

· 研究简报 ·

乙基纤维素三甲硅基衍生物膜的结构表征与氧氮渗透行为*

杨薇蔓 施孝通 朱本占 汪汉卿

(中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 邮政编码: 730000)

关键词 乙基纤维素、气体渗透性、结构表征、富氧膜

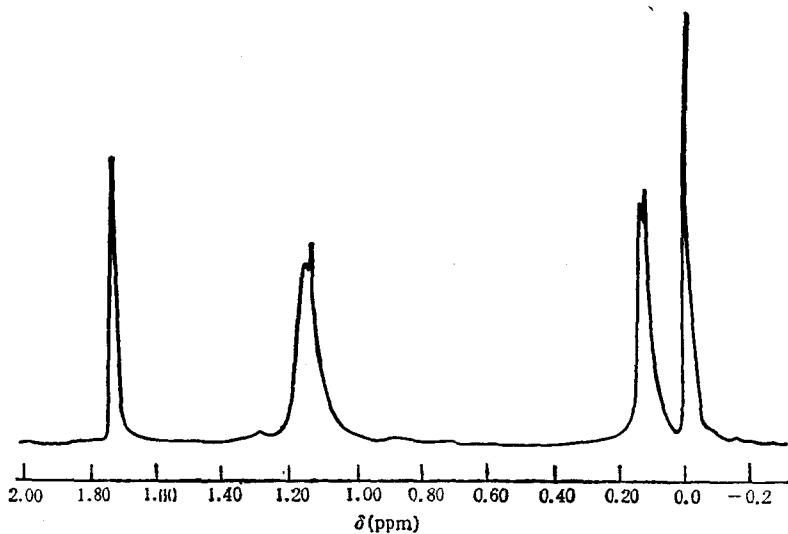
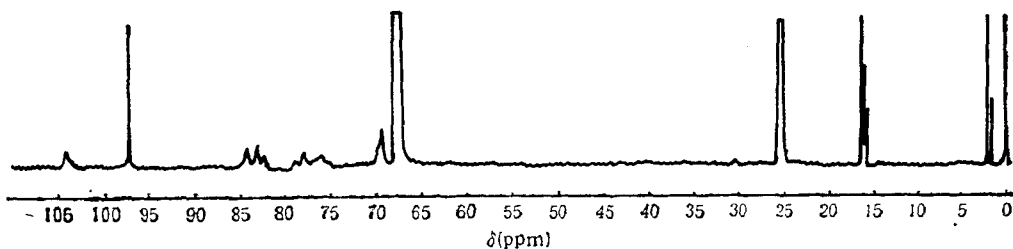
气体分离膜是近年发展起来的应用前途广阔的一个领域。近年来由于非对称膜技术的开发, 美国和日本已开始用硅橡胶涂复在多孔聚砜上制成 PDMS-PS 复合膜^[1-3]。PDMS 是透气量最高而稳定的膜材料, 但氧氮分离系数仅为 2^[4]。

乙基纤维素 (EC) 具有机械强度高、抗热、耐寒和稳定性好等优点, 是一种具有潜力的优秀膜材料。其中取代基的位置和含量对膜的性能有较大的影响。日、美等国科学家利用 EC 对氧氮的良好分离系数制成了中孔纤维材料富氧器^[5]、EC 涂复在聚二甲硅氧烷/聚丙烯支撑材料上的复合膜^[6]、EC 与其它材料共混的富氧膜^[7]。Yu Nagase 等合成了 EC/聚二烷基硅氧烷接枝共聚物, 并测定了对氧氮的渗透性能^[8]。但对上述膜材料的结构表征报道得很少。

本文采用上海试剂二厂的 EC 为原料制成 EC 膜和其衍生物 EC-SiMe₃ 膜, 对其进行结构表征。

纤维素是由几千个椅式构型的葡萄糖基通过 1,4 β -甙键联结的天然线性高分子化合物。通过不同的反应它能生成各种衍生物^[9-11]。由于乙基取代葡萄糖基上的位置和数量不同, 而直接影响 EC 膜的物化和渗透性能^[12]。从 EC 膜的 ¹H 和 ¹³C 的 NMR 谱上得知取代乙基主要在 C₂ 和 C₃ 位上, 而 C₆ 位相对比较少。本文采用 EC 为二取代型, 已知乙基含量为 36% (实际上, 即使三取代纤维素衍生物中, 葡萄糖环上还剩余部分的 OH 基^[12]) 说明葡萄糖环上有相当部分的 OH 尚未被取代。将该 EC 与 SiMe₃Cl 反应, 得到衍生物 EC-SiMe₃, 再制成膜, 溶解在 THF-d₆ 中进行 NMR 测试, 从 ¹H 谱图(1)中看出, C₂、C₃ 和 C₆ 位上的 CH₃ 峰基本不变, 但在 0.12 和 0.13ppm 处增加了两组单峰, 明显地归属于 Si-Me₃ 峰。显然这些 Si-Me₃ 是直接连在葡萄糖环上未被取代的 OH 基上, 并有两种类型。图(2)为 EC-SiMe₃ 膜在 THF-d₆ 中的 ¹³C NMR 谱, 其表征列入表 1。在高场部分, δ 为 15.4, 15.6 和 16.0ppm 处分别为 C₃, C₂ 和 C₆ 位取代乙基中的 CH₃ 的共振吸收峰, 另外在 1.6 和 1.9ppm 处同时出现两组 Si-Me₃ 峰, 也证实了前面所提的两种类型 Si-Me₃ 的看法。因在室温下测试, 所以同一个 Si 上三个 CH₃ 是分辨不开的, 则两种类型的 Si-Me₃ 只可能是由于它所处葡萄糖环上两种不同的位置所致。根据结构判断, Si-Me₃ 在

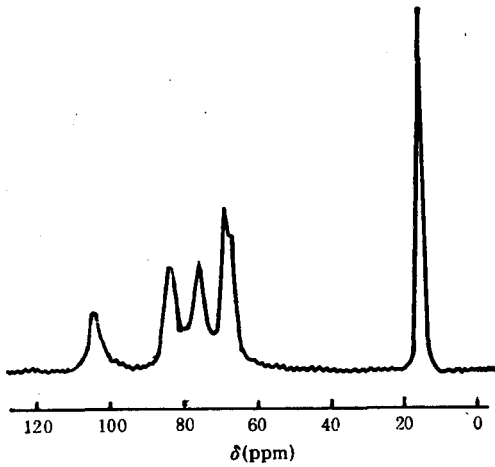
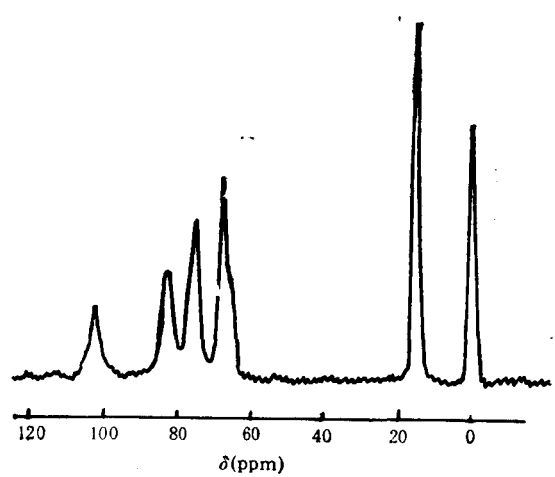
* 1989 年 12 月 11 日收到。

图1 EC-SiMe₃膜在 THF-d₈中 ¹H-NMR 谱中 CH₃ 峰图2 EC-SiMe₃膜在 THF-d₈中 ¹³C-NMR 谱表1 EC-SiMe₃膜在 THF-d₈中 ¹³C-NMR 谱化学位移表征

信号位置 δ (ppm)	化合物中基团
1.55	SiMe ₃ (取代基)
1.94	SiMe ₃
15.43	CH ₃ (取代 Et中)
15.65	CH ₃
15.97	CH ₃
66.75	CH ₂ (取代 Et中)
68.70	CH ₂ (6位)
75~80	CH (2,3,5位)
80~85	CH (4位)
104	CH (1位)

2位和6位上可能性大些。

溶液中分子间距离比较大,而实际的固态膜分子间距离小,为此采用固态 EC膜和 EC-SiMe₃膜样品做 ¹³C NMR,为了提高分辨率采用交叉极化和魔角旋转(简称 CPMAS)

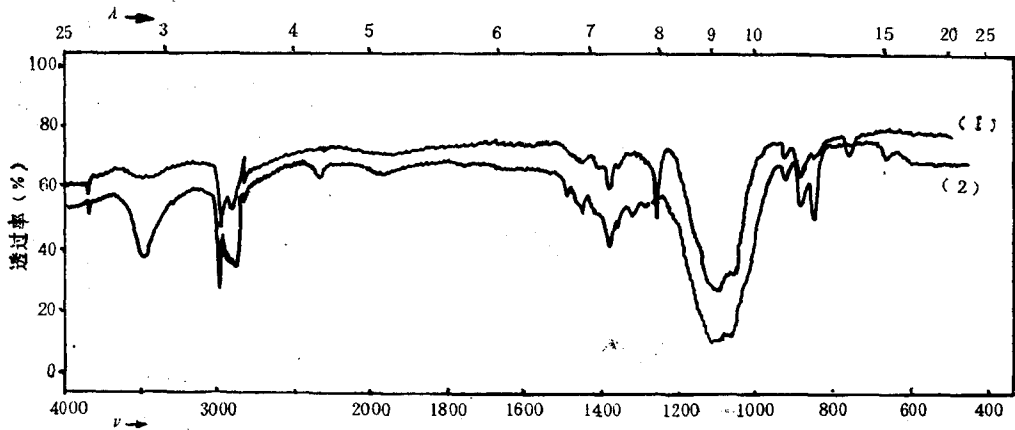
图3 EC膜 CPMAS ^{13}C -NMR 谱(固体)图4 EC-SiMe₃膜 CPMAS ^{13}C -NMR 谱(固体)表2 EC膜和 EC-SiMe₃膜固态 CPMAS ^{13}C -NMR 谱化学位移表征

图(5)中:	CH ₃	$\delta = 15.80\text{ppm}$	
	CH ₂	66.45	
	CH(2,3,5位)	75.48	
	CH(4位)	82.98	
	CH(1位)	104.07	
图(6)中:	CH ₃	$\delta = 15.80\text{ppm}$	
	CH ₂	66.40	$\Delta\delta = 0.05\text{ppm}$
	CH(2,3,5位)	75.85	$\Delta\delta = 0.37\text{ppm}$
	CH(4位)	83.55	$\Delta\delta = 0.57\text{ppm}$
	CH(1位)	102.82	$\Delta\delta = -1.25\text{ppm}$
	Si-Me ₃	0.98	

得到图(3)和图(4)。结果与溶液谱一致。它们的表征列入表2。比较图(3)和图(4)，相同之处为除葡萄糖基外均出现取代乙基。不同之处为图(4)比图(3)增加了一组 Si-Me₃峰。 $(\delta = 0.98\text{ppm})$ 。同时当 Si-Me₃接上去之后，由于磁环境的变化，对葡萄糖环上诸CH均有不同程度的轻微影响，表现在化学位移变化 $(\Delta\delta)$ 的不同键上。由此线索也提供了判断 Si-Me₃所取代的位置。

此外，还可从 EC-SiMe₃膜的 ^1H -NMR 谱图(1)可知，取代乙基中 CH₃的相对含量为 20.21 而 Si-Me₃中 CH₃的相对含量为 14.96。因为原料 EC 中乙氧基的含量为 36%，则可计算出 EC-SiMe₃膜中 Si 的相对含量为 3.48%。Si-Me₃的含量为 8.88%。

将 EC 膜和 EC-SiMe₃膜用 KBr 压片后进行红外光谱测试，结果见图(5)。在 EC 膜的谱线上 3470cm^{-1} 处存在大的 OH 基吸收峰，说明葡萄糖环上有许多 OH 基未被乙基取代，即乙基的取代度 $\text{DS} < 3$ 。而在 EC-SiMe₃膜的谱线上此峰变小，这是 Si-Me₃取代 OH 中的 H 所致。同时在 580cm^{-1} 1085cm^{-1} 处出现 Si-O-C 的特征吸收峰。另外在 EC-SiMe₃膜谱线中 1250cm^{-1} ， 850cm^{-1} 处也有新的吸收峰，这是 Si-Me₃的 $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ 和 $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ 特征峰，故可认为 EC-SiMe₃膜是 EC 三甲硅基衍生物膜。

图5 EC膜和 EC-SiMe₃ 膜的红外光谱图(1) EC膜; (2) EC-SiMe₃ 膜.

通过核磁谱和红外光谱的分析可认为 EC-SiMe₃ 膜是一种葡萄糖环上 6、3、2 位平展键通过氧连接若干乙基和 Si-Me₃ 取代基的高分子纤维素衍生物膜材料。

一系列实验表明, EC膜与 EC-SiMe₃ 膜在溶解性能方面也存在差异。例如 EC膜可溶于乙醇、吡啶、四氢呋喃、二氧六环、氯仿和二甲基亚砷等, 不溶于苯、甲苯、正己烷及环己烷。而 EC-SiMe₃ 膜可溶于四氢呋喃、二氧六环、氯仿、二甲基亚砷、苯、甲苯、正己烷和环己烷等, 但不溶于乙醇、吡啶。

表3 三甲硅基侧链对 EC膜选择性的影响(16℃)

膜	渗透系数 $\bar{P}: \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$		分离系数 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$
	O ₂	N ₂	
EC	9.42	3.69	2.55
EC-SiMe ₃	9.88	2.90	3.41

在 EC膜内引入 Si-Me₃ 基团后, 导致与 EC膜不同的结构特征, 也必然反映在渗透性能方面的差异。表3列入了 EC膜和 EC-SiMe₃ 膜在 16℃ 时的选择渗透性。从表3可看到由于 Si-Me₃ 引入使 EC膜的分选系数有明显地提高。

此外, 在实验中观察到乙氧基含量高的 EC膜其分离系数 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 要高于乙氧基含量低的 EC膜。

参 考 文 献

- [1] 仲川勤, 化学工业, 1987, 38, 71.
- [2] Baker, R. W. and Brume, I., CHEMECH, 1986, 16, 232.
- [3] 今福实, エネルギー資源, 1985, 6, 271.
- [4] Stern, S. A., Shan, V. M., and Hardy, B. J., J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics, 1987, 25, 1263.
- [5] Yamada, Shinichi, Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp, 1987, 62, 121, 617.
- [6] Ryuzaki, Shigeru; Sugata, Kazuo; Kajima, Takafumi; Yoshino, Yozo., Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp, 1986, 61, 120, 617.

- [7] Gollan, Arye Z., *Eur. Pat. Appl. Ep*, 1987, 207, 721.
[8] Nagase, Yu; Ochiai, Junko; Matsui, Kiyohide; Vchikura, masaki., *Polym. Commun.*, 1988, 29, 10.
[9] Alain Parfondry and Arthur S. Perlin, *Carbohydrate Res.*, 1977, 57, 39.
[10] Dae-Sil Lee and Arthur S. Perlin, *Carbohydrate Res.*, 1982, 106, 1.
[11] Gomez, M. A., Gozine, M. H., Schilling, F. C., *Macromolecules*, 1987, 20, 1761.
[12] 高以短、叶凌碧, 膜分离技术基础, 科学出版社, 第六章, 1989.

THE CHARACTERIZATION AND PERMSELECTIVITY FOR OXYGEN AND NITROGEN OF EC AND EC-SiMe₃ MEMBRANES

YANG Weiman, SHI Xiaoyu, ZHU Benzhan and WANG Hanqing

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou, Post code: 730000)

ABSTRACT

Characterization of ethyl cellulose and its derivative membranes EC-SiMe₃ was studied by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, solids-state ¹³C-NMR(CPMAS) and IR spectra. The permselectivity for oxygen and nitrogen of EC-SiMe₃ membranes was determined.

Key words Ethyl cellulose, Gas permselectivity, Characterization, Membrane enriched oxygen