



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117003917 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 07

(21) 申请号 202310989722.3

(22) 申请日 2018.04.10

(30) 优先权数据

62/483668 2017.04.10 US

(62) 分案原申请数据

201880038468.6 2018.04.10

(71) 申请人 西蒙弗雷泽大学

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

(72) 发明人 S·霍尔德克罗夫特

T·J·G·斯卡尔斯基

M·亚当斯基 B·布里顿

T·J·佩卡姆

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

专利代理师 郭广迅

(51) Int.Cl.

C08F 132/02 (2006.01)

C07C 309/32 (2006.01)

B01D 71/72 (2006.01)

B01D 71/82 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01J 47/12 (2017.01)

B01J 39/19 (2017.01)

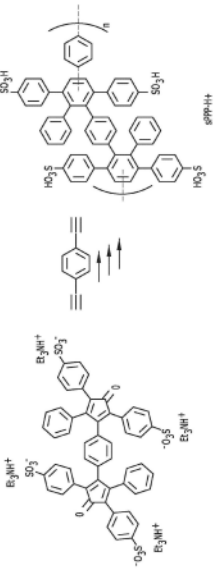
权利要求书7页 说明书82页 附图25页

(54) 发明名称

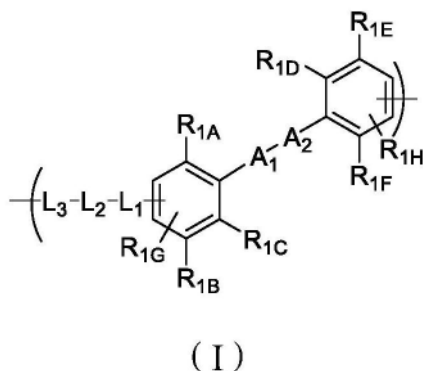
亚苯基聚合物、方法及其用途

(57) 摘要

本文描述了阴离子亚苯基低聚物和聚合物，以及包括这些材料的装置。所述低聚物和聚合物可以以便利的和良好控制的方式制备，并且可以用于阳离子交换膜。还描述了在精确控制阴离子基团的位置和数量的情况下阴离子亚苯基单体的受控合成及其在合成阴离子低聚物和聚合物中的用途。



1. 一种聚合物,其包含式(I)的重复单元:



其中:

R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代的芳基或杂芳基;

R_{1G} 和 R_{1H} 独立地为H、芳基或杂芳基,其中所述芳基和杂芳基各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子;

A_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

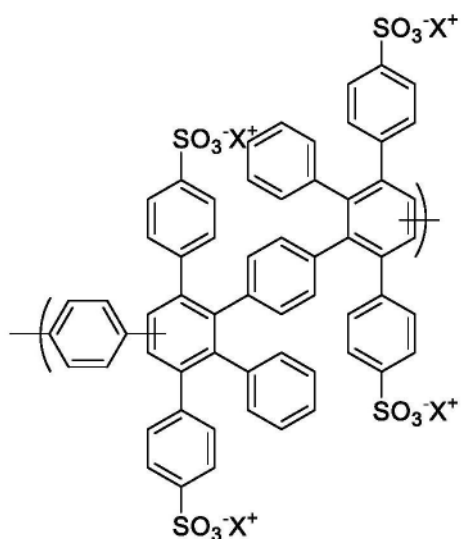
A_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

L_1 为任选取代的连接杂原子、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

L_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;和

L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

条件是式(I)的重复单元不是



(A)。

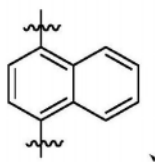
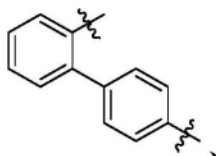
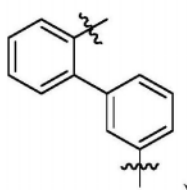
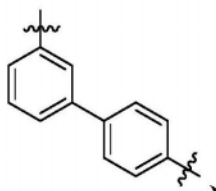
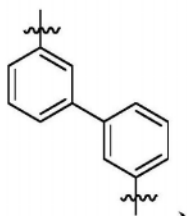
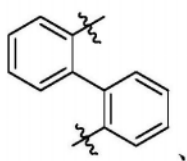
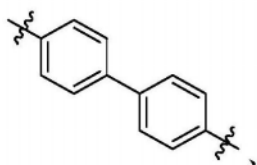
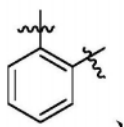
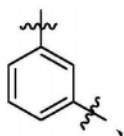
2. 权利要求1所述的聚合物, 其中 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、 $SO_3^-X^+$ 的取代基取代的芳基, 其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子, 条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基。

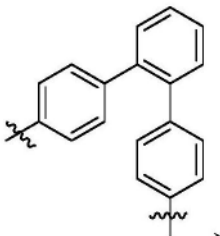
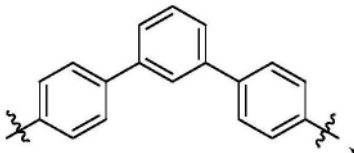
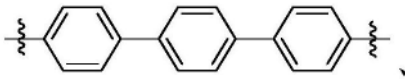
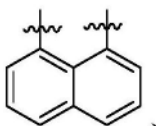
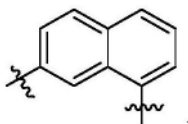
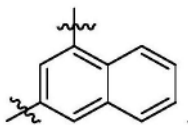
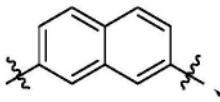
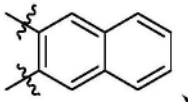
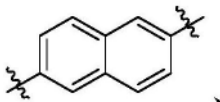
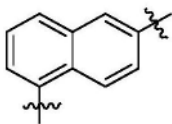
3. 权利要求1或2所述的聚合物, 其中 X^+ 为 H^+ 或选自 $[N(R_{5A})(R_{5B})(R_{5C})(R_{5D})]^+$ 和碱金属离子的阳离子, 其中 R_{5A} 、 R_{5B} 、 R_{5C} 、 R_{5D} 独立地为 H 、 C_{1-6} 烷基、芳基或杂芳基。

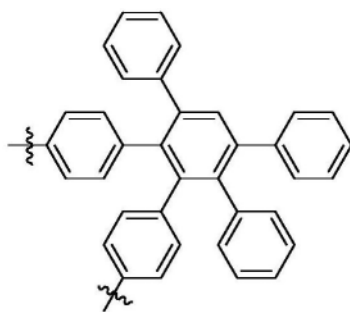
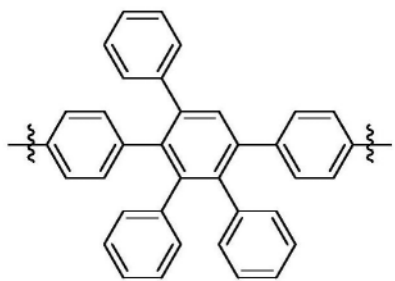
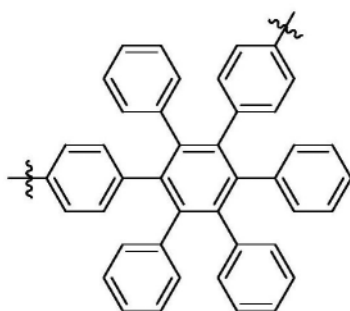
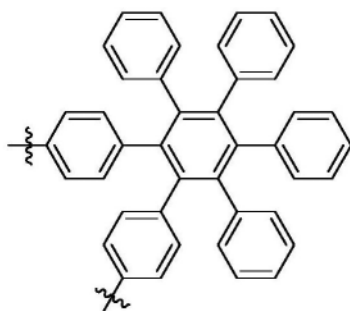
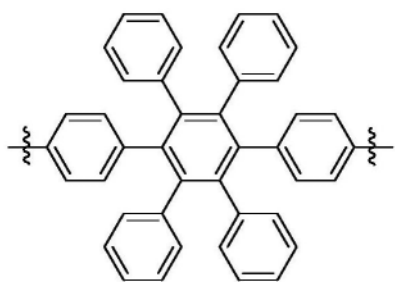
4. 权利要求1至3中任一项所述的聚合物, 其中 A_1 为任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代的亚芳基; 并且 A_2 不存在。

5. 权利要求1至4中任一项所述的聚合物, 其中 L_1 为亚萘基、亚苯基或 C_{1-6} 烷基取代的亚苯基, 条件是所述亚苯基不是对亚苯基; L_2 不存在或为亚芳基; 并且 L_3 不存在或为亚芳基, 其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。

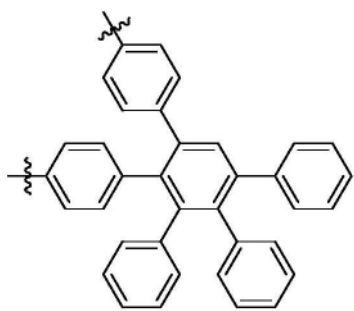
6. 权利要求1至4中任一项所述的聚合物, 其中 $-L_3-L_2-L_1-$ 独立地选自



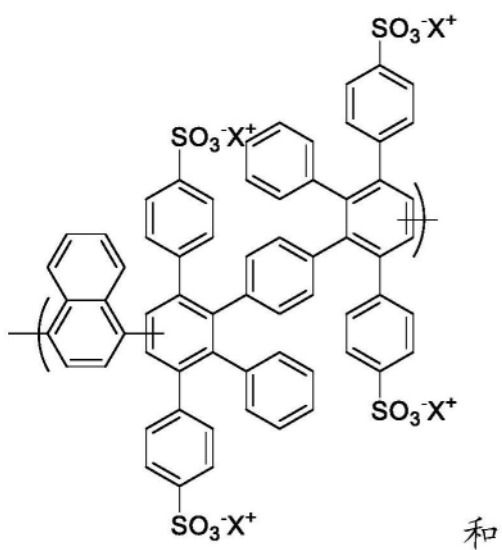
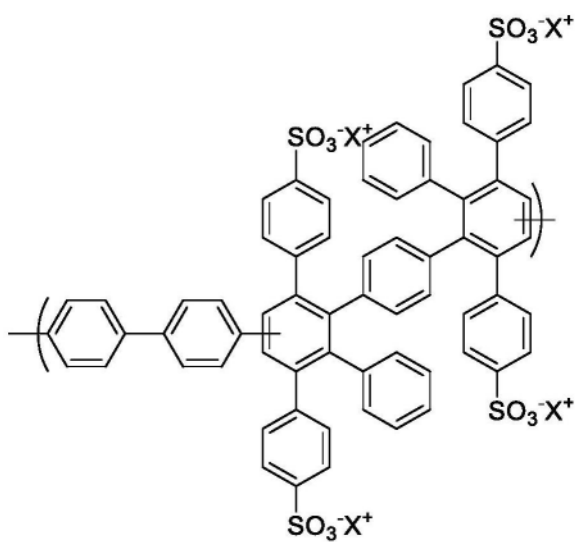


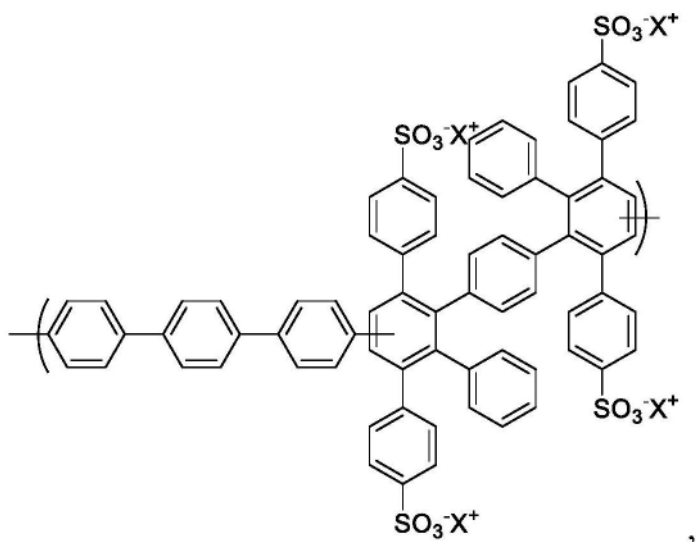


和



7. 权利要求1至6中任一项所述的聚合物,其包含选自以下的重复单元:





其中 X^+ 如权利要求1和3中任一项中所定义。

8. 权利要求1至7中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物为无规共聚物。

9. 权利要求1至8中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物是线性的或支链的。

10. 权利要求1至9中任一项所述的聚合物,其中当在 80°C 的温度、 1atm 下暴露于Fenton试剂并且持续时间为大于0到180分钟时,所述聚合物显示小于20%的质量损失。

11. 权利要求1至9中任一项所述的聚合物,其中当通过酸碱滴定评价时,所述聚合物的离子交换容量为2至4.5。

亚苯基聚合物、方法及其用途

[0001] 本申请是申请日为2018年4月10日、申请号为201880038468.6、发明名称为“亚苯基聚合物、方法及其用途”的中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2017年4月10日提交的第62/483,668号临时申请的权益,其公开内容整体通过引用并入本文。

[0004] 背景

[0005] 由于基于烃的质子交换膜(PEM)和离聚物易于合成、成本低、气体渗透少、 T_g 高以及环境问题较少,因此积极寻求用于电化学应用(例如燃料电池、电解槽和水处理)的基于烃的质子交换膜(PEM)和离聚物作为传统的全氟磺酸(PFSA)离聚物的替代品。已经研究了许多不同的含离子的聚合物,主要的重点放在掺入芳族基团作为聚合物主链的一部分的那些上,例如聚(亚芳基醚)、聚(亚芳基醚酮)、聚(亚芳基砜)、聚(酰亚胺)和聚(苯并咪唑)的磺化衍生物。然而,迄今为止,基于烃的离聚物经常在非原位(例如,Fenton试剂测试)和/或原位(例如,在PEM燃料电池中)情况下受到对氧化降解的较高敏感性的限制。因此,最近的注意力集中在具有增强的化学和机械稳定性的烃离聚物的合理设计上。

[0006] 亚苯基聚合物,如Stille和Müllen报道的那些,具有固有的化学稳定性和机械强度。最近更加关注的是具有离子官能度的支链亚苯基聚合物的路线。由于全芳族骨架固有的化学和机械稳定性,磺化苯基化亚苯基聚合物(sPPP)已经作为PEM受到特别关注。出于制备用于电化学膜的聚合物的目的,可以通过亚苯基聚合物的后磺化来制备支链亚苯基聚合物的磺化形式。据报道,掺入这些聚合物的膜在机械上是坚固的,并具有高离子(质子)电导率。近来,已经考察了这些聚合物在质子交换膜燃料电池(PEMFC)中的用途,并且已经在阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)中考察了后季铵衍生物。

[0007] 然而,由于难以形成刚性的、空间受阻的芳基-芳基键,并且出于随后引入离子官能度的目的需要在极性介质中操作近乎不可处理的聚合物,因此磺化亚苯基聚合物的报道相当少。由于苯基键的间位偶联相对于对位偶联的不确定性以及多个苯环上可用于后磺化的位置很多,磺化亚苯基聚合物的实例在结构上是不确定的并且相对混乱(参见例如,Fujimoto,C.H.;Hickner,M.A.;Cornelius,C.J.;Loy,D.A.Macromolecules 2005,38,5010)。因此,该领域的工作已经受到了合成由空间受阻的、刚性芳基-芳基键构成的明确限定的聚合物主链的挑战,其在极性溶剂中的溶解度有限,并且由于通常采用后磺化技术分子结构不明确的限制。这些挑战导致离子基团在许多可用苯环上的随机分布,以及沿聚合物主链的苯环之间的间位:对位键之比的不确定性。

[0008] 精确控制沿聚合物主链的聚合物结构和离子官能度的精确位置可增强离子通道的短程和长程有序性,从而增强离子电导率。可以通过在空间上控制聚合物上磺酸基的位置来实现高度的分子控制—但是,即使并非不可能,这种控制也很难通过亚苯基聚合物的后磺化来实现。

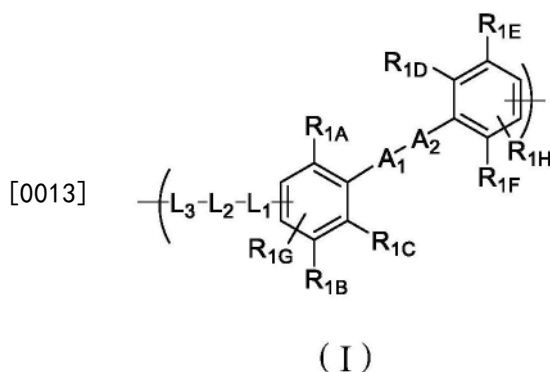
[0009] 因此,需要用于在精确控制阴离子(例如,磺酸)基团的位置和数量的情况下阴离子(例如,磺化的)单体的受控合成及其在合成阴离子(例如,磺化的)亚苯基低聚物和聚合

物中的应用的策略。本发明致力于满足这些需求并提供进一步的优点。

[0010] 概述

[0011] 提供该概述是以简化形式介绍将在以下详述中进一步描述的一系列构思。该概述不旨在确定所要求保护的主题的关键特征,也不旨在用于帮助确定所要求保护的主题的范围。

[0012] 一方面,本发明的特征在于一种聚合物,其包含式(I)的重复单元:



[0015] 其中：

[0016] R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代的芳基或杂芳基;

[0017] R_{1G} 和 R_{1H} 独立地为H、芳基或杂芳基,其中所述芳基和杂芳基各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X_2^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子;

[0018] A₁为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

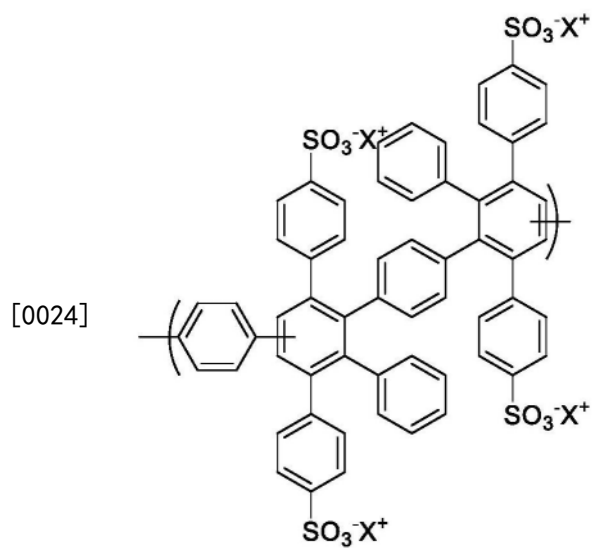
[0019] A₂不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0020] L_1 为任选取代的连接杂原子(例如,-N-、-O-、-S-、-C(O)-或-SO₂-)、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0021] L_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;和

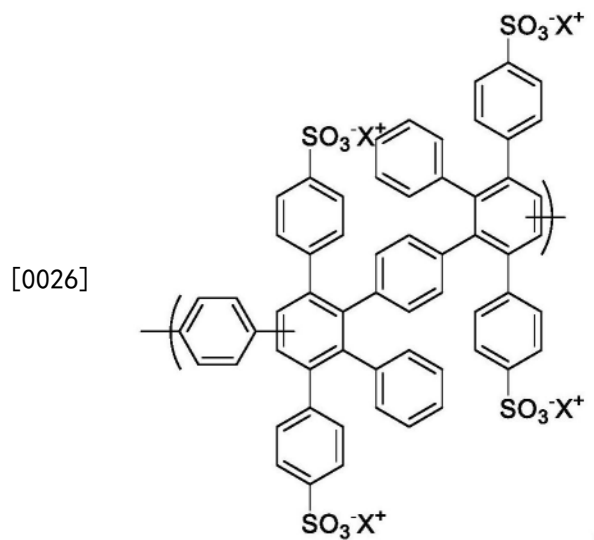
[0022] L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

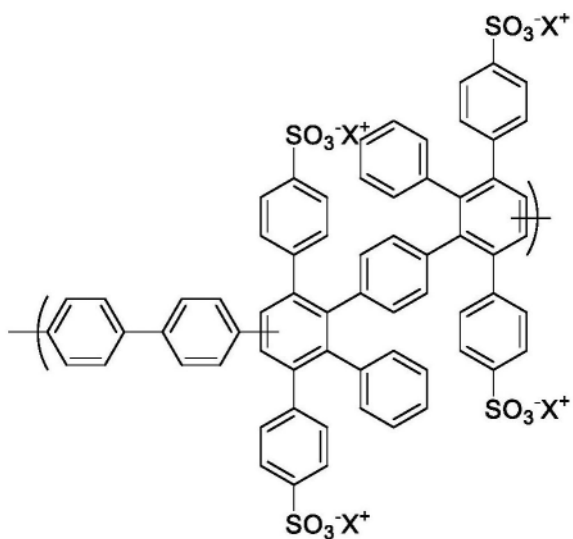
[0023] 条件是所述式(I)的重复单元不为



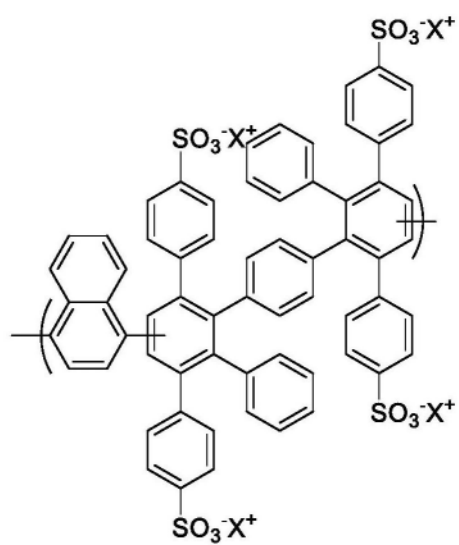
(A)。

[0025] 另一方面,本发明的特征在于一种聚合物,其包含:选自以下的第一重复单元:

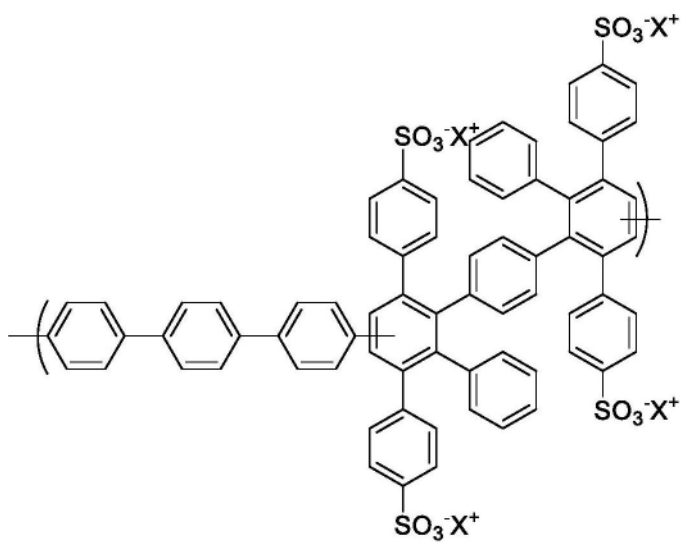




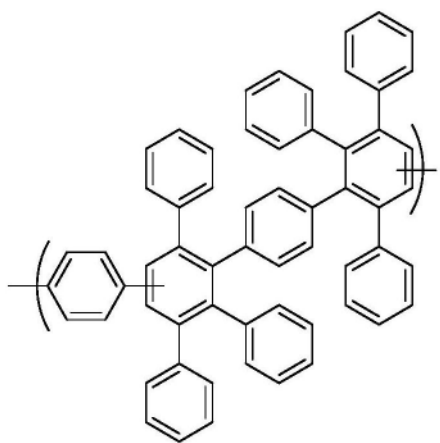
[0027]



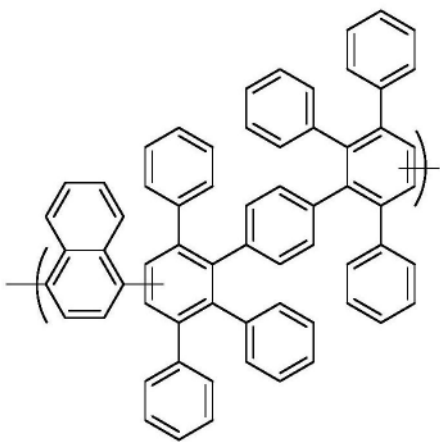
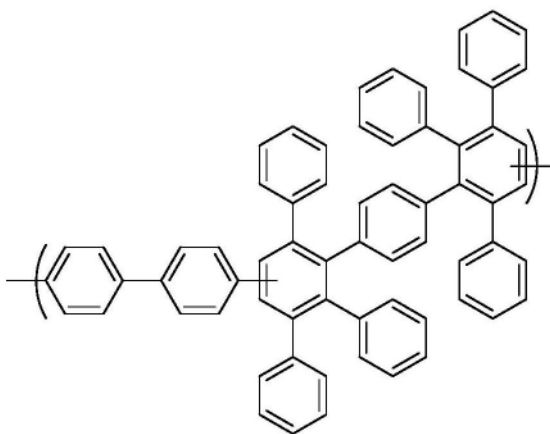
[0028]

和其任何组合,其中 X^+ 为 H^+ 或

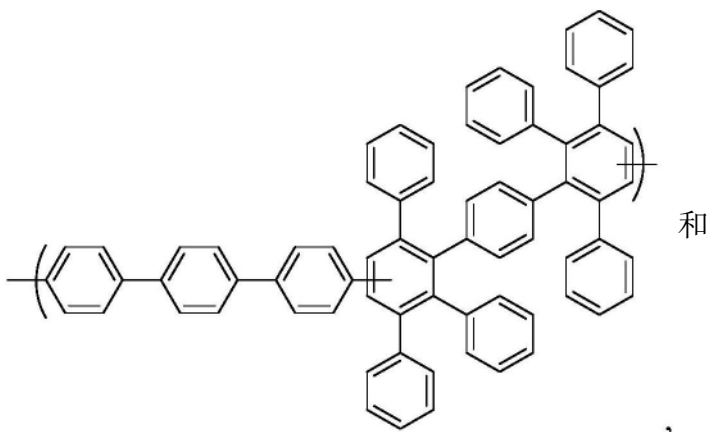
如本文所定义的阳离子;和选自以下的第二重复单元:



[0029]



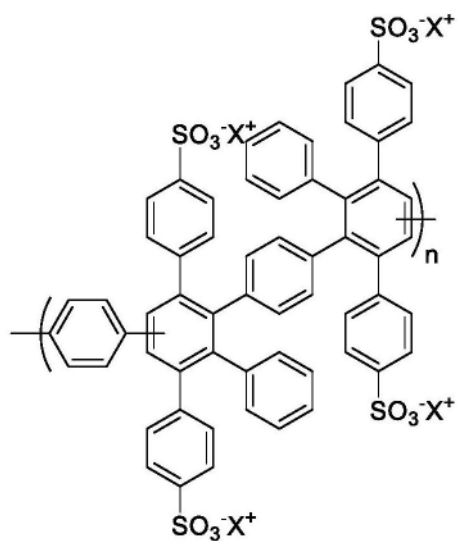
[0030]

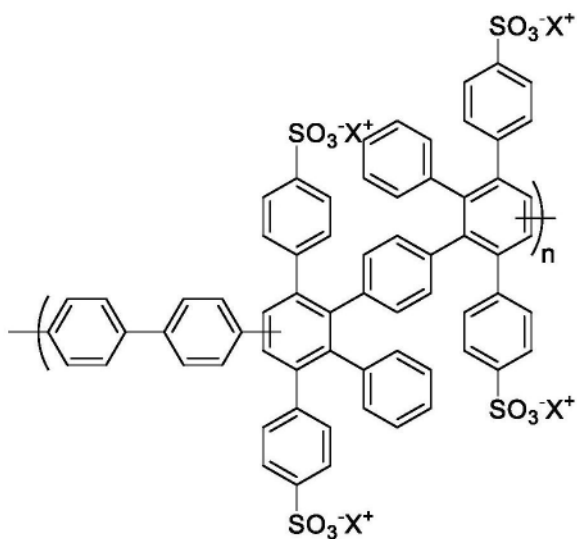


和

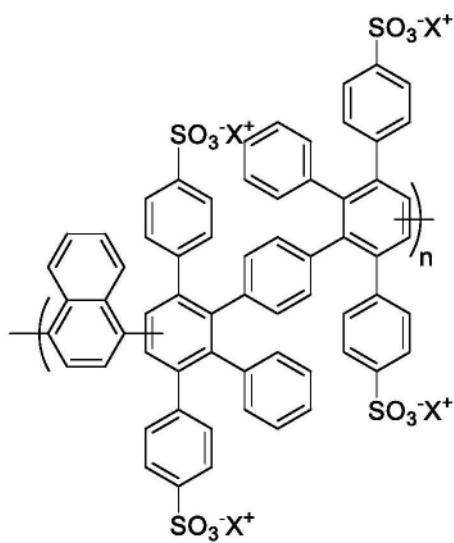
- [0031] 其任何组合；
- [0032] 其中所述第一重复单元与所述第二重复单元的摩尔比范围为1:99至99:1。
- [0033] 又一方面，本发明的特征在于一种无规嵌段共聚物，其包含：
- [0034] 选自以下的第一嵌段：

[0035]

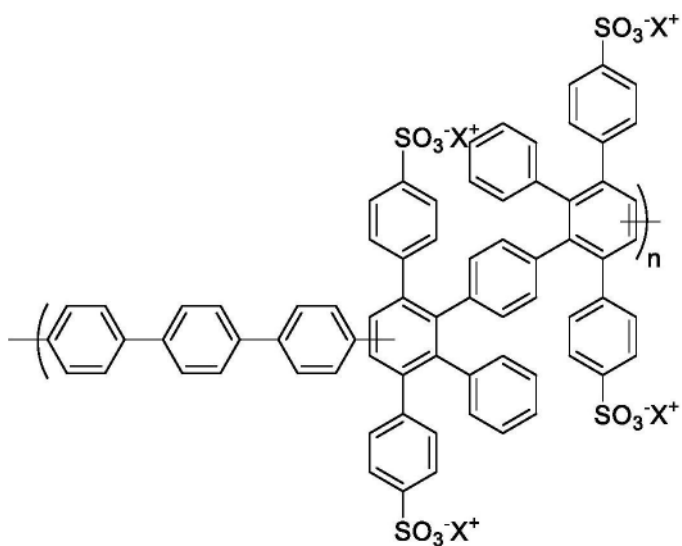




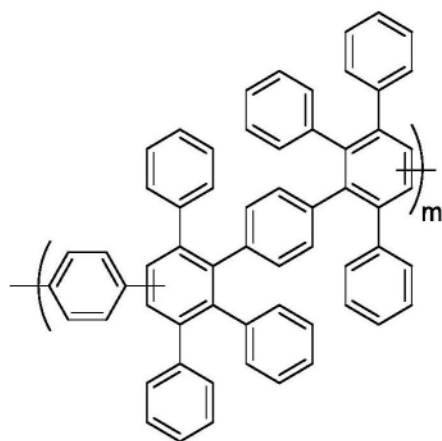
[0036]



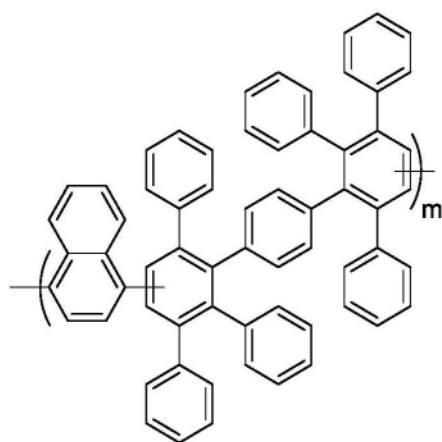
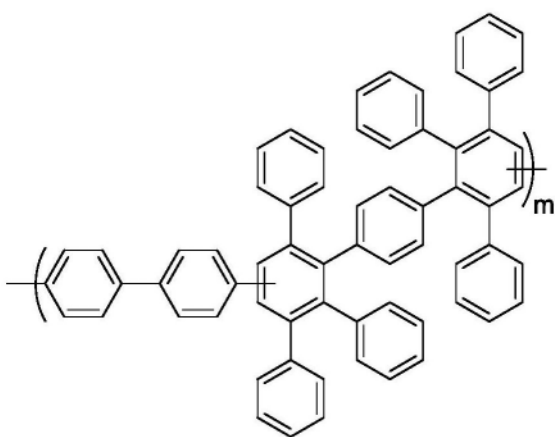
[0037]

和其任何组合,其中X⁺为H⁺或

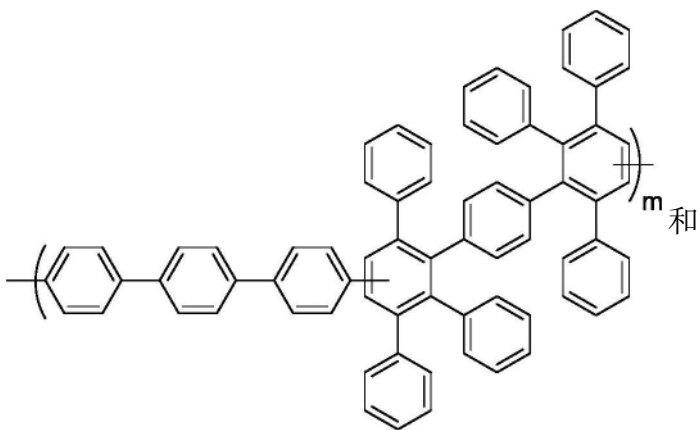
如本文所定义的阳离子;和选自以下的第二嵌段:



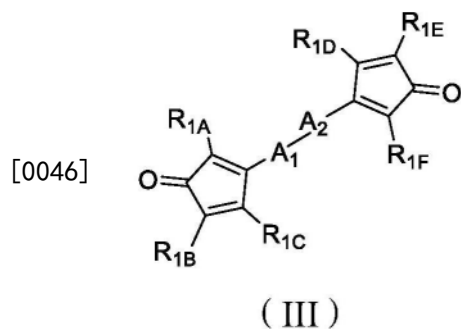
[0038]



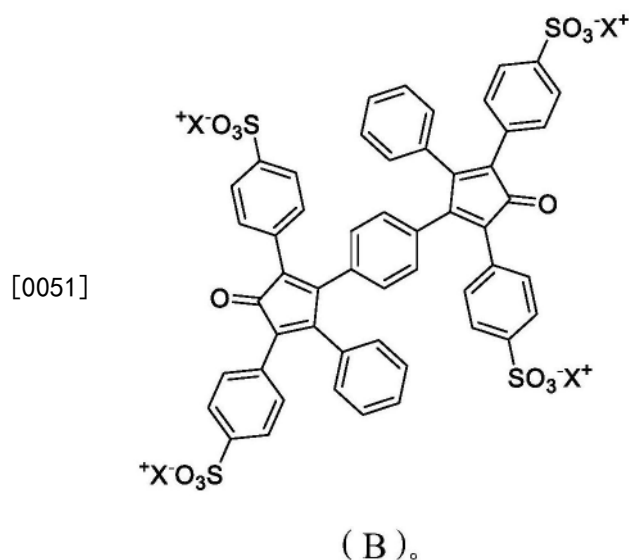
[0039]



- [0040] 其任何组合；
 [0041] 其中
 [0042] n 为3至100的整数，
 [0043] m 为3至100的整数；和
 [0044] 其中所述第一嵌段与所述第二嵌段的摩尔比范围为1:99至99:1。
 [0045] 又一方面，本发明的特征在于式(III)的化合物：

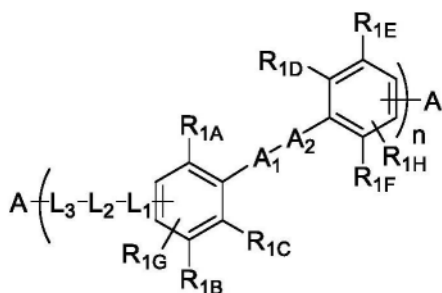


- [0047] 其中 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基，各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代，其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子，并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代的芳基或杂芳基；
 [0048] A_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基，各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；和
 [0049] A_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基，其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；
 [0050] 条件是式(III)的化合物不为



- [0052] 又一方面，本发明的特征在于制备无规嵌段共聚物的方法，其包括：
 [0053] 形成式(VI)的第一聚合物和式(VII)的第二聚合物的混合物：

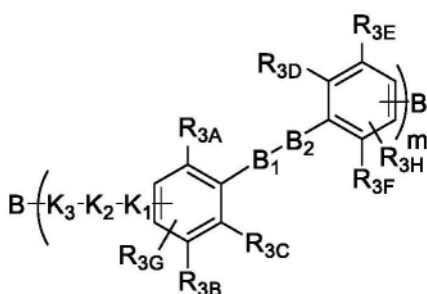
[0054]



(VI)

[0055] 其中 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 、 R_{1F} 、 R_{1G} 、 R_{1H} 、 R_{2A} 、 R_{2B} 、 R_{2C} 和 R_{2D} 、 A_1 、 A_2 、 L_1 、 L_2 和 L_3 如上定义，[0056] n 为3至100的整数，和 A 为第一反应性端基；

[0057]

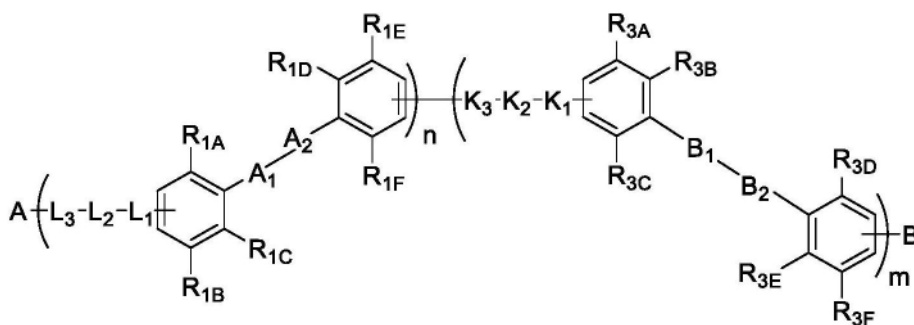


(VII)

[0058] 其中

[0059] R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 、 R_{3F} 、 R_{3G} 、 R_{3H} 、 R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 、 R_{4D} 、 B_1 、 B_2 、 K_1 、 K_2 和 K_3 如本文所定义，[0060] m 为3至100的整数，和[0061] B 是配置成与 A 反应的第二反应性端基，和[0062] 使 A （例如，炔烃（与四环酮反应）或四环酮（与炔烃反应））和 B （例如，四环酮或炔烃）反应以提供式(VIII)的无规嵌段共聚物

[0063]

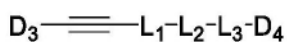


(VIII)

[0064] 其中所述第一嵌段与所述第二嵌段的摩尔比范围为1:99至99:1。

[0065] 又一方面，本发明的特征在于制备如上所述的聚合物的方法，其包括：

[0066] 形成上述的式(III)的化合物和至少一种式(IX)的化合物的混合物，



[0067]

(IX)

[0068] 其中

[0069] L_1 为任选取代的连接杂原子(例如, -N-、-O-、-S-、-C(O)-或-SO₂-)、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0070] L_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0071] L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0072] D_3 为H、R_{1G}、R_{1H}、R_{3G}、R_{3H}或保护基(例如,甲硅烷基保护基、取代的甲硅烷基保护基、三烷基甲硅烷基保护基、甲硅烷基醚保护基、三烷基甲硅烷基醚保护基、三甲基甲硅烷基醚),其中R_{1G}和R_{1H}如本发明中所定义,并且其中R_{3G}和R_{3H}如本发明中所定义;和

[0073] D_4 为卤素;

[0074] 使式(III)或(III-A)的化合物和至少一种式(IX)的化合物通过Diels Alder反应发生反应,以提供卤代中间体化合物;和

[0075] 在钯有机金属催化剂、铜有机金属催化剂、镍有机金属催化剂、锰有机金属催化剂、铂有机金属催化剂、钌有机金属催化剂或其组合的存在下偶联所述卤代中间体化合物,以提供本发明的聚合物。

[0076] 又一方面,本发明的特征在于包含本发明的聚合物的离聚物。所述离聚物可以掺入到阳离子交换树脂中。

附图说明

[0077] 当结合附图时,本发明的前述方面和许多伴随的优点将变得更容易理解,因为通过参考以下详细描述,其变得更好理解,其中:

[0078] 图1是本发明的聚合物的实施方案的示意图。

[0079] 图2是本发明的聚合物的实施方案的构象的示意图。

[0080] 图3是显示本发明的聚合物的实施方案(sPPP-H⁺)和Nafion®NR 211在30°C下的质子电导率作为相对湿度(RH)的函数的图。

[0081] 图4是显示对于以Nafion®N211作为膜的膜电极组件(MEA),本发明的聚合物的实施方案(sPPP-H⁺)作为阴极催化剂层中的离聚物在80°C下的O₂/H₂燃料电池性能的图。为了比较,显示了Nafion®D520作为阴极催化剂层中的离聚物(阳极RH保持在100%)。

[0082] 图5是显示对于MEA,原位膜质子电导率作为RH的函数的图,其中原始RH为100%(D520)或90%(sPPP-H⁺)。

[0083] 图6是显示在70%阴极和阳极RH下,在O₂/H₂下在80°C下,本发明的聚合物膜的实施方案(sPPP-H⁺, 150mm厚)和NR212(50mm厚)的燃料电池性能的图。sPPP-H⁺阴极和包含sPPP-H⁺的阳极, 0.4mg cm⁻²Pt。NR212阴极和包含Nafion®D520的阳极, 0.4mg cm⁻²Pt。

[0084] 图7是显示本发明的聚合物膜的实施方案(sPPP-H⁺)和NR212的原位膜质子电导率作为RH的函数的图。

[0085] 图8A是显示本发明的聚合物膜的实施方案在30°C和80°C下的质子电导率的图。

[0086] 图8B是本发明的聚合物膜的实施方案在30°C和80°C下的质子电导率的对数图的

图。

[0087] 图9是显示本发明的聚合物膜的实施方案在 H_2/O_2 下的原位极化(左轴,实心)、功率密度(右轴,空心)的图。条件为 $80^\circ C$, $100\% RH$, $0.5/1.0 slpm$ 阳极/阴极气流, 零背压。

[0088] 图10是显示对于本发明的聚合物膜的实施方案, 通过在 $30\% RH$, $90^\circ C$, H_2 /空气, 零背压下保持的开路电压进行的加速组合化学/机械应力测试的图。尖峰代表中断OCV应力测试以获得极化曲线和气体渗透电流密度的时间。

[0089] 图11是显示本发明的聚合物的实施方案(磺化亚苯基聚合物sPPN-H+和sPPB-H+)的TGA曲线的图。

[0090] 图12是显示对于本发明的聚合物膜的实施方案(sPPB-H+和sPPN-H+膜), 在RH循环下烃膜极化和所得功率密度数据的图。对于在两种情况下在25小时内连续确定的13个IV, 每个点的水平线之间的距离代表 95% 置信区间 $\mu \pm 2\sigma$ 。sPPB-H+和sPPN-H+膜在正常条件下的总运行时间分别为72和74小时。

[0091] 图13A是显示包含本发明的聚合物的完全调节的MEA的燃料渗透的图, 其来自在使用 $0.25/0.5 slpm H_2/N_2$ 平衡到稳定的低电位后测定的计时电流数据。

[0092] 图13B是显示完全调节的MEA sPPB-H+和sPPN-H+膜的原位电导率的图, 其由通过IR-drop法在极化数据、汇集空气和 O_2 数据的欧姆区中确定的电阻数据计算。误差条表示测量的电阻和膜厚度的传播不确定性。

[0093] 图14是显示本发明的聚合物的实施方案在 H_2 /空气下的原位极化(左轴,实心)、功率密度(右轴,空心)和电阻(插图)的图, 包括N211和N212数据。条件为 $80^\circ C$, $100\% RH$, $0.5/1.0 slpm$ 阳极/阴极气流, 零背压。

[0094] 图15是显示本发明的聚合物的实施方案在 H_2/O_2 下的原位极化(左轴,实心)、功率密度(右轴,空心)的图, 包括电阻(插图)和N211数据。条件为 $80^\circ C$, $100\% RH$, $0.5/1.0 slpm$ 阳极/阴极气流, 零背压。

[0095] 图16是显示本发明的聚合物的实施方案(sPPB-H+)相对于PFSA参比的燃料渗透相对于OCV AST时间的图。

[0096] 图17是显示本发明的聚合物的实施方案(sPPB-H+)在400h OCV AST之前和之后的极化(右)、功率密度(右)和电阻(插图)数据的图。

[0097] 图18是显示与AST后的sPPB-H+相比, BOL、调节的N211和本发明的聚合物的实施方案(sPPB-H+)的原位电导率的图。

[0098] 图19是显示本发明的化合物的实施方案的合成方案。

[0099] 图20是形成本发明的嵌段共聚物的实施方案的嵌段的疏水性和亲水性结构单元的实施方案的示意图。

[0100] 图21是显示本发明的一系列聚合物(sPPP(m) (H^+))的理论和实验离子交换容量(IEC)的图。

[0101] 图22是显示本发明的膜周围的电阻的电学模型和用于计算聚合物的质子电导率的方程式的图。

[0102] 图23是显示本发明的聚合物的实施方案(sPPP(m) (H^+))在 $30^\circ C$ 下在不同RH下的质子电导率的图。

[0103] 图24是显示本发明的聚合物的实施方案(sPPP(m) (H^+))在 $80^\circ C$ 下在不同RH下的质

子电导率的图。

[0104] 图25是显示本发明的聚合物的实施方案(sPPP(0.7) (H⁺))在30℃和80℃下在不同RH下的质子电导率的图。

[0105] 图26是显示本发明的聚合物的实施方案(sPPP(0.6) (H⁺))在30℃和80℃下在不同RH下的质子电导率的图。

[0106] 图27是显示本发明的聚合物的实施方案(sPPP(0.5) (H⁺))在30℃和80℃下在不同RH下的质子电导率的图。

[0107] 详述

[0108] 本文描述了阴离子亚苯基低聚物和聚合物,以及包含这些材料的装置。所述低聚物和聚合物可以以便利的和良好控制的方式制备,并且可以用于阳离子交换膜。还描述了在精确控制阴离子基团的位置和数量的情况下阴离子亚苯基单体的受控合成及其在合成阴离子低聚物和聚合物中的用途。

[0109] 定义

[0110] 在本说明书的各处,本发明的化合物的取代基以组或范围公开。具体意图是本发明包括这样的组和范围的成员的每一和每个单独的子组合。例如,术语“C₁₋₆烷基”具体旨在单独公开甲基、乙基、C₃烷基、C₄烷基、C₅烷基和C₆烷基。作为一个实例,术语“任选地被1、2、3、4或5个取代基取代”旨在单独公开任选地被1、2、3或4个;1、2或3个;1或2个;或1个取代基取代。

[0111] 进一步意图是本发明的化合物是稳定的。如本文所使用,“稳定的”是指足够稳定以经受从反应混合物分离至有用纯度的化合物。

[0112] 进一步认识到,为了清楚起见,在单独实施方案的上下文中描述的本发明的某些特征也可以在单个实施方案中以组合提供。反之,为了简洁起见,在单个实施方案的上下文中描述的本发明的各种特征也可以单独提供或以任何合适的子组合提供。

[0113] 除非特别描述,意图是第一和第二部分之间的二价基团,例如连接基团(例如亚烷基、亚芳基等),可以相对于第一和第二部分在正向和反向方向两个上取向。

[0114] “任选取代的”基团可以指例如可以被另外的官能团取代或未被取代的官能团。例如,当基团未被取代时,其可以被称为基团名称,例如烷基或芳基。当基团被另外的官能团取代时,其可以更一般地被称为取代的烷基或取代的芳基。

[0115] 如本文所使用,术语“取代的”或“取代”是指用除H以外的取代基替代氢原子。例如,“N取代的哌啶-4-基”是指用非氢取代基例如烷基替代来自哌啶基的NH的H原子。

[0116] 如本文所使用,术语“烷基”是指直链或支链烃基。在一些实施方案中,烷基具有1至10个碳原子(例如1至8个碳原子,1至6个碳原子,1至3个碳原子,1或2个碳原子或1个碳原子)。代表性的烷基基团包括甲基、乙基、丙基(例如正丙基、异丙基)、丁基(例如正丁基、仲丁基和叔丁基)、戊基(例如正戊基、叔戊基、新戊基、异戊基、戊-2-基、戊-3-基)和己基(例如正己基和异构体)基团。

[0117] 如本文所使用,术语“亚烷基”是指连接烷基基团。

[0118] 如本文所使用,术语“环烷基”是指非芳族碳环,包括环化烷基、烯基和炔基基团。环烷基基团可以包括单环或多环(例如具有2、3或4个稠环的)环体系,包括螺环。在一些实施方案中,环烷基基团可具有3至约20个碳原子,3至约14个碳原子,3至约10个碳原子或3至

7个碳原子。环烷基基团还可以具有0、1、2或3个双键和/或0、1或2个三键。在环烷基的定义中还包括具有一个或多个与环烷基环稠合(即具有与环烷基环共同的键)的芳环的部分,例如戊烷、戊烯、己烷等的苯并衍生物。具有一个或多个稠合芳环的环烷基基团可以通过芳族或非芳族部分连接。环烷基基团的一个或多个成环碳原子可被氧化,例如具有氧代或硫代取代基。示例性环烷基基团包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、环己二烯基、环庚三烯基、降冰片基(norbomyl)、降蒎基(norpinyl)、降莰基(norcamyl)、金刚烷基等。

[0119] 如本文所使用,术语“亚环烷基”是指连接环烷基基团。

[0120] 如本文所使用,术语“全氟烷基”是指直链或支链氟碳链。在一些实施方案中,全氟烷基具有1至10个碳原子(例如1至8个碳原子,1至6个碳原子,1至3个碳原子,1或2个碳原子或1个碳原子)。代表性的烷基基团包括三氟甲基、五氟乙基等。

[0121] 如本文所使用,术语“全氟亚烷基”是指连接全氟烷基基团。

[0122] 如本文所使用,术语“杂烷基”是指直链或支链烷基基团,并且其中碳原子中的一个或多个被选自O、N或S的杂原子替代。在一些实施方案中,杂烷基烷基具有1至10个碳原子(例如1至8个碳原子,1至6个碳原子,1至3个碳原子,1或2个碳原子或1个碳原子)。

[0123] 如本文所使用,术语“杂亚烷基”是指连接杂烷基基团。

[0124] 如本文所使用,术语“烷氧基”是指与氧原子键合的如本文所述的烷基或环烷基基团。在一些实施方案中,烷氧基具有1至10个碳原子(例如1至8个碳原子,1至6个碳原子,1至3个碳原子,1或2个碳原子或1个碳原子)。代表性的烷氧基包括甲氧基、乙氧基、丙氧基和异丙氧基基团。

[0125] 如本文所使用,术语“全氟烷氧基”是指与氧原子键合的本文所述的全氟烷基或环状全氟烷基基团。在一些实施方案中,全氟烷氧基具有1至10个碳原子(例如1至8个碳原子,1至6个碳原子,1至3个碳原子,1或2个碳原子或1个碳原子)。代表性的全氟烷氧基基团包括三氟甲氧基、五氟乙氧基等。

[0126] 如本文所使用,术语“芳基”是指具有6至10个碳原子的芳族烃基基团。代表性的芳基基团包括苯基基团。在一些实施方案中,术语“芳基”包括单环或多环(例如具有2、3或4个稠环的)芳烃,例如,苯基、萘基、蒽基、菲基、茚满基和茚基。

[0127] 如本文所使用,术语“亚芳基”是指连接芳基基团。例如,术语“亚苯基”是指连接苯基基团。

[0128] 如本文所使用,术语“芳烷基”是指如本文所定义的烷基或环烷基基团,其中如本文所定义的芳基基团取代烷基氢原子中的一个。代表性的芳烷基基团是苄基基团。

[0129] 如本文所使用,术语“亚芳烷基”是指连接芳烷基基团。

[0130] 如本文所使用,术语“杂芳基”是指包含1-4个选自O、S和N的杂原子的5-至10-元芳族单环或双环。代表性的5-或6-元芳族单环基团包括吡啶、嘧啶、哒嗪、呋喃、噻吩、噻唑、噁唑和异噁唑。代表性的9-或10-元芳族双环基团包括苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚、吡喃并吡咯、苯并吡喃、喹啉、苯并环己基和萘啶。

[0131] 如本文所使用,术语“杂亚芳基”是指连接杂芳基基团。

[0132] 如本文所使用,术语“杂芳烷基”是指如本文所定义的烷基或环烷基基团,其中如本文所定义的芳基或杂芳基基团取代烷基氢原子中的一个。例如,代表性的芳烷基基团是

苯基基团。

[0133] 如本文所使用,术语“杂芳烷基”是指连接杂芳烷基基团。

[0134] 如本文所使用,术语“卤素”或“卤代”是指氟、氯、溴和碘基。

[0135] 如本文所使用,术语“共聚物”是指由两种或更多种不同的单体聚合得到的聚合物。每个结构单元的数量和性质可以在共聚物中分别控制。除非另有明确说明,否则结构单元可以以纯粹无规、交替无规、规则交替、规则嵌段或无规嵌段构型来布置。纯粹无规构型可以例如是: $x-x-y-z-x-y-y-z-y-z-z-z\dots$ 或 $y-z-x-y-z-y-z-x-x\dots$ 。交替无规构型可以是: $x-y-x-z-y-x-y-z-y-x-z\dots$,而规则交替构型可以是: $x-y-z-x-y-z-x-y-z\dots$ 。规则嵌段构型(即,嵌段共聚物)具有以下通用构型: $\dots x-x-x-y-y-y-z-z-z-x-x-x\dots$,而无规嵌段构型具有以下通用构型:例如 $\dots x-x-x-z-z-x-x-y-y-y-y-z-z-z-x-x-z-z-z\dots$ 或例如 $\dots x-x-x-y-y-y-y-x-x-y-y-y-x-x-x-y-y\dots$ 。

[0136] 如本文所使用,术语“无规共聚物”是具有两种或更多种结构单元的不受控混合物的共聚物。在整个聚合物骨架(或主链)中的结构单元的分布可以是结构单元的统计分布,或接近结构单元的统计分布。在一些实施方案中,结构单元中的一种或多种的分布是有利的。

[0137] 如本文所使用,术语聚合物的“结构单元”是指聚合物中的原子或原子组,如果有的话,其包含部分链以及其侧链原子或原子组。结构单元可以指重复单元。结构单元也可以指聚合物链上的末端基团。例如,聚乙二醇的结构单元可以是对应于重复单元的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$,或对应于末端基团的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0138] 如本文所使用,术语“重复单元”对应于最小的结构单元,其重复构成规则大分子(或低聚物分子或嵌段)。

[0139] 如本文所使用,术语“末端基团”是指位于聚合物末端的具有仅一个与聚合物链的连接的结构单元。例如,一旦单体单元已经聚合,则末端基团可以衍生自聚合物末端的单体单元。作为另一个实例,末端基团可以是用于合成聚合物的链转移剂或引发剂的一部分。

[0140] 如本文所使用,术语聚合物的“末端”是指位于聚合物骨架末端的聚合物的结构单元。

[0141] 如本文所使用,术语“端基”是指位于聚合物骨架末端的官能团。

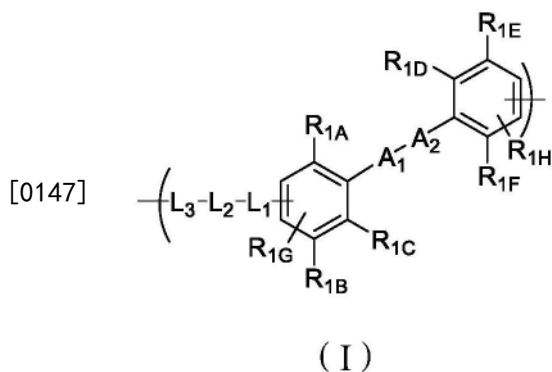
[0142] 如本文所使用,术语“阳离子”是指在生理条件下带正电荷或可电离成带正电荷部分的部分。阳离子部分的实例包括例如氨基、铵、吡啶鎓、亚氨基、铈、季磷基团等。

[0143] 如本文所使用,术语“阴离子”是指在生理条件下带负电荷或可电离成带负电荷部分的官能团。阴离子基团的实例包括羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根等。

[0144] 除非另外定义,否则本文使用的所有技术和科学术语具有与本领域普通技术人员通常理解的相同的含义。尽管与本文所述的方法和材料相似或等同的方法和材料可用于本发明的实践或测试中,但下文描述了合适的方法和材料。本文提及的所有出版物、专利申请、专利和其他参考文献通过引用整体并入本文。在冲突的情况下,以本说明书(包括定义)为准。另外,这些材料、方法和实例仅仅是说明性的,而不是旨在限制。

[0145] 聚合物

[0146] 本发明的特征尤其在于包含式(I)的重复单元的聚合物:



[0149] 其中：

[0150] R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个(例如,如本文所使用,1、2、3或4;1、2或3;1或2;或1个)独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基(NO_2)、氰基(CN)、 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代的芳基或杂芳基;

[0151] R_{1G} 和 R_{1H} 独立地为H、芳基或杂芳基,其中所述芳基和杂芳基各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子;

[0152] A₁为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

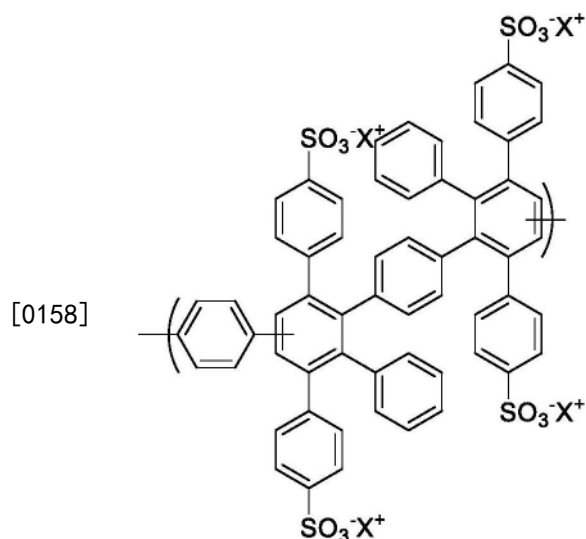
[0153] A₂不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0154] L_1 为任选取代的连接杂原子(例如,-N-、-O-、-S-、-C(O)-或-SO₂-)、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0155] L_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;和

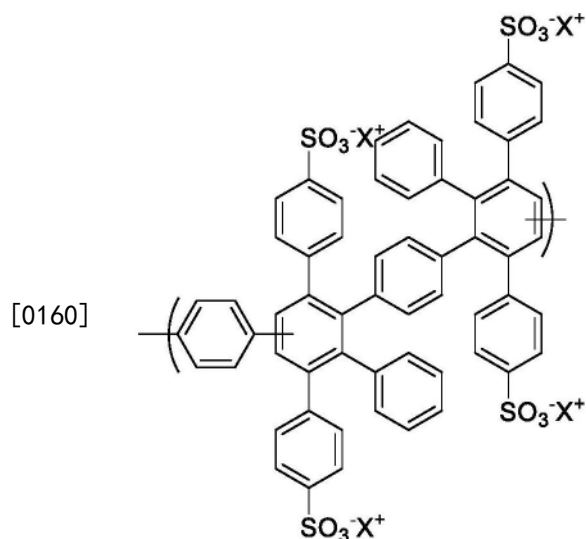
[0156] L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0157] 条件是式(I)的重复单元不为



(A)。

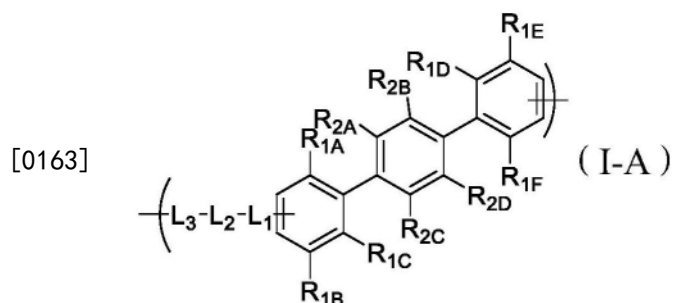
[0159] 在一些实施方案中,当包含式(I)的聚合物是均聚物时,式(I)的重复单元不为



(A)。

[0161] 在一些实施方案中,对于上述聚合物, $\text{R}_{1\text{G}}$ 和 $\text{R}_{1\text{H}}$ 独立地为H。

[0162] 在一些实施方案中,式(I)的重复单元是式(I-A)的重复单元:



[0165] 其中:

[0166] $\text{R}_{1\text{A}}$ 、 $\text{R}_{1\text{B}}$ 、 $\text{R}_{1\text{C}}$ 、 $\text{R}_{1\text{D}}$ 、 $\text{R}_{1\text{E}}$ 和 $\text{R}_{1\text{F}}$ 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、 SO_3^-X^+ 、 $\text{PO}_3^{2-}\text{X}^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离

子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代的芳基或杂芳基;

[0167] R_{2A} 、 R_{2B} 、 R_{2C} 和 R_{2D} 独立地选自H、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基;

[0168] L_1 为任选取代的连接杂原子(例如, -N-、-O-、-S-、-C(O)-或 $-SO_2-$)、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0169] L_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;和

[0170] L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。

[0171] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、 $SO_3^-X^+$ 和 $PO_3^{2-}X^+$ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $SO_3^-X^+$ 和 $PO_3^{2-}X^+$ 的取代基取代的芳基或杂芳基。

[0172] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素和 $SO_3^-X^+$ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基或杂芳基。

[0173] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基和 $SO_3^-X^+$ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基或杂芳基。

[0174] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基或杂芳基。

[0175] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、 $SO_3^-X^+$ 的取代基取代的芳基,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基。例如, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 可以独立地为任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基和 $SO_3^-X^+$ 的取代基取代的芳基,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基。作为一个实例, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 可以独立地为任选地被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基。在一些实施方案中, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的苯基,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的苯基。

[0176] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种, X^+ 为 H^+ 或选自 $[N(R_{5A})(R_{5B})(R_{5C})$

(R_{5D})]⁺或碱金属离子(例如,Na⁺、Li⁺和/或K⁺)的阳离子,其中R_{5A}、R_{5B}、R_{5C}、R_{5D}独立地为H、C₁₋₆烷基、芳基或杂芳基。例如,X⁺可以为H⁺。在一些实施方案中,X⁺为[N(R_{5A})(R_{5B})(R_{5C})(R_{5D})]⁺,其中R_{5A}、R_{5B}、R_{5C}、R_{5D}独立地为H、C₁₋₆烷基、芳基或杂芳基。例如,X⁺可以为[NH(C₁₋₆烷基)₃]⁺,如[NH(乙基)₃]⁺。

[0177] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种,A₁为亚芳基、杂亚芳基或亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。在某些实施方案中,A₁为亚芳基或杂亚芳基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。在一些实施方案中,A₁为任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代的亚芳基(例如,亚苯基)。在一些实施方案中,A₁为亚苯基。

[0178] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种,A₂不存在或为亚芳基,其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。在某些实施方案中,A₂不存在。在一些实施方案中,A₂为任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代的亚芳基(例如,亚苯基)。在一些实施方案中,A₂为亚苯基。

[0179] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种,R_{2A}、R_{2B}、R_{2C}和R_{2D}独立地为H、卤素、硝基或氰基。例如,R_{2A}、R_{2B}、R_{2C}和R_{2D}可以独立地为H、卤素或硝基。在某些实施方案中,R_{2A}、R_{2B}、R_{2C}和R_{2D}独立地为H或卤素。例如,R_{2A}、R_{2B}、R_{2C}和R_{2D}可以各自为H。

[0180] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种,L₁为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、芳基和杂芳基的取代基取代。例如,L₁为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素和芳基的取代基取代。在某些实施方案中,L₁为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中,L₁为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个C₁₋₆烷基取代。在某些实施方案中,L₁为亚芳基、杂亚芳基或亚芳烷基。例如,L₁可以为亚芳基或杂亚芳基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、芳基和杂芳基的取代基取代。作为一个实例,L₁为亚芳基或杂亚芳基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素和芳基的取代基取代。在一些实施方案中,L₁为亚芳基或杂亚芳基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基和卤素的取代基取代。在某些实施方案中,L₁为亚芳基或杂亚芳基,各自任选地被1、2、3或4个C₁₋₆烷基取代。例如,L₁可以为亚芳基或杂亚芳基。在一些实施方案中,L₁为任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基和卤素的取代基取代的亚芳基。在一些实施方案中,L₁为任选地被1、2、3或4个C₁₋₆烷基取代的亚芳基。在一些实施方案中,L₁为亚芳基。在一些实施方案中,L₁为亚萘基、亚苯基或C₁₋₆烷基取代的亚苯基,条件是该亚苯基不是对亚苯基。在一些实施方案中,L₁为亚苯基,条件是该亚苯基不是对亚苯基。

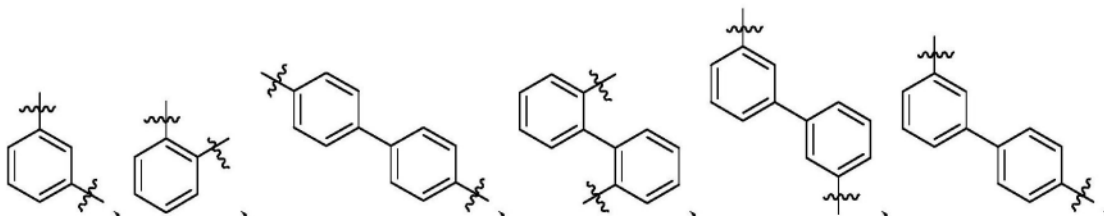
[0181] 在一些实施方案中,对于上述聚合物中的任一种,L₂不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基和卤素的取代基取代。在某些实施方案中,L₂不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个C₁₋₆烷基取代。例如,L₂可以不存在、或为亚芳基或杂亚芳基。

在一些实施方案中, L_2 不存在或为亚芳基, 其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中, L_2 不存在或为亚芳基, 其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代。在某些实施方案中, L_2 不存在或为亚芳基。在一些实施方案中, L_2 不存在或为亚苯基。在一些实施方案中, L_2 不存在。在一些实施方案中, L_2 为亚苯基。

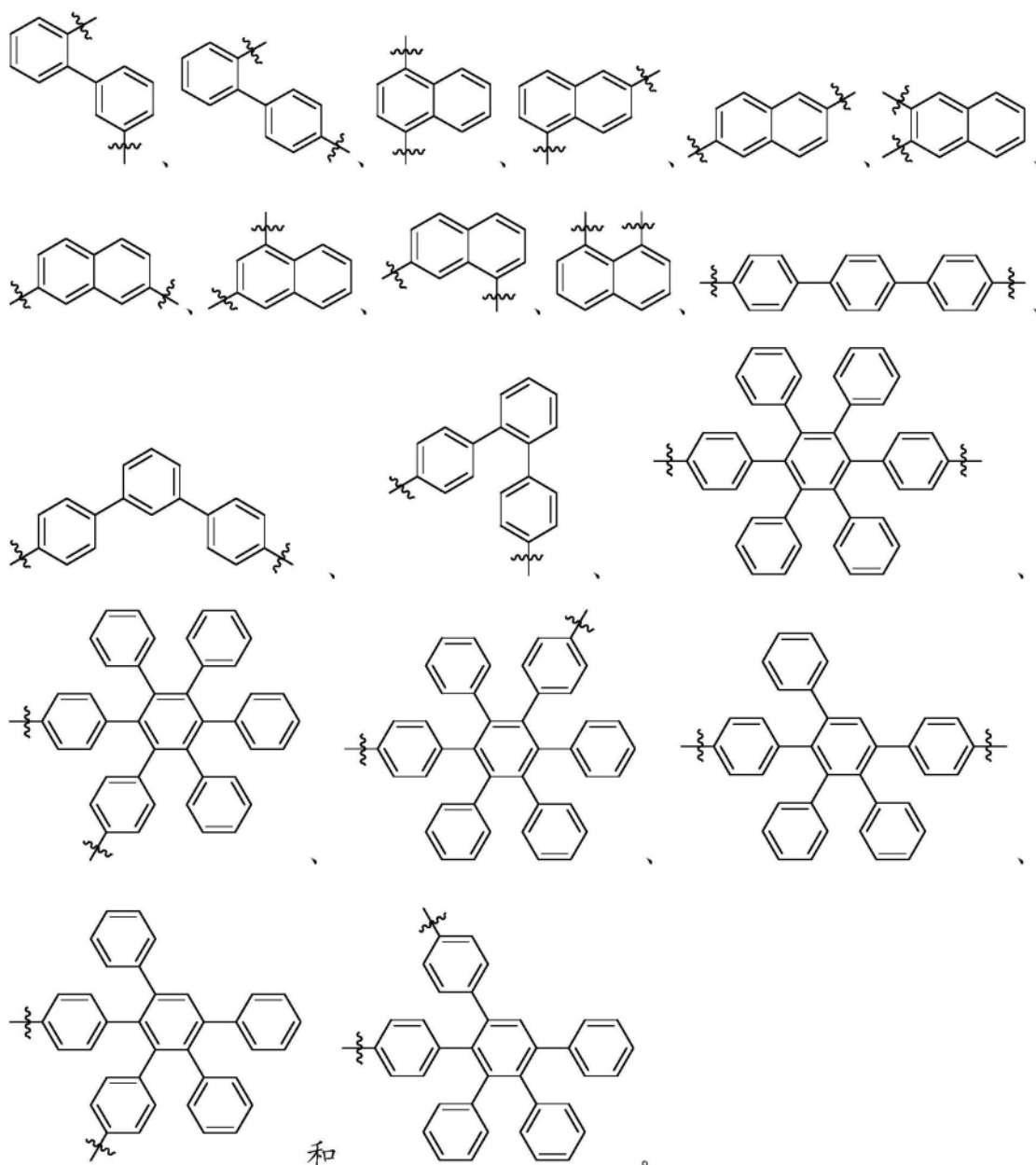
[0182] 在某些实施方案中, 对于上述聚合物中的任一种, L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基, 其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中, L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基, 其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代。在某些实施方案中, L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基。在一些实施方案中, L_3 不存在或为亚芳基, 其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。在某些实施方案中, L_3 不存在或为亚芳基, 其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代。在一些实施方案中, L_3 不存在或为亚芳基。在一些实施方案中, L_3 不存在或为亚苯基。在一些实施方案中, L_3 不存在。在某些实施方案中, L_3 为亚苯基。

[0183] 在一些实施方案中, 对于上述聚合物中的任一种, $-L_3-L_2-L_1-$ 独立地选自

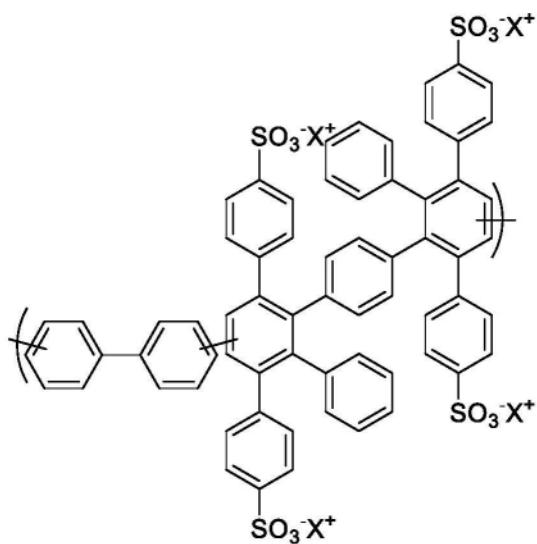
[0184]



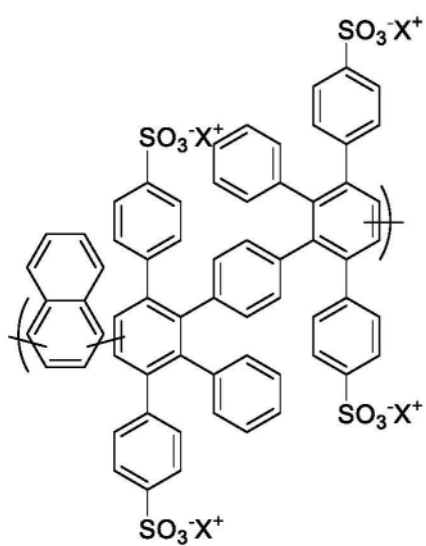
[0185]



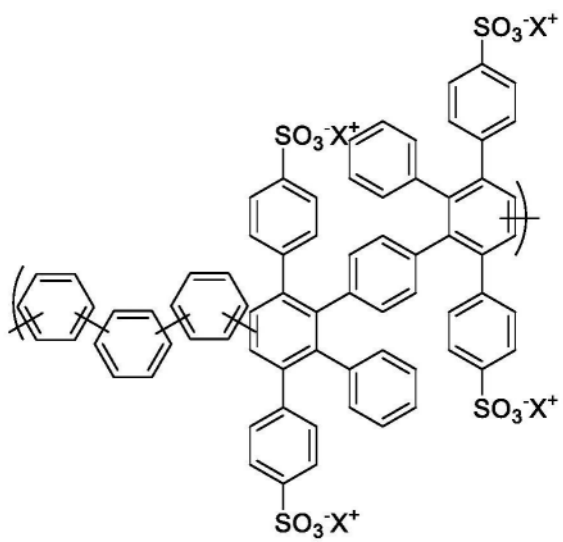
[0186] 在一些实施方案中,上述聚合物中的任何一种包含选自以下的重复单元:



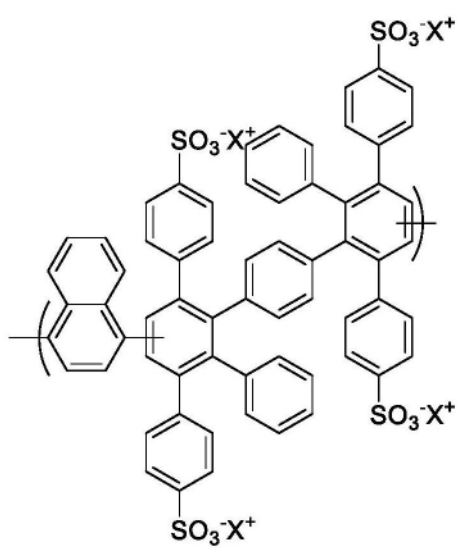
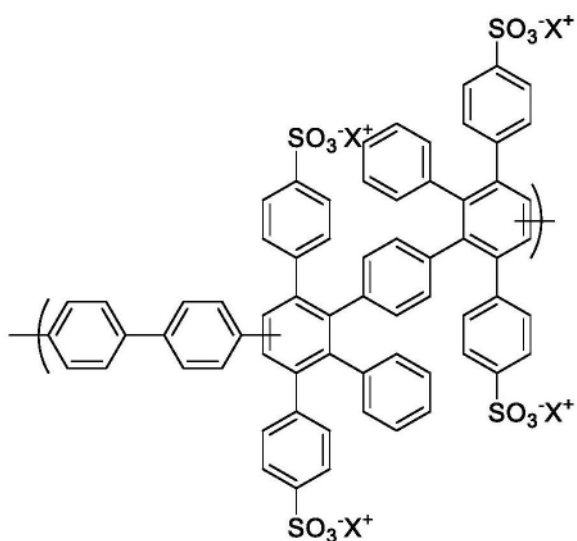
[0187]



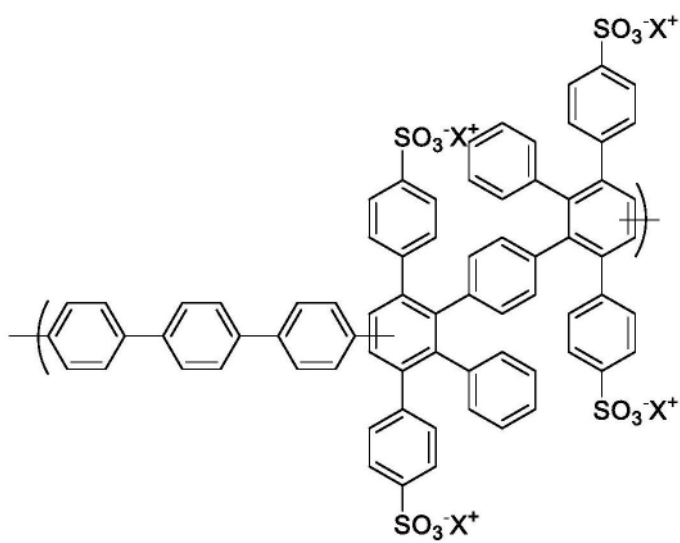
和

[0188] 其中 X^+ 如上定义。

[0189] 在一些实施方案中,上述聚合物中的任一种包含选自以下的重复单元:



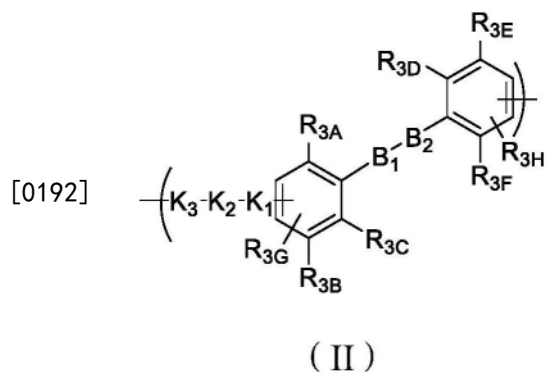
和



[0190] 其中 X^+ 如上定义。

[0191] 在一些实施方案中,以上聚合物是无规共聚物。无规共聚物还可以包含疏水性重

复单元。疏水性重复单元可以具有式(II)：



[0193] 其中：

[0194] R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为芳基或杂芳基，各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基和氰基的取代基取代；

[0195] R_{3G} 和 R_{3H} 独立地为H、芳基或杂芳基，其中所述芳基和杂芳基各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基和氰基的取代基取代；

[0196] B_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基，各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；

[0197] B_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基，其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；

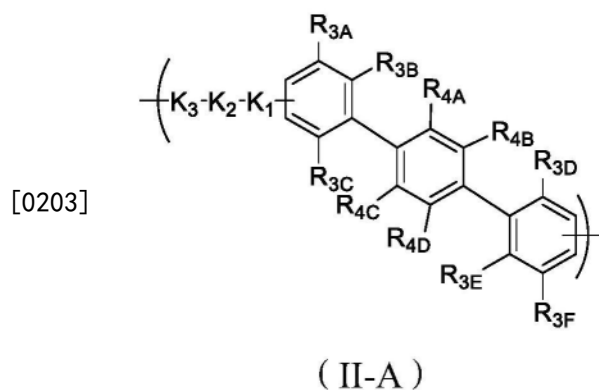
[0198] K_1 为任选取代的连接杂原子(例如，-N-、-O-、-S-、-C(O)-或-SO₂-)、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基，其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；

[0199] K_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基，其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；和

[0200] K_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基，其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。

[0201] 在一些实施方案中，对于具有式(II)的以上疏水性重复单元中的任一种， R_{3G} 和 R_{3H} 独立地为H。

[0202] 在一些实施方案中，具有式(II)的以上疏水性重复单元中的任一种是式(II-A)的重复单元



[0204] 其中：

[0205] R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基和氰基的取代基取代;

[0206] R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 和 R_{4D} 独立地为卤素、硝基、氰基、芳基或杂芳基;

[0207] K_1 为任选取代的连接杂原子(例如, -N-、-O-、-S-、-C(O)-或-SO₂-)、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0208] K_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;和

[0209] K_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。

[0210] 在一些实施方案中,对于以上具有式(II)的疏水性重复单元中的任一种, R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个 C_{1-6} 烷基、硝基或氰基取代。在一些实施方案中, R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个卤素取代的芳基。在某些实施方案中, R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代的芳基。在某些实施方案中, R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个 C_{1-6} 烷基取代的芳基。在某些实施方案中, R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个卤素取代的芳基。在一些实施方案中, R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代的苯基。在一些实施方案中, R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个 C_{1-6} 烷基取代的苯基。在一些实施方案中, R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个卤素取代的苯基。

[0211] 在某些实施方案中,对于以上具有式(II)的疏水性重复单元中的任一种, B_1 为亚芳基、杂亚芳基或亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。在一些实施方案中, B_1 为亚芳基或杂亚芳基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。在某些实施方案中, B_1 为任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代的亚芳基(例如,亚苯基)。在一些实施方案中, B_1 为亚苯基。

[0212] 在一些实施方案中, B_2 不存在或为亚芳基,其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。例如, B_2 可以不存在。作为另一个实例, B_2 可以为任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代的亚芳基(例如,亚苯基)。在一些实施方案中, B_2 为亚苯基。

[0213] 在一些实施方案中,对于以上具有式(II)的疏水性重复单元中的任一种, R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 和 R_{4D} 独立地为H、卤素、硝基或氰基。在某些实施方案中, R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 和 R_{4D} 独立地为H、卤素或硝基。在一些实施方案中, R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 和 R_{4D} 独立地为H或卤素。例如, R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 和 R_{4D} 可以各自为H。

[0214] 在一些实施方案中,对于以上具有式(II)的疏水性重复单元中的任一种, K_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、芳基和杂芳基的取代基取代。在一些实施方案中, K_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素和芳基的取代基取代。在某

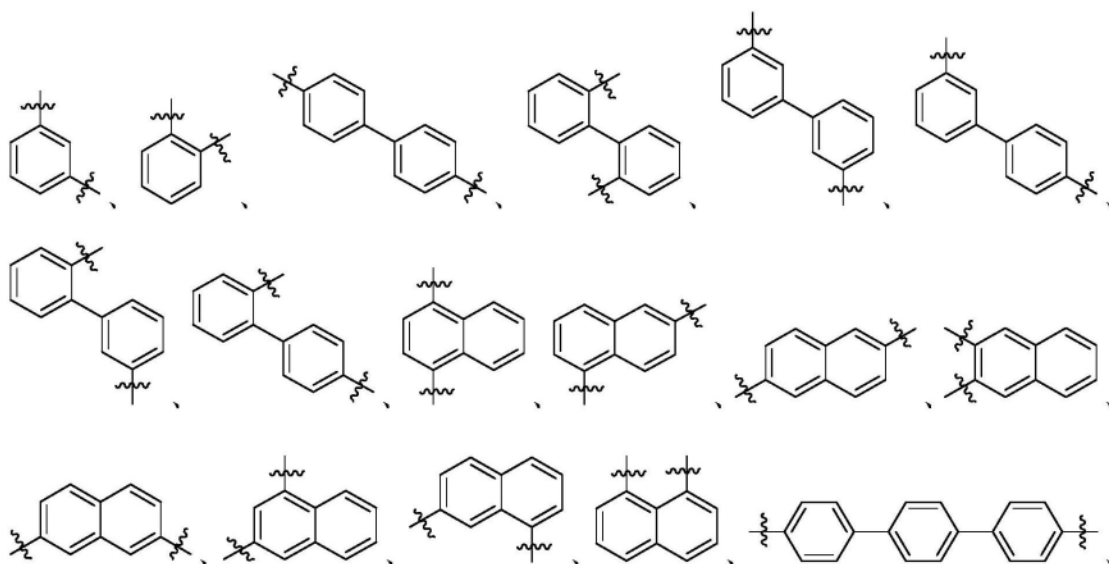
些实施方案中, K_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基, 各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中, K_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基, 各自任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代。例如, K_1 可以为亚芳基、杂亚芳基或亚芳烷基。作为一个实例, K_1 可以为亚芳基或杂亚芳基, 各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、芳基和杂芳基的取代基取代。在某些实施方案中, K_1 为亚芳基或杂亚芳基, 各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素和芳基的取代基取代。在一些实施方案中, K_1 为亚芳基或杂亚芳基, 各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中, K_1 为亚芳基或杂亚芳基, 各自任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代。例如, K_1 可以为亚芳基或杂亚芳基。在一些实施方案中, K_1 为任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代的亚芳基。例如, K_1 可以为任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代的亚芳基。作为一个实例, K_1 可以为亚芳基, 如亚萘基、亚苯基或 C_{1-6} 烷基取代的亚苯基。例如, K_1 可以为亚苯基。

[0215] 在一些实施方案中, 对于以上具有式 (II) 的疏水性重复单元中的任一种, K_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基, 其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中, K_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基, 其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代。例如, K_2 可以不存在、或为亚芳基或杂亚芳基。作为一个实例, K_2 不存在或为亚芳基, 其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中, K_2 不存在或为亚芳基, 其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代。在一些实施方案中, K_2 不存在或为亚芳基。例如, K_2 可以不存在或为亚苯基。在一些实施方案中, K_2 不存在。在一些实施方案中, K_2 为亚苯基。

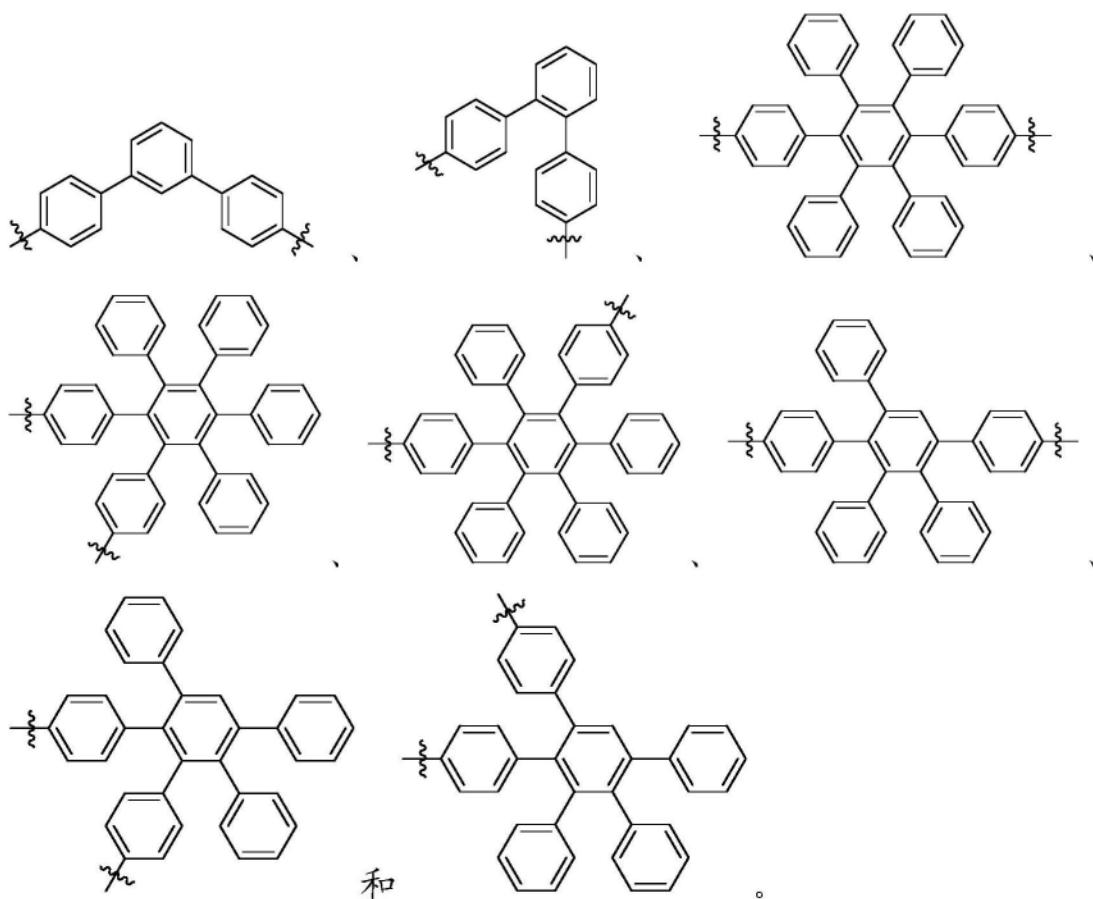
[0216] 在一些实施方案中, 对于以上具有式 (II) 的疏水性重复单元中的任一种, K_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基, 其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。在某些实施方案中, K_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基, 其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代。在一些实施方案中, K_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基。例如, K_3 可以不存在或为亚芳基, 其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代。作为一个实例, K_3 可以不存在或为亚芳基, 其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个 C_{1-6} 烷基取代。在一些实施方案中, K_3 不存在或为亚芳基。例如, K_3 可以不存在或为亚苯基。作为一个实例, K_3 可以不存在。作为另一个实例, K_3 可以为亚苯基。

[0217] 在某些实施方案中, 对于以上具有式 (II) 的疏水性重复单元中的任一种, K_3 - K_2 - K_1 -独立地选自:

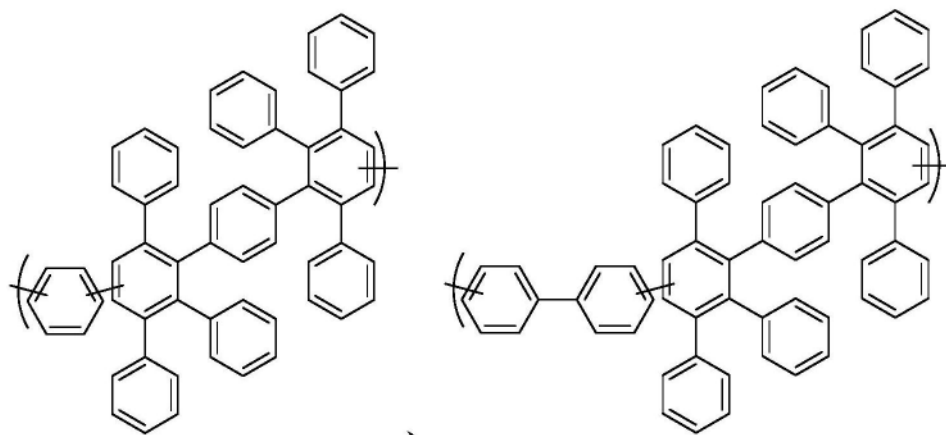
[0218]



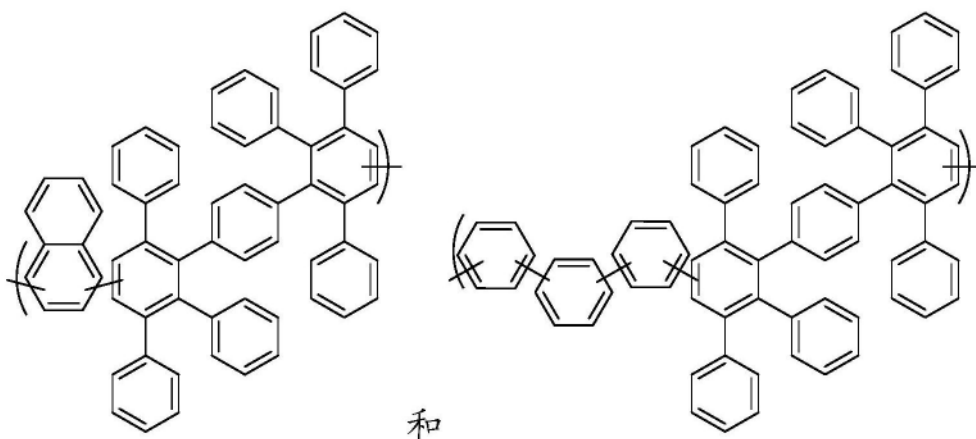
[0219]



[0220] 在一些实施方案中,对于以上具有式(II)的疏水性重复单元中的任一种,疏水性重复单元选自:

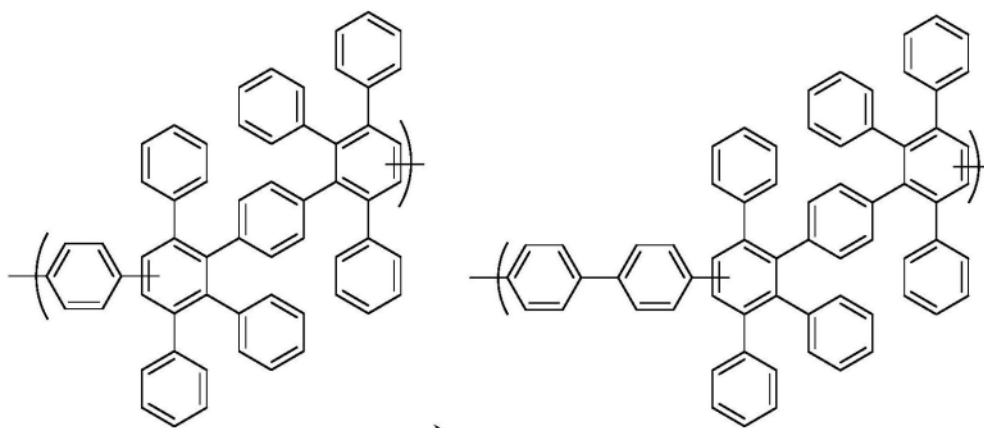


[0221]

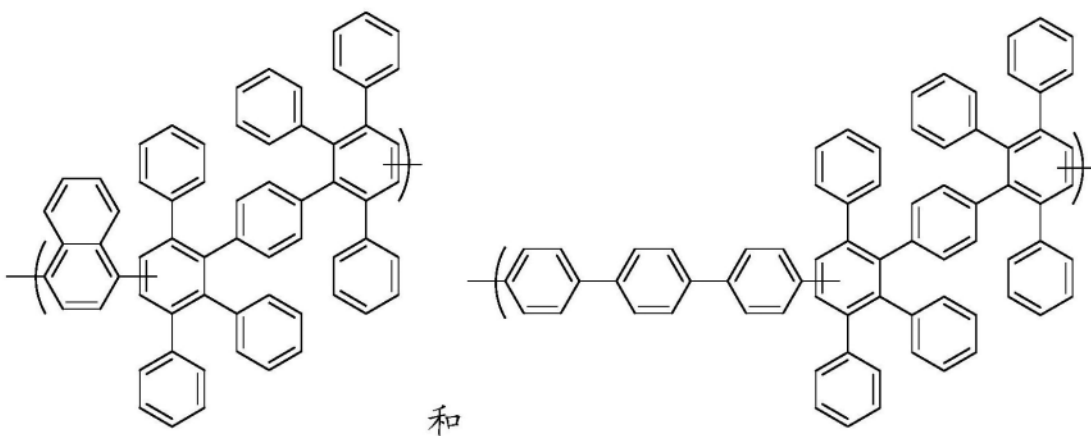


和

[0222] 在一些实施方案中,对于以上具有式(II)的疏水性重复单元中的任一种,所述疏水性重复单元选自:

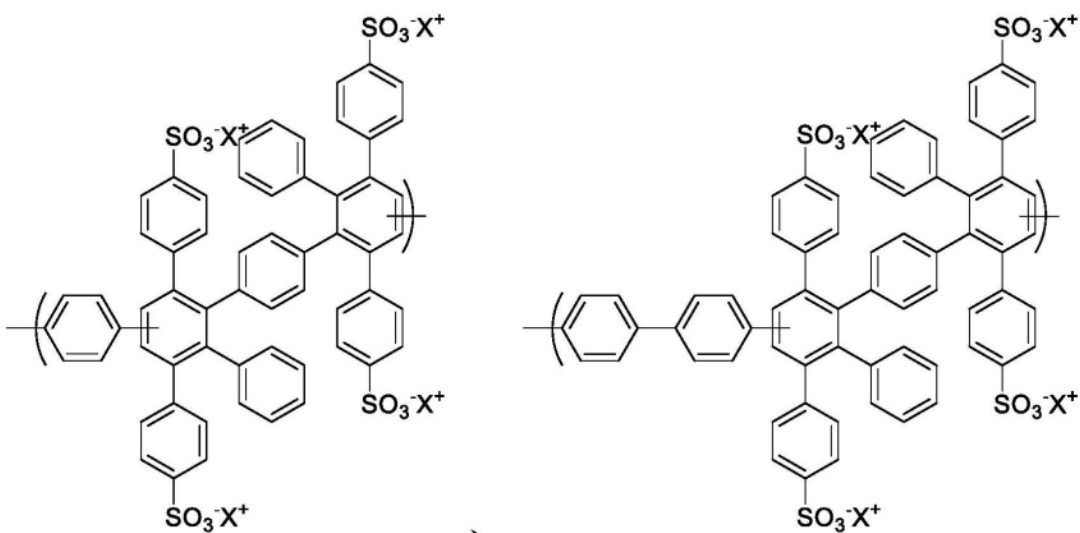


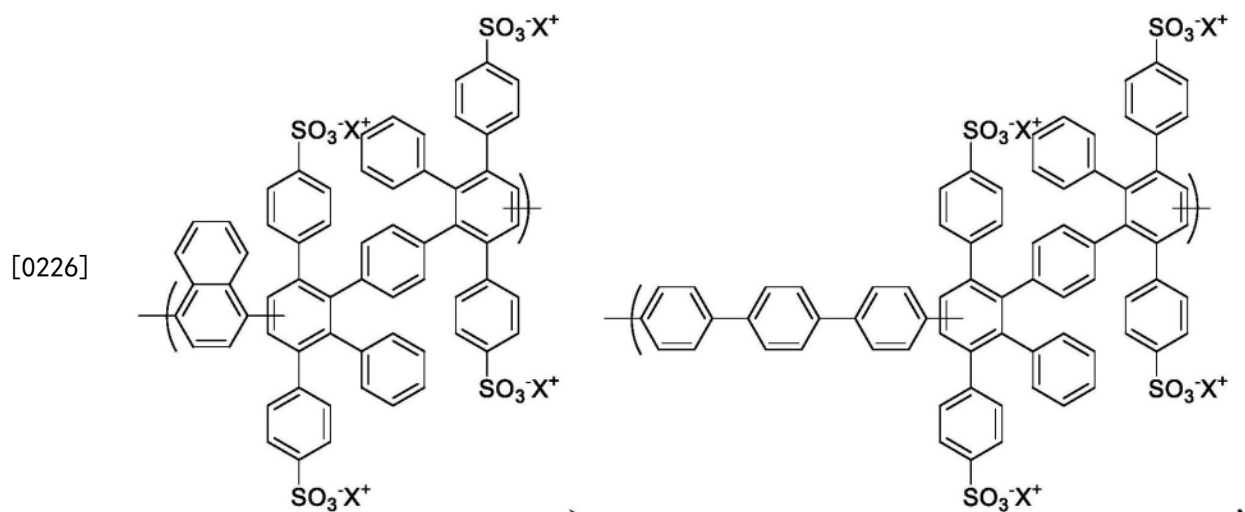
[0223]



[0224] 本发明的特征还尤其在于聚合物,其包含:选自以下的第一重复单元:

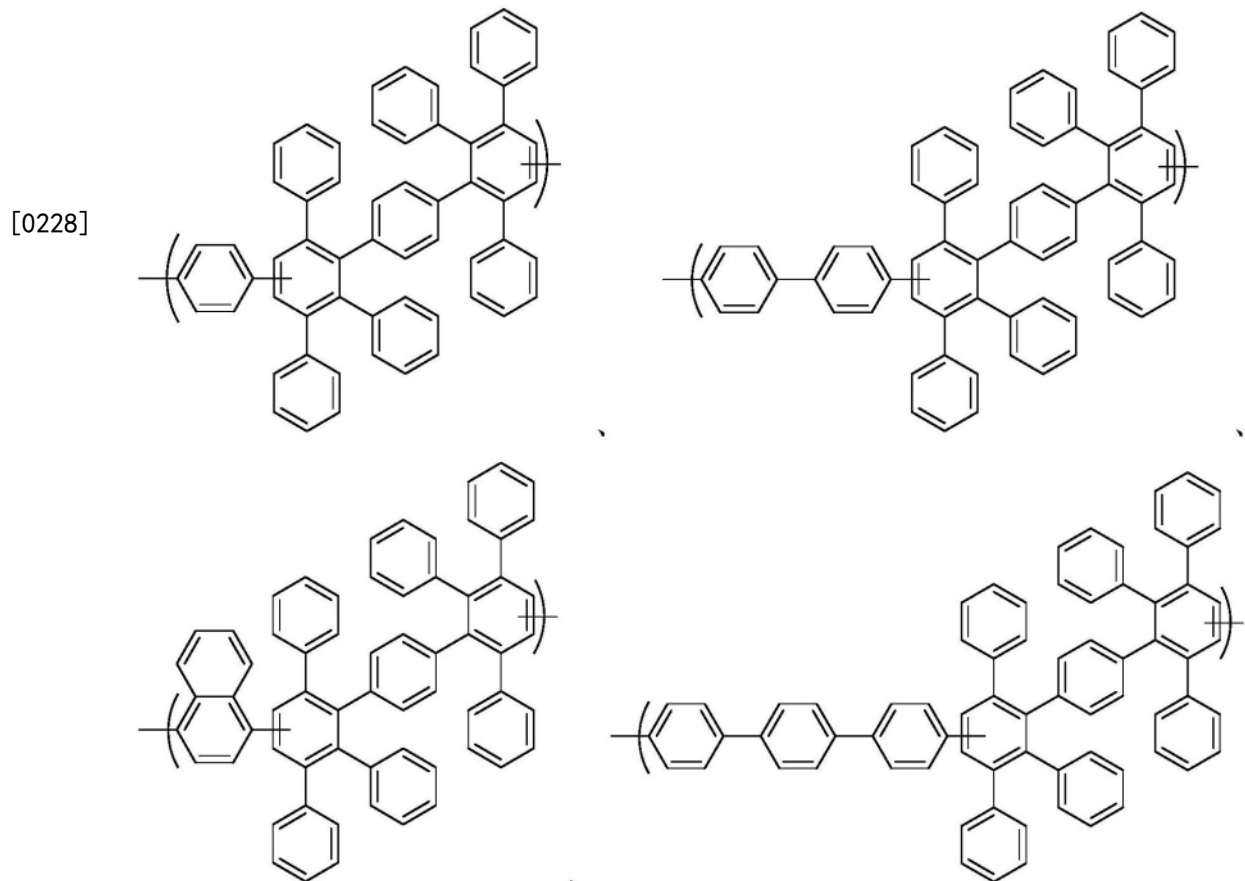
[0225]





和其任何组合,其中 X^+ 如上定义;和

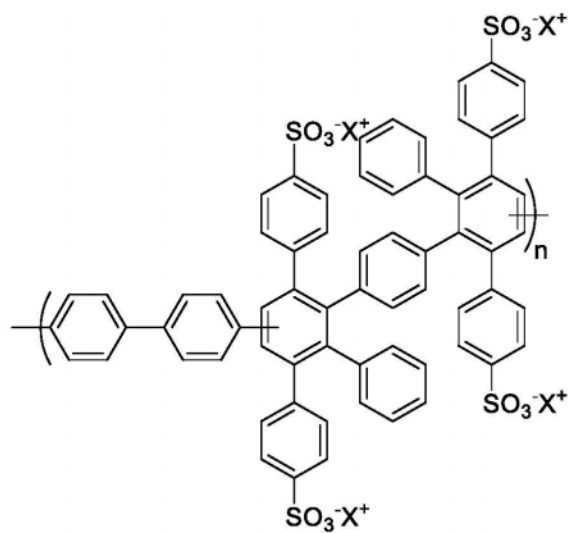
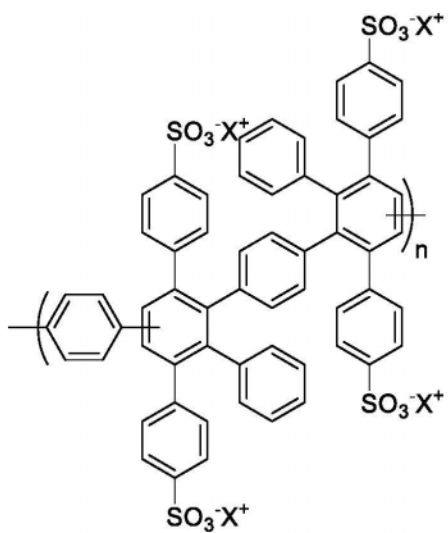
[0227] 选自以下的第二重复单元:



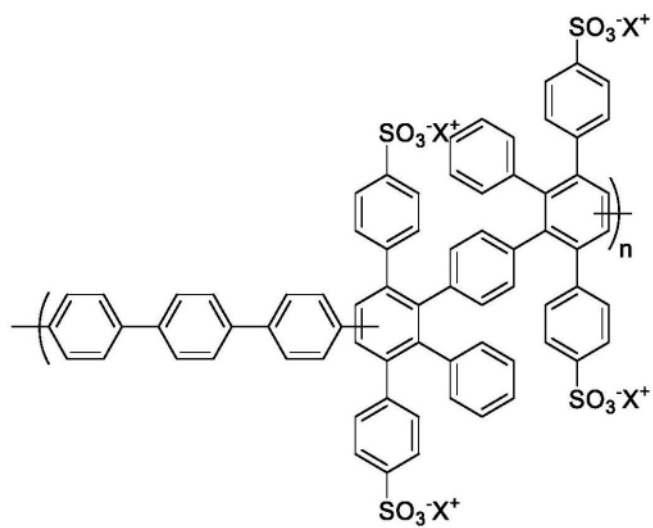
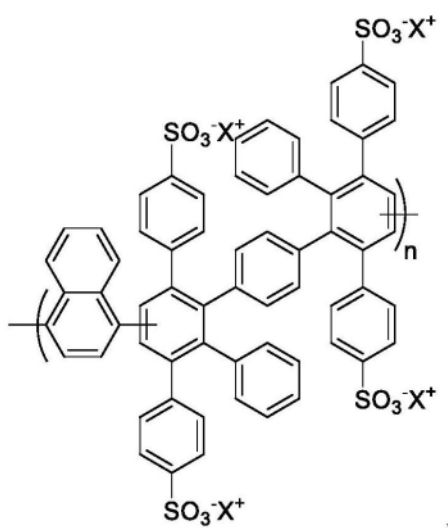
和其任何组合;其中所述第一重复单元与所述第二重复单元的摩尔比为1:99至99:1。

[0229] 本发明的特征还尤其在于无规嵌段共聚物,其包含选自以下的第一嵌段:

[0230]

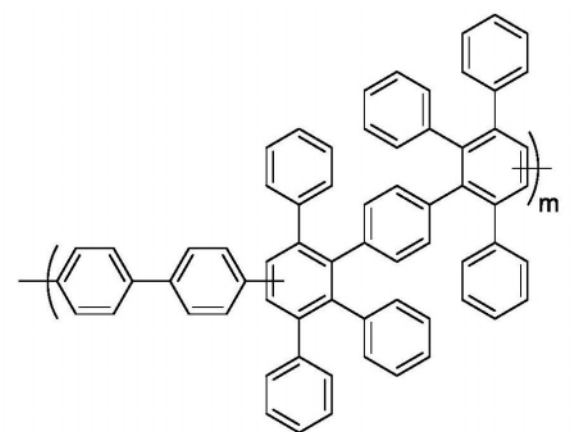
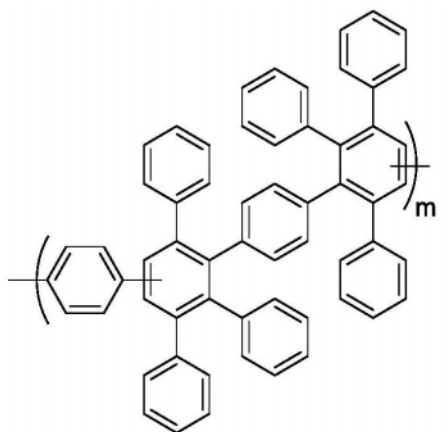


[0231]

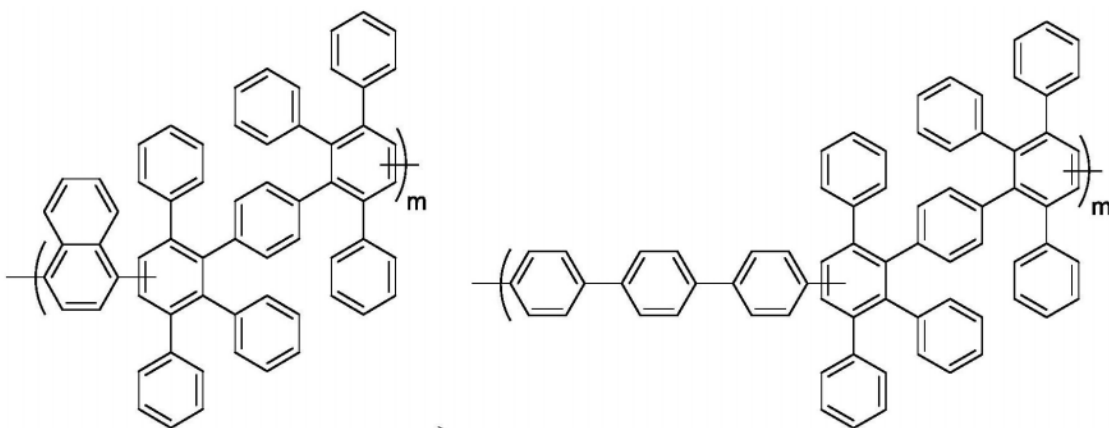


和其任何组合,其中 X^+ 如上定义;和选自以下的第二嵌段:

[0232]



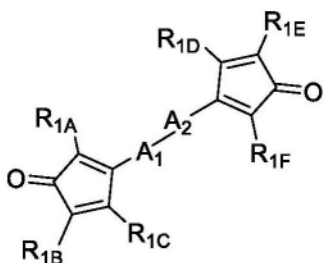
[0233]



和其任何组合；其中n为3至100的整数，m为3至100的整数；并且其中所述第一嵌段与所述第二嵌段的摩尔比范围为1:99至99:1。

[0234] 本发明的特征还尤其在于式(III)的化合物：

[0235]



(III)

[0236] 其中：

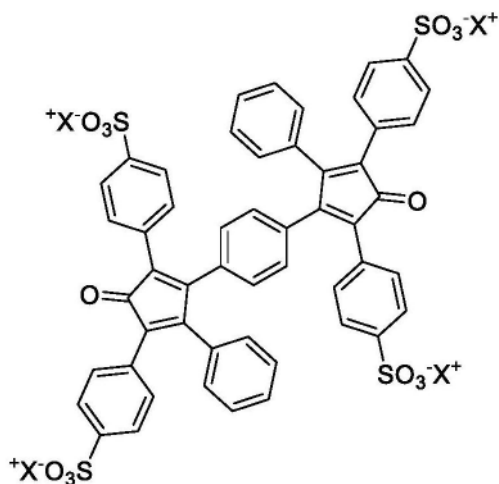
[0237] R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基，各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代，其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子，并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代的芳基或杂芳基；

[0238] A_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基，各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；和

[0239] A_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基，其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；

[0240] 条件是式(III)的化合物不为

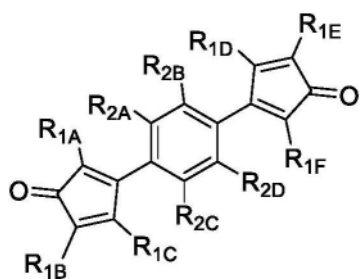
[0241]



(B)。

[0242] 在一些实施方案中,以上式(III)的化合物中的任一种包括式(III-A)的化合物:

[0243]



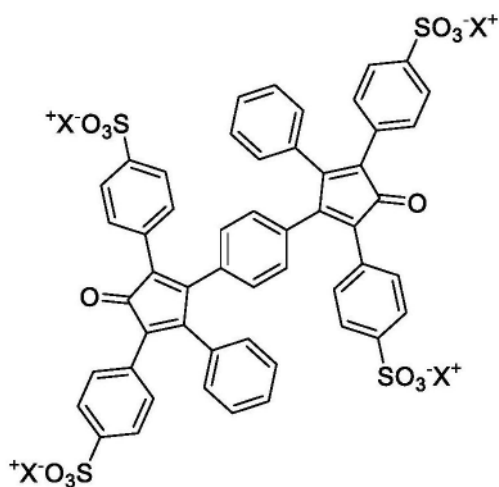
(III-A)

[0244] 其中:

[0245] $\text{R}_{1\text{A}}$ 、 $\text{R}_{1\text{B}}$ 、 $\text{R}_{1\text{C}}$ 、 $\text{R}_{1\text{D}}$ 、 $\text{R}_{1\text{E}}$ 和 $\text{R}_{1\text{F}}$ 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、 $\text{SO}_3^- \text{X}^+$ 、 $\text{PO}_3^{2-} \text{X}^+$ 和 $\text{COO}^- \text{X}^+$ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 $\text{R}_{1\text{A}}$ 、 $\text{R}_{1\text{B}}$ 、 $\text{R}_{1\text{C}}$ 、 $\text{R}_{1\text{D}}$ 、 $\text{R}_{1\text{E}}$ 和 $\text{R}_{1\text{F}}$ 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $\text{SO}_3^- \text{X}^+$ 、 $\text{PO}_3^{2-} \text{X}^+$ 和 $\text{COO}^- \text{X}^+$ 的取代基取代的芳基或杂芳基;和

[0246] $\text{R}_{2\text{A}}$ 、 $\text{R}_{2\text{B}}$ 、 $\text{R}_{2\text{C}}$ 和 $\text{R}_{2\text{D}}$ 独立地选自H、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基,条件是式(III-A)的化合物不为

[0247]



(B)。

[0248] 在一些实施方案中,对于上述式(III)的化合物中的任一种, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、 $SO_3^-X^+$ 和 $PO_3^{2-}X^+$ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $SO_3^-X^+$ 和 $PO_3^{2-}X^+$ 的取代基取代的芳基或杂芳基。在一些实施方案中, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素和 $SO_3^-X^+$ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基或杂芳基。在一些实施方案中, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基和 $SO_3^-X^+$ 的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基或杂芳基。在一些实施方案中, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,并且条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基或杂芳基。在某些实施方案中, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、 $SO_3^-X^+$ 的取代基取代的芳基,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基。例如, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 可以独立地为任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基和 $SO_3^-X^+$ 的取代基取代的芳基,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基。在某些实施方案中, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 独立地为任选地被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的芳基。例如, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 可以独立地为任选地被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的苯基,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子,条件是 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 和 R_{1F} 中的至少两个独立地为被1、2、3、4或5个 $SO_3^-X^+$ 取代的苯基。

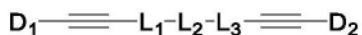
[0249] 在一些实施方案中,对于上述式(III)的化合物中的任一种, X^+ 为 H^+ 或选自 $[N(R_{5A})(R_{5B})(R_{5C})(R_{5D})]^+$ 、碱金属离子(例如, Na^+ 、 Li^+ 和/或 K^+)的阳离子,其中 R_{5A} 、 R_{5B} 、 R_{5C} 、 R_{5D} 独立地为 H 、 C_{1-6} 烷基、芳基或杂芳基。在某些实施方案中, X^+ 为 H^+ 。在一些实施方案中, X^+ 为 $[N(R_{5A})(R_{5B})(R_{5C})(R_{5D})]^+$,其中 R_{5A} 、 R_{5B} 、 R_{5C} 、 R_{5D} 独立地为 H 、 C_{1-6} 烷基、芳基或杂芳基。例如, X^+ 可以为 $[NH(C_{1-6}烷基)_3]^+$ 。

[0250] 在一些实施方案中,对于上述式(III)的化合物中的任一种, A_1 为亚芳基、杂亚芳基或亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。在一些实施方案中, A_1 为亚芳基或杂亚芳基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。在某些实施方案中, A_1 为任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代的亚芳基(例如,亚苯基)。在一些实施方案中, A_1 为亚苯基。

[0251] 在一些实施方案中,对于上述式(III)的化合物中的任一种, A_2 不存在或为亚芳基,其中所述亚芳基任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。在某些实施方案中, A_2 不存在。在一些实施方案中, A_2 为任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代的亚芳基(例如,亚苯基)。在一些实施方案中, A_2 为亚苯基。

[0252] 在一些实施方案中,对于上述式(III)的化合物中的任一种, R_{2A} 、 R_{2B} 、 R_{2C} 和 R_{2D} 独立地为H、卤素、硝基或氰基。在某些实施方案中, R_{2A} 、 R_{2B} 、 R_{2C} 和 R_{2D} 独立地为H、卤素或硝基。例如, R_{2A} 、 R_{2B} 、 R_{2C} 和 R_{2D} 可以独立地为H或卤素。作为一个实例, R_{2A} 、 R_{2B} 、 R_{2C} 和 R_{2D} 可以各自为H。

[0253] 本发明还描述了制备上述聚合物中的任一种的方法,其包括:形成式(III)的化合物和至少一种式(IV)的化合物的混合物,



[0254]

(IV)

[0255] 其中

[0256] L_1 为任选取代的连接杂原子(例如,-N-、-O-、-S-、-C(O)-或-SO₂-)、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0257] L_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

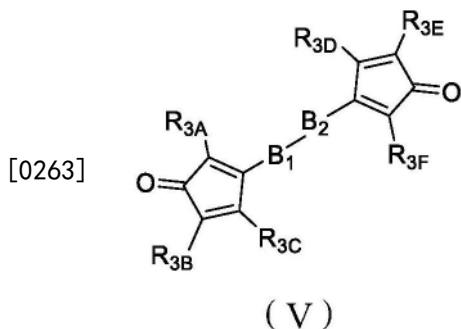
[0258] L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0259] D_1 和 D_2 独立地为H、 R_{1G} 、 R_{1H} 、 R_{3G} 、 R_{3H} 或保护基(例如,甲硅烷基保护基、取代的甲硅烷基保护基、三烷基甲硅烷基保护基、甲硅烷基醚保护基、三烷基甲硅烷基醚保护基、三甲基甲硅烷基醚),其中 R_{1G} 和 R_{1H} 如上定义,并且其中 R_{3G} 和 R_{3H} 如上定义;和

[0260] 使式(III)或(III-A)的化合物和至少一种式(IV)的化合物通过Diels Alder反应发生反应,以提供如上所述的聚合物。

[0261] 在一些实施方案中,制备上述聚合物中的任一种的方法包括:使式(III)的化合物和式(IV)的化合物通过Diels Alder反应发生反应,包括将所述混合物加热至150℃至300℃(例如,180℃至230℃)的温度保持5分钟至30天(例如,60分钟至7天)的持续时间。所述方法还可以包括当 D_1 和 D_2 中的至少一个为保护基时,在Diels Alder反应之前或期间使式(IV)的化合物脱保护。

[0262] 在某些实施方案中,上述方法中的混合物还包含式(V)的化合物:



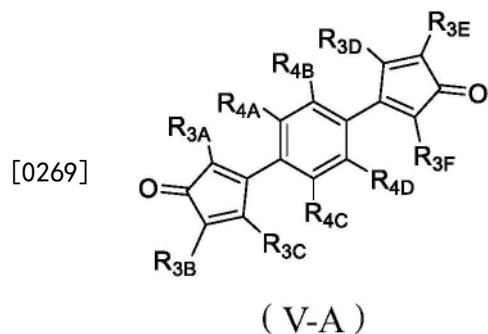
[0264] 其中

[0265] R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自C₁₋₆烷基和卤素的取代基取代,其中X⁺为H⁺或阳离子;

[0266] B_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;和

[0267] B_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。

[0268] 在一些实施方案中,上述方法中的混合物还包含式(V-A)的化合物:



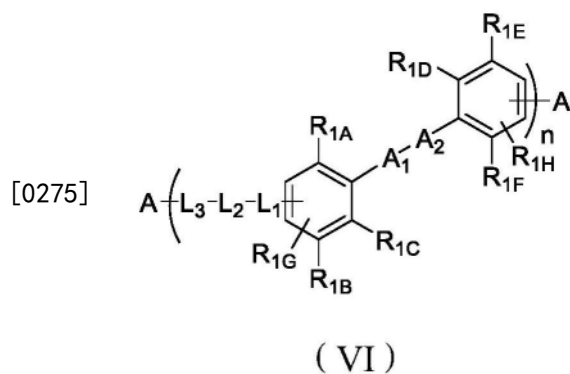
[0270] 其中:

[0271] R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子;和

[0272] R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 和 R_{4D} 独立地为卤素、硝基、氰基、芳基或杂芳基。

[0273] 本发明还尤其描述了用于制备无规嵌段共聚物的方法,包括形成以下的混合物:

[0274] 式(VI)的第一聚合物

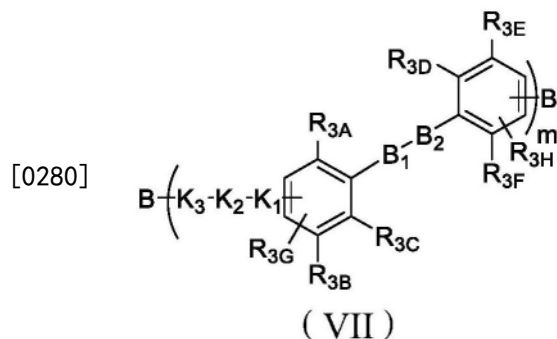


[0276] 其中 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 、 R_{1F} 、 R_{1G} 、 R_{1H} 、 R_{2A} 、 R_{2B} 、 R_{2C} 和 R_{2D} 、 A_1 、 A_2 、 L_1 、 L_2 和 L_3 如上定义,

[0277] n 为3至100的整数,和

[0278] A 为反应性第一端基;和

[0279] 式(VII)的第二聚合物



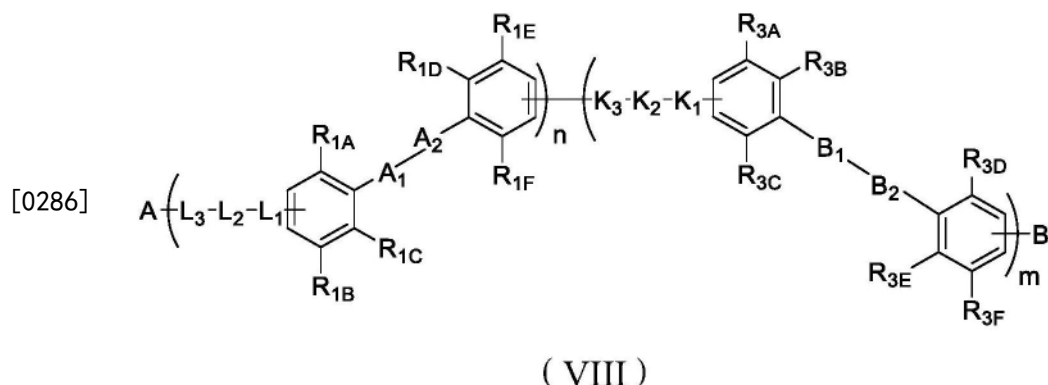
[0281] 其中

[0282] R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 、 R_{3F} 、 R_{3G} 、 R_{3H} 、 R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 、 R_{4D} 、 B_1 、 B_2 、 K_1 、 K_2 和 K_3 如上定义,

[0283] m 为3至100的整数,和

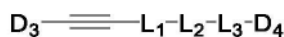
[0284] B是配置成与A反应的第二反应性端基,和

[0285] 使A(例如,炔烃(与四环酮反应)或四环酮(与炔烃反应))和B(例如,四环酮或炔烃)反应以提供式(VIII)的无规嵌段共聚物



[0288] 其中所述第一嵌段与所述第二嵌段的摩尔比范围为1:99至99:1。

[0289] 本发明还尤其描述了制备如上所述的聚合物的方法,包括形成式(III)的化合物和至少一种式(IX)的化合物的混合物,



[0290]

(IX)

[0291] 其中

[0292] L_1 为任选取代的连接杂原子(例如,-N-、-O-、-S-、-C(O)-或-SO₂-)、亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,其中所述亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基和杂亚芳烷基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0293] L_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

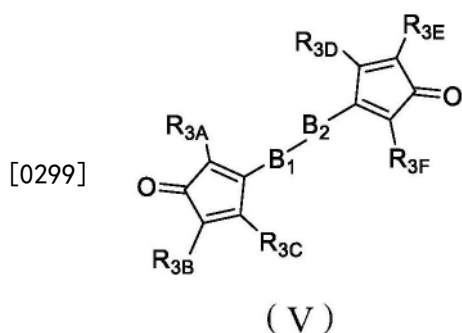
[0294] L_3 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自C₁₋₆烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;

[0295] D_3 为H、R_{1G}、R_{1H}、R_{3G}、R_{3H}或保护基(例如,甲硅烷基保护基、取代的甲硅烷基保护基、三烷基甲硅烷基保护基、甲硅烷基醚保护基、三烷基甲硅烷基醚保护基、三甲基甲硅烷基醚),其中R_{1G}和R_{1H}如上定义,并且其中R_{3G}和R_{3H}如上定义;和

[0296] D_4 为卤素;

[0297] 使式(III)或(III-A)的化合物和至少一种式(IX)的化合物通过Diels Alder反应发生反应,以提供卤代中间体化合物;和

[0298] 在钯有机金属催化剂、铜有机金属催化剂、镍有机金属催化剂、锰有机金属催化剂、铂有机金属催化剂、钨有机金属催化剂或其组合的存在下偶联所述卤代中间体化合物,以提供以上聚合物。所述方法还可以包括当 D_1 和 D_2 中的至少一个为保护基时,在Diels Alder反应之前或期间使式(IV)的化合物脱保护。所述混合物还包含式(V)的化合物:



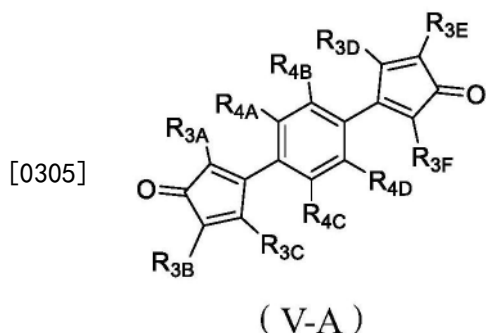
[0300] 其中

[0301] R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子;

[0302] B_1 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基,各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;和

[0303] B_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。

[0304] 在一些实施方案中,所述混合物还包含式(V-A)的化合物:



[0306] 其中:

[0307] R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 和 R_{3F} 独立地为芳基或杂芳基,各自任选地被1、2、3、4或5个独立地选自 C_{1-6} 烷基和卤素的取代基取代,其中 X^+ 为 H^+ 或阳离子;和

[0308] R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 和 R_{4D} 独立地为卤素、硝基、氰基、芳基或杂芳基。

[0309] 对于以上式(V)、(V-A)、(VII)和(VIII)的化合物/聚合物中的任一种, R_{3A} 、 R_{3B} 、 R_{3C} 、 R_{3D} 、 R_{3E} 、 R_{3F} 、 R_{3G} 、 R_{3H} 、 R_{4A} 、 R_{4B} 、 R_{4C} 、 R_{4D} 、 B_1 、 B_2 、 K_1 、 K_2 、 K_3 可以具有如上所述的定义中的任一种。

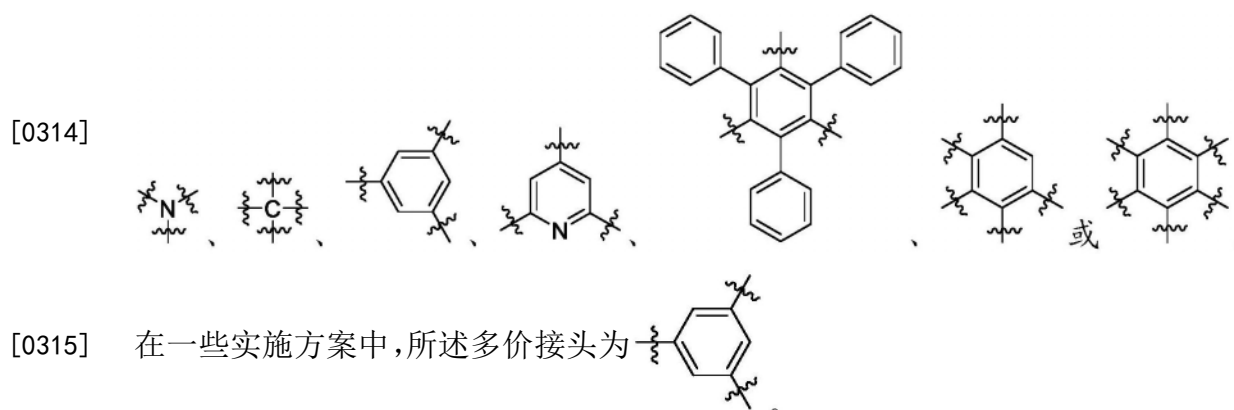
[0310] 对于以上式(IV)、(VI)、(VIII)和(IX)的化合物/聚合物中的任一种, R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 、 R_{1E} 、 R_{1F} 、 R_{1G} 、 R_{1H} 、 R_{2A} 、 R_{2B} 、 R_{2C} 和 R_{2D} 、 A_1 、 A_2 、 L_1 、 L_2 和 L_3 可以具有如上所述的定义中的任一种。

[0311] 多价接头

[0312] 在一些实施方案中,本发明的聚合物是线性的。在某些实施方案中,本发明的聚合物是支链的。当聚合物是支链的时,聚合物包含通过共价键直接结合到至少3个重复单元(例如,如本文所述的阴离子重复单元、如本文所述的疏水性重复单元或其任何组合)的多价接头 M_1 。如本文所使用,多价是指三价和以上(例如,四价、五价、六价等)部分。例如, M_1 可以为三价、四价、五价或六价接头。作为一个实例,多价接头 M_1 可以为碳原子、杂原子(例如,N、P或B)、多价芳基、多价杂芳基、多价芳烷基或多价杂芳烷基,其各自结合到至少3个重复单元;其中所述碳原子、杂原子(例如,P)、多价芳基、多价杂芳基、多价芳烷基或多价杂芳烷基

基各自任选地被1、2或3个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。在一些实施方案中,多价接头选自三价氮、四价碳、三价苯基、三价吡啶基、三价吡啶基、四价苯基、四价吡啶基、四价吡啶基、五价苯基、五价吡啶基和六价苯基;其中所述三价苯基和三价吡啶基各自任选地被1、2或3个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;其中所述四价苯基、四价吡啶基和三价吡啶基各自任选地被1或2个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代;并且其中所述五价苯基任选地被选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代。

[0313] 例如,所述多价接头可以为:



[0316] 膜

[0317] 本发明的特征还尤其在于包含任何上述聚合物的离子膜。当使用AC阻抗谱(电化学阻抗谱)在20℃至90℃的温度下测量时,离子膜在30%至100%的相对湿度下的质子电导率(例如,非原位电导率,平面内)可以为 0.001 mS cm^{-1} 至 1000 mS cm^{-1} (例如, 0.001 mS cm^{-1} 至 450 mS cm^{-1});或当使用AC阻抗谱(电化学阻抗谱)测量时,其在水中在80℃下的电导率为 1 mS cm^{-1} 至 1000 mS cm^{-1} (例如, 50 mS cm^{-1} 至 450 mS cm^{-1})。

[0318] 本发明的特征还尤其在于包含任何上述聚合物的离聚物。离聚物可以掺入到燃料电池、电解槽或其他电化学装置的催化剂层中。例如,离聚物可以以在催化剂层中5重量%至45重量%固体(例如,10重量%至45重量%、15重量%至45重量%、30重量%至45重量%、5重量%至30重量%、15重量%至45重量%、30重量%至45重量%、10重量%至30重量%、10重量%至20重量%或15重量%至30重量%)的量掺入到燃料电池、电解槽或其他电化学装置的催化剂层中。

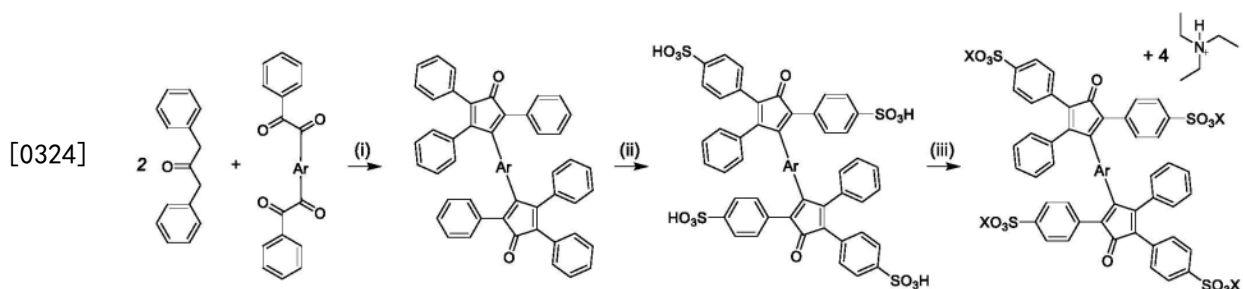
[0319] 在一些实施方案中,本发明的离聚物掺入到阳离子交换树脂中。

[0320] 当在80℃的温度下在1atm下暴露于Fenton试剂并且持续时间为大于0到180分钟时(例如,持续时间大于0到90分钟,或持续时间大于0到60分钟),本文所述的聚合物可以显示小于20%(例如,小于10%)的质量损失。当通过酸碱滴定评价时(例如,通过将样品浸入pH 7的1M NaCl溶液中48h,将酸形式($-\text{SO}_3\text{H}^+$)膜阳离子交换成其钠对应物($-\text{SO}_3\text{Na}^+$);然后使用标准化滴定剂(例如0.01M NaOH溶液,Sigma Aldrich)将所得的酸性溶液回滴定至pH 7),本文所述的聚合物可以具有2至4.5(例如3.2至3.8)的离子交换容量。可通过使用所用滴定剂的体积和体积摩尔浓度以及所滴定样品的干质量来计算IEC。本领域普通技术人员将理解,也可以用其他阳离子例如KCl进行滴定,以将聚合物交换成($-\text{SO}_3\text{K}^+$),然后滴定。滴定剂的碱也可以变化。

[0321] 合成

[0322] 在一些实施方案中,本发明的聚亚苯基前体化合物可以根据方案1制备。

[0323] 方案1.用于制备本发明的亚苯基聚合物前体化合物的通用方案($[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]^+$ + 作为阳离子的非限制性实例示出)

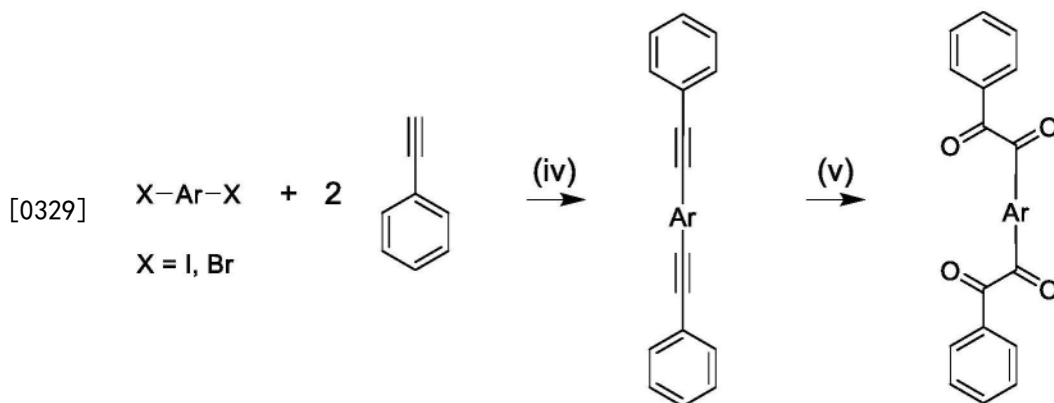


[0325] 其中:

[0326] (i) KOH, EtOH, 回流; (ii) $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{Cl}$, 1,2-二氯乙烷; (iii) Et_3N , n-BuOH; 并且 Ar 为亚芳基、杂亚芳基、亚芳烷基或杂亚芳烷基, 或这些连接部分中的两个彼此连接形成具有两个连接的芳族基团的连接部分。Ar 为亚芳基。

[0327] 方案1的四酮可以通过下面的合成步骤制备。

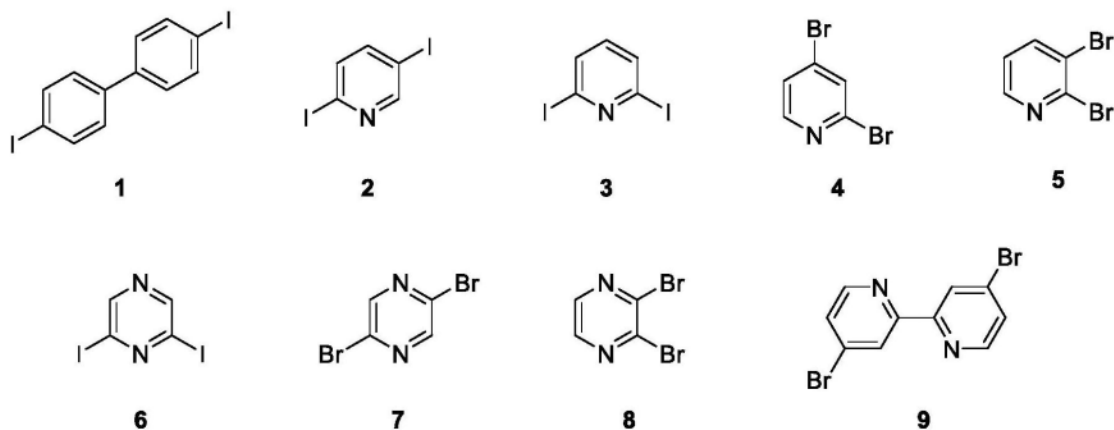
[0328] 方案2.四酮的通用合成方案。



[0330] 其中:

[0331] (iv) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI, HNEt_2 ; (v) I_2 , DMSO, 回流; 并且 Ar 如以上方案1所定义。

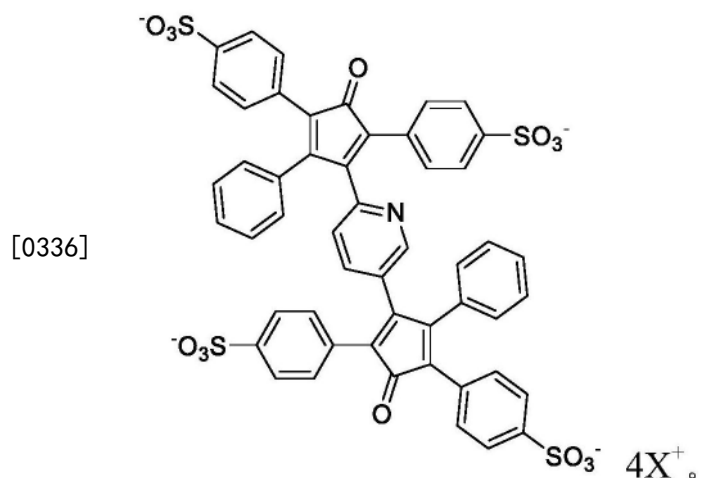
[0332] X-Ar-X 化合物的实例包括例如,



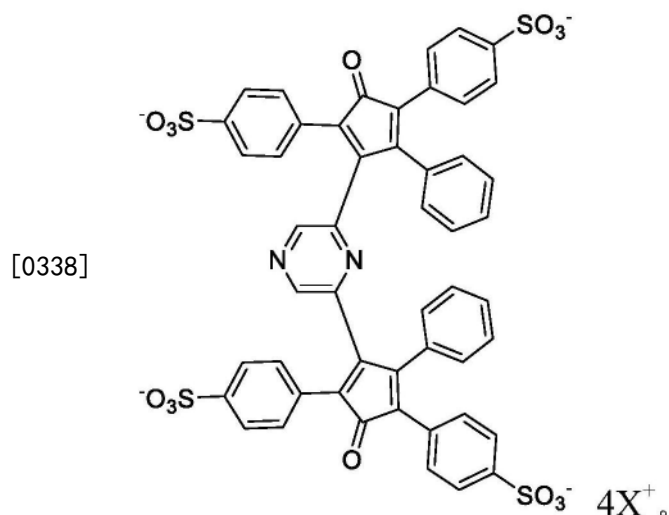
[0334] 化合物1、2、4、5和6可以购自例如Sigma-Aldrich Co.LLC., 化合物3、7和9可以购

自例如TCI Chemicals Industry Co.,Ltd.;化合物8可以购自例如Oakwood Products, Inc.。

[0335] 作为一个实例,当在方案2和1中用作起始原料时,得到的前体化合物当化合物2A用作X-Ar-X时可以是

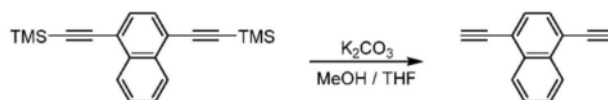


[0337] 作为另一个实例,当在方案2和1中用作起始原料时,得到的前体化合物当化合物6用作X-Ar-X时可以是

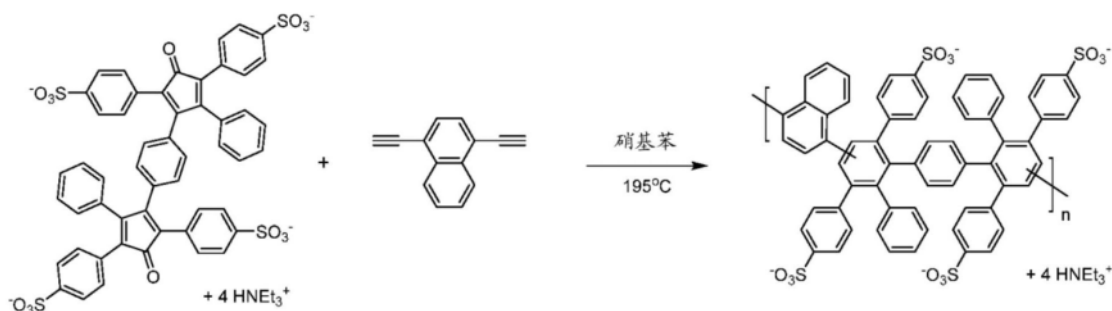


[0339] 在一些实施方案中,本发明的聚合物可以通过方案3制备(作为一个实例显示萘基连接的亚苯基聚合物),其中首先从二炔烃化合物中除去保护基如TMS(四甲基甲硅烷基醚),然后通过Diels-Alder反应使得到的二炔烃与前体化合物反应,以提供聚合物。

[0340] 方案3.萘基连接的亚苯基聚合物的合成。



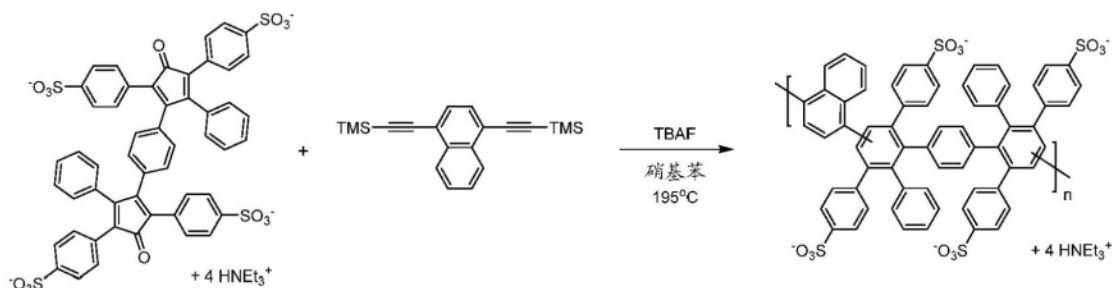
[0341]



[0342] 在一些实施方案中,与首先使二炔烃化合物脱保护不同,脱保护可以在聚合过程中原位发生(例如,方案4)。

[0343] 方案4.保护的二炔烃化合物的原位脱保护。

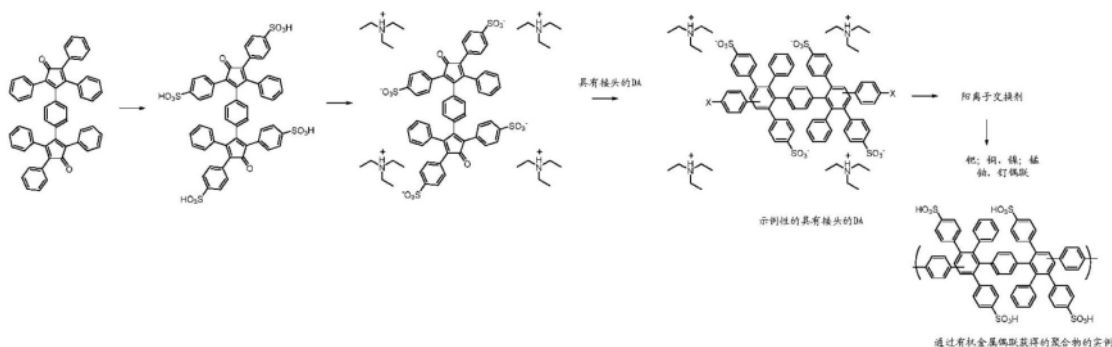
[0344]



[0345] 在一些实施方案中,本发明的聚合物可以通过以下合成方案制备。

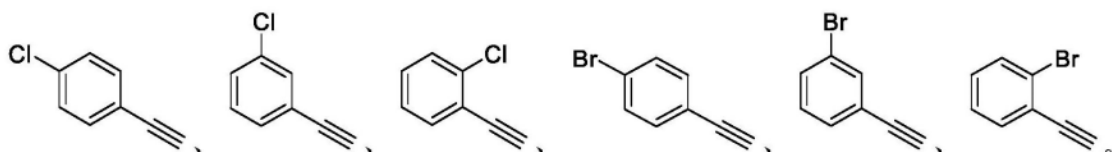
[0346] 方案5.有机金属催化剂介导的偶联以提供示例性的本发明的聚合物。尽管下面显示了聚合物的一个实施方案,但是本领域普通技术人员将理解,具有其他要求保护的接头的聚合物可以容易地使用如本方案中所示的类似合成方法获得。

[0347]



[0348] 方案5中所示的可用于有机金属催化剂介导的偶联的一些示例性接头包括:

[0349]

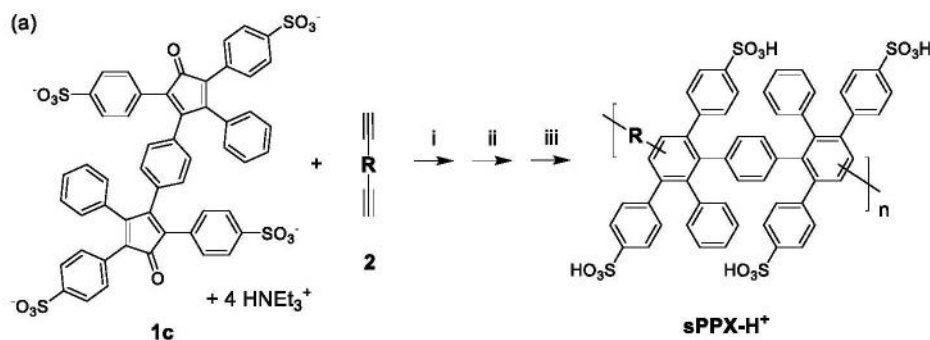


[0350] 多官能单体

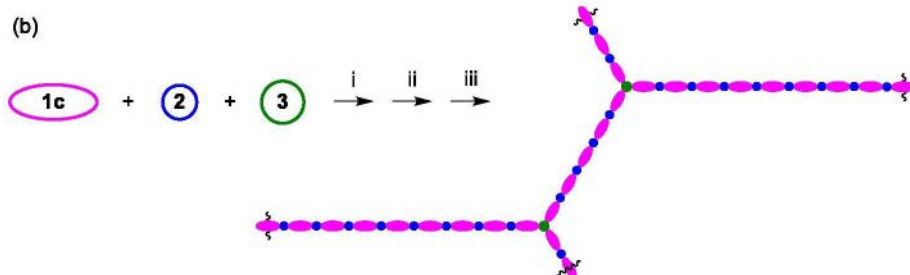
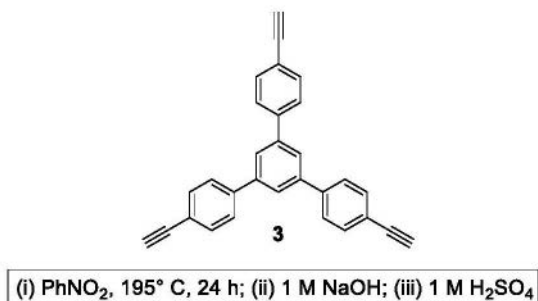
[0351] 如上所述,在一些实施方案中,本发明的聚合物是支链的。不希望被理论所束缚,

在一些实施方案中,支链聚合物可以具有比其线性聚合物类似物改善的性能。所述支链聚合物可以具有直接共价结合到至少3个重复单元(例如,阴离子、疏水性或其组合)的多价接头。支链聚合物可通过添加具有3个或更多个反应性官能团的多官能接头(例如,亲二烯体)来合成,例如以下方案6(b)中针对三官能单体所概述的。方案6(a)显示了线性磺化聚合物的合成。

[0352] 方案6(a)和6(b).使用三官能单体以诱导支化的磺化、苯基化的亚苯基聚合物。

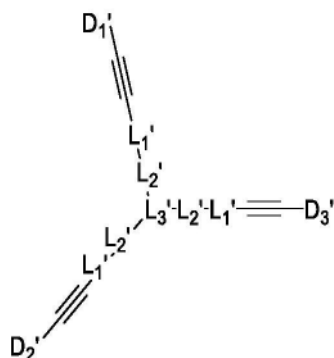


[0353]



[0354] 代表性的三官能单体如下所示:

[0355]



[0356] 其中

[0357] L₃' 在每次出现时为任选取代的多价杂原子(例如,N、P、B)、多价芳基、多价杂芳基、多价芳烷基或多价杂芳烷基,其中所述多价芳基、多价杂芳基、多价芳烷基和多价杂芳烷基

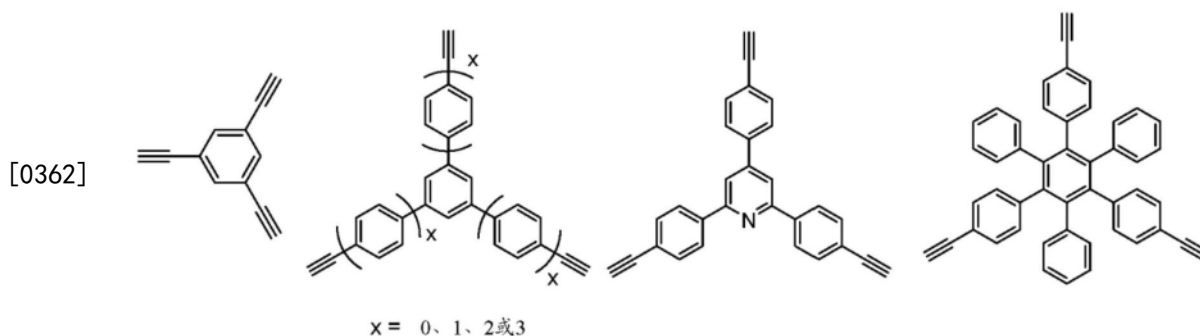
各自任选地被1、2或3个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；

[0358] L_2 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基，其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；

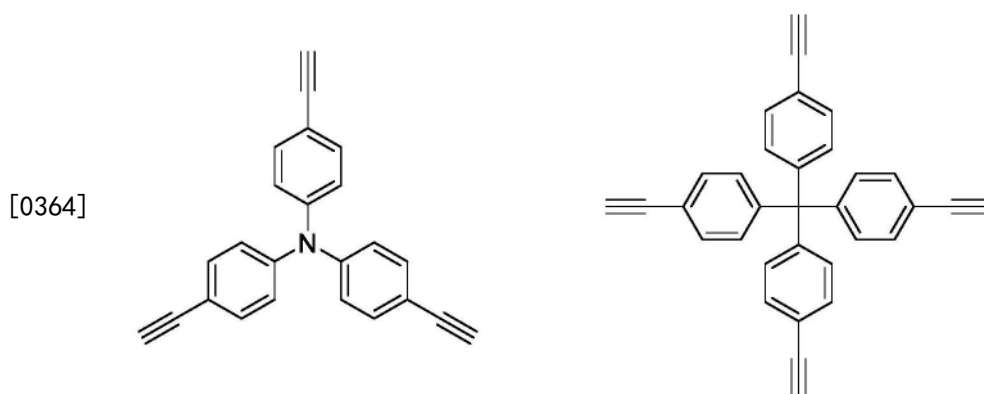
[0359] L_1 不存在、或为亚芳基或杂亚芳基，其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自 C_{1-6} 烷基、卤素、硝基、氰基、芳基和杂芳基的取代基取代；

[0360] D_1 、 D_2 和 D_3 独立地为H、 R_{1G} 、 R_{1H} 、 R_{3G} 、 R_{3H} 或保护基(例如，甲硅烷基保护基、取代的甲硅烷基保护基、三烷基甲硅烷基保护基、甲硅烷基醚保护基、三烷基甲硅烷基醚保护基、三甲基甲硅烷基醚)，其中 R_{1G} 和 R_{1H} 如上定义，并且其中 R_{3G} 和 R_{3H} 如上定义。

[0361] 可以使用由炔烃或保护的炔烃封端的多官能芳族体系将多价接头掺入到聚合物中，然后根据方案6与亲二烯体单体，如阴离子1c结合使用以产生分支点。亲二烯体单体可以是阴离子单体和疏水性不带电单体的混合物。它们的多官能芳族体系可以小，例如1,3,5-三乙炔基苯，或者更大，具有多于一个芳族基团。多官能芳族体系可以包括杂芳族环，例如含吡啶(如下所示)或含吡嗪的接头：



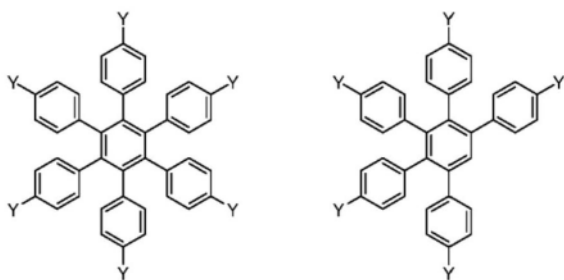
[0363] 在一些实施方案中，多官能芳族体系可以包括如下所示的中心杂原子，例如氮或碳。



[0365] 在一些实施方案中，末端乙炔基被H替代。

[0366] 下面显示基于六苯基或五苯基苯化合物的多官能芳族体系的其他实例，其最多产生五官能或五官能接头。

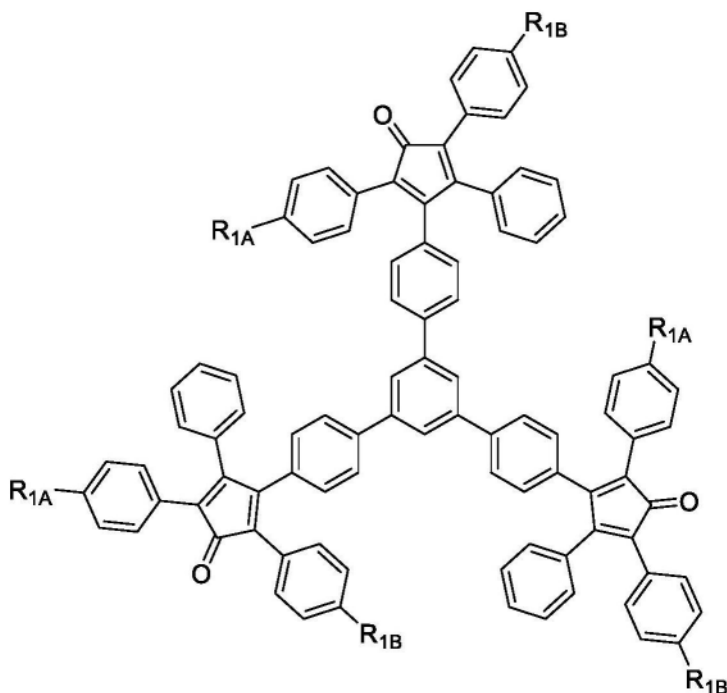
[0367]



Y = H或乙炔

[0368] 在一些实施方案中,本发明的支链聚合物可以使用具有3个或更多个酮部分的单体,例如如下所示的式(V-B)的化合物制备:

[0369]



(V-B)

[0370] 其中 R_{1A} 和 R_{1B} 在每次出现时如上定义,并且条件是 R_{1A} 和 R_{1B} 中的至少一个(例如,至少2个)独立地为被1、2、3、4或5个独立地选自 $SO_3^-X^+$ 、 $PO_3^{2-}X_2^+$ 和 COO^-X^+ 的取代基取代的芳基或杂芳基,其中 X^+ 如上定义。在一些实施方案中, R_{1A} 和 R_{1B} 不存在,使得式(V-B)的单体是疏水的并且不带电荷。

[0371] 上述的多官能接头或单体可以用作反应混合物中的起始原料以提供支链聚合物。多官能接头可以相对于化合物III以0.001至20摩尔%的量存在。在一些实施方案中,上述多官能接头或单体可以相对于化合物III-A以0.001至20摩尔%的量存在。

[0372] 在一些实施方案中,可以将任何上述聚合物掺入离子膜和/或离聚物中。离聚物可以掺入到例如燃料电池、电解槽或其他电化学装置的催化剂层中。

[0373] 以下提供了阴离子聚亚苯基单体、低聚物和聚合物的实施例。实施例1显示了在精确控制磺酸基团的位置和数量的情况下的磺化单体的受控合成及其在合成磺化支链亚苯基低聚物以及均聚物(sPPP- H^+)中的用途。实施例2显示了两种类型的新的磺化苯基化聚亚苯基离聚物,它们可以用作基于聚芳族的质子交换膜。两种类型的离聚物均具有高离子交换容量,但在高温下不溶于水,在完全水合条件下和降低的相对湿度的情况下,离聚物还表

现出高质子电导率,并且对自由基进攻具有显著的复原能力。实施例3显示了磺化(对亚苯基)聚合物的稳定性和效率提高。

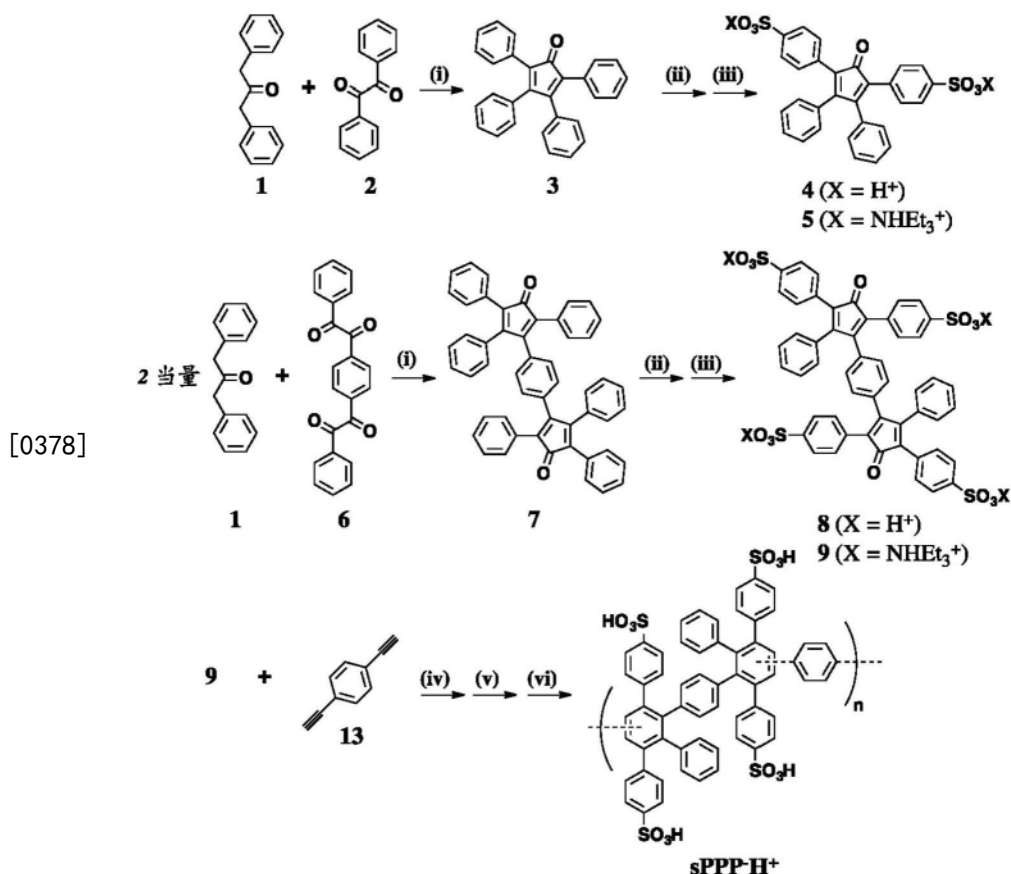
实施例

[0374] 实施例1.磺化单体、低聚物和聚合物的合成和表征

[0375] 描述了掺入四磺酸双四环酮单体的结构确定的磺基苯基化亚苯基低聚物和聚合物的合成和表征。该单体可以用于[4+2]Diels-Alder环加成以产生明确限定的磺化亚苯基低聚物和预官能化的聚亚苯基均聚物。亚苯基低聚物的表征表明间位-间位加合物和对位-对位加合物以约1:1的比例形成。这些官能化的单体及其随后的偶联提供了一种制备具有无前例的结构控制的新的空间受阻的磺化亚苯基聚合物的途径。

[0376] 下文提出了实现新的磺化单体的受控合成的策略(方案1-1)。显示了在精确控制磺酸基团的位置和数量的情况下(图2),单体在合成磺化支链亚苯基低聚物以及均聚物(sPPP-H⁺,图1)中的用途。

[0377] 方案1-1.磺基苯基化二烯和聚亚苯基均聚物的合成



[0379] i) KOH/EtOH, 回流; ii) Me₃SiOSO₂Cl, 1,2-C₂H₄Cl₂; iii) NEt₃, n-BuOH; iv) PhNO₂:沙浴(180°C, 12h)或微波反应器(195°C, 2h); v) 2M KOH; vi) 0.5M H₂SO₄

[0380] 如方案1-1所示制备磺化二烯。使用三甲基甲硅烷基氯磺酸酯磺化四环酮3,以制备新的二磺酸四环酮4。4的¹H NMR谱显示对称结构,在7.46ppm处包含一个二重峰(积分4H)。使用COSY,该二重峰与7.11ppm(4H)处的双峰相关。这两个二重峰表示与酮并列的两个亚苯基环的对位上的3的二磺化。由于通过酮引入的电荷的离域,在这些位置处发生磺化。

观察到剩余的十个质子在未磺化亚苯基的6.95ppm和7.22-7.29ppm处为二重峰,以及在未磺化亚苯基的7.22ppm和7.29ppm之间和6.95ppm处为多重峰。通过用三乙胺处理将4中的酸性质子交换为三乙铵阳离子以制备5。

[0381] 对称的四磺化单体8以类似于4的方式合成。8的 ^1H NMR分析显示,在低场(7.55和7.50ppm)有两个二重峰。使用COSY,这些质子与7.10ppm和7.16ppm处的二重峰相关,这与与酮相邻的苯环的对位取代相一致。酸性质子的信号出现在7.57ppm处。 ^1H NMR分析表明8是对称的, H_{core} 由6.87ppm处的单峰表示。使用COSY和1D NOE分析来区分所有四个磺酸基团是否彼此远离(“H”构象)或其中两个是否紧密接近(“A”构象)。 $\text{H}\alpha_1$ 和 $\text{H}\beta_1$ 质子(分别在7.55和7.10ppm)显示与未磺化的苯环上的质子(H_o 、 H_m 和 H_p)没有跨空间相关性,而 $\text{H}\alpha_2$ 和 $\text{H}\beta_2$ (分别在7.51和7.17ppm)具有跨空间相关性,表明8在溶液中仅采取“A”构象。

[0382] 在Diels-Alder(D-A)偶联之前,为了更高的热稳定性,将化合物8转化为铵衍生物9。9的 ^1H NMR分析显示由 Et_3NH^+ 产生的另外的信号: HN^+ (8.88ppm); $-\text{CH}_2-$ (在3.09和3.10ppm处的两个重叠的四重峰);和 $-\text{CH}_3$ (1.16ppm)。

[0383] 双亲二烯体13的合成描述如下。合成了低聚物14和16(方案1-S1),以研究共聚单体9和13的D-A偶联方式。通过将双亲二烯体13和两摩尔当量的5进行D-A环加成,获得化合物14。D-A质子(H_{DA})源自13的末端炔烃, $\text{H}\alpha_1$ 和 $\text{H}\beta_1$ 分别是与 H_{DA} 相邻的苯环的磺酸基的邻位和间位质子,而 $\text{H}\alpha_2$ 和 $\text{H}\beta_2$ 是位于其他磺化苯环上的类似质子。14的 ^1H NMR谱表明在7.38ppm处存在 H_{DA} ,并且在6.93ppm处存在中心苯环的 H_{core} 。对于外围苯环,磺化环上的质子反映了不同的化学环境,其在7.36ppm($\text{H}\alpha_1$)和7.23ppm($\text{H}\alpha_2$)处的信号分别与7.14($\text{H}\beta_1$)和6.77($\text{H}\beta_2$)ppm处的峰相关。在6.96和6.83ppm之间观察到对应于未磺化苯环的信号。使用1D NOE研究了构象异构体的可能性。照射7.38ppm处的 H_{DA} 显示在6.88ppm(单峰)处的 H_{core} 以及在7.11ppm处的 $\text{H}\beta_1$ 的接近性。通过照射7.11ppm处的 $\text{H}\beta_1$, H_{core} 和 H_{DA} 的接近性也被证实。然而,照射 $\text{H}\beta_1$ 未表明 H_{DA} 的相对接近性,但与未磺化的亚苯基(6.88ppm,1个峰)和 H_{core} (2个峰)确实存在相关性。这表明化合物14在溶液中也采取“A”构象。

[0384] 化合物16通过9与15的D-A环加成来合成。在7.00、6.68和6.62ppm处观察到源自15的苯环的16中的质子。根据文献,该反应不提供纯的异构体,因为如方案1-S10所示,可以同时发生间位和对位加成。因此,分别对应于对位-对位、间位-间位和间位-对位异构体的在6.41、6.31和6.14ppm处的 H_{core} 的三个主要NMR信号证明了16的三个区域异构体。根据在COSY上与该分子的其他质子缺乏相关性,7.28ppm处的信号归属于 H_{DA} 质子。化合物16的光谱还显示出归属于 $\text{H}\alpha_1$ 的在7.23和7.11ppm处的信号,归属于 $\text{H}\beta_1$ 的在6.57和6.77ppm处的信号,归属于 $\text{H}\alpha_2$ 的在7.55和7.46ppm处的信号,以及归属于 $\text{H}\beta_2$ 的在6.93和6.85ppm处的信号。使用COSY建立 $\text{H}\alpha_1$ 与 $\text{H}\beta_1$,以及 $\text{H}\alpha_2$ 与 $\text{H}\beta_2$ 的配对,其中 $\text{H}\alpha$ 质子的低场位移与 $\text{H}\beta$ 质子的高场位移相关(例如,7.23和6.57处的峰相关),低场配对的情况类似(例如,7.46和6.85ppm处的峰相关)。这被解释为意指16由“H”和“A”构象异构体的混合物组成,与14几乎仅形成“A”构象异构体相反。对于每个构象异构体,可以形成一组三个区域异构体,因此,在6.00ppm和6.50ppm之间观察到总共六个峰,对应于每个构象异构体的三个区域异构体的 H_{core} 质子。

[0385] 通过共聚单体9和13的[4+2]D-A环加成合成保护的磺化(亚苯基)聚合物,sPPP-NH Et_3^+ (方案1-S12)。GPC分析表明 M_n 为186,000Da,多分散指数(PDI)为1.44。sPPP-NH Et_3^+ 的 ^1H NMR分析显示NH Et_3^+ 的甲基在1.12ppm处(36H),随后被用作定量剩余质子的内标。亚甲基

质子(24H)表示为在3.05ppm处的两个重叠的四重峰,而铵质子(4H)在8.92ppm处被发现。在5.90ppm和7.60ppm之间的区域中观察到聚合物主链的质子信号。观察到来自一个单元的 NHEt_3^+ 盐的甲基与聚合物主链之间的积分比为1:1,证明盐形式的磺酸酯基团在D-A反应期间保持完整。与模型化合物一样,该聚合物显示出区域异构体的证据:发现了间位-间位(6.32ppm)、对位-对位(6.17ppm)和间位-对位(5.98ppm)异构体的 H_{core} 信号。这些峰的积分分别产生42%、40%和18%的异构体组成。

[0386] 对于 H_{DA} 质子也观察到区域异构化的作用,由此它们可以在中心苯环(即 H_{core})的对位(H_{DA1})或间位(H_{DA2})。然而,由于 H_{DA} 质子强度低,并且被位于7.43ppm处的 Ha_1 部分掩盖,因此在7.23ppm附近观察到 H_{DA} 质子为宽峰(由COSY分析归属以及来自14和16)。根据COSY分析,模型化合物16在7.43ppm处显示 Ha_1 的信号,但根据sPPP- NHEt_3^+ 的COSY分析,在7.22ppm处的峰与任何其他峰都不相关,因此我们将该信号归属于聚合物的 H_{DA} 。相对于核心苯环的间位和对位的磺化苯环上的质子出现在7.43(Ha_2)和7.18(Ha_1) ppm处,通过COSY分析显示,显示它们分别与6.82($\text{H}\beta_2$)和6.64($\text{H}\beta_1$) ppm相关。未磺化的外部苯环上的质子,即 H_o 、 H_m 和 H_p 的信号分别在7.34、6.53和7.02ppm处。

[0387] 将sPPP- NHEt_3^+ 转换为sPPP- H^+ 之后,由DMSO浇铸膜。通过酸碱滴定确定的离子交换容量(IEC)为 3.47 meq g^{-1} ,接近理论值 3.70 meq g^{-1} 。对于芳族聚合物而言,这是非常高的IEC值,但是发现该聚合物在室温下不溶于水并且可以在水中自支撑(含水量为85重量%)。为了比较,使先前报道的后磺化亚苯基聚合物(参见,例如Fujimoto, C.H.; Hickner, M.A.; Cornelius, C.J.; Loy, D.A. *Macromolecules* 2005, 38, 5010)在水中形成水凝胶,其具有每个重复单元平均四个磺酸基团和 2.2 meq g^{-1} 的IEC。sPPP- H^+ 膜当放入Fenton试剂中时溶解,但随后的 ^1H NMR分析显示化学结构没有变化,表明氧化稳定性极高。

[0388] sPPP- H^+ 的质子电导率(图3)是在30℃的水饱和样品和部分水合(30-95%RH)膜上研究的。如通常芳族膜观察到的那样,质子电导率作为RH的函数从40%RH下的低的 8.65 mS cm^{-1} 增加到95%RH时的 106 mS cm^{-1} 。然而,与大多数芳族膜相反,sPPP- H^+ 在低RH下显示出与NR211竞争的电导率。当水饱和时,sPPP- H^+ 的电导率降低(77 mS cm^{-1} 相对于在95%RH下的 106 mS cm^{-1}),这反映了与液态水接触时sPPP- H^+ 的高吸水率和sPPP- H^+ 的分析酸浓度 $[-\text{SO}_3\text{H}]$ 的降低,sPPP- H^+ 为0.92M,而NR211为1.55M。

[0389] 对掺入PEMFC的阴极催化剂层(CCL)中的sPPP- H^+ 进行了初步研究。与在CCL中使用Nafion[®]D520的情况相比,发现基于sPPP- H^+ 的CCL(在90%RH下)的芳族离聚物具有合理的性能(图4)(在两种情况下,均使用NR211作为膜)。然而,当阴极入口降低到0%RH时,不仅基于sPPP- H^+ 的CCL的性能要比在90%RH下更好,而且其比基于Nafion[®]的CCL的性能高得多,例如,对于基于sPPP- H^+ 的CCL,可以提取 3000 mA cm^{-2} 的电流密度,而对于基于Nafion[®]的CCL,只能实现 800 mA cm^{-2} 的电流密度。原位膜电导率的计算(使用等式1-S6和欧姆区的iR降)(图5)显示sPPP- H^+ 使膜的原位电导率提高了4-6倍。

[0390] 对sPPP- H^+ 作为膜和离聚物的初步FC分析(图6)表明,与NR212相比,sPPP- H^+ 的性能较低,但这是由于其具有高出3倍的厚度,如原位膜电导率计算(图7)所显示,在运行的FC条件下,sPPP- H^+ 比NR212高6倍。在运行中的燃料电池中,对于芳族膜,尤其是完全基于芳族的MEA,结果是前所未有的,并且表明更薄的sPPP- H^+ 膜将提供甚至比Nafion[®]更具竞争力的

性能。

[0391] 总之,通过合成新的磺化二烯9,获得了明确限定的磺化亚苯基低聚物和聚亚苯基均聚物。使用模型化合物阐明形成的苯基-苯基键的立体化学是对于均聚物而言比例为42:40:18的间位-间位、对位-对位和间位-对位的混合物。发现sPPP-H⁺对Fenton试剂相对稳定。膜具有高IEC,但仍不溶于水,并显示出高质子电导率。掺入sPPP-H⁺的燃料电池的初步研究非常令人鼓舞。为了保证控制聚合物形态,限制吸水率,提高质子电导率和增强薄膜的机械性能,对共聚物衍生物进行了研究。

[0392] 实验过程

[0393] 仪器和材料

[0394] 在室温下(T=298K),在配备有5mm TXI反转探头的Bruker AVANCE III 500MHz上记录¹H和¹³C NMR谱。在配备有5mm TCI低温探头的Bruker AVANCE II 600MHz“TCI 600”光谱仪上记录了2D(COSY)和1D NOE。

[0395] 在AB Sciex 4000Q TRAP光谱仪(ESI模式)上记录所有分子的质谱。

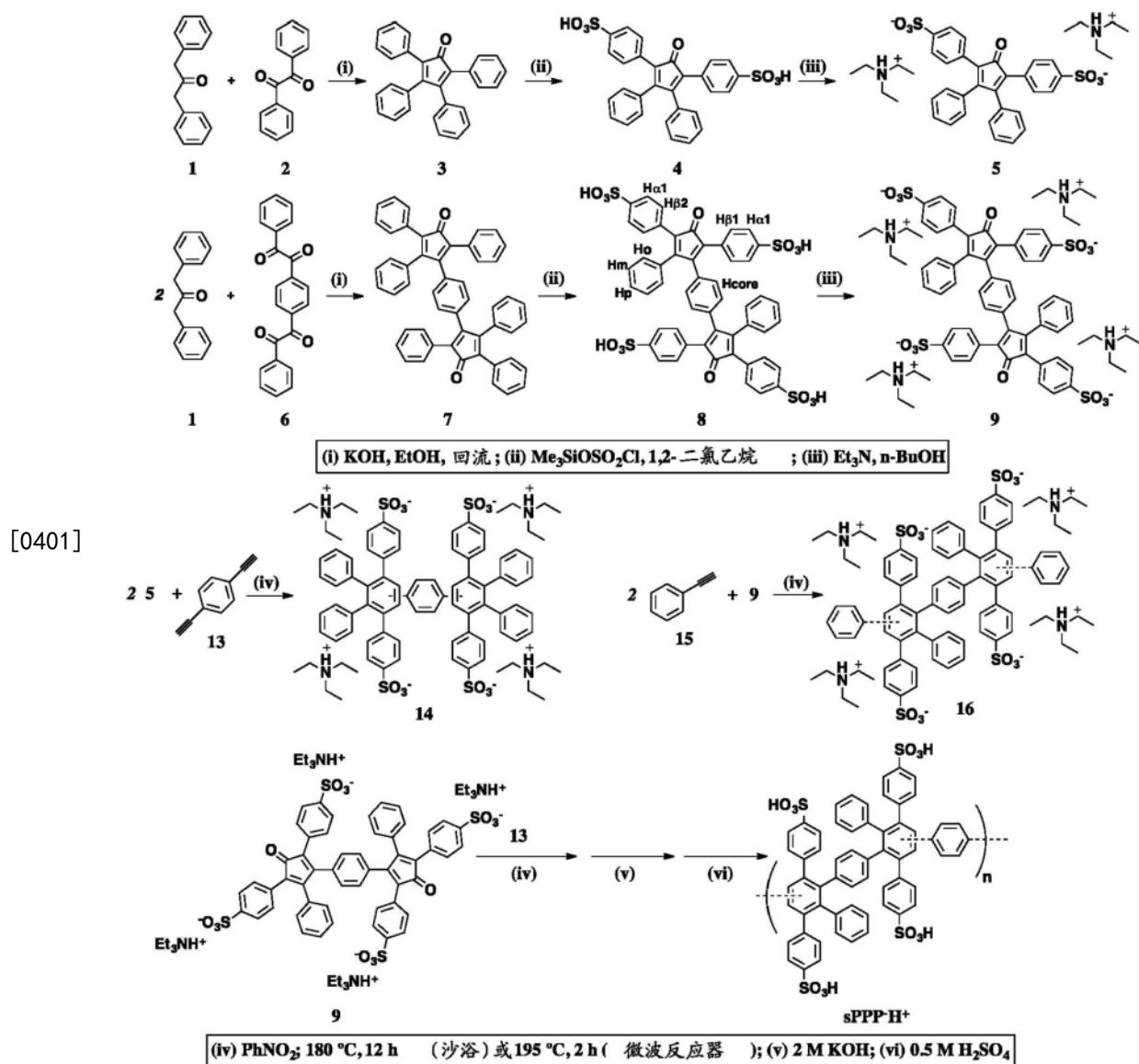
[0396] 使用Water HPLC HR 5、HR 4和HR 3色谱柱,使用HPLC级DMF(含0.10M LiBr)作为洗脱剂,获得体积排阻色谱分析。从Waters Associates Inc.购买的聚苯乙烯样品用作校准标准。

[0397] 微波辅助反应是使用微波反应器Biotage® initiator⁺和配有搅拌棒的20mL大小的反应器进行的。

[0398] 三乙胺(99%,Anachemia Science)和1,4-二碘苯(98%)购自Combi-Blocks, Inc.。丙酮、二氯甲烷(DCM)、乙醚(试剂级)、甲醇(MeOH)、石油醚(PE)、碳酸钾(试剂级)和甲苯(ACS试剂)购自Thermo Fisher Scientific。正丁醇、二氯乙烷(DCE)、二甲基亚砜(DMSO)、乙酸乙酯(AcOEt)和氢氧化钾(KOH,试剂级)购自Caledon Laboratories Ltd。硝基苯(ACS试剂,>99%)、三甲基甲硅烷基氯磺酸酯(99%)购自Sigma Aldrich Canada Co.。二甲基甲酰胺(DMF,无水HPLC级)购自J&K Scientific.。无水乙醇购自Commercial Alcohols。二苯基膦二茂铁二氯化钨(97%)购自Strem Chemicals, Inc.。1,3-(二苯基)丙-2-酮(98%)、双苄基(bisbenzyl)(98%)和三甲基甲硅烷基乙炔基(trimethylsilylethynyl)(98%)购自Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. America。二苯基膦二氯化钨(98%)购自Strem Chemicals, Inc.。碘化亚铜(99.9%)购自Santa Cruz Biotechnology, Inc.。所有前述试剂无需进一步纯化即可使用。使用前,甲苯先用分子筛以氩气脱气30分钟。

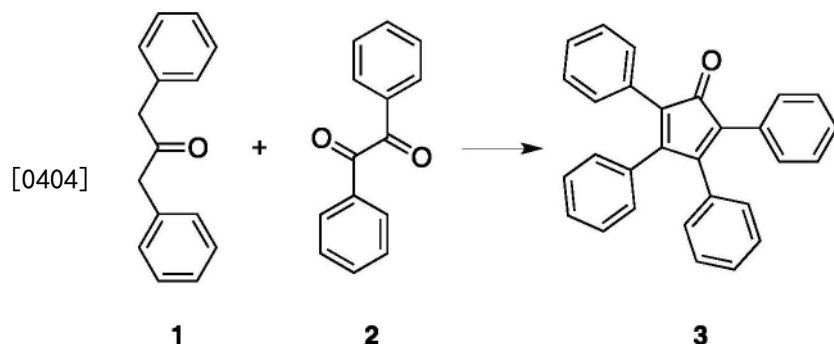
[0399] 合成

[0400] 方案1-S1:聚亚苯基单体、低聚物和均聚物的合成。



[0402] 四环酮3的合成

[0403] 方案1-S2:四环酮3的合成



[0405] 根据文献过程合成化合物3。向装有175mL的无水乙醇并配备有冷凝器、隔膜和搅拌棒的250mL二颈圆底烧瓶中加入1,3-(二苯基)丙-2-酮1(4.00g, 19.0mmol, 1.02当量)和苄基2(3.92g, 18.7mmol, 1.00当量)。然后使溶液回流一小时。用注射器穿过隔膜向温溶液中滴加KOH(1.04g, 18.7mmol, 1.0当量, 溶于5mL乙醇中)。使溶液再回流45min, 然后使用冰浴冷却至0℃。2h后, 过滤溶液, 并用冷甲醇洗涤沉淀两次, 得到3(7.17g, 15.0mmol, 80.6%),

为紫色结晶粉末。

[0406] FTIR-ATR(cm^{-1}): 3060, 1709, 1494, 1444。

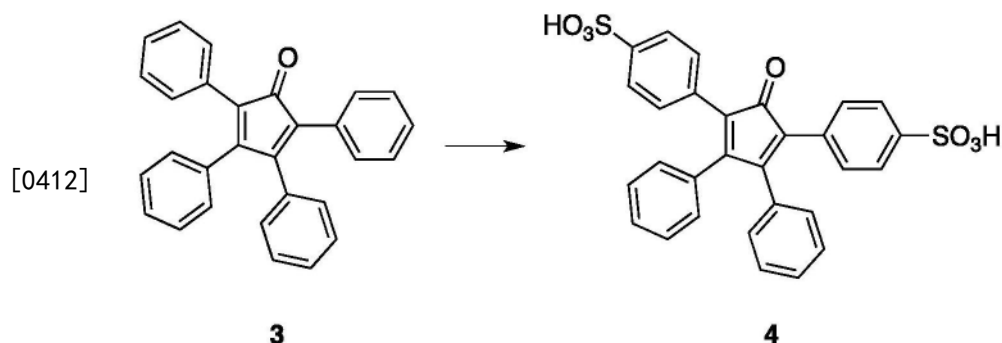
[0407] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 6.95 (d, $J=7.01\text{Hz}$, 4H), 7.18 (t, $J=7.47\text{Hz}$, 4H), 7.21-7.27 (m, 12H)。

[0408] ^{13}C NMR (125MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 200.86, 155.33, 133.77, 131.54, 130.68, 129.80, 129.00, 128.51, 128.00, 126.01。

[0409] HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$ 理论值 385.1583, 实测值 385.1587。

[0410] 4,4'-(2-氧代-4,5-二苯基环戊-3,5-二烯-1,3-二基)二苯磺酸4的合成:

[0411] 方案1-S3: 四环酮二磺酸4的合成



[0413] 将3 (3.00g, 7.81mmol, 1当量) 溶解在配备有搅拌棒和装有300mL用氩气脱气的二氯乙烷的500mL圆底烧瓶中。将三甲基甲硅烷基氯磺酸酯 (5.57mL, 31.24mmol, 4当量) 稀释在8mL脱气的二氯乙烷中, 并滴加至烧瓶中。然后将溶液搅拌12h。加入乙醇 (3mL) 以引发沉淀并淬灭反应。将反应混合物再搅拌2h, 然后倒入1.0L乙醚中, 过滤并用冷乙醚洗涤几次。回收沉淀, 并在60℃真空下干燥8h, 定量得到4 (4.25g, 7.81mmol), 为亮紫色粉末。

[0414] FTIR-ATR(cm^{-1}): 3404, 1711, 1133, 1032, 1000。

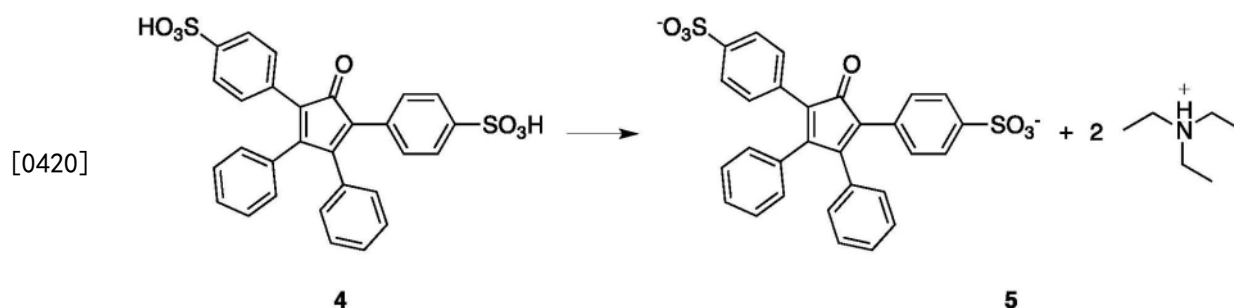
[0415] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 3.86 (s, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$), 6.95 (d, $J=7.24\text{Hz}$, 4H), 7.11 (d, $J=8.38\text{Hz}$, 4H), 7.22-7.29 (m, 6H), 7.46 (d, $J=8.38\text{Hz}$, 4H)。

[0416] ^{13}C NMR (125MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 199.48, 155.08, 147.05, 132.63, 130.68, 129.25, 128.90, 128.72, 128.16, 125.23, 124.60。

[0417] HRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}_2$ 理论值 543.0577, 实测值 543.0564, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 271.0231。

[0418] 双三乙铵四环酮二磺酸盐5的合成

[0419] 方案1-S4: 双三乙铵四环酮二磺酸盐5的合成



[0421] 将4 (4.00g, 3.52mmol, 1当量) 溶解在配备有搅拌棒和装有150mL正丁醇的500mL圆底烧瓶中, 然后加入100mL三乙胺。将溶液搅拌12h, 然后过滤, 并用冷的乙酸乙酯或乙醚洗涤几次。回收沉淀, 并在100℃真空下干燥过夜, 得到5 (4.56g, 6.12mmol, 83.1%)。

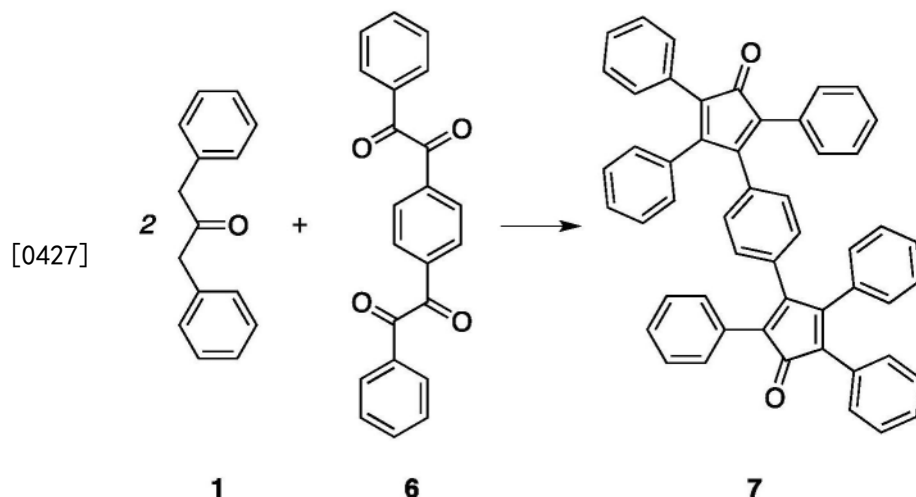
[0422] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 1.17 (t, $J=7.10\text{Hz}$, 36H) , 3.09 (m, 两个重叠的四重峰, 12H) , 6.97 (d, $J=6.93\text{Hz}$, 4H) , 7.11 (d, $J=8.29\text{Hz}$, 4H) , 7.22-7.29 (m, 6H) , 7.46 (d, $J=8.29\text{Hz}$, 4H) , 8.85 (s, 4H) 。

[0423] ^{13}C NMR (125MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 199.46, 155.00, 147.19, 132.61, 130.55, 129.17, 128.86, 128.66, 128.11, 125.18, 124.57, 45.78, 8.65。

[0424] HRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}_2$ 理论值 543.0578, 实测值 543.0595, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 271.0231。 $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$ 理论值 102.1277, 实测值 102.1278。

[0425] 双四环酮7的合成

[0426] 方案1-S5: 双四环酮7的合成



[0428] 向装有275mL无水乙醇的配备有冷凝器、搅拌棒和隔膜的250mL二颈圆底烧瓶中加入1,3- (二苯基) 丙-2-酮1 (4.00g, 19.1mmol, 2.1当量) 和双苄基6 (3.10g, 9.07mmol, 1当量), 然后使溶液回流。1h后, 将KOH (1.02g, 18.1mmol, 2.0当量) 溶于5.0mL乙醇中并滴加至回流的溶液。使溶液再回流45min, 然后用冰浴在0℃下冷却溶液2h。然后过滤溶液, 并将沉淀溶于沸腾的DCM中, 然后在4℃下重结晶为紫色针状物 (5.5g, 7.97mol, 88%) 。

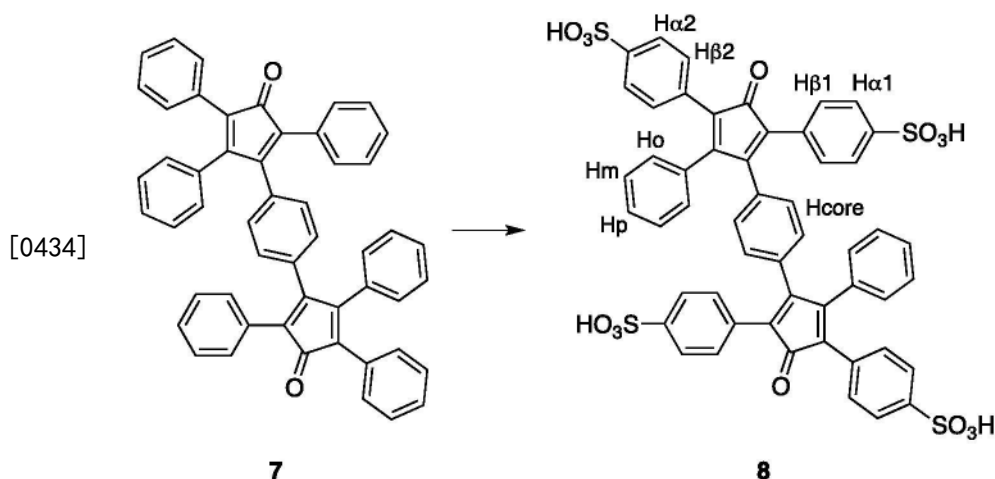
[0429] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm) : 6.78 (s) , 6.92 (d, $J_d=7.06\text{Hz}$, 4H) , 7.19-7.30 (m, 26H) 。

[0430] ^{13}C NMR (126MHz, CD_2Cl_2) δ 200.60, 154.93, 154.66, 134.11, 133.50, 130.65, 130.59, 129.77, 129.51, 129.05, 128.53, 128.12, 128.07。

[0431] HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_2$: 理论值 690.2559 实测值 691.2619。

[0432] 四 (对磺化) 双四环酮8的合成

[0433] 方案1-S6: 四 (对磺化) 双四环酮8的合成



[0435] 将7(4.00g, 5.8mmol, 1当量)溶解在配备有搅拌棒并装有300mL用氩气脱气的二氯乙烷的500mL圆底烧瓶中。将8mL三甲基甲硅烷基氯磺酸酯(6.74mL, 46.4mmol, 8当量)的脱气的二氯乙烷溶液滴加到圆底烧瓶中。然后搅拌溶液12h。加入乙醇(5mL)以引发沉淀并淬灭反应。再搅拌2h后,将反应混合物倒入1.5L乙醚中,然后过滤并用冷乙醚洗涤几次。回收沉淀,并在60℃的真空下干燥8小时,得到8(4.74g, 4.69mmol, 80.9%)。

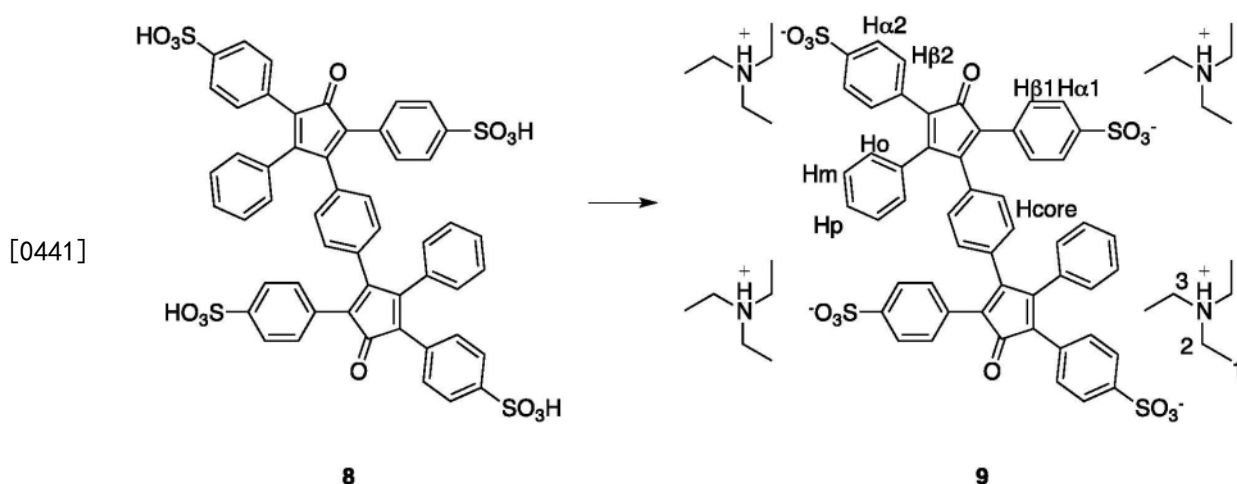
[0436] ^1H NMR (500MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 6.87 (s, 4H_{core}), 6.92 (d, $J_d = 7.40\text{Hz}$, 4H_o), 7.10 (d, $J_d = 8.16\text{Hz}$, $4\text{H}_{\beta 1}$), 7.16 (d, $J = 8.50\text{Hz}$, $4\text{H}_{\beta 2}$), 7.25 (t, $J_t = 7.74\text{Hz}$, 4H_m), 7.33 (m, 2H_p), 7.50 (D, $J_D = 8.32\text{Hz}$, $4\text{H}_{\alpha 2}$), 7.55 (D, $J_D = 8.54\text{Hz}$, $4\text{H}_{\alpha 1}$), 7.57 (s, 4H , $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$)。

[0437] ^{13}C NMR (151MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 199.45, 155.13, 155.00, 146.56, 146.46, 133.35, 132.22, 131.15, 130.84, 129.53, 129.30, 128.98, 128.84, 128.36, 125.48, 125.45, 124.63, 124.35。

[0438] HRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_{14}\text{S}_4$ 理论值1010.0831, 实测值1009.0768, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 504.0358, $[\text{M}-\text{e}]^{3-}$ 335.6890。 $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_{64}\text{H}_{16}\text{N}$ 理论值102.1277, 实测值102.1278。

[0439] 四三乙铵四(对磺化)双四环酮9的合成

[0440] 方案1-S7: 四三乙铵四(对磺化)双四环酮9的合成



[0442] 将8(4.41g, 4.37mmol, 1当量)溶解在装有200mL正丁醇的500mL圆底烧瓶中,之后加入100mL三乙胺。搅拌溶液12h,然后过滤,并用冷的乙酸乙酯或乙醚洗涤几次。回收沉淀,并在100℃的真空下干燥过夜,得到9(6.08g, 4.30mmol, 98.3%)。

[0443] ^1H NMR (600MHz, DMSO- d_6) δ (ppm): 1.16 (t, $J_t=7.20\text{Hz}$, 36H, 1或 CH_3), 3.09和3.10 (2d, $J_d=4.71\text{Hz}$, 24H, 2或 $-\text{CH}_2-$), 6.86 (s, 4H, Hcore), 6.93 (d, $J_d=7.35\text{Hz}$, 4H, Ho), 7.08 (d, $J_d=8.42\text{Hz}$, 4H, H β 1), 7.14 (d, $J_d=8.54\text{Hz}$, 4H, H β 2), 7.26 (t, $J_t=7.15\text{Hz}$, 4H, Hm), 7.34 (m, 2H, Hp), 7.48 (d, $J_d=8.42\text{Hz}$, 4H, Ha2), 7.52 (d, $J_d=8.54\text{Hz}$, 4H, Ha1), 8.88 (s, 4H, 3或 NH^+)。

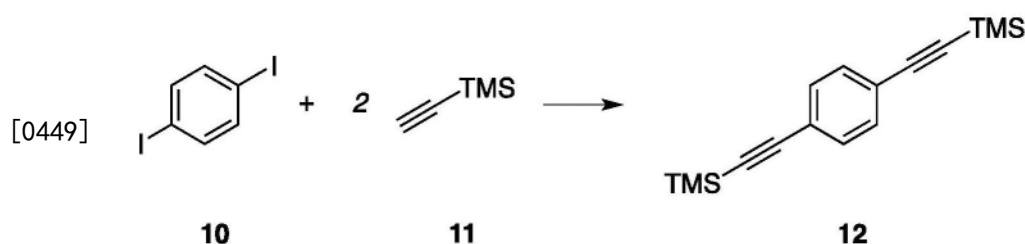
[0444] ^{13}C NMR (151MHz, DMSO- d_6) δ 199.37, 154.81, 154.64, 147.06, 147.05, 133.18, 132.08, 130.61, 130.24, 129.20, 129.04, 128.95, 128.81, 128.78, 128.74, 128.61, 128.11, 128.04, 125.24, 125.20, 124.43, 124.16, 45.78, 8.61。

[0445] HRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_{14}\text{S}_4$ 理论值 1010.0831, 未观察到, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 504.0358, $[\text{M}-\text{e}]^{3-}$ 335.6884, $[\text{M}-\text{e}]^{4-}$ 251.5147。

[0446] 根据文献方法合成化合物12和13。

[0447] 1,4-双(三甲基甲硅烷基乙炔基)-苯12的合成

[0448] 方案S8: 1,4-双(三甲基甲硅烷基乙炔基)-苯12的合成



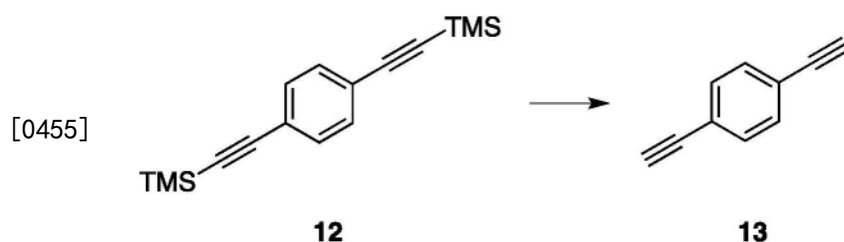
[0450] 在预先用氩气/真空脱气3次的配备有搅拌棒的100mL Schlenk烧瓶中加入1,4-二碘苯10 (14.54g, 44.1mmol, 1当量)、45mL无水甲苯、二苯基膦二茂铁二氯化钼 (0.180g, 0.22mmol, 0.5mol%) 和三甲基甲硅烷基乙炔11 (1.28mL, 92.6mmol, 2.1当量)。搅拌溶液10min。向如前所述进行脱气的配备有搅拌棒的第二个Schlenk管中加入CuI (0.042g, 0.22mmol, 0.5mol%) 和三乙胺 (6mL, 1mL/0.007g的CuI), 搅拌溶液20min。然后使用PEEK套管将第二个Schlenk管中的内容物转移到第一个Schlenk管中。将合并的反应混合物在室温下剧烈搅拌15min, 其在此时间期间变黑。随后将混合物在91℃下加热1h, 然后使之冷却至室温。将溶液过滤并用乙醚洗涤几次。滤液依次用饱和氯化铵、5.0M盐酸和盐水洗涤, 经 MgSO_4 干燥, 然后过滤。使用旋转蒸发仪浓缩滤液后, 获得黄色晶体。通过升华或在冷石油醚中重结晶来纯化产物, 得到12 (11.62g, 使用重结晶为97.6%, 使用升华技术为89.0%)。

[0451] ^1H NMR (500MHz, 丙酮- d_6) δ (ppm): 0.23 (s, 18H), 7.45 (s, 4H)。

[0452] ^{13}C NMR (125MHz, 丙酮- d_6) δ (ppm): 132.66, 124.18, 105.20, 96.89, -0.11。

[0453] 1,4-双乙炔基苯13的合成

[0454] 方案S9: 1,4-双乙炔基苯13的合成



[0456] 向预先用氩气脱气20分钟并用铝箔避光的配备有搅拌棒的250mL圆底烧瓶中加入140mL四氢呋喃和70mL甲醇和12 (1.92g, 7.11mmol, 1当量)。快速加入 K_2CO_3 (4.48g,

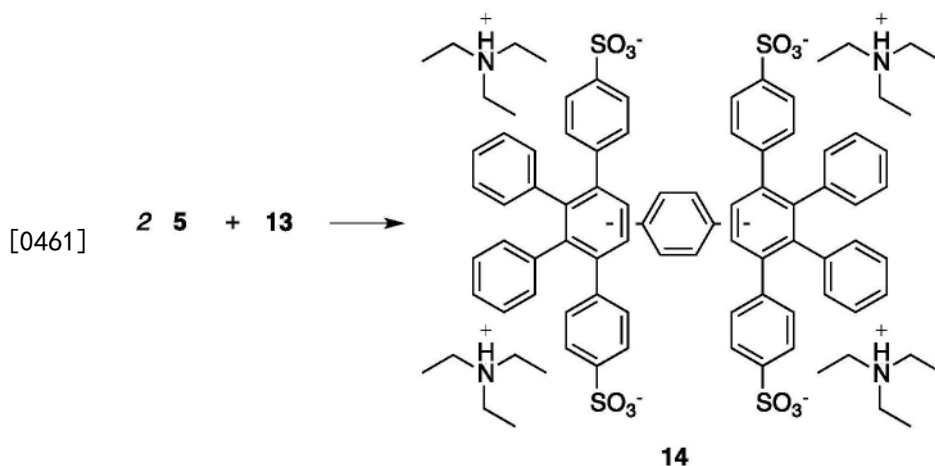
35.5mmol, 5当量), 并将反应混合物搅拌3小时。打开溶液, 倒入200mL DCM中, 然后用水洗涤3次。将水层用DCM洗涤一次, 并将合并的有机层用 MgSO_4 干燥, 过滤, 并使用旋转蒸发仪浓缩, 得到白色-微黄色晶体。最终产物可以通过升华纯化, 得到13 (0.66g, 68.3%)

[0457] ^1H NMR (500MHz, 丙酮- d_6) δ (ppm): 3.81 (s, 2H), 7.50 (s, 4H)。

[0458] ^{13}C NMR (125MHz, 丙酮- d_6) δ (ppm): 132.88, 123.64, 83.49, 81.21。

[0459] 化合物14的合成

[0460] 方案S10: 化合物14的合成



[0462] 向配备有搅拌棒的60mL Schlenk管中加入13 (0.150g, 1.19mmol, 1.0当量)、5 (1.76g, 2.36mmol, 2.0当量) 和5mL硝基苯。用隔膜将Schlenk管密封, 并搅拌10分钟, 然后将其插入190-200℃的沙浴中。8小时后, 溶液变黑, 将管冷却至室温, 并将内容物转移至装有200mL乙酸乙酯的250mL圆底烧瓶中。溶液变为白色, 然后回流4h, 使用布氏漏斗过滤溶液, 用沸腾的乙酸乙酯洗涤一次, 并用沸腾的丙酮洗涤两次, 得到14 (1.76g, 94.7%)。

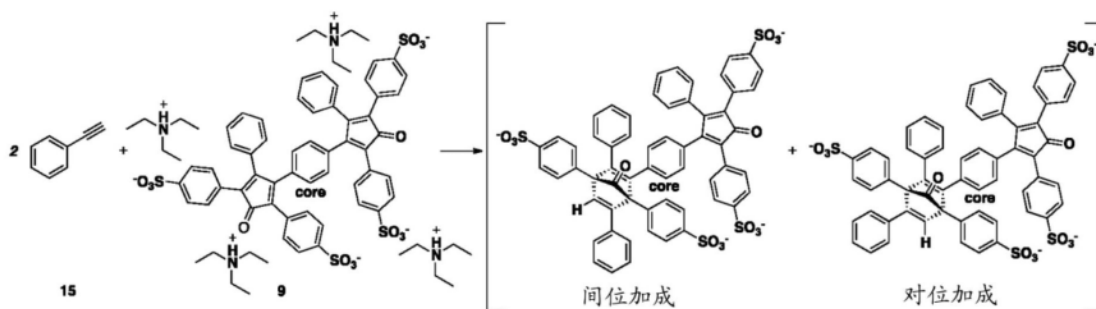
[0463] ^1H NMR (500MHz, $\text{DMSO}-\text{d}_6$) δ (ppm): 1.14 (t, $J_{\text{tzz}} = 7.26\text{Hz}$, 36H), 3.08 (两个重叠的四重峰, 24H), 6.73 (d, $J_{\text{d}} = 8.21\text{Hz}$, H), 6.83-6.96 (m, 24H), 7.13 (D, $J_{\text{D}} = 8.38\text{Hz}$, 4H), 7.23 (d, $J_{\text{d}} = 8.27\text{Hz}$, 4H), 7.36-7.38 (m, 6H), 8.90 (s, 4H)。

[0464] ^{13}C NMR (151MHz, $\text{DMSO}-\text{d}_6$) δ 145.89, 145.25, 141.74, 141.33, 139.94, 139.77, 139.71, 139.61, 139.45, 139.21, 138.83, 138.43, 131.02, 130.96, 130.47, 130.41, 129.01, 128.94, 126.89, 126.59, 125.81, 125.63, 124.82, 124.17, 45.78, 8.60。

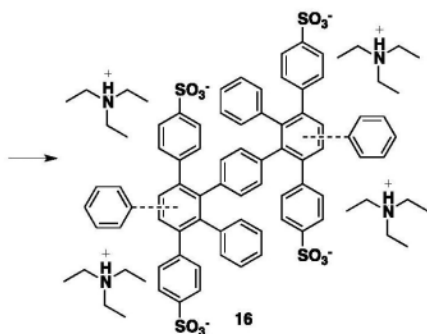
[0465] HRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: $\text{C}_{66}\text{H}_{46}\text{O}_{12}\text{S}_4$ 理论值1158, 1872, 实测值1157.1811, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 578.0868, $[\text{M}-\text{e}]^{3-}$ 385.0559 $[\text{M}-\text{e}]^{4-}$ 288.5403 $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_{66}\text{H}_{46}\text{N}$ 理论值102.1277, 实测值102.1278。

[0466] 化合物16的合成

[0467] 方案S11: 化合物16的合成。在括号内中间体状态表示15在9上可能的两种加成, 并产生异构体的混合物。



[0468]



[0469] 向配备有搅拌棒的60mL Schlenk管中加入9 (1.000g, 0.707mmol, 1.0当量) 和15 (0.163mL, 1.485mmol, 2.1当量) 和6mL硝基苯。将该溶液搅拌10分钟。用隔膜将Schlenk管封闭, 将内容物在室温下搅拌10分钟, 然后将其插入190-200℃的沙浴中。8小时后, 溶液变为橙色, 将管冷却至室温, 并将内容物转移至装有50mL乙酸乙酯的100mL圆底烧瓶中, 此时溶液变为白色。回流4小时后, 将产物过滤, 用沸腾的乙酸乙酯洗涤两次并用丙酮洗涤两次。在100℃下干燥过夜后, 收集化合物16, 为浅黄色粉末。(0.855g, 77.3%)

[0470] ^1H NMR (500MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 1.16 (t, $J_t = 7.24\text{Hz}$, 36H), 3.09 (两个重叠的四重峰, $J_q = 7.37\text{Hz}$, 24H),

[0471] ^{13}C NMR (151MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ

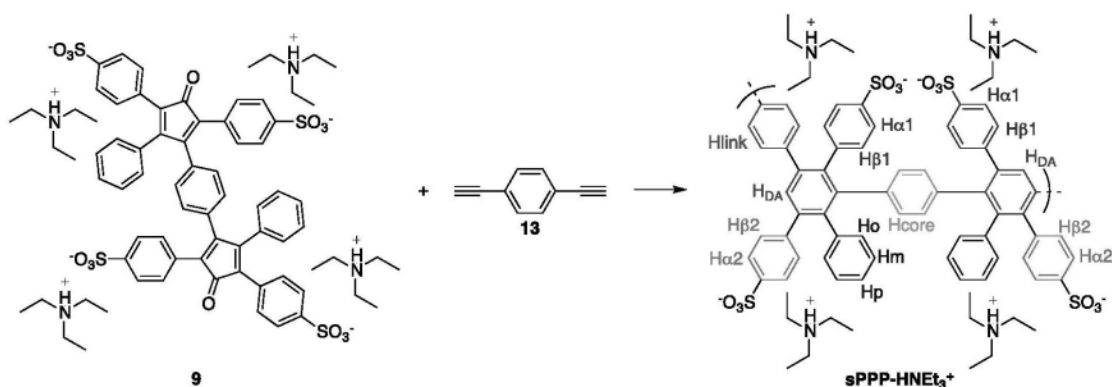
[0472] HRMS $[\text{M}-e]^-$: $\text{C}_{126}\text{H}_{86}\text{O}_{12}\text{S}_4$ 理论值

[0473] $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$ 理论值102.1277, 实测值102.1278。

[0474] sPPP-NHEt $_3^+$ 的合成

[0475] 方案S12: 聚合物sPPP-NHEt $_3^+$ 的合成

[0476]



[0477] 将9 (1.2g, 0.848mmol, 1当量)、13 (0.108g, 0.859mmol, 1.02当量) 和10.0mL硝基苯引入20mL Biotage[®]微波反应器中并密封反应器。搅拌10分钟后, 反应在195℃在微波活化

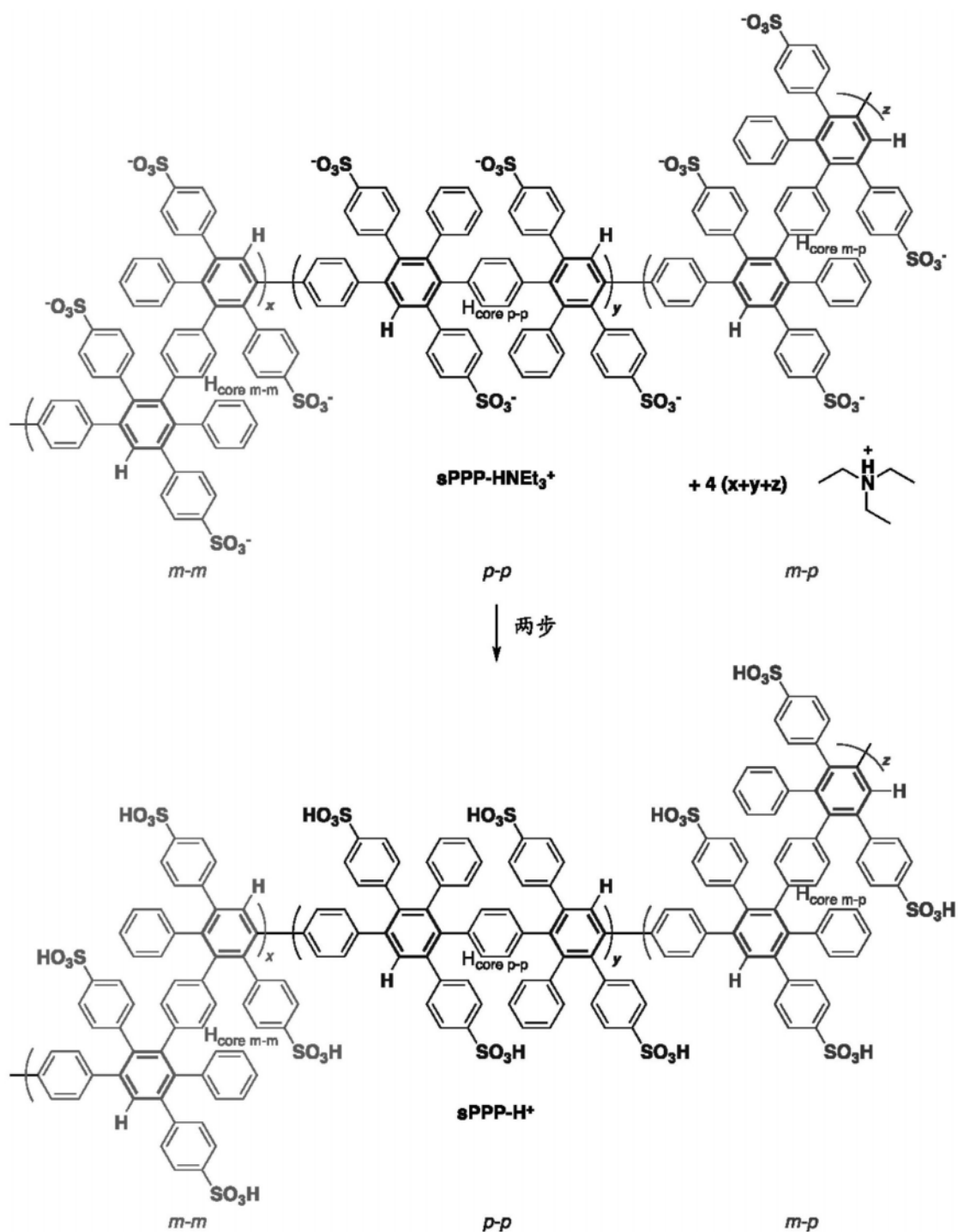
下进行2小时。溶液从紫色变成橙色。冷却后,打开反应器并加入乙酸乙酯以沉淀聚合物。然后将聚合物在乙酸乙酯中回流4小时,然后用沸腾的乙酸乙酯洗涤两次,并用乙醚洗涤一次。在120℃下真空干燥后,获得聚合物sPPP-NHEt₃⁺,为白色粉末(1.042g,82.8%)。

[0478] GPC分析: $M_n=186,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w=269,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.44$ 。

[0479] ¹H NMR (500MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 1.12 (t, J_t=7.29Hz, 36H), 3.05 (两个重叠的四重峰, J_q=7.26Hz, 24H), 6.16-7.54 (m, 36H), 8.92 (s, 4H)。

[0480] sPPP-H⁺的合成

[0481] 方案S13:通过sPPP-K⁺作为中间体到sPPP-H⁺的合成路线



[0483] 在200mL圆底烧瓶中,将聚合物sPPP-NHEt₃⁺在室温下在剧烈搅拌下溶解于100mL甲醇中。完全溶解后,加入75mL的2.0M KOH的甲醇溶液,沉淀出聚合物sPPP-K⁺,然后再搅拌溶液2小时。将溶液过滤并将聚合物用甲醇和乙醚洗涤两次。将该聚合物在80℃下真空干燥过夜。将sPPP-K⁺溶于75mL DI H₂O。在剧烈搅拌下完全溶解后,加入75mL的2.0M H₂SO₄。将该溶液再搅拌2小时,然后过滤,用水洗涤几次,用乙醚洗涤两次。在120℃下真空干燥过夜后,回收sPPP-H⁺。

[0484] GPC分析: $M_n=135,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w=262,000\text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.49$ 。

[0485] ¹H NMR (500MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 4.93 (s, H⁺/H₂O), 6.16-7.54 (m, 36H), 8.92 (s, 4H)。

[0486] 膜浇铸

[0487] sPPP-H⁺膜由7w%DMSO溶液浇铸而成。例如:在80℃下将0.350g sPPP-H⁺溶于5.0mL DMSO中。然后将溶液通过玻璃纤维过滤器过滤并倒入直径为65mm的平的陪替氏培养皿中。将溶液在密封的真空烘箱中在大气压下在80℃下缓慢蒸发两天。两天后,将膜在0.5M H₂SO₄的水溶液中浸泡12小时。将膜用DI H₂O浸泡/洗涤4次,然后在100℃下真空干燥过夜。

[0488] Fenton测试过程

[0489] 将一片膜在80℃下真空干燥过夜,在80℃下搅拌下,将0.104g sPPP-H⁺放入装有20mL 3.0%H₂O₂的DI H₂O溶液的小瓶中。加入1.54mL的3.0ppm的FeSO₄。将所得溶液搅拌1小时。冷却至室温后,将溶液用亚硫酸钠淬灭直至溶液停止鼓泡。聚合物沉淀,并通过过滤回收,并用去离子水洗涤几次。然后将聚合物浸泡在1.0M HCl的水溶液中,然后用DI H₂O洗涤六次。将所得聚合物在120℃下干燥过夜。通过¹H NMR光谱分析该聚合物。

[0490] 膜非原位表征

[0491] 将小片(2cm×2cm)的sPPP-H⁺膜在2M NaCl中平衡过夜,以释放质子,随后用0.001M NaOH滴定至酚酞终点。在没有膜存在的情况下,在2M NaCl溶液中进行酸碱对照滴定,以确定空白滴定体积。滴定后,将膜浸入2M HCl中至少4h以使磺酸位点重新质子化。在120℃下真空干燥过夜后,测量膜的“干”重。使用方程1-S1计算膜的离子交换容量(IEC, mmol/g):

$$[0492] \quad \text{IEC} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}}{W_{\text{干}}} \quad (1-S1)$$

[0493] 其中 V_{NaOH} 和 M_{NaOH} 分别是NaOH溶液的空白校正体积(mL)和摩尔浓度(mol/L)。 $W_{\text{干}}$ 是膜的干重。

[0494] 在室温下将膜在去离子水中平衡过夜,并在确定“湿”重之前用Kim揩巾吸干以除去表面水。吸水率根据以下方程计算为质量相对于“干”重的增加百分比。报告的吸水率为三个类似样品测得的平均值。

$$[0495] \quad \text{WU} = \frac{W_{\text{湿}} - W_{\text{干}}}{W_{\text{干}}} \times 100\% \quad (1-S2)$$

[0496] 其中 $W_{\text{湿}}$ 和 $W_{\text{干}}$ 分别是膜的湿重和干重。

[0497] 通过在电导池的两个Pt电极之间放置膜(10mm x 5mm)来测量质子电导率,并使用Solartron 1260频率响应分析仪(FRA)通过AC阻抗谱施加在10MHz-100 Hz的频率范围内的100mV正弦交流电压。将所得的奈奎斯特图拟合到标准Randles等效电路,以确定膜电阻。使

用方程1-S3计算质子电导率(σ):

$$[0498] \quad \sigma_{H^+} = \frac{L}{R_{H^+} A} \quad (1-S3)$$

[0499] 其中L (cm) 是电极之间的距离, R_{H^+} (Ω) 是膜离子电阻, 而A (cm²) 是膜的横截面积。

[0500] 在保持在30℃的Espec型号SH-241湿度室内进行温度和湿度受控的测量。

[0501] 酸浓度(作为膜的自由质子浓度的近似值, 根据方程1-S4计算):

$$[0502] \quad [-SO_3H] = \frac{IEC_{\text{滴定}} + W_{\text{干}}}{V_{\text{湿}}} \quad (1-S4)$$

[0503] 有效质子淌度(μ_{H^+}) 由方程1-S5计算:

$$[0504] \quad \sigma_{H^+} = F [-SO_3H] \mu_{H^+} \quad (1-S5)$$

[0505] 其中F是法拉第常数。

[0506] 平面质子电导率是通过采用双电极配置的Solartron 1260频率响应分析仪(FRA)通过AC阻抗谱测量的。通过将电导池放置在维持在30℃的Espec型SH-241湿度室内, 测量在可变RH下的质子电导率。

[0507] 作为膜和在催化剂层中的燃料电池测试

[0508] 按照常规方法制造了优化的Nafion催化剂油墨: 将水添加到Pt/C粉末中, 并添加足以使MeOH:H₂O的最终比例为1:1的甲醇, 同时在搅拌下滴加离聚物溶液(Nafion[®]D520), 溶液中最终的1重量%固体由30重量%的离聚物和70重量%的Pt/C(TKK TEC-10E50E, 石墨化C上的46.4重量%的Pt)组成。通过喷涂机(Sono-Tek ExactaCoat SC)在80℃下将催化剂油墨施加到膜上, 电极面积为5cm²。为了产生离聚物电极, 类似地用20重量%的离聚物和3:1MeOH:H₂O的最终溶剂比制造催化剂油墨, 并类似地通过喷涂机施加。

[0509] 为了研究作为阴极的sPPPH+, 离聚物电极在Nafion[®]NR211上的负载为0.4mg Pt/cm², 在参比Nafion[®]D520阳极上的负载为0.2mg Pt/cm²。对于作为膜的sPPP-H⁺, 将Nafion[®]D520电极施加到113μm sPPP-H⁺膜上。对于完全sPPPH+, 将离聚物电极施加到150μm sPPP-H⁺膜上。

[0510] 所得MEA被安装在燃料电池硬件中; 使用标准的3密耳层压板, 将具有离聚膜的MEA层压至4cm²的最终活性区域。使用常规GDL(Sigracet24BC), 其垫片足以使用30英寸·磅的扭矩将GDL压缩20-30%。

[0511] 使用燃料电池测试站(Teledyne Medusa RD 890CL, Scribner Associates Inc.) 评价燃料电池性能。通过以25mA/cm²的增量缓慢增加电流, 然后通过欧姆区极化曲线调节MEA, 直到达到一致的功能, 约6小时。极化曲线是在以下条件下获得的: 在80℃下在100%相对湿度(RH)条件下, 0.5/1.0slpm H₂/O₂, 从零到高电流密度, 在OCV下5min/pt和200mA/cm²增量, 直到0.25V电位截止值, 包括在从2-20mA/cm²的2mA/cm²增量下1min/pt, 和在50、100和150mA/cm²下5min/pt, 以解析动力学区。通过方程1-S6由欧姆区域中的iR降确定膜电导率(电流中断方法):

$$[0512] \quad \sigma_{H^+} = \frac{l}{(R_{\text{总}} - R_{\text{单元}})A} \quad (1-S6)$$

[0513] 其中 σ_{H^+} 是质子电导率, l 是膜厚度, $R_{\text{总}}$ 是总测量电阻, $R_{\text{单元}}$ 是恒定单元偏移量(来自恒电位仪、流场、硬件和GDL), A 是面积。

[0514] 对于阴极和完全烃MEA, 所有电化学数据均由组合的恒电位仪/增益相位分析仪(PAR VersaStat)在0.25/0.5slpm H_2/N_2 下将调节的CCM平衡至低电位后确定。计时电流法(CA)、线性扫描伏安法(LSV)和电化学阻抗谱法(EIS)在0.25/0.5slpm H_2/N_2 下进行。

[0515] CA是这样进行的: 在0V时保持电位, 然后以0.1V的间隔从0.1-0.5V保持电位, 每步30s。燃料渗透为赝电容区之后在0.5V下的计算值 \pm 基于平均电流的样品标准偏差。 $<0.5V$ 的较低电位阶跃确认电极完全激活, 并且不存在电子短路。LSV是这样进行的: 从开路电位到0.6V进行 $2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 电位扫描, 确认没有电子短路并确认燃料渗透。

[0516] 用0.45V的偏置电压进行EIS, 从 $1-10^5\text{Hz}$ 进行10V AC扫描。催化剂层中的质子电导率是通过标准方法计算的, 例如, 在Strong等人, J. Electrochem. Soc. 2015, 162, F513中描述。

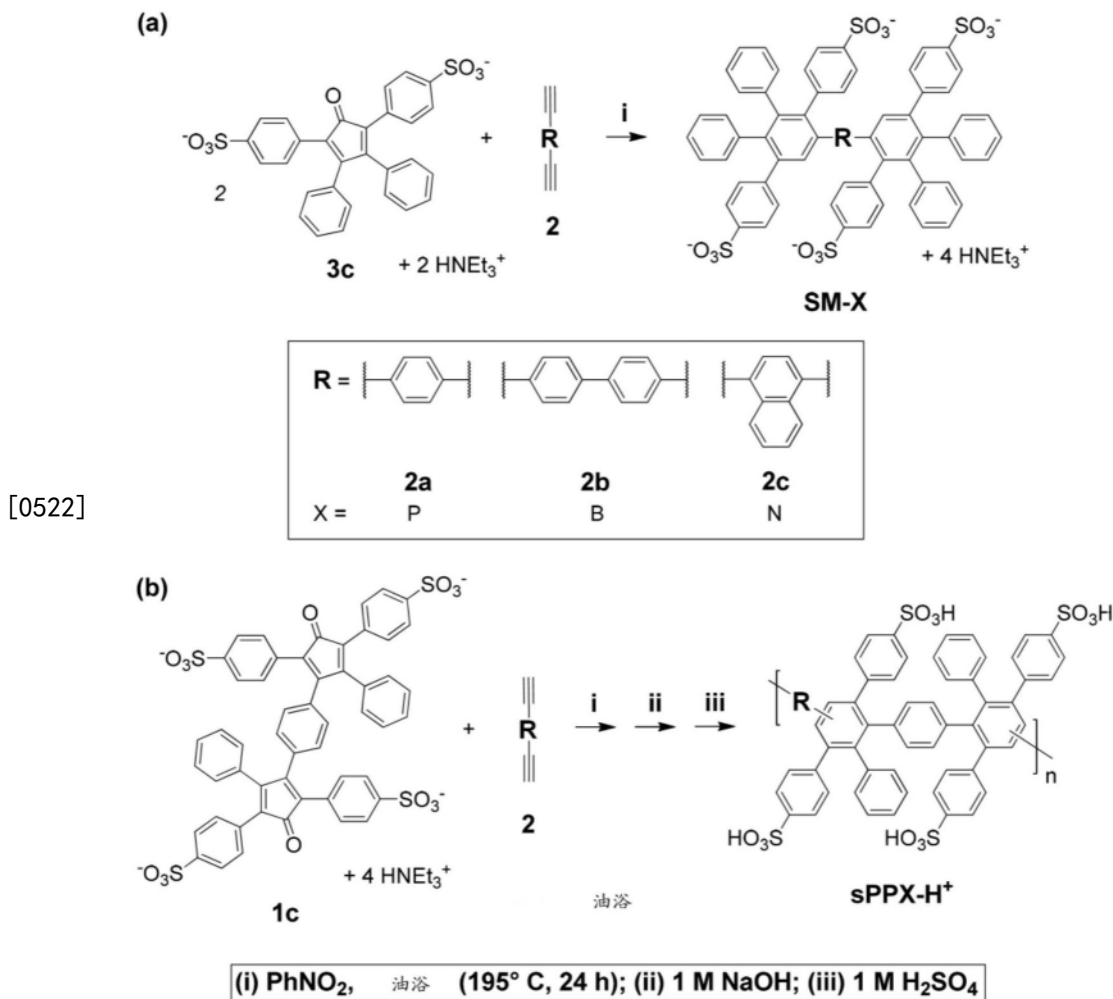
[0517] CV在 $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下进行, 初始电位为0.4V, 顶点电位为0.04和0.8V。ECSA由积分的 H_2 吸附和解吸峰计算得出。根据在0.35-0.55V区域中正向和反向扫描之间的最小距离来计算 C_{dl} 。

[0518] 实施例2. 高度稳定、低气体渗透、质子电导的苯化亚苯基聚合物

[0519] 在该实施例中, 研究了两类新的磺化苯基化聚亚苯基离聚物作为基于聚芳族的质子交换膜。两种类型的离聚物均具有高离子交换容量, 但在高温下不溶于水。它们在完全水合条件下和降低的相对湿度下均表现出高质子电导率, 并且对自由基进攻具有显著的恢复。用包含每种离聚物膜的膜电极组件构建的燃料电池产生的高原位质子电导率和峰值功率密度都比使用Nafion参比膜获得的更高。原位化学/机械加速应力测试表明, 与Nafion基准系统相比, 此类聚芳族膜实现显著更低的气体渗透和更低的降解速率。从分子组成上设计的磺化苯基化亚苯基聚合物可用作质子电导介质。

[0520] 提出了利用Diels-Alder(D-A)聚合反应合成磺化苯基化亚苯基聚合物, 并着重于分子设计以增强sPPP- H^+ 的正面特性。这是通过在聚合物主链中掺入间隔单元联苯基和萘基来实现的。低聚亚苯基模型化合物的合成研究有助于聚合物合成条件的优化, 该化合物与类似聚合物具有结构相似性, 但更易于表征。联苯基和萘基连接的小分子SM-B和SM-N分别通过3c和接头2b或2c之间的[4+2]D-A环加成获得(方案2-1a)。为了证实期望的间隔单元在有助于D-A反应所必需的温度下的稳定性, 采用与预期聚合条件相同的反应条件。

[0521] 方案2-1a和2-1b. 磺化支链亚苯基低聚物(2-1a)和亚苯基聚合物(2-1b)



[0523] 使用预磺化单体实现在对其位置进行精确控制的情况下,每个重复单元包含四个磺酸基的聚合物的合成。合成是通过在单体1c和接头2b或2c之间的[4+2]D-A环加成实现的,分别产生sPPB-HNEt₃⁺和sPPN-HNEt₃⁺(方案2-1b)。每种化合物的详细合成概述如下。凝胶渗透色谱(GPC)分析表明,sPPB-HNEt₃⁺的M_w为175,000Da(M_w/M_n=1.56),而sPPN-HNEt₃⁺的M_w为329,000Da(M_w/M_n=2.33)。使用三乙铵阳离子作为内部探针,通过¹H NMR谱分析证实了成功的聚合反应。观察到了甲基质子(36H)、亚甲基质子(24H)和聚合物芳族主链质子(sPPB-HNEt₃⁺40H;sPPN-HNEt₃⁺38H)之间的预期积分比。

[0524] 将聚合物酸性形式sPPB-H⁺和sPPN-H⁺从DMSO溶液(5%w/w)浇铸到膜中,并在85℃下干燥过夜。吸水率和溶胀率总结在表2-1中。两种聚合物均在80℃下不溶于DI H₂O。sPPB-H⁺显示的吸水率和溶胀值比sPPN-H⁺低得多,但比Nafion NR-211高。

[0525] 由于Fenton试剂能够在溶液中生成含氧自由基,因此通常用作初步的非原位加速降解试验,用于研究PEM的氧化稳定性。暴露于Fenton试剂(1h,80℃)后,膜未显示可观察到的质量损失(sPPB-H⁺和sPPN-H⁺分别为0.69±0.71%和0.09±0.62%),并且化学结构没有变化(¹H NMR),表明其对自由基进攻具有很高的化学恢复。

[0526] 滴定实验表明,分别与3.46meq.g⁻¹和3.54meq.g⁻¹的相应理论值相比,sPPB-H⁺和sPPN-H⁺的IEC值分别为3.19±0.05meq.g⁻¹和3.28±0.06meq.g⁻¹。这些IEC略低于sPPP-H⁺膜的观察值(3.47meq.g⁻¹实验值,3.70meq.g⁻¹理论值),这是由于掺入联苯基和萘基部分导致的当量增加。

[0527] 使用电化学阻抗谱法(EIS)在30℃和80℃下在30%至95%范围内的相对湿度(RH)下进行质子电导率测量(图8A和8B)。sPPN-H⁺在95%RH下在30℃和80℃下分别观察到222mS cm⁻¹和268mS cm⁻¹的最大值。这些值明显高于先前报道的磺化亚苯基聚合物,和在相同条件下获得的Nafion NR-211的值79mS cm⁻¹(30℃)和113mS cm⁻¹(80℃)。sPPB-H⁺在30℃和80℃下分别显示129mS cm⁻¹和172mS cm⁻¹的质子电导率,同样比先前报道的sPPP-H⁺和NR-211大。如预期的那样,在较低的RH下电导率下降,这是由于膜含水量减少。sPPN-H⁺的高质子电导率可能是由于其显著的高吸水率,这可能使整个材料中含水区域的连通性更高。酸浓度([SO₃H])的比较:sPPN-H⁺、sPPB-H⁺和NR-211的分别为1.17、1.43和1.55mmol_{SO3H}/cm³_膜;其质子淌度值(μ_H⁺):在30℃下为2.0、0.9和0.5×10⁻³cm² V⁻¹s⁻¹,进一步支持了这一主张(表2-3)。也就是说,尽管膜具有比NR-211低的酸浓度,但它们的质子淌度要高得多(特别是对于sPPN-H⁺的情况)。

[0528] 通过超声喷涂在33±2μm sPPB-H⁺和80±4μm sPPN-H⁺膜上沉积含PFSA离聚物和0.4mg Pt·cm⁻²的催化剂层。将这些作为燃料电池安装并原位调节,在RH循环的25小时内显示出高度重复的运行(图12)。在80℃零背压的情况下,sPPB-H⁺和sPPN-H⁺膜电极组件(MEA)显示1237和927mW·cm⁻²的峰值功率密度,比使用N212参比MEA获得的峰值功率密度高56%和17%(图9)。使用H₂/空气,这些MEA显示587和445mW·cm⁻²的峰值功率密度,分别比N212大29%和相似(图14)。使用H₂/O₂和H₂/空气,发现与N211的有利比较导致膜厚度的差异和气体扩散层(GDL)优化(图14和15)。在这两种情况下,通过iR降方法在操作过程中测量并通过高频电阻测量验证的原位膜电阻(插图)均显著低于N212 MEA参比,这对于烃膜而言是非典型的。对于基于sPPB-H⁺或sPPN-H⁺的MEA,原位电导率(导致膜厚度的差异)为170±21和261±22mS·cm⁻¹,在80℃时分别比N212大111和223%(图13A和13B)。

[0529] 进行由高温,在开路电压(OCV)下的低RH电位保持组成的原位化学/机械加速应力测试(AST),将sPPB-H⁺与N211参比进行比较(图10)。使用H₂/空气,sPPB-H⁺/N211的初始OCV为0.965/0.942V。1、10、50和100h时的损耗分别为2/66、29/181、55/231和111/271mV(表2-4)。此外,sPPB-H⁺的H₂气体渗透大大低于N211,例如,在42小时为0.5,相比于3.8mA/cm²(图2-S45)。如图10所示,N211电池在100h后显示出故障迹象,H₂渗透电流接近100mA/cm²,而sPPB-H⁺电池在100h加速降解后表现出12mA/cm²渗透电流。sPPB-H⁺电池在400小时后的OCV维持在0.71,而N211电池在100h加速降解后降至0.7V以下,表明sPPB-H⁺膜电池显示的寿命是N211的4倍。Nafion 211电池在153h时完全失效,而sPPB-H⁺电池在400h后提供极化曲线(图17),显示最终OCV为0.71V,原位电导率仅降低31%,仍然比在寿命开始时的N211完全调节的电池高出21%(图18)。

[0530] 因此,证明了两种新的磺化亚苯基低聚物SM-N和SM-B的合成,引出了它们相应的磺化亚苯基聚合物sPPB-HNEt₃⁺和sPPN-HNEt₃⁺的合成。预磺化技术可在D-A聚合后实现磺酸部分的完全保留,并且所得聚合物具有高分子量。交换成活性酸性形式得到sPPB-H⁺和sPPN-H⁺,将其浇铸到膜中以进一步表征。即使在RH降低的情况下,EIS分析也显示优异的质子电导率。两种聚合物在非优化条件下均表现出卓越的燃料电池性能,即使经过400h加速应力测试,sPPB-H⁺仍保持高电导率。

[0531] 仪器和材料

[0532] 在室温下(T=298K),在配备有5mm TXI反转探头的Bruker AVANCE III 500MHz上

记录¹H和¹³C NMR谱,DMSO-d₆作为溶剂。

[0533] 使用Water HPLC HR 5、HR 4和HR 3色谱柱,使用HPLC级DMF(含0.10M LiBr)作为洗脱剂,获得体积排阻色谱分析。从Waters Associates Inc.购买的聚苯乙烯样品用作校准标准。

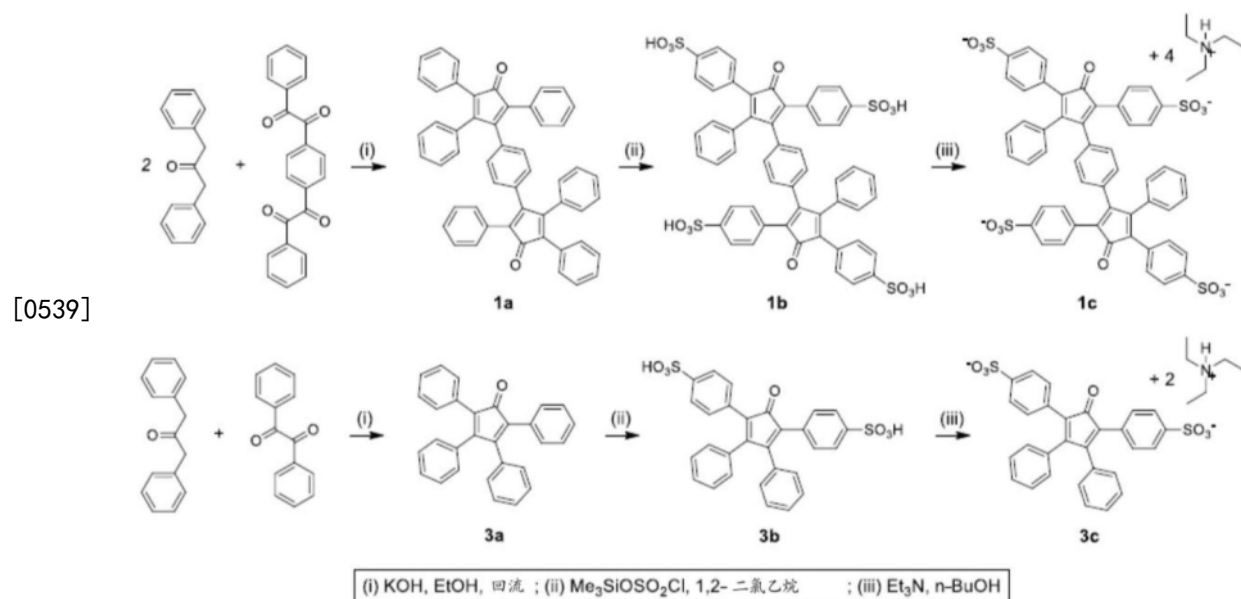
[0534] 在PerkinElmer STA6000上,在氮气气氛下,以每分钟10℃的速率从30℃加热至600℃,进行热重分析(TGA)测量,以评估聚合物的热稳定性。

[0535] 三乙胺(99%,Anachemia Science)和1,4-二溴萘(98%)购自Combi-Blocks, Inc.。丙酮、二氯甲烷(DCM)、乙醚(试剂级)、甲醇(MeOH)、石油醚(PE)、碳酸钾(K₂CO₃,试剂级)购自Thermo Fisher Scientific。正丁醇、二氯乙烷(DCE)、二甲基亚砜(DMSO)、乙酸乙酯(AcOEt)和氢氧化钾(KOH,试剂级)购自Caledon Laboratories Ltd.硝基苯(ACS试剂,>99%)、三甲基甲硅烷基氯磺酸酯(99%)和4,4'-二碘联苯(工业级,90%)购自Sigma Aldrich Canada Co.。二甲基甲酰胺(DMF,无水HPLC级)购自J&K Scientific.。无水乙醇购自Commercial Alcohols。

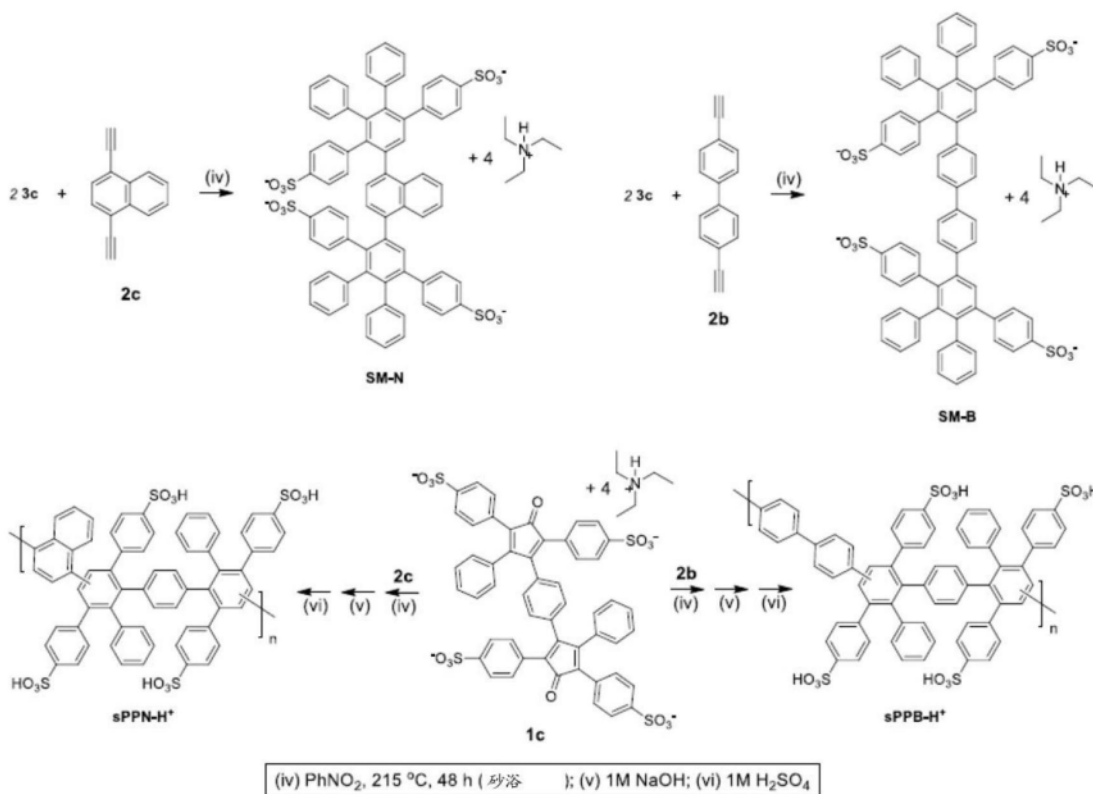
[0536] 二苯基膦二茂铁二氯化钡(97%)购自Strem Chemicals, Inc.。1,3-(二苯基)丙-2-酮(98%)、双苄基(bisbenzyl)(98%)和三甲基甲硅烷基乙炔基(trimethylsilylethynyl)(98%)购自Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. America。二苯基膦二氯化钡(98%)购自Strem Chemicals, Inc.。碘化亚铜(99.9%)购自Santa Cruz Biotechnology, Inc.。所有前述试剂无需进一步纯化即可使用。

[0537] 合成途径

[0538] 方案2-S1.化合物3c的合成



[0540] 方案2-S2.化合物sPPB-H⁺的合成



[0541]

[0542] 四苯基环戊二烯酮 (3a)

[0543] 将无水乙醇 (40mL)、苯偶酰 (4.21g, 20mmol) 和 1,3-(二苯基) 丙-2-酮 (4.21g, 20mmol) 的混合物合并到一个装有搅拌棒的 100mL 二颈圆底烧瓶中。该烧瓶配有冷凝器和加盖的加料漏斗, 并在回流下搅拌 30 分钟以使其完全溶解。然后使用加料漏斗将 KOH (1.12g, 20mmol 溶于 6mL 无水乙醇中) 溶液滴加到黄色溶液中。将得到的黑色溶液在回流下再搅拌 30 分钟, 然后在冰浴中冷却至 0°C。将溶液过滤并将沉淀用冰冷的乙醇洗涤几次, 在空气流下干燥 20 分钟, 然后在 50°C 的真空烘箱中过夜。获得产物, 为有光泽的黑色结晶粉末 (6.55g, 17.04mmol, 85.2%)。

[0544] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.25-7.21 (m, 12H), 7.17 (t, $J=7.4\text{Hz}$, 4H), 6.93 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 4H)。

[0545] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ (ppm): 200.5, 154.6, 133.2, 130.9, 130.3, 129.5, 128.6, 128.2, 128.1, 127.6, 125.5。

[0546] LRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$ 理论值 385.1592, 实测值 385.1572。

[0547] 4,4'-(2-氧代-4,5-二苯基环戊-3,5-二烯-1,3-二基)二苯磺酸 (3b)

[0548] 向带有搅拌棒的 500mL 二颈圆底烧瓶中加入二氯乙烷 (300mL)。它配备有隔膜和密封的滴液漏斗, 并且系统用氩气脱气。将 1a (4.47g, 11.63mmol) 加入到二氯乙烷中, 并将混合物搅拌, 同时脱气 15 分钟。将三甲基甲硅烷基氯磺酸酯 (12.54mL, 81.38mmol) 在 15mL 脱气的二氯乙烷中稀释, 注入滴液漏斗中, 并滴加至烧瓶中。将混合物搅拌 12 小时, 然后加入乙醇 (3mL), 然后再搅拌 2 小时。将反应物倒入戊烷中, 过滤, 并将沉淀用戊烷和乙醚洗涤。在 80°C 下真空干燥 12 小时, 得到最终产物, 为亮紫色粉末 (5.34g, 9.81mmol, 84.3%)。

[0549] ^1H NMR (500MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm): 7.79 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 7.44 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 4H), 7.34 (dd, $J=7.9\text{Hz}$, 2H), 7.28 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 7.06-7.03 (m, 4H), 3.10 (s, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$)。

[0550] ^{13}C NMR (125MHz, DMSO- D_6) δ (ppm) : 199.48, 155.08, 147.05, 132.63, 130.68, 129.25, 128.90, 128.72, 128.16, 125.23, 124.60。

[0551] LRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}_2$ 理论值 543.0578, 实测值 543.3906, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 271.2513。

[0552] 4,4'-(2-氧代-4,5-二苯基环戊-3,5-二烯-1,3-二基)二苯磺酸盐-三乙铵盐 (3c)

[0553] 向装有丁醇(150mL)和搅拌棒的500mL圆底烧瓶中加入1b(3.99g, 7.33mmol)。在恒定剧烈搅拌下,将滴液漏斗连接至烧瓶,并用于向混合物中滴加三甲胺(10.21mL, 73.30mmol)。将反应搅拌2h,过滤,并将沉淀用三甲胺和乙醚洗涤。在80℃下真空干燥12小时,得到最终产物,为亮紫色粉末(5.20g, 6.96mmol, 95.0%)。

[0554] ^1H NMR (500MHz, DMSO- D_6) δ (ppm) : 8.86 (br. s, 2H), 7.46 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 4H), 7.29-7.23 (m, 6H), 7.12 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 4H), 6.99-6.97 (m, 4H), 3.10 (q, $J=7.3\text{Hz}$, 12H), 1.18 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 18H)。

[0555] ^{13}C NMR (125MHz, DMSO- D_6) δ (ppm) : 199.46, 154.97, 147.30, 132.62, 130.47, 129.14, 128.86, 128.62, 128.09, 125.17, 124.56, 45.76, 8.64。

[0556] LRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{S}_2$ 理论值 543.0578, 实测值 543.3925, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 271.2528. $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$ 理论值 102.1277, 实测值 102.1299。

[0557] 4,4'-双(三甲基甲硅烷基)联苯

[0558] 在充满氩气的带有搅拌棒的500mL三颈圆底烧瓶中制备4,4'-二碘联苯(10.09g, 24.85mmol)在二乙胺(320mL)中的混合物。加入催化量的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (174.4mg, 0.249mmol)和 CuI (47.3mg, 0.249mmol),用隔膜密封烧瓶并开始搅拌。通过隔膜注入乙炔基三甲基硅烷(7.43mL, 52.19mmol),并将得到的混合物置于51℃下搅拌36h。将反应冷却至室温,并通过过滤除去所得白色沉淀。收集滤液,并在减压下除去溶剂混合物。使用柱色谱(在二氧化硅上,己烷)纯化得到的深棕色残余物,得到纯产物,为白色结晶固体(6.06g, 17.48mmol, 70.4%)。

[0559] ^1H NMR (500MHz, 丙酮- d_6) δ (ppm) : 7.71 (d, $J=7.9\text{Hz}$, 4H), 7.56 (d, $J=7.8\text{Hz}$, 4H), 0.25 (s, 18H)。

[0560] ^{13}C NMR (125MHz, 丙酮- d_6) δ (ppm) : 140.90, 133.22, 127.73, 123.39, 105.66, 95.60, 0.00。

[0561] 4,4'-二乙炔基联苯 (2b)

[0562] 在配备有搅拌棒的50mL圆底烧瓶中,将4,4'-双(三甲基甲硅烷基)联苯(1.80g, 5.19mmol)溶于乙醚/甲醇溶剂混合物(1:1, 30mL)中。在剧烈搅拌下缓慢加入 K_2CO_3 (7.18g, 51.93mmol),并将反应在室温下进一步搅拌6h。将反应物倒入水(250mL)中,并用DCM(3x 125mL)萃取水层。合并有机萃取物,用 MgSO_4 干燥,并在减压下除去溶剂混合物,得到纯产物,为浅米色结晶固体(1.04g, 5.14mmol, 99.0%)。

[0563] ^1H NMR (500MHz, 丙酮- d_6) δ (ppm) : 7.72 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 4H), 7.60 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 4H), 3.74 (s, 2H)。

[0564] ^{13}C NMR (125MHz, 丙酮- d_6) δ (ppm) : 141.10, 133.39, 127.83, 122.67, 83.90, 80.14。

[0565] 1,4-双(三甲基甲硅烷基乙炔基)萘

[0566] 在充满氩气的带有搅拌棒的100mL圆底Schlenk烧瓶中制备1,4-二溴萘(2.002g, 7mmol)在二乙胺(70mL)中的混合物。加入催化量的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (49.1mg, 0.070mmol)和 CuI

(13.3mg, 0.070mmol), 用隔膜密封烧瓶并开始搅拌。通过隔膜注入乙炔基三甲基硅烷(2.08mL, 14.7mmol), 并将得到的混合物置于51℃下搅拌72小时。将反应冷却至室温, 然后在冰浴中冷却至0℃, 然后过滤。收集滤液, 并在减压下除去溶剂混合物。将得到的深褐色残余物溶于乙醚(40mL), 并用NH₄Cl (3x 15mL)、10% v/v HCl (3x15mL) 和盐水 (3x15mL) 洗涤。有机层经MgSO₄干燥, 过滤, 并在减压下除去溶剂混合物。获得的产物为棕黄色不透明粉末(2.05g, 6.4mmol, 91.5%)。

[0567] ¹H NMR (500MHz, CDC13) δ (ppm): 8.34 (dd, J=6.4, 3.3Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.60 (dd, J=6.4, 3.3Hz, 2H), 0.33 (s, 18H)。

[0568] ¹³C NMR (125MHz, CDC13) δ (ppm): 133.23, 130.12, 127.39, 126.70, 121.69, 102.95, 101.51, 0.20。

[0569] 1,4-二乙炔基萘(2c)

[0570] 在配备有搅拌棒和加料漏斗的250mL圆底烧瓶中, 将1,4-双(三甲基甲硅烷基乙炔基)萘(1.93g, 6.02mmol) 溶解在THF/甲醇溶剂混合物(4:1, 100mL) 中。在剧烈搅拌下滴加K₂CO₃(1.83g, 13.24mmol, 在2mL H₂O中) 溶液, 并将反应在室温下进一步搅拌6h。在减压下除去溶剂混合物, 并使用柱色谱(己烷:氯仿3:1, 在二氧化硅上) 纯化粗产物, 得到纯产物, 为米色结晶固体(1.00g, 5.68mmol, 94.3%)。

[0571] ¹H NMR (500MHz, CDC13) δ (ppm): 8.38 (dd, J=6.4, 3.3Hz, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.63 (dd, J=6.4, 3.3Hz, 2H), 3.56 (s, 2H)。

[0572] ¹³C NMR (125MHz, CDC13) δ (ppm): 133.32, 130.45, 127.62, 126.59, 121.10, 83.78, 81.55。

[0573] 联苯连接的小分子(SM-B)

[0574] 向装有氩气和搅拌棒的25mL Schlenk烧瓶中加入分子3c(1.251g, 1.675mmol)、接头2b(0.165g, 0.817mmol) 和硝基苯(13mL)。用隔膜密封烧瓶, 并使用液氮进行三个冷冻-泵抽-解冻循环。将混合物剧烈搅拌10分钟, 然后置于中等搅拌下在215℃下反应48小时。将反应冷却至室温。加入乙酸乙酯(2mL) 以促进沉淀, 并将反应物倒入乙酸乙酯(200mL) 中并回流4h, 过滤, 并用沸腾的乙酸乙酯洗涤沉淀两次, 用乙醚洗涤一次。将该化合物在80℃下真空干燥过夜, 得到纯产物, 为淡灰色固体(1.227g, 0.748mmol, 91.6%)。

[0575] ¹H NMR (600MHz, 甲醇-d₄) δ (ppm): 7.66 (d, J=8.0Hz, 4H), 7.51 (s, 2H), 7.46 (d, J=8.0Hz, 4H), 7.44 (s, 4H), 7.28 (d, J=8.0Hz, 4H), 7.25 (d, J=8.0Hz, 4H), 7.06 (d, J=8.1Hz, 4H), 6.97-6.84 (m, 20H), 3.17和2.99(两个四重峰, J=7.3Hz, 24H), 1.27(两个重叠的三重峰, J=7.1Hz, 36H)。

[0576] ¹³C NMR (150MHz, 甲醇-d₄) δ (ppm): 145.18, 144.35, 143.80, 143.74, 143.46, 141.89, 141.87, 141.66, 141.25, 141.05, 140.99, 140.12, 139.76, 132.64, 132.64, 132.62, 132.54, 132.10, 131.53, 130.91, 128.12, 127.86, 127.17, 126.94, 126.74, 126.36, 125.72, 47.92和43.55, 11.57和9.24。

[0577] LRMS [M-e]⁻: C₇₂H₅₀O₁₂S₄ 理论值1234.2185, 未观察到, [M-e]²⁻ 616.4654, [M-e]³⁻ 410.6887 [M-e]⁴⁻ 307.7937。

[0578] [M+H]⁺: C₆H₁₆N 理论值102.1277, 实测值102.1297。

[0579] 萘连接的小分子(SM-N)

[0580] 向装有氩气和搅拌棒的25mL Schlenk烧瓶中加入分子3c (1.260g, 1.687mmol)、接头2c (0.145g, 0.823mmol) 和硝基苯 (13mL)。用隔膜将烧瓶密封, 并使用液氮进行三个冷冻-泵抽-解冻循环。将混合物剧烈搅拌10分钟, 然后置于中等搅拌下在215℃下反应48小时。将反应冷却至室温。加入乙酸乙酯(2mL) 以促进沉淀, 并将反应物倒入乙酸乙酯(200mL) 中并回流4h, 过滤, 并用沸腾的乙酸乙酯洗涤沉淀两次, 用乙醚洗涤一次。将化合物在80℃下真空干燥过夜, 得到纯产物, 为浅灰色固体(1.240g, 0.768mmol, 93.3%)。

[0581] ^1H NMR (600MHz, 甲醇-d₄) δ (ppm): 7.77 (dd, $J=6.4, 3.3\text{Hz}$, 2H), 7.62 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 5H), 7.41 (dd, $J=6.5, 3.3\text{Hz}$, 2H), 7.32 (dd, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 7.30 (s, 2H), 7.26 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 7.20 (s, 2H), 7.09 (dd, $J=8.1\text{Hz}$, 2H), 6.98-6.79 (m, 20H), 3.11 (q, $J=7.3\text{Hz}$, 24H), 1.22 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 36H)。

[0582] ^{13}C NMR (150MHz, 甲醇-d₄) δ (ppm): 144.98, 144.46, 143.60, 143.48, 141.58, 141.42, 141.21, 141.18, 141.01, 140.35, 139.59, 133.46, 132.77, 132.66, 132.59, 132.50, 131.06, 128.42, 128.14, 127.86, 127.83, 127.64, 126.97, 126.80, 126.73, 126.42, 125.23, 47.88, 9.22。

[0583] LRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: $\text{C}_{70}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{S}_4$ 理论值1208.2029, 未观察到, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 603.1008, $[\text{M}-\text{e}]^{3-}$ 401.7318 $[\text{M}-\text{e}]^{4-}$ 301.0470。

[0584] $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$ 理论值102.1277, 实测值102.1278。

[0585] 1,4-双(2,4,5-三苯基环戊二烯酮)苯(1a)

[0586] 将无水乙醇(600mL)、1,4-双苯偶酰(6.51g, 19.02mmol) 和1,3-(二苯基)丙-2-酮(8.40g, 39.94mmol) 的混合物合并并在装有搅拌棒的1L二颈圆底烧瓶中。该烧瓶配备有冷凝器和加盖的加料漏斗, 并在回流下搅拌1小时以使其完全溶解。然后使用加料漏斗将KOH (2.14g, 38.04mmol 溶解在10mL 无水乙醇中) 溶液滴加到黄色溶液中。将得到的黑色溶液在回流下再搅拌1小时, 然后在冰浴中冷却至0℃。将溶液过滤并将沉淀用冰冷的乙醇洗涤几次, 并在80℃下真空干燥8小时。将得到的黑色粉末在二氯甲烷中重结晶, 得到深紫色的针状结晶固体产物(9.16g, 13.26mmol, 69.7%)。

[0587] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7.30-7.18 (m, 26H), 6.92 (d, $J=7.1\text{Hz}$, 4H), 6.78 (s, 4H)。

[0588] ^{13}C NMR (125MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 200.60, 154.93, 154.67, 134.12, 133.51, 131.41, 131.26, 130.66, 130.60, 129.77, 129.51, 129.05, 128.53, 128.12, 128.07, 126.19, 125.93。

[0589] LRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 理论值690.2559, 实测值691.2411。

[0590] 四(对磺化)双四环酮(1b)

[0591] 向带有搅拌棒的1L二颈圆底烧瓶中加入二氯乙烷(550mL)。其配备有隔膜和密封的滴液漏斗, 并且系统用氩气脱气。将双四环酮1a (6.00g, 8.69mmol) 添加到二氯乙烷中, 搅拌混合物, 同时脱气15分钟。将三甲基甲硅烷基氯磺酸酯(21.40mL, 138.96mmol) 稀释在30mL 脱气的二氯乙烷中, 注入滴液漏斗中, 并滴加到烧瓶中。将混合物搅拌16小时, 然后加入乙醇(3mL), 接着再搅拌2小时。将反应物倒入戊烷(2L) 中, 并将得到的沉淀过滤, 用戊烷和冷的乙醚洗涤。在60℃下真空干燥12小时, 得到最终产物, 为紫色固体粉末(8.43g, 8.34mmol, 96.0%)。

[0592] ^1H NMR (500MHz, $\text{DMSO}-\text{D}_6$) δ (ppm): 7.53 (s, 4H, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$), 7.50 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 4H),

7.48 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 4H), 7.33 (m, 2H), 7.25 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 4H), 7.13 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 7.08 (d, $J=8.3\text{Hz}$, 4H), 6.92 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 4H), 6.86 (s, 4H)。

[0593] ^{13}C NMR (125MHz, DMSO- D_6) δ (ppm): 199.38, 154.79, 154.63, 147.14, 147.08, 133.18, 132.08, 130.57, 130.23, 129.19, 128.96, 128.79, 128.63, 128.13, 125.26, 125.21, 124.44, 124.15。

[0594] LRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_{14}\text{S}_4$ 理论值 1010.0831, 实测值 1009.5466, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 504.3521, $[\text{M}-\text{e}]^{3-}$ 335.9417 $[\text{M}-\text{e}]^{4-}$ 2561.7321。

[0595] 四三乙铵四(对磺化)双四环酮(1c)

[0596] 向装有丁醇(300mL)和搅拌棒的1L圆底烧瓶中加入1b(6.50g, 6.43mmol)。将滴液漏斗连接至烧瓶,并在剧烈搅拌下将三甲胺(144mL, 1.03mol)滴加到该混合物中。将反应搅拌12小时,过滤,并将沉淀用三甲胺(200mL)和乙醚(500mL)洗涤。在120℃下真空干燥72小时,得到最终产物,为亮紫色粉末(9.02g, 6.37mmol, 99.1%)。

[0597] ^1H NMR (500MHz, DMSO- D_6) δ (ppm): 8.85 (s, 4H), 7.49 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 7.47 (d, $J=8.1\text{Hz}$, 4H), 7.33 (m, 2H), 7.25 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 4H), 7.13 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 4H), 7.09 (d, $J=8.2\text{Hz}$, 4H), 6.92 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 4H), 6.86 (s, 4H), 3.09 (q, $J=7.5\text{Hz}$, 24H), 1.17 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 36H)。

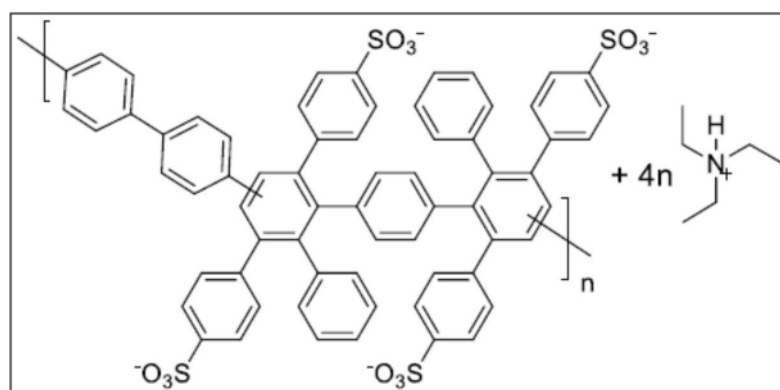
[0598] ^{13}C NMR (125MHz, DMSO- D_6) δ (ppm): 199.40, 154.76, 154.58, 147.26, 147.24, 132.08, 131.13, 130.50, 130.12, 129.16, 129.04, 128.92, 128.78, 128.61, 128.11, 125.24, 125.19, 124.44, 124.15, 45.76, 8.63。

[0599] LRMS $[\text{M}-\text{e}]^-$: 理论值 $\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_{14}\text{S}_4$ 1010.0831, 实测值 1009.5577, $[\text{M}-\text{e}]^{2-}$ 504.3578, $[\text{M}-\text{e}]^{3-}$ 335.9443 $[\text{M}-\text{e}]^{4-}$ 251.7326。

[0600] $[\text{M}+\text{H}]^+$: 理论值 $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$ 102.1277, 实测值 102.1284。

[0601] 磺化聚亚苯基(联苯连接的)三乙基铵盐(sPPB-HNEt₃+)

[0602]



[0603] 向装有氩气和搅拌棒的25mL Schlenk烧瓶中加入单体1c(1.249g, 0.882mmol)、接头2b(0.184g, 0.909mmol)和硝基苯(13mL)。用隔膜将烧瓶密封,并使用液氮进行三个冷冻-泵抽-解冻循环。然后将该混合物置于215℃下在中等搅拌下反应48小时。冷却后,将反应物倒入乙酸乙酯(600mL)中并回流4h,过滤并收集沉淀,用沸腾的乙酸乙酯洗涤两次,并用乙醚洗涤一次。将该聚合物在80℃下真空干燥过夜,得到纯聚合物,为棕色粉末(1.31g, 0.839mmol, 95.1%)。

[0604] ^1H NMR (500MHz, DMSO- D_6) δ (ppm): 8.89 (s, 4H), 7.56-6.02 (m, 40H), 3.05 (两个重叠的四重峰, $J=7.3\text{Hz}$, 24H), 1.10 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 36H)。

[0605] GPC分析: $M_n=112,000\text{g mol}^{-1}$, $M_w=175,000\text{g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.56$ 。

[0606] 磺化聚亚苯基(联苯连接的)酸(sPPB-H⁺)

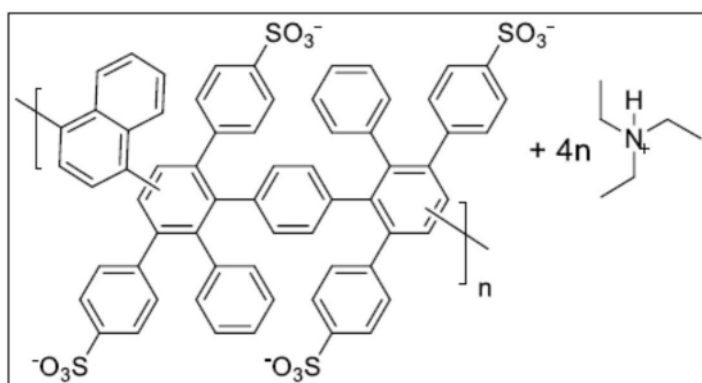
[0607] 在室温下剧烈搅拌下,将sPPB-HNEt₃⁺(1.01g,0.647mmol的重复单元)溶解在250mL圆底烧瓶中的甲醇(50mL)中,然后滴加1M NaOH(50mL的甲醇溶液)。形成沉淀后,将溶液再搅拌2小时,然后过滤,沉淀用甲醇洗涤三次,用乙醚洗涤一次。将聚合物sPPB-Na⁺在80℃的真空下干燥过夜,然后在室温下剧烈搅拌下将其溶于250mL圆底烧瓶中的水(50mL)中,向其中滴加1M硫酸溶液(50mL水溶液)。形成沉淀后,将溶液再搅拌2小时,然后过滤,将聚合物用水洗涤三次,并用乙醚洗涤一次。在80℃下真空干燥过夜,得到纯产物,为深褐色固体(0.64g,0.553mmol的重复单元,85.5%)。

[0608] ¹H NMR(500MHz, DMSO-D₆) δ(ppm): 6.02-7.60(m, 40H), 4.19(s, H₂O/H₃O⁺)。

[0609] GPC分析: $M_n=130,000\text{g mol}^{-1}$, $M_w=189,000\text{g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=1.45$ 。

[0610] 磺化聚亚苯基(萘连接的)三乙基铵盐(sPPN-HNEt₃⁺)

[0611]



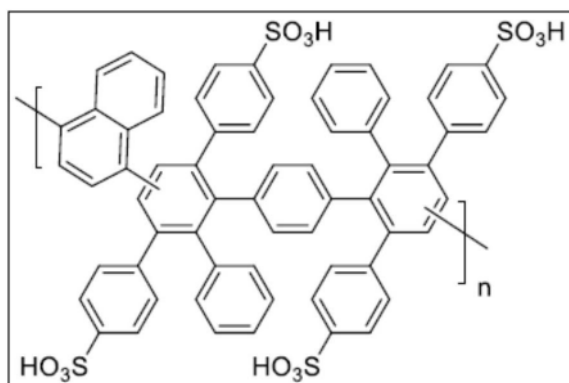
[0612] 向装有氩气和搅拌棒的25mL Schlenk烧瓶中加入单体1c(1.178g,0.832mmol)、接头2c(0.151g,0.857mmol)和硝基苯(12mL)。用隔膜将烧瓶密封,并使用液氮进行三个冷冻-泵抽-解冻循环。然后使该混合物置于215℃下在中等搅拌下反应48小时。冷却后,将反应物倒入乙酸乙酯(600mL)中并回流4h,过滤,并收集沉淀,用沸腾的乙酸乙酯洗涤两次,并用乙醚洗涤一次。将该聚合物在80℃下真空干燥过夜,得到纯聚合物,为棕色粉末(1.180g,0.768mmol,92.3%)。

[0613] ¹H NMR(500MHz, DMSO-D₆) δ(ppm): 8.89(s, 4H), 7.81-6.30(m, 38H), 3.02(两个重叠的四重峰, J=7.3Hz, 24H), 1.09(t, J=7.3Hz, 36H)。

[0614] GPC分析: $M_n=141,000\text{g mol}^{-1}$, $M_w=329,000\text{g mol}^{-1}$, $M_w/M_n=2.33$ 。

[0615] 磺化聚亚苯基(萘连接的)酸(sPPN-H⁺)

[0616]



[0617] 在室温下剧烈搅拌下,将sPPN-HNEt₃⁺ (2.80g, 1.823mmol重复单元)溶于250mL圆底烧瓶中的甲醇(50mL)中。搅拌混合物直至完全溶解,然后滴加1M NaOH(50mL的甲醇溶液)。形成沉淀后,将溶液再搅拌2小时,然后过滤,沉淀用甲醇洗涤三次,用乙醚洗涤一次。将聚合物sPPN-Na⁺在80℃下真空干燥过夜,然后在室温下剧烈搅拌下溶于250mL圆底烧瓶中的水(50mL)中。搅拌混合物直至完全溶解,然后逐滴加入1M硫酸溶液(50mL水溶液)。形成沉淀后,将溶液再搅拌2小时,然后过滤,将聚合物用水洗涤三次,并用乙醚洗涤一次。在80℃下真空干燥过夜,得到纯产物,为深褐色固体(1.48g, 1.308mmol重复单元, 71.8%)。

[0618] ¹H NMR (500MHz, DMSO-D₆) δ (ppm): 6.19-7.63 (m, 38H), 4.15 (s, H₂O/H₃O⁺)。

[0619] GPC分析: M_n=185,000g mol⁻¹, M_w=341,000g mol⁻¹, M_w/M_n=1.84。

[0620] 膜制备

[0621] 由5重量% DMSO溶液浇铸膜。典型的膜制备如下进行:在80℃搅拌下将0.290g sPPB-H⁺溶解在5.51g DMSO中。将所得的聚合物溶液通过玻璃纤维过滤器过滤到直径为95mm的圆形扁平陪替氏浇铸培养皿中。在密封的真空烘箱中在85℃和环境压力下小心干燥48小时,生成聚合物膜,随后将其浸泡在1M H₂SO₄中24h,在DI H₂O中浸泡24h,用DI H₂O浸泡/洗涤三次,然后在80℃下真空干燥过夜。

[0622] 表征

[0623] 聚合物和小分子分析

[0624] 在室温下(T=298K),在配备有5mm TXI反转探头的Bruker AVANCE III 500MHz上记录¹H和¹³C NMR谱,DMSO-d₆作为溶剂。使用Water HPLC HR 5、HR 4和HR 3色谱柱,使用HPLC级DMF(含0.10M LiBr)作为洗脱剂,获得体积排阻色谱分析。从Waters Associates Inc.购买的聚苯乙烯样品用作校准标准。在PerkinElmer STA6000上,在氮气气氛下,以每分钟10℃的速率从30℃加热至600℃,进行热重分析(TGA)测量,以评估聚合物的热稳定性。

[0625] 膜吸水率测量

[0626] 首先通过将膜浸泡在25℃的DI H₂O中,然后在80℃的DI H₂O水中浸泡1小时来测试其水溶解度。为了有效地确定吸水率,必须获得完全干燥和完全水合的膜片之间的重量差。将膜样品在80℃的真空烘箱中放置24小时,在真空下冷却至室温,并在从真空室中取出后立即称重。重复该过程,至少进行5次测量,取其平均值即可得到膜样品的完全干燥的质量(m_干)。然后将样品浸入DI H₂O中24h,用Kim揩巾擦干,然后立即重新称重以确定水合质量(m_湿)。使用下面的方程(1),可以计算给定样品的吸水率。类似地,可以根据下面的方程(2),通过比较完全干燥和完全水合的膜样品的表面积来计算样品的溶胀率。

$$[0627] \quad (1) \text{ 吸水率} = \frac{m_{\text{湿}} - m_{\text{干}}}{m_{\text{干}}} \times 100\%$$

$$[0628] \quad (2) \text{ 溶胀率} = \frac{A_{\text{湿}} - A_{\text{干}}}{A_{\text{干}}} \times 100\%$$

[0629] 氧化稳定性

[0630] 可以通过将膜浸入Fenton试剂中进行氧化稳定性测试,以确定其对羟基物质和氧自由基的稳定性,这与在燃料电池运行条件下可能发现的那些类似。一个典型的试验包括在80℃下搅拌下将已知干质量的一块2x 2cm的干燥的膜浸入50mL>3.0%H₂O₂的DI H₂O溶液中。向其中加入FeSO₄的DI H₂O溶液,直到达到3ppm Fe²⁺和3.0%H₂O₂的总浓度,并将所得溶

液搅拌1小时。取回膜,将其在1M H_2SO_4 中浸泡24小时,用DI H_2O 浸泡24小时,用DI H_2O 浸泡/洗涤三次,在80℃下真空干燥过夜,重新称重,并通过 ^1H NMR光谱分析。

[0631] 膜离子交换容量(IEC)

[0632] 离子交换容量用于描述磺酸含量,并且可以使用标准滴定技术确定。该过程包括通过将样品浸入pH 7的1M NaCl溶液中48h,将酸形式($-\text{SO}_3-\text{H}^+$)膜与其钠对应物($-\text{SO}_3-\text{Na}^+$)进行阳离子交换。然后使用标准滴定剂(0.01M NaOH溶液, Sigma Aldrich)和Metrohm 848Titrino Plus自动滴定仪将所得酸性溶液回滴定至pH 7。可以通过使用所用滴定剂的体积(V_t)和体积摩尔浓度(C_t)以及样品的干质量来计算IEC,如以下方程(3)所示。给出的所有实验结果是每个测试至少进行5次测量的平均值。还可以通过将聚合物的一个重复单元的分子量(MW_n)与其中存在的磺酸($n_{\text{SO}_3\text{H}}$)部分的摩尔数进行比较来确定IEC的理论值,如以下方程(4)所示。

$$[0633] \quad (3) \text{ IEC} = \frac{V_t \times C_t}{m_{\text{干}}}$$

$$[0634] \quad (4) \text{ 理论 IEC} = \frac{n_{\text{SO}_3\text{H}}}{\text{MW}}$$

[0635] 膜的质子电导率

[0636] 如前所述,通过用一块0.5x 1.0cm的膜构建电导池来测量质子电导率,使用包含双电极配置的Solartron 1260频率响应分析仪(FRA)对其进行AC阻抗谱分析。使用了在10MHz-100Hz频率范围内运行的100mV正弦AC电位。使用Espec型SH-241湿度室进行温度和湿度受控的质子电导率测量。数据以奈奎斯特图的形式输出,该图拟合到Randles等效电路,以获得膜离子电阻值 R_p 。使用以下方程(5),由给定的电极之间的距离 L (cm)和膜的横截面积 A (cm^2),可以计算质子电导率(σ_{H^+})。

$$[0637] \quad (5) \sigma_{\text{H}^+} = \frac{L}{R_p A}$$

[0638] 酸浓度 $[-\text{SO}_3\text{H}]$ 可以用作膜中的自由质子浓度的近似值,并且根据以下方程(6)用膜样品的实验IEC($\text{IEC}_{\text{滴定}}$),干质量($m_{\text{干}}$)和湿体积($V_{\text{湿}}$)计算。由此,可以根据以下方程(7)计算质子淌度(μ_{H^+})。

$$[0639] \quad (6) [-\text{SO}_3\text{H}] = \frac{\text{IEC}_{\text{滴定}} W_{\text{干}}}{V_{\text{湿}}}$$

$$[0640] \quad (7) \mu_{\text{H}^+} = \frac{\sigma_{\text{H}^+}}{F [-\text{SO}_3\text{H}]}$$

[0641] 热重分析

[0642] 磺化亚苯基聚合物的热降解数据显示出特征性的三步降解模式,这是由于聚亚苯基主链的热溶解、脱磺酸基和分解所致(图11)。在100-150℃之间观察到第一次重量损失,这与材料中吸收的残留水的损失相对应。由于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 部分的丧失,所有样品的第二次重量损失发生在260-400℃的范围内。在550℃以上观察到的第三次重量损失区域是由于主聚合物主链的分解。总体而言,报道的磺化亚苯基聚合物显示出优异的热稳定性。

[0643] 表2-1.吸水率和溶胀。与NR-211相比,sPPX膜从完全干燥(在80℃下真空干燥24h)到完全水化(在DI H₂O中在RT下平衡24h)状态的尺寸变化。

	面积 ^(a) (%)	厚度 ^(b) (%)	体积膨胀(%)	测量的吸水率 (%)
[0644] sPPB-H ⁺	77.7±0.2	38.0±0.6	145.1±0.5	119.2±1.8
sPPN-H ⁺	109.9±0.4	33.2±1.5	179.5±1.4	183.3±2.7
NR-211	21.0±0.1	10.1±1.3	33.3±2.3	20.0±1.2

[0645] (a)平面内(xy)区域;(b)平面外(z)厚度

[0646] 表2-2.Fenton测试。使用Fenton试剂测试的加速降解和氧化稳定性结果。

	sPPP-H ⁺	sPPB-H ⁺	sPPN-H ⁺
重量损失	N/A	0.69±0.71%	0.09±0.62%
¹ H NMR分析	不受影响	不受影响	不受影响

[0648] 表2-3.sPPN-H⁺、sPPB-H⁺和NR-211的IEC、酸浓度([SO₃H])和质子淌度(μ_{H⁺})值

	sPPN-H ⁺	sPPB-H ⁺	NR-211
IEC _{理论} (meq.g ⁻¹)	3.54	3.46	N/A
IEC _{实验} (meq.g ⁻¹)	3.28	3.19	0.92
[S3H] (mmol _{SO3H} /cm ³ _膜)	1.17	1.43	1.55
30℃下的μH ⁺ (10 ⁻³ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	2.0	0.9	0.5
80℃下的μH ⁺ 10 ⁻³ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	2.4	1.2	1.2

[0650] MEA的制备和原位表征方法

[0651] 形成了带有PFSA参比离聚物(Nafion®D520)和烃离聚物(sPPB-H⁺、sPPN-H⁺)的催化剂油墨。向催化剂粉末中依次加入水和甲醇。然后快速搅拌所得混合物,同时滴加离聚物分散体。催化剂粉末为Pt/C(TKK TEC-10e50e),在石墨化碳载体上包含46.4重量%的Pt。水:甲醇的最终比例为1:3。溶液中的总固体为1重量%。对于掺入PFSA的电极,经过优化,油墨包含30重量%的固体离聚物,而烃离聚物包括20重量%的固体离聚物。

[0652] 为了形成膜电极组件,通过超声喷涂(Sono-Tek ExactaCoat SC)到加热的真空板(85℃)顶部的膜基材上,形成涂覆的催化剂膜(CCM),最终电极面积为5cm²。PFSA基材为25±1μm的Nafion 211或50±1μm的Nafion212。对于烃膜数据,基材为33±2μm的sPPB-H⁺和80±4μm的sPPN-H⁺。厚度通过千分尺8x围绕周长测量。烃膜和N212 PFSA参比的催化剂负载为0.4mg Pt·cm⁻²PFSA离聚物阴极和阳极。烃离聚物阴极和ND520 PFSA参比的催化剂的负载为0.4mg Pt·cm⁻²,N211 PFSA参比膜上均具有0.2mg Pt·cm⁻²ND520 PFSA离聚物阳极。

[0653] 为了将所得CCM安装在燃料电池硬件中,应用了具有微孔层(GDL)的商用气体扩散层(Sigracet 24BC),用垫圈密封以实现20-30%的最终GDL压缩,和5.6N·m的扭矩(50英寸·磅)。

[0654] 使用燃料电池测试站(Teledyne Medusa RD 890CL,Scribner Associates)原位评价燃料电池。通过以25mA·cm⁻²的间隔从200mA·cm⁻²到0.35V的截止值的重复的慢极化

曲线对FC进行调节,直到达到一致的运行~12-24h。极化数据是在 $5\text{min} \cdot \text{pt}^{-1}$ 下以 $200\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的间隔从OCV到0.3V的电位截止值获得的,并在 $1\text{min} \cdot \text{pt}^{-1}$ 下以 $2\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的间隔从2-20 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 获得了动力学区域的解析。重复进行这些。

[0655] 在对sPPB- H^+ 和sPPN- H^+ 膜二者实现调节后,在阴极将湿度从90-100%RH循环,在阳极将湿度从95-100%RH循环,以在低电流密度下的长电流保持期间,通过降低湿度和水生成的损失对膜施加机械应力。按照上述方法继续这样,用以13次背对背极化,各自与在动力学区域的 $5\text{s} \cdot \text{pt}^{-1}$ 和 $3\text{s} \cdot \text{pt}^{-1}$ 处获得的极化曲线配对以探测任何瞬态水传输效应,总共需要操作25小时。

[0656] 使用组合的恒电位仪/FRA (PARSTAT, Princeton Applied Research), 在燃料电池在0.25/0.5slpm H_2/N_2 下平衡至 $<0.15\text{V}$ 的稳定电位后,进行电化学表征。为了确定燃料渗透,以 $30\text{s} \cdot \text{步}^{-1}$ 在100mV步长下从0到600mV进行计时电流分析(CA),对于后50%的电位保持,即15s,燃料渗透确定为500mV下的电流密度平均值 \pm 样品标准偏差。为了确定任何潜在的电短路,进行了线性扫描伏安法(LSV),以 $2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率从低平衡电位扫描到600mV。

[0657] 加速应力测试(AST)通过开路电压(OCV)保持尽可能严格地按照美国能源部协议进行,使用的燃料电池测试站采用:90℃,阳极和阴极处30%RH,当气体流量等于10/10化学计量流量时在 H_2 /空气下零背压,电流密度为 $0.2\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,5 cm^2 电池为0.05/0.17slpm,如在常规电化学表征中通过CA得到燃料渗透。如下文所述,将sPPB- H^+ 在72小时操作后平衡至这些条件。当在这些条件下使PFSA参比平衡时,它们达到的初始电位 $<0.9\text{V}$,并且停止。因此,无需事先调节即可使PFSA参比平衡至这些条件,在AST条件下产生 $>0.9\text{V}$ 的初始电位(图9和10)。

[0658] 在两种情况下,极化数据都是一致的(图12),特别是考虑到采用的RH的变化以及对催化剂层中PFSA离聚物的这些变化的敏感度。在 $2\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下,对于 $33 \pm 2\mu\text{m}$ sPPB- H^+ 膜,95%置信区间($\mu \pm 2\sigma$)为 $999-1022\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,对于 $80 \pm 4\mu\text{m}$ sPPN- H^+ 膜为 $903-927\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。数据集的给定电流密度下的电位的最大值和最小值分别对应于阴极的高和低水合状态,表明在完全加湿时质量传输损失没有显著增加,因为预期的是,膜会膨胀和压缩或插入催化剂层中。总之,这些结果表明水通过膜和电极的传输高,这被所测量的高原位电导率所证实。

[0659] 在给定的RH下,IV和氧化剂气体进料之间的调节的膜的测量的原位电导率在内部同样保持一致。将在80℃下,标称100%RH下的测量的MEA的电阻数据汇总,并且进一步考虑了iR和厚度测量的不确定性,通过方程(2-5)转化为电导率,最终确定 $\sigma_{\text{sPPN}} > \sigma_{\text{sPPB}} > \sigma_{\text{N212}}$ 。所有膜均表现出与在95%RH,80℃下非原位测量的电导率一致的行为(图13B)。

[0660] 与运行41小时后的调节的N211参比MEA相比,分别在运行74小时和72小时后确定sPPB- H^+ 的燃料渗透非常低,而sPPN- H^+ 的燃料渗透低(图13A)。

[0661] 表2-4:通过高温/低RH OCV保持进行的组合化学/机械加速应力测试。sPPB- H^+ 与PFSA参比通过AST时间的代表性OCV对比。

[0662]	时间(h)	初始	1	10	25	50	75	100	125	150	200	300	结束
	sPPB- H^+	0.965	0.963	0.936	0.919	0.91	0.944	0.854	0.851	0.822	0.818	0.744	0.712
[0663]	N211	0.942	0.899	0.784	0.740	0.734	0.720	0.694	0.579	0.200	—	—	—

[0664] 在整个AST中间隔测量燃料渗透,与PFSA参比相比,sPPB-H⁺始终表现出非常低的渗透(图15)。在400h OCV保持之前和之后,峰值功率密度分别为587和408mW·cm⁻²,测量的原位电导率分别为171±17和117±6mS·cm⁻¹,后者仍超过针对完全调节和完整的高性能PFSA参比所测量的97±4mS·cm⁻¹(图18)。

[0665] 实施例3.磺化(对亚苯基)聚合物的稳定性和效率增强:无规共聚物的研究

[0666] 仪器和材料

[0667] 在室温下(T=298K),在配备有5mm TXI反转探头的Bruker AVANCE III 500MHz上记录¹H、¹³C、COSY NMR谱。术语s指单峰,d表示二重峰,t表示三重峰,q表示四重峰,m表示多重峰,化学位移以ppm表示,J耦合以Hz表示。氘代溶剂的相应残余质子和碳的峰对于d₆-丙酮设置在2.05ppm和29.84ppm,对于d₆-DMSO设置在2.50ppm和39.52ppm,对于CD₂Cl₂设置在5.32ppm和54.00ppm。

[0668] 在AB Sciex 4000Q TRAP光谱仪和Bruker microOTOF上以正和负模式二者(ESI模式)记录质谱。

[0669] 使用Water HPLC HR 5、HR 4和HR 3色谱柱,使用HPLC级二甲基甲酰胺(DMF:0.10M LiBr)作为洗脱剂,获得体积排阻色谱分析。聚苯乙烯标准品购自Waters Associates Inc.和Sigma Aldrich Canada Co.,并用于以1mL min⁻¹的洗脱速率校准,内部色谱柱设置在80℃,折射率检测器设置在50℃。

[0670] 使用Millipore Gradient Milli-Q®水净化系统将去离子水(DI水)净化至18.2MΩ。

[0671] 使用水平玻璃板并使用K202 Control Coater浇铸台和可调式刮刀(RK PrintCoat Instruments Ltd.)浇铸膜。浇铸0.50至0.75mm厚的聚合物溶液膜。将聚合物膜在85℃的烘箱中干燥24h,从玻璃板上剥离,在5L蒸馏水中浸泡24h,然后在80℃下真空干燥24h,得到厚度30至60μm的膜。

[0672] 使用配备有搅拌板801Stirrer Metrohm和pH计探针Metrohm 6.0262.100的Metrohm 848Titrino plus实现滴定。

[0673] 使用Solartron Impedance SI 1260/阻抗增益相位分析仪,使用Zview和Zplot作为软件进行阻抗测量。加湿室是两个ESPEC SH-241。

[0674] 三乙胺(NEt₃,99%)、活性炭(G-60)、盐酸(ACS试剂,含量36.5-38%)购自Anachemia Science。

[0675] 1,4-二碘苯(98%),苯乙炔(98%)购自Combi-Blocks,Inc,无需纯化即可使用。

[0676] 丙酮(ACS认证)、二氯甲烷(DCM,ACS认证,稳定的)、二乙胺(97%)、甲醇(MeOH,试剂级)、戊烷(试剂级)、乙酸乙酯(ACS认证)、硅胶(S825-1,230-400目,等级60)、中性氧化铝(60-325目,rockman活性I)、无水硫酸镁(认证粉末)和Celite™(545助滤剂,非酸洗粉末)购自Fisher Scientific。

[0677] 硝基苯(98%,reagent plus)、二乙胺(reagent plus,98%)、二甲基甲酰胺(DMF,Chromatosolv® HPLC级)、三甲基甲硅烷基氯磺酸酯(99%)、溴化锂(reagentPlus® >99%)购自Sigma-Aldrich Canada Co。每次使用前将二乙胺和硝基苯用氩气脱气,所有其他化合物无需任何进一步纯化即可使用。

[0678] 乙醇(99%)购自Commercial Alcohols。

[0679] 三甲基甲硅烷基乙炔(批号003013I12J)购自Oakwood。

[0680] 无水乙醚(ACS试剂)、氯化钠(ACS试剂)、无水碳酸钾(ACS级)、无水硫代硫酸钠(试剂级)购自ACF Montreal。

[0681] 氯仿(ACS级)、二甲基亚砜(ACS级)、氢氧化钠(ACS级)和碘(分析试剂)购自BDH。

[0682] 石油醚(试剂级)、正丁醇(试剂级)、氢氧化钾(试剂级,最低85%)、硫酸(试剂级)购自Caledon。

[0683] 1,3-二苯基丙酮(ACS试剂,98%)购自Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.。

[0684] 氩气(PP 4.8)购自Praxair。

[0685] 二苯基膦二氯化钯($\text{Pd}(\text{P}(\text{phi})_3)_2\text{Cl}_2$, 97%)和碘化亚铜(I)(>99.9%)购自Strem Chemicals。

[0686] 二甲基亚砜- d_6 (D, 99.9%)、丙酮- d_6 (D, 99.9%)、二氯甲烷- d_2 (D, 99.8%, CD_2Cl_2) 购自Cambridge Isotope Laboratories, Inc.。

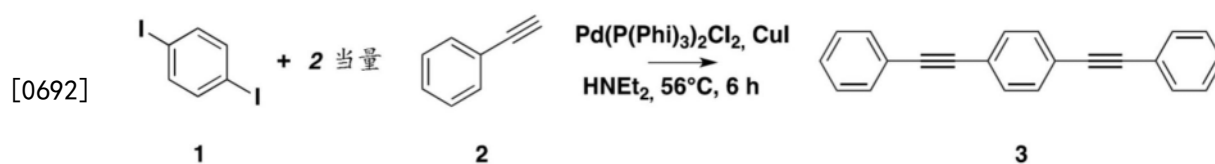
[0687] 合成和表征

[0688] 整个合成方案如图19的方案3-S1所示。获得不同sPPP(y) - (HNEt_3^+) 和sPPP(y) - (H^+) 的化学路线。(i) $\text{Pd}(\text{P}(\text{Phi})_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , HNEt_2 , 56°C , 6h: 3 (94.5%), 10 (98.0%); (ii) I_2 , DMSO , 150°C , 8h: 4 (65%); (iii) KOH , EtOH , 80°C , 3h: 6 (80.4%); (iv) $\text{TMSO-SO}_2\text{-Cl}$, DCE , RT , 8h: 7 (93%); (v) NEt_3 , $n\text{-BuOH}$, 4h, 8 (98.3%); (vi) K_2CO_3 , 乙醚/甲醇 (3/1), RT , 6h: 11 (97.0%), (vii) 硝基苯, $195\text{-}220^\circ\text{C}$, 2-3d: PPP和sPPP(y) - (HNEt_3^+) (73到93%), (viii) $\text{NaOH}_{(\text{MeOH})}$, MeOH , 4h, RT , sPPP- (y) - (Na^+) (93到99%); (ix) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, H_2O , 4h, RT : sPPP- (y) - (H^+) (75到94%)。

[0689] 如之前在T.J.G.Skalski, B.Britton, T.J.Peckham和S.Holdcroft, Journal of the American Chemical Society, 2015, 137, 12223-12226中所描述的合成化合物6、7、8、10和11, 将其全部内容通过引用并入本文。

[0690] 化合物3: 1,4-二(苯基乙炔基)-苯的合成

[0691] 方案3-S2: 化合物3: 1-4-二(苯基乙炔基)-苯的合成



[0693] 在温和氩气流下,在预先在 105°C 的烘箱中干燥,然后用氩气吹扫的配备有搅拌棒、塞子和两个阀门的2L三颈圆底烧瓶中引入: 1,4-二碘苯(81.4g, 242mmol, 1当量)、反式(三苯基膦)二氯化钯(II) (0.343g, 0.484mmol, 0.002当量)、二乙胺(1mL/0.100g二卤化物衍生物)和苯乙炔(56.9mL, 508mmol, 2.10当量)。将该反应混合物搅拌15分钟,然后在60mL Schlenk管中,用真空和氩气吹扫三次,引入碘化亚铜(I) (0.093.5g, 0.484mmol, 0.002当量)和二乙胺(2.0mL),在碘化亚铜完全溶解后(紫色溶液),使用PEEK套管将剩余溶液转移到3L反应器中。然后使用油浴将反应缓慢加热至 56°C ,保持6h。冷却至室温后,将溶液小心地倒入装有搅拌的10% $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 溶液的4L烧杯中。通过真空过滤除去沉淀,然后依次用水(150mL)和甲醇(2x150mL)和己烷洗涤(直到滤液完全脱色)。得到化合物3, 1,4-二-(苯基乙

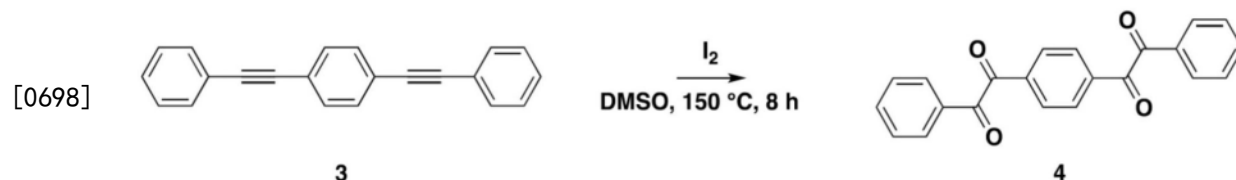
炔基)-苯,为白色至微黄色粉末状,无需进一步纯化即可使用。产率:63.6g (94.6%)。

[0694] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7.36-7.40 (m, 6H), 7.53 (s, 4H), 7.54-7.56 (m, 4H)。

[0695] ^{13}C NMR (125MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 89.47 (b), 91.70 (a), 123.52 (e), 123.68 (c), 129.02 (g), 129.12 (h), 132.09 (f), 132.13 (d),

[0696] 化合物4:双苯偶酰的合成

[0697] 方案3-S3:化合物4:双苯偶酰的合成



[0699] 在配备有搅拌棒和水冷凝器的250mL圆底烧瓶中,引入3(7.5g, 26.9mmol, 1当量)、DMSO (128mL) 和碘 (13.69g, 53.9mmol, 2当量)。将混合物在150℃下回流8小时,冷却并倒入1.0L的15重量% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液中,在剧烈搅拌下持续30min (直到发光的黄色持续存在)。将剩余的溶液过滤并用水洗涤三遍 (每次洗涤100mL)。然后将沉淀溶于氯仿中,并通过小硅胶垫 (10至15厘米高) 过滤,直到观察到发光的黄色溶液从硅胶上洗脱下来。然后将该溶液在真空中浓缩,并在无水乙醇 (70至130mL) 中重结晶两次,得到4, 5.99g (65.0%), 为发光的黄色针状物。

[0700] ^1H NMR (500MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7.56 (t, $J=8.03\text{Hz}$, 4H,), 7.71 (t, $J=7.42\text{Hz}$, 2H), 7.97 (d, $J=7.29\text{Hz}$, 4H), 8.11 (s, 4H)。

[0701] ^{13}C NMR (125MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 129.71 (f), 130.46 (g), 130.76 (b), 133.15 (e), 135.84 (h), 137.69 (a), 194.01 (c), 194.10 (d)。

[0702] HRMS $[\text{M}+\text{H}]^+$: $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 理论值342.0892 实测值 $[\text{M}+\text{H}]^+$: 343.0962, $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 365.0784

[0703] 以sPPP (0.9) - (HNEt_3^+) 的合成为例,合成sPPP- (y) - (HNEt_3^+) 的通用过程

[0704] 向250mL Schlenk圆底烧瓶中引入6 (0.217g, 0.314mmol, 0.1当量)、8 (4.00g, 2.83mmol, 0.9当量) 和11 (0.402g, 3.19mmol, 1.02当量) 和硝基苯 (40毫升)。将混合物搅拌30分钟,直到化合物完全溶解,然后使用沙浴在205℃下加热3天。冷却后,将混合物倒入乙酸乙酯 (400mL) 中并回流4小时。将溶液以沸腾状态过滤,并用沸腾的乙酸乙酯洗涤三次。最后,将粉末溶解在最少的甲醇 (15mL) 中,并用乙酸乙酯 (500mL) 沉淀出来。过滤后,将获得的sPPP (0.9) - (HNEt_3^+) 在120℃下真空干燥过夜,得到白色的纤维状产物 (4.17g, 84.7%)。

[0705] 根据我们提出的策略,为sPPP (m) (HNEt_3^+) 家族和一种完全疏水的sPPP (0.0) (HNEt_3^+) 制备了六种满意的亲水性聚合物。

[0706] sPPP (m) (HNEt_3^+) 到sPPP (m) (Na^+) 到sPPP (m) (H^+) 的转换:通用过程

[0707] 在配备有搅拌棒和50mL加料漏斗的100mL圆底烧瓶中将sPPP (m) (HNEt_3^+) (2.4g) 溶于甲醇 (25mL) 中。完全溶解后,滴加2M NaOH的甲醇溶液 (10mL)。再搅拌2.5小时后,将所得浆液通过配备有玻璃纤维滤纸的布氏过滤器小心地真空过滤,并用甲醇 (每次洗涤10毫升) 和乙醚 (每次洗涤20毫升) 洗涤分离的固体。在80℃下真空干燥过夜后,sPPP (m) (Na^+) 以定量产率获得,无需进一步纯化。

[0708] 在配备有搅拌棒和50mL加料漏斗的250mL圆底烧瓶中,将sPPP (m) (Na^+) 溶于水

(30mL)中。完全溶解后,将2M H_2SO_4 (15mL)滴加到水溶液中,然后将溶液再搅拌4h。使用配备有玻璃纤维滤纸的布氏漏斗回收沉淀,先用10mL水,再用35mL乙醚洗涤3次。在80℃下真空干燥过夜后,获得聚合物sPPP(m) (H^+),为白灰色粉末。

[0709] 以sPPP(0.5) (HNEt_3^+)为例,由2.4g获得1.97g的sPPP(0.5) (Na^+) (产率>99%),然后是1.95g(产率>99%)的sPPP(0.5) (H^+)。

[0710] 酸形式的聚合物膜的浇铸

[0711] 用于膜浇铸的所有sPPP(m) (H^+)溶液均以10%w/w在50至80℃的热DMSO中制备。完全溶解后,将每种溶液通过配备有玻璃纤维滤纸(来自Fisher Scientific的G8)的布氏漏斗过滤。然后将剩余的溶液在室温下涂覆在支撑在预先平衡的K202 Control Coater浇铸台和可调节的刮刀(RK PrintCoat Instrument Ltd.)上的玻璃板上。使用设置为500 μm 的刮刀将溶液铺开在玻璃板上,并使用设置为#2的齿轮移动刮刀。然后将玻璃板转移到事先使用水平仪平衡的烘箱中,并在86℃下加热48小时。将膜冷却至室温后,通过浸入1.6M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 浴中将膜从玻璃板上释放。然后将膜浸入1.8M H_2SO_4 浴中1h,然后浸入Milli-Q水中,然后在室温下于Kimtech®纸上干燥1.5h。最后,将膜压在两块用Kimtech®保护的玻璃板之间,并在80℃下真空干燥过夜,然后在真空下冷却至室温。

[0712] 分子量研究

[0713] 聚合物分子量使用 ^1H NMR和DMF SEC计算。对于 ^1H NMR,使用三乙基铵阳离子作为内标确定聚合物的分子量。对于DMF SEC,相对于聚苯乙烯标准品确定了聚合物sPPP(m) (H^+)和sPPP(m) (H^+)的分子量。结果报告在表3-S1中。

[0714] 表3-S1:合成的聚合物sPPP(m) (X)的特征概述

[0715]

	样品	$Y_{\text{NHEt}_3^+}$ (%) ^(a)	$M_{n,\text{SEC}}$ ^(a)	$M_{w,\text{SEC}}$ ^(a)	PDI_{SEC} ^(a)	$M_{n,\text{SEC}}$ ^{(a) (c)}	$M_{n,\text{SEC}}$ ^(b)	$M_{w,\text{SEC}}$ ^(b)	PDI_{SEC} ^(b)	Y_{H^+} (%) ^(b)
sPPP(1.0) ^(e)	R653	89.1	320.200	595.600	1.86		290.900	418.000	1.90	92.1
sPPP(0.9) ^(e)	R618	88.2	188.000	393.000	2.09		163.700	353.200	2.16	94.3
sPPP(0.9)	R597	81.1	143.000	347.000	2.41		121.000	221.100	1.83	89.2
sPPP(0.8)	R593	91.5	110.000	232.000	2.11		78.000	199.000	2.54	98.2 ^(b)
sPPP(0.8) ^(e)	R623	89.0	122.100	240.000	1.96		110.000	225.000	2.01	>99.9
sPPP(0.7) ^(e)	R711	74.6	76.000	122.800	1.61		84.200	152.500	1.81	93.7
sPPP(0.6) ^(e)	R450	69.0								
sPPP(0.6)	R637	71.2	76.000	133.000	1.74		81.000	141.000	1.74	
sPPP(0.5) ^(e)	R605	87.3					75.000	106.500	1.41	
sPPP(0.0) ^(d)	R704	67.2	30.200	77.600	2.57					

[0716] (a) 铵形式的聚合物。

[0717] (b) 酸形式的聚合物。

[0718] (c) 在 d_6 -DMSO中通过 ^1H NMR获得的 M_n

[0719] (d) sPPP(0.0) 不含离子基团

[0720] (e) 选择用于表征和燃料电池测试的聚合物

[0721] 根据理论计算确定 ^1H NMR分子量。

[0722] 通过在聚合过程中使用少量过量的化合物11使得可以进行该分子量计算。

[0723] 离子交换容量(IEC)

[0724] 膜的离子交换容量值是通过使用0.01M $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 作为滴定剂自动滴定而获得的。使用通过将干燥(80℃,在真空下过夜)的邻苯二甲酸钾溶于水获得的0.01M邻苯二甲酸钾

校准滴定溶液。在滴定之前,将膜浸入0.5M HCl中1h,然后浸入Milli-Q水中相同时间,然后在室温下干燥10分钟,然后在80℃下真空干燥过夜。在释放真空之前,将烘箱冷却至室温。为了准确记录膜的重量两次。最后,将每块膜浸入2M NaCl (20mL) (pH先前已调整至7.00-7.05)中过夜。除去膜后,然后使用校准的NaOH溶液滴定剩余的溶液。

[0725] 方程3-S1:用于IEC计算的氢氧化钠的实际浓度的确定。

$$[NaOH]_{aq} = \frac{[KHP]_{aq} \times V_{(KHP)}}{V_{(NaOH)}}$$

[0727] 其中 $[NaOH]_{aq}$ 是以mol/L为单位的氢氧化钠溶液的实际浓度, $[KHP]_{aq}$ 是以mol/L为单位的新制备的邻苯二甲酸钾溶液, $V_{(KHP)}$ 是以L为单位的KHP溶液的体积,和 $V_{(NaOH)}$ 是以L为单位的滴定过程中获得的滴定体积。

[0728] 可以根据以下方程3-S2获得IEC。

[0729] 方程3-S2:聚合物sPPP(m) (H^+)的IEC计算

$$IEC = \frac{[NaOH]_{aq} \times V_{eqNaOH}}{m_{(聚合物)}} \times 100 = \frac{[NaOH]_{aq} \times V_{eqNaOH}}{m_{(sPPP(m)(H^+))}} \times 100$$

[0731] 其中IEC是以mequiv./g为单位的离子交换容量, $[NaOH]_{aq}$ 是先前确定的以mol/L为单位的氢氧化钠水溶液的浓度, V_{eq} 是以L为单位的滴定过程中获得的滴定体积, $m_{(聚合物)}$ 或 $m_{(sPPP(m)(H^+))}$ 是以g为单位的干膜重量。

[0732] 可以使用根据图20的聚合物中各单元的分子量来计算理论IEC。

[0733] 根据聚合物的理论组成,例如100或90%,可以针对一百个单元计算分子量(表3-S2,第4列)。然后通过将亲水性组成百分比乘以4(每个亲水性嵌段的酸官能团的数量;见图20)得到磺酸的数量,得到每100单元的聚合物中磺酸基团的数量。

[0734] 表3-S2:根据图20的sPPP(m) (H^+)的理论计算值的确定(参见图21)。

标号	亲水性%	疏水性%	Mn 100u	nb SO ₃ H _{100u}	IEC _{th}
sPPP(1.0)(H ⁺)	100	0	108014.00	400.00	3.70
sPPP(0.9)(H ⁺)	90	10	104815.70	324.00	3.43
sPPP(0.8)(H ⁺)	80	20	101617.40	256.00	3.15
sPPP(0.7)(H ⁺)	70	30	98419.10	196.00	2.84
sPPP(0.6)(H ⁺)	60	40	95220.80	144.00	2.52
sPPP(0.5)(H ⁺)	50	50	92022.50	100.00	2.17
sPPP(0.4)(H ⁺)	40	60	88824.20	64.00	1.80
sPPP(0.3)(H ⁺)	30	70	85625.90	36.00	1.40
sPPP(0.2)(H ⁺)	20	80	82427.60	16.00	0.97
sPPP(0.1)(H ⁺)	10	90	79229.30	4.00	0.50
sPPP(0.0)(H ⁺)	0	100	76031.00	0.00	0.00

[0737] 最后,可以使用以下方程获得理论IEC,即 IEC_{th} 。

[0738] 方程3-S3: IEC_{th} 的确定

$$[0739] \quad IEC_{th} = \frac{nbSO_3H_{100u}}{Mn_{100u}} \times 100$$

[0740] 其中 IEC_{th} 以mequiv./g为单位, $nbSO_3H_{100u}$ 是以mol为单位的每100单元的聚合物的磺酸数量(表3-S2,第5栏),而 Mn_{100u} 是以g/mol为单位的100单元的聚合物的分子量(表3-S2,第4栏)。

[0741] 聚合物性能

[0742] 在每次测量之前,将膜浸入1.6M H_2SO_4 中1h,然后浸入Milli-Q水中3x1h。然后计算湿重($w_{湿}$)、湿厚度($T_{湿}$)、尺寸长度($L_{湿}$)和宽度($W_{湿}$)。在室温下干燥1小时后,将聚合物片在80℃的烘箱中真空干燥过夜,将温度冷却至室温,然后再释放真空,在平衡到周围环境10分钟后,然后确定干重($w_{干}$)、干厚度($T_{干}$)、尺寸长度($L_{干}$)和宽度($W_{干}$)。

[0743] 耐热水性

[0744] 使用热水测试来确定聚合物在水中在高温下是否保持其完整性,例如当温度升高,聚合物是否溶解。

[0745] 在室温下将一片聚合物浸入水中,并且将温度升高到80℃。

[0746] 表3-S3:聚合物sPPP(m) (H+)的热水测试。

[0747]

标号	在80℃下的状态	溶解温度(℃)
sPPP (1.0) (H+)	可溶解	58
sPPP (0.9) (H+)	可溶解	56
sPPP (0.8) (H+)		
sPPP (0.7) (H+)		
sPPP (0.6) (H+)		
sPPP (0.5) (H+)		

[0748] 吸水率WU

[0749] 吸水率(WU)可以根据以下方程获得:

[0750] 方程3-S4:吸水率方程,其中WU(%)为百分比, $w_{湿}$ 和 $w_{干}$ 以g为单位。

$$[0751] \quad WU(\%) = \frac{w_{湿} - w_{干}}{w_{干}} \times 100$$

[0752] 表3-S4:聚合物sPPP(m) (H+)的吸水率

[0753]

标号	WU (%)
sPPP (1.0) (H+)	53.4
sPPP (0.9) (H+)	58.4
sPPP (0.8) (H+)	62.2
sPPP (0.7) (H+)	22.1
sPPP (0.6) (H+)	17.8
sPPP (0.5) (H+)	12.5

[0754] 含水量(WC)

[0755] 含水量(WC)可以使用以下方程获得:

$$[0756] \quad WC(\%) = \frac{w_{\text{湿}} - w_{\text{干}}}{w_{\text{干}}} \times 100$$

[0757] 方程3-S5:含水量方程,其中WC(%)以百分比计, $w_{\text{湿}}$ 和 $w_{\text{干}}$ 以g为单位。

[0758] 表3-S5:聚合物sPPP(m) (H+)的含水量

[0759]

标号	WC (%)
sPPP (1.0) (H+)	80.9
sPPP (0.9) (H+)	79.9
sPPP (0.8) (H+)	82.5
sPPP (0.7) (H+)	53.9
sPPP (0.6) (H+)	40.3
sPPP (0.5) (H+)	39.4

[0760] 体积吸水率(VU)

[0761] 可以使用以下体积表达式确定体积吸水率: $V=L \times W \times t$,其中L是长度,W是宽度,T是指厚度,那么在相同的尺寸(mm)下,可以得到 $V_{\text{干}}$ 和 $V_{\text{湿}}$,而体积吸水率可以描述为:

[0762] 方程3-S6:体积吸水率的方程

$$[0763] \quad VU(\%) = \frac{(L_{\text{湿}} \times W_{\text{湿}} \times T_{\text{湿}}) - (L_{\text{干}} \times W_{\text{干}} \times T_{\text{干}})}{(L_{\text{干}} \times W_{\text{干}} \times T_{\text{干}})} \times 100 = \frac{V_{\text{湿}} - V_{\text{干}}}{V_{\text{干}}} \times 100$$

[0764] 其中VU(%)是以百分比计的体积吸水率, $L_{\text{干}}$ 和 $L_{\text{湿}}$ 分别是以mm为单位的膜的干和湿长度, $W_{\text{干}}$ 和 $W_{\text{湿}}$ 分别是以mm为单位的膜的干和湿宽度, $T_{\text{干}}$ 和 $T_{\text{湿}}$ 分别是以mm为单位的膜的干和湿厚度, $V_{\text{干}}$ 和 $V_{\text{湿}}$ 分别是以 mm^3 为单位的膜的干和湿体积。

[0765] 表3-S6:聚合物sPPP(m) (H+)的体积吸水率

[0766]

标号	VU (%)
sPPP (1.0) (H+)	282.4
sPPP (0.9) (H+)	208.7
sPPP (0.8) (H+)	284.5
sPPP (0.7) (H+)	100.9
sPPP (0.6) (H+)	62.1
sPPP (0.5) (H+)	67.7

[0767] 吸水率 λ

[0768] 吸水率 λ (每个磺酸基团的水分子数)可以根据以下方程表示:

[0769] 方程3-S7:吸水率 λ 方程

$$[0770] \quad \lambda = 10 \frac{WU(\%)}{(M_{\text{H}_2\text{O}}) \times IEC}$$

[0771] 其中 λ 是吸水率($\text{mol H}_2\text{O mol}^{-1}\text{-SO}_3\text{H}$),10用于去除WU(%)的百分比单位, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 是水的分子量,单位为 g mol^{-1} ,而IEC为以 mequiv.g^{-1} 或 mmol g^{-1} 为单位的离子交换容量。

[0772] 表3-S7:聚合物sPPP(m) (H+)的吸水率

[0773]	标号	λ
	sPPP (1.0) (H+)	8.50
	sPPP (0.9) (H+)	9.90
	sPPP (0.8) (H+)	12.00
	sPPP (0.7) (H+)	4.4
	sPPP (0.6) (H+)	3.9
	sPPP (0.5) (H+)	3.7

[0774] 湿状态的膜的酸浓度 $[SO_3H]$ ：

[0775] 酸浓度或 $[SO_3H]$ 可以使用以下方程获得：

[0776] 方程3-S8:酸浓度方程

$$[SO_3H] = \frac{W_{干}}{V_{湿}} \times IEC$$

[0778] 其中 $W_{干}$ 是以g为单位的聚合物的干重, $V_{湿}$ 是以 cm^3 为单位的聚合物的湿体积,IEC以 $mmol/g$ 表示。

[0779] 表3-S8:湿状态的聚合物膜的酸浓度

[0780]	标号	$[-SO_3H]$
	sPPP (1.0) (H+)	1.05
	sPPP (0.9) (H+)	1.18
	sPPP (0.8) (H+)	0.80
	sPPP (0.7) (H+)	2.77
	sPPP (0.6) (H+)	5.63
	sPPP (0.5) (H+)	1.18

[0781] 有效质子淌度 μ_{eff}

[0782] 有效质子淌度可以根据以下方程获得：

[0783] 方程3-S9:质子淌度方程

$$\mu_{eff} = \frac{\sigma}{F \times [SO_3H]}$$

[0785] 其中 σ 是以 $S \cdot cm^{-1}$ 为单位的聚合物在水中的质子电导率,F是法拉第常数:96485C mol^{-1} , $[SO_3H]$ 是以 $mol \cdot L^{-1}$ 为单位的湿膜中的酸浓度。

[0786] 质子电导率 σ

[0787] 平面质子电导率是通过采用双电极配置的Solartron 1260频率响应分析仪(FRA)通过AC阻抗谱测量的。通过将电导池放置在维持在30℃的Espec型SH-241湿度室内测量在可变RH下的质子电导率。

[0788] 膜预处理:将膜片浸入1.6M H_2SO_4 中1h,然后在Milli-Q®水中浸泡3次。然后在测量电阻之前测量膜尺寸(厚度和宽度)。

[0789] 在30℃(图23)和80℃(图24)下在以下不同的相对湿度(RH)下测量质子电导率:95%RH、90%RH、70%RH、50%RH(图23-27)。

[0790] 质子电导率的计算基于Randles电路和方程(图22)：

[0791] 其中 R_s 是以欧姆为单位的水和仪器部件的电阻, C 是以法拉为单位的膜的电容, R_p 是以欧姆为单位的膜的电阻。在方程中, σ 是以 $S\ cm^{-1}$ 为单位的聚合物膜的质子电导率, L 是以 cm 为单位的先前引用的电极之间的距离, R_p 是以欧姆为单位的膜的电阻, T 是以 cm 为单位的厚度, w 是以 cm 为单位的宽度。

[0792] 化学稳定性:Fenton测试

[0793] 在测试之前,将膜片在 $1.6M\ HCl$ 中预处理 $1h$,然后在Milli-Q水中浸泡 $1h$,在室温下干燥,然后在 $80^\circ C$ 下真空干燥过夜。在释放真空之前,使烘箱的温度冷却至室温。记录膜的重量并测量两次。在 $80^\circ C$ 搅拌下,将一片膜PPP(m) (H^+)放入装有 $3.0\% (w/w)\ H_2O_2$ ($20mL$)的 $DI\ H_2O$ 溶液中的小瓶中。然后加入 $1.54mL$ 的 $3.0ppm$ 的 $FeSO_4$ 溶液。将所得溶液在 $80^\circ C$ 下搅拌 $1h$ 。冷却至室温后,用 Na_2SO_3 淬灭溶液,直到溶液停止鼓泡。聚合物在此过程中沉淀,并通过过滤回收,并用去离子水洗涤数次。然后将聚合物浸泡在 $1.0M\ HCl$ 中,然后用 $DI\ H_2O$ 洗涤六次。将所得的聚合物在 $120^\circ C$ 下真空干燥过夜。回收剩余的聚合物,称重,然后通过 $^1H\ NMR$ 光谱和DMF SEC分析。

[0794] 尽管已经对说明性实施方案进行了说明和描述,但是应当理解,可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下在其中进行各种改变。

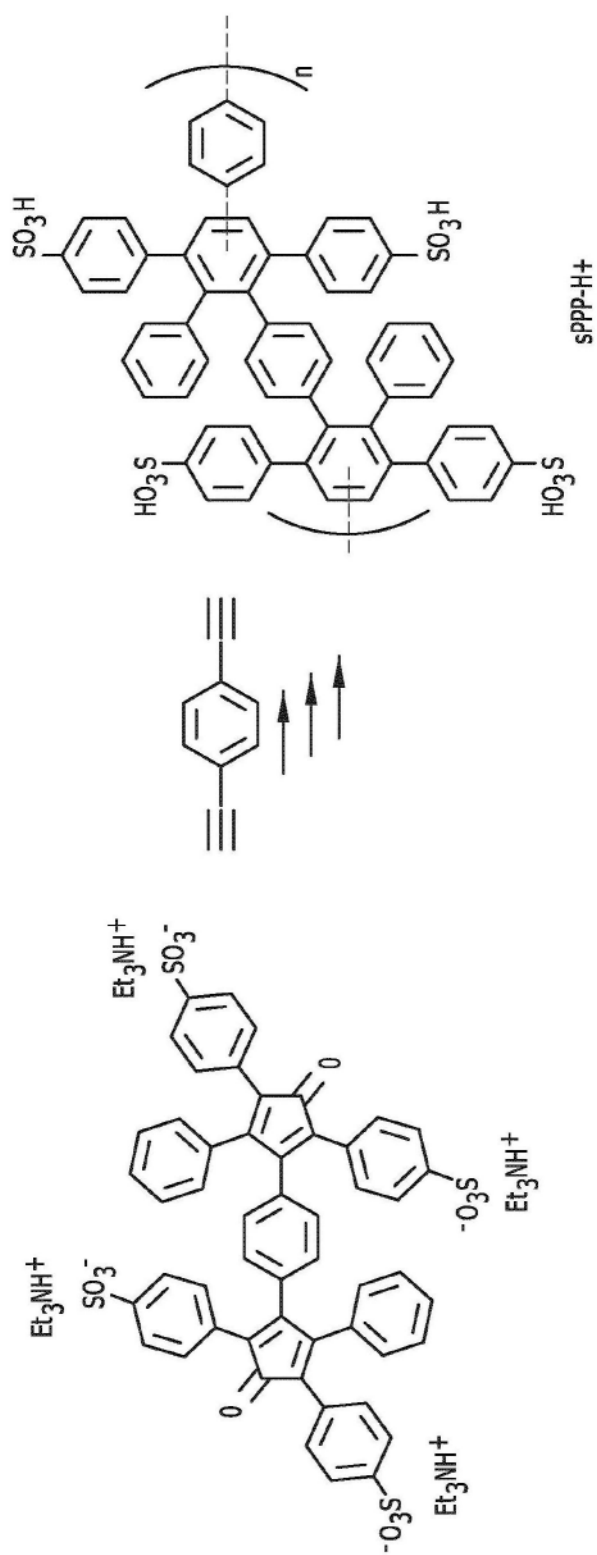


图1

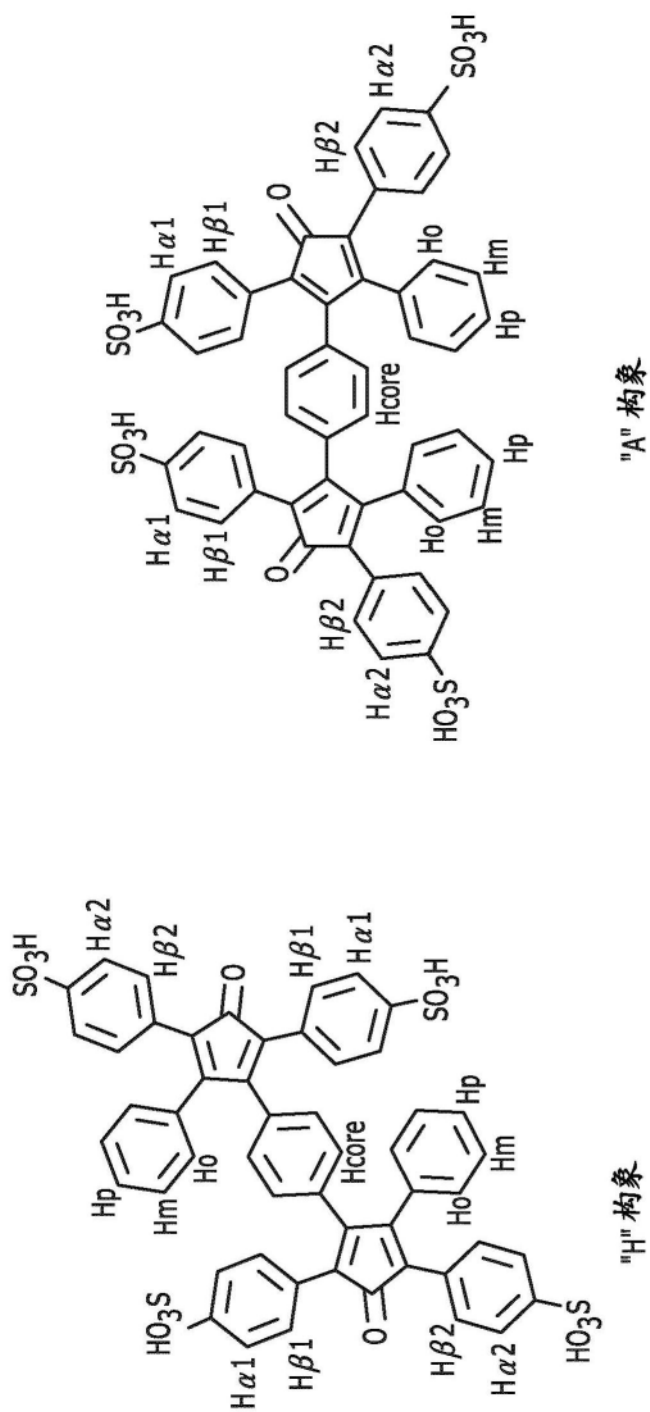


图2

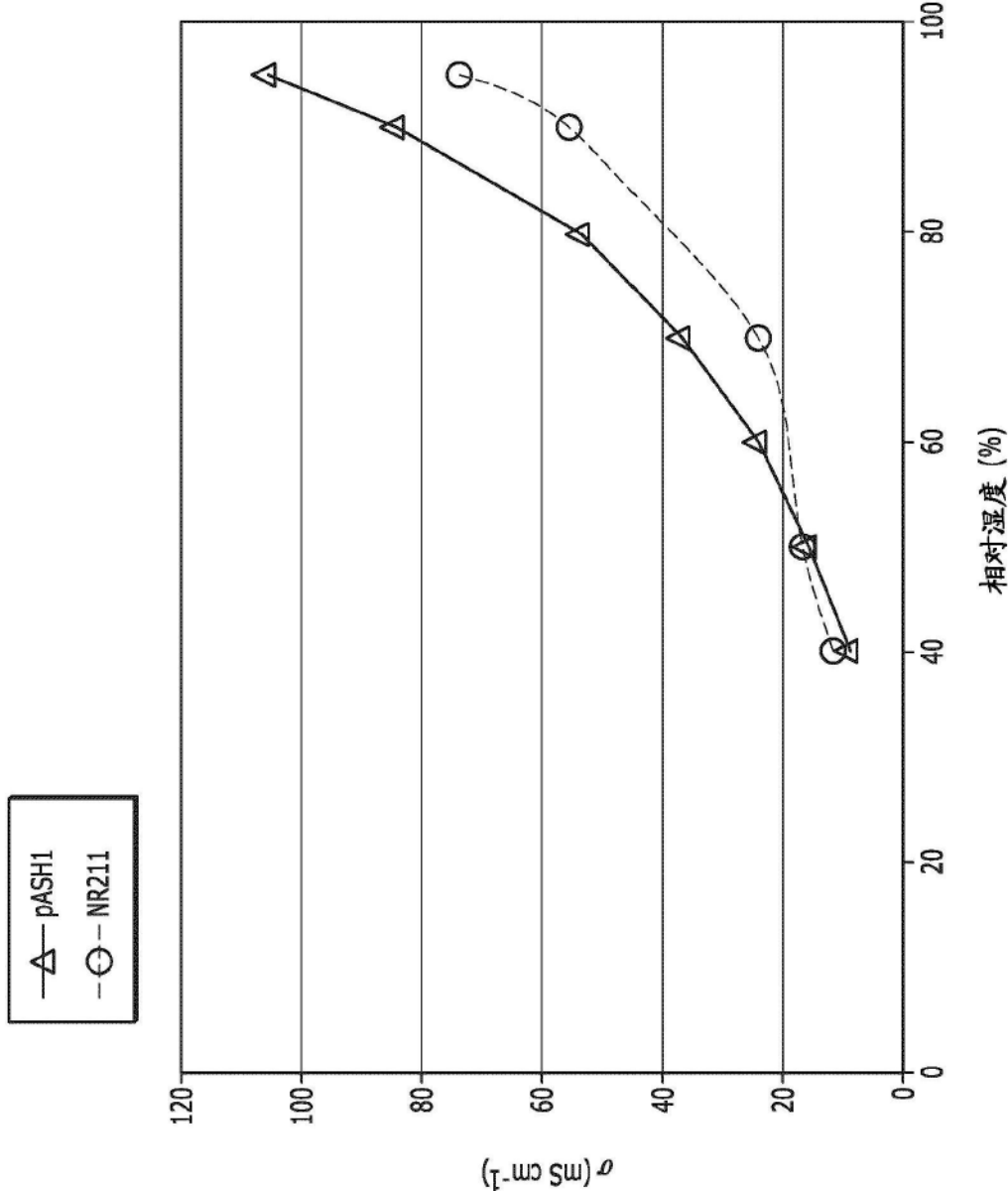


图3

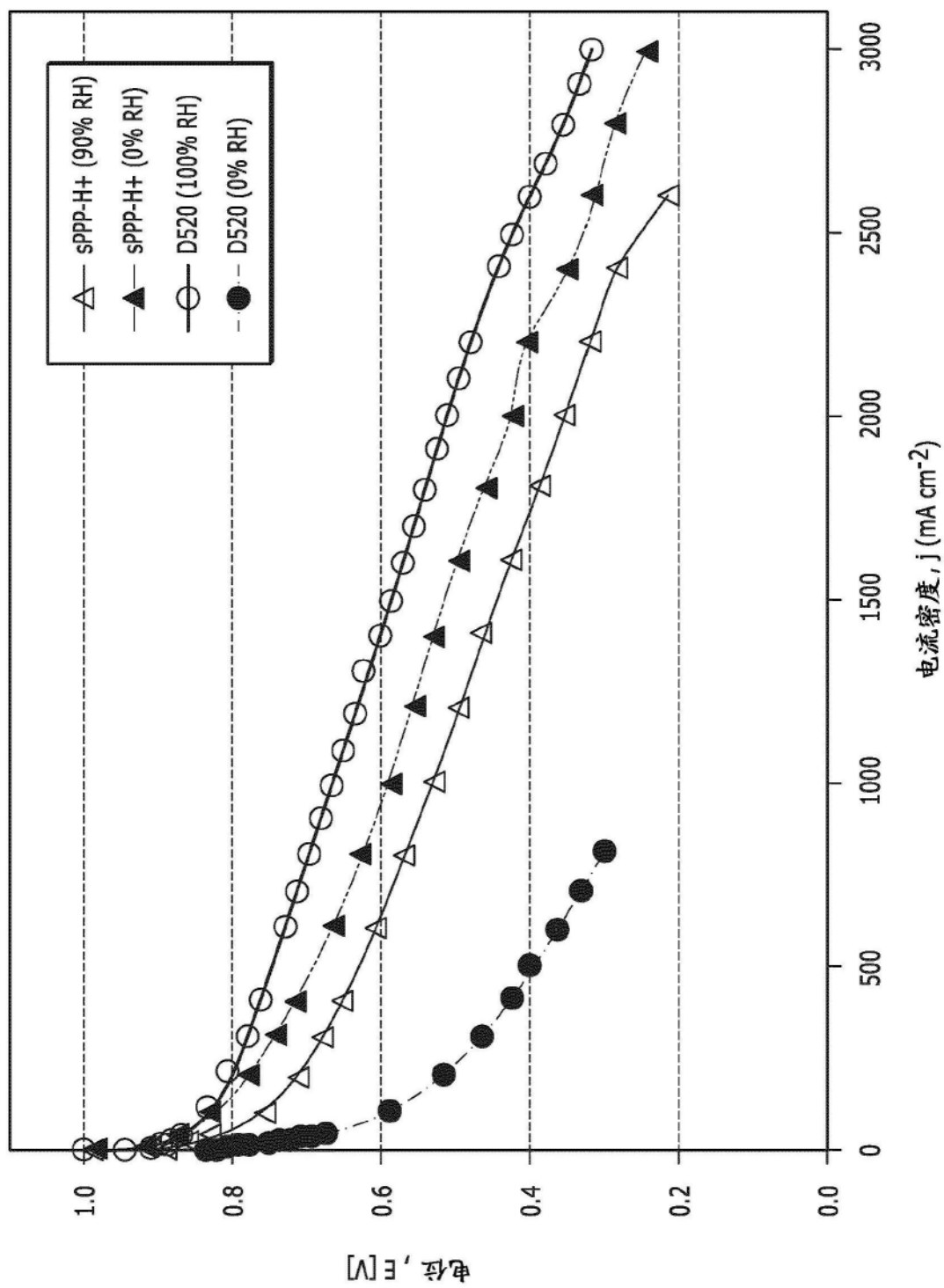


图4

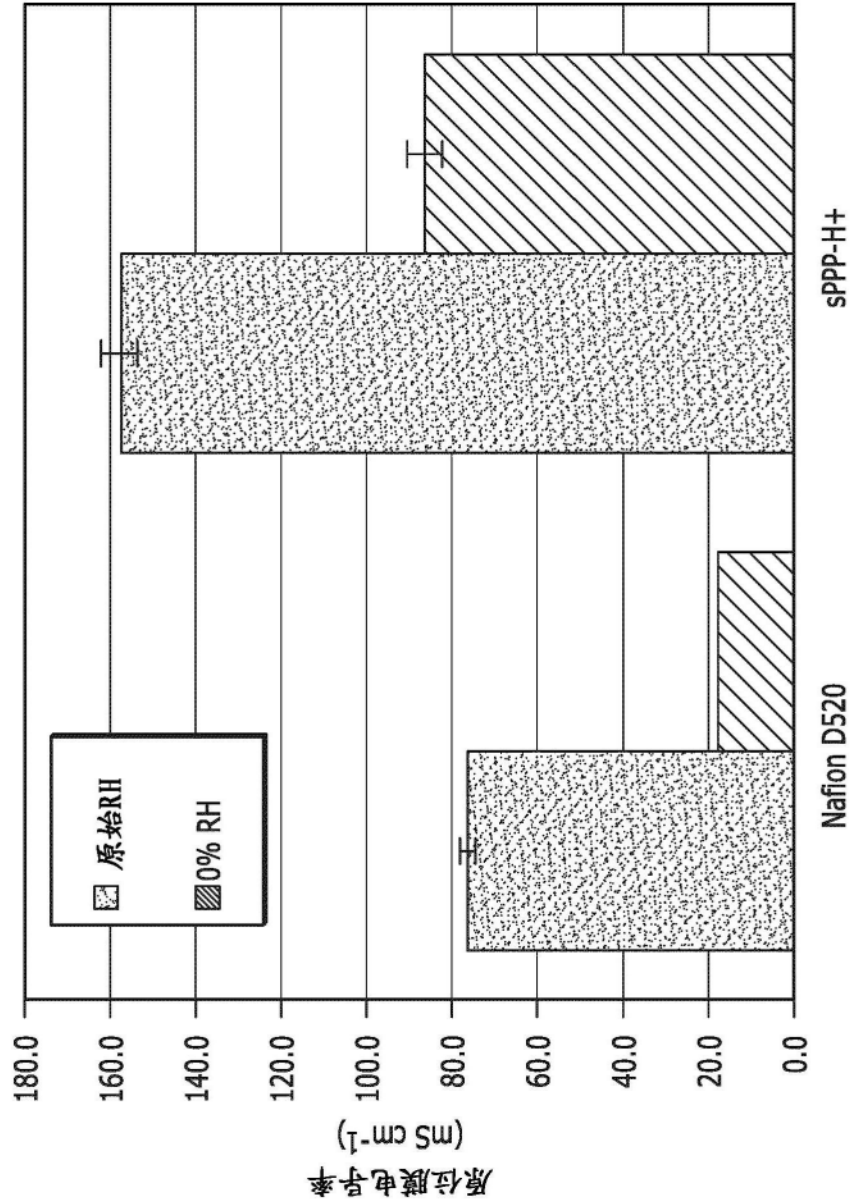


图5

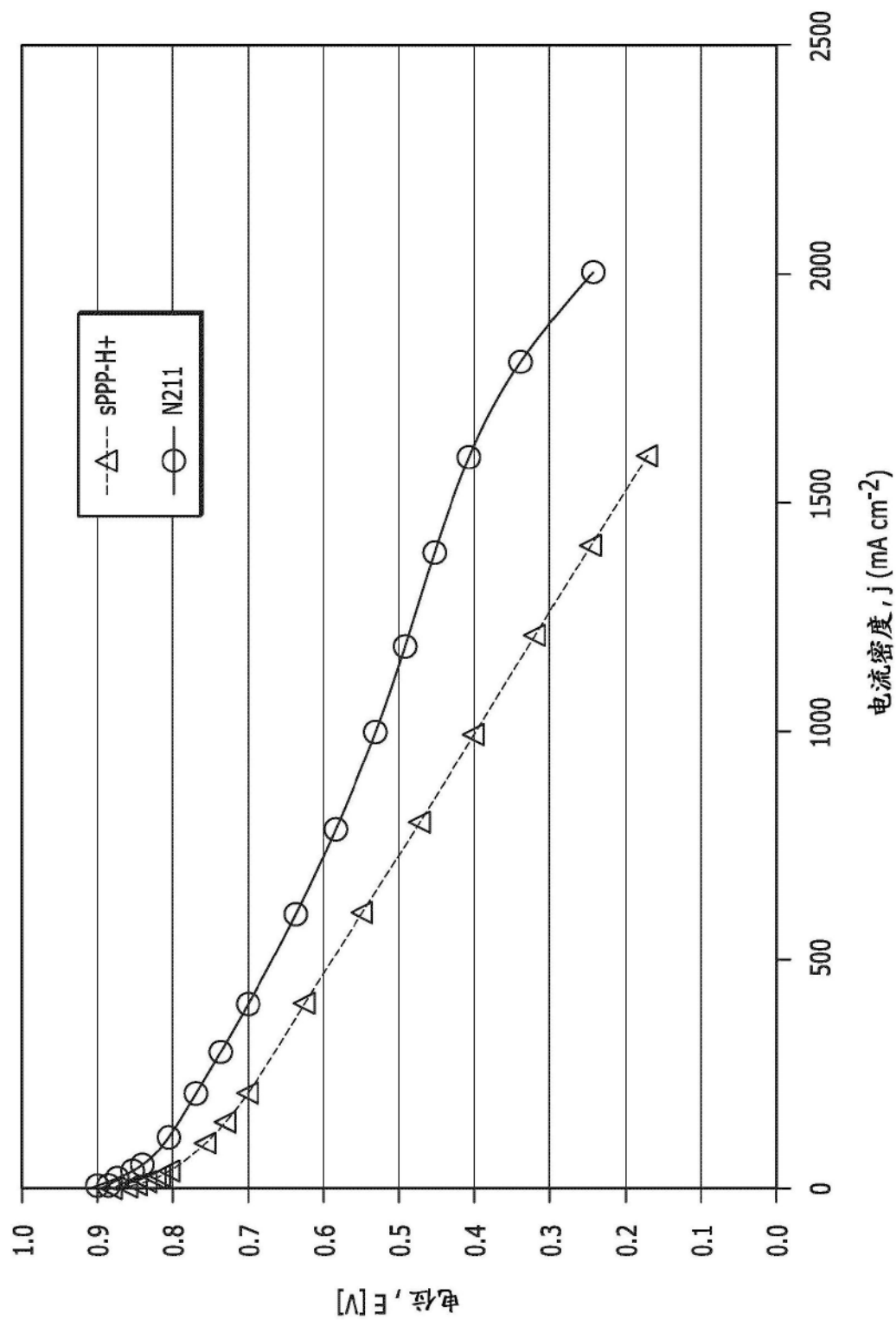


图6

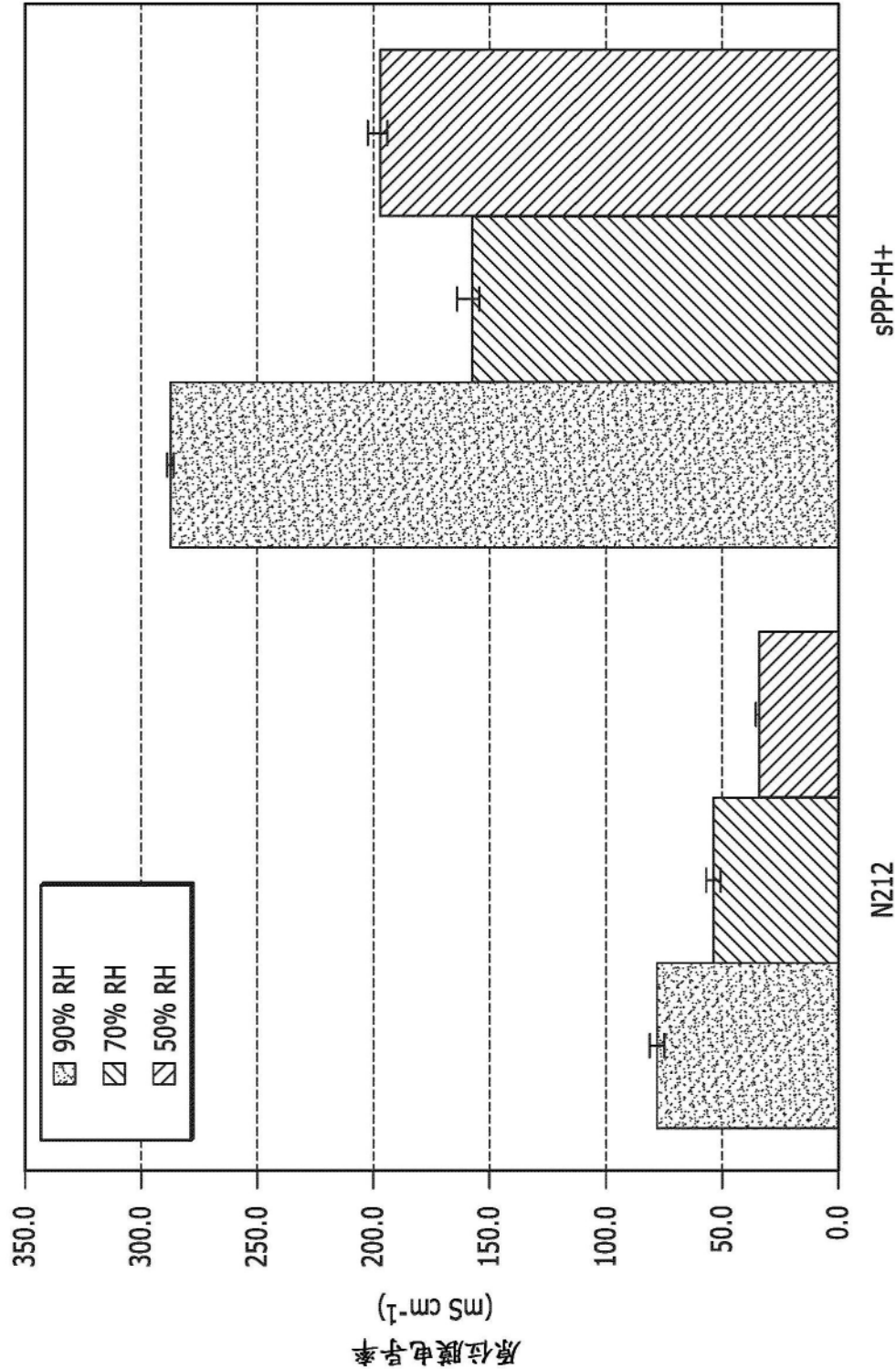


图7

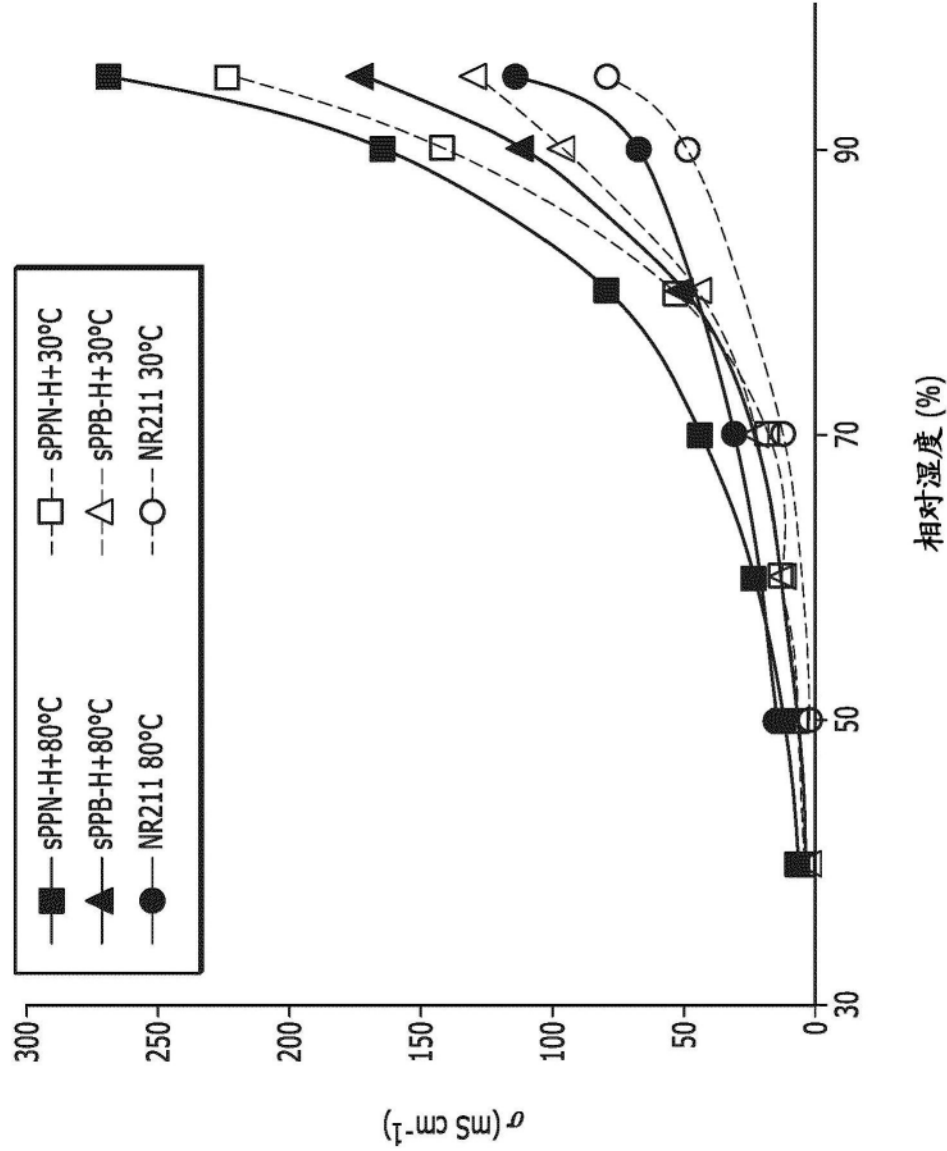


图8A

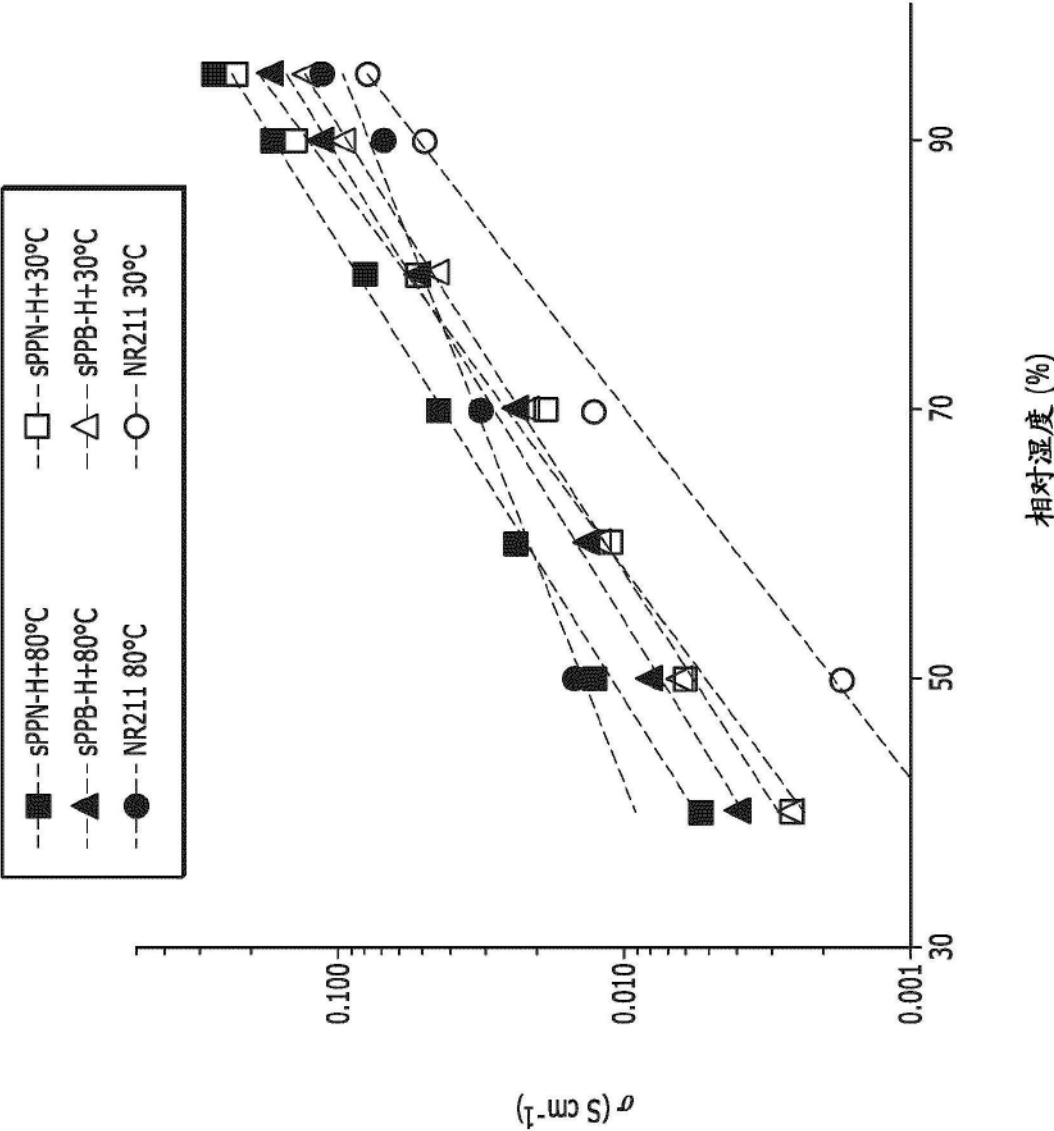


图8B

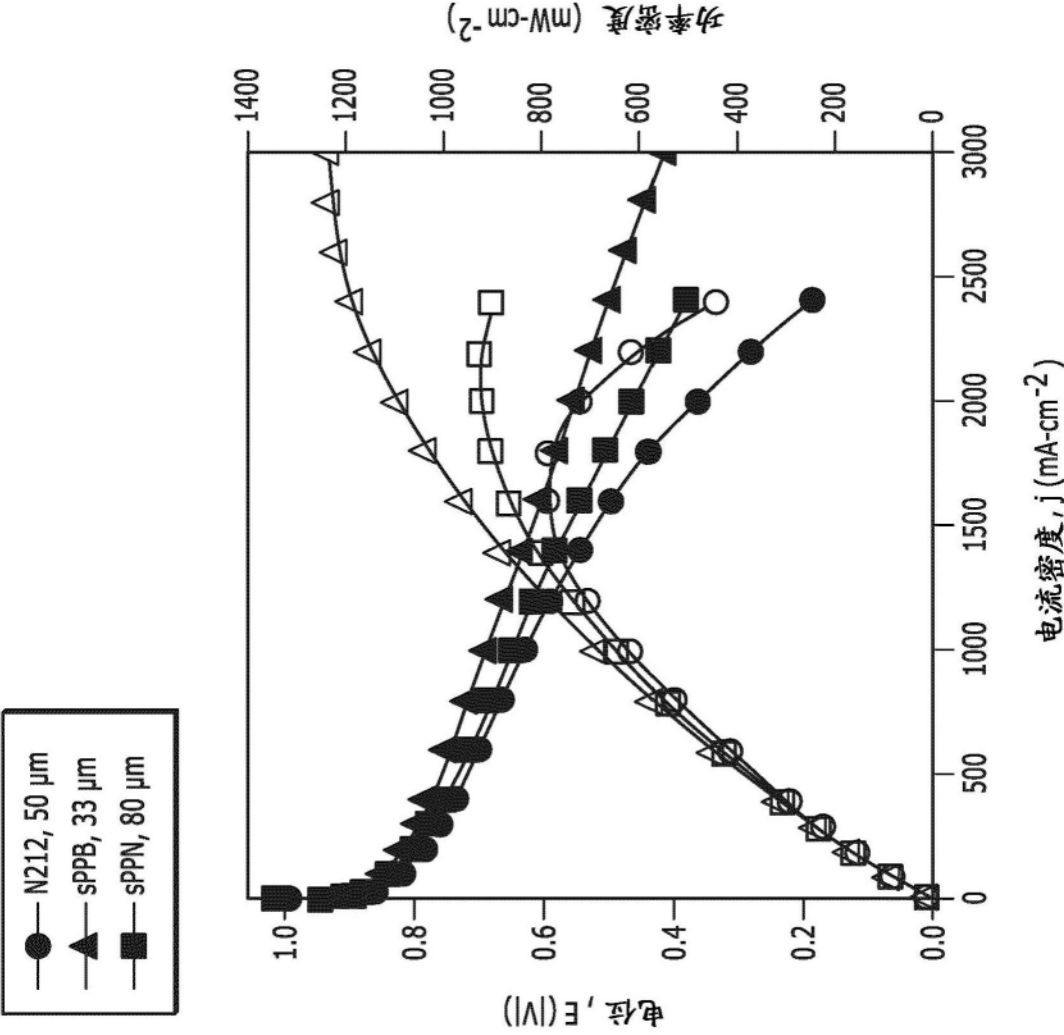


图9

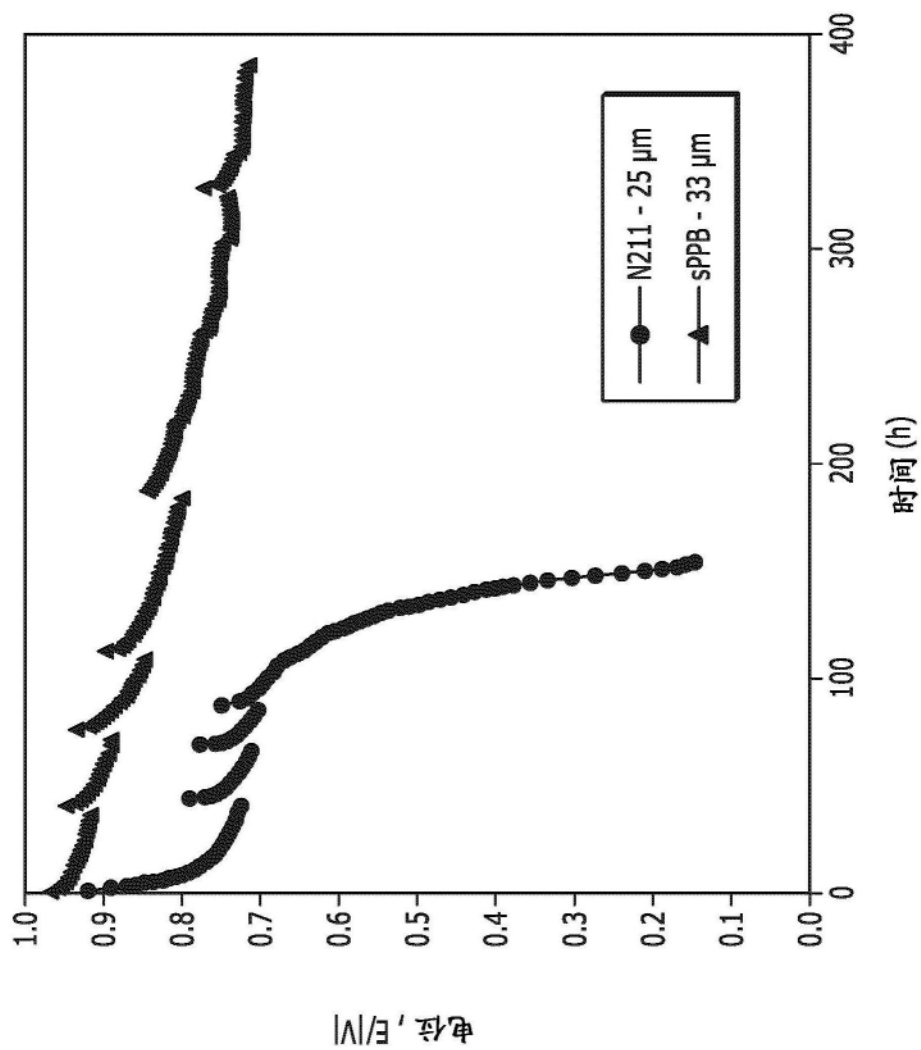


图10

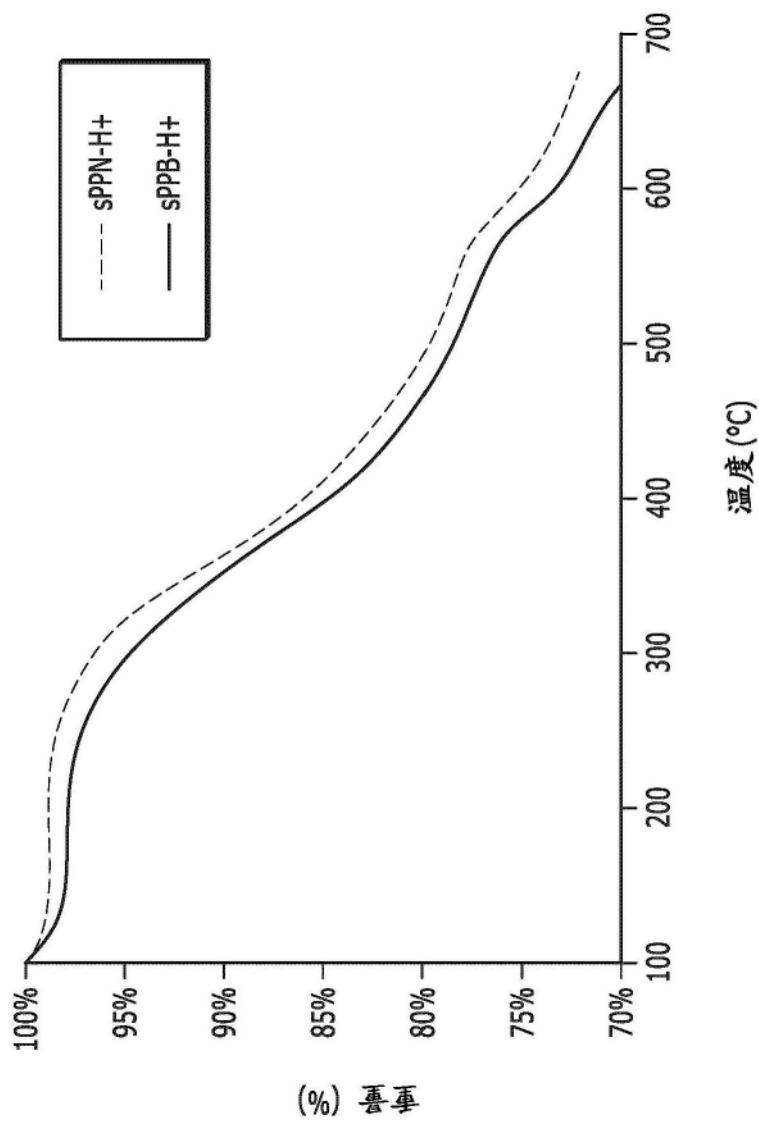


图11

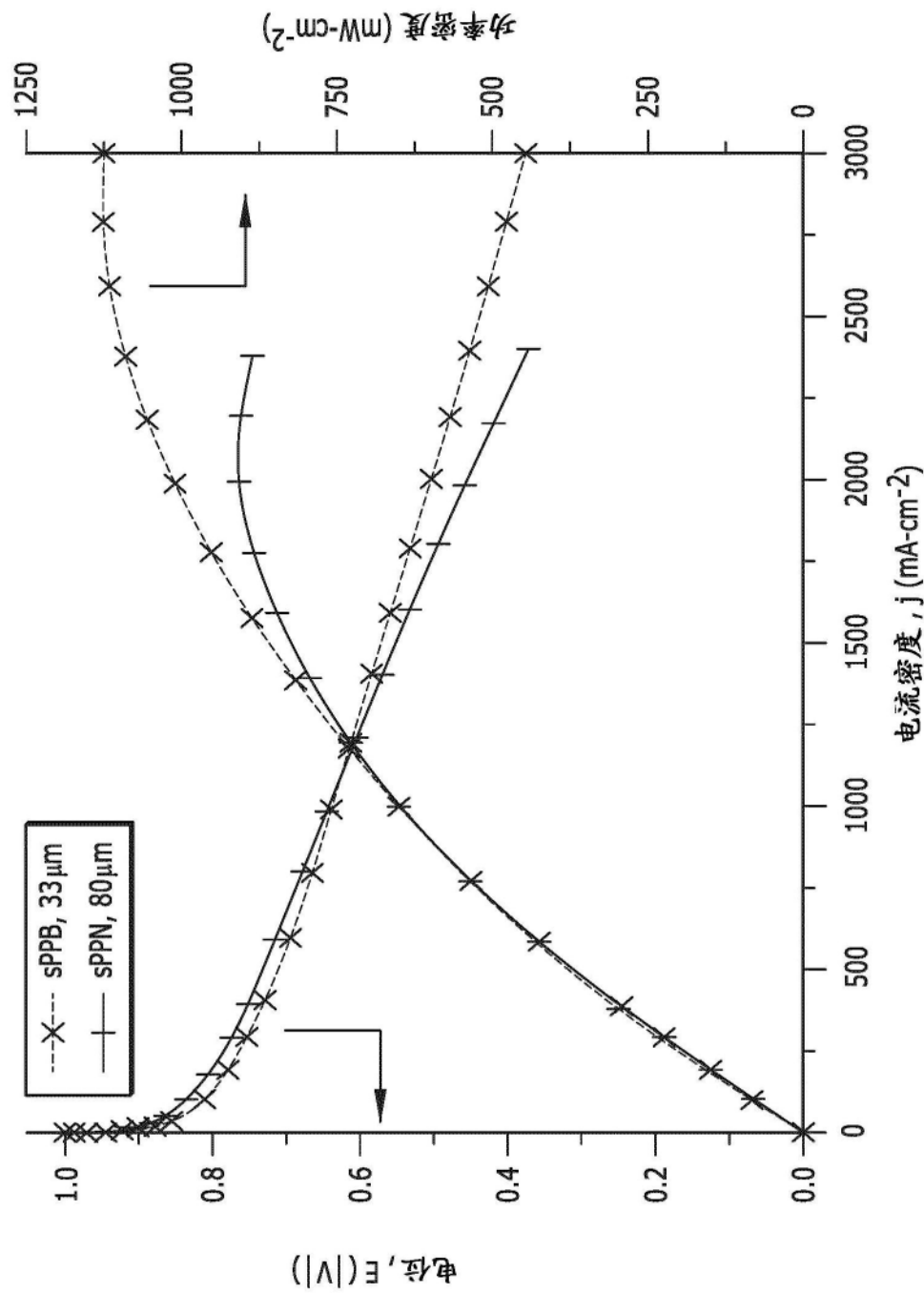


图12

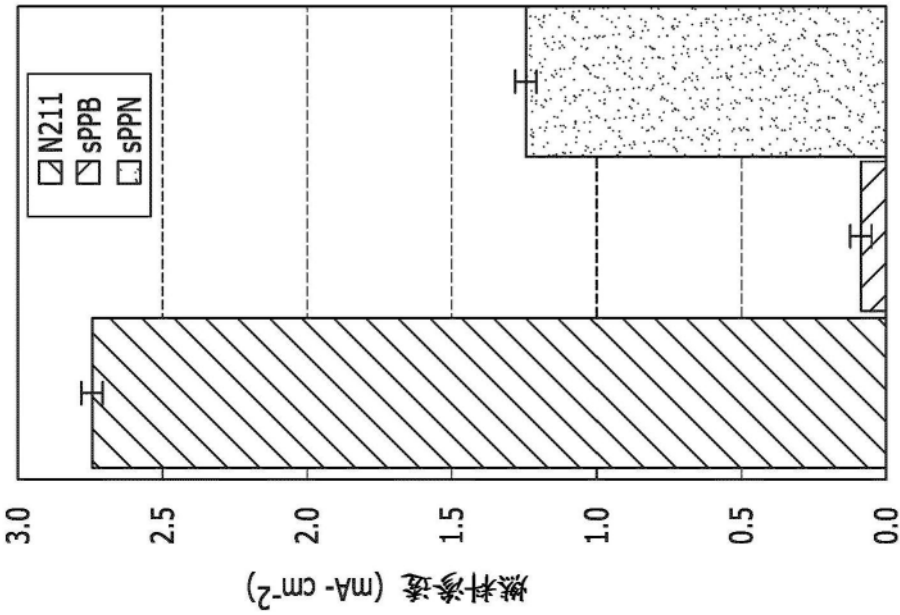


图13A

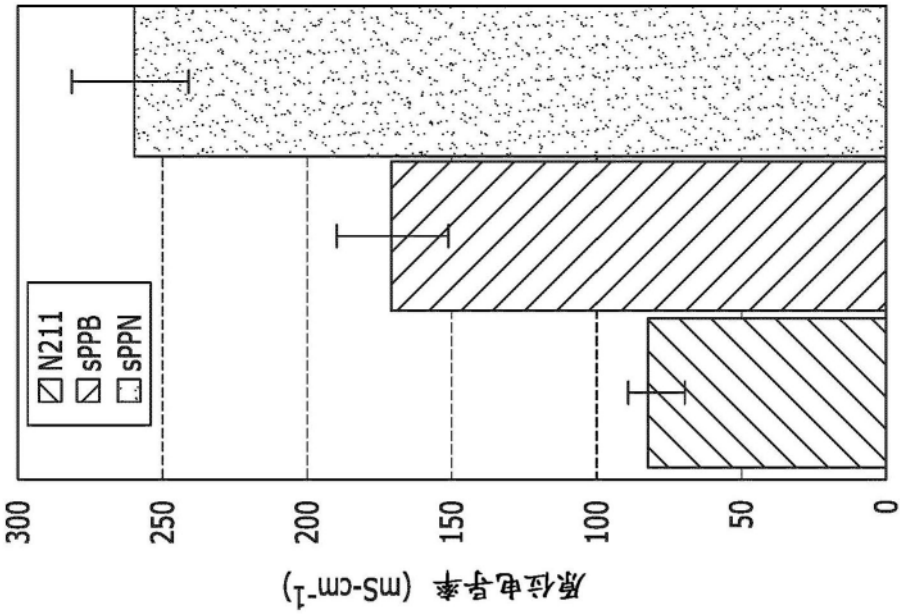


图13B

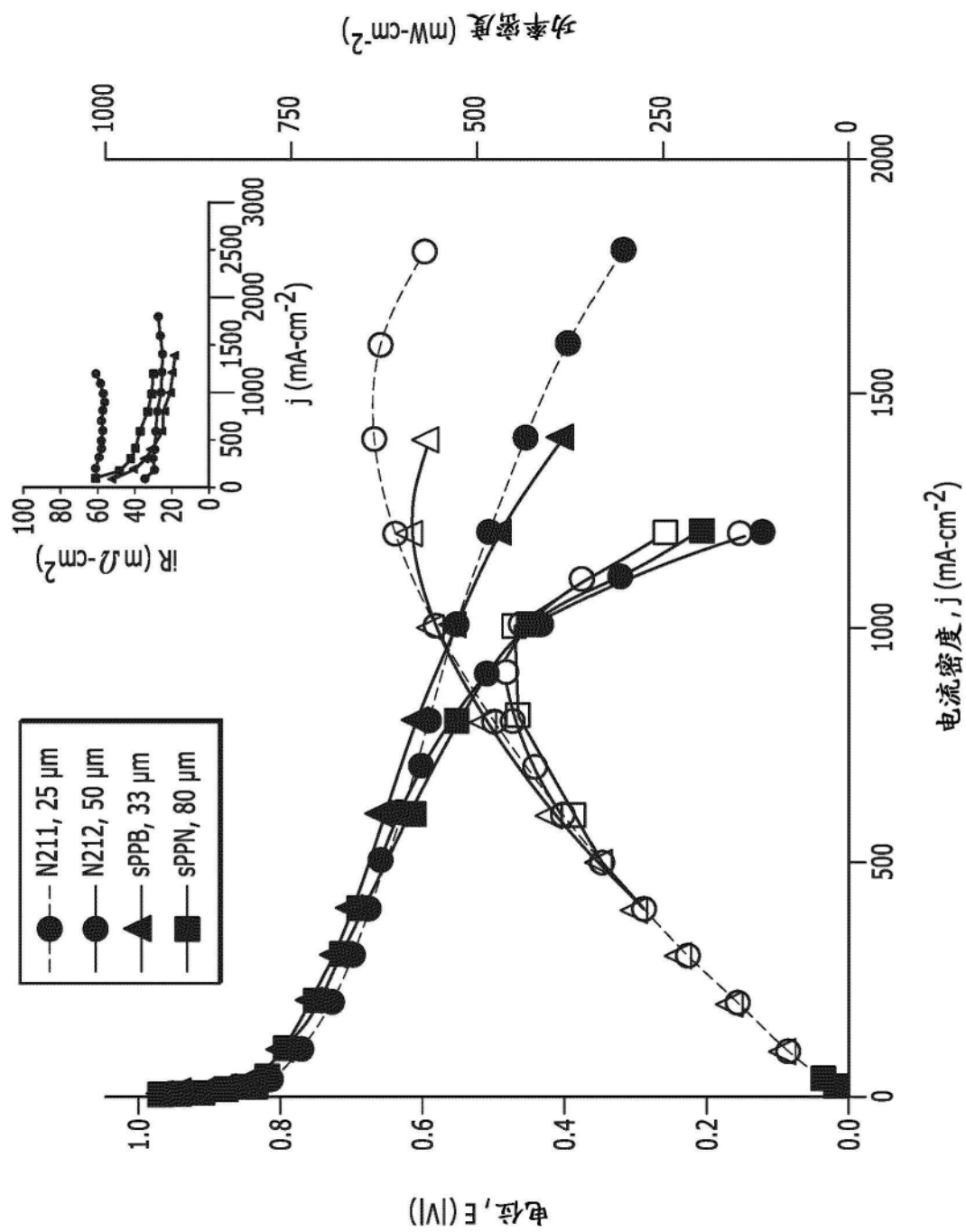


图14

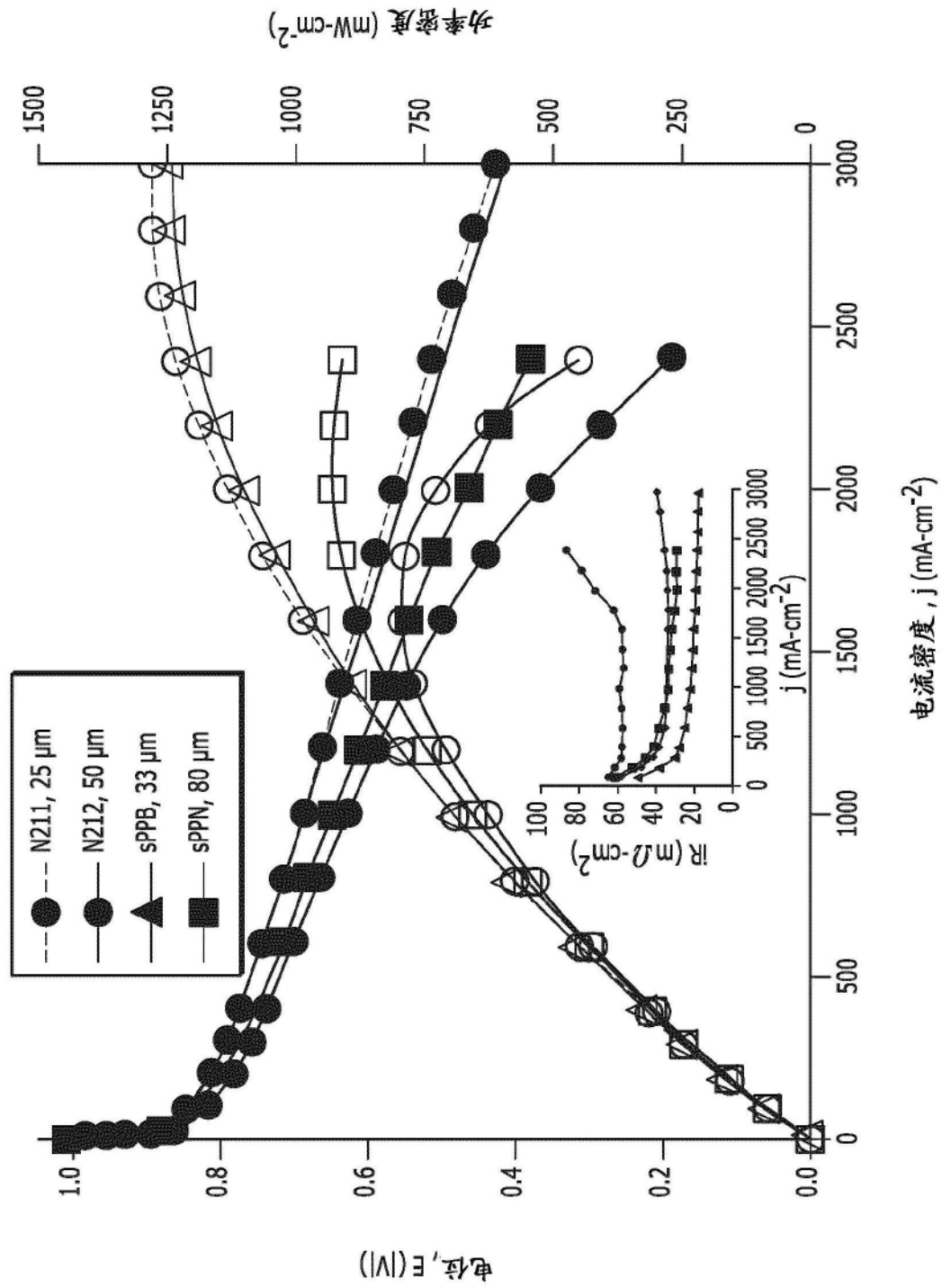


图15

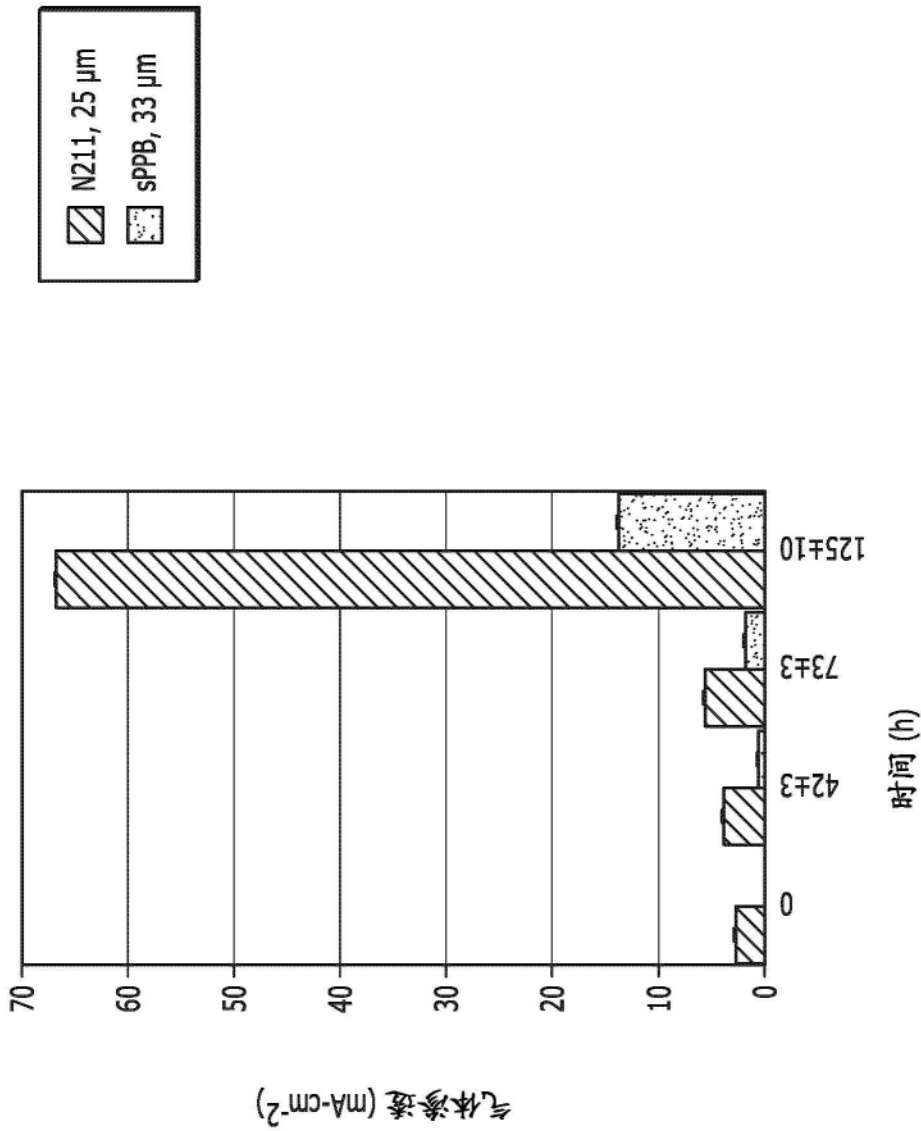


图16

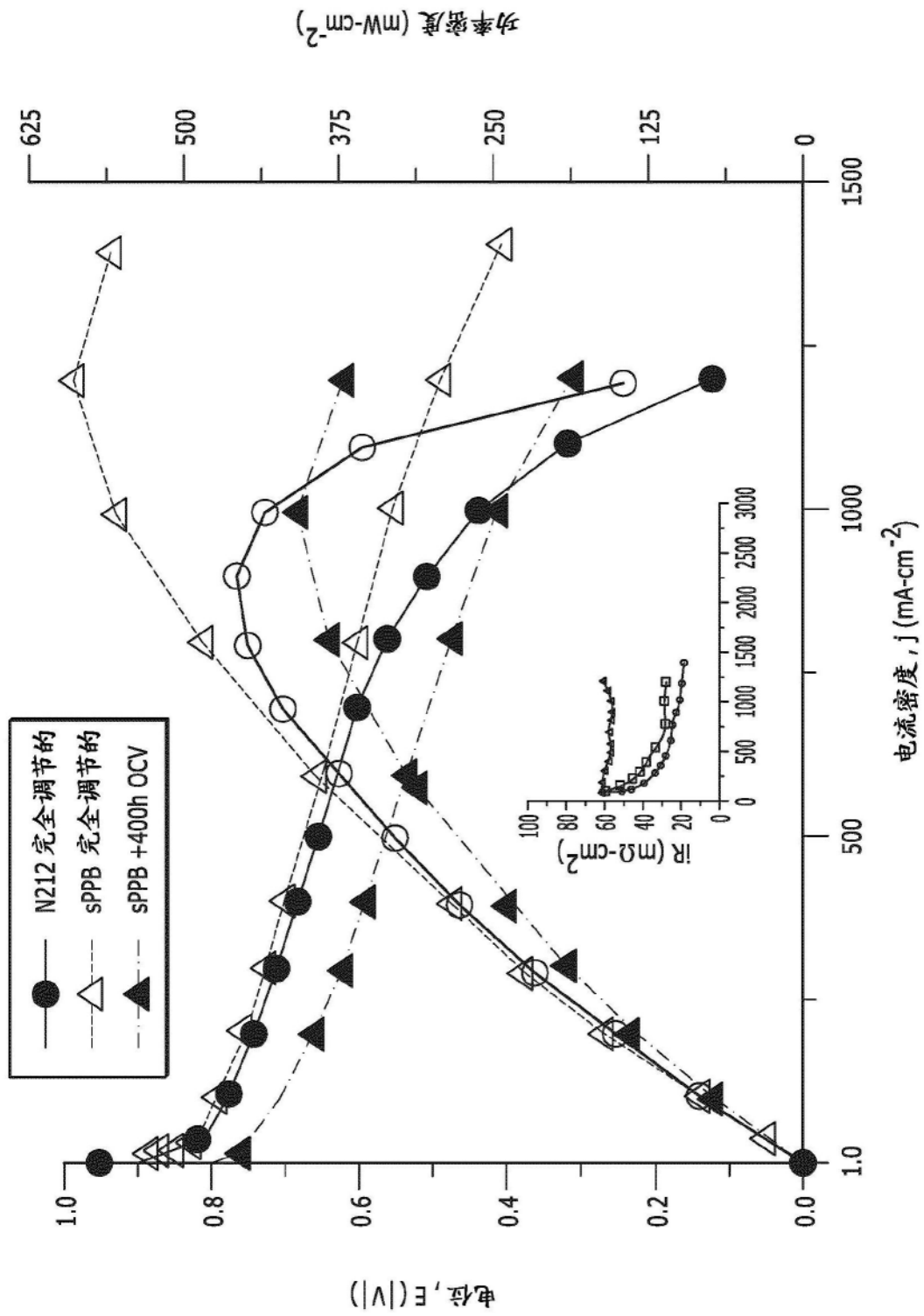


图17

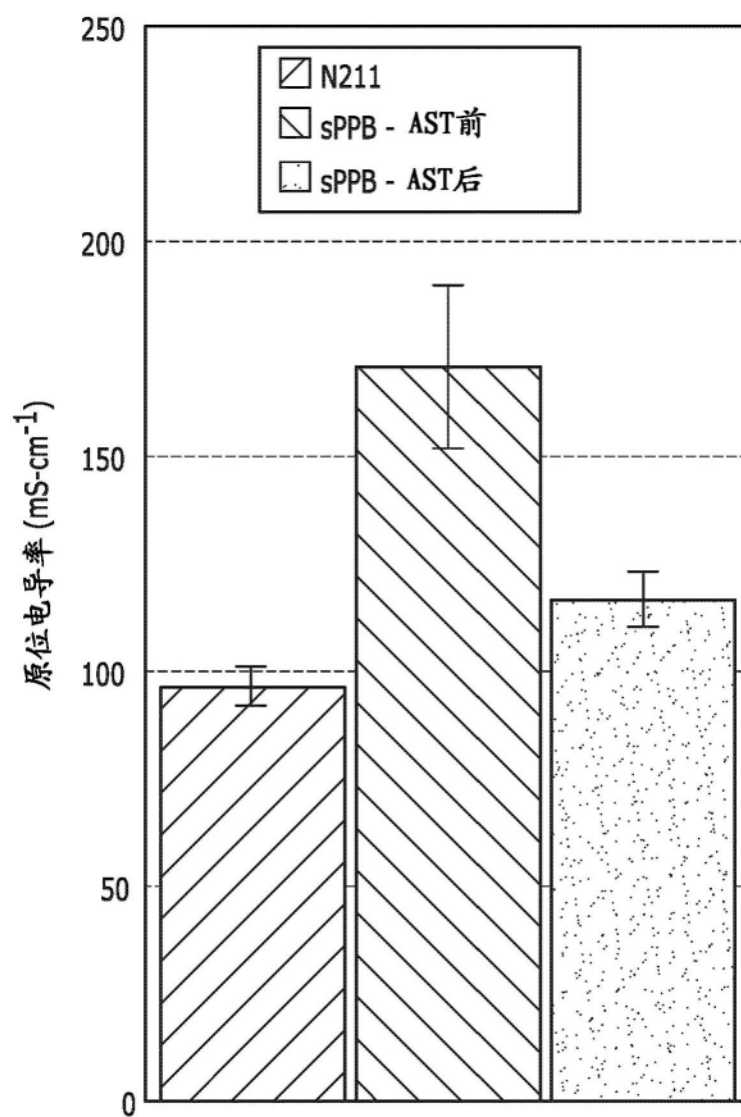


图18

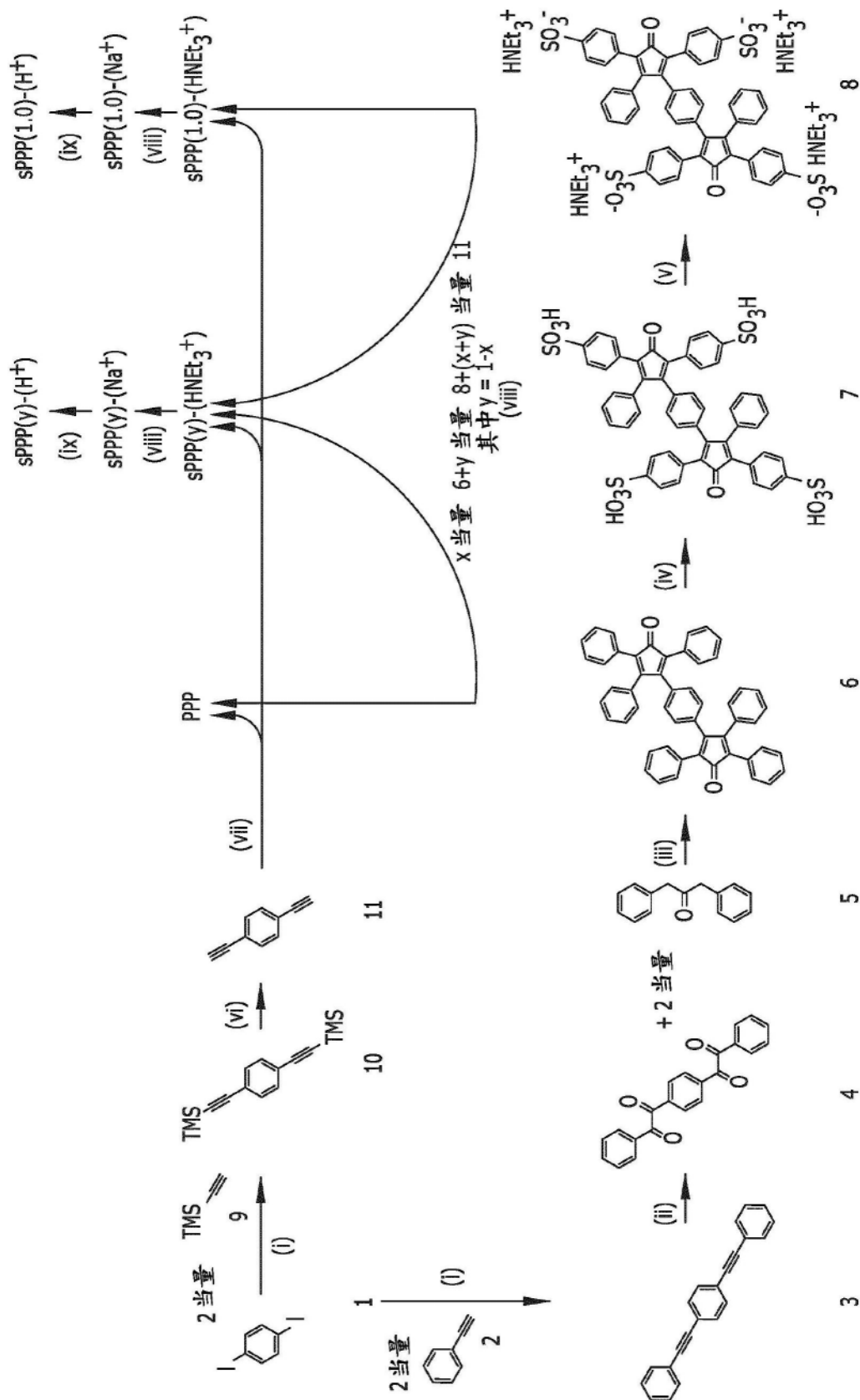


图19

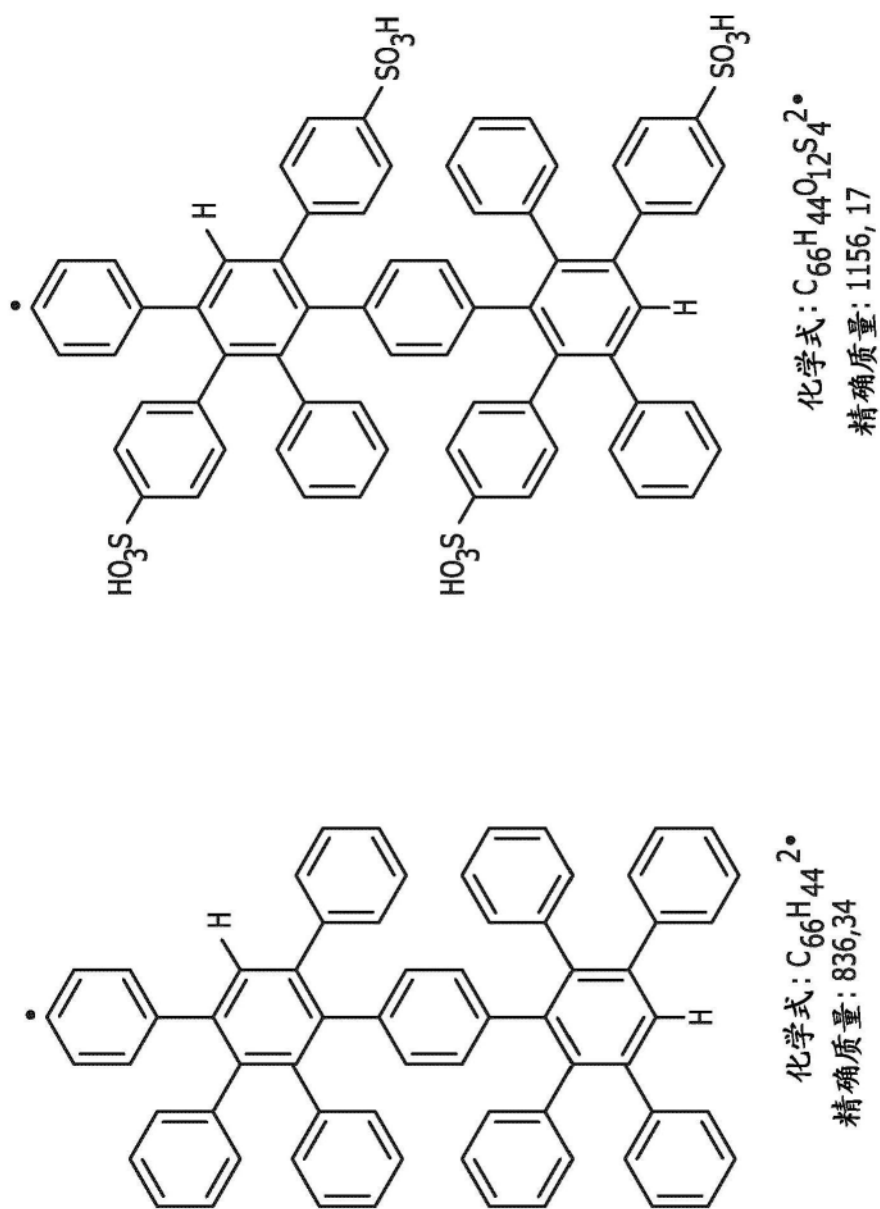


图20

无规共聚物sPPP(m)(H⁺)的理论
和实验离子交换容量

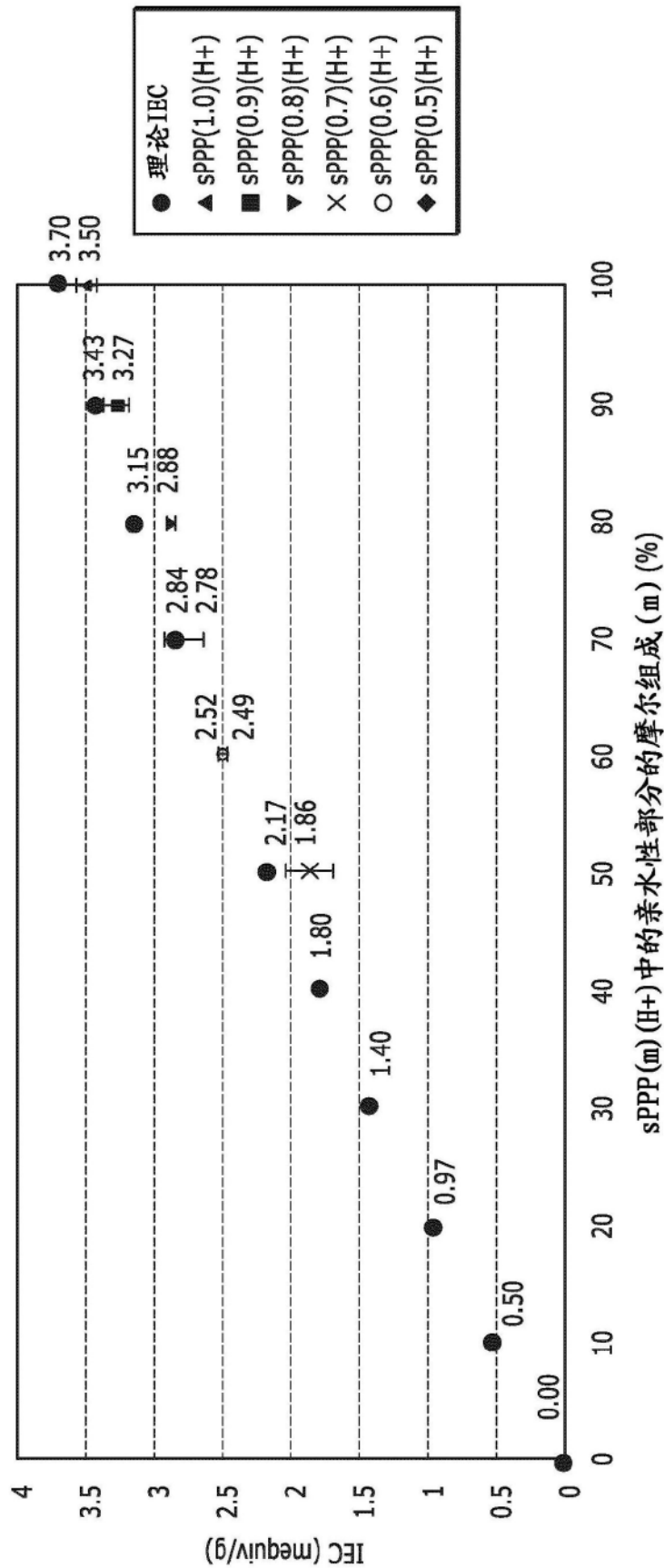


图21

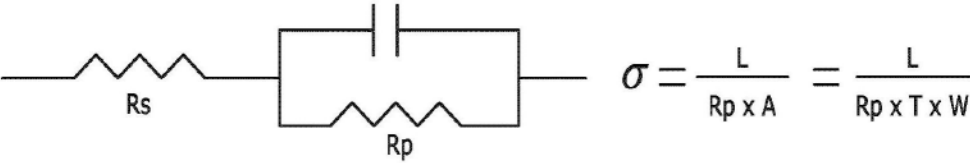


图22

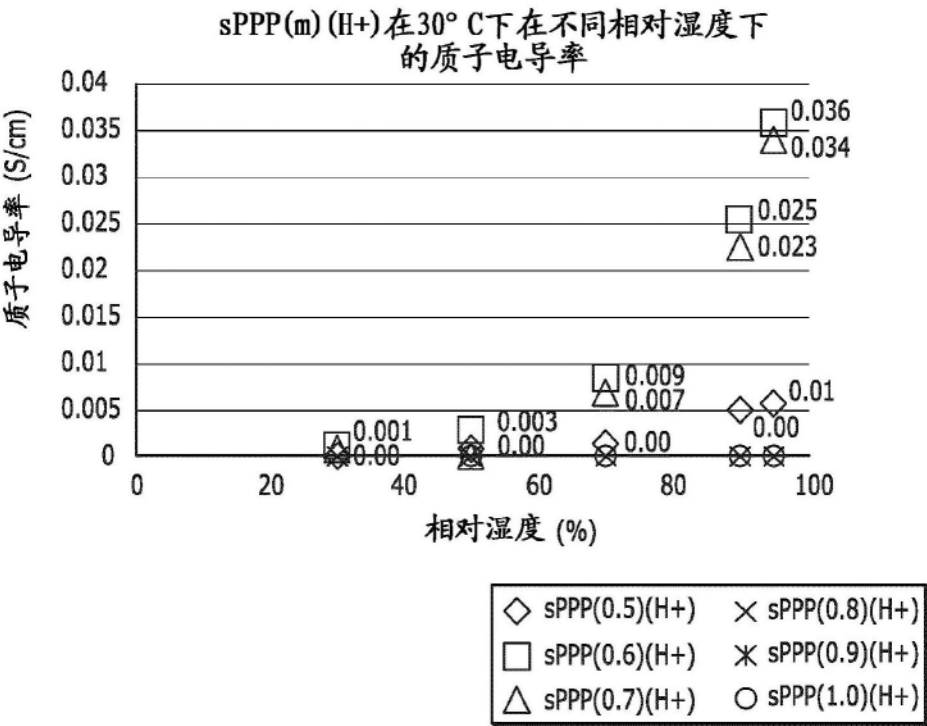
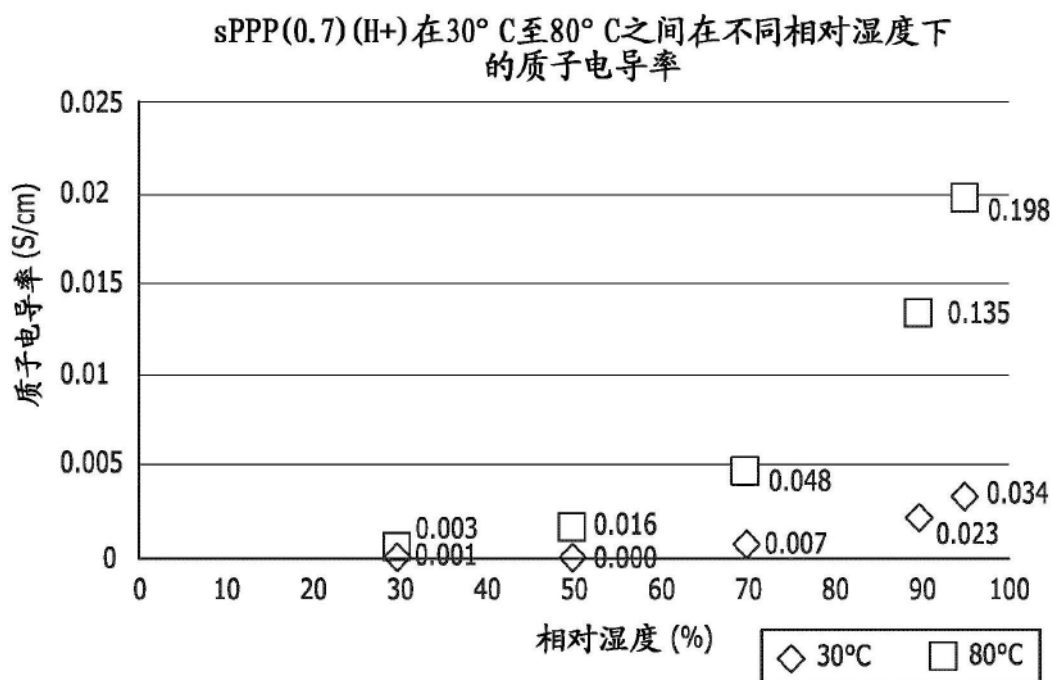
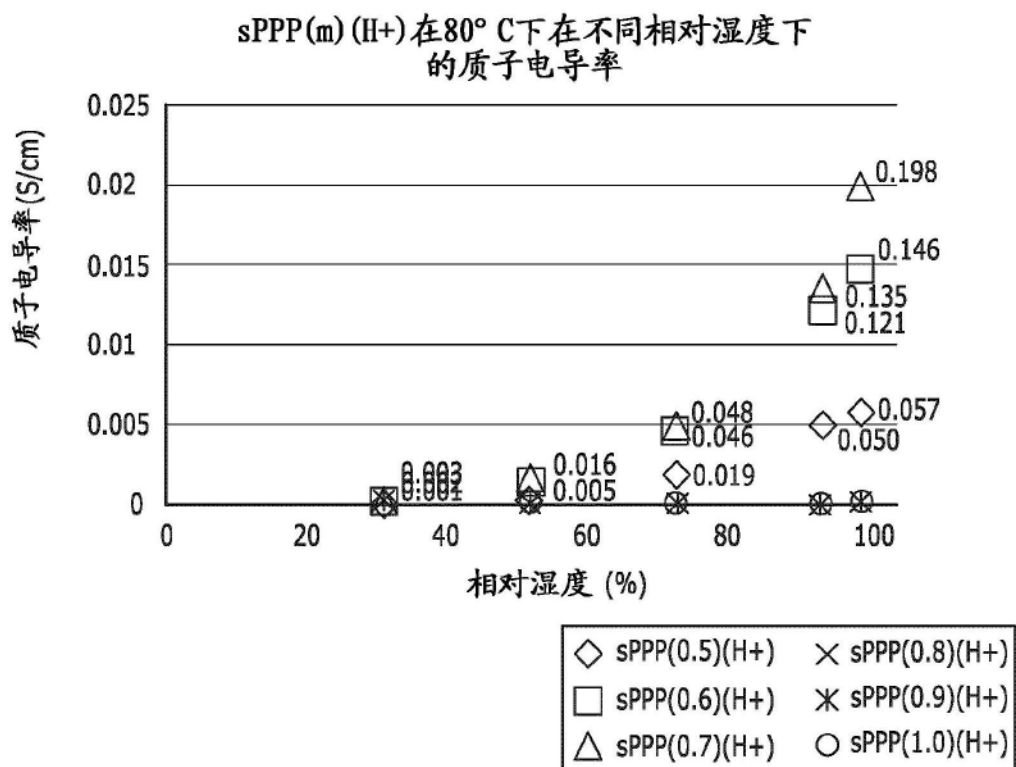


图23



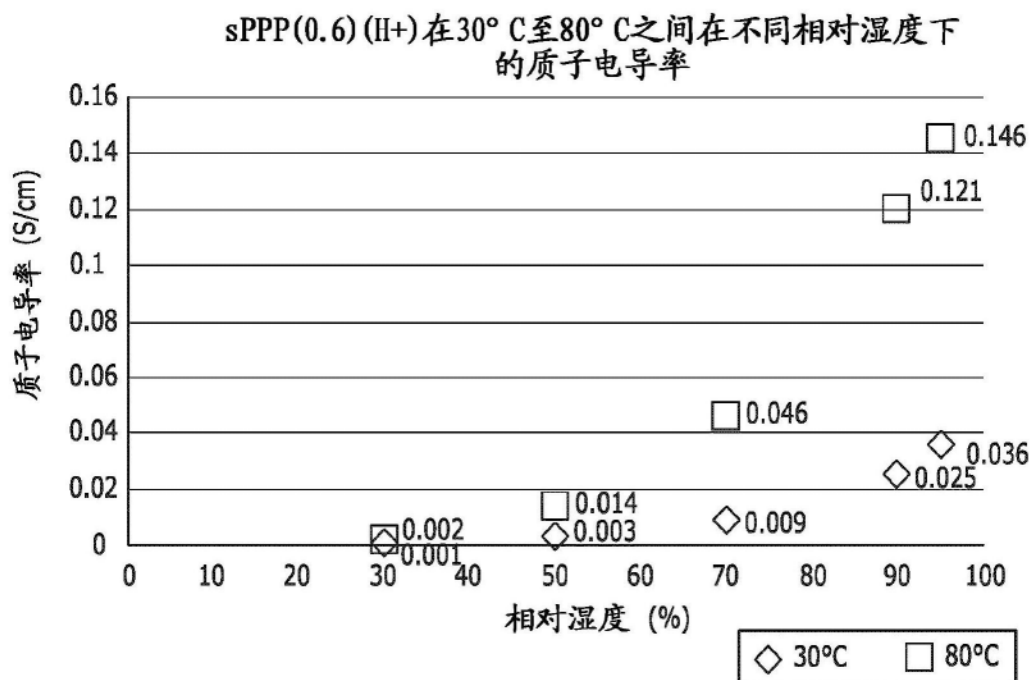


图26

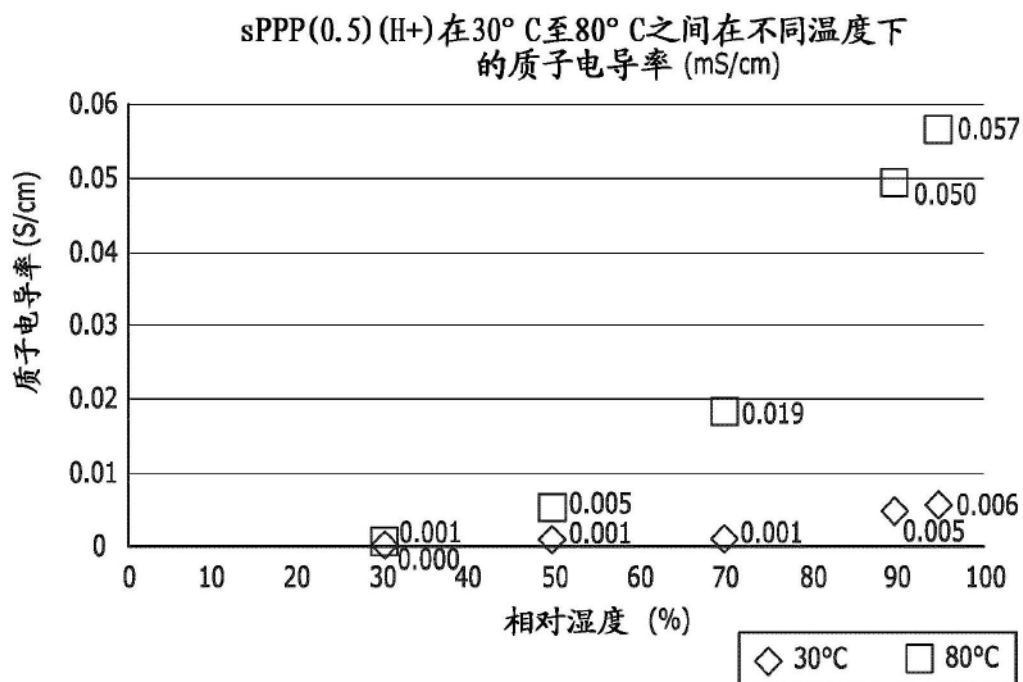


图27