

聚吡咙膜的气体透过性能及应用*

黄美荣 李新贵 李圣贤

(同济大学材料学院混凝土材料研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要 论述新型芳族含氮杂环聚吡咙膜的气体透过性能和应用,并与聚酰亚胺(PI)膜的气体分离性能进行比较。揭示出聚吡咙膜的扩散系数与气体分子有效直径之间及溶解系数和临界温度之间呈直线关系,指出气体在聚吡咙膜中的透过主要受扩散因素控制。与类似结构的PI膜相比,聚吡咙膜具有更优异的氧氮分离性能、CO₂/CH₄分离性能和氢氮分离性能,其透过系数和选择分离系数均高于PI膜,是一类很有发展潜力的聚合物膜材料。

关键词 聚吡咙 气体分离膜 应用

聚吡咙是一种全阶梯或半阶梯型的至少含有四稠环、七稠环甚至多稠环结构的芳香族含氮杂环聚合物,其性能优异。聚吡咙大分子链芳香环多、刚性大,因而具有优良的耐热性和耐烧蚀性,其线烧蚀速率和质量烧蚀速率都低于酚醛、磷腈高聚物、苯撑有机硅高聚物;同时,聚吡咙通常又是一种很好的绝缘材料,经1200℃高温裂解后转化为导体,其电导率可达760 S/cm,可成为一种有机金属材料。更为重要的是,通过对不同结构的聚吡咙均质膜气体透过性的研究,发现刚性适度的半阶梯型的聚吡咙还具有较高的气体选择透过性,是一种理想的气体分离聚合物膜材料^[1~6]。聚吡咙以其优良的力学性能和热稳定性用作气体分离膜,对一些具有很强工业背景的分离体系如H₂/N₂、O₂/N₂、CO₂/CH₄等具有很好的分离效果。笔者根据国内外最新文献对聚吡咙的透气行为与气体物理性质之间的关系作一论述,同时与目前研究较为“热门”的分子链刚性类似的PI膜的分离性能进行比较,指出了其优势及应用前景。

1 气体性质与透过性能的关系

气体透过致密膜的过程一般为“溶解-扩散”机理,气体分子首先被吸附到膜的高压侧并溶解,然后借助浓度梯度在膜中扩散,再从膜的低压侧解吸出来。透气系数P为扩散系数D和溶解系数S的乘积;A、B两种气体的选择分离系数α_{A/B}定义为透气系数之比P_A/P_B,亦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。可见,扩散系数D和溶解系数S决定了气体在膜中的选择透过性。

1.1 扩散系数与气体分子直径的关系

扩散系数D受动力学因素控制,与气体分子的直径有关。对于同一种膜材料,气体分子的直径越小,则扩散系数越大,可见两种气体分子的直径相差越大,扩散系数相差越大。表1给出常见气体分子的物理参数。几种气体在各种聚吡咙膜中渗透时的扩散系数与气体分子有效直径平方的关系见图1。由图1可见,除CO₂外,气体在各种聚吡咙膜中的扩散系数与气体分子的有效直径均呈直线关系,即扩散系数和有效直径符合(1)式:

$$D = K_1 \exp[-K_2(\alpha_{eff})^2] \tag{1}$$

式中:K₁和K₂为常数。

在其它聚合物膜的气体透过行为的研究论文中也有这一直线关系的报道^[7,8]。

从图1还可看出,对于同一种聚吡咙膜而言,6种气体在膜中的扩散系数D大小顺序为:

$$D_{He} > D_{H_2} > D_{CO_2} > D_{O_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$$

这一变化趋势与气体分子动力学直径大小顺序正好相反(见表1)。然而对于碰撞直径,CO₂气体出现了例外。我们知道,碰撞直径是基于分子的相互作用而测得的,在具有高扩散能力的橡胶和液体中,广泛用于涉及有关扩散系数的场合。而动力学直径接近于气体分子的过筛尺寸,它是在高度限制的环境下对运动能力的灵敏测量。对于大多数气体而言,碰撞直径和动力学直径两者相差不大,但对CO₂而言,差别则很大,这可能与CO₂分子呈线性且分子间具有较强的相互作用力有关。

扩散系数与过筛尺寸相关的动力学直径之间的反比关系恰好说明气体的分离是通过过筛来实现的。动力学直径小的分子容易透过,而动力学直径大的分子则难以透过。实际上,扩散系数D与动力学直径之间也具有类似图1的直线关系。不难想像直线斜率越大,则膜的选择性越高。因此,在TAB型和TADPE型聚吡咙膜中,6FDA/PMDA(10/90)-TAB和PMDA-TADPE膜在这两类聚吡咙中分别具有最高的选择性。而两种DABZD型聚吡咙膜的选择性则基本相当,只是6FDA-DABZD型聚吡咙膜比BTFDA-DABZD型的透气性要大些。

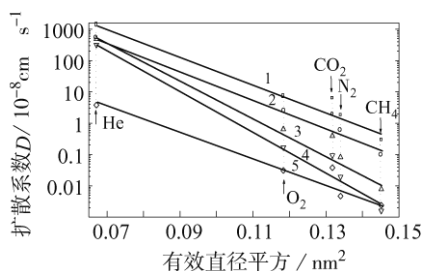
表1 几种气体分子的物理常数

项目	气体分子种类					
	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
动力学直径/nm	0.260	0.289	0.330	0.346	0.364	0.380
碰撞直径/nm	0.258	0.292	0.400	0.343	0.368	0.382
有效直径/nm	0.259	0.290	0.363	0.344	0.366	0.381
临界温度/K	5	33	304	154	126	191
L-J ^[1] 作用力常数(ε/K)	10.2	38.0	190	113	91.5	137

注:1) 即 Lennard-Jones.

* 国家自然科学基金项目(20274030,20174028)

收稿日期:2003-03-11



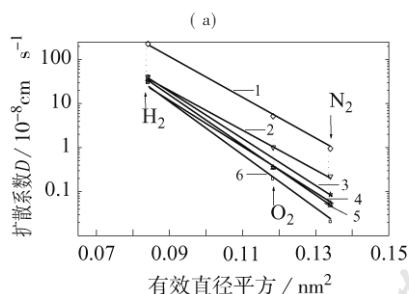
1—4, 4'-(六氟异丙基)苯二甲酸酐-均苯四胺(6FDA-TAB);

2—6FDA/均苯二甲酸酐(PMDA, 50/50)-TAB;

3—6FDA/PMDA(25/75)-TAB;

4—6FDA/PMDA(10/90)-TAB;

5—1, 4, 5, 8-萘二甲酸酐(NTDA)-TAB



1—6FDA-二苯醚四胺(TADPE);

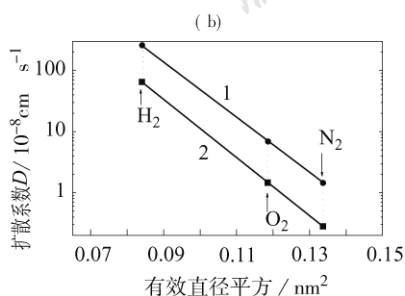
2—二甲酸酐苯甲酸双酚A酯(BTPDA)-TADPE;

3—三苯二醚二甲酸酐(HQDPA)-TADPE;

4—二苯二醚二甲酸酐(DPEDA)-TADPE;

5—联苯二甲酸酐(BPDA)-TADPE;

6—均苯二甲酸酐(PMDA)-TADPE



1—6FDA/联苯四胺(DABZD);

2—二甲酸酐苯甲酸六氟双酚A酯(BTFDA)-DABZD

(c)

a—TAB型(35℃); b—TADPE型(30℃); c—DABZD型(30℃)

图1 气体透过聚吡咙膜时扩散系数与气体分子

有效直径平方的关系

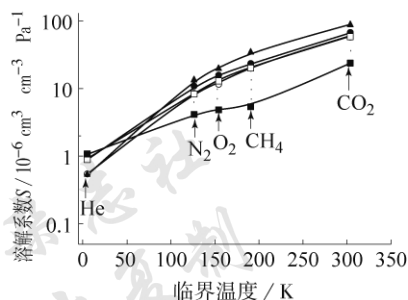
1.2 溶解系数与气体临界温度的关系

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, 两种气体的临界温度相差越大, 溶解选择系数相差越大。气态物质在聚合物中的溶解系数与临界温度 T_c 或 L-J 作用力常数 ϵ/K 之间的关系可用式(2)表达:

$$\ln S = \ln S_0 + K_c T_c = \ln S_0 + K_e (\epsilon/K) \quad (2)$$

式中: S_0 、 K_c 和 K_e 均为常数。

从式(2)可以看出, 气体的溶解系数随 T_c 和 ϵ/K 的增加而增加, 从物理意义上讲, T_c 代表了气态分子冷凝的难易程度, T_c 越高, 气体越易冷凝, 而 L-J 作用力常数则代表分子的相互作用, 在较强的分子相互作用下, 越易冷凝的气体物质越有高的溶解度。几种气体分别在 5 种 TAB 型聚吡咙膜中的溶解系数与气体临界温度的关系见图 2。由图 2 可见, 标准状态(101 kPa、273.15℃)下溶解系数随着气体临界温度升高而一致增加, 且除了氦气外, 两者之间呈直线关系。对于 TADPE 型和 DABZD 型等聚吡咙膜, 也观察到类似的直线关系。溶解系数与 L-J 作用力常数之间亦有类似直线关系。这一特性与其它高聚物膜类似^[7,8]。



▲—6FDA/PMDA(10/90)-TAB; ●—6FDA-TAB;

□—6FDA/PMDA(50/50)-TAB;

○—6FDA/PMDA(25/75)-TAB; ■—NTDA-TAB

图2 35℃时气体在TAB型聚吡咙膜中的溶解系数与临界温度的关系

2 透过机理

从图 1 和图 2 可以看出, 无论哪种聚吡咙膜, 相对而言, 它们对 5 种气体的溶解系数相差都较小, 而扩散系数相差都较大。两者相乘得透过系数 P , 对 5 种气体透过性大小排列如下:

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

这一顺序与扩散系数完全一致。说明聚吡咙膜的气体透过性主要受扩散系数控制, 亦即受动力学因素控制。对于同一种聚吡咙膜而言, 直径小的分子容易透过, 直径大的分子则难以透过。对于不同结构的聚吡咙膜而言, 由于二酐和(或)四胺的结构不同, 引起高分子之间的链间距和链段活动性有所差异。高分子的链间距和链段活动性是影响聚合物气体分离性能的主要因素, 一般来讲, 随着链间距的增大, 高分子链段的堆积密度降低, 自由体积增大, 气体透过性能也就相应地提高。反之, 随着聚吡咙膜中分子链间距减小, 透过性降低, 分离性提高。当然, 链段活动性的增大也有利于气体的透过, 分离性也会有一定程度的降低。但链段活动性的影响归根结底也是链间距的影响。因此聚吡咙膜对普通气体的分离是分子过筛机理, 其分离效率决定于聚吡咙膜的平均分子链间距大小和分布。

3 聚吡咙膜与 PI 膜性能比较及应用

由于 PI 膜可同时具有高气体透过性和高分离性, 因而成为目前研究最热门的气体分离膜材料之一。而聚吡咙也是一种具有这种性能的材料, 其中有些性能还要优于 PI,

现就这两种膜在 O₂ /N₂、CO₂ /CH₄ 分离和 H₂ /N₂ 分离方面进行比较。

3.1 O₂ /N₂ 分离性能

具有类似结构的 7 组聚吡咙膜和 PI 膜的气体分离性能对比见表 2。对于氧氮分离而言,在前 3 组中,聚吡咙膜的气体透过性和分离性均比 PI 膜高,这表明聚吡咙膜的氧氮分离性能比 PI 膜优异。从第 4 ~第 6 组,两者性能各有千秋。实际上,与绝大多数其它气体分离膜材料相比,聚吡咙膜表现出极有吸引力的氧氮选择透过性,其透过性和分离性达到了较好的平衡,多数聚吡咙膜接近 L. M. Robeson^[9] 等提出的氧氮膜材料的性能上限,3 种聚吡咙膜 6FDA - TADPE、6FDA/PMDA(25/75) - TAB 和 6FDA/PMDA(10/90) - TAB 都超过了该上限,5 种聚吡咙膜列于 W. J. Koros^[10] 提出的有吸引力的商业化区域中。所有这些都说明聚吡咙是一种具有相当发展潜力的氧氮分离膜材料。

表 2 聚吡咙膜和 PI 膜的气体分离性能比较^[1 -5,11 -14]

组号	膜种类	P_{H_2}	P_{O_2}	P_{CO_2}	α_{H_2/N_2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
1	6FDA - TADPE	54.9	5.04	27.6	68	8.2	51.1
	6FDA - ODA ¹⁾	34.7	3.23	13.2 ²⁾	64.8	6.0	59.1
2	BPDA - TADPE	6.56	0.24		287	10.6	
	BPDA - ODA ¹⁾	1.00	0.059		365	2.2	
3	HQDPA - TADPE	5.34	0.23		148	6.5	
	HQDPA - ODA ¹⁾	3.00	0.162		118	6.4	
4	PMDA - TADPE	5.06	0.14		389	10.7	
	PMDA - ODA ¹⁾	4.42	0.372		100	8.4	
5	SiDA - TADPE	12.7	0.63		123.8	6.17	
	SiDA - ODA ¹⁾	8.88	0.573		113	7.6	
6	DPEDA - TADPE	6.88	0.22		260	8.5	
	DPEDA - ODA ¹⁾	3.58	0.137		216	9.8	
7	6FDA - TAB			54.0 ³⁾			60
	6FDA - PPDA ¹⁾			28.9 ²⁾			62.1

注:1) 为 PI 膜,其中 ODA 为二苯醚-4,4'-二胺;SiDA 为二甲基二苯硅烷二甲酸酐。
2) 25℃ 测试。
3) 35℃ 测试;其余均为 30℃ 测试。

3.2 CO₂ /CH₄ 分离性能

从表 2 第 1 组和第 7 组的对比可以看出,在测试温度高出 5 ~10℃ 的情况下,聚吡咙膜的 CO₂ 透过性要比类似结构的 PI 膜高近 1 倍,而 CO₂ /CH₄ 选择分离系数则比 PI 膜略小一些。其它不同结构的 2 类分离膜对 CO₂ /CH₄ 的分离性能见图 3。尽管这 2 类聚合物膜的性能都优于一般的普通聚合物膜,但聚吡咙膜几乎都比 PI 膜显示出更好的 CO₂ /CH₄ 分离性能,其中以 6FDA - TAB 聚吡咙膜最为典型。值得一提的是 6FDA - PMDA(25/75) - TAB 共聚吡咙膜的 CO₂ /CH₄ 选择分离系数高达 140,相应的 CO₂ 气体透过系数为

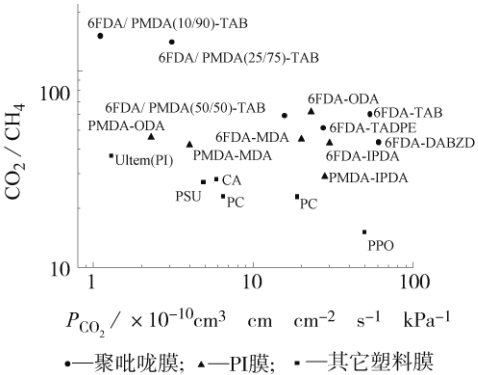


图 3 聚吡咙膜与 PI 膜及其它膜对 CO₂ /CH₄ 分离性能的比较
3.13,若经改性该膜的透气性能还会进一步提高,将具有更大的工业应用价值,可望在 CO₂ /CH₄ 分离富集沼气及天然气方面发挥重要作用。

3.3 H₂ /N₂ 分离性能

从表 2 可以看出,在所研究的范围内除第 2 组外,其它具有类似结构的 4 个对比组中,聚吡咙膜的氢气透过系数和氢氮选择分离系数都比 PI 膜大,其中氢气透过系数最大可达 1.9 倍,氢氮选择分离系数最大可达 3.9 倍。相对而言,多数聚吡咙膜具有比 PI 膜更高的氢氮选择分离系数和气体透过系数。就是说,聚吡咙膜在氢氮分离领域具有比 PI 膜更大的竞争实力。该膜对氨气生产厂回收氢气及精炼厂回收氢气等具有很大的应用潜力。

4 结语

聚吡咙膜是一类新型气体分离用膜材料,是芳香族聚合物中的后起之秀,它在许多气体的分离方面表现出极好的应用前景,可以相信,经过人们的不懈努力,在不久的将来,聚吡咙膜在化工分离领域将发挥其应有的作用。

参考文献

1 Gao X S, et al. J Membr Sci,1994,88(1) :37
2 Gao X S, et al. Polymer,1995,36(5) :1 035
3 Gao X S, et al. J Appl Polym Sci,1996,59 (8) :1315
4 Walker D R B, et al. J Membr Sci,1991,55:99
5 Zimmerman C, et al. J Polym Sci, Part B: Polymer Physics,1999,37 (12) :1 235
6 Zimmerman C, et al. Polymer,1999,40(20) :5 655
7 Li X G, et al. Polymer,2001,42:6 801
8 Li X G, et al. Polymer,2001,42:8 113
9 Robeson L M, et al. Polymer,1994,35(23) :4 970
10 Koros W J, et al. J Membr Sci.,2000,175:181
11 Kim T H, et al. J Membr Sci,1988,37:45
12 Zhou W L, et al. J Appl Polym Sci,1994,51(5) :855
13 祁喜旺,等.膜科学与技术,1996,16(2) :1
14 李悦生,等.高分子通报,1998(3) :1

ABSTRACT The gas permeating performance and application of polypyrrolone membrane—a new type of aromatic nitrogen heterocycle-containing materials are elaborated. The gas separation performance of polypyrrolone are compared with that of polyimide. It is revealed that the linear relationships exist for the gas diffusivity through polypyrrolone membrane versus the square of the effective diameter of the gas molecules, and for gas the solubility in polypyrrolone membrane versus the critical temperature. It is pointed out that the gas permeation through polypyrrolone membrane is controlled substantially by the diffusivity factor. Polypyrrolone possesses better separation performance for separation of some gas pairs, such as oxygen over nitrogen, carbon dioxide over methane, and hydrogen over nitrogen, in comparison with polyimide membrane. And both the permeability coefficient and the separation factor of polypyrrolone are higher than those of polyimide. Thus, polypyrrolone is a gas membrane materials with a good future.

KEYWORDS polypyrrolone, gas separation membrane, application

诚 聘 英 才

本公司系中外合资塑料挤出、注塑的专业企业,现面向全国诚聘:

1. 塑料挤出、注塑工艺成型专业人才;
2. 塑料机械专业人才;
3. 塑料模具专业人才;

需有五年以上相关工作经验,食宿免费,待遇优厚,有意者请将资料寄至本公司杨宗奇收。

江苏溧阳市新元窗帘制品有限公司 溧阳市天辰塑胶有限公司

地址:江苏溧阳市东升路271号 邮编:213300 电话:0519-7322638 7328372



我公司聘请美国著名的GE公司的关键人员来开发一系列工程塑料:PC/ABS、PC/PBT、PC/PPO及PA合金。

The Leader of New Material

才塑(Saiplas)集团在美国工程界享有相当高的声誉,其产品在国际上已有广泛的应用,曾获得美国政府商业部颁发的“名流企业大奖”。江苏才塑高分子公司及利家科技公司为美国才塑公司(Saiplas USA)在中国(含台湾省)的生产厂家,已通过ISO9001-2000质量管理体系的认证,产品技术性能指标均达国际先进水平,其产品在美、欧、韩及中国(含台湾省)等国家和地区均已被广泛应用于汽车、机车、化工、通讯、仪表、建筑、机械等领域,如机车零组件,电脑、手机、家电外壳,机械零件等。

PC/ABS 工程塑料合金

我公司生产的PC/ABS合金不仅具有低温延性、优异的抗冲击性、耐高温性、耐燃性、卓越的机械性能及室内紫外稳定性,而且更易于注塑和挤塑加工。

- 高流动品级 适于用作路标、仪表零件、光学零件、手机外壳等
- 高耐热品级 适于用作汽车散热、窗、挡泥板、仪表板和建筑材料等
- 阻燃品级 适于用作各种电器、电子零件、电脑外壳和家电外壳等

我公司可逐一针对客户需求加以定制,以满足各种特殊的性能需求,欢迎来电洽询!

江 苏 才 塑 高 分 子 有 限 公 司

地址:江苏省丹阳市经济开发区齐梁路38号 邮编:212310 <http://www.saiplas.com>

电话:0511-6884600(蔡先生) 0511-6884603(魏先生) 传真:0511-6884601