

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01801863.7

C08J 5/22 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100354344C

[22] 申请日 2001.5.21 [21] 申请号 01801863.7

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 19 [33] DE [31] 10024575.7

[32] 2000. 11. 2 [33] DE [31] 10054233.6

[86] 国际申请 PCT/EP2001/005826 2001. 5. 21

[87] 国际公布 WO2002/000773 德 2002. 1. 3

[85] 进入国家阶段日期 2002. 2. 28

[73] 专利权人 斯图加特大学化工研究所

地址 德国斯图加特

[72] 发明人 约翰·凯瑞斯 张伟 陈志明

托马斯·翰翎

[56] 参考文献

WO9928292A 1999. 6. 10

US5429759A 1995. 7. 4

WO0015691A 2000. 3. 23

审查员 苏玉峰

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 李悦

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称

通过亚磺酸盐烷基化得到的共价键交联聚合物和聚合物膜

[57] 摘要

本发明涉及由一种或多种聚合物组成的以共价键交联的聚合物或聚合物膜，它可含有以下官能团 (M = 卤素 (F, Cl, Br, I), OR, NR₂; R = 烷基, 羟烷基, 芳基); (Me = H, Li, Na, K, Cs 或其它金属阳离子或铵离子); a) 阳离子交换基团的前体: SO₂M 和/或 POM₂和/或 COM, b) 亚磺酸盐基团 SO₂Me, 它可以是用以下有机化合物以共价键交联的: a) 二, 三或寡官能团卤代烷或卤代芳族化物, 这些化合物与亚磺酸盐基团 SO₂Me 反应, 而在聚合物中/在聚合物共混物中/在聚合物膜中产生如下交联桥键 (Y = 交联桥键, Y = - (CH₂)_x -; - 亚芳基 -; - (CH₂)_x - 亚芳基 -; - CH₂ - 亚芳基 - CH₂ -, x = 3 - 12): - SO₂Y - SO₂ -, 和/或 b) 含有如下基团的化合物: 卤素 - (CH₂)_x - NHR, 其一端

(卤素 -) 与亚磺酸盐基团 SO₂Me 反应, 而在另一端 (-NHR) 与 SO₂M 基团反应, 从而在聚合物/聚合物共混物/聚合物膜中存在以下的交联桥键: - SO₂ - (CH₂)_x - NR - SO₂ -, 和/或 c) 含有以下基团的化合物: NHR - (CH₂)_x - NHR, 它与 SO₂M 反应而在聚合物/聚合物共混物/聚合物膜中产生如下交联桥键: - SO₂ - NR - (CH₂)_x - NR - SO₂ - 。

1. 以共价键交联的聚合物或聚合物共混物，它含有一种或多种聚合物，这些聚合物任选具有以下官能团：

a) SO_2M , POM_2 , COM 或其组合，

b) 基团 SO_2Me ,

或其组合，其中 M 独立地为卤素，OR 或 NR_2 ；

卤素为 F, Cl, Br 或 I,

R 独立地为烷基，羟烷基或芳基；

Me 独立地为 H, Li, Na, K, Cs,

或

铵离子，

其中至少一些聚合物被下列物质共价交联：

c) 寡官能团卤代烷类或卤代芳族化物，它已与基团 SO_2Me 反应，并且

其中在聚合物或聚合物共混物中存在如下交联桥键：

$-\text{SO}_2-\text{Y}-\text{SO}_2-$ ，其中 Y = 交联桥键- $(\text{CH}_2)_x-$ ，-亚芳基-，- $(\text{CH}_2)_x$ -亚芳基-，- CH_2 -亚芳基- CH_2- ，且 $x=3-12$ ；

和 / 或

$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{NR}-\text{SO}_2-$ ，其是由卤素- $(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$ 得到的，卤素- $(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$ 在卤素-端与基团 SO_2Me 反应，而在- NHR 端与 SO_2M -基团反应；

和 / 或

$-\text{SO}_2-\text{NR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NR}-\text{SO}_2-$ ，其是由 $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$ 获得的， $\text{NHR}-(\text{CH}_2)_x-\text{NHR}$ 与 SO_2M 基团反应。

2. 如权利要求 1 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物，其中所述聚合物共混物由至少含有 SO_2M 基团的一种聚合物和至少含有 SO_2Me 基团的一种聚合物组成。

3. 如权利要求 1 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物，其中所述聚合物包含 SO_2M 基团和 SO_2Me 基团。

4. 如权利要求 1 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物，其中一种或多种具有官能团的基本聚合物选自：聚醚砜，聚砜，聚苯基砜，聚醚醚砜，聚醚酮，聚醚醚酮，聚苯醚，聚联苯醚，聚苯硫或者至少含有这些组分之一的共聚物。

5. 如权利要求 1 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物，其中聚合物包含能够锂化的官能团，所述锂化在聚合物之间提供离子交联。

6. 如权利要求 5 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物，其中包含能够被锂化的官能团的聚合物包括聚砜，聚苯醚或其组合物或混合物。

7. 如权利要求 1 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物，其中交联剂包括卤素-(CH₂)_x-卤素，卤素-CH₂-亚苯基-CH₂-卤素，或其混合物，其中 x=3—12，卤素独立地为 F，Cl，Br 或 I。

8. 如权利要求 1 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物，其中在聚合物中的 SO₂M 基团，POM₂ 基团，COM 基团或其组合是通过以下交联后处理而被进一步水解成阳离子交换基团 SO₃Me，PO₃Me₂，或 COOMe，其中 Me 独立地为 H，Li，Na，K，Cs，金属阳离子，或铵离子，所述交联后处理包括将聚合物浸渍在下列溶液中，浸渍时间为水解 SO₂M 基团，POM₂ 基团，或 COM 基团所必须的时间：

- a) 室温—95℃的 1—50 重量%的碱水，
- b) 室温—95℃的完全脱盐的水，
- c) 室温—95℃的 1—50 重量%的无机酸水溶液，
- d) 或其组合。

9. 一种以共价键交联的聚合物膜，其含有权利要求 1-8 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物。

10. 如权利要求 9 所述的聚合物膜在气体分离、全蒸发、全提取、反向渗透、电渗析或扩散渗析中的应用。

11. 如权利要求 1 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物，其还含有一种或多种聚合物和网孔状硅酸盐和 / 或页层状硅酸盐，其中存在的网孔状硅酸盐和 / 或页层状硅酸盐可以是功能化了的或非功能化的。

12. 如权利要求 1 所述的以共价键交联的聚合物或聚合物共混物制备方法, 该方法包括:

将聚合物同时或顺序溶解在偶极非质子溶剂中,

加入交联剂, 其中通过搅拌将交联剂均匀地分散在聚合物溶液中,

任选将聚合物溶液过滤和脱气, 通过下列方法蒸发至少一部分溶剂: 加热到 80—130°C, 施用低压, 在聚合物溶液周围循环热气, 或其组合。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中偶极非质子溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺, N,N-二甲基乙酰胺, N-甲基吡咯烷酮, 二甲基亚砷, 环丁砜, 或其混合物。

14. 如权利要求 9 所述的以共价键交联的聚合物膜的制备方法, 该方法包括:

将聚合物同时或顺序溶解在偶极非质子溶剂中,

加入交联剂, 其中通过搅拌将交联剂均匀地分散在聚合物溶液中,

任选将聚合物溶液过滤和脱气, 通过下列方法蒸发至少一部分溶剂: 加热到 80—130°C, 施用低压, 在聚合物溶液周围循环热气, 或其组合,

通过将聚合物溶液涂布在基质将聚合物溶液形成薄膜, 并进一步包括在蒸发溶剂后, 任选将聚合物薄膜从基质上剥离下来, 并通过将薄膜与下列溶液接触将薄膜固化:

室温-95°C 的 1—50 重量%的碱水,

室温-95°C 的水,

室温-95°C 的 1—50 重量%的无机酸水溶液,

室温-95°C 的完全脱盐的水, 或者

两种或多种所述水性组合物的相继组合。

15. 一种电化学转换器中的薄膜, 所述薄膜包含权利要求 1 的交联聚合物。

16. 如权利要求 15 所述的薄膜, 其中所述电化学转换器为 H₂ 或直接甲醇燃料电池, 其中所述薄膜被保持在 0—180°C。

17. 如权利要求 15 所述的薄膜, 其中所述电化学转换器为二次电池。

18. 如权利要求 15 所述的薄膜, 其中所述电化学转换器为电解电池。

通过亚磺酸盐烷基化得到的共价键交联聚合物和聚合物膜

技术领域

本发明涉及以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜及其制备方法，还涉及电化学转化器中的薄膜。

背景技术

本专利申请的发明人已经研制成功一种用于制备共价键交联的离子键聚合物膜的新方法，该方法是基于含亚磺酸盐基团的聚合物、聚合物共混物以及聚合物（共混物）膜的烷基化反应（J. Kerres, W. Cui, W. Schnurnberger: “Vernetzung von modifizierten Engineering Thermoplasten, 德国专利 196 22 337.7（申请日：6月4日，1996），德国专利局（1997），“Reticulation de Matériaux Thermoplastiques Industriels Modifiés”，法国专利，F 97 06706，授权日：5月30日，1997）。共价键网络的优点是耐水解，即使在较高温度下。在上述发明中所述的离子导电性、以共价键交联的聚合物和聚合物共混物，在形成薄膜的过程中当亚磺酸盐基团烷基化时是形成一种疏水性网络，这种疏水性网络与离子型导电聚合物（共混物）组分如磺酸盐聚合物（聚合物-SO₃Me）是部分相容的，因而会产生一种非均相聚合物（共混物）形态，这会减少机械稳定性（干燥时脆裂）并还会妨碍完全交联，这是由于亚磺酸盐相和磺酸盐相发生部分分离的结果。

另外，本申请涉及德国母专利申请 DE 100 24 575.7（通过亚磺酸盐烷基化得到的共价键交联聚合物和聚合物膜）的继续或另外不同内容。这一先前德国专利申请 DE 100 24 575.7 的内容以参考文献表述性地引入本文。

上述母专利申请的产品和制法有以下缺点：

对于用上述方法制得的一些薄膜来说，在氢燃料电池中的操作仍然

需要湿润的气体。如果气体没有被湿润，则膜会干燥并且质子导电性会有颇大程度的降低。

为了解决这一问题，本专利申请提出特别向共价键网络中引入网孔状硅酸盐 (tectosilicates) 和页层状硅酸盐 (phyllosilicates)，它们是按照母申请被任选功能化的。

母专利申请只是描述将聚合物引入共价键网络中。当使用功能化的页层状硅酸盐和 / 或用网孔状硅酸盐时，会惊奇地发现，具有低分子官能团和键合于页层状硅酸盐和 / 或网孔状硅酸盐上的化合物，在膜的使用过程中，尤其是在使用氢燃料电池的情况下，没有放电或只是缓和地放电。这便有可能在共价键网络中增加离子导电基团的浓度，而没有薄膜机械特性极端恶化的通常作用（脆裂或强烈溶胀）。在极端情况下，因而有可能在共价键网络中完全避免使用封入的离子导电聚合物。通过带有官能团的硅酸盐便能独特地发生离子导电。

因此，本发明解决了薄膜的干燥问题和在薄膜中离子导电基团的数目限于非边缘程度的问题。

发明内容

因此，本发明的目的是提供一些新的以共价键交联的聚合物 / 薄膜，其中该共价交联的聚合物（共混物）组分与离子型导电聚合物（共混物）组分是良好相容的。它能显示出质子导电性，即使用未湿润的或只有稍许湿润的气体。

这一目的已通过提供如下述方案 1 所述的一些薄膜而达到了。

而且，进一步的目的是向共价键网络中引入与硅酸盐连接的低分子功能化的化合物，使它们保留在薄膜中于工业上有效的周期内。进一步，本发明的目的在于提供了一种制备方法。

此外，制备包含有一些聚合物的聚合物溶液，它们具有以下官能团：

- 亚磺酸盐基团-SO₂Me
- 磺酰氯基团和 / 或其它阳离子交换基团的前体类，

此外，向聚合物溶液中还加入一种双官能团的或寡官能团的烷基化交联剂（典型的为 α , ω -二卤代烷），并任选加一种仲二胺交联剂 NHR-

$(\text{CH}_2)_x\text{-NHR}$ 。通过亚磺酸盐基团的烷基化和任选通过将聚合物中存在的磺酰卤化物基团与二胺交联剂的仲氨基基团的反应形成磺酰胺，在形成薄膜过程中当溶剂蒸发时，便形成共价键交联桥键。在膜形成后，在对膜进行酸性和 / 或碱性和 / 或中性水溶液的后处理过程中，阳离子交换基团的前体便水解而形成阳离子交换基团。

具体而言，本发明涉及如下技术方案：

1. 以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，它含有一种或多种聚合物，这些聚合物至少具有以下官能团：

- a) 选自 SO_2M , POM_2 , COM 或其混合物的阳离子交换基团的前体，
- b) 亚磺酸盐基团 SO_2Me ,

或其混合物，其中 M 独立地为卤素，OR 或 NR_2 ；

卤素为 F, Cl, Br 或 I,

R 独立地为烷基，羟烷基或芳基；

Me 独立地为 H, Li, Na, K, Cs, 金属阳离子，或铵离子，

其中至少一些聚合物被下列物质共价交联：

c) 双官能团，三官能团或寡官能团卤代烷类或卤代芳族化物，它已与亚磺酸盐基团 SO_2Me 反应，并且

其中在聚合物 / 聚合物共混物 / 聚合物膜中存在如下交联桥键：

$-\text{SO}_2\text{-Y-SO}_2-$ ，其中 Y = 交联桥键- $(\text{CH}_2)_x-$ ，-亚芳基-，- $(\text{CH}_2)_x$ -亚芳基-，- CH_2 -亚芳基- CH_2- ，且 $x=3-12$ ；

和 / 或

$-\text{SO}_2\text{-(CH}_2)_x\text{-NR-SO}_2-$ ，其中含有卤素- $(\text{CH}_2)_x\text{-NHR}$ 的化合物，它在卤素-端与亚磺酸盐基团 SO_2Me 反应，而在-NHR 端与 SO_2M -基团反应；

和 / 或

$-\text{SO}_2\text{-NR-(CH}_2)_x\text{-NR-SO}_2-$ ，其中含有 $\text{NHR-(CH}_2)_x\text{-NHR}$ 的化合物，它与 SO_2M 基团反应。

2. 如上述 1 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，其中所述共混物包含至少含有 SO_2M 基团的至少

一种聚合物和至少含有 SO_2Me 基团的至少一种聚合物。

3. 如上述 1 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，其中所述聚合物包含 SO_2M 基团和 SO_2Me 基团。

4. 如上述 1 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，其中一种或多种具有官能团的基本聚合物选自：聚醚砜，聚砜，聚苯基砜，聚醚醚砜，聚醚酮，聚醚醚酮，聚苯醚，聚联苯醚，聚苯硫或者至少含有这些组分之一的共聚物。

5. 如上述 1 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，其中聚合物包含能够锂化的官能团，所述锂化在聚合物之间提供离子交联。

6. 如上述 5 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，其中包含能够被锂化的官能团的聚合物包括聚砜，聚苯醚或其组合物或混合物。

7. 如上述 1 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，其中交联剂包括卤素- $(\text{CH}_2)_x$ -卤素，卤素- CH_2 -亚苯基- CH_2 -卤素，或其混合物，其中 $x=3-12$ ，卤素独立地为 F，Cl，Br 或 I。

8. 如上述 1 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，其中在聚合物或聚合物膜中的 SO_2M 基团， POM_2 基团，COM 基团或其组合物是通过以下交联后处理而被进一步水解成阳离子交换基团 SO_3Me ， PO_3Me_2 ，或 COOMe ，其中 Me 独立地为 H，Li，Na，K，Cs，金属阳离子，或铵离子，所述交联后处理包括将聚合物或聚合物膜浸渍在下列溶液中，浸渍时间为水解 SO_2M 基团， POM_2 基团，或 COM 基团所必须的时间：

- a) 室温-95℃的 1—50 重量%的碱水，
- b) 室温-95℃的完全脱盐的水，
- c) 室温-95℃的 1—50 重量%的无机酸水溶液，
- d) 或其组合。

9. 如上述 1 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，其中采用所述聚合物膜使化合物的渗透有区别，

以促进气体分离、全蒸发、全提取、反向渗透、电渗析或扩散渗析。

10. 如上述 1 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜，其还含有一种或多种聚合物和网孔状硅酸盐和 / 或页层状硅酸盐，其中存在的网孔状硅酸盐和 / 或页层状硅酸盐可以是功能化了的或非功能化的。

11. 如上述 1 所述的以共价键交联的聚合物、聚合物共混物、或以共价键交联的聚合物膜的制备方法，该方法包括：

将聚合物同时或顺序溶解在偶极非质子溶剂中，

加入交联剂，其中通过搅拌将交联剂均匀地分散在聚合物溶液中，

任选将聚合物溶液过滤和脱气，通过下列方法蒸发至少一部分溶剂：加热到 80—130°C，施用低压，在聚合物溶液周围循环热气，或其组合。

12. 如上述 11 所述的方法，其中偶极非质子溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，二甲基亚砷，环丁砷，或其混合物。

13. 如上述 11 所述的方法，其中通过将聚合物溶液涂布在基质将聚合物溶液形成薄膜，并进一步包括在蒸发溶剂后，任选将聚合物薄膜从基质上剥离下来，并通过将薄膜与下列溶液接触将薄膜固化：

室温-95°C 的 1—50 重量%的碱水，

室温-95°C 的水，

室温-95°C 的 1—50 重量%的无机酸水溶液，

室温-95°C 的完全脱盐的水，或者

两种或多种所述水性组合物的相继组合。

14. 一种电化学转换器中的薄膜，所述薄膜包含上述 1 的交联聚合物。

15. 如上述 14 所述的薄膜，其中所述电化学转换器为 H₂ 或直接甲醇燃料电池，其中所述薄膜被保持在 0—180°C。

16. 如上述 14 所述的薄膜，其中所述电化学转换器为二次电池。

17. 如上述 14 所述的薄膜，其中所述电化学转换器为电解池。

附图说明

图 1 示意是表示在磺酰氯化聚合物和亚磺酸盐聚合物的共混物中形成了共价交联桥键的情况，图 2 是表示在含有亚磺酸盐基团和磺酰氯基团的聚合物中形成共价交联桥键的情况。

具体实施方式

本发明的复合物是由具有以下官能团的一些聚合物组成：
在膜制备之后，水解之前：

- SO_2M 和 / 或 POM_2 和 / 或 COM ($\text{M}=\text{卤素}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}), \text{OR}, \text{NR}_2$; $\text{R}=\text{烷基}, \text{羟烷基}, \text{芳基}$),

- 交联桥键：

a) $-\text{SO}_2-\text{Y}-\text{SO}_2-$

任选：

b) $-\text{SO}_2-\text{Y}'-\text{NR}-\text{SO}_2-$ c) $-\text{SO}_2-\text{NR}-\text{Y}''-\text{NR}-\text{SO}_2-$

在水解之后：

- $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2-$, $-\text{COOM}$ 基团,

- 上述交联桥键。

与由阳离子交换聚合物和聚合物亚磺酸盐制成的共价键交联聚合物（共混物）膜相比，本发明通过共价键交联与离子交换聚合物，尤其阳离子交换聚合物的前体相混合的亚磺酸盐聚合物，在功能化页层状硅酸盐和 / 或网孔状硅酸盐存在下，可获得共混相的更好混合，因而达到更高的交联度，使所得到的聚合物膜产生更好的机械稳定性。通过控制引入带有氨基基团的交联剂组分（该组分与阳离子交换基团的前体反应）进入聚合物网络，可对机械特性进一步改进。

在薄膜形成过程中，通过引入功能化的网孔状硅酸盐和 / 或页层状硅酸盐到共价键网络中，薄膜的水保持容量便增加了。从功能化的网孔状硅酸盐或页层状硅酸盐表面伸出的这些官能团，可补充改变薄膜的特性，这依官能团性质而定。

无机填料的描述

无机活性填料是一种基于下列物质的页层状硅酸盐：蒙脱土、绿土、伊利石、海泡石、坡缕石、白云母、钠板石、镁绿泥石、锂蒙脱石、滑石、氟锂皂石、滑石粉、贝得石、绿脱石（囊脱石）、斯蒂文皂石、膨润土、云母、蛭石、含氟蛭石、多水高岭土（埃络石）、含氟合成滑石类型或上述两种或更多种页层硅酸盐类的混合物。页层状硅酸盐可以是层离的，或柱状的。特别优选者为蒙脱土。

页层状硅酸盐的重量比优选为 1—80 重量%，更优选 2—30 重量%，最优选 5—20 重量%。

如果功能化的填料，特别是沸石和贝得石系列和膨润土中的成员，仅为离子导电组分，其重量比通常为 5—80 重量%，优选 20—70 重量%，最优选 30—60 重量%。

功能化的页层状硅酸盐的说明：

术语“页层状硅酸盐”一般是指一种硅酸盐，在其中 SiO_4 四面体（tetraeders）是以两维无限网络相连接的。（阴离子的经验式为 $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ ）。各单一层是通过位于它们之间的一些阳离子相互连接的，在自然界存在的页层状硅酸盐中的这些阳离子通常为 Na, K, Mg, Al 或 / 和 Ca。

我们用术语“层离的功能化页层硅酸盐”意指这样一些页层状硅酸盐，在其中各层间的距离首先通过与所谓的功能化剂反应而增加了。这种硅酸盐的层厚度在层离之前优选为 5—100 埃，更优选 5—50 埃，最优选 8—20 埃。为了增大层间距离（疏水作用），是将页层状硅酸盐与所谓的功能化疏水剂（还常叫做镧离子或镧盐）反应（按照本发明是在复合材料生产之前进行）。

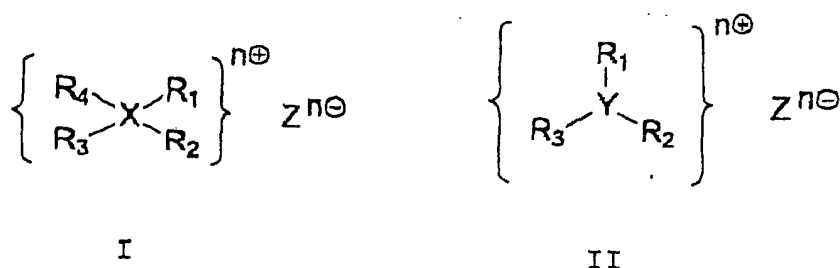
页层状硅酸盐的一些阳离子被有机功能化的疏水剂取代，以此所需要的层间距离可通过有机残基的种类加以调节，层间距离取决于要引入到页层状硅酸盐中的功能化分子或聚合物的种类。

金属离子或质子的交换可以是全部的或部分的。优选为金属离子或质子的完全交换。可交换的金属离子或质子的量通常表达为毫克当量（meq）/ 每克页层状硅酸盐或网孔状硅酸盐，并称为离子交换容量。

优选者为具有阳离子交换容量至少为 0.5，优选为 0.8—1.3meq / g 的页层状硅酸盐或网孔状硅酸盐。

适用的有机功能化疏水剂衍生自氧鎓、铵、磷鎓及硫鎓离子，它们带有一个或多个有机残基。

作为适用的功能化疏水剂，应提到通式 I 和/或通式 II 的一些化合物：



式中的取代基具有以下含义：R1, R2, R3, R4 是彼此独立的氢，直链的，支链的，饱和的或不饱和的具有 1—40，优选 1—20 个碳原子的烃类基团，任选载有至少一个官能团或彼此连接的两个基团，优选具有 5—10 个碳原子的杂环基团，更优选具有一个或多个 N 原子的杂环基团。

X 代表磷、氮或碳，

Y 代表氧或硫，

n 是 1—5 的整数，优选 1—3 的整数，以及

Z 为阴离子。

适合的官能团为羟基，硝基或磺基，而特别优选者为羧基或磺酸基团。同样，磺酰氯和羧酸氯化物也是特别优选的。

适合的阴离子 Z 衍生自质子供给酸类，特别是无机酸类，其中卤素如氯、溴、氟、碘，硫酸盐，磺酸盐，磷酸盐，膦酸盐，亚磷酸盐以及羧酸盐，尤其是醋酸盐为优选者。用作原料的页层状硅酸盐通常是以悬浮液进行反应的。优选的悬浮剂为水，任选与醇类、尤其与具有 1—3 个碳原子的低级醇相混合。如果功能化的疏水剂不是水溶性的，则优选该疏水剂可溶于其中的溶剂。在这些情况下，非质子溶剂尤其适用。用作悬浮剂的进一步的例子为酮类和烃类。通常是优选能与水混溶的悬浮剂。

当向页层状硅酸盐中加入疏水剂时，便发生离子交换，从而通常页层状硅酸盐便从溶液中沉淀出来。作为离子交换副产物所得到的金属盐最好为水溶性的，这样，疏水的页层状硅酸盐，例如通过过滤便能以结晶固体形式被分离出来。

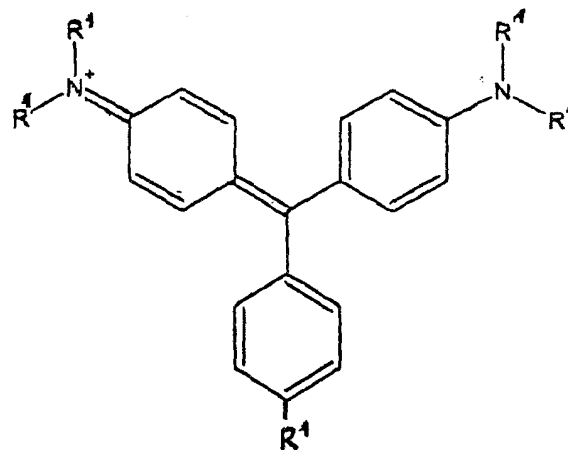
离子交换大多数与反应温度无关。温度优选高于介质的结晶点和低于介质的沸点。对水体系来说，温度为 0—100℃，优选 40—80℃。

对于阳离子和阴离子交换聚合物，应优选烷基铵离子，特别是如果作为官能团，在同一分子中存在附加的羧酸氯化物或磺酸氯化物则更加如此。烷基铵离子可通过通常的甲基化试剂如碘甲烷来制得。适用的酸是 ω -氨基羧酸类，尤其优选者为 ω -氨基芳基磺酸类和 ω -烷基氨基磺酸类。 ω -氨基芳基磺酸类和 ω -烷基氨基磺酸类可用通常的无机酸如盐酸、硫酸或磷酸来制得，或通过甲基化试剂如碘甲烷制得。

此外，优选的铵离子为吡啶鎓和十二烷基铵离子。在疏水化之后，页层状硅酸盐的层间距离一般为 10—50 埃，优选 13—40 埃。

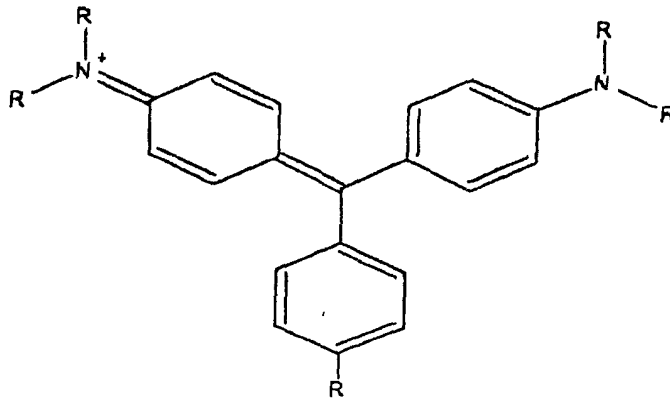
疏水化的和功能化的页层状硅酸盐，经过干燥是除去水分的。一般这样处理过的页层状硅酸盐仍然含有残留水量为 0—5 重量%的水。随后将疏水化的页层状硅酸盐以在悬浮剂中的悬浮液形式（悬浮剂尽可能地除去水）与上述聚合物一起混合，并进一步加工处理而得到一种薄膜。

网孔状硅酸盐和 / 或页层状硅酸盐的特别优选的功能化作用，一般是用改性的染料或其前体，尤其是用三苯甲烷染料来实现的。这些染料可用如下通式来表示：



式中 R^1 = 烷基 (尤其是 CH_3 ; C_2H_5)

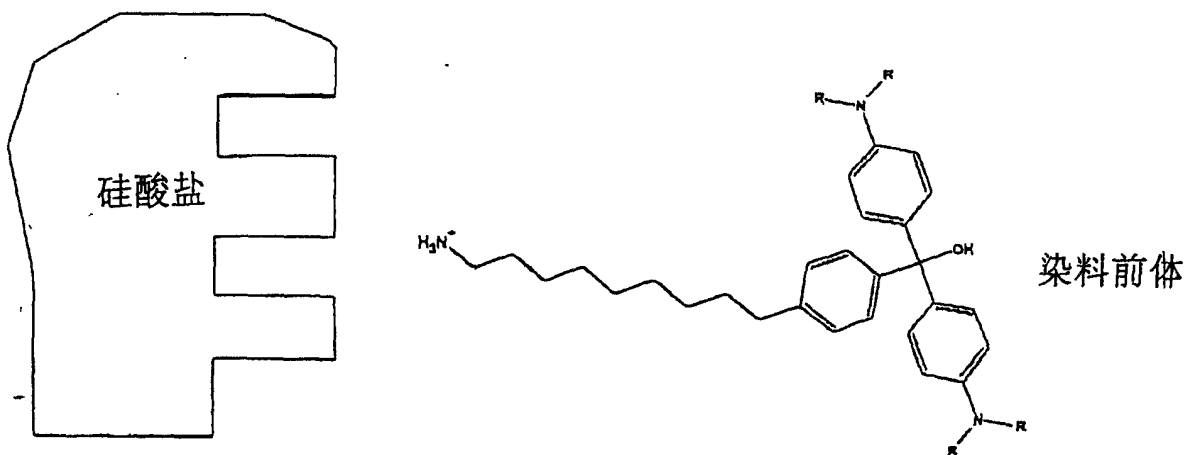
在本发明中是使用由如下的基本骨架衍生的一些染料:



式中 R 含有 C_1 — C_{20} , 和 0—4 个 N 原子, 及 0—3 个 S 原子, R 可带正电荷。

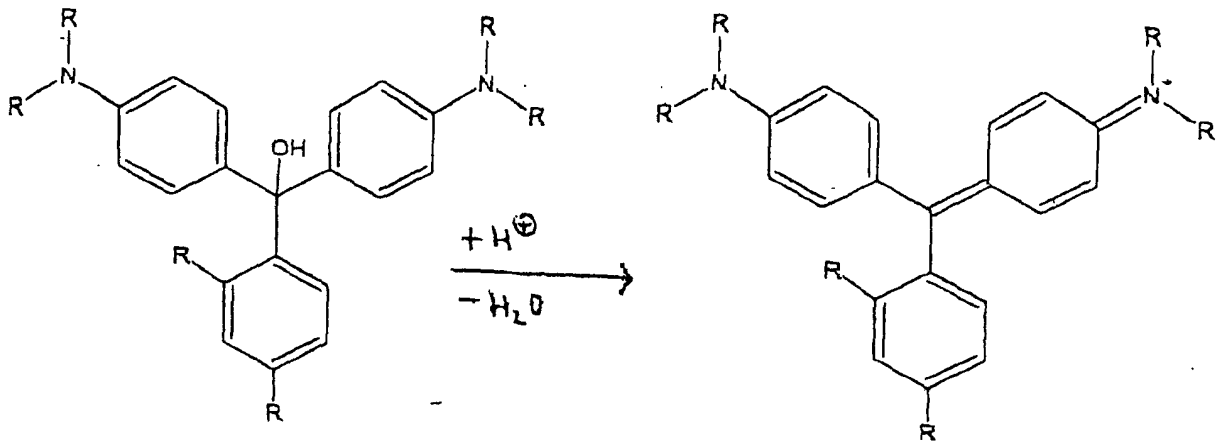
为了使页层状硅酸盐产生功能化作用, 应将染料或其还原前体在容器中与硅酸盐一起在质子惰性溶剂 (例如四氢呋喃, DMAC, NMP) 中充分搅拌。经过 24 小时后, 使染料和前体分别被嵌入页层状硅酸盐的孔穴内。必须这样嵌入, 使离子导电基团位于硅酸盐粒子的表面上。

下图是示意说明该嵌入过程:



这样进行了功能化作用的页层状硅酸盐, 作为一种添加剂, 被加入到聚合物溶液中, 正如德国专利 DE 100 24 575.7 所述。曾经发现, 使用染料

前体是特别优选的。只有在酸性后处理过程中，通过分裂出水而形成染料本身：



在三苯基甲烷染料情况下，由此可惊奇地发现，这些染料在所制备的薄膜中能支持质子的导电性。是否这为一种无水质子导电，还没有充分依据来预言。如果染料未结合于硅酸盐上，即如果染料在薄膜中以游离形式存在，则它们会在短时间周期之后与反应水一道从燃烧电池中排出。

按照本发明，是将含有上述母专利申请的亚磺酸盐基的聚合物共混合物，最优选者为热塑性功能化的聚合物（离子交联聚合物），添加到疏水化的页层状硅酸盐类的悬浮液中。其作法是，使用已经溶解形式的聚合物或将聚合物溶解在悬浮液中。优选，页层状硅酸盐的用量为 1—70 重量%，更优选为 2—40 重量%，最优选为 5—15 重量%。

对母专利申请的进一步改进是，将二氯化锆（ ZrOCl_2 ）补充掺混到该膜聚合物溶液中并使之嵌入到页层状硅酸盐和 / 或网孔状硅酸盐的孔穴中。如果薄膜的后处理是在磷酸中进行，难于溶解的磷酸锆便沉淀在薄膜中硅酸盐颗粒的邻近处。当操作燃料电池时，磷酸锆显示自身一质子导电。质子导电是通过形成磷酸氢盐作为一些中间步骤起作用的，并是目前技术现状的一部分。在水储存剂（硅酸盐）的邻近处被控制地包入是新颖的。

实施例

对本发明将通过以下实施例更加详细地说明如下。所使用的各组分的重量 / 体积列示于表 1 中。

1. 用于膜制备的指导

将磺酰氯化的 PSU Udel[®] (离子交换量 = 1.8meq SO₂Cl / g) 和 PSUSO₂Li (离子交换量 = 1.95meq SO₂Li / g) (用于聚合物的结构, 见图 2) 溶解在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中。然后向该交联剂的溶液中加入 α, ω -二碘丁烷。在搅拌 15 分钟后将溶液过滤和脱气。将聚合物溶液的薄膜用刮刀涂布到玻璃板上。将该玻璃板放入真空干燥箱中并在 80—130°C 的温度和 700 至最终 15mbar 的低压下除去溶剂。将薄膜从干燥箱中取出并冷却。将聚合物膜在水下从玻璃板上剥离下来并分别首先在 10% 的盐酸中进行水解 / 后处理, 然后在完全脱去盐的水中在 60—90°C 处理 24 小时。

2. 所使用的各反应剂量和表征结果

表 1: 所使用的各反应剂量和表征结果

膜	NMP (克)	PSU-SO ₂ Cl (克)	PSU-SO ₂ Li (克)	交联剂 (毫升)	离子交 换容量 (meq / g)	溶胀 (%)	R _{sp} ^{H+} (Ω cm)
wz 10	10	1	1	0.3	0.2	19.3	337.6
wz 13	10	1	0.4	0.12	0.85	18.3	15.2
wz 14	10	1	0.3	0.09	0.56	8.6	62.6
wz 15	10	1	0.2	0.06	0.7	13	36.14
wz 16	10	1*	1*	0.3	0.75	11.7	31.6

*每个 PSU 重复单元上有 2 个 SO₂Cl 基团

3. 用于膜制备的实施例

将磺酰氯化的 PSU Udel[®] (离子交换容量 = 1.8meq SO₂Cl / g) 和 PSUSO₂Li (离子交换容量 = 1.95meq SO₂Li / g) (对聚合物的结构可参见图 2) 及用三苯基甲烷染料功能化了的蒙脱土溶解在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中。然后向该溶液中加入 α, ω -二碘丁烷作为交联剂。在搅拌 15

分钟后将溶液过滤和脱气。将聚合物溶液的薄膜用刮刀涂布到玻璃板上。将玻璃板放入真空干燥箱中，并在温度为 80—130℃和在 700 至最终 15 mbar 的低压下除去溶剂。从干燥箱中取出薄膜并冷却。在水下将聚合物薄膜从玻璃板上剥离下来，并分别首先在 10%的盐酸中水解 / 后处理，然后在完全脱盐的水中于温度为 60—90℃处理 24 小时。

4. 实施方案

将磺酰氯化的 PSU Udel®（离子交换容量=1.2meq SO₂Cl / g）和 PSUSO₂Li（离子交换容量=1.95meq SO₂Li / g）及用α, ω-氨基烷基磺酰氯处理的蒙脱土（磺酰氯基团面向外边）溶解在 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中。然后向该溶液中加入交联剂α, ω-二碘丁烷。在搅拌 15 分钟之后将溶液过滤和脱气并加工成薄膜，如实施例 1 所述。

与没有功能化的页层状硅酸盐的对照样品相比，此薄膜在固化后具有较高的离子交换容量值。

5. 实施方案

将磺酰氯化的 PSU Udel®（离子交换容量=1.8meq SO₂Cl / g）和 PSUSO₂Li（离子交换容量=1.95meq SO₂Li / g）（聚合物的结构可参见图 2）及用二氯化锆处理过的蒙脱土溶解在二甲基亚砷（DMSO）中。按照以下的顺序溶解：先将蒙脱土 K10 悬浮在 DMSO 中并加入 10 重量%的二氯化锆（基于膜的总重量计算）。然后加入其它聚合物组分。然后向该溶液中加入交联剂α, ω-二碘丁烷。在搅拌 15 分钟后，将溶液过滤和脱气。将聚合物溶液的薄膜用刮刀涂布到玻璃板上。将玻璃板放入真空干燥箱，并在温度为 80—130℃和在 700 至最终 15mbar 的低压下除去溶剂。从干燥箱中取出薄膜并冷却。在磷酸内将聚合物薄膜从玻璃板上剥离下来并在温度 30—90℃的磷酸中储存约 10 小时，然后任选地分别在 10%的盐酸中和然后在完全脱盐的水中于温度 60—90℃进一步水解 / 后处理 24 小时。

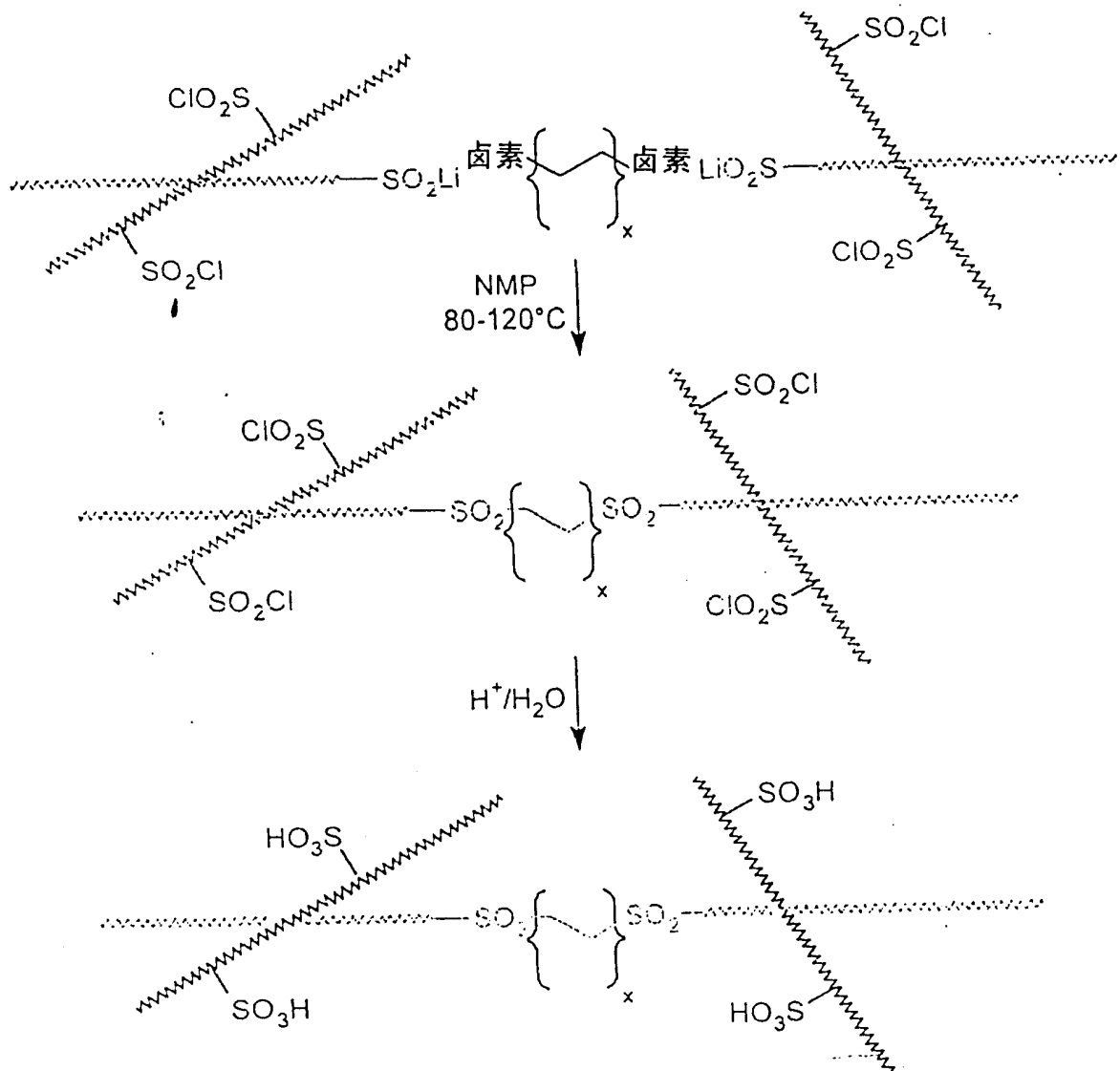


图 1 用 α, ω -二卤代烷使聚合物亚硫酸盐聚合物磺酰氯共混物形成共价键交联并随后水解成以共价键交联的聚合物磺酸共混物。

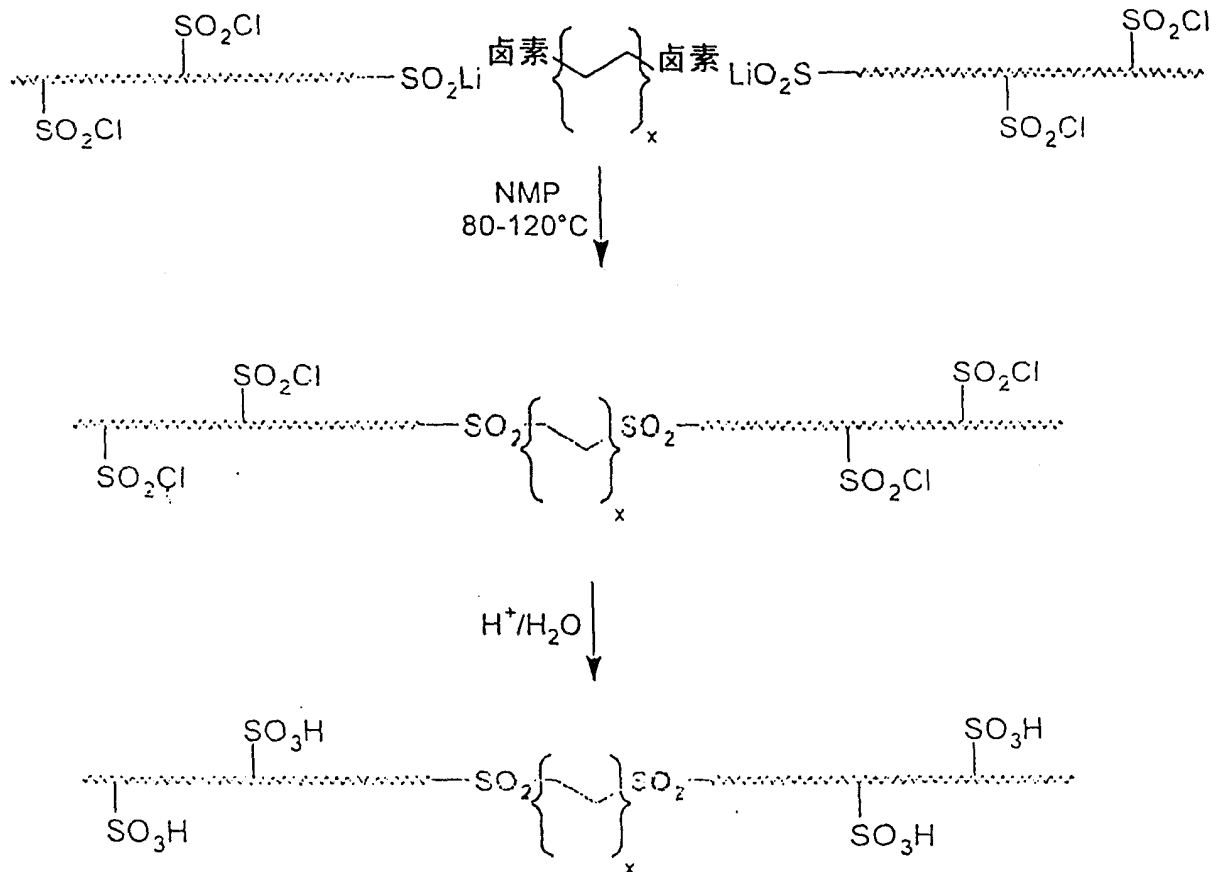


图 2 用 α, ω -二卤代烷使含有亚磺酸盐基团和磺酰氯基团的一种聚合物产生共价键交联并随后水解成一种以共价键交联的聚合物磺酸离子交联聚合物。