



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102725316 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201080051672. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 09. 16

C08F 2/38 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 220/58 (2006. 01)

0916337. 9 2009. 09. 17 GB

C08F 222/10 (2006. 01)

61/300, 176 2010. 02. 01 US

C08F 226/06 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08J 5/22 (2006. 01)

2012. 05. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2010/001740 2010. 09. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02011/033261 EN 2011. 03. 24

(71) 申请人 联合利华有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 保罗·休·芬德利 沙伦·托德

斯蒂文·保罗·兰纳德

布罗迪克·詹姆斯·拉施兰·罗伊斯

尼尔·约翰·辛普森

罗斯利娜·马里·安德里·博德里

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

权利要求书 2 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

支化加成共聚物在膜和隔膜中的用途

(57) 摘要

本发明涉及可以在合成后固化以形成膜或隔膜的支化加成共聚物,用于它们的制备的方法,包含这种共聚物的组合物以及它们在膜或隔膜制备中的用途。

1. 一种支化加成共聚物的用途,其中将所述支化加成共聚物固化以形成交联的膜或隔膜配制物,并且其中所述支化加成共聚物可通过加成聚合方法获得,并且其中所述支化加成聚合物具有 2,000Da 至 1,500,000Da 的重均分子量。

2. 根据权利要求 1 所述的支化加成共聚物的用途,其中所述支化加成共聚物包含:至少两个链,所述至少两个链通过不位于它们的末端的桥共价连接;并且其中所述至少两个链包含至少一种烯键式单不饱和单体,并且其中所述桥包含至少一种烯键式多不饱和单体;并且其中所述聚合物包含链转移剂的残基和任选的引发剂的残基;并且其中一种或多种多不饱和单体与一种或多种单不饱和单体的摩尔比在 1 : 100 至 1 : 4 的范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的支化加成共聚物的用途,其中在所述加成聚合方法中形成所述支化加成聚合物之后,将所述支化加成聚合物固化。

4. 根据权利要求 1 至 3 中的任一项所述的支化加成共聚物的用途,其中通过加入反应性聚合物、低聚物或小分子量反应性分子而将所述支化加成共聚物固化。

5. 根据权利要求 1 至 3 中的任一项所述的支化加成共聚物的用途,其中通过热、光解、氧化、还原反应的方式或通过加入催化剂或引发剂而将所述支化加成共聚物固化。

6. 根据权利要求 1 至 5 中的任一项所述的支化加成共聚物的用途,其中所述支化加成共聚物由包含以下基团中的一种或多种的单体制备:羟基、巯基、氨基、羧基、环氧基团、异氰酸酯基团、吡啶基、乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酸酯基团和苯乙烯基。

7. 根据权利要求 6 所述的支化加成共聚物的用途,其中所述支化加成共聚物通过设置在所述单体上的相互反应性官能团的反应的方式而固化。

8. 根据权利要求 1 至 7 中的任一项所述的支化加成共聚物的用途,其中所述支化共聚物包含少于 1% 杂质。

9. 根据权利要求 1 至 8 中的任一项所述的支化加成共聚物的用途,其中所述支化加成聚合物具有 3,000Da 至 900,000Da 的重均分子量。

10. 根据权利要求 1 至 9 中的任一项所述的支化加成共聚物的用途,其中一种或多种单不饱和单体和一种或多种多不饱和单体以及一种或多种链转移剂中的至少一种是亲水残基。

11. 根据权利要求 1 至 10 中的任一项所述的支化加成共聚物的用途,其中一种或多种单不饱和单体和一种或多种多不饱和单体以及一种或多种链转移剂之一的至少一种是疏水残基。

12. 根据权利要求 1 至 11 中的任一项所述的固化支化加成共聚物的用途,其中所述膜或隔膜在选自包括以下各项的组的应用领域中使用:

医学分离和诊断应用、工业净化和分离、离子交换应用、脱盐、水净化、气体分离、渗透蒸发、燃料电池、能量产生、能量储存、过滤和传感器。

13. 根据权利要求 1 至 12 中的任一项所述的支化加成共聚物的用途,其中所述支化加成共聚物包含选自以下各项组成的组的单元:

苯乙烯、乙烯基苄基氯、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙

烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 2- 羟丙酯、甲基丙烯酸 2- 羟丙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、二甲基（甲基）丙烯酰胺、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基磷酸、2- 丙烯酰胺基 2- 甲基丙磺酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、1,3,5- 三烯丙基 -1,3,5- 三嗪 -2,4,6(1H,3H,5H)- 三酮、十二烷硫醇、己硫醇、2- 巯基乙醇和由偶氮二异丁腈、过氧化二叔丁基和过氧苯甲酸叔丁酯产生的片段。

14. 根据权利要求 1 至 12 中的任一项所述的支化加成共聚物的用途，其中所述支化加成共聚物包含选自以下各项组成的组的单元：

苯乙烯、乙烯基苄基氯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基苄基氯、2- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、二甲基（甲基）丙烯酰胺、苯乙烯磺酸、2- 丙烯酰胺基 2- 甲基丙磺酸、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、十二烷硫醇、己硫醇、2- 巯基乙醇、偶氮二异丁腈、过氧化二叔丁基和过氧苯甲酸叔丁酯。

15. 一种膜，所述膜包含固化的根据权利要求 1 至 14 所述的支化加成共聚物。

16. 一种隔膜，所述隔膜包含固化的根据权利要求 1 至 14 所述的支化加成共聚物。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的膜或隔膜，其中所述膜或隔膜还包含硬化剂，所述硬化剂选自：二溴戊烷、二溴己烷、二溴庚烷、二溴辛烷、二碘戊烷、二碘己烷、二碘庚烷、二碘辛烷、四甲基己烷 1,6 二氨基己烷、四甲基亚乙基二胺、四甲基丁烷 1,4 二胺、甲苯二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯。

18. 根据权利要求 15 或 16 所述的膜或隔膜，其中所述膜或隔膜还包含载体材料。

19. 根据权利要求 15 或 16 所述的膜或隔膜，其中所述膜或隔膜具有高于 80% 的选择渗透率。

20. 根据权利要求 15 或 16 所述的膜或隔膜，其中所述膜或隔膜具有高于 90% 的选择渗透率。

21. 根据权利要求 15 或 16 所述的膜或隔膜，其中所述膜或隔膜显示出具有低于 $5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 的电阻。

支化加成共聚物在膜和隔膜中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及在合成后可以被固化以形成膜 (film) 或隔膜 (membrane) 的支化加成共聚物,用于它们的制备的方法,包含这种共聚物的组合物以及它们在膜或隔膜制备中的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 本发明涉及可以经由交联反应固化的支化加成共聚物以及它们作为膜或隔膜的用途。

[0004] 可以制备具有可以经由化学反应后改性的内在官能度的聚合物。化学反应可以在单个聚合物上的多个官能度之间或两个以上聚合物之间发生。此外,化学反应可以在具有或不具有催化剂或引发剂的情况下发生,或涉及特定的小分子,全部具有制备三维交联基体的目的。通常将这种后改性的化学反应称为固化反应,并可以建立分子间或分子内共价或离子连接。固化反应典型以产物的最终形式原位发生,并且可以产生例如膜或薄膜。

[0005] 可以通过选择合适的反应性单体或通过所制备的聚合物的后官能化将反应性部分结合至聚合物中。之后官能度可以与它们自身反应,例如通过不饱和基团的结合,以及在使用或不使用合适的催化剂或引发剂的情况下固化。备选地,可以将相互反应性的单元包含在相同的聚合物结构中,或备选地,具有第一官能度的聚合物可以与具有互补的反应性单元的聚合物或小分子反应。

[0006] 合适的固化反应包括例如悬垂的烯烃单元如乙烯基或烯丙基单元的聚合,或备选地,可以在两个反应性单元之间反应以形成共价键,如形成酯或酰胺键,环氧化物的开环,氨基甲酸乙酯或脲键的形成,亲核取代或加成,亲电取代或加成或经由离子键的形成,例如通过盐桥的形成。

[0007] 固化反应可以在环境温度下进行或通过热方式或经由光化学反应,典型地经由 UV 源。也可以使用另外的引发剂,例如在反应性物种是烯烃单元的情况下的自由基引发剂。也可以使用催化剂加速固化步骤,如在制备酯或酰胺键的情况下的强酸,或在氨基甲酸乙酯或脲形成的情况下的过渡金属化合物。

[0008] 归因于交联网络,固化聚合物具有比未固化材料更加有环境弹性的益处。然而,固化机理使材料变得基本上难以加工,因此需要在交联步骤之前预形成所需的最终产物。

[0009] 固化聚合物膜或隔膜被用在数种应用中。如之前提到的,固化步骤过程中三维网络的形成有助于膜或隔膜的弹性。这种配制物包括醇酸、环氧或聚氨酯体系。

[0010] 隔膜是两相之间的选择性屏障,其可以是天然的或合成的。隔膜在性质上通常是聚合物,并且在很多天然或工业应用中是至关重要的。隔膜也可以具有固有孔隙,如过滤技术中所使用的那些,或者可以是非多孔致密膜如气体分离或渗透蒸发应用中所使用的那些。选择性隔膜在它们最终的状态可以具有给定的固有孔隙,并且可以在多种分离应用中使用。聚合物隔膜在性质上可以是中性的或带电荷的,并且通常被交联或者至少在它们最终的形式下是不溶的。所述聚合物可以是具有填料存在的多种聚合物的均质或异质混合物以提高隔膜或膜性质。在将隔膜交联的情况下,通常将该材料流延并固化为最终的形式,并

且最终的隔膜基本上是难以加工的。可以认为这些材料是选择性的聚合物膜,并且因而可以通过聚合物中组成单体的选择,以及通过结合另外的聚合物、填料或者选择交联剂,从而调节隔膜的膜性质。

[0011] 在有的情况下,可以通过在高温挤出而将聚合物隔膜制备并流延为聚合物膜,在 Nafion® 和其他热塑性材料和 / 或制造技术的情况下这是正确的。该方法是昂贵的,需要高温和压力,并且从而聚合物必须是热稳定的,具有良好的膜性质。

[0012] 形成聚合物隔膜的备选方法包括将可以聚合并且通常交联的单体的膜流延为最终的形式。该方法可以在具有或不具有溶剂,有时是不良溶剂,通常所说的致孔剂 (porogen) 的情况下制备,或者使用可以在最终的隔膜中导致多孔结构的形成的聚合物。

[0013] 在聚合物是溶液或将聚合物熔融流延并后反应以形成交联隔膜的情况下,也可以采用聚合物或预聚物。该反应可以通过分子间或分子内连接发生。在聚合物与其他大分子或小分子反应以形成交联结构的情况下,也可以使用两袋 (two-pack) 配制物。通过聚合物、填料和溶剂的选择,可以制备具有良好隔膜和膜性质的材料。

[0014] 在上面列出情况中,可以利用多种反应化学。基本上可以采用可以在两个分子之间形成共价或离子键的任何反应。下面是可以结合并活化以提供固化聚合物的官能团和反应的非排他性列举。

[0015] 在下面的所有情况中,可以将官能团经由使用官能化的单体结合至聚合物结构中,或者备选地,可以将反应性部分通过进一步的反应步骤引入至预形成的聚合物上。在大部分情况下,反应通过分子间和分子内反应两种方式进行。

[0016] 烯烯聚合

[0017] 通常可以经由自由基程序将例如烯键形式的不饱和碳-碳单元基本上聚合。在这种机理中,聚合经由引入自由基引发剂而发生,之后通过使用 UV 辐射将所述自由基引发剂加热分解,或经由化学方式如氧化还原反应,以产生与不饱和单元反应的自由基,并提供固化聚合物,或备选地,在醇酸树脂体系的情况下经由过渡金属催化剂“干燥剂”。在这种类型的固化中通常使用烯丙基、乙烯基或醇酸官能化聚合物。

[0018] 在以下情况下,所描述的相互反应性碳单元可以存在于相同的聚合物结构内,或者,反应性部分可以通过两种聚合物的反应出现,或者,通过一种聚合物和一种小分子反应出现,其中每个聚合物或分子上的互补官能度可以反应。

[0019] 酯或酰胺形成

[0020] 醇或胺和羧酸官能度可以反应以分别提供酯或酰胺连接单元。这些连接反应通常是在强酸催化剂的存在下热引发的。这些类型的连接的另一条路线是醇或胺与酸酐或二氢唑酮的反应,或通过活化的酯的酯交换或转酰胺基作用,如在单体丙烯酰胺基乙醇酸甲酯甲基醚中所发现的。

[0021] 环氧化物开环

[0022] 在这种情况下,拥有环氧环的化合物与亲核材料,通常是伯胺或仲胺反应。胺环氧反应通过羟基物种如苯酚和醇溶剂催化。环氧化物也可以与其他亲核物种如硫醇或羧酸在三烷基或芳基膦催化剂的存在下反应。也可以将环氧化物经由使用路易斯酸或布朗斯台德酸如三氟化硼或三氟甲磺酸均聚。

[0023] 异氰酸酯化学

[0024] 在这种情况下,异氰酸酯基团与拥有活性氢的基团如羟基、硫醇或胺反应。聚合物通常拥有活性氢亲核体并且与较小的分子量的二-或多-异氰酸酯,如甲苯二异氰酸酯反应。也可以使用嵌段异氰酸酯,其中异氰酸酯单元与不稳定的单官能活性氢化合物反应,在这种情况下异氰酸酯提供较少的反应性并且可以将配制物作为稳定的一袋配制物储存。

[0025] 硫醇-烯(thiol-ene) 化学

[0026] 在硫醇-烯化学中,采用硫醇官能度与富电子烯烃之间的自由基反应以形成硫醚连接。这些反应通常通过光化学方式引发。

[0027] 亲核取代

[0028] 这些反应包括不稳定离去基团被合适的亲核体的取代。这种反应的实例包括卤代烷被胺或醇盐的取代。在卤代烷与胺反应的情况下,形成带电荷物种,这在带电荷隔膜的形成中可能是有吸引力的。

[0029] 亲电加成

[0030] 在这种情况下,亲电子体与合适的富电子部分反应。该交联反应的实例是活化的芳基单元与亲电子体如酰氯的通常在路易斯酸催化剂的存在下的反应。

[0031] 二硫化物固化

[0032] 两个硫醇单元反应以形成二硫化物可以通过氧化进行,例如通过使用过氧化氢。

[0033] 硅氧烷固化体系

[0034] 硅氧烷连接的形成可以通过烷氧基硅烷官能度的反应获得,其中固化经由羧酸的消除而进行,所述羧酸例如在乙酰氧基硅烷基单元的情况下为乙酸。

[0035] 在许多应用中通常使用线型聚合物,这归因于它们的高溶解度和易于制备。归因于它们的构造,这些聚合物可以产生高粘度溶液或熔体,此外它们可以是极慢的或难以溶解或熔化以给出各向同性的液体。这些溶液的高粘度在膜或隔膜配制物中可能是有问题的,其中需要大量的溶剂以便提供可加工的配制物。在溶剂在性质上是有机性的情况下,这可能导致需要大量的挥发性有机化合物(VOC)以有效地使用线型聚合物。为降低多种配制物的VOC水平而日益增加的立法使得这是不适宜的。线型加成聚合物典型地还具有悬垂于聚合物的主链的官能团,归因于固化反应过程中聚合物结构内部的官能团的不可接近性,这可以导致慢的固化反应。这反过来导致热媒反应中更长的固化时间和更高的固化温度。

[0036] 线型聚合物也可能导致不完全固化。归因于这些材料的构造,隔膜也可能在配制物中显著地溶胀,导致差的基板附着性和差的隔膜性质。在使用过程中隔膜的溶胀是特别有问题的,因为它可以导致聚合物隔膜性质或其器件的失效。

[0037] 当固化为膜或隔膜时,线型聚合物的使用也可能导致差的交联或开放网络。在需要高密度膜或隔膜的情况下,或者在完成的膜或隔膜中需要高浓度的官能度或电荷的情况下,这可能是不利的。这可以导致使用线型聚合物制备的膜更差的机械强度。

[0038] 线型聚合物体系的固化速率正比于相关大分子的分子量。理想地,高分子量材料是优选的。然而,由于配制物的溶液或熔体粘度随着分子量增加而急剧增加,必须实现分子量上的折衷以避免在熔融加工体系的情况下,在配制物中大量的溶剂(典型地VOC)或高温。

[0039] 然而,现在发现:这些缺点,即聚合物体系的高粘度、低固化速率、官能团的低密度、低机械强度或不完全的交联,可以通过使用支化结构解决。

[0040] 支化聚合物

[0041] 支化聚合物是支化的、具有有限尺寸的聚合物分子。支化聚合物不同于交联聚合物网络,交联聚合物网络趋于具有互相连接的分子的无限尺寸并且通常不可溶。在某些情况下,当与类似的线型聚合物相比时,支化聚合物具有有益的性质。例如,支化聚合物的溶液通常比类似的线型聚合物的溶液粘性低。此外,较高分子量的支化共聚物可以比对应的线型聚合物更容易地溶解。此外,因为支化聚合物趋于具有比线型聚合物更多的端基,因此它们通常表现出强的表面改性性质。因此,支化聚合物是很多组合物的可用组分,并且可以在聚合物膜或隔膜的配制物中采用。

[0042] 支化或超支化聚合物也可以在可固化体系中使用,与树枝状高分子不同,支化或超支化聚合物在它们的结构上通常显示非理想的支化,并且可以拥有多分散结构和分子量。然而它们的制备可以比它们的树枝状高分子对应物容易得多,并且虽然它们最终的结构不是完美的或单分散的,但是它们更适合于多种工业应用。

[0043] 支化聚合物一般经由分步生长机理通过合适单体的缩聚而制备,并且其通常由单体的选择、所得到的聚合物的化学官能度和分子量限定。除了聚合以外,也可以使用一步法,其中将多官能单体用于提供从其上可以生长出聚合物支链的聚合物链中的官能度。然而,常规一步法在使用上的局限在于:为了避免聚合物的太范围交联和不溶凝胶的形成,通常必须仔细地将多官能单体的量控制至基本上小于 0.5% w/w。采用这种方法难以避免交联,尤其是在不存在作为稀释剂的溶剂和 / 或在单体至聚合物的高转化率情况下。

[0044] WO 99/46301 公开了一种制备支化聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:将单官能乙烯类单体与 0.3 至 100% w/w(以单官能单体的重量计)的多官能乙烯类单体、0.0001 至 50% w/w(以单官能单体的重量计)的链转移剂和任选的自由基聚合引发剂混合在一起,以及,其后使所述混合物反应以形成共聚物。WO 99/46301 的实施例描述了主要为疏水性聚合物的制备以及,尤其是其中甲基丙烯酸甲酯作为单官能单体的聚合物的制备。这些聚合物可用作模塑树脂的制备中降低线型聚(甲基丙烯酸甲酯)的熔体粘度的组分。

[0045] WO 99/46310 公开了一种制备(甲基)丙烯酸酯多官能聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:将单官能乙烯类单体与 0.3 至 100% w/w(以单官能单体的重量计)的多官能乙烯类单体、0.0001 至 50% w/w 的链转移剂混合到一起,使所述混合物反应以形成聚合物,并且在 99% 转化前终止聚合反应。所得到的聚合物可用作表面涂层和墨的组分、用作模塑树脂或用在可固化化合物,例如,可固化模塑树脂或光致抗蚀剂中。

[0046] WO 02/34793 公开了一种流变改性的共聚物组合物,所述共聚物组合物包含不饱和和羧酸、疏水单体、疏水链转移剂、交联剂和任选的空间稳定剂的支化共聚物。该共聚物在含电解质的水性环境中在升高的 pH 条件下提供增加的粘度。用于制备的方法为溶液聚合工艺。使该聚合物轻度交联,小于 0.25%。

[0047] US 6,020,291 公开了在金属切削操作中用作润滑剂的水性金属加工液。该流体含有抑制雾化的(mist-suppressing)支化共聚物,所述共聚物包含疏水和亲水单体,以及任选地包含含有两个以上烯键式不饱和键的单体。任选地,金属加工液可以是水包油乳液。该聚合物基于包含含有磺酸盐和疏水改性的单体的聚(丙烯酰胺)。通过使用非常少量的双丙烯酰胺,不使用链转移剂,将该聚合物交联至非常小的程度。

[0048] Stamatialis 及其合作者(隔膜科学杂志(Journal of Membrane

science) 310 (2008) 512-521) 公开了使用超支化聚酯 (Boltorn H40) 以增加聚酰亚胺隔膜的气体渗透率系数。超支化材料被与聚酰亚胺一起流延以给出相应的混合膜。虽然在隔膜中未以任何方式共价连接 Boltorn 材料,但是在适度 (1% w/w) 结合超支化聚合物的情况下,存在对于氮和氧的渗透率系数上显著的增加。

[0049] Shi 及其合作者 (隔膜科学杂志 (Journal of Membrane science) 245 (2004) 35-40) 描述了采用树枝状多元醇 Boltorn H20 的有机-无机混合膜的形成,所述树枝状多元醇 Boltorn H20 被用能够用进一步用聚烷氧基硅烷和磷酸进行溶胶-凝胶固化处理的乙酰氧基甲硅烷基 (acetoxysilyl) 单元后官能化。该隔膜在高温和高湿度下显示出出色的质子传导率,作者认为是这归因于固化膜结构的树枝状组分。

[0050] WO 03/104327A1 描述了经由官能化超支化聚酯酰胺 (HBPEA) 的使用的高度气体不可渗透膜的形成。HBPEA 与一定量的聚乙烯基醇或其衍生物一起被结合至优选的后固化膜中。之后通过进一步结合能够与羟基共价反应的反应性分子将该膜后固化。发现膜对于氧是有效的屏障。

[0051] 详述

[0052] 在很多日常应用中使用能够经历随后的固化或交联反应的聚合物。典型地,这些聚合物具有其中官能团或者是从聚合物主链悬垂或在大分子的端部的线型构造。聚合物在组成上可以是天然的,合成的或混合的,并且可以经由分子内或分子间机理反应。在加成聚合物的情况下,官能度通常或者是通过合适的反应性单体的选择预先形成在聚合物结构内,或者通过进一步的化学反应结合。在这些情况下,官能度沿材料的碳主链设置。可以通过官能单体的比例或通过使用相应的控制技术调节官能度的浓度和位置。

[0053] 与固化线型分子相关的问题

[0054] 现在已经发现使用可固化树枝状或支化聚合物具有超出线型体系的数个益处。树枝状或支化聚合物的支化性质意指这些聚合物产生较低粘度的溶液或熔体,使得能够配制更高固体含量的组合物。这于是使得能够使用更少的溶剂,所述溶剂在采用 VOC 的情况下可能是有问题的。在很多可固化体系中,对于高固体含量配制物存在日益增多的倾向,有机溶剂的存在一定程度倾向于给予易燃性、高成本以及在很多情况下毒性,并且在最终的固化体系中基本上完全丧失。因为溶剂通常在固化机理中不起作用,并且在很多情况下妨碍固化,因此优先将溶剂移除。以高固体水平配制的能力是特别有吸引力的,因为它可以带来具有更高的活性可固化聚合物的浓度的组合物,从而带来膜或隔膜制备的过程中更快的固化速率。在许多应用中,固化速率在膜或隔膜的制备方面是至关重要的,并且在热引发的情况下,可以进行多种成本节约。归因于支化聚合物体系中的多价性,在聚合物结构内存在更大的官能团可接近性,并且再次这可以带来更短的固化时间。

[0055] 归因于官能团的这种高可接近性和固化过程中凝胶化的迅速开始,通常存在更大的配制物-基板相互作用,导致更大的基板附着性,更低的溶胀性、更大的选择渗透率 (permselectivity) 和更高的抗拉强度;尤其适合于隔膜。这些隔膜可以在流体静力差、浓度差或电势差下的应用中使用。

[0056] 树枝状聚合物经由多步合成路线制备,并且受限于化学官能度和最终分子量,最终制备成本高昂。因此这种分子仅限于高端工业应用。支化聚合物典型地经由分步生长程序制备,并且也受到它们的化学官能度和分子量限制。然而,制备这种化合物降低的成本使

得它们在工业上更加有吸引力。归因于这两类大分子的化学性质（即，这种分子典型地拥有酯或酰胺键），发现它们与衍生自烯烃的聚合物之间的溶混性出现问题。这可以通过使用经由预形成的树枝状高分子或支化物种的阴离子聚合或后官能化制备的基于烃的星形聚合物而防止，虽然这再次导致材料增加的成本。

[0057] 通过前面的公开内容，本发明人展示了高分子量的支化聚合物可以经由单步方法使用商品单体制备。通过特定的单体选择，这些聚合物的化学官能度可能依赖于具体应用而变化。这些益处因此给出优于树枝状或分步生长的支化聚合物的益处。因为这些聚合物可以经由加成方法由商品单体制备，因此可以将它们调谐以给出与相当的线型加成聚合物良好的混溶性。因为支化聚合物包含碳-碳骨架，与基于酯的树枝状高分子或分步生长的支化聚合物不同，它们在稳定性上对热或水解不敏感。所发现的是这些聚合物比相当的线型聚合物溶解得也更快。

[0058] 当制备隔膜时，聚合物的选择也是重要的考虑因素。因为支化聚合物配制物导致较低的溶液或熔体粘度，可以更容易地涂布它们。在制备过程中将配制物喷涂的情况下，这尤其正确，再一次带来显著的成本节约。

[0059] 总之，使用支化可固化聚合物超出线型体系的益处是显著的，例如：可以获得更高的固体含量配制物；可以制备低粘度配制物；在最终的配制物中需要较低挥发性的有机化合物（VOC）；可以获得更快的固化速率，带来更短的加工时间；可以获得更大的基板附着性；可以获得更高的官能度密度或电荷密度；可以获得更密的交联结构；可以获得更大的机械强度；可以制备更薄的坚固膜；可以获得更高的选择渗透率；可以获得较低的电阻，并且还可以获得在使用中最终的聚合物隔膜更低的溶胀。

[0060] 本发明的支化共聚物是支化的、未交联的加成聚合物，并且包括统计、嵌段、接枝、梯度和交替支化共聚物。本发明的共聚物包含通过不位于它们的末端的桥共价连接的至少两个链，换言之，所述共聚物的样品平均包含通过不位于它们的末端的桥共价连接的至少两个链。当制备共聚物样品时，可能偶然地存在一些未支化的聚合物分子，这是制备方法（加成聚合方法）所固有的。因为相同的原因，少量的聚合物将不具有在链末端的链转移剂（CTA）。

[0061] 应用：

[0062] 以下是用于聚合物膜和隔膜的潜在应用的非穷举性罗列，它们包括：

[0063] 医学分离和诊断应用、离子交换应用、脱盐、水净化、气体分离、燃料电池、渗透蒸发、能量产生、能量储存、过滤和传感器。在每个应用领域中，膜或隔膜组合物可以通过单体的选择和材料的固化而调节。

[0064] 因此，根据本发明的第一方面，提供一种支化加成共聚物的用途，其中将所述支化加成共聚物固化以形成交联的膜或隔膜配制物，并且其中所述支化加成共聚物可通过加成聚合方法获得，并且其中所述支化加成聚合物具有 2,000Da 至 1,500,000Da 的重均分子量。

[0065] 根据本发明的第一方面的支化加成共聚物包含：

[0066] 至少两个链，所述至少两个链通过不位于它们的末端的桥共价连接；并且其中

[0067] 所述至少两个链包含至少一种烯键式单不饱和单体，并且其中

[0068] 所述桥包含至少一种烯键式多不饱和单体；并且其中

[0069] 所述聚合物包含链转移剂的残基和 / 或任选的引发剂的残基；并且其中

[0070] 一种或多种多不饱和单体与一种或多种单不饱和单体的摩尔比在 1 : 100 至 1 : 4 的范围内。

[0071] 此外,在所述加成聚合方法中形成所述支化加成聚合物之后,优选将所述支化加成共聚物固化。

[0072] 所述支化加成共聚物的固化通过加入反应性聚合物、低聚物或小分子量反应性分子进行。这可以包括热、光解、氧化、还原反应或通过加入催化剂或引发剂的方式。

[0073] 根据本发明的第一方面的支化加成共聚物由包含以下基团中的一种或多种的单体制备:羟基、巯基、氨基、羧基、环氧基团、异氰酸酯基团、吡啶基、乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酸酯基团和苯乙烯基。因此,所述支化加成共聚物通过设置在所述单体上的相互反应性官能团的反应的方式而固化。

[0074] 将根据本发明的第一方面的所述支化加成共聚物聚合以给出少于 1% 杂质。更具体地,在本发明中,将支化加成共聚物聚合以给出少于 1% 的单体杂质。支化加成聚合物优选具有 3,000Da 至 900,000Da 的重均分子量。

[0075] 根据本发明的第一方面的在膜或隔膜中使用的固化支化加成共聚物用于选自包括以下各项的组中:

[0076] 医学分离和诊断应用、工业净化和分离、离子交换应用、脱盐、水净化、气体分离、渗透蒸发、燃料电池、能量产生、能量储存、过滤和传感器。

[0077] 而且,根据本发明的第一方面,支化加成共聚物优选包含选自以下各项组成的组的单元:

[0078] 苯乙烯、乙烯基苄基氯、2- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 2- 羟丙酯、甲基丙烯酸 2- 羟丙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、二甲基(甲基)丙烯酰胺、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基磷酸、2- 丙烯酰胺基 2- 甲基丙磺酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、1,3,5- 三烯丙基 -1,3,5- 三嗪 -2,4,6(1H,3H,5H)- 三酮、十二烷硫醇、己硫醇、2- 巯基乙醇和由偶氮二异丁腈、过氧化二叔丁基和过氧苯甲酸叔丁酯产生的片段。

[0079] 更优选地,根据本发明的第一方面使用的支化加成共聚物包含选自以下各项组成的组的单元:

[0080] 苯乙烯、乙烯基苄基氯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基苄基氯、2- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、二甲基(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯磺酸、2- 丙烯酰胺基 2- 甲基丙磺酸、二乙烯基苯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、十二烷硫醇、己硫醇、2- 巯基乙醇、偶氮二异丁腈、过氧化二叔丁基和过氧苯甲酸叔丁酯。

[0081] 根据本发明的第二和第三方面,提供一种膜或隔膜,所述膜或隔膜包含固化的关于本发明的第一方面所述的支化加成共聚物。

[0082] 关于根据本发明的第二和第三方面制备的膜或隔膜,所述膜或隔膜优选还可以包含选自以下各项的硬化剂:二溴戊烷、二溴己烷、二溴庚烷、二溴辛烷、二碘戊烷、二碘己烷、二碘庚烷、二碘辛烷、四甲基己烷 1,6 二氨基己烷 (tetramethylhexane 1,6diaminohexane)、四甲基亚乙基二胺 (tertamethylethylene diamine)、四甲基丁烷 1,4 二胺 (tetramethylbutane 1,4diamine)、甲苯二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯。

[0083] 膜或隔膜还可以包含载体材料。此外,膜或隔膜优选包含高于 80% 的选择渗透率。更优选膜或隔膜具有高于 90% 的选择渗透率。

[0084] 此外,根据本发明的第二和第三方面的膜或隔膜优选具有低于 $5 \Omega \text{ cm}^{-2}$ 的电阻。

[0085] 链转移剂 (CTA) 是已知在自由基聚合反应的过程中通过链转移机理降低分子量的分子。这些试剂可以是任何含硫醇的分子,并且可以是单官能的或多官能的。所述试剂可以是亲水性、疏水性、两亲性、阴离子、阳离子、中性、两性离子或响应性的。所述分子还可以是含有硫醇部分的低聚物或预先形成的聚合物。(该试剂还可以是受阻醇或类似的自由基稳定剂)。还可以使用催化链转移剂,如基于过渡金属配合物如双(硼二氟二甲基乙二肟)钴 (cobalt bis(borondifluorodimethyl-glyoximate)) (CoBF) 的那些。合适的硫醇包括但不限于 C_2 至 C_{18} 支链或直链烷基硫醇如十二烷硫醇,官能硫醇化合物如巯基乙酸、硫代丙酸、硫代甘油、半胱氨酸和半胱胺。还可以使用含巯基的低聚物或聚合物如聚(半胱氨酸),或被后官能化以提供一个或多个巯基的低聚物或聚合物,如聚(乙二醇)(二)硫代乙醇酸酯,或用巯基官能化的预先形成的聚合物。例如,端基或侧基官能化的醇如聚(丙二醇)与硫代丁内酯的反应,以制备相应的巯基官能化的增链聚合物。还可以经由可逆加成断裂转移 (Reversible Addition Fragmentation Transfer) (RAFT) 或采用黄原酸酯交换的大分子设计 (MADIX) 活性自由基法,通过黄原酸酯、二硫代酯或三硫代碳酸酯末端官能化的聚合物的还原来制备多官能硫醇。还可以使用黄原酸酯类、二硫代酯类和二硫代碳酸酯类,如苯基二硫代乙酸苄基酯。备选的链转移剂可以是已知在自由基加成聚合反应中限制分子量的任意物种,包括烷基卤、烯丙基官能化合物和过渡金属盐或配合物。可以组合使用多于一种的链转移剂。也可以使用非硫醇链转移剂如 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

[0086] 疏水性 CTA 包括但不限于直链和支链烷基和芳基(二)硫醇,如十二烷硫醇、十八烷硫醇、2-甲基-1-丁硫醇和 1,9-壬二硫醇。疏水性大分子 CTA(其中 CTA 的分子量至少为 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX) 之后还原链末端而合成的疏水性聚合物制备,或者备选地,可以用化合物如硫代丁内酯将预先形成的疏水性聚合物的端羟基后官能化。

[0087] 亲水性 CTA 典型地含有氢键和/或永久或瞬时电荷。亲水性 CTA 包括但不限于:硫代酸类,如巯基乙酸和半胱氨酸;硫代胺类如半胱胺;以及硫代醇类如 2-巯基乙醇、硫代甘油和乙二醇单(和二)巯基乙醇酸酯。亲水性大分子 CTA(其中 CTA 的分子量至少为 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX) 之后还原链末端而合成的亲水性聚合物制备,或备选地,可以用化合物如硫代丁内酯将预先形成的亲水性聚合物的端羟基后官能化。

[0088] 也可以将两亲 CTA 结合在聚合混合物中,这些物质典型地是拥有亲水性官能如但不限于羧酸基团的疏水性含烷基的硫醇。该类型的分子包括巯基十一碳烯酸。

[0089] 响应性大分子 CTA(其中 CTA 的分子量至少为 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX) 之后还原链末端合成的响应性聚合物制备,或备选地,可以用化合物如硫代丁内酯将预先形成的响应性聚合物如聚(丙二醇)的端羟基后官能化。

[0090] 链转移剂的残基可以占共聚物的 0 至 80 摩尔% (基于单官能单体的摩尔数)。更优选地,链转移剂的残基占共聚物的 0 至 50 摩尔%,再更优选 0 至 40 摩尔% (基于单官能单体的摩尔数)。然而,最尤其的是,链转移剂占共聚物的 0.05 至 30 摩尔% (基于单官能单体的摩尔数)。

[0091] 引发剂是自由基引发剂并且可以是已知引发自由基聚合的任何分子,例如含偶氮的分子、过硫酸盐类、氧化还原引发剂、过氧化物类、苄基酮类。可以通过热、光解或化学手段将其激活。其实例包括但不限于:2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮双(4-氰戊酸)、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙基、过氧苯甲酸叔丁酯(Luperox® P)、过氧化二叔丁基(Luperox® DI)、过氧化二异丙苯、1-羟基环己基苯基酮、过氧化氢/抗坏血酸。也可以使用引发-转移-终止剂如苄基-N,N'-二乙基二硫代氨基甲酸酯。在某些情况下,可以使用多于一种的引发剂。引发剂可以是分子量为至少 1000 道尔顿的大分子引发剂。在这种情况下,大分子引发剂在性质上可以是亲水性、疏水性或响应性的。

[0092] 优选地,基于单体的总重量,自由基聚合反应中引发剂的残基占共聚物的 0 至 10% w/w。更优选地,基于单体的总重量,自由基聚合反应中引发剂的残基占共聚物的 0.001 至 8% w/w。特别地,基于单体的总重量,自由基聚合反应中引发剂的残基占共聚物的 0.001 至 5% w/w。

[0093] 链转移剂和引发剂的使用是优选的。然而,一些分子可以同时完成两种功能。

[0094] 亲水性大分子引发剂(其中预先形成的聚合物的分子量为至少 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX)合成的亲水性聚合物制备,或者其中可以用在原子转移自由基聚合(ATRP)中使用的官能卤化物化合物,如 2-溴代异丁酰溴与合适的低价过渡金属催化剂如 CuBr 联吡啶将预先形成的亲水性聚合物的官能团如端羟基后官能化。

[0095] 疏水性大分子引发剂(其中预先形成的聚合物的分子量为至少 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX)合成的疏水性聚合物制备,或者其中可以用在原子转移自由基聚合(ATRP)中使用的官能卤化物化合物,如 2-溴代异丁酰溴与合适的低价过渡金属催化剂如 CuBr 联吡啶将预先形成的亲水性聚合物的官能团如端羟基后官能化。

[0096] 响应性大分子引发剂(其中预先形成的聚合物的分子量为至少 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX)合成的响应性聚合物制备,或者其中可以用在原子转移自由基聚合(ATRP)中使用的官能卤化物化合物,如 2-溴代异丁酰溴与合适的低价过渡金属催化剂如 CuBr 联吡啶将预先形成的亲水性聚合物的官能团如端羟基后官能化。

[0097] 单官能单体可以包括能够通过加成聚合机理聚合的任何碳-碳不饱和化合物,例如乙烯基和烯丙基化合物。单官能单体在属性上可以是亲水性、疏水性、两亲性、阴离子、阳离子、中性或两性离子的。单官能单体可以选自但不限于以下单体,如:

[0098] 乙烯基酸类、乙烯基酸酯类、乙烯基芳基化合物、乙烯基酸酐类、乙烯基酰胺类、乙烯基醚类、乙烯基胺类、乙烯基芳基胺类、乙烯基腈类、乙烯基酮类,以及上述化合物的衍生物和它们对应的烯丙基变体。

[0099] 其它合适的单官能单体包括:含羟基的单体以及能够后反应以形成羟基的单体、含酸的或酸官能的单体、两性离子单体和季铵化的氨基单体。也可以使用低聚的、聚合的和二或多官能化的单体,尤其是低聚或聚合的(甲基)丙烯酸酯类,如聚亚烷基二醇或聚二甲基硅氧烷的单(烷基/芳基)(甲基)丙烯酸酯类,或低分子量低聚物的任何其它单-乙烯

基或烯丙基加合物。也可以使用多于一种单体的混合物以给出统计、接枝、梯度或交替共聚物。

[0100] 乙烯基酸类及其衍生物包括：(甲基)丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸、乙烯基磺酸、乙烯基磷酸、2-丙烯酰胺基 2-甲基丙磺酸和它们的酰基卤如(甲基)丙烯酰氯。乙烯基酸酯类和它们的衍生物包括：(甲基)丙烯酸 C_1 至 C_{20} 烷基酯(直链和支链的)，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯和(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯；(甲基)丙烯酸芳基酯如(甲基)丙烯酸苄酯；(甲基)丙烯酸三(烷氧基)甲硅烷基烷基酯如(甲基)丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基丙基)酯；以及(甲基)丙烯酸的活性酯如 N-羟基琥珀酰氨基(甲基)丙烯酸酯。乙烯基芳基化合物及其衍生物包括：苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、苯乙烯磺酸、2-和 4-乙烯基吡啶、乙烯基萘、乙烯基苄基氯和乙烯基苯甲酸。乙烯基酸酐及其衍生物包括：马来酸酐。乙烯基酰胺类及其衍生物包括：(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、(甲基)丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、[3-((甲基)丙烯酰胺基)丙基]二甲基氯化铵、3-[N-(3-(甲基)丙烯酰胺基丙基)-N,N-二甲基]氨基丙磺酸酯、(甲基)丙烯酰胺基乙醇酸甲酯甲基醚和 N-异丙基(甲基)丙烯酰胺。乙烯基醚类及其衍生物包括：甲基乙烯基醚。乙烯基胺类及其衍生物包括：(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二异丙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸单叔丁基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸吗啉代乙酯，以及可以后反应以形成胺基的单体，如 N-乙烯基甲酰胺。乙烯基芳基胺类及其衍生物包括：乙烯基苯胺、2 和 4-乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑和乙烯基咪唑。乙烯基腈及其衍生物包括：(甲基)丙烯腈。乙烯基酮或醛及其衍生物包括：丙烯醛。

[0101] 含羟基的单体包括：乙烯基羟基单体如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸 1-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙基酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、以及糖单(甲基)丙烯酸酯如葡萄糖单(甲基)丙烯酸酯。可以后反应以形成羟基的单体包括：乙酸乙酯、乙酰氧基苯乙烯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。含酸的或酸官能的单体包括：(甲基)丙烯酸、苯乙烯磺酸、乙烯基膦酸、乙烯基苯甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、2-(甲基)丙烯酰胺基 2-乙基丙磺酸、琥珀酸单-2-((甲基)丙烯酰氧基)乙酯和(甲基)丙烯酸乙基硫酸铵(ammonium sulfatoethyl(meth)acrylate)。两性离子单体包括：(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱和甜菜碱类，如[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵。季铵化的氨基单体包括：(甲基)丙烯酰氧基乙基三-(烷基/芳基)卤化铵，如(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵。

[0102] 也可以使用乙酸乙烯酯及其衍生物。

[0103] 低聚和聚合的单体包括：低聚和聚合的(甲基)丙烯酸酯类，如单(烷基/芳基)氧基聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯和单(烷基/芳基)氧基聚二甲基硅氧烷(甲基)丙烯酸酯。这些酯包括：例如，单甲氧基低聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基低聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单羟基低聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单羟基低聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单羟基聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯和单羟基聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯。另外的实例包括：经由开环聚合反应形成的预先形成的低聚物或聚合物，如低聚(己内酰胺)、低聚(己内酯)、聚(己内酰胺)或聚(己内酯)的乙烯

基或烯丙基酯、酰胺或醚；或者通过活性聚合技术形成的低聚物或聚合物，如聚（1,4-丁二烯）。

[0104] 在合适的情况下还可以使用与以上所列化合物对应的烯丙基单体。

[0105] 单官能单体的实例为：

[0106] 含酰胺的单体，如（甲基）丙烯酸酰胺、N-(2-羟丙基)甲基丙烯酸酰胺、N,N'-二甲基（甲基）丙烯酸酰胺、N和/或N'-二（烷基或芳基）（甲基）丙烯酸酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、[3-((甲基)丙烯酸酰胺基)丙基]三甲基氯化铵、3-(二甲基氨基)丙基（甲基）丙烯酸酰胺、3-[N-(3-(甲基)丙烯酸酰胺基丙基)-N,N-二甲基]氨基丙磺酸酯、（甲基）丙烯酸酰胺基乙醇酸甲酯甲基醚和N-异丙基（甲基）丙烯酸酰胺；（甲基）丙烯酸及其衍生物如（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸酰氯（或任何卤化物）、（甲基）丙烯酸（烷基/芳基）酯，官能化的低聚或聚合单体如单甲氧基低聚（乙二醇）单（甲基）丙烯酸酯、单甲氧基低聚（丙二醇）单（甲基）丙烯酸酯、单羟基低聚（乙二醇）单（甲基）丙烯酸酯、单羟基低聚（丙二醇）单（甲基）丙烯酸酯、单甲氧基聚（乙二醇）单（甲基）丙烯酸酯、单甲氧基聚（丙二醇）单（甲基）丙烯酸酯、单羟基聚（乙二醇）单（甲基）丙烯酸酯、单羟基聚（丙二醇）单（甲基）丙烯酸酯、甘油单（甲基）丙烯酸酯和糖单（甲基）丙烯酸酯如葡萄糖单（甲基）丙烯酸酯；

[0107] 乙烯基胺类如（甲基）丙烯酸氨基乙酯、（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸二乙基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸二异丙基氨基乙酯、单叔丁基氨基（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸吗啉代乙酯；乙烯基芳基胺类如乙烯基苯胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑、乙烯基咪唑，和可以后反应以形成胺基的单体如乙烯基甲酰胺；

[0108] 乙烯基芳基单体如苯乙烯、乙烯基苄基氯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基萘和乙烯基苯甲酸；

[0109] 乙烯基羟基单体如（甲基）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸羟丙酯、甘油单（甲基）丙烯酸酯，或可以后官能化为羟基的单体如乙酸乙烯酯、乙酰氧基苯乙烯和（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；

[0110] 含酸的单体如（甲基）丙烯酸、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基磷酸、2-丙烯酰胺基 2-甲基丙磺酸、乙烯基膦酸、乙烯基苯甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、2-(甲基)丙烯酸酰胺基 2-乙基丙磺酸和琥珀酸单-2-((甲基)丙烯酸酰氧基)乙基酯或酸酐如马来酸酐；

[0111] 两性离子单体如（甲基）丙烯酸酰氧基乙基磷酰胆碱和含有甜菜碱的单体，如[2-((甲基)丙烯酸酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵；

[0112] 季铵化的氨基单体如（甲基）丙烯酸酰氧基乙基三甲基氯化铵。

[0113] 乙酸乙烯酯或丁酸乙烯酯或其衍生物。

[0114] 在可应用的情况下，也可以在每一种情况下使用对应的烯丙基单体。

[0115] 也可以使用官能性单体，即具有可以在聚合后用另一个部分预先改性或后改性的反应性侧基的单体，如（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸三（烷氧基）甲硅烷基烷基酯如（甲基）丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、（甲基）丙烯酸酰氯、马来酸酐、（甲基）丙烯酸羟基烷基酯、（甲基）丙烯酸、乙烯基苄基氯、（甲基）丙烯酸的活性酯如N-羟基琥珀酰氨基（甲基）丙烯酸酯和乙酰氧基苯乙烯。

[0116] 大分子单体（分子量为至少 1000 道尔顿的单体）通常是通过将可聚合的部分如

乙烯基或烯丙基经由合适的连接单元如酯、酰胺或醚而连接到预先形成的单官能聚合物上所形成的。合适的聚合物的实例包括：单官能聚（环氧烷）如单甲氧基[聚（乙二醇）]或单甲氧基[聚（丙二醇）]；硅氧烷类如聚（二甲基硅氧烷）类，通过开环聚合形成的聚合物如聚（己内酯）或聚（己内酰胺），或通过活性聚合形成的单官能聚合物如聚（1,4-丁二烯）。

[0117] 优选的大分子单体包括：单甲氧基[聚（乙二醇）]单（甲基丙烯酸酯）、单甲氧基[聚（丙二醇）]单（甲基丙烯酸酯）、以及单（甲基）丙烯酰氧基丙基封端的聚（二甲基硅氧烷）。

[0118] 当单官能单体提供共聚物中必需的亲水性时，优选的是单官能单体是亲水性单官能单体的残基，优选具有至少 1000 道尔顿的分子量。

[0119] 亲水性单官能单体包括：（甲基）丙烯酰氯、N-羟基琥珀酰氨基（甲基）丙烯酸酯、苯乙烯磺酸、马来酸酐、（甲基）丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺；季铵化的氨基单体如（甲基）丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵、3-((甲基)丙烯酰胺基)丙基]三甲基氯化铵和（甲基）丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、3-[N-(3-(甲基)丙烯酰胺基丙基)-N,N-二甲基]氨基丙磺酸酯、（甲基）丙烯酰胺基乙醇酸甲酯甲基醚、甘油单（甲基）丙烯酸酯、单甲氧基和单羟基低聚（环氧乙烷）（甲基）丙烯酸酯、糖单（甲基）丙烯酸酯如葡糖单（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸、乙烯基膦酸、富马酸、衣康酸、2-（甲基）丙烯酰胺基 2-乙基丙磺酸、琥珀酸单-2-((甲基)丙烯酰氧基)乙酯、（甲基）丙烯酸乙基硫酸铵、（甲基）丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱和含有甜菜碱的单体如[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵。也可以使用亲水性大分子单体，并且所述亲水性大分子单体包括：单甲氧基和单羟基聚（环氧乙烷）（甲基）丙烯酸酯和其他具有可以用可聚合部分如（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺或苯乙烯类基团进行后官能化的末端官能团的亲水性聚合物。

[0120] 疏水性单官能单体包括：（甲基）丙烯酸 C_1 至 C_{28} 烷基酯（直链和支链的）和（甲基）丙烯酰胺类，如（甲基）丙烯酸甲酯和（甲基）丙烯酸硬脂基酯、（甲基）丙烯酸芳基酯如（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸三（烷氧基）甲硅烷基烷基酯如（甲基）丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、乙烯基苄基氯、甲基乙烯基醚、乙烯基甲酰胺、（甲基）丙烯腈、丙烯醛、（甲基）丙烯酸 1-羟丙酯和（甲基）丙烯酸 2-羟丙酯、乙酸乙烯酯、5-乙烯基 2-降冰片烯、甲基丙烯酸异冰片基酯、以及（甲基）丙烯酸缩水甘油酯。也可以使用疏水性大分子单体，并且所述疏水性大分子单体包括：单甲氧基和单羟基聚（环氧丁烷）（甲基）丙烯酸酯，和其他具有可以用可聚合部分如（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺或苯乙烯类基团进行后官能化的末端官能团的疏水性聚合物。

[0121] 响应性单官能单体包括：（甲基）丙烯酸、2-和 4-乙烯基吡啶、乙烯基苯甲酸、N-异丙基（甲基）丙烯酰胺、叔胺（甲基）丙烯酸酯类和（甲基）丙烯酰胺类，如（甲基）丙烯酸 2-（二甲基）氨基乙酯、（甲基）丙烯酸 2-（二乙基氨基）乙酯、（甲基）丙烯酸二异丙基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸单叔丁基氨基乙酯和（甲基）丙烯酸 N-吗啉代乙酯、乙烯基苯胺、2-和 4-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、（甲基）丙烯酸羟乙酯、（甲基）丙烯酸羟丙酯、马来酸、富马酸、衣康酸和乙烯基苯甲酸。也可以使用响应性大分子单体，并且所述响应大分子单体包括：单甲氧基和单羟基聚（环氧丙烷）（甲基）丙烯酸酯，和

其他具有可以用可聚合部分如（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺或苯乙烯类基团进行后官能化的末端官能基团的响应性聚合物。

[0122] 基于苯乙烯的单体或含有芳族官能度的那些单体，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基苄基氯、乙烯基萘、乙烯基苯甲酸、N-乙烯基吡啶、2-, 3- 或 4- 乙烯基吡啶、乙烯基苯胺、乙酰氧基苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基咪唑或它们的衍生物。

[0123] 然而，根据本发明所使用的优选的单体选自以下各项组成的组：苯乙烯、乙烯基苄基氯、2- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸 2- 羟丙酯、甲基丙烯酸 2- 羟丙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、二甲基丙烯酰胺、二甲基（甲基）丙烯酰胺、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基磷酸、2- 丙烯酰胺基 2- 甲基丙磺酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0124] 多官能单体或支化剂可以包括含有至少两个可以通过加成聚合而聚合的乙烯基的分子。该分子可以是亲水性、疏水性、两亲性、中性、阳离子、两性离子、低聚或聚合的。这种分子在本领域中通常被称为交联剂，并且可以通过使任何双官能或多官能分子与合适的反应性单体反应而制备。实例包括：二乙烯基或多乙烯基酯、二乙烯基或多乙烯基酰胺、二乙烯基或多乙烯基芳基化合物、二乙烯基或多乙烯基烷基 / 芳基醚。典型地，在低聚或聚合的二官能或多官能支化剂的情况下，将连接反应用于将可聚合部分连接到二官能或多官能低聚物或聚合物上。支化剂本身可以具有多于一个支化点，如 T 形二乙烯基低聚物或聚合物。在某些情况下，可以使用多于一种的多官能单体。当多官能单体提供共聚物中必需的亲水性时，优选多官能单体具有至少 1000 道尔顿的分子量。

[0125] 在合适的情况下也可以使用与以上所列化合物对应的烯丙基单体。

[0126] 优选的多官能单体或支化剂包括但不限于二乙烯基芳基单体，如二乙烯基苯；（甲基）丙烯酸二酯，如乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯和 1,3- 丁二醇二（甲基）丙烯酸酯；聚环氧烷二（甲基）丙烯酸酯类，如四甘醇二（甲基）丙烯酸酯、聚（乙二醇）二（甲基）丙烯酸酯和聚（丙二醇）二（甲基）丙烯酸酯；二乙烯基（甲基）丙烯酰胺类，如亚甲基双丙烯酰胺；含硅氧烷的二乙烯基酯类或酰胺类，如（甲基）丙烯酰氧基丙基封端的聚（二甲基硅氧烷）；二乙烯基醚类，如聚（乙二醇）二乙烯基醚；和四- 或三-（甲基）丙烯酸酯类，如季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯或葡萄糖二至五（甲基）丙烯酸酯。另外的实例包括通过开环聚合形成的预先形成的低聚物或聚合物的乙烯基或烯丙基酯、酰胺或醚，如低聚（己内酰胺）、低聚（己内酯）、1,3,5- 三烯丙基-1,3,5- 三嗪-2,4,6(1H;3H;5H)- 三酮、聚（己内酰胺）或聚（己内酯），或者通过活性聚合技术所形成的低聚物或聚合物如低聚（1,4- 丁二烯）或聚（1,4- 丁二烯）。

[0127] 大分子交联剂或大分子支化剂（分子量为至少 1000 道尔顿的多官能单体）通常是通过将可聚合的部分如乙烯基或芳基经由合适的连接单元如酯、酰胺或醚连接到预先形成的多官能聚合物上所形成的。合适的聚合物的实例包括：双官能聚（环氧烷）如聚（乙二醇）或聚（丙二醇）、硅氧烷类如聚（二甲基硅氧烷）类、通过开环聚合形成的聚合物如聚（己内酯）或聚（己内酰胺），或者通过活性聚合反应所形成的多官能聚合物如聚（1,4- 丁二烯）。

[0128] 优选的大分子支化剂包括：聚（乙二醇）二（甲基）丙烯酸酯、聚（丙二醇）二（甲基）丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基丙基封端的聚（二甲基硅氧烷）、聚（己内酯）二（甲基）丙烯酸酯和聚（己内酰胺）二（甲基）丙烯酰胺。

[0129] 支化剂包括：亚甲基双丙烯酰胺、甘油二（甲基）丙烯酸酯、葡糖二（甲基）丙烯酸酯和葡糖三（甲基）丙烯酸酯、低聚（己内酰胺）和低聚（己内酯）、1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H;3H;5H)-三酮。也可以将多末端官能化的亲水性聚合物使用合适的可聚合部分如（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺或苯乙烯类基团官能化。

[0130] 另外的支化剂包括：二乙烯基苯、（甲基）丙烯酸酯类如乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯和1,3-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯（1,3-butylene di(meth)acrylate）；低聚（乙二醇）二（甲基）丙烯酸酯类，如四甘醇二（甲基）丙烯酸酯；四（甲基）丙烯酸酯类或三（甲基）丙烯酸酯类，如季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯和葡糖五（甲基）丙烯酸酯。也可以将多末端官能化的疏水性聚合物使用合适的可聚合部分如（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺或苯乙烯类基团官能化。

[0131] 也可以将多官能响应性聚合物使用合适的可聚合部分如（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺或苯乙烯类基团如聚（环氧丙烷）二（甲基）丙烯酸酯官能化。

[0132] 苯乙烯类支化剂或含有芳族官能度的那些支化剂是特别优选的，其包括二乙烯基苯、二乙烯基萘、二羟基二甲基苯的1,4或1,3或1,2衍生物的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物，以及它们的衍生物。

实施例

[0133] 现在将通过参考以下非限制性实施例更详细地解释本发明。

[0134] 在以下实施例中，使用以下命名法描述共聚物：

[0135] $(\text{单体 G})_g(\text{单体 J})_j(\text{支化剂 L})_l(\text{链转移剂})_d$

[0136] 其中下标中的值是各个组分的摩尔比，其被归一化从而使得单官能单体值为100，即 $g+i=100$ 。支化度或支化水平用 l 表示，并且 d 是指链转移剂的摩尔比。

[0137] 例如：

[0138] 甲基丙烯酸₁₀₀乙二醇二甲基丙烯酸酯₁₅十二烷硫醇₁₅描述以100：15：15的摩尔比含有甲基丙烯酸：乙二醇二甲基丙烯酸酯：十二烷硫醇的聚合物。

[0139] 缩略语

[0140] 单体

[0141] AMA- 甲基丙烯酸烯丙酯

[0142] AMPS-2- 丙烯酰胺基-2- 甲基丙磺酸

[0143] BMA- 甲基丙烯酸正丁酯

[0144] HEMA- 甲基丙烯酸 2- 羟乙酯

[0145] MMA- 甲基丙烯酸甲酯

[0146] VBC-4- 乙烯基苄基氯

[0147] VPy-4- 乙烯基吡啶

[0148] 支化剂：

[0149] EGDMA- 乙二醇二甲基丙烯酸酯

[0150] DVB- 二乙烯基苯 (80% 级)

[0151] 链转移剂 (CTA)

[0152] DDT- 十二烷硫醇

[0153] 引发剂

[0154] AIBN- 偶氮二异丁腈

[0155] Luperox® LP - 过氧化月桂酰

[0156] Luperox® P - 过氧苯甲酸叔丁酯

[0157] 溶剂

[0158] THF- 四氢呋喃

[0159] BuOAc- 乙酸正丁酯

[0160] MEK- 丁 -2- 酮

[0161] NMP-N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidinone)

[0162] 硬化剂

[0163] DIH-1,6, - 二碘己烷

[0164] TMHDA- 四甲基己 -1,6- 二胺

[0165] 除了得自 Arkema Chemical Company 的 Luperox® LP 和 P、得自 Bayer 的 Desmodur® N3390 和得自 Sefar 的 Petex® 07-240/59 之外, 所有原料得自 Aldrich Chemical Company。

[0166] 三重检测尺寸排阻色谱法在 Viscotek 三重检测仪器上进行。所使用的柱为两个 ViscoGel HHR-H 柱和具有 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的聚苯乙烯排阻限的保护柱。

[0167] THF 为流动相, 将柱箱温度设定为 35°C , 并且流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{分钟}^{-1}$ 。

[0168] 通过将 10mg 的聚合物溶解在 1.5mL 的 HPLC 级 THF 中制备用于注入的样品, 并且用 Acrodisc® 0.2 μm PTFE 膜过滤。之后注入 0.1mL 的该混合物, 并且在 30 分钟内收集数据。使用 OmniseC 收集并处理从检测器传至计算机的信号, 并计算分子量。

[0169] 一般步骤:

[0170] 向装配在 DrySyn® Vortex 顶部搅拌器系统中并且配备有冷凝器的三颈圆底烧瓶中引入单体和溶剂。之后经由通过其鼓氮而将溶液脱气一小时。之后将溶液加热至合适的温度并且在每分钟 320 转 (rpm) 搅拌。一旦达到预期温度, 就加入引发剂并且开始反应, 并且使反应进行 15 至 50 小时直至发现单体转化率大于 99% (由 ^1H NMR 测得)。将反应混合物冷却至室温并且倒入至大口瓶中。通过三重检测尺寸排阻色谱法 (Triple Detection-Size Exclusion Chromatography) (TD-SEC) 表征聚合物。

[0171] 实施例 BP1

[0172] $\text{VPy}_{50}\text{ST}_{20}\text{HEMA}_{30}\text{EGDMA}_{10}\text{DDT}_{12}$

[0173] 将 4- 乙烯基吡啶 (9.8g, 93.21mmol)、苯乙烯 (3.88g, 37.25mmol)、甲基丙烯酸 2- 羟乙酯 (7.28g, 55.94mmol)、乙二醇二甲基丙烯酸酯 (3.69g, 18.63mmol)、十二烷硫醇 (4.53g, 22.38mmol)、AIBN (0.40g, 2.43mmol) 溶解在 THF (68g) 中。将所述溶液以恒定搅拌用氮脱气一小时。之后将该混合物加热至 65°C 持续 17 小时。在 5 小时之后, 加入第二等分的 AIBN (0.40g, 2.43mmol)。之后将溶液再加热 12 小时, 之后冷却至室温。

[0174] 隔膜制备

[0175] 将聚合物 BP1(1g) 溶解在丁酮 (0.33g) 中。之后加入 1,6-二碘己烷 (0.55g, 1.66mmol), 并且将试剂混合以给出均匀溶液。使用 100 微米涂布棒将 1.5ml 的溶液涂布至 10×15cm 铝板上。将涂料在室温静置干燥 48 小时。发现隔膜被交联。

[0176] 比较线型实施例**[0177] 线型聚合物 1-LP1 的制备****[0178] 聚 (VPy₅₀-MMA₂₅-HEMA₂₅-DDT₂)**

[0179] 将 4-乙烯基吡啶 (5.257g, 50mmol)、甲基丙烯酸甲酯 (2.503g, 25mmol)、甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (3.254g, 25mmol) 和 1-十二烷硫醇 (0.405g, 2mmol) 称量至 3 颈圆底烧瓶中。加入四氢呋喃 (26.6g) 并且一旦形成溶液便加入 AIBN(164mg, 1mmol)。将该溶液在氮气氛下机械搅拌, 并且之后加热至 65℃持续 24 小时。加入第二份引发剂 (60mg), 并将反应混合物在 65℃再加热 6 小时, 之后使其冷却至环境温度。之后将所得到的聚合物的粘稠的黄橙色溶液在真空烘箱中过夜干燥 (在 45℃) 以给出黄色粉末 (10.90g, 95.6%), 4.38mmol/g N。

[0180] 线型聚合物 2-LP2 的制备**[0181] 聚 (VPy₅₀-MMA₂₀-BMA₁₀-HEMA₁₀-DDT₁)**

[0182] 将 4-乙烯基吡啶 (5.257g, 50mmol)、甲基丙烯酸甲酯 (2.002g, 20mmol)、甲基丙烯酸正丁酯 (1.422g, 10mmol)、甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (1.301g, 10mmol) 和 1-十二烷硫醇 (0.202g, 1mmol) 称量至 3 颈圆底烧瓶中。加入四氢呋喃 (23.8g), 并且一旦形成溶液, 就加入 AIBN(164mg, 1mmol)。将溶液在氮气氛下机械搅拌, 并且之后加热至 65℃持续 24 小时。加入第二份引发剂 (60mg) 并将反应混合物在 65℃再加热 6 小时, 之后使其冷却至环境温度。

[0183] 表 1 提供所合成的聚合物的概要。

[0184] 表 1:

[0185]

实施例号	固体 /重量%	溶剂	反应温度 /℃	引发剂	引发剂 /重量%	反应时间 /小时
LP1	30	THF	65	AIBN	1.5	30
LP2	30	THF	65	AIBN	1.5	30
BP1	30	THF	65	AIBN	1.4	34
BP2	30	THF	65	AIBN	1.4	48

[0186]

BP3	30	THF	65	AIBN	1.4	48
BP4	30	THF	65	AIBN	1.5	48
BP5	30	THF	65	AIBN	1.5	24
BP6	25	NMP	125	Luperox®P	1.0	24
BP7	40	NMP	125	Luperox®P	1.0	24

[0187] 表 2 提供了表 1 中的合成实施例的组成和分析数据。

[0188] 表 2.

[0189]

实施例号	组成	Mn /kDa	Mw /kDa	Mw/Mn	α
LP1	VPy ₅₀ MMA ₂₅ HEMA ₂₅ DDT ₂	ND	ND	ND	ND
LP2	VPy ₅₀ MMA ₂₀ BMA ₂₀ HEMA ₁₀ DDT ₂	11.6	17.3	1.5	0.69
BP1	VPy ₅₀ ST ₂₀ HEMA ₃₀ EGDMA ₁₀ DDT ₁₂	4.9	16.9	3.5	0.39
BP2	Vpy ₅₀ MMA ₂₅ HEMA ₂₅ EGDMA ₁₀ DDT ₁₂	3.5	19.9	5.7	0.35
BP3	VPy ₅₀ MMA ₂₀ BMA ₂₀ HEMA ₁₀ EGDMA ₁₀ DDT ₁₂	2.7	14.6	5.4	0.36
BP4	VPy ₆₅ BMA ₁₀ HEMA ₂₅ EGDMA ₁₀ DDT ₁₂	5.2	16.25	3.1	0.29
BP5	VBC ₅₀ MMA ₂₀ BMA ₂₀ HEMA ₁₀ EGDMA ₁₀ DDT ₁₂	3.2	29.3	9.1	0.52
BP6	AMPS ₅₀ AMA ₄₀ BMA ₁₀ DVB ₁₀ DDT ₁₅	#	#	#	#
BP7	AMPS ₅₀ ST ₃₀ HEMA ₂₀ DVB ₁₀ DDT ₁₂	#	#	#	#

[0190] M_n 表示以 kDa 计的数均分子量

[0191] M_w 表示以 kDa 计的重均分子量

[0192] M_w/M_n 表示聚合物的多分散度

[0193] α - 表示 Mark-Houwink α 值。

[0194] ND- 未测定

[0195] # 在反应溶剂中完全可溶但是在 GPC 洗脱剂中不溶

[0196] 阴离子交换膜 (AEM) 膜的制备

[0197] 通过使聚合物 (作为 MEK 中的溶液 ; 在支化共聚物 (BP) 的情况下 65 重量%, 并且在线型聚合物 (LP) 的情况下 50 重量%) 与 1,6- 二碘己烷反应, 并且将溶液流延至光滑基板上并使混合物固化, 从而将隔膜固化。在有的情况下, 将聚合物与惰性编织网格织物载体 (Sefar **Petex**® 07-240/59) 一起流延, 而在其它情况下, 经由所使用的涂布辊的类型控制隔膜的厚度。

[0198] 基于 100 % 聚合物和交联剂, 以 1.00 : 0.62 的重量 : 重量比 (BP2 : DIH, 换言之, 1.0g 聚合物和 0.62g DIH), 并且 1.00 : 0.51 (对于 BP1、BP3、BP4 至 DIH) 和 1.00 : 0.74 (LP2 : DIH) 进行混合。

[0199] 将大约 20g 的聚合物 / 交联剂溶液剧烈搅拌数分钟,并在真空干燥器中脱气以移除任何夹带的空气气泡。所得到的溶液为完全澄清的,并且可以直接用于流延。将隔膜流延在三个不同的平滑板上:不锈钢 304、镍和聚乙烯。对于增强的膜,将来自 Sefar 的 100 μm 的织物网 (Petex® 07-240/59) 放置在板上,并且使用 200 μm 的平滑圆棒涂布器将该溶液流延在其顶部。

[0200] 以大约 1cm/ 分钟的涂抹器速度进行流延,以允许具有聚合物溶液的网的完全浸渍。

[0201] 使用 BP5 制备阴离子交换膜 (AEM)

[0202] 将 BP5 在 MEK 和 TMHDA 中的 65 重量%溶液以 1.00 : 0.19 的重量比 (基于干燥聚合物与硬化剂的重量) 混合。将作为混合过程的结果夹带的任何空气泡通过在真空干燥器中脱气而移除。之后将流延溶液涂布至 10×15cm 铝板,并且将膜空气干燥数小时,之后在 60℃ 放置在烘箱中 24 小时。发现所得到的黄色隔膜膜被交联。

[0203] 薄膜的流延:

[0204] 向如上所述制备的 BP2 的溶液加入 DIH (基于 100% 的固体聚合物,以 1.0g 的聚合物与 0.62g 的 DIH 的比例)。使用 50 微米绕线涂棒将该溶液作为湿膜涂在高度抛光的 304 不锈钢片材上,并且将涂料空气干燥 24 小时,之后放置在烘箱中,并保持在 60℃ 持续 12 小时。将所得到的交联膜通过浸渍在 50 : 50 重量 / 重量异丙醇 / 水混合物中数小时并且之后放置在空气中干燥,从而层压在金属表面。当以微米测量时,该膜具有 25 至 30 微米的厚度,并且足够坚固以能够被加工。

[0205] CEM 膜的制备:

[0206] 悬垂的烯丙基的反应。

[0207] 向聚合物 BP6 (1.9mmol/g 烯丙基) 在 NMP (4.00g, 25 重量%) 中的溶液加入 Luperox® LP (0.10g, 10 重量%), 并且将各组分充分混合直至发生过氧化物的完全溶解。将溶液涂膜在铝片上,并且在烘箱中在 80℃ 加热 48 小时以给出不溶的黄色透明膜。

[0208] OH 与异氰酸酯的反应

[0209] 向聚合物 BP7 (OH = 1.0mmol/g) 在 NMP (40 重量% 固体; 6.11g) 中的溶液加入 Desmodur® N3390 (0.45g, 0.85 当量)。一旦将这些充分混合之后,在样品辊上加入辛酸亚锡 (BuOAc 中 1.0 重量%) 的溶液并混合。将任何作为混合过程的结果夹杂的空气泡通过在真空干燥器中脱气而移除。之后将溶液喷涂至铝片上,并在烘箱中在 60℃ 放置 48 小时。这给出不溶的黄色澄清膜。

[0210] 表 3

[0211]

隔膜参考 编号	所使用的聚合物	硬化剂	载体	平均膜厚度 μm	类型	官能度
M1	BP1	DIH	无	42	AEM	强碱
M2	BP1	DIH	无	232	AEM	强碱
M3	BP1	DIH	Petex®	180	AEM	强碱
M4	BP3	DIH	无	41	AEM	强碱
M5	BP3	DIH	无	205	AEM	强碱
M6	BP3	DIH	Petex®	230	AEM	强碱
M7	BP4	DIH	Petex®	225	AEM	强碱
M8	BP2	DIH	Petex®	155	AEM	强碱
M9	LP2	DIH	无	148	AEM	强碱
M10	BP5	TMHDA	无	ND	AEM	强碱
M11	BP6	Luperox® LP	无	ND	CEM	强酸
M12	BP7	Desmodur® N3390	无	ND	CEM	强酸

[0212] 使用得自 Sefar 的 Petex® 07-240/59 作为增强载体。

[0213] ND- 未测定

[0214] 隔膜表征

[0215] 电阻

[0216] 将测试下的隔膜放置在由相邻于隔膜放置的两个测量 Haber-Lugin 毛细管电极组成的电池中,以便测量作为电流密度的函数的电势降。外室含有工作电极,并用 0.5M 硫酸钠 (Na_2SO_4) 溶液循环。与电极相邻的两个缓冲室都含有 0.5M 氯化钠 (NaCl) 溶液以保护内室免受电极处产生的酸的影响。将内室以不同批次的 0.5M NaCl 循环。在这些室中,两个遮板和两个电极隔室平行,以保持隔室内浓度恒定。

[0217] 横过电池设置电流,并且通过随着电流密度增加电阻的增加测量极限电流密度 (LCD)。对于极限电流密度 LCD 测定膜的电阻。

[0218] 选择渗透率

[0219] 除隔膜电阻之外,关于应用隔膜的处理效率,隔膜的选择性是重要的性质。隔膜的选择渗透率可以经由不同的方法如计时电位滴定法、能斯特势 (Nernst potential) 和极限电流密度 (LCD) 测定。本发明人在本申请中采用能斯特势方法。隔膜的选择渗透率使用由配备有两个由要测试的隔膜分开的 Ag/AgCl 参比电极的两个隔室组成的电池测定。在 25°C 将氯化钾 (KCl) 0.50M 通过一个室循环,并且将氯化钾 (KCl) 0.10M 通过其他室循环。使用氯化钾 (KCl) 测量隔膜势确保不出现液体极化,因为钾离子 (K^+) 和氯离子 (Cl^-) 在水中具有类似的扩散系数。经由公式 1 可以将势和测得的电势直接与表观选择性相联系:

[0220]

$$\Psi^m = [\phi / \phi'] \times 100\% \quad \text{公式 1}$$

[0221] 其中：

[0222] Ψ^m 是表观选择渗透率，并且[0223] ϕ 和 ϕ' 是测量的和理想的电（能斯特）势差。[0224] 使用 0.50M 和 0.10M 氯化钾 (KCl) 提供 36.94mV 的理论压降(ϕ)。

[0225] 表 4 :提供未负载的隔膜的电化学表征

[0226]

隔膜参考编号	聚合物	平均膜厚度 [§] / μm	耐受性 [†] / $\Omega.\text{cm}^2$	选择渗透率 [¶] /%	电导率 [‡] / mScm^{-1}
M1	BP1	42	0.66	99	6.4
M2	BP1	232	3.87	97	6.0
M4	BP2	41	1.45	99	2.8
M5	BP2	205	3.77	98	5.4
M9	LP2	148	2.71	83	5.5

[0227] § 湿测量 ;[†]在 0.5M NaCl 中测量 ;[¶] 0.1M/0.5M KCl 中的能斯特势

[0228] 表 5 :提供膜的离子交换能力 (IEC)

[0229]

隔膜参考编号	所使用的聚合物	IEC [‡] / mmolg^{-1}
M1	BP1	1.24
M4	BP3	1.52
M7	BP4	1.53
M8	BP2	1.10

[0230] [‡]对于干燥的无衬离子交换隔膜聚合物，通过用硝酸银 (AgNO_3) 对交换的氯离子返滴定测定

[0231] 在完全电离的干燥无衬膜片上测量离子交换能力 (IEC) (通过浸渍在氯化钠 (NaCl) 溶液中)，之后在脱矿质水中彻底冲洗，之后在真空烘箱中干燥)。之后通过浸渍在硫酸钠中将氯离子与硫酸根离子交换，之后是氯离子的返滴定。

[0232] 表 6 :与空气比较在脱矿质水中溶胀的测量

[0233]

隔膜参考号	聚合物	溶胀行为			
		w/w / %	L/L / %	W/W / %	H/H / %
M2	BP1	16	5	4	5

[0234]

M3	BP1	14	1	3	17
M5	BP2	17	4	4	6
M6	BP2	16	2	1	20
M7	BP13	15	3	1	17
M8	BP4	9	0	0	12
M9	LP2	13	3	3	7

[0235] 在表 6 中, w/w = 重量 / 重量, 换言之, 溶胀时百分数 (%) 增加, L/L = 长度 ; W/W = 宽度 ; H/H = 高度, % 是尺寸大小上的变化。

[0236] 表 7 : 与脱矿质水比较在 0.5M 硫酸 (H_2SO_4) 中溶胀的测量。

[0237]

隔膜参考号	聚合物	溶胀行为			
		w/w / %	L/L / %	W/W / %	H/H / %
M2	BP1	15	5	5	3
M3	BP1	9	1	0	7
M5	BP2	15	5	6	0
M6	BP2	13	-1	0	15
M7	BP3	12	0	-1	4
M8	BP4	12	0	0	21
M9	LP2	太脆以致无法操作			

[0238] 表 8 : 与脱矿质水比较在氢氧化钠 (NaOH) 1.0M 中溶胀的测量。

[0239]

隔膜参考号	聚合物	溶胀行为			
		w/w / %	L/L / %	W/W / %	H/H / %
M2	BP1	-2	2	3	1
M3	BP1	-2	1	1	20
M4	BP2	破裂	2	1	12
M6	BP2	-4	-1	2	22
M7	BP3	0	0	-1	-15
M8	BP4	1	0	0	9
M9	LP2	隔膜分解			

[0240] w/w = 重量 / 重量, 换言之, 溶胀时百分数 (%) 增加, L/L = 长度 ; W/W = 宽度 ; H/H = 高度, 百分数 (%) 是尺寸大小上的变化。

[0241] 表 9 : 聚合物隔膜的机械强度分析

[0242]

隔膜参考号	隔膜参考编号	平均膜厚度 [§] /μm	最大力 [†] /MPa
M1	BP1	42	1.8
M2	BP1	232	1.3
M3	BP1	165	24
M4	BP3	41	4.2
M5	BP3	205	1.1
M6	BP3	230	20
M7	BP3	225	13
M8	BP2	155	17
M9	LP2	145	太脆以致无法测量

[0243] § 湿测量 ; † 使材料断裂所需的力。

[0244] 使用 Zwick Z1.0/TH1S 台顶部拉伸强度测试装置根据 ISO 37 对隔膜的条带进行机械强度分析, 并且其中记录引起破裂施加的拉力。

[0245] 因此, 支化聚合物隔膜 (M1、M2、M4 和 M5) 全部显示出比线型材料 (M9) 更高的选择渗透率。该高选择渗透率在要将材料用于离子分离应用的情况下是尤其合适的。

[0246] 使用聚合物 BP 4 制备的隔膜 M8 与其他聚合物比较在水、酸和碱中显示出降低的溶胀。使用线型聚合物 LP2 制备的隔膜 M9 在稀酸和碱溶液中是不稳定的, 显示出当与由支化聚合物制备的隔膜比较时其降低的内在强度。

[0247] 使用支化聚合物制备的隔膜还具有比线型实例更高的拉伸强度。通过使用惰性衬

垫材料可以进一步增加它们的强度。

[0248] 还发现可以使用支化共聚物制备薄、坚固的“无衬”聚合物隔膜，其适合于其中需要高选择渗透率、良好的耐化学性以及低溶胀的多种电分离应用。