



(21) 申请号 202411326017.6

(22) 申请日 2024.09.23

(71) 申请人 苏州毫邦新材料有限公司

地址 215500 江苏省苏州市常熟市经济技
术开发区万和路39号万和工业坊6号
楼

(72) 发明人 郝建强

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

专利代理师 邹伟红

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

H01M 8/0223 (2016.01)

C07F 7/21 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

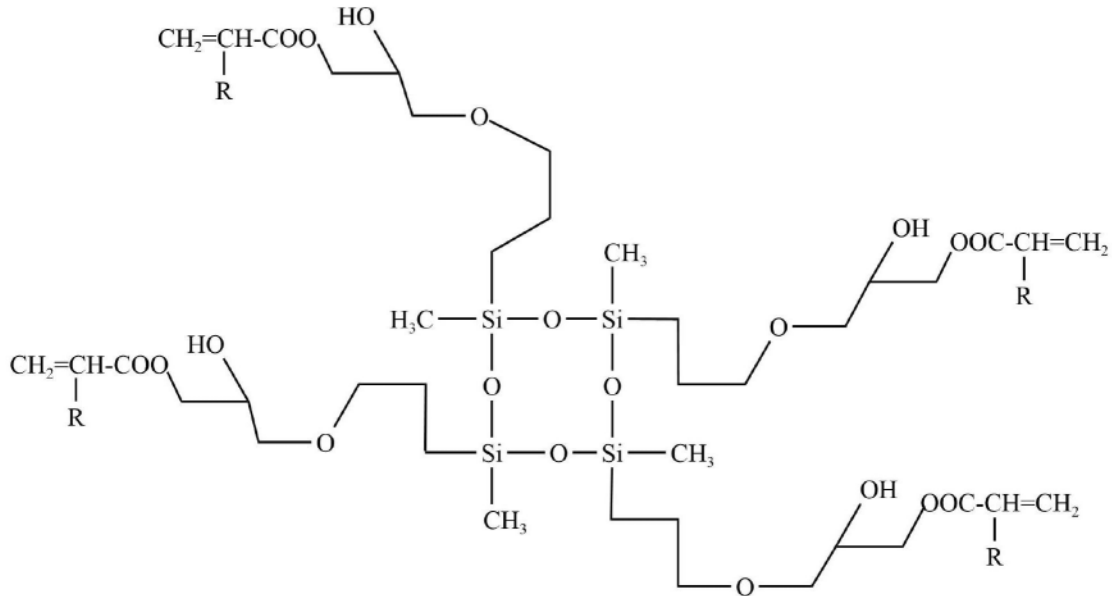
高耐热柔性石墨双极板微孔堵漏剂

(57) 摘要

本发明公开了一种高耐热柔性石墨双极板微孔堵漏剂,包括20~40重量份缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物和60~80重量份高Tg甲基丙烯酸酯单体,两者的总和为100重量份,以及0.5~2重量份流平剂和0.2~1.0重量份自由基热引发剂。本发明的堵漏剂因为具备有机硅氧烷结构,具有优异的耐乙二醇特性,并且缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物,每个分子上含有4个可以自由基聚合的(甲基)丙烯酰氧基,交联密度高,配合高Tg甲基丙烯酸酯单体共聚之后具有高耐热特性,同时固化收缩率低,残留应力小,有利于双极板在高温下保持良好的抗弯强度。

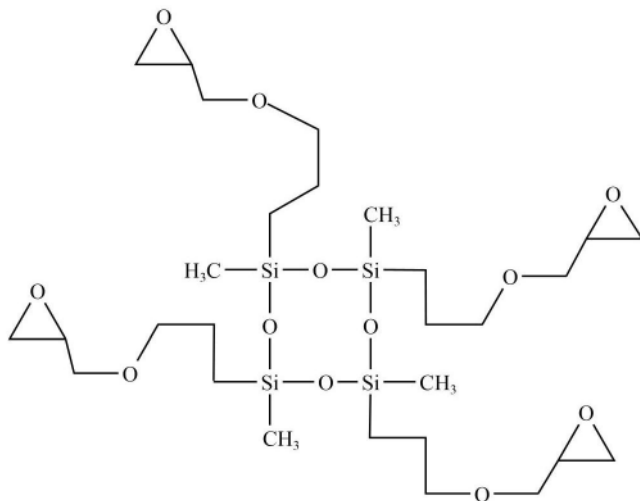
1. 一种高耐热柔性石墨双极板微孔堵漏剂,其特征在於,包括:20~40重量份缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物和60~80重量份高Tg甲基丙烯酸酯单体,两者的总和为100重量份,以及0.5~2重量份流平剂和0.2~1.0重量份自由基热引发剂。

2. 如权利要求1所述的堵漏剂,其特征在於,所述的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物具有如下结构:



其中,R代表甲基或氢原子。

3. 如权利要求1或2所述的堵漏剂,其特征在於,所述的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物是由式I结构的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷在催化剂和自由基阻聚剂作用下和(甲基)丙烯酸进行环氧基开环酯化反应而制得



I。

4. 如权利要求3所述的堵漏剂,其特征在於,催化剂选自叔胺、季铵盐,常用三乙胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基苯胺、三甲基苄基氯化铵、三苯基膦、三苯基锑、乙酰丙酮铬、异辛酸铬、有机锡类化合物、四乙基溴化铵中任意一种,其用量为反应物总质量的0.1%~3%。

5. 如权利要求3所述的堵漏剂,其特征在于,(甲基)丙烯酸的添加量为缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷中环氧基摩尔数的1.1~1.5倍。

6. 如权利要求3所述的堵漏剂,其特征在于,自由基阻聚剂为对甲氧基苯酚、对苯二酚、2,5-二甲基对苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚中任意一种,其加入量为反应物总质量的0.01%~1%。

7. 如权利要求3所述的堵漏剂,其特征在于,具体反应过程为:将缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷加热至80~90℃,滴加(甲基)丙烯酸、催化剂和自由基阻聚剂的混合物,滴加完毕,控制反应温度为110~120℃,维持此温度5h,停止加热降至室温即可得到目标产物。

8. 如权利要求1所述的堵漏剂,其特征在于,所述的高Tg甲基丙烯酸酯单体选自(甲基)丙烯酸异冰片酯、邻苯基苯氧乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷基酯、双环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰吗啉和N,N-二甲基丙烯酰胺中任意一种,优选(甲基)丙烯酸异冰片酯、双环戊二烯(甲基)丙烯酸酯或甲基丙烯酸三环癸烷基酯。

9. 如权利要求1所述的堵漏剂,其特征在于,所述的流平剂选自德国毕克流平剂BYK-333、BYK-3505,以及三正高分子的超分散剂CH-1、CH-2、CH-3、CH-5、CH-6、CH-7、CH-8、CH-9中任意一种。

10. 如权利要求1所述的堵漏剂,其特征在于,自由基热引发剂选用分解温度在80~95℃的偶氮类或过氧化物类自由基热引发剂,优选偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈或过氧化苯甲酰中任意一种。

高耐热柔性石墨双极板微孔堵漏剂

技术领域

[0001] 本发明属于氢燃料电池领域,具体涉及一种氢燃料电池堆柔性石墨双极板的热固化微孔堵漏剂。

背景技术

[0002] 燃料电池双极板是氢燃料电池电堆的核心结构支撑件,分为金属双极板和石墨双极板。石墨双极板由于原料易得,成本低,耐化学腐蚀性好,寿命长,广泛用于商用车的燃料电池电堆里面。但柔性石墨板本身具有微孔结构,必须经过堵漏剂含浸处理,确保双极板的气密性,同时堵漏剂固化之后要赋予柔性石墨板足够的机械强度,耐化学品性(主要是耐乙二醇特性)以及长期耐热性。

[0003] 柔性石墨双极板一般采用(甲基)丙烯酸酯单体复配成含浸树脂液作为堵漏剂(参考中国专利CN 107706430B),使用前添加自由基热引发剂,将柔性石墨板含浸在堵漏剂中,真空或加压浸渍,让堵漏剂分子渗入到柔性石墨双极板微孔里面,然后将双极板表面残留堵漏剂清洗干净,以防堵漏剂在双极板表面固化之后影响石墨的导电性。之后将双极板在水浴中加热固化,堵漏剂固化之后形成致密网络结构,从而赋予双极板气密性,抗压强度,耐化学性及耐热性。

[0004] 柔性石墨双极板组装成电堆之后,在燃料电池运行过程中要长期在80~95℃的温度下接触乙二醇水溶液冷却介质,需要具备对乙二醇水溶液长期高温下的耐性,而(甲基)丙烯酸酯聚合物在乙二醇中多少会有一定的溶解性,导致燃料电池长期运行之后,双极板堵漏剂部分溶解在乙二醇中,产生孔洞裂纹以至于气体泄漏而失效。

[0005] 另外,中国专利CN 107706430B里提到的甲基丙烯酸酯聚合物或者共聚物的Tg比较低,很少有Tg超过100℃的组分,长链烷基丙烯酸酯聚合物的Tg更是低于零度,在燃料电池运行温度下处于橡胶态,石墨双极板的抗弯曲强度大幅度降低,很难满足氢燃料电池车长期高温下稳定运行的苛刻要求。

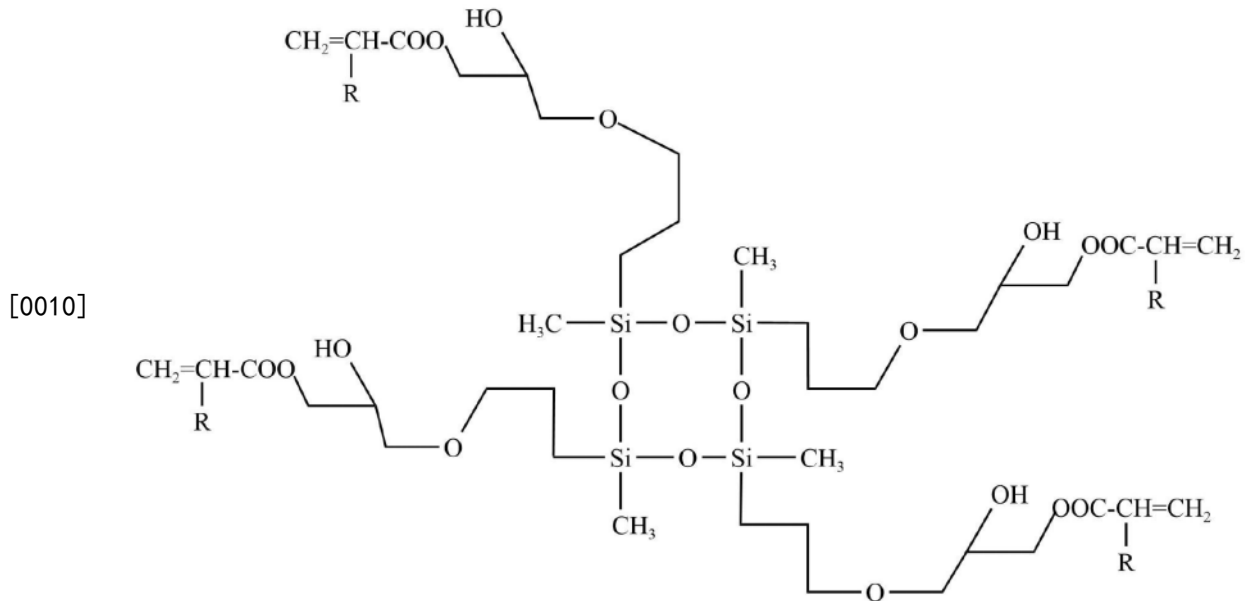
发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种耐热耐乙二醇良好的柔性石墨双极板微孔堵漏剂。

[0007] 实现本发明目的的技术解决方案是:

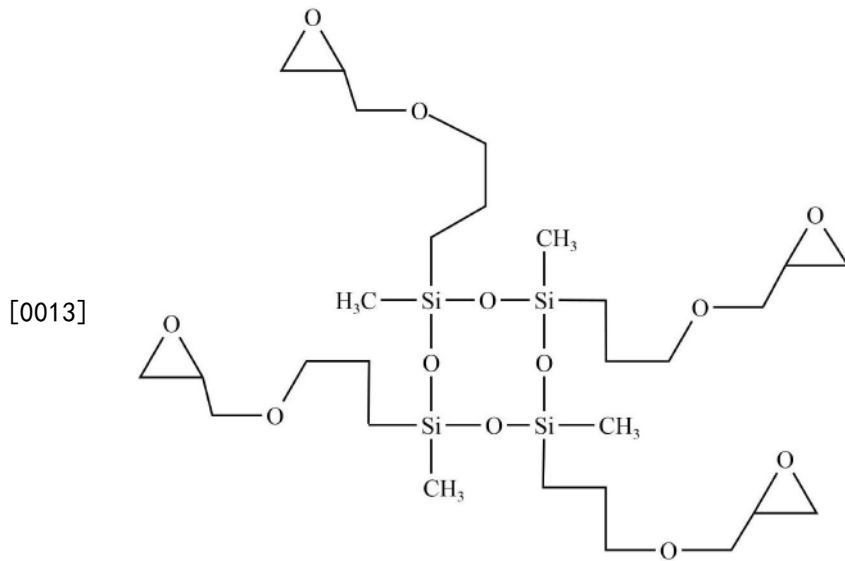
[0008] 第一方面,本发明提供了一种高耐热柔性石墨双极板微孔堵漏剂,包括:20~40重量份缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物和60~80重量份高Tg甲基丙烯酸酯单体,两者的总和为100重量份,以及0.5~2重量份流平剂和0.2~1.0重量份自由基热引发剂。

[0009] 较佳的,所述的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物具有如下结构:



[0011] 其中,R代表甲基或氢原子。

[0012] 较佳的,所述的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物是由式I结构的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷在催化剂作用下和丙烯酸或甲基丙烯酸进行环氧基开环酯化反应而制得:



I。

[0014] 具体的,用于丙烯酸或者甲基丙烯酸的环氧基开环酯化反应的催化剂包括:叔胺、季铵盐,常用三乙胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基苯胺、三甲基苄基氯化铵、三苯基磷、三苯基锑、乙酰丙酮铬、异辛酸铬、有机锡类化合物、四乙基溴化铵等中任意一种,其用量为反应物总质量的0.1%~3%。

[0015] 具体的,为了确保环氧基开环酯化反应完全,丙烯酸或甲基丙烯酸的添加量一般应为缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷中环氧基摩尔数的1.1~1.5倍。

[0016] 具体的,环氧基开环酯化反应过程中为了防止丙烯酸或者甲基丙烯酸的自聚,还可以添加少量自由基阻聚剂。常用的自由基阻聚剂为对甲氧基苯酚(MEHQ)、对苯二酚、2,5-

二甲基对苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)等中任意一种,自由基阻聚剂加入量为反应物总质量的0.01%~1%。

[0017] 具体的,环氧基开环酯化反应是放热反应,因此反应初期控制温度非常重要,通常将缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷加热至80~90℃,滴加丙烯酸或甲基丙烯酸、催化剂和自由基阻聚剂的混合物,滴加完毕,控制反应温度为110~120℃,维持此温度5h,停止加热降至室温即可得到目标产物。

[0018] 较佳的,所述的高Tg甲基丙烯酸酯单体选自(甲基)丙烯酸异冰片酯、邻苯基苯氧乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苯酯,甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸三环癸烷基酯、双环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰吗啉和N,N-二甲基丙烯酰胺等等中任意一种。基于耐热性和低粘度等综合考虑,优选(甲基)丙烯酸异冰片酯、双环戊二烯(甲基)丙烯酸酯或甲基丙烯酸三环癸烷基酯。

[0019] 较佳的,所述的流平剂可以选用对柔性石墨双极板具有浸润作用的任意流平剂,可以根据柔性石墨双极板浸润之后堵漏剂的含浸量来决定,含浸量越高,流平剂的效果越好。优选德国毕克流平剂BYK-333、BYK-3505,以及三正高分子的超分散剂,如CH-1、CH-2、CH-3、CH-5、CH-6、CH-7、CH-8、CH-9等等。

[0020] 较佳的,自由基热引发剂选用分解温度在80~95℃的引发剂,具体选用偶氮类和过氧化物类自由基热引发剂。优选偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈,过氧化苯甲酰等自由基热引发剂。

[0021] 较佳的,基于对耐候性耐热性以及荧光识别等考虑,还可以在上述组成物中添加各种抗氧化剂,防老剂,荧光剂等等。

[0022] 与现有技术相比,本发明的优点是:

[0023] (1) 本发明的柔性石墨双极板堵漏剂组成物成分之一,缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物,由于有机硅氧烷结构的疏水疏油特性和低表面张力,具有优异的耐乙二醇特性,长期高温下接触乙二醇水溶液也不会溶胀溶解,特别适用于氢燃料电池柔性石墨双极板的微孔堵漏。

[0024] (2) 本发明的柔性石墨双极板堵漏剂组成物成分之一,缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物,每个分子上含有4个可以自由基聚合的(甲基)

[0025] 丙烯酰氧基,配合高Tg甲基丙烯酸酯单体共聚之后具有高耐热特性,同时固化收缩率也比较低,残留应力小,有利于双极板在高温下保持较好的抗弯强度。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例对本发明进行详细阐述。

[0027] (甲基)丙烯酸酯单体具有粘度低,渗透性强,固化温度低等优势,是石墨双极板微孔堵漏剂的首选化合物。相比丙烯酸酯类化合物,甲基丙烯酸酯类化合物更容易进行自由基热固化反应,同时固化物具有更高的Tg(玻璃转化温度),也就是具备更高的耐热性,因此多数商业化微孔堵漏剂均采用甲基丙烯酸酯类单体作为主要成分。但甲基丙烯酸酯类单体聚合之后,很少有Tg超过100℃的,耐热性不如环氧树脂类固化物,也因交联密度不够高,含有大量极性的酯键,导致对乙二醇的耐性不够好。

[0028] 本发明引入含有甲基硅氧烷结构的四官能团单体,具有高Tg和优异的耐乙二醇特性。

[0029] 本发明的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的(甲基)丙烯酸酯化开环化合物是由缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷在催化剂作用下和丙烯酸或甲基丙烯酸进行环氧基开环酯化反应而制得,反应完成之后进行多次水洗,碱洗,再水洗,直至过量的丙烯酸或甲基丙烯酸完全洗掉,然后用脱水剂干燥过滤即可得到无色透明的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的丙烯酸酯化开环化合物或缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的甲基丙烯酸酯化开环化合物。

[0030] 实施例未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0031] 【四官有机硅-1】将缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷100g添加到带有铁氟龙搅拌桨的四口玻璃反应瓶中,油浴加热到液面温度80~90℃,滴加甲基丙烯酸、三乙胺和BHT的混合物(三者的重量依次为16g,1.0g,0.1g),滴加完毕,控制反应温度110~120℃,维持5h停止反应,冷却到室温。反应物进行多次水洗,碱洗,再水洗,直至过量的甲基丙烯酸完全洗掉,水相pH达到中性,然后用脱水剂干燥过滤即可得到无色透明的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的甲基丙烯酸酯化开环化合物(简称四官有机硅-1)。

[0032] 【四官有机硅-2】将缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷100g添加到带有铁氟龙搅拌桨的四口玻璃反应瓶中,油浴加热到液面温度80~90℃,滴加丙烯酸、三苯基膦和MEHQ的混合物(三者的重量依次为13g,1.0g,0.1g),滴加完毕,控制反应温度110~120℃,维持5h停止反应,冷却到室温。反应物进行多次水洗,碱洗,再水洗,直至过量的丙烯酸完全洗掉,水相pH达到中性,然后用脱水剂干燥过滤即可得到无色透明的缩水甘油醚氧丙基环四硅氧烷的丙烯酸酯化开环化合物(简称四官有机硅-2)。

[0033] 实施例和对比例中的堵漏剂配方是将各个组分混合后搅拌均匀,固体物质均溶解成透明液即可。

[0034] 各实施例和比较例配方如下表1。

[0035] 表1

	实施例-1	实施例-2	实施例-3	实施例-4	实施例-5	实施例-6	比较例-1	比较例-2	比较例-3
四官有机硅-1	20			35	35	40	10		
四官有机硅-2		40	30						
丙烯酸异冰片酯	80						90		
甲基丙烯酸异冰片酯		60		65				50	50
双环戊二烯丙烯酸酯			70		65				
甲基丙烯酸三环癸烷基酯						60		50	
二丙二醇二丙烯酸酯									50
偶氮二异丁腈热引发剂	0.5	0.5					0.5	0.5	0.5
过氧化苯甲酰热引发剂			0.5	0.5	0.5	0.5			
BYK-333流平剂	1.0			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
BYK-3505流平剂		1.0	1.0						
Tg (DMA, tanδ峰值) °C	114	160	134	164	141	179	105	166	89
耐乙二醇性	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	×

[0036] 耐乙二醇的评价方法如下:

[0038] 将堵漏剂10g倒入直径为4.0cm高度2.0cm的铁氟龙模具中,放入80℃干燥箱加热2h,然后升温到120℃继续加热2h,得到无色透明的圆柱形固化物。将此圆柱形固化物放入50%wt乙二醇水溶液的玻璃瓶中密封,移入90℃烘箱中保持1000h,取出考察固化物的溶解性和乙二醇水溶液的浑浊程度,以此评价堵漏剂的耐乙二醇特性。

[0039] 耐乙二醇特性分成4个等级:

[0040] 1. 优秀◎ (固化物完好无损,乙二醇水溶液透明无异物不浑浊)

[0041] 2. 良好○ (固化物无明显溶解,乙二醇水溶液略有浑浊)

[0042] 3. 一般△ (固化物有明显溶解,乙二醇水溶液变得浑浊)

[0043] 4. 很差× (固化物有溶胀溶解,乙二醇水溶液略非常浑浊)

[0044] 根据表1,通过对比实施例-1和比较例-1发现,四官有机硅的添加量对耐乙二醇性能有至关重要的影响,四官有机硅添加量超过20phr (Parts per hundred) 才能达到较好的耐性,而四官有机硅添加量为10phr的时候,老化之后固化物有明显溶解,乙二醇水溶液变得浑浊,同时得到的固化物Tg也比较低,耐热性也较差。

[0045] 比较例-2的组成均为高Tg的甲基丙烯酸酯,固化物的Tg比较高,但因为不含有机硅氧烷结构,耐乙二醇性较差,老化之后固化物有溶胀溶解,乙二醇水溶液略非常浑浊。

[0046] 比较例-3的配方里面含有低Tg的双官丙烯酸酯,得到的固化物Tg比较低,耐热较差,耐乙二醇性也比较差,老化之后固化物有溶胀溶解,乙二醇水溶液也非常浑浊。