芴基/含氟共聚酰亚胺的合成及气体分离性能

莫峻豪，石宇飞，单超，吴珊珊，瞿俊杰，刘婵娟，黄孝华

(桂林理工大学 广西高校天然与生命高分子材料重点实验室 材料科学与工程学院，广西 桂林 541004)

摘要：为改善聚酰亚胺气体分离膜溶解性差、气体渗透性低的问题，通过分子设计合成新型二胺单体 4-(3,4-双(二氟甲氧基)苯基)-2,6-双(4-氨基苯基)吡啶(BDPAP)，采用“一步法”将 BDPAP 与六氟二酐和 9,9-双(4-氨基苯基)芴共聚获得一系列新型聚酰亚胺。通过红外光谱和核磁共振表征聚合物的分子结构；聚酰亚胺呈现出良好的溶解性，室温下可完全溶解于大部分常见溶剂如 DMF，DMSO，THF 和 $CHCl_3$ 等；具有优异的热稳定性，玻璃化转变温度(T_g)超过 360 ℃，5%热失重温度($T_{5\%}$)高于 480 ℃；具有较高的力学性能，拉伸强度和杨氏模量分别为 84~96 MPa 和 1.43~1.80 GPa；具有较宽的分子链间距(5.85~6.01 Å)，具有松散的链堆积和较大的自由体积；具有较好的 $He/CO_2/O_2/N_2$ 气体渗透性，其中，气体渗透性最优的薄膜其 $P(CO_2)$ = 21.02 barrer，而有最佳的气体选择性的薄膜其$\alpha(CO_2/N_2)$ = 23.14。

关键词：含氟聚酰亚胺；气体分离；芴基；非共平面

膜分离技术是 21 世纪最具发展前景的技术之一，该技术广泛用于天然气的纯化，富集氧气，废气中捕获二氧化碳等领域。与传统的气体分离技术如变压吸附、低温蒸馏等方法相比，膜分离技术因其具有工艺简单、能耗低、操作便捷且环境友好等显著优势受到学术界与工业界的广泛关注[1-4]。气体分离膜主要可分为高分子膜、无机膜和混合基质膜三大类，高分子分离膜因可进行分子设计、成本低、易于成型加工等特点成为膜分离材料的首选[5-7]。迄今已有多种聚合物被应用于制备气体分离膜，如聚二甲基硅氧烷、聚碳酸酯、聚砜、醋酸纤维素、聚酰胺和聚酰亚胺等[8-10]。聚酰亚胺(PI)因具有卓越的热稳定性、优异的机械强度以及可调控的分子结构等特性被认为是最具应用前景的气体分离膜材料之一。然而传统的 PI 由于分子链刚性大、链间作用力强，普遍存在溶解性差、加工困难等问题，难以制备厚度均匀的薄膜，严重影响了薄膜的力学性能与气体分离性能；此外，分子链间的紧密堆积也阻碍了气体分子在膜内的传输，导致膜最终的气体渗透性较低[11]。为制备应用于气体分离领域的高性能薄膜，李文杰等[12]和 Lu 等[13]将芴基以共聚的方式引入到聚合物链上，一方面打破了分子链的规整性，增强了共聚物的溶解性能，另一方面芴基 Cardo 结构阻碍了链堆积，有效的提升了气体渗透性；Tong 等[14]在设计单体时将单体设计成非共平面刚性结构，从而增强了链段堆叠的松散程度，提高了气体渗透性；Wu 等[15]则借助大体积侧基与含氟基团的修饰，在维持材料热稳定性的同时，显著提升了其溶解性与气体分离性能，展现出优异的综合表现。于是，通过分子设

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0147
收稿日期：2025-10-13
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(2021GXNSFAA075016, 2020GXNSFAA159009)；广西高校天然与生物医用高分子材料重点实验室自主研究项目(24POLY-AA-02)
通讯联系人：黄孝华，主要从事聚合物基复合材料的研究，E-mail: huangxiaohua@glut.edu.cn

计在 PI 的分子链中引入含氟、芴基 Cardo 结构、大侧基及非共平面结构将能有效改善聚合物的溶解性与气体分离性能。

本文合成了一种新型二胺单体 4-(3,4-双(二氟甲氧基)苯基)-2,6-双(4-氨基苯基)吡啶(BDPAP)，将其与六氟二酐(6FDA)和 9,9-双(4-氨基苯基)芴(BAFL)通过“一步法”共聚制备了一系列 PI 薄膜。模拟计算了薄膜的自由体积，研究了聚合物的热性能、溶解性能、力学性能和气体分离性能，探讨了含氟结构和芴基对气体分离性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

3,4-双(二氟甲氧基)苯甲醛(98%)、4-硝基苯乙酮(97%)、六氟二酐(6FDA，98%)、9,9-双(4-氨基苯基)芴(BAFL，98%)购自上海阿达玛斯试剂有限公司；异喹啉(97%)、乙酸铵(98%)购自西陇科学股份有限公司；水合肼(85% in water)购自国药化学试剂公司；Pd/C(10%)购自东京化成工业株式会社；测试气体(He、CO_2、O_2 和 N_2，99.99%)购自柳州华奥气体有限公司，未作说明的其他试剂和原料则直接使用。

1.2 单体的合成

1.2.1 4-(3,4-双(二氟甲氧基)苯基)-2,6-双(4-硝基苯基)吡啶(BDPNP)的制备：将 3,4-双(二氟甲氧基)苯甲醛(10.0 g, 42.71 mmol)、4-硝基苯乙酮(14.11 g, 85.42 mmol)、乙酸铵(39.50 g, 0.51 mol)和乙酸(130 mL)依次加入 250 mL 三颈烧瓶中，在 N_2 氛围下升温至 120 ℃，恒温反应 8 h。反应结束后冷却至室温，抽滤收集粗产物，置于 120 ℃真空烘箱内干燥。采用 DMF/EtOH 混合溶剂(体积比 1:2)进行重结晶，于 150 ℃真空干燥 12 h，得到纯化硝基化合物 BDPNP，产率约为 63%。

1.2.2 4-(3,4-双(二氟甲氧基)苯基)-2,6-双(4-氨基苯基)吡啶(BDPAP)的制备：将 BDPNP (8.0 g, 15.11 mmol)，Pd/C (3.20 g)和无水乙醇(155 mL)依次加入 250 mL 三颈烧瓶中搅拌均匀，N_2 保护下升温至 80 ℃，温度恒定后缓慢滴加水合肼(37 mL)，于 1 h 左右将水合肼滴加完毕。继续反应 8 h。待反应完全后，加入过量 THF(160 mL)并继续加热 30 min，使用砂芯漏斗趁热过滤，将收集的滤液旋干得到粗产物，置于 100 ℃真空烘箱中干燥。采用无水乙醇进行重结晶，于 100 ℃真空干燥得到聚合级新型二胺单体 BDPAP，产率约为 71%。

1.3 聚酰亚胺的合成

三种不同比例的共聚酰亚胺 6FDA-BDPAP:BAFL (n(BDPAP):n(BAFL) = 1:3，1:1，3:1，分别命名为 PI-1，PI-2，PI-3)通过“一步法”高温缩聚制备。具体过程以 PI-1 的制备为例：将 BDPAP (0.66 g, 1.4 mmol)，BAFL (1.47 g, 4.2 mmol)和 6FDA (2.50 g, 5.63 mmol)依次加入到 100 mL 三颈烧瓶中，通过机械搅拌将原料完全溶于 20 mL 间甲酚中。待原料完全溶解后加入少量异喹啉(0.15 mL)，并在 N_2 保护至下将混合溶液进行阶段升温：80 ℃/3 h、120 ℃/3 h、180 ℃/3 h、200 ℃/12 h。反应结束后冷却至室温，随后将聚合物溶液倒入 500 mL 无水乙醇中进行沉淀，过滤收集丝状产物，置于 150 ℃真空条件下干充分燥后用适量 DMF 重新溶解、沉淀、真空干燥得到丝状聚合物 PI-1。

1.4 薄膜制备

采用溶液浇铸法制备 PI 薄膜，所有聚合物在浇铸之前进行充分干燥。首先将 0.25 g PI 溶解在 5 mL DMF 中，然后将溶液滴加在 80 ℃预热的玻璃板上，在烘箱中恒温干燥 12 h。待烘箱内冷却至室温后将玻璃板浸泡在去离子水中使薄膜从玻璃板上剥离，最后将薄膜在 150 ℃下真空退火处理 24 h，以消除内应力并去除残留溶剂，得到的薄膜厚度范围约为 45 μm。另通过同样方法制备固含量约为 1.5 wt%的聚合物溶液，可获得厚度约为 10 μm 的薄膜，用于 FT-IR 测试。

1.5 测试与表征

1.5.1 傅里叶变换红外光谱分析：采用美国尼高力公司的 Nicolette 6700-NXR 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析材料化学结构，扫描范围为 4000-400 cm^{-1}。

1.5.2 核磁共振波谱分析：采用德国布鲁克公司的 400 MHz Bruker 核磁共振仪(NMR)，以 DMSO-d_6 为溶剂，测定材料的 ^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图。

1.5.3 广角 X 射线衍射分析：通过荷兰 PANalytical 公司的 X`Pert PRO X 射线衍射仪(WAXD)来测定材料的晶型结构(Cu/K-α，λ = 0.154 nm)，扫描范围为 5-40°，样品的分子连间距通过公式(1)计算，θ 取谱图中宽峰的最大强度：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

1.5.4 溶解性分析：取 1 mL 有机溶剂溶解 10 mg PI 样品，观察样品在室温条件下的溶解状况。

1.5.5 热重分析：以德国耐驰公司的 STA 449C 型综合热分析仪(TGA)测试薄膜的热稳定性。在 N_2 氛围下测试，升温速率为 10 ℃/min，测试范围在 50-800 ℃，数据采用消除热历史后的二次升温曲线。

1.5.6 差示扫描量热分析：使用德国耐驰公司的 DSC 214 型差示扫描量热仪(DSC)测试薄膜的玻璃化转变温度，在 N_2 氛围下以 10 ℃/min 的速率升温，测试范围在 30-400 ℃，数据采用消除热历史后的二次升温曲线。

1.5.7 特性黏度系数测试：将 PI 溶于 NMP 中配置 0.5 g/L 的溶液，并在 35 ℃下使用乌氏黏度计测试。

1.5.8 力学性能测试：通过美国美特斯公司的 CMT2103 型万能试验机来表征薄膜的力学性能。薄膜样品尺寸为 50 mm × 10 mm，拉伸速率为 2 mm/min，标距为 20 mm。

1.5.9 自由体积模拟：自由体积模拟：采用 Materials Studio 软件构建聚合物膜模型，模拟聚酰亚胺膜的自由体积分数(FFV)，模拟过程中采用 COMPASS II力场。首先，使用聚合物生成器模块构建 1 条聚合度为 20 的聚合物链，采用智能最小化方法(共轭梯度法)将能量最小化。在非晶态晶胞模块中，构建立方模拟晶胞将 3 条聚合物链随机置于晶胞中并进行结构优化。然后，在正则系综(NVT)下经历 20 个退火动态循环，退火温度设置为 300-800 K (升温速率 50 K/ps，降温速率 50 K/ps)，消除系统中的不稳定结构，使其更接近实际的非晶态结构。将退火后的结构文件在恒温恒压系综(NPT) 300 K 下进行 500 ps 平衡，该过程中体系密度趋于稳定并与实验值相匹配，最后再使用 100 ps NVT 进行二次平衡。使用原子体积和表面工具确定康诺利表面，聚合物的占据体积 V_0 采用原子范德华体积法确定，聚合物膜的 FFV 可通过公式(1)计算，并取探针分子半径为 1.3 Å时的 FFV 作为材料的特征自由体积分数。为进一步表征自由体积的孔径分布，采用探针扫描法，0.1–2.5 Å (步长 0.1 Å)和 2.5–4.0 Å (步长 0.5 Å)的探针半径范围扫描不同半径 r 对应的 FFV(r)，得到 FFV-r 关系曲线。对该曲线求导

并取负值，得到孔径分布曲线。

$$FFV=\frac{V-V_0}{V} \qquad (2)$$

式中，V——聚合物的比体积；V_0——聚合物的占据体积。

1.5.10 气体渗透性能测试：采用济南兰光 VAC-V1 压差法气体渗透仪，在 35 ℃和 0.4 MPa 压力下，通过恒体积变压法测定 He、CO_2、O_2 和 N_2 的气体渗透性能。气体在压力梯度和浓度梯度作用下从高压侧通过膜渗透向低压侧，通过系统绘制低压侧压力与时间变化函数关系图可计算出气体渗透系数 P，如公式（3），

$$P=\frac{273.15\times10^{10}}{760}\frac{Vl}{ATP_0}\frac{dp}{dt} \qquad (3)$$

式中，P——渗透系数(barrer，1 barrer = 7.50×10^{-18} $m^2/(s\cdot Pa)$)；V——渗透体积(cm^3)；l——样品膜的厚度(cm)；A——样品膜的有效测试面积(cm^2)；T——测试温度(K)；P_0——上腔压力(Pa)；dp/dt——稳态压力的增长速率。

气体对的理想选择性($\alpha_{A/B}$)由纯气体 A 和纯气体 B 的渗透系数(P_A 和 P_B)的比率得出的，其计算公式为

$$\alpha_{A/B}=\frac{P_A}{P_B} \qquad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 单体表征

单体的合成步骤和 FT-IR 谱图见 Fig.1 和 Fig.2。谱图显示 3300-3500 cm^{-1} 处出现了—NH_2 的伸缩振动吸收峰，处于 1350 cm^{-1} 处—NO_2 的伸缩振动峰消失，证明硝基被成功还原成氨基；吡啶环(1520 cm^{-1})，C-O-C(1270 cm^{-1})，以及 C-F 键(1130 cm^{-1})的吸收峰仍然存在，证实了 BDPNP 成功还原成 BDPAP。

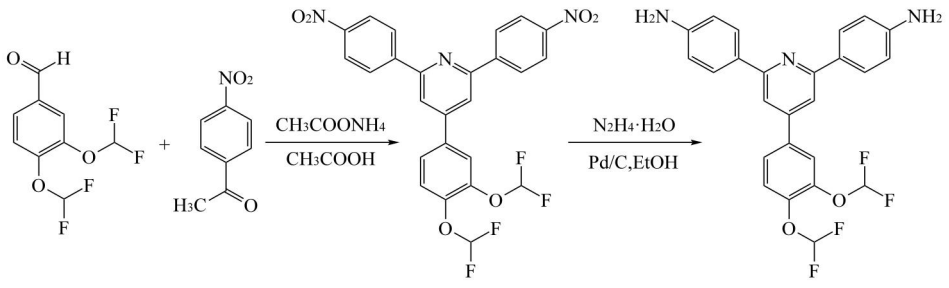


Fig. 1 Synthesis route of the diamine monomer BDPAP

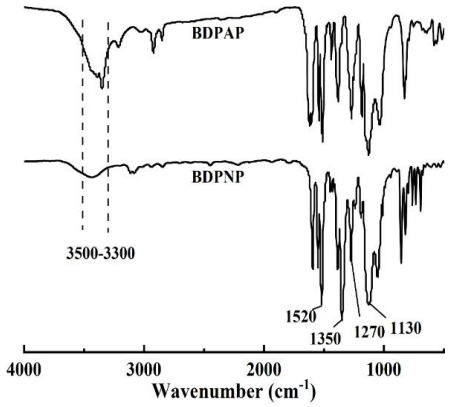


Fig. 2　FT-IR spectra of BDPNP and BDPAP

BDPAP 的 ^{1}H-NMR (Fig.3)显示化学位移δ 5.46 ppm 归属于—NH_2 的质子峰，δ 7.30-7.45 ppm 为—$OCHF_2$ 的质子峰，其余δ 6.65-8.10 ppm 为芳香环的质子峰；^{13}C-NMR 显示 BDPAP 有 15 个 C 原子化学位移峰，分别为δ 156.74, 150.03, 146.67, 142.26, 142.16, 136.93, 127.85, 126.33, 125.14, 121.22, 119.59, 118.86, 118.53, 116.80, 116.46, 114.74, 114.40, 113.62, 112.62 ppm，表明成功合成新型二胺单体 BDPAP。

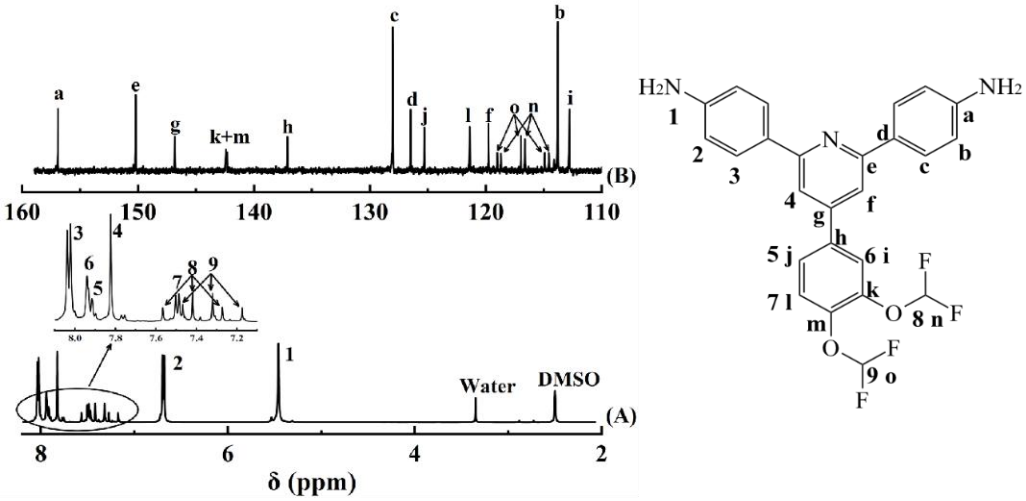


Fig. 3　(A) ^{1}H-NMR and (B) ^{13}C-NMR spectra of BDPAP in DMSO-d_6

2.2　PIs 的合成与表征

聚酰亚胺的合成路线如 Fig.4 所示，通过 FT-IR (Fig.5)对所制备的 PIs 化学结构进行表征。结果显示在 1784 cm^{-1} 和 1723 cm^{-1} 处均表现出了归属于酰亚胺环上 C=O 键的对称振动和不对称伸缩振动吸收峰，在 1375 cm^{-1} 和 722 cm^{-1} 处分别观察到 C-N 键的不对称伸缩振动吸收峰以及酰亚胺环振动吸收峰，以上均是酰亚胺环骨架结构的典型特征峰；此外，在 1510 cm^{-1}处出现的吸收峰对应于吡啶环的伸缩振动，1256 cm^{-1}处的吸收峰可归因于醚键(C–O–C)的对称伸缩振动，而 1140 cm^{-1}处的强吸收峰则源自 C–F 键的伸缩振动。另外，谱图中未出现—NH_2 和—COOH 的特征吸收峰，说明聚酰亚胺的成功合成。

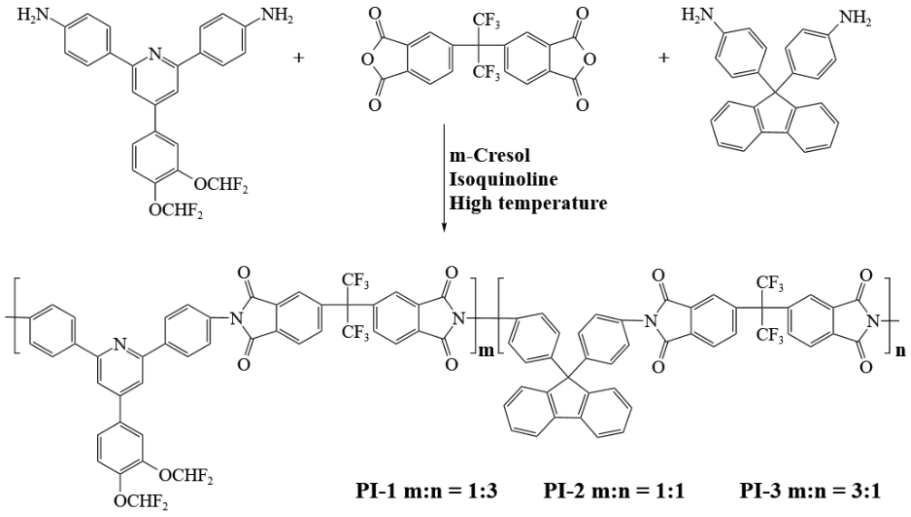


Fig. 4　Synthesis route of Pis

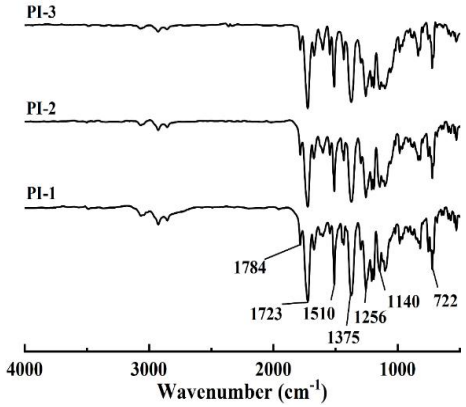


Fig. 5　FT-IR spectra of PIs

Fig.6 展示的是三种聚酰亚胺的 ^{1}H-NMR 谱图，图中聚合物结构中所有的质子都能与预期结构中的质子位置逐一对应，此外，化学位移δ 5.46 ppm 归属于—NH_2 的质子峰消失，进一步证明聚酰亚胺的成功制备。PI-1：^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm) δ 8.63-8.30 (m, 6H), 8.27-7.88 (m, 24H), 7.83-7.52 (m, 20H), 7.48-7.18 (m, 37H)；PI-2：^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm) δ 8.75-8.29 (m, 6H), 8.28-7.87 (m, 12H), 7.84-7.50 (m, 12H), 7.38 (m, 13H)；PI-3：^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d_6, δ, ppm) δ 8.67-8.29 (m, 18H), 8.28-7.88 (m, 24H), 7.84-7.50 (m, 28H), 7.49-7.17 (m, 15H)。

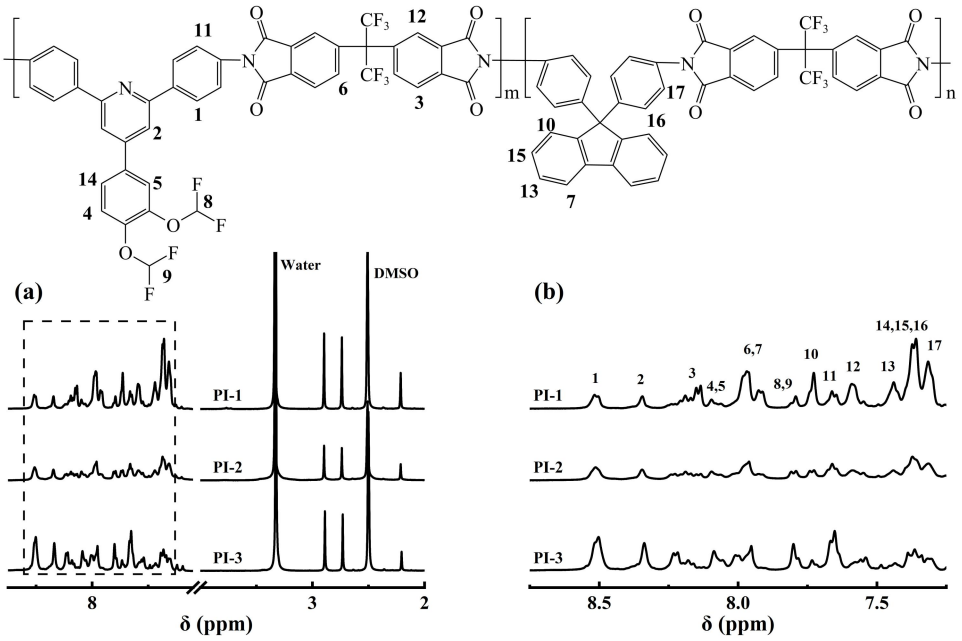


Fig. 6 (a) ^{1}H-NMR spectra of PIs in DMSO-d_6; (b) partial enlargement of Fig.6(a)

2.3 溶解性能

聚合物的溶解性能如 Tab.1 所示。PIs 在 DMF，DMAc 以及 NMP 等高沸点溶剂中能够完全溶解，同时在低沸点溶剂如 $CHCl_3$、CH_2Cl_2 和 THF 中也具有良好的溶解性。这归因于共聚制备的 PI 呈无定形结构，破坏了分子链的紧密排列；另外庞大的芴基 Cardo 结构以及柔性含氟单元增大了分子链间距和自由体积，溶剂更容易在分子链间扩散，使其溶解度得到提升[9,12]。

Tab. 1 Solubilities of PIs in common organic solvents

Polymer	DMF	NMP	DMAc	DMSO	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	THF	Acetone	Toluene	Ethanol
PI-3	++	++	++	++	++	++	++	+-	--	--
PI-2	++	++	++	++	++	++	++	+-	--	--
PI-1	++	++	++	++	++	++	++	+-	--	--

++: soluble at room temperature; +-: partially soluble; --: insoluble

2.4 热性能

聚酰亚胺的热性能如 Fig.7，具体数据见 Tab.2。Fig.7(a)为聚合物的 TGA 曲线，显示 PIs 具有突出的热稳定性，在 N_2 气氛下，热失重 5% ($T_{5\%}$)和热失重 10% ($T_{10\%}$)的温度分别介于 480–535 ℃和 505–564 ℃之间，800 ℃下的炭化率为 55–62%。Fig.7(b)为聚合物的 DTG 曲线，可以看到在 150-400 ℃范围内出现较小失重峰，主要可以归因为溶剂的少量挥发或是小分子、低聚物的分解。而在 450-750 ℃出现聚合物的主要失重峰，三种 PI 的失重峰峰型与出峰位置基本一致，仅有微小区别，且最大分解温度呈 PI-1 (583.4 ℃) > PI-2 (581.28 ℃) > PI-3 (577.9 ℃)的规律。PIs 优异的热性能主要归功于主链中大量的苯环和酰亚胺环，同时引入非共面的芴基 Cardo 结构和耐高温的吡啶环也起到

关键作用[16]。另外由于二胺单体 BDPAP 中柔性侧基的存在，使得 PI 的热稳定性随着 BDPAP 单元的含量的增加而略微下降。

Tab. 2　Thermal properties, *d*-spacing, density, FFV and viscosity of PIs

Polymers	T_g (℃)[a]	$T_{5\%}$ (℃)[b]	$T_{10\%}$ (℃)[b]	Char yield (%)	d-spacing (Å)[c]	Density (g/cm^3)[d]	FFV (%)[e]	T_s (MPa)[f]	E_b (%)[g]	T_M (GPa)[h]	η_{inh} (dL/g)[i]
PI-3	360	480	505	55	5.85	1.380	17.0	96	9.2	1.72	0.700
PI-2	367	493	525	59	5.92	1.364	17.6	87	9.0	1.43	0.650
PI-1	369	535	564	62	6.01	1.325	18.7	84	10.4	1.80	0.559

[a] glass transition temperature; [b] 5% and 10% mass loss temperatures measured by TGA; [c] interchain distance, 1 Å = 0.1 nm; [d] mass density measured by; [e] fractional free volume; [f] tensile strength; [g] elongation at break; [h] tensile modulus; [I] intrinsic viscosity

Fig.7(c)为聚合物的 DSC 曲线，显示聚合物的玻璃化转变温度(T_g)在 360–369 ℃之间，表明 PIs 具有较高的 T_g。将含有非共面芴基 Cardo 结构的二胺单体 BAFL 单元引入聚合物主链中，在一定程度上提高了聚合物的 T_g，这归因于芴基的引入提高了整个聚合物链的刚性；同时芴环作为大侧基能够限制分子链段的运动，使得含芴基团较高的 PI-1 表现出最高的 T_g 值。

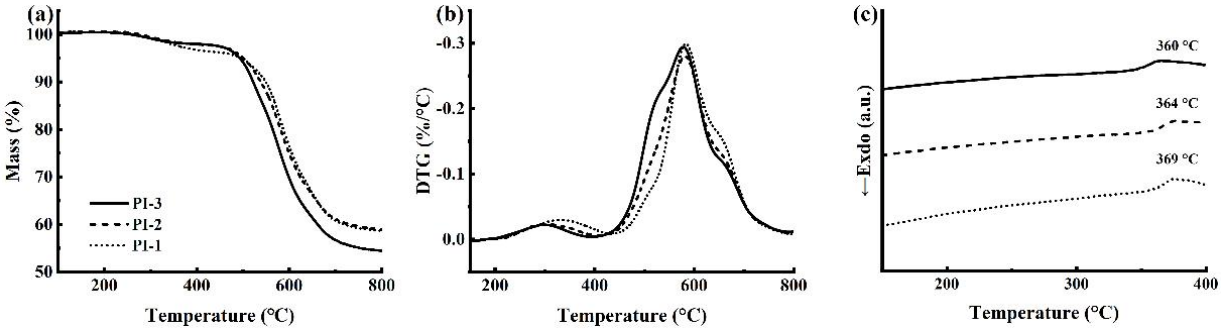


Fig. 7　(a) TGA, (b) DTG and (c) DSC curves of PIs

2.5　力学性能

薄膜的力学性能如 Fig.8 和 Tab.2，结果显示 PIs 膜的拉伸强度(T_s)为 84–96 MPa，断裂伸长率(E_b)为 9.2%–10.4%，拉伸模量(T_M)为 1.72–1.80 GPa。聚合物具有良好的强度和柔韧性，这是因为 PIs 呈无定形结构，同时主链结构上含有大量的刚性苯环结构，使得其获得较高的力学强度。此外，拉伸强度随着 BAFL 比率的减少而增加，这是由于体积较大的芴基 Cardo 结构阻碍了分子链的密集排列，使分子链趋向无序排列，从而降低了聚合物膜的机械稳定性。

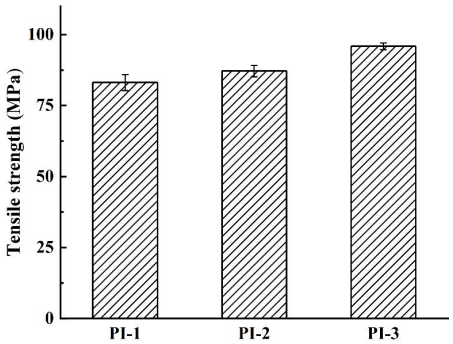


Fig. 8　Tensile strength of PIs

2.6　WAXD 分析与自由体积

Fig.9(a)为共聚物薄膜的 WAXD 曲线，聚合物在 10–20°呈现出宽弥散峰，表明聚酰亚胺分子链主要是无定形结构。此外，在 20–30°观察到酰亚胺环和苯环的π-π堆叠轻微衍射峰。根据布拉格方程估算共聚物的 *d*-spacing，相应数值见 Tab.2，显示 PIs 的 *d*-spacing 数值范围在 5.85–6.01 Å之间。聚合物呈现出较大的分子链间距，表明引入庞大的刚性侧基使得分子链堆积变得更加松散，有利于提升气体渗透性[13,14]。

为进一步表征自由体积的孔径分布，采用探针扫描法计算了不同探针半径 *r* 下的 FFV，并通过对 FFV-*r* 曲线求导得到孔径分布曲线，如 Fig.9(b)所示。其中，PI-1 在孔径大于 3.0 Å时贡献相对较高，表明其具有更多大孔；而 PI-3 在孔径小于 2.5 Å时贡献略高，且曲线下降更快，说明其内部小孔更集中；PI-2 则介于两者之间。取探针为 1.3 Å时的 FFV 作为聚合物的特征自由体积分数，结果见 Tab.2。Fig.10 是模拟后 PIs 内自由体积示意图，蓝色和灰色区域分别表示 PIs 致密膜中的自由体积和占用体积。其数值范围在 17.0–18.7%之间。与 WAXD 解析结果一致，聚合物链拥有体积庞大且扭曲的二胺单元和刚性扭曲的二酐结构导致链填充减少，分子链 *d*-spacing 增大，导致聚合物膜自由体积增加[15]。

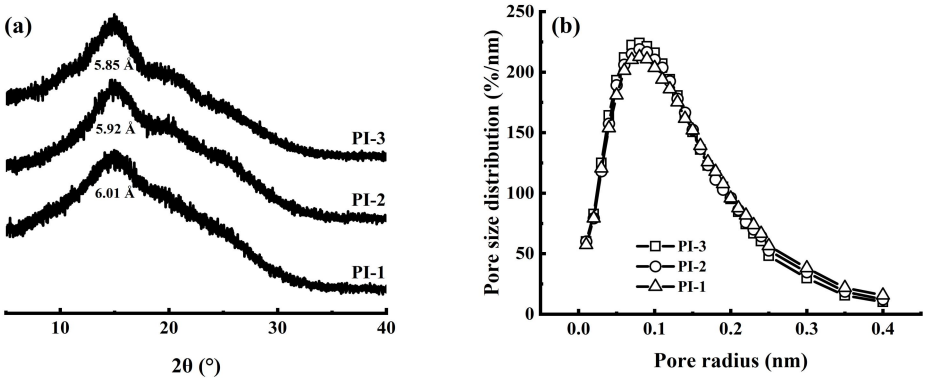
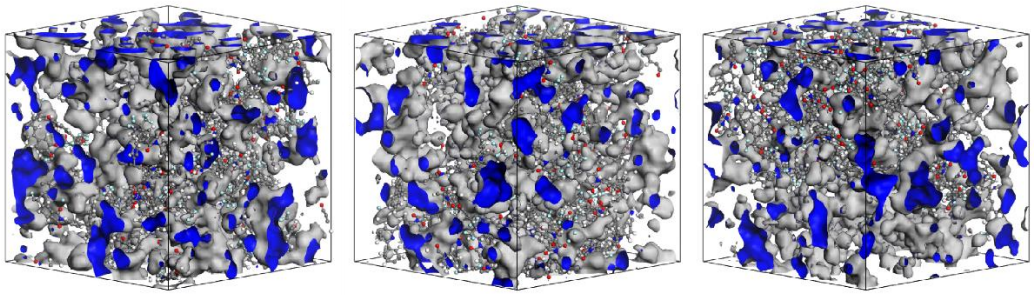


Fig. 9　(a) WAXD patterns and (b) PSD curves of PIs



PI-1　　PI-2　　PI-3

Fig. 10　Schematic of the free volume within co-polyimide membranes

2.7 气体分离性能

使用恒体积-变压法，表征聚酰亚胺薄膜 CO_2、O_2、N_2 和 He 的纯气体渗透系数，结果见 Tab.3 和 Fig.11。结果表明聚合物气体渗透系数的顺序是 $P(He) > P(CO_2) > P(O_2) > P(N_2)$，这与动力学直径成反比(He, 2.60 Å；$CO_2$, 3.30 Å；$O_2$, 3.46 Å；$N_2$, 3.64 Å)，表明气体在膜内的扩散遵循分子筛效应[17]。

Tab. 3　Gas permeability coefficient and ideal selectivity of co-polyimide membranes

Membranes	Permeability (barrer[a])				Ideal selectivity α[b]			
	CO_2	O_2	He	N_2	CO_2/N_2	O_2/N_2	He/N_2	He/CO_2
PI-3	16.43	3.05	28.82	0.71	23.14	4.30	40.59	2.01
PI-2	19.53	4.21	36.23	0.90	21.70	4.68	40.26	1.86
PI-1	21.02	4.65	42.21	1.10	19.11	4.23	38.37	1.75
Matrimid[18]	7.29	1.46	-	0.22	33.1	6.6	-	-
6FDA-1,4-trip_CF_3[19]	19.70	5.75	-	0.99	19.90	5.81	-	-

[a] permeability measured at 35 ℃ and 0.4 MPa feed pressure, 1 barrer = 7.50×10^{-18} $m^2/(s\cdot Pa)$; [b] ideal selectivity $\alpha = P_A/P_B$

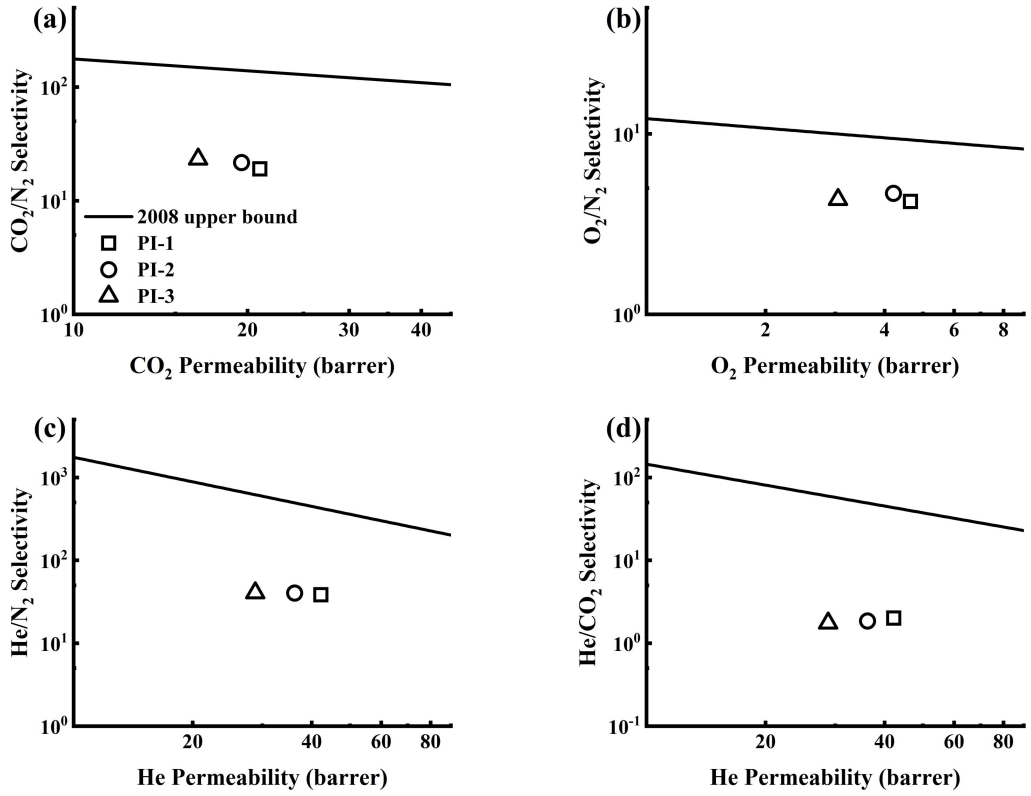


Fig. 11 (a) CO_2/N_2 and (b) O_2/N_2 and (c) He/N_2 and (d) He/CO_2 gas separation performance of PIs

如 Tab.3 所示，聚酰亚胺 FFV 值与分子链间距和气体传输特性变化趋势相吻合。PI-1 由于较大的 FFV 值而展现最佳的气体渗透率，而 PI-3 因其较低的 FFV 值降低了所有气体的渗透性，但分子动力学直径更大的气体受到更多的影响，从而提升了选择性[13,14,17]。聚合物膜的 CO_2、O_2、He 和 N_2 渗透系数分别为 16.43–21.02、3.05–4.65、28.82–42.21 和 0.71–1.10 barrer。对应 CO_2/N_2、O_2/N_2、He/N_2、He/CO_2 的选择性分别为 19.11–23.14、4.23–4.68、38.37-40.59、1.75-2.01。聚合物膜的综合性能优于商业化聚酰亚胺膜 Matrimid 和 Kapton[18,19]，表明所制备的 PIs 具有良好的气体分离性能，这归因于含氟基团构和庞大的芴基的引入，增加了自由体积和气体渗透性[13-15]。

然而，聚合物膜在气体渗透性和选择性之间存在权衡，随着 BAFL 比例的提高，气体渗透性逐渐增大，选择性逐渐减小。为了评估薄膜的气体传输性能，将气体渗透性和选择性之间的关系与 2008 年的 Robeson 上限图进行比较。从 Fig.11 中可以看出，虽然制备的 PIs 数据均低于 Robeson 上限，但引入大侧基芴基 Cardo 结构和氟化基团对改善气体传输性能是有效的。

3 结论

以新型含氟二胺 4-(3,4-双(二氟甲氧基)苯基)-2,6-双(4-氨基苯基)吡啶(BDPAP)和商品化的 9,9-双(4-氨基苯基)芴(BAFL)和六氟二酐为单体，通过“一步法”共聚制备了三种不同二胺比例的聚酰亚胺(n(BDPAP):n(BAFL) = 1:3，1:1，3:1，分别命名为 PI-1，PI-2，PI-3)。由于分子链中引入了柔性含氟侧基、大体积芴基和非共平面吡啶环，聚合物链堆积松散，自由体积分数达 17.0–18.7%。材料兼具优异的热稳定性，T_g 超过 360 ℃，$T_{5\%}$高于 480 ℃；同时具有良好溶解性和较高力学性能，拉伸强度为 84–96 MPa。气体渗透测试表明，PIs 均显示出良好的气体分离性能，其中 PI-1 因含较多芴基 Cardo

结构呈现出最高的气体渗透性，而芴基比例较少的 PI-3 因较低的 FFV 展现出更优的气体选择性。

参考文献：

[1] 袁惊柱. “十四五”时期, 我国能源发展趋势与挑战研究[J]. 中国能源, 2021, 43(7): 34-40.
Yuan J Z. Research on China's energy development trends and challenges during the “14th Five-Year Plan” period[J]. Energy of China, 2021, 43(7): 34-40.

[2] Peter S C. International conference on carbon capture and utilization (ICCCU-24): a platform to sustainability and net-zero goals[J]. ACS Energy Letters, 2025, 10: 1139-1142.

[3] Misyura S, Strizhak P, Meleshkin A, *et al*. A review of gas capture and liquid separation technologies by CO_2 gas hydrate[J]. Energies, 2023, 16: 3318.

[4] Prasetya N, Wenten I G, Ladewig B P. Advances in membranes from microporous materials for hydrogen separation from light gases[J]. Energy & Environmental Materials, 2025, 8: 12843.

[5] Almuhtaseb R M, Awadallah-F A, Al-Muhtaseb S A, *et al*. Influence of casting solvents on CO_2/CH_4 separation using polysulfone membranes[J]. Membranes, 2021, 11: 286.

[6] Serbanescu O S, Voicu S I, Thakur V K. Polysulfone functionalized membranes: properties and challenges[J]. Materials Today Chemistry, 2020, 17: 100302.

[7] Xu Z, Croft Z L, Guo D, *et al.* Recent development of polyimides: synthesis, processing, and application in gas separation[J]. Journal of Polymer Science, 2021, 59: 943-962.

[8] 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.

[9] 吴伟莲, 赖石清, 牛红超, 等. 可溶性耐高温含氟不对称聚酰胺的制备及气体分离性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 22-29.
Wu W L, Lai S Q, Niu H C, *et al*. Preparation and gas separation performance of soluble and highly heat-resistant asymmetric fluorinated polyamides[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 22-29.

[10] 赖石清, 吴伟莲, 罗松贵, 等. 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[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 133-141.
Lai S Q, Wu W L, Luo S G, *et al*. Fluorinated polyamide containing asymmetric and bulky structure: preparation and gas separation performance[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 133-141.

[11] 耿慧彬, 闫博雅, 常娜, 等. 聚酰亚胺气体分离膜的制备与改性研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(4): 174-182.
Geng H B, Yan Y B, Chang N, *et al*. Progress of modification and preparation of polyimide gas separation membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(4): 174-182.

[12] 李文杰, 张定军, 张梅菊, 等. 9,9-双(4-氨基苯基)芴共聚聚酰亚胺的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(3): 55-58.
Li W J, Zhang D J, Zhang M J, *et al*. Preparation and properties of 9,9-bis(4-aminophenyl) fluorene copolyimide[J].

Plastics Science and Technology, 2023, 51(3): 55-58.

[13] Lu Z, Jian L F, Zhang J, *et al*. Intrinsically microporous polyimides based on a rigid–soft structure for hydrogen separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17: 9786-9796.

[14] Tong X, Wang S, Dai J, *et al*. Synthesis and gas separation properties of aromatic polyimides containing noncoplanar rigid sites[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 6265-6275.

[15] Wu W, Niu H, Lai S, *et al*. Synthesis, characterization, and gas separation properties of novel fluorinated co-polyimides with bulky side groups[J]. Polymer, 2022, 257: 125273.

[16] Yeong Y F, Wang H, Pallathadka Pramoda K, *et al*. Thermal induced structural rearrangement of cardo-copolybenzoxazole membranes for enhanced gas transport properties[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 397-398: 51-65.

[17] Tong X, Wang S, Dai J, *et al*. The effect of chain rigidity and microstructure on gas separation performance of the cardo-based polyimides[J]. Polymer, 2022, 254: 125046.

[18] Su Y, Seeger A, Guo R. Tuning gas separation performance of polyimide membranes with macrocyclic crown ether units[J]. Polymer, 2025, 333: 128677.

[19] Wiegand J R, Smith Z P, Liu Q, *et al*. Synthesis and characterization of triptycene-based polyimides with tunable high fractional free volume for gas separation membranes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 13309-13320.

Synthesis and Gas Separation Performance of Fluorene-Containing/Fluorinated Copolyimide

Junhao Mo, Yufei Shi, Chao Shan, Shanshan Wu, Junjie Qu, Chanjuan Liu, Xiaohua Huang

(Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Natural and Biomedical Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT: To address the poor solubility and low gas permeability of polyimide gas separation membranes, a novel diamine monomer, 4-(3,4-bis(difluoromethoxy)phenyl)-2,6-bis(4-aminophenyl)pyridine (BDPAP), was synthesized via molecular design. A series of novel polyimides (PIs) were prepared by one-step copolymerization of BDPAP with 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride and 9,9-bis(4-aminophenyl)fluorene. Their molecular structures were characterized by FT-IR and NMR. The polyimides exhibit good solubility in most common solvents at room temperature, including DMF, DMSO, THF, and $CHCl_3$. They also possess outstanding thermal stability, with glass transition temperatures (T_g) above 360 ℃ and 5% mass loss temperatures ($T_{5\%}$) exceeding 480 ℃. The PIs exhibit high mechanical performance, with tensile strength and Young's modulus of 84~96 MPa and 1.43~1.80 GPa, respectively. The copolymers display wide d-spacing of 5.85~6.01 Å, suggesting loose chain packing and large fractional free volume. All PIs show favorable gas permeability toward He, CO_2, O_2, and N_2. Among them, the membrane with the highest gas permeability achieves a $P(CO_2)$ = 21.02 barrer, while the one with the best gas selectivity gives an $\alpha(CO_2/N_2)$ = 23.14.

Keywords: fluorinated polyimide; gas separation; fluorene-based; non-coplanar