

· 研究简报 ·

溴代聚-4-甲基戊烯-1的溶解性能及其膜的
形态结构和结晶状态

陈观文 傅常俊 后晓淮

(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 溴代聚-4-甲基戊烯-1、膜、溶解性、形态结构、结晶性

迄今为止,用于气体分离的高分子膜,其气体透过速率和选择分离系数仍不够高。究其原因,一是膜材料的气体透过系数较低;二是某些气体透过系数较高的高分子材料又难以形成超薄膜层^[1,2]。

聚-4-甲基戊烯-1 (PMP) 具有较高的氧、氮分离比 ($\alpha_{O_2/N_2} = 4.1$) 和较高的氧气透过系数 (P_{O_2} 在 25℃ 时, 为 $3.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$), 其膜强度亦好,已用于制备富氧分离膜^[3]。然而, PMP 本身良溶剂少,仅在 60℃ 以上才溶于环己烯、环己烷中,因而难以连续、稳定地制备厚度为数百埃的超薄膜。本研究通过高分子反应制得溴代聚-4-甲基戊烯-1 (BPMP), 以改善 PMP 在烃类溶剂中的溶解性,并对其溴代产物膜的超分子形态结构、结晶状态、气体透过及拉伸力学性能进行了研究。

PMP 的溴代反应与 BPMP 膜的制备

在氮气气氛下,用氯苯溶解 PMP 配成溶液 ($70 \pm 0.5^\circ\text{C}$, $3 \sim 5 \text{ wt.}\%$), 搅拌。用碘钨灯光照或在 110°C 下滴加溴,进行溴代反应约 1.5 小时。反应溶液用乙醇沉淀,所得淡黄色的 BPMP,经洗涤、真空干燥后配成 $2 \text{ wt.}\%$ 的 BPMP 溶液,在平整玻璃板上浇铸成均质致密膜。剥离下的均质膜,经真空 50°C 干燥 48 小时后,置于干燥器中备用。膜厚为 30 至 50 微米。

BPMP 的溶解性能

从表 1 可见, PMP 溴代后,在烃类溶剂中的溶解能力有较大的改善。甚至 PMP 的一些非溶剂(如四氯化碳)也能较好地溶解 BPMP。这种溶解性能的突出提高,可能在于极性增强和溴原子引入导致溶度参数变化所致。

高聚物的溶度参数可用下式表达,

$$\delta_2 = CED^{1/2} = [\Sigma E' / \Sigma \tilde{V}_2]^{1/2}$$

式中, E' 为基团的摩尔相互作用参数, $\tilde{V}_2$ 为基团摩尔体积, $[CED]$ 为高分子的内聚能密度。一些常见基团的 E' 及 $\tilde{V}_2$ 值如表 2。从 PMP 与 BPMP 的分子式,可算出它们的溶度参数。

表1 PMP 和 BPMP 的溶解能力

溶剂种类	溶解性能		溶剂种类	溶解性能	
	PMP	BPMP(38.3%Br)		PMP	BPMP(38.3%Br)
环己烷	△	**	氯苯	△	*
环己烯	△	**	三氯甲烷	△	**
四氯化碳	△△	**	1,2-二氯乙烷		**
三氯乙烯	△	**	1,1,1-三氯乙烷		**
四氯乙烯	△	**	四氯乙烷	△	*
苯(甲苯)	△△(△△)	*(**)			

** 良好溶解(室温下振荡即溶解 5wt.% 以上); * 溶解(室温下强烈搅拌可溶解 5wt.% 以上); △ 微溶解(加热至 50℃, 可溶解); △△ 不溶解(只能溶胀或根本不溶胀)

表2 一些常见基团的 E' 及 $\bar{v}_2$ 值

基团	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$\begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \end{array}$	$-\text{Br}$
参数					
$E' (\text{J/mol.})$	4710	4940	3430	1470	16000
$\bar{v}_2 (\text{cm}^3/\text{mol.})$	33.5	16.1	-1.0	-19.2	36

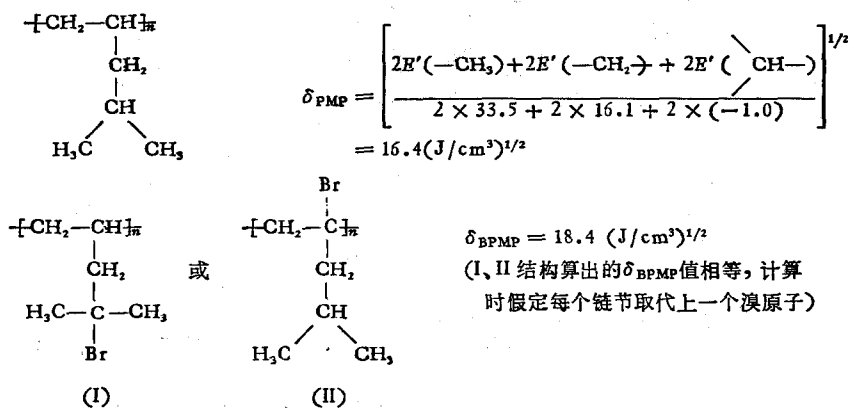


表3 列出了 BPMP 及某些溶剂的溶度参数。

表3 BPMP、PMP 和部分溶剂^[4]的溶度参数

溶剂或高分子	$\delta (\text{J/cm}^3)^{1/2}$	溶剂	$\delta (\text{J/cm}^3)^{1/2}$
PMP	16.4	苯	18.7
BPMP	18.4	1,1-二氯乙烷	18.6
氯苯	19.4	甲苯	18.2
四氯乙烯	19.1	四氯化碳	17.6
三氯甲烷	19.0	氯乙烷	17.4
三氯乙烯	18.8		

从表 3 可以看出, δ_{BPMP} 值高于 δ_{PMP} 的值, 并且与多数烃类溶剂的 δ 值接近。根据“溶度参数相近相容”的原则, BPMP 在烃类溶剂中的溶解性能应比 PMP 好。

BPMP 均质膜的表面形态结构

图 1 为不同溶剂浇铸的均质 BPMP 膜的 TEM 照片。表 4 列出了相应膜的透气性能数据。

电镜对 BPMP 均质膜的超分子结构的观察表明, 溶剂体系不同时, 其所成膜的表面形态结构有所差别, 即球晶大小和堆积密度不一样, 因而对膜的透气性能, 尤其是对不同气体的透过系数比应有一定影响。但从表 4 的数据可以看出, 这种差别并不显著, 这可能是本研究所用的四种溶剂体系均为 BPMP 的良溶剂的缘故。用良溶剂制备的高聚物膜的形态结构对膜的透气性能的影响不明显。

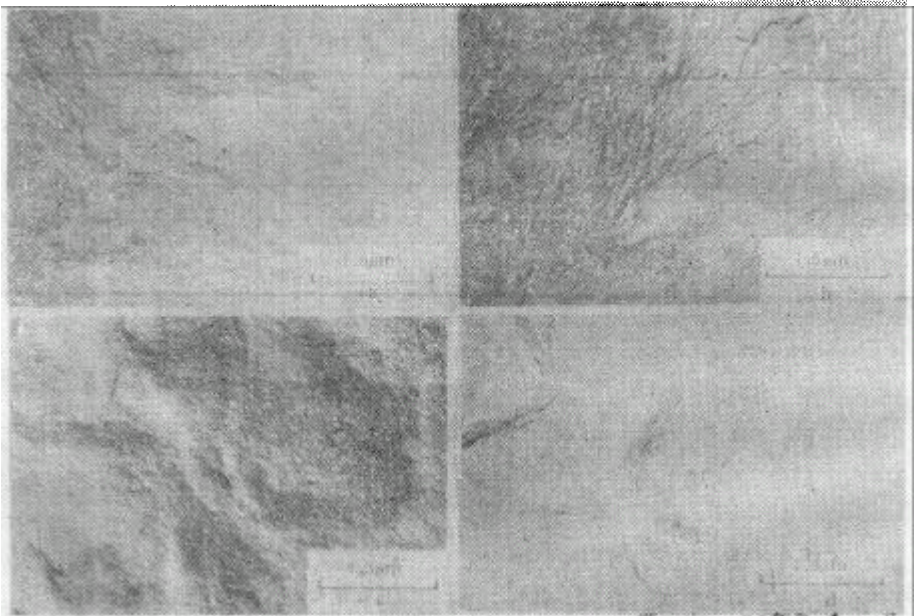


图 1 不同溶剂体系浇铸的 BPMP 均质膜表面的电镜复型照片
a. 环己烷; b. 三氯甲烷; c. 1,1,1-三氯乙烷; d. 三氯甲烷/四氯乙烯(体积比 2:1)

表 4 不同溶剂体系浇铸的 BPMP 膜的气体透过性能 (25℃)

膜 P, α	a	b	c	d	膜 P, α	a	b	c	d
P_{CO_2}	42.1	38.0	44.2	40.3	P_{CH_4}	7.58	6.09	6.65	6.18
P_{O_2}	15.1	13.5	13.1	11.9	P_{O_2}/P_{N_2}	3.99	4.27	4.25	3.97
P_{N_2}	3.78	3.17	3.08	3.00	P_{H_2}/P_{N_2}	15.5	16.8	20.3	18.8
P_{H_2}	58.6	53.3	62.7	56.4	P_{H_2}/P_{CH_4}	7.73	8.75	9.42	9.13

* BPMP 中的总溴含量为 38.3mol.%, 每个链节平均为 0.383 个取代溴; ** 膜的气体透过系数 P 值的单位为 $10^{-10}cm^3(STP) \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$, α 为不同气体的透过系数比

表 5 BPMP 的 DSC 分析结果

含溴量 (mol.%)	热变形温度(°C)	熔融温度(°C)	相对结晶度(%)
0.0 (PMP)	90.0	222.9	100
10.2	90.0	207.3	97.6
27.3	90.0	194.2	74.2
38.3	96.0	186.1	48.8

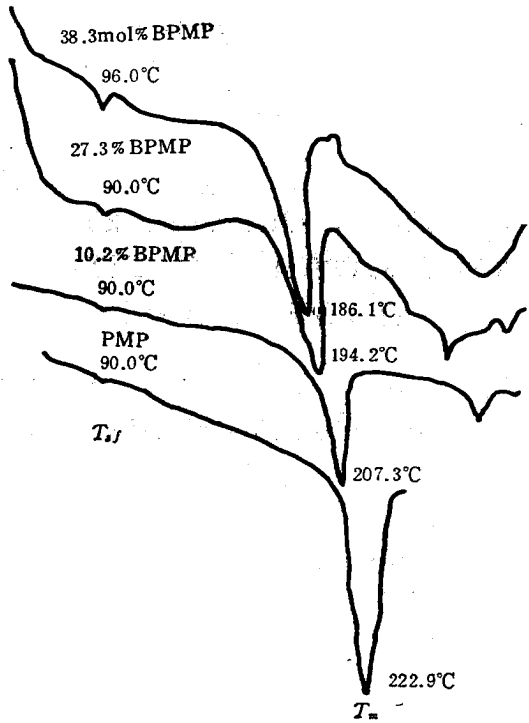


图 2 BPMP 的 DSC 表征

表 6 BPMP 的含溴量与拉伸力学性能

含溴量 (mol.%)	0.0	3.3	7.3	10.2	29.4	38.3
屈服强度 (kg/cm ²)	225	220	188	164	235	252
断裂强度 (kg/cm ²)	230	228	162	191	240	205
断裂伸长率(%)	275	258	157	287	135	92

BPMP 的结晶状态

对三种不同溴含量的 BPMP 和 PMP，用 DSC 对其结晶状态进行了表征和分析，得到表 5 和图 2。

从图 2 及表 5 可以看出，随着 BPMP 中溴含量的增加，其结晶熔融温度降低，相对结晶度下降，并且溴代量越高，相对结晶度越低。这与实验中观察到的溴代量越高，可得到

的 BPMP 溶液的浓度越高的现象一致,这可能是在烃类溶剂中 BPMP 比 PMP 溶解性好的另一原因.图 2 及表 5 还表明,PMP 溴代后,其结晶熔融热降低,而在溴代前后,PMP 高聚物的热变形温度基本未变.即 BPMP 具有较好的耐热性能.

BPMP 的拉伸力学性能

表 6 的数据表明, BPMP 的拉伸强度比 PMP 的高.而断裂伸长率有所下降.但一定含溴量的 BPMP,其力学性能完全可以满足其作为气体分离膜的强度要求.

参 考 文 献

- [1] 陈观文,化学通报,1985, (3), 1.
- [2] Asakawa, S., et al, National Tech. Rep., 1983, 29 (1), 93.
- [3] Nakagawa, T., Engineering Materials, 1986, 34 (2), 26.
- [4] 张开主编,高分子物理,化学工业出版社,1981, p.42.

SOLUBILITY OF BROMO-POLY-4-METHYL-PENTENE-1, AND MORPHOLOGY AND CRYSTALLINITY OF ITS MEMBRANES

CHEN Guanwen, FU Changjun, HOU Xiaohuai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Bromo-poly-4-methyl-pentene-1 (BPMP) was prepared through macromolecular reaction of PMP with bromine. Thus, bromine contents, surface morphologies and gas permeation properties of BPMP membranes were measured with elementary analysis, transmission electronic microscopy and gas permeation rate measurement apparatus. Compared with PMP, BPMP has good solubilities in organic solvents. The morphologies of the casting BPMP membranes were different from each other, and the gas permselectivities were also different. DSC analysis showed the less crystallinity of BPMP than that of PMP.

Key words Bromo-poly-4-methyl-pentene-1, Membrane, Solubility, Crystallinity, Morphology, Gas permeation.