

含脂肪链聚苯并咪唑的合成及其气体透过性能*

张 健 后晓淮

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 对含脂肪链聚苯并咪唑的聚合反应进行了比较系统的研究,在此基础上,合成了一系列含脂肪链聚苯并咪唑.以甲酸为溶剂,在减压下,制备了聚合物的均质膜.对聚合物的气体选择透过性能进行了研究,并从化学结构与气体透过性能关系的角度进行了讨论,发现同一聚合物对不同气体的透过系数符合一般玻璃态聚合物的规律;增加柔性链段中亚甲基数目,可提高聚合物的气体透过系数,降低分离系数;刚性链段中引入柔性基团,可增大气体透过系数;温度升高,聚合物的气体透过系数提高,分离系数一般下降.

关键词 含脂肪链聚苯并咪唑,溶液缩合聚合,气体分离膜,气体透过系数,气体分离系数

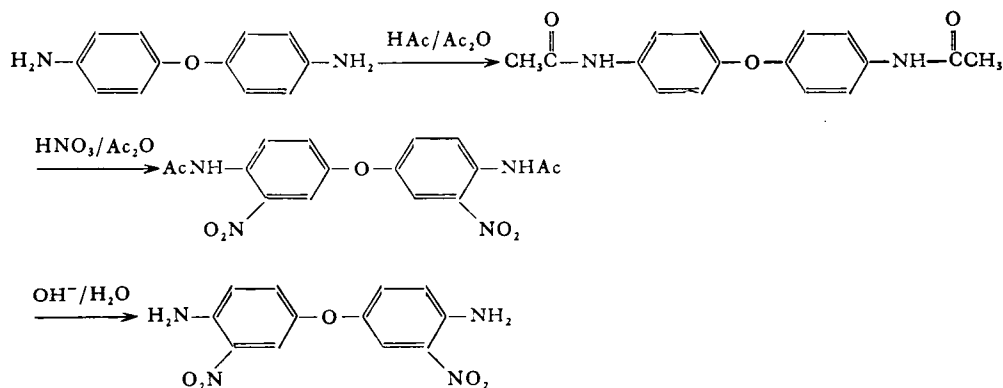
研究聚酰亚胺材料气体透过性能的文献很多^[1-5],人们对聚吡咯烷酮的透气性也进行过研究^[6],但与二者化学结构相似的聚苯并咪唑的气体透过性能至今未见报到,其重要原因是没有找到合适的制备均质膜的条件.由于芳香族聚苯并咪唑在有机溶剂中的溶解性较差,因此本文从含脂肪链聚合物入手,研究此类聚合物的气体透过性能.

聚苯并咪唑的合成方法主要有两种:固相缩合聚合^[7-10];溶液缩合聚合^[11-15].在此,我们选用在多聚磷酸(PPA)中进行溶液缩合聚合的方法.

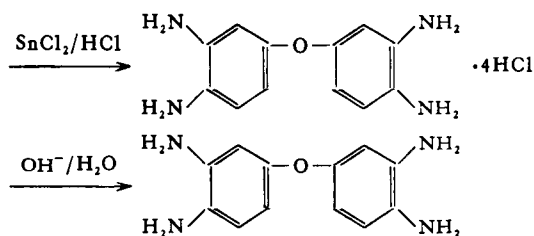
1 实验部分

1.1 合成

1.1.1 单体 3,3',4,4'-四氨基二苯醚由4,4'-二氨基二苯醚为原料,参考文献^[7],按如下步骤合成:

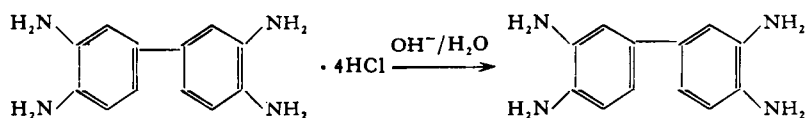


* 1992-07-10 收稿



3,3',4,4'-四氨基二苯醚(OTA)

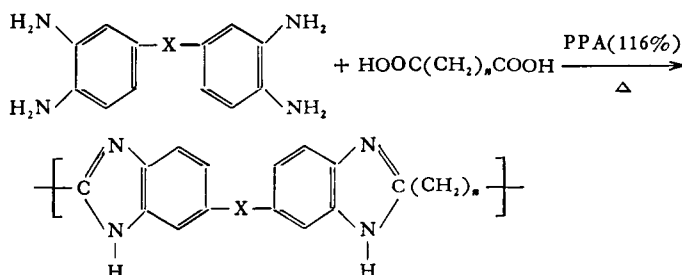
3,3'-二氨基联苯胺由硒试剂与氢氧化钠在水中一步反应制得,步骤如下:



3,3'-二氨基联苯胺(BTA)

3,3',4,4'-四氨基二苯醚和3,3'-二氨基联苯胺用乙醇为溶剂,氮气保护下重结晶,分别得到淡黄色针状晶体。3,3',4,4'-四氨基二苯醚的熔点为150—151℃,总产率36.5%。3,3'-二氨基联苯胺的熔点为179—180℃,产率76.1%,脂肪二酸用蒸馏水为溶剂进行重结晶。充分干燥。

1.1.2 聚合物 聚合反应条件参考文献^[11-15],按以下步骤进行:



X: 联苯键或醚键; n: 5, 6, 8

在氮气保护下,温度控制在120℃,将芳族四氨基化合物与脂肪二酸按摩尔比1:1混合,加入到116% PPA中,待单体完全溶解后,提高反应温度,具体反应条件见表1。反应过程中,PPA溶液的颜色逐渐加深,粘度增大。终止反应时,可将PPA溶液趁热加入水中,沉淀出灰白色聚合物,过滤,用水和乙醇充分洗涤。将聚合物浸泡于碳酸钠水溶液中过夜,聚合物变成褐色,过滤,洗涤,充分干燥。以浓硫酸为溶剂,在水中沉淀,纯化聚

Tab. 1 The conditions and results for preparation of polyalkyleneimidazole

Polymers	Dicarbonyl acid (g)	Tetraamine (g)	116%PPA (g)	Conditions (°C/h)	η_{inh}^*
Hep. -OTA**	0.85	1.22	60	140/2 then 180/10	6.0
Sub. -OTA	0.93	1.22	60	140/1	5.8
Seb. -OTA	1.08	1.22	60	140/2	6.5
Seb. -BTA	1.00	1.19	60	140/5	7.5

* η_{inh} : 0.2g/100ml in 85% formic acid; ** Hep: heptane acid; Sub.: suberic acid; Seb: sebacic acid

合物。

对聚合物进行元素分析。用聚合物薄膜测 IR 谱图。

1.2 成膜条件及气体选择透过性测试

将聚合物溶于甲酸中,制得 0.5wt% 溶液, 260Pa 压力和室温条件下,浇注成膜,膜厚约 50 μm 。于 50 $^{\circ}\text{C}$ /13Pa 的真空烘箱中干燥 24 小时。

使用 K-315N 型气体透过速率测定仪表征气体透过速率 J , 按以下公式:

$$P = J \times L \quad L: \text{膜的厚度}$$

$$\alpha = P_a/P_b$$

求得气体透过系数 P 和分离系数 α ^[16]。

2 结果与分析

2.1 合成反应

聚合物的元素分析数据与计算的理论值见表 2, C、H、N 的质量百分含量测试值均低于理论值,估计是一些氨基被空气和溶液中残留的 O_2 所氧化,另外,也许还有少量没有完全关环。

Tab. 2 The results of elementary analysis

Polymers	Calculated value (%)			Measured value (%)		
	C	H	N	C	H	N
Hep. -OTA	71.7	5.7	17.6	69.3	5.1	14.3
Sub. -OTA	72.3	6.0	16.7	69.5	5.0	15.2
Seb. -OTA	73.3	6.7	15.6	70.9	5.4	13.9
Seb. -BTA	76.7	7.0	16.3	71.0	5.4	14.7

聚合物的红外谱图中,特征吸收峰为 3600—2500 cm^{-1} 的聚合物氨基吸收峰, 1430 cm^{-1} 为叔胺基团吸收峰, 1700 cm^{-1} 附近没有明显的羰基特征吸收峰,说明聚合物关环比较彻底。

Tab. 3 The gas permeation coefficients and separation coefficients in membrane of polyalkylenebenzimidazole at 30 $^{\circ}\text{C}$ and 1.013 $\times 10^5$ Pa

	Hep. -OTA	Sub. -OTA	Seb. -OTA	Seb. -BTA
$\bar{P}_{\text{H}_2}^*$	9.96	7.13	19.7	12.0
P_{CO_2}	0.15	3.63	5.32	1.23
P_{O_2}	0.67	2.91	4.40	2.02
P_{N_2}	0.15	0.30	0.63	0.33
P_{CH_4}	0.05	0.24	0.71	0.38
$P_{\text{H}_2}/P_{\text{N}_2}$	66.0	23.8	31.3	31.6
$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$	4.48	9.70	6.98	6.12
$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$	3.0	15.1	7.49	3.24
$P_{\text{N}_2}/P_{\text{CH}_4}$	2.89	1.25	0.42	0.87

* unite: 10^{-2} barrer

2.2 含脂肪链聚苯并咪唑均质膜对各种气体的选择透过情况

将膜的气体透过数据列于表 3。辛二酸-OTA 膜在不同温度下的气体透过系数和分离系数列于表 4,并对 $\lg P-1/T$ 和 $\alpha-t$ 作图 1 和图 2。由上述气体透过数据,可归纳如下规律: 同一聚合物对不同气体的透过系数的大小符合一般玻璃态聚合物的规律,其顺序如图 3 所示: $P_{H_2} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$ 。 H_2 的分子半径最小,在聚合物中扩散得最快, CO_2 是凝聚性气体,在聚合物中溶解系数最大,而气体透过过程是扩散过程和溶解过程的总和,因此 H_2 和 CO_2 的气体透过系数比 O_2 , N_2 , CH_4 大。

随着温度的升高,辛二酸-OTA 的气体透过系数升高;分离系数除 CO_2/CH_4 外,逐渐下降, CO_2/CH_4 的气体分离系数则随温度的升高,呈上升趋势。

Tab. 4 The gas permeation coefficients and separation coefficients for hydrogen; oxygen; nitrogen; carbon dioxide; and methane in membrane of polyalkylenebenzimidazole at $1.013 \times 10^5 Pa$ and various temperatures

	17℃	30℃	40℃	60℃	80℃
$P_{H_2}^*$	4.87	7.13	8.76	10.5	11.2
P_{CO_2}	0.98	3.63	6.51		14.9
P_{O_2}	1.82	2.91	3.02	3.11	3.94
P_{N_2}	0.17	0.30	0.51	0.64	0.68
P_{CH_4}	0.08	0.24	0.39	0.44	0.62
P_{H_2}/P_{N_2}	28.6	23.8	17.3	16.4	13.0
P_{CO_2}/P_{CH_4}	12.7	15.1	16.6		24.0
P_{O_2}/P_{N_2}	10.7	9.70	5.92	4.86	4.58
P_{N_2}/P_{CH_4}	1.25	1.25	1.31	1.46	1.39

* unite: 10^{-2} Barrer

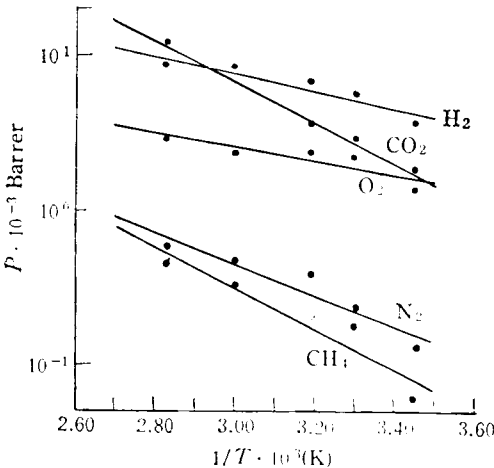


Fig. 1 The correlation between the gas permeation coefficient and temperature in membrane of polyalkylenebenzimidazole at $1.013 \times 10^5 Pa$

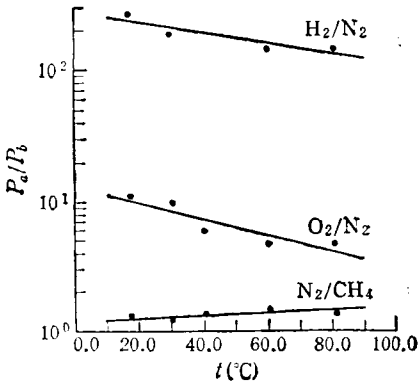


Fig. 2 The correlation between the gas separation coefficient and temperature in membrane of polyalkylenebenzimidazole at $1.013 \times 10^5 Pa$

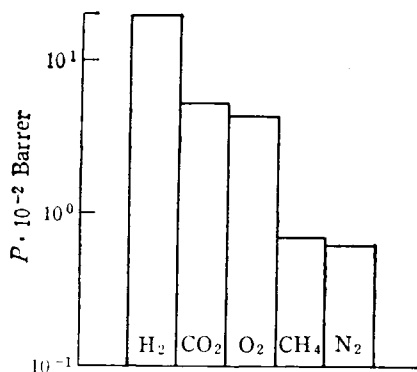


Fig. 3 Comparison of the gas permeation coefficients in membrane of Seb. -OTA at 30°C and $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

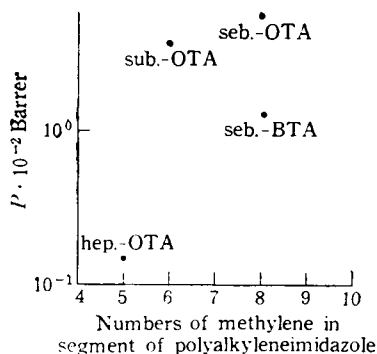
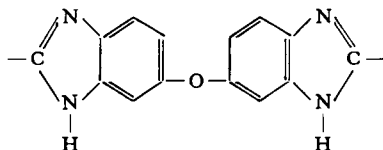


Fig. 4 Comparison of the permeability for carbon dioxide in membranes of four kinds of polyalkylenebenzimidazole at 30°C and $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

比较 OTA 的三种聚合物对同一气体的透过系数,有如下规律:

癸二酸-OTA > 辛二酸-OTA > 庚二酸-OTA

气体透过系数的提高,一般伴随着分离系数的下降。从聚合物的化学结构看,它们都存在相同的刚性高分子链段,即



区别在于亚甲基柔性链段的长短,如图 4 所示,柔性链段最长的癸二酸聚合物的气体透过系数最大,柔性链段缩短,主链柔性减弱,聚合物的气体透过系数明显下降。另外,含脂肪链聚苯并咪唑中亚甲基的奇偶数目,对气体透过也有较大影响,如 n 为 5 的庚二酸-OTA 与 n 为 6 的辛二酸-OTA 的气体透过系数的差值,明显大于辛二酸-OTA 与 n 为 8 的癸二酸-OTA 间差值,即 n 为偶数时较利于气体透过。

比较癸二酸-OTA 与癸二酸-BTA 对同一气体的透过系数,癸二酸-OTA > 癸二酸-BTA, 分离系数则反之,这二个聚合物的亚甲基数目相等,即柔性链段相同,区别刚性链段中两个苯环之间是否含有醚键,癸二酸-OTA 聚合物中由于存在醚键,使刚性链段中加入柔性基团,提高了链段的运动能力,与联苯键相比,增大了空间自由体积,使得癸二酸-OTA 聚合物的气体透过系数大于癸二酸-BTA 聚合物的。

参 考 文 献

- [1] Koros W J, Fleming G K, Jordan S M, et al. *Prog Polym Sci*, 1988, **13**: 339
- [2] Sykes G F, Chair A St. *J Appl Polym Sci*, 1986, **32**: 3725
- [3] Kim T H, Koros W J, Husk G R, et al. *J Membr Sci*, 1988, **37**: 45
- [4] Kim T H, Koros W J, Husk G R. *Separation Sci and Techn*, 1988, **23**(12, 13), 1611
- [5] Yamamoto H, Mi Y, Stern S A. *J Polym Sci, Part B, Polym Phys*, 1990, **28**: 2291
- [6] 卢凤才,张弛,张世民等. 高分子通报, 1987, **5**: 342
- [7] Foster R T, Marvel G S. *J Polym Sci*, 1965, **A3**: 417

- [8] Mulvaney J E, Marvel C S. *J Polym Sci*, 1961, **50**: 541
- [9] Vogel H, Marvel C S. *J Polym Sci, Part B*, 1963, **1**: 511
- [10] Vogel H, Marvel C S. *J Polym Sci, Part A*, 1963, **1**: 1531
- [11] Lakshmi T V, Marvel C S. *J Polym Sci, Part A*, **19**, 67, 5: 1113
- [12] Iwakura Y, Uno K, Imai Y. *Makromol Chem*, 1964, **77**: 33
- [13] Inove S, Imai Y, Uno K, *et al.* *Makromol Chem*, 1966, **95**: 236
- [14] Imai Y, Taoka I, Uno K, *et al.* *Makromol Chem*, 1965, **83**: 167
- [15] Imai Y, Uno K, Iwakura Y. *Makromol Chem*, 1965, **83**, 179
- [16] 孙求实, 陈观文, 仲川勤, 水处理技术, 1987, **13**(2), 161.

SYNTHESIS OF POLYALKYLENEBENZIMIDAZOLE AND THEIR GAS PERMEABILITY

ZHANG Jian, HOU Xiaohuai

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract A series of polyalkylenebenzimidazole were synthesized by solution polycondensation and polymeric membranes were cast from formic acid solution at low pressure and room temperature. The relationship between gas permselectivity and chemical structure of polyalkylenebenzimidazole was discussed. It was found that the permeability order of hydrogen; carbon dioxide; oxygen; nitrogen; and methane is fit for ordinary glass polymers. The polymers that have longer flexible polymeric chain have higher gas permeability, but lower selectivity than the polymer that have shorter flexible chain. Gas permeability will increase if a flexible group is introduced into rigid chain. Gas permeability rises and selectivity reduces if temperature of transport gas increases. It reveals that the gas permeability will rise, if flexible segment is introduced in to rigid backbone for some aromatic polymers.

Key words Polyalkylenebenzimidazole, Solution polycondensation, Gas permselective membrane, Gas permeation coefficient; Gas separation coefficient