



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103781810 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201280044543. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 08. 31

C08F 220/58 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 5/22 (2006. 01)

13/231428 2011. 09. 13 US

B01J 39/18 (2006. 01)

B01J 39/20 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/053403 2012. 08. 31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/039720 EN 2013. 03. 21

(71) 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 C. S. 古迪帕蒂 R. J. 麦唐纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 周李军 林森

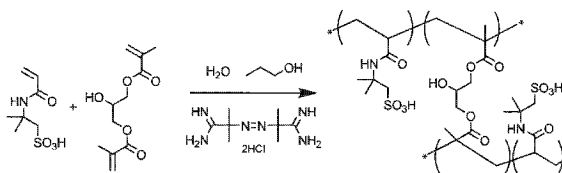
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

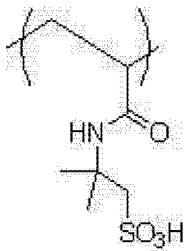
在含水介质中制备的阳离子交换材料

(57) 摘要

本申请描述了一种制备聚合物的方法,所述方法包括:在包含水和水溶性醇的含水溶液中混合以下:具有磺酸官能团的基于乙烯基的单体、双官能的基于乙烯基的交联剂和聚合引发剂,以形成反应溶液,其中所述单体和交联剂可溶于反应溶液中;和使单体和交联剂聚合,以形成所述聚合物。本申请还描述了一种聚合物,所述聚合物包括包含磺酸官能团的聚合物骨架;和包含醇官能团的交联。

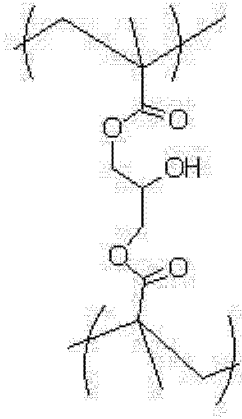


1. 一种制备聚合物的方法,所述方法包括:
在包含水和水溶性醇的含水溶液中混合以下:
具有磺酸官能团的基于乙烯基的单体,
双官能的基于乙烯基的交联剂,和
聚合引发剂,
以形成反应溶液,其中所述单体和交联剂可溶于所述反应溶液中;和
使所述单体和交联剂聚合,以形成所述聚合物。
2. 权利要求1的方法,其中:
所述单体和交联剂以0.5:1-2.0:1(单体:交联剂)的摩尔比混合;
所述聚合引发剂以0.0025:1-0.02:1(聚合引发剂的摩尔数:单体和交联剂的总摩尔数)的摩尔比加入;和
所述含水溶液包含1.0:1-3.0:1(水:水溶性醇)重量比的水和水溶性醇。
3. 权利要求2的方法,其中所述反应溶液包含:
所述单体和交联剂共计为所述反应溶液的50-80重量%;和
所述含水溶液组成所述反应溶液的剩余重量%。
4. 权利要求1的方法,其中所述单体为2-丙烯酰胺基丙基甲磺酸(AMPS),所述交联剂为甘油二甲基丙烯酸酯(GDMA),并且所述水溶性醇为1-丙醇。
5. 权利要求1的方法,所述方法还包括在真空下混合所述反应溶液。
6. 权利要求1的方法,所述方法还包括:
将所述聚合物放置在背衬布上,以形成聚合物片材;
干燥所述聚合物片材;和
将所述磺酸基转化为磺酸盐官能团,以形成阳离子交换膜片材。
7. 权利要求6的方法,其中将所述聚合物片材在60°C-90°C温度下固化30-120分钟。
8. 权利要求6的方法,其中使用碳酸氢钠饱和溶液将所述磺酸基转化为磺酸盐官能团。
9. 权利要求6的方法,其中所述背衬布选自丙烯酸、聚丙烯(prolyene)和聚酯布。
10. 一种聚合物,所述聚合物包含:
包含磺酸官能团的聚合物骨架;和
包含醇官能团的交联。
11. 权利要求10的聚合物,其中所述聚合物骨架包含式I的单体结构单元:



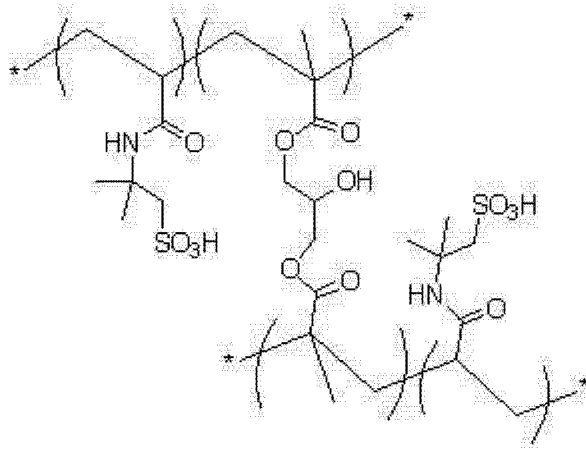
式 I。

12. 权利要求10的聚合物,其中所述交联包含式II的交联剂:



式 II。

13. 权利要求 10 的聚合物,其中所述聚合物根据式 III:



式 III。

在含水介质中制备的阳离子交换材料

[0001] 领域

总体而言,本公开涉及阳离子交换材料。

[0002] 背景

制备标准阳离子交换材料采用非聚合的高沸点溶剂,用于使含磺酸基的乙烯基单体和二乙烯基交联剂在自由基引发剂存在下聚合。在若干情况下,在溶剂中溶解单体和交联剂必须经长时间高温混合和使用抑制剂来抑制在高温混合制备期间单体的过早聚合。另外,阳离子交换材料的后处理涉及处理在危险废物流中高达 30-35 重量%的溶剂,提高废物处置的成本。

[0003] MacDonald 的美国专利号 4,617,321 公开了阳离子交换材料的制备,其中含磺酸基的乙烯基单体与丙烯酰胺和 N-羟甲基丙烯酰胺聚合,使用水作为非聚合溶剂。MacDonald 教导将单体在 80°C 下聚合 2 小时。

[0004] 本领域已知用于生产阳离子交换膜的过程涉及在非含水介质中制备阳离子交换膜(和/或前体),和使膜磺化,以得到磺酸基。使用这些原料涉及的成本,以及将该过程放大至工业级的成本,增加与膜生产过程相关的成本。

[0005] 发明概述

期望提供一种较低成本溶剂系统和/或更环保的溶剂系统用于制备阳离子交换材料。

[0006] 期望简化用于制备阳离子交换材料的过程,例如通过使用比起在先前已知的过程中所需的温度(例如当使用 NMP 来溶解 AMPS 时所需的温度)更接近环境温度的温度下可溶解单体(例如 AMPS)的溶剂。

[0007] 期望使用导致在制备后废物流中降低量的有机溶剂的溶剂系统,从而降低废物处理和处置成本。

[0008] 本公开的一个目的是消除或减轻先前的阳离子交换材料和它们的生产方法的至少一个缺点。

[0009] 在第一方面,本公开提供了一种制备聚合物的方法,所述方法包括:在包含水和水溶性醇的含水溶液中混合:具有磺酸或磺酸盐官能团的基于乙烯基的单体、双官能的基于乙烯基的交联剂和聚合引发剂,以形成反应溶液,其中所述单体和交联剂可溶于反应溶液中;和使单体和交联剂聚合,以形成所述聚合物。

[0010] 在一些方法中,所述单体和交联剂可以 0.50:1-2.0:1(单体:交联剂)的摩尔比混合;所述聚合引发剂可以 0.0025:1-0.02:1(聚合引发剂的摩尔数:单体和交联剂的总摩尔数)的摩尔比加入;和所述含水溶液可包括 1.0:1-3.0:1(水:水溶性醇)重量比的水和水溶性醇。

[0011] 在具体的方法中,所述单体和交联剂可共计为反应溶液的 50-80 重量%;其中所述剩余重量%包含具有 1.0:1-3.0:1 重量比的水:醇的含水溶液。

[0012] 所述基于乙烯基的单体可为基于丙烯酸的单体、基于苯乙烯的单体或基于烯丙基的单体。

[0013] 所述单体可为 2-丙烯酰胺基丙基甲磺酸(AMPS),所述交联剂可为甘油二甲基丙

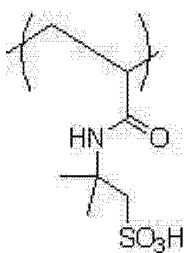
烯酸酯 (GDMA), 并且所述水溶性醇可为 1- 丙醇。

[0014] 所述方法还可包括在真空下混合反应溶液。

[0015] 所述方法还可包括将所述聚合物放置在背衬布上, 以形成聚合物片材; 干燥所述聚合物片材; 和将磺酸基转化为磺酸盐官能团, 以形成阳离子交换膜片材。可将聚合物片材在 60°C -90°C 温度下干燥 30-120 分钟。碳酸氢钠饱和溶液可用于将磺酸基转化为磺酸盐官能团。所述背衬布可选自丙烯酸、聚丙烯 (polyene) 和聚酯布。

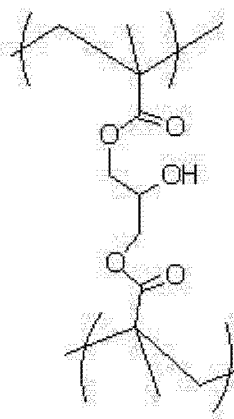
[0016] 在另一方面, 本公开提供了一种聚合物, 所述聚合物包括包含磺酸官能团的聚合物骨架; 和包含醇官能团的交联。

[0017] 所述聚合物骨架可包括式 I 的单体结构单元:



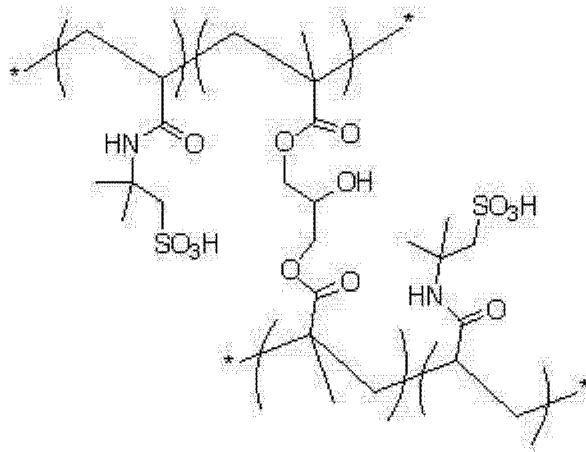
式 I。

[0018] 所述交联可包括式 II 的交联剂:



式 II。

[0019] 预期的具体聚合物可根据式 III:



式 III。

[0020] 结合附图, 检阅以下具体实施例的描述, 本公开的其它方面和特征对于本领域普通技术人员变得显而易见。

[0021] 附图简述

图 1 说明用于形成交联聚合物的聚合反应。

[0022] 图 2 为说明用于合成交联聚合物的方法的流程图。

[0023] 图 3 为说明使用所述交联聚合物用于制备阳离子交换膜的方法的流程图。

[0024] 发明详述

总的来说, 本公开提供了用于在含水介质中制备阳离子交换材料的过程。更具体地, 本公开涉及在含水介质中制备的与甘油二甲基丙烯酸酯交联的聚(2-丙烯酰胺基丙基甲磺酸)。

[0025] 用于合成聚合物的过程通过图 2 的流程图说明, 并且包括: 以 0.5:1-2.0:1 摩尔比(单体: 交联剂) 将基于乙烯基的单体和基于乙烯基的交联剂的 50-80 重量% 的混合物混合; 剩余重量% 包含具有 1.0:1-3.0:1 重量比的水: 醇的含水溶液, 其中所述聚合引发剂可以 0.0025:1-0.02:1 的摩尔比(聚合引发剂的摩尔数: 单体和交联剂的总摩尔数) 加入。

[0026] 在各种实例中, 基于乙烯基的单体和基于乙烯基的交联剂可组成反应溶液的 50-55、55-60、60-65、65-70、70-75 或 75-80 重量%。在其它实例中, 基于乙烯基的单体和基于乙烯基的交联剂可组成反应溶液的 50-60、60-70 或 70-80 重量%。

[0027] 在各种实例中, 含水溶液可具有 0.5:1-1.0:1、1.0:1-1.5:1、1.5:1-2.0:1、2.0:1-2.5:1 或 2.5:1-3.0:1 重量比的水: 醇。在其它实施例中, 含水溶液可具有 0.5:1-1.5:1、1.5:1-3.0:1 重量比的水: 醇。

[0028] 在特定实施例中, 基于乙烯基的单体和基于乙烯基的交联剂可组成反应溶液的 60-70 重量% 并且可溶解于水和水溶性醇的含水溶液中, 该含水溶液组成反应溶液的剩余部分, 所述含水溶液具有 1.5:1-3.0:1 重量比的水: 醇和 0.7-0.85 重量% 的聚合引发剂。

[0029] 基于乙烯基的单体和基于乙烯基的交联剂可溶于水和水溶性醇的含水溶液中。基于乙烯基的单体可为基于丙烯酸的单体、基于苯乙烯的单体或基于烯丙基的单体。单体可为例如 2-丙烯酰胺基丙基甲磺酸 (AMPS)、苯乙烯磺酸钠、甲基烯丙基磺酸钠、乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、2-磺基乙基甲基丙烯酸钠或 2-磺基丁

基甲基丙烯酸钠。优选的单体为 AMPS。

[0030] 基于乙烯基的交联剂可为基于丙烯酸的交联剂、基于苯乙烯的交联剂或基于烯丙基的交联剂。基于乙烯基的交联剂可为例如甘油二甲基丙烯酸酯 (GDMA)、N-(丙烯酰胺基甲基)甲基丙烯酰胺、乙二醇二甲基丙烯酸酯、甘油二甲基丙烯酸酯、聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯和亚甲基双丙烯酰胺。优选的基于乙烯基的交联剂为 GDMA。

[0031] 所述水溶性醇为能增溶所述单体和交联剂的水溶性溶剂。优选,水溶性醇为高沸点、低成本、低毒性溶剂。在特定的实施方案中,水溶性醇为丙醇或丁醇。在特定的实施方案中,水溶性醇为 1-丙醇。

[0032] 单体和交联剂的聚合可使用可溶于含水溶剂的聚合引发剂热引发或光化学引发,例如使用 2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐(工业上称为 V-50);2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐(VA-044);脱水 2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二硫酸盐(VA-046B);水合 2,2'-偶氮二[N-(2-羧乙基)-2-甲基丙脒](VA-057);2,2'-偶氮二{2-[1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐(VA-060);2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷](VA-061);2,2'-偶氮二(1-亚氨基-1-吡咯烷-2-乙基丙烷)二盐酸盐(VA-067);2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}(VA-080);或 2,2'-偶氮二[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺](VA-086)。在特定实例中,聚合引发剂可为例如 2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐。

[0033] 可期望使用引发温度低于 50°C 的聚合引发剂,以促进在温和条件下膜固化。使用在较低温度(例如,50°C)下引发聚合/固化的引发剂可帮助避免在较高温度下固化涉及的能量成本。

[0034] 在聚合反应中的链封端通过不同的机理发生,例如通过两个活性聚合部位重组或通过活性聚合部位与抑制剂相互作用。如果期望较长链,聚合引发剂浓度和聚合抑制剂浓度应比期望较短链情况下的浓度低。取决于聚合物的期望长度,可期望聚合在不含或基本上不含聚合抑制剂的反应条件下发生,所述聚合抑制剂例如氧、硝基苯、丁基化的羟基甲苯或二苯基苦基偕肼(DPPH)。

[0035] 生产的聚合材料可用于生产例如阳离子交换树脂或阳离子交换膜。用于生产阳离子交换膜的示例性过程通过图 3 的流程图说明。在这样的方法中,单体、交联剂和聚合引发剂的混合物用于润湿膜背衬布,例如丙烯酸、聚酯或聚丙烯。将混合物夹在玻璃板之间以除去过量的试剂和随后通过干燥固化,例如在 60-90°C 温度的烘箱中 30-120 分钟。应理解的是,当与在较高温度(例如,90°C)下固化相比时,在较低温度(例如,60°C)下固化需要更长的固化时间。

[0036] 取决于所用的单体,固化的膜可转化为阴离子官能团,例如通过在碳酸氢钠饱和溶液中处理膜达一定的时间(例如,10-20 小时,取决于膜的尺寸),以将磺酸基转化为磺酸钠官能团。膜可例如用去离子水漂洗 1 天,以得到阳离子交换膜。

[0037] 在一个具体的实例中,交联的聚合物由 2-丙烯酰胺基丙基甲磺酸 (AMPS) 和甘油二甲基丙烯酸酯 (GDMA) 在水/丙醇溶液存在下聚合而生产,并且使用 2,2'-偶氮二(2-甲基丙脒)二盐酸盐(V-50)引发,如在图 1 中说明的,并且在实施例 1、3、5、7、9 和 12 中举例说明。在实施例 1、3、5、7、9 和 12 中所用的试剂和溶剂的量汇总于下表 1,并且试剂和溶剂的相应重量%以及 AMPS:GDMA 和水:丙醇的摩尔比和重量比汇总于表 2。

[0038] 表 1

	摩尔数			重量百分比				
	AMPS	GDMA	V-50	AMPS	GDMA	V-50	丙醇	水
实施例 1	0.168	0.120	0.00253	34.8%	27.5%	0.7%	13.0%	24.0%
实施例 3	0.161	0.124	0.00246	34.3%	29.1%	0.7%	13.3%	22.5%
实施例 5	0.147	0.136	0.00246	32.1%	32.5%	0.7%	15.7%	18.9%
实施例 7	0.159	0.123	0.00246	34.8%	29.6%	0.7%	13.7%	21.1%
实施例 9	0.159	0.123	0.00246	34.8%	29.6%	0.7%	13.7%	21.1%
实施例 12	0.159	0.123	0.00295	35.9%	30.5%	0.9%	10.9%	21.8%

表 2

	摩尔比 AMPS:GDMA	重量% AMPS+GDMA	重量% 丙醇+水	重量比 (AMPS:GDMA)	重量比 (水:丙醇)
实施例 1	1.40	62.3%	37.0%	1.27	1.85
实施例 3	1.30	63.4%	35.8%	1.18	1.69
实施例 5	1.09	64.6%	34.6%	0.99	1.20
实施例 7	1.30	64.4%	34.8%	1.18	1.54
实施例 9	1.30	64.4%	34.8%	1.18	1.54
实施例 12	1.30	66.4%	32.6%	1.18	2.00

以下实施例教导本申请（实施例 1、3、5、7、9 和 12）预期的不同聚合物的合成，并且教导使用不同的聚合物生产阳离子交换膜的不同方式和报道膜所得到的性质（实施例 2、4、6、8、10、11 和 13）。

[0039] 实施例 1 单体、交联剂和聚合引发剂的示例性混合物

将 AMPS (34.8 g) 溶解于水 (24 g) 中并且搅拌 35 分钟。将 GDMA (27.5 g) 溶解于 1-丙醇 (13 g) 中并且搅拌 15 分钟。将 GDMA 溶液缓慢加入到 AMPS 溶液中，将所得到的溶液搅拌 15 分钟。最后，将 V-50 催化剂 (0.73 g) 加入到烧瓶中，将溶液搅拌另外的 20 分钟。将溶液转移至圆底烧瓶，并且在真空下脱气 45 分钟。

[0040] 实施例 2 生产示例性阳离子交换膜

如在实施例 1 中所述生产的脱气的单体混合物用于湿润丙烯酸背衬布。将丙烯酸布 (0.44958 mm 厚) 放置在聚酯薄膜片材上，进而将该片材放置在干净的玻璃板上，并且将如实施例 1 中所述的单体溶液倒在背衬布上。将第二聚酯薄膜片材放置在湿丙烯酸背衬布上，并且将过量的单体混合物从布排出。将两个聚酯薄膜片材和丙烯酸 (acylic) 布夹在玻璃板之间，并且使用粘合夹具夹紧。夹入的片材通过在 85°C 的烘箱中加热 40 分钟而固化。将已固化的夹入片材在烘箱外面冷却 15 分钟，移除玻璃板。将聚酯薄膜片材与丙烯酸 (acylic) / 聚合物膜分离，将膜在碳酸氢钠饱和溶液中浸泡 10-14 小时，以将 AMPS 的磺酸基转化为磺酸钠官能团。膜用去离子水漂洗 1 天或直到分析级别，以得到阳离子交换膜。

[0041] 由 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜对各种溶液（例如 2 N 氯化钠和 1 N 氢氧化钠）防漏并且稳定，并且理论离子交换容量为 2.5 mEq/g (干重)，水含量为 33 重量%。

[0042] 由 AMPS 和 GDMA 的共聚生产的阳离子交换膜的测量的离子交换容量为 2.31 meq/g(干重);水含量为 46.7%;厚度为 0.56 mm,并且面电阻为 10.96 Ohm-cm²。

[0043] 实施例 3 单体、交联剂和聚合引发剂的示例性混合物

将 AMPS (33.54 g) 溶解于水 (22 g) 中并且搅拌 35 分钟。将 GDMA (28.4 g) 溶解于 1-丙醇 (13 g) 中并且搅拌 15 分钟。将 GDMA 溶液缓慢加入到 AMPS 溶液中,将所得到的溶液搅拌 15 分钟。最后,将 V-50 催化剂 (0.71 g) 加入到烧瓶中,将溶液搅拌另外的 20 分钟。将溶液转移至圆底烧瓶,并且在真空下脱气 45 分钟。

[0044] 实施例 4 生产示例性阳离子交换膜

如如在实施例 3 中所述生产的脱气的单体混合物用于湿润丙烯酸背衬布。将丙烯酸布 (0.44958 mm 厚) 放置在聚酯薄膜片材上,进而将该片材放置在干净的玻璃板上,并且将如实施例 3 中所述的单体溶液倒在背衬布上。将第二聚酯薄膜片材放置在湿丙烯酸背衬布上,并且将过量的单体混合物从布排出。将两个聚酯薄膜片材和丙烯酸 (acylic) 布夹在玻璃板之间,并且使用粘合夹具夹紧。夹入的片材通过在 85°C 的烘箱中加热 40 分钟而固化。将已固化的夹入片材在烘箱外面冷却 15 分钟,移除玻璃板。将聚酯薄膜片材与丙烯酸 (acylic)/聚合物膜分离,将膜在碳酸氢钠饱和溶液中浸泡 10-14 小时,以将 AMPS 的磺酸基转化为磺酸钠官能团。膜用去离子水漂洗 1 天或直到分析级别,以得到阳离子交换膜。

[0045] 由 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜对各种溶液(例如 2 N 氯化钠和 1 N 氢氧化钠)防漏并且稳定,并且理论离子交换容量为 2.4 mEq/g(干重),溶剂(水+丙醇)含量为 33 重量%。

[0046] 实施例 5 单体、交联剂和聚合引发剂的示例性混合物

将 AMPS (30.6 g) 溶解于水 (18 g) 中并且搅拌 35 分钟。将 GDMA (30.6 g) 溶解于 1-丙醇 (15 g) 中并且搅拌 15 分钟。将 GDMA 溶液缓慢加入到 AMPS 溶液中,将所得到的溶液搅拌 15 分钟。最后,将 V-50 催化剂 (0.71 g) 加入到烧瓶中,将溶液搅拌另外的 20 分钟。将溶液转移至圆底烧瓶,并且在真空下脱气 45 分钟。

[0047] 实施例 6 生产示例性阳离子交换膜

如如在实施例 5 中所述生产的脱气的单体混合物用于湿润丙烯酸背衬布。将丙烯酸布 (0.44958 mm 厚) 放置在聚酯薄膜片材上,进而将该片材放置在干净的玻璃板上,并且将如实施例 5 中所述的单体溶液倒在背衬布上。将第二聚酯薄膜片材放置在湿丙烯酸布上,并且将过量的单体混合物从布排出。将两个聚酯薄膜片材和丙烯酸 (acylic) 布夹在玻璃板之间,并且使用粘合夹具夹紧。夹入的片材通过在 85°C 的烘箱中加热 40 分钟而固化。将已固化的夹入片材在烘箱外面冷却 15 分钟,移除玻璃板。将聚酯薄膜片材与丙烯酸 (acylic)/聚合物膜分离,将膜在碳酸氢钠饱和溶液中浸泡 10-14 小时,以将 AMPS 的磺酸基转化为磺酸钠官能团。膜用去离子水漂洗 1 天或直到分析级别,以得到阳离子交换膜。

[0048] 由 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜对各种溶液(例如 2 N 氯化钠和 1 N 氢氧化钠)防漏并且稳定,并且理论离子交换容量为 2.2 mEq/g(干重),溶剂(水+丙醇)含量为 33 重量%。

[0049] 实施例 7 单体、交联剂和聚合引发剂的示例性混合物

将 AMPS (33 g) 溶解于水 (20g) 中并且搅拌 35 分钟。将 GDMA (28.1 g) 溶解于 1-丙醇 (13 g) 中并且搅拌 15 分钟。将 GDMA 溶液缓慢加入到 AMPS 溶液中,将所得到的溶液搅

拌 15 分钟。最后,将 V-50 催化剂 (0.71 g) 加入到烧瓶中,将溶液搅拌另外的 20 分钟。将溶液转移至圆底烧瓶,并且在真空下脱气 45 分钟。

[0050] 实施例 8 生产示例性阳离子交换膜

如如在实施例 7 中所述生产的脱气的单体混合物用于湿润丙烯酸背衬布。将丙烯酸布 (0.44958 mm 厚) 放置在聚酯薄膜片材上,进而将该片材放置在干净的玻璃板上,并且将如实施例 7 中所述的单体溶液倒在背衬布上。将第二聚酯薄膜片材放置在湿丙烯酸布上,并且将过量的单体混合物从布排出。将两个聚酯薄膜片材和丙烯酸 (acrylic) 布夹在玻璃板之间,并且使用粘合夹具夹紧。夹入的片材通过在 85°C 的烘箱中加热 35 分钟而固化。将已固化的夹入片材在烘箱外面冷却 15 分钟,移除玻璃板。将聚酯薄膜片材与丙烯酸 (acrylic) / 聚合物膜分离,将膜在碳酸氢钠饱和溶液中浸泡 10-14 小时,以将 AMPS 的磺酸基转化为磺酸钠官能团。膜用去离子水漂洗 1 天或直到分析级别,以得到阳离子交换膜。

[0051] 由 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜对各种溶液 (例如 2 N 氯化钠和 1 N 氢氧化钠) 防漏并且稳定,并且理论离子交换容量为 2.4 mEq/g (干重),溶剂 (水 + 丙醇) 含量为 33 重量 %。

[0052] 由 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜的测量的离子交换容量为 2.06 meq/g (干重),水含量为 41.8%,厚度为 0.59 mm,并且面电阻为 12.00 Ohm-cm²。

[0053] 实施例 9 单体、交联剂和聚合引发剂的示例性混合物

在室温下将 AMPS (33 g) 溶解于水 (20g) 中并且搅拌 30 分钟。将 GDMA (28.5 g) 溶解于 1-丙醇 (13 g) 中,并且缓慢加入到 AMPS 溶液中。将所得到的溶液搅拌 20 分钟。最后,将 V-50 催化剂 (0.71 g) 加入到烧瓶中,将溶液搅拌另外的 20 分钟。将溶液转移至圆底烧瓶,并且在真空下脱气 45 分钟。

[0054] 实施例 10 生产示例性阳离子交换膜

如如在实施例 9 中所述生产的脱气的单体混合物用于湿润丙烯酸背衬布。将丙烯酸布 (0.44958 mm 厚) 放置在聚酯薄膜片材上,进而将该片材放置在干净的玻璃板上,并且将如实施例 9 中所述的单体溶液倒在背衬布上。将第二聚酯薄膜片材放置在湿丙烯酸布上,并且将过量的单体混合物从布排出。将两个聚酯薄膜片材和丙烯酸 (acrylic) 布夹在玻璃板之间,并且使用粘合夹具夹紧。夹入的片材通过在 85°C 的烘箱中加热 40 分钟而固化。将已固化的夹入片材在烘箱外面冷却 15 分钟,移除玻璃板。将聚酯薄膜片材与丙烯酸 (acrylic) / 聚合物膜分离,将膜在碳酸氢钠饱和溶液中浸泡 10-14 小时,以将 AMPS 的磺酸基转化为磺酸钠官能团。膜用去离子水漂洗 1 天或直到分析级别,以得到阳离子交换膜。

[0055] 由 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜对各种溶液 (例如 2 N 氯化钠和 1 N 氢氧化钠) 防漏并且稳定,并且理论离子交换容量为 2.4 mEq/g (干重),溶剂 (水 + 丙醇) 含量为 33 重量 %。

[0056] 由 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜的测量的离子交换容量为 2.25 meq/g (干重),水含量 = 45.1%,厚度为 0.56 mm,面电阻为 10.95 Ohm-cm²。

[0057] 实施例 11 生产示例性阳离子交换膜

如如在实施例 9 中所述生产的脱气的单体混合物用于湿润丙烯酸背衬布。将丙烯酸布 (0.44958 mm 厚) 放置在聚酯薄膜片材上,进而将该片材放置在干净的玻璃板上,并且将如实施例 9 中所述的单体溶液倒在背衬布上。将第二聚酯薄膜片材放置在湿丙烯酸布

上,并且将过量的单体混合物从布排出。将两个聚酯薄膜片材和丙烯酸 (acrylic) 布夹在玻璃板之间,并且使用粘合夹具夹紧。夹入的片材通过在 85°C 的烘箱中加热 40 分钟而固化。将已固化的夹入片材在烘箱外面冷却 15 分钟,移除玻璃板。将聚酯薄膜片材与丙烯酸 (acrylic)/ 聚合物膜分离,将膜在碳酸氢钠饱和溶液中浸泡 10-14 小时,以将 AMPS 的磺酸基转化为磺酸钠官能团。膜用去离子水漂洗 1 天或直到分析级别,以得到阳离子交换膜。

[0058] 由 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜对各种溶液 (例如 2 N 氯化钠和 1 N 氢氧化钠) 防漏并且稳定,并且理论离子交换容量为 2.4 meq/g (干重),溶剂 (水 + 丙醇) 含量为 33 重量 %。

[0059] 由 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜的测量的离子交换容量为 1.98 meq/g (干重),水含量为 39.2 %,厚度为 0.54 mm,并且面电阻为 16.76 Ohm-cm²。

[0060] 实施例 12 单体、交联剂和聚合引发剂的示例性混合物

将 AMPS (33 g) 溶解于水 (20g) 中并且搅拌 10 分钟。将 1-丙醇 (10g) 加入到溶液中,将其搅拌 10 分钟。将 GDMA (28.1 g) 加入到溶液中,随后搅拌 10 分钟。最后,将 V-50 催化剂 (0.85 g) 加入到烧瓶中,将溶液搅拌另外的 15 分钟。将溶液转移至圆底烧瓶,并且在真空下脱气 30 分钟。

[0061] 实施例 13 生产示例性阳离子交换膜

如如在实施例 12 中所述生产的脱气的单体混合物用于湿润丙烯酸背衬布。将丙烯酸、聚丙烯或聚酯布放置在聚酯薄膜片材上,进而将该片材放置在干净的玻璃板上,并且将如实施例 12 中所述的单体溶液倒在背衬布上。将第二聚酯薄膜片材放置在丙烯酸、聚丙烯或聚酯布上,并且将过量的单体混合物从丙烯酸、聚丙烯或聚酯布排出。将两个聚酯薄膜片材和丙烯酸、聚丙烯或聚酯布夹在玻璃板之间,并且使用粘合夹具夹紧。夹入的片材通过在 75°C、80°C 或 85°C 的烘箱中干燥 30、45 或 60 分钟而固化。将已固化的夹入片材在烘箱外面冷却 15 分钟,移除玻璃板。将聚酯薄膜片材与所得的膜分离,将膜在碳酸氢钠饱和溶液中浸泡 10-14 小时,以将 AMPS 的磺酸基转化为磺酸钠官能团。膜用去离子水漂洗 1 天或直到分析级别,以得到阳离子交换膜。

[0062] 由如在实施例 12 中所述的 AMPS 和 GDMA 的聚合生产的阳离子交换膜对各种溶液 (例如 2 N 氯化钠和 1 N 氢氧化钠) 防漏并且稳定。生产的阳离子交换膜:离子交换容量为 2.2-2.3 meq/g (干重),水含量为 40-45 重量 %,并且面电阻为 10-13 Ohm cm²。

[0063] 实施例 14 用于测定离子交换容量和水含量的实验方案

使用模具切割各自为 3"×0.75"尺寸的两个膜条,并且放置在锥形瓶 (250 ml) 中。将 100 ml 1N 盐酸加入到烧瓶中,将烧瓶振动 30 分钟。1N HCl 随后用 100 mL 去离子 (DI) 水替代,将烧瓶振动 15 分钟。将去离子水洗涤重复 3 次,或直至溶液 pH 为 4.0。将膜在 1N NaCl 溶液中浸泡,并且振动 30 分钟。将条从烧瓶移除,并且用去离子水漂洗至烧瓶中。使用吸收纸将膜表面上的过量水吸干,记录膜的湿重 ($W_{\text{湿}}$)。随后将膜在 120°C 的烘箱中干燥至少 30 分钟。将膜从烘箱移除,立即测量干重 ($W_{\text{干}}$)。在酚酞指示剂存在下,将得自锥形瓶的 1N NaCl 溶液用 0.1N NaOH 溶液 (在滴定管中) 滴定。0.1N NaOH 溶液的初始和最终体积 (滴定管读数) 分别记录为 V_i 和 V_f 。随后根据以下等式计算膜的离子交换容量和水含量:

IEC (以 meq/g 计) = [(0.1N NaOH 的滴定体积) × (NaOH 的当量浓度)] / ($W_{\text{干}}$ - 布背衬重)

量)] $\times 1000$

水含量(以%计)=[(W_湿-W_干)/(W_湿-布背衬重量)] $\times 100$

实施例 15 用于测量厚度和面电阻的实验方案

将膜条切割成为 3"×0.75"尺寸,并且放置在 100 ml 塑料瓶中。将 80 ml 1N NaCl 加入到瓶中,将瓶振动 30 分钟。将溶液弃置,将膜在 80 mL 去离子(DI)水中洗涤 3 次。随后将膜在瓶中在 0.01N NaCl 溶液中浸泡,并且振动至少 30 分钟。随后使用厚度量规测量厚度。通过将膜放置在与传导率/电阻率计连接的两个铂电极之间测量电阻。将记录的电阻乘以电极的面积,以得到面电阻。

[0064] 上述实施例旨在仅为说明性。在不偏离本发明的范围的情况下,本领域技术人员可以对具体的实施例实施变更、修改和变化,本发明的范围仅由所附权利要求限定。

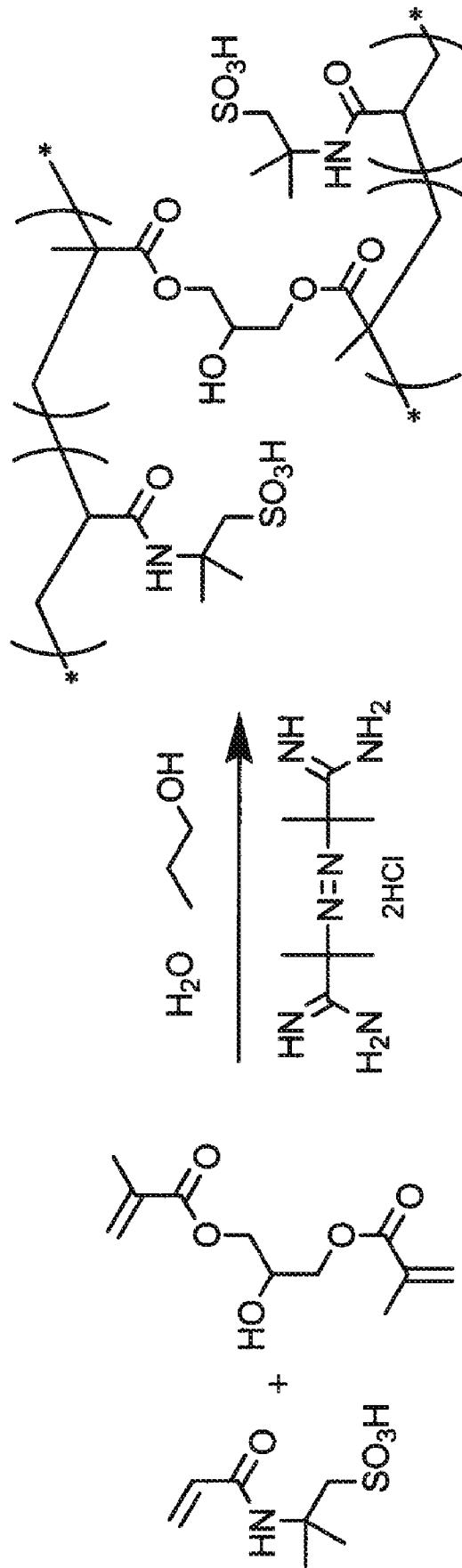


图 1

具有磺酸官能团的
基于乙烯基的单体

双官能的基于
乙烯基的交联剂

聚合引发剂

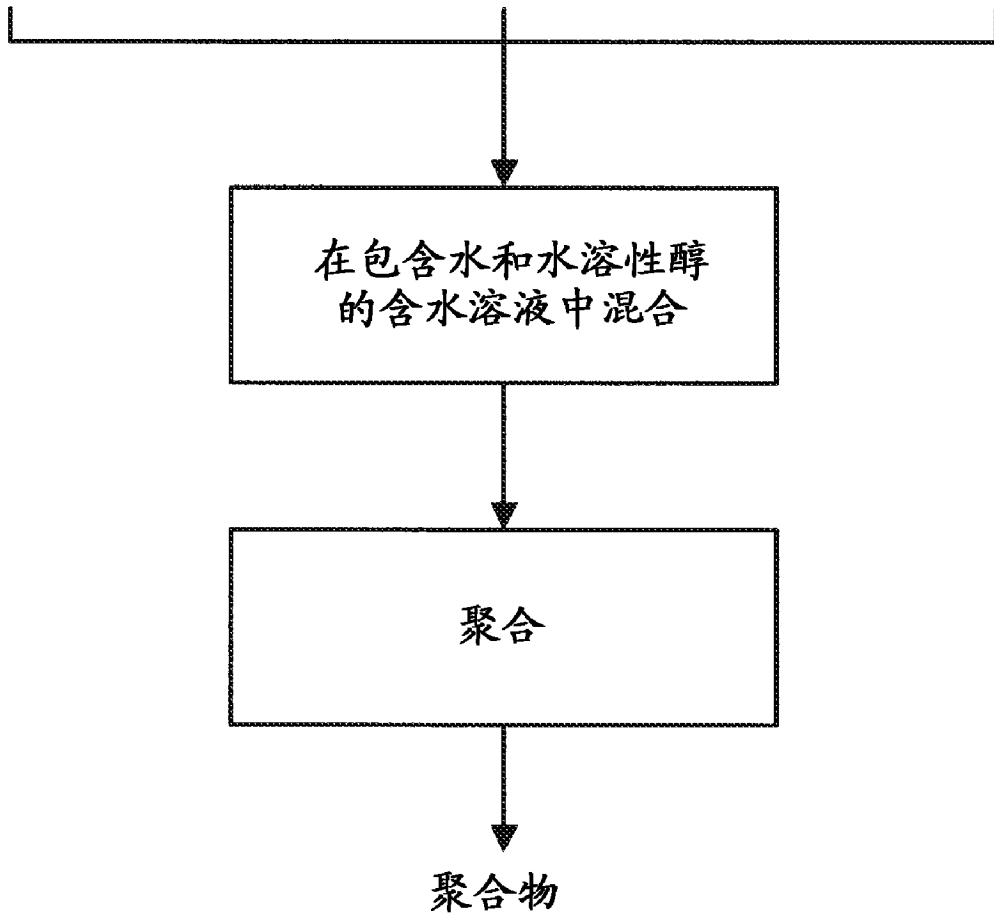


图 2

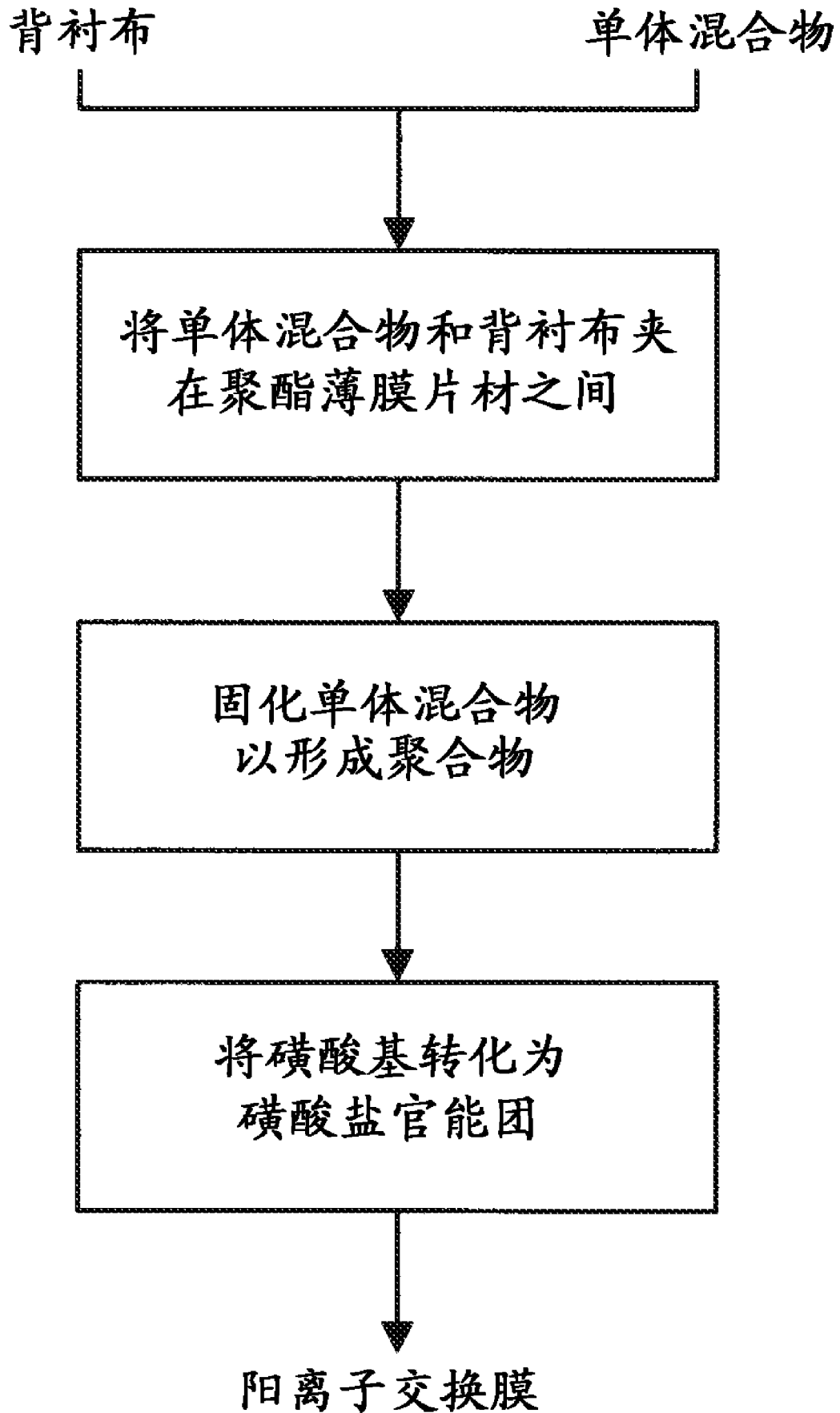


图 3