



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111378193 B

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 202010231032.8

C08J 7/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.03.27

C08L 71/12 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08G 65/48 (2006.01)

申请公布号 CN 111378193 A

C02F 1/469 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.07.07

C02F 101/10 (2006.01)

(73) 专利权人 山西大学

C02F 101/20 (2006.01)

地址 030006 山西省太原市坞城路92号

C02F 103/16 (2006.01)

审查员 崔淑芹

(72) 发明人 许召赞 崔阳丽 李剑锋 孙慧芳
程芳琴

(74) 专利代理机构 太原申立德知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 14115

代理人 程园园

(51) Int. Cl.

C08J 5/22 (2006.01)

C08J 7/12 (2006.01)

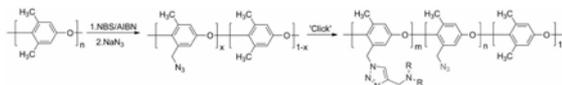
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

一种氢离子选择性阳离子交换膜及其制备方法

(57) 摘要

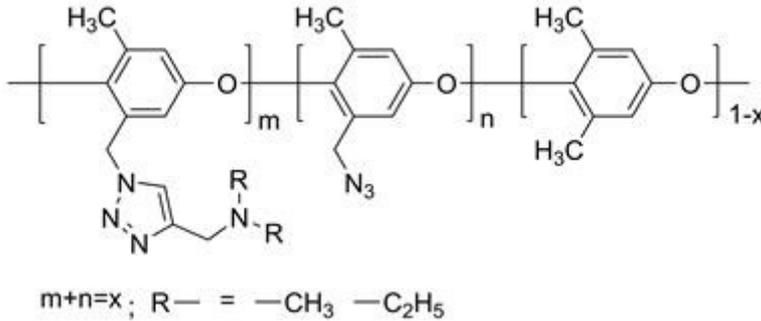
本发明属于离子交换膜技术领域,具体涉及一种具有较高氢离子/多价金属离子分离选择性、可用于钢铁工业酸洗废液中金属和酸回收利用的阳离子交换膜及其制备方法。本发明的为了解决目前氢离子与多价金属离子选择性分离膜存在制备过程可控性差、选择性和长期稳定性差、使用寿命短等问题,本发明所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经紫外光照或热处理发生交联反应制备而成。本发明所提供的共混阳离子交换膜所用聚合物主链相同,且两种材料分别时接枝酸性基团(磺酸基)和碱性基团(叔胺基团),酸性基团、碱性基团和叠氮基团的含量易于调控。



1. 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,其特征在于:所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经紫外光照或热处理发生交联反应制备而成;

所述碱性基团接枝率为40~80%;所述叠氮基团接枝率为5-15%;

所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚,其结构式如下所示:



其中, $x=m+n$, $0.4 \leq m \leq 0.8$, $0.05 \leq n \leq 0.15$,R基为甲基或乙基。

2. 根据权利要求1所述的一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,其特征在于:所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

3. 根据权利要求1所述的一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,其特征在于:所述碱性基团接枝率为50~70%;所述叠氮基团接枝率为5-10%。

4. 一种权利要求1-3任一项所述具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射或热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构,

具体为:

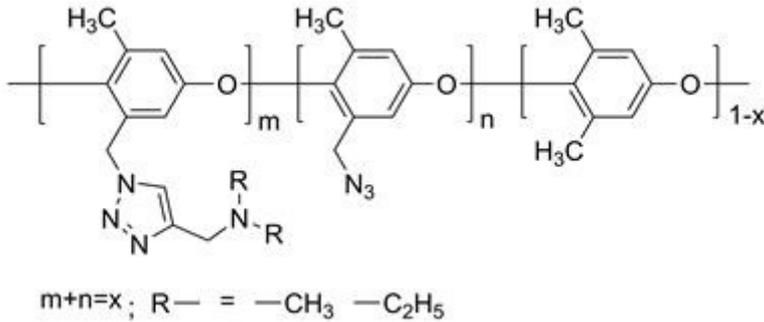
步骤1,聚苯醚经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

步骤2,将叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和磺化聚苯醚溶于二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液;

步骤3,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,加热使溶剂挥发,得到阳离子交换膜;

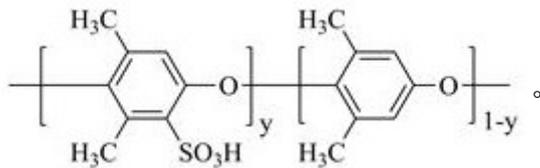
步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经紫外光照射或热处理,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

5. 根据权利要求4所述的一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,其特征在于:所述步骤1中叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



其中, $x=m+n$, $0.4 \leq m \leq 0.8$, $0.05 \leq n \leq 0.15$, R基为甲基或乙基。

6. 根据权利要求4所述的一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,其特征在于:所述步骤2中叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和磺化聚苯醚的质量比为1:4;所述二甲基亚砜的用量为每1g叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和磺化聚苯醚的混合物溶于10 ml的二甲基亚砜,所述磺化聚苯醚的磺化度为40~80%;其结构式如下所示:



7. 根据权利要求4所述的一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,其特征在于:所述步骤3制膜的具体操作为将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,于60 °C烘干24h;所述步骤4中紫外光照射时间为3h,所述紫外光的波长为365 nm,所述热处理温度为135°C,热处理时间为24h。

一种氢离子选择性阳离子交换膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于离子交换膜技术领域,具体涉及一种具有较高氢离子/多价金属离子分离选择性、可用于钢铁工业酸洗废液中金属和酸回收利用的阳离子交换膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 钢铁行业及金属制品生产过程(如电镀、表面处理等)都需要酸洗,常使用硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸等,产生大量含有各种金属离子(如Fe、Cr、Ni 等)的废酸溶液。目前绝大部分的酸洗废液都以中和沉淀的方式形成酸洗污泥堆放处置,不仅对生态环境造成严重污染,也将造成资源的浪费。所以将酸洗废液资源化再利用,不仅可以回收有价值金属,还可以减少环境中重金属离子的污染。膜法电渗析技术同时回收酸洗废水中的酸和金属,是最简单、最经济、最有效的处理方法。离子交换膜是电渗析技术的核心部件,因此需要研究开发具有高分离性能的离子交换膜,确保电渗析分离酸洗废水中酸和盐的分离效率。

[0003] 目前关于一多价选择性阳离子交换膜的制备多集中于对商业离子交换膜的表面改性。Desalination and Water Treatment(2013,51,2740-2748)报道了一种采用浸泡法在阳离子交换膜表面吸附一层荷正电的聚合物来制备一多价阳离子选择性阳离子交换膜。对 H^+ 、 Zn^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等体系分离实验结果表明,改性膜对一多价阳离子选择性分离效果明显。然而,表面改性层容易脱落,膜分离性能的长期稳定性是其致命缺陷。Journal of Materials Chemistry(2010,20,3750-3757)报道了通过“重氮诱导的锚定过程”方法在商业阳离子交换膜表面化学接枝一层聚苯胺改性层,对于 H^+ 、 Zn^{2+} 体系的分离具有较好的选择性分离效果。然而,这种改性方法不适用于大面积膜的制备,对设备要求高,成本高,且改性层的厚度难以控制。CN103736405A公布了一种一多价阳离子选择性分离阳离子交换膜的制备方法,其特征在于:以酸性聚合物和碱性单体为原料,采用原位聚合的办法将聚乙烯基咪唑与酸性聚合物共混,在阳离子交换膜中形成“酸碱对”,从而在膜内构筑只能传输氢离子的通道,实现氢离子与多价阳离子选择性分离。然而,这种原位聚合法得到的聚乙烯基咪唑分子量不易控制,在酸性环境中聚乙烯基咪唑存在外渗的可能。

[0004] 综上所述,目前氢离子与多价金属离子选择性分离膜存在制备过程可控性差、选择性和长期稳定性差、使用寿命短等问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的为了解决目前氢离子与多价金属离子选择性分离膜存在制备过程可控性差、选择性和长期稳定性差、使用寿命短等问题。提供一种制备方法简单、分离选择性和长期稳定性好的阳离子交换膜。为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案为:

[0006] 本发明提供一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,为碱性基团(叔胺和三唑环)和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经紫外光照或热处理发生交联反应制备交联膜。其特征在于:在聚合物分子链上同时引入碱性基团(叔胺和三唑

环)和叠氮基团,将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射或热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构。一方面,酸性基团和碱性基团均可构建氢离子传输位点“酸碱对”,“酸碱对”的形成使得聚合物链间形成较强的相互作用力(离子键),有效阻碍阳离子交换膜的溶胀,进而降低二价和多价阳离子的渗透速率;另一方面,碱性基团结合氢离子后荷正电,通过静电排斥作用阻碍二价和多价阳离子在膜内的传输;最重要地是,叠氮基团引发的化学交联网络可有效抑制膜的溶胀,通过尺寸筛分效应显著降低金属离子透过膜的速率。

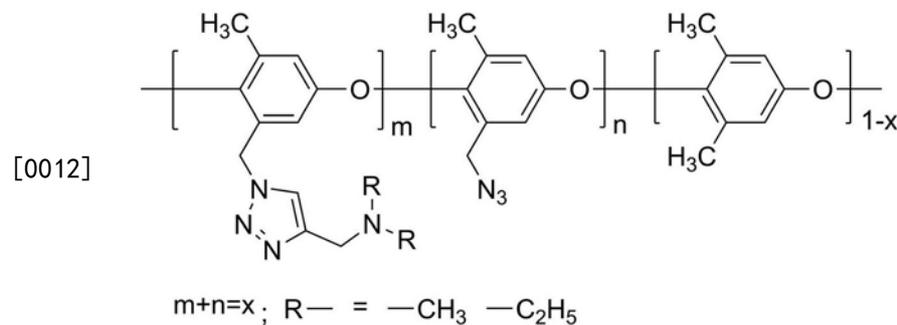
[0007] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经紫外光照或热处理发生交联反应制备而成。

[0008] 进一步,所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0009] 再进一步,所述碱性基团接枝率为40~80%;所述叠氮基团接枝率为5-15%。

[0010] 更进一步,所述碱性基团接枝率为50~70%;所述叠氮基团接枝率为5-10%。

[0011] 更进一步,所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚,其结构式如下所示:



[0013] 其中, $x=m+n$, $0.4 \leq m \leq 0.8$, $0.05 \leq n \leq 0.15$,R基为甲基或乙基。

[0014] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射或热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构。

[0015] 进一步,所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团,将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射或热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构,具体为:

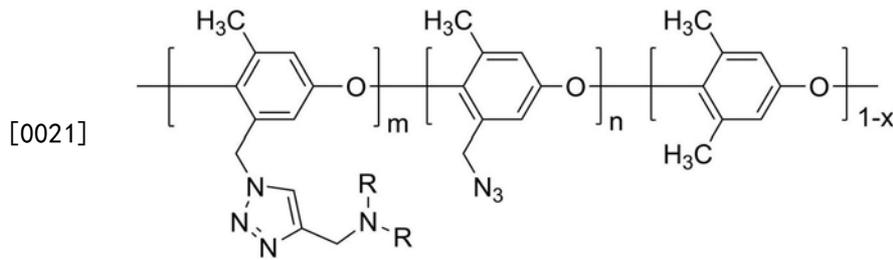
[0016] 步骤1,聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

[0017] 步骤2,将叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和磺化聚苯醚溶于二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液;

[0018] 步骤3,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,加热使溶剂挥发,得到阳离子交换膜;;

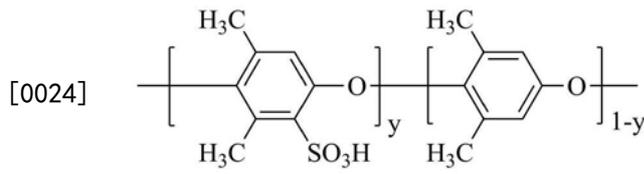
[0019] 步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经紫外光照射或热处理,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0020] 再进一步,所述步骤1中叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



[0022] 其中, $x=m+n$, $0.4 \leq m \leq 0.8$, $0.05 \leq n \leq 0.15$, R基为甲基或乙基。

[0023] 再进一步, 所述步骤2中叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和磺化聚苯醚的质量比为1:4; 所述二甲基亚砜的用量为每1g叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和磺化聚苯醚的混合物溶于10ml的二甲基亚砜, 所述磺化聚苯醚的磺化度 y 为40~80%; 其结构式如下所示:



[0025] 更进一步, 所述步骤3干燥的具体操作为将倾倒了铸膜液的玻璃板置于鼓风干燥箱中的水平台上, 于60℃烘干24h; 所述步骤4中紫外光照射时间为3h, 所述紫外光的波长为365nm, 所述热处理温度为135℃, 热处理时间为24h。

[0026] 与现有技术相比, 本发明的有益效果是:

[0027] 1、本发明所提供的共混阳离子交换膜所用聚合物主链相同, 且两种材料分别时接枝酸性基团(磺酸基)和碱性基团(叔胺基团), 酸性基团、碱性基团和叠氮基团的含量易于调控。

[0028] 2、本发明提供的阳离子交换膜中酸性基团和碱性基团之间形成“酸碱对”, 这种“酸碱对”具有较高的氢离子传输效率、阻碍多价金属阳离子的传输, 具有优异的氢离子选择性。

[0029] 3、本发明提供的阳离子交换膜所用聚苯醚侧链接枝的叠氮基团经紫外光照或热处理形成交联结构, 交联度可通过叠氮基团含量进行调控; 交联结构可克服结构和成分渗出、性能衰减和长期使用稳定性差等问题; 同时, 交联反应形成的胺基在酸性环境中结合氢离子后荷正电, 通过道南排斥效应进一步抑制多价金属离子的渗透。

附图说明

[0030] 图1为本发明所涉及阳离子交换膜制备过程所用碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚的合成路线图;

[0031] 图2为本发明所涉及阳离子交换膜制备过程示意图;

[0032] 图3为电渗析装置示意图, 其中AEM为商业阴离子交换膜, CEM为本发明提供的阳离子交换膜;

[0033] 图4为本发明所提供阳离子交换膜氢离子传输示意图。

具体实施方式

[0034] 下面结合本发明实施例中的附图, 对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整

地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0035] 对比例1

[0036] 将1g磺化聚苯醚($y=0.8$)溶于10ml二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液。将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,60℃烘干24h,即可得到阳离子交换膜。

[0037] 以 $H_2SO_4/FeSO_4$ 体系来模拟从酸洗废液中分离回收酸和铁的应用,电渗析过程如图2所示。

[0038] 其中淡化室为含有0.25M H_2SO_4 与0.5M $FeSO_4$ 的混合液,浓缩室为0.01M H_2SO_4 ,极室为0.3M Na_2SO_4 。实验中电流密度为0.2mA/cm²,电渗析时间为60min。以亚铁离子泄漏率和选择性衡量膜对氢离子选择性,亚铁离子泄漏率越低,选择性越高,表明离子膜选择性越好,以氢离子通量表征膜对酸回收处理效率。其计算方法为:

[0039] 亚铁离子泄漏率: $Fe^{2+}\% = \text{浓缩室}Fe^{2+}\text{的量} / \text{浓化室和淡缩室}Fe^{2+}\text{的总量}$

[0040] 选择性: $P_{Fe^{2+}}^{H^+} = \frac{C_{H^+}}{C_{Fe^{2+}}}$

[0041] 氢离子通量: $J_{H^+} = \frac{(C_{H^+} - 0.02)V_{con.}}{At}$

[0042] 其中 C_H^+ 和 $C_{Fe^{2+}}$ 为浓缩室氢离子和亚铁离子浓度, $V_{con.}$ 为浓室溶液体积,A为有效膜面积(15.2cm²),t为时间(3600s)。

[0043] 电渗析实验结果表明,氢离子通量为1.4mmol m⁻²s⁻¹,亚铁离子泄漏率为2.5%,选择性为2.6。

[0044] 对比例2

[0045] 将1g磺化聚苯醚($y=0.6$)溶于10ml二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液。将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,60℃烘干24h,即可得到阳离子交换膜。电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为1.2mmol m⁻²s⁻¹,亚铁离子泄漏率由2.2%,选择性为5.1。

[0046] 对比例3

[0047] 将1g磺化聚苯醚($y=0.4$)溶于10ml二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液。将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,60℃烘干8h,即可得到阳离子交换膜。电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为1.0mmol m⁻²s⁻¹,亚铁离子泄漏率由2.0%,选择性为6.8。

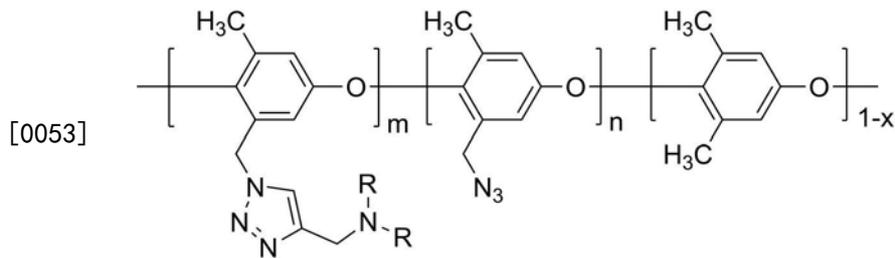
[0048] 实施例1

[0049] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经热处理发生交联反应制备而成。

[0050] 所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0051] 所述碱性基团接枝率为40%;所述叠氮基团接枝率为5%。

[0052] 所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚,其结构式如下所示:



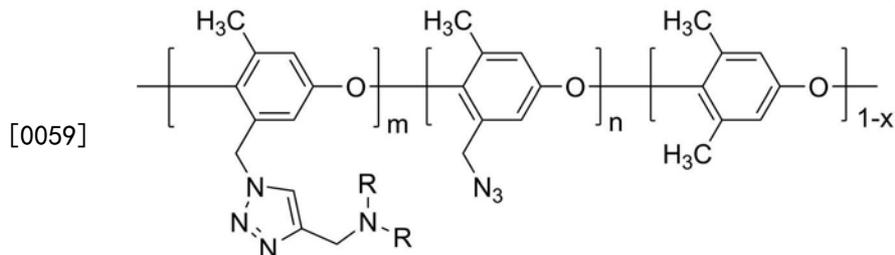
[0054] 其中, $x=m+n=0.4+0.05=0.45$, R基为甲基。

[0055] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构。

[0056] 所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团,将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构,具体为:

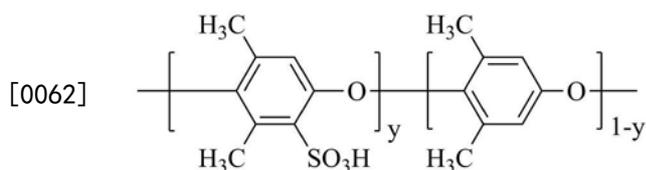
[0057] 步骤1,聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

[0058] 所述叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



[0060] 其中, $x=m+n=0.4+0.05=0.45$, R基为甲基;

[0061] 步骤2,将0.2g的叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和0.8g的磺化聚苯醚($y=0.8$)溶于10ml的二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液;所述磺化聚苯醚的磺化度为80%;其结构式如下所示:



[0063] 步骤3,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,于60℃烘干 24h,得到阳离子交换膜;

[0064] 步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经135℃热处理24h,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0065] 电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为 $1.3\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$,亚铁离子泄漏率为0.96%,选择性为23.5。

[0066] 实施例2

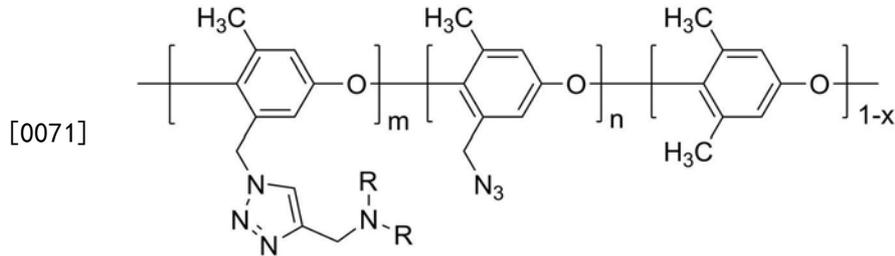
[0067] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经紫外光照发生交联反应制备而

成。

[0068] 所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0069] 所述碱性基团接枝率为40%；所述叠氮基团接枝率为10%。

[0070] 所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚，其结构式如下所示：



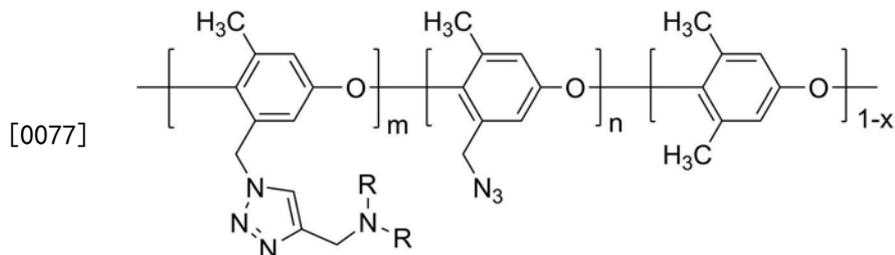
[0072] 其中, $x=m+n=0.4+0.10=0.50$, R基为甲基。

[0073] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构。

[0074] 所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团,将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构,具体为:

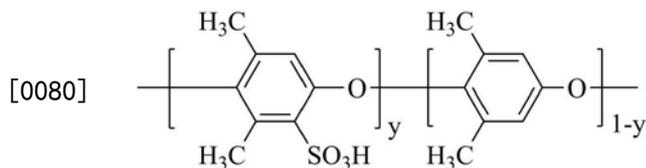
[0075] 步骤1,聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

[0076] 所述叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



[0078] 其中, $x=m+n=0.4+0.10=0.50$, R基为甲基;

[0079] 步骤2,将0.2g的叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和0.8g的磺化聚苯醚($y=0.8$)溶于10ml的二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液;所述磺化聚苯醚的磺化度为80%;其结构式如下所示:



[0081] 步骤3,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,于60℃烘干 24h,得到阳离子交换膜;

[0082] 步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经波长为365nm的紫外光照射3h,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0083] 电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为 $1.1\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$,亚铁离

子泄漏率为0.39%，选择性为58.6。

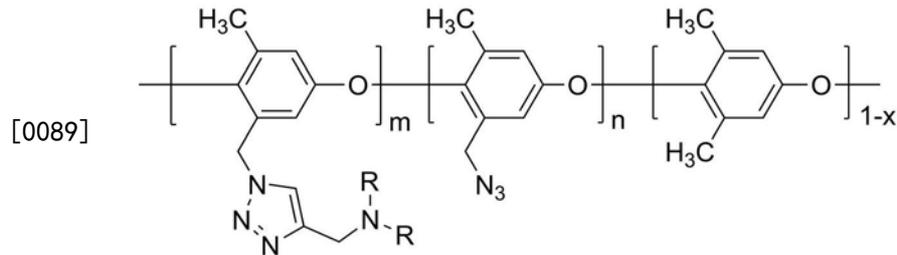
[0084] 实施例3

[0085] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜，所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜，经热处理发生交联反应制备而成。

[0086] 所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0087] 所述碱性基团接枝率为80%；所述叠氮基团接枝率为15%。

[0088] 所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚，其结构式如下所示：



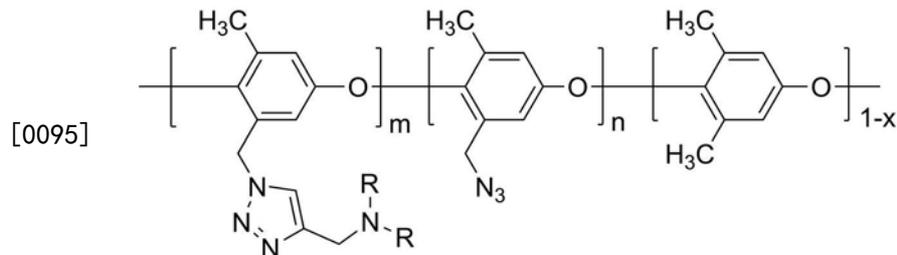
[0090] 其中， $x=m+n=0.8+0.15=0.95$ ，R基为甲基。

[0091] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法，包括以下步骤：在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”，叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点，构建交联互穿网络结构。

[0092] 所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团，将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”，叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点，构建交联互穿网络结构，具体为：

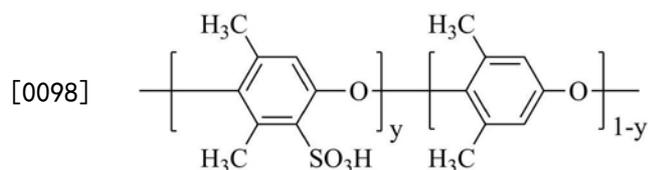
[0093] 步骤1，聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚；

[0094] 所述叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚，其结构式如下所示：



[0096] 其中， $x=m+n=0.8+0.15=0.95$ ，R基为甲基；

[0097] 步骤2，将0.2g的叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和0.8g的磺化聚苯醚($y=0.8$)溶于10ml的二甲基亚砜中，经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液；所述磺化聚苯醚的磺化度为80%；其结构式如下所示：



[0099] 步骤3，将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上，于60℃

烘干24h,得到阳离子交换膜;

[0100] 步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经135℃热处理24h,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0101] 电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为 $0.8\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$,亚铁离子泄漏率为0.13%,选择性为119.5。

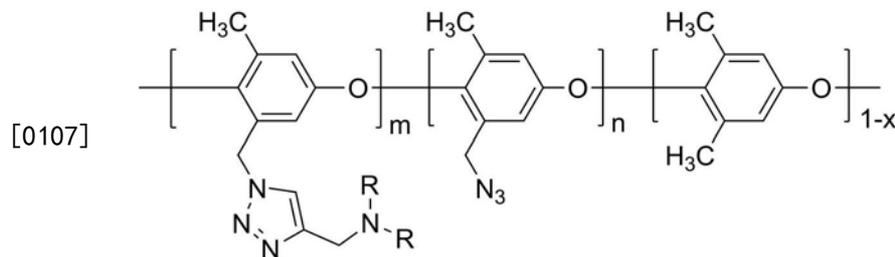
[0102] 实施例4

[0103] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经热处理发生交联反应制备而成。

[0104] 所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0105] 所述碱性基团接枝率为40%;所述叠氮基团接枝率为15%。

[0106] 所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚,其结构式如下所示:



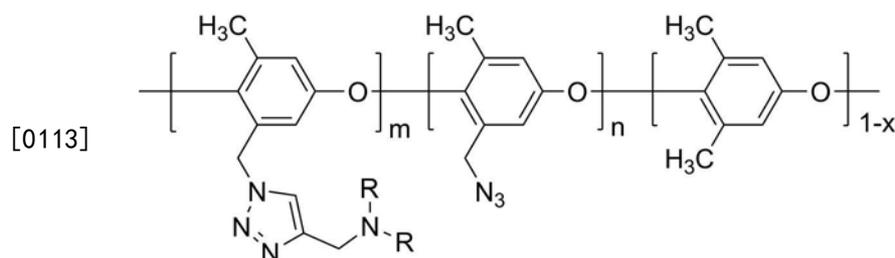
[0108] 其中, $x=m+n=0.4+0.15=0.55$,R基为乙基。

[0109] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构。

[0110] 所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团,将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构,具体为:

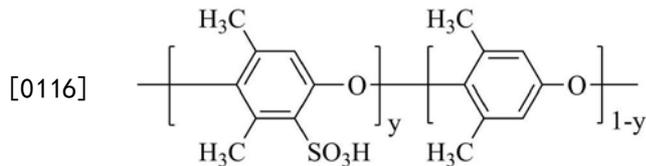
[0111] 步骤1,聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

[0112] 所述叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



[0114] 其中, $x=m+n=0.4+0.15=0.55$,R基为乙基;

[0115] 步骤2,将0.2g的叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和0.8g的磺化聚苯醚($y=0.6$)溶于10ml的二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液;所述磺化聚苯醚的磺化度为60%;其结构式如下所示:



[0117] 步骤3,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,于60℃烘干24h,得到阳离子交换膜;

[0118] 步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经135℃热处理24h,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0119] 电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为 $1.0\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$,亚铁离子泄漏率为0.16%,选择性为83.3。

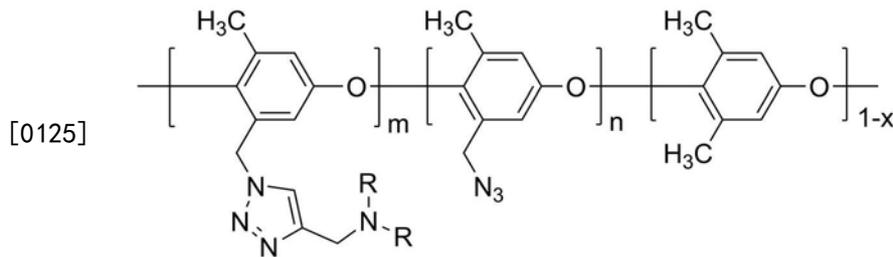
[0120] 实施例5

[0121] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经紫外光照发生交联反应制备而成。

[0122] 所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0123] 所述碱性基团接枝率为60%;所述叠氮基团接枝率为10%。

[0124] 所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚,其结构式如下所示:



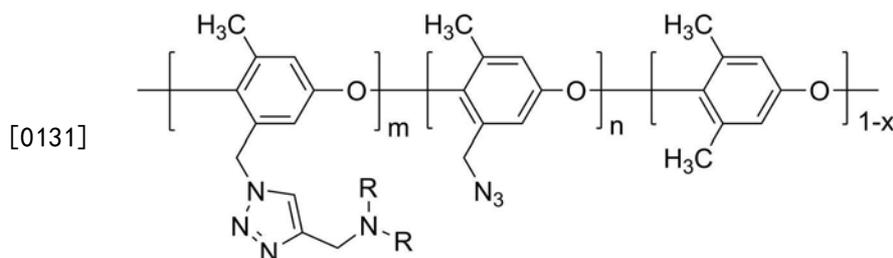
[0126] 其中, $x=m+n=0.60+0.10=0.70$,R基为乙基。

[0127] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构。

[0128] 所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团,将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构,具体为:

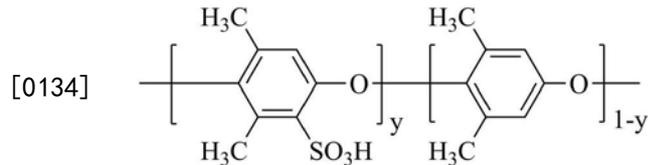
[0129] 步骤1,聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

[0130] 所述叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



[0132] 其中, $x=m+n=0.60+0.10=0.70$,R基为乙基;

[0133] 步骤2,将0.2g的叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和0.8g的磺化聚苯醚($y=0.6$)溶于10ml的二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液;所述磺化聚苯醚的磺化度为60%;其结构式如下所示:



[0135] 步骤3,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,于60℃烘干24h,得到阳离子交换膜;

[0136] 步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经波长为365nm紫外光照射3h,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0137] 电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为 $1.0\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$,亚铁离子泄漏率为0.11%,选择性为97.5。

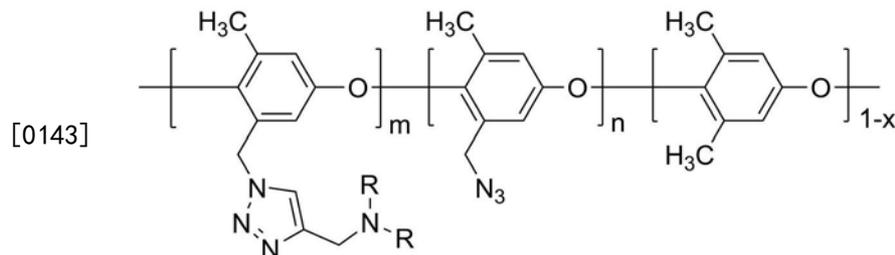
[0138] 实施例6

[0139] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经热处理发生交联反应制备而成。

[0140] 所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0141] 所述碱性基团接枝率为80%;所述叠氮基团接枝率为5%。

[0142] 所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚,其结构式如下所示:



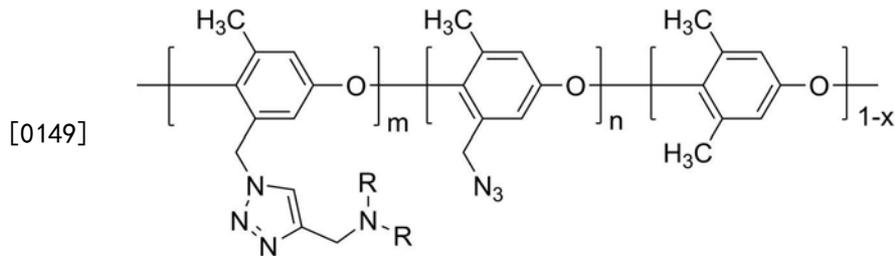
[0144] 其中, $x=m+n=0.8+0.05=0.85$,R基为乙基。

[0145] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构。

[0146] 所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团,将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构,具体为:

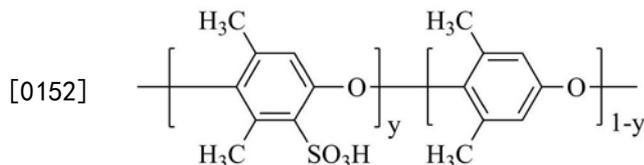
[0147] 步骤1,聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

[0148] 所述叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



[0150] 其中, $x=m+n=0.8+0.05=0.85$, R基为乙基;

[0151] 步骤2, 将0.2g的叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和0.8g的磺化聚苯醚($y=0.6$)溶于10ml的二甲基亚砜中, 经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液; 所述磺化聚苯醚的磺化度为60%; 其结构式如下所示:



[0153] 步骤3, 将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上, 于60℃烘干24h, 得到阳离子交换膜;

[0154] 步骤4, 将步骤3所得的阳离子交换膜经135℃热处理24h, 以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0155] 电渗析实验条件同对比例1, 实验结果表明, 氢离子通量为 $0.8\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, 亚铁离子泄漏率为0.12%, 选择性为126.8。

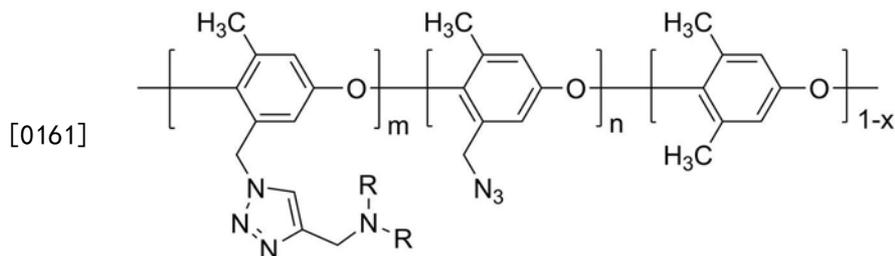
[0156] 实施例7

[0157] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜, 所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜, 经热处理发生交联反应制备而成。

[0158] 所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0159] 所述碱性基团接枝率为40%; 所述叠氮基团接枝率为5%。

[0160] 所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚, 其结构式如下所示:



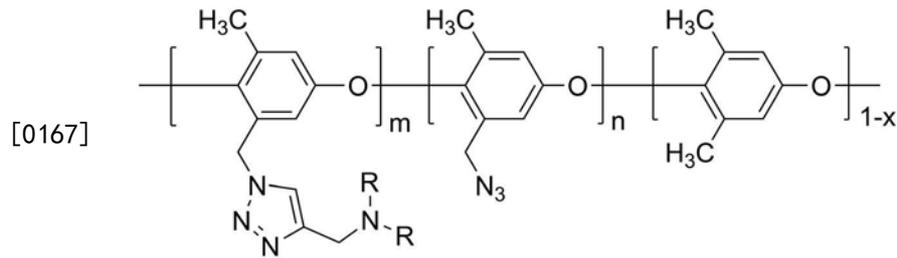
[0162] 其中, $x=m+n=0.4+0.05=0.45$, R基为乙基。

[0163] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法, 包括以下步骤: 在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”, 叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点, 构建交联互穿网络结构。

[0164] 所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团, 将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”, 叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点, 构建交联互穿网络结构, 具体为:

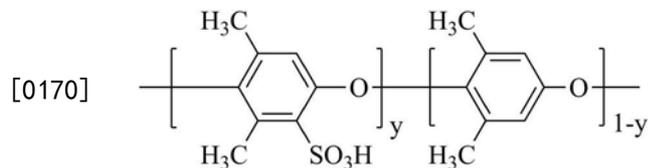
[0165] 步骤1,聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

[0166] 所述叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



[0168] 其中, $x=m+n=0.4+0.05=0.45$, R基为乙基;

[0169] 步骤2,将0.2g的叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和0.8g的磺化聚苯醚($y=0.4$)溶于10ml的二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液;所述磺化聚苯醚的磺化度为40%;其结构式如下所示:



[0171] 步骤3,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,于60℃烘干24h,得到阳离子交换膜;

[0172] 步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经135℃热处理24h,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0173] 电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为 $0.8\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$,亚铁离子泄漏率0.43%,选择性为47.5。

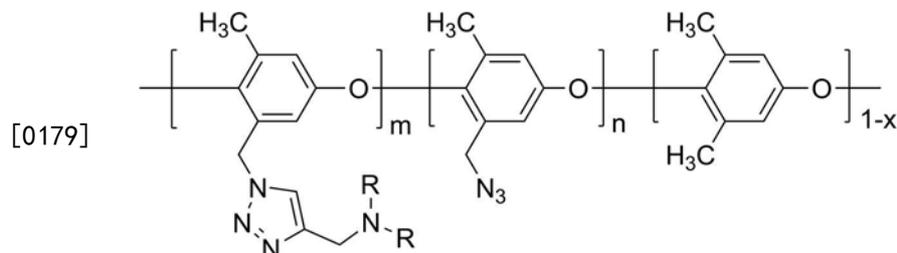
[0174] 实施例8

[0175] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经紫外光照发生交联反应制备而成。

[0176] 所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0177] 所述碱性基团接枝率为60%;所述叠氮基团接枝率为10%。

[0178] 所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚,其结构式如下所示:



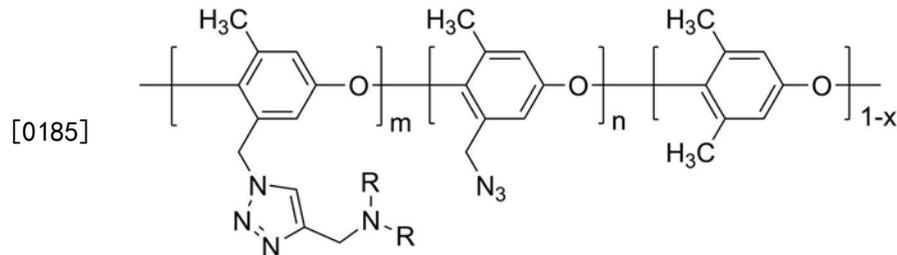
[0180] 其中, $x=m+n=0.60+0.10=0.70$, R基为乙基。

[0181] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构。

[0182] 所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团,将之与磺化聚苯醚共混构建“酸碱对”,叠氮基团经紫外光照射发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构,具体为:

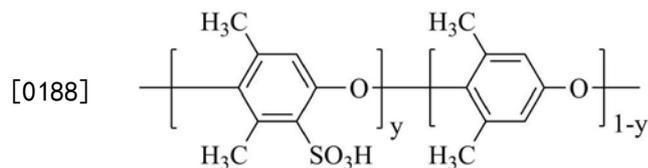
[0183] 步骤1,聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

[0184] 所述叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



[0186] 其中, $x=m+n=0.60+0.10=0.70$,R基为乙基;

[0187] 步骤2,将0.2g的叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和0.8g的磺化聚苯醚($y=0.4$)溶于10ml的二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液;所述磺化聚苯醚的磺化度为40%;其结构式如下所示:



[0189] 步骤3,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,于60℃烘干24h,得到阳离子交换膜;

[0190] 步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经波长为365nm紫外光照射3h,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0191] 电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为 $0.7\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$,亚铁离子泄漏率为0.11%,选择性为105.7。

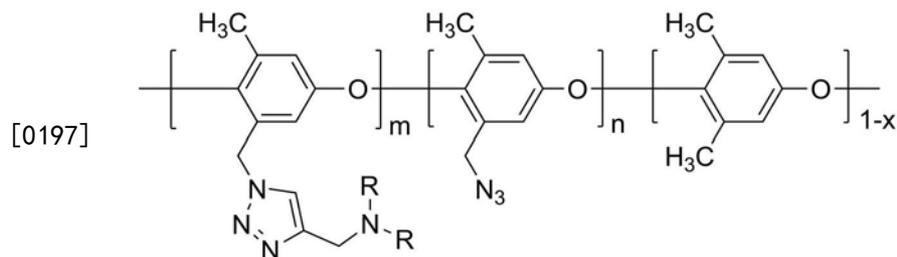
[0192] 实施例9

[0193] 一种具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜,所述阳离子交换膜为碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚与磺化聚苯醚的共混膜,经热处理发生交联反应制备而成。

[0194] 所述碱性基团为通过“点击化学”引入的三唑环和叔胺基团。

[0195] 所述碱性基团接枝率为80%;所述叠氮基团接枝率为15%。

[0196] 所述碱性基团和叠氮基团接枝的聚苯醚,其结构式如下所示:



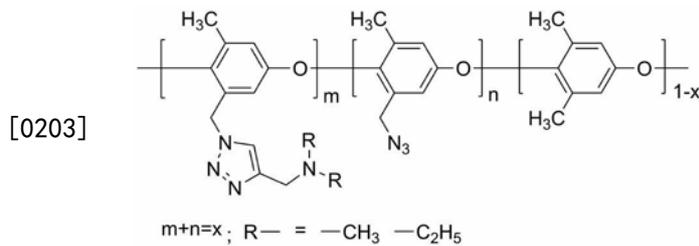
[0198] 其中, $x=m+n=0.8+0.15=0.95$, R基为乙基。

[0199] 一种制备具有氢离子/多价金属离子选择性的阳离子交换膜的制备方法,包括以下步骤:在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构。

[0200] 所述在聚合物分子链上同时引入碱性基团和叠氮基团,将之与磺化聚合物共混构建“酸碱对”,叠氮基团经热处理发生交联反应形成化学交联点,构建交联互穿网络结构,具体为:

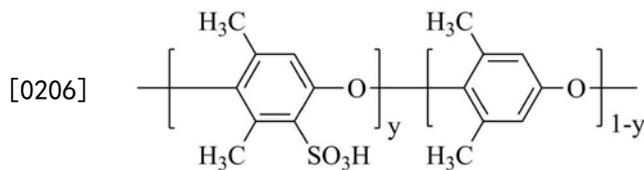
[0201] 步骤1,聚苯醚/经溴化、叠氮化、以N,N-二甲基-丙炔胺为单体的“点击化学”反应合成叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚;

[0202] 所述叔胺和三唑环和叠氮基团接枝聚苯醚,其结构式如下所示:



[0204] 其中, $x=m+n=0.8+0.15=0.95$, R基为乙基;

[0205] 步骤2,将0.2g的叔胺和叠氮基团接枝聚苯醚和0.8g的磺化聚苯醚($y=0.4$)溶于10ml的二甲基亚砜中,经搅拌、静置脱泡得到均一、透明的铸膜液;所述磺化聚苯醚的磺化度为40%;其结构式如下所示:



[0207] 步骤3,将铸膜液缓慢倾倒在置于鼓风干燥箱中的干净、水平的玻璃板上,于60℃烘干24h,得到阳离子交换膜;

[0208] 步骤4,将步骤3所得的阳离子交换膜经135℃热处理24h,以叠氮基团为活性基团使膜发生化学交联反应。

[0209] 电渗析实验条件同对比例1,实验结果表明,氢离子通量为 $0.5\text{mmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$,亚铁离子泄漏率为0.09%,选择性为198.5。

[0210]

对比例/ 实施例	磺化 聚苯 醚质 量/g	y	叔胺和叠氮 接枝聚苯醚 质量/g	m	n	R	氢离子 通量 /mmol $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$	$\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}$ 选择性	亚铁离子泄 漏率/%
对比例 1	1	0.8	0	-	-	-	1.4	2.6	2.5
对比例 2	1	0.6	0	-	-	-	1.2	5.1	2.2
对比例 3	1	0.4	0	-	-	-	1.0	6.8	2.0

[0211]

实施例 1	0.8	0.8	0.2	0.4	0.05	-CH ₃	1.3	23.5	0.96
实施例 2	0.8	0.8	0.2	0.4	0.10	-CH ₃	1.1	58.6	0.39
实施例 3	0.8	0.8	0.2	0.8	0.15	-CH ₃	0.8	119.5	0.13
实施例 4	0.8	0.6	0.2	0.4	0.15	-C ₂ H ₅	1.0	83.3	0.16
实施例 5	0.8	0.6	0.2	0.6	0.10	-C ₂ H ₅	1.0	97.5	0.11
实施例 6	0.8	0.6	0.2	0.8	0.05	-C ₂ H ₅	0.8	126.8	0.12
实施例 7	0.8	0.4	0.2	0.4	0.05	-C ₂ H ₅	0.8	47.5	0.43
实施例 8	0.8	0.4	0.2	0.6	0.10	-C ₂ H ₅	0.7	105.7	0.11
实施例 9	0.8	0.4	0.2	0.8	0.15	-C ₂ H ₅	0.5	198.5	0.09

[0212] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点,对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。不应将权利要求中的任何附图标记视为限制所涉及的权利要求。

[0213] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

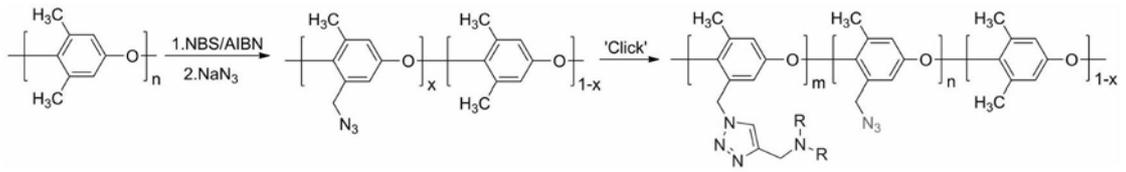


图1

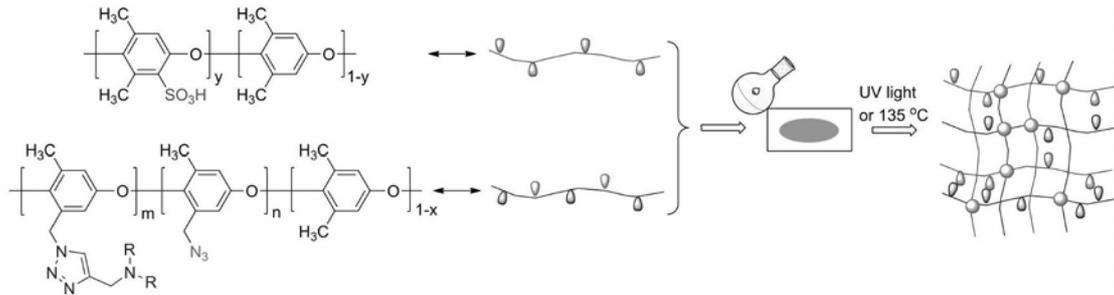


图2

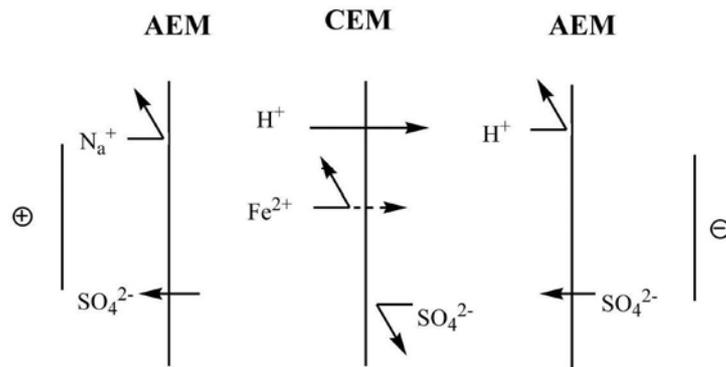


图3

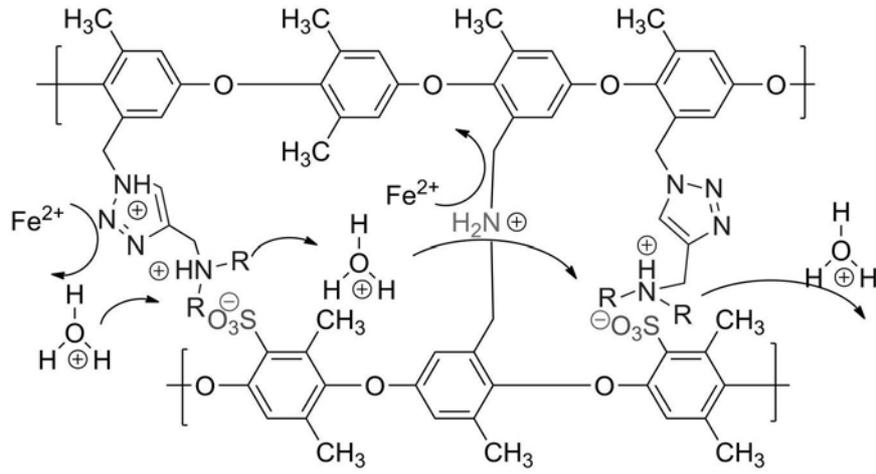


图4