http://pmse.scu.edu.cn

基于 β-酮烯胺修饰的共价有机框架/聚酰亚胺混合基质膜用于高效气体分离

梁芷晴, 李向凯, 韦修源, 刘中迎, 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:混合基质膜(MMMs)兼具聚合物的优异加工性和多孔填料的高选择性,在气体分离领域具有重要应用前景。然而填料与基体间的界面相容性差及填料聚集问题限制了其进一步应用。文中以 β-酮烯胺修饰的共价有机框架材料(TpBD)为填料,聚酰亚胺(6FDA-ODA)为基体树脂,构建了一系列高性能 MMMs。基于 TpBD 与 6FDA-ODA 之间的氢键效应,MMMs 具有良好的热稳定性(玻璃化转变温度(T_g)为 295~305 ℃,$T_{5\%}$ 为 499~503 ℃,$T_{10\%}$ 为 530~534 ℃)和力学性能(拉伸强度为 49~68 MPa,断裂伸长率为 6.35%~9.12%)。其中 5% TpBD/6FDA-ODA 膜呈现出卓越的气体分离性能,CO_2 渗透性达 21.48 barrer,CO_2/N_2 选择性为 24.13,较纯 6FDA-ODA 膜分别提升了 79%和 20%,实现了渗透性与选择性的协同优化。

关键词:β-酮烯胺;共价有机框架;聚酰亚胺;混合基质膜;气体分离
中图分类号:TQ051.8$^+$93 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)04-0159-10

气体分离膜技术因能耗低、操作简便、分离效率高等显著优势,在工业生产中展现出广阔的应用前景,已成为当前膜科学领域的研究热点[1~3]。目前,市场上气体分离膜材料以有机聚合物膜为主,主要得益于其良好的力学性能、易加工性和低成本[4,5]。然而聚合物膜在实际应用中会受到渗透性与选择性之间的固有限制,即 Robeson 气体分离上限的制约[6,7],难以在提升气体通量的同时保持高分离效率。为克服这一瓶颈,研究者提出将高性能无机或有机填料引入聚合物基体制备混合基质膜(MMMs)[8,9]。这种方法结合了填料的高选择性或高渗透特性与聚合物的成膜性与柔韧性,有望实现性能的协同提升。

共价有机框架(COF)是一类由有机分子单元通过可逆共价键自组装形成的晶态多孔材料。相较于传统无机多孔材料,COF 的纯有机组成赋予其与聚合物基质优异的相容性,可有效避免混合基质膜的界面缺陷问题[10]。其中,β-酮烯胺连接的 COF 因其特殊的化学键合方式而备受关注,其通过 1,3,5-三甲酰基间苯三酚与二胺单体反应,经历可逆的席夫碱缩合和不可逆的质子互变异构过程,形成了具有锁定结构的 β-酮烯胺键[11]。这种独特的键合方式使材料展现出卓越的化学稳定性(耐强酸强碱和沸水)和热稳定性(>300 ℃),为开发高性能分离膜材料提供了新的可能[12,13]。Dai 等[14]巧妙地利用 β-酮烯胺连接的 TpTta-COF 与 PIM-1 聚合物之间的氢键,成功制备了具有良好界面相容性的 PIM-1/TpTta-COF MMMs。当 TpTta-COF 质量分数为 6%时,CO_2 渗透率提升至 9672 barrer,CO_2/N_2 选择性从 17.4 提升至 26.3。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0067
收稿日期: 2025-05-06
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, 2020GXNSFAA159006); 广西科技计划项目(GuikeAD25069100)
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

因此,本文采用室温搅拌法制备了 β-酮烯胺修饰的 TpBD COF 填料,与聚酰亚胺(6FDA-ODA)基体复合制备 MMMs。室温搅拌法相比于 Dai 等[14]的水热法反应时间缩短,能耗降低,利用 1,3,5-三甲酰间苯三酚和联苯二胺的缩合反应制备 TpBD,其独特的 β-酮烯胺键可赋予材料优异的化学稳定性。6FDA-ODA 基体赋予 MMMs 高热稳定性和力学强度,分子链中的芳香结构与 TpBD 的苯环可形成 π-π 堆叠作用,而羰基能与 TpBD 中的 N 和 O 原子产生氢键效应。通过调控 TpBD 含量,系统研究了填料对膜微观结构和气体分离性能的影响,为开发高性能分离膜材料提供了重要参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4-二氨基二苯醚(ODA,98%)、4,4-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA,98%)、1,3,5-三甲酰间苯三酚(Tp,98%)、联苯二胺(98%):Adamas;间甲酚(*m*-Cresol,99%)、异喹啉(97%):上海阿拉丁试剂;无水乙醇(EtOH)、丙酮(AC)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF):国药化学试剂公司。

1.2 聚酰亚胺的制备

在氮气保护下,将 6FDA(2.22 g,4.99 mmol)、ODA(1.0 g,4.99 mmol)和间甲酚(28 mL)加入 150 mL 三口烧瓶(配有冷凝管和机械搅拌),升温至 50 ℃搅拌 30 min 至溶解,滴加异喹啉(0.2 mL),随后依次在 80 ℃反应 3 h、120 ℃反应 3 h、150 ℃反应 3 h、180 ℃反应 3 h、200 ℃反应 12 h,冷却至室温后将黏稠液缓慢倒入 550 mL 工业酒精中拉丝,过滤收集产物并 150 ℃真空干燥 12 h,再均匀溶于适量 DMF 后倒入 600 mL 工业酒精中二次拉丝,过滤得纤维状产物,最后 150 ℃真空干燥 24 h,得到目标产物以备后续成膜。

1.3 TpBD COF 的制备

采用室温搅拌法[15]合成 TpBD。将 1,3,5-三甲酰间苯三酚(63.0 mg,0.30 mmol)和联苯二胺(BD,82.8 mg,0.45 mmol)分别溶于 20 mL 无水乙醇,超声 5 min 后混合于 100 mL 反应瓶中,室温搅拌 30 min 形成粗品溶液;经 8500 r/min 离心 10 min 收集沉淀后,依次用丙酮、DMF 和 THF(各 7.5 mL,搅拌 2 h 后抽滤)交替洗涤,再经 THF 索式提取纯化,最后 120 ℃真空干燥 24 h 获得浅黄色粉末产物(产率 55%)。

1.4 TpBD/6FDA-ODA 混合基质膜的制备

采用流延法制备 TpBD COF 质量分数为 5% 的混合基质膜。将 10 mg TpBD COF 用少量 DMF 润湿后研磨 60 min,稀释至 2.5 mL 并用细胞破碎仪

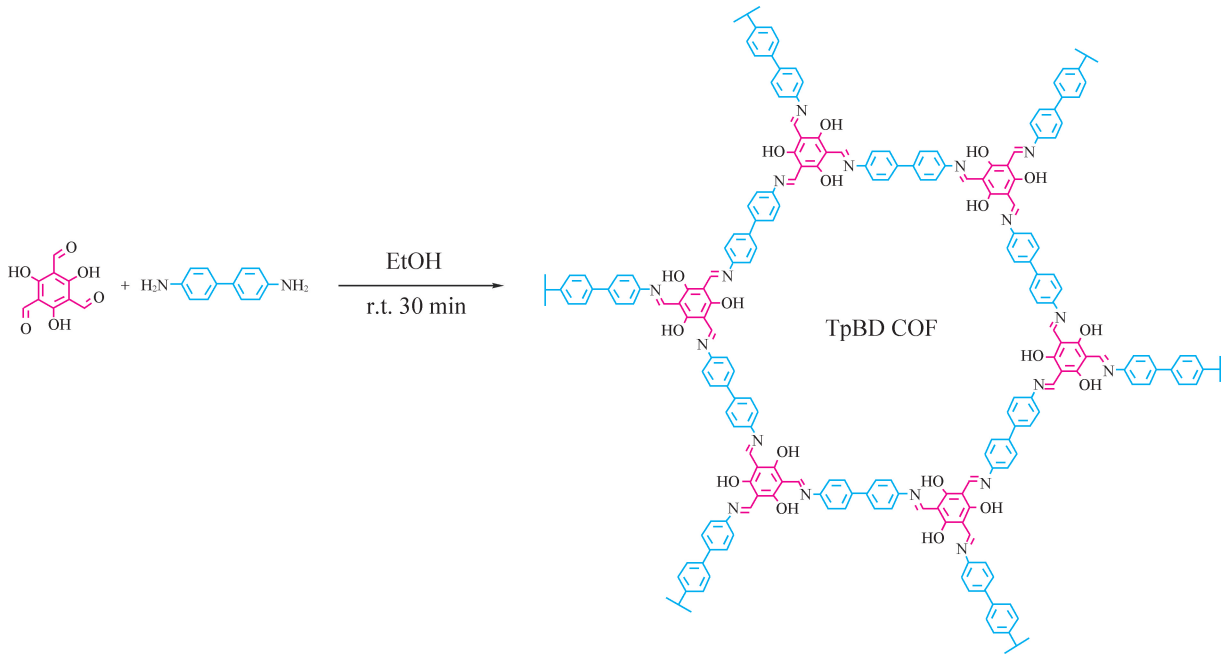


Fig. 1 Schematic diagram of TpBD COF synthesis

(300 W,45 min)超声处理获得分散液,转移至 10 mL 玻璃瓶中室温搅拌 12 h;另将 0.2 g 6FDA-ODA 溶于 2.5 mL DMF 中,用有机滤头过滤后分 3 次加入 COF 分散液,室温搅拌 2 h;将混合液流延成膜(80 ℃蒸发干燥),温水脱模后 150 ℃真空干燥 6 h。其他质量分数(3%,5%和 7%)膜按相同流程制备。

1.5　测试与表征

1.5.1　广角 X 射线衍射:使用 X 射线衍射仪(XRD,X′Pert PRO,荷兰帕纳科)(Cu/K-α 辐射,λ = 0.154 nm)对样品进行物相分析。扫描范围 2°~50°,通过布拉格方程计算分子链间距和 COF 堆叠距离。

1.5.2　红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Thermo Nexus 6700,美国尼高力),对 COF 和混合基质膜的结构进行表征。COF 填料用溴化钾压片方法制样,薄膜直接扫描。

1.5.3　差热分析:采用差示扫描量热仪(DSC,DSC 214,德国耐驰)测试混合基质膜的玻璃化转变温度(T_g),测试在 N_2 保护下进行,以 10 ℃/min 的升温速率在 30~350 ℃范围内扫描,选取第 2 次升温曲线进行分析。

1.5.4　热重分析:采用热重分析仪(TGA,STA 449C,德国耐驰)测试样品的热稳定性。在 N_2 氛围中进行,以 10 ℃/min 的升温速率从 50 ℃升至 800 ℃,样品经真空干燥处理后进行测试。

1.5.5　比表面积及孔隙度分析:通过比表面积及孔隙度分析仪(BET,TtriStar Ⅱ3020,美国麦克)测试材料的 N_2 吸脱附曲线,分别运用 BET 法和 DFT 法计算比表面积和孔径分布。

1.5.6　形貌表征:通过扫描电子显微镜(SEM,SU 4800,日本日立)对 COF 形貌和混合基质膜的截面进行表征。对于 COF 粉末样,用牙签沾取少量样品涂于底座的导电胶上,对于薄膜样品,通过液氮脆断后,用导电胶贴在底座的侧面,加速电压为 5 kV,工作距离为 10 mm。

1.5.7　接触角分析:采用接触角分析仪(JY PHb,承德优特仪器)对膜表面进行水接触角测量。

1.5.8　力学性能分析:采用电子万能试验机(CMT2103,美国美特斯)测试薄膜的力学性能。速度恒定在 2 mm/min,薄膜样品尺寸为 60 mm×10 mm,标距为 20 mm,拉伸载荷为 5 kN,测试 3 次取平均值。

1.5.9　气体渗透性能测试:使用气体渗透仪(VAC-V1,济南兰光),在 4.04×10^5 Pa 和 35 ℃下,采用恒体积变压法测试高纯度(>99.9%)CO_2,O_2 和 N_2 的渗透系数。渗透系数值通过稳态渗透阶段的下游压力-时间曲线斜率($dp(t)/dt$)计算得到,计算公式如式(1)所示

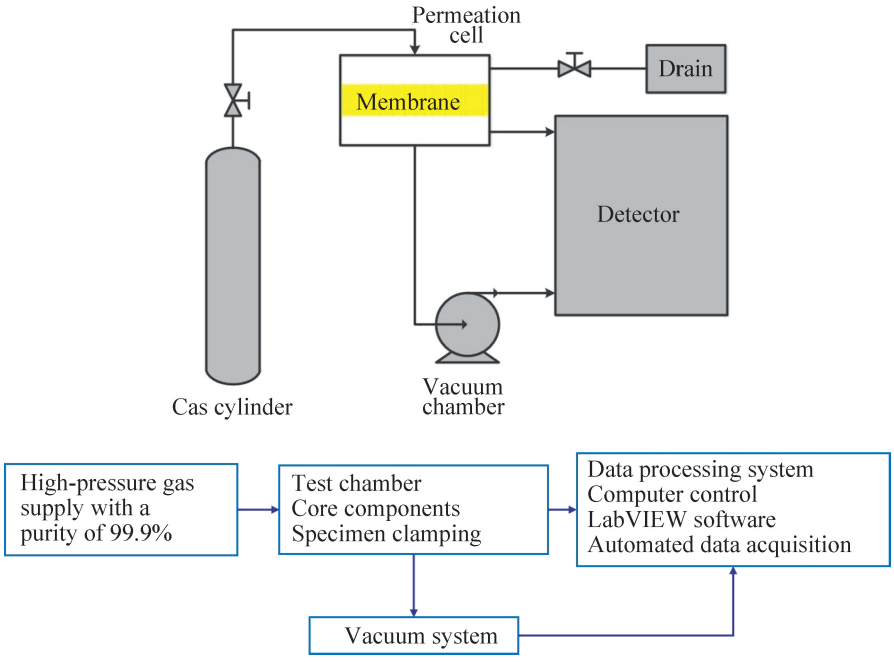


Fig. 2　Gas test device flow chart

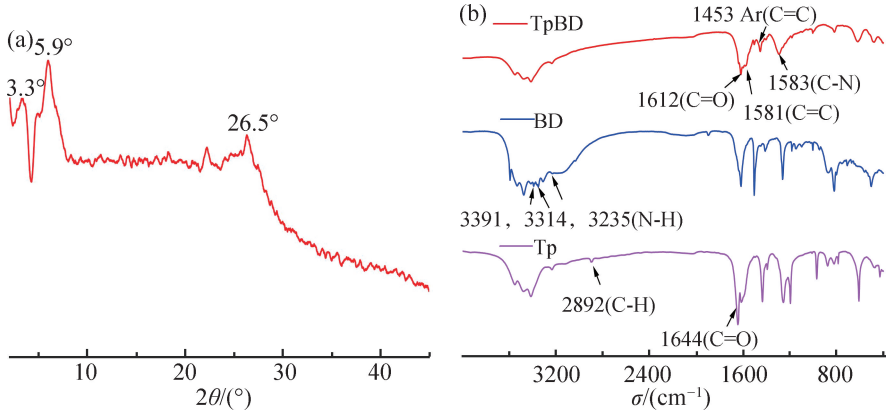


Fig. 3 （a）XRD spectrum of TpBD and（b）FT-IR spectra of TpBD，BD and Tp

$$P=\frac{V_d l}{ATP_{up}\times 0.278}\times\frac{dp}{dt}\times 10^{10} \quad (1)$$

式中：P——渗透系数，barrer，1 barrer = 1×10^{-10} cm^3（STP）·cm/（cm^2·s·cm Hg）；V_d——校准过的渗透体积，cm^3；l——薄膜厚度，μm；A——薄膜的有效测试面积，cm^2；dp/dt——稳态压力的变化速率；T——温度，K；P_{up}——上游压力，cm Hg。

气体分离性能的关键参数理想选择性（α）定义为 2 种纯气体渗透系数的比值。由式（2）可知

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

2 结果与讨论

2.1 TpBD 的结构表征

通过 XRD 和 FT-IR 表征技术，验证了 TpBD COF 的结晶特性和化学结构。XRD 图谱（Fig.3（a））显示，材料具有中等结晶度，在 2θ = 3.3°，5.9° 和 26.5°处分别观察到对应于（100），（110）和（001）晶面的特征衍射峰，其中，26.5° 处的峰位主要归因于 COF 层之间的 π-π 堆积[16]。FT-IR 光谱（Fig.3（b））进一步揭示了材料的化学键合特征。在 3100～3400 cm^{-1} 范围内，N—H 伸缩振动带的消失证实二胺单体 BD 已完全反应；C═O 峰从 1644 cm^{-1} 红移至 1612 cm^{-1}，并与 1581 cm^{-1} 处的 C═C 峰重叠，表明酮式结构中存在显著的氢键相互作用，且产物主要以 s-cis 构型存在。特别地，反应过程中未检测到预期的烯醇式结构特征（如 O—H 和 C═N 伸缩振动峰），而 1453 cm^{-1} 和 1283 cm^{-1} 处的芳香 C═C 键和 C—N 键特征峰进一步证实了酮式结构的存在。这些特征峰的变化不仅验证了烯醇-酮异构的发生，还清晰地展示了二维 COF 网络的构建过程[17,18]。

N_2 吸附-脱附测试（Fig.4（a））显示，TpBD COF 具有 322.25 m^2/g 的高比表面积，其吸附曲线在低压区（P/P_0<0.1）呈现典型Ⅰ型等温线特征，并伴有小

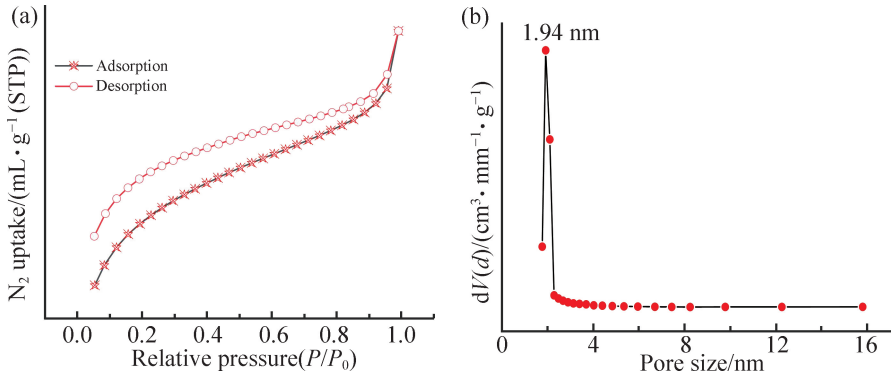


Fig. 4 （a）N_2 adsorption-desorption curves and（b）pore size distribution of TpBD

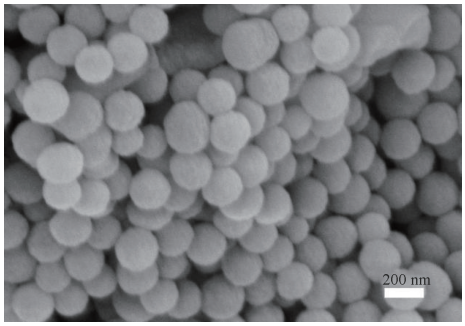


Fig. 5　SEM image of TpBD

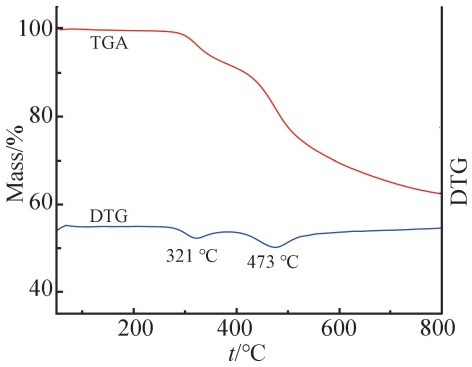


Fig. 6　TGA and DTG curves of TpBD

的回滞环,表明材料同时存在丰富的微孔和介孔结构。孔径分布(Fig.4(b))证实,其主孔径集中在 1.94 nm,孔径远大于 CO_2 和 N_2 分子,能为气体分子提供连续的纳米通道,降低扩散阻力,提高渗透通量,同时孔壁富含有利于与 CO_2 通过静电结合的 N 和 O 基团,可以通过分子筛分效应增强气体选择性吸附。

扫描电镜(Fig.5)显示,TpBD COF 材料呈现均匀分布的球形颗粒,其粒径主要集中在 200 nm 左右,这种规整的纳米结构有助于材料在聚合物基质中的均匀分散。热重分析(Fig.6)显示,材料的热分解过程可分为 2 个阶段。第 1 阶段(<350 ℃)的失重主要来源于残留溶剂的挥发;第 2 阶段(>350 ℃)对应于 COF 骨架的热分解。特别值得注意的是,材料在 473 ℃时达到最大分解速率,而在 800 ℃时仍保持 60% 以上的残余质量,这一结果证明,TpBD COF 具有出色的热稳定性。其优异的热稳定性源于 COF 骨架中强共价键的构建,使得材料能够在高温保持结构稳定,极大增强了其在高温气体分离等领域应用的潜力。

2.2　TpBD/6FDA-ODA MMMs 的表征

2.2.1　MMMs 的结构表征:XRD 分析表明(Fig.7(a)),所有 MMMs 在约 $2\theta = 15.5°$ 处均呈现 6FDA-ODA 的宽衍射峰,但未检测到 TpBD 的特征峰,可能是由于 COF 含量较低或分散良好所致。通过布拉格方程计算发现,纯 6FDA-ODA 膜的链间距(d)为 0.553 nm,而 MMMs 的 d 随 TpBD 含量增加呈现先增大(0.555~0.562 nm)后减小的趋势[19]。低负载量(≤5%)下,TpBD 的引入破坏了聚合物链堆积,增大了自由体积;当负载量增至 7% 时,COF 发生严重团聚,导致 d 减小。FT-IR 光谱分析(Fig.7(b))揭示了 TpBD/6FDA-ODA MMMs 的化学结构特征。所有样品在 1780 cm^{-1}(不对称 C═O 伸缩)、1730 cm^{-1}(对称 C═O 伸缩)、1560 cm^{-1}(芳香环 C═C 伸缩)、1380 cm^{-1}(C—N 伸缩)、1160 cm^{-1}(C—O—C 伸缩)、1110 cm^{-1}(C—F 伸缩)和 724 cm^{-1}(酰亚胺环

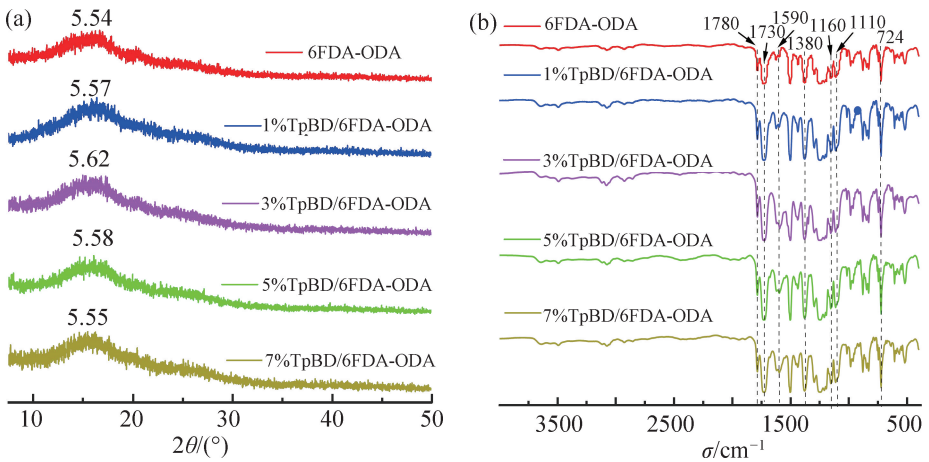


Fig. 7　(a) XRD and (b) FT-IR spectra of 6FDA-ODA and MMMs

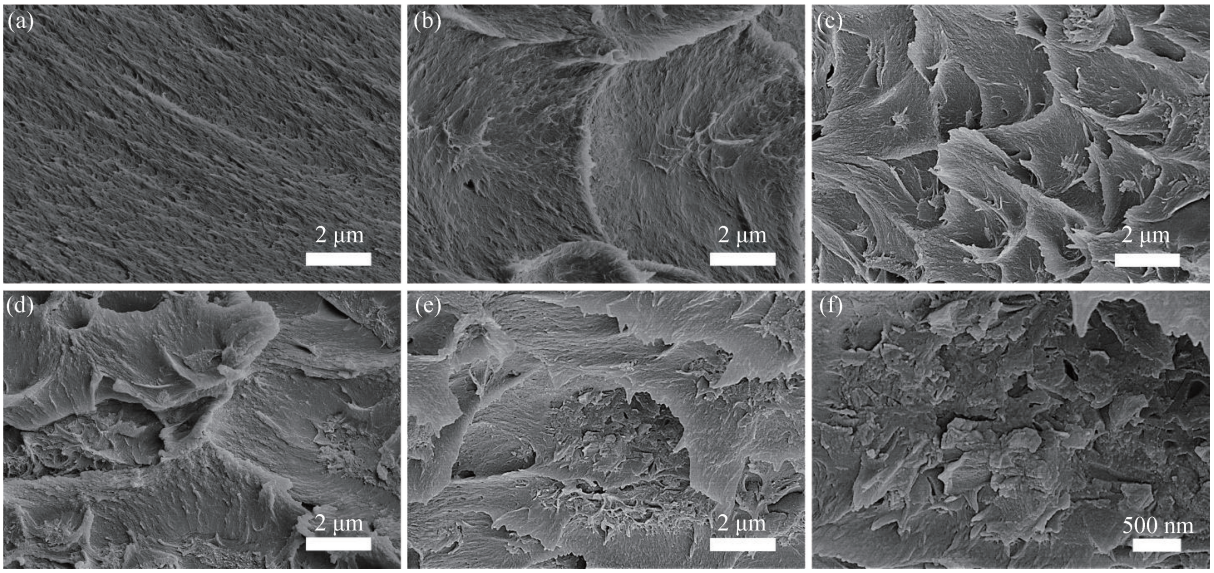


Fig. 8 Cross-sections SEM images of pure 6FDA-ODA membrane and MMMs: (a) 6FDA-ODA; (b) 1% TpBD/6FDA-ODA; (c) 3% TpBD/6FDA-ODA; (d) 5% TpBD/6FDA-ODA; (e) 7% TpBD/6FDA-ODA; (f) localized magnification in (e)

弯曲振动)处均显示出 6FDA-ODA 的特征吸收峰,证实聚合物通过高温酰亚胺化成功合成。值得注意的是,随着 TpBD 含量的增加,芳香环 C═C,C═O 和 C—N 特征峰的吸收强度显著增强,这可能是由于 TpBD 与 6FDA-ODA 具有相似的有机骨架结构和氢键位点,使得两者能够有效结合,增强膜材料的界面相容性[20]。

2.2.2 MMMs 的形貌分析:如 Fig.8 所示,6FDA-ODA 的截面呈现典型的聚合物膜形态,显示出致密且无缺陷的微观结构。随着 TpBD 负载量增加,二维 COF 纳米颗粒的团聚面积逐渐增大,尤其在 Fig.7(f)中可以看到,更多的纳米颗粒堆叠在一起,形成较大的团聚区域。然而,从 0% 到 7% 的 TpBD 负载量变化过程中,未观察到明显的非选择性孔隙的形成,这表明二维 COF 纳米颗粒与 6FDA-ODA 聚合物之间具有良好的界面相容性。

2.2.3 MMMs 的热性能分析:DSC 测试结果显示(Fig.9(a)),随着 TpBD 负载量从 0% 增至 7%,MMMs 的玻璃化转变温度由 295 ℃提升至 305 ℃,这主要归因于 COF 纳米颗粒与聚合物基体间增强的相互作用以及纳米填料对聚合物链段运动的限制作用[21]。TGA 分析数据(Tab.1)进一步证实,所有 MMMs 样品均表现出良好的热稳定性,其分解温度($T_{5\%}$ 为 499~508 ℃,$T_{10\%}$ 为 530~534 ℃)和残碳率(48%~52%)与纯 6FDA-ODA 膜相当。所有膜的 TGA 曲线都有 2 个失重阶段(Fig.8(b)),在 500 ℃

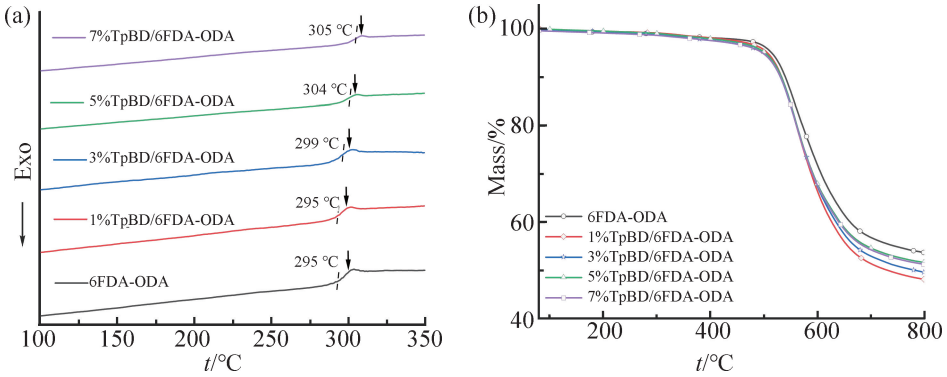


Fig. 9 (a) DSC and (b) TGA curves of 6FDA-ODA and MMMs

Tab. 1　Thermal performance of TpBD/6FDA-ODA mixed matrix membranes at different loadings

Samples	T_g/℃	$T_{5\%}$/℃	$T_{10\%}$/℃	Char yield/%
6FDA-ODA	295	516	541	53.7
1% TpBD/6FDA-ODA	295	508	534	48.2
3% TpBD/6FDA-ODA	299	500	531	49.6
5% TpBD/6FDA-ODA	304	503	533	51.7
7% TpBD/6FDA-ODA	305	499	530	51.3

之前对应于膜内物理吸附溶剂的蒸发,第 2 阶段(500~800 ℃)是 TpBD 和 6FDA-ODA 聚合物链的分解。值得注意的是,尽管 TpBD 负载量增加,但 MMMs 的热稳定性未发生显著变化,这可能是由于相对较低的填料含量(≤7%)对整体热性能影响有限,同时 COF 与聚合物基体良好的相容性避免了相分离现象的产生。

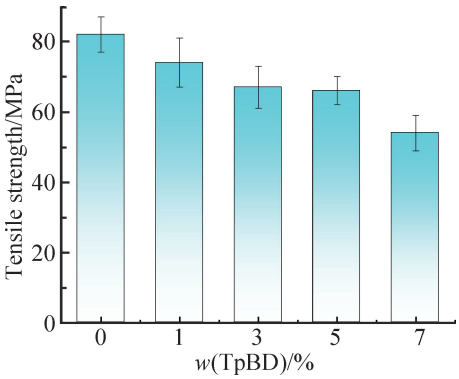


Fig. 10　Tensile strength of 6FDA-ODA and MMMs

2.2.4　MMMs 的力学性能分析:拉伸试验结果表明(Fig.10 和 Tab.2),TpBD/6FDA-ODA MMMs 的拉伸强度(49~68 MPa)和断裂伸长率(6.35%~9.12%)较纯 6FDA-ODA 膜均有所下降,这主要归因于 TpBD 纳米颗粒的引入限制了聚合物链的迁移率并降低了膜的延展性[22]。然而,低负载量 COF 对力学性能的影响较为有限,所制备的 MMMs 仍保持了良好的力学强度和加工性能。

2.2.5　MMMs 的气体分离性能分析:在 35 ℃系统考察了 TpBD/6FDA-ODA 混合基质膜的气体传输性能(Fig.11)。测试结果显示,所有样品均遵循 $P(CO_2)>P(O_2)>P(N_2)$ 的渗透性规律,这一趋势与溶解-扩散机制主导的聚合物膜特性相符[23],主要归因于 CO_2 分子较小的动力学尺寸及其与膜材料的强相互作用。随着 TpBD 含量从 0% 增至 7%,气体渗透性和选择性均呈现先升高后降低的变化趋势。在最佳负载量 5% 时,膜材料展现出最优性能:CO_2,O_2 和 N_2 渗透率分别达到 21.48 barrer,4.28 barrer 和 0.89 barrer,较纯膜提升 79%,63% 和 48%;同时 CO_2/N_2 和 O_2/N_2 选择性提升至 24.13 和 4.81,增幅分别为 20% 和 10%(Tab.3)。这一性能提升主要源于:多级孔 TpBD 填料为气体分子提供了快速传输通道;填料扰动聚合物链堆积,使 d 和自由体积增大。值得注意的是,由于 TpBD 骨架中富含的 N 和 O 碱性

Tab. 2　Mechanical properties of TpBD/6FDA-ODA mixed matrix membranes at different loadings

w(TpBD)/%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus/GPa
0	82	9.93	1.28
1	74	9.01	1.16
3	67	7.73	1.12
5	66	9.12	1.03
7	54	6.37	0.96

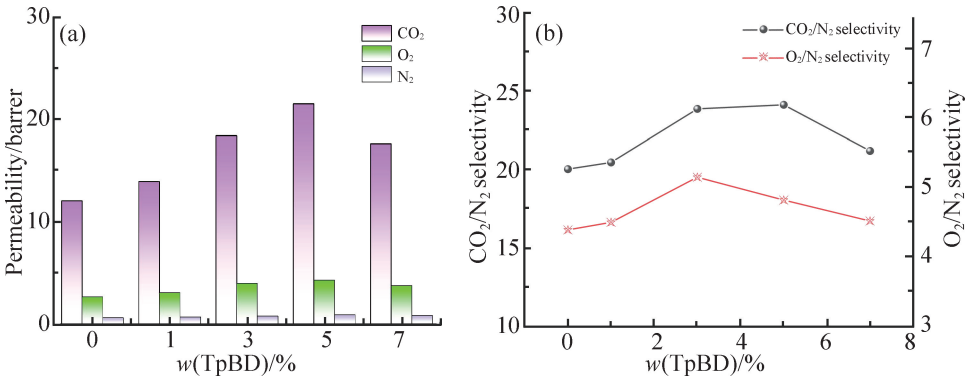


Fig. 11 (a) Gas permeability and (b) gas selectivity of 6FDA-ODA and MMMs

Tab. 3 Gas permeability coefficients and ideal selectivity of TpBD/6FDA-ODA mixed matrix membranes at different loadings

Samples	Permeability/barrer[a]			Ideal selectivity[b]	
	CO_2	O_2	N_2	CO_2/N_2	O_2/N_2
6FDA-ODA	12.02	2.63	0.60	20.03	4.38
1% TpBD/6FDA-ODA	13.91	3.05	0.68	20.46	4.49
3% TpBD/6FDA-ODA	18.38	3.96	0.77	23.87	5.14
5% TpBD/6FDA-ODA	21.48	4.28	0.89	24.13	4.81
7% TpBD/6FDA-ODA	17.59	3.75	0.83	21.19	4.51

[a] 1 barrer = 1×10^{-10} cm^3(STP)·cm/(cm^2·s·cm Hg); [b] ideal selectivity $\alpha = P_A/P_B$

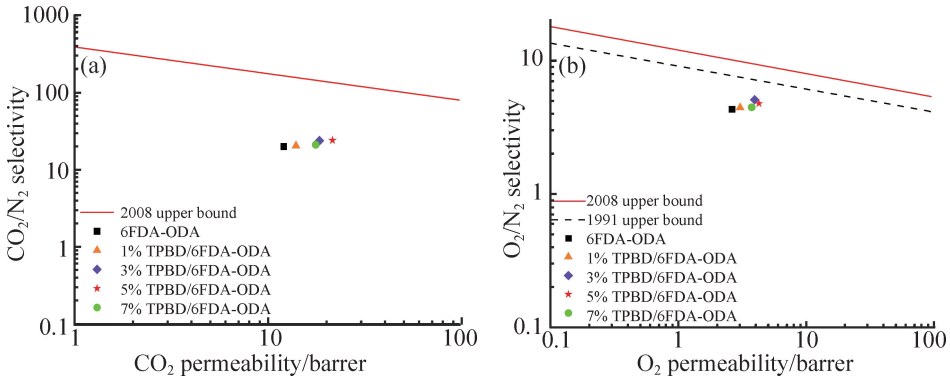


Fig. 12 Robson upper bound for (a) CO_2/N_2 and (b) O_2/N_2

位点与 CO_2 存在特异性相互作用,CO_2 分离性能提升最为显著。然而当负载量增至 7%时,填料团聚导致界面缺陷,致使膜气体分离性能有所下降。通过将 MMMs 的 CO_2/N_2 和 O_2/N_2 分离性能与 Robson 上限图进行对比分析(Fig.12),发现虽然该膜材料尚未突破性能上限边界,但其分离性能较纯 6FDA-ODA 膜显著向边界靠近。值得注意的是,当 TpBD 负载量为 5%时,膜材料的分离性能最为接近上限边界,这一现象充分证明 TpBD COF 填料的引入对提升膜分离性能具有积极作用。

3 结论

本文将 β-酮烯胺修饰的共价有机框架材料 TpBD COF 与聚酰亚胺 6FDA-ODA 复合,制备了一系列高性能混合基质膜 MMMs。MMMs 表现出良好的热性能($T_{5\%}$ 为 499~508 ℃,$T_{10\%}$ 为 530~534 ℃)

与力学性能(拉伸强度 49~68 MPa)。此外,随着填料负载量增加,玻璃化转变温度(295~305 ℃)逐渐提高。当 TpBD COF 负载量为 5%时,膜材料展现出最优的综合性能,CO_2 和 O_2 渗透率分别达到 21.48 barrer 和 4.28 barrer,CO_2/N_2 和 O_2/N_2 选择性分别提升至 24.13 和 4.81,较纯 6FDA-ODA 膜实现了显著改善,这得益于 TpBD COF 与聚合物通过氢键作用形成的良好界面相容性,不仅避免了界面缺陷的产生,还构建了高效的气体传输通道。尤其 TpBD COF 骨架中富含的 N 和 O 碱性位点与 CO_2 分子的特异性作用,进一步增强了膜材料对 CO_2 选择性分离。该研究为开发高性能气体分离膜材料提供了重要的理论依据和技术参考。

参考文献:

[1] Osman A I, Chen Z, Elgarahy A M, *et al*. Membrane technology for energy saving: principles, techniques, applications, challenges, and prospects[J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2024, 5: 2400011.

[2] Khan A U, Hazaraimi M H, Othman M H D, *et al*. A comprehensive review on dual-layer organic hollow fiber membranes fabrication via co-extrusion: mechanistic insights, water treatment and gas separation applications[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12: 112434.

[3] Hou R, Fong C, Freeman B D, *et al*. Current status and advances in membrane technology for carbon capture[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 300: 121863.

[4] Lasseuguette E, Comesaña G B. Polymer membranes for gas separation[J]. Membranes, 2022, 12: 12020207.

[5] 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 B Y, Chang N, *et al*. Progress of modification and preparation of polyimide gas separation membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(4): 174-182.

[6] Robeson L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1991, 62: 165-185.

[7] Robeson L M. The upper bound revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320: 390-400.

[8] Zhang Y, Yin B H, Huang L, *et al*. MOF membranes for gas separations[J]. Progress in Materials Science, 2025, 151: 101432.

[9] Yuan S, Li X, Zhu J, *et al*. Covalent organic frameworks for membrane separation[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48: 2665-2681.

[10] Jaid G M, AbdulRazak A A, Meskher H, *et al*. Metal-organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs), and hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) in mixed matrix membranes[J]. Materials Today Sustainability, 2024, 25: 100672.

[11] Chu F, Hai G, Zhao D, *et al*. Regulating keto-enol tautomerism of β-ketoenamine covalent-organic frameworks for photocatalytic oxidative coupling of amines[J]. ACS Catalysis, 2023, 13: 13167-13180.

[12] Dippold V, Vogl S, Grüneberg J, *et al*. Linker exchange as facile method for post-synthetic modification of β-ketoenamine-linked covalent organic frameworks[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44: 202300046.

[13] Yao C, Zhao H, Liu Q, *et al*. Integrated carbon nanotube and ketoenamine-linked covalent organic framework with positive charge structure as high-performance capacitive materials[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2024, 46: 202400829.

[14] Dai G, Zhang Q, Xiong S, *et al*. Building interfacial compatible PIM-1-based mixed-matrix membranes with β-ketoenamine-linked COF fillers for effective CO_2/N_2 separation[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 676: 121561.

[15] Yang C X, Liu C, Cao Y M, *et al*. Facile room-temperature solution-phase synthesis of a spherical covalent organic framework for high-resolution chromatographic separation[J]. Chemical Communications, 2015, 51: 12254-12257.

[16] Biswal B P, Chandra S, Kandambeth S, *et al*. Mechanochemical synthesis of chemically stable isoreticular covalent organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135: 5328-5331.

[17] Zhao Y, Feng C, Tian C, *et al*. Enhanced adsorption selectivity of bisphenol analogues by tuning the functional groups of covalent organic frameworks (COFs)[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 297: 121489.

[18] Gao W, Li G, Liu H, *et al*. Covalent organic frameworks with tunable pore sizes enhanced solid-phase microextraction direct ionization mass spectrometry for ultrasensitive and rapid analysis of tetrabromobisphenol A derivatives[J]. Science of the Total Environment, 2021, 764: 144388.

[19] 魏博文, 吴珊珊, 石宇飞, 等. 氟化共价有机框架/聚酰亚胺混合基质膜的制备及其气体分离性能[J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 1966-1977.
Wei B W, Wu S S, Shi Y F, *et al*. Preparation and gas separation properties of fluorinated covalent organic frameworks/polyimide mixed matrix membranes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 1966-1977.

[20] Biswal B P, Chaudhari H D, Banerjee R, *et al*. Chemically stable covalent organic framework (COF)-polybenzimidazole hybrid membranes: enhanced gas separation through pore modulation[J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22: 4695-4699.

[21] Zou C, Li Q, Hua Y, *et al*. Mechanical synthesis of COF nanosheet cluster and its mixed matrix membrane for efficient CO_2 removal[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 29093-29100.

[22] Loloei M, Kaliaguine S, Rodrigue D. CO_2-selective mixed matrix membranes of bimetallic Zn/Co-ZIF vs. ZIF-8 and ZIF-67[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 296: 121391.

[23] 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 properties of soluble high-temperature-resistant fluorinated asymmetric polyamides[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 22-29.

Covalent Organic Framework/Polyimide Mixed Matrix Membrane Modified by β-Ketoenamine for Efficient Gas Separation

Zhiqing Liang, Xiangkai Li, Xiuyuan Wei, Zhongying Liu, 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: Mixed matrix membranes (MMMs) combine the excellent processability of polymers and the high selectivity of porous fillers, which have important application prospects in the field of gas separation. However, the poor interfacial compatibility between fillers and matrix and filler aggregation problems have limited their further applications. In this study, a series of high-performance MMMs were successfully constructed using β-ketoallylamine-modified covalent organic framework materials (TpBD) as fillers and 6FDA-ODA polyimide as matrix resin. Based on the hydrogen bonding effect between TpBD and 6FDA-ODA, the MMMs show good thermal stability (glass transition temperature (T_g) of 295~305 ℃, $T_{5\%}$ of 499~503 ℃, $T_{10\%}$ of 530~534 ℃) and mechanical properties (tensile strength of 49~68 MPa, elongation at break of 6.35%~9.12%). Among them, the 5% TpBD/6FDA-ODA membrane exhibits excellent gas separation performance with CO_2 permeability of 21.48 barrer and CO_2/N_2 selectivity of 24.13, which are 79% and 20% higher than those of the pure 6FDA-ODA membrane, respectively, and the synergistic optimization of permeability and selectivity is achieved. This study provides a new idea for the development of MMMs with both high stability and efficient separation performance.

Keywords: β-ketoenamine; covalent organic framework; polyimide; mixed matrix membranes; gas separation