

· 研究论文 ·

含螺旋双茛苕满结构的热重排膜材料的制备及其气体分离性能

王显智¹ 鲁云华^{1*} 肖国勇^{1*} 侯蒙杰² 李琳² 王同华²

(¹辽宁科技大学化工学院 鞍山 114051)

(²大连理工大学化工学院 精细化工国家重点实验室 碳素实验室 大连 116024)

摘要 合成了一种新型二胺单体3,3,3',3'-四甲基-6,6'-双(3-氨基-4-羟基苯氧基)-1,1'-螺旋双茛苕满(TBAHS), 然后分别与等摩尔比的6种二酐单体聚合, 涂膜后经300 °C热酰亚胺化制备出一系列含羟基的聚酰亚胺(PEI)膜, 再经450 °C热处理得到相应的热重排(TR)膜. 测试结果表明: 由于螺旋双茛苕满结构的引入, 6种PEI膜均表现出优异的力学性能和热性能, 玻璃化转变温度在317~352 °C. 热重排后, TR膜的力学性能显著下降, 但气体渗透性能大幅度提高, 尤其是基于4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)的TR(TBAHS-6FDA)膜对CO₂、H₂、O₂和N₂的气体渗透系数分别达到806.2、869.0、180.7和27.7 Barrer. 同时, O₂/N₂的选择性为6.52, 分离性能接近2015年上限; CO₂/N₂的选择性为29.10, 分离性能超越了2008年Robeson上限. 因此, 将螺旋双茛苕满结构引入到聚合物分子链中将有效提高膜材料的气体分离性能.

关键词 螺旋双茛苕满结构, 聚酰亚胺, 热重排, 气体分离, 膜材料

引用: 王显智, 鲁云华, 肖国勇, 侯蒙杰, 李琳, 王同华. 含螺旋双茛苕满结构的热重排膜材料的制备及其气体分离性能. 高分子学报, 2025, 56(2), 350-360

Citation: Wang, X. Z.; Lu, Y. H.; Xiao, G. Y.; Hou, M. J.; Li, L.; Wang, T. H. Preparation and gas separation properties of thermally rearranged membranes containing spirobisindane structures. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(2), 350-360

聚酰亚胺(PI)因其具有优异的力学性能、热性能、化学稳定性和灵活的结构可设计性, 在气体分离领域显示出潜在的应用前景^[1]. 但是, 传统的PI膜材料由于分子链排列较为规整, 导致形成的自由体积较小, 透气性差, 限制了其实际应用^[2-5]. 因此, 人们通过分子结构设计在PI分子链中引入刚性扭曲结构、非共面结构、间位取代和大体积侧基等, 增大分子链间距离, 抑制分子链的紧密堆积, 提高自由体积, 使膜材料的气体渗透性得到显著提升^[3-8]. 例如: Koros课题组^[9]通过改变2种二胺单体2,4,6-三甲基间苯二胺(DAM)和3,5-二氨基苯甲酸(DABA)的摩尔比调控了PI膜的*d-spacing*值, 显著提高了其对酸性

气体CO₂、H₂S和CH₄的渗透率, 同时改善了膜材料对酸性气体的耐塑化能力. 其中, 6FDA-DAM:DABA (3:2)膜对H₂S和CO₂的渗透系数分别为106.7和97.7 Barrer (1 Barrer = 3.35×10⁻¹⁶ mol·m⁻¹·s⁻¹·Pa⁻¹), H₂S/CH₄和CO₂/CH₄的选择性分别达到24.5和22.4.

近年来, 以*o*-羟基聚酰亚胺(HPI)为前驱体制得的热重排(TR)膜材料受到了人们的重点关注^[10-16]. 在400 °C左右的热处理过程中, 邻羟基酰亚胺环结构发生重排反应, 转化为苯并恶唑结构. 同时释放出大量小分子气体CO₂, 显著增加了*d-spacing*和自由体积, 有效提高了膜材料的气体渗透性, 并保持了适中的分离选择性^[12-15].

2024-07-23 收稿, 2024-09-25 录用, 2024-11-04 网络出版; 国家自然科学基金(基金号 22278051, 21878033)和辽宁省教育厅项目(项目号 LJKMZ20220659)资助.

* 通信联系人, E-mail: luyunhua@ustl.edu.cn; xiaoguoyong@ustl.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24176; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7300

大量研究表明,单体的化学结构、酰亚胺化方法、热处理温度、时间和催化剂等均可影响热重排反应,从而显著影响膜材料的气体分离性能^[15-21]。例如:通过分子结构设计,本课题组报道了含Cardo茛基和苯酐内酯环结构以及四芳基咪唑结构的TR膜材料,由于大体积结构的空位阻效应,有效增加了分子链间距离,形成更多的自由体积,使膜材料的气体分离性能得到显著提高^[22-24]。此外,共聚也是一种调控膜材料微观结构和气体分离性能的有效手段^[25-27]。例如:Ma课题组^[26]通过引入三蝶烯单元提高TR膜的力学性能和气体渗透性,其中6FDA-6FAP:DAT(2:1,摩尔比)对H₂的渗透率为345.3 Barrer, H₂/CH₄选择性达到83.6。

鉴于此,本工作设计并合成了一种新型的含螺旋双茛满结构的可重排二胺单体,并分别与6种商品化二酐单体聚合,经分步热处理制备出含羟基的PEI膜及相应的TR膜。系统研究了二酐单体的结构和热重排温度对膜材料的结构和热性能、力学性能以及气体分离性能的影响。螺旋双茛满结构是以四配位的碳原子为中心,通过2个相邻环连接形成的一个非共面结构,同时螺环中心呈现出90°的扭曲,将其引入到PI主链中,能够有效降低分子链的堆积密度,提高气体渗透性^[28]。本研究将为TR气体分离膜材料的分子工程设计提供一定参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)和4,4'-(4,4'-异丙基二苯氧基)二酐酸酐(BPADA),购自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)由辽宁奥克华辉新材料有限公司提供。双酚A和5-氟-2-硝基苯酚,购自上海皓鸿生物医药科技有限公司。均苯四甲酸二酐(PMDA)、甲烷磺酸、无水K₂CO₃、Pd/C(10% Pd)、浓硝酸、水合肼、无水乙醇、无水甲醇、二氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 二胺单体的合成

1.2.1 3,3,3',3'-四甲基-6,6'-二羟基-1,1'-螺旋双茛满(TDS)的合成

首先,将46.564 g(0.20 mol)双酚A和7.00

mL 甲基磺酸加入250 mL 两口烧瓶中,在氮气环境下135 °C反应4 h。然后,将反应液冷却至室温,倒入大量去离子水中,析出红棕色固体。减压过滤和干燥后得到粗产物,并用乙醇/水混合体系重结晶,得到粉白色二羟基化合物TDS。产率30.5%,纯度:98.5%,熔点:189 °C。

1.2.2 3,3,3',3'-四甲基-6,6'-双(3-硝基-4-羟基苯氧基)-1,1'-螺旋双茛满(TBNHS)的合成

首先,将6.000 g(0.02 mol) TDS、7.953 g(0.05 mol) 5-氟-2-硝基苯酚、75 mL DMF和5.382 g(0.04 mol)无水K₂CO₃加入250 mL的三口烧瓶中,在氮气环境下140 °C反应16 h。然后,将反应液冷却至室温,倒入大量去离子水,有黄色固体析出。减压过滤和干燥后得到粗产物,再用冷甲醇多次洗涤,干燥后得到亮黄色二硝基化合物TBNHS。产率75.1%,纯度:98%,熔点:342 °C。

1.2.3 3,3,3',3'-四甲基-6,6'-双(3-氨基-4-羟基苯氧基)-1,1'-螺旋双茛满(TBAHS)的合成

首先,将4.157 g(0.01 mol) TBNHS、0.10 g Pd/C和34 mL无水乙醇加入250 mL的三口烧瓶中,升温至80 °C后,缓慢滴加13 mL水合肼进行还原反应。持续搅拌16 h后,热过滤除去Pd/C。待反应液冷却至室温后,加入少量去离子水,有粉色固体析出。抽滤,干燥后得到粗产物,再用二氯甲烷多次热洗,得到灰白色二氨基化合物TBAHS。产率64.7%,纯度:98.3%,熔点:205 °C。二胺单体的合成路线如图1所示。

1.3 膜材料的制备

PEI和TR膜的制备路线如图2所示,以PEI(TBAHS-6FDA)和TR(TBAHS-6FDA)膜的制备为例:首先,将2.611 g(5 mmol)二胺单体TBAHS和29.22 mL溶剂DMAc加入100 mL两口烧瓶中,搅拌至完全溶解后加入等摩尔的二酐单体6FDA 2.221 g,在冰水浴中持续反应12 h后获得固含量为15 wt%的聚酰胺酸(PAA)溶液。然后,将该溶液均匀地涂覆在玻璃板上,于远红外干燥箱中进行分步升温处理:80 °C-1 h、120 °C-1 h、160 °C-1 h、200 °C-1 h和250 °C-0.5 h。自然降温和脱膜后,再转移至管式炉中氮气保护下300 °C处理1 h得到PEI(TBAHS-6FDA)膜试样。接着,将该膜裁剪成4 cm × 4 cm的小块,在管式炉中氮气保护下450 °C恒温1 h,得到TR(TBAHS-6FDA)膜。其他5个体系的膜材料按照同样的方法制备。此外,为考察热重排温度的影

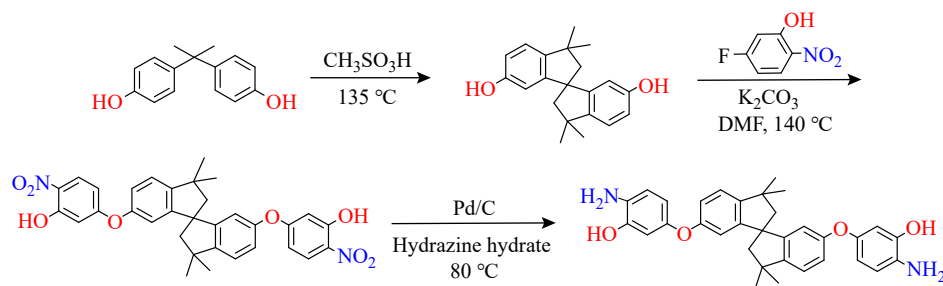


Fig. 1 Synthetic route of diamine monomer TBAHS.

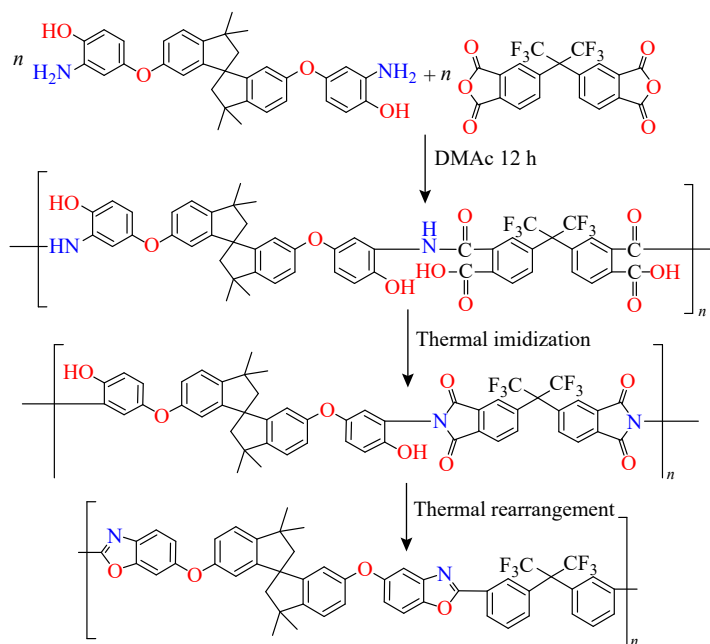


Fig. 2 Preparation process of PEI and TR membranes.

响, 分别在 400、425 和 475 °C 进行热处理, 制备了 TR(TBAHS-6FDA)-400、TR(TBAHS-6FDA)-425 和 TR(TBAHS-6FDA)-475 膜试样.

1.4 结构与性能表征

采用美国 Agilent 500 MHz 核磁共振波谱仪, 以氘代氯仿或二甲基亚砜为溶剂对合成化合物的结构进行表征. 聚合物的化学结构采用美国 Nicolet iS10 红外光谱仪在 500~4000 cm^{-1} 范围内进行扫描分析. 采用美国 Agilent 1100 高效液相色谱表征化合物的相对纯度.

采用美国 Perkin Elmer 公司的 DSC 4000 在氮气保护中以 20 °C/min 的升温速率测得化合物的熔点. 采用美国 Perkin Elmer 公司 STA 6000 同步热分析仪, 以 10 °C/min 的升温速率在 50~800 °C 范围内测试 PEI 膜试样的热稳定性. 在 N_2 环境下, 采用美国 Perkin Elmer 公司的 DMA 8000 以 10 °C/min 的升温速率在 50~400 °C 范围内

测试了 PEI 膜的 $\tan\delta$ - T 曲线, 并根据最大 $\tan\delta$ 峰的位置确定其玻璃化转变温度 (T_g).

膜材料的微观结构采用英国 Malvern Panalytical 公司的 Empyrean Alpha 1 X-射线衍射仪在 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 扫描范围进行测试, 并根据布拉格方程 $n\lambda = 2d\sin\theta$ ($n=1$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$) 计算膜试样的 d 值.

采用 Thermo Scientific K-alpha X-射线光电子能谱仪 (XPS) 测试膜材料的表面元素成分和化学态. 膜试样的力学性能采用上海衡翼公司 HY-0580 万能拉力试验机进行测试, 拉伸速率 10 mm/min, 试样尺寸 1 cm \times 7 cm. 根据恒容-变压原理, 在 30 °C、0.01 MPa 测试压力下, 采用实验室自组装的测试装置对膜材料进行 4 种高纯度气体 (H_2 、 CO_2 、 O_2 和 N_2) 的渗透性测试, 并按照公式(1)和(2)计算气体的渗透系数 (P) 和理想选择性 (α):

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

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

式中, P_i 为膜试样对 i 气体的渗透系数(Barrer, 1 Barrer = $3.35 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), F 为气体的体积流率(cm^3 (STP)/s), S 为气体通过膜试样的有效面积(cm^2), L 为膜试样的厚度(cm), ΔP 为膜试样两侧的压力差(Pa). 取 3 个以上测试样品的平均值, 精度 $\pm 10\%$. $\alpha_{A/B}$ 为气体 A 相对于气体 B 的理想选择性.

2 结果与讨论

2.1 化学结构分析

利用核磁共振波谱仪对 TDS、TBNHS 和 TBAHS 的化学结构进行表征, 核磁共振波谱(NMR)如图 3 所示. TDS 的 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform- d , δ): 7.02 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.70 (d, $J=7.8$ Hz, 2H), 6.20 (s, 2H), 4.43 (s, 2H), 2.35~2.18 (m, 4H), 1.34 (d, $J=28.2$ Hz, 12H). TBNHS 的 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform- d , δ): 8.01 (d, $J=9.6$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 6.54 (s, 2H), 6.52 (d, $J=11.8$ Hz, 2H), 6.41 (s, 2H), 2.45 (d, $J=13.1$ Hz, 2H), 2.28 (d, $J=13.4$ Hz, 2H), 1.40 (d, $J=8.3$ Hz, 12H). TBAHS 的 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , δ): 9.19 (s, 2H), 7.12 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 6.70 (d, $J=6.1$ Hz, 2H), 6.52 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 6.34 (d, $J=2.8$ Hz, 2H), 6.24 (d, $J=2.4$ Hz, 2H), 6.18 (d, $J=5.6$ Hz, 2H), 4.36 (s, 4H), 2.22 (dd, $J=91.2, 13.0$ Hz, 4H), 1.29 (d, $J=13.1$ Hz, 12H). 上述解析结果表明, 已经成功合成出目标化合物.

通过傅里叶变换红外光谱仪对 6 种 PEI 和相应 TR 膜的化学结构进行表征, 傅里叶变换红外光谱(FTIR)结果如图 4 所示. 图 4(a)中, 出现在 2900 cm^{-1} 附近的特征峰主要对应螺旋双茛满结构中 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 伸缩振动. 在 1776 和 1719 cm^{-1} 附近出现了酰亚胺环的 C=O 不对称和对称伸缩振动峰, 同时在 1370 cm^{-1} 处出现了酰亚胺环的 C-N 伸缩振动峰, 说明酰亚胺环结构已经形成^[22-24]. 由图 4(b)可知, 经过 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 热重排 1 h 后, 酰亚胺环的特征峰显著减弱, 并且在 1051 和 1551 cm^{-1} 处出现了 $-\text{N}=\text{C}-\text{O}$ 结构的特征吸收峰, 说明 6 种 PEI 均已发生了重排反应, 含邻羟基的酰亚胺环部分转变成了苯并恶唑结构^[12-15].

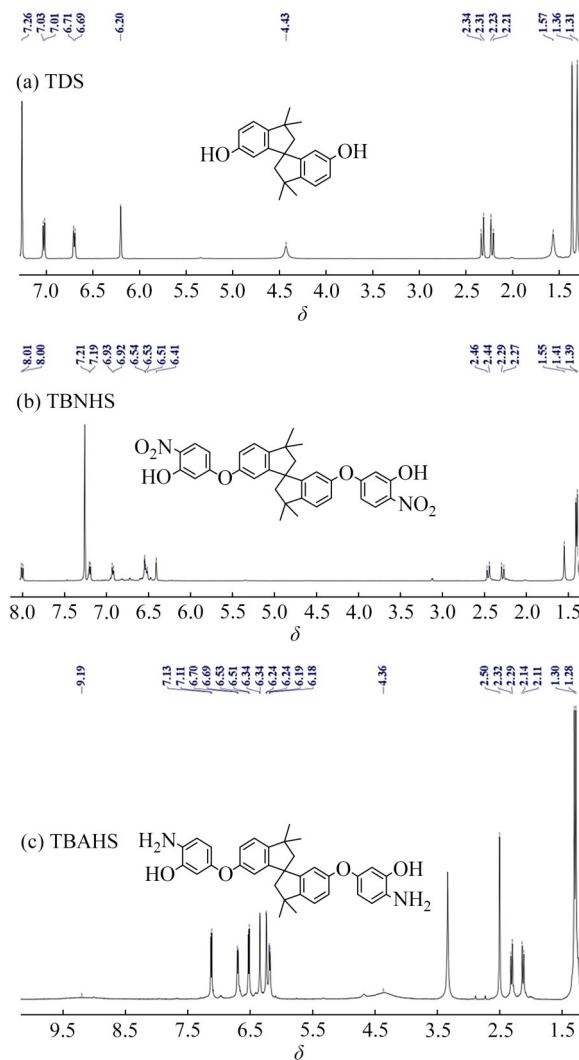


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) TDS, (b) TBNHS and (c) TBAHS.

为进一步说明热重排前后化学结构的变化, 对 PEI(TBAHS-6FDA) 和 TR(TBAHS-6FDA) 进行了 XPS 测试, 如图 5 所示. 由图 5(a) 可以看出, 经过 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, C、O 原子的相对含量分别下降了 0.76% 和 1.79% , 主要归因于 CO_2 的释放. 在图 5(b) 和 5(c) 的 C、N 拟合曲线中, PEI(TBAHS-6FDA) 只有 C-N 特征峰, 而 TR(TBAHS-6FDA) 出现了 C-N 和 C=N 的特征峰, 说明发生了结构重排反应. 此外, 根据 C-N 和 C=N 的积分面积, 可估算出重排转化率为 39.22% .

2.2 微观结构

利用 XRD 对 PEI 和 TR 膜的微观结构进行表征, 如图 6 所示. 这些膜材料均呈现出一个较宽的衍射峰, 表明聚合物为无定形结构^[24]. 在图 6(a) 中, 基于柔性二酐 BPADA 和 ODPa 的 PEI 膜的 d 值稍小, 而基于刚性或大体积基团的二酐的 PEI

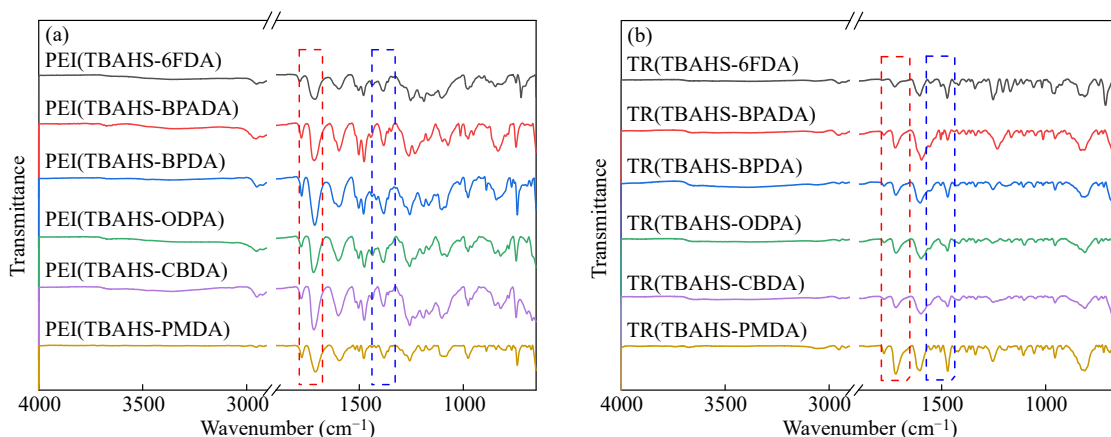


Fig. 4 FTIR spectra of PEI membranes (a) and TR membranes (b).

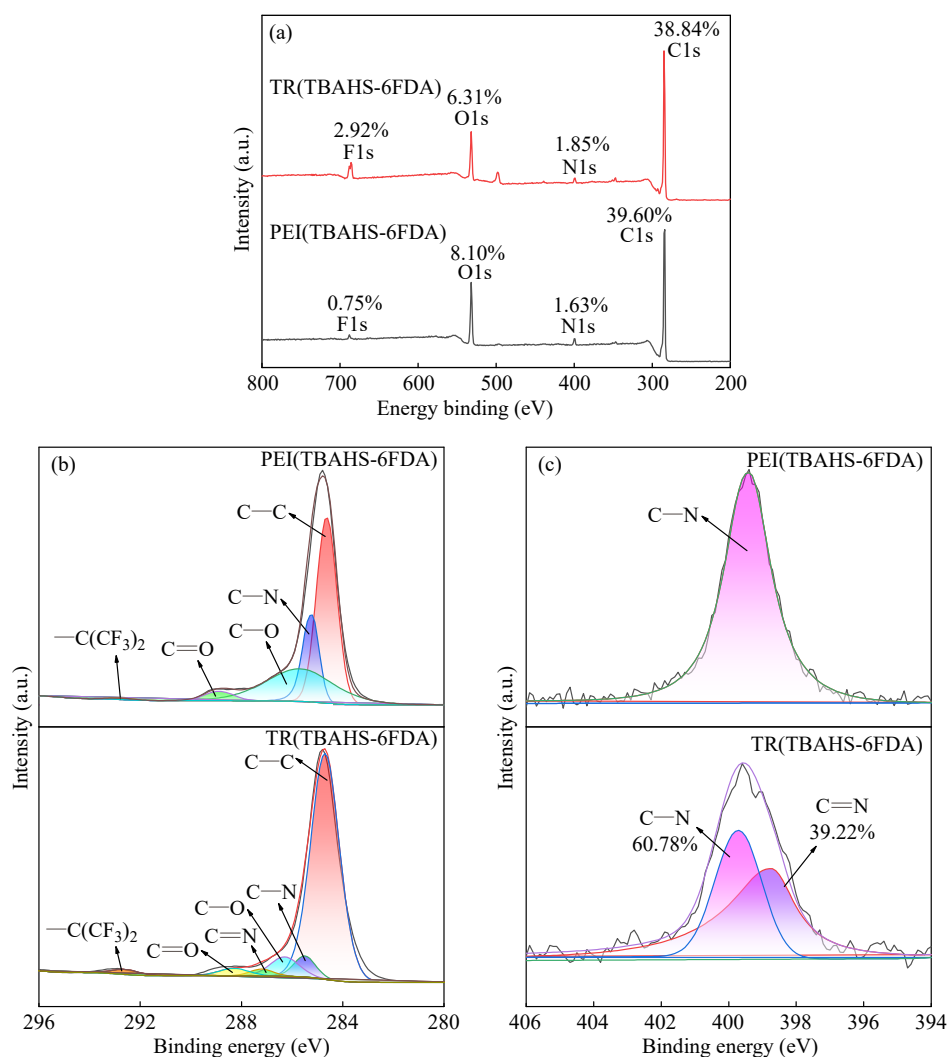


Fig. 5 XPS spectra of PEI(TBAHS-6FDA) and TR(TBAHS-6FDA): (a) full scan spectra, (b) C1s fitting curves, (c) N1s fitted curves.

膜显示出稍大的 d 值. 如 PEI(TBAHS-6FDA) 的 d 值 0.51 nm, 说明 6FDA 二酐中的 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 结构具有较大的空间位阻, 抑制分子链的紧密堆积, 有利于提高 d 值. 此外, 螺旋双茈满结构的

引入使分子链发生扭曲, 降低了分子链的规整性, 也有助于提高自由体积^[28]. 此外, 以 PEI(TBAHS-6FDA) 为例, 研究了热处理温度对微观结构的影响, 如图 6(b) 所示. 可以看出, 随热

处理温度升高, TR(TBAHS-6FDA)膜的 d 值从 0.51 nm 增加到了 0.60 nm. 这可能是因为热重

排过程中, 含邻羟基的酰亚胺环部分转变为苯并恶唑结构, 同时释放出 CO_2 气体, 在膜内形成空腔结构, 限制了分子链的紧密堆砌^[11].

表1给出了PEI和TR膜的物理性质, 并根据基团贡献法计算了它们的自由体积分数(FFV)^[29]. 可以看出, 由于 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 结构的存在, PEI(TBAHS-6FDA)具有最大的FFV. 热重排后, 得到的TR(TBAHS-6FDA)的FFV由0.218进一步增大到0.247, 说明形成的苯并恶唑结构更有利于提高自由体积. 为了进一步说明热重排后自由体积的变化, 选择8~10个重复单元, 使用Materials Studio软件对PEI(TBAHS-6FDA)和TR(TBAHS-6FDA)进行了分子模拟计算, 如图7所示. 蓝色的高亮区域和灰色区域分别表示自由体积和已占用体积. 显然, 热重排后, 蓝色区域增大, 说明自由体积显著提高^[30].

2.3 热性能

采用热重分析对PEI膜的热转变过程进行研究, 其TGA-DTG曲线如图8(a)所示. 在升温过程中, 6种PEI膜主要表现出2个失重阶段: 第一个失重过程主要发生在430 °C附近, 是由热重排反应释放出小分子 CO_2 气体所致^[27]. 第二个失重过程从500 °C左右开始, 主要由大分子主链热解断裂引起的^[28]. 此外, 800 °C时的残碳量达到65%以上, 表明这些PEI材料具有较好的热稳定性.

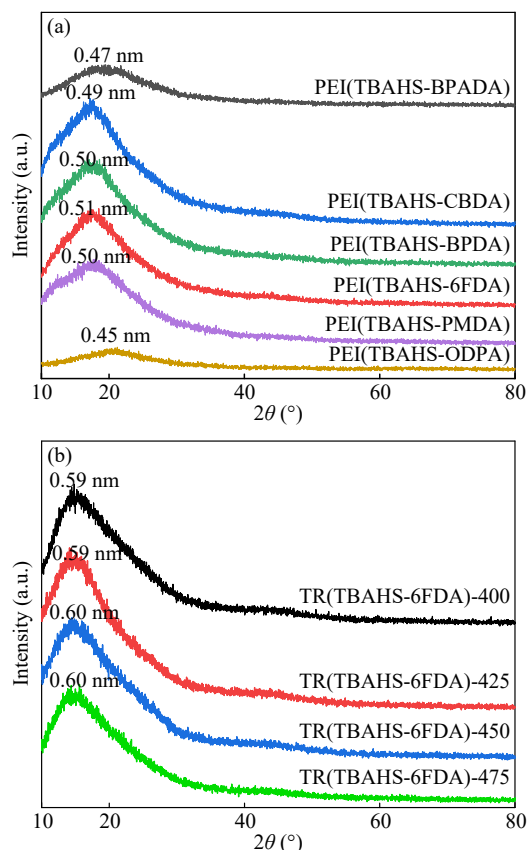


Fig. 6 XRD patterns of PEI membranes (a) and TR membranes (b).

Table 1 Physical properties and FFV values of PEI and TR membranes.

Sample	Density (g/cm^3)	Molar mass M_0 (g/mol)	Molar volume V_0 (cm^3/mol)	van der Waals volume V_w (cm^3/mol)	Fractional free volume (FFV)
PEI(TBAHS-CBDA)	1.3388	728	543.63	369.0	0.117
PEI(TBAHS-BPDA)	1.3054	826	632.7	428.44	0.119
PEI(TBAHS-PMDA)	1.3185	750	568.69	384.14	0.122
PEI(TBAHS-ODPA)	1.3348	842	630.8	433.9	0.106
PEI(TBAHS-BPADA)	1.3023	1052	807.95	558.48	0.101
PEI(TBAHS-6FDA)	1.2463	976	783.1	471.0	0.218
TR(TBAHS-6FDA)	1.1330	873	770.5	446.3	0.247

Note: Assuming a 100% conversion for imidization and thermal rearrangement.

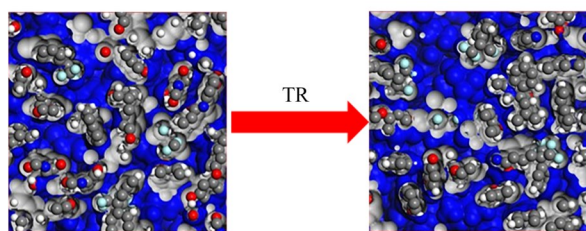


Fig. 7 Structural transformation simulation from PEI(TBAHS-6FDA) to TR(TBAHS-6FDA).

采用DMA技术测得了PEI膜材料的 $\tan \delta-T$ 曲线, 以确定它们的 T_g , 如图8(b)所示. 可知, 6种PEI膜的 T_g 在317~352 °C, 含有刚性结构的二酐单体, 如PMDA、BPDA和CBDA, 可显著提高PEI膜的 T_g , 而基于ODPA和BPADA的PEI膜则由于柔性链接增加了链段运动能力而表现出稍低的 T_g 值. 二酐6FDA中的 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 结构由于空间位阻效应抑制了链段运动, 也使PEI(TBAHS-

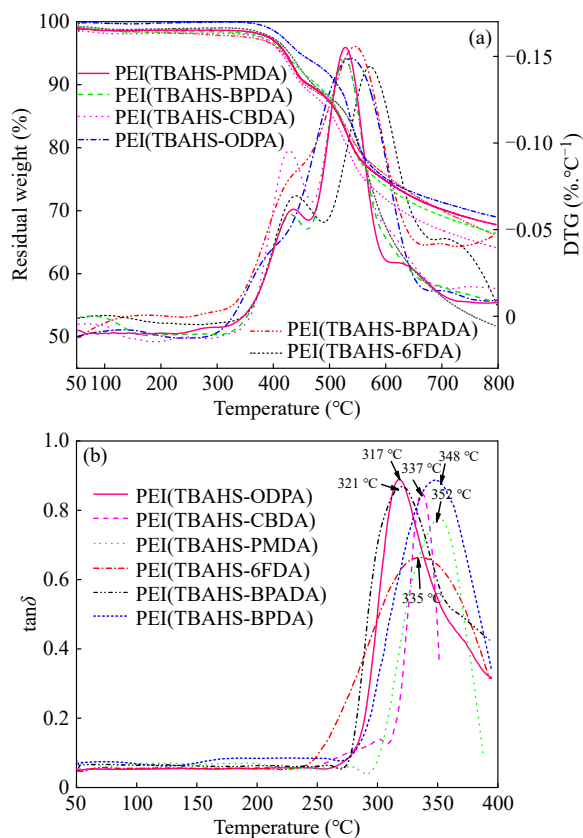


Fig. 8 (a) TGA-DTG curves, (b) $\tan\delta$ - T curves of six PEI membranes.

6FDA)膜表现出较高的 T_g 。此外,由于二胺单体中的螺旋双茛苕满结构具有空间扭曲特点,分子链刚性进一步增强,使得这6种PEI膜的 T_g 较高。

2.4 力学性能

力学性能是膜材料在工程中的重要性能指标之一,PEI和TR膜材料的应力-应变曲线如图9所示。由图9(a)可以看出,6种PEI膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率分别在97.0~114.5 MPa, 2.14~3.43 GPa和3.41%~6.04%。显然,基于柔性二酐单体BPADA和ODPA的PEI膜具有较大的断裂伸长率,但拉伸强度稍低。而基于刚性二酐PMDA、BPADA和CBDA的PEI膜拉伸强度较高,但断裂伸长率较低。此外,由于大体积 $-C(CF_3)_2-$ 结构的存在,使分子链刚性增加,PEI(TBAHS-6FDA)膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率可分别达到101.1 MPa, 3.43 GPa和3.41%。二胺单体中的螺旋双茛苕满结构有助于提高分子链刚性,而柔性 $-O-$ 又提高了分子链的柔顺性。综合作用下,这些PEI膜表现出了良好的力学性能。

对PEI(TBAHS-6FDA)分别进行400、425、

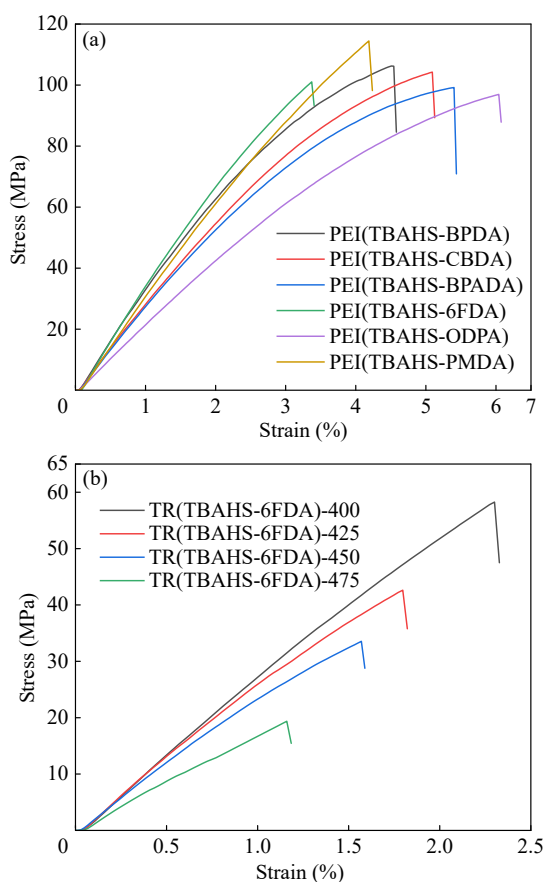


Fig. 9 Stress-strain curves (a) PEI membranes, (b) TR(TBAHS-6FDA) membranes obtained at different rearrangement temperatures. (The online version is colorful.)

450和475 °C热处理,得到的TR膜的力学性能见图9(b)。可以看出,随热处理温度升高,TR膜的力学性能显著降低。一方面,在热重排过程中, CO_2 小分子气体的释放在膜基体中形成了较多孔隙,造成结构缺陷^[23]。另一方面,在高温下,热不稳定的侧基甚至主链开始发生断裂、分解,导致力学性能大幅度下降^[24]。

2.5 气体分离性能

对6种PEI和相应的TR膜进行4种高纯气体的渗透性测试,结果见表2。可以看出, $P(H_2) > P(CO_2) > P(O_2) > P(N_2)$,说明这些膜材料的渗透性主要受气体分子的动力学直径影响。在6种PEI膜中,基于6FDA的膜材料表现出最好的气体渗透性,说明气体渗透性与FFV密切相关。经450 °C热重排后,膜材料的气体渗透性显著提高。比较而言,TR(TBAHS-ODPA)和TR(TBAHS-BPADA)由于柔性链接的存在,分子链间相互作用较强,自由体积较少,导致气体渗透性相对较低。而含有刚性单元的TR(TBAHS-BPADA)、TR

(TBAHS-PMDA)和TR(TBAHS-CBDA)的气体渗透性相对较高. 特别地, TR(TBAHS-6FDA)由于六氟异丙基的存在, 空间位阻效应较强, 可产生较多的自由体积, 表现出最高的气体渗透率, 对CO₂、H₂、O₂和N₂的渗透系数分别达到806.22、868.96、180.70和27.65 Barrer, CO₂/N₂、O₂/N₂和H₂/N₂的理想选择性分别为29.10、6.52和31.37. 此外, 随热处理温度升高, 重排反应更加

充分, 且可伴随热不稳定基团的分解, 使膜材料的微观结构得到重新构建. TR(TBAHS-6FDA)膜的气体渗透系数逐渐增大, 选择性则表现出先升高后下降的趋势. 进一步, 对TR膜材料的分离性能进行评估, 如图10所示. 可以看TR(TBAHS-6FDA)的气体分离性能优于其他5种TR膜, 其O₂/N₂分离性能接近2015年上限, CO₂/N₂分离性能超过2008年Robeson上限.

Table 2 Gas separation performances of PEI and TR membranes.

Sample	Gas permeabilities ^a /Barrer ^b				Ideal selectivities ^c		
	CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂
PEI(TBAHS-6FDA)	21.36	27.90	3.72	0.955	22.37	3.90	29.22
PEI(TBAHS-BPADA)	7.66	10.08	1.09	0.335	22.87	3.24	30.09
PEI(TBAHS-BPDA)	19.65	25.23	4.06	0.983	20.00	4.13	25.68
PEI(TBAHS-CBDA)	11.25	16.55	2.49	0.663	16.96	3.75	24.95
PEI(TBAHS-OPDA)	7.07	9.83	1.02	0.260	27.14	3.93	37.74
PEI(TBAHS-PMDA)	17.27	22.20	3.47	0.822	21.02	4.22	27.01
TR(TBAHS-BPADA)	194.8	219.6	30.6	8.1	24.05	3.78	27.11
TR(TBAHS-BPDA)	407.2	435.2	120.3	25.2	16.16	4.77	17.27
TR(TBAHS-CBDA)	304.5	320.8	50.5	10.4	29.28	4.86	30.85
TR(TBAHS-OPDA)	156.5	197.1	24.2	8.0	19.56	3.03	24.64
TR(TBAHS-PMDA)	349.8	395.2	108.2	21.2	16.50	5.10	18.64
TR(TBAHS-6FDA)	806.2	869.0	180.7	27.7	29.10	6.52	31.37
TR(TBAHS-6FDA)-400	533.1	547.1	112.0	19.8	26.91	5.66	27.62
TR(TBAHS-6FDA)-425	569.3	585.8	133.8	20.6	27.66	6.50	28.47
TR(TBAHS-6FDA)-475	875.2	902.6	199.6	35.1	24.94	5.69	25.72

^aAll gas permeation results were measured at 30 °C and 0.01 MPa; ^b1 Barrer = 3.35×10⁻¹⁶ mol·m/m²·s·Pa; ^cIdeal selectivity was obtained by the ratio of the permeability of the two gases.

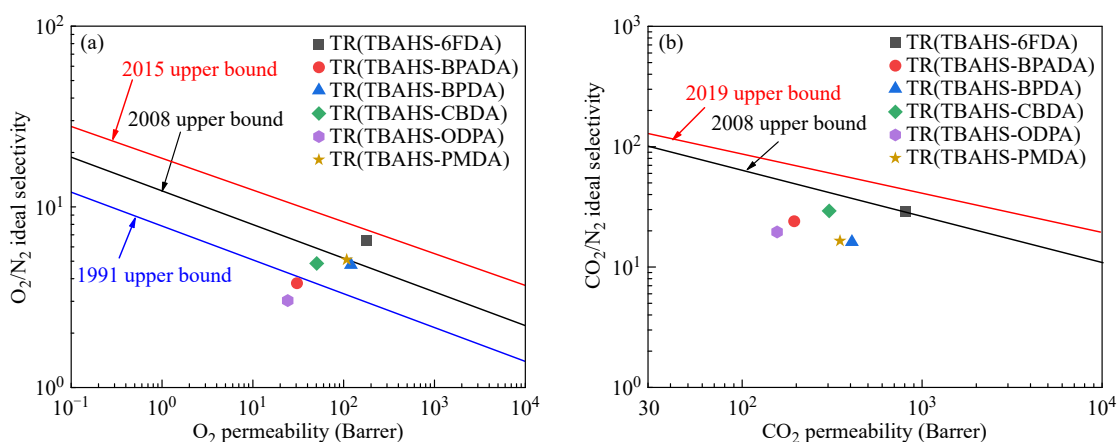


Fig. 10 Separation performance of TR membranes (a) O₂ permeability versus O₂/N₂, (b) CO₂ permeability versus CO₂/N₂.

3 结论

经三步反应合成了一种新型二胺单体3,3,3',3'-四甲基-6,6'-双(3-氨基-4-羟基苯氧基)-1,1'-螺旋双茛满(TBAHS), 然后分别和6种二酐单体进行

缩聚反应, 经热酰亚胺化得到含羟基的PEI膜, 再经过450 °C热重排处理得到相应的TR膜. 测试结果表明, 这6种PEI膜均具有较好的力学性能和热性能, T_g 在317~352 °C. 随热重排温度升高, TR膜的力学性能显著下降, 但 d 值明显增大,

对4种气体的渗透系数逐渐提高。其中, TR (TBAHS-6FDA)膜的气体渗透性最佳, 对CO₂、H₂、O₂和N₂的渗透系数分别达到806.2、869.0、180.7和27.7 Barrer。同时, O₂/N₂的理想选择性为6.52, 分离性能接近2015年的上限; CO₂/N₂的

选择性为29.10, 分离性能超过2008年Robeson上限。因此, 通过在前驱体主链中引入螺旋双苜蓿满结构可有效提升TR膜的气体分离性能, 这类新型膜材料有望在气体分离领域发挥更加重要的作用。

REFERENCES

- 1 Zhang, C. L.; Cao, B.; Li, P. Thermal oxidative crosslinking of phenolphthalein-based cardo polyimides with enhanced gas permeability and selectivity. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 546, 90–99.
- 2 Park, C. Y.; Kim, E. H.; Kim, J. H.; Lee, Y. M.; Kim, J. H. Novel semi-alicyclic polyimide membranes: synthesis, characterization, and gas separation properties. *Polymer*, **2018**, 151, 325–333.
- 3 肖娴, 徐小尘, 李琇廷, 董杰, 赵昕, 张清华. 含聚醚链段聚酰亚胺膜的制备及气体分离性能. *高分子学报*, **2022**, 53(5), 505–513.
- 4 Wang, Z. G.; Wang, D.; Zhang, F.; Jin, J. Tröger's base-based microporous polyimide membranes for high-performance gas separation. *ACS Macro Lett.*, **2014**, 3(7), 597–601.
- 5 Wang, S. L.; Ma, S. Q.; He, H. R.; Ai, W. M.; Wang, D. M.; Zhao, X. G.; Chen, C. H. Aromatic polyimides containing pyridine and spirocyclic units: preparation, thermal and gas separation properties. *Polymer*, **2019**, 168, 199–208.
- 6 Rogan, Y.; Malpass-Evans, R.; Carta, M.; Lee, M.; Jansen, J. C.; Bernardo, P.; Clarizia, G.; Tocci, E.; Friess, K.; Lanč, M.; McKeown, N. B. A highly permeable polyimide with enhanced selectivity for membrane gas separations. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(14), 4874–4877.
- 7 Xu, Z.; Croft, Z. L.; Guo, D.; Cao, K.; Liu, G. L. Recent development of polyimides: synthesis, processing, and application in gas separation. *J. Polym. Sci.*, **2021**, 59(11), 943–962.
- 8 Sanaeepur, H.; Ebadi Amooghin, A.; Bandehali, S.; Moghadassi, A.; Matsuura, T.; van der Bruggen, B. Polyimides in membrane gas separation: monomer's molecular design and structural engineering. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 91, 80–125.
- 9 Liu, Z. Y.; Liu, Y.; Qiu, W. L.; Koros, W. J. Molecularly engineered 6FDA-based polyimide membranes for sour natural gas separation. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(35), 14877–14883.
- 10 Aguilar-Lugo, C.; Álvarez, C.; Lee, Y. M.; de la Campa, J. G.; Lozano, Á. E. Thermally rearranged polybenzoxazoles containing bulky adamantyl groups from ortho-substituted precursor copolyimides. *Macromolecules*, **2018**, 51(5), 1605–1619.
- 11 Park, H. B.; Jung, C. H.; Lee, Y. M.; Hill, A. J.; Pas, S. J.; Mudie, S. T.; van Wagner, E.; Freeman, B. D.; Cookson, D. J. Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions. *Science*, **2007**, 318(5848), 254–258.
- 12 Du, P. Y.; Wang, Z. Y.; Zhang, T.; Lau, C. H.; Liu, S. M.; Li, P. Crosslinked thermally rearranged polybenzoxazole derived from phenolphthalein-based polyimide for gas separation. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 662, 120934.
- 13 Bandehali, S.; Ebadi Amooghin, A.; Sanaeepur, H.; Ahmadi, R.; Fuoco, A.; Jansen, J. C.; Shirazian, S. Polymers of intrinsic microporosity and thermally rearranged polymer membranes for highly efficient gas separation. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 278, 119513.
- 14 Yezhankyzy, A.; Ghanem, B. S.; Wang, Y. G.; Alaslai, N.; Pinnau, I. Gas separation performance and mechanical properties of thermally-rearranged polybenzoxazoles derived from an intrinsically microporous dihydroxyl-functionalized triptycene diamine-based polyimide. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 595, 117512.
- 15 Guzman, W.; Johnson, I.; Wiggins, J. S. Thermal rearrangement conversion of cross-linked ortho-hydroxy polyimide networks. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(10), 7135–7143.
- 16 Yezhankyzy, A.; Wang, Y. G.; Xu, F.; Hu, X. F.; Ghanem, B.; Ma, X. H.; Balcik, M.; Wehbe, N.; Han, Y.; Pinnau, I. Structural evolution and gas separation properties of thermally rearranged polybenzoxazole (TR-PBO), polymer-carbon transition (PCT) and early-stage carbon (ESC) membranes derived from a 6FDA-hydroxyl-functionalized Tröger's base polyimide. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 683, 121764.
- 17 Lee, W. H.; Seong, J. G.; Hu, X. F.; Lee, Y. M. Recent progress in microporous polymers from thermally rearranged polymers and polymers of intrinsic microporosity for membrane gas separation: pushing performance limits and revisiting trade-off lines. *J. Polym. Sci.*, **2020**, 58(18), 2450–2466.

- 18 鲁云华, 郝继臻, 李琳, 宋晶, 费明月, 肖国勇, 赵洪斌, 胡知之, 王同华. 热致刚性膜材料的合成与气体分离性能研究. *高分子学报*, **2016**, (8), 1145–1150.
- 19 Kong, J. J.; Liu, J. J.; Jia, P. Y.; Qi, N.; Chen, Z. Q.; Xu, S.; Li, N. W. Synergistic effect of thermal crosslinking and thermal rearrangement on free volume and gas separation properties of 6FDA based polyimide membranes studied by positron annihilation. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 645, 120163.
- 20 Hu, X. F.; Lee, W. H.; Bae, J. Y.; Kim, J. S.; Jung, J. T.; Wang, H. H.; Park, H. J.; Lee, Y. M. Thermally rearranged polybenzoxazole copolymers incorporating Tröger's base for high flux gas separation membranes. *J. Membr. Sci.*, **2020**, 612, 118437.
- 21 Zhang, S. Y.; Xu, Z. L.; Weng, Y. T.; Cai, M. W.; Wang, Y. L.; Zhu, W. J.; Min, Y. G.; Ma, X. H. Remarkable gas separation performance of a thermally rearranged membrane derived from an alkynyl self-crosslinkable precursor. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 672, 121464.
- 22 Zhang, J. H.; Lu, Y. H.; Xiao, G. Y.; Hou, M. J.; Li, L.; Wang, T. H. Enhanced gas separation and mechanical properties of fluorene-based thermal rearrangement copolymers. *RSC Adv.*, **2021**, 11(22), 13164–13174.
- 23 He, L.; Lu, Y. H.; Xiao, G. Y.; Hou, M. J.; Chi, H. J.; Wang, T. H. Phthalide-containing poly(ether-imide)s based thermal rearrangement membranes for gas separation application. *RSC Adv.*, **2022**, 12(2), 728–742.
- 24 李品儒, 肖国勇, 陈元林, 鲁云华, 李琳, 王同华. 含四芳基咪唑结构的热重排气体分离膜的制备与性能研究. *高分子学报*, **2024**, 55(2), 212–221.
- 25 Sun, L. X.; Xu, Z. L.; Huang, L. J.; Wang, H.; Zhang, H.; Li, J. X.; Wang, Y. L.; Ma, X. H. Significantly enhanced gas separation properties of membranes by debromination and thermal rearrangement simultaneously. *J. Membr. Sci.*, **2024**, 698, 122619.
- 26 Zhang, J. F.; Sun, Y. C.; Fan, F. X.; Zhao, Q. Z.; He, G. H.; Ma, C. H. Enhanced mechanical robustness and separation performance in triptycene modulated thermally rearranged copolyimide membranes. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 688, 122115.
- 27 Wang, F. W.; Zhao, G. K.; Liu, Y. Q.; Tang, G. Q.; Qin, P. Y.; Li, P. Development of phenolphthalein-based copolyimides and their derivative cross-linked and thermally rearranged polymers for gas separation. *Macromolecules*, **2024**, 57(3), 1370–1382.
- 28 Chen, H. Q.; Dai, F. N.; Wang, M. X.; Yan, X. Y.; Ke, Z.; Chen, C. H.; Qian, G. T.; Yu, Y. H. Preparation and gas separation properties of spirobisbenzoxazole-based polyimides. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 173, 111231.
- 29 Park, J. Y.; Paul, D. R. Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method. *J. Membr. Sci.*, **1997**, 125(1), 23–39.
- 30 Hou, M. J.; Li, L.; He, Z. L.; Xu, R. S.; Lu, Y. H.; Wang, T. H. High hydrogen permselective carbon molecular sieve membrane and its structural formation mechanism. *Carbon*, **2023**, 205, 194–206.

Research Article

Preparation and Gas Separation Properties of Thermally Rearranged Membranes Containing Spirobisindane Structures

Xian-zhi Wang¹, Yun-hua Lu^{1*}, Guo-yong Xiao^{1*}, Meng-jie Hou², Lin Li², Tong-hua Wang²

(¹School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051)

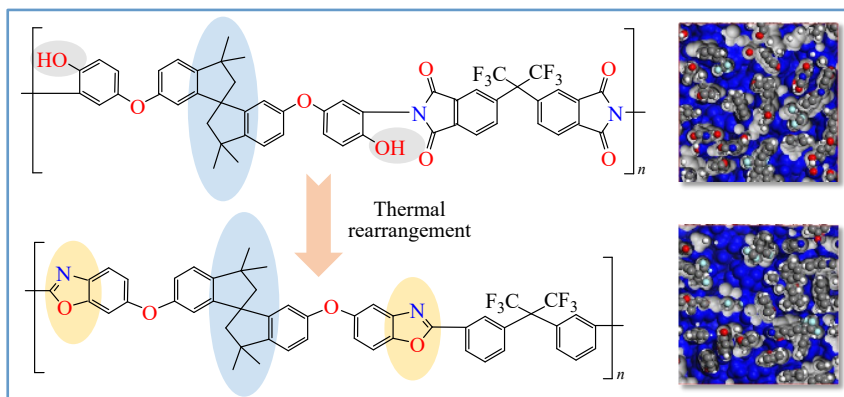
(²Carbon Research Laboratory, State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract Firstly, a new type of diamine monomer 3,3',3'-tetramethyl-6,6'-bis(3-amino-4-hydroxyphenoxy)-1,1'-spirobisindane (TBAHS) was synthesized, and then polymerized with six kinds of dianhydride monomers in equal molar ratios. After coating, a series of hydroxyl containing polyetherimide (PEI) membranes were prepared by thermal imidization at 300 °C. Subsequently, the corresponding thermal rearrangement (TR) membranes were

* Corresponding authors: Yun-hua Lu, E-mail: luyunhua@ustl.edu.cn

Guo-yong Xiao, E-mail: xiaogyoyong@ustl.edu.cn

obtained by heat treatment at 450 °C. The testing results show that due to the introduction of the spirobisindane structure, all the six PEI membranes exhibited excellent mechanical and thermal properties, with glass transition temperatures of 317–352 °C. After thermal treatment, the mechanical properties of the TR membranes significantly decreased, but the gas permeabilities were greatly improved. In particular, the gas permeabilities of the TR(TBAHS-6FDA) membrane for CO₂, H₂, O₂, and N₂ reached 806.2, 869.0, 180.7, and 27.7 Barrers, respectively. Meanwhile, the ideal selectivity of O₂/N₂ was 6.52, and the separation performance was close to the upper limit of 2015. The selectivity of CO₂/N₂ was 29.10, exceeding the 2008 Robeson upper limit. Therefore, the introduction of the spirobisindane structure into polymer chains can effectively improve the gas separation performance of membrane materials.



Keywords Spirobisindane structure, Polyetherimide, Thermal rearrangement, Gas separation, Membrane materials