(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111542384 B
(45)授权公告日 2022.06.07

(21)申请号 201880036436.2

(22)申请日 2018.03.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111542384 A

(43)申请公布日 2020.08.14

(30)优先权数据
15/608,403 2017.05.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.02

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2018/024299 2018.03.26

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/222255 EN 2018.12.06

(73)专利权人 沙特阿拉伯石油公司
地址 沙特阿拉伯达兰

(72)发明人 杨俊彦

(74)专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理事务所(普通合伙) 11435
专利代理师 胡少青 许媛媛

(51)Int.Cl.
B01D 67/00(2006.01)
B01D 71/52(2006.01)
B01D 71/56(2006.01)
B01D 71/80(2006.01)
B01D 53/22(2006.01)

(56)对比文件
CN 106621864 A,2017.05.10
CN 103933877 A,2014.07.23
CN 105561802 A,2016.05.11
CN 103100313 A,2013.05.15
CN 103665832 A,2014.03.26
CN 102675562 A,2012.09.19
KR 20090033733 A,2009.04.06
WO 2006004951 A2,2006.01.12
Ali Ghadimi et al.Preparation of alloyed poly(ether block amide)/poly(ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO2/H2 (syngas application).《Journal of Membrane Science》.2014,第458卷第14-26页.
S.Sridhar et al.Development of crosslinked poly(ether-block-amide) membrane for CO2/CH4 separation.《Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects》.2006,第297卷(第1-3期),第267-274页.

审查员 张秋水

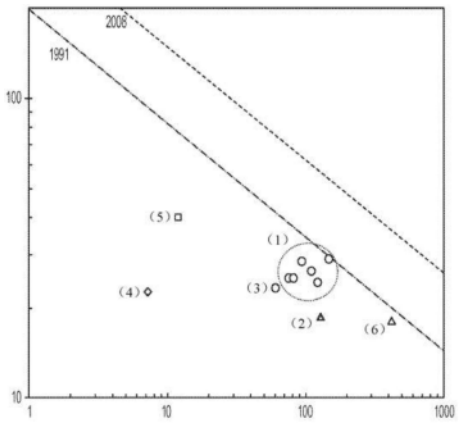
权利要求书2页 说明书9页 附图9页

(54)发明名称

用于酸气分离的聚合物共混膜

(57)摘要

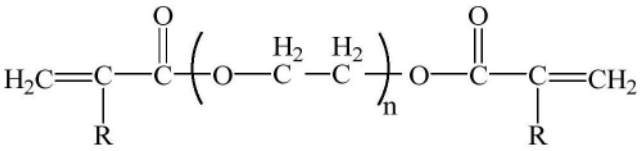
一种分离气体的方法和一种制造气体分离膜的方法。分离气体的所述方法包括使气流流过膜,其中所述膜包含聚(醚-b-酰胺)共聚物和根据式(I)或式(II)的丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)的交联混合物;和经所述膜分离所述气流。在式(I)和(II)中,每个n为2至30;并且每个R独立地为-H或-CH_3。



CN 111542384 B

1.一种分离气体的方法,所述方法包含:

使气流流过膜,其中所述膜包含聚(醚-b-酰胺)共聚物、根据式(I)的丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)的交联混合物和光引发剂;



(I)

其中每个n为2至30;并且每个R独立地为-H或-CH_3;和

经所述膜分离所述气流;

其中丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)与另一丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)聚合物链交联。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述聚(醚-b-酰胺)共聚物包含按重量计60%至80%的软链段和按重量计40%至20%的硬链段。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述光引发剂包含1-羟基环己基苯基酮(HCPK)、二苯甲酮或其组合。

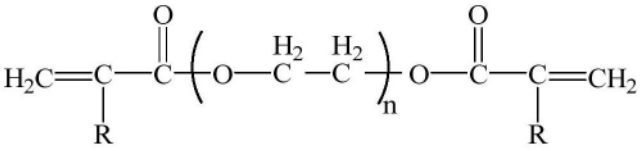
4.根据权利要求1所述的方法,其中所述光引发剂的量为按所述丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)的重量计0.5wt%至5.0wt%。

5.根据权利要求1所述的方法,其中分离的所述气体为甲烷和二氧化碳。

6.根据权利要求5所述的方法,其中所述二氧化碳比甲烷通过气体分离膜的可渗透性多至少24倍。

7.一种制造气体分离膜的方法,其包含:

将聚(醚-b-酰胺)共聚物、根据式(I)的丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)和光引发剂溶解在溶剂中以形成聚合物溶液,



(I)

其中每个n为2至30;并且每个R独立地为-H或-CH_3;

将所述聚合物溶液浇铸到模具中;

去除所述溶剂以形成薄膜;和

将所述薄膜暴露于光活化剂以形成所述气体分离膜。

8.根据权利要求7所述的方法,其另外包含从所述模具中取出所述薄膜。

9.根据权利要求7所述的方法,其另外包含固化所述气体分离膜。

10.根据权利要求7所述的方法,其中所述聚(醚-b-酰胺)共聚物包含按重量计60%至80%的软链段和按重量计40%至20%的硬链段。

11.根据权利要求7所述的方法,其中所述光引发剂包含1-羟基环己基苯基酮(HCPK)、二苯甲酮或其组合。

12.根据权利要求11所述的方法,其中所述光引发剂的量为按所述丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)的重量计0.5wt%至4.0wt%。

13.根据权利要求7所述的方法,其中所述聚合物溶液在70℃至100℃的温度下形成。

14.根据权利要求7所述的方法,其中所述聚合物溶液在30℃至80℃的温度浇铸。

15.根据权利要求7所述的方法,其中所述薄膜暴露于波长为300nm至350nm的紫外光持续30秒至300秒的时间。

16.根据权利要求7所述的方法,其中所述溶剂包含水和醇的混合物。

17.根据权利要求7所述的方法,其中所述聚合物溶液包含1wt%至10wt%的聚醚嵌段酰胺共聚物。

18.一种根据权利要求7所述方法制备的气体分离膜,其包含聚(醚-b-酰胺)共聚物、丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)的混合物,其中所述丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)交联至丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)。

19.根据权利要求18所述气体分离膜,其中所述聚(醚-b-酰胺)共聚物包含按重量计60%至80%的软链段和按重量计40%至20%的硬链段。

20.根据权利要求18所述气体分离膜,其中所述气体分离膜比未交联的聚(醚-b-酰胺)共聚物实现大于100%的重量损失减少。

用于酸气分离的聚合物共混膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2017年5月30日提交的美国专利申请第15/608,403号的优先权，所述美国专利申请以全文引用的方式并入。

技术领域

[0003] 本公开的实施例通常涉及交联的聚(乙二醇)和聚(酰胺-b-醚)的膜、制造膜的方法以及用膜分离气流的方法。

背景技术

[0004] 天然气为可减少对用于发电的液体燃料的依赖的能源。然而，许多天然气储层含有酸性气体(例如，二氧化碳和硫化氢)、更高价值的重烃、惰性气体和许多其它化合物的痕量组分的复杂混合物。在许多天然气储量中，二氧化碳(CO_2)和硫化氢(H_2S)可大量存在。在高浓度下，与水结合的CO_2或H_2S为腐蚀性的，并且因此可破坏管道或其它设备。此外，CO_2的存在降低天然气的热值。因此，来自天然气储层的天然气或“生成气”在分配和使用之前进行加工。这些气体的大量去除将减少膜后处理单元(如酸性气体胺洗涤和低温冷凝)，并且将提高进料气体质量和流量。

[0005] 膜技术已成为高效气体分离工艺的重要替代方案。与用于酸性气体分离的常规方法(例如，酸性气体胺洗涤)相比，由于可制造性、低的材料成本、稳固的物理特征和良好的固有传输特性，聚合膜在膜技术领域中具有重大的研究兴趣。然而，已知设计用于气体分离的聚合膜在渗透率和选择性之间具有折衷。此外，存在其它重大材料挑战，如物理老化和塑化。

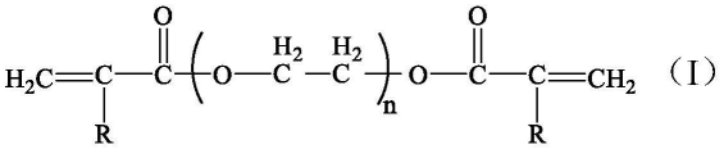
[0006] 如醋酸纤维素(CA)、聚酰亚胺(PI)和聚砜(PSF)的玻璃状聚合物由于其高的热稳定性而用于从天然气中去除酸气。CA聚合物膜可用于CO_2分离，并且表现出大约30的高纯气体二氧化碳/甲烷(CO_2/CH_4)选择性。然而，由于在高CO_2压力下或在大量高级烃污染物存在下容易塑化，因此玻璃状聚合物(如CA)表现出低得多的CO_2/CH_4混合气体选择性，并且表现出非常低的CO_2渗透率(大约5Barrer＝3.75×10^{-17}米^2·秒$^{-1}$·帕$^{-1}$)，这不满足一些工业要求。类似地，另一种可商购的聚酰亚胺表现出为40的较高CO_2/CH_4纯气体选择性，但仍然表现出低于12Barrer(＝9.00×10^{-17}米^2·秒$^{-1}$·帕$^{-1}$)的低得多的CO_2渗透率。

发明内容

[0007] 一直需要获得具有高CO_2渗透率、高热稳定性和高CO_2/CH_4纯气体选择性的聚合物膜。本公开提供一种膜，所述膜实现高CO_2渗透率、高热稳定性、抗塑化性和高CO_2/CH_4纯气体选择性。

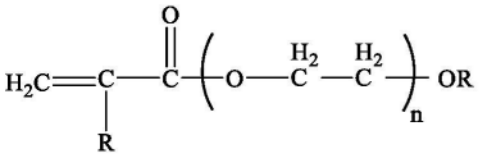
[0008] 本公开的一个或多个实施例包括一种分离气体的方法和一种制造气体分离膜的方法。在实施例中，用于分离气体的方法包括使气流流过膜，其中膜包含聚(醚-b-酰胺)(PEBA)共聚物和根据式(I)或式(II)的丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)的交联混合物；和经膜

分离气流。



(I)

[0009]



(II)

[0010] 在式(I)和(II)中,每个n为2至30;并且每个R独立地为-H或-CH_3。

[0011] 一些实施例包括一种制造气体分离膜的方法。在实施例中,制造气体分离膜的方法包括将聚醚嵌段酰胺共聚物、根据式(I)或式(II)的丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)和光引发剂溶解在溶剂中以形成聚合物溶液;将聚合物溶液浇铸到模具中;去除溶剂以形成薄膜;和将薄膜暴露于光活化剂以形成气体分离膜。

附图说明

[0012] 图1A、1B和1C为以下的堆叠的傅里叶变换红外(FTIR)光谱(强度随波数(cm^{-1})变化):(3)纯Pebax®,PEBA共聚物;(2) Pebax®和聚(乙二醇)二丙烯酸酯(PEGDA);和(1) Pebax®和交联的PEGDA(XLPEGDA)膜。

[0013] 图2为以下的以兆帕(mPa)为单位的拉伸应力随拉伸应变(%)变化的图:(3)纯Pebax®;(2) Pebax®/PEGDA;和(1) Pebax®/XLPEGDA膜。

[0014] 图3A和3B为随以摄氏度(℃)为单位的温度变化的堆叠的差示扫描量热法(DSC)热成像图,其中:图3A描绘以下的堆叠的加热曲线并且图3B描绘以下的堆叠的冷却曲线:(3)纯Pebax®;(2) Pebax®/PEGDA;和(1) Pebax®/XLPEGDA膜。

[0015] 图4A为纯Pebax®膜的原子力显微镜(AFM)显微照片。

[0016] 图4B为PEBA/XLPEGDA膜的AFM显微照片。

[0017] 图5为以下的重量损失百分比随以摄氏度为单位的温度变化的热重分析仪(TGA)热分析图:(3)纯Pebax®;(2)Pebax®/PEGDA;和(1) Pebax®/XLPEGDA膜。

[0018] 图6为(3)纯Pebax®和(1) Pebax®/XLPEGDA膜的CO_2渗透率(Barrer)相对于进料压力(50磅/平方英寸(psi)至500psi)的图。

[0019] 图7为相对CO_2渗透率(P_P/P_{50psi})相对于进料压力(50psi至500psi)的图,其中相对CO_2渗透率等于在给定压力下的渗透率除以在50psi下的渗透率。

[0020] 图8A为以下的在水中的重量损失百分比的抗溶胀性随以分钟为单位的时间变化的曲线:(2) Pebax®/PEGDA;和(1) Pebax®/XLPEGDA膜。

[0021] 图8B为以下的在己烷中的重量损失百分比的抗溶胀性随以分钟为单位的时间变化的曲线:(2) Pebax®/PEGDA;和(1) Pebax®/XLPEGDA膜。

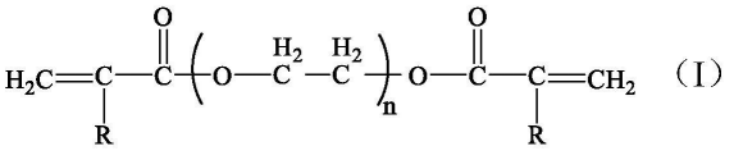
[0022] 图9为以下的CO_2/CH_4分离性能的散点图:(1) Pebax®/XLPEGDA膜;(2) Pebax®/PEGDA;(3)纯PEBA;(4)可商购的醋酸纤维素(CA)聚合物;(5)聚酰亚胺(6FDI-mPD);和(6)

XLPEO(交联的聚(环氧乙烷)。

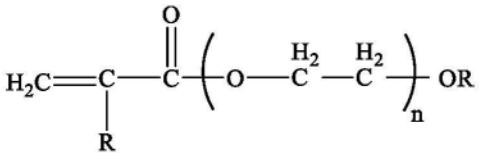
具体实施方式

[0023] 本公开的实施例涉及通过使丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)聚合物和聚(醚-b-酰胺)共聚物的聚合物混合物交联而产生的膜、制造膜的方法和使用这些膜分离生成气的方法，其中膜具有改进的分离烃和温室气体(如二氧化碳和甲烷)的选择性。

[0024] 在一些实施例中，气体分离膜包括聚(醚-b-酰胺)共聚物和丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)(PEG)的混合物，其中丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)与另一丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)聚合物链交联。丙烯酸酯封端的PEG可包括根据式(I)或(II)的聚合物：

[0025] 

(I)



(II)

[0026] 在式(I)或(II)中，每个R独立地为-CH_3(甲基)或-H(氢基)，并且下标n为2至30的整数。在一些实施例中，下标n为2至14的整数。

[0027] 在一个或多个实施例中，制造气体分离膜的方法包括将聚(醚-b-酰胺)(PEBA)共聚物、根据式(I)或式(II)的丙烯酸酯封端的PEG和光引发剂溶解在溶剂中以形成聚合物溶液。通过在PEBA聚合物溶液内掺入和交联丙烯酸酯封端的PEG链，形成互穿的聚合物网络。将聚合物溶液浇铸或放置在模具中。在一些实施例中，聚合物溶液在30℃至80℃的温度下浇铸。在去除溶剂之后，形成薄膜。薄膜可任选地从模具中取出。然后将薄膜暴露于光活化剂以形成气体分离膜。气体分离膜可任选地被固化。

[0028] 如在“丙烯酸酯封端的”中使用的术语“封端的”是指碳-碳双键，其中双键中的碳原子中的一个在链的末端处，并且因此键合到两个氢原子。

[0029] 在一些实施例中，聚(醚-b-酰胺)(PEBA)共聚物可包括按重量计60％至80％的软链段和按重量计40％至20％的硬链段。这类聚合物可以从沙特阿拉伯王国达曼的阿科玛公司(Arkema,Inc.,Dammam,Kingdom of Saudi Arabia)以各种等级(如Pebax®1657、1074、5513、2533和3000等)商购。在一些实施例中，聚(醚-b-酰胺)嵌段共聚物为Pebax 1657。

[0030] 在一些实施例中，根据式(I)或式(II)的丙烯酸酯封端的PEG具有2至30个环氧乙烷重复单元(n为2至30)或2至14个环氧乙烷重复单元(n为2至14)。术语“环氧乙烷重复单元”是指在式(I)和式(II)中的-(OCH_2CH_2)-或-(CH_2CH_2O)-。在一些实施例中，丙烯酸酯封端的PEG具有大约500克/摩尔(g/mol)至1000g/mol、600至900g/mol或大约700g/mol的重均分子量。

[0031] 将两种类型的聚合物(PEBA和丙烯酸酯封端的PEG)溶解在溶剂中，并且在70℃至100℃的温度下混合。溶剂可为各种溶剂(如水;醇;二甲基呋喃;二甲基乙酰胺;和二甲亚砜(DMSO))的混合物。在一个或多个实施例中，溶剂为水和醇的混合物。当溶剂在水和醇的混合物中时，水为去离子水，并且醇可选自乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、丁醇或其组合。在一个或

多个实施例中，醇为乙醇。在一些实施例中，醇与水的体积比可为60/40至80/20。在其它实施例中，水的体积为65％至75％，并且醇的体积为25％至35％。在具体实施例中，溶剂为大约60/40至80/20(体积/体积)的乙醇/去离子水。在另一个具体实施例中，溶剂为大约70/30(体积/体积)的乙醇/去离子水。

[0032] 在将PEBA和丙烯酸酯封端的PEG溶解在醇和水溶剂中之后，形成聚合物溶液。在一些实施例中，聚合物溶液包括1.0重量％/体积(wt％/v)至10wt％/v浓度的聚(醚-b-酰胺)，其中体积以毫升为单位测量(或其中浓度以克/毫升为单位测量，并且以基于PEBA的总重量的丙烯酸酯封端的PEG为基准。在一些实施例中，聚合物溶液包括2.0wt％/v至5wt％/v的聚(醚-b-酰胺)或聚合物溶液含有约4.0wt％/v的聚(醚-b-酰胺)。

[0033] 在一些实施例中，光引发剂可包括酮组合物，如1-羟基环己基苯基酮(HCPK)或二苯甲酮。光引发剂可以按丙烯酸酯封端的PEG的总重量计0.5wt％至5.0wt％、0.5wt％至3.0wt％，或1.0wt％至2wt％的量添加。

[0034] 在一个实施例中，将薄膜暴露于光活化剂以促进交联并且由此形成气体分离膜。光活化剂可为活化光引发剂并且使光引发剂与丙烯酸酯封端的PEG反应的任何光源。在一些实施例中，光活化剂是波长为300nm至350nm或315nm至320nm的紫外光。在一个或多个实施例中，将薄膜暴露于318nm的紫外光。暴露时间可在30秒至300秒或90秒至180秒的范围内。光强度可由11,000mW/cm^2变化至12,000mW/cm^2(毫瓦/平方厘米)。

[0035] 在本公开的另一个实施例中，分离气体的方法包括使气流流过膜并且通过由聚醚嵌段酰胺共聚物和根据上文详述的式(I)或式(II)的丙烯酸酯封端的聚(乙二醇)的交联混合物产生的膜分离气流。

[0036] 气流可包括甲烷、二氧化碳和其它酸气组分，所述气流包括具有大量硫化氢(H_2S)的天然气。二氧化碳(CO_2)比甲烷通过气体分离膜的可渗透性多至少24倍。

[0037] 除了增加CO_2渗透率之外，气体分离膜还具有其它结构益处。举例来说，随着压力的增加，CO_2渗透率的增加不如其它气体分离膜增加的那么多，并且CO_2渗透率的增加减少大约50％。这指示本公开的气体分离膜更具抗塑化性。另外，与具有类似组成的非交联膜相比，气体分离膜不溶胀或浸出。在一些实施例中，气体分离膜比未交联的聚(醚-b-酰胺)共聚物实现大于100％的重量损失减少。在其它实施例中，气体分离膜比未交联的聚(醚-b-酰胺)共聚物实现大于250％、500％、750％或1000％的重量损失减少。

[0038] 由于气体分离膜不溶胀或浸出，所以可维持可持续的通量。恒定的进料压力和渗透压力为关键操作参数中的一个。如果在操作数月或数年期间，改变膜的组成(如损失低MW的聚合物)和几何形状(如在较高压力下改变厚度)，那么天然气厂必须经常调节压力以维持稳定的渗透率(通量)。

[0039] 实例

[0040] 以下实例说明先前描述的本公开的一个或多个附加特征。应当理解，这些实例不旨在以任何方式限制本公开或所附权利要求书的范围。

[0041] 发明实例1

[0042] 聚(酰胺-b-醚)Pebax/XLPEGDA膜的制备

[0043] 将Pebax 1657在真空烘箱中于60℃下干燥24小时。将0.8g干燥的Pebax1657样品溶解在20mL(4wt％/v)的乙醇/去离子(DI)水(70/30v/v)的混合物中。将反应混合物在85℃

下于回流下剧烈搅拌至少6小时，以获得均匀溶液。Pebax聚合物从阿科玛公司获得。在Pebax完全溶解之后，将按Pebax 1657的重量计在1重量％(wt％)至80wt％的范围内(优选在5wt％至80wt％的范围内)的根据表1的不同量的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)(750g/mol)添加到Pebax溶液中并且在60℃下再机械搅拌2小时，以确保聚合溶液完全均匀。将按PEGDA的重量计算2wt％(参见表1的特定量)的基于PEGDA的1-羟基环己基(苯基)甲酮双[2-(1-羟基环己基)苯基]甲酮光引发剂(HCPK)添加到溶液中，并且在60℃下机械搅拌2小时。

[0044] 表1:PEGDA和光引发剂的可变量

[0045]

Pebax 重量	乙醇/H2O（70/30）	PEGDA 重量（按 Pebax 的重量计）		2 wt% HCPK（按 PEGDA 的重量计）
0.8 g	20 mL	5%	0.04 g	0.8 mg
0.8 g	20 mL	10%	0.08 g	1.6 mg
0.8 g	20 mL	20%	0.16 g	3.2 mg
0.8 g	20 mL	40%	0.32 g	6.4 mg
0.8 g	20 mL	60%	0.48 g	9.6 mg
0.8 g	20 mL	80%	0.64 g	12.8 mg

[0046] 在从制备的聚合物混合物中去除气泡之后，将获得的混合物用于制备致密薄膜。将溶液倒入预热(50至60℃)的聚四氟乙烯(PTFE)的平底皮氏培养皿内。将致密薄膜在室温下干燥过夜用于蒸发溶剂。然后将其从PTFE皮氏培养皿中取出用于另外交联。

[0047] 通过在UV交联剂装置(型号13-245-221，飞世尔科技公司(FisherScientific))中暴露于318nm的UV光持续30秒至300秒，使获得的Pebax/PEGDA膜光聚合。将交联的膜放置在真空烘箱中，用于在40℃至60℃下另外干燥至少48小时。致密薄膜的平均厚度为30至70μm。

[0048] 比较膜1

[0049] 聚(酰胺-b-醚)(Pebax)膜的制备

[0050] 将Pebax 1657在真空烘箱中于60℃下干燥24小时。将0.8g干燥的Pebax1657样品溶解在20mL的乙醇/去离子(DI)水(70/30v/v)的混合物中。将反应混合物在85℃下于回流下剧烈搅拌至少6小时，以获得均匀溶液。将获得的Pebax溶液放置在50-60℃下以去除气泡，并且然后倒入预加热(50至60℃)的聚四氟乙烯(PTFE)平底皮氏培养皿内以制备致密薄膜。将致密薄膜在室温下用罩干燥过夜用于蒸发溶剂，并且然后在真空烘箱中于60℃下干燥48小时。之后，膜容易从皮氏培养皿上剥离下来进行渗透测试。

[0051] 比较膜2

[0052] 共混聚(酰胺-β-醚)膜(Pebax/PEGDA)的制备

[0053] 将Pebax 1657在真空烘箱中于60℃下干燥24小时。将0.8g干燥的Pebax1657样品溶解在20mL的乙醇/去离子(DI)水(70/30v/v)的混合物中。将反应混合物在85℃下于回流下剧烈搅拌至少6小时，以获得均匀溶液。

[0054] 在Pebax完全溶解之后，将按Pebax 1657的重量计在5重量％(wt％)至80wt％的范围内(优选在5wt％至80wt％的范围内)的不同量的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)(MW＝750)添加到Pebax溶液中并且在60℃下再机械搅拌2小时，以确保聚合溶液完全均匀。

[0055] 将获得的Pebax/PEGDA混合物放置在50-60℃下以去除气泡，并且然后倒入预加热(50至60℃)的聚四氟乙烯(PTFE)平底皮氏培养皿内以制备致密薄膜。将致密薄膜在室温下用罩干燥过夜用于缓慢蒸发溶剂，并且然后在真空烘箱中于60℃下干燥48小时。之后，膜容易从皮氏培养皿上剥离下来进行渗透测试。

[0056] 研究

[0057] Pebax/XLPEGDA共混膜的成功合成和PEGDA的交联反应的完成通过傅里叶变换红外-衰减全反射(FTIR-ATR)光谱(参见图1A-1C)来确认。研究三种膜:比较例3(纯Pebax);比较例2(Pebax/未交联的PEGDA(Pebax/PEGDA))和发明实例1(Pebax/XLPEGDA)。Pebax的聚酰胺链段示出归因于-C-O-C、H-N=O、O-C=O和-N-H官能团的大约1099cm^{-1}、1640cm^{-1}、1731cm^{-1}和3293cm^{-1}的几个特征峰。PEGDA示出增塑剂行为的特征,即增塑剂降低如氢键(H-键)的分子间力。在图1A-1B中,与O-C=O和-N-H相关的特征峰移位至较低波数,即从Pebax 1657的1732cm^{-1}和3302cm^{-1}移位至Pebax/PEGDA的大约1724cm^{-1}和3300cm^{-1}。移位指示在聚合物酰胺链段中的N-H之间的分子内H-键和在PEO中的氧原子减少。由此,PEGDA在聚合物基质中示出增塑剂行为,这导致膜中的H-键减弱和结晶度降低。

[0058] 在图1C中,对于Pebax/PEGDA共混膜的特征丙烯酸吸收(1409cm^{-1}、1190cm^{-1}、810cm^{-1})用虚线标记,其在Pebax/XLPEGDA共混膜中在UV交联后消失。消失指示丙烯酸酯中的双键发生反应,这导致在聚合物膜基质中形成交联的PEG结构并且另外形成互穿的聚合物网络。

[0059] 膜的机械特性(如拉伸强度和伸长率)用Universal Instron装置表征。在图2中,绘制应力-应变曲线并且将结果总结在表2中。与纯Pebax和Pebax/PEGDA共混膜相比,Pebax/XLPEGDA膜表明拉伸强度的显著增加(例如,增加51%和增加96%)。Pebax/XLPEGDA形成互穿的聚合物网络,而其它膜没有互穿的聚合物网络。因此,拉伸强度的增加归因于互穿的聚合物网络。互穿的聚合物网络可潜在地增强膜在现实世界的工业进料流下的机械抗蠕变性和抗塑化性。

[0060] 表2:三种聚合物膜的机械特性

[0061]

膜	拉伸应力(MPa)	拉伸应变(%)	杨氏模量(Mpa)
Pebax	12.70±1.71	470.70±16.80	89.00±4.70
Pebax/PEGDA	9.77±1.20	391.54±13.20	44.24±3.50
Pebax/XLPEGDA	19.22±1.50	182.42±12.80	61.65±6.40

[0062] 膜热特性用差示扫描量热法(DSC)表征。在图3A-3B中示出纯Pebax和制备的共混膜的热成像图,即图3A(加热曲线)和图3B(冷却曲线)。在表3中示出纯Pebax和制备的共混膜的聚酰胺硬(PA)链段和聚醚软(PE)链段的玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)。与玻璃化转变温度(T_g)为-51.01℃的纯Pebax膜相比,将PEGDA添加到Pebax膜中导致T_g降低至-53.05℃。不受理论束缚,T_g降低被认为是由PEGDA导致的链迁移率增加的结果。类似地,Pebax/XLPEGDA共混膜的T_g在PEGDA于Pebax基质中交联之后降低至-53.97℃。将PEGDA添加到Pebax基质中还导致Pebax的硬链段和软链段两者的熔融温度(T_m)降低。另外,将PEGDA掺入到Pebax膜基质中降低硬链段和软链段两者的结晶度(X_c)。共混膜晶体含量的降低归因于Pebax和PEGDA之间的分子间相互作用,这阻止聚合物链在其硬链段中形成H-键(参见图1A-1C)。

[0063] 表3:三种聚合物膜的热特性

[0064]

膜	T_g(℃)	T_m(PE)(℃)	T_m(PA)(℃)	X_c(PE)(%)	X_c(PA)(%)
纯 Pebax 膜	-51.10	18.79	205.48	28.16	27.50
Pebax/PEGDA 共混膜	-53.05	8.51	201.84	14.83	19.48
Pebax/XLPEGDA 共混膜	-53.97	14.16	202.10	20.42	19.75

[0065] 如前所述，与在1732cm-1和3302cm-1处的纯Pebax膜相比，Pebax/PEGDA共混膜的-N-H-C＝O和-N-H峰在FTIR-ATR光谱(图1A和1B)中移位至1724cm-1和3300cm-1处的较低波数，这证明消除氢键，并且因此降低在Pebax/PEGDA共混膜中的结晶度(表3)。然而，在Pebax基质中进行PEGDA的UV交联之后，Pebax/XLPEGDA共混膜的-N-H-C＝O特征峰移位回到1732cm^{-1})，这指示Pebax中硬链段和软链段之间的分子内氢键得以恢复。另外，N-H特征峰移位至高得多的波数，即从Pebax的3302cm^{-1}移位至Pebax/XLPEGDA的大约3308cm^{-1}，推测是由于在Pebax/XLPEGDA共混膜中形成新的氢键。由此，与Pebax基质中未交联的PEGDA相比，Pebax基质中交联的PEGDA示出较少的增塑剂行为，这导致Pebax/XLPEGDA膜中氢键的加强和结晶度的增加。

[0066] 通过原子力显微镜(AFM)观察纯Pebax(图4A)和Pebax/XLPEGDA(图4B)共混膜的表面形态。当与纯Pebax相比时，如由较小的纳米纤维证明在Pebax/XLPEGDA共混膜中观察到的纳米结构较少被组织化。组织的减少指示聚合物链迁移率的增加，使得微相分离的纳米结构的形成更加明显。

[0067] 纯Pebax、Pebax/PEGDA和Pebax/XLPEGDA共混膜的热稳定性用热重分析仪(TGA)测量并且将TGA结果呈现在图5中。两种改性的Pebax膜，即Pebax/PEGDA和Pebax/XLPEGDA共混膜在大约377-392℃的温度下具有单步降解模式，其表现出大于300℃的稳定性，这对于工业应用为足够的。

[0068] 表4:三种聚合物膜的热稳定性

[0069]

膜	起始温度（℃）	在5%重量损失时的温度（℃）	在10%重量损失时的温度（℃）	在600℃下的残余物（%）
纯 Pebax 膜	404.10	369.50	388.40	2.52
Pebax/PEGDA 共混膜	392.10	348.40	374.90	2.97
Pebax/XLPEGDA 共混膜	379.30	345.00	367.50	4.30

[0070] 改性的Pebax膜(Pebax/PEGDA和Pebax/XLPEGDA膜)的整体热稳定性比纯Pebax膜的整体热稳定性稍低，如表4中所示。Pebax/PEGDA膜和Pebax/XLPEGDA膜在5％和10％重量损失温度下的起始降解温度在UV交联之后示出为降低。起始降解的减少为在Pebax/XLPEGDA膜中互穿网络的另外证据。在较高温度(600℃)下的残余重量随着在UV交联之后PEGDA含量的增加而增加，这是大量交联的PEGDA网络的结果。

[0071] 测量纯Pebax、Pebax/PEGDA和Pebax/XLPEGDA共混膜的CO_2/CH_4($\alpha_{CO2/CH4}$)的膜渗透率和理想选择性，并且将结果记录在表5中。在进料压力为100psi的情况下在25℃下记录纯气体测量结果。PEGDA在Pebax基质中的存在意味着在系统中的EO单元含量较高，因此，在EO单元中的极性醚氧有利地与CO_2相互作用。

[0072] 表5:三种聚合物膜的纯气体渗透

[0073]

膜	样品#	P_{CO2}（Barrer）	P_{CH4}（Barrer）	$\alpha_{CO2/CH4}$
纯 Pebax 膜	3	60.59	2.61	23.21
Pebax/PEGDA 共混膜	2	128.89	6.94	18.57
Pebax/XLPEGDA 共混膜	1A	82.55	3.29	25.06
	1B	146.28	5.05	28.97
	1C	75.27	3.007	25.03
	1D	122.14	5.06	24.14
	1E	109.98	4.17	26.37
	1F	93.76	3.29	28.50

[0074] 表5中的结果指示，CO_2在Pebax基质中的渗透率比在添加PEGDA的情况下在相同进料压力下纯Pebax膜中的渗透率高，但Pebax/PEGDA膜的CO_2/CH_4选择性降低。然而，与纯Pebax膜相比，Pebax/XLPEGDA膜具有与纯Pebax相比大36％至140％的优异CO_2渗透率和8％至25％的改进的CO_2/CH_4选择性。分离性能、CO_2渗透率和CO_2/CH_4选择性的增加推测是由于在UV交联之后在膜基质中链迁移率和链填充的改变。

[0075] 为了研究Pebax/XLPEGDA膜的抗塑化性，在不同压力(50至500psi)下用CO_2调节膜。通常，CO_2渗透率随着进料压力的增加而增加，这是由于在较高压力下的聚合物塑化；此趋势在图6中显而易见。研究CO_2相对渗透率($P_p/P_{50\ psi}$)在25℃下随着施加的CO_2压力的增加而改变，并且用于相对地比较膜抗塑化性。在图7中，与在50psi的CO_2进料压力下的渗透率相比，纯Pebax膜在300psi和500psi的进料压力下表现出88％和160％的CO_2渗透率增加。在较高的CO_2进料压力下，这种显著的CO_2渗透率增加是由于Pebax嵌段共聚物的CO_2塑化。然而，与在50psi下的渗透率相比，在300psi和500psi的CO_2进料压力下，观察到Pebax/XLPEGDA膜的CO_2渗透率仅增加约30％和84％，这指示与纯Pebax膜相比，Pebax/XLPEGDA膜表明CO_2抗塑化性的显著增强。此增强可归因于互穿的网络结构在共混膜基质中的形成。

[0076] CO_2渗透率和抗塑化性由记录在表6中的结果另外显而易见。在表6中，纯Pebax和Pebax/XLPEGDA共混膜的CO_2/CH_4($\alpha_{CO2/CH4}$)的CO_2渗透率和理想选择性在各种压力下测量，并且记录结果。

[0077] 表6:Pebax/XLPEGDA和Pebax的混合气体渗透

[0078]

	P_{CO_2}（Barrer）			α_{CO_2/CH_4}		
	200 psi	500 psi	800 psi	200 psi	500 psi	800 psi
Pebax	48.8	56.1	61.2	13.1	11.7	10.7
Pebax/XLPEGDA	83.9	79.2	83.8	15.7	15.4	13.9

[0079] 表6中的结果指示，Pebax/XLPEGDA膜的CO_2渗透率保持恒定并且比纯Pebax的渗透率高，所述纯Pebax随着时间的推移塑化，如由随压力增加渗透率的增加所指示。另外，当与纯Pebax相比时，Pebax/XLPEGDA共混膜示出CO_2/CH_4混合气体选择性的显著改进。

[0080] 在实验室测试以及现实世界的湿气流中，低分子量PEG聚合物链(例如分子量小于100,000的聚合物)从溶胀的聚合物基质中浸出，从而导致膜失重。在图8A和8B中，通过在水和己烷中的溶胀测试来测试在湿进料条件下膜的化学稳定性。这些测试示出，与未交联的膜Pebax/PEGDA相比，Pebax/XLPEGDA膜具有大于100％的重量损失减少，并且在一些情况下，至多1000％的重量损失减少。由于Pebax/XLPEGDA膜具有互穿的网络，所以低分子量PEG链不从膜基质中浸出。因此，在这些条件下，交联程序显著地减少浸出。这可导致可持续的操作通量。

[0081] CO_2/CH_4分离性能通过比较纯Pebax、Pebax/PEGDA和Pebax/XLPEGDA膜与两种玻璃

状聚合物膜(醋酸纤维素(CA)和聚酰亚胺(6FDI-mPD))和一种橡胶膜(XLPEG)来研究。分离性能的结果在图9中示出。结果表明,Pebax/XLPEGDA膜与其它膜相比具有更好的性能,并且可用于酸气分离。

[0082] 本公开的主题详细地并且参考本公开的具体实施例,应注意的是,本文中所公开的各种细节不应被视为暗示这些细节涉及作为本文所述的各种实施例的基本组分的元件,甚至是在本说明书所附的附图中的每一个中说明特定元件的情况下也是如此。另外,显而易见的是,在不脱离本公开的范围的情况下可以进行修改和变化,包括但不限于在所附权利要求中限定的实施例。更具体地,尽管本公开的一些方面被标识为特别有利,但是设想本公开不必限于这些方面。

[0083] 除非另有定义,否则本公开中所使用的所有技术和科学术语都具有与本领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。说明书中使用的术语仅仅是为了描述特定实施例,并且不旨在为限制性的。如本说明书和所附权利要求书中所使用,除非上下文另有明确指示,否则单数形式“一(a/an)”和“所述”旨在同样包括复数形式。

[0084] 对于本领域技术人员来说显而易见的是,可在不脱离所要求保护的主题的精神和范围的情况下,对所述的实施例进行各种修改和变化。因此,旨在本说明书覆盖所描述的各种实施例的修改和变化,其条件是,此类修改和变化落在所附权利要求书以及其等效物的范围内。

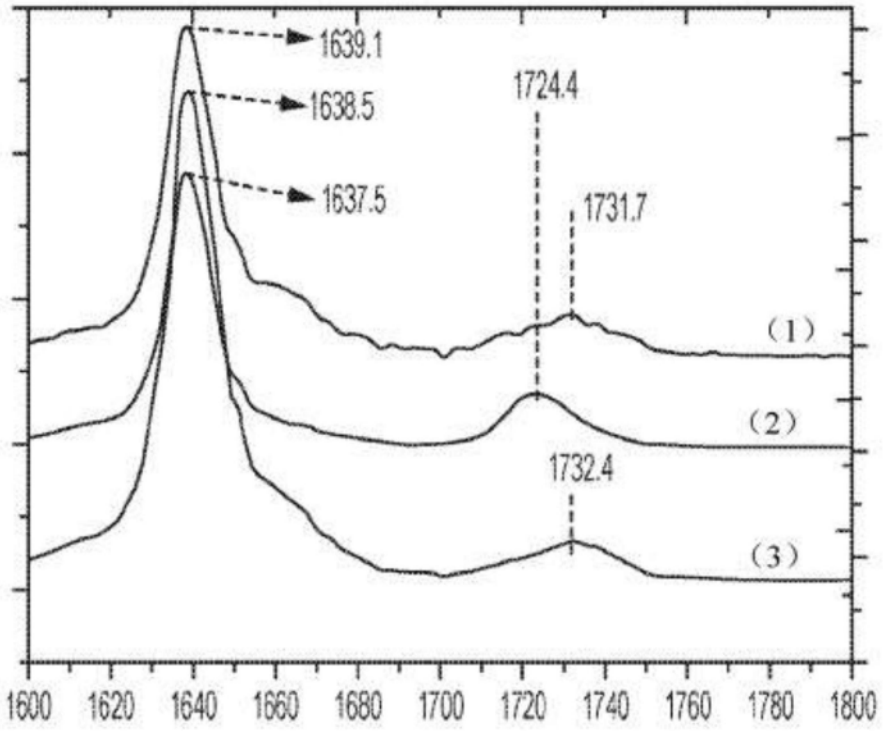

1639.1
1638.5
1637.5
1724.4
1731.7
1732.4
(1)
(2)
(3)
1600
1620
1640
1660
1680
1700
1720
1740
1760
1780
1800

图1A

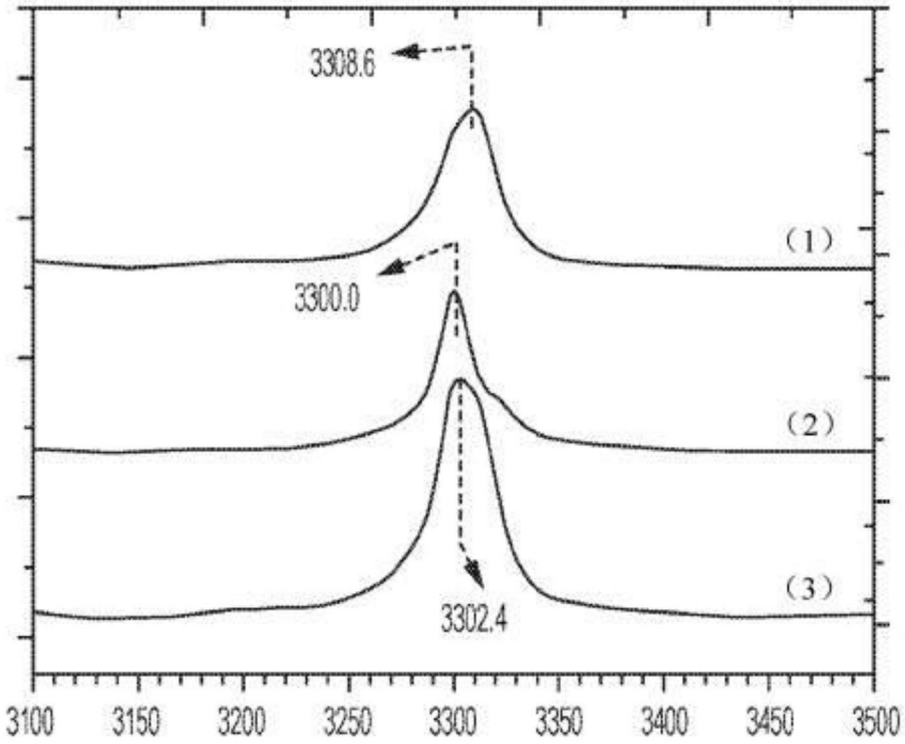

3308.6
3300.0
3302.4
(1)
(2)
(3)
3100
3150
3200
3250
3300
3350
3400
3450
3500

图1B

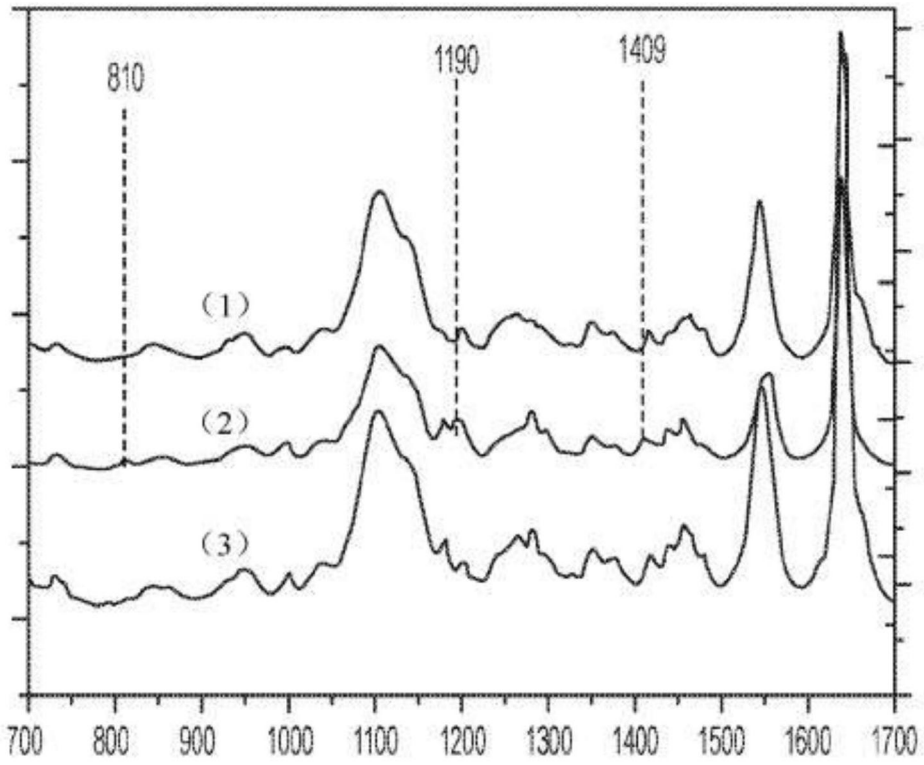

810
1190
1409
(1)
(2)
(3)
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700

图1C

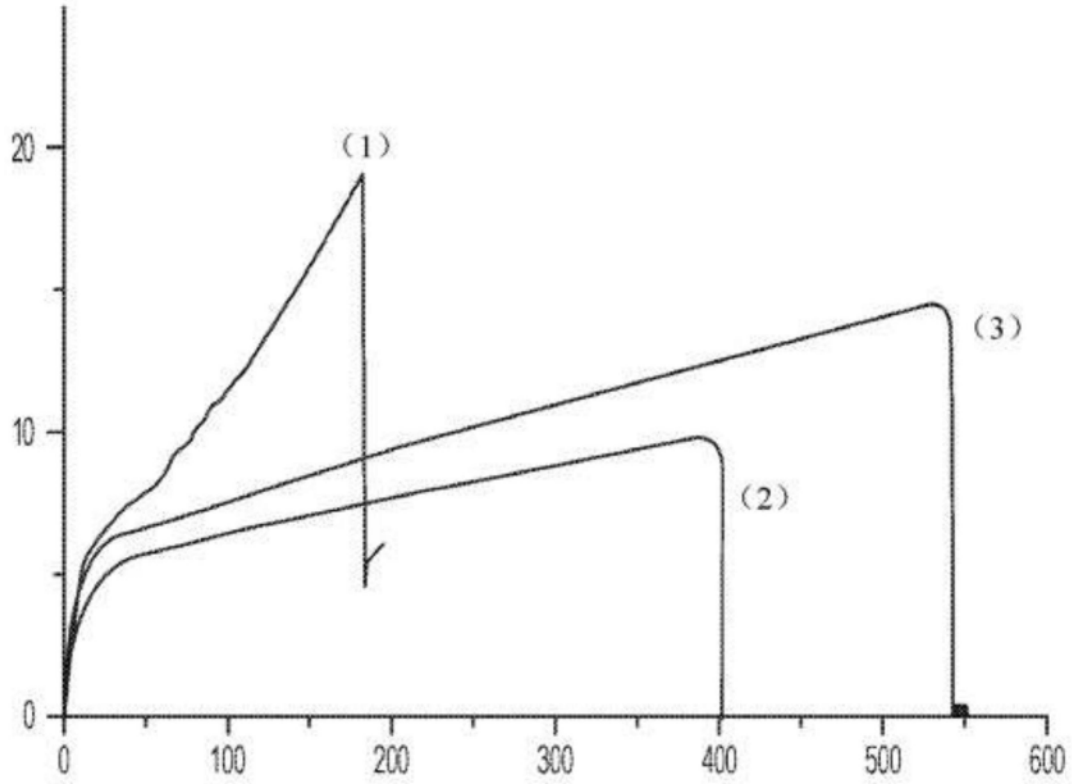

20
10
0
(1)
(2)
(3)
0
100
200
300
400
500
600

图2

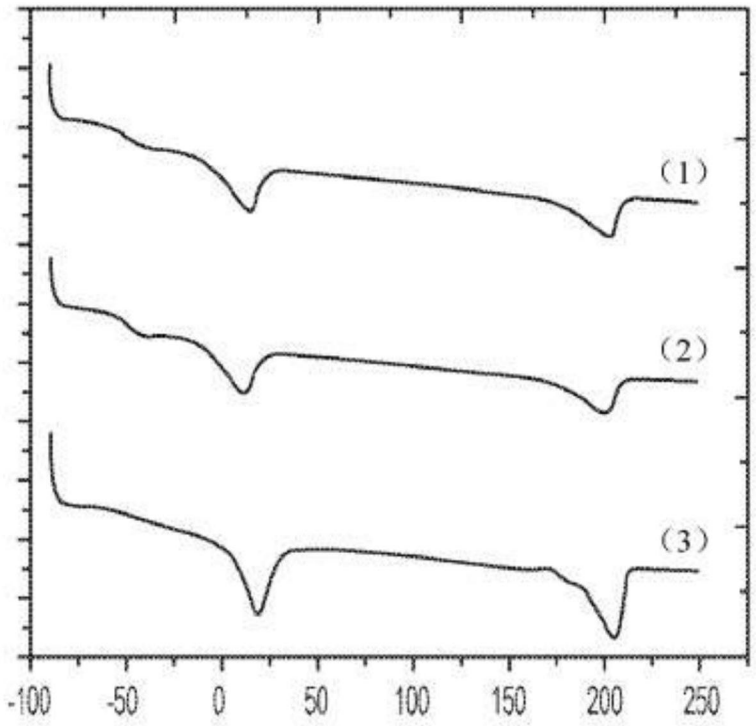


图3A

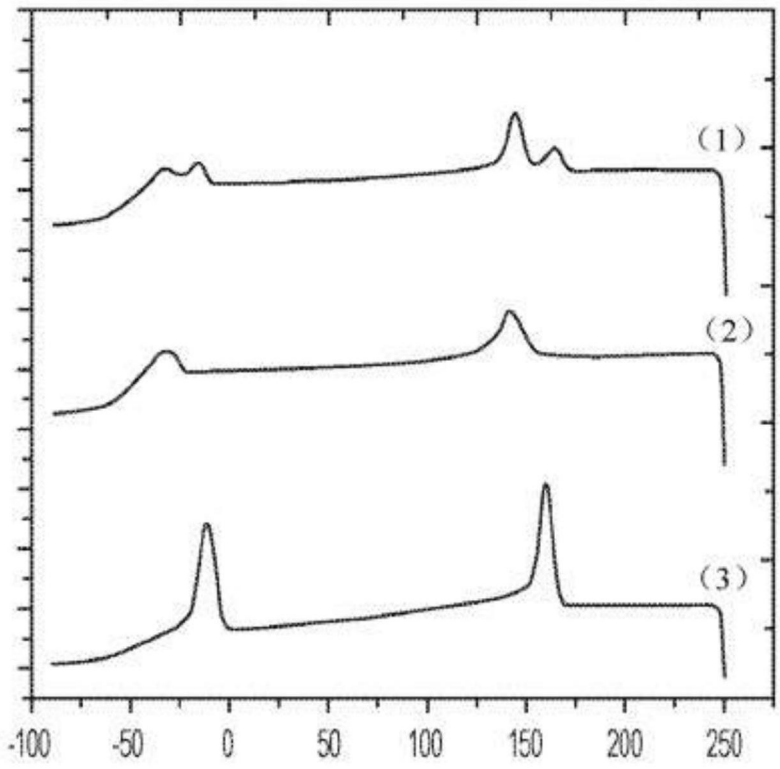


图3B

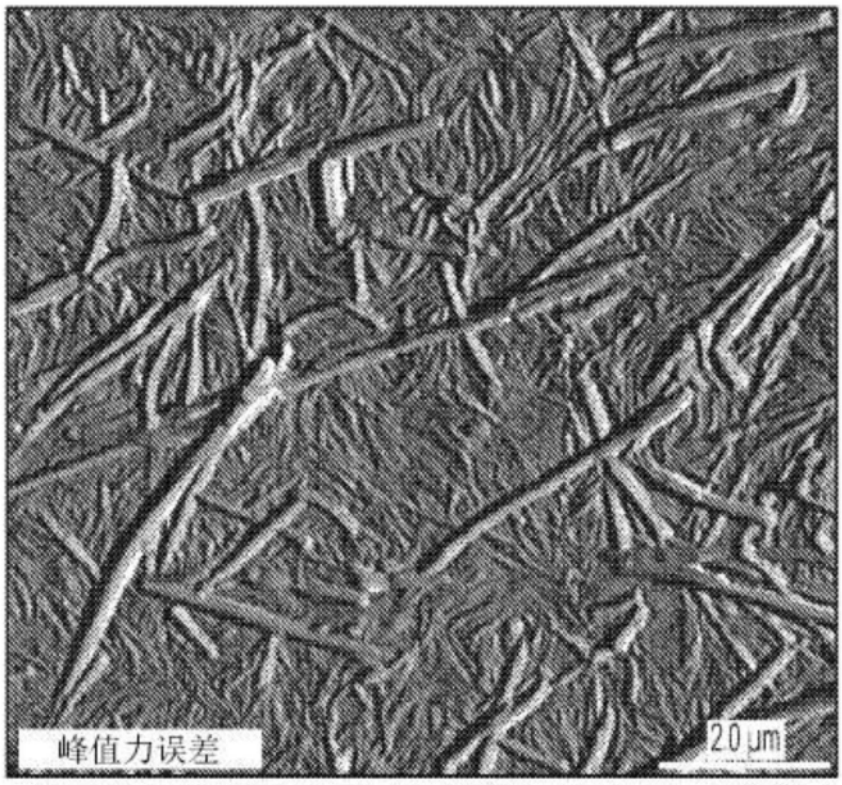


图4A

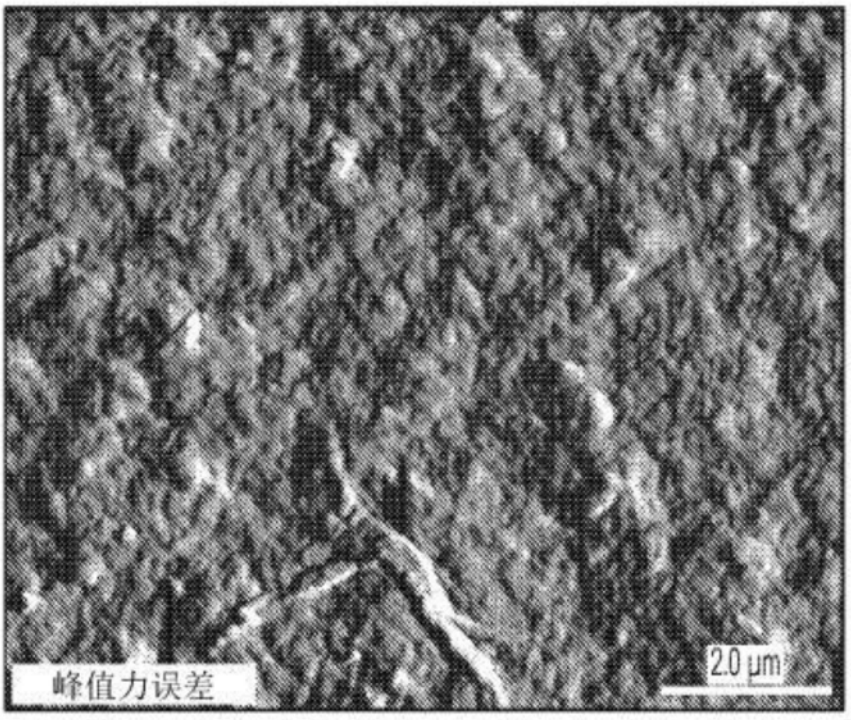


图4B

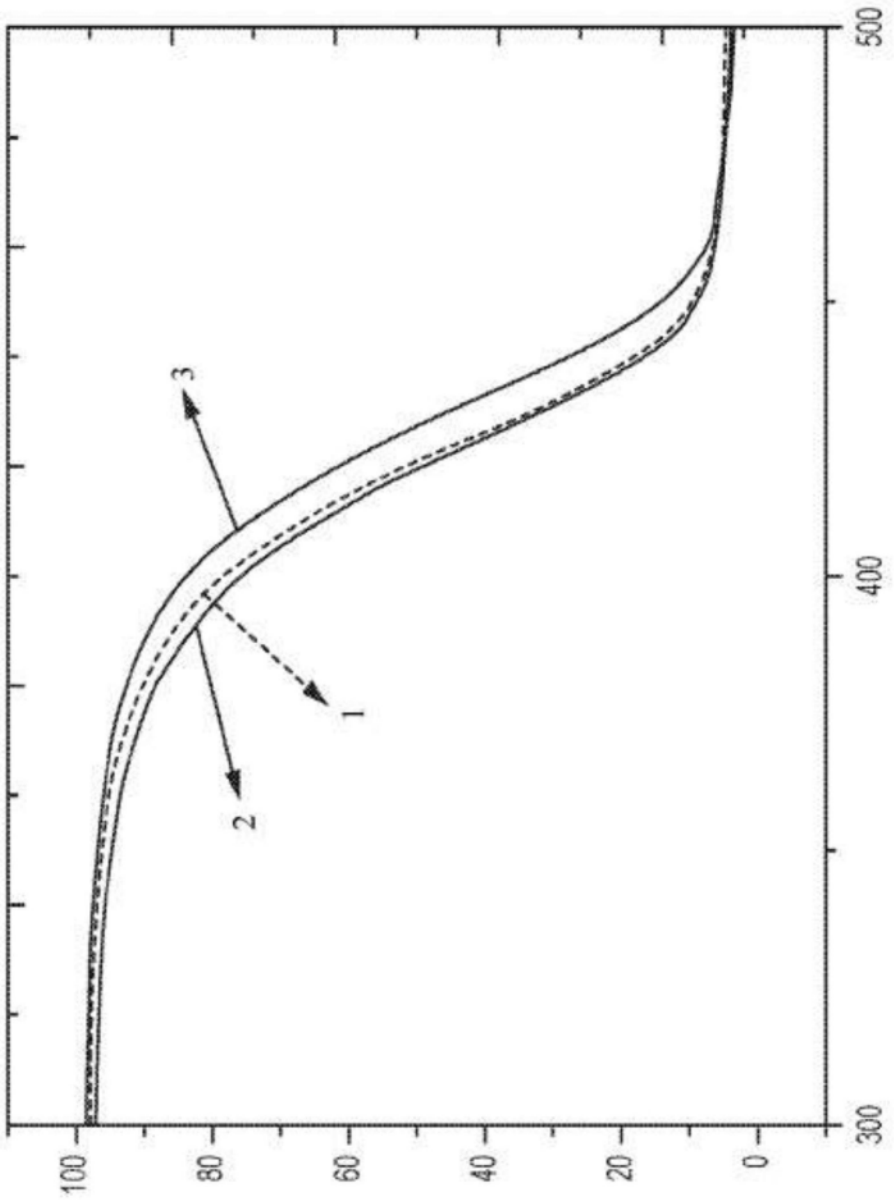


图5

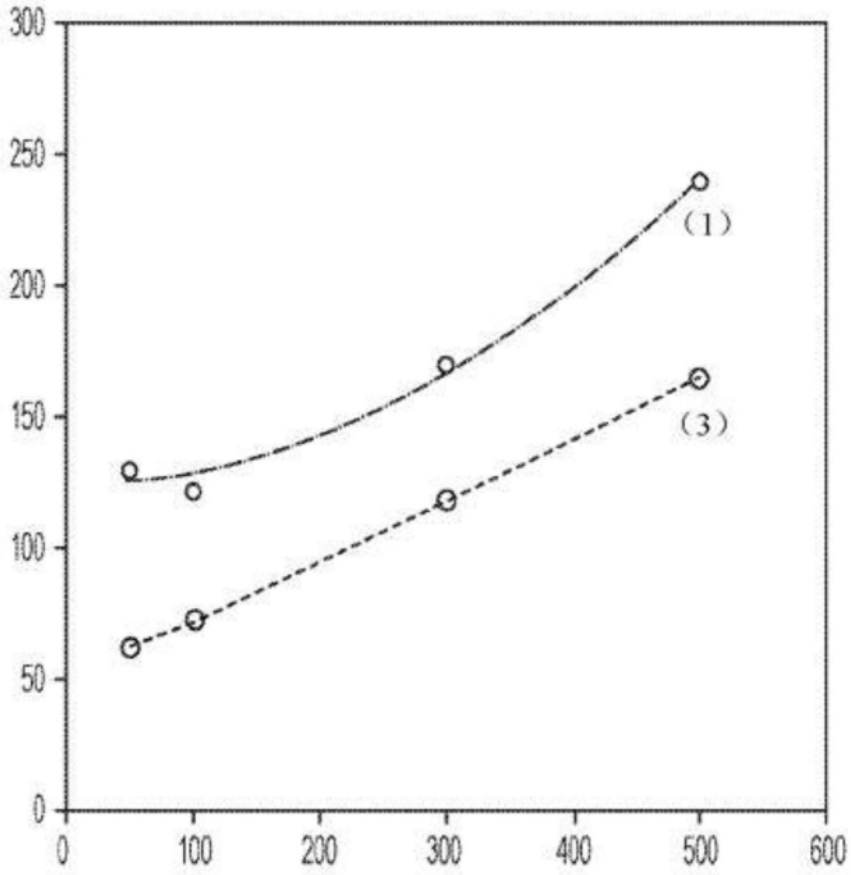


图6

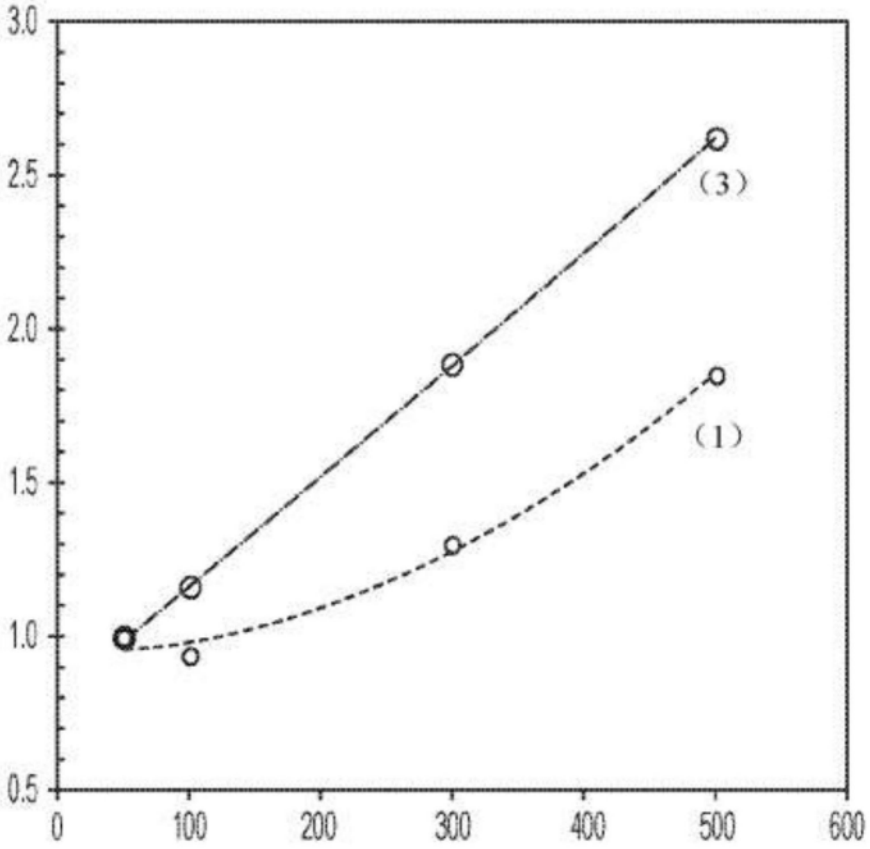


图7

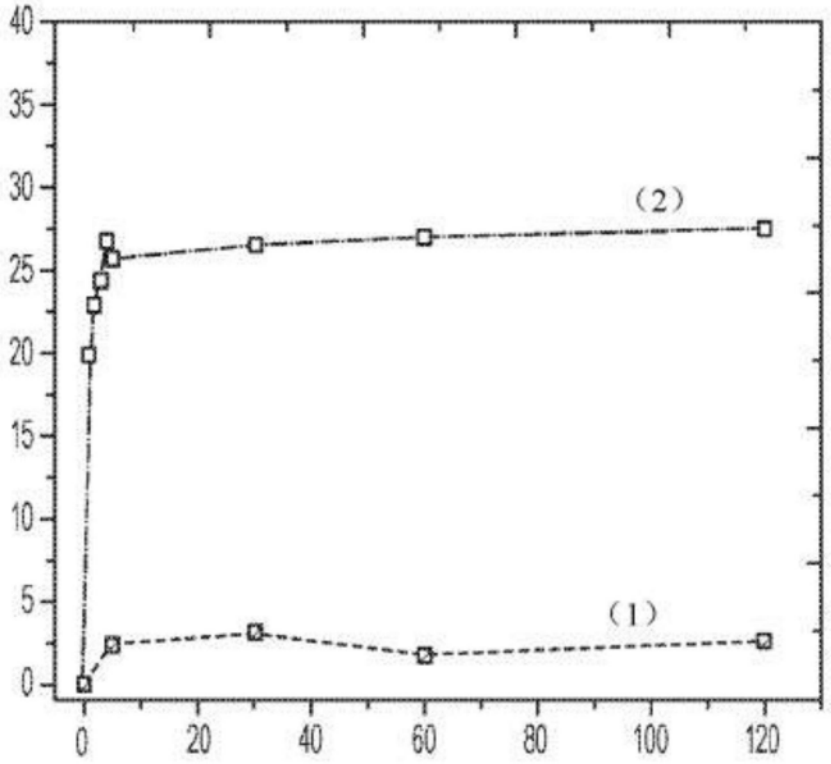

40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
20
40
60
80
100
120
(2)
(1)

图8A

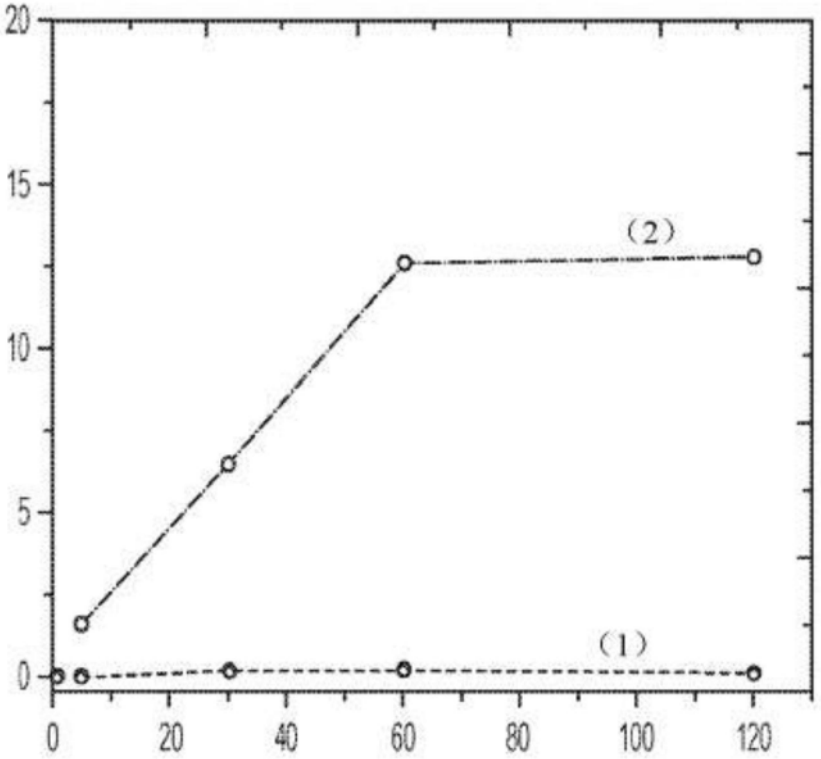

20
15
10
5
0
0
20
40
60
80
100
120
(2)
(1)

图8B

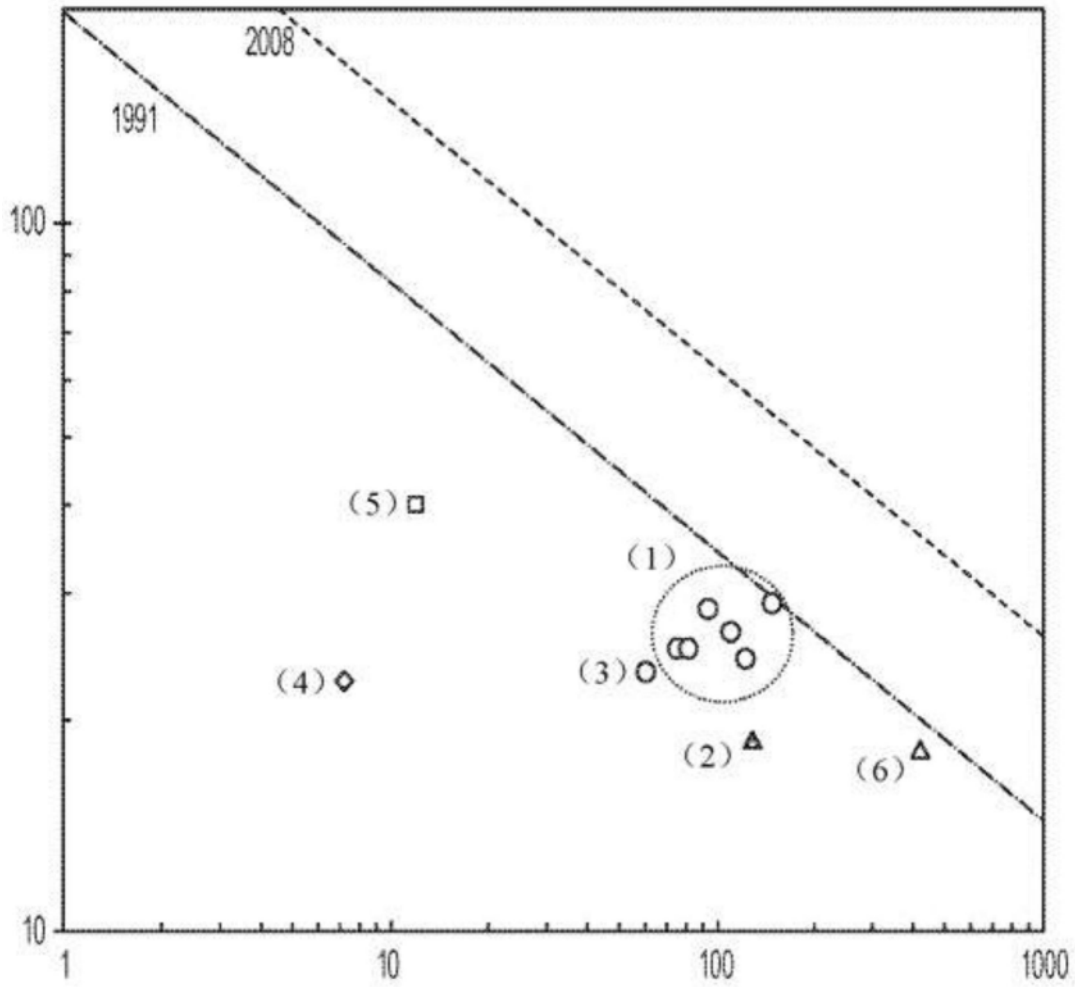


图9