

·研究简报·

分子结构对聚酰亚胺膜分离 CO_2/CH_4 性能的影响*

张俊彦 刘维民 薛群基

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室 兰州 730000)

关键词 聚酰亚胺, 膜, 分离 CO_2/CH_4

气体在致密高分子膜中的渗透过程与高分子的链段活动性和自由体积有关, 高分子的链段活动性越大, 气体的扩散越容易, 气体的透过速度越快, 高分子自由体积增大, 气体的溶解系数增大, 扩散速率加快, 透气速率上升. 因此, 为了得到高选择性和高透气性的分离膜, 可对其化学结构进行设计合成. 对于材料的分子结构与透气性之间关系的研究已有大量报道^[1~11].

1 聚酰亚胺膜的制备

1.1 均质膜的制备 在装有回流冷凝管和 N_2 通管的三颈瓶中, 加入一定量的二胺和二甲基乙酰胺(DMAc, 用前蒸馏, 干燥), 置于磁力搅拌器上搅拌使二胺溶解, 然后加入三分之一量的二酐, 待瓶中二酐完全反应后, 再分次加入剩余的二酐, 最后加入一部分溶剂冲洗瓶口所粘二酐, 反应 6~8h, 得 8%~10% 的聚酰胺酸溶液, 将制得的聚酰胺酸溶液浇注于洁净玻璃板上直径为 10cm 的玻璃圆环内自然流延, 等溶剂挥发 1~5min 后放于真空干燥箱中, 在 N_2 氛围下, 于 100℃、200℃、300℃ 各 1h 使其酰亚胺化, 即得到聚酰亚胺均质膜.

1.2 不对称膜的制备 将 ODA 溶于 DMAc 中, 然后加入二酐反应生成 8%~10% 的聚酰胺酸溶液, 将此溶液倒入甲醇中沉淀, 过滤, 300℃ 烘 2h 使其酰亚胺化. 所得聚酰亚胺粉末称取 1.5g, 溶于 10mL 混合溶剂中 (V/V 比为 NMP: THF: DMAc = 5: 3.5: 15). 静置 2h. 然后在洁净水平的玻璃板上刮涂成膜, 溶剂挥发 15s 后, 将膜及玻璃板一同浸入凝胶液中 (V/V 比为甲醇: 水 = 2: 1) 1.5min, 再放入水中 2h, 取出凉干.

1.3 含有添加剂聚酰亚胺膜的制备 对于含无机添加剂聚酰亚胺膜的制备, 将一定量的无机添加剂加入制膜液中, 使其浓度为 0.5% 左右, 而对于配合物添加剂而言, 则先将其溶解于某一溶剂中, 然后再加入制膜液中, 浓度约为 0.5%, 其余步骤同 1.1.

2 二酐及二胺结构

二酐及二胺结构列于表 1.

3 聚酰亚胺膜分离 CO_2 和 CH_4 的性能考察

聚酰亚胺膜对 CO_2 和 CH_4 的透气性与选择性列于表 2.

* 1998-01-05 收稿, 1998-07-07 修稿

Table 1 The molecular structure of monomers

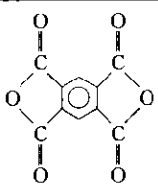
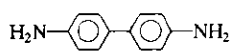
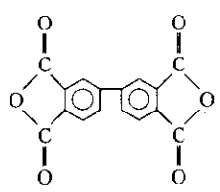
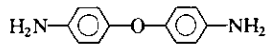
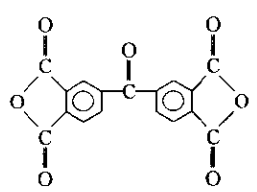
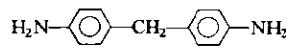
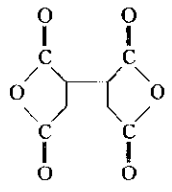
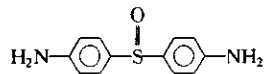
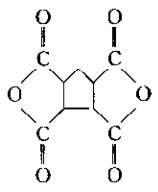
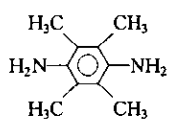
Dianhydride	Diamine
 PMDA	 B_z
 BPDA	 ODA
 BTDA	 MDA
 BDA	 DDS
 CPDA	 TMPDA

Table 2 The permeabilities of polyimides for CO₂/CH₄

Polyimide	P_{CO_2}	P_{CH_4}	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
PMDA-B _z	0.73	0.0888	8.22
PMDA-ODA	1.67	0.0971	12.2
PMDA-MDA	2.00	0.127	15.7
PMDA-DDS	2.31	0.153	15.1
PMDA-TMPDA	9.67	2.40	4.03

续表 2

Polyimide	P_{CO_2}	P_{CH_4}	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
BTDA-Bz	0.18	0.0106	16.9
BTDA-ODA	0.48	0.0273	17.6
BTDA-MDA	0.53	0.0303	17.5
BTDA-DDS	0.71	0.0406	18.2
BTDA-TMPDA	1.03	0.273	3.77
BDA-Bz	0.761	0.0746	10.2
BDA-ODA	1.02	0.0739	13.8
BDA-MDA	1.54	0.119	12.9
BDA-DDS	1.86	0.1431	13.0
BDA-TMPDA	2.75	0.349	7.88
CPDA-Bz	0.409	0.0251	16.3
CPDA-ODA	0.900	0.0361	24.9
CPDA-MDA	0.987	0.0463	21.3
CPDA-DDS	1.14	0.0626	18.2
CPDA-TMPDA	1.98	0.187	10.6
BPDA-ODA(+ Al ₂ O ₃)	0.07	9.28×10^{-4}	75.6
BDA-ODA(Insymmetric membrane)	J = 75.1	J = 6.78	11.1
BPDA-ODA(Insymmetric membrane)	J = 58.2	J = 10.0	8.8

P: Permeation coefficient, unit: $7.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$; J: Permeation rate, unit: $7.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$; Temperature: 35℃, purity: CO₂ and CH₄ > 99%

4 二胺结构的影响

由于聚酰亚胺是由芳香族或脂肪族及脂环族四酸二酐和二元胺经缩聚得到的高聚物,因此二胺和二酐的化学结构是影响其透气性的主要因素.一般由不含取代基的苯二胺、联苯胺和稠环芳二胺制得的聚酰亚胺的透气性都很差,在联苯胺的两个苯环间引入取代基便可以得到改善.引入大的取代基使聚酰亚胺的链段堆砌性减小,有利于自由体积的增加,透气性随之增大.引入柔性基团,使聚酰亚胺的链段活动性增加,有利于气体的扩散,透气性随之增加.二胺结构从 Bz、ODA、MDA 到 DDS 的自由体积逐渐增大,透气性随之增加.

由表 3 看出,玻璃化温度的大小次序为:ODA<MDA<DDS<Bz, 高分子的玻璃化温度越低,链段活动性越大,透气性越好,但选择性下降.因此,从表 2 中可看出,透气性与此说相一致,即 ODA>MDA>DDS>Bz,但选择性相反.当对苯二胺的四个邻位都被甲基取代时,由于甲基的位阻效应使聚酰亚胺分子的 C—N 键旋转受阻,因此,由 TMPDA 合成的聚酰亚胺的链段活动性减小,另一方面,甲基的位阻效应使聚酰亚胺的自由体积增大,从链段活动性和自由体积来综合分析得出,TMPDA 的透气性有较大的改善,但选择性太低,而且这类多取代聚酰亚胺的力学性能和热稳定性也很差.

Table 3 The glass transition temperatures of polyimides ($T_g/^{\circ}\text{C}$)

Diamine	Dianhydride			
	PMDA	BTDA	BDA	CPDA
Bz	577	337	287	385
COD	400, 377, 370	270, 293, 280	258	283
MDA	390, 379	290, 283	269, 300	
DDS	381	307, 300	272	340
TMPDA	-	437	340	412

5 二酐结构的影响

一般来讲,由刚性二酐合成的聚酰亚胺的分子比较僵硬,分子链的堆砌不紧密,自由体积较大,玻璃化温度和内聚能密度也比较高,所以透气性好,特别是在高温条件下,仍具有较高的分离系数,因此,均苯型聚酰亚胺的透气性好于二苯酮型和联苯型聚酰亚胺(见表 2),但均苯型聚酰亚胺的溶解性差,不易制膜.而由柔性二酐合成的聚酰亚胺的链段活动性好,有利于气体的扩散,透气性好,而且溶解性好.由表 2 可看出,我们所合成的 BDA、CPDA 型聚酰亚胺膜的透气性. BDA-Bz, BDA-ODA, BDA-MDA, BDA-DDS, BDA-TMPDA 与 PMDA 型 Bz、ODA, MDA, DDS, TMPDA 聚酰亚胺膜相比较,除了 BDA-Bz 比 PMDA-Bz 对 CO_2 透气性稍高外,其余均比 PMDA 型的要低,在选择性方面, $\text{BDA-Bz} > \text{PMDA-Bz}$, $\text{BDA-TMPDA} > \text{PMDA-TMPDA}$, $\text{BDA-ODA} > \text{PMDA-ODA}$, $\text{BDA-MDA} < \text{PMDA-MDA}$, $\text{BDA-DDS} < \text{PMDA-DDS}$. BDA 型与 BTDA 型相比较,在透气性方面, BDA 型均比 BTDA 型要高,在选择性方面除 $\text{BDA-TMPDA} > \text{BTDA-TMPDA}$ 之外, BDA 型比 BTDA 型要低.在透气性方面, BDA 型聚酰亚胺比 PMDA 型要小,但比 BTDA 型要大,而在选择性方面, BDA 型却比 PMDA 和 BTDA 型都要小. CPDA 型聚酰亚胺与 PMDA, BTDA, BDA 相比,在透气性方面, CPDA 型比 PMDA 型和 BDA 型小,而比 BTDA 型大,在选择性方面, CPDA 型比 PMDA, BTDA 和 BDA 型都要大.这是因为 CPDA 型具有五元稠环结构,刚性比 BTDA 和 BDA 的都大, BTDA 和 BDA 型聚酰亚胺结构中二酐都存在可旋转的单链,而 CPDA 所形成的聚酰亚胺则没有二酐结构中的旋转单键存在,也就是说, CPDA 型聚酰亚胺的链段活动性要比 BDA 和 BTDA 要小,而自由体积却比 BDA 和 BTDA 型要大.

总的来说,在透气性方面, $\text{PMDA} > \text{BDA} > \text{CPDA} > \text{BTDA}$, 在选择性方面, $\text{CPDA} > \text{BTDA} > \text{PMDA} > \text{BDA}$. 所合成的 BDA、CPDA 型聚酰亚胺 BDA-ODA 有专利报道^[9, 10].

6 添加剂的影响

本工作中,在 BPDA-ODA 中加入 5% 的 Al_2O_3 粉末所得均质膜,其透气率非常低,仅为 $5.25 \times 10^{-11} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$,而选择性 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ 却高达 75.6. 这可能一是 Al_2O_3 微粒在膜中处于高分子链间,占据了一部分高分子的自由体积,使得整个膜的自由体积下降,链段活动受到一定的抑制,从而使得气体扩散的速度减慢而导致透气性下降很大,同时提高了分离系数;二是 Al_2O_3 对 CO_2 具有吸附作用,因此使得膜对 CO_2 的溶解度比 CH_4 的溶解度大得多,使 CO_2 的透过率相对于 CH_4 来说大得多.

REFERENCES

- 1 Li Yuesheng(李悦生), Ding Mengxian(丁孟贤), Xu Jiping(徐纪平). Polymer Bulletin(高分子通报), 1991, (3): 138 ~ 141
- 2 Zhang Junyan(张俊彦), Pan Guangming(潘光明). New Chemical Materials(化工新型材料), 1993, (2): 2 ~ 8
- 3 Sern S A, Mi Y, Yamamoto H. J Polym Sci Part B Polym Phys, 1989, 27: 1887 ~ 1892
- 4 Kim T H, Koros W J, Husk G R, O'brien K C. J Membr Sci, 1988, 35: 45 ~ 51
- 5 O'brien K C, Koros W J. J Membr Sci, 1988, 35: 217 ~ 222
- 6 Matsumoto Kenji, Xu Ping, Nishikimi Tadashi. J Membr Sci, 1993, 81: 15 ~ 20
- 7 Matsumoto Kenji, Xu Ping. J Membr Sci, 1993, 81: 23 ~ 29
- 8 Zhang Junyan(张俊彦), Zhou Hui(周晖), Pan Guangming(潘光明). Preceeding 5th Int. Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers(Jinan China), 1994. 10 ~ 15
- 9 Iwama Akio, Kihara Yasuo, Abe Masao. US Pat, B01D, 4, 240, 914. 1998-12-23
- 10 Iwama Akio, Iwahori Utroshi, Kazuse Vashitaka. US Pat, B01D, 4, 240, 358. 1980-03-11
- 11 Zhang Junyan(张俊彦), Pan Guangming(潘光明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (1): 111 ~ 113

THE EFFECT OF MOLECULAR STRUCTURE ON THE PERMEABILITIES OF POLYIMIDES

ZHANG Junyan, LIU Weimin, XUE Qunji

(Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Two new polyimides with aliphatic group were synthesized. The aims are to break through the limit which aromatic polyimide is primarily material as gas separation membrane in polyimide membrane materials, and to look for gas separation membrane materials with good permeability and selectivity. Meantime, the gas permeate behavior of the new polyimides was also discussed. The relationship between permeation and structure of membranes were discussed. A preliminary probe into the mechanism of CO_2 and CH_4 permeating through polyimide membrane was done.

Key words CO_2 , CH_4 , Separation, Polyimide, Membrane