

• 研究简报 •

溴代与氯代聚-4-甲基戊烯-1的化学组成及氯、 溴原子性质与膜的透气性能的关系*

付常俊 陈观文 朱秀昌
(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 聚-4-甲基戊烯-1、溴代、氯代、化学组成、膜的透气性能

聚-4-甲基戊烯-1(PMP)是一种半结晶性高聚物,主链结构为饱和碳-碳链,由于其大侧基的存在,高分子链间间隙较大,利于气体分子的扩散,因而其均质膜对氧气的透过系数比同样是碳-碳主链的聚乙烯约高一个数量级^[1,2]。

PMP 有较高的强度^[3],但在室温下很难溶于一般烃类溶剂中,前文^[3]已报道,在 PMP 结构中引入电负性较大的溴原子后明显地改善了其在有机烃类溶剂中的溶解性。然而,卤素的引入势必改变 PMP 的化学结构,对 PMP 高分子的主链与侧基的运动,从而对其膜的气体透过性产生影响。本文探讨了卤代反应方式(光照或加热)及溴、氯不同原子取代所得的溴代聚-4-甲基戊烯-1(BPMP)、氯代聚-4-甲基戊烯-1(CPMP)的化学组成同其均质膜对 O₂、N₂、H₂、CH₄ 和 CO₂ 气体的透过性能之间的关系。

PMP 的卤代反应

氯气用高锰酸钾与浓盐酸反应产生,经浓硫酸洗气后直接导入反应瓶中与溶于氯苯的 PMP 进行反应。反应温度为 70±0.5℃,碘钨灯光照,其它条件与溴代反应相同^[3]。成膜方法及膜对气体透过性能的特征同文献[3]。

BPMP 的化学组成与其膜的气体透过性能

70℃光照条件下对 PMP 进行溴代反应得到的 BPMP,其溴含量与膜的透气性能的关系如图 1、图 2 所示。

(1) BPMP 的化学组成与膜对不同气体的透过系数比 从图 1 可以看出,随着 BPMP 的含溴量的增加,其膜对不同气体的透过系数比 P_{O_2}/P_{N_2} , P_{H_2}/P_{N_2} 和 P_{H_2}/P_{CH_4} 都呈直线上升。表明高聚物中溴含量升高后,由于内聚能密度(CED)的增大,气体分子在膜内的扩散和溶解受到不同程度的影响。

(2) BPMP 的化学组成与膜的透气系数 如图 2 所示,随着溴含量的升高,BPMP 膜对 O₂、N₂、H₂、CH₄ 和 CO₂ 的透过系数 P 都缓慢地呈直线下降。从斜率可以看出,CH₄、N₂ 两种气体的 P 值下降幅度稍大,这也恰好说明了 BPMP 膜对不同气体的透过系数比(图 1)随溴含量增加而上升的结果。

溴对 PMP 分子结构中 H 原子的取代,从理论上判断,易发生在 2 位和 4 位的叔碳原

* 1987 年 11 月 6 日收到。

子上,研究中曾用高分辨¹³C-NMR 试图确定溴原子在各取代位置的分配比例,但未能得到定量的结构数据。因此,本研究中仅用了总溴含量 mol.%, [即每个结构单元中平均含溴原子的个数这一概念。

溴代反应条件与 BPMP 膜的透气行为的关系

在 110℃下热引发和在 70℃下光照引发, PMP 都可以发生溴代反应。实验表明,这两种条件下得到的产物,其膜的透气性能有所不同。图 3 给出了这两种反应条件下得到的 BPMP 其含溴量与膜的气体透过系数之间的关系。

图 3 表明,当溴含量相同时,通过

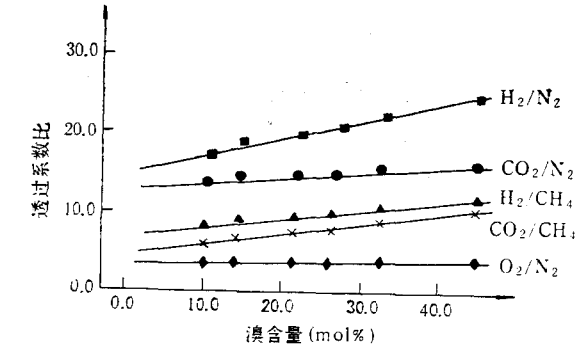


图 1 BPMP 中溴含量同膜对气体的透过系数比 P_i/P_j 值的关系(25℃)

热反应得到的 BPMP,比用光照反应得到的 BPMP 的气体透过系数要高。这可能是用光照进行溴代反应时,由于体系温度较低, PMP 链的侧基运动相对主链运动来说,要强得多,因而溴代反应主要在侧基上进行。而在 110℃下热反应时,由于反应体系温度较高,高分子主链的运动能力增强,从而主链上发生自由基取代的几率增大。

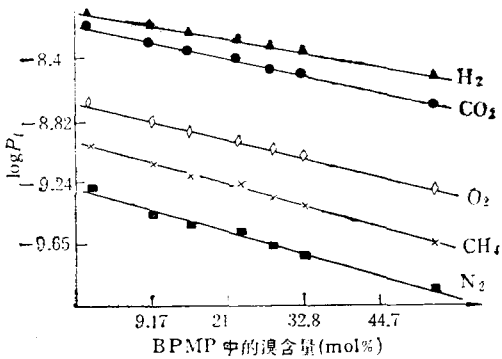


图 2 BPMP 中溴含量与膜的气体透过系数 P 之间的关系(25℃)

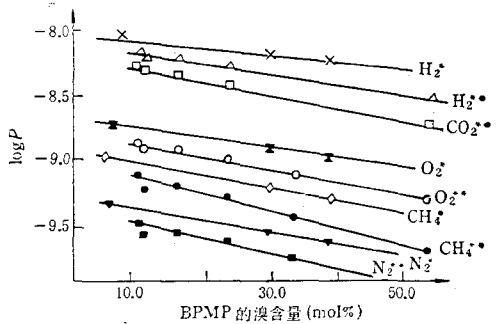


图 3 PMP 在两种反应条件下得到的 BPMP 的溴含量与膜的气体透过系数 P 之间的关系 (25℃)
* 加热条件下, ** 光照条件下

侧基溴代后,高分子链上侧基运动的阻力变大,导致高聚物自由体积变小,透气性变差。主链溴代的产物,虽然其主链运动能力减弱(常温时, PMP 为玻璃态,主链运动能力本来就很弱),但由于其侧基上溴代少,侧基的运动能力仍较强,因而透气性比以侧基溴代为主的光反应产物的要高。

溴、氯原子特性与其卤代 PMP 膜的透气性能

CPMP 中的氯含量对其膜的透气性能的影响与 BPMP 的行为类似,即随着氯含量的升高,膜对不同气体的透过系数比增大。当氯含量为平均每个结构单元中有两个氯原子时, CPMP 膜的 P_{H_2}/P_{N_2} 值达到 45.0。

(1) CPMP 和 BPMP 对不同气体的透过系数比 P_i/P_j 从图 4 可以看出, BPMP 的 P_{H_2}/P_{N_2} 值随溴含量的增加而增大的速率, 比 CPMP 的要快得多. 当平均每个链节中有 0.77 个氢原子被取代时, 氯代和溴代产物有等值的 P_{H_2}/P_{N_2} . 在此之后, 随着取代量的增加, BPMP 的 P_{H_2}/P_{N_2} 值大于同等取代量的 CPMP 的 P_{H_2}/P_{N_2} 值.

(2) CPMP 和 BPMP 的气体透过系数 从图 5 可知, 在交点 A、B、C 之前, 即卤素取代量较低的情况下, CPMP 的透气系数均比相应的 BPMP 的低. 在这些点之后, 如果卤素取代量继续升高时, BPMP 的 P 值比 CPMP 的 P 值要低, 并且下降幅度很大.

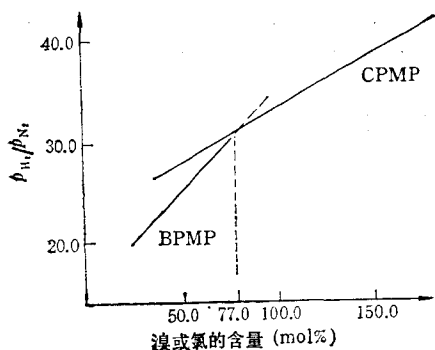


图 4 卤素含量对膜的 P_{H_2}/P_{N_2} 的影响

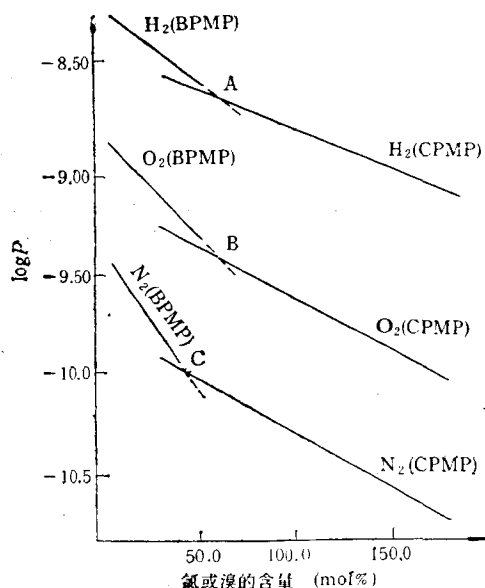


图 5 卤素取代量与产物膜的气体透过系数之间的关系

产生上述现象的原因可以从氯、溴两种元素自身的特性来加以解释.

氯和溴的电负性分别为 3.0 和 2.8, 其原子共价半径分别为 $0.99 \text{ \AA}$ 和 $1.14 \text{ \AA}$. 电负性较大的基团或体积较大的僵硬基团都不利于气体在膜中的透过.

当 CPMP 和 BPMP 中氯或溴的含量较低时, 氯和溴基团本身体积的影响小, 电负性影响大. 因而, 含电负性大的氯的 CPMP, 其 P 值降低较多. 当氯、溴含量较高时, 基团的体积因素成为主要影响因素, 含有体积较大的溴的 BPMP, 其膜的透气系数下降幅度大, P 值较低.

参 考 文 献

- [1] 武田 文七, 工业化学杂志, **1959**, 62(12), 1898.
- [2] Tanigami, T., Yamaura, K. and Matsuzawa, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 32(4), 4491.
- [3] 陈观文, 付常俊, 后晓淮, 高分子学报, **1989**(2)269.

THE RELATIONS BETWEEN THE CHEMICAL COMPOSITIONS AND HALOGEN-ATOMIC PROPERTIES OF BROMO-AND CHLOROPOLY-4-METHYLPENTENE-1 AND THEIR MEMBRANE GAS PERMEABILITIES

FU Changjun, CHEN Guanwen and ZHU Xiuchang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Bromo- and chloropoly-4-methylpentene-1 were obtained from the macromolecular reactions of PMP with chlorine and bromine respectively. The influences of reaction conditions, the contents of bromine and chlorine in halo-PMP and the natures of bromine and chlorine themselves on the gas permeation properties were discussed.

Key words PMP, Membrane, Chloridization, Bromination, Gas permeation