



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105829365 B

(45)授权公告日 2018.05.18

(21)申请号 201480069509.X

(22)申请日 2014.12.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105829365 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(30)优先权数据

61/918,072 2013.12.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/070466 2014.12.16

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/095110 EN 2015.06.25

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 M·S·文德兰德 M·W·科贝

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈长会

(51)Int.Cl.

C08F 212/36(2006.01)

C08F 8/12(2006.01)

B01J 39/20(2006.01)

C08F 222/06(2006.01)

C08F 212/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 1938351 A, 2007.03.28, 全文.

CN 1653119 A, 2005.08.10, 全文.

CN 103189398 A, 2013.07.03, 全文.

CN 1972970 A, 2007.05.30, 全文.

CN 102049242 A, 2011.05.11, 全文.

CN 1151334 A, 1997.06.11, 全文.

Kumiko Harada等.Porous maleic anhydride-divinylbenzene copolymer beads as a subtractor for primary and secondary amines in reaction gas chromatography.《Bunseki Kagaku》.2010,第111卷第697-701页.

审查员 谢松

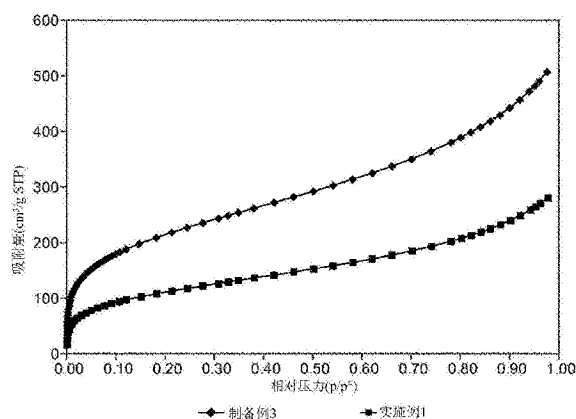
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料

(57)摘要

本发明提供了水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料,以及制备这些聚合物材料的方法。这些聚合物因存在微孔和/或中孔而具有高BET比表面积。所述聚合物可用于吸附低分子量(例如不大于150克/摩尔)的碱性含氮化合物。



1. 一种水解聚合物材料,其包括下列物质的反应产物:

a) 非水解前体聚合物,所述非水解前体聚合物包括可聚合组合物的聚合产物,所述可聚合组合物包含

i) 单体混合物,所述单体混合物包含

1) 基于所述单体混合物中单体的总重量计8重量%至38重量%的马来酸酐;和

2) 基于所述单体混合物中单体的总重量计48重量%至75重量%的二乙烯基苯;和

3) 基于所述单体混合物中单体的总重量计0重量%至20重量%的苯乙烯类单体,其中所述苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合;以及

ii) 有机溶剂,所述有机溶剂包括酮、酯、乙腈或它们的混合物,其中所述可聚合组合物在聚合之前为单相;和

b) 水解剂

其中所述水解聚合物材料具有多个羧酸基团和至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

2. 根据权利要求1所述的水解聚合物材料,其中所述BET比表面积至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求1所述的水解聚合物材料,其中所述单体混合物包含10重量%至38重量%的马来酸酐、50重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

4. 根据权利要求1所述的水解聚合物材料,其中所述单体混合物包含15重量%至35重量%的马来酸酐、55重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

5. 根据权利要求1所述的水解聚合物材料,其中所述单体混合物包含20重量%至30重量%的马来酸酐、55重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

6. 根据权利要求1所述的水解聚合物材料,其中至少50%的所述BET比表面积可归因于微孔、中孔或它们的组合。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述有机溶剂包括酮,所述酮包括甲基乙基酮、甲基异丁基酮或它们的混合物。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述有机溶剂包括酯,所述酯包括乙酸酯,所述乙酸酯包括乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸叔丁酯或它们的组合。

9. 根据权利要求1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述有机溶剂包括乙腈。

10. 根据权利要求1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述可聚合组合物具有至少5重量%的固体百分比。

11. 根据权利要求1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述BET比表面积在 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,并且所述羧酸基团的浓度在2毫摩尔/克至10毫摩尔/克的范围内。

12. 根据权利要求1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述单体混合物中至少99重量%的所述单体为二乙烯基苯、马来酸酐和苯乙烯类单体。

13. 根据权利要求1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述水解聚合物材料吸附至少0.25毫摩尔/克的碱性含氮化合物,其具有不大于150克/摩尔的分子量。

14. 一种制备水解聚合物材料的方法,所述方法包括:

制备可聚合组合物,所述可聚合组合物包含

i) 单体混合物,所述单体混合物包含

1) 基于所述单体混合物中单体的总重量计8重量%至38重量%的马来酸酐;和

2) 基于所述单体混合物中单体的总重量计48重量%至75重量%的二乙烯基苯;和

3) 基于所述单体混合物中单体的总重量计0重量%至20重量%的苯乙烯类单体,其中所述苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合;以及

ii) 有机溶剂,所述有机溶剂包括酮、酯、乙腈或它们的混合物,其中所述可聚合组合物在聚合之前为单相;

通过使所述可聚合组合物聚合来形成非水解前体聚合物;以及

使所述非水解前体聚合物与水解剂反应以形成所述水解聚合物材料,其中所述水解聚合物材料具有多个羧酸基团和至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年12月19日提交的美国临时专利申请No. 61/918072的权益,该申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明公开了水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料,以及制备 该水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的方法。

背景技术

[0004] 由二乙烯基苯和马来酸酐制备的聚合物材料已为人所知多年。早 自20世纪70年代以来,这些聚合物材料一直被用作离子交换树脂。这些聚合物材料中的许多种通过被称作“巨网法(macroreticulation)”的工艺制备,这是指一种采用悬浮聚合法制备聚合物珠的工艺。这类 工艺涉及形成悬浮在水相中的有机相小滴。悬浮的有机相包括单体和 任选的致孔剂。但最终共聚物中的马来酸酐含量很低,因为这种单体 易发生水解而离开有机相。本领域一直以来都在尝试减轻这种水解反 应,采取的措施包括用甘油或其他极性溶剂置换水相。现已制备出大 孔共聚物。

发明内容

[0005] 本发明提供了水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料,以及制备 这些聚合物材料的方法。这些聚合物因存在微孔和/或中孔而具有高 BET比表面积。这些聚合物还具有羧酸基团,所以可用于吸附低分子 量(例如不大于150克/摩尔)的碱性含氮化合物。

[0006] 本发明第一方面提供了水解聚合物材料,其为a)非水解前体聚合 物与b)水解剂的反应产物。所述非水解前体聚合物是可聚合组合物的 聚合产物,该可聚合组合物包含i)单体混合物和ii)有机溶剂,其中有 机溶剂包括酮、酯、乙腈或它们的混合物。所述单体混合物包含:1) 基于单体混合物中单体的总重量计8重量%至40重量%的马来酸酐、2) 基于单体混合物中单体的总重量计48重量%至75重量%的二乙烯 基苯,以及3)基于单体混合物中单体的总重量计0重量%至20重量% 的苯乙烯类单体,其中苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或 它们的组合。可聚合组合物在聚合之前为单相。水解聚合物材料具有 多个羧酸基团和等于至少100m²/g的BET比表面积。

[0007] 第二方面提供了制备水解聚合物材料的方法。该方法包括制备可 聚合组合物;通过使该可聚合组合物聚合来形成非水解前体聚合物; 以及使该非水解前体聚合物与水解剂反应以形成水解聚合物材料。所 述可聚合组合物包含i)单体混合物和ii)有机溶剂,其中有机溶剂包括 酮、酯、乙腈或它们的混合物。所述单体混合物包含:1)基于单体混 合物中单体的总重量计8重量%至40重量%的马来酸酐、2)基于单体 混合物中单体的总重量计48重量%至75重量%的二乙烯基苯,以及 3)基于单体混合物中单体的总重量计0重量%至20重量%的苯乙烯类 单体,其中苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组

合。可聚合组合物在聚合之前为单相。水解聚合物材料具有多个羧酸基团 和等于至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。

附图说明

[0008] 图1是制备例3的多孔前体聚合物与实施例1的相应水解聚合物 材料在 77°K 下的 氩吸附等温线曲线图。

[0009] 图2是制备例3的多孔前体聚合物与实施例1的相应水解聚合物 材料的累积表面积与孔宽度的关系曲线图。

具体实施方式

[0010] 先制备非水解的二乙烯基苯/马来酸酐前体聚合物,然后用水解剂 处理,得到具有多个羧酸基团的水解聚合物材料。该水解聚合物材料 是多孔的并具有等于至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。所述水解聚合物 材料往往具有微孔、中孔或它们的组合,所以特别适合用作低分子量 (例如不大于 150 克/摩尔) 碱性含氮化合物的吸附剂。

[0011] 术语“一个(种)”和“该/所述”与“至少一个(种)”可互换 使用,意指一个(种)或多个(种)所描述的要素。

[0012] 术语“和/或”意指两者之一或两者。例如,“A和/或B”意指 只有A、只有B或既有A又有B。

[0013] 术语“聚合物”和“聚合物材料”可互换使用,是指使一种或多 种单体反应而生成的材料。该术语包括均聚物、共聚物、三元共聚物 等。同样地,术语“聚合”是指制备聚合物材料的工艺,所述聚合物 材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等。

[0014] 术语“单体混合物”是指可聚合组合物中包含单体的那部分。更 具体地讲,单体混合物至少包含二乙烯基苯和马来酸酐。术语“可聚 合组合物”包含反应混合物中含有的用来生成聚合物材料的所有原料。可聚合组合物包含(例如)单体混合物、有机溶剂、引发剂和其他任 选组分。反应混合物中的一些组分(例如有机溶剂)可能不发生化学 反应,但可影响该化学反应以及所得的聚合物材料。

[0015] 术语“二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料”是指由二乙烯基苯、马 来酸酐和任选的苯乙烯类单体制备而成的聚合物材料。苯乙烯类单体 通常作为杂质存在于二乙烯基苯中。

[0016] 术语“苯乙烯类单体”是指苯乙烯、烷基取代的苯乙烯(例如乙 基苯乙烯)或它们的混合物。这些单体通常作为杂质存在于二乙烯基 苯中。

[0017] 术语“表面积”是指材料表面(包括可触及的孔的内表面在内) 的总面积。表面积通常由测量在整个相对压力范围内在低温条件(即, 77°K) 下吸附于材料表面的惰性气体(例如氮气或氩气)的量所获 得的吸附等温线来计算。术语“BET比表面积”是每克材料的表 面积,通常采用 BET 法(Brunauer-Emmett-Teller 方法)在 0.05 至 0.3 的相 对压力范围内由惰性气体的吸附等温线数据计算得出。

[0018] 术语“室温”是指在 20°C 至 30°C 范围内或 20°C 至 25°C 范围内的 温度。

[0019] 多孔材料可用其中孔的尺寸来表征。术语“微孔”是指直径小于 2 纳米的孔。术语“中孔”是指直径在 2 纳米至 50 纳米范围内的孔。术语“大孔”是指直径大于 50 纳米的孔。材 料的孔隙率可由低温条 件下多孔材料吸附惰性气体(例如氮气或氩气)的吸附等温线来表

征。吸附等温线通常通过在约 10^{-6} 至约0.98范围内的多种相对压力下测量 多孔材料吸附的惰性气体量而获得。然后采用各种方法分析等温线，例如采用BET法计算比表面积，又如采用密度泛函理论(DFT)表征孔 隙率和孔径分布。

[0020] 用由二乙烯基苯、马来酸酐和任选的苯乙烯类单体制备而成的非 水解前体聚合物生成水解聚合物材料。用水解剂处理所述前体聚合物 材料，制得水解聚合物材料。用于合成所述前体聚合物材料的条件经 过特别选择，以便使生成的水解聚合物材料兼有高BET比表面积(例 如，等于至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或等于至少 $150\text{m}^2/\text{g}$)和数量足够多的羧酸基 团，从而有效吸附低分子量(例如不大于150克/摩尔)的碱性含氮化 合物。更具体地讲，二乙烯基苯交联剂的量、马来酸酐的量、任选的 苯乙烯类单体的量以及选择用于制备非水解前体聚合物的有机溶剂 都经过了仔细选择和平衡，目的是使水解聚合物材料具有理想的特性 组合。

[0021] 非水解前体聚合物材料(即，二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料) 是由马来酸酐、二乙烯基苯和任选的苯乙烯类单体的单体混合物合成 的。更具体地讲，所述单体混合物包含1) 8重量%至40重量%的马来 酸酐、2) 48重量%至75重量%的二乙烯基苯以及3) 0重量%至20重 量%的苯乙烯类单体，其中苯乙烯类单体是苯乙烯、烷基取代的苯乙 烯或它们的组合。这些量均基于所述单体混合物中单体的总重量计。

[0022] 所述单体混合物中用于制备前体聚合物的马来酸酐的量决定了 水解聚合物材料中羧酸官能团的数量。非水解前体聚合物材料中包含 的每个马来酸酐单元可形成水解聚 合物材料中的两个羧酸基团 ($-\text{COOH}$ 基团)。如果马来酸酐的量基于单体混合物中单体的总 重量计不足8重量%，则水解聚合物材料可能无法获得足够多的官能团 (羧酸基团) 来吸 附低分子量的碱性分子。另一方面，如果马来酸酐 的量基于所述单体混合物中单体的总重量计超过40重量%，则水解 聚合物材料可能无法获得足够大的BET比表面积。如果BET比表面 积过小，则水解聚合物材料的孔隙率可能不足以使可触及的羧酸基团 吸附足够多的低 分子量碱性分子。

[0023] 在一些实施方案中，马来酸酐的量为至少8重量%、至少10重 量%、至少12重量%、至少15重量%或至少20重量%。马来酸酐的 量可为至多40重量%、至多38重量%、至 多35重量%、至多30重 量%或至多25重量%。例如，马来酸酐的量可在8重量%至40重量% 范围内、8重量%至38重量%范围内、10重量%至40重量%范围内、10重量%至35重量%范 围内、10重量%至30重量%范围内、10重量 %至25重量%范围内、15重量%至40重量%范 围内、15重量%至35 重量%范围内、15重量%至30重量%范围内、15重量%至25重量% 范围内、20重量%至40重量%范围内、20重量%至35重量%范围内，或20重量%至30重量% 范围内。这些量均基于所述单体混合物中单 体的总重量计。

[0024] 二乙烯基苯交联剂的量对前体聚合物材料的BET比表面积和水 解聚合物材料的 BET比表面积均可有很强影响。二乙烯基苯促成 了高交联密度，并有助于形成具有微孔 和/或中孔的刚性聚合物材料。BET比表面积趋向于随着单体混合物中二乙烯基苯的量增 加而增大。如果单体混合物中二乙烯基苯的量不足48重量%，则水解聚合物材 料的BET比 表面积可能不够高。另一方面，如果二乙烯基苯的量超 过75重量%，则可能由于可聚合组 合物中的马来酸酐不足，造成水 解聚合物材料中的羧酸官能度低至不可取的水平。

[0025] 在一些实施方案中，二乙烯基苯的量为至少48重量%、至少50 重量%、至少55重 量%或至少60重量%。二乙烯基苯的量可为至多 75重量%、至多70重量%或至多65重

量%。例如,二乙烯基苯的量可在48重量%至75重量%范围内、50重量%至75重量%范围内、50重量%至70重量%范围内、50重量%至65重量%范围内、55重量%至75重量%范围内、55重量%至70重量%范围内、55重量%至65重量%范围内、60重量%至75重量%范围内,或60重量%至70重量%范围内。这些量均基于所述单体混合物中单体的总重量计。在一些具体实施方案中,二乙烯基苯的量基于单体混合物中单体的总重量计在50重量%至65重量%的范围内。

[0026] 纯的二乙烯基苯可能难以获得。例如,市面上出售的二乙烯基苯的纯度通常低至55重量%。获得纯度高于约80重量%的二乙烯基苯可能难度很大并且/或者花费不菲。二乙烯基苯附带的杂质通常为苯乙烯类单体,例如苯乙烯、烷基取代的苯乙烯(例如乙基苯乙烯)或它们的混合物。因此,苯乙烯类单体常随同二乙烯基苯和马来酸酐一起存在于单体混合物中。单体混合物通常包含基于其中单体的总重量计0重量%至20重量%的苯乙烯类单体。如果苯乙烯类单体的含量超过20重量%,则交联密度可能过低并且/或者交联之间的距离可能过大,以至无法形成具有所需高BET比表面积(例如至少 $300\text{m}^2/\text{g}$)的前体聚合物材料;并且/或者交联密度可能过低,以至无法形成具有所需高BET比表面积(例如至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $150\text{m}^2/\text{g}$)的水解聚合物材料。随着交联密度降低,所得聚合物材料的刚性往往降低,孔数量往往减少。

[0027] 通常,纯度为55重量%的二乙烯基苯不适合用于单体混合物中,因为其苯乙烯类单体杂质的含量过高。也就是说,要得到二乙烯基苯的量为至少48重量%的单体混合物,二乙烯基苯的纯度通常为至少约80重量%。使用纯度低于约80重量%的二乙烯基苯可导致形成的前体聚合物材料和/或水解聚合物材料的BET比表面积低至不可取的水平。

[0028] 在一些实施方案中,苯乙烯类单体的量为至少1重量%、至少2重量%或至少5重量%。苯乙烯类单体的量可为至多20重量%、至多15重量%、至多12重量%或至多10重量%。例如,单体混合物中苯乙烯类单体的量可在0重量%至20重量%范围内、1重量%至20重量%范围内、2重量%至20重量%范围内、5重量%至20重量%范围内、5重量%至15重量%范围内,或10重量%至15重量%范围内。这些量均基于所述单体混合物中单体的总重量计。

[0029] 总体来说,所述单体混合物包含:1) 基于单体混合物中单体的总重量计8重量%至40重量%的马来酸酐、2) 基于单体混合物中单体的总重量计48重量%至75重量%的二乙烯基苯,以及3) 基于单体混合物中单体的总重量计0重量%至20重量%的苯乙烯类单体。在其他实施方案中,单体混合物包含10重量%至40重量%的马来酸酐、50重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。在其他实施方案中,单体混合物包含15重量%至35重量%的马来酸酐、55重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。在其他实施方案中,单体混合物包含20重量%至30重量%的马来酸酐、55重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。在另外的实施方案中,单体混合物包含20重量%至35重量%的马来酸酐、55重量%至70重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0030] 单体混合物通常至少包含95重量%的单体,所述单体选自马来酸酐、二乙烯基苯和苯乙烯类单体。例如,单体混合物中至少97重量%、至少98重量%、至少99重量%、至少99.5重量%或至少99.9重量%的单体选自马来酸酐、二乙烯基苯和苯乙烯类单体。在多个

实施方案中,有目的地加入单体混合物中的单体只有马来酸酐和二乙烯基苯,在该马来酸酐和二乙烯基苯中存在作为杂质的其他任何单体(包括苯乙烯类单体)。

[0031] 用于形成非水解前体聚合物材料的可聚合组合物除包含单体混合物之外,还包含有机溶剂。可聚合组合物在聚合之前为单相。换句话说,可聚合组合物在聚合之前不是悬浮液。有机溶剂经过选择,以溶解单体混合物中包含的单体,并在前体聚合物材料开始形成时将其溶解。有机溶剂包括酮、酯、乙腈或它们的混合物。

[0032] 在前体聚合物材料形成时,有机溶剂可起致孔剂的作用。对有机溶剂的选择可强烈影响BET比表面积以及非水解前体聚合物材料中形成的孔的尺寸。BET比表面积以及BET比表面积中可归因于微孔和/或中孔的比率往往与可聚合组合物中形成第二相之前的转化率百分比相关。第二相延缓形成常常有利于制备具有高BET比表面积的前体聚合物材料。第二相形成的时机高度依赖于对有机溶剂的选择。第二相包括逐渐形成的非水解前体材料(逐渐形成的非水解前体的分子量增大到该非水解前体不再能溶于第一相的程度时,第二相形成)。

[0033] 特别合适的有机溶剂包括酮、酯、乙腈和它们的混合物。可将其其他有机溶剂随同这些有机溶剂中的一种或多种一起添加,前提条件是所得前体聚合物材料的BET比表面积等于至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。合适的酮的示例包括但不限于烷基酮,例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮。合适的酯的示例包括但不限于乙酸酯,例如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯和乙酸叔丁酯。

[0034] 有机溶剂可以任意所需的量使用。可聚合组合物的固体百分比常在1重量%至75重量%的范围内。如果固体百分比太低,聚合时间可能变得不期望地长。固体百分比通常为至少1重量%、至少2重量%、至少5重量%、至少10重量%或至少15重量%。然而,如果固体百分比太大,则粘度可能过高,以至无法有效混合。另外,增大固体百分比往往导致形成BET比表面积较低的聚合物材料。固体百分比可为至多75重量%、至多70重量%、至多60重量%、至多50重量%、至多40重量%、至多30重量%或至多25重量%。例如,固体百分比可在5重量%至75重量%范围内、5重量%至50重量%范围内、5重量%至40重量%范围内、5重量%至30重量%范围内,或5重量%至25重量%范围内。

[0035] 可聚合组合物除包含单体混合物和有机溶剂外,通常还包含用于自由基聚合反应的引发剂。可使用任一种合适的自由基引发剂。合适的自由基引发剂通常选择为可与可聚合组合物中包含的单体混溶。在一些实施方案中,自由基引发剂为可在高于室温的温度下活化的热引发剂。在其他实施方案中,自由基引发剂为氧化还原引发剂。由于聚合反应是一种自由基反应,所以将可聚合组合物中的氧量降至最低是有利的。

[0036] 引发剂的类型和量均可影响聚合速率。一般来讲,增加引发剂的量往往会降低BET比表面积,但如果引发剂的量太少,则可能难以使单体以高转化率转化成聚合物材料。自由基引发剂的量通常在下列范围内:0.05重量%至10重量%、0.05重量%至8重量%、0.05重量%至5重量%、0.1重量%至10重量%、0.1重量%至8重量%、0.1重量%至5重量%、0.5重量%至10重量%、0.5重量%至8重量%、0.5重量%至5重量%、1重量%至10重量%、1重量%至8重量%,或1重量%至5重量%。所述重量百分比基于可聚合组合物中单体的总重量计。

[0037] 合适的热引发剂包括有机过氧化物和偶氮化合物。示例性的偶氮化合物包括但

不限于可以商品名VAZO从美国特拉华州威尔明顿杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours Co., Wilmington, DE)商购获得的那些,例如VAZO 64(2,2'-偶氮双(异丁腈),其常被称为AIBN)和VAZO 52(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))。其他偶氮化合物可从美国弗吉尼亚州里士满的和光化工美国公司(Wako Chemicals USA, Inc., Richmond, VA)商购获得,例如V-601(二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯))、V-65(2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈))和V-59(2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈))。有机过氧化物包括但不限于双(1-氧代芳基)过氧化物例如过氧化苯甲酰(BPO)、双(1-氧代烷基)过氧化物例如过氧化月桂酰、二烷基过氧化物例如过氧化二异丙苯或二叔丁基过氧化物,以及它们的混合物。活化热引发剂所需的温度通常在25℃至160℃范围内、30℃至150℃范围内、40℃至150℃范围内、50℃至150℃范围内、50℃至120℃范围内,或50℃至110℃范围内。

[0038] 合适的氧化还原引发剂包括芳基亚磺酸盐、三芳基硫鎓盐,或N,N-二烷基苯胺(例如N,N-二甲基苯胺)与呈氧化态的金属、过氧化物或过硫酸盐的组合。具体的芳基亚磺酸盐包括四烷基铵芳基亚磺酸盐如四丁基铵4-乙氧基羰基苯亚磺酸盐、四丁基铵4-三氟甲基苯亚磺酸盐和四丁基铵3-三氟甲基苯亚磺酸盐。具体的三芳基硫鎓盐包括带有三苯基铈阳离子和带有选自 PF_6^- 、 AsF_6^- 和 SbF_6^- 的阴离子的那些。合适的金属离子包括例如第III族金属、过渡金属和镧系金属的离子。具体的金属离子包括但不限于Fe(III)、Co(III)、Ag(I)、Ag(II)、Cu(II)、Ce(III)、Al(III)、Mo(VI)和Zn(II)。合适的过氧化物包括过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等。合适的过硫酸盐包括例如过硫酸铵、四烷基过硫酸铵(例如,四丁基过硫酸铵)等。

[0039] 可聚合组合物通常不含或基本上不含表面活性剂。本文有关表面活性剂使用的术语“基本上不含”,意思是没有故意向该可聚合组合物中加入表面活性剂,可能存在的任一种表面活性剂均是可聚合组合物某一种组分内的杂质(例如,有机溶剂或某一种单体内的杂质)。可聚合组合物包含的表面活性剂基于该可聚合组合物的总重量计通常不足0.5重量%、不足0.3重量%、不足0.2重量%、不足0.1重量%、不足0.05重量%或不足0.01重量%。不存在表面活性剂是有利的,因为这些材料往往会限制触及多孔材料内的微孔和中孔,在一些情况下甚至会填充多孔材料内的微孔和中孔。表面活性剂可降低水解聚合物材料吸附低分子量碱性分子的容量。

[0040] 在存在自由基引发剂的情况下加热可聚合组合物时,单体混合物中的单体发生聚合。通过平衡单体混合物中各单体的量,以及通过选择能够在聚合物材料早期形成阶段期间使所有单体和逐渐形成的聚合物材料溶解的有机溶剂,可制备BET比表面积等于至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的非水解前体聚合物。非水解前体聚合物的BET比表面积可为至少 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $400\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $450\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $500\text{m}^2/\text{g}$ 。该BET比表面积可(例如)为至多 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 或更高、至多 $900\text{m}^2/\text{g}$ 、至多 $800\text{m}^2/\text{g}$ 、至多 $750\text{m}^2/\text{g}$,或至多 $700\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0041] 高BET比表面积至少部分可归因于非水解前体聚合物材料中存在的微孔和/或中孔。从前体聚合物材料的氩吸附等温线看出,相对压力低于0.1处有相当大的吸附,这说明存在微孔。在最高至约0.95的较高相对压力下,吸附适度增大。这种吸附增大表明存在广泛分布的中孔。在一些实施方案中,至少20%的BET比表面积可归因于存在微孔和/或中孔。BET比表面积中可归因于存在微孔和/或中孔的百分比可为至少25%、至少30%、至少40%、至少50%或至少60%。在一些实施方案中,BET比表面积中可归因于存在微孔和/或

中孔的百分比可为至多90%或更高、至多80%或更高,或者为至多75%或更高。

[0042] 非水解前体聚合物是一种颗粒状材料,可用水解剂处理这种颗粒状材料,形成水解聚合物材料。水解剂与马来酸酐单元反应,形成两个羧酸基团($-\text{COOH}$ 基团)。可使用任一种合适的能与马来酸酐单元的酸酐基团($-(\text{CO})-\text{O}-(\text{CO})-$)反应的水解剂。在多个实施方案中,水解剂是碱,例如溶于水的碱性材料。一种示例性的碱性材料是碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠(如氢氧化钠的水溶液)。作为替代,高温下(例如,室温以上至沸点)的水解剂可以是单独的水,略高温下(例如,室温以上至约 80°C)的水解剂可以是稀酸。在多个实施方案中,优选的水解剂是碱,例如碱金属氢氧化物。将非水解前体聚合物材料与溶于醇(例如甲醇)的碱金属氢氧化物的溶液混合。在接近 80°C 的温度下加热混合物几个小时(如4至12小时)。然后可用盐酸处理水解聚合物材料,将任何羧酸盐转变成羧酸基团。

[0043] 水解聚合物材料的BET比表面积小于非水解前体聚合物材料的BET比表面积。酸酐基团的开口可充分提高主链中的构象自由度,导致孔隙率降低。此外,水解材料中羧酸之间的氢键可能限制或阻止与孔接触。水解聚合物材料的BET比表面积通常约为非水解前体聚合物的BET比表面积的30%至80%、30%至60%、40%至80%或40%至60%。由于BET比表面积以这种程度减小,所以通常期望制备具有可能最高的BET比表面积并具有足够多的马来酸酐单元的前体聚合物材料,便于在水解时产生足够多的羧酸基团。

[0044] 水解聚合物材料的BET比表面积通常等于至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方案中,该BET比表面积为至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $175\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $225\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $250\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。该BET比表面积可为至多 $600\text{m}^2/\text{g}$ 或更高、至多 $500\text{m}^2/\text{g}$ 或至多 $400\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方案中,该BET比表面积在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内、在 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内或在 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0045] 从水解聚合物材料的氩吸附等温线看出,相对压力低于0.1处有相当大的吸附,这说明存在微孔。在最高至约0.95的较高相对压力下,吸附适度增大。这种吸附增大表明存在广泛分布的中孔。在一些实施方案中,至少20%的BET比表面积可归因于存在微孔和/或中孔。BET比表面积中可归因于存在微孔和/或中孔的百分比可为至少25%、至少30%、至少40%、至少50%或至少60%。在一些实施方案中,BET比表面积中可归因于存在微孔和/或中孔的百分比可为至多90%或更高、至多80%或更高,或者为至多75%或更高。

[0046] 所述水解聚合物材料具有羧酸基团。在一些实施方案中,水解聚合物材料每克聚合物至少包含2毫摩尔羧酸基团。例如,每克水解聚合物材料中羧酸基团的数量为至少3毫摩尔或至少5毫摩尔。每克水解聚合物材料中羧酸基团的数量可为至多10毫摩尔或更多、至多8毫摩尔或至多6毫摩尔。

[0047] 这些羧酸基团可用于将低分子量(例如不大于150克/摩尔)的碱性含氮化合物吸附在水解聚合物材料上。例如,可将水解聚合物材料(为颗粒状材料)置于柱内,然后可将碱性含氮化合物的样品引入该柱内,由水解聚合物材料吸附该样品。术语“吸附”可指化学吸附、物理吸附或两者兼有。水解聚合物材料每克可吸附(例如)至少0.25毫摩尔的碱性含氮化合物。例如,每克吸附的碱性含氮化合物量可为至少0.30毫摩尔、至少0.35毫摩尔、至少0.40毫摩尔、至少0.45毫摩尔或至少0.50毫摩尔。

[0048] 可将碱性含氮化合物归类为路易斯碱、布朗斯特-劳里碱或这两者。合适的碱性含氮化合物包括但不限于氨、胍化合物、胺化合物(例如烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、烷醇

胺、亚烷基二胺、芳胺)和含氮杂环(饱和的及不饱和的)化合物。具体的碱性含氮化合物包括(例如)氨、胼、甲基胼、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、乙醇胺、环己胺、吗啉、吡啶、苄胺、苯胼、乙二胺和1,3-丙二胺。

[0049] 本发明提供了各种聚合物材料,以及制备这些聚合物材料的方法。

[0050] 实施方案1是一种水解聚合物材料,其为a)非水解前体聚合物与b)水解剂的反应产物。所述非水解前体聚合物是可聚合组合物的聚合产物,该可聚合组合物包含i)单体混合物和ii)有机溶剂,其中有机溶剂包括酮、酯、乙腈或它们的混合物。所述单体混合物包含:1)基于单体混合物中单体的总重量计8重量%至40重量%的马来酸酐、2)基于单体混合物中单体的总重量计48重量%至75重量%的二乙烯基苯,以及3)基于单体混合物中单体的总重量计0重量%至20重量%的苯乙烯类单体,其中苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合。可聚合组合物在聚合之前为单相。水解聚合物材料具有多个羧酸基团,其BET比表面积等于至少 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0051] 实施方案2是实施方案1所述的水解聚合物材料,其中所述BET比表面积等于至少 $150\text{m}^2/\text{g}$ 或等于至少 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0052] 实施方案3是实施方案1或2所述的水解聚合物材料,其中所述单体混合物包含10重量%至40重量%的马来酸酐、50重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0053] 实施方案4是实施方案1或2所述的水解聚合物材料,其中所述单体混合物包含15重量%至35重量%的马来酸酐、55重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0054] 实施方案5是实施方案1或2所述的水解聚合物材料,其中所述单体混合物包含20重量%至30重量%的马来酸酐、55重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0055] 实施方案6是实施方案1至5中任一项所述的水解聚合物材料,其中至少25%、至少50%或至少75%的所述BET比表面积可归因于微孔、中孔或它们的组合。

[0056] 实施方案7是实施方案1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述有机溶剂包括酮,酮包括甲基乙基酮、甲基异丁基酮或它们的混合物。

[0057] 实施方案8是实施方案1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述有机溶剂包括酯,酯包括乙酸酯,乙酸酯包括乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸叔丁酯或它们的组合。

[0058] 实施方案9是实施方案1至6中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述有机溶剂包括乙腈。

[0059] 实施方案10是实施方案1至9中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述可聚合组合物具有等于至少5重量%的固体百分比。

[0060] 实施方案11是实施方案1至10中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述BET比表面积在 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $600\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,并且所述羧酸基团的浓度在2毫摩尔/克至10毫摩尔/克的范围内。

[0061] 实施方案12是实施方案1至11中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述单体混合物中至少99重量%的单体为二乙烯基苯、马来酸酐或苯乙烯类单体。

[0062] 实施方案13是实施方案1至12中任一项所述的水解聚合物材料,其中所述水解聚合物材料吸附至少0.25毫摩尔/克的碱性含氮化合物,其具有不大于150克/摩尔的分子量。

[0063] 实施方案14是一种制备水解聚合物材料的方法。该方法包括制备可聚合组合物;通过使该可聚合组合物聚合来形成非水解前体聚合物;以及使该非水解前体聚合物与水解剂反应以形成水解聚合物材料。所述可聚合组合物包含i)单体混合物和ii)有机溶剂,其中有有机溶剂包括酮、酯、乙腈或它们的混合物。所述单体混合物包含:1)基于单体混合物中单体的总重量计8重量%至40重量%的马来酸酐、2)基于单体混合物中单体的总重量计48重量%至75重量%的二乙烯基苯,以及3)基于单体混合物中单体的总重量计0重量%至20重量%的苯乙烯类单体,其中苯乙烯类单体为苯乙烯、烷基取代的苯乙烯或它们的组合。可聚合组合物在聚合之前为单相。水解聚合物材料具有多个羧酸基团,其BET比表面积等于至少100m²/g。

[0064] 实施方案15是实施方案14所述的方法,其中所述BET比表面积等于至少150m²/g或等于至少200m²/g。

[0065] 实施方案16是实施方案14或15所述的方法,其中所述单体混合物包含10重量%至40重量%的马来酸酐、50重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0066] 实施方案17是实施方案14或15所述的方法,其中所述单体混合物包含15重量%至35重量%的马来酸酐、55重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0067] 实施方案18是实施方案14或15所述的方法,其中所述单体混合物包含20重量%至30重量%的马来酸酐、55重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至20重量%的苯乙烯类单体。

[0068] 实施方案19是实施方案14至18中任一项所述的方法,其中至少25%、至少50%或至少75%的所述BET比表面积可归因于微孔、中孔或它们的组合。

[0069] 实施方案20是实施方案14至19中任一项所述的方法,其中所述有机溶剂包括酮,酮包括甲基乙基酮、甲基异丁基酮或它们的混合物。

[0070] 实施方案21是实施方案14至19中任一项所述的方法,其中所述有机溶剂包括酯,酯包括乙酸酯,乙酸酯包括乙酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸叔丁酯或它们的组合。

[0071] 实施方案22是实施方案14至19中任一项所述的方法,其中所述有机溶剂包括乙腈。

[0072] 实施方案23是实施方案14至22中任一项所述的方法,其中所述可聚合组合物具有等于至少5重量%的固体百分比。

[0073] 实施方案24是实施方案14至23中任一项所述的方法,其中所述BET比表面积在150m²/g至600m²/g的范围内,并且所述羧酸基团的浓度在2毫摩尔/克至10毫摩尔/克的范围内。

[0074] 实施方案25是实施方案14至24中任一项所述的方法,其中所述单体混合物中至少99重量%的单体为二乙烯基苯、马来酸酐或苯乙烯类单体。

[0075] 实施方案26是实施方案14至25中任一项所述的方法,其中所述水解聚合物材料

吸附0.25毫摩尔/克的碱性含氮化合物,其具有不 大于150克/摩尔的分子量。

[0076] 实施例

[0077] 表1:材料列表

[0078]

化学名称	化学品供应商
甲醇	英国多塞特郡普尔的 BDH 默克公司 (BDH Merck Ltd., Poole Dorset, UK)
浓盐酸(HCl)	美国马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
乙酸乙酯(EtOAc)	美国马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
过氧化苯甲酰(BPO)	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
甲基乙基酮(MEK)	美国新泽西州菲利普斯堡的 J.T. Baker 公司 (J.T. Baker, Phillipsburg, NJ)
二乙烯基苯(DVB) (80%工业级), 包含 80 重量%的 DVB 和 20 重量%的苯乙烯类单体。计算用来制备聚合物材料的 DVB 的摩尔数考虑了纯度。	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
氢氧化钠(NaOH)	美国马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
马来酸酐(MA)	美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
乙腈(ACN)	美国马萨诸塞州比尔里卡的 EMD 密

[0079]

	理博化学公司 (EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
--	---

[0080] 气体吸附分析:

[0081] 使用美国乔治亚州诺克斯麦克默瑞提克仪器公司 (Micromeritics

Instrument Corporation (Norcross, GA)) 的快速比表面积与孔隙度分析仪 (ASAP 2020), 选用超高纯度吸附质, 进行孔隙率实验和气体吸附实验。下面描述了用于表征示例材料内孔隙率的典型方法。取50至300毫克材料置于麦克默瑞提克 (Micromeritics) 出品的半英寸直径样品管中, 通常将该样品管放在ASAP 2020的分析端口上, 在超高真空 (3至7 $\mu\text{m Hg}$) 下150 $^{\circ}\text{C}$ 加热2小时, 除去残余的溶剂和其他吸附质。将水解材料实施例1至5和比较例2放在ASAP 2020的分析端口上, 在超高真空 (3至7 $\mu\text{m Hg}$) 下80 $^{\circ}\text{C}$ 加热2小时, 除去残余的溶剂和其他吸附质。在相对压力 (p/p°) 小于0.1时选用低压投配 (low pressure dosing) 模式 (5 cm^3/g), 并在相对压力 (p/p°) 处于0.1至0.98范围内时利用线性间隔开的压力点的压力图表, 获得77 $^{\circ}\text{K}$ 下的氩吸附等温线。该方法使用下列平衡间隔: 相对压力 (p/p°) 小于 10^{-5} 时为90秒, 相对压力 (p/p°) 在 10^{-5} 至0.1范围内时为40秒, 相对压力 (p/p°) 大于0.1时为20秒。氩吸附分析后, 用氮进行自由空间测定, 两者均在环境温度 (如室温) 和77 $^{\circ}\text{K}$ 下进行。采用多点Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析, 由氩吸附数据计算BET比表面积 (S_{ABET})。通过密度泛函理论 (DFT) 分析, 由氩吸附数据计算表观微孔分布, 该分析采用非线性密度泛函理论 (NLDFT) 模型并使用77 $^{\circ}\text{K}$ 下碳狭缝孔上的氩。由相对压力 (p/p°) 等于约0.98时吸附的氩的总量计算总孔内容积。使用麦克默瑞提克 (Micromeritics) 出品的MicroActive 1.01版软件执行BET、DFT和总孔内容积分析。

[0082] 制备例1:

[0083] 取0.8523克 (5.24毫摩尔) 二乙烯基苯 (DVB) (纯度80重量%, 工业级)、94.6毫克 (965微摩尔) 马来酸酐 (MA) 和47.8毫克 (197 微摩尔) 过氧化苯甲酰 (BPO), 溶于40mL小瓶内的20.0mL乙酸乙酯 (EtOAc) 中。可聚合组合物在EtOAc中的固体百分比为5.0重量%, 并包含单体混合物 (72.0重量%DVB、10.0重量%MA和18.0重量%苯乙烯类单体) 和5重量%BPO (基于单体的总重量计)。向该可聚合组合物中鼓入氮气, 持续10分钟。然后给小瓶盖上盖子, 置于95 $^{\circ}\text{C}$ 砂浴中。在此高温下将该可聚合组合物加热17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀, 然后用EtOAc洗涤。将固体置于40mL小瓶内, 向瓶中添加30mL EtOAc。将小瓶放到手腕式振荡器上, 室温下摇动2小时。再次真空过滤分离固体, 用EtOAc洗涤。将固体置于40mL小瓶内, 向瓶中添加30mL EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体, 用EtOAc洗涤。然后在高真空下于110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的BET比表面积 (S_{ABET}) 为782.9 m^2/g , 总孔内容积为0.711 cm^3/g (p/p° 等于0.976)。

[0084] 制备例2:

[0085] 取0.7567克 (4.65毫摩尔) DVB (纯度80重量%, 工业级)、0.1895克 (1.93毫摩尔) MA和47.3毫克 (195微摩尔) BPO, 溶于40mL小瓶内的20.0mL EtOAc中。可聚合组合物在EtOAc中的固体百分比为5.0重量%, 并包含单体混合物 (64.0重量%DVB、20.0重量%MA和16.0重量%苯乙烯类单体) 和5重量%BPO (基于单体的总重量计)。向该可聚合组合物中鼓入氮气, 持续10分钟。然后给小瓶盖上盖子, 置于95 $^{\circ}\text{C}$ 砂浴中。在此高温下将该可聚合组合物加热17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀, 然后用EtOAc洗涤。将固体置于40mL小瓶内, 向瓶中添加30mL EtOAc。将小瓶放到手腕式振荡器上, 室温下摇动2小时。再次真空过滤分离固体, 用EtOAc洗涤。将固体置于40mL小瓶内, 向瓶中添加30mL EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体, 用EtOAc洗涤。然后在高真空下于110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为695.4 m^2/g , 总孔内容积为0.629 cm^3/g (p/p° 等于

0.978)。

[0086] 制备例3:

[0087] 取2.68克(16.5毫摩尔)DVB(纯度80重量%,工业级)、1.01克(10.3毫摩尔)MA和75.1毫克(310微摩尔)BPO溶于4盎司广口瓶内的71.25克EtOAc中。可聚合组合合物在EtOAc中的固体百分比为4.9重量%,并包含单体混合物(58.1重量%DVB、27.4重量%MA和14.5重量%苯乙烯类单体)和2重量%BPO(基于单体的总重量计)。向该可聚合组合合物中鼓入氮气,持续10分钟。然后给广口瓶盖上盖子,置于95℃砂浴中。在此高温下将该可聚合组合合物加热17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,然后用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,向瓶中添加100mL EtOAc。室温下使该固体在EtOAc中静置1小时。再次真空过滤分离固体,用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,添加100mL EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体,用EtOAc洗涤。然后在高真空下于110℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $696.6\text{m}^2/\text{g}$,总孔内容积为 $0.649\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.975)。

[0088] 制备例4:

[0089] 取2.40克(14.7毫摩尔)DVB(纯度80重量%,工业级)、1.36克(13.9毫摩尔)MA和75.3毫克(311微摩尔)BPO溶于4盎司广口瓶内的71.26克EtOAc中。可聚合组合合物在EtOAc中的固体百分比为5.0重量%,并包含单体混合物(51.0重量%DVB、36.2重量%MA和12.8重量%苯乙烯类单体)和2重量%BPO(基于单体的总重量计)。向该可聚合组合合物中鼓入氮气,持续10分钟。然后给广口瓶盖上盖子,置于95℃砂浴中。在此高温下将该可聚合组合合物加热17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,然后用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,向瓶中添加100mL EtOAc。室温下使该固体在EtOAc中静置1小时。再次真空过滤分离固体,用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,向瓶中添加100mL EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体,用EtOAc洗涤。然后在高真空下于110℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $612.9\text{m}^2/\text{g}$,总孔内容积为 $0.581\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.973)。

[0090] 制备例5:

[0091] 取2.68克(16.5毫摩尔)DVB(80重量%,工业级)、1.01克(10.3毫摩尔)MA和74.8毫克(309微摩尔)BPO溶于4盎司广口瓶内的71.3克甲基乙基酮(MEK)中。可聚合组合合物在MEK中的固体百分比为4.9重量%,并包含单体混合物(58.1重量%DVB、27.4重量%MA和14.5重量%苯乙烯类单体)和2重量%BPO(基于单体的总重量计)。向该可聚合组合合物中鼓入氮气,持续10分钟。然后给广口瓶盖上盖子,置于95℃砂浴中。在此高温下将该可聚合组合合物加热17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,然后用MEK洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,向瓶中添加100mL MEK。室温下使该固体在MEK中静置1小时。再次真空过滤分离固体,用MEK洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,向瓶中添加100mL MEK。使该固体在MEK中静置过夜。再次真空过滤分离固体,用MEK洗涤。然后在高真空下95℃干燥固体8小时。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $632.5\text{m}^2/\text{g}$,总孔内容积为 $0.576\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.977)。

[0092] 制备例6:

[0093] 取0.64克(3.9毫摩尔)DVB(80重量%,工业级)、0.36克(3.7毫摩尔)MA和20.8毫克(85.9微摩尔)BPO溶于20mL小瓶内的9.00克乙腈(ACN)中。可聚合组合合物在ACN中的固体百分比为10.0重量%,并包含单体混合物(51.2重量%DVB、36.0重量%MA和12.8重量%苯乙烯类单体)和2重量%BPO(基于单体的总重量计)。向该可聚合组合合物中鼓入氮气,持

续10分钟。然后给广口瓶盖上盖子，置于95℃砂浴中。在此高温下将该可聚合组合物加热17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀，然后用ACN洗涤。将固体置于20mL小瓶内，向瓶中添加15mL ACN。室温下使该固体在ACN中静置1小时。再次真空过滤分离固体，用ACN洗涤。将固体置于20mL小瓶内，向瓶中添加15mL ACN。使该固体在ACN中静置过夜。再次真空过滤分离固体，用ACN洗涤。然后在高真空下95℃干燥固体8小时。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $397.5\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔容积为 $0.232\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.980)。

[0094] 制备例7:

[0095] 取4.39克(27.0毫摩尔)二乙烯基苯(DVB)(80重量%，工业级)、1.65克(16.8毫摩尔)马来酸酐(MA)和121.4毫克(501微摩尔)过氧化苯甲酰(BPO)溶于4盎司广口瓶内的8.1克MEK中。可聚合组合物在MEK中的固体百分比为75.0重量%，并包含单体混合物(58.1重量%DVB、27.4重量%MA和14.5重量%苯乙烯类单体)和2重量%BPO(基于单体的总重量计)。向该聚合混合物中鼓入氮气，持续10分钟。然后给广口瓶盖上盖子，置于95℃砂浴中。在此高温下加热该聚合混合物17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀，然后用MEK洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内，向瓶中添加100mL MEK。室温下使该固体在MEK中静置1小时。再次真空过滤分离固体，用MEK洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内，向瓶中添加100mL MEK。使该固体在MEK中静置过夜。再次真空过滤分离固体，用MEK洗涤。然后在高真空下95℃干燥固体8小时。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $475.3\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔容积为 $0.413\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.976)。

[0096] 实施例1:

[0097] 用水解剂(NaOH)处理制备例3所得的聚合物材料。更具体地讲，取3.5克(87.5毫摩尔)氢氧化钠(NaOH)溶于4盎司广口瓶内的60mL 甲醇(MeOH)中。向该溶液中添加0.50克制备例3所得的前体聚合物材料，该前体聚合物材料由包含58.1重量%DVB、27.4重量%MA和14.5重量%苯乙烯类单体的单体混合物制备而成。然后给广口瓶盖上盖子，置于80℃砂浴中。在此高温下将所得的悬浮液加热18小时。真空过滤分离固体，用去离子水洗涤。将固体置于20mL小瓶内，用0.1M氯化氢(HCl)水溶液将小瓶装至半满。使固体在HCl水溶液中静置30分钟。再次真空过滤分离固体，用去离子水洗涤。然后在高真空下80℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $359.6\text{m}^2/\text{g}$ ，总孔容积为 $0.359\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.978)。

[0098] 图1示出了制备例3和实施例1的氩吸附等温线。两条等温线的形状相似，均在相对压力小于0.1处显示出显著的吸附。这种现象表明材料具有大量微孔。在约0.2至约0.8的相对压力范围内，两种材料吸附的气体的量持续递增，表明材料具有很多中孔。

[0099] 图2进一步支持对孔径分布的这种判读。该图是制备例3和实施例1的孔宽度(埃)与累积表面积的关系曲线图。图中的数据基于密度泛函理论(DFT)分析对吸附等温线的分析结果，该分析采用非线性密度泛函理论(NLDFT)模型并使用77°K下碳狭缝孔上的氩，NLDFT模型对于直径最大为6nm(纳米)的孔往往最可靠。DFT模型在下列专著中有所描述：P.A.Webb and C.Orr, Surface Area and Pore Structure by Gas Adsorption: Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, pages 53-153 (1997) (P.A.Webb和C.Orr,《通过气体吸附测定表面积和孔结构:细粒技术的分析法》，美国乔治亚州诺克斯市麦克默瑞提克仪器公司，1997年，第53-153页)。该分析表明，大量BET比表面积源自微孔。另外，这两种材料将近

50%的BET比表面积可归因于直径小于6纳米的孔。

[0100] 对实施例1进行氨气容量测试：

[0101] 使用简单的定制构建的流通递送体系将已知浓度的氨气递送至样品进行测量。递送体系自始至终使用不锈钢管子。将氨气(经认证的10,000ppm干燥氮中氨气体)从增压气瓶(美国明尼苏达州圣保罗市的氧气服务公司(Oxygen Service Company, St. Paul, MN))递送至体系。利用一系列数码质量流量控制器(可以商品名DFC26购自美国纽约州奥兰治堡的奥尔堡公司(Aalborg, Orangeburg, NY)),用附加的氮气进一步稀释氨气/氮气流,将1000ppm氨气流以50mL/min的流速递送至试管。将Gilibrator-2一次风量校准器(Gilibrator-2 Primary Airflow Calibrator)(美国佛罗里达州圣彼得堡市的醒思达公司(Sensidyne, St. Petersburg, FL))置于各数码质量流量控制器的输出端处,来校准控制器。用Gilibrator流量计测量来自用于生成校准曲线的各流量控制器的一系列流量。利用这些校准曲线,将质量流量控制器设定为以所需的气体流速递送所需浓度的氨气。

[0102] 测定实施例1的除氨能力的步骤如下:将实施例1所得的材料装入配衡试管,直至管中的料层高度在夯实后为0.5cm。然后,称量试管中的样品来测定样品的质量,结果为38.3mg。将试管与递送体系连接,使1000ppm氨气流能够流经样品。试管的下游侧与管子连接,通向气相色谱仪(SRI 8610C,美国加利福尼亚州托伦斯市的SRI仪器公司(SRI Instruments, Torrance, CA))。氨气流开始经过试验样品时,将此时视为测试开始的时间,启动计时器。然后SRI气相色谱仪定期对气流进行采样,并使样品经过6'×1/8"AT Alltech Chromosorb 103 80/100钢柱(美国伊利诺斯州班诺克本的格雷斯戴维森探索科技公司旗下的奥泰联合公司(Alltech Associates, Grace Davidson Discovery Sciences, Bannockburn, IL))。该气相色谱仪配备有带10.6eV灯的光致电离检测器,用来检测流出物中的氨气。据观察,在如下情况下发现氨蒸气的检测结果良好:气相色谱仪对气流采样20秒,使样品流经色谱柱280秒,然后用60秒时间冲出样品,再抽吸下一个样品进行分析。

[0103] 测试前,用一增压气瓶(美国明尼苏达州圣保罗市的氧气服务公司(Oxygen Services Company, St. Paul, MN))内的经认证57ppm氮中氨气体校正气相色谱软件。用该流出物生成的信号将软件设定为50ppm氨气。氨蒸气测试的终点被定义为经过实施例1所得材料的氨气流出物在PID检测器上产生的信号超过按50ppm校准的信号所对应的时间点。依据这些标准,对实施例1所得材料进行的氨蒸气测试花费了26分钟才达到终点。根据使用的实施例1所得材料的质量以及在26分钟内(这段时间是产生表明测试结束的期望信号所需的时间)递送至该材料的氨气的量计算,这种材料的氨气容量为1.36毫摩尔/克。

[0104] 实施例2：

[0105] 用水解剂(NaOH)处理制备例4所得的聚合物材料。更具体地讲,取3.5克(87.5毫摩尔)NaOH溶于4盎司广口瓶内的60mL MeOH中。向该溶液中添加0.50克制备例4所得的前体聚合物,该前体聚合物由包含51.0重量%DVB、36.2重量%MA和12.8重量%苯乙烯类单体的单体混合物制备而成。然后给广口瓶盖上盖子,置于80℃砂浴中。在此高温下将所得的悬浮液加热18小时。真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。将固体置于20mL小瓶内,用0.1M HCl水溶液将小瓶装至半满。使固体在HCl水溶液中静置30分钟。再次真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。然后在高真空下于80℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的

S_{ABET} 为 $216.7\text{m}^2/\text{g}$,总孔容积为 $0.239\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.977)。

[0106] 实施例3:

[0107] 用水解剂(NaOH)处理制备例5所得的聚合物材料。更具体地讲,取3.5克(87.5毫摩尔)NaOH溶于60mL MeOH中。向该溶液中添加0.50克制备例5所得的前体聚合物材料,该前体聚合物材料由包含58.1重量%DVB、27.4重量%MA和14.5重量%苯乙烯类单体的单体混合物制备而成。然后给广口瓶盖上盖子,置于80℃砂浴中。在此高温下将所得的悬浮液加热18小时。真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。将固体置于20mL小瓶内,用0.1M HCl水溶液将小瓶装至半满。使固体在HCl水溶液中静置30分钟。再次真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。然后在高真空下于80℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $476.1\text{m}^2/\text{g}$,总孔容积为 $0.437\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.976)。

[0108] 实施例4:

[0109] 用水解剂(NaOH)处理制备例6所得的聚合物材料。更具体地讲,取2.1克(52.5毫摩尔)NaOH溶于36mL MeOH中。向该溶液中添加0.30克制备例6所得的前体聚合物,该前体聚合物由51.2重量%DVB、36.0重量%MA和12.8重量%苯乙烯类单体的单体混合物制备而成。然后给广口瓶盖上盖子,置于80℃砂浴中。在此高温下将所得的悬浮液加热18小时。真空过滤分离固体,用MeOH洗涤。将固体置于40mL小瓶内,用1M HCl水溶液将小瓶装至半满。使该固体在HCl水溶液中静置过夜。再次真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。然后在高真空下于80℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $117.1\text{m}^2/\text{g}$,总孔容积为 $0.096\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.976)。

[0110] 实施例5:

[0111] 用水解剂(NaOH)处理制备例7所得的聚合物材料。取2.1克(52.5毫摩尔)NaOH溶于40mL小瓶内的36mL MeOH中。向该溶液中添加0.30克制备例7所得的前体聚合物,该前体聚合物由包含58.1重量%DVB、27.4重量%MA和14.5重量%苯乙烯类单体的单体混合物制备而成。然后给广口瓶盖上盖子,置于80℃砂浴中。在此高温下将所得的悬浮液加热18小时。真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。将固体置于20mL小瓶内,用0.1M HCl水溶液将小瓶装至半满。使固体在HCl水溶液中静置30分钟。再次真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。然后在高真空下于80℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $346.1\text{m}^2/\text{g}$,总孔容积为 $0.348\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.975)。

[0112] 比较用制备例1:

[0113] 取2.14克(13.1毫摩尔)DVB(80重量%,工业级)、1.61克(16.4毫摩尔)MA和75.3毫克(311微摩尔)BPO溶于4盎司广口瓶内的71.25克EtOAc中。可聚合组合物在EtOAc中的固体百分比为5.0重量%,并包含单体混合物(45.7重量%DVB、42.9重量%MA和11.4重量%苯乙烯类单体)和2重量%BPO(基于单体的总重量计)。向该可聚合组合物中鼓入氮气,持续10分钟。然后给广口瓶盖上盖子,置于95℃砂浴中。在此高温下将该可聚合组合物加热17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,然后用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,向瓶中添加100mL EtOAc。室温下使该固体在EtOAc中静置1小时。再次真空过滤分离固体,用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,添加100mL EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体,用EtOAc洗涤。然后在高真空下于110℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为 $518.6\text{m}^2/\text{g}$,总孔容积为 $0.495\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.977)。

[0114] 比较例1:

[0115] 取3.5克(87.5毫摩尔)NaOH溶于4盎司广口瓶内的60mL MeOH 中。向该溶液中添加0.50克比较用制备例1所得的聚合物材料。然后 给广口瓶盖上盖子,置于80℃砂浴中。在此高温下将所得的悬浮液加 热18小时。真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。将固体置于20mL 小瓶内,用0.1M HCl水溶液将小瓶装至半满。使固体在HCl水溶液 中静置30分钟。再次真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。然后在 高真空下于80℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材料不具有可量化的 BET比表面积和孔隙率。

[0116] 比较用制备例2:

[0117] 取2.03克(15.6毫摩尔)DVB(55重量%,工业级)、1.15克(11.7毫摩尔)MA和63.2毫克(261 μ mol)BPO溶于4盎司广口瓶内 的63.7克EtOAc中。因此,该聚合组合物由DVB/MA/苯乙烯类单体(其中DVB占34.9重量%,MA占36.0重量%,苯乙烯类单体占29.1 重量%,固体百分比为4.8重量%)和2重量%BPO的EtOAc溶液组 成(基于单体的总重量计)。向该可聚合组合物中鼓入氮气,持续10 分钟。然后给广口瓶盖上盖子,置于95℃砂浴中。在此高温下将该可 聚合组合物加热17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,然后用 EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,向瓶中添加100mL EtOAc。室温下使该固体在EtOAc中静置1小时。再次真空过滤分离固体,用 EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶内,向瓶中添加100mL EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体,用EtOAc 洗涤。然后在高真空下95℃干燥固体8小时。由氩吸附测得该材料的 S_{ABET} 为231.2m²/g,总孔容积为0.216cm³/g(p/p°等于0.978)。

[0118] 比较例2:

[0119] 取2.09克(52.3毫摩尔)NaOH溶于4盎司广口瓶内的36mL MeOH中。向该溶液中添加0.30克DVB/MA/苯乙烯类单体的聚合物 材料(34.9重量%DVB,36.0重量%MA,29.1重量%苯乙烯类单体, 比较例2)。然后给广口瓶盖上盖子,置于80℃砂浴中。在此高温下 将所得的悬浮液加热18小时。真空过滤分离固体,用去离子水洗涤。将固体置于20mL小瓶内,用0.1M HCl水溶液将小瓶装至半满。使 固体在HCl水溶液中静置30分钟。再次真空过滤分离固体,用去离 子水洗涤。然后在高真空下于80℃干燥固体过夜。由氩吸附测得该材 料的 S_{ABET} 为50.6m²/g,总孔容积为0.054cm³/g(p/p°等于0.981)。

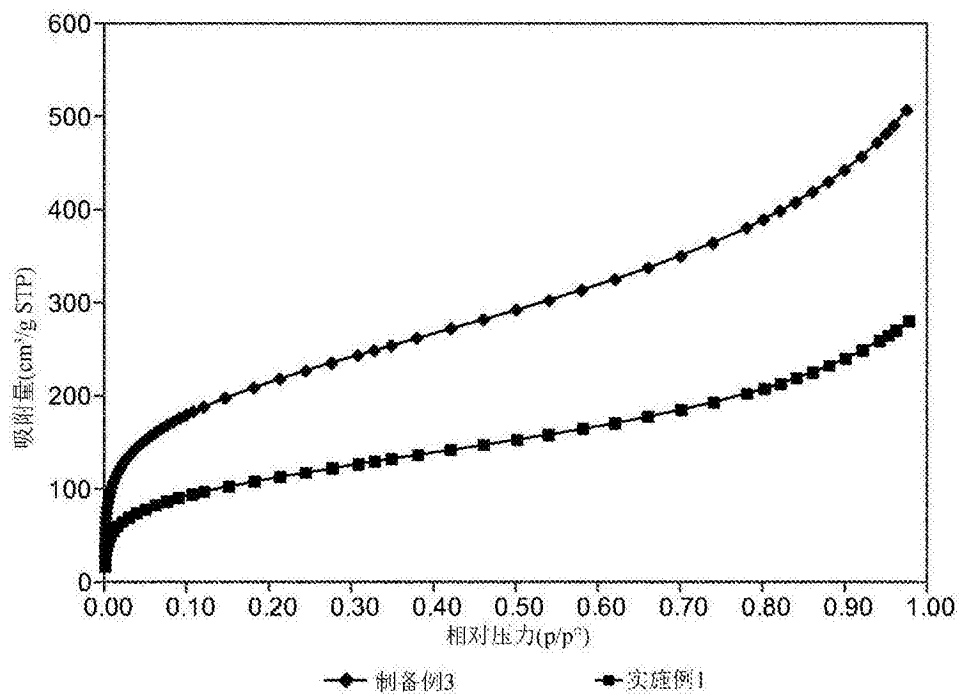


图1

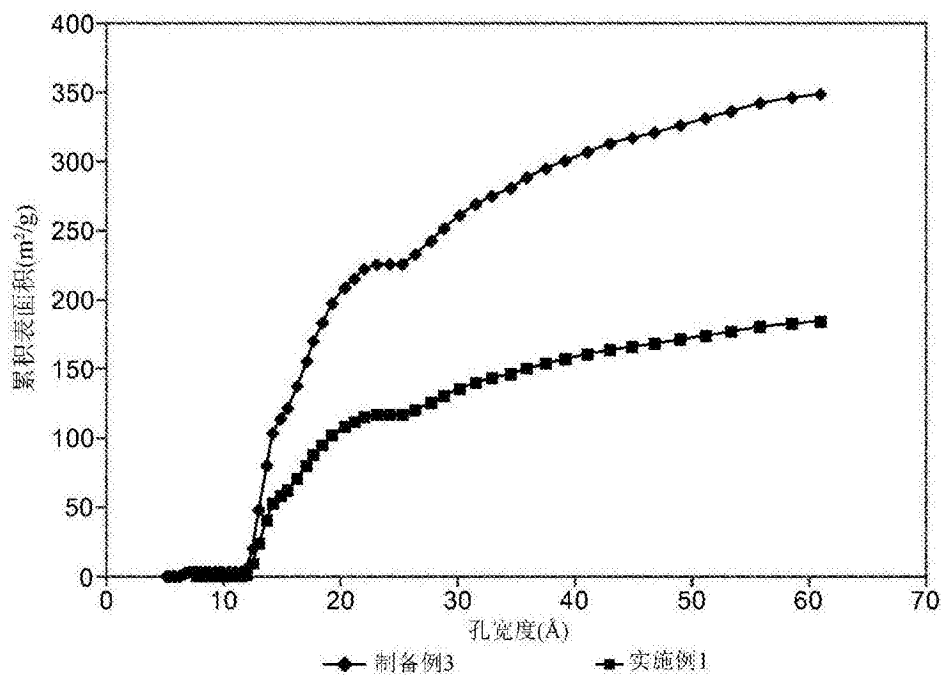


图2