

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

I. 膜的结晶性质与表面形态*

张世民 龙程奋 陈观文

(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、环己烷/三氯乙烯及环己烷/四氯乙烯为溶剂, 研究了这些溶液浇铸膜的结晶性质和表面形态。结果表明, 溶剂对 PMP 的相对溶解能力和挥发速度同所成膜内 PMP 的结晶形式和结晶度密切相关; 不同溶剂体系的 PMP 溶液浇铸膜的表面形态也不尽相同。并发现以四氯乙烯(或三氯乙烯)为溶剂或溶剂组分之一的 PMP 溶液浇铸膜存在未见报道的 VI 型结晶。

关键词 聚4-甲基戊烯-1膜, 膜的形态结构, 结晶

高分子选择性分离膜用于混合气体的分离、富集, 近年来得到了广泛的研究^[1,2]。当致密高分子膜对气体的透过达到稳态时, 某一组分气体的透过速度 Q 为

$$Q = P \cdot \Delta p \cdot A / l \quad (1)$$

式中, P 为膜材质对指定气体的透过系数, Δp 为膜两侧的气体分压差, A 和 l 分别是膜的透过面积和厚度。

膜对指定气体的透过系数与膜基材高分子的化学结构密切相关, 并且受膜的形态结构的影响。Lasoski 等^[3]指出, 气体透过只在聚合物分子的无定形区域进行。因此, 要想充分发挥一种聚合物对气体的透过性能, 采用适宜的成膜溶剂及条件, 控制膜的形态结构是十分必要的。

聚4-甲基戊烯-1 (PMP) 具有较高的气体透过性, 是一种具有同质多晶现象的聚合物, 文献已报道有五种结晶形式。除通常从熔融状态冷却得到的 I 型结晶外, 丹田等从 PMP 的二甲苯溶液析出了 II 型晶体^[4]; Hasegawa 等采用高压熔融获得了高密度的 III 型晶体^[5]; Aharoni 等^[6]蒸发环己烷或十氢萘的 PMP 凝胶, 得到了 IV 型晶体; 而 Charlet 等^[7]则在 PMP 的环戊烷溶液或凝胶中获得了 V 型结晶。本文用 PMP 的环己烷、三氯乙烯、四氯乙烯或混合溶剂的溶液, 采用浇铸法制成 PMP 的均质致密膜, 对其结晶性质及膜的表面形态通过 DSC 测定和电镜观察进行了研究。

* 1988年3月10日收到。

实 验 部 分

1. PMP 均质膜的制备

PMP 系日本三井石油化学工业株式会社产品,商品牌号为 TPX MX-004. 溶剂环己烷、三氯乙烯和四氯乙烯,均系北京化工厂出品的分析纯试剂,混合溶剂采用环己烷与三氯乙烯或四氯乙烯的等体积混合物。

将 PMP 分别加入到上述溶剂中,加热溶解成透明溶液。PMP 浓度为 2g/100ml. 将溶液浇铸在玻璃板上,25℃ 下使溶剂自然挥发,即可得到 PMP 的均质致密膜。将膜置于空气中一周以上,使残留溶剂充分逸出,膜厚在 50—90μm 之间。

2. 溶剂对 PMP 相对溶解能力的测定

不同溶剂对 PMP 的溶解能力,用其 PMP 溶液的相对粘度比较来评价^[8]. 在 25℃ 下,用 Ubbelohde 粘度计测定浓度为 0.2g/100ml 的 PMP 溶液的相对粘度 η ,按下式计算溶剂对 PMP 的相对溶解能力 $S_{A/B}$

$$S_{A/B} = (\eta_B / \eta_A) \times 100 \quad (2)$$

这里,将溶剂 B (本实验中为环己烷)的相对溶解能力定义为 100.

3. PMP 的 DSC 分析

取不同溶剂体系制得的 PMP 膜 2—3mg, 在 Du Pont 1090B 型示差扫描量热计 (DSC) 上,以 20℃/min. 的速度升温,观察样品自 20℃ 至 280℃ 的热吸收行为。PMP 的结晶度根据 I 型晶体的熔融热焓计算。

4. PMP 膜的表面形态观察

试样膜经炭粉表面复型,在日立公司的 H-800 型透射电镜上观察膜的表面形态。

结 果 与 讨 论

1. 溶剂体系对 PMP 膜的结晶形式和结晶度的影响

PMP 的溶度参数为 16.8J^{1/2}/cm^{3/2},但由于其结晶性,许多溶度参数与之相近的有机溶剂不能将其溶解。通过实验,本研究选择了溶解性较好、且其溶液有良好成膜性的环己烷、三氯乙烯和四氯乙烯作为单组分溶剂,并且选用了混合溶剂。表 1 列出了本研究所用的 PMP 溶剂的部分物理性质和对 PMP 的相对溶解能力值。由表 1 可见,在 25℃ 下,三氯乙烯对 PMP 的溶解能力最强,环己烷对 PMP 的溶解能力最弱,混合溶剂的溶解能力近似等于两组分的平均值。

不同溶剂 PMP 浇铸膜的 DSC 曲线如图 1 所示。由此得到的 PMP 的 DSC 数据列于表 2. 与文献报道的数据(表 3)相比较,可以认定,220—224℃ 处的热吸收峰为 PMP 的主要结晶形式 I 型结晶的熔融吸热。此外,在 2—5 号膜中,于 139—140℃ 处有一较小的吸热峰,其中 3 号和 5 号膜(成膜溶剂中含有四氯乙烯组分)在此处峰强度较大,达到约 4J/g. 从第一吸热峰的温度区域看,与文献已报道的四种低温吸热峰不同,是一种新的 PMP 结晶形式,作者命名为 VI 型晶体,139—140℃ 应是 VI 型结晶向 I 型结晶的晶型转变温度。因此,根据 I 型熔融热计算的膜中 PMP 结晶度是合理的。

PMP 是结晶性聚合物,TPX MX-004 粒料的实测结晶度为 19.5% (wt. %). 在溶

表 1 PMP 溶剂的沸点、蒸气压及相对溶解能力

溶剂组成			溶度参数 ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)	沸点($^{\circ}C$)	蒸气压 (mmHg, 25 $^{\circ}C$)	PMP 溶液相 对粘度 (η)	对 PMP 的相 对溶解能力 $S_{A/B}^{(b)}$
A	B	A:B (vol.)					
环己烷	/	/	17.4	80.7	100	3.24	100
三氯乙烯	/	/	19.7	87.2	76	1	324
四氯乙烯	/	/	19.4	121.2	20	1.33	244
环己烷	三氯乙烯	1:1				1.51	214
环己烷	四氯乙烯	1:1				1.87	173

(a) PMP 浓度为 0.2g/100ml. (b) 以环己烷为 100.

液浇铸成膜时,由于不同溶剂分子与聚合物分子的相互作用不同,因而聚合物在临界胶束

浓度下析出时,其聚集状态会有所差异.一般来说,在良溶剂形成的聚合物溶液中,高分子链的展开比较充分,当溶剂蒸发使溶液达到凝胶状态时,高分子链的排列较为有序,从而形成膜时,其结晶度较高.然而本实验中 PMP 的结晶度顺序并不完全符合溶剂的溶解能力的大小顺序,这可能是由于成膜过程中溶剂的蒸发速度不同所致.本实验中,环己烷对 PMP 的溶解能力最差,又具有较高的蒸气压,因此,在聚合物溶液浇铸成膜时,由于溶剂逸出速度快,所得 PMP 膜的结晶度理应较低.三氯乙烯与四氯乙烯对 PMP 的溶解能力均高于环己烷,为 PMP 的良溶剂,蒸气压也比较低,成膜过程中溶剂的蒸发速度较慢,故所得 PMP 膜的结晶度相应较高.虽然三氯乙烯对 PMP 的溶解能力比四氯乙烯

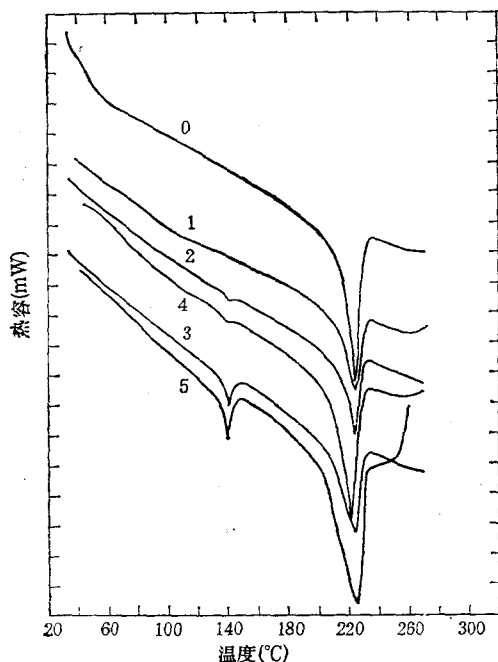


图 1 不同 PMP 膜的 DSC 曲线(标号含义见表2)

高,但在制膜温度下(25 $^{\circ}C$),三氯乙烯的蒸气压约为四氯乙烯的 4 倍,这样在浇铸成膜时,三氯乙烯的 PMP 溶液有可能在 PMP 分子链尚未充分有序排列即凝胶化成膜;而 PMP 的四氯乙烯溶液成膜时,由于溶剂挥发较慢,使得分子链得以充分地有序排列,从而利于结晶生成.因而 5 号膜的结晶度高于 4 号膜.此外,4 号膜 VI 型结晶的热转变吸热量比 5 号膜低,可能也是由于上述原因所致.

实验结果表明,由混合溶剂的 PMP 溶液制得的 2 号及 3 号膜,其结晶性质介于构成

表 2 PMP 膜的 DSC 数据

编号	成膜溶剂	第一吸热峰		第二吸热峰		结晶度*	结晶度**
		T(°C)	ΔH (J/g)	T(°C)	ΔH (J/g)	(wt.%)	(Vol.%)
0	(PMP 粒料)			223.8	27.6	19.5	19.7
1	环己烷			222.7	20.0	14.1	14.2
2	环己烷/三氯乙烯	139.5	<1	222.8	25.8	18.2	18.3
3	环己烷/四氯乙烯	139.8	4.1	223.8	30.3	21.4	21.6
4	三氯乙烯	139.5	<1	220.6	31.2	22.1	22.3
5	四氯乙烯	139.2	4.1	223.2	36.5	25.8	26.0

* 根据第二吸热峰的 ΔH 计算而得, $x_c = \Delta H / \Delta H_c$, $\Delta H_c = 141.3 \text{ J/g}^{[9]}$.

* PMP: $\rho_c(\text{I 型}) = 0.830$, $\rho_s = 0.838^{[10]}$.

2 号膜与 4 号膜的第一吸热峰,其吸收甚弱,所列 ΔH 数据为估算值.

表 3 已见报道的 PMP 结晶形式

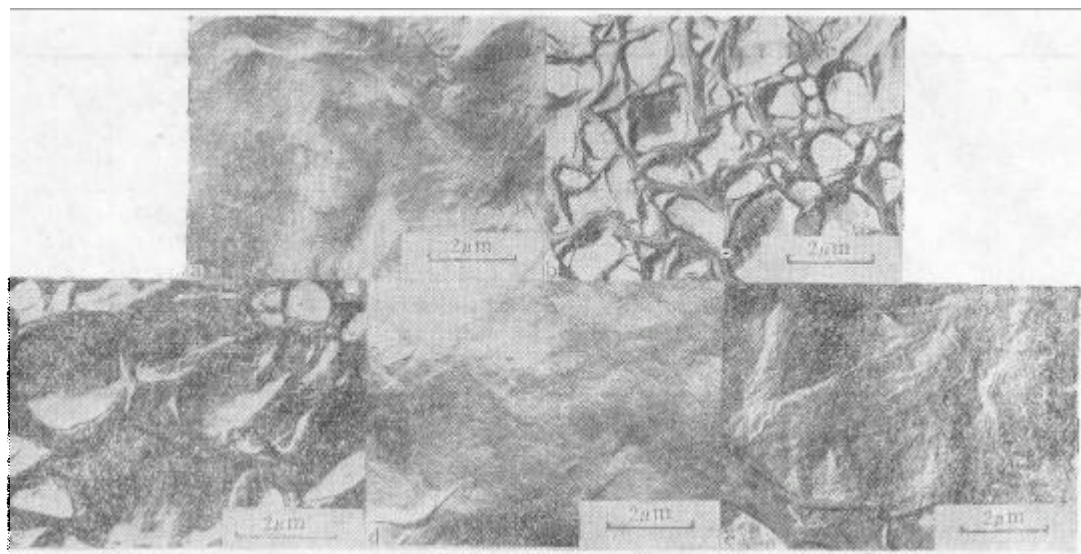
结晶型式	I	II	III	IV	V
转变方式	熔融可逆	II→I 不可逆	III→I 不可逆	IV→I 不可逆	V→I 不可逆
转变温度(°C)	228—250	75	130	90	130
文献	[9]	[4]	[5]	[6]	[7]

混合溶剂的两种溶剂的溶液所得膜之间,但由于两组分蒸发速度不同,因而膜的结晶性质更接近于低挥发溶剂的 PMP 溶液所得的膜.

2. 溶剂体系对 PMP 膜表面形态的影响

不同溶剂体系对 PMP 溶液浇铸膜中 PMP 结晶性质的影响,亦部分地表现在膜表面形态的差异上.图 2 是不同溶剂的 PMP 溶液浇铸膜表面复型的 TEM 照片.由于溶剂对 PMP 溶解能力和蒸发速度的不同,各 PMP 膜的表面形态差异较大.对于 PMP 的环己烷溶液,由于环己烷对 PMP 的溶解性较差,在溶液中聚合物分子链不能充分伸展,因而在溶剂挥发过程中, PMP 的结晶较小,加之环己烷的挥发速度较快,因此在 1 号膜表面上 PMP 只呈环状球晶一种形态.三氯乙烯是 PMP 的良溶剂, PMP 分子在其溶液中能够充分伸展,在溶剂挥发过程中 PMP 易于结晶,但由于溶剂挥发亦较快而使结晶时间较短,因而由此得到的 4 号膜表面上, PMP 既有环状球晶形态,又有片状结晶形态.四氯乙烯对 PMP 的溶解性介于环己烷和三氯乙烯之间,但其沸点比环己烷和三氯乙烯高得多,在制膜温度(25°C)下蒸气压较低,挥发速度较慢,因而在其 PMP 溶液成膜时 PMP 分子链有充分时间生成颗粒较大的结晶,所得的 5 号膜表面结晶带条纹非常清晰, PMP 呈现典型的片状球晶形态.

由混合溶剂得到的 2 号及 3 号 PMP 膜,表面呈现凹凸不平,可能是由于混合溶剂两组分蒸发速度不同所致.膜的表面兼有环状球晶和片状球晶两种形态,由于四氯乙烯比三氯乙烯蒸发时间长得多的缘故,由含四氯乙烯溶剂所得的 3 号膜,比含三氯乙烯溶剂所得的 4 号膜,结晶带条纹要清晰得多.



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

图2 不同溶剂的 PMP 溶液浇铸膜的表面形态 (TEM)

致谢: 中国科学院化学研究所韩宝珍同志为本实验进行了 DSC 测试,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 陈观文,化学通报,1985,(3),1.
- [2] 户田勝彦,表面,1987,25,51.
- [3] Lasoski, Jr. S. W., and Cobbs, Jr. W. H., *J. Polym. Sci.*, 1959. 36, 21.
- [4] 丹田幸孝,今田清久,高柳素夫,工業化学雜誌,(1966),69,1971.
- [5] Hasegawa, R. Tanabe, Y. Kobayashi, M. Tadoboro, H. Sawaoka, A. and N. Kawai, *J. Polym. Sci.*, 1970 A-2, 8, 1073.
- [6] Aharoni, S. M. Charlet, G. and Delmas, G. *Macromolecules*, 1981 14, 1390.
- [7] Charlet G. and Delmas, G. *Polym. Bull.*, 1982, 6, 367.
- [8] 程能林,胡声闻,《溶剂手册》,上册,化学工业出版社,北京,1986.
- [9] Miller, R. L. "Crystallographic Data for Various Polymers" in "Polymer Handbook", ed. by J. Brandrup and E. H. Immergut, 2 nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [10] Griffith J. H. and Ranby, B. G. *J. Polym. Sci.*, 1960, 44, 369.

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

I. Crystalline Properties and Surface Morphology of the Membranes

ZHANG Shimin, LONG Chengfen and CHEN Guanwen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Using poly (4-methylpentene-1) (PMP) as a membrane material and cyclohexane, trichloroethylene, tetrachloroethylene, mixture of cyclohexane and trichloroethylene or tetrachloroethylene as solvents, the solution were cast to form homogeneous dense membranes, and the crystalline properties and surface morphology were investigated by DSC and TEM. The results showed that the crystalline form, crystallinity, and surface morphology of PMP membrane are closely related to the solubility and evaporation rate of solvents. A new type of PMP crystalline form, named VI-form crystal, was observed in PMP membranes formed by tetrachloroethylene or trichloroethylenecontaining solutions.

Key words Poly(4-methylpentene-1) Membrane, Membrane Morphology, Crystal