

一种可溶性聚酰亚胺的合成及其渗透汽化脱有机硫化物性能测试*

王丽华 赵之平 李继定** 陈翠仙

(清华大学化工系 北京 100084)

摘 要 由3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)和3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA)二胺为单体,利用低温溶液缩聚-化学亚胺化法合成了ODPA-DMMDA聚酰亚胺.利用FT-IR、NMR与DSC等手段对聚酰亚胺的结构进行了表征;研究了其溶解性能、耐热性能和力学性能.结果表明,此聚酰亚胺可溶于DMF、DMAc等极性溶剂;玻璃化转变温度为264℃,其10%的热分解温度为521℃;断裂强度为137 MPa;断裂伸长率为18%.采用相转化法将其制成非对称膜,采用扫描电子显微镜(SEM)观察内部结构,在渗透汽化脱硫实验中,对噻吩有良好的选择透过性能.350 K时,硫富集率为3.68,渗透通量为0.92 kg/m²h.

关键词 聚酰亚胺, 渗透汽化, 噻吩

2005年欧盟要求汽油硫含量小于 5×10^{-5} , 2008年小于 1×10^{-5} .汽油中的硫是空气中各种含硫化合物的直接贡献者,造成了环境的污染,因此控制硫的排放量及减少汽油中的硫含量是改善环境质量的关键.汽油中的硫化物主要来源于硫化床催化裂化(FCC)处理过程,所以高效的脱硫手段往往集中于FCC汽油的处理上.汽油脱硫的现有技术投资大、运行成本高、工艺流程复杂、操作困难、脱硫后汽油辛烷值难以保证^[1].

渗透汽化技术是一种新型膜分离技术,国际学术和产业界称该技术为21世纪最有发展前途的高科技之一,并预言其必将成为影响石油化工、生物制药、环境保护等重要产业综合实力的高效分离技术^[2].2001年,一直从事渗透汽化有机物脱水,特别是醇脱水技术开发的Sulzer膜公司和Grace Davison公司合作,将渗透汽化膜技术应用于低、中沸点FCC汽油脱硫(称之为S-Brane技术),处理含硫 2×10^{-4} FCC汽油,使其硫含量降至 5×10^{-5} ,且不影响汽油辛烷值,初步体现出了该高新技术良好的效益^[3].渗透汽化脱硫技术中,关键是根据分离体系选择合适的膜材料,本研究依据溶解度参数理论及相似相容等原理初步判定聚酰亚胺是一种合适的脱硫膜材料.

本文选用3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)与自制的二胺3,3'-二甲基-4,4'-二氨基

二苯甲烷(DMMDA)为单体,采用低温溶液缩聚-化学亚胺化法合成了可溶性的聚酰亚胺.利用FT-IR、NMR与DSC等方法对其化学结构与物理性能进行了表征,测定了其耐热性能.将合成出的ODPA-DMMDA利用相转化法制成非对称膜,并初步测定其渗透汽化脱有机硫化物的性能.同时为筛选更为合适的聚酰亚胺渗透汽化脱硫膜材料提供一些有意义的参考.

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA),上海合成树脂厂生产,纯度99%,用前真空干燥.3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA),实验室自制,乙醇重结晶精制.二甲苯甲酰胺(DMF),分析纯,北京化学试剂公司产品,用前经减压蒸馏和0.4 nm分子筛干燥.三乙胺与乙酸酐皆为分析纯,北京益利精细化学品有限公司生产;乙醇,分析纯,北京化工厂生产.

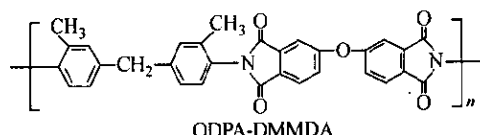
1.2 聚酰亚胺的合成

在装有机械搅拌、氮气入口的三口烧瓶中,准确称取提纯后的二胺单体(15 g)加入到溶剂DMF(296 g)中,在强烈搅拌下再加入等摩尔量的二酐单体(20.56 g),固含量为12 wt%左右,室温下继续搅拌.反应12 h后得到粘稠的聚酰胺酸溶液.

* 2005-01-21 收稿,2005-04-12 修稿;国家973项目(项目号2003CB615701)、863项目(项目号2003AA328020)、石油科技中青年创新基金(基金号2003CX04)资助项目,** 通讯联系人,E-mail:lijiding@mail.tsinghua.edu.cn

再分别加入适量三乙胺和乙酸酐进行化学亚胺化.室温下继续搅拌 14~16 h 后,用乙醇沉淀所得聚合物,经乙醇和去离子水充分洗涤后,置于真空烘箱中 100℃ 下干燥过夜,再于 160℃ 真空干燥 12 h,得到白色的纤维状聚酰亚胺固体.

ODPA-DMMDA 的结构式如下所示:



1.3 聚酰亚胺非对称膜制备

配置 15 wt% ~ 18 wt% 聚酰亚胺的 DMF 溶液,经充分溶解、过滤、脱泡、静置后,在洁净的玻璃板上用玻璃棒刮膜,空气中蒸发 10 s 后,将玻璃板置于水中进行相转化,然后用去离子水浸泡 12 h 后在红外灯下干燥后待用.

1.4 渗透汽化脱硫实验

渗透汽化实验装置按文献[4]的方法进行.实验中料液流经流量计后进入膜室上游侧,下游侧透过组分被液氮冷阱收集冷凝,剩余液循环回储料罐.膜室上游侧为常压,下游侧抽真空,有效膜面积 $2.86 \times 10^{-3} \text{ m}^2$.测试温度 77℃,液体组成由气相色谱测定.膜的分离性能主要由渗透通量(J)和分离系数(α)两个参数评价:

$$J = \frac{\text{透过液的质量}}{\text{时间} \cdot \text{有效膜面积}}, \text{g/m}^2\text{h} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{y_A}{1 - y_A} / \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (2)$$

式中 x_A 、 y_A 分别表示原料液与透过液中噻吩的质量分数.

1.5 结构和性能表征

采用美国 Nicolet 公司的 IR560 型傅立叶变换红外光谱仪分析 PI 的化学结构,将样品配成溶液后在玻璃板上刮成均质膜,烘干溶剂后测定.核磁共振($^1\text{H-NMR}$)分析,以氘代二甲基亚砜($\text{DMSO-}d_6$)为溶剂,用 TMS 内标,常温下在 Varin 公司 ECA-600 型核磁共振仪上进行测试.聚酰亚胺的特性粘数用乌氏粘度计于 30℃ 测定,DMAc 为溶剂.利用日本 Seiko DSC6200 型差示扫描量热仪测定 PI 的玻璃化转变温度(T_g),升温速率 10 K/min, N_2 气氛.采用美国 TA Instruments 公司产的 TGA-2050 型热分析仪测定 PI 的热分解温度,升温范围 30~900℃,升温速率 20 K/min, N_2 气氛.采用 S-4500 型扫描电子显微镜(SEM)观察膜的内部结构,样品用液氮冷冻后脆断,经喷金后观察其断

面.采用台湾高铁公司的 TS-2000 型电子拉力机测试聚合物薄膜的拉伸性能,试样尺寸按照 GB1040-79 制备,拉伸速度 5 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺的合成及其结构表征

本文采用低温溶液缩聚-化学亚胺化法合成聚酰亚胺,反应需在无水无氧的条件下进行,聚合反应在 8 h 以上可得到粘稠的溶液,亚胺化时间一般在 12 h 以上可得完全亚胺化的聚酰亚胺.图 1 为 ODPA-DMMDA 的红外光谱图,由图可知, 1778 cm^{-1} 、 1725 cm^{-1} 、 1375 cm^{-1} 和 749 cm^{-1} 附近出现了酰亚胺基团的特征吸收峰,可以判断聚酰亚胺的合成是成功的^[5];另外在 $2900 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 附近或 1650 cm^{-1} 处未出现聚酰胺酸的吸收峰,说明亚胺化程度是比较完全的. $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 2)分析结果证明,其积分曲线由低场到高场各种氢数目之比例与 ODPA-DMMDA 结构中的氢的数目相符,印证了我们的设想.

聚酰亚胺 ODPA-DMMDA 在非质子极性溶剂(如 DMF、DMAc、NMP、DMSO 等)有良好的溶解性,这是因为二酐单体中含有柔性键—O—,二胺中带有侧甲基,使得聚合物分子间的作用力大大减小,从而提高了聚酰亚胺的可溶性.但此聚合物不溶于四氢呋喃,因此不能用 GPC 的方法表征其分子量的大小及其分布.聚合物的特性粘数可以衡量聚合物分子量的大小,实验测得 ODPA-DMMDA 在 30℃ 的 DMAc 中的特性粘数为 1.08 dL/g,说明合成的聚合物有较高的分子量.

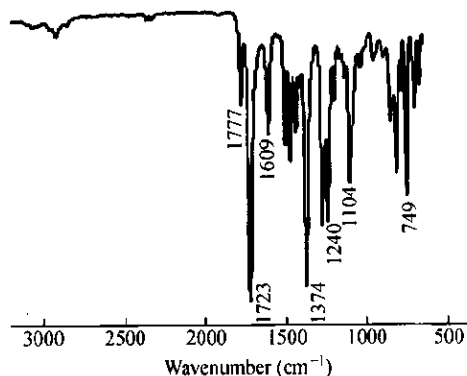


Fig. 1 FT-IR spectra of polyimide

2.2 聚酰亚胺的热性能与力学性能

ODPA-DMMDA 的玻璃化转变温度(T_g)和热分解温度(T_d)分别由差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TGA)来测定. DSC 实验结果可知聚酰亚

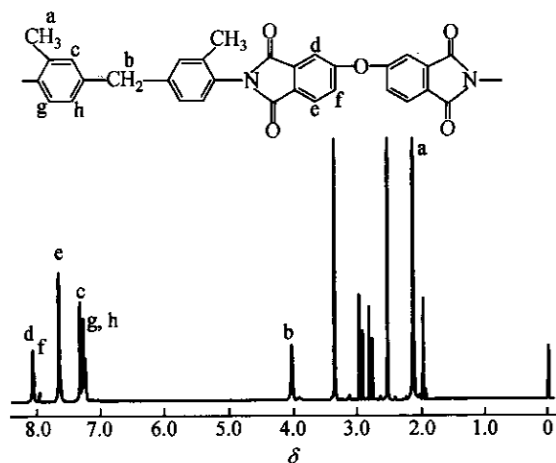


Fig.2 The ¹H-NMR spectrum of polyimide

胺的 T_g 为 264℃. 聚合物的玻璃化转变温度是其玻璃态与高弹态间的转变温度, 是聚合物加工性能的一个重要参数, 聚合物的化学结构、聚集态结构以及分子量大小等都会影响 T_g . 聚酰亚胺与其

它的聚合物相比, 玻璃化转变温度都很高, 这主要是因为聚酰亚胺分子链中含有许多芳环, 高分子链段被激发而克服链段内旋转位能所需要的能量较大的缘故, 较高的玻璃化转变温度可以保证材料在较高的温度环境下使用^[6]. 图 3 为 ODPADMMDA 的 TG 曲线. 由图 3 可见, 聚酰亚胺在 400℃ 以前, 非常稳定, 其初始热分解温度为 496℃. 当失重为 5 wt% 和 10 wt% 时, 对应的温度分别为 445℃ 和 521℃. 可见甲基的引入, 在大大改善聚合物溶解性的同时, 并未造成聚合物的热稳定性的下降. 聚酰亚胺的拉伸性能用其均质膜来测定, 以上测试结果均列于表 1 中. 由表 1 可见, ODPADMMDA 的断裂强度 (ϵ) 为 137 MPa, 断裂伸长率 (δ) 为 18%, 表明所合成的聚酰亚胺具有良好的力学性能. 优良的力学性能是聚酰亚胺一系列优异性能的基础, 也是保证其在实际应用中有良好耐压性的基础.

Table 1 Physical properties of ODPADMMDA polyimides

polyimides	η (dL/g)	T_g (℃)	$T_{5\%}$ (℃)	$T_{10\%}$ (℃)	T_{dt} (℃)	δ (%)	ϵ (MPa)
ODPA-DMMDA	1.08	264	445	521	496	18	137

T_{dt} : the fastest decomposing temperature

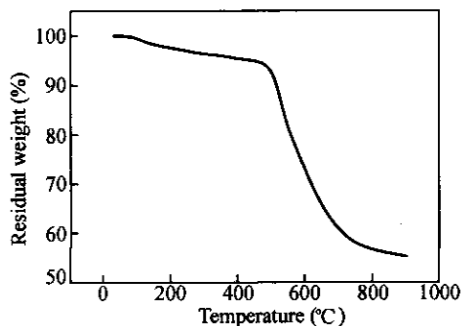


Fig.3 TG curve of ODPADMMDA polyimides

2.3 渗透汽化膜的内部结构

图 4(a)与图 4(b)分别为 ODPADMMDA 渗透汽化膜表面与断面的 SEM 照片.

聚酰亚胺渗透汽化膜为非对称的相转化膜, 从图 4(a)中可以看出, 聚酰亚胺膜的表面是致密的, 且经放大 1×10^4 倍后表面仍很平整, 膜内部结构均一, 没有出现裂纹和类针状孔. 膜的分离性能主要取决于活性层, 图 4(b)为膜断面放大 500 倍的照片, 聚酰亚胺断面的活性层结构致密光滑, 支撑层为疏松的指状孔结构, 并有逐渐扩大的趋势, 这种结构赋予膜较高的渗透通量和低的分离因子.

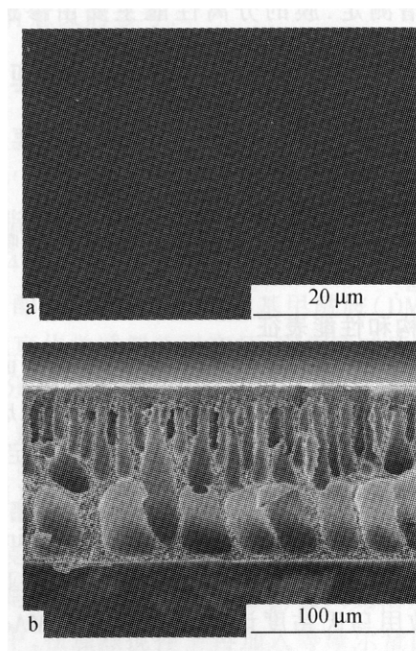


Fig.4 SEM photographs of polyimides (a) surface and (b) cross section

2.4 渗透汽化脱硫实验

由于汽油体系的组分较为复杂, 而汽油中的有机硫化物又主要以噻吩类化合物存在, 因此在我们的渗透汽化实验中, 以正庚烷/噻吩体系来

代替汽油体系,以噻吩硫的富集率的大小来衡量脱有机硫化物的效果.实验结果表明,在该测试条件下,聚酰亚胺 ODPA-DMMDA 对汽油中的噻吩有良好的分离选择性,噻吩中硫富集率(分离因子 α)可达 3.28,渗透通量为 $0.92 \text{ kg/m}^2\text{h}$,此分离效果基本上达到应用要求.另外,渗透通量和分离因

子的大小与聚合物的化学结构与制膜工艺是有关系的,从图 4(b)中可知此膜的致密层的厚度大概有 $10 \mu\text{m}$,若调整制膜工艺或者制备复合膜减小致密层的厚度,可以提高膜的渗透通量.本工作将对此聚酰亚胺的渗透汽化脱硫性能进行进一步的研究.

REFERENCES

- 1 Xu Y, Long J, Shao X J. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2003, (2): 19 ~ 23
- 2 Chen Cuixian(陈翠仙), Han Binbing(韩宾兵), Li Jiding(李继定). Science and Technology Review (科技导报), 2000, (6): 10 ~ 12
- 3 Steven W L, Franklin W R, Markus L. US patent, 6,554,993. 2003-04-29
- 4 Li Jiding(李继定), Chen Cuixian(陈翠仙), Han Binbing(韩宾兵), Jiang Weijun(蒋维钧), Li Yuru(李裕如), Gao Chunlin(高纯林), Jiang Chunhua(姜春华). Membrane Science and Technology(膜科学与技术), 2001, 21(3): 1 ~ 4, 10
- 5 Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). A New Class Materials of Polyimides(聚酰亚胺新型材料). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 1 ~ 21
- 6 Du Hongwei(杜宏伟), Kong Ying(孔瑛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 476 ~ 479

SYNTHESIS AND PERVAPORATION PERFORMANCE TO GASOLINE DEORGANICSULFIDE OF SOLUBLE POLYIMIDE

WANG Lihua, ZHAO Zhiping, LI Jiding, CHEN Cuixian

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A kind of soluble polyimide (PI) was synthesized based on 4,4'-oxydiphthalic dianhydride (ODPA) and 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane (DMMDA) via low temperature solution polycondensation and chemical imidization. The structure and properties of the obtained PI were characterized by measurements of FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, DSC and TGA etc. The results showed that the PI was readily soluble in polar solvents such as DMF, DMAc and NMP etc. Its glass transition temperature was 264°C and 10% thermal decomposition temperature under N_2 was 521°C . The tensile strength was 137 MPa, and the elongation at break was 18%. The asymmetry membrane was prepared by phase inversion method of ODPA-DMMDA and was observed by SEM. In the sulfur reduction experiments, the membranes display good selectivity and high pervaporation performance for thiophene in the gasoline. The enrichment factor was 3.68 and the flux was $0.92 \text{ kg/m}^2\text{h}$ when tested with a *n*-heptane/thiophene feed at 350 K.

Key words Polyimide, Pervaporation, Thiophene