

成膜溶剂对聚 4-甲基戊烯-1 膜的形态结构和 透过行为的影响

II. 膜的气体透过行为*

陈观文 张世民

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

以聚 4-甲基戊烯-1(PMP) 为膜材质, 分别以环己烷、三氯乙烯、四氯乙烯及环己烷/三氯乙烯为溶剂, 研究了这些溶液浇铸膜对 O_2 、 N_2 、 H_2 及 CO_2 等气体的透过行为。结果表明, 气体的透过主要发生在 PMP 的无定形区域, 但也在 PMP 的晶区进行。PMP 的 VI 型结晶比 I 型结晶具有较低的气体透过活化能。

关键词 PMP 膜、膜的形态结构、膜的气体透过行为

高分子膜对气体的透过为溶解-扩散机制。即气体分子首先在膜的高压侧膜面溶解, 然后在膜中高分子链间扩散, 最后从膜的低压侧表面解溶出来。膜对气体的溶解系数 S 、扩散系数 D , 同膜的气体透过系数 P 成立以下关系

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

对于由 A、B 两种气体组成的混合气体体系, 高分子膜对混合气体的选择分离系数以 $\alpha_{A/B}$ 表示。设在膜供给侧和透过侧 A、B 两组分的分压为 P_A 、 P_B 和 P'_A 、 P'_B , 则

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A(1 - P'_A/P_A)}{P_B(1 - P'_B/P_B)} \quad (2)$$

当 $P'_A \ll P_A, P'_B \ll P_B$ 时

$$\alpha_{A/B} \approx P_A/P_B \quad (3)$$

通常将透过系数比 P_A/P_B 视为 A、B 的分离系数, 并以此考察膜材质对 A、B 两组分的分离性能。

高分子膜对指定气体的透过系数 P , 同膜材质的化学结构密切相关。前报的研究表明, 不同溶剂的 PMP 溶液浇铸膜的结晶形态及膜的表面形态结构有些差异^[1], 这必然影响到膜的气体透过行为。

用于高分子膜分离的混合气体的种类很多, 大致可分为三类, 即: (1) 像 H_2 、 He 那样的分子尺径较小的气体与其它尺径较大的气体分子; (2) 像 O_2 、 N_2 那样的极性及范得

* 1988年3月10日收到。

华半径均接近的气体体系;以及(3) CO_2 、 SO_2 等对膜的溶解系数很高的凝聚性气体与其它气体的混合体系。本研究选用 H_2 、 O_2 、 N_2 及 CO_2 四种具有代表性的气体,表征了不同溶剂体系 PMP 溶液浇铸膜对它们的透过性能;通过气体透过的 Arrhenius 图计算了不同 PMP 膜对上述气体的透过活化能;结合前报的研究结果,讨论了 PMP 膜的形态结构同其气体透过行为间的关系。

实 验 部 分

PMP 均质致密膜的制备方法同前报^[1]。

膜的气体透过性能的表征:在 20—80℃ 间,对不同溶剂体系的 PMP 溶液浇铸膜的气体透过系数用低真空法进行表征。实验在日本理化精機工業株式会社出品的 K-315-N-01 型气体透过速率测定仪上进行。气体在膜中的扩散系数 D ,根据气体在膜中透过的延迟时间 θ ,通过式 $D = l^2/6\theta$ 进行计算。式中 l 为膜厚。

结 果 与 讨 论

1. PMP 膜的气体透过性能与机制

气体在分子膜中的透过,一般认为仅发生在膜材质高聚物的无定形区域,即能够形成高分子自由体积的链间间隙部分。Lasoski 等^[2]基于上述理论,设定高聚物膜中无定形区域的比率为 α_a ,推导出了以下关系式。

$$\text{膜对气体的溶解系数 } S = S_a \alpha_a \quad (4)$$

$$\text{扩散系数 } D = D_a \alpha_a \quad (5)$$

$$\text{透过系数 } P = SD = P_a \alpha_a^2 \quad (6)$$

S_a 、 D_a 、 P_a 分别表示高聚物膜中无定形区域部分对指定气体的溶解系数、扩散系数及透过系数。按照 Lasoski 的上述推导结果,以同一高聚物形成的 α_a 值不同的膜,其对同一气体的 S 、 D 值应与 α_a , P 值应与 α_a^2 成直线关系。

图 1 及图 2 为不同溶剂体系 PMP 溶液浇铸膜对 O_2 等四种气体的 S 、 D 及 P 值与膜的 α_a 或 α_a^2 值的关系图。

由图中可以看出,不同 PMP 膜对 O_2 等四种气体的透过,其 D - α_a 、 P - α_a^2 间不呈直线关系。这一结果表明, PMP 膜中的气体透过并非仅与膜内的无定形区域比率有关,亦即 PMP 膜的晶区部分也有所贡献。Griffich^[3] 及 Litt^[4] 的研究表明,与一般聚合物中晶区密度高于非晶区密度不同, PMP 的晶区部分的密度低于无定形区的密度。PMP 精细结构上的这一特殊性,有可能是导致其晶区部分对气体透过有所贡献的原因。

表 1 至表 2 分别列出了不同溶剂体系 PMP 溶液浇铸膜在 25℃ 下,对不同气体的 P 、 D 及 S 值。前报的研究结果表明,由于溶剂体系的不同, PMP 溶液浇铸膜内的结晶形态有所差别。从表中可以看出, PMP 膜对气体的 P 、 D 及 S 值均随膜中 PMP 结晶度的升高而有所下降。高聚物非晶区域中的分子链由于排列紊乱,所受束缚较小,因而易于进行热运动,从而易于形成一定的分子链链间间隙使气体分子扩散通过。高分子膜对气体的溶解系数的大小,主要取决于气体分子同膜基材高聚物间的亲合性。当采用同一膜基材制膜时,其膜的溶解系数可能与膜的形态结构(结晶形态及表面形态结构)相关。从

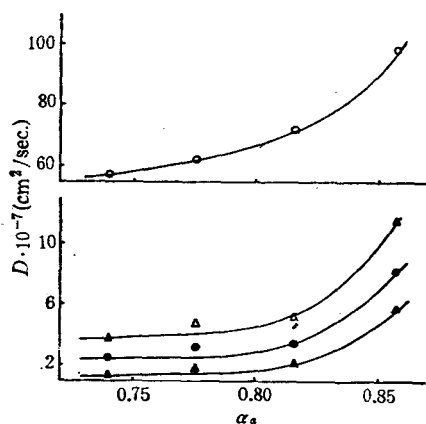


图1 不同 PMP 膜的 D 与 α_s 的关系图
($\circ$ H_2 , Δ O_2 , $\bullet$ CO_2 , $\blacktriangle$ N_2)

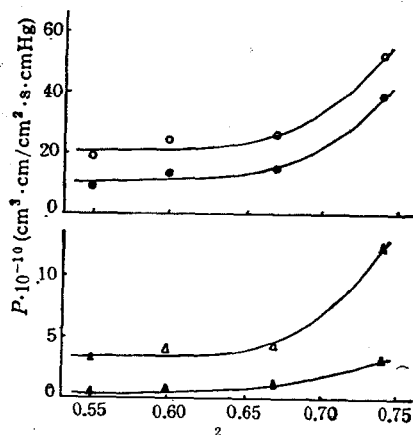


图2 不同 PMP 膜的 P 与 α_s^2 的关系图
($\circ$ H_2 , $\bullet$ CO_2 , Δ O_2 , $\blacktriangle$ N_2)

表1 PMP 膜的气体透过系数 $P^{(a)}$ ($25^\circ C$)

膜编号 (b)	成膜溶剂 (b)	结晶形态 ^(b)		P_{O_2}	P_{N_2}	P_{H_2}	P_{CO_2}
		晶型	结晶度 (Vol.%)				
1	环己烷	I	14.2	12.4	3.05	52.3	39.9
2	环己烷/三氯乙烯	I, VI (微量)	18.3	4.44	0.976	26.1	14.7
3	三氯乙烯	I, VI (微量)	22.3	4.26	0.926	24.3	14.2
4	四氯乙烯	I, VI (少量)	26.0	3.08	0.686	18.6	9.10

(a) 单位: $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$.

(b) 以下各表同.

表2 PMP 膜的气体扩散系数和溶解系数($25^\circ C$)

膜编号	O_2		N_2		H_2		CO_2	
	$D^{(a)}$	$S^{(b)}$	D	S	D	S	D	S
1	11.5	10.8	5.67	5.38	99.2	5.27	8.18	48.8
2	5.04	8.81	2.10	4.65	72.0	3.63	3.42	42.0
3	4.80	8.88	1.94	4.77	62.8	3.87	3.32	42.8
4	3.69	8.35	1.72	3.99	57.4	3.24	2.58	35.3

(a) 单位: $10^{-7} \text{cm}^2 / \text{sec}$.

(b) 单位: $10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$.

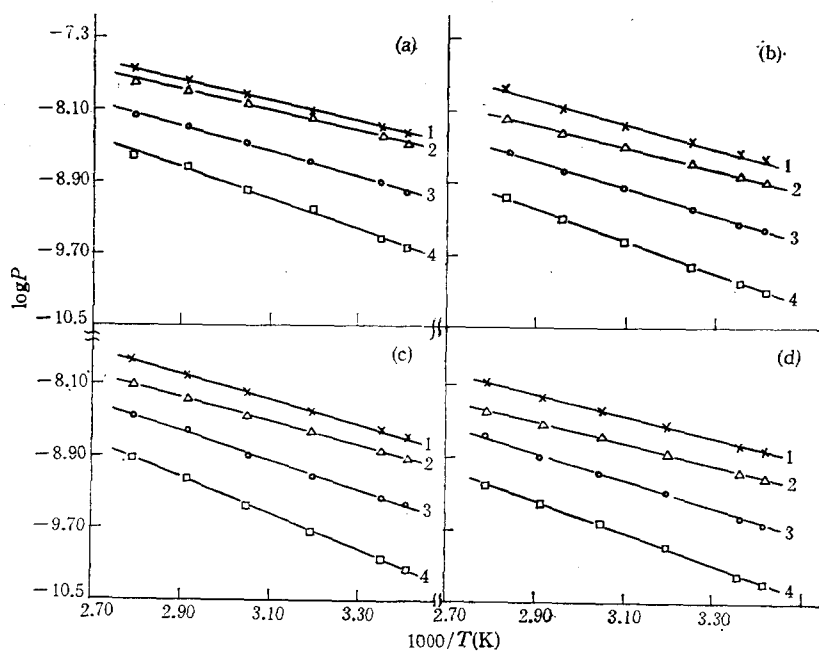
表3中可以看出,不同溶剂体系 PMP 溶液浇铸膜对气体的溶解系数基本上随膜内 PMP 的结晶度的上升而下降,然而有趣的是,2号膜与3号膜的 S 值比较接近,还可能是由于两者的铸膜液中均含有三氯乙烯,而造成膜的表面上既有环状球晶,又有片状球晶,形态结构较为相似的缘故。这种表面形态上的相似性,在某种程度上可能比结晶度的微小

表 3 不同 PMP 膜对气体的透过系数比(25℃)

膜编号	P_{O_2}/P_{N_2}	P_{H_2}/P_{N_2}	P_{CO_2}/P_{N_2}
1	4.08	17.2	13.1
2	4.55	26.8	15.0
3	4.60	26.3	15.3
4	4.49	27.1	13.3

变化所带来的影响还大。

表 3 列出了不同溶剂体系 PMP 溶液浇铸膜对几种气体的透过系数比。按照 Lasosky 的观点, $P_A/P_B = \alpha_a^2 P_{Aa}/\alpha_b^2 P_{Ba} = P_{Aa}/P_{Ba}$, 应为一常数, 然而本实验结果表明, 不同 PMP 膜之间的气体透过系数比有相当差别, 从另一方面证实了本文关于气体亦可在膜中结晶区域透过的观点。



(a) 环己烷 (b) 环己烷/三氯乙烯 (c) 三氯乙烯 (d) 四氯乙烯

图 3 不同溶剂的 PMP 溶液浇铸膜对气体透过的 Arrhenius 图

(直线 1. H_2 ; 2. CO_2 ; 3. O_2 ; 4. N_2)

2. PMP 膜对气体的透过活化能

图 3 为不同溶剂的 PMP 溶液浇铸膜对气体的透过 Arrhenius 图。由图可见, 不同 PMP 膜对 H_2 、 CO_2 、 O_2 及 N_2 气体透过的 $\log P-1/T$ 的关系, 在 20—80℃ (293—353°K) 范围内均呈直线关系, 表明各 PMP 膜在此温度区间内无相变过程, 透过机制亦未发生变化, 这与前报^[1]的 DSC 测定结果一致。由 Arrhenius 图计算出的不同气体在 PMP 膜中的透过活化能数值列于表 4。四种气体透过不同 PMP 膜的活化能大小的顺序具有同一规律性, 即

表 4 PMP 膜的气体透过活化能 (kJ/mol)

膜编号	E_{O_2}	E_{N_2}	E_{H_2}	E_{CO_2}
1	26.2	32.3	22.4	22.0
2	29.0	34.5	26.3	24.1
3	30.9	38.0	26.9	25.0
4	28.0	32.8	22.1	22.5

$$E_{CO_2} \sim E_{H_2} < E_{O_2} < E_{N_2}$$

CO_2 对 PMP 的溶解系数较大,而 H_2 分子的范得华半径较小,因此,透过 PMP 膜的活化能较低。

就同一气体而言,不同溶剂 PMP 溶液浇铸膜的透过活化能 E_a ,在不同的膜中,均呈同样的顺序,即

$$E_a(1) < E_a(4) < E_a(2) < E_a(3) \quad (\text{括号内数字为膜编号})$$

这一顺序除以四氯乙烯为溶剂的 4 号膜外,同膜中 PMP 的结晶度高低顺序一致,即随着结晶度的降低,其气体透过活化能下降。4 号膜的结晶度比 2 号及 3 号膜高,但其气体透过活化能却低于后二者,随着温度的升高,4 号膜的气体透过系数提高的幅度较大。这一现象可能是由于四氯乙烯为溶剂的 4 号膜含有较大比例的 PMP VI 型晶体,而 VI 型晶体中 PMP 分子间的相互作用较之 I 型晶体要弱,排列亦比较疏松,VI 型结晶的气体透过活化能比 I 型结晶低的缘故。前报的研究结果表明,四氯乙烯为溶剂的 PMP 浇铸膜在 139—140°C 处的 DSC 吸收为 4J./g,远比 2 号及 3 号膜在同一处的吸热峰大;而且 PMP VI 型结晶的熔点为 139—140°C,又大大低于 I 型结晶的熔点(220—240°C)。

参 考 文 献

- [1] 张世民,龙程奋,陈观文,高分子学报,1989(6),
- [2] Lasoski, Jr. S. W., and Gobbs, Jr. W. H., *J. Polym. Sci.*, **1959**, 36, 21
- [3] Griffich J. H. and Rånby, B. G. *J. Polym. Sci.*, **1960**, 64 369.
- [4] Litt, M. *J. Polym. Sci.*, **1963**, A. 1, 2219.

EFFECTS OF MEMBRANE-FORMING SOLVENTS ON MORPHOLOGY AND PERMEATION BEHAVIOUR OF PMP MEMBRANES

II. Gas Permeation Behaviour of the Membranes

CHEN Guanwen and ZHANG Shixin

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Using Poly(4-methylpentene-1) (PMP) as a membrane material, and cyclohexane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, and the mixture of cyclohexane and trichloroethylene as solvents, these solutions were cast to form homogeneous dense membranes, and the membrane permeation behaviour for oxygen, nitrogen, hydrogen, and carbon dioxide were investigated. The results showed that gas permeation mainly occurs in amorphous region of the PMP, but also in the crystalline region. The gas permeation activation energy in VI-form crystal of the PMP was lower than that in I-form crystal.

Key words Poly(4-methylpentene-1) Membrane, Membrane Morphology, Gas Permeation Behaviour of the Membranes