



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96101719.8

[43]公开日 1997年7月16日

[11] 公开号 CN 1154264A

[22]申请日 96.1.10
[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
张金兰 邢 晶 闻久绵

[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

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

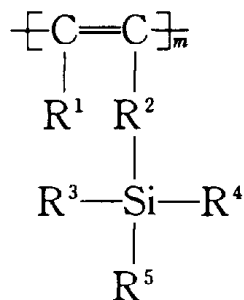
[54]发明名称 取代聚乙炔气体分离膜的表面氯化-胺化改性方法

[57]摘要

本发明属于取代聚乙炔气体分离膜的表面氯化-胺化改性方法。将甲苯溶液在玻璃板上流延成膜，干燥后，在真空下干燥 24h，膜的气相氯化-胺化分两阶段进行，第一阶段为气相氯化，用纯氯或它与 N₂ 的混合物在动态情况下，反应气体流速为 1~200ml/min，反应时间为 5s—24h，第二阶段为胺化，在氯化结束后，抽真空，通入处于一定蒸气压的二元胺蒸汽（压力 1×10²~1×10⁵Pa），胺化时间为 5s~2h。很容易制取 α_{O₂/N₂} 为 3~4，PO₂>1×10²Barrer 的富氧膜材料。

权 利 要 求 书

1. 一种取代聚乙炔气体分离膜的表面氯化—胺化改性方法,是涉及具有下列链结构的取代聚乙炔类高分子膜材料



其中 R^1 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 烷基, R^2 为 $\text{Si}(\text{CH}_2)_2$ 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, $m\geq 1000$ 。

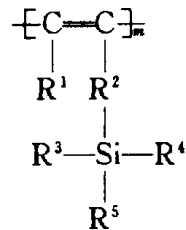
其特征在于将浓度为 2—3% 膜材料的甲苯溶液在玻璃板上流延成膜,经过约一周的缓慢干燥后,在真空下干燥 24 h,膜的气相氯化—胺化分两阶段进行,第一阶段为气相氯化,用纯氯或它与 N_2 的混合物浓度为 0.01~100% 可在静态或动态中进行,在动态情况下,反应气体流速为 1~200ml/min,反应时间为 5s—24h,第二阶段为胺化,在氯化结束后,抽真空,通入处于一定蒸气压的二元胺蒸汽(压力 $1\times 10^2\sim 1\times 10^5\text{Pa}$),胺化时间为 5s~2h。

说明书

取代聚乙炔气体分离膜的表面氯化-胺化改性方法

本发明属于取代聚乙炔气体分离膜的表面氯化-胺化改性方法。

本发明涉及具有下列链结构的取代聚乙炔类高分子膜材料的氯化-胺化改性：



其中 R^1 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基, R^2 为 $\text{Si}(\text{CH}_2)_2$ 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, $m \geq 1000$ 。

这一类膜具有高的气体透过性,尤其是下列链结构的聚三甲硅基丙炔 (PTMSP): $n=0$, $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{CH}_3$, 是迄今所知气透性最高的高分子膜材料,氧气透过系数可达 10^4 Barrer, 但这类材料透气稳定性差,分离系数低,如 PTMSP 膜的氧氮分离系数 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 为 $1.3 \sim 1.5$, 这限制了其作为分离膜的应用。

表面改性方法是克服这个缺点的一个有效手段。美国专利 4,657,564 提供了一种氯化改性方法,可使 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 至少提高 50%, 但该专利最大的缺点是使用非常活泼和毒性极大的氟,除了其价格高外,还对在反应设备和安全防护方面有较高要求。

本发明是采用气相氯化-胺化改性的方法,成本较低,反应易于控制,根据对比试验,PTMSP 膜在氟化和氯化达到相同的 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 值时,氯化膜的 P_{O_2} 值较高。但是不论是氟化或是氯化,所得膜的气透性尚不够稳定,随着放置时间的延长, P_{O_2} 及 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 发生变化。本发明

采用氯化-胺化方法,即气相氯化后再用二元胺蒸汽进行气相交联,达到膜的气透性稳定化。

被改性膜按下法制备:将浓度为 2~3%膜材料的甲苯溶液,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 24 h。膜的气相氯化-胺化分两阶段进行。第一阶段为气相氯化,用纯氯或它与 N_2 的混合气体,浓度为 0.01~100%,可在静态或动态中进行。在动态情况下,反应气体流速为 1~200 ml/min,反应时间为 5s~24h。第二阶段为胺化,在氯化结束后,抽真空,通入处于一定蒸汽压的二元胺蒸汽(压力 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Pa),胺化时间为 5s~2h。

本发明的改性方法,所用原料气体和蒸汽价格较低,对设备及安全方面无特殊要求,很容易制取 α_{O_2/N_2} 为 3~4,气透性比较稳定, $P_{O_2} \geq 1 \times 10^2$ Barrer 的富氧膜材料。

实施例 1 静态氯化:将放有 PTMSP 膜的反应瓶与贮气瓶相连,经氮气置换空气后,注入纯氯或其与氮的混合气,经一定时间 t 后,用氮气置换 30 min。在表 1 中给出用 10%和 100%氯气反应后,表面 Cl/C 原子比(用 XPS 测定)与 t 的关系,表 2 给出了 100%氯气氯化后 PTMSP 膜的气透性数据。

实施例 2 动态氯化:在管式反应器中放有 PTMSP 膜,用流动氮气冲洗后,再通入氯与氮气的混合物,经一定时间后,用氮气置换 30 min。表 3 列出氯化 PTMSP 膜表面组成和气透性数据。

实施例 3 用流动氯化方法将 PTMSP 膜经流速为 1 mL/min 的 10%氯气处理 15 min 后,用氮气置换 30 min,抽空,通入蒸汽压为 4×10^3 Pa 的乙二胺蒸汽 10 min 后取出,膜的气透稳定性如表 4 所示。

表 1 氯化 PTMSP 膜表面的 Cl/C 原子比(静态)

氯气浓度, %	氯化时间	Cl/C	氯气浓度, %	氯化时间	Cl/C
10	7 s	0.053	100	5 s	0.094
	15 s	0.100		50 s	0.290
	1 min	0.181		2 min	0.351
	5 min	0.233		15 min	0.441
	15 min	0.265		60 min	0.499
	60 min	0.316			

表 2 100%氯气改性后 PTMSP 膜的气透性(静态)

氯化时间, min	1/12	1	5	30
P_{O_2} , Barrer	7250	3300	1100	500
α_{O_2/N_2}	1.80	2.75	3.75	3.90

表 3 氯化 PTMSP 膜表面组成和气透性

试样号	氯气浓度 %	流 速 mL/min	氯化时间 min	Cl/C	C/Si	O/C	P_{O_2} Barrer	α_{O_2/N_2}
1	—	—	—	—	6.13	0.026	8610	1.39
2	1	40	5	0.138	6.44	0.059	7710	1.82
3	1	40	15	0.221	6.07	0.115	3760	2.23
4	1	40	30	0.357	5.87	0.200	2000	3.21
5	10	40	1/12	0.039	6.43	0.072	9830	1.45
6	10	40	1	0.173	6.63	0.158	4930	1.97
7	10	40	5	0.298	6.54	0.138	2250	2.25
8	10	40	15	0.432	6.20	0.226	570	4.57
9	10	40	30	0.540	6.57	0.210	460	4.32
10	10	200	5	0.441	6.32	0.233	540	4.52

表 4 改性 PTMSP 膜的气透稳定性

改性后放置时间,天		0	7	91	170
未改性	P_{O_2} , Barrer	8800			1050
	α_{O_2/N_2}	1.40			1.55
10%Cl ₂ 氯化 15 min	P_{O_2} , Barrer	3580			4020
	α_{O_2/N_2}	3.09			1.60
氯化-胺化	P_{O_2} , Barrer	710	790	800	810
	α_{O_2/N_2}	3.56	3.66	3.57	3.58