

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.12.006

聚酰亚胺膜分离材料研究

王铎

(陕西理工学院,陕西汉中 723001)

摘要:以3,3',4,4'-二联苯四羧酸二酐、4,4'-二氨基二苯醚、*N,N*-二甲基乙酰胺为主要原材料,采用复合膜化法,制成聚酰亚胺膜分离材料。经测试,该膜分离材料耐热分解温度达321.9℃,对常见的有机化学试剂的侵蚀均有不同程度的抵抗作用,对氢气分离具有高的选择能力,氢气的渗透体积分数达98.5%。

关键词:聚酰亚胺;膜分离材料;研究

中图分类号:TQ484

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2012)12-0025-03

Research of Polyimide Membrane Separation Material

Wang Duo

(Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

Abstract : With composite membrane method, polyimide membrane separation materials were made by 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride, 4,4'-diamino-diphenyl ether, *N,N*-di-methyl acetamide as main raw materials. The test results showed that the materials heat decomposition temperature was 321.9℃, and the materials was able to prevent different extent of erosion to common organic chemical reagents. The separation materials had a high selectivity for hydrogens separation, and its penetration volume fraction of hydrogens was 98.5%.

Keywords : polyimide ; membrane separation material ; research

用作分离膜的材料包括广泛的天然分离材料和人工合成的有机高分子材料和无机材料。但实际上,真正成为工业化膜的材料并不多。目前,实用的有机高分子膜材料有纤维素酯类、非纤维素类(包括聚砜类、聚酰胺类)及其它材料^[1-4],广泛用于电子电器、机械、印刷等行业。以日本为例,纤维素酯类膜占53%,非纤维素类的聚砜膜占33.3%、聚酰胺膜占11.7%,其它材料的膜占2%,可见纤维素酯类材料在膜材料中占主要地位^[5-7]。我国将重点发展透氢与透氧的气体分离膜材料^[8],特别是用于高纯氢气制备的复合钯膜材料和用于高纯氧气制备的混合导体透氧膜材料;开发用于天然气净化与综合利用的气体分离膜材料;开发用于分离捕集温室气体的膜材料,尤其是用于分离二氧化碳的固定载体膜材料;开发卷式分离膜及中空纤维复合膜规模化连续生产技术;鼓励发展富氮膜材料;开发海水淡化用高性能反渗透膜、高性能分离膜材料、离子交换膜材料等等^[9]。

膜的制备工艺对分离膜的性能十分重要。目前,国内外的制膜方法很多,其中最实用的是相转化法(流涎法和纺丝法)和复合膜化法^[10]。

聚酰亚胺膜分离材料属于非纤维素类的芳香杂环类材料,具有很好的热稳定性和耐有机溶剂能力,因此是一类较好的膜材料。例如聚酰亚胺膜对分离氢气有很高的效率,它是由二联苯四羧酸二酐和芳香族二胺聚合而成的,具有耐化学腐蚀、耐高温和力学性能高等优点。

笔者以聚酰亚胺为基体材料,采用复合膜化法,制备非纤维素类膜分离材料,以提高膜分离材料的热稳定性和耐有机溶剂能力。

1 实验部分

1.1 主要原材料

3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(简称联苯二酐):分子式为 $C_{16}H_6O_6$,分子量为294.22,熔点299~305℃;

4,4'-二氨基二苯醚(ODA):分子量为200.23,熔点191.5℃;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分子式为 C_4H_9NO ,熔点82.3℃,沸点221℃;

交联剂:二乙烯基苯(DVB),分子式为 C_6H_4

联系人:王铎,副教授,主要从事高分子材料方面的教学与研究

收稿日期:2012-09-18

$(\text{CH}:\text{CH}_2)_2$, 沸点 52°C , 无色液体;

聚乙二醇: 分子式为 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, 熔点 $64\sim 66^\circ\text{C}$, 沸点 250°C 。

以上材料均为国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 主要仪器与设备

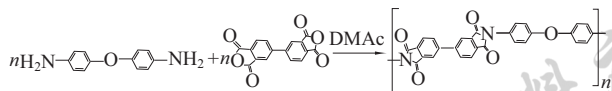
电动搅拌器: MY2011 型, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;

高温综合热重(TG)分析仪: ZRY-2P 型, 南京大展机电技术研究所。

1.3 复合膜制备

(1) 实验原理

联苯二酐、ODA 均为固体材料, 必须置于同时能溶解两者的某种溶剂中, 才能使两者发生聚合反应生成高分子物质, 这里选择强质子型非极性的溶剂 DMAc 作为溶剂进行合成反应, 见以下反应方程式。



(2) 制备方法

将一定量的 ODA 加入 DMAc 中, 搅拌溶解完后, 在 10 min 内, 分批加入定量的联苯二酐, 经搅拌, 使之混合 4 h 以上, 制成聚酰胺酸(PAA)成膜液。将成膜液涂覆在聚酰胺尼龙布上, 在交联剂等作用下加热成膜, 并涂覆上聚乙二醇, 制成聚酰亚胺复合膜材料, 作为样品备用。1[#] 样品含聚乙二醇(亲水剂), 2[#] 样品含 DVB(交联剂), 3[#] 样品含有 DVB 和聚乙二醇。其制备工艺如图 1 所示。

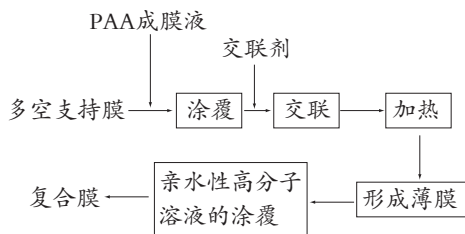


图1 制备成膜液工艺图

1.4 性能测试

在 TG 仪上, 对材料进行 TG 分析; 在多种有机溶剂的作用下, 对材料的耐侵蚀能力进行测试分析; 利用渗透原理, 对膜的透过氢气性能进行检测。

2 结果与分析

2.1 氢气透过试验

首先做成图 2 所示的实验模型, 其中 A 与 B 为

相同的左右两腔, 之间装有样品聚酰亚胺膜材料。开始时 A 腔内为真空, B 腔内充满 H_2 气体。在 B 腔上施加某一压力, 则其中的 H_2 气体就会挤压聚酰亚胺膜, 试图进入 A 腔, 如果能够穿过膜材料, 则 H_2 就会进入 A 腔内部, 并不断增加。在开启阀门开关 K 的同时点燃与其相连的玻璃管上端嘴口, 则会观察到淡蓝色火焰安静地燃烧。

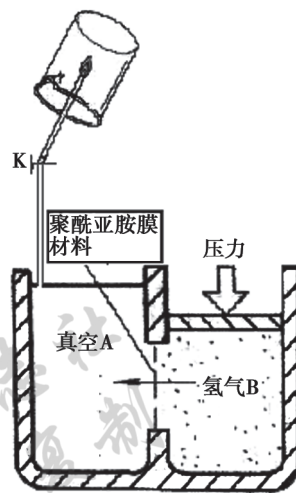


图2 氢气渗透实验装置示意图

此实验结果表明, 加入交联剂与亲水剂物质后制成的聚酰亚胺膜材料可以使得 H_2 气体顺利通过, 并由 B 腔进入 A 腔, 最终能够使得体积分数 98.5% 的 H_2 渗透过去。

2.2 热性能分析

取上述样品若干份, 置于高温综合 TG 仪上进行测试, 结果如图 3 所示。

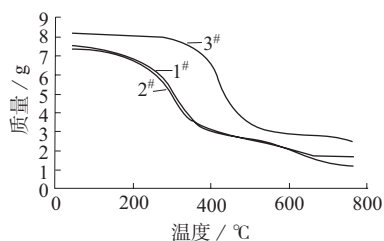


图3 TG曲线

由图 3 可知, 不使用交联剂以及亲水剂制成的复合膜材料在 195.9°C 时就开始分解, 而当加入交联剂和亲水剂时材料在 321.9°C 以上才开始分解, 表明交联剂可以将纯聚酰亚胺材料的分子结构键合交联, 使之完成了由线型结构向体型结构的转变; 同时使用亲水剂可以使高分子间形成了更强的化学键和物理作用。亲水剂能够在线型分子间起架桥作用从而使多个线型分子相互键合, 交联成网络结构的

微观组织,可促进或调节聚酰亚胺分子链间共价键或离子键的形成。于是,当外界温度升高时,高分子材料的热分解温度大大提高,为 321.9℃。

2.3 耐有机溶剂能力分析

取若干份质量完全相同的 1[#],2[#],3[#] 样品材料,分别置于苯、甲苯、甲醛、甲酸、丙酮、汽油、乙酸乙酯等试剂中,观察 48 h 内所发生的现象,结果见表 1。

表 1 不同试样在 7 种试剂中 48 h 发生的现象

编号	苯	甲苯	甲醛	甲酸	丙酮	汽油	乙酸乙酯
1 [#]	无变化	无变化	表面略有腐蚀	表面略有凸凹	无变化	无变化	无变化
2 [#]	无变化	无变化	表面略有腐蚀	无变化	无变化	无变化	无变化
3 [#]	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化

由表 1 可见,聚酰亚胺复合膜材料中因加入了交联剂与亲水剂,使得材料内部的高分子键合紧密、稳固,能够避免有机小分子物质在其中形成氢键等杂乱的物理化学作用,从而对这些物质的侵蚀损害具有一定的抵抗能力。

3 结论

(1) 聚酰亚胺复合膜材料对氢气有很好的渗透功能,氢气渗透体积分数高达 98.5%。

(2) 当在纯聚酰亚胺材料中掺入交联剂(二乙烯基苯)及亲水剂(聚乙二醇)后其耐热性能明显提

高,热分解温度由 195.9℃提高到 321.9℃;

(3) 聚酰亚胺复合膜材料对有机溶剂的侵蚀损害具有一定的抵抗能力。

参考文献

- [1] 邱晓智,曹义鸣,王丽娜,等. 含有聚醚链段的可溶性聚酰亚胺气体分离膜材料及其性能[J]. 高等学校化学学报,2009,30(1): 196-202.
- [2] 朱春,徐安厚,宗传永,等. 含氟聚酰亚胺气体分离膜研究进展[J]. 有机氟工业,2012,39(1): 24-27,29.
- [3] 夏佳挺. 耐溶剂聚酰亚胺纳滤膜的制备研究[J]. 北京化工大学,2011,29(1): 4-10.
- [4] 袁文辉,陈华荣,常然然,等. 高性能 NaA 分子筛-聚酰亚胺复合分离膜的制备及表征[J]. 功能材料,2011,41(3): 505-508.
- [5] 陈洪杰. 聚酰亚胺纳滤膜改性的研究[J]. 中国石油大学,2011,29(4): 3-12.
- [6] 董控成,苑伟政,马炳和,等. 聚酰亚胺微刻蚀加工工艺研究[J]. 微纳电子技术,2012,48(5): 323-327.
- [7] Kim J, Lee M, Kang M, et al. Fabrication of high-speed polyimide-based humidity sensor using anisotropic and isotropic etching with ICP [J]. Thin Solid Films,2009,22(3): 45-49.
- [8] Brent R. Laser microvia formation in polyimide thin films for metallization applications [J]. Circuit World,2011,21(6): 38-42.
- [9] Olga V M, Tang Cha-mei, Platte A, et al. Fabrication of high density, high-aspect-ratio polyimide nanofilters [J]. Journal of Vacuum Science & Technology:B,2009,27(6): 2585-2587.
- [10] 董启明,郭小伟. 表面等离子体无掩膜干涉光刻系统的数值分析[J]. 光子学报,2012,41(5): 43-48.

德研究人员采用再生橡胶作为塑料改性剂

德国 Oberhausen 的 Fraunhofer Umsicht 研究所的研究人员已开发出一种新工艺,采用再生废橡胶作为塑料改性剂,添加量为 60%~80%。目前正在潜在客户的工厂内对割草机轮毂和挡泥板的产品进行试用。

该研究侧重于技术性橡胶制品,如型材、密封圈和橡胶垫。该研究项目的目标是系统化地分析粉末和颗粒形式的弹性体,以优化橡胶残留物的再生,因为粉末和颗粒形式的弹性体可作为功能性添加剂,即能够为塑料复合材料带来理想的特性,如触觉、硬度和弹力。

在添加弹性粉末后, Fraunhofer Umsicht 开发出了高质量的塑料复合材料,称之为弹性粉末改性热塑性塑料(EPMT)。这种材料目前已被行业客户进行应用测试。

新的塑料复合材料在复合生产系统中被加工成颗粒,并在这一过程中加入热塑性塑料和添加剂。进而再通过热塑加工设备进行加工。

弹性体再生带来了更大的增值,并且开启了新的市场前景。橡胶加工商产生的废弃物可被用于再生。目前,按质量算,60%~80% 的弹性体粉末可被加工成热塑性基质。EPMT 的使用富有成本效益,且能方便地用注塑机或挤出机

来加工,本身也可再生。

(慧聪网)

巴斯夫 Baxxodur 系统亮相北京国际风能大会

11 月 15~17 日,巴斯夫在 2012 北京国际风能大会暨展览会上展示了一系列面向风能行业的优质解决方案,以提高风电设备的生产效率和耐久性。

目前,风机叶片尺寸的不断增大,叶片根部需要承受较大的机械应力,巴斯夫 Baxxodur 系统的“一次灌注成型”工艺可将多道工序简化为一步,显著降低工艺难度、提高制造效率。由于初始黏度极低 Baxxodur 系统具有卓越的灌注性能;此外,它还能实现固化阶段的放热控制。

在风机叶片的某些特定部位,碳纤维增强部件发挥着越来越重要的作用,巴斯夫为此提供了特别适用于灌注碳纤维主梁的 Baxxodur 系统。采用碳纤维制造的主梁凭借出色的强度和刚度在大型风机叶片中的应用逐渐增多。该系统可在主梁的生产过程中确保碳纤维层以最快的速度充分浸润。

巴斯夫还推出了用于塔身和底座的高性能的灌浆材料、粘合剂和密封胶;为风力发电机齿轮箱提供了量身定制的齿轮润滑油;为风电行业提供防腐、防过热、防霜冻三重保护的 Glycantin 发动机冷却剂,确保冷却系统长期稳定运行,为各种发动机打造理想的冷却系统。

(慧聪网)