



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116023659 B

(45) 授权公告日 2024. 09. 27

(21) 申请号 202211722249.4

(22) 申请日 2017.08.01

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116023659 A

(43) 申请公布日 2023.04.28

(30) 优先权数据
62/371100 2016.08.04 US

(62) 分案原申请数据
201780061298.9 2017.08.01

(73) 专利权人 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·魏斯巴赫
T·J·佩卡姆 B·布里顿
安德鲁·莱特

(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.
C08G 73/18 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102449840 A, 2012.05.09
CN 102850544 A, 2013.01.02

审查员 汪文慧

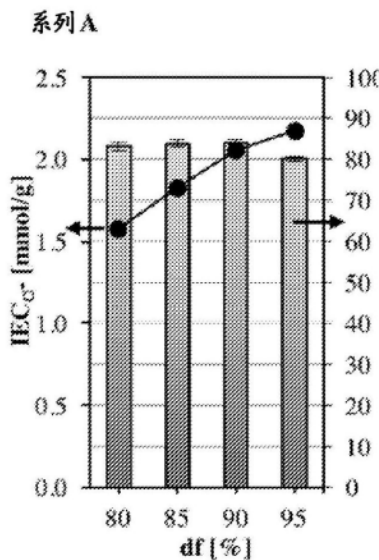
权利要求书9页 说明书48页 附图13页

(54) 发明名称

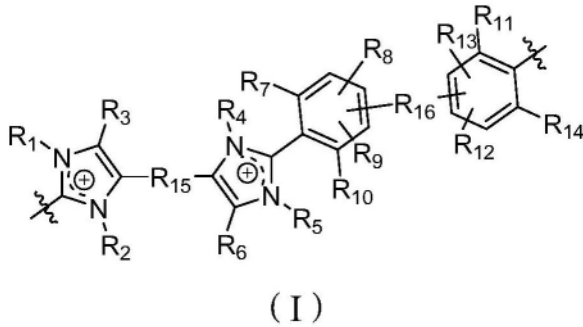
交联的氢氧化物稳定的聚苯并咪唑鎓和聚咪唑鎓膜以及离聚物

(57) 摘要

本文描述了交联的烷基化聚(苯并咪唑)和聚(咪唑)聚合物材料和包含这些聚合物材料的装置(例如,燃料电池、水电解槽)。聚合物材料可以以方便的方式制备,实现诸如阴离子交换膜(AEM)的应用。与未交联的类似的膜相比,该膜在更宽范围的操作条件下提供高阴离子电导率。与类似的非交联的聚合物材料相比,该交联的聚合物材料具有改善的碱稳定性。



1. 一种交联的聚合物,其包含式(I)的重复单元:



其中在式(I)中:

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,

其中式(I)的重复单元包含式(I)的第一重复单元和式(I)的第二重复单元,

其中所述交联部分交联式(I)的第一重复单元和式(I)的第二重复单元,

其中式(I)的第一重复单元和式(I)的第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,

其中在式(I)的第一重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是交联部分,和

在式(I)的第二重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是连接到式(I)的第一交联的重复单元上的交联部分的键,

条件是

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分,

R_1 和 R_2 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,

当 R_1 和 R_2 中的一个不存在时,包含不存在的 R_1 或 R_2 的咪唑基是中性的,

R_4 和 R_5 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,和

当 R_4 和 R_5 中的一个不存在时,包含不存在的 R_4 或 R_5 的咪唑基是中性的;

R_3 和 R_6 各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

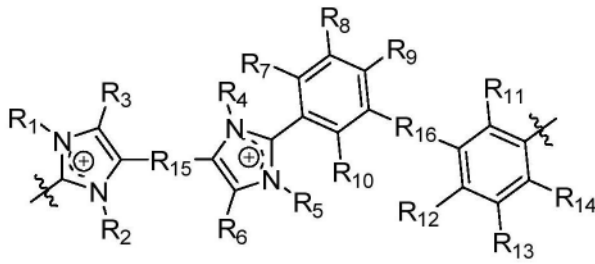
R_{15} 选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

R_{16} 选自键、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{14} 各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和

R_8 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基。

2. 权利要求1所述的交联的聚合物,其中所述聚合物包含式(I-A)的重复单元:



(I-A)

其中:

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,

其中式(I-A)的重复单元包含式(I-A)的第一重复单元和式(I-A)的第二重复单元,

其中所述交联部分交联式(I-A)的第一重复单元和式(I-A)的第二重复单元,

其中式(I-A)的第一重复单元和式(I-A)的第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,

其中在式(I-A)的第一重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是交联部分,和

在式(I-A)的第二重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是连接到式(I-A)的第一交联的重复单元上的交联部分的键,

条件是

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分,

R_1 和 R_2 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,

当 R_1 和 R_2 中的一个不存在时,包含不存在的 R_1 或 R_2 的咪唑基是中性的,

R_4 和 R_5 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,和

当 R_4 和 R_5 中的一个不存在时,包含不存在的 R_4 或 R_5 的咪唑基是中性的;

R_3 和 R_6 各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

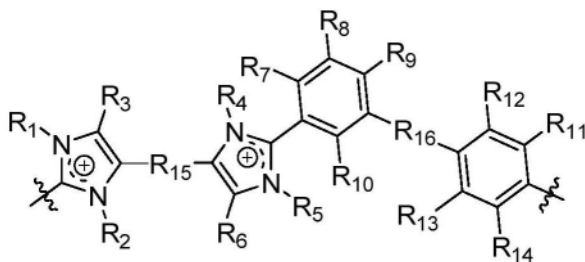
R_{15} 选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

R_{16} 选自键、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{14} 各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和

R_8 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基。

3. 权利要求1所述的交联的聚合物,其中所述聚合物包含式(I-B)的重复单元:



(I-B)

其中:

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，

其中式 (I-B) 的重复单元包含式 (I-B) 的第一重复单元和式 (I-B) 的第二重复单元，

其中所述交联部分交联式 (I-B) 的第一重复单元和式 (I-B) 的第二重复单元；

其中式 (I-B) 的第一重复单元和式 (I-B) 的第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上，

其中在式 (I-B) 的第一重复单元中， R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是交联部分，和

在式 (I-B) 的第二重复单元中， R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是连接到式 (I-B) 的第一交联的重复单元上的交联部分的键，

条件是

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分，

R_1 和 R_2 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基，

当 R_1 和 R_2 中的一个不存在时，包含不存在的 R_1 或 R_2 的咪唑基是中性的，

R_4 和 R_5 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基，和

当 R_4 和 R_5 中的一个不存在时，包含不存在的 R_4 或 R_5 的咪唑基是中性的；

R_3 和 R_6 各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

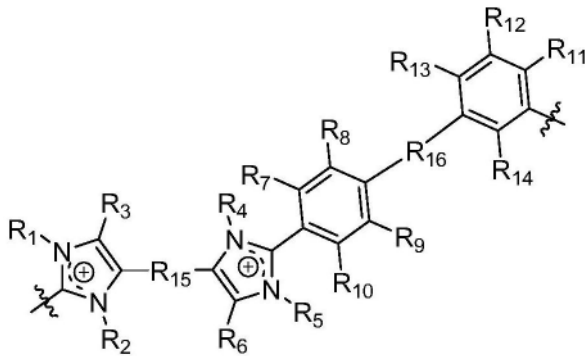
R_{15} 选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基，其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代；

R_{16} 选自键、亚芳基和杂亚芳基，其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代；

R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{14} 各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基；和

R_8 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基。

4. 权利要求1所述的交联的聚合物，其中所述聚合物包含式 (I-C) 的重复单元：



(I-C)

其中：

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，

其中式 (I-C) 的重复单元包含式 (I-C) 的第一重复单元和式 (I-C) 的第二重复单元，

其中所述交联部分交联式 (I-C) 的第一重复单元和式 (I-C) 的第二重复单元，

其中式 (I-C) 的第一重复单元和式 (I-C) 的第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上，

其中在式 (I-C) 的第一重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是交联部分, 和在式 (I-C) 的第二重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是连接到式 (I-C) 的第一交联的重复单元上的交联部分的键,

条件是

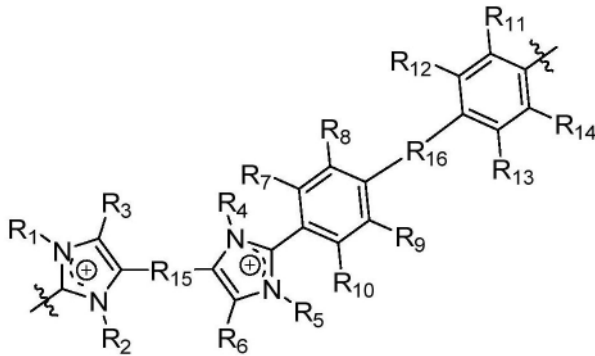
R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个选自交联部分和键, 其中所述键被构造成连接到交联部分, R_1 和 R_2 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基, 当 R_1 和 R_2 中的一个不存在时, 包含不存在的 R_1 或 R_2 的咪唑基是中性的, R_4 和 R_5 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基, 和当 R_4 和 R_5 中的一个不存在时, 包含不存在的 R_4 或 R_5 的咪唑基是中性的; R_3 和 R_6 各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基; R_{15} 选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基, 其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

R_{16} 选自键、亚芳基和杂亚芳基, 其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{14} 各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基; 和

R_8 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基。

5. 权利要求1所述的交联的聚合物, 其中所述聚合物包含式 (I-D) 的重复单元:



(I-D)

其中:

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,

其中式 (I-D) 的重复单元包含式 (I-D) 的第一重复单元和式 (I-D) 的第二重复单元,

其中所述交联部分交联式 (I-D) 的第一重复单元和式 (I-D) 的第二重复单元,

其中式 (I-D) 的第一重复单元和式 (I-D) 的第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,

其中在式 (I-D) 的第一重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是交联部分, 和

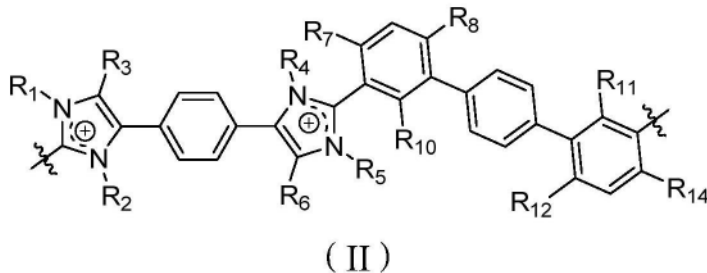
在式 (I-D) 的第二重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是连接到式 (I-D) 的第一交联的重复单元上的交联部分的键,

条件是

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个选自交联部分和键, 其中所述键被构造成连接到交联部分,

R_1 和 R_2 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,

当 R_1 和 R_2 中的一个不存在时,包含不存在的 R_1 或 R_2 的咪唑基是中性的,
 R_4 和 R_5 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,和
 当 R_4 和 R_5 中的一个不存在时,包含不存在的 R_4 或 R_5 的咪唑基是中性的;
 R_3 和 R_6 各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;
 R_{15} 选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其各自任选地被
 1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;
 R_{16} 选自键、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个
 独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;
 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{14} 各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和
 R_8 、 R_9 、 R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基。
 6. 一种交联的聚合物,其包含式(II)的重复单元:



其中:

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,

其中式(II)的重复单元包含式(II)的第一重复单元和式(II)的第二重复单元,

其中所述交联部分交联式(II)的第一重复单元和式(II)的第二重复单元;

其中式(II)的第一重复单元和式(II)的第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,

其中在式(II)的第一重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是交联部分,和

在式(II)的第二重复单元中, R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个是连接到式(II)的第一交联的重复单元上的交联部分的键,

条件是

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分,

R_1 和 R_2 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,

当 R_1 和 R_2 中的一个不存在时,包含不存在的 R_1 或 R_2 的咪唑基是中性的,

R_4 和 R_5 中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,和

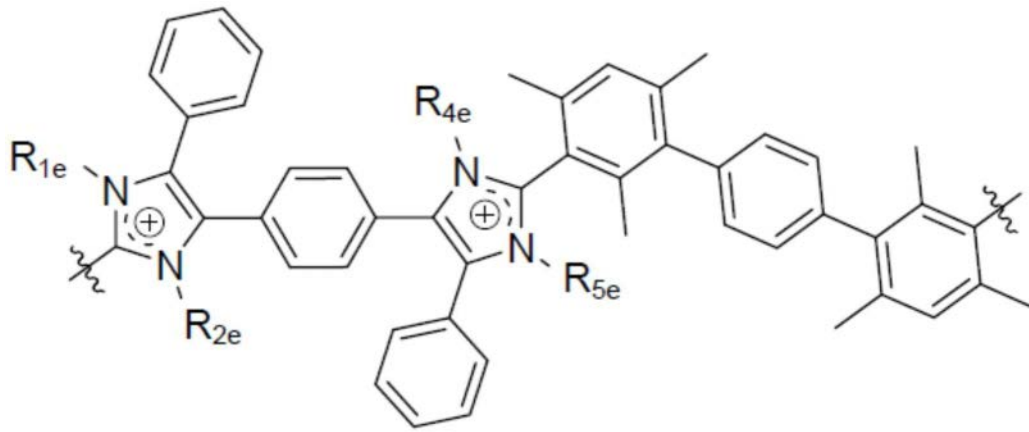
当 R_4 和 R_5 中的一个不存在时,包含不存在的 R_4 或 R_5 的咪唑基是中性的;

R_3 和 R_6 各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{14} 各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和

R_8 和 R_{12} 各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基。

7. 一种交联的聚合物,其包含式(III-A)的重复单元:



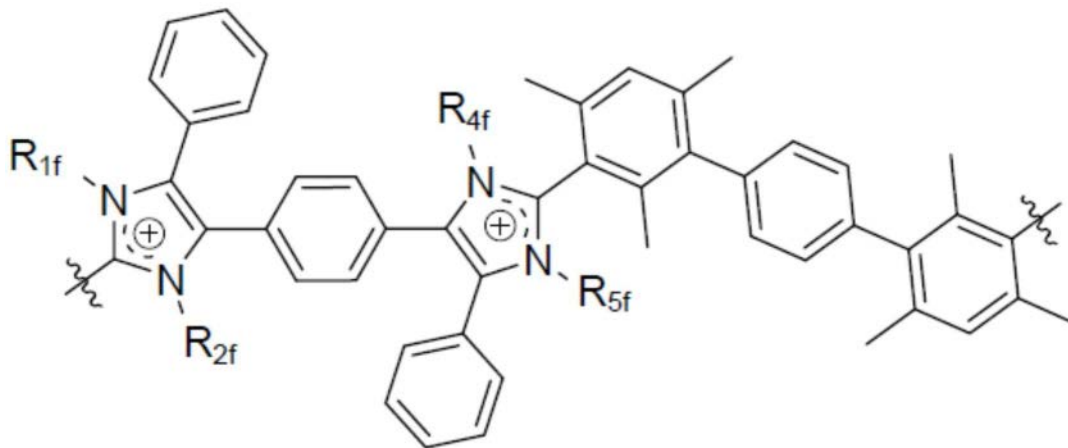
(III-A),

其中 R_{1e} 、 R_{2e} 、 R_{4e} 和 R_{5e} 各自独立地选自键、甲基和交联部分，

条件是 R_{1e} 、 R_{2e} 、 R_{4e} 和 R_{5e} 中的两个各自独立地选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分；和

R_{1e} 、 R_{2e} 、 R_{4e} 和 R_{5e} 中的其余两个各自为甲基。

8. 权利要求7所述的交联的聚合物，其还包含式(III-B)的重复单元：



(III-B),

其中 R_{1f} 、 R_{2f} 、 R_{4f} 和 R_{5f} 各自独立地选自不存在、键、甲基和交联部分，

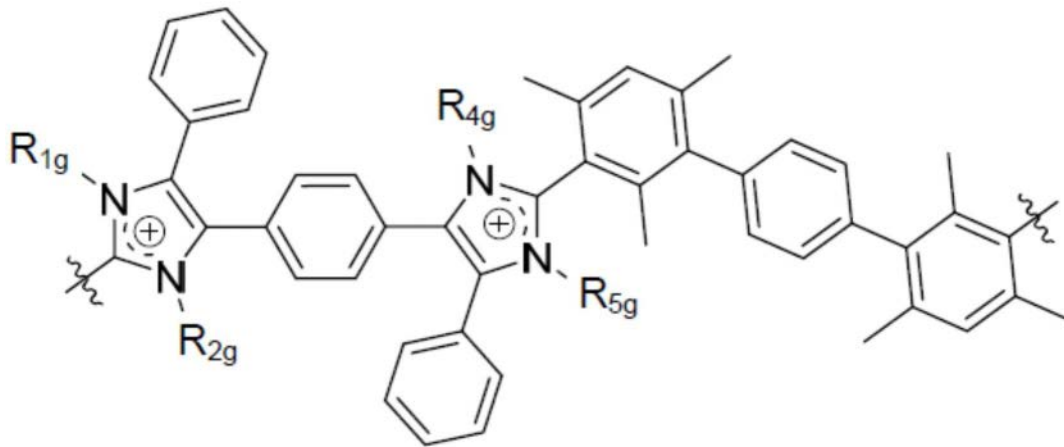
条件是

R_{1f} 、 R_{2f} 、 R_{4f} 和 R_{5f} 中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分；

R_{1f} 、 R_{2f} 、 R_{4f} 和 R_{5f} 中的一个不存在，并且包含不存在的 R_{1f} 、 R_{2f} 、 R_{4f} 或 R_{5f} 的咪唑基是中性的；和

R_{1f} 、 R_{2f} 、 R_{4f} 和 R_{5f} 中的其余两个各自为甲基。

9. 权利要求8所述的交联的聚合物，其还包含式(III-C)的重复单元：

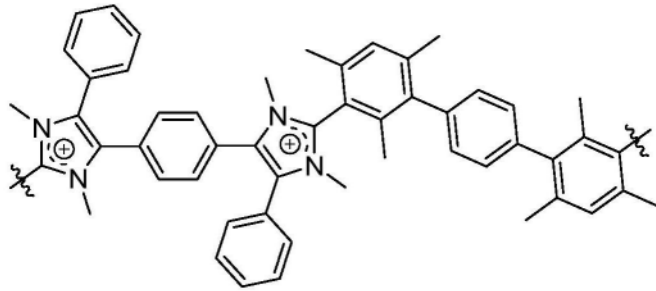


(III-C)

其中 R_{1g} 、 R_{2g} 、 R_{4g} 和 R_{5g} 各自独立地选自键、甲基和交联部分，条件是

R_{1g} 、 R_{2g} 、 R_{4g} 和 R_{5g} 中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分；和 R_{1g} 、 R_{2g} 、 R_{4g} 和 R_{5g} 中的其余三个各自为甲基。

10. 权利要求9所述的交联的聚合物，其还包含式(III-D)的重复单元：



(III-D)。

11. 权利要求10所述的交联的聚合物，其包含：

1摩尔%至95摩尔%的式(III-A)的重复单元，

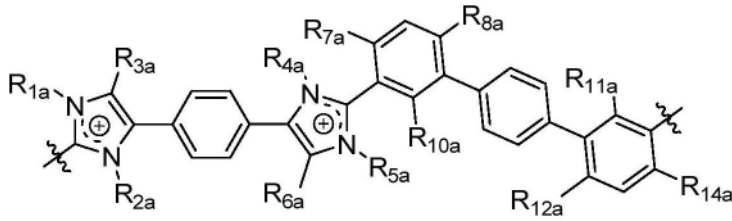
1摩尔%至50摩尔%的式(III-B)的重复单元，

1摩尔%至95摩尔%的式(III-C)的重复单元，

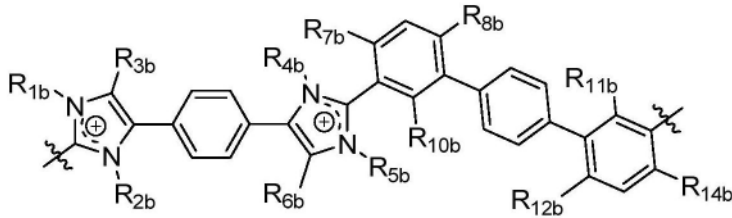
5摩尔%至95摩尔%的式(III-D)的重复单元，和

其中式(III-A)+式(III-B)+式(III-C)+式(III-D)的摩尔百分比=100摩尔%。

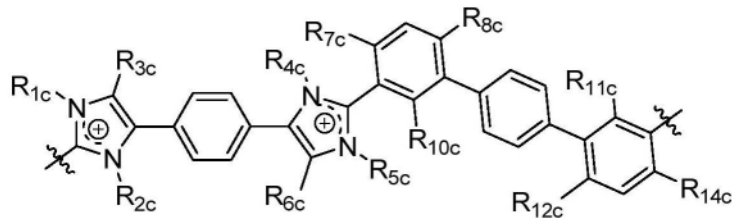
12. 一种交联的聚合物，其包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元



(IV-A)



(IV-B)



(IV-C)



(IV-D)

其中

R_{1a} 、 R_{2a} 、 R_{4a} 和 R_{5a} 各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，条件是 R_{1a} 、 R_{2a} 、 R_{4a} 和 R_{5a} 中的两个各自独立地选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分；和 R_{1a} 、 R_{2a} 、 R_{4a} 和 R_{5a} 中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

R_{1b} 、 R_{2b} 、 R_{4b} 和 R_{5b} 各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，条件是 R_{1b} 、 R_{2b} 、 R_{4b} 和 R_{5b} 中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分； R_{1b} 、 R_{2b} 、 R_{4b} 和 R_{5b} 中的一个不存在，并且包含不存在的 R_{1b} 、 R_{2b} 、 R_{4b} 或 R_{5b} 的咪唑基是中性的；和 R_{1b} 、 R_{2b} 、 R_{4b} 和 R_{5b} 中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{4c} 和 R_{5c} 各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，条件是 R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{4c} 和 R_{5c} 中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分； R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{4c} 和 R_{5c} 中的其余三个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基，

R_{1d} 、 R_{2d} 、 R_{4d} 和 R_{5d} 各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

R_{3a} 、 R_{6a} 、 R_{3b} 、 R_{6b} 、 R_{3c} 、 R_{6c} 、 R_{3d} 和 R_{6d} 各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

R_{7a} 、 R_{10a} 、 R_{11a} 、 R_{14a} 、 R_{7b} 、 R_{10b} 、 R_{11b} 、 R_{14b} 、 R_{7c} 、 R_{10c} 、 R_{11c} 、 R_{14c} 、 R_{7d} 、 R_{10d} 、 R_{11d} 和 R_{14d} 各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基；和

R_{8a} 、 R_{12a} 、 R_{8b} 、 R_{12b} 、 R_{8c} 、 R_{12c} 、 R_{8d} 和 R_{12d} 各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基，其中所述聚合物包含：

1摩尔%至95摩尔%的式(IV-A)的重复单元，

1摩尔%至50摩尔%的式(IV-B)的重复单元，

1摩尔%至95摩尔%的式(IV-C)的重复单元，

5摩尔%至95摩尔%的式(IV-D)的重复单元，和

其中式(IV-A)+式(IV-B)+式(IV-C)+式(IV-D)的摩尔百分比=100摩尔%。

13. 权利要求1至12中任一项所述的交联的聚合物，其中当经受包含1M至6M氢氧化物的水溶液时，所述交联的聚合物是稳定的。

交联的氢氧化物稳定的聚苯并咪唑鎓和聚咪唑鎓膜以及离子聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

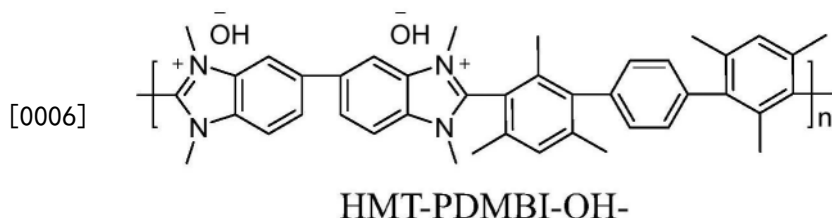
[0002] 本申请是要求2017年8月1日提交的申请号为201780061298.9的中国申请的优先权的分案申请,该申请要求2017年8月1日提交的申请号为PC T/US2017/044772的国际申请和2016年8月4日提交的第62/371,100号美国临时申请的优先权,其公开内容通过引用整体并入本文。

背景

[0003] 对可用于通过反渗透、水电解槽、氧化还原液流电池和碱性阴离子交换膜燃料电池(AAEM-FC)的水净化中的阴离子传导、化学和机械稳定的阴离子交换膜的需求已导致广泛的聚合物材料的开发。这些聚合物材料的实例包括四烷基铵、苄基三甲基铵、咪唑鎓、苯并咪唑鎓、磷官能化的聚(亚芳基醚砜)、聚(烯烃)、聚(苯乙烯)、聚(苯醚)和聚(亚苯基)。

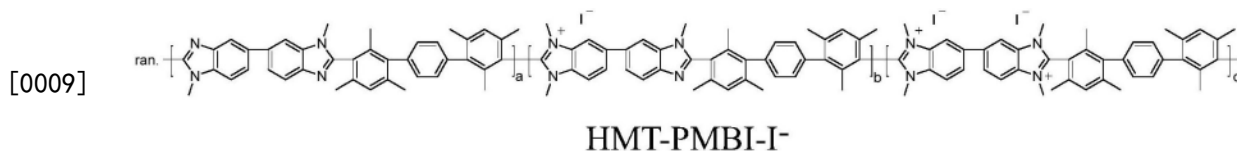
[0004] 取代的四烷基铵、咪唑鎓和苯并咪唑鎓阳离子表现出对OH⁻攻击的低稳定性。不希望受理论束缚,认为当可用时,烷基化三甲基铵衍生物的降解遵循霍夫曼消除途径。假设这些衍生物的稳定性的可以受益于 α 和 β -原子的缺失。

[0005] 近年来,季铵化的聚(苯并咪唑鎓)(PBI)和聚(咪唑鎓)聚合物已经引起了很多关注,尽管发现(苯并)咪唑鎓在碱性水溶液中浸渍时分别通过在咪唑鎓和苯并咪唑鎓环的C2位的开环反应而降解,导致阳离子官能团的损失和不可逆的开环。例如,在Mes-PDMBI-OH⁻聚合物中,如下所示,苯并咪唑鎓官能团的C2位在空间上被均三甲苯的甲基保护。



[0007] Mes-PDMBI-OH⁻在室温下在6M KOH或在60°C下在2M KOH中没有显示出可检测的降解迹象。

[0008] 作为另一个实例,通过用六甲基-对三联苯基分隔苯并咪唑基团,在部分甲基化后获得完全可用的AAEM-FC聚合物(HMT-PMBI-I⁻),具有同样出色的稳定性。



[0010] 然而,发现高度官能化的HMT-PMBI-OH⁻保持水溶性。

[0011] Mes-PDMBI-OH⁻和HMT-PMBI-I⁻描述于例如2017年5月1日提交的国际申请PCT/CA2017/050529中,其通过引用整体并入本文。

[0012] 在碱性阴离子交换膜研究中,交联是限制水吸附和/或增加机械稳定性的有前景的方法。还发现交联降低了反应物/溶剂的可渗透性并改善了化学稳定性。例如,共价交联

可以通过环氧化物的直接交联、复分解 (metathesis) 或硫醇-烯点击化学来建立。通过含卤化物的聚合物与交联剂如N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷 (DABCO) 或咪唑衍生物的反应,可形成另外的离子交换位点。反之亦然,二卤化物交联剂,例如 α,α' -二氯-对二甲苯已用于交联三烷基胺取代的聚合物。

[0013] 基于PBI的聚合物已经分别通过热处理、环氧化物或卤化物交联剂进行离子交联或共价交联,以获得单取代的非季铵化PBI。当分别用磷酸和KOH掺杂以获得质子和阴离子交换膜时,交联膜具有较低的溶解度、增加的弹性模量和对氧化自由基和氢氧化物的化学稳定性。在正向渗透应用中,交联的PBI纤维膜表现出改善的离子选择性和增加的水渗透通量。

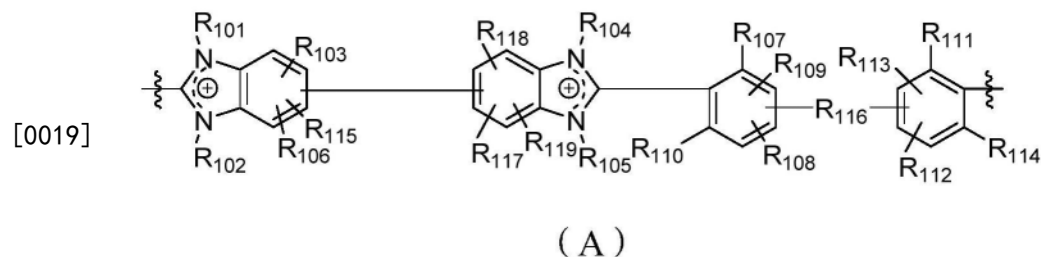
[0014] 在使用卤化物交联剂或含卤化物的聚合物对苯并咪唑基团上的氮原子进行第二次取代以获得聚(苯并咪唑鎓)之后,可以获得没有另外的掺杂剂的共价交联的阴离子交换树脂。例如,含有甲基化聚(苯并咪唑鎓)的交联的聚合物体系在80°C下在无铂直接甲醇燃料电池 (DMFC) 中显示出120mW的功率密度,在交联度和化学稳定性之间没有观察到相关性。

[0015] 因此,高电荷阴离子交换膜的应用通常受到强水吸附的限制,导致特别是在高温下溶解在水或有机溶剂中。已经显示聚合物的交联是克服该问题的良好方法,然而,交联也使得溶剂处理(通常期望的性质)不可能。因此,需要在溶剂中具有良好溶剂处理性和稳定性的聚合物。本发明的公开内容旨在满足这些需求并提供另外的优点。

[0016] 概述

[0017] 提供本概述是为了以简化的形式引入一些构思,这些构思将在下面的详述中进一步描述。本概述不旨在确定所要求保护的的主题的关键特征,也不旨在用于帮助确定所要求保护的的主题的范围。

[0018] 一方面,本发明的公开内容的特征在于包含式(A)的重复单元的交联的聚合物:



[0020] 其中

[0021] R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分;

[0022] 其中所述交联部分交联式(A)的第一重复单元和第二重复单元,其中

[0023] 在式(A)的第一重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是交联部分;和

[0024] 在式(A)的第二重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是连接到式(A)的第一交联的重复单元上的交联部分的键;

[0025] 条件是

[0026] R101、R102、R104和R105中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分;

[0027] R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0028] 当R101和R102中的一个不存在时,包含不存在的R101或R102的苯并咪唑基是中性的;

[0029] R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

[0030] 当R104和R105中的一个不存在时,包含不存在的R104或R105的苯并咪唑基是中性的;

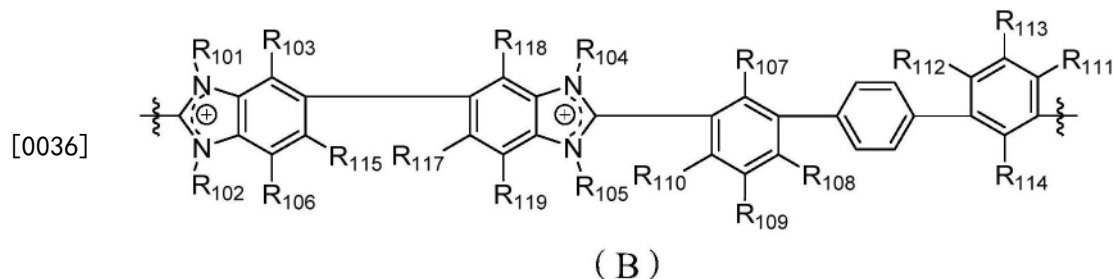
[0031] R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

[0032] R116选自键、亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基,并且杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0033] R107、R110、R111和R114各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基;和

[0034] R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0035] 另一方面,本发明的公开内容的特征在于包含式(B)的重复单元的交联的聚合物:



[0037] 其中

[0038] R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分;

[0039] 其中所述交联部分交联式(B)的第一重复单元和第二重复单元,其中

[0040] 在式(B)的第一重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是交联部分;和

[0041] 在式(B)的第二重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是连接到式(B)的第一交联的重复单元上的交联部分的键;

[0042] 条件是

[0043] R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0044] 当R101和R102中的一个不存在时,包含不存在的R101或R102的苯并咪唑基是中性的;

[0045] R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

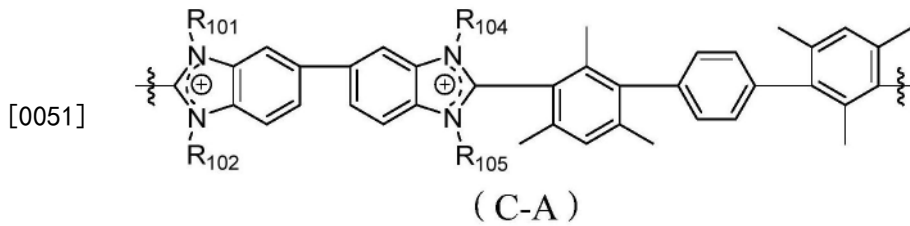
[0046] 当R104和R105中的一个不存在时,包含不存在的R104或R105的苯并咪唑基是中性的;

[0047] R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

[0048] R107、R110、R111和R114各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基;和

[0049] R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0050] 又一方面,本发明的公开内容的特征在于包含式(C-A)的重复单元的交联的聚合物:

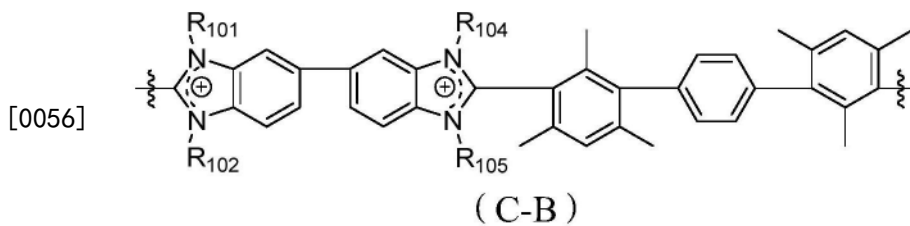


[0052] 其中R101、R102、R104和R105各自独立地选自键、甲基和交联部分,

[0053] 条件是R101、R102、R104和R105中的两个各自独立地选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分;和

[0054] R101、R102、R104和R105中的其余两个各自为甲基。

[0055] 包含式(C-A)的重复单元的交联的聚合物还可以包含式(C-B)的重复单元:



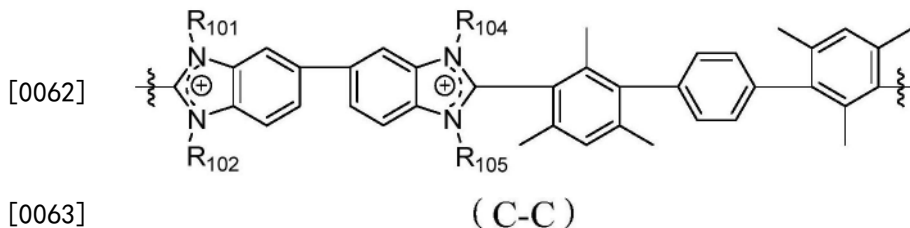
[0057] 其中R101、R102、R104和R105各自独立地选自键、甲基和交联部分,

[0058] 条件是R101、R102、R104和R105中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分;

[0059] R101、R102、R104和R105中的一个不存在,并且不存在的R101、R102、R104或R105连接的苯并咪唑基是中性的,和

[0060] R101、R102、R104和R105中的其余三个各自为甲基。

[0061] 包含式(C-A)和/或(C-B)的重复单元的交联的聚合物还可以包含式(C-C)的重复单元:

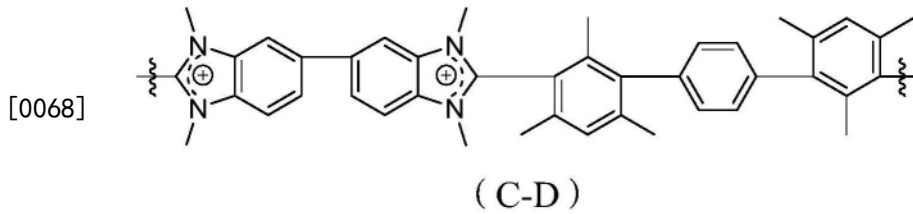


[0063] 其中R101、R102、R104和R105各自独立地选自键、甲基和交联部分,

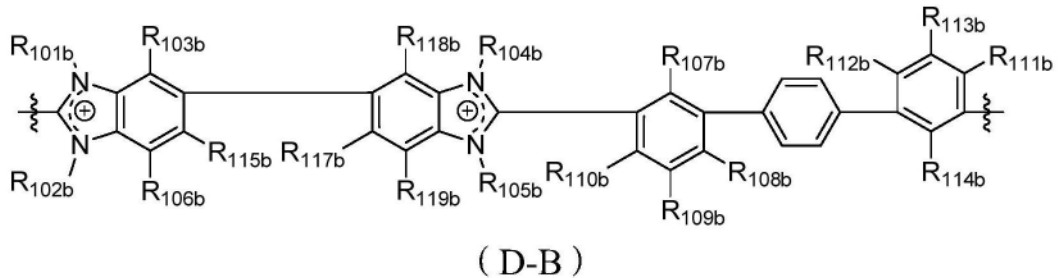
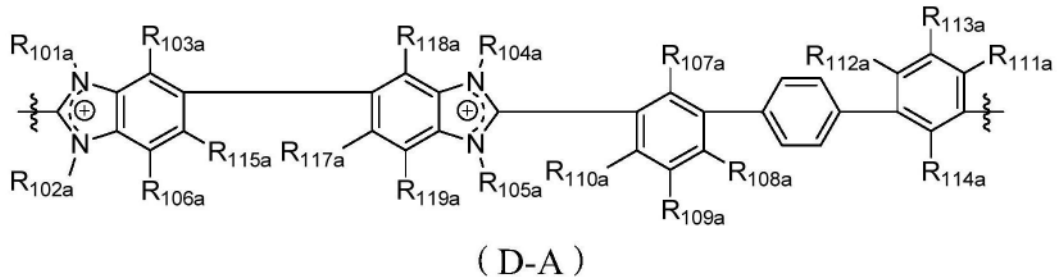
[0064] 条件是R101、R102、R104和R105中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分;和

[0065] R101、R102、R104和R105中的其余三个各自为甲基。

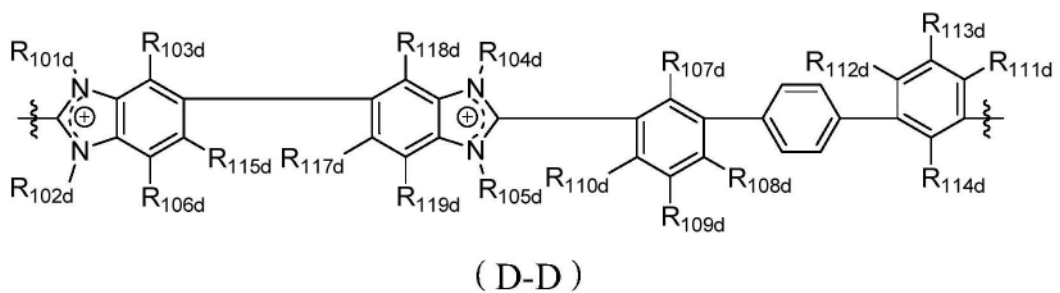
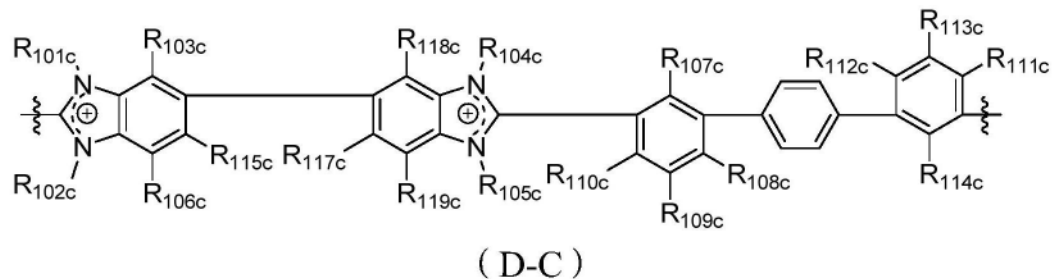
[0066] 包含式(C-A)、(C-B)和/或(C-C)的重复单元的交联的聚合物还可以包含式(C-D)的重复单元:



[0069] 又一方面,本发明的公开内容的特征在于包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元的交联的聚合物



[0070]



[0071]

[0072] 其中

[0073] R101a、R102a、R104a和R105a各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,条件是R101a、R102a、R104a和R105a中的两个选自交联部分和键,其中所述键被构造连接到交联部分;和R101a、R102a、R104a和R105a中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0074] R101b、R102b、R104b和R105b各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,条件是R101b、R102b、R104b和R105b中的一个选自交联部分和键,

其中所述键被构造成连接到交联部分；R101b、R102b、R104b和R105b中的一个不存在，并且包含不存在的R101b、R102b、R104b或R105b的苯并咪唑基是中性的；和R101b、R102b、R104b和R105b中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0075] R101c、R102c、R104c和R105c各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，条件是R101c、R102c、R104c和R105c中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分；和R101c、R102c、R104c和R105c中的其余三个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基，

[0076] R101d、R102d、R104d和R105d各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0077] R103a、R106a、R115a、R117a、R118a、R119a、R103b、R106b、R115b、R117b、R118b、R119b、R103c、R106c、R115c、R117c、R118c、R119c、R103d、R106d、R115d、R117d、R118d和R119d各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

[0078] R107a、R110a、R111a、R114a、R107b、R110b、R111b、R114b、R107c、R110c、R111c、R114c、R107d、R110d、R111d和R114d各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基；和

[0079] R108a、R109a、R112a、R113a、R108b、R109b、R112b、R113b、R108c、R109c、R112c、R113c、R108d、R109d、R112d和R113d各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基，

[0080] 其中所述聚合物包含m摩尔%的式(D-A)的重复单元、n摩尔%的式(D-B)的重复单元、p摩尔%的重复单元(D-C)和q摩尔%的重复单元(D-D)，和

[0081] m为1摩尔%至95摩尔%，

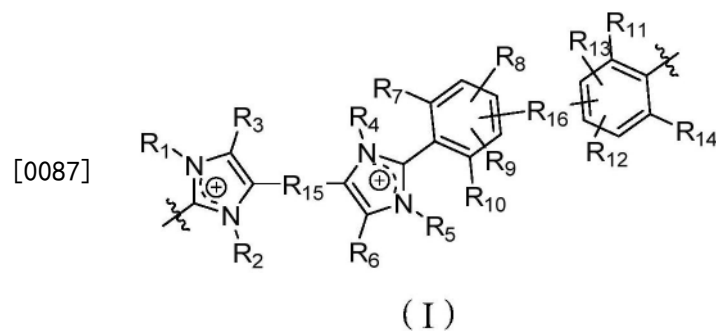
[0082] n为1摩尔%至50摩尔%，

[0083] p为1摩尔%至95摩尔%，

[0084] q为5摩尔%至95摩尔%，和

[0085] $m+n+p+q=100\%$ 。

[0086] 又一方面，本发明的公开内容的特征在于包含式(I)的重复单元的交联的聚合物：



[0088] 其中在式(I)中：

[0089] R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，

[0090] 其中所述交联部分交联式(I)的第一重复单元和第二重复单元；

[0091] 其中在式(I)的第一重复单元中，R1、R2、R4和R5中的至少一个是交联部分；和

[0092] 在式(I)的第二重复单元中，R1、R2、R4和R5中的至少一个是连接到式(I)的第一交联的重复单元上的交联部分的键；

[0093] 条件是

[0094] R1、R2、R4和R5中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分;

[0095] R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0096] 当R1和R2中的一个不存在时,包含不存在的R1或R2的咪唑基是中性的;

[0097] R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

[0098] 当R4和R5中的一个不存在时,包含不存在的R4或R5的咪唑基是中性的;

[0099] R3和R6各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

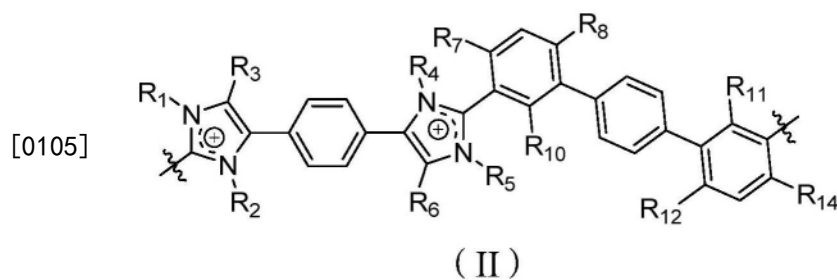
[0100] R15选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0101] R16选自键、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0102] R7、R10、R11和R14各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和

[0103] R8、R9、R12和R13各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0104] 又一方面,本发明的公开内容的特征在于包含式(II)的重复单元的交联的聚合物:



[0106] 其中:

[0107] R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分;

[0108] 其中所述交联部分交联式(II)的第一重复单元和第二重复单元;

[0109] 其中在式(II)的第一重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是交联部分;和

[0110] 在式(II)的第二重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是连接到式(II)的第一交联的重复单元上的交联部分的键;

[0111] 条件是

[0112] R1、R2、R4和R5中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分;

[0113] R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0114] 当R1和R2中的一个不存在时,包含不存在的R1或R2的咪唑基是中性的;

[0115] R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

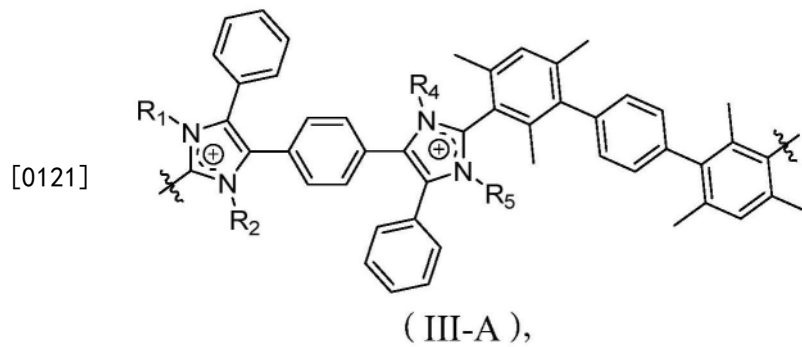
[0116] 当R4和R5中的一个不存在时,包含不存在的R4或R5的咪唑基是中性的;

[0117] R3和R6各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

[0118] R7、R10、R11和R14各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和

[0119] R8和R12各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0120] 又一方面,本发明的公开内容的特征在于包含式(III-A)的重复单元的交联的聚合物:

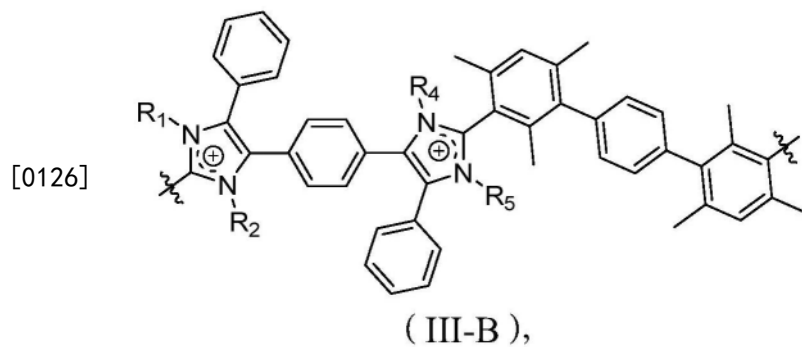


[0122] 其中R1、R2、R4和R5各自独立地选自键、甲基和交联部分,

[0123] 条件是R1、R2、R4和R5中的两个各自独立地选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分;和

[0124] R1、R2、R4和R5中的其余两个各自为甲基。

[0125] 在一些实施方案中,包含式(III-A)的重复单元的交联的聚合物还包含式(III-B)的重复单元:



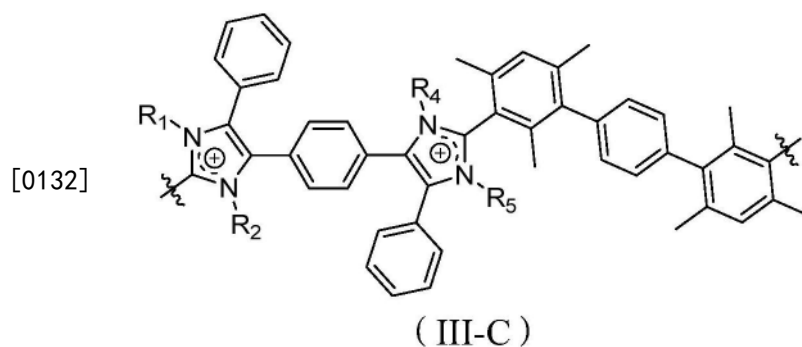
[0127] 其中R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、甲基和交联部分,条件是

[0128] R1、R2、R4和R5中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分;

[0129] R1、R2、R4和R5中的一个不存在,并且包含不存在的R1、R2、R4或R5的咪唑基是中性的;和

[0130] R1、R2、R4和R5中的其余两个各自为甲基。

[0131] 在一些实施方案中,包含式(III-A)和/或(III-B)的重复单元的交联的聚合物还包含式(III-C)的重复单元:



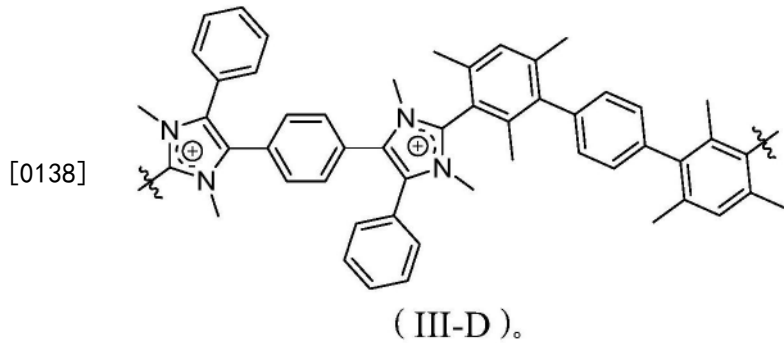
[0133] 其中R1、R2、R4和R5各自独立地选自键、甲基和交联部分，

[0134] 条件是

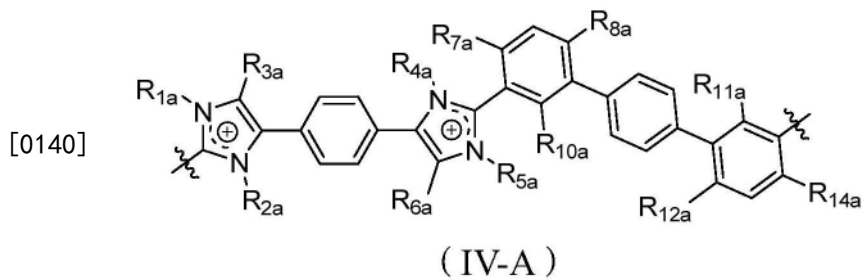
[0135] R1、R2、R4和R5中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分；和

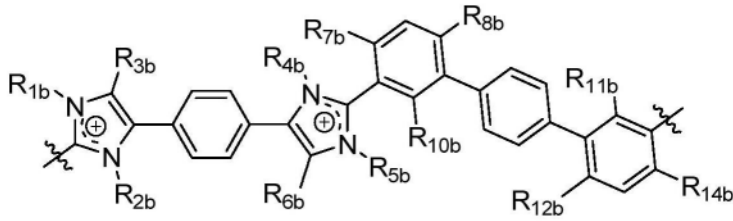
[0136] R1、R2、R4和R5中的其余三个各自为甲基。

[0137] 在一些实施方案中，包含式(III-A)、(III-B)和/或(III-C)的重复单元的交联的聚合物还包含式(III-D)的重复单元：



[0139] 又一方面，本发明的公开内容的特征在于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元的交联的聚合物



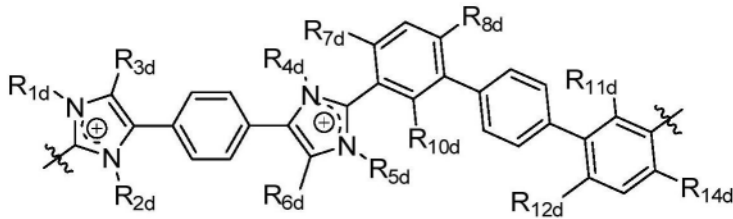


(IV-B)

[0141]



(IV-C)



(IV-D)

[0142] 其中

[0143] R1a、R2a、R4a和R5a各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，条件是R1a、R2a、R4a和R5a中的两个各自独立地选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分；和R1a、R2a、R4a和R5a中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0144] R1b、R2b、R4b和R5b各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，条件是R1b、R2b、R4b和R5b中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分；R1b、R2b、R4b和R5b中的一个不存在，并且包含不存在的R1b、R2b、R4b或R5b的咪唑基是中性的；和R1b、R2b、R4b和R5b中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0145] R1c、R2c、R4c和R5c各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分，条件是R1c、R2c、R4c和R5c中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分；R1c、R2c、R4c和R5c中的其余三个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基，

[0146] R1d、R2d、R4d和R5d各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0147] R3a、R6a、R3b、R6b、R3c、R6c、R3d和R6d各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

[0148] R7a、R10a、R11a、R14a、R7b、R10b、R11b、R14b、R7c、R10c、R11c、R14c、R7d、R10d、R11d和R14d各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基；和

[0149] R8a、R12a、R8b、R12b、R8c、R12c、R8d和R12d各自独立地选自氢、烷基、全氟烷基和

杂烷基,

[0150] 其中所述聚合物包含r摩尔%的式(IV-A)的重复单元、s摩尔%的式(IV-B)的重复单元、t摩尔%的重复单元(IV-C)和u摩尔%的重复单元(IV-D),和

[0151] r为1摩尔%至95摩尔%,

[0152] s为1摩尔%至50摩尔%,

[0153] t为1摩尔%至95摩尔%,

[0154] u为5摩尔%至95摩尔%,和

[0155] $r+s+t+u=100\%$ 。

[0156] 在一些实施方案中,当经受包含1M至6M氢氧化物的水溶液时,上述交联的聚合物中的任一种是基本上稳定的。

[0157] 另一方面,本发明的公开内容的特征在于离子膜,其包含上述交联的聚合物中的任一种。在一些实施方案中,本发明的公开内容的特征在于离聚物,其包含上述交联的聚合物中的任一种。离聚物可以掺入到燃料电池、电解槽或其它电化学装置的催化剂层中。

附图说明

[0158] 当结合附图时,本发明的公开内容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:

[0159] 图1A是本发明公开的聚合物的实施方案以氯离子形式测量的离子交换容量(IEC_{Cl^-} ,点)和可获得的分数的($IEC_{Cl^-}/IEC_{Cl^-理论}$,条)作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。

[0160] 图1B是本发明公开的聚合物的实施方案以氯离子形式测量的离子交换容量(IEC_{Cl^-} ,点)和可获得的分数的($IEC_{Cl^-}/IEC_{Cl^-理论}$,条)作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。

[0161] 图1C是本发明公开的聚合物的实施方案以氯离子形式的测量的离子交换容量(IEC_{Cl^-} ,点)和可获得的分数的($IEC_{Cl^-}/IEC_{Cl^-理论}$,条)作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。

[0162] 图1D是本发明公开的聚合物的实施方案以氯离子形式的测量的离子交换容量(IEC_{Cl^-} ,点)和可获得的分数的($IEC_{Cl^-}/IEC_{Cl^-理论}$,条)作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。

[0163] 图2A是本发明公开的聚合物的实施方案在25°C、50°C和80°C下的体积溶胀(S_{xyz})分别作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0164] 图2B是本发明公开的聚合物的实施方案在25°C、50°C和80°C下的体积溶胀(S_{xyz})分别作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0165] 图2C是本发明公开的聚合物的实施方案在25°C、50°C和80°C下的体积溶胀(S_{xyz})分别作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0166] 图2D是本发明公开的聚合物的实施方案在25°C、50°C和80°C下的体积溶胀(S_{xyz})分别作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0167] 图3A是本发明公开的聚合物的实施方案在室温下在 H_2O 、乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH)和二甲基亚砜(DMSO)中的体积溶胀 S_{xyz} 作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。非交联

的膜在有机溶剂中快速溶解。

[0168] 图3B是本发明公开的聚合物的实施方案在室温下在H₂O、EtOH、MeOH和DMSO中的体积溶胀S_{xyz}作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。非交联的膜在有机溶剂中快速溶解。

[0169] 图3C是本发明公开的聚合物的实施方案在室温下在H₂O、EtOH、MeOH和DMSO中的体积溶胀S_{xyz}作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。非交联的膜在有机溶剂中快速溶解。

[0170] 图4A是本发明公开的聚合物的实施方案在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})分别作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0171] 图4B是本发明公开的聚合物的实施方案在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})分别作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0172] 图4C是本发明公开的聚合物的实施方案在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})分别作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0173] 图4D是本发明公开的聚合物的实施方案在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})分别作为官能度(df)和交联度(dx)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0174] 图5A是本发明公开的聚合物的实施方案(系列A)在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})作为相对湿度(RH)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0175] 图5B是本发明公开的聚合物的实施方案(系列B)在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})作为相对湿度(RH)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0176] 图5C是本发明公开的聚合物的实施方案(系列A、B、C和D)在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})作为相对湿度(RH)的函数的图。箭头表示在较高温度下溶解。

[0177] 图6A是包含本发明公开的聚合物(系列D)的后甲基化的膜在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})作为相对湿度(RH)的函数的图。红色箭头表示在较高温度下溶解。

[0178] 图6B是包含本发明公开的聚合物(系列D)的后甲基化的膜在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})作为相对湿度(RH)的函数的图。红色箭头表示在较高温度下溶解。

[0179] 图6C是包含本发明公开的聚合物(系列D)的后甲基化的膜在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})作为相对湿度(RH)的函数的图。红色箭头表示在较高温度下溶解。

[0180] 图6D是包含本发明公开的聚合物(系列D)的后甲基化的膜在25°C、50°C和80°C下的氯离子电导率(σ_{Cl^-})作为相对湿度(RH)的函数的图。红色箭头表示在较高温度下溶解。

[0181] 图7显示在80°C下加热指定的标记的持续时间后,在3M NaOD/CD₃OD/D₂O中BzMeB(0.02M)的质子(¹H)NMR谱(500MHz, CD₃OD)。为清楚起见,已在初始(0h)谱上归属质子。

[0182] 图8是通过¹H NMR谱确定的当在3M NaOD/CD₃OD/D₂O中溶解(0.02M)并随时间在80°C下加热时,随时间保留的小分子模型化合物(BzMeB)的实施方案的相对量的图。

[0183] 图9是与H₂O共结晶的小分子模型化合物(BzMeB, 碘离子形式)的实施方案的晶体结构,显示50%概率水平的热椭球。

[0184] 详述

[0185] 本文描述了交联的烷基化聚(苯并咪唑)和聚(咪唑)聚合物材料和包含这些聚合物材料的装置(例如,燃料电池、水电解槽)。该聚合物材料可以以方便的方式制备,实现诸如阴离子交换膜(AEM)的应用。与未交联的类似的膜相比,该膜在更宽范围的操作条件下提供高阴离子电导率。与类似的非交联的聚合物材料相比,该交联的聚合物材料具有改善的碱稳定性。

[0186] 定义

[0187] 在本说明书的各个地方,本公开内容的化合物的取代基以群组或范围公开。具体地,本公开内容旨在包括这些群组和范围的成员的每个和每一单独的子组合。例如,术语“C1-6烷基”特别旨在单独地公开甲基、乙基、C3烷基、C4烷基、C5烷基和C6烷基。

[0188] 另外的意图是本公开内容的化合物是稳定的。如本文所使用,“稳定的”是指足够稳固以经受的住从反应混合物中分离至有用纯度的化合物。

[0189] 还应理解,为了清楚起见,在分开的实施方案的上下文中描述的本公开内容的某些特征也可以在单个实施方案中组合提供。相反,为了简洁,在单个实施方案的上下文中描述的本公开内容的各种特征也可以分开提供或以任何合适的子组合提供。

[0190] “任选地取代的”基团可以指例如可以被另外的官能团取代或未取代的官能团。例如,当基团未被取代时,它可以称为基团名称,例如烷基或芳基。当基团被另外的官能团取代时,它可以更一般地称为取代的烷基或取代的芳基。

[0191] 如本文所使用的,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。

[0192] 如本文所使用的,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)。

[0193] 如本文所使用的,术语“亚烷基”是指连接烷基。

[0194] 如本文所使用的,术语“环烷基”是指非芳族碳环,包括环化的烷基、烯基和炔基。环烷基可以包括单或多环(例如,具有2、3或4个稠环)环系,包括螺环。在一些实施方案中,环烷基可以具有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。环烷基还可以具有0、1、2或3个双键和/或0、1或2个三键。环烷基的定义中还包括具有一个或多个稠合到环烷基环(即与其具有共同的键)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的芳环的环烷基可以通过芳族或非芳族部分连接。环烷基的一个或多个成环碳原子可以被氧化,例如,具有氧代或硫代取代基。示例性环烷基包括环丙基、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(norbonyl)、去甲三蒾基(norpinyl)、降莰基(norcamyl)、金刚烷基等。

[0195] 如本文所使用的,术语“环亚烷基”是指连接环烷基。

[0196] 如本文所使用的,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)。代表性的烷基包括三氟甲基、五氟乙基等。

[0197] 如本文所使用的,术语“全氟亚烷基”是指连接全氟烷基。

[0198] 如本文所使用的,术语“杂烷基”是指直链或支链烷基,并且其中一个或多个碳原子被选自O、N和S的杂原子替代。在一些实施方案中,杂烷基具有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)。

[0199] 如本文所使用的,术语“杂亚烷基”是指连接杂烷基。

[0200] 如本文所使用的,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。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。

[0201] 如本文所使用的,术语“全氟烷氧基”是指与氧原子键合的如本文所述的全氟烷基或环状全氟烷基。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包括三氟甲氧基、五氟乙氧基等。

[0202] 如本文所使用的,术语“芳基”是指具有6至10个碳原子的芳族烃基。代表性的芳基包括苯基。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)芳烃,例如苯基、萘基、蒽基、菲基、茛满基和茛基。

[0203] 如本文所使用的,术语“亚芳基”是指连接芳基。

[0204] 如本文所使用的,术语“芳烷基”是指具有如本文所定义的芳基的如本文所定义的烷基或环烷基,所述如本文所定义的芳基取代所述烷基氢原子中的一个。代表性的芳烷基是苄基。

[0205] 如本文所使用的,术语“芳亚烷基”是指连接芳烷基。

[0206] 如本文所使用的,术语“杂芳基”是指含有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、咪唑、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。

[0207] 如本文所使用的,术语“杂亚芳基”是指连接杂芳基。

[0208] 如本文所使用的,术语“卤素”或“卤代”是指氟、氯、溴和碘基团。

[0209] 如本文所使用的,术语“大体积基团”是指通过具有至少与甲基一样大的尺寸来提供空间体积的基团。

[0210] 如本文所使用的,术语“共聚物”是指由于两种或更多种不同单体聚合产生的聚合物。每种结构单元的数量和性质可以在共聚物中分开控制。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布置。纯粹无规构型可以例如为: $x-x-y-z-x-y-y-z-y-z-z-z\dots$ 或 $y-z-x-y-z-y-z-x-x\dots$ 。交替无规构型可以为: $x-y-x-z-y-x-y-z-y-x-z\dots$,并且规则交替构型可以为: $x-y-z-x-y-z-x-y-z\dots$ 。规则嵌段构型(即,嵌段共聚物)具有以下一般构型: $\dots x-x-x-y-y-y-z-z-z-x-x-x\dots$,而无规嵌段构型具有以下一般构型: $\dots x-x-x-z-z-x-x-y-y-y-y-z-z-z-x-x-z-z-z\dots$ 。

[0211] 如本文所使用的,术语“无规共聚物”是具有两种或更多种结构单元的不受控制的混合物的共聚物。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。

[0212] 如本文所使用的,术语聚合物的“结构单元”是指聚合物中的原子或原子组,包括链的一部分以及其侧链原子或原子组(如果有的话)。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聚合物链内的重复单元的 $-CH_2CH_2O-$,或对应于末端基团的 $-CH_2CH_2OH$ 。

[0213] 如本文所使用的,术语“重复单元”对应于最小结构单元,其重复构成规则大分子(或低聚物分子或嵌段)。

[0214] 如本文所使用的,术语“末端基团”是指仅具有一个与聚合物链连接的结构单元,其位于聚合物的末端。例如,一旦单体单元已经聚合,末端基团就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。

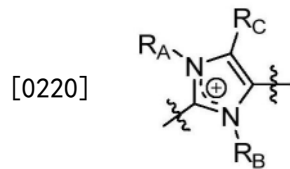
[0215] 如本文所使用的,术语聚合物的“末端”是指位于聚合物骨架的末端的聚合物的结构单元。

[0216] 如本文所使用的,术语“阳离子”是指在生理条件下带正电的部分或可电离成带正电部分的部分。阳离子部分的实例包括例如,氨基、铵、吡啶鎓、亚氨基、铊、季磷基等。

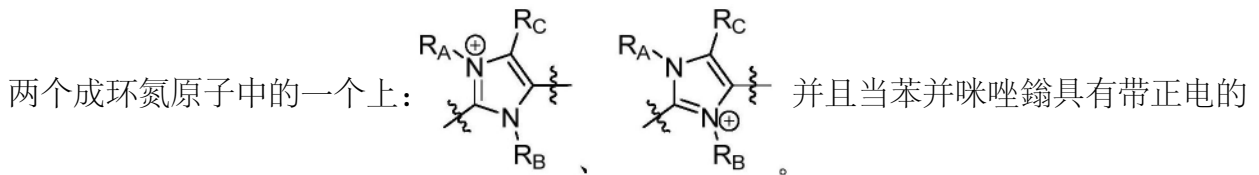
[0217] 如本文所使用的,术语“阴离子”是指在生理条件下带负电的官能团或可电离成带负电部分的官能团。阴离子基团的实例包括羧酸根、硫酸根、磺酸根、磷酸根等。

[0218] 如本文所使用的,术语“交联部分”是指包含至少两个与给定聚合物上或两种不同聚合物上的两个重复单元共价结合的反应性基团的部分。

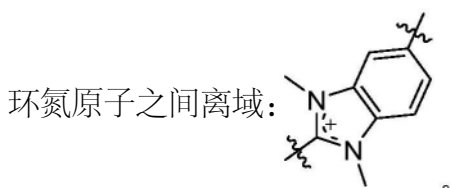
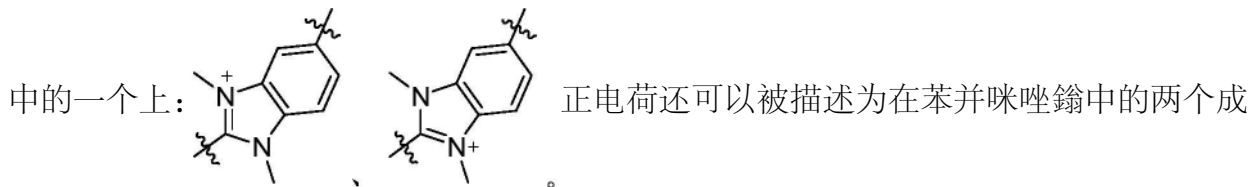
[0219] 如本文所使用的,当苯并咪唑鎓或咪唑鎓带正电时,例如,如以下所示的咪唑鎓,



[0221] 应理解,所示结构包括可以位于两个位置中的一个的双键,并且正电荷因此位于



成环氮原子时,应理解双键可以位于两个位置中的一个,并且正电荷因此位于成环氮原子



[0222] 如本文所使用的,“甲基化程度”(dm)是指例如本发明公开的聚合物的实施方案的N-甲基化的百分比。因此,如果聚合物的苯并咪唑部分或咪唑部分中的所有成环氮原子都被甲基化,则甲基化程度为100%。如果聚合物的苯并咪唑部分或咪唑部分中的一半成环氮原子被甲基化,则甲基化程度为50%。

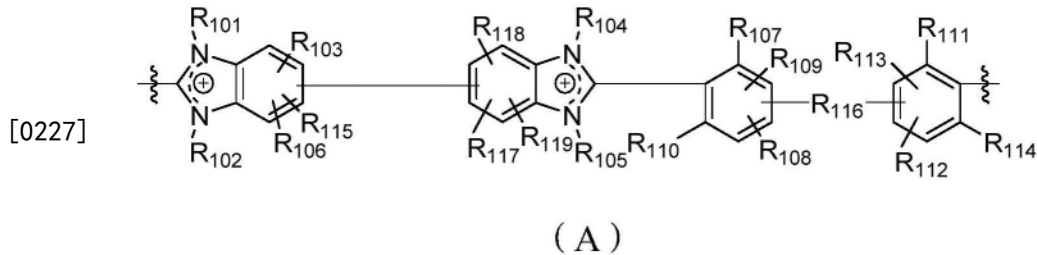
[0223] 如本文所使用的,术语“基本上由.....组成(consisting essentially of)”或“基本上由.....组成(consists essentially of)”是指包含其基本组成组分以及其它组分的组合物,条件是其它组分不实质上影响组合物的基本特征。典型地,基本上由某些组分

组成的组合物将包含大于或等于95wt%的那些组分或大于或等于99wt%的那些组分。

[0224] 除非另有定义,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。尽管与本文描述的方法和材料类似或等同的方法和材料可以用于本发明公开的实践或测试,但是下面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都通过引用整体并入。在冲突的情况下,将以本说明书,包括定义为准。另外,材料、方法和实施例仅是说明性的而不旨在成为限制。

[0225] 聚合物

[0226] 本发明的公开内容的特征在于交联的聚合物,其包含式(A)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成):



[0228] 其中

[0229] R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分;

[0230] 其中所述交联部分交联式(A)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,其中

[0231] 在式(A)的第一重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是交联部分;和

[0232] 在式(A)的第二重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是连接到式(A)的第一交联的重复单元上的交联部分的键;

[0233] 条件是

[0234] R101、R102、R104和R105中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);

[0235] R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0236] 当R101和R102中的一个不存在时,包含不存在的R101或R102的苯并咪唑基(即其R101或R102中的一个不存在的苯并咪唑基)是中性的;

[0237] R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

[0238] 当R104和R105中的一个不存在时,包含不存在的R104或R105的苯并咪唑基(即其R104或R105中的一个不存在的苯并咪唑基)是中性的;

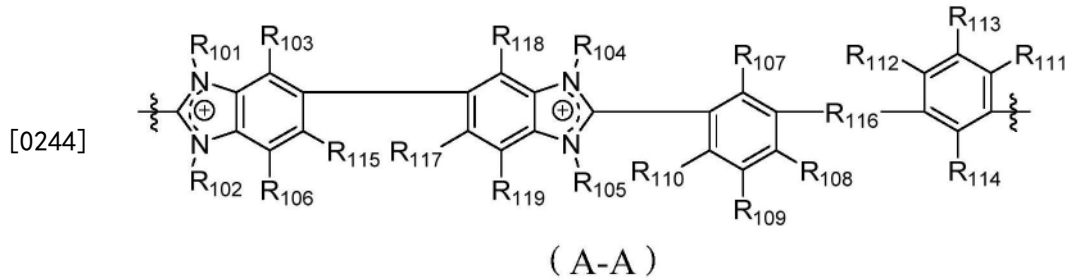
[0239] R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

[0240] R116选自键、亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0241] R107、R110、R111和R114各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基;和

[0242] R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0243] 在一些实施方案中,包含式(A)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物包含式(A-A)的重复单元:



[0245] 其中

[0246] R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分;

[0247] 其中所述交联部分交联式(A-A)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,其中

[0248] 在式(A-A)的第一重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是交联部分;和

[0249] 在式(A-A)的第二重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是连接到式(A-A)的第一交联的重复单元上的交联部分的键;

[0250] 条件是

[0251] R101、R102、R104和R105中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);

[0252] R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0253] 当R101和R102中的一个不存在时,包含不存在的R101或R102的苯并咪唑基(即其R101或R102中的一个不存在的苯并咪唑基)是中性的;

[0254] R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

[0255] 当R104和R105中的一个不存在时,包含不存在的R104或R105的苯并咪唑基(即其R104或R105中的一个不存在的苯并咪唑基)是中性的;

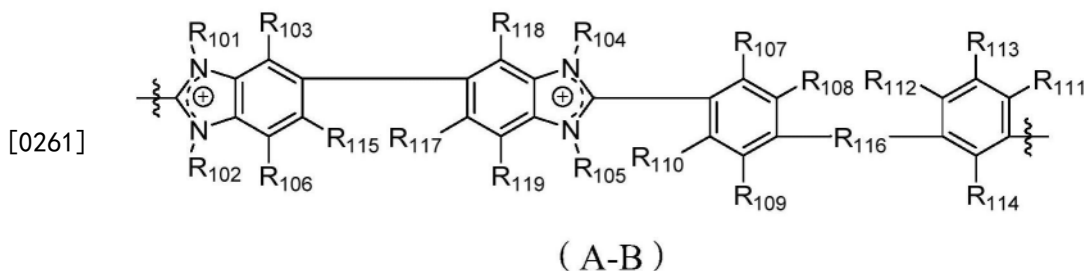
[0256] R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

[0257] R116选自键、亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0258] R107、R110、R111和R114各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基;和

[0259] R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0260] 在一些实施方案中,包含式(A)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物包含式(A-B)的重复单元:



[0262] 其中

[0263] R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分；

[0264] 其中所述交联部分交联式(A-B)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,其中

[0265] 在式(A-B)的第一重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是交联部分；
和

[0266] 在式(A-B)的第二重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是连接到式(A-B)的第一交联的重复单元上的交联部分的键；

[0267] 条件是

[0268] R101、R102、R104和R105中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)；

[0269] R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0270] 当R101和R102中的一个不存在时,包含不存在的R101或R102的苯并咪唑基是中性的(即其R101或R102中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的)；

[0271] R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；和

[0272] 当R104和R105中的一个不存在时,包含不存在的R104或R105的苯并咪唑基是中性的(即其R104或R105中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的)；

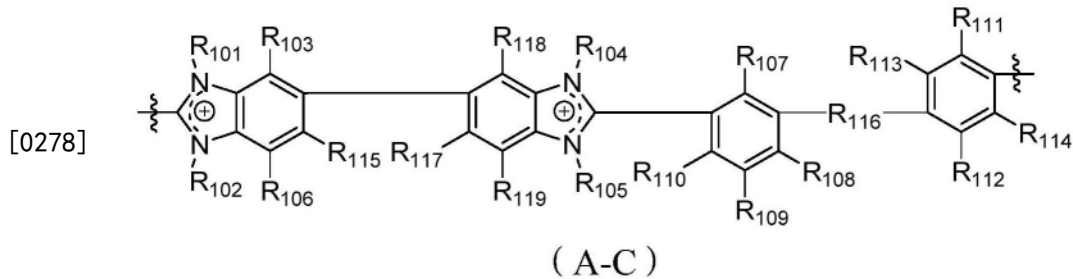
[0273] R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

[0274] R116选自键、亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代；

[0275] R107、R110、R111和R114各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基；和

[0276] R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0277] 在一些实施方案中,包含式(A)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物包含式(A-C)的重复单元：



[0279] 其中

[0280] R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分；

[0281] 其中所述交联部分交联式(A-C)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,其中

[0282] 在式(A-C)的第一重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是交联部分；和

[0283] 在式(A-C)的第二重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是连接到式(A-C)的第一交联的重复单元上的交联部分的键；

[0284] 条件是

[0285] R101、R102、R104和R105中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)；

[0286] R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0287] 当R101和R102中的一个不存在时,包含不存在的R101或R102的苯并咪唑基是中性的(即其R101或R102中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的)；

[0288] R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；和

[0289] 当R104和R105中的一个不存在时,包含不存在的R104或R105的苯并咪唑基是中性的(即其R104或R105中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的)；

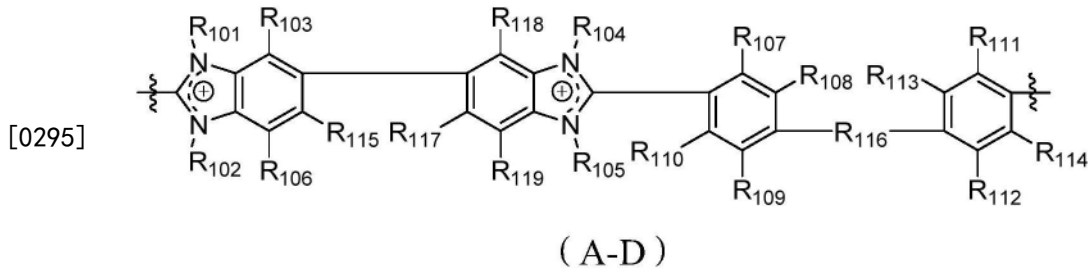
[0290] R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

[0291] R116选自键、亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代；

[0292] R107、R110、R111和R114各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基；和

[0293] R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0294] 在一些实施方案中,包含式(A)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物包含式(A-D)的重复单元：



[0296] 其中

[0297] R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分；

[0298] 其中所述交联部分交联式(A-D)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,其中

[0299] 在式(A-D)的第一重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是交联部分；和

[0300] 在式(A-D)的第二重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是连接到式(A-D)的第一交联的重复单元上的交联部分的键；

[0301] 条件是

[0302] R101、R102、R104和R105中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造为连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)；

[0303] R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0304] 当R101和R102中的一个不存在时,包含不存在的R101或R102的苯并咪唑基是中性的(即其R101或R102中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的)；

[0305] R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；和

[0306] 当R104和R105中的一个不存在时,包含不存在的R104或R105的苯并咪唑基是中性的(即其R104或R105中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的)；

[0307] R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

[0308] R116选自键、亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代；

[0309] R107、R110、R111和R114各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基；和

[0310] R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0311] 式(A)的聚合物可以具有式(A-A)、(A-B)、(A-C)和/或(A-D)的重复单元的混合物(或基本上由其组成或由其组成)。例如,聚合物可以包含式(A-A)、(A-B)、(A-C)和(A-D)；式(A-A)、(A-B)和(A-C)；式(A-A)、(A-B)和(A-D)；式(A-A)、(A-C)和(A-D)；式(A-B)、(A-C)、(A-D)；式(A-A)和(A-B)；式(A-A)和(A-C)；式(A-A)和(A-D)；式(A-B)和(A-C)；式(A-B)和(A-D)；式(A-C)和(A-D)；式(A-A)；式(A-B)；式(A-C)；或式(A-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)。

[0312] 在任何上述聚合物(即包含式(A)、(A-A)、(A-B)、(A-C)和/或(A-D)的重复单元(或

基本上由其组成或由其组成)的聚合物)中,在一些实施方案中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是第一重复单元上的交联部分,并且R101、R102、R104和R105中的至少一个是被构造连接到第二重复单元上的交联部分的键,并且交联部分交联第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上。

[0313] 在一些实施方案中,在任何上述聚合物中,R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和交联部分;条件是R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基和芳基;和R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基和芳基。在一些实施方案中,R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基和交联部分;条件是R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基和杂烷基。在一些实施方案中,R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、甲基、三氟甲基和交联部分;条件是R101和R102中的至少一个选自甲基和三氟甲基;和R104和R105中的至少一个选自甲基和三氟甲基。

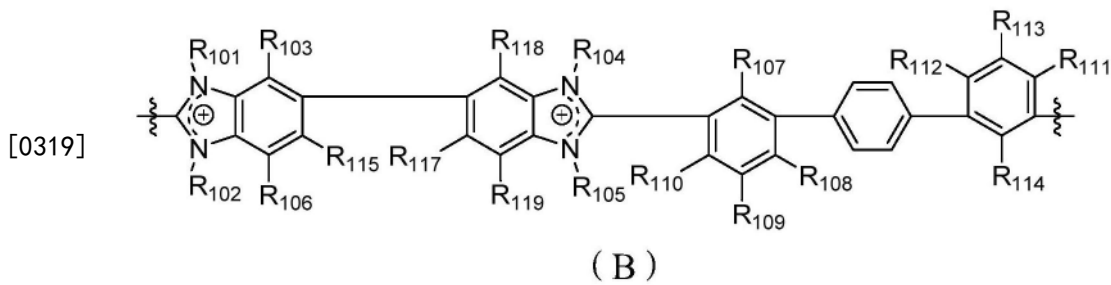
[0314] 在一些实施方案中,在任何上述聚合物中,R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)和烷基。例如,R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)、甲基和乙基(例如,氢(H)和甲基)。例如,R103、R106、R115、R117、R118和R119可以各自为氢(H)。

[0315] 在一些实施方案中,在任何上述聚合物中,R116选自键、亚烷基、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中,R116选自键、亚烷基、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、杂烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中,R116选自键、亚烷基、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中,R116选自键、亚烷基、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个烷基取代。在一些实施方案中,R116选自键、亚烷基、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚烷基、亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个卤素取代。在一些实施方案中,R116选自亚芳基和杂亚芳基,其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素(例如,烷基、杂烷基和卤素;烷基和卤素;烷基;或卤素)的取代基取代。在一些实施方案中,R116为亚芳基,其任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基(例如,烷基、杂烷基和卤素;烷基和卤素;烷基;或卤素)取代。在一些实施方案中,R116为亚苯基。

[0316] 在一些实施方案中,在任何上述聚合物中,R107、R110、R111和R114各自独立地为烷基。例如,R107、R110、R111和R114各自独立地选自甲基和乙基。例如,R107、R110、R111和R114可以各自为甲基。

[0317] 在一些实施方案中,在任何上述聚合物中,R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢(H)和烷基。在一些实施方案中,R108和R112各自独立地选自氢(H)和烷基。在一些实施方案中,R108和R112各自独立地为烷基。在一些实施方案中,R108和R112各自独立地选自甲基和乙基。例如,R108和R112可以各自为甲基。在一些实施方案中,R109和R113各自为氢(H)。

[0318] 本发明的公开内容的特征还在于包含式 (B) 的重复单元 (或基本上由其组成或由其组成) 的交联的聚合物:



[0320] 其中

[0321] R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分;

[0322] 其中所述交联部分交联式 (B) 的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,其中

[0323] 在式 (B) 的第一重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是交联部分;和

[0324] 在式 (B) 的第二重复单元中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是连接到式 (B) 的第一交联的重复单元上的交联部分的键;

[0325] 条件是

[0326] R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0327] 当R101和R102中的一个不存在时,包含不存在的R101或R102的苯并咪唑基是中性的(即其R101或R102中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的);

[0328] R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

[0329] 当R104和R105中的一个不存在时,包含不存在的R104或R105的苯并咪唑基是中性的(即其R104或R105中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的);

[0330] R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

[0331] R107、R110、R111和R114各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基;和

[0332] R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0333] 对于包含式 (B) 的重复单元 (或基本上由其组成或由其组成) 的交联的聚合物,在一些实施方案中,R101、R102、R104和R105中的至少一个是第一重复单元上的交联部分,并且R101、R102、R104和R105中的至少一个是被构造成连接到第二重复单元上的交联部分的键,并且所述交联部分交联第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上。

[0334] 在一些实施方案中,对于包含式 (B) 的重复单元 (或基本上由其组成或由其组成) 的上述交联的聚合物中的任一种,R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和交联部分;条件是R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基和芳基;和R104和R105中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基和芳基。在一些实施方案中,R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基和交联部分;条件是R101和R102中的至少一个选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和R104和R105中

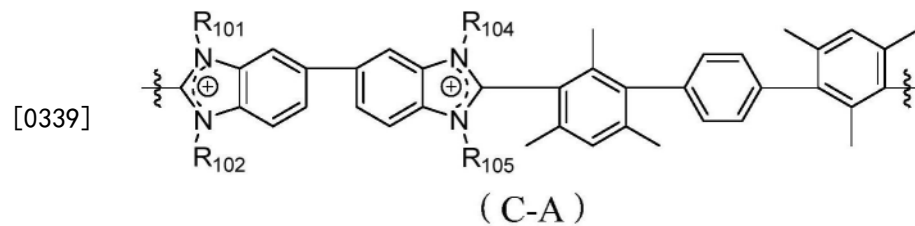
的至少一个选自烷基、全氟烷基和杂烷基。在一些实施方案中,R101、R102、R104和R105各自独立地选自不存在、键、甲基、三氟甲基和交联部分;条件是R101和R102中的至少一个选自甲基和三氟甲基;和R104和R105中的至少一个选自甲基和三氟甲基。

[0335] 在一些实施方案中,对于包含式(B)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种,R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)和烷基。例如,R103、R106、R115、R117、R118和R119各自独立地选自氢(H)、甲基和乙基(例如,氢(H)和甲基)。在一些实施方案中,R103、R106、R115、R117、R118和R119各自为氢(H)。

[0336] 在一些实施方案中,R107、R110、R111和R114各自独立地为烷基。例如,R107、R110、R111和R114各自独立地选自甲基和乙基。在一些实施方案中,R107、R110、R111和R114各自为甲基。

[0337] 在一些实施方案中,在任何上述聚合物中,R108、R109、R112和R113各自独立地选自氢(H)和烷基。在一些实施方案中,R108和R112各自独立地选自氢(H)和烷基。在一些实施方案中,R108和R112各自独立地为烷基。在一些实施方案中,R108和R112各自独立地选自甲基和乙基。在一些实施方案中,R108和R112各自为甲基。在一些实施方案中,R109和R113各自为氢(H)。

[0338] 本发明的公开内容的特征还在于包含式(C-A)的重复单元的聚合物:

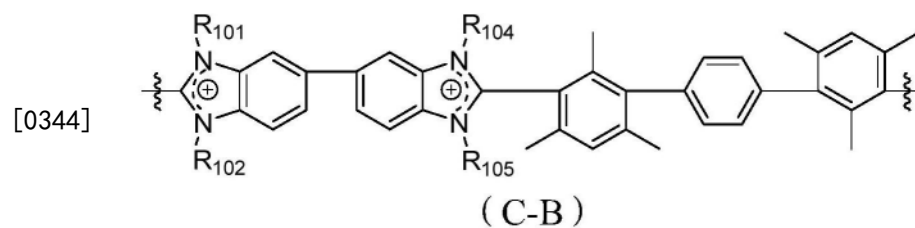


[0340] 其中R101、R102、R104和R105各自独立地选自键、甲基和交联部分,

[0341] 条件是R101、R102、R104和R105中的两个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);和

[0342] R101、R102、R104和R105中的其余两个各自为甲基。

[0343] 在一些实施方案中,包含式(C-A)的重复单元的聚合物还包含式(C-B)的重复单元:



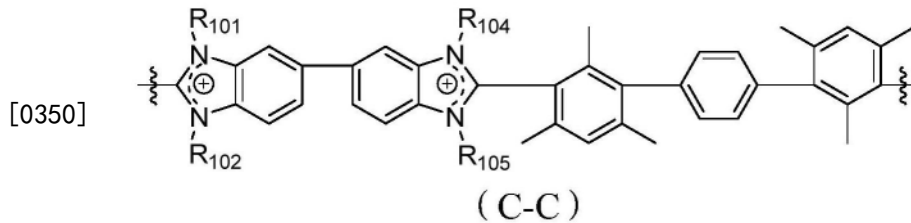
[0345] 其中R101、R102、R104和R105各自独立地选自键、甲基和交联部分,

[0346] 条件是R101、R102、R104和R105中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);

[0347] R101、R102、R104和R105中的一个不存在,并且包含不存在的R101、R102、R104或R105的苯并咪唑基是中性的(即其R101、R102、R104或R105中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的),和

[0348] R101、R102、R104和R105中的其余两个各自为甲基。

[0349] 在一些实施方案中,包含式(C-A)的重复单元的聚合物或包含式(C-A)和(C-B)的重复单元的聚合物还包含式(C-C)的重复单元:

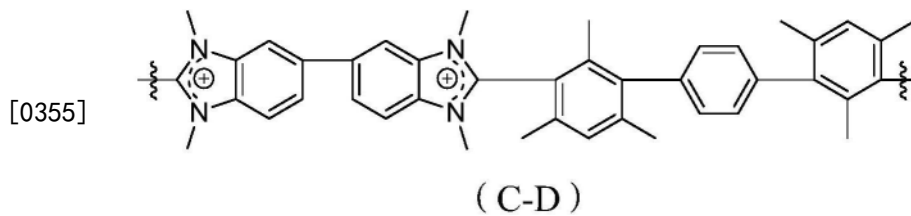


[0351] 其中R101、R102、R104和R105各自独立地选自键、甲基和交联部分,

[0352] 条件是R101、R102、R104和R105中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);和

[0353] R101、R102、R104和R105中的其余三个各自为甲基。

[0354] 在一些实施方案中,包含式(C-A)的重复单元或式(C-A)和(C-B)的重复单元或式(C-A)、(C-B)和(C-C)的重复单元的聚合物还包含式(C-D)的重复单元:



[0356] 在一些实施方案中,所述聚合物包含m摩尔%的式(C-A)的重复单元、n摩尔%的式(C-B)的重复单元、p摩尔%的重复单元(C-C)和q摩尔%的重复单元(C-D),和

[0357] m为1摩尔%至95摩尔%,

[0358] n为1摩尔%至50摩尔%,

[0359] p为1摩尔%至95摩尔%,

[0360] q为5摩尔%至95摩尔%,和

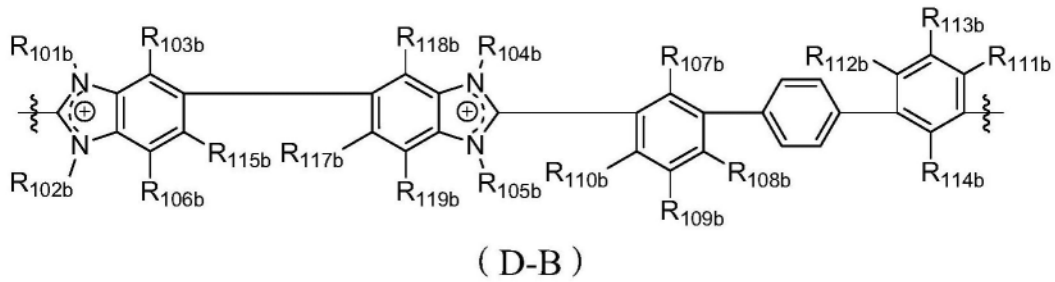
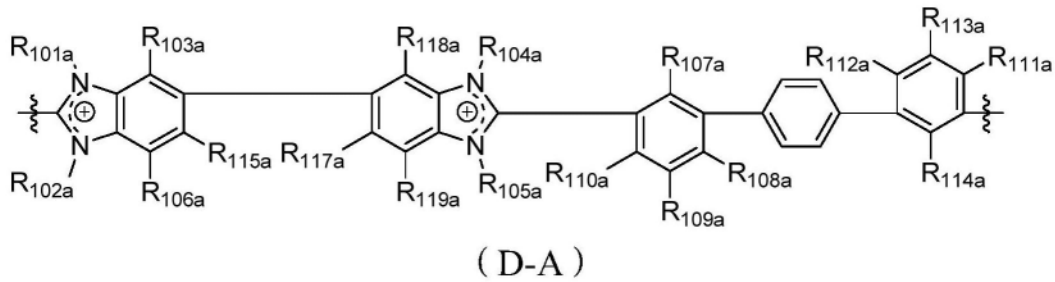
[0361] $m+n+p+q=100\%$ 。

[0362] 在包含式(C-A)的重复单元;式(C-A)和(C-B)的重复单元;式(C-A)、(C-B)和(C-C)的重复单元;或式(C-A)、(C-B)、(C-C)和(C-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的聚合物的任何所述实施方案中,在用烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基官能化一个或多个R101、R102、R104和R105之后,所述聚合物可以被交联。在任何所述实施方案中,在用烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基官能化一个或多个R101、R102、R104和R105之前,聚合物可以被交联。

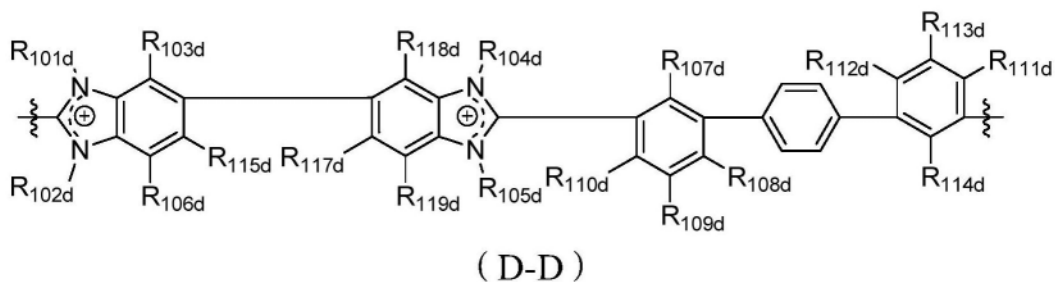
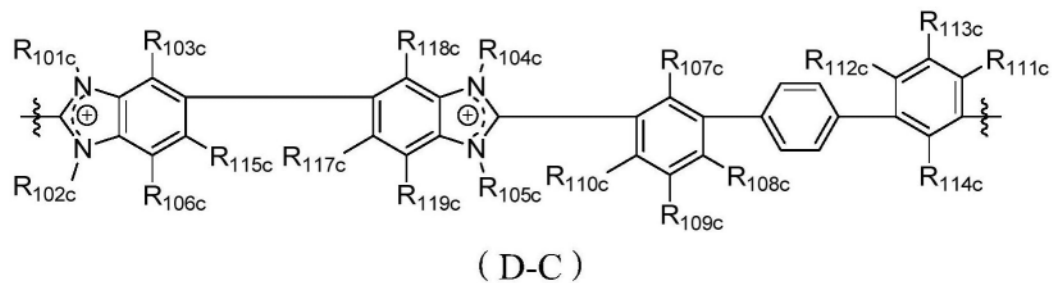
[0363] 在一些实施方案中,对于包含式(C-A)的重复单元;式(C-A)和(C-B)的重复单元;式(C-A)、(C-B)和(C-C)的重复单元;或式(C-A)、(C-B)、(C-C)和(C-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的聚合物的任何上述实施方案,所述聚合物包含至少一个交联部分和至少一个被构造成连接到交联部分的键(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)。在一些实施方案中,所述键连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)。

[0364] 本发明的公开内容的特征在于包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或

基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物



[0365]



[0366] 其中

[0367] R101a、R102a、R104a和R105a各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,条件是R101a、R102a、R104a和R105a中的两个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);和R101a、R102a、R104a和R105a中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0368] R101b、R102b、R104b和R105b各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,条件是R101b、R102b、R104b和R105b中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);R101b、R102b、R104b和R105b中的一个不存在,并且包含不存在的R101b、R102b、R104b或R105b的苯并咪唑基是中性的(即其R101b、R102b、R104b或R105b中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的);并且R101b、R102b、R104b和R105b中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0369] R101c、R102c、R104c和R105c各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,条件是R101c、R102c、R104c和R105c中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);和R101c、R102c、R104c和R105c中的其余三个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,

[0370] R101d、R102d、R104d和R105d各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0371] R103a、R106a、R115a、R117a、R118a、R119a、R103b、R106b、R115b、R117b、R118b、R119b、R103c、R106c、R115c、R117c、R118c、R119c、R103d、R106d、R115d、R117d、R118d和R119d各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

[0372] R107a、R110a、R111a、R114a、R107b、R110b、R111b、R114b、R107c、R110c、R111c、R114c、R107d、R110d、R111d和R114d各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、烷氧基、全氟烷氧基、卤素、芳基和杂芳基;和

[0373] R108a、R109a、R112a、R113a、R108b、R109b、R112b、R113b、R108c、R109c、R112c、R113c、R108d、R109d、R112d和R113d各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基,

[0374] 其中所述聚合物包含m摩尔%的式(D-A)的重复单元、n摩尔%的式(D-B)的重复单元、p摩尔%的重复单元(D-C)和q摩尔%的重复单元(D-D),和

[0375] m为1摩尔%至95摩尔%,

[0376] n为1摩尔%至50摩尔%,

[0377] p为1摩尔%至95摩尔%,

[0378] q为5摩尔%至95摩尔%,和

[0379] $m+n+p+q=100\%$ 。

[0380] 在一些实施方案中,对于包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的上述实施方案,R101a和R102a中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上),并且其余的R101a或R102a选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和R104a和R105a中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上),并且其余的R104a或R105a选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基。在一些实施方案中,R101a和R102a中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上),并且其余的R101a或R102a选自甲基和三氟甲基;和R104a和R105a中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上),并且其余的R104a或R105a选自甲基和三氟甲基。

[0381] 在一些实施方案中,对于包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的上述实施方案,R101b、R102b、R104b和R105b中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);R101b、R102b、R104b和R105b中的一个不存在,并且包含不存在的R101b、R102b、R104b或R105b的苯并咪唑基是中性的(即其R101b、R102b、

R104b或R105b中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的);和R101b、R102b、R104b和R105b中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基。在一些实施方案中,R101b、R102b、R104b和R105b中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);R101b、R102b、R104b和R105b中的一个不存在,并且包含不存在的R101b、R102b、R104b或R105b的苯并咪唑基是中性的(即其R101b、R102b、R104b或R105b中的一个不存在的苯并咪唑基是中性的);和R101b、R102b、R104b和R105b中的其余两个各自独立地选自甲基和三氟甲基。

[0382] 在一些实施方案中,对于包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的上述实施方案,R101c、R102c、R104c和R105c中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);R101c、R102c、R104c和R105c中的其余三个各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基。例如,R101c、R102c、R104c和R105c中的一个可以选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);和R101c、R102c、R104c和R105c中的其余三个可以各自独立地选自甲基和三氟甲基。作为另一个实例,R101c、R102c、R104c和R105c中的一个可以选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);和R101c、R102c、R104c和R105c中的其余三个可以各自为甲基。

[0383] 在一些实施方案中,对于包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的上述实施方案,R101d、R102d、R104d和R105d各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基。例如,R101d、R102d、R104d和R105d可以各自独立地选自甲基和三氟甲基。例如,R101d、R102d、R104d和R105d各自为甲基。

[0384] 在一些实施方案中,对于包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的上述实施方案,R103a、R106a、R115a、R117a、R118a、R119a、R103b、R106b、R115b、R117b、R118b、R119b、R103c、R106c、R115c、R117c、R118c、R119c、R103d、R106d、R115d、R117d、R118d和R119d各自独立地为氢(H)和烷基。例如,R103a、R106a、R115a、R117a、R118a、R119a、R103b、R106b、R115b、R117b、R118b、R119b、R103c、R106c、R115c、R117c、R118c、R119c、R103d、R106d、R115d、R117d、R118d和R119d各自为氢(H)。

[0385] 在一些实施方案中,对于包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的上述实施方案,R107a、R110a、R111a、R114a、R107b、R110b、R111b、R114b、R107c、R110c、R111c、R114c、R107d、R110d、R111d和R114d各自独立地为烷基。例如,R107a、R110a、R111a、R114a、R107b、R110b、R111b、R114b、R107c、R110c、R111c、R114c、R107d、R110d、R111d和R114d可以各自独立地为甲基。

[0386] 在包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的任何上述实施方案中,R108a、R112a、R108b、R112b、R108c、R112c、R108d和R112d可以各自独立地为烷基。例如,R108a、R112a、R108b、R112b、R108c、R112c、R108d和R112d可以各自为甲基。

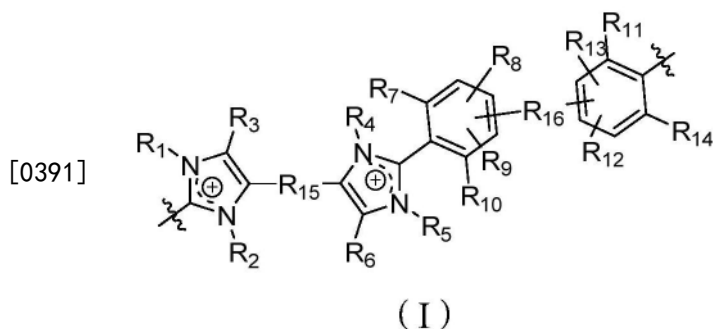
[0387] 在包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组

成)的交联的聚合物的任何上述实施方案中,R109a、R113a、R109b、R113b、R109c、R113c、R109d和R113d可以各自独立地选自氢(H)和烷基。例如,R109a、R113a、R109b、R113b、R109c、R113c、R109d和R113d可以各自为氢(H)。

[0388] 在一些实施方案中,对于包含式(D-A)、(D-B)、(D-C)和(D-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物,所述聚合物包含至少一个交联部分和至少一个被构造成连接到交联部分的键(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)。在一些实施方案中,所述键连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)。

[0389] 对于上述交联的聚合物中的任一种,当在大气压下经受包含1M至6M氢氧化物的水溶液持续12小时或更长(例如,24小时或更长、48小时或更长、72小时或更长、96小时或更长、120小时或更长或240小时或更长)和/或480小时或更短(例如,240小时或更短、120小时或更短、96小时或更短、72小时或更短、48小时或更短或24小时或更短)的时间段时,交联的聚合物可以是基本上稳定的。例如,在大气压下,交联的聚合物在3M氢氧化物中在80°C下持续240小时可以降解低于15%(例如,低于11%)。在一些实施方案中,在80°C下暴露于3M氢氧化物持续168小时后,与具有同等官能化的非交联的聚合物的膜相比,包含上述交联的聚合物中的任一种的膜可以具有更高的离子电导率(例如,大于3倍的离子电导率、大于2.5倍的离子电导率、大于2倍的离子电导率或大于1.5倍的离子电导率)。例如,在80°C下暴露于3M氢氧化物持续168小时后,与具有同等官能化的非交联的聚合物的膜相比,包含以约15%(基于可以交联的和/或烷基化的氮原子数)交联的交联的聚合物的膜可以具有更高的离子电导率(例如,约2.5倍的离子电导率、大于3倍的离子电导率、大于2.5倍的离子电导率、大于2倍的离子电导率或大于1.5倍的离子电导率)。

[0390] 在一些实施方案中,本发明的公开内容的特征在于包含式(I)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物:



[0392] 其中在式(I)中:

[0393] R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,

[0394] 其中所述交联部分交联式(I)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,

[0395] 其中在式(I)的第一重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是交联部分;和

[0396] 在式(I)的第二重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是被构造成连接到式(I)的第一交联的重复单元上的交联部分的键;

[0397] 条件是

[0398] R1、R2、R4和R5中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);

[0399] R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0400] 当R1和R2中的一个不存在时,包含不存在的R1或R2的咪唑基(即其R1或R2中的一个不存在的咪唑基)是中性的;

[0401] R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

[0402] 当R4和R5中的一个不存在时,包含不存在的R4或R5的咪唑基(即其R4或R5中的一个不存在的咪唑基)是中性的;

[0403] R3和R6各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

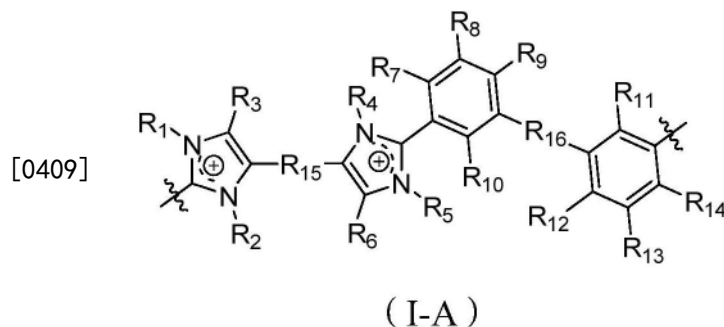
[0404] R15选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0405] R16选自键、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0406] R7、R10、R11和R14各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和

[0407] R8、R9、R12和R13各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0408] 在一些实施方案中,包含式(I)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物包含式(I-A)的重复单元:



[0410] 其中:

[0411] R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分;

[0412] 其中所述交联部分交联式(I-A)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,

[0413] 其中在式(I-A)的第一重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是交联部分;和

[0414] 在式(I-A)的第二重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是被构造成连接到式(I-A)的第一交联的重复单元上的交联部分的键,

[0415] 条件是

[0416] R1、R2、R4和R5中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);

[0417] R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,

[0418] 当R1和R2中的一个不存在时,包含不存在的R1或R2的咪唑基(即其R1或R2中的一个不存在的咪唑基)是中性的;

[0419] R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

[0420] 当R4和R5中的一个不存在时,包含不存在的R4或R5的咪唑基(即其R4或R5中的一个不存在的咪唑基)是中性的;

[0421] R3和R6各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

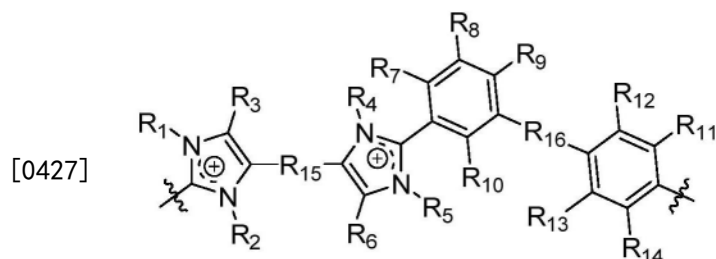
[0422] R15选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0423] R16选自键、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0424] R7、R10、R11和R14各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和

[0425] R8、R9、R12和R13各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0426] 在一些实施方案中,包含式(I)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物包含式(I-B)的重复单元:



(I-B)

[0428] 其中:

[0429] R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分;

[0430] 其中所述交联部分交联式(I-B)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,

[0431] 其中在式(I-B)的第一重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是交联部分;和

[0432] 在式(I-B)的第二重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是被构造成连接到式(I-B)的第一交联的重复单元上的交联部分的键;

[0433] 条件是

[0434] R1、R2、R4和R5中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);

[0435] R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,

[0436] 当R1和R2中的一个不存在时,包含不存在的R1或R2的咪唑基(即其R1或R2中的一个不存在的咪唑基)是中性的;

[0437] R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

[0438] 当R4和R5中的一个不存在时,包含不存在的R4或R5的咪唑基(即其R4或R5中的一个不存在的咪唑基)是中性的;

[0439] R3和R6各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

[0440] R15选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

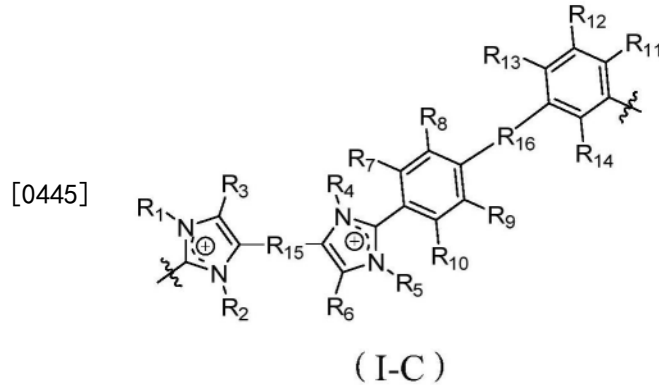
[0441] R16选自键、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3

或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代；

[0442] R7、R10、R11和R14各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基；和

[0443] R8、R9、R12和R13各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0444] 在一些实施方案中,包含式(I)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物包含式(I-C)的重复单元:



[0446] 其中:

[0447] R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分;

[0448] 其中所述交联部分交联式(I-C)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上,

[0449] 其中在式(I-C)的第一重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是交联部分;和

[0450] 在式(I-C)的第二重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是连接到式(I-C)的第一交联的重复单元上的交联部分的键,

[0451] 条件是

[0452] R1、R2、R4和R5中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);

[0453] R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基,

[0454] 当R1和R2中的一个不存在时,包含不存在的R1和R2的咪唑基(即其R1或R2中的一个不存在的咪唑基)是中性的;

[0455] R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;和

[0456] 当R4和R5中的一个不存在时,包含不存在的R4或R5的咪唑基(即其R4或R5中的一个不存在的咪唑基)是中性的;

[0457] R3和R6各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基;

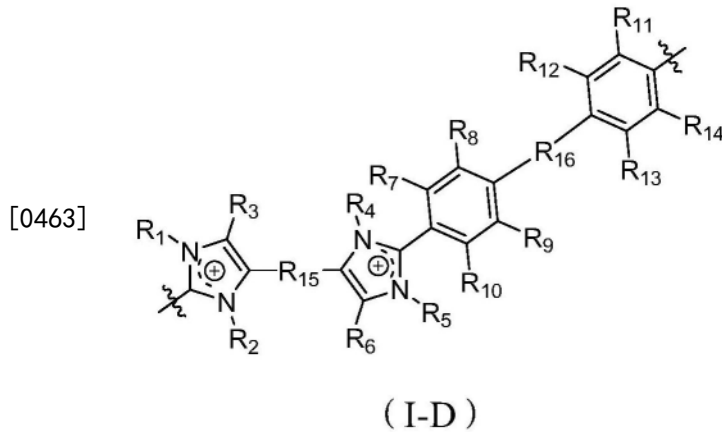
[0458] R15选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0459] R16选自键、亚芳基和杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代;

[0460] R7、R10、R11和R14各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和

[0461] R8、R9、R12和R13各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0462] 在一些实施方案中,包含式(I)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物包含式(I-D)的重复单元:



[0464] 其中：

[0465] R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分；

[0466] 其中所述交联部分交联式(I-D)的第一重复单元和第二重复单元，所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上，

[0467] 其中在式(I-D)的第一重复单元中，R1、R2、R4和R5中的至少一个是交联部分；和

[0468] 在式(I-D)的第二重复单元中，R1、R2、R4和R5中的至少一个是连接到式(I-D)的第一交联的重复单元上的交联部分的键；

[0469] 条件是

[0470] R1、R2、R4和R5中的至少一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)；

[0471] R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基，

[0472] 当R1和R2中的一个不存在时，包含不存在的R1或R2的咪唑基(即其R1或R2中的一个不存在的咪唑基)是中性的；

[0473] R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；和

[0474] 当R4和R5中的一个不存在时，包含不存在的R4或R5的咪唑基(即其R4或R5中的一个不存在的咪唑基)是中性的；

[0475] R3和R6各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

[0476] R15选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基，其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代；

[0477] R16选自键、亚芳基和杂亚芳基，其中所述亚芳基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代；

[0478] R7、R10、R11和R14各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基；和

[0479] R8、R9、R12和R13各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0480] 所述聚合物可以具有式(I-A)、(I-B)、(I-C)和/或(I-D)的重复单元的混合物(或基本上由其组成或由其组成)。例如，所述聚合物可以包含式(I-A)、(I-B)、(I-C)和(I-D)；式(I-A)、(I-B)和(I-C)；式(I-A)、(I-B)和(I-D)；式(I-A)、(I-C)和(I-D)；式(I-B)、(I-C)、(I-D)；式(I-A)和(I-B)；式(I-A)和(I-C)；式(I-A)和(I-D)；式(I-B)和(I-C)；式(I-B)和(I-D)；式(I-C)和(I-D)；式(I-A)；式(I-B)；式(I-C)；或式(I-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)。

[0481] 在一些实施方案中,在包含式(I)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种中,交联部分交联式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)和/或式(I-D)的第一重复单元和式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)和/或式(I-D)的第二重复单元,其中在第一重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是交联部分;和在第二重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是连接到第一交联的重复单元上的交联部分的键。

[0482] 在一些实施方案中,在包含式(I)(例如,式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)和/或式(I-D))的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种中,R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和交联部分;条件是R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基和芳基;和R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基和芳基。例如,R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基和交联部分;条件是R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基和杂烷基;和R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基和杂烷基。在一些实施方案中,R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、甲基、三氟甲基和交联部分;条件是R1和R2中的至少一个选自甲基和三氟甲基;和R4和R5中的至少一个选自甲基和三氟甲基。

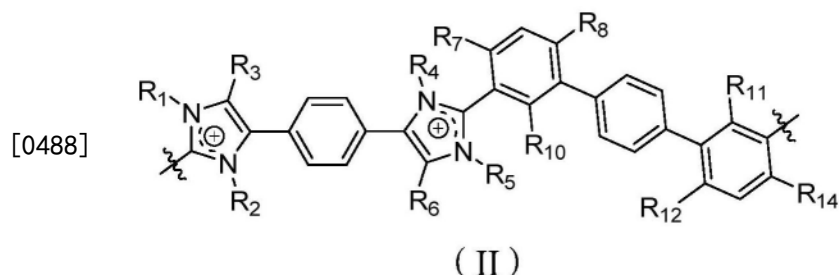
[0483] 在一些实施方案中,在包含式(I)(例如,式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)和/或式(I-D))的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种中,R3和R6各自独立地为芳基。

[0484] 在一些实施方案中,在包含式(I)(例如,式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)和/或式(I-D))的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种中,R3和R6各自独立地为苯基。在一些实施方案中,R3和R6各自独立地为甲基。

[0485] 在一些实施方案中,在包含式(I)(例如,式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)和/或式(I-D))的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种中,R15和R16各自独立地选自亚芳基和杂亚芳基,其各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基和卤素的取代基取代。例如,R15和R16可以各自独立地为亚芳基,其任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中,R15和R16各自为亚苯基,其任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基和卤素的取代基取代。例如,R15和R16可以各自为亚苯基。

[0486] 在一些实施方案中,在包含式(I)(例如,式(I-A)、式(I-B)、式(I-C)和/或式(I-D))的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种中,R7、R10、R11和R14各自独立地为烷基。例如,R7、R10、R11和R14各自独立地为乙基或甲基。作为另一个实例,R7、R10、R11和R14各自为甲基。

[0487] 本发明的公开内容的特征还在于包含式(II)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物:



[0489] 其中:

[0490] R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分；

[0491] 其中所述交联部分交联式(II)的第一重复单元和第二重复单元,所述第一和第二重复单元可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上；

[0492] 其中在式(II)的第一重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是交联部分；和

[0493] 在式(II)的第二重复单元中,R1、R2、R4和R5中的至少一个是连接到式(II)的第一交联的重复单元上的交联部分的键；

[0494] 条件是

[0495] R1、R2、R4和R5中的至少一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)；

[0496] R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0497] 当R1和R2中的一个不存在时,包含不存在的R1或R2的咪唑基(即其R1或R2中的一个不存在的咪唑基)是中性的；

[0498] R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；和

[0499] 当R4和R5中的一个不存在时,包含不存在的R4或R5的咪唑基(即其R4或R5中的一个不存在的咪唑基)是中性的；

[0500] R3和R6各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

[0501] R7、R10、R11和R14各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基；和

[0502] R8和R12各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基。

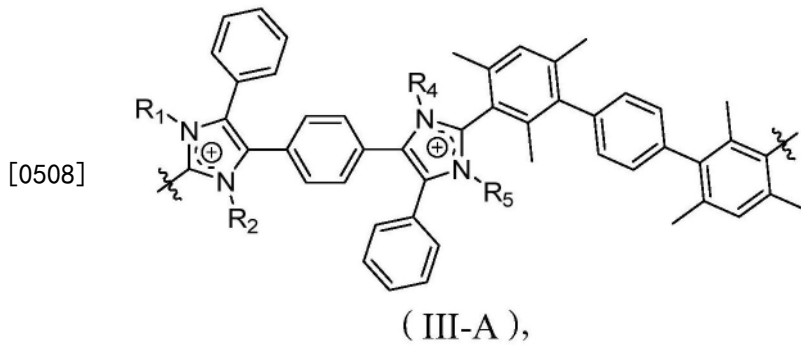
[0503] 在一些实施方案中,对于包含式(II)的重复单元的交联的聚合物,R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基和交联部分；条件是R1和R2中的至少一个选自烷基、全氟烷基和杂烷基,和R4和R5中的至少一个选自烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0504] 在一些实施方案中,对于包含式(II)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种,R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、甲基、三氟甲基和交联部分；条件是R1和R2中的至少一个选自甲基和三氟甲基,和R4和R5中的至少一个选自甲基和三氟甲基。

[0505] 在一些实施方案中,对于包含式(II)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种,R3和R6各自独立地为芳基。例如,R3和R6各自独立地为苯基。在一些实施方案中,R3和R6各自独立地为甲基。

[0506] 在一些实施方案中,对于包含式(II)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述交联的聚合物中的任一种,R7、R8、R10、R11、R12和R14各自独立地为烷基。例如,R7、R8、R10、R11、R12和R14各自独立地为甲基。

[0507] 本发明的公开内容的特征还在于包含式(III-A)的重复单元的交联的聚合物：

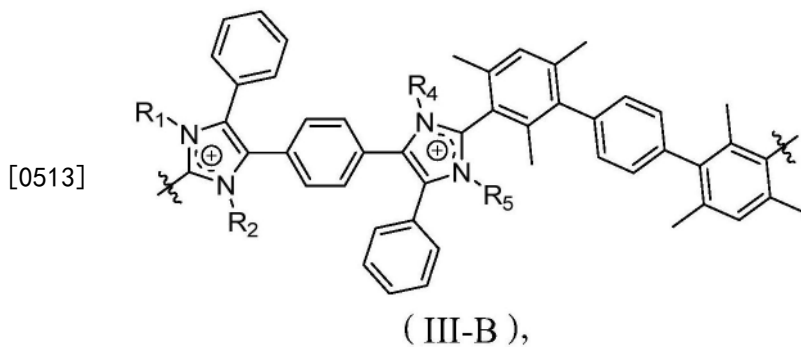


[0509] 其中R1、R2、R4和R5各自独立地选自键、甲基和交联部分，

[0510] 条件是R1、R2、R4和R5中的两个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)；和

[0511] R1、R2、R4和R5中的其余两个各自为甲基。

[0512] 在一些实施方案中，包含式(III-A)的重复单元的交联的聚合物还包含式(III-B)的重复单元：



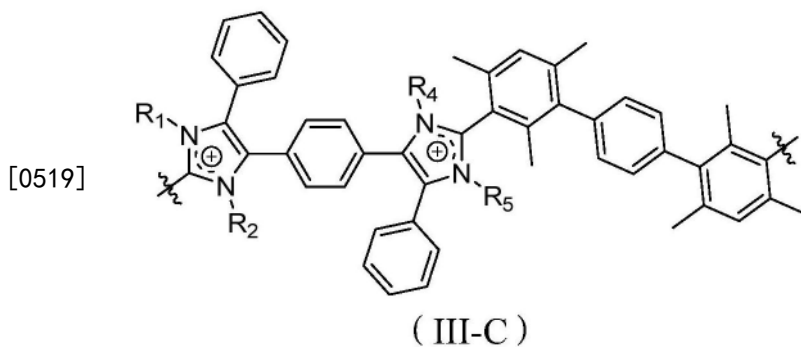
[0514] 其中R1、R2、R4和R5各自独立地选自不存在、键、甲基和交联部分，条件是

[0515] R1、R2、R4和R5中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)；

[0516] R1、R2、R4和R5中的一个不存在，并且包含不存在的R1、R2、R4或R5的咪唑基(即其R1、R2、R4或R5中的一个不存在的咪唑基)是中性的；和

[0517] R1、R2、R4和R5中的其余两个各自为甲基。

[0518] 在一些实施方案中，包含式(III-A)的重复单元或包含式(III-A)和(III-B)的重复单元的交联的聚合物还包含式(III-C)的重复单元：



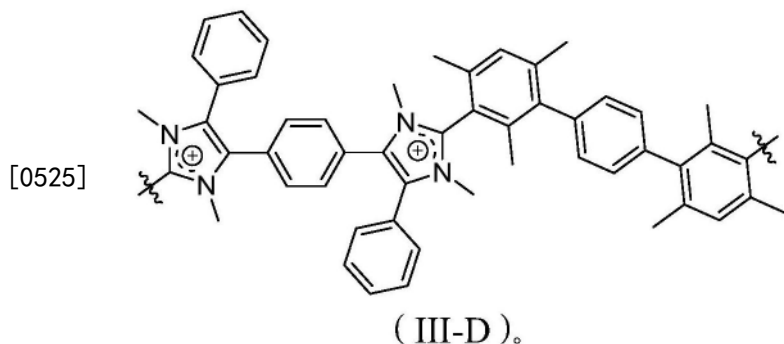
[0520] 其中R1、R2、R4和R5各自独立地选自键、甲基和交联部分，

[0521] 条件是

[0522] R1、R2、R4和R5中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);和

[0523] R1、R2、R4和R5中的其余三个各自为甲基。

[0524] 在一些实施方案中,包含式(III-A)的重复单元;包含式(III-A)和(III-B)的重复单元;或包含式(III-A)、(III-B)和(III-C)的重复单元的交联的聚合物还包含式(III-D)的重复单元:



[0526] 在一些实施方案中,包含式(III-A)、(III-B)、(III-C)和(III-D)的重复单元的交联的聚合物包含r摩尔%的式(III-A)的重复单元、s摩尔%的式(III-B)的重复单元、t摩尔%的重复单元(III-C)和u摩尔%的重复单元(III-D),和

[0527] r为1摩尔%至95摩尔%,

[0528] s为1摩尔%至50摩尔%,

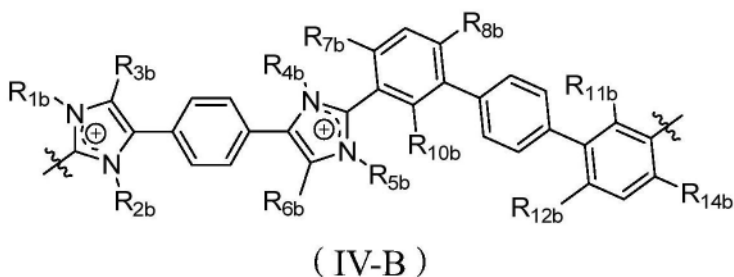
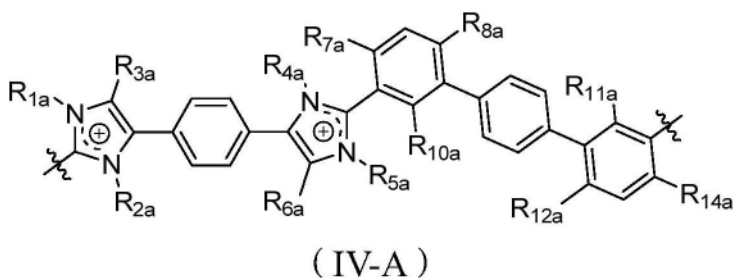
[0529] t为1摩尔%至95摩尔%,

[0530] u为5摩尔%至95摩尔%,和

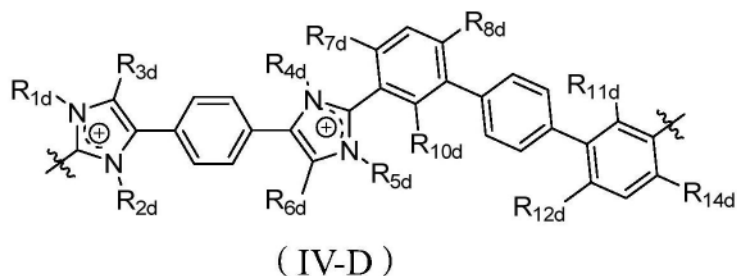
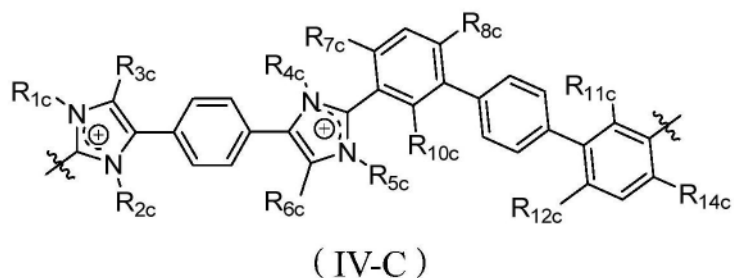
[0531] $r+s+t+u=100\%$ 。

[0532] 在包含式(III-A)、(III-B)、(III-C)和/或(III-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的上述聚合物中的任一种中,在用烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基官能化一个或多个R1、R2、R4和R5之后,所述聚合物可以被交联。在一些实施方案中,在用烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基官能化一个或多个R1、R2、R4和R5之前,所述聚合物被交联。

[0533] 本发明的公开内容的特征还在于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物



[0534]



[0535] 其中

[0536] R1a、R2a、R4a和R5a各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,条件是R1a、R2a、R4a和R5a中的两个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);和R1a、R2a、R4a和R5a中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0537] R1b、R2b、R4b和R5b各自独立地选自不存在、键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,条件是R1b、R2b、R4b和R5b中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);R1b、R2b、R4b和R5b中的一个不存在,并且包含不存在的R1b、R2b、R4b或R5b的咪唑基(即其R1b、R2b、R4b或R5b中的一个不存在的咪唑基)是中性的;和R1b、R2b、R4b和R5b中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基;

[0538] R1c、R2c、R4c和R5c各自独立地选自键、烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和交联部分,条件是R1c、R2c、R4c和R5c中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);R1c、R2c、

R4c和R5c中的其余三个各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基，

[0539] R1d、R2d、R4d和R5d各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；

[0540] R3a、R6a、R3b、R6b、R3c、R6c、R3d和R6d各自独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基、芳烷基和杂芳基；

[0541] R7a、R10a、R11a、R14a、R7b、R10b、R11b、R14b、R7c、R10c、R11c、R14c、R7d、R10d、R11d和R14d各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基；和

[0542] R8a、R12a、R8b、R12b、R8c、R12c、R8d和R12d各自独立地选自氢(H)、烷基、全氟烷基和杂烷基，

[0543] 其中所述聚合物包含r摩尔%的式(IV-A)的重复单元、s摩尔%的式(IV-B)的重复单元、t摩尔%的重复单元(IV-C)和u摩尔%的重复单元(IV-D)，和

[0544] r为1摩尔%至95摩尔%，

[0545] s为1摩尔%至50摩尔%，

[0546] t为1摩尔%至95摩尔%，

[0547] u为5摩尔%至95摩尔%，和

[0548] $r+s+t+u=100\%$ 。

[0549] 在一些实施方案中，对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物，R1a和R2a中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)，并且其余的R1a或R2a选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基；和R4a和R5a中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)，并且其余的R4a或R5a选自烷基、全氟烷基、杂烷基、芳基和芳烷基。

[0550] 在一些实施方案中，对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的任何上述实施方案，R1a和R2a中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)，并且其余的R1a或R2a选自甲基和三氟甲基；和R4a和R5a中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)，并且其余的R4a或R5a选自甲基和三氟甲基。

[0551] 在一些实施方案中，对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的任何上述实施方案，R1b、R2b、R4b和R5b中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)；R1b、R2b、R4b和R5b中的一个不存在，并且包含不存在的R1b、R2b、R4b或R5b的咪唑基(即其R1b、R2b、R4b或R5b中的一个不存在的咪唑基)是中性的；和R1b、R2b、R4b和R5b中的其余两个各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基。

[0552] 在一些实施方案中，对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的任何上述实施方案，R1b、R2b、R4b和R5b中的一个选自交联部分和键，其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上)；R1b、R2b、R4b和R5b中的一个不存在，并且包含不存在的R1b、R2b、R4b或R5b的咪唑基(即其R1b、R2b、R4b或R5b中的一个不存在的咪唑基)是

中性的;和R1b、R2b、R4b和R5b中的其余两个各自独立地选自甲基和三氟甲基。

[0553] 在一些实施方案中,对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的任何上述实施方案,R1c、R2c、R4c和R5c中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);R1c、R2c、R4c和R5c中的其余三个各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基。例如,R1c、R2c、R4c和R5c中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);R1c、R2c、R4c和R5c中的其余三个各自独立地选自甲基和三氟甲基。在一些实施方案中,R1c、R2c、R4c和R5c中的一个选自交联部分和键,其中所述键被构造成连接到交联部分(所述交联部分可以在相同的聚合物链上或在不同的聚合物链上);R1c、R2c、R4c和R5c中的其余三个各自为甲基。

[0554] 在一些实施方案中,对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的任何上述实施方案,R1d、R2d、R4d和R5d各自独立地选自烷基、全氟烷基和杂烷基。例如,R1d、R2d、R4d和R5d各自独立地选自甲基和三氟甲基。例如,R1d、R2d、R4d和R5d各自为甲基。

[0555] 在一些实施方案中,对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的任何上述实施方案,R3a、R6a、R3b、R6b、R3c、R6c、R3d和R6d各自独立地为芳基。例如,R3a、R6a、R3b、R6b、R3c、R6c、R3d和R6d各自独立地为苯基。

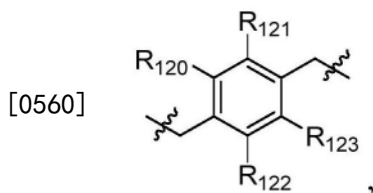
[0556] 在一些实施方案中,对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的任何上述实施方案,R7a、R10a、R11a、R14a、R7b、R10b、R11b、R14b、R7c、R10c、R11c、R14c、R7d、R10d、R11d和R14d各自独立地为烷基。例如,R7a、R10a、R11a、R14a、R7b、R10b、R11b、R14b、R7c、R10c、R11c、R14c、R7d、R10d、R11d和R14d各自独立地为甲基。

[0557] 在一些实施方案中,对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元(或基本上由其组成或由其组成)的交联的聚合物的任何上述实施方案,R8a、R12a、R8b、R12b、R8c、R12c、R8d和R12d各自独立地为烷基。例如,R8a、R12a、R8b、R12b、R8c、R12c、R8d和R12d各自独立地为甲基。

[0558] 在一些实施方案中,对于交联的聚合物的任何上述实施方案,当经受包含1M至6M氢氧化物的水溶液时,所述交联的聚合物是基本上稳定的。

[0559] 在一些实施方案中,对于交联的聚合物的任何上述实施方案,交联部分选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基、杂亚芳基和聚合物交联部分,其中所述亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代。例如,对于交联的聚合物的任何上述实施方案,交联部分可以选自亚烷基、全氟亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其中所述亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代。例如,所述交联部分选自亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基,其中所述亚芳基、芳亚烷基和杂亚芳基各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代。作为另一个实例,所述交联部分可以选自芳亚烷基和杂亚芳基,其中所述亚芳基和杂亚芳基

各自任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代。在一些实施方案中,对于包含式(IV-A)、(IV-B)、(IV-C)和(IV-D)的重复单元的交联的聚合物的任何上述实施方案,交联部分为芳亚烷基,其任选地被1、2、3或4个独立地选自烷基、全氟烷基、杂烷基和卤素的取代基取代。例如,所述交联部分可以是



[0561] 其中R120、R121、R122和R123各自独立地选自氢(H)、烷基和全氟烷基。在一些实施

方案中,对于交联的聚合物的任何上述实施方案,交联部分是 。

[0562] 在一些实施方案中,对于上述交联的聚合物中的任一种,聚合物包含一个或多个阴离子X⁻,其选自碘离子、溴离子、氯离子、氟离子、三碘离子、氢氧根、碳酸根、碳酸氢根、氰根、乙酸根、硝酸根、硫酸根、磷酸根、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸根、双(三氟甲烷)磺酰胺及其任意组合,其中所述一个或多个阴离子X⁻平衡聚合物中的一个或多个正电荷。例如,所述一个或多个阴离子X⁻可以选自碘离子、溴离子、氯离子、氟离子、三碘离子、氢氧根、碳酸根、碳酸氢根、硫酸根、磷酸根、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸根、双(三氟甲烷)磺酰胺及其任意组合,其中所述一个或多个阴离子X⁻平衡聚合物中的一个或多个正电荷。作为另一个实例,所述一个或多个阴离子X⁻可以选自碘离子、溴离子、氯离子、氟离子、氢氧根、碳酸根、碳酸氢根及其任意组合,其中所述一个或多个阴离子X⁻平衡聚合物中的一个或多个正电荷。在一些实施方案中,对于上述交联的聚合物中的任一种,所述交联的聚合物还包含一个或多个氢氧根阴离子,其中所述一个或多个氢氧根阴离子平衡聚合物中的一个或多个正电荷。

[0563] 在一些实施方案中,上述交联的聚合物中的任一种可以掺入到离子膜和/或离聚物中。离聚物可以掺入到例如燃料电池、电解槽或其它电化学装置的催化剂层中。

[0564] 在下面的实施例1中提供了交联的聚合物的实例。交联的聚合物提供机械和碱稳定的阴离子传导膜,并且抵抗在水和有机溶剂中的溶解。交联的聚合物实现在更宽范围的操作条件下制备具有高阴离子电导率的高度官能化的膜。

实施例

[0565] 实施例1.交联的聚合物的合成和表征

[0566] 在该研究中,选择部分二甲基化的HMT-PMBI I⁻,因为其易于大规模合成,具有优异的非原位和原位和性能以及氢氧化物稳定性。为了克服部分甲基化的限制和氢氧化物环境中的过度溶胀,使部分二甲基化的HMT-PMBI I⁻与 α,α' -二氯-对二甲苯交联。研究了氯离子形式的膜的诸如水吸附、离子电导率以及机械稳定性等非原位特性。通过小分子研究使氢氧化物稳定性合理化并与非原位聚合物稳定性进行比较。在AAEM-FC和水电解槽测试中研究了原位性质。

[0567] 化学品

[0568] 除非另有注明,否则所有材料均购自Sigma Aldrich并且为试剂级,如 α,α' -二氯-对二甲苯(98%)、4-甲基苄基氯(98%)和碘甲烷(99%,MeI)。乙醚、己烷和氯化钾购自ACP Chemicals Inc.。氢氧化钾购自Macron Fine Chemicals。丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯和甲醇购自Fisher Chemical。盐酸购自Anachemia Science。硝酸钾购自Caledon Laboratories。甲醇- d_4 (D,99.8%, CD_3OD)和二甲基亚砜- d_6 (D,99.9%, $DMSO-d_6$)购自Cambridge Isotope Laboratories。2-均三甲苯基-1H-苯并咪唑和HMT-PMBI分别根据A.G.Wright等人的Hexamethyl-p-terphenyl poly(benzimidazolium): a universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices, *Energy Environ.Sci.* 9(2016) 2130-2142和A.G.Wright等人的Poly(phenylene)and m-Terphenyl as Powerful Protecting Groups for the Preparation of Stable Organic Hydroxides, *Angew.Chem.Int.Ed.* 55(2016) 4818-4821制备,并且每一篇通过引用整体并入本文。去离子水(DI水)获自Millipore Milli-Q水净化系统,其具有 $>18.2M\Omega cm$ 的电阻率。 1H NMR和 ^{13}C NMR谱在500MHz Bruker AVANCE III上在TopSpin 2.1下运行IconNMR获得。 $DMSO-d_6$ 和 CD_3OD 的残留 1H NMR谱溶剂峰分别设定为2.50ppm和3.31ppm。 $DMSO-d_6$ 的残留 ^{13}C NMR谱溶剂峰设定为39.52ppm。使用Bruker micrOTOF以正模式进行电喷雾电离质谱(ESI-MS)。所有测量分别对三种样品均重复至少三次。

[0569] 2-均三甲苯基-3-甲基-1-(4-甲基苄基)-1H-苯并咪唑鎓(BzMeB)碘化物的合成

[0570] 将粉末状氢氧化钾(0.46g, 8.20mmol)和二甲基亚砜(15mL)加入50mL圆底烧瓶中并在室温下剧烈搅拌30分钟。然后将2-均三甲苯基-1H-苯并咪唑(1.0013g, 4.24mmol)的二甲基亚砜(15mL)溶液加入碱性混合物中。搅拌45分钟后,加入4-甲基苄基氯(0.60mL, 4.53mmol)并在室温下搅拌1小时。然后将溶液倒入含有氢氧化钾(0.92g)的水(200mL)中。加入乙醚,并萃取有机物,用水洗涤,用硫酸镁干燥,并蒸发至干。将残余物溶于二氯甲烷(10mL)中。加入碘甲烷(2.6mL, 41.8mmol),并将封闭的混合物在室温下搅拌22小时。然后使用动态真空将溶液在 $50^\circ C$ 下蒸发至干,并加入乙醚(100mL)。搅拌1小时后,收集所得固体并用乙醚洗涤。将固体用乙酸乙酯/丙酮重结晶,用另外的乙酸乙酯洗涤,并在 $100^\circ C$ 下真空干燥,得到BzMeB(0.84g, 41%),为浅黄色固体。 1H NMR(500MHz, $DMSO-d_6$, δ): 8.28-8.22(m, 1H), 8.20-8.13(m, 1H), 7.85-7.74(m, 2H), 7.21(s, 2H), 7.10(d, $J=7.8Hz$, 2H), 6.88(d, $J=7.8Hz$, 2H), 5.48(s, 2H), 3.81(s, 3H), 2.40(s, 3H), 2.25(s, 3H), 1.85(s, 6H)。 ^{13}C NMR(125MHz, $DMSO-d_6$, δ): 149.98, 143.09, 138.59, 138.06, 131.84, 131.07, 130.55, 129.28, 129.15, 127.77, 127.17, 126.84, 117.11, 114.28, 114.05, 48.93, 32.21, 20.97, 20.63, 18.83。ESI-MS m/z $C_{25}H_{27}N_2^+[M^+]$: 计算值355.217, 实测值355.220。

[0571] 单晶X射线衍射(XRD)

[0572] BzMeB以碘离子形式结晶为无色针状物,其通过将化合物溶解在水中并使溶剂在室温下在空气中缓慢蒸发来制备。使用Bruker SMART APEX II系统通过XRD分析单晶,其中APEX II CCD检测器距离晶体5.0cm。在环境条件下收集数据,在APEX2程序组中处理,并在ShelXle中细化结构。使用软件Mercury制作晶体结构图。

[0573] 膜制备

[0574] 部分甲基化的聚[2,2'-(2,2'',4,4'',6,6''-六甲基-对三联苯基-3,3''-二基)-5,5'-二苯并咪唑](HMT-PMBI)聚合物根据例如A.G.Wright, S.Holdcroft, Hydroxide-Stable

Ioneses, ACS Macro Lett. 3(2014) 444-447和A.G.Wright等人, Hexamethyl-p-terphenyl poly(benzimidazolium): a universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices, Energy Environ. Sci. 9(2016) 2130-2142中所述的合成路线制备, 将其中每一篇通过引用整体并入本文。通过将4.30ppm和3.78ppm之间的信号下的面积设定为12并将3.78ppm和3.50ppm之间的信号积分为x, 通过¹H NMR确定甲基化程度(dm)。dm通过以下计算:

$$[0575] \quad dm = \frac{0.5}{1 + \frac{x}{6}} + 0.5 \quad \text{等式 1}$$

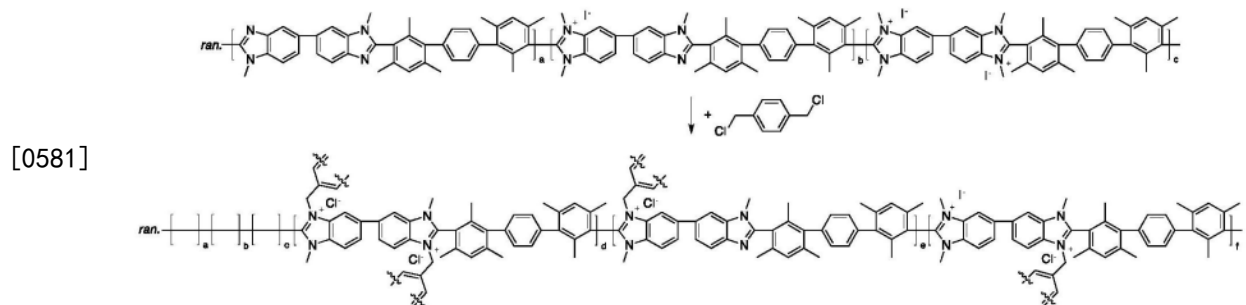
[0576] 在本研究中使用I⁻形式的HMT-PMBI, 其dm分别为80±1%、84±1%、90±1%和94±1%, 并且被称为系列A。

[0577] 按照方案1中所述的反应制备交联的聚合物膜。通过搅拌并温和加热12小时将1.500g I⁻形式的HMT-PMBI溶解在13.500g DMSO中, 得到浓度为10.0wt%的溶液。通过玻璃纤维过滤器真空过滤后, 加入5.000g新制备的α,α'-二氯-对二甲苯的DMSO溶液, 并在室温下搅拌30分钟。根据期望的交联度(dx)和初始dm, 使用以下等式确定所需的α,α'-二氯-对二甲苯的量:

$$[0578] \quad m_{\text{二氯-二甲苯}} = \frac{2 \cdot 175.05 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot m_{\text{HMT-PMBI-I}^-} \cdot dx}{572.75 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 141.94 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot (4 \cdot dm - 2)} \quad \text{等式 2}$$

[0579] 使用K202 Control Coater浇铸台和可调刮刀(RK PrintCoat Instruments Ltd)将0.75mm的聚合物薄膜浇铸在平整的玻璃板上。将聚合物膜在85°C下在烘箱中干燥至少12小时, 从玻璃板上剥离, 在5L蒸馏水中浸泡24小时, 并在80°C下真空干燥24小时。

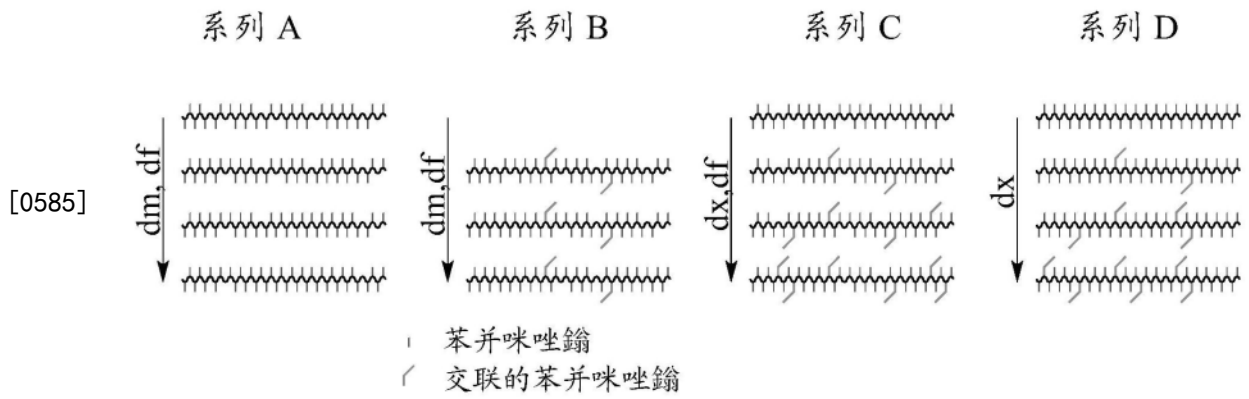
[0580] 方案1: 交联部分二甲甲基化的HMT-PMBI I⁻以获得系列A和系列C的膜。



[0582] 通过该技术(方案2)制备四个系列的聚合物膜: 系列B由dm为80%、85%和90%, 并且具有固定的5%的dx的HMT-PMBI I⁻制备, 而系列C由dm为80%, 并且dx分别为0%、5%、10%和15%的HMT-PMBI I⁻制备。系列D膜通过系列C的后甲基化制备, 如下所述。dm和dx之和为官能度(df):

$$[0583] \quad df = dm + dx \quad \text{等式 3}$$

[0584] 方案2: 四个系列的具有不同交联度(dx)、甲基化程度(dm)和官能度(df)的HMT-PMBI。

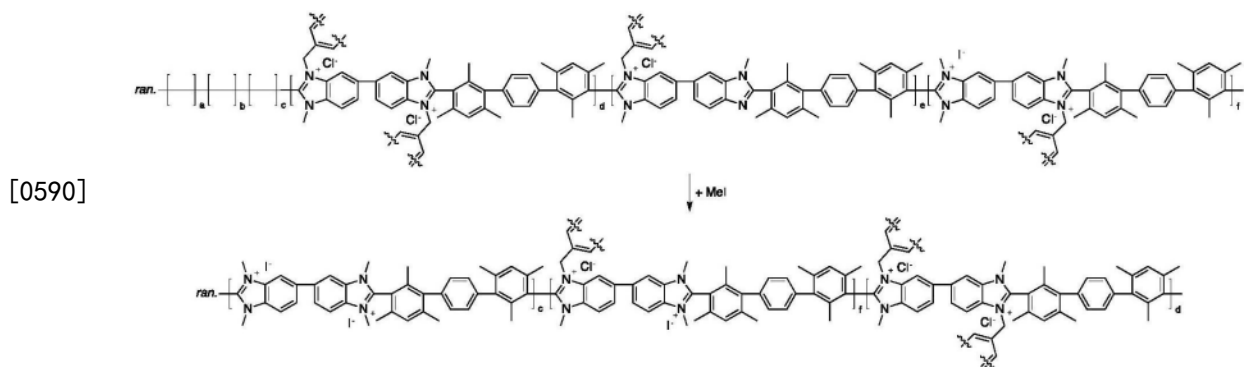


[0586] 所有膜均以它们各自的dm和dx命名：例如，dm80dx15对应于dm为80%和dx为15%。

[0587] 膜的后甲基化

[0588] 为了在方案3中描述的反应之后获得具有最高可能官能度的系列D的膜，将系列C的膜浸泡在1.6L去离子(DI)水中，然后添加2.7ml MeI。24小时后，添加另外的2.7ml MeI，通过在48小时内用去离子水洗涤膜多次，在48小时后停止反应。将膜在80℃下真空干燥至少12小时。

[0589] 方案3：交联的和非交联的HMT-PMBI I的后甲基化以获得系列D的膜。



[0591] 通过Cl⁻选择性电极(在781pH/离子计,Metrohm AG上的Cl⁻-ISE)确定组合溶液的Cl⁻浓度([Cl⁻],以ppm计)。然后将膜在1M KCl溶液中浸泡两次,每次浸泡24小时,在48小时内用去离子水洗涤多次,并在80℃下真空干燥24小时。在真空下冷却至室温后,获得干重(m_T)。根据等式4使用五次测量的平均值,其中m_{溶液}是萃取溶液的质量,而M_{Cl}是氯的摩尔质量。

[0592]
$$IEC_{Cl^-} = \frac{[Cl^-] \cdot m_{溶液}}{M_{Cl} \cdot m_T}$$
 等式 4

[0593] 另外,根据等式5,可以由dm和dx确定理论离子交换容量。

[0594]
$$IEC_{Cl^-理论} = \frac{4 \cdot (dm + dx - 0.5)}{572.75 \frac{g}{mol} + 4 \cdot 50.49 \frac{g}{mol} \cdot (dm - 0.5) + 2 \cdot 175.05 \frac{g}{mol} \cdot dx}$$
 等式 5

[0595] 吸水率

[0596] 将膜样品在DI水中浸泡至少24小时。在用纸巾除去表面水之后,在分析天平上测定湿质量(m_湿)。该过程重复四次。然后,将膜在80℃下真空干燥至少12小时,在真空下冷却至室温以确定干重(m_T)。该过程重复五次,并且平均质量用于进一步计算。通过等式6计算

吸水率。

$$[0597] \quad \text{吸水率} = \frac{m_{\text{湿}} - m_{\text{干}}}{m_{\text{干}}} \quad \text{等式 6}$$

[0598] 尺寸溶胀

[0599] 通过在Canon Canoscan 8400F扫描仪上以1600dpi扫描,并随后使用ImageJ图像分析,确定在室温 (~25°C)、50°C和80°C下在DI水中平衡至少24小时后的每种聚合物的三个膜样品的湿尺寸。使用Mitutoyo Quickmike系列293测微仪确定膜厚度。在Espec SH-241环境室中平衡至少6小时后,类似地获得部分湿润的膜尺寸。

[0600] 在80°C下真空干燥至少12小时并在真空下冷却至室温后获得干燥尺寸。溶胀由等式7确定。

$$[0601] \quad S_{xyz} = \frac{\text{宽度}_{\text{湿}} \cdot \text{长度}_{\text{湿}} \cdot \text{厚度}_{\text{湿}}}{\text{宽度}_{\text{干}} \cdot \text{长度}_{\text{干}} \cdot \text{厚度}_{\text{干}}} - 1 \quad \text{等式 7}$$

[0602] Cl⁻电导率

[0603] 通过AC阻抗谱在25°C、50°C和80°C下确定部分和完全湿润的(湿)膜的面内氯离子电导率。环境室中的相对湿度(RH)分别设定为30%、50%、70%和90%。在RH变化后将膜平衡至少2小时并在温度变化后平衡至少6小时。通过两个特氟龙块将膜压到两个铂电极上,如T.Weissbach等人的Structural effects on the nano-scale morphology and conductivity of ionomer blends, J.Mater.Chem.22(2012) 24348-24355中所述,其全部内容通过引用并入本文。使用10MHz和100Hz之间的100mV正弦AC电压进行阻抗测量。通过将标准Randles等效电路拟合到获得的奈奎斯特图中来确定膜的电阻(R, Ω)。通过使用获得的电阻、在给定条件下膜的尺寸和铂电极之间的距离(d, cm)来计算Cl⁻电导率(σ, mS/cm):

$$[0604] \quad \sigma_{\text{Cl}^-} = \frac{d}{\text{宽度} \cdot \text{厚度} \cdot R} \quad \text{等式 8}$$

[0605] 在有机溶剂中的溶胀和溶解度

[0606] 如上所述,在80°C下在真空下干燥至少12小时后获得干燥尺寸和质量。将膜样品在室温下在甲醇、乙醇和DMSO中浸泡48小时,然后获得尺寸,并且浸泡111天,然后在48小时内用DI水洗涤多次,获得干重 $m_{\text{干},111d}$ 。

[0607] 根据等式9计算凝胶分数 $X_{\text{凝胶}}$ 。

$$[0608] \quad X_{\text{凝胶}} = \frac{m_{\text{干},111d}}{m_{\text{干}}} \quad \text{等式 9}$$

[0609] BzMeB的稳定性测试

[0610] 在5mL聚四氟乙烯(PTFE)容器中加入5.0mL 3M NaOD/CD₃OD/D₂O(通过将2.05g 30wt% NaOD的D₂O溶液用CD₃OD稀释至5.0mL制备),然后加入46.9mg BzMeB(碘离子形式)。将混合物密闭并在80°C烘箱中加热5分钟以完全溶解固体。然后将容器冷却至室温并抽取0.6mL用于¹H NMR谱分析(“0h”测量)。然后将容器置于80°C的烘箱中。在某些时间点(50小时、96小时、168小时和240小时),将容器短暂冷却至室温,并抽取0.6mL部分用于¹H NMR谱

分析,然后将容器返回到烘箱中。在80℃下240小时后,将溶液倒入烧杯中并用水稀释。通过加入稀盐酸和碳酸氢钠中和溶液(pH=7)。加入乙醚,并萃取有机层,用水洗涤三次,用硫酸镁干燥并过滤。使用动态真空在40℃下蒸发溶剂,并通过质谱分析残余物。

[0611] 使用下面的等式(1),在不同时间通过¹H NMR谱分析确定剩余的苯并咪唑鎓的相对量。在500MHz光谱仪上拍摄谱,参考3.31ppm处的残余CD₃OD峰,并使用MestReNova 9.0.1中的“全自动(多项式拟合)”函数进行基线校正。

$$[0612] \quad \text{相对剩余的苯并咪唑鎓} = 100 \left(\frac{\frac{n_t x_t}{y_t}}{\frac{n_0 x_0}{y_0}} \right) \quad \text{等式 10}$$

[0613] 其中 n_t 表示苯并咪唑鎓的4-和7-位的氕交换,使得 n_t 在时间t除了在初始0h测量时等于10以外等于8, x_t 代表在时间t时7.91-7.77ppm区域的积分值相对于8.30-6.40ppm的总芳族区域 y_t 的积分值,并且 n_0 、 x_0 和 y_0 表示初始0h测量的各个值。

[0614] 交联的聚合物膜的稳定性测试

[0615] 将氯离子形式的膜样品在80℃下浸入3M KOH水溶液中168小时。然后,用1M KCl、0.02M HCl、1M KCl和DI水洗涤膜多次。在80℃下干燥12小时后,使用Perkin Elmer Spectrum Two衰减全反射(ATR)FTIR光谱仪记录红外光谱,分辨率为 1cm^{-1} 。光谱取在450和 4000cm^{-1} 之间的32次扫描的平均值。

[0616] 结果

[0617] 根据方案2,用不同量的 α, α' -二氯-对二甲苯交联剂浇铸HMT-PMBI聚合物,以在方案1中所示的反应后获得对二甲苯交联的膜。制备dm为80%至95%的非交联的HMT-PMBI膜作为参考。所有获得的膜都坚韧、柔软且透明。为了确认交联反应,进行IR光谱分析。

[0618] 以前,发现HMT-PMBI Cl⁻具有与OH⁻形式的膜类似的吸水率和电导率。因此,所有的膜都转化为Cl⁻形式,以避免由CO₂吸收引起的来自混合碳酸根形式的不一致和偏差。IEC随官能度(df)的升高而升高,如图1A-1D所示。系列A的非交联的HMT-PMBI膜的IEC_{Cl⁻}根据dm为1.6mmol/g至2.2mmol/g。苯并咪唑到苯并咪唑鎓的官能化可以通过如前所述的甲基化或通过添加交联剂来进行。这两种反应都使IEC升高。与非交联的膜(系列A)相比,添加5%交联(系列B)使IEC升高约0.1mmol/g。在85%(dm=80%,dx=5%)至95%(dm=90%,dx=5%)的df,IEC分别从1.7mmol/g升高到2.2mmol/g。与理论IEC相比,可以交换系列A和系列B的所有理论上存在的离子交换位点的约80%。加入到80%二甲基化HMT-PMBI(系列C)中的交联剂越多,可用的离子交换位点与理论上可用的离子交换位点的分数就越小。尽管随着df的升高,IEC从1.7mmol/g升高到2.0mmol/g,但离子交换位点的可接近性(accessibility)从83%下降到74%。系列C的膜的后甲基化导致IEC升高至2.2mmol/g,具有75%至78%的离子交换位点可接近性(系列D)。所有材料显示低于100%的离子交换位点可接近性,这使得交联量化变得不可能。

[0619] 除了使IEC升高之外,还引入交联以降低溶胀和溶解度。图2A-2D显示25℃至80℃的DI水中的体积溶胀。df或温度的升高导致溶胀升高。90%和95%的df=dm的非交联的HMT-PMBI分别在50℃至80℃或25℃至50℃溶解。通过具有至少5%的dx(系列B)可以防止在升高的温度下溶解:测量到最高达950%的体积溶胀,但膜保持结构完整。将交联度提高至最高15%(系列C),在80℃下产生95%的中度溶胀。在后甲基化后,可以观察到溶胀随着dx

升高而降低(系列D)。当非交联膜在25℃以上溶解时,溶胀根据 dx 从900%下降到220%。值得一提的是,在50℃和80℃之间的溶胀有微小差异。此时仅讨论体积溶胀,因为发现体积溶胀与吸水率成比例。

[0620] 在有机溶剂中,非交联的HMT-PMBI在25℃下快速溶解。图3A-3C显示与水相比,系列B、系列C和系列D的部分二甲基化的HMT-PMBI在乙醇、甲醇和DMSO中的体积溶胀 S_{xyz} 。对于所有材料,发现溶胀随 $H_2O < EtOH < MeOH < DMSO$ 升高。如上所述,系列B显示出类似于在水中溶胀的趋势:df的升高导致溶胀升高。相比之下,系列C显示出类似于系列D的趋势:尽管df升高,但 dx 的升高导致溶胀降低。在室温下111天后,发现所有交联的膜在EtOH、MeOH和DMSO中的凝胶分数 $X_{凝胶}$ 为 $93 \pm 2\%$ 。

[0621] 在25℃、50℃和80℃下在水中的氯离子电导率测量的结果总结在图4A-4D中。测量了几乎不溶的膜的非交联的膜(系列A)的最高电导率:在25℃下,测量dm95的最高电导率(15mS/cm),在50℃下测量dm90的最高电导率(19mS/cm),和在80℃下测量dm85的最高电导率(27mS/cm)。在系列B中,df的升高导致25℃和50℃下的电导率升高。分别测量出最高达12mS/cm和24mS/cm。然而,在80℃下,由于dm90 dx_5 的过度溶胀,该趋势被中断并且在dm85 dx_5 (df=90%)处测量到最高电导率。使 dx 升高至最高15%产生25℃下10mS/cm的相当低的电导率,而且还导致电导率随 dx 升高并在80℃下最高达30mS/cm(系列C)。后甲基化使IEC升高并增加了亲水离子交换位点的数量。膜中更高量的离子电荷载体和更好的连接的水相的组合导致25℃下的电导率升高(系列D)。测量到14mS/cm至15mS/cm的电导率。在升高温度后,仅含有10%和15% dx 的膜显示出电导率显著升高。由于溶胀降低,高 dx 有利于高电导率。分别在50℃和80℃下确定出包含15%的交联的后甲基化的膜为25mS/cm和35mS/cm。当湿润时,非交联的95%二甲基化、非交联和后甲基化的膜(系列D)在25℃下显示具有15mS/cm的最高的 Cl^- 电导率。在50℃的温度下,具有少量交联剂的高官能化膜和高度交联的后甲基化的膜显示出最高的性能(~25mS/cm)。在80℃下,测量到高度交联的膜的最高电导率(~35mS/cm)和dm为80%的非交联的膜的最高电导率(28mS/cm)。

[0622] 在燃料电池运行期间在不太理想的条件下的电导率也是重要的。图5A-5C显示氯离子电导率取决于相对湿度和温度。高度官能化的非交联的膜(系列A, dm90和dm95)在90% RH下在25℃下显示出5mS/cm至7mS/cm的电导率,在80℃下显示出18mS/cm至22mS/cm的电导率。可以看出,系列B(例如dm90 dx_5)和系列C(例如dm80 dx_15)的高度官能化的膜具有相当的电导率。特别地,85%甲基化的非交联的膜在部分加湿下显示出低电导率,但是它们在80℃下在水中具有高电导率。在90% RH下,在25℃和80℃下分别测量到3.5mS/cm和11mS/cm。这说明了在低温和部分加湿下的高离子交换吸收促进导电的水的重要性。

[0623] 图6A-6D绘制了后甲基化的膜的氯离子电导率作为RH的函数。在部分加湿下,对于给定的RH和温度,所有膜显示出非常相似的电导率,与 dx 无关。在90% RH和水浸透的膜之间可以看到差异:非交联的膜在90% RH下提供高电导率,但在高于25℃的温度下溶解。通过使 dx 从5%升高到最高15%,在90% RH下的电导率与完全浸透的膜之间的斜率在50℃和80℃下显著升高。这表明在水中高温下减少水吸附的重要性。

[0624] 在25℃和80℃的部分加湿下的机械性能研究结果总结在表1中。所有测试材料均超过约150%的仪器应变(ϵ)极限。因此, $\epsilon=100\%$ 时的应力(σ)表明材料的韧性。升高的温度和相对湿度降低杨氏模量(E)和 $\sigma_{\epsilon=100\%}$,这可归因于作为增塑剂的水。大多数性质在彼此

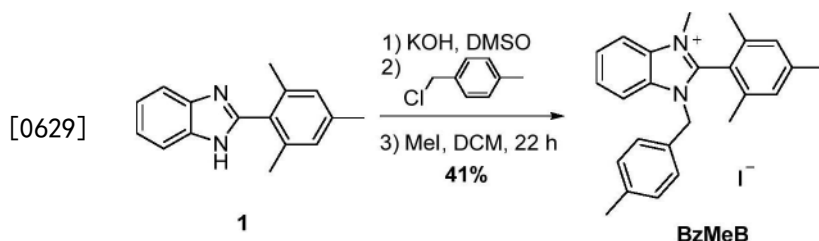
的标准偏差内,表明所检查的聚合物之间的机械强度没有显著差异。与类似的干HMT-PMBCl⁻相比,发现所有材料具有更高的杨氏模量和至少两倍的断裂伸长率。改进的样品制备技术是改善的最大应变的最明显的原因。

[0625] 表1:与交联的膜相比,非交联的膜(dm=90%)根据温度和相对湿度的机械性能。

			25°C								80°C								
			50% RH				90%RH				50% RH				90%RH				
dm	dx	df	E ^a		σ _{100%} ^b		E		σ _{100%}		E		σ _{100%}		E		σ _{100%}		
[%]	[%]	[%]	[GPa]		[MPa]		[GPa]		[MPa]		[GPa]		[MPa]		[GPa]		[MPa]		
90	0	90	1.26	0.12	54	3	1.10	0.05	34.9	1.0	1.2	0.2	41	5	0.73	0.09	18.0	1.4	
80	10	90	1.44	0.09	62	3	1.0	0.2	37.6	1.4	1.1	0.2	45.0	1.4	0.46	0.14	18	4	
80	15	95	1.13	0.14	53	4	0.92	0.18	36	5	0.9	0.1	40.9	1.8	0.40	0.08	16	2	
			^a 杨氏模量																
			^b 100%伸长率下的应变																

[0627] 为了研究苄基交联剂的氢氧化物稳定性,制备小分子模型化合物BzMeB,如方案4中所示。苄基上的对甲基用于模拟交联剂的对二甲苯基部分。

[0628] 方案4:用于制备该操作中的BzMeB(碘离子形式)的合成路线。



[0630] 与例如AG Wright等人在Poly(phenylene) and m-Terphenyl as Powerful Protecting Groups for the Preparation of Stable Organic Hydroxides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 4818-4821(将其全部内容通过引用并入本文)中描述的类似苯并咪唑鎓化合物的稳定性测试类似,通过将化合物(0.02M)在3M NaOD/CD₃OD/D₂O中在80°C下溶解240小时来确定BzMeB的定量氢氧化物稳定性。溶液随时间的¹H NMR谱示于图7中。

[0631] 图7显示除了苄基上的对甲基(H_r)以外,苯并咪唑鎓的4-和7-位上(H_b)、苄基质子(H_c)和所有甲基上存在随时间的显著的氘交换。此外,新的峰出现并在芳族和烷基区域随时间生长,表明降解。

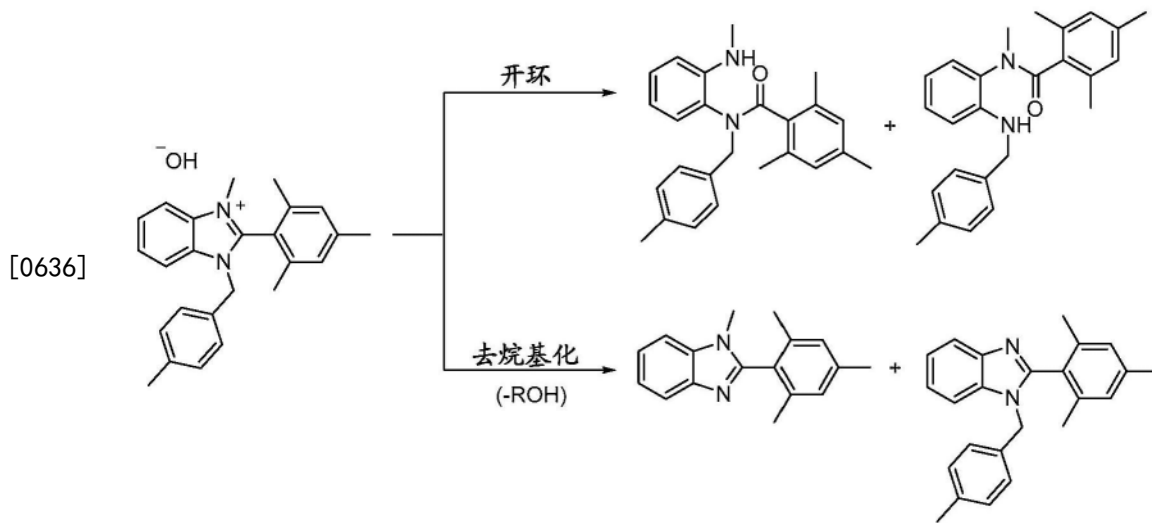
[0632] 为了量化降解程度,将¹H NMR谱中的5-和6-位质子(H_c)的积分与总芳族区域随时间推移进行比较。如图8所描绘的,使用等式10计算剩余苯并咪唑鎓随时间推移的相对量。240小时后,仅观察到11%的降解。由于数据遵循伪一阶趋势,将指数曲线拟合成数据,并且半衰期(t_{1/2})计算为1510小时。这比2-均三甲苯基-1,3-二甲基苯并咪唑鎓(t_{1/2}=436h)更稳定约3.5倍,据报道其仅通过开环降解而降解。

[0633] 这表明苄基增强了C2位周围的空间位阻,因此阻碍了开环降解。不希望受理论束缚,认为苯并咪唑鎓的氢氧化物稳定性与晶体中的C2-I⁻距离成比例,对碘离子形式的BzMeB进行单晶XRD(图9)。测量的相对于咪唑鎓平面到C2-苯基平面的二面角为83.4°和84.7°,略高于2-均三甲苯基-1,3-二甲基苯并咪唑鎓(79.2°和83.8°)。最接近的C2到I⁻距离也略微更大,为4.862 Å,并且与稳定性的改善良好地一致。

[0634] 为了验证苄基是否引入了新的降解途径,在240小时实验后分离了BzMeB的降解产

物并通过质谱分析。观察到的产物之一是开环产物,表明虽然C2位周围的空间位阻增加,但是其不足以完全阻碍开环降解。然而,还观察到另外两种降解产物,这是由于N-官能团的亲核取代(去烷基化)产生的,如方案5中所示。

[0635] 方案5: 氢氧根形式的BzMeB的降解途径。



[0637] 这表明增加抗开环降解的稳定性产生另外的途径。不仅N-甲基基团被取代,而且苄基基团也变得更大。尽管如此,通过用一个苄基取代一个N-甲基整体改善小分子的稳定性,这表明在HMT-PMBI上使用对二甲苯基交联基团不仅应该改善机械稳定性,而且还要大大提高其碱化学稳定性。据报道,合成空间上未保护的1,3-二苄基聚(苯并咪唑鎓)以进一步改善碱稳定性是具有挑战性的。

[0638] 因此,将对二甲苯基交联基团成功地掺入部分二甲基化的HMT-PMBI中以获得机械和碱稳定的阴离子传导膜。许多不同组合物的制备及其在不同温度和湿度下的分析揭示了水吸附和阴离子电导率的趋势。非交联的HMT-PMBI Cl^- 可以是高导电性的,但是特定的环境条件需要特定的官能度以便成为强力的阴离子导体。发现交联的HMT-PMBI Cl^- 在水和有机溶剂中耐溶解。这使得高度官能化的膜在更宽范围的操作条件下提供高阴离子电导率。

[0639] 虽然已经说明和描述了说明性实施方案,但是应当理解,在不脱离本公开内容的精神和范围的情况下,可以在其中作出各种改变。

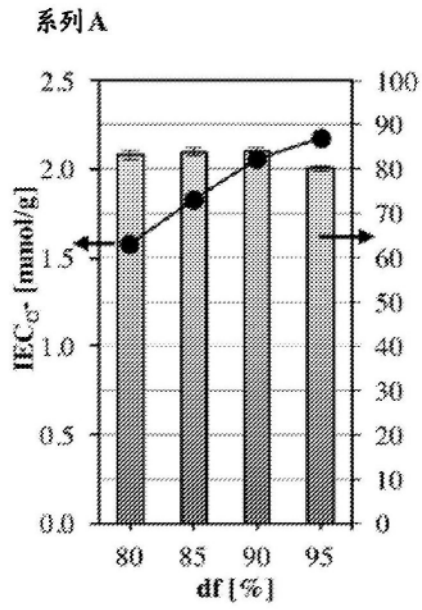


图1A

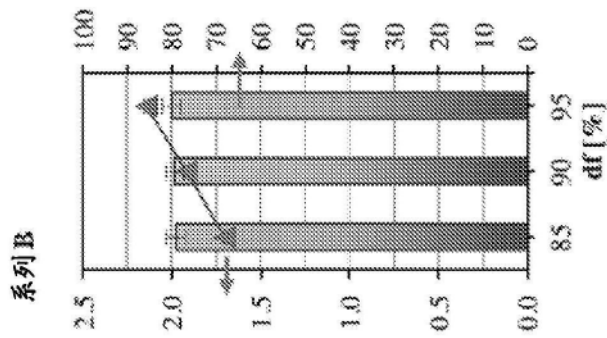


图1B

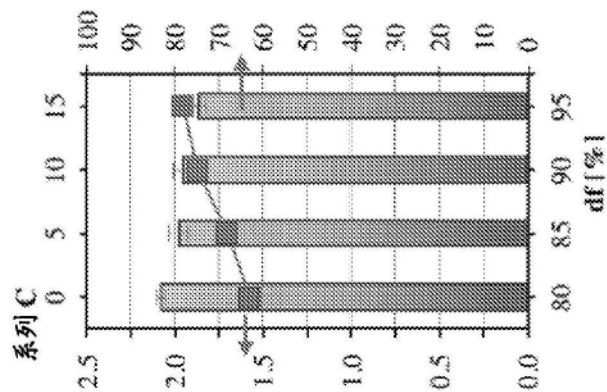


图1C

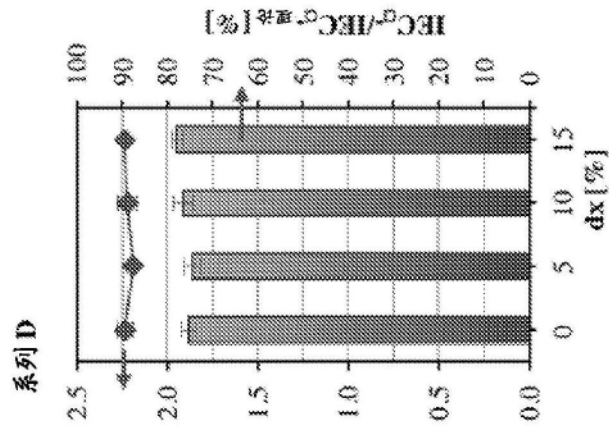


图1D

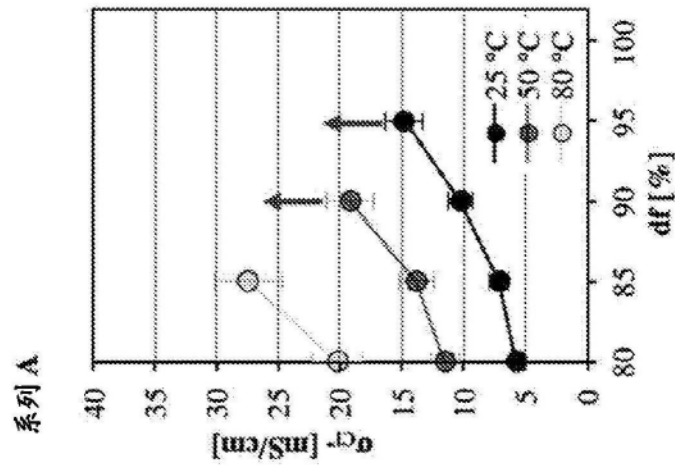


图2A

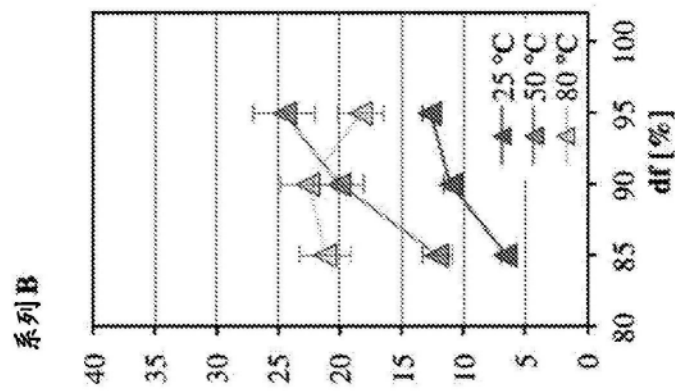


图2B

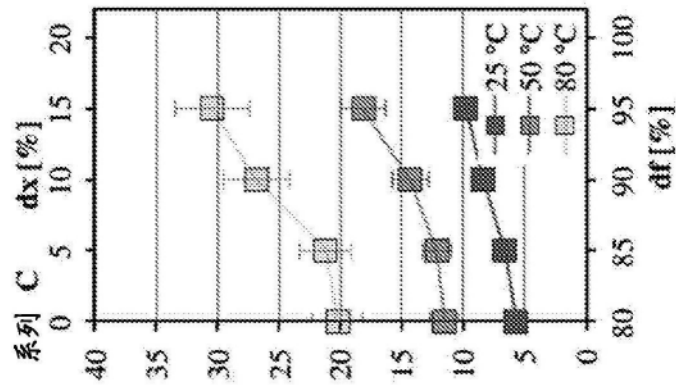


图2C

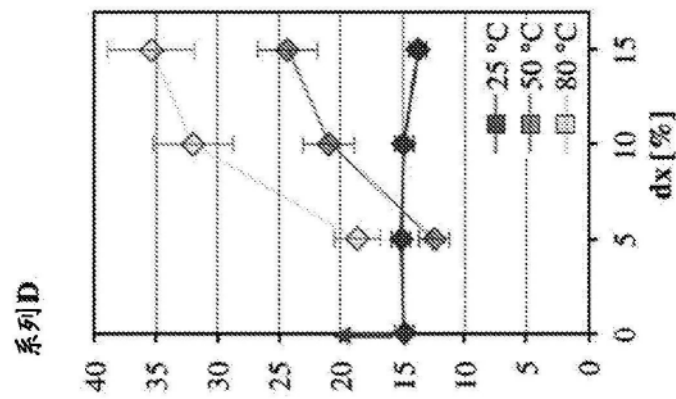


图2D

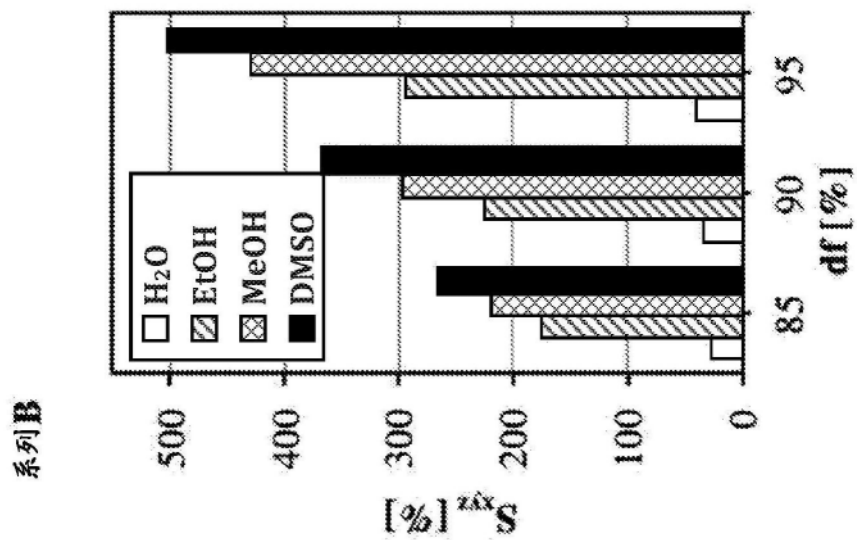


图3A

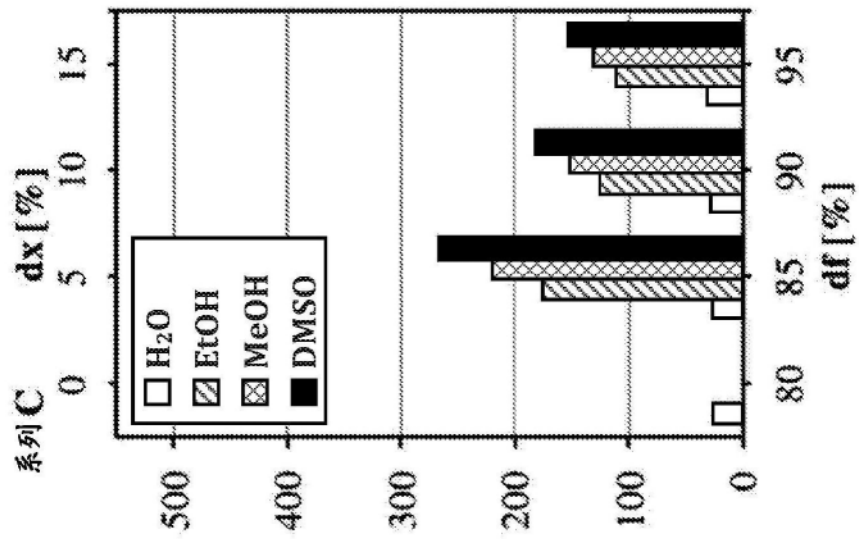


图3B

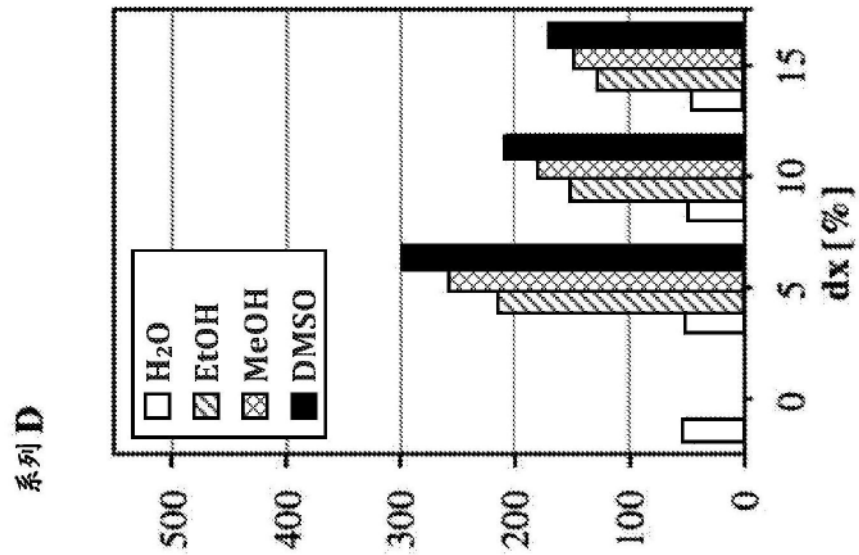


图3C

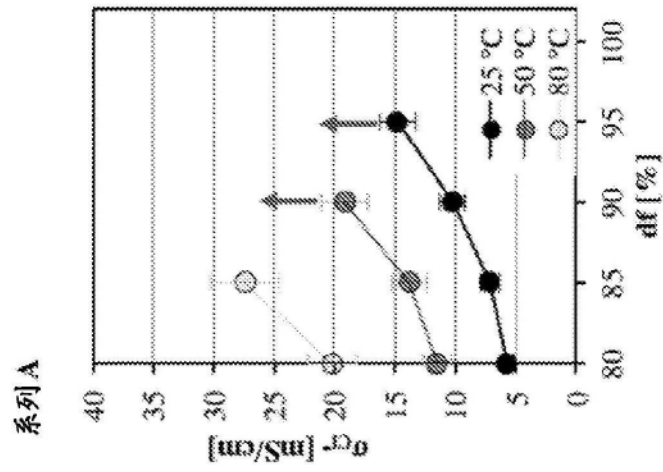


图4A

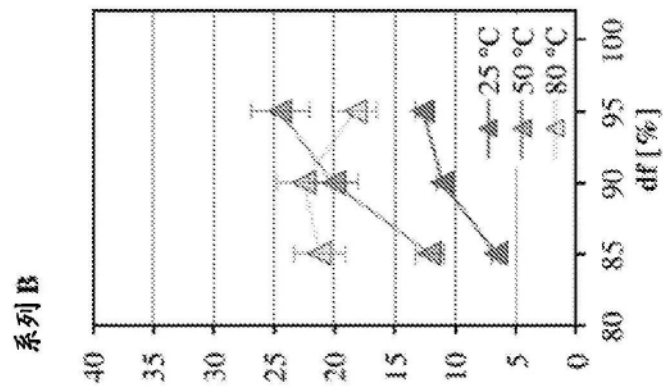


图4B

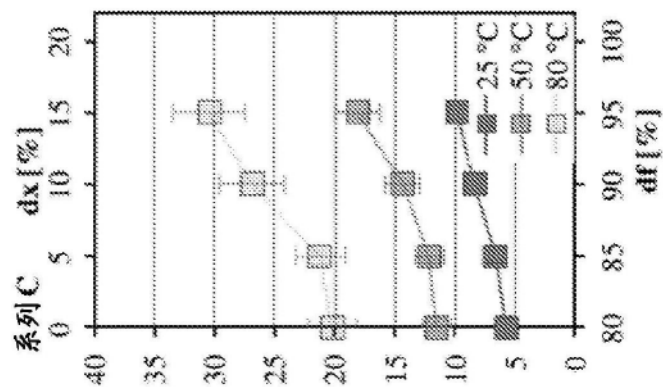


图4C

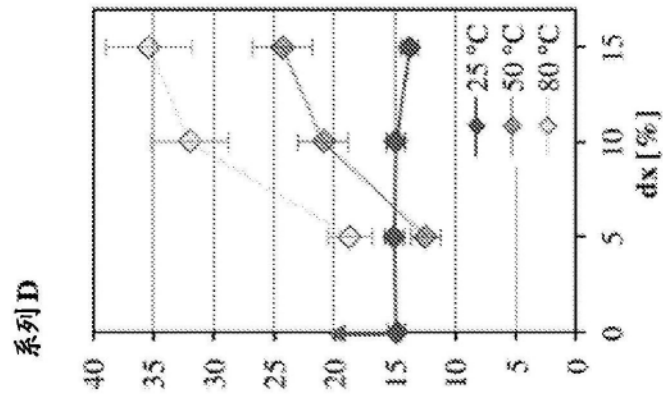


图4D

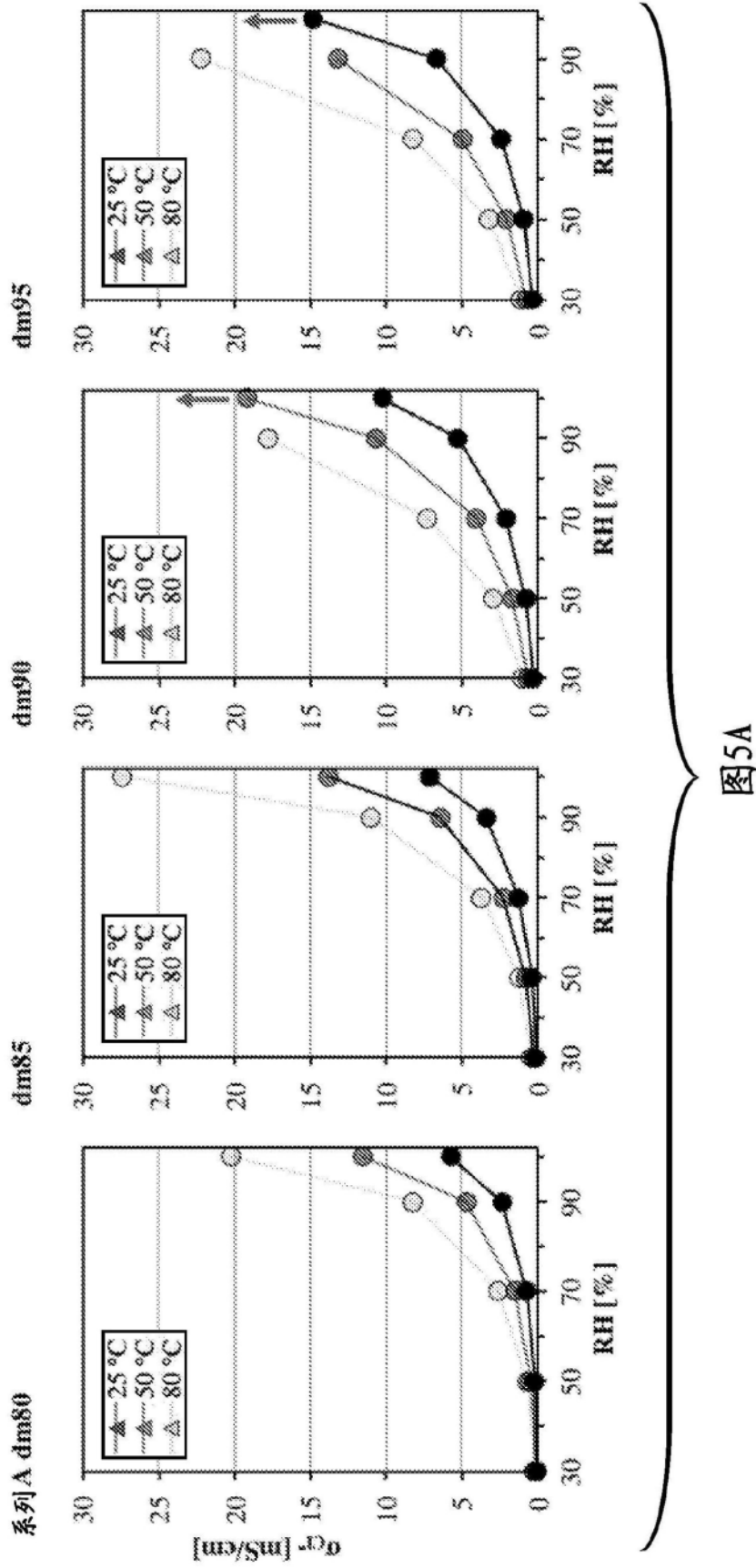


图5A

图5A

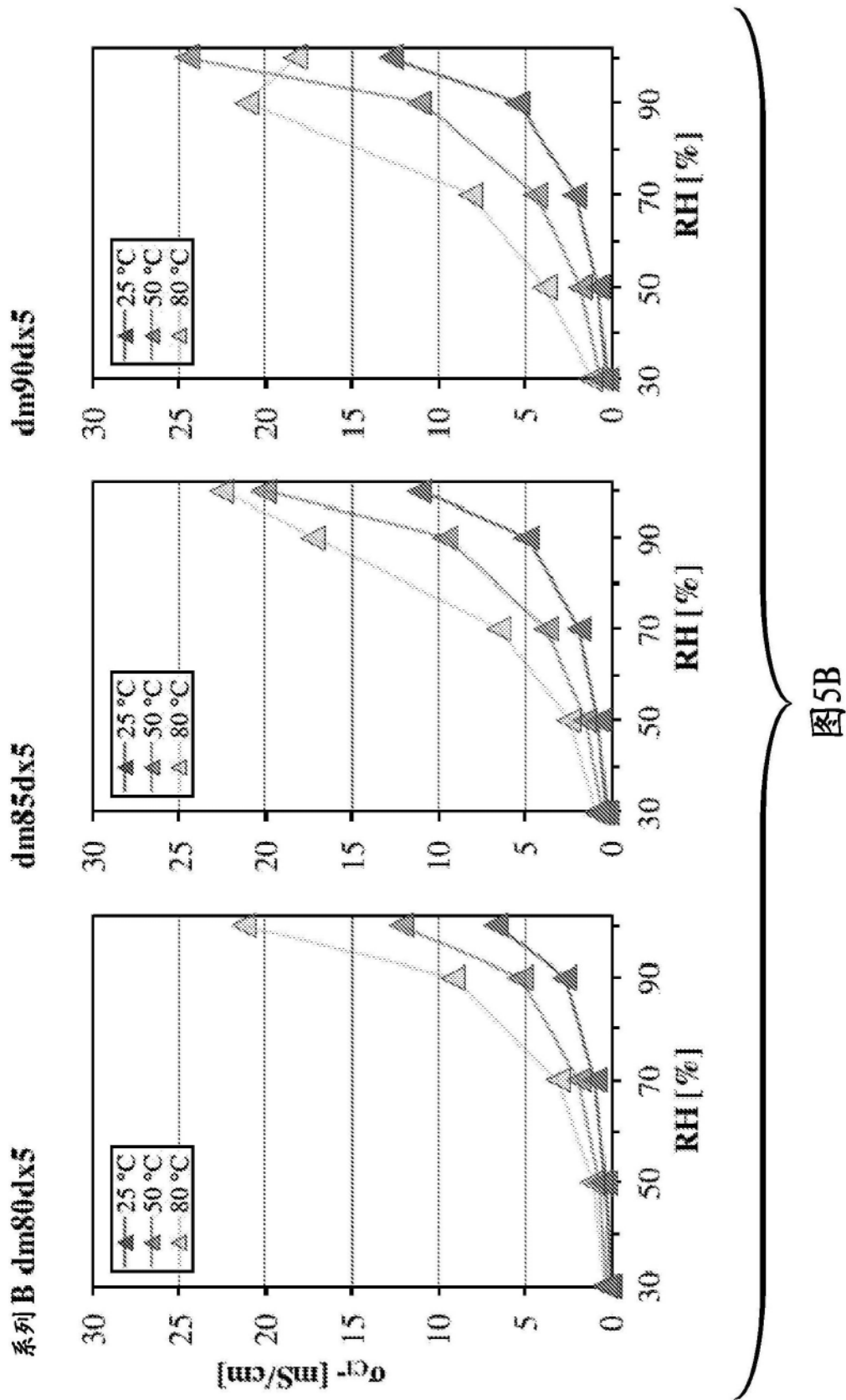


图5B

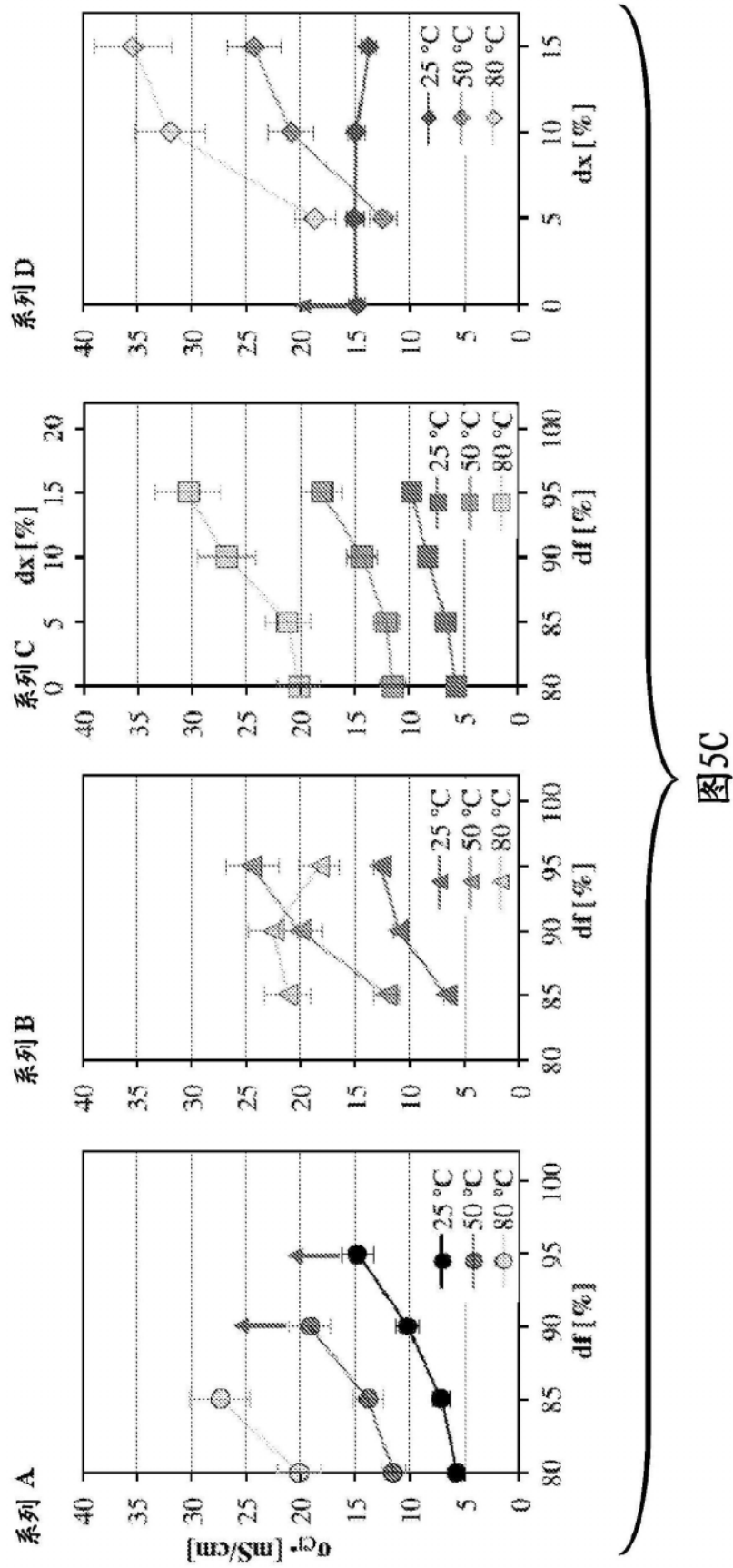


图5C

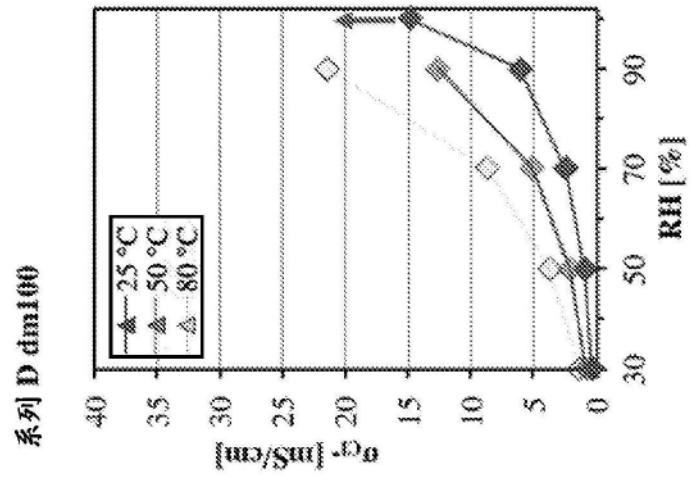


图6A

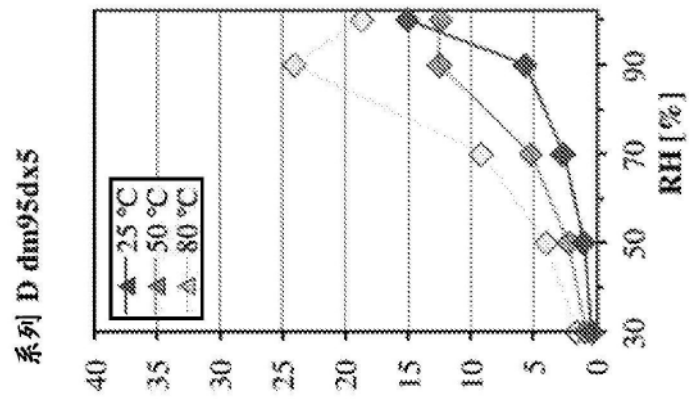


图6B

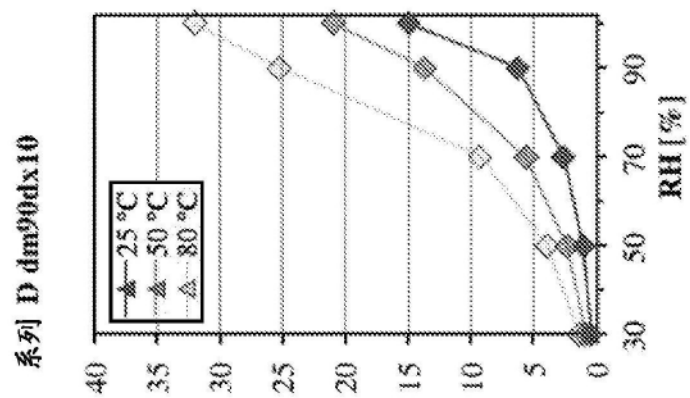


图6C

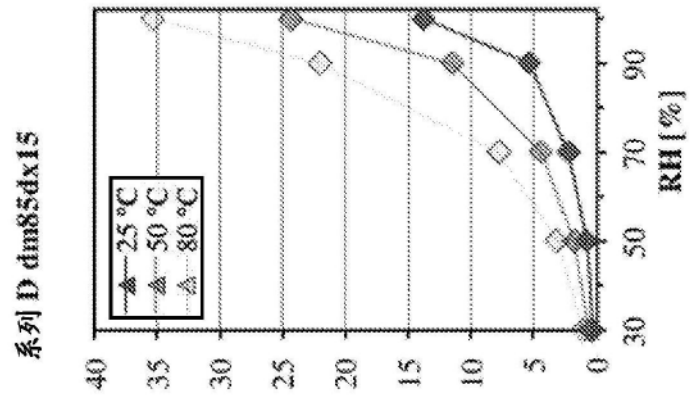


图6D

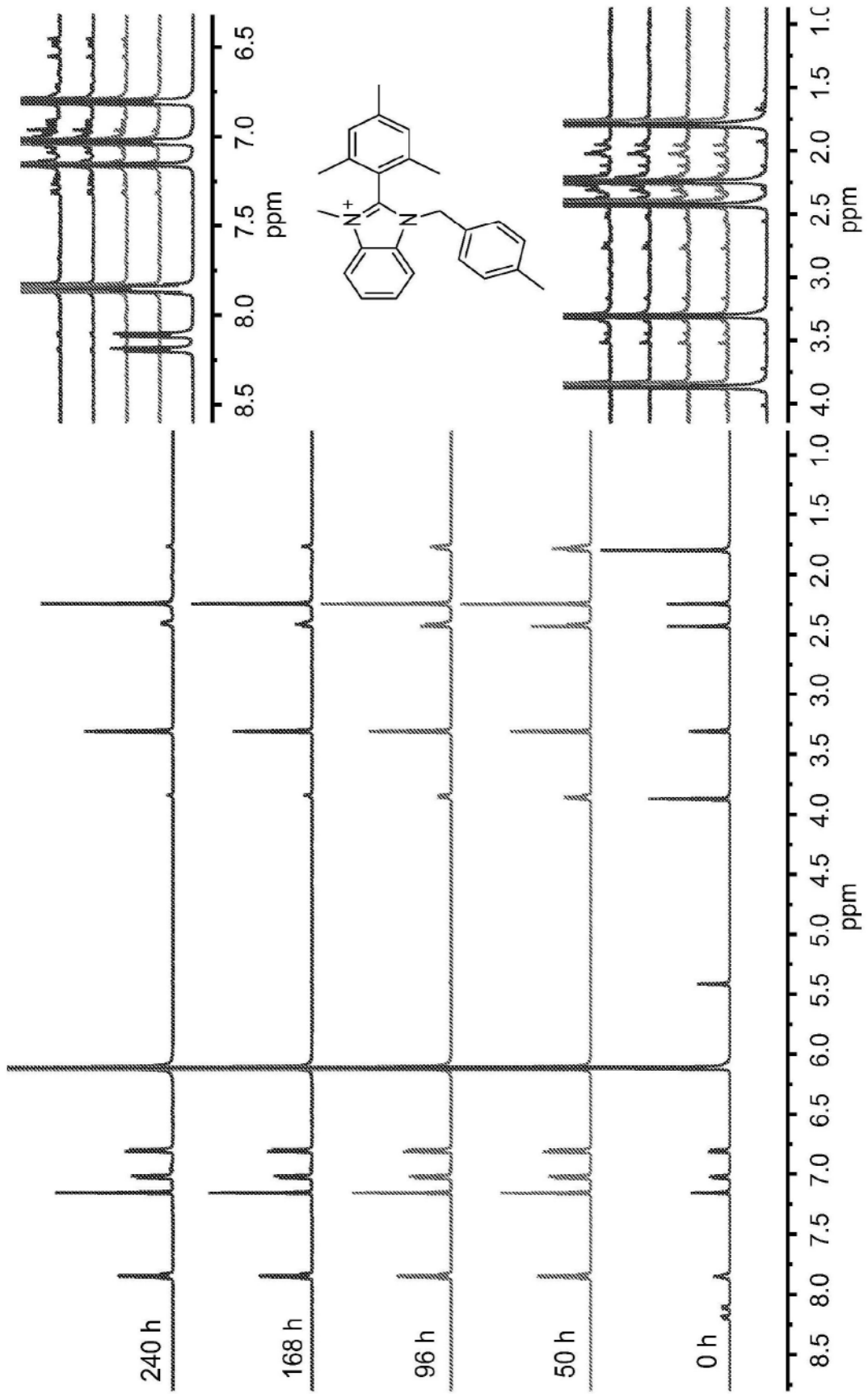


图7

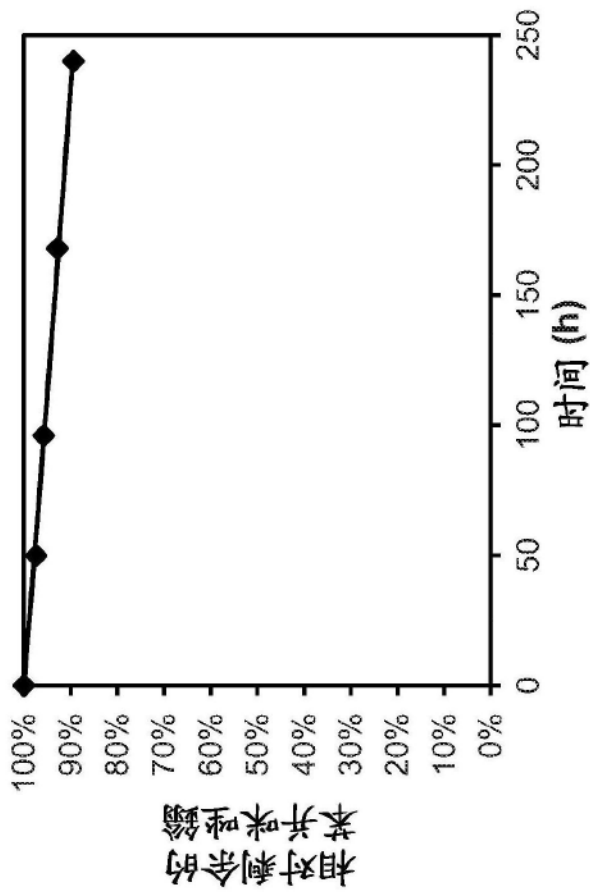


图8

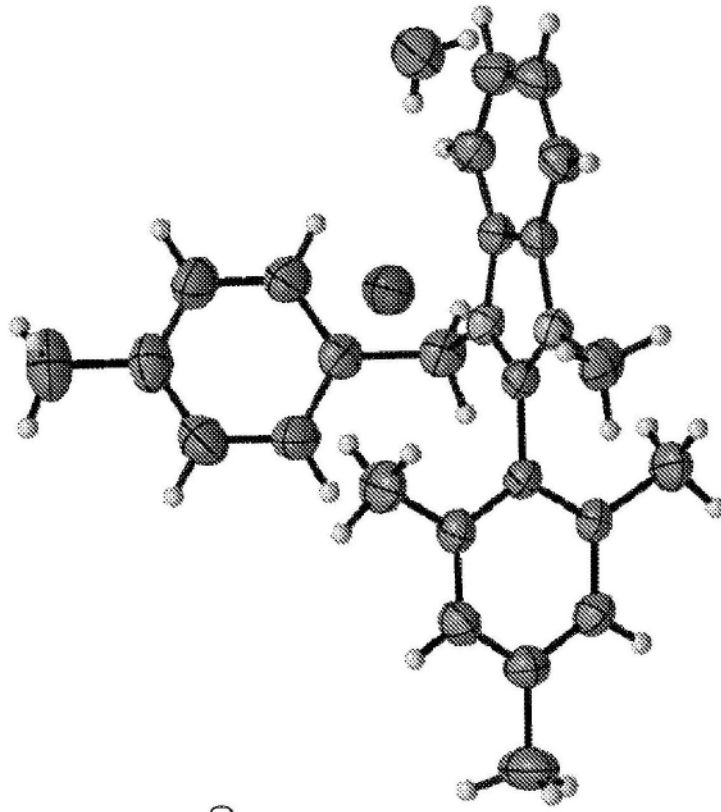


图9