



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101862608 A

(43) 申请公布日 2010.10.20

(21) 申请号 201010174360.5

(22) 申请日 2010.05.11

(71) 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

(72) 发明人 庄林 潘婧 李妍 陆君涛

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 42222

代理人 张火春

(51) Int. Cl.

*B01D 71/68* (2006.01)

*B01D 71/52* (2006.01)

*C08G 75/20* (2006.01)

*C08G 65/48* (2006.01)

*C08G 75/23* (2006.01)

*C08J 5/22* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种自交联聚合物阴离子交换膜的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种自交联聚合物阴离子交换膜的制备方法,包括聚合物的氯甲基化、叔胺化、季铵化和自交联成膜的步骤。其叔胺化是将聚合物氯甲基化后的产物溶解于溶剂中,以得到聚合物的氯甲基化产物溶液(叔胺化备液),再在其中加入少许低级仲胺并在常温下搅拌使其反应充分,以获得聚合物的氯甲基化的叔胺化溶液(季铵化备液)。聚合物的自交联反应发生在季铵化后的成膜过程。本发明方法简便、高效,所得到的阴离子交换膜具有高的离子交换容量和高的化学与热稳定性,机械性能优越,在高温碱性条件下表现出高电导率和高强度的优异性能。

1. 一种自交联聚合物阴离子交换膜的制备方法,由聚合物依次进行氯甲基化、叔胺化、季铵化和成膜等步骤所构成,其特征在于所述的叔胺化有下述分步骤:

1) 将聚合物氯甲基化后的产物溶解于溶剂中,以得到聚合物的氯甲基化产物溶液(叔胺化备液);

2) 在聚合物的氯甲基化产物溶液中加入少许低级仲胺并在常温下搅拌使其反应充分,以获得聚合物的氯甲基化的叔胺化溶液(季铵化备液)。

2. 根据权利要求1所述的一种自交联聚合物阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:

所述的低级仲胺包括二乙胺、二丙胺、二丁胺,其添加量为聚合物的氯甲基化产物溶液(叔胺化备液)重量的0.01~0.2倍。

3. 根据权利要求1或2所述的一种自交联聚合物阴离子交换膜的制备方法,其特征在于:

所述的常温下的搅拌时间 $\geq 0.5$ 小时,其常温范围为 $10^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

## 一种自交联聚合物阴离子交换膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于离子交换膜技术领域。特别涉及一种聚合物阴离子交换膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 阴离子交换膜是分离与提纯、电化学器件中的关键材料,在水处理技术、湿法冶金、化工和化学分离及碱性燃料电池等工业领域中已得到广泛的应用。传统的聚合物阴离子交换膜的热和化学稳定性较低,在较高温度或碱性条件下聚合物中的季铵基团很容易发生降解,导致离子交换容量下降。(T. Sata, et al., J. Membrane Sci., 1996, 112, 161.)

[0003] 除了热和化学稳定性的要求,聚合物阴离子交换膜的机械性能(包括抗拉强度和柔韧性)也是应用的关键指标。目前的聚合物阴离子交换膜往往存在当离子交换容量较大时其机械性能显著下降的缺点。针对这一问题,专利申请号为 200810047595,专利公开号为 101274226 的发明公开了一种聚合物阴离子交换膜的制备方法,该方法由聚合物依次进行氯甲基化、季铵化和成膜的步骤所构成,其每一步骤的得物均为下一步骤的初始待处物,其最后步骤完成后所得的聚合物阴离子交换膜具有较好的稳定性和高的离子交换容量。但该方法制备的聚合物阴离子交换膜不适宜在高温条件下操作。

[0004] 为了提高水溶液电化学器件的能量效率,常常希望能在高温条件下操作。然而常见的阴离子交换膜在高温碱性条件下,若要获得高的交换容量则强度会大大下降,限制了聚合物阴离子交换膜在水溶液电化学器件中的应用。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的就是针对上述现有技术的状况而提供一种自交联聚合物阴离子交换膜的制备方法,该方法制得的自交联聚合物阴离子膜热稳定性、机械性能和耐碱性好,离子交换容量高,特别是在高温碱性条件下仍然具有优异的机械强度,为碱性水溶液电化学器件性能的提高提供了保障。

[0006] 本发明的技术方案由聚合物依次进行氯甲基化、叔胺化、季铵化和成膜等步骤所构成,其叔胺化有下述分步骤:

[0007] 1、将聚合物氯甲基化后的产物溶解于溶剂中,以得到聚合物的氯甲基化产物溶液(叔胺化备液);

[0008] 2、在聚合物的氯甲基化产物溶液中加入少许低级仲胺并在常温下搅拌使其反应充分,以获得聚合物的氯甲基化的叔胺化溶液(季铵化备液)。

[0009] 作为优选,其低级仲胺包括二乙胺、二丙胺、二丁胺,其添加量为聚合物的氯甲基化产物溶液(叔胺化备液)重量的 0.01 ~ 0.2 倍;其在常温下的搅拌时间  $\geq 0.5$  小时,其常温范围为  $10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

[0010] 本发明中各步骤的得物均为下一步的初始待处物。其氯甲基化、季铵化和成膜的步骤和现有技术相同。

[0011] 本发明所述自交联聚合物阴离子交换膜制备方法,其交联反应在高温成膜的过程中自发进行,反应简便高效。自交联聚合物的交换容量可以通过氯甲基接枝率和叔胺接枝度加以控制。本发明简单易行,从性能角度上看,所制得的膜机械性能、热稳定性及离子交换容量远优于传统的聚合物阴离子交换膜,特别是在高温条件下,膜既具有高的交换容量,仍然保持优异的机械强度;便于系列开发以满足不同应用领域的需要。

### 具体实施方式

[0012] 以下通过实施例进一步详细说明本发明聚合物阴离子交换膜的制备方法。

[0013] 实施例 1:

[0014] 将 1 重量单位的聚芳砜 (PASf) 溶于 5 重量单位的 1,2-二氯乙烷中,加入 0.05 重量单位的锌粉,0.1 重量单位的三氟乙酸,再加入 1 重量单位的氯甲醚,在 30℃ 下搅拌 6 小时;将上述混合物倒入甲醇中使产物沉淀出来,将沉淀物用水洗涤、干燥并打碎后溶于 20 重量单位的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF),获得聚芳砜 (PASf) 的氯甲基化产物溶液。取其上述溶 1 重量单位加入 0.01 重量单位的二乙胺,在 30℃ 下搅拌反应 2 小时。加热汽化三甲胺水溶液,将三甲胺气体经过干燥后通入上述溶液 5 分钟;将上述反应液用浇铸法于 50℃ 干燥成膜,即得阴离子交换膜。

[0015] 上述氯甲基化步骤、叔胺化步骤和季铵化步骤的溶液浓度不影响反应及其产物性能。

[0016] 本实施例中采用以下替代条件均可得到性质类似的膜:(1) 聚醚醚酮 (PEEK) 或酞酞型聚醚砜 (PES-C) 代替聚芳砜 (PASf);(2) 1,1-二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷或甲苯代替 1,2-二氯乙烷作为氯甲基反应溶剂;(3) 铝粉代替锌粉,三氟甲磺酸、3,3,3-三氟丙酸或 2,3,4,5-四氟苯甲酸代替三氟乙酸作为催化剂;(4) 乙醇代替甲醇作为氯甲基化反应产物的沉淀剂;(5) N,N-二乙基乙酰胺 (DMAc)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲亚砜 (DMSO) 代替 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 作为叔胺化和季铵化反应溶剂;(6) 叔胺化反应使用二丙胺和二丁胺代替二乙胺;(7) 叔胺化反应时间在 0.5 至 8 小时之间;(8) 三甲胺气体通入时间不少于 5 分钟;(9) 用流延法代替浇铸法;(10) 成膜温度在 50-100℃ 之间。

[0017] 实施例 2:

[0018] 将 1 重量单位的聚芳砜 (PASf) 溶于 6 重量单位的 1,1-二氯乙烷中,加入 0.1 重量单位的铝粉,0.4 重量单位的三氟甲磺酸,再加入 3 重量单位的氯甲醚,在 30℃ 下搅拌 6 小时;将上述混合物倒入乙醇中使产物沉淀出来,将沉淀物用水洗涤、干燥并打碎后溶于 30 重量单位的 N,N-二乙基乙酰胺 (DMAc),获得聚芳砜 (PASf) 的氯甲基化产物溶液。取上述溶液 1 重量单位加入 0.03 重量单位的二丙胺,在 50℃ 下搅拌反应 0.5 小时。加热汽化三甲胺水溶液,将三甲胺气体经过干燥后通入上述溶液 10 分钟;将上述反应液用流延法于 60℃ 干燥成膜,即得阴离子交换膜。

[0019] 上述氯甲基化步骤、叔胺化步骤和季铵化步骤的溶液浓度不影响反应及产物性能。

[0020] 本实施例中采用以下替代条件均可得到性质类似的膜:(1) 聚醚醚酮 (PEEK) 或酞酞型聚醚砜 (PES-C) 代替聚芳砜 (PASf);(2) 1,2-二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷或甲苯代替 1,1-二氯乙烷作为氯甲基反应溶剂;(3) 锌粉代替铝粉,三氟乙酸、3,3,3-三氟丙酸或 2,3,

4,5- 四氟苯甲酸代替三氟甲磺酸作为催化剂 ;(4) 甲醇代替乙醇作为氯甲基化反应产物的沉淀剂 ;(5) N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲亚砜 (DMSO) 代替 N, N- 二乙基乙酰胺 (DMAc) 作为叔胺化和季铵化反应溶剂 ;(6) 叔胺化反应使用二乙胺和二丁胺代替二丙胺 ;(7) 叔胺化反应时间在 0.5 至 8 小时之间 ;(8) 三甲胺气体通入时间不少于 5 分钟 ;(9) 用浇铸法代替流延法 ;(10) 成膜温度在 50-100℃ 时。

[0021] 实施例 3 :

[0022] 将 1 重量单位的酚酞型聚醚砜 (PES-C) 溶于 7 重量单位的氯仿中, 加入 0.5 重量单位的锌粉, 1 重量单位的 3,3,3- 三氟丙酸, 再加入 5 重量单位的氯甲醚, 在 30℃ 下搅拌 6 小时 ; 将上述混合物倒入甲醇中使产物沉淀出来, 将沉淀物用水洗涤、干燥并打碎后溶于 10 重量单位的 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP), 获得酚酞型聚醚砜 (PES-C) 的氯甲基化产物溶液。取上述溶液 1 重量单位加入 0.05 重量单位的二丁胺, 在 10℃ 下搅拌反应 8 小时。加热汽化三甲胺水溶液, 将三甲胺气体经过干燥后通入上述溶液 15 分钟 ; 将上述反应液用浇铸法于 80℃ 干燥成膜, 即得阴离子交换膜。

[0023] 上述氯甲基化步骤、叔胺化步骤和季铵化步骤的溶液浓度不影响反应及产物性能。

[0024] 本实施例中采用以下替代条件均可得到性质类似的膜 : (1) 聚芳砜 (PASf) 或聚醚醚酮 (PEEK) 代替酚酞型聚醚砜 (PES-C) ; (2) 1,2- 二氯乙烷、1,1- 二氯乙烷、二氯甲烷或甲苯代替氯仿作为氯甲基反应溶剂 ; (3) 铝粉代替锌粉, 三氟乙酸、三氟甲磺酸或 2,3,4,5- 四氟苯甲酸代替 3,3,3- 三氟丙酸作为催化剂 ; (4) 乙醇代替甲醇作为氯甲基化反应产物的沉淀剂 ; (5) N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、N, N- 二乙基乙酰胺 (DMAc) 或二甲亚砜 (DMSO) 代替 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为叔胺化和季铵化反应溶剂 ; (6) 叔胺化反应使用二乙胺和二丙胺代替二丁胺 ; (7) 叔胺化反应时间在 0.5 至 8 小时之间 ; (8) 三甲胺气体通入时间不少于 5 分钟 ; (9) 用流延法代替浇铸法 ; (10) 成膜温度在 50-100℃ 时。

[0025] 实施例 4 :

[0026] 按 1 重量单位的酚酞型聚醚砜 (PES-C) 溶于 8 重量单位的 1,2- 二氯乙烷中, 加入 0.1 重量单位的锌粉, 0.4 重量单位的三氟乙酸, 再加入 3 重量单位的氯甲醚, 在 20℃ 下搅拌 6 小时, 将上述混合物倒入甲醇中使产物沉淀出来, 将沉淀物用水洗涤、干燥并打碎后溶于 20 重量单位的 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF), 获得酚酞型聚醚砜 (PES-C) 的氯甲基化产物溶液。取上述溶液 1 重量单位, 加入 0.08 重量单位的二乙胺, 在 40℃ 下搅拌反应 2 小时。加热汽化三甲胺水溶液, 将三甲胺气体经过干燥后通入上述溶液 30 分钟 ; 将上述反应液用浇铸法于 60℃ 干燥成膜, 即得阴离子交换膜。

[0027] 当其它因素不变, 仅在上述酚酞型聚醚砜 (PES-C) 的氯甲基化中, 将其搅拌时的温度分别设为 30℃、40℃、50℃, 其实验结果则表明 : 氯甲基化反应温度越高, 其氯甲基化接枝度越大, 聚合物阴离子交换膜的离子交换容量就越高。

[0028] 上述氯甲基化步骤、叔胺化步骤和季铵化步骤的溶液浓度不影响反应及产物性能。

[0029] 本实施例中采用以下替代条件均可得到性质类似的膜 : (1) 聚芳砜 (PASf) 或聚醚醚酮 (PEEK) 代替酚酞型聚醚砜 (PES-C) ; (2) 1,1- 二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷或甲苯代替 1,2- 二氯乙烷作为氯甲基反应溶剂 ; (3) 铝粉代替锌粉, 三氟甲磺酸、3,3,3- 三氟丙酸或 2,3,

4,5-四氟苯甲酸代替三氟乙酸作为催化剂;(4)乙醇代替甲醇作为氯甲基化反应产物的沉淀剂;(5)N,N-二乙基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)或二甲亚砜(DMSO)代替N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为叔胺化和季铵化反应溶剂;(6)叔胺化反应使用二丙胺和二丁胺代替二乙胺;(7)叔胺化反应时间在0.5至8小时之间;(8)三甲胺气体通入时间不少于5分钟;(9)用流延法代替浇铸法;(10)成膜温度在50-100℃时。

[0030] 实施例5:

[0031] 将1重量单位的聚醚醚酮(PEEK)溶于9重量单位的1,2-二氯乙烷中,加入0.1重量单位的锌粉,0.4重量单位的三氟乙酸,再加入3重量单位的氯甲醚,在30℃下搅拌2小时,将上述混合物倒入甲醇中使产物沉淀出来,将沉淀物用水洗涤、干燥并打碎后溶于20重量单位的N,N-二甲基甲酰胺(DMF),获得聚醚醚酮(PEEK)的氯甲基化产物溶液,取上述溶液1重量单位,加入0.1重量单位的二丙胺,在20℃下搅拌反应6小时。加热汽化三甲胺水溶液,将三甲胺气体经过干燥后通入上述溶液5分钟;将上述反应液用流延法于60℃干燥成膜,即得阴离子交换膜。

[0032] 当其它因素不变,仅在上述酚酞型聚醚砜(PES-C)的氯甲基化中,将其搅拌时间分别设为4小时、6小时、8小时、12小时、16小时和20小时,其实验结果则表明:搅拌时间越长,则其氯甲基化接枝度越大,聚合物阴离子交换膜的离子交换容量就越高。

[0033] 上述氯甲基化步骤、叔胺化步骤和季铵化步骤的溶液浓度不影响反应及产物性能。

[0034] 本实施例中采用以下替代条件均可得到性质类似的膜:(1)聚芳砜(PASF)或酚酞型聚醚砜(PES-C)代替聚醚醚酮(PEEK);(2)1,1-二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷或甲苯代替1,2-二氯乙烷作为氯甲基反应溶剂;(3)铝粉代替锌粉,三氟甲磺酸、3,3,3-三氟丙酸或2,3,4,5-四氟苯甲酸代替三氟乙酸作为催化剂;(4)乙醇代替甲醇作为氯甲基化反应产物的沉淀剂;(5)N,N-二乙基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)或二甲亚砜(DMSO)代替N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为叔胺化和季铵化反应溶剂;(6)叔胺化反应使用二乙胺和二丁胺代替二丙胺;(7)叔胺化反应时间在0.5至8小时之间;(8)三甲胺气体通入时间不少于5分钟;(9)用浇铸法代替流延法;(10)成膜温度在50-100℃时。

[0035] 实施例6:

[0036] 将1重量单位的聚芳砜(PASF)溶于6重量单位的1,1-二氯乙烷中,加入0.1重量单位的铝粉,0.4重量单位的三氟甲磺酸,再加入3重量单位的氯甲醚,在30℃下搅拌6小时;将上述混合物倒入乙醇中使产物沉淀出来,将沉淀物用水洗涤、干燥并打碎后溶于30重量单位的N,N-二乙基乙酰胺(DMAc),获得聚芳砜(PASF)的氯甲基化产物溶液。取上述溶液1重量单位,加入0.01重量单位的二乙胺,在30℃下搅拌反应3小时。加热汽化三甲胺水溶液,将三甲胺气体经过干燥后通入上述溶液10分钟;将上述反应液用流延法于60℃干燥成膜,即得阴离子交换膜。

[0037] 当其它因素不变,仅将二乙胺的加入量分别改为0.05、0.10、0.15和0.20,其实验结果则表明:加入仲胺(二乙胺)的量越多,其叔胺接枝度越大,聚合物阴离子交换膜的离子交换容量就越低。

[0038] 上述氯甲基化步骤、叔胺化步骤和季铵化步骤的溶液浓度不影响反应及产物性能。

[0039] 本实施例中采用以下替代条件均可得到性质类似的膜：(1) 聚醚醚酮 (PEEK) 或酚酞型聚醚砜 (PES-C) 代替聚芳砜 (PASF)；(2) 1,2-二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷或甲苯代替 1,1-二氯乙烷作为氯甲基反应溶剂；(3) 锌粉代替铝粉，三氟乙酸、3,3,3-三氟丙酸或 2,3,4,5-四氟苯甲酸代替三氟甲磺酸作为催化剂；(4) 甲醇代替乙醇作为氯甲基化反应产物的沉淀剂；(5) N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲亚砜 (DMSO) 代替 N,N-二乙基乙酰胺 (DMAc) 作为叔胺化和季铵化反应溶剂；(6) 叔胺化反应使用二丙胺和二丁胺代替二乙胺；(7) 叔胺化反应时间在 0.5 至 8 小时之间；(8) 三甲胺气体通入时间不少于 5 分钟；(9) 用浇铸法代替流延法；(10) 成膜温度在 50-100℃ 时。

[0040] 实施例 7：

[0041] 将 1 重量单位的聚醚醚酮 (PEEK) 溶于 10 重量单位的二氯甲烷中，加入 0.1 重量单位的铝粉，0.4 重量单位的 2,3,4,5-四氟苯甲酸，再加入 3 重量单位的氯甲醚，在 30℃ 下搅拌 6 小时；将上述混合物倒入乙醇中使产物沉淀出来，将沉淀物用水洗涤、干燥并打碎后溶于 10 重量单位的二甲亚砜 (DMSO)，获得聚醚醚酮 (PEEK) 的氯甲基化产物溶液。取上述溶液 1 重量单位，加入 0.12 重量单位的二丁胺，在 20℃ 下搅拌反应 6 小时。再加入 0.3 重量单位的三乙胺，在 30℃ 下搅拌反应 2 小时；将上述反应液用浇铸法于 100℃ 干燥成膜，即得阴离子交换膜。

[0042] 上述氯甲基化步骤、叔胺化步骤和季铵化步骤的溶液浓度不影响反应及产物性能。

[0043] 本实施例中采用以下替代条件均可得到性质类似的膜：(1) 聚芳砜 (PASF) 或酚酞型聚醚砜 (PES-C) 代替聚醚醚酮 (PEEK)；(2) 1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烷、氯仿、或甲苯代替二氯甲烷作为氯甲基反应溶剂；(3) 锌粉代替铝粉，三氟乙酸、三氟甲磺酸或 3,3,3-三氟丙酸代替 2,3,4,5-四氟苯甲酸作为催化剂；(4) 甲醇代替乙醇作为氯甲基化反应产物的沉淀剂；(5) N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二乙基乙酰胺 (DMAc) 或 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 代替二甲亚砜 (DMSO) 作为叔胺化和季铵化反应溶剂；(6) 叔胺化反应使用二乙胺和二丙胺代替二丁胺；(7) 叔胺化反应时间在 0.5 至 8 小时之间；(8) 三丙胺或三丁胺代替三乙胺作为胺化试剂；(9) 用流延法代替浇铸法；(10) 成膜温度在 50-100℃ 时。

[0044] 实施例 8：

[0045] 将 1 重量单位的聚芳砜 (PASF) 溶于 11 重量单位的 1,2-二氯乙烷中，加入 0.05 重量单位的锌粉，0.1 重量单位的三氟甲磺酸，再加入 1 重量单位的氯甲醚，在 30℃ 下搅拌 6 小时；将上述混合物倒入乙醇中使产物沉淀出来，将沉淀物用水洗涤、干燥并打碎后溶于 30 重量单位的 N,N-二乙基乙酰胺 (DMAc)，获得聚芳砜 (PASF) 的氯甲基化产物溶液，取上述溶液 1 重量单位，加入 0.15 重量单位的二丙胺，在 40℃ 下搅拌反应 2 小时。再加入 0.4 重量单位的三丙胺，在 40℃ 下搅拌反应 8 小时；将上述反应液用流延法于 80℃ 干燥成膜，即得阴离子交换膜。

[0046] 上述氯甲基化步骤、叔胺化步骤和季铵化步骤的溶液浓度不影响反应及产物性能。

[0047] 本实施例中采用以下替代条件均可得到性质类似的膜：(1) 聚醚醚酮 (PEEK) 或酚酞型聚醚砜 (PES-C) 代替聚芳砜 (PASF)；(2) 1,1-二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷或甲苯代替 1,2-二氯乙烷作为氯甲基反应溶剂；(3) 铝粉代替锌粉，三氟乙酸、3,3,3-三氟丙酸或 2,3,

4,5- 四氟苯甲酸代替三氟甲磺酸作为催化剂 ;(4) 甲醇代替乙醇作为氯甲基化反应产物的沉淀剂 ;(5) N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 或二甲亚砜 (DMSO) 代替 N,N- 二乙基乙酰胺 (DMAc) 作为叔胺化和季铵化反应溶剂 ;(6) 叔胺化反应使用二乙胺和二丁胺代替二丙胺 ;(7) 叔胺化反应时间在 0.5 至 8 小时之间 ;(8) 三乙胺或三丁胺代替三丙胺作为胺化试剂 ;(9) 用浇铸法代替流延法 ;(10) 成膜温度在 50-100℃ 时。

[0048] 实施例 9 :

[0049] 将 1 重量单位的酚酞型聚醚砜 (PES-C) 溶于 12 重量单位的氯仿中, 加入 0.5 重量单位的铝粉, 1 重量单位的 3,3,3- 三氟丙酸, 再加入 5 重量单位的氯甲醚, 在 30℃ 下搅拌 6 小时 ; 将上述混合物倒入乙醇中使产物沉淀出来, 将沉淀物用水洗涤、干燥并打碎后溶于 20 重量单位的二甲亚砜 (DMSO), 获得酚酞型聚醚砜 (PES-C) 的氯甲基化产物溶液, 取上述溶液 1 重量单位, 加入 0.2 重量单位的二丁胺, 在 30℃ 下搅拌反应 3 小时。再加入 0.5 重量单位的三丁胺, 在 40℃ 下搅拌反应 15 小时 ; 将上述反应液用浇铸法于 60℃ 干燥成膜, 即得阴离子交换膜。

[0050] 上述氯甲基化步骤、叔胺化步骤和季铵化步骤的溶液浓度不影响反应及产物性能。

[0051] 本实施例中采用以下替代条件均可得到性质类似的膜 : (1) 聚芳砜 (PASf) 或聚醚醚酮 (PEEK) 代替酚酞型聚醚砜 (PES-C) ; (2) 1,2- 二氯乙烷、1,1- 二氯乙烷、二氯甲烷或甲苯代替氯仿作为氯甲基化反应溶剂 ; (3) 锌粉代替铝粉, 三氟乙酸、三氟甲磺酸或 2,3,4,5- 四氟苯甲酸代替 3,3,3- 三氟丙酸作为催化剂 ; (4) 甲醇代替乙醇作为氯甲基化反应产物的沉淀剂 ; (5) N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N- 二乙基乙酰胺 (DMAc) 或 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 代替二甲亚砜 (DMSO) 作为叔胺化和季铵化反应溶剂 ; (6) 叔胺化反应使用二乙胺和二丙胺代替二丁胺 ; (7) 叔胺化反应时间在 0.5 至 8 小时之间 ; (8) 三乙胺或三丙胺代替三丁胺作为胺化试剂 ; (9) 用流延法代替浇铸法 ; (10) 成膜温度在 50-100℃ 时。