



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103084223 B

(45) 授权公告日 2015.04.01

(21) 申请号 201310057629.5

(22) 申请日 2013.02.22

(73) 专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 方军 兰程莉

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

B01J 41/14(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

C08F 226/10(2006.01)

(56) 对比文件

US 2006047054 A1, 2006.03.02, 说明书第 [0011] 段, 第 [0015] 段第 8 行, 第 [0017] 段和第 [0021] 段.

US 2007160889 A1, 2007.07.12, 全文.

CN 101850218 A, 2010.10.06, 全文.

CN 101844042 A, 2010.09.29, 说明书第 [0009]-[0020] 段, 第 [0026]-[0028] 段, 第 [0040]-[0042] 段.

CN 102151502 A, 2011.08.17, 全文.

审查员 吴小莉

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

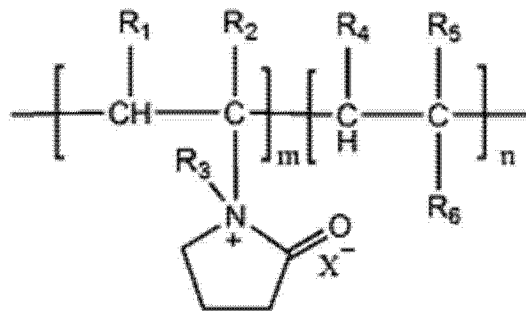
(54) 发明名称

基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜及其制备方法

(57) 摘要

基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜及其制备方法, 涉及一种离子交换膜及其制备方法。提供一种制备方法简单、成本低、电导率较高、具有良好的化学稳定性及热稳定性的基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜及其制备方法。先自由基共聚合合成含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物, 再将所得到的含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物溶解在有机溶剂中配制成聚合物溶液, 用相转化法浇铸成膜, 干燥后即得到基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜。

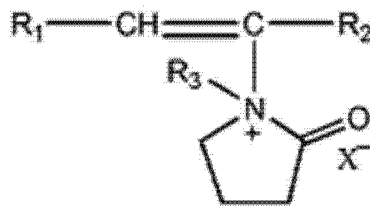
1. 基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜,其特征在于其化学结构式为:



其中  $R_1$ 、 $R_2$  为氢原子或者碳原子数小于 4 的烷基,  $R_3$  为氢原子或者碳原子数小于 5 的烷基,  $R_4$ 、 $R_5$  为氢原子或者碳原子数小于 4 的烷基,  $R_6$  为苯基或者酯基;  $X^-$  为阴离子, 是  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $F^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SO_3H^-$ 、 $OH^-$  中的任一种;  $m$  和  $n$  为聚合度, 是大于零的整数。

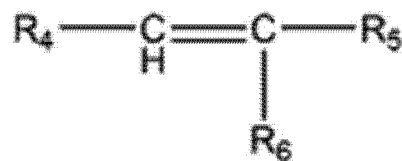
2. 基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 自由基共聚合合成含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物:在反应器中加入单体 A、单体 B、溶剂和引发剂,在惰性气体的保护下,加热回流反应,产物经干燥洗涤后得到含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物;所述单体 A 为含有不饱和双键的吡咯烷酮基离子液体,其化学结构通式为:



其中  $R_1$ 、 $R_2$  为氢原子或者碳原子数小于 4 的烷基;  $R_3$  为氢原子或者碳原子数小于 5 的烷基;  $X^-$  为阴离子, 所述阴离子为  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $F^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SO_3H^-$ 、 $OH^-$  中的任一种;

所述单体 B 为含有不饱和双键的芳烃类或酯类,其化学结构通式为:



其中  $R_4$ 、 $R_5$  为氢原子或者是碳原子数小于 4 的烷基;  $R_6$  苯基或者酯基;

所述单体 A 与单体 B 的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 8;

所述溶剂的用量为单体 A 和单体 B 总摩尔数的 1 ~ 6 倍,所述引发剂的用量为单体 A 和单体 B 总质量的 0.1% ~ 0.5%;所述引发剂选自偶氮类引发剂或有机过氧类引发剂,所述偶氮类引发剂选自偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈,所述有机过氧类引发剂选自过氧化苯甲酰;

2) 成膜:将步骤 1) 所得到的含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物溶解在有机溶剂中配制成聚合物溶液,用相转化法浇铸成膜,干燥后即得到基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜;所述将步骤 1) 所得到的含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物溶解在有机溶剂中配制成聚合物溶液是将步骤 1) 所得到的含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物按质量百分比浓度为

0.5%~15%溶解在有机溶剂中配制成聚合物溶液。

3. 如权利要求 2 所述基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的制备方法,其特征  
在于在步骤 1) 中,所述溶剂选自 N, N- 二甲基甲酰胺、丙酮、甲苯、四氢呋喃、甲醇、乙醇、二  
甲基亚砷中的任一种。

4. 如权利要求 2 所述基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的制备方法,其特征  
在于在步骤 1) 中,所述加热回流反应的条件为密封、于 50~90℃下加热回流反应 6~72h。

5. 如权利要求 2 所述基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的制备方法,其特征  
在于在步骤 2) 中,所述有机溶剂选自 N, N- 二甲基甲酰胺、四氢呋喃、丙酮、异丙醇、二甲基  
亚砷中的一种。

6. 如权利要求 2 所述基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的制备方法,其特征  
在于在步骤 2) 中,所述干燥的温度为 50~120℃,干燥的时间为 3~16h。

## 基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种离子交换膜及其制备方法,尤其是一种基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 离子交换膜在水处理,物质的分离、提纯,氯碱工业,重金属回收,以及离子交换膜燃料电池,液流储能电池,新型超级电容器,离子选择性电极等方面有着广泛的用途。离子交换膜是一种膜状的离子交换树脂,也是含有活性交换基团的高分子聚合物电解质,它由高分子骨架(通常膜状的高分子骨架称为基膜)、固定基团及基团上的可移动离子三部分组成。离子交换膜按其功能不同可分为阳离子交换膜、阴离子交换膜、两性交换膜。

[0003] 具有离子交换功能的基团是由两部分组成的:一种离子是通过化学键固定在基膜上的,不可解离,称为“固定基团”,也称为离子交换基,膜的离子交换功能由它决定,可以选择性透过阳离子或者阴离子;另一种离子带有与固定基团相反的电荷,通过静电作用与固定基团相连,它在电解质溶液中会解离下来,称为“可解离离子”或“反离子”。阴离子交换膜按其成膜材料可分为有机阴离子交换膜、无机阴离子交换膜和有机-无机杂化阴离子交换膜。

[0004] 中国专利 CN1978038 公开了一种聚合物阴离子交换膜的制备方法,采用金属锌或铝粉末和含氟有机酸作为混合催化剂对主链上含苯环、并且苯环之间有醚键相连的聚合物进行高效的氯甲基化接枝;然后通过气-液或液-液反应对氯甲基化聚合物进行季铵化,例如将三甲胺气体通入到氯甲基化聚合物溶液中进行季铵化反应;再涂铸成膜获得季铵化阴离子交换膜。中国专利 CN 101274226 公开了一种聚合物阴离子交换膜的制备方法,采用混合催化剂对主链上含苯环、并且苯环之间有醚键相连的聚合物进行高效的氯甲基化接枝;然后对氯甲基化聚合物进行季铵化,再涂铸成膜即得到阴离子交换膜。在传统的阴离子交换膜的制备过程中,氯甲基化步骤往往需要使用具有剧毒致癌性的试剂,且氯甲基化和铵化试剂可能会对膜造成损伤或者出现铵化不均匀的现象。传统的季铵盐型阴离子交换膜还存在着热稳定性及化学稳定性较差等缺点。

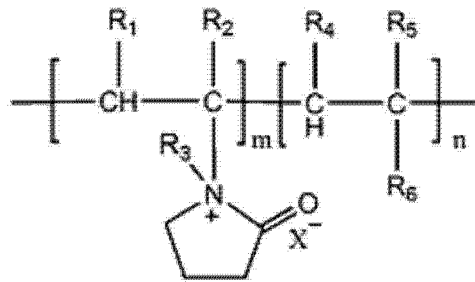
[0005] 中国专利 CN 102050911 公开了一种制备聚合物阴离子交换膜的方法,将聚合物单体和聚合型咪唑类离子液体按一定摩尔比混合,再加入交联剂和引发剂,将混合液超声混合均匀,进行原位聚合制备聚合物阴离子交换膜。由于咪唑类离子液体的成本较高,因此需要开发一种成本较低的、基于新型离子液体的阳离子型聚合物阴离子交换膜。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种制备方法简单、成本低、电导率较高、具有良好的化学稳定性及热稳定性的基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜及其制备方法。

[0007] 所述基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的化学结构式为:

[0008]

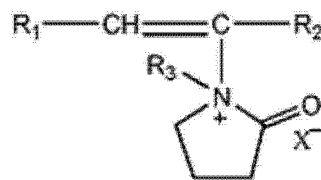


[0009] 其中  $R_1$ 、 $R_2$  为氢原子或者碳原子数小于 4 的烷基,  $R_3$  为氢原子或者碳原子数小于 5 的烷基,  $R_4$ 、 $R_5$  为氢原子或者碳原子数小于 4 的烷基,  $R_6$  为苯基或者酯基;  $X^-$  为阴离子, 可以是  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $F^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SO_3H^-$ 、 $OH^-$  中的任一种;  $m$  和  $n$  为聚合度, 是大于零的整数。

[0010] 所述基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的制备方法如下:

[0011] 1) 自由基共聚合合成含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物: 在反应器中加入单体 A、单体 B、溶剂和引发剂, 在惰性气体的保护下, 加热回流反应, 产物经干燥洗涤后得到含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物; 所述单体 A 为含有不饱和双键的吡咯烷酮基离子液体, 其化学结构通式为:

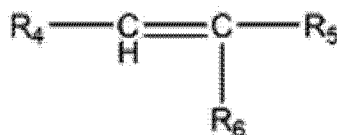
[0012]



[0013] 其中  $R_1$ 、 $R_2$  为氢原子或者碳原子数小于 4 的烷基;  $R_3$  为氢原子或者碳原子数小于 5 的烷基;  $X^-$  为阴离子, 所述阴离子为  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $F^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SO_3H^-$ 、 $OH^-$  等中的任一种;

[0014] 所述单体 B 为含有不饱和双键的芳烃类或酯类, 其化学结构通式为:

[0015]



[0016] 其中  $R_4$ 、 $R_5$  为氢原子或者是碳原子数小于 4 的烷基;  $R_6$  苯基或者酯基;

[0017] 在步骤 1) 中, 所述单体 A 与单体 B 的摩尔比可为 1 : (0.5 ~ 8), 所述溶剂可选自 N, N-二甲基甲酰胺、丙酮、甲苯、四氢呋喃、甲醇、乙醇、二甲基亚砷等中的任一种; 所述引发剂可选自偶氮类引发剂或有机过氧类引发剂, 所述偶氮类引发剂可选自偶氮二异丁腈或偶氮二异庚腈等, 所述有机过氧类引发剂可选自过氧化苯甲酰等; 所述溶剂的用量可为单体 A 和单体 B 总摩尔数的 1 ~ 6 倍, 所述引发剂的用量可为单体 A 和单体 B 总质量的 0.1% ~ 0.5%;

[0018] 所述加热回流反应的条件可为密封、于 50 ~ 90°C 下加热回流反应 6 ~ 72h。

[0019] 2) 成膜: 将步骤 1) 所得到的含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物溶解在有机溶剂中配制成聚合物溶液, 用相转化法浇铸成膜, 干燥后即得到基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜。

[0020] 在步骤 2) 中, 所述将步骤 1) 所得到的含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物溶解在有机溶剂中配制成聚合物溶液, 是将步骤 1) 所得到的含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物按质

量百分比浓度为 0.5% ~ 15% 溶解在有机溶剂中配制成聚合物溶液；所述有机溶剂可选自 N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、丙酮、异丙醇、二甲基亚砷等中的一种；所述干燥的温度可为 50 ~ 120°C，干燥的时间可为 3 ~ 16h。

[0021] 上述基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜中的阴离子可以进行转化，如，把氯型的阴离子交换膜浸泡在氢氧化钠或氢氧化钾水溶液中可转化为氢氧型阴离子交换膜，如浸泡在硫酸溶液中可转化为硫酸型阴离子交换膜。

[0022] 本发明具有以下优点：(1) 将单体 A 和单体 B 通过自由基共聚合的方法制备了含有吡咯烷酮阳离子基团的聚合物，然后用该聚合物的溶液浇铸成膜即得到阴离子交换膜。该方法不需要传统阴离子交换膜制备过程中的氯甲基化及季铵化过程，避免了氯甲基化过程中致癌性试剂的使用，防止了季铵化过程中造成的膜结构损伤和铵化不均匀的现象。(2) 所制备的阴离子膜的电导率、含水率和离子交换容量可通过单体 A 和单体 B 的配比来调节，室温下该膜的电导率大于  $0.01\text{S cm}^{-2}$ ，并且具有优异的热稳定性和化学稳定性。

### 附图说明

[0023] 图 1 为实施例 1 中所得到的基于吡咯烷酮阳离子基团的聚合物的红外光谱图。图中横坐标为波数 Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )，纵坐标为透射率 Transmittance (%)。

[0024] 图 2 为实施例 1 所得到的基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的热重分析图。图中横坐标为温度 Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )，纵坐标为质量百分比 Weight (%)。

[0025] 图 3 为实施例 1 所得到的基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的化学稳定性表征图。图中横坐标为 NaOH 溶液的浓度 ( $\text{mol/L}$ )，纵坐标为电导率 Conductivity ( $10^{-2}\text{S cm}^{-1}$ )。

[0026] 图 4 为实施例 1 所得到的基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜的电导率与温度的关系图。图中横坐标为温度 Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )，纵坐标为电导率 Conductivity ( $10^{-2}\text{S cm}^{-1}$ )。

### 具体实施方式

[0027] 实施例 1

[0028] 取 N-乙烯基-N-正丁基溴化吡咯烷酮 ( $\text{C}_4\text{VPnBr}$ ) 0.01mol 加入到三口烧瓶中，再取 0.025mol 甲基丙烯酸正丁酯、10mL N,N-二甲基甲酰胺以及 0.015g 偶氮二异丁腈，在氮气的保护下，置于  $65^{\circ}\text{C}$  油浴中磁力搅拌回流反应 18h。反应结束后将得到的粘稠液体转移到烧杯中，反复清洗以除去未反应的单体，在  $60^{\circ}\text{C}$  下真空干燥 12h，得到含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物。

[0029] 将 0.4g 上述含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物充分溶解在 10mL N,N-二甲基甲酰胺中，真空脱泡后在洁净的玻璃板上流延成膜， $70^{\circ}\text{C}$  下干燥 12h。将膜从玻璃板上剥离下来并置于  $1\text{mol L}^{-1}$  的 NaOH 溶液中，室温下浸泡 24h 后，用大量的去离子水将膜表面的 NaOH 除去，得到氢氧型的基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜。

[0030] 采用红外光谱仪对含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物进行结构测定，其结果如图 1 所示。在聚合物的红外谱图中  $1689.54\text{cm}^{-1}$  处的峰对应于吡咯烷酮环上 C=N 的伸缩振动，这说明了吡咯烷酮阳离子的存在； $1725.54\text{cm}^{-1}$  为甲基丙烯酸正丁酯上 C=O 的伸缩振动峰，说

明了甲基丙烯酸正丁酯和 N- 乙烯基 -N- 正丁基溴化吡咯烷酮 ( $C_4VPnBr$ ) 的成功的聚合。

[0031] 采用热重分析仪测试膜的热稳定性。将被测样品放入石英坩埚中进行测试, 测试气氛为氮气, 测试温度范围为  $30 \sim 800^\circ\text{C}$ , 升温速率为每分钟  $10^\circ\text{C}$ 。其热重分析结果如图 2 所示。由图中可以看出聚合物阴离子交换膜在  $280^\circ\text{C}$  以内并没有明显的质量变化, 说明膜具有良好的热稳定性。

[0032] 通过测定膜在一定温度下经过不同浓度的碱溶液处理后的电导率变化来表征膜的化学稳定性。将 5 块膜分别浸泡于 2、4、6、8、 $10\text{mol L}^{-1}$  的 5 种浓度的 NaOH 溶液中, 并且保持在  $60^\circ\text{C}$  下 120h。然后测量这 5 块膜在室温下电导率, 并与在  $1\text{mol/L}$  NaOH 溶液室温浸泡 48h 的膜在室温下的电导率进行对比, 发现处理前与处理后的电导率变化不大, 说明该膜具有较好的化学稳定性。

[0033] 经测定, 该膜的含水率为 61.9%, 离子交换容量为  $1.08\text{mmol g}^{-1}$ , 膜在  $25^\circ\text{C}$  下电导率为  $1.03 \times 10^{-2}\text{S cm}^{-1}$ 。

[0034] 实施例 2

[0035] 取 N- 乙烯基 -N- 正丁基溴化吡咯烷酮 ( $C_4VPnBr$ )  $0.01\text{mol}$  加入到三口烧瓶中, 再取  $0.03\text{mol}$  甲基丙烯酸甲酯、 $10\text{ml}$  甲醇以及  $0.020\text{g}$  偶氮二异丁腈, 在氮气的保护下, 置于  $65^\circ\text{C}$  油浴中磁力搅拌回流反应 24h。反应结束后将得到的粘稠液体转移到烧杯中, 在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥 12h。干燥结束后将产物反复清洗以除去未反应的单体,  $60^\circ\text{C}$  下干燥, 得到含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物。

[0036] 将  $0.4\text{g}$  上述含吡咯烷酮阳离子基团的聚合物充分溶解在  $10\text{ml}$  N, N- 二甲基甲酰胺中, 真空脱泡后在洁净的玻璃板上流延成膜,  $80^\circ\text{C}$  下干燥 12h。将膜从玻璃板上剥离下来并置于  $1\text{mol L}^{-1}$  的 NaOH 溶液中, 室温下浸泡 24h 后, 用大量的去离子水将膜表面的 NaOH 除去, 得到氢氧型的基于吡咯烷酮阳离子的聚合物阴离子交换膜。

[0037] 通过测定膜在一定温度下经过不同浓度的碱溶液处理后的电导率变化来表征膜的化学稳定性。将 6 块膜分别浸泡于 1、2、3、4、5、 $6\text{mol L}^{-1}$  的 6 种浓度的 NaOH 溶液中, 并且保持在  $30^\circ\text{C}$  下 120h, 然后测量这 6 块膜在  $30^\circ\text{C}$  下电导率。实验结果表明, 经过不同浓度的碱液处理后膜的电导率变化不大, 说明该膜具有较好的化学稳定性。

[0038] 经测定, 该膜在  $25^\circ\text{C}$  下的电导率为  $1.0 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ , 含水率为 57.4%, 离子交换容量为  $0.86\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0039] 实施例 3

[0040] 采用与实施例 1 相同的方法, 不同的是所用的单体 A 为 N- 乙烯基 -N- 正丁基氯化吡咯烷酮 ( $C_4VPnCl$ )。经测定, 该膜在  $25^\circ\text{C}$  下的电导率为  $1.2 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ , 含水率为 62.4%, 离子交换容量为  $1.14\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0041] 实施例 4

[0042] 采用与实施例 1 相同的方法, 不同的是所用的单体 A 为 N- 乙烯基 -N- 甲基碘化吡咯烷酮 ( $CVPnI$ )。经测定, 该膜在  $25^\circ\text{C}$  下的电导率为  $1.5 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ , 含水率为 69.9%, 离子交换容量为  $1.26\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0043] 实施例 5

[0044] 采用与实施例 1 相同的方法, 不同的是所用的单体 A 为 N- 乙烯基 -N- 正戊基溴代吡咯烷酮 ( $C_5VPnBr$ )。经测定, 该膜在  $25^\circ\text{C}$  下的电导率为  $1.02 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ , 含水率为 59.3%,

离子交换容量为  $0.90\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0045] 实施例 6

[0046] 采用与实施例 1 相同的方法,不同的是所用的单体 B 为甲基丙烯酸六氟丁酯。经测定,该膜在  $25^{\circ}\text{C}$  下的电导率为  $1.0 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ ,含水率为 51.6%,离子交换容量为  $0.85\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0047] 实施例 7

[0048] 采用与实施例 1 相同的方法,不同的是所用的单体 B 为丙烯酸乙酯。经测定,该膜在  $25^{\circ}\text{C}$  下的电导率为  $1.1 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ ,含水率为 63.6%,离子交换容量为  $1.05\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0049] 实施例 8

[0050] 采用与实施例 1 相同的方法,不同的是所用的单体 B 为甲基丙烯酸二甲氨基乙酯。经测定,该膜在  $25^{\circ}\text{C}$  下的电导率为  $1.0 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ ,含水率为 50.0%,离子交换容量为  $0.87\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0051] 实施例 9

[0052] 采用与实施例 1 相同的方法,不同的是所用的单体 B 为丙烯酸正丁酯。经测定,该膜在  $25^{\circ}\text{C}$  下的电导率为  $1.1 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ ,含水率为 61.6%,离子交换容量为  $1.03\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0053] 实施例 10

[0054] 采用与实施例 1 相同的方法,不同的是所用的单体 B 为苯乙烯。经测定,该膜在  $25^{\circ}\text{C}$  下的电导率为  $1.0 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ ,含水率为 50.6%,离子交换容量为  $0.83\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0055] 实施例 11 ~ 15

[0056] 在步骤 1) 中,溶剂、引发剂、反应温度,反应时间如表 1 所示,其他采用与与实施例 1 相同的方法。所制备的膜的各项性能指标同实施例 1。

[0057] 表 1

[0058]

实施例聚合溶剂	引发剂	反应温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	反应时间 (h)
11 四氢呋喃	偶氮二异丁腈	50	72
12 甲醇	偶氮二异庚腈	70	48
13 甲苯	过氧化苯甲酰	80	24
14 丙酮	过氧化二异丙苯	90	6
15N,N-二甲基甲酰胺	偶氮二异丁腈	60	12

[0059] 实施例 16

[0060] 采用与实施例 1 相同的方法,不同的是 N- 乙基 -N- 正丁基溴化吡咯烷酮 ( $\text{C}_4\text{VPnBr}$ ) 的量为  $0.02\text{mol}$ ,甲基丙烯酸正丁酯的量为  $0.01\text{mol}$ 。经测定,该膜在  $25^{\circ}\text{C}$  下的电导率为  $1.2 \times 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ ,含水率为 70.4%,离子交换容量为  $1.26\text{mmol g}^{-1}$ 。

[0061] 实施例 17

[0062] 采用与实施例 1 相同的方法,不同的是 N- 乙基 -N- 正丁基溴化吡咯烷酮



(C<sub>4</sub>VPnBr) 的量为 0.01mol, 甲基丙烯酸正丁酯的量为 0.06mol。经测定, 该膜在 25℃ 下的电导率为  $1.02 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ , 含水率为 60.4%, 离子交换容量为  $0.91 \text{mmolg}^{-1}$ 。

[0063] 实施例 18 ~ 22

[0064] 在步骤 2) 中, 聚合物溶液浓度、溶剂、干燥温度, 干燥时间如表 2 所示。

[0065] 表 2

[0066]

实施例	聚合物溶液浓度(wt%)	溶剂	干燥温度(°C)	干燥时间(h)
18	0.5	丙酮	60	6
19	6	N,N-二甲基甲酰胺	50	3
20	7.5	异丙醇	120	12
21	9	二甲亚砜	90	16
22	15	四氢呋喃	55	9

[0067] 其他采用与实施例 1 相同的方法。所制备的膜的各项性能指标同实施例 1。

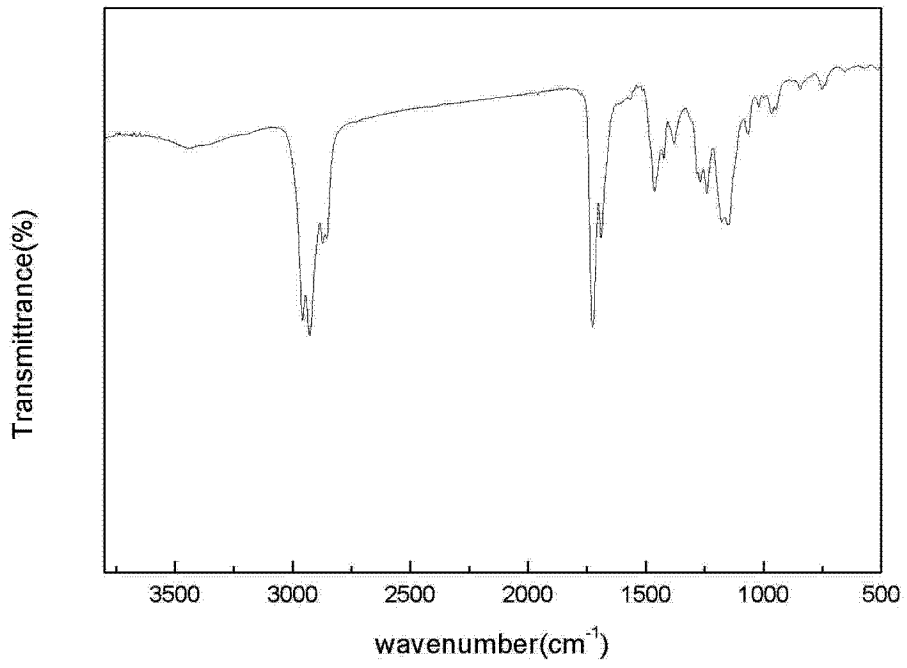


图 1

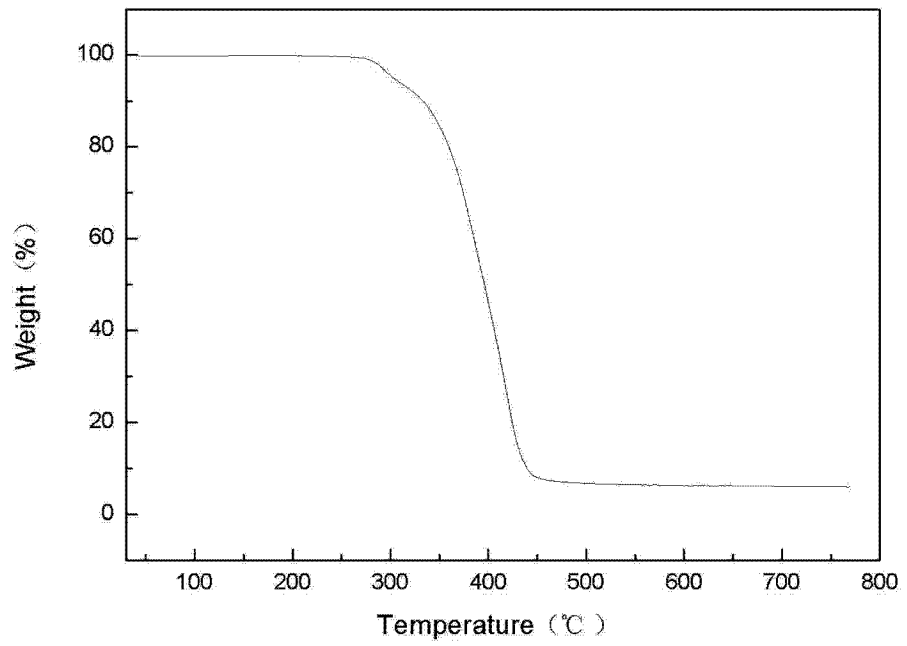


图 2

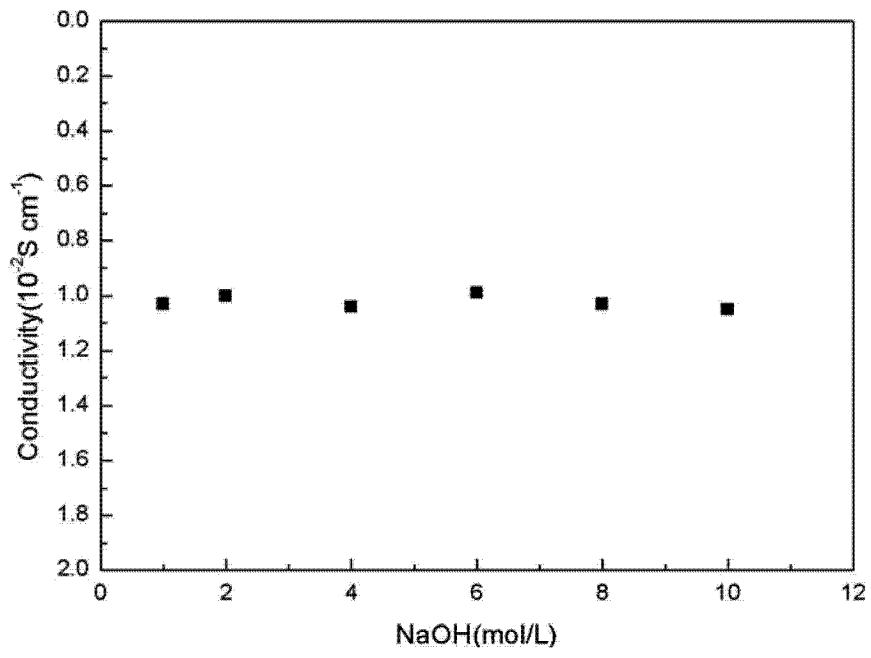


图 3

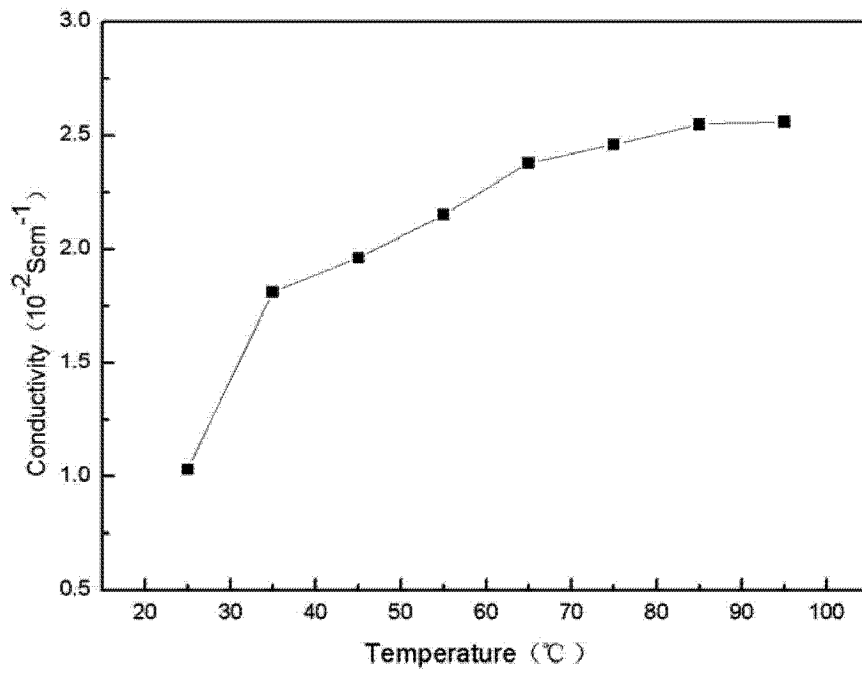


图 4