

含氟聚酰亚胺膜材料制备及 CO₂/N₂ 渗透性能研究

宁文超¹, 王 强^{1*}, 马 诚¹, 马银萍¹, 吴 限¹, 王延山², 张 松²

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 抚顺 113001;

2. 盛虹炼化(连云港)有限公司, 连云港 222248)

摘要: 含氟聚酰亚胺薄膜对高效、低能耗捕集二氧化碳有重大意义。采用“实验+模拟”方法, 探究六氟二酐(6FDA)、六氟二胺(HFBAPP)共聚比例对含氟聚酰亚胺膜材料性能的影响, 使用 FTIR、XRD 手段探究该含氟聚酰亚胺(FPI)的化学结构, 通过 TGA、DSC 与拉力-应力测试探究 FPI 的热力学性能, 并在 23 °C 条件下进行 CO₂、N₂ 渗透性能测试。结果表明, 6FDA 过量的 FPI-3 膜具有更好的热稳定性(其玻璃化转变温度达 262 °C)、拉伸性能与气体渗透性, 对于 CO₂ 渗透率为 2.963 0 Barrer, 但对 CO₂/N₂ 体系分离性能较差; 理想比例的 FPI-1 膜的气体渗透性能低于 FPI-3 膜, 但对 CO₂/N₂ 体系分离性能较好, 选择性达 16.54; HFBAPP 过量的 FPI-2 膜的气体渗透性能与选择性均低于 FPI-1 膜。通过 MATLAB 代码模拟气体在膜中的渗透过程, 进一步验证了 FPI-3 膜良好的气体渗透性能。

关键词: 含氟聚酰亚胺; 气体分离; 单体配比; 分子模拟; 溶解-扩散机理

中图分类号: TQ323.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0120-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.012

气体分离膜可为二氧化碳捕集提供重要技术支撑^[1-4]。芳香族聚酰亚胺(PI)虽具备优异的热稳定性与机械性能^[5-7], 但由于链段堆积紧密、自由体积有限, 导致气体渗透系数低, 制约了其工业应用的经济性^[8]。为此, 向芳香族聚酰亚胺引入大体积侧基^[9]、非共面结构^[10-11], 可有效增大自由体积, 提升其气体渗透性能^[12]。

氟原子具有强电负性, 在分子链上形成的局部负电位能够与 CO₂ 的线性偶极矩产生偶极-四极相互作用^[13], 显著提升吸附能力与选择性^[14-16]。将全氟二酐与二胺引入合成聚酰亚胺后, 这些优势被转移到聚合物内部, 成为高渗透气体分离膜的结构基础。

随着技术进步, 分子动力学模拟已成为 PI 材料性能评价核心工具, 通过追踪气体分子运动轨迹, 揭示聚酰亚胺微观结构与宏观性能间的内在联系。但模拟技术也面临时间空间尺度的局限性, 使得单纯依赖传统分子动力学模拟难以完整解释或预测高分子薄膜在实际工况下的行为^[17]。

本研究采用“实验+模拟”方式, 通过调控 6FDA(二酐)与 HFBAPP(二胺)比例, 制备了 FPI 薄膜。考察二酐、二胺比例对薄膜性能的影响, 并通过 MATLAB 建立溶解-扩散模型, 对性能进行相关辅助验证, 以期高 CO₂、N₂ 通量材料合成提供依据。

收稿日期: 2025-11-07; 修改稿收到日期: 2026-01-16

基金项目: 辽宁省教育厅基础科研项目(LJ212410148038); 辽宁省科技厅博士启动项目(2025-BS-0419)

第一作者简介: 宁文超(2001-), 女, 山西忻州人, 硕士研究生, 研究方向为含氟聚酰亚胺的制备及气体分离。* 通讯作者, E-mail: qwang0124@126.com

引用本文: 宁文超, 王 强, 马 诚, 等. 含氟聚酰亚胺膜材料制备及 CO₂/N₂ 渗透性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(3): 120-128.

Citation: Ning W C, Wang Q, Ma C, *et al.* Simulation and experiment of gas separation performance of fluorinated polyimide[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 120-128.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA),北京伊诺凯科技有限公司;4,4'-(六氟异丙基)双(对苯氧基)二苯胺(HFBAPP),上海麦克林生化科技有限公司;*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),天津市大茂化学试剂合伙企业;吡啶,无水级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

真空干燥箱(DZF-1型),北京永光明医疗仪器有限公司;压差法气体渗透仪(C101B型),济南兰光机电技术有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, TP-FTIR型),大连物理化学研究所;热重-差热分析仪(TGA, Q600型),美国TA仪器公司;差示扫描热量计(DSC, DSC-Q20型),美国TA仪器公司;X射线多晶粉末衍射仪(D8 Advance型),德国布鲁克公司;微机控制电子万能试验机(CMT6104型),美斯特工业系统(中国)有限公司;凝胶渗透色谱仪(Agilent 1260型),安捷伦科技有限公司。

1.2 单体的合成

以二胺 HFBAPP 和二酐 6FDA 为单体,按配

比及图1的合成路线进行两步聚合,制备 FPI-1、FPI-2、FPI-3 薄膜。具体步骤如下:

1) 实验前将二胺、二酐置于真空烘箱,分别在 110 °C、245 °C 条件下真空干燥 5 h。反应釜于 105 ~110 °C 下干燥 1~2 h 备用,聚合反应在无水条件下进行。

2) 向 150 mL 的锥形瓶加入二胺和 70 mL NMP,机械搅拌至完全溶解后,分 3 次缓慢加入二酐[二胺与二酐物质的量的比分别为 FPI-1(1:1)、FPI-2(1.02:1)、FPI-3(1:1.02)],机械搅拌 12 h,得到质量分数 10% 的聚酞胺酸(PAA)前驱体溶液。

3) 采用化学亚胺化法制备 FPI,将 6.156 g 乙酸酐与 4.521 8 g 吡啶混合均匀后缓慢滴加到 PAA 溶液中,机械搅拌 12 h,亚胺化反应完全后倒入剧烈搅拌的去离子水中,沉淀、洗涤、干燥得到 FPI。

4) 取干燥后的 FPI,配制质量分数为 8% 铸膜液,用 200 目尼龙布过滤,除去不溶物,滤液置于室温下的真空烘箱中除泡 1~2 h。铸膜液倾倒在干燥洁玻璃板上,用刮刀涂覆成均匀薄膜,置于真空烘箱内 110 °C 烘干,去除残留溶剂,烘干后水浴脱膜。

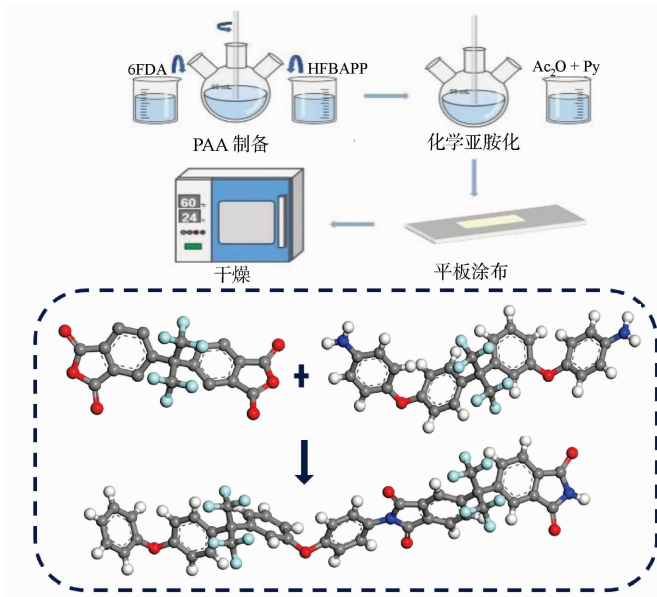


图1 氟化聚酰亚胺(FPI)的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of the fluorinated polyimide (FPI)

1.3 本征性能表征

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析:使用大连物理化学研究所 TP-FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行红外测试,将溶剂扩散后所得产物取小

段制样。

热力学性能测试:使用美国 TA 公司 Q600 型热重-差热分析仪对材料进行热失重分析(TGA),取玻璃干燥器中保存的试样 3~5 mg,测试温度

100~1 000 ℃,升温速率 20 ℃/min,N₂ 气氛流速 40 mL/min;差示扫描量热分析(DSC),使用美国 TA 公司 DSC-Q20 型差示扫描量热仪,取 3 mg 试样在 N₂ 气氛中,以 10 ℃/min 升温速率从室温升至 400 ℃,保温 10 min,降至室温后保温 10 min,再以 10 ℃/min 速率升温至 400 ℃,玻璃化转化温度(T_g)取第二次升温曲线中热熔突变温度的中间温度。

力学性能测试:使用美特斯工业系统(中国)有限公司的 CMT6104 型微机控制电子万能试验机,试样尺寸 70 mm×10 mm,拉伸速率为 10 mm/min。

凝胶渗透色谱分析(GPC):使用安捷伦科技有限公司 Agilent1260 型凝胶渗透色谱仪,将扩散溶解后的试样溶于 10 mL DMF 溶液中,进样 100 μ L,流速 0.80 mL/min,温度 40 ℃,测试 30 min。

产物聚集态表征(XRD):使用德国布鲁克公司 D8 Advance 型 X 射线多晶粉末衍射仪,以 Cu 靶 $K\alpha$ 为射线源($\lambda=0.154$ nm),扫描速率为 5°/min,扫描范围 5°~90°。

气体渗透性能测试:100 ℃真空抽率 8 h 后,使用济南兰光机电技术有限公司 C101B 型气体渗透测试系统,试样于 0.4 MPa、23 ℃条件下测试,测试面积 38.48 cm²。

2 结果与讨论

2.1 红外结构表征

图 2 为三种 FPI、HFBAPP 及 6FDA 的 FTIR 光谱图。由图可知,FPI 红外谱图上体现出了典型的含氟聚酰亚胺的特征峰:在 1 720 cm⁻¹处出现了尖锐的强峰是酰亚胺环中 C=O 的伸缩振动特征峰,在 1 850 cm⁻¹与 1 780 cm⁻¹处出现了酸酐的 C=O 伸缩振动双峰,1 350 cm⁻¹处出现了亚胺环上 C-N 键伸缩振动峰^[18-19],在 1 200 cm⁻¹和 1 170 cm⁻¹处出现了 C-F 键的对称变形特征峰,在 1 220 cm⁻¹处出现了芳醚键的不对称伸缩振动峰,在 1 020 cm⁻¹处出现了芳醚键的对称伸缩振动峰以及在 720 cm⁻¹处有酰亚胺环的弯曲振动峰^[20-21]。同时,在 3 450~3 350 cm⁻¹处的 N-H 伸缩振动峰显著消失或减弱,以及 1 650 cm⁻¹处聚酰胺酸中 -CONH- 特征峰消失,表明本研究成功地合成了含氟聚酰亚胺薄膜。

2.2 FPI 薄膜热学性能

图3、表1的热重分析结果表明,FPI-3在500 ℃

时质量损失率显著低于 FPI-1 和 FPI-2,表现出相对更优的热稳定性;升温至 800 ℃,三个样品残碳率在 40%~50%范围内,此时聚合物剩余部分主要为碳化形成石墨稠环结构^[22]。DSC 结果显示,玻璃化转变温度(T_g)依次为 FPI-3 > FPI-1 > FPI-2。FPI-3 中二酐过量产生的端基封闭有效抑制了分子链的无序增长,使聚酰亚胺的分子量分布变窄,从而提升了材料稳定性^[23-24]。同时,FPI-3 链段中酰亚胺环的键能显著高于 FPI-2 二胺过量形成的酰胺键,高温下不易裂解,表现为端基热裂解温度上移和热失重温度升高。高 T_g 归因于酰亚胺芳香结构的高含量与高度共轭结构,这些结构提升了链段的刚性和自由体积均匀性。

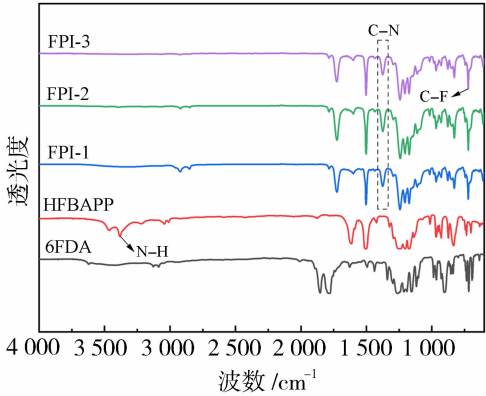


图 2 三种 FPI、HFBAPP 及 6FDA 的红外光谱图
Fig. 2 The infrared spectra of three FPI samples, HFBAPP and 6FDA

表 1 FPI-1、FPI-2、FPI-3 的热学性能
Table 1 The thermal properties of FPI-1, FPI-2, and FPI-3

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_5\%/^\circ\text{C}$	$T_{10\%/}^\circ\text{C}$	残碳率/%
FPI-1	258	145	326	49
FPI-2	230	160	218	38
FPI-3	262	456	528	39

2.3 XRD 结果分析

采用 XRD 对所得 FPI 薄膜的结构进行了表征,结果如表 2 与图 4(a)。图 4(a)中曲线在 $2\theta=16^\circ$ 附近出现了无定形宽衍射峰,表明所制备的 FPI 薄膜均表现为非晶态结构。通过对 XRD 图谱精修,显示聚合物最大峰强度对应的角度 2θ 依次为: FPI-1(15.66°)、FPI-2(16.04°)、FPI-3(15.60°)。根据衍射角计算得到 FPI 的链间距列于表 2。

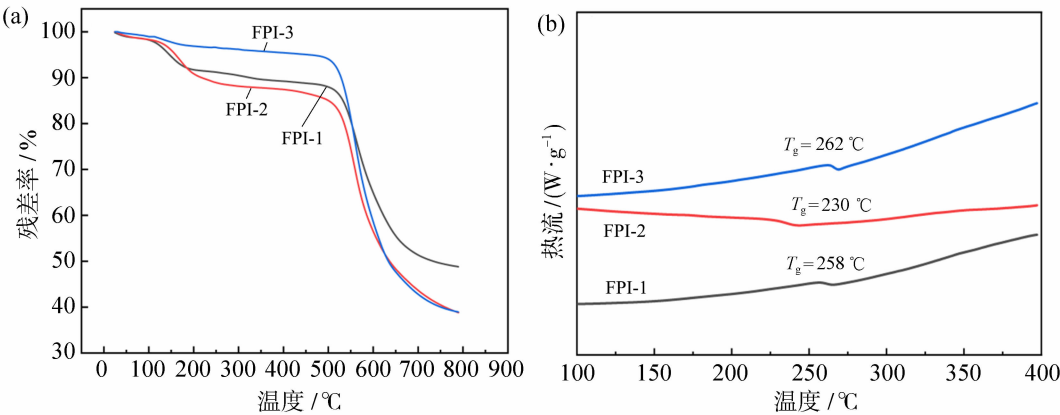


图 3 FPI-1、FPI-2、FPI-3 的热失重曲线(a)和 DSC 曲线(b)
Fig. 3 The TG curves (a) and DSC curves (b) of FPI-1, FPI-2 and FPI-3

$$d=\frac{\lambda}{2\sin\theta}$$
 (1)

式中: d 为晶面间距, Å (1 Å=10⁻¹⁰ m); λ 为 X 射线的波长, nm; θ 为布拉格角, °。

计算结果表明,随着六氟二酐比例的增加,分子链间距呈现增大的趋势。在传统聚合物中,由于缺少体积较大的侧基,导致自由体积较低。相反,FPI 在主链上引入了体积庞大的侧基,空间上阻碍了相邻链段的紧密堆积,形成了稳定且分布均匀的自由

体时空穴 (FFV)。随着大体积侧基含量增加,FPI-3 表现出最大的分子链间距,是该膜材料能够实现高渗透性能的结构基础。

表 2 FPI-1、FPI-2、FPI-3 的链间距

样品	2θ/(°)	链间距 d /nm
FPI-1	15.66	0.565 28
FPI-2	16.04	0.551 93
FPI-3	15.60	0.569 60

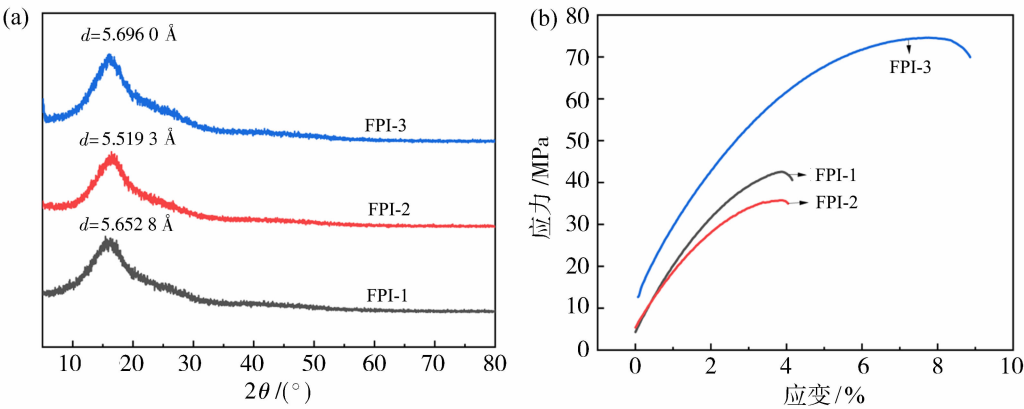


图 4 FPI-1、FPI-2、FPI-3 的 XRD 图谱(a)与应力-应变曲线(b)
Fig. 4 The XRD patterns (a) and stress-strain curves (b) of FPI-1, FPI-2 and FPI-3

2.4 FPI 薄膜凝胶色谱分析与力学性能

3 种 FPI 薄膜的凝胶色谱(GPC)与力学性能结果如图 4(b)及表 3 所示。可以看出,FPI 的数均分子量(M_n)从大到小依次为 FPI-1、FPI-3、FPI-2;薄膜的拉伸强度由大到小依次为 FPI-3、FPI-1、FPI-2。FPI-3 分子量较低、链段较短,表明过量二酐的引入一方面通过抑制链的紧密堆积、增强链段

运动,致使拉伸初期的模量较低;另一方面,其留下的酐端基通过强极性相互作用,提升了链间黏结,从而提高了材料的拉伸强度。在分离性能上,该结构所形成的规整、连通性好的自由体积通道,也对应 FPI-3 优良的气体渗透性。
FPI-1 具有最高分子量,表明分子链较长、链缠结密度高,使其在受力初期需克服更高能垒,表现为

最高拉伸模量。然而,其规整链堆砌,在应力持续增大时,难以通过链段重排有效分散应力,易于因缺陷处集中而发生脆性断裂,故强度适中。FPI-2 分子

量最低且胺基端基氢键作用弱,导致链堆砌松散,在受力时易发生链间滑移,表现出最低的拉伸强度与较差的综合性能。

表 3 FPI-1、FPI-2、FPI-3 的机械性能与分子量
Table 3 The mechanical properties and relative molecular weight of FPI-1, FPI-2 and FPI-3

编号	数均分子量/ (g · mol ⁻¹)	重均分子量/ (g · mol ⁻¹)	分子量分布	力学性能		
				拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	拉伸模量/GPa
FPI-1	148 879	326 434	2.19	42.56	4.15	1.11
FPI-2	126 229	248 133	1.97	34.96	4.04	0.918
FPI-3	146 815	256 775	1.75	74.60	8.86	0.957

2.5 气体渗透性分析

2.5.1 气体渗透表征

表 4 中列出 3 种共聚物薄膜在常温常压下气体渗透性能测试相关参数。由表 4 可知,理想比例的 FPI-1 膜材料表现出最高的 CO₂ 溶解度与最低的 N₂ 溶解度,使其具有极高的溶解度选择性。这是因为规整的高分子量链结构形成了对 CO₂ 分子具有更强吸附作用的微环境,同时对 N₂ 分子具有排斥作用,从而实现了优异的选择性。而 CO₂ 和 N₂ 的扩散系数完全相同,表明 FPI-1 的微孔通道尺寸较大,对 2 种气体分子的扩散阻碍没有区分度。

FPI-2 膜材料对于 CO₂、N₂ 的扩散系数(*D*)都较低,表明气体在膜中的扩散受到阻碍。这是因为

胺基端基导致链上的酰亚胺羰基形成了曲折的扩散路径分子间氢键,使链堆叠紧密,限制了气体分子扩散。FPI-3 膜材料对 CO₂ 和 N₂ 均表现出最高的渗透系数(*P*)和扩散系数(*D*)。这一现象可归因于羰基官能团体积较大且刚性较强,其过量引入产生立体阻碍效应,促进聚合物链间形成更规整、连通性更佳的扩散通道^[25];同时,FPI-3 的数均分子量较低,分子链缠结程度减弱,溶液黏度较低,有利于在成膜过程中形成更多大尺寸空隙^[26],共同导致气体通量高而选择性较低的性能表现。XRD 表征结果进一步证实,FPI-3 具有最大的分子链间距,为气体分子提供了高效的传输路径,表明该材料更适合于要求高渗透性的气体分离膜应用场景。

表 4 FPI-1、FPI-2、FPI-3 薄膜气体渗透性能
Table 4 The gas permeation properties of FPI-1, FPI-2, and FPI-3 films

样品	气体	<i>P</i> /Barrer	<i>D</i> /[(×10 ⁻⁹ cm ² · s ⁻¹)	<i>S</i> /[cm ³ (STP) · cm ⁻³ · atm ⁻¹]	<i>a</i> _{CO₂/N₂}	<i>a</i> _D	<i>a</i> _S
FPI-1	CO ₂	2.140 0	6.471 0	0.330 6	16.54	1.00	16.53
	N ₂	0.129 4	6.471 0	0.020 0			
FPI-2	CO ₂	1.566 0	5.998 8	0.261 1	10.03	2.55	3.93
	N ₂	0.156 2	2.354 1	0.066 4			
FPI-3	CO ₂	2.963 0	12.765 0	0.232 1	7.31	1.35	5.41
	N ₂	0.405 3	9.453 0	0.042 9			

注:1 atm=101 325 Pa。

2.5.2 气体渗透模拟机理

以根据 Fick 定律所得式(2)为主控方程,根据 Arrhenius 关系扩展可得式(5),根据式(2)、式(5)编辑代码,描述在 FPI 薄膜中气体分子在浓度梯度下的随机扩散;引入聚合物材料本身的结构特性及其温度依赖性对扩散进程的影响;并对式(5)进行积分,得到不同气体的吸附容量。式(2)由标准扩散项($\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}$)和自由体积梯度项驱动 $[\frac{1}{V_f(T)} \cdot (\frac{\partial V_f}{\partial x}) \cdot$

($\frac{\partial C}{\partial x}$)]描述浓度变化率,标准项消除气体分子由于梯度浓度而产生的随机扩散。自由体积驱动项包含归一化因子,消除膜的表面与体相差异,进一步描述气体分子因浓度差而扩散,从而驱向有更多可占空穴与低扩散能垒的自由体积更大区域的过程。*D*(*T*)为温度相关扩散系数,当温度升高时,链段运动增强,自由体积空穴的重排频率加快,使得气体分子更容易找到路径并克服跳跃能垒,从而使 *D*(*T*)增

大。式(4)为自由体积分数计算公式,计算结果将引入式(2)中。 $\partial V_f/\partial x$ 为自由体积梯度,由热处理所导致的表层结构演变与结晶度沿膜厚方向的梯度分布共同决定了自由体积在空间上的变化率。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(T) \cdot \left[\frac{\partial^2 C}{\partial t^2} + \frac{1}{V_f(T)} \cdot \left(\frac{\partial V_f}{\partial x} \right) \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] \quad (2)$$

$$D(T) = D_{\text{ref}} + \exp \left[-\frac{E_a}{R(T - T_g + 273)} \right] \quad (3)$$

$$V_f(T) = V_{f0} + \alpha(T - T_g) \quad (4)$$

式中: D_{ref} 为参考扩散系数, m^2/s , 代表在特定参考条件下的扩散能力基准值; E_a 为扩散活化能, J/mol ; T 为测试温度, 模拟中取值 300 K; T_g 值由热力学表征结果代入, K; $\partial^2 C/\partial x^2$ 为标准扩散项, 用于描述浓度的空间曲率; V_{f0} 是在 T_g 时的基准自由体积分数; α 为自由体积热膨胀系数, 取值范围为 $1.0 \sim 2.0(10^{-4} \text{ K}^{-1})$ 。

式(5)描述了聚合物链段运动对温度敏感性。由于氟化结构和刚性主链, 膜材料的温度敏感性较低, 在模拟过程中 β 取 0.15。式(6)模拟了在温度逐渐升高的情况下, 通过正价聚合物链的局部协调作用, 为气体分子打开瞬时的扩散渠道。式(7)模拟温度升高增加分子动能, 扩大扩散路径并加快路径重排速率的过程, 式中 γ 用于描述自由体积增加对扩散的线性影响, 模拟过程中取值 0.25, E_a 表示气体分子跳跃到相邻自由体积空穴所需的最小能量, R 为气体常数。

$$C(x, t, T) = C_0 \cdot \text{erfc} \left[\frac{x}{2 \sqrt{D(T) \cdot t \cdot \varphi(T)}} \right] \quad (5)$$

$$\varphi(T) = 1 + \beta \frac{T - T_{\text{ref}}}{T_g} \quad (6)$$

$$D(T) = D_{\text{ref}} \cdot \left[1 + \gamma(T - T_{\text{ref}})/(T_g - T_{\text{ref}}) \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT}) \right] \quad (7)$$

式中: C_0 代表进气侧的气体浓度($C_0 = S \cdot P$), mol/m^3 ; x 代表膜内吸附侧边界开始的距离 [$0 \leq x \leq L$ (膜厚度)], nm ; t 为扩散进程的时间, s ; $\varphi(T)$ 为温度修正因子; β 为聚合物特异性常数; T_{ref} 为标准化的基准温度, K; γ 为聚合物链段运动性参数; $D(T)$ 为温度相关的扩散系数, m^2/s ; E_a 为扩散活化能, J/mol 。

2.5.3 气体渗透模拟

使用 MATLAB 程序对 CO₂、N₂ 在 FPI 膜中的

扩散-吸附过程进行浓度分布模拟, 如图 5 所示。将气体浓度与膜厚度归一化。图 5 展示了气体分子在膜内不同位置的浓度随时间的演化, 直观地反应了气体在膜中的扩散过程。浓度前沿从膜一侧推进到另一侧所需的时间反映了气体的扩散速率。在图 5(a)、5(c)、5(e) 中, 相对位置为 0.5 处、时间从 300~900 s 区间内, CO₂ 在 FPI-3 膜内扩散的相对浓度(0.230 7)大于 FPI-1(0.209 6)、FPI-2(0.213 4)的相对浓度, 表明其扩散系数最大, 这与实验测试结果一致; 相应地, 图 5(b)、5(d)、5(f) 显示 N₂ 在 FPI-3 中扩散的相对浓度(0.230 7)大于 FPI-1(0.155 6)、FPI-2(0.213 4)。上述现象可归因于二胺与二酐比例变化所导致的 FPI 膜微观结构的差异, 这种差异直接调控了气体的吸附容量与扩散速率, 并最终决定了材料的整体气体渗透性能^[27]。

FPI 的吸附动力学曲线如图 6 所示。可以看出, FPI-3 吸附曲线最终稳定在远高于其他两者的平台值, 且曲线初始斜率极为陡峭。这表明 FPI-3 内部独特的高自由体积结构中存在大量的吸附位点, 使其对 CO₂ 表现出最高的平衡吸附容量和最快的吸附速率。FPI-1 和 FPI-2 则表现出较低的分子链间距, 导致有限吸附能力。3 种 FPI 薄膜对 N₂ 的吸附量均低于 CO₂, 这主要源于 N₂ 作为非极性分子, 仅能通过微弱的色散力与膜材料相互作用^[28]; 而 CO₂ 则通过与聚合物链段间的强偶极-四极相互作用被有效捕获, 从而表现出更高的吸附容量^[29]。

3 结论

通过调控 HFBAPP 与 6FDA 的单体摩尔比, 成功合成了 3 种具有不同微观结构的 FPI 薄膜。具体研究结论如下:

1) 分子结构上, FTIR 证实产物亚胺化完全; XRD 表明所有薄膜均为无定形结构, 链间距由大到小顺序为 FPI-3 > FPI-1 > FPI-2, 证明单体比例能有效调控链堆砌紧密程度。

2) 热力学与力学性能表明 FPI-3 (含二酐过量) 表现出最高的玻璃化转变温度(262 °C)、热分解温度($T_{5\%} = 456$ °C)和拉伸强度(74.60 MPa)。

3) 溶解-扩散模型的分子模拟直观再现了气体在膜内的浓度分布与吸附动力学过程, 结合气体渗透性能测试表明, FPI-1 分离主要由溶解选择性主导; FPI-2 分离主要由扩散选择性主导; FPI-3 展现

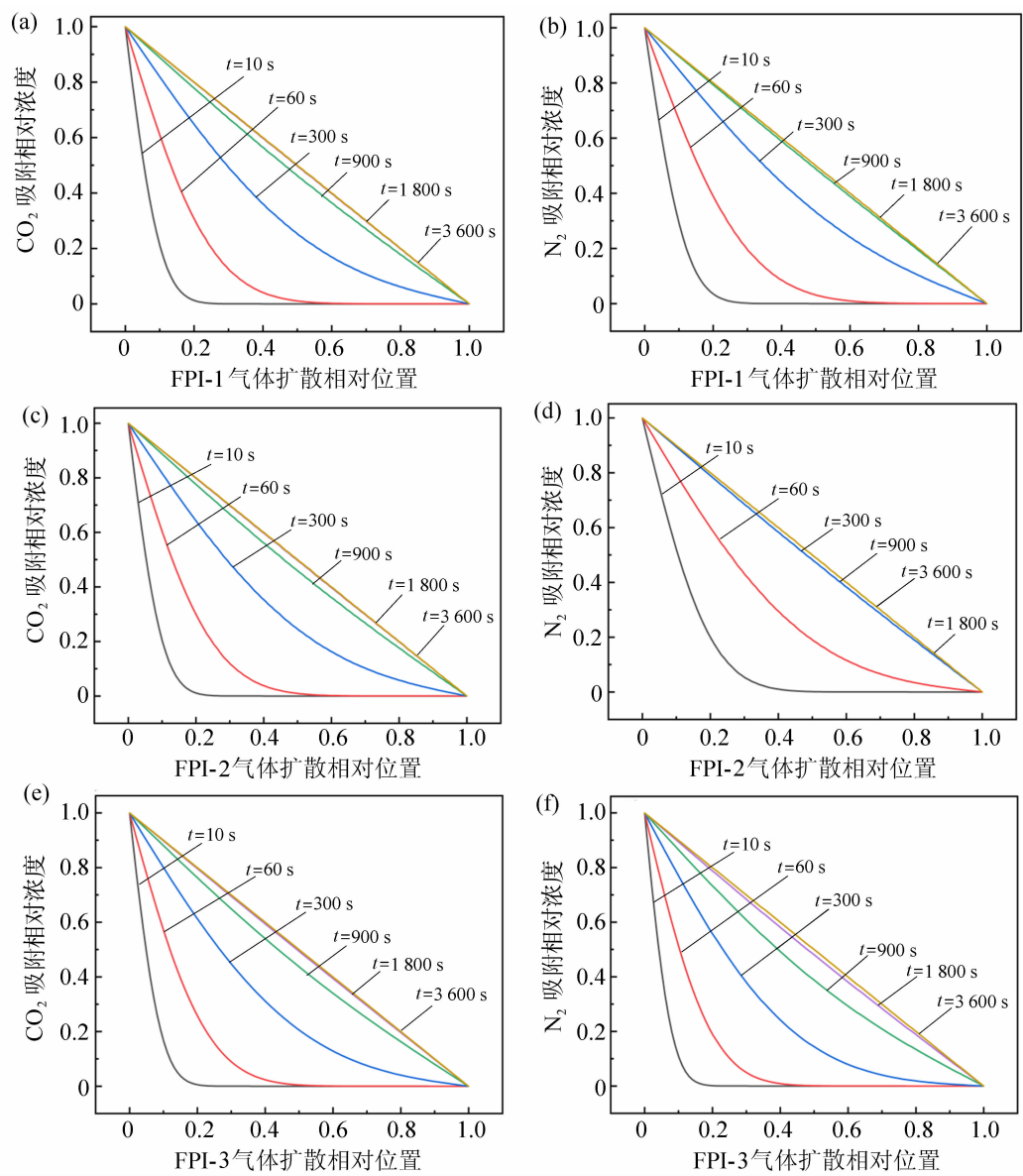


图 5 CO₂、N₂ 在 FPI 膜中的扩散-吸附过程进行浓度分布模拟

Fig. 5 Simulation of concentration distribution during the diffusion-adsorption process of CO₂ and N₂ in FPI membrane

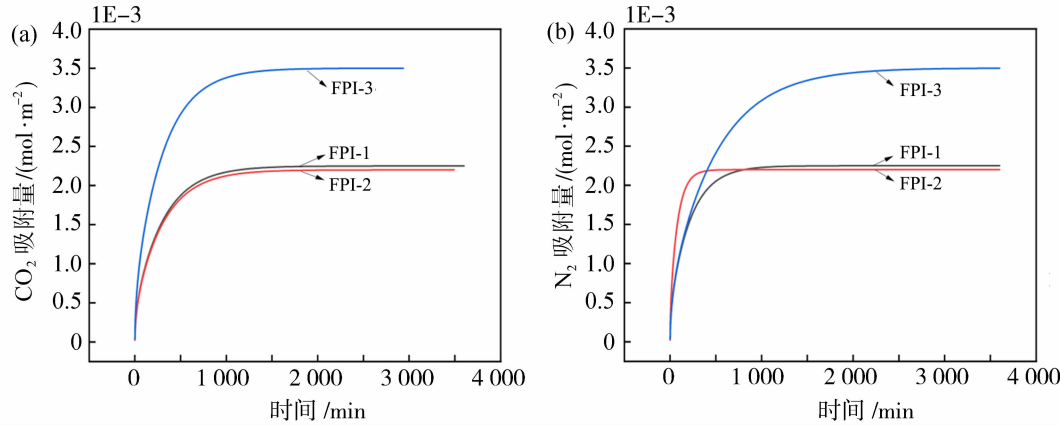


图 6 FPI 膜的 CO₂ 吸附动力曲线(a)与 N₂ 吸附动力曲线(b)

Fig. 6 The CO₂ adsorption kinetic curve (a) and N₂ adsorption kinetic curve (b) of the FPI membrane

出最好的选择性。

本研究制备的 FPI 膜的 CO₂、N₂ 气体渗透性能虽低于目前 6FDA 基聚酰亚胺薄膜,但通过调控二酐与二胺比例,结合模拟过程,可为后续发展高性能、高通量的聚合物气体分离膜材料提供设计思路 and 理论基础。

参考文献:

- [1] D'Alessandro D M, Smit B, Long J R. Carbon dioxide capture: prospects for new materials[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(35): 6058-6082.
- [2] Leung D Y C, Caramanna G, Maroto-Valer M M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 39: 426-443.
- [3] Dalane K, Dai Z, Mogseth G, *et al.* Potential applications of membrane separation for subsea natural gas processing: A review[J]. *J Nat Gas Sci Eng*, 2017, 39: 101-117.
- [4] Alentiev A Y, Ryzhikh V E, Syrtsova D A, *et al.* Polymer materials for solving actual problems of membrane gas separation[J]. *Usp Khim*, 2023, 92(6): 5083.
- [5] 马臣侯,唐 微,董 杰,等.含三甲基苯结构聚酰亚胺气体分离膜的设计合成及其气体分离特性[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(4): 86-94.
- [6] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, *et al.* Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications[J]. *Prog Polym Sci*, 2012, 37(7): 907-974.
- [7] Rufford T E, Smart S, Watson G C Y, *et al.* The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies[J]. *J Petrol Sci Eng*, 2012, 94: 123-154.
- [8] 宋映晓,唐 微,张家霖,等.含 Tröger's base 结构聚(苯并噁唑-酰亚胺)热重排分离膜的制备与其气体分离特性研究[J]. *高分子学报*, 2025, 56(8): 1358-1368.
- [9] Belov N, Chatterjee R, Nikiforov R, *et al.* New poly(ether imide)s with pendant di-tert-butyl groups: Synthesis, characterization and gas transport properties[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 217: 183-194.
- [10] 刘懿韬,蔡治礼,单玲珑,等.蝶烯基微孔聚合物气体分离膜的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(1): 145-154.
- [11] Guiver M D, Lee Y M. Polymer rigidity improves microporous membranes [J]. *Science*, 2013, 339(6117): 284-285.
- [12] Tong H, Hu C, Yang S, *et al.* Preparation of

fluorinated polyimides with bulky structure and their gas separation performance correlated with microstructure[J]. *Polymer*, 2015, 69: 138-147.

- [13] Song B Q, Gao M Y, van Wyk L M, *et al.* A new type of C₂H₂ binding site in a *cis*-bridging hexafluorosilicate ultramicroporous material that offers trace C₂H₂ capture[J]. *Chem Sci*, 2025, 16(20): 9010-9019.
- [14] Darmawan N, Apriliyanto Y B, Jati A A C, *et al.* Fluorine substitution in diamine covalent organic frameworks: Computational analysis of CO₂/N₂ adsorption and permeability[J]. *Sci Technol Indones*, 2025, 10(1): 18-26.
- [15] Bhatt P M, Belmabkhout Y, Cadiau A, *et al.* A fine-tuned fluorinated MOF addresses the needs for trace CO₂ removal and air capture using physisorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(29): 9301-9307.
- [16] Yang Z, Wang S, Zhang Z, *et al.* Influence of fluorination on CO₂ adsorption in materials derived from fluorinated covalent triazine framework precursors[J]. *J Mater Chem*, 2019, 7(29): 17277-17282.
- [17] Rosenauer P. Modelling of polyimides for innovative process & product integration in the semiconductor industry[D]. Graz: TU Graz, 2025.
- [18] 李品儒,肖国勇,陈元林,等.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[J]. *高分子学报*, 2024, 55(2): 212-221.
- [19] Li Q, Chen B, Yao S, *et al.* The thermal behavior and pyrolysis mechanism of a polyimide gas separation membrane[J]. *RSC Sustain*, 2024, 2(12): 3916-3928.
- [20] Serbezeanu D, Butnaru I, Varganici C D, *et al.* Phosphorus-containing polyimide fibers and their thermal properties [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(44): 38371-38379.
- [21] Faghihi K, Shabanian M. Synthesis and characterization of new optically active poly (amide-imide)s based on *N*-trimellitimidido-*L*-amino acid and trimethylene units[J]. *B Chem Soc Ethiopia*, 2011, 25(1): 97-102.
- [22] 杨成强,李光照,张 帅,等.新型含氟聚酰亚胺酰亚胺的合成与性能[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(10): 34-39.
- [23] Kwac L K, Kim B J, Chang J H. Comparison of the properties of polyimides derived from various dianhydride and diamine monomers[J]. *RSC Adv*, 2025, 15(35): 29013-29022.
- [24] Sava I, Lisa G. Thermal and optical behaviour of some

- aliphaticaromatic polyimide films[J]. J Optoelectron Adv M, 2018, 20: 425-430.
- [25] Kai H, Izumi A, Hayakawa S, *et al.* Interchain ordering structure and main chain conformation analysis of thermal stability in vinyl-addition polynorbornene[J]. Polymer, 2022, 257: 125260.
- [26] 徐 浩,刘凌宇,刘清潭,等. 高通量自聚微孔聚酰亚胺富氧膜的制备[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 21-29.
- [27] Xu W, He X, Zhou Y, *et al.* Effect of diamine monomers with varied backbone structures on dielectric and other comprehensive properties of fluorinated polyimide films[J]. Polymers, 2025, 17(11): 1505.
- [28] Green D W, Perry R H. Perry's chemical engineers' handbook[M]. New York: McGraw-Hill Education, 2007:12.
- [29] Sang Y, Cao Y, Wang L, *et al.* N-rich porous organic polymers based on Schiff base reaction for CO₂ capture and mercury (II) adsorption[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 587: 121-130.

Simulation and experiment of gas separation performance of fluorinated polyimide

NING Wenchao¹, WANG Qiang¹, MA Cheng¹, MA Yinping¹,
WU Xian¹, WANG Yanshan², ZHANG Song²

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;
2. Shenghong Refining & Chemical (Lianyungang) Co., Ltd., Lianyungang 222248, China)

Abstract: Fluorinated polyimide films are of great significance for high-efficiency and low-energy carbon dioxide capture. In this work, an “experimental + simulation” approach was adopted to investigate the effect of the copolymerization ratio of hexafluorodianhydride (6FDA) and hexafluorodiamine (HFBAPP) on the properties of the membrane material, and its characterization and related performance were studied. The results showed that the di-anhydride-excess FPI-3 exhibited good thermal stability (glass transition temperature up to 262 °C), tensile properties, and gas permeability, with a CO₂ permeation rate of 2.963 0 Barrer, but showed poor separation performance for the CO₂/N₂ system. The ideally proportioned FPI-1 demonstrated performance lower than that of FPI-3 but better separation performance for the CO₂/N₂ system, with a selectivity of 16.54. The diamine-excess FPI-2 performed lower than FPI-1 in all aspects. The gas permeation process in the membrane was simulated using MATLAB code, which further validated the excellent gas permeation performance of FPI-3.

Key words: fluorinated polyimide; gas separation; monomer ratio; molecular simulation; solution-diffusion mechanism

(上接第 119 页)

hexamethylene diisocyanate (HDI), contained abundant tertiary amine functional groups serving as the primary doping sites for PA. The proposed PUA membrane achieved a maximum proton conductivity of 351.4 mS/cm at 80 °C and 98% relative humidity, and a hydrogen permeability coefficient of only 1.86 Barrer. Furthermore, fuel cell membrane electrode assemblies were fabricated by introducing PFSA protective layers on both sides of the PUA membrane, achieving a power density of 54.72 mW/cm². Owing to the low monomer cost, facile synthesis route, and mature membrane fabrication process of this PUA material, this study offers a new design pathway for the industrial scale-up of high-performance, low-cost proton exchange membranes.

Key words: polyurethane; proton exchange membrane; hydrogen barrier; proton conduction