



# [12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91105349.2

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

B01D 71/64

[43] 公开日 1993年2月17日

[22]申请日 91.7.31  
 [71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
 地址 130022 吉林省长春市斯大林大街 109 号  
 [72]发明人 吴庸烈 丁孟贤 杨金荣 杨 赋

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
 代理人 曹桂珍 宋天平

说明书页数: 5 附图页数:

[54]发明名称 不对称聚酰亚胺气体分离膜的制备

[57]摘要

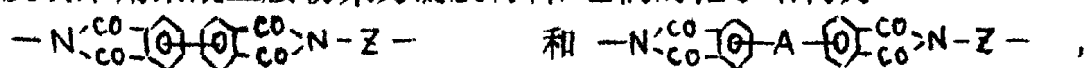
本发明属于分离膜的制备技术。











本发明采用聚酰亚胺粉末为制膜材料,在酚类和极性有机溶剂中溶解为高浓度聚酰亚胺溶液,然后用低沸点易挥发的溶剂作为稀释剂,将其稀释至低浓度溶液,在采用相转化技术制备不对称膜的过程中,只要在较低的温度下挥发较短时间,便可以使表层浓度迅速提高到高浓度,而在表层下面保持低浓度,经过在凝固介质中凝固和后处理,得到具有致密皮层的不对称聚酰亚胺气体分离膜。

<07>

# 权 利 要 求 书

1. 一种不对称聚酰亚胺气体分离膜的制备方法, 其特征在于本发明采用聚酰亚胺粉末为制膜材料, 它们的化学结构为



其中A可为-O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O--O-,  
 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}- \end{matrix}$ , -O--C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>--O-; Z为  (R=H, CH<sub>3</sub>)  
 (R=H, CH<sub>3</sub>),  (R=COOH, COOEt, COOiBu),  
 (R=OCH<sub>3</sub>, Cl),  B  (R=H, CH<sub>3</sub>, B=-O-,  
 -CH<sub>2</sub>-, -CO-, -O--O-)

分别溶解于酚类溶剂如对氯苯酚、甲酚、混合甲酚等, 和极性有机溶剂如N, N-二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺, N-甲基吡咯烷酮, 二甲基亚砷, N-甲酰哌啶等溶剂中, 并达到20-35%的高浓度, 然后采用低沸点易挥发的溶剂如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、丙酮、四氢呋喃等作稀释剂, 将上述浓溶液稀释至5-20%的浓度范围, 经过滤和脱气后涂膜, 在低于所用的稀释剂沸点的温度下挥发, 挥发时间可控制在30分钟之内, 再采用通常的相转化技术在凝固介质中凝固, 并采用通常的后处理方法处理, 得到可直接用于气体分离的, 具有致密皮层的不对称聚酰亚胺气体分离膜。

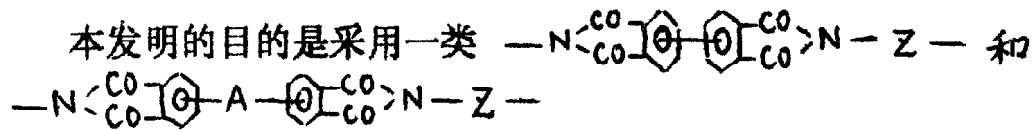
## 不对称聚酰亚胺气体分离膜的制备

本发明属于分离膜的制备技术。

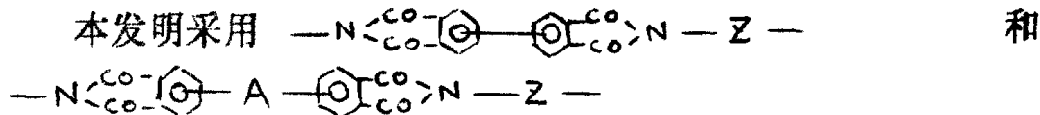
聚酰亚胺类高分子材料具有良好的机械性能,良好的热稳定性,作为分离膜材料使用已经引起人们的普遍重视,用各种结构聚酰亚胺制成的分离膜,已经在超滤、反渗透和气体分离等领域得到应用。

采用相转化技术制备不对称膜是目前常用的制膜方法之一,超滤、反渗透等膜过程中使用的微孔膜已经广泛地采用这种方法来制备,但是微孔膜由于分离系数太低,不能直接用于气体分离。用于气体分离的不对称膜要有极薄的致密皮层,以达到同时兼有高透量和高分离系数的膜性能,所以采用相转化法一步制出带有致密皮层的不对称膜是制备聚酰亚胺气体分离膜的关键技术。

聚酰亚胺一般是由二元酐和二元胺经溶液缩聚生成聚酰胺酸予聚物,然后脱水酰亚胺化为聚酰亚胺,所以聚酰亚胺不对称膜可以从聚酰胺酸溶液制备,也可以从聚酰亚胺溶液制备,前者存在酰亚胺化不完全的缺点,后者存在溶剂不易选择的困难。在采用聚酰亚胺溶液制膜的方式中,可用缩聚溶液直接制膜,也可以将聚酰亚胺粉末重新溶解成溶液制膜,前者方法简便,但溶液浓度受缩聚反应条件的限制,后者较繁琐,但溶液的浓度随意可调。近年来日本宇部兴产公司采用相转化法制出了高性能的不对称聚酰亚胺气体分离膜,但迄今并未透露其制备工艺的关键。按专利文献中报导的不对称聚酰亚胺气体分离膜制备方法(中村明日丸等,公开特许公报85-125,204,85-125205,85-150806,85-125209,85-125210),制出的分离膜分离系数均较低,表明没有形成足够致密的表皮结构。采用常规法制出的不对称膜均为微孔膜,不能直接用于气体分离。

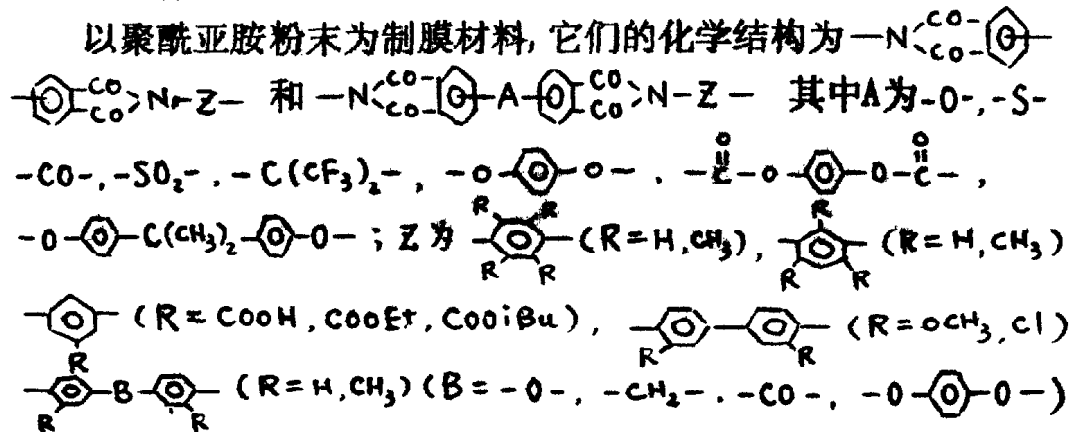


聚酰亚胺通过溶解, 然后用低沸点溶剂稀释, 较低温度下挥发得到可直接用于气体分离的具有致密皮层的不对称膜。



结构的聚酰亚胺, 选用酚类和极性有机溶剂将其溶解为高浓度的聚酰亚胺溶液, 然后用低沸点溶剂作稀释剂将聚酰亚胺溶液稀释到较低的浓度, 涂膜后在较低的温度下挥发较短的时间, 便可以使表面层浓度提高, 在凝固介质中凝固成具有致密皮层的不对称膜, 经过后处理便得到高性能的不对称聚酰亚胺气体分离膜。

在采用相转化法制备不对称膜过程中, 铸膜液的浓度越高, 得到膜的孔径越小, 为了得到具有致密皮层的聚酰亚胺不对称膜, 要求铸膜液有很高的浓度, 但浓度越高粘度越大, 给制膜工艺带来困难; 为了得到致密的皮层, 需要从表面层挥发掉大量溶剂, 但聚酰亚胺只能溶于某些难挥发的高沸点溶剂中, 高温下长时间挥发为制膜工艺带来困难, 尤其对于制备中空纤维膜是无法实现的. 本发明采用低沸点易挥发的溶剂作稀释剂, 将高浓度聚酰亚胺溶液稀释到较低浓度以便于涂膜, 在低温短时间内便可以使表面层大部分溶剂挥发掉以达到表面层的高浓度, 从而可得到具有致密皮层的不对称膜, 本发明的具体制备过程是:



根据它们的不同结构分别溶解于酚类溶剂如对氯苯酚, 甲酚, 混合甲酚等和极性有机溶剂如N, N-二甲基甲酰胺、 N, N-二甲基乙酰胺、 N-甲基吡咯烷酮、 二甲基亚砷、 N-甲酰哌啶等溶剂中, 浓度达到20—35%.

采用低沸点易挥发溶剂, 它们可以是氯代甲烷和乙烷, 如二氯甲烷、 氯仿、 四氯化碳、 二氯乙烷等, 也可以是丙酮、 四氢呋喃等, 将上述浓聚酰亚胺溶液稀释至5-20%浓度.

稀释后的聚酰亚胺溶液经过滤、 脱气后, 涂膜, 也可以纺制成中空纤维的形式, 在低于稀释剂沸点的温度下使表面溶剂挥发, 挥发时间控制在30分钟之内.

然后和常规相转化法相似地将膜置于凝固介质中凝固成不对称膜, 凝固介质可以选择水、 甲醇、 乙醇、 丙酮等或它们的水溶液. 最后将漂洗干净的膜经过干燥, 后处理成为可用于气体分离的聚酰亚胺不对称膜.

本发明由于采用聚酰亚胺粉末重新在溶剂中溶解的办法, 使聚合物浓度随意调节, 容易得到高浓度的聚酰亚胺溶液.

稀释剂的加入使铸膜液在室温具有合适的粘度, 克服了高浓度聚酰亚胺溶液因粘度太大而造成的制膜困难.

由于采用低沸点稀释剂, 短时间的挥发便可以使表面浓度提高, 而表层下面仍保持低浓度, 所以凝固后可以得到具有致密皮层的不对称膜.

本发明采用低沸点稀释剂短时间挥发就可以形成致密的表层使纺制中空纤维膜的工艺能够顺利实现.

本发明提供的实施方案如下:

实施例1: 结构为  $-N\begin{matrix} CO \\ \diagdown \end{matrix}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\begin{matrix} CO \\ \diagup \end{matrix}-N-\text{O}-\text{O}-\text{O}-$  的聚酰亚胺粉

末10克 ( $\eta = 0.83$ ), 在氮气保护下加热溶于25g对一氟苯酚中, 成为均匀粘液, 冷却至60℃加入65g氯仿, 搅拌直至溶为透明溶液, 过滤, 脱气, 在玻璃板上涂300  $\mu$  厚膜, 在35℃挥发30分钟, 然后在95%乙醇中凝固为不对称膜, 在新鲜95%乙醇中浸泡24小时, 室温下自然干燥, 然后在真空烘箱中于150℃抽空处理4小时, 得到膜氢气透过速率为  $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ,

$$\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 72.$$

实施例2: 结构为  $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2-$  的聚酰亚胺粉末10克 ( $\eta = 0.63$ ). 在氮气保护下加热溶于20g, 新蒸馏的混合甲酚溶剂中, 成为均匀粘液, 冷却至40℃. 加入30g二氯甲烷, 搅拌溶为均匀溶液, 过滤、脱气、在玻璃板上涂300  $\mu$  厚膜, 在35℃挥发5分钟, 其余处理与实施例1相同, 得到膜氢气透过速率为  $2.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{Sec} \cdot \text{cmHg}$ ,  $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 88$ .

实施例3: 结构为  $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$  的聚酰亚胺粉末10g ( $\eta = 0.95$ ). 氮气氛下加热溶于35g混合甲酚溶剂中, 呈均匀粘液, 冷却至60℃, 加入95g氯仿, 搅拌溶为透明溶液、过滤、脱泡, 在玻璃板上涂300  $\mu$  厚膜, 在60℃挥发一分钟, 然后在50%乙醇水溶液中凝固为不对称膜, 处理与实施例1相同, 得到膜氢气透过速率为  $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{Sec} \cdot \text{cmHg}$ ,  $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 64$ .

实施例4: 结构为  $-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2-$  的聚酰亚胺粉末10克 ( $\eta = 0.95$ ). 氮气氛下加热溶解于30gN-甲基吡咯烷酮中, 成均匀粘液, 冷却至50℃加40g丙酮搅拌下溶为均匀溶液, 过滤、脱气、在玻璃板上涂300  $\mu$  厚膜, 在50℃挥发5分钟, 在50%甲醇水溶液中凝固为不对称膜. 在甲醇中浸泡24小时, 自然干燥, 在180℃抽空处理4小时, 得到膜氢气透过速率为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ cm}^3 \cdot \text{Sec} \cdot \text{cmHg}$ .  $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2} = 20$ .

**实施例5:** 实施例2中所用聚酰亚胺粉末10g溶于25g新蒸馏混合甲酚中, 冷至60℃, 加入32g氯仿, 搅拌为均匀溶液, 过滤、脱气、在中空纤维纺制装置上纺制中空纤维, 在喷丝头与凝固浴间置40cm长管状炉, 温度为50-60℃, 中空纤维内芯用95%乙醇凝固, 从喷丝头压出后经过管状炉, 进入95%乙醇凝固浴中凝固, 得到不对称中空纤维膜, 其余处理条件同实施例1. 得到聚酰亚胺中空纤维膜的氢气透过速率为 $6.2 \times 10^{-5} \text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{Sec} \cdot \text{cmHg}$ .  $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}=24$ . 经0.5%硅橡胶处理干燥后氢气透过速率为 $4.0 \times 10^{-5} \text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ ,  $\alpha_{\text{H}_2/\text{N}_2}=85$ .