

文章编号: 1007-8924(2007)05-0097-05

# 聚酰亚胺基气体分离炭膜的进展

张 兵<sup>1</sup>, 王同华<sup>1\*</sup>, 呼立红<sup>1</sup>, 曹义鸣<sup>2</sup>, 邱介山<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学 化工学院精细化工国家重点实验室, 炭素材料研究室, 大连 116012;  
2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 大连 116023)

**摘 要:** 通过对近十多年来在聚酰亚胺基气体分离炭膜方面所取得成果的评述, 探讨了聚酰亚胺的化学结构、成膜方法、热解工艺条件, 以及修饰改性等因素对炭膜气体分离性能的影响。分析了聚酰亚胺基炭膜目前所存在的问题, 并对其发展前景进行了展望。

**关键词:** 聚酰亚胺; 炭膜; 气体分离

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A

近年来, 炭膜作为一种新型膜材料在众多的气体分离膜材料中脱颖而出, 它不仅具有发达的介于气体分子尺寸之间的超细微孔结构, 对气体分离表现出极高的选择性和渗透能力, 而且还具有耐高温、耐高压、耐腐蚀性等优点<sup>[1,2]</sup>。炭膜的这些优异性能是传统有机膜可望不可及的, 因此其在许多工业领域显示出巨大的发展潜力和应用前景, 特别是在氧/氮分离、甲烷/二氧化碳分离以及化学工业有机蒸汽如烯烃/烷烃的分离等方面<sup>[3,4]</sup>。

图 1 给出了近十多年来在气体分离炭膜方面发表的文章情况。可见, 炭膜的研究已引起了越来越多研究者的关注, 成为膜科学领域的研究热点和前沿。

炭膜主要是由含炭物质的有机聚合物作为前体热解而成。这些聚合物材料包括聚酰亚胺、聚糠醇、酚醛树脂、聚丙烯腈、聚偏氯乙烯、纤维素等<sup>[4]</sup>。其中, 芳族聚酰亚胺(PI)以其含碳量高、耐热性和耐化学腐蚀性好、气体分离选择性突出等优良性能受到人们的青睐, 在炭膜的研究工作中占据大半壁江山, 是炭膜发展历程的典型代表。本文着重总结评述聚酰亚胺基气体分离炭膜方面的研究及发展趋势。

## 1 聚酰亚胺化学结构的选择

PI 是一类环链化合物, 其通式如图 2 所示, 其

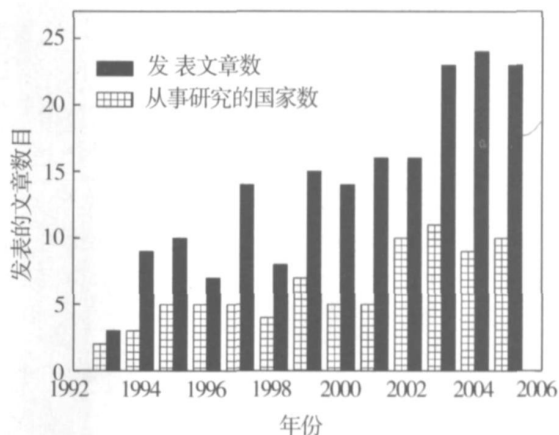


图 1 每年气体分离炭膜方面文章的发表情况(CA 检索)  
Fig. 1 Annual number of scientific publications on carbon membranes for gas separation (Chemical Abstract search)

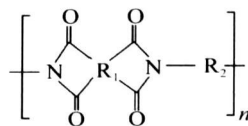


图 2 PI 的化学结构

Fig. 2 Chemical structure of PI

中  $R_1$  为二元酸酐,  $R_2$  为芳族二元胺。

选择不同的二酐和二胺可以得到不同化学结构及性能的 PI<sup>[5]</sup>。以商业化的 Kaptan(PMDA-ODA)

收稿日期: 2006-04-03; 修改稿收到日期: 2006-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(20276008)

作者简介: 张 兵(1977-), 男, 辽宁辽阳市人, 博士生, 从事气体分离炭膜的制备及表征。\* 通讯联系人: 0411-

88993968, E-mail: wangt h@chem.dlut.edu.cn; jciu@dlut.edu.cn

型 PI 为代表, 芳族 PI 都具有较高的刚性, 难以溶于任何溶剂, 这给 PI 材料的处理带来了困难. 因此采用 PI 作为炭膜前体时往往从其预聚体——聚酰胺酸(PAA)成膜, 之后亚胺化、热解得到炭膜.

由于 PI 化学结构的多样性, 以其为前体制备炭膜时, 首先需要确定选择何种化学结构作为前体. Ghosal 等人<sup>[6]</sup>采用含  $-CF_3$  基团的聚酰亚胺(FDA/BPDA-DAM)制得的炭膜对氧气的渗透性高达 1 200 Barrer (1 Barrer =  $7.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ ), 揭示了聚酰亚胺化学结构中体积较大的基团(如  $-CF_3$  和  $-CH_3$ )会增大链段转动的空间位阻, 降低分子链间堆积密度, 减少热解后微孔炭结构的紧密状态, 有利于提高气体通过的微孔体积. 韩国 Lee 研究组<sup>[7-10]</sup>在聚酰亚胺分子链上分别引入金属取代磺酸基、甲基、羧酸基、以及硅氧烷链等基团来提高分子链自由体积分数(FFV), 发现炭膜的透气性随 FFV 的增大而提高, 但同时选择性会有所下降. 本课题组的研究结果也表明采用 FFV 较大的聚酰亚胺制得的炭膜具有较高的透气性<sup>[11]</sup>.

为了提高炭膜的选择性, Barsema 等人<sup>[12]</sup>利用银对氧气的吸附作用, 在 PI 分子链中引入银离子制得炭膜; 随着银的质量分数从 0 增加到 16.7%,  $O_2/N_2$  的选择性从 10.7 提高到 13.5. Yoda 等人<sup>[13]</sup>借助钯对氢气的亲和性能, 在前驱体聚酰亚胺中引入钯, 使得炭膜对  $H_2/N_2$  的选择性由 330 显著提高到 5 640.

一般地说, 选择分子链刚性大、自由体积分数(FFV)高的聚酰亚胺分子结构有利于提高炭膜的透气性; 而选择主链中含有  $-O-$  和  $-S-$  等柔性基团的聚酰亚胺有利于提高炭膜的选择性. 另外, 在分子链中引入对所分离的气体具有特殊亲和或者吸附作用的原子或基团会极大地提高炭膜的选择透过性. 可见在分子水平上通过控制聚酰亚胺的化学结构来调控炭膜的分离性能将是一种非常有效的方法. 但遗憾的是目前气体分离炭膜的研究工作还处在初级阶段, 人们大都采用方便易得的商品化聚酰亚胺为前体进行研究.

## 2 制备方法

根据 PI 基炭膜结构的不同, 分为非支撑炭膜和支撑炭膜. 非支撑炭膜分为平板状、中空纤维和毛细管状; 支撑炭膜分为平板状和管状.

### 2.1 非支撑炭膜的制备

平板状非支撑炭膜是指在一定的温度和湿度下, 将一定浓度的聚酰胺酸溶液直接浇铸在玻璃平板上流涎成膜, 经干燥、亚胺化、热解后制成平板状炭膜. Suda 等人<sup>[14]</sup>以商业化的 Kapton 为前体制备的炭膜在 35 °C 下对  $H_2/N_2$ ,  $CO_2/N_2$ ,  $O_2/N_2$  气体选择性分别为 4 700, 2 800, 122 和 36, 这是目前为止文献上报道的最高气体选择性. 平板状非支撑炭膜虽然机械性能较差, 但是其消除了膜形状、支撑体性质等因素的影响, 常用来表征炭膜本征透气性、孔结构等性能.

中空纤维炭膜是指将聚酰胺酸溶液由内插式喷丝头挤出, 之后在凝胶浴中凝胶, 经洗涤、干燥、亚胺化、热解制成中空纤维炭膜. Ogawa 等人<sup>[15]</sup>在最优的凝胶条件下得到的中空纤维炭膜对  $CO_2/CH_4$  的选择性高达 200.

毛细管炭膜是指将聚酰胺酸溶液涂在聚四氟乙烯(PTFE)细丝上, 以一定的速度通过一定直径的孔(孔的直径决定了膜的厚度), 然后浸在恒温水浴里进行相转化成膜, 干燥后将形成的毛细管薄膜从 PTFE 细丝上取下, 经过亚胺化、热解得到毛细管炭膜. Haraya 等人<sup>[16]</sup>通过控制毛细管成膜条件, 使毛细管炭膜对  $H_2/N_2$ ,  $O_2/N_2$  选择性分别达到 1 080 和 17.

中空纤维炭膜和毛细管炭膜的区别在于前者的直径略小些. 它们的优点是表面积/体积比大, 可制成紧凑的膜组件, 具有较高的分离效率; 缺点是机械性能差, 易于被污染. 为了提高中空纤维炭膜机械性能, Tanihara 等人<sup>[17]</sup>将 BPDA 型 PI 中空纤维膜先在空气中 400 °C 预氧化, 并在热解过程中将其两端牵伸, 明显提高了中空纤维炭膜的断裂强度和拉伸强度.

### 2.2 支撑炭膜的制备

支撑炭膜是将聚酰胺酸溶液用一定的成膜方法复合到陶瓷、石墨、不锈钢、炭等多孔支撑体上, 再经过亚胺化、热解后制成. 覆着在支撑体上的炭质薄膜就是气体分离的活性层, 而支撑体为炭膜提供了机械强度. 聚酰亚胺基支撑炭膜的复合成膜方法有浸渍法和相转化法(凝胶法).

浸渍法是将支撑体浸到聚酰胺酸溶液中, 静置一段时间之后以一定的提升速率提出支撑体, 溶液附着在支撑体表面上形成一层薄膜. Hayashi 等

人<sup>[18]</sup>在陶瓷管的外表面浸渍复合BPDA-ODA型聚酰胺酸薄膜,经过亚胺化和热解得到炭膜.在30℃时其对CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的选择性高达100以上,同时CO<sub>2</sub>的透气性可达10<sup>-7</sup> mol/(m<sup>2</sup>·s·Pa).浸渍法虽然简单,但活性分离层与支撑体之间复合效果受到溶液的粘度、重力、溶液和支撑体间的附着力等影响,因此不容易制成厚度均匀的膜.

相转化法是将聚酰胺酸溶液利用旋转涂膜等方法沉积在支撑体上,然后浸到非溶剂凝胶浴(如水或者乙醇)中,利用制膜液中的溶剂与凝胶浴中的非溶剂质交换而产生液-液相转变后固化成膜.Fuertes等人<sup>[19]</sup>以Matrimid 5218和Kapton型聚酰亚胺商品的预聚体聚酰胺酸为前体,利用相转化法制备了平板状炭-炭复合炭膜.发现环境因素对凝胶法成膜效果和炭膜的气体分离性能影响较大,所以必须严格控制成膜过程中的环境条件,如温度、湿度等.

选择何种成膜方法,能否制备出连续、无缺陷的复合炭膜,要根据不同的目的、支撑体和制膜液的性质来决定.支撑体与分离层炭膜的复合效果是制备高性能支撑炭膜的关键问题.为了增强制膜液与支撑体的复合效果,应在制膜液中加入偶联剂或对制膜液和支撑体进行预处理以提高制膜液的附着力.

### 3 热解

热解是制备炭膜的关键步骤,在热解过程中随着高分子链的分解及挥发性气体的析出而逐渐形成炭膜的微孔结构.Crossland等人<sup>[20]</sup>详细研究了聚酰亚胺薄膜的热解过程,发现在热解过程中随着热解温度的升高,首先聚酰亚胺分子链发生断裂,伴随产生一些小分子气体(如H<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O,CO,CO<sub>2</sub>)和一些复杂的大分子(如苯邻二甲酰亚胺、均苯四酸亚胺);之后发生环化或芳构化,失去其它杂原子后剩下的碳原子通过sp<sup>2</sup>键合形成了类石墨的多孔结构.

影响聚酰亚胺基炭膜微孔结构形成的热解工艺参数主要有热解温度、升温速率、热解氛围、及惰性气体流率等.Hayashi<sup>[21]</sup>和Suda<sup>[22]</sup>等人分别考察了500~1000℃范围内热解终温对PMDA型和BPDA型两种聚酰亚胺基炭膜透气性的影响.结果表明在500~700℃之间热解时,随热解终温升高,热解反应不断深化,易挥发的副产物不断地从膜的基体中逃逸出来,同时产生越来越多的微孔,因此聚酰

亚胺炭膜的渗透能力增大;当温度达到700~800℃时,热解反应基本完成,此时炭膜的微孔体积最大,透气性最高;当温度继续升高后,由三维乱层炭构成的微孔结构就会塌陷,收缩,使得微孔结构变得致密,因此透气性降低,选择性增大.Nishiyama<sup>[23]</sup>和Momose等人<sup>[24]</sup>在400~500℃的较低热解温度下制备得到聚酰亚胺基部分热解炭膜(CPI).CPI膜对氧气的透气性最高可达1000~3000 Barrer,同时O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的选择性维持在3~6.其透气性要高于一般炭膜2~3个数量级.另外由于CPI膜的不完全热解使得其具有良好的柔韧性,这给一般意义上的炭膜发展及应用开辟了新的思路.

升温速率过快支撑体上的热量不能及时传递出去,会导致膜与支撑体受热不均匀,产生局部应力差,导致膜断裂或从支撑体上脱落.另外升温速率过快也会使大量来不及输送走的易挥发副产物重新沉积在膜表面,降低炭膜的透气性;因此升温速率一般选择小于10℃/min<sup>[25]</sup>.

制备炭膜的热解气氛有真空和惰性气体两种.Geiszler等人<sup>[26]</sup>考察了在550℃下两种热解氛围对中空纤维炭膜透气性的影响.真空条件下制备的炭膜对氧气的通量为25~50 GPU [1GPU = 1 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/(cm<sup>2</sup>·s·cmHg)] = 7.5 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/(cm<sup>2</sup>·s·Pa),O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性为7.4~9.1;而氩气条件下制备的炭膜对氧气的通量为71~284 GPU,O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性为2.8~6.1.这是因为不同的热解氛围对聚酰亚胺的热解机理是不同的:真空热解是通过单个分子裂解完成的,而在惰性气氛下,气相热、质传递加强了这种热降解过程,在多孔基质上产生了更多的孔,从而与在真空气氛下制备的炭膜相比,其透气性较高而选择性偏低.

通过控制热解条件来调节炭膜的气体分离性能是非常有效的手段,但是由于热解过程中的工艺参数较多,难以准确控制,因此采用计算机辅助计算可以快速、准确地确定最佳热解工艺条件.

### 4 修饰改性

炭膜的制备工艺相对于聚合物膜来说一般要复杂,炭膜的气体分离能力与聚酰亚胺的化学结构,成膜方法,膜的形状及热解条件等多种因素有关,因此制备出的炭膜个别地会出现针孔等缺陷;另外炭材料本身极易吸附空气中的水蒸气;这些问题会降低

炭膜的气体分离性能. 因此人们对炭膜进行修饰改性的研究. Tin 等人<sup>[27]</sup>用醇类非溶剂浸泡聚酰亚胺膜使聚合物链发生溶胀作用, 这种预处理的效果类似于提高炭膜前体的 FFV, 制备得到的炭膜对 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择性分别由 6.4 和 78 提高到 8.8 和 88. Haraya 等人<sup>[16]</sup>在炭膜表面涂了一层 2% 的聚二甲基硅氧烷(PDMS), 有效地弥补了炭膜的缺陷并改善了炭膜的耐水蒸气、耐有机蒸汽等性能. Hayashi 等人<sup>[28]</sup>用化学蒸气沉积法减小了炭膜的平均孔径和孔径分布, 使得 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的选择性分别从 10 和 47 增加到 14 和 73.

## 5 展望

毋庸置疑, 聚酰亚胺作为前驱体材料制备炭膜具有非常令人满意的气体分离效果. 但在实现大规模应用前仍存在几个需要迫切解决的问题. 首先, PI 的造价昂贵, 难以得到真正实际应用. 选择既廉价又具有溶解性好的聚酰亚胺衍生物如聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等材料作为炭膜的前体将会为 PI 基炭膜的发展注入新的活力. 第二, 优化制备工艺, 开发新型、简单的成膜方法, 在更大的程度上提高 PI 基炭膜的气体分离性能, 以推动其在气体分离领域的应用. 另外, 借助于溶胶凝胶法、超临界、聚合物共混、有机-无机杂化及高分子合成等方面的手段制备杂化炭膜, 使其针对气体混合物中某种气体具有“分子识别”能力, 从而提高 PI 基炭膜的性价比. 本课题组采用纳米级沸石分子筛制备的杂化炭膜取得了较好的效果, 其对氧气的透气性达到 499 Barrer, 同时氧氮选择性均在 12 以上<sup>[29]</sup>.

## 参 考 文 献

[1] Ismail A F, David LIB. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation [J]. *J Membr Sci*, 2001, 193: 1- 18.

[2] Saufi S M, Ismail A F. Fabrication of carbon membranes for gas separation- a review [J]. *Carbon*, 2004, 42: 241- 259.

[3] Koros W J, Mahajan R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies [J]. *J Membr Sci*, 2000, 175(2): 181- 196.

[4] Baker R W. Future direction of membrane gas separation technology [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 1393- 1411.

[5] Tanaka K, Kita H, Okano M, *et al.* Permeability and

permselectivity of gases in fluorinated and non- fluorinated polyimides [J]. *Polymer*, 1992, 33: 585- 592.

[6] Ghosal A S, Koros W J. Air separation properties of flat sheet homogeneous pyrolytic carbon membranes [J]. *J Membr Sci*, 2000, 174(2): 177- 188.

[7] Kim Y K, Park H B, Lee Y M. Carbon molecular sieve membranes derived from metal- substituted sulfonated polyimide and their gas separation properties [J]. *J Membr Sci*, 2003, 226(1- 2): 145- 158.

[8] Park H B, Kim Y K, Lee J M, *et al.* Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes [J]. *J Membr Sci*, 2004, 229(1- 2): 117- 127.

[9] Kim Y K, Lee J M, Park H B, *et al.* The gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having carboxylic acid groups [J]. *J Membr Sci*, 2004, 235(1- 2): 139- 146.

[10] Park H B, Jung C H, Kim Y K, *et al.* Pyrolytic carbon membranes containing silica derived from poly ( imide siloxane ): the effect of siloxane chain length on gas transport behavior and a study on the separation of mixed gases [J]. *J Membr Sci*, 2004, 235(1- 2): 87- 98.

[11] 张 兵, 王同华, 丁孟贤, 等. 聚酰亚胺基炭分子筛膜的制备及表征 [A]. 中国膜工业协会, 第二届中国膜科学与技术报告会论文集 [C]. 北京: 2005: 34- 37.

[12] Barsema J N, Balster J, Jordan V, *et al.* Functionalized carbon molecular sieve membranes containing Ag- nanoclusters [J]. *J Membr Sci*, 2003, 219(1- 2): 47- 57.

[13] Yoda S, Hasegawa A, Suda H, *et al.* Preparation of a platinum and palladium/polyimide nanocomposite film as a precursor of metal- doped carbon molecular sieve membrane via supercritical impregnation [J]. *Chem Mater*, 2004, 16(12): 2363- 2368.

[14] Suda H, Haraya K. Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from Kapton polyimide [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101(20): 3988- 3994.

[15] Ogawa M, Nakano Y. Gas permeation through carbonized hollow fiber membranes prepared by gel modification of polyamic acid [J]. *J Membr Sci*, 1999, 162: 189- 198.

[16] Haraya K, Suda H, Yanagishita H, *et al.* Asymmetric capillary membrane of a carbon molecular sieve [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 17: 1781- 1782.

[17] Tanihara N, Shimazaki H, Hirayama Y, *et al.* Gas permeation properties of asymmetric carbon hollow fiber membranes prepared from asymmetric polyimide hollow

- fiber[J]. *J Membr Sci*, 1999, 160(2): 179– 186.
- [18] Hayashi J- I, Yamamoto M, Kusakabe K, *et al.* Simultaneous improvement of permeance and permselectivity of 3, 3', 4, 4'- biphenyl tetracarboxylic dianhydride- 4, 4'- oxydianiline polyimide membrane by carbonization [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34(12): 4364– 4370.
- [19] Fuertes A B, Nevokai D M, Centeno T A. Carbon composite membranes from Matrimid and Kapton polyimides for gas separation [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, 33(1– 3): 115– 125.
- [20] Crossland T B, Knight G J, Wright W W. Thermal degradation of some polyimides [J]. *Bri Polym J*, 1987, 19(3– 4): 291– 301.
- [21] Hayashi J- I, Yamamoto M, Kusakabe K. Effect of Oxidation on gas permeation of carbon molecular sieving membranes based on BPDA – pp' ODA Polyimide [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(6): 2134– 2140.
- [22] Suda H, Haraya K. Molecular sieving effect of carbonized Kapton polyimide membrane [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, (11): 1179– 1180.
- [23] Nishiyama N, Momose W, Egashira Y, *et al.* Partially carbonized polyimide membranes with high permeability for air separation [J]. *J Chem Eng Jpn*, 2003, 36(5): 603– 608.
- [24] Momose W, Zheng T, Nishiyama N. Synthesis of partially carbonised polyimide membranes with high resistance to moisture [J]. *J Chem Eng Jpn*, 2004, 37(9): 1092– 1098.
- [25] Suda H, Haraya K. Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived from Kapton polyimide [J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101(20): 3988– 3994.
- [26] Geiszler V C, Koros W J. Effect of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membrane properties [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(9): 2999– 3003.
- [27] Tin P S, Chung T S, Kawi S, *et al.* Novel approaches to fabricate carbon molecular sieve membranes based on chemical modified and solvent treated polyimides [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, 73(3): 151– 160.
- [28] Hayashi J- I, Mizuta H, Yamamoto M, *et al.* Pore size control of carbonized BPDA – pp' ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon [J]. *J Membr Sci*, 1997, 124(2): 243– 251.
- [29] Liu Q, Wang T, Qiu J, *et al.* A novel carbon/ZSM- 5 nanocomposite membrane with high performance for oxygen/nitrogen separation [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 2006, (11): 1230– 1232.

## Advance in polyimide- based carbon membranes for gas separation

ZHANG Bing<sup>1</sup>, WANG Tonghua<sup>1</sup>, HU Lihong<sup>1</sup>, CAO Yiming<sup>2</sup>,  
QIU Jieshan<sup>1</sup>

(1. Carbon Research Laboratory, State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

**Abstract:** The development of polyimide- based carbon membranes for gas separation was introduced in this paper. By summarizing the present achievements obtained on the aspect of carbon membranes derived from polyimide, it is confirmed that carbon membranes with high gas separation performance can be prepared by adopting the optimum conditions, i. e. molecular chemical structure, membrane formation methods, carbonization conditions and modification. Finally the author pointed out the existing immediate challenges faced by current polyimide- based carbon membranes for gas separation, and proposed the feasible resolutions of the challenges and the evolution of polyimide- based carbon membranes for gas separation.

**Key words:** polyimide; carbon membrane; gas separation