

基于三蝶烯架构的固有微孔聚酰亚胺网络的制备及其吸附特性

吴 琦¹, 王建英¹, 江 意¹, 张朝良², 刘习奎¹

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065; 2. 四川大学华西口腔医学院, 成都 610041)

摘要: 通过三氨基三蝶烯与 3,4,9,10-苝四羧酸酐(PTCDA)、均苯四甲酸酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯二酐(BPDA)以及螺环二酐(SBIDA)的缩聚反应分别合成了 4 种固有微孔聚酰亚胺材料(Trip-PIMs)。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、固体核磁碳谱(Solid-state ¹³C-NMR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TG)和氮气吸附等测试手段表征了材料的微孔结构和物理化学性能, 测试了材料对有机气体和液体的吸附性能。结果表明:三蝶烯结构的引入使材料获得了较高的比表面积, 同时具有良好的溶胀特性;对比烷烃, 该材料对胺类和苯类具有更高的吸附率;螺环结构的引入能进一步提高材料骨架的溶胀特性, 从而提升材料的吸附能力。

关键词: 固有微孔聚酰亚胺; 三蝶烯; 螺环结构; 挥发性有机物

中图分类号: TQ311 文献标志码: A 文章编号: 1008-9357(2015)02-0109-07

Synthesis and Sorption Capability of Triptycene-Based Polyimide Networks with Intrinsic Microporosity

WU Qi¹, WANG Jian-ying¹, JIANG Yi¹, ZHANG Chao-liang², LIU Xi-kui¹

(1. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065, China;

2. West China College of Stomatology, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

Abstract: Four kinds of triptycene-based polyimides networks with intrinsic microporosity (Trip-PIMs) were synthesized through one-step solution condensation of triaminotriptycene and 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA), pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) and spirobifluorene-linked dianhydride (SBIDA). The microporous structure and properties of the four polyimides were characterized by FT-IR, solid-state ¹³C-NMR, SEM, TG and N₂ adsorption. The sorption capability for organic gases and liquids were tested. Results show that the introducing of triptycene makes the polyimides obtain high Brunner-Emmet-Teller surface areas. Meanwhile, they have a good swelling property. Compared with the alkane, the sorption capabilities of the four polyimides to amine and benzene are better. Distorted structure in the networks makes the porous skeleton easier to swell and dramatically enhances the sorption capability.

Key words: polyimide with intrinsic microporosity; triptycene; distorted structure; volatile organic

近年来, 多孔材料在气体吸收^[1-2]、分离^[3]、能源储存^[4]和催化^[5]等方面应用广泛, 取得了很大的进展。微孔有机聚合物凭借其高比表面积、改性简单和孔径易于调整等特性, 成为研究的热点。目前, 微孔有机聚合物主要包括超高交联聚合物(HCPs)^[6-7]、固有微孔聚合物(PIMs)^[8]、共轭微孔聚合物(CMPs)^[9]、共价有

收稿日期: 2015-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(20974069, 21174089); 聚合物分子工程国家重点实验室(K2013-23)

作者简介: 吴 琦(1989-), 男, 四川内江人, 硕士生, 主要研究方向为微孔聚合物材料。E-mail: whywuqi@163.com

通信联系人: 刘习奎, E-mail: xkliu@scu.edu.cn

机网络(COFs)^[10]等。其中,PIMs 通过选用刚性或具有扭曲结构的单体,使得分子间不能进行有效堆叠,从而制备出具有高比表面积的材料。三蝶烯^[11]是由 3 个苯环通过碳原子桥连构成的刚性立体分子,3 个苯环的夹角为 120°,形成了 3 个开放式的内部自由空腔。其独特的空间结构被越来越多地应用于多孔材料的骨架设计^[12-13]。2011 年,Yang Xiangliang^[14]课题组制备了纯三蝶烯骨架的微孔聚合物,其比表面积(BET)达到了 1 990 m²/g,对 H₂ 和 CO₂ 都具有良好的吸收。2014 年,Zhang Chun^[15]课题组制备了 3 种三蝶烯聚酰亚胺,其中一种的比表面积为 541 m²/g,对 CO₂ 的质量吸收率达到了 14.6%(273 K),并且具有较高的 CO₂/N₂ 选择吸附性。

目前,环境问题越来越受到人们的重视。有机多孔材料对于化学有毒气液的吸收和处理同样具有巨大的潜力,目前这方面的研究还比较有限。2002 年,Kenneth S Suslick^[16]课题组合成了一种微孔金属卟啉聚合物网络 PIZA-1,并研究了其对不同尺寸、形状和功能基团有机分子的吸附性能。2013 年,Jiang Donglin^[17]课题组制备了一系列金属卟啉微孔聚合物,其对胺类的气体和液体都展现出了较好的吸附能力。同年,Gregory W Peterson^[18]课题组制备了一种金属有机框架材料 Uio-66-NH₂,其对氨气和氯化氰同时具有较好的吸收效果。

本文采用一步法,将三氨基三蝶烯与 4 种二酐单体进行溶液缩聚,制备出了 4 种高比表面积的微孔聚酰亚胺(Trip-PIMs),其 BET 最高达到了 1 137 m²/g,明显高于文献[15]报道的最高值 2 倍以上。该材料对有机胺和苯的气体和液体展现出了良好的吸附效果,其中,具备螺环结构的聚酰亚胺,由于其优异的溶胀性能,吸附效果明显优于其他 3 种微孔聚合物。这表明螺环结构的引入,对材料的吸附性能有较好的提升效果,为新型高效吸附材料的设计提供了新的指导。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

三氨基三蝶烯和螺环二酐(SBIDA):采用文献[19-20]的方法合成;3,4,9,10-苝四羧酸酐(PTCDA):分析纯,J&K 化学公司;均苯四甲酸酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯二酐(BPDA):分析纯,上海合成树脂研究所;间甲酚:分析纯,成都市科龙化工试剂厂,经减压蒸馏,0.4 nm 分子筛干燥处理。其他试剂均来自成都市科龙化工试剂厂,分析纯,直接使用。

1.2 Trip-PIMs 的合成

在 100 mL 三颈烧瓶中,冰浴条件下,将三氨基三蝶烯(149.6 mg,0.5 mmol)溶于 30 mL 间甲酚中。加入 PMDA(163.6 mg,0.75 mmol)搅拌 10 h。滴入几滴异喹啉后,程序升温:80 °C,4 h→120 °C,4 h→160 °C,4 h→200 °C,10 h。冷却后抽滤,滤饼用 DMF、甲醇、四氢呋喃洗涤,四氢呋喃进行索氏抽提 24 h,150 °C 真空干燥得 PMDA-Trip-PIM。用同样工艺制备得到 BPDA-Trip-PIM 和 SBIDA-Trip-PIM。

在 100 mL 三颈烧瓶中,加入 PTCDA(141.2 mg,0.36 mmol)和 40 g 吡啶,氮气保护,150 °C 下搅拌至溶解。在 10 min 内,滴入三氨基三蝶烯(71.8 mg,0.24 mmol)的 DMAc 溶液 5 mL,180 °C 搅拌反应 24 h。降温至 100 °C 后,向三颈烧瓶中加入 50 mL 甲醇。过滤,滤饼用 DMF、甲醇、四氢呋喃洗涤。用四氢呋喃进行索氏抽提 24 h,150 °C 真空干燥得 PTCDA-Trip-PIM。

4 种固有微孔聚酰亚胺的合成路线如图 1 所示。

1.3 主要表征及测试方法

红外光谱:德国 Bruker 公司 Nicolet560 spectrometer 型红外光谱仪,KBr 压片法,500 MHz;固体核磁碳谱(solid-state ¹³C-NMR):瑞士 Bruker 公司 Bruker Avance III 500 MHz 核磁共振仪;扫描电镜:美国 FEI 公司 Inspect F50 型电子扫描显微镜;热重分析:美国 TA 仪器公司 SDT Q600 型热重分析仪,30~800 °C,升温速率 10 °C/min。

比表面积:美国 Macromeritics 公司 Tristar II 3020 型氮气吸附测试仪。样品先在 150 °C 真空干燥 12 h,Brunauer-Emmett-Teller (BET)理论计算比表面积;Non-Local Density Functional Theory (NLDFT)理论得到孔径分布曲线,当相对压力(p/p_0)为 0.99 时,单点法得到孔体积,4 倍孔体积(V_{Total})除以比表面积得到平均孔径(D_{Pore}),t-plot 法得到微孔比表面积 BET_{Micro}。

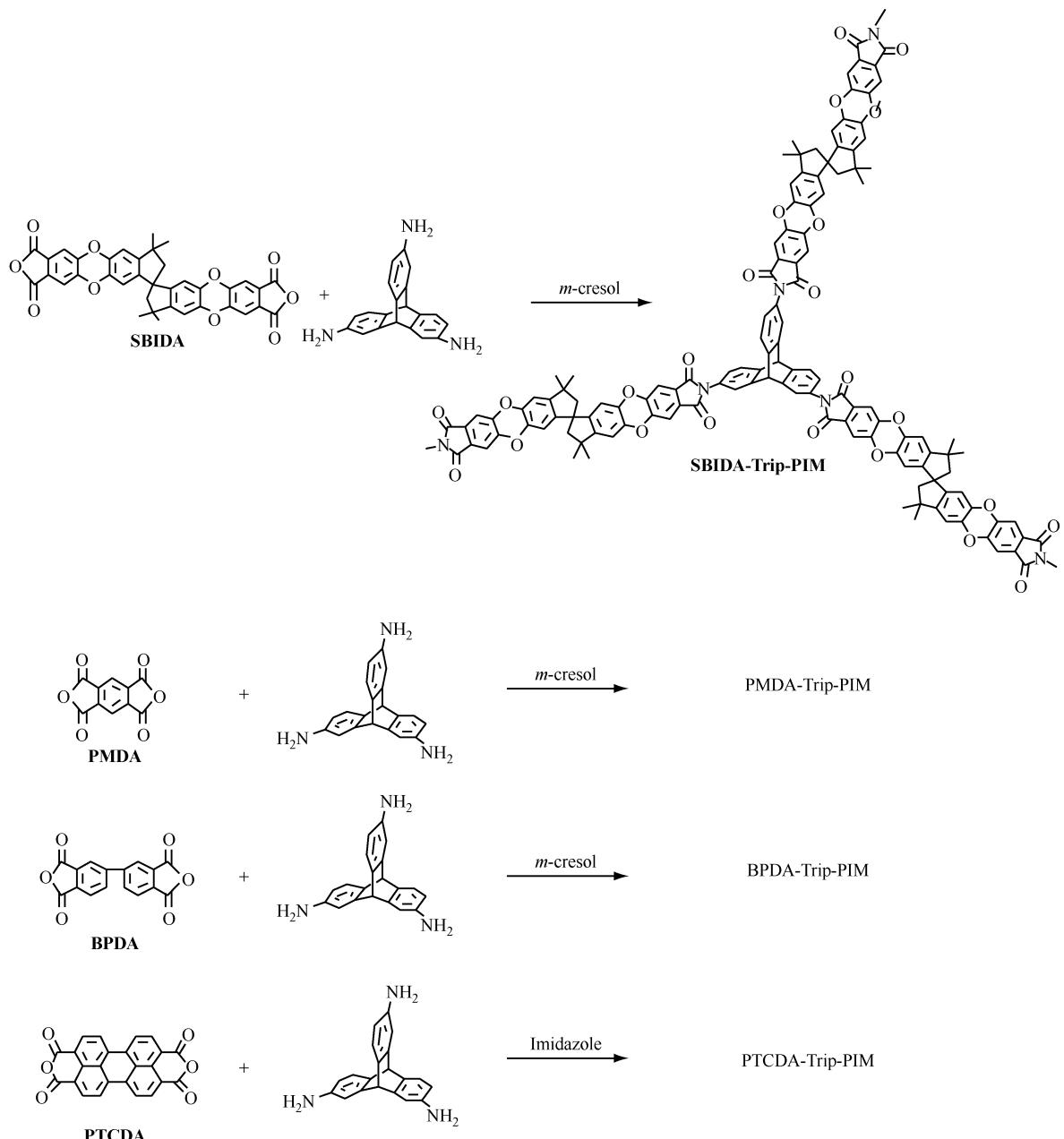


图 1 样品的合成路线

Fig. 1 Synthesis routes of samples

有机气体吸附:在 250 mL 广口瓶中,用 2 个小瓶分别装入 50 mg Trip-PIM 和 5 mL 溶剂,粉末和瓶的总质量记为 m_1 (mg)。将广口瓶置于 25 ℃恒温条件,至 m_1 不再变化,此时总质量记为 m_2 (mg)。气体吸附率(R_{Gas})为: $R_{\text{Gas}} = (m_2 - m_1)/50$ 。

有机液体吸附:将 50 mg Trip-PIM 装入小瓶中,粉末和瓶总质量记为 m_3 (mg),加入 2 mL 溶剂,超声 5 min 后,倒出可流动溶剂后总质量记为 m_4 (mg)。液体吸附率(R_{Liquid})为: $R_{\text{Liquid}} = (m_4 - m_3)/50$ 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 2 为 4 种聚合物的红外光谱图。如图 2 所示,PTCDA-Trip-PIM 在 1 698、1 653 cm⁻¹ 处是六元亚胺环上 C=O 的对称和不对称伸缩振动峰,C—N—C 的伸缩振动峰出现在 1 345 cm⁻¹。对于 PMDA-Trip-PIM、BPDA-Trip-PIM 和 SBIDA-Trip-PIM,在 1 780、1 720 cm⁻¹ 出现五元亚胺环的对称和不对称 C=O 伸

缩振动峰,C—N—C 的特征峰出现在 $1\ 370\text{ cm}^{-1}$ 。SBIDA-Trip-PIM 中 $2\ 956$ 、 $2\ 860\text{ cm}^{-1}$ 处对应螺环结构中的烷基 C—H 峰。同时, $1\ 860\text{ cm}^{-1}$ 处酸酐的特征峰消失,表明亚胺化完全。

2.2 固体核磁分析

由于 4 种聚合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图(图 3)峰型较宽,并且相互掩盖,因此很难精细对应每个峰位置。但是在化学位移 170 处出现亚胺环中 C=O 的特征峰,150 处出现 C—N 的特征峰,115~145 处出现芳香环中的碳峰,57 处出现三蝶烯结构中桥连碳的特征峰。在 SBIDA-Trip-PIM 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图中,化学位移 34、46、61 处是螺环结构中的碳峰。由此,结合红外谱图,可以确定成功合成了 4 种聚酰亚胺。

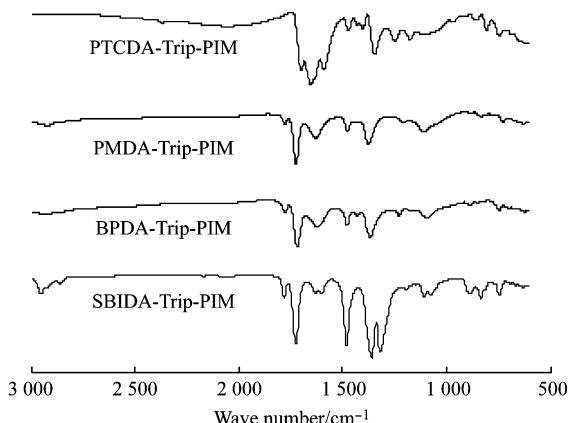


图 2 样品的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of samples

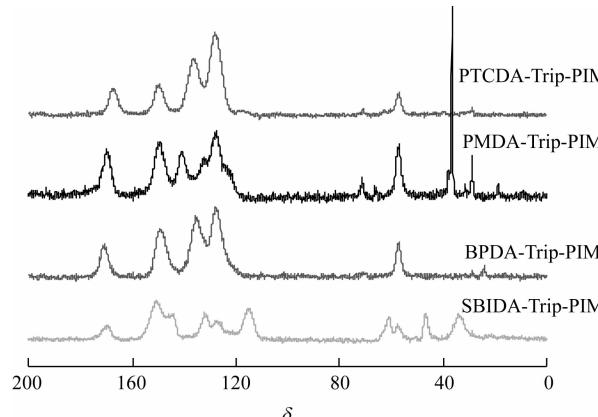
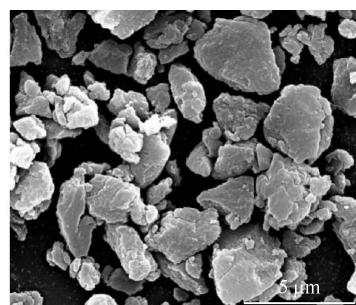


图 3 样品的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

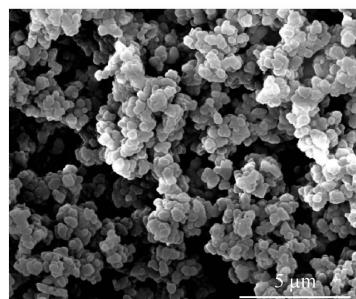
Fig. 3 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of samples

2.3 SEM 分析

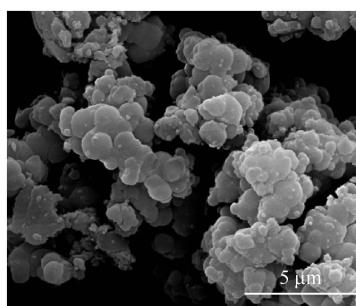
图 4 为 4 种聚酰亚胺的扫描电镜图。从图中可以看到,PTCDA-Trip-PIM 为不规则的块状物,表面粗糙,其余 3 种聚酰亚胺均为粒子堆积成的不规则球状物。



(a) PTCDA-Trip-PIM



(b) PMDA-Trip-PIM



(c) BPDA-Trip-PIM



(d) SBIDA-Trip-PIM

图 4 样品的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of samples

2.4 热重分析

图5为4种聚酰亚胺的热重曲线。4种聚酰亚胺均有很高的热分解温度,其中SBIDA-Trip-PIM由于分子链中的脂肪族螺环结构造成分解温度稍低,约500℃,其他3种聚酰亚胺,由于分子链为全芳杂环结构,因此分解温度明显提高,均接近600℃。当温度升到800℃时,PTCDA-Trip-PIM、PMDA-Trip-PIM、BPDA-Trip-PIM和SBIDA-Trip-PIM的炭残留率分别为62%、56%、59%、55%。这是由于大量的芳杂环碳骨架结构使材料具有较高的残炭率。

2.5 比表面与孔结构分析

图6和图7分别是4种聚酰亚胺的氮气吸附和解吸附等温曲线及孔径分布曲线。在相对压力较低($p/p_0 < 0.01$)时,4种聚酰亚胺均展现出快速的氮气吸附速率,这表明其中具有大量的微孔结构。当 $0.2 < p/p_0 < 0.8$ 时,吸附曲线缓慢上升,表明材料中具有介孔结构。解吸附曲线位于吸附曲线之上,形成了较大的滞后回环,表明材料骨架在液氮中有很明显的膨胀。这说明三蝶烯的独特结构能有效抑制 $\pi\pi$ 堆积,强化材料的膨胀特性。

表1为样品的孔结构数据,由表1可知,PTCDA-Trip-PIM的比表面积只有 $272 \text{ m}^2/\text{g}$,明显低于其他3种聚酰亚胺,这是由于PTCDA稠环芳烃具有极强的 $\pi\pi$ 相互作用,容易使材料一层一层地紧密堆叠起来。同时,PTCDA的溶解性很差,导致很难反应完全得到高分子量的聚合物,在脱除溶剂时,由于聚合物骨架强度不够,最后塌陷,造成比表面积不大。其余3种固有微孔聚酰亚胺均展现出较大的比表面积,其中PMDA-Trip-PIM的比表面积为 $1137 \text{ m}^2/\text{g}$,BPDA-Trip-PIM的比表面积为 $816 \text{ m}^2/\text{g}$,明显高于文献[15]的报道,充分说明在间甲酚中一步合成更有利提高材料的比表面积。

在图7中,通过非定域密度函数理论(NLDFT)计算出了聚酰亚胺的孔径分布。可以看出,这4种聚酰亚胺多孔材料的孔径分布都较宽,但主要集中在微孔部分, D_{pore} 大约为2.5 nm。

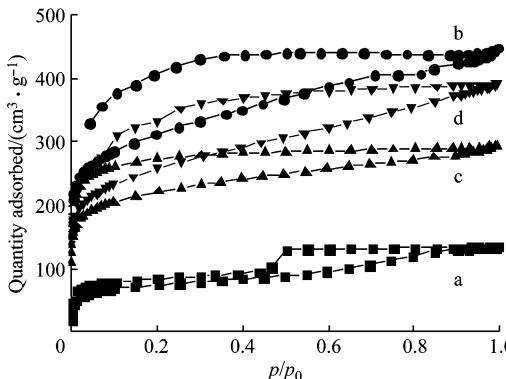


图6 样品的氮气吸附和解吸附等温曲线

Fig. 6 Nitrogen-gas adsorption and desorption isotherms of samples

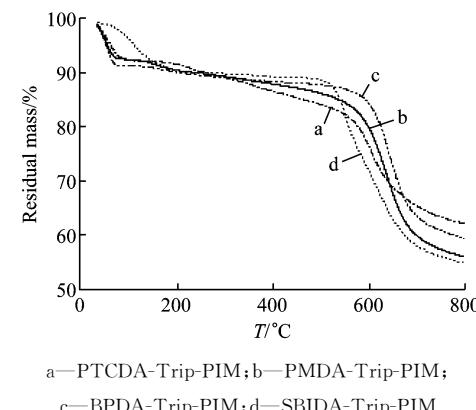


图5 样品的热重曲线

Fig. 5 TG curves of samples

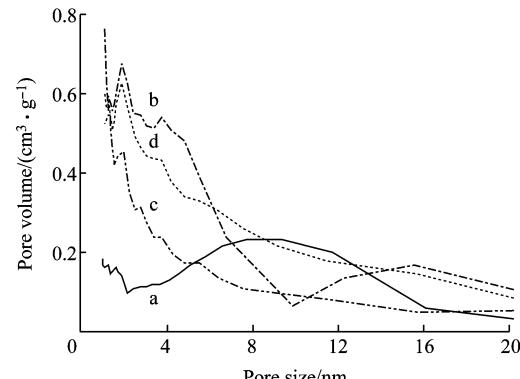


图7 样品的孔径分布曲线

Fig. 7 Pore-size distribution curves of samples

2.6 吸附性能分析

图8为4种聚酰亚胺材料分别对胺类、烷烃类、苯类气体和苯类液体的吸附率。从图中可以看出,这4种材料对胺类和苯类的气体吸附率总体来说优于烷烃类气体。比如,SBIDA-Trip-PIM对正丁胺和苯的气体吸附率达到了1.55和1.15;但对烷烃即使吸附率最高的环己烷也只有0.73。这是由于聚酰亚胺中C=O等极性键,对极性的胺类物质具有更强的相互作用。而其中大量的芳杂环结构,容易和苯类物质产生 $\pi-\pi$ 相互作用,所以吸附更明显。相较于二异丙胺和三乙胺,正丁胺的吸附量要更大,这是由于较多的支链结构不

利于气体分子进入到材料的微孔结构中。

表1 样品的孔结构数据
Table 1 Porosity parameters of samples

Sample	BET/(m ² ·g ⁻¹)	BET _{Micro} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{Total} /(cm ³ ·g ⁻¹)	D _{Pore} /nm
PTCDA-Trip-PIM	272	161	0.21	3.059
PMDA-Trip-PIM	1 137	740	0.69	2.441
BPDA-Trip-PIM	816	635	0.46	2.232
SBIDA-Trip-PIM	930	591	0.61	2.607

本文进一步研究了4种固有微孔聚酰亚胺网络对有机液体的吸附能力。当液体浸没聚酰亚胺粉末时,除了PTCDA-Trip-PIM外,均很快溶胀,大量吸附并达到饱和状态。从图8(d)中可以看到,SBIDA-Trip-PIM的吸附量最大,吸附率最小的苯为6.75,最高的硝基苯为13.86。

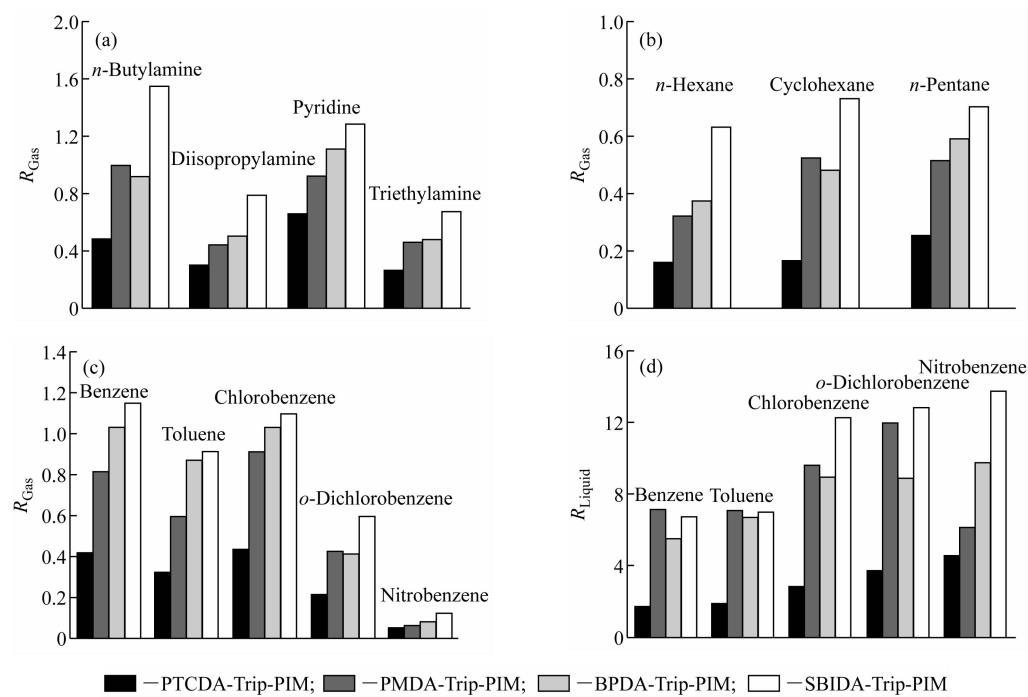


图8 样品对胺类气体(a)、烷烃气体(b)、苯类气体(c)和苯类液体(d)的吸附率

Fig. 8 Adsorption rate of samples for amine vapors (a), alkane vapors(b), benzene vapors(c) and benzene liquids(d)

对PTCDA-Trip-PIM来说,由于其比表面积只有272 m²/g,并且堆叠紧密,不易溶胀,所以其吸附性能明显更差。而PMDA-Trip-PIM和BPDA-Trip-PIM相似的结构和比表面积使其展现出相似的吸附特性。值得注意的是,尽管比表面积没有优势,但不管是对气体还是液体的吸附,SBIDA-Trip-PIM都展现出更好的吸附效果。这是由于分子中的螺环结构使材料的多孔骨架更易溶胀,大幅度提高了材料对气液的吸附能力。这表明在设计新型高效微孔聚合物网络时,除了高的比表面积,骨架的溶胀特性也是重要因素之一。

3 结 论

(1) 通过一步法成功制备出PTCDA-Trip-PIM、PMDA-Trip-PIM、BPDA-Trip-PIM和SBIDA-Trip-PIM4种固有微孔聚酰亚胺材料。

(2) 4种固有微孔聚酰亚胺材料均具有优异的热稳定性,其微观形貌均为纳米尺度颗粒堆积而成的不规则状态,比表面积最高达到了1 137 m²/g。同时,三蝶烯的独特空间结构使固有微孔聚酰亚胺表现出良好

的溶胀特性。

(3) 与其他3种聚酰亚胺相比,分子中进一步引入螺环结构的SBIDA-Trip-PIM展现出了更好的溶胀特性,并且在胺类和苯类的气液吸附方面优势更大。

参考文献:

- [1] Rahul Banerjee, Anh Phan, Wang Bo, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture[J]. *Science*, 2008, 319(5865): 939-943.
- [2] An Jihyun, Nathaniel L Rosi. Tuning MOF CO₂ adsorption properties via cation exchange[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2010, 132(16): 5578-5579.
- [3] Zhu Xiang, Tian Chengcheng, Shannon M Mahurin, *et al.* A superacid-catalyzed synthesis of porous membranes based on triazine frameworks for CO₂ separation[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2012, 134(25): 10478-10484.
- [4] Sang Soo Han, Hiroyasu Furukawa, Omar M Yaghi, *et al.* Covalent organic frameworks as exceptional hydrogen storage materials[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2008, 130(35): 11580-11581.
- [5] Ding Sanyuan, Gao Jia, Wang Qiong, *et al.* Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2011, 133(49): 19816-19822.
- [6] Tsyurupa M P, Davankov V A. Hypercrosslinked polymers: Basic principle of preparing the new class of polymeric materials[J]. *Reactive and Functional Polymer*, 2002, 53(2-3): 193-203.
- [7] Tsyurupa M P, Davankov V A. Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review[J]. *Reactive and Functional Polymer*, 2006, 66(7): 768-779.
- [8] Neil B McKeown, Peter M Budd. Exploitation of intrinsic microporosity in polymer-based materials[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(12): 5163-5176.
- [9] Jens Weber, Arne Thomas. Toward stable interfaces in conjugated polymers: Microporous poly(*p*-phenylene) and poly(phenyleneethynylene) based on a spirobifluorene building block[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2008, 130(20): 6334-6335.
- [10] Huang Wei, Jiang Yi, Li Xiang, *et al.* Solvothermal synthesis of microporous, crystalline covalent organic framework nanofibers and their colorimetric nanohybrid structures[J]. *Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(18): 8845-8849.
- [11] Bartlett P D, Ryan M J, Cohen S G. Triptycene (9,10-*o*-benzene-anthracene)[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1942, 64(11): 2649-2653.
- [12] Mohammed Hashem, C Grazia Bezzu, Benson M Kariuki, *et al.* Enhancing the rigidity of a network polymer of intrinsic microporosity by the combined use of phthalocyanine and triptycene components[J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2: 2190-2192.
- [13] Zhu Xiang, Tian Chengcheng, Suree Brown, *et al.* Efficient CO₂ Capture by a 3D porous polymer derived from Troöger's base[J]. *Macro Letters*, 2013, 2(8): 660-663.
- [14] Zhang Chun, Liu Ying, Li Buyi, *et al.* Triptycene-based microporous polymers: Synthesis and their gas storage properties[J]. *Macro Letters*, 2012, 1(1): 190-193.
- [15] Zhang Chun, Zhai Tianlong, Wang Jingjing, *et al.* Triptycene-based microporous polyimides: Synthesis and their high selectivity for CO₂ capture[J]. *Polymer*, 2014, 55(1): 3642-3647.
- [16] Margaret E Kosal, Chou Junhong, Scott R Wilson, *et al.* A functional zeolite analogue assembled from metalloporphyrins[J]. *Nature Materials*, 2002, 1: 118-121.
- [17] Liu Xiaoming, Xu Yanhong, Guo Zhaoqi, *et al.* Super absorbent conjugated microporous polymers: A synergistic structural effect on the exceptional uptake of amines[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 3233-3235.
- [18] Gregory W Peterson, Jared B DeCoste, Farzin Fatollahi-Fard, *et al.* Engineering UiO-66-NH₂ for toxic gas removal [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(2): 701-707.
- [19] Zhang Chun, Chen Chuanfeng. Synthesis and structure of 2,6,14-and 2,7,14-trisubstituted triptycene derivatives[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2006, 71(17): 6626-6629.
- [20] Bader S Ghanem, Neil B McKeown, Peter M Budd, *et al.* Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a novel group of polymers with intrinsic microporosity: PIM-polyimides[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(20): 7881-7888.