

主链含硅的芳族聚酰胺的合成及其 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 采用界面缩合聚合方法,合成了一系列主链含硅的芳族聚酰胺,从化学结构与气体透过性能关系的角度研究了此类聚合物均质膜的气体透过性能,结果表明,此类聚合物膜对 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 、 CH_4 的气体透过系数大小顺序符合一般玻璃态聚合物规律;在刚性强的高分子链段中引进柔性基团,可提高聚合物的气体透过系数;高分子主链有较强内旋转能力的聚合物,气体透过系数大;高分子主链的化学结构相同,苯环上带有侧甲基的聚合物有高的气体透过系数;硅原子上带有侧苯基的聚合物,其气体扩散系数大于而溶解系数小于硅原子上携有侧甲基的聚合物。结论为,在刚性高分子主链中引入柔性基团和提高刚性链间隙是增大气体透过含硅聚酰胺膜速率的有利因素。

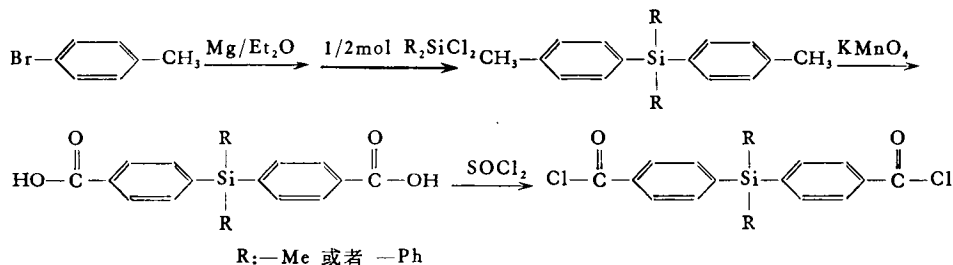
关键词 主链含硅的芳族聚酰胺,界面缩合聚合,气体分离膜,气体选择透过性能

对聚酰胺的气体透过性能研究得较早^[1-4],但一般限于脂肪族聚酰胺,芳族聚酰胺由于很快结晶而难以浇注成均质薄膜^[5],因此其气体透过性能难以测定。脂肪族聚酰胺无论是气体透过性,还是选择性都不理想,一般不单独用作气体分离膜,而是用共聚物或者与其它材料制成复合膜^[5,6]。有文献报道在尼龙6和尼龙66高分子主链中引入有机硅链段,同时提高了它们的气体透过性和分离性^[7,8]。本文合成了一系列主链含有机硅的芳族聚酰胺,目的在于使聚合物能够溶解于有机溶剂中,利于浇注成膜,从而研究它们的气体选择透过性能,以便从高分子化学结构变化对材料气体透过性能影响的角度,探讨其内在的规律性。

1 实验部分

1.1 合成

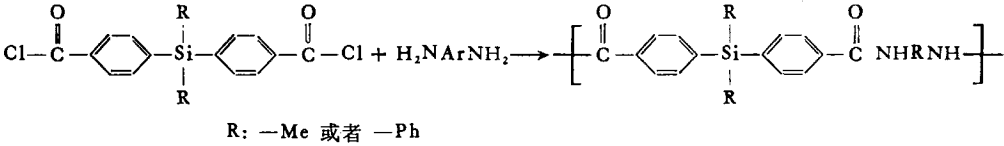
二酰氯单体合成参考文献^[9-12],采取以下路线:



* 1992-07-25 收稿

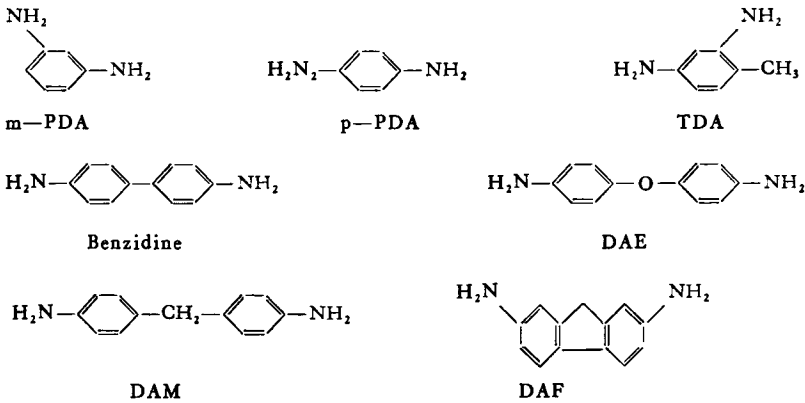
以二氯二甲基硅烷和对溴甲苯为原料,通过 Grignard 反应、氧化、酰氯化三个步骤,合成了双[4,4'-二酰氯苯基]二甲基硅烷 (DMS)。以二氯二苯基硅烷为原料,通过类似途径,合成了双[4,4',-二酰氯苯基]二苯基硅烷(DPS)。

聚合反应采用界面缩合聚合方法^[13,14],反应路线如下:



其中,二芳胺的化学结构见表 1。

Tab. 1 The chemical structure of aromatic diamine



将含有芳族二胺的碳酸钠水溶液同含 DMS 或 DPS 的二氯甲烷溶液于 0℃ 充分搅拌混合,1h 后再于室温搅拌 2h 过滤,所得聚合物依次用丙酮、水、丙酮、二氯甲烷洗涤,再用二甲基甲酰胺为溶剂,甲醇为沉淀剂,进行纯化,反应条件见表 2。测定部分聚合物的特性对数粘度,列于表 3。

Tab. 2 The conditions for preparation of silicon-containing polyaramide

Polymers	Acid (g)	Diamine (g)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	10% Na ₂ CO ₃ aq. Solution (ml)	Yield (g)
DMS-m-PDA	0.300	0.096	14.0	9.0	0.298
DMS-p-PDA	0.300	0.096	14.0	9.0	0.276
DMS-TDA	0.300	0.109	14.0	9.0	0.289
DMS-Benzidine	0.200	0.109	9.0	6.0	0.235
DMS-DAE	0.250	0.148	11.0	7.5	0.339
DMS-DAM	0.200	0.118	9.0	6.0	0.241
DMS-DAF	0.200	0.116	9.0	6.0	0.238
DPS-DAE	0.250	0.109	8.5	5.0	0.268
DPS-DAF	0.250	0.106	8.5	5.0	0.257

Tab. 3 Inherent viscosity for polyaramide preparing from bis [p-chlorocarbonylphenyl] dimethylsilane (DMS)

Polymers	<i>m</i> -PDA	<i>p</i> -PDA	Benzidine	DAM	DAE
η_{inh}^*	0.77	1.69	1.52	1.49	1.42

* To be measured in 0.5wt% N,N-dimethyl foramide solution at 30°C

1.2 制膜

将聚合物溶于 N-甲基吡咯烷酮中,制成浓度 0.5wt% 的溶液,70°C 条件下浇注成膜,成膜时间 48 小时,膜厚约 80 μ m.

1.3 气体透过速率表征

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:

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

$$P = J/L; \quad S = P/D; \quad \alpha = P_s/P_b$$

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 α ^[14].

2 结果与讨论

DMS 的总产率为 26.2%,熔点 69—70°C; DPS 的总产率为 38.2%,熔点 185—186°C. 图 1 是 DMS 和 DPS 的 ¹H-NMR, DMS 的核磁谱图中, 0.6×10^{-6} 为甲基 H 的化学位移, $7.5-8.1 \times 10^{-6}$ 为苯环上 H 的化学位移; DPS 的核磁谱图中, $7.0-7.6 \times 10^{-6}$ 为侧苯基 H 的化学位移, $7.6-7.8 \times 10^{-6}$ 为与酰氯苯基 H 的化学位移.

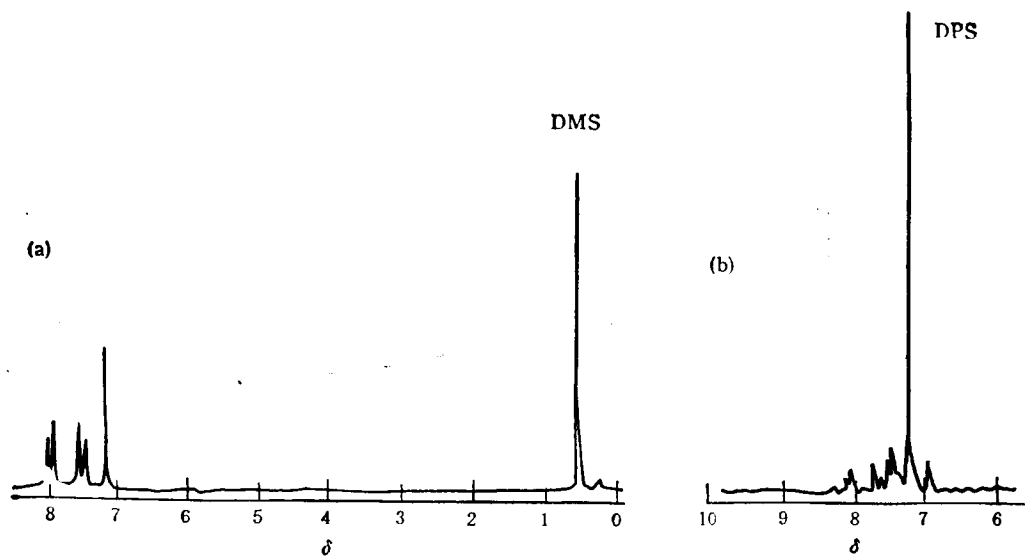


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of bis [p-chlorocarbonylphenyl] dimethyl silane and bis [p-chlorocarbonylphenyl] diphenylsilane

纯化后的聚合物除 2,7-二氨基芴的聚合物为黄色外,其余皆为白色,易溶于非质子有机溶剂,不溶于氯仿等一般有机溶剂。图 2 为部分聚合物的 IR 谱图,共同特征是 3300 cm^{-1} 酰胺的氨基吸收峰; 1600 cm^{-1} 酰胺的羰基吸收峰; 1200 cm^{-1} Si-C 键的吸收峰。

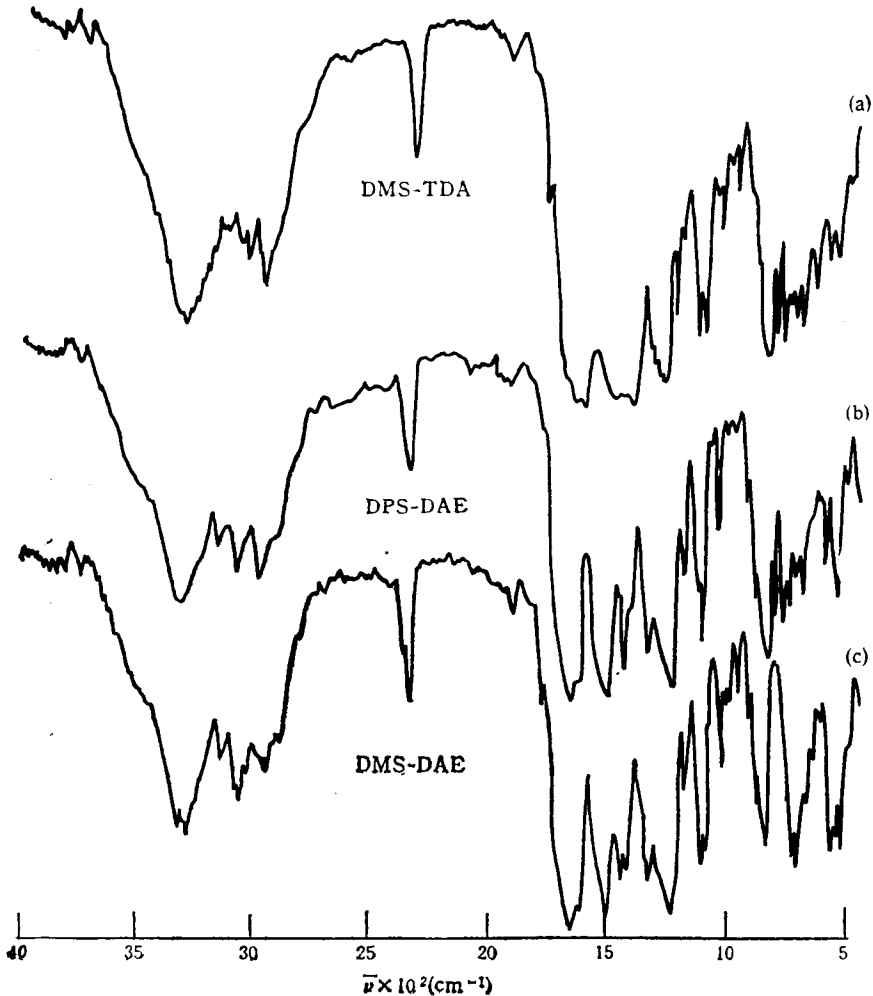


Fig. 2 IR spectra of DMS-TDA; DMS-DAE; and DPS-DAE.

将测得的气体透过系数,分离系数列于表 4, O_2/N_2 和 CO_2/CH_4 气体的扩散系数,溶解系数列于表 5。从上述数据,可得如下规律:

第一,同一聚合物对不同气体的气体透过系数顺序为:

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

气体透过系数的大小顺序不同于气体分子直径的顺序,但符合一般玻璃态聚合物的气体透过顺序,这主要由于不同气体在聚合物中的溶解系数和扩散系数的差异造成。气体分子的直径见表 6,它是气体在聚合物内影响扩散速度的主要因素之一,特别对于 H_2 等小直径分子的气体扩散系数比 CO_2 、 CH_4 等分子直径较大的气体大得多,在气体透过过程中所起作用也比分子直径较大的气体大。对 CO_2 等凝聚性气体,溶解系数较非凝聚性气体

O₂、N₂ 等大得多,气体透过系数为溶解系数与扩散系数乘积,虽然 CO₂ 的气体扩散系数与 N₂ 相近,小于 O₂,但气体透过系数却大于 O₂ 和 N₂。

Tab. 4 The gas permeation coefficients and separation coefficients in membrane of silicon-containing polyaramide at $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ and 35°C

polymers	$P_{\text{H}_2}^*$	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
DMS-DAF	96.0	37.9	7.37	1.73	1.63	55.6	17.4	4.27	1.26
DMS-m-PDA	254	76.5	19.0	5.26	3.65	69.6	14.5	5.20	1.44
DMS-Benzidine	288	126	21.4	6.10	4.51	63.9	20.6	4.74	1.35
DMS-DAM	385	172	32.4	8.71	6.29	61.2	19.7	5.15	1.38
DMS-TDA	386	112	25.4	6.60	4.70	82.1	18.5	5.39	1.30
DMS-p-PDA	496	206	40.1	11.3	8.03	61.8	18.2	5.00	1.40
DMS-DAE	605	288	54.4	14.5	11.4	53.1	19.9	4.47	1.28
DPS-DAF	296	125	22.7	6.51	4.55	65.1	19.2	5.00	1.43
DPS-DAE	473	318	46.4	16.3	10.7	44.2	19.5	4.34	1.53

Unit: 10^{-2} Barrer

Tab. 5 The gas diffusion coefficients (D) and solubility coefficients (S) for oxygen; nitrogen; carbon dioxide; and methane in membranes of silicon-containing polyaramide at $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ and 35°C

Polymer	$D_{\text{O}_2}^*$	D_{N_2}	$S_{\text{O}_2}^{**}$	S_{N_2}	D_{CO_2}	D_{CH_4}	S_{CO_2}	S_{CH_4}
DMS-DAF	1.31	/	2.63	/	0.38	1.24	99.7	1.76
DMS-m-PDA	2.96	/	7.22	/	1.11	0.81	68.9	5.26
DMS-Benzidine	3.70	1.67	5.76	2.70	0.94	0.47	136	12.8
DMS-DAM	4.08	1.84	7.94	3.42	1.75	0.74	93.3	11.9
DMS-TDA	3.47	1.52	7.32	3.09	1.32	0.51	84.7	11.8
DMS-p-PDA	4.35	1.47	9.23	5.46	1.56	0.49	132	23.1
DMS-DAE	3.11	1.68	17.5	6.78	1.95	0.47	148	31.1
DPS-DAF	4.63	3.96	4.90	1.15	1.38	0.77	90.5	8.46
DPS-DAE	6.51	2.60	7.13	4.12	2.47	0.78	116	18.8

* Unit: $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$; ** Unit: 10^6 Barrer

Tab. 6 The molecular diameter of five kinds of gas used in gas transport property measurement

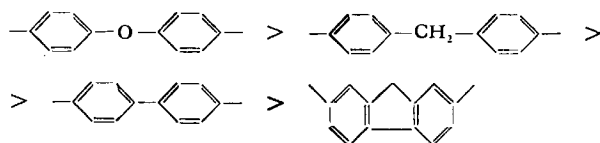
Gas	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
Diameter(nm)	0.234	0.296	0.316	0.323	0.40

第二,主链由 DMS 聚合的芳族聚酰胺材料对同一气体的透过系数的次序为:

DAE > p-PDA > DAM > TDA > Benzidine > m-PDA > DAF

聚酰胺的化学结构对气体选择透过性能的影响,可分为空间作用和链段作用两部分^[15,16],空间作用是从整体上讨论主链与侧基的结构对气体透过的影响;链段的作用则从链段的化学组成,化学键的作用等方面讨论影响气体透过的因素。

当在高分子主链的刚性链段中引入柔性基团,可提高气体透过性能,下述基团在高分子主链的柔顺性有如下顺序:

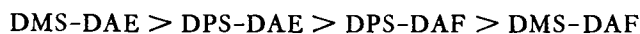


因此,相应聚合物的气体透过系数的大小次序为: DAE > DAM > Benzidine > DAF, DAF 的聚合物气体透过系数比其它聚合物明显偏低,这是由于 DAF 分子中三个环并联,刚性极强,气体分子难以透过。

高分子主链的内旋转作用对气体透过性能也有较大影响,内旋转较容易的聚合物,气体透过系数较高,例如 *p*-PDA 的聚合物的气体透过系数比 *m*-PDA 的聚合物高。

TDA 的聚合物与 *m*-PDA 的聚合物有相同的高分子主链,但 TDA 的聚合物的气体透过系数和分离系数高于 *m*-PDA 的聚合物,这是由于间位二胺的聚合物高分子主链刚性强,分子间隙小, TDA 中的侧甲基增大了高分子链的间隙,从而提高了气体透过性,特别利于气体分子半径较小的 H_2 的透过,因此 H_2/N_2 的气体分离系数明显高于 *m*-PDA 的聚合物。

第三,DPS 的聚合物与 DMS 的聚合物相比,对同种气体的透过系数次序为:



四个聚合物中, DMS-DAF 与 DPS-DAF, DMS-DAE 与 DPS-DAE 的化学结构分别相似,两种 DMS 的聚合物的溶解系数 S 均大于 DPS 的聚合物,而扩散系数小于 DPS 的聚合物,这种现象是由于 DMS 的聚合物中羰基的质量百分含量大于相应的 DPS 的聚合物,因此, CO_2 等凝聚性气体在 DMS 的聚合物中的溶解系数高于 DPS 的聚合物^[17]。 DPS 分子中苯基的体积大于 DMS 分子中甲基,对于含有机硅的芳族聚酰胺类聚合物,可使高分子主链间隙增大,利于气体分子在膜中扩散透过,气体透过系数是扩散系数和溶解系数之乘积,使 DMS-DAE 的气体透过系数大于 DPS-DAE,而 DMS-DAF 小于 DPS-DAF。

参 考 文 献

- [1] Brant W W, *J Polym Sci*, 1959, **41**: 415
- [2] Ito Y. *Kobunshi Kagaku*, 1961, **18**: 158
- [3] Waack R Alex N. H, Frisch H. L., *et al. Ind. Eng. Chem.*, 1955, **47**: 2524
- [4] Ask R, Barrer RM, Palmer DG. *Polym*, 1970, **11**: 421
- [5] Hoehn HH. *ACS Sym Ser*, 1985, **169**: 81
- [6] Kanno T, Burizin K, Droscher M. *Brit. UK Pat Appl*, GB2169912
- [7] Kiyotsukuri T, Tsutsumi N, Ayama K. *J. Polym. Sci, Part A, Polym Chem*, 1987, **25**: 1591
- [8] Kiyotsukuri T, Tsutsumi N, Ayama K. *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, 1988, **26**: 807
- [9] Speck SB. *J Org Chem*, 1953, **13**: 1689
- [10] Speck SB. *USPat*, US2, 722, 544
- [11] Kovacs HN, Delman AD, Simms BB. *J Polym Sci, A-1*, 1966, **4**: 1081
- [12] Maienthal M, Mellmann M, Haber CP, *et al, J Am Chem Soc*, 1954, **76**: 6392
- [13] Wittbecker EL, Morgen PW. *J Polym Sci*, 1954, **40**: 289
- [14] 孙求实,陈观文,仲川勤. 水处理技术,1987, **13**(3): 161
- [15] 仲川勤. 化学通报,1988, **1**: 8
- [16] Koros W J. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1985, **23**: 1611
- [17] 张 健,后晓淮. 高分子通报,1993, **1**: 14

SYNTHESIS OF SILICON-CONTAINING POLYARAMIDES AND THEIR GAS PERMEABILITY

ZHANG Jian, HOU Xiaohuai

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

Abstract A series of silicon-containing polyaramide were synthesized by method of interfacial polycondensation, and the relationship between their chemical structure and gas transport property was discussed. It is found that the permeability for gases used in this experiment, which is hydrogen; oxygen; nitrogen; carbon dioxide; and methane, is fit for ordinary glassy polymer. Gas permeability increases by introducing flexible segment into rigid polymer chain. Polyaramide with easily rotational backbone has higher gas permeability. For two polymers with the same backbone, gas permeability is higher for one with methyl side group on its aromatic ring. The polyaramide with phenyl side group on silicon atom has higher diffusivity, but lower solubility than that with methyl side group on silicon atom. These results indicate that in addition to intrachain motion, interchain spacing difference is a contributing factor in understanding various transport behavior of gas through these silicon-containing polyaramide.

Key words Silicon-Containing Polyaramide, Interfacial Polycondensation, Polymer Gas Separation Membrane, Gas Permeability