



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104220527 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 24

(21) 申请号 201280056130. 6

C08L 79/08(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 20

C08K 5/28(2006. 01)

C08K 5/43(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/537, 387 2011. 09. 21 US

(56) 对比文件

GB 816680 A, 1959. 07. 15,

EP 0001597 A1, 1979. 05. 02,

US 3714194 A, 1973. 01. 30,

US 3357855 A, 1967. 12. 12,

KR 20090113857 A, 2009. 11. 02,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/056234 2012. 09. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/043807 EN 2013. 03. 28

审查员 马博文

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S·T·玛托西 C·H·卡敏斯

W·J·克拉珀 H·C·西尔维斯

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

C08L 77/12(2006. 01)

权利要求书3页 说明书14页

(54) 发明名称

用于膜分离的叠氮交联和物理交联的聚合物

(57) 摘要

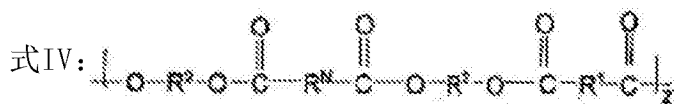
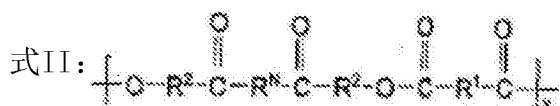
本发明认识到,包含酯键和至少二价的含氮部分(例如,脲、氨基甲酸酯、酰胺等)的化合物可用叠氮交联以形成抗CO₂塑化的膜,所述膜对酸性气体相对于非极性气体例如烃而言是选择性的,并且具有酸性气体通量高的特征。所生成的膜在较高的温度和压力下具有稳定的结构和稳定的分离性质。所述膜与其中极性气体与非极性气体分离的许多工业过程相容。在示例性的实践模式中,所述膜可用于将酸性气体与天然气或烟道气混合物的非酸性气体组分(例如,N₂、O₂等)中的烃气体分离。

1. 物理和化学固化的膜组合物, 其包含入口面和出口面, 并且掺入包含以下的成分:

a) 至少一种包含多个酯部分和多个含N骨架部分的膜化合物, 其中每个含N部分是至少二价的, 其中所述至少一种化合物包含式I的酯重复单元:



和至少一种选自式II的酯酰胺单元和/或式III的酯酰胺单元的第二重复单元、和任选地至少一种式IV的酯-氨基甲酸酯单元的重复单元:



其中:

每个R独立地选自C₂-C₂₀非芳族亚烷基、C₂-C₂₀非芳族亚杂烷基、或基团分子量从100至5000g/mol的聚氧化烯基团;

每个R¹独立地是键或C₁-C₂₀非芳族亚烷基;

每个R²独立地是C₁-C₂₀非芳族亚烷基;

每个R^N独立地是—N(R³)—Ra—N(R³)—, 其中每个R³独立地是H或C₁-C₆烷基或者R^N是含有至少两个氮原子的C₂-C₂₀亚杂环烷基;

w+x+y+z=1, 0<w<1, 并且x和y的至少之一大于0;

Ra是C₂-C₂₀非芳族亚烷基; 和

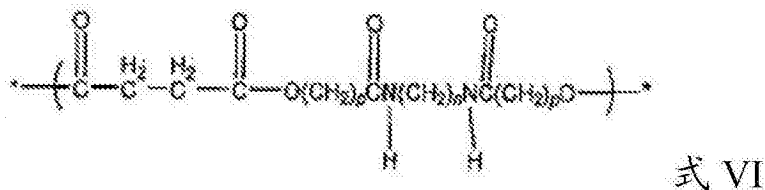
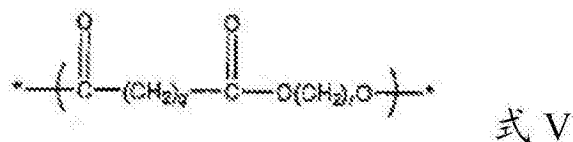
n是至少1并且平均值小于2; 和

b) 至少一种叠氮交联剂, 其化学交联所述至少一种膜化合物。

2. 权利要求1所述的组合物, 其中所述至少一种化合物具有2000到50,000范围内的数均分子量。

3. 任一前述权利要求所述的组合物, 其中所述至少一种化合物是非芳族的。

4. 权利要求1或2所述的组合物, 其中式I的重复单元具有式V的结构并且式II的重复单元具有式VI的结构:



其中q和r是4,n是2,p是5,x是0.18,和y是0.82。

5. 权利要求1或2所述的组合物,其中所述叠氮交联剂包含由下式表示的化合物
 $(N_3)_m-R^{10}$

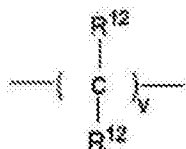
其中m是1至6,并且 R^{10} 是m价部分,其是芳基或非芳基的、饱和或不饱和的、直链或支链或环状的、和/或取代或未取代的。

6. 权利要求1或2所述的组合物,其中所述叠氮交联剂包含由下式表示的化合物



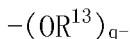
其中每个 R^0 独立地是单键或二价连接基团,并且 R^{11} 是二价连接基团,所述二价连接基团任选地包含杂原子。

7. 权利要求6所述的组合物,其中 R^{11} 是下式的直链、支链、环状或多环烃基部分



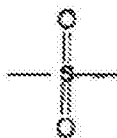
其中v是1至10;每个 R^{12} 独立地是H、1至10个碳原子的烷基、1至10个碳原子的烷氧基。

8. 权利要求6所述的组合物,其中每个 R^0 和 R^{11} 独立地是下式的直链、支链、环状或多环亚烷氧基部分

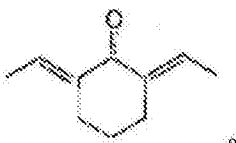


其中q是1至10;并且 R^{13} 是二价亚烷基部分,其是直链、支链、环状或多环的。

9. 权利要求6所述的组合物,其中每个 R^0 和 R^{11} 独立地选自氧、

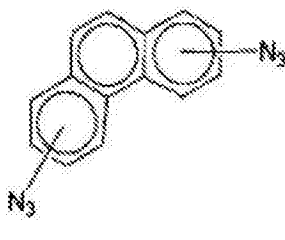


和



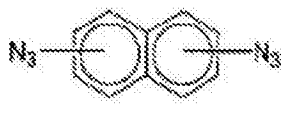
10. 权利要求1或2所述的组合物,其中所述叠氮交联剂包含具有稠环结构的化合物。

11. 权利要求1或2所述的组合物,其中所述叠氮交联剂包含根据下式的取代或未取代材料

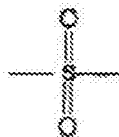


12. 权利要求1或2所述的组合物,其中所述叠氮交联剂包含根据下式的取代或未取代

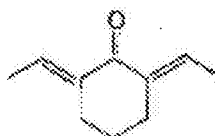
材料



13. 权利要求1或2所述的组合物,其中所述叠氮交联剂包含根据式 $N_3-(R^{13}O)_q-R^0-N_3$ 的取代或未取代的材料,其中 R^0 选自



和



R^{13} 是二价亚烷基部分,其是直链、支链、环状或多环的,并且q是1至10。

14. 权利要求6所述的组合物,其中所述杂原子是O、S、或P的一种或多种。

15. 权利要求6所述的组合物,其中所述二价连接基团是直链、支链、或环状。

16. 权利要求6所述的组合物,其中所述二价连接基团是多环。

17. 权利要求6所述的组合物,其中所述二价连接基团是稠环。

18. 制造分离系统的方法,所述方法包括以下的步骤:

(a) 提供分离膜,所述分离膜源自包含下列物质的成分:至少一种根据权利要求1-17的任一项的包含多个酯部分和多个含N二价骨架部分的膜化合物,和至少一种根据权利要求1-17的任一项的叠氮交联剂;

b) 使所述膜用于分离进料混合物的组分,以提供富含所述进料混合物的某种成分的第一分离产物和所述进料成分贫化的第二分离产物。

19. 纯化系统,其包含:

a) 包含至少一种酸性气体和至少一种非极性气体的进料混合物;

b) 具有入口面和出口面的膜,其中所述膜源自于包含下列物质的成分:根据权利要求1-17的任一项的至少一种叠氮交联剂和至少一种包含多个酯部分和多个含N二价骨架部分的化合物;和

c) 当使所述进料混合物接触所述膜时,所述入口面和出口面之间的压差有效提供相对于所述进料混合物富含所述酸性气体的第一分离产物和相对于所述进料混合物贫化所述酸性气体的第二分离产物。

用于膜分离的叠氮交联和物理交联的聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及利用掺入交联低聚物和/或聚合物的膜的膜分离技术。更具体地,本发明涉及膜分离技术,其中包含酯键和多价含氮部分(例如至少二价的脲、氨基甲酸酯、酰胺等等)的化合物可用叠氮交联形成膜。

背景技术

[0002] 聚合物膜已被提出用于各种分离。已经发现,可使得不同的分子有区别地透过所选择的聚合物。例如,如果发现混合物的一种组分迅速透过聚合物并且发现第二种组分更慢或完全不透过所述聚合物,则可以利用所述聚合物分离这两种组分。聚合物膜有可能可用于气体分离以及液体分离。

[0003] 许多研究论文和专利描述了具有所希望的气体分离性质、特别是用于氧/氮分离的高分子膜材料(例如聚酰亚胺,聚砜,聚碳酸酯,聚醚,聚酰胺,聚芳酯,聚吡咯等)(参见,例如,Koros等,J.Membrane Sci,83,1-80(1993);和Du等,Macromol.Rapid Commun.,32,631-636(2011),以下称为Du论文)。

[0004] 所述高分子膜材料通常用于进料气混合物接触所述膜上游侧的工艺中。这导致所述膜下游侧上的渗透混合物中一种组分的摩尔分数比原始进料气混合物的组成更高。在所述上游和下游侧之间保持压差,提供渗透的驱动力。下游侧可以保持真空,或低于上游压力的任何压力下。

[0005] 膜性能可以由跨膜气体组分的通量为特征。这种通量可以表示为被称为渗透率(P)的量,它是给定组分的压力和厚度归一化通量。通过容许一种组分的渗透速率比另一种组分更快(即渗透率较高)的膜材料,来实现气体混合物的分离。所述膜富集渗透流中的一种组分超过另一种组分的效率可以表示为被称为选择性的量。选择性可以定义为跨越所述膜的气体组分的渗透率的比率(即 P_A/P_B ,其中A和B是所述两种组分)。膜的渗透率和选择性是膜材料本身的材料性质,并因此这些性质在进料压力、流速和其他工艺条件下理想的是不变。然而,渗透率和选择性二者都是温度相关的。希望开发对目标组分具有高选择性(效率)、同时对所述目标组分保持高渗透率(生产率)的膜材料。

[0006] 膜实现目标分离的相对能力被称为对给定混合物的分离系数或选择性。然而,在任何种类的大规模或商业条件下,使用具体的聚合物来实现具体的分离有几个其它障碍。一个这样的障碍是渗透速率。待分离的组分之一必须在优选的条件具有足够高的渗透速率,否则需要非常大的膜表面积来允许分离大量的材料。另一个可能发生的问题是在渗透率充分的条件下,例如在升高的温度或压力下,对目标分离的选择性可能丧失或降低。另一个经常发生的问题是渗透速率和/或选择性随着时间降低到不可接受的水平。

[0007] 可能发生的另一个问题是混合物的一种或多种组分可以随时间改变聚合物膜的形态。这可劣化所述膜的渗透率和/或选择性特征。可发生这种情况的一种具体方式是如果混合物的一种或多种组分引起所述聚合物膜的塑化的话。当混合物的一种或多种组分引起聚合物溶胀时,发生塑化。溶胀倾向于引起进料混合物的大多数(即使不是全部)组分的渗

透率明显增加。这引起膜性质的劣化。特别地,选择性受到危害。

[0008] 已经发现,CO₂可以引起许多聚合物塑化,降低由所述聚合物制成的膜的性能。这在待从天然气或烟道气混合物分离CO₂的分离中是特别有问题的。例如,在待从烟道气或天然气分离CO₂的应用中,当利用有利于CO₂运送过膜的所述膜时,希望CO₂通过膜的通量高和CO₂/非极性气体的选择性高。然而,对CO₂的选择性可因塑化而损失。

[0009] 因此,对具有可以将酸性气体例如CO₂与其它气体分离而且高度耐受CO₂引起的塑化的稳定而持久的膜性质的分离膜,有强烈的需要。另外,对在宽温度范围内表现出分离气体混合物的高度选择性、因此在工业气体分离方法通用的不同工艺条件和温度下保持高度选择性的高分子膜,有强烈的需要。

发明内容

[0010] 本发明认识到,包含酯键和至少二价的含氮部分(例如,脲、氨基甲酸酯、酰胺等)的化合物可与叠氮交联形成抗CO₂塑化的膜,所述膜对酸性气体相对于非极性气体例如烃而言是选择性的,并且具有高的酸性气体通量的特征。本发明的代表性实施方式是交联膜,其具有比非化学交联的聚合物更好的抗塑化性以及比通过其它官能团例如通过硅烷官能团化学交联的聚合物更好的性能。所生成的膜在宽的温度范围内,包括较高的温度和压力,例如与工业气体分离设施相关的温度和压力,具有稳定的结构和出乎意料地稳定的分离性质。另一个优点是在方便的反应性挤出单元操作中,所述技术可被应用于使用可变水平的叠氮交联材料的各种热塑性聚合物或缩聚物。所述膜与其中极性气体与非极性气体分离的许多工业过程相容。在示例性的实践模式中,所述膜可用于将酸性气体与天然烃气体或烟道气混合物的非酸性气体组分(例如,N₂、O₂等)分离。

[0011] 在一个方面,本发明涉及可固化组合物,其包含:

[0012] a)至少一种包含多个酯部分和多个含N骨架部分的化合物,其中每个含N部分是至少二价的;和

[0013] b)至少一种叠氮交联剂。

[0014] 在另一个方面,本发明涉及由包含下列物质的成分获得的固化组合物:

[0015] a)至少一种包含多个酯部分和多个含N骨架部分的化合物,其中每个含N部分是至少二价的;和

[0016] b)至少一种叠氮交联剂。

[0017] 在另一个方面,本发明涉及制造分离系统的方法,所述方法包括以下步骤:

[0018] a)提供分离膜,所述分离膜获自包含含有在一个方面中阐述的组分(a)和(b)的组合物的成分;和

[0019] b)使所述膜用于分离进料混合物的组分,以提供富含所述进料混合物的某种成分的第一分离产物和所述成分贫化的第二分离产物。

[0020] 在另一个方面,本发明涉及纯化系统,其包含:

[0021] a)包含至少一种酸性气体和至少一种非极性气体的进料混合物;

[0022] b)具有入口面和出口面的膜,其中所述膜源自于包含下列物质的成分

[0023] i)至少一种包含多个酯部分和多个含N骨架部分的化合物,其中每个含N部分是至少二价的;和

[0024] ii)至少一种叠氮交联剂;和

[0025] c)当使所述进料混合物接触所述膜时,所述入口面和出口面之间的压差有效提供相对于所述进料混合物富含所述酸性气体的第一分离产物和相对于所述进料混合物贫化所述酸性气体的第二分离产物。

具体实施方式

[0026] 下面描述的本发明的实施方式是说明性的,并非意在穷举或将本发明限制于在下面的详细说明中公开的精确形式中。相反地,选择和描述实施方式,是使得本领域的其他技术人员可以领会和理解本发明的原理和实践。

[0027] 本发明的可固化组合物掺有包含至少一种或多种叠氮交联剂与一种或多种包含多个酯骨架部分和多个至少二价含氮部分的化合物(以下称为“膜化合物”)的成分。这些含氮部分的例子包括酰胺、脲和/或氨基甲酸酯部分。这些部分可以是骨架部分或存在于侧基中,但优选是骨架部分。

[0028] 所述膜化合物可以是加合物、低聚物和/或聚合物。在本文中使用时,加合物是指化合物是两种或更多种反应物分子的加合物,产生含有全部反应物分子的残基的单一反应产物。所述反应物分子可以相同或不同。在本文中使用时,低聚物是从2至10个反应物分子得到的加合物,其中至少一个所述反应物分子是单体。聚合物是从大于10个反应物分子得到的加合物,其中至少一个所述反应物分子是单体。加合物可以通过一部分反应物预反应形成一种或多种前体,然后所述前体组装形成最终分子而得到。

[0029] 膜化合物的示例性低聚物和聚合物实施方式包括一种或多种聚(酯-酰胺)、聚(醚-酰胺)、聚(醚酯-酰胺)、聚(酯-氨基甲酸酯)、聚(醚-氨基甲酸酯)、聚(醚酯-氨基甲酸酯)、聚(酯-脲)、聚(醚-脲)、聚(醚酯-脲)、这些的组合等等。本发明可用的膜化合物中优选的自组装单元是双-酰胺、双-氨基甲酸酯和双-脲单元或它们的更高级低聚物。所述低聚物或聚合物在本文中 can 简单称为聚合物,其包括均聚物或均低聚物以及互聚物或互低聚物(interoligomer),例如共聚物、三元共聚物等。

[0030] 这些低聚物和聚合物种类及其制备的示例性实施方式描述于下列文献中:美国专利No.6,172,167;美国专利公布No.2010-0126341;美国专利公布No.2008-0214743;PCT公布No.WO2007/099397;PCT公布No.WO2007/030791;PCT公布No.WO2008/101051;和PCT公布No.WO2008/112833;和申请人的共同待决申请,序号61/424735,题为“交联硅烷改性的分子自组装材料(CROSSLINKED SILANE-MODIFIED MOLECULARLY SELF-ASSEMBLING MATERIAL)”,2010年12月20日以Matteucci等的姓名提交,代理人案号为70294,现在的PCT公布号为WO2012/088077。

[0031] 所述膜化合物的酯和氮含量使得它们适合用于膜分离。所述含氮部分具有极性、碱性特性。因此,这些部分倾向于对酸性污染物例如CO₂、COS、H₂S等具有亲合力。所述酯部分通常对CO₂具有强烈的亲合力。因此,由这些化合物中的一种或多种制成的膜对于酸性气体特别是CO₂与非极性气体例如N₂、O₂、甲烷或其它烃的分离具有选择性。这使得这些聚合物很适合于烟道气或天然气的膜纯化,其中所希望的是从所述烟道气或天然气除去酸性气体污染物。

[0032] 不希望受到理论制约,据信低聚物和/或聚合物形式的膜化合物的优选实施方式

具有物理自交联的能力。这种能力在本领域中也称为自组装能力。非共价键相互作用包括：静电相互作用(离子-离子,离子-偶极,或偶极-偶极)、配位金属-配位体键合、氢键键合、 π - π -结构堆积相互作用、供体-受体和/或范德华力,并且可以发生在分子内和分子间,以赋予结构顺序。一种优选的自组装模式是氢键键合,并且这种非共价键相互作用由数学“缔合常数”限定, K (缔合)常数描述了具有多个氢键的化学络合物或络合物组的相对高能相互作用强度。这样的络合物在许多膜化合物中产生较高度有序的结构。

[0033] 多个H-键阵列自组装的进一步描述可见于“超分子聚合物(Supramolecular Polymers)”,Alberto Ciferri编著,第二版,157-158页(pp)。“氢键阵列”是有意合成的化学部分(例如羰基、胺、酰胺、羟基等)的组(或群),其在重复结构或单元上共价键合以制备自组装分子,使得所述各个化学部分优选与其它供体和受体在相同或不同的分子上形成自组装的供体-受体对。“氢键络合物”是在氢键阵列之间形成的化学络合物。氢键阵列可具有 10^2 和 10^9M^{-1} (倒数摩尔浓度)之间的缔合常数 K (缔合),通常大于 10^3M^{-1} 。在优选实施方式中,所述阵列是化学上相同或不同的并形成络合物。

[0034] 进一步认为,这样的膜化合物进行物理自交联的能力是有助于这些材料优异的膜性质的一个因素。经物理交联后,低聚物和/或聚合物通过分子内和分子间的物理缔合而有效形成较大的缔合或组装低聚物和/或聚合物。不希望受到理论制约,据信这样的物理缔合可以不增加所述自组装材料的分子量(重均分子量 M_w ,或数均分子量 M_n)或链长。还据信所述缔合主要是物理的,使得形成的共价键即使有也很少。这种组合或组装在合适的触发事件例如干燥或冷却时自动发生。其它触发事件的例子可以包括剪切诱导结晶、接触成核剂和/或等等。

[0035] 由于这些物理交联特征的结果,当所述材料掺入流体混合物例如熔体、溶液、分散液等时,膜低聚物和/或聚合物的优选实施方式在某种程度上能够表现出类似于经物理交联后的一些较高分子量合成聚合物的机械性质,而且还能够表现出可比于分子量很低的化合物的粘度。因此,所述材料容易浇铸或以其它方式从流体前体形成膜介质。

[0036] 可是,仅仅物理交联的膜化合物显示出抗 CO_2 -诱导塑化性差。本发明认识到了该点并且将所述材料与叠氮交联剂进一步化学交联。因为这些材料可通过使用叠氮交联剂既物理交联并进一步化学交联,所以可理解本发明的固化组合物是既物理又化学交联的。令人惊讶地,即使所述低聚物和聚合物膜材料的许多实施方式本身是柔性和流动的,这是表明易于塑化的特征,但刚性的基于叠氮的交联结构与物理交联相结合产生具有意想不到的稳定性和高度抗塑化性的膜产物。似乎所述叠氮残基不仅本身是刚性的和稳定的,而且所述叠氮残基同样也稳定了物理交联结构。

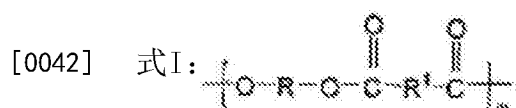
[0037] 所述膜化合物的酯和含氮部分含量给膜化合物提供了极性特征。在物理和/或化学交联之前,与上面引用的Du论文中使用的非常硬质的聚合物材料相反,所述材料是相当柔性的。

[0038] 低聚物和/或聚合物膜化合物的示例性实施方式的数均分子量 M_w (可互换地称为 M_n)为2000克/摩尔或更高,更优选至少约3000g/mol,和甚至更优选至少约5000g/mol。所述低聚物和/或聚合物膜化合物的 M_w 是50,000g/mol或更低,更优选约20,000g/mol或更低,还更优选约15,000g/mol或更低,并甚至更优选约12,000g/mol或更低。数均分子量优选由NMR谱测定。

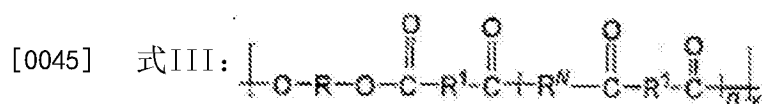
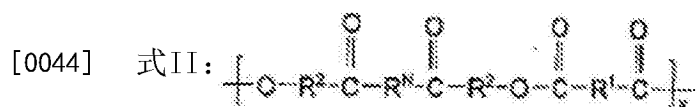
[0039] 所述膜化合物优选包含分子自组装重复单元,更优选包含(多个)氢键阵列,其中所述阵列具有优选从 10^2 至 10^9 倒数摩尔浓度(M^{-1})的缔合常数K(缔合),并还更优选大于 $10^3 M^{-1}$;包含供体-受体氢键部分的多个氢键阵列的缔合是优选的自组装模式。所述多个H键阵列优选每个分子自组装单元包含平均2至8、更优选4至6、和仍更优选至少4个供体-受体氢键部分。优选的膜化合物中的分子自组装单元包括双-酰胺基、和双-氨基甲酸酯基重复单元以及它们的更高级低聚物。

[0040] 在一些实施方式中,膜化合物可以包含一种或多种“非芳族烃基、亚烃基、亚杂烃基和/或杂烃基。术语“非芳族的”是指基团不具有或包含任何骨架或侧芳族结构例如芳环(例如亚芳基或芳基例如取代或未取代的苯基或亚苯基)、稠合芳环结构等。所述非芳族亚杂烃基和杂烃基通常在聚合物或低聚物链的骨架中包含至少一个非碳原子(例如N、O、S、P或其它杂原子)。这些基团可以是直链、支链、环状、多环、稠合环状、和这些的组合。任选地,非芳族烃基、亚烃基、和/或非芳族基团可以用各种取代基或官能团取代,包括但不限于一种或多种卤基、烷氧基、羟基、硫醇基、酯基、酮基、羧酸基或其盐、硫酸酯或盐、磺酸酯或盐、磷酸酯或盐、膦酸酯或盐、 NO_3 、 NO_2 、铵、胺、酰胺、这些的组合等等。优选地,基于所述化合物的总重量,膜化合物包含小于5重量%、更优选小于1重量%、并更优选没有芳族部分。

[0041] 在一组优选实施方式中,所述低聚物和/或聚合物膜化合物包含式I的酯重复单元:



[0043] 和至少一种选自式II的酯酰胺单元、式III的酯酰胺单元、和/或式IV的酯-氨基甲酸酯单元的第二重复单元:



[0047] 其中:

[0048] R在每次出现时,独立地是 C_2 - C_{20} 非芳族亚烃基、 C_2 - C_{20} 非芳族亚杂烃基、或基团分子量从约100至约5000g/mol的聚氧化烯基团。在优选实施方式中,所述 C_2 - C_{20} 非芳族亚烃基在每次出现时独立地是特定的基团:亚烷基-, -环亚烷基-, -亚烷基-环亚烷基-, -亚烷基-环亚烷基-亚烷基-(包括二亚甲基环己基)。优选地,这些前述特定基团是2至12个碳原子,更优选3至7个碳原子。所述 C_2 - C_{20} 非芳族亚杂烃基在每次出现时独立地是特定的基团,非限制性例子包括杂亚烷基、杂亚烷基-环亚烷基、环亚烷基-杂亚烷基、或杂亚烷基-环亚烷基-杂亚烷基,每个前述基团优选包含2至12个碳原子,更优选3至7个碳原子。优选的杂亚烷基基团包括氧二亚烷基,例如二乙二醇($-CH_2CH_2OCH_2CH_2-O-$)。当R是聚氧化烯基团时,它

优选是聚四亚甲基醚、聚氧化丙烯、聚氧化乙烯、或它们以无规或嵌段构型的组合,其中所述分子量(M_n -平均分子量,或常规分子量)优选约250g/ml至5000g/mol,更优选大于280g/mol,并仍更优选大于500g/mol,和优选小于3000g/mol;在一些实施方式中,包括混合长度的氧化烯。其它优选实施方式包括其中R在每次出现时是相同的C₂-C₆亚烷基的物质,最优选它是一(CH₂)₄—。

[0049] R¹在每次出现时独立地是键、或C₁-C₂₀非芳族亚烷基。在一些优选实施方式中,R¹在每次出现时是相同的C₁-C₆亚烷基,最优选—(CH₂)₄—。

[0050] R²在每次出现时独立地是C₁-C₂₀非芳族亚烷基。根据另一种实施方式,R²在每次出现时是相同的,优选C₁-C₆亚烷基,并且甚至更优选R²是一(CH₂)₂—、—(CH₂)₃—、—(CH₂)₄—或—(CH₂)₅—。

[0051] R^N在每次出现时是—N(R³)—Ra—N(R³)—,其中R³独立地是H或C₁-C₆烷基,优选C₁-C₄烷基,或者R^N是含有两个氮原子的C₂-C₂₀亚杂环烷基;w表示酯摩尔分数,和x、y和z表示酰胺或氨基甲酸酯摩尔分数,其中w+x+y+z=1,0<w<1,并且x、y和z的至少之一大于0。Ra是C₂-C₂₀非芳族亚烷基,更优选C₂-C₁₂亚烷基;最优选的Ra基团是亚乙基、亚丁基和亚己基—(CH₂)₆—。在一些实施方式中,R^N是哌嗪-1,4-二基。根据另一种实施方式,两个R³基团都是氢。

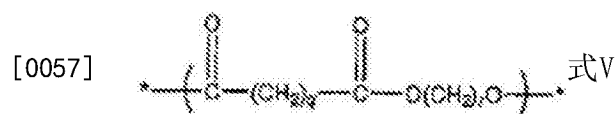
[0052] N是至少1并且平均值小于2。

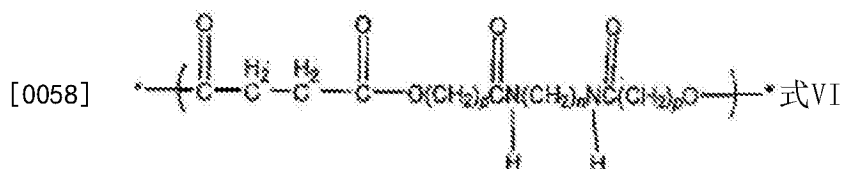
[0053] 在其它可替代实施方式中,所述低聚物和/或聚合物膜化合物包含(a)式I和(b)式II和/或式III的重复单元,其中R、R¹、R²、R^N和n如上面定义并且w、x和y是摩尔分数,其中w+x+y=1,并且0≤x≤1和0≤y≤1。

[0054] 在包含式I和II单元、或式I、II和III单元的某些聚酯酰胺实施方式中,特别优选的材料是其中R是一(C₂-C₆)—亚烷基、尤其是一(CH₂)₄—的那些材料。还优选的是其中R¹在每次出现时是相同的并且是C₁-C₆亚烷基、尤其是一(CH₂)₄—的材料。还优选的是其中R²在每次出现时是相同的并且是一(C₁-C₆)—亚烷基、尤其是一(CH₂)₅—亚烷基的材料。根据这样的实施方式的示例性聚酯酰胺优选数均分子量(M_n)为至少约4000,并且不超过约20,000。更优选地,所述分子量不超过约12,000。

[0055] 为了方便起见,独立显示各种实施方式的化学重复单元。本发明包括所述w、x、y和z单元在所述共聚物中所有可能的分布,包括随机分布的w、x、y和z单元,交替分布的w、x、y和z单元,还有部分地,以及嵌段或多嵌段共聚物,这些种类的共聚物的定义以本领域中已知的常规方式使用。另外,本发明对各种单元的分率没有具体的限制,只要所述共聚物含有至少一个w和至少一个x、y和/或z单元即可。在一些实施方式中,w相对于(x+y+z)单元的摩尔分数在约0.1:0.9和约0.9:0.1之间。在一些优选实施方式中,所述共聚物包含至少15摩尔%的w单元、至少25摩尔%的w单元、或至少50摩尔%的w单元。

[0056] 合适的膜化合物的具体例子包含根据式V和式VI的单元:





[0059] 其中q和r是4,n是2,p是5,x是0.18,和y是0.82。根据另一个具体的例子,合适的膜化合物包含根据式V和VI的单元,其中q和r是4,n是2,p是5,x是0.5,和y是0.5。

[0060] 优选地,可用于本发明的基本线性的膜化合物的多分散性是4或更低,更优选3或更低,还更优选2.5或更低,仍更优选2.2或更低。

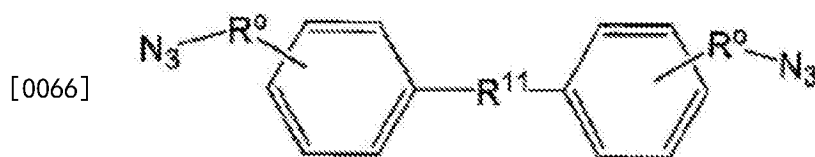
[0061] 本发明的可固化组合物包括一种或多种膜化合物和一种或多种叠氮交联剂的组合。叠氮交联剂是指包含两个或更多个叠氮部分的化合物。叠氮部分是式-N₃⁻的阴离子。叠氮交联剂的示例性实施例包含2至6个叠氮部分,优选2个叠氮部分。有利地,叠氮交联剂当与上面描述的物理交联膜联合使用时,有助于形成抗塑化的硬而稳定的膜结构,使得所生成的膜具有持久的、稳定的分离性质。

[0062] 示例性的叠氮交联剂可以由下式表示

[0063] $(N_3)_m-R^{10}$

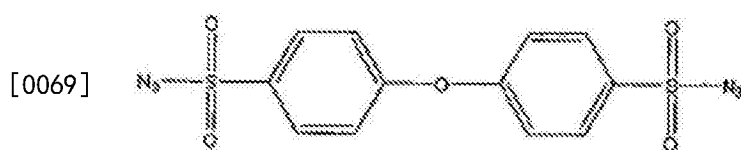
[0064] 其中m是1至6, 优选2, 并且R¹⁰是m价部分, 其可以是芳基或非芳基的、饱和或不饱和的、直链或支链或环状的、和/或取代或未取代的。在一些实施方式中, R¹⁰是芳基并包含至少一个、优选至少2个芳环部分。一部分或全部的芳环部分可以稠合和/或由合适的连接基团连接。

[0065] 叠氮交联剂的示例性芳基实施方式可以由下式表示



[0067] 其中每个R⁰和R¹¹独立地是二价连接基团,其可以包含杂原子例如O、S、P等的一种或多种,而且可以是直链、支链、环状、多环、稠环等;条件是每个R⁰独立地可以是单键,每个R⁰和R¹¹可以是饱和或不饱和的。R⁰和R¹¹各自独立地可以是取代或未取代的。如果存在的话,示例性的取代基可以包括一种或多种卤基、烷氧基、羟基、硫醇基、酯基、酮基、羧酸基或其盐、硫酸酯或盐、磺酸酯或盐、磷酸酯或盐、膦酸酯或盐、NO₃、NO₂、铵、胺、氨基甲酸酯、脲、酰胺、这些的组合等等。如果R⁰或R¹¹中的任何具有包含1或多个C原子的骨架或侧基部分的话,则所述骨架或这样的部分可以独立地包含一个或多个杂原子。任选地,所述芳环结构可以用取代基例如本文中描述的示例性取代基进一步取代或未取代。出于说明的目的,除了所述侧基-R⁰-N₃部分和R¹¹连接基团以外,所述芳环结构是未取代的。

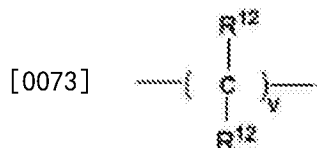
[0068] 根据该式的优选叠氮交联剂具有下面的结构(以下称为双叠氮A):



[0070] 根据该式的另一种叠氮交联剂具有以下结构:



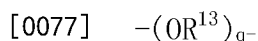
[0072] 在一些实践模式中, R^{11} 是下式的直链、支链、环状或多环烃基部分



[0074] 其中 v 是 1 至 10, 优选 1 至 6, 更优选 1 至 4; 每个 R^{12} 独立地是 H、1 至 10 个碳原子的烷基、1 至 10 个碳原子的烷氧基。任选地, 每个 R^{12} 独立地可以用一个或多个取代基、例如上面列举的示例性取代基取代。 R^{11} 的具体烃基实施方式包括 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

[0075] $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; 这些的组合, 等等。

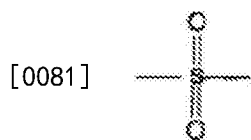
[0076] 在其它实践模式中, 每个 R^0 和 R^{11} 独立地是下式的直链、支链、环状或多环亚烷氧基部分



[0078] 其中 q 是 1 至 10, 优选 1 至 6, 更优选 1 至 4; 并且 R^{13} 是二价亚烷基部分, 其可以是直链、支链、环状或多环的。任选地, 每个 R^{13} 独立地可以用一个或多个取代基、例如上面列举的示例性取代基取代。 R^{11} 的具体亚烷氧基实施方式包括 $-\text{OCH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

[0079] $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$; $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; 这些的组合, 等等。

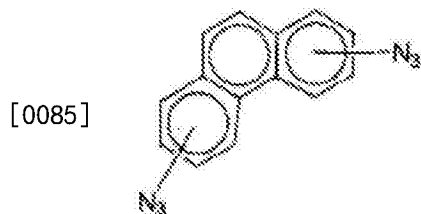
[0080] 二价部分 R^0 和 R^{11} 的其它例子包括氧以及



[0082] 和



[0084] R^{10} 的其它芳基实施方式可以具有稠环结构, 例如



[0086] 和



[0088] 显示的稠环结构是为了说明未被除了叠氮基以外的取代。可以存在任选的其它侧取代基, 例如一种或多种本文中列出的示例性取代基。

[0089] 叠氮交联剂的非芳基实施方式包括各种化合物,包括化合物例如 $N_3-(R^{13}O)_q-R^0-N_3$,其中 R^{13} 、 q 和 R^0 独立地如上所述定义。

[0090] 不希望受到约束,据信叠氮基通过释放 N_2 导致引发交联,留下高度反应性的氮烯部分。该部分然后可从聚合物骨架中的C-H键置换H。然后,所述氮烯与碳原子形成共价键。据信任何C-H键都可以是这种交联的可行位点。可能的是,最接近羰基部分的 α -位中碳原子可以形成相对稳定的基团,并且可以是这种交联的优选位点。

[0091] 用于交联所述膜化合物并从而形成尺寸稳定的抗塑化膜结构的叠氮交联剂的总量可以在宽范围内变化。一般而言,如果使用的交联材料太少,则固化的材料可能不会如期望的抗塑化。另一方面,如果使用太多,则可发生链断裂或膜开裂。平衡这些顾虑,叠氮交联在许多实施方式中理想地通过使用基于膜化合物的总量的至少0.25重量%、理想地至少0.5重量%、更理想地至少1.0重量%的叠氮交联剂总量来完成。此外,叠氮交联在许多实施方式中理想地通过基于膜化合物的总量不超过25重量%、理想地不超过20重量%、更理想地不超过15重量%的叠氮交联剂总量来完成。

[0092] 除了所述膜化合物和所述叠氮交联剂之外,本发明的可固化组合物任选可以包括一种或多种其它成分。在一些实施方式中,所述任选的其它成分包括并且不限于:其它聚合物,树脂,增粘剂,填充剂,油,阻燃剂,抗氧化剂,杀真菌剂,杀菌剂,抗静电剂,紫外保护剂,颜料,染料,补强剂,这些的组合等等。

[0093] 例如,可以掺入本发明组合物中的其他树脂材料包括一种或多种聚砜;聚(苯乙烯类),包括含苯乙烯的共聚物例如丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-乙炔基苄基卤共聚物;聚碳酸酯;纤维素聚合物,例如乙酸纤维素、三乙酸纤维素、乙酸-丁酸纤维素、丙酸纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素、硝化纤维等等;聚酰亚胺,聚醚酰亚胺,和聚酰胺,包括芳基聚酰胺、芳基聚酰亚胺例如 **Matrimid® 5218** 和芳基聚醚酰亚胺例如 **Ultem® 1000**;聚醚,聚(亚芳基氧化物)例如聚(亚苯基氧化物)和聚(二甲苯氧化物);聚(酯酰胺-二异氰酸酯);聚氨酯;聚酯(包括聚芳酯),例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸酯)、聚(对苯二甲酸苯二酯),等等;聚硫化物;来自除上述以外的具有 α 烯属不饱和的单体的聚合物,例如聚(乙烯)、聚(丙烯)、聚(丁烯-1)、聚(4-甲基戊烯-1)、聚乙烯例如聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(偏二氯乙烯)、聚(偏二氟乙烯)、聚(乙醇醇)、聚(乙烷基酯)例如聚(乙酸乙烯酯)和聚(丙酸乙烯酯)、聚(乙烷基吡啶)、聚(乙烷基吡咯烷酮)、聚(乙烷基醚)、聚(乙烷基酮)、聚(乙烷基醛)例如聚(乙烷基缩甲醛)和聚(乙烷基缩丁醛)、聚(乙烷基酰胺)、聚(乙烷基胺)、聚(乙烷基氨基甲酸酯)、聚(乙烷基脲)、聚(乙烷基磷酸酯)、和聚(乙烷基硫酸酯);聚烯丙基类;聚(苯并苯并咪唑);聚酰肼;聚噁二唑;聚三唑;聚(苯并咪唑);聚碳二亚胺;聚磷嗪;等等,和互聚物,包括含有来自上述的重复单元的嵌段互聚物,例如丙烯腈-乙炔基溴-对磺苯基甲代烯丙醚的钠盐的三元共聚物;以及含有上述任何项的接枝物和掺合物。提供取代聚合物的通常的取代基包括如本文中列出的示例性取代基。

[0094] 本发明的可固化组合物具有多种多样的用途。具体而言,所述组合物可用于制造特别可用于纯化、分离或吸附液相或气相中特定物质的分离膜。除了分离气体之外,这些膜可以用于分离蛋白质或其它药物和生物技术材料。所述膜还可以用于发酵罐和生物反应器,以将气体运送到反应容器中并将细胞培养介质从容器中转移出。另外,所述膜可以用于

除去空气或水流中的微生物、水的净化、在连续发酵/膜全蒸发系统中生产乙醇、以及检测或除去空气或水流中的痕量化合物或金属盐。

[0095] 所述膜尤其可用于化学、石化、药物和相关工业中的气体/蒸气分离过程,以从混合气流中除去酸性气体。在优选的实践模式中,因为所述膜具有高酸性气体渗透率、低非极性气体渗透率和抗塑化性,所述膜可用于从烟道气或天然气的流中的烃中除去酸性气体(例如 CO_2 、 COS 、 H_2S 等等)。此外,所述膜的特性随时间是稳定的和一致的。

[0096] 例如,所述膜将允许二氧化碳以比可能存在于天然气中的非极性气体(例如甲烷、乙烷、丙烷或丁烷,或其它气体例如氮气、氧气等)更快的速率扩散通过所述膜。二氧化碳因为较高的溶解度、较高的扩散率或二者,具有比甲烷更高的渗透速率。因此,二氧化碳富集在膜的渗透侧,而甲烷富集在所述膜的进料侧。

[0097] 烟道气的例子是燃烧煤炭、石油、天然气、木材、氢气或其组合而产生的燃烧气体,天然气可以是天然存在的(即大自然中发现的)和/或制造的。制造的含甲烷气的气体混合物的例子是作为原油裂解操作的副产物和生物气体产生的甲烷 CH_4 ,所述生物气体可以在填埋场或下水道设施中因微生物分解代谢垃圾和生物废物而产生。在一些实施方式中,在炉或其它燃烧设备下游利用单元操作从烟道气分离酸性气体,或在石油或天然气井口的下游使用单元操作从天然气分离酸性气体。

[0098] 在示例性的分离方法中,提供了具有入口面和出口面的本发明的膜。另外,提供了包含至少一种酸性气体和至少一种非极性气体的进料气混合物。让所述进料气混合物在使得至少一部分所述酸性气体以比所述至少一种非极性气体更快的速率渗透过所述膜的条件接触所述膜的入口面。示例性的条件包括在所述膜的输入和出口面之间存在合适压差的同时,引起所述接触发生。结果是,与进料气混合物相比,所述分离在邻近所述膜的出口面产生富含酸性气体的第一分离产物。同时,在邻近所述膜的入口面产生相对于所述进料气混合物具有贫化的酸性气体含量的第二分离产物。

[0099] 所述膜可以采取本领域已知的任何形式,例如中空纤维、管状、平板、螺旋缠绕式、褶皱和其他膜形状。所述化合物特别可用于制造酸性气体相对于非极性气体具有高选择性的薄膜式膜。薄膜选择性膜是指厚度约10微米左右或更低、优选2微米或更低、更优选1微米或更低的选择性膜。在许多实施方式中,这样的薄膜式膜具有至少约20nm、优选至少约50nm、更优选至少约100nm的厚度。在膜由两个或更多个选择性亚层堆叠而形成的那些实施方式中,这些厚度特征是指所有层的总厚度。本文中教导的厚度不包括由非选择性支撑层或其它非膜组件贡献的厚度。

[0100] 本发明的膜在宽的温度和压差范围内发挥功能。例如,所述膜可用来处理在 -50°C 至 300°C 、优选 -30°C 至 100°C 、更优选 -10°C 至 90°C 、并且甚至更优选 20°C 至 70°C 范围内的一种或多种温度下提供的进料。此外,所述膜的上游和下游侧之间的压差可以在90kPa至10,000kPa、优选200kPa至1000kPa的范围内。有利地,所述膜在高温和/或压力下表现出稳定的选择性和渗透性特征,而以前的膜实施方式可能在这种较高的温度和压力下更易于塑化或其它劣化。

[0101] 所述可固化组合物可以通过各种方式形成膜结构。根据一种途径,提供了掺有所述可固化组合物的成分的流体混合物。它可以是熔体、溶液、分散体等等。所述流体组合物然后浇铸、挤塑、压延、喷洒、涂层、模制或以其它方式用于形成期望的膜结构。然后可利用

合适的固化能量,例如热能,来引发叠氮交联。所希望的是加热均一并具有足以实现叠氮交联的时间段。然而,应该限制所述时间段和温度,以避免开裂或以其它方式降解所述成分或所生成的产物。

[0102] 在形成薄膜式膜的示例性实践模式中,熔体形式的本发明可固化组合物浇铸到与加热的金属板接触的聚合物载体上。所述板有助于确保膜的均匀加热。所述浇铸可以在环境气氛下发生,或可以在保护性惰性气氛中实施,例如在氩气、氮气等的保护下。一旦从膜中除去大部分(即使不是所有的)溶剂,就将加热的金属板加热到固化温度,所述固化温度在许多实施方式中可以是在20℃至约160℃、优选100℃至约140℃范围内的固化温度下。所述浇铸可以在环境气氛下发生,或可以在保护性惰性气氛中实施,例如在氩气、氮气等的保护下。所述浇铸材料理想地在金属板上加热20秒至约72小时、优选1分钟至约10分钟范围内的时间段。加热之后,冷却所述膜。所生成的片状膜被认为结合了物理和化学交联二者。

[0103] 本发明现在将根据以下说明性实施例进行进一步描述。

[0104] 实施例1:

[0105] 制造可用作本发明实践中的膜化合物的C2C50%聚合物

[0106] 步骤(a)制备二酰胺二醇,亚乙基-N,N'-二羟基己酰胺(C2C)单体:

[0107] 二酰胺二醇单体(称为C2C二酰胺二醇单体或C2C单体)通过将1.2kg乙二胺(EDA)与4.56千克(kg) ϵ -己内酯在配备搅拌器和冷却水夹套的不锈钢反应器中的氮气保护下反应而制备。所述 ϵ -己内酯和EDA之间发生放热缩合反应,这导致温度逐渐上升到80摄氏度(℃)。形成白色沉淀物并且所述反应器内容物凝固,此时停止搅拌。然后将反应器内容物冷却到20℃,然后让其静置15小时。反应器内容物然后被加热到140℃,在此温度下凝固的反应器内容物熔化。然后将液体产物从所述反应器排入收集盘中。所生成的产物的核磁共振研究显示,所述产物中C2C二酰胺二醇的摩尔浓度超过80%。C2C二酰胺二醇单体产物的熔融温度是140℃。

[0108] 步骤(b):C2C单体与己二酸二甲酯(DMA)接触:

[0109] 配备蒸馏柱和真空泵系统的100升单轴捏和器-脱挥发分器反应器被氮气吹扫,并在氮气氛下加热到80℃(基于恒温器)。将己二酸二甲酯(DMA;38.324kg)和C2C二酰胺二醇单体(31.724kg)进给到所述捏和机中。所述浆料以50转/分钟(rpm)搅拌。

[0110] 步骤(c):C2C/DMA与1,4-丁二醇接触,蒸馏甲醇和酯交换:

[0111] 在约60℃的温度下,向步骤(b)的浆料添加1,4-丁二醇(18.436kg)。反应器温度进一步增加到145℃以得到均匀的溶液。仍然在氮气氛下,将丁氧基钛(IV)(153g)在1.380kg1,4-丁二醇中的溶液在145℃温度下注入反应器中,并开始放出甲醇。所述反应器中的温度经过1.75小时缓慢增加到180℃,并在环境压力下另行保持45分钟以完全蒸馏甲醇。收集到12.664千克甲醇。

[0112] 步骤(d):蒸馏1,4-丁二醇并缩聚以产生C2C50%聚合物产物

[0113] 反应器圆顶温度增加到130℃,并将真空系统在1小时内逐步开动到7毫巴(0.7千帕斯卡(kPa))的反应器压力。所述捏和器/脱挥发分器反应器中的温度保持在180℃。然后真空提高到0.7毫巴(0.07kPa)达7个小时,同时温度提高到190℃。反应器在191℃和0.87到0.75毫巴的真空下再保持3个小时。此时,取反应器内容物的样品(制备2A);熔体粘度在180℃时是6575兆帕(mPas)和在190℃下是5300mPas。所述反应再继续1.5小时,直到记录的最

终熔体粘度在180℃时为8400mPas和在190℃时为6575mPas(制备2B)。然后所述捏和器/脱挥发分器反应器的液体内容物在约190℃的高温下排入收集盘中,将所生成的C2C50%聚合物冷却到室温并研磨。所述C2C50%聚合物是含有50摩尔%所述C2C单体的聚酯酰胺(PEA)聚合物。

[0114] 实施例2

[0115] 利用叠氮交联剂和C2C50%聚合物制造膜

[0116] 5g的C2C50%聚合物和0.6g的双叠氮化物A溶解在20mL氯仿中。一旦溶解,就将溶液浇铸到100mm特氟隆(Teflon)培替氏培养皿上并覆盖以允许溶剂蒸发。浇铸和干燥之后,将样品放入130℃烘箱中并使其固化72小时。然后移出样品并让其冷却到室温。

[0117] 实施例3:

[0118] 制备含有18摩尔%的C2C单体的PEA聚合物(聚合物本文中称为C2C18%聚合物)

[0119] 在500mL1-颈圆底烧瓶中装入丁氧基钛(IV)(0.31g,0.91mmol)、N,N'-1,2-乙二基-双[6-羟基己酰胺](C2C单体,30.80g,0.1068mol)、己二酸二甲酯(103.37g,0.5934mol)和1,4-丁二醇(97.33g,1.080mol)。将搅拌轴和叶片与具有Vigreux柱和蒸馏头的改良克莱森适配器(Claisen adaptor)一起插入所述烧瓶中。在具有搅拌轴承、搅拌发动机、温度计、接取适配器(take-off adaptor)、接收器、伴热和绝热、真空泵、真空调节器、氮气进料和温度控制浴下,设备完成。设备脱气并保持在正氮下。烧瓶浸泡在160℃浴中,将温度升高到175℃总共2小时。改变接收器并根据以下程序施加真空:5分钟,450托(60千帕斯卡(kPa));5分钟,100托;5分钟,50托;5分钟,40托;10分钟,30托;10分钟,20托;1.5小时,10托。设备置于氮气下,改变接收器,并以下面的程序置于约0.36至约0.46托范围的真空下:2小时,175℃;2小时,至190℃/在190℃下,和3小时,至210℃/在210℃下。所生成的PEA聚合物产物含有18摩尔%的所述C2C单体。

[0120] 实施例4

[0121] 利用叠氮交联剂和C2C18%聚合物制造膜

[0122] 2g PEA-C2C18%聚合物和0.3g双叠氮化物A溶解在10mL氯仿中。利用来自Gardco的Automatic Drawdown Machine II,来自RD Specialties的5#线浇铸棒将样品浇铸到多孔聚砜/聚对苯二甲酸乙二醇酯载体上。选择性的层厚度根据SEM在5和10微米之间。一段浇铸膜和载体安装在金属板上,然后在烘箱中暴露于90℃下6分钟。从烘箱中取出本发明的固化膜样品并使其冷却到室温。

[0123] 实施例5:

[0124] 比较:利用C2C18%聚合物在没有叠氮交联下制造膜

[0125] 2g的PEA-C2C18%聚合物溶解在20mL氯仿中。一旦溶解,利用实施例4教导的浇铸方法但不利用叠氮交联剂,浇铸样品并干燥。

[0126] 实施例6

[0127] 比较:利用C2C18%聚合物以替代的硅烷交联方案制造膜

[0128] 在有氮气垫的甲硅烷基化的3-颈250mL圆底烧瓶中装入磁性搅拌棒、无水氯仿(戊烯稳定的,120mL)、和来自制备1的干燥PEA C2C18%(17.11克)。所述烧瓶通过在使用之前用甲硅烷基化试剂(例如在甲苯中的三甲基氯硅烷,以吡啶作为HCl清除剂)填充它并让它在环境条件下吸收过夜而被甲硅烷基化。在溶解后,将二月桂酸二丁基锡(0.032mL)注入烧

瓶中。将烧瓶安装Dean-Stark型分离器和冷凝器。加热并将约20mL氯仿蒸馏到所述分离器中,并且从所述分离器排放所述馏出物并将其丢弃。冷却到环境温度后,将3-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷(2.24mL, 9.0mmol $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCO}$)注入烧瓶中。接下来的反应通过傅里叶变换红外(FT-IR)光谱进行68小时,产生反应性硅烷改性的PEA C2C18%聚合物溶解在氯仿中的溶液。

[0129] 取出一小份所述溶液并蒸发氯仿,从而分离一部分反应性硅烷改性的PEA C2C18%材料(以下称为Si-C2C18%聚合物)。

[0130] 实施例8:

[0131] 比较:利用Si-C2C18%聚合物制造非硅烷交联膜和硅烷交联膜

[0132] 取出反应性硅烷-改性的PEA C2C18%氯仿溶液的几个等份样品,并分别将取出的氯仿溶液在无水条件(氮气保护)下浇铸成膜,从而产生硅烷改性的PEA C2C18%的膜,但具有很少或没有硅烷交联。

[0133] 实施例9:

[0134] 比较:利用Si-C2C18%聚合物制造非硅烷交联膜和硅烷交联膜

[0135] 利用Si-C2C18%材料与水,如下制造硅烷固化膜。将膜形状的反应性硅烷改性PEA C2C18%聚合物放入具有3.5mL去离子水的密封塑料袋中,并在50℃加热袋子和内容物约60小时以产生硅烷固化膜。

[0136] 实施例10:

[0137] 性能测试

[0138] 混合气体选择性设备:

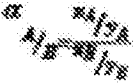
[0139] 使用序号为61/424735的美国专利公布的图1中所示的混合气体渗透系统,所述专利公布是申请人共同待决申请,题为“交联硅烷改性的分子自组装材料(CROSSLINKED SILANE-MODIFIED MOLECULARLY SELF-ASSEMBLING MATERIAL)”,2010年12月20日以Matteucci等的姓名提交,代理人案号No.70294,现在的PCT公布号W02012/088077,并且所述混合气体渗透系统在这个专利申请的相应说明书中进一步描述。下面文本中包含的参考数字根据该图1和它的相应描述。

[0140] 混合气体选择性程序:

[0141] 利用20℃时图1的设备10以及由 CH_4 气体和 CO_2 气体组成的进料气,其中进料气组成可利用气相色谱70测定,测试片(膜)50(由如本文所述的溶液浇铸法制备)布置在气体渗透室40中,和所生成的含有测试片50的气体渗透室布置在烘箱30内部。让混合气流流入容积41并接触测试片(膜)50的进入面51。将抗渗透气体移到抗渗透气体回路61。利用以5毫升/秒(mL/s)流动的He气流将渗透的气体(即已经透过测试片50的气体)从测试片(膜)50的离开面53吹扫走。He气吹扫允许测试片(膜)50有效操作,好像它的离开面53暴露于真空一样。分别将来自容积41的一部分抗渗透气体和从容积43的扫除的渗透气体送往No.5890型(Hewlett Packard)气相色谱70,以测定其组成。不同的混合气体测试之间,利用真空泵在20℃下抽空所述室中的上游和下游体积至少16小时。如下计算混合气体选择性。混合气体选择性,

[0142] $\alpha_{A/B}$,

[0143] 可根据方程式(EQ-a)确定:

[0144]  (EQ-a)

[0145] 其中 x_A 和 x_B 是渗透气体中组分A和B的摩尔浓度; y_A 和 y_B 分别是混合气流(进料)中组分A和B的摩尔浓度。例如,组分A可以是 CO_2 气体而组分B可以是 CH_4 气体或 N_2 气体。

[0146] 工业气体分离通常在高 CO_2 压力下运行,这引起大多数聚合物的塑化。这种塑化引起选择性丧失,经常使得高分子膜不适合用于分离。此外,许多工业过程需要在升高的温度例如 $50^\circ C$ 下进行分离。所述双叠氮交联膜表现出比非化学交联聚合物改善的抗塑化性和甚至比通过其它官能例如通过硅烷官能化学交联的聚合物更好的性能。

[0147] 表1分别显示了由下列材料制成的膜的混合气体 CO_2/CH_4 选择性:PEA-C2C18%聚合物,固化的甲硅烷基化PEA-C2C18%聚合物,双叠氮固化的PEA-C2C18%聚合物,和双叠氮固化的PEA-C2C50%聚合物。在 $50^\circ C$ 和80psi的 CO_2 压差下测定选择性。

[0148] 表1.

[0149]	用于制造膜的聚合物	实施例 #	混合气体 CO_2/CH_4 选择性
	PEA-C2C18%,	实施例 5	3.3
	固化的双叠氮 PEA-C2C18%	实施例 2	7.8
	固化的双叠氮 PEA-C2C50%	实施例 4	7.6
	硅烷-PEA-C2C18% (非化学固化)	实施例 7	4.5
	固化的硅烷 PEA-C2C18%,	实施例 8	5.2

[0150] 本文中引用的专利、专利文献、技术论文及其他出版物的完整公开内容以其全部内容通过引用并入,好像每个都单独并入那样。在不背离本发明的范围和精神下,本发明的各种变更和修改对本领域技术人员将变得显而易见。应该理解,本发明不打算被本文中阐述的说明性实施方式和实施例不当地限制,而且这样的实施例和实施方式仅作为例子提供,本发明的范围打算仅由本文中下面提出的权利要求来限制。