



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90100724.2

[51] Int.Cl<sup>5</sup>  
B01D 71/70

[43] 公开日 1991年8月28日

[22]申请日 90.2.13  
 [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 张可达 徐纪平 刘南安 田 禾

[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 廖玉珍

B01D 71/78

说明书页数: 6 附图页数:

[54]发明名称 选择性气体透过膜及其制备方法

[57]摘要

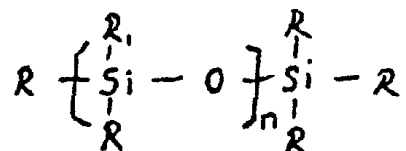
本发明提供一类具有良好透气性和气体选择透过性的选择性气体透过膜的新的制备方法。

本发明把含有乙烯基的聚有机硅氧烷本身、或者把它与含有可进一步反应的双键的其它聚合物或者与乙烯类单体一起,用有机过氧化物进行接枝交联,得到的产物,本身单独制成均质膜或者与多孔底膜一起制成复合膜,具有良好的气体透过性及气体选择性之外,同时具有较高的强度、耐压性和耐热性。

<7>

# 权 利 要 求 书

1. 一种选择性气体透过膜的制备方法，其特征是，把含有乙烯基的聚二甲基硅氧烷(A)其结构为，



$R = -\text{CH}_3$

$R_1 = -\text{CH}=\text{CH}_2$

$R_1/R$ 的克分子比可在0.1—100%

$n$ 为正整数。

与含有可进一步反应的双键的聚合物或乙烯类单体(B)如，苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯，不饱和聚酯，顺丁橡胶，用有机过氧化物(C)如，过氧化苯甲酰，偶氮二异丁腈，(A)，(B)，(C)重量比为A,B,C=60—100,0—40,0.1—0.3,充分混合之后在80—120℃,1—3小时，得到接枝或部分交联聚合物为主要成分的选择性气体透过膜。

2. 根据权利要求1所述的制备方法，其特征是，接枝、交联反应可以在烷烃，芳烃溶剂如，苯，甲苯中温度范围80—120℃,3—5小时进行。

### 选择性气体透过膜及其制备方法

本发明提供一类具有良好气体透过性和气体选择性的选择性气体透过膜的新的制备方法。

近年来，用高分子膜连续地从混合气体中分离和浓缩某种特定的气体已经取得了迅速的进展。例如，从空气中分离出氧气和氮气，目前所采用的液化空气分馏法或分子筛变压吸附法都是间歇式的，相反，用高分子薄膜可以连续地分离，同时具有低成本、省能、装置简单、易于小型化等种种优点，在内燃机、冶金工业、燃烧机器、废弃物处理、医疗机器、食品工业、养鱼业等领域有很光明的应用前景。

迄今为止，用于气体分离的高分子薄膜，同时具有足够的透过系数及气体选择性，从而达到实用阶段的并不多，高分子薄膜用于气体分离实用化的最大障碍在于气体的透过量不够大。

气体透过量  $J$  【 $\text{cm}^3/\text{sec}$ 】可表示为：

$$J = (\bar{P} \cdot S \cdot \Delta P) / L$$

其中  $\bar{P}$  气体透过系数 【 $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 】

$S$  膜面积 【 $\text{cm}^2$ 】

$\Delta P$  膜两侧的压力差 【 $\text{cmHg}$ 】

$L$  膜厚 【 $\text{cm}$ 】

从以上关系可见，为了提高气体的透过量  $J$ ，应当增大气体透过系数  $\bar{P}$ ，增大膜面积  $S$ ，增加膜两侧的压力差  $\Delta P$ ，减薄膜的厚度，这就要求选择性气体透过膜，除了应有高的气体选择性，

高的气体透过系数 $\bar{P}$ 之外，还应有足够的强度，以便在增大膜面积和减薄膜厚度时，仍保持其良好的选择性及透过性，同时还应有适当的耐压及耐热性。

作为参数，在已知的气体透过膜中，表1举出了几种具有较高气体透过系数的聚合物：

表1 几种聚合物的氧气透过系数

透过膜材料名	透过系数 $\bar{P}$ cm <sup>3</sup> · cm/cm <sup>2</sup> · sec · cmHg
聚二甲基硅氧烷	$6.0 \times 10^{-8}$
聚碳酸酯聚二甲基	$2.0 \times 10^{-8}$
硅氧烷共聚物	
天然橡胶	$2.0 \times 10^{-9}$
聚乙烯	$2.9 \times 10^{-10}$
聚苯乙烯	$2.5 \times 10^{-10}$

表1列举的材料之中，聚乙烯、聚苯乙烯等的膜强度较好，但是作为实用的气体透过膜，则透过系数 $\bar{P}$ 过小，与此相对应的是聚二甲基硅氧烷和天然橡胶强度较差，薄膜化有困难，尤其是聚二甲基硅氧烷在室温附近是橡胶状，极易变形，单独制成数 $\mu\text{m}$ 以下厚度的膜是有困难的，必须加补强剂，同时要在支持体上才能制成膜。

聚碳酸酯和聚二甲基硅氧烷的共聚体可以制成 $1\mu\text{m}$ 以下的薄膜，但是膜的强度不高，也必须以多孔底膜作为支持体（日本特许公开番号，昭48—17589）

基于以上考虑，本发明由含有乙烯基的聚有机基硅氧烷（A），和含有不饱和双键的聚合物或含有不饱和双键的单体（B），采用

有机过氧化物 (C)，进行接枝，交联反应，从而得到具有较高透过系数，较大强度，可制成超薄膜的气体透过膜材料。

成分 (A) 与成分 (B) 用成分 (C) 进行引交接枝或交联反应，由于产物发生了变化和交联，因而增大了膜强度，当成分 (A) 与成分 (B) 中不饱和基因含量增加时，由于交联反应使架桥点增多，增强了膜强度，有可能制成更薄的膜。

当成分 (A) 与成分 (B) 的比例 A/B 增大时，膜的气体透过系数  $\bar{P}$  增大，表 2 表示了成分 (A)，成分 (B) (含有不饱和双键的聚合物) 以及共聚体的主要特性。

表 2 几种聚合物的主要特性

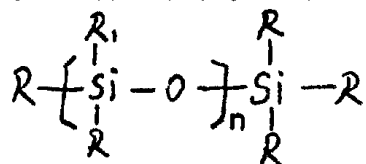
聚合物	$\bar{P}_{O_2}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )	抗张强度 达因 / $\text{cm}^2$	作为气体透 过膜使用的 温度范围
含乙烯基 聚二甲基硅氧烷	$6.0 \times 10^{-6}$	$10^5$ 以上	室温以上
成分 (B)，含不 饱和双键的聚合物	$1 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-10}$	$10^9$ 以上	室温
接枝，交联产物	$5 \times 10^{-9} \sim 6.0 \times 10^{-8}$	$10^7 \sim 10^8$	室温 $\sim 100^\circ\text{C}$

接枝，交联产物的膜厚在数  $\mu\text{m}$  以上时，可以在平滑的金属板及玻璃板上制做之后，剥离下来。当膜厚在  $1\mu\text{m}$  或以下数量级时，以多孔底膜作为支持体，在其上成膜。

用这种接枝，交联聚合物制备的膜，除  $\text{O}_2$  之外， $\text{N}_2$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{NH}_3$ ， $\text{H}_2$ ， $\text{CH}_4$  等气体的透过系数，都比其它目前使用的聚合物膜高，由于各种气体的透过系数不同，也可以在它们的混合气体中浓缩某种

特定的气体时，利用本聚合物膜。

本发明所提到的成分(A)，指的是含有乙烯基的聚有机硅氧烷，其一般式可表示为：



$\text{R}_1$  -CH<sub>3</sub>

$\text{R}_1$  -CH=CH<sub>2</sub>

$\text{R}_1/\text{R}$ 的克分子比可在0.01~100%之间

$m, n$ 为正整数

本发明所提到的成分(B)，指的是在主链或侧链上含有不饱和双键的聚合物，例如，天然橡胶、合成聚异戊二烯橡胶、顺丁橡胶和不饱和聚酯等。本发明所提供的成分(B)还包括含有可聚合双键的单体，例如，苯乙烯、氯乙烯、丙烯晴、丙烯酰胺、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、邻苯二甲酸酯二丙烯酸酯及其它含有可聚合的烯基的单体。

本发明所提供的成分(C)，指的是各种有机过氧化物。例如，过氧化苯甲酰，过氧化二一对氯苯甲酰，过氧化乙酰，偶氮二异丁晴，叔丁基过氧化氢，异丙苯过氧化氢，过氧化叔丁基，偶氮二环己基甲晴，偶氮二异丁酸二甲酯，过氧化丁二基酰，过氧化二异丙苯，2.5-二甲基，2.5-双(叔丁基过氧)己烷等。

接枝、交联反应可以在本体条件下进行，把成分(A)，(B)，(C)，以重量比 A,B,C=60~100,0~40,0.1~0.3的比例范围内充分混合之后，在80—120℃，10小时，最好是1—3小时。

接枝、交联反应是在溶液中进行，所用的溶剂可以是烷烃或芳烃，例如，苯、甲苯、二甲苯、环己烷、辛烷等。反应的温度

可在80—150℃进行，最合适的温度范围是80—120℃，时间一般为2—10小时，最好在3—5小时。

本发明的实施可通过以下的例正进一步阐明。

实施例1，

成分(A)，含有乙烯基聚二甲基硅氧烷，分子量为63万，乙烯基含量为0.12%(摩尔%)，成分(B)为苯乙烯，二者重量比为A/B=5/1，加入二者重量之和的0.5%的过氧化苯甲酰，混合均匀，后在烘箱中，于90℃加热1小时，用这种方法得到的材料制成的均质膜，其O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>气的透过系数P<sub>O<sub>2</sub></sub>和P<sub>N<sub>2</sub></sub>，分别为：

$$P_{O_2}=3.20 \times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

$$P_{N_2}=1.58 \times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

实施例2，

成分(A)，含有乙烯基聚二甲基硅氧烷，分子量为41万，乙烯基含量为0.15%(摩尔%)，成分(B)为甲基丙烯酸甲酯，二者重量比为A/B=6/1，加入苯，苯的重量为二者重量之和的15倍。同时加入二者之和的1.5%的偶氮二异丁腈，加热到80℃，保持3小时，产物用溶液涂布法，在多孔聚丙烯底膜(Celgard2400)之上制成复合膜，复合膜的O<sub>2</sub>气和N<sub>2</sub>气的透过速率分别为：

$$J_{O_2}=4.25 \times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

$$J_{N_2}=2.09 \times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

实施例3，

作为成分(A)，采用含乙烯基的聚二甲基硅氧烷，分子量为55万，乙烯基含量为1.0%，成分(B)为，不饱和聚酯(丙二醇，顺丁烯二酸酐，邻苯二甲酸酐=1,0.5,0.5) A/B=6/1，(重量比)，二者共同

溶解于甲苯中，加入过氧化苯甲酰，为A、B二者重量之和的1%，溶液加热到100℃，3小时之后，用溶液涂布法将制做的材料在多孔聚丙烯（Celgard2400）底膜之上成膜，该复合膜的O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>气的透过速率分别为，

$$J_{O_2}=4.07 \times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

$$J_{N_2}=2.01 \times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

实施例4，

含乙烯基聚二甲基硅氧烷，分子量为55万，乙烯基含量为1.0%，溶于10倍重量的甲苯之中，加入聚二甲基硅氧烷重量1%的过氧化苯甲酰，在110℃下反应3小时，后将这种方法得到的聚合物涂布于多孔聚丙烯底膜（Celgard2400）之上，制成复合膜，该复合膜的O<sub>2</sub>气、N<sub>2</sub>气的透过速率分别为，

$$J_{O_2}=5.40 \times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

$$J_{N_2}=2.93 \times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

实施例5，

含乙烯基聚二甲基硅氧烷（成分A），分子量为65万，乙烯基含量为1.2%，溶于5倍重量的甲苯之中，顺丁橡胶（成分B），溶于5倍的重量的甲苯之中，二者以A/B=10/2的比例充分混合，加入二者重量之和的1.5%的过氧化苯甲酰，加热到100℃，保持3小时，产物制成均质膜，其O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的透过系数P<sub>O<sub>2</sub></sub>和P<sub>N<sub>2</sub></sub>分别为，

$$P_{O_2}=3.72 \times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

$$P_{N_2}=1.75 \times 10^{-8} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$