

单醚二酞型聚醚酰亚胺的透气性能 与分子结构之间关系的研究*

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

合成了一系列单醚二酞型聚醚酰亚胺 (PEI), 研究了它们对 H_2 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 和 CH_4 5 种气体的透过性能与分子结构的关系. 结果表明, 这类聚醚酰亚胺的分子结构对其透气性和透气选择性有很大的影响, 聚合物的自由体积和链段活动性是控制透气性和透气选择性的主要因素. 二苯醚四酸二酞 (ODPA)-4,4'-二氨基二苯异丙烷 (IPDA) 具有很大的自由体积和较小的链段活动性、很大的透气性和较小的透气选择性, ODPA-4,4'-二氨基二苯酮 (DABP) 具有很小的自由体积和较小的链段活动性、很小的透气性和较大的透气选择性, ODPA-3,3'-二甲基二苯甲烷二胺 (DMMDA) 具有较大的自由体积和较小的链段活动性、很大的透气性和很大的透气选择性.

关键词 聚醚酰亚胺、气体分离、膜、透气性、透气选择性

理想的气体分离膜材料应该同时具有很高的透气性和良好的透气选择性、高的机械强度、优良的热和化学稳定性以及良好的成膜加工性能. 在商业高分子材料中, 透气性好的材料往往透气选择性较差, 而透气选择性好的材料往往透气较差, 一般难以找到两者都好的气体分离膜材料. 为了发展好的气体分离膜材料, 许多作者研究了各类高分子材料的化学结构与气体分离性能的关系, 得到了一些有益的结论, 找到了一些较好的气体分离膜材料^[1-5]. 前文报道了某些聚醚酰亚胺具有很高的透 H_2 系数和 H_2/N_2 分离系数^[6], 在前文的基础上, 我们进一步研究了单醚二酞型聚醚酰亚胺的透气性能与分子结构之间的关系, 找到了一些比前文报道的更好的气体分离膜材料.

实 验 部 分

1. 原料与试剂

二苯醚四酸二酞 (ODPA) 由美国西方化学公司提供, 4,4'-二氨基二苯酮 (DABP) 由徐州工程塑料厂提供, 经乙醇/二甲基乙酰胺重结晶精制. 4,4'-二氨基二苯醚

* 1992 年 3 月 16 日收到; ** 通讯地址: 浙江大学高分子系, 杭州, 邮政编码: 310027

(ODA) 和 4,4'-二氨基二苯甲烷 (MDA) 均为上海试剂三厂化学纯试剂, 分别经过真空升华和乙醇重结晶精制. 4,4'-二氨基二苯异丙烷 (IPDA) 和 3,3'-二甲基二苯甲烷二胺 (DMMDA) 均由本实验室合成, 经过乙醇重结晶精制. 2,4-二氨基甲苯 (TDA) 为北京化工厂化学纯试剂, 经甲苯重结晶精制. 各种单体的化学结构见图 1. N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 为上海试剂三厂化学纯试剂, 经 0.4nm 分子筛干燥, 蒸馏精制.

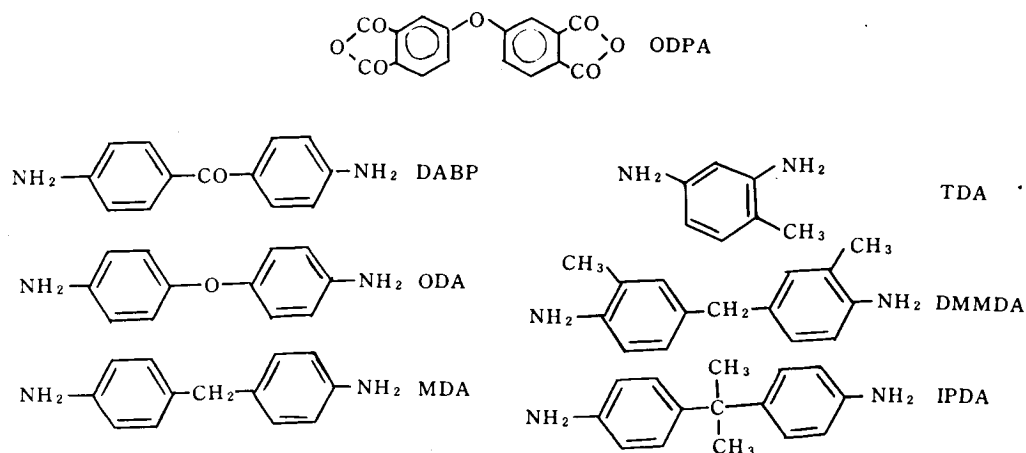


Fig.1 Chemical structure of the dianhydride and diamines

2. 聚醚酰亚胺膜的制备

室温下采用溶液缩聚法制备 15wt% 的聚醚酰亚胺的 DMAc 溶液, 按文献 [6] 的方法制备聚醚酰亚胺膜, 膜厚度约为 30 μ .

3. 聚醚酰亚胺膜的表征

(1) 玻璃化温度 (T_g) 的测定 (TMA 法): 仪器, 美国 Du Pont 9900 热机械分析仪. 升温速度为 5 $^{\circ}$ C/min.

(2) 密度 (ρ) 的测定: 用浮力法在乙醇/四氯化碳混合溶液中测定, 测试温度为 25 $^{\circ}$ C.

(3) 平均链间距 (d) 的测定 (WAXD 法): 仪器, D/max-II B 型 X-射线衍射仪. CuK α 1 辐射源, 管压 40kV, 管流 30mA, 石墨晶体单色器, 连续扫描记录.

(4) 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 $^{\circ}$ C, 测试过程见文献 [7]. 各种气体的纯度均大于 99.5%.

结 果 与 讨 论

1. 聚醚酰亚胺膜的表征

单醚二酞型聚醚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活动性来描述. 一般来讲, 高分子的玻璃化温度越低, 链段活动性越大, 透气性也越好. 从表 1 可见, 本文研究的 6 种聚醚酰亚胺的玻璃化温度相差较大, 即它们的链段活动性有较大差别.

从表 1 可见, 不同结构聚醚酰亚胺的密度也有较大差别, 根据基团求和法^[8,9], 按公式 (1) 计算聚醚酰亚胺的自由体积, 式中 V_f 为自由体积, M 为聚合物最小重复结构单元的分子量, ρ 是聚合物的密度, V_w 是聚合物最小重复结构单元的范德华体积, 结果

$$V_f = M/\rho - 1.3V_w$$

(1)

列于表 1. 可见, 不同结构聚醚酰亚胺的自由体积相差较大. 从大角 X- 射线衍射 (WAXD) 的实验可知, 6 种聚醚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也具有大的自由体积.

Tab.1 Some physical properties of the polyetherimides

Polyetherimide	T_g (°C)	ρ (g/cm ³)	d (nm)	V_f (10 ⁻² cm ³ /g)
ODPA-DABP	279	1.385	0.483	8.25
ODPA-ODA	259	1.376	0.492	9.13
ODPA-MDA	262	1.339	0.503	9.23
ODPA-IPDA	271	1.279	0.540	11.1
ODPA-DMMDA	272	1.300	0.523	9.72
ODPA-TDA	278	1.352	0.534	9.78

2. 温度对聚醚酰亚胺透气性能的影响

如图 2—7 所示, 在实验温度范围内 (30—100 °C), 本文研究的 6 种聚醚酰亚胺的透气系数与温度的关系均符合 Arrhenius 关系式, 即 5 种气体透过系数的对数值 ($\lg P$) 对温度的倒数 ($1/T$) 作图呈直线关系, 这是因为在实验温度区间, 6 种聚醚酰亚胺均处于玻璃态, 气体透过的表观活化能 (E_p) 不随温度变化. 从直线的斜率计算出六种聚醚酰亚胺对 H₂、CO₂、O₂、N₂ 和 CH₄ 5 种气体透过的表观活化能列于表 2. 由表 2 可知, 聚醚酰亚胺对不同气体透过的表观活化能按 CO₂、H₂、O₂、N₂ 和 CH₄ 的顺序增大, 除 CO₂ 之外, 与气体透过系数的大小顺序相反, 与气体的分子动力学直

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

Polyetherimide	E_p (kJ/mol)				
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
ODPA-DABP	14.7	13.8	18.9	25.9	30.3
ODPA-ODA	13.3	12.0	16.4	22.2	24.8
ODPA-MDA	13.3	11.8	16.2	23.3	24.8
ODPA-IPDA	10.7	8.34	13.0	16.8	19.1
ODPA-DMMDA	11.7	10.3	14.8	22.6	24.7
ODPA-TDA	11.7	9.80	13.3	20.3	23.8

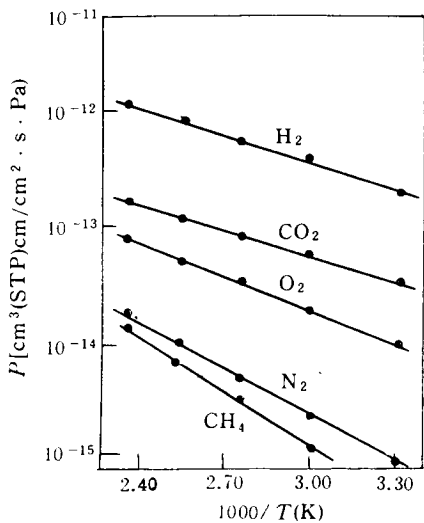


Fig.2 Effect of temperature on the permeability coefficients of ODPA-DABP

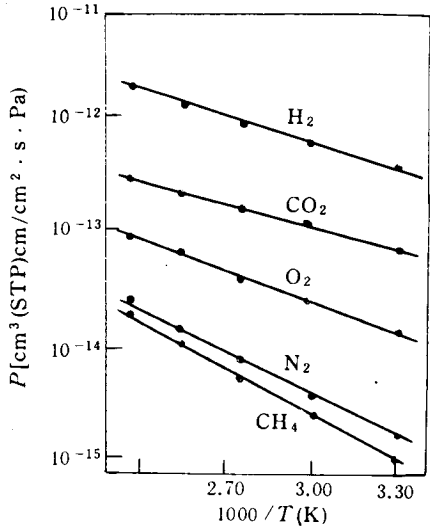


Fig.3 Effect of temperature on the permeability coefficients of ODPA-ODA

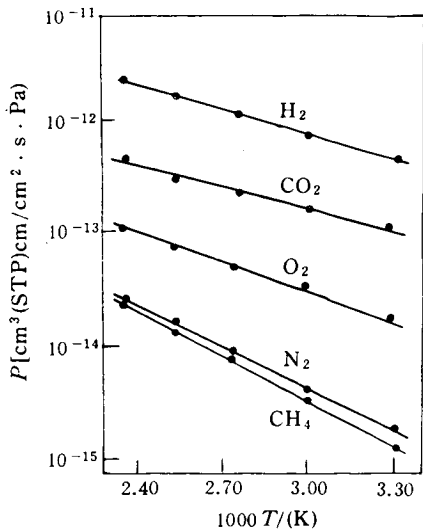


Fig.4 Effect of temperature on the permeability coefficients of ODPA-MDA

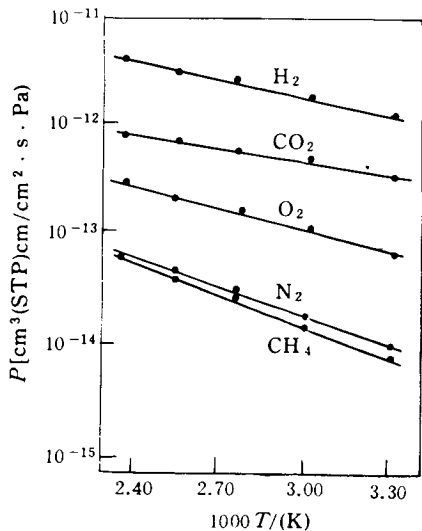


Fig.5 Effect of temperature on the permeability coefficients of ODPA-IPDA

Tab.3 The kinetical molecular diameter and critical temperature of various gases

gas	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
kinetical molecular diameter (nm)	0.280	0.330	0.346	0.364	0.376
Critical temp. (k)	33.0	158.2	155.0	126.0	242.2

径的大小顺序相同，即快气的透过系数随温度的变化率小，而慢气的透过系数随温度的变化率大，所以随着温度的升高透气选择系数降低。

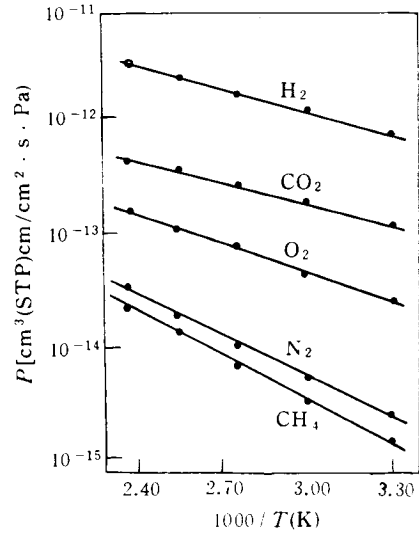
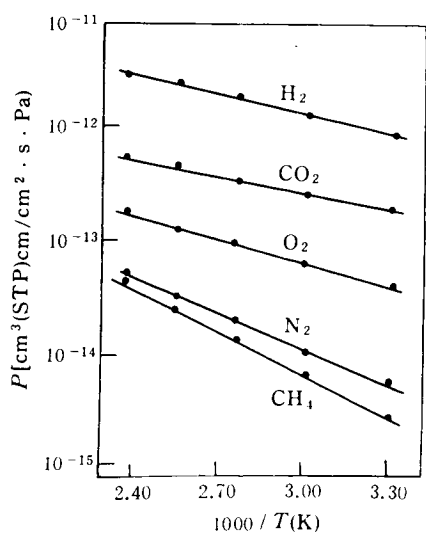


Fig.6 Effect of temperature on the permeability coefficients of ODPA-DMMDA

Fig.7 Effect of temperature on the permeability coefficients of ODPA-TDA

气体透过致密高分子膜是按照溶解－扩散机理进行的，即气体分子首先在高分子膜的一侧表面溶解，然后经过高分子膜，再从膜的另一侧表面解溶出来。透气系数 P 可写成扩散系数 D 和溶解系数 S 的乘积；A 和 B 两种气体的理想分离系数 $\alpha_{A/B}$ 可写成扩散选择系数 D_A/D_B 和溶解选择系数 S_A/S_B 的乘积^[1,10]，扩散系数 D 受动力学因素控制，

$$P = D \cdot S$$

(2)

$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B = [D_A/D_B] \cdot [S_A/S_B]$$

(3)

与气体分子的动力学直径有关，对同一种膜材料而言，气体分子的动力学直径越小，扩散系数越大；A 和 B 两种气体分子的动力学直径相差越大，扩散选择系数越大。溶解系数 S 受热力学因素控制，与气体的临界温度有关，临界温度越高，溶解系数越大，A 和 B 两种气体的临界温度相差越大，溶解选择系数越大^[10]。由表 3 可知，在实验条件下，同一聚醚酰亚胺膜对 5 种气体的透过系数大小顺序为：

$$P_{H_2} > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4}$$

这和五种气体分子的动力学直径的大小顺序正好相反，而与临界温度关系较小（见表 2）。根据 Stern 等的观点^[10]，上述结果表明在本文研究的聚醚酰亚胺中，各种气体分离系数均受扩散选择系数控制（或受动力学因素控制），即五种气体的溶解系数相差较小，扩散系数相差较大。

3. 不同结构聚醚酰亚胺的透气性能的比较

气体在致密高分子膜中的渗透过程与高分子的链段活动性和自由体积有关，高分子

的链段活动性越大, 气体的扩散越容易, 气体的透过速率越快; 高分子自由体积增大, 气体的溶解系数增大, 扩散速率加快, 透气速率加快. 具有较大自由体积和较小链段活动性的高分子膜材料具有较大的透气性和较大的透气选择性; 而具有较大自由体积和较大链段活动性的高分子膜材料具有较大的透气性和较小的透气选择性^[1,4,5].

与 ODA 相比, DABP 分子具有较大的刚性, ODPA-DABP 的链段活动性比 ODPA-ODA 的小, 另一方面, DABP 分子中存在着较大的羰基 (— CO —), ODPA-DABP 与 ODPA-ODA 相比, 具有较大的内聚能密度, 由表 1 可知, ODPA-DABP 的自由体积比 ODPA-ODA 的小, 所以, ODPA-DABP 的透气性比 ODPA-ODA 的小, 而 ODPA-DABP 的透气选择性比 ODPA-ODA 的大.

Tab.4 The permeability coefficients of polyetherimides^a

Polyetherimide	$P [10^{-14} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}]$				
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
ODPA-DABP	23.3	3.50	0.871	0.0744	—
ODPA-ODA	35.8	5.69	1.53	0.184	0.119
ODPA-MDA	42.2	6.84	1.86	0.209	0.143
ODPA-IPDA	94.5	28.2	5.96	0.893	0.670
ODPA-DMMDA	69.6	11.9	2.66	0.260	0.140
ODPA-TDA	73.3	15.8	3.50	0.348	0.267

a: measured at 30 ℃ and at 0.7 MPa

Tab.5 The permslectivity coefficients of polyetherimieds^a

Polyetherimide	Permslectivity coefficients, α				
	H ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	N ₂ /CH ₄
ODPA-DABP	—	313	—	11.7	—
ODPA-ODA	302	195	48.0	8.3	1.4
ODPA-MDA	294	202	47.7	8.9	1.3
ODPA-IPDA	135	106	40.3	6.7	1.3
ODPA-DMMDA	499	268	84.9	10.3	1.9
ODPA-TDA	275	151	59.2	7.2	1.8

a: measured at 30 ℃ and at 0.7 MPa

从 ODA、MDA 到 IPDA, 两个苯环间的联结基团逐渐增大, 导致 ODPA-ODA、ODPA-MDA 和 ODPA-IPDA 的自由体积逐渐增大; 另外, 3 种聚醚酰亚胺的玻璃化温度的大小次序为: ODPA-ODA<ODPA-MDA<ODPA-IPDA, 但相差不大, 即三者的链段活动性相差不大, 其相对大小次序为: ODPA-IPDA<DPA-MDA<ODPA-ODA, 对玻璃态高分子而言, 自由体积对透气性的影响比链段活动性大, 所以, 在这类聚醚酰亚胺中, ODPA-IPDA 的透气系数最大, ODPA-ODA 的透气系数最小.

在 DMMDA 的氨基邻位存在有甲基 (CH₃), 甲基的位阻效应使聚醚酰亚胺分子的碳氮键旋转受阻, 因而, ODPA-DMMDA 的链段活动性比 ODPA-MDA 的小;

另一方面, 甲基的位阻效应使聚醚酰亚胺的自由体积增大, 从链段活动性和自由体积来综合分析, ODPA-DMMDA 与 ODPA-MDA 相比应同时具有较大的透气性和较大的透气选择性, 这和实验结果是一致的. DMMDA 和 IPDA 取代基位置不同, ODPA-IPDA 的链段活动性和自由体积都比 ODPA-DMMDA 的大, 因此, ODPA-DMMDA 与 ODPA-IPDA 相比具有较小的透气性和较大透气选择性.

2,4-二氨基甲苯(TDA)是一种刚性的单环芳二胺, 由于TDA的分子不对称性和甲基的位阻效应, 聚醚酰亚胺 ODPA-TDA 的链段活动性比 ODPA-IPDA 的小, 因此, ODPA-TDA 的透气系数没有 ODPA-IPDA 的大, 而透气选择系数比 ODPA-IPDA 的大.

4. 单醚二酞型聚醚酰亚胺的透气性能与其它气体分离膜材料的比较

由于高分子的化学结构和聚集态结构的差别, 不同膜材料的透气性和透气选择性有较大差别. 透气性好的材料往往透气选择性较差, 而透气选择性好的材料往往透气性差, 一般难以找到两者都好的气体分离膜材料. 对 H_2/N_2 混合气体和 H_2/CH_4 混合气体的分离, 聚(4-甲基)戊烯(PMP)和聚苯醚(PPO)的透 H_2 系数 P_{H_2} 分别为 113 和 136 barrer, 但 H_2/N_2 分离系数 $\alpha(H_2/N_2)$ 仅为 30 和 25 左右, H_2/CH_4 分离系数 $\alpha(H_2/CH_4)$ 和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的 H_2/N_2 分离系数 $2(H_2/N_2)$ 仅为 30 和 25 左右, H_2/CH_4 分离系数 $2(H_2/CH_4)$ 分别可达 120 和 150 左右, 但透 H_2 系数 P_{H_2} 仅为 1 barrer 以下. 聚砜(PSF)和醋酸纤维素(CA)是目前工业上广泛使用的 H_2 回收用分离膜材料, 它们的透 H_2 系数 P_{H_2} 均大于 10 barrer, 而 H_2/N_2 分离系数 $\alpha(H_2/N_2)$ 和 H_2/CH_4 分离系数 $\alpha(H_2/CH_4)$ 均在 40—50 之间. 为了提高 H_2 的回收率和纯度, 日本的宇部兴产公司开发了联苯型聚醚酰亚胺气体分离膜材料, 室温下, 其透 H_2 系数 P_{H_2} 为 5 barrer 左右, H_2/N_2 分离系数 $\alpha(H_2/N_2)$ 和 H_2/CH_4 分离系数 $\alpha(H_2/CH_4)$ 分别为 163 和 185, 人们普遍认为用这种膜材料制备的宇部气体膜分离器(UBE GAS SEPARATORE)是迄今为止世界上最先进的 H_2 回收用气体膜分离器, 但由于膜材料的透气系数较低, 这种气体膜分离器的分离效率较低^[1]. ODPA-ODA 和 ODPA-MDA 的透 H_2 系数 P_{H_2} 分别为 4.77 和 5.62 barrer, 与宇部的联苯型聚醚酰亚胺大致相当, 但它们的 H_2/N_2 分离系数和 H_2/CH_4 分离系数均好于宇部的联苯型聚醚酰亚胺; ODPA-TDA 的透 H_2 系数 P_{H_2} 为 9.77 barrer, 比宇部的联苯型聚醚酰亚胺的大得多, 而二者的 H_2/N_2 分离系数和 H_2/CH_4 分离系数相差不大; ODPA-DMMDA 的透 H_2 系数 (9.28 barrer) 和 H_2/N_2 分离系数及 H_2/CH_4 分离系数均大于宇部的联苯型聚醚酰亚胺的相应值. 从以上比较可知, 单醚酞型聚醚酰亚胺是比较好的 H_2 回收用气体分离膜材料, 无论是气体分离性能还是加工性能, ODPA-DMMDA 均好于宇部的联苯型聚醚酰亚胺.

参 考 文 献

- [1] Moe, M. B., Koros, W. J., Paul, D. R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1988**, 26, 1931
- [2] Tern, S. A., Shah, V. M., Hardy, B. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1987**, 25, 1263
- [3] Tanaka, K., Kita, H., Okamura, A., Kusuki, Y., *J. Membr. Sci.*, **1989**, 47, 203
- [4] Machattie, J. S., Koros, W. J., Paul, D. R., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1991**, 29, 731
- [5] Kim, T. H., Koros, W. J., O'Brien, G. R., *J. Membr. Sci.*, **1988**, 37, 45

- [6] 李悦生、丁孟贤、杨 赋、徐纪平, 功能高分子学报, 1992, 5(3), 214
- [7] Wuyi Liu, Tianlu Chen, Jiping Xu, *J. Membr. Sci.*, 1990, 53, 203
- [8] Lee, W. M., *Polym. Eng. Sci.*, 1980, 20, 65
- [9] Vankrvelen, D. W., Hoftyzer, P. J., *Properties of Polymers*, 2nd Ed., Chap.4 Elsevier, New York, 1976
- [10] Stern, S. A., Vaidyanathan, R., Pratt, J. R., *J. Membr. Sci.*, 1990, 49, 1
- [11] 李悦生、丁孟贤、徐纪平, 高分子通报, 1991, (3), 138

STRUCTURE/PERMEABILITY RELATIONSHIPS OF ODPA-BASED POLYETHERIMIDE MEMBRANES

LI Yuesheng, DING Mengxian, XU Jiping

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

ABSTRACT

The permeability coefficients of six different ODPA-based polyetherimide membranes to H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , and CH_4 have been measured at 0.7 MPa and at temperatures from ambient up to 150 °C. Systematic variations in chemical structure were found to lead to significant changes in permeability coefficients and ideal separation factors of polyetherimide membranes. Among the six polyetherimides, ODPA-IPDA with the largest free-volume and larger intrasegmental mobility has the highest permeability and the lowest permselectivity, ODPA-DABP with the smallest free-volume and the smallest intrasegmental mobility has the lowest permeability and the lowest permselectivity, ODPA-DMMDA with the larger free-volume and smaller intrasegmental mobility has higher permeability and higher permselectivity.

Key words Polyetherimide, Gas separation, Membrane, Permeability, permselectivity