



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105131316 B

(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201510488779.0

(22)申请日 2015.05.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105131316 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据
14/292,320 2014.05.30 US

(73)专利权人 帕尔公司
地址 美国纽约

(72)发明人 K·A·H·H·阿穆尔 S·石

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 邹智弘

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

C08J 9/00(2006.01)

C08G 61/12(2006.01)

C08L 65/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2009236309 A1,2009.09.24,

CN 101978469 A,2011.02.16,

CN 101516481 A,2009.08.26,

US 4965330 A,1990.10.23,

US 2002040109 A1,2002.04.04,

审查员 周钰丁

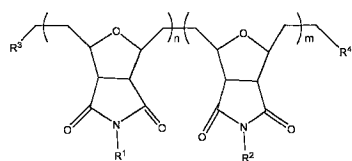
权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

包含嵌段共聚物的自组装结构和膜以及通过旋涂法制备它们的方法(VIa)

(57)摘要

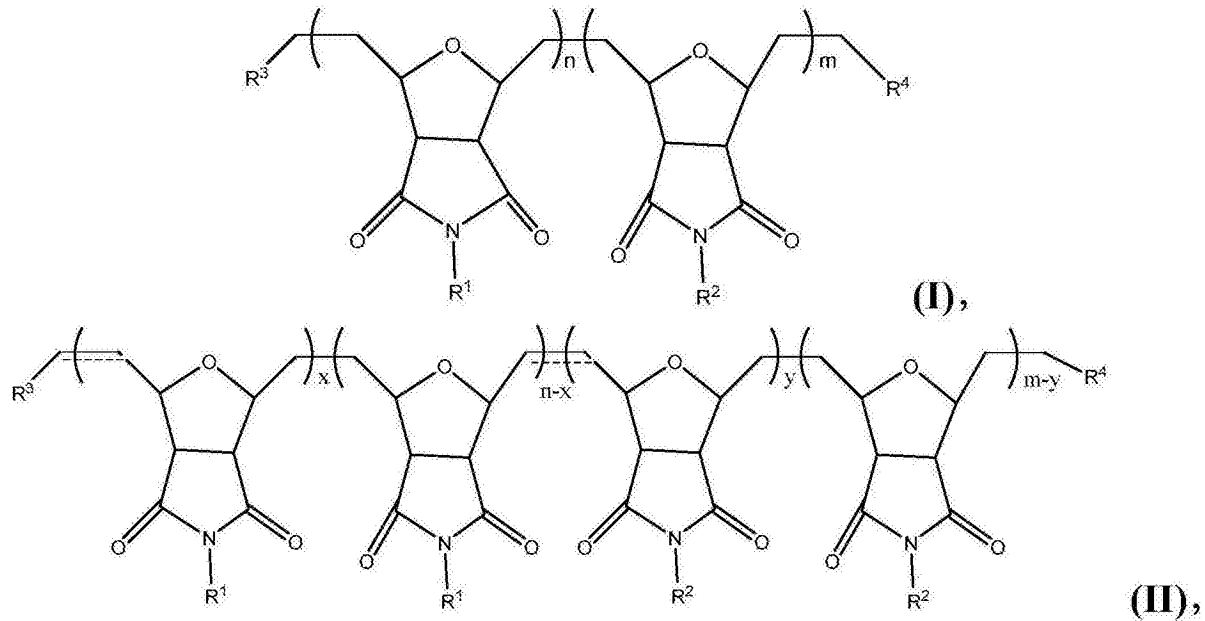
公开了由自组装嵌段共聚物,例如式(I)的二嵌段共聚物形成的自组装结构:



其中, R¹-R⁴、n和

m如本文中所述,其应用于制备纳米多孔膜。在一个实施方式中,嵌段共聚物自组装成圆柱体形态。还公开了一种制备这类膜的方法,包括旋涂含有嵌段共聚物的聚合物溶液,以获得薄膜,随后使薄膜溶剂退火。进一步公开了一种由自组装结构制备多孔膜的方法。

1. 一种制备包含式 (I) 或 (II) 的嵌段共聚物的自组装结构的方法:



其中:

R^1 是式 $-(CHR-CH_2-O)_p-R'$ 的聚(氧化烯)基团, 其中 $p=2-6$, R 是 H 或甲基, 以及 R' 是 H 、 C_1-C_6 烷基或者 C_3-C_{11} 环烷基;

R^2 是 C_1-C_{22} 烷基或 C_3-C_{11} 环烷基, 各自任选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基取代;

R^3 和 R^4 之一是 C_6-C_{14} 芳基或是杂芳基, 任选地被选自羟基、卤素、氨基和硝基的取代基取代, 以及 R^3 和 R^4 的另一个是 C_1-C_{22} 烷氧基, 任选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氨基和杂环基的取代基取代;

n 和 m 独立地是 10 至 2000; $0 < x \leq n$ 以及 $0 < y \leq m$;

所述方法包括:

- (i) 将嵌段共聚物溶于溶剂体系中, 以获得聚合物溶液;
- (ii) 将聚合物溶液旋涂到基材上;
- (iii) 将在 (ii) 中获得的涂层退火, 以获得自组装结构; 以及任选地,
- (iv) 洗涤在 (iii) 中获得的自组装结构。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中, R 是 H 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, p 是 3-6。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, R' 是 C_1-C_6 烷基。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, R^2 是 $C_{10}-C_{18}$ 烷基, 任选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基取代。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, R^3 是苯基。

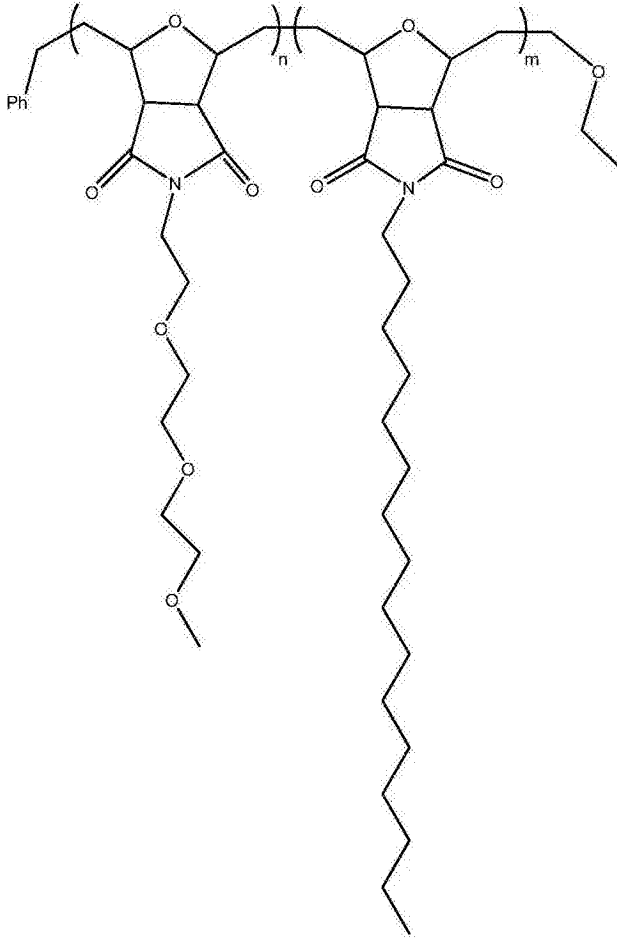
7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, R^4 是 C_1-C_6 烷氧基。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, n 为 30 至 350 以及 m 为 75 至 900。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, n 为 70 至 200 以及 m 为 180 至 500。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, 所述嵌段共聚物是式 (I) 的二嵌段共聚物且具有

以下结构：



11. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述溶剂体系包括选自脂族烃类、芳族烃类、脂环烃类、卤代烃类、醚类、醇类、酯类、酰胺类、酮类、醛类和亚砷类的溶剂或溶剂混合物。

12. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述溶剂体系包括选自二氯甲烷、1-氯戊烷、1,1-二氯乙烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砷、四氢呋喃、1,3-二氧六环和1,4-二氧六环的溶剂或溶剂混合物。

13. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述聚合物溶液含有0.1重量%至2重量%的嵌段共聚物。

14. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述基材选自玻璃、硅晶片、金属板、塑料膜,以及涂覆在玻璃基材上或硅晶片上的聚合物或塑料膜。

15. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述基材是多孔的。

16. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述退火在溶剂蒸气存在下进行。

17. 一种自组装结构,其通过根据权利要求1-16任一项的方法制备。

18. 一种多孔膜,由根据权利要求17的自组装结构制备,其中,所述膜中的嵌段共聚物具有垂直于膜平面的圆柱体形态,并且所述膜具有直径在60至80nm范围的孔,并且孔向膜厚度方向一直延伸,并且深度为50nm。

包含嵌段共聚物的自组装结构和膜以及通过旋涂法制备它们的方法 (VIa)

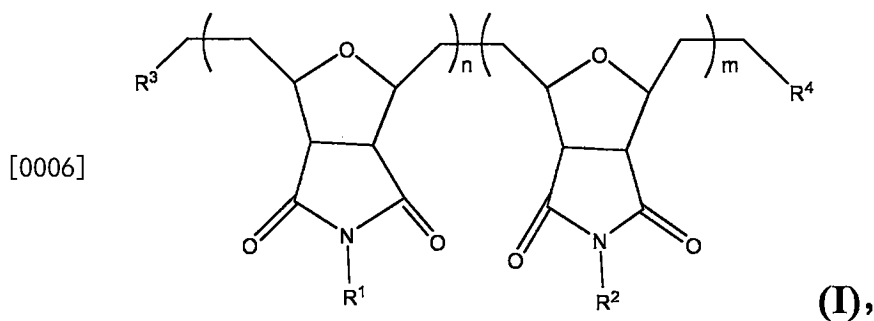
[0001] 发明背景

[0002] 膜,尤其是纳米多孔膜,已知应用于多个领域,包括生物流体过滤、除去微量污染物、水质软化、废水处理、染料截留、电子工业中的超纯水制备,以及食品、果汁或牛奶浓缩。人们已经提出用于制备纳米多孔膜的方法,涉及自组装成纳米结构的嵌段共聚物。尽管自组装结构的优势在于它们产生具有均匀的孔径和孔径分布的膜,但是所提出的嵌段共聚物和方法仍存在挑战或困难。例如,在一些这些方法中,首先由嵌段共聚物生产出薄膜,随后使用苛性化学品例如强酸或强碱移除嵌段共聚物的嵌段之一。

[0003] 前述表明,对于由能够自组装成纳米结构的嵌段共聚物制成的膜以及对于由这些嵌段共聚物生产纳米多孔膜的方法,仍然存在未满足的需求,所述嵌段共聚物在形成纳米结构之后不需要移除嵌段之一。

[0004] 发明简述

[0005] 本发明提供了一种包含嵌段共聚物,例如式(I)的二嵌段共聚物的自组装结构和多孔膜:



[0007] 其中:

[0008] R^1 是式 $-(CHR-CH_2-O)_p-R'$ 的聚(氧化烯)基团,其中 $p=2-6$, R 是H或甲基,以及 R' 是H、 C_1-C_6 烷基或者 C_3-C_{11} 环烷基;

[0009] R^2 是 C_1-C_{22} 烷基或 C_3-C_{11} 环烷基,各自任选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基取代;

[0010] R^3 和 R^4 之一是 C_6-C_{14} 芳基或是杂芳基,任选地被选自羟基、卤素、氨基和硝基的取代基取代,以及 R^3 和 R^4 的另一个是 C_1-C_{22} 烷氧基,任选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氨基和杂环基的取代基取代;

[0011] n 和 m 独立地是约10至约2000。

[0012] 本发明还提供了一种制备上述自组装结构的方法,包括:

[0013] (i) 将嵌段共聚物溶于溶剂体系中,以获得聚合物溶液;

[0014] (ii) 将聚合物溶液旋涂到基材上;

[0015] (iii) 将在(ii)中获得的涂层退火,以获得自组装结构;以及任选地,

[0016] (iv) 洗涤在(iii)中获得的自组装结构。

[0017] 本发明还提供了由所述自组装结构制备的膜。

[0018] 本发明利用了具有热力学不相容性嵌段的嵌段共聚物进行相分离并且自组装成纳米结构的能力,由此导致具有均匀多孔性的纳米多孔膜的形成。

附图说明

[0019] 图1描述了根据本发明一个实施方式的均聚物1(二嵌段共聚物的前体)和二嵌段共聚物2的多角度激光散射(MALS)凝胶渗透色谱(GPC)叠加轨迹。

[0020] 图2描述了根据本发明一个实施方式的自组装结构的原子力显微镜(AFM)高度图像。

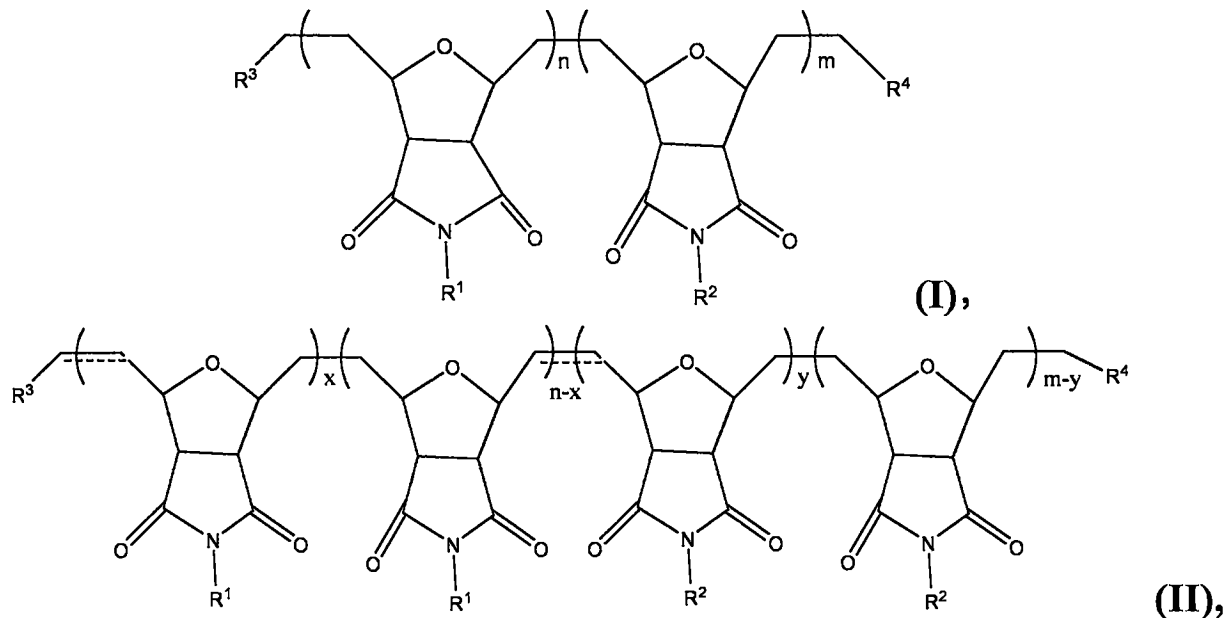
[0021] 图3描述了在图2中描述的自组装结构的AFM相图。

[0022] 图4描述了从图3提取的谱线轮廓(profile)。

[0023] 发明详述

[0024] 在一个实施方式中,本发明提供了一种包含式(I)或(II)的嵌段共聚物的自组装结构和多孔膜:

[0025]



[0026] 其中:

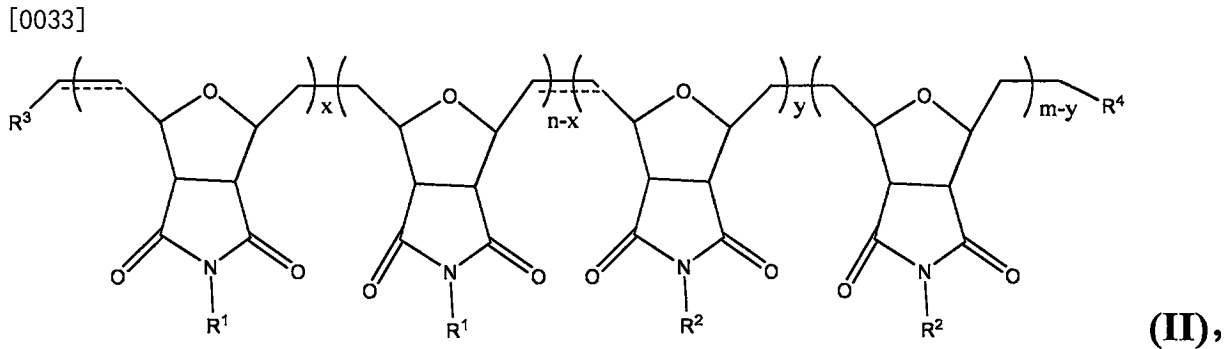
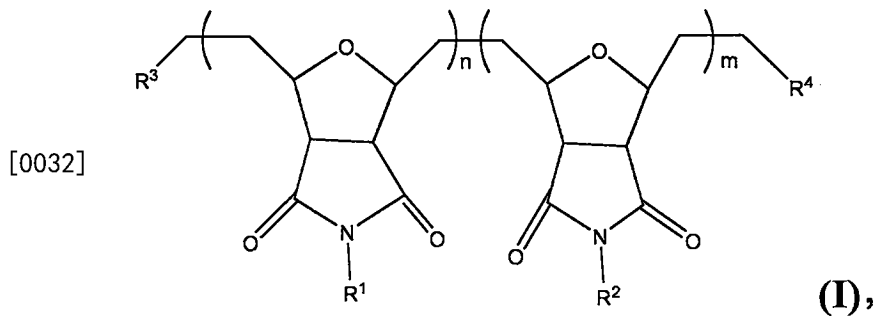
[0027] R¹是式-(CHR-CH₂-O)_p-R'的聚(氧化烯)基团,其中p=2-6,R是H或甲基,以及R'是H、C₁-C₆烷基或者C₃-C₁₁环烷基;

[0028] R²是C₁-C₂₂烷基或C₃-C₁₁环烷基,各自任选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基取代;

[0029] R³和R⁴之一是C₆-C₁₄芳基或是杂芳基,任选地被选自羟基、卤素、氨基和硝基的取代基取代,以及R³和R⁴的另一个是C₁-C₂₂烷氧基,任选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氨基和杂环基的取代基取代;

[0030] n和m独立地是约10至约2000;0 < x ≤ n以及0 < y ≤ m。

[0031] 在一个实施方式中,本发明提供了一种制备包含式(I)或(II)的嵌段共聚物的自组装结构的方法:



[0034] 其中：

[0035] R^1 是式 $-(CHR-CH_2-O)_p-R'$ 的聚(氧化烯)基团,其中 $p=2-6$, R 是H或甲基,以及 R' 是H、 C_1-C_6 烷基或者 C_3-C_{11} 环烷基；

[0036] R^2 是 C_1-C_{22} 烷基或 C_3-C_{11} 环烷基,各自任选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基取代；

[0037] R^3 和 R^4 之一是 C_6-C_{14} 芳基或是杂芳基,任选地被选自羟基、卤素、氨基和硝基的取代基取代,以及 R^3 和 R^4 的另一个是 C_1-C_{22} 烷氧基,任选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氨基和杂环基的取代基取代；

[0038] n 和 m 独立地是约10至约2000; $0 < x \leq n$ 以及 $0 < y \leq m$ ；

[0039] 所述方法包括：

[0040] (i) 将嵌段共聚物溶于溶剂体系中,以获得聚合物溶液；

[0041] (ii) 将聚合物溶液旋涂到基材上；

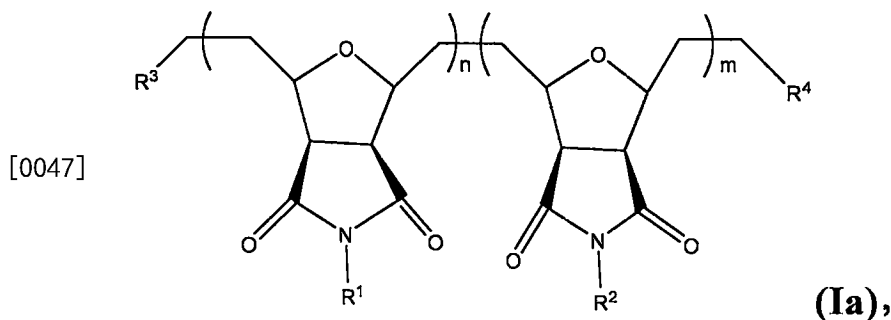
[0042] (iii) 将在(ii)中获得的涂层退火,以获得自组装结构;以及任选地,

[0043] (iv) 洗涤在(iii)中获得的自组装结构。

[0044] 经过受限溶胀导致孔的产生,可以由自组装结构制备多孔膜。受限溶胀由退火步骤进行,它可以通过将自组装结构暴露于溶剂蒸气或浸泡在液体溶剂中进行。

[0045] 在式(II)中,虚键表示部分氢化。优选地, x 是0.1至 n 以及 y 是0.1至 m 。当 $x=n$ 时,对应的嵌段是完全氢化的。类似地,当 $y=m$ 时,对应的嵌段是完全氢化的。根据实施方式, x/n 和 y/m 独立地是0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9或1。

[0046] 根据一个实施方式,上述二嵌段共聚物是式(Ia)的二嵌段共聚物,其中单体是外型异构体：



[0048] 在任意上述实施方式中,R是H。

[0049] 在任意上述实施方式中,p是3-6。

[0050] 在任意上述实施方式中,R' 是C₁-C₆烷基,任选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基取代。

[0051] 在任意上述实施方式中,R²是C₁₀-C₁₈烷基,任选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基取代。

[0052] 在任意上述实施方式中,R³是C₆-C₁₄芳基,任选地被选自羟基、卤素、氨基以及硝基的取代基取代,以及R⁴是C₁-C₂₂烷氧基,任选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氮基以及杂环基的取代基取代。

[0053] 在一个实施方式中,R³是苯基,任选地被选自羟基、卤素、氨基以及硝基的取代基取代,以及R⁴是C₁-C₆烷氧基,任选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氮基以及杂环基的取代基取代。

[0054] 在任意上述实施方式中,R⁴是C₁-C₆烷氧基。

[0055] 在一个实施方式中,R³由用于单体聚合的ROMP催化剂提供。

[0056] 在一个实施方式中,R⁴由用于终止聚合的乙烯基醚化合物提供。

[0057] 根据本发明,术语“芳基”表示具有一个、两个或三个芳环的单、双或三环碳环体系,例如,苯基、萘基、蒽基或联苯基。如本领域通常理解,术语“芳基”表示未取代或取代的芳族碳环结构部分,并且包括单环和多环芳族化合物,例如,苯基、联苯基、萘基、蒽基、芘基,等等。芳基结构部分通常含有,例如,6至30个碳原子,优选6至18个碳原子,更优选6至14个碳原子,以及最优选6至10个碳原子。应当理解,术语芳基包括平面且包含4n+2个π电子的碳环结构部分,根据Hückel规则,其中n=1、2或3。

[0058] 根据本发明,术语“杂芳基”表示具有五至十个环原子的环状芳族基团,其中至少一个环原子是O、S或N,以及其余环原子是碳。杂芳基的实例包括吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、吡咯基、吡唑基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、异噁唑基、噻二唑基、噁二唑基、噻吩基、呋喃基、喹啉基,以及异喹啉基。本发明所用的术语“杂芳基”表示单环杂芳基或双环杂芳基。单环杂芳基是五或六元环。五元环包括两个双键和一个硫、氮或氧原子。或者,五元环具有两个双键和一个、两个、三个或四个氮原子以及任选地一个选自氧或硫的其它杂原子,以及其余为碳原子。六元环包括三个双键,一个、两个、三个或四个氮原子,以及其余为碳原子。双环杂芳基包括稠合到苯基的单环杂芳基,或者稠合到单环环烷基的单环杂芳基,或者稠合到单环环烯基的单环杂芳基,或者稠合到单环杂芳基的单环杂芳基。单环和双环杂芳基通过包含在单环或双环杂芳基内的任意可取代原子连接到母体分子结构部分上。本发明的单环和双环杂芳基可以是取代或未取代的。此外,氮杂原子可以季铵化或者可以不季铵化,以及可以

氧化成N-氧化物或者可以不氧化成N-氧化物。另外,含氮环可以被N-保护或者可以不被N-保护。单环杂芳基的代表性实例包括,但不限于,呋喃基、咪唑基、异噁唑基、异噻唑基、噁二唑基、噁唑基、吡啶基、吡啶-N-氧化物、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、吡唑基、吡咯基、四唑基、噻二唑基、噻唑基、噻吩基、三唑基以及三嗪基。双环杂芳基的代表性实例包括,但不限于,苯并噻吩基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噁二唑基、6,7-二氢-1,3-苯并噻唑基、咪唑并[1,2-a]吡啶基、吡啶基、1H-吡啶-3-基、吡啶基、异吡啶基、异喹啉基、喹啉基、吡啶并咪唑基、喹啉基、喹啉-8-基以及5,6,7,8-四氢喹啉-5-基。

[0059] “烷基”可以是直链或支链的。根据一个实施方式,烷基优选是C₁-C₂₂烷基。烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、十六烷基,等等。该定义同样应用于“烷基”出现的场合,例如在羟烷基、单卤代烷基、二卤代烷基和三卤代烷基中。C₁-C₂₂烷基同样可以进一步被环烷基例如C₃-C₁₁环烷基取代。

[0060] 在任意上述实施方式中,“环烷基”可以是单环或双环的。单环环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基以及环辛基。双环环烷基的实例包括具有一个共用环碳原子的那些,例如螺辛烷、螺壬烷、螺癸烷和螺十一烷,以及具有两个共用环碳原子的那些,例如双环辛烷、双环壬烷、双环癸烷和双环十一烷。任意环烷基可以任选地被一个或多个烷基例如C₁-C₆烷基取代。

[0061] 根据一个实施方式,“烷氧基”优选是C₁-C₂₂烷氧基。烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、十六烷氧基,等等。

[0062] 术语“卤素”表示选自氟、氯、溴和碘,优选氯或溴的卤素。

[0063] 本文中所述的术语“杂环”或“杂环的”表示单环杂环或双环杂环。单环杂环是含有至少一个独立选自O、N、N(H)和S的杂原子的三、四、五、六或七元环。三或四元环含有零个或一个双键以及选自O、N、N(H)和S的杂原子。五元环含有零个或一个双键以及一个、两个、三个选自O、N、N(H)和S的杂原子。六元环含有零个、一个或两个双键以及一个、两个或三个选自O、N、N(H)和S的杂原子。七元环含有零个、一个、两个或三个双键以及一个、两个或三个选自O、N、N(H)和S的杂原子。单环杂环可以是未取代或取代的,并且通过单环杂环内含有的任意可取代的碳原子或任意可取代的氮原子连接到母体分子结构部分。单环杂环的代表性实例包括,但不限于,氮杂环丁基、氮杂环庚基、氮杂环丙基、二氮杂环庚基、[1,4]二氮杂环庚-1-基、1,3-二噁烷基、1,3-二氧环戊基、1,3-二硫环戊基、1,3-二噻烷基、高吗啉基、高哌嗪基、咪唑啉基、咪唑烷基、异噻唑啉基、异噻唑烷基、异噁唑啉基、异噁唑烷基、吗啉基、噁二唑啉基、噁二唑烷基、噁唑啉基、噁唑烷基、哌嗪基、哌啶基、吡喃基、吡啶基、吡啶烷基、吡咯基、吡咯烷基、四氢呋喃基、四氢吡喃基、四氢噻吩基、噻二唑啉基、噻二唑烷基、噻唑啉基、噻唑烷基、硫代吗啉基、1,1-二氧硫代吗啉基(硫代吗啉砜)、硫代吡喃基以及三噻烷基。双环杂环是稠合到苯基的单环杂环,或者稠合到单环环烷基的单环杂环,或者稠合到单环环烯基的单环杂环,稠合到单环杂环的单环杂环,或者稠合到单环杂芳基的单环杂环。双环杂环通过双环杂环内含有的任意可取代的碳原子或任意可取代的氮原子连接到母体分子结构部分,并且可以是未取代或取代的。双环杂环的代表性实例包括,但不限于,苯并二噁英基、苯并吡喃基、硫色满基、2,3-二氢吡嗪基、吡嗪基、吡喃并吡啶基、1,2,3,4-四氢异喹啉基、1,2,3,4-四氢喹啉基、硫代吡喃并吡啶基、2-氧代-1,3-苯并噁唑基、3-氧代-苯

并噁嗪基、3-氮杂双环[3.2.0]庚基、3,6-二氮杂双环[3.2.0]庚基、八氢环戊并[c]吡咯基、六氢-1H-咪喃并[3,4-c]吡咯基、八氢吡咯并[3,4-c]吡咯基、2,3-二氢苯并咪喃-7-基、2,3-二氢苯并咪喃-3-基以及3,4-二氢-2H-色烯-4-基。本文中所定义的单环或双环杂环可以具有通过选自N、N(H)、O或S的杂原子或者一个至三个额外碳原子的亚烷基桥连接的两个非相邻碳原子。在两个非相邻碳原子之间含有这类连接的单环或双环杂环的代表性实例包括,但不限于,2-氮杂双环[2.2.2]辛基、2-氧杂-5-氮杂双环[2.2.2]辛基、2,5-二氮杂双环[2.2.2]辛基、2-氮杂双环[2.2.1]庚基、2-氧杂-5-氮杂双环[2.2.1]庚基、2,5-二氮杂双环[2.2.1]庚基、2-氮杂双环[2.1.1]己基、5-氮杂双环[2.1.1]己基、3-氮杂双环[3.1.1]庚基、6-氧杂-3-氮杂双环[3.1.1]庚基、8-氮杂双环[3.2.1]辛基、3-氧杂-8-氮杂双环[3.2.1]辛基、1,4-二氮杂双环[3.2.2]壬基、1,4-二氮杂三环[4.3.1.1 3,8]十一烷基、3,10-二氮杂双环[4.3.1]癸基,或者8-氧杂-3-氮杂双环[3.2.1]辛基、八氢-1H-4,7-甲桥异吡啶基,以及八氢-1H-4,7-环氧异吡啶基。氮杂原子可以季铵化或者可以不季铵化,并且可以被氧化成N-氧化物或可以不被氧化成N-氧化物。此外,含氮杂环可以被N-保护或可以不被N-保护。

[0064] 杂环基团的实例包括吡啶基、哌啶基、哌嗪基、吡嗪基、吡咯基、吡喃基、四氢吡喃基、四氢硫代吡喃基、吡咯烷基、咪喃基、四氢咪喃基、噁吩基、四氢噁吩基、嘌呤基、嘧啶基、噻唑基、噻唑烷基、噻唑啉基、噁唑基、三唑基、四唑基、四嗪基、苯并噁唑基、吗啉基、硫代吗啉基、喹啉基,以及异喹啉基。

[0065] 具有或不具有苯并的五元不饱和杂环:咪喃基、噁吩基、吡咯基、吡唑基、吡唑啉基、咪唑基、咪唑啉基、二噻唑基、呋喃基、1,2,3-三唑基、四唑基、1,2,4-三唑基、噁二唑基、噻二唑基、异噁唑基、异噁唑啉基、噁唑基、噁唑啉基、磷杂环戊烯基(phospholy1)、异噻唑基、噻唑基、噻唑啉基、异噻唑基、异噻唑烷基、苯并咪喃基、苯并噁吩基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噁唑啉基以及苯并噻唑啉基。

[0066] 每当描述结构中原子的数值范围时(例如C₁₋₂₂、C₁₋₁₂、C₁₋₈、C₁₋₆或C₁₋₄烷基、烷氧基,等等),应当明确理解为还可以使用落入所述范围内的任意碳原子的子范围或单个数值。因此,例如,关于本文中引用的任意化学基团(例如烷基、烷氧基、烷氨基,等等)所使用的1-22个碳原子(例如C_{1-C22})、1-20个碳原子(例如C_{1-C20})、1-18个碳原子(例如C_{1-C18})、1-16个碳原子(例如C_{1-C16})、1-14个碳原子(例如C_{1-C14})、1-12个碳原子(例如C_{1-C12})、1-10个碳原子(例如C_{1-C10})、1-8个碳原子(例如C_{1-C8})、1-6个碳原子(例如C_{1-C6})、1-4个碳原子(例如C_{1-C4})、1-3个碳原子(例如C_{1-C3})或者2-8个碳原子(例如C_{2-C8})的范围的描述视情况而定,涵盖和明确描述了1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21或22个碳原子,以及其任意的子范围,例如1-2个碳原子、1-3个碳原子、1-4个碳原子、1-5个碳原子、1-6个碳原子、1-7个碳原子、1-8个碳原子、1-9个碳原子、1-10个碳原子、1-11个碳原子、1-12个碳原子、1-13个碳原子、1-14个碳原子、1-15个碳原子、1-16个碳原子、1-17个碳原子、1-18个碳原子、1-19个碳原子、1-20个碳原子、1-21个碳原子或1-22个碳原子,以及介于其间的任意子范围,例如,2-3个碳原子、2-4个碳原子、2-5个碳原子、2-6个碳原子、2-7个碳原子、2-8个碳原子、2-9个碳原子、2-10个碳原子、2-11个碳原子、2-12个碳原子、2-12个碳原子、2-13个碳原子、2-14个碳原子、2-15个碳原子、2-16个碳原子、2-17个碳原子、2-18个碳原子、2-19个碳原子、2-20个碳原子、2-21个碳原子和2-22个碳原子,3-4个碳原子、3-5个碳原

子、3-6个碳原子、3-7个碳原子、3-8个碳原子、3-9个碳原子、3-10个碳原子、3-11个碳原子、3-12个碳原子、3-13个碳原子、3-14个碳原子、3-15个碳原子、3-16个碳原子、3-17个碳原子、3-18个碳原子、3-19个碳原子、3-20个碳原子、3-21个碳原子和3-22个碳原子,以及4-5个碳原子、4-6个碳原子、4-7个碳原子、4-8个碳原子、4-9个碳原子、4-10个碳原子、4-11个碳原子、4-12个碳原子、4-13个碳原子、4-14个碳原子、4-15个碳原子、4-16个碳原子、4-17个碳原子、4-18个碳原子、4-19个碳原子、4-20个碳原子、4-21个碳原子和4-22个碳原子,等等,视情况而定。

[0067] 在上述实施方式中,“n”和“m”表示相应单体的平均聚合度。

[0068] 根据实施方式,n为约10至约1000、约10至约500、约10至约250、约20至约1000、约20至约500、约20至约250、约30至约1000、约30至约500、约30至约250、约40至约1000、约40至约500、约40至约250、约50至约1000、约50至约500、约50至约250、约60至约1000、约60至约500或约60至约250。

[0069] 在任意上述实施方式中,m为约50至约2000、约50至约1500、约50至约1000、约100至约2000、约100至约1500、约100至约1000、约150至约2000、约150至约1500、约150至约1000、约200至约2000、约200至约1500或约200至约1000。

[0070] 在嵌段共聚物的任意上述实施方式中,n典型地为约30至约350,优选约70至约200,以及更优选约100至约150。

[0071] 在嵌段共聚物的任意上述实施方式中,m典型地为约75至约900,优选约180至约500,以及更优选约250至约400。

[0072] 嵌段共聚物可以具有任意合适的总分子量,例如约35kDa至约450kDa的数均分子量(M_n);在某些实施方式中,嵌段共聚物具有约75kDa至约300kDa的 M_n ;在某些其它实施方式中,嵌段共聚物具有约100kDa至约250kDa的 M_n 。在某些实施方式中,嵌段共聚物具有约129kDa的 M_n 。

[0073] 式(II)的嵌段共聚物中的双键可以具有任意合适的取向,顺式、反式,并且它们可以以随机的方式分布。

[0074] 所述嵌段共聚物可以自组装成任意合适的形态,例如,但不限于,球形或体心立方形态、圆柱体形态、层状形态或双螺旋二十四面体(gyroid)形态。共聚物自组装成的纳米结构类型将尤其取决于嵌段共聚物中各个嵌段的体积分数以及溶剂体系的性质。

[0075] 例如,当两种单体的聚合物体积分数比例范围($f_A:f_B$)为37-50:63-50时,有利于形成涉及相当的相畴尺寸的层堆叠的层状形态,当体积分数比例范围为15-70:85-30时,有利于形成圆柱体形态,其中次要聚合物组分在主要聚合物嵌段组分的基体中形成圆柱体,以及,当体积分数比例范围为7-15:83-85时,有利于形成体心立方相,其中次要聚合物组分在主要聚合物嵌段组分的基体中形成球。当体积分数比例范围为33-37:67-33时,有利于形成双螺旋二十四面体形态。

[0076] 圆柱体形态包括具有离散的管状或圆柱体形状的相畴形态。管状或圆柱体形状可以在六方晶格上六方堆积。在实施方式中,圆柱体相畴尺寸是约5nm至约100nm。

[0077] 层状形态包括具有通常彼此平行取向的交替组分的层的相畴形态。在实施方式中,层状相畴尺寸是约5nm至约100nm。

[0078] 双螺旋二十四面体形态包含两个互穿的连续网络。在实施方式中,双螺旋二十四

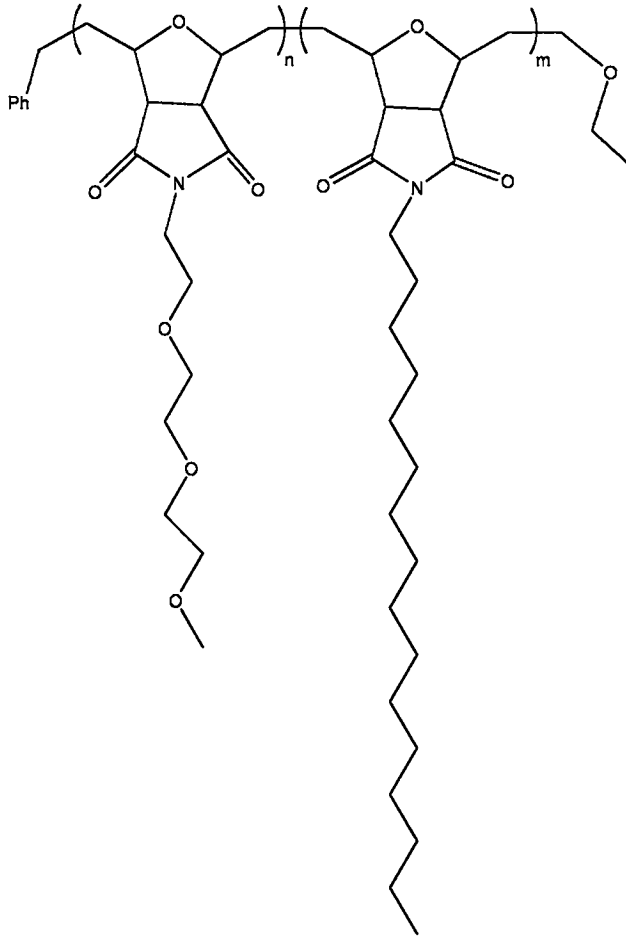
面体相畴尺寸是约5nm至约100nm。

[0079] 球形形态或bcc形态表示具有在第二嵌段的基体中的体心立方晶格上排列的一个嵌段的球形相畴的相畴形态。在实施方式中,球形形态相畴尺寸是约5nm至约100nm。

[0080] 在一个实施方式中,聚合的第二单体(带有 R^2)和聚合的第一单体(带有 R^1)以任意合适的体积分数存在于嵌段共聚物中。例如第一单体的%体积分数比第二单体的%体积分数可以在约15:约85至约30:约70范围内,优选在约19:约81至约25:约75范围内,以及更优选为约20:约80。在一个实施方式中,第二单体的体积分数为约78%,以及第一单体的体积分数为22%。

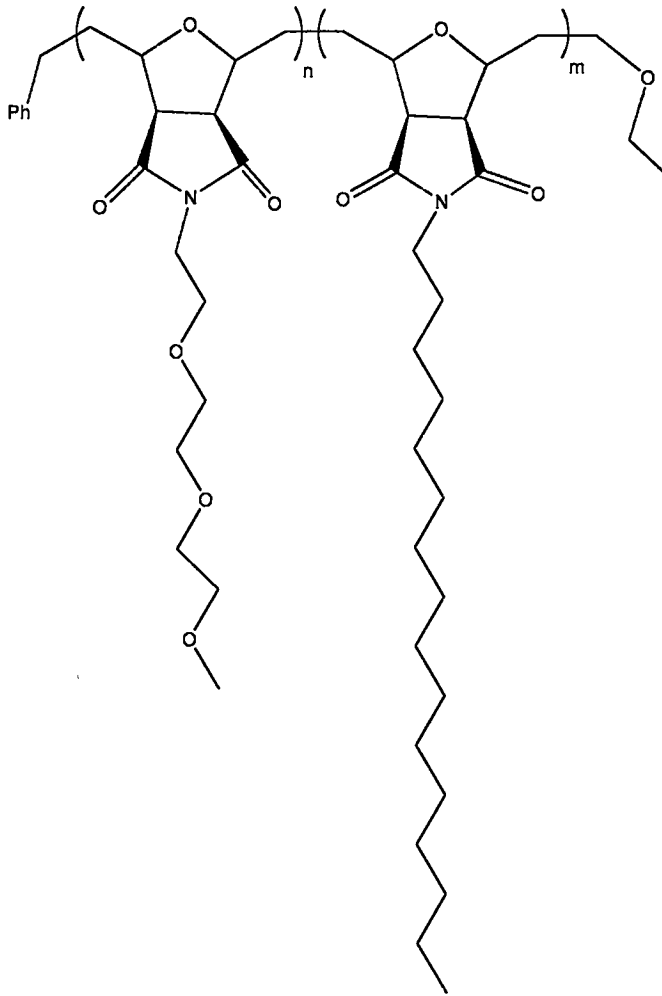
[0081] 在一个实施方式中,第二单体的体积分数与第一单体的体积分数之比是约2.3至5.6:1,这有利于形成圆柱体形态。在一个优选的实施方式中,第二单体的体积分数与第一单体的体积分数之比是2.25:1。

[0082] 在一个具体实施方式中,所述自组装结构和所述多孔膜包含式(I)的二嵌段共聚物,具有以下结构,尤其是,其中n是100且m是180:



[0083]

[0084] 在一个实施方式中,所述自组装结构和所述多孔膜包含式(I)的二嵌段共聚物,具有以下结构,其中单体具有外型构型,尤其是,其中n是100且m是180:

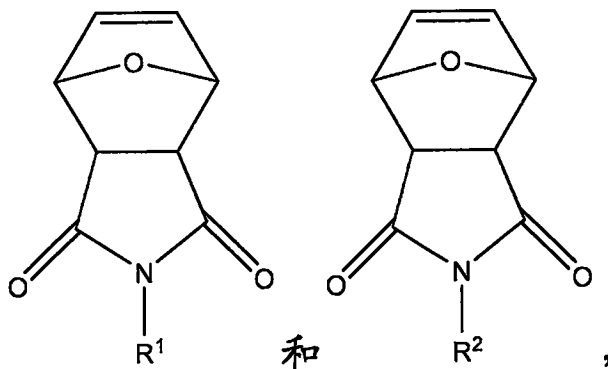


[0085]

[0086] 上述嵌段共聚物可以通过以下方法制备,包括:

[0087] (i) 使用开环易位聚合 (ROMP) 催化剂聚合下式两种单体之一:

[0088]



[0089] 以获得具有活性链端的开环聚合物;

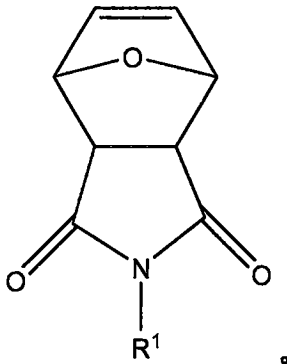
[0090] (ii) 在 (i) 中获得的开环聚合物的活性链端上聚合所述两种单体中的另一个,以获得具有活性链端的二嵌段共聚物;

[0091] (iii) 使用任选取代的烷基乙烯基醚封端在 (ii) 中获得的二嵌段共聚物的活性链端;以及

[0092] (iv) 氢化在 (iii) 中获得的二嵌段共聚物,以获得式 (I) 或 (II) 的嵌段共聚物。

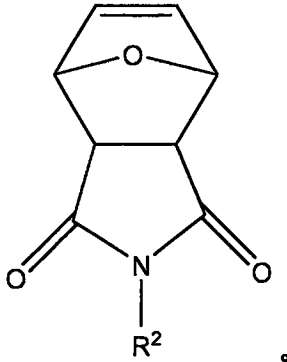
[0093] 在上述方法中,首先聚合的单体具有下式:

[0094]



[0095] 在上述单体聚合之后,在其上聚合的第二单体是下式的单体:

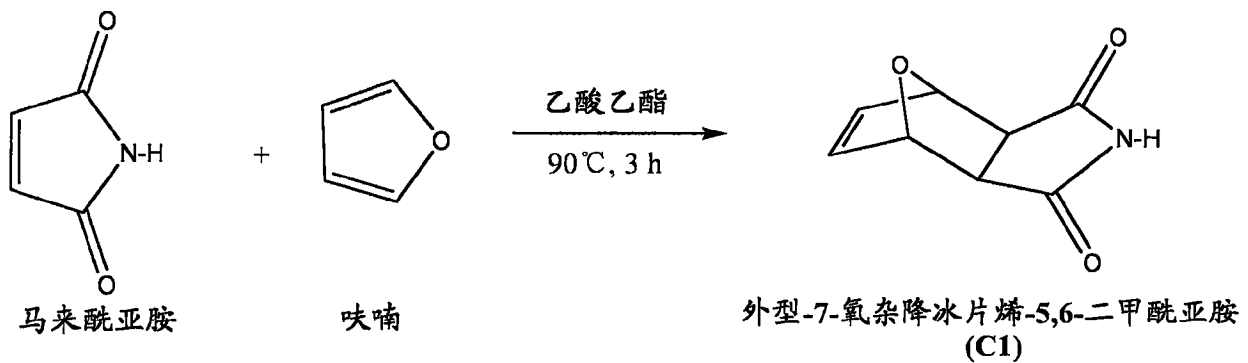
[0096]



[0097] 第一单体和第二单体可以是外型或内型立体化学构象。在一个实施方式中,所述第一和第二单体具有外型构象,例如单体具有98%或更高的外型异构体。

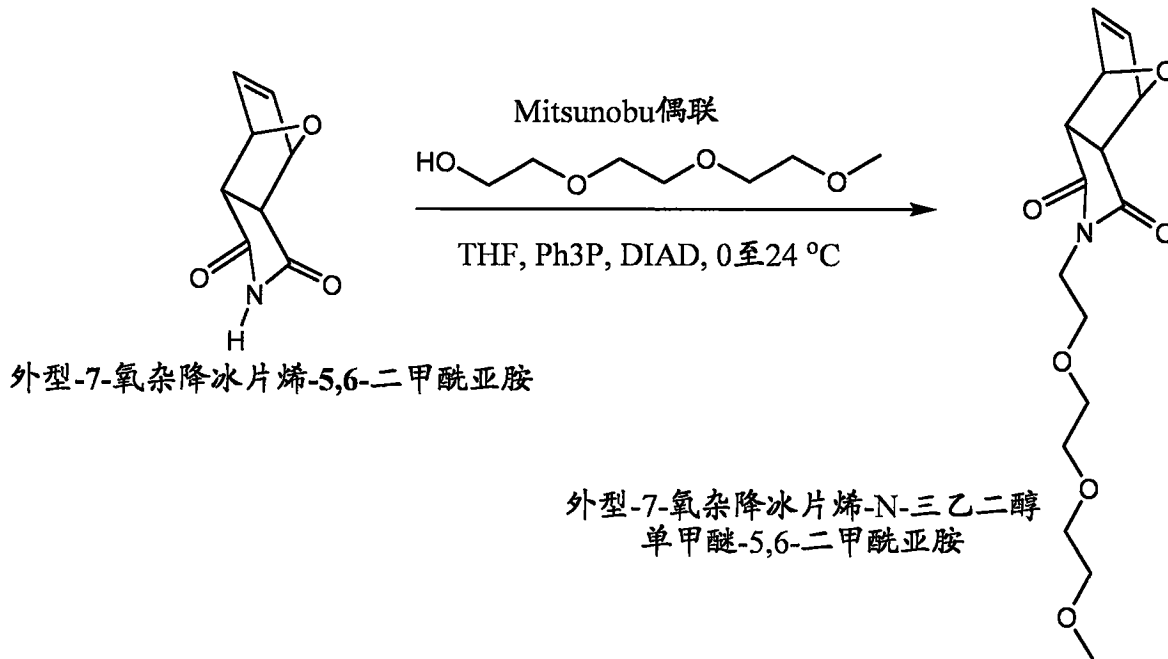
[0098] 在第一和第二单体中,R¹和R²与对于上述式(I)的二嵌段共聚物所述相同。第一和第二单体是(氧杂)降冰片烯(二)甲酰亚胺衍生的单体。单体可以通过任意合适的方法制备,例如,自马来酰亚胺和呋喃开始,经由Diels-Alder反应制备,如下所示:

[0099]



[0100] 第一单体可以经由Mitsunobu偶联反应合成,如下所示:

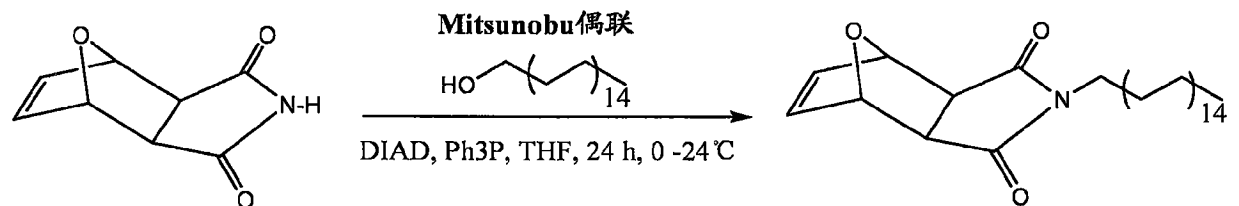
[0101]



[0102] 或者,第一单体可以通过N-三乙二醇单甲醚马来酰亚胺与呋喃经由Diels-Alder反应合成。

[0103] 第二单体可以经由Diels-Alder反应合成,如下所示:

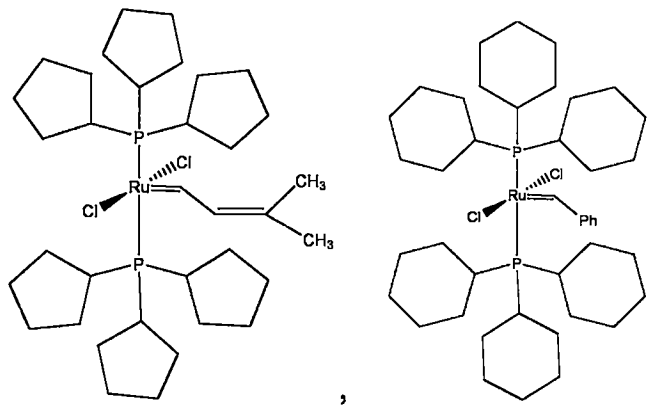
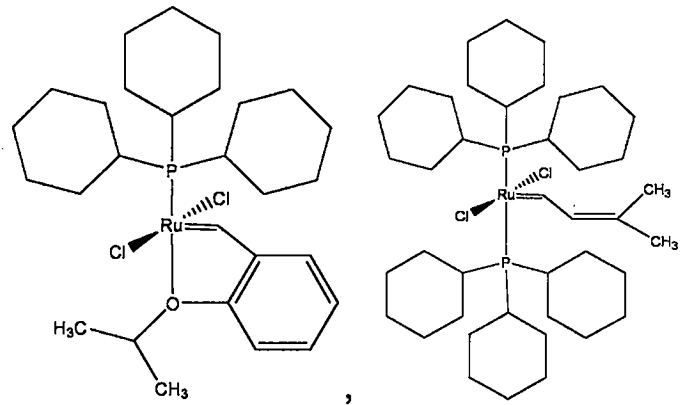
[0104]



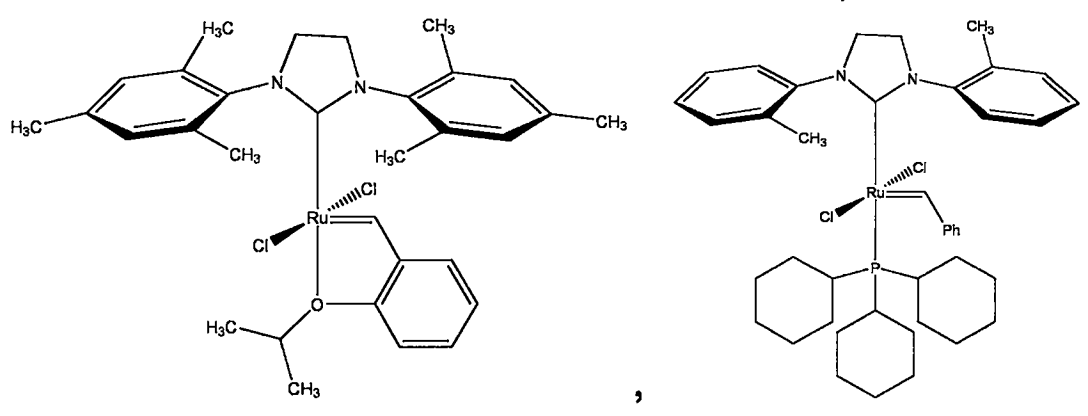
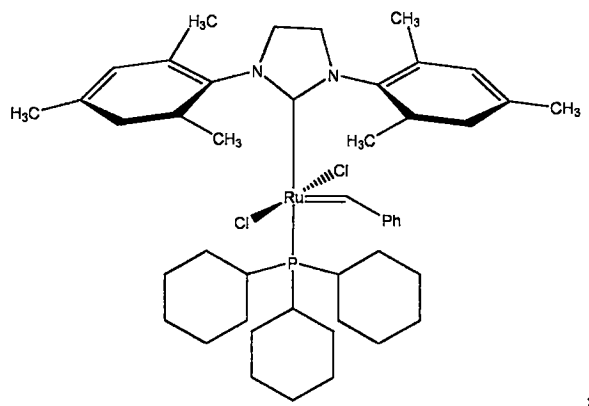
[0105] 或者,第二单体可以通过外型-7-氧杂降冰片烯-5,6-二甲酸酐与十六胺反应或N-十六烷基-马来酰亚胺与呋喃经由Diels-Alder反应而合成。

[0106] 通过开环烯烃易位聚合 (ROMP) 进行单体的聚合,其中环状烯烃单体通过环状烯烃单体的开环进行聚合或共聚。典型地,含有卡宾配体的过渡金属催化剂作为易位反应的媒介。

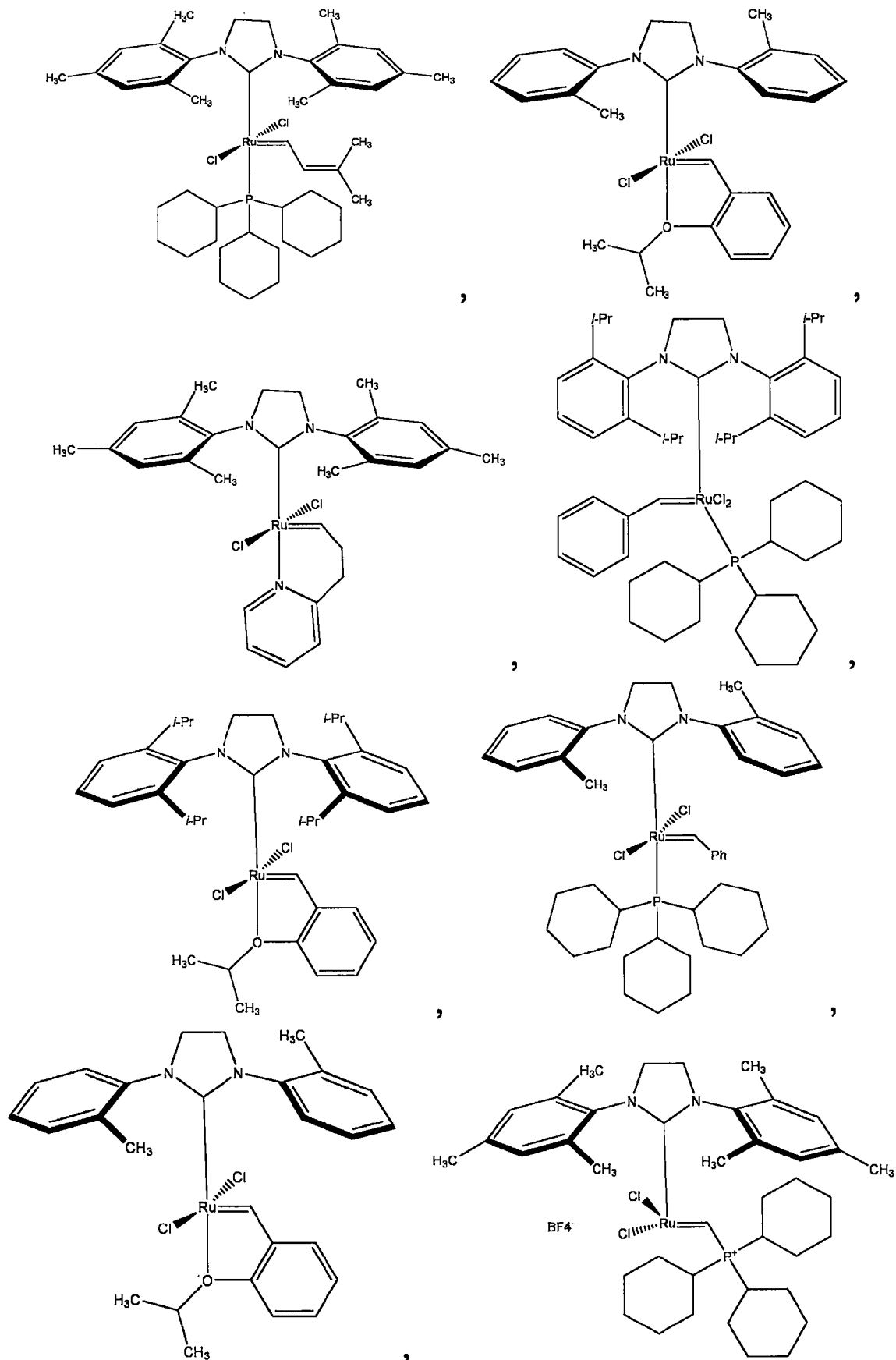
[0107] 可以使用任意合适的ROMP催化剂,例如,Grubbs一代、二代和三代催化剂,可以使用Umicore、Hoveyda-Grubbs、Schrock以及Schrock-Hoveyda催化剂。这类催化剂的实例包括以下:

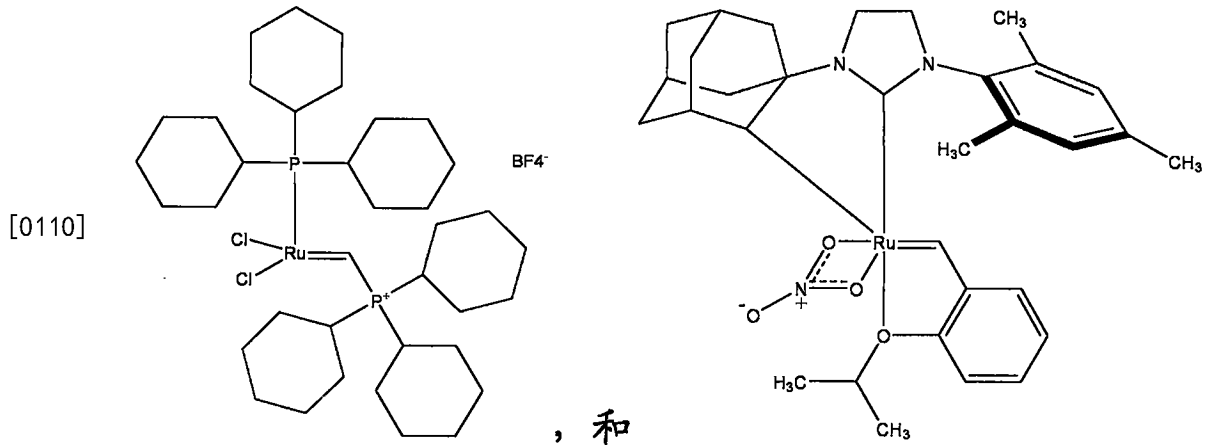


[0108]

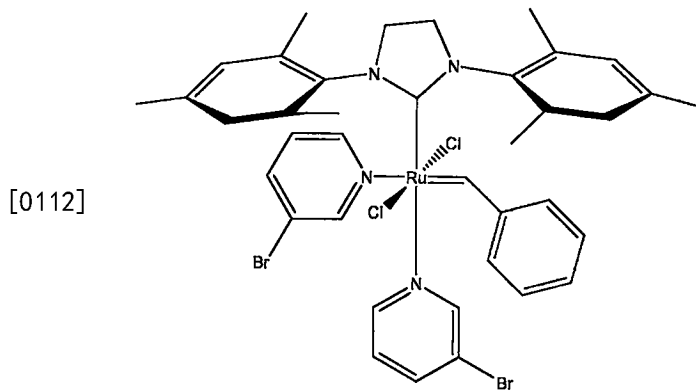


[0109]



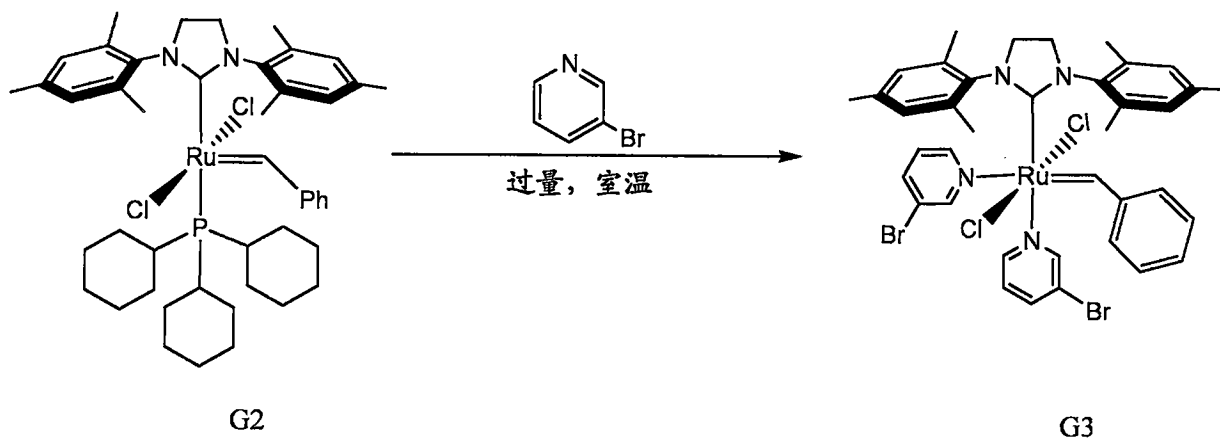


[0111] 在一个实施方式中,尤其合适的是Grubbs三代催化剂,因为它们具有多种优势,例如在空气中的稳定性,耐受多官能团,和/或聚合引发和增长速率快。此外,使用Grubbs三代催化剂,端基可以设计为与任意相容基团相适应,并且催化剂可以容易地回收。这类催化剂的优选实例是:



[0113] 上述第三代Grubbs催化剂(G2)可以商购获得或者从Grubbs二代催化剂制备,如下所示:

[0114]



[0115] 第一单体和第二单体依次聚合,以获得二嵌段共聚物。两种单体的任意一个可以首先聚合。例如,第一单体可以首先聚合,随后是第二单体。或者,第二单体可以首先聚合,随后是第一单体。

[0116] 典型地,单体的化学纯度是至少95%,优选99%或更高,以及更优选99.9%或更

高。优选的是,单体不含将会干扰聚合的杂质,例如会影响ROMP催化剂的杂质。这类杂质的实例包括胺类、硫醇类、酸类、膦类以及N-取代马来酰亚胺。

[0117] 在合适的溶剂例如通常用于进行ROMP聚合的溶剂中进行单体聚合。合适的溶剂的实例包括芳族烃类,例如苯、甲苯以及二甲苯,脂肪烃类,例如正戊烷、己烷以及庚烷,脂环烃类,例如环己烷,以及卤代烃类,例如二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯、二氯苯和三氯苯,以及其混合物。

[0118] 当在有机溶剂中进行聚合时,单体浓度可以在1至50wt%,优选2至45wt%,以及更优选3至40wt%范围内。

[0119] 可以在任意合适的温度,例如,-20至+100°C,优选10至80°C进行聚合。

[0120] 聚合可以进行任意合适的时间,以获得各嵌段的适当链长度,这可以是约1分钟至100小时。

[0121] 可以将ROMP催化剂的量选择为任意合适的量。例如,催化剂与单体的摩尔比可以是约1:10至约1:1000,优选约1:50至1:500,以及更优选约1:100至约1:200。例如,催化剂与单体的摩尔比可以是1:n和1:m,其中n和m是平均聚合度。

[0122] 在两种单体聚合之后,通过向聚合混合物中添加任选取代的烷基乙烯基醚对二嵌段共聚物的链端进行封端。

[0123] 可以将产生的二嵌段共聚物前体氢化,以获得式(I)或(II)的嵌段共聚物。氢化可以通过任意合适的技术进行,例如,通过使用氢气和催化剂。可以使用任意合适的催化剂,非均相的或均相的。非均相催化剂的实例包括Raney镍、钨碳、NaBH₄还原镍、铂金属或其氧化物、铑、钌、NaH-RONa-Ni(OAc)₂以及氧化锌。均相催化剂的实例包括氯化三(三苯基膦)合铑或Wilkinson's催化剂,以及氯化三(三苯基膦)合氢化钌(II)。

[0124] 优选地,通过使用氢气和氢化催化剂,例如G2催化剂氢化二嵌段共聚物。完全氢化将会产生氢化的二嵌段共聚物。可以控制氢化度,以获得部分氢化的嵌段共聚物,例如,式聚(M₁_xHM₁_{n-x}/M₂HM₂_{m-y})的嵌段共聚物,其中M₁是第一单体以及HM₁是氢化的第一单体,以及M₂是第二单体以及HM₂是氢化的第二单体。x和y表示未氢化单体的数目。n-x和m-y表示氢化单体的数目。当进行部分氢化时,所产生的嵌段共聚物是多嵌段共聚物,例如三嵌段或四嵌段共聚物。当进行部分氢化时,所产生的嵌段共聚物是多嵌段共聚物,例如三嵌段或四嵌段共聚物。在一个实施方式中,部分氢化材料将会是无规的,由顺序排列的氢化的和非氢化的单体片段构成。

[0125] 在一个实施方式中,催化剂负载约1:100摩尔当量的双键([G2]_{摩尔}:[双键]_{摩尔}=约1:100),以完全氢化前体共聚物。比例可以从约1:100至约1:500或约1:600变化,可以获得部分氢化的嵌段共聚物。

[0126] 可以通过合适的技术例如用非溶剂沉淀分离式(I)或(II)的嵌段共聚物。

[0127] 在二嵌段共聚物制备过程中形成的均聚物、二嵌段共聚物前体以及本发明的氢化的嵌段共聚物可以通过任意已知技术表征其分子量和分子量分布。例如,可以使用MALS-GPC技术。该技术经由高压泵,使用流动相穿过一堆填充有固定相的柱洗脱聚合物溶液。固定相根据链尺寸分离聚合物样品,随后通过三种不同的检测器检测聚合物。可以连续使用一系列检测器,例如紫外检测器(UV-检测器),随后是多角度激光散射检测器(MALS-检测器),接着是折射率检测器(RI-检测器)。UV-检测器测量在254nm波长处的聚合物光吸收;

MALS-检测器测量聚合物链相对于移动相的散射光。

[0128] 本发明的嵌段共聚物是高度单分散的。例如,所述共聚物具有1.01至1.2,优选1.05至1.10的Mw/Mn。

[0129] 本发明提供了一种包含如上文所述的氢化的嵌段共聚物,尤其是氢化的二嵌段共聚物的多孔膜。

[0130] 在一个实施方式中,所述多孔膜通过旋涂嵌段共聚物的溶液制备。为了制备所述膜,将嵌段共聚物首先溶于合适的溶剂或溶剂体系中,并且通过旋涂流延为薄膜。

[0131] 可以通过本领域技术人员已知的任意合适方法制备聚合物溶液。将嵌段共聚物添加至溶剂体系中并搅拌,直到获得均匀溶液。如果需要,可以将溶液搅拌延长的时间,使得嵌段共聚物在溶液中呈现为其热力学有利的结构。

[0132] 合适的溶剂体系的实施方式包括选自卤代烃类、醚类、酰胺类和亚砷类的溶剂或溶剂混合物。在一个实施方式中,溶剂体系包括挥发性溶剂,例如,沸点低于100°C的溶剂。

[0133] 例如,溶剂体系包括选自二氯甲烷、1-氯戊烷、1,1-二氯乙烷、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲亚砷(DMSO)、四氢呋喃(THF)、1,3-二氧六环和1,4-二氧六环的溶剂或溶剂混合物。

[0134] 因此,例如,DMF和THF的混合物、DMA和THF的混合物、DMSO和THF的混合物、DMSO和1-氯戊烷的混合物、NMP和1-氯戊烷的混合物、DMF和1-氯戊烷的混合物、1,3-二氧六环和THF的混合物、1,4-二氧六环和THF的混合物,或者1,3-或1,4-二氧六环、DMF和THF的混合物可以被用作溶剂体系。

[0135] 在一个优选的实施方式中,可以将DMF和THF的混合物、DMA和THF的混合物、DMA和1-氯戊烷的混合物、DMSO和THF的混合物、1,3-二氧六环和THF的混合物、1,4-二氧六环和THF的混合物用作溶剂体系。

[0136] 在一个更优选的实施方式中,可以将二氯甲烷或DMF和THF的混合物用作溶剂体系。

[0137] 在上述实施方式中,当将溶剂混合物用作溶剂体系时,所述混合物可以包括任意合适比例的溶剂,例如,在二元溶剂混合物中,各种溶剂可以以80/20、75/25、70/30、65/35、60/40、55/45或50/50的体积比,或者介于其间的任意比例存在。在三元溶剂体系中,三种溶剂的每一种可以以任意合适的比例,例如80/10/10、75/15/10、70/20/10、65/25/10、60/30/10、55/25/30、40/40/20或30/30/40的体积比,或者介于其间的任意比例存在。

[0138] 聚合物溶液可以含有任意合适量的嵌段共聚物。根据一个实施方式,聚合物溶液含有约0.1重量%至约2重量%,优选约0.5重量%至约1.5重量%,以及更优选约0.8重量%至约1.2重量%的嵌段共聚物。在一个实例中,聚合物溶液含有约1重量%的嵌段共聚物。聚合物浓度可以控制薄膜厚度,和因此由旋涂法获得的膜的厚度。

[0139] 旋涂典型地包括将小体积的聚合物溶液沉积到大致平坦的基材上,优选沉积到基材中央。可以通过使用注射器或滴管沉积聚合物溶液,或从罐连续沉积。

[0140] 当沉积聚合物溶液时,基材可以是固定的或低速旋转的,例如至多约500rpm。在沉积聚合物溶液之后,将基材加速到高速度,例如约3000rpm或更高。在一个实施方式中,将基材加速到约1500rpm至约6000rpm的旋转速度。由于旋转所施加的离心力作用,聚合物溶液在基材上径向流动,并且过量的聚合物溶液从基材边缘溅出。一旦达到期望的旋转速度,就

将旋转速度保持合适的时间段,例如1min至1h,优选1.5min。在基材上形成的薄膜持续缓慢变薄,直到它达到平衡厚度,或直到它变成固体状,这是由于随着溶剂从其中蒸发,溶液粘度增加。对于给定的聚合物浓度,通过变化旋转速度,可以控制薄膜厚度。

[0141] 薄膜可以流延至任意合适的厚度,典型地为约50nm至约500nm,厚,优选约100至约300nm,以及更优选约100nm。

[0142] 维持在旋转基材上的气氛可以是任意合适气氛,例如环境气氛、受控湿度和/或温度气氛、惰性气体气氛,或者在真空下进行涂覆。在一个实施方式中,可以保持溶剂蒸气气氛以退火,和诱导嵌段共聚物自组装。

[0143] 可以将任意合适的基材用于旋涂聚合物溶液。基材可以是多孔或无孔的。合适基材的实例包括玻璃、硅晶片、金属板、聚合物或塑料薄膜,以及涂覆在玻璃或硅晶片上的塑料薄膜。例如,可以使用聚乙烯醇涂覆的玻璃基材。

[0144] 基材表面对所产生的形态取向有影响,并且基于基材与二嵌段内各个嵌段之间的热力学相互作用决定取向或形态结果。如果基材表面与两个嵌段之一具有有利的相互作用,则二嵌段共聚物将以这样的方式自组装,使得它通过展开和暴露与其具有有利的相互作用的嵌段而使所述相互作用最大化。例如,在圆柱体形态的情形中,如果基材与一个嵌段比另一个具有更高亲和性,则圆柱体将与基材表面相互作用,其中圆柱体将平行于所述表面。如果基材表面对各个嵌段均具有中性或几乎无亲和性,则圆柱体将垂直于基材排列。

[0145] 为了进一步进行或完成二嵌段共聚物的微相分离,使旋涂的薄膜退火。退火在合适的溶剂蒸气存在下进行。以上就溶剂体系提及的任意溶剂均可用作进行退火的溶剂蒸气。例如,可以将二氯甲烷用作蒸气。

[0146] 退火可以进行任意合适长度的时间,例如0.1小时至1个月或更长,5小时至15天或更长,或者10小时至10天或更长。任选地,洗涤薄膜以除去任何残余溶剂,从而采收多孔膜。

[0147] 在一个实施方式中,基材,例如聚合物型基材,可以溶于合适的溶剂,由此采收薄膜。例如,当薄膜流延到顶上生长SiO₂层的硅晶片上时,SiO₂层可以溶于氢氟酸中,剥脱并且采收嵌段共聚物的薄膜。

[0148] 在一个实施方式中,采收的薄膜可以贴附到更多孔的基材上,由此产生复合自组装结构或复合膜,其中嵌段共聚物的纳米多孔层充当截留层和更多孔的基材层充当载体。载体可以由任意合适的聚合物制成,例如,聚芳族化合物、砜类(例如聚砜,包括芳族聚砜,例如聚醚砜(PES)、聚醚醚砜、双酚A聚砜、聚芳基砜,以及聚苯基砜)、聚酰胺、聚酰亚胺、聚偏卤乙烯(包括聚偏氟乙烯(PVDF))、聚烯烃,例如聚丙烯和聚甲基戊烯、聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯腈((PAN)包括聚烷基丙烯腈)、纤维素聚合物(例如醋酸纤维素和硝酸纤维素)、含氟聚合物,以及聚醚醚酮(PEEK)。

[0149] 不希望局限于任何理论或机理,相信纳米结构的形成如下发生。溶液中的嵌段共聚物,尤其是二嵌段共聚物经受某些热力学力。由于嵌段共聚物包含通过共价键连接的至少两种化学上不同的聚合物链的嵌段,在所述至少两种嵌段之间存在不相容性。此外,存在连接的共价键赋予的连通性限制。由于这些热力学力,二嵌段共聚物在溶于合适的溶剂体系时,自组装成微相分离的相畴,呈现出平衡状态的有序形态。当由稀溶液流延薄膜时,嵌段共聚物形成由内核和外冠构成的胶束,所述内核和外冠各自由不同嵌段构成。在稀溶液中,胶束倾向于彼此分离。然而,在浓溶液中,例如,当通过蒸发从溶液薄膜移除溶剂时,胶

束倾向于聚集,结果是外冠合并形成连续的基质并且内核合并形成多孔通道。

[0150] 嵌段共聚物形成有序结构的能力取决于多种因素,包括聚合物的弛豫率、其粘度、其浓度以及溶剂性质,特别是其 χ 参数或者Hansen溶解度参数。两个嵌段的中性溶剂倾向于使圆柱体孔垂直于膜表面定向。选择来溶解嵌段共聚物的溶剂体系提供了自由能最小化以及形成有序结构的驱动力。因此,溶剂或溶剂体系的选择在获得有序纳米结构方面是一个重要因素。

[0151] 根据一个实施方式,二嵌段共聚物自组装成采取六方有序性的基质中的多孔结构,其中少量嵌段形成在大量嵌段的基质中的多孔六方相畴。所述少量嵌段是由聚合度小于构成大量嵌段的单体的聚合度的单体构成的嵌段。六方相畴中的孔尺寸是约60nm至约80nm,平均尺寸是约70nm。所述孔向膜厚度方向一直延伸,并且深度约为50nm。在一个实施方式中,孔的密度是 4.3×10^{15} 孔/ m^2 。

[0152] 根据本发明的一个实施方式,多孔膜是纳米多孔膜,例如具有介于1nm和100nm之间的孔直径的膜。

[0153] 多孔结构可以产生自自组装结构,尤其是具有圆柱体形态的结构,经由通过退火实现的受限溶胀步骤。可以在溶剂蒸气或者浸泡在液体溶剂中完成退火步骤。溶剂应当是形成圆柱体内核的次要体积比例的嵌段的良溶剂以及形成基质的主要体积嵌段的非溶剂。不希望局限于任何理论或机理,相信随着使自组装结构退火,圆柱体内核由于溶剂变得溶胀,导致圆柱体体积增加。由于圆柱体内核在基质表面外侧铺展,所以所述铺展迫使圆柱体产生孔。基质厚度也增加。

[0154] 可以用于退火的溶剂的实例包括四氢呋喃(THF)、乙酸丁酯、乙酸乙酯、甲基乙基酮,以及丙酮。溶剂或溶剂的混合物可以处于任意合适温度,例如,从环境温度(例如20°C至25°C)到升高的温度,例如至多40°C、50°C、60°C、70°C、80°C或90°C。

[0155] 根据本发明实施方式的多孔膜可以用于多种应用,包括例如诊断应用(包括例如样品制备和/或诊断侧流装置)、喷墨打印应用、过滤制药业的流体、过滤医疗应用的流体(包括用于家庭和/或患者使用,例如,静脉注射应用,还包括例如过滤生物流体例如血液(例如移除白细胞)、过滤电子工业的流体(例如,在微电子工业中过滤光致抗蚀剂流体)、过滤食品和饮料工业的流体、净化、过滤含有抗体和/或蛋白的流体、过滤含核酸的流体、细胞检测(包括原位)、细胞收集,和/或过滤细胞培养流体。替代地,或者此外,根据本发明实施方式的膜可用于过滤空气和/或气体和/或可以用于通风应用(例如,允许空气和/或气体但不允许液体从其中穿过)。根据本发明实施方式的膜可用于多种装置,包括外科装置和产品,例如,眼外科产品。

[0156] 根据本发明的实施方式,膜可以具有多种构造,包括平面的、平板的、褶皱的、管状的、螺旋的和中空纤维。

[0157] 根据本发明实施方式的膜典型地放置于包含至少一个入口和至少一个出口以及在入口和出口之间限定至少一个流体通路的外壳中,其中,至少一个本发明的膜或包括至少一个本发明的膜的过滤器横跨流体通路,从而提供过滤器装置或过滤器模块。在一个实施方式中,提供了过滤器装置,其包含外壳,所述外壳包含入口和第一出口以及在入口和第一出口之间限定第一流体通路,以及至少一个本发明的膜或包含至少一个本发明的膜的过滤器,本发明的膜或包含至少一个本发明的膜的过滤器设置在外壳中,横跨第一流体通路。

[0158] 优选地,对于错流应用,至少一个本发明的膜或包含至少一个本发明的膜的过滤器设置在外壳中,其包括至少一个入口和至少两个出口以及在入口和第一出口之间限定至少第一流体通路,以及在入口和第二出口之间限定至少第二流体通路,其中,本发明的膜或包含至少一个本发明的膜的过滤器横跨第一流体通路,从而提供过滤器装置或过滤器模块。在一个示例性的实施方式中,过滤器装置包括错流过滤器模块,外壳包括入口,包括浓缩物出口的第一出口,以及包括渗透物出口的第二出口,以及在入口和第一出口之间限定第一流体通路,以及在入口和第二出口之间限定第二流体通路,其中至少一个本发明的膜或包含至少一个本发明的膜的过滤器横跨第一流体通路放置。

[0159] 过滤器装置或模块可以是可灭菌的。可以使用具有合适形状并且提供入口以及一个或多个出口的任意外壳。

[0160] 以下实施例进一步阐释本发明,但是当然不应理解为以任何方式限制其范围。

[0161] 实施例1

[0162] 该实施例提供了用于制备单体和聚合物的原料。

[0163] 马来酰亚胺、呋喃、偶氮二甲酸二异丙基酯(DIAD)、三苯基膦(Ph_3P)、1-十六烷醇、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯、N-苯基马来酰亚胺、乙腈、甲醇、Grubbs二代催化剂、3-溴吡啶,以及戊烷均得自Sigma-Aldrich公司并且无须进一步处理而使用。将也得自Sigma-Aldrich公司的二氯戊烷在使用前用碱性氧化铝处理。

[0164] 实施例2

[0165] 该实施例阐释了外型-7-氧杂降冰片烯-5,6-二甲酰亚胺(C1)的制备,其为制备根据本发明一个实施方式的第一和第二单体的中间体。

[0166] 在配备磁力搅拌子的干净的500mL圆底烧瓶(RBF)中,将呋喃(21.0g, 309mmol)添加至马来酰亚胺(25g, 258mmol)在250mL乙酸乙酯的溶液中。将混合物在90°C加热30h。在使用乙醚洗涤(100mL, 3X)并且过滤时从溶液中获得白色沉淀形式的C1。将白色固体在真空下于室温干燥24h。获得纯外型异构体形式的C1,产率为29g, 68%。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.09 (s, 1H), 6.53 (s, 2H), 5.32 (s, 2H), 2.89 (s, 2H)。

[0167] 实施例3

[0168] 该实施例阐释了二氯[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基](亚苄基)双(3-溴吡啶基)合钨(II)(G3)催化剂的制备。

[0169] 将如上所阐释的第二代Grubbs催化剂(G2)(1.0g, 1.18mmol)与3-溴吡啶(1.14mL, 11.8mmol)在50mL烧瓶中混合。在室温下搅拌5分钟时,红色混合物转变成亮绿色。添加戊烷(40mL),搅拌15分钟,获得绿色固体。将混合物在冰箱中冷冻24h,并在真空下过滤。将获得的G3催化剂(绿色固体)用冷戊烷洗涤并且在真空下于室温干燥,得到0.9g的产量,产率为88%。

[0170] 实施例4

[0171] 该实施例阐释了根据本发明一个实施方式的第一单体,外型-7-氧杂降冰片烯-N-三乙二醇单甲醚-5,6-二甲酰亚胺的制备。

[0172] 向1L圆底烧瓶中装入外型-7-氧杂降冰片烯-5,6-二甲酰亚胺(82.6g; 0.5mol)、三乙二醇单甲醚(70.4mL; 0.45mol)和三苯基膦(144.3g; 0.55mol)。将内容物与无水四氢呋喃(650mL)剧烈搅拌,直到所有固体溶解。将混合物在冰浴中冷却,随后滴加用无水四氢呋喃

(50mL) 稀释的偶氮二甲酸二乙酯 (87mL; 0.55mol), 同时保持剧烈搅拌和冰冷却。使反应缓慢升温至环境温度并且继续搅拌24-48h。通过旋转蒸发除去四氢呋喃, 并且用乙醚 (1L) 稀释浓缩物, 并且将产生的浆液在环境温度下搅拌4h。过滤不溶固体, 用乙醚 (2×150mL) 洗涤, 并且合并滤液和洗涤液, 并通过旋转蒸发浓缩。在剧烈搅拌下, 用蒸馏水 (750mL) 稀释所产生的残余物。过滤沉淀, 用水 (2×75mL) 洗涤, 并且合并滤液和洗涤液, 并用乙醚 (4×200mL) 萃取。然后通过添加固体NaCl使水层饱和, 随后用二氯甲烷 (5×200mL) 萃取。通过TLC分析乙醚和二氯甲烷提取物, 采集认为足够纯的部分, 用无水硫酸镁干燥, 过滤并且浓缩至恒重。获得的黄色粘稠液体通过NMR分析判断为足够纯, 用于随后聚合。产品产率是 81.4g (60%)。¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): 6.51 (s, 2H), 5.26 (s, 2H), 3.65-3.72 (m, 2H), 3.55-3.62 (m, 8H), 3.51-3.54 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.87 (s, 2H)。

[0173] 实施例5

[0174] 该实施例阐释了根据本发明的一个实施方式的单体, 外型-7-氧杂降冰片烯-N-十六烷基-5,6-二甲酰亚胺的制备。

[0175] 在配备磁力搅拌子的干净的500mL RBF中, 在干燥的氮气流下将外型-7-氧杂降冰片烯-5,6-二甲酰亚胺 (C1) (10g, 61mmol)、Ph₃P (23.84g, 91mmol) 和1-十六醇 (17.6g, 72.7mmol) 的混合物溶于无水THF (130mL) 中。所述溶液在冰浴中冷却。将DIAD (22.1g, 109.3mmol) 从滴液漏斗中滴加至所述冷却的溶液中。使反应混合物升温至室温并搅拌24h。通过旋转蒸发除去THF直至干燥以获得白色固体。从甲醇 (2X) 中重结晶时以白色固体形式从粗品中获得单体, 并在真空下于室温干燥24h (产率: 18.6g, 80%)。¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ (ppm) 6.5 (s, 2H), 5.26 (s, 2H), 5.32 (s, 2H), 3.45 (t, 2H), 2.82 (s, 2H), 1.56-1.38 (m, 2H), 1.28-1.1 (m, 24H), 0.88 (t, 3H)。

[0176] 实施例6

[0177] 该实施例阐释了用于制备根据本发明一个实施方式的氢化的嵌段共聚物的二嵌段共聚物的制备。

[0178] 将实施例3中阐述的Grubbs第3代 (G3) 催化剂 (18.94mg, 0.02mmol) 称入配备含氟聚合物树脂-有机硅隔片的上开口盖子的40mL小瓶中。将G3溶于氩气除气的DCM (10mL) 中并且通过插管转移至配备搅拌子的干净1L RBF中。将来自实施例4的单体 (1.0g, 3.21mmol) 在DCM (5mL) 中的溶液用氩气除气并且转移入G3溶液中, 并且搅拌70分钟。65分钟后取出1-2mL所形成的聚合物嵌段的等分试样, 用于分子量表征。将来自实施例5的单体 (4.0g, 16.6mmol) 在DCM (110mL) 中的溶液用氩气除气并且转移至链增长的聚合物嵌段溶液中, 并且搅拌另外60分钟。将乙基乙烯基醚 (2mL) 添加至二嵌段共聚物的黄色溶液中, 以终止反应, 并且使其搅拌另外20分钟。产生的聚合物在MeOH (2L, 2X) 中沉淀, 以采收白色固体形式的嵌段共聚物前体。过滤嵌段共聚物前体并且在真空下于室温干燥。¹H-NMR (300MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.7-7.25 (m, 3H, 苯基), 7.25-6.8 (m, 2H, 苯基), 6.3-5.9 (宽, 1H), 5.9-5.3 (宽 m, 1H), 5.3-4.9 (宽 m, 1H), 4.9-4.2 (宽 m, 1H), 4.0-2.90 (宽 m, 19H)。

[0179] 实施例7

[0180] 该实施例阐释了氢化在实施例6中获得的二嵌段共聚物前体以获得根据本发明一个实施方式的二嵌段共聚物的方法。

[0181] 将所述二嵌段共聚物前体溶于DCM (1.75g于250mL中)。将具有二氧化硅凝胶基材

(2g, 40–63微米快速色谱颗粒)的Grubbs第二代催化剂(90mg, 106mmol)以及前体溶液转移至Parr高压反应器中,并且向反应器充入氢气(1500–1600psi)。将反应器加热至50℃维持24h。将产生的聚合物混合物过滤并且沉淀在甲醇(2X)中,以获得氢化的二嵌段共聚物的白色沉淀(产率1.6g, 90%)。¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ(ppm) 3.5–4.0(宽 m, 4H), 3.5–3.0(宽 m, 4H), 2.5–1.0(宽 m, 23H), 1.4–1.0(s, 30H), 0.88(t s, 3H)。

[0182] 实施例8

[0183] 该实施例阐释了表征均聚物和嵌段共聚物的方法,包括多角度激光散射和凝胶渗透色谱(GPC)。

[0184] 通过MALS-GPC技术在以下条件下表征在实施例6–7中获得的均聚物和二嵌段共聚物的分子量和分子量分布性质:

[0185] 移动相:二氯甲烷(DCM)。

[0186] 移动相温度:30℃。

[0187] UV波长:245nm。

[0188] 所使用的柱:三根PSS SVD Lux分析柱(苯乙烯-二乙烯基苯共聚物网络),柱具有5微米的固定相小珠并且孔径为1000Å、100,000Å以及1,000,000Å以及保护柱。

[0189] 流速:1mL/min。

[0190] GPC系统:具有UV和RI检测器的Waters HPLC alliance e2695系统。

[0191] MALS系统:具有8个操作664.5nm激光的检测器的DAWNHELEOS 8系统。

[0192] 多角度激光散射GPC色谱图叠加轨迹描述于图1中。二嵌段共聚物前体2比均聚物1先洗脱,因为所述均聚物1具有较高的分子量。本发明的二嵌段共聚物3同样比均聚物1先洗脱,因为所述均聚物1具有更高分子量。氢化的共聚物3具有与共聚物前体2接近的分子量,因为氢化对于分子量的影响比期望小得多。

[0193] 实施例9

[0194] 该实施例阐释了制备根据本发明一个实施方式的自组装结构的方法。

[0195] 该方法包括制备流延溶液,流延薄膜,随后在两种嵌段的良溶剂中使薄膜退火。在二氯甲烷(DCM)中制备来自实施例7的二嵌段共聚物的1.0%质量每体积的溶液。将所述溶液的薄层在1500至2500rpm的转速在玻璃或硅晶片上旋涂约90秒的时间。将Laurell WS-650MZ-23NPP旋涂处理机用于旋涂。将获得的薄膜在DCM室中退火约10小时或约15天。然后将薄膜用原子力显微镜(AFM)成像,以揭示其有序的纳米结构。

[0196] 图2描述了根据本发明一个实施方式的自组装结构的AFM高度图像。图3描述了自组装结构的AFM图像。从所述AFM图像可看出,相分离的嵌段共聚物的两个相畴以六方有序性排列。图4描述了由图3提取的谱线轮廓,显示周期性。

[0197] 本文引用的所有参考文献,包括出版物、专利申请和专利,在此通过参考以如下相同的程度并入本文中:如同各参考文献单独且明确地表明通过参考且以其整体并入本文中或以其整体列举。

[0198] 在描述本发明的上下文中(特别是在随后权利要求书的上下文中)的术语“一”和“一个”和“所述(该)”和“至少一个”和相似的术语的使用,除非本文另有说明或通过上下文明显矛盾,将被解释为涵盖单数和复数。跟随一系列一个或多个项目(例如,“A和B中的至少一个”)的术语“至少一个”的使用,除非本文另有说明或通过上下文明显矛盾,将被解释为

本意是选自所列出的项目中的一项(A或B)或两个或更多个所列出的项目的任意组合(A和B)。除非另有说明,术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”将被解释为开放式术语(即,意为“包括,但不限于”)。除非本文另有说明,本文数值范围的记载仅意为简记法,其独立地涉及落在该范围内的每个单独的值,且将每个单独的值如同其独立地被记载在本文而并入说明书中。除非本文另有说明或通过上下文明显矛盾,本文描述的所有方法可以以任何合适的顺序实施。除非另有要求,任何和所有实例的使用或本文提供的示例性语言(例如,“例如(如)”)仅旨在更好地说明本发明而不对本发明的范围施加限制。在说明书中没有语言应该被解释为指示任何未要求保护的要素对本发明的实施是必要的。

[0199] 在本文中描述了本发明优选的实施方案,包括本发明人已知的用于实施本发明的最佳模式。通过阅读上面的描述,这些优选的实施方案的变体对于本领域的普通技术人员可变得显而易见。本发明人预期本领域技术人员视情况而定会使用这些变体,且本发明人意在除了按照本文的具体描述不同地实践本发明。因此,本发明包括所附的权利要求中记载的主题的所有被适用的法律允许的变型和等价物。此外,除非本文另有说明或通过上下文明显矛盾,本发明涵盖了以其所有可能的变体形式的上述要素的任意组合。

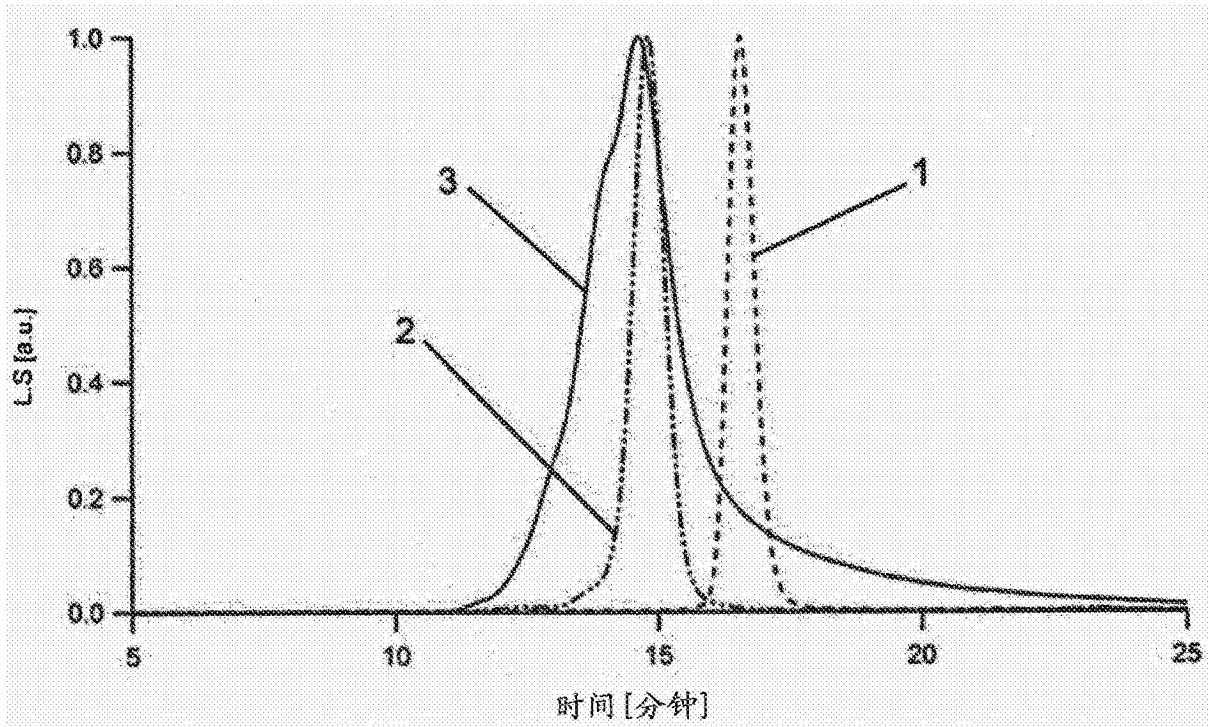


图1

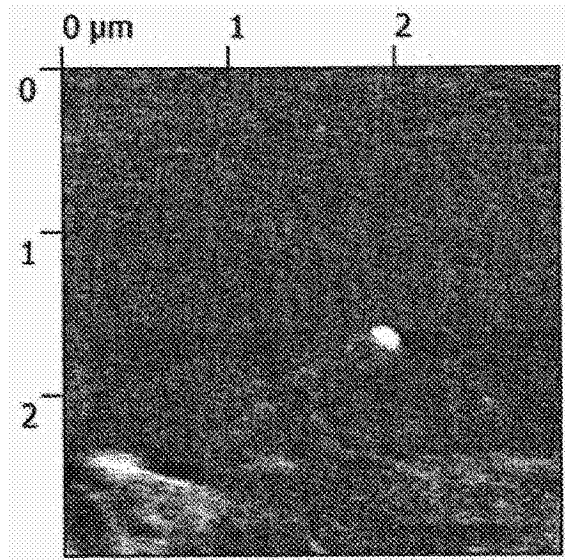


图2

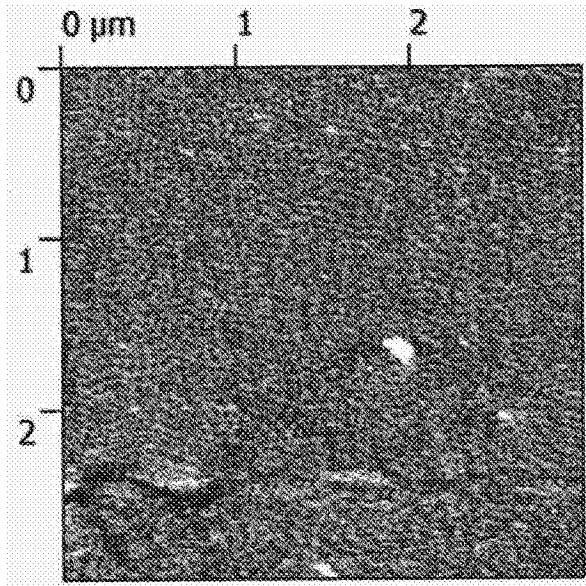


图3

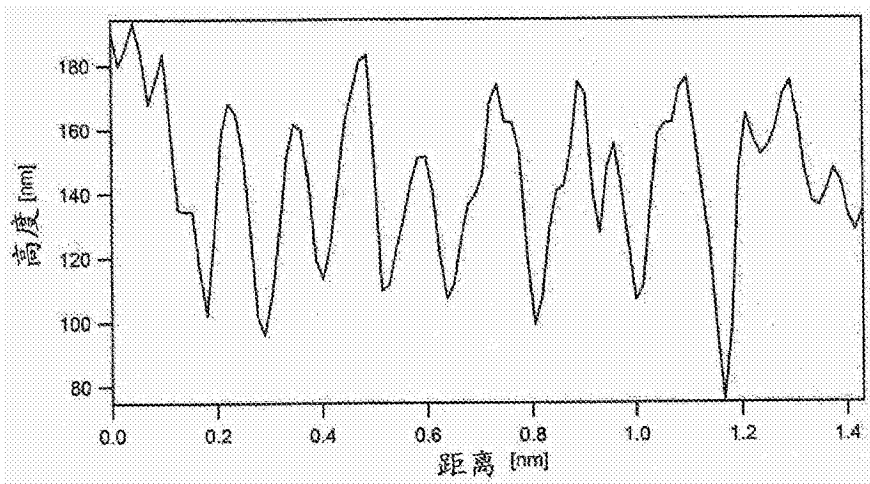


图4