

气体膜分离用过渡金属有机络合物-聚酰 亚胺杂化材料的研究*

史德青 孔 瑛 杨金荣 杜宏伟

(石油大学炼制系化工教研室 东营 257062)

摘 要 用三苯二酐四酸二酐(HQDPA)或二苯酐四酸二酐(BTDA)与二氨基二苯甲烷(MDA)缩聚合成出聚酰胺酸溶液,将此溶液与过渡金属有机络合物共混,再经热亚胺化即可制备出一类新型的气体膜分离用过渡金属有机络合物-聚酰亚胺杂化材料.对所得杂化材料的各项性能进行了研究,结果表明,制得的杂化材料保持了聚酰亚胺良好的力学性能、耐热性能和耐溶剂性能.用广角 X-射线衍射和液体天平对所得材料的结构进行了表征,结果表明,过渡金属有机络合物的加入能够增加聚酰亚胺材料的分子链间距.因此,与相应的聚酰亚胺相比,杂化材料的透气系数增大而透气选择性变化不大.

关键词 聚酰亚胺,过渡金属有机络合物,杂化材料,气体分离膜

气体膜分离技术是分离科学中崛起的富有生命力的技术,它具有设备简单、操作方便、无污染和无相变等优点.而膜材料是气体膜分离技术的基础和先导.在目前研究的众多膜材料中,聚酰亚胺的综合性能最佳,已在许多工业分离过程中获得成功.但已实用的聚酰亚胺材料也存在一定缺陷,主要是透气速率与透气选择性之间的矛盾,即膜的透气选择性较高时则透气速率较低,而采用一些方法提高膜的透气速率往往又使它的透气选择性下降^[1,2].近年来,由于受到变压吸附技术的挑战,加上应用领域的拓宽,对膜材料的性能提出了更高的要求.因此,如何解决聚酰亚胺膜材料透气速率与透气选择性之间的矛盾,成为目前研究的热点问题.

已有的研究表明,通过在膜材料中添加有机或无机化合物制备杂化材料可以有效提高其气体分离性能^[3,4].某些种类的过渡金属络合物可在聚酰亚胺中均匀分散,形成共混杂化材料,能增大聚合物的分子链间距.同时,过渡金属与聚酰胺酸中的羧基能够部分络合,形成分子链间的交联,可提高其刚性,从而保证气体的透气选择性在分子链间距增大时不会有较大的下降.本工作分别以三苯二酐四酸二酐和二苯酐四酸二酐与二氨基二苯甲烷缩聚制得两种聚酰胺酸,然后分别加入两种过渡金属有机络合物,经热酰亚胺化制得了过

渡金属络合物-聚酰亚胺杂化材料,并考察其结构及性能.结果表明,聚酰亚胺中添加过渡金属络合物可以有效提高其气体分离性能,同时又保持了聚酰亚胺材料所具有的良好力学性能、耐热性能和耐化学腐蚀性能.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

使用的四酸二酐分别为,三苯二酐四酸二酐(HQDPA)和二苯酐四酸二酐(BTDA),所用的二胺为二氨基二苯甲烷(MDA),过渡金属有机络合物为 $Zn(ArBu_2)_2$ 、 $Cr(ArBu_2)_2$,其结构为 $Zn\left(\begin{array}{c} Bu \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ Bu \end{array} \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array}\right)_2$ 、 $Cr\left(\begin{array}{c} Bu \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ Bu \end{array} \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array}\right)_2$,以上原料由中国科学院长春应用化学研究所提供,单体在使用前都经过精制^[1]. N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)为分析纯试剂,使用前经减压蒸馏去除杂质,再用 0.4nm 分子筛干燥.

1.2 过渡金属有机络合物杂化聚酰亚胺膜的制备

室温下以 DMAc 为溶剂,用缩聚法分别制备 15wt% 的 HQDPA-MDA 和 BTDA-MDA 的聚酰胺酸溶液,然后在此溶液中加入占干物重量 0.5%~5% 的过渡金属有机络合物,搅拌均匀,静置脱气,在洁净的玻璃板上用刮涂法制备聚酰胺酸膜,再经热酰亚胺化即得到金属络合物杂化聚

* 1999-05-04 收稿,1999-10-16 修稿;科技部国家重点基础研究发展规划项目(G2000026407)山东省自然科学基金(基金号 097B02122)、中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金及四川大学高分子材料国家重点实验室开放基金资助项目

酰亚胺均质膜。

1.3 聚酰亚胺膜材料性能与结构的测定

用 Instron 4302 型万能材料试验机测定膜材料的力学性能;用 Du Pont 2000 型热分析仪进行膜材料的热失重分析、用 PERKIN-ELMER DSC7 型热分析仪测定材料的玻璃化转变温度以检测其耐热性能;用 X-射线衍射仪测定聚合物的链间距,用液体天平测定膜密度;用低真空压力法测定膜在常温下的气体透过系数,所用气体纯度均大于 99.5%。

2 结果与讨论

过渡金属有机络合物与聚酰亚胺的杂化,是将过渡金属络合物与聚酰胺酸溶液均匀共混,再经热亚胺化,形成添加剂在聚合物中纳米尺度分散的材料。选用的两种络合物在 DMAc 中有较高的溶解度,与聚酰胺酸溶液共混后,添加剂在杂化材料中可达到纳米尺度地分散。实验中制得的材料均为透明的薄膜,这说明分散的尺度小于可见光的波长,达到了纳米级。另外,过渡金属可与聚酰胺酸中的羧基络合,增加了两者之间结合的紧密程度,并在分子链间形成一定程度的交联。

2.1 过渡金属有机络合物-聚酰亚胺杂化材料的性能

2.1.1 力学性能 只有具有一定力学性能的分膜材料才具有实用价值。表 1 是 HQDPA 系列和 BTDA 系列聚酰亚胺杂化材料的力学性能数据。从表中可以看到,加入添加剂后,两种膜的断

裂强度、断裂伸长率和拉伸模量变化很小,可以认为添加剂对均质膜的力学性能基本没有影响。

Table 1 Mechanical properties of polyimide hybrid materials

Polymer	Content of metal organic complex (wt %)	Mechanical properties		
		Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Modules (10^3 MPa)
H-M-1	0	84.3	5.03	2.07
H-M-5	2	87.4	4.65	2.36
H-M-10	5	84.2	4.98	2.33
B-M-2	0	75.6	5.23	2.19
B-M-15	2	75.3	5.20	2.18
B-M-9	5	72.6	5.71	1.82

2.1.2 耐溶剂性能 在实验中选择了五种常见的极性溶剂和非极性溶剂浸泡膜材料以考察其耐溶性性能,所用的三种膜中添加剂用量分别为 0、1.5% 和 5%。实验结果表明,在室温下 20 天内,加入添加剂后,与不含添加剂的膜相比,聚酰亚胺膜材料仍有良好的耐溶剂性能。另外,不含金属络合物的膜,在强极性溶剂中 DMF 中有少量的溶解,加入添加剂后,其耐 DMF 的性能有较大的提高,这是由于过渡金属可与聚酰胺酸中的羧基络合而使聚合物出现一定程度的交联的缘故。具体结果见表 2。

2.1.3 耐热性能 气体分离膜材料常用在高温的场合,因此必须具有良好的耐热性能。聚酰亚胺材料本身具有较好的耐热性,现考察添加剂的加入是否对其产生影响。表 3 是 HQDPA 系列和 BTDA 系列聚酰亚胺材料的热失重(TGA)和差示扫描量热(DSC)的实验结果。

Table 2 Chemical resistance of polyimide hybrid materials

Polymer	Content of additive (wt %)	Solvent	Initial weight (mg)	After 10 days		After 20 days	
				Weight (mg)	Weight lost (%)	Weight (mg)	Weight lost (%)
H-M-1	0	Ethanol	138.9	136.7	1.6	136.1	2.0
		Acetic acid	111.0	109.7	1.2	109.1	1.7
		Toluene	138.4	138.0	0.3	137.7	0.5
		Petroleum ether	119.6	119.0	0.5	118.2	1.2
		DMF	175.2	158.8	9.4	152.6	12.8
H-M-19	1.5	ethanol	129.9	128.8	0.8	128.6	1.0
		Acetic acid	123.5	122.7	0.6	122.0	1.2
		Toluene	115.6	114.7	0.8	114.7	0.8
		Petroleum ether	154.5	153.0	1.0	151.8	1.7
		DMF	130.0	127.4	2.0	127.2	2.2
H-M-10	5	Ethanol	126.7	125.5	0.9	125.2	1.2
		Acetic acid	160.0	158.8	0.8	157.6	1.5
		Toluene	129.0	126.9	1.6	125.9	2.4
		Petroleum ether	122.5	120.6	1.5	120.6	1.5
		DMF	121.8	120.8	0.8	119.6	1.8

Table 3 Thermal resistance of polyimide hybrid materials

Polymer	Content of additive (wt%)	Decomposition temperature(℃)*	T _g (℃)	Polymer	Content of additive (wt%)	Decomposition temperature(℃)	T _g (℃)
H-M-1	0	442.0	237.1	B-M-2	0	504.8	—
H-M-21	1	453.3	235.0	B-M-21	1	496.5	248.8
H-M-5	2	440.6	247.2	B-M-15	2	482.9	247.9
H-M-10	5	442.1	245.3	B-M-9	5	491.6	232.4

* Decomposition temperature (initial weight lost in N₂)

可以看到,HQDPA 系列的开始热分解温度在 440℃左右,BTDA 系列在 490℃左右,玻璃化转变温度在 230~250℃范围内,加入添加剂对聚酰亚胺的耐热性能影响不大。

2.2 过渡金属有机络合物-聚酰亚胺杂化材料结构

2.2.1 分子链间距的变化 用 X-射线衍射仪测定了添加剂加入前后聚酰亚胺衍射峰的变化,广角 X-射线衍射(WAXD)谱图上最大峰强的位置 2θ 随聚合物结构变化而发生了变化,它反映了聚合物分子链间距的情况.将 θ 代入 Braggs 方程 $\lambda = 2d\sin\theta$ 可以计算出分子链间距 d 的值.表 4 是 HQDPA 系列聚酰亚胺膜的 WAXD 的结果。

表 4 的数据说明,添加剂加入少量即可使衍射角减小、分子链间距增大.随添加剂用量的增

加,链间距进一步增大,当添加剂用量达到 2%后,链间距基本不再增加。

Table 4 The 2θ and d-space of HQDPA series polyimide hybrid material

Content of metal organic complex (wt%)							
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	5
2θ(°)	17.2	16.8	16.4	15.7	15.8	16.0	16.0
d(nm)	0.515	0.527	0.540	0.564	0.560	0.553	0.553

2.2.2 膜材料自由体积的变化 聚合物的自由体积可用膜密度的大小进行表征,膜密度反应了聚合物内链段的堆砌状况,对同一种材料而言,密度大的链段堆砌紧密,链段间的自由体积小.表 5 是 BTDA 系列和 HQDPA 系列聚酰亚胺 25℃ 下的膜密度测定结果。

Table 5 The density of polyimide hybrid material

Polymer	Content of metal organic complex (wt%)	Density (g/cm ³)	Polymer	Content of metal organic complex (wt%)	Density (g/cm ³)
H-M-1	0	1.390	B-M-2	0	1.384
H-M-24	0.5	1.386	B-M-20	0.5	1.379
H-M-21	1	1.382	B-M-21	1	1.376
H-M-5	2	1.376	B-M-15	2	1.372
H-M-18	2.5	1.378	B-M-8	2*	1.368
H-M-10	5	1.378	B-M-9	5	1.373

* B-M-8 contains 2% Cr(ArBu₂)₂

从表中的数据可以看出,添加金属络合物的聚合物,其密度要比不添加的小些,这说明添加金属络合物确实改变了聚酰亚胺的分子链间距,使自由体积增大.再比较同一系列中金属络合物添加量不同的聚酰亚胺的密度,可以发现,在添加量 ≤2%时,随添加量的增大,膜密度减小,添加量 >2%后膜密度基本稳定。

2.3 金属络合物-聚酰亚胺杂化材料的透气性能

用低真空压力法分别测定了 H₂、N₂、O₂、CH₄ 在 HQDPA 和 BTDA 系列过渡金属络合物杂化聚酰亚胺均质膜中的透气性能.气体在膜中透过速率的大小用透气系数 P 表示,透气选择性是两种气体透气系数之比,用选择系数 α 表示.表 6 和表 7 分别是两个系列膜的透气性能的具体结果。

Table 6 The gas permeating properties of HQDPA series polyimide hybrid material

Polymer	Content of metal organic complex(wt %)	Permeability coefficients(barrers)				Separation factors α		
		H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
H-M-1	0	1.743	0.0187	0.144	0.0275	93.2	7.7	63.4
H-M-22	0.5	1.938	0.0213	0.167	0.0359	91.0	7.8	54.0
H-M-21	1	2.230	0.0249	0.196	0.0423	89.6	7.8	52.7
H-M-19	1.5	2.473	0.0260	0.189	0.0405	95.1	7.3	61.0
H-M-5	2	2.463	0.0273	0.215	0.0414	90.2	7.9	59.5
H-M-18	2.5	2.354	0.0261	0.205	0.0429	90.1	7.8	54.9
H-M-10	5	2.328	0.0259	0.194	0.0410	89.9	7.5	56.8

1 barrer = $7.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$

Table 7 The gas permeating property of BTDA series polyimide hybrid material

Polymer	Content of metal organic complex(wt %)	Permeability coefficients(barrers)				Separation factors α		
		H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄
B-M-2	0	2.049	0.0196	0.160	0.0326	104.5	7.9	62.8
B-M-20	0.5	2.355	0.0234	0.172	0.0425	100.6	7.4	55.4
B-M-21	1	2.745	0.0252	0.199	0.0496	108.2	7.9	55.3
B-M-15	2	2.970	0.0276	0.218	0.0523	107.6	7.9	56.8
B-M-9	5	2.826	0.0258	0.198	0.0480	105.9	7.7	58.9
B-M-8	2*	2.716	0.0257	0.220	0.0563	105.6	8.2	54.4

* B-M-8 contains 2% Cr(ArBu₂)₂

表6和表7的数据表明(1)在两类聚酰亚胺膜中各种气体透气系数的大小顺序为: $P_{H_2} > P_{O_2} > P_{CH_4} > P_{N_2}$; (2)添加金属络合物,有效地提高了气体在膜中的透过速率.随着添加剂用量的增加,气体透过速率的增幅变大,添加剂用量为2%左右达到最大值,透氢速率最多可增加40%左右.添加量大于2%后,透气速率基本不再增大; (3)在透气速率提高的同时,透气选择性变化不大. HQDPA系列和BTDA系列的聚酰亚胺在添加金属络合物后,选择性都没有下降.

2.4 金属络合物-聚酰亚胺杂化膜材料的结构与气体分离性能的关系

Koros等的研究表明,影响膜材料透气性能的因素为聚合物的分子链间距和链段的活动能力,分子链间距大的,透气速率大,链段活动能力大的透气选择性差^[5,6].对比聚酰亚胺杂化材料的透气性数据与链间距可以发现,透气系数的大小与链间距的大小有对应的关系,即分子链间距大的,透气系数大,这与Koros等的研究结果是一致的.图1是HQDPA系列聚酰亚胺的分子链间距与氢气的透气系数之间的关系.

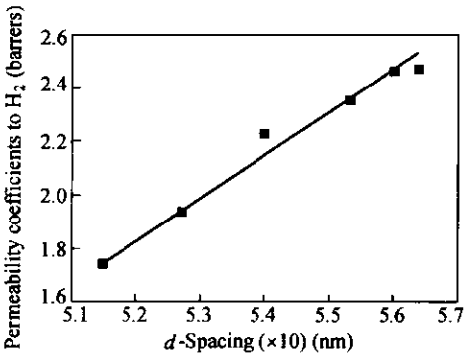


Fig. 1 The relationship between permeability coefficients and d -spacing

从广角X-射线衍射的结果来看,聚酰亚胺添加金属络合物后,其分子链间距有所增加,这是由于加入的过渡金属有机络合物的分子中含有体积较大的叔丁基与苯环,因而其分子体积较大,它在分子链之间起到一种支撑作用,将比较靠近的分子链撑开一定的距离,从而使链间距有所增加.

膜材料的透气选择性与聚合物分子链活动性的大小有关,加入金属络合物后,并没有因为分子链之间填充了少量的添加剂而降低分子链的僵硬程度.而且,由于过渡金属与聚酰胺酸中的羧基可

发生络合作用形成分子链间的交联,使分子链的刚性增强,因而,在链间距增大的同时,材料的透气选择性没有明显的下降. HQDPA 和 BTDA 系列膜的 H_2/N_2 、 O_2/N_2 选择性数据都证明了这一点.

综上所述,在聚酰亚胺膜材料中添加过渡金

属有机络合物,可以保持材料优良的力学性能、耐热性能和耐溶剂性能. 加入添加剂,对材料的结构产生了影响,表现在分子链间距与自由体积都有所增大,因而也使膜的透气速率有所增加,但膜的透气选择性却变化不大. 添加剂的用量以 2wt% 左右为宜.

REFERENCES

- 1 Li Yuesheng(李悦生), Ding Mengxian(丁孟贤), Xu Jiping(徐纪平). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1992, 9(4): 87~90
- 2 Koros W J, Fleming G R. Progress of Polymer Science, 1988, 13: 339~343
- 3 Liu Pu(刘蒲), Shi Xiaojun(施孝楠), Chen Shanmei(陈珊妹). Membrane Science and Technology(膜科学与技术), 1990, 10(1): 1~5
- 4 Wu Yonglie(吴庸烈), Liu Jingzhi(刘静芝), Zheng Jinghe(郑敬河). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 1993, 10(1): 47~50
- 5 Kim T H, Koros W J. Journal of Membrane Science, 1988, 37: 45~62
- 6 Mtsunoto, Ping Xu. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47: 1961~1972

STUDY ON TRANSITIONAL METAL ORGANIC COMPLEX-POLYIMIDE HYBRID MATERIAL FOR GAS SEPARATION MEMBRANES

SHI Deqing, KONG Ying, YANG Jinrong, DU Hongwei

(Department of Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying 2570762)

Abstract A novel polyimide hybrid composite material for gas separation membrane was prepared by thermal imidisation of the blend of poly(amic acid) and transitional metal organic complex. The poly(amic acid) was synthesized by condensation polymerization of hydroquinone dipthalic anhydride or bistoluene ketone dianhydride with methylene dianiline. The performance of obtained metal organic complex-polyimide hybrid materials was investigated. The results showed that all the obtained hybrid materials kept the traditional advantages of polyimides in mechanical properties, thermal resistance and chemical resistance. The structure of obtained polyimide materials was characterized by WAXD and liquid balance. The experimental results indicated that the addition of transitional metal organic complex can increase the d -spacing of polyimide molecular chains. As a result, compared with the corresponding polyimide, the permeability coefficients of the obtained polyimide hybrid materials can increase about 40% and the permeation selectivity varied slightly.

Key words Polyimide, Metal organic complex, Hybrid material, Gas separation membrane