

三甲基硅取代 PPO 和三苯基硅取代 PPO 及其气体选择透过性能*

张健 后晓淮

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 讨论了聚 2,6-二甲基-1,4-苯撑氧 (PPO) 与三甲基氯硅烷和三苯基氯硅烷的反应,合成了一系列取代含量不同的三甲基硅取代 PPO(TMS-PPO) 和三苯基硅取代 PPO(TPS-PPO)。研究了取代基团不同和取代含量变化对聚合物的气体选择透过性能的影响,发现 TMS-PPO 的气体透过系数随三甲基硅取代量加大而增高,分离系数下降;TPS-PPO 的气体透过系数和分离系数都随三苯基硅取代量的增加而下降,TPS-PPO 与 TMS-PPO 的气体溶解系数相近,扩散系数差别较大。故二者气体透过系数的不同主要是由于扩散系数的差异。从化学结构与气体透过性能关系的角度来看,若在聚合物分子中引入有较小转动自由能的大基团,则有利于气体分子的扩散透过。

关键词 三甲基硅取代 PPO,三苯基硅取代 PPO,气体分离膜,气体透过系数,气体分离系数

关于聚 2,6-二甲基-1,4-苯撑氧 (PPO) 及其化学改性聚合物的气体透过性能的文献报道很多^[1-4],化学改性的方法主要包括溴化、磺化、羰基取代等,溴化和磺化 PPO 可进一步用化学试剂交联,羰基取代 PPO 可继续与含羟基的化合物反应,生成酯。这些化学改性 PPO 的气体透过速率基本上都较未改性 PPO 下降,而选择性提高。用有机硅接枝改性 PPO 的文献报道始于 1968 年^[5-7],关于它们透气性研究的文章很少^[8,9],从现有的文献看,这些化学改性 PPO 的气体透过特征与其它类型改性的 PPO 相反,有机硅接枝改性 PPO 的气体透过系数上升,分离系数下降。

我们在研究溴化 PPO 和磺化 PPO 的气体透过特征后,本工作中,又进一步合成了一系列取代度不同的三甲基硅取代 PPO 和三苯基硅取代 PPO,从化学结构与气体选择透过性能之间的关系,研究了取代度不同和取代基团变化对有机硅接枝改性 PPO 的气体透过性能的影响。

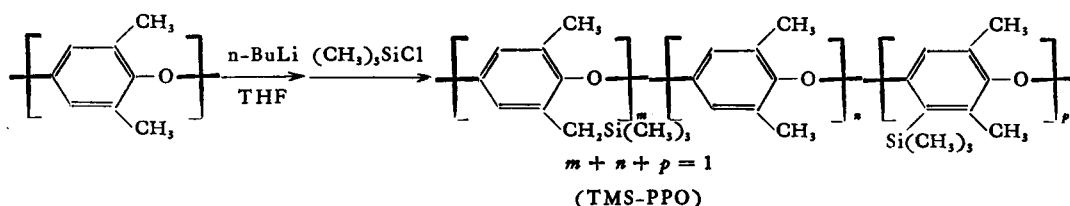
1 实验部分

1.1 合成

实验中所用 PPO 由上海合成树脂研究所提供 ($\eta_r = 0.5$),正丁基锂 (1.5mol n-Hexane) 系东京化成商品。

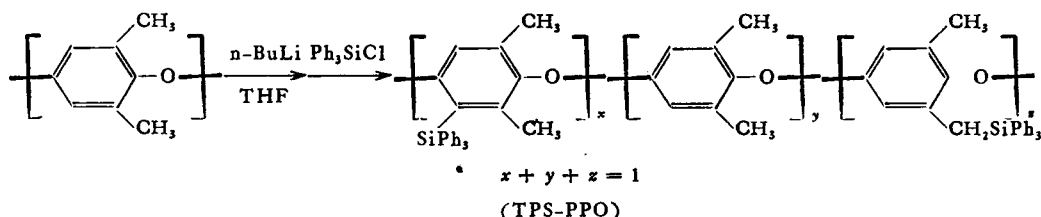
三甲基硅取代 PPO 的反应条件参考文献[7-9],反应式如下:

* 1992-08-25 收稿



四氢呋喃 (THF) 用氢化钙回流 24 小时, 用金属钠充分干燥新蒸馏的 THF. 三甲基氯硅烷和三苯基氯硅烷使用前重新蒸馏。反应过程为: 1.00 克 PPO 溶于 50ml 加热回流的 THF, 冷至室温, 氮气保护下, 缓慢滴加正丁基锂的己烷溶液, 将体系迅速冷至室温, 继续搅拌 30 分钟, 生成不溶于 THF 的黄色 PPO 锂取代物, 加入稍过量的三甲基氯硅烷, 搅拌 10 分钟, 不溶物重新溶解, 得到 TMS-PPO 的溶液。聚合物在甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇和丙酮分别充分洗涤, 干燥。

三苯基硅取代 PPO 的反应过程与上述三甲基硅取代 PPO 的过程相似, 区别在于加入三苯基氯硅烷后, 延长反应 4 小时, 反应路线如下:



TMS-PPO 与 TPS-PPO₃ 的反应条件及结果列于表 1, 用聚合物薄膜测 IR 谱图, CDCl₃ 溶液进行 ¹H-NMR 分析。对每种改性聚合物进行元素分析

Tab. 1 The conditions and results of PPO modified by silyl groups

Polymers		n-BuLi added ¹⁾ (%)	Molar content of silyl ²⁾ (%)	Yield ³⁾ (%)
TMS-PPO	1	20.0	13.5	67.5
	2	50.0	44.1	88.2
	3	70.0	64.3	91.9
	4	110.0	100.1	91.0
TPS-PPO	1	30.0	20.1	67.0
	2	65.0	48.3	74.3
	3	110.0	81.7	74.2

1) 100 (mol of n-BuLi/mol of PPO); 2) Calculated from elementary analysis; 3) Effective yield of n-BuLi

1.2 制膜及气体透过速率的表征

氯仿为溶剂, 制成 0.5wt% 的溶液。室温下, 于表面光滑的培养皿内浇注成膜, 干燥后, 膜可自行脱离, 膜厚约 60μm。

使用 K-315N 型气体透过速率测定仪测定膜的气体透过速率 J , 根据:

$$D = L^2/6\theta \quad L: \text{膜的厚度}; \quad \theta: \text{气体延滞时间}$$

$$P = D \times S$$

$$J = P/L$$

$$\alpha = P_a/P_b$$

求得膜的气体透过系数 P , 扩散系数 D , 溶解系数 S , 以及分离系数 $\alpha^{[10]}$.

2 结果与讨论

TMS-PPO 和 TPS-PPO 的 IR 谱图与 PPO 相似, 区别在于 1230cm^{-1} 和指纹区的 640cm^{-1} 增加 C—Si 键的特征吸收峰, 并且吸收峰随取代度的增大而升高。TMS-PPO 的 $^1\text{H-NMR}$ 中, 在 δ 等于 0.4 和 0.2 处分别有苯环和侧甲基上取代的三甲基硅基团中甲基 H 的化学位移; TPS-PPO 的 $^1\text{H-NMR}$ 中, 三苯基硅基团中苯基 H 的化学位移与主

Tab. 2 The gas permeation coefficients¹⁾ and separation coefficients in membranes of silyl-substituted PPO at 30°C and $1.013 \times 10^5\text{Pa}$

Polym./Properties		P_{H_2}	P_{CO_2}	P_{O_2}	P_{CH_4}	P_{N_2}	H_2/N_2	CO_2/CH_4	O_2/N_2	CH_4/N_2
PPO		57.3	49.2	10.6	2.60	2.61	21.9	18.9	4.06	1.00
TMS-PPO	1	62.7	50.4	11.4	2.90	2.73	28.0	17.4	5.11	1.30
	2	76.1	65.7	14.4	4.29	2.98	25.5	15.5	4.83	1.42
	3	79.7	75.1	18.3	5.21	3.31	24.1	14.4	4.25	1.57
	4	243	226	46.5	16.7	12.0	20.2	13.5	3.87	1.39
TPS-PPO	1	54.8	48.6	10.2	3.47	2.48	21.1	14.0	4.07	1.40
	2	51.7	44.0	9.73	3.58	2.46	21.0	12.3	3.95	1.46
	3	49.1	42.6	9.23	3.67	2.35	20.5	11.6	3.93	1.56

1) Unit: barrer

Tab. 3 The gas diffusion coefficients¹⁾ and solution coefficients²⁾ for oxygen; nitrogen; carbon dioxide; and methane in membranes of silyl-substituted PPO at 30°C and $1.013 \times 10^5\text{Pa}$

Polym./Properties		D_{O_2}	D_{N_2}	S_{O_2}	S_{N_2}	D_{CO_2}	D_{CH_4}	S_{CO_2}	S_{CH_4}
PPO		22.2	8.41	47.7	31.0	9.98	5.58	49.3	46.7
TMS-PPO	1	30.1	11.1	37.9	20.0	13.9	4.68	363	61.9
	2	32.1	12.5	44.9	23.9	15.0	4.73	438	89.7
	3	38.8	14.9	47.2	28.9	19.8	5.77	379	104
	4	112	56.0	41.5	21.5	58.4	14.7	386	113
TPS-PPO	1	17.4	7.70	58.0	32.2	9.85	2.96	493	117
	2	16.3	7.69	59.7	32.0	9.66	3.03	455	118
	3	15.4	7.35	59.9	31.1	8.63	2.87	494	128

1) Unit: $10^{-8}[\text{cm}^2/\text{s}]$; 2) Unit: $7.50 \times 10^{-8}[\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}]$

Tab. 4 Molecular diameters of five kinds of gas

Gas	H_2	O_2	N_2	CO_2	CH_4
Diam. (nm)	0.234	0.296	0.316	0.323	0.400

链上苯环H的化学位移重叠。

由元素分析数据计算出含硅基团在 PPO 中的实际取代量,将结果列于表 1。

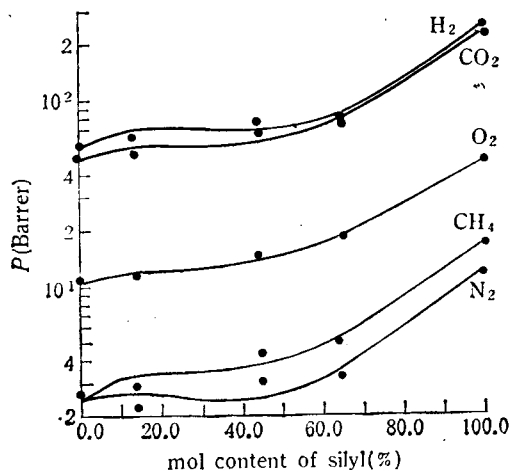


Fig. 1 Correlation between the gas permeation coefficient and molar content of silyl group in membrane of TMS-PPO at 30°C and 1.013×10^5 Pa

用,但对于 CO_2 等凝聚性气体,其溶解系数比相应分子直径小于它的 O_2 、 N_2 等气体的

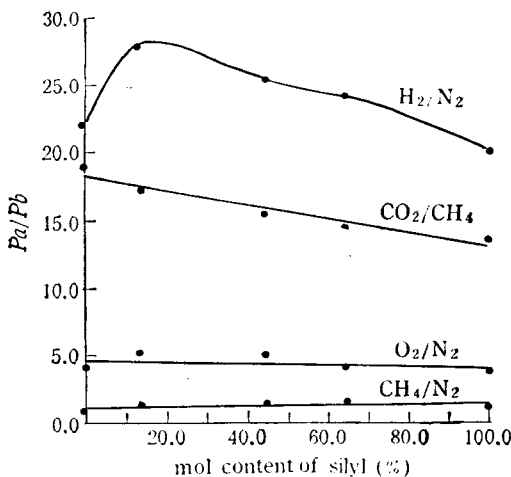


Fig. 2 Correlation Between the gas separation coefficient and molar content of silyl group in membrane of TMS-PPO at 30°C and 1.013×10^5 Pa

TMS-PPO 和 TPS-PPO 均质膜的气体透过系数、分离系数列于表 2,并分别以气体透过系数、分离系数对含硅基团的取代含量作图 1—图 4。将 TMS-PPO、TPS-PPO 对 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 CH_4 气体的扩散系数和溶解系数列于表 3。从以上气体透过数据得知,同一聚合物对不同气体其透过系数的大小顺序如图 5 所示。

即:

$$P_{\text{H}_2} > P_{\text{CO}_2} > P_{\text{O}_2} > P_{\text{CH}_4} > P_{\text{N}_2}.$$

上述五种气体的分子直径见表 4。气体透过系数与气体分子直径的顺序不完全一致,但符合一般玻璃态聚合物的规律,主要是由于气体透过膜的过程为溶解扩散机制^[17]。气体分子直径对扩散过程起主导作用,

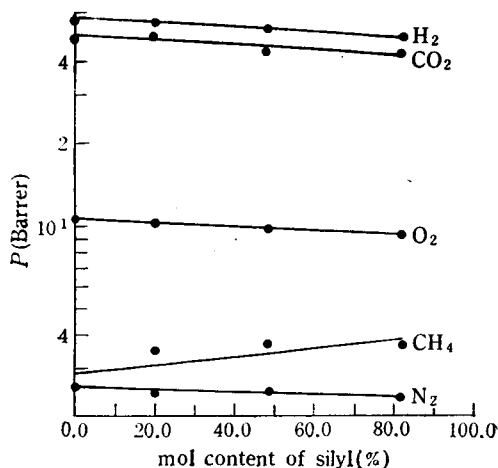


Fig. 3 Correlation between the gas diffusion coefficient and molar content of silyl group in membrane of TPS-PPO at 30°C and 1.013×10^5 Pa

溶解系数大得多,而气体透过系数为扩散系数与溶解系数之乘积,因此, CO_2 的气体透过系数大于 O_2 、 N_2 , 基于同一原因, CH_4 的气体透过系数亦大于 N_2 的。

TMS-PPO 的气体透过系数随三甲基硅取代量的提高而增大,分离系数下降。从图 1 可以看出,当三甲基硅取代量小于 70% 时, N_2 的气体透过系数随取代量增大而提高

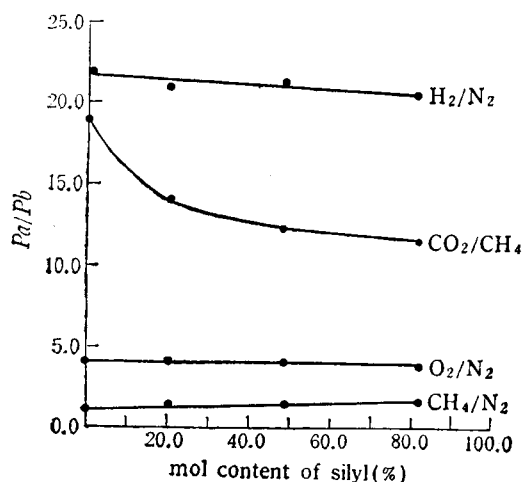


Fig. 4 Correlation between the gas separation coefficient and molar content of silyl group in membrane of TPS-PPO at 30°C and 1.013×10^5 Pa

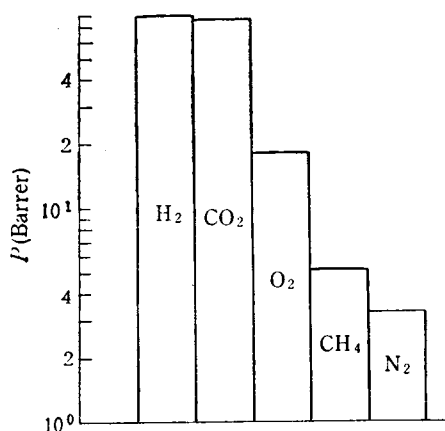


Fig. 5 Comparison of the gas permeability for hydrogen; oxygen; nitrogen; carbon dioxide; and methane in TMS-PPO (#3) at 30°C and 1.013×10^5 Pa

的幅度,小于相应的 H₂ 和 O₂ 的气体透过系数的提高,因此这个阶段的 H₂/N₂ 和 O₂/N₂ 分离系数大于 PPO 的,而 CO₂/CH₄ 的分离系数则小于 PPO 的。从 TMS-PPO 的气体扩散系数和溶解系数随取代量变化的趋势看,气体扩散系数随取代量的提高而增大,溶解系数的变化与扩散系数相比,要小得多,即气体透过系数变化的主要原因是由于扩散系数的变化,这与化学结构相似的聚合物的气体透过系数变化的一般情况相符合^[1]。

TPS-PPO 的气体透过系数随三苯基硅取代量的提高而下降,分离系数也同时下降。比较 TPS-PPO 与 TMS-PPO 的气体扩散系数与溶解系数,发现二者的溶解系数数值较为接近,而扩散系数有着较大差别,扩散系数的差异造成二种改性 PPO 的气体透过系数不同的变化趋势,TMS-PPO 的气体透过系数随三甲基硅取代量的提高而上升,而 TPS-PPO 的气体透过系数随三苯基硅取代量的增大而下降。

TMS-PPO 与 TPS-PPO 的化学结构相似,区别在于取代基的不同,三甲基硅与三苯基硅在气体扩散过程中所起的作用不同,造成气体扩散系数的变化。据文献报道,在 高分子主链上引入较大侧基,若该侧基有较小的转动自由能,有可能增大高分子链的间隙,利于气体分子扩散透过^[12]。三甲基硅中三个甲基围绕硅原子的转动自由能比三苯基硅中三个苯基的转动自由能要小得多,因此,TMS-PPO 的气体扩散系数比 PPO 高,而 TPS-PPO 的气体扩散系数就比 PPO 低。基于同样原因,溴化 PPO、碘化 PPO 和羰基取代 PPO 的气体扩散系数都比 PPO 的低^[13-16]。

参 考 文 献

- [1] Toi K, Morel G, Paul D R. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27:2997
- [2] Chern R T, Sheu F R, Jia L, et al. *J Membr Sci*, 1987, 35(1): 103
- [3] Percec S, Li G. *ACS Symp Ser*, 1988, 364:46
- [4] Percec S. *J Appl Polym Sci*, 1985, 36(2):415
- [5] Chalk A J, Hay A S. *J Polym Sci*, A-1, 1968, 7:691

- [6] Hay A S, Chalk A J. *J Polym Sci, Part B*, 1968, 6:105
- [7] Xie Shishan, Mackaigh W J, Kavas F E. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29:2679
- [8] Gandini A, Sisto R. *Acqua Aria*, 1988, 10:1235
- [9] 长濑裕, 上田智子. 高分子论文集, 1986, 43(11): 733
- [10] 孙求实, 陈观文, 仲川勤. 水处理技术, 1987, 13(3): 161
- [11] 张健, 后晓淮. 高分子通报, 1993, (1): 19
- [12] 增田俊夫. 高分子预稿集, 1988, 37(3): 512
- [13] 户井启雄. 膜, 1974, 9: 225
- [14] Li G S. *U S Pat*, U S 4586939
- [15] Yasuda H, Rosengren KJ. *J Appl Polym Sci*, 1970, 14:2839
- [16] Farias O, Gandini A, Monga R, et al. *Eur Pat Appl*, EP 360318

THE GAS PERMSELECTIVITY OF TRIMETHYL SILYL-SUBSTITUTED PPO AND TRIPHENYL SILYL-SUBSTITUTED PPO

ZHANG Jian, HOU Xiaohuai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract In this paper, [2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide] was modified by trimethyl chlorosilane and triphenyl chlorosilane, and a series of silyl-substituted PPO were synthesized. The gas transport behavior in polymeric membrane were studied with changes of group and ratio of substitution. It is found that gas permeability in trimethyl silyl-substituted PPO rises and selectivity decreases, but both decrease in triphenyl silyl-substituted PPO with increasing the ratio of substitutions. Because trimethyl silyl-substituted PPO and triphenyl silyl-substituted PPO have similar gas solubility but various diffusivity, difference between gas permeability is mainly caused by gas diffusion coefficient. From relationship between gas permeability and polymeric chemical structure, gas diffusion process may be increased in polymer if bulky free groups are introduced into polymeric side chain.

Key words Trimethyl silyl-substituted PPO(TMS-PPO), Triphenyl silyl-substituted PPO(TPS-PPO), Gas separation membrane, Gas permeation coefficient, Gas separation coefficient