



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102827371 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201110164787. 1

(56) 对比文件

(22) 申请日 2011. 06. 17

US 5595658 A, 1997. 01. 21,

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

审查员 冯刚

(72) 发明人 曹义鸣 康国栋 于海军

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 马驰

(51) Int. Cl.

C08G 77/20 (2006. 01)

C08J 7/04 (2006. 01)

C08J 3/24 (2006. 01)

C08L 83/07 (2006. 01)

C08L 83/05 (2006. 01)

B01D 69/12 (2006. 01)

B01D 71/70 (2006. 01)

B01D 53/22 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书4页

(54) 发明名称

一种功能性聚硅氧烷及其制备和在气体分离膜中的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种功能性聚硅氧烷的制备及其在气体分离膜中的应用。所述聚硅氧烷采用硅单体及功能性单体通过硅氢加成和平衡聚合法制备,分子中含有碳碳双键或硅氢键等功能性官能团。本发明化合物可通过在多孔支撑膜表面进一步交联反应制取气体分离复合膜,以用于空气或有机挥发性气体混合物的分离。

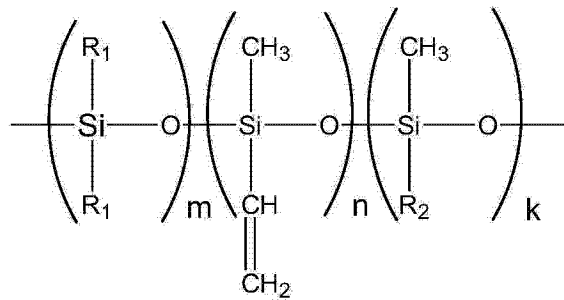
1. 一种功能性聚硅氧烷的制备方法,其特征在于:

包括以下反应步骤:

(1) 按比例将 2, 4, 6, 8- 四甲基环四硅氧烷 (D_4^H) 与正丁烯、正戊烯、正辛烯、正庚烯或苯乙烯烃中的一种和催化剂在溶剂中混合,然后通过硅氢加成反应生成四甲基四烷基环四硅氧烷 (D_4^{R2});

(2) 按比例将含硅环状单体、 D_4^{R2} 、四甲基四乙烷基环四硅氧烷 (D_4^V)、封端剂及催化剂混合,通过平衡聚合反应生成功能性聚硅氧烷;

其为线性长链结构,重复单元如下所示:



其中 R_1 为甲基、乙基或丙基中的一种或二种以上; R_2 为丁基、戊基、辛基、庚基或苯基中的一种或二种以上;聚硅氧烷的重均分子量为 10 万 -70 万,其中 m 、 n 和 k 通过调整加入反应单体的量控制,相对摩尔比例分别为 10-80%、0.1-10% 和 10-80%。

2. 按照权利要求 1 所述的功能性聚硅氧烷的制备方法,其特征在于:步骤 (1) 中所述的溶剂为苯、甲苯、二甲苯、氯仿、二氯甲烷、四氯化碳或四氢呋喃;催化剂为氯铂酸二乙烷基四甲基二硅氧烷、氯铂酸-异丙醇或氯铂酸-邻苯二甲酸二乙酯,其添加量为催化剂量;反应温度为 30-100°C,反应时间为 3-30 小时;长链烯烃或苯基烯烃中含有的烯烃键与 D_4^H 的摩尔比大于 4:1。

3. 按照权利要求 1 所述的功能性聚硅氧烷的制备方法,其特征在于:步骤 (2) 中所述的硅环状单体为八甲基环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、八乙基环四硅氧烷、六乙基环三硅氧烷、八丙基环四硅氧烷或六丙基环三硅氧烷;封端剂为四甲基二乙烷基二硅氧烷;催化剂为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、四甲基氢氧化铵或三氟甲基磺酸,其添加量为催化剂量;反应温度为 30-100°C,反应时间为 0.5-10 小时,封端剂用量相对硅环状单体为 0.01-1.0wt%。

4. 一种权利要求 1 所述功能性聚硅氧烷的制备方法,其特征在于:所述功能性聚硅氧烷在制备气体分离膜中的应用为:

(1) 不对称多孔支撑层的制备:将高聚物和添加剂溶解在有机溶剂中配成铸膜液,在玻璃板或者无纺布上流延,相转化法制备不对称多孔支撑膜;

(2) 将制备的功能性聚硅氧烷、交联剂和催化剂溶于溶剂形成涂膜液;

(3) 将涂膜液涂覆在不对称多孔支撑膜的表面,待溶剂挥发后,在热处理使其固化成膜;制得的复合膜。

5. 按照权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于:

步骤 (1) 中所述的高聚物为聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、聚醚酰亚胺中的一种或二以上的混合物;有机溶剂为 N, N - 二甲基甲酰胺、 N, N - 二甲基乙酰胺、 N - 甲基吡咯烷酮中的一种或

二以上的混合物；添加剂为甲基溶纤剂、聚乙二醇、氯化锂、磷酸三丁酯、聚乙烯基吡咯烷酮或 1,4-丁内酯。

6. 按照权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：步骤 (2) 中所述的交联剂为含氢硅油；催化剂为氯铂酸二乙烯基四甲基二硅氧烷、氯铂酸-异丙醇或氯铂酸-邻苯二甲酸二乙酯，其添加量为催化剂量；溶剂为石油醚或正己烷；功能性聚硅氧烷的浓度为 0.5-10wt%，功能性聚硅氧烷中的烯炔双键和交联剂中的硅氢键的摩尔比为 1:1-1.5。

7. 按照权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于：步骤 (3) 中所述的热处理温度为 50-100℃，热处理时间为 0.5-5 小时。

一种功能性聚硅氧烷及其制备和在气体分离膜中的应用

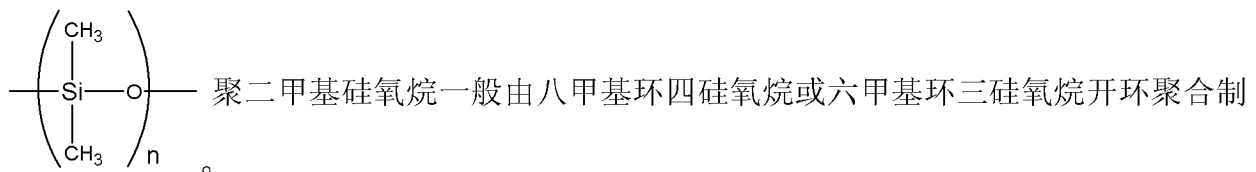
技术领域

[0001] 本发明涉及一种功能性聚硅氧烷的制备及其在气体分离膜中的应用。

背景技术

[0002] 气体膜分离技术是以膜两侧气体分压差为推动力,利用气体在膜中渗透速率的差异来实现分离的过程。两种或两种以上的气体混合物通过高分子膜时,由于各种气体在膜中溶解度和扩散系数的差异,导致不同气体在膜中相对渗透率的不同,从而可以实现这些气体的分离。

[0003] 聚二甲基硅氧烷是目前非常重要的气体分离膜材料之一,其分子结构式如下:



得,有良好的耐高温性、生理惰性和高透气性。国内外很多学者和公司都已经成功把它制成富氧膜和有机蒸汽复合膜,用于空气分离和有机挥发性气体的回收。例如,刘桂香等人制备了聚二甲基硅氧烷/聚砜复合膜,用于氧气/氮气的分离研究(膜分离与技术,1991,11:63-71);J.M.Lee等人制备了聚二甲基硅氧烷膜用于有机挥发化合物和氮气的分离(Journal of Membrane Science,2002,198:129-143)。

[0004] 不过聚二甲基硅氧烷的透气选择性较低(氧氮分离系数约为2.0)且超薄化困难。因此,人们对聚二甲基硅氧烷进行了一些改性研究,以提高其气体选择性或成膜性。目前,对聚二甲基硅氧烷的改性主要有侧链改性和主链改性两种。侧链改性用较大或极性基团取代侧链上的甲基,例如S.A.Stem等人将硅橡胶硅原子上的其中一个甲基改换成乙基、三氟丙基、苯基等,并对其性能进行了研究(Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics,1987,25:1263-1298)。主链改性主要通过共聚法在主链上增加较大的基团或用刚性-Si-CH₂-代替柔性的-Si-O-,例如方江邻等以聚二甲基硅氧烷/聚四氢呋喃(PTMO)为软段、4,4'-二环己烷甲烷二异氰酸酯(HMDI)为硬段、丁二醇BD为扩链剂制成了多嵌段共聚物,所得共聚物膜具有较好的强度与成膜性(高分子材料科学与工程,1998,14:115-117)。

[0005] 由于聚二甲基硅氧烷为线性聚合物,机械强度差,用作膜材料时需要将之交联以提高其机械强度和耐溶剂性。因此,用作制备气体分离膜的聚硅氧烷分子中应含有一定量有反应活性的官能团,如碳碳双键或硅氢键等。

发明内容

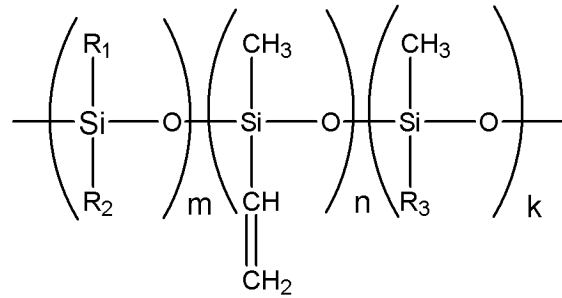
[0006] 本发明的目的是合成一种功能性聚硅氧烷,并将其用于气体分离膜的制备。

[0007] 本发明采用的技术方案为:

[0008] (1) 一种功能性聚硅氧烷的制备:首先采用2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷(D₄^H)与过量长链烯烃或苯基烯烃在催化剂A作用下通过硅氢加成反应生成四甲基四烷基环四硅

氧烷 (D_4^{R2}), 然后 D_4^{R2} 、含硅环状单体及四甲基四乙烷基环四硅氧烷 (D_4^V) 在封端剂和催化剂 B 作用下通过平衡聚合反应生成功能性聚硅氧烷, 其重复单元为:

[0009]



[0010] 其中 R_1 为甲基、乙基、丙基; R_2 为丁基、戊基、辛基、庚基或苯基或其他长链烷基; 聚硅氧烷的重均分子量为 10 万 -70 万, 其中 m 、 n 和 k 通过调整加入反应单体的量控制, 相对摩尔比例分别为 10-80%、0.1-10% 和 10-80%;

[0011] (2) 气体分离复合膜的制备: 首先制备高聚物的不对称多孔支撑层, 然后将合成的功能性聚硅氧烷、交联剂和催化剂 C 溶于溶剂形成一定浓度的涂膜液, 并涂覆在不对称多孔支撑膜的表面, 待溶剂挥发后, 在一定温度下处理一定时间使其固化成膜。

[0012] 不对称多孔支撑层的制备: 将高聚物和添加剂溶解在有机溶剂中配成铸膜液, 在玻璃板或者无纺布上流延, 相转化法制备不对称多孔支撑膜; (方法参考文献: Guodong Kang, Ming Liu, Bin Lin, Yiming Cao, Quan Yuan. A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly(ethyleneglycol), Polymer, 48 (2007) 1165-1170)

[0013] 所述的功能性聚硅氧烷的制备方法, 其中催化剂 A 为氯铂酸二乙烷基四甲基二硅氧烷、氯铂酸-异丙醇或氯铂酸-邻苯二甲酸二乙酯;

[0014] 所述的功能性聚硅氧烷的制备方法, 其中催化剂 B 为氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、四甲基氢氧化铵或这些物质的硅醇盐, 或三氟甲基磺酸等;

[0015] 所述的功能性聚硅氧烷的制备方法, 其中含硅环状单体为八甲基环四硅氧烷、六甲基环三硅氧烷、八乙基环四硅氧烷、六乙基环三硅氧烷、八丙基环四硅氧烷或六丙基环三硅氧烷等; 封端剂为四甲基二乙烷基二硅氧烷;

[0016] 所述的功能性聚硅氧烷的制备方法, 其中封端剂为四甲基二乙烷基二硅氧烷;

[0017] 所述的气体分离膜的制备方法, 其中高聚物为聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈、聚醚酰亚胺或者它们的混合物;

[0018] 所述的气体分离膜的制备方法, 其中交联剂为含氢硅油;

[0019] 所述的气体分离膜的制备方法, 其中催化剂 C 为氯铂酸二乙烷基四甲基二硅氧烷、氯铂酸-异丙醇或氯铂酸-邻苯二甲酸二乙酯;

[0020] 所述的气体分离膜的制备方法, 其中溶剂为石油醚、正己烷等。

[0021] 所述的气体分离膜的制备方法, 其中功能性聚硅氧烷的浓度为 0.5% -10%, 功能性聚硅氧烷中的烯基双键和交联剂中的硅氢键的摩尔比为 1 : 1-1.5。

[0022] 所述的气体分离膜的制备方法, 其中热处理温度为 50-100 °C, 热处理时间为 0.5-5 小时。

[0023] 本发明测试不同气体 (包括 N_2 、 O_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_3H_6 和 C_4H_{10}) 在相同压力下的渗透通

量 (P_i), 进而计算不同气体对 N_2 的分离系数:

$$[0024] \quad a_{i/N_2} = \frac{P_i}{P_{N_2}}$$

具体实施方式

[0025] 以下结合实施例详述本发明。

[0026] 实施例 1

[0027] 在配有电磁搅拌、氮气导管、温度计和回流冷凝器的三口烧瓶中加入 14.0g 辛烯、50mL 四氢呋喃和 0.5mL 铂催化剂溶液, 在氮气氛围和搅拌下缓慢升温至 40℃, 3 小时后滴加入 2.5g 2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷 (D_4^H), 然后将温度升至 70℃, 并维持 12 小时。停止反应, 减压蒸馏出去四氢呋喃和过量的辛烯, 得到 6.5g 透明油状的四甲基四辛基环四硅氧烷。

[0028] 在配有电磁搅拌、氮气导管、温度计和回流冷凝器的三口烧瓶中加入 6.0g 合成的四甲基四辛基环四硅氧烷、9.0g 八甲基环四硅氧烷和 0.3g 四甲基四乙基环四硅氧烷 (D_4^V), 通入氮气, 搅拌 30 分钟后, 滴加入三氟甲基磺酸, 然后将温度升至 60℃, 并维持 2 小时。滴加入 0.08g 的四甲基二乙基二硅氧烷, 继续反应 4 小时, 停止反应。将产物用去离子水洗至中性, 再减压除去低沸物, 得到 14.0g 的产物功能性聚硅氧烷。

[0029] 将聚醚酰亚胺 (20wt%)、聚乙二醇 400 (10wt%) 和 N,N-二甲基乙酰胺 (70wt%) 在 80℃ 下制成铸膜液, 脱泡后刮制在无织物上, 然后在水中凝胶后制得多孔支撑膜。

[0030] 将制备的功能性聚硅氧烷溶于石油醚 (60-90℃) 制得质量浓度为 5.0% 的溶液, 然后加入对应量的交联剂含氢硅油和催化剂, 搅拌均匀制得涂膜液。将涂膜液涂覆在预先制备好的聚醚酰亚胺多孔支持膜表面, 待溶剂挥发后, 在 70℃ 下热处理 2 小时制得气体分离复合膜。

[0031] 测试分离复合膜的不同气体对 N_2 的分离系数 (表一)。

[0032] 实施例 2

[0033] 在配有电磁搅拌、氮气导管、温度计和回流冷凝器的三口烧瓶中加入 21.0g 辛烯、75mL 四氢呋喃和 0.75mL 铂催化剂溶液, 在氮气氛围和搅拌下缓慢升温至 40℃, 3 小时后滴加入 3.7g 2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷 (D_4^H), 然后将温度升至 70℃, 并维持 12 小时。停止反应, 减压蒸馏出去四氢呋喃和过量的辛烯, 得到 9.5g 透明油状的四甲基四辛基环四硅氧烷。

[0034] 在配有电磁搅拌、氮气导管、温度计和回流冷凝器的三口烧瓶中加入 9.5g 合成的四甲基四辛基环四硅氧烷、9.0g 八甲基环四硅氧烷和 0.5g 四甲基四乙基环四硅氧烷 (D_4^V), 通入氮气, 搅拌 30 分钟后, 滴加入三氟甲基磺酸, 然后将温度升至 60℃, 并维持 2 小时。滴加入 0.10g 的四甲基二乙基二硅氧烷, 继续反应 4 小时, 停止反应。将产物用去离子水洗至中性, 再减压除去低沸物, 得到 16.0g 的产物功能性聚硅氧烷。

[0035] 将聚醚酰亚胺 (20wt%)、聚乙二醇 400 (10wt%) 和 N,N-二甲基乙酰胺 (70wt%) 在 80℃ 下制成铸膜液, 脱泡后刮制在无织物上, 然后在水中凝胶后制得多孔支撑膜。

[0036] 将制备的功能性聚硅氧烷溶于石油醚 (30-60℃) 制得质量浓度为 2.0% 的溶液,

然后加入对应量的交联剂含氢硅油和催化剂,搅拌均匀制得涂膜液。将涂膜液涂覆在预先制备好的聚醚酰亚胺多孔支持膜表面,待溶剂挥发后,在 80℃ 下热处理 1 小时制得气体分离复合膜。

[0037] 测试分离复合膜的不同气体对 N_2 的分离系数(表一)。

[0038] 比较例 1

[0039] 将商品化的聚硅氧烷溶于石油醚(60-90℃)制得质量浓度为 5.0% 的溶液,然后加入对应量的交联剂含氢硅油和催化剂,搅拌均匀制得涂膜液。将涂膜液涂覆在预先制备好的聚醚酰亚胺多孔支持膜表面,待溶剂挥发后,在 70℃ 下热处理 2 小时制得气体分离复合膜。

[0040] 测试分离复合膜的不同气体对 N_2 的分离系数(表一)。

[0041] 表一分离复合膜的不同气体对 N_2 的分离系数

[0042]

	α_{O_2/N_2}	$\alpha_{C_2H_6/N_2}$	$\alpha_{C_3H_8/N_2}$	$\alpha_{C_3H_6/N_2}$	$\alpha_{C_4H_{10}/N_2}$
实施例 1	2.5	12.0	35.0	43.2	180.0
实施例 2	2.8	12.5	37.5	48.0	203.0
比较例 1	2.0	10.2	25.5	28.1	82.5

[0043] 可以看出,本发明制备的功能性聚硅氧烷分离膜各种气体对氮气的分离系数均有较大提高,显示其在氧氮分离和有机蒸汽回收方面有很好的应用潜力。