

聚〔1-(三甲硅基)1-丙炔〕—— 一种有希望的气体分离膜材料

张可达

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

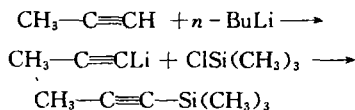
摘要 聚〔1-(三甲硅基)1-丙炔〕(PTMSP)膜的气体透过速率高于目前已知的, 不管在室温是玻璃态还是橡胶态的任何聚合物。PTMSP在室温是玻璃态。PTMSP的高透气性主要来源于极高的对气体溶解度及高扩散系数, 而这是因为在这种玻璃态聚合物中, 有大量处于非弛豫区域的自由体积。PTMSP的最大问题是它的高透气性随着时间的过去和热历史而衰减。近来, 为解决这一问题进行了大量的努力, 如加入低挥发材料, 氟化、溴化, 与其它单体共聚, 与其它聚合物共混等。

关键词 聚〔1-(三甲硅基)1-丙炔〕, 膜, 气体分离, 富氧

PTMSP 是 1983 年由日本的增田和东村发现的^[1,2], 由于 PTMSP 具有交替的双键, 本来最初着眼于它的导电性, 可意外的发现了它十分

独特的气体透过性, 与当时已知的透气速率最快的聚合物——聚二甲基硅氧烷(PDMS)相比, 竟高出 10 倍(图 1), 从此, 引起了世界各国的广泛注意^[3]。本文仅就 PTMSP 的合成、性能及各种改性方法作一简要的评述。

1 单体合成、聚合及制膜



合成是在干燥的氮气气氛中进行的。1.6 mol, 700 ml 的丁基锂己烷溶液, 蒸发浓缩到 450 ml, 然后加入 600 ml 乙醚稀释, 在 -30 °C 冷浴中, 通入 1 mol 丙炔, 得到的白色奶油状溶液在室温搅拌 1 小时, 接着在 0 °C, 滴加

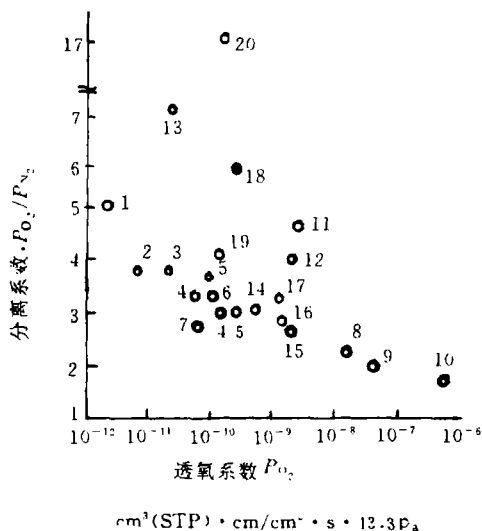


图 1 各种聚合物的透氧系数及氧、氮分离系数

1—聚苯二甲酸乙二醇酯; 2—尼龙-6; 3—聚氯乙烯; 4—聚碳酸酯; 5—聚乙烯; 6—聚丙烯; 7—醋酸纤维素; 8—聚二甲基硅氧烷-聚碳酸酯共聚合物; 9—聚二甲基硅氧烷; 10—聚〔1-(三甲硅基)1-丙炔〕; 11—聚〔4-甲基戊烯-1〕; 12—PPO; 13—聚醋酸乙烯酯; 14—聚四氟乙烯; 15—天然橡胶; 16—聚丁二烯; 17—乙基纤维素; 18—聚苯乙烯; 19—丁基橡胶; 20—硝化纤维素



张可达 51 岁, 辽宁人, 副研究员。1964 年毕业于中国科学技术大学高分子系。1968 年, 中国科学院长春应用化学研究所定向聚合专业研究生毕业, 后一直在长春应用化学研究所工作。曾从事定向聚合、碳纤维、耐高温聚合物、高分子催化剂、感光聚合物及高分子分离膜的研究, 发表文章 60 余篇。

0.9 mol 一氯三甲基硅烷,将此溶液回流 3 小时,加 500 ml 水,猛烈振动,分出有机层,用无水 Na_2SO_4 干燥过夜,分馏,收集 99~100 °C 馏份。产率 65%,纯度为 98%。

聚合是以第 5 族过渡金属氯化物 TaCl_5 , NbCl_5 作为催化剂。 $[\text{M}]=1.0 \text{ mol}$, TaCl_5 20 mmol,以甲苯为溶剂,80 °C,聚合 24 小时,聚合转化率达到 100%, $\bar{M}_w=8.5 \times 10^5$,得到的聚合物在大量甲醇之中沉淀、过滤、干燥。

制膜是以用 CaH_2 干燥过的甲苯为溶剂,配成 1~5(wt/vol)% 溶液,浇注在玻璃板上,室温干燥数日后,在真空中除去剩下的溶剂,可制得 10~50 μm 厚的均质膜。

2 PTMSP 膜的气体透过行为^[4~8]

表 1 PTMSP 与 PDMS 对若干气体的透过系数

气 体	O_2	N_2	CO_2	CH_4	He	H_2	$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$
$\begin{array}{c} \text{f C=C} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{Si(CH}_3)_3 \end{array}$	40	22	180	42	41	69	1.8	4.3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{f Si-O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6	3	32	5.9	2.3	4.4	2.0	5.4

* 所有透过系数单位均为 $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg} \times 10^8$ 。

PDMS 在室温是橡胶态高聚物,它具有较高的透气速率主要是因为由 $-\text{Si}-\text{O}-$ 链构成的高分子主链极其柔顺,随之而产生相当高的自由体积。可是 PTMSP 根据 X-射线衍射证明是无定型的。当分子量在 100 万以上时,玻璃化温度为 250 °C,因此 PTMSP 这种玻璃态聚合物在

室温具有这样高的透气速率确实令人十分感兴趣。目前的解释是:a. 由于 PTMSP 在主链上有交替的双键。因此比烯类聚合物主链要僵硬,这将使粘度与分子量关系式中的指数 a 具有较大数值,这种交替双键对气体、尤其是 O_2 具有较大的亲合性,增加了遵从亨利定律的吸附;b. 处于主链侧面的三甲硅基具有较大的体积,它不仅减弱了大分子间的相互作用,同时也增大了大分子间的自由体积,实际上正是这种处于冻解状态的 $<0.5 \text{ nm}$ 的孔穴,气体通过朗格缪吸附才是 PTMSP 具有高透气速率的主要原因,气体透过的基本理论可表述为下式^[9]:

$$P = S \cdot D \quad (1)$$

式中 P ——气体透过系数;

S ——气体在膜中的溶解度系数;

D ——气体在膜中的扩散系数。

实际上 PTMSP 与 PDMS 的扩散系数相差并不大,而溶解度系数相差甚远(见图 2、图 3)。

继 PTMSP 之后,人们又合成了多种带不同取代基团的聚炔烃,并对比了它们的透气速率(见图 4)。从图 4 的结果可见,第一个被发现的 PTMSP 也是最好的一个,PTMSP 透气快的原因依然是同时具有最大的 S 和 D 。

对玻璃态聚合物,目前广泛接受“双重吸附理论”以解释其透气行为^[10~12]。这一理论认为玻璃态聚合物对气体的溶解(吸附)由两部分组成。其一是遵从亨利定律的吸附;其二是朗格缪吸附,由于玻璃态聚合物的链段处于冻结状态,在分子链之间存在着较为固定的空隙,构成了

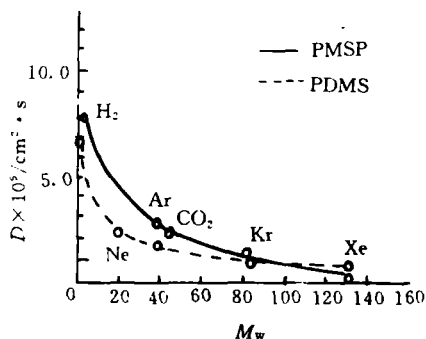


图 2 PTMSP 及 PDMS 膜气体扩散系数(30 °C)

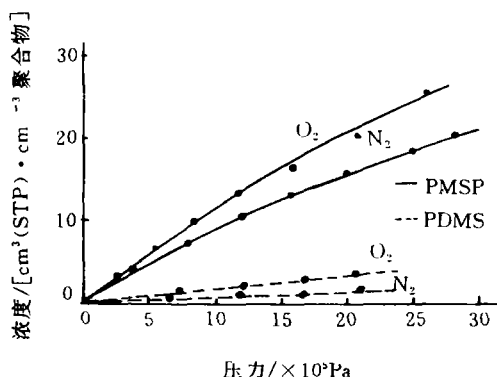
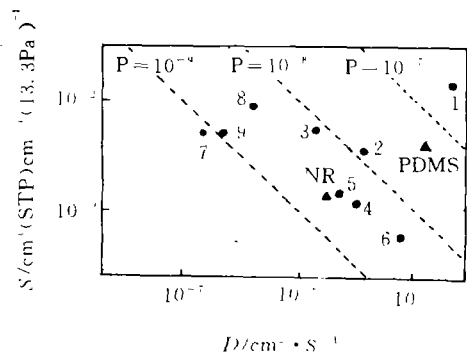
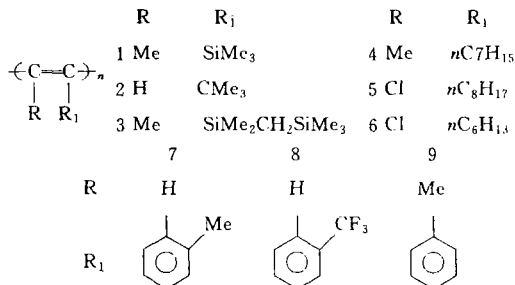


图 3 PTMSP 及 PDMS 膜的气体吸附曲线(35 °C)

图4 取代聚炔烃的溶解度系数 S 及扩散系数 D 

自由体积,朗格缪尔吸附就是发生在这些空穴之中,整个吸附可表示为:

$$C = C_D + C_H = K_D \cdot P + \frac{C_H' b P}{1 + b P} \quad (2)$$

式中 C ——气体吸附量;

C_D ——亨利定律型吸附气体量;

C_H ——朗格缪尔型吸附气体量;

K_D ——亨利定律型溶解度系数;

C_H' ——朗格缪尔型吸附孔饱和常数;

b ——孔亲和常数。

由表2可见,PTMSP的 C_H' 比其它聚合物大得多,这有力的证明了,在PTMSP聚合物内存在大量孔穴。总之,PTMSP具有比橡胶态的聚二甲基硅氧烷稍大的扩散系数,达到了 $10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 的数量级,可以认为,这已接近非孔膜的理论极限值(D 已达到极限值),与此同时,吸附 C (即溶解度 S)又异常巨大,根据(1)式, $D \cdot S$ 乘积(也即透气系数 P)远远大于其它聚合物是自然的。

3 PTMSP 的改性

PTMSP 作为选择性气体分离膜材料,主

表2 各种玻璃态聚合物对CO₂的双重吸附参数

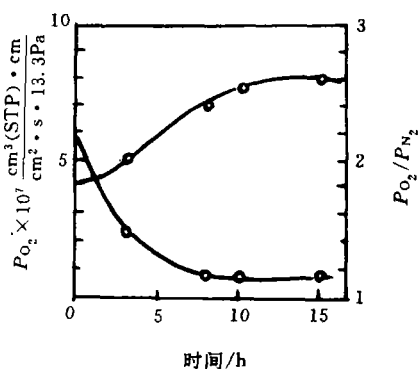
聚合物	温度 C	K_D	C_H'	b^{***}
聚苯乙烯	25	0.65	7.7	0.370
聚对苯二甲酸乙二醇酯	35	0.33	5.8	0.322
聚碳酸酯	35	0.69	18.8	0.262
醋酸纤维素	30	1.43	34.2	0.197
乙基纤维素	35	1.19	4.9	0.365
聚丙烯腈	25	0.21	3.7	0.186
聚[1-(三甲硅基) 1-丙炔]	35	1.50	113.0	0.058

* 单位 $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^3 \text{聚合物} \cdot (0.1 \text{MPa})^{-1}$

** 单位 $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \text{聚合物}$

*** 单位 $(0.1 \text{MPa})^{-1}$

要作为富氧膜,其氧、氮分离系数仅为1.6~1.8,显然是不够的。此外PTMSP另一严重问题是膜在空气中放置一段时间,或者真空受热,其气体透过速率骤然下降(见图5)。PTMSP膜在100℃处理15小时之后 P_{O_2} 降到起始的1/10。

图5 PTMSP膜 P_{O_2} 及 P_{O_2}/P_{N_2} 随受热时间变化

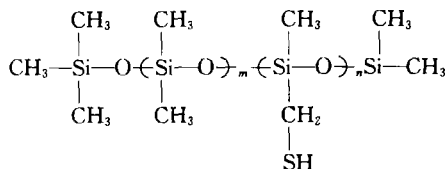
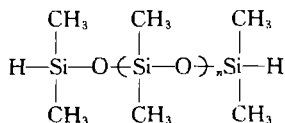
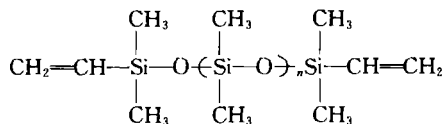
在室温放置半个月, P_{O_2} 也下降同样幅度。对此现象的解释是,其一由于长时间受热,聚合物发生松弛,使大分子排列趋向紧密,减少了自由体积,其二是由于空穴部分吸附了空气中的有机溶剂;其三是主链的双键发生氧化。因此对PTMSP的改性正是针对这3点,把起始的较多孔穴(自由体积)这种不安定的状态安定下来,防止大分子链间的较大间隙发生崩塌。

改性的方法包括共聚、共混、加增塑剂、低

温等离子体及辐照交联、卤化(氟化、溴化)及加入抗氧剂。

3.1 接枝及嵌段共聚

长濑等^[13]利用硅氢加成反应把 PDMS 接枝到 PTMSP 分子链上,随着 PDMS 量增加, P_{O_2} 下降,分离系数 $\alpha_{O/N}$ 上升。当 PDMS 为 55 mol% 时, $P_{O_2}=1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot (13.3 \text{ Pa})$, $\alpha_{O/N}=3.10$,而当 PDMS 量超过 60 mol% 时透气行为几乎与 PDMS 完全相同,当 PDMS 的量在 55 mol% 以下时,PTMSP 的分子间隙由 PDMS 填充,但超过此量时 PDMS 成为连续相,因此 P_{O_2} 又重新增加,高见泽^[14] 等把下面 3 种结构的 PDMS 与 PTMSP 嵌段共聚:



使 $P_{O_2}=6.0 \times 10^{-8}$, $\alpha_{O/N}=2.3$, 这种膜性能是安定的。

3.2 共混

PTMSP 与其它较高透气性聚合物如 PDMS, 聚(4-甲基戊烯-1)(PMP), 聚苯醚(PPO)等分别共混,也可达到安定之目的。如 PTMSP-PDMS(93%:7%)共混时, $P_{O_2}=2.7 \times 10^{-7}$, $\alpha_{O/N}=1.83$ 。

3.3 吸附高沸点液体

仲川勤^[15]在对 PTMSP 热处理时,使其吸收一定量的邻苯二甲酸二异辛酯,填充量与性能关系见图 6。这种方法也可使 PTMSP 有一定

程度的安定,仲川称这种增塑剂起到了“内涂层”的作用。

3.4 溴化

Nakagawa^[16]对 PTMSP 膜进行溴化,结果表明,溴化不仅发生在膜表面,而且深入到膜内部,当 Br 含量为 3.3% 时, P_{O_2} 稍有下降 $P_{O_2}=3.5 \times 10^{-7}$,但膜透气速率稳定性良好。

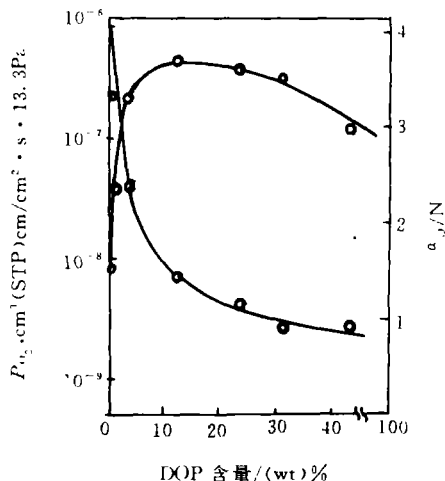


图 6 DOP 含量对透氧系数及分离系数的影响

3.5 氟化

Michael^[17]等用 F_2/N_2 (1/200) 混合气体对 PTMSP 复合膜的表面致密层进行 10 秒~数小时的氟化,后用蒸馏水简单清洗,在室温干燥 24 小时之后,测得膜内氟含量为 0.5%,推算氟化层的厚度大约 50~100 nm,是一层致密的交联层, P_{O_2} 下降一些为 1.96×10^{-7} ,但 $\alpha_{O/N}$ 却急剧上升到 4.75。作者^[18] 进一步把抗氧剂 Irganox1010 加到 PTMSP 之中后制膜,这种抗氧剂并不影响氟化处理,但却起到了抗氧化劣化的作用,可以使 PTMSP 在较高温度下使用,延长其使用寿命。加速老化实验结果表明,在富氧膜的正常工作条件下,即 25 °C, 226.6 Pa 氧分压的条件之下,其工作寿命超过 5 年。

3.6 复合膜改性

松下技研制成了夹心面包式结构的复合膜,上面是一层由 PDMS 形成的膜,下面是多孔支撑体膜,夹在中间的是 PTMSP,不但克服

了 PTMSP 的不稳定性,而且膜的透气性能也超过了 PDMS 膜。令人感兴趣的是 $\alpha_{O/N}$ 达到 2.8,据作者解释这是由于在膜界面形成混合层而引起的。日本三洋化成公司出于同样考虑,已成功将 PTMSP 实用化,并投入了市场。

4 PTMSP 是优秀的渗透蒸发膜材料

当用渗透蒸发膜法分离从发酵方法获得的低浓度乙醇水溶液时,从效率出发,采用优先透醇膜是合理的。可是在目前已知的所有高分子中,优先透醇膜其数甚少。PTMSP^[2] 不但

总之,PTMSP 的确是一种令人感兴趣的高分子材料,这不仅因为它性能独特,而且为了能够真正利用它,高分子科学界几乎动用了一切可能的手段对它改性,目前已取得了可喜的结果,预示着 PTMSP 在气体分离膜及渗透蒸发膜领域内会有光辉的应用前景。

5 参考文献

- Masuda T, Isobo E, Higashimura T. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105:7473
- Masuda T, Higashimura T. Advances in Polymer Science, 1987, 81:122
- Takada K, Matsuya H, Masuda T, Higashimura T. J. Appl. Polym. Sci, 1985, 30:1605
- 小谷寿. 高分子, 1988, 37(6):452
- 仲川勤. 高分子, 1988, 37(11):832
- Ichiraku Y, Stern S A, Nakagawa T. J. Memb. Sci., 1987, 34:5
- Masuda T, Iguchi Y, Tang B Z, Higashimura T. Polymer, 1988, 29:2041
- 浅川史朗, 齐藤幸広, 等. 高分子学会予稿集, 1987; 36(7): 1952
- Huglin, Zakaria. Angew Makromol Chem, 1983, 117:1
- Petropoulos J H. J. Polymer Sci. A-2, 1970, 8:1797
- Cohen D S. J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed. 1983, 21: 2054
- Cohen D S. J. Polymer Sci. Polym. Phys. Ed. 1984, 22: 1001
- Nagase Y, Mori S, et al. J. Polym. Sci, 1988, 26(11): 3131
- Takamizawa M, Yamamoto A, Nagura S. 特开昭, 61-268745
- Nakagawa T, et al. Gas Separ & Purif. 1988, 2:3
- Nakagawa T, et al. ICOM, 1990:824
- Michael L. U. S. P. 4657564
- Michael L. Polym. Eng. Sci, 1989, 29(1):44

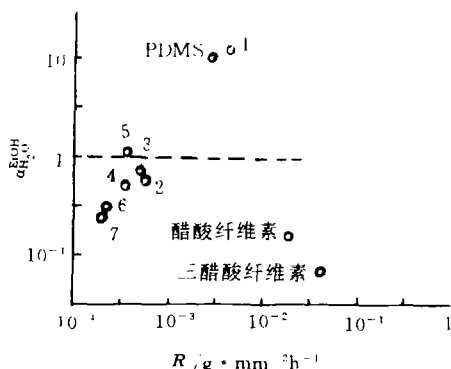
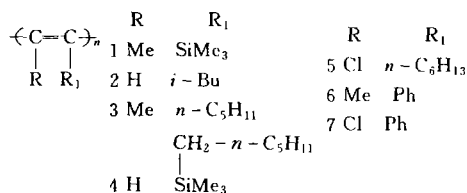


图7 取代聚炔烃及其它聚合物的 $\alpha_{H_2O}^{EtOH}$ 及透过速率 R



先透醇膜,而且在分离乙醇-水时无论是透量还是选择性,均好于目前较好的 PDMS 膜(见图7)。值得一提的是,当 PTMSP 用作渗透蒸发膜时,尚未见到有透量及选择性有经时变化的报道。

Poly(1-(trimethylsilyl)1-propyne)—A Promising Materials for Gas Separation

Zhang Kada

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

(下转第 186 页)



第6届国际热工程中传递现象学术会议 在汉城举行

第6届国际热工程中传递现象学术会议(ISPTP-6)于1993年5月9~13日在汉城举行。本届会议的主题是热工程中热流体的传递现象(包括质量、动量、热和能传递)的理论基础与应用的各个方面。热工程广泛应用于科学研究和生产技术过程,如生物技术、化工和冶金过程、制造技术、航空航天、材料加工以及动力系统等。会议共发表论文306篇,其中,会议特邀的指导性论文(Lead Papers)4篇,主题论文(Keynote Papers)19篇,而有关聚合物加工过程中两相流体流动及传热研究的论文数占有一定的比例。

(梁基照)

(上接第169页)

Summary Permeabilities of poly [1-(trimethylsilyl)1-propyne](PTMSP) to gases is higher than those of any other nonporous synthetic polymers whether they are glassy or rubbery at ambient temperature. PTMSP is in the glassy polymer state. The high gas permeability of PMSP results primary from substantial gas solubility and diffusivity, which appears to be due to, in turn, to a large excess free volume in the unrelaxed (Langmuir) domains of this glassy polymer. The biggest problem with PMSP is the deterioration of its high permeability with the passage of time or thermal hysteresis. Now, a lot of efforts is being devoted to solving this problem by the addition of less volatile materials, fluorination, bromination, copolymerization with other monomer, or blend with other polymers.

Key words Poly [1-(trimethylsilyl)1-propyne], Membrane, Gas separation, Oxygen enrichment

(上接第184页)

- 25 Garlund Z G. Polymer blend and composites in multiphase systems Washington: Adv Chem Ser. 1984, 129
- 26 Cruz C A, Barlow J W, Paul D R. Macromolecules, 1979 (12): 726
- 27 Barlow J W, Paul D R. Polym Eng Sci, 1981(21): 985
- 28 Sulzberg T, Cotter R J. J Polym Sci(part A-1), 1970(8): 2747
- 29 Eisenberg A, Hara M. Polym Eng Sci, 1984(24): 1308

- 30 Hara M, Eisenberg A. Macromolecules, 1984(17): 1335
- 31 Kressler J. Polymer Bulletin, 1986(15): 113~119
- 32 Utraki L A, Weiss R A. Multiphase polymer: blends and ionomers. Washington: American Chemical Society, 1989, 38~66
- 33 Schaefer D W, Mark J E. Polymer based molecular composites. Pittsburgh Pennsylvania: Materials Research Society, 1990, 231~234

Polymer Compatibility

Jiang Jiaodong

(Department of Fiber Material, Beijing Institute of Clothing Technology, Beijing 100029)

Summary The theories of compatibility of polymers, which consist of thermodynamics analysis, determination and improvement methods of compatibility etc., are presented in this chapter.

Key words Polymer blends, Compatibility, Compatibilizer