

Cardo 聚芳醚酮共聚物的气体透过行为*

王忠刚 陈天禄 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

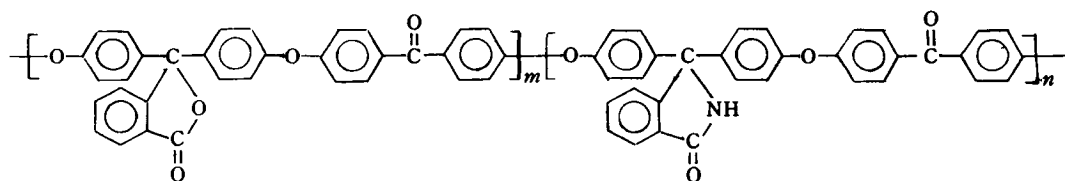
摘 要 作者用溶液缩聚方法合成了一系列含 Cardo 侧基的聚芳醚酮(PEK-C)共聚物,研究了氢气、氮气和氧气的透过速率随共聚组成的变化规律,研究结果表明,此系列共聚物的气体透过速率随共聚组成呈S形关系变化,并且与共聚物的自由体积参数之间有良好的线性相关性.

关键词 聚芳醚酮, 共聚物, 气体分离, 自由体积, 结构与性能

随着膜科学技术的发展和制膜工艺的逐渐成熟,性能优异的膜材料一直是膜科学工作者寻找的目标.用于气体分离的膜材料应同时具有高透气性和高选择性,但实际上往往二者不可兼得,具有高透过速率的聚合物常常表现出低的选择性.通过共聚反应以综合两种均聚物的优异性能是一条简便可行的途径,近年来关于共聚物用于气体分离的研究已有大量的报道^[1,2],文献结果表明,对于分子间无强烈相互作用的无规共聚物,其气体的透过速率一般为两种均聚物透过速率的线性相加.

酞酐聚芳醚酮(PEK-C)是长春应化所近几年合成的一种新型分离膜材料^[3],具有优异的热学和力学性能,能溶于少数几种常用的有机溶剂,特别易于成膜,将其作为气体分离膜材料的研究最近也有报道^[4].为了改善PEK-C的透过选择性能,本工作通过共缩聚反应,在PEK-C分子链侧基上引入不同含量的环内酰胺基团,考察了此带有强烈分子间氢键系列无规共聚物的氢气、氧气和氮气透过速率随共聚组成的变化规律.

Cardo 共聚物的化学结构如下:



1 实验部分

1.1 共聚物的合成

试剂: 酞酐(PPH), 分析纯; 二甲基亚砜(DMSO), 分析纯, 使用前经减压蒸馏处理; 二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯; 4, 4'-二硝基二苯酮(DNBP)和 3, 3'-(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(HPP), 由本实验室合成, 熔点分别为 186 ~ 187 °C 和 283 ~ 284 °C.

* 1993-06-07 收稿

聚合反应: 将 PPH/HPP 摩尔比为 0 / 100 至 100 / 0 的混合物与等摩尔比的 DNBP 在 K_2CO_3 / DMSO 体系中, 于 175 ℃ 下反应 5 小时, 可得到高分子量共聚物, 产物用 DMF 稀释后在乙醇中沉淀, 用蒸馏水反复煮洗, 150 ℃ 和 $2.7 \times 10^3 Pa$ 真空下干燥至恒重.

1.2 成膜方法

以 DMF 为溶剂, 配成体积比为 8% 的溶液, G_1 玻璃熔砂漏斗过滤, 静止过夜, 将洁净干燥的玻璃板置于烘箱中的水平平台上, 80 ℃ 下流延成膜, 膜厚约为 35 μm , 测试前薄膜样品经 180 ℃ , $2.7 \times 10^3 Pa$ 下干燥 48 小时.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的物理性能

表 1 给出了共聚物的组成、玻璃化温度、比浓粘度和密度数据. 用定量核磁共振碳谱所测的共聚物组成与投料比基本一致, 经 DSC 测定, 此共聚物的玻璃化温度随内酰胺基团含量的增加而升高, 且玻璃化温度只有一个, 说明此共聚物为无规共聚物, 玻璃化温度的升高与内酰胺基团间产生的氢键有关.

Tab. 1 Physical properties of the copolymers synthesized

Sample	HPP (mol%)		η_{sp}/c	Density (g / cm ³)	T_g (℃)
	Calcd.	Found**			
PEK-0	0	0	0.51	1.249	218
PEK-1090	10	9.7	0.49	1.250	221
PEK-2080	20	20.2	0.57	1.245	226
PEK-3070	30	31.3	0.46	1.255	234
PEK-4060	40	40.8	0.68	1.261	241
PEK-5050	50	49.2	0.59	1.253	245
PEK-6040	60	59.2	0.43	1.229	251
PEK-7030	70	69.1	0.47	1.238	254
PEK-8020	80	78.8	0.61	1.241	257
PEK-9010	90	89.1	0.73	1.247	259
PEK-100	100	100	0.54	1.250	263

* Measured in 0.5%DMF solution at 30 ℃ ; ** determined by NNE ¹³C -NMR spectra

2.2 气体的透过速率与共聚组成间的关系

用于共聚反应的 PPH 和 HPP 都是 Cardo 型双酚单体, 具有类似的化学结构, 不同之处在于 HPP 以环内酰胺基团代替了 PPH 的环内酯基团. 在分子链上引入的环内酰胺侧基的 H 原子可与 N 原子和 O 原子产生氢键, 使聚合物的分子内和分子间产生强烈的相互作用, 这直接影响到分子链的柔顺性、堆积密度和聚集态结构, 使得此系列无规共聚物表现出与目前文献报道的关于无规共聚物的气体透过行为不同的独特规律. 如图 1 所示, 此共聚物的气体透过速率并非两种均聚物透过速率的线性加和, 而是随 HPP

含量增加呈 S 型关系变化, 同时出现波峰和波谷。

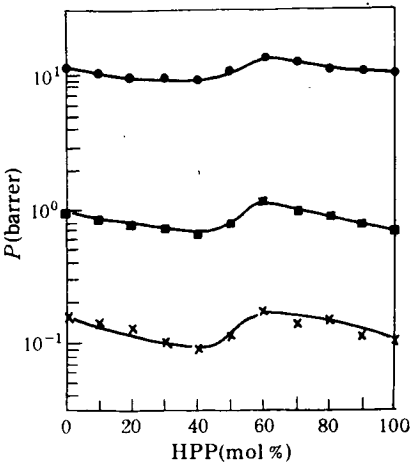


Fig.1 Variation plots of P_{H_2} , P_{O_2} and P_{N_2} with HPP content in PEK-C copolymers at 30 °C
● H_2 ■ O_2 × N_2

按照高分子膜气体透过的溶解-扩散机制, 气体透过速率(P)为扩散系数(D)和溶解系数(S)的乘积。

$$P = D \cdot S \tag{1}$$

我们所研究的氢气、氮气和氧气都是非凝聚性气体, 一般认为同一系列玻璃态聚合物的气体透过速率的差异主要在于扩散系数的不同, 溶解系数变化不大^[5,6]。高分子侧链内酯基团被内酰胺基团取代后, 一方面使得分子链间相互作用增加, 分子链排列更加紧密, 不利于气体分子扩散, 另一方面由于内酰胺基团的引入, 也使得高分子链的刚性增加, 膜内分子链的排列规整性降低, 这两种因素交替作用的结果, 决定着共聚物的堆积密度呈一定规律变化。

聚合物的堆积密度可用自由体积参数来表示。

$$V_f = V_T - V_0 \tag{2}$$

V_T 是测试温度下聚合物的占有体积, 可由聚合物的密度值计算得到, V_0 是绝对零度下聚合物的占有体积。在本文中我们采用 Sugden [7] 法来估算 V_0 , 共聚物的 V_0 由两种均聚物的 V_0 按摩尔分数加和得到。

Tab.2 Gas permeability coefficients and free volume data

Sample	P_{H_2}	P_{N_2}	P_{O_2}	V_T	V_0	$1/V_f$	V_{ff}
PEK-0	11.7	0.154	0.952	0.801	0.673	7.87	0.159
PEK-1090	10.5	0.140	0.867	0.800	0.675	7.94	0.158
PEK-2080	10.4	0.125	0.786	0.803	0.676	7.81	0.159
PEK-3070	9.74	0.0938	0.734	0.797	0.677	8.33	0.151
PEK-4060	8.71	0.0828	0.630	0.793	0.678	8.70	0.145
PEK-5050	9.95	0.103	0.731	0.798	0.679	8.40	0.149
PEK-6040	13.8	0.168	1.11	0.820	0.681	7.19	0.170
PEK-7030	11.5	0.128	0.904	0.814	0.682	7.56	0.163
PEK-8020	11.4	0.140	0.861	0.808	0.683	8.00	0.155
PEK-9010	10.4	0.106	0.748	0.806	0.684	8.26	0.150
PEK-100	9.91	0.0935	0.663	0.802	0.685	8.57	0.146

关于某一给定气体的透过速率与自由体积倒数或自由体积分数有较好的相关性, 已有大量的文献报道^[9, 10]。

$$P = Ae^{-B/V_f} \tag{3}$$

$$P = Ae^{BV_{ff}} \tag{4}$$

其中 $V_{ff} = V_f / V_T$ 是聚合物的自由体积分数, A, B 的数值取决于所测试气体的种类.

表 2 给出了不同组成的共聚物的氢、氮和氧的透过速率和相应的自由体积数据. 将 P_{gas} 对自由体积倒数和自由体积分数分别作图 (图 2 和图 3), 可以看出, 此系列共聚物的透过速率与自由体积间有较好的线性相关性, 按方程 (3) 和方程 (4) 两种自由体积模型处理, 其线性相关性基本相同, 线性相关系数都约为 0.9 (见表 3), 因此可以初步认为, 此系列共聚物的透过速率主要由聚合物的自由体积所决定.

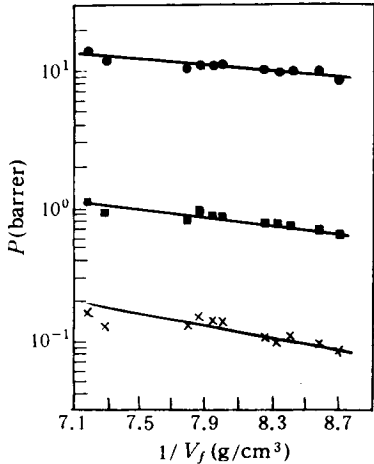


Fig.2 P_{H_2} , P_{O_2} and P_{N_2} as function of $1/V_f$
● H_2 ■ O_2 × N_2

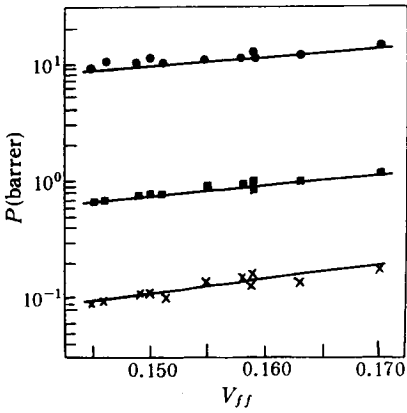


Fig.3 P_{H_2} , P_{O_2} and P_{N_2} as function of V_{ff}
● H_2 ■ O_2 × N_2

Tab.3 Relationship between gas transport and free volume

Method	Gas	A^*	$B(\text{g}/\text{cm}^3)$	Relevant coefficient
$\lg P \sim 1/V_f$	H_2	83.2	0.110	0.928
	N_2	4.57	0.197	0.891
	O_2	13.4	0.151	0.943
$\lg P \sim V_{ff}$	H_2	1.07	-6.413	0.912
	N_2	0.00192	-11.544	0.891
	O_2	0.0335	-8.912	0.946

* Unit: barrer

气体透过高分子膜的透过速率与温度的关系符合 Arrhenius 方程

$$P = P_0 e^{-E_p / RT} \tag{5}$$

E_p 为气体透过表观活化能. 气体在聚合物膜中的透过要克服一定的能量势垒, 势垒的高低与聚合物分子结构密切相关, 对同一种非凝聚性气体而言, 如分子链排列紧密, 分子链段活动困难, 气体透过聚合物的阻力大, 所测得的气体透过率低, 则 E_p 大, 反

之亦然, 因此, 通过活化能的数据可以反映气体透过聚合物膜的难易程度. 表(4)为根据 Arrhenius 曲线计算得到的 E_p 值, 此活化能数据与 HPP 摩尔含量的变化规律相反, 呈倒 S 形变化, 这从另一个角度佐证了图 1 的变化规律.

Tab.4 Apparent activation energies of H_2 , N_2 and O_2 through PEK-C copolymer membranes

HPP(mol%)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
E_{pH_2}	13.3	12.5	12.8	13.2	13.9	12.9	12.0	13.1	12.5	12.3	13.2
E_{pO_2}	14.9	13.1	14.5	14.9	15.0	14.7	12.5	13.0	13.5	13.8	15.9
E_{pN_2}	19.3	15.0	19.3	22.8	21.9	20.9	17.8	19.0	17.8	19.8	21.9

Unit of E_p : KJ/mol

2.3 PEK-C 共聚物的气体分离性能

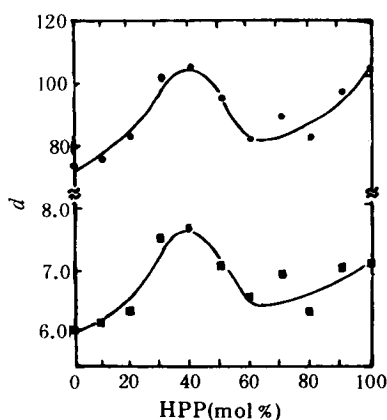


Fig.4 Plots of separation factors for H_2/N_2 and O_2/N_2 through PEK-C copolymer membranes

● α_{H_2/N_2} , ■ α_{O_2/N_2}

图 4 为氢气、氧气对氮气的选择系数 α_{H_2/N_2} 和 α_{O_2/N_2} 与共聚物组成间的关系曲线, 此图也反映出透气系数升高, 气体的选择性降低的一般规律. 从图 1 和图 2 还可以看出, 与 HPP 含量较低的共聚物 PEK-2080 和 PEK-3070 相比, HPP 含量较高的 PEK-8020 和 PEK-7030 的气体透过性和选择性同时有所提高, 这是因为对于玻璃态聚合物而言, 气体的透过系数主要受自由体积的大小所控制, 而透气选择性受聚合物分子的链段活动性(动力学因素)的影响更大一些[11, 12]. 随着 HPP 含量的变化, 当聚合物的堆积密度和分子链段活动性调节到一定程度时, 可以同时改善气体的透过系数和选择系数.

参 考 文 献

- [1] Barnabeo A E, Creasy W S, Robeson L M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1975, 13: 1979
- [2] Gu W, Chern R T, Chen Y S. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1991, 29: 1001
- [3] 张海春, 陈天禄, 袁雅桂. 中国专利, 1985, 108: 751

- [4] Liu W Y, Chen T L, Xu J P. *J. Membr Sci*, 1990, **53**: 203
- [5] Kim T H, Koros W J, Husk G R, *et al.* *J Membr Sci*, 1988, **37**: 46
- [6] Chiou J S, Paul D R. *J Appl Polym Sci*, 1987, **34**: 1037
- [7] Sugden S. *J Chem Soc*, 1927, 1786
- [8] Maeda Y, Paul D R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1987, **25**: 1005
- [9] Aitken C L, Koros W J, Paul D R. *Macromolecules*, 1992, **25**: 3424
- [10] Yamamoto H, Mi Y, Stern S A. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1990, **28**: 2291
- [11] Stern S A, Mi Y, Yamamoto H. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1989, **27**: 2291
- [12] Mchattie T S, Koros W J, Paul D R. *Polymer*, 1991, **32**(5): 840

STUDY ON GAS PERMEABILITY BEHAVIOR FOR CARDO POLYARYLEETHERKETONE COPOLYMERS

WANG Zhonggang, CHEN Tianlu, XU Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A series of random PEK with cardo group copolymers were synthesized by reaction of mixture of phenolphthalein (PPH) and 3,3' -bis (4-hydroxyphenyl) -isobenzopyrrolidone (HPP) with equivalent molar bis (4-nitrophenyl) ketone (DNBP). The permeabilities of these copolymers to hydrogen, nitrogen and oxygen were observed to vary with HPP molar content in S-form different from other random copolymer systems reported previously. This peculiar phenomenon was explained according to polymer free volume, chain flexibility and strong intermolecular hydrogen-bond interaction.

Key words Cardo polyaryletherketone, Copolymer, Membrane, Gas permeability, Free volume