

高分子除湿膜的进展

徐晓峰* 贾连达** 徐纪平

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘要 高分子除湿膜是新近出现的一种气体分离膜。本文就水分子在高聚物中的透过特点和
高分子除湿膜的选材进行了扼要的综述。最后介绍了国外几种已商品化的除湿组件的性能和应用。

关键词 气体干燥, 高分子除湿膜, 成簇迁移, 透过系数, 选择系数

从空气或其它混合气体中除去水蒸汽而得到干燥或湿度恒定的气体是一种重要的工艺过程, 它广泛应用于日常生活及大规模的工业化生产过程。如雨季建筑物内高湿度空气的除湿; 天然气在运输之前需要干燥以防止水结冰而堵塞管道; 各种精密测量仪器运转过程中, 水蒸汽的存在会影响测试结果, 因而需要用干燥氮气流扫除; 计算机的心脏部件存储器和其它信息记录材料的生产过程中更需要严密的湿度控制; 大型聚烯烃工业中单体在聚合前的干燥是聚合反应的保证。因此气体的除湿和干燥在化工、电子、电气、精密机械、食品和药物生产等领域都起着十分重要的作用。

70年代末, 美国 Monsanto 公司首次推出了 Prism Separator^[1,2], 并成功地用于合成氨尾气中氢的浓缩和回收, 该技术的出现标志着气体分离膜技术从此走上了实用化的阶段, 也大大推动了对气体分离膜的研究和开发。10多年来, 膜法已成功用于氢气、二氧化碳、氧气、氮气等气体的分离, 最近膜法又用于空气的除湿、混合气体的干燥以及乙醇等有机溶剂的脱水、精制等过程。本文拟就水蒸汽在高聚物中的透过特点、水蒸汽分离膜材料的选择及其应用等方面作一介绍。

1 水蒸汽在高聚物中的透过特点

有关小分子气体在高聚物中的透过机理已有很多报道^[3,4]。其基本思想是气体在高聚物中的“溶解-扩散”模型^[5~7], 即气体首先在非多孔质膜的高压侧溶解, 并以一定的浓度梯度向低压侧扩散, 最终在低压侧解吸附。由于不同的气体分子在特定的高聚物膜中的溶解系数(S)和(D)之间存在差别, 从而达到气体分离的目的。上述模型可以很好描述象氢、氮、氧等非凝聚性气体在高聚物中的输运行为。然而象水分子这样的极性可凝聚性气体在高聚物膜中的输运行为还有其特殊的性质, 其中之一就是水分子的成簇迁移现象(Clustering mobility)。此现象起因于水分子间较强的氢键作用和玻璃态高聚物中存在的微孔结构(Microvoids)。水分子的成簇使之失去了以单分子形态扩散的一些特点。



贾连达 副研究员。1964年毕业于清华大学工程化学系高分子专业, 同年入中科院长春应用化学研究所, 主要从事高聚物聚集态结构研究。1985年作为访问学者在美国北卡罗来纳州立大学化工系 Hopfenberg 教授实验室从事有关高分子气体分离膜的研究。

1987年回国至今一直从事有关高分子分离膜的自然科学重大基金和中科院“八五”重大项目中的课题研究。在国内外一二级刊物上发表论文30余篇, 共同撰写专著和译著各一本。

* 现在工作单位: 深圳天保速溶饮品有限公司, 深圳 518052;

** 联系人。

Stannett 和 Koros^[8]详细地研究了水蒸汽在阻透气性材料聚丙烯腈中的透过行为后发现,对大多数气体适用的双重吸附模型(Dual Mode Sorption)在相对湿度(P/P_0)很低和很高两个极端状态下对水蒸汽仍然可用。然而当 P/P_0 在 0.5 左右时水分子在高聚物中的成簇现象变得非常明显,这时的等温吸附线和双重吸附模型不符,且这种现象一旦出现,则无论成簇的或非成簇的水分子的移动能力都比单纯亨利溶解状态下的水分子要低得多。由于成簇的影响,水分子的扩散不符合 Fick 方式。Yasuda^[9]等研究了水蒸汽在苯乙烯和甲基丙烯酸共聚物中的输运行为后发现,水蒸汽的扩散系数在低湿度时随相对湿度的增大而增加,但在高湿度时扩散系数反而下降(图1、图2)。他们解释为低湿度时离子基团和水分子之间的相互作用是主要因素,而在高湿度时水分子的成簇占主导地位。和上述聚丙烯腈不同的是,这种含有和水分子相互作用较强基团的高聚物,只有在低于某一相对湿度时才符合双重吸附模型,高于这一湿度则完全不符合上述模型,需要用新的理论来解释。Zimm 和 Lundberg^[10]、Hopfenberg^[11]、Vieth^[12]等人也从不同的角度解释了水分子在高聚物中的上述特殊现象。

2 高分子除湿膜材料的选择

由于水是一种极性的可凝聚性分子且分子直径较小,在一般膜材料中的扩散系数相差不大,因而在高聚物中引入强的极性基团虽然对扩散系数可能有一些不利影响,但可大大增加它与水分子间的相互作用,从而提高水在高聚物中的溶解系数。这些基团包括 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CONHCO-$ 等。据猜测, Monsanto 公司的 Prism Cactus^[13] 气体除湿膜器件可能就是采用磺化的聚合物膜材;而 Separex 的公司除湿膜材则为醋酸纤维素(CA);日本的宇部兴产^[14]则采用耐热高分子材料聚酰亚胺,它由联苯二酐和芳香族二胺缩聚而成。为了

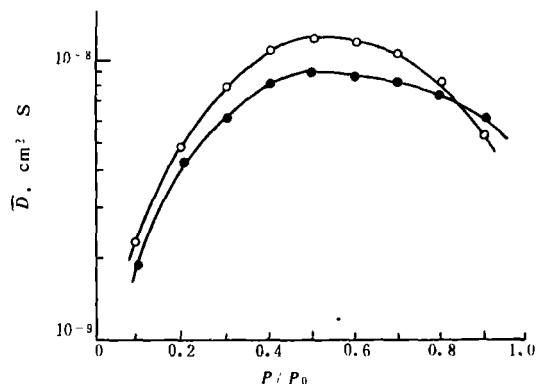


图1 $s-xMAA-Na$ 25°C 时水蒸汽扩散系数 D 与相对蒸汽压 P/P_0 的关系
 $x=0.052(\bullet)$; $x=0.138(\circ)$

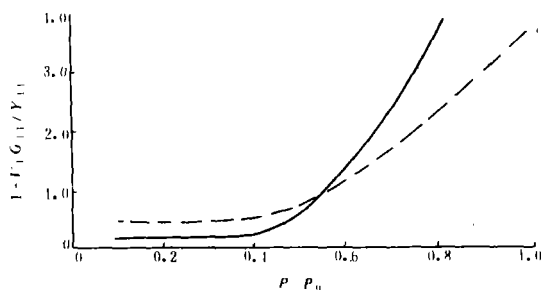


图2 $s-xMAA-Na$ 中水的团簇尺寸与相对蒸汽压的关系
 $x=0.025(—)$; $x=0.138(- - -)$
 $T, ^\circ C$

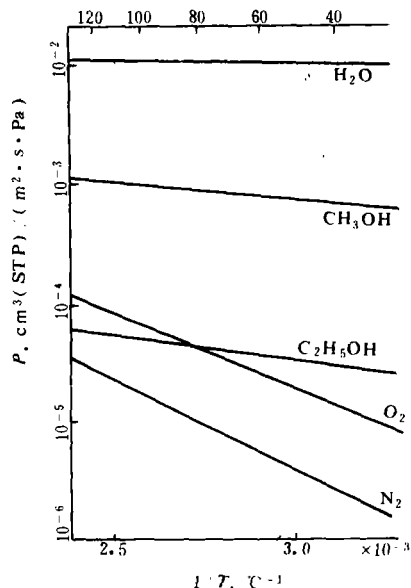


图3 宇部聚酰亚胺膜的分离性能

提高这种聚酰亚胺的透过率,在缩聚过程中加入了第三单体二氨基苯甲酸, $-COOH$ 基的亲水性大大地改善了它的透水性,从而成功地用于各种气体的除湿。宇部的聚酰亚胺分离性能见图3^[14]。

贾连达、付洪勇^[15]通过研究主链含芳环聚合物的表面和本体磺化后发现,随着磺化度的增加,氧气和氮气的透过率发生有规律的下降,水蒸气的透过率则出现显著上升的特点,从而很大程度上提高了水蒸汽对氮气的透过选择性,因此磺化是降低高聚物的气体透过率的同时增加水蒸汽透过率的一种有效途径。但是必须选择温和的磺化剂和磺化条件,以防止高聚物在磺化过程中的降解和交联。

3 膜法除湿的特点和应用组件的开发

目前工业上采用的气体干燥方法有压缩法、冷凝法、吸附法等。膜法除湿是伴随着气体膜科学的发展而诞生的一种新的气体干燥法。由于其具有设备简单、体积小、节能显著、操作容易且可连续运转等优点越来越受到重视。从表1列出的膜法和其它除湿方法的比较中可以看出,它是一种具有很强竞争力的高技术产业。正因为如此,美、日、西欧等国和地区投入了大量的人力和物力,开展包括气体除湿膜在内的基础和应用研究,并相继开发了许多膜法除湿组件。现将具有代表性的几家公司的产品介绍如下。

美国 Separex 公司把 Separex 卷式组件用

表1 气体的各种脱湿方法的比较^[16]

除湿方法	吸附法	冷凝法	吸收法	膜法
脱湿度	高	低	低	中~高
露点温度 ℃	-30~-50	0~-20	0~-30	-20~-50
装置面积	大	大	大	小
运行难易	中等	中等	难	容易
容许规模	中~大	小~大	大	小~大
分离机理	吸附	冷凝	吸附	透过
能 耗	高	高	高	中~低

于从海上油井中采得的天然气的除湿^[17]。通过该装置脱湿后,98%的水蒸汽被除去,天然气的露点可降到 -48°C ,即水蒸汽的含量低于 10^{-5} ,完全符合输运要求。

Perma Pure Products^[18]的气体前处理用膜式干燥装置,经处理后气体中水蒸汽的含量低于 10^{-6} ,消除了水蒸汽对精密仪器测量的不利影响,从而广泛地应用于气体的前处理中。

日本近年来在气体除湿膜的研制和开发中先后推出了多种气体除湿组件^[19]。见诸报道的有宇部的聚酰亚胺系列,其水、氮分离系数为1000左右。在实际运行时,由于水的增塑作用使氮的透过率增大,实际分离系数降至300~500。宇部的聚酰亚胺除湿组件还可用于使乙醇等有机蒸气脱水精制的蒸汽透过法,此法和传统的共沸蒸馏相比,不但可消除共沸需要而引进第三组分的缺点,而且可省去1/2~1/4的蒸汽量,节省了能量。同时因可给原料气加温、加压,而大大提高了处理能力^[19]。

宇部还研制成功了一种露点可调的膜式干燥器。当湿空气被压入中空纤维内腔后,水蒸汽优先透过膜至中空纤维的外部,在膜的内腔将得到干燥的空气。部分成品空气分流后经过膜的外侧扫出透过的水蒸汽,借助于调节分流流量而调节成品空气的露点。

旭化成^[20]利用自己生产的全氟磺酸树脂成功地开发了极性气体除湿系统。典型的例子是当含有水蒸汽的氯化氢气体(露点为 -30°C ,水分含量 3.8×10^{-4})经该系统处理后,露点降到 -65°C ,水分仅为 5×10^{-6} 。该组件尤其适用于半导体制造业中各种极性气体的除湿。若所使用的极性气体的纯度为99.999%,水分含量为 $2.0 \sim 3.0 \times 10^{-5}$ 时则会给半导体的加工带来诸如晶格缺陷等不良影响,利用上述装置可圆满地解决这一问题。

综上所述,膜法除湿由于有许多优于传统干燥方法的特点,已引起人们的高度重视,在有些领域将会取代现有的方法,有些则可能与传统的方法相辅相成,从而达到简单、省能、减

小装置面积的目的。在这些新兴产业中,我们必须花大力气迎头赶上世界先进水平。

4 参考文献

- 1 Polymer News, 1982, 8(3):89
- 2 王学松. 现代化工. 1984, 5:31
- 3 Matson S L. Chem. Eng. Sci. 1983, 18(4):503
- 4 王学松. 化工进展. 1989, 1:9
- 5 Van Amerongen G J. J. Appl. Polym. Sci, 1950, 11:523
- 6 Meares P. J. Am. Chem. Soc, 1954, 76:1748
- 7 Stern S A, Frisch H L, Ann. Rev. Meter. Sci, 1981, 11:523
- 8 Stannett V, Koros W J, et al. Polym. Eng. Sci, 1980, 20(4):300

- 9 Yasudsa M, et al. 高分子论文集. 1989, 46(6):347
- 10 Zimm B. H, Lundberg J L. J. Phys. Chem, Wash, 1956, 60:425
- 11 Williams J L, Stannett V. J. Macromol. Sci, Phys, 1969, B3:711
- 12 Vieth W R, Douglas A S. ibid, 1969, B3:737
- 13 Memb. & Sept. News, 1987, 5(8):4
- 14 UBE Membrane Dryer, UBE Industries LTD, 1988
- 15 付洪勇. 硕士论文. 中国科学院长春应用化学研究所, 1991
- 16 小野悟, 原田隆. JETI, 1987, 35(10):44
- 17 Schell W J. Chem. Eng. Prog, 1982, 8:33
- 18 金子辉男, 田中猛夫. 化学工场. 1986, 20(11):92
- 19 中村民日丸, 牧垒弘. 膜. 1987, 12(5):285, 293
- 20 高分子增刊. 1989, 38(6):643

Progress in Polymer - based Dehumidification Membranes

Xu Xiaofeng, Jia Lianda, Xu Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS, Changchun 130022)

Summary The polymer - based dehumidification membrarane is a kind of novel gas - separation membranes. The characteristics of transport of water vapor in polymer membranes and the material selection of dehumidi - fication membranes have reviewed in brief in this paper. The prospects and applications of some commercial dehumidification modules are also introduced.

Key words Gas drying, Dehumidification membranes, Clustering mobility, Permeability, Selectivity

(上接第225页)

- 23 Manzione L M, Gillham J K. J. Appl. Polym. Sci, 1981, 26:889
- 24 王丽娟. 塑料工业. 1981, (2):39
- 25 江明著. 高分子合金的物理化学. 成都:四川省教育出版社, 1988. 第二章
- 26 Poul D R. Polym. Blened, 1978, chp2
- 27 Manzione L M, et al. J. Appl. Polym. Sci, 1981, 26:906
- 28 Joran D, et al. SAMPE. Quar, 1984, (10):13
- 29 Carfagna C, et al. ANTEC, 1991, 1004

- 30 曾汉民等. 塑料工业. 1984, (5):23
- 31 曾汉民等. 复合材料学报. 1987, 4(1):45
- 32 曾汉民等. Makromol. Chem, 1986, 187:1787
- 33 Hsiue E S, et al. ICCN - V Proceedings, 1985, 1655
- 34 王颖等. 高分子学报. 1991, (4):405
- 35 曾汉民. Die. Angewandte. Makromolekulave. Chemie, 1986, 143:25
- 36 English L K. Mater. Eng, 1986, 103(6):37
- 37 Steiner P A, et al. SAMPE. J, 1987, 23(2):8

The Modification Methods and Mechanism of Toughening Thermoset - ting Resins

Chen Ping, Zhang Xianyou

(Harbin Fiber Reinforced Plastics Institute, Harbin 150036)

Summary The toughening methods and mechanism of thermosetting resins with inorganic fillers, rubber modifier(or elastomer)and thermoresins ect were reported in this paper. The criterion of thermodynamics and dynamics of the phase - seperation theory in rubber modified systems were discussed as well.

Key words Thermosetting resin, Toughness, Toughened mechanism