

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.03.027

PPE 的化学改性及在离子交换膜中的应用

陈伟, 龚逸飞, 沈海洋, 程从亮
(安徽建筑大学, 材料与化学工程学院, 合肥 230022)

摘要:介绍了聚苯醚(PPE)在化学改性方面的研究进展,简述了各种封端剂对低分子量PPE进行封端改性,重点描述了使用溴化、磺化等对PPE功能化改性,指出了目前将PPE由热塑性树脂向热固性树脂改性的发展方向,并对改性的PPE在阴离子交换膜中的应用进行了总结,得出了控制好吸水率、离子交换能力与力学性能的平衡是制备阴离子膜的关键。分析表明,提高耐碱性是今后制备阳离子交换膜的工作重点,对PPE在两种离子交换膜的应用进行展望。

关键词:聚苯醚;离子交换膜;改性

中图分类号: TQ326.53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)03-0153-06

Chemical Modification of Polyphenylene Oxide and Its Application in Ion Exchange Membrane

Chen Wei, Gong Yifei, Shen Haiyang, Cheng Congliang

(School of Material and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230022, China)

Abstract : The research progress of chemical modification of engineering plastics polyphenylene oxide (PPE) was introduced, and the modification of low molecular weight PPE by various end sealers was briefly introduced. The functional modification of PPE by bromination and sulfonation was described emphatically, and the development direction of modification of PPE from thermoplastic resin to thermosetting resin was pointed out. And the modified PPE in the application of anion exchange membrane were summarized, the control was obtained good water absorption, ion exchange capacity and mechanical properties of balance was the key to the preparation of anion membrane and analysis show that raising alkali resistance is a focus in the preparation of cationic exchange membrane in the future, for PPE in two kinds of the application of ion exchange membrane is discussed.

Keywords : polyphenylene oxide ; ion exchange membrane ; modification

聚苯醚(PPE)化学名称为2,6-二甲基-1,4-苯醚^[1-4],具有较好的耐热性、耐吸水性、尺寸稳定性和优异的介电性能等优点,但是纯PPE熔体黏度大,加工成型性差且与其它树脂的相容性较差是其主要的缺点^[5]。为了克服这些缺点,研究者通常使用化学改性或物理改性方法来解决。PPE的改性产物具有优良的综合性能,使其被广泛应用于阻燃、介电和膜材料等领域^[6-8]。笔者总结了化学改性PPE的一些合成方法、改性方法以及在离子交换膜中的应用。

1 PPE 的化学改性

PPE是一种化学性质稳定的热塑性工程塑料,具有优异的分离和透过性能^[9-11],为了充分利用PPE的性质,扩大应用范围,一般使用化学改性方法。第一种使用封端剂对PPE

进行封端提高PPE热氧稳定性^[12],第二种是将2,6-二甲基苯酚的3,5位与其它高分子或反应活性大的功能基团反应进行功能化改性赋予PPE更好的化学性质,这种方式是对PPE化学结构进行改变,如使用溴化、磺酰化、羧基化等^[13-16]方法来改变PPE的亲水性、热稳定性和溶解性等物理或化学性质,这些化学改性材料具有广泛的应用^[17-20],常被用于水处理、化工分离、食品和医药工业中。

1.1 封端改性

封端改性主要是对低分子量的PPE进行化学改性,虽然低分子量的PPE其溶解性较好但也因为分子量低不具有可交联的基团无法进行固化,使用封端剂对PPE的端基进行改性,提高低分子量PPE的玻璃化转变温度(T_g)从而解

基金项目:安徽省自然科学基金面上项目(1908085MB55),安徽高校自然科学研究重大项目(KJ2020ZD44)

通信作者:程从亮,副教授,博士,主要从事离子交换膜研究

收稿日期:2022-01-22

引用格式:陈伟,龚逸飞,沈海洋,等. PPE 的化学改性及在离子交换膜中的应用[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(3):153-158.

Chen Wei, Gong Yifei, Shen Haiyang, et al. Chemical modification of polyphenylene oxide and its application in ion exchange membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(3):153-158.

决了PPE低分子量带来的缺点增加了PPE的应用范围。

为了提高PPE的交联活性、热分解温度以及 T_g ,黄晨飞^[21]使用2-甲基丙烯酸酐以及自己实验室合成的4-马来酰亚胺基苯甲酰氯与购买的羟基型聚苯醚SA90进行封端改性。2-甲基丙烯酸酐与SA90分子链两端的酚羟基进行酯化反应,与4-马来酰亚胺基苯甲酰氯进行酰氯化反应进行封端。实验表明,该实验的封端反应率可达100%,4-马来酰亚胺基苯甲酰氯封端的PPE的 T_g 相较于SA90上升明显,2-甲基丙烯酸酐封端的没有明显提升,但是两种封端改性产物在差示扫描量热(DSC)仪上都有两个固化反应放热峰,说明了它们都发生了交联反应,改性产物具有交联能力,提高了交联活性。Huang等^[22]以过氧化苯甲酰作为引发剂,将PPE与马来酸酐在甲苯中反应,制备出低分子量的马来酸酐封端的PPE(MAH-PPE),由于PPE的低极性和疏水性,马来酸酐封端的聚合物也表现出较低的介电常数和耗散因数。研究者再使用三烯丙基异氰尿酸盐固化MAH-PPE,使聚合物不仅获得低的介电常数和耗散因数而且还具有高 T_g (171~1978℃)。研究表明,其优异的性能可以在阻燃材料尤其在印制电路板中具有巨大的应用潜力。Wu等^[23]使用甲基丙烯酸酐氯修饰PPE两端,得到二甲基丙烯酸酐氯PPE,该PPE的 T_g 值相对于未改性前的下降10℃,且热聚合后的 T_g 值在208℃恒定。因此,二甲基丙烯酸酐氯PPE不仅能保持PPE良好的性能,而且由于其较低的 T_g ,具有比普通PPE更好的加工性能。除此之外,SABIC公司将SA90与甲基丙烯酸酐反应制备了甲基丙烯酸酐封端的PPE,商品名为SA9000,成功在PPE中引入烯丙基,使得PPE可以与异氰尿酸三烯丙酯等进行交联反应,使得其在5G通讯领域中得到应用而被广泛关注。

1.2 分子结构3,5位改性

(1) PPE的溴化。

PPE的溴化主要是在PPE链的甲基或者苯环上连接溴,如何有效控制溴接的位点是溴化PPE(BPPE)合成的关键。研究者通过不断调整反应中溶剂比例、反应温度、催化剂配比和引发剂用量等因素,探索出产业化BPPE的工艺技术。宗先庆等^[24]首先采用四乙基溴化铵为相转移催化剂,双氧水为氧化剂,使苯酚与溴化剂反应制备三溴苯酚,再由三溴苯酚与纯碱发生反应生成钠盐,以2%过硫酸钾为引发剂,进行聚合反应合成溴代PPE中间体,最后在特定稳定剂、四氯化锡和三氯化铝复合催化剂与氯化溴化剂作用下,中间体反应得到溴化PPE。曾小雅等^[25]使用PPE进行溴代反应,然后使用三氯甲烷为溶剂,正丁醇为非溶剂添加剂,采用凝胶相转化法来制备非对称的溴化PPE膜,在一定的添加剂含量、料液温度、料液含量和溴代PPE浓度的情况下,该膜的分离

因子比传统PPE膜明显提高,膜的渗透通量达到236.4 g/(m²·h),对乙醇的分离因子达到16.74,有效改善PPE膜的乙醇体系通过及分离能力。

(2) PPE的磺化。

磺化PPE(SPPE)因为具有磺酸根可以作为优良的质子传导膜,它的合成备受研究者的关注。周莲等^[26]以氯仿为溶剂,分别将溶解氯磺酸和PPE制成溶液,再将稀释后的氯磺酸溶液逐步滴加到PPE氯仿溶液中,得到SPPE。根据热重(TG)分析,SPPE拥有优异的热稳定性,500℃时的残炭率为23.63%。在吸水率和溶胀率测试中,SPPE膜溶胀率比商业化Nafion117质子传导膜低1.51%,吸水率高2.03%。相比于Nafion117,SPPE膜尺寸稳定性更强,吸收率更高,有望取代Nafion117作为质子传导膜的基体材料。Yan等^[27]成功制备了一种长侧链的SPPE。通过用4-氟苯甲酰氯进行简单可控的酰化,然后用4-羟基苯磺酸钠进行缩合,将长侧链引入到PPE主链上,如图1所示^[27]。长侧链的引入推动了良好的亲水/疏水微相分离结构的形成,提高了膜的选择性。

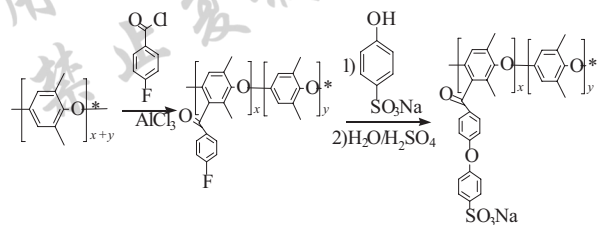


图1 长侧链SPPE的合成

Guan等^[28]将冰浴的氯磺酸氯仿溶液缓慢滴入25℃的PPE氯仿溶液中制备SPPE,并探究了不同磺化程度的SPPE膜的综合性能。结果表明,随着SPPE的取代度越高,SPPE膜的 T_g 就越高,但随着取代度的上升,膜的吸水率也随之增大,导致膜的力学性能随之下降。该膜随着取代度的增加,磺化程度低的区域会被分离连接,形成共连续状态,表明高磺化的SPPE膜具有高的质子电导率。

(3) PPE的烯丙基化以及乙烯基化。

引入烯丙基、乙烯基作为PPE的功能基团是最近出现的新型改性方向,是由于通信技术的提升,对元器件材料工作温度、对卤代烃溶剂耐蚀性等要求的提高,而传统改性又无法满足而出现的。对PPE的烯丙基化或乙烯基化改性,是将PPE作为热塑性材料转变为热固性材料的重要的一步尝试。Wang等^[29]以2,6-二甲基苯酚与2-烯丙基-6-甲基苯酚为原料在催化剂的作用下共聚合成了分子量分布较窄的烯丙基化的PPE。得到的共聚物具有良好的电性能、力学性能以及加工性能,在高频高速印刷线路领域中有良好的应用前景。Chen等^[30]探索出了一条新型方法合成烯丙基PPE,

该方法绿色、效率更高,还探究了不同温度、催化剂等条件下制备烯丙基 PPE,获得最优条件,产率可达 77%。该方法可以类推到其它改性 PPE 的合成,为以后大规模合成 PPE 类聚合物提供了方法基础。PPE 的乙烯基化主要通过溴化或者氯甲基化的 PPE 来合成的。Lin 等^[31]通过过氧化苯甲酰与三苯基磷在 *t*-BuOK 下发生 Witting 反应,得到乙烯基率 27% 的产物,该方法操作简单,产率较高。

(4) 其它化学改性的 PPE。

PPE 作为一个疏水性高分子,对其进行亲水改性除了引入磺酸基还可以引入羧基。Huang 等^[32]通过过量二氧化碳乙醚对金属化的 PPE 进行羧化制备了羧化 PPE(CPPE)。潘雁等^[33]以 PPE/聚苯乙烯(PS)合金为基础,使用极性基团羧基与极性基团磺酸基分别引入到 PPE 和 PS 两个组分上,再用溶液共混法得到羧化聚苯醚/磺化 PS(CPPE/SPS)。CPPE/SPS 的相容性相比只对一个组分引入极性基团的体系有较大提升。不同碱金属离子对 CPPE/SPS 体系的相容性也各不相同。除了以上情况,Pan 等^[34]先在硝酸/硫酸混合制备 PPE-NO₂,再在盐酸/乙醋酸中还原,得到了氨基修饰的 PPE-NH₂。由于氨基氮原子上的孤对电子,使得 PPE 与其它的极性聚合物的相容性得到提高,还保持了 PPE 的优良的力学性能。

2 化学改性 PPE 在离子交换膜中的应用

化学改性 PPE 具有优秀的成膜属性、适宜的离子交换能力、优良的物理化学性能,常常被用作制备离子交换膜的基膜材料,再连接季胺类、咪唑类、吡啶类、胍基类羧基等固定基团以提高离子交换能力^[35-38]。离子交换膜根据固定基团的带电类型可分为阴离子交换膜、阳离子交换膜、两性膜和双极膜。化学改性 PPE 主要被用来作为前两种离子交换膜的基膜。分别介绍 PPE 类膜在阴、阳两种离子交换膜中的应用。

2.1 在阴离子交换膜中的应用

不同化学改性 PPE,主要是 BPPE,与各种带正电的固定基团,例如氨基等,制备的离子交换膜被称为阴膜。由于其膜上带正电可以选择性通过带负电的粒子而将正电粒子阻挡在膜的另一侧,从而达到选择性分离。目前,阴离子交换膜中的固定基团主要是季胺基团,因为其全 pH 值范围内均可解离的优势是其它基团无法做到的^[39-41]。刘晏伯^[42]采用先功能化法在常温下直接将溶解在 *N*-甲基吡咯烷酮的 BPPE 与 *N*-4-乙烯基丙基-*N*,*N*-二甲胺(VBN)反应,在热聚过程中 VBN 侧链双键交联,形成网状结构。该过程方法简单,避免了毒性试剂的使用实现绿色制备,而且通过先功能化使叔胺直接与溴反应生成季胺基团避免之后处理造成膜的破坏。这种方法制备的阳离子交换膜离子交换容量高、

理化性能优秀,具有一定工业价值。Khan 等^[43]将 BPPE 和二甲基乙醇胺为原料合成用于电渗透的阴离子交换膜,其合成方法如图 2 所示^[43],不同于他们之前的 *N*-甲基吗啉基的阴离子交换膜^[44],以二甲基乙醇胺制备的膜表现出更高的碱性稳定性、离子渗透性。原因在于二甲基乙醇胺的非芳香性特征导致膜的碱性稳定性上升。该文制备的系列膜中 DMEA-10 与 DMEA-15 具有优秀的离子交换容量、吸水率和更低的面积阻力,比商业膜 Neosepta AMX 拥有更高的电渗透脱盐率。文中制备的阴离子交换膜非常适合海水淡化。

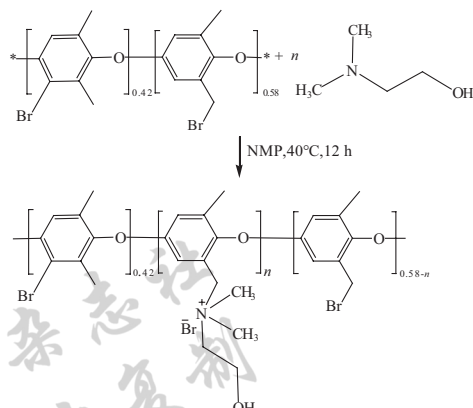


图 2 BPPE 和二甲基乙醇胺合成阴离子交换膜

为了获得更高阴离子渗透性,Khan 等^[45]将三苯基磷作为辅助基团引入到用于扩散渗析的阴离子交换膜中。研究者通过向 BPPE 中加入含量不同的三苯基磷,以溶液浇铸法制备出一系列阴离子交换膜。结果表明,该膜具有良好的力学性能和热稳定性,出色的抗酸性能力。三苯基磷的加入有效地增强了膜的离子交换能力、线性溶胀率和吸水率。三苯基磷引入阴离子交换膜的反应式如图 3 所示,合成膜具有良好的表面和横截面,均匀的结构形态。随着三苯基磷含量的增加,形态的均匀性更好,膜的酸回收性能以及回收效率也获得提升。该膜表面的扩散渗析系数在 6.7×10^{-3} m/h 到 26.3×10^{-3} m/h 范围内,分离系数为 27 到 49。证明三苯基磷作为阳离子头基团引入阴离子交换膜回收酸具有十分有意义的研究前景。

通常的商业阴离子交换膜大部分都是均质的,它们的基膜材料在成膜后进行季胺化,或者在玻璃板上进行溶液浇铸、干燥和加热过程中进行预季胺化。这种方式生成的膜具有疏水性,季胺基团提供离子交换通道和离子选择性。但是膜的疏水性导致膜的吸水率不高,影响到膜在扩散渗析中离子渗透能力,从而膜的性能下降。Sun 等^[46]使用顺丁烯二酸酐与 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷反应生成的聚合物再与部分水解 BPPE 膜反应生成改性的 BPPE 膜。多晶硅共聚物含有大量羧基、酸酐、 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基团,同时部分水解的 BPPE 上的羟基较多,这有助于复合膜的离子交换

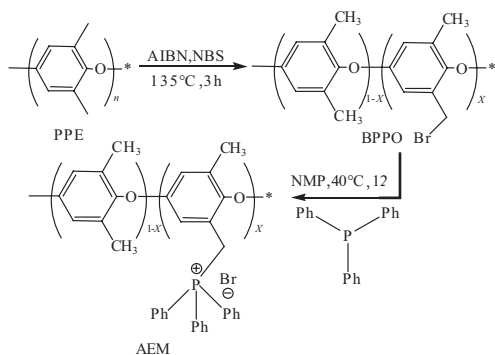


图3 三苯基磷引入阴离子交换膜的反应式

能力以及膜的结构稳定性的提升,而且多孔结构可以降低离子传输的阻力。结果表明,在该复合膜通过扩散渗析过程从 HCl/FeCl_2 溶液中收集 HCl 的实验中,膜在 25°C 的 HCl 透析系数为 $0.020 \sim 0.025 \text{ m/h}$,分离系数高达 45.5,各项数值相比传统的均质 BPPE 膜都获得极大的提升。

阴离子交换膜常被用于燃料电池,由于季胺盐长时间在碱性环境中会导致霍夫曼消除反应,使交换膜离子交换效果下降,所以膜的抗碱性至关重要。研究者们提高膜的抗碱性主要通过改变改性 PPE 的主链或者通过设计连接的阳离子固定基团两种方法来提高。卢常帅^[47]通过先交联再季胺化的方法,以双吗啉基二乙基醚、溴代聚苯醚、*N*-甲基吗啉水溶液制备 Dm-PPE-MmOH 膜,再以物理改性的方法使其与亲水性的聚乙烯醇(PVA)聚合物共混制备了 PVA-Dm-PPE-MmOH 膜,以增强 Dm-PPE-MmOH 膜的离子通道传输的连续性同时提高膜的抗碱性。PVA-Dm-PPE-MmOH 膜在 60°C 1 M NaOH 水溶液中浸泡 96 h 后电导率仅下降 20%,表现出良好的碱稳定性。PVA-Dm-PPE-MmOH 膜在常温和 80°C 下吸水率、溶胀率分别是 34%,112% 和 30%,88%,吸水率和溶胀率都没有明显的增加。杨谦等^[48]通过设计不同固定基团以及使用交联剂交联的方式来提高膜的抗碱性,平衡膜的其它性质,不同试剂季胺化制备聚苯醚阴离子交换膜合成路线如图 4 所示。实验选用离子电导率较高的膜 c-PPE-DIEA 进行抗碱性测试,实验结果表明,该膜在早期几天离子电导率下降很快,20 d 之后仍然保留 80.2% 的离子电导率,抗碱性实验的膜的傅立叶变换红外光谱图与使用前没有差别,可见该膜具有优良的抗碱性。该结构可以有效降低膜的霍夫曼消除反应。

以上各种阴离子交换膜都是以改性 PPE 为基础。可见改性 PPE 在阴离子交换膜中应用非常普遍,以改性 PPE 为基础制备阴离子交换膜是阴离子交换膜发展方向之一。

2.2 在阳离子交换膜中的应用

不同于阴膜,阳膜的固定基团主要是各种带负电的基团,如磺酸基团、羧酸基团等。与季胺基团相同,磺酸基团的

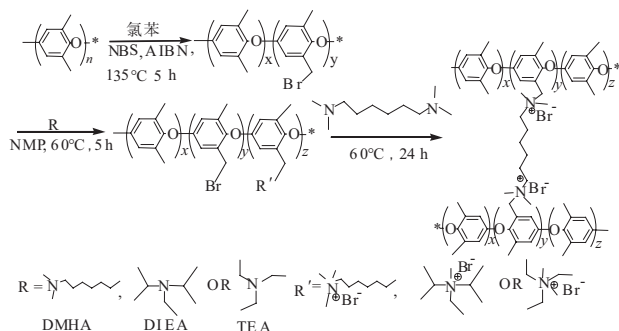


图4 不同试剂季胺化制备 PPE 阴离子交换膜合成路线

解离也不受 pH 值影响。阳膜通过膜上带负电的基团选择性通过溶液中带正电的离子截留带负电的离子从而实现废碱的回收处理。然而大多数聚合物膜材料不耐碱,不利于扩散渗析工艺的长时间使用。用于膜制备的纯聚合物材料缺乏热稳定性和机械稳定性而且由于碱溶液的固有特性和高水渗透性的存在,回收率和分离效果不高。依据阳膜的工作需要,如何改善膜的亲水性、离子交换能力、抗碱性、机械稳定性等性质^[49-52],是设计制备阳离子交换膜的关键。将几种聚合物以共混方法得到相容性聚合物,这种共混聚合物具有两种聚合物的优异性质。然而大多数的聚合物是不相容的,如何获得相容的共混聚合物是研究者需要克服的。Khodabaskhshi 等^[53]使用聚偏氟乙烯(PDVF)与 SPPE 共混,制备了一种阳离子交换膜。研究者通过使用次氯酸钠或者氢氧化钠溶液对干燥的 PDVF 粉末进行处理,以此来克服 PVDF 与 SPPE 的不相容性,而且 PVDF 的加入也解决了 SPPE 的高度亲水性导致的尺寸不稳定性。结果表明,通过两种化学试剂改性的 PVDF 充分与 SPPE 共混形成了均质聚合物,使用溶液浇铸法形成的膜的含水率以及离子交换容量明显增加。Forhard 等^[54]使用 SPPE 与磺化聚氯乙稀(SPVC)为膜材料,通过蒸发和相转化法制备均相阳离子交换膜,以探究制备工艺和氧化铁纳米粒子对于膜的传输能力的影响。由于 SPVC 是一种力学性能很高的材料,随着 SPVC 的增加,膜的力学性能随之增加。结果表明,使用蒸发法制备的膜具有更高的效率和电化学性能。加入氧化铁纳米粒子对膜的结构、亲水性和性能都有很大影响,提高了膜的传输性。Ji 等^[55]使用 SPPE 作为阳离子交换通道,PVA 作为膜的骨架,戊二醛作为交联剂制备一种优良的阳离子交换膜。BPPE 的氢离子形式有助于戊二醛与 PVA 的缩醛反应更加有效的进行。这种 SPVA 膜具有优良的离子交换能力、合理的吸水率和优秀的离子选择性,结合了两种聚合物的优点,克服了 SPPE 膜和 PVA 的极端亲水性导致机械稳定性差的缺点。

离子交换有机-无机杂化膜是一种阳离子交换膜制备

的新型方向。有机相为膜提供交换性能,但是其自身的力学性能较差、抗碱能力弱,不利于在各个领域的使用。然而无机相的添加,提高了膜的力学性能、热稳定性和抗碱能力,使膜的使用范围以及膜的使用寿命增加。然而有机-无机杂化膜制备容易导致相分离从而使膜的稳定性变差,更有甚者不能成膜。近年来,如何充分利用两相的优势克服劣势来制成功能优异的阳离子杂化膜是此种制膜思路的关键。然而有机-无机杂化膜制备容易导致相分离从而使膜的稳定性变差,更有甚者不能成膜。王辉^[56]采用多硅共聚物与SPPE在同一溶剂中共混,表现出良好的相容性,克服了相分离,改善了SPPE的亲水性并且相没有降低膜的离子交换能力。Miao等^[57]证明了添加纯的纳米二氧化硅^[58]可以为膜提供辅助的传输通道以及增加OH⁻的透析系数。因此,Miao合成一种由SPPE与磺化纳米二氧化硅(SNS)共混的杂化膜,该膜不仅有机相SPPE为Na⁺提供传输通道,而且负载在无机相SNS的表面上的一SO₃⁻也为杂化膜提供了额外的Na⁺离子传输通道和提高了杂化膜的亲水性。结果表明,该杂化膜具有优异的热稳定性和离子交换能力。随着SNS的增加,膜的亲水性和耐碱性也有所增加。Li等^[59]使用氨基改性的介孔二氧化硅与SPPE共混制备了一种有机-无机杂化膜,通过氨基和磺酸基之间的酸碱以及磺酸基之间的交联结构可以改善杂化膜的性能。

不同于使用单有机相,双有机相-无机杂化膜使用两种有机相制备,使杂化膜膜拥有更好的性能,但是该方法不仅需要解决有机-无机相还要解决有机-有机的相容性问题。Wu等^[60]使用SPPE、PVA和三氧基硅烷交联制备阳离子有机-无机杂化膜。使用N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为SPPE与PVA和三氧基硅烷溶胶凝胶溶液的共同溶剂,解决膜的不相容性。以SPPE的含量不同制备一系列SPPE/PVA/SiO₂杂化膜。结果表明,杂化膜的热稳定性超过220℃,断裂伸长率5%~13%,离子交换能力为0.44~1.34 mmol/g,吸水率95%~470%,NaOH透析系数0.007~0.013 m/h,分离系数高达181。充分解决了膜的相容性问题,使膜的性能相比单有机-无机杂化阳离子交换膜提升明显。

以上各种阳离子交换膜都以改性PPE为基础,可见改性PPE在阳离子交换膜中的应用非常普遍,以改性PPE为基础制备的阳离子交换膜是阳离子交换膜的发展方向之一。

3 结语

PPE是一种优秀的工程塑料,在问世100多年来,研究者在原有的基础上进行不断的改性,合成了各种不同的改性产物,无论是物理改性,化学改性还是先化学再物理改性,都提高了PPE类材料的性能或赋予了其新的性能,扩大了使用领域,使其更好地适应于工业应用。

离子交换膜作为工程应用中重要的材料,PPE类聚合物在其中广泛使用。无论是BPPE在阴离子交换膜中还是SPPE在阳离子交换膜中,都体现出PPE类聚合物在离子交换膜中的地位。但它们亲水性问题导致膜具有稳定性差、耐溶剂性差等缺点,仍是研究者们今后要研究的课题,使其早日工业化应用。

参考文献

- [1] Mohanty A D, et al. *Macromolecules*, 2016, 49:3 361–3 372.
- [2] Gui L, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128:2 919–2 926.
- [3] Lee T J, et al. *Polymer*, 2007, 48:734–742.
- [4] Olsson J S, et al. *Journal of Membrane Science*, 2019, 578:183–195.
- [5] 蒋智杰. 聚苯醚/弹性体复合材料的制备及性能[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
Jiang Zhijie. Preparation and properties of polyphenylene oxide/elastomer composites[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2013.
- [6] 前田千裕,等.CN 108350267B[P].2020-10-30.
Maeda Sahiro, et al. CN108350267B[P].2020-10-30.
- [7] 邹静,等.CN110724261A[P].2020-01-24.
Zou Jing, et al. CN110724261A[P].2020-01-24.
- [8] 汪中明,等.CN110003462B[P].2020-10-27.
Wang Zhongming, et al. CN110003462B[P], 2020-10-27.
- [9] Hamad F, et al. *Journal of Membrane Science*, 2005, 256(1-2):29–37.
- [10] Zheng Ke, et al. *Journal of Membrane Science*, 2021, 623.
DOI:10.1016/j.memsci.2021.119070.
- [11] Xu Yanqing, et al. *Journal of Membrane Science*, 2020, 620.
DOI:10.1016/j.memsci.2020.118784.
- [12] White D M. *J Polym Sci:Polym Chem*, 1981, 19(6):1 367–1 383.
- [13] 胡虹,等.膜科学与技术,2020,40(2):22–29.
Hu Hong, et al. *Membrane Science and Technology*, 2020, 40(2):22–29.
- [14] Xu T W, et al. *Process in polymer Science*, 2008, 33:894–915.
- [15] Yan X, et al. *A International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(1):301–310.
- [16] 程振锋.聚苯醚基中空纤维离子膜的制备及应用研究[D].合肥:中国科学技术大学,2010.
Cheng Zhenfeng. Preparation and application of polyphenyl ether based hollow fiber ionic membrane[D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2010.
- [17] 徐铜文.离子交换膜的制备与应用技术[M].北京:化学工业出版社,2008.
Xu Tongwen. Preparation and application technology of ion exchange membrane[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2008.
- [18] Audinos R. *Chemistry Engineering & Technology*, 1997,

- 20(4):247-258.
- [19] Bazinet L. BFSN, 2005, 44(7-8):525-544.
- [20] Huang C, et al. Journal of Membrane Science, 2007, 288(1):1-12.
- [21] 黄晨飞. 功能化改性聚苯醚的合成与表征 [D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- Huang Chenfei. Preparation and characterization of functionalized modified polyphenylene ether[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2021.
- [22] Hwang H-J, et al. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2009, 15(1):54-59.
- [23] Wu Yijian, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(49):17351-17359.
- [24] 宗先庆, 等. 山东化工, 2018, 47(22):1-4.
- Zong Xianqing, et al. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(22):1-4.
- [25] 曾小雅, 等. 膜科学与技术, 2011, 31(6):30-34.
- Zeng Xiaoya, et al. Membrane Science and Technology, 2011, 31(6):30-34.
- [26] 周莲, 等. 化工新型材料, 2020, 48(4):234-237.
- Zhou Lian, et al. New Chemical Materials, 2020, 48(4):234-237.
- [27] Yan Xiaoming, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(1):301-310.
- [28] Guan Rong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98:1244-1250.
- [29] Wang Huan, et al. RSC Advances, 2014, 4(35):18317-18322.
- [30] Chen Chi-Wei, et al. Polymer, 2013, 54:5684-5690.
- [31] Lin Yang-Chou, et al. Polymer International, 2012, 61(5):719-726.
- [32] Huang Y H, et al. S Macromolecules, 1986, 19(8):2267-2273.
- [33] 潘雁, 等. 高分子学报, 1997(6):19-24.
- Pan Yan, et al. Acta Polymerica Sinica, 1997(6):19-24.
- [34] Pan Yan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61(7):1111-1115.
- [35] Xu T. Journal of Membrane Science, 2005, 263(1):1-29.
- [36] Yonghui Wu, et al. Separation and Purification Technology, 2015, 141:124-131.
- [37] Ran J, et al. Journal of Membrane Science, 2017, 522:267-291.
- [38] Wu Yonghui, et al. Separation and Purification Technology, 2013, 118:359-368.
- [39] Tanaka Y, et al. International Journal of Chemical Engineering, 2012. DOI:10.1155/2012/906952.
- [40] Hideo K, et al. Ion exchange, walter de gruyter[J]. Berlin, 1991. DOI:10.1515/9783110862430.595.
- [41] Strathmann H. Membrane Science and Technology, 1995, 2:213-218.
- [42] 刘晏伯. 侧链自交联型阴离子交换膜的制备及在电渗析中的应用 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015.
- Liu Yanbo. Preparation of side chain self-crosslinked anion exchange membrane and its application in electrodialysis[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015.
- [43] Khan M I, et al. Desalination, 2017, 402:10-18.
- [44] Khan M I, et al. Desalination, 2016, 391:61-68.
- [45] Khan M I, et al. Membrane, 2021, 11(5):311-316.
- [46] Sun Fujian, et al. Journal of Membrane Science, 2014, 450:103-110.
- [47] 卢常帅. 吗啉功能化聚苯醚阴离子交换膜的制备 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- Lu Changshuai. Preparation of morpholine functionalized polyphenylene oxide anion exchange membrane[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [48] 杨谦, 等. 膜科学与技术, 2020, 40(1):16-22.
- Yang Qian, et al. Membrane Science and Technology, 2020, 40(1):16-22.
- [49] Xiao Xinle, et al. Journal of Membrane Science, 2011, 376:112-120.
- [50] Hao Jianwen, et al. Journal of Membrane Science, 2013, 433:10-16.
- [51] Hao Jianwen, et al. Journal of Membrane Science, 2013, 425:156-162.
- [52] Zhang Wei, et al. Separation and Purification Technology, 115:216-223.
- [53] Khodabakhshi A R, et al. Separation and Purification Technology, 2012, 90:10-21.
- [54] Farhad H, et al. Bull Mater Sci, 2017, 40(4):631-644.
- [55] Ji Wengen, et al. Journal of Membrane Science, 2019, 590. DOI:10.1016/j.memsci.2019.117267.
- [56] 王辉. 有机-无机多硅杂化膜的制备及表征 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
- Wang Hui. Preparation and characterization of organic-inorganic polysilicon hybrid membrane[D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2010.
- [57] Miao Jibin, et al. Journal of Membrane Science, 2016, 498:201-217.
- [58] Miao Jibin, et al. Separation and Purification Technology, 2015, 141:307-313.
- [59] Li Xueyun, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 236:48-53.
- [60] Wu Yonghui, et al. Journal of Membrane Science, 2012, 423:383-391.