

分子蒸馏技术在高聚物中间体中的应用

杨村 刘玮 冯武文 于宏奇 (北京新特科技发展公司, 100013)

摘要 介绍了分子蒸馏技术的基本原理、特点及在高聚物中间体中的应用。同时例举了在聚酰胺树脂、酚醛树脂、聚氨酯中的应用情况。

关键词 分子蒸馏, 高聚物, 聚酰胺树脂, 酚醛树脂, 聚氨酯

Application of molecular distillation technique in macromolecular polymer intermediate

Yang Cun Liou Wei Feng Wuwen Yu Hongqi

(Xinte Company of Scientific & Technological Development BUCT, Beijing 100029)

在由单体合成为聚合物过程中, 总会残留过量的单体物质, 并会产生一些不希望要的小分子聚合物, 这些“杂质”严重影响着产品的质量。一般清除单体物质及小分子聚合物的方法往往是采用传统的真空蒸馏, 这种方法的温度较高, 而高聚物一般都是热敏性物质, 因此温度一高, 高聚物就容易歧化、缩合或分解。一种新型的分离技术——分子蒸馏技术, 是在极高真空度及较低温度下分离单体或杂质, 它能极好地保护高聚物产品的品质, 因此分子蒸馏技术可被用作高聚物单体及杂质脱除的理想方法。

1 分子蒸馏技术的基本原理

分子蒸馏不同于一般的蒸馏技术。它是运用不同物质分子运动自由程的差别而实现物质的分离, 因而能够在远离沸点下操作。根据分子运动理论, 液体混合物的分子受热后运动会加剧, 当接受到足够能量时, 就会从液面逸出而成为气相分子。随着液面上方气相分子的增加, 有一部分气体就会返回液体, 在外界条件保持恒定情况下, 就会达到分子运动的动态平衡。从宏观上看达到了平衡。

液体混合物为达到分离的目的, 首先进行加

热, 能量足够的分子逸出液面。轻分子的平均自由程大, 重分子平均自由程小。若在离液面小于轻分子的平均自由程而大于重分子平均自由程处设置一捕集器, 使得轻分子不断被捕集, 从而破坏了轻分子的动平衡而使混合液中的轻分子不断逸出, 而重分子因达不到捕集器很快趋于动态平衡, 不再从混合液中逸出, 这样, 液体混合物便达到了分离的目的。其分离过程由图 1 所示。

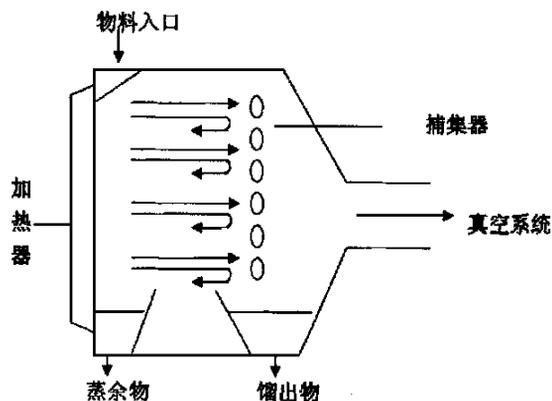


图 1 分子蒸馏原理图

2 分子蒸馏技术的特点

由上所述分子蒸馏技术原理上完全不同于常规蒸馏技术,因此它具备常规蒸馏无法比拟的优点。

(1) 操作温度远低于沸点由于分子蒸馏是根据分子运动自由程的差别分离不同物质,可在远离沸点下实现分离,因此操作温度很低,如:在某高聚物单体的分离中,常规蒸馏需要 200 左右,而分子蒸馏的分离温度只需要 100~200 。

(2) 蒸馏压强很低分子蒸馏装置的结构形式表明,其内部阻力远远比常规蒸馏(如板式烧塔,填料塔)小得多,因而可以获得高的真空度,一般可达到 $X \times 10^{-1}$ Pa 数量级。

(3) 受热时间短在分子蒸馏装置中,受热液体呈薄膜状,一般为 0.5mm 左右,而受热面与冷凝面间距很小,比轻分子移动距离还要小,因此,物料在装置内停留时间很短,一般几秒或十几秒。这样,对物料的影响很小,特别对于高聚物的净化过程提供了传统蒸馏无法比拟的优越条件。

(4) 分离程度高分子蒸馏较常规蒸馏具有更高的挥发度,加之真空度高、操作温度低、受热时间短,因此其分离效率远比常规蒸馏高。

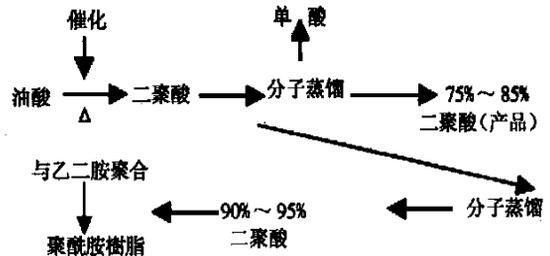
3 在高聚物中间体中的应用

高聚物中间体或高聚物,其平均分子量在几千、几万或百万以上,而在聚合过程中所产生的小分子聚合体及反应物单体其平均分子量在几十或几百不等。实践证明,这些小分子单体及聚合物对产品的性能存在严重影响,由分子蒸馏原理和特性可明显看出,采用分子蒸馏技术恰恰可以有效地将它们清除。这样,不但可提高产品纯度,而且还可以简化工艺、降低成本。

3.1 在聚酰胺树脂中的应用

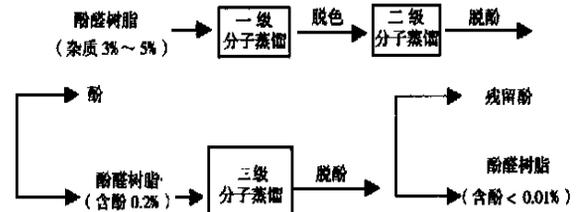
聚酰胺树脂一般由二聚酸与乙二胺聚合而成,而二聚脂肪酸是不饱和脂肪酸通过 2 个或 2 个以上分子间互相聚合而生成的化合物。事实上的二聚体并不是一种纯净物质,而是由 36 个碳的二聚体,少量 54 个碳的三聚体和更高分子量的多聚体,以及少量未聚合的单体所组成的混合物。二聚酸中二聚体的含量决定着产品的质量。运用常规蒸馏的方法可以使二聚体含量在 75%、83%、87%,而采用分子蒸馏的方法可以使二聚体含量达 90%~

95% 以上。工艺路线:



3.2 在酚醛树脂中的应用

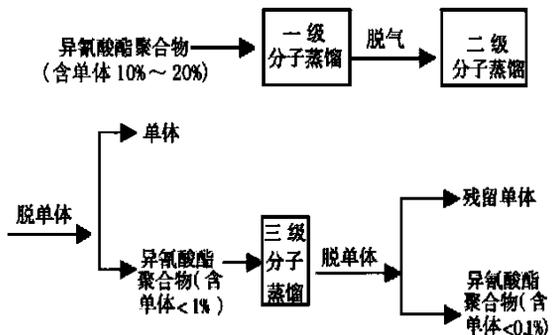
酚醛树脂(PF)是由酚类和醛类在酸或碱性催化剂作用下,经缩聚反应制成。在目前的工艺生产中,经合成反应后,产品中仍含有单体酚及双酚等小分子物体约 3%~5%,采用常规蒸馏方法很难将其清除干净,而且酚醛树脂在高温下容易缩合变质。采用分子蒸馏法可以将酚醛树脂中单体酚脱除到 0.01% 以下。工艺路线:



3.3 在聚氨酯中的应用

通常聚氨酯是由多元异氰酸酯和含活性氢的多元醇或多元胺聚合而成,广泛应用在泡沫塑料、塑料制品、弹性体、涂料和粘合剂等。一般在制备异氰酸酯预聚物中都含有过量的二异氰酸酯,因此二异氰酸酯单体的脱除好坏直接影响产品的质量。而由于异氰酸酯预聚物具有很高的活性,对温度很敏感,采用传统蒸馏方法产品中单体含量仍在 2% 以上,甚至高达 5%~10%,而采用分子蒸馏法可将单体含量降到 0.1% 以下。

工艺路线:



分子蒸馏作为一项高新技术,在国外已应用于百余种产品。北京化工大学已开发出 30 余种产品, (下转第 33 页)

子运动必然与之发生摩擦。本来在纯的聚合物样品中，分子的热运动已经要克服相邻链上的结构链段之间的内聚力等阻力，现在由于玻纤的加入还需克服因玻纤与高分子链粘附而产生的摩擦力。这势必造成 E 的提高，分子运动的困难加剧，热膨胀系数减少。同时，在一定的范围内，随玻纤含量的增加，将进一步减少。

1.4 有机硅氧烷改性 PI

有机硅氧烷改性的 PI 除了对玻璃、金属等无机材料的粘接性大大改善之外^[12]，还由于 Si - OH 在一定条件下可自缩合而形成交联结构，使 PI 具有低的热膨胀系数。这样就可以通过控制有机硅氧烷的密度即交联度，从而控制聚合物的热膨胀系数。这一特征在半导体和其他电子材料工业上非常有用。

如：日本窒素公司用均苯四酸二酐^[13]，联苯四酸二酐及二胺 $[\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2]_n$ (R 为甲

基、乙基等； m 为 0、1、2； n 为 1、2) 为单体，加上 4 - 氨基苯基三甲氧基硅烷共聚，以 N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮为溶剂，反应温度 30℃，得到的改性 PI 粘接性优异，热膨胀系数低，可用作复合材料的母体树脂。

2 应用

由于低热膨胀 PI 解决了复合材料的热应力问题，目前在许多领域中已显示出其优越的应用性能，典型的应用实例有：

(1) 用作半导体绝缘薄膜，可与防潮的无机薄膜层压。低热膨胀 PI 包覆材料作为半导体元件的保护膜，能克服无机膜在气泡、裂纹的发生率和表面光滑性等方面的缺陷，在与无机膜层压时可避免剥离现象。

(2) 作为无热应力存储元件用 射线屏蔽膜。

大规模集成电路的高集成化容易因包装材料性能不佳而放出 射线。低热膨胀 PI 既解决了热应力问题，又因为具有良好的屏蔽 射线的的能力而解决了射线的放射问题。

(3) 用于柔性印刷线路板，这是 PI 薄膜较重要的一类应用。

由于低热膨胀聚酰亚胺解决了热应力问题，人们可以将这种 PA 预聚物直接涂覆在铜箔上，然后干燥亚胺化，制得无胶的覆铜板材。它改变了传统的胶粘法，避免了由粘接胶引起的耐热性能低的缺陷，使柔性印刷线路具有更好的耐热性能、机械性能和电性能。

可以预见，随着科学技术的发展，综合性能优良的低热膨胀 PI 必将从微电子技术到航空航天等各领域获得更广泛的应用。

参考文献

- 1 范和平. 低热膨胀聚酰亚胺与无胶 FPC 基材, 印刷电路信息, 1997, 5: 17~20
- 2 特开平 2 - 150451
- 3 特开平 2 - 175772
- 4 李生柱. 尺寸稳定的聚酰亚胺. 化工新型材料, 1995, 2: 18~22
- 5 Southward R E, Thompson D S, Thompson D W. J Adv Mater, 1996, 27 (3): 2~4
- 6 Thompson D W, Southward R E, Clair A K St. Polym Mater Sci Eng, 1996, 71: 725~730
- 7 Southward R E, Thompson D S, Thompson D W, et al. Polym Mater Sci Eng, 1997, 76: 185
- 8 Ballato J, Dejneka M, Riman R E, et al., J Mater Res, 1996, 11: 841~845
- 9 美国 GE 公司产品说明书
- 10 美国 Dupont 公司产品说明书
- 11 三井东压化学公司产品说明书
- 12 ポリフライル 90 (3) 32
- 13 特开昭 64 - 6025

收稿日期: 2000 - 12 - 25

(上接第 49 页)

已在国内建厂投产的生产线有 20 余条，其中一项正在完成“863”项目。在 1998 年获得石化局(原)科技进步一等奖的基础上，作为国家“九五”

重大推广项目，北京化工大学分子蒸馏技术在各个领域的推广应用已得到快速发展，特别是高聚物的应用前景十分广阔。

收稿日期: 2001 - 3 - 26