

温度和压力对六氟二酞型聚酰亚胺的 透气性能的影响^{*}

李悦生** 丁孟贤 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

本文研究了温度和压力对五种六氟二酞(6FDA)型聚酰亚胺膜对 H₂、CO₂、O₂、N₂ 和 CH₄ 五种气体透过性能的影响。在 30—100℃ 区间, 五种聚酰亚胺的透气系数与温度的关系均符合 Arrhenius 关系式; 在 0.3—1.2MPa 区间, 压力对透气系数的影响很小。6FDA-4,4'-二氨基二苯酮(DABP)和 6FDA-3,3'-二甲基二苯甲烷二胺(DMMDA)在 100℃ 仍然具有较大的透气选择系数, 是比较好的气体分离膜材料。

关键词 聚酰亚胺、气体分离、膜、透气性、透气选择性

6FDA 型聚酰亚胺以其较高的透气性和透气选择性、高强度、良好的热和化学稳定性以及优良的加工性能引起人们的广泛注意, 这种高性能树脂是比较好的气体分离膜材料^[1]。这类材料的气体分离性能已有较多报导^[2-6]。用聚酰亚胺膜在较高的温度下分离气体是非常有利的, 但关于温度和压力对 6FDA 型聚酰亚胺透气性能的影响研究得较少^[6], 本文在以前工作的基础上^[7], 研究了温度和压力对 6FDA-DABP、6FDA-4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、6FDA-4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)、6FDA-4,4'-二氨基二苯异丙烷(IPDA)和 6FDA-DMMDA 五种聚酰亚胺对 H₂、CO₂、O₂、N₂ 和 CH₄ 五种气体透过性能的影响。

实 验 部 分

1. 原料与试剂

6FDA 为德国 Hoechst 公司产品。DABP 由徐州工程塑料厂提供, 经重结晶精制。ODA 和 MDA 均为上海试剂三厂分析纯试剂, 使用前分别经过真空升华和重结晶精制。DMMDA 和 IPDA 均为本实验室合成, 使用前均经过重结晶精制。各种单体的化学结构见图 1。N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)为上海试剂三厂分析纯试剂, 经 0.4nm 分子筛干燥, 蒸馏精制。各种气体的纯度均大于 99.5%。

^{*} 1992 年 3 月 16 日收到; ^{**} 通讯地址: 浙江大学高分子科学与工程研究所, 杭州, 310027

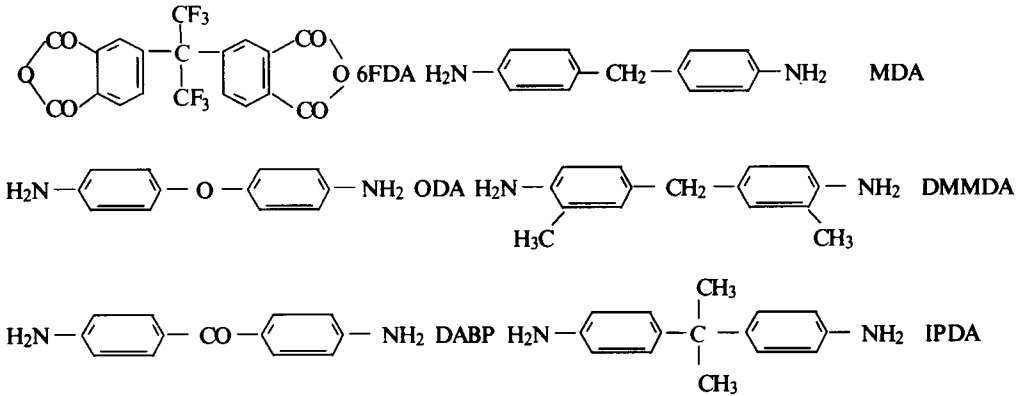


Fig.1 Chemical structure of dianhydride and diamines

2. 聚酰亚胺膜的制备

室温下采用溶液缩聚法制备 15wt% 的聚酰亚胺的 DMAc 溶液, 按文献 [8] 的方法制备聚酰亚胺树脂. 按文 [2] 的方法制备聚酰亚胺膜, 膜厚度为 30 — 40 μ .

3. 聚酰亚胺膜的表征

(1) 玻璃化温度 (T_g) 的测定 (DSC 法): 仪器, 美国 Perkin-Elmer DSC-7 热分析仪. 升温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

(2) 平均链间距 (d) 的测定 (WAXD 法): 仪器, D/max-II B 型 X- 射线衍射仪. $\text{CuK}\alpha 1$ 辅射源, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 石墨晶体单色器, 连扫描记录.

(3) 透气系数 (P) 的测定 (低真空压力法): 测试压力为 0.7MPa, 测试温度为 30 — 100 $^{\circ}\text{C}$, 测试过程见文献 [9].

结 果 与 讨 论

1. 聚酰亚胺膜的表征

6FDA 型聚酰亚胺是一类具有很高玻璃化温度的高分子材料, 常温下不存在分子的链段运动, 但是, 在气体分子的作用下能够发生分子链段的受迫内旋转运动并加快气体的扩散, 高分子的这种受迫内旋转运动能力可用高分子链段运动性来描述. 一般来讲, 高分子的玻璃化温度越低, 链段活动性越大. 表 1 列出了各种聚酰亚胺的玻璃化温度.

Tab.1 Some physical properties of the polyimides

Polyimide	ρ (g/cm^3)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	d (nm)
6FDA-DABP	1.439	311	0.562
6FDA-ODA	1.431	296	0.562
6FDA-MDA	1.428	297	0.563
6FDA-IPDA	1.350	305	0.596
6FDA-DMMDA	1.394	308	0.568

从大角 X 射线衍射 (WAXD) 的实验可知, 五种聚酰亚胺均为无定型结构, 从

布拉格方程计算得到的分子平均链间距 (d) 列于表 1。一般来讲, 分子平均链间距大的高分子具有大的自由体积。

2. 压力对聚酰亚胺透气性的影响

图 2 是 6FDA-DMMDA 的透气系数与压力的关系图。由图 2 可见在实验范围内, 压力对 H_2 、 O_2 、 N_2 和 CH_4 的透过系数基本上没有影响, 对 CO_2 透过系数的影响也比较小, 在 0.1—0.3 MPa 区间, 随着压力的升高透气系数略有减小, 继续升高压力透过系数不再发生变化。这和 Stern 等人报道的其它 6FDA 型聚酰亚胺的情况基本相同^[3, 4], 而和聚碳酸酯、聚芳砜等其它玻璃态高分子有较大的差别, 它们的透气系数的压力依赖性很大^[10]。本文研究的其它四种 6FDA 型聚酰亚胺透气系数的压力依赖性与 6FDA-DMMDA 基本相同。

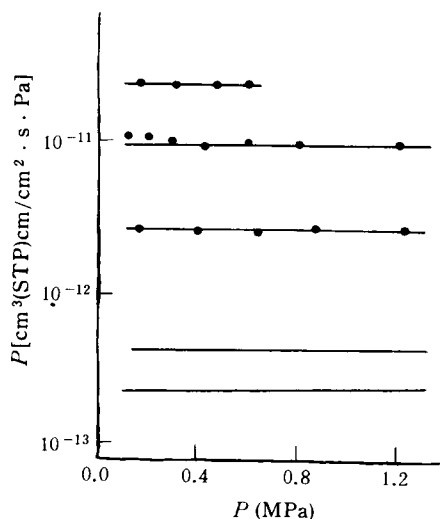


Fig.2 Effect of pressure on permeability coefficients of 6FDA-DMMDA

3. 温度对聚酰亚胺透气性的影响

气体透过高分子膜是一个非常复杂的过程, 高分子的链段活性随着温度的升高而增大。根据活化状态理论^[11], 高分子均质膜的透气系数与温度的关系符合 Arrhenius 关系式:

$$P = A e^{-E_p/RT} \quad (1)$$

式中 P 是透气系数, E_p 是气体透过高分子膜的表现活化能, R 是气体常数, T 是热力学温度, A 是常数, A 和 E_p 的大小与气体和高分子膜的性质有关。

如图 3—7 所示, 在实验温度范围内 (30—100 °C), 本文研究的五种聚酰亚胺的透气系数与温度的关系均符合 Arrhenius 关系式, 即 $\lg P$ 对 $1/T$ (K) 作图呈直线关系。这是因为在实验温度范围内五种聚酰亚胺均处于玻璃态, 气体透过的表现活化能不随温度变化。从直线的斜率计算出五种聚酰亚胺对 H_2 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 和 CH_4 五种气体透过的表现活化能列于表 1。

按照溶解扩散机理, 气体的透过系数 P 可写成扩散系数 D 和溶解系数 S 的乘积, 气体透过的表现活化能 E_p 可写成扩散活化能 E_D 和溶解热 ΔH 之和^[3]。扩散活化能与气体分子的动力学直径有关, 气体分子的动力学直径越大, 扩散活化能越大; 溶解热与气体的可凝聚性有关, 气体可凝聚性越大, 溶解热为较大的负值, 即放出的热量越多^[6, 12]。

$$P = D \cdot S \quad (2)$$

$$E_p = E_D + \Delta H \quad (3)$$

由表 2 可见, 同一聚酰亚胺膜对不同气体透过的表现活化能按 H_2 、 O_2 、 N_2 和 CH_4 的顺序增大, 这也和四种气体的分子动力学直径的大小顺序相同, 说明四种气体透过的

Tab.2 Apparent activation energies of the polyimides for gas permeation

Polyimide	E_p (kJ/mol)				
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
6FDA-DABP	9.87	7.21	10.2	16.3	19.4
6FDA-ODA	9.55	6.75	9.86	15.6	18.5
6FDA-MDA	9.67	6.96	9.96	15.7	18.9
6FDA-IPDA	8.76	4.62	8.63	13.9	16.3
6FDA-DMMDA	9.09	6.44	9.70	15.9	17.0

表观活化能的大小顺序受动力学因素控制。气体在高分子中的溶解是一个放热过程，CO₂ 在 6FDA 型聚酰亚胺中的溶解热是一个较大的负值^[6]，所以，CO₂ 在 6FDA 型聚酰亚胺中透过的表观活化能比分子动力学直径更小的 H₂ 的还小，透 CO₂ 系数的温度依赖性比 H₂ 的小。

6FDA 型聚酰亚胺的透气系数的温度依赖性比其它玻璃态高分子的小得多，聚芳砜 (PSF)、聚碳酸酯 (PC)^[6] 和聚醚酰亚胺等玻璃态高分子的气体透过的表观活化能比 6FDA 型聚酰亚胺的大得多。

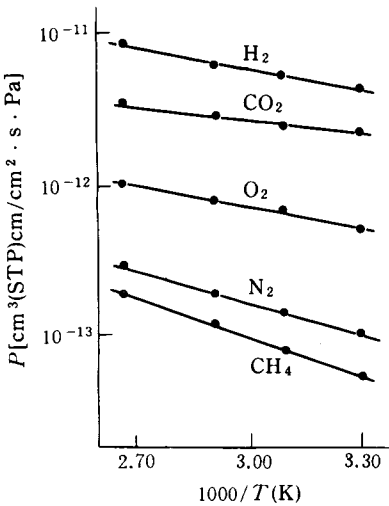


Fig.3 Effect of temperature on the permeability coefficients of 6FDA-DABP

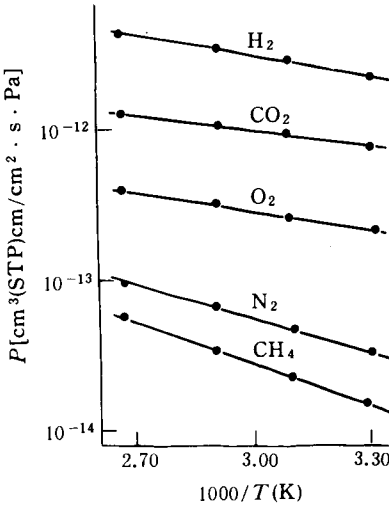


Fig.4 Effect of temperature on the permeability coefficients of 6FDA-ODA

Tab.3 The kentical molecular diameter and critic temperature of various gases

Gas	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
Kentical molecular diameter (nm)	0.280	0.330	0.345	0.364	0.376
Critic temperature (k)	33.0	158.2	155.0	126.0	242.2

透气选择系数的温度依赖性可用 (4) 式来描述，式中 K 为比例常数，与高分子膜和两种气体的性质有关， ΔE_p 为 A 和 B 两种气体的表观活化能之差。 ΔE_p 越大， 透气

$$\Delta E_p = E_p(B) - E_p(A)$$

(4)

$$\alpha_{A/B} = K_{A/B} \cdot e^{\Delta E_p}$$

(5)

选择系数随温度的变化率越大。如图 8 所示, 对同一聚酰亚胺膜而言, 透气选择系数的温度依赖性按 CO₂/CH₄、H₂/CH₄、H₂/N₂、O₂/N₂ 和 N₂/CH₄ 的顺序逐渐减小。

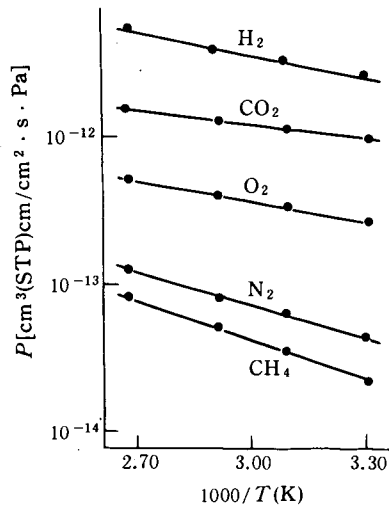


Fig.5 Effect of temperature on the permeability coefficients of 6FDA-MDA

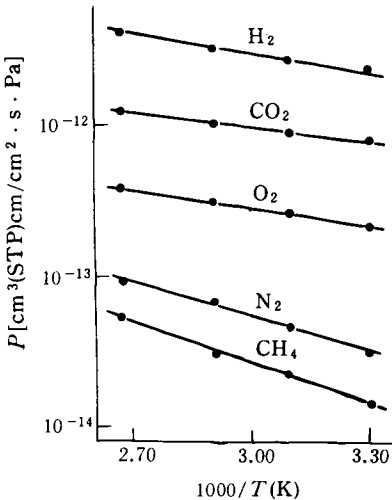


Fig.6 Effect of temperature on the permeability coefficients of 6FDA-IPDA

Tab.4 The permeability coefficients of the polyimides at 30 ℃ and at 0.6 MPa

Polyimide	$P [10^{-13} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}]$				
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
6FDA-DABP	30.2	12.3	2.66	0.422	0.195
6FDA-ODA	34.7	14.6	3.23	0.536	0.271
6FDA-MDA	33.6	14.3	3.04	0.509	0.254
6FDA-IPDA	45.2	21.5	5.39	0.945	0.511
6FDA-DMMDA	37.2	12.8	2.67	0.423	0.098

Tab.5 The permselectivity coefficients of the polyimides

Polyimide	Temp. (℃)	$\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{N}_2/\text{CH}_4}$
6FDA-DABP	30	155	71.1	63.1	5.9	2.2
6FDA-ODA	30	128	64.8	53.7	6.0	2.0
6FDA-MDA	30	121	63.4	47.5	5.9	1.9
6FDA-IPDA	30	88.6	47.9	41.1	5.7	1.9
6FDA-DMMDA	30	177	91.5	69.4	6.7	1.9
6FDA-DABP	100	74.4	44.3	24.9	4.0	1.7
6FDA-ODA	100	61.1	40.6	22.4	4.0	1.5
6FDA-MDA	100	52.3	41.7	23.0	4.0	1.5
6FDA-IPDA	100	52.7	32.5	18.5	2.9	1.5
6FDA-DMMDA	100	90.5	53.7	25.8	4.1	1.7

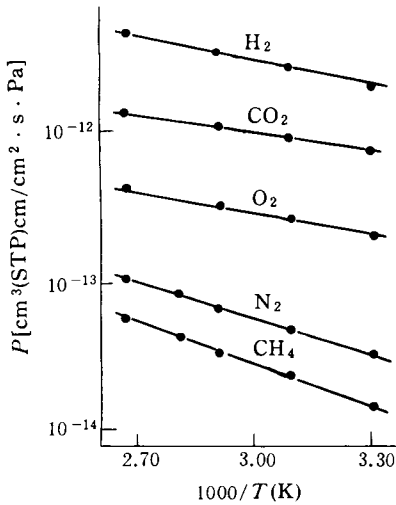


Fig.7 Effect of temperature on the permeability coefficients of 6FDA-DMMDA

4. 不同聚酰亚胺的透气性能的比较

从表 3 和表 4 可知, 30 ℃ 时, 6FDA-DABP 和 6FDA-DMMDA 的透气系数略低于 6FDA-ODA 和 6FDA-MDA, 但它们的透气选择系数比 6FDA-ODA 和 6FDA-MDA 大得多, 其中 6FDA-DMMDA 的透 H₂ 系数大于 6FDA-ODA 和 6FDA-MDA. 尽管 6FDA-DABP 的透气系数的温度依赖性比 6FDA-ODA 和 6FDA-MDA 的大, 但在 100 ℃ 的条件下, 其透气选择系数仍比 6FDA-ODA 和 6FDA-MDA 的高. 6FDA-DMMDA 的透气系数的温度依赖性略小于 6FDA-ODA 和 6FDA-MDA, 温度较低时, 6FDA-DMMDA 的透气选择系数远大于 6FDA-ODA 和 6FDA-MDA, 所以, 在较高温度下, 6FDA-DMMDA 的透气选择系数亦比 6FDA-ODA 和 6FDA-MDA 的大得多. 较高的透气系数和透气选择系数以及良好的加工性能和优良的稳定性使这两种含氟聚酰亚胺成为非常吸引人的 H₂/CH (轻烃) 和 CO₂/CH₄ 的气体分离膜材料. 使用这两种气体分离膜材料可在较高的温度下分离和富集气体.

参 考 文 献

- [1] 李悦生、丁孟贤、徐纪平, 高分子通报, 1991, (3), 138
- [2] Kim, T. H., Koros, W. J., Husk, G. R., O'brien, G. R., *J. Membr. Sci.*, 1988, 37, 45
- [3] Coleman, M. R., Koros, W. J., *J. Membr. Sci.*, 1990, 50, 285
- [4] Stern, S. A., Mi, Y., Yamamoto, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1989, 27, 187
- [5] Yamamoto, H., Mi, Y., Stern, S. A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1990, 28, 2291
- [6] Kim, T. H., Koros, W. J., Husk, G. R., *Sep. Sci. Tech.*, 1988, 23, 1611
- [7] 李悦生、丁孟贤、徐纪平, 应用化学, 1993, 10(2), 81
- [8] Husk, T. H., Koros, W. J., Gebert, K. L., *Macromolecules*, 1988, (21), 1234
- [9] Wuyi Liu, Tianlu Chen, Jiping Xu, *J. Membr. Sci.*, 1990, 53, 203
- [10] Barbari, T. A., Koros, W. J., Paul, D. R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1988, 26, 709
- [11] Meares, P., *J. Am. Chem. Sci.*, 1954, 76, 3415

EFFECT OF TEMPERATURE AND PRESSURE ON PERMEABILITY AND PERMSELECTIVITY OF 6FDA-BASED POLYIMIDE MEMBRANES

LI Yuesheng, DING Mengxian, XU Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

The permeability coefficients of five different 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)-hexafluoropropane dianhydride (6FDA)-based polyimide membranes to H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 and CH_4 have been measured at 0.6 MPa and at the temperatures from ambient up to 100 °C. The temperature and pressure dependency of permeability coefficients of 6FDA-based polyimides is smaller than other standard glassy polymers having more flexible backbones. 6FDA-DABP and 6FDA-DMMDA have still higher permeability coefficients at 100 °C. The favorable gas separation property, excellent thermal and mechanical durability, and good processability make 6FDA-DABP and 6FDA-DMMDA to be promising candidate for membrane-based gas separation application.

Key words Polyimide, Gas separation, Membrane, Permeability, Permselectivity