

新型液晶/高聚物复合富氧膜的富氧性能及结构表征

I. 液晶/高聚物复合膜的富氧性能研究*

孙 群 辉

(华南理工大学高分子材料科学与工程系 广州 510641)

林 尚 安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 研究用烃橡胶(SBR、PB)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)分散 α, ω -对乙氧羰氧基苯甲酸聚乙二醇酯(PEECB)而得到聚合物分散液晶复合膜(PDLCM),用这种复合膜进行富氧分离,当 PEECB-4.05(4.05 为聚醚软段的数均聚合度 $\overline{DP}$)的含量超过某一临界值(约 23.0% wt)时,室温下 SBR/PEECB-4.05/PDMS 体系膜的氧气透过系数 P_{O_2} 值达 70~634 barrer),增加约 60 倍,分离系数仍较高($\alpha_{O_2/N_2} = 3.47 \sim 2.59$)。考察了各种影响因素对膜透气性能的影响。

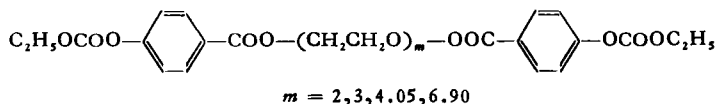
关键词 富氧膜,液晶,聚合物分散液晶复合膜,膜气体分离

气体选择性透气膜,尤其是富氧膜的研究,是目前功能高分子材料研究的热点之一^[1-3]。近年来,有研究者开始了高分子液晶膜和液晶富氧膜的研究^[4-6]。梶山等^[4]在聚碳酸酯(PC)和聚氯乙烯(PVC)中添加液晶化合物如 EBBA (N-4-ethoxybenzylidene-4'-butylaniline)、BEPCBE、PCBC 等,发现在液晶的 N $\rightarrow$ K 相变温度附近,膜的透气率有 2—3 个数量级的突变。这样的膜可由控制温度来调节其透气率。若将液晶 EBBA 添加于 PVC 中,外加电场使其垂直排列,也能大幅度地提高其透气率^[7]。

本研究用所合成的 α, ω -对乙氧羰氧基苯甲酸聚乙二醇酯(以下略称 PEECB- m , m 代表聚醚软段的平均数均聚合度 $\overline{DP}$)液晶低聚物,同烃橡胶(SBR, PB)和硅橡胶(PDMS)进行溶液共混、浇铸成膜和聚合交联分相,制得高分子分散液晶复合膜(PDLCM),研究了其选择透气性能同各种影响因素的关系。该类复合膜的结构表征和力学性能测试等,将于下文发表。

1 实验部分

α, ω -对乙氧羰氧基苯甲酸聚乙二醇酯(PEECB- m)的合成参见[8],其结构式如下:



丁苯橡胶(SBR)为吉林化学工业公司有机化工厂产品, $\overline{M}_w = 250 \times 10^3$, 苯乙烯

* 1992-11-10 收稿;高等学校博士学科点基金资助项目

含量 23.0% (wt), 用 $^1\text{H-NMR}$ 测定; 顺丁橡胶 (PB) 为北京燕山石化公司胜利化工厂产品, $\bar{M}_w = 280 \times 10^3$, $ML_2^{100} = 50$, 顺式含量 $\geq 90\%$; 硅橡胶 (PDMS) 为成都有机硅中心产品, $\bar{M}_w = 370 \times 10^3$, 720×10^3 , 双键含量 0.012% (wt)。其它试剂均为 AR 级。

PDLCM 的制备: 将成膜材料溶于氯仿中, 浓度约 10% (wt)。完全溶解后, 浇铸于聚四氟乙烯 (PTFE) 板上 (膜厚度为 $0.1 \pm 0.03\text{mm}$), 待溶剂于室温下完全挥发后, 置于一发应器中, 内中充满 S_2Cl_2 蒸气, 在一定的真空度和温度下, 完成交联, 然后, 在真空中抽出残余溶剂等挥发物, 置于干燥器中备用。

膜的选择透气性能测试: 采用自制的变容法气体渗透仪进行。可靠性检测结果与理论预期相同。

2 结果与讨论

2.1 PEECB-4.05、烃橡胶 PDLCM 透气性能研究

2.1.1 组分含量对膜透气性能的影响 在本研究所设定的条件下, SBR 为一致密膜 (即在测试温度 25°C 、测试压力 $5.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 下, 20 分钟内无任何气体透过)。当在其中加入一定量的液晶低聚物后, 其透气性能有较大幅度提高。例如: 当 PEECB-4.05 含量从 10% 上升到 20% (wt) 时, P_{O_2} 值从 8.8 增加到 13.6 Barrer, 提高近 55%, 但分离系数 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 却从 7.33 下降到 3.77。相对来说, PDMS 的效果不及 PEECB-4.05 的效果好。所研究的这两个体系, P_{O_2} 值并不高 (见图 1)。之所以会有这样的结果, 我们认为, 这是由于 PEECB-4.05 和 PDMS 的加入, 由于其分散作用, 破坏了 SBR 膜的致密结构, 使膜的 P_{O_2} 、 P_{N_2} 值得以提高, 相对来说, 在分散相含量不足以形成连续相时, PEECB-4.05 的分散作用比 PDMS 的要大, 而且由于 SBR 和 PEECB-4.05 的相互作用, 使 PEECB-4.05 的 $T_{\text{K-S}}$ 值降低^[10], 因而 PEECB-4.05 的加入比 PDMS 的加入得到的 P_{O_2} 值较高。随 P 值的升高,

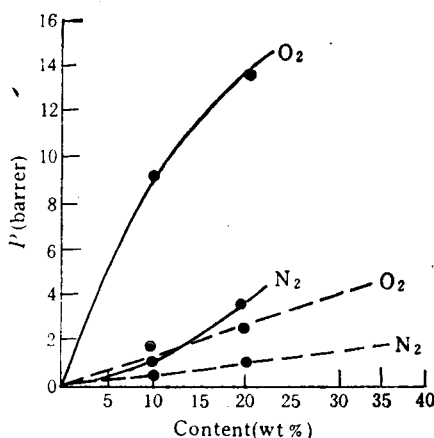


Fig. 1 Influence of PDMS or PEECB-4.05 on the permeation coefficient P of SBR/PEECB-4.05 (—) and SBR/PDMS (---) composite membrane. Vulcanizing time: 35 min (25°C). Testing pressure: $5.0\text{kg}/\text{cm}^2$. Testing temperature: 25°C

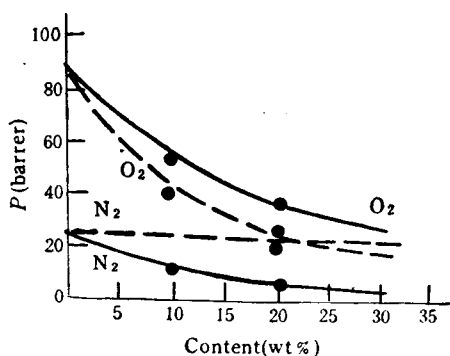


Fig. 2 Influence of content of PDMS or PEECB-4.05 on the permeation coefficient P of PB/PEECB-4.05 (—) and PB/PDMS (---) composite membrane. Vulcanizing time: 35 min. Casting on PTFE plate. Testing pressure: $3.0\text{kg}/\text{cm}^2$. Testing temperature: 25°C

α 值下降,分离选择性降低。

与此相反,当在 PB 中加入 PEECB-4.05 或 PDMS 后,膜的透气系数 P 下降。加入 PDMS 后,下降得更多。分离系数 α_{O_2/N_2} 值的变化,当 PEECB-4.05 的含量从 0 上升到 10%(wt)时, α_{O_2/N_2} 值从 3.36 增加到 4.31;而当 PDMS 的含量从 0 上升到 20%(wt)时, α_{O_2/N_2} 值则从 3.36 下降至 1.10(图 2)。我们认为,在加入的 PDMS 或 PEECB-4.05 不足以形成连续相或形成垂直于膜平面的连续通道时,它们仅起分散相的作用。由于测得的纯 PB 值较高(这是由于 PB 的柔性分子链结构的结果),虽然 PDMS 或 PEECB-4.05 的加入,使 O_2 的溶解系数增加,但同时,也使其逸出能力减弱。两者综合作用的结果,使气体通过能力下降。PDMS 的加入使膜的 α_{O_2/N_2} 值下降较多,可能是柔性链分子之间协同作用、而 PDMS 本身的 α_{O_2/N_2} 值并不高的结果。氧氮分离系数则呈现较复杂的变化。

2.1.2 交联时间对膜透气性能的影响 从图-3 可以看出,随交联时间的延长,SBR/PEECB-4.05(80/20wt)和 PB/PEECB-4.05 (80/10wt)两个体系膜的透气系数略有下降,而选择分离系数 α_{O_2/N_2} 值略有上升。

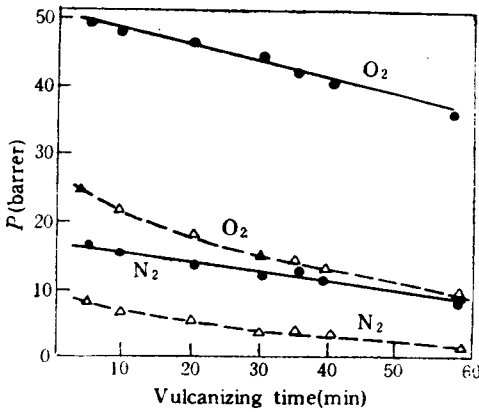


Fig. 3 Effect of vulcanizing time on the permselectivity of PB/PEECB-4.05(—,80/10 wt)and SBR/PEECB-4.05 (---, 80/20wt) composite membrane. Casting on PTFE plate at 25°C. Testing pressure: 4.5kg/cm². Testing temperature: 25°C

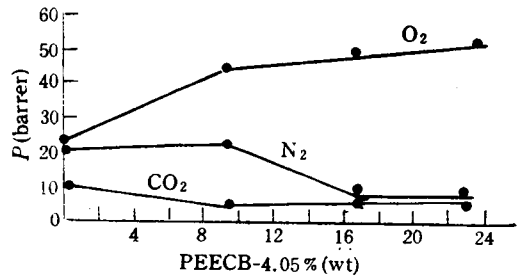


Fig. 4 Influence of PEECB-4.05 content (wt%) on the permeation coefficient P of PB/PEECB-4.05/PDMS ($\bar{M}_n = 370 \times 10^3$) triple composite membrane. Vulcanizing time: 30 min. Casting on PTFE plate at 25°C. Testing pressure: 2.5 kg/cm². Testing temperature: 25°C

2.2 PEECB-4.05、羟橡胶、硅橡胶 PDLCM 透气性能研究

2.2.1 组分含量对膜透气性能的影响 PB/PEECB-4.05/PDMS($\bar{M}_n = 370 \times 10^3$)体系中,液晶含量变化对膜透气性能的影响,见图-4。随体系中液晶含量的增加,膜的氧透过系数先上升较快然后缓慢上升, α_{O_2/N_2} 值却有所增加。 P_{CO_2} 值也呈现异常的低值。这些反常现象的出现,还有待更进一步的探讨和研究。

液晶含量变化对 SBR/PEECB-4.05/PDMS ($\bar{M}_n = 370 \times 10^3$) 体系膜透气性能的影响见图-5、表-1。从图、表中可以看到,随液晶含量的变化,膜的透气系数开始时缓慢增加,然后产生突增。所对应的液晶含量约 23.0%(wt)。此时,膜的 P_{O_2} 值提高约 60 倍,但

选择分离系数 α_{O_2/N_2} 则从 4.59 下降到 2.05。当 P_{O_2} 值为 634.7Barrer 时, α_{O_2/N_2} 为 2.59。均高于纯 PDMS 的 P_{O_2} 和 α_{O_2/N_2} 值。

Tab. 1 Effect of PEECB-4.05'S content (wt%) on the gas permselectivity of SBR/PEECB-4.05/PDMS ($\bar{M}_w = 370 \times 10^3$) triple component composite membrane*

Permeation properities SBR/PEECB-4.05/PDMS (wt)	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/O_2}	α_{CO_2/N_2}
80:0:20	2.9	1.1	7.7	2.64	2.66	7.0
80:10:20	14.5	2.4	60.8	6.04	4.19	25.3
80:20:20	17.4	3.3	94.2	5.27	5.40	28.54
80:23:20	17.34	4.62	133.12	4.59	7.71	28.80
80:24:20	54.73	13.20	244.60	4.12	4.47	18.53
80:25:20	70.54	20.33	355.69	3.47	5.0	17.50
80:30:20	634.70	244.9	599.40	2.59	0.90	2.45
80:35:20	1034.50	501.6	588.60	2.05	0.57	1.20

* The three components were heated to 50℃ in $CHCl_3$ (10%wt) to be dissolved and casted on the PTFE plate at 25℃. Vulcanizing time: 35 min. Testing pressure 5.0 kg/cm². Testing temperature: 25℃. $\bar{M}_w$ (PDMS) = 370×10^3

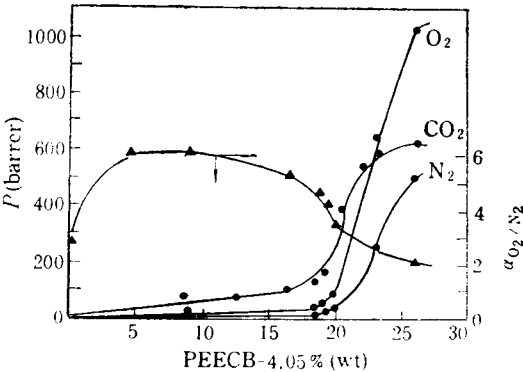


Fig. 5 Influence of content of PEECB-4.05 on the permeation coefficient P of SBR/PEECB-4.05/PDMS ($\bar{M}_w = 370 \times 10^3$) (SBR/PDMS = 80/20 wt) triple composite membrane. Vulcanizing time: 35 min. Testing pressure: 5.0 kg/cm². Testing temperature: 25℃

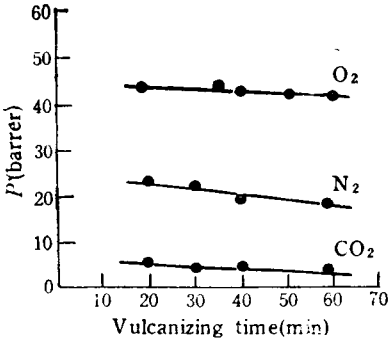


Fig. 6 Effect of vulcanizing time on permeation coefficient P of PB/PEECB-4.05/PDMS (80/10/20 wt) triple composite membrane. Casting on PTFE plate at 25℃. Testing pressure: 2.5 kg/cm²; 25℃

2.2.2 PDMS 分子量对膜透气性能的影响 从表-2可以看出,当 PDMS 的分子量(370×10^3)改变为 720×10^3 时,同样条件下,膜的 P_{O_2} 值稍有上升,但 α_{O_2/N_2} 值则有较明显的提高。这可能是 PDMS 分子量较大,使大分子交联与缠结 (entanglement) 较多,对 N_2 扩散的影响比对 O_2 的要大,从而增大了分离选择性。

2.2.3 交联时间对膜透气性能的影响 图-6—8 表明: 随交联时间延长,膜的 P_{O_2} 、 P_{N_2} 值下降,而 α_{O_2/N_2} 值则升高。这是由于交联密度增加,使膜中的自由体积减少,从而使气体的透过速率减慢所致^[9]。

Tab. 2 Effect of molecular weight of PDMS on permselectivity of SBR/PEECB-4.05/PDMS triple component composite membrane*

Permeation properites SBR:PEECB-4.05: PDMS (wt)	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/O_2}	α_{CO_2/N_2}
80:22:20	18.05	1.9	48.82	9.5	2.70	25.70
80:23:20	24.79	3.43	103.06	7.22	4.16	30.05
80:24:20	56.73	11.52	168.33	5.79	2.35	14.61

* The three components were heated to 50°C in $CHCl_3$ (10% wt) to be dissolved and casted on the PTFE plate at 25°C. Vulcanizing time: 35 min. Testing pressure 5.0 kg/cm². Testing temperature: 25°C. $\bar{M}_w = 370 \times 10^3$.

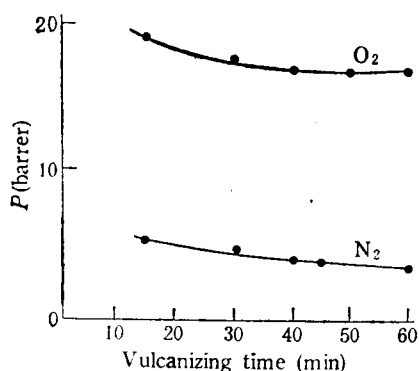


Fig. 7 Effect of vulcanizing time on permeation coefficient P of SBR/PEECB-4.05/PDMS (80/23/20 wt) system. $\bar{M}_w$ (PDMS) = 370×10^3 . Testing pressure: 5.0 kg/cm². Testing temperature: 25°C

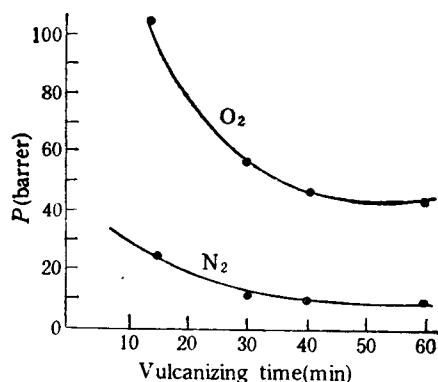


Fig. 8 Effect of vulcanizing time on permeation coefficient P of SBR/PEECB-4.05/PDMS (80/24/20 wt) triple composite membrane. $\bar{M}_w$ (PDMS) = 370×10^3 . Testing pressure: 5.0 kg/cm². Testing temperature: 25°C.

Tab. 3 Effect of number of repeat unit of flexible spacer in PEECB series compounds on permeation coefficient P of SBR/PEECB-m/PDMS (80/24/20 wt) series triple composite membrane*

Number of repeat unit of flexible spacer	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/O_2}
Permselectivity	(Barrer)					
2	48.32	7.87	190.64	6.14	3.95	24.22
3	63.52	5.19	146.67	12.40	2.31	28.26
4.05	41.02	5.77	72.93	7.11	1.78	12.64
6.90	54.73	13.20	125.12	4.13	2.31	9.48

* $\bar{M}_w$ (PDMS) = 370×10^3 , Vulcanizing time: 30 min; Testing temperature: 25°C

2.3 液晶分子的大小同膜透气性能的关系

PEECB-m 中聚醚软段的长短,将直接影响到膜的选择性透气性能,如表-3 所示。从表中可以看到,当 PEECB-m 中聚醚软段重复单元数时为奇数时,所制得的 PDLCM 复

合膜的 P_{O_2} 值较高。我们认为,当 m 为奇数时,短程的聚醚软段较 m 为偶数时,更易于构象伸展,有利于氧气的溶解和扩散。值得注意的是,所制得的这类膜,其 P_{CO_2} 值均较高。详细机理,有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Lin S, Pan Y. China-Japan Bilateral Symposium on Polymer Science & Materials, Guangzhou, Canton, China, Oral presentation, Sept. 21—24, 1990
- [2] Kajiyama T, Mashizu S, Ohmori Y. *J Membr Sci*, **1985**, 24:73
- [3] Kajiyama T. *J Macromol Sci, Chem A*, **1988**, 25(5—7):583
- [4] Kajiyama T, Nagata Y, Maemura E, *et al. Chem Lett*, **1984**, 1(5):1
- [5] Kikuchi H, Katayose M, Shinkai S, *et al. Nippon Kagaku Kaishi*, **1984**, 423
- [6] Kajiyama T, Kikuchi H, Katayose M, *et al. New Polymer Mater*, **1988**, 1:99
- [7] Kajiyama T, Washizu S, Takayanagi M. *J Appl Polym Sci*, **1984**, 29:39
- [8] 孙群辉,林尚安. 全国高分子学术论文报告会预印集,长春: **1992**,47,991
- [9] 郝建强,贾连达,徐纪平. 功能高分子学报, **1988**,1: 11
- [10] 孙群辉. 中山大学博士论文, **1991**,46

STUDIES ON OXYGEN-ENRICHMENT PROPERTIES OF NOVEL LC/POLYMER COMPOSITE MEMBRANES AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION

I. OXYGEN-ENRICHMENT PROPERTIES OF LC/POLYMER COMPOSITE MEMBRANES(PDLCM)

SUN Qunhui

(Department of Polymer Materials Science & Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Hydrocarbon rubber (SBR, PB) and PDMS (silicon rubber) dispersed liquid crystal PEECB- m (α , ω -polyethylene glycol ($\overline{DP} = m$)-p-ethoxycarbonyloxybenzoate) composite membrane PDLCM has been prepared. The membrane has a T_{k-s} of 25°C and exhibits LC transition at room temperature in SBR/PEECB-4.05/PDMS ($\overline{M}_w = 370 \times 10^3$) system. When the content (wt%) of PEECB-4.05 exceeds a critical value (about 23.0%), the permeation coefficient P_{O_2} gets a mutation (increasing about 60 times) and the permselective coefficient α_{O_2/N_2} keeps fairly high (2.05). Various factors affecting the permselectivity of the PDLCM have been investigated. **Key words** Oxygen-enrichment membrane, Liquid crystal, Polymer dispersed liquid crystal composite membrane, Membrane, Gas separation