

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 4 月 18 日 (18.04.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/072105 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 3/24 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01) *C08L 25/06* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/108310

(22) 国际申请日: 2018 年 9 月 28 日 (28.09.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710936463.2 2017 年 10 月 10 日 (10.10.2017) CN

(71) 申请人: 深圳大学 (SHENZHEN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国广东省深圳市南山区南海大道
3688 号, Guangdong 518060 (CN)。

(72) 发明人: 刘长坤 (LIU, Changkun); 中国广东省深
圳市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060

(CN)。 伏振宇 (FU, Zhenyu); 中国广东省深圳
市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060
(CN)。 雷晓斌 (LEI, Xiaobin); 中国广东省深圳
市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060
(CN)。 贾继珍 (JIA, Jizhen); 中国广东省深圳
市南山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060
(CN)。 王琳 (WANG, Lin); 中国广东省深圳市南
山区南海大道 3688 号, Guangdong 518060 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市君胜知识产权代理事务所 (普
通合伙) (JOHNSON INTELLECTUAL PROPERTY
AGENCY (SHENZHEN)); 中国广东省深圳市
南山区粤海街道高新区社区高新南七
道 20 号深圳国家工程实验室大楼 A503,
Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(54) **Title:** WASTE POLYSTYRENE-BASED CROSSLINKED POLYMER, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物及其制备方法与应用

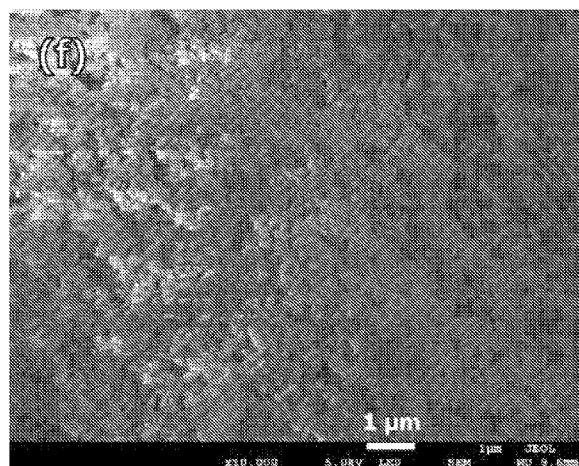


图 6

(57) **Abstract:** Disclosed are a waste polystyrene-based crosslinked polymer, a preparation method therefor and an application thereof. The preparation method comprises: step A, mixing 1-6% of waste polystyrene, 80-90% of organic solvent, 1-6% of crosslinking agent, and 2-8% of catalyst in percentage by weight, and stirring the mixture at room temperature for 10-50 min in a protective atmosphere, and then heating the mixture to 80-90°C to react for 6-24 h; and step B, adding an alcohol solution into the solution after the reaction in the step A to terminate the reaction, then cooling the mixture to the room temperature and purifying the mixture to obtain the crosslinked polymer. In the present invention, waste polystyrene is used as a raw material, and thus costs are low, and an effective way is provided for recycling the waste polystyrene; in addition, a crosslinking agent and a catalyst are used, the polystyrene forms a highly crosslinked three-dimensional network porous structure by means of one-step reaction, and the three-dimensional network porous structure can be applied to the field of solid adsorption materials.

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物及其制备方法与应用, 包括: 步骤A、按重量百分比计, 将废弃聚苯乙烯1-6%、有机溶剂80-90%、交联剂1-6%和催化剂2-8%混合, 在保护气氛下, 室温搅拌10-50min, 然后加热至80-90℃反应6-24h; 步骤B、在经所述步骤A反应后的溶液中, 加入醇溶液终止反应, 然后冷却至室温并经提纯处理, 得到交联聚合物。本发明以废弃的聚苯乙烯为原料, 成本低, 为废弃聚苯乙烯的回收提供了有效途径; 同时本发明采用了交联剂并辅以催化剂, 经一步反应使得聚苯乙烯形成高度交联的三维立体网状多孔结构, 可应用于固体吸附材料领域。

基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及多孔固体吸附材料领域，尤其涉及一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物及其制备方法与应用。

背景技术

目前，化石能源燃烧后所产生的二氧化碳的碳捕集方法主要包括：物理吸收法、膜分离法、化学吸收法等。综合考虑二氧化碳的吸附处理工艺的技术、经济和环境等因素，在上述分离方法中，以多孔固体材料为吸收剂的物理吸收法备受关注。采用固体多孔材料作为吸附剂来捕获废气中的二氧化碳具有许多优势：（1）能耗低，固体多孔材料对二氧化碳的吸附一般采用变压吸附和变温吸附的方式，处理工艺分为捕获与分离两个过程，首先，利用高压或低温条件下材料大的二氧化碳吸附量来捕获废气中的二氧化碳，在低压或高温的条件下材料小的二氧化碳吸附量来分离材料中吸附的二氧化碳，材料不断的往复循环使用来处理大量排放的废气。这能够减少捕获过程中的能量消耗；同时，选择固体材料来捕获二氧化碳避免了再生过程中水溶剂吸收热量造成的能源消耗。（2）易操作，固体材料作为吸附剂，避免了碱性有机溶液对设备的腐蚀，操作维护过程简单。（3）固体吸附材料对二氧化碳具有相对乙醇胺更大的吸附量，这归因于材料具有较大的比表面积和孔体积，可以捕获大量的二氧化碳。

近几年来，多孔固体材料的设计与合成取得了显著的研究成果。在二氧化碳的捕获应用方面，目前主要的多孔固体吸附材料集中在：沸石、二氧化硅、金属有机骨架（MOFs）、高分子聚合物和炭基材料等。然而，到目前为止，绝大多数材料的合成需要精细地设计反应物的结构，选择特定的反应路径。此外，在制备多孔固体材料的反应过程中，通常会用到昂贵的过渡金属催化剂或有毒的溶剂。这些因素均会增加材料的生产成本，从而制约多孔固体材料的工业化生产及其在二氧化碳吸附、捕集与封存方面的大规模应用。

因此，现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物及其制备方法与应用，旨在解决现有的多孔固体材料制备方法复杂、成本高、环境不友好等问题。

本发明的技术方案如下：

一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，包括：

步骤 A、按重量百分比计，将废弃聚苯乙烯 1-6%、有机溶剂 80-90%、交联剂 1-6%、催化剂 2-8%混合，在保护气氛下，室温搅拌 10-50min，然后加热至 80-90℃反应 6-24h；

步骤 B、在经所述步骤 A 反应后的溶液中，加入醇溶液（例如甲醇或者乙醇溶液）终止反应，然后冷却至室温并经提纯处理，得到交联聚合物。

所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其中，在所述步骤 A 之前，先将废弃聚苯乙烯清洗干净，并干燥。

所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其中，所述步骤 A 中，所述交联剂为四氯化碳、二甲氧基甲烷、对二氯苄、对二氯甲基联苯和间三氯甲苯中的一种。

所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其中，所述步骤 A 中，所述催化剂为 FeCl_3 和 AlCl_3 中的一种。

所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其中，所述步骤 A 中，所述有机溶剂为甲苯、邻二甲苯、乙苯、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿和对硝基苯中的一种。

所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其中，所述步骤 B 中，所述醇溶液的浓度为 40-60 V/V%。

所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其中，所述步骤 B 中，所述提纯处理具体为：将冷却后的反应液过滤，然后分别用乙醇和稀盐酸溶液润洗，并用去离子水清洗至滤出液为无色为止，最后将滤出物用装有甲醇的索氏提取器抽提 18-30h，晾干，然后于 40-60℃真空干燥 18-30h。

一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物，如上任一所述的制备方法制成。

所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物，具有微孔结构。

一种如上所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的应用，用于 CO_2 的吸附和分离。

有益效果：本发明提供了一种如上所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，以废弃的聚苯乙烯为主体原料，不仅来源广泛、成本低，反应操作简单且易于控制，而且为废弃的聚苯乙烯的回收利用提供了一种有效途径，拓展了其应用范围；同时本发明采用了交联剂并辅以催化剂，经一步反应使得聚苯乙烯形成高度交联的三维立体网状多孔结构，可应用于固体吸附材料领域。

附图说明

图 1 为废弃聚苯乙烯泡沫照片；

图 2 为采用二氯乙烷作为溶剂的同时充当交联剂与废弃聚苯乙烯泡沫反应所得交联聚合物的扫描电镜图片；

图 3 为采用四氯化碳做交联剂与废弃聚苯乙烯泡沫反应所得的超高交联聚合物的扫描电镜图片；

图 4 为采用二甲氧基甲烷做交联剂与废弃聚苯乙烯泡沫反应所得的超高交联聚合物的扫描电镜图片；

图 5 为采用对二氯苄做交联剂与废弃聚苯乙烯泡沫反应所得的超高交联聚合物的扫描电镜图片；

图 6 为采用对二氯甲基联苯做交联剂与废弃聚苯乙烯泡沫反应所得的超高交联聚合物的扫描电镜图片；

图 7 为实施例 1、2、3、4 中制备的 HCP-A、HCP-B、HCP-C、HCP-D 和商业聚苯乙烯 (PS) 的傅里叶变换衰减全反射红外光谱图；

图 8 为实施例 1、2、3、4 中制备的 HCP-A、HCP-B、HCP-C 和 HCP-D 的碳核磁共振波谱(^{13}C NMR)图；

图 9 为实施例 1、2、3、4 中制备的 HCP-A、HCP-B、HCP-C、HCP-D 和商业聚苯乙烯的热重分析图 (测试条件: N_2 气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$) ;

图 10 为实施例 1、2、3、4 中制备的 HCP-A、HCP-B、HCP-C 和 HCP-D 的孔径分布图；

图 11 为实施例 1、2、3、4 中制备的 HCP-A、HCP-B、HCP-C 和 HCP-D 在 273K 对二氧化碳的吸附等温线；

图 12 为实施例 1、2、3、4 中制备的 HCP-A、HCP-B、HCP-C 和 HCP-D 在 273K 对氮气的吸附等温线。

具体实施方式

本发明提供了一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物及其制备方法与应用, 为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确, 以下对本发明进一步详细说明。应当理解, 此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明, 并不用于限定本发明。

本发明提供了一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法的较佳实施例, 制备过程如下:

将回收的废弃聚苯乙烯, 用乙醇溶液和去离子水清洗干净, 用烘箱进行干燥后备用。

按照重量百分比, 将经清洁处理后的废弃聚苯乙烯 4%、有机溶剂二氯乙烷 86%、交联剂二甲氧基甲烷 4%和催化剂 AlCl_3 6%添加到反应容器中, 然后装入温度计和冷凝管, 在保护气氛 (比如氮气) 下, 室温搅拌 30min, 再加热至 85°C 反应 16h。

反应至设定的时间后, 加入 50%的乙醇溶液终止反应, 并冷却至室温, 然后使用布氏漏

斗对溶液进行过滤,分别用乙醇和 1%的盐酸润洗,然后用去离子水清洗至滤出液为无色为止,将滤出物用装有甲醇的索氏提取器抽提 24h,取出晾干,然后置于 50℃真空烘箱中干燥 24h,即得交联聚合物。

聚苯乙烯 (PS) 是一种历史悠久的塑料品种,具有良好的耐水性、耐化学药品性、隔热性等特点,成本低廉,用途广泛。据统计,聚苯乙烯的生产量仅次于聚乙烯、聚氯乙烯,居塑料产量第 3 位。由于聚苯乙烯的刚性骨架结构难以在自然条件下降解,日益增加的聚苯乙烯等废弃物已经造成了严重的“白色污染”。为了减少废弃塑料对环境的危害,传统的废弃聚苯乙烯的处理方法主要包括:填埋、焚烧、再利用。在欧洲发达国家,废弃塑料回收再利用的比例仅有 30%,而在发展中国家,由于缺乏相应的设备和设施,聚苯乙烯的回收再利用率更低。

因此,本发明以废弃的聚苯乙烯为主体原料制备多孔固体吸附材料,不仅来源广泛、成本低,而且为废弃的聚苯乙烯的回收利用提供了一种有效途径,有利于生态环境的保护。废弃聚苯乙烯在资源化过程中已有部分应用(如:保温材料、减水剂、胶粘剂等),本发明拓展了其应用范围。

本反应中,废弃聚苯乙烯在催化剂以及交联剂的作用下,发生傅克反应(Friedel - Crafts reaction),其中的苯环之间发生交联形成三维立体网状多孔微结构,这种结构能够对 CO₂ 产生吸附作用。本发明经过进一步反应合成了多孔固体吸附材料,解决了传统的合成多孔固体吸附材料需消耗昂贵的过渡金属催化剂、无法工业化应用的问题。

本反应体系中,如果不添加交联剂,仅以二氯乙烷作为溶剂的同时充当交联剂,所得反应物相比废弃聚苯乙烯材料(如图 1 所示)也有发生交联,但呈现松散的不规则球形颗粒状(如图 2 所示);而另外添加交联剂四氯化碳、二甲氧基甲烷、对二氯苄、对二氯甲基联苯和三氯甲苯中的一种,则所得反应物呈现高度交联的状态(如图 3、图 4、图 5、图 6 所示),因此,本发明选用的交联剂对超高交联聚合物的孔道结构形成有着显著的影响。

按照本发明制备的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物,具有良好的化学稳定性,具体表现在:不溶于常见有机溶剂(如 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、甲苯等)及 1mol/L 的盐酸和 1mol/L 氢氧化钠溶液。并且,所述交联聚合物具有良好的热稳定性,在 443℃(热重分析中,废弃聚苯乙烯完全分解的温度),只有 13-28%的超高交联聚合物受到分解。并且其 BET 比表面积最高可达 777m²/g,微孔比表面积最高可达 382m²/g,孔体积最高可达 1.15cm³/g;平均孔径 3.11-6.86nm,孔径分布集中在微孔区域和介孔区域。

本发明还提供了一种上述的交联聚合物的应用。本发明的交联聚合物,由于具有多孔微

结构, 在 273K 和 1bar 下, 对 CO_2 的吸附量最高可达 2.521 mmol/g (或 11.1 wt%), 对 CO_2 的吸附热最高可达 41.1 kJ/mol, 对 CO_2 : N_2 =15: 85 的混合气体中的吸附选择性最高可达 37.8, 因此本发明的交联聚合物可以作为固体吸附剂, 应用于工厂烟气中 CO_2 的吸收和分离。

下面通过实施例对本发明进行详细说明。

实施例 1

(1) 将废弃聚苯乙烯泡沫 (WEPS) 回收, 用乙醇溶液和去离子水清洗干净, 用烘箱进行干燥后备用; (2) 在反应容器中分别加入废弃聚苯乙烯泡沫 2g、有机溶剂二氯乙烷 80mL、交联剂二甲氧基甲烷 1.5g 和催化剂 AlCl_3 2g, 装入温度计和冷凝管, 在氮气保护下, 室温搅拌 30min, 然后加热至 80℃ 反应 12h; (3) 反应至设定时间后, 加入 50% 的乙醇溶液终止反应, 冷却至室温, 在布氏漏斗中过滤, 分别用乙醇和 1% 的盐酸润洗, 然后用去离子水清洗至滤出液为无色为止, 将聚合物用装有甲醇的索氏提取器抽提 24h, 取出晾干, 然后置于 50℃ 真空烘箱中干燥 24h, 即得废弃聚苯乙烯基超高交联聚合物 (命名为 HCP-A)。HCP-A 的傅里叶变换衰减全反射红外光谱图 (ATR-FTIR) (图 7 中 (a) 曲线) 和碳核磁共振波谱 (^{13}C NMR) (图 8 中 (a) 曲线) 证实了该超高交联聚合物制备成功。

HCP-A 具有良好的化学稳定性, 具体表现在: 不溶于常见有机溶剂 (如 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、甲苯等) 及 1 mol/L 的盐酸和 1 mol/L 氢氧化钠溶液。同时, HCP-A 具有良好的热稳定性, 在 443℃ (热重分析中, 聚苯乙烯完全分解的温度 (图 9 中 (e) 曲线)), 只有 27.7% 的 HCP-A 受到分解 (图 9 中 (a) 曲线)。并且其 BET 比表面积为 777 m^2/g , 微孔比表面积为 362 m^2/g , 孔体积为 0.76 cm^3/g ; 平均孔径 3.90nm, 孔径分布集中在微孔区域和介孔区域 (图 10 中 (a) 曲线)。在 273K 和 1bar 下, 对 CO_2 的吸附量为 2.521 mmol/g (或 11.1 wt%) (图 11 中 (a) 曲线), 对 N_2 的吸附量为 0.1483 mmol/g (图 12 中 (a) 曲线); 对 CO_2 的吸附热为 40.4 kJ/mol; 对 CO_2 : N_2 =15: 85 的混合气体中的吸附选择性为 37.8。

实施例 2

(1) 将废弃普通聚苯乙烯 (WPS) 颗粒回收, 用乙醇溶液和去离子水清洗干净, 用烘箱进行干燥后备用; (2) 在反应容器中分别加入废弃普通聚苯乙烯颗粒 2g、有机溶剂对硝基苯 80mL、交联剂二甲氧基甲烷 1.5g 和催化剂 AlCl_3 4g, 装入温度计和冷凝管, 在氮气保护下, 室温搅拌 30min, 然后加热至 80℃ 反应 18h; (3) 反应至设定时间后, 加入 50% 的乙醇溶液终止反应, 冷却至室温, 在布氏漏斗中过滤, 分别用乙醇和 1% 的盐酸润洗, 然后用去离子水清洗至滤出液为无色为止, 将聚合物用装有甲醇的索氏提取器抽提 24h, 取出晾干, 将

它置于 50℃真空烘箱中干燥 24h，即得废弃聚苯乙烯基超高交联聚合物（命名为 HCP-B）。HCP-B 的傅里叶变换衰减全反射红外光谱图(ATR-FTIR)(图 7 中 (b) 曲线)和碳核磁共振波谱 (^{13}C NMR) (图 8 中 (b) 曲线) 成功地证实了该超高交联聚合物的制备。

HCP-B 具有良好的化学稳定性，具体表现在：不溶于常见有机溶剂（如 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、甲苯等）及 1 mol/L 的盐酸和 1 mol/L 氢氧化钠溶液。同时，HCP-B 具有良好的热稳定性，在 443℃（热重分析中，聚苯乙烯完全分解的温度），只有 15.92% 的超高交联聚合物 HCP-B 受到分解（图 9 中 (b) 曲线）。并且其 BET 比表面积为 768 m^2/g ，微孔比表面积为 293 m^2/g ，孔体积为 0.60 cm^3/g ；平均孔径 3.11nm，孔径分布集中在微孔区域和介孔区域（图 10 中 (b) 曲线）。在 273K 和 1bar 下，对 CO_2 的吸附量为 2.149 mmol/g (图 11 中 (b) 曲线)，对 N_2 的吸附量为 0.1624 mmol/g (图 12 中 (b) 曲线)；对 CO_2 的吸附热为 41.1kJ/mol；对 CO_2 : $\text{N}_2=15: 85$ 的混合气体中的吸附选择性为 24.7。

实施例 3

(1) 将废弃高抗冲聚苯乙烯 (WHIPS) 颗粒回收，用乙醇溶液和去离子水清洗干净，用烘箱进行干燥后备用；(2) 在反应容器中分别加入废弃高抗冲聚苯乙烯颗粒 3g、有机溶剂二氯乙烷 90mL、交联剂对二氯苄 1.75g 和催化剂 FeCl_3 5g，装入温度计和冷凝管，在氮气保护下，室温搅拌 30min，然后加热至 83℃反应 24h；(3) 反应至设定时间后，加入 50% 的乙醇溶液终止反应，冷却至室温，在布氏漏斗中过滤，分别用乙醇和 1% 的盐酸润洗，然后用去离子水清洗至滤出液为无色为止，将聚合物用装有甲醇的索氏提取器抽提 24h，取出晾干，将它置于 50℃真空烘箱中干燥 24h，即得废弃聚苯乙烯基超高交联聚合物（命名为 HCP-C）。HCP-C 的傅里叶变换衰减全反射红外光谱图(ATR-FTIR)(图 7 中 (c) 曲线)和碳核磁共振波谱 (^{13}C NMR) (图 8 中 (c) 曲线) 成功地证实了该超高交联聚合物的制备。

HCP-C 具有良好的化学稳定性，具体表现在：不溶于常见有机溶剂（如 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、甲苯等）及 1 mol/L 的盐酸和 1 mol/L 氢氧化钠溶液。同时，HCP-C 具有良好的热稳定性，在 443℃（热重分析中，聚苯乙烯完全分解的温度），只有 18.26% 的超高交联聚合物 HCP-C 受到分解（图 9 中 (c) 曲线）。并且其 BET 比表面积为 611 m^2/g ，微孔比表面积为 256 m^2/g ，孔体积为 0.91 cm^3/g ；平均孔径 5.96nm，孔径分布集中在微孔区域和介孔区域（图 10 中 (c) 曲线）。在 273K 和 1bar 下，对 CO_2 的吸附量为 2.104 mmol/g (图 11 中 (c) 曲线)，对 N_2 的吸附量为 0.2482 mmol/g (图 12 中 (c) 曲线)；对 CO_2 的吸附热为 24.6 kJ/mol；对 CO_2 : $\text{N}_2=15: 85$ 的混合气体中的吸附选择性为 15.1。

实施例 4

(1) 将废弃间规聚苯乙烯 (WSPS) 颗粒回收, 用乙醇溶液和去离子水清洗干净, 用烘箱进行干燥后备用; (2) 在反应容器中分别加入废弃间规聚苯乙烯颗粒 4g、有机溶剂邻二甲苯 95mL、交联剂对二氯甲基联苯 2.51g 和催化剂 AlCl_3 6g, 装入温度计和冷凝管, 在氮气保护下, 室温搅拌 30min, 然后加热至 85°C 反应 24h; (3) 反应至设定时间后, 加入 50% 的乙醇溶液终止反应, 冷却至室温, 在布氏漏斗中过滤, 分别用乙醇和 1% 的盐酸润洗, 然后用去离子水清洗至滤出液为无色为止, 将聚合物用装有甲醇的索氏提取器抽提 24h, 取出晾干, 将它置于 50°C 真空烘箱中干燥 24h, 即得废弃聚苯乙烯基超高交联聚合物 (命名为 HCP-D)。HCP-D 的傅里叶变换衰减全反射红外光谱图 (ATR-FTIR) (图 7 中 (d) 曲线) 和碳核磁共振波谱 (^{13}C NMR) (图 8 中 (d) 曲线) 成功地证实了该超高交联聚合物的制备。

HCP-D 具有良好的化学稳定性, 具体表现在: 不溶于常见有机溶剂 (如 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、甲苯等) 及 1 mol/L 的盐酸和 1 mol/L 氢氧化钠溶液。同时, HCP-D 具有良好的热稳定性, 在 443°C (热重分析中, 聚苯乙烯完全分解的温度), 只有 14.22% 的超高交联聚合物 HCP-D 受到分解 (图 9 中 (d) 曲线)。并且其 BET 比表面积为 $673\text{m}^2/\text{g}$, 微孔比表面积为 $382\text{m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $1.15\text{cm}^3/\text{g}$; 平均孔径 6.86nm, 孔径分布集中在微孔区域和介孔区域 (图 10 中 (d) 曲线)。在 273K 和 1bar 下, 对 CO_2 的吸附量为 2.250mmol/g (图 11 中 (d) 曲线), 对 N_2 的吸附量为 0.2423mmol/g (图 12 中 (d) 曲线); 对 CO_2 的吸附热为 21.8kJ/mol ; 对 CO_2 : $\text{N}_2=15:85$ 的混合气体中的吸附选择性为 15.2。

实施例 5

气体吸附和分离实验: 将制备好的超高交联聚合物用气体吸附仪进行气体吸附实验, 吸附量的测算方法如下: 将 50 mg 超高交联聚合物放入样品管中, 抽真空, 在一定温度 (273K 或 298K) 条件下, 将测试气体 (CO_2 或 N_2) 接入气体测试端口, 测量超高交联聚合物对气体分子的吸附等温曲线。根据 Clausius - Clapeyron 方程计算超高交联聚合物对 CO_2 的吸附热 (Q_{st})。根据 IAST (理想吸附溶液理论) 方程计算超高交联聚合物对 CO_2 与 N_2 的吸附选择性。

综上所述, 本发明提供了一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物及其制备方法与应用, 本发明采用废弃的聚苯乙烯为主体原料, 不仅来源广泛、成本低, 而且为废弃的聚苯乙烯的回收利用提供了一种有效途径, 有利于生态环境的保护, 拓展了其应用范围; 同时本发明采用了交联剂并辅以催化剂, 经一步反应使得聚苯乙烯形成高度交联的三维立体网状多孔结构,

可用于固体吸附材料领域，解决了传统的合成多孔固体吸附材料需消耗昂贵的过渡金属催化剂、无法工业化应用的问题。

本发明的交联聚合物具有良好的化学稳定性，具体表现在：不溶于常见有机溶剂（如 N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、四氢呋喃、甲苯等）及 1 mol/L 的盐酸和 1 mol/L 氢氧化钠溶液。本发明的交联聚合物同时具有良好的热稳定性，在 443℃（热重分析中，聚苯乙烯完全分解的温度），只有 13-28% 的超高交联聚合物受到分解。并且其 BET 比表面积最高可达 777m²/g，微孔比表面积最高可达 382m²/g，孔体积最高可达 1.15cm³/g；平均孔径 3.11-6.86nm，孔径分布集中在微孔区域和介孔区域。在 273K 和 1bar 下，对 CO₂ 的吸附量最高可达 2.521 mmol/g（或 11.1wt%），对 CO₂ 的吸附热最高可达 41.1 kJ/mol；对 CO₂：N₂=15：85 的混合气体中的吸附选择性最高可达 37.8，可应用于工厂烟气中 CO₂ 的吸收和分离。

应当理解的是，本发明的应用不限于上述的举例，对本领域普通技术人员来说，可以根据上述说明加以改进或变换，所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

1. 一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其特征在于，包括：
步骤 A、按重量百分比计，将废弃聚苯乙烯 1-6%、有机溶剂 80-90%、交联剂 1-6%、催化剂 2-8%混合，在保护气氛下，室温搅拌 10-50min，然后加热至 80-90℃反应 6-24h；
步骤 B、在经所述步骤 A 反应后的溶液中，加入醇溶液终止反应，然后冷却至室温并经提纯处理，得到交联聚合物。
2. 根据权利要求 1 所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其特征在于，在所述步骤 A 之前，先将废弃聚苯乙烯清洗干净，并干燥。
3. 根据权利要求 1 所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其特征在于，所述步骤 A 中，所述交联剂为四氯化碳、二甲氧基甲烷、对二氯苯、对二氯甲基联苯和间三氯甲苯中的一种。
4. 根据权利要求 1 所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其特征在于，所述步骤 A 中，所述催化剂为 FeCl_3 和 AlCl_3 中的一种。
5. 根据权利要求 1 所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其特征在于，所述步骤 A 中，所述有机溶剂为甲苯、邻二甲苯、乙苯、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿和对硝基苯中的一种。
6. 根据权利要求 1 所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其特征在于，所述步骤 B 中，所述醇溶液的浓度为 40-60 V/V%。
7. 根据权利要求 1 所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的制备方法，其特征在于，所述步骤 B 中，所述提纯处理具体为：将冷却后的反应液过滤，然后分别用乙醇和稀盐酸溶液润洗，并用去离子水清洗至滤出液为无色为止，最后将滤出物用装有甲醇的索氏提取器抽提 18-30h，晾干，然后于 40-60℃真空干燥 18-30h。
8. 一种基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物，其特征在于，由权利要求 1-7 任一所述的制备方法制成。
9. 根据权利要求 8 所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物，其特征在于，具有微孔结构。
10. 一种如权利要求 8 或 9 所述的基于废弃聚苯乙烯的交联聚合物的应用，其特征在于，用于 CO_2 的吸附和分离。

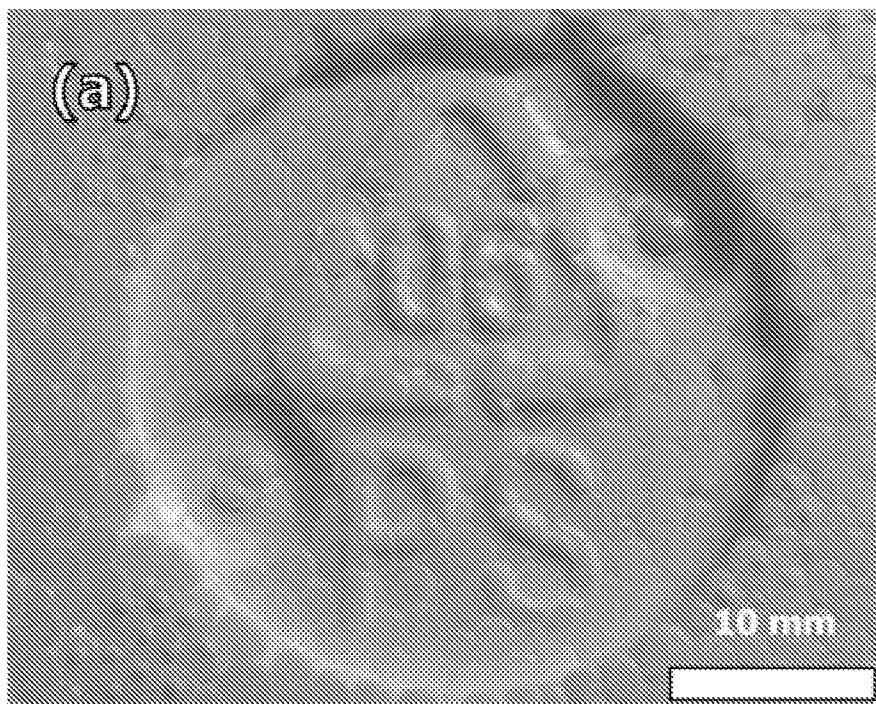


图 1

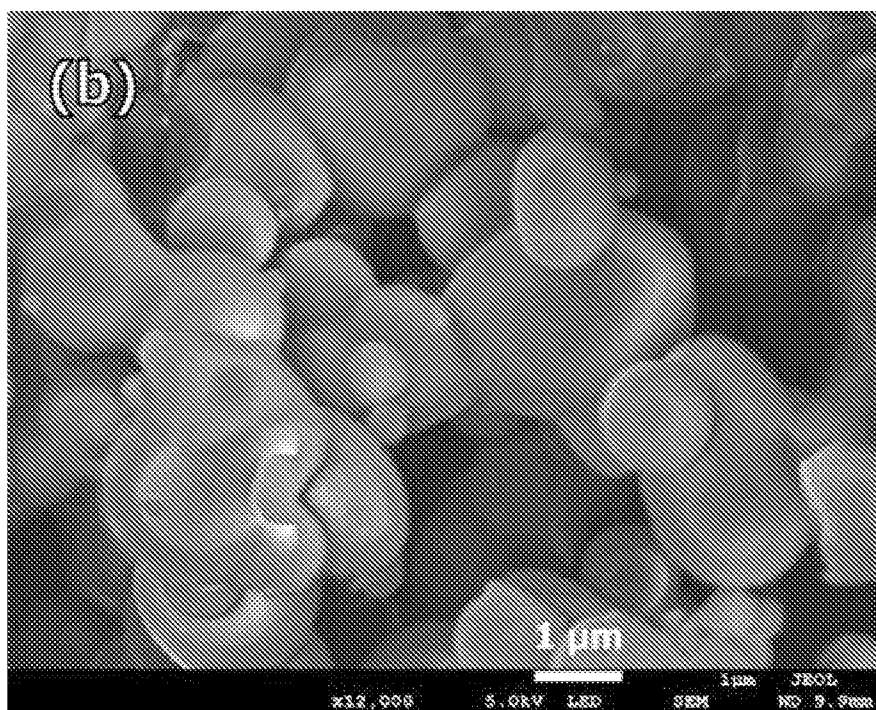


图 2

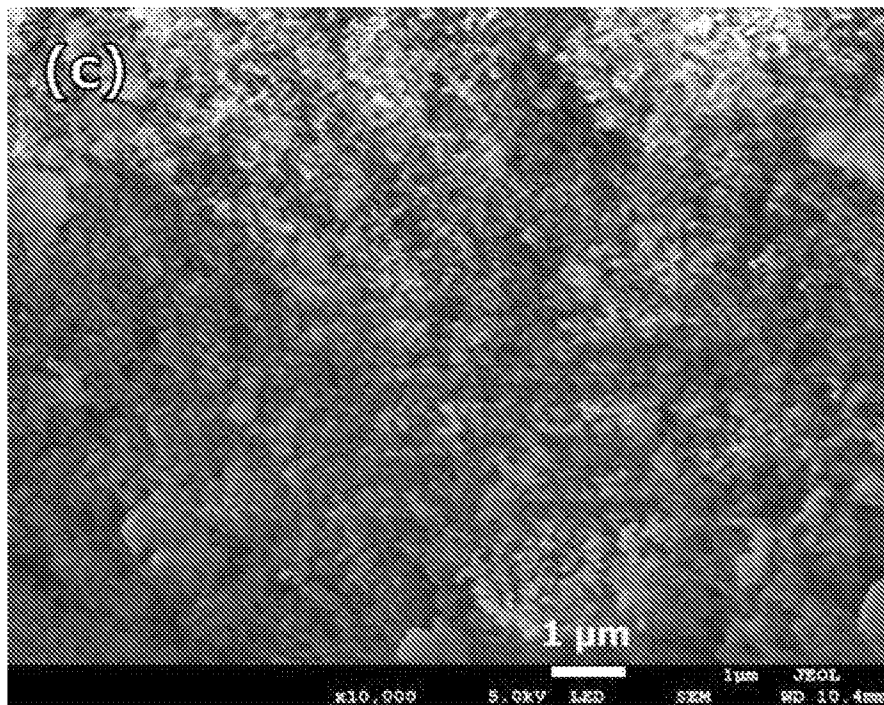


图 3

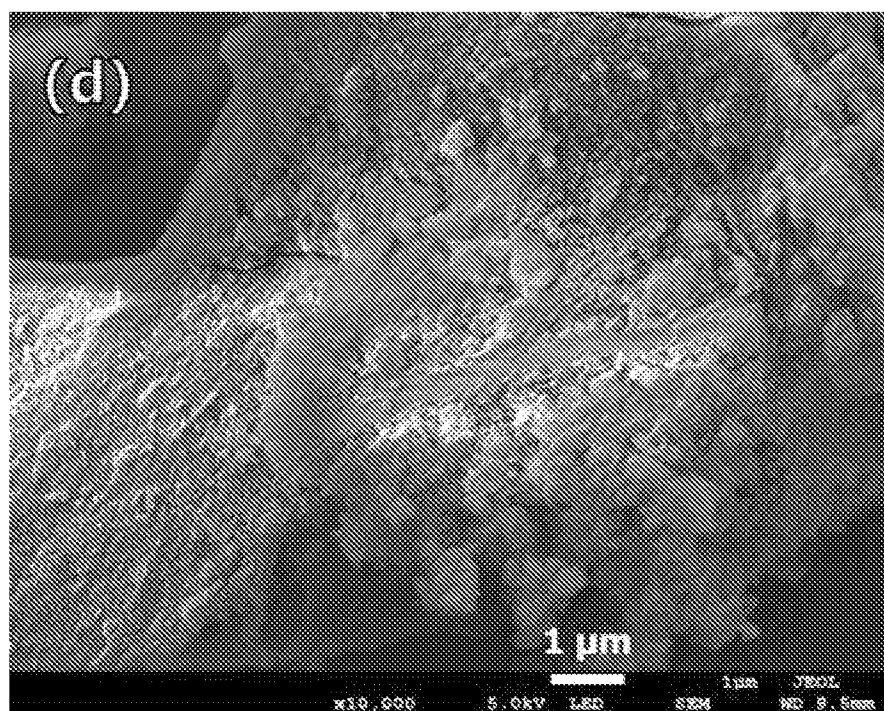


图 4

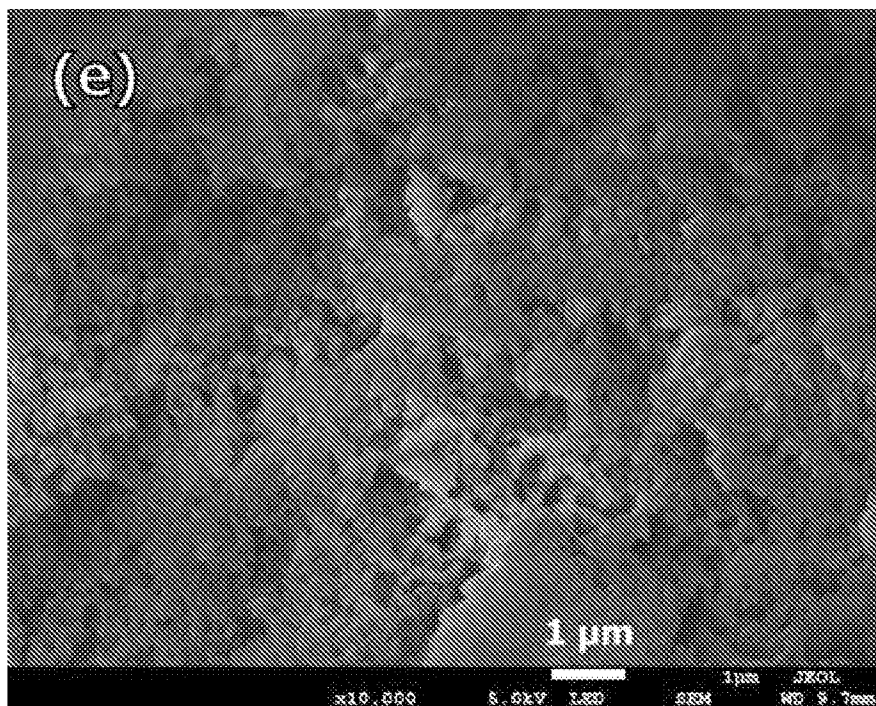


图 5

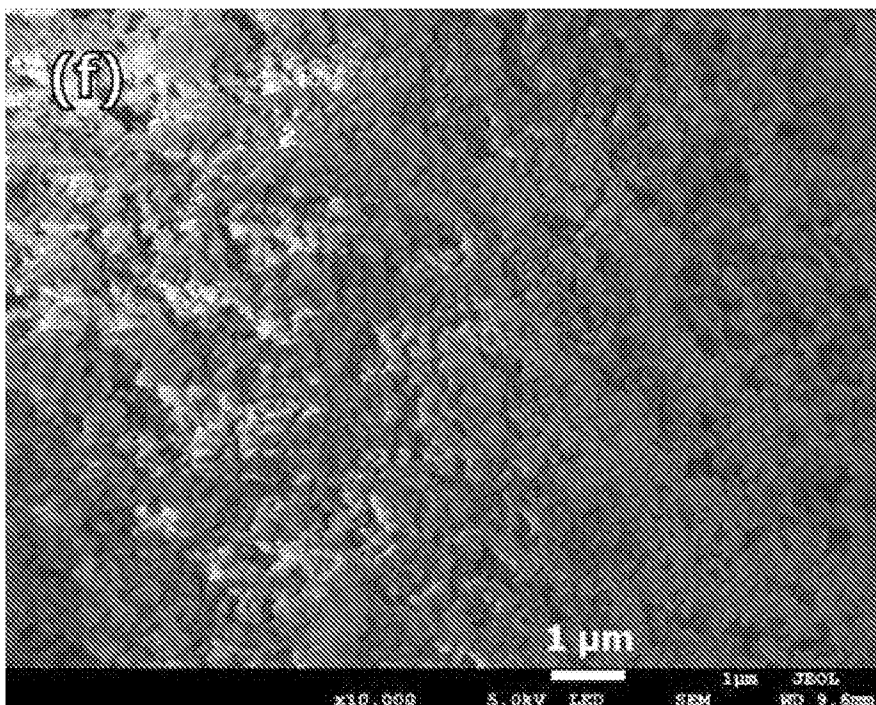


图 6

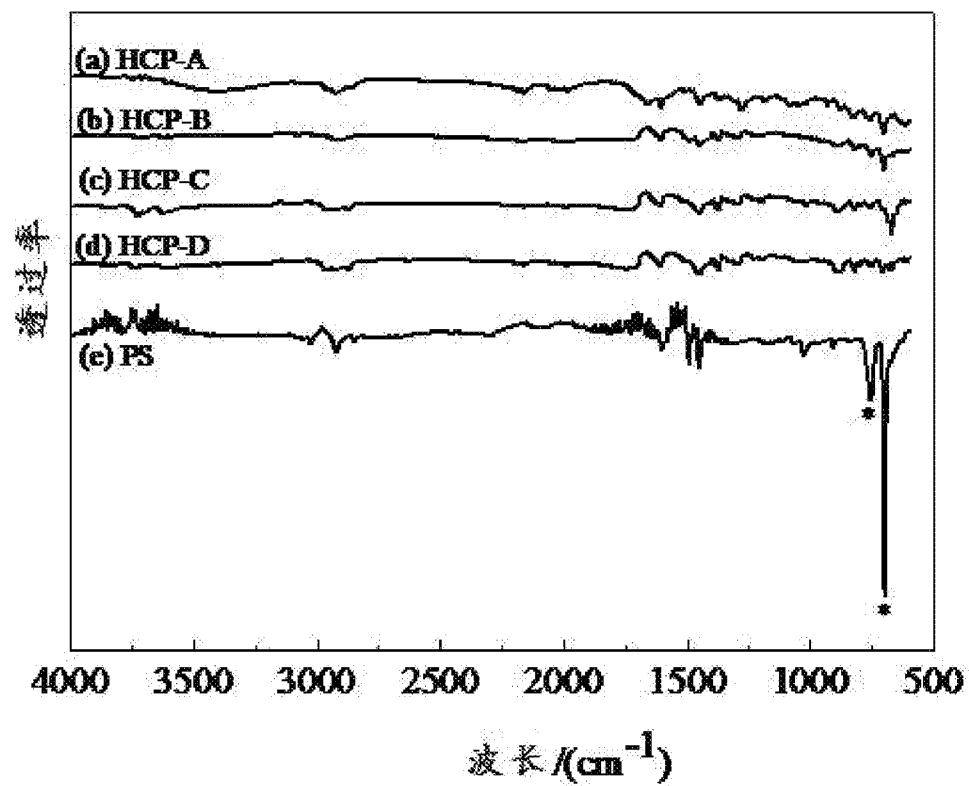


图 7

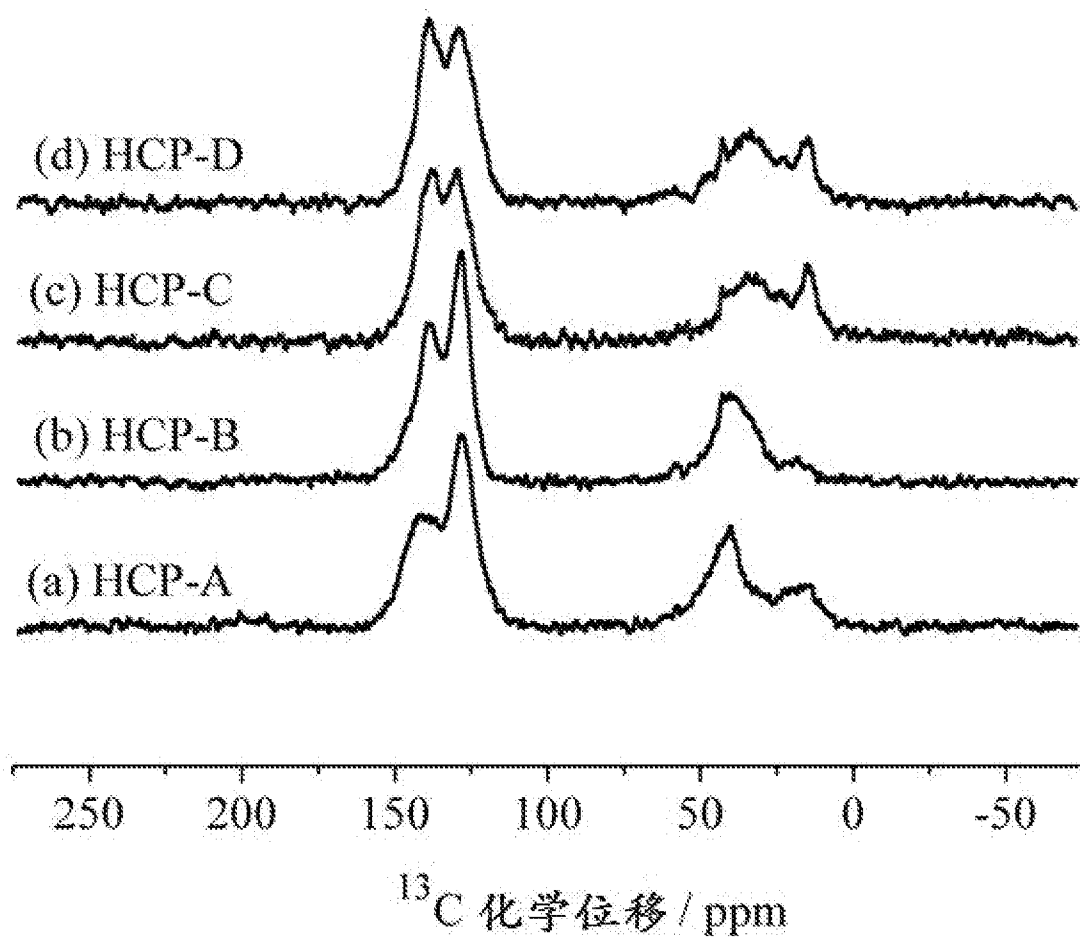


图 8

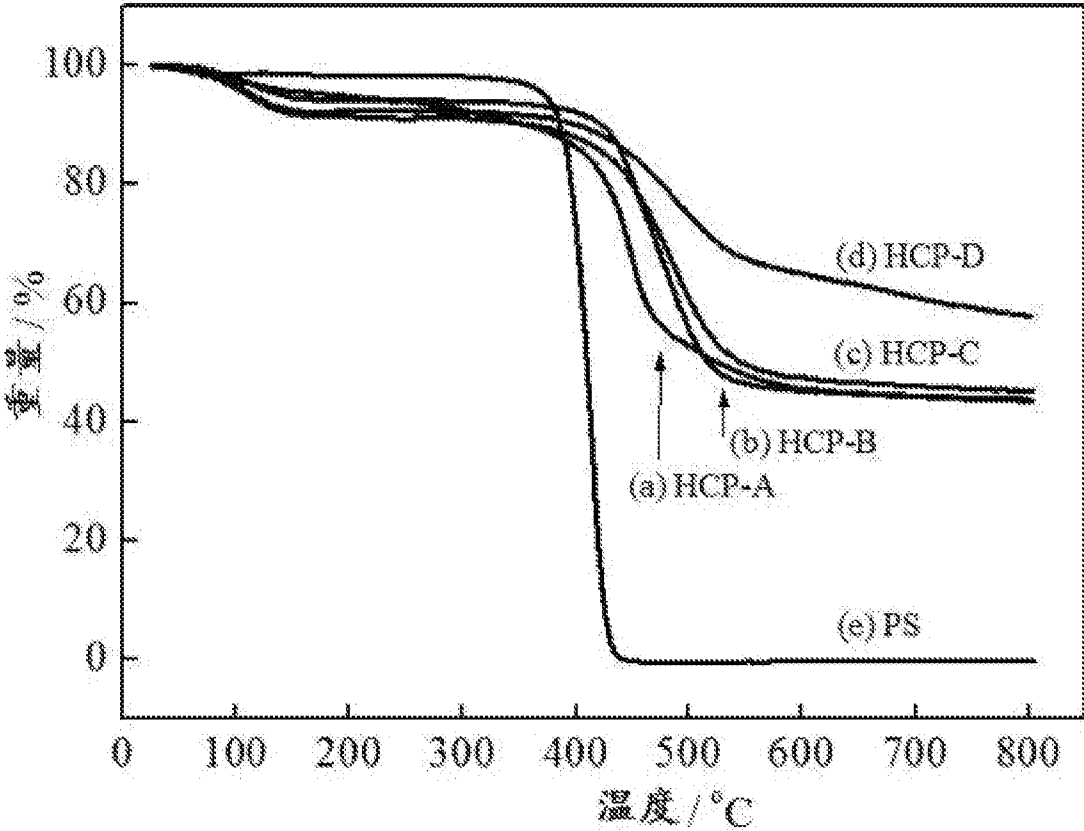


图 9

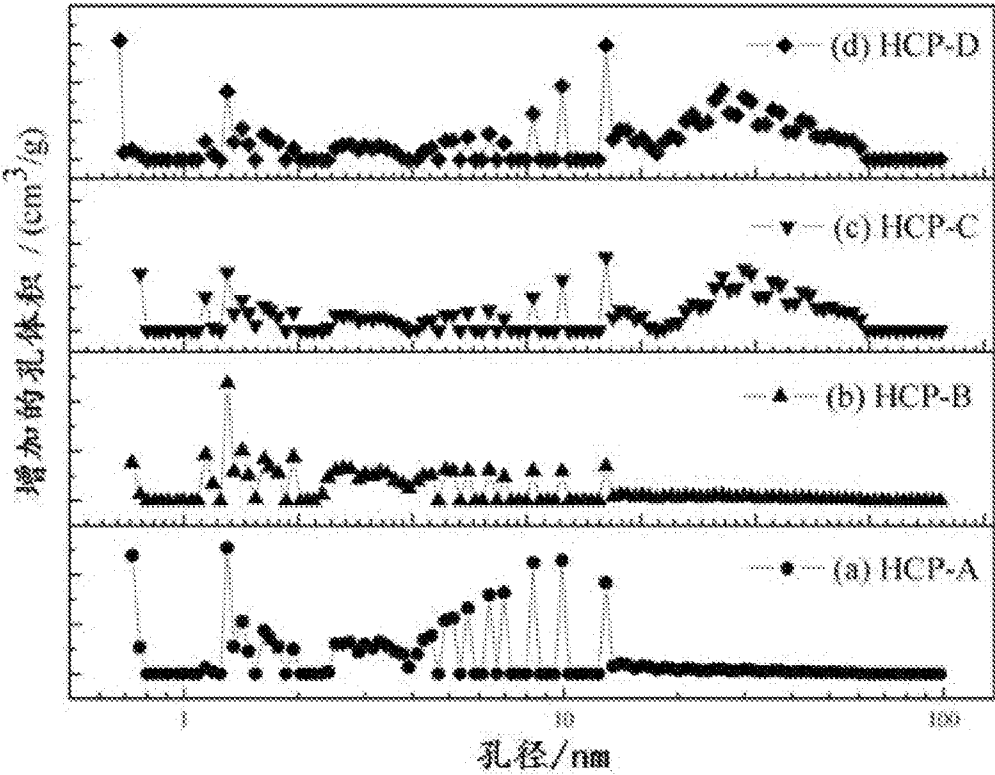


图 10

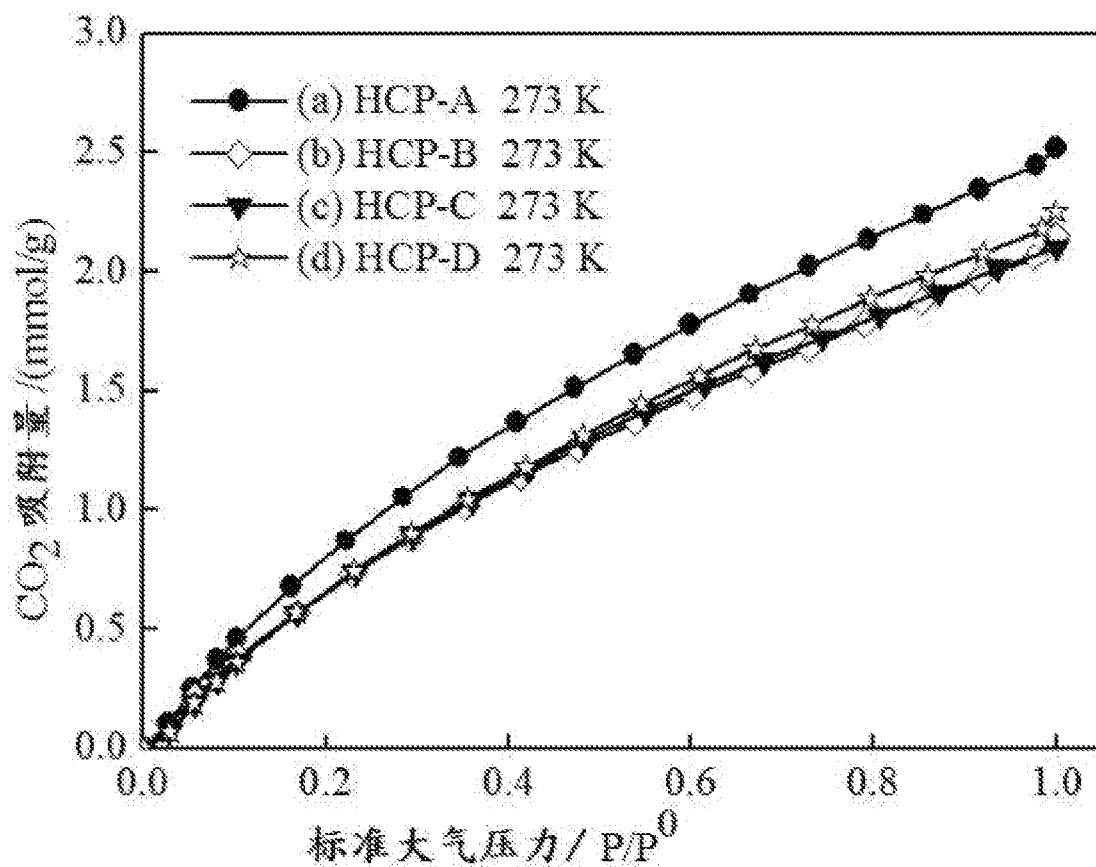


图 11

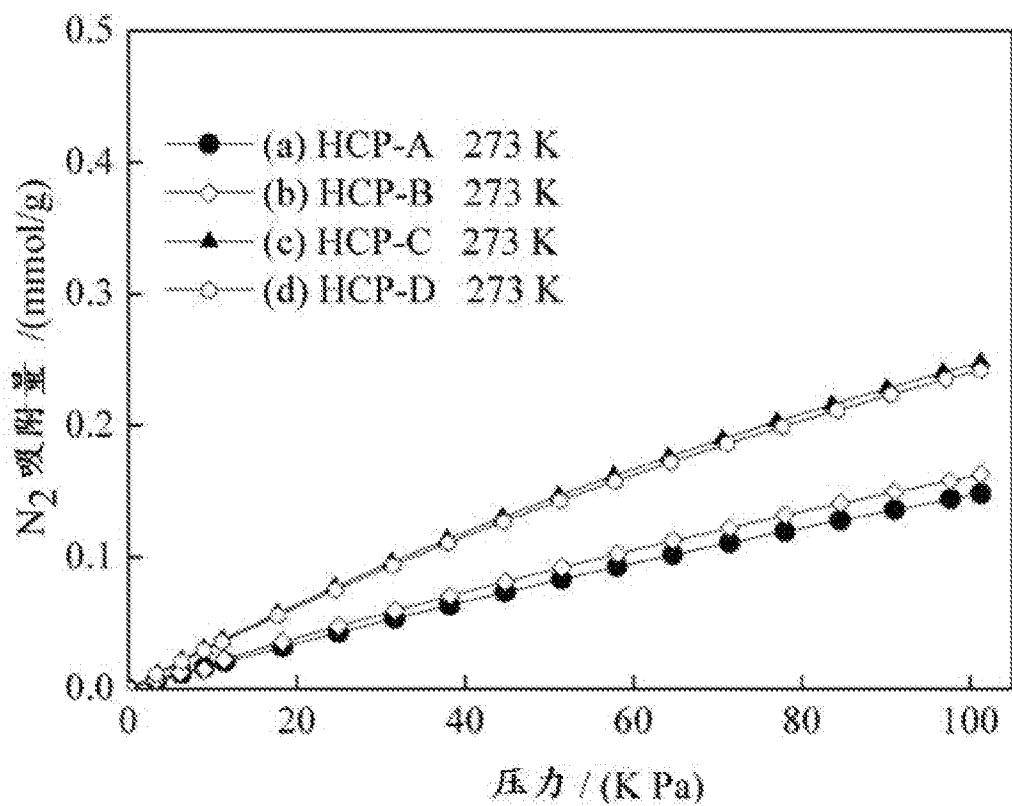


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/108310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/24(2006.01)i; B01J 20/26(2006.01)i; B01D 53/02(2006.01)i; C08L 25/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/-; B01J 20/-; B01D 53/-; C08L 25/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNKI, CNTXT: 聚苯乙烯, 废弃, 废旧, 回收, 循环, 溶剂, 交联, 催化, 傅克, 傅-克, 傅列德尔, 克拉夫茨, 傅氏, 多孔, 微孔, 吸附, 吸收, 二氧化碳, CO₂, 氯化铁, 氯化铝, 四氯化碳, 二甲氧基甲烷, 对二氯苯, 对二氯甲基苯, 间三氯甲苯, 醇, polystyrene, recover, recycle, waste, solvent, crosslink, catalyst, catalyze, friedel, crafts, porous, absorb, absorption, ferric, chloride, aluminum, carbon, dioxide, tetrachloride, dimethoxymethane, benzyl, dichloride, chloromethyl, biphenyl, benzotrichloride, alcohol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107759812 A (SHENZHEN UNIVERSITY) 06 March 2018 (2018-03-06) see claims 1-10	1-10
A	CN 102509629 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 20 June 2012 (2012-06-20) see entire document	1-10
A	CN 103159886 A (HUNAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 19 June 2013 (2013-06-19) see entire document	1-10
A	CN 102500341 A (HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20 June 2012 (2012-06-20) see entire document	1-10
A	CN 101987291 A (SHANDONG LUKANG LIKE PHARMACEUTICAL CHEMISTRY CO., LTD.) 23 March 2011 (2011-03-23) see entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 December 2018

Date of mailing of the international search report

26 December 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/108310**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101633594 A (ZHENJIANG HAITONG CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.; EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 January 2010 (2010-01-27) see entire document	1-10
A	CN 101016357 A (NANKAI UNIVERSITY) 15 August 2007 (2007-08-15) see entire document	1-10
A	CN 101033305 A (NANJING UNIVERSITY) 12 September 2007 (2007-09-12) see entire document	1-10
A	CN 1687152 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 October 2005 (2005-10-26) see entire document	1-10
A	WO 2016167725 A1 (AGENCY SCIENCE TECH. & RES.) 20 October 2016 (2016-10-20) see entire document	1-10
A	DD 267033 A1 (FRIEDRICH SCHILLER UNI JENA BF) 19 April 1989 (1989-04-19) see entire document	1-10
A	US 9023947 B2 (TORAY IND. INC.) 05 May 2015 (2015-05-05) see entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/108310

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107759812	A	06 March 2018	None			
CN	102509629	A	20 June 2012	None			
CN	103159886	A	19 June 2013	CN	103159886	B	01 April 2015
CN	102500341	A	20 June 2012	CN	102500341	B	25 December 2013
CN	101987291	A	23 March 2011	CN	101987291	B	05 December 2012
CN	101633594	A	27 January 2010	WO	2011020255	A1	24 February 2011
				CN	101633594	B	05 December 2012
CN	101016357	A	15 August 2007	CN	100494231	C	03 June 2009
CN	101033305	A	12 September 2007	None			
CN	1687152	A	26 October 2005	CN	1687152	B	05 May 2010
WO	2016167725	A1	20 October 2016	SG	11201706907R	A	28 September 2017
				EP	3283543	A1	21 February 2018
				CN	107428917	A	01 December 2017
				US	2018050328	A1	22 February 2018
DD	267033	A1	19 April 1989	None			
US	9023947	B2	05 May 2015	EP	2742997	A4	09 September 2015
				KR	101631536	B1	17 June 2016
				US	2014206818	A1	24 July 2014
				EP	2742997	A1	18 June 2014
				AU	2012293188	B2	02 July 2015
				WO	2013022012	A1	14 February 2013
				JP	WO2013022012	A1	05 March 2015
				KR	20140025593	A	04 March 2014
				TW	201318657	A	16 May 2013
				EP	2742997	B1	19 September 2018
				CN	103717302	A	09 April 2014
				AU	2012293188	A1	06 February 2014
				TW	1541034	B	11 July 2016
				JP	6127513	B2	17 May 2017
				CN	103717302	B	25 November 2015
				CA	2844452	C	19 January 2016
				CA	2844452	A1	14 February 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/108310

A. 主题的分类 C08J 3/24(2006.01)i; B01J 20/26(2006.01)i; B01D 53/02(2006.01)i; C08L 25/06(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08J 3/-; B01J 20/-; B01D 53/-; C08L 25/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI, SIPOABS, CNABS, CNKI, CNTXT; 聚苯乙烯, 废弃, 废旧, 回收, 循环, 溶剂, 交联, 催化, 傅克, 傅-克, 傅列德尔, 克拉夫茨, 傅氏, 多孔, 微孔, 吸附, 吸收, 二氧化碳, CO2, 氯化铁, 氯化铝, 四氯化碳, 二甲氧基甲烷, 对二氯苯, 对二氯甲基联苯, 间三氯甲苯, 醇, polystyrene, recover, recycle, waste, solvent, crosslink, catalyst, catalyze, friedel, crafts, porous, absorb, absorption, ferric, chloride, aluminum, carbon, dioxide, tetrachloride, dimethoxymethane, benzyl, dichloride, chloromethyl, biphenyl, benzotrichloride, alcohol		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 107759812 A (深圳大学) 2018年 3月 6日 (2018 - 03 - 06) 参见权利要求1-10	1-10
A	CN 102509629 A (中山大学) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20) 参见全文	1-10
A	CN 103159886 A (湖南科技大学) 2013年 6月 19日 (2013 - 06 - 19) 参见全文	1-10
A	CN 102500341 A (河北工业大学) 2012年 6月 20日 (2012 - 06 - 20) 参见全文	1-10
A	CN 101987291 A (山东鲁抗立科药物化学有限公司) 2011年 3月 23日 (2011 - 03 - 23) 参见全文	1-10
A	CN 101633594 A (镇江市海通化工有限公司 华东理工大学) 2010年 1月 27日 (2010 - 01 - 27) 参见全文	1-10
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2018年 12月 5日		2018年 12月 26日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		张雨竹 电话号码 62084423

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101016357 A (南开大学) 2007年 8月 15日 (2007 - 08 - 15) 参见全文	1-10
A	CN 101033305 A (南京大学) 2007年 9月 12日 (2007 - 09 - 12) 参见全文	1-10
A	CN 1687152 A (南京工业大学) 2005年 10月 26日 (2005 - 10 - 26) 参见全文	1-10
A	WO 2016167725 A1 (AGENCY SCIENCE TECH & RES) 2016年 10月 20日 (2016 - 10 - 20) 参见全文	1-10
A	DD 267033 A1 (FRIEDRICH SCHILLER UNI JENA BF) 1989年 4月 19日 (1989 - 04 - 19) 参见全文	1-10
A	US 9023947 B2 (TORAY IND INC) 2015年 5月 5日 (2015 - 05 - 05) 参见全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/108310

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107759812	A	2018年 3月 6日	无	
CN	102509629	A	2012年 6月 20日	无	
CN	103159886	A	2013年 6月 19日	CN	103159886 B 2015年 4月 1日
CN	102500341	A	2012年 6月 20日	CN	102500341 B 2013年 12月 25日
CN	101987291	A	2011年 3月 23日	CN	101987291 B 2012年 12月 5日
CN	101633594	A	2010年 1月 27日	WO	2011020255 A1 2011年 2月 24日
				CN	101633594 B 2012年 12月 5日
CN	101016357	A	2007年 8月 15日	CN	100494231 C 2009年 6月 3日
CN	101033305	A	2007年 9月 12日	无	
CN	1687152	A	2005年 10月 26日	CN	1687152 B 2010年 5月 5日
WO	2016167725	A1	2016年 10月 20日	SG	11201706907R A 2017年 9月 28日
				EP	3283543 A1 2018年 2月 21日
				CN	107428917 A 2017年 12月 1日
				US	2018050328 A1 2018年 2月 22日
DD	267033	A1	1989年 4月 19日	无	
US	9023947	B2	2015年 5月 5日	EP	2742997 A4 2015年 9月 9日
				KR	101631536 B1 2016年 6月 17日
				US	2014206818 A1 2014年 7月 24日
				EP	2742997 A1 2014年 6月 18日
				AU	2012293188 B2 2015年 7月 2日
				WO	2013022012 A1 2013年 2月 14日
				JP	WO2013022012 A1 2015年 3月 5日
				KR	20140025593 A 2014年 3月 4日
				TW	201318657 A 2013年 5月 16日
				EP	2742997 B1 2018年 9月 19日
				CN	103717302 A 2014年 4月 9日
				AU	2012293188 A1 2014年 2月 6日
				TW	1541034 B 2016年 7月 11日
				JP	6127513 B2 2017年 5月 17日
				CN	103717302 B 2015年 11月 25日
				CA	2844452 C 2016年 1月 19日
				CA	2844452 A1 2013年 2月 14日