

·研究简报·

四羧酸环戊烷型聚酰亚胺膜对 CO₂ 和 CH₄ 的透过性*

张俊彦 潘光明

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

关键词 环戊烷四羧酸, 聚酰亚胺, 气体分离, 膜

理想的气体分离膜材料应具有高的透气性和良好的透气选择性, 耐高低温, 耐化学介质和良好的机械强度及膜加工性能. 由于聚酰亚胺具有良好的耐高、低温性, 耐化学试剂及机械性能, 又兼有对气体的高透过性与选择性. 因此被视为气体分离膜的一类很有前景的材料, 但目前的研究主要侧重于芳香型聚酰亚胺^[1~4]. 为进一步拓展聚酰亚胺膜材料类型并探讨结构与透气性能间的关系, 本文对 1, 2, 3, 4-环戊烷四羧酸二酐(CPDA)型聚酰亚胺膜材料开展了合成研究, 并测定了其对 CO₂ 和 CH₄ 的透过性能等.

1 试剂与仪器

1, 2, 3, 4-环戊烷四羧酸二酐(CPDA)(本实验室合成)^[5]; 4, 4'-二氨基二苯醚(ODA)(上海试剂三厂, 试剂级); 4, 4'-二氨基二苯甲烷(MDA)(Koch-Light Laboratories, LTD); 4, 4'-二氨基二苯砜(DDS)(复旦大学石化厂, 试剂级); 联苯二胺(Bz)(北京化工厂, 试剂级); 四甲基苯二胺(TMPDA)(aldrich chemical Co. Inc., 97%); N, N'-二甲基乙酰胺(DMAc)(上海试剂三厂, 化学纯); DSC: PERKIN-ELMER 7 Series Thermal Analysis System; 用美国 Custom Scientific 公司 CS-135-241 型气体透过速率测定仪, CO₂ 和 CH₄ 的纯度均大于 99.9%. 于室温, 2×10^5 Pa, 平衡 5min, 测定膜的透气性能.

2 膜的制备

室温下用溶液缩聚法制备 10 wt% 的聚酰胺酸的 DMAc 溶液, 在洁净的玻璃板上用流涎法制备聚酰胺酸膜, 于 80℃, N₂ 下干燥 2 h, 然后于真空下 100℃, 200℃, 300℃ 各 1 h, 热水浸泡脱膜.

3 聚酰亚胺膜的性能

玻璃化温度(T_g)是高分子的链段从冻结到运动(或反之)的一个转变温度, 而链段运动是通过主链的单键内旋转来实现的. 本文所研究的五种聚酰亚胺膜的玻璃化温度列于表 1.

从表 1 中可反映出, 从左到右、聚酰亚胺的 T_g 升高, 这与聚酰亚胺分子结构是一致的, 即从 ODA 到 TMPDA, 分子链结构的刚性越来越强. 从 ODA 中的一 O—链节, MDA 中的一 CH₂—链节到 DDS 的一 SO₂ 链节, 柔性下降, 刚性增强, 分子自由体积增大, 而 Bz 与 TMPDA 由于空间位阻效应, 使其不能随意绕单键旋转, 因而比 ODA, MDA 和 DDS 的刚

* 1995-09-05 收稿; 1996-05-29 修稿

性要大.

Table 1 $T_g(^{\circ}\text{C})$ of CPDA type polyimides

Diamine	ODA	MDA	DDS	Bz	TMPDA
$T_g(^{\circ}\text{C})$	283	300	340	385	412

CPDA 型聚酰胺酸的溶解性能远比均苯型、联苯型和二苯酮型等芳香聚酰胺酸的溶解性能好, 芳香型聚酰胺酸一般需要强极性溶剂溶解(如酚类等), 所要求的反应条件较高, 而 CPDA 脂环族聚酰胺酸可以在一般中等极性溶剂中溶解, 使其制膜工艺变得较为容易.

CPDA 型聚酰亚胺膜对 CO_2 和 CH_4 的透过系数与选择性如表 2 所示

Table 2 The permeabilities and selectivities of CPDA type polyimide membranes for CO_2 and CH_4 *

	PCO_2	PCH_4	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
CPDA-Bz	5.45	0.334	16.3
CPDA-ODA	12.0	0.481	24.9
CPDA-MDA	13.2	0.617	21.3
CPDA-DDS	15.2	0.834	18.2
CPDA-TMPDA	26.4	2.49	10.6

* $\text{P}: 10^{-5} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$

一般由不含取代基的苯二胺, 联苯二胺和稠环芳二胺制得的亚胺膜的透气性很差. 在联苯二胺的两个苯环间引入取代基透气性可以得到改善. 引入大的取代基使聚酰亚胺的链段堆砌密度减小, 有利于自由体积的增大, 透气性随之增大. 引入柔性基团, 使聚酰亚胺的链段活动性增大, 有利气体的扩散, 透气性增加. 二胺结构, 从 Bz, DDS, MDA 到 ODA, 两个苯环间的联结基团的柔性增大, 从而导致其玻璃化温度降低, 这与表 1 结果一致. 按基团大小估算得到, 自由体积大小次序为: CPDA-TMPDA > CPDA-DDS > CPDA-MDA > CPDA-ODA > CPDA-Bz, 这与表 2 中透气性大小次序一致. 综合分析, 在本文中所研究的五种聚酰亚胺, 其透气性主要与自由体积大小有关. 选择性大小次序为: CPDA-ODA > CPDA-MDA > CPDA-DDS > CPDA-Bz > CPDA-TMPDA, 这一点与玻璃化温度高低次序相反, 说明本文中五种聚酰亚胺的选择性主要与分子链柔软性有关.

REFERENCES

- 1 O'Brien K C, Koros W J, Husk G R. *J Membr Sci*, 1988, 35:217~230
- 2 Koros W J, Feming G K, Jordan S M. *Prog Polym Sci*, 1988, 13:339~401
- 3 Kim T H, Koros W J, Husk G R, et al. *J Member Sci*, 1988, 37:45~62
- 4 Coleman M R, Koros W J. *J Member Sci*, 1990, 50:285~297
- 5 Zhang Junyan(张俊彦), Pan Guangming(潘光明). *Chemical Reagents(化学试剂)*, 1995, 17(6):381~380

PERMEABILITIES OF POLYIMIDE MEMBRANE BASED ON 1, 2, 3, 4-CYCLOPENTANETETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDE (CPDA) FOR CARBON DIOXIDE AND METHANE

ZHANG Junyan, PAN Guangming

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Abstract A new class of aliphatic polyimide based on dianhydrides from dicyclic-1, 2, 3, 4-cyclopentanetetracarboxylic dianhydride (CPDA) were prepared. Their glass transition temperature (T_g), gas permeability and solubility were measured, and the relationship between permeability and chain flexibility were discussed. The data of the permeability coefficients of five different polyimide membranes based on CPDA are related to the value of its free volume. The order of the permselectivity coefficients of polyimides is contrary to the order of the value of its glass transition temperature.

Key words 1, 2, 3, 4-Cyclopentanetetracarboxylic dianhydride, polyimide, Membrane, gas separation