

温度对聚苯并咪唑吡咯酮膜透气性能的影响*

高雪松 卢凤才**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 研究了两种聚苯并咪唑吡咯酮均质膜在一个大气压下温度对 H_2 、 O_2 、 N_2 的透过性能的影响。在分子链结构中引入空间位阻大的 $-C(CF_3)_2-$ 基团, 气体的透过系数有明显增加, 提高了一个数量级, 其中 H_2 的透过系数为 74 Barrer, 对 H_2 、 N_2 的选择分离系数为 50。随着温度的升高, 两种膜的透过系数均增加, 而选择性降低。

关键词 聚吡咙, 膜, 气体分离性

近年来, 聚酰亚胺作为耐热气体分离膜材料的研究为世人瞩目^[1-3]。人们在总结了大量的实验数据后, 认为^[1, 2]: (1) 高聚物主链中如果有能阻碍链的堆积又能降低链的内旋转的基团, 则可在提高透气速率的同时保持选择性没有明显的变化; (2) 如果高聚物中柔性链段适当减少又不会严重影响链段的堆积状况, 就可以提高选择性而不致引起透气速率的大幅度下降。

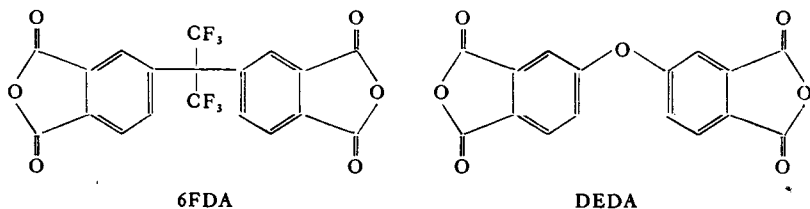
聚苯并咪唑吡咯酮 (polybenzimidazopyrrolone, 简称 polypyrrolone, 聚吡咙, 以 PY 表示) 是主链含四稠环结构的阶梯型芳杂环高聚物, 也是一种优异的耐热气体分离膜材料, 具有高的选择分离系数^[4]。与聚酰亚胺相比, 因聚吡咙的主链更为刚硬, 链段的内旋转更加困难, 所以具有更好的气体分离性能^[5], 同时聚吡咙还具有更高的玻璃化转变温度和热分解温度, 所以可在更高的温度下使用, 在 30—100℃ 的范围内机械强度也不会有大的变化, 因此可望成为新的氢、氮分离膜材料, 有着广泛的应用前景。

在聚吡咙中引入空间位阻大的 $-C(CF_3)_2-$ 基团, 气体的透过系数明显得以提高, 这与聚酰亚胺的研究结果^[6-10]类似。本文研究了两种不同结构的聚吡咙均质膜分别在一个大气压及 30, 60, 75, 和 90℃ 四种不同温度下对 H_2 、 O_2 、 N_2 的分离性能。

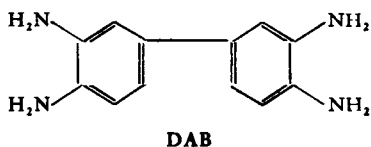
1 实验部分

1.1 聚吡咙预聚体的合成

实验中所用单体如下:



* 1993-02-02 收稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

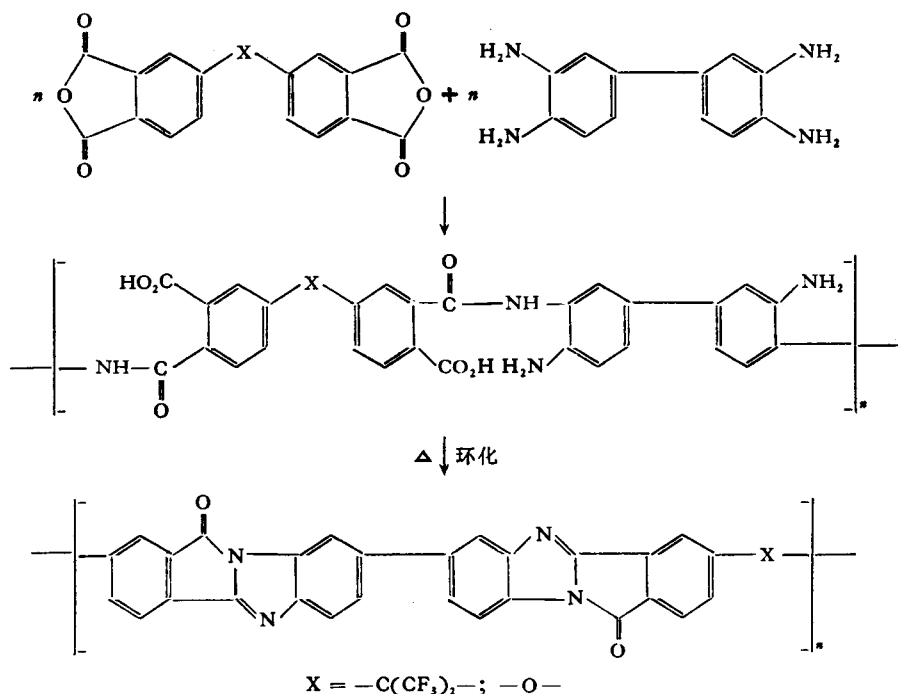


将 6FDA、DEDA 分别与等摩尔的 DAB 于室温下在干燥的 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中缩聚,得到黄色透明的粘稠溶液,即聚吡咙预聚体溶液。

1.2 聚吡咙均质膜的制备

将重量浓度为 10% 的聚吡咙预聚体溶液浇铸在洁净的玻璃板上成膜,高温固化,冷却后在水中脱膜。两种聚吡咙膜分别以 OYB 和 6FYB 表示。

制备过程如下所示:



1.3 气体分离性能的测试

用日本理化精机工业株式会社出品的 K-315N 型低真空法气体透过速率测定仪测试两种膜分别在 30, 60, 75, 90℃ 下对 H_2 、 O_2 、 N_2 的分离性能。所用气体为纯度 99.5% 以上的钢瓶气。

2 结果与讨论

由实验测得的气体透过的压力—时间曲线,计算出气体的透过系数 P , 而气体选择分离系数则近似表示为 $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ 。

OYB 和 6FYB 在不同温度下对 H_2 、 O_2 、 N_2 的分离性能分别列于表 1—2 中。

从表 1 和表 2 可以看出,随着温度的升高,两种聚吡咙膜对各种气体的透过系数均增

Tab. 1 Temperature effects on permeabilities^a and selectivities of OYB for H₂, O₂ and N₂^b

T(°C)	30	60	75	90
P_{H_2}	8.18	12.4	15.7	19.2
P_{O_2}	0.312	0.557	0.693	0.930
P_{N_2}	0.031	0.086	0.129	0.183
$\alpha_{H/N}$	264	144	122	104
$\alpha_{O/N}$	10.0	6.45	5.38	5.08

a: Barrer b: at 10⁵Pa**Tab. 2** Temperature effects on permeabilities^{a)} and selectivities of 6FYB for H₂, O₂ and N₂^{b)}

T(°C)	30	60	75	90
P_{H_2}	74.4	107	121	136
P_{O_2}	7.75	9.94	11.0	12.6
P_{N_2}	1.44	2.12	2.56	2.98
$\alpha_{H/N}$	52	50	48	45
$\alpha_{O/N}$	5.4	4.7	4.3	4.0

a: Barrer b: at 10⁵Pa

加,而选择性则降低。这是由于温度的升高加剧了高聚物链段的运动,便于气体分子的透过,使透过系数增加;同时,更有利于分子直径大的气体分子,如 O₂、N₂ 的透过,从而使选择性下降。6FYB 膜对三种气体的透过系数比 OYB 膜的大很多,而选择性却低得多,这是由于膜材料的分子结构不同所致。但 6FYB 在 90℃ 时,氢气的透过系数比在 30℃ 时提高了 83%,而对氢气、氮气的选择性只降低了 12%,因此仍不失为一种好的耐热气体分离膜材料。

高分子膜对气体的透过机制为溶解—扩散机制,即气体首先溶于膜的高压侧表面,然后在构成膜的高分子链间扩散,最后再从膜的另一表面解溶出来。膜对气体的透过系数等于气体分子在膜中的扩散系数 D 与气体在膜表面的溶解系数 S 的乘积, $P = D \cdot S$ 。由实验曲线,可测得气体透过的延滞时间 θ ,由此计算出气体在膜中的扩散系数,并求出溶解系数。所用公式如下:

$$D = l^2/6\theta \quad (l \text{ 为膜厚})$$

$$S = P/D$$

Tab. 3 Temperature effects on diffusivities^{a)} and solubilities^{b)} of OYB for H₂, O₂ and N₂^{c)}

T(°C)	30	60	75	90
D_{H_2}	52.3	109	149	188
D_{O_2}	0.330	0.947	1.45	2.42
D_{N_2}	0.059	0.168	0.302	0.519
S_{H_2}	1.57	1.14	1.05	1.02
S_{O_2}	9.46	5.88	4.77	3.84
S_{N_2}	5.27	5.15	4.25	3.53

a: 10⁻⁸cm²/sec b: 7.5 × 10⁻⁷cm³(STP)/cm³ · Pa c: at 10⁵Pa

Tab. 4 Temperature effects on diffusivities^{a)} and solubilities^{b)} of 6FYB for H₂, O₂ and N₂^{c)}

T(°C)	30	60	75	90
D _{H₂}	201	304	346	402
D _{O₂}	6.35	10.0	12.4	17.8
D _{N₂}	1.15	2.29	3.71	5.35
S _{H₂}	3.71	3.51	3.49	3.40
S _{O₂}	12.2	9.91	8.88	7.04
S _{N₂}	12.6	9.22	6.90	5.37

a: 10⁻⁸cm²/sec b: 7.5 × 10⁻⁷cm³(STP)/cm³ · Pa c: at 10⁵Pa

从表 3 和表 4 可知,各种气体在两种膜中的扩散系数有很大差异,而溶解系数变化幅度较小,这就表明气体在膜中的透过是由扩散过程所控制的。气体的扩散系数一般随气体分子直径的增大而减小,随膜温的升高而增大。这是因为气体在膜中的扩散是气体分子在 高分子链间空隙中的移动,在相同的空隙下,直径小的气体分子容易通过,扩散速度就快;而温度的升高使高分子的链段易于运动,增加了链间的空隙,气体分子较易通过,从而提高了扩散速度。

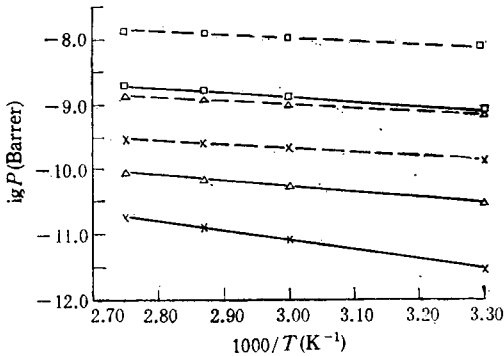


Fig. 1 Arrhenius correlations of permeabilities of polypyrrolones for various penetrants

—OYB —6FYB □ H₂ △ O₂ × N₂

6FDA 型的聚吡咯因分子链结构中含有空间位阻大的 —C(CF₃)₂— 基团,阻碍了链的堆积,链间的空隙大,无疑更有利于气体分子的透过,使扩散系数和透过系数有较大的提高。

由表 1 和表 2 所列数据,分别以 lg P 对 1/T 作图,得到气体透过的 Arrhenius 图。

H₂、O₂、N₂ 的透过曲线均呈直线,表明在实验的温度范围内,两种聚吡咯膜对气体的透过机制未发生变化。从直线的斜率计算出各种气体透过的

Tab. 5 Activation energy for permeation of OYB and 6FYB for various gases at 30—90°C

Membrane	Gas	E _p (kJ · mol ⁻¹)
OYB	H ₂	12.79
	O ₂	16.39
	N ₂	26.96
6FYB	H ₂	9.11
	O ₂	9.78
	N ₂	10.87

活化能,列于表 5 中。三种气体的活化能有如下关系:

$$E_{pH_2} < E_{pO_2} < E_{pN_2}$$

这表明在三种气体中 H₂ 最易透过聚吡咯膜,然后依次为 O₂、N₂。

参 考 文 献

- [1] Kim T H, Koros W J, Husk G R, *et al.* *J Membr Sci*, 1988, **37**:45
- [2] Kim T H, Koros W J, Husk G R. *Sep Sci Technol*, 1988, **23**:1611
- [3] Stern S A, Mi Y, Yamamoto H, *et al.* *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1989, **27**:1887
- [4] 卢凤才, 张驰, 张世民, 陈观文. 高分子学报, 1997, (5): 342.
- [5] Walker D R B, Koros W J. *J Membr Sci*, 1991, **55**:99
- [6] Coleman M R, Koros W J. *J Membr Sci*, 1990, **50**:285
- [7] Mi Y, Stern S A, Trohalaki S. *J Membr Sci*, 1993, **77**:41
- [8] Gao Xuesong, Tang Zhoushi, and Lu Fengcai, *J Membr Sci*, 1994, **88**:37
- [9] Zhou Wenle, Gao Xuesong, Lu Fengcai. *J Appl Polym Sci*, 1994, **51**:855
- [10] Gao Xuesong, Lu Fengcai. *Polymer*, 1995, **36**:1035

TEMPERATURE EFFECTS ON GAS PERMEABILITY
PROPERTIES IN POLYBENZIMIDAZOPYRROLONES

GAO Xuesong, LU Fengcai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The permeability of two polypyrrolone membranes to H_2 , O_2 , and N_2 has been determined over a temperature range of 30—90°C. The introduction of bulky group, $-C(CF_3)_2-$, into the backbone of this polymer appears to result in a significant increase in gas permeability coefficient. The permeability changes in this case was primarily due to the alteration of diffusivity factors. This result contributes to the inhibition of chain packing and segmental mobility. The permeability coefficient increased with the rise of temperature, while the selective separation factor decreased correspondingly. Within the temperature range, the effects of temperature on gas permeability coefficients can be described well by the Arrhenius form. The apparent activation energy for permeation, E_p , increases as the penetrant size increases, which follows the expected general trends.

Key words Polypyrrolone, Membrane, Gas separation property