

http://pmse.scu.edu.cn

## 可交联聚酰亚胺及其热重排膜材料的制备与性能

盛典<sup>1</sup>, 高立杰<sup>2</sup>, 肖国勇<sup>1</sup>, 魏鲁鹏<sup>1</sup>, 李琳<sup>3</sup>, 王同华<sup>3</sup>, 鲁云华<sup>1</sup>

(1. 辽宁科技大学 化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 长兴材料工业(铜陵)有限公司, 安徽 铜陵 313199;

3. 大连理工大学 化学工程学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**为进一步提高膜材料的气体分离性能,文中开发了一种可同时发生热重排和交联反应的二胺单体 2-(3,6-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)-9H-咕吨-9-基)苯甲酸(BAHXBA)。然后,分别与等摩尔比的6种二酐单体:3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)、4,4'-(4,4'-异丙基二苯氧基)二酐(BPADA)、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)、和1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)进行聚合,经热酰亚胺化制备了可交联的聚酰亚胺(PI)膜,再经450℃热处理得到相应的热重排(TR)膜。结果表明,6种PI膜均表现出优异的力学性能和热性能,玻璃化转变温度在297~336℃。由于发生热重排和脱羧交联反应,TR膜的力学性能显著下降,气体渗透性能大幅度提高,尤其是以BAHXBA和6FDA为单体的TR膜,其对H<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的渗透系数分别为966.32 barrer,873.33 barrer,265.72 barrer和41.62 barrer。同时,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的理想选择性是20.99,接近2008年Robeson上限;O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的理想选择性为6.39,接近2015年上限。因此,热重排和交联共同作用,可有效提高膜材料的气体分离性能。

**关键词:**聚酰亚胺;膜材料;热交联;热重排;气体分离

中图分类号:TQ051.8<sup>+</sup>93

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2026)03-0050-10

在气体分离领域中,聚酰亚胺(PI)膜材料因具有优异的热性能、力学性能和化学稳定性受到人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。改变单体的化学结构,可有效提高PI的自由体积,从而增加膜材料的气体渗透率<sup>[2]</sup>。在PI主链中引入Cardo、Spiro、三蝶烯和六氟异丙基等结构,可有效增加大分子链间距离,阻碍分子链规整排列,形成更多的自由体积,为气体传输提供丰富的孔道<sup>[3~5]</sup>。然而,人们发现,在提高膜材料气体渗透性的同时,往往伴随着分离选择性的下降<sup>[6]</sup>。针对这种“trade-off”问题,人们一直致力于新型聚合物材料的开发和对已有聚合物的改性研究<sup>[7]</sup>。

近年来,以含邻羟基的聚酰亚胺为前驱体,经热处理得到的热重排(TR)聚合物,表现出了较为优异

的气体分离性能<sup>[8]</sup>。含邻羟基的酰亚胺环结构在高温下发生了结构重排,形成了刚性的苯并噁唑结构。同时,由于小分子气体CO<sub>2</sub>的逸出,膜内形成了“沙漏状”孔道<sup>[9]</sup>。这种独特的结构使TR膜在显著提高气体渗透性的同时,保持了适中的选择性<sup>[7,8]</sup>。研究表明,热重排过程受到单体的化学结构、酰亚胺化方法和热处理条件等因素的显著影响<sup>[7~10]</sup>。此外,对于PI及TR聚合物,分子链间的交联可有效限制链段的自由运动,除了能提高膜材料的力学性能和结构稳定性外,还能够阻碍气体分子的扩散,从而提高膜材料的选择性和抗老化性能<sup>[11~14]</sup>。Zhang等<sup>[8]</sup>合成了2种含羧基的二胺单体CADA1和CADA2,分别与4,4-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)、3,3',4,

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0044

收稿日期: 2025-04-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22278051, 21878033); 中国石油科技创新基金项目(2022DQ02-0608)

通讯联系人: 肖国勇, 主要从事功能性聚合物膜材料研究, E-mail: xiaoguoyong@ustl.edu.cn;

鲁云华, 主要从事功能性聚酰亚胺材料研究, E-mail: luyunhua@ustl.edu.cn

4'-二苯酮四酸二酐 (BTDA) 和 3, 3', 4, 4'-二苯基砒四羧酸二酐 (DSDA) 聚合得到含羧基的 PI。然后, 进行热诱导脱羧交联反应, 得到了具有较高透气性、较好选择性和优异抗塑化性能的 PI 分离膜材料。其中, 6FDA-CADA1-425 和 BTDA-CADA1-450 的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离性能超过了 2008 年 Robeson 上限<sup>[15]</sup>。此外, Wang 等<sup>[16]</sup> 合成了 2 种含酚酞的可交联聚酰亚胺 Co-PI-DAM 与 Co-PI-DETDA, 并成功制备了其 TR 膜。通过引入大体积二胺单体, 所得 TR 膜在力学性能、气体分离性能及抗塑化性能方面均获得显著提升, 其  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  分离性能接近 2008 年 Robeson 上限。

鉴于此, 本文合成了一种新型含羧基的二胺单体 2-(3, 6-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)-9H-咕吨-9-基) 苯甲酸 (BAHXBA), 并分别与 6 种商品化二酐单体进行聚合, 经热酰亚胺化方法制备了 PI 膜。然后, 通过热处理诱发脱羧交联和热重排反应, 制备了相应的 TR 膜材料。探究了二酐单体的化学结构和热处理温度对聚合物膜微观结构、力学性能、热性能和气体分离性能的影响。通过合成含羧基/羟基双功能位点的二胺单体, 同时诱发热重排和交联反应, 膜材料在提高气体渗透性的同时, 保持了较好的选择性。因此, 本文为高性能气体分离膜材料的结构设计提供了参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

荧光素 (纯度 >98%)、5-氟-2-硝基苯酚 (纯度 >98%): 上海皓鸿生物医药科技有限公司; 4, 4'-(六氟异丙烯) 二酐酸酐 (纯度 >98%)、4, 4'-(4, 4'-异丙基二苯氧基) 二酐 (BPADA, 纯度 >98%)、3, 3', 4, 4'-二苯醚四甲酸二酐 (ODPA, 纯度 >98%)、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, 3, 4-环丁烷四羧酸二酐 (CBDA): 纯度 >98%, 辽宁奥克华辉新材料有限公司; 均苯四甲酸二酐 (PMDA, 纯度 >98%)、N, N-二甲基甲酰胺 (DMF, 分析纯)、N, N-二甲基乙酰胺 (DMAc, 分析纯): 国药集团化学试剂有限公司; 无水碳酸钾 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 分析纯)、钯/碳催化剂 (Pd/C, 10% Pd): 上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 二胺单体的合成

**1.2.1 3', 6'-双(4-氨基-3-羟基苯基)-3H-螺[异苯并呋喃-1, 9'-咕吨]-3-酮 (BHNHS) 的合成:** 首先, 将 10.000 g (30.09 mmol) 荧光素、9.455 g (60.18 mmol) 5-氟-2-硝基苯酚和 8.318 g (60.18 mmol) 无水碳酸钾放入 500 mL 配有磁力搅拌的三口圆底烧瓶中。然后, 加入 80 mL 溶剂 DMF, 在 135 °C 回流反应 16 h。反应结束后冷却至室温, 将反应液倒入水/甲醇混合溶剂 ( $V_{\text{水}}:V_{\text{甲醇}}=1:1$ ) 中, 析出固体。抽滤并多次水洗, 烘干后得到固体粗产物。将粗产物经过乙醇热洗, 干燥后得到黄色的二硝基化合物 BHNHS。产率为 65.8%, 液相相对纯度 (HPLC) 为 99%, 熔点 (DSC) 为 238 °C。

**1.2.2 2-(3, 6-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)-9H-咕吨-9-基) 苯甲酸 (BAHXBA) 的合成:** 首先, 将 6.000 g (9.89 mmol) BHNHS、0.600 g Pd/C 催化剂 (Pd 占 10%) 和 150 mL 无水乙醇放入 500 mL 配有磁力搅拌的三口圆底烧瓶中。然后, 升温至 60 °C, 0.5 MPa 压力下通入  $\text{H}_2$  进行还原反应 48 h。将反应液趁热过滤除去 Pd/C, 再将滤液倒入大量去离子水中析出白色沉淀。反复水洗和抽滤后, 将产物放入 45 °C 真空烘箱中干燥 24 h, 得到白色的二胺单体 BAHXBA。产率为 66.3%, 液相相对纯度 (HPLC) 为 98%, 熔点 (DSC) 为 159 °C。合成路线如图 1 所示。

### 1.3 PI 和 TR 膜的制备

以 BAHXBA 和 6FDA 聚合为例说明 PI 和 TR

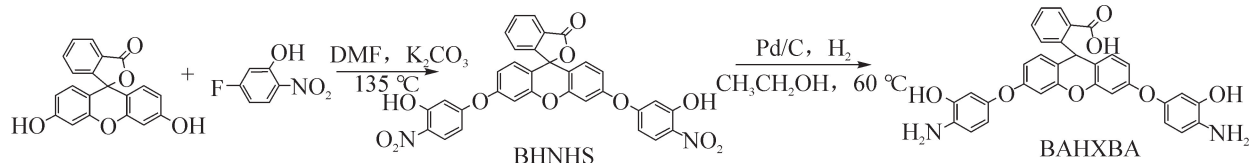


Fig. 1 Synthetic route of BHNHS and BAHXBA

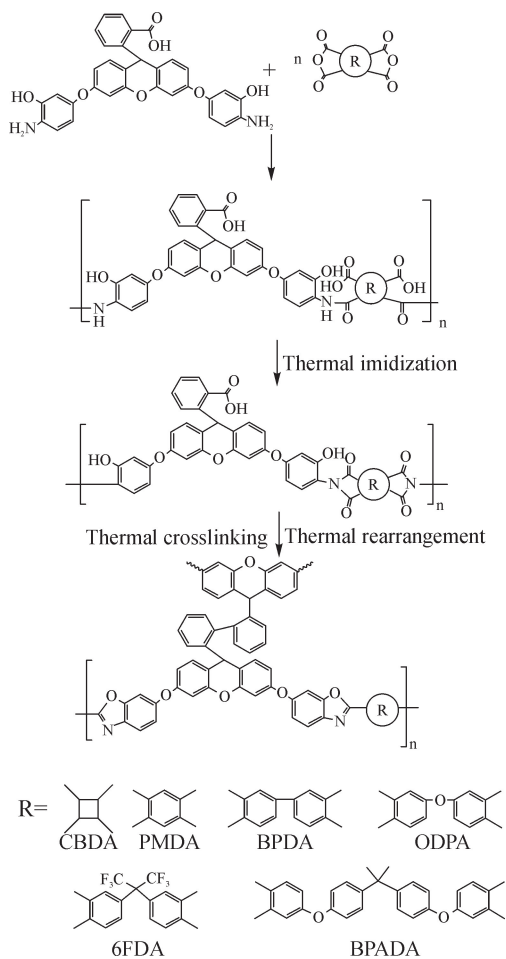


Fig. 2 Preparation of PI and TR membranes

膜的制备过程,如 Fig.2 所示。首先,在 100 mL 三口烧瓶中加入 2.743 g (0.005 mol) 二胺单体 BAHXBA 和 28.129 g 溶剂 DMAc,机械搅拌至 BAHXBA 完全溶解。然后,加入 2.221 g (0.005 mol) 二酐单体 6FDA,于冰水浴中继续搅拌 12 h,得到固含量为 15% 的聚酰胺酸 (PAA) 溶液。接下来,将 PAA 溶液均匀地刮涂在光滑、洁净的玻璃板上,在 40 °C 热台上挥发掉大部分溶剂后,放入远红外干燥箱中,按照 80 °C,120 °C,160 °C 和 200 °C 各 1 h,250 °C,15 min 的梯度升温程序进行热处理。自然降温后,水浴中脱膜、干燥、裁剪,再将膜材料置于管式炉中,在 300 °C 氮气氛围下热处理 1 h 完成酰亚胺化,得到的膜试样命名为 PI (BAHXBA-6FDA)。最后,将试样继续在 450 °C 热处理 1 h 进行热重排,得到的膜试样命名为 TR (BAHXBA-6FDA)。其他体系的膜以同样的方式制备并命名。此外,将 PI (BAHXBA-6FDA) 膜分别升温至 400 °C,425 °C,475 °C 和 500 °C 热处理 1

h 以研究热处理温度对膜性能的影响,分别命名为 TR (BAHXBA-6FDA)-400, TR (BAHXBA-6FDA)-425, TR (BAHXBA-6FDA)-475 和 TR (BAHXBA-6FDA)-500。

#### 1.4 测试与表征

**1.4.1 化学结构分析:**采用美国赛默飞公司的 Nicolet iS10 红外光谱仪在 500~4000  $\text{cm}^{-1}$  范围内表征合成化合物和聚合物膜的化学结构。采用 Agilent-500M 核磁共振波谱仪,以氘代 DMSO 为溶剂,对二硝基化合物 BHNHS 和二胺单体 BAHXBA 进行核磁共振氢谱分析。

**1.4.2 力学性能测试:**采用 HY-0580 万能材料拉伸试验机,对 6 种 PI 和 4 种 TR 聚合物膜的力学性能进行测试。参照标准 ASTM D882,样品尺寸为 7 cm×1 cm,拉伸速率为 10 mm/min,每个体系至少取 3 个试样进行测试。

**1.4.3 热性能分析:**采用美国 PE 公司的 DSC 4000 差示扫描量热仪,在氮气氛围下对化合物的熔点进行测试,测试温度范围为 50~400 °C,升温速率为 20 °C/min。采用美国 PE 公司的 DMA 8000 动态力学热分析仪,在氮气氛围下测试聚合物膜的动态力学性能,并根据  $\tan \delta-t$  曲线的最高峰位置确定聚合物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ),测试温度范围为 50~395 °C,升温速率为 10 °C/min。采用美国 Perkin Elmer 公司的 STA 6000 同步热分析仪,在氮气氛围下分析聚合物的热稳定性,测试温度范围为室温~800 °C,升温速率为 10 °C/min。采用美国安捷伦公司的 Agilent 1100 HPLC 液相色谱仪,以乙腈为流动相,分析合成化合物的相对纯度。

**1.4.4 结晶结构表征:**采用英国 Malvern Panalytical 公司的 Empyrean Alpha 1 X 射线衍射仪,对聚合物膜的微观结构进行表征。扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ ,波长  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ 。链间距 ( $d$ ) 由布拉格方程  $n\lambda = 2d\sin \theta (n=1)$  计算得到。

**1.4.5 气体渗透率测试:**利用恒压-变体积法,在实验室自制的装置上对膜材料的气体渗透率进行测试。测试气体为高纯度的  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  和  $\text{N}_2$ 。测试条件为 30 °C,0.01 MPa。气体渗透系数 ( $P$ ) 和理想选择性 ( $\alpha$ ) 按照式 (1) 和 (2) 进行计算

$$P_i = \frac{F \times L}{\Delta P \times S} \quad (1)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

式中: $P_i$ ——气体*i*的渗透率,Barrer,1 barrer =  $3.35 \times 10^{-16}$  mol/( $m \cdot s \cdot Pa$ ) =  $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>(STP)/(cm·s·cmHg); $F$ ——气体的体积流率,cm<sup>3</sup>(STP)/s; $L$ ——膜的厚度,cm,用电子螺旋测微器测量; $A$ ——气体通过膜的有效面积,cm<sup>2</sup>; $\Delta P$ ——膜上下游之间的气体压差,Pa; $P_A$ ——气体A的渗透率; $P_B$ ——气体B的渗透率; $\alpha_{A/B}$ ——气体A相对于B的理想选择性。每张膜均裁取3个以上试样进行测试,取平均值,精度为 $\pm 10\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

利用NMR对二硝基化合物BHNHS和二胺单

体BAHXBA的化学结构进行分析,如图3所示。BHNHS的<sup>1</sup>H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 11.18 (s, 2H), 8.07 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 8.00 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 7.87 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.44 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.24 (d,  $J = 1.7$  Hz, 2H), 6.92~7.00 (m, 4H), 6.67 (d,  $J = 10.1$  Hz, 4H)。BAHXBA的<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.76 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.36 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.23 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.94 (d,  $J = 14.3, 8.6$  Hz, 3H), 6.53~6.61 (m, 5H), 6.39 (d,  $J = 2.5$  Hz, 2H), 6.26~6.34 (m, 3H), 3.44 (q,  $J = 7.0$  Hz, 1H)。解析结果表明,成功合成出目标产物。

Fig.4为PI和TR膜的FT-IR图。由Fig.4(a)可以看出,6种PI膜的酰亚胺环中C=O的伸缩振动吸收峰出现在1775 cm<sup>-1</sup>和1715 cm<sup>-1</sup>附近,酰亚胺环的C-N伸缩振动吸收峰在1388 cm<sup>-1</sup>附近,这说明酰亚胺环结构形成<sup>[8]</sup>。此外,6种TR膜的红外谱

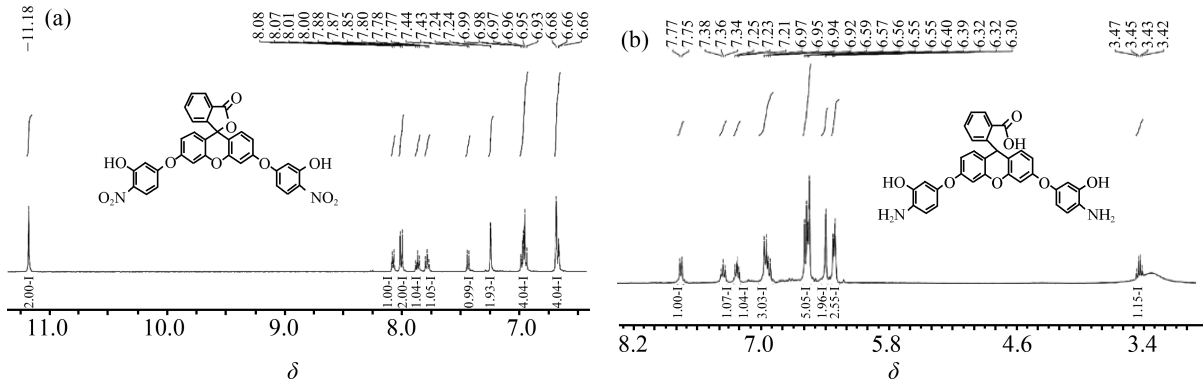


Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) BHNHS and (b) BAHXBA

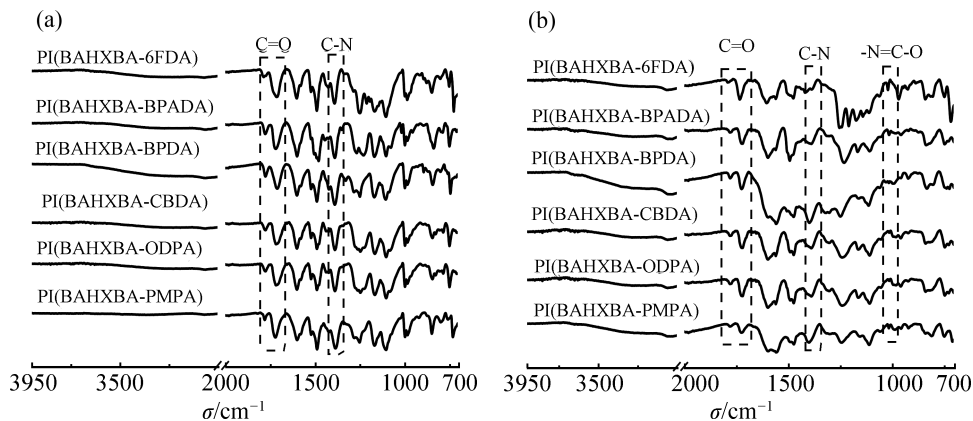


Fig. 4 FT-IR spectra of (a) PI membranes and (b) TR membranes

图如 Fig.4(b)所示,可以观察到,酰亚胺环的特征吸收峰明显减弱,并且在  $1557\text{ cm}^{-1}$  和  $1054\text{ cm}^{-1}$  附近出现了苯并咪唑结构中  $\text{—N=C—O}$  的特征吸收峰<sup>[17]</sup>。这些结果说明,热重排反应已经发生<sup>[18~21]</sup>。此外,PI 和 TR 在  $3250\text{ cm}^{-1}$  附近均出现了明显的宽峰,说明重排前后聚合物中均含有大量的  $\text{—OH}$  基团。

## 2.2 微观结构分析

利用 XRD 对 PI 和 TR 膜进行扫描,分析聚合物膜的微观结构,如 Fig.5 所示。这些聚合物膜均表现出宽的“馒头”衍射峰,说明其为无定形结构<sup>[22]</sup>。在 Fig.5(a)中,PI(BAHXBA-6FDA)的  $d$  值最大,为  $0.54\text{ nm}$ 。这主要归因于 6FDA 中庞大的  $\text{—C}(\text{CF}_3)_2\text{—}$  结构阻碍了分子链的紧密堆积,从而增大了链间距。PI(BAHXBA-ODPA)的  $d$  值最小,主要是因为 ODPA 中的柔性醚键使分子链更容易发

生堆叠。此外,以 PI(BAHXBA-6FDA)为例,研究了热处理温度对微观结构的影响,结果见 Fig.5(b)。可以看出,这些 TR(BAHXBA-6FDA)膜都表现出 2 个衍射峰,这主要是因为经过热处理发生了重排反应和脱羧交联,形成了刚性苯并咪唑结构,同时分子链间相互作用加强,产生了新的分子链排列形式<sup>[23]</sup>。不同的  $d$  值形成独特的“沙漏”结构,有利于保持膜材料的分离选择性。此外,由于小分子气体的逸出,膜基体中形成了大量的空腔结构,可为气体传输提供孔道结构。显然,TR(BAHXBA-6FDA)的最大  $d$  值均高于 PI(BAHXBA-6FDA),且随着热处理温度的升高, $d$  值也相应增加。这说明重排和脱羧交联反应强烈依赖于热处理温度,随着热处理温度升高,热反应更加充分。当热处理温度为  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时, $d$  值最大达到  $0.77\text{ nm}$ ,主要归因于大分子链或侧基热分解反应的发生。

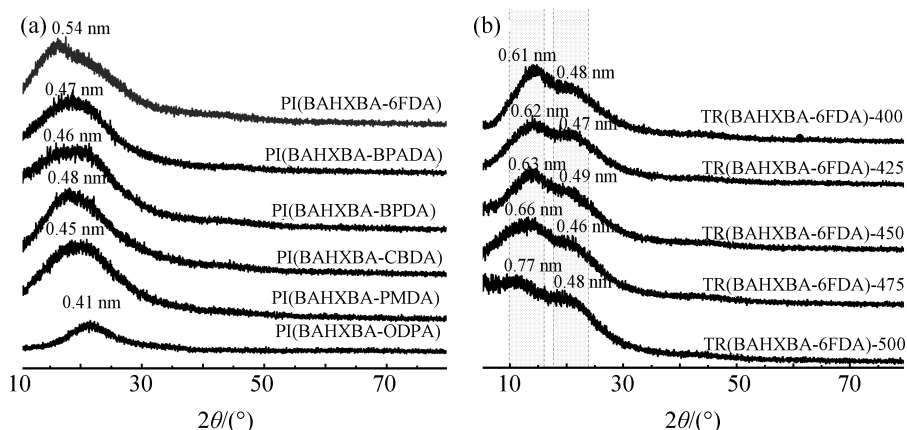


Fig. 5 XRD patterns of (a) PI membranes and (b) TR(BAHXBA-6FDA) membranes

## 2.3 热性能分析

对 6 种 PI 膜的热性能进行评估,得到的 TGA-DTG 曲线如 Fig.6(a)所示。可以看出,失重过程主要分为 2 个阶段。第 1 次失重主要集中在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  附近,主要是由酰亚胺环与邻羟基发生重排反应以及分子链间发生脱羧交联,释放出小分子气体引起的<sup>[23~25]</sup>;第 2 次失重从  $500\text{ }^\circ\text{C}$  开始,主要是大分子链发生分解造成的<sup>[25]</sup>。此外,对 6 种 PI 膜进行了 DMA 测试,得到的  $\tan \delta$ - $t$  曲线如 Fig.6(b)所示。根据  $\tan \delta$  峰的位置可确定聚合物的玻璃化转变温度,得出 6 种 PI 薄膜的  $T_g$  在  $285\sim 335\text{ }^\circ\text{C}$ 。尽管大分子

链中相邻的羟基、羧基之间可形成氢键作用,但由于二胺单体 BAHXBA 含有较多醚键,使链段的运动能力相对较强,导致 PI 的  $T_g$  值适中<sup>[8]</sup>。比较而言,PI(BAHXBA-6FDA)膜的  $T_g$  值最高,为  $335\text{ }^\circ\text{C}$ ,主要是因为 6FDA 中的  $\text{—C}(\text{CF}_3)_2\text{—}$  为大体积结构,增加了空间位阻,限制了链段运动,表现出较高的  $T_g$ <sup>[5]</sup>。

## 2.4 力学性能

测试了 6 种 PI 膜的力学性能,其应力-应变曲线如 Fig.7(a)所示。可以看出,这些 PI 膜试样的拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率分别在  $105\sim 134\text{ MPa}$ ,

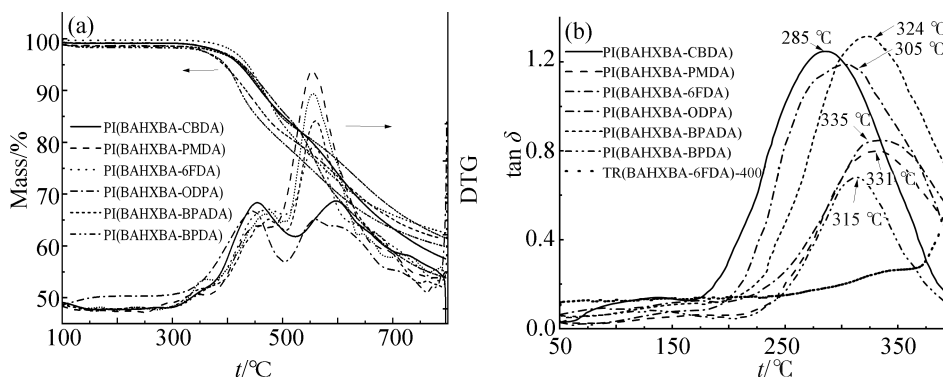


Fig. 6 Thermal performance of PI membranes: (a) TGA-DTG curves; (b)  $\tan \delta$ - $t$  curves

2.3~4.9 GPa 和 2.3%~5.0%。其中,PI(BAHXBA-PMDA)表现出最高的拉伸强度,主要是因为二酐单体含有刚性平面结构,增加了链刚性和分子链间相互作用<sup>[24]</sup>。此外,PI(BAHXBA-6FDA)膜的拉伸强度为 126.5 MPa,弹性模量为 3.4 GPa,断裂伸长率为 3.7%,具有良好的力学性能<sup>[25]</sup>。然而,PI(BAHXBA-ODPA)和 PI(BAHXBA-BPADA)的二酐中存在柔性醚键,这使 2 种 PI 膜表现出相对较低的拉伸强度和较高的断裂伸长率。对不同热处理温度制备的 PI(BAHXBA-6FDA)膜进行了拉伸测试,结果如 Fig.7(b)所示。随着热处理温度的升高,膜材料的力学性能迅速降低<sup>[5]</sup>,这主要是因为分子链发生重排和脱羧交联反应会释放出小分子气体,在膜基体中形成空腔结构,导致材料的均匀性降低。此外,当温度接近 500 °C 时,热不稳定基团将发生分解,甚至主链开始断裂,导致力学性能显著降低,不满足测试条件<sup>[21]</sup>。

## 2.5 气体分离性能

Tab.1 给出了 PI 和 TR 膜的气体渗透性和理想

选择性数据。4 种气体分子的动力学直径为  $H_2$  (0.289 nm) <  $CO_2$  (0.33 nm) <  $O_2$  (0.346 nm) <  $N_2$  (0.364 nm)。显然,这些膜试样的气体渗透率均遵循  $P_{H_2} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2}$ 。在 6 种 PI 膜中,PI(BAHXBA-6FDA)对  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  和  $N_2$  的渗透率分别为 18.45 barrer, 12.11 barrer, 3.78 barrer 和 0.98 barrer,其  $CO_2/N_2$  和  $O_2/N_2$  的理想选择性分别是 12.36 和 3.86,优于其他 PI 膜。这主要是由于 6FDA 二酐中的  $-C(CF_3)_2-$  结构增大了分子链间距离,阻碍了分子链的紧密堆积,形成较高的自由体积,加速了气体分子的扩散<sup>[22,24]</sup>。经过 450 °C 热重排处理 1 h 后,6 种 TR 膜的气体渗透率均较 PI 膜有显著提高。这主要是因为热处理过程中,PI 大分子链发生结构重排和脱羧交联反应,小分子气体的不断逸出在膜基体中形成了丰富的空腔结构,加快了气体分子的传输速率<sup>[26]</sup>。此外,重排形成的刚性苯并噁唑结构和脱羧交联形成的联苯结构有利于膜材料保持良好的选择性<sup>[27]</sup>。6 种 TR 膜中,TR(BAHXBA-6FDA)对  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  和  $N_2$  的渗透系数最高,分别

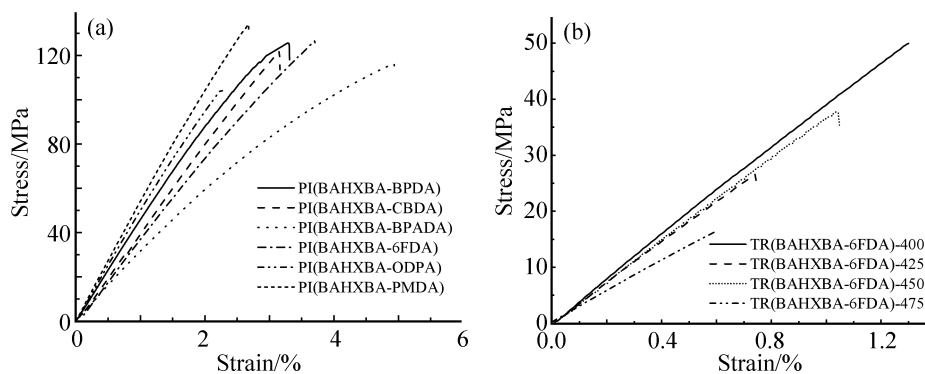


Fig. 7 Stress-strain curves of (a) PI membranes and (b) TR(BAHXBA-6FDA) membranes

Tab. 1 Gas separation performance of PI and TR samples

Samples	Gas permeabilities <sup>a</sup> /barrer <sup>b</sup>				Ideal selectivities <sup>c</sup>		
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
PI (BAHXBA-BPDA)	14.88	10.89	2.96	0.91	11.97	3.25	16.35
PI (BAHXBA-PMDA)	10.36	5.22	1.84	0.75	6.96	2.45	13.81
PI (BAHXBA-6FDA)	18.45	12.11	3.78	0.98	12.36	3.86	18.83
PI (BAHXBA-BPADA)	13.27	8.83	2.01	0.63	14.02	3.19	21.06
PI (BAHXBA-ODPA)	5.28	3.28	1.32	0.42	7.81	3.14	12.57
PI (BAHXBA-CBDA)	6.89	4.79	1.59	0.54	8.87	2.94	12.76
TR (BAHXBA-BPDA)	692.34	518.84	173.18	33.50	15.49	5.17	20.67
TR (BAHXBA-PMDA)	656.85	572.29	220.44	40.08	14.28	5.51	16.39
TR (BAHXBA-6FDA)	966.32	873.33	265.72	41.62	20.99	6.39	23.22
TR (BAHXBA-BPADA)	692.55	675.64	195.72	37.00	18.26	5.29	18.72
TR (BAHXBA-ODPA)	405.37	318.78	111.79	26.81	11.89	4.17	15.12
TR (BAHXBA-CBDA)	585.62	385.88	180.92	25.80	10.43	4.89	15.83
TR (BAHXBA-6FDA)-400	826.60	631.72	172.38	34.62	18.25	4.98	23.88
TR (BAHXBA-6FDA)-425	944.86	774.48	199.71	38.12	20.32	5.24	24.79
TR (BAHXBA-6FDA)-475	1226.22	944.75	285.85	48.62	19.43	5.88	25.22
TR (BAHXBA-6FDA)-500	1332.73	1149.75	286.93	66.12	17.39	4.34	21.67

<sup>a</sup> all gas permeation results were measured at 30 °C and 0.01 MPa (0.1 atm); <sup>b</sup> 1 barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup> (STP)·cm/(cm<sup>2</sup>·s·cm Hg) =  $3.35 \times 10^{-16}$  mol·m/(m<sup>2</sup>·s·Pa); <sup>c</sup> ideal selectivity was obtained by the ratio of the permeability of the two gases

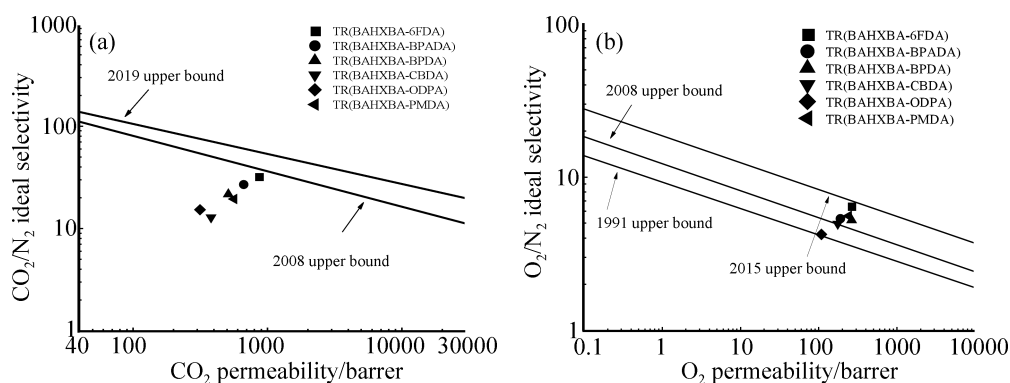


Fig. 8 Separation performance of TR membranes: (a) CO<sub>2</sub> permeability vs. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>; (b) O<sub>2</sub> permeability vs. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

为 966.32 barrer, 873.33 barrer, 265.72 barrer 和 41.62 barrer, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的理想选择性是 20.99, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的理想选择性为 6.39。一般来说, 气体分子在膜材料内部的传输过程与膜材料的孔隙结构、化学结构、分子链柔性和分子链排列均有关。显然, 具有较大空间位阻的 —C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>— 结构可使分子链排列相对

疏松, 形成较高的自由体积, 为气体分子扩散传输提供主要通道。此外, 随热处理温度升高, TR 膜的气体渗透性表现出上升趋势, 但选择性先升后降。这主要是因为 500 °C 高温时, 易热解基团及主链开始分解, 气体逸出在膜基体中形成了更多的空隙, 加速气体传输<sup>[28]</sup>。Fig. 8 (a, b) 给出了 TR 膜材料的分

离性能,可以看出,TR(BAHXBA-6FDA)的 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 分离性能最接近2008年Robeson上限,而 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 分离性能最接近2015年上限,展示出潜在的应用价值。因此,热重排和脱羧交联反应的共同作用,有效提高了膜材料的气体分离性能。

### 3 结论

本文合成了一种新型二胺单体2-(3,6-双(4-氨基-3-羟基苯氧基)-9H-咕吨-9-基)苯甲酸,然后分别与6种二酐单体BPDA,ODPA,PMDA,6FDA,BPADA和CBDA进行聚合,热酰亚胺化制备出PI膜,再经热重排处理得到相应的TR膜。6种PI膜均表现出良好的热性能和力学性能,其中,PI(BAHXBA-6FDA)由于含有大体积结构 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,其玻璃化转变温度最高,为 $337\text{ }^\circ\text{C}$ ;而PI(BAHXBA-PMDA)由于含有刚性平面结构,拉伸强度可达到 $134\text{ MPa}$ 。升温过程中,热重排反应形成刚性苯并噁唑结构,脱羧交联形成联苯结构,并由于小分子气体逸出形成多孔结构。这使分子链间距离显著增大,PI(BAHXBA-6FDA)的 $d$ 值由 $0.54\text{ nm}$ ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ )增加到 $0.77\text{ nm}$ ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ),但力学性能明显降低。显然,TR膜材料的气体渗透率均较PI膜有显著提高。其中TR(BAHXBA-6FDA)的气体分离性能最佳,对 $\text{H}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{O}_2$ 和 $\text{N}_2$ 的渗透率分别为 $966.32\text{ barrer}$ , $873.33\text{ barrer}$ , $265.72\text{ barrer}$ 和 $41.62\text{ barrer}$ , $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 的理想选择性为 $20.99$ ,分离性能接近2008年Robeson上限; $\text{O}_2/\text{N}_2$ 的理想选择性为 $6.39$ ,分离性能接近2015年上限。因此,这种新型膜材料有望应用于气体分离领域。

#### 参考文献:

- [1] Rodríguez A, Velázquez T M V, Cruz Y, *et al.* Polyimides containing biphenyl and Tröger's base units for gas separation membranes[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 3342-3353.
- [2] Sanaeepur H, Ebadi A A, Bandehali S, *et al.* Polyimides in membrane gas separation: monomer's molecular design and structural engineering[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 91: 80-125.
- [3] Tajik M, Bin H S F, Perez E V, *et al.* Pillared carbon membranes derived from cardo polymers[J]. Nanomaterials, 2023, 13: 2291.
- [4] Hu X F, Lee W H, Bae J Y, *et al.* Highly permeable polyimides incorporating Tröger's base (TB) units for gas separation membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 615: 118533.
- [5] He L, Lu Y H, Xiao G Y, *et al.* Phthalide-containing poly(ether-imide)s based thermal rearrangement membranes for gas separation application[J]. RSC Advances, 2022, 12: 728-742.
- [6] Park H B, Han S H, Jung C H, *et al.* Thermally rearranged (TR) polymer membranes for  $\text{CO}_2$  separation[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 359: 11-24.
- [7] Wang F W, Liu Y Q, Du P Y, *et al.* Sub- $T_g$  cross-linked thermally rearranged polybenzoxazole derived from phenolphthalein diamine for natural gas purification[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 687: 122033.
- [8] Zhang C, Li P, Cao B. Decarboxylation crosslinking of polyimides with high  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation performance and plasticization resistance[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 528: 206-216.
- [9] Zhou S X, Dong J, Li X T, *et al.* Highly hydrolysis-resistant polyimide fibers prepared by thermal crosslinking with inherent carboxyl groups[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2024, 42: 247-255.
- [10] Qiu W, Chen C C, Xu L, *et al.* Sub- $T_g$  cross-linking of a polyimide membrane for enhanced  $\text{CO}_2$  plasticization resistance for natural gas separation[J]. Macromolecules, 2011, 44: 6046-6056.
- [11] An H, Lee A S, Kammakam I, *et al.* Bromination/debromination-induced thermal crosslinking of 6FDA-durene for aggressive gas separations[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 545: 358-366.
- [12] Wind J D, Staudt B C, Paul D R, *et al.* The effects of crosslinking chemistry on  $\text{CO}_2$  plasticization of polyimide gas separation membranes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41: 6139-6148.
- [13] Hillock A M W, Koros W J. Cross-linkable polyimide membrane for natural gas purification and carbon dioxide plasticization reduction[J]. Macromolecules, 2007, 40: 583-587.
- [14] Shi Y S, Wang Z G, Shi Y P, *et al.* Synergistic design of enhanced  $\pi$ - $\pi$  interaction and decarboxylation cross-linking of polyimide membranes for natural gas separation[J]. Macromolecules, 2022, 55: 2970-2982.
- [15] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320: 390-400.
- [16] Wang F, Zhao G, Liu Y, *et al.* Development of phenolphthalein-based copolyimides and their derivative cross-linked and thermally rearranged polymers for gas separation[J]. Macromolecules, 2024, 57: 1370-1382.

- [17] Gan F, Dong J, Xu X C, *et al.* Preparation of thermally rearranged poly (benzoxazole-co-imide) membranes containing heteroaromatic moieties for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. *Polymer*, 2019, 185: 121945.
- [18] Du P, Wang Z, Zhang T, *et al.* Crosslinked thermally rearranged polybenzoxazole derived from phenolphthalein-based polyimide for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 662: 120934.
- [19] Bandehali S, Ebadi A A, Sanaeepur H, *et al.* Polymers of intrinsic microporosity and thermally rearranged polymer membranes for highly efficient gas separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 278: 119513.
- [20] Yerzhankzy A, Ghanem B S, Wang Y, *et al.* Gas separation performance and mechanical properties of thermally-rearranged polybenzoxazoles derived from an intrinsically microporous dihydroxyl-functionalized triptycene diamine-based polyimide[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 595: 117512.
- [21] Guzman W, Johnson I, Wiggins J S. Thermal rearrangement conversion of cross-linked ortho-hydroxy polyimide networks[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4: 7135-7143.
- [22] Zhao Y X, Wang H Y, Liu X Y, *et al.* Tailoring the micropore structure of 6FDA-based network polyimide membranes for advanced gas separation by decarboxylation[J]. *Membranes*, 2023, 13: 461.
- [23] Ye L, Wang L, Jie X, *et al.* Effect of hexafluoroisopropylidene group contents and treatment temperature on the performance of thermally rearranged poly (hydroxyamide) s membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 595: 117540.
- [24] Zhang J, Sun Y, Fan F, *et al.* Enhanced mechanical robustness and separation performance in triptycene modulated thermally rearranged copolyimide membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 688: 122115.
- [25] Zhang X Z, Han C Y, Liang T H, *et al.* A rigid and planar aza-based ternary anhydride for the preparation of cross-linked polyimide membrane displaying high CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance[J]. *Polymers*, 2022, 14: 389.
- [26] Soto C, Cicuttin N, Carmona F J, *et al.* Gas adsorption isotherm, pore size distribution, and free volume fraction of polymer-polymer mixed matrix membranes before and after thermal rearrangement[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 683: 121841.
- [27] Zhang C, Cao B, Li P. Thermal oxidative crosslinking of phenolphthalein-based cardo polyimides with enhanced gas permeability and selectivity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 546: 90-99.
- [28] Zhou X, Tian H, Ling H, *et al.* Thermally rearranged OH-containing polyimide composite membranes with enhanced gas separation performance and physical aging resistance[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12: 112275.

## Preparation and Performance of Crosslinkable Polyimides and Their Thermally Rearranged Membrane Materials

Dian Sheng<sup>1</sup>, Lijie Gao<sup>2</sup>, Guoyong Xiao<sup>1</sup>, Lupeng Wei<sup>1</sup>, Lin Li<sup>3</sup>, Tonghua Wang<sup>3</sup>, Yunhua Lu<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. Changxing Materials Industry (Tongling) Co., Ltd. Tongling 313199, China;

3. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**ABSTRACT:** To further improve the gas separation performance of membrane materials, this study developed a diamine monomer, 2-(3,6-bis(4-amino-3-hydroxyphenoxy)-9H-xanthen-9-yl) benzoic acid (BAHXBA), capable of undergoing both thermal rearrangement and crosslinking reactions simultaneously. Subsequently, this monomer was polymerized with six equimolar dianhydride monomers, namely 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA), pyromellitic dianhydride (PMDA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA), 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy) diphthalic anhydride (BPADA), 3,3',4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride (ODPA), and 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride (CBDA). Crosslinkable polyimide (PI) membranes were prepared via thermal imidization, followed by heat treatment at 450 °C to yield the corresponding thermal rearrangement (TR) membranes. The experimental results demonstrate that all six PI membranes exhibit excellent mechanical and thermal properties, with glass transition temperatures ranging from 297 °C to 336 °C. Owing to the occurrence of thermal rearrangement and decarboxylation crosslinking reactions, the mechanical properties of the TR membranes decrease significantly, while their gas permeability is substantially enhanced. In particular, the TR membrane derived from BAHXBA and 6FDA monomers display permeability coefficients of 966.32 barrer, 873.33 barrer, 265.72 barrer and 41.62 barrer for H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, respectively. Meanwhile, the ideal selectivity of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> reaches 20.99, which is close to the Robeson upper bound reported in 2008, and the ideal O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity is 6.39, approaching the upper limit published in 2015. Therefore, the synergistic effect of thermal rearrangement and crosslinking could effectively improve the gas separation performance of membrane materials.

**Keywords:** polyimide, membrane materials; thermal crosslinking; thermal rearrangement; gas separation