从事功能性聚合物基膜材料研究，E-mail: xiaoguoyong@ustl.edu.cn

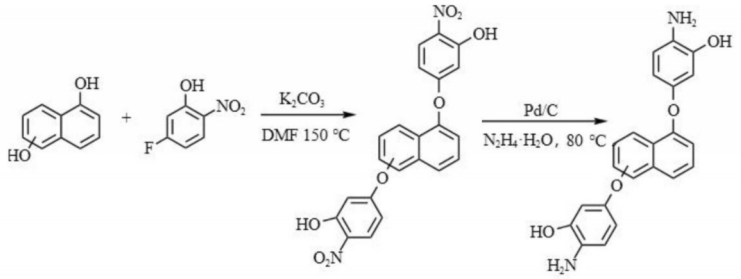


Fig. 1 Synthetic route of NDBAP and NDBPA

度比pHAB-6FDA低；而当热重排温度及时间足够高和长时，pHAB-6FDA的重排转化率较高。但是，在任何热处理温度下，mTR-PBO的自由体积分数(FFV)都较高，这也使得其气体渗透性较pHAB-6FDA要高得多。因此，通过调控取代位置可以有效提高TR膜材料的气体分离性能.

萘环作为一种刚性大体积结构，可以赋予PI优异的力学性能和热性能[12]。而且，萘环具有多种取代位置，可以调控PI分子链的空间结构，能有效阻止大分子链的紧密堆积，从而提高其溶解性[13]。因此，本文以具有不同取代位置的萘二酚为原料，合成了2种新型异构化的含萘环结构的二胺单体1,5-双(4-氨基-5-羟基苯氧基)萘(NDBAP)和1,6-双(4-氨基-5-羟基苯氧基)萘(NDBPA)，然后与3种二酐单体分别聚合，经热酰亚胺化制备了6种含羟基的PI薄膜。经进一步热重排处理后，得到相应的TR膜材料，并对其结构和性能进行了表征，研究了二酐结构和二胺取代位置对TR膜材料气体分离性能的影响。

1　实验部分

1.1　主要原料

1,5-二羟基萘 (纯度>98%)、1,6-二羟基萘 (纯度>98%)和5-氟-2-硝基苯酚 (纯度>98%)：上海毕得医药科技有限公司；无水碳酸钾(K_2CO_3，分析纯)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF，分析纯)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc，分析纯)、水合肼(80%，分析纯)和钯/碳催化剂(Pd/C，10%Pd)：国药集团化学试剂有限公司；4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA，纯度>98%)、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA，纯度>98%)和3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA，纯度>98%)：天津众泰材料科技有限公司。

1.2　二胺单体的合成

以NDBAP为例说明2种异构化二胺单体的合成，见Fig.1。首先，将8.013 g (0.05 mol)1,5-二羟基萘、15.709 g (0.10 mol)5-氟-2-硝基苯酚、150 mL DMF和13.821 g (0.10 mol)无水K_2CO_3加入三口烧瓶中，升温至150 ℃后反应24 h。反应结束冷却至室温后，将溶液倒入去离子水中静置，析出大量黄色沉淀，抽滤并多次水洗，干燥得粗产物。然后，将粗产物用乙醇提纯后得到黄色固体1,5-双(4-硝基-5-羟基苯氧基)萘 (NDBNP)，产率为58.8%，液相相对纯度98%，熔点为257 ℃(DSC)。

将4.341 g (0.01 mol) NDBNP、0.125 g Pd/C和80 mL乙醇加入到三口烧瓶中，加热至80 ℃回流后，用恒压滴液漏斗将15 mL水合肼缓慢滴入，反应24 h后，热过滤除去Pd/C。待反应液冷却后，将其缓慢倒入大量的去离子水中，静置后析出沉淀，抽滤、洗涤，并在60 ℃真空干燥24 h后，得到淡黄色固体NDBAP，产率55.6%，液相相对纯度98.5%，熔点为158 ℃(DSC)。

1,6-双(4-硝基-5-羟基苯氧基)萘 (NDBPN)和1,6-双(4-氨基-5-羟基苯氧基)萘 (NDBPA)的合成参照上述过程，产率分别为58.8%和55.6%，液相相对纯度分别为98.6%和98%，熔点分别为257 ℃和148 ℃(DSC)。

1.3　PI和TR膜的制备

PI和TR膜的制备过程见Fig.2，合成过程以NDBAP与6FDA聚合为例。在配有机械搅拌的两口圆底烧瓶中加入2.392 g (0.005 mol) NDBAP和20 mL DMAc，搅拌至NDBAP全部溶解后再加入2.221 g (0.005 mol) 6FDA，反应24 h后停止搅拌，得到固含量为15%的聚酰胺酸(PAA)溶液。玻璃板上涂覆成

膜后，在远红外干燥箱中进行梯度化升温：80 ℃-1 h，100 ℃-1 h，200 ℃-1 h和250 ℃-30 min。待其自然冷却至室温后，置于去离子水中脱膜，干燥后得到PI(NDBAP-6FDA)薄膜。然后，将该PI薄膜裁剪成4 cm×4 cm的样片，在管式炉中(氩气保护下)以5 ℃/min的升温速率加热至450 ℃，并保持1 h，得到相应的热重排膜TR(NDBAP-6FDA)。其他体系薄膜按照同样的方法制备。

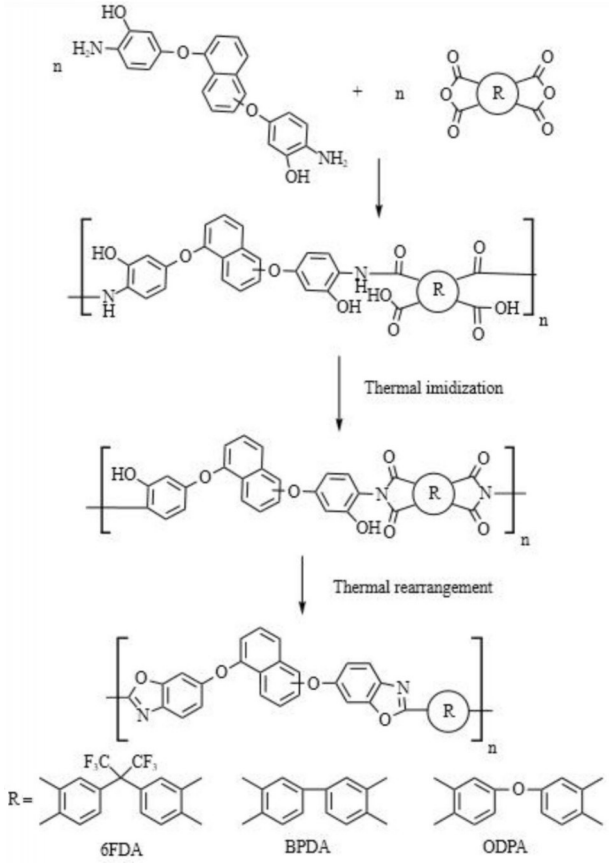


Fig. 2 Preparation of PI and TR membranes

1.4 测试与表征

1.4.1 结构表征：采用美国Nicolet Is10红外光谱仪，在4000-500 cm^{-1}范围内表征化合物和聚合物膜的化学结构。采用美国Agilent 500 M核磁共振波谱仪，以氘代DMSO为溶剂，对二硝基化合物和二胺单体进行氢谱分析。采用荷兰Panalytical公司的X射线衍射仪，对聚合物膜进行微观结构表征，扫描范围为10°~80°。层间距d值由布拉格方程$n\lambda=2d\sin\theta(n=1)$计算得到。

1.4.2 热性能分析：采用美国Perkin Elmer公司的DSC 4000差示扫描量热仪对化合物的熔点进行测试，温度范围为50~400 ℃，升温速率为20 ℃/min。采用德国耐驰公司的STA 449F3热分析仪，在N_2氛围下对PI膜进行热稳定性能分析，测试温度范围为20~800 ℃，升温速率为10 ℃/min。

1.4.3 动态力学热分析：采用美国Perkin Elmer公司的DMA 8000动态力学热分析仪（DMA）对聚合物膜的动态力学性能进行分析，并根据tan δ-T曲线确定玻璃化转变温度(T_g)，测试温度范围为50~400 ℃，升温速率为10 ℃/min。

1.4.4 渗透系数测定：采用定容变压法，在30 ℃，0.01 MPa的测试压力下，用实验室自制的气体渗透测试装置测量PI和TR膜对4种高纯度的小分子气体(CO_2，H_2，O_2和N_2)的渗透系数。对于同一膜材料，取3个以上样品进行测试，并取平均值。气体渗透率(P)和理想选择性(α)的计算公式为

$$P_i=\frac{F\times L}{\Delta P\times S} \tag{1}$$

$$\alpha_{A/B}=\frac{P_A}{P_B} \tag{2}$$

式中：P_i——i气体的渗透率（单位Barrer），1 Barrer=1×10^{-10} $cm^3(STP)\cdot cm/(cm^2\cdot s\cdot cmHg)$；$F$——气体的体积流率，$cm^3(STP)/s$；$L$——膜试样的厚度，cm；$S$——气体通过膜的有效面积，$cm^2$；$\Delta P$——待测膜试样的上下游气压差，Pa；$P_A$——气体A的渗透率；$P_B$——气体B的渗透率；$\alpha_{A/B}$——A气体相对于B气体的理想选择性。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

Fig.3为NDBNP，NDBAP，NDBPN和NDBPA的核磁共振氢谱图。NDBNP的核磁峰归属: ^{1}H-NMR (500 MHz, Chloroform-d), δ10.88 (s, 2H), 8.05~8.19 (m, 2H), 7.74 (d, J=8.3 Hz, 2H), 7.51~7.64 (m, 2H), 7.22 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 6.67 (t, J = 10.5 Hz, 2H), 6.60 (s, 1H), 6.54 (s, 1H)。NDBAP的核磁峰归属: ^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d), δ8.61 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 8.42 (d, J = 9.1, 2.4 Hz, 2H), 7.86 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.71 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.09 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 4.34 (t, J = 4.5 Hz, 2H)。NDBPN的核磁峰归属: ^{1}H-NMR (500 MHz,

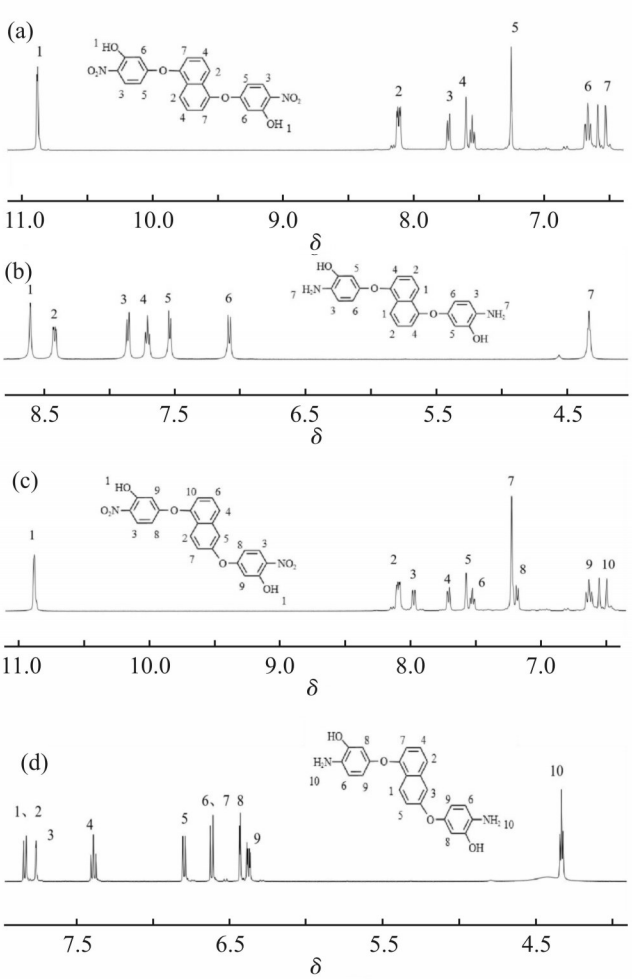


Fig. 3 ^{1}H-NMR spectra of (a) NDBNP, (b) NDBAP, (c) NDBPN and (d)NDBPA

Chloroform-d), δ10.89 (d, J = 3.4 Hz, 2H), 8.12 (dd, J = 9.4, 4.1 Hz, 1H), 8.00 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.64 (s,1H),7.54~7.57 (t, 1H), 7.27(s, 2H), 7.21~7.22 (t, 2H), 6.65~6.71 (t, 2H), 6.49 (d, 1H)。NDBPA 的核磁峰归属: ^{1}H-NMR (500 MHz, DMSO-d), δ7.85 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.79 (s, J = 8.4 Hz, 1H),7.40 (t, J = 8.1 Hz, 1H), 6.81 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.63 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.61 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.44 (d, J = 2.6 Hz, 2H), 6.38 (dd, J = 8.4, 2.7 Hz, 2H), 4.34 (t, J = 5.1 Hz, 4H)。以上解析表明已成功合成了目标产物。

合成的二硝基化合物和二胺单体的红外光谱图如Fig.4所示。二硝基化合物NDBNP和NDBPN的—NO_2不对称和对称伸缩振动峰出现在1550 cm^{-1}和1340 cm^{-1}附近。经过还原后，—NO_2的特征吸收峰消失，二胺NDBAP和NDBPA分别在3434 cm^{-1}和3319 cm^{-1}附近出现了—NH_2的伸缩振动吸收峰，这表明二硝基化合物已成功转化为二氨基化合物。

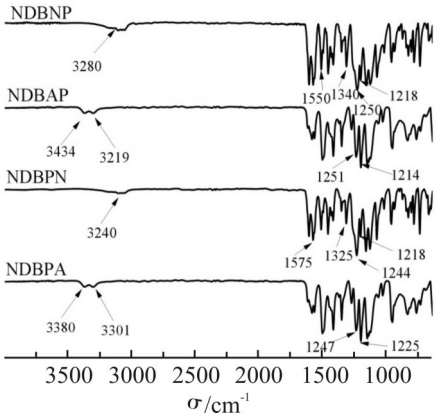


Fig. 4 FT-IR spectra of NDBNP, NDBAP, NDBPN and NDBPA

Fig.5(a)是二胺NDBAP和NDBPA分别与3种二酐单体聚合所制备的6种PI膜的红外谱图。可以看出，在1780 cm^{-1}和1715 cm^{-1}附近出现了酰亚胺环中

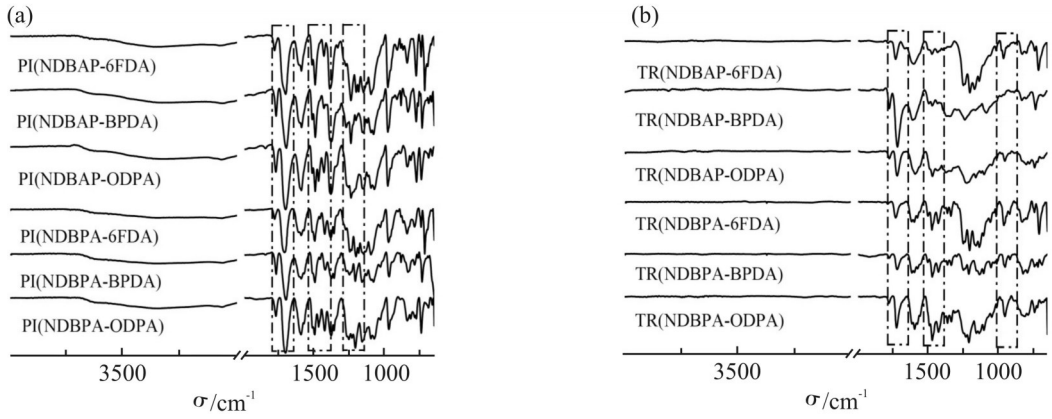


Fig. 5 FT-IR spectra of (a) PI membranes and (b) TR membranes

C—O的不对称和对称伸缩振动吸收峰，1370 cm^{-1}对应着酰亚胺环的C—N伸缩振动吸收峰，—OH的特征吸收峰出现在3280 cm^{-1}附近，这些特征峰的出现说明聚合物中形成了酰亚胺环结构。Fig.5(b)是6种PI膜经过450 ℃热处理1 h后得到的TR膜的红外光谱图。可以看出，热重排后，酰亚胺环结构的特征吸收峰明显减弱，同时在1054 cm^{-1}和1545 cm^{-1}附近出现苯并噁唑环—N—C—O的特征吸收峰，这表明酰亚胺环结构发生部分结构转变，形成了苯并噁唑结构[13, 14]。

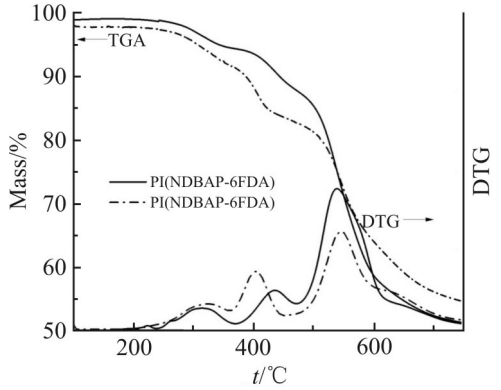


Fig. 6 TGA and DTG curves of PI(NDBAP-6FDA) and PI(NDBPA-6FDA) membranes

2.2 热性能

以PI(NDBAP-6FDA)和PI(NDBPA-6FDA)薄膜为例说明PI的热转变过程，其TGA-DTG曲线如Fig.6所示。可以看出，2种PI膜都表现出3个失重阶段：第1个失重阶段为250~350 ℃，这主要是因为酰亚胺化反应不完全，当温度超过250 ℃后，酰亚胺化反应继续进行，闭环脱水导致了此阶段的较小失重；第2个失重阶段为370~465 ℃，主要是由热重排反应释放出小分子气体CO_2引起的；第3个失重阶段大致从475 ℃开始，主要由聚酰亚胺的大分子主链发生热分解所致[15]。比较而言，两者的酰亚胺化和主链断裂进程基本一致，但1,6取代的PI(NDBPA-6FDA)膜的热重排温度更低，转化率更高。这主要是因为1,6取代位置形成的空间位阻更小，主链自由度较高所致。

通过DMA分析研究了6种PI在升温过程中的分子链段的运动情况，并确定了聚合物的玻璃化转变温度(T_g)，如Fig.7所示。可以看出，这些含萘环结构PI膜的热性能优异，T_g较高，多集中于350 ℃附近，说明刚性萘环结构的存在有利于提高PI大分子链的刚性，限制链段的自由运动[16]。此外，大量羟基的存在，增加了分子链间的相互作用，也有利于热性能的提高。对于同一二酐，1,6取代PI膜的T_g要低于1,5取代PI膜，这主要是因为1,5取代PI的空间位阻较大，链段运动受限而引起的。

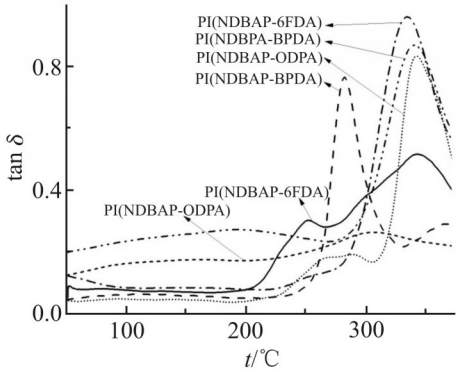


Fig. 7 tan δ-T curves of six PI membranes

2.3 结晶结构分析

Fig.8给出了6种PI膜和2种TR膜的XRD曲

线。可以看出，所有膜材料均显示出较宽的衍射峰，表明这些膜材料都是无定形结构。6种PI膜中，PI(NDBAP-6FDA)的*d*-spacing值最大，为0.55 nm，这主要是由于6FDA中含有体积较大且非共平面的六氟异丙基结构，可有效增加链间距，阻碍分子链的紧密堆积[17]。同时，1,5取代可显著改变PI分子链的对称结构，减小链间相互作用，也有利于获得高*d*-spacing。此外，经450 ℃热重排后，2个6FDA基的TR膜分别在2θ=14°和22°处出现衍射峰，使*d*-spacing进一步提高，分别达到0.60 nm和0.61 nm，说明热重排过程显著破坏了原有的规整结构，扩大了层间距，形成了新的有序排列。根据文献报道，较大的层间距可为气体分子传输提供更多的通道，使膜材料的气体渗透系数得到显著提高[18]。因此，与未重排PI膜相比，TR(NDBAP-6FDA)和TR(NDBPA-6FDA)膜具有较大的层间距，说明热重排处理可有效提高膜材料的*d*-spacing值，并预示这类TR膜材料具有优异的气体渗透性能。

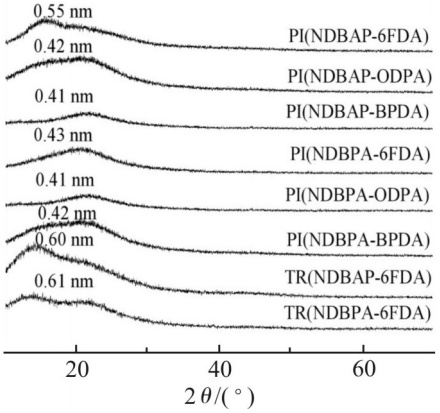


Fig. 8 XRD patterns of PI and TR membranes

2.4　气体分离性能

对6种PI膜及相应TR膜进行了4种高纯气体H_2，CO_2，O_2和N_2的渗透性测试，并计算了理想选择

Tab. 1 Gas separation performance of PI membranes

Samples	Gas permeabilities/Barrer				Ideal selectivities		
	CO_2	H_2	O_2	N_2	CO_2/N_2	O_2/N_2	H_2/N_2
PI(NDBAP-6FDA)	6.14	8.52	1.114	0.251	24.46	4.44	33.94
PI(NDBAP-BPDA)	5.59	6.79	1.167	0.248	22.54	4.71	27.37
PI(NDBAP-ODPA)	1.49	1.97	0.221	0.046	32.39	4.80	42.83
PI(NDBPA-6FDA)	5.89	7.62	1.012	0.212	27.78	4.77	35.94
PI(NDBPA-BPDA)	4.45	6.79	0.984	0.146	30.48	6.74	46.51
PI(NDBPA-ODPA)	1.26	1.98	0.246	0.066	19.09	3.73	30.00

Tab. 2 Gas separation performance of TR membranes

Samples	Gas permeabilities/Barrer				Ideal selectivities		
	CO_2	H_2	O_2	N_2	CO_2/N_2	O_2/N_2	H_2/N_2
TR(NDBAP-6FDA)	249.32	268.4	56.78	7.87	31.67	7.21	34.1
TR(NDBAP-BPDA)	120.17	128.64	37.84	7.39	16.26	5.12	17.41
TR(NDBAP-ODPA)	45.67	57.85	9.87	2.01	22.72	4.91	28.78
TR(NDBPA-6FDA)	210.3	220.4	32.34	5.62	37.42	5.75	39.22
TR(NDBPA-BPDA)	100.2	110.77	20.12	4.58	21.88	4.39	24.19
TR(NDBPA-ODPA)	31.92	32.48	7.97	1.56	20.46	5.11	20.82
mHAB-6FDA-TR450[10]	720	570	130	34	21	3.8	17
TNTDA-DAT[20]	728		159	32	23.8	4.93	
PI-3F[12]	825	723	99.8	53.8	15.4	1.9	13.4

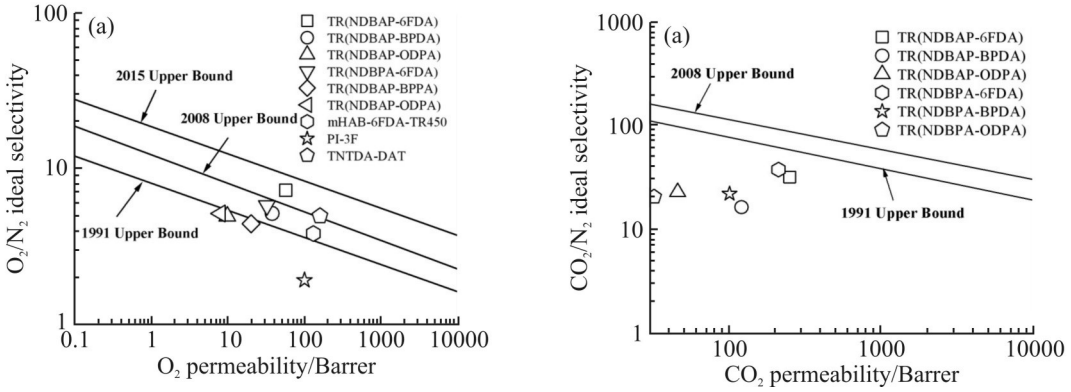


Fig. 9 Separation performance of TR membranes
(a): O_2 vs. O_2/N_2; (b): CO_2 vs. CO_2/N_2

性，数据如Tab.1和Tab.2所示。可以看出，这些膜对纯气体的渗透性顺序均为$P(H_2) > P(CO_2) > P(O_2) > P(N_2)$，与气体分子的动力学直径一致。比较而言，基于同一种二胺的PI膜，PI(NDBAP-6FDA)和PI(NDBPA-6FDA)的气体分离性能最佳，其中PI(NDBAP-6FDA)对H_2，CO_2，O_2和N_2的渗透系数分别为8.52 Barrer，6.14 Barrer，1.114 Barrer和0.251 Barrer，CO_2/N_2，O_2/N_2和H_2/N_2的理想选择性分别为24.46，33.94和4.44，明显优于其他PI膜。这主要是因为6FDA中含有大体积的六氟异丙基结构，且1,5取代增加了分子链的扭曲，增大了链间距，阻止了大分子链的规整排列，形成了更多的自由体积，从而促进了气体分子传输。从Tab.2和Fig.9可知，经过450 ℃热重排处理1 h后，6种TR膜的气体渗透性都有大幅度提高。其中，TR(NDBAP-6FDA)对H_2，CO_2，O_2和N_2的渗透系数分别为268.4 Barrer，249.3 Barrer，56.78 Barrer和7.87 Barrer，CO_2/N_2，O_2/N_2和H_2/N_2的理想选择性分别为31.67，7.21和34.1，O_2/N_2分离性能超过2008 Robeson上限，CO_2/N_2分离性能接近1991 Robeson上限。而TR(NDBPA-6FDA)对H_2，CO_2，O_2和N_2的渗透系数分别为210.32 Barrer，220.4 Barrer，32.34 Barrer和5.62 Barrer，CO_2/N_2，O_2/N_2和H_2/N_2的理想选择性分别为37.42，5.75和39.22，O_2/N_2和CO_2/N_2的分离性能分别接近2008和1991年Robeson上限。这说明热重排处理可以使膜材料的气体渗透性和选择性同时得到提高，这主要归因于重排后形成的独特“沙漏”结构[19]。此外，由于二胺单体结构异构化引起的性能差异也比较明显，1,5取代比1,6取代TR膜表现出更高的气体渗透性，但选择性有所下降，这说明扭曲结构可以提供更多的自由体积，有利于气体分子的传输。此外，与已报道的含萘环或异构化联苯结构的TR聚合物膜相比，TR(NDBAP-6FDA)和TR(NDBPA-6FDA)表现出了优异的气体分离性能，这说明此类含萘环结构的热重排膜材料有望应用于气体分离领域。

3 结论

采用亲核取代和还原反应成功合成了2种新型含萘环结构的二胺单体1,5-双(4-氨基-5-羟基苯氧基)萘(NDBAP)和1,6-双(4-氨基-5-羟基苯氧基)萘(NDBPA)，并分别与3种二酐单体聚合，经热酰亚胺化制备出6种含羟基的PI薄膜；然后，经热重排处理后得到相应的TR膜。2种体系的PI膜均表现出优异的热性能，T_g主要集中在350 ℃附近。气体渗透测试表明，TR(NDBAP-6FDA)对H_2，CO_2，O_2和N_2的渗透系数分别为268.4 Barrer，249.3 Barrer，56.78 Barrer和7.87 Barrer，CO_2/N_2，O_2/N_2和H_2/N_2的理想选择性分别为31.67，7.21和34.1，O_2/N_2分离性能超过了2008年Robeson上限。而TR(NDBPA-6FDA)对H_2，CO_2，O_2和N_2的渗透系数分别为220.4 Barrer，210.32 Barrer，32.34 Barrer和5.62 Barrer，CO_2/N_2，O_2/N_2和H_2/N_2的理想选择性分别为37.42，5.75和39.22，O_2/N_2分离性能接近2008年Robeson上限。因此，通过选择二酐单体及萘环结构上的取代位置，可以实现对TR膜材料气体分离性能的有效调控。这类含萘环结构的热重排膜有望在气体分离领域中得到实

际应用。

参考文献：

[1] 贺磊, 鲁云华, 张兼华, 等. 具有交联结构的热重排聚合物膜的制备及气体分离性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(5): 1-8.

He L, Lu Y H, Zhang J H, *et al*. Preparation and gas separation performance of thermally rearranged polymer membranes with cross- linked structure [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(5): 1- 8.

[2] Deng G X, Luo J Z, Liu S, *et al*. Molecular design and characterization of new polyimides based on binaphthyl- ether diamines for gas separation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 235: 1-8.

[3] Scholes C A, Stevens G W, Kentish S E, *et al.* Membrane gas separation applications in natural gas processing[J]. Fuel, 2012, 96: 15-28.

[4] Alaslai N, Ghanem B, Alghunaimi F, *et al.* High- performance intrinsically microporous dihydroxyl- functionalized triptycene-based polyimide for natural gas separation[J]. Polymer, 2016, 91: 128-135.

[5] Ahmad A L, Jawad Z A, Low S C, *et al*. A cellulose acetate/multi-walled carbon nanotube mixed matrix membrane for CO_2/N_2 separation[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 451: 55-66.

[6] Kazama S, Sakashita M. Gas separation properties and morphology of asymmetric hollow fiber membranes made from cardo polyamide[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243: 59-68.

[7] Park H B, Sang H H, Jung C H, *et al.* Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO_2 separation[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 359: 11-24.

[8] Alghunaimi F, Ghanem B, Wang Y, *et al.* Synthesis and gas permeation properties of a novel thermally- rearranged polybenzoxazole made from an intrinsically microporous hydroxyl-functionalized triptycene-based polyimide precursor[J]. Polymer, 2017, 121: 9-16.

[9] Guzman W, Johnson I, Wiggins J S. Thermal rearrangement conversion of cross-linked ortho-hydroxy polyimide networks[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 4: 7135-7143.

[10] Comesaña- Gandara B, Ansalonic L, Lee Y M, *et al.* Sorption, diffusion, and permeability of humid gases and aging of thermally rearranged (TR) polymer membranes from a novel ortho-hydroxypolyimide[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 542: 439-455.

[11] Comesaña- Gándara B, Calle C, Jo H G, *et al*. Thermally rearranged polybenzoxazoles membranes with biphenyl moieties: monomer isomeric effect[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 450: 369-379.

[12] Shin D W, Lee S Y, Kang N R, *et al*. Durable sulfonated poly (arylene sulfide sulfone nitrile)s containing naphthalene units for direct methanol fuel cells(DMFCs) [J]. Macromolecules, 2013, 46: 3452-3460.

[13] Li T Y, Liu J G, Zhao S S, *et al*. Microporous polyimides containing bulky tetra- o- isopropyl and naphthalene groups for gas separation membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 585: 282-288.

[14] Calle M, Lozano A E, Lee Y M. Formation of thermally rearranged (TR) polybenzoxazoles: effect of synthesis routes and polymer form[J]. European Polymer Journal, 2012, 48: 1313-1322.

[15] Aguilar- Lugo C, Álvarez C, Lee Y M, *et al.* Thermally rearranged polybenzoxazoles containing bulky adamantyl groups from ortho- substituted precursor copolyimides[J]. Macromolecules, 2018, 51: 1605-1619.

[16] Wang S L, Jin S Z, Han X C, *et al*. Insights into the relationship between structure and properties of spirobichroman- based polyimides: effects of substituents on molecular structure and gas separation[J]. Materials & Design, 2020, 9: 108933.

[17] Song G L, Wang L N, Liu D D, *et al.* Gas transport properties of polyimide membranes bearing phenyl pendant group[J]. High Performance Polymers, 2018, 30: 161-171.

[18] Shamsipur H, Dawood B A, Budd P M, *et al*. Thermally rearrangeable PIM-polyimides for gas separation membranes[J]. Macromolecules, 2014, 47: 5595-5606.

[19] Luo S, Liu J, Lin H, *et al.* Preparation and gas transport properties of triptycene- containing polybenzoxazole (PBO)-based polymers derived from thermal rearrangement (TR) and thermal cyclodehydration (TC) processes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 353: 17050-17062.

[20] Hu X F, Mu H L, Miao J, *et al.* Synthesis and gas separation performance of intrinsically microporous polyimides derived from sterically hindered binaphthalenetetracarboxylic dianhydride[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 4172-4179.

Preparation and Gas Separation Performance of Thermally Rearranged Membranes Containing Isomerized Naphthalene Ring Structures

Lupeng Wei[1], Yunhua Lu[1], Zongling Jiang[1], Guoyong Xiao[1], Lin Li[2], Tonghua Wang[2]

(*1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;*
2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

ABSTRACT: Two kinds of novel diamine monomers containing naphthalene rings, 1,5- bis(4- amino- 5- hydroxyphenoxy)naphthalene (NDBAP) and 1,6- bis(4- amino- 5- hydroxyphenoxy)naphthalene (NDBPA) were firstly synthesized. Then, six kinds of polyimide (PI) membranes and the corresponding thermally rearranged (TR) membranes were separately prepared by the solution polymerization of the two diamines and three kinds of dianhydrides, followed by thermal imidization and further thermal treatment at 450 ℃. The testing results show that the obtained six kinds of PI membranes exhibit excellent thermal properties, with higher glass transition temperatures around 350 ℃. After further thermal treatment, the gas separation performance of the TR membranes is significantly improved compared to the original PI membrane. The gas permeability coefficients of the TR (NDBAP-6FDA) for H_2, CO_2, O_2, and N_2 are 268.4 Barrer, 249.32 Barrer, 56.7 Barrer and 7.87 Barrer, respectively. The ideal selectivities of CO_2/N_2, O_2/N_2 and H_2/N_2 are 31.67, 7.21 and 34.1 respectively, beyond 2008 Robeson upper limit of O_2/N_2. However, the H_2, CO_2, O_2 and N_2 permeabilities of the TR(NDBPA-6FDA) are 220.4 Barrer, 210.32 Barrer, 32.34 Barrer and 5.62 Barrer. The selectivities of CO_2/N_2, O_2/N_2 and H_2/N_2 reach 37.42, 5.75 and 39.22 respectively, close to 2008 Robeson upper limit of O_2/N_2. Therefore, 1,5-substituted NDBAP can increase the gas permeabilities of the TR membranes more effectively than 1,6-substituted NDBPA.

Keywords: naphthalene rings; polyimide; thermal rearrangement membrane; gas separation; isomerization