



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112770831 B

(45) 授权公告日 2023.09.29

(21) 申请号 201980023709.4

(22) 申请日 2019.02.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112770831 A

(43) 申请公布日 2021.05.07

(30) 优先权数据  
62/628,347 2018.02.09 US  
62/628,349 2018.02.09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2019/017396 2019.02.09

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/157407 EN 2019.08.15

(73) 专利权人 德克萨斯大学系统董事会  
地址 美国德克萨斯州  
专利权人 弗吉尼亚暨州立大学知识产权公司

(72) 发明人 J·S·里夫勒 O·R·莱恩  
A·达利耶 S·罗伊-乔杜里  
B·D·弗里曼 E·S·张

G·S·纳让 J·J·列斯科  
T·舒马赫

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002  
专利代理师 过晓东

(51) Int.Cl.  
B01D 71/68 (2006.01)  
B01D 71/52 (2006.01)  
C02F 103/08 (2006.01)  
C08G 75/23 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 103717677 A, 2014.04.09  
CN 104540580 A, 2015.04.22  
US 2003032739 A1, 2003.02.13  
US 6994788 B1, 2006.02.07  
US 5985477 A, 1999.11.16  
US 2007163951 A1, 2007.07.19  
WO 2017220363 A1, 2017.12.28  
CN 104411388 A, 2015.03.11  
US 4414368 A, 1983.11.08  
CN 1703443 A, 2005.11.30 (续)

审查员 万哲鸿

权利要求书3页 说明书28页 附图33页

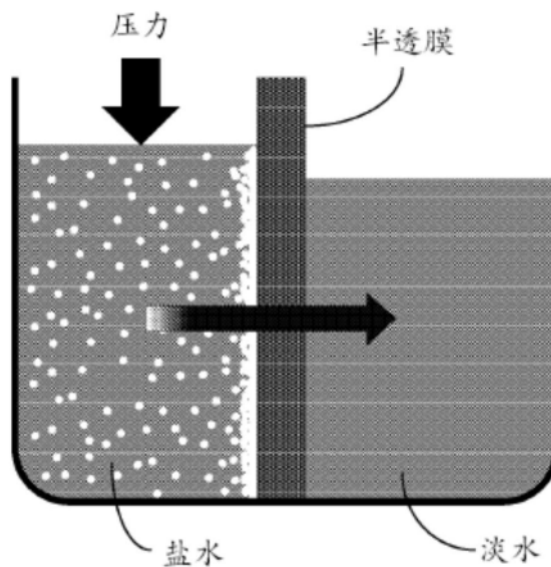
## (54) 发明名称

即使在包含多价盐的混合盐进料的存在下对单价盐具有高脱除率的磺化聚(亚芳基醚)膜

## (57) 摘要

本文描述了水脱盐膜及淡化咸水的方法。还公开了磺化聚(亚芳基醚)聚合物,所述磺化聚(亚芳基醚)聚合物包括在沿所述聚合物链的各个点具有一个或多个磺酸酯基团的那些。所述聚合物可用作水脱盐膜的至少一部分。本文所述的聚合物可用于防止水中的离子物质(例如Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>)跨过由聚合物制成的膜进行输送,同时允许水通过。描述了氯稳定性聚合物,以及在多价阳离子的存在下表现出良好的单价阳离子脱除性能的聚合物。

CN 112770831 B



[接上页]

**(56) 对比文件**

US 2010168346 A1,2010.07.01

EP 2048182 A1,2009.04.15

US 2009233146 A1,2009.09.17

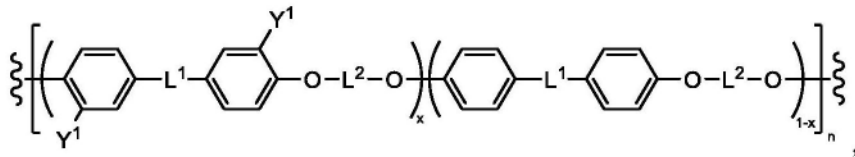
Benjamin J. Sundell等.Cross-Linking

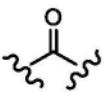
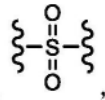
Disulfonated Poly(arylene ether sulfone)  
Telechelic Oligomers. 1. Synthesis,  
Characterization, and Membrane  
Preparation.《American Chemical Society》  
.2014,第53卷第2583-2593页.

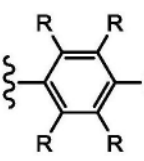
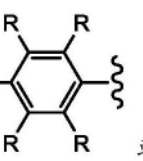
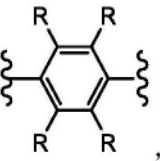
1. 一种方法,其包括:

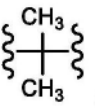
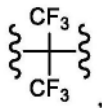
将水脱盐膜的第一侧暴露于盐水溶液,所述盐水溶液包含单价阳离子与多价阳离子的混合物,其中所述水脱盐膜包括:

包含以下结构(i)的共聚物:



其中每个L<sup>1</sup>独立地为  或 ,

其中每个L<sup>2</sup>独立地为  -L<sup>3</sup>- 或 ,

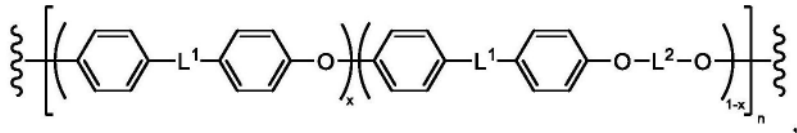
其中每个L<sup>3</sup>独立地为单键、 或 ,

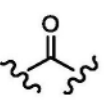
其中一个Y<sup>1</sup>为SO<sub>3</sub>Z,而另一个Y<sup>1</sup>为H,其中Z为反荷离子,

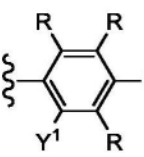
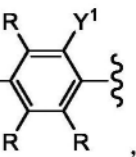
其中每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>,并且

x值为0至1,x不能是0或1,以及n值为2至10,000;

或者包含以下结构(ii)的共聚物:



其中每个L<sup>1</sup>独立地为  或 ,

其中每个L<sup>2</sup>为  -L<sup>3</sup>-,

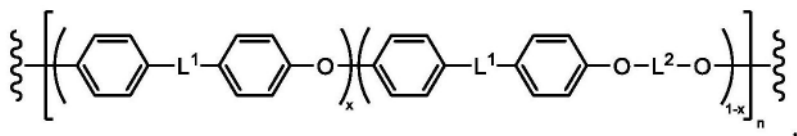
其中L<sup>3</sup>为单键,

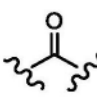
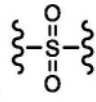
其中至少一个或全部两个Y<sup>1</sup>为SO<sub>3</sub>Z,其中Z为反荷离子,

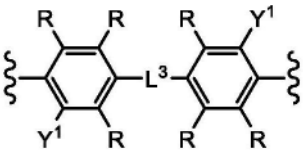
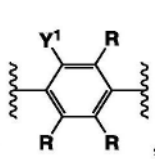
其中每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>,并且

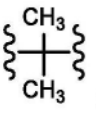
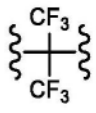
x值为0至1,x不能是0或1,以及n值为2至10,000;

或者包含以下结构(iii)的共聚物:



其中每个L<sup>1</sup>独立地为  或 ,

其中每个L<sup>2</sup>独立地为  或 ,

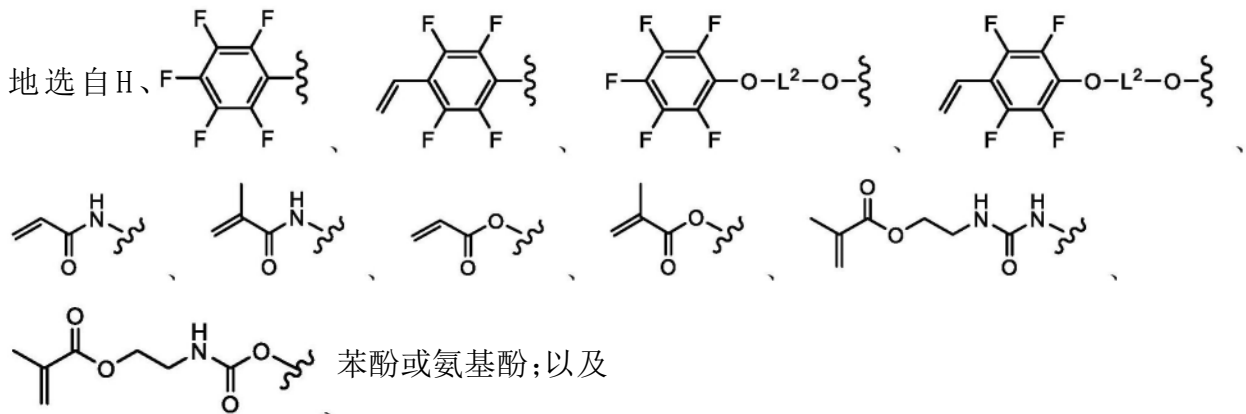
其中每个L<sup>3</sup>独立地为单键、 或 ,

其中至少一个或全部Y<sup>1</sup>为SO<sub>3</sub>Z,其中Z为反荷离子,

其中每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>,并且

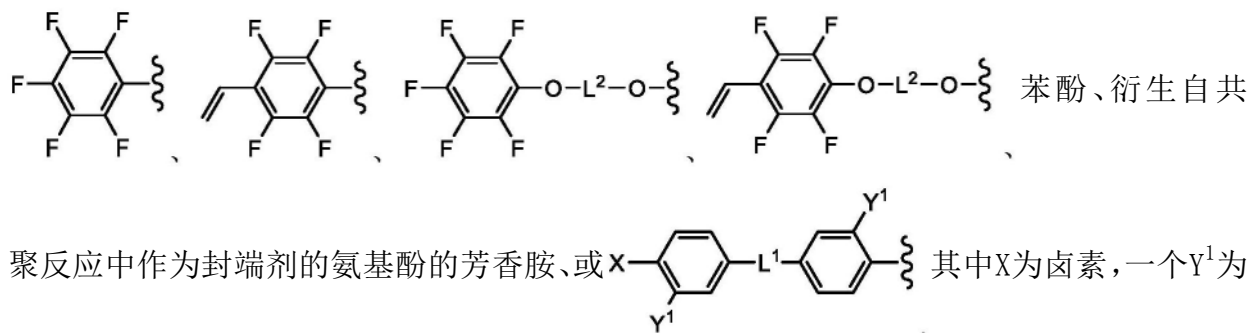
x值为0至1,x不能是0或1,以及n值为2至10,000,

所述包含结构(iii)的共聚物进一步包含一个或多个封端基团A,每个封端基团A独立

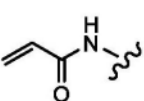
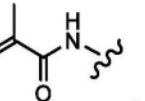
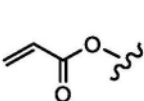
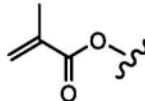


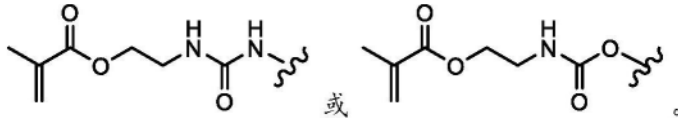
对所述盐水溶液加压以驱动反渗透过程,其中所述盐水溶液中的水穿过所述水脱盐膜的所述第一侧流向所述水脱盐膜的第二侧,并且其中在所述多价阳离子的存在下,所述单价阳离子中的至少90%被阻挡而无法穿过所述水脱盐膜。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述包含结构(i)的共聚物进一步包含一个或多个封端基团A,每个封端基团A独立地选自、



SO<sub>3</sub>Z,而另一个Y<sup>1</sup>为H,或者两个Y<sup>1</sup>均为H。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述包含结构(i)的共聚物进一步包含一个或多个封端基团A,每个封端基团A独立地选自 , , , ,



4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述共聚物交联为交联网络,该交联网络包括:  
呈交联形式的根据权利要求2或权利要求3所述的共聚物;  
不同分子量的根据权利要求2或权利要求3所述的共聚物的呈交联形式的共混物;或  
单一分子量或不同分子量的根据权利要求2或权利要求3所述的共聚物与一种或多种小分子可聚合试剂的呈交联形式的共混物。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中在结构(ii)中,每个R为H或CH<sub>3</sub>。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述共聚物交联为交联网络,该交联网络包括:  
呈交联形式的包含结构(iii)的共聚物;  
不同分子量的包含结构(iii)的共聚物的呈交联形式的共混物;或  
单一分子量或不同分子量的包含结构(iii)的共聚物与一种或多种小分子可聚合试剂的呈交联形式的共混物。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述多价阳离子的浓度为至少100ppm,其中所述单价阳离子的浓度为至少100ppm。
8. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述盐水溶液包含氯基杀菌剂,并且其中所述水脱盐膜基本上不被所述氯基杀菌剂氧化。
9. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中在所述多价阳离子的存在下,所述单价阳离子中的至少95%被阻挡而无法穿过所述水脱盐膜。
10. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其中所述盐水溶液为咸水或海水。

## 即使在包含多价盐的混合盐进料的存在下对单价盐具有高脱除率的磺化聚(亚芳基醚)膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求皆于2018年2月9日提交的美国临时专利申请62/628,347和62/628,349的优先权。这两件临时专利申请据此全文以引用方式并入本文。

### 背景技术

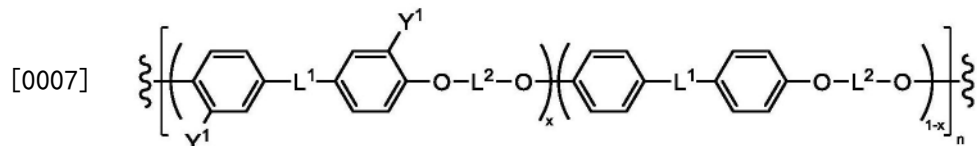
[0003] 洁净的水对人类的安全、保障和生存至关重要。全球近41%的人口生活在缺水地区,并且日益增加的人口将加剧水短缺问题。根据美国地质调查局的调查,地球上大约96.5%的水位于海洋中,其余部分则是地表水和地下水,大部分冻结在冰川和冰帽中。总水量中的约96%是咸水,只有约0.8%被视为可利用的淡水。因此,水脱盐对于解决水短缺问题非常重要。热脱盐方法能效较低,因为它们依赖于高耗能的相变,并且需要大量燃料使水汽化。在海水淡化及其他相关水净化应用中,膜脱盐法比热法更经济并且能效更高。用于水脱盐的阴离子磺化聚(亚芳基醚)膜已被证明具有高透水性以及良好的单价盐(例如NaCl)脱除率,但是在多价阳离子(例如,Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等)的存在下,由此类材料制成的现有的膜通常无法很好地脱除单价离子(例如,Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>)。鉴于几乎所有咸水和地表水中都存在多价盐,因此需要进一步开发水脱盐技术。

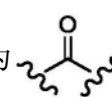
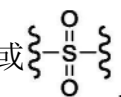
### 发明内容

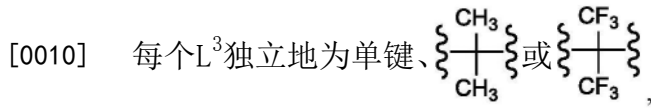
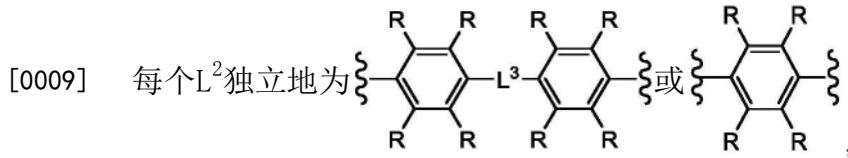
[0004] 本发明整体涉及用于使水脱盐的方法和系统以及用于使水脱盐的组合物。更具体地,本发明的实施方案提供磺化聚(亚芳基醚)聚合物、制备此类聚合物的方法以及在水脱盐中使用此类聚合物的方法和系统。

[0005] 在一个方面,提供线性磺化聚(亚芳基醚)。线性磺化聚合物可为共聚物,例如包含两个或更多个不同单体单元的聚合物。这些聚合物可通过单体之间的化学反应聚合。这一方面的线性磺化共聚物可由预磺化的单体形成,所述预磺化的单体意味着所述单体的一个或多个取代基可为磺酸(盐)基团(例如,-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub>Na、SO<sub>3</sub>K等)。在一些情况下,预磺化和未磺化的单体聚合形成共聚物。在其他情况下,未磺化的单体聚合形成共聚物,然后在后磺化反应中添加磺酸(盐)基团。

[0006] 在一个具体实施方案中,共聚物可包含以下结构:



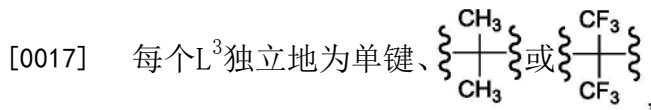
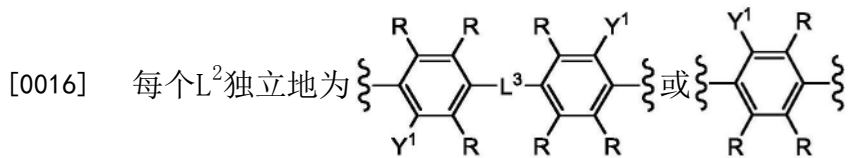
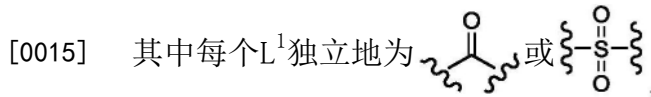
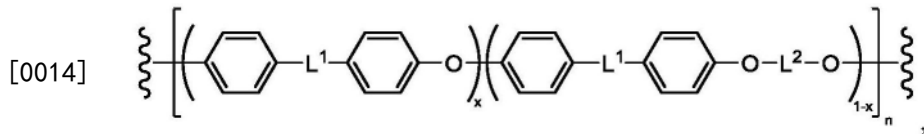
[0008] 其中每个L<sup>1</sup>独立地为  或 ,



[0011] 一个Y<sup>1</sup>为SO<sub>3</sub>Z并且另一个Y<sup>1</sup>为H,Z为反荷离子(例如,金属离子),并且

[0012] 每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>。x值可为0至1,并且n值可为对于聚合物任何合适的数值,例如2至100000。

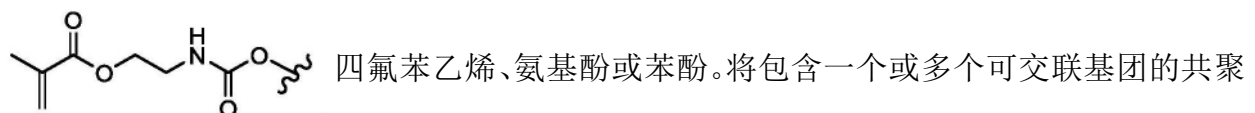
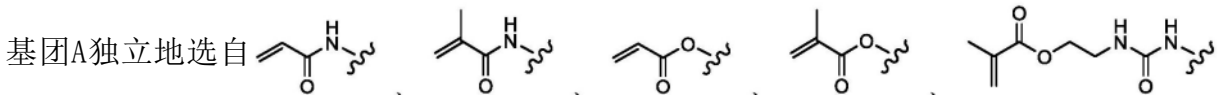
[0013] 在另一个具体实施方案中,共聚物可包含以下结构:



[0018] Y<sup>1</sup>为SO<sub>3</sub>Z或H,Z为反荷离子(例如,金属离子),并且

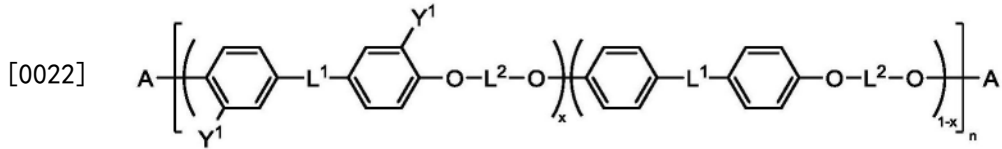
[0019] 每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>。x值可为0至1,并且n值可为对于聚合物任何合适的数值,例如2至100000。

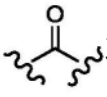
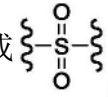
[0020] 在一些实施方案中,可包括在聚合物的一端或两端的封端基团,并且可利用用于合成逐步增长的共聚物的现有技术方法通过调节单体与终止剂之间的化学计量比来控制分子量。所述封端基团可包括或包含烯基基团、苯乙烯基团、氟化苯乙烯基团、羰基基团、羧酸酯基、氨基基团、酚基基团或其他可交联基团,这些基团可用于使聚合物链之间交联,例如在暴露于交联剂时发生交联。任选地,共聚物可包含或进一步包含一个或多个封端基团A,每个封端


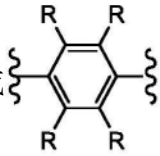


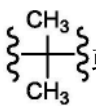
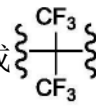
物或具有不同分子量的所述共聚物的共混物置于诸如热、光、自由基引发剂、环氧试剂等交联剂中,由此可由本文所述的任何共聚物形成交联网络。还可将低分子量可交联的单体加入这些共聚物中,以由此类混合物形成交联网络。

[0021] 这一方面的示例性可交联低聚大分子单体可具有以下结构:



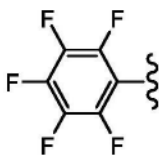
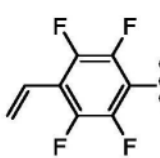
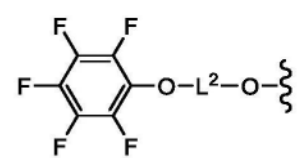
[0023] 其中每个L<sup>1</sup>独立地为  或  ,

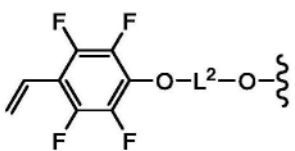
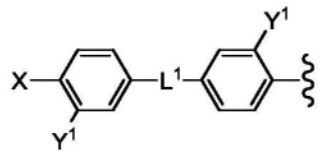
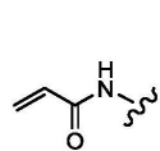
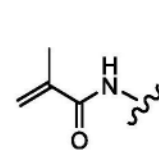
[0024] 每个L<sup>2</sup>独立地为  或  ,

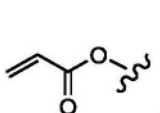
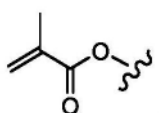
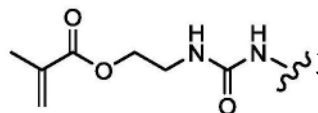
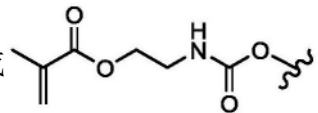
[0025] 每个L<sup>3</sup>独立地为单键、 或  ,

[0026] 每个Y<sup>1</sup>独立地为H或SO<sub>3</sub>Z, Z为反荷离子(例如,Na<sup>+</sup>或K<sup>+</sup>),

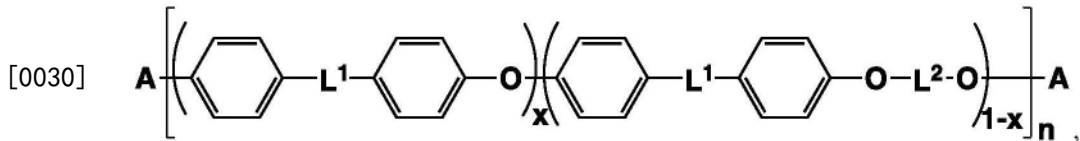
[0027] 每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>,

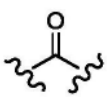
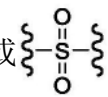
[0028] 每个A独立地为  ,  ,  ,

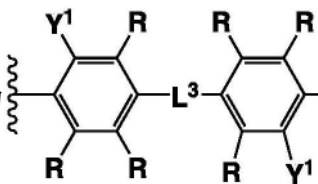
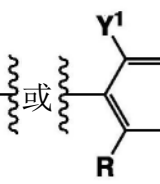
 ,  ,  ,  ,

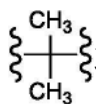
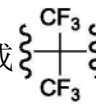
 ,  ,  或  .

[0029] 通过后磺化制得的另一种可交联的低聚大分子单体可具有以下结构:



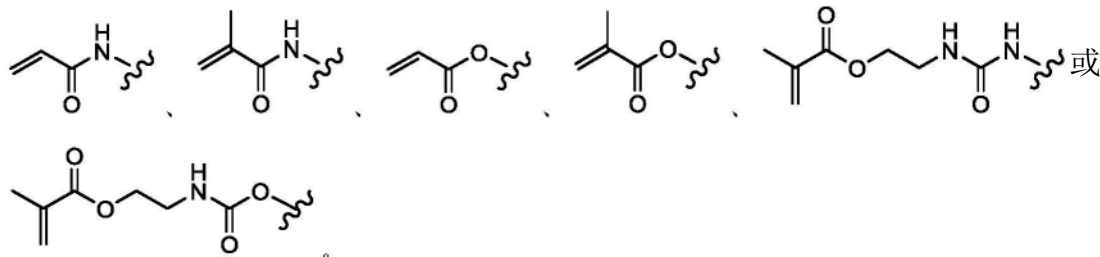
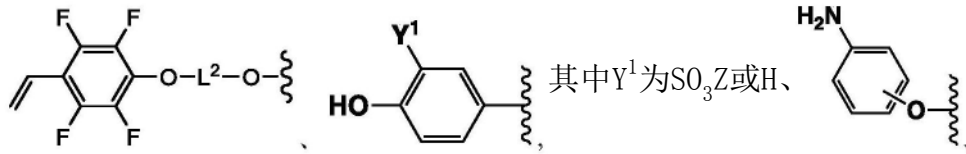
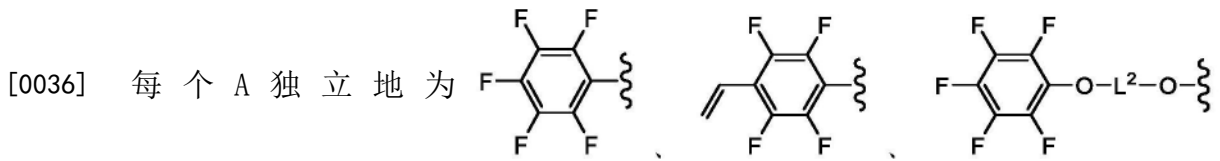
[0031] 其中每个L<sup>1</sup>独立地为  或  ,

[0032] 每个L<sup>2</sup>独立地为  或  ,

[0033] 每个L<sup>3</sup>独立地为单键、 或  ,

[0034] 每个Y<sup>1</sup>独立地为H或SO<sub>3</sub>Z, Z为反荷离子(例如, Na<sup>+</sup>或K<sup>+</sup>),

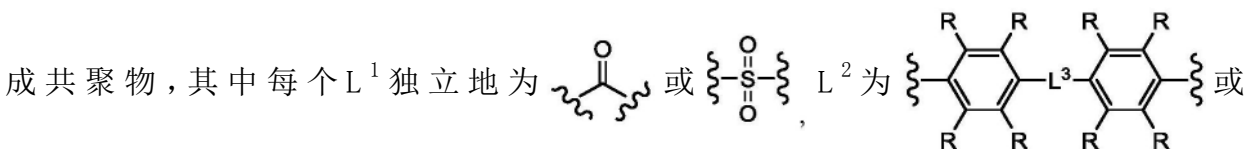
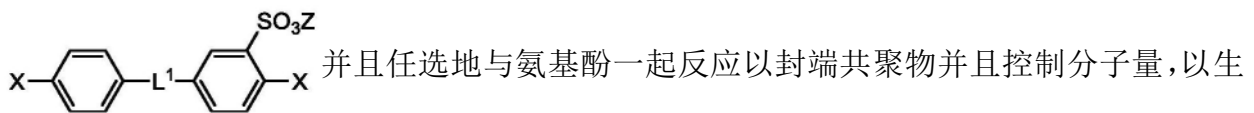
[0035] 每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>, 并且

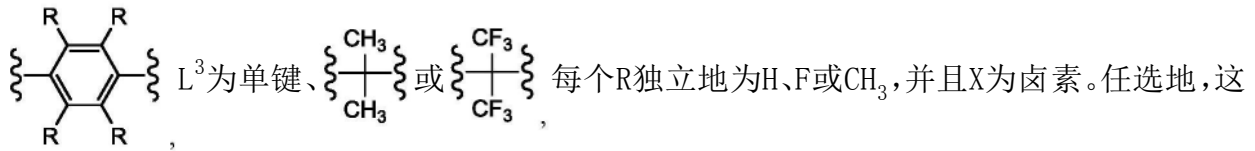


[0037] 上述方面的官能低聚大分子单体可任选地在例如暴露于交联剂之后发生交联。任选地, 可将具有不同的可交联终止剂或具有不同分子量的官能低聚大分子单体的共混物交联在一起, 或者可将低分子量单体或交联剂加入该混合物中。

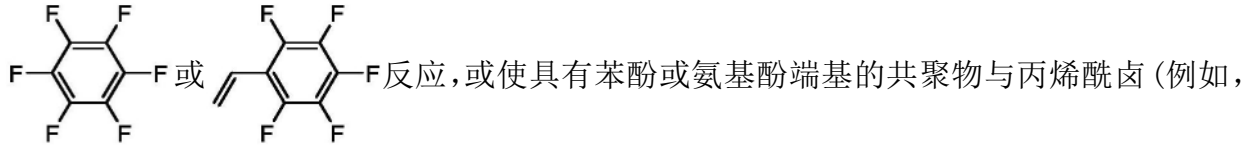
[0038] 本文所述的共聚物可具有任何合适的分子量或长度。本文所述的共聚物通常为无规共聚物, 其中含磺酸盐的结构单元的分数量(x或1-x)在约5%至约95%的范围内, 其在本文中可任选地称为磺化度。含磺酸盐的结构单元的示例性分数量可包括5%至10%、10%至15%、15%至20%、20%至25%、25%至30%、30%至35%、35%至40%、40%至45%、45%至50%、50%至55%、55%至60%、60%至65%、65%至70%、70%至75%、75%至80%、80%至85%、85%至90%或90%至95%。应当理解, 共聚物分子量或共聚物中含磺酸盐的结构单元的长度和/或分数量可决定共聚物的特性, 这些特性继而影响聚合物在不同应用中的适用性。例如, 磺化的量可与共聚物的离子交换容量(IEC)相关。任选地, IEC可用每克干聚合物的毫当量单位表示。本文所述的共聚物的示例性IEC值可为约0.1至约5, 例如0.1至0.5、0.5至1、1至2、2至3、3至4或4至5。

[0039] 在另一方面, 本文描述了合成方法。在一些实施方案中, 描述了制备共聚物的方法。一种制备共聚物的示例性方法包括使HO-L<sup>2</sup>-OH与

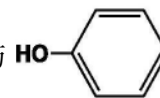


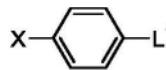


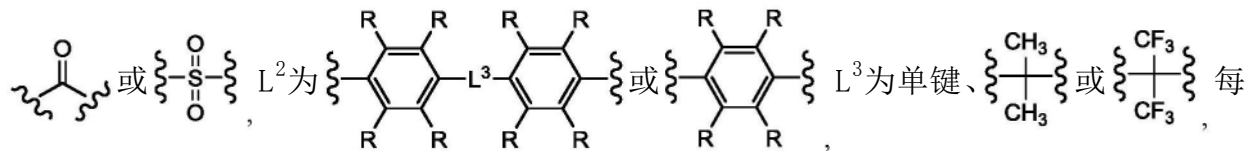
一方面的方法进一步包括使由苯酚封端或由衍生自氨基酚的反应的芳香胺封端的共聚物暴露于交联剂。任选地，这一方面的方法进一步包括使具有苯酚端基的共聚物与



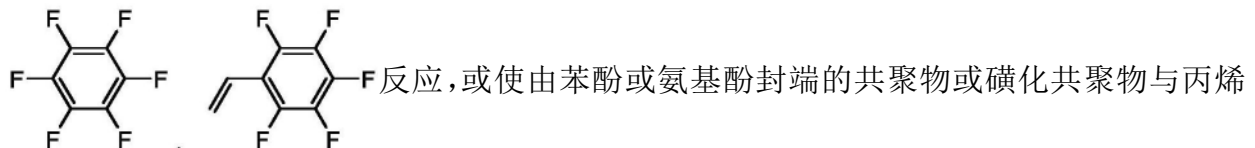
丙烯酰氯）、甲基丙烯酰卤（例如，甲基丙烯酰氯）、丙烯酸异氰基乙酯或甲基丙烯酸异氰基乙酯反应，以生成末端官能化的共聚物。任选地，可使末端官能化的共聚物暴露于诸如热、光、自由基引发剂或环氧试剂的交联剂，由此发生交联。

[0040] 另一种制备共聚物的方法包括使HO-L<sup>2</sup>-OH与和

并且任选地与氨基酚一起反应以生成共聚物，其中每个L<sup>1</sup>独立地为



个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>，并且X为卤素。可通过用于逐步增长的聚合物的现有技术方法弥补化学计量比，以生成具有苯酚端基的分子量受控的大分子单体，或者可按计算出的量加入氨基酚以生成具有芳香胺端基的分子量受控的共聚物。然后可将那些由苯酚或芳香胺封端的大分子单体进行后磺化，以在L<sup>2</sup>的每个环上生成大约一个SO<sub>3</sub>Z基团，其中Z为反荷离子。任选地，这一方面的方法进一步包括使由苯酚封端的共聚物或磺化共聚物与



酰卤、甲基丙烯酰卤、丙烯酸异氰基乙酯或甲基丙烯酸异氰基乙酯反应，以生成末端官能化的共聚物或末端官能化的磺化共聚物。任选地，这一方面的方法进一步包括使末端官能化的共聚物与诸如磺酸的磺化剂反应，以对末端官能化的共聚物进行后磺化并且生成末端官能化的磺化共聚物。任选地，这一方面的方法可包括交联步骤，例如以下步骤，其包括使末端官能化的酚、衍生自氨基酚的芳族胺、氟苯乙烯、氟代芳族化合物、丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺或者由脲或氨基酯丙烯酸酯(urethane acrylate)或甲基丙烯酸酯封端的共聚物置于诸如热、光、自由基引发剂或环氧试剂的交联剂中，由此引发交联反应。

[0041] 应当理解，本发明内容部分的每个上述基团或结构可以是未被取代或被取代的，这意味着任何氢原子可被如下所述的另一个基团取代。

[0042] 在另一方面，描述了一种水脱盐膜。一种示例性脱盐膜可包含本文所述的共聚物

中的任何一种或多种。通过选择合适的共聚物,可使脱盐膜具有各种不同的特性。例如,可能希望采用具有可交联端基的共聚物以允许膜中发生交联,以便提供或提高膜的机械强度。已知线性磺化聚(亚芳基醚砜)对水处理系统中通常用作消毒剂的水性含氯化物相对稳定。为保持氯在交联网络中的稳定性,可能希望采用具有同样对氯稳定的端基或交联剂(例如,用于交联的氟代端基)的共聚物。有利地,包含本文所述的聚合物和共聚物的膜可用于使包含混合价态盐(例如,单价盐,诸如包含 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 与相应的反荷离子的那些,以及多价盐,诸如包含 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 与相应的反荷离子的那些,以及任何其他离子物质)的水脱盐。当进料中存在二价阳离子时,现有的磺化脱盐膜可能表现出较差的单价离子脱除性能,但是包含本文所述的聚合物和共聚物的膜即使在进料中存在二价或多价阳离子的情况下仍表现出对单价离子的高脱除率。例如,在多价阳离子的存在下,本文所述的水脱盐膜可表现出超过90%的水中单价离子脱除率。任选地,所述脱除率可大于90%或等于约90%、大于91%或等于约91%、大于92%或等于约92%、大于93%或等于约93%、大于94%或等于约94%、大于95%或等于约95%、大于96%或等于约96%、大于97%或等于约97%、大于98%或等于约98%、大于99%或等于约99%、大于99.5%或等于约99.5%或大于99.9%或等于约99.9%。

[0043] 在另一方面,本文中描述了利用本发明的磺化聚(亚芳基醚)膜对水进行脱盐的方法,例如对包含混合盐和具有混合价态的盐的组合进行脱盐。

[0044] 这一方面的方法包括将磺化聚(亚芳基醚)水脱盐膜的第一侧暴露于盐水溶液,该盐水溶液包含单价离子和多价阳离子的混合物,其中所述水脱盐膜包括即使在多价盐的存在下也可脱除至少90%的所述单价盐的水脱盐膜;对所述盐水溶液加压以驱动反渗透过程,其中该盐水溶液中的水穿过所述水脱盐膜的第一侧流向水脱盐膜的第二侧,并且其中在多价阳离子的存在下,所述单价离子中的至少90%被阻挡而无法穿过所述水脱盐膜。任选地,所述多价阳离子的浓度为1ppm至5000ppm。例如,所述多价阳离子的浓度可为至少100ppm或等于约100ppm、至少500ppm或等于约500ppm、至少1000ppm或等于约1000ppm、至少1500ppm或等于约1500ppm、或至少2000ppm或等于约2000ppm。任选地,所述单价阳离子的浓度为500ppm至50000ppm。例如,所述单价阳离子的浓度可为至少1000ppm或等于约1000ppm、至少5000ppm或等于约5000ppm、至少10000ppm或等于约10000ppm、至少15000ppm或等于约15000ppm或至少20000ppm或等于约20000ppm。任选地,所述水为咸水或海水。

[0045] 如上所述,由于磺化和未磺化的聚(亚芳基醚)具有优异的化学稳定性,因此本文所述的聚合物和共聚物在氯和氯化物的存在下可保持稳定。任选地,盐水溶液包括卤化物基杀菌剂,并且所述水脱盐膜基本上不被该卤化物基杀菌剂氧化。

[0046] 本发明的这些及其他实施方案以及本发明的许多优点和特征将结合下文和附图予以更详细地描述。

## 附图说明

[0047] 图1提供聚合物合成的示例性合成路线。

[0048] 图2提供聚合物的后磺化的概述。

[0049] 图3提供水脱盐方法的示意图。

[0050] 图4提供通过使间苯二胺与均苯三甲酰氯发生界面聚合而制得的普通脱盐膜的结构实例。

[0051] 图5提供示出聚合物膜的表面粗糙度的数据。上图：界面聚合的聚酰胺膜；下图：磺化聚砜膜。

[0052] 图6提供电渗析系统的示意图。

[0053] 图7提供用于形成离子交换膜的示例性交联反应的概述。

[0054] 图8提供用于形成磺化聚(亚芳基醚)网络的示例性交联反应的概述。(5k或10k嵌段是指磺化聚(亚芳基醚)大分子单体)

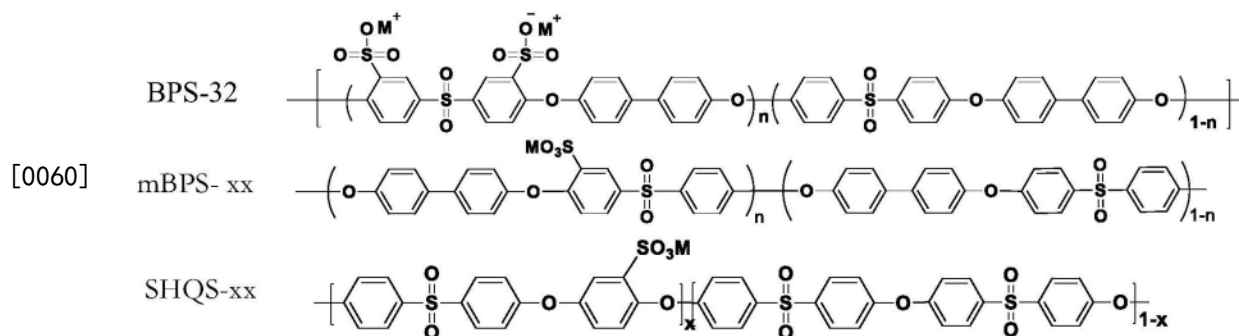
[0055] 图9提供显示不同膜的脱盐率和透水性的数据。顶部结构为BPS-XX，底部结构为BisA-XX。XX是指二磺化单元的程度。

[0056] 图10提供显示不同膜的脱盐率和透水性的数据。一条线表示线性共聚物的数据，其顶部结构如图9所示。另一条线表示类似结构的数据，其中分子量为10000g/mol的低聚物与四官能环氧试剂(TGBAM)交联。

[0057] 图11提供一种用于评估膜样品的透盐率 $\langle P_s \rangle$ 的示例性渗透测试池的照片。

[0058] 图12和图13显示不同膜的透盐率与吸水率之间的关系(图12)以及透盐率与固定电荷浓度之间的关系(图13)。这些膜为环氧交联网络，其中前体低聚物的分子量为5000g/mol (mBX-5) 或10000g/mol (mBX-10)。X表示磺化的重复单元的百分比 $\times 10^{-1}$ 。低聚物由一种预单磺化的二卤化物单体与二氯二苯砜和双酚反应制得。

[0059] 图14和图15提供示出不同膜的钠离子通过量随钙离子进料浓度的变化的数据。可参照这些图使用下表2及以下结构。



[0061] 图16提供用于聚合物合成的示例性合成路线。

[0062] 图17、图18和图19提供利用NMR得到的聚合物结构数据。

[0063] 图20提供体积排阻色谱结果，其中使用光散射检测器表征不同聚合物的分子量和分子量分布。(x轴表示以分钟为单位的时间，y表示光散射强度)

[0064] 图21A和图21B显示如图21C所示的包含氢醌的交联的后磺化膜的水合机械特性随吸水率的变化。

[0065] 图22A和图22B提供图21C中所述的交联共聚物膜的水合应力/应变数据。

[0066] 图23和图24提供图21C中所述的交联膜的透盐率数据。

[0067] 图25提供聚合物合成的示例性合成路线。

[0068] 图26提供低聚大分子单体的示例性后磺化反应。

[0069] 图27提供氟衍生化的示意图。

[0070] 图28A和图28B提供图21C中所述的聚合物的未反应和反应后的氟衍生物的NMR数据。

[0071] 图29提供示出具有图21C所示的结构 of 的聚合物在不同温度下的磺化速率的数据，

该聚合物中29%的单元包含氢醌。

[0072] 图30提供图21C中所述的聚合物的示差折射率数据。

[0073] 图31提供体积排阻色谱结果,其中使用光散射检测器表征如图21C所述的低聚大分子单体在磺化前和磺化后的分子量和分子量分布。

[0074] 图32提供如图21C所述的后磺化的氨基酚封端的低聚大分子单体的环氧交联的实例。

[0075] 图33和图34提供如图32所述的环氧交联后的膜的离子交换容量数据。

[0076] 图35提供如图32所述的线性、环氧交联后的低聚物的水合机械特性数据随吸水率的变化。

### 具体实施方式

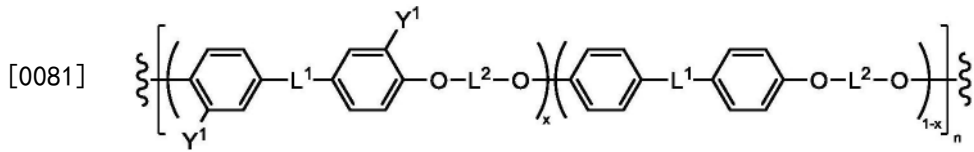
[0077] 本发明的实施例涉及水脱盐膜及对水进行脱盐的方法。所述水脱盐膜可采用聚(亚芳基醚),其在沿聚合物链的各个点可包含一个或多个磺酸酯基团,所述一个或多个磺酸(盐)基团可直接连接到聚合物链,也可侧接到聚合物链。在一些实施方案中,聚合物可由磺化单体制成,并且所得的磺化聚合物在本文中可称为预磺化聚合物。在一些实施方案中,聚合物可由非磺化单体制成,但是在聚合后经过磺化过程,例如通过将聚合物暴露于硫酸进行磺化;所得的磺化聚合物在本文中可称为后磺化聚合物。本文所述的磺化聚合物可用于防止水中的离子物质(例如NaCl)跨过由聚合物制成的膜进行输送,同时允许水通过。

[0078] 本文所述的磺化聚合物提供了许多益处。例如,本文所述的磺化聚合物在多价阳离子的存在下表现出良好的单价离子脱除性能。这与之前的磺化聚(亚芳基醚)膜通过反渗透分离混合盐进水的的结果相反。参见例如:A.E.Allegrezza, Jr., B.S.Parekh, P.L.Parise, E.J.Swiniarski, J.L.White, Chlorine resistant reverse osmosis modules, Desalination, 64 (1987), 285-304; P.L.Parise, A.E.Allegrezza, Jr., B.S.Parekh, Reverse Osmosis, Chlorine resistant reverse osmosis membrane and module, based on a paper presented at the first annual Ultrapure Water conference and exposition, Philadelphia, PA, April 13-15, 1987.; 以及 Derek E. Stevens, Bill Mickols, Caleb V. Funk, Asymmetric reverse osmosis sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer membranes, Journal of Membrane Science, 452 (2014), 193-202。这一方面对于在水脱盐中的实际应用可能很重要,因为在脱盐中使用的水源中总是或几乎总是存在多价阳离子。此外,本发明的实施方案提供在氯化水中保持稳定的聚合物。虽然之前已经表明磺化聚(亚芳基醚)能够抗水性含氯化物的降解,但是相对于构成目前大多数脱盐膜市场的界面聚酰胺脱盐膜而言,这种高化学稳定性是一种益处。水处理中通常使用氯和含氯化物对水进行消毒,但此类消毒剂可能使某些聚合物膜降解。对于脱盐,可使用脱氯工艺去除要使用膜进行脱盐的水中的含氯化物。有利地,由本文所述的聚合物制成的膜在包含含氯消毒剂的水中表现出良好的稳定性,因此可消除或减少脱盐之前的脱氯工作。

[0079] 本文所述的磺化聚合物可包括单磺化聚合物或二磺化聚合物,其中单磺化聚合物可以指键合到共聚物单元之一的单个磺酸盐基团,二磺化聚合物可以指键合到共聚物单元之一的两个磺酸盐基团。在一些情况下,这些构型中的每一种均可实际应用于水脱盐的半

透膜中。

[0080] 一种示例性共聚物可包含以下结构：



[0082] 其中每个L<sup>1</sup>独立地为

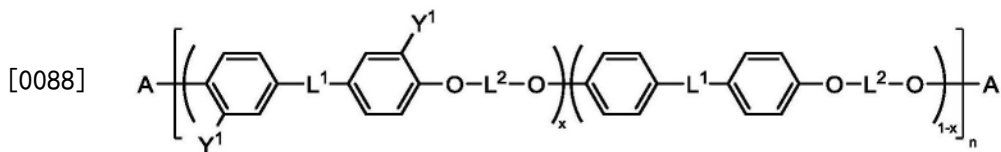
[0083] 每个L<sup>2</sup>独立地为

[0084] 每个L<sup>3</sup>独立地为单键、

[0085] Z为反荷离子(例如,金属离子),并且

[0086] 每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>。x值可为0至1,并且n值可为对于聚合物任何合适的数值,例如2至100000。就单磺化聚合物而言,一个Y<sup>1</sup>为SO<sub>3</sub>Z,而另一个Y<sup>1</sup>为H。就二磺化聚合物而言,Y<sup>1</sup>均为SO<sub>3</sub>Z。这些聚合物可任选地交联,例如在暴露于交联剂之后发生交联。

[0087] 另一种示例性共聚物可为单磺化共聚物或二磺化共聚物,其可具有以下结构:



[0089] 其中每个L<sup>1</sup>独立地为

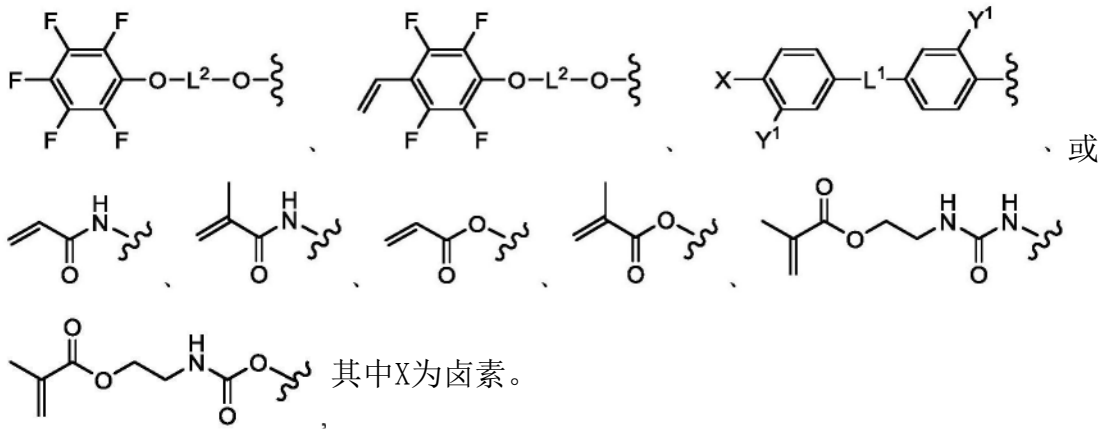
[0090] 每个L<sup>2</sup>独立地为

[0091] 每个L<sup>3</sup>独立地为单键、

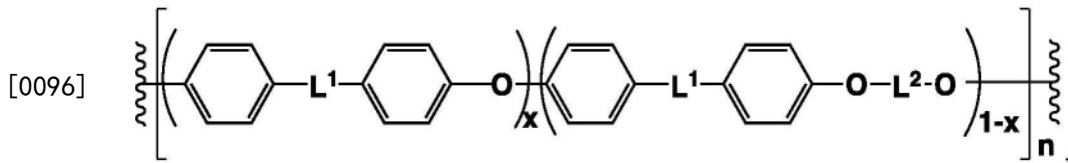
[0092] 每个Y<sup>1</sup>独立地为H或SO<sub>3</sub>Z,Z为反荷离子(例如,Na<sup>+</sup>或K<sup>+</sup>),

[0093] 每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>,

[0094] 每个A独立地为苯酚或衍生自氨基酚的芳香胺、



[0095] 另一种示例性共聚物可包含以下结构：



[0097] 其中每个L<sup>1</sup>独立地为 或 ，

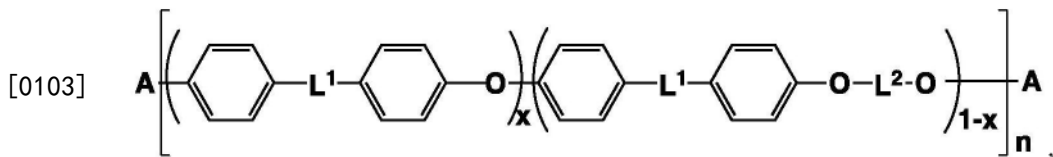
[0098] 其中每个L<sup>2</sup>独立地为 或 ，

[0099] 其中每个L<sup>3</sup>独立地为单键、 或 ，

[0100] 其中Y<sup>1</sup>为SO<sub>3</sub>Z或H，其中Z为反荷离子，并且

[0101] 其中每个R独立地为H、F或CH<sub>3</sub>。此类共聚物可对应于(例如)后磺化共聚物。

[0102] 另一种示例性共聚物可对应于此类后磺化共聚物，其可具有以下结构：



[0104] 其中每个L<sup>1</sup>独立地为 或 ，

[0105] 每个L<sup>2</sup>独立地为 或 ，

[0106] 每个L<sup>3</sup>独立地为单键、 或 ，



这些化合物的原子的具体位置和原子之间的键角。就取代的基团而言,一个或多个氢原子可被本文所述的其他基团的任何一个或多个取代。

[0117] 通过以下非限制性实施例可进一步理解本发明。

[0118] 用于水脱盐的磺化聚(亚芳基醚)膜可通过以下方法进行制备:使用预磺化单体进行直接聚合,或合成非磺化聚(亚芳基醚)、然后对该合成的聚合物进行磺化(该方法称为“后磺化”,因为磺化步骤在合成聚合物后进行)。就后磺化而言,可将磺酸(盐)基团加入线性共聚物、末端官能大分子单体或交联网络中。首先,可使用预磺化单体来合成聚(亚芳基醚磺)或聚(亚芳基醚酮)。该方法的优点在于可通过选择所需的磺化共聚单体含量来控制磺化度。它还产生随机磺化的共聚物。此外,在后磺化过程中,苛刻的反应物可能不导致分子量降低。具有含氯或氟反应性基团的磺化单体产生此类结构。还包括类似的磺化芳族酮单体。对于直接聚合的磺化聚(亚芳基醚酮),将使用4,4'-二氟二苯甲酮代替4,4'-二氯二苯酮(如图1所示),或者可结合磺化的4,4'-二氟二苯甲酮。

[0119] 其次,可合成非磺化的聚(亚芳基醚),然后仅在对亲电芳香取代后磺化未钝化的芳环上选择性地后磺化,如图2所示。对于此类方法,可仔细优化后磺化的条件,以仅磺化未钝化的环(对于亲电芳香磺化反应)并且避免分子量下降。

[0120] 可通过反渗透或通过电渗析来完成基于膜的水脱盐。在两种方法中,分离膜均无孔,并且分离过程通过溶液扩散机制发生。反渗透利用盐水进水对膜加压,其中压力必须至少足以克服渗透压(图3)。膜可以不对称,或采用在多孔聚合物载体顶上带有磺化聚(亚芳基醚)的薄膜复合材料。有效的反渗透膜必须允许选择性透过水以获得高脱盐率,并且分离层必须很薄(约100-500nm)以提供足够高的水通量。现有的聚酰胺膜(图4)在常规的氯化消毒剂的存在下发生降解,因此必须用氯对水进行预处理,然后在通过膜之前对其进行脱氯,并在脱盐后进行再次氯化。而且,相对于本发明的磺化聚(亚芳基醚)膜,用于常规聚酰胺薄膜复合膜的多孔聚合物载体上的界面聚合特性导致粗糙的表面(图5)。在脱盐过程中,粗糙表面导致水中的盐分及其他杂质结垢。界面聚酰胺薄膜复合材料的结垢是脱盐工艺的主要障碍。

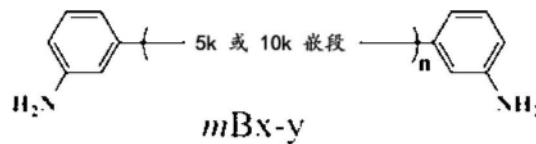
[0121] 电渗析利用交替的阴离子交换膜(AEM)和阳离子交换膜(CEM)的叠层,其中在膜之间具有隔室以引入位于阳极和阴极之间的盐水进水。施加电流,驱动阴离子从进水向正极迁移,并且驱动阳离子向负极迁移(图6)。CEM包含在其结构上具有固定阴离子的聚电解质聚合物。本发明的磺化聚(亚芳基醚)类似地在其结构上具有固定阴离子,因此它们可用作CEM。它们必须选择性地使进水中的阳离子通过膜传输并且脱除共阴离子(例如,迁移钠离子并且脱除氯离子)。同样,AEM包含固定阳离子,并且这些膜必须选择性地迁移阴离子并且脱除抗衡阳离子(例如,传输氯离子并且脱除钠离子)。该选择性由膜固定离子通过静电Donnan排斥共离子来驱动。因此,膜上固定离子的浓度应较高。这意味着每克干聚合物中固定离子的数量应较高,并且吸水量应保持相对较低。理想情况下,电渗析膜应尽可能薄,以最大程度减小电阻,因为随着电阻增加,运行脱盐过程需要更高的能量。电渗析膜可包含通过自由基共聚反应合成的交联聚电解质。常见的市售单体包括可通过后胺化反应以制备AEM的氯甲基苯乙烯-二乙烯基苯、用于制备CEM的磺化苯乙烯-二乙烯基苯或其他单体,如图7所示。市售AEM和CEM的机械性能不佳,因此必须使用大量疏水聚合物来增强其机械性能以用于电渗析叠层中。这样增加了电渗析过程中的表面电阻(areal electrical

resistance), 需要额外的能量才可运行, 并且减小了有效膜面积, 从而提高了资本成本。本发明的磺化聚(亚芳基醚) 相对于常规CEM具有优异的机械性能, 因此可以无需很多的疏水性聚合物的支持。

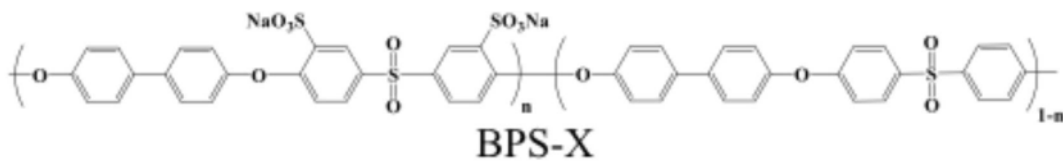
[0122] 由预二磺化砜单体制得的线性和交联二磺化聚(亚芳基醚砜) 的结构-性质关系。利用预二磺化单体系统改变磺化度, 制得包含双酚或双酚A作为双酚单体的线性直接聚合的磺化聚(亚芳基醚砜)。此外, 以双酚或双酚A作为双酚单体, 其以间氨基酚封端制得芳族伯胺端基, 制得 $M_n$ 为约5000g/mol和约10000g/mol的分子量受控的低聚物。使这些低聚物与多官能环氧试剂四缩水甘油基双(氨基苯基) 甲烷(TGBAM) 反应, 如图8所示, 制得交联膜。这些线性和交联共聚物上的固定磺酸根阴离子的量以离子交换容量(IEC) 表示, 其单位为每克干聚合物的毫当量。对于给定的IEC, 可吸水量(吸水率) 随网络的形成而减少(表1)。

编号	膜	凝胶分数 (%)	IEC (meq/g)	吸水率 (%)	固定电荷浓度 (离子的摩尔数/吸水体积 (L))
1	XLB60-5	95.4 ± 1.3	1.84	56 ± 1.2	3.28
2	XLB70-5	96.6 ± 0.5	2.06	67 ± 1.0	3.07
3	XLB80-5	92.3 ± 2.2	2.28	80 ± 2.5	2.85
4	XLB50-10	94.7 ± 1.8	1.74	39 ± 0.5	4.46
5	XLB60-10	97.8 ± 2.0	2.03	63 ± 1.0	3.22
6	XLB70-10	98.0 ± 1.0	2.27	78 ± 2.1	2.91
7	BPS-40		1.65	55 ± 2.8	3.10
8	BPS-50		1.93	105 ± 3.0	1.84

[0124] 表1. XLB $x$ - $y$ : XL=交联,  $B_x$ =磺化度,  $y$ =前体低聚物的嵌段长度, 乘以1000。BPS- $XX$ =基于线性双酚的聚砜与预二磺化单体,  $XX$ =二磺化度。



[0125]



[0126] 例如, 表1中的交联实体编号4(XLB50-10表示50%发生二磺化, 并且低聚物的 $M_n$ 为约10000g/mol) 的IEC为1.74meq/g, 并且吸水率为39%, 而线性实体编号7(BPS-40, 其中40%的共聚单体发生二磺化) 的IEC为1.65(略低), 并且吸水率为55%(明显更高)。同样, 交联的XLB60-10(60%发生二磺化, 并且低聚物的 $M_n$ 为10000g/mol) 的IEC为2.03, 并且吸水率仅为63%, 而线性BPS-50(50%的共聚单体单元发生二磺化) 的IEC为1.93(表1中的实体编号8), 并且吸水率高得多, 达到105%。因此, 显然网络形成限制了吸水量, 并且因此相对于类似的线性共聚物, 网络固有较高的固定离子浓度(离子的摩尔数/吸水体积(升))。

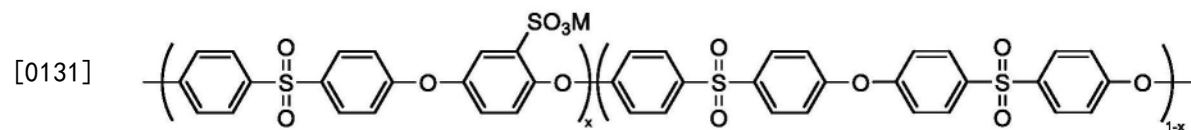
[0127] 随着线性材料中二磺化度的增加, 则透水率提高, 并且脱盐率降低(图9)。这可能

与吸水量直接相关。但是,比较类似交联材料的相同性质,可以清楚地看出,随着透水率的提高,交联材料与线性膜相比,可更好地保持高脱盐率(图10)。同样,这可能与交联网络相对于线性材料的吸水量较低相关。例如,40%的单元发生二磺化的线性BPS-40的吸水率为55%,IEC为1.78,而交联膜的IEC为1.6(吸水率为26.6%)和1.85(吸水率为41.3%),具有明显更高的氯化钠脱除率。通过监测离子扩散通过一系列交联的二磺化聚(亚芳基醚砜)膜时受体溶液的电导率来测量氯化钠渗透性。扩散池如图11所示。图12和图13分别示出随着吸水率减小,盐通过率下降,以及随着膜中固定电荷浓度的增加,盐通过率发生相应的期望的下降。希望最大程度减小膜中的共离子浓度,以在反渗透中实现良好的脱盐率,并且实现良好的反荷离子相对于共离子传输通过电渗析膜的选择性。随着膜中固定电荷浓度的升高,膜中的共离子浓度下降。表征无量纲固定电荷密度的Manning参数应足够高,以保持选择性的低共离子离子吸收和传输速率,并且Manning参数随膜上固定电荷之间平均距离的增加而减小。Manning参数的计算方法可参见以下文献,该文献以引用方式并入本文: J.Kamcev, M.Galizia, F.M.Benedetti, E.-S.Jang, D.R.Paul, B.D.Freeman, and G.S.Manning, "Partitioning of Mobile Ions Between Ion Exchange Polymers and Aqueous Salt Solutions: Importance of Counter-ion Condensation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 6021-6031 (2016)。因此,随着这些聚(亚芳基醚砜)膜中二磺化度的增加(即,固定电荷基团之间的距离减小),Manning参数增加,并且共离子的吸收和传输速率降低。但是,Manning参数未考虑聚合物主链上固定电荷基团分布的差异。

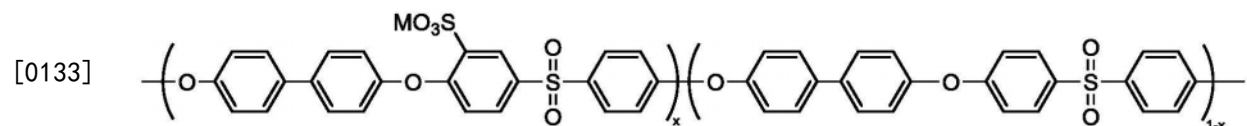
[0128] 各种实施方案的描述。虽然由预二磺化砜单体制得的二磺化线性和交联聚(亚芳基醚)对氯化钠的脱除率良好,但是当测试含单价和多价阳离子的混合盐进料时,多价阳离子的存在严重影响某些膜本应良好的氯化钠脱除性能。如图14所示,其中利用包含氯化钠和氯化钙混合物的进水对20%的重复单元发生二磺化的线性二磺化聚(亚芳基醚砜)的脱盐率进行测试。这是阻碍此类膜的应用的主要原因,因为几乎所有待脱盐的水中在单价盐以外还包含大量的多价盐。在混合盐进料中表现出这种不希望的行为的原因尚不完全清楚。

[0129] 制备多种具有不同化学结构的磺化聚(亚芳基醚砜)系列化合物,以鉴别其中在多价盐与单价盐混合存在不显著影响氯化钠脱除率的膜:

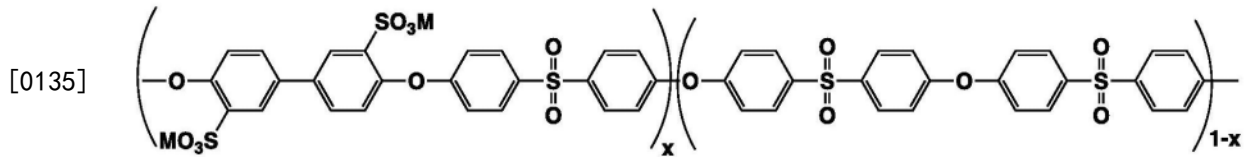
[0130] 基于单磺化氢醌的线性聚合物(后磺化)(SHQS-XX)(I)



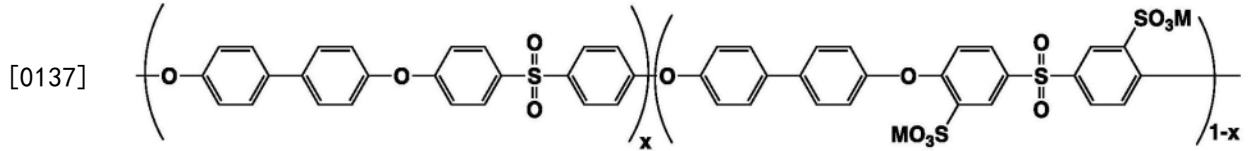
[0132] 基于单磺化双酚的线性聚合物(预磺化单体)(mBPS-XX)(II)



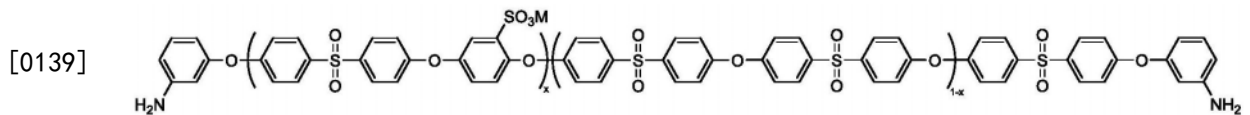
[0134] 基于二磺化双酚的线性聚合物(后磺化)(III)



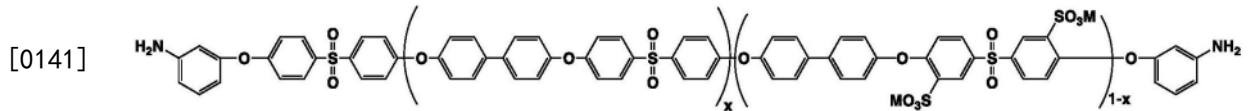
[0136] 基于二磺化双酚的线性聚合物(预磺化单体)(BPS-XX)(IV)



[0138] 基于单磺化氢醌的可交联低聚物(后磺化)(V)



[0140] 基于二磺化双酚的可交联低聚物(预磺化单体)(VI)



[0142] 对它们与利用预磺化砵单体(结构IV, BPS-XX)的基于二磺化双酚的膜进行比较,如图14所示。其中包括主链结构略有不同的高分子量线性共聚物、磺酸盐阴离子位于砵单元的相邻环上的共聚物,相对于那些磺酸盐阴离子位于双酚单元的相邻环上的共聚物、那些任何两个相邻的环均未磺化者、以及随后交联的磺化低聚共聚物。出人意料的是,确定了其中一些结构的关键特征,从而缓解了多价盐存在下单价盐脱除率降低的问题。表2显示了混合氯化钠/氯化钙进料中氯化钠脱除能力的结果。使用不锈钢横流池,在25℃下测定透速率( $\text{L}\mu\text{m m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ 或 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )、透盐率( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )、脱盐率(%)和水/ $\text{NaCl}$ 选择性。跨膜( $18.75\text{cm}^2$ )压力差为400psi。初始进水包含2000ppm  $\text{NaCl}$ ,并且进料溶液以 $3.8\text{L min}^{-1}$ 的连续流速循环通过样品。使用10g/L碳酸氢钠溶液将进料的pH调节到6.5至7.5的范围内。利用Oakton 100数字电导率仪测量进水和透过水中的 $\text{NaCl}$ 浓度。

[0143]

	I SHQS-40	I SHQS-50	II mBPS-51	I SHQS-60	II mBPS-61	I SHQS-60	IV BPS-32
IEC-Na 盐	0.88	1.14	1.16	1.30	1.36	1.22	1.3
吸水率	16	25	16	33	22	32	48
透水率 ( × 10 <sup>7</sup> )	6.8 ± 2.7	15.9 ± 5.1	5.7 ± 0.2	24.9 ± 1.5	20.9 ± 2.6	22.7 ± 1.4	29.6 ± 0.9
2000 ppm NaCl 下的脱 盐率	98 ± 0.5	97.8 ± 0.3	99.3 ± 0.1	97.5 ± 0.3	98.7 ± 0.6	98.3 ± 0.1	97.5 ± 0.3
+ 200 ppm CaCl <sub>2</sub>	97.6 ± 0.8	96.1 ± 0.3	99.2 ± 0.1	95.6 ± 0.5	97.7 ± 0.2	98.5 ± 0.3	91.6 ± 0.5
+ 400 ppm CaCl <sub>2</sub>	97.1 ± 1.3	94.9 ± 0.7	99.0 ± 0.1	94.8 ± 0.2	97.1 ± 0.1	98.4 ± 0.1	88.7 ± 0.7

[0144] 表2. 标题中的罗马数字是指上文显示的结构

[0145] 首先, mBPS-XX 共聚物 (II) 的化学结构相对于 BPS-XX 共聚物 (IV) 的唯一区别在于, mBPS-XX (II) 在分离的环上具有磺酸盐离子, 而 BPS-XX (IV) 在相邻的砷环上有两个一组的磺酸盐离子。两组均为无规共聚物。在由预二磺化单体 (结构 IV) 制得的两组共聚物中, 磺酸盐离子沿主链分布, 其相对于在由预单磺化单体 (结构 II) (表3) 制得的分离的环上具有磺酸盐离子的那些共聚物, 吸水率大得多。

[0146]

共聚物	IEC ( meq/g )	Na <sup>+</sup> 形式的吸 水率 (%)	K <sup>+</sup> 形式的吸水率 (%)	固定电荷浓度 ( 离子的摩尔数/ 吸水体积 ( L ) )
mBPS-51	1.16	16 ± 1.0	13 ± 0.6	7.25
mBPS-61	1.36	22 ± 1.5	19 ± 0.0	6.18
mBPS-79	1.70	35 ± 1.1	29 ± 1.0	4.86
BPS-32	1.32	48	-	2.75
BPS-25	1.09	17 ± 0.8	14 ± 0.6	6.48
BPS-33	1.38	40 ± 2.5	31 ± 0.6	3.45
BPS-41	1.65	55 ± 1.0	42 ± 1.3	3.0

[0147] 表3.

[0148] 利用几乎相等数量的离子 (即, IEC 相等) 对 mBPS-61 (II) 和 BPS-32 (IV) 进行比较, 结果表明具有分离的环磺酸盐的共聚物 (II) 相对于二磺化 BPS 共聚物 (IV) 仅吸收大约一半量的水。这使得 mBPS-61 (II) 的固定电荷浓度明显高于 BPS-32 (IV) 的固定电荷浓度。结果导致在钙盐存在下, mBPS-61 的氯化钠脱除率几乎未发生下降, 而 BPS-32 的氯化钠脱除率则显著降低。对于相同的主链结构和等效 IEC, 吸水能力发生出人意料的显著变化的原因尚不清楚。其次, 实体 1 (SHQS-40 (I)) 与实体 3 (mBPS-51 (II)) 的比较结果表明, 这些共聚物在离子数量不相等的情况下 (即, IEC 不相等) 具有等效的吸水率。在相等的吸水量和等效的透水率下, 这使得 mBPS-51 的固定电荷浓度高于 SHQS-40。相对于 BPS 共聚物, 这两种共聚物在二价

钙盐存在下均表现出良好的氯化钠脱除率,但是对于具有更高固定电荷浓度的mBPS-51,这种情况尤为突出。事后看来,mBPS-51的主链化学结构相对于SHQS-40极性较低,可能有助于提高离子浓度,同时保持较低的吸水率。钠脱除率与加入氯化钠进料中的钙离子量的关系汇总于图15中。除BPS-32外,图15中的所有其他共聚物在分离的环上都有磺酸盐基团,而BPS-20的磺酸盐基团则随机分布,但以两个一组存在于相邻的环上。因此,现在已经认识到,其中磺酸盐阴离子沿主链在分离的环上随机分布而不是随机分布但成组存在于紧邻砜部分的两个相邻的环上的磺化聚(亚芳基醚砜)在暴露于混合盐进水时具有明显改善的单价盐脱除率。出人意料的是,在上面的结构II中,磺酸盐离子位于双酚单元(而不是砜单元)上的相邻环上,在CaCl<sub>2</sub>存在下,单价盐脱除率也未发生显著降低。因此,对于在还包含单价盐的混合盐进水中保持高单价脱盐率的能力,聚(亚芳基醚)中磺酸盐的确切位置是出人意料的。

[0149] 实施例1.单磺化二氯二苯砜单体的合成。将4,4'-二氯二苯砜(17.4mmol,5g)引入配备机械搅拌器和冷凝器的250mL圆底烧瓶中,并且用氮气吹扫5分钟。停止氮气流,然后将发烟硫酸(19.1mmol,4.8mL)引入反应烧瓶中。在室温下,将4,4'-二氯二苯砜溶于发烟硫酸中。溶解完成后,将油浴温度升至100℃。使反应进行6-7小时。使反应混合物冷却至室温,然后将反应烧瓶置于冰浴中。在10分钟内,在搅拌下将去离子水(40mL)与冰(40g)的混合物缓慢加入反应混合物中。完全加入冰水后,将反应混合物加热至65℃,并且缓慢加入NaCl(30g)以使混合物沉淀。过滤混合物,并且使滤液返回反应烧瓶中。向烧瓶中加入去离子水(100mL)以形成悬浮液,其中既包含不溶性产物,也包含可溶性产物。缓慢加入10M NaOH水溶液以中和悬浮液。用石蕊试纸不断检查中和反应进度。在65℃下加入30g NaCl,使悬浮液重新沉淀。过滤沉淀并收集固体滤出物。将固体溶于去离子水(70mL)和CHCl<sub>3</sub>(30mL)的混合物中,然后收集水相层。将1-丁醇(150mL)加入水相层中,并且振摇混合物,使其分离。收集1-丁醇层,用MgSO<sub>4</sub>使其干燥,然后进行过滤。通过旋转蒸发器蒸发溶剂后,收集产物,其收率为59%。单磺化4,4'-二氯二苯砜在熔点仪的300℃限值内未熔化。

[0150] 通过分离的磺化环直接聚合来合成线性磺化聚(亚芳基醚砜)。利用芳族亲核取代步骤共聚反应合成一系列基于单磺化双酚的聚(亚芳基醚砜)(mBPS-XX)和基于二磺化双酚的聚(亚芳基醚砜)(BPS-XX)共聚物。在该系列中,“XX”分别表示mBPS和BPS中的单磺化度和二磺化度。

[0151] 实施例2.其中80%的重复单元发生单磺化的mBPS-80的合成方法如下。将双酚(14.96mmol,2.7863g)、4,4'-二氯二苯砜(2.2445mmol,0.6445g)、单磺化4,4'-二氯二苯砜(12.85mmol,5.00g)和DMAc(45mL)加入250mL三颈圆底烧瓶中,该烧瓶配有机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和装有甲苯的Dean-Stark捕集阱。将混合物置于150℃的油浴中进行搅拌,直至单体完全溶解。向烧瓶中加入K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(18.08mmol,2.5g)和甲苯(20mL)。将反应混合物回流4小时以共沸除去反应体系中的水。从Dean-Stark捕集阱中排出甲苯,然后将油浴温度升至180℃,以除去反应残留的甲苯。将反应溶液搅拌48小时,然后冷却至室温。用DMAc(100mL)稀释该溶液后,过滤以除去盐。通过在剧烈搅拌下加入异丙醇(1000mL)中,使透明溶液产生沉淀。过滤白色纤维,然后在沸腾的去离子水中搅拌4小时以除去任何残留的DMAc。过滤共聚物,并且将其置于真空烘箱中在120℃下进行减压干燥。得到90%的共聚物。

[0152] 实施例3.通过后磺化合成具有分离的磺化环的线性磺化聚(亚芳基醚砜)。利用芳

族亲核取代步骤共聚反应合成一系列基于氢醌的聚(亚芳基醚砜)共聚物(HQS<sub>xx</sub>)。其中60%的重复单元包含氢醌的HQS-60的合成方法如下。将氢醌(19.85mmol, 2.186g)、4,4'-二氯二苯砜(33.08mmol, 9.501g)、双酚砜(13.235mmol, 3.312g)和环丁砜(43mL)加入250mL三颈圆底烧瓶中,该烧瓶配有机械搅拌器、冷凝器、氮气入口和装有甲苯的Dean-Stark捕集阱。将混合物置于150℃的油浴中进行搅拌和加热,直至单体溶解。向烧瓶中加入K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(38.382mmol, 5.305g)和甲苯(21mL)。将反应混合物回流6小时以共沸除去反应体系中的水。从Dean-Stark捕集阱中排出甲苯,然后将油浴温度升至200℃,以除去反应残留的甲苯。将反应溶液在200℃下搅拌47小时。对反应混合物进行热过滤以除去盐,然后在去离子水中产生沉淀。将聚合物在沸腾的去离子水中搅拌4小时,以除去所有残留的溶剂。过滤聚合物,并且将其置于真空烘箱中在120℃下进行减压干燥。为实现磺化,将10g干聚合物加入配有氮气入口和温度计、顶置式搅拌器和冷凝器的三颈圆底烧瓶中,并且溶于100mL浓硫酸中。用油浴将温度保持在50℃。在剧烈搅拌下反应以促进快速溶解。保持反应温度2小时后,使溶液在冰冷水中发生沉淀,然后彻底冲洗以除去残留的酸。将聚合物在1.0M NaCl中搅拌过夜,在50℃下于大气压下干燥4小时,然后在120℃下真空干燥12小时。

[0153] 实施例4.用预单磺化单体合成低聚物。合成的反应方案如图16所示。可根据逐步增长聚合反应所熟知的方法通过调节单体和终止剂的化学计量比来控制分子量。以下程序适用于以可交联的四氟苯乙烯端基封端的10000g/mol的低聚物。将4,4'-二氯二苯砜(38.43mmol, 11.04g)、单磺化-4,4'-二氯二苯砜(38.43mmol, 14.96g)、4,4'-双酚(80.55mmol, 15.00g)、碳酸钾(96.66mmol, 13.35g)、二甲基乙酰胺(240mL)和甲苯(25mL)加入500mL三颈圆底烧瓶中,该烧瓶配有机械搅拌器、Dean-Stark捕集阱、冷凝器和氮气入口。将反应容器浸入油浴中,并且加热至150℃,将混合物共沸干燥4小时。将甲苯从Dean-Stark捕集阱中排出,然后将油浴温度升至180℃,持续48小时。使反应混合物冷却至室温,然后将五氟苯乙烯(72.44mmol, 10mL)加入反应容器中,将混合物加热至110℃并且加热2小时。用二甲基乙酰胺(80mL)稀释反应混合物,并且使其冷却至室温。将反应混合物沉淀至不断搅拌的异丙醇(2500mL)中,得到白色聚合物。过滤该聚合物,并且在室温下将其加入去离子水(3000mL)中搅拌过夜,以除去盐和残留的DMAc。分离出聚合物,并且在65℃下真空干燥48小时,产物收率为87%。

[0154] 实施例5.通过自由基聚合使上述约10000g/mol的低聚物薄膜交联。将所述低聚物(0.4g)溶于1mL二甲基乙酰胺中。将AIBN(0.008g)溶于混合物中。将一块洁净的玻璃板置于连续用氮气吹扫的烤箱中,使其处于水平位置,然后加热至80℃。将溶于DMAc中的聚合物溶液倒到该板上,并使用间隙为约70微米的刮刀刀片将溶液散布在玻璃板上。在80℃的温度下保持20分钟,然后将膜浸入去离子水中,使膜从玻璃板上剥离。将膜在去离子水中煮沸2小时,以除去残留的二甲基乙酰胺,然后在140℃下真空干燥24小时。热重分析表明,残留的二甲基乙酰胺/水含量低于2%。在室温下将膜浸入二甲基乙酰胺中24小时以提取溶胶部分。对混合物进行真空过滤,然后将凝胶部分在140℃下真空干燥24小时。热重分析表明,残留的二甲基乙酰胺为约5重量%。凝胶分数为85重量%。

[0155] 另一个实施例是使10000g/mol四氟苯乙烯封端的低聚物与2000g/mol四氟苯乙烯封端的低聚物的混合物反应。该低聚物混合物(0.7g)包含所述10000g/mol的低聚物(0.585g)和所述2000g/mol的低聚物(0.115g),并且将17mg AIBN溶于1.75mL二甲基乙酰胺

中。将混合物在氮气下于80℃下固化20分钟。用二甲基乙酰胺彻底萃取后的凝胶分数为70%。

[0156] 另一个实施例是使10000g/mol四氟苯乙烯封端的低聚物与2000g/mol四氟苯乙烯封端的低聚物的混合物与作为低分子量反应物的二乙烯基苯反应。所述低聚物混合物(0.7g)包含所述10000g/mol的低聚物(0.585g)和所述2000g/mol的低聚物(0.115g)。将二乙烯基苯(7mg)和17mg AIBN溶于1.75mL二甲基乙酰胺中。将混合物在氮气下于80℃下固化20分钟。用二甲基乙酰胺彻底萃取后的凝胶分数为57%。

[0157] 另选地,用光使上述约10000g/mol的四氟苯乙烯官能化低聚物固化。将该低聚物(0.4g)和4mg 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)溶于0.9mL二甲基乙酰胺和0.1mL二甘醇中。将溶液流延到玻璃板上,在60℃下用365nm光固化3秒。用二甲基乙酰胺彻底萃取后,膜的凝胶分数为92%。

[0158] 具有官能端基的不同分子量的低聚物的共混物可通过热或光化学自由基聚合进行固化。例如,可将少量2000g/mol的四氟苯乙烯封端的低聚物的共混物与大量10000g/mol的四氟苯乙烯封端的低聚物混合并且按照与上文实施例5中指定的类似方式进行固化。此外,也可以将少量低分子量单体,例如约1-5重量%的二乙烯基苯,与此类混合物共固化。

[0159] 还实现了线性非磺化聚(亚芳基醚砜)的受控后磺化,其中某些聚合物包含氢醌共聚单体,而某些聚合物包含双酚。共聚物中的氢醌(或双酚)环是唯一被亲电芳族磺化活化的环。通过使用温和的磺化条件,这些活化的环可定量单磺化(对于氢醌)或二磺化(对于双酚)而不使主链上的任何其他位置磺化。

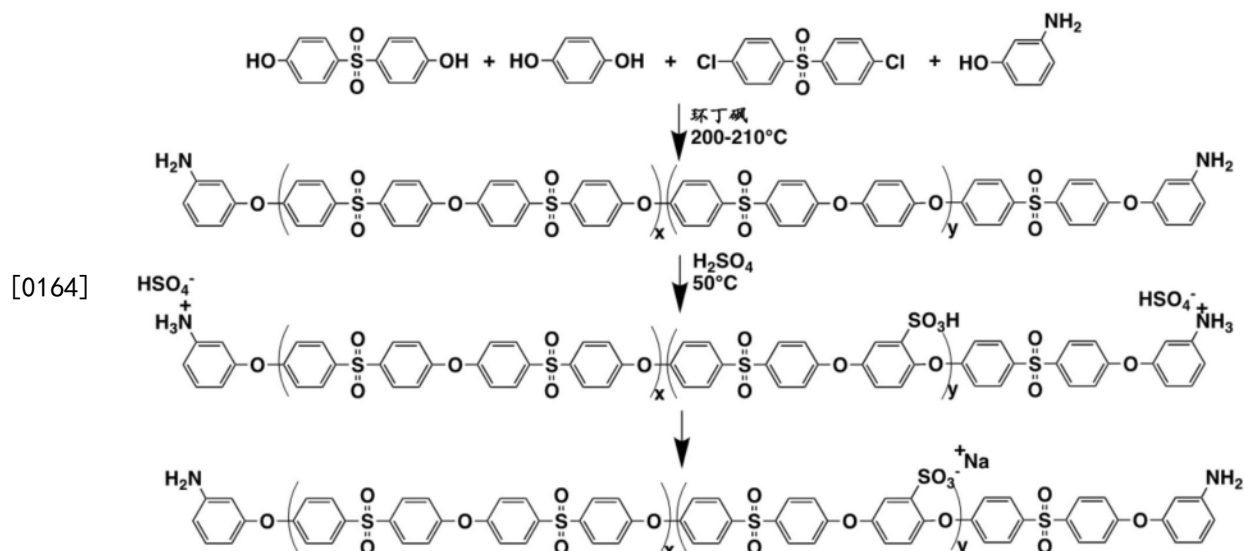
[0160] 本发明人进一步发现,可制备分子量受控的末端官能化低聚物,然后仅在由亲电芳族取代活化的位置进行选择性地磺化。本发明的方面具有优于其他膜的优点,因为无需使用单磺化或二磺化单体。该方法提供了一种无需合成预先形成的磺化单体即可制备交联的磺化聚砜网络的方法。通过逐步增长聚合反应形成无规共聚低聚物,该方法既可控制磺化度,也可以控制磺酸盐阴离子沿低聚物主链的分布。这些网络提供了一种无需合成并且纯化新单体即可提高固定电荷浓度的方法。

[0161] 过去,除非利用特殊组合物,否则后磺化路线导致沿主链的磺酸基团的序列不受控制。以前大多数有关聚砜的后磺化研究均利用相当苛刻的条件,因为要磺化的环同时包括对亲电芳族磺化反应的活化环和钝化环。由于对磺化度的控制不佳、无法控制磺化单元的微观结构以及由于磺化过程中的断链而导致分子量降低,因此放弃了将后磺化作为磺化聚(亚芳基醚砜)的方法。发现这些后磺化聚砜膜具有抗氯降解的能力,但是相对于现有的界面聚酰胺表现出相对较低的脱盐率。另选地,可对包含对氢醌或双酚单元的聚(亚芳基醚砜)进行受控的后磺化。磺化反应可以仅针对氢醌(或双酚)进行,因为所有其他环都被吸电子的砜基团钝化而不发生亲电芳族磺化反应。在当前的实施例中,研究了包含氢醌的聚砜的反应动力学和分子量测量,以最低程度的断链来优化磺化工艺。利用这些信息开发一系列具有不同结构的后磺化聚合物,以确定结构与性质之间的关系。

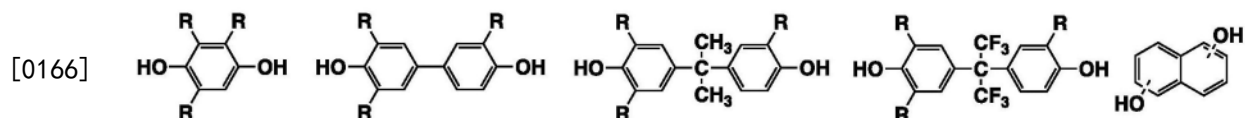
[0162] 各种实施方案的描述-通过与可交联端基进行后磺化制得的分子量受控的低聚物的合成与表征。通过改变双酚砜和氢醌单体的比率,合成了一系列具有各种氢醌含量的低聚物。通过碳酸盐法进行聚合,其中 $K_2CO_3$ 使酚类单体脱质子化以形成阴离子亲核试剂。亲核试剂攻击连接至卤素上的负电性碳,释放出卤素。仅利用略微过量的 $K_2CO_3$ 避免卤素官能单

体的任何水解,继而防止产生不需要的端基。

[0163] 提供了一种使用后磺化以通过后磺化生成分子量受控的氨基酚封端的低聚物的反应。第一步是合成非磺化低聚物,第二步是后磺化,第三步是胺端基的再生以及侧接的磺酸基团转化为盐。在第二步中,仅氢醌单元发生磺化,因为所有其他环均选择为对亲电芳族磺化反应钝化,使得它们在用于后磺化的温和条件下不发生反应。氢醌磺化反应定量进行,因此即使后磺化反应中使用过量的硫酸,也可以通过控制向反应混合物中加入的氢醌的量来控制磺化度。Rose (美国专利4,273,903,发明人John B. Rose,归Imperial Chemical Industries, Ltd. 所有,1981年6月16日) 公开了氢醌的选择性磺化,但他没有讨论任何形成分子量受控的低聚物以使用胺端基或其他类型的官能端基进行官能化的方法。因此,Rose 专利未公开交联反应或交联聚合物。衍生自双酚砜的共聚物部分不发生磺化,但是衍生自氢醌的部分则发生磺化。还有其他双酚可能与双酚砜一起用作氢醌的替代选择(如下所列)。本文提供了利用双酚代替氢醌的实例。在后磺化过程中,与每个环上大约一个离子发生磺化(Rose 1981专利中不包括使用双酚)。



[0165] 下面的结构显示了除氢醌以外可用于后磺化的其他双酚,其中每个R可独立地为H或CH<sub>3</sub>:



[0167] 实施例6. 用于后续磺化和交联的胺封端的氢醌聚砜低聚物的合成。提供一种制备50摩尔%的双酚部分为氢醌的M<sub>n</sub>为10000g/mol的胺封端的低聚物的反应。已经认识到,可通过调节反应物的化学计量比来合成其他分子量。将氢醌(2.642g, 24mmol)、双酚砜(6.006g, 24mmol)和间氨基酚(0.436g, 4mmol)加入配有氮气入口、顶置式搅拌器和冷凝器以及Dean Stark捕集阱的三颈圆底烧瓶中,并且溶于67mL环丁砜中。加入甲苯(34mL)和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(8.624g, 62mmol),然后将反应混合物在180-185°C下回流,以共沸除去水。4小时后,从Dean Stark捕集阱中排出甲苯。将4,4'-二氯二苯砜(14.358g, 50mmol)加入反应混合物中,并且将反应温度升至200-210°C。48小时后,将混合物冷却至约150°C,然后用40mL N,N-二甲基乙酰胺进行稀释。对溶液进行热过滤以除去盐,随后在异丙醇中发生沉淀。将该聚合物

在水中煮沸,并更换3次水,以除去痕量环丁砜,然后在50°C下干燥4小时,并且在110°C下真空干燥12小时。反应收率为97%。

[0168] 实施例7.用于后续后磺化和交联的胺封端的双酚聚砜低聚物的合成。提供一种制备28摩尔%的双酚部分为双酚的 $M_n$ 为10000g/mol的胺封端的低聚物的反应。将双酚(4.34g,0.0233摩尔)、双酚砜(15g,0.06摩尔)和间氨基酚(0.828g,0.0076摩尔)加入配有氮气入口、顶置式搅拌器和冷凝器以及Dean Stark捕集阱的三颈圆底烧瓶中,并且溶于123mL环丁砜中。反应温度通过连接至盐浴中的热电偶的温度控制器进行控制。加入甲苯(34mL)和 $K_2CO_3$ (13.80g,0.10摩尔),然后将反应混合物在180-185°C下回流,以共沸除去水。约4小时后,从Dean Stark捕集阱中排出甲苯。将4,4'-二氯二苯砜(24.97g,0.087摩尔)加入反应烧瓶中,然后将温度升至200-210°C。48小时后,将混合物冷却至约150°C,然后用30mL N,N-二甲基乙酰胺进行稀释。对混合物进行热过滤,然后将温度保持在环丁砜的熔点(27.5°C)以上,同时在异丙醇中形成沉淀以除去痕量溶剂。将该聚合物在水中煮沸,并更换3次水,以除去痕量环丁砜,然后在50°C下干燥4小时,并且在110°C下真空干燥12小时。

[0169] 实施例8.胺封端的氢醌聚砜低聚物的后磺化。在配有氮气入口和温度计、顶置式搅拌器和冷凝器的三颈圆底烧瓶中,将 $M_n$ 为10000g/mol的干燥氢醌聚砜低聚物(10g)溶于100mL浓硫酸中。利用油浴将反应温度保持为50°C。反应2小时后,将溶液置于冰冷的水中形成沉淀,然后用水冲洗以除去过量的酸,直到石蕊试纸表明滤液中不存在任何酸。通过在0.1M NaOH水溶液中搅拌6小时,将具有铵端基的磺化聚砜低聚物转化为盐形式,并且将铵端基转化为胺。对胺封端的磺化氢醌聚砜低聚物进行过滤,并且在大气压于50°C下干燥7小时,然后在110°C下真空干燥12小时。质子NMR表明,氢醌单元已发生磺化。获得不溶于水的产物,并且未观察到低聚物的降解。由于反应条件温和,仅在对于亲电芳族取代反应活化的氢醌上的磺酸基团被取代。

[0170] 图17提供10k-65-HQS低聚物的 $^1H$  NMR图谱,其中显示了定量末端端基官能度。通过 $^1HNMR$ 图谱确认了含氢醌单元的比例(图17)。对应于胺峰(I)的积分被标准化为4,并且从峰B、 $B_1$ 和C的簇的积分中扣除与砜基团相邻的质子的峰的簇的积分,得到氢醌单元上的质子数。因此,通过确定氢醌和双酚砜单元的数量,可计算出低聚物的分子量。

[0171] 图18提供10k-65-SHQS的 $^1H$  NMR图谱。通过如图18所示的 $^1H$  NMR图片,确认了低聚物中氢醌环的定量单磺化反应。由于存在水和亲水性,因此观察到宽峰。但是,观察到C'峰出现,同时C峰消失或减小。相关 $^1H$  NMR图谱(图19)确认,C'峰对应于磺酸基旁边的质子,因为它与任何其他质子均无关。图19提供10k-65-SHQS的COZY NMR数据,确认仅在氢醌上发生了磺化。

[0172] 通过氟衍生化分析低聚物的端基。包含胺及任何残留的酚端基的胺封端的低聚物与三氟乙酸酐反应,生成相应的三氟乙酸酯(盐)衍生物。提供一种制备50摩尔%的双酚部分为氢醌(50-HQS-5k)的5000g/mol的胺封端的低聚物的衍生化反应。将包含胺端基及可能未反应的羟基端基的50-HQS-5k低聚物(200mg,0.040mmol)加入25mL烧瓶中,并且溶于5mL  $CHCl_3$ 中,然后加入三氟乙酸酐(0.5mL,3.53mmol)。将反应混合物在25°C下保持12小时。将去离子水(100mL)加入反应混合物中以水解残留的酸酐,然后将混合物在室温下搅拌2小时。利用 $^{19}F$  NMR对有机相进行分析。

[0173] 图25提供通过亲核芳族取代反应合成分子量受控的无规低聚物的概述。 $X=0.40$ ,

0.50, 0.65, 0.80。图27提供通过低聚物的氟衍生化以检查未反应的单体和反应完成情况的概述。

[0174] 为确认反应后不存在不希望的残留苯酚或氯端基,用三氟乙酸酐对低聚物进行衍生化,如图27所示。酸酐与胺端基反应形成衍生物,该衍生物在<sup>19</sup>F NMR图谱中的约-74ppm处发生共振(图28A和28B)。酸酐还与Bis-S或氢醌的任何未反应的端基反应,引起胺的低场区共振。在24小时后采集的等分试样中,发现对于五当量的胺,存在衍生自Bis-S的一当量的苯酚。但是,在36小时后采集的等分试样表明反应成功完成。图28A提供了低聚物的<sup>19</sup>F NMR图谱,其显示了在反应24h时未反应的低聚物等分试样的未反应的羟基端基和胺基,并且图28B提供在反应36h时低聚物等分试样的仅胺端基的<sup>19</sup>F NMR图谱。

[0175] 图20提供10k-65-SHQS和10k-65-HQS的光散射SEC曲线,用于确认分子量。图20显示了对称的光散射曲线。磺化低聚物的洗脱时间短于未磺化低聚物的洗脱时间(图20)。氢醌单元的分子量和百分比如表4所示。

[0176]

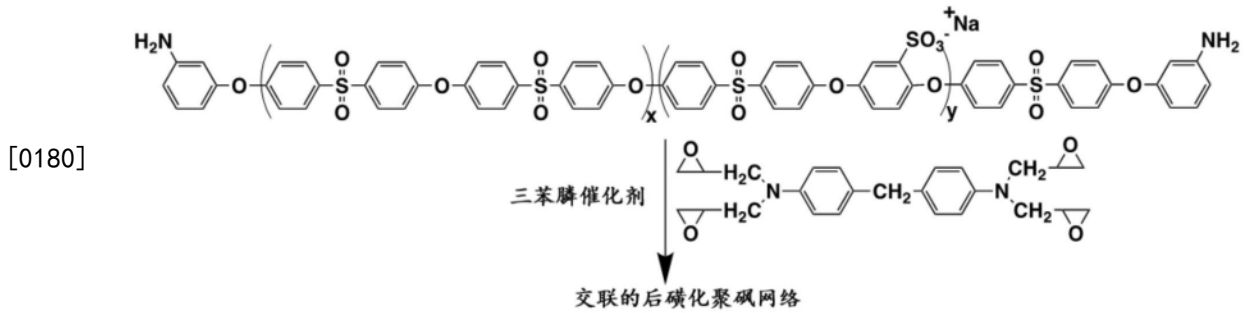
低聚物	通过 <sup>1</sup> H NMR 法得到的 M <sub>n</sub> (kDa)	通过 SEC 法得到的 M <sub>n</sub> (kDa)	通过 SEC 法得到的 M <sub>w</sub> (kDa)	PDI	dn/dc
5k-50-HQS	5.0	6.8	10.2	1.5	0.1713
5k-50-SHQS	5.4	8.2	12.2	1.5	0.1674
5k-65-HQS	5.3	7.6	16.5	2.2	0.2044
5k-65-SHQS	6.1	10.0	19.6	2.0	0.1934
5k-80-HQS	6.0	10.8	22.1	2.0	0.1879
5k-80-SHQS	7.30	14.4	28.5	2.0	0.1772
10k-50-HQS	12.3	13.7	27.5	2.0	0.1885
10k-50-SHQS	13.8	18.2	35.9	2.0	0.17
10k-65-HQS	11.2	9.9	21.5	2.2	0.1793
10k-65-SHQS	13.0	17.5	38.4	2.2	0.1533
10k-80-HQS	11.2	14.6	25.8	1.8	0.1772
10k-80-SHQS	13.7	26.4	49.6	1.9	0.1544

[0177] 表4. 分子量总结。

[0178] 实施例9. 胺封端的双酚聚砜低聚物的后磺化。按照与实施例8中所述的以胺封端的氢醌聚砜低聚物的相同方式对胺封端的双酚聚砜低聚物进行后磺化。在每个双酚环上产生一个磺酸盐基团。

[0179] 实施例10. 胺封端的、后磺化氢醌聚砜低聚物与环氧试剂的交联。膜流延涉及利用三苯膦作为催化剂的后磺化遥爪低聚物与交联剂TGBAM的交联。在低聚物的T<sub>g</sub>以上进行交联反应,该反应受到溶剂(DMAc)的抑制。由于引入了疏水性TGBAM,因此交联网络的IEC低于前体低聚物。将固定电荷浓度作为IEC与吸水率的比率进行计算。在所有网络中,均观察到

高凝胶分数(约90%)。



[0181] 提供10000g/mol低聚物的交联反应。将 $M_n$ 为10000g/mol的胺端基的、后磺化氢醌聚砜低聚物(0.046mmol, 0.63g)、四缩水甘油基双(对氨基苯基)甲烷(0.114mmol, 0.048g)和三苯膦( $5.5 \times 10^{-3}$ mmol, 1.44mg)溶于8mL N,N-二甲基乙酰胺中。将该溶液通过0.45 $\mu$ m聚四氟乙烯过滤器进行注射器过滤。将溶液流延到具有平坦边缘且直径为10cm的圆形Teflon模具上。将该模具置于70 $^{\circ}$ C的烤箱的水平表面上。在6小时的过程中,使温度由70 $^{\circ}$ C升至175 $^{\circ}$ C,然后将膜在175 $^{\circ}$ C下固化12小时。通过浸入去离子水中,使环氧树脂固化的网状物脱离Teflon模具,然后将其干燥。

[0182] 表5提供IEC、吸水率和凝胶分数总结。将交联后的膜在120 $^{\circ}$ C下真空干燥过夜。干燥后,将0.1-0.2g样品放入装有DMAc的20mL闪烁瓶中,并且在100 $^{\circ}$ C下搅拌约12小时。对剩余固体进行过滤,将其转移至经过称重的小瓶中,在真空下于160 $^{\circ}$ C干燥约12小时,然后再次称重。对每个膜进行三次测量,并根据公式1计算凝胶分数。

[0183] 凝胶分数 (%) =  $\frac{\text{提取的膜的最终质量}}{\text{干燥的膜的初始质量}} \times 100$  (1)

[0184] 利用重量分析法测定交联膜的吸水率。首先,将呈其钠盐形式的膜在120 $^{\circ}$ C下真空干燥24小时并且称重。将这些膜在室温下于水中浸泡24小时。从液态水中除去湿膜,吸干以除去表面液滴,然后迅速称重。膜的吸水率根据公式2进行计算,其中质量<sub>干</sub>和质量<sub>湿</sub>分别指干膜和湿膜的质量。

[0185] 吸水率 (%) =  $\frac{\text{质量}_{\text{湿}} - \text{质量}_{\text{干}}}{\text{质量}_{\text{干}}} \times 100$  (2)

低聚物	氢醌含量 (摩尔%)	磺化度 (摩尔%)	交联膜的 IEC (meq/g)	吸水率 (重量%)	固体电荷浓度 (每升吸收的 水中的离子摩 尔数)	凝胶分数 (重量%)
5k-50-SHQS	49.3	48.3	0.89	21 ± 1.4	4.24	89 ± 4.1
5k-65-SHQS	65.1	62.5	1.18	28 ± 3.1	4.22	92 ± 3.6
5k-80-SHQS	83.8	75.4	1.50	37 ± 2.4	4.05	90 ± 3.3
10k-50-SHQS	46.0	46.0	0.99	24 ± 2.3	4.13	88 ± 2.4
10k-65-SHQS	64.2	60.0	1.25	34 ± 1.6	3.68	91 ± 2.0
10k-80-SHQS	80.4	77.2	1.64	51 ± 2.6	3.22	88 ± 4.3
线性 60-SHQS	60.0	56.8	1.30	33	3.94	
线性 40-SHQS	40.0	39.4	0.88	16	5.50	
线性 50-SHQS	50.0	50.3	1.14	25	4.56	

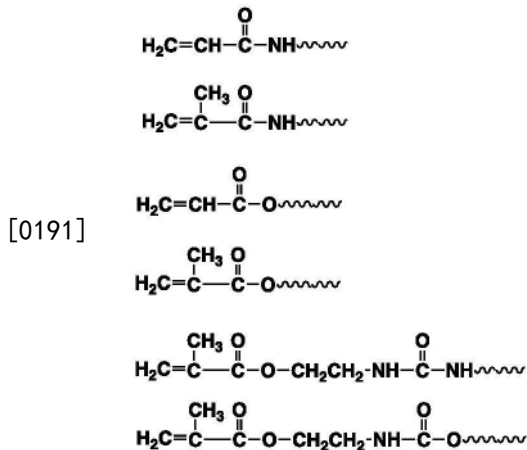
[0187] 表5.5000g/mol和10000g/mol SHQS交联低聚物和线性类似物的网络特性。

[0188] 水合拉伸特性。吸水使聚合物网络拉伸,并且拉伸受到弹性回缩力的限制。因此,网络的拉伸特性取决于吸水率。随着吸水率的增加,屈服强度和模量下降,但水合网络仍保持玻璃态。图21A提供完全水合膜的模量与吸水率的关系图;图21B提供完全水合膜的屈服强度与吸水率的关系图。图21C提供后磺化胺封端的低聚物的交联的示意图。

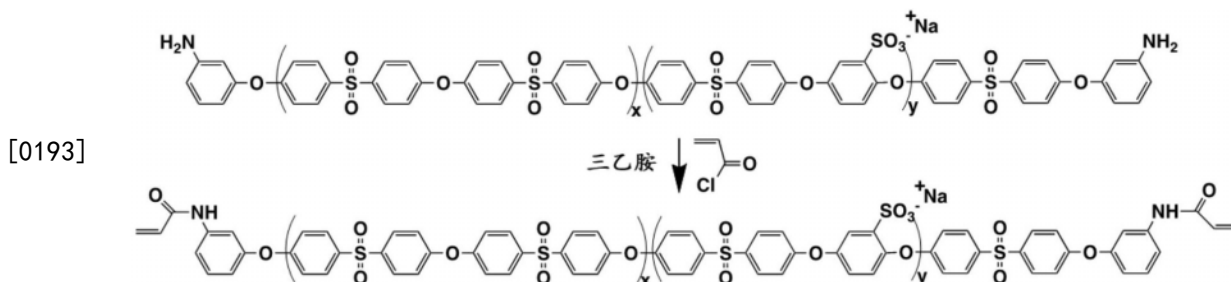
[0189] 以约5000g/mol和约10000g/mol的低聚物制得的网络在完全水合状态下的最终应变方面表现出不同的趋势。图22A提供包含5k-XX-SHQS系列的完全水合膜的应力应变曲线,并且图22B提供包含10k-XX-SHQS系列的完全水合膜的应力应变曲线。5000g/mol的系列网络被限制为最终应变约5.5%。这可能是由于随着网络吸收更多的水,静水压力变得远大于聚合物网络的弹力。10000g/mol低聚物网络的吸水率高于5000g/mol低聚物,这可能部分由于用于交联10000g/mol低聚物的疏水性交联剂用量减少。交联剂不仅由于固有的疏水性而降低了系统的亲水性,并且与通过10000g/mol的低聚物制得的网络相比,还使5000g/mol的网络的柔韧性发生在更大程度的下降。这使得包含5000g/mol低聚物的网络比包含10000g/mol预聚物的网络更脆。因此,包含10000g/mol预聚物的网络由于交联点之间的链长较长而具有更高的柔韧性。

[0190] 实施例11.包含用于随后的自由基交联的胺封端的、后磺化聚砜低聚物的反应,然后用光使低聚物交联。可使胺封端的后磺化聚砜低聚物与丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯试剂反应,生成丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺端基。然后,这些官能低聚物可

通过自由基聚合进行热交联或用光进行交联。已经认识到,可利用类似的方式使用替代的官能端基和/或替代的交联剂来生产交联膜,其中将分子量受控的低聚物或不同分子量的低聚物的共混物用作大分子单体。替代官能端基的实例为苯酚、马来酰亚胺、萘二甲酰亚胺、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙炔基、苯乙炔基、苯乙烯、四氟苯乙烯等。替代交联剂为胺、叠氮化物、卤代苄基单体和共聚单体,包括带有双键的分子,这些分子可通过自由基聚合而发生反应。



[0192] 将胺封端的后磺化氢醌聚砜低聚物与丙烯酰氯进行官能化,以生成可通过自由基聚合而交联的后磺化低聚物。



[0194] 提供一种合成 $M_n$ 约10000g/mol的胺封端的、后磺化氢醌聚砜低聚物(其中40%的重复单元发生磺化)的程序。在配有顶部带有冷凝器和氮气入口的Dean Stark捕集阱捕集器的2颈圆底烧瓶中,将低聚物(2g,  $2 \times 10^{-4}$ 当量的胺)溶于30mL N,N-二甲基乙酰胺和15mL甲苯的混合物中。将混合物在设定为160℃的油浴中共沸4小时以除去水。将其在冰浴中冷却至0℃,然后加入干燥的三乙胺(1.53mL,  $11 \times 10^{-3}$ 摩尔),然后通过注射器加入丙烯酰氯(0.36mL,  $4.4 \times 10^{-3}$ 摩尔)。将其在0℃下搅拌3小时,然后在异丙醇中形成沉淀,用异丙醇洗涤12小时,过滤后在80℃下真空干燥24小时,然后储存在冰箱的暗处。质子NMR显示出丙烯酰胺端基的定量外观。将低聚物(0.4g)和1mg 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦(TPO)溶于0.5mL二甲基乙酰胺和0.5mL二甘醇中。将溶液流延到玻璃板上,并且在60℃下用385nm光固化5分钟。用二甲基乙酰胺进行彻底萃取后,流延膜的凝胶分数为92%。

[0195] 实施例12. 后磺化的苯酚封端的低聚物,然后官能化末端基团用于自由基聚合。后磺化低聚物也可由苯酚端基制备,根据已知的方法通过偏离化学计量比来控制分子量,然后进一步官能化,使其可使用热或光与引发剂相结合通过自由基聚合而发生交联。该程序包括合成含双酚砜的低聚物以及可在温和条件下选择性磺化的双酚,对低聚物进行后磺化,然后使苯酚封端的磺化低聚物与五氟苯乙烯、丙烯酰氯或丙烯酸异氰基乙酯、甲基丙烯

酰氯或甲基丙烯酸异氰基乙酯进一步反应,以形成可交联的端基。它们可以在热引发剂、紫外线引发剂的存在下与光进一步反应,生成交联网络。预期包含四氟苯乙烯端基的网络对氯特别稳定。

[0196] 透盐率。在浓度梯度下测量聚合物网络的透盐率,其中所有测量的上游盐浓度保持恒定。将透盐率对吸水率和固定电荷浓度作图(图23和图24)。结果观察到,随着网络中含水量的降低,所有网络中的透盐率均有所下降(图23)。但是,这种趋势取决于预聚物的嵌段长度。5000g/mol低聚物平均仅含约10个重复单元,该数值处于缠结长度的阈值上,可能使它们的水合机械特性及其传输特性对吸水率或固定电荷浓度的微小变化更加敏感。但是,10000g/mol的嵌段可能容易纠缠,这可以解释它们的机械和传输特性对吸水率或固定电荷浓度的变化不如5000g/mol低聚物网络敏感的原因。

[0197] 观察到的透盐率与固定电荷浓度的趋势可基于Donnan平衡来解释。固定电荷浓度越高,这些膜的共离子(即,Cl<sup>-</sup>)脱除率越高,并且透盐率越低。因此,观察到透盐率随固定电荷浓度的增加而大幅下降(图24)。

[0198] 电渗析(ED)要求反荷离子相对于共离子具有高选择性,并且需要高反荷离子渗透性。反荷离子渗透性随含水量的增加而提高,因为水提供了离子流动的介质。但是,应优化该吸水率,因为吸水率的增加导致固定电荷浓度下降,就线性离子交换聚合物膜而言尤其如此。低反荷离子渗透性本身表现为低透盐率,不仅在ED中是必需的,而且在诸如RO和正渗透的其他脱盐工艺中也是必需的,这些脱盐工艺利用离子交换膜并且希望实现高脱盐率。为优化吸水率和固定电荷浓度,将本发明的膜交联。交联使透盐率有所降低。10k-65-SHQ5不仅在吸水率和透盐率方面,而且在水合机械特性方面表现出这些最佳特性。它表现出约700MPa的水合模量。随着磺化度的增加,固化膜吸收更多的水,但是即使完全水合,它们仍保持玻璃态。完全水合的交联网络的屈服应力在约10-25MPa的范围内。

[0199] 官能低聚物的结构和分子量。通过定量<sup>1</sup>H NMR对未磺化和磺化低聚物进行表征,以计算分子量和磺化度(图17和图18)。图谱中不存在不需要的端基的峰,证实反应已经完成。使用由胺端基得到的峰对图谱进行归一化。

[0200] A、A1信号重叠并且在7.88ppm至8.02ppm之间发生共振。由胺端基得到的I峰在5.33ppm处发生共振。氢醌的C质子在7.2ppm处发生共振。磺化后,由于使质子屏蔽的磺酸基团的吸电子特性,该C质子向低场区偏移至7.45ppm。胺端基在50℃的磺化过程中酸化2小时,使峰向低场区偏移。因此,将磺化低聚物在0.1N NaOH溶液中搅拌以恢复胺端基。图17和图18提供了目标分子量为约5000g/mol并且65%的重复单元包含氢醌的低聚物的<sup>1</sup>H NMR:磺化前,图17;磺化后,图18。

[0201] 由磺化低聚物的图谱计算出磺化度,并且使用磺化度计算出离子交换容量(公式3)。在公式3中,DS为磺化度,MW<sub>SRU</sub>为Na<sup>+</sup>形式的磺化重复单元的分子量,MW<sub>NSRU</sub>为非磺化重复单元的分子量。

$$[0202] \quad IEC_{\text{低聚物}} = \frac{1000 \times DS}{(DS \times MW_{SRU}) + [(1-DS) \times MW_{NSRU}]} \quad (\text{公式3})$$

[0203] 执行COZY NMR实验,以确认后磺化低聚物的结构(图19)。C'质子仅与自身相关,并且与任何其他质子无三键连接。不存在其他不相关的质子。因此,不存在磺化的二级位点,并且所有氢醌部分均通过后磺化策略性地磺化。图19提供目标分子量为约5000g/mol并且

65%的重复单元包含氢醌的磺化低聚物(65-SHQS-5k)的COSY-NMR。

[0204] 膜特性。最大水吸收率随IEC的增加而提高(图33,表8)。图33提供一个曲线图,示出线性 and 交联(约5000g/mol)膜的固定电荷浓度随其离子交换容量的变化。考虑到添加了非离子型交联剂,根据通过<sup>1</sup>H NMR测定的低聚物的IEC计算交联膜的IEC(公式4)。据报道,交联膜的吸水率由于溶胀和自由体积的减少而受到限制。这对于图32所示的实施例中讨论的系统是显而易见的,其中对于给定的IEC,由5000g/mol的低聚物制得的环氧网络的吸水率小于线性对应物。

$$[0205] \quad IEC_{\text{交联膜}} = IEC_{\text{低聚物}} * \text{膜中低聚物的重量分数} \quad (\text{公式4})$$

[0206] 膜的固定电荷浓度  $C_A^m$  被定义为每单位吸附水在聚合物上的固定离子浓度(在公式5中,假定 $\rho_w$ 为1g/cc)。

$$[0207] \quad C_A^m \approx \frac{IEC * \rho_w}{\text{吸水率}} \quad (\text{公式5})$$

[0208] 随着膜的固定电荷浓度增加,Donnan电势升高,这应导致更出色的反荷离子和盐脱除率。因此,增加聚合物基体中的固定电荷基团可提高固定电荷浓度。但是,提高IEC也会增加膜的吸水率,从而降低固定电荷浓度。图34提供示出线性膜和交联膜(约5000g/mol)的吸水率随其离子交换容量变化的曲线图。图34示出线性 and 交联的SHQS膜相对于IEC的固定电荷浓度。显然,交联膜具有高于线性膜的固定电荷浓度。因此,假定这些交联膜也将表现出改善的脱盐率。交联对限制由10000g/mol的低聚物制成的膜的影响不那么明显,这可能是由于其交联密度较低。还应当指出的是,所有SHQS膜的固定电荷浓度均高于某些市售GE电渗析膜。

[0209] 膜的水合机械性能。该实施例的目的之一是开发在完全水合条件下具有优异的机械特性的膜,以承受反渗透中施加的高压力。线性 and 交联的SHQS膜在完全水合条件下呈玻璃态。图35提供示出交联 and 线性SHQS膜的屈服应力和弹性模量随吸水率增加而降低的曲线图。拉伸数据(图35)显示,吸水率增加导致交联网络中的弹性模量和屈服应力降低。发生这种现象的原因在于水的塑化效应与交联度无关。水的高介电常数减小了聚合物链之间的范德华力,导致自由体积和链迁移率增加。有趣的是,在线性样品中观察到类似的趋势,如图35所示。因此,可以得出结论,就水合机械特性而言,含水量的影响取代了嵌段长度 and 交联的影响。发生这种情况的原因在于,交联膜仅设计用于控制末端的交联,并且交联密度低。50SHQS-5k网络由于吸水量最低(0.14)而表现出最高的屈服应力。

[0210] 关于以引用方式并入和变型的声明

[0211] 贯穿本公开内容的所有参考文献,例如专利文件(包括已发布或已授予的专利或等同文件);专利申请公开;以及非专利文献文件或其他原始资料;据此全文以引用方式并入本文,如同其单独并入本文一样。以引用方式并入本文的具体文件包括美国专利8,028,842和美国专利4,273,903。

[0212] 本公开中提到的所有专利和出版物均指示本发明所属领域的技术人员的技术水平。本文引用的参考文献全文以引用方式并入全文,以指示在某些情况下截至申请日的最新技术水平,并且如果需要,旨在表明本文可采用这些信息以排除(例如,放弃)现有技术中

的特定实施例。例如,当要求保护化合物时,应当理解,现有技术中已知的化合物,包括本文公开的参考文献(特别是引用的专利文件)中公开的某些化合物,并非旨在包含在权利要求中。

[0213] 当本文公开了一组取代基时,应当理解,单独公开了那些基团的所有单个成员以及可使用取代基形成的所有亚组和类别。在本文中使用Markush基团或其他分组时,该组中的所有单个成员以及该组中所有可能的组合和子组都应单独包括在本公开中。如本文所用,“和/或”意指列表中被“和/或”分隔的项目的一个、全部或任意组合均包括在该列表中;例如“1、2和/或3”相当于“1”或“2”或“3”或“1和2”或“1和3”或“2和3”或“1、2和3”。

[0214] 除非另有说明,否则所述组分的各种制剂或组合均可用于实施本发明。材料的具体名称旨在作为示例,因为本领域的技术人员已知可对同一材料采用不同的命名方式。应当理解,可采用具体示出的那些方法、装置元件、原料和合成方法以外的其他方法、装置元件、原料和合成方法实践本发明,而无需过多的实验。任何此类方法、装置元件、原料和合成方法的所有本领域中已知的功能等同形式均旨在包括在本发明中。当说明书中提供范围时,例如温度范围、时间范围或组成范围,所有中间范围和子范围以及包括在给定范围内的所有单个值均旨在包括在本公开中。应当理解,本文所示的化学结构描绘了特定分子的具体示例性表示,并且相同的分子可能存在其他等效的表示形式。

[0215] 如本文所用,“包括”与“包含”、“含”或“特征在于”同义,并且是非遍举的或开放式的,不排除额外的、未述及的要素或方法步骤。如本文所用,“由……组成”不包括权利要求要素中未指定的任何要素、步骤或成分。如本文所用,“基本上由……组成”不排除对权利要求的基本和新颖特征无实质性影响的材料或步骤。本文中对术语“包括”的任何表述,特别是在组合物的成分描述中或在装置的元件的描述中,应当理解为涵盖基本上由所列举的成分或元件组成以及由其组成的那些组合物和方法。本文示例性描述的本发明可在不存在本文未具体公开的任何一个或多个要素、一个或多个限制的情况下适当地实践。

[0216] 已经采用的术语和表达被用作说明性术语,而非限制性术语,并且并不打算使用此类术语和表达来排除所示出和描述的特征或其部分的任何等同形式,但是应当认识到,各种修改可能处于所要求保护的本发明的范围内。因此,应当理解,尽管已经通过优选实施例和可选特征具体公开了本发明,但是本领域的技术人员可以对本文所公开的概念进行修改和变型,并且认为此类修改和变型处于由所附权利要求所限定的本发明的范围内。

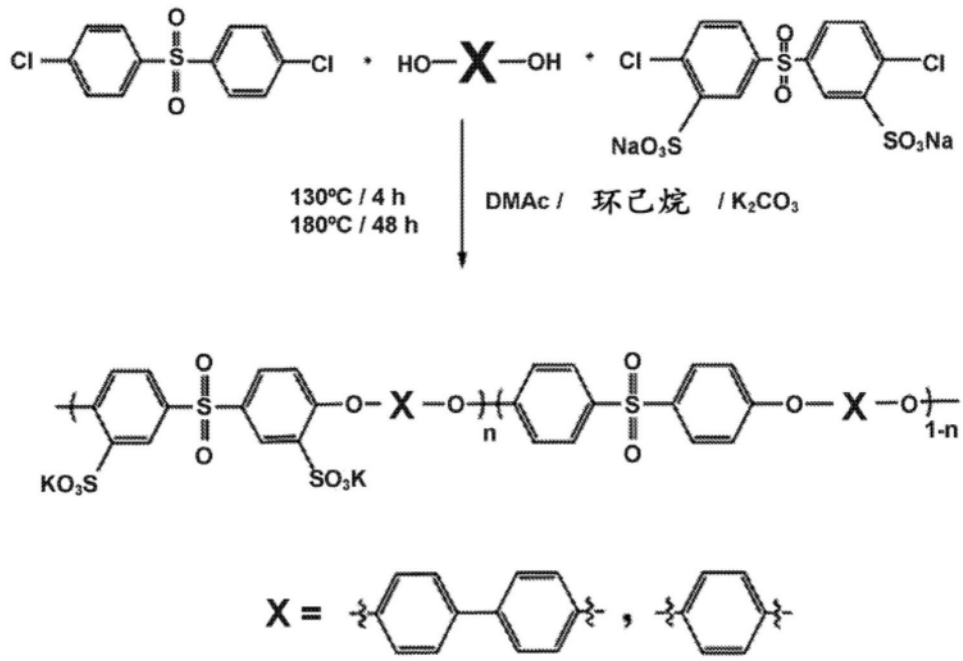


图1

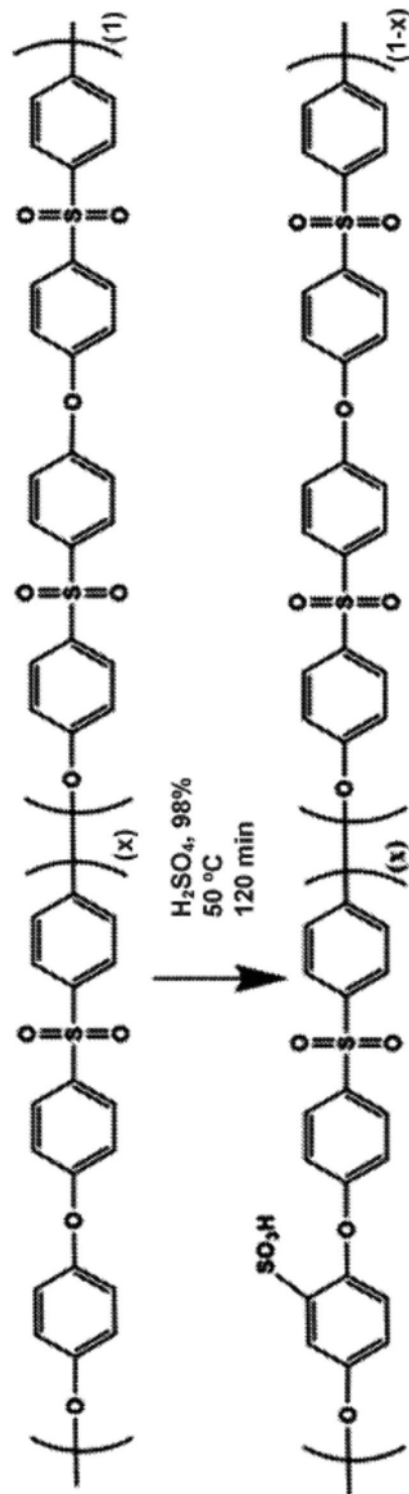


图2

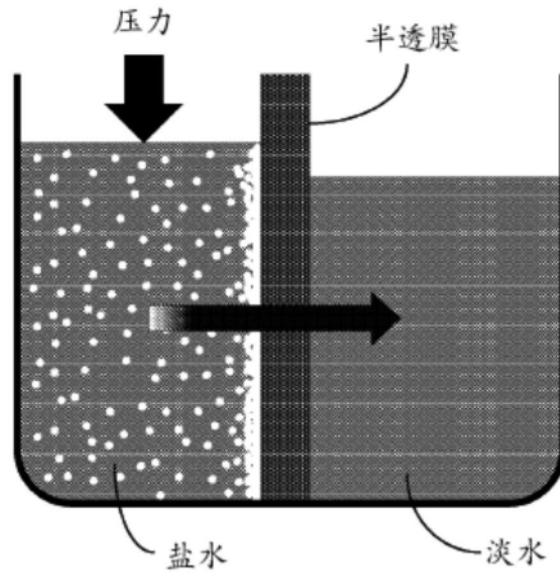


图3

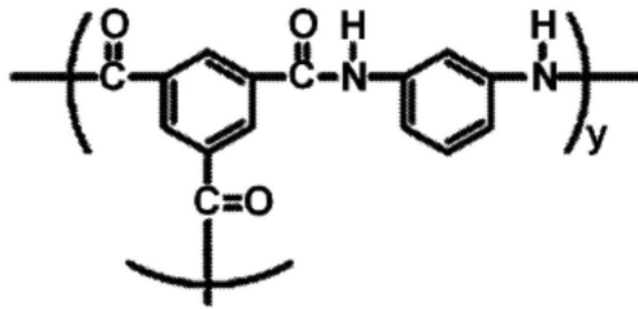


图4

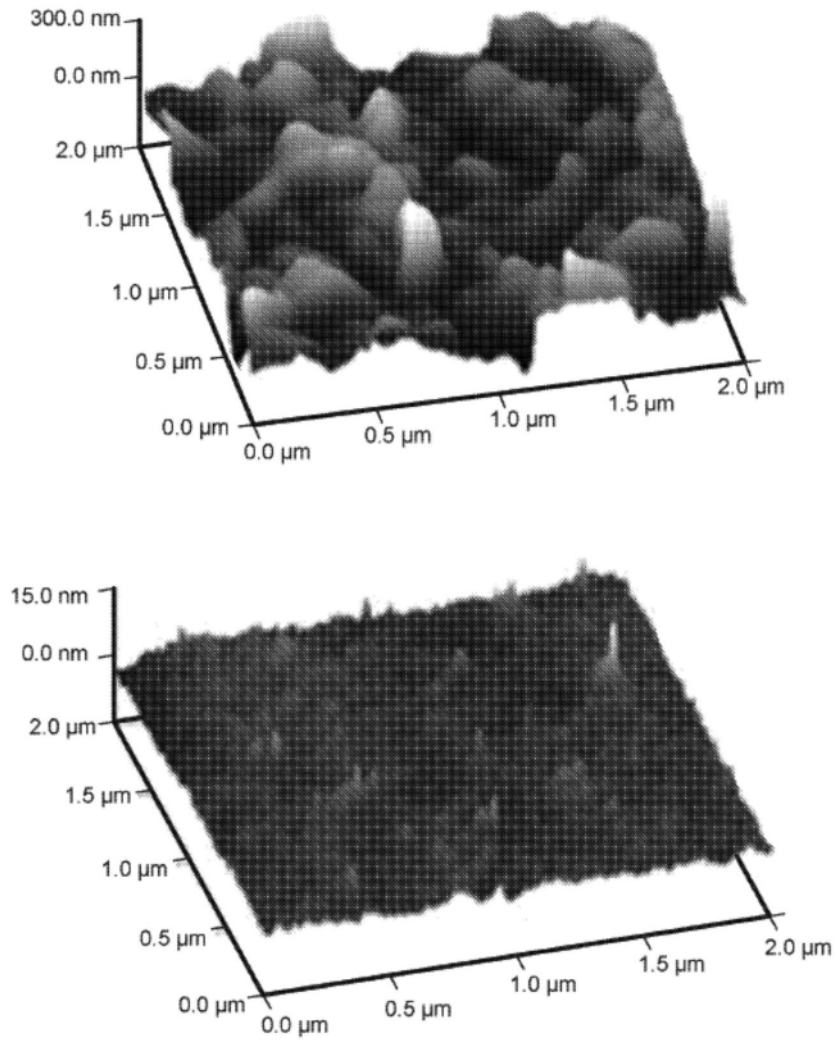


图5

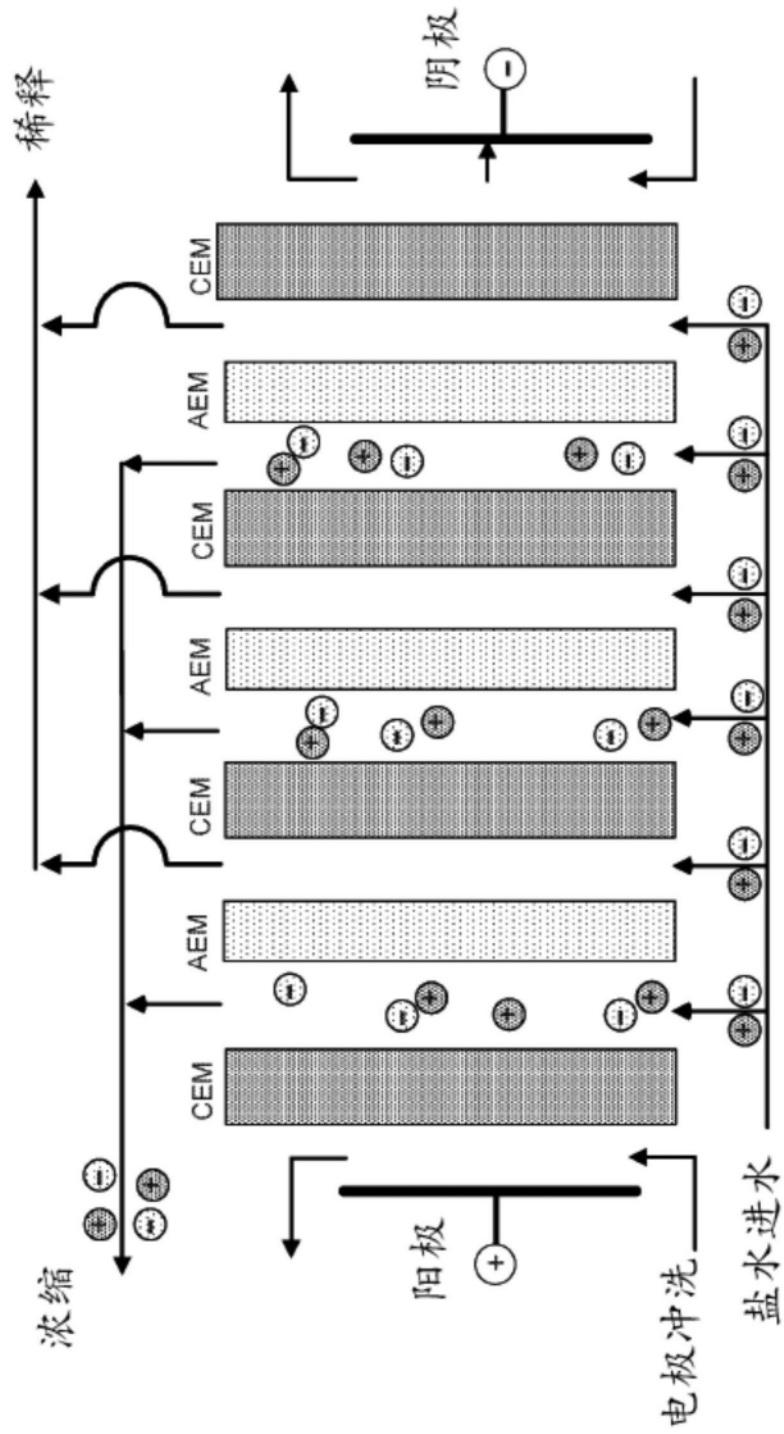


图6

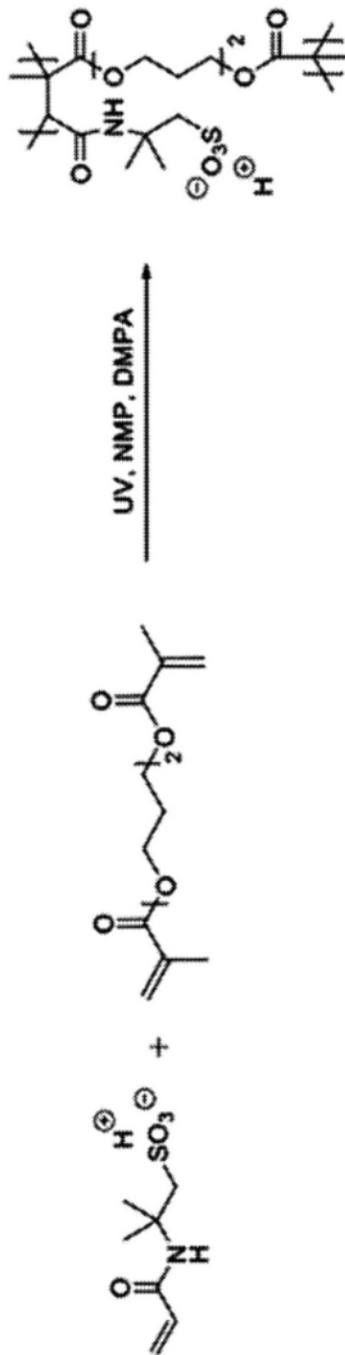


图7

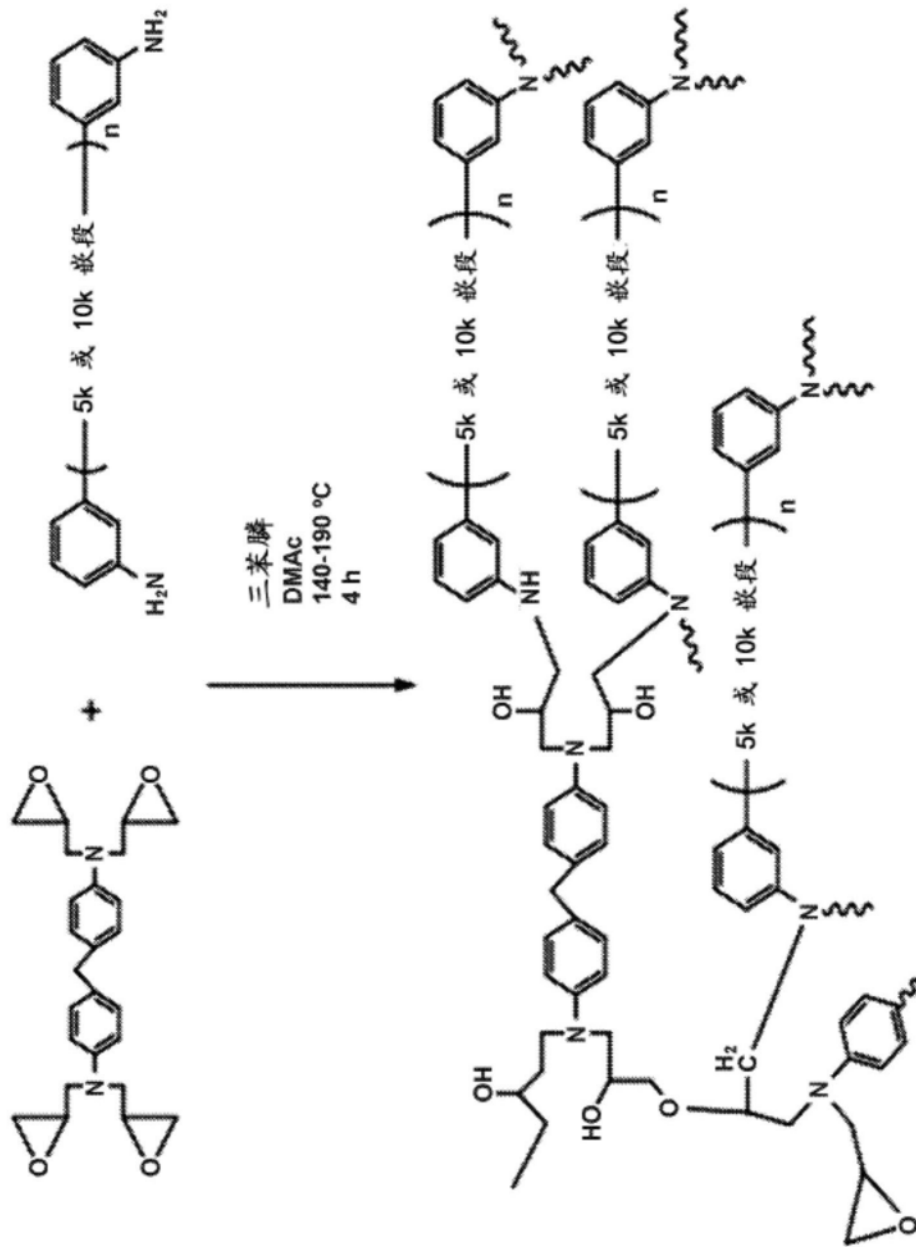


图8

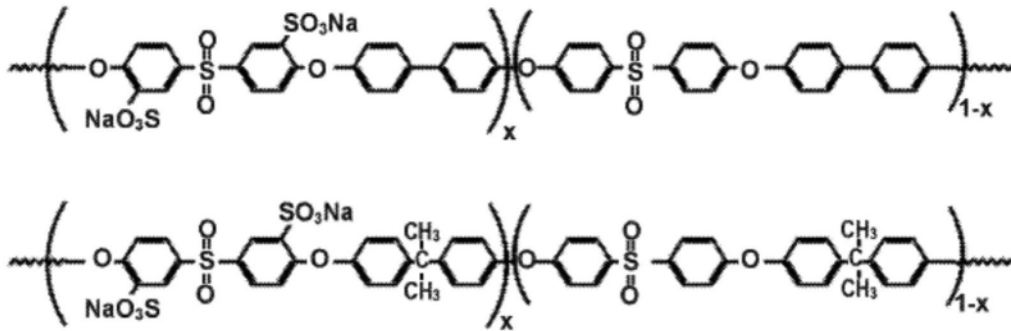
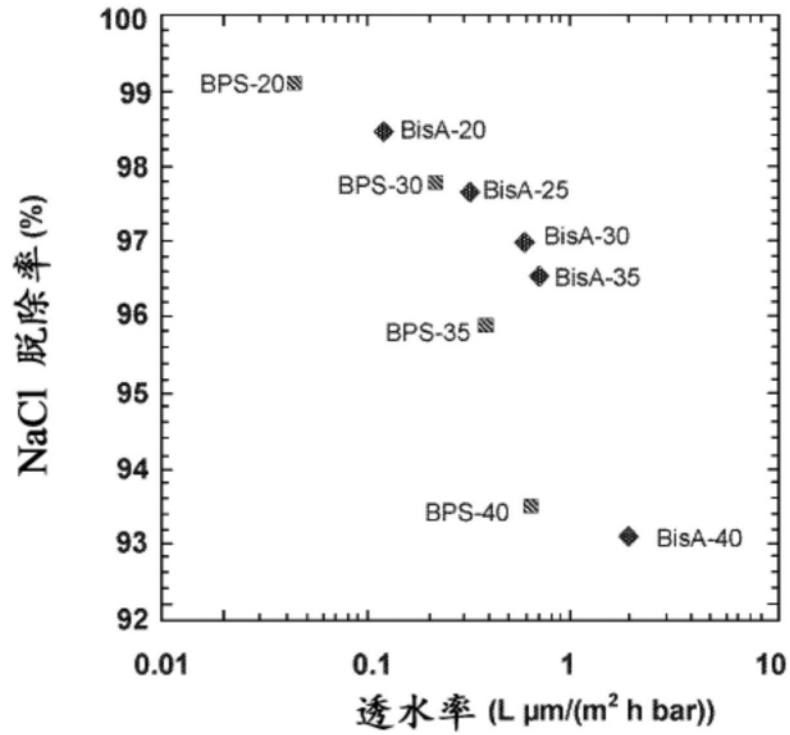


图9

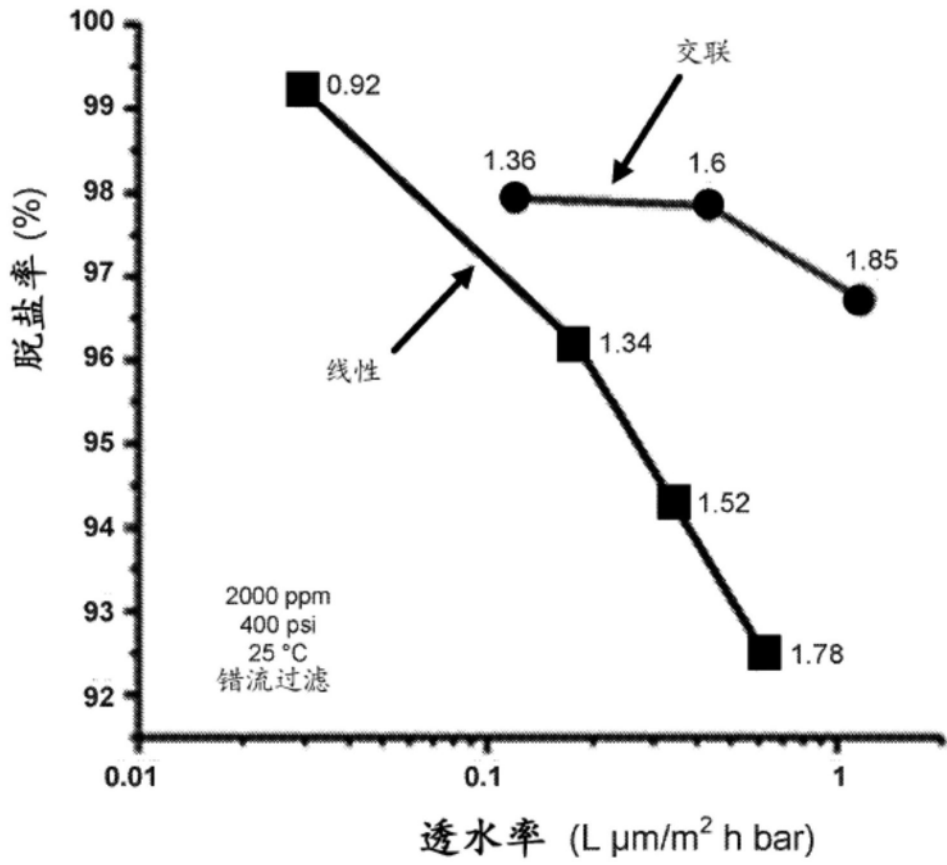


图10

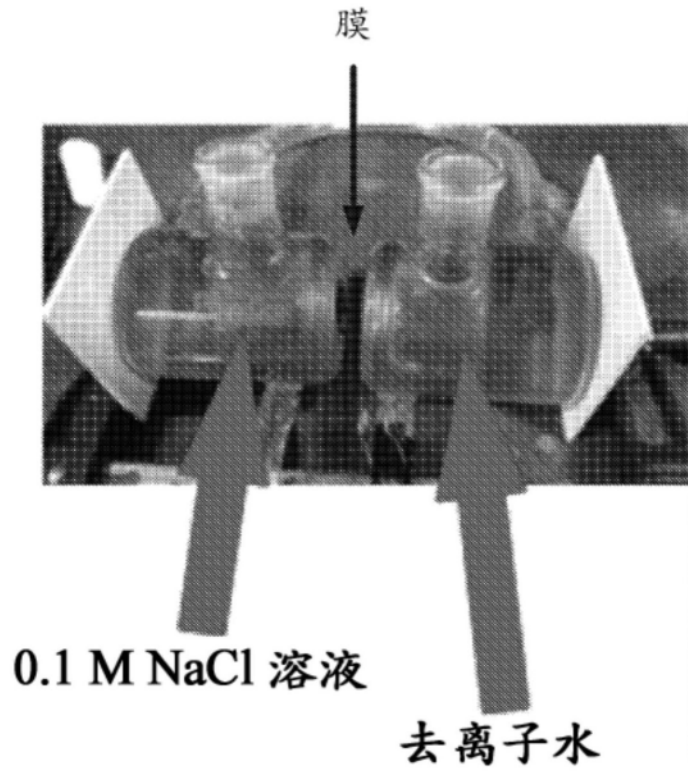


图11

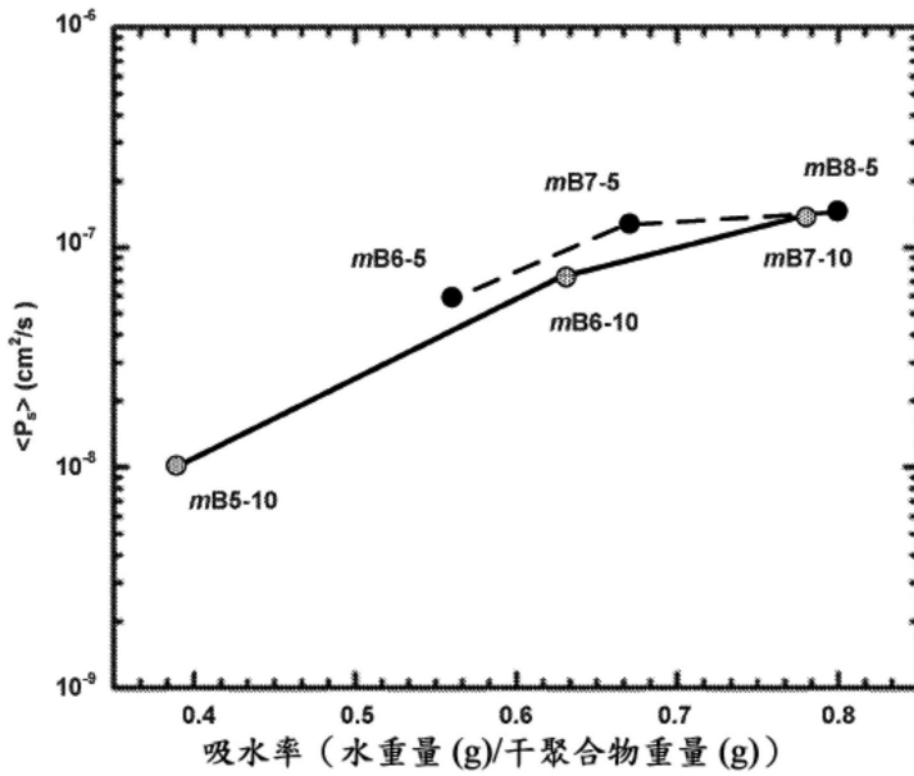


图12

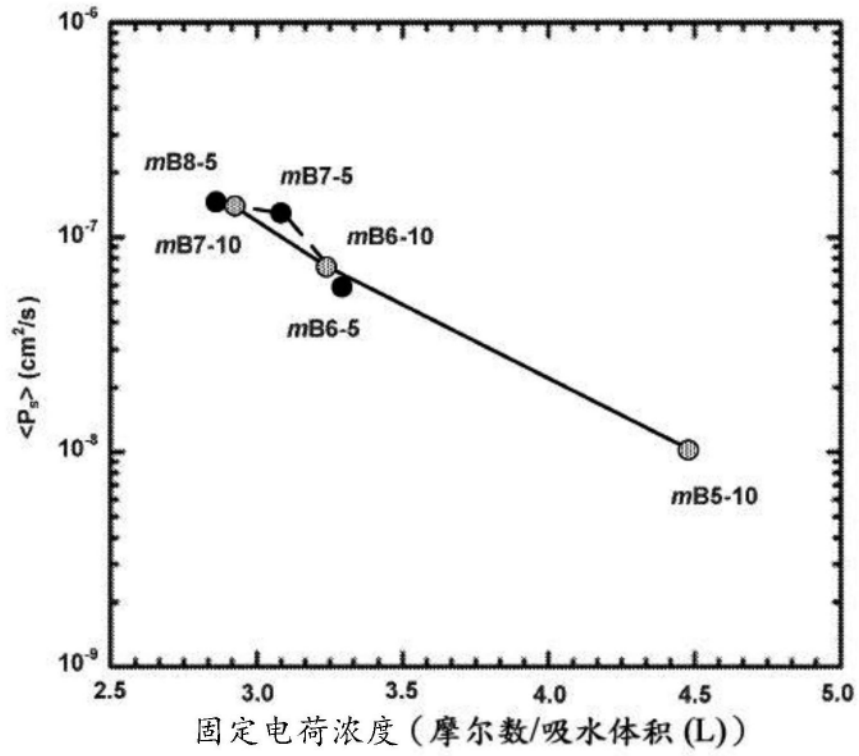


图13

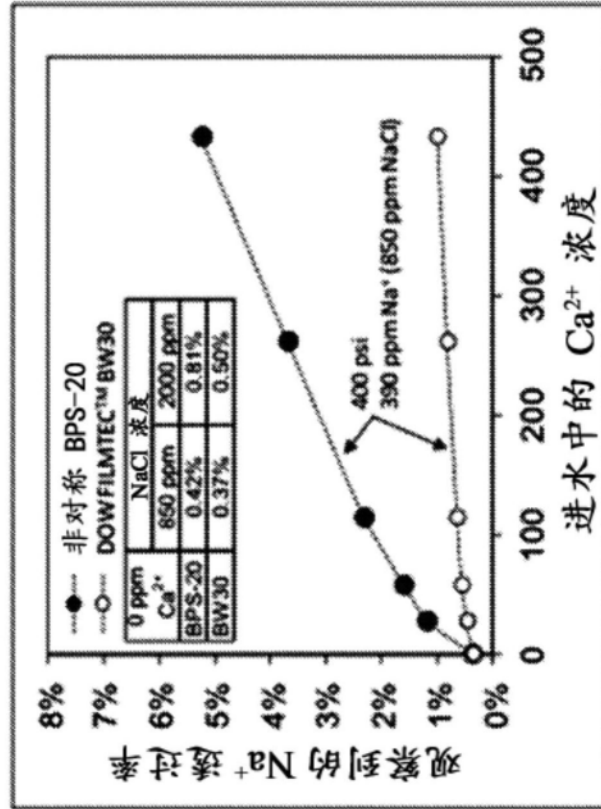
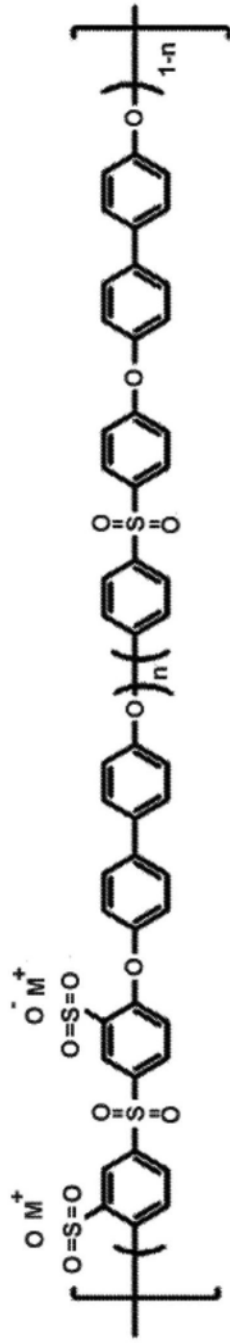


图14

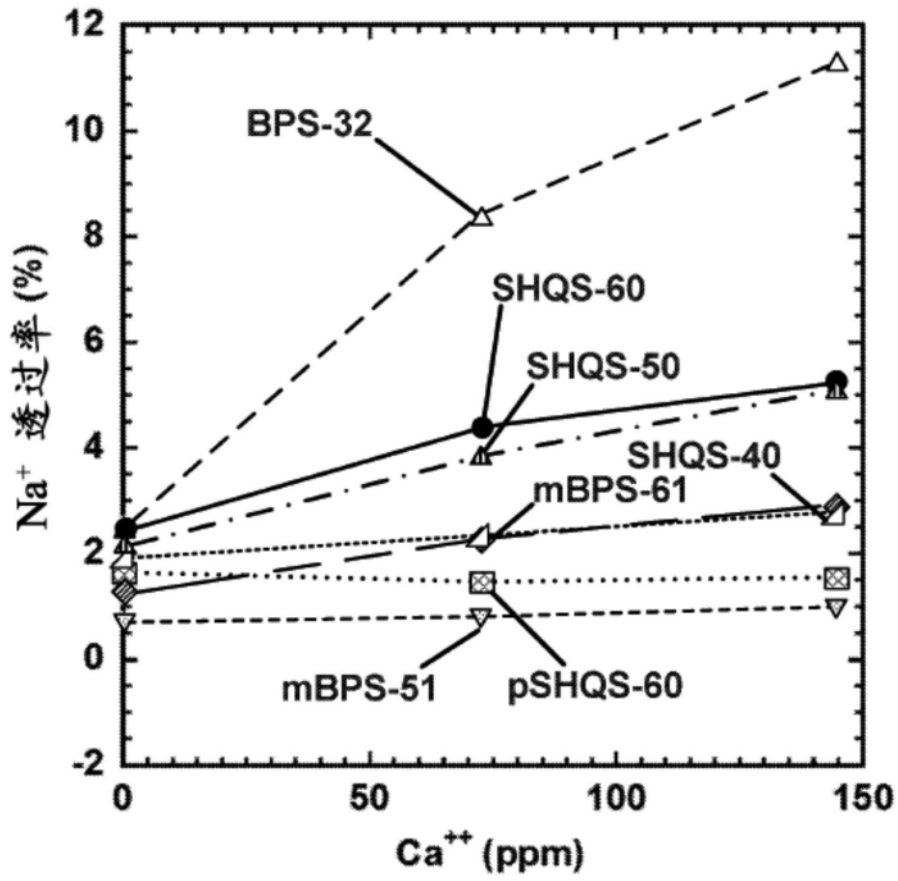


图15

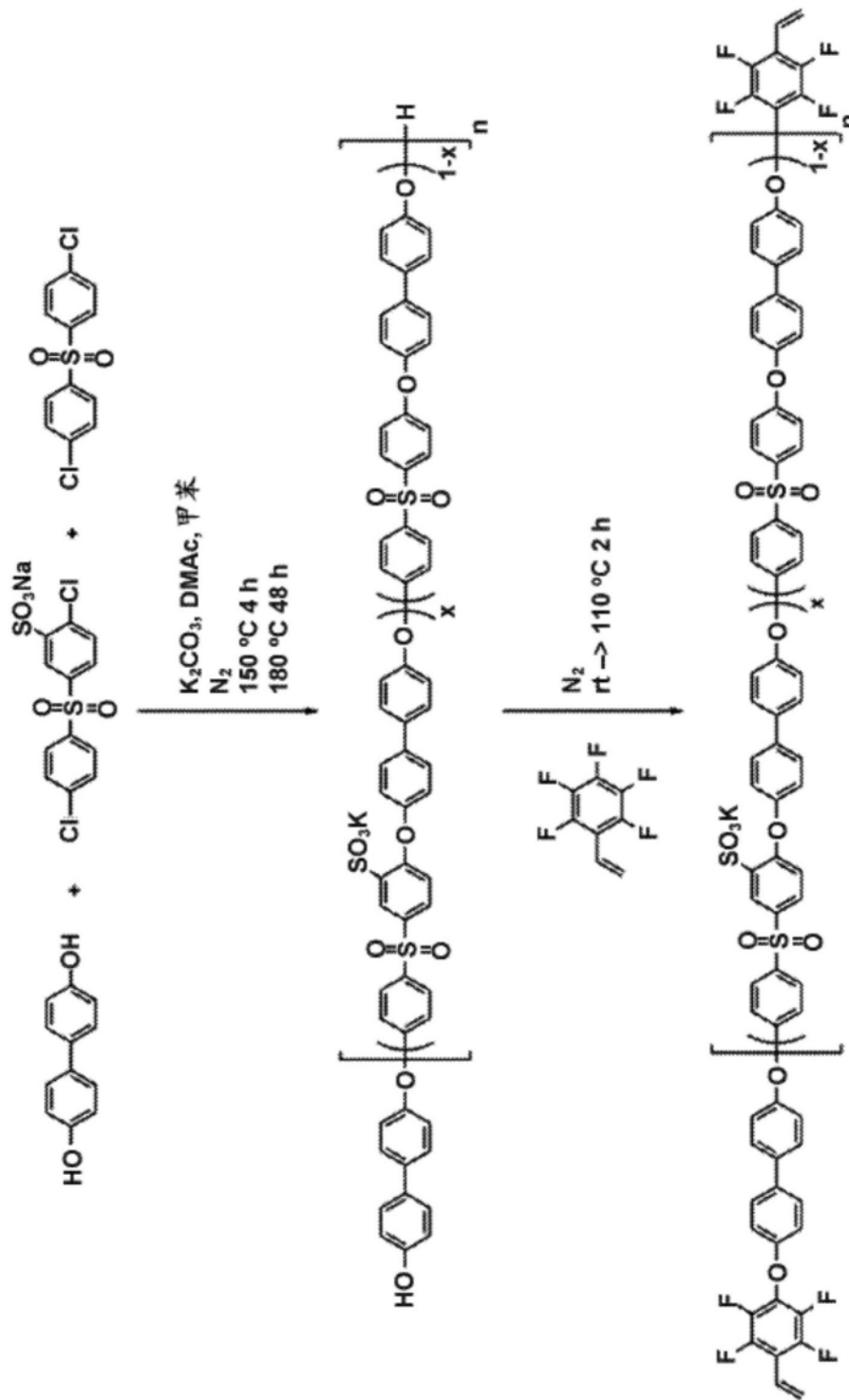


图16

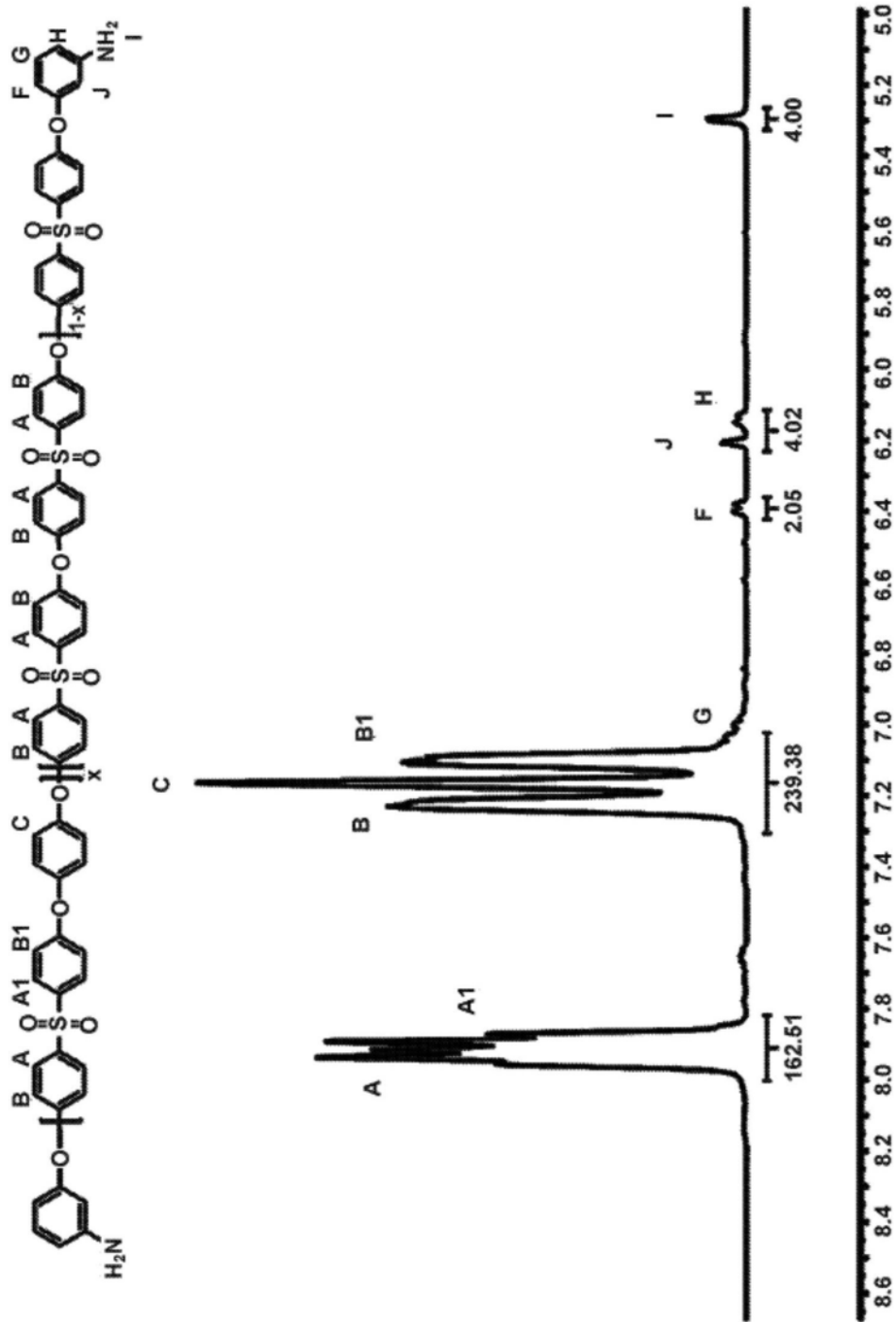


图17

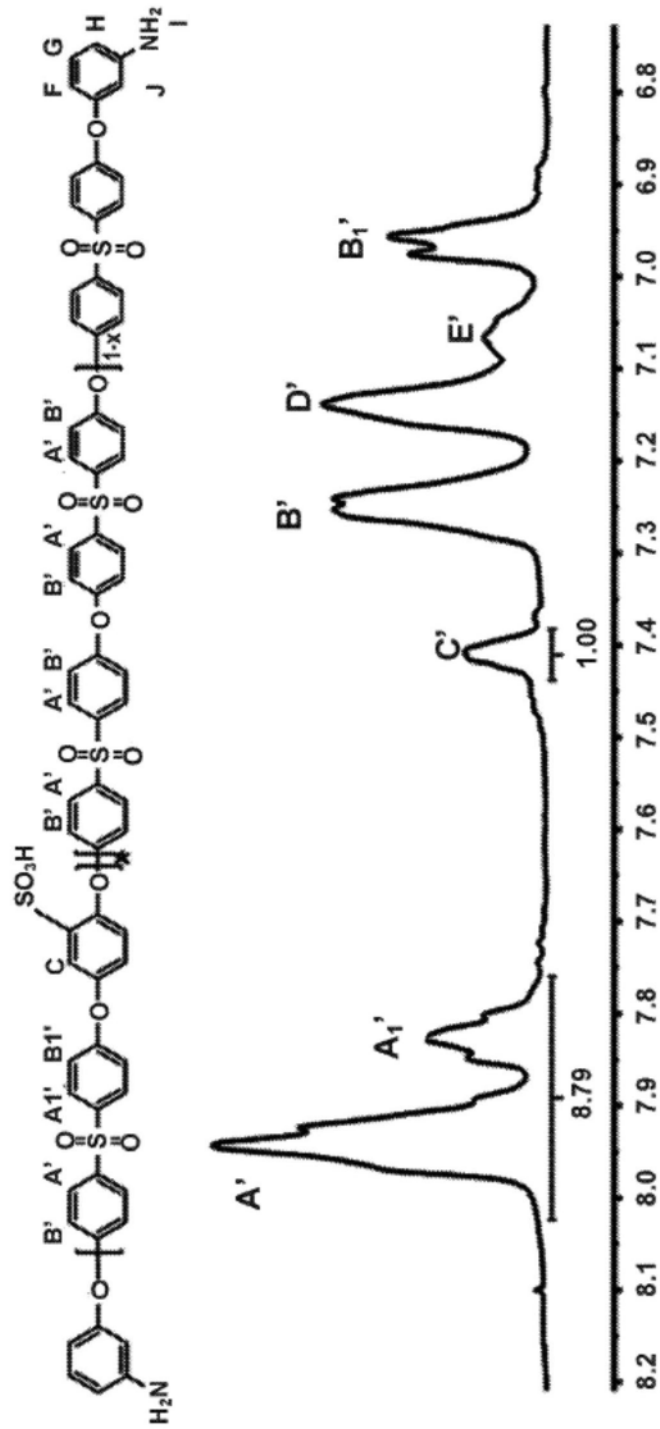


图18

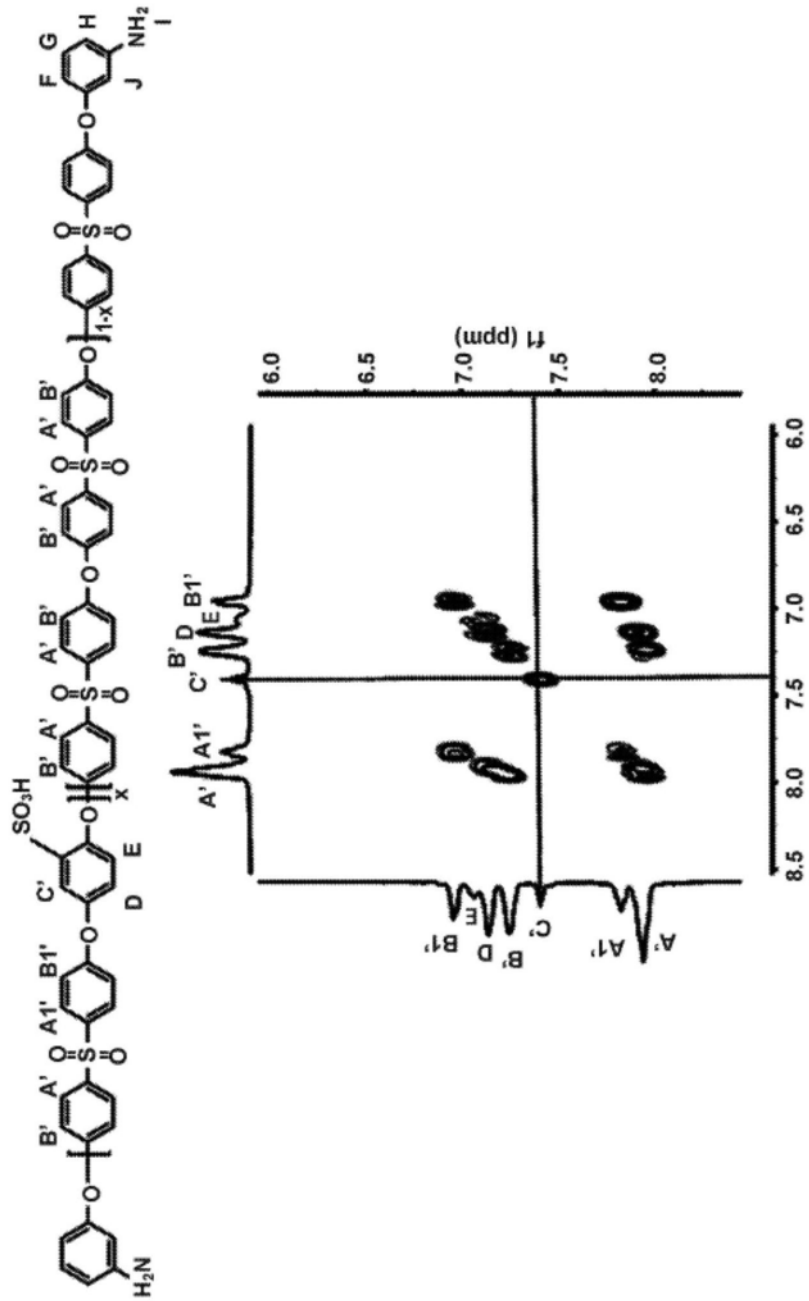


图19

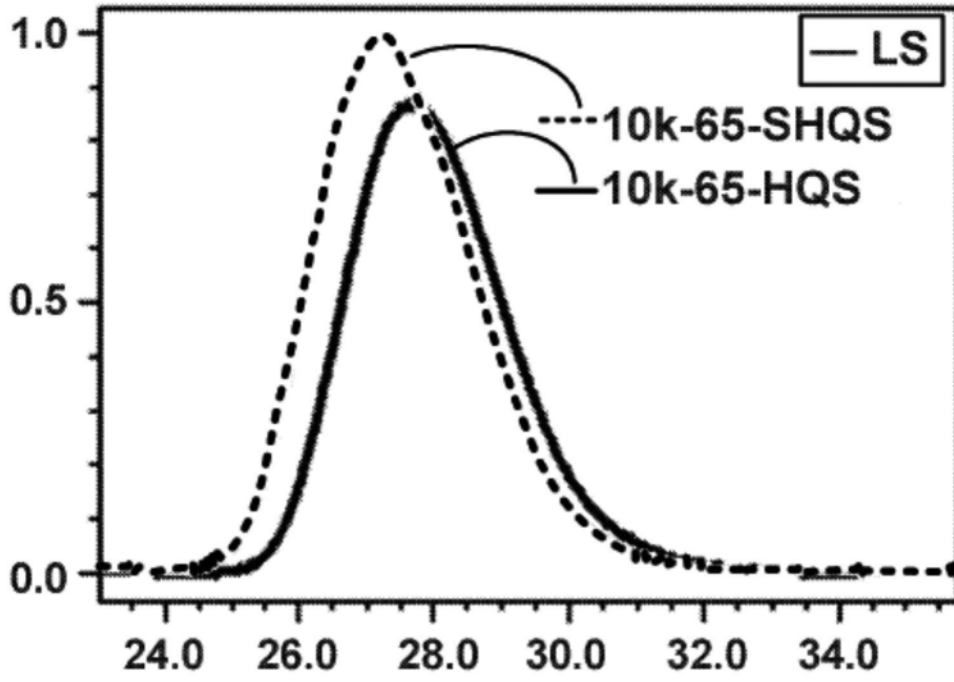


图20

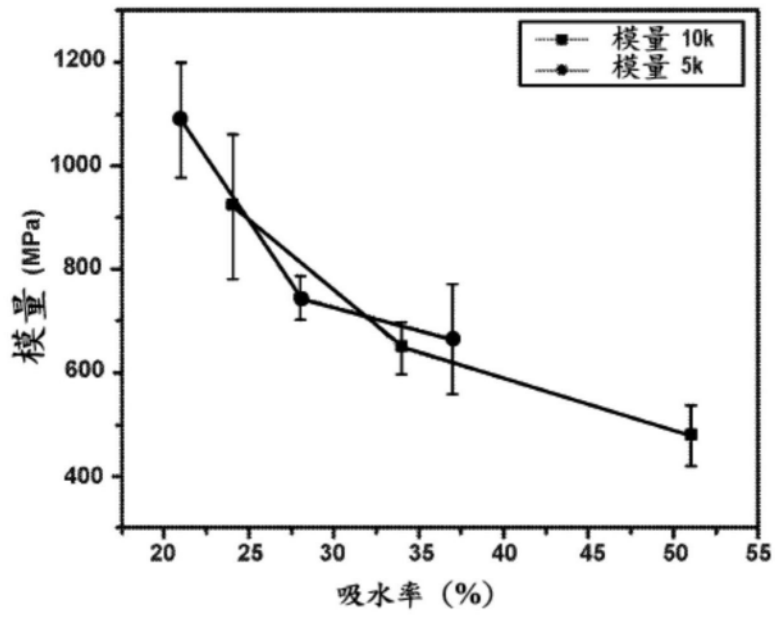


图21A

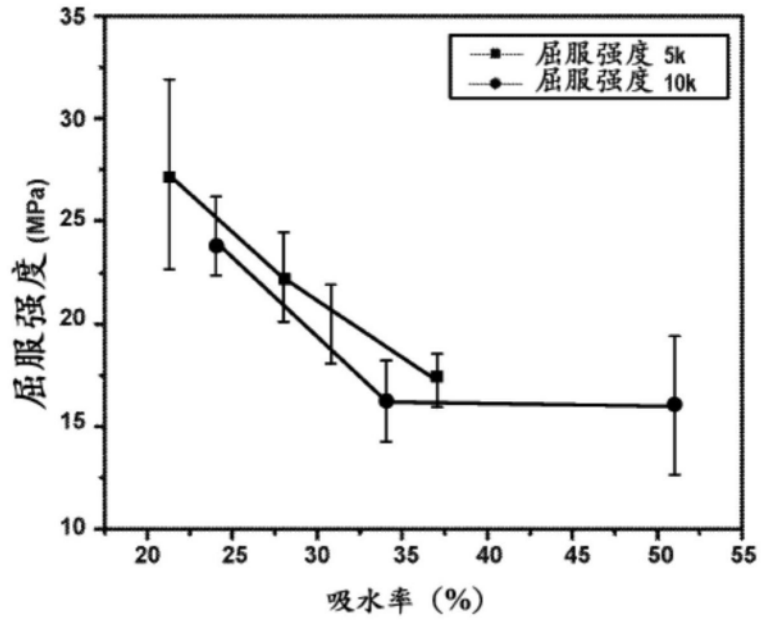


图21B

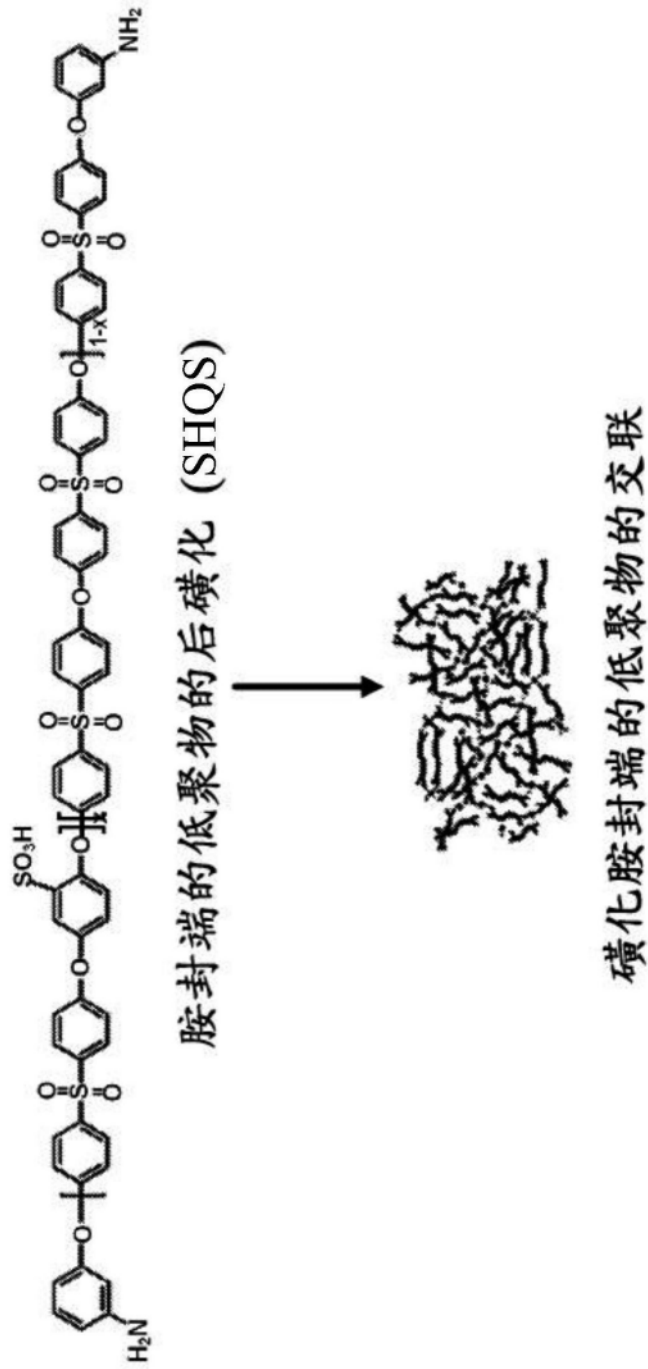


图21C

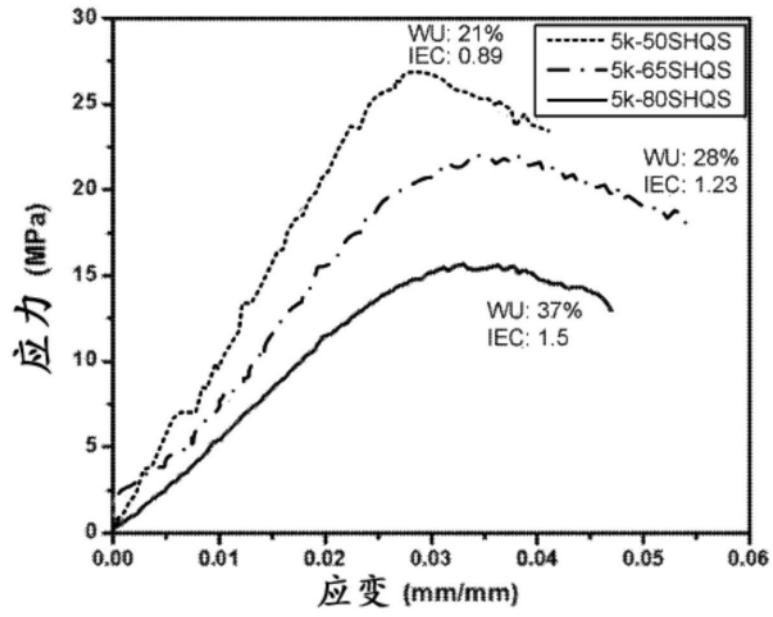


图22A

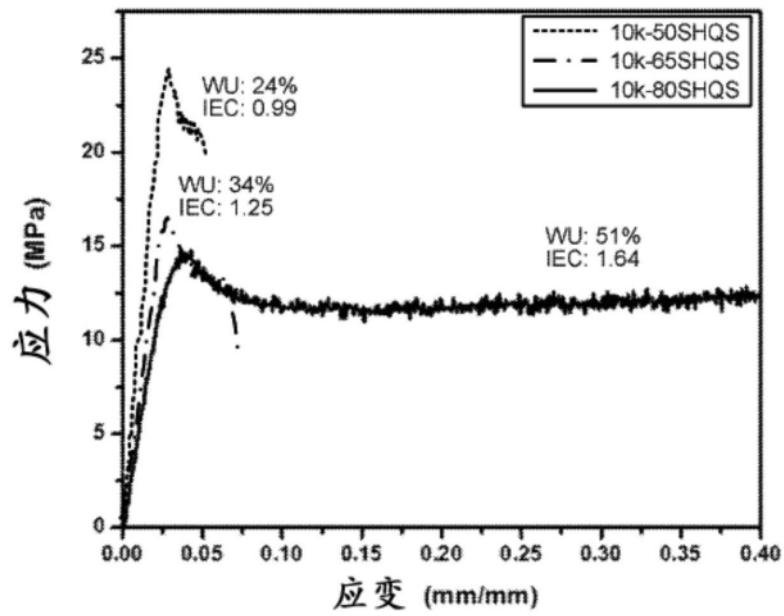


图22B

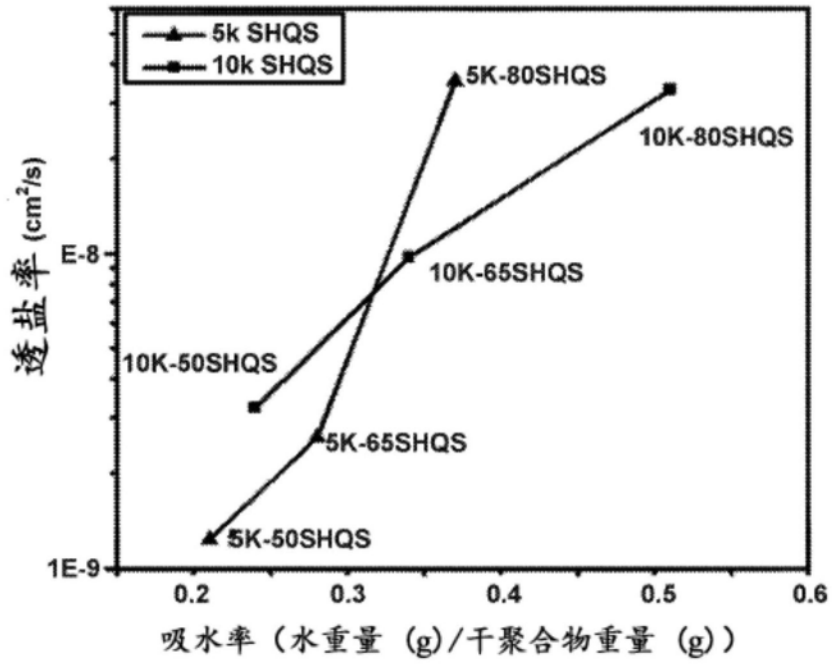


图23

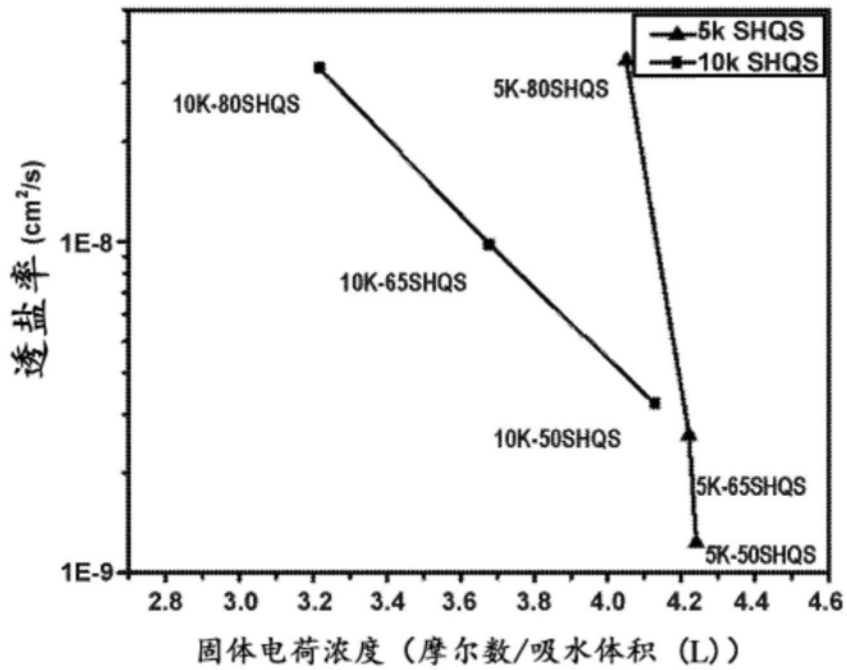


图24

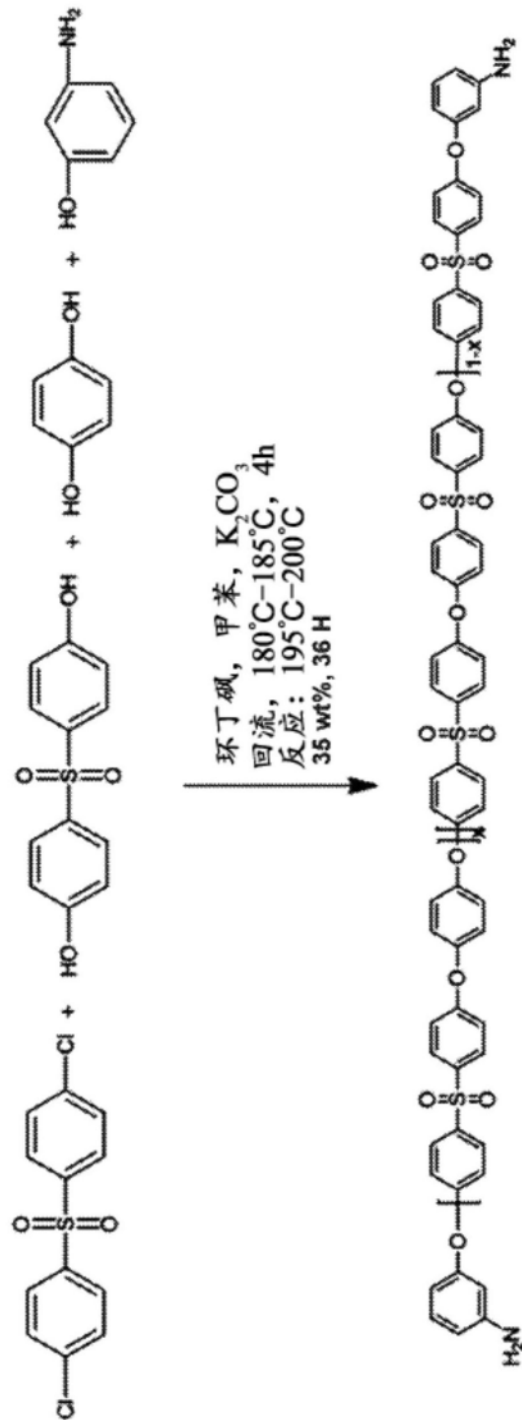


图25

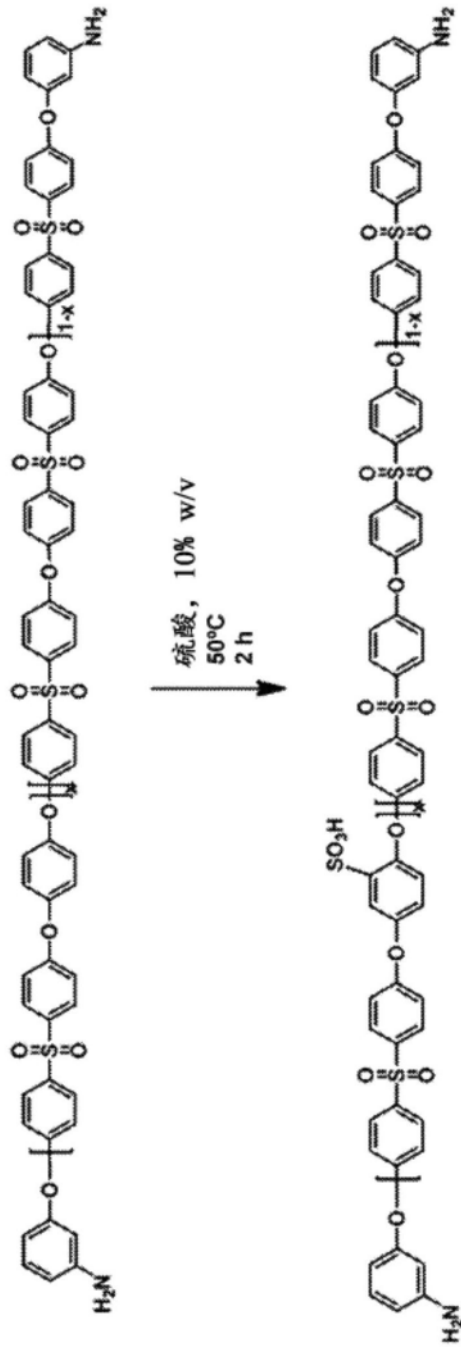


图26

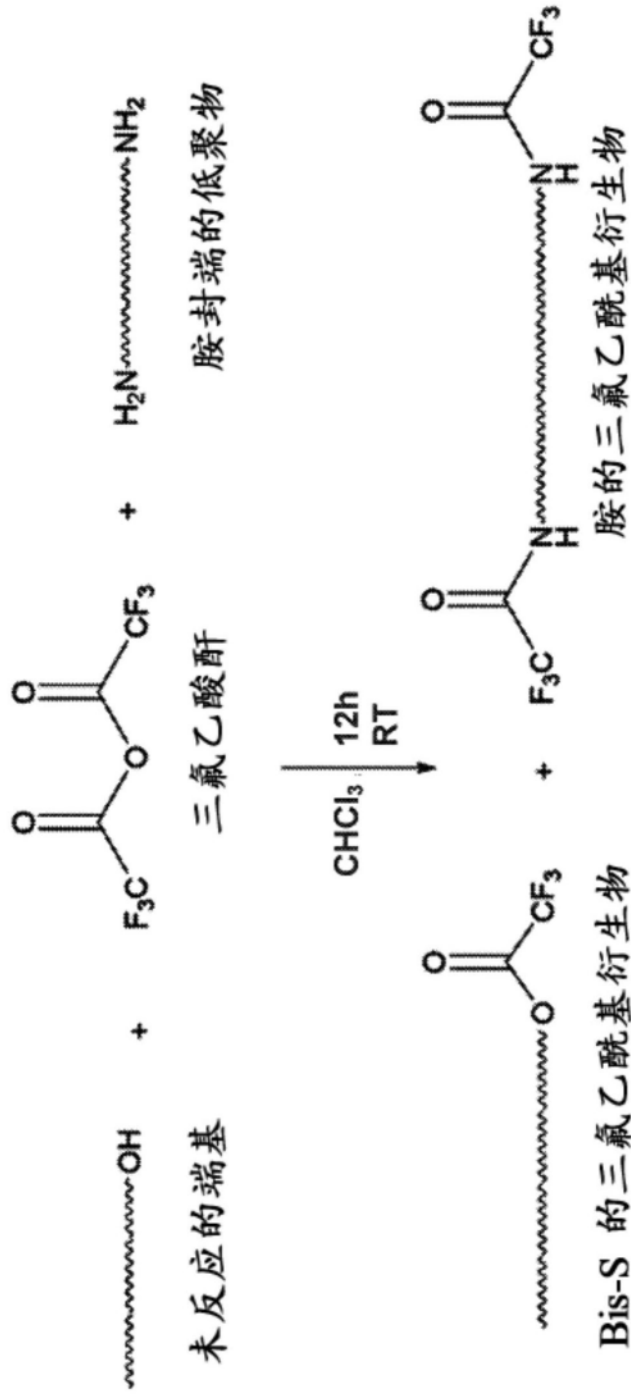


图27

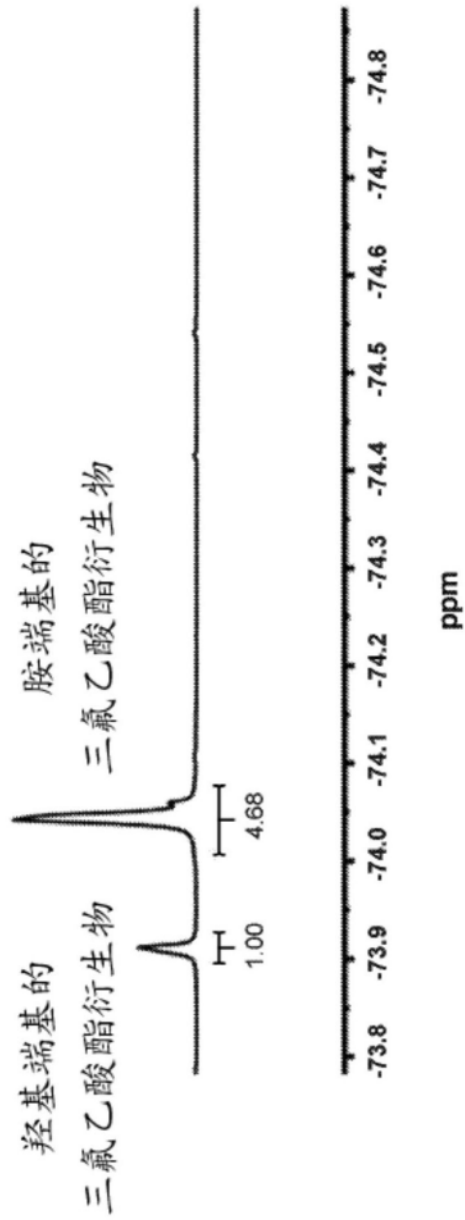


图28A

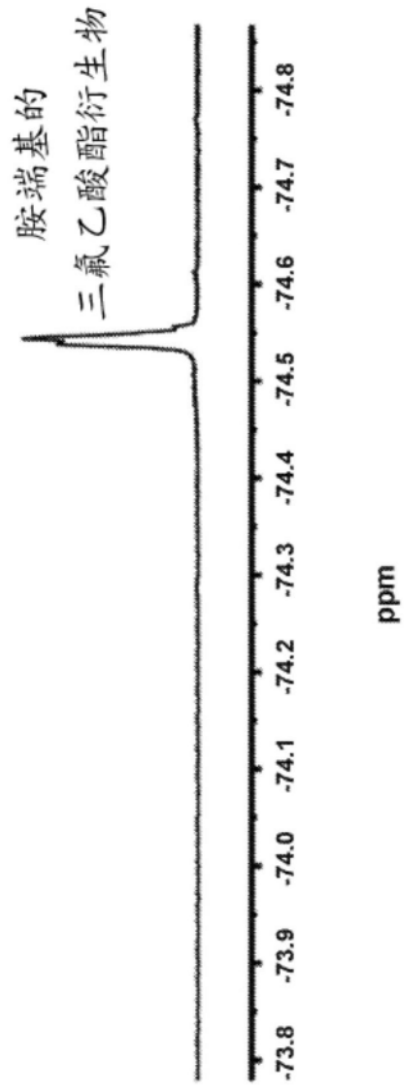


图28B

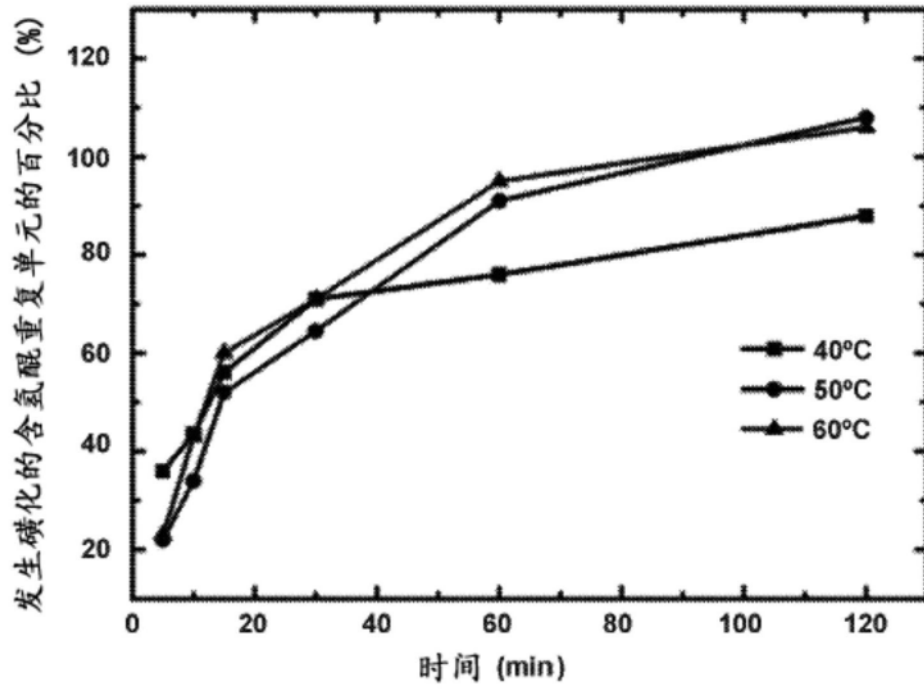


图29

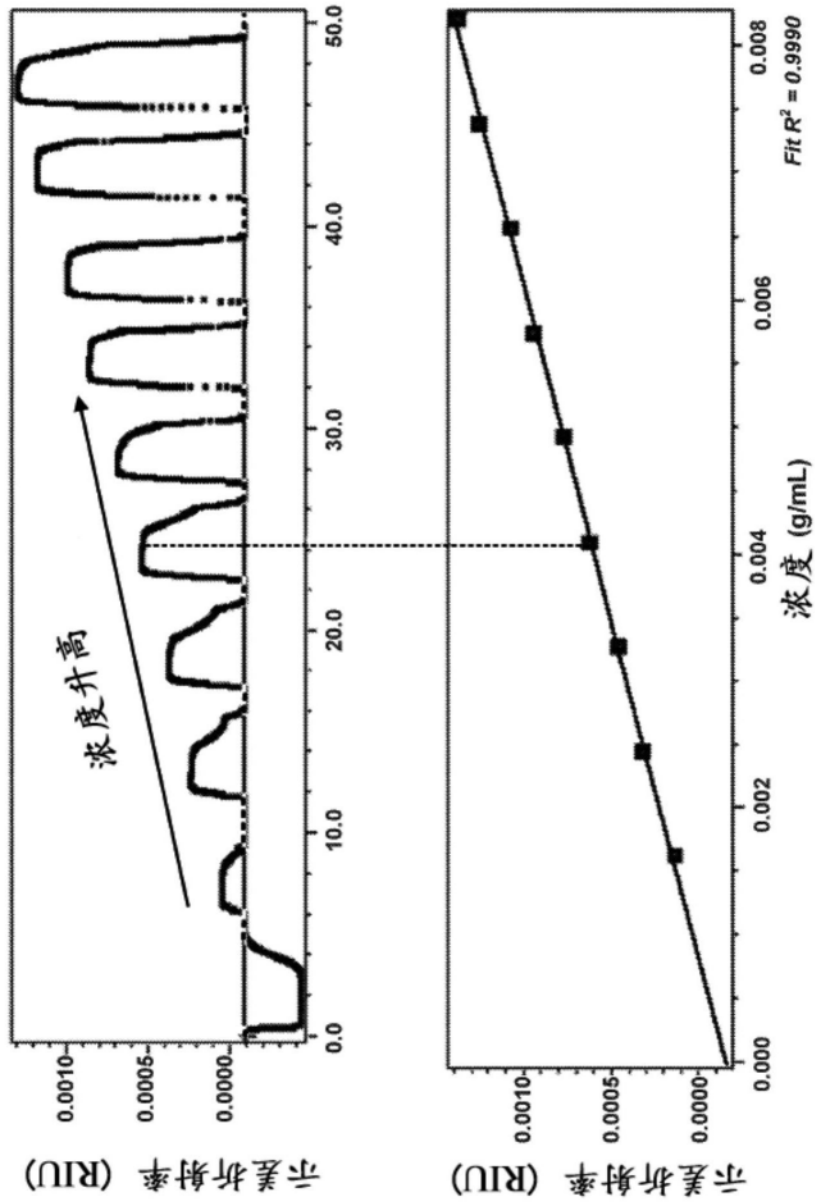


图30

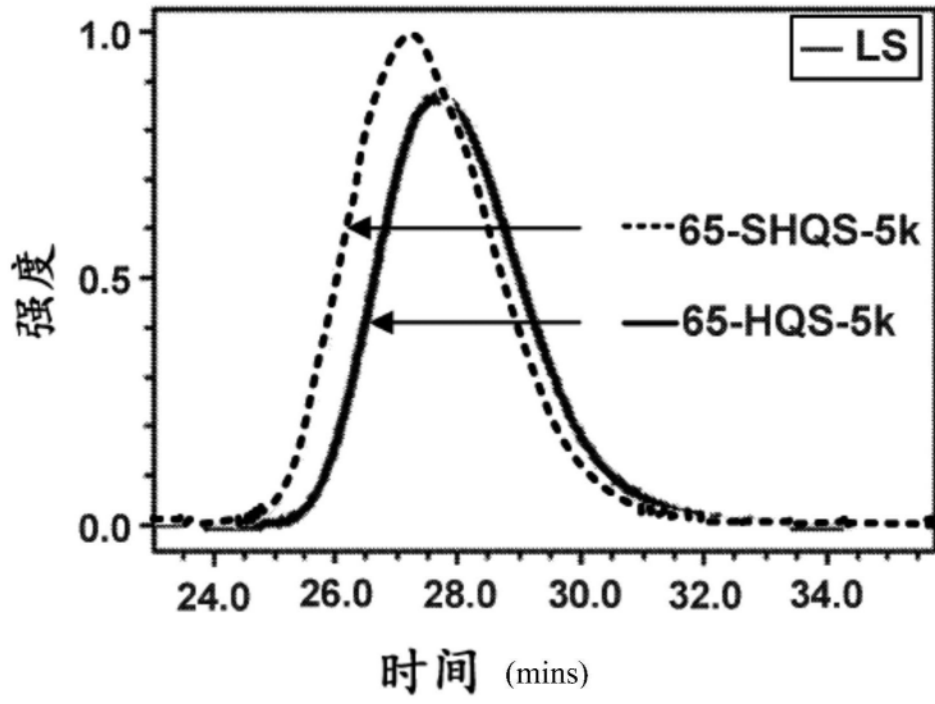


图31

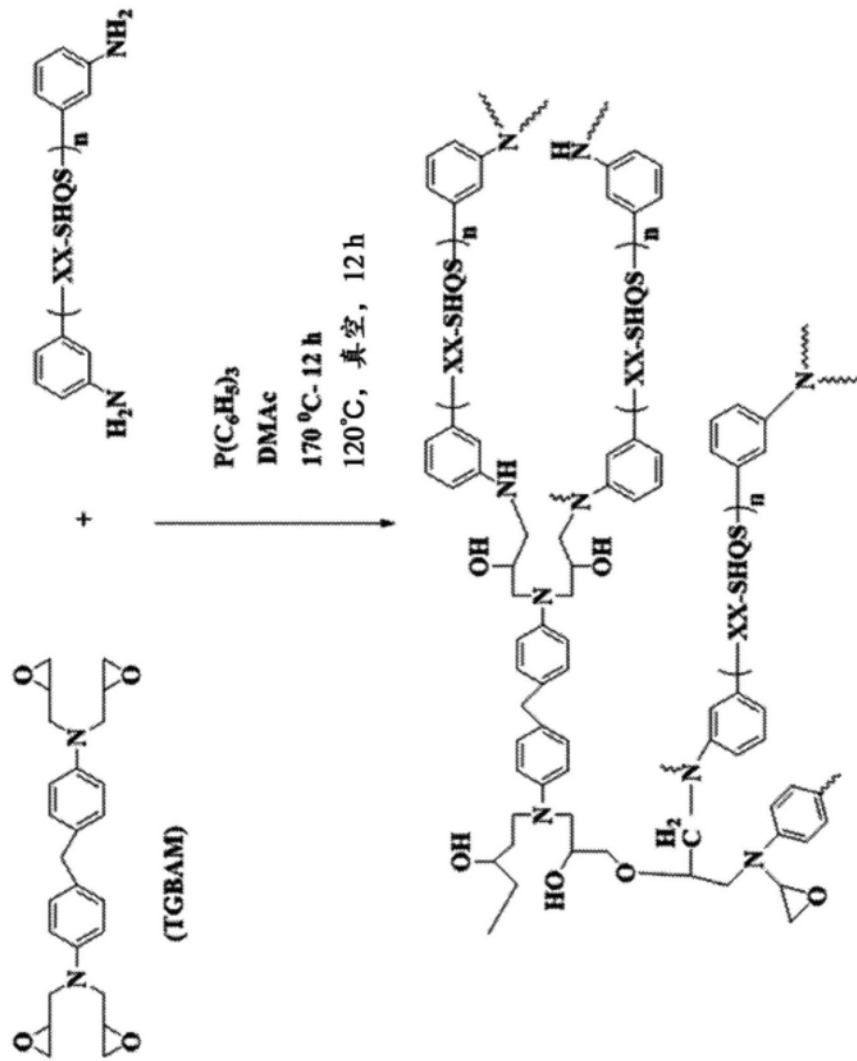


图32

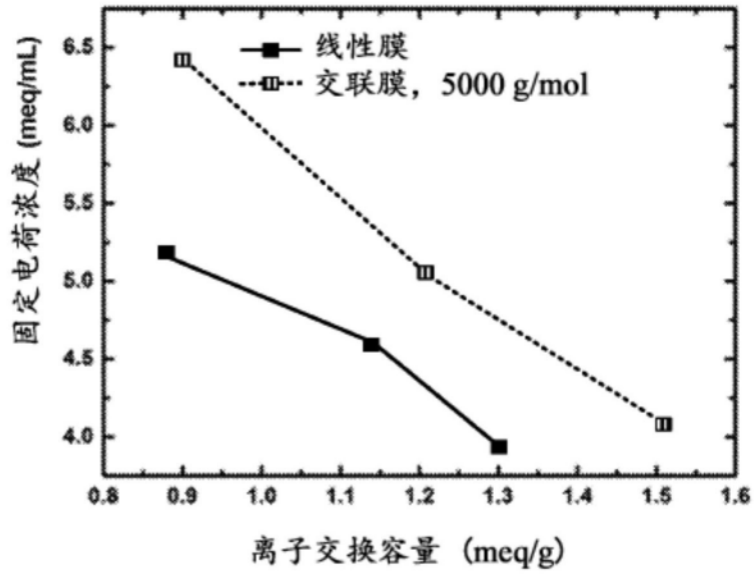


图33

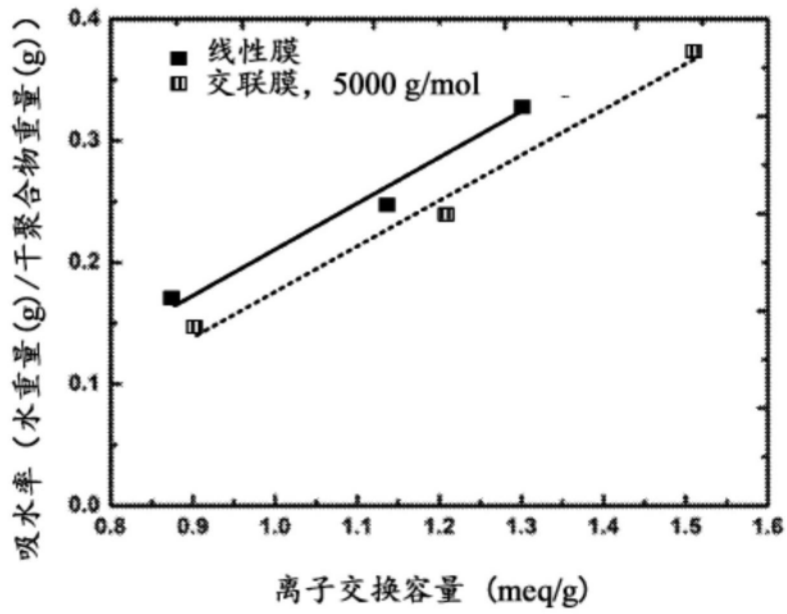


图34

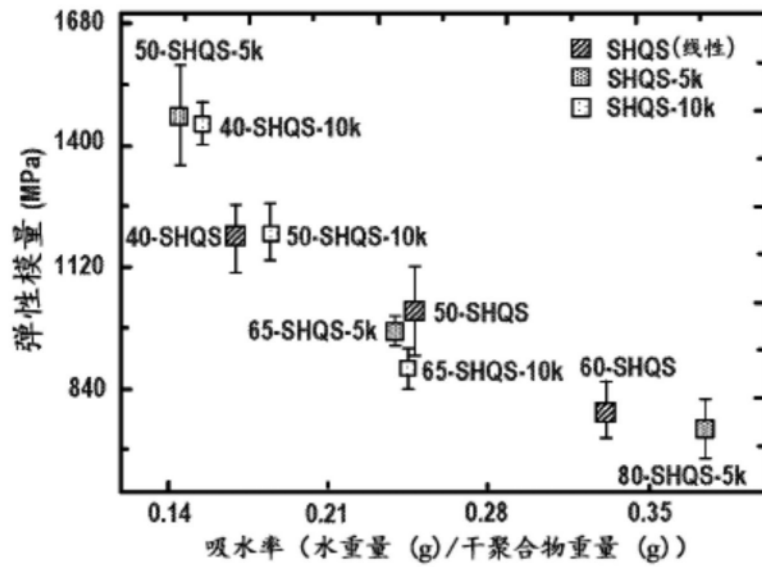
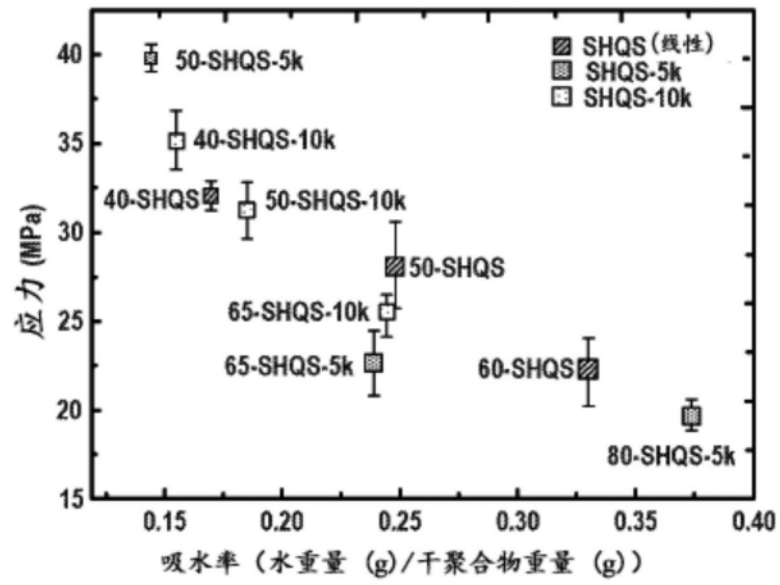


图35