

温度对含硅聚酰亚胺膜气体分离性能的影响*

周文乐 高雪松 卢凤才

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 合成了次联苯基型含硅聚酰亚胺(SiDA-BDA),研究了其均质膜对 H_2 , O_2 和 N_2 的透过分离性能与温度的关系,随着温度的升高,气体的透过系数和扩散系数增大,而溶解系数和选择系数则降低,此外,我们还讨论了气体在膜中的透过活化能,扩散活化能和吸着热。

关键词 含硅聚酰亚胺,气体分离膜,活化能

聚酰亚胺膜具有 H_2/N_2 选择分离系数高、耐高温、耐化学介质和高机械强度等特点,是当前一种受重视的、十分有前途的氢分离膜材料.不足之处是它的透气速率略嫌低.为提高聚酰亚胺的透气速率,我们以双(邻苯二甲酸酐)二甲基硅烷(SiDA)作为单体之一,合成制备了次联苯基型含硅聚酰亚胺的均质膜(SiDA-BDA),采用低真空法测试了膜对 H_2 , O_2 和 N_2 的透过分离性能. 30°C 、 10^5Pa 时, H_2 在膜中的透过系数为 8.38Barrers,而一般结构的聚酰亚胺膜对氢的透过系数只有 2—5Barrers. 此外,我们还研究了温度的变化对含硅聚酰亚胺膜透气性能的影响,以及不同气体在膜中的透过活化能。

1 实验部分

1.1 含硅聚酰亚胺膜的制备

双(邻苯二甲酸酐)二甲基硅烷(SiDA)仿文献[1]合成,联苯二胺(BDA)为商品经纯化后使用,聚合反应如下:

双(邻苯二甲酸酐)二甲基硅烷和联苯二胺于二甲基乙酰胺(DMAc)中室温缩聚,得到聚酰胺酸溶液。

将 10% 的聚酰胺酸溶液浇铸在干燥洁净的玻璃板上,于氮气中缓慢升温至 300°C ,保持 2 小时,然后自然冷却至室温,在水中脱膜,得到浅黄色透明的均质膜(SiDA-BDA),干燥,贮存于干燥器中 10 天后测试其对气体的透过分离性能。

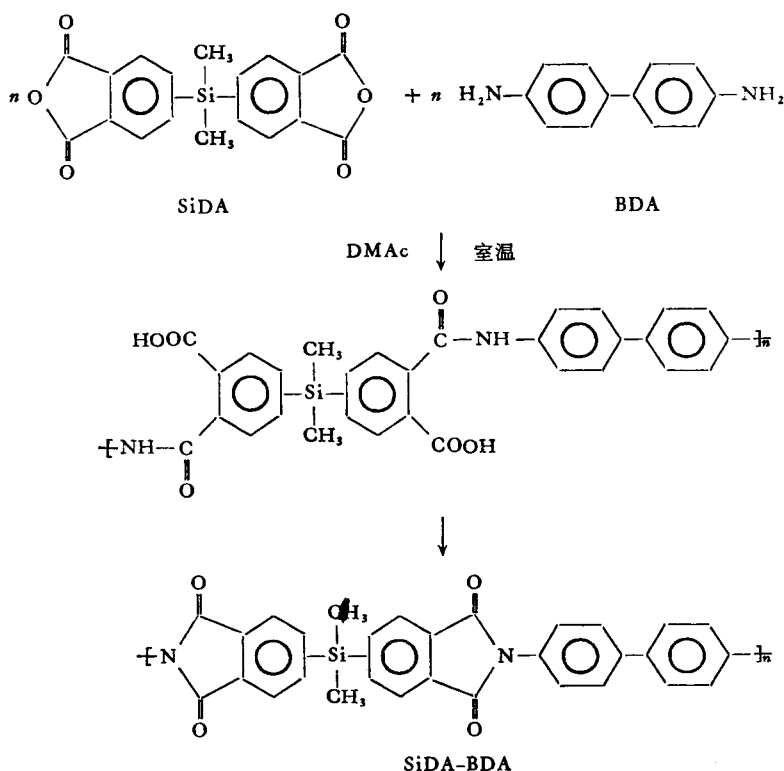
1.2 仪器

用日本理化精机工业株式会社生产的 K-315N 型低真空法气体透过速率测定仪测试 SiDA-BDA 膜对 H_2 , O_2 和 N_2 的透过分离性能,所用气体纯度为 99.5%。

2 结果与讨论

2.1 SiDA-BDA 的表征

* 1993-03-09 收稿;国家自然科学基金资助项目



热学性能: 用 PERKIN-ELMER 7 Series Thermal Analysis System 研究了 SiDA-BDA 的等速升温热失重, 升温速率为 20℃/min。SiDA-BDA 在空气中的分解温度为 440℃, 分解温度时的失重为 0.9%。

力学性能: 采用英国产 INSTRON 1122 型材料试验机做抗拉实验, 得 SiDA-BDA 的室温抗拉强度为 102MPa。

2.2 透过系数、扩散系数和溶解系数

由实验测得气体透过的 p (压力)- t (时间) 曲线, 计算出气体的透过系数, P [2]。

高分子膜对气体的透过机理, 一般认为是溶解-扩散机制。即气体首先溶于膜高压侧表面, 然后在膜中扩散, 最后在膜的另一面解吸。膜对气体的透过系数 P , 等于气体在膜表面的溶解系数 S 与气体在分子链间扩散系数 D 的乘积, 即:

$$P = D \cdot S$$

由 $p-t$ 曲线, 还测得了气体透过的延滞时间 θ , 由此计算出气体的扩散系数 D , 并导出溶解系数 S 。公式如下:

$$D = l^2 / 6\theta$$

$$S = P / D$$

溶解系数 S 是热力学函数, 影响它的因素主要有三个: (1) 气体的固有凝聚能力, (2) 气体与高聚物的相互作用, (3) 玻璃态高聚物中过剩体积的大小。而扩散系数 D 则是动力学函数, 它与高分子链的堆积和运动以及气体分子的大小有关 [3]。当膜的低压侧压力忽略不计时, 高分子膜对双组分混合气体的选择分离系数 α , 一般采用 $\alpha_{A/B} = P_A / P_B$ 求出。

本实验室用低真空法测得的一般结构的聚酰亚胺膜对 H_2 的透过系数只有 2—5 Barrers (常温下), 如联苯二胺和 3,3',4,4'-二苯砒二酐合成的聚酰亚胺, 其均质膜 P_{H_2} 为 3.56Barrers, α_{H_2/N_2} 105.9; 而我们合成的次联苯基型含硅聚酰亚胺在同样条件下 P_{H_2} 是 8.38Barrers, α_{H_2/N_2} 为 76.9(表 1), 这是因为二甲硅基具有较大的体积, 空间位阻大, 使得高分子链堆积较疏松, 因而提高了气体在膜中的透过速率。相应地, 气体的选择分离系数 α 值变小, 这是由于高分子链间空隙的增大也有利于较大体积的气体透过所致。

Tab. 1 Temperature effect on permeabilities^a and selectivities for H_2/N_2 and O_2/N_2 gas pair in SiDA-BDA membrane

	30	60	75	90
P_{H_2}	8.38	14.6	17.6	23.7
P_{O_2}	0.677	1.21	1.68	2.13
P_{N_2}	0.109	0.238	0.351	2.13
P_{H_2}/P_{N_2}	76.9	61.3	50.1	44.3
P_{O_2}/P_{N_2}	6.21	5.08	4.79	3.98

a: Barrer, 1 Barrer = $1 \times 10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

从表 1 中的数据可以看出, 气体的透过系数 P 随温度的升高而增大, 30℃ 时 P_{H_2} 为 8.38Barrers, 90℃ 时增大到 23.7Barrers; 提高了 182%, 而 α_{H_2/N_2} 则由 30℃ 时的 76.9 降低到 90℃ 时的 44.3, 降低了 42%。可见, 这种高分子气体分离膜在高温下分离气体更为有利。气体的选择分离系数随膜温的升高而降低, 是因为温度升高后, 高分子链间空隙增大, 有利于分子直径大的气体如 N_2 透过所致。

聚酰亚胺是刚性链分子, 气体分子的扩散主要发生在堆积紧密的分子链之间, 温度升

Tab. 2 Temperature effect on diffusivities^b and selectivities for H_2/N_2 and O_2/N_2 gas pair in SiDA-BDA membrane

$T(^{\circ}\text{C})$	30℃	60℃	75℃	90℃
D_{H_2}	8.33	17.4	23.1	34.7
D_{O_2}	0.124	0.365	0.579	0.868
D_{N_2}	0.043	0.145	0.248	0.434
D_{H_2}/D_{N_2}	194.2	120.0	93.1	80.0
D_{O_2}/D_{N_2}	2.89	2.52	2.33	2.00

b: $10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$

Tab. 3 Temperature effect on solubilities^c and selectivities for H_2/N_2 and O_2/N_2 gas pair in SiDA-BDA membrane

$T(^{\circ}\text{C})$	30℃	60℃	75℃	90℃
S_{H_2}	10.1	8.43	7.59	6.82
S_{O_2}	54.6	33.2	29.1	24.5
S_{N_2}	25.3	16.4	14.2	12.3
S_{H_2}/S_{N_2}	0.400	0.514	0.535	0.554
S_{O_2}/S_{N_2}	2.16	2.02	2.05	1.99

c: $7.5 \times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{Pa}$

高, 高分子链运动加剧, 增大了高分子链间空隙, 使扩散系数增大(表 2), 而溶解系数则随着膜温的升高而降低(表 3)。气体的扩散系数的变化规律与透过系数相似, 这表明气体在膜中的透过过程主要由扩散过程所决定。

2.3 透过活化能、扩散活化能和吸着热

在 高分子膜材料没有明显热转变的温度范围内, 气体的透过系数 P 符合 Arrhenius 关系:

$$P = P_0 \exp(-E_p/RT)$$

式中 P_0 对特定的高分子膜和透过气体来说是一常数, E_p 是气体的透过活化能。

扩散系数 D 和溶解系数 S 也可以用类似的公式表示:

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT)$$

$$S = S_0 \exp(-H_s/RT)$$

这里 D_0 和 S_0 对特定的高分子膜和透过气体来说也是常数, E_d 是扩散活化能, H_s 为吸着热^[4-6]。

由于 $P = D \cdot S$, 因此透过活化能 E_p 与扩散活化能 E_d 和吸着热 H_s 之间存在以下关系:

$$E_p = E_d + H_s$$

由表 1—3 中数据, 分别以 $\lg P$ 、 $\lg D$ 和 $\lg S$ 对 $1000/T$ (膜温) 作图, 得到 P 、 D 和 S

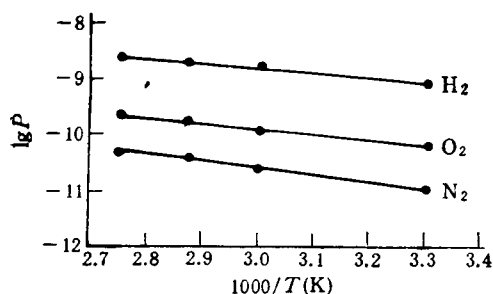


Fig. 1 Arrhenius correlations of permeability coefficients of H_2 , O_2 and N_2 in SiDA-BDA at 30—90°C

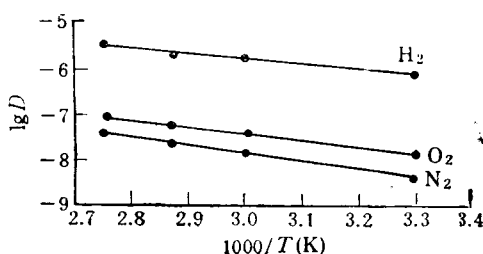


Fig. 2 Arrhenius correlations of diffusivity coefficients of H_2 , O_2 and N_2 in SiDA-BDA at 30—90°C

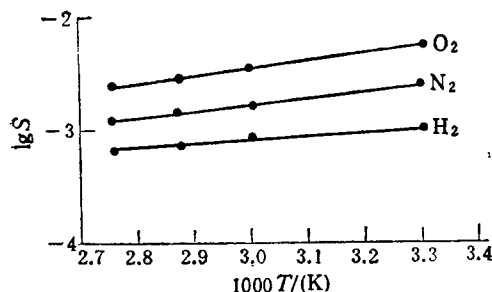


Fig. 3 Arrhenius correlations of solubility coefficients of H_2 , O_2 and N_2 in SiDA-BDA at 30—90°C

与温度的关系曲线, 分别见图 1—3。从图 1 中可以看到 $\lg P$ 与 $1000/T$ 成线性关系, 表明在实验温度范围内, 含硅聚酰亚胺膜对 H_2 、 O_2 和 N_2 的透过机制未发生变化。 $\lg D$ 和 $\lg S$ 与 $1000/T$ 也成线性关系。从各条曲线的斜率可以计算出 H_2 、 O_2 和 N_2 的透过活化能, 扩散活化能和吸着热, 结果见表 4。

从表 4 中可以看出, 气体的扩散过程是吸热过程, 而溶解过程则是放热过程。由实验得到的各种气体的 E_p 、 E_d 和 H_s 值基本符

合 $E_p = E_d + H_s$ 的关系式。H₂, O₂ 和 N₂ 的 E_p 和 E_d 依次增大, 与 H₂, O₂ 和 N₂ 分子直径大小一致, 即气体分子直径越大, 则越不容易透过。吸着热的变化则是 O₂ > N₂ > H₂, O₂ 的吸着热较高使得它的透过活化能比 N₂ 低了许多。

Tab. 4 Comparison of activation energy for permeation, activation energy for diffusion and heat of sorption for H₂, O₂ and N₂ in SiDA-BDA membrane

Gas	H ₂	O ₂	N ₂
E_p (kcal/mol)	3.68	4.20	5.67
E_d (kcal/mol)	5.03	7.09	8.13
H_s (kcal/mol)	-1.39	-2.91	-2.43
Diameter of gas(nm)	0.234	0.296	0.316

参 考 文 献

- [1] Pratt J R, Thames S F. *J Org Chem*, 1973, 38(25): 4271
- [2] 孙求实, 陈观文, 仲川勤. 水处理技术, 1987, 13(3): 161
- [3] Coleman M R, Koros W J. *J Membr Sci*, 1990, 50: 285
- [4] Barrer R M. *Nature*, 1937, 140: 106
- [5] Meares P. *J Amer Chem Soc*, 1984, 76: 3415
- [6] Van Amerongen G J. *Rubber Chem Technol*, 1964, 37(5): 1065
- [7] Stannett V T. Simple gases, in: Grank J, and Park G S. (Eds), *Diffusion in Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1971, Chap.2
- [8] Kumins C A, Kwei T K. Free Volume and Theories, in: Grank J, and Park G S. (Eds), *Diffusion in Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1971, Chap. 4,

TEMPERATURE EFFECTS ON GAS SEPARATION PROPERTIES OF SILICON-CONTAINING POLYIMIDE

ZHOU Wenle, GAO Xuesong, LU Fengcai

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

Abstract Silicon-containing polyimide with biphenylene moiety in polymer backbone was prepared in our laboratory. Temperature dependence of gas pairs (H₂/N₂ and O₂/N₂) of this polymer was discussed. The permeability and diffusivity increased with the rise of temperature, whereas the solubility and permselectivity decreased. Furthermore, the activation energy for gas permeation and diffusion and heat of sorption were also reported.

Key words Silicon-containing polyimide, Membrane for gas separation, Activation energy