



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102946981 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180033237. 4

C08L 79/08(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 13

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/334258 2010. 05. 13 US

CN 1142410 A, 1997. 02. 12, 说明书摘要.

US 2009/0130419 A1, 2009. 05. 21, 实施例 1-7.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 01. 04

Md. Nurul Islam et al..Preparation and gas separation performance of flexible pyrolytic membranes by low-temperature pyrolysis of sulfonated polyimides.《Journal of Membrane Science》.2005, 第 261 卷第 17-26 页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/036401 2011. 05. 13

Md. Nurul Islam et al..Preparation and gas separation performance of flexible pyrolytic membranes by low-temperature pyrolysis of sulfonated polyimides.《Md. Nurul Islam et al.》.2005, 第 261 卷第 17-26 页.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/143530 EN 2011. 11. 17

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 郑世莺 L. M. 罗伯逊 M. K. 墨菲
J. R. 夸

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

审查员 史芸

代理人 徐晶 杨思捷

(51) Int. Cl.

B01D 71/64(2006. 01)

B01D 67/00(2006. 01)

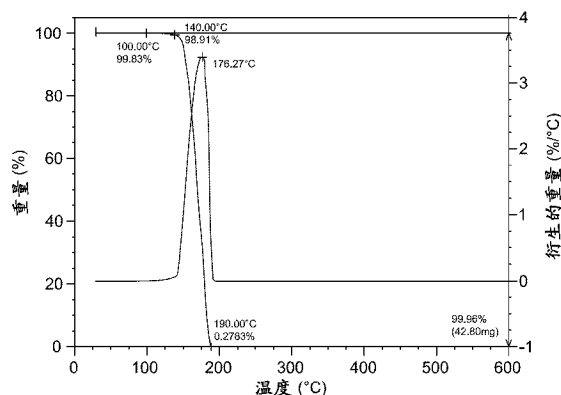
权利要求书2页 说明书28页 附图8页

(54) 发明名称

聚合物、聚合物膜及其制造方法

(57) 摘要

制备聚合材料的方法,包括:提供具有至少一种聚合物和至少一种致孔剂的聚合基质;和使所述至少一种致孔剂在 $T \leq 1.1T_g$ 的温度下降解,其中 T_g 为所述聚合基质的玻璃化转变温度。所述降解步骤包括将所述聚合基质暴露于热降解、化学降解、电降解和/或辐射降解,其中对于气体来说,所述聚合材料的渗透率为所述聚合基质的渗透率的至少 1.2 倍,且对于气体对来说,所述聚合材料的选择性为所述聚合基质的选择性的至少 0.35 倍。所述方法优选提供对于至少一种气体分离对超越了罗伯逊(Robeson)上界关系的气体分离膜。还记载了新型聚合材料、气体分离膜和流体组分分离方法。



1. 制备聚合材料的方法,所述方法包括:

提供包含至少一种聚合物和至少一种致孔剂的聚合基质;和

使所述至少一种致孔剂在小于或等于 $1.1 T_g$ 的温度 T 下降解,其中 T_g 为所述聚合基质的玻璃化转变温度,所述降解步骤包括将所述聚合基质暴露于选自热降解、化学降解、电降解和辐射降解的至少一种处理,

其中对于气体来说,所述聚合材料的渗透率为所述聚合基质的渗透率的至少 1.2 倍,且所述聚合材料对于气体对的选择性为所述聚合基质对于所述气体对的选择性的至少 0.35 倍,其中所述至少一种致孔剂为可混溶在所述聚合基质中的添加剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合基质的聚合物骨架结构没有改变。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述气体对选自 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O / 至少一种其他气体和 He/CO_2 。

4. 权利要求 1 的方法,其中对于气体来说,所述聚合材料的渗透率为所述聚合基质的渗透率的至少 5 倍。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述气体对选自 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O / 至少一种其他气体和 He/CO_2 。

6. 制备聚合材料的方法,所述方法包括:

提供包含至少一种聚合物和至少一种致孔剂的聚合基质;和

使所述至少一种致孔剂在小于或等于 $1.1 T_g$ 的温度 T 下降解,其中 T_g 为所述聚合基质的玻璃化转变温度,所述降解步骤包括将所述聚合基质暴露于选自热降解、化学降解、电降解和辐射降解的至少一种处理,

其中所述聚合材料为气体分离膜,其对于选自以下的至少一种气体分离对超越了罗伯逊 (Robeson) 上界: O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O / 至少一种其他气体和 He/CO_2 , 其中所述至少一种致孔剂为可混溶在所述聚合基质中的添加剂。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种聚合物为选自以下的至少一个成员:聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚苯并咪唑、聚苯并苯并咪唑、聚(芳基醚酮)、聚(芳醚)、芳族聚丙烯酸酯、芳族聚碳酸酯、聚(苯并噁唑)、聚(酰胺-酰亚胺)、聚(噁二唑-酰亚胺)、聚(醚酰亚胺)、聚(芳硫醚)、聚苯并噻唑、聚吡咯酮、聚噁二唑、聚三唑、聚酯酰亚胺、聚(苯基喹喔啉)和聚(苯撑)及其共聚物和组合。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种聚合物具有高于 100°C 的玻璃化转变温度。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种聚合物具有 10,000-400,000 的平均分子量。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种聚合物为聚酰亚胺且所述致孔剂不为羧酸或磺酸。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种致孔剂为选自以下的至少一个成员:脂族烃、脂族羧酸和酯、脂族醚和硫醚、脂族碳酸酯、芳族羧酸和酯、芳族碳酸酯、冠醚、杯芳烃、具有不稳定的连接基团的芳族连接基团的环状结构、聚酯的环状结构、封端的异氰酸酯、脂族和芳族硫代硫酸酯、二硫化物化合物、有机镧化合物、狄尔斯-阿德耳加合物、偶氮化合物、光酸产生剂、硫、有机磺酸和硫酸酯、有机亚硫酸酯、 α -松油烯、d-萜二烯、松香、松香酸酯及其混合物。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种致孔剂为脂族羧酸或偶氮化合物。
13. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种聚合物为聚酰亚胺或聚砜。
14. 权利要求 1 的方法,其中所述至少一种致孔剂以所述至少一种聚合物的 1-40 重量 % 的量存在。
15. 权利要求 1 的方法,其中 T 小于 T_g 。
16. 气体分离膜,其包含权利要求 1 的聚合材料。
17. 权利要求 16 的膜,其中所述气体对选自 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 $H_2O/$ 至少一种其他气体和 He/CO_2 。
18. 权利要求 16 的膜,其中对于气体来说,所述聚合材料的渗透率为所述聚合基质的渗透率的至少 5 倍。
19. 权利要求 18 的膜,其中所述气体对选自 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 $H_2O/$ 至少一种其他气体和 He/CO_2 。
20. 权利要求 16 的膜,其对于选自以下的至少一种气体分离对超越了罗伯逊上界: O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 $H_2O/$ 至少一种其他气体和 He/CO_2 。
21. 权利要求 16 的膜,其中所述至少一种聚合物为选自以下的至少一个成员:聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚苯并咪唑、聚苯并苯并咪唑、聚(芳基醚酮)、聚(芳醚)、芳族聚丙烯酸酯、芳族聚碳酸酯、聚(苯并噁唑)、聚(酰胺-酰亚胺)、聚(噁二唑-酰亚胺)、聚(醚酰亚胺)、聚(芳硫醚)、聚苯并噻唑、聚吡咯酮、聚噁二唑、聚三唑、聚酯酰亚胺、聚(苯基喹喔啉)和聚(苯撑)及其共聚物和组合。
22. 权利要求 16 的膜,其中所述至少一种聚合物具有高于 $100^{\circ}C$ 的玻璃化转变温度。
23. 权利要求 16 的膜,其中所述至少一种聚合物具有 10,000-400,000 的平均分子量。
24. 权利要求 16 的膜,其中所述至少一种聚合物为聚酰亚胺且所述致孔剂不为羧酸或磺酸。
25. 分离流体的组分的方法,所述方法包括:
提供包含权利要求 1 的聚合材料作为分离膜的分离装置;
将进料流体进料到所述分离装置中,其中所述进料流体包含第一流体与至少一种第二流体的混合物;和
从所述分离装置收集产物,其中,与所述进料流体相比,所述产物含有较高浓度的所述第一流体。
26. 权利要求 25 的方法,其中所述进料流体包括选自以下的气体对: O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 $H_2O/$ 至少一种其他气体和 He/CO_2 。

聚合物、聚合物膜及其制造方法

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及使用聚合物膜分离多组分流体混合物,诸如空气。更具体地讲,本发明涉及制备相对于通常通过现有技术方法获得的聚合物膜来讲具有增加的自由体积和减小的孔径分布、因此表现出有利的渗透率/选择性性质的聚合物膜的方法。

[0003] 背景

[0004] 聚合物膜已经用于包括气体分离以及液体分离的各种分离中。基于膜的气体分离已经变成诸如低温蒸馏和吸附方法的公认的分选操作的一种重要的供选方法。基于膜的气体分离是压力驱动的方法,其不需要如在其他分离操作中的进料气体混合物的高能量成本的相变。此外,机械简单且占地少的基于膜的气体分离装置在安装和操作中提供很多灵活性。

[0005] 这类优势已经导致基于膜的气体分离的宽范围的应用。这些分离包括气体对(即,至少两种欲分离的气体的混合物): O_2/N_2 、 H_2/N_2 、 H_2/CH_4 、 CO_2/CH_4 、 H_2O /空气、He/空气、He/ N_2 、He/ CH_4 、He/ H_2 、He/ CO_2 、 H_2/CO_2 、 H_2S /天然气和 H_2O /天然气。随着对于 CO_2 分离、收集和封存的能量成本和环境关注逐渐增加,气体膜分离在现今和新兴的工业中提供显著的前途。一种新兴的环境应用可包括烟气的膜 CO_2/N_2 分离以容许 CO_2 收集和封存。

[0006] 用于气体分离应用的膜材料的选择基于具体的物理和化学性质,因为这些材料应该以先进的方式定制以分离特定的气体混合物。市售气体分离组件通常使用有机聚合物作为不对称的无孔膜。聚合膜材料通常用于如下方法中:进料气体混合物接触膜的上游侧,在膜的下游侧产生与原始进料气体混合物相比具有更大摩尔分数的组分之一的渗透混合物。在上游侧与下游侧之间维持压力差,提供渗透的驱动力。可将下游侧维持为真空或维持在低于上游压力的任何压力下。

[0007] 膜性能通过渗透率和选择性表征。渗透率(P)为任何气体组分渗透穿过膜的速率。气体混合物的分离通过容许与另一组分相比一种组分具有较快的渗透速率(即,较高的渗透率)的膜材料实现。膜在使渗透物流中的一种组分比另一组分富集方面的效率可定量表示为选择性。选择性(S)可定义为气体组分穿过膜的渗透率的比率。选择性是以高回收率获得高产物纯度的关键参数。膜的渗透率和选择性是膜材料本身的材料性质,且因此这些性质理想地随进料压力、流速及其他工艺条件恒定。然而,渗透率和选择性两者都随温度而变。希望研发对于所要组分具有高选择性(效率)、同时对所要组分维持高渗透率(生产率)的膜材料。

[0008] 通常,当与多孔材料相比较时,聚合膜表现出高选择性和低渗透率(通过量),这归因于其低自由体积。聚合物自由体积(未被聚合物的电子云占据的体积部分)对低分子量物质和气体的输运性质起重要作用。

[0009] 非晶聚合物在高于其玻璃化转变温度(T_g)时处于橡胶态。其存在相对大量的自由体积,这是由于在可高度活动的聚合物链之间的瞬时孔隙。当温度低于聚合物的 T_g 时,聚合物处于玻璃态,且其表现像刚性玻璃一样:自由体积分数减少,导致用于聚合物骨架的大尺寸协力运动的空间不足。

[0010] 玻璃状聚合物通过聚合物链的链段运动的速率与橡胶状聚合物区别开。处于玻璃态的聚合物不具有迅速的分子运动,这种分子运动容许橡胶状聚合物其类似液体的性质和其在大于 0.5nm 的距离上迅速调节链段构造的能力。玻璃状聚合物以具有冻结构象的不动分子骨架的缠结分子链的不平衡状态存在。一般来讲,玻璃状聚合物提供气体扩散的选择性环境且有利于气体分离应用。刚性玻璃状聚合物优选作为具有有限的分子内转动活动性且常以超过 100℃ 的高玻璃化转变为特征的刚性聚合物链骨架的聚合物。

[0011] 几乎所有的工业气体分离膜方法都利用玻璃状聚合物,因为其具有高气体选择性和良好的机械性质。在玻璃状聚合物中,更可渗透的物质为具有低分子直径的那些物质且选择性归因于分子尺寸的差异。玻璃态由相对小分数的自由体积表征。较大量的自由体积(高至 20%)可通过快速冷却或通过快速除去具有硬分子结构的某些聚合物中的溶剂来“冻结”。自由体积被闭锁到结构中,因为分子活动性不允许弛豫以填充随着温度降低产生的孔隙空间。过量的自由体积被视为由于聚合物链在低于玻璃化转变温度活动受限而在动力学上妨碍达到平衡条件的不平衡情形。使用中等至高自由体积的玻璃状聚合物(例如,聚酰亚胺、聚苯醚、聚(三甲基甲硅烷基丙炔)等)来制造膜,因为孔隙帮助输运气体或液体穿过该材料。

[0012] 除了自由体积的总量以外,聚合物性质还受微孔的分布影响,特别是在自由体积单元互连时。聚合膜通常经历在渗透率与选择性之间的折衷限制:随着选择性增加,渗透率降低,反之亦然。罗伯逊(Robeson)在多个参考文献(L. M. Robeson, J. Membr. Sci. 62, 195 (1991); B. D. Freeman, Macromolecules 32, 375 (1999); L. M. Robeson, J. Membr. Sci. 320, 375 (2008))中表明,对于气态小分子(例如 O_2 、 N_2 、 CO_2 和 CH_4),在选择性/渗透率图中存在上限或“上界”。为了实现较高的选择性/渗透率组合,将需要不服从那些简单法则的材料。

[0013] 最新的出版物已经注意到该上界可用经热重排以产生在前体聚合物中不存在的主链杂环结构的聚合物体系超越(Park 等, Science 318, 254 (2007))。注意到在热重排的聚合物中的孔径分布比在前体聚合物中窄得多,产生如渗透率/选择性性质的分子筛选。自由体积增加导致渗透率增加且聚合物的孔径分布减小导致选择性增加。高度需要同时实现两者的方法。

[0014] 已经提到了在聚合物体系中产生孔隙。方法包括选择性分解来自嵌段共聚物的热不稳定的嵌段或来自聚合物共混物的热不稳定的组分或在聚合期间加入的致孔剂。然而,所有这些方法都制造多孔聚合物,但其孔径远超过对于气体分离所需要的尺寸。产生分子级别尺寸的致孔剂较为少见。

[0015] 已经报道了悬垂的不稳定基团的分解增加了聚合物的自由体积。Zhou 等(Chem. Lett. 2002, 534)和 Islam 等(H, Mem. Sci. 2005, 261, 17)报道了聚酰亚胺的悬垂的磺酸基的热分解增加了聚合物膜的自由体积。磺酸的分解诱发微孔隙且导致自由体积增加。增加的自由体积增强了气体渗透性。该热分解在高于聚合物的玻璃化转变温度的温度下进行,其引起聚合物链弛豫和所产生的一些微孔隙崩塌。

[0016] 尽管有上述发展,但在膜分离领域中仍然存在进一步改善的空间。

[0017] 因此,在用于气体分离的聚合膜的设计中,需要通过提供与通常用聚合物的溶液流延或熔融加工获得的孔径相比具有较窄分布的孔径来增加自由体积。

- [0018] 因此需要提供具有增加的自由体积的聚合物。
- [0019] 进一步需要提供用于制造具有增加的自由体积的聚合物的方法。
- [0020] 更进一步需要提供由具有增加的自由体积的聚合物制造的气体分离膜。
- [0021] 更进一步需要提供用于制造由具有增加的自由体积的聚合物制造的气体分离膜的方法。
- [0022] 本文引用的所有参考文献都以引用的方式全文结合到本文中。
- [0023] 发明概述
- [0024] 因此,本发明的第一方面包括用于制备聚合材料的方法,所述方法包括:
- [0025] 提供包含至少一种聚合物和至少一种致孔剂的聚合基质;和
- [0026] 使所述至少一种致孔剂在小于或等于 $1.1 T_g$ 的温度 T 下降解,其中 T_g 为所述聚合基质的玻璃化转变温度,所述降解步骤包括将所述聚合基质暴露于选自热降解、化学降解、电降解和辐射降解的至少一种处理,
- [0027] 其中对于气体来说,所述聚合材料的渗透率为所述聚合基质的渗透率的至少 1.2 倍,且对于气体对来说,所述聚合材料的选择性为所述聚合基质的选择性的至少 0.35 倍。
- [0028] 本发明的第二方面包括用于制备聚合材料的方法,所述方法包括:
- [0029] 提供包含至少一种聚合物和至少一种致孔剂的聚合基质;和
- [0030] 使所述至少一种致孔剂在小于或等于 $1.1 T_g$ 的温度 T 下降解,其中 T_g 为所述聚合基质的玻璃化转变温度,所述降解步骤包括将所述聚合基质暴露于选自热降解、化学降解、电降解和辐射降解的至少一种处理,
- [0031] 其中所述聚合材料为气体分离膜,其对于选自 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 和 He/CO_2 的至少一个气体分离对超越了罗伯逊上界关系。
- [0032] 本发明的第三方面包括通过本发明的方法制备的聚合材料,其中所述聚合材料适合作为气体分离膜使用。
- [0033] 本发明的第四方面包括包含本发明的聚合材料的气体分离膜。
- [0034] 本发明的第五方面包括用于分离流体的组分的方法,所述方法包括:
- [0035] 提供包含本发明的聚合材料作为分离膜的分离装置;
- [0036] 将进料流体进料到所述分离装置中,其中所述进料流体包含第一流体与至少一种第二流体的混合物;和
- [0037] 从所述分离装置中收集产物,其中,与所述进料流体相比,所述产物含有较高纯度的所述第一流体。
- [0038] 附图简述
- [0039] 图 1 提供丙二酸的热重分析 (TGA);
- [0040] 图 2 提供乙二酸的热重分析 (TGA);
- [0041] 图 3 提供在 100℃ 真空干燥之后对照薄膜的热重分析 (TGA);
- [0042] 图 4 提供在于 250℃ 下热固化 2 小时之后对照薄膜的热重分析 (TGA);
- [0043] 图 5 提供在 100℃ 真空干燥之后薄膜 F1 的热重分析 (TGA);
- [0044] 图 6 提供在于 250℃ 下热固化 2 小时之后薄膜 F1 的热重分析 (TGA);
- [0045] 图 7 提供在 100℃ 真空干燥之后薄膜 F3 的热重分析 (TGA);
- [0046] 图 8 提供在于 250℃ 下热固化 2 小时之后薄膜 F3 的热重分析 (TGA)。

[0047] 优选实施方案的详述

[0048] 本发明主要受到这样一个发现激发,具有上述所要特性中的一种或多种的聚合物可通过包括以下步骤的方法提供:向高玻璃化转变刚性聚合基质中引入不稳定基团或可混溶的添加剂,接着是降解步骤以在低于聚合物混合物的玻璃化转变之下清除这些基团或添加剂。所述降解步骤在基质中产生孔隙(分子尺度的自由体积)和不平衡的孔径分布。表述“不平衡的孔径分布”是指分布变得不稳定且在温度上升到高于聚合物的玻璃化转变温度时达到平衡。

[0049] 在本发明的方法中,至少一个不稳定基团与聚合物主链化学键结或离子缔合和/或至少一种可混溶的添加剂加到所述聚合基质中。在孔隙形成步骤中使用热、化学、电和/或辐射方法来降解并清除不稳定基团和/或可混溶的添加剂以形成分子尺度的孔隙(或孔)。所述成孔的不稳定基团和添加剂在本文中统称为致孔剂。

[0050] 在优选的实施方案中,在其上进行所述孔隙形成步骤的聚合基材为膜。所得膜(例如,中空纤维或平坦片材)随后制造成用于气体分离应用的适当组件。

[0051] 提供表现出等于或高于上界(即,在上文 Robeson 2008 中定义的上界中的至少一个)的性能的改善的气体分离膜需要膜的玻璃状聚合物表现出相对于通常通过由常规膜制造技术溶液加工玻璃状聚合物实现的孔径分布来讲窄的孔径分布。已经证明由 Park 等, Science 318, 254 (2007) 指出的热重排方法获得比原始膜窄的孔径分布,使得性能改善可通过着手分子筛选如分离特性获得。Park 等认为是该热重排方法而不是除去挥发性气体 CO₂产生比原始膜窄的孔径分布。需要增加膜的渗透率以及获得高选择性。玻璃状聚合物的自由体积增加产生较高的渗透率。在专利或公开的文献中并未认识到不平衡的孔径分布是获得改善的选择性的方法。

[0052] 本发明的方法通过使玻璃状聚合物膜经受热、化学、电或辐射暴露以除去不稳定基团或可混溶的添加剂以产生自由体积来提供渗透率和选择性增加的膜。在某些实施方案中,对于给定气体来讲,由本发明的方法处理的聚合材料的渗透率是未经处理的聚合材料的渗透率的至少 1.2 或 5 或 50 或 100 倍,且对于包括给定气体的气体对来讲,处理过的聚合材料的选择性是未经处理的聚合材料的选择性的至少 0.35 或 0.5 或 0.75 倍。

[0053] 该方法在低于、处于或略微高于聚合物的玻璃化转变下在一定的时帧(time frame)内进行,使得不存在所得孔径分布的平衡再分布且所产生的孔隙不会明显崩塌。所述方法能够形成并保留较高的自由体积和不平衡的孔径分布两者以使渗透率和选择性优化。

[0054] 可用于本发明的玻璃状聚合物包括但不限于聚砜;聚(苯乙烯),包括含苯乙烯的共聚物,诸如丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-乙烯基苄基卤化物共聚物;聚碳酸酯;纤维素聚合物,诸如乙酸丁酸纤维素、丙酸纤维素、乙基纤维素、甲基纤维素、硝化纤维素等;聚酰胺和聚酰亚胺,包括芳基聚酰胺和芳基聚酰亚胺;聚酰胺酰亚胺;聚醚;聚醚酰亚胺;聚醚酮;聚醚砜;聚(芳醚),诸如聚(苯醚)和聚(二甲苯醚);聚(酯酰胺-二异氰酸酯);聚氨酯;聚酯(包括聚丙烯酸酯),诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚(甲基丙烯酸烷基酯)、聚(丙烯酸酯)、聚(对苯二甲酸苯二酯)等;聚吡咯酮;多硫化物;得自不同于上述单体的具有 α -烯属不饱和度的单体的聚合物,诸如聚(乙烯)、聚(丙烯)、聚(1-丁烯)、聚(4-甲基-1-戊烯);聚乙烯基,例如聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚

(偏氯乙烯)、聚(偏氟乙烯)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯酯)诸如聚(乙酸乙烯酯)和聚(丙酸乙烯酯),聚(乙烯基吡啶)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯醚)、聚(乙烯酮)、聚(乙烯醛),诸如聚(乙烯醇缩甲醛)和聚(乙烯醇缩丁醛)、聚(乙烯酰胺)、聚(乙烯胺)、聚(氨基甲酸乙烯酯)、聚(乙烯脲)、聚(磷酸乙烯酯)和聚(硫酸乙烯酯);聚烯丙基;聚(苯并苯并咪唑);聚酰肼;聚噁二唑;聚三唑;聚(苯并噁唑);聚(苯并噻唑);聚(苯并咪唑);聚碳化二亚胺;聚(苯基喹喔啉)、聚(酰胺-酰亚胺)、聚(噁二唑-酰亚胺)、聚磷腈和聚磷嗪;聚氨酯、聚脲、聚(三烷基甲硅烷基乙炔)及其共混物。提供被取代的聚合物的典型取代基包括卤素,诸如氟、氯和溴;羟基;低级烷基;低级烷氧基;单环芳基、低级酰基等。

[0055] 本发明的玻璃状聚合物可通过例如乙烯系化合物的自由基、阳离子或阴离子聚合;环状化合物的开环聚合;开环易位聚合或缩合聚合来制备。缩合聚合包括但不限于偶联反应,诸如 Pd 催化的 Suzuki 偶联、Stille 偶联或 Heck 偶联或 Ni 介导的 Yamamoto 偶联;二(酰氯)与二元胺或二元酸与二元胺的缩合反应以合成聚酰胺、二(酰氯)与二元醇或二元酚的缩合反应以合成聚酯、二元胺与二酐的缩合反应以合成聚酰亚胺及其他缩合方法,诸如 Wittig 反应或 Horner-Emmons 反应或 Knoevenagel 反应。所述玻璃状聚合物也可通过使二异氰酸酯与二元醇或多元醇聚合以制得聚氨酯,或二异氰酸酯与二元胺或多胺聚合以制得聚脲来合成。优选聚合物通过缩合聚合制备。

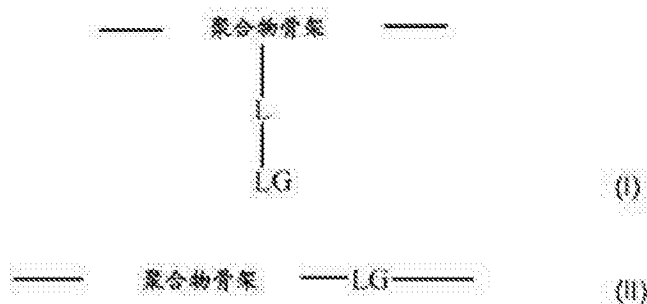
[0056] 可用于本发明的玻璃状聚合物包括均聚物、无规和嵌段共聚物;直链和支化聚合物。支化聚合物包括接枝聚合物、星形聚合物、树状体和超支化聚合物。聚合物共混物也可用于本发明中。

[0057] 适合本发明的膜的优选的聚合物包括聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚砜、聚苯并咪唑、聚苯并苯并咪唑、聚(芳基醚酮)、聚(芳醚)、芳族聚丙烯酸酯、芳族聚碳酸酯、聚(苯并噁唑)、聚(酰胺-酰亚胺)、聚(噁二唑-酰亚胺)、聚(醚酰亚胺)、聚(芳硫醚)、聚苯并噻唑、聚吡咯酮(polypyrrolones)、聚噁二唑、聚三唑、聚酯酰亚胺、聚(苯基喹喔啉)、聚(苯撑)及其共聚物和共混物。可用于本发明的膜材料中的更优选的聚合物包括聚酰亚胺、聚酰胺、聚醚酰亚胺和聚砜。某些实施方案不含聚酰亚胺,而其他实施方案包含聚酰亚胺,其中致孔剂不为羧酸或磺酸。在其他实施方案中,所述致孔剂为羧酸且所述薄膜包含聚酰亚胺。

[0058] 所述聚合物的选择取决于用于清除不稳定基团或添加剂的方法。作为一个实例,与许多其他聚合物相比,芳族聚碳酸酯和聚丙烯酸酯将不太合适热法,且将不适合水解消除,但可考虑辐射法。一个优选的实施方案包括含有通过热、化学、电或辐射暴露降解以产生能够从玻璃状聚合物中扩散出来的产物的悬垂的不稳定基团的玻璃状聚合物。因为仅降解了悬垂的不稳定基团,聚合物骨架结构没有改变,因此保持了膜的机械性质。

[0059] 另一优选的实施方案包括含有作为聚合物主链的一部分的不稳定基团的玻璃状聚合物且所述不稳定基团通过在不改变聚合物骨架的情况下热、化学、电或辐射暴露而除去。不稳定基团的降解产生能够从所述玻璃状聚合物中扩散出来的产物。这两个优选的实施方案的玻璃状聚合物分别由以下结构 I 和 II 表示:

[0060]



[0061] 其中：

[0062] LG 为可通过热、化学、电或辐射暴露降解以产生能够从所述玻璃状聚合物中扩散出来的产物的不稳定基团；且

[0063] L 为在 LG 与聚合物骨架之间的直接键或具有 1-40 个碳原子的碳连接基团或具有 0-40 个碳原子的非碳连接基团。当 L 为连接基团时，其包括烷基、烯基、炔基、芳基或杂芳基；L 还可含有 O、N、S、F、Cl、Br 和 Si 原子中的至少一个。

[0064] 合适的不稳定基团包括但不限于脂族烃基（诸如，叔丁基和乙烯基类基团），包括脂族卤代烃基和脂环族基团；酯和硫酯基团，包括脂族和芳族酯和硫酯基团；脂族醚基，诸如环氧丙烷、聚（环氧乙烷）低聚物、聚（环氧丙烷）低聚物和硫醚基；狄尔斯-阿德耳加合物（Diels-Alder adduct）；脂族碳酸酯基；卤素基团；脂族和芳族磺酸酯；脂族和芳族磷酸酯；二硫化物基团；偶氮基；封端的异氰酸酯基；羧酸酯；有机镧盐，包括镧、铈、季化的铵；N-烷基化杂芳基；和硫代硫酸酯；和上述物质中的两种或更多种的混合物。

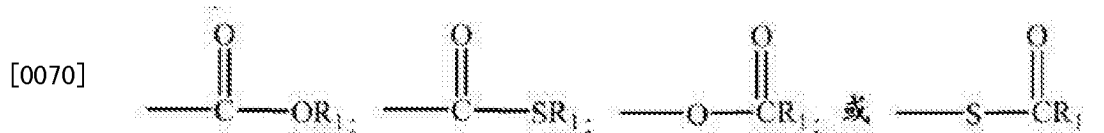
[0065] LG 的非穷尽实例以以下基团表示：

[0066] a) 基团 I：脂族烃基

[0067] -R

[0068] 其中 R 为具有 1-20 个碳原子的支链或直链的被取代或未被取代的烷基、具有 2-20 个碳原子的烯基或炔基、具有 3-20 个碳原子的环烷基。实例包括但不限于环戊基、环己基和 4-甲基环己基、甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、己基、甲氧基甲基、苄基、新戊基、十二烷基和乙烯基。在某些实施方案中，R 还可含有 O、Si、N、F、Cl 和 Br 原子中的至少一个。优选 R 为具有 1-12 个碳原子的被取代或未被取代的支链或直链的烷基，且最优选 R 为叔丁基；

[0069] b) 基团 II：酯和硫酯基



[0071] 其中 R_1 为具有 1-20 个碳原子的被取代或未被取代的烷基、具有 2-20 个碳原子的烯基或炔基、具有 3-20 个碳原子的环烷基、具有 6-20 个碳原子的被取代或未被取代的芳基（诸如苯基、萘基、蒽基、对甲氧基苯基、二甲苯基和烷氧基羰基苯基）、卤基（诸如氯和溴）、具有 5-8 个碳原子的被取代或未被取代的环烷基（诸如环戊基、环己基和 4-甲基环己基）或在环中具有 5-20 个包括氮、硫或氧原子的原子的被取代或未被取代的杂环基（诸如吡啶基（pyridyl）、吡啶基（pyridinyl）、四氢呋喃基和四氢吡喃基）。 R_1 还可含有 O、Si、N、F、Cl 或 Br 原子。优选 R_1 为被取代或未被取代的甲基、乙基、异丙基或叔丁基；

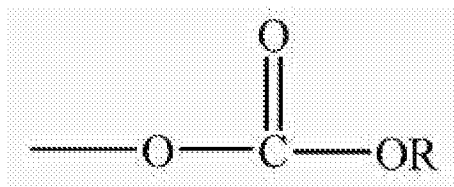
[0072] c) 基团 III :醚或硫醚基团

[0073] $-O-R_1$ 或 $-S-R_1$

[0074] 其中 R_1 如上定义。优选 R_1 为被取代或未被取代的甲基、乙基、异丙基、叔丁基、环氧乙烷、环氧丙烷、聚(环氧乙烷)低聚物或聚(环氧丙烷)低聚物；

[0075] d) 基团 IV :碳酸酯基

[0076]



[0077] 其中 R 如上定义；

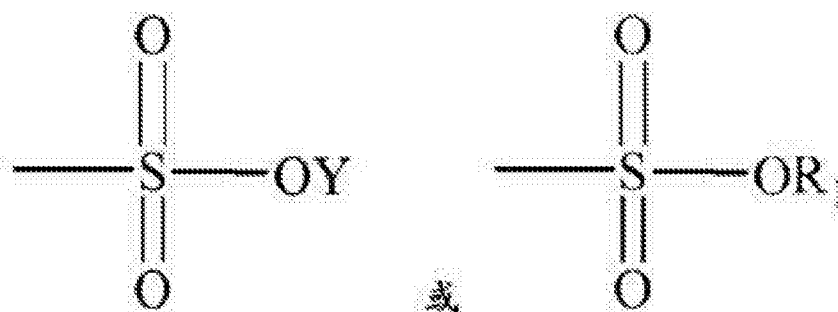
[0078] e) 基团 V :卤素基团

[0079] $-X$

[0080] 其中 X 为 F、Cl、Br 或 I 原子；

[0081] f) 基团 VI :磺酸酯基团

[0082]

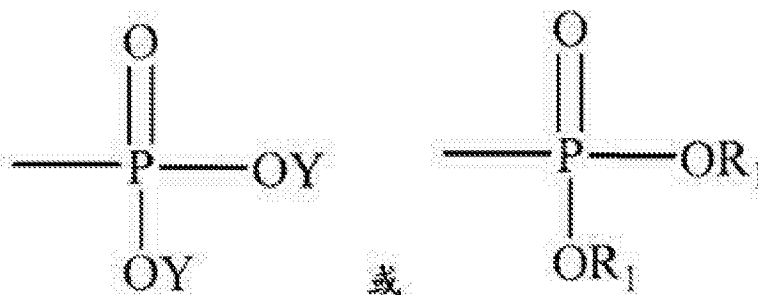


[0083] 其中 Y 为氢、铵离子或金属离子（诸如，例如，钠、钾、镁、钙、铯、钡、锌或锂离子）。

优选 Y 为氢、钠离子或钾离子。 R_1 如上定义；

[0084] g) 基团 VII :磷酸酯基团

[0085]



[0086] 其中 Y 和 R_1 如上定义；

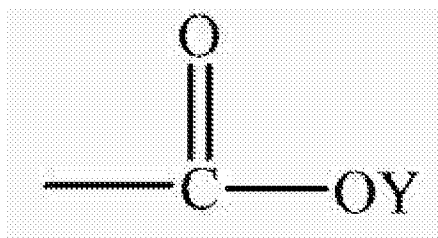
[0087] h) 基团 VIII :偶氮基

[0088] $-N=N-R_1$

[0089] 其中 R_1 如上定义；

[0090] i) 基团 IX :封端的异氰酸酯基团

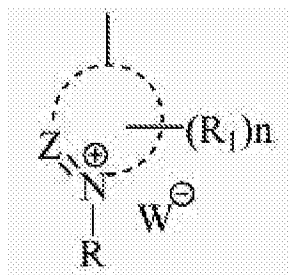
[0091]



[0092] 其中 Y 为氢或阳离子, 诸如例如季化的铵;

[0093] k) 基团 XI :N- 烷基化杂芳族基团

[0094]



[0095] 其中:

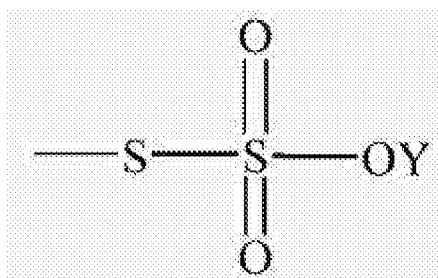
[0096] Z 代表完成 5 至 10 元 (优选 5 至 6 元)N- 杂芳族环所必需的碳和任何另外的氮、氧或硫原子。所述环的环中可包含两个或更多个氮原子 (例如, N- 烷基化重氮鎓或咪唑鎓基团) 或 N- 烷基化的含氮的稠环体系, 包括但不限于吡啶鎓、喹啉鎓、异喹啉鎓、吲哚鎓、菲鎓 (phenanthradinium) 和本领域的技术人员显而易见的其他环。优选所述 N- 烷基化的含氮芳族基团为咪唑鎓或吡啶鎓;

[0097] W 为阴离子。合适的阴离子包括但不限于卤离子、羧酸根、硫酸根、硼酸根和磺酸根。代表性阴离子包括但不限于氯离子、溴离子、氟离子、乙酸根、四氟硼酸根、甲酸根、硫酸根、对甲苯磺酸根和本领域技术人员显而易见的其他阴离子。优选的阴离子为卤素和羧酸根。最优选 W 为乙酸根或氯离子;

[0098] n 为 0-6 的整数且优选为 0 或 1。最优选 n 为 0;

[0099] l) 基团 XII :硫代硫酸酯基团

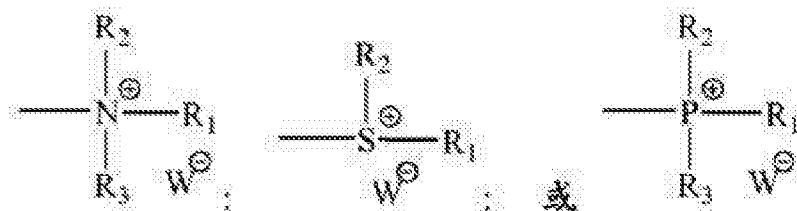
[0100]



[0101] 其中 Y 如上文对于基团 VI 所定义;

[0102] m) 基团 XIII :有机鎓基团

[0103]



[0104] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 如上文对于 R_1 所定义。 R_1 、 R_2 和 R_3 独立地相同或不同。 R_1 、 R_2 和 R_3 中的任何两个可组合以形成具有带电的磷、硫或氮原子的被取代或未被取代的杂环，所述环的环中具有 4-8 个碳、氮、磷、硫或氧原子。所述杂环包括但不限于被取代或未被取代的咪唑鎓、吡啶鎓和吡咯烷鎓基团或季化的铵基；

[0105] n) 基团 XIV：二硫化物基团

[0106] $-S-S-R_1$

[0107] 其中 R_1 如上定义；

[0108] o) 基团 XV：狄尔斯-阿德耳加合物

[0109] $-D-A$

[0110] 其中 D-A 定义为在二烯与亲双烯体之间形成的狄尔斯-阿德耳加合物且其能够发生后狄尔斯-阿尔德 (Retro-Diels-Alder) 反应。

[0111] 不稳定基团 (LG) 可通过例如使含不稳定基团的单体聚合或通过使适当聚合物改性以结合不稳定基团而结合到玻璃状聚合物中。作为聚合物链的悬垂侧链的不稳定基团的非限制性实例包括以下基团。作为侧基共价键结的诸如冠醚或杯芳烃的环状结构将包含另外的受关注的不稳定基团。悬垂的偶氮连接基团 ($-N=N-$) 为可与聚合物基质共价键结且具有烷基或芳基取代基的端接的潜在不稳定部分。已知烷基偶氮化合物热不稳定，在热或辐射暴露时释放 N_2 。聚酰亚胺或聚酰胺的叔丁基或悬垂低聚聚(环氧丙烷)侧链同样可在不降低主链分子量的情况下被热除去。诸如羧酸和羧酸酯的侧基将被作为具有从聚合物基质中扩散出来的能力的气态物质(诸如 CO_2) 而清除。具体实例包括芳族叔丁酯。热或酸解可除去叔丁基，留下同样可在高温下清除的连接的芳族羧酸。对于所述芳族酯，所得孔隙大小取决于取代羧酸前体中的氢的烷基或芳族基团的大小(分子量)。

[0112] 上文提到的悬垂基团优选连接到在所要高玻璃化转变温度的聚合物基质的聚合中使用的芳族或杂环单体。这些单体的实例包括但不限于具有所要不稳定的悬垂基团的芳族二胺、双酚、芳族二羧酸和芳族二酐。单体的具体非限制性实例包括 1,4-二氨基蒽醌、2,5-二异丙基-1,4-苯二胺、2,5-二环己基-1,4-苯二胺、2,5-二叔丁基-1,4-苯二胺、5-叔丁基间苯二甲酸、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-磺酰基双(2-叔丁基苯酚)、叔丁基氢醌、2,3-二氯-5,7-二羟基-1,4-萘醌、3,5'-二羟基苯乙酮、2-硝基间苯二酚、3,5-二氨基-叔丁基苯、2,4-二氨基-苯磺酸和 3,5-二氨基-苯甲醇。

[0113] 将不稳定基团结合到本发明的玻璃状聚合物中的另一方法为使适当的聚合物改性以连接所要的基团。例如，具有悬垂的芳族羟基的聚酰亚胺可与羧酸、羧酸酐或酰氯反应以产生能够热或化学除去的悬垂酯基。或者所要的基团可通过接枝到聚合物骨架上而连接到玻璃状聚合物。

[0114] 本发明的另一方面包括将添加剂结合到聚合物基质中，其中所加入的物质是混溶的(与聚合物基质形成均质混合物)且在热、化学、电或辐射暴露之后降解形成能够从聚合

物基质中扩散出来的物质。该方法在低于、处于或接近聚合物基质的玻璃转化的温度下进行以避免弛豫过程,该弛豫过程不然会在高于玻璃化转变温度的温度下发生且可导致所产生的自由体积崩塌。

[0115] 本发明的添加剂广泛定义为具有降解以产生能够从聚合物基质中扩散出来的产物的能力的任何可混溶的物质。所述添加剂可结合上文定义的不稳定基团 (LG) 中的任一种。所述添加剂包括可与聚合物基质混溶的任何小分子、低聚物和聚合物。

[0116] 添加剂的实例包括但不限于脂族烃;脂族羧酸和酯,诸如丙二酸、乙二酸和衣康酸;脂族醚和硫醚;脂族碳酸酯;芳族羧酸和酯及碳酸酯,诸如苯甲酸、苯甲酸叔丁酯 (tert-butylbenzoate)、碳酸二苯酯、二苯酯和其低聚结构;冠醚、诸如 12-冠-4、18-冠-6、二苯并-18-冠-6 和二氮杂-18-冠-6;杯芳烃,诸如具有对叔丁基的杯(4)芳烃;具有不稳定连接基团的芳族连接基团的环状结构,诸如与酯基连接的双酚的环状三聚物和常规聚酯的环状结构,诸如聚(对苯二甲酸丁二醇酯);封端的异氰酸酯;狄尔斯-阿德耳加合物;有机镧化合物,诸如吗啉镧、哌啶镧和吡咯烷镧和季化的铵化合物;和偶氮化合物。脂族或芳族偶氮化合物提供降解以释放氮气的不稳定键。具体实例包括偶氮染料,诸如黄色偶氮染料;和脂族偶氮化合物,诸如偶氮二异丁腈和类似化合物。将化学发泡剂加到聚合物中以在熔融加工期间产生发泡体结构。这些试剂可含有碳酸酯基团以在分解期间释放 CO_2 和 / 或含有偶氮基以在分解期间产生 N_2 。一个实例是偶氮二甲酰胺。虽然它们将使熔融态的聚合物发泡,但如本发明中所需要加到玻璃状聚合物中在降解期间将产生分子大小的孔隙。另外的市售发泡剂包括氧基双苯磺酰肼、甲苯磺酰肼和甲苯磺酰基半-卡巴肼。对于本发明还可使用通常用于光致抗蚀剂应用中的光酸产生剂,其在暴露于 UV 辐射时降解以形成酸性残余物。

[0117] 其他不稳定的添加剂包括能够通过氧化除去的硫(优选, S_8 , 其提供环状结构)。二硫连接的有机分子(脂族或芳族基团)可热或化学降解以产生能够从玻璃状聚合物基质中扩散出来的结构。其他含硫化合物包括有机磺酸和磺酸酯、硫酸酯和亚硫酸酯、二硫化物、脂族和芳族硫代硫酸酯。诸如 α -松油烯、d-萜二烯、松香和松香酸酯等的不稳定的天然产物也可用于本发明。

[0118] 本发明的另一方面包括提供不稳定的可混溶聚合物与高玻璃化转变聚合物基质的共混物且使所述共混物经受如下条件,其中所述不稳定聚合物在低于、处于或接近所述聚合物基质的玻璃化转变温度下释放。

[0119] 又一方面,本发明包括提供多于一种高玻璃化转变聚合物基质与至少一种不稳定的添加剂的共混物且使混合物经受如下条件,其中所述不稳定的添加剂在低于、处于或接近所述聚合物基质的玻璃化转变温度下清除。

[0120] 又一方面,本发明包括提供多于一种高玻璃化转变聚合物基质与至少一种不稳定的可混溶聚合物的共混物且使混合物经受如下条件,其中所述不稳定的聚合物在低于、处于或接近所述聚合物基质的玻璃化转变温度下清除。

[0121] 将添加剂结合到所述聚合物基质中的优势包括聚合物基质和添加剂的选择范围宽以及易于制备聚合物基质与(一种或多种)添加剂的共混物。

[0122] 所述(一种或多种)添加剂和聚合物基质可溶解于相同溶剂或可混溶的溶剂中以制备均质溶液。添加剂相对于聚合物基质的量可视添加剂和聚合物基质的化学结构及用以

降解所述（一种或多种）不稳定添加剂的方法而不同。添加剂相对于聚合物基质的量可为约 1 重量 %- 约 40 重量 %、或约 2 重量 %- 约 35 重量 %、或约 3 重量 %- 约 30 重量 % 或约 4 重量 %- 约 25 重量 %，条件是该混合物形成均质溶液且在所得薄膜或膜中没有宏观相分离。

[0123] 本发明的聚合物基质的不稳定添加剂可通过热、化学、电或辐射暴露降解以形成能够从聚合物基质中扩散出来的物质。当降解经由热暴露进行时，必需选择不稳定添加剂的类型和量以使得具体结构和组成不会决定性地降低具有高玻璃化转变温度基质聚合物的混合物的玻璃化转变温度到发生明显量的孔隙形成弛豫的温度。促进不稳定添加剂降解的辐射（诸如 UV 暴露）、电和化学反应提供在比热方法低的温度下进行的潜在优势。

[0124] 本发明的玻璃状聚合物提供充分高以在 T_g 或更低的范围内提供降低的自由体积弛豫的玻璃化转变温度。因此，加工温度 (T) 可小于或等于 T_g 或甚至略高（例如，至高 1.1 T_g 即比 T_g 高 10%）。

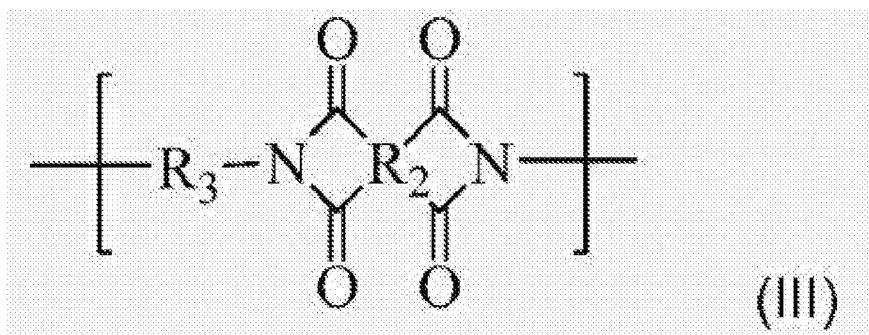
[0125] 高玻璃化转变温度在本文中定义为高于 100℃ 或优选高于 150℃ 或更优选高于 200℃ 的玻璃化转变温度。

[0126] 在本发明的某些实施方案中，所述聚合物基质在降解步骤之前交联，以减少聚合物的弛豫过程且帮助防止自由体积损失。

[0127] 在本发明的某些实施方案中，可交联部分在降解并清除致孔剂时产生。

[0128] 在某些实施方案中，将聚酰亚胺用作用于膜制造的聚合物。聚酰亚胺通常具有高玻璃化转变温度、良好的热机械性质和良好的气体渗透性。所述聚酰亚胺包含通式 (III) 的重复单元：

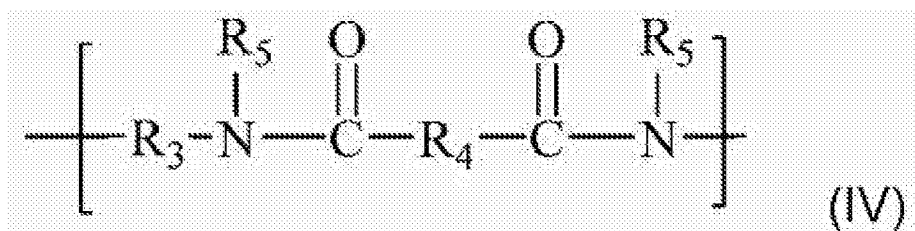
[0129]



[0130] 其中 R_2 为具有 4-40 个碳原子的四价有机基团，且 R_3 为具有 2-40 个碳原子的二价有机基团。

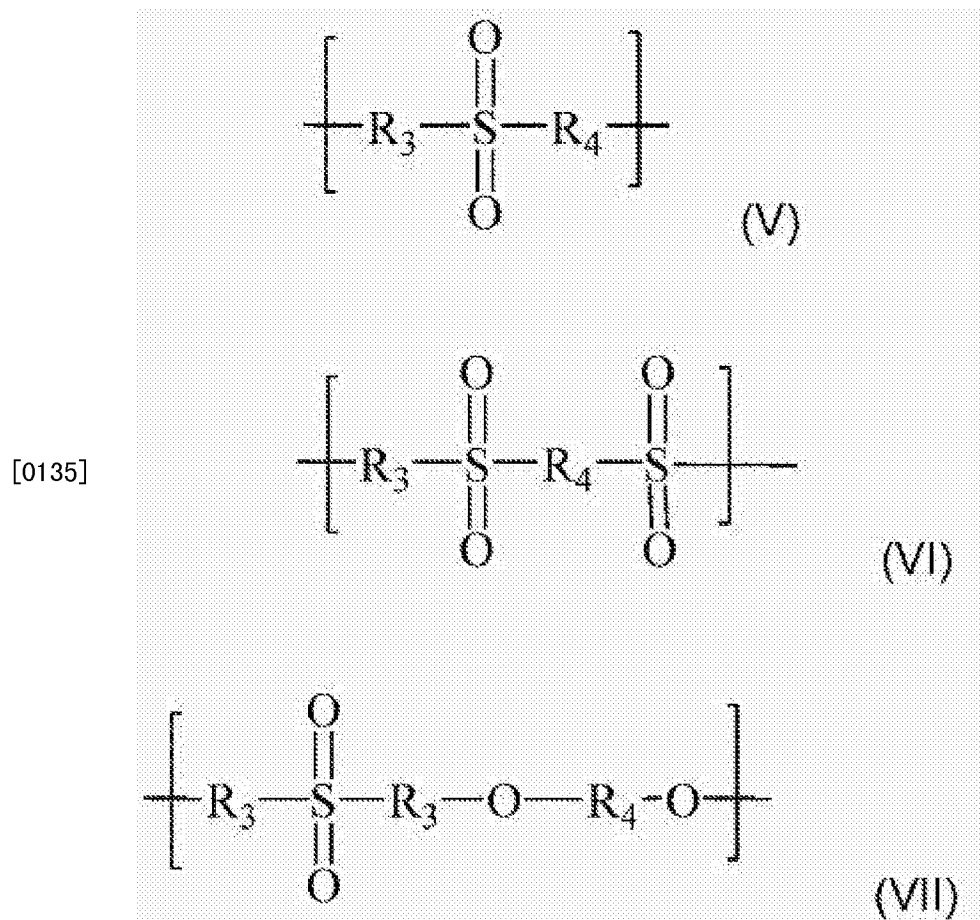
[0131] 本发明的另一实施方案包括聚酰胺作为用于膜制造的聚合物的用途，所述聚酰胺包含通式 (IV) 的重复单元：

[0132]



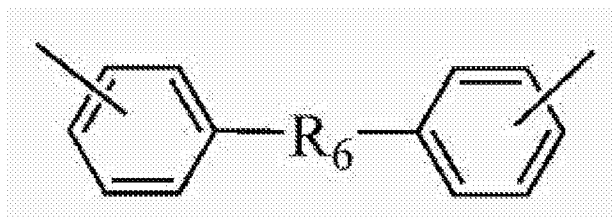
[0133] 其中 R_3 和 R_4 为具有 2-40 个碳原子的二价有机基团； R_3 和 R_4 独立地相同或不同；和 R_5 为氢、苯基或 1-6 个碳原子的烷基。

[0134] 本发明的另一实施方案包括聚砜和聚醚砜作为用于膜制造的聚合物的用途。聚砜和聚醚砜具有甚至在高温下在中等应力下高度的耐酸、碱、油、油脂、脂族烃和醇的性质。这些聚合物为优异的膜材料。聚砜包含通式 (V) 和 (VI) 的重复单元, 且聚醚砜包含通式 (VII) 的重复单元:



[0136] 在式 III-VII 中, 二价基团 R_3 和 R_4 可为被取代或未被取代的亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基或由如在以下结构中所示的连接基团 R_6 连接的两个苯基:

[0137]



[0138] 其中 R_6 为 1-18 个碳原子的亚烷基 (包括烷叉基); 6-18 个碳原子芳亚烷基; 1-18 个碳原子的卤亚烷基 (包括卤烷叉基), 其中所述一个或多个卤素为氟、氯、溴或碘; 氧; 硫; 酯基; 酰胺基; $-\text{SO}_2-$; $-\text{CO}-$; $-\text{P}(\text{O})-$; $-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{R}_7-\text{O}-$, 其中 R_7 为 1-6 个碳原子的烷基或苯基; 氨基; 硅基; 硅氧烷基团; 脲基; 碳酸酯基团。 R_6 的优选的实施方案为 1-3 个碳原子的烷叉基和卤基烷叉基、芳烷叉基、氧基、 $-\text{SO}_2-$ 和 $-\text{CO}-$ 。

[0139] (上式 III 的) 四价基团 R_2 可为被取代或未被取代的苯基、联苯基、萘基、蒽基、噻吩基、吡啶基、吡唑基和通过连接基团 R_6 而连接的两个苯基。

[0140] 在上述二价基团 R_3 和 R_4 和四价基团 R_2 上的取代基 (即, 在芳族 C-H 基团上的氢的

置换基团) 包括 1-18 个碳原子的烷基, 诸如甲基、乙基、异丙基、丁基、叔丁基、己基和十八烷基; 苯基; 卤素, 诸如氟、氯、溴和碘; 低级烷氧基; 羧基; 1-6 个碳原子的烷氧羰基; 1-6 个碳原子的烷酰基, 诸如乙酰基和己酰基; 磺基和碱或碱土金属的磺基盐。

[0141] 聚酰亚胺可通过例如使二酐组分与二元胺组分以预定比率在极性溶剂中反应来制备, 其中首先形成聚酰胺酸, 接着脱水并闭环以形成聚酰亚胺。

[0142] 适合制备本发明的聚酰亚胺的二酐的具体实例包括但不限于以下二酐:

[0143] 3, 4, 3', 4'-二苯基二(三氟甲基)甲烷四甲酸二酐(6FDA)、

[0144] 3, 4, 3', 4'-二苯基二甲基甲烷四甲酸二酐、

[0145] 均苯四酸二酐、

[0146] 3, 4, 3', 4'-二苯砒四甲酸二酐、

[0147] 3, 4, 3', 4'-苯甲酮四甲酸二酐、

[0148] 吡嗪四甲酸二酐、

[0149] 2, 3, 6, 7-萘四甲酸二酐、

[0150] 3, 4, 3', 4'-二苯基四甲酸二酐、

[0151] 3, 4, 3', 4'-二苯基甲烷四甲酸二酐、

[0152] 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐(diphenyltetracarboxylic dianhydride)、

[0153] 2, 2', 3, 3'-联苯四甲酸二酐(biphenyltetracarboxylic dianhydride)、

[0154] 3, 4, 9, 10-蒽四甲酸二酐、

[0155] 3, 4, 3', 4'-二苯基醚四甲酸二酐、

[0156] 1, 2, 4, 5-萘四甲酸二酐、

[0157] 1, 4, 5, 8-萘四甲酸二酐、

[0158] 1, 8, 9, 10-菲四甲酸二酐、

[0159] 2, 3, 4, 5-噻吩四甲酸二酐、

[0160] 2, 3, 6, 7-蒽四甲酸二酐、

[0161] 3, 4, 3', 4'-二苯基二甲基硅烷四甲酸二酐、

[0162] 二苯基-3, 4, 3', 4'-二苯基硅烷四甲酸二酐、

[0163] 苯基-3, 4, 3', 4'-二苯胺四甲酸二酐、

[0164] 3, 4, 3', 4'-二苯基甲基胺四甲酸二酐、

[0165] 2, 3, 6, 7-(9, 9-二烷基)芴四甲酸二酐、

[0166] 2, 3, 6, 7-(9, 9-二苯基)芴四甲酸二酐、

[0167] 1, 9, 5, 10-蒽四甲酸二酐和

[0168] 吡啶四甲酸二酐。

[0169] 适合制备本发明的聚酰亚胺的二元胺的具体实例包括但不限于以下二元胺:

[0170] 4, 4'-二氨基二苯醚、4, 4'-二氨基二苯砒、4, 4'-二氨基二苯基-双-(三氟甲基)甲烷、1, 3-苯二胺、1, 4-苯二胺、4, 4'-二氨基二苯基丙烷、2, 4-二氨基甲苯、4, 4'-二氨基二苯基甲烷、3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷、3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷、3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷、4, 4'-二氨基二苯基硫醚、2, 6-二氨基吡啶、双(4-氨基苯基)-二乙基硅烷、双(4-氨基苯基)-二苯基硅烷、联苯胺、3, 3'-二羟基联苯胺、3, 3'-二氨基联苯胺、3, 3'-二甲氧基联苯胺、双(4-氨基苯基)-乙

基氧化膦、双(4-氨基苯基)-丁胺、双(4-氨基苯基)-甲胺、1,5-二氨基萘、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、N-(3-氨基苯基)-4-氨基苯甲酰胺、3-氨基-苯甲酸4-氨基苯基酯、N,N-双(4-氨基-苯基)苯胺、2,6-二氨基甲苯、1,3-二氨基-5-苯磺酸、4,6-二氯-1,3-苯二胺、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4,6-三氯间苯二胺、4,4'-二氨基三苯基-甲烷、双(4-氨基-2,5-二乙氧基苯基)苯基甲烷、2,8-二甲基-3,7-二氨基二苯并噻吩-5,5-二氧化物及其异构体,诸如2,6-二甲基-3,7-二氨基二苯并噻吩-5,5-二氧化物和4,6-二甲基-3,7-二氨基二苯并噻吩-5,5-二氧化物;4-异丙基间苯二胺、2,5,2',5'-四氯-联苯胺、2,6-二氯-对苯二胺、3,3'-二氯联苯胺、2,2'-二氨基二苯基-甲烷、2,2'-二氨基-3,5,6-三氯二苯基甲烷、2,2-双(4-氨基苯基)-1,3-二苯基丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羧基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四氯-4,4'-二氨基联苯、2,4-二甲基-间苯二胺、3,5-二氨基苯甲酸(DABA)、3,3'-二氨基二苯基砒、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基-二苯基砒、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基-联苯、1,4-二氨基蒽醌、2,5-二异丙基-1,4-苯二胺、2,5-二环己基-1,4-苯二胺、2,5-二-叔丁基-1,4-苯二胺、2,4-二氨基-苯磺酸、2,4-二氨基-1,5-苯二磺酸、3,5-二氨基-叔丁基苯、3,5-二氨基-苄醇、2,4-二氨基二苯基胺、2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺、4,4'-(六氟异丙叉基)-二苯胺、2,4-二氨基苯酚、2,5-二氨基-1,4-苯二硫醇、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-乙叉基)]4,4'-亚甲基二苯胺、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2-(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、3,6-(9,9-二烷基)苐二胺、2,7-(9,9-苯基)苐二胺、2,4-二氨基二苯基胺和1,2,4,5-四氨基苯。

[0171] 所述四羧酸二酐和二元胺组分可单独或作为其两种或更多种的混合物或以组合使用来制备聚酰亚胺聚合物或共聚物。

[0172] 聚酰亚胺需要比较高的分子量来制备具有良好机械性质的膜。因此,在以接近1的比率的四羧酸二酐组分与二元胺组分之间的聚合和酰亚胺化反应产生具有比较高的分子量的聚酰亚胺。四羧酸组分与二元胺组分的摩尔比优选为0.95:1至1.05:1,更优选为0.98:1至1.02:1,以得到具有比较高的分子量的聚酰亚胺组分。

[0173] 所述聚合和酰亚胺化反应通过使四羧酸二酐组分与二元胺组分在预定比率下在极性溶剂在0℃-250℃(该温度不高于溶剂的沸点)的温度下反应来进行,其中形成聚酰胺酸,接着水解并闭环以形成酰亚胺基团。所述酰亚胺化步骤可通过热或化学方法进行。通过热方法,聚酰胺酸溶液在120℃-250℃的温度下加热。通过化学方法,聚酰胺酸溶液与脱水剂一起在30℃-120℃的温度下加热。

[0174] 适合本发明的聚酰胺可通过例如使二酸或二酰氯组分与二元胺组分在预定比率下在极性溶剂中反应来得到。

[0175] 适合制备本发明的聚酰胺的二元胺的具体实例如上所列。合适二元酸的具体实例包括但不限于以下二元酸:二苯醚4,4'-二甲酸、二苯砒4,4'-二甲酸、4,4'-二苯甲酮-二甲酸、二苯基双(三氟甲基)甲烷-4,4'-二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、4,4'-丙叉基二苯甲酸、4-甲基间苯二甲酸、4,4'-亚甲基二苯甲酸、二苯硫醚4,4'-二甲酸、2,6-吡啶二甲酸、4,4'-二乙基硅烷二苯甲酸、4,4'-二苯基硅烷二苯甲酸、4,4'-双苯甲酸14、4,4'-双茴香酸、双(4-羧基苯基)乙基氧化膦、1,5-萘二甲酸、4,4'-双邻甲苯甲酸、4-溴间苯二甲

酸、1,5- 蒽二甲酸、2,6- 萘二甲酸、3,6-(9,9- 二烷基) 茚二甲酸、2,7-(9,9- 二烷基) 茚二甲酸、2,5- 噻吩二甲酸、双(4- 羧基苯基) 甲胺和双(4- 羧基苯基) 苯胺。

[0176] 合适的二羧酸氯化物可由上文列出的二羧酸容易地制备。

[0177] 可用于本发明的聚砜和聚醚砜可以多种方式制备, 诸如二酚与芳族二卤化物之间的亲核芳族取代反应或通过 GB 1,060,546 中描述的缩合程序制备。

[0178] 本发明还预期诸如共聚酰亚胺和共聚酰胺的共聚物以及这些材料中的两种或更多种的物理共混物的用途。

[0179] 为了增加所述聚合物的玻璃化转变温度且给聚合物链提供额外的刚性, 可使用交联添加剂来在形成膜之后促进交联。这可通过热、化学、电或辐射暴露进行。

[0180] 存在本领域技术人员熟悉的许多交联方法。一些代表性交联策略包括但未必限于:

[0181] a) 使胺或羧酸或其他路易斯碱性单元与二环氧化物交联剂反应;

[0182] b) 使所述聚合物内的环氧化物单元与双官能胺、羧酸或其他双官能路易斯碱性单元反应;

[0183] c) 诸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、肉桂酸酯或其他乙烯基的含双键单元的辐照或自由基引发的交联;

[0184] d) 使多价金属盐与聚合物内的连接基团 (ligating group) 反应 (锌盐与含羧酸的聚合物的反应为一个实例);

[0185] e) 使用经由 Knoevenagel 缩合反应反应的可交联部分, 诸如 (2- 乙酰乙酰氧基) 乙基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯;

[0186] f) 使胺、硫醇或羧基团与二乙烯基化合物 (诸如双 (乙烯基磺酰基) 甲烷) 经由迈克尔 (Michael) 加成反应反应;

[0187] g) 使羧酸单元与具有多个氮丙啶单元或碳二亚胺单元的交联剂反应;

[0188] h) 使具有多个异氰酸酯单元的交联剂与所述聚合物内的胺、硫醇或醇反应;

[0189] i) 包括形成诸如三甲氧基甲硅烷基部分的链间溶胶-凝胶键的机制;

[0190] j) 使连接到所述聚合物的乙炔基热交联;

[0191] k) 诸如通过醇酸树脂使用的自动氧化交联;

[0192] l) 硫磺化;

[0193] m) 包括电离辐射的方法; 和

[0194] n) 使三氟乙烯基醚热环化以形成全氟环丁烷。

[0195] 所述交联部分优选作为悬垂的侧链连接到聚合物骨架。例如, 所述交联部分可作为被取代的芳族二酚、二元胺和氢醌或双酚结合到单体中。

[0196] 在玻璃状聚合物中产生所要孔隙的化学暴露方法包括但不限于水解、氧化、臭氧化、氟化或氟氧化。作为不稳定的悬垂侧链或作为不稳定的添加剂结合到玻璃状聚合物基质中的酯基或低聚酯基团可通过用高温水和/或水/酸暴露水解以产生可通过扩散从膜中清除的降解产物来清除。聚醚基团可通过暴露于 NH_3 和水而经受碱降解。

[0197] 用以在玻璃状聚合物中产生所要孔隙的辐射方法包括但不限于 UV、电子束、X 射线、 β 和 γ 幅射和远红外线。这些方法提供在比较低的温度下操作以降解不稳定的基团或添加剂的潜在优势。在一些情况下, 诸如 UV 辐射, 可使所述方法优化以促进在特定波长

和能级下的特定降解反应。在化学或辐射暴露以使悬垂的不稳定基团或添加剂降解的情况下,聚合物骨架或聚合物基质必须对所述处理稳定。

[0198] 所述热、化学、电或辐射暴露以使悬垂的不稳定基团或添加剂降解可在膜上以分批或连续模式进行。在连续模式中,所述方法可在膜制造期间进行或在膜干燥之后离线进行。对于暴露时间不服从连续操作的情形下,分批模式可在膜上进行。

[0199] 玻璃状聚合物的分子量在膜的形成中重要。优选本发明的玻璃状聚合物具有高于聚合物的缠结分子量的分子量以获得具有高强度且不脆的材料。如果聚合物的分子量太低,则膜太脆。如果分子量太高,则加工性能会变得困难。本发明的玻璃状聚合物优选具有 10,000-400,000、更优选 20,000-350,000、还更优选 25,000-300,000 的平均分子量。

[0200] 由本发明的玻璃状聚合物制造的膜可采用本领域已知的任何形式,例如中空纤维、管形、螺旋绕组、褶皱、平板或多边形管。中空纤维膜的优选形式为整体覆皮或复合不对称的中空纤维,其提供非常薄的选择性皮层和高填充密度二者以便于使用大膜表面。由于其比较大的接触面积,优选多个中空纤维膜管。所述接触面积可通过加入另外的管或管轮廓 (tube contours) 进一步增加。

[0201] 中空纤维可例如通过经由具有用于保持中空纤维几何形状的目的的芯流体的环形毛细管喷嘴例如纺丝板挤出聚合物溶液来形成。所述方法包括本发明的玻璃状聚合物溶液的相转化。相转化方法为已知的薄膜形成技术,其中使聚合物溶液与凝固浴接触以引起相转化。由 Loeb 等在美国专利号 3,133,132 中描述的相转化方法包括使聚合物溶液形成薄膜;从所述聚合物溶液的薄膜中蒸发溶剂,这可引起产生致密层;随后将薄膜浸渍到凝固浴(可与聚合物溶液的溶剂混溶的溶剂和所述聚合物的非溶剂(不能溶解所述聚合物))以诱发相分离,由此形成细小孔,这可导致形成多孔支撑层。所述致密层具有这样的致密度以视气体物质而具有明显不同的渗透率,且因此具有明显不同的功能以分离气体物质。另一方面,所述多孔支撑层具有这样的孔隙率以几乎没有气体分离功能。

[0202] 非对称性中空纤维膜可通过经由纺丝板将玻璃状聚合物的溶液挤出形成中空纤维几何形状。推动所述玻璃状聚合物穿过具有用于保持中空纤维几何形状的目的的芯流体的纺丝板。此后紧接着使挤出的中空纤维穿过空气或氮气气氛,且随后浸渍于基本不能溶解聚合物组分且与玻璃状聚合物溶液的溶剂相容的凝固浴中以形成不对称结构。随后,将中空纤维干燥且如果需要,则热处理以制得分离膜。

[0203] 这些纤维通常具有类似于人类头发的直径且提供每单位体积极高的表面积的优势。工业中空纤维膜组件通常含有至高几十万个单个中空纤维。具体地讲,为了使生产率最大化,中空纤维通常包括在多孔载体上的超薄(< 2000 埃)致密层。气体分离经由该选择性致密层实现。该选择性致密层可负载在相同的聚合物上以形成整体覆皮的非对称性中空纤维膜。该选择性致密层可位于中空纤维的外表面或内表面上。最先进的膜具有带有负载在廉价的多孔芯支撑层(不同聚合物)上的选择性致密层的不对称护套以形成如在美国专利号 5,085,676 中所述的复合中空纤维膜,该专利的内容在此通过引用结合到本文中来。本发明的玻璃状聚合物可作为中空纤维膜的致密层和支撑层二者使用。

[0204] 为了在挤出之后立即稳定地维持中空纤维形状,欲经由纺丝板挤出的玻璃状聚合物溶液在 25℃-100℃ 的纺丝温度下可具有 20,000-300,000 厘泊、优选 30,000-250,000 厘泊、更优选 40,000-200,000 厘泊的溶液粘度。凝固优选通过以下方式进行:首先在第一凝

固浴中浸渍,膜在其中凝固到足以保持其中空纤维形状的程度;通过导辊卷取膜;和在第二凝固浴中第二次浸渍且任选在另外的连续浴中浸渍,膜在其中充分凝固并有效洗涤以除去溶剂和非溶剂。所述中空纤维膜随后经历有效的干燥加工以除去凝固液。

[0205] 在本发明中,所述热、化学、电或辐射暴露以使悬垂的不稳定基团或添加剂降解可以分批或连续模式在膜上进行。在连续模式中,所述方法可在膜制造期间进行或在膜干燥之后离线进行。对于暴露时间不服从连续操作的情形,分批模式可在膜纤维束上进行。对于热暴露,热处理在低于玻璃状聚合物基质的玻璃化转变温度的温度下进行。

[0206] 用于制造膜的玻璃状聚合物溶液或聚合物基质 / 添加剂混合物的选择取决于聚合物或聚合物基质 / 添加剂的溶解度特性和所述溶液的粘度要求。通常,在溶液中聚合物或聚合物基质 / 添加剂的量可自约 10 重量 % 至约 60 重量 % 变化,优选自约 15 重量 % 至约 50 重量 % 变化,更优选自约 20 重量 % 至约 45 重量 % 变化。如果浓度太低且溶液具有低粘度,则膜在相转化过程期间趋于具有缺陷。如果浓度太高且溶液具有高粘度,则膜趋于具有较厚的致密层或像多孔支撑层一样具有降低的孔隙率,导致渗透率降低。

[0207] 粘度增强剂或粘度增强盐可用于制备适合纺丝成中空纤维的聚合物溶液。

[0208] 所述玻璃状聚合物溶液的典型溶液包括但不限于溶剂,诸如二甲基甲酰胺、N, N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜等。

[0209] 溶剂的混合物也可用于用以形成膜层的玻璃状聚合物溶液中。具体的溶剂混合物可视聚合物的溶解度参数和溶液的粘度而不同。例如,可使用两种或更多种溶剂,其在挥发性或溶解力方面不同。

[0210] 所述溶剂混合物还可含有另外的组分,诸如聚合物溶胀剂和非溶剂组分。这些加入的组分可例如用于通过移动聚合物溶液以更靠近其初步凝胶化点而在层中获得所要的各向异性。这些另外的组分可表征为在凝固浴中可提取或不可提取。可使用可提取的组分例如作为在层中的成孔剂,所述可提取的组分可在水基凝固浴中提取。可提取组分的实例包括无机盐和诸如聚乙烯基吡咯烷酮的聚合物。不可提取的组分可例如作为膜渗透改性剂使用。不可提取的材料视聚合物的最终用途是致密的分离层或多孔支撑层以及聚合物、溶剂混合物和凝固浴的组成而在组成方面不同。可使用的另外组分的实例包括例如不溶于凝固浴的组合物的离散的单体材料、诸如水分可固化的硅氧烷的可聚合材料和相容性或不相容性聚合物。另外组分的这些实例仅是说明性的且不应该将其视为限制性的。

[0211] 适合所述膜的凝固浴视所使用的聚合物溶液的组成和所要结果而不同。一般来讲,凝固浴可与所述聚合物的溶剂混溶,但其为各层的聚合物的非溶剂。然而,可改变所述凝固浴以在所述层中实现所要的性质。这可视致密层聚合物的溶解度参数或在需要专门的膜构造时而合乎需要。例如,致密层聚合物溶液的溶剂可在凝固浴中不混溶,而支撑层聚合物溶液的溶剂可在凝固浴中混溶。凝固浴因此可为水和可与水混溶的有机溶剂和将从聚合物中除去的溶剂的多组分混合物。也可控制所述浴的温度和组成以影响凝固的程度和速率。所要的凝固介质为水,因为其无毒、不可燃、成本低且对于所述聚合物来讲是优异的凝固介质。还可考虑水 / 醇混合物或具有可溶性有机物质的其他水混合物以优化膜性质。

[0212] 中空纤维可用于在任一端罐封以形成管片材并放进压力容器中的集束阵列中,由此分离管的内部与管的外部。该类型的装置在本领域中已知。可使用片材来制造平坦的堆叠渗透器,其包括由进料 - 保留物间隔物和渗透物间隔物交替隔开的大量膜层。所述层可

沿其边缘胶合以限定单独的进料-保留物区和渗透物区。该类型的装置描述在美国专利号 5, 104, 532 中, 其内容在此通过引用结合到本文中来。

[0213] 中空纤维可用于在任一端罐封以形成管片材并放进压力容器中的几根中空纤维至数百万根中空纤维膜的集束阵列中。所得中空纤维膜元件具有至少一个混合气体入口、渗透物出口和保留物(非渗透物)出口, 以此方式使得通向单个中空纤维的内部的空间与通向中空纤维的外部空间彼此分离。气体混合物从混合气体入口进料到与中空纤维膜的内部或外部接触的空间。在混合气体沿中空纤维膜流动的同时, 在混合气体中的特定组分选择性地穿过膜。渗透物气体从渗透物出口排出, 同时没有穿过膜的保留物气体从保留物出口排出, 因此实现气体分离。该类型的装置在本领域中已知。

[0214] 集束在一起的纤维的数目将视纤维直径、长度和孔隙率和所要的通过量、设备成本及本领域技术人员所理解的其他工程考虑而定。

[0215] 所述膜可包括在包括围绕一个或多个含有所述膜的内管的外部穿孔壳的分离系统中。在一种操作模式中, 气态混合物进入所述分离系统且所述气态混合物穿过所述内管。随着气态混合物穿过内管, 所述混合物的一种或多种组分从内管中渗透出来。

[0216] 所述膜可包括在滤芯中且用于透过来自气态混合物的污染物。所述污染物可渗透穿过所述膜, 而所要的组分继续在膜滤芯外。

[0217] 所述膜可堆叠在穿孔管内以形成内管或可互连以形成自撑式管。堆叠的膜元件中的每一个可设计成渗透气态混合物的一种或多种组分。例如, 一个膜可设计成除去二氧化碳, 第二膜可设计成除去硫化氢, 且第三膜可设计成除去氮气。所述膜可以不同的配置堆叠以按不同的顺序从气态混合物中除去各种组分。

[0218] 不同的组分可移除到单一污染物收集区中并一起处置掉, 或它们可移除到不同区中。所述膜可视特定应用而以串联或并联构造或以组合形式配置。

[0219] 所述膜可通过诸如钢丝绳、绕性管(coil tubing)或抽吸的常规复原技术移动或更换。除了更换以外, 所述膜元件可通过抽吸气体、液体、洗涤剂或其他材料穿过膜以除去聚积在膜表面上的材料而就地清洁。

[0220] 包括本文所述的膜的气体分离系统可具有视特定应用而变的可变长度。

[0221] 气态混合物可按照从内向外的流动路径流动穿过(一个或多个)膜, 其中混合物流入膜的(一个或多个)管道的内部且被除去的组分渗透穿过管道。或者, 气态混合物可按照从外向内的流动路径流动穿过膜。

[0222] 为了防止或减少在液体或微粒污染物与膜之间的可能的破坏性接触, 可促使流动的气态混合物在外管内转动或旋流。该转动可以任何已知的方式、例如使用一个或多个螺旋偏转器来实现。还可提供排气孔以除去从气态混合物中除去的组分和/或对其取样。

[0223] 所述膜优选为持久性的、耐高温并耐液体暴露。所述材料可理想地用聚合物涂布以帮助防止结垢并改善持久性。合适聚合物的实例包括在美国专利号 5, 288, 304 和 4, 728, 345 中描述的那些聚合物, 这些专利的内容在此通过引用结合到本文中来。还可使用障壁材料作为用于除去可能破坏膜的微粒和其他污染物的前置过滤器。

[0224] 本发明的膜特别适用于分离流体(即, 气体和/或液体)组分。例如, 应用包括使空气中的氮气或氧气富集; 从甲烷物流中除去氮气或氢气; 从诸如天然气流的任何气体中除去二氧化碳、硫化氢和水蒸气; 或从合成气流中除去一氧化碳。所述膜还可用于从炼油厂

物流及其他工艺物流中、例如从在石蜡的催化脱氢中的脱氢反应排出物中分离氢气。一般来讲,所述膜可用于具有包括例如氢气、氮气、甲烷及其他烃、二氧化碳、一氧化碳、氦气或其他惰性气体、氧气、水蒸气和硫化氢的流体混合物的任何分离方法中。在优选的实施方案中,分离对包含如下气体对的进料流体进行,所述气体对选自 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O /至少一种其他气体和 He/CO_2 。

[0225] 特别受关注的是气体分离,其中富集作为非渗透气流的氮气且可作为覆盖层气氛用于可燃流体防护(诸如石油、汽油及其他可燃化学储藏和运输)。其突出的实例为船载油轮上使用以提供覆盖层氮气气氛的膜系统。另一众所周知的用途是膜用来提供易腐食品和花的氮气气氛。使用膜的氮气气氛覆盖层还用于退火、碳化、烧结、波焊和激光切割。来自膜的氮气还用于轮胎充气。用于增强的燃烧应用的氧气的空气富集将受益于本发明的膜。另一应用包括 CO_2/CH_4 分离,其中主要侧重于从包括填埋气体的各种天然气源中分离天然气;增强的采油应用,其包括 CO_2 注入和煤床甲烷纯化。未来可能关注的另一 CO_2 分离包括烟气的 CO_2/N_2 分离以收集 CO_2 以便环境封存。从天然气中除去硫化氢是目前使用的与本发明有关的膜的另一应用。所关注的氢气分离方法包括氨吹扫气体的 H_2/N_2 分离和各种石油化工工业的 H_2/CH_4 分离。 H_2/CO 分离是在石油化工工业中关注的另一分离。所述膜可用于包括用于变压吸附的物流的纯化或气体的深冷分离的气体分离混合工艺中。自天然气源纯化氦气或自诸如基于氦气的飞艇和深潜应用的应用回收氦气也在本发明的范围内。使压缩空气或天然气脱水(众所周知的膜分离方法)也受到关注。本发明的特定膜可用于烷烃/烯烃分离,诸如丙烷/丙烯或乙烷/乙烯分离。

[0226] 虽然已经详细地并参考本发明的具体实例描述了本发明,但是本领域的技术人员将显而易见的是可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下进行各种改变和改进。

实施例

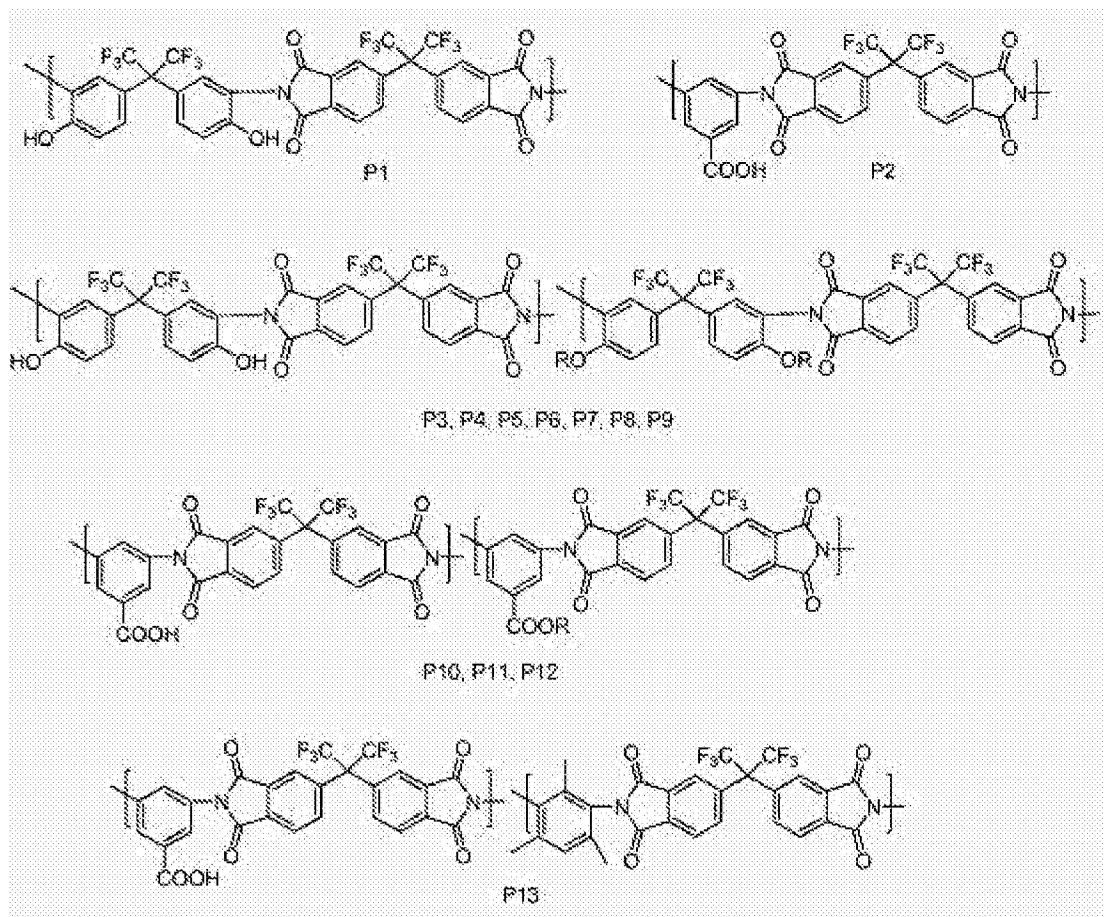
[0227] 在以下实施例中,除非另外说明,否则重均分子量(M_w)通过尺寸排阻色谱法(GPC)在连接到 2410 RI 和 2996 PDA 检测器的 Waters Alliance 2690 Separator System 上使用 PLgel 10 μm MIXED-BLS 300 x 7.5mm GPC 管柱获得。使用 HPLC 级四氢呋喃(THF)作为流动相且使用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为流痕。用于 GPC 分析的聚合物的样品以如下方式制备。将约 20 mg 量的聚合物装入 20mL 样品小瓶中。还将 10g THF 与一滴 NMP 一起加到该 20mL 小瓶中以溶解所述聚合物且提供 0.15 重量%-0.2 重量%浓度的溶液。使约 1.0mL 的溶液过滤穿过 0.45 μm 尼龙过滤器且随后转移到样品小瓶中并放置在自动样品转盘上,且在 40°C 的温度和 1mL/min 的流速下使用聚苯乙烯作为标准物经由 GPC 分析以测定分子量。

[0228] 差示扫描量热(DSC)分析使用 TA Instruments 2920 型差示扫描量热计使用 20°C/min 的加热速率和具有 25 立方厘米(ccm)/min 的流速的氦气吹扫气体使用卷边的铝盘进行。热重分析(TGA)在 TA Instruments TGA Q5000 型上在 10°C/min 的加热速率至 600°C 下在 25ccm/min 的氮气流速下进行。

[0229] 方案 1 和表 1 列出了在以下实施例中合成的聚合物结构。方案 2 说明在聚合物的合成中使用的中间体化合物的合成。

[0230] 方案 1. 聚合物结构

[0231]



[0232] 表 1. 聚合物结构的列表

[0233]

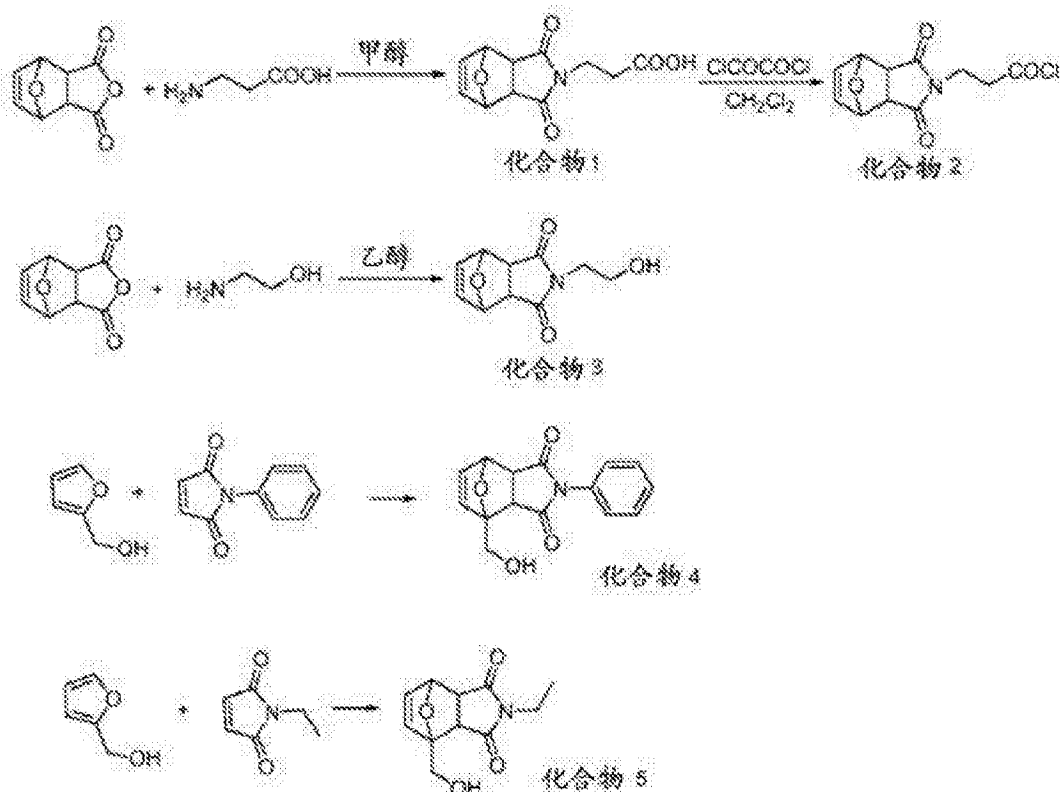
聚合物	R	起始聚合物	条件
P3	$-\text{CH}_2\text{CN}$	P1	$\text{BrCH}_2\text{CN}/\text{K}_2\text{CO}_3$
P4	$-\text{CH}_2\text{CN}$	P1	$\text{BrCH}_2\text{CN}/\text{Cs}_2\text{CO}_3$
P5	$-(\text{CO})\text{OCH}_3$	P1	$\text{Cl}(\text{CO})\text{OCH}_3/\text{吡啶}$
P6	$-(\text{CO})\text{OCH}_3$	P1	$\text{Cl}(\text{CO})\text{OCH}_3/\text{CCl}_4/\text{吡啶}$
P7	$-\text{SiMe}_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)$	P1	$\text{ClSiMe}_2(\text{t-C}_4\text{H}_9)/\text{吡啶}$
P8	$-(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	P1	$\text{Cl}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}/\text{三乙胺}$
P9		P1	 1. 三乙胺
P10		P2	 1. 乙二酰氯 1. 三乙胺

[0234]

P11 TLG39		P2	
P12 TLG38		P2	

[0235] 方案 2. 中间体化合物 1-5 的合成

[0236]



[0237] 实施例：中间体化合物 1-5 的合成

[0238] 化合物 1

[0239] 3-(外-3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺基)丙酸的合成

[0240] 化合物 1 根据文献方法 (Gandini, A. 等, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2010, 48, 2053) 合成。将 500mL 3-颈圆底烧瓶装备上机械搅拌器、冷凝器和氮气入口。向该烧瓶中加入呋喃-顺丁烯二酸酐狄尔斯-阿德耳加合物 外-3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐 (从 Aldrich 购买) (51.2g, 0.31mol) 和在 MeOH (220mL) 中的 Na_2CO_3 (32.7g, 0.31mol)。在混合下向反应物中缓慢加入 β -丙氨酸 (从 Aldrich 购买) (27.5g, 0.31mol)。在氮气下将溶液加热到回流历时 3 天。在减压下除去溶剂且将白色残余物溶解于 300mL CH_2Cl_2 中且用 150mL 1M HCl 水溶液洗涤三次。将有机层用无水硫酸钠干燥且在减压下浓缩。仅得到少量作为白色晶体的预期产物。将水相合并且产物通过加入氯化钠盐析。组合

产量为 10.5g 产物。¹H NMR 和 ¹³C NMR 表明纯的所要产物。

[0241] 化合物 2

[0242] 3-(外-3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酰亚胺基)丙酰氯 (TLG32) 的合成

[0243] 将 250mL 3-颈圆底烧瓶装备上机械搅拌器、冷凝器和氮气入口。向该烧瓶中加入化合物 1 (9.7g, 41mmol) 和 90mL 二氯甲烷。化合物 1 不可溶于二氯甲烷中且悬浮在该溶剂中。向该混合物中加入 1 滴二甲基甲酰胺 (DMF)。在强烈搅拌下, 向反应物中逐滴加入乙二酰氯 (从 Aldrich 购买) (10.4g, 82mmol)。在加入乙二酰氯后反应物开始冒泡且化合物 1 开始反应并溶解于二氯甲烷中。在室温下在氮气下搅拌之后, 在减压下除去溶剂且将浅褐色产物在真空下在 45℃ 下干燥过夜。¹H NMR 和 ¹³C NMR 表明以定量产率的纯的所要产物。

[0244] 化合物 3

[0245] 4-羟基乙基-10-氧杂-4-氮杂-三环 [5.2.1.0] 癸-8-烯-3,5-二酮的合成

[0246] 化合物 3 根据文献方法 (Zhou, Z. 等, Syn. Comm. 2000, 30(19), 3527) 合成。向装备有冷凝器、加料漏斗和机械搅拌器的 500mL 3-颈圆底烧瓶中加入呋喃-顺丁烯二酸酐加合物狄尔斯-阿德耳加合物 外-3,6-环氧-1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐 (从 Aldrich 购买) (50.0g, 0.30mol) 和 210mL 无水乙醇。在强烈搅拌下, 逐滴加入 2-氨基乙醇 (从 Aldrich 购买) (18.4g, 0.30mol)。反应为放热的。将反应物在回流下加热 8 小时。在冷却之后, 在减压下除去溶剂且加入 120mL 甲醇。将白色固体滤出, 用甲醇洗涤且在真空下干燥。得到 20.0g 固体。¹H NMR 和 ¹³C NMR 表明纯的所要产物。

[0247] 化合物 4

[0248] 1-羟基甲基-4-苯基-10-氧杂-4-氮杂-三环 [5.2.1.0] 癸-8-烯-3,5-二酮的合成

[0249] 化合物 4 根据文献方法 (Jegat, C. 等, Polym. Bull. 2008, 60, 799) 合成。向装备有机械搅拌器和氮气入口的 250mL 3-颈圆底烧瓶中加入糠醇 (从 Aldrich 购买) (28.4g, 0.29mol) 和苯基顺丁烯二酰亚胺 (从 Aldrich 购买) (50.1g, 0.29mol)。苯基顺丁烯二酰亚胺缓慢溶解于糠醇中。反应物缓慢变粘稠且在过夜之后完全凝固。¹H NMR 和 ¹³C NMR 表明以定量产率的纯的所要产物。

[0250] 化合物 5

[0251] 4-乙基-1-羟基甲基-10-氧杂-4-氮杂-三环 [5.2.1.0] 癸-8-烯-3,5-二酮的合成

[0252] 化合物 5 类似于化合物 4 合成。使糠醇 (19.3g, 0.20mol) 与乙基顺丁烯二酰亚胺 (从 Aldrich 购买) (24.6g, 0.20mol) 反应以形成作为粘性液体的所要产物, 其在室温下静置后缓慢结晶。¹H NMR 和 ¹³C NMR 表明以定量产率的纯的所要产物。

[0253] 聚合物的合成

[0254] 实施例 1: 聚合物 P1 6FDA-bisAPAF 的合成

[0255] 烘干的 3-颈 500mL 圆底烧瓶装备有机械搅拌器、氮气入口、热电偶和干燥管。向该烧瓶中加入 4,4'-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐 (6FDA, 从 DuPont Company 购买) (41.30g, 0.093mol) 和 N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 电子级, 从 Mallankroft 购买) (96.5g)。将混合物在氮气下在室温下搅拌半小时。将 2,2-(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷 (bisAPAF,

从 Central Glass Corporate, Japan 购买) (33.70g, 0.093mol) 溶解于 101g NMP 中且加到加料漏斗中。将该 bisAPAF 溶液逐滴加到在烧瓶中的 6FDA/NMP 混合物中以维持温度低于 40℃。在添加之后, 将加料漏斗用 27.5g NMP 漂洗。将粘性溶液在室温下在氮气下搅拌过夜。向反应物中加入 27g 二甲苯 (从 Aldrich Chemical Company 购买)。将干燥管替换为迪安-斯达克榻分水器 (Dean-Stark trap) 和冷凝器, 且现在将干燥管连接到冷凝器。将迪安-斯达克榻分水器用 22g 二甲苯填充。将反应物用加热套缓慢加热至回流。聚合温度维持在 160-180℃ 之间。在加热 24 小时之后, 将二甲苯从迪安-斯达克榻分水器中蒸出。在蒸馏之后, 将聚合维持在 186℃ 下历时 1 小时且随后冷却到室温。聚合物溶液含有在 NMP 中的约 25% 聚合物。将聚合物的样品沉淀到冷水中。将聚合物过滤, 用水漂洗且在真空下在 100℃ 下干燥过夜。GPC 表明该聚合物具有 164, 218 的重均分子量。

[0256] 实施例 2 : 聚合物 P2 : 6FDA-DABA 的合成

[0257] 聚合物 P2 类似于聚合物 P1 制备。使 4, 4'-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐 (6FDA, 从 DuPont Company 购买) (33.45g, 0.075mol) 与 3, 5-二氨基苯甲酸 (DABA, 从 Acros Organics 购买) (11.52g, 0.076mol) 在 180g N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 电子级, 从 Mallinkroft 购买) 和 25g 二甲苯中反应。聚合温度维持在 167-174℃ 之间历时 24 小时。将聚合物沉淀到水中且聚合物通过过滤收集, 且在真空下在 100℃ 下干燥过夜。GPC 表明该聚合物具有 61, 474 的重均分子量。

[0258] 实施例 3 : 聚合物 P3 的合成

[0259] 干燥的 3-颈 100mL 圆底烧瓶装备有机械搅拌器、氮气入口、热电偶和干燥管。向该烧瓶中加入 26.5g 聚合物 P1 溶液 (17.1mmol 的 OH 基团)。将该溶液用 8.0g NMP 稀释。向该溶液中加入 2-溴乙腈 (从 Aldrich Chemical Company 购买) (3.1g, 26mmol)。在 5 分钟混合之后, 加入作为固体的碳酸钾 (从 Fisher Scientific 购买) (3.6g, 26mmol)。将反应物在室温下在氮气下搅拌过夜。将聚合物沉淀到水中, 过滤且在真空下在 80℃ 下干燥过夜。回收 7.0g 聚合物。¹³C NMR 表明 54% 的 OH 反应以形成醚键。

[0260] 实施例 4 : 聚合物 P4 的合成

[0261] 聚合物 P4 类似于聚合物 P3 制备。将聚合物 P1 溶液 (30.6g, 20mmol 的 OH 基团) 用 25g NMP 稀释, 使其与 2-溴乙腈 (3.6g, 30mmol) 和碳酸铯 (从 Aldrich 购买) (9.7g, 30mmol) 反应。回收 8.0g 聚合物。¹³C NMR 表明 100% 的 OH 反应以形成醚键。

[0262] 实施例 5 : 聚合物 P5 的合成

[0263] 干燥的 3-颈 100mL 圆底烧瓶装备有机械搅拌器、氮气入口、热电偶和干燥管。向该烧瓶中加入 54.0g 聚合物 P1 溶液 (34mmol 的 OH 基团)。向该溶液中加入吡啶 (从 Aldrich Chemical Company 购买) (22.0g, 278mmol)。氯甲酸甲酯 (从 Aldrich Chemical Company 购买) (18.0g, 191mmol) 经由加料漏斗加入。该反应为放热的且反应物变得更粘。加入 30g NMP 以稀释反应物。将反应物在室温下在氮气下搅拌过夜。将聚合物沉淀到水中, 过滤且在真空下在 80℃ 下干燥过夜。回收 13.8g 聚合物。¹³C NMR 表明 22% 的 OH 反应以形成碳酸酯连接键。

[0264] 实施例 6 : 聚合物 P6 的合成

[0265] 聚合物 6 类似于聚合物 5 制备。将聚合物 P1 溶液 (50.1g, 32mmol 的 OH 基团) 用 75g NMP 稀释, 使其与氯甲酸三氯乙基酯 (从 Aldrich Chemical Company 购买) (13.7g,

65mmol) 和吡啶 (从 Aldrich 购买) (7.7g, 97mmol) 反应。¹³C NMR 表明 47% 的 OH 反应以形成碳酸酯连接键。

[0266] 实施例 7 : 聚合物 P7 的合成

[0267] 干燥的 3- 颈 100mL 圆底烧瓶装备有机械搅拌器、氮气入口、热电偶和干燥管。向该烧瓶中加入 60.0g 聚合物 P1 溶液 (38mmol 的 OH 基团)。将该溶液用 7.6g NMP 稀释。向该溶液中加入叔丁基二甲基甲硅烷基氯化物 (从 Aldrich Chemical Company 购买) (11.7g, 77mmol) 和咪唑 (从 Aldrich Chemical Company 购买) (5.3g, 77mmol)。将反应物在室温下在氮气下搅拌过夜。反应物变得非常粘稠且将其用 NMP 稀释, 之后沉淀到水中。将聚合物过滤且在真空下在 80°C 下干燥过夜。回收 18.8g 聚合物。¹³C NMR 表明 80% 的 OH 反应以形成甲硅烷基醚连接键。

[0268] 实施例 8 : 聚合物 P8 的合成

[0269] 干燥的 3- 颈 100mL 圆底烧瓶装备有机械搅拌器、氮气入口、热电偶和干燥管。向该烧瓶中加入 50.0g 聚合物 P1 溶液 (36mmol 的 OH 基团)。将该溶液用 50g NMP 稀释。向该溶液中加入三乙胺 (从 Aldrich Chemical Company 购买) (4.0g, 40mmol)。在 5 分钟混合之后, 逐滴加入 4- 溴丁酰氯 (从 Aldrich Chemical Company 购买) (7.4g, 40mmol) 以维持温度低于 40°C。将反应物在室温下在氮气下搅拌过夜。将聚合物沉淀到水中, 过滤且在真空下在 80°C 下干燥过夜。回收 16.2g 聚合物。¹³C NMR 表明 82% 的 OH 反应以形成酯连接键。

[0270] 实施例 9 : 聚合物 P9 的合成

[0271] 烘干的 3- 颈 100mL 圆底烧瓶装备有机械搅拌器、氮气入口、热电偶和干燥管。向该烧瓶中加入 26.0g 聚合物 P1 溶液 (16.8mmol 的 OH 基团)。将该溶液用 20g NMP 稀释。向该溶液中加入化合物 2 (6.4g, 25.2mmol)。逐滴加入三乙胺 (2.6g, 25.2mmol) 以维持温度低于 40°C。将反应物在室温下在氮气下搅拌过夜。将聚合物沉淀到水中, 过滤且在真空下在 80°C 下干燥过夜。回收 7.2g 聚合物。¹³C NMR 表明 96% 的 OH 反应以形成酯连接键。

[0272] 实施例 10 : 聚合物 P10 的合成

[0273] 烘干的 3- 颈 100mL 圆底烧瓶装备有机械搅拌器、氮气入口、热电偶和干燥管。向该烧瓶中加入 6g 聚合物 P2 (9mmol 的 COOH 基团)。在氮气下将该聚合物悬浮在 50g 无水二氯甲烷中。加入 1 滴 DMF。向该悬浮液中逐滴加入乙二酰氯 (2.27g, 18mmol)。反应物开始冒泡且在反应时聚合物缓慢溶解。将反应物在室温下在氮气下搅拌 6 小时。此时, 聚合物完全溶解且溶液为深褐色。在减压下除去溶剂二氯甲烷。随后将残余物溶解于 100g NMP 中。向该溶液中加入化合物 4 (3.15g, 12mmol)。将混合物搅拌 10 分钟且缓慢加入三乙胺 (1.17g, 12mmol)。将反应物在室温下在氮气下搅拌过夜。将聚合物沉淀到水中, 过滤且在真空下在 80°C 下干燥过夜。回收 6.5g 聚合物。¹³C NMR 表明 47% 的 COOH 反应以形成酯连接键。

[0274] 实施例 11 : 聚合物 P11 的合成

[0275] 聚合物 P11 类似于聚合物 P10 合成。使聚合物 P2 (6.0g, 11mmol) 与乙二酰氯 (2.72g, 21mmol) 在 50g 二氯甲烷中反应以形成酰氯, 其随后与化合物 3 (2.91g, 14mmol) 和三乙胺 (1.41g, 14mmol) 在 100g NMP 中反应。

[0276] 实施例 12 : 聚合物 P12 的合成

[0277] 聚合物 P12 类似于聚合物 P10 合成。使聚合物 P2 (6.0g, 11mmol) 与乙二酰氯 (2.72g, 21mmol) 在 50g 二氯甲烷中反应以形成酰氯, 该酰氯随后与化合物 5 (4.78g, 21mmol) 和三乙胺 (2.17g, 21mmol) 在 100g NMP 中反应。

[0278] 实施例 13: 聚合物 P13: 6FDA-DABA/TMPA 的合成

[0279] 聚合物 P13 类似于聚合物 P1 制备。使 4,4'-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐 (6FDA, 从 DuPont Company 购买) (1346.40g, 3.03mol) 与 3,5-二氨基苯甲酸 (DABA, 从 Acros Organics 购买) (270.74g, 1.78mol) 和 2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺 (TMPA, 182.82g, 1.22mol) 在 7200g N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 电子级, 从 Mallinkroft 购买) 和 1210.8g 二甲苯中反应。聚合温度维持在 170-178°C 之间历时 20.5 小时。一些聚合物沉淀到水/甲醇混合物中且聚合物通过过滤收集, 且在真空下在 100°C 下干燥过夜。GPC 表明该聚合物具有 172,650 的重均分子量。DSC 表明至高达在其下发生聚合物分解的 475°C 还未检测到玻璃化转变温度。

[0280] 薄膜的制备和试验

[0281] 溶液的制备

[0282] 聚合物 P3、P6 和 P7 在 4 oz 玻璃瓶中通过在辊磨机上辊轧溶液制备为在 NMP 中的 15-25% 溶液。

[0283] 薄膜 F1、F2、F3 和 P13 对照薄膜如下制备: 在 4 oz 玻璃瓶中将 3.09g 聚合物 P13 溶解于 10.55g 2-戊酮 (从 Aldrich 购买) 中。将该瓶放置在辊磨机上并辊轧过夜以得到均质溶液。向该溶液中加入所要量的添加剂乙二酸 (从 Aldrich 购买) 或丙二酸 (从 Aldrich 购买)。且将该混合物在辊磨机辊轧过夜。配方列于表 2 中。

[0284] 表 2. 聚合物 P13 的薄膜配方的列表

[0285]

配方	丙二酸(g)	乙二酸(g)
P13 对照	0	0
F1	0.15	0
F2	0.60	0
F3	0	0.15
F4	0	0.6

[0286] 薄膜的制备

[0287] 8 英寸 x 8 英寸玻璃板通过在肥皂泡去离子水中超声处理至少 10 分钟且用去离子水漂洗来清洁。在空气中干燥之后, 将玻璃板漂洗并使用洁净室擦布用丙酮擦拭且随后用庚烷擦拭且让其风干。

[0288] 将约 2g 溶液在玻璃板上以线倾注且使用 20mil 压延棒压延。将湿涂层放置于处于室温下的 N₂ 吹扫箱中以限制其暴露于湿气且用另一玻璃板覆盖以使用 ½ 英寸的间隔物减慢溶剂放出。在过夜之后, 将玻璃板和涂层从氮气吹扫箱中移出且放置于去离子水中。在几分钟内将涂层作为挠性涂层与玻璃板分离且让薄膜风干。

[0289] 薄膜 F1、F2、F3 和 P13 对照薄膜随后在真空下在 100°C 下干燥过夜。薄膜 P3 和 P6

在真空下在 200℃ 下干燥 1 小时,且薄膜 P7 在真空下在 250℃ 下干燥 1 小时。这些薄膜在表 3 中标记为 P3 对照物、P6 对照物和 P7 对照物。

[0290] 除去致孔剂的热处理通过在箱式炉中固化薄膜来进行。将薄膜放置在两个多孔氧化铝板之间。对于薄膜 F1、F2、F3 和 P13 对照薄膜,用于热处理的热固化程序如下:在 30℃ 下用约 1 LPM 的室用 N₂流动通过量保持 30 分钟,以 5℃ /min 匀变到 100℃,在 110 分钟内匀变到 250℃,随后保持 2 小时。将薄膜热固化,之后在 100℃ 下真空干燥过夜。

[0291] 对于薄膜 P3、P6 和 P7,将风干的薄膜在 350℃ 下热固化 1 小时。P3、P6 和 P7 的 DSC 分析表明至高达 400℃ 没有明显的玻璃化转变温度。热固化程序如下:在 30℃ 下用约 1 LPM 的室用 N₂流动通过量保持 30 分钟,以 5℃ /min 匀变到 350℃,随后保持 1 小时。在冷却到室温之后,评价薄膜的气体渗透。

[0292] 气体渗透试验

[0293] 渗透系数在 Dow Cell 渗透装置上进行。使用该设备来评价聚合物薄膜对纯气体的渗透率。聚合物薄膜通过维通(viton) o- 环密封到黄铜或 SS 池中。该薄膜在池中的两种组分之间形成半渗透障壁。在实验期间,使试验气体缓慢吹扫经过薄膜的上表面且经硅油填充的鼓泡器排出。相对的薄膜表面和池隔室最初处于真空下。气体的渗透率通过测量第二隔室中的压力随时间的升高、通常至高达 3 托来测定。进行该测量,直至获得可重复的渗透值。历史数据表明渗透系数精确到该值的 10% 内。试验结果列于表 4 中。

[0294] 表 3. 渗透试验结果

[0295]

薄膜	$P(\text{CO}_2)$	$P(\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
P3 对照	8.4	0.2	42.0
P3 对照	7.7	0.2	38.5
P3 对照平均值	8.6	0.2	40.3
P3	130.5	2.3	56.7
P3	224.4	4.5	49.9
P3 平均值	176.5	3.4	53.3
P6 对照	14.8	0.3	54.8
P6 对照	18.6	0.4	45.8
P6 对照平均值	16.7	0.35	50.3
P6	125.1	1.8	69.9
P6	114.0	1.6	69.6
P6 平均值	119.6	1.7	69.8
P7 对照	36.1	1.1	32.8
P7 对照	40.8	1.0	40.8
P7 对照平均值	38.5	1.05	36.8
P7	107	2.0	53.5

[0296] 表 4. 渗透试验结果

[0297]

薄膜	P(CO ₂)	P(CH ₄)	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
P13 对照	74.2	1.69	43.9
P13 对照	123.7	2.78	44.5
P13 对照平均值	99.0	2.24	44.2
F1	130.3	2.76	47.2
F1	152.6	3.22	47.4
F1 平均值	141.4	2.99	47.3
F3	99.7	2.75	36.3
F3	127.1	2.80	45.4
F3 平均值	113.4	2.78	40.9
F4	111.1	2.56	43.4
F4	120.1	2.71	44.3
F4 平均值	115.6	2.64	43.9

[0298] 附图的解释

[0299] 已知丙二酸和乙二酸洁净地热降解以释放 CO₂。图 1 说明丙二酸的热降解。丙二酸在 140℃ 下开始降解且至 190℃ 完全分解。类似地,图 2 说明乙二酸的热降解。乙二酸热降解至 210℃。图 3、图 5 和图 7 说明对照薄膜、薄膜 F1 和薄膜 F3 在于 100℃ 下真空干燥之后的 TGA。该干燥温度低于聚合物 P13、丙二酸和乙二酸的热降解温度。图 3 指出在薄膜中存在残余溶剂且其在 250℃ 之前挥发。图 5 指出在薄膜 F1 中的丙二酸在 159℃ 下热降解。类似地,图 7 指出在薄膜 F3 中的乙二酸在 176℃ 下热降解。图 4、图 6 和图 8 说明对照薄膜、薄膜 F1 和薄膜 F3 在于 250℃ 下热处理 2 小时之后的 TGA。在于 250℃ 下热处理之后,在薄膜 F1 和 F3 中的丙二酸和乙二酸热降解。所述图清楚地表明在于 250℃ 下热处理之后,所有薄膜都表现出至高达 375℃ 不再进一步热分解。

[0300] 上述实施例和优选实施方案的描述应该被视为说明、而不是限制如由权利要求书限定的本发明。易于理解的是,可在不脱离如在权利要求书中阐述的本发明的情况下使用上文阐述的特征的许多变化和组合。这类变化并不被视为脱离了本发明的精神和范围,且所有这类变化都将包括在以上权利要求书的范围内。

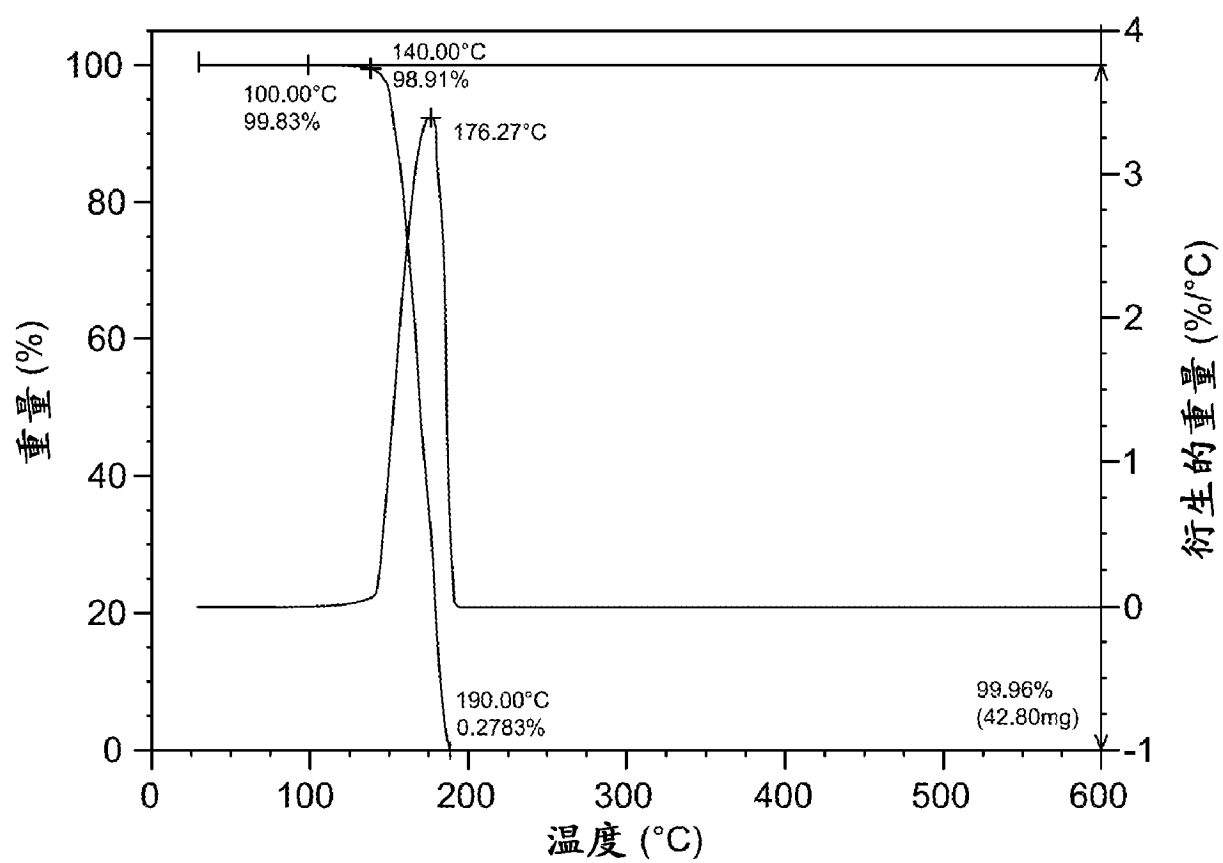


图 1

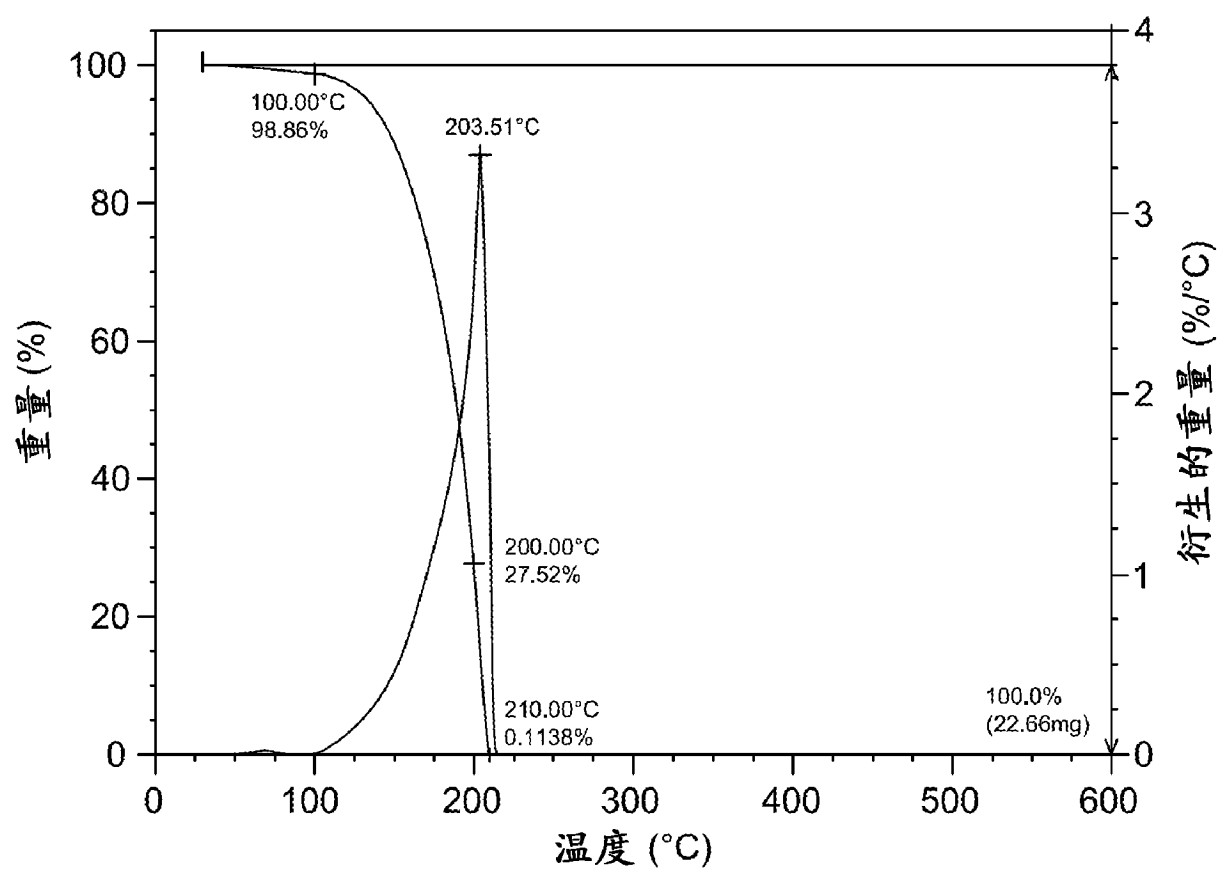


图 2

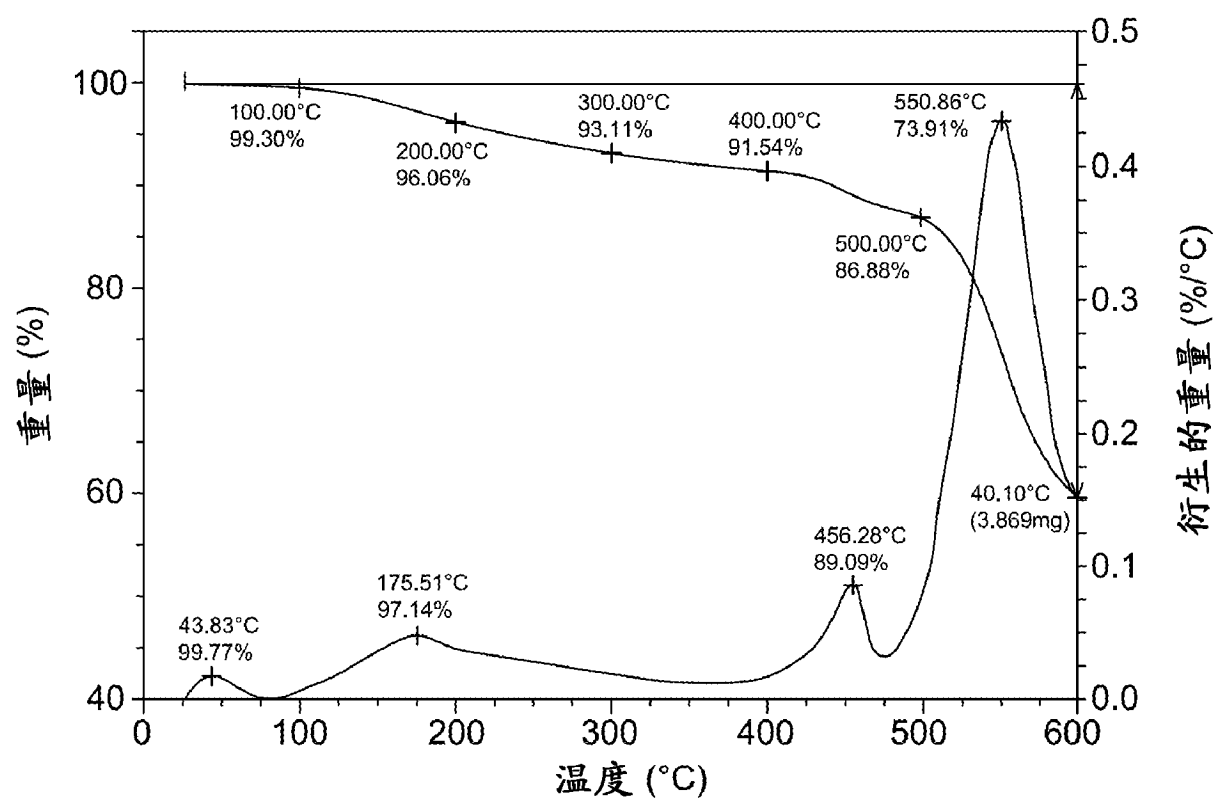


图 3

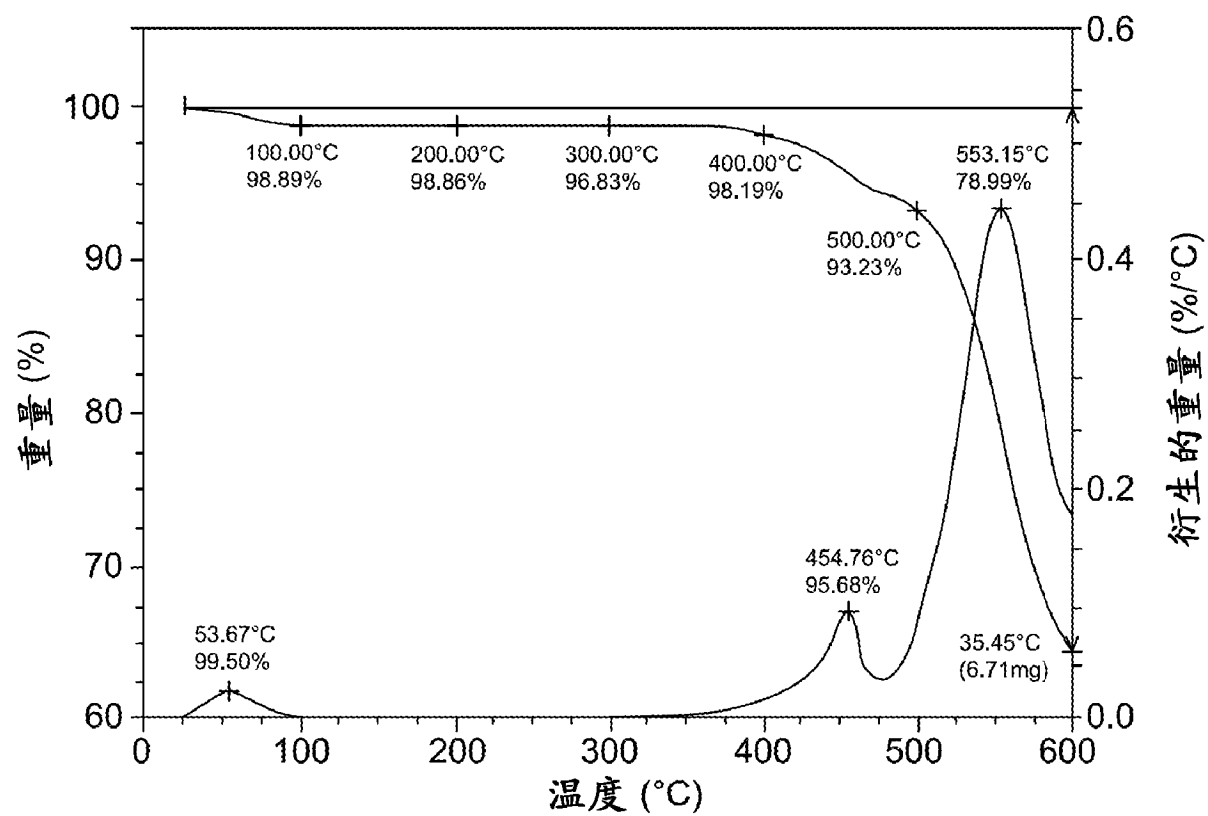


图 4

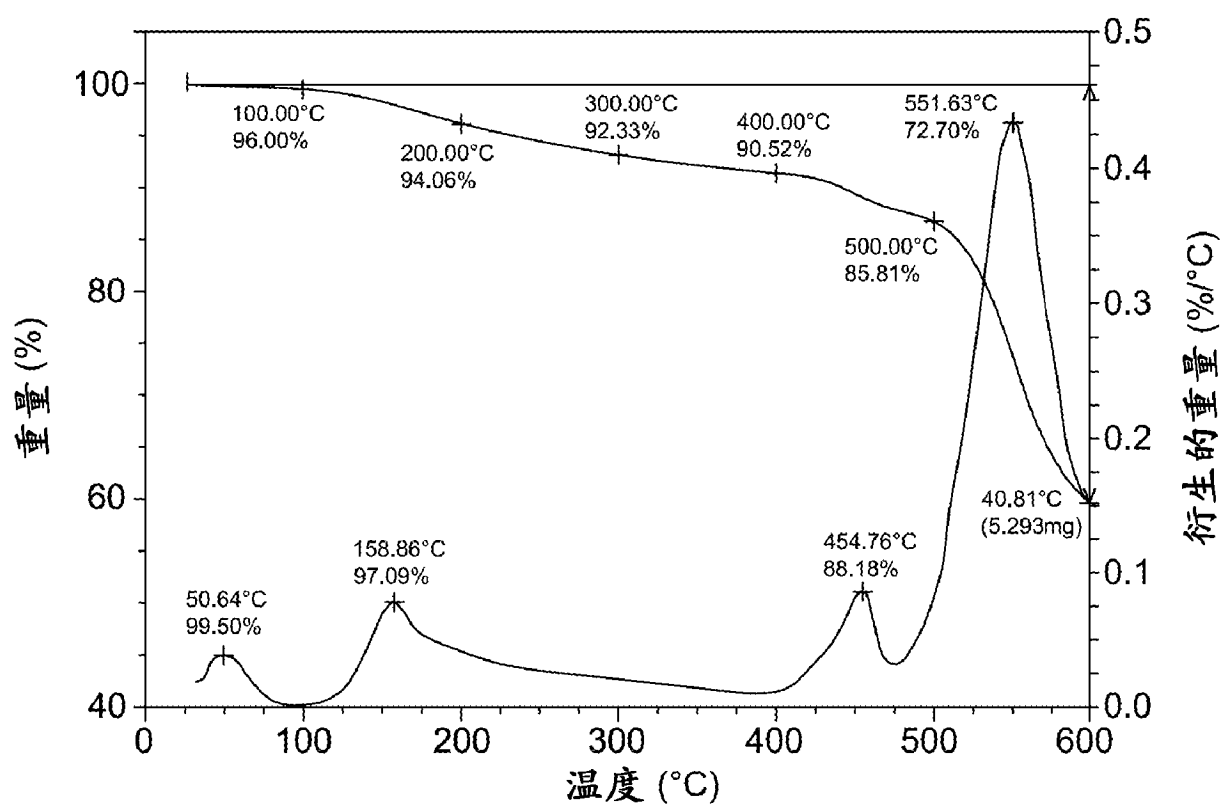


图 5

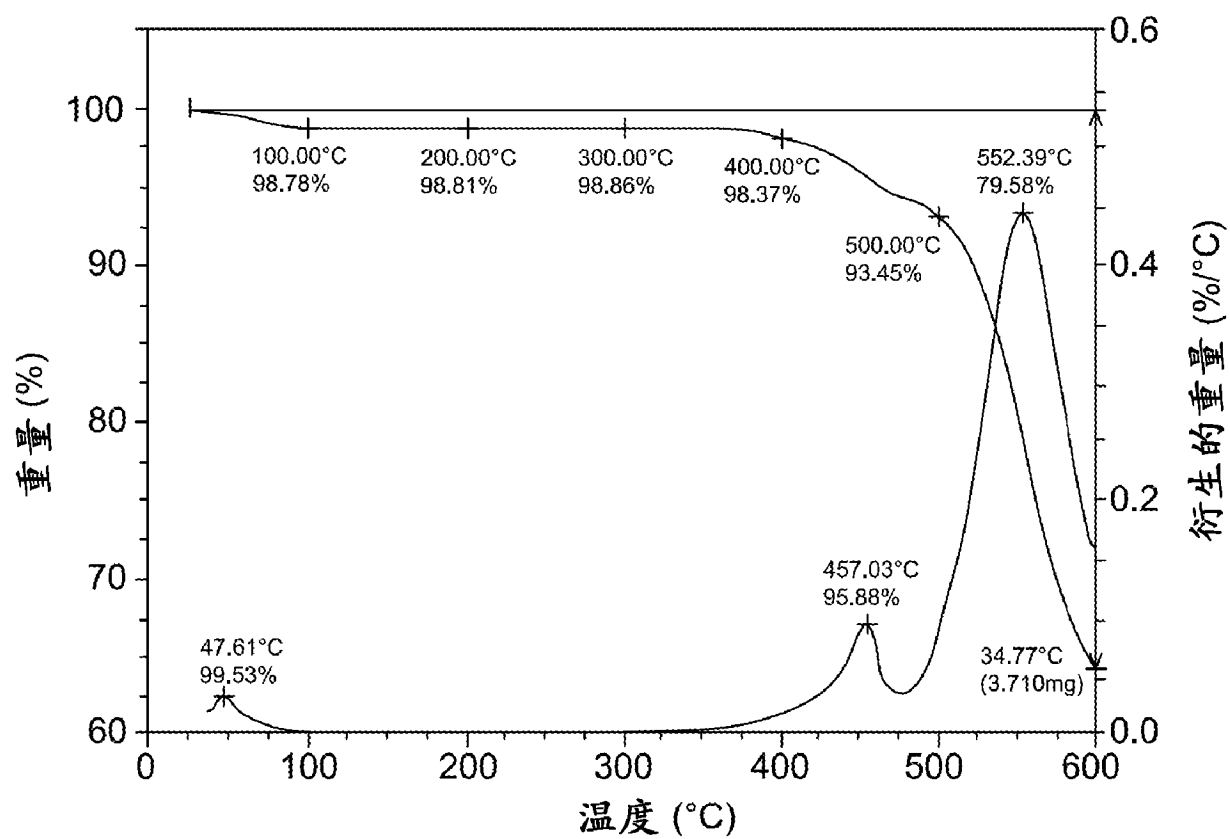


图 6

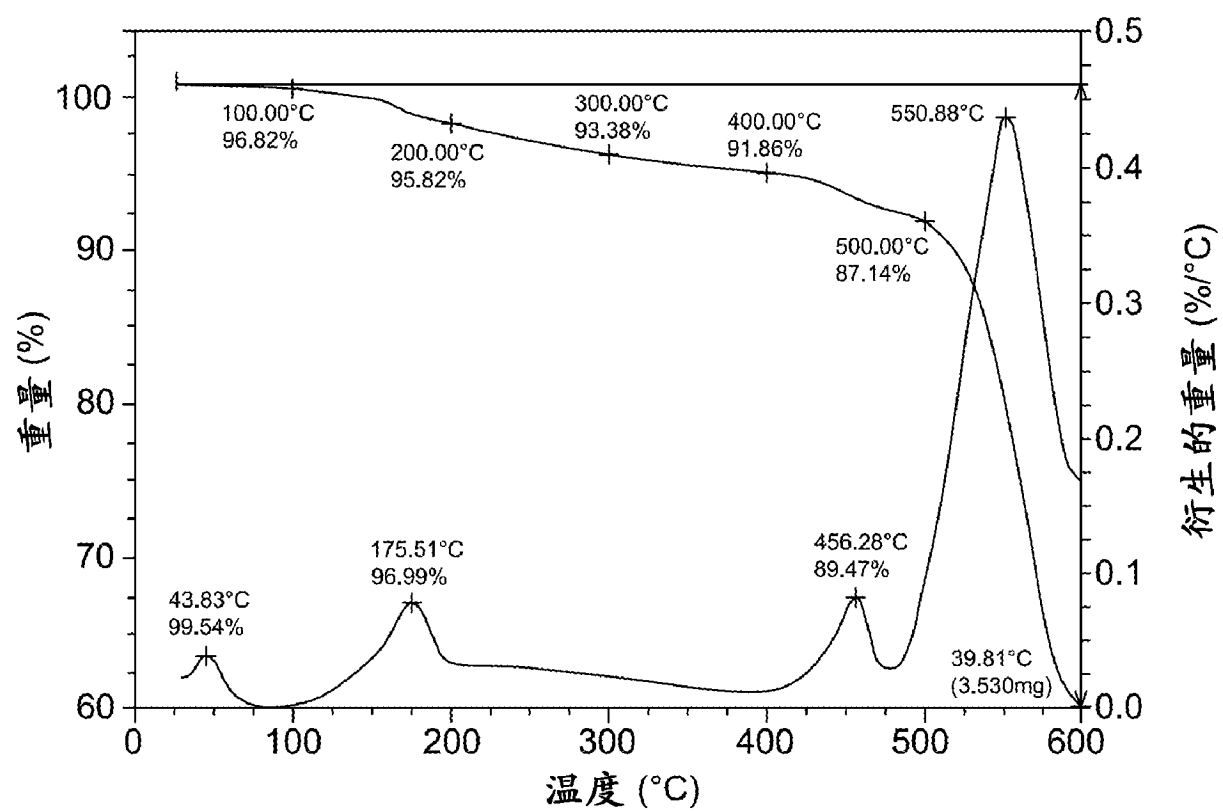


图 7

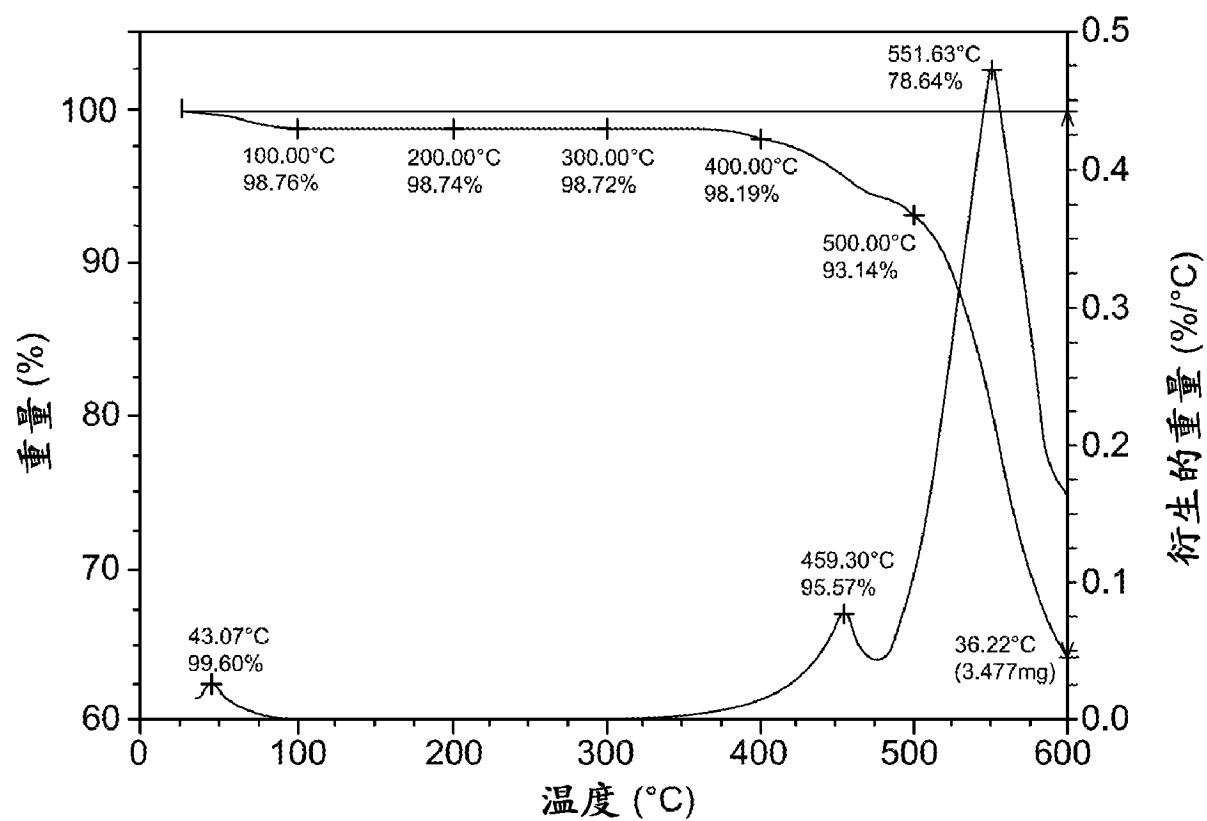


图 8