

几种芳杂环高分子膜对气体分离性能的研究*

卢凤才 张 驰 张世民 陈观文

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

聚苯基-1,2,4-三嗪 (PPT)、聚苯基单醚喹噁啉 (PPQ(E))、聚苯基喹噁啉 (PPQ(B))、聚酰亚胺 (PI) 和聚苯并咪唑吡咯酮 (PY) 均是耐高温高分子。本文制备了这些高聚物的均质膜(除 PI 外),研究了它们对 O₂、N₂ 和 H₂、N₂、CO、CH₄ 的分离性。

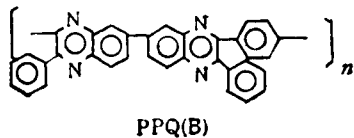
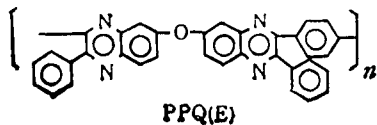
关键词 芳杂环高分子膜,气体分离性

芳杂环高分子是一种耐高温高分子,具有优良的力学性能、电性能与耐化学介质性。本文研究的五种芳杂环高分子,又各有其优异的特点:聚酰亚胺可谓耐高温高分子之“王”,聚苯基喹噁啉有其独特的耐高温耐水解性^[1],聚苯并咪唑吡咯酮是耐辐照最佳者^[2],聚苯基-1,2,4-三嗪既耐高温又耐水解^[3],它们均可作为结构材料使用,可以加工成型为薄膜。为了发展这类高聚物的功能,探讨了其作为气体分离膜的研究。

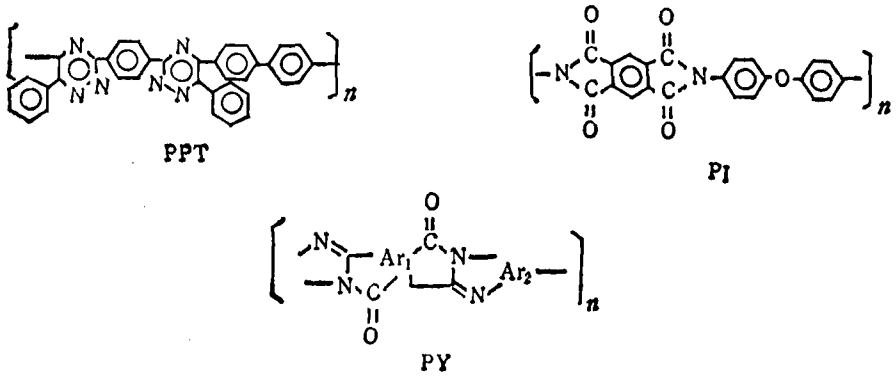
由于分子的化学结构及聚集态结构的区别,不同材料的膜对气体的透过系数 P 及选择分离系数 α 有较大的差别。对 O₂、N₂ 混合气体的分离,聚二甲硅氧烷表现出很高的 P_{O_2} 值,达到 352 Barrer,但 α_{O_2/N_2} 仅为 2 左右^[4];对 H₂/N₂、H₂/CO、H₂/CH₄ 等双组分混合气体的分离,目前采用聚砜非对称膜,外敷有机硅橡胶组成复合膜,其选择分离性由聚砜提供。聚砜的 P_{H_2} 为 12 Barrer, α_{H_2/N_2} 为 60^[5]。

高分子膜对气体的透过系数随着温升而增大,聚砜仅能耐 60°C。主链含氮杂原子的芳杂环高分子,玻璃化转变温度约在 250°C 以上,耐温性优良,可在高温下以较快的速率对混合气体进行分离或富集。为此将合成的几种芳杂环高分子制备成均质膜,对六种气体进行透过性能的研究,探讨了它们的结构与透过性能的关系。

作为研究对象的芳杂环高分子的分子式如下:



* 国家自然科学基金资助的课题;本刊1987年3月31日收到。



实 验 部 分

芳杂环高分子的合成及其均质膜的制备

PPT、PPQ(E)、PPQ(B) 和 PY 的合成及其均质膜的制备参照文献[3, 6, 7]的方法进行。聚酰亚胺均质膜是国产品。

五种芳杂环高分子膜对气体透过性能的评价

利用低真空压力法分别测定不同膜温(实际为透过池池温)下,膜对六种气体的透过速率 J , 然后推算出对气体的透过系数 P , 并导出混合气体的选择分离比 α 。所用装置为日本理化精机工业株式会社出品的 K-315N 型低真空法气体透过速率测定仪。

结 果 与 讨 论

气体透过的 Arrhenius 图

高分子膜对气体的透过机制,一般认为属于溶解-扩散机制^[8],即气体分子首先溶解于高分子膜的一侧表面,然后在高分子链间扩散,再从膜的另一侧溶解出来。高分子均质膜对气体的透过速率 J , 可由公式

$$J = \frac{P(P_1 - P_2)}{l} A \cdot t$$

求得。式中 P 为膜对气体的透过系数,用 $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 表示, P_1 、 P_2 为膜的高压侧与低压侧的气体压力, l 为膜厚, A 为膜的有效透过面积, t 为透过时间。

对于由 A 、 B 两种气体组成的混合气体,高分子膜对混合气体的分离系数(选择分离比)

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A(P_{A1} - P_{A2}) \cdot P_{B1}}{P_B(P_{B1} - P_{B2}) \cdot P_{A1}} = \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{\left(1 - \frac{P_{A2}}{P_{A1}}\right)}{\left(1 - \frac{P_{B2}}{P_{B1}}\right)}$$

此处 P_A 、 P_B 为膜对 A 气体及 B 气体的透过系数, P_{A1} 、 P_{B1} 、 P_{A2} 、 P_{B2} 分别表示供给侧、透过侧混合气体中 A 、 B 气体的分压。当 $P_{A2} \ll P_{A1}$ 、 $P_{B2} \ll P_{B1}$ 时, $\alpha_{A/B} \approx P_A/P_B$ 。实验表明:五种芳杂环高分子对六种气体的透过系数均随膜温的升高而增大,其中 PY 对

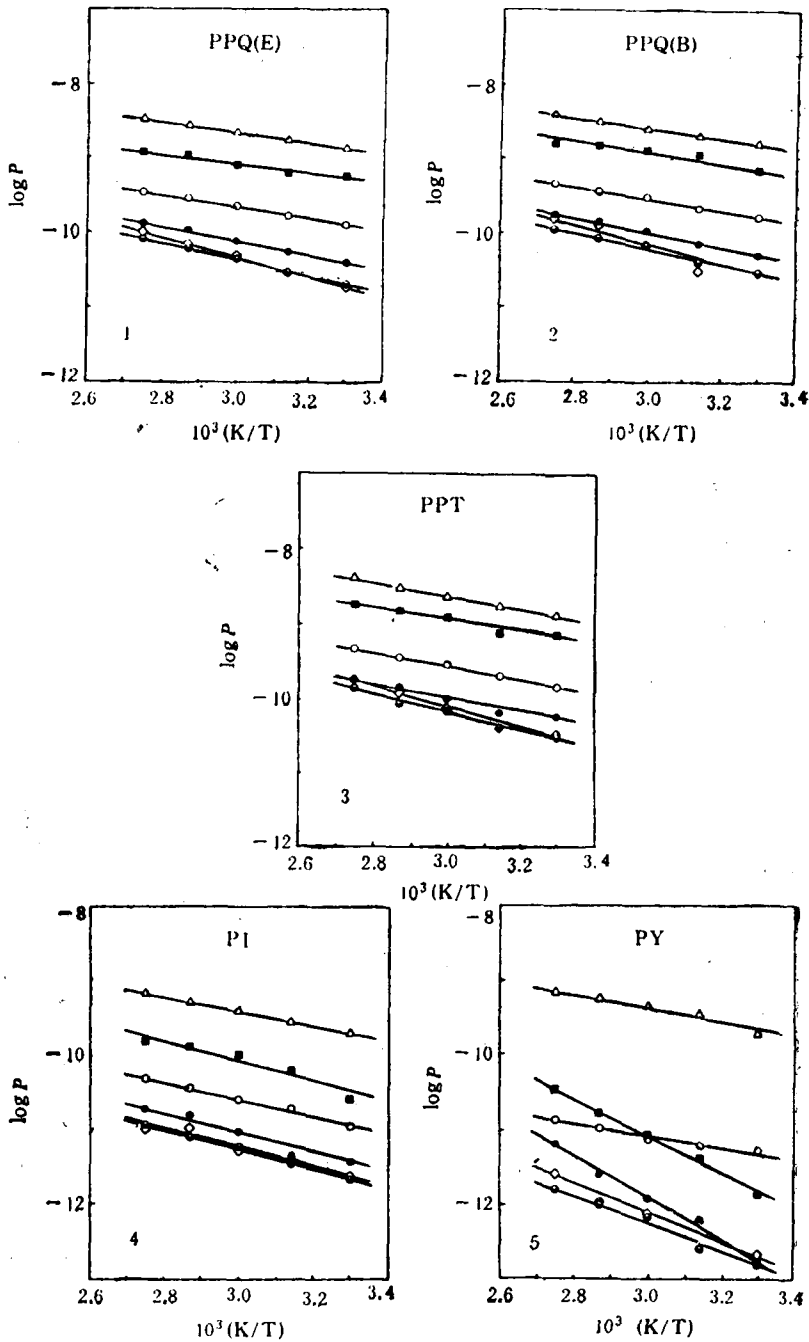


图 1—5 五种芳杂环高分子对六种气体透过的 Arrhenius 图
 ΔH_2 , $\blacksquare CO_2$, $\circ O_2$, $\bullet CO$, $\diamond CH_4$, $\bullet N_2$

CO 、 CH_4 、 CO_2 的透过系数随温度的升高而增加的幅度较大。图 1—5 分别为 PPQ(E)、PPQ(B)、PPT、PI 及 PY 对不同气体透过的 Arrhenius 图，透过系数 P 与温度 T 之间成直线关系。这表明在实验的温度范围内 (30—90°C)，五种芳杂环高分子膜对六种不同

气体的透过机制均未发生变化。

五种芳杂环高分子膜对气体透过性能的比较

从图 1—5 及相对应的数据,可以看出 PPQ(E)、PPQ(B)、PPT 在 30—90℃ 之间的任何温度下对六种不同气体的透过系数均大于 PI 或 PY 的透过系数。高分子膜对气体的透过为溶解-扩散机制,从 Henry 定律可知透过系数 P 与溶解系数 S ,扩散系数 D 之间的关系为 $P = DS$ 。由于分子结构上的近似,因此五种芳杂环高分子对实验的六种气体的 S 值相差无几,透过系数 P 的大小主要取决于 D ,而 D 值与构成膜的高分子链的链结构及链间的间隙有关。刚性的高分子链结构,其分子的内旋转难以发生,因而气体的扩散主要取决于分子链间的空隙。PPQ(E)、PPQ(B)、PPT 的分子结构中因具有较大的苯侧基,其分子间的间隙较不带苯侧基的 PI 和 PY 要稍大一些,对气体的透过是十分有利的,因此 PPQ(E)、PPQ(B)、PPT 较 PI、PY 呈现出较高的气体透过系数。

对 O_2 、 N_2 气体的透过、分离特性

O_2 、 N_2 两种气体,无论是分子的直径大小,还是极性强弱都是十分近似的。因此利用高分子膜对 O_2 、 N_2 混合气体进行分离是比较困难的。表 1 列出了五种芳杂环高分子及某些高聚物膜的 O_2 、 N_2 透过数值。

表 1 五种芳杂环高分子及某些聚合物膜的 O_2 、 N_2 透过性能(30℃)
($10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$, Barrer)

高 聚 物	P_{O_2}	P_{N_2}	α_{O_2/N_2}
PPQ(E)	1.26	0.207	6.11
PPQ(B)	1.69	0.298	5.66
PPT	1.52	0.282	5.41
PI	0.115	0.022	5.22
PY	0.0498	0.0015	33.40
聚二甲基硅氧烷 (PDMS)	352		1.94
醋酸纤维素 (CA)	0.43		3.00
聚-4-甲基戊烯-1 (PMP)	32.30		3.90
聚-2,6-二甲基苯撑氧 (PPO)	15.80		4.30

PDMS是目前已知的氧透过系数最高的商品高分子材料, P_{O_2} 可达 3.52×10^{-8} ,但对 O_2 、 N_2 混合气体的 α_{O_2/N_2} 为 1.94,即可将空气中的氧含量从 20.9% 富集到 28% 左右。PMP 和 PPO 是仅次于 PDMS 透过性能较好的商品高分子材料,但 α_{O_2/N_2} 也只有 4 左右。一般高聚物的 P_{O_2} 均在 10^{-10} — 10^{-12} 数量级, α_{O_2/N_2} 在 4 以下。从表 1 可以看出五种芳杂环高分子的 P_{O_2} 虽在 10^{-10} 数量级,然而 α_{O_2/N_2} 值均大于 5。一次透过可将空气中的氧富集到 60% 以上。

对 H_2 、 CO 、 CH_4 等气体的透过、分离特性

从表 2 及图 1—5 可以看出,就 P_{H_2} 、 P_{CO} 、 P_{CH_4} 的数值而言,PPQ(E)、PPQ(B)、PPT 均大于 PI、PY 的,而 α_{H_2/N_2} 、 $\alpha_{H_2/CO}$ 、 α_{H_2/CH_4} 值则 PI、PY 的比 PPQ(E)、PPQ(B)、PPT 的要大得多。芳杂环高分子对 H_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 的 P 值主要取决于扩散系数 D 的贡献,即被高分子链间间隙大小所左右,而 H_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 的范德华直径分别为 2.34 Å、3.16 Å、3.12 Å、4.00 Å,有利于 H_2 的透过,而 CO 、 N_2 、 CH_4 则较难通过。

值得指出的是: PY 的 α_{H_2/N_2} 、 $\alpha_{H_2/CO}$ 、 α_{H_2/CH_4} 值较其他四种芳杂环高分子的值有数量级的增长,分别达到 1181、1166、875,说明 PY 对 H_2 与 N_2 、CO 或 CH_4 的分离是一种十分突出的膜材料,其高的选择分离性,除了刚性分子间的间隙很小外,可能还在于四并环结构使得主链分子内旋转更加困难所致。

更有趣的实验结果是: $\alpha_{H_2/N_2}(30^\circ C)$ 值随着杂环高分子链结构中含联并环数目的增加而变大,见表 2。

表 2 四种芳杂环高分子的 α 值

高聚物	PPT	PPQ(E)	PI	PY
联并环数目	1	2	3	4
$\alpha_{H_2/N_2}(30^\circ C)$	45.6	63.8	91.2	1181

这一现象将进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] 卢凤才、梁德声、赖柱根、白路娜、高元明,中国科学(B辑),1985,8,687.
- [2] Bell, V. L., Pezdirty, G. F., 8th National SAMPE Symposium, 1965.
- [3] 卢凤才、王玉兰、邢兰敏,高分子通讯,1981,(5),319.
- [4] Allen, S. M., et al., *J. Membr. Sci.*, 1977, 2, 153; Lonsdale, H. K., *J. Membr. Sci.*, 1982, 10, 81.
- [5] Yasuda, H., Stanett, V., "Polymer Handbook" Second Edition, Chapter III-8 (J. Brandup and E. H. Immergut, ed).
- [6] 卢凤才、眭秀棚、王百庚、张金彪、邢兰敏、王玉兰、高元明、白路娜,高分子通讯,1980,(3),140.
- [7] 卢凤才、廖增琨、薛瑞兰、王百庚,宇航材料工艺,1984,(2),15.
- [8] Ferry, J. D., *Chem. Revs.*, 1936, 18, 373.

STUDY ON GAS PERMEABILITY PROPERTY OF FIVE HETEROCYCLIC POLYMER MEMBRANES

LU Fengcai, ZHANG Chi, ZHANG Shimin, CHEN Guanwen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

In this paper, we study the separation properties of five polymer membranes i.e. polyphenyl-as-triazine, polyphenylquinoxaline containing ether linkage, polyphenylquinoxaline, polyimide and polypyrone for O_2 , N_2 , H_2 , CO_2 , CO and CH_4 . Though the gas permeabilities P of these membranes for O_2 are only $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ in magnitude, but their selective separation factors α_{O_2/N_2} are greater than 5. It is worth notice that the selective separation factors of polypyrone α_{H_2/N_2} , $\alpha_{H_2/CO}$ and α_{H_2/CH_4} are equal to 1181, 1166, 875 respectively. To the authors knowledge, these have not been reported in previous literature.

Key words Heterocyclic membranes, gas permeability