



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107636068 B

(45) 授权公告日 2021.04.23

(21) 申请号 201680027527.0

C08F 8/42 (2006.01)

(22) 申请日 2016.05.05

C08K 3/16 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 5/16 (2006.01)

申请公布号 CN 107636068 A

C08K 5/17 (2006.01)

(43) 申请公布日 2018.01.26

C08K 5/22 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08K 5/34 (2006.01)

62/164,295 2015.05.20 US

C08K 3/28 (2006.01)

62/298,089 2016.02.22 US

C08K 3/30 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2017.11.30

CN 101550213 A, 2009.10.07

(86) PCT国际申请的申请数据

EP 0971790 B1, 2005.06.01

PCT/US2016/030974 2016.05.05

N.Ogava et al..Preparation of spherical polymer beads of maleic anhydride-styrene-divinylbenzene and metal sorption of its derivatives.

(87) PCT国际申请的公布数据

《Journal of Applied Polymer Science》.1984,

W02016/186858 EN 2016.11.24

OGUZ OKAY.Porous maleic anhydride-styrene-divinylbenzene copolymer beads.《Journal of Applied Polymer Science》.1987,

(73) 专利权人 3M创新有限公司

Li sen et al..Preparation and characterization of porous titania-grafted poly(styrene-divinylbenzene)/maleic anhydride nanocomposite microspheres.《Science China (Chemistry)》.2010,

地址 美国明尼苏达州

审查员 王名松

(72) 发明人 M·S·文德兰德 M·W·科贝

权利要求书3页 说明书37页

D·D·范斯勒

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会 黄海波

(51) Int.Cl.

C08L 35/06 (2006.01)

来酸酐聚合物。另外,提供了制备所述含金属聚合物材料的方法、使用所述含金属聚合物材料捕获挥发性的碱性含氮化合物的方法,以及使用含锌聚合物材料检测水蒸汽的存在的方法。

C08F 212/36 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 222/08 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

(54) 发明名称

含金属聚合物材料

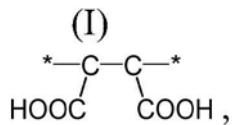
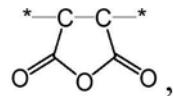
(57) 摘要

本发明提供了含金属聚合物材料和含金属络合物的聚合物材料。所述聚合物材料为二乙烯基苯/马来酸酐聚合物、部分水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物、或完全水解的二乙烯基苯/马

1. 一种含金属聚合物材料, 其包括:

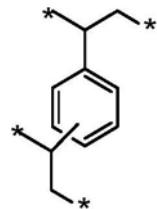
a) 多孔聚合物材料, 其包括:

i) 15重量%至65重量%的第一单体单元, 其具有式(I)、式(II)或它们的混合物;



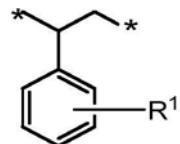
(II)

ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元, 其具有式(III); 以及



(III)

iii) 0至40重量% (或5重量%至40重量%) 的第三单体单元, 其具有式(IV)



(IV)

其中R¹为氢或烷基; 以及

b) 结合到所述聚合物材料中的二价金属, 其量等于每克所述聚合物材料至少1.5mmol。

2. 根据权利要求1所述的含金属聚合物材料, 其中结合到所述聚合物材料中的所述二价金属的量在每克所述聚合物材料1.5至15mmol的范围内。

3. 根据权利要求1所述的含金属聚合物材料, 其中所述二价金属来自IUPAC元素周期表的第2族金属或第6族至第12族金属。

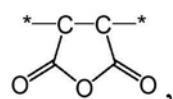
4. 根据权利要求1所述的含金属聚合物材料, 其中所述二价金属为二价锌或铜。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的含金属聚合物材料, 其中所述聚合物材料包括i) 40重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元, ii) 30重量%至55重量%的式(III)的单体单元, 以及5重量%至20重量%的式(IV)的单体单元。

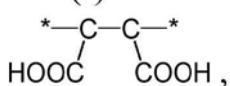
6. 一种含金属络合物的聚合物材料, 其包括:

a) 多孔聚合物材料, 其包括:

i) 15重量%至65重量%的第一单体单元, 其具有式(I)、式(II)或它们的混合物;

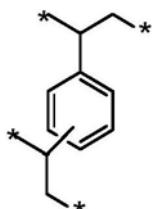


(I)



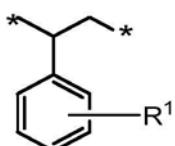
(II)

ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元,其具有式(III);以及



(III)

iii) 0至40重量% (或5重量%至40重量%) 的第三单体单元,其具有式(IV)



(IV)

其中R¹为氢或烷基;以及

b) 结合到所述聚合物材料中的金属络合物,其中所述金属络合物包括以下各项的反应产物:

i) 二价金属;以及

ii) 至少一种碱性含氮化合物。

7. 根据权利要求6所述的含金属络合物的聚合物材料,其中含金属络合物的聚合物材料还包含不呈所述金属络合物的形式的二价金属。

8. 根据权利要求6所述的含金属络合物的聚合物材料,其中二价金属的总量在每克所述聚合物材料1.5至15mmol的范围内。

9. 根据权利要求6所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述碱性含氮化合物具有不大于150克/摩尔的分子量。

10. 根据权利要求6至9中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述碱性含氮化合物为氨、肼化合物、胺化合物、或含氮杂环化合物。

11. 一种捕获碱性含氮化合物的方法,所述方法包括:

提供根据权利要求1所述的含金属聚合物材料;以及

将所述含金属聚合物材料暴露于碱性含氮化合物,以形成含金属络合物的聚合物材料。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中二价金属的总量在每克所述聚合物材料1.5至15mmol的范围内。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中所述化合物具有不大于150克/摩尔的分子量。
14. 根据权利要求11至13中任一项所述的方法,其中所述含金属聚合物材料吸附的所述碱性含氮化合物的量在每克所述含金属聚合物材料0.5至10毫当量的范围内。
15. 根据权利要求1所述的含金属聚合物材料,进一步包含酸碱指示剂。

含金属聚合物材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于2015年5月20日提交的美国临时专利申请62/164295和2016年2月22日提交的美国临时专利申请62/298089的优先权,所述专利申请的公开内容以引用方式全文并入。

技术领域

[0003] 描述了含金属聚合物材料以及将碱性含氮化合物吸附在含金属聚合物材料上的方法。

背景技术

[0004] 氨是常用的化学物质并且存在于许多不同的环境中。例如,在其中无水氨用作肥料或其中存在动物排泄物但可能通风不足的农场里,或在使用含氨清洁剂的办公室和房屋中,氨在多种制造位点处存在以用于广泛范围的化学反应。

[0005] 氨蒸气可造成显著的健康风险。例如,在美国,对于氨蒸气,OSHA已设定25ppm的8小时暴露极限,并且NIOSH最近将IDLH(即刻威胁生命和健康浓度)水平从500ppm降低至300ppm。即,暴露于浓度大于300ppm的氨蒸气30分钟可导致死亡或对健康不可逆的损害。

[0006] 因为患病率和氨的潜在健康风险这两者,已经开发出各种呼吸产品以降低对这种化合物的暴露以及对其他挥发性含氮化合物诸如胺类的暴露。这些呼吸产品通常包含吸附剂,所述吸附剂可捕获氨或挥发性胺类,从而将它们从空气中去除。活性炭是最常用的吸附剂。活性炭是微孔的并且是通过物理吸附机制用于多种化合物诸如挥发性有机化合物(VOC)的良好吸附剂。物理吸附的化合物被吸附但不与活性炭的表面发生化学反应。

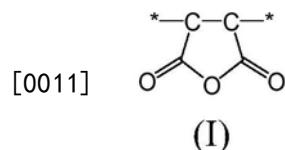
[0007] 不像许多挥发性有机化合物那样,氨和挥发性胺类通常没有通过物理吸附被有效地捕获。相反,氨和挥发性胺类通常通过化学吸附被更有效地捕获,其中化合物与吸附剂本身或者与浸渍到吸附剂中的化合物发生化学反应。已作出很多努力来用各种可与氨和挥发性胺类发生反应的材料浸渍活性炭。例如,已用各种无机酸诸如硫酸和磷酸浸渍活性炭。这些浸渍的无机酸的高腐蚀性使得难以制造这些吸附剂。常用金属盐诸如金属氯化物或金属乙酸盐替代这些酸性浸渍物。金属盐浸渍活性炭的能力可相当于无机酸浸渍活性炭的能力。

[0008] 由苯乙烯或其衍生物、二乙烯基苯、或其混合物以及马来酸酐制备的聚合物材料已为人所知多年。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作聚合物珠的工艺。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。但最终聚合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。已制备出大孔聚合物。

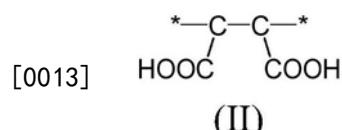
发明内容

[0009] 提供了含金属聚合物材料和含金属络合物的聚合物材料。聚合物材料为二乙烯基苯/马来酸酐聚合物、部分水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物、或完全水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物。另外，提供了制备含金属聚合物材料的方法、使用含金属聚合物材料捕获挥发性的碱性含氮化合物的方法，以及使用含锌聚合物材料检测水蒸汽存在的方法。

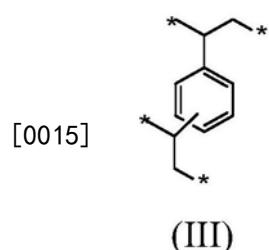
[0010] 在第一方面，提供了一种含金属聚合物材料，其包括：a) 聚合物材料，以及b) 结合到聚合物材料中的二价金属，其中二价金属以等于基于聚合物材料的总重量计至少10重量% (或每克聚合物材料至少1.5mmol的二价金属) 的量存在。聚合物材料包含i) 15重量% 至65重量% 的第一单体单元，其具有式(I)、



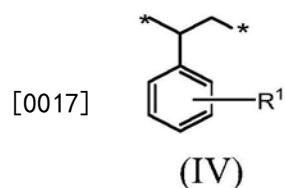
[0012] 式(II)、



[0014] 或它们的混合物；ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元，其具有式(III)；以及



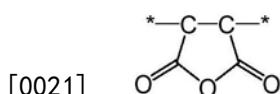
[0016] iii) 0至40重量% (或5重量%至40重量%) 的第三单体单元，其具有式(IV)



[0018] 其中R¹为氢或烷基。式(I)至(IV)中的每个星号(*)指示与聚合物材料中的另一单体单元或末端基团的连接情景(attachment sight)。

[0019] 在第二方面，提供了一种捕获碱性含氮化合物的方法。所述方法包括提供如上所述的含金属聚合物材料，并接着将含金属聚合物材料暴露于碱性含氮化合物。碱性含氮化合物与含金属聚合物材料的二价金属反应以形成金属络合物。

[0020] 在第三方面，提供了一种含金属络合物的聚合物材料，其包括：a) 聚合物材料，以及b) 结合到聚合物材料中的金属络合物。聚合物材料包含i) 15重量%至65重量%的第一单体单元，其具有式(I)、



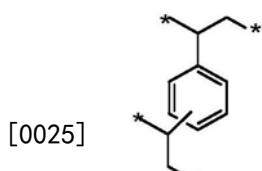
(I)

[0022] 式 (II) 、



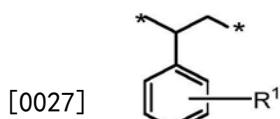
(II)

[0024] 或它们的混合物; ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元, 其具有式 (III); 以及



(III)

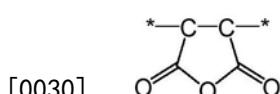
[0026] iii) 0至40重量% (或5重量%至40重量%) 的第三单体单元, 其具有式 (IV)



(IV)

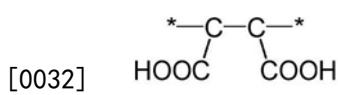
[0028] 其中R¹为氢或烷基。金属络合物包含二价金属和至少一种碱性含氮化合物的反应产物。

[0029] 在第四方面, 提供了一种制备含金属聚合物的方法。所述方法包括:a) 提供聚合物材料; 以及b) 将二价金属吸附在聚合物材料上, 其量为基于聚合物材料的重量计10重量%至100重量% (或在每克聚合物材料1.5至15mmol二价金属的范围内)。聚合物材料包含i) 15重量%至65重量%的第一单体单元, 其具有式 (I) 、



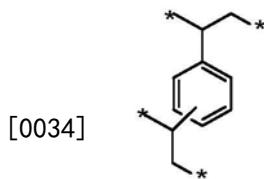
(I)

[0031] 式 (II) 、



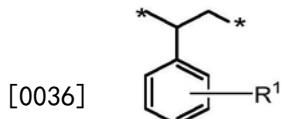
(II)

[0033] 或它们的混合物; ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元, 其具有式 (III); 以及



(III)

[0035] iii) 0至40重量% (或5重量%至40重量%) 的第三单体单元, 其具有式(IV)



(IV)

[0037] 其中R¹为氢或烷基。

[0038] 在第五方面, 提供了一种检测水蒸汽的存在的方法。所述方法包括提供如上所述的含金属聚合物材料, 其中二价金属为锌(即, 含金属聚合物材料为含锌聚合物材料), 并接着将含锌聚合物材料暴露于水蒸汽。在将含锌聚合物材料暴露于水蒸汽之后, 含锌聚合物材料的颜色改变。

具体实施方式

[0039] 提供了含金属聚合物材料。聚合物材料为二乙烯基苯/马来酸酐聚合物、部分水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物、或完全水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物。二价金属选自IUPAC周期表的第2族或第6族至第12族。含金属聚合物材料可用于捕获具有不大于150克/摩尔的分子量的碱性含氮化合物。这种捕获导致形成含金属络合物的聚合物材料。含金属聚合物材料常常在暴露于碱性含氮化合物时改变颜色。

[0040] 此外, 提供了含锌聚合物材料, 其可用于捕获水蒸汽或指示水蒸汽的存在。在暴露于水蒸汽时, 含锌聚合物材料的颜色常常改变。

[0041] 术语“一个(种)”和“该”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。

[0042] 术语“和/或”意指任一者或两者。例如, “A和/或B”是指仅A、仅B、或A和B两者。

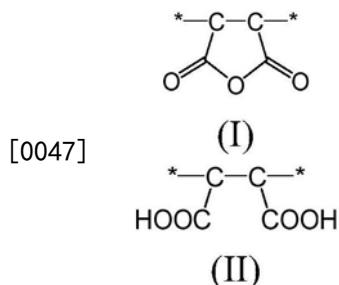
[0043] 术语“二价金属”是指具有+2的氧化态的金属。二价金属通常来自IUPAC元素周期表的第2族或第6族至第12族。为避免混淆, 第2族具有铍作为其最轻成员, 第6族具有铬作为其最轻成员, 第7族具有锰作为其最轻成员, 第8族具有铁作为其最轻成员, 第9族具有钴作为其最轻成员, 第10族具有镍作为其最轻成员, 第11族具有铜作为其最轻成员, 并且第12族具有锌作为其最轻成员。二价金属可以为金属盐、金属络合物、金属氧化物等形式。

[0044] 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。这些术语包括均聚物、共聚物、三元共聚物等。同样, 术语“聚合”和“使……聚合”是指制备聚合物材料的工艺, 该聚合物材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等。

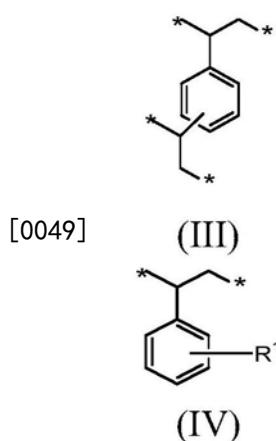
[0045] 术语“单体混合物”是指可聚合组合物的包含单体的那部分。更具体地, 单体混合物至少包含二乙烯基苯和马来酸酐。术语“可聚合组合物”包含反应混合物中含有的用来生成聚合物材料的所有原料。可聚合组合物包含(例如)单体混合物、有机溶剂、引发剂和其它

任选组分。可聚合组合物中的一些组分(诸如有机溶剂)可能不发生化学反应,但可影响化学反应以及形成的所得聚合物材料。

[0046] 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衍生的聚合物材料。苯乙烯类单体通常作为杂质存在于二乙烯基苯中。通常,二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料包含15重量%至65重量%的衍生自马来酸酐的单体单元和35重量%至85重量%的衍生自二乙烯基苯或二乙烯基苯和苯乙烯类单体的混合物的单体单元。衍生自马来酸酐的单体单元可以是式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元。也就是说,这些单体单元可具有如式(I)中的酸酐基团或如式(II)中的两个羧基基团,这取决于聚合物材料的水解程度。



[0048] 衍生自二乙烯基苯的单体单元具有式(III),并且衍生自苯乙烯类单体的那些具有式(IV)。



[0050] 聚合物材料可以被认为是未水解的、部分水解的、或完全水解的,这取决于衍生自马来酸酐的单体单元的形式。如果90重量%至100重量%的衍生自马来酸的单体单元具有式(I)并且0至少于10重量%的衍生自马来酸酐的单体单元具有式(II),那么聚合物材料可以被称为是“未水解的”。如果10重量%至90重量%的衍生自马来酸酐的单体单元具有式(I)并且10重量%至90重量%的衍生自马来酸酐的单体单元具有式(II),那么聚合物材料可以被称为是“部分水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料”。如果0至少于10重量%的衍生自马来酸酐的单体单元具有式(I)并且大于90重量%至100重量%的衍生自马来酸酐的单体单元具有式(II),那么聚合物材料可以被称为是“完全水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料”。然而,通常,在二价金属的结合之前未水解或部分水解的聚合物材料在二价金属的结合期间发生一些水解。也就是说,通常在水溶液中进行的二价金属的结合可导致具有式(I)的单体单元的聚合物材料的一些水解。二价金属的结合可将未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料变成部分水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料或者可进一步水解。

部分水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料。

[0051] 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。

[0052] 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(诸如氮气或氩气)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。

[0053] 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。

[0054] 由二乙烯基苯、马来酸酐和任选的苯乙烯类单体制备聚合物材料。接着可用二价金属处理所得的未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料。另选地,未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料中的酸酐基团的所有或任何部分可用水解剂处理,以制备部分水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料或完全水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料,接着用二价金属对其进行处理。

[0055] 随后与二价金属结合的聚合物材料通常是多孔的。更具体地,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用于制备未水解的聚合物材料的有机溶剂均经过仔细选择,以制备多孔的聚合物材料。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至50纳米范围内的孔。术语“大孔”是指直径大于50纳米的孔。具体地,聚合物材料,至少在结合二价金属之前,通常具有在微孔和/或中孔的尺寸范围内的孔。

[0056] 聚合物材料的孔隙率可由低温条件下多孔材料吸附惰性气体(诸如氮气或氩气)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。然后使用各种方法对等温线进行分析,以计算比表面积(诸如BET比表面积)和总孔内容积。用于合成未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的条件经过选择,以产生具有等于至少15m²/g、至少20m²/g、至少25m²/g、或至少50m²/g的BET比表面积的含金属聚合物材料。

[0057] 未水解的二乙烯基苯/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。通常,二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料包含15重量%至65重量%的衍生自马来酸酐的单体单元和35重量%至85重量%的衍生自二乙烯基苯或二乙烯基苯和苯乙烯类单体的混合物的单体单元。更具体地,用于形成未水解的二乙烯基苯/马来酸酐的单体混合物通常包括:1)15重量%至65重量%的马来酸酐;2)30重量%至85重量%的二乙烯基苯;以及3)0至40重量%(或5重量%至40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。每种单体的量均基于单体混合物中单体的总重量计。

[0058] 单体混合物中用于制备未水解的聚合物材料的马来酸酐的量影响可结合到聚合物材料中的二价金属的量。如果马来酸酐的量过低(例如,低于单体混合物中单体的15重量%),那么含金属聚合物材料中的二价金属的量可能过低而不能有效且高效地捕获式Q的碱性含氮化合物。另一方面,如果基于单体混合物中单体的总重量计马来酸酐的量大于65重量%或60重量%,那么聚合物材料可能没有足够高的BET比表面积。如果BET比表面积过

低,那么聚合物材料可能没有足够的孔隙率以结合适宜量的二价金属。

[0059] 在一些实施方案中,单体混合物中马来酸酐的量为至少15重量%、至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少35重量%、或至少40重量%。马来酸酐的量可为至多65重量%、至多62重量%、至多61重量%、至多60重量%、至多55重量%、至多50重量%、至多45重量%、或至多40重量%。例如,所述量可在下列范围内:15重量%至65重量%、15重量%至60重量%、20重量%至60重量%、25重量%至60重量%、30重量%至60重量%、35重量%至60重量%、40重量%至60重量%、15重量%至55重量%、15重量%至50重量%、15重量%至45重量%、20重量%至50重量%、20重量%至45重量%、25重量%至50重量%、或25重量%至45重量%。这些量都基于所述单体混合物中单体的总重量计。

[0060] 换句话说,聚合物材料包含15重量%至65重量%的衍生自马来酸酐的单体单元。衍生自马来酸酐的单体单元可具有式(I)、式(II)或两者。式(I)和式(II)的相对量可根据已经发生的水解度变化。基于聚合物材料的总重量计,衍生自马来酸酐的单体单元的量可以例如在下列范围内:15重量%至60重量%、20重量%至60重量%、25重量%至60重量%、30重量%至60重量%、35重量%至60重量%、40重量%至60重量%、15重量%至55重量%、15重量%至50重量%、15重量%至45重量%、20重量%至50重量%、20重量%至45重量%、25重量%至50重量%、或25重量%至45重量%。

[0061] 二乙烯基苯交联剂的量可强烈影响二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的BET比表面积,无论其是未水解的、部分水解的,还是完全水解的。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少于30重量%,则聚合物材料可能没有足够高的BET比表面积,尤其是当聚合物材料完全水解时。另一方面,如果二乙烯基苯的量大于85重量%,则酸酐和/或羧酸含量可能不足以结合期望量的二价金属。

[0062] 在一些实施方案中,二乙烯基苯的量为至少30重量%、至少35重量%、至少40重量%、至少45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85重量%、至多80重量%、至多75重量%、至多70重量%、或至多65重量%。例如,二乙烯基苯可在下列范围内:30重量%至85重量%、30重量%至80重量%、30重量%至75重量%、30重量%至70重量%、30重量%至60重量%、30重量%至55重量%、30重量%至50重量%、40重量%至80重量%、50重量%至80重量%、40重量%至75重量%、50重量%至75重量%、或55重量%至75重量%。这些量都基于所述单体混合物中单体的总重量计。

[0063] 换句话说,聚合物材料包含30重量%至85重量%的衍生自二乙烯基苯的单体单元。衍生自二乙烯基苯的单体单元的量可以例如在下列范围内:30重量%至80重量%、30重量%至75重量%、30重量%至70重量%、30重量%至60重量%、30重量%至55重量%、30重量%至50重量%、40重量%至80重量%、50重量%至80重量%、40重量%至75重量%、50重量%至75重量%、或55重量%至75重量%。所述量基于聚合物材料的总重量计。

[0064] 纯形式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%的二乙烯基苯可能花费不菲。二乙烯基苯附带的杂质通常为苯乙烯类单体,诸如苯乙烯、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单体混合物中单体的总重量计0至40重量%(或5重量%至40重量%)的

苯乙烯类单体。如果苯乙烯类单体的含量大于40重量%，那么交联密度可能过低和/或交联点之间的距离可能过大，而不能提供具有期望的BET比表面积的聚合物材料。在聚合物材料完全水解时尤其如此。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。

[0065] 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%、至少5重量%或至少10重量%。苯乙烯类单体的量可为至多40重量%、至多35重量%、至多30重量%或至多25重量%。例如，单体混合物中苯乙烯类单体的量可在0重量%至40重量%、1重量%至40重量%、5重量%至40重量%、1重量%至30重量%、5重量%至30重量%、1重量%至20重量%、5重量%至20重量%、5重量%至15重量%、10重量%至40重量%或10重量%至30重量%的范围内。这些量都基于所述单体混合物中单体的总重量计。

[0066] 换句话说，聚合物材料可包含0至40重量%的衍生自苯乙烯类单体的单体单元。例如，所述量可在1重量%至40重量%、5重量%至40重量%、1重量%至30重量%、5重量%至30重量%、1重量%至20重量%、5重量%至20重量%、5重量%至15重量%、10重量%至40重量%、或10重量%至30重量%的范围内。所述量基于聚合物材料的总重量计。

[0067] 总体而言，单体混合物包括基于单体混合物中单体的总重量计15重量%至65重量%的马来酸酐；基于单体混合物中单体的总重量计30重量%至85重量%的二乙烯基苯；以及基于单体混合物中单体的总重量计0至40重量%（或5重量%至40重量%）的苯乙烯类单体。在其它实施方案中，单体混合物包含25重量%至60重量%的马来酸酐、30重量%至75重量%的二乙烯基苯和1重量%至30重量%的苯乙烯类单体。在其它实施方案中，单体混合物包含30重量%至60重量%的马来酸酐、30重量%至60重量%的二乙烯基苯和5重量%至20重量%的苯乙烯类单体。在其它实施方案中，单体混合物包含40重量%至60重量%的马来酸酐、30重量%至50重量%的二乙烯基苯和5重量%至15重量%的苯乙烯类单体。

[0068] 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。在许多实施方案中，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任何其它单体（包括苯乙烯类单体）。

[0069] 也就是说，聚合物材料通常包含15重量%至65重量%的衍生自马来酸酐的单体单元、30重量%至85重量%的衍生自二乙烯基苯的单体单元，以及0至40重量%（或5重量%至40重量%）的衍生自苯乙烯类单体的单体单元。在其它实施方案中，聚合物材料包含25重量%至60重量%的衍生自马来酸酐的单体单元、30重量%至75重量%的衍生自二乙烯基苯的单体单元，以及1重量%至30重量%（或10重量%至30重量%）的衍生自苯乙烯类单体的单体单元。在其它实施方案中，聚合物材料包含30重量%至60重量%的衍生自马来酸酐的单体单元、30重量%至65重量%的衍生自二乙烯基苯的单体单元，以及5重量%至20重量%（或10重量%至20重量%）的衍生自苯乙烯类单体的单体单元。在其它实施方案中，聚合物材料包含40重量%至60重量%的衍生自马来酸酐的单体单元、30重量%至55重量%的衍生自二乙烯基苯的单体单元，以及5重量%至20重量%（或10重量%至20重量%）的衍生自苯乙烯类单体的单体单元。

[0070] 除了单体混合物之外，用于形成未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的可

聚合组合物还包含有机溶剂。可聚合组合物在聚合前为单相。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括的单体，并在聚合物材料开始形成时将其溶解。

[0071] 在二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料形成时，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比表面积以及未水解聚合物材料中形成的孔的尺寸。使用与单体和正在形成的聚合物两者混溶的有机溶剂往往导致具有微孔和中孔的聚合物材料的形成。对于单体和正在形成的聚合物良好的溶剂往往导致最终聚合物材料的更大百分比的孔隙为微孔和中孔的形式。

[0072] 可溶解单体和正在形成的聚合物材料两者的有机溶剂包括但不限于酮、酯、乙腈、以及它们的混合物。可与这些有机溶剂中的一种或多种一起添加其它有机溶剂，前提条件是所得的未水解的聚合物材料具有等于至少100m²/g的BET比表面积。合适的酮的示例包括但不限于烷基酮，诸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，诸如乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯和乙酸叔丁酯。

[0073] 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70重量%的范围内。如果固体百分比太低，则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，如果固体百分比过大，则单体不与有机溶剂形成单相。另外，增大固体百分比往往导致形成较大直径的孔并且因此聚合物材料往往具有较低的BET比表面积。固体百分比可为至多70重量%、至多65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70重量%、5重量%至60重量%、10重量%至60重量%、20重量%至60重量%、或25重量%至50重量%的范围内。

[0074] 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。可使用任何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。在其它实施方案中，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。

[0075] 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。

[0076] 合适的热引发剂包括有机过氧化物和偶氮化合物。示例性偶氮化合物包括但不限于可以商品名VAZO从特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E.I.du Pont de Nemours Co. (Wilmington, DE))商购获得的那些，诸如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))。其它偶氮化合物可从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，诸如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)过氧化物诸如过氧化月桂酰、二烷基过氧化物诸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°C至160°C范围内、在30°C至150°C范围内、在40°C至150°C范围内、在50°C至150°C范围内、在50°C至120°C范围内、或在50°C至110°C范围内。

[0077] 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锍阳离子和带有选自PF₆⁻、AsF₆⁻和SbF₆⁻的阴离子的那些。合适的金属离子包括例如第3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。

[0078] 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”,意思是没有任何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)。基于可聚合组合物的总重量计,可聚合组合物通常包含不足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%的表面活性剂。不存在表面活性剂是有利的,因为这些材料往往限制触及多孔材料内的微孔和中孔,在一些情况下填充多孔材料内的微孔和中孔。表面活性剂的存在可降低含金属聚合物材料吸附低分子量碱性分子的容量。

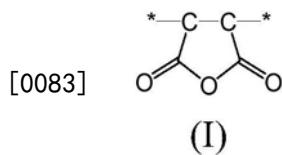
[0079] 在存在自由基引发剂的情况下加热可聚合组合物时,单体混合物中的单体发生聚合。通过均衡单体混合物中每种单体的量并且通过选择可使所有单体溶解且使聚合物材料在其早期形成阶段期间生长的有机溶剂,可制备具有等于至少100m²/g的BET比表面积的未水解的聚合物材料。未水解的聚合物的BET比表面积可为至少150m²/g、至少200m²/g、至少250m²/g或至少300m²/g。该BET比表面积可为例如至多1000m²/g或更高、至多900m²/g、至多800m²/g、至多750m²/g,或至多700m²/g。

[0080] 高BET比表面积可至少部分归因于未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料中的微孔和/或中孔的存在。从未水解的二乙烯基苯/马来酸酐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。在至多约0.95的较高相对压力下,吸附增大。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比表面积可归因于微孔和/或中孔的存在。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,或者至多75%或更高。

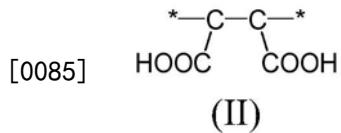
[0081] 未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料是颗粒状的并且可直接用作用于结合二价金属形成含金属聚合物材料的聚合物材料。另选地,未水解的聚合物材料可用水解剂处理,以提供部分或完全水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料。水解剂与马来酸酐单元

反应,导致形成两个羧酸基团(-COOH基团)。可使用任何合适的能与马来酸酐单元的酸酐基团(-CO-0-CO-)反应的水解剂。在许多实施方案中,水解剂是碱,诸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)。另选地,高温下(例如,室温以上至沸点)的水解剂可以是单独的水,或略高温度下(例如,室温以上至约80°C)的水解剂可以是稀酸。在许多实施方案中,优选的水解剂是碱,诸如碱金属氢氧化物。将未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料与溶于水或醇(诸如甲醇)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(例如,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。

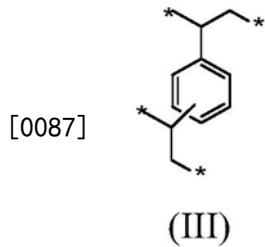
[0082] 就未水解的、部分水解的或完全水解的酸酐聚合物材料中存在的单体单元而言,聚合物材料包含i) 15重量%至65重量%的第一单体单元,其具有式(I)、



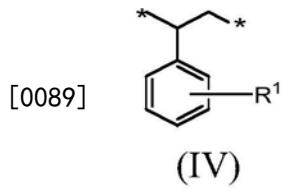
[0084] 式(II)、



[0086] 或它们的混合物;ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元,其具有式(III);以及



[0088] iii) 0至40重量%(或5重量%至40重量%)的第三单体单元,其具有式(IV)



[0090] 其中R¹为氢或烷基。式(I)对应于衍生自马来酸酐的未水解的单体单元。这一未水解的单体单元包含酸酐基团(-CO-0-CO-)。式(II)对应于衍生自马来酸酐的水解的单体单元。水解的单体单元具有两个羧酸基团(-COOH),而不是酸酐基团。式(III)对应于衍生自二乙烯基苯的单体单元。连接至芳环的两个亚烷基基团可以处于彼此的间位或对位。式(IV)用于苯乙烯类单体单元。基团R¹为氢或烷基(例如,具有1至4个碳原子或2个碳原子的烷基)。在许多实施方案中,R¹为乙基并且式(IV)的单体单元衍生自乙基苯乙烯(二乙烯基苯中通常存在的杂质)。R¹基团相对于连接至芳环的亚烷基基团常常处于间位或对位。式(I)至(IV)中的每个星号(*)指示与聚合物材料中的另一单体单元或末端基团的连接情景(attachment sight)。第一、第二和第三单体单元中的每一个的量是相同的,如上文针对用

于形成未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的每种单体的量所描述的。

[0091] 如果是部分或完全水解的,则聚合物材料包含羧酸基团。如果pH足够高,那么聚合物材料可以带负电荷。通常,聚合物材料自身没有任何带正电荷的基团。

[0092] 水解的(例如,完全水解的)二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的BET比表面积小于未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的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。水解的聚合物材料的BET比表面积通常为约未水解的聚合物材料的BET比表面积的30%至80%、30%至60%、40%至80%或40%至60%。由于这种减小,通常希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未水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料,以允许二价金属的充分结合。

[0093] 水解的(例如,完全水解的)二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料通常具有等于至少50m²/g或至少100m²/g的BET比表面积。在一些实施方案中,BET比表面积为至少150m²/g、至少175m²/g、至少200m²/g、至少225m²/g、至少250m²/g、或至少300m²/g。BET比表面积可为至多600m²/g或更高、至多500m²/g、或至多400m²/g。在一些实施方案中,BET比表面积在50至600m²/g的范围内、在75至600m²/g的范围内、在100至600m²/g的范围内或在200至600m²/g的范围内。

[0094] 从水解的(例如,完全水解的)二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料的氩吸附等温线看出,相对压力低于0.1处有一些吸附,这说明存在微孔。在至多约0.95的较高相对压力下,吸附增大。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比表面积可归因于微孔和/或中孔的存在。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,或者至多75%或更高。在许多实施方案中,BET比表面积主要可归因于中孔的存在。

[0095] 在形成聚合物材料(即,未水解的、部分水解的或完全水解的二乙烯基苯/马来酸酐聚合物材料)之后,二价金属结合到聚合物材料中。通常通过用溶解于水中的金属盐的溶液处理聚合物材料来结合二价金属。金属盐包含为二价金属(即,具有+2氧化态的金属)的阳离子以及阴离子。合适的金属离子(二价金属)通常来自周期表的第2族或第6族至第12族。示例性二价金属包括但不限于铬、镍、钴、铜、锌、锰、镉、铁、镁、钙、钡或它们的混合物。在许多实施方案中,二价金属为第6族至第12族,诸如例如铬、镍、钴、铜、锌、铁或它们的混合物。在一些特定的实施方案中,二价金属为铜、钴、锌或镍。在一些甚至更特定的实施方案中,二价金属为锌或铜。

[0096] 金属盐通常选自可溶于水的那些。金属盐的阴离子通常为卤化物(例如,氯离子)、硝酸根、硫酸根、羧酸根(例如,乙酸根、甲酸根以及丙酸根)、或卤素取代的羧酸根(例如,氯代乙酸根、二氯乙酸根以及氯取代的丙酸根)。在许多实施方案中,阴离子是氯离子、乙酸根或硝酸根。

[0097] 特定的金属盐的示例包括但不限于乙酸锌、乙酸铜、乙酸镍、乙酸钴、乙酸铁、乙酸锰、乙酸铬、乙酸镉、甲酸锌、甲酸铜、甲酸镍、甲酸钴、甲酸铁、甲酸锰、甲酸镉、丙酸锌、丙酸铜、丙酸镍、丙酸钴、丙酸铁、丙酸锰、丙酸镉、氯代乙酸锌、氯代乙酸铜、氯代乙酸镍、氯代乙酸钴、氯代乙酸铁、氯代乙酸锰、氯代乙酸镉、二氯乙酸锌、二氯乙酸铜、二氯乙酸镍、二氯乙

酸钴、二氯乙酸铁、二氯乙酸锰、二氯乙酸镉、氯化锌、氯化铜、氯化镍、氯化钴、氯化铁、氯化锰、氯化镉、氯化铬、氯化镁、硫酸锌、硫酸铜、硫酸镍、硫酸钴、硫酸铁、硫酸锰、硫酸镉、硝酸锌、硝酸硐、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铁等。

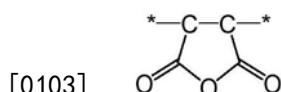
[0098] 通常通过用溶解于水中的金属盐的溶液处理聚合物材料来结合二价金属。金属盐溶液的浓度通常在0.1至10摩尔/升的范围内。在一些实施方案中,浓度在0.5至10摩尔/升的范围内、在1至10摩尔/升的范围内、在1至8摩尔/升的范围内、在2至8摩尔/升的范围内,或在3至6摩尔/升的范围内。将所得溶液与聚合物材料混合。通常增加金属盐的量,使二价金属的摩尔数超过聚合物材料中的酸酐、羧基基团(-COOH基团)或两者的摩尔数。

[0099] 金属盐溶液与聚合物材料的混合时间通常为至多1小时、至多2小时、至多4小时、至多8小时、至多16小时、至多24小时或至多48小时。混合温度可以是室温或更高。然后将含金属聚合物材料与水分开并干燥。可以采用任何合适的干燥方法。在一些实施方案中,含金属聚合物材料在设置为80°C至120°C的烘箱中真空干燥。二价金属结合到未水解聚合物材料或部分水解的聚合物材料中的过程可导致酸酐基团的至少一部分的一些水解或进一步水解。

[0100] 在一些实施方案中,所得的含金属聚合物材料包含基于聚合物材料的总重量计至少10重量%的二价金属。二价金属的量可为基于聚合物材料的总重量计至少15重量%、至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少40重量%或至少50重量%。含金属聚合物材料可包括至多100重量%或更多的二价金属(即,二价金属的重量可等于或超过聚合物材料的重量)。例如,所述量可为基于聚合物材料的总重量计至多90重量%、至多80重量%、至多75重量%、至多70重量%、至多60重量%或至多50重量%。例如,所述量通常在下列范围内:10重量%至100重量%、10重量%至80重量%、10重量%至60重量%、10重量%至50重量%、10重量%至40重量%、10重量%至30重量%、15重量%至60重量%、15重量%至50重量%、15重量%至40重量%、15重量%至30重量%、20重量%至60重量%、20重量%至50重量%、20重量%至40重量%或20重量%至30重量%。

[0101] 在其它实施方案中或换句话说,所得的含金属聚合物材料包含每克聚合物材料至少1.5mmol(毫摩尔)二价金属。二价金属的量可为每克聚合物材料至少2.0mmol、至少2.25mmol、至少3.0mmol、至少3.75mmol、至少4.0mmol、至少4.5mmol、至少5mmol、至少6.0mmol、至少7mmol或至少7.5mmol。含金属聚合物材料可包括每克至多15mmol或更多的二价金属。例如,所述量可为每克聚合物材料至多14mmol、至多13.5mmol、至多13mmol、至多12mmol、至多11.25mmol、至多11mmol、至多10.5mmol、至多10mmol、至多9mmol、至多8mmol或至多7.5mmol。例如,所述量通常在每克聚合物材料1.5至15mmol、1.5至12mmol、1.5至9mmol、1.5至7.5mmol、1.5至6mmol、1.5至4.5mmol、2.25至9mmol、2.25至7.5mmol、2.25至6mmol、2.25至5mmol、2.25至4.5mmol、3.0至9mmol、3.0至7.5mmol、3.0至6mmol或3.0至4.5mmol的范围内。

[0102] 概括地说,含金属聚合物材料包括:a) 聚合物材料,以及b) 结合到聚合物材料中(即,吸附在聚合物材料上)的二价金属,其量等于基于聚合物材料的重量计至少10重量%(或每克聚合物材料至少1.5mmol)。聚合物材料包含i) 15重量%至65重量%的第一单体单元,其具有式(I)、



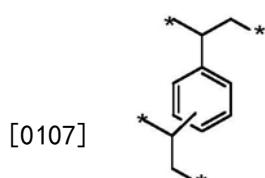
(I)

[0104] 式 (II)、



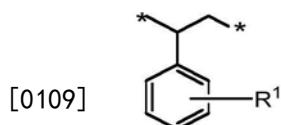
(II)

[0106] 或它们的混合物; ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元, 其具有式 (III); 以及



(III)

[0108] iii) 0至40重量% (或5重量%至40重量%) 的第三单体单元, 其具有式 (IV)



(IV)

[0110] 其中R¹为氢或烷基。

[0111] 在一些实施方案中, 含金属聚合物材料还包括酸碱指示剂。酸碱比色指示剂(即, 在其发生从呈酸形式至呈碱形式的转变时改变颜色的染料(通常为有机染料))通常与二价金属同时加入。酸碱比色指示剂通常经过选择, 使得正被吸附的含氮化合物的碱度足以使酸碱比色指示剂从其酸性形式移动至其碱性形式。

[0112] 在选择适当的酸碱比色指示剂时的另一重考虑涉及选择对含氮化合物的亲和力充分低于对二价金属的亲和力的酸碱指示剂, 由此使得酸碱指示剂在二价金属的所有或几乎所有含氮化合物吸附容量被用尽之前不改变颜色。也就是说, 酸碱比色指示剂经过选择, 以在所有或大部分可利用的二价金属原子的含氮化合物的吸附容量被用尽时从第一颜色变成第二颜色。颜色变化则传达出已经达到或快要达到聚合物吸附剂的含氮化合物吸附容量的信号。如本文所用, 术语“快要达到”是指已经达到容量的至少60%或更多(即, 至少60%或更多的可利用吸附位点已经用于含氮化合物的吸附)。例如, 至少70%、至少80%、至少90%或至少95%的吸附位点已经用于含氮化合物的吸附。

[0113] 在选择酸碱比色指示剂时的最后考虑要点涉及将含金属聚合物材料固有的颜色考虑在内。一些二价金属在结合到多孔聚合物材料中时赋予所得的含金属聚合物材料颜色(即, 含ZnCl₂金属的聚合物材料为粉色, 含CuCl₂金属的聚合物材料为深灰色/绿色, 并且含NiCl₂金属的聚合物材料为棕褐色)。可明显根据含金属聚合物材料自身可固有的颜色变化选择从其酸性形式至其碱性形式颜色变化的酸碱比色指示剂可以是重要的。可为有利的是, 甚至向在含氮化合物的吸附时自身发生颜色变化的含金属聚合物材料添加酸碱指示剂, 以便获取用于比色指示的更宽的颜色范围, 并且在一些情况下, 以缓解一些含金属聚合

物材料的色移的湿度敏感性。

[0114] 示例性酸碱比色指示剂包括但不限于甲基红、溴酚蓝、副品红、柯衣定、百里酚蓝、甲基黄、溴苯基蓝、刚果红、甲基橙、溴甲酚绿、石蕊精、溴甲酚紫、溴百里酚蓝、酚红、中性红、萘酚酞、甲酚红、酚酞以及百里酚酞。可使用任何合适的方法向聚合物吸附剂中加入酸碱比色指示剂。在一些实施方案中,将聚合物吸附剂在酸碱比色指示剂的溶液中浸泡至少10分钟、至少20分钟、至少30分钟、至少1小时、至少2小时、至少4小时、或至少8小时。酸碱比色指示剂的溶液通常在1至10毫克/毫升的浓度范围内。通常,将约0.5克的聚合物吸附剂浸泡在约10毫升的溶液中。

[0115] 尽管聚合物材料可以是未水解的、部分水解的或完全水解的,但是在一些应用中,可优选使用完全水解的聚合物材料。水解的聚合物材料可比未水解或部分水解的聚合物材料更一致地预形成,因为所述未水解或部分水解的聚合物材料可随时间改变(即,它们具有发生水解或进一步水解的倾向,这可能改变它们的性能特性)。

[0116] 在一些实施方案中,诸如在含锌、含钴、含镍以及含镁的聚合物材料的情况下,二价金属可作为离子物质存在。对于为离子的二价金属,当使用x射线衍射分析含金属聚合物材料时,通常不能检测到包括金属物质的结晶相。在其它实施方案中,诸如在含铜聚合物材料的情况下,二价金属可作为氧化物存在。对于金属氧化物,当使用x射线衍射分析含金属聚合物材料时,可检测到结晶相。

[0117] 当使用红外光谱进行分析时,对于结合二价金属之后的聚合物材料,观察到羰基峰的移动。虽然不想受理论的限制,但是据信,二价金属可与聚合物材料中的羰基基团或酸酐基团结合(即,金属可与它们反应或可与它们配位)。

[0118] 一些含金属聚合物材料可以是有色的。一些有色的示例包括但不限于包含锌(II)、铜(II)和镍(II)的那些。含锌聚合物材料通常是粉色的,含铜聚合物材料通常是深灰绿色的,并且含镍聚合物材料通常是棕褐色的。

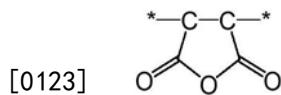
[0119] 含金属聚合物材料通常具有低于相应的聚合物材料的BET比表面积。二价金属驻留在聚合物材料的孔中,导致BET比表面积减小。在许多实施方案中,BET表面积为至少 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $25\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、至少 $40\text{m}^2/\text{g}$,或至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0120] 在形成和干燥之后,含金属聚合物材料可用于捕获碱性含氮化合物的蒸气。因此,提供了一种捕获碱性含氮化合物的方法。所述方法包括提供如上所述的含金属聚合物材料,并接着将含金属聚合物材料暴露于式Q的碱性含氮化合物的蒸气。形成金属络合物。金属络合物包括如上文所定义的二价金属和至少一种式Q的化合物的反应产物。

[0121] 与二价金属反应以形成金属络合物的式Q的碱性含氮化合物可归类为路易斯碱、布朗斯特-劳瑞碱,或两者。合适的碱性含氮化合物常常具有低分子量(例如,不大于150克/摩尔)。即,碱性含氮化合物可在室温下或接近室温下是挥发性的,或者可在使用条件下是挥发性的。碱性含氮化合物的示例包括但不限于氨、肼化合物、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(饱和的和不饱和的)化合物。具体的碱性含氮化合物包括例如氨、肼、甲基肼、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、苯肼、乙二胺和1,3-丙二胺。

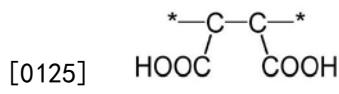
[0122] 在暴露于碱性含氮化合物的蒸气之后,含金属聚合物材料转化为含金属络合物的

聚合物材料。含金属络合物的聚合物材料包括a) 聚合物材料, 以及b) 结合到聚合物材料中(即, 吸附在聚合物材料上)的金属络合物。聚合物材料包含i) 15重量%至65重量%的第一单体单元, 其具有式(I)、



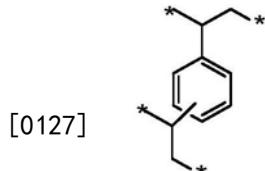
(I)

[0124] 式(II)、



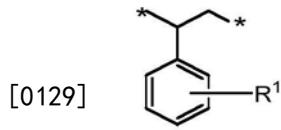
(II)

[0126] 或它们的混合物; ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元, 其具有式(III); 以及



(III)

[0128] iii) 0至40重量% (或5重量%至40重量%) 的第三单体单元, 其具有式(IV)



(IV)

[0130] 其中R¹为氢或烷基。金属络合物包括二价金属和至少一种碱性含氮化合物的反应产物。

[0131] 在含金属络合物的聚合物材料的许多实施方案中, 结合到聚合物材料中的二价金属保持未转化为金属络合物。也就是说, 含金属络合物的聚合物材料包括不与碱性含氮化合物络合的二价金属以及与至少一种碱性含氮化合物络合的二价金属的混合物。

[0132] 二价金属(无论其是否与碱性含氮化合物络合)的总量为基于聚合物材料的总重量计至少10重量%。二价金属的总量可为基于聚合物材料的总重量计至少20重量%、至少25重量%、至少30重量%、至少40重量%或至少50重量%。所述量可为至多100重量%或更多。例如, 所述量可为基于聚合物材料的总重量计至多90重量%、至多80重量%、至多75重量%、至多70重量%、至多60重量%或至多50重量%。例如, 所述量通常在下列范围内: 10重量%至100重量%、10重量%至80重量%、10重量%至60重量%、10重量%至50重量%、10重量%至40重量%、10重量%至30重量%、15重量%至60重量%、15重量%至50重量%、15重量%至40重量%、15重量%至30重量%、20重量%至60重量%、20重量%至50重量%、20重量%至40重量%或20重量%至30重量%。

[0133] 换句话说, 二价金属(无论其是否与碱性含氮化合物络合)的总量为每克聚合物材料至少1.5mmol。二价金属的总量可为每克聚合物材料至少3.0mmol、至少3.75mmol、至少

4.5mmol、至少6.0mmol或至少7.5mmol。二价金属的总量可为至多每克15mmol或更多。例如，所述量可为每克聚合物材料至多13.5mmol、至多12mmol、至多11.25mmol、至多10.5mmol、至多9mmol或至多7.5mmol。例如，二价金属的总量可在每克聚合物材料1.5至15mmol、1.5至12mmol、1.5至9mmol、1.5至7.5mmol、1.5至6mmol、1.5至4.5mmol、2.25至9mmol、2.25至7.5mmol、2.25至6mmol、2.25至5mmol、2.25至4.5mmol、3.0至9mmol、3.0至7.5mmol、3.0至6mmol或3.0至4.5mmol的范围内。

[0134] 含金属聚合物材料所吸附(络合)的碱性含氮化合物的最大量与结合到聚合物材料中的二价金属的量相关。所吸附的碱性含氮化合物的最大量通常为每克含金属聚合物材料至少0.5毫当量(即，每克含金属聚合物材料0.5毫当量的吸附的碱性含氮化合物)并且可为至多10毫当量/克或甚至更高。在许多实施方案中，所吸附的最大量为至少1毫当量/克、至少2毫当量/克、或至少3毫当量/克。所吸附的量可为例如至多9毫当量/克、至多8毫当量/克、至多7毫当量/克、至多6毫当量/克、或至多5毫当量/克。

[0135] 尽管含金属聚合物材料中二价金属的量是使碱性含氮化合物的吸附容量最大的重要因素，但是达到二价金属的上限量，超过所述上限量容量就不继续增加。也就是说，超过某个点，将更多的二价金属结合到含金属聚合物材料中不导致对碱性含氮化合物的容量增加。如果结合的二价金属的量过大，那么聚合物材料的表面可能变得被二价金属饱和并且可能导致二价金属的集簇和/或分层。集簇和/或分层可导致可用于与碱性含氮化合物配位(即，与其络合)的二价金属的量减少。因此，可优化结合到聚合物材料中的二价金属的量，以获得对碱性含氮化合物的最大吸附容量。

[0136] 聚合物材料的孔隙率也影响含金属材料的碱性含氮化合物的吸附容量。通常，具有更高孔隙率的聚合物材料对官能团位点具有更大的可接触性。较高孔隙率聚合物材料，可能是由于聚合物材料中中孔和/或微孔的存在，通常导致二价金属的较高结合。二价金属的较高结合(至少高达集簇和/或分层发生的点)导致可用于碱性含氮化合物的吸附的更多配位位点。可通过用于制备聚合物材料的交联剂的量(即，二乙烯基苯的量)以及在聚合物材料的形成期间存在的有机溶剂的身份和量改变聚合物材料的孔隙率和BET比表面积。

[0137] 在一些实施方案中，含金属聚合物材料中只有一部分二价金属与式Q的碱性含氮化合物络合。也就是说，不吸附最大量的Q。在这种情况下，聚合物材料包含金属络合物以及不与碱性含氮化合物络合的二价金属两者。

[0138] 可使用任何将式Q的碱性含氮化合物捕获(即吸附)在含金属聚合物材料上的方法。所述方法可用于，例如，确定是否有对氨或对另一式Q的碱性含氮化合物的任何暴露。捕获可发生在，例如，用于检测碱性含氮化合物的存在或不存在的传感器部件内。更具体地，含金属聚合物材料可以是传感器部件的一部分。可将传感器定位在期望检测碱性含氮化合物的位置处。

[0139] 在一些实施方案中，尤其是在含金属聚合物材料中的二价金属选自锌、镍或铜时，在暴露于碱性含氮化合物时发生颜色变化。例如，在暴露于碱性含氮化合物时，含锌聚合物材料从粉色变成棕褐色，含铜聚合物材料从深灰绿色变成蓝绿色，并且含镍聚合物材料从棕褐色变成橄榄绿。这种颜色变化可用于指示对碱性含氮化合物的暴露。暴露于碱性含氮化合物之后的颜色强度可与暴露的量相关。

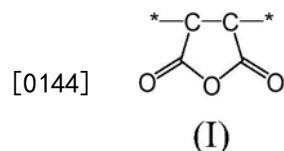
[0140] 除了检测对碱性含氮化合物的暴露的比色法之外，也可使用其他分析技术。例如，

可针对氮含量对含金属聚合物材料进行分析。又如,可通过热重量分析检测碱性含氮材料的存在(例如,当温度增加时可检测到碱性含氮化合物的重量损失)。

[0141] 除了可用于捕获式Q的碱性含氮化合物之外,含锌聚合物材料可用于检测水蒸汽的存在(或对水蒸汽的暴露)。所述方法包括提供如上所述的含锌聚合物材料,其中二价金属为Zn (II),并接着将含锌聚合物材料暴露于水蒸汽(诸如在空气中的或在气态组合物中的水)。在暴露于水蒸汽之后,含锌聚合物材料的颜色从粉色变成棕褐色。含锌聚合物材料可用作干燥剂中的指示剂或用于湿度指示卡中,代替常用的致癌的氯化钴。吸附的水蒸汽的最大量相当于可被含锌聚合物材料吸附的挥发性的碱性含氮化合物的最大量。

[0142] 提供了以下各种实施方案:一种含金属聚合物材料、一种捕获碱性含氮化合物的方法、一种含金属络合物的聚合物材料、一种制备含金属化合物的方法、一种制备含金属络合物的聚合物材料的方法,以及一种检测水蒸汽的存在的方法。

[0143] 实施方案1A为一种含金属聚合物材料,其包括:a) 聚合物材料,以及b) 结合到所述聚合物材料中的二价金属,其中所述二价金属以等于基于所述聚合物材料的总重量计至少10重量%(或每克所述聚合物材料至少1.5mmol)的量存在。所述聚合物材料包含i) 15重量%至65重量%的第一单体单元,其具有式(I)、

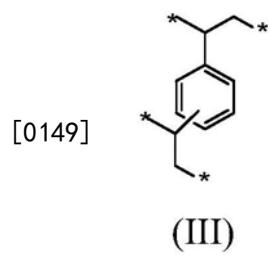


[0145] 式(II)、

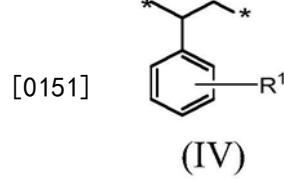


[0147] (II)

[0148] 或它们的混合物;ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元,其具有式(III);以及



[0150] iii) 0至40重量%(或5重量%至40重量%)的第三单体单元,其具有式(IV)



[0152] 其中R¹为氢或烷基。式(I)至(IV)中的每个星号(*)指示与所述聚合物材料中的另一单体单元或末端基团的连接情景。

[0153] 实施方案2A为根据实施方案1A所述的含金属聚合物材料,其中结合到所述聚合物材料中的所述二价金属的量在基于所述聚合物材料的重量计10重量%至100重量%的范围

内(或在每克所述聚合物材料1.5至15mmol的范围内)。

[0154] 实施方案3A为根据实施方案1A或2A所述的含金属聚合物材料,其中所述二价金属来自IUPAC元素周期表的第2族或第6族至第12族金属。

[0155] 实施方案4A为根据实施方案1A至3A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述二价金属来自IUPAC元素周期表的第6族至第12族金属。

[0156] 实施方案5A为根据实施方案1A至4A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述二价金属为铜、钴、锌或镍。

[0157] 实施方案6A为根据实施方案1A至5A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述二价金属为锌或铜。

[0158] 实施方案7A为根据实施方案1A至6A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述二价金属为锌。

[0159] 实施方案8A为根据实施方案1A至7A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述聚合物材料包括i) 25重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至75重量%的式(III)的单体单元,以及1重量%至30重量%(或10重量%至30重量%)的式(IV)的单体单元。

[0160] 实施方案9A为根据实施方案1A至8A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述聚合物材料包括i) 30重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至65重量%的式(III)的单体单元,以及iii) 5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)的单体单元。

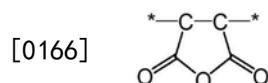
[0161] 实施方案10A为根据实施方案1A至9A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述聚合物材料包括i) 40重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至55重量%的式(III)的单体单元,以及5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)的单体单元。

[0162] 实施方案11A为根据实施方案1A至10A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述含金属聚合物材料具有等于至少15m²/g或至少25m²/g的BET比表面积。

[0163] 实施方案12A为根据实施方案1A至11A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述含金属聚合物材料吸附的所述式Q的碱性含氮化合物的量在每克含金属聚合物材料0.5至10毫当量的范围内。

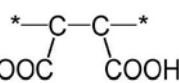
[0164] 实施方案13A为根据实施方案1A至12A中任一项所述的含金属聚合物材料,其中所述含金属聚合物材料还包括酸碱比色指示剂。

[0165] 实施方案1B为一种捕获碱性含氮化合物的方法。所述方法包括提供含金属聚合物材料,并接着将所述含金属聚合物材料暴露于所述碱性含氮化合物的蒸气。碱性含氮化合物与含金属聚合物材料的二价金属反应以形成金属络合物。所述含金属聚合物材料包括:a) 聚合物材料,以及b) 结合到所述聚合物材料中的二价金属,其中所述二价金属以等于基于所述聚合物材料的总重量计至少10重量%(或每克所述聚合物材料至少1.5mmol)的量存在。所述聚合物材料包含i) 15重量%至65重量%的第一单体单元,其具有式(I)、



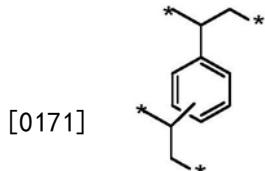
[0167] (I)

[0168] 式 (II)、



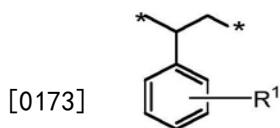
[8187]
(II)

[0170] 或它们的混合物;ii)30重量%至85重量%的第二单体单元,其具有式(III);以及



(III)

[0172] iii) 0至40重量% (或5重量%至40重量%) 的第三单体单元, 其具有式(IV)



(IV)

[0174] 其中R¹为氢或烷基。式(I)至(IV)中的每个星号(*)指示与所述聚合物材料中的另一单体单元或末端基团的连接情景。

[0175] 实施方案2B为根据实施方案1B所述的方法,其中结合到所述聚合物材料中的所述二价金属的量在基于所述聚合物材料的重量计10重量%至100重量%的范围内(或在每克所述聚合物材料1.5至15mmol的范围内)。

[0176] 实施方案3B为根据实施方案1B或2B所述的方法,其中所述二价金属来自IUPAC元素周期表的第2族或第6族至第12族金属。

[0177] 实施方案4B为根据实施方案1B至3B中任一项所述的方法,其中所述二价金属来自IUPAC元素周期表的第6族至第12族金属。

[0178] 实施方案5B为根据实施方案1B至4B中任一项所述的方法,其中所述二价金属为铜、钴、锌或镍。

[0179] 实施方案6B为根据实施方案1B至5B中任一项所述的方法,其中所述二价金属为锌或铜。

[0180] 实施方案7B为根据实施方案1B至6B中任一项所述的方法,其中所述二价金属为锌。

[0181] 实施方案8B为根据实施方案1B至7B中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包括i) 25重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至75

[0182] 宜选方案QR为根据宜选方案1P至QR中任一项所述的方法，其中所述聚合物材料包

[0132] 实施方案JB为根据实施方案IB至JB中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包括i) 30重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至65重量%的式(III)的单体单元,以及iii) 5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)的单体单元。

[0183] 实施方案10B为根据实施方案1B至9B中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包括i) 40重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至55重量%的式(III)的单体单元,以及5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)的单体单元。

[0184] 实施方案11B为根据实施方案1B至10B中任一项所述的方法,其中所述含金属聚合物材料具有等于至少15m²/g或至少25m²/g的BET比表面积。

[0185] 实施方案12B为根据实施方案1B至11B中任一项所述的方法,其中在将所述含金属聚合物材料暴露于所述式Q的碱性含氮化合物时,所述含金属聚合物材料改变颜色。

[0186] 实施方案13B为根据实施方案1B至12B中任一项所述的方法,其中所述式Q的碱性含氮化合物具有不大于150克/摩尔的分子量。

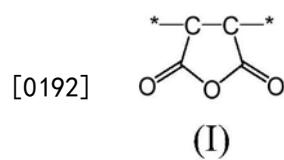
[0187] 实施方案14B为根据实施方案1B至13B中任一项所述的方法,其中所述式Q的碱性含氮化合物为氨、肼化合物、胺化合物、或含氮杂环化合物。

[0188] 实施方案15B为根据实施方案1B至14B中任一项所述的方法,其中所述式Q的碱性含氮化合物为氨、肼、甲基肼、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三甲胺、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、苯肼、乙二胺和1,3-丙二胺或它们的混合物。

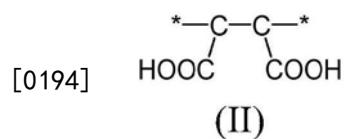
[0189] 实施方案16B为根据实施方案1B至15B中任一项所述的方法,其中所述碱性含氮化合物以等于每克含金属聚合物材料至少0.5毫当量的量被吸附。

[0190] 实施方案17B为根据实施方案1B至16B中任一项所述的方法,其中所述碱性含氮化合物以在每克含金属聚合物材料0.5至10毫当量的范围内的量被吸附。

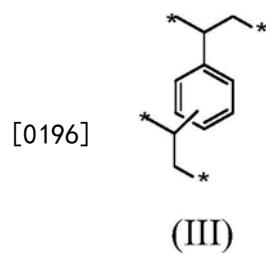
[0191] 实施方案1C为一种含金属络合物的聚合物材料,其包括:a) 聚合物材料,以及b) 结合到所述聚合物材料中的金属络合物。所述聚合物材料包含i) 15重量%至65重量%的第一单体单元,其具有式(I)、



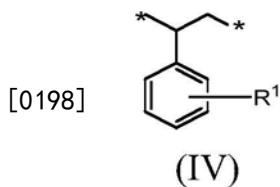
[0193] 式(II)、



[0195] 或它们的混合物;ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元,其具有式(III);以及



[0197] iii) 0至40重量%(或5重量%至40重量%)的第三单体单元,其具有式(IV)



[0199] 其中R¹为氢或烷基。所述金属络合物包含二价金属和至少一种碱性含氮化合物的反应产物。

[0200] 实施方案2C为根据实施方案1C所述的含金属络合物的聚合物材料,其中含金属络合物的聚合物材料还包含不呈所述金属络合物的形式的二价金属。

[0201] 实施方案3C为根据实施方案1C或2C所述的含金属络合物的聚合物材料,其中二价金属的总量在基于所述聚合物材料的总重量计10重量%至100重量%的范围内(或在每克所述聚合物材料1.5至15mmol的范围内)。

[0202] 实施方案4C为根据实施方案1C至3C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述碱性含氮化合物具有不大于150克/摩尔的分子量。

[0203] 实施方案5C为根据实施方案1C至4C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述碱性含氮化合物为氨、肼化合物、胺化合物、或含氮杂环化合物。

[0204] 实施方案6C为根据实施方案1C至5C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述式Q的碱性含氮化合物为氨、肼、甲基肼、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三甲胺、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、苯肼、乙二胺和1,3-丙二胺或它们的混合物。

[0205] 实施方案7C为根据实施方案1C至6C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述二价金属来自IUPAC元素周期表的第2族或第6族至第12族金属。

[0206] 实施方案8C为根据实施方案1C至7C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述二价金属来自IUPAC元素周期表的第6族至第12族金属。

[0207] 实施方案9C为根据实施方案1C至8C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述二价金属为铜、钴、锌或镍。

[0208] 实施方案10C为根据实施方案1C至9C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述二价金属为锌或铜。

[0209] 实施方案11C为根据实施方案1C至10C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述二价金属为锌。

[0210] 实施方案12C为根据实施方案1C至11C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述聚合物材料包括i) 25重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至75重量%的式(III)的单体单元,以及1重量%至30重量%(或10重量%至30重量%)的式(IV)的单体单元。

[0211] 实施方案13C为根据实施方案1C至12C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述聚合物材料包括i) 30重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至65重量%的式(III)的单体单元,以及iii) 5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)的单体单元。

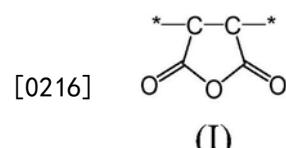
[0212] 实施方案14C为根据实施方案1C至13C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述聚合物材料包括i) 40重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单

体单元,ii) 30重量%至55重量%的式(III)的单体单元,以及5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)的单体单元。

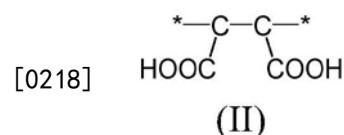
[0213] 实施方案15C为根据实施方案1C至14C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中在将所述含金属聚合物材料暴露于所述式Q的碱性含氮化合物的蒸气时,所述含金属聚合物材料改变颜色。

[0214] 实施方案16C为根据实施方案1C至15C中任一项所述的含金属络合物的聚合物材料,其中所述含金属聚合物材料吸附的所述式Q的碱性含氮化合物的量在每克含金属聚合物材料0.5至10毫当量的范围内。

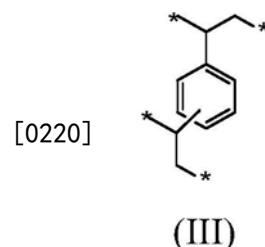
[0215] 实施方案1D为一种制备含金属聚合物的方法。所述方法包括:a) 提供聚合物材料;以及b) 将二价金属吸附在所述聚合物材料上,其量为基于所述聚合物材料的重量计至少10重量%(或每克所述聚合物材料至少1.5mmol)。所述聚合物材料包含i) 15重量%至65重量%的第一单体单元,其具有式(I)、



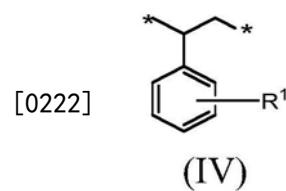
[0217] 式(II)、



[0219] 或它们的混合物;ii) 30重量%至85重量%的第二单体单元,其具有式(III);以及



[0221] iii) 0至40重量%(或5重量%至40重量%)的第三单体单元,其具有式(IV)



[0223] 其中R¹为氢或烷基。

[0224] 实施方案2D为根据实施方案1D所述的方法,其中所述二价金属的量在基于所述聚合物材料的重量计10重量%至100重量%的范围内(或在每克所述聚合物材料1.5至15mmol的范围内)。

[0225] 实施方案3D为根据实施方案1D或2D所述的方法,其中所述二价金属来自IUPAC元素周期表的第2族或第6族至第12族金属。

[0226] 实施方案4D为根据实施方案1D至3D中任一项所述的方法,其中所述二价金属是

IUPAC元素周期表的第6族至第12族金属。

[0227] 实施方案5D为根据实施方案1D至4D中任一项所述的方法,其中所述二价金属为铜、钴、锌或镍。

[0228] 实施方案6D为根据实施方案1D至5D中任一项所述的方法,其中所述二价金属为锌或铜。

[0229] 实施方案7D为根据实施方案1D至6D中任一项所述的方法,其中所述二价金属为锌。

[0230] 实施方案8D为根据实施方案1D至7D中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包括i) 25重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至75重量%的式(III)的单体单元,以及1重量%至30重量%(或10重量%至30重量%)的式(IV)的单体单元。

[0231] 实施方案9D为根据实施方案1D至8D中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包括i) 30重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至65重量%的式(III)的单体单元,以及iii) 5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)的单体单元。

[0232] 实施方案10D为根据实施方案1D至9D中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包括i) 40重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至55重量%的式(III)的单体单元,以及5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)的单体单元。

[0233] 实施方案11D为根据实施方案1D至10D中任一项所述的方法,其中所述含金属聚合物材料具有等于至少 $15\text{m}^2/\text{g}$ 或至少 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。

[0234] 实施方案1E为一种用于检测水蒸汽的存在的方法。所述方法包括提供如上所述的含金属聚合物材料,其中所述二价金属为锌(即,所述含金属聚合物材料为根据实施方案7A所述的含锌聚合物材料),并接着将所述含锌聚合物材料暴露于水蒸汽。在将含锌聚合物材料暴露于水蒸汽之后,含锌聚合物材料的颜色改变。

[0235] 实施方案2E为根据实施方案1E所述的方法,其中所述含锌聚合物材料包括基于所述聚合物材料的重量计10重量%至100重量%的锌(或在每克所述聚合物材料1.5至15mmol锌的范围内)。

[0236] 实施方案3E为根据实施方案1E或2E所述的方法,其中所述聚合物材料包括i) 25重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至75重量%的式(III)的单体单元,以及1重量%至30重量%(或10重量%至30重量%)的式(IV)的单体单元。

[0237] 实施方案4E为根据实施方案1E至3E中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包括i) 30重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至65重量%的式(III)的单体单元,以及iii) 5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)的单体单元。

[0238] 实施方案5E为根据实施方案1E至4E中任一项所述的方法,其中所述聚合物材料包括i) 40重量%至60重量%的式(I)、式(II)或它们的混合物的单体单元,ii) 30重量%至55重量%的式(III)的单体单元,以及5重量%至20重量%(或10重量%至20重量%)的式(IV)

的单体单元。

[0239] 实施方案6E为根据实施方案1E至5E中任一项所述的方法,其中所述含金属聚合物材料具有等于至少15m²/g或至少25m²/g的BET比表面积。

[0240] 实施例:

[0241] 表1:材料列表

化学名称	化学品供应商
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。计算用于制备聚合物材料的DVB的摩尔数考虑了纯度。	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
马来酸酐(MA)	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
过氧化苯甲酰(BPO)	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司
乙酸乙酯(EtOAc)	马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司(EMD Millipore Chemicals, Billerica, MA)
氢氧化钠(NaOH)	马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司
甲醇 (MeOH)	英国多塞特郡普尔的BDH默克公司(BDH Merck Ltd., Poole Dorset, UK)
浓盐酸(HCl)	马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司
氯化锌(II) (ZnCl ₂), 无水, 99.99%	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司
氯化镍(II) (NiCl ₂), 无水, 98%	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司
氯化铜(II) (CuCl ₂), 无水, 98%	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司
氯化镁(II) (MgCl ₂), 无水, 99.99%	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司
乙酸锌(II) (Zn(OAc) ₂), 无水	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司
硝酸铜(II) (Cu(NO ₃) ₂), 无水	新泽西州菲尔朗的飞世尔科技公司(Fischer Scientific, Fairlawn, NJ)
硫酸铜(II) (Cu(SO ₄), 无水	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司
1.0 M 氢氧化铵(NH ₄ OH)水溶液	马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学公司
2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(VAZO 52)	特拉华州威尔明顿的杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, DE)
溴二甲苯酚蓝	威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司
氢氧化铵 (28-30重量%氨)	新泽西州吉布斯敦的EM科学公司(EM Science, Gibbstown, NJ)

[0243] 气体吸附分析

[0244] 使用得自乔治亚州诺克罗斯的麦克默瑞提克仪器公司(Micromeritics Instrument Corporation(Norcross, GA))的加速表面积和孔隙率分析(ASAP)2020系统(Accelerated Surface Area and Porosimetry (ASAP) 2020 System)执行孔隙率和气体吸附实验。吸附质具有超高纯度。下面描述了用于表征例示材料内的孔隙率的典型方法。在麦克默瑞提克出品的半英寸直径样品管中,将50-250毫克材料通过在ASPA 2020的分析端口上,在超高真空(3-7微米Hg)下加热脱气,以除去残余的溶剂和其它吸附质。未水解共聚物

的脱气过程为在150°C下2小时。水解共聚物的脱气过程为在80°C下2小时。含金属共聚物的脱气过程为在150°C下3小时。

[0245] 在相对压力(p/p°)小于0.1时使用低压投配 (low pressure dosing) ($5\text{cm}^3/\text{g}$) , 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, 获得未水解共聚物和水解共聚物的77°K下的氩吸附等温线。在相对压力(p/p°)小于0.1时使用低压投配 ($2\text{cm}^3/\text{g}$) , 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, 获得含金属共聚物的77°K下的氩吸附等温线。用于所有等温线的方法均使用下列平衡间隔: 相对压力(p/p°) 小于 10^{-5} 时为90秒, 相对压力(p/p°) 处于 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, 用氦进行自由空间确定, 两者均在环境温度和77°K下进行。通过多点Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析, 由氩吸附数据计算BET比表面积 (S_{BET})。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°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。BET、DFT和总孔内容积分析使用Micromeritics MicroActive 1.01版本软件来执行。

[0246] 元素分析

[0247] 在称重之前, 将样品在蒸板上干燥1小时。将样品(大约0.2-0.5克)称取(精确至0.1毫克)到用酸洗涤的1/12英寸石英试管中。接着向每个样品试管和用作对照的两个空试管中加入浓硝酸 (4mL)。将样品在室温下预消化15分钟。然后将所有容器盖上盖子并且置于Milestone UltraWave微波系统中。基部容器中填充有150mL H_2O 和5mL浓硝酸。用预定程序加热管, 其中最大温度为240°C。一旦样品冷却, 就将它们的内容物转移到离心管中并且用18- $\text{M}\Omega$ DI H_2O 稀释至50mL。在ICP-AES分析之前, 用去离子水将样品再稀释1000倍。

[0248] 用于元素分析的仪器是Perkin Elmer Optima 4300DV ICP光发射分光光度计。针对使用含有0、0.2、0.5和1ppm的各分析物的酸匹配溶液标准生成的外部校准曲线分析样品。使用0.5ppm的质量控制标准来监测分析期间校准曲线的精确性。0.5ppm钪溶液与样品和作为内标的标准品一起在线流动。在此分析期间筛选的元素为Zn、Cu、Ni和Mg。

[0249] 氨容量测试

[0250] 使用简单的定制构建的流通递送体系将已知浓度的氨递送至样品进行测量。递送体系自始至终使用不锈钢管。将氨递送至在氮加压的气体钢筒(美国明尼苏达州圣保罗的氧气服务公司 (Oxygen Service Company, St. Paul, MN, USA))中的来自干燥1% (10,000百万分之一 (ppm)) 的经认证的氨的体系。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, USA))，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Gilibibrator-2一次风量校准器 (Gilibibrator-2Primary Airflow Calibrator) (美国佛罗里达州圣彼得堡的醒思达公司 (Sensidyne, St. Petersburg, FL, USA))置于各数字式质量流量控制器的输出端处, 来校准控制器。使用Gilibibrator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。

[0251] 确定测试材料的除氨能力的步骤如下: 将测试材料的经筛分的颗粒加入配衡试管, 直至管中的料层高度在夯实后为0.5厘米 (cm)。试管的内径为0.7cm。接着通过对测试管

中的测试材料称重来确定测试材料的质量。然后将试管与系统串联连接,使1000ppm的氨气流流动通过测试材料。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, USA))。氨气流开始经过测试材料时,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,并使气流的样品经过6'×1/8"×0.085"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, USA))。该气相色谱仪配备有带10.6eV灯的光致电离检测器,以检测流出物中的氨。当气相色谱仪对气流采样20秒、使气流的样品经过柱280秒,接着在其吸入待分析的下一气流样品之前冲洗气流样品60秒时发生了良好的氨蒸气检测。

[0252] 在测试之前,使用在氮气加压的气体钢筒(美国明尼苏达州圣保罗的氧气服务公司)中的经认证的57ppm氨校准气相色谱仪软件。用该流出物生成的信号将软件设定为50ppm氨。氨蒸气测试的终点被定义为经过测试材料的料层的氨流出物在PID检测器上产生的信号超过对应于50ppm的信号的时间所对应的点。各测试材料的性能报告为在观察到50ppm突破之前执行上述测试的分钟数。此外,使用50ppm突破之前的突破曲线图的曲线下面积,结合此固定体积测试中所用的测试材料的已知质量,使用最小二乘方程的总和计算每种测试材料的mmol/g容量。

[0253] 红外光谱分析

[0254] 实施例2的含锌聚合物材料的红外光谱使用配备有金刚石衰减全反射(ATR)配件的安捷伦科技的卡里630FTIR(Agilent Technologies Cary 630FTIR)获取。此配件允许直接从材料的颗粒获取红外光谱,从而避免材料的进一步处理。在获取实施例2的光谱之前获取背景光谱并且从实施例2的光谱中减去背景光谱。

[0255] X射线衍射分析

[0256] 通过使用Bruker D8 Advance衍射仪、铜K_α辐射以及记录散射辐射的Vantec检测器,以全谱扫描形式采集反射几何数据。衍射仪配有可变的入射光束狭缝和固定的衍射光束狭缝。使用0.044度的步长大小和4(24)秒的停留时间,以耦合连续模式从5至80度(2θ)进行全谱扫描。使用40kV和40mA的X射线发生器设置。

[0257] 比较例1-2和实施例1-3

[0258] 取80.3克(493mmol)DVB(纯度80重量%,工业级)、30.3克(309mmol)MA和2.25克(9.29mmol)BP0溶于4L广口瓶内的2153克EtOAc中。可聚合组合物在EtOAc中具有4.9重量%的固体,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2.0重量%BP0(基于单体的总重量计)。向可聚合组合物中鼓入氮气,持续30分钟。然后给广口瓶盖上盖子,并置于95℃砂浴中。在此升高的温度下加热可聚合组合物18小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,并用EtOAc洗涤。将固体分开并且置于3个1L广口瓶中,并向每个广口瓶中添加700mL的EtOAc。使固体在室温下在EtOAc中静置1小时。将来自全部三个广口瓶的固体组合地通过真空过滤再次分离并用EtOAc洗涤。将固体再次分开并且置于3个1L广口瓶中,并向每个广口瓶中添加700mL的EtOAc。使固体在EtOAc中静置过夜。再次组合地通过真空过滤分离固体并用EtOAc洗涤。然后在95℃下高真空干燥固体8小时。通过氩吸附确定的该未水解的聚合物材料的S_{ABET}为637.6m²/g,总孔内容积为0.637cm³/g(p/p°等于0.971)。

[0259] 用水解剂(氢氧化钠(NaOH))处理未水解的聚合物材料。更具体地,取35.0克(875mmol)NaOH溶于1L广口瓶内的600mL MeOH中。向此溶液中添加5.01克的以上未水解的聚合物材料。然后给广口瓶盖上盖子,并置于80°C砂浴中。在此升高的温度下加热此悬浮液18小时。真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。将固体置于4盎司广口瓶中,并添加55mL的0.1M氯化氢(HCl)水溶液。使固体在HCl水溶液中静置30分钟。再次真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。然后在95°C下高真空干燥固体8小时。通过氩吸附确定的该水解的聚合物材料的 S_{BET} 为503.7 m^2/g ,总孔内容积为0.628 cm^3/g (p/p° 等于0.952)。

[0260] 分别使用0.5、1.0、3.0、6.0和10.0M的氯化锌(II)(ZnCl₂)水溶液制备比较例1-2和实施例1-3的五种含金属聚合物材料。使用以下过程来制备比较例1-2和实施例1-3。在五个独立的烧瓶中,将6.09克的ZnCl₂溶解于适当量的水中,以制备0.5、1.0、3.0、6.0和10.0M的ZnCl₂水溶液。向每种溶液中添加0.5克的上述水解的聚合物材料。然后给每个小瓶盖上盖子并且放置在腕式摇床上。将各悬浮液在室温下摇动18小时。通过真空过滤分离来自每个小瓶的固体,而不使用额外的去离子水转移或洗涤含锌聚合物材料。然后在95°C下高真空干燥固体8小时。用于制备每个样品的ZnCl₂溶液浓度、 S_{BET} 、总孔内容积、通过元素分析确定的锌的重量百分比、通过元素分析确定的锌的毫摩尔数每克以及各含锌聚合物材料的颜色在表2中示出。

[0261] 实施例2的含锌聚合物材料通过红外光谱和X射线衍射进一步表征。用于制备实施例2的含锌聚合物材料的水解的聚合物材料的红外光谱在1735 cm^{-1} 处具有大峰,与羧酸基团的 $\nu(C=O)$ 一致。实施例2的含锌聚合物材料的红外光谱仅显示出在1735 cm^{-1} 处非常小的峰以及在1584 cm^{-1} 和1434 cm^{-1} 处的两个新的宽峰。这两个新峰分别与处于各种结合模式中的羧酸锌(II)基团的 $\nu_{as}(COO^-)$ 和 $\nu_s(COO^-)$ 一致。

[0262] 通过X射线衍射分析进行的实施例2的含锌聚合物材料的分析显示出在材料内没有结晶结构。该分析的结果与存在于实施例2的含锌聚合物材料内的处于非晶态形式的锌一致。然而,该分析的限制不能排除以纳米晶体的形式存在的具有小于1nm的直径的一些或全部锌。

[0263] 表2:比较例1-2和实施例1-3的含锌聚合物材料(水解的)的表征

[0264]	实施例	用于制备的	S_{BET} (m^2/g)	总孔内容积	重量%	mmol Zn/g	颜色
[0265]	比较例 1	0.5	471.1	0.441 (0.977)	4.3	0.66	白色
	比较例 2	1.0	413.6	0.391 (0.977)	6.5	0.99	白色
	实施例 1	3.0	NA*	NA*	18.8	2.88	粉色
	实施例 2	6.0	241.9	0.285 (0.976)	17.1	2.62	粉色/紫色
	实施例 3	10.0	154.4	0.191 (0.976)	22.8	3.49	深紫色

[0266] *NA表示未分析。未测量实施例1的表面积和总孔内容积;然而,实施例4是实施例1的重复并且发现其具有197.5 m^2/g 的 S_{BET} 和0.243 cm^3/g 的总孔内容积(p/p° 等于0.977)。

[0267] 将比较例1-2和实施例1-3的含锌聚合物材料各自独立筛分至40×80目尺寸(例如,使材料经过40目筛网,但是通过80目筛网保留)。此经筛分的材料用于执行氨蒸气测试,

如上所述,以确定每种含锌聚合物材料的氨容量。各测试持续的分钟数、计算的mmol/g容量以及在测试结束时每种含锌聚合物材料的最终颜色在表3中示出。

[0268] 表3:比较例1-2和实施例1-3的氨吸附

实施例	测试材料质量	在 50ppm 突破前的分钟数	容量(mmol/g)	测试完成时的颜色
[0269]	比较例 1	0.0647	39	1.33
	比较例 2	0.0708	50.5	1.38
	实施例 1	0.0590	87.5	2.97
	实施例 2	0.0665	78	2.38
	实施例 3	0.0992	101	1.99

[0270] 实施例4-6

[0271] 取26.3克(162mmol)DVB(纯度80重量%,工业级)、10.1克(103mmol)MA和0.750克(3.10mmol)BP0溶于1L广口瓶内的717.6克Et0Ac中。可聚合组合物在Et0Ac中具有4.8重量%的固体,并包含单体混合物(57.8重量%DVB、27.7重量%MA和14.5重量%苯乙烯类单体)和2.1重量%BP0(基于单体的总重量计)。向可聚合组合物中鼓入氮气,持续20分钟。然后给广口瓶盖上盖子,并置于95℃砂浴中。在此升高的温度下加热可聚合组合物17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,并用Et0Ac洗涤。将固体置于1L广口瓶中,并向广口瓶中添加500mL Et0Ac。使该固体在室温下在Et0Ac中静置1小时。再次真空过滤分离固体,并用Et0Ac洗涤。将固体置于1L广口瓶中,并向广口瓶中添加500mL Et0Ac。使该固体在Et0Ac中静置过夜。再次真空过滤分离固体,并用Et0Ac洗涤。然后在95℃下高真空干燥固体8小时。通过氩吸附确定的该未水解的聚合物材料的 S_{BET} 为695.2 m^2/g ,总孔内容积为0.746 cm^3/g (p/p° 等于0.951)。

[0272] 用水解剂(NaOH)处理未水解的聚合物材料。更具体地,取13.4克(336mmol)NaOH溶于8盎司广口瓶内的112mL去离子水中。向此溶液中添加6.02克的以上未水解的聚合物材料。然后给广口瓶盖上盖子,并置于80℃砂浴中。在此升高的温度下加热此悬浮液18小时。真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。将固体置于4盎司广口瓶中,并添加55mL的0.1M HCl水溶液。使固体在HCl水溶液中静置1小时。再次真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。然后在80℃下高真空干燥固体8小时。通过氩吸附确定的该水解的聚合物材料的 S_{BET} 为386.5 m^2/g ,总孔内容积为0.396 cm^3/g (p/p° 等于0.976)。

[0273] 分别使用ZnCl₂、氯化镍(II)(NiCl₂)和氯化铜(II)(CuCl₂)的水溶液来制备实施例4-6的三种含金属聚合物材料。使用以下过程来制备实施例4-6。在三个40mL小瓶中,通过将适当量的ZnCl₂、NiCl₂或CuCl₂溶解于30mL去离子水中来制备30mL的ZnCl₂、NiCl₂或CuCl₂的3.0M水溶液。向每种溶液中添加1.0克的上述水解的聚合物材料。然后给每个小瓶盖上盖子并且放置在腕式摇床上。将各悬浮液在室温下摇动18小时。通过真空过滤分离固体,而不使用额外的去离子水转移或洗涤材料。然后在95℃下高真空干燥固体8小时。用于制备各样品的金属氯化物溶液、 S_{BET} 、总孔内容积、通过元素分析确定的金属的重量百分比、通过元素分析确定的金属的毫摩尔数每克以及每种含金属聚合物材料的颜色在表4中示出。

[0274] 表4:实施例4-6的含金属聚合物材料(水解的)的表征

实施例	用于制备的金属氯化物	S_{BET} (m^2/g)	总孔内容积 (cm^3/g) (p/p°)	重量% 金属	mmol 金属/g	颜色
[0275] 实施例 4	ZnCl ₂	197.5	0.243 (0.977)	20.2	3.09	紫色
实施例 5	NiCl ₂	128.3	0.151 (0.974)	21.6	3.68	棕褐色
实施例 6	CuCl ₂	337.3	0.320 (0.976)	15.6	2.45	深灰色/绿色

[0276] 将实施例4-6的含金属聚合物材料各自独立筛分至40×80目尺寸,并且使用该材料执行氨蒸气测试,如上所述,以确定每种含金属聚合物材料的氨容量。各测试持续的分钟数、计算的mmol/g容量以及在测试结束时每种含金属聚合物材料的最终颜色在表5中示出。

[0277] 表5:实施例4-6的氨吸附

实施例	测试材料质量(克)	在 50ppm 突破前的分钟数	容量(mmol/g)	测试完成时的颜色
[0278] 实施例 4	0.0927	186	4.00	棕褐色
实施例 5	0.0815	141	3.45	橄榄绿
实施例 6	0.0655	93	2.81	蓝绿色

[0279] 实施例7-10

[0280] 使用不同比率的单体DVB(纯度80重量%,工业级)和MA制备一系列四种未水解的聚合物材料。用于制备每种未水解的聚合物材料的可聚合组合物在EtOAc中具有50重量%的固体以及2.0重量%的BPO(基于单体的总重量计)。每种未水解的聚合物材料的按重量计的单体组成在表6中示出。使用以下过程制备这四种未水解的聚合物材料。向每种可聚合组合物中鼓入氮气,持续30分钟。然后给每个广口瓶盖上盖子,并置于95°C砂浴中。在此升高的温度下加热可聚合组合物18小时。在每个广口瓶中形成的白色沉淀通过真空过滤分离并用EtOAc洗涤。将各固体置于广口瓶中并且用EtOAc覆盖。使固体在室温下在EtOAc中静置1小时。再次通过真空过滤分离各固体并用EtOAc洗涤。将各固体再次置于容器中并且用EtOAc覆盖。使固体在EtOAc中静置过夜。再次通过真空过滤分离各固体并用EtOAc洗涤。然后在95°C下高真空干燥各固体8小时。通过氮吸附确定的每种未水解的聚合物材料的 S_{BET} 和总孔内容积在表6中示出。未水解的聚合物材料称为制备例7-1至10-1(PE 7-1至PE 10-1)。

[0281] 表6:未水解的聚合物材料PE 7-1至PE 10-1的组成和表征

制备例	重量% DVB	重量% MA	重量% St	S_{BET} (m^2/g)	总孔内容积 (cm^3/g) (p/p°)
[0282] PE 7-1	45.6	43.0	11.4	290.6	0.241 (0.977)
PE 8-1	41.2	48.5	10.3	249.4	0.219 (0.978)
PE 9-1	37.6	53.0	9.4	206.5	0.201 (0.978)
PE 10-1	31.9	60.1	8.0	240.4	0.275 (0.959)

[0283] 用水解剂(NaOH)处理未水解的聚合物材料PE 7-1至PE 10-1。更具体地,在用于每种未水解的聚合物材料的独立的4盎司广口瓶中,通过将4.20克(105mmol)NaOH溶解于35mL去离子水中来制备35mL的3.0M NaOH水溶液。向各溶液中添加1.00克的未水解的聚合物材料中的一种。然后给每个广口瓶盖上盖子,并置于80°C砂浴中。在此升高的温度下加热每种悬浮液18小时。通过真空过滤分离来自每个广口瓶的固体内容物,并用去离子水洗涤。将每

种固体置于4盎司广口瓶中，并添加100mL的1.0M氯化氢(HCl)水溶液。使每种固体在HCl水溶液中静置30分钟。再次通过真空过滤分离各固体，并用去离子水洗涤。然后在95°C下高真空干燥各固体8小时。通过氩吸附确定的每种水解的聚合物材料的 S_{BET} 和总孔内容积在表7中示出。水解的聚合物材料称为制备例7-2至10-2(PE 7-2至PE 10-2)。

[0284] 表7:水解的聚合物材料PE 7-2至PE 10-2的表征

[0285]	制备例	S_{BET} (m^2/g)	总孔内容积 (cm^3/g) (p/p°)
	PE 7-2	109.0	0.135 (0.979)
	PE 8-2	92.2	0.114 (0.978)
	PE 9-2	90.5	0.112 (0.976)
	PE 10-2	111.5	0.137 (0.978)

[0286] 使用6.0M $ZnCl_2$ 水溶液来制备实施例7-10的四种含锌聚合物材料。更具体地，将0.7克的每种水解的聚合物材料PE 7-2至PE 10-2放置在40mL小瓶中并且加入6.0M $ZnCl_2$ 水溶液，由此使得在未水解的聚合物材料中存在32:1的 $ZnCl_2$ 与马来酸酐基团的摩尔比。因此，分别使用16、18、20和23mL的6.0M $ZnCl_2$ 水溶液来制备实施例7-10的含锌聚合物材料。然后给每个小瓶盖上盖子并放在腕式摇床上。将各悬浮液在室温下摇动18小时。通过真空过滤分离来自每个小瓶的固体，而不使用任何额外的去离子水转移或洗涤材料。然后在95°C下高真空干燥各固体8小时。 S_{BET} 、总孔内容积、通过元素分析确定的锌的重量百分比、通过元素分析确定的锌的毫摩尔数每克以及每种含锌聚合物材料的颜色在表8中示出。

[0287] 表8:实施例7-10的含锌聚合物材料的表征

[0288]	实施例	S_{BET}	总孔内容积	重量% Zn	mmol Zn/g	颜色
[0289]	实施例 7	(m^2/g)	(cm^3/g) (p/p°)			
	实施例 7	36.7	0.048 (0.979)	24.4	3.73	浅粉色
	实施例 8	39.1	0.052 (0.979)	27.0	4.13	浅粉色
	实施例 9	38.0	0.052 (0.979)	26.7	4.08	浅粉色
	实施例 10	36.6	0.051 (0.978)	29.8	4.56	浅粉色

[0290] 将实施例7-10的含锌聚合物材料各自独立筛分至40×80目尺寸，并且使用该材料执行氨蒸气测试，如上所述，以确定每种含锌聚合物材料的氨容量。各测试持续的分钟数、计算的mmol/g容量以及在测试结束时每种含锌聚合物材料的最终颜色在表9中示出。

[0291] 表9:实施例7-10的氨吸附

[0292]	实施例	测试材料质量	在 50ppm 突破前的 分钟数	容量(mmol/g)	测试完成时的 颜色
	实施例 7	0.0831	240	6.09	白色
	实施例 8	0.0903	306	6.69	白色
	实施例 9	0.0868	304	7.00	白色
	实施例 10	0.0967	346	7.07	白色

[0293] 实施例11-15

[0294] 使用不同比率的单体DVB(纯度80重量%，工业级)和MA并且以不同的固体百分比执行聚合来制备一系列五种未水解的聚合物材料。使用与用于制备比较例1-2和实施例1-3的未水解的聚合物材料相同的过程来制备实施例11的未水解的聚合物材料。使用与用于制备实施例7的未水解的聚合物材料相同的过程来制备实施例13的未水解的聚合物材料。使

用与用于制备实施例9的未水解的聚合物材料相同的过程来制备实施例14的未水解的聚合物材料。使用与用于制备实施例10的未水解的聚合物材料相同的过程来制备实施例15的未水解的聚合物材料。

[0295] 使用以下过程来制备实施例12的未水解的聚合物材料。取2.14克(13.2mmol)DVB(纯度80重量%,工业级)、1.61克(16.4mmol)MA和75.3毫克(311mmol)BPO溶于4盎司广口瓶内的71.25克EtOAc中。可聚合组合物在EtOAc中具有5.0重量%的固体,并包含单体混合物(45.6重量%DVB、43.0重量%MA和11.4重量%苯乙烯类单体)和2.0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,并置于95°C砂浴中。在此升高的温度下加热可聚合组合物18小时。真空过滤分离形成的白色沉淀并且用EtOAc洗涤。将固体置于广口瓶中并且用EtOAc覆盖。使该固体在室温下在EtOAc中静置1小时。再次真空过滤分离固体,并用EtOAc洗涤。将固体再次置于容器中并且用EtOAc覆盖。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体,并用EtOAc洗涤。然后在80°C下高真空中干燥固体18小时。

[0296] 通过氩吸附确定的这五种未水解的聚合物材料中的每一种的 S_{BET} 和总孔内容积在表10中示出。这些未水解的聚合物材料称为制备例11-1至15-1(PE 11-1至PE 15-1)。

[0297] 表10:未水解的聚合物材料PE 11-1至PE 15-1的组成和表征

制备例	固体%	重量% DVB	重量% MA	重量% St	S_{BET} (m^2/g)	总孔内容积 (cm^3/g) (p/p°)
PE 11-1	5	58.1	27.4	14.5	637.6	0.637 (0.971)
PE 12-1	5	45.6	43.0	11.4	518.6	0.495 (0.977)
PE 13-1	50	45.6	43.0	11.4	290.6	0.241 (0.977)
PE 14-1	50	37.6	53.0	9.4	206.5	0.201 (0.978)
PE 15-1	50	31.9	60.1	8.0	240.4	0.275 (0.959)

[0299] 使用6.0M $ZnCl_2$ 水溶液来制备实施例11-15的五种含金属聚合物材料。更具体地,将1.0克的未水解的聚合物材料PE 11-1至15-1中的每一种放置在独立的40mL小瓶中并且向每个小瓶中加入6.0M $ZnCl_2$ 水溶液,由此使得在未水解的聚合物材料中存在32:1的 $ZnCl_2$ 与马来酸酐基团的摩尔比。因此,分别使用15、23、23、29和33mL的6.0M $ZnCl_2$ 水溶液来制备实施例11-15的含锌聚合物材料。然后给每个小瓶盖上盖子并放在腕式摇床上。将各悬浮液在室温下摇动18小时。通过真空过滤分离各固体,而不使用额外的去离子水转移或洗涤材料。然后在95°C下高真空中干燥各固体8小时。 S_{BET} 、总孔内容积、通过元素分析确定的锌的重量百分比、通过元素分析确定的锌的毫摩尔数每克以及每种含锌聚合物材料的颜色在表11中示出。

[0300] 表11:实施例11-15的含锌聚合物材料的表征

实施例	S_{BET} (m^2/g)	总孔内容积 (cm^3/g) (p/p°)	重量% Zn	mmol Zn/g	颜色
实施例 11	98.6	0.121 (0.978)	24.7	3.78	粉紫色
实施例 12	21.6	0.037 (0.980)	24.1	3.69	浅粉色
实施例 13	73.9	0.081 (0.980)	20.6	3.15	浅粉色
实施例 14	27.4	0.034 (0.980)	24.7	3.78	浅粉色

实施例 15	36.7	0.051 (0.979)	26.9	4.11	浅粉色
--------	------	---------------	------	------	-----

[0303] 将实施例11-15的含锌聚合物材料各自独立筛分至40×80目尺寸,并且使用该材

料执行氨蒸气测试,如上所述,以确定每种含锌聚合物材料的氨容量。各测试持续的分钟数、计算的mmol/g容量以及在测试结束时每种含锌聚合物材料的最终颜色在表12中示出。

[0304] 表12:实施例11-15的氨吸附

实施例	测试材料质量	在50ppm突破前的分钟数	容量(mmol/g)	测试完成时的颜色
[0305]	实施例 11	0.0776	148	3.87
	实施例 12	0.1380	60	2.00
	实施例 13	0.0914	70	1.42
	实施例 14	0.0958	246	5.14
	实施例 15	0.0985	331	6.68

[0306] 实施例16-18

[0307] 取7.98克(49.0mmol)DVB(纯度80重量%,工业级)、12.0克(122mmol)MA和407毫克(1.68mmol)BPO溶于4盎司广口瓶内的20.2克EtOAc中。可聚合组合物在EtOAc中具有49.7重量%的固体,并包含单体混合物(31.9重量%DVB、60.1重量%MA和8.0重量%苯乙烯类单体)和2.0重量%BPO(基于单体的总重量计)。向该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,并置于95°C砂浴中。在此升高的温度下加热聚合组合物17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,并用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶中,并向瓶中添加100mL EtOAc。使该固体在室温下在EtOAc中静置1小时。再次真空过滤分离固体,并用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶中,并向瓶中添加100mL EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体,并用EtOAc洗涤。然后在95°C下高真空干燥固体8小时。通过氮吸附确定的该未水解的聚合物材料的表面积(S_{BET})为216.1 m^2/g ,总孔内容积为0.220 cm^3/g (p/p° 等于0.979)。

[0308] 分别使用 $NiCl_2$ 、 $CuCl_2$ 和 $MgCl_2$ 的水溶液来制备实施例16-18的含金属聚合物材料。使用以下过程来制备实施例16-18。在40mL小瓶中,通过将适当量的 $NiCl_2$ 、 $CuCl_2$ 或 $MgCl_2$ 溶解于18mL去离子水中来制备18mL的 $NiCl_2$ 、 $CuCl_2$ 或 $MgCl_2$ 的3.0M水溶液。向每种溶液中添加275毫克的上述未水解的聚合物材料。然后给小瓶盖上盖子并放在腕式摇床上。将此悬浮液在室温下摇动18小时。通过真空过滤分离固体,而不使用额外的去离子水转移或洗涤材料。然后在95°C下高真空干燥固体8小时。用于制备的金属氯化物溶液、 S_{BET} 、总孔内容积、通过元素分析确定的金属的重量百分比、通过元素分析确定的金属的毫摩尔数每克以及每种含金属聚合物材料的颜色在表13中示出。

[0309] 表13:实施例16-18的含金属聚合物材料的表征

实施例	用于制备的金属氯化物	S_{BET} (m^2/g)	总孔内容积(cm^3/g)(p/p°)	重量%金属	mmol 金属/g	颜色
[0310]	实施例 16	62.1	0.051 (0.980)	18.8	3.20	棕褐色
	实施例 17	96.7	0.130 (0.978)	16.4	2.58	深棕色/灰色
	实施例 18	92.0	0.107 (0.977)	6.4	2.63	白色

[0311] 将实施例16-18的含金属聚合物材料各自独立筛分至40×80目尺寸,并且使用该材料执行氨蒸气测试,如上所述,以确定每种含金属聚合物材料的氨容量。各测试持续的分

钟数、计算的mmol/g容量以及在测试结束时每种含金属聚合物材料的最终颜色在表14中示出。

[0312] 表14:实施例16-18的氨吸附

[0313]	实施例	测试材料质量	在 50ppm 突破前的分钟数	容量(mmol/g)	测试完成时的颜色
	实施例 16	0.1006	82	1.61	橄榄绿
	实施例 17	0.0808	172	4.25	蓝绿色
	实施例 18	0.0843	92	2.09	白色

[0314] 实施例19-24

[0315] 取7.98克(49.0mmol)DVB(纯度80重量%,工业级)、12.0克(122mmol)MA和407毫克(1.68mmol)BPO溶于4盎司广口瓶内的20.2克EtOAc中。可聚合组合物在EtOAc中具有49.7重量%的固体,并包含单体混合物(31.9重量%DVB、60.1重量%MA和8.0重量%苯乙烯类单体)和2.0重量%BPO(基于单体的总重量计)。向聚合组合物中鼓入氮气并持续10分钟。然后给广口瓶盖上盖子,并置于95°C砂浴中。在此升高的温度下加热聚合组合物17小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,并用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶中,并向瓶中添加100mL EtOAc。室温下让该固体在EtOAc中静置1小时。再次真空过滤分离固体,并用EtOAc洗涤。将固体置于4盎司广口瓶中,并向瓶中添加100mL EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体,并用EtOAc洗涤。然后在95°C下高真空干燥固体8小时。通过氩吸附确定的该未水解的聚合物材料的表面积(S_{ABET})为 $216.1\text{m}^2/\text{g}$,总孔内容积为 $0.220\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.979)。

[0316] 用水解剂(NaOH)处理前体聚合物材料。更具体地,取12.2克(306mmol)NaOH溶于8盎司广口瓶内的102mL的去离子水中。向此溶液中添加5.00克的以上未水解的聚合物材料。然后给广口瓶盖上盖子,并置于80°C砂浴中。在此升高的温度下加热此悬浮液18小时。真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。将固体置于8盎司广口瓶中,并添加200mL的1.0M HCl水溶液。使固体在HCl水溶液中静置30分钟。再次真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。然后在95°C下高真空干燥固体8小时。通过氩吸附确定的该水解的聚合物前体材料的 S_{ABET} 为 $92.6\text{m}^2/\text{g}$,总孔内容积为 $0.118\text{cm}^3/\text{g}$ (p/p° 等于0.979)。

[0317] 分别使用 NiCl_2 、 CuCl_2 和 MgCl_2 的水溶液来制备实施例19-21的含金属聚合物材料。使用以下过程来制备实施例19-21。在40mL小瓶中,通过将适当量的 NiCl_2 、 CuCl_2 或 MgCl_2 溶解于18mL去离子水中来制备18mL的 NiCl_2 、 CuCl_2 或 MgCl_2 的3.0M水溶液。向每种溶液中添加275毫克的上述水解的聚合物材料。然后给小瓶盖上盖子并放在腕式摇床上。将此悬浮液在室温下摇动18小时。通过真空过滤分离固体,而不使用额外的去离子水转移或洗涤材料。然后在95°C下高真空干燥固体8小时。用于制备的金属盐溶液、 S_{ABET} 、总孔内容积、通过元素分析确定的金属的重量百分比、通过元素分析确定的金属的毫摩尔数每克以及每种含金属聚合物材料的颜色在表15中示出。

[0318] 使用乙酸锌(II)($\text{Zn}(\text{OAc})_2$)的水溶液来制备实施例22的含金属聚合物材料。更具体地,通过将618毫克(3.37mmol)的 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 溶解于20mL小瓶内的5.0mL去离子水中来制备 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 水溶液。向此溶液中添加300毫克的上述水解的聚合物材料。然后给小瓶盖上盖子并且室温下使固体在 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 水溶液中静置16小时。通过真空过滤分离固体,而不使用额

外的去离子水转移或洗涤材料。然后将固体在120°C的烘箱中干燥2小时。用于制备的金属盐溶液、 S_{ABET} 、总孔内容积、通过元素分析确定的金属的重量百分比、通过元素分析确定的金属的毫摩尔数每克以及该含金属聚合物材料的颜色在表15中示出。

[0319] 使用硝酸铜(II) ($Cu(NO_3)_2$)的水溶液来制备实施例23的含金属聚合物材料。更具体地,通过将618毫克(3.30mmol)的 $Cu(NO_3)_2$ 溶解于20mL小瓶内的5.0mL去离子水中来制备 $Cu(NO_3)_2$ 水溶液。向此溶液中添加300毫克的上述水解的聚合物材料。然后给小瓶盖上盖子并且室温下使固体在 $Cu(NO_3)_2$ 水溶液中静置16小时。然后逐滴加入1.0M NaOH水溶液,直到观察到从浅蓝色到较深的蓝色/灰色的色移。通过真空过滤分离固体,而不使用额外的去离子水转移或洗涤材料。然后将固体在120°C的烘箱中干燥2小时。用于制备的金属盐溶液、 S_{ABET} 、总孔内容积、通过元素分析确定的金属的重量百分比、通过元素分析确定的金属的毫摩尔数每克以及该含金属聚合物材料的颜色在表15中示出。

[0320] 使用硫酸铜(II) ($CuSO_4$)的氨溶液制备实施例24的含金属聚合物材料。更具体地,通过将799毫克(5.00mmol)的 $CuSO_4$ 溶解于20mL小瓶内的5.0mL去离子水中来制备1M铜的氨溶液。逐滴加入1M氢氧化铵溶液,直到发生完全溶解。向此溶液中添加300毫克的上述水解的聚合物材料。然后给小瓶盖上盖子并且室温下使固体在铜的氨溶液中静置16小时。通过真空过滤分离固体,而不使用额外的去离子水转移或洗涤材料。然后将固体在120°C的烘箱中干燥2小时。用于制备的金属盐溶液、 S_{ABET} 、总孔内容积、通过元素分析确定的金属的重量百分比、通过元素分析确定的金属的毫摩尔数每克以及该含金属聚合物材料的颜色在表15中示出。

[0321] 表15:实施例19-24的含金属聚合物材料的表征

实施例	用于制备的 金属氯化物	S_{ABET} (m^2/g)	总孔内容积 (cm^3/g) (p/p°)	重量% 金属	mmol 金 属/g	颜色
实施例 19	$NiCl_2$	50.6	0.046 (0.980)	20.8	3.54	棕褐色
实施例 20	$CuCl_2$	61.1	0.087 (0.978)	18.6	2.93	深棕色/灰色
实施例 21	$MgCl_2$	88.8	0.107 (0.978)	6.5	2.67	白色
实施例 22	$Zn(OAc)_2$	89.2	0.107 (0.979)	15.8	2.42	白色
实施例 23	$Cu(NO_3)_2$	82.6	0.096 (0.978)	19.4	3.05	灰色/绿色
实施例 24	$CuSO_4$	72.8	0.093 (0.979)	16.6	2.61	灰色/绿色

[0323] 将实施例19-24的含金属聚合物材料各自独立筛分至40×80目尺寸,并且使用该材料执行氨蒸气测试,如上所述,以确定每种含金属聚合物材料的氨容量。各测试持续的分钟数、计算的mmol/g容量以及在测试结束时每种含金属聚合物材料的最终颜色在表16中示出。

[0324] 表16:实施例19-24的氨吸附

实施例	测试材料质 量	在 50ppm 突破前的分 钟数	容量(mmol/g)	测试完成时的 颜色
实施例 19	0.1183	51	0.88	橄榄绿
实施例 20	0.0813	175	4.19	蓝绿色
实施例 21	0.0791	125	3.04	白色
实施例 22	0.0727	139	3.79	白色
实施例 23	0.0685	135	3.92	蓝绿色
实施例 24	0.0754	61	1.62	浅蓝色

[0326] 比较例3

[0327] 通过用ZnCl₂浸渍活性炭制备锌浸渍活性炭。更具体地,取48.0克(352mmol)ZnCl₂溶于8盎司广口瓶内的100mL去离子水中。向该溶液中添加25.0克的40×140目GC炭(日本东京的可乐丽株式会社(Kuraray Co., Tokyo, Japan))。给广口瓶盖上盖子并放在广口瓶滚动机(jar roller)上。将此悬浮液在室温下继续滚动1小时。通过真空过滤分离固体,而不使用额外的蒸馏水转移或洗涤材料。然后将固体在100℃的间歇式烘箱中干燥16小时。S_{BET}、总孔内容积、通过元素分析确定的锌的重量百分比、通过元素分析确定的锌的毫摩尔数每克以及该锌浸渍活性炭的颜色在表17中示出。

[0328] 表17:含锌活性炭比较例3的表征

[0329]	实施例	S _{BET} (m ² /g)	总孔内容积 (cm ³ /g) (p/p ^o)	重量% Zn	mmol Zn/g	颜色
	比较例 3	1190.5	0.487 (0.980)	8.6	1.32	黑色

[0330] 将比较例3的锌浸渍活性炭筛分至40×80目尺寸,并且使用该材料执行氨蒸气测试,如上所述,以确定锌浸渍的活性炭的氨容量。测试持续的分钟数、计算的mmol/g容量以及在测试结束时锌浸渍的活性炭的最终颜色在表18中示出。

[0331] 表18:比较例3的氨吸附

[0332]	实施例	测试材料质 量	在 50ppm 突破前的分 钟数	容量(mmol/g)	测试完成时的 颜色
	比较例 3	0.0891	112	2.44	黑色

[0333] 实施例25

[0334] 在2L帕尔(Parr)不锈钢压力容器中,将176.88克(1.36mol)DVB(纯度80重量%,工业级)、240.04克(2.45mol)MA和4.18克(8.64mmol)的2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(VAZO 52)溶于417.68克EtOAc中。可聚合组合物在EtOAc中具有50.0重量%的固体,并包含单体混合物(33.9重量%DVB、57.6重量%MA和8.5重量%苯乙烯类单体)和1重量%VAZO 52(基于单体的总重量计)。向可聚合组合物中鼓入氮气,持续15分钟。然后将压力容器密封并且置于60℃水浴中。在此升高的温度下加热可聚合组合物18小时。真空过滤分离形成的白色沉淀,并用EtOAc洗涤。将固体置于4L锥形烧瓶中,并向烧瓶中添加2.0L EtOAc。使该固体在室温下在EtOAc中静置1小时。再次真空过滤分离固体,并用EtOAc洗涤。将固体置于4L锥形烧瓶中并添加2.0L EtOAc。使该固体在EtOAc中静置过夜。再次真空过滤分离固体,并用EtOAc洗涤。然后将固体在100℃的间歇式烘箱中干燥18小时。通过氩吸附确定的该前体聚合物材料的S_{BET}为272.2m²/g,总孔内容积为0.450cm³/g (p/p^o等于0.974)。

[0335] 用水解剂(NaOH)处理未水解的聚合物材料。更具体地,将323克(8.1mol)NaOH溶于5加仑塑料容器内的2.69L去离子水中。向此溶液中添加274克的以上未水解的聚合物材料。将塑料容器密封并放在广口瓶滚动机上。使该悬浮液在室温下滚动18小时。真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。将固体重新置于该5加仑容器中,并且向广口瓶中装入2.19L去离子水和313mL的浓HCl。将容器密封并放在广口瓶滚动机上。使该悬浮液在室温下滚动18小时。再次真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。再次真空过滤分离固体,并用去离子水洗涤。然后将固体在100℃的烘箱中干燥18小时。将该水解的聚合物材料筛分至40×80目尺寸。

[0336] 使用ZnCl₂/溴二甲苯酚蓝水溶液来制备实施例25的染色的含金属聚合物材料。使用以下过程来制备实施例25。在8盎司广口瓶中,通过向163mL去离子水中加入163毫克(288 μmol)的溴二甲苯酚蓝制备溴二甲苯酚蓝的水溶液。将广口瓶放在腕式摇床上并且在室温下摇动2小时。使用注射器将所得悬浮液过滤通过1微米玻璃料过滤器(美国纽约州华盛顿港的颇尔公司(Pall Corporation, Port Washington, NY, USA))以去除未溶解的染料。将饱和的染料溶液置于32盎司广口瓶中。向该溶液中添加134克(981mmol)的ZnCl₂。在ZnCl₂的溶解完成时,将20.0克上述40×80目尺寸的水解的聚合物材料加入ZnCl₂/溴二甲苯酚蓝溶液中。给广口瓶盖上盖子并放在广口瓶滚动机上。然后使此悬浮液在室温下滚动18小时。通过真空过滤分离固体,而不使用额外的去离子水转移或洗涤材料。将固体在100℃的烘箱中干燥18小时。

[0337] 将实施例25的染色的含金属聚合物材料在测试腔室中暴露于浓氢氧化铵(28–30重量%氨),测试腔室由包含200mL浓氢氧化铵的1.2L结晶皿组成。将100毫克实施例25的染色的含金属聚合物材料置于10mL结晶皿中并且浮在浓氢氧化铵中。在大结晶皿上方放置玻璃板。随时间推移观察实施例25的染色的含金属聚合物材料的颜色。暴露15分钟后,染色的含金属聚合物材料已经改变颜色。如上所述精确地重复该测试,不同的是,代替浓氢氧化铵,将去离子水置于1.2L结晶皿中。仅暴露于湿气30分钟后,染色的含金属聚合物材料改变颜色,但是变成了与在暴露于浓氢氧化铵时所观察到的颜色变化不同的颜色。所用的染料、实施例25的染色的含金属聚合物材料暴露之前的颜色、暴露于氢氧化铵之后的颜色以及暴露于湿气之后的颜色在表19中示出。

[0338] 表19:实施例25的染色的含金属聚合物材料在暴露于浓氢氧化铵或湿气时的颜色变化特性。

[0339]	实施例	染料	测试前的颜色	氨暴露后的颜色	湿气暴露后的颜色
	实施例25	溴二甲苯酚蓝	淡紫色	藏青色	橙棕色