



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114133501 A

(43) 申请公布日 2022.03.04

(21) 申请号 202010913674.6 *B01D 53/26* (2006.01)  
(22) 申请日 2020.09.03 *B01D 53/28* (2006.01)  
(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所 *B01J 13/00* (2006.01)  
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山 *C08L 55/00* (2006.01)  
路457-41号 *C08L 83/04* (2006.01)  
(72) 发明人 史全 董宏生 解卓学 孙克衍  
寇艳  
(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.  
*C08F 299/02* (2006.01)  
*C08G 77/04* (2006.01)  
*C08G 77/06* (2006.01)  
*C08J 3/03* (2006.01)

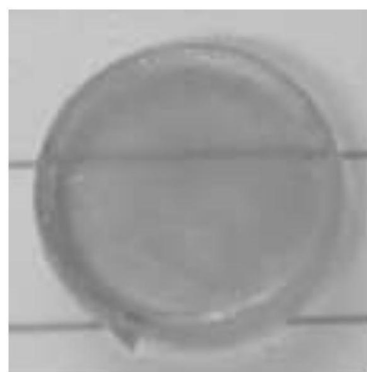
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种高水蒸气吸附聚合物离子凝胶制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高水蒸气吸附聚合物离子凝胶制备方法,通过选择具有高水蒸气吸附能力的离子液体,通过原位聚合反应将其固定在聚合物三维多孔网络结构中,形成具有高水蒸气吸附能力的聚合物离子凝胶。本发明先将离子液体吸附饱和再固定在聚合物三维网络结构中,避免了离子凝胶吸附饱和和泄漏的问题,并且在离子凝胶制备过程中,离子液体本身充当溶剂,减少了化学试剂的使用。该离子凝胶可根据模具形状制备成块状、柱状或者薄膜,并且具有聚合物良好的柔韧性,可广泛应用于干燥、除湿、空气集水等领域。



1. 一种高水蒸气吸附聚合物离子凝胶制备方法,包括以下步骤:

(1) 将离子液体置于恒温恒湿箱中,设置恒温恒湿箱温度为0-25℃,相对湿度为80%-90%,在此条件下使离子液体吸附水蒸气达到饱和;

(2) 将聚合物单体、步骤(1)所得饱和离子液体、及聚合反应引发剂混合,充分搅拌使其形成均一溶液,并注入模具中,均一溶液中引发剂质量比例在0.1%至1%,聚合物单体质量比例在40%-60%,其余为饱和离子液体;

(3) 使步骤(2)中的混合溶液发生原位聚合反应,则得到高水蒸气吸附聚合物离子凝胶。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在此条件下使离子液体吸附水蒸气达到饱和的确定标准为,每隔1-2小时称量离子液体的质量,直至连续两次称量离子液体质量无变化。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,聚合反应方式包括紫外聚合、微波聚合和热聚合三种方法中的一种或二种以上。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,紫外聚合条件为室温,紫外有效波长为365nm,功率为8-12W,紫外光强度为200-400mW/cm<sup>2</sup>,紫外聚合时间为60-120min;微波聚合条件为微波功率为200-300W,微波辐射时间为30-60s,微波辐射程序为启停各1-5s交替进行;热聚合条件为60-80℃加热30-60min。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,聚合反应引发剂包括偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、N-二甲基苯胺等可促使相应聚合反应发生的物质中的一种或二种以上。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,离子液体包括1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIM BF<sub>4</sub>)、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIM BF<sub>4</sub>)、1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(EMIM TFSI)、1-己基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(HMIM TFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐(EMIM Ac)、氯化1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM Cl)、溴化1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM Br)、碘化1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM I)、1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(BMIM Otf)、1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐(BMIM TFA)、1-丁基-3-甲基咪唑对甲基苯磺酸盐(BMIM TOS)、1,3-二甲基咪唑磷酸二甲酯盐(MMIM DMP)、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIM PF<sub>6</sub>)、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(BMIM TFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯盐(EMIM DEP)等具有吸水性的离子液体中的一种或二种以上。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,聚合物单体包括单体和低聚物中的一种或二种以上,如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、二甲基硅氧烷、低分子聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)、聚脲,聚碳酸酯,聚酯或聚酰胺等可发生聚合反应的物质中的一种或二种以上。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所用模具可为圆柱状、长方体状、薄膜状等中的一种或二种以上。

## 一种高水蒸气吸附聚合物离子凝胶制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高水蒸气吸附聚合物离子凝胶制备方法,属于干燥除湿技术领域。

### 背景技术

[0002] 离子液体是指在室温或接近室温下呈现液态的、完全由阴阳离子所组成的盐。离子液体具有良好的热稳定性、低燃点、高导电性、宽电化学窗口和环境友好性,已经引起了科学界广泛关注,并且被应用于有机合成、催化、电化学和润滑剂等领域。将离子液体固定在固体基质上所形成的材料称为离子凝胶。离子凝胶同时具有离子液体和固体基质的双重特性,展现了良好的应用前景。

[0003] 相比于以无机物作为固体基质的离子凝胶,聚合物离子凝胶呈现出良好的机械性能和柔韧性,使其可以在能够在工业生产中灵活应用。聚合物离子凝胶既具有聚合物的良好加工性能,又能够克服离子液体易泄露、封装困难的问题,同时离子液体作为聚合反应的电解质,避免了传统凝胶聚合反应中各类有机溶剂有毒、易燃等特性引起的着火、爆炸等安全隐患。

[0004] 虽然离子液体的独特优点使得其应用广泛,但无论是亲水性离子液体还是疏水性离子液体,它们中的大部分都具有极强的吸水性。水蒸气无处不在,离子液体能够容易地从大气中吸收水蒸气,即使微量水蒸气的存在对离子液体性质的测量具有强烈的影响。因此离子液体的这个性质一直被当作一个巨大的缺点,很少有研究把离子液体的强吸水性当作优点,并合成离子凝胶应用于工业设备和系统中。目前的离子凝胶主要被应用于电极材料、催化等领域,因此在选择离子液体和合成离子凝胶时,利用各种方法降低离子凝胶的水蒸气吸附性能,缺乏通过离子液体水蒸气吸附性能的选择,制备具有高水蒸气吸附性能的离子凝胶。

### 发明内容

[0005] 针对已有技术不足,本发明提供了一种高水蒸气吸附聚合物离子凝胶制备方法,其目的在于选择高水蒸气吸附离子液体,通过原位聚合反应构建多孔网络结构,将离子液体固定在其中形成具有高水蒸气吸附的聚合物离子凝胶。

[0006] 本发明的技术方案:

[0007] 一种高水蒸气吸附聚合物离子凝胶制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将离子液体置于恒温恒湿箱中,设置恒温恒湿箱温度为0-25℃,相对湿度为80%-90%,在此条件下使离子液体吸附水蒸气达到饱和,每隔1-2小时至两小时称量离子液体的质量,直至连续两次质量无变化;

[0009] (2) 将聚合物单体、步骤(1)所得饱和离子液体、及聚合反应引发剂混合,充分搅拌使其形成均一溶液,并注入特定形状的模具中,其中引发剂质量比例在0.1%至1%,聚合物单体质量比例在40%-60%;

[0010] (3)通过紫外聚合、微波聚合或热聚合中的一种,使步骤(2)中的混合溶液发生原位聚合反应,则得到高水蒸气吸附聚合物离子凝胶。

[0011] 本发明中,聚合反应方式包括紫外聚合、微波聚合和热聚合三种方法。

[0012] 其中,紫外聚合条件为室温,紫外有效波长为365nm,功率为8-12W,紫外光强度为200-400mW/cm<sup>2</sup>,紫外聚合时间为60-120min;微波聚合条件为微波功率为200-300W,微波辐射时间为30-60s,微波辐射程序为启停各1-5s交替进行;热聚合条件为60-80℃加热30-60min。

[0013] 本发明中,聚合反应引发剂包括偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、N-二甲基苯胺等可促使相应聚合反应发生的物质。

[0014] 本发明中,离子液体包括1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIM BF<sub>4</sub>)、1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIM BF<sub>4</sub>)、1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(EMIM TFSI)、1-己基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(HMIM TFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐(EMIM Ac)、氯化1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM Cl)、溴化1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM Br)、碘化1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM I)、1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐(BMIM Otf)、1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐(BMIM TFA)、1-丁基-3-甲基咪唑对甲基苯磺酸盐(BMIM TOS)、1,3-二甲基咪唑磷酸二甲酯盐(MMIM DMP)、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIM PF<sub>6</sub>)、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(BMIM TFSI)、1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二乙酯盐(EMIM DEP)等具有吸水性的离子液体。

[0015] 本发明中,聚合物单体包括单体和低聚物,如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、二甲基硅氧烷、低分子聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)、聚脲,聚碳酸酯,聚酯或聚酰胺等可发生聚合反应的物质。

[0016] 本发明中,所用模具可为圆柱状、长方体状、薄膜状等。

[0017] 本发明的有益效果是通过选择具有高水蒸气吸附能力的离子液体,通过原位聚合反应将其固定在聚合物三维多孔网络结构中,形成具有高水蒸气吸附能力的聚合物离子凝胶。本发明先将离子液体吸附饱和再固定在聚合物三维网络结构中,避免了离子凝胶吸附饱和泄漏的问题,并且在离子凝胶制备过程中,离子液体本身充当溶剂,减少了化学试剂的使用。该离子凝胶可根据模具形状制备成块状、柱状或者薄膜,并且具有聚合物良好的柔韧性,可广泛应用于干燥、除湿、空气集水等领域。

## 附图说明

[0018] 图1为薄膜型离子凝胶。

[0019] 图2为离子凝胶扫描电镜图。

[0020] 图3为离子凝胶吸附等温线。

## 具体实施方式

[0021] 以下结合技术方案和附图详细叙述本发明的具体实施例。

[0022] 实施例1

[0023] 以PEGDA低聚物发生聚合反应,以EMIM Ac为离子液体,以偶氮二异丁腈为引发剂,利用热聚合法制备高水蒸气吸附聚合物离子凝胶,具体步骤如下:

[0024] (1) 称量10g EMIM Ac置于恒温恒湿箱中,设置恒温恒湿箱温度为25℃,相对湿度为90%,在此条件下使离子液体吸附水蒸气达到饱和,每隔2小时称量离子液体的质量,直至连续两次质量无变化,在第38小时和第40小时两次测量值无变化停止吸附;

[0025] (2) 称量吸附饱和的EMIM Ac质量为20g,计算饱和EMIM Ac中EMIM Ac的质量分数为50%;

[0026] (3) 将PEGDA、步骤(1)所得饱和EMIM Ac、及偶氮二异丁腈混合,使得PEGDA、EMIM Ac和偶氮二异丁腈的质量比为60%:39.5%:0.5%,充分搅拌使其形成均一溶液,搅拌速率为500r/min,搅拌时间为30min,然后注入圆柱形模具中;

[0027] (4) 将圆柱型模具置于60℃环境中加热30min,使圆柱型模具中的混合溶液发生原位聚合反应,则得到高水蒸气吸附聚合物离子凝胶;

[0028] (5) 利用动力蒸汽吸附仪,称取0.1g步骤(4)所得离子凝胶,保持吸附温度为25℃,测试离子凝胶在0-90%相对湿度下的吸附量,以相对湿度和吸附量绘制吸附等温线。

[0029] 由图1可以看出,该方法可制备得到圆形薄膜状的聚合物离子凝胶;

[0030] 由图2可以看出,制备的聚合物离子凝胶具有连续的三维多孔交联网络结构,为水蒸气吸附提供了足够的吸附位点;

[0031] 由图3可以看出,制备的聚合物离子凝胶吸附等温线为Ⅲ型吸附等温线,在相对湿度低于50%时,吸附量和相对湿度呈线性正相关,当相对湿度大于50%时,吸附量和相对湿度呈指数型正相关。

[0032] 实施例2

[0033] 以二甲基硅氧烷发生聚合反应,以EMIM DEP为离子液体,以N-二甲基苯胺为引发剂,利用微波聚合法制备高水蒸气吸附聚合物离子凝胶,具体步骤如下:

[0034] (1) 称量20g EMIM DEP置于恒温恒湿箱中,设置恒温恒湿箱温度为20℃,相对湿度为80%,在此条件下使离子液体吸附水蒸气达到饱和,每隔1小时称量离子液体的质量,直至连续两次质量无变化,在第31小时和第32小时两次测量值无变化,停止吸附;

[0035] (2) 称量吸附饱和的EMIM DEP质量为39g,计算饱和EMIM DEP中EMIM DEP的质量分数为51.28%;

[0036] (3) 将二甲基硅氧烷、步骤(1)所得饱和EMIM DEP、及偶氮二异丁腈混合,使得二甲基硅氧烷、EMIM DEP和N-二甲基苯胺的质量比为50%:49%:1%,充分搅拌使其形成均一溶液,搅拌速率为400r/min,搅拌时间为60min,然后注入圆柱形模具中;

[0037] (4) 将圆柱型模具置于将圆柱型模具置于微波发生器中,微波功率为300W,微波辐射时间为40s,微波辐射程序为启停各5s交替进行,使圆柱型模具中的混合溶液发生原位聚合反应,则得到高水蒸气吸附聚合物离子凝胶;

[0038] (5) 利用动力蒸汽吸附仪,称取0.13g步骤(4)所得离子凝胶,保持吸附温度为25℃,测试离子凝胶在0-90%相对湿度下的吸附量,以相对湿度和吸附量绘制吸附等温线。

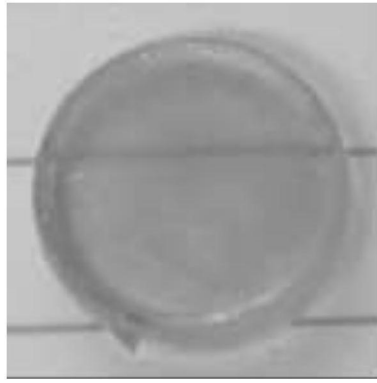


图1

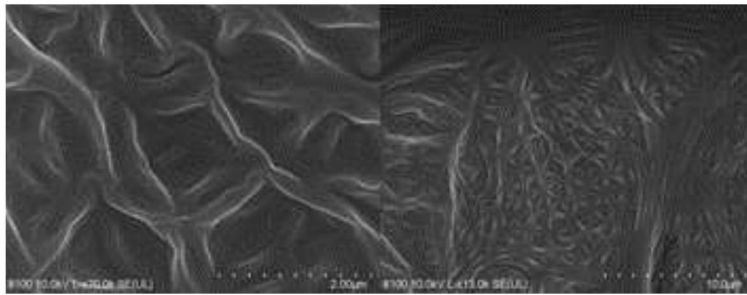


图2

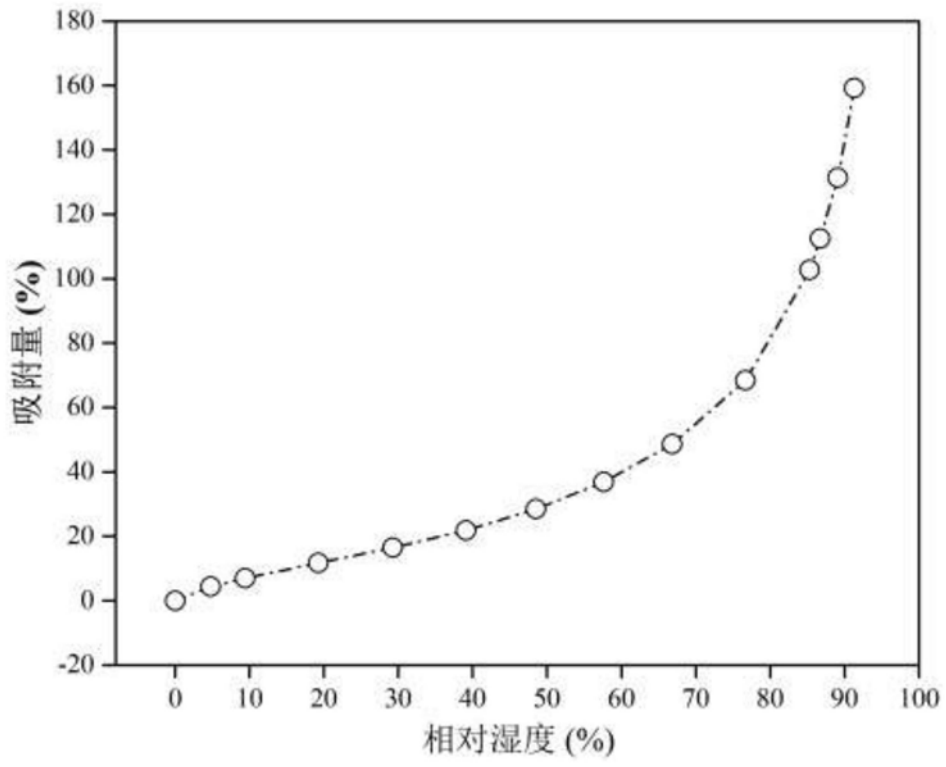


图3