



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95103930.X

[51]Int.Cl⁶

C08F281/00

[43]公开日 1996年10月23日

[22]申请日 95.4.20
 [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 郑国栋 许观藩 邱雪鹏
 徐纪平 闻久绵 张金兰

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 取代聚乙炔气体分离膜的紫外接枝的改性方法

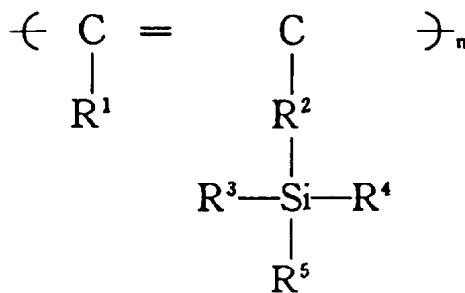
[57]摘要

本发明属于取代聚乙炔气体分离膜的紫外接枝的改性方法。

本发明涉及具有下列链结构的取代聚乙炔高分子膜材料的紫外辐照接枝共聚改性。

其中 R¹ 为 C₁-C₄ 烷基, R² 为 Si(CH₃)₂ 或 (CH₂)_n(n=0~2), R³ 和 R⁴ 为 C₁-C₆ 烷基, R⁵ 为 C₁-C₁₂ 烷基, m>1000。用这一方法可使这类膜的气体分离系数大为提高,如 α_{O₂/N₂}可以从 1.3—1.5 增到 >4,同时气透稳定性明显改善。

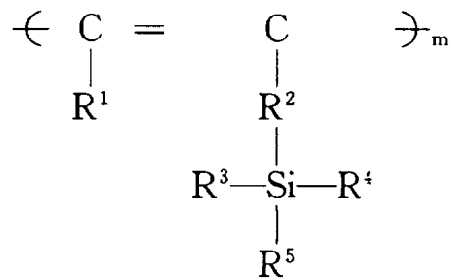
用来接枝共聚的单体,包括气态或液态的烯烃类和含氧、氮和卤素的单体以及它们的混合物。膜周围的温度为 -50℃~50℃ 单体气(或汽)的分压为 1×10²~2×10⁵Pa,反应时间为 10min~36h。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种取代聚乙炔气体分离膜的紫外接枝的改性方法,其特征在于涉及具有下列链结构的取代聚乙炔高分子膜材料的紫外辐照接枝共聚改性:

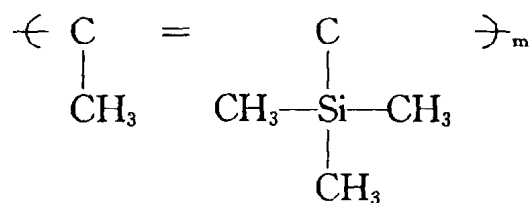


其中 R^1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基, R^2 为 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 或 $(\text{CH}_2)_n$ ($n=0 \sim 2$), R^3 和 R^4 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基, R^5 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基, $m \geq 1000$; 用于改性的膜是以下列方法制得的: 将浓度为 2~3% 甲苯溶液在玻璃板上流涎成膜, 经过约一周的缓慢干燥后, 在真空下干燥 24h, 紫外辐照接枝聚合在石英管中进行, 将装有上述膜的石英管抽真空, 在惰性环境中与要接枝的单体一起, 紫外辐照 10min~36h, 随辐照时间的增长, P_{O_2} 有所降低, $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 渐渐上升, 膜周围的温度为 $-50^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$, 所用单体为烯烃及含氧、氮和卤素的单体以及它们的混合物, 当所用的单体为液态时, 膜周围单体的浓度主要受该温度下单体的饱和蒸汽压控制; 在单体为气态时, 可直接控制气体的分压, 单体气压范围为 $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

说明书

取代聚乙炔气体分离膜的紫外接枝的改性方法

本发明属于取代聚乙炔气体分离膜的紫外接枝的改性方法。具有下列链结构的聚三甲硅基丙炔 (PTMSP),

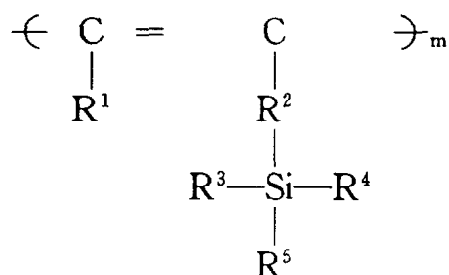


是迄今所知具有最高气透性的高分子膜材料,其氧透过系数 P_{O_2} 可达 10^4 Barrer,但这类膜作为气体分离膜时,其分离系数偏低,如膜的氧氮分离系数 α_{O_2/N_2} 为 1.3~1.5,这将大大限制其作为气体分离膜的应用。

进行膜的表面改性,是克服这个缺点的一个有效手段。美国专利 4657567 提供了气相氟化改性方法,可使 α_{O_2/N_2} 至少提高 50%, P_{O_2} 仍保留在有应用价值的范围内 ($\sim 10^2$ Barrer),但这种方法使用非常活泼、毒性极大的氟气作为改性剂,除了价格昂贵外,还必须在反应设备和安全防护方面耗费大量资金,而且在操作上也有诸多不便。日本专利 60 206403 和 60 257807 提供紫外辐照改性方法, α_{O_2/N_2} 可提高到 2.7,对于其实际应用这是不够的。

本发明的目的是用紫外辐照,使膜在共聚单体存在下进行共辐照接枝聚合,从而达到表面改性的目的,改性膜的 α_{O_2/N_2} 可达到 >4 , P_{O_2} 仍保留于 $>10^2$ Barrer 的水平,而且改性膜的气透稳定性得以改善。

本发明涉及具有下列链结构的取代聚乙炔高分子膜材料的紫外辐照接枝共聚改性:



其中 R^1 为 $C_1 \sim C_4$ 烷基, R^2 为 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 或 $(\text{CH}_2)_n$ ($n=0 \sim 2$), R^3 和 R^4 为 $C_1 \sim C_6$ 烷基, R^5 为 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基, $m \geq 1000$, 用于改性的膜是以下列方法制得的: 将浓度为 2~3% 甲苯溶液在玻璃板上流涎成膜, 经过约一周的缓慢干燥后, 在真空下干燥 24h, 紫外辐照接枝聚合在石英管中进行, 将装有上述膜的石英管抽真空, 在惰性环境中与要接枝的单体一起, 紫外辐照 10min~36h, 随辐照时间的增长, P_{O_2} 有所降低, α_{O_2/N_2} 渐渐上升, 膜周围的温度为 $-50^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$, 所用单体为烯烃及含氧、氮和卤素的单体以及它们的混合物, 当所用的单体为液态时, 膜周围单体的浓度主要受该温度下单体的饱和蒸汽压控制; 在单体为气态时, 可直接控制气体的分压, 单体气压范围为 $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

用紫外接枝共聚合方法进行改性, 适用于各种不同类型的单体, 包括其均聚物具有较低分离系数的单体, 因为接枝率不大, 而表面氧化对分离系数的提高起了大的作用。本方法的实验条件(如辐照时间等)幅度宽, 易于操作。一个很大的优点是改性膜的气透稳定性好, 克服了原始膜气透不稳定的缺点。

实例 1 在 17°C , 以 PTMSP 膜与蒸汽压为 $2 \times 10^4 \text{Pa}$ 烯丙胺进行共辐照, 改性膜的有关数据见表 1。g 为接枝率: $g = (W_g - W_0) / W_0 \times 100\%$ (W_0 , W_g 分别为接枝前后的膜重), 表面组成用 XPS 测量得到的 C/Si, N/C 和 O/C 原子比表示, WCA 为水接触角。

表 1 用烯丙胺改性的 PTMSP 膜的有关数据

改性时间, h	0	0.5	1	3	5	9	13	18	24
g, %	0	-0.68	-0.20	0.29	1.29	3.84	5.36	13.28	23.85
C/Si	6.12	4.97	4.94	5.48	5.58	6.70	6.25	6.07	6.41
N/C	—	0.004	0.006	0.027	0.032	0.070	0.065	0.066	0.069
O/C	0.026	0.099	0.108	0.130	0.163	0.176	0.170	0.161	0.183
WCA, deg	102	102	96	97	93	61	32	25	16
P _{O₂} , Barrer	8335	—	2790	772	660	308	—	—	—
α _{O₂/N₂}	1.47	—	2.98	4.55	4.67	4.28	—	—	—

实例 2 在 48℃, PTMSP 膜与气压为 1×10^4 Pa 的氯乙烯共辐照, 改性膜的表面组成和气透性如表 2 所示。

表 2 用氯乙烯改性的 PTMSP 膜气透性和表面组成

改性时间, h	0	1	3	10	24	36
C/Si	6.12	12.11	18.67	18.68	12.21	5.35
Cl/C	—	0.013	0.017	0.064	0.072	0.031
O/C	0.026	0.419	0.437	0.490	0.478	0.485
P _{O₂} , Barrer	8335	3004	922	—	—	—
α _{O₂/N₂}	1.47	3.06	4.92	—	—	—

实例 3 在 0℃, PTMSP 膜与蒸汽压为 4×10^3 Pa 丙烯腈共辐照接枝 30min, 改性膜的气透性数据为: P_{O₂} 2010 Barrer, α_{O₂/N₂} 3.89, 放置 15 天和 60 天后, P_{O₂}, α_{O₂/N₂} 分别为 2100, 3.82 和 1922, 4.00。

实例 4 在不同气压和温度下, PTMSP 与不同单体共辐照

接枝膜的气透稳定性如表 3 所示。

表 3 接枝膜的气透稳定性

改性单体	改性温度, °C	单体气压, Pa	改性时间, h	初始气透性		60 天后气透性	
				P_{O_2} , Barrer	α_{O_2/N_2}	P_{O_2} , Barrer	α_{O_2/N_2}
烯丙胺	17	2×10^4	9	308	4.28	313	4.28
醋酸乙烯酯	20	1.2×10^4	3	199	4.89	236	4.48
苯乙烯	20	1×10^3	9	561	3.61	738	3.84
乙烯	-30	1×10^4	3	522	3.43	492	3.33
丙烯	-50	2×10^4	3	487	3.77	501	3.52
四氟乙烯	0	2×10^4	3	575	4.40	566	4.51