



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119233859 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 31

(21) 申请号 202380035506.3

(22) 申请日 2023.03.30

(30) 优先权数据

63/325,274 2022.03.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/016904 2023.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/192482 EN 2023.10.05

(71) 申请人 塔夫茨大学的受托人

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 A·阿萨特金·阿列克西奥

L·马扎费罗

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 李勇 石梦妮

(51) Int.Cl.

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/76 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

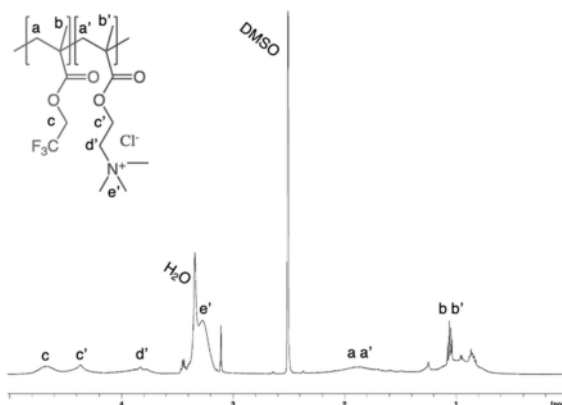
权利要求书6页 说明书23页 附图22页

(54) 发明名称

两亲性聚电解质复合物、多层物和共混物

(57) 摘要

公开了复合膜,其包括多孔支持物和包含第一共聚物和第二共聚物的选择性层,其中:第一共聚物包含第一多个疏水性重复单元和多个阳离子重复单元;第二共聚物包含第二多个疏水性重复单元和多个阴离子重复单元。还公开了制造和使用复合膜的方法。



1. 一种复合膜,所述复合膜包括多孔支持物;和包含第一共聚物和第二共聚物的选择性层;其中:

所述第一共聚物包含第一多个疏水性重复单元和多个阳离子重复单元;

所述第二共聚物包含第二多个疏水性重复单元和多个阴离子重复单元;并且

所述第一共聚物和所述第二共聚物基本上不溶于水(例如,在操作条件下)。

2. 根据权利要求1所述的复合膜,其中所述第一共聚物和所述第二共聚物不溶于水(例如,在操作条件下)。

3. 根据权利要求1所述的复合膜,其中所述复合膜为薄膜复合膜。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的复合膜,其中所述复合膜具有约20 μm 至约1,000 μm 的厚度。

5. 根据权利要求1-3中任一项所述的复合膜,其中所述复合膜具有约50 μm 至约200 μm 的厚度。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的复合膜,其中所述选择性层具有约30nm至约5 μm 的厚度。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的复合膜,其中所述选择性层具有约30nm至约1,000nm的厚度。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的复合膜,其中所述选择性层具有约10nm、约25nm、约50nm、约75nm、约100nm、约125nm、约150nm、约175nm、约200nm、约225nm、约250nm、约275nm、约300nm、约325nm、约350nm、约375nm、约400nm、约425nm、约450nm、约475nm、约500nm、约525nm、约550nm、约575nm或约600nm的厚度。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的复合膜,其中所述选择性层具有约400nm、约425nm、约450nm、约475nm、约500nm、约525nm、约550nm、约575nm或约600nm的厚度。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的复合膜,其中所述多个阳离子重复单元在水中(例如,在中性pH的水中或在操作条件下的水中)部分地带正电荷。

11. 根据权利要求1-9中任一项所述的复合膜,其中所述多个阳离子重复单元在水中(例如,在中性pH的水中或在操作条件下的水中)带正电荷。

12. 根据权利要求1-11中任一项所述的复合膜,其中所述多个阴离子重复单元在水中(例如,在中性pH的水中或在操作条件下的水中)部分地带负电荷。

13. 根据权利要求1-11中任一项所述的复合膜,其中所述多个阴离子重复单元在水中(例如,在中性pH的水中或在操作条件下的水中)带负电荷。

14. 根据权利要求1-13中任一项所述的复合膜,其中所述选择性层基本上由所述第一共聚物和所述第二共聚物组成。

15. 根据权利要求1-14中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约5-80重量%的所述多个阳离子重复单元。

16. 根据权利要求1-14中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约15-75重量%的所述多个阳离子重复单元。

17. 根据权利要求1-14中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约20-50重量%的所述多个阳离子重复单元。

18. 根据权利要求1-14中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约10重量%、

约20重量%、约30重量%、约40重量%、约50重量%、约60重量%、约70重量%或约80重量%的所述多个阳离子重复单元。

19.根据权利要求1-14中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个阳离子重复单元。

20.根据权利要求1-14中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个阳离子重复单元。

21.根据权利要求1-14中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约20-50摩尔%的所述多个阳离子重复单元。

22.根据权利要求1-21中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约10摩尔%、约20摩尔%、约30摩尔%、约40摩尔%、约50摩尔%、约60摩尔%、约70摩尔%或约80摩尔%的所述多个阳离子重复单元。

23.根据权利要求1-21中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约10重量%、约20重量%、约30重量%、约40重量%、约50重量%、约60重量%、约70重量%或约80重量%的所述第一多个疏水性重复单元。

24.根据权利要求1-21中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物包含约10摩尔%、约20摩尔%、约30摩尔%、约40摩尔%、约50摩尔%、约60摩尔%、约70摩尔%或约80摩尔%的所述第一多个疏水性重复单元。

25.根据权利要求1-24中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约5-80重量%的所述多个阴离子重复单元。

26.根据权利要求1-24中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约15-75重量%的所述多个阴离子重复单元。

27.根据权利要求1-24中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约20-50重量%的所述多个阴离子重复单元。

28.根据权利要求1-24中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约10重量%、约20重量%、约30重量%、约40重量%、约50重量%、约60重量%、约70重量%或约80重量%的所述多个阴离子重复单元。

29.根据权利要求1-24中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个阴离子重复单元。

30.根据权利要求1-24中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个阴离子重复单元。

31.根据权利要求1-24中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约20-50摩尔%的所述多个阴离子重复单元。

32.根据权利要求1-24中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约10摩尔%、约20摩尔%、约30摩尔%、约40摩尔%、约50摩尔%、约60摩尔%、约70摩尔%或约80摩尔%的所述多个阴离子重复单元。

33.根据权利要求1-32中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约10重量%、约20重量%、约30重量%、约40重量%、约50重量%、约60重量%、约70重量%或约80重量%的所述第一多个疏水性重复单元。

34.根据权利要求1-32中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物包含约10摩尔%、

约20摩尔%、约30摩尔%、约40摩尔%、约50摩尔%、约60摩尔%、约70摩尔%或约80摩尔%的第二多个疏水性重复单元。

35.根据权利要求1-34中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物具有至少30,000g/mol的平均摩尔质量。

36.根据权利要求1-37中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物具有至少50,000g/mol的平均摩尔质量。

37.根据权利要求1-34中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物具有至少100,000g/mol的平均摩尔质量。

38.根据权利要求1-34中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物具有20,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

39.根据权利要求1-34中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物具有30,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

40.根据权利要求1-34中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物具有50,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

41.根据权利要求1-34中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物具有100,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

42.根据权利要求1-41中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物具有至少30,000g/mol的平均摩尔质量。

43.根据权利要求1-41中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物具有至少50,000g/mol的平均摩尔质量。

44.根据权利要求1-41中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物具有至少100,000g/mol的平均摩尔质量。

45.根据权利要求1-41中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物具有20,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

46.根据权利要求1-41中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物具有30,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

47.根据权利要求1-41中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物具有50,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

48.根据权利要求1-41中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物具有100,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

49.根据权利要求1-48中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物和所述第二共聚物依次在所述多孔支持物上成层(例如,所述第一共聚物和所述第二共聚物依次施加到所述多孔支持物)。

50.根据权利要求49所述的复合膜,其中所述第一共聚物为第一层(例如,最外层)并且所述第二共聚物为第二层(例如,所述第一共聚物层在所述第二共聚物层上并且所述第二共聚物层与所述多孔支持物接触)。

51.根据权利要求49所述的复合膜,其中所述第二共聚物为第一层(例如,最外层)并且所述第一共聚物为第二层(例如,所述第二共聚物层在所述第一共聚物层上并且所述第一共聚物层与所述多孔支持物接触)。

52. 根据权利要求1-48中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物和所述第二共聚物在所述多孔支持物上掺混(例如,所述第一共聚物和所述第二共聚物在所述多孔支持物上形成均质层)。

53. 根据权利要求1-52中任一项所述的复合膜,其中所述第一多个疏水性重复单元包含衍生自丙烯酸酯(例如,丙烯酸烷基酯、氟化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)、丙烯酰胺(例如,氟化丙烯酰胺)、苯乙烯或疏水性氨基酸的重复单元。

54. 根据权利要求1-52中任一项所述的复合膜,其中所述第一多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸酯的重复单元。

55. 根据权利要求1-52中任一项所述的复合膜,其中所述第一多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2,2-三氟乙酯(TFEMA)、甲基丙烯酸五氟丙酯、七氟丁酯、甲基丙烯酸五氟苯酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯酸2-氯乙酯、甲基丙烯酸2-溴乙酯和甲基丙烯酸烯丙酯的重复单元。

56. 根据权利要求1-52中任一项所述的复合膜,其中所述第一多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2,2-三氟乙酯(TFEMA)的重复单元。

57. 根据权利要求1-56中任一项所述的复合膜,其中所述第二多个疏水性重复单元包含衍生自丙烯酸酯(例如,丙烯酸烷基酯、氟化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)、丙烯酰胺(例如,氟化丙烯酰胺)、苯乙烯或疏水性氨基酸的重复单元。

58. 根据权利要求1-56中任一项所述的复合膜,其中所述第二多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸酯的重复单元。

59. 根据权利要求1-56中任一项所述的复合膜,其中所述第二多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2,2-三氟乙酯(TFEMA)、甲基丙烯酸五氟丙酯、七氟丁酯、甲基丙烯酸五氟苯酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯酸2-氯乙酯、甲基丙烯酸2-溴乙酯和甲基丙烯酸烯丙酯的重复单元。

60. 根据权利要求1-56中任一项所述的复合膜,其中所述第二多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2,2-三氟乙酯(TFEMA)的重复单元。

61. 根据权利要求1-60中任一项所述的复合膜,其中所述多个阳离子重复单元包含衍生自被胺、吡啶鎓、咪唑鎓、磷或吡咯烷鎓取代的丙烯酸酯、丙烯酰胺、苯乙烯或乙烯基单体的重复单元。

62. 根据权利要求1-60中任一项所述的复合膜,其中所述多个阳离子重复单元包含衍生自甲基丙烯酸酯的重复单元。

63. 根据权利要求1-60中任一项所述的复合膜,其中所述多个阳离子重复单元包含衍生自以下的重复单元:[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(MAETA)、[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基氯化铵、4-乙烯基苄基(三苯基)氯化磷、甲基丙烯酸(乙烯基苄基)三甲基氯化铵、3-乙烯基苯胺、4-乙烯基苯胺、2-异丙烯基苯胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐、N-乙烯基咪唑鎓、1-烯丙基-3-乙烯基咪唑鎓、1-烯丙基-2-甲基-5-乙烯基-吡啶鎓、1-烯丙基-5-乙烯基-吡啶鎓或1-甲基-1-(1-乙烯基环己基)吡咯烷鎓碘化物。

64. 根据权利要求1-60中任一项所述的复合膜,其中所述多个阳离子重复单元包含衍生自2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵的重复单元。

65. 根据权利要求1-64中任一项所述的复合膜,其中所述多个阴离子重复单元包含衍生自被羧酸、磺酸或磷酸取代的丙烯酸酯、丙烯酰胺、苯乙烯或乙烯基单体的重复单元。

66. 根据权利要求1-64中任一项所述的复合膜,其中所述多个阴离子重复单元包含衍生自甲基丙烯酸酯的重复单元。

67. 根据权利要求1-64中任一项所述的复合膜,其中所述多个阴离子重复单元包含衍生自以下的重复单元:甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸2-磺乙酯(SEMA)、L-色氨酸-甲基丙烯酰胺、D-色氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-色氨酸-丙烯酰胺、L-或D-丙氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-丙氨酸-丙烯酰胺、L-或D-缬氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-缬氨酸-丙烯酰胺、L-或D-异亮氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-异亮氨酸-丙烯酰胺、L-或D-别异亮氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-别异亮氨酸-丙烯酰胺、L-或D-蛋氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-蛋氨酸-丙烯酰胺、L-或D-苯丙氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-苯丙氨酸-丙烯酰胺、L-或D-酪氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-酪氨酸-丙烯酰胺、L-或D-组氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-组氨酸-丙烯酰胺、L-或D-谷氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-谷氨酸-甲基丙烯酰胺、L-或D-天冬氨酸-丙烯酰胺、L-或D-天冬氨酸-甲基丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯酸2-羧乙酯、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基马来酸酯、4-乙烯基苯磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸钠盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、3-磺丙基丙烯酸钾盐、3-磺丙基甲基丙烯酸钾盐、3-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸、2-乙烯基苯甲酸、4-(2-丙烯基)苯甲酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐、乙烯基磺酸钠盐、乙烯基膦酸或(4-乙烯基苯基)甲基膦酸。

68. 根据权利要求1-64中任一项所述的复合膜,其中所述多个阴离子重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2-磺乙酯的重复单元。

69. 根据权利要求1-64中任一项所述的复合膜,其中所述多个阴离子重复单元包含衍生自甲基丙烯酸的重复单元。

70. 根据权利要求1-69中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物为统计(例如,近似无规)共聚物。

71. 根据权利要求1-69中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物为无规共聚物。

72. 根据权利要求1-69中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物为嵌段共聚物。

73. 根据权利要求1-69中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物为接枝共聚物或梳形共聚物。

74. 根据权利要求1-69中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物为统计(例如,近似无规)共聚物。

75. 根据权利要求1-74中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物为无规共聚物。

76. 根据权利要求1-74中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物为嵌段共聚物。

77. 根据权利要求1-74中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物为接枝共聚物或梳形共聚物。

78. 根据权利要求1-77中任一项所述的复合膜,其中所述复合膜的有效孔隙尺寸小于通过在相同的多孔支持物上仅涂覆所述第一共聚物或仅涂覆所述第二共聚物而制得的膜的有效孔隙尺寸。

79. 根据权利要求78所述的复合膜,其中所述有效孔隙尺寸通过测量中性(例如,不带

电)溶质的排斥率来量化。

80.根据权利要求1-79中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物是交联的。

81.根据权利要求1-80中任一项所述的复合膜,其中所述第二共聚物是交联的。

82.根据权利要求1-81中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物和所述第二共聚物在操作条件下基本上不溶于水。

83.根据权利要求1-81中任一项所述的复合膜,其中所述第一共聚物和所述第二共聚物在操作条件下基本上不溶于水。

84.一种从溶液分离溶质的方法,所述方法包括使所述溶液与根据权利要求1-83中任一项所述的复合膜接触。

85.根据权利要求84所述的方法,其中使所述溶液穿过所述复合膜(例如,通过所述复合膜过滤)。

86.根据权利要求84或85所述的方法,其中所述溶质为盐(例如,氯化钠)。

87.一种制造根据权利要求1-83中任一项所述的复合膜的方法,所述方法包括向多孔支持物施加如权利要求8-11、15-24和35-41中任一项中所定义的第一共聚物;和施加如权利要求11、12、25-34和42-48中任一项中所定义的第二共聚物,从而制造根据权利要求1-83中任一项所述的复合膜。

88.根据权利要求87所述的方法,其中将所述第一共聚物和所述第二共聚物依次施加到所述多孔支持物层,从而形成双层膜。

89.根据权利要求88所述的方法,其中首先施加所述第一共聚物,然后施加所述第二共聚物。

90.根据权利要求88所述的方法,其中首先施加所述第二共聚物,然后施加所述第一共聚物。

91.根据权利要求87所述的方法,其中将所述第一共聚物和所述第二共聚物作为共混物施加到所述多孔支持物层(例如,在施加之前将所述第一共聚物和第二共聚物混合),从而形成共混膜。

92.根据权利要求87-91中任一项所述的方法,其中在施加之前将所述第一共聚物溶解在质子溶剂(例如,甲醇)中。

93.根据权利要求87-92中任一项所述的方法,其中在施加之前将所述第二共聚物溶解在质子溶剂(例如,甲醇)中。

94.根据权利要求87-93中任一项所述的方法,其中在施加之前将所述第一共聚物和所述第二共聚物各自溶解在质子溶剂(例如,甲醇)中。

两亲性聚电解质复合物、多层物和共混物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2022年3月30日提交的美国临时专利申请号63/325,274的优先权权益,该临时专利申请的内容据此全文以引用方式并入本文。

[0003] 政府支持

[0004] 本发明是在能源部授予的拨款编号DEFE003185和国家科学基金会授予的拨款编号1553661的政府支持下完成的。政府在本发明中拥有一定的权利。

背景技术

[0005] 化学工业中最耗能的活动之一是分离化学化合物。膜是实现高效分离的优异候选物:它们可扩展、节能并已被广泛用于气体和液体分离过程。尽管如此,但它们更广泛的用途受到了常规方法制备的膜的分离能力、结垢和稳定性的限制。

[0006] 目前,类似尺寸的分子的分离是通过使用能量密集型方法如色谱法、蒸馏和萃取实现的。例如,仅丙烷和乙烯的纯化就占全球能量消耗的0.3%。采用膜代替当前方法来进行这些挑战性的分离将显著降低能耗,同时增加这些过程的可持续性。其他分离,如苯衍生物彼此之间的分离和具有附加值的生物活性化合物的分离,都是可以使用膜的潜在过程。

[0007] 除了选择性的限制外,膜结垢还将严重限制膜在其中进料具有高浓度的生物大分子、颗粒物和/或油等组分的应用中的更广泛使用。因此,在设计新型膜材料时,考虑结垢防护至关重要。结垢是膜过滤中最有现实意义的研究领域之一,也是改善膜分离过程性能的主要障碍。⁶结垢对膜的性能和完整性有不利影响。鉴于市售膜抵抗成垢物的局限性,能够调整渗透性、孔隙尺寸和选择性等膜性质同时保持易制造性和高抗结垢性可使水过滤领域得以改观。

[0008] 最后,具有较高选择性的膜可以改善许多应用的膜过程的经济可行性。例如,具有纳米级可调孔隙尺寸和电荷的膜可以用于生物分离、处理复杂废水、选择性去除溶液中的有机物(例如,染料)和其他污染物以供再利用、水软化、对海水进行预处理以便通过反渗透(RO)实现淡化以及二级和三级废水流出物的最终处理中。在所有这些情况下,选择性与抗结垢性相搭配是至关重要的。

[0009] 先前的研究已表明,无规两性离子两亲共聚物(r-ZAC)膜可以通过两性离子纳米域的自组装形成,所述纳米域充当水渗透的有效纳米通道网络。r-ZAC膜的主要特性包括优异的抗结垢性、~1-1.5nm的尺寸截止值和低的盐离子保留。然而,虽然可以合成各种两性离子单体,但只有少数可以商购获得,其中一些仅可自一家供应商获得。此外,大多数两性离子单体在许多溶剂中表现出差的溶解性,从而进一步增加了它们的合成挑战。因此,可切实转化为大规模生产的膜的r-ZAC化学物质的范围是有限的。另一方面,离子或可电离单体可广泛得到,更便宜,并通常更容易溶解和合成。

[0010] 过去十年中获得关注的另一类选择性层为聚电解质多层物,这些选择性层通过带相反电荷的聚电解质的逐层(LBL)沉积构建。多层物方法允许基于在多种带相反电荷的水溶性均聚物之间形成聚电解质复合物来开发膜。虽然这些膜已显示出良好的膜性能,尤其

是在去除微污染物方面,但对其非交联长期稳定性的研究并不多。另外,它们的制造方法需要多个步骤并且扩大规模会很复杂。这些涂层通常由几轮交替的阴离子和阳离子、水溶性聚电解质的浸涂或喷涂制成,中间通过冲洗隔开。通常至少需要3-5个双层(因此需要12-20个浸涂或喷涂步骤)。

发明内容

[0011] 在一个方面,本公开提供了复合膜,其包括多孔支持物;和包含第一共聚物和第二共聚物的选择性层;其中:

[0012] 第一共聚物包含第一多个疏水性重复单元和多个阳离子重复单元;

[0013] 第二共聚物包含第二多个疏水性重复单元和多个阴离子重复单元;并且

[0014] 第一共聚物和第二共聚物基本上不溶于水(例如,在操作条件下)。

[0015] 在另一个方面,本公开提供了从溶液中分离溶质的方法,其包括使溶液与本文公开的复合膜接触。

[0016] 在另一个方面,本公开提供了制造本文公开的复合膜的方法,其包括向多孔支持物施加如本文所公开的第一共聚物和如本文所公开的第二共聚物,从而制造本文公开的复合膜。

附图说明

[0017] 图1示出了A+化学结构的NMR谱,其指示了两种单体单元的共聚。

[0018] 图2示出了S-化学结构的NMR谱,其指示了两种单体单元的共聚。

[0019] 图3示出了涂覆在PS35之上的SA的SEM图像。

[0020] 图4示出了所有膜对中性染料的排斥率(rejection)。

[0021] 图5示出了使用中性溶质的S-曲线。

[0022] 图6示出了不同浓度下的 Na_2SO_4 排斥率。

[0023] 图7示出了不同浓度下的 Na_2SO_4 排斥率。

[0024] 图8示出了不同浓度下的 Na_2SO_4 排斥率。

[0025] 图9示出了不同浓度下的 MgCl_2 排斥率。

[0026] 图10示出了不同浓度下的 MgCl_2 排斥率。

[0027] 图11示出了不同浓度下的 MgCl_2 排斥率。

[0028] 图12示出了不同浓度下的NaCl排斥率。

[0029] 图13示出了不同浓度下的NaCl排斥率。

[0030] 图14示出了不同浓度下的NaCl排斥率。

[0031] 图15示出了S-和SA的水包油5小时结垢测试。这些膜的初始通量设置为 $10\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

[0032] 图16示出了M-化学结构的NMR谱,其绘示了两种单体单元的共聚。

[0033] 图17示出了涂覆在PS35之上的AM的SEM图像。

[0034] 图18示出了涂覆在PS35之上的70/30的SEM图像。

[0035] 图19示出了不同的APEC共混层的水渗透性。

[0036] 图20示出了使用不同的APEC共混层的维生素B12排斥率。

[0037] 图21示出了不同浓度下的 Na_2SO_4 排斥率。

- [0038] 图22示出了不同浓度下的 MgCl_2 排斥率。
- [0039] 图23示出了不同浓度下的 NaCl 排斥率。
- [0040] 图24示出了A2+化学结构的NMR谱,其指示了两种单体单元的共聚。
- [0041] 图25示出了S-化学结构的NMR谱,其指示了两种单体单元的共聚。
- [0042] 图26示出了涂覆在PS35之上的A2S的SEM图像。
- [0043] 图27示出了A2S、AS和对照膜对中性染料的排斥率。
- [0044] 图28示出了使用中性溶质的S-曲线。
- [0045] 图29示出了不同浓度下的 Na_2SO_4 排斥率。
- [0046] 图30示出了不同浓度下的 MgCl_2 排斥率。
- [0047] 图31示出了不同浓度下的 NaCl 排斥率。
- [0048] 图32示出了A+化学结构的NMR谱,其指示了两种单体单元的共聚。
- [0049] 图33示出了S2-化学结构的NMR谱,其指示了两种单体单元的共聚。
- [0050] 图34示出了涂覆在PS35之上的AS2的SEM图像。
- [0051] 图35示出了AS2、AS和对照膜对中性染料的排斥率。
- [0052] 图36示出了不同浓度下的 Na_2SO_4 排斥率。
- [0053] 图37示出了不同浓度下的 MgCl_2 排斥率。
- [0054] 图38示出了不同浓度下的 NaCl 排斥率。

具体实施方式

[0055] 公开了薄膜复合(TFC)膜,其中薄“选择性层”涂覆在多孔支持物上,其中该选择性支持物包含至少两种共聚物的组合:

[0056] 1)“阳离子共聚物”,其包含至少两种类型的重复单元:其均聚物将不溶于水的疏水性重复单元,和在水中时至少部分地带正电荷的阳离子重复单元,

[0057] 2)“阴离子共聚物”,其包含至少两种类型的重复单元:如上所述的疏水性重复单元,和在水中时至少部分地带负电荷的阴离子重复单元。

[0058] 在某些优选的实施方案中,两种共聚物在使用条件下都基本上不溶于水。通常,每种共聚物含有~5-80重量%的带电(阴离子或阳离子)重复单元,更优选15-75%的带电重复单元,更优选30-60%的带电重复单元。该特征例如将该技术与聚电解质多层涂层区分开来,聚电解质多层涂层涉及从水溶液沉积的不含疏水性重复单元的水溶性聚电解质。

[0059] 在某些优选的实施方案中,两种共聚物的平均摩尔质量可以为至少30,000g/mol,更优选超过50,000g/mol,甚至更优选超过100,000g/mol。

[0060] 可将两种共聚物沉积到多孔支持物上以形成选择性层,例如,通过以下两种方法之一:

[0061] i)将每种共聚物依次涂覆到支持物上,从而在支持物上创建至少一层阴离子共聚物和一层阳离子共聚物。该膜家族在下文中将被称为“双层膜”,但原则上也可以有较高数量的层。

[0062] ii)通过将两种共聚物溶解在同一溶剂中来创建两种共聚物的混合物或共混物,然后将该共混物涂覆到支持物上,从而创建选择性层。该膜家族将被称为“共混膜”。

[0063] 在每种情况下,支持物膜的有效孔隙尺寸显著高于TFC膜的有效孔隙尺寸;选择性

层显著地改变支持物的排斥性质。

[0064] 示例性的疏水性重复单元包括衍生自以下的重复单元：甲基丙烯酸2,2-三氟乙酯 (TFEMA)；其他氟化丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和丙烯酰胺（例如，甲基丙烯酸五氟丙酯、甲基丙烯酸七氟丁酯、甲基丙烯酸五氟苯酯）；苯乙烯；甲基丙烯酸甲酯；丙烯腈；甲基丙烯酸2-氯乙酯；甲基丙烯酸2-溴乙酯；甲基丙烯酸烯丙酯；符合上述标准的其他单体。另外，可以使用疏水性单体肽或不具有在使用条件下可电离/带电基团的封闭氨基酸作为疏水性单体单元。

[0065] 示例性的阴离子重复单元包括衍生自以下的重复单元：甲基丙烯酸 (MAA)；甲基丙烯酸2-磺乙酯 (SEMA)；L-色氨酸-甲基丙烯酰胺；D-色氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-色氨酸-丙烯酰胺；L或D-丙氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-丙氨酸-丙烯酰胺；L或D-缬氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-缬氨酸-丙烯酰胺；L或D-异亮氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-异亮氨酸-丙烯酰胺；L或D-别异亮氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-别异亮氨酸-丙烯酰胺；L或D-蛋氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-蛋氨酸-丙烯酰胺；L或D-苯丙氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-苯丙氨酸-丙烯酰胺；L或D-酪氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-酪氨酸-丙烯酰胺；L或D-组氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-组氨酸-丙烯酰胺；L或D-谷氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-谷氨酸-甲基丙烯酰胺；L或D-天冬氨酸-丙烯酰胺；L或D-天冬氨酸-甲基丙烯酰胺；丙烯酸；丙烯酸2-羧乙酯；单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯；单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基马来酸酯；4-乙烯基苯磺酸钠；2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸；2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸钠盐；2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸；3-磺丙基丙烯酸钾盐；3-磺丙基甲基丙烯酸钾盐；3-乙烯基苯甲酸；4-乙烯基苯甲酸；2-乙烯基苯甲酸；4-(2-丙烯基)苯甲酸；2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐；乙烯基磺酸钠盐；乙烯基膦酸；(4-乙烯基苯基)甲基膦酸；含有羧酸、磺酸根、磷酸根或其他在使用条件下带负电荷的可电离/带电荷基团的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、苯乙烯或乙烯基衍生物。具有在使用条件下带负电荷的可电离/带电荷基团的单体肽也可以用作阴离子单体单元。

[0066] 示例性的阳离子重复单元包括衍生自以下的重复单元：[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵 (MAETA)；[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵；[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵；(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基氯化铵；4-乙烯基苄基(三苯基)氯化磷；甲基丙烯酸(乙烯基苄基)三甲基氯化铵；3-乙烯基苯胺；4-乙烯基苯胺；2-异丙烯基苯胺；N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐；N-乙烯基咪唑鎓；1-烯丙基-3-乙烯基咪唑鎓；1-烯丙基-2-甲基-5-乙烯基吡啶鎓；1-烯丙基-5-乙烯基吡啶鎓；1-甲基-1-(1-乙烯基环己基)吡咯烷鎓碘化物；含有胺、吡啶鎓、咪唑鎓、磷、吡咯烷鎓或其他在使用条件下带正电荷的可电离/带电荷基团的甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、苯乙烯或乙烯基衍生物。具有强阳离子电荷（例如，季胺基团）的重复单元是优选的。另外，具有在使用条件下带正电荷的可电离/带电荷基团的单体肽可以用作阳离子单体单元。

[0067] 在某些实施方案中，本文描述的膜包括以下特征：

[0068] i) 比支持物小的有效孔隙尺寸

[0069] ii) 可扩展制造

[0070] 在某些实施方案中，本文公开的膜，如双层膜，包括以下特征：

[0071] • 它们表现出比通过在相同的支持物上仅涂覆阴离子共聚物或仅涂覆阳离子共

聚物而制得的膜小的有效孔隙尺寸,这通过测量中性溶质的排斥率来量化。

[0072] • 它们的水渗透性在具有相当的有效孔隙尺寸的市售膜的范围内并且可以潜在地调整至更高。

[0073] • 可以使用具有基本上任何一对可电离或带电荷基团(即,阴离子和阳离子)的共聚物来制备它们,只要它们可以溶解和涂覆即可。这与共混膜不同,其中某些官能团对的溶解度非常有限并且在溶液中掺混时会凝结,从而限制了可用的选项。

[0074] • 不希望受理论的束缚,据信这些膜的选择性产生于两个涂覆层的界面处的一个非常薄的层,在这里,阴离子共聚物和阳离子共聚物相互作用并创建比每种共聚物单独时更紧密的“网状物”。

[0075] • 这些膜的选择性/有效孔隙尺寸可以通过每种共聚物的疏水/带电单体比率来控制。此外,层间混合的程度,其受溶剂选择、温度、流延速度、外部气流和后处理等因素的影响,可能会影响有效孔隙尺寸以及带电荷基团对的化学性质。

[0076] • 这些膜显示出改善的抗结垢性质。例如,完全混合(即,整个层大致均匀)或接近完全混合且接近电荷中性的层特别抗结垢,类似于以前报道过的聚两性电解质膜。

[0077] 另外,预计双层膜可以设计为可交联的,包括在界面处(例如,通过阴离子共聚物与阳离子共聚物之间的反应),从而进一步提供稳定性和可调性。这些反应可以包括例如环氧化物与伯胺或醇之间的反应;烷基卤化物与叔胺之间的反应;叠氮化物与炔烃之间的反应。这将需要在聚合物中存在第三单体单元;和/或在带电单体单元和/或疏水性单体单元中存在反应性基团。

[0078] 在某些实施方案中,本文公开的膜,如共混膜,包括以下特征:

[0079] • 共混膜的有效孔隙尺寸也比支持物小,并且通常小于每种单独的共聚物,这通过测量中性溶质的排斥率来量化。然而,它们的有效孔隙尺寸通常比用相同的共聚物使用双层方法制备的膜大。

[0080] • 表现出高度可调的有效孔隙尺寸,有效孔隙尺寸可以通过改变阴离子和阳离子基团的摩尔比来控制。该参数还可以控制/改变渗透性和盐排斥率。

[0081] • 如与市场上的其他膜相比,具有抗结垢性,并且电荷中性或接近电荷中性的那些将具有特别高的抗结垢性。

[0082] • 在某些实施方案中,本文公开的膜,如双层和共混膜,包括以下特征:

[0083] • 轻松、可扩展的共聚物合成。

[0084] • 使用广泛且受控的选择性范围轻松、可扩展地制造膜,可调节以获得期望的性能(例如,盐排斥率、软化、有机分子基于尺寸的分离、用于选择性去除污染物的水处理)。

[0085] • 对一系列成垢物具有抗结垢性。

[0086] • 耐氯性。

[0087] • 耐化学性。

[0088] 在某些方面,描述了具有改善的能力的材料系统和制造膜的方法。过去,引入带电荷基团的多层膜仅专注于通过从水中吸附而沉积的水溶性聚电解质多层膜;本发明描述了从有机溶液棒涂不溶于水的共聚物。膜的性能高度可调并且适应性强。

[0089] 本文公开的膜与聚电解质多层膜不同地作用。在任何其他系统中,尚未报道在两个单独沉积的层的界面处形成紧密交织/复合的层。

[0090] 所公开的发明可以用于需要尺寸和电荷选择性分离的许多过滤过程,包括水和废水处理以及营养物分离和回收。

[0091] 在一个方面,本公开提供了一种复合膜,其包括多孔支持物;和包含第一共聚物和第二共聚物的选择性层;其中:

[0092] 第一共聚物包含第一多个疏水性重复单元和多个阳离子重复单元;

[0093] 第二共聚物包含第二多个疏水性重复单元和多个阴离子重复单元;并且

[0094] 第一共聚物和第二共聚物基本上不溶于水(例如,在操作条件下)。

[0095] 在某些优选的实施方案中,第一共聚物和第二共聚物不溶于水(例如,在操作条件下)。

[0096] 在某些实施方案中,复合膜为薄膜复合膜。

[0097] 在某些实施方案中,复合膜具有约20 μm 至约1,000 μm 的厚度。在某些实施方案中,复合膜具有约50 μm 至约200 μm 的厚度。

[0098] 在某些实施方案中,选择性层具有约30nm至约5 μm 的厚度。在某些实施方案中,选择性层具有约30nm至约1,000nm的厚度。在某些实施方案中,选择性层具有约10nm、约25nm、约50nm、约75nm、约100nm、约125nm、约150nm、约175nm、约200nm、约225nm、约250nm、约275nm、约300nm、约325nm、约350nm、约375nm、约400nm、约425nm、约450nm、约475nm、约500nm、约525nm、约550nm、约575nm或约600nm的厚度。在某些实施方案中,选择性层具有约400nm、约425nm、约450nm、约475nm、约500nm、约525nm、约550nm、约575nm或约600nm的厚度。

[0099] 在某些实施方案中,所述多个阳离子重复单元在水中(例如,在中性pH的水中或在操作条件下的水中)部分地带正电荷。在某些实施方案中,所述多个阳离子重复单元在水中(例如,在中性pH的水中或在操作条件下的水中)带正电荷。

[0100] 在某些实施方案中,所述多个阴离子重复单元在水中(例如,在中性pH的水中或在操作条件下的水中)部分地带负电荷。在某些实施方案中,所述多个阴离子重复单元在水中(例如,在中性pH的水中或在操作条件下的水中)带负电荷。

[0101] 在某些实施方案中,选择性层基本上由第一共聚物和第二共聚物组成。

[0102] 在某些实施方案中,第一共聚物包含约5-80重量%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约15-75重量%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约30-60重量%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约10重量%、约20重量%、约30重量%、约40重量%、约50重量%、约60重量%、约70重量%或约80重量%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个阳离子重复单元。

[0103] 在某些实施方案中,第一共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约30-60摩尔%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约10摩尔%、约20摩尔%、约30摩尔%、约40摩尔%、约50摩尔%、约60摩尔%、约70摩尔%或约80摩尔%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个阳离子重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个阳离子重复单元。

[0104] 在某些实施方案中,第一共聚物包含约5-80重量%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约15-75重量%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约30-60重量%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约10重量%、约20重量%、约30重量%、约40重量%、约50重量%、约60重量%、约70重量%或约80重量%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约5-80重量%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约15-75重量%的所述多个第一多个疏水性重复单元。

[0105] 在某些实施方案中,第一共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约30-60摩尔%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约10摩尔%、约20摩尔%、约30摩尔%、约40摩尔%、约50摩尔%、约60摩尔%、约70摩尔%或约80摩尔%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个第一多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第一共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个第一多个疏水性重复单元。

[0106] 在某些实施方案中,第二共聚物包含约5-80重量%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约15-75重量%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约30-60重量%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约10重量%、约20重量%、约30重量%、约40重量%、约50重量%、约60重量%、约70重量%或约80重量%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个阴离子重复单元。

[0107] 在某些实施方案中,第二共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约30-60摩尔%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约10摩尔%、约20摩尔%、约30摩尔%、约40摩尔%、约50摩尔%、约60摩尔%、约70摩尔%或约80摩尔%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个阴离子重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个阴离子重复单元。

[0108] 在某些实施方案中,第二共聚物包含约5-80重量%的所述多个第二多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约15-75重量%的所述多个第二多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约30-60重量%的所述多个第二多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约10重量%、约20重量%、约30重量%、约40重量%、约50重量%、约60重量%、约70重量%或约80重量%的所述多个第二多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约5-80重量%的所述多个第二多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约15-75重量%的所述多个第二多个疏水性重复单元。

[0109] 在某些实施方案中,第二共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个第二多个疏水性重

复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个第二多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约30-60摩尔%的所述多个第二多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约10摩尔%、约20摩尔%、约30摩尔%、约40摩尔%、约50摩尔%、约60摩尔%、约70摩尔%或约80摩尔%的所述多个第二多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约5-80摩尔%的所述多个第二多个疏水性重复单元。在某些实施方案中,第二共聚物包含约15-75摩尔%的所述多个第二多个疏水性重复单元。

[0110] 在某些实施方案中,第一共聚物具有至少50,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第一共聚物具有至少100,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第一共聚物具有20,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第一共聚物具有30,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第一共聚物具有50,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第一共聚物具有100,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

[0111] 在某些实施方案中,第二共聚物具有至少50,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第二共聚物具有至少100,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第二共聚物具有20,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第二共聚物具有30,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第二共聚物具有50,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。在某些实施方案中,第二共聚物具有100,000g/mol至约500,000g/mol的平均摩尔质量。

[0112] 在某些实施方案中,第一共聚物和第二共聚物依次在多孔支持物上成层(例如,第一共聚物和第二共聚物依次施加到多孔支持物)。在某些实施方案中,第一共聚物为第一层(例如,最外层)并且第二共聚物为第二层(例如,第一共聚物层在第二共聚物层上并且第二共聚物层与多孔支持物接触)。在其他实施方案中,第二共聚物为第一层(例如,最外层)并且第一共聚物为第二层(例如,第二共聚物层在第一共聚物层上并且第一共聚物层与多孔支持物接触)。在其他实施方案中,第一共聚物和第二共聚物在多孔支持物上掺混(例如,第一共聚物和第二共聚物在多孔支持物上形成均质层)。

[0113] 在某些实施方案中,第一多个疏水性重复单元包含衍生自丙烯酸酯(例如,丙烯酸烷基酯、氟化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)、丙烯酰胺(例如,氟化丙烯酰胺)、苯乙烯或疏水性氨基酸的重复单元。在某些实施方案中,第一多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸酯的重复单元。在某些实施方案中,第一多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2,2-三氟乙酯(TFEMA)、甲基丙烯酸五氟丙酯、七氟丁酯、甲基丙烯酸五氟苯酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯酸2-氯乙酯、甲基丙烯酸2-溴乙酯和甲基丙烯酸烯丙酯的重复单元。在某些优选的实施方案中,第一多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2,2-三氟乙酯(TFEMA)的重复单元。

[0114] 在某些实施方案中,第二多个疏水性重复单元包含衍生自丙烯酸酯(例如,丙烯酸烷基酯、氟化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)、丙烯酰胺(例如,氟化丙烯酰胺)、苯乙烯或疏水性氨基酸的重复单元。在某些实施方案中,第二多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸酯的重复单元。在某些实施方案中,第二多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2,2-三氟乙酯(TFEMA)、甲基丙烯酸五氟丙酯、七氟丁酯、甲基丙烯酸五氟苯酯、苯乙烯、甲基丙

烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯酸2-氯乙酯、甲基丙烯酸2-溴乙酯和甲基丙烯酸烯丙酯的重复单元。在某些优选的实施方案中,第二多个疏水性重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2,2-三氟乙酯(TFEMA)的重复单元。

[0115] 在某些实施方案中,所述多个阳离子重复单元包含衍生自被胺、吡啶鎓、咪唑鎓、磷或吡咯烷鎓取代的丙烯酸酯、丙烯酰胺、苯乙烯或乙烯基单体的重复单元。在某些实施方案中,所述多个阳离子重复单元包含衍生自以下的重复单元:[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(MAETA)、[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基氯化铵、4-乙烯基苄基(三苯基)氯化磷、甲基丙烯酸(乙烯基苄基)三甲基氯化铵、3-乙烯基苯胺、4-乙烯基苯胺、2-异丙烯基苯胺、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐、N-乙烯基咪唑鎓盐、1-烯丙基-3-乙烯基咪唑鎓盐、1-烯丙基-2-甲基-5-乙烯基-吡啶鎓盐、1-烯丙基-5-乙烯基-吡啶鎓盐或1-甲基-1-(1-乙烯基环己基)吡咯烷鎓碘化物。在某些优选的实施方案中,所述多个阳离子重复单元包含衍生自2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵的重复单元。

[0116] 在某些实施方案中,所述多个阴离子重复单元包含衍生自被羧酸、磺酸或磷酸取代的丙烯酸酯、丙烯酰胺、苯乙烯或乙烯基单体的重复单元。在某些实施方案中,所述多个阴离子重复单元包含衍生自甲基丙烯酸酯的重复单元。在某些实施方案中,所述多个阴离子重复单元包含衍生自以下的重复单元:甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸2-磺乙酯(SEMA)、L-色氨酸-甲基丙烯酰胺、D-色氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-色氨酸-丙烯酰胺、L或D-丙氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-丙氨酸-丙烯酰胺、L或D-缬氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-缬氨酸-丙烯酰胺、L或D-异亮氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-异亮氨酸-丙烯酰胺、L或D-别异亮氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-别异亮氨酸-丙烯酰胺、L或D-蛋氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-蛋氨酸-丙烯酰胺、L或D-苯丙氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-苯丙氨酸-丙烯酰胺、L或D-酪氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-酪氨酸-丙烯酰胺、L或D-组氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-组氨酸-丙烯酰胺、L或D-谷氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-谷氨酸-甲基丙烯酰胺、L或D-天冬氨酸-丙烯酰胺、L或D-天冬氨酸-甲基丙烯酰胺、丙烯酸、丙烯酸2-羧乙酯、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基琥珀酸酯、单-2-(甲基丙烯酰氧基)乙基马来酸酯、4-乙烯基苯磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸钠盐、2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸、3-磺丙基丙烯酸钾盐、3-磺丙基甲基丙烯酸钾盐、3-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸、2-乙烯基苯甲酸、4-(2-丙烯基)苯甲酸、2-甲基-2-丙烯-1-磺酸钠盐、乙烯基磺酸钠盐、乙烯基膦酸或(4-乙烯基苯基)甲基膦酸。在某些优选的实施方案中,所述多个阴离子重复单元包含衍生自甲基丙烯酸2-磺乙酯的重复单元。在其他优选的实施方案中,所述多个阴离子重复单元包含衍生自甲基丙烯酸的重复单元。

[0117] 在某些实施方案中,第一共聚物为嵌段共聚物。在某些实施方案中,第一共聚物为统计(例如,近似无规)共聚物。在某些优选的实施方案中,第一共聚物为无规共聚物。在某些实施方案中,第二共聚物为接枝共聚物或梳形共聚物。

[0118] 在某些实施方案中,第二共聚物为嵌段共聚物。在某些实施方案中,第一共聚物为统计(例如,近似无规)共聚物。在某些优选的实施方案中,第二共聚物为无规共聚物。在某些优选的实施方案中,第二共聚物为接枝共聚物或梳形共聚物。

[0119] 在某些实施方案中,复合膜的有效孔隙尺寸小于通过在相同的多孔支持物上仅涂

覆第一共聚物或仅涂覆第二共聚物而制得的膜的有效孔隙尺寸。在某些实施方案中,有效孔隙尺寸通过测量中性(例如,不荷电)溶质的排斥率来量化。

[0120] 在某些实施方案中,第一共聚物是交联的。

[0121] 在某些实施方案中,第二共聚物是交联的。

[0122] 在另一个方面,本公开提供了从溶液中分离溶质的方法,其包括使溶液与复合膜接触。在某些实施方案中,使溶液穿过复合膜(例如,通过复合膜过滤)。在某些实施方案中,溶质为盐(例如,氯化钠)。在某些实施方案中,溶液为海水。

[0123] 在另一个方面,本公开提供了制造本文公开的复合膜的方法,其包括向多孔支持物施加如本文所公开的第一共聚物和如本文所公开的第二共聚物,从而制造本文公开的复合膜。

[0124] 在某些实施方案中,将第一共聚物和第二共聚物依次施加到多孔支持物层,从而形成双层膜。在某些实施方案中,首先施加第一共聚物,然后施加第二共聚物。在某些实施方案中,首先施加第二共聚物,然后施加第一共聚物。在其他实施方案中,第一共聚物和第二共聚物作为共混物施加到多孔支持物层(例如,在施加之前将第一共聚物和第二共聚物混合),从而形成共混膜。

[0125] 在某些实施方案中,在施加之前将第一共聚物溶解在质子溶剂(例如,甲醇)中。在某些实施方案中,在施加之前将第二共聚物溶解在质子溶剂(例如,甲醇)中。在某些实施方案中,在施加之前将第一共聚物和第二共聚物各自溶解在质子溶剂(例如,甲醇)中。

[0126] 定义

[0127] 除非本文另有定义,否则本申请中使用的科学和技术术语应具有本领域普通技术人员通常所理解的含义。

[0128] 除非另有说明,否则本公开的方法和技术通常按照本领域公知的常规方法以及如整个本说明书中援引和讨论的各种一般和更具体的参考文献中所述进行。

[0129] 除非本文另有定义,否则本文使用的化学术语按照本领域的常规用法使用,如由“*The McGraw-Hill Dictionary of Chemical Terms*”,Parker S.,Ed.,McGraw-Hill,San Francisco,C.A.(1985)所示例。

[0130] 以上所有内容以及本申请中提及的任何其他出版物、专利和已公布的专利申请均通过引用明确并入本文。在发生冲突的情况下,以本说明书(包括其具体定义)为准。

[0131] 如本文所用,术语“任选的”或“任选地”意指随后描述的事件或情况可能发生或可能不发生,并且描述包括事件或情况发生的情况以及不发生的情况。例如,“任选地被取代的烷基”是指烷基可被取代以及烷基未被取代的情况。

[0132] 应理解,本领域普通技术人员可以选择本发明的化合物上的取代基和取代模式以产生化学稳定的化合物,这些化合物可以通过本领域已知的技术以及下文阐述的那些方法从容易获得的起始材料容易地合成。如果取代基本身被多于一个基团所取代,则应理解,这些多个基团可以在同一个碳上或在不同的碳上,只要产生稳定的结构即可。

[0133] 如本文所用,术语“任选地被取代的”是指用指定取代基基团替换给定结构中的一至六个氢基团,所述特定取代基基团包括但不限于:羟基、羟烷基、烷氧基、卤素、烷基、硝基、甲硅烷基、酰基、酰氧基、芳基、环烷基、杂环基、氨基、氨基烷基、氰基、卤代烷基、卤代烷氧基、-OCO-CH₂-O-烷基、-OP(O)(O-烷基)₂或-CH₂-OP(O)(O-烷基)₂。优选地,“任选地被取代

的”是指用上文提到的取代基替换给定结构中的一至四个氢基团。更优选地,一至三个氢基团被替换为如上文所提到的取代基。应理解,取代基可以被进一步取代。

[0134] 如本文所用,术语“烷基”是指饱和脂族基团,包括但不限于 C_1 - C_{10} 直链烷基基团或 C_1 - C_{10} 支链烷基基团。优选地,“烷基”基团是指 C_1 - C_6 直链烷基基团或 C_1 - C_6 支链烷基基团。更优选地,“烷基”基团是指 C_1 - C_4 直链烷基基团或 C_1 - C_4 支链烷基基团。“烷基”的实例包括但不限于甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、1-戊基、2-戊基、3-戊基、新戊基、1-己基、2-己基、3-己基、1-庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、1-辛基、2-辛基、3-辛基或4-辛基等。“烷基”基团可以是任选地被取代的。

[0135] 术语“酰基”是本领域公认的并且是指由通式烃基C(O)-、优选地烷基C(O)-表示的基团。

[0136] 术语“酰基氨基”是本领域公认的并且是指被酰基基团所取代的氨基基团并可例如由式烃基C(O)NH-表示。

[0137] 术语“酰氧基”是本领域公认的并且是指由通式烃基C(O)O-、优选地烷基C(O)O-表示的基团。

[0138] 术语“烷氧基”是指具有连接到其的氧的烷基基团。代表性的烷氧基基团包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、叔丁氧基等。

[0139] 术语“烷氧基烷基”是指被烷氧基基团所取代的烷基基团并且可由通式烷基-O-烷基表示。

[0140] 术语“烷基”是指饱和脂族基团,包括直链烷基基团、支链烷基基团、环烷基(脂环族)基团、烷基取代的环烷基基团和环烷基取代的烷基基团。在优选的实施方案中,直链或支链烷基在其主链中具有30个或更少的碳原子(例如,对于直链, C_{1-30} ,对于支链, C_{3-30}),更优选20个或更少。

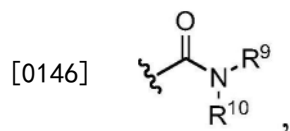
[0141] 此外,如整个说明书、实施例和权利要求书中所用,术语“烷基”旨在包括未被取代和被取代的烷基基团,其后者是指具有替换烃主链的一个或多个碳上的氢的取代基的烷基部分,包括卤代烷基基团如三氟甲基和2,2,2-三氟乙基等。

[0142] 当与化学部分如酰基、酰氧基、烷基、烯基、炔基或烷氧基结合使用时,术语“ C_{x-y} ”或“ C_x-C_y ”意在包括在链中含有x至y个碳的基团。 C_0 烷基表示基团在末端位置的氢,如果在内部,则表示键。例如, C_{1-6} 烷基基团在链中含有一至六个碳原子。

[0143] 如本文所用,术语“烷基氨基”是指被至少一个烷基基团所取代的氨基基团。

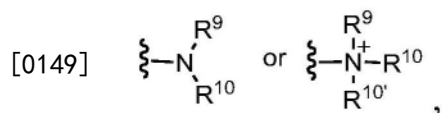
[0144] 如本文所用,术语“烷硫基”是指被烷基基团所取代的硫醇基团并且可由通式烷基S-表示。

[0145] 如本文所用,术语“酰氨基”是指基团



[0147] 其中 R^9 和 R^{10} 各自独立地表示氢或烃基基团,或者 R^9 和 R^{10} 与其所连接至的N原子一起构成在环结构中具有4至8个碳的杂环。

[0148] 术语“胺”和“氨基”是本领域公认的并且是指未被取代和被取代的胺及其盐,例如,可以由下式表示的部分



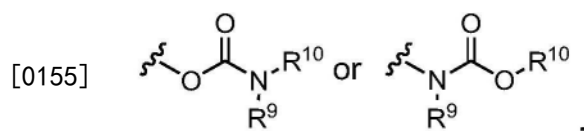
[0150] 其中 R^9 、 R^{10} 和 $\text{R}^{10'}$ 各自独立地表示氢或烃基基团,或者 R^9 和 R^{10} 与其所连接至的N原子一起构成在环结构中具有4至8个碳的杂环。

[0151] 如本文所用,术语“氨基烷基”是指被氨基基团所取代的烷基基团。

[0152] 如本文所用,术语“芳烷基”是指被芳基基团所取代的烷基基团。

[0153] 如本文所用,术语“芳基”包括被取代或未被取代的单环芳族基团,其中环的每个原子都为碳。优选地,环为5-至7-元环,更优选6-元环。术语“芳基”还包括具有两个或更多个环状环的多环环系统,其中两个或更多个碳为两个邻接环所共有,其中至少一个环是芳族的,例如,其他环状环可以是环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂芳基和/或杂环基。芳基基团包括苯、萘、菲、苯酚、苯胺等。

[0154] 术语“氨基甲酸酯”是本领域公认的并且是指下式的基团,



[0156] 其中 R^9 和 R^{10} 独立地表示氢或烃基基团。

[0157] 如本文所用,术语“碳环基烷基”是指被碳环基团所取代的烷基基团。

[0158] 术语“碳环”包括5-7元单环环和8-12元双环环。双环碳环的每个环可选自饱和环、不饱和环和芳族环。碳环包括双环分子,其中两个环之间共享一个、两个或三个或更多个原子。术语“稠合碳环”是指其中每个环与另一个环共享两个相邻的原子的双环碳环。稠合碳环的每个环可选自饱和环、不饱和环和芳族环。在一个示例性实施方案中,芳族环(例如,苯基)可与饱和或不饱和环(例如,环己烷、环戊烷或环己烯)稠合。碳环的定义中包括饱和、不饱和和芳族双环环的任何组合,只要化合价允许。示例性的“碳环”包括环戊烷、环己烷、双环[2.2.1]庚烷、1,5-环辛二烯、1,2,3,4-四氢萘、双环[4.2.0]辛-3-烯、萘和金刚烷。示例性的稠合碳环包括十氢萘、萘、1,2,3,4-四氢萘、双环[4.2.0]辛烷、4,5,6,7-四氢-1H-茛和双环[4.1.0]庚-3-烯。“碳环”可在能够承载氢原子的任何一个或多个位置处被取代。

[0159] 如本文所用,术语“碳环基烷基”是指被碳环基团所取代的烷基基团。

[0160] 术语“碳酸酯”是本领域公认的并且是指基团 $-\text{OCO}_2-$ 。

[0161] 如本文所用,术语“羧基”是指由式 $-\text{CO}_2\text{H}$ 表示的基团。

[0162] 术语“环烷基”包括被取代或未被取代的非芳族单环结构,优选4-至8-元环,更优选4-至6-元环。术语“环烷基”还包括具有两个或更多个环状环的多环环系统,其中两个或更多个碳为两个邻接环所共有,其中至少一个环为环烷基并且取代基(例如, R^{100})连接到环烷基环,例如,其他环状环可以是环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂芳基和/或杂环基。杂芳基基团包括例如吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、苯并二噁烷、四氢喹啉等。

[0163] 如本文所用,术语“酯”是指基团 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^9$,其中 R^9 表示烃基基团。

[0164] 如本文所用,术语“醚”是指通过氧连接到另一个烃基基团的烃基基团。因此,烃基基团的醚取代基可以是烃基-0-。醚可以是对称的或不对称的。醚的实例包括但不限于杂

环-0-杂环和芳基-0-杂环。醚包括“烷氧基烷基”基团,其可用通式烷基-0-烷基表示。

[0165] 如本文所用,术语“卤代”和“卤素”意指卤素并包括氯、氟、溴和碘。

[0166] 如本文所用,术语“杂芳烷基(hetaralkyl)”和“杂芳烷基(heteroaralkyl)”是指被杂芳基基团所取代的烷基基团。

[0167] 术语“杂芳基(heteroaryl)”和“杂芳基(hetaryl)”包括被取代或未被取代的芳族单环结构,优选5-至7-元环,更优选5-至6-元环,其环结构包含至少一个杂原子,优选一至四个杂原子,更优选一或两个杂原子。术语“杂芳基(heteroaryl)”和“杂芳基(hetaryl)”还包括具有两个或更多个环状环的多环环系统,其中两个或更多个碳为两个邻接环所共有,其中至少一个环是杂芳族的,例如,其他环状环可以是环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂芳基和/或杂环基。杂芳基基团包括例如吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、吡啶、吡嗪、哒嗪和嘧啶等。

[0168] 如本文所用,术语“杂原子”意指除碳或氢以外的任何元素的原子。优选的杂原子有氮、氧和硫。

[0169] 如本文所用,术语“杂环基烷基”是指被杂环基团所取代的烷基基团。

[0170] 术语“杂环基(heterocyclyl)”、“杂环(heterocycle)”和“杂环(heterocyclic)”是指被取代或未被取代的非芳族环结构,优选3-至10-元环,更优选3-至7-元环,其环结构包含至少一个杂原子,优选一至四个杂原子,更优选一或两个杂原子。术语“杂环基(heterocyclyl)”和“杂环(heterocyclic)”还包括具有两个或更多个环状环的多环环系统,其中两个或更多个碳为两个邻接环所共有,其中至少一个环是杂环的,例如,其他环状环可以是环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂芳基和/或杂环基。杂环基基团包括例如哌啶、哌嗪、吡咯烷、吗啉、内酯、内酰胺等。

[0171] 如本文所用,术语“烃基”是指通过不具有=O或=S取代基的碳原子键合的基团,并且通常具有至少一个碳-氢键和主要为碳的主链,但可任选地包含杂原子。因此,就本申请的目的而言,甲基、乙氧基乙基、2-吡啶基和甚至三氟甲基等基团被认为是烃基,但取代基如乙酰基(其在连接碳上具有=O取代基)和乙氧基(其通过氧而不是碳连接)则不是。烃基基团包括但不限于芳基、杂芳基、碳环、杂环、烷基、烯基、炔基及其组合。

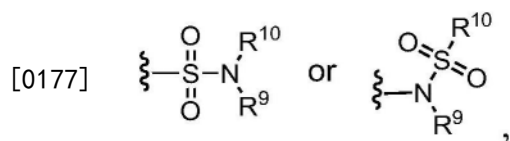
[0172] 如本文所用,术语“羟烷基”是指被羟基基团所取代的烷基基团。

[0173] 当与化学部分如酰基、酰氧基、烷基、烯基、炔基或烷氧基结合使用时,术语“低级”意在包括其中取代基中原子数为十个或更少、优选六个或更少的基团。例如,“低级烷基”是指含有十个或更少碳原子、优选六个或更少碳原子的烷基基团。在某些实施方案中,本文定义的酰基、酰氧基、烷基、烯基、炔基或烷氧基取代基分别为低级酰基、低级酰氧基、低级烷基、低级烯基、低级炔基或低级烷氧基,无论它们是单独出现还是与其他取代基组合出现,如在羟烷基和芳烷基(在这种情况下,例如,在计算烷基取代基中的碳原子时,芳基基团内的原子不计算在内)的叙述中。

[0174] 术语“多环基(polycyclyl)”、“多环(polycycle)”和“多环(polycyclic)”是指其中两个或更多个原子为两个邻接环所共有的两个或更多个环(例如,环烷基、环烯基、环炔基、芳基、杂芳基和/或杂环基),例如,这些环为“稠合环”。多环的环中的每一个可以是取代或未被取代的。在某些实施方案中,多环的每个环在环中含有3至10个原子,优选5至7个原子。

[0175] 术语“硫酸酯”是本领域公认的并且是指基团 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 或其药学上可接受的盐。

[0176] 术语“磺酰氨基”是本领域公认的并且是指由以下通式表示的基团



[0178] 其中 R^9 和 R^{10} 独立地表示氢或烃基。

[0179] 术语“亚砷”是本领域公认的并且是指基团 $-\text{S}(0)-$ 。

[0180] 术语“磺酸酯”是本领域公认的并且是指基团 SO_3H 或其药学上可接受的盐。

[0181] 术语“砷”是本领域公认的并且是指基团 $-\text{S}(0)_2-$ 。

[0182] 术语“被取代的”是指具有取代基的部分,所述取代基替换了主链的一个或多个碳上的氢。应理解,“取代”或“被……所取代”包括隐含的条件,即这种取代与被取代原子和取代基的允许化合价一致,并且取代产生稳定的化合物,例如,不会自发地进行转化的化合物,如通过重排、环化、消除等。如本文所用,术语“被取代的”预期包括有机化合物的所有允许的取代基。在广义的方面,允许的取代基包括有机化合物的无环和环状、支链和非支链、碳环和杂环、芳族和非芳族取代基。对于适当的有机化合物,允许的取代基可以是一个或多个并且相同或不同。就本发明的目的而言,杂原子如氮可具有氢取代基和/或本文描述的有机化合物的满足杂原子的化合价的任何允许的取代基。取代基可以包括本文描述的任何取代基,例如,卤素、羟基、羰基(如羧基、烷氧基羰基、甲酰基或酰基)、硫代羰基(如硫酯、硫代乙酸酯或硫代甲酸酯)、烷氧基、磷酰基、磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯、氨基、酰氨基、脒基、亚胺基、氰基、硝基、叠氮基、巯基、烷硫基、硫酸酯、磺酸酯、氨磺酰、磺酰氨基、磺酰、杂环基、芳烷基或者芳族或杂芳族部分。本领域技术人员应理解,如果合适,烃链上被取代的部分本身可以被取代。

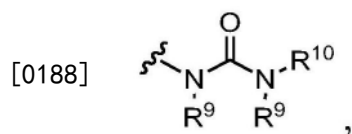
[0183] 如本文所用,术语“硫烷基”是指被硫醇基团所取代的烷基基团。

[0184] 如本文所用,术语“硫酯”是指基团 $-\text{C}(0)\text{SR}^9$ 或 $-\text{SC}(0)\text{R}^9$

[0185] 其中 R^9 表示烃基。

[0186] 如本文所用,术语“硫醚”相当于醚,其中氧被替换为硫。

[0187] 术语“脲”是本领域公认的并且可由以下通式表示



[0189] 其中 R^9 和 R^{10} 独立地表示氢或烃基。

[0190] 在本公开的方法和组合物中可用的许多化合物在其结构中具有至少一个立体中心。该立体中心可以R或S构型存在,所述R和S符号对应于Pure Appl.Chem. (1976) ,45,11-30中描述的规则。本公开涵盖化合物、盐、前药或其混合物的所有立体异构形式如对映异构和非对映异构形式(包括所有可能的立体异构体混合物)。参见例如WO 01/062726。

[0191] 此外,某些含有烯基基团的化合物可以Z(zusammen)或E(entgegen)异构体存在。在每种情况下,本公开既包括混合物也包括单独的单个异构体。

[0192] 如本文所用,术语“操作条件”是指通常使用或操作过滤膜的条件。例如,在某些实

施方案中,过滤膜可被设计用于处理采出水(例如,在石油和天然气开采过程中作为副产品产生的水)、灰水(例如,已在家庭、商业和工业上使用的水)、热流(例如,压裂水)、盐水流、来自矿井排水的水或工业清洁用水。在某些实施方案中,术语“操作条件”可指与酸性水(任选地含有悬浮固体(例如,无机盐))的处理相关的条件。在其他实施方案中,操作条件可指与碱性水(任选地含有悬浮固体(例如,无机盐))的处理相关的条件。

[0193] 实施例

[0194] 现在一般性地描述本发明,通过参考以下实施例,将更容易理解本发明,纳入这些实施例仅出于示意本发明的某些方面和实施方案的目的,而不旨在限制本发明。

[0195] 实施例1

[0196] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(A⁺)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯)(S⁻)的合成和膜制备

[0197] A⁺(P(TFEMA-*r*-MAETA))的合成。将MAETA(4.00g, 19.3mmol)和TFEMA(4.00g, 23.8mmol)按此顺序溶解在DMSO(32mL)中。向烧瓶中加入AIBN(0.008g)。密封烧瓶,并将氮气鼓泡通过反应混合物达30分钟以清除任何溶解的氧。然后将烧瓶置于设定在60°C的油浴中,同时以300rpm搅拌17小时。从油浴中取出烧瓶并打开密封,加入0.8g MEHQ以终止反应。然后将反应混合物在丙酮中沉淀并通过搅拌两份新鲜的1:3体积比的乙醇和己烷达至少3小时来纯化。最后,将共聚物在真空烘箱中于60°C干燥72小时。共聚物的组成根据¹H-NMR谱(图1)使用来自两种不同单体单元的质子的比率计算得出。计算的组成为:41摩尔%MAETA和59摩尔%TFEMA。该反应的最终转化率为45%。

[0198] S⁻(P(TFEMA-*r*-SEMA))的合成。将SEMA(4.00g, 20.6mmol)和TFEMA(4.00g, 23.8mmol)按此顺序溶解在DMSO(32mL)中。向烧瓶中加入AIBN(0.008g)。密封烧瓶,并将氮气鼓泡通过反应混合物达30分钟以清除任何溶解的氧。然后将烧瓶置于设定在60°C的油浴中,同时以300rpm搅拌17小时。从油浴中取出烧瓶并打开密封,加入0.8g MEHQ以终止反应。然后将反应混合物在1:3体积比的乙醇和己烷中沉淀并通过搅拌两份新鲜的2:3体积比的乙醇和己烷达至少3小时来纯化。最后,将共聚物在真空烘箱中于60°C干燥72小时。共聚物的组成根据¹H-NMR谱(图2)使用来自两种不同单体单元的质子的比率计算得出。计算的组成为:37摩尔%SEMA和63摩尔%TFEMA。该反应的最终转化率为55%。

[0199] 在两者的合成后,使用共聚物A⁺和S⁻两者制备薄膜复合膜。在大约25°C下将每种共聚物(0.5g)分别溶解在甲醇(9.5g)中。使两种共聚物溶液都穿过0.45微米注射器式过滤器(Whatman)并在真空烘箱中脱气至少1小时。通过使用膜涂施棒在市售超滤(UF)膜之上一次涂覆一薄层的每种共聚物溶液来制备膜,另外,在涂覆之间采用10分钟的溶剂蒸发期。当先涂覆S⁻时,膜被命名为SA,并且当先涂覆A⁺时,膜被命名为AS。使用购自Solecta(Oceanside, Calif.)的PS35(PSf)超滤膜作为基础膜。涂覆后,将膜浸入水浴中。

[0200] 另外,测试了包含较低浓度顶层溶液的涂层。SA和AS代表两种溶液均在5重量%下,如上所述。SA1和AS1代表第一种流延溶液在5重量%下而第二种在1重量%下。SA0.2和AS0.2代表第一种流延溶液在5重量%下而第二种在0.2重量%下。还制备了只有一层的膜S⁻和A⁺作为对照。

[0201] 通过使用扫描电子显微镜检查膜的冷冻断裂横截面来测定膜的厚度和形态。可以

观察到涂层厚度为约0.6微米。图3。

[0202] 实施例2

[0203] 用作两亲性聚电解质复合物 (APEC) 多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵) (A+) 和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯) (S-) 的水渗透性和吸水性

[0204] 在本实施例中,使用池体积为10mL并且有效过滤面积为4.1cm²的Amicon 8010搅拌死端 (dead-end) 过滤池 (Millipore) 来测量通过实施例1中描述的膜的纯水通量。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。经过至少一小时的稳定期后,收集120分钟内的渗透物样品并称重。将获得的值除以过滤面积和实验时间以获得通量。将通量值按压力归一化以获得纯水渗透率(表1、2和3)。这些膜具有可与纳滤和超滤市售膜相媲美的渗透率。

[0205] 表1.对照和两种APEC多层物SA和SA的水渗透率。

	S-	SA	AS	A+
[0206] 渗透率 (L/(m ² .h.巴))	4 ± 1	3 ± 1	20 ± 5	82 ± 16

[0207] 表2.对照和所有以S-作为第一层的层的水渗透率。

	S-	SA0.2	SA1	SA
[0208] 渗透率 (L/(m ² .h.巴))	4.0 ± 1.3	3.8 ± 1.3	3.2 ± 1.0	3.1 ± 1.1

[0209] 表3.对照和所有以A+作为第一层的层的水渗透率。

	A+	AS0.2	AS1	AS
[0210] 渗透率 (L/(m ² .h.巴))	82 ± 16	28 ± 7	21 ± 6	20 ± 5

[0211] 通过采用大约40微米厚的聚合物膜来进行吸水性测量(表4)。通过在Teflon盘上混合等量(按重量计)的S-和A+共聚物溶液(均为5重量%)来制备膜,并在旋动混合器 (nutating mixer) 上让混合物留置过夜以便干燥。将膜在室温下于去离子水中平衡过夜,通过将膜放置到Kimwipe上达5秒钟来去除多余的水,其后对样品称重。将同一样品在设定于60°C的真空烘箱中干燥过夜来获得干重。

[0212] 表4.对照和APEC的吸水性

	S-	SA	A+
[0213] 吸水性 (%)	285 ± 15	69 ± 8	1450 ± 310

[0214] 实施例3

[0215] 用作两亲性聚电解质复合物 (APEC) 多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵) (A+) 和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-

无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯)(S-)的中性溶质排斥率

[0216] 在本实施例中,将如实施例1中所述制得的膜用于旨在测定其有效孔隙尺寸或尺寸截止值的实验中。使用染料分子和糖来探测此性质。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行截留率实验,池的体积为10mL,有效过滤面积为4.1cm²。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。以500rpm搅拌池以使浓差极化效应最小化。在使纯水流过膜至少一小时后,清空池,并将探针染料(维生素B12(B12)或核黄素(Rib))在水中的0.1mM溶液或糖分子(蔗糖或葡萄糖)或甘油在水中的4000ppm溶液置于池中。在排斥第一个1mL后,为了避免纯水污染,收集足够的体积以通过COD试剂盒(K-7365,CHEMetrics)或UV-vis分光光度计(Genesys10,ThermoScientific)进行分析并计算溶质排斥率(%) (图4和5)。用水冲洗池数次。通过膜过滤纯水,直至渗透物完全清澈,然后切换到新的溶质。

[0217] 实施例4

[0218] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯)(S-)的盐排斥率

[0219] 在本实施例中,将如实施例1中所述制得的膜用于实验中以测定其盐截留性质。使用不同浓度的不同盐来探测此性质,它们的浓度可以通过标准电导率探针轻松地测量。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行截留率实验,池的体积为10mL,并且有效过滤面积为4.1cm²。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。以500rpm搅拌池以使浓差极化效应最小化。在使纯水流过膜至少一小时后,清空池,并将探针盐在水中的溶液置于池中。在排斥第一个1mL后,为了避免纯水污染,收集足够的体积以通过电导率探针进行分析并计算盐排斥率(%) (图6-14)。用水冲洗池数次。通过膜过滤纯水,直至渗透物体积达到1mL,然后切换到新的盐溶液。

[0220] 实施例5

[0221] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯)(S-)的抗结垢性

[0222] 在本实施例中,将如实施例1中所述制得的两种膜S-和SA用于实验中以测定其抗结垢性质。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行实验,池的体积为10mL,并且有效过滤面积为4.1cm²。以500rpm搅拌池。进料溶液由1500ppm的水包油乳液(得自Dow-Corning的9:1比率的大豆油:DC 193表面活性剂)组成,其通过使用共混器以高rpm将油、水和表面活性剂共混3分钟来制备。

[0223] 实施例6

[0224] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(甲基丙烯酸)(M-)的合成和膜制备

[0225] 使用实施例1的相同方案合成A+并使用相同的共聚物(图1)。

[0226] M-(P(TFEMA-r-MAA))的合成。将MAA(10.00g)和TFEMA(10.00g)按此顺序溶解在DMSO(100mL)中。向烧瓶中加入AIBN(0.02g)。密封烧瓶,并将氮气鼓泡通过反应混合物达30分钟以清除任何溶解的氧。然后将烧瓶置于设定在55°C的油浴中,同时以300rpm搅拌4小

时。从油浴中取出烧瓶并打开密封,加入在10mL DMSO中的2g MEHQ以终止反应。然后将反应混合物在1:3体积比的乙醇和己烷中沉淀并通过搅拌两份新鲜的1:3体积比的乙醇和己烷达至少8小时来纯化。最后,将共聚物在真空烘箱中于50°C干燥120小时。共聚物的组成根据¹H-NMR谱(图16)使用来自两种不同单体单元的质子的比率计算得出。计算的组成为:59摩尔%MAA和41摩尔%TFEMA。该反应的最终转化率为35%。

[0227] 在两者的合成后,使用共聚物A⁺和M⁻两者制备薄膜复合膜。在大约25°C下将每种共聚物(0.5g)分别溶解在甲醇(9.5g)中。使两种共聚物溶液都穿过0.45微米注射器式过滤器(Whatman)并在真空烘箱中脱气至少1小时。通过使用膜涂施棒在市售超滤(UF)膜之上一次涂覆一薄层的每种共聚物溶液来制备膜,另外,在涂覆之间采用10分钟的溶剂蒸发期。当先涂覆M⁻时,膜被命名为MA,并且当先涂覆A⁺时,膜被命名为AM。使用购自Solecta (Oceanside, Calif.)的PS35 (PSf) 超滤膜作为基础膜。涂覆后,将膜浸入水浴中。

[0228] 通过使用扫描电子显微镜检查膜的冷冻断裂横截面来测定膜的厚度和形态。可以观察到涂层厚度为约0.4微米。图17。

[0229] 实施例7

[0230] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(A⁺)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(甲基丙烯酸)(M⁻)的水渗透性

[0231] 在本实施例中,使用池体积为10mL并且有效过滤面积为4.1cm²的Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)来测量通过实施例6中描述的膜AM的纯水通量。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。经过至少一小时的稳定期后,收集120分钟内的渗透物样品并称重。将获得的值除以过滤面积和实验时间以获得通量。将通量值按压力归一化,获得1.5L/m².h.巴的纯水渗透率。

[0232] 实施例8

[0233] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(A⁺)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(甲基丙烯酸)(M⁻)的中性溶质排斥率

[0234] 在本实施例中,将如实施例6中所述制得的膜用于旨在测定其有效孔隙尺寸或尺寸截止值的实验中。使用维生素B12来探测此性质。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行截留率实验,池的体积为10mL,并且有效过滤面积为4.1cm²。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。以500rpm搅拌池以使浓差极化效应最小化。在使纯水流过膜至少一小时后,清空池,并将探针染料(维生素B12(B12))在水中的0.1mM溶液置于池中。在排斥第一个1mL后,为了避免纯水污染,收集足够的体积以通过UV-vis分光光度计(Genesys10, ThermoScientific)进行分析并计算出溶质排斥率为95.3%。

[0235] 实施例9

[0236] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)共混物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(A⁺)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(甲基丙烯酸)(M⁻)的合成和膜制备

[0237] 使用实施例1和6的相同方案合成A⁺和M⁻,并使用相同的共聚物(分别地,图1和16)。

[0238] 在两者的合成后,使用共聚物A+和M-两者制备薄膜复合膜。在大约25°C下将每种共聚物(0.5g)分别溶解在甲醇(9.5g)中。以不同的可电离/带电荷单体单元摩尔比将两种溶液组合成溶液并使所有溶液穿过0.45微米注射器式过滤器(Whatman)并在真空烘箱中对它们脱气至少1小时。通过使用膜涂施棒在市售超滤(UF)膜之上涂覆一薄层的组合溶液来制备膜。使用购自Solecta(Oceanside, Calif.)的PS35(PSf)超滤膜作为基础膜。涂覆后,将膜浸入水浴中。

[0239] 通过使用扫描电子显微镜检查膜的冷冻断裂横截面来测定膜的厚度和形态。可以观察到涂层厚度为约3微米。图18。

[0240] 实施例10

[0241] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)共混物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(甲基丙烯酸)(M-)的水渗透性

[0242] 在本实施例中,使用池的体积为10mL并且有效过滤面积为4.1cm²的Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)来测量通过实施例9中描述的膜的纯水通量。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。经过至少一小时的稳定期后,收集120分钟内的渗透物样品并称重。将获得的值除以过滤面积和实验时间以获得通量。将通量值按压力归一化以获得纯水渗透率(图19)。这些膜具有可与纳滤和超滤市售膜相媲美的渗透率。

[0243] 实施例11

[0244] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)共混物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(甲基丙烯酸)(M-)的中性溶质排斥率

[0245] 在本实施例中,将如实施例9中所述制得的膜用于旨在测定其有效孔隙尺寸或尺寸截止值的实验中。使用维生素B12来探测此性质。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行截留率实验,池的体积为10mL,并且有效过滤面积为4.1cm²。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。以500rpm搅拌池以使浓差极化效应最小化。在使纯水流过膜至少一小时后,清空池,并将探针染料(维生素B12(B12))在水中的0.1mM溶液置于池中。在排斥第一个1mL后,为了避免纯水污染,收集足够的体积以通过UV-vis分光光度计(Genesys10,ThermoScientific)进行分析并计算溶质排斥率(图20)。

[0246] 实施例12

[0247] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)共混物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(甲基丙烯酸)(M-)的盐排斥率

[0248] 在本实施例中,将如实施例9中所述制得的膜用于实验中以测定其盐截留性质。使用不同浓度的不同盐来探测此性质,它们的浓度可以通过标准电导率探针轻松地测量。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行截留率实验,池的体积为10mL,并且有效过滤面积为4.1cm²。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。以500rpm搅拌池以使浓差极化效应最小化。在使纯水流过膜至少一小时后,清空池,并将探针盐在水中的溶液置于池中。在排斥第一个1mL后,为了避免纯水污染,收集足够的体积以通过电导率探针进行分析并计算盐排斥率(%) (图21-23)。用水冲洗池数次。通过膜过滤纯水,直至渗透物体积达到

1mL,然后切换到新的盐溶液。

[0249] 实施例13

[0250] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A2+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯)(S-)的合成和膜制备

[0251] 在本实施例中,使用较高的TFEMA含量来合成聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A2+)。而阴离子共聚物为实施例1中描述的相同的S-共聚物。

[0252] A2+(P(TFEMA-r-MAETA))的合成。将MAETA(3.50g)和TFEMA(6.50g)按此顺序溶解在DMSO(40mL)中。向烧瓶中加入AIBN(0.01g)。密封烧瓶,并将氮气鼓泡通过反应混合物达30分钟以清除任何溶解的氧。然后将烧瓶置于设定在60°C的油浴中,同时以300rpm搅拌17小时。从油浴中取出烧瓶并打开密封,并加入1.0g MEHQ以终止反应。然后将反应混合物在丙酮中沉淀并通过搅拌两份新鲜的丙酮达至少3小时、然后搅拌两份新鲜的DI水达至少3小时来纯化。最后,将共聚物在真空烘箱中于60°C干燥72小时。共聚物的组成根据¹H-NMR谱(图24)使用来自两种不同单体单元的质子的比率计算得出。计算的组成为:34摩尔%MAETA和66摩尔%TFEMA。该反应的最终转化率为35%。

[0253] S-(P(TFEMA-r-SEMA))的合成。将SEMA(4.00g,20.6mmol)和TFEMA(4.00g,23.8mmol)按此顺序溶解在DMSO(32mL)中。向烧瓶中加入AIBN(0.008g)。密封烧瓶,并将氮气鼓泡通过反应混合物达30分钟以清除任何溶解的氧。然后将烧瓶置于设定在60°C的油浴中,同时以300rpm搅拌17小时。从油浴中取出烧瓶并打开密封,并加入0.8g MEHQ以终止反应。然后将反应混合物在1:3体积比的乙醇和己烷中沉淀并通过搅拌两份新鲜的2:3体积比的乙醇和己烷达至少3小时来纯化。最后,将共聚物在真空烘箱中于60°C干燥72小时。共聚物的组成根据¹H-NMR谱(图25)使用来自两种不同单体单元的质子的比率计算得出。计算的组成为:37摩尔%SEMA和63摩尔%TFEMA。该反应的最终转化率为55%。

[0254] 在两者的合成后,使用共聚物A2+和S-两者制备薄膜复合膜。在大约25°C下将每种共聚物(0.5g)分别溶解在甲醇(9.5g)中。使两种共聚物溶液都穿过0.45微米注射器式过滤器(Whatman)并在真空烘箱中脱气至少1小时。通过使用膜涂施棒在市售超滤(UF)膜之上一次涂覆一薄层的每种共聚物溶液来制备膜,另外,在涂覆之间采用10分钟的溶剂蒸发期。当先涂覆S-时,膜被命名为SA2,当先涂覆A2+时,膜被命名为A2S。使用购自Solecta(Oceanside,Calif.)的PS35(PSf)超滤膜作为基础膜。涂覆后,将膜浸入水浴中。

[0255] 通过使用扫描电子显微镜检查膜的冷冻断裂横截面来测定膜的厚度和形态。可以观察到涂层厚度为约0.5微米。图26。

[0256] 实施例14

[0257] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A2+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯)(S-)的水渗透性

[0258] 在本实施例中,使用池的体积为10mL并且有效过滤面积为4.1cm²的Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)来测量通过实施例13中描述的膜的纯水通量。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。经过至少一小时的稳定期后,收集120分钟内的渗透物样品并称

重。将获得的值除以过滤面积和实验时间以获得通量。将通量值按压力归一化以获得纯水渗透率。A2S的渗透率为 $8.5 \pm 0.9 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{巴}$ 。而A2+ (仅涂覆A2+) 的渗透率为 $59 \pm 11 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{巴}$ 。这些膜具有可与纳滤和超滤市售膜相媲美的渗透率。

[0259] 实施例15

[0260] 用作两亲性聚电解质复合物 (APEC) 多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵) (A2+) 和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯) (S-) 的中性溶质排斥率

[0261] 在本实施例中,将如实施例13中所述制得的膜用于旨在测定其有效孔隙尺寸或尺寸截止值的实验中。使用染料分子和糖来探测此性质。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行截留率实验,池的体积为10mL,并且有效过滤面积为 4.1 cm^2 。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。以500rpm搅拌池以使浓差极化效应最小化。在使纯水流过膜至少一小时后,清空池,并将探针染料(维生素B12(B12)或核黄素(Rib))在水中的0.1mM溶液或糖分子(蔗糖或葡萄糖)或甘油在水中的4000ppm溶液置于池中。在排斥第一个1mL后,为了避免纯水污染,收集足够的体积以通过COD试剂盒(K-7365,CHEMetrics)或UV-vis分光光度计(Genesys10,ThermoScientific)进行分析并计算溶质排斥率(%) (图27-28)。用水冲洗池数次。通过膜过滤纯水,直至渗透物完全清澈,然后切换到新的溶质。

[0262] 实施例16

[0263] 用作两亲性聚电解质复合物 (APEC) 多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵) (A2+) 和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯) (S-) 的盐排斥率

[0264] 在本实施例中,将如实施例13中所述制得的膜用于实验中以测定其盐截留性质。使用不同浓度的不同盐来探测此性质,它们的浓度可以通过标准电导率探针轻松地测量。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行截留率实验,池的体积为10mL,并且有效过滤面积为 4.1 cm^2 。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。以500rpm搅拌池以使浓差极化效应最小化。在使纯水流过膜至少一小时后,清空池,并将探针盐在水中的溶液置于池中。在排斥第一个1mL后,为了避免纯水污染,收集足够的体积以通过电导率探针进行分析并计算盐排斥率(%) (图29-31)。用水冲洗池数次。通过膜过滤纯水,直至渗透物体积达到1mL,然后切换到新的盐溶液。

[0265] 实施例17

[0266] 用作两亲性聚电解质复合物 (APEC) 多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵) (A+) 和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯) (S2-) 的合成和膜制备

[0267] 在本实施例中,使用较高的TFEMA含量来合成聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(甲基丙烯酸2-磺乙酯) (S2-)。而阳离子共聚物为实施例1中描述的相同的A+共聚物。

[0268] A+ (P (TFEMA-r-MAETA)) 的合成。将MAETA (4.00g, 19.3mmol) 和TFEMA (4.00g, 23.8mmol) 按此顺序溶解在DMSO (32mL) 中。向烧瓶中加入AIBN (0.008g)。密封烧瓶,并将氮气鼓泡通过反应混合物达30分钟以清除任何溶解的氧。然后将烧瓶置于设定在60°C的油浴中,同时以300rpm搅拌17小时。从油浴中取出烧瓶并打开密封,并且加入0.8g MEHQ以终止反应。然后将反应混合物在丙酮中沉淀并通过搅拌两份新鲜的1:3体积比的乙醇和己烷达

至少3小时来纯化。最后,将共聚物在真空烘箱中于60°C干燥72小时。共聚物的组成根据¹H-NMR谱(图32)使用来自两种不同单体单元的质子的比率计算得出。计算的组成为:41摩尔% MAETA和59摩尔% TFEMA。该反应的最终转化率为45%。

[0269] S2-(P(TFEMA-r-SEMA))的合成。将SEMA(1.75g)和TFEMA(3.25g)按此顺序溶解在DMSO(20mL)中。向烧瓶中加入AIBN(0.005g)。密封烧瓶,并将氮气鼓泡通过反应混合物达30分钟以清除任何溶解的氧。然后将烧瓶置于设定在60°C的油浴中,同时以300rpm搅拌17小时。从油浴中取出烧瓶并打开密封,并且加入0.5g MEHQ以终止反应。然后将反应混合物在DI水中沉淀并通过搅拌两份新鲜的DI水达至少3小时来纯化。将共聚物在真空烘箱中于60°C干燥48小时。其后,通过搅拌两份新鲜的己烷达至少3小时来纯化共聚物。最后,将共聚物在真空烘箱中于60°C干燥72小时。共聚物的组成根据¹H-NMR谱(图33)使用来自两种不同单体单元的质子的比率计算得出。计算的组成为:30摩尔% SEMA和70摩尔% TFEMA。该反应的最终转化率为21%。

[0270] 在两者的合成后,使用共聚物A+和S2两者-制备薄膜复合膜。在大约25°C下将每种共聚物(0.5g)分别溶解在甲醇(9.5g)中。在真空烘箱中对两种共聚物溶液脱气至少1小时。通过使用膜涂施棒在市售超滤(UF)膜之上一次涂覆一薄层的每种共聚物溶液来制备膜,另外,在涂覆之间采用10分钟的溶剂蒸发期。当先涂覆S2-时,膜被命名为S2A,当先涂覆A+时,膜被命名为AS2。使用购自Solecta(Oceanside, Calif.)的PS35(PSf)超滤膜作为基础膜。涂覆后,将膜浸入水浴中。

[0271] 通过使用扫描电子显微镜检查膜的冷冻断裂横截面来测定膜的厚度和形态。可以观察到涂层厚度为约0.4微米。图34。

[0272] 实施例18

[0273] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯)(S2-)的水渗透性

[0274] 在本实施例中,使用池的体积为10mL并且有效过滤面积为4.1cm²的Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)来测量通过实施例17中描述的膜的纯水通量。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。经过至少一小时的稳定期后,收集120分钟内的渗透物样品并称重。将获得的值除以过滤面积和实验时间以获得通量。将通量值按压力归一化以获得纯水渗透率。AS2的渗透率为4.7±0.8L/m².h.巴。而S2-(仅涂覆S2-)的渗透率为98±17L/m².h.巴。这些膜具有可与纳滤和超滤市售膜相媲美的渗透率。

[0275] 实施例19

[0276] 用作两亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(A+)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯)(S2-)的中性溶质排斥率

[0277] 在本实施例中,将如实施例17中所述制得的膜用于旨在测定其有效孔隙尺寸或尺寸截止值的实验中。使用染料分子来探测此性质。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行截留率实验,池的体积为10mL,并且有效过滤面积为4.1cm²。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。以500rpm搅拌池以使浓差极化效应最小化。在使纯水流过膜至少一小时后,清空池,并将探针染料(维生素B12(B12)或核黄素(Rib))的0.1mM水溶液

置于池中。在排斥第一个1mL后,为了避免纯水污染,收集足够的体积以通过UV-vis分光光度计(Genesys10,ThermoScientific)进行分析并计算溶质排斥率(%) (图35)。用水冲洗池数次。通过膜过滤纯水,直至渗透物完全清澈,然后切换到新的溶质。

[0278] 实施例20

[0279] 用作两性亲性聚电解质复合物(APEC)多层物的聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(A⁺)和聚(甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯)-无规-聚(2-甲基丙烯酸磺乙酯)(S2⁻)的盐排斥率

[0280] 在本实施例中,将如实施例17中所述制得的膜用于实验中以测定其盐截留性质。使用不同浓度的不同盐来探测此性质,它们的浓度可以通过标准电导率探针轻松地测量。在Amicon 8010搅拌死端过滤池(Millipore)上进行截留率实验,池的体积为10mL,并且有效过滤面积为4.1cm²。以500rpm搅拌池,并在40psi下进行测试。以500rpm搅拌池以使浓差极化效应最小化。在使纯水流过膜至少一小时后,清空池,并将探针盐在水中的溶液置于池中。在排斥第一个1mL后,为了避免纯水污染,收集足够的体积以通过电导率探针进行分析并计算盐排斥率(%) (图36-38)。用水冲洗池数次。通过膜过滤纯水,直至渗透物体积达到1mL,然后切换到新的盐溶液。

[0281] 通过引用并入

[0282] 本文中提到的所有出版物和专利在此通过引用整体并入,犹如每个个别出版物或专利被具体地和单独地指出通过引用并入。在发生冲突的情况下,以本申请(包括其中的任何定义)为准。

[0283] 等同物

[0284] 虽然已经讨论了本发明的具体实施方案,但上面的说明书是示意性的而非限制性的。在阅读本说明书和所附权利要求书后,本发明的许多变型对于本领域技术人员来说将变得显而易见。本发明的完整范围应通过参考权利要求书及其等同物的完整范围、说明书以及此类变型来确定。

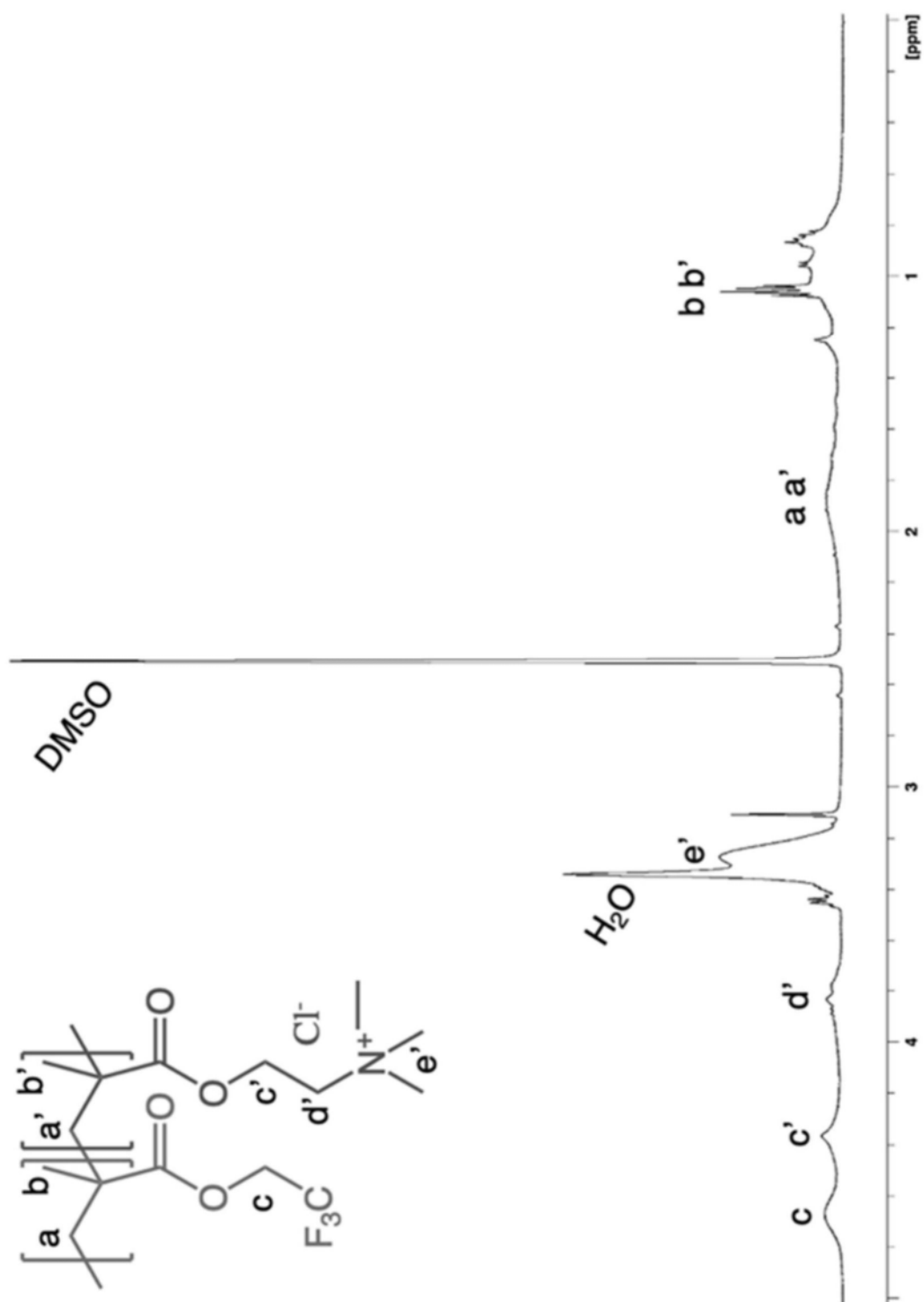


图1

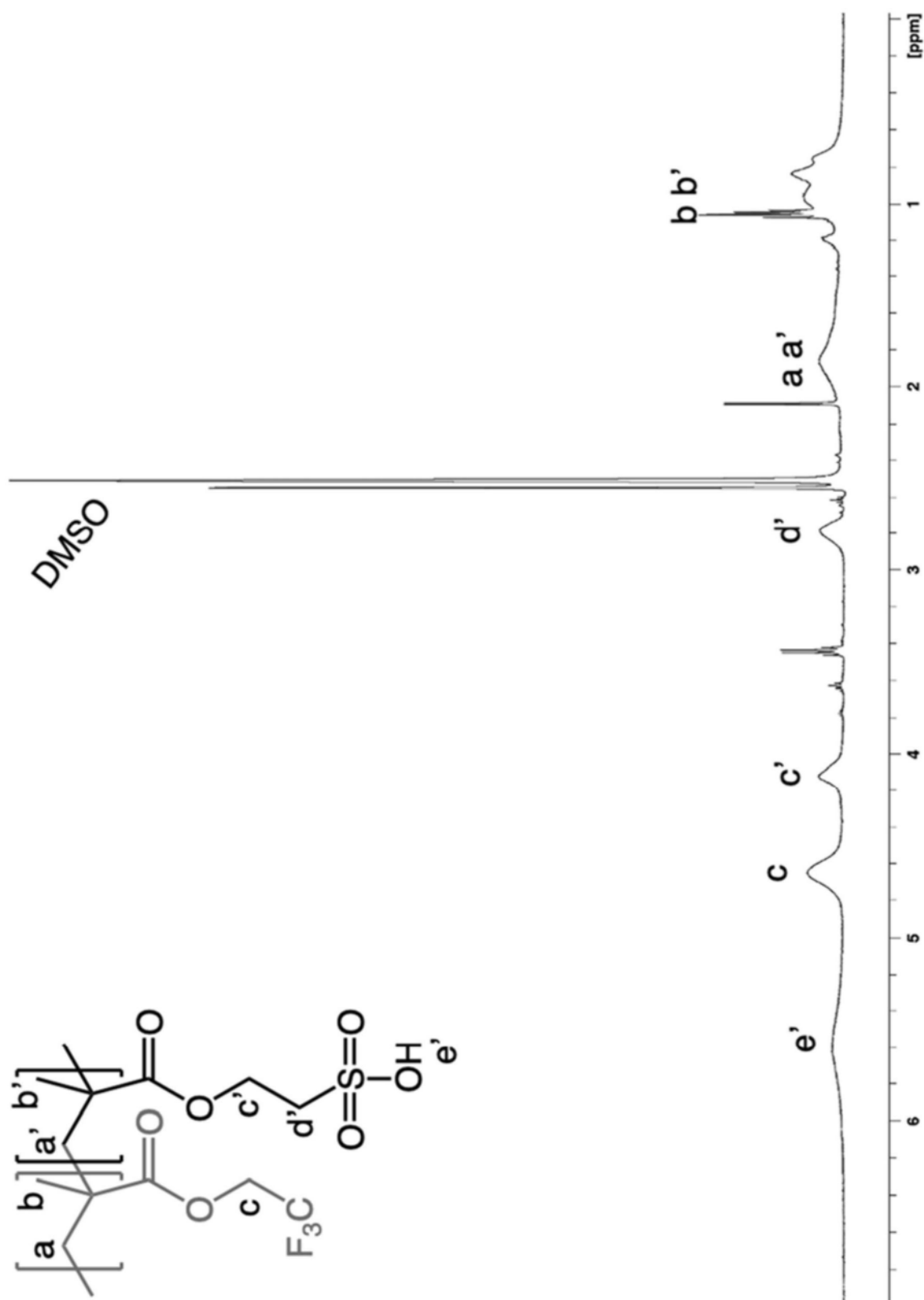


图2

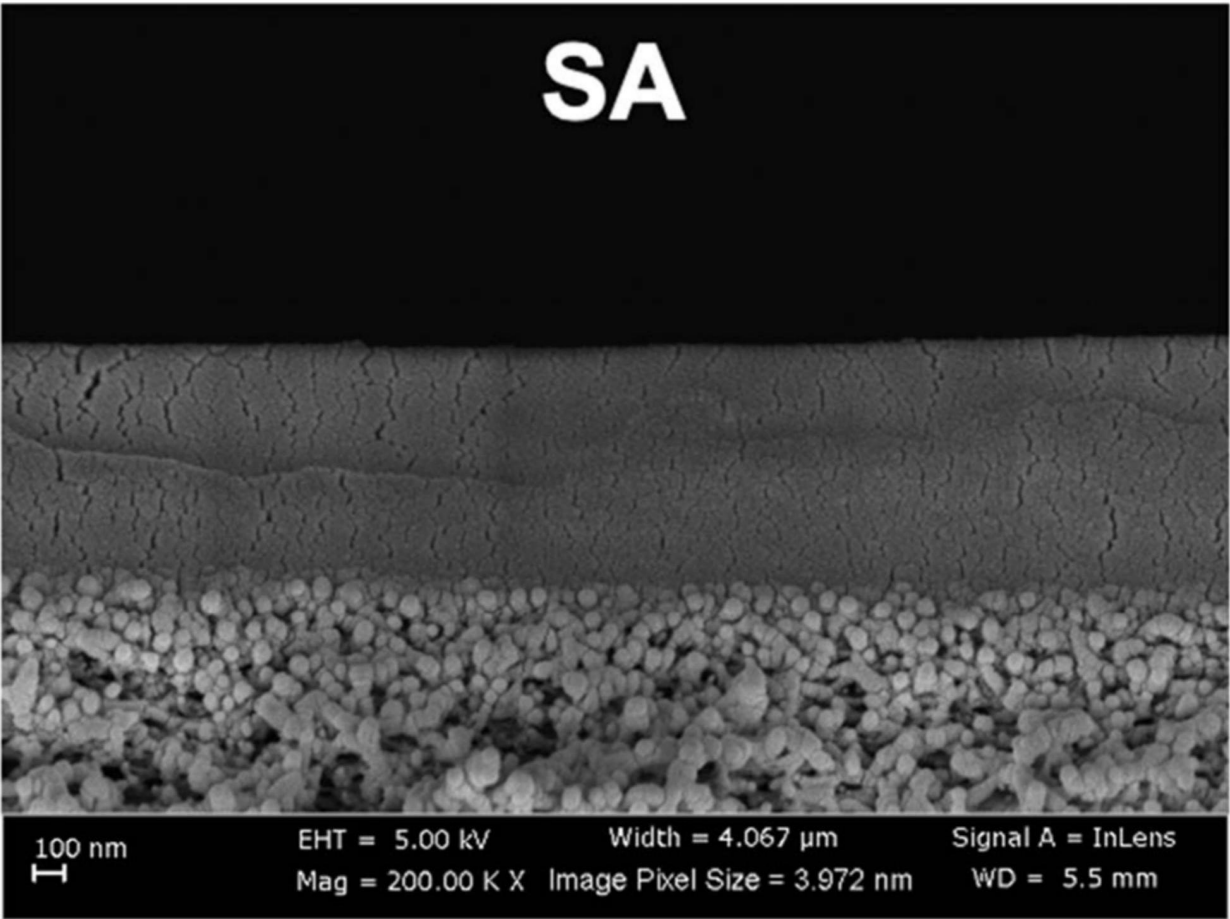


图3

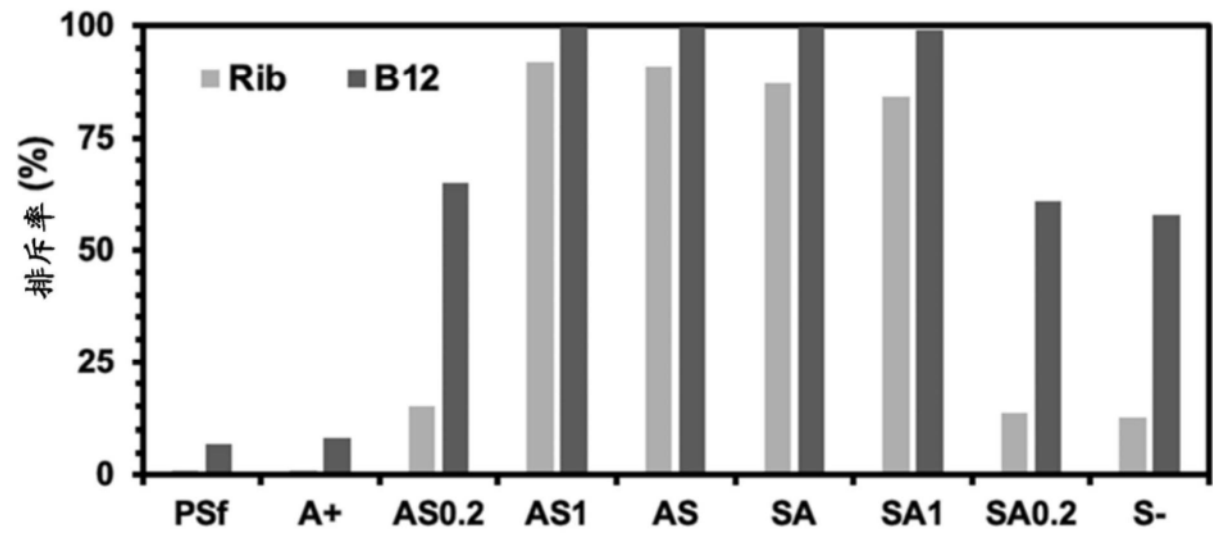


图4

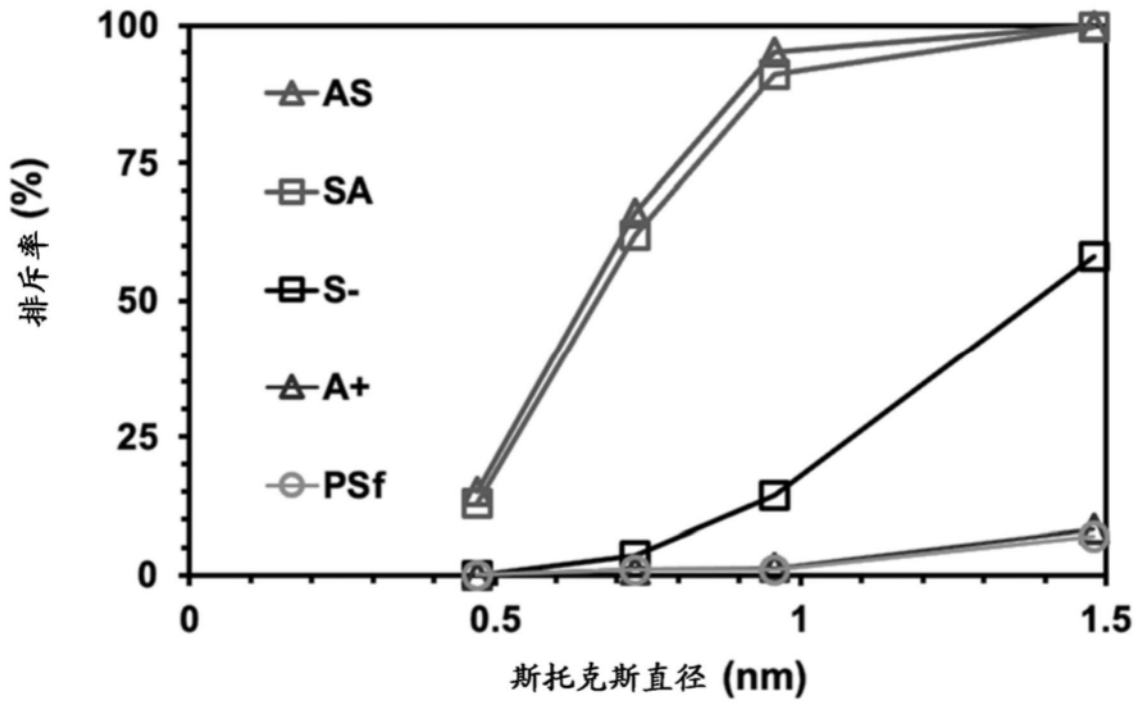


图5

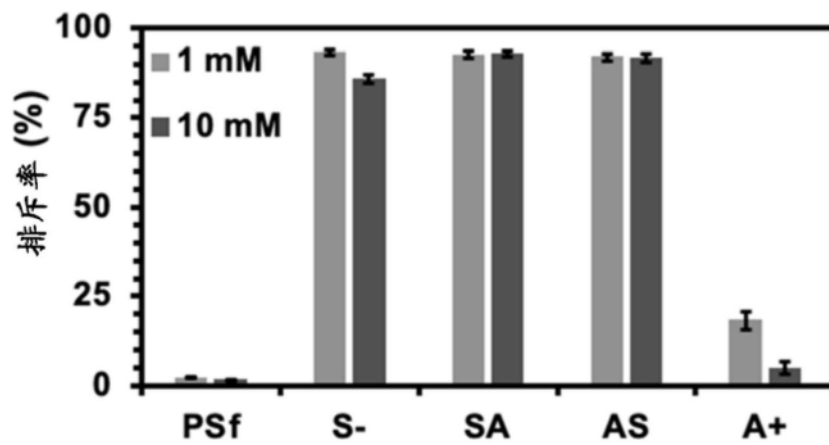


图6

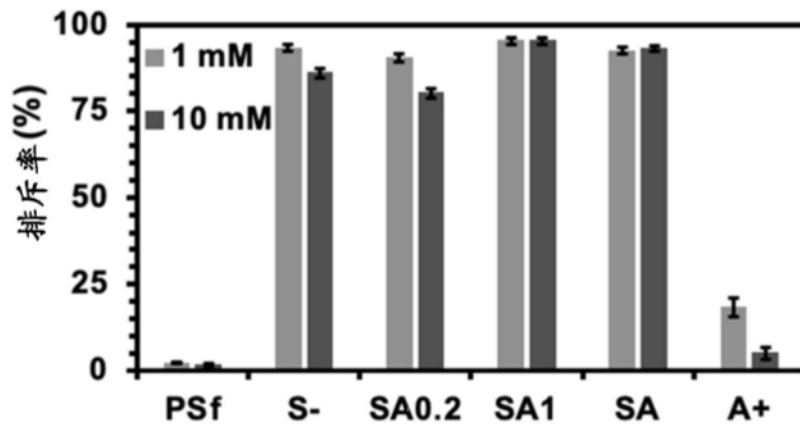


图7

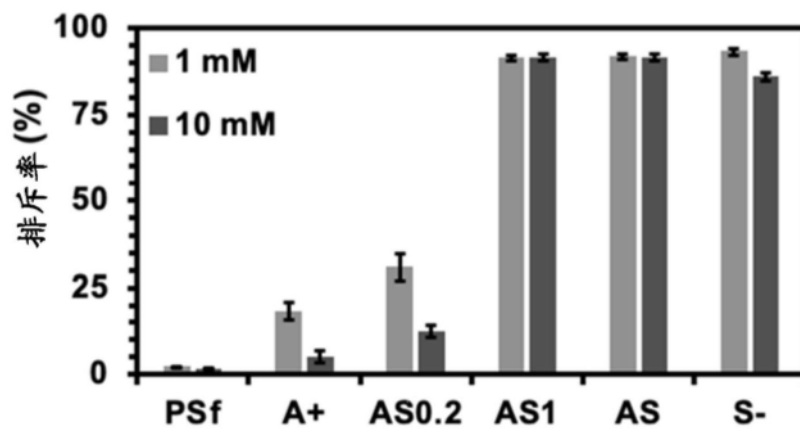


图8

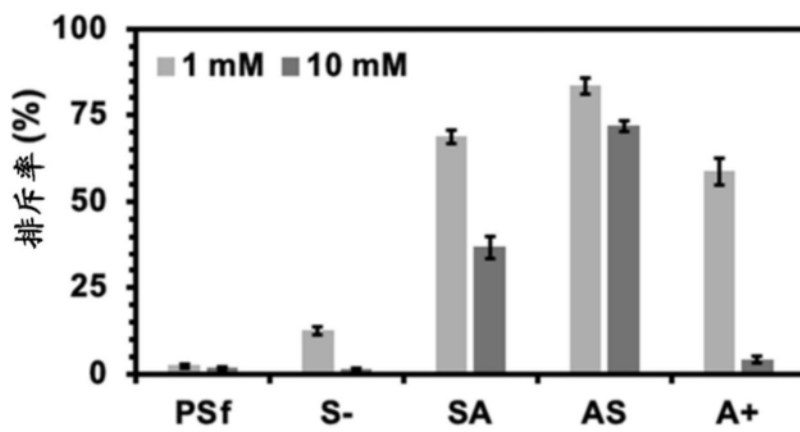


图9

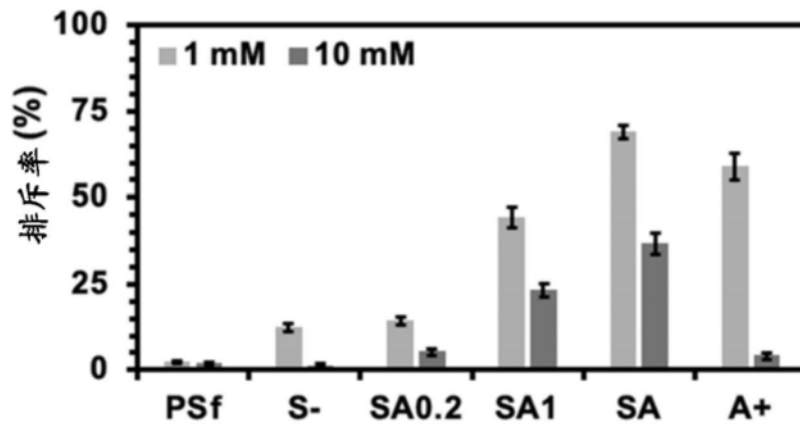


图10

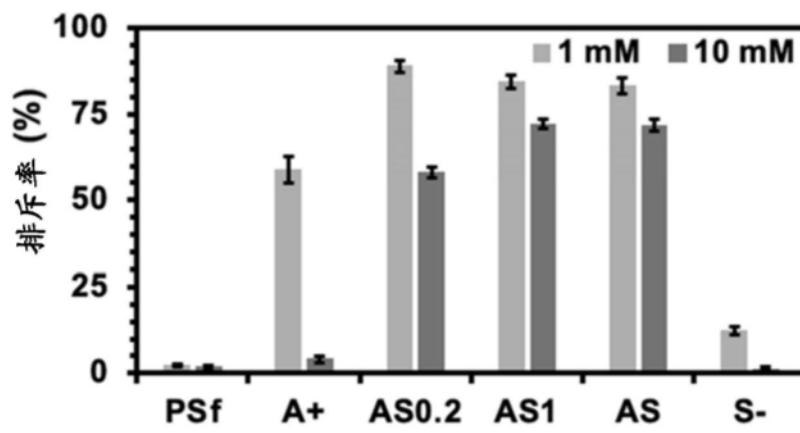


图11

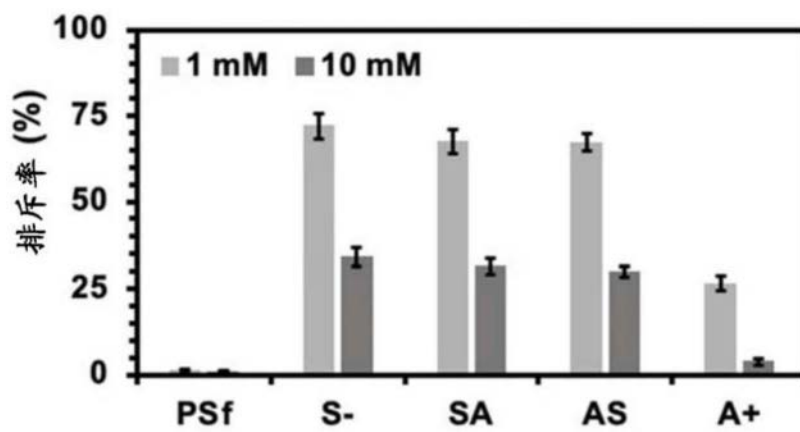


图12

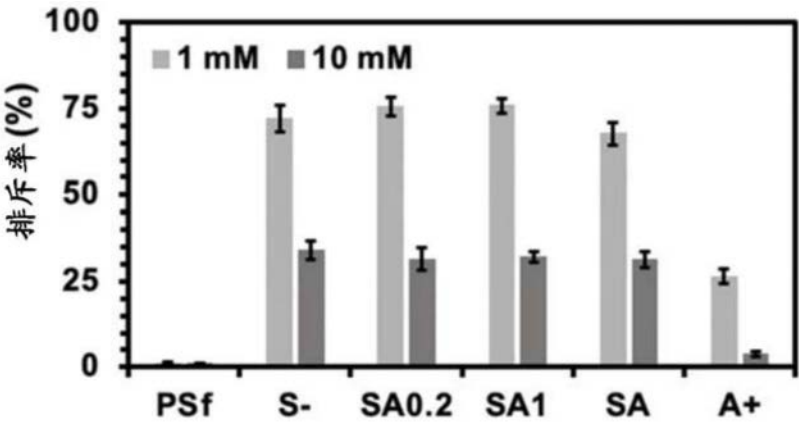


图13

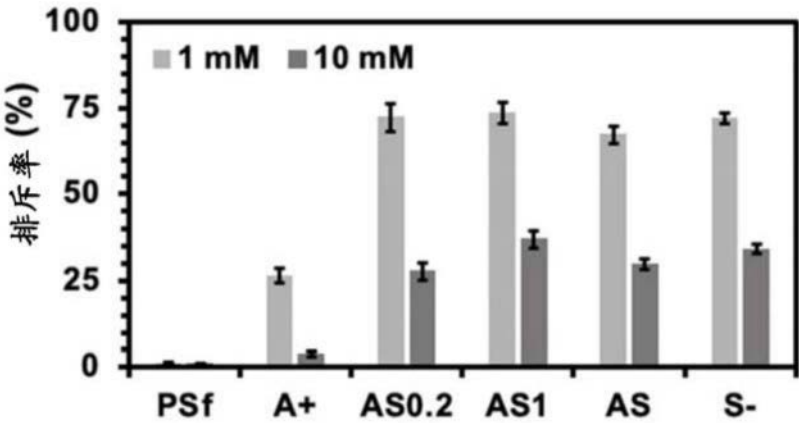


图14

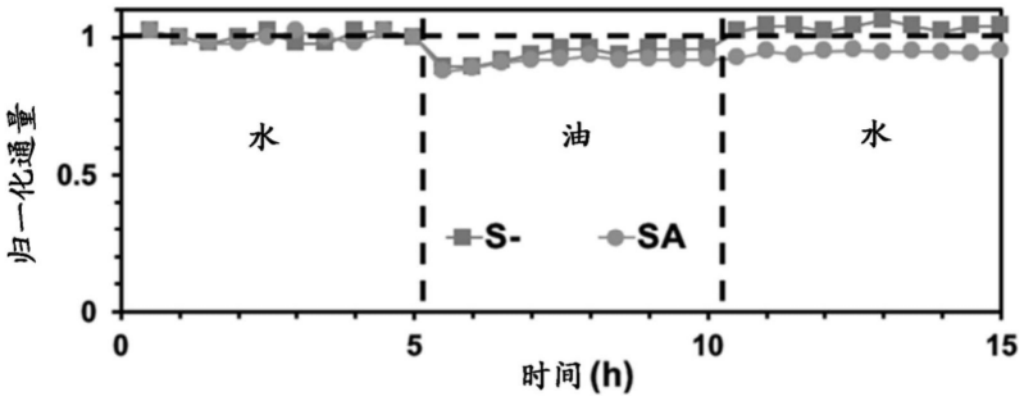


图15

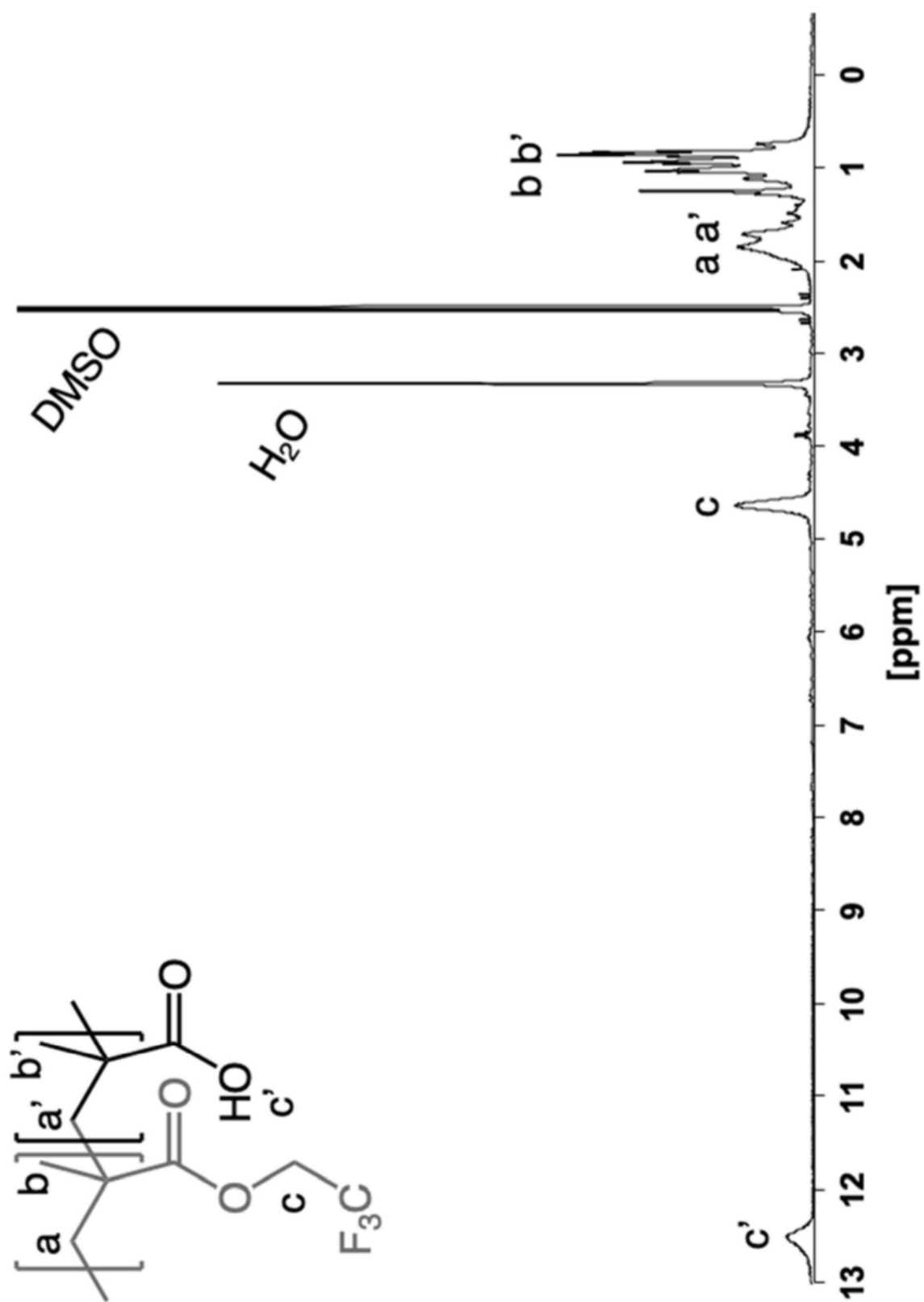


图16

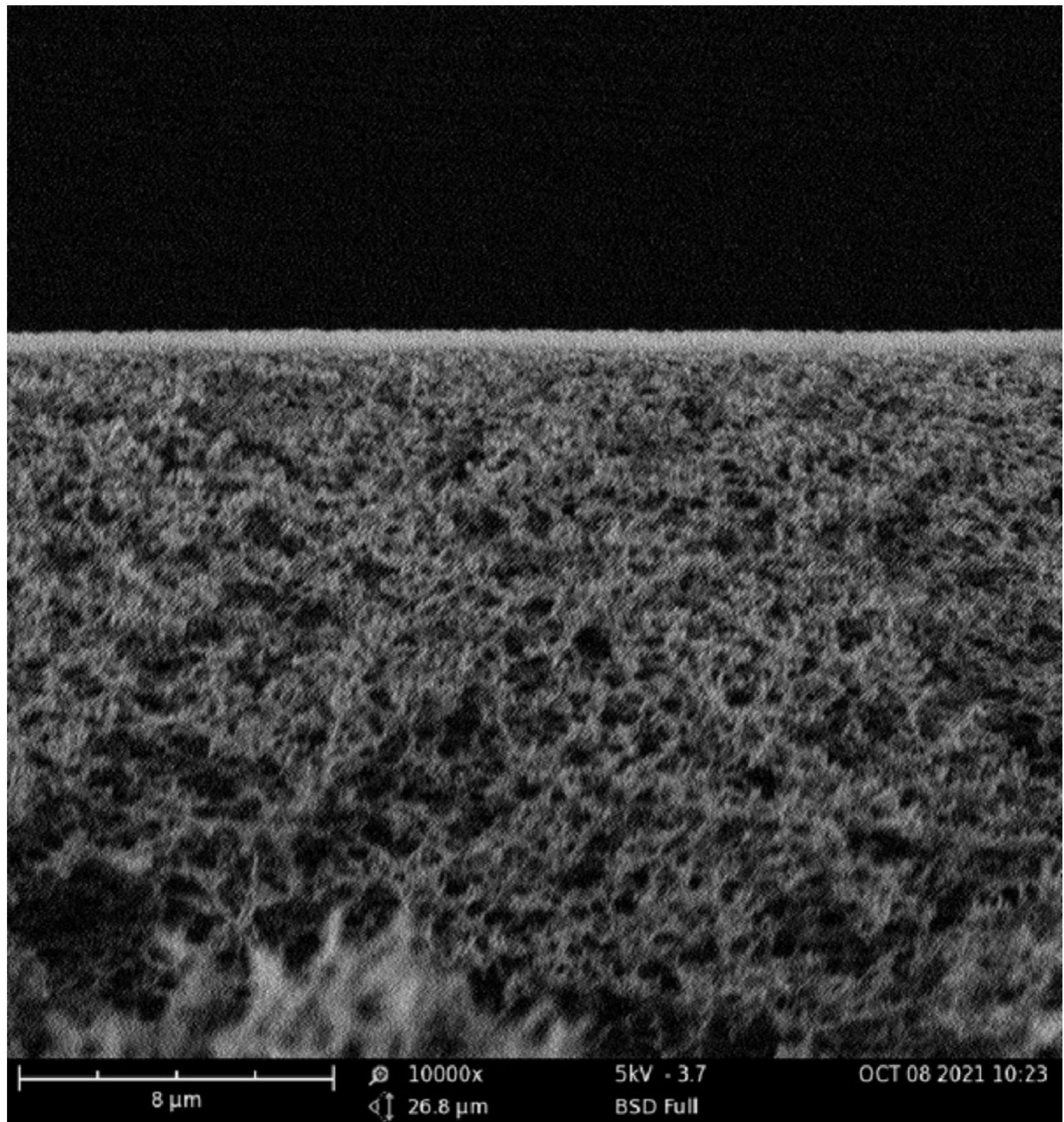


图17

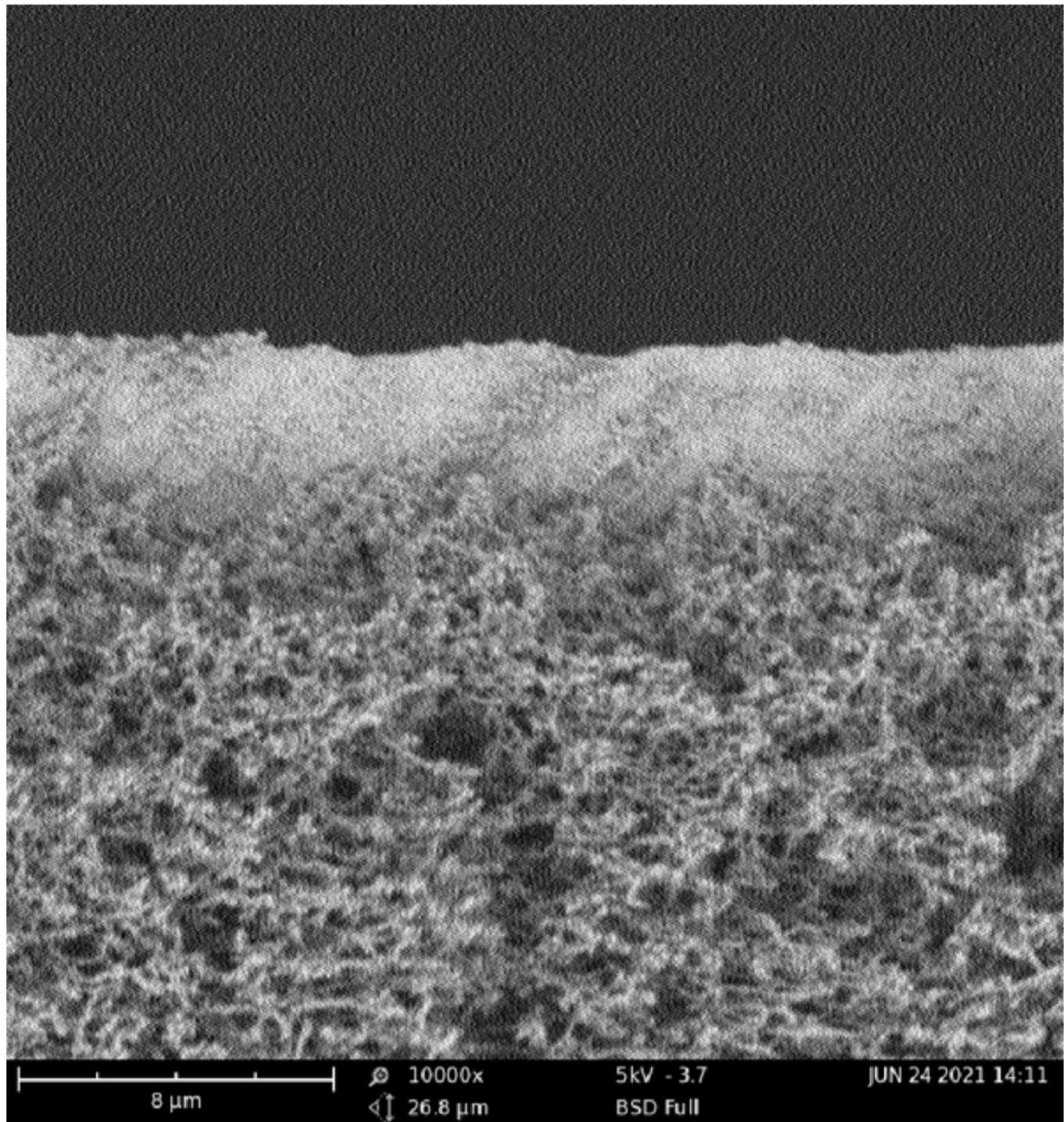


图18

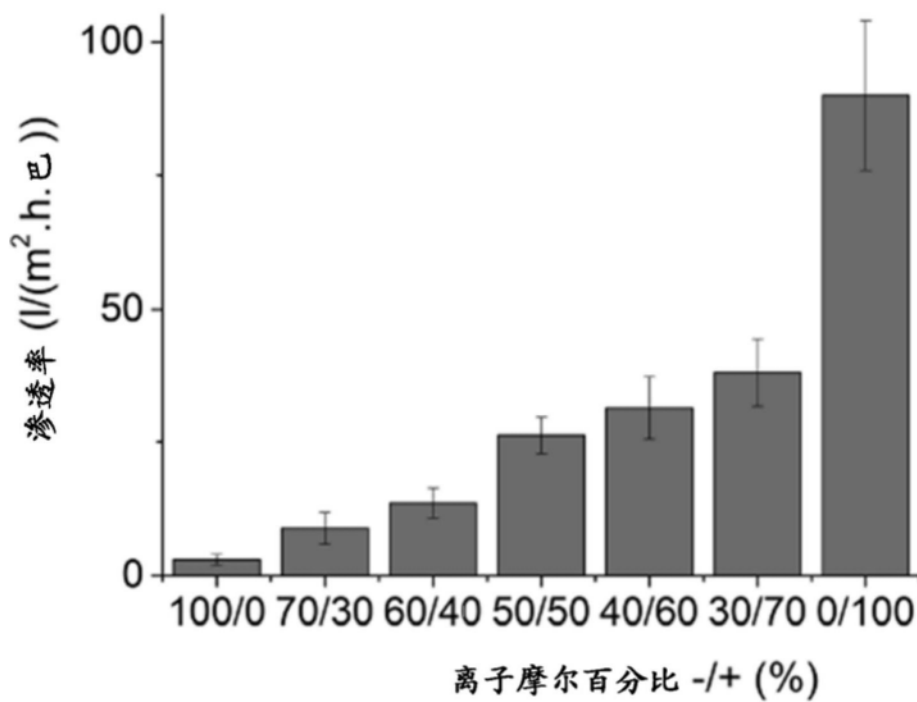


图19

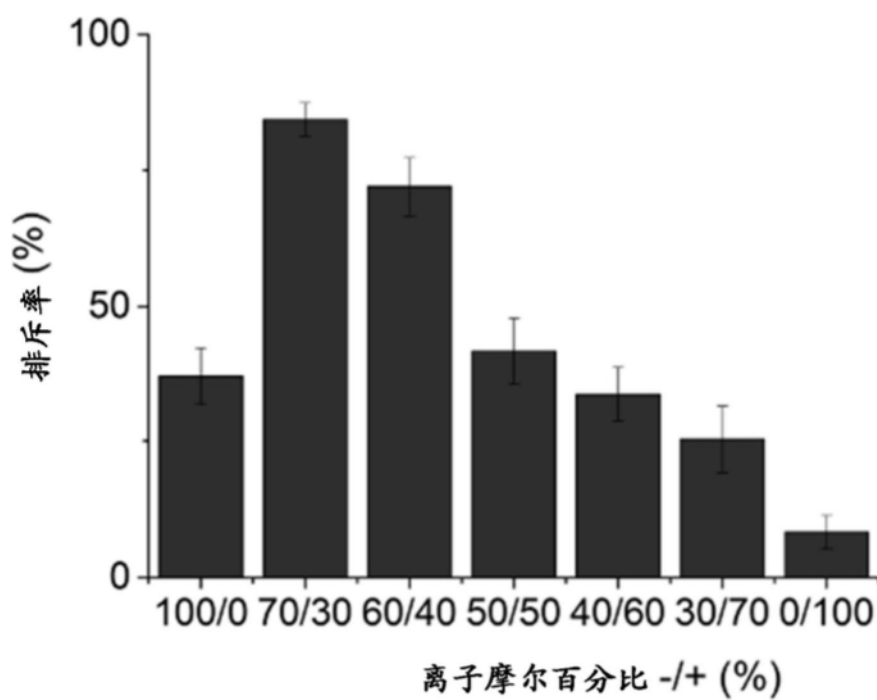


图20

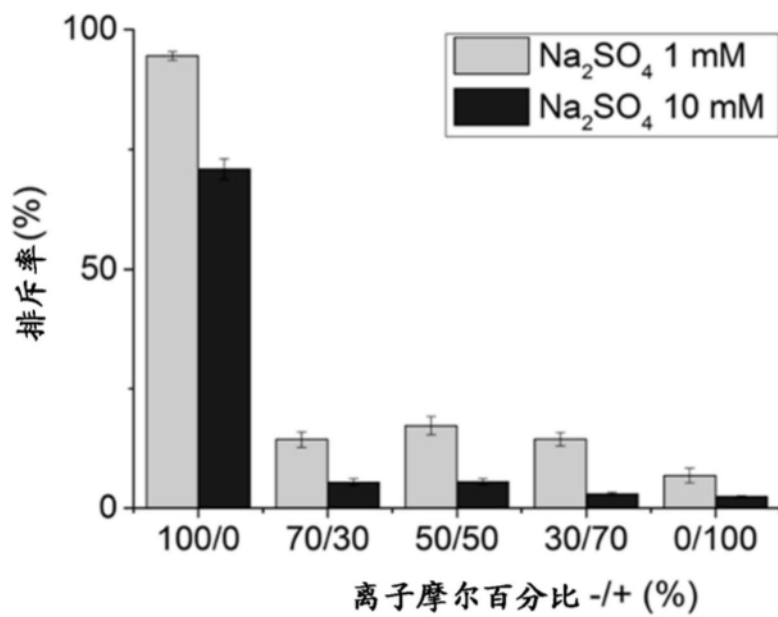


图21

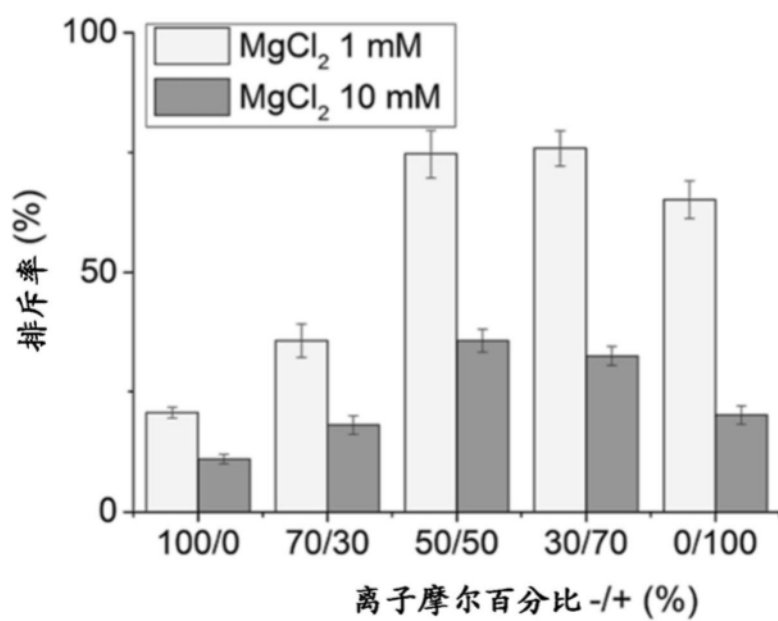


图22

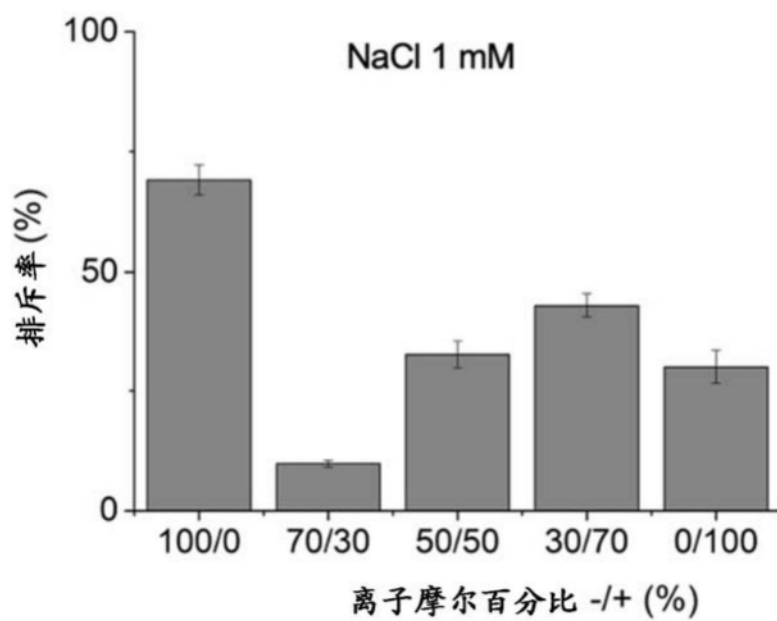


图23

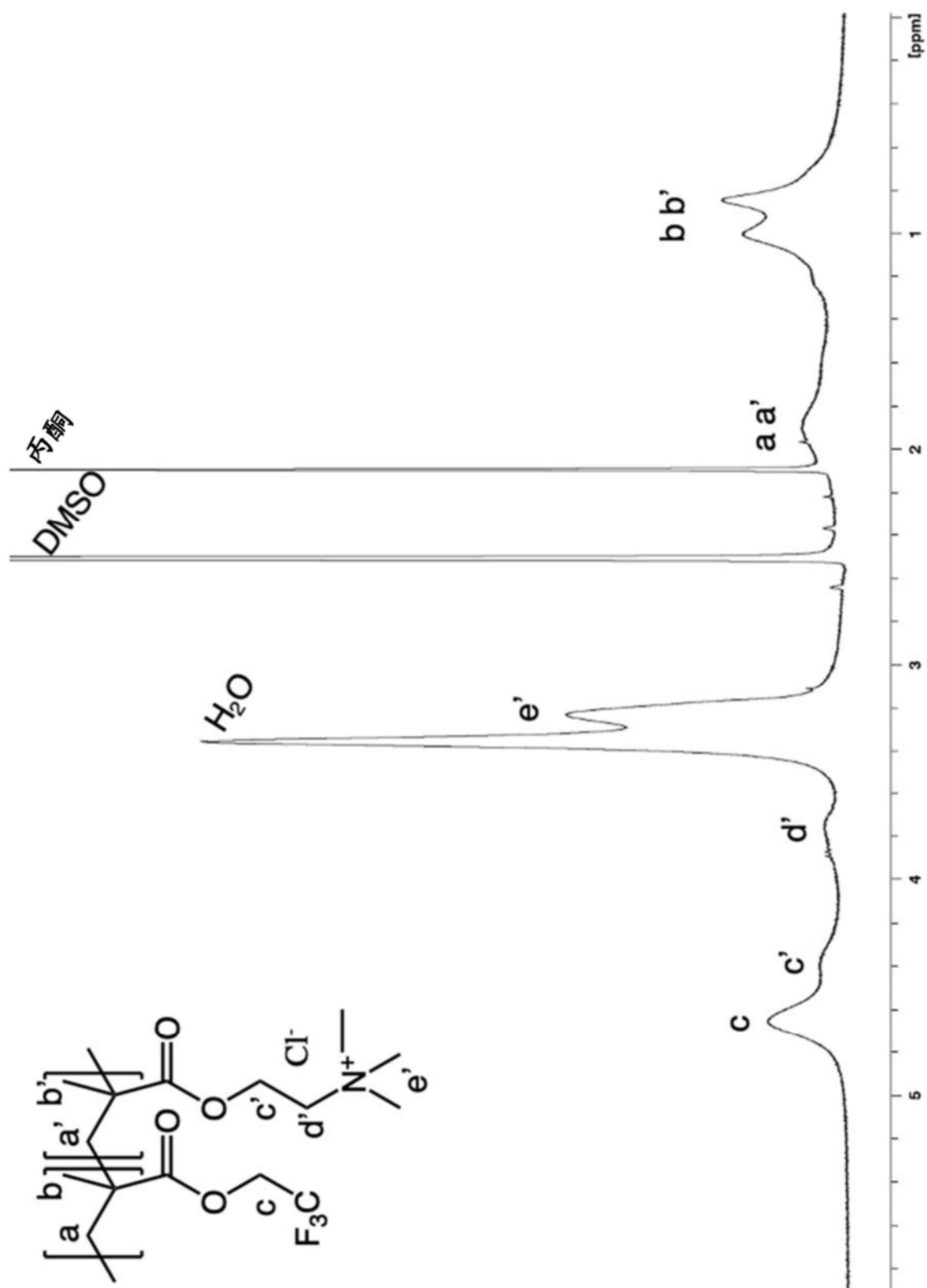


图24

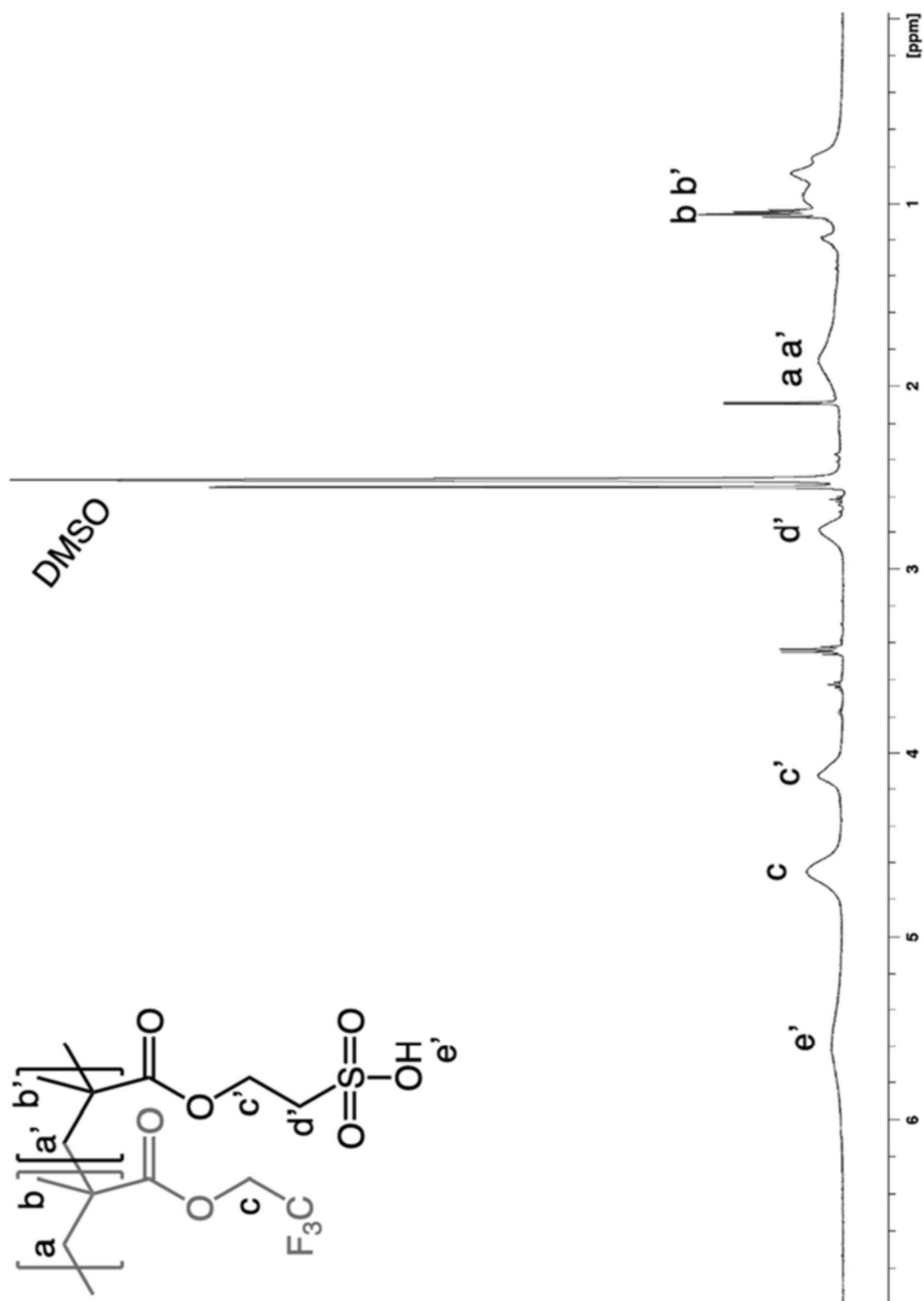


图25

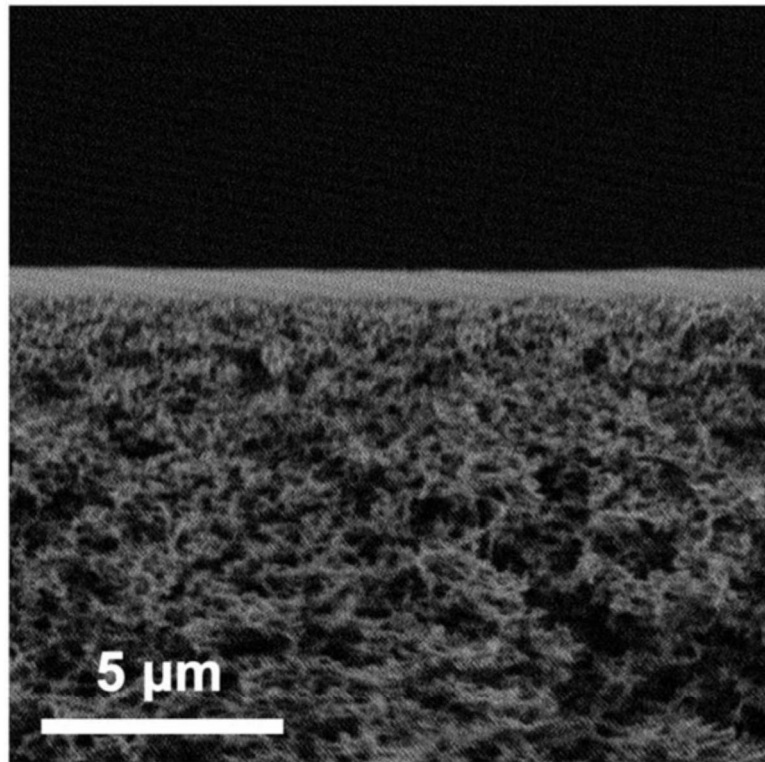


图26

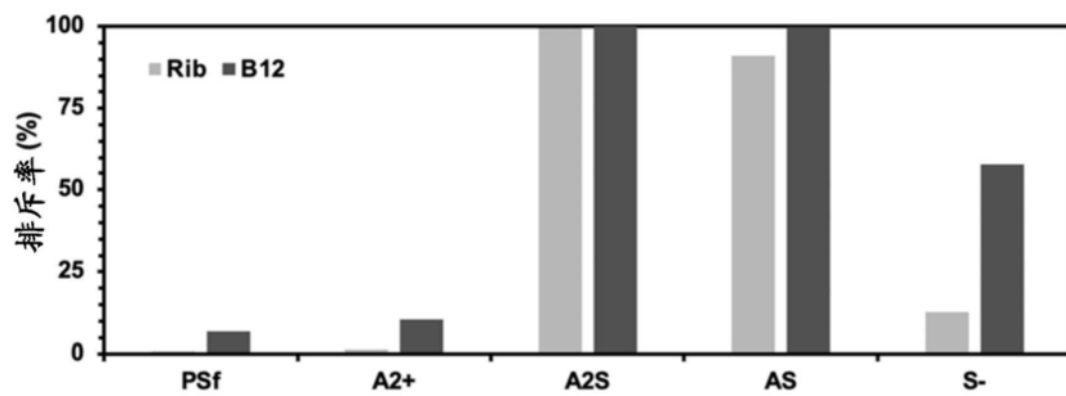


图27

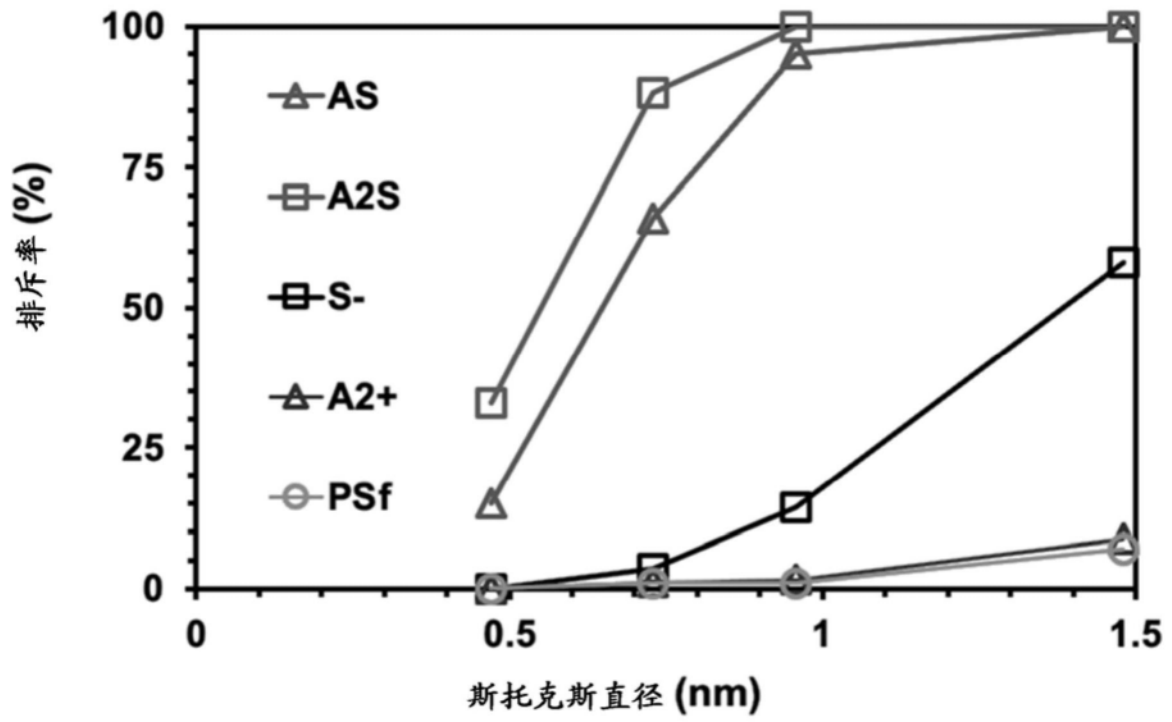


图28

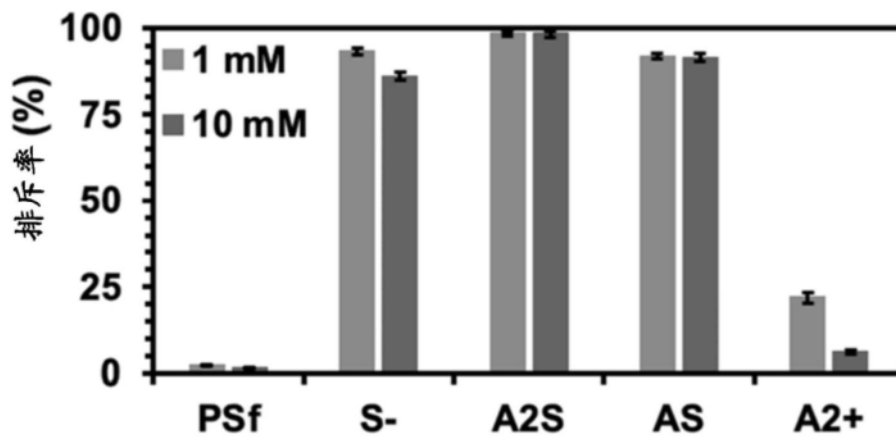


图29

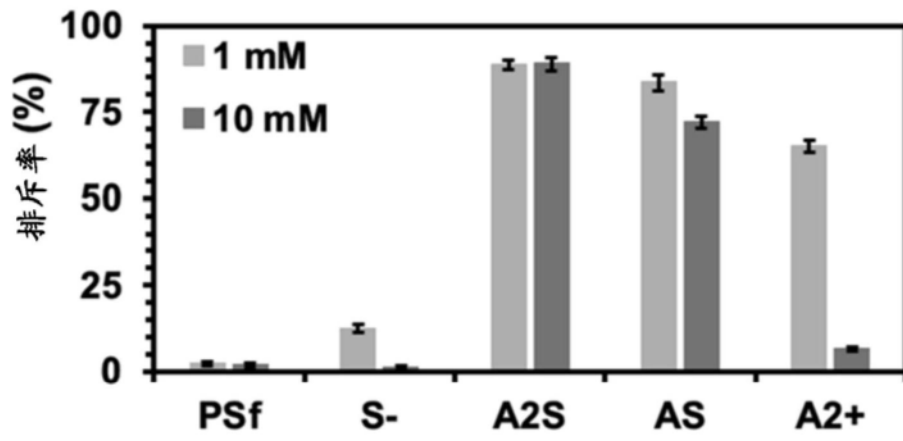


图30

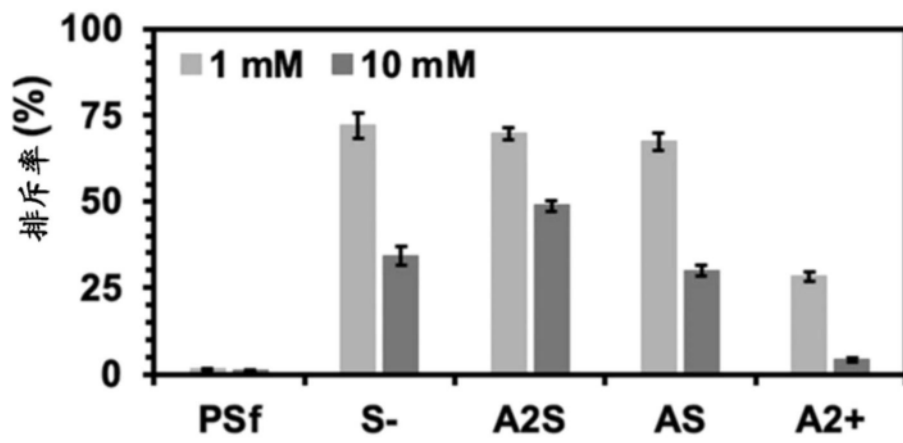


图31

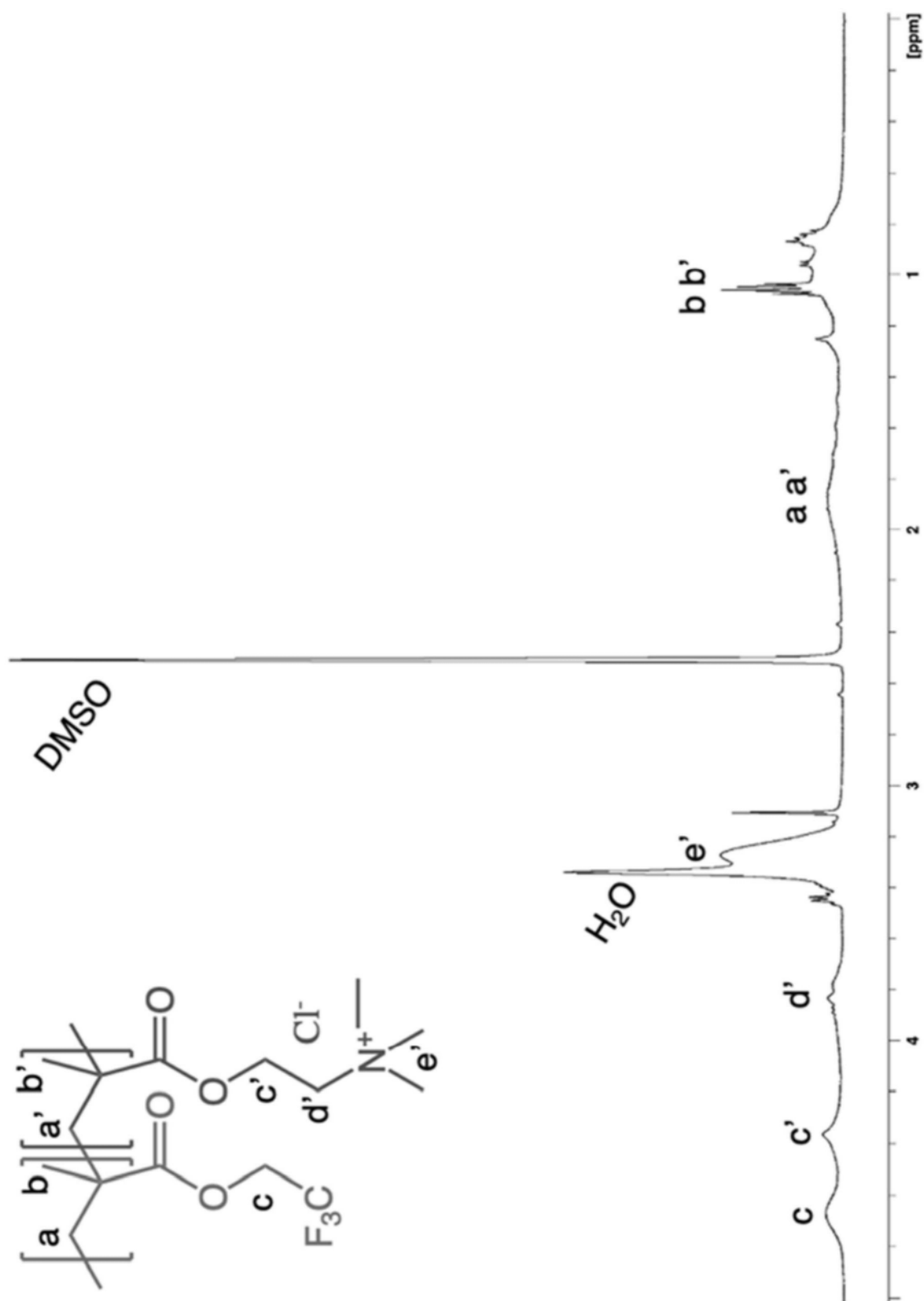


图32

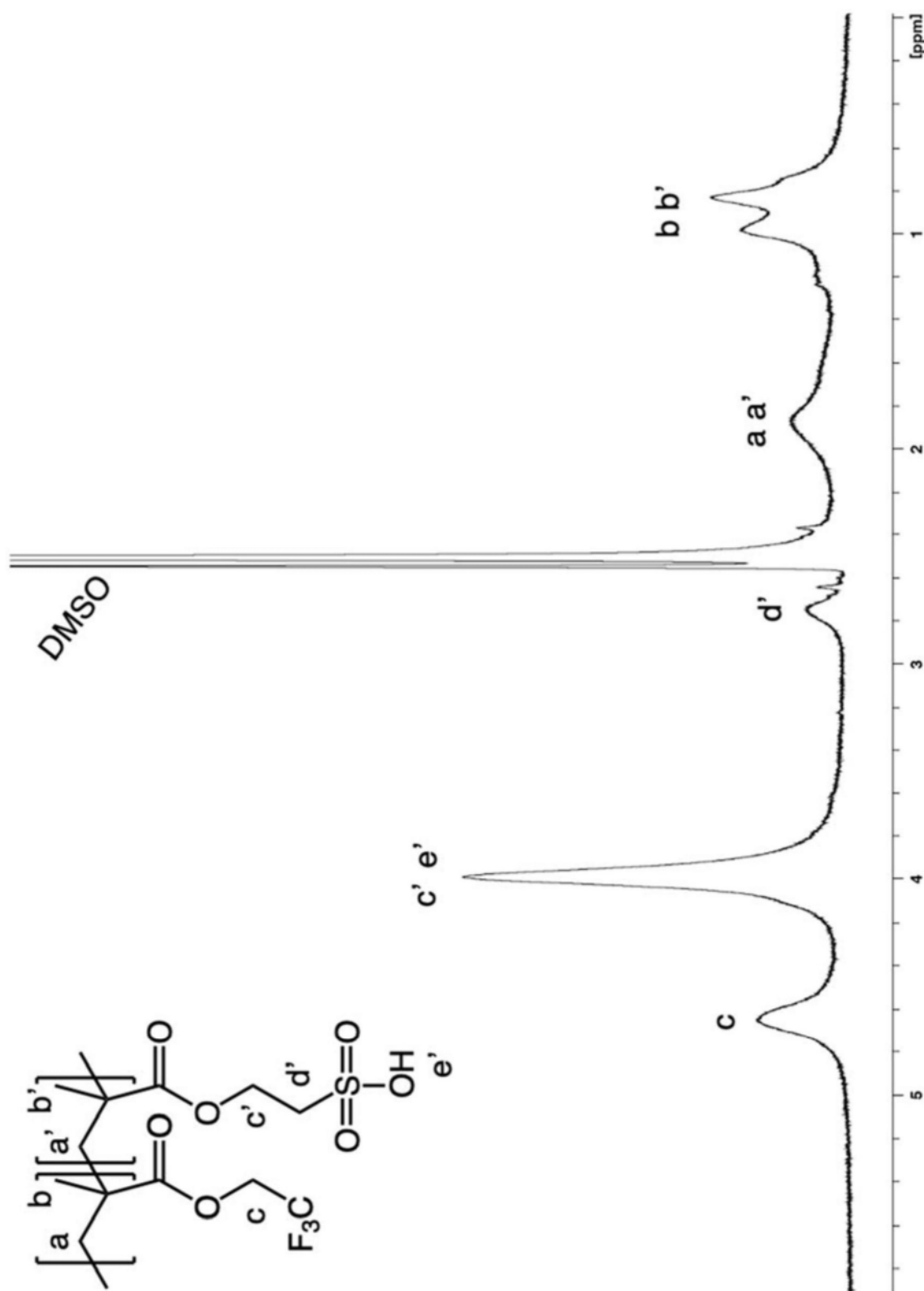


图33

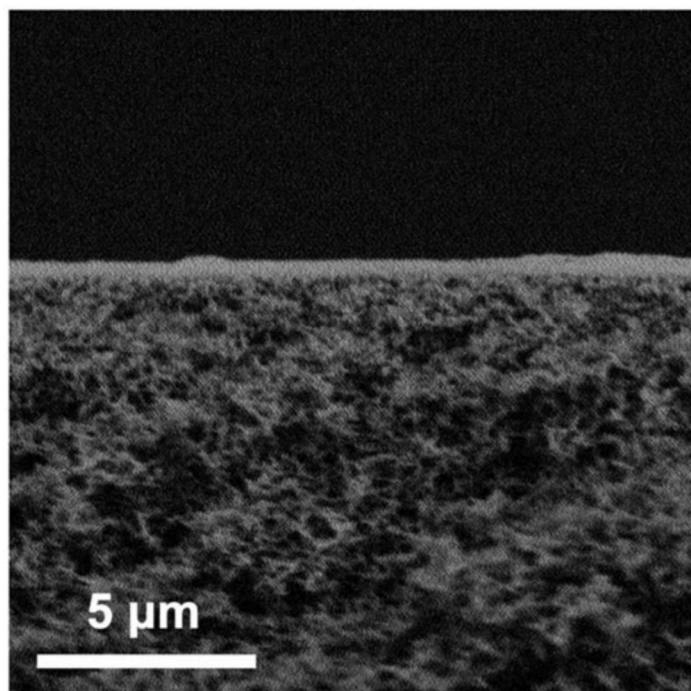


图34

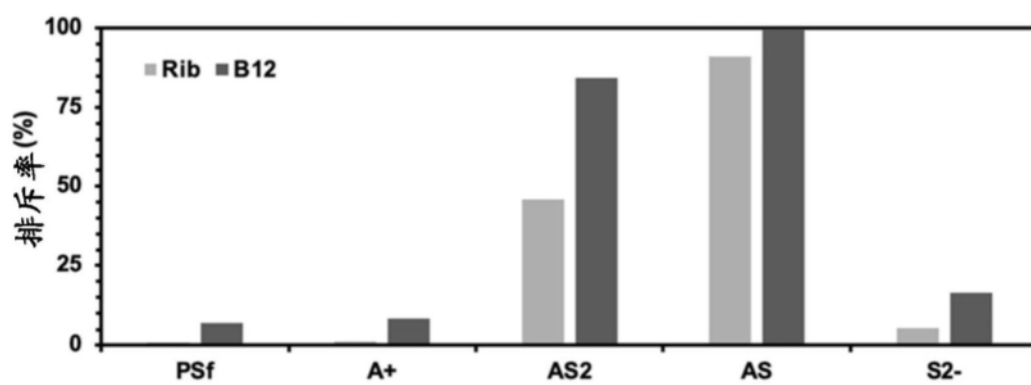


图35

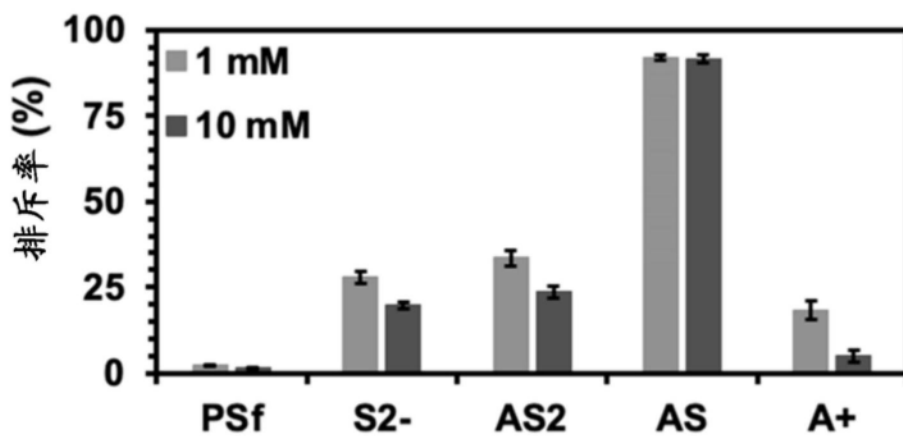


图36

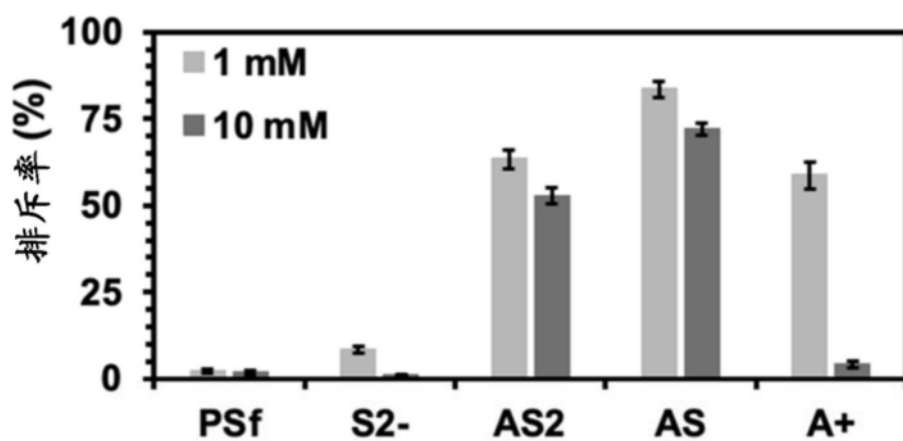


图37

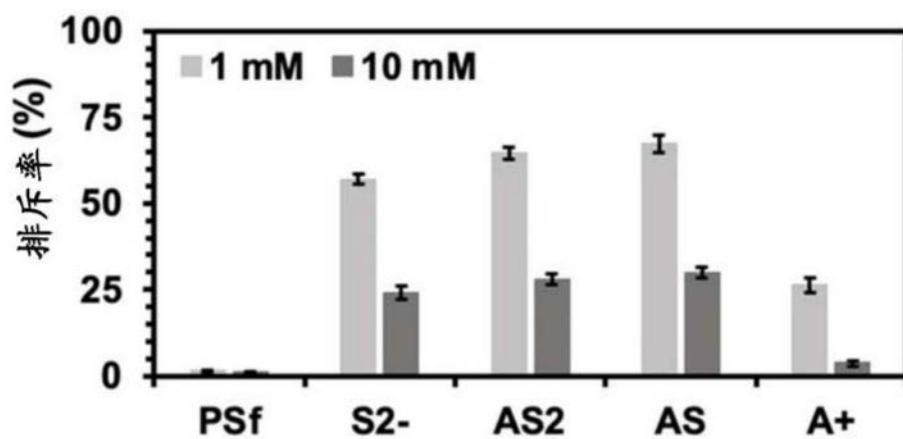


图38