



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105879721 A

(43) 申请公布日 2016. 08. 24

(21) 申请号 201410784365. 8

(22) 申请日 2014. 12. 16

(71) 申请人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道
1800 号

(72) 发明人 白云翔 林佳强 张春芳 孙余凭
顾瑾

(51) Int. Cl.

B01D 71/70(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

B01D 61/36(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法

(57) 摘要

本发明属于渗透汽化分离膜制备领域,尤其涉及一种光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法。所述膜的制备方法采用以下工艺步骤:1) 将超支化聚硅氧烷、正己烷、107 胶、二丁基二月桂酸锡反应后,形成铸膜料液;2) 在铸膜料液中加入交联剂、光引发剂混合后置于聚偏氟乙烯底模上,在紫外光固化机中交联成膜;3) 将膜在空气和真空干燥箱干燥后得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。本发明制备的超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,其超支化聚硅氧烷上的乙氧基与 107 胶的端羟基交联,同时超支化聚硅氧烷上的碳碳双键与交联剂交联,形成超高交联网络结构,在一定程度上提高了膜的机械强度,同时使得超支化聚硅氧烷膜更加地疏水,更有利于渗透汽化分离丁醇。

1. 一种光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法,其特征包括如下步骤,按重量份数计:

A 将超支化聚硅氧烷 1.5-2 份、正己烷 86-89 份、107 胶 7.5-10 份、二丁基二月桂酸锡 0.5-1.0 份在 60 ~ 80℃下反应 12h 后,形成铸膜料液;

B 在所述铸膜料液中加入 0.2-1.2 份的交联剂、0.1-0.3 份光引发剂于 30℃下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

C 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

2. 根据权利要求 1 所述光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法,其特征在于,所述超支化聚硅氧烷的支化度为 0.70、0.75、0.80。

3. 根据权利要求 1-2 所述光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法,其特征在于,所述 107 胶的粘度为 1000cs、1 万 cs、100 万 cs。

4. 根据权利要求 1-3 所述光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法,其特征在于,所述交联剂为 1,6-己二醇二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯或二乙烯基苯。

5. 根据权利要求 1-4 所述光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法,其特征在于,所述光引发剂为 1-羟基环己基苯基甲酮或 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。

6. 一种光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,其特征包括如下组分,按重量份数计:超支化聚硅氧烷 1.5-2 份、正己烷 86-89 份、107 胶 7.5-10 份、二丁基二月桂酸锡 0.5-1.0 份、交联剂 0.2-1.2 份、光引发剂 0.1-0.3 份。

7. 根据权利要求 6 所述光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,其特征在于,所述超支化聚硅氧烷的支化度为 0.70、0.75、0.80。

8. 根据权利要求 6-7 所述光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,其特征在于,所述 107 胶的粘度为 1000cs、1 万 cs、100 万 cs。

9. 根据权利要求 6-8 所述光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,其特征在于,所述交联剂为 1,6-己二醇二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯或二乙烯基苯。

10. 根据权利要求 6-9 所述光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,其特征在于,所述光引发剂为 1-羟基环己基苯基甲酮或 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。

一种光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于渗透汽化分离膜制备领域,尤其涉及一种光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法。

背景技术

[0002] 化石燃料的日益枯竭和重度污染催生了生物燃料的研究和发展,其中生物丁醇被认为是性能更优的第二代生物能源。但在发酵法制备生物丁醇的过程中却存在较为严重的丁醇对菌种的抑制作用,使发酵过程不能连续进行,因此需要及时将丁醇从发酵液中分离。渗透汽化过程被认为是最有希望的低能耗、高分离效率的液体混合物分离过程。一些疏水性的膜材料被先后用于分离水中丁醇的开发研究。

[0003] 渗透汽化复合膜通常是将一层薄的致密选择层置于一层多孔机械稳定的支持层,允许渗透汽化过程中在一定的压差下存在高的通量及选择性。在高通量膜的发展过程中,更多的研究倾向于改变膜结构以形成不对称的或复合结构的致密薄膜。但是,膜厚度的下降经常会伴随着膜选择性的降低,这是由于膜厚度的降低导致了膜表面产生了大量的缺陷,无法形成表面无缺陷致密膜。因此,限制膜厚度的原因是多方面的,一般包含支撑层膜的孔径、孔分布及表面的粗糙程度。

[0004] 超支化聚合物是一种具有独特拓扑结构的新型聚合物,具有结构高度支化、表面官能团密度高、化学稳定性良好、表面功能化简单易行、易于成膜等特点。更重要的是,超支化聚合物具有比较大的自由体积,分子结构相对疏松。将超支化聚合物特殊的三维分子结构引入到聚硅氧烷渗透汽化膜的分离层内部,大幅度地提高膜的通量,但其分离因子不高。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种用于从水中分离丁醇的超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,以克服现有技术的缺陷。

[0006] 本发明提出的一种光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法,其特征在于包括如下步骤,按重量份数计:

[0007] A 将超支化聚硅氧烷 1.5-2 份、正己烷 86-89 份、107 胶 7.5-10 份、二丁基二月桂酸锡 0.5-1.0 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0008] B 在所述铸膜料液中加入 0.2-1.2 份的交联剂、0.1-0.3 份光引发剂于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0009] C 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0010] 优选的,所述超支化聚硅氧烷的支化度为 0.70、0.75、0.80。

[0011] 优选的,所述 107 胶的粘度为 1000cs、1 万 cs、100 万 cs。

[0012] 优选的,所述交联剂为 1,6-己二醇二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯或二乙烯

基苯。

[0013] 优选的,所述光引发剂为 1-羟基环己基苯基甲酮或 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。

[0014] 本发明还提出一种光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,其特征在于配方包括如下组分,按重量份数计:超支化聚硅氧烷 1.5-2 份、正己烷 86-89 份、107 胶 7.5-10 份、二丁基二月桂酸锡 0.5-1.0 份、交联剂 0.2-1.2 份、光引发剂 0.1-0.3 份。

[0015] 优选的,所述超支化聚硅氧烷的支化度为 0.70、0.75、0.80。

[0016] 优选的,所述 107 胶的粘度为 1000cs、1 万 cs、100 万 cs。

[0017] 优选的,所述交联剂为 1,6-己二醇二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯或二乙烯基苯。

[0018] 优选的,所述光引发剂为 1-羟基环己基苯基甲酮或 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。

[0019] 本发明提供的超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,通过交联超支化聚硅氧烷上的碳碳双键以达到交联改性的目的。超支化聚硅氧烷上的乙氧基与 107 胶的端羟基化学交联,随后超支化聚硅氧烷上的碳碳双键再与交联剂进行紫外光交联,形成超高交联网络结构,在一定程度上提高了膜的机械强度,同时含双键交联剂的引入使得超支化聚硅氧烷膜更加地疏水,更有利于渗透汽化分离丁醇。

[0020] 综上所述,本发明提供的光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜的制备方法,具有以下优点:

[0021] 1、本发明使用光固化法,聚合效率高,工艺简单,操作方便,生产重复性好。

[0022] 2、本发明运用多重交联形成超高交联网络结构的超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,其本身稳定性良好,物理结构稳定,膜的疏水性大大提升。

[0023] 3、采用本发明方法制备的超支化聚硅氧烷渗透汽化膜,由于改性的超支化保持比较大的自由体积,分子结构相对疏松,对丁醇的渗透性能好,其分离因子高。

具体实施方式:

[0024] 以下是光和化学交联超支化聚硅氧烷渗透汽化膜制备方法的实施例,但所述实施例不构成对本发明的限制。

[0025] 实施例 1:

[0026] 1) 制备铸膜料液:

[0027] 将 0.70 支化度超支化聚硅氧烷 1.5 份、正己烷 86 份、1000cs 粘度 107 胶 7.5 份、二丁基二月桂酸锡 0.5 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0028] 2) 交联成膜:

[0029] 在所述铸膜料液中加入 0.2 份的 1,6-己二醇二丙烯酸酯、0.1 份 1-羟基环己基苯基甲酮于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底膜上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0030] 3) 后处理:

[0031] 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0032] 将上述超支化聚硅氧烷膜用于渗透汽化分离水中正丁醇,其渗透汽化结果为:渗透通量为 668.34g/m²h,其分离因子为 44.1。

[0033] 实施例 2:

[0034] 1) 制备铸膜料液:

[0035] 将 0.70 支化度超支化聚硅氧烷 2 份、正己烷 89 份、1000cs 粘度 107 胶 10 份、二丁基二月桂酸锡 1.0 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0036] 2) 交联成膜:

[0037] 在所述铸膜料液中加入 0.2 份的 1,6-己二醇二丙烯酸酯、0.15 份 1-羟基环己基苯基甲酮于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0038] 3) 后处理:

[0039] 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0040] 将上述超支化聚硅氧烷膜用于渗透汽化分离水中正丁醇,其渗透汽化结果为:渗透通量为 676.32g/m²h,其分离因子为 45.9。

[0041] 实施例 3:

[0042] 1) 制备铸膜料液:

[0043] 将 0.75 支化度超支化聚硅氧烷 1.5 份、正己烷 88 份、1 万 cs 粘度 107 胶 7.5 份、二丁基二月桂酸锡 0.5 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0044] 2) 交联成膜:

[0045] 在所述铸膜料液中加入 0.4 份的 1,6-己二醇二丙烯酸酯、0.2 份 1-羟基环己基苯基甲酮于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0046] 3) 后处理:

[0047] 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0048] 将上述超支化聚硅氧烷膜用于渗透汽化分离水中正丁醇,其渗透汽化结果为:渗透通量为 654.76g/m²h,其分离因子为 42.4。

[0049] 实施例 4:

[0050] 1) 制备铸膜料液:

[0051] 将 0.80 支化度超支化聚硅氧烷 2 份、正己烷 89 份、1 万 cs 粘度 107 胶 10 份、二丁基二月桂酸锡 1.0 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0052] 2) 交联成膜:

[0053] 在所述铸膜料液中加 0.5 份的二甲基丙烯酸乙二醇酯、0.25 份 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0054] 3) 后处理:

[0055] 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0056] 将上述超支化聚硅氧烷膜用于渗透汽化分离水中正丁醇,其渗透汽化结果为:渗透通量为 748.87g/m²h,其分离因子为 41.3。

[0057] 实施例 5:

[0058] 1) 制备铸膜料液:

[0059] 将 0.80 支化度超支化聚硅氧烷 1.8 份、正己烷 88 份、100 万 cs 粘度 107 胶 9 份、二丁基二月桂酸锡 0.5 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0060] 2) 交联成膜:

[0061] 在所述铸膜料液中加入 1.1 份的 1,6-己二醇二丙烯酸酯、0.25 份 1-羟基环己基苯基甲酮于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0062] 3) 后处理:

[0063] 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0064] 将上述超支化聚硅氧烷膜用于渗透汽化分离水中正丁醇,其渗透汽化结果为:渗透通量为 745.46g/m²h,其分离因子为 38.3。

[0065] 实施例 6:

[0066] 1) 制备铸膜料液:

[0067] 将 0.80 支化度超支化聚硅氧烷 2 份、正己烷 89 份、1 万 cs 粘度 107 胶 8.8 份、二丁基二月桂酸锡 0.75 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0068] 2) 交联成膜:

[0069] 在所述铸膜料液中加入 1.2 份的二甲基丙烯酸乙二醇酯、0.3 份 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0070] 3) 后处理:

[0071] 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0072] 将上述超支化聚硅氧烷膜用于渗透汽化分离水中正丁醇,其渗透汽化结果为:渗透通量为 677.13g/m²h,其分离因子为 42.5。

[0073] 实施例 7:

[0074] 1) 制备铸膜料液:

[0075] 将 0.80 支化度超支化聚硅氧烷 1.5 份、正己烷 86 份、1000cs 粘度 107 胶 10 份、二丁基二月桂酸锡 0.75 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0076] 2) 交联成膜:

[0077] 在所述铸膜料液中加入 0.2 份的二乙烯基苯、0.15 份 1-羟基环己基苯基甲酮于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0078] 3) 后处理:

[0079] 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0080] 将上述超支化聚硅氧烷膜用于渗透汽化分离水中正丁醇,其渗透汽化结果为:渗透通量为 728.34g/m²h,其分离因子为 46.4。

[0081] 实施例 8:

[0082] 1) 制备铸膜料液:

[0083] 将 0.75 支化度超支化聚硅氧烷 1.6 份、正己烷 87 份、1 万 cs 粘度 107 胶 8.0 份、二丁基二月桂酸锡 0.75 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0084] 2) 交联成膜:

[0085] 在所述铸膜料液中加入 0.6 份的二乙烯基苯、0.2 份 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0086] 3) 后处理:

[0087] 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0088] 将上述超支化聚硅氧烷膜用于渗透汽化分离水中正丁醇,其渗透汽化结果为:渗透通量为 648.34g/m²h,其分离因子为 50.9。

[0089] 实施例 9:

[0090] 1) 制备铸膜料液:

[0091] 将 0.70 支化度超支化聚硅氧烷 2 份、正己烷 86 份、100 万 cs 粘度 107 胶 10 份、二丁基二月桂酸锡 1.0 份在 60 ~ 80℃ 下反应 12h 后,形成铸膜料液;

[0092] 2) 交联成膜:

[0093] 在所述铸膜料液中加入 1.2 份的二乙烯基苯、0.25 份 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮于 30℃ 下混合均匀,将混合后的铸膜料液超声处理 10 分钟后置于聚偏氟乙烯底模上,静置 10min 后在平面紫外光固化机中固化 1 小时至交联成膜。

[0094] 3) 后处理:

[0095] 制得的膜在空气中干燥 2 小时,然后转入真空干燥箱于 40℃ 下干燥 12 小时得超支化聚硅氧烷渗透汽化膜。

[0096] 将上述超支化聚硅氧烷膜用于渗透汽化分离水中正丁醇,其渗透汽化结果为:渗透通量为 676.87g/m²h,其分离因子为 40.3。

[0097] 上述实施例的描述应该被视为说明,易于理解的是,可在不脱离如在权利要求书中阐述的本发明的情况下使用上文阐述的特征的许多变化和组合,这类变化并不被视为脱离了本发明的精神和范围,且所有这类变化都包括在以上权利要求书的范围内。