



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105175660 B

(45)授权公告日 2018.04.06

(21)申请号 201510423982.X

(22)申请日 2015.04.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105175660 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据
14/292,446 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·艾默
D·L·格泽尼亚

(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 汪宇伟

(51)Int.Cl.

C08F 297/06(2006.01)

C08F 232/08(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

C07D 491/18(2006.01)

C07F 15/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2002040109 A1,2002.04.04,

CN 101516481 A,2009.08.26,

US 4965330 A,1990.10.23,

审查员 张爱欣

权利要求书2页 说明书22页 附图7页

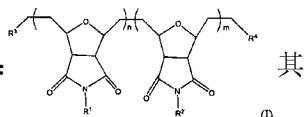
(54)发明名称

包含自组装嵌段共聚物的膜和通过混合流延(IIb)制备该膜的方法

(57)摘要

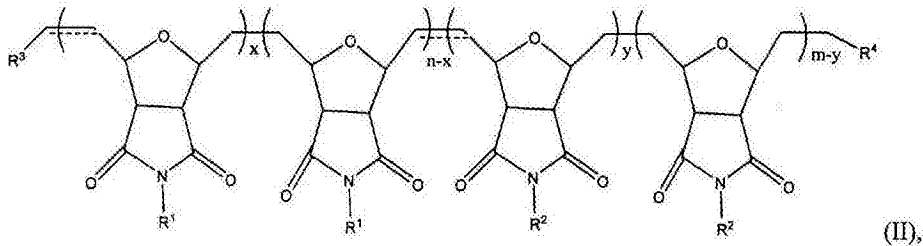
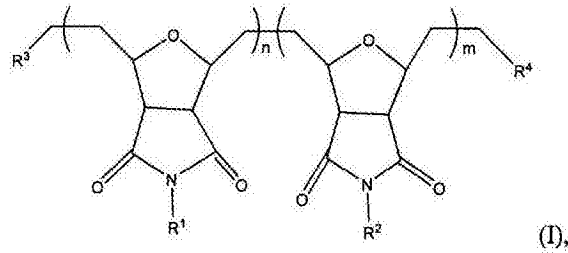
公开了由嵌段共聚物自组装形成的膜,例如

式(I)的二嵌段共聚物:



其中, R^1 - R^4 , n 和 m 如本发明所述,其用于制备纳米多孔膜。膜的实施方式含有自组装成圆柱形形态的嵌段共聚物。还公开了制备这类膜的方法,涉及混合流延含有嵌段共聚物的聚合物溶液,获得薄膜,随后从薄膜上蒸发一些溶剂,以及在含有嵌段共聚物的非溶剂或不良溶剂的溶液中凝结所得该薄膜。

1. 一种制备包含式 (I) 或 (II) 的嵌段共聚物的多孔膜的方法:



其中:

R^1 是 C_1 - C_{22} 烷基, 可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代, 或者 C_3 - C_{11} 环烷基, 可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代;

R^2 是 C_6 - C_{20} 芳基或杂芳基, 可选地被选自羟基、硝基、氨基、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所取代;

R^3 和 R^4 之一是 C_6 - C_{14} 芳基, 可选地被选自羟基、卤素、氨基以及硝基的取代基所取代, 以及 R^3 和 R^4 的另一个是 C_1 - C_{22} 烷氧基, 可选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氮基以及杂环基的取代基所取代;

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

该方法包括:

- (i) 将嵌段共聚物溶解于溶剂体系中, 获得聚合物溶液;
- (ii) 将聚合物溶液涂覆到基材上;
- (iii) 从 (ii) 中所得涂层中蒸发至少一部分溶剂;
- (iv) 将来自 (iii) 的涂层浸没到凝结浴中; 以及
- (v) 洗涤 (iv) 中所得多孔膜。

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

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, R^2 是苯基, 可选地被选自羟基、氨基、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所取代。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, R^3 是苯基。

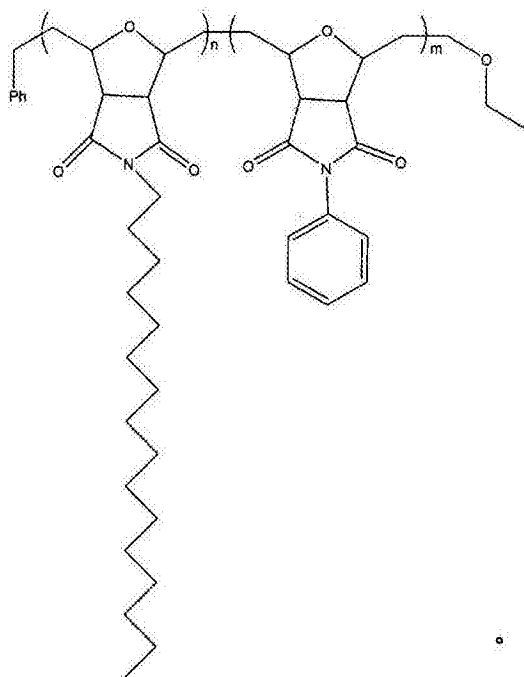
5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, R^4 是 C_1 - C_6 烷氧基。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, n 是 10 至 200 以及 m 是 50 至 2000。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, n 是 83 至 190 以及 m 是 675 至 1525。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, n 是 105 以及 m 是 870。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中, 式 (I) 的嵌段共聚物具有下列结构:



10. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述溶剂体系包括选自卤代烃类、醚类、酰胺类和亚砷类的溶剂或溶剂混合物。

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二氯甲烷、1-氯戊烷、氯仿、1,1-二氯乙烷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-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。

12. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述聚合物溶液含有10至35%重量的嵌段共聚物。

13. 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、织造或非织造织物,以及涂覆在玻璃基材或硅晶片上的塑料膜。

14. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述基材是多孔的。

15. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述凝结浴包含嵌段共聚物的非溶剂或不良溶剂。

16. 根据权利要求15的方法,其中,所述非溶剂或不良溶剂选自醇类、烷烃类、水、二甲亚砷,及其混合物。

17. 一种通过权利要求1或2的方法制备的多孔膜。

18. 根据权利要求17的多孔膜,其是包含第一层和第二层的非对称膜,第一层包含嵌段共聚物以及连续延伸至第二层的圆柱体形态的有序孔,第二层包含多孔结构网络形式的嵌段共聚物,其中,微通道和大通道相连接,从而为流体流动提供弯曲路径。

19. 根据权利要求18的多孔膜,其中第一层的厚度是50至200nm以及第二层的厚度是100 μm 至300 μm 。

包含自组装嵌段共聚物的膜和通过混合流延 (I Ib) 制备该膜的方法

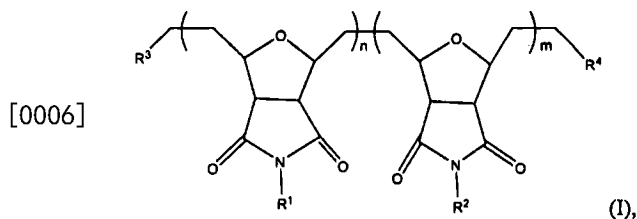
[0001] 发明背景

[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,在某些这类方法中,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膜的方法,仍然存在未满足的需求,其在形成纳米结构之后不需要移除嵌段之一。

[0004] 发明简介

[0005] 在一个实施方式中,本发明提供了一种包含嵌段共聚物,例如式 (I) 的二嵌段共聚物的多孔膜:



[0007] 其中:

[0008] R^1 是 C_1-C_{22} 烷基,可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代,或者 C_3-C_{11} 环烷基,可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代;

[0009] R^2 是 C_6-C_{20} 芳基或杂芳基,可选地被选自羟基、氨基、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所取代;

[0010] R^3 和 R^4 之一是 C_6-C_{14} 芳基,可选地被选自羟基、卤素、氨基以及硝基的取代基所取代,以及 R^3 和 R^4 的另一个是 C_1-C_{22} 烷氧基,可选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氨基以及杂环基的取代基所取代;

[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膜的方法,包括:

[0013] (i) 将二嵌段共聚物溶解于溶剂体系中,获得聚合物溶液;

[0014] (ii) 将聚合物溶液涂覆到基材上;

[0015] (iii) 从 (ii) 中所得涂层蒸发至少一部分溶剂;

[0016] (iv) 将来自 (iii) 的涂层浸没到凝结浴中;以及

[0017] (v) 洗涤 (iv) 中所得多孔膜。

[0018] 本发明还提供了通过上述方法制备的膜。在一个实施方式中,膜是包含第一层和

第二层的非对称膜,第一层包含二嵌段共聚物以及连续延伸至第二层的圆柱体形态的有序孔,第二层包含多孔结构网络形式的二嵌段共聚物,其中,微通道和大通道相连接,从而为流体流动提供弯曲路径。

[0019] 本发明利用了具有热动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,由此产生具有均匀多孔性的纳米多孔膜。

附图说明

[0020] 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。

[0021] 图2A描述了根据本发明一个实施方式制备的膜表面形貌的AFM图像以及图2B描述了膜相的AFM图像。

[0022] 图3A描述了根据本发明一个实施方式制备的另一个膜的表面形貌的AFM图像以及图3B描述了膜相的AFM图像。

[0023] 图4描述了根据本发明一个实施方式制备的还另一个膜表面的AFM图像。

[0024] 图5描述了根据本发明一个实施方式制备的其它膜表面的AFM图像。

[0025] 图6阐释了根据本发明一个实施方式的包含第一层和第二层的非对称膜的纳米结构,第一层包含二嵌段共聚物以及连续延伸至第二层的圆柱体形态的有序孔,第二层包含多孔结构网络形式的二嵌段共聚物,其中,微通道和大通道相连接,从而为流体流动提供弯曲路径。

[0026] 图7描述了在图2A中描述的AFM高度图像提取的孔尺寸周期性的线剖面。

[0027] 图8A描述了图2A所描述的膜表面的FE-SEM图像。

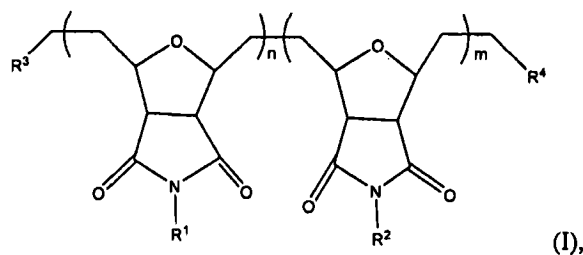
[0028] 图8B描述了图2A所描述的膜透视的FE-SEM图像。

[0029] 图9描述了图2A所描述的膜横截面的FE-SEM图像。

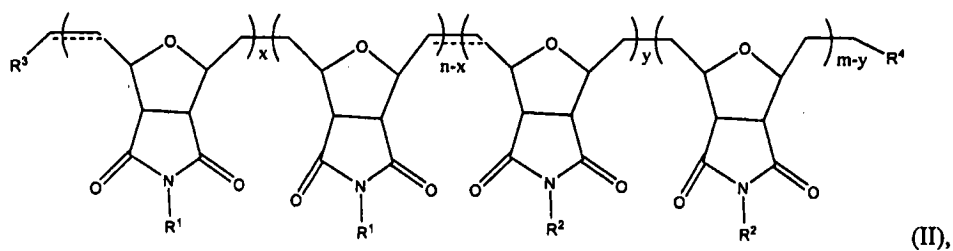
[0030] 图10描述了图3A所描述的膜横截面的FE-SEM图像。

[0031] 发明详述

[0032] 在一个实施方式中,本发明提供了一种包含式(I)或(II)的嵌段共聚物的多孔膜:



[0033]



[0034] 其中:

[0035] R^1 是 C_1 - C_{22} 烷基,可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代,或者 C_3 - C_{11} 环烷基,可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代;

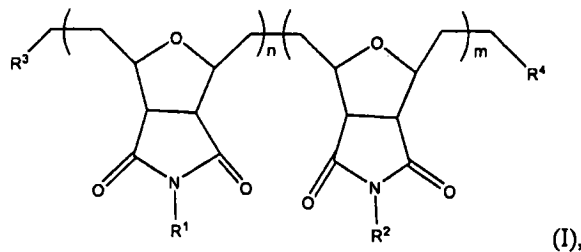
[0036] R^2 是 C_6 - C_{20} 芳基或杂芳基,可选地被选自羟基、氨基、卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代;

[0037] R^3 和 R^4 之一是 C_6 - C_{14} 芳基,可选地被选自羟基、卤素、氨基以及硝基的取代基所取代,以及 R^3 和 R^4 的另一个是 C_1 - C_{22} 烷氧基,可选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氨基以及杂环基的取代基所取代;

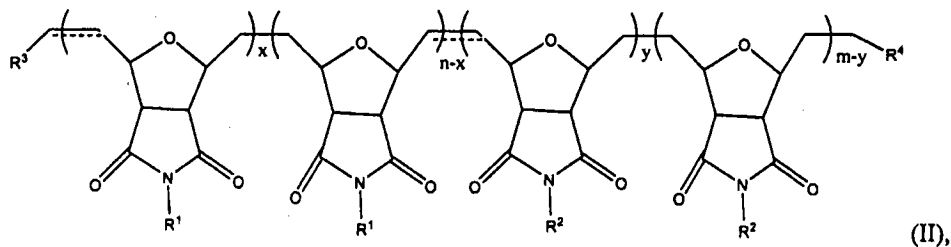
[0038] n 和 m 独立地是约10至约2000; $0 < x \leq n$ 以及 $0 < y \leq m$ 。

[0039] 在式(II)中,虚键表示部分氢化。优选, 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, $y=m$ 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。

[0040] 在一个实施方式中,本发明提供了一种制备包含式(I)或(II)的嵌段共聚物的多孔膜的方法:



[0041]



[0042] 其中:

[0043] R^1 是 C_1 - C_{22} 烷基,可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代,或者 C_3 - C_{11} 环烷基,可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代;

[0044] R^2 是 C_6 - C_{20} 芳基或杂芳基,可选地被选自羟基、氨基、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所取代;

[0045] R^3 和 R^4 之一是 C_6 - C_{14} 芳基,可选地被选自羟基、卤素、氨基以及硝基的取代基所取代,以及 R^3 和 R^4 的另一个是 C_1 - C_{22} 烷氧基,可选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氨基以及杂环基的取代基所取代;

[0046] n 和 m 独立地是约10至约2000; $0 < x \leq n$ 以及 $0 < y \leq m$ 。

[0047] 该方法包含:

[0048] (i) 将嵌段共聚物溶解于溶剂体系中,获得聚合物溶液;

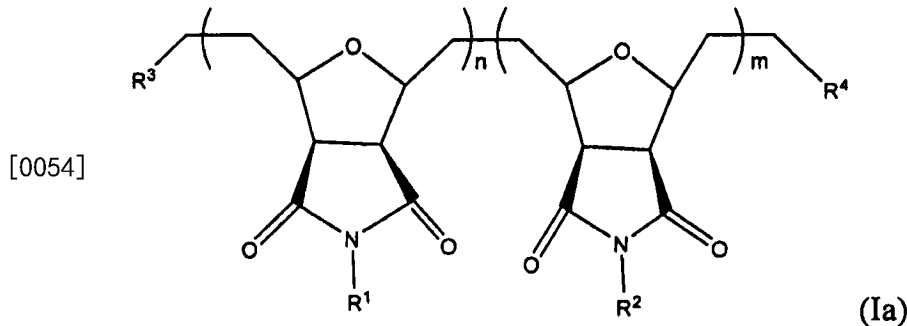
[0049] (ii) 将聚合物溶液涂覆到基材上;

[0050] (iii) 从(ii) 中所得涂层蒸发至少一部分溶剂;

[0051] (iv) 将来自(iii) 的涂层浸没到凝结浴中; 以及

[0052] (v) 洗涤(iv) 中所得多孔膜。

[0053] 根据一个实施方式, 上述嵌段共聚物是式(Ia) 的二嵌段共聚物, 其中单体是外型异构体:



[0055] 在任一上述实施方式中, R^1 是 C_6-C_{20} 烷基, 可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代。

[0056] 在一个实施方式中, R^1 是 $C_{10}-C_{18}$ 烷基, 可选地被选自卤素、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰氨基以及硝基的取代基所取代。

[0057] 在一个具体实施方式中, R^1 是 C_{16} 烷基。

[0058] 在任一上述实施方式中, R^2 是 C_6-C_{10} 芳基或杂芳基, 可选地被选自羟基、氨基、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所取代。

[0059] 在一个实施方式中, R^2 是苯基, 可选地被选自羟基、氨基、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所取代。

[0060] 在任一上述实施方式中, R^3 是 C_6-C_{14} 芳基, 可选地被选自羟基、卤素、氨基以及硝基的取代基所取代, 以及 R^4 是 C_1-C_{22} 烷氧基, 可选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氨基以及杂环基的取代基所取代。

[0061] 在一个实施方式中, R^3 是苯基, 可选地被选自羟基、卤素、氨基以及硝基的取代基所取代, 以及 R^4 是 C_1-C_6 烷氧基, 可选地被选自羧基、氨基、巯基、炔基、烯基、卤素、叠氨基以及杂环基的取代基所取代。

[0062] 在一个实施方式中, R^3 由用于单体聚合的 ROMP 催化剂所提供。

[0063] 在一个实施方式中, R^4 是由用于终止聚合的乙烯基醚化合物所提供。

[0064] 根据本发明, 术语“芳基”表示具有一个、两个或三个芳香环的单、双或三环碳环体系, 例如, 苯基、萘基、蒽基或联苯基。如本领域通常理解的那样, 术语“芳基”表示未取代或取代的芳香碳环结构部分, 并且包括单环和多环芳香化合物, 例如, 苯基、联苯基、萘基、蒽基、苝基, 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, 术语芳基包括平面的且包含 $4n+2$ 个 π 电子的碳环结构部分, 根据 Hückel 规则, 其中 $n=1, 2$ 或 3 。

[0065] 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香基, 其中至少一个原子是 O、S 或 N, 以及其余原子是碳。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、异噻唑基、噻二唑基、噁二唑基、噻吩基、呋喃基、喹啉基, 以及异喹啉基。本文所用的术语“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可选地一个选自氧或硫的其它杂原子,以及其余为碳原子。六元环由三个双键、一个、两个、三个或四个氮原子,以及其余为碳原子构成。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取代原子连接到母体分子基团上。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,含氮环可以是N-保护或者可以不是N-保护的。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、吡嗪基、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、异噻啶基、蔡啶基、吡啶并咪唑、噻啶基、噻啶-8-基以及5,6,7,8-四氢噻啶-5-基。

[0066] “烷基”可以是直链或支化的。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、n-丙基、异丙基、n-丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、n-戊基、异戊基、n-己基、十六烷基,等等。该定义同样适用于“烷基”出现的情况例如在羟烷基、单卤代烷基、二卤代烷基和三卤代烷基中。C₁-C₂₂烷基同样可以被环烷基例如C₃-C₇环烷基进一步所取代。

[0067] “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。环烷基任一个可以可选地被一个或多个烷基例如C₁-C₆烷基所取代。

[0068] 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、n-丙氧基、异丙氧基、n-丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、n-戊氧基、异戊氧基、n-己氧基、十六烷氧基,等等。

[0069] 术语“卤素”表示选自氟、氯、溴和碘,优选氯或溴的卤素。

[0070] 本文所用的术语“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、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、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、吡啶啉基、吡啶烷基、吡咯啉基、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。双环杂环可以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上,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、2,3-二氢吡啶基、吡啶基、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-1,3-苯并噻唑基、3-氧代-苯并噻唑基、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-氟[3,4-c]吡咯基、八氢吡咯并[3,4-c]吡咯基、2,3-二氢苯并呋喃-7-基、2,3-二氢苯并呋喃-3-基以及3,4-二氢-2H-色烯-4-基。本文定义的单环或双环杂环可以具有两个通过选自N,N(H)、O或S的杂原子或者一个和三个之间的额外碳原子之间的亚烷基桥连接的非相邻碳原子。含有两个非相邻碳原子的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[4.3.1.13,8]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-环氧基异吡啶基。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。

[0071] 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、吡咯啉基、呋喃基、四氢呋喃基、噻吩基、四氢噻吩基、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。

[0072] 具有或不具有苯并的五元不饱和杂环:呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡唑基、吡唑啉基、咪唑基、咪唑啉基、二噻唑基、呋咱基、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(phospholyl)、异噻唑基、噻唑基、噻唑啉基、异噻唑基、异噻唑啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噁唑啉基以及苯并噻唑啉基。

[0073] 每当描述结构中原子的数值范围时(例如C₁-C₂₂、C₁-C₁₂、C₁-C₈、C₁-C₆或C₁-C₄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C₁-C₂₂)、1-20个碳原子(例如C₁-C₂₀)、1-18个碳原子(例如C₁-C₁₈)、1-16个碳原子(例如C₁-C₁₆)、1-14个碳原子(例如C₁-C₁₄)、1-12个碳原子(例如C₁-C₁₂)、1-10个碳原子(例如C₁-C₁₀)、1-8个碳原子(例如C₁-C₈)、1-6个碳原子(例如C₁-C₆)、1-4个碳原子(例如C₁-C₄)、1-3个碳原子(例如C₁-C₃)或者2-8个碳原子(例如C₂-C₈)的范围的描述涵盖和明确描述了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,根据情况,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、2-13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。

[0074] 在上述实施方式中,“n”和“m”表示相应单体的平均聚合度。

[0075] 根据本发明的实施方式,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。

[0076] 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。

[0077] 在任意上述实施方式中,n典型地为约10至约200,优选约20至约190,更优选约30至约140,以及甚至更优选105。

[0078] 在任意嵌段共聚物例如二嵌段共聚物的上述实施方式中,m典型地为约50至约2000,优选约675至约1525,更优选约675至约1120,以及甚至更优选为870。

[0079] 嵌段共聚物,例如二嵌段共聚物,可以具有任意合适的总分子量,例如约50kDa至约1000kDa的数均分子量(M_n);在某些实施方式中,嵌段共聚物的 M_n 为约100kDa至约600kDa;在某些其它实施方式中,嵌段共聚物的 M_n 为约180kDa至约500kDa;以及在进一步的实施方式中,嵌段共聚物的 M_n 为约195kDa至约441kDa。在某些实施方式中,嵌段共聚物的 M_n 为250kDa至约500kDa。

[0080] 根据本发明实施方式的嵌段共聚物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。

[0081] 二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、层状形态或双螺旋形态。其中,共聚物自组装成的纳米结构类型取决于嵌段共聚物中两个嵌段的体积分数以及溶剂体系的性质。

[0082] 例如,当两个单体的聚合物体积分数比率范围($f_A:f_B$)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,当体积分数比率范围为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质中形成圆柱体,以及,当体积分数比率范围为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质中形成球。当体积分数比率范围为33-37:67-33时,有利于形成双螺旋形态。

[0083] 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。

[0084] 层状形态包括具有通常彼此平行取向的交替组成的层的相畴形态。在实施方式中,层状相畴尺寸是5nm至约100nm。

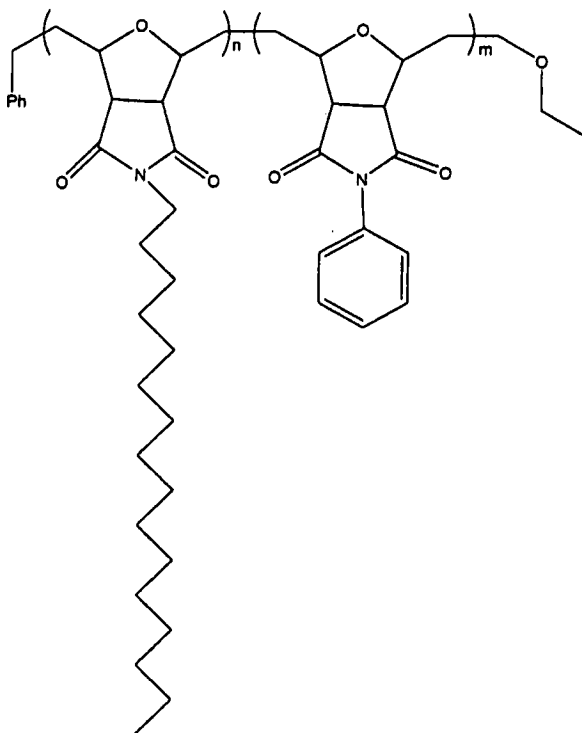
[0085] 双螺旋形态包含两个互穿的网络。在实施方式中,双螺旋相畴尺寸是约5nm至约100nm。

[0086] 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。

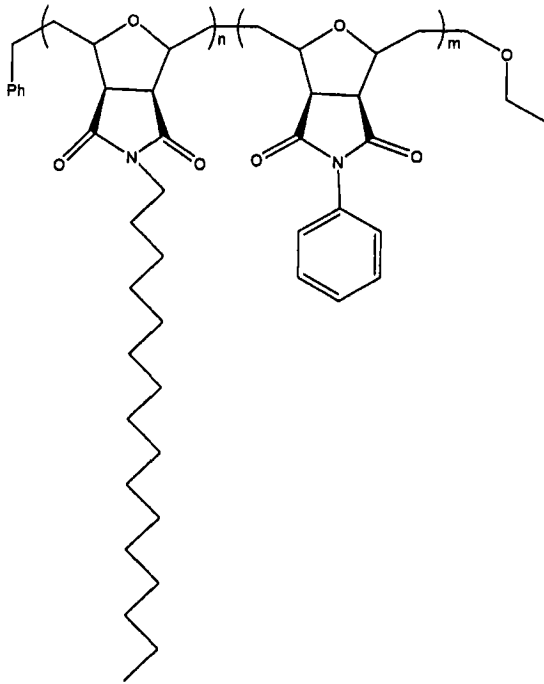
[0087] 在一个实施方式中,在氢化后,聚合的第二单体(带有 R^2)和聚合的第一单体(带有 R^1)以任意合适的体积分数存在于二嵌段共聚物中。例如第一单体与第二单体的%体积分数可以在约15:约85至约30:约70范围内,优选在约19:约81至约25:约75范围内,以及更优选为约20:约80。在一个实施方式中,第二单体的体积分数为总聚合物的约80%,以及质量分数为约83%。

[0088] 在一个实施方式中,第二单体的聚合物体积分数与第一单体的聚合物体积分数之比是约2.3至约5.6:1,这有利于形成圆柱体形态。在一个优选实施方式中,第二单体的聚合物体积分数与第一单体的聚合物体积分数之比是约4:1。

[0089] 在一个具体实施方式中,膜包含式(I)的二嵌段共聚物,共具有下列结构,尤其是,其中n是105且m是870:



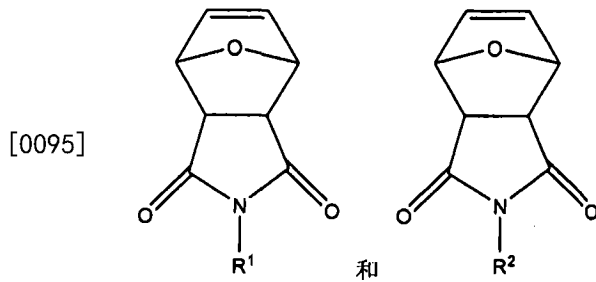
[0091] 在一个实施方式中,膜包含式(I)的二嵌段共聚物,其具有下列结构,其中单体具有外型构型,尤其是,其中n是105且m是870:



[0092]

[0093] 上述嵌段共聚物可以通过下列方法制备,包括:

[0094] (i) 使用开环易位聚合 (ROMP) 催化剂聚合下式两个单体之一:



[0095]

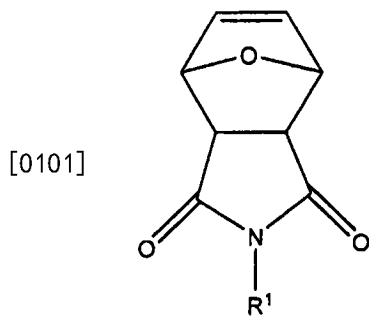
[0096] 获得具有活性链端的开环聚合物;

[0097] (ii) 在 (i) 中获得的开环聚合物的活性端上聚合两个单体中的另一个, 获得具有活性端的二嵌段共聚物; 以及

[0098] (iii) 使用可取代的烷基乙烯基醚封端 (ii) 中获得的二嵌段共聚物的活性端; 以及

[0099] (iv) 氢化 (iii) 中获得的二嵌段共聚物, 从而获得式 (I) 或 (II) 的嵌段共聚物。

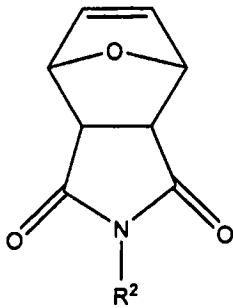
[0100] 在上述方法中, 首先聚合的单体具有下式:



[0101]

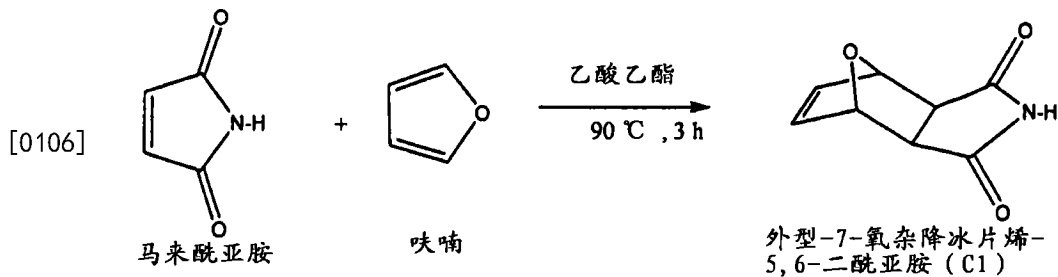
[0102] 在上述单体聚合后, 在其上聚合的第二单体是具有下式的单体:

[0103]

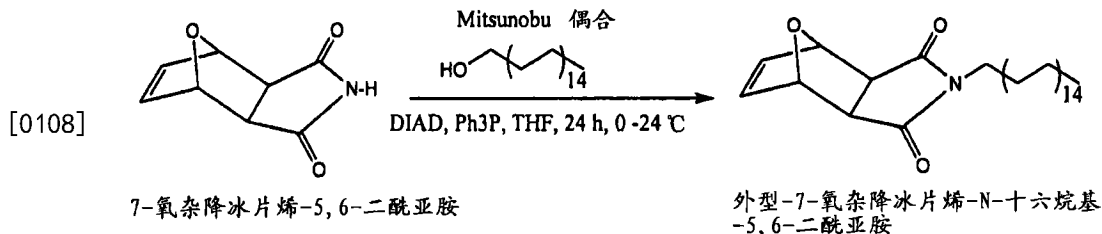


[0104] 第一单体和第二单体可以是外型或内型立体化学构象。在一个实施方式中,第一和第二单体具有外型构象,例如具有98%或更高的外型异构体的单体。

[0105] 在第一和第二单体中, R^1 和 R^2 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)羧酸酰亚胺衍生的单体。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:

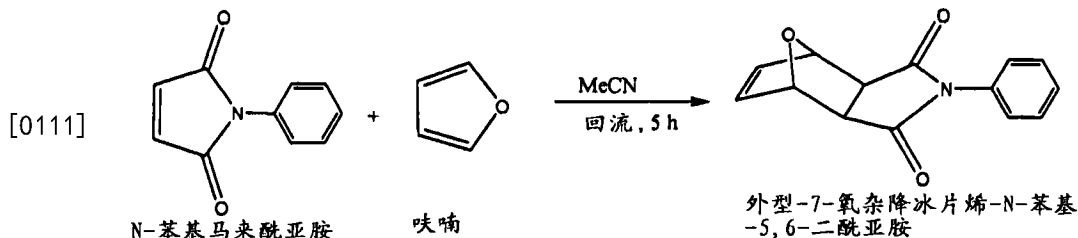


[0107] 第一单体可以经由Mitsunobu偶合反应合成,如下所示:



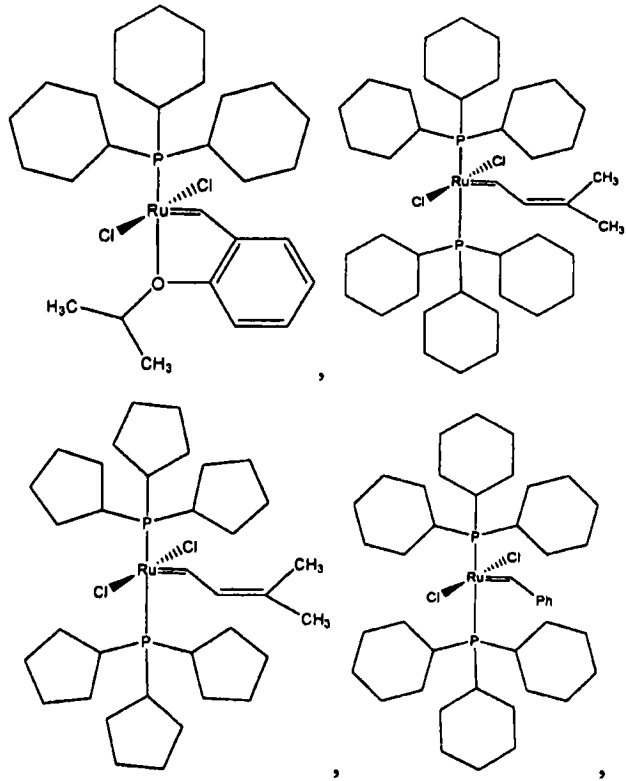
[0109] 或者,第一单体可以通过外型-7-氧杂降冰片烯-5,6-二酸酐与十六胺反应或N-十六烷基-马来酰亚胺与呋喃经由Diels-Alder反应而合成。

[0110] 第二单体可以经由N-苯基马来酰亚胺和呋喃在乙腈中进行Diels-Alder反应而合成,如下所示:

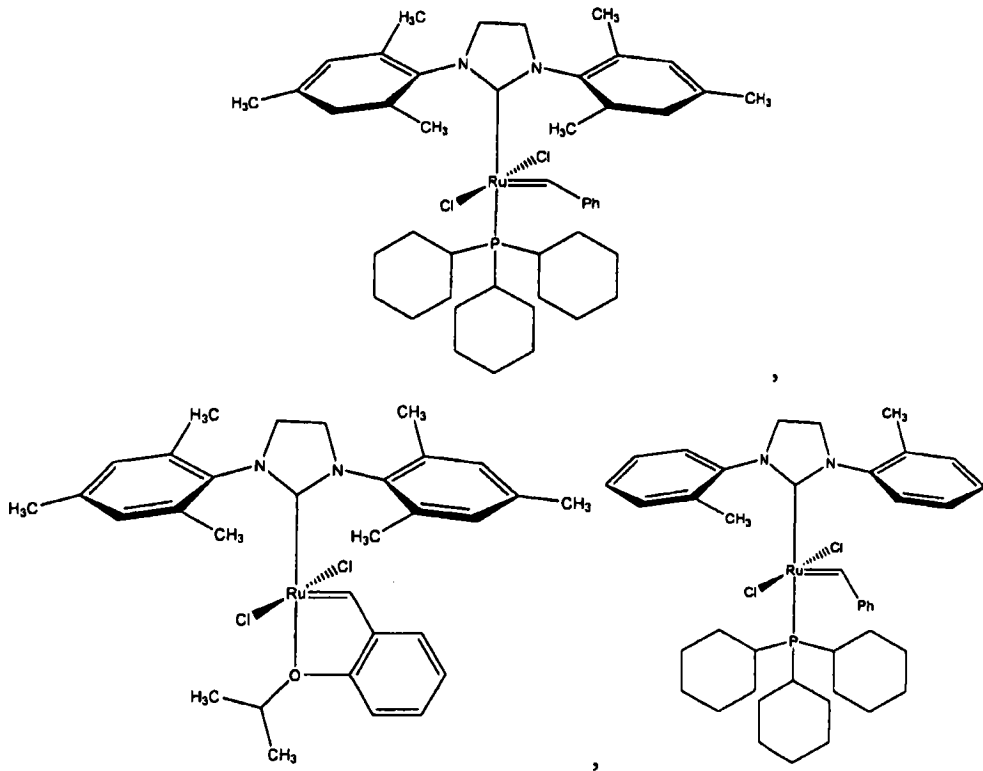


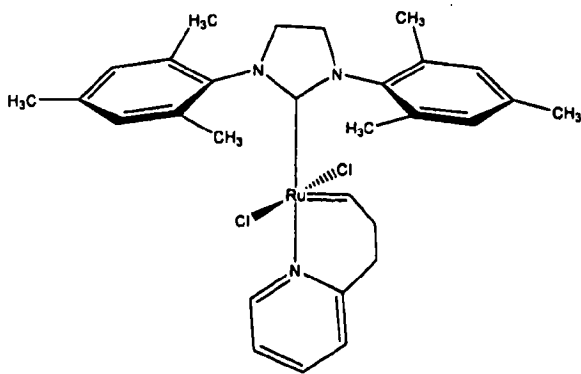
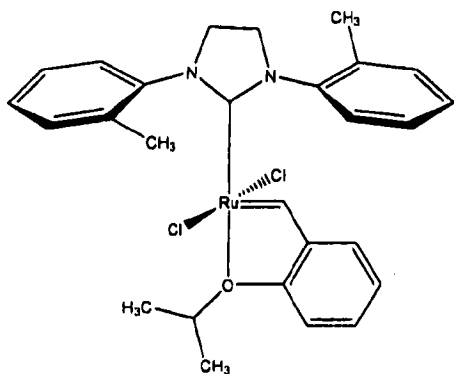
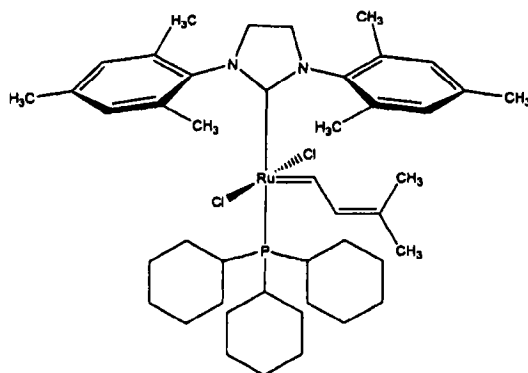
[0112] 通过开环烯烃易位聚合 (ROMP) 进行单体的聚合,其中环状烯烃单体通过环状烯烃单体的开环进行聚合或共聚。典型地,含有卡宾配体的过渡金属催化剂作为易位反应的媒介。

[0113] 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下列:

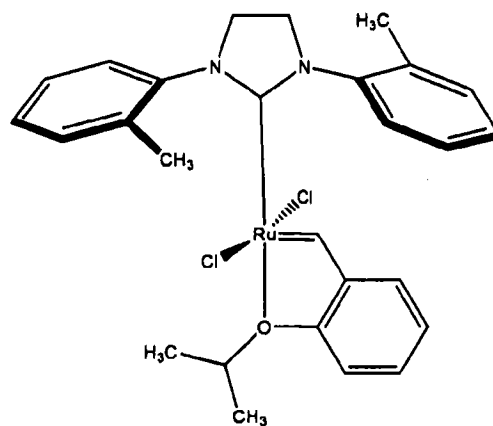
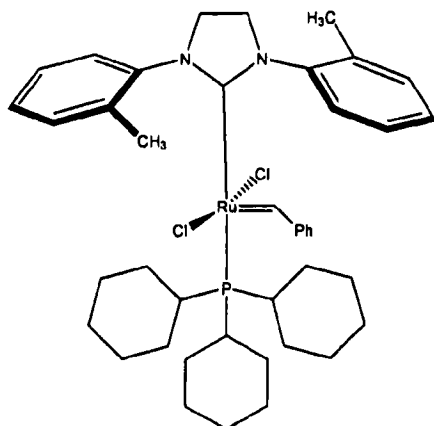
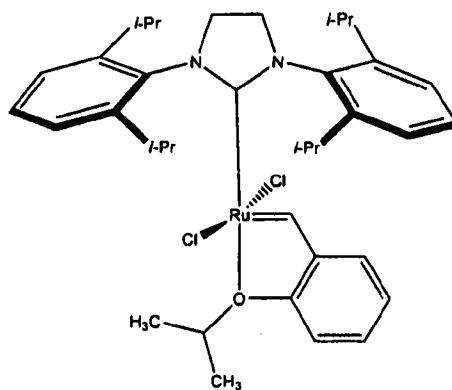
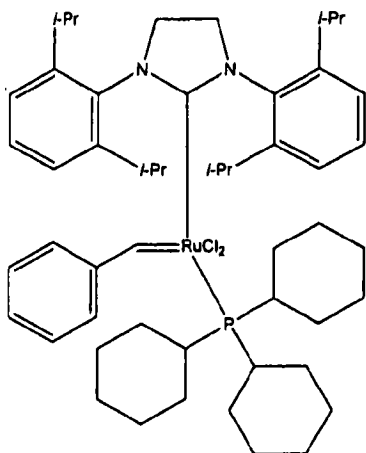


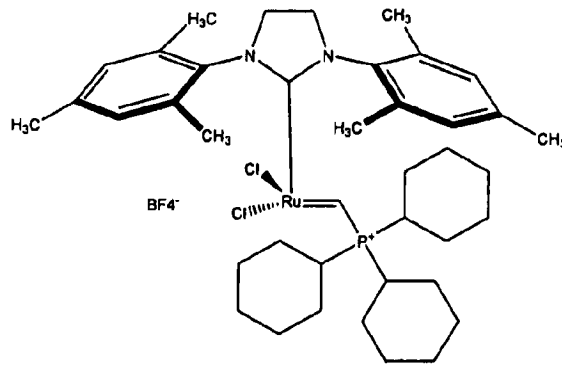
[0114]



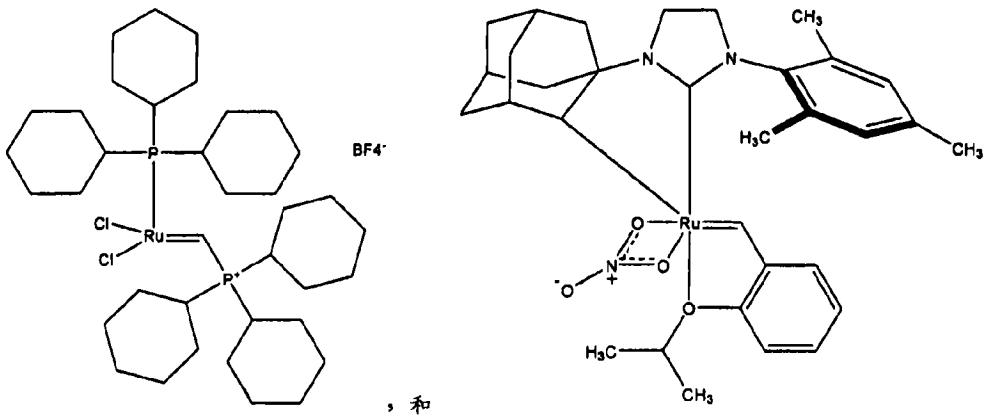


[0115]

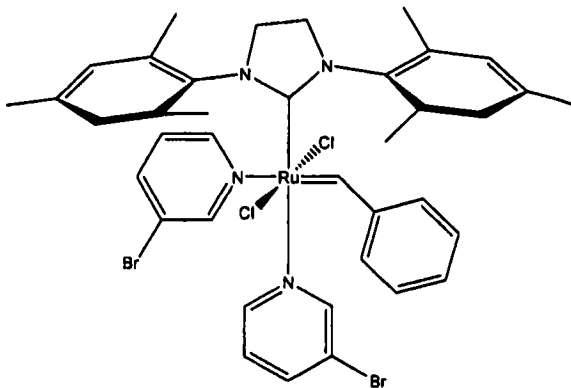




[0116]

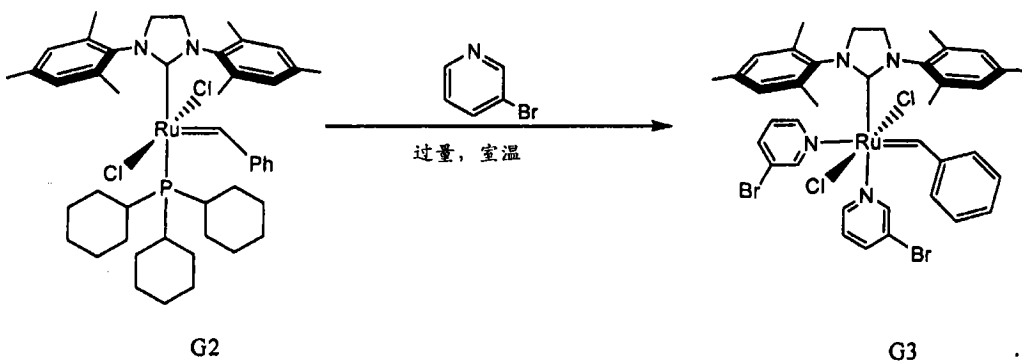


[0117] 在一个实施方式中,尤其合适的是Grubbs三代催化剂,因为它们具有多种优势,例如在空气中稳定,耐受多官能团,和/或快速聚合引发和增长速率。此外,使用Grubbs三代催化剂,端基可以设计为与任意相容基团相适应,并且催化剂可以容易地回收。这样的催化剂的优选实例是:



[0118]

[0119] 上述第三代Grubbs催化剂(G3)可以商购得到或者从Grubbs二代催化剂(G2)制备,如下所示:



[0120]

[0121] 第一单体和第二单体依次聚合,以获得二嵌段共聚物。两个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。

[0122] 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,单体不含干扰聚合的杂质,例如会影响ROMP催化剂的杂质。

[0123] 优选的是,单体不含干扰聚合的杂质,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(硫醇类)、酸类、膦类以及N-取代马来酰亚胺。

[0124] 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香烃,例如苯、甲苯以及二甲苯,脂肪烃,例如正戊烷、己烷以及庚烷,脂环烃例如环己烷,以及卤代烃,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。

[0125] 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%的范围内。

[0126] 可以在任意合适的温度下进行聚合,例如,约-20至+100°C,优选10至80°C。

[0127] 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。

[0128] 可以以任意合适的量选择催化剂的量。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。

[0129] 在两个单体聚合之后,通过向聚合混合物中加入可取代的烷基乙烯基醚对二嵌段共聚物的链端进行封端。

[0130] 可以通过合适的技术例如用非溶剂沉淀分离出二嵌段共聚物。

[0131] 所得二嵌段共聚物可以进行氢化,获得式(I)或(II)的嵌段共聚物。可以通过任意合适的技术进行氢化,例如,通过使用氢气和催化剂。可以使用任意合适的杂相的或均相的催化剂。杂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三(三苯基膦)合铑或Wilkinson's催化剂,以及氯三(三苯基膦)合氢化铑(II)。

[0132] 优选地,通过使用氢气和第二代Grubbs催化剂氢化二嵌段共聚物。通过改变聚合物和催化剂的摩尔比,可以获得变化的氢化度。可以控制氢化度,以获得部分氢化的嵌段共聚物,例如,式聚(M₁xHM₁_{n-x}/M₂HM₂_{m-y})的共聚物,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是氢化单体的数目。当进行部分氢化时,所得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,相对于双键约1:100摩尔当量的催化剂负载([G₂]_{摩尔}:[双键]_{摩尔}=约1:100)完全氢化前体共聚物。比率可以从约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。所得共聚物可以是三嵌段、四嵌段或更高的多嵌段共聚物。

[0133] 在二嵌段共聚物前体制备过程中形成的起始均聚物,以及本发明的二嵌段或多嵌段共聚物可以使用任意已知技术表征它们的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,使用流动相穿过一排填充有固定相的柱子洗脱聚合物溶液。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),接着是一行折光系数检测器(RI-检测器)。UV-检测器测量聚合物在254nm波长处的光吸收;MALS-检测器测量聚合物链相对于固定相的散射光。

[0134] 本发明的嵌段共聚物优选是高度单分散的。例如,共聚物的 M_w/M_n 为1.01至1.2,优选为1.05至1.10。

[0135] 在一个实施方式中,本发明提供了包含上述二嵌段或多嵌段共聚物的多孔膜。根据本发明的一个实施方式,多孔膜是纳米多孔膜,例如,具有直径在1nm至100nm之间的孔的膜。

[0136] 在一个实施方式中,多孔膜通过混合流延法制备,由此将嵌段共聚物溶液流延为载体上的薄膜,蒸发存在于薄膜中的一部分溶剂或溶剂混合物,以及将薄膜涂覆的载体浸没到含有嵌段共聚物的非溶剂的浴中。所得膜由一层由多孔底层支撑的自组装纳米结构构成。例如,膜是包含第一层和第二层的非对称膜,第一层包含二嵌段共聚物以及连续延伸至第二层的圆柱体形态的有序孔,第二层包含多孔结构网络形式的二嵌段共聚物,其中,微通道和大通道相连接,从而为流体流动提供弯曲路径。这类膜的实施方式阐释于图6中。

[0137] 为了制备膜,将嵌段共聚物首先溶于合适的溶剂或溶剂体系中,获得聚合物溶液。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。将嵌段共聚物加入到溶剂体系中并搅拌,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动力学有利的结构。将嵌段共聚物溶于良溶剂或含有良溶剂的混合物中。

[0138] 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,溶剂体系包括易挥发溶剂,例如,沸点低于100°C的溶剂。

[0139] 例如,溶剂体系包括选自二氯甲烷、1-氯戊烷、氯仿、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。

[0140] 因此,例如,可以使用DMF和THF的混合物,NMP和THF的混合物,DMA和1-氯戊烷的混合物,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的混合物作为溶剂体系。

[0141] 在一个优选的实施方式中,可以使用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的混合物作为溶剂体系。

[0142] 在一个更优选的实施方式中,可以使用DMF和THF的混合物,DMA和1-氯戊烷的混合物,NMP和THF的混合物作为溶剂体系。

[0143] 在上述实施方式中,当溶剂混合物用作溶剂体系时,混合物可以包括任意合适比率的溶剂,例如,在二元溶剂混合物中,任一种溶剂可以以80/20、75/25、70/30、65/35、60/40、55/45或50/50的体积或质量比,或者介于其间的任意比率存在。在三元溶剂体系中,三种溶剂的每种可以以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的体积或质量比,或者介于其间的任意比率存在。

[0144] 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10至约35%或更多,优选约12至约18%,以及更优选约12至约16%重量的嵌段共聚物。在一个实例中,聚合物溶液含有约15%重量的嵌段共聚物。聚合物浓度可以控制薄膜厚度,因此获得的膜的厚度。聚合物浓度还可以控制膜的孔隙率,高浓度产生较少孔的膜。

[0145] 根据实施方式,聚合物溶液含有比例为15:34:51质量%的嵌段共聚物、NMP和THF,聚合物溶液含有比例为15:51:34质量%的嵌段共聚物、DMF和THF,聚合物溶液含有比例为15:34:51质量%的嵌段共聚物、DMF和THF,或者,聚合物溶液含有比例为12:35.2:52.8质量%的嵌段共聚物、DMF和THF。在一个实施方式中,聚合物溶液含有比例为12:44:44质量%的嵌段共聚物、DMF和THF。

[0146] 将聚合物溶液流延到基材上,其可以是多孔或无孔的。基材的实例包括玻璃板、塑料膜、织造或非织造织物、硅晶片或金属板。纤维的实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚酯和尼龙织物。玻璃板或硅晶片可以用聚合物例如聚乙烯醇涂覆。

[0147] 基材表面对所得形态取向有影响,并且基于基材与二嵌段内各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作用,那么二嵌段共聚物将以这样的方式自组装,即它通过展开和暴露与其具有有利作用的嵌段而使该相互作用最大化。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,圆柱体将与基材表面相互作用,其中圆柱体将平行于表面。如果基材表面对各个嵌段均具有中性或几乎无亲和性,圆柱体将垂直于基材排列。

[0148] 薄膜可以具有任意合适的厚度。例如,当流延到玻璃板上时,借助于流延刀例如刮刀,可以将聚合物溶液沉积在玻璃板上,厚度为约10至约300微米,优选约100至约250微米,以及更优选约150至约200微米。聚合物溶液在任意合适温度下流延,例如在约10°C至40°C,优选约15°C至约30°C,以及更优选约20°C至约25°C。

[0149] 基材可以是固定或移动的。在一个实施方式中,基材是移动带、塑料膜或织物。涂层厚度通过传送到织物上的聚合物溶液的量 and/或织物和聚合物溶液分配器出口之间的间隙进行调整。

[0150] 随后,使聚合物溶液薄膜发展自组装纳米结构,可选地伴随着一种或多种溶剂的缓慢蒸发,持续合适的时间段,其可以是约1秒至30分钟或更多,优选约5秒至约5分钟或更多,以及更优选约10秒至约1分钟或更多。纳米结构发展开始于顶面,例如空气界面表面,并且朝着薄膜底面进展任意合适的薄膜深度。纳米结构的发展深度将取决于多种因素,包括溶剂蒸发速率、聚合物溶液粘度、聚合物的弛豫率以及其流动性、浓度,以及聚合物溶剂相互作用或 χ 参数。例如,纳米结构可以从薄膜顶面发展10nm至约1000纳米,优选约50nm至约200nm,以及更优选约100nm至约200nm的深度。

[0151] 在上述纳米结构发展过程中,维持在基材上面的气氛可以是任意合适气氛,例如环境气氛、控制湿度和/或温度的气氛、惰性气体气氛或真空。可选地,气氛可以包括使聚合物溶液薄膜在蒸气中退火的溶剂蒸气,从而诱导聚合物自组装。

[0152] 不希望局限于任意理论或机理,据信纳米结构的形成按照下列方式发生。溶液中的嵌段共聚物经过某些热动力学力。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,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。由于这些热动力学力,当溶解在合适的溶剂体系中时,嵌段共聚物自组装成微相分离的相畴,呈现出平衡时的有序形态。当由稀溶液流延薄膜时,嵌段共聚物形成由不同

嵌段构成的内核和外冠形成的胶束。在稀溶液中，胶束倾向于彼此分离。然而，在浓溶液中，作为实例，当通过蒸发从溶液的薄膜上移除溶剂时，胶束倾向于聚集，结果外冠合并形成连续的基体并且内核合并形成多孔通道。

[0153] 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溶解性参数。对两个嵌段都呈中性的溶剂倾向于使圆柱体孔垂直于膜表面取向。所选的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。相应地，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。

[0154] 在纳米结构形成以后，将薄膜浸没到凝结浴中。凝结浴含有非溶剂或不良溶剂，或者良溶剂与非溶剂或不良溶剂的混合物。上面所列用于制备聚合物溶液的任意溶剂可以在此处作为良溶剂使用。凝结浴可以以任意合适量含有良溶剂与非溶剂或不良溶剂。例如，在二元混合物中，良溶剂与非溶剂或不良溶剂任一均可以以80/20、75/25、70/30、65/35、60/40、55/45或50/50的体积或质量比，或者介于其间的任意比率存在。在三元溶剂体系中，任一溶剂可以以任意合适的比率，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的体积或质量比，或者介于其间的任意比率存在。

[0155] 根据一个实施方式，水和低级醇类例如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇是嵌段共聚物的非溶剂和/或不良溶剂。脂肪烃类例如戊烷、己烷和环己烷是不良溶剂的其它实例。在一个实施方式中，凝结浴包括异丙醇或完全由异丙醇组成。在另一实施方式中，凝结浴含有异丙醇、二甲亚砜和水的混合物。例如，在一个实施方式中，凝结浴由比率为约80:20质量%的异丙醇和DMSO组成；在另一实施方式中，凝结浴由比率为约60:20:20质量%的异丙醇、DMSO和水的混合物组成；在还另一实施方式中，凝结浴由比率为约60:20:20质量%的异丙醇、DMSO和水的混合物组成。

[0156] 凝结浴可以为任意合适的温度，例如约2°C至约50°C，优选约5°C至25°C，以及更优选10°C至20°C。

[0157] 薄膜可以停留在凝结浴任意合适的时间段，例如，约1分钟至约20分钟，优选约2分钟至约10分钟，以及更优选约3分钟至约5分钟。在这段时间内，嵌段共聚物作为溶液，而非作为纳米结构保留在薄膜中，进行相转变，产生多孔结构。

[0158] 随后，薄膜在水浴中洗涤合适的时间长度，例如约1分钟至约2小时，从而移除任意残余溶剂，并且可选地干燥，从而获得根据本发明一个实施方式的纳米多孔膜。

[0159] 根据一个实施方式，膜是包含第一层和第二层的非对称膜，第一层包含嵌段共聚物以及连续延伸至第二层的圆柱体形态的有序孔，第二层包含多孔结构网络形式的嵌段共聚物，其中，微通道和大通道相连接，从而为流体流动提供弯曲路径。

[0160] 第一层包含嵌段共聚物并且孔以圆柱体形态有序化，并且垂直于膜平面和直径在约40至约60nm范围内并且平均孔长度约为50nm的圆柱形孔，以及第二层包含嵌段共聚物的微孔层。微孔层的孔径可以为约100nm至约10微米，约200nm至约5微米，以及，在实施方式中，约100nm至约2 μ m。膜是具有垂直于膜平面取向的皮层中的圆柱形孔的整体剥皮的多孔膜，并且皮层由相同的嵌段共聚物的微孔载体所支撑。

[0161] 在一个实施方式中，第一层的厚度为约50nm至约200nm，并且，第二层的厚度为约100 μ m至约300 μ m。

[0162] 在一个实施方式中,基材,例如聚合物基材,可以在合适的溶剂中溶解掉,由此采收为薄膜。例如,当薄膜流延到顶上生长SiO₂层的硅晶片上时,SiO₂层可以溶解于氢氟酸中,释放并且采收嵌段共聚物的薄膜。

[0163] 在一个实施方式中,采收的薄膜可以连接到更多孔的载体上,例如,具有直径在1至约100 μ m范围内的孔的载体,由此产生复合膜,其中嵌段共聚物的纳米多孔层用作截留层以及更多孔的基材层用作载体。

[0164] 或者,薄膜可以涂覆在多孔载体上。以这种方式制备的多孔膜将具有第一层,其包含二嵌段共聚物以及连续延伸至第二层的圆柱体形态的有序孔,第二层包含多孔结构网络形式的二嵌段共聚物,其中,微通道和大通道相连接,从而为流体流动提供弯曲路径,这继而由更大孔的载体支撑,由此构成复合薄膜。

[0165] 载体可以由任意合适的聚合物制成,例如,聚芳香族化合物、砜类(例如聚砜,包括芳香族聚砜,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)。

[0166] 根据本发明实施方式的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、用于制药业过滤流体、用于医疗应用过滤流体(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))、用于电子工业过滤流体(例如,在微电子工业中过滤光阻流体)、用于食品和饮料行业过滤流体、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/或气体但不让液液从其中穿过)。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。

[0167] 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。

[0168] 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,从而提供过滤装置或过滤模块。在一个实施方式中,提供了过滤装置,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。

[0169] 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,其包含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,从而提供过滤装置或过滤模块。在一个示例性的实施方式中,过滤装置包含错流过滤模块,外壳包含入口,包含浓缩物出口的第一出口,以及包含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。

[0170] 过滤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。

[0171] 外壳可以由任意合适的刚性不可渗透材料制备,包括任意不可渗透的热塑性材料,其可与被处理的流体相容。例如,外壳可以由金属例如不锈钢制成,或者由聚合物,例如透明或半透明的聚合物,例如丙烯酸类聚合物、聚丙烯、聚苯乙烯或聚碳酸酯树脂制备。

[0172] 下列实施例进一步阐释本发明,当然,不应理解为以任何方式限制其范围。

[0173] 实施例1

[0174] 该实施例描述了用于制备单体和聚合物的一些材料。

[0175] 马来酰亚胺、呋喃、偶氮二甲酸二异丙基酯(DIAD)、三苯基磷(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。二氯戊烷,也得自Sigma-Aldrich公司,使用前用碱性氧化铝处理。

[0176] 实施例2

[0177] 该实施例阐释了外型-7-氧杂降冰片烯-5,6-二酰亚胺(C1)的制备,它是根据本发明一个实施方式的第一和第二单体的中间体。

[0178] 在装配有磁力搅拌棒的干净的500mL圆底烧瓶(RBF)中,将呋喃(21.0g, 309mmol)加入到250mL乙酸乙酯中的马来酰亚胺(25g, 258mmol)溶液中。将混合物在90°C加热30h。在使用乙醚(100mL, 3X)洗涤并且过滤的情况下,从溶液得到呈白色沉淀的C1。白色固体在室温下真空干燥24h。得到呈纯外型异构体的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)。

[0179] 实施例3

[0180] 该实施例阐释了二氯[1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基](苯亚甲基)双(3-溴吡啶)铑(II)(G3)催化剂的制备。

[0181] 如上所示的第二代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分钟的情况下,红色混合物转变成亮绿色。加入戊烷(40mL),搅拌15分钟,并且得到绿色固体。混合物在冰箱中冷却24小时,真空过滤。所得G3催化剂,绿色固体,使用冷戊烷洗涤并且在室温下真空干燥,得到0.9g的产量,产率为88%。

[0182] 实施例4

[0183] 该实施例阐释了第一单体外型-7-氧杂降冰片烯-N-十六烷基-5,6-二酰亚胺的制备。

[0184] 在装配有磁力搅拌棒的干净的500mL RBF中,将外型-7-氧杂降冰片烯-5,6-二酰亚胺(C1)(10g, 61mmol), Ph_3P (23.84g, 91mmol), 以及1-十六烷醇(17.6g, 72.7mmol)的混合物在干燥氮气气流下溶于无水THF(130mL)。溶液在冰浴中冷却。将DIAD(22.1g, 109.3mmol)从滴液漏斗中逐滴加入到冷却的溶液中。使反应混合物升温至室温,并且搅拌24小时。通过旋转蒸发器移除THF直到干燥,得到白色固体。由呈白色固体的粗产品在从甲醇(2X)结晶的情况下并且在真空下室温干燥24h,得到第一单体(产率为18.6g, 80%)。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3): 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, 26H), 0.88 (t, 3H)。

[0185] 实施例5

[0186] 该实施例阐释了第二单体外型-7-氧杂降冰片烯-N-苯基-5,6-二酰亚胺的制备。

[0187] 在装配有磁力搅拌棒的干净的500mL圆底烧瓶(RBF)中,将呋喃(29.51g, 433.5mmol)加入到135mL乙腈中的N-苯基马来酰亚胺(25g, 144.5mmol)溶液中。溶液在90℃回流5h。在冷却反应混合物的情况下,得到白色结晶固体。通过过滤该固体得到第二单体,并且通过从乙腈(2X)重结晶进行纯化。产率为19g, 76%。¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7.55-7.35(m, 3H, 苯基), 7.35-7.2(m, 2H, 苯基), 6.57(s, 2H), 5.37(s, 2H), 3.05(s, 2H)。

[0188] 实施例6

[0189] 该实施例阐释了适用于制备根据本发明一个实施方式的膜的二嵌段共聚物的制备。

[0190] 来自实施例3的Grubbs第3代(G3)催化剂(34.4mg, 0.039mmol)称入装配有氟代聚合物树脂-有机硅隔膜的开放顶盖的40mL小瓶中。将催化剂溶于氩气除气的二氯甲烷(DCM)(60mL)中,并且通过插管转移至装配有搅拌棒的干净1L RBF中。第一单体(1.5g, 3.85mmol)在DCM(86mL)中的溶液使用氩气除气并且转移入催化剂溶液中,并且搅拌30分钟。30分钟后取出1-2mL由第一单体形成的均聚物的等分试样,用于分子量表征。第二单体(7.9g, 32.8mmol)在DCM(208mL)中的溶液使用氩气除气并且转移入RBF中的链增长的均聚物溶液中,并且烧瓶中的内容物再搅拌60分钟。随后将乙基乙烯基醚(2mL)加入到二嵌段共聚物的黄色溶液中,从而终止聚合。所得聚合物在甲醇(2L, 2X)中沉淀,采收作为白色固体的纯聚合物。过滤聚合物并且在室温下真空干燥;产率(9.2g, 98%)。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), 3.6-3.0(宽s, 2H), 1.6-1.4(宽, 2H), 1.4-1.0(s, 26H), 0.88(ts, 3H)。

[0191] 实施例7

[0192] 该实施例阐释了实施例6所得二嵌段共聚物前体氢化得到根据本发明一个实施方式的二嵌段共聚物的方法。

[0193] 将二嵌段共聚物前体溶于DCM(15g于400mL中)。Grubbs第二代催化剂(480mg, 565mmol)和硅胶基材(10g, 40-63微米快速色谱颗粒)以及前体溶液转移入Parr高压反应器中,并且反应器用氢气(1500psi)填充。将反应器加热至50℃24小时。过滤所得聚合物混合物,并且沉淀进入甲醇(2x),得到白色沉淀(产率12g, 80%)。¹H-NMR(300MHz, CDCl₃): δ(ppm) 7.6-7.45(m, 3H, 苯基), 7.4-6.8(m, 2H, 苯基), 4.5-3.55(宽m, 2H), 3.5-2.6(宽m, 2H), 2.5-1.6(宽s, 2H), 1.6-1.4(宽s, 2H), 1.4-1.0(s, 26H), 0.88(ts, 3H)。

[0194] 实施例8

[0195] 该实施例阐释了表征二嵌段共聚物的方法,涉及多角度激光散射和凝胶渗透色谱(GPC)。

[0196] 通过MALS-GPC技术在下列条件下表征实施例6所得均聚物和二嵌段共聚物的分子量和分子量分布性质:

[0197] 流动相:二氯甲烷(DCM)。

[0198] 流动相温度:30℃。

- [0199] UV波长:245nm。
- [0200] 所用柱子:三根PSS SVD Lux分析柱(苯乙烯-二乙烯基苯共聚物网络),柱子具有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。
- [0201] 流速:1mL/min。
- [0202] GPC系统:具有UV和RI检测器的waters HPLC alliance e2695系统。
- [0203] MALS系统:具有8个在664.5nm操作激光的检测器的DAWN HELEOS系统。
- [0204] 色谱图描述于图1。二嵌段共聚物前体2比均聚物1先洗脱,因为它具有更高分子量。本发明的二嵌段共聚物3同样比均聚物1先洗脱,因为它具有更高分子量。氢化的共聚物3的分子量与共聚物前体2接近,因为氢化对于分子量的影响相当小,正如预期。
- [0205] 实施例9
- [0206] 该实施例阐释了制备根据本发明一个实施方式的多孔膜的方法。
- [0207] 含有实施例7的二嵌段共聚物的流延溶液如下制备:混合二嵌段共聚物与DMF和THF,直到得到澄清溶液。溶液含有15:51:34质量%或者12:44:44质量%的比率的二嵌段共聚物、DMF和THF。
- [0208] 薄膜流延到玻璃板上,或者,非织造聚酯织物(HIROSE 05TH)用作基材,从而提供7-8密耳(或约177-200微米)厚的湿膜薄膜。使湿薄膜放置60秒或30秒的时段,使它们发展自组装纳米结构,接着,将它们浸没到20°C的含有异丙醇的凝结浴5分钟的时段。洗涤薄膜并且干燥,并且所得膜使用原子力显微镜(AFM)观察图像,以显示其纳米结构。
- [0209] 图2A描述了由含有15:51:34质量%的比率的二嵌段共聚物、DMF和THF的溶液制备在凝结之前具有60秒停留时间的膜表面形貌(高度)的AFM图像,以及,图2B描述了膜相的AFM图像。使用玻璃作为基材流延薄膜。
- [0210] 图3A描述了由含有12:44:44质量%的比率的二嵌段共聚物、DMF和THF的溶液制备在凝结之前具有60秒停留时间的膜表面形貌(高度)的AFM图像,以及,图3B描述了膜相。使用玻璃作为基材流延薄膜。
- [0211] 图4描述了由含有12:44:44质量%的比率的二嵌段共聚物、DMF和THF的溶液制备在凝结之前具有30秒的停留时间的膜表面的AFM图像。使用玻璃作为基材流延薄膜。
- [0212] 图5描述了由含有15:51:34质量%的比率的二嵌段共聚物、DMF和THF的溶液制备在凝结之前具有60秒的停留时间的膜表面形貌(高度)的AFM图像。使用非织造聚酯织物作为基材流延薄膜。
- [0213] 图7描述了根据图2A描述的AFM高度图像提取的孔尺寸周期性的线剖面。
- [0214] 图8A描述了图2A所描述的膜表面的FE-SEM图像。
- [0215] 图8B描述了图2A所描述的膜透视的FE-SEM图像。
- [0216] 图9描述了图2A所描述的膜横截面的FE-SEM图像。
- [0217] 图10描述了图3A所描述的膜横截面的FE-SEM图像。
- [0218] 由AFM图像,可以看出二嵌段共聚物自组装成有序结构,其在空气界面包含圆柱形态的孔,并且有序结构由底部多孔载体结构所支撑。
- [0219] 表面的孔具有范围在约40nm至约70nm的窄孔径,并且圆柱形的孔在厚度方向上达到约150nm至约200nm的深度。
- [0220] 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。

[0221] 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”和相似的指示语的使用,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(A和B)的任意组合。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。

[0222] 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恰当时会使用这些变体,且本发明人意欲保护除了按照本文的具体描述还另外实践的本发明。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修饰和等价物。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。

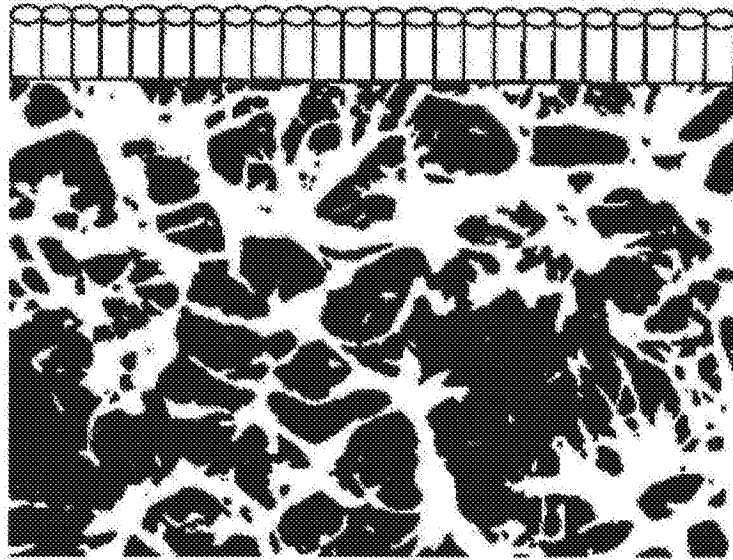


图6

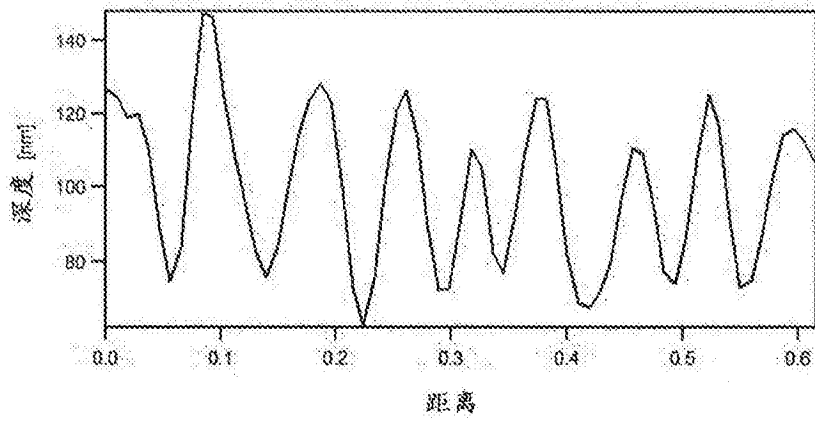


图7

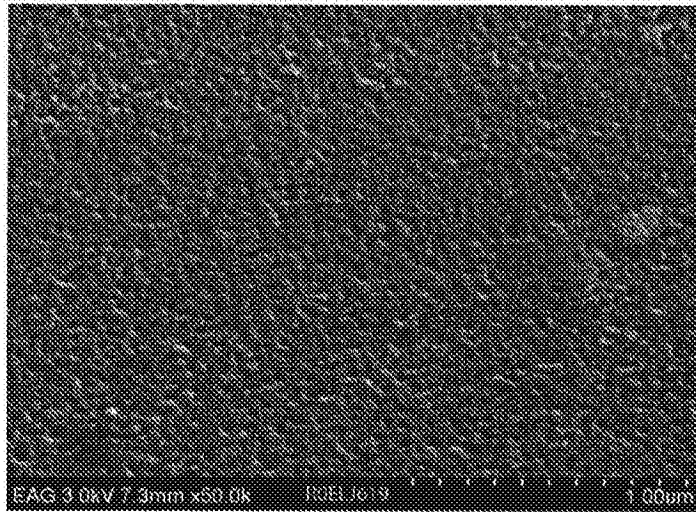


图8A

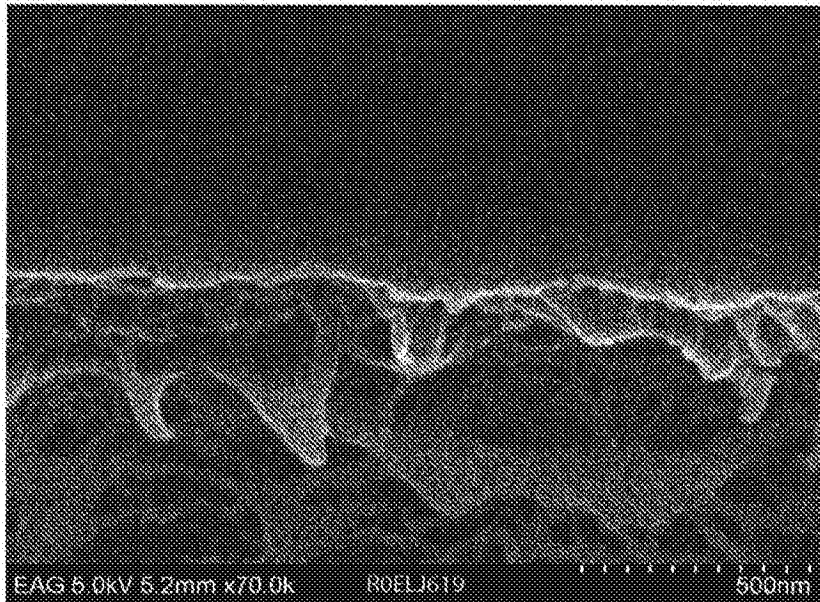


图8B

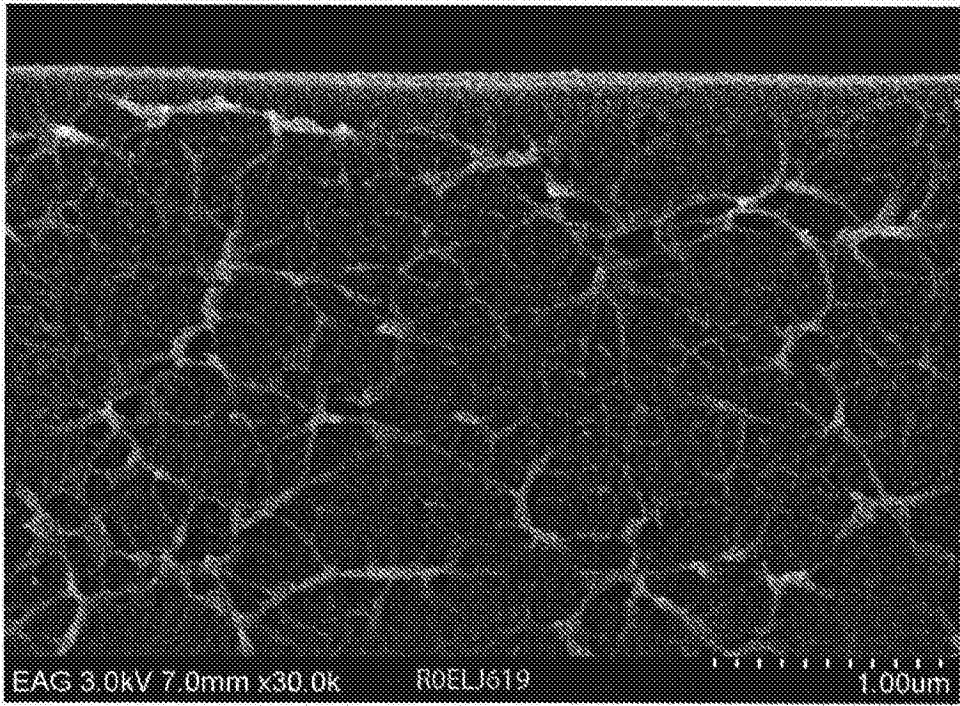


图9

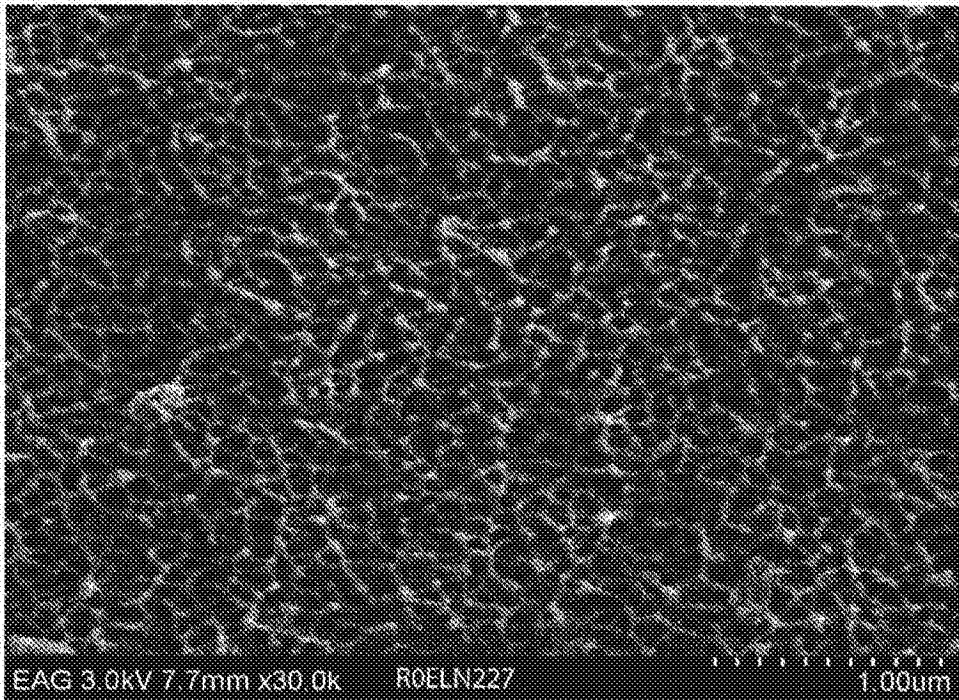


图10

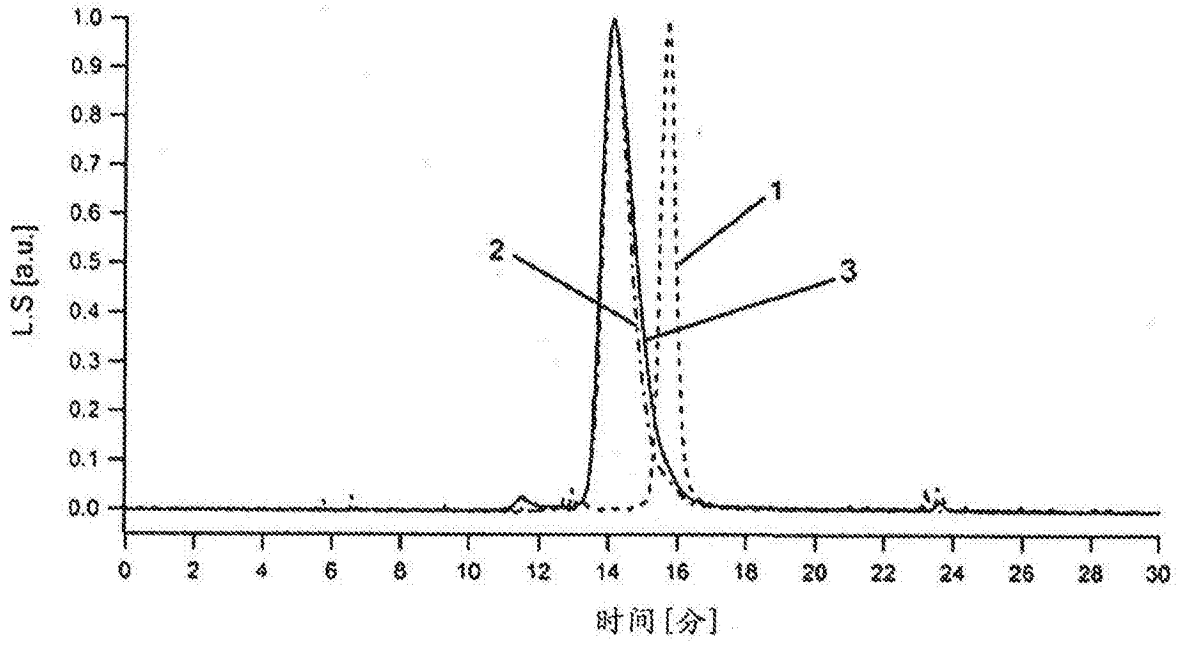


图1

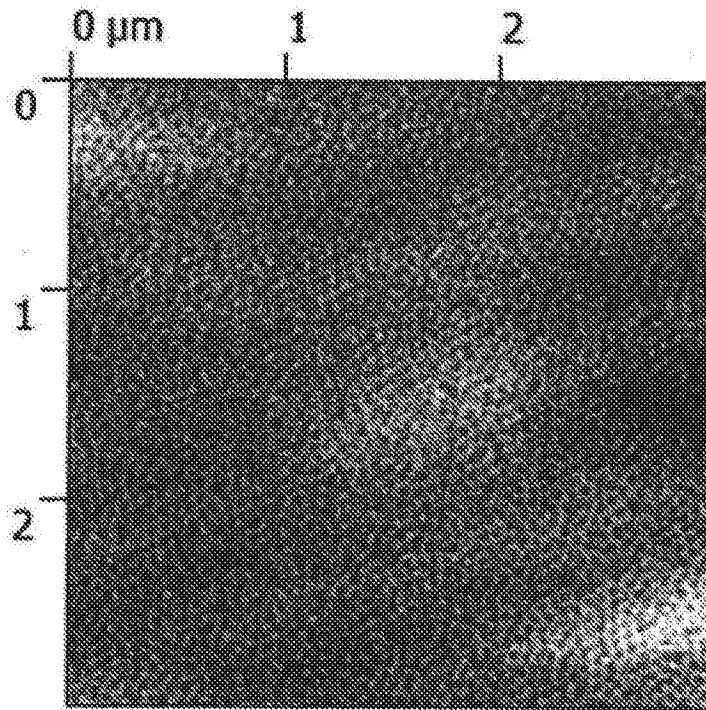


图2A

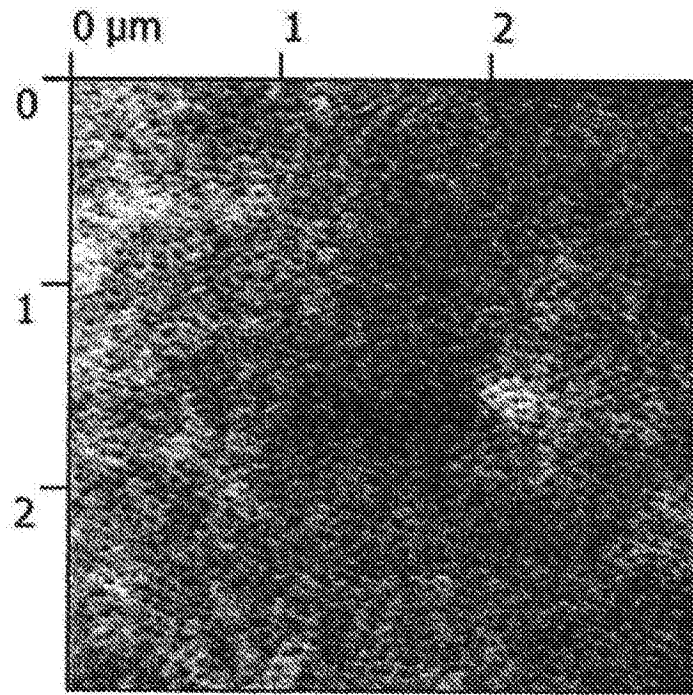


图2B

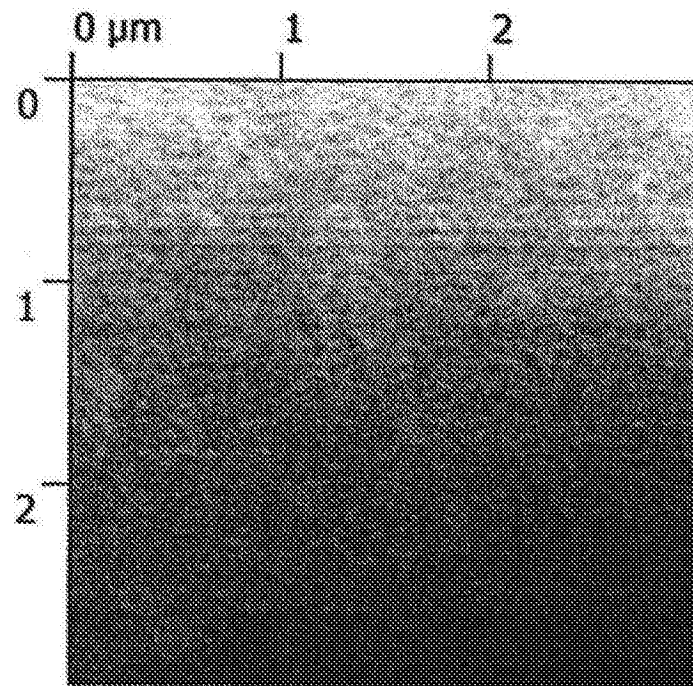


图3A

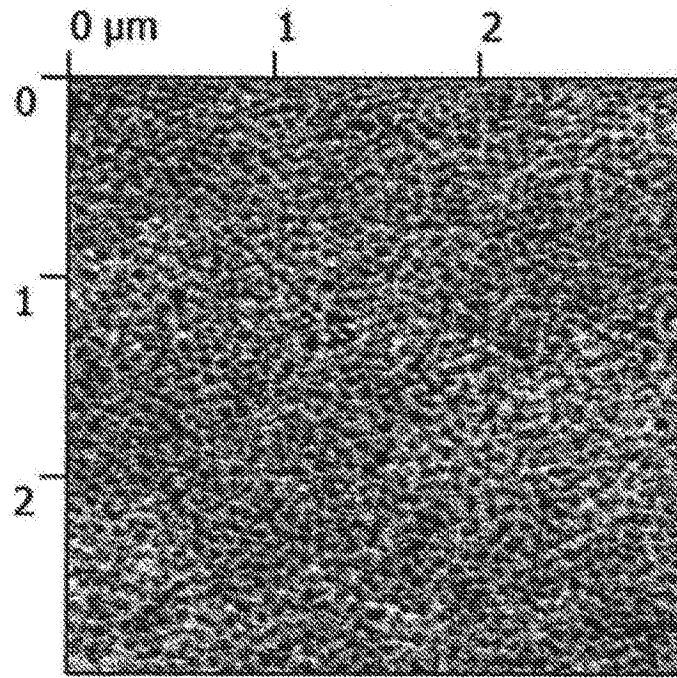


图3B

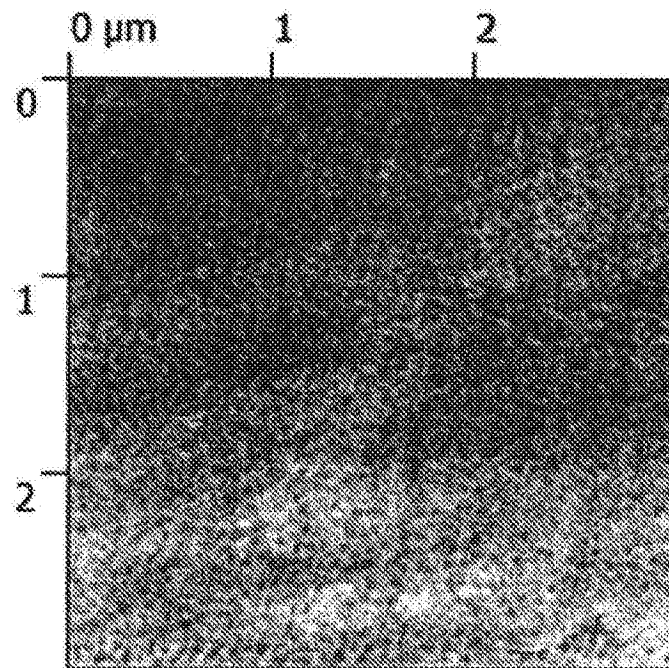


图4

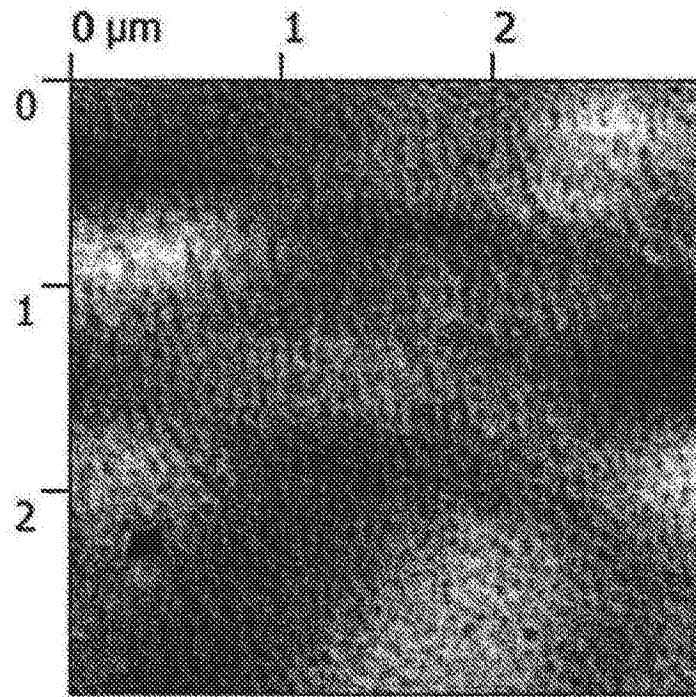


图5