



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119264352 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 07

(21) 申请号 202411262014.0

(22) 申请日 2024.09.09

(71) 申请人 惠州亿纬氢能有限公司

地址 516000 广东省惠州市仲恺高新区潼
湖镇三和村ZKD-005-02号地块厂房

(72) 发明人 刘霞 苏祥东 汪瀛

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限
公司 44202

专利代理师 肖郁丰

(51) Int. Cl.

C08G 10/00 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

H01M 10/26 (2006.01)

C08L 61/18 (2006.01)

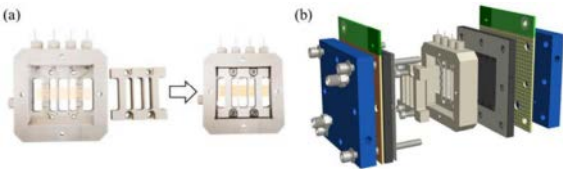
权利要求书6页 说明书33页 附图7页

(54) 发明名称

含氮支化聚合物、阴离子交换树脂、阴离子
交换膜及电化学装置

(57) 摘要

本发明提供一种含氮支化聚合物、阴离子交换树脂、阴离子交换膜及电化学装置。上述含氮支化聚合物的分子结构中包括含氮杂环、支化结构和联苯基,每个支化结构的支化点数量不少于3,联苯基通过含氮杂环连接支化结构的支化位点;以A表示联苯基在含氮支化聚合物中的摩尔占比,以B表示支化结构在含氮支化聚合物中的摩尔占比, $A:B=80-99:1-20$;含氮支化聚合物的多分散指数 $PDI \leq 2.6$ 且,含氮支化聚合物的重均分子量为 $40000g/mol \sim 500000g/mol$ 。本发明所提供的含氮支化聚合物能够在达到低水平的吸水溶胀率的前提下,具备优异的离子电导率和机械性能。



1. 一种含氮支化聚合物,其特征在于:

所述含氮支化聚合物的分子结构中包括含氮杂环、支化结构和联苯基,每个所述支化结构的支化点数量不少于3,所述联苯基通过所述含氮杂环连接所述支化结构的支化位点;

以A表示所述联苯基在所述含氮支化聚合物中的摩尔占比,以B表示所述支化结构在所述含氮支化聚合物中的摩尔占比, $A:B=80-99:1-20$;所述含氮支化聚合物的多分散指数 $PDI \leq 2.6$,且,所述含氮支化聚合物的重均分子量为 $40000\text{g/mol} \sim 500000\text{g/mol}$ 。

2. 如权利要求1所述含氮支化聚合物,其特征在于:所述联苯基包括二联苯基、三联苯基、四联苯基中的至少一种。

3. 如权利要求1所述含氮支化聚合物,其特征在于:所述支化结构包括设有支化位点的苯环结构。

4. 如权利要求3所述含氮支化聚合物,其特征在于:所述支化结构包括如下结构中的至少一种:1,3,5-三苯基苯结构单元、三苯基甲烷结构单元、9,10-苯并菲结构单元、四苯基甲烷结构单元、三蝶烯结构单元、9,9'-二苯基苐结构单元、9,9'-螺二苐结构单元、9,9'-联苐结构单元、9,9'-联呋唑结构单元、4,4'-二(9-呋唑)联苯结构单元、2,2'-联-9,9'-螺双[9H-苐]结构单元、三苯胺结构单元。

5. 如权利要求1所述含氮支化聚合物,其特征在于:所述含氮杂环包括哌啶环、奎宁环中的至少一种。

6. 如权利要求1所述含氮支化聚合物,其特征在于:

所述含氮支化聚合物的分子结构中包括链段I和链段II;

所述链段I的结构通式为 -(A-Ar1)_x , 其中,A表示所述含氮杂环,Ar1表示所述联苯基,X表示所述链段I的聚合度;

所述链段II由所述含氮杂环和所述支化结构构成,在所述链段II中,所述含氮杂环直接与所述支化结构的支化位点连接。

7. 如权利要求6所述含氮支化聚合物,其特征在于:

所述含氮支化聚合物包括由所述链段I和所述链段II连接而成的基本结构单元;

在所述基本结构单元中,所述链段I和所述链段II的连接方式为:所述链段I中的所述联苯基连接所述链段II中的所述含氮杂环。

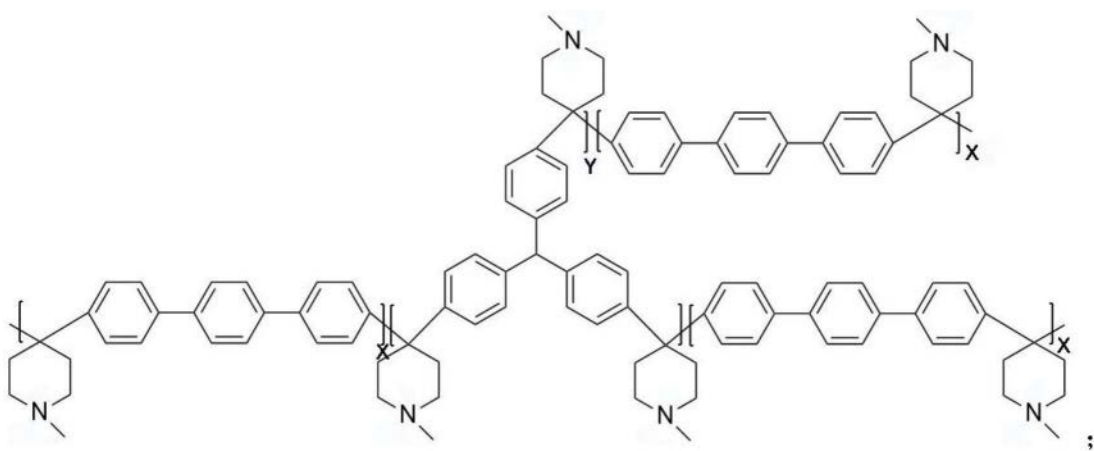
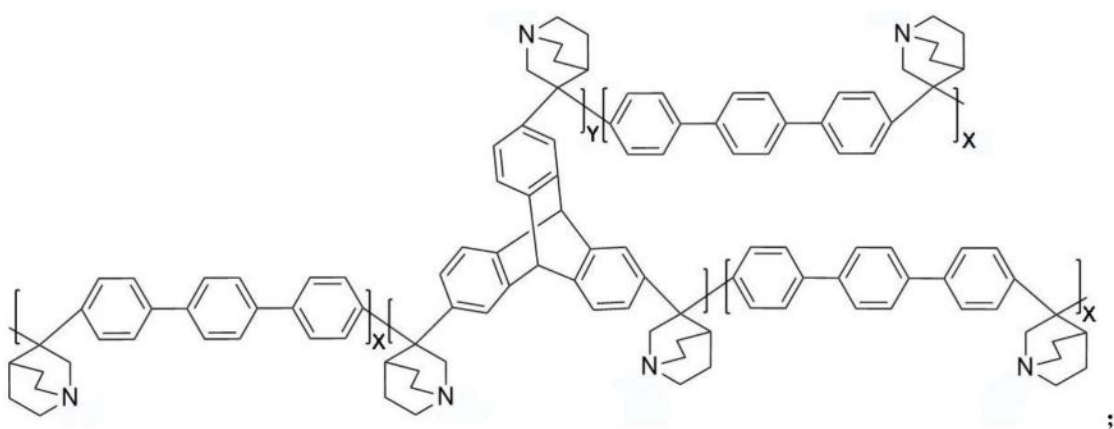
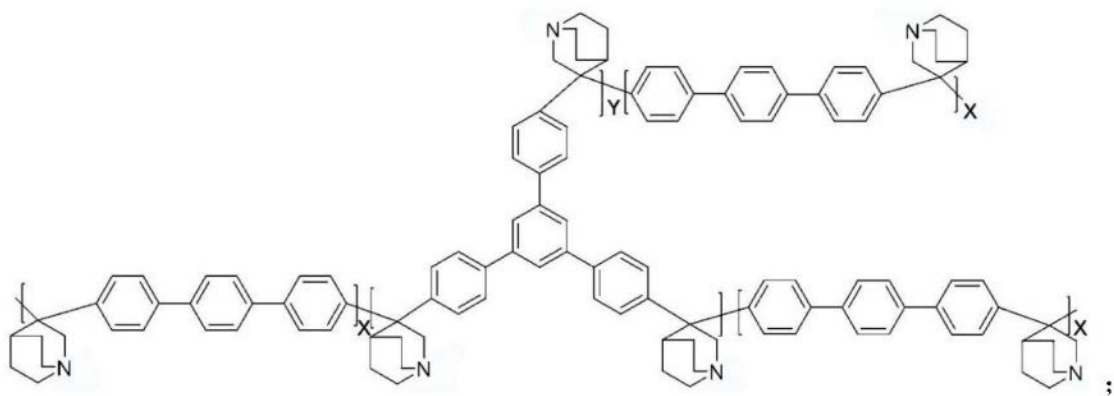
8. 如权利要求7所述含氮支化聚合物,其特征在于:在所述基本结构单元中,每一所述链段II直接相连的所述链段I的数量 ≥ 3 。

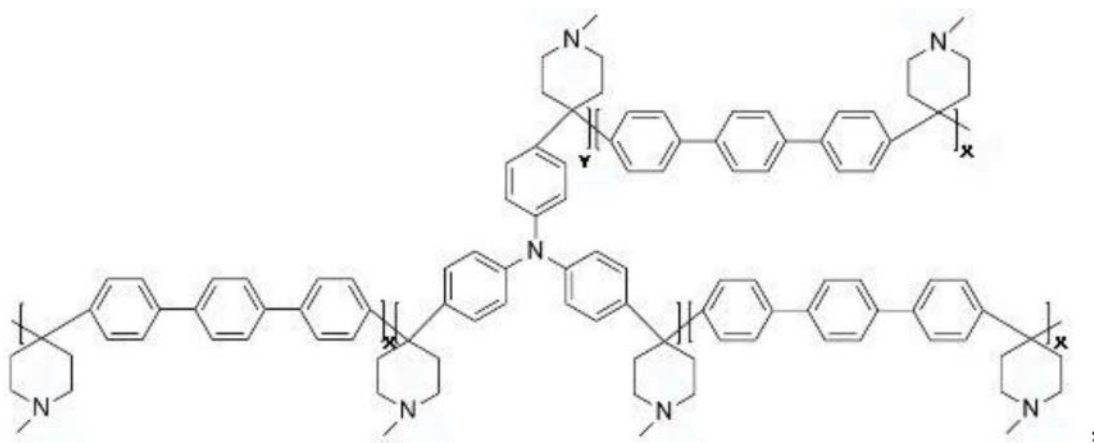
9. 如权利要求1所述含氮支化聚合物,其特征在于:所述含氮支化聚合物的重均分子量为 $40000\text{g/mol} \sim 250000\text{g/mol}$ 。

10. 如权利要求1所述含氮支化聚合物,其特征在于:所述联苯基为三联苯基。

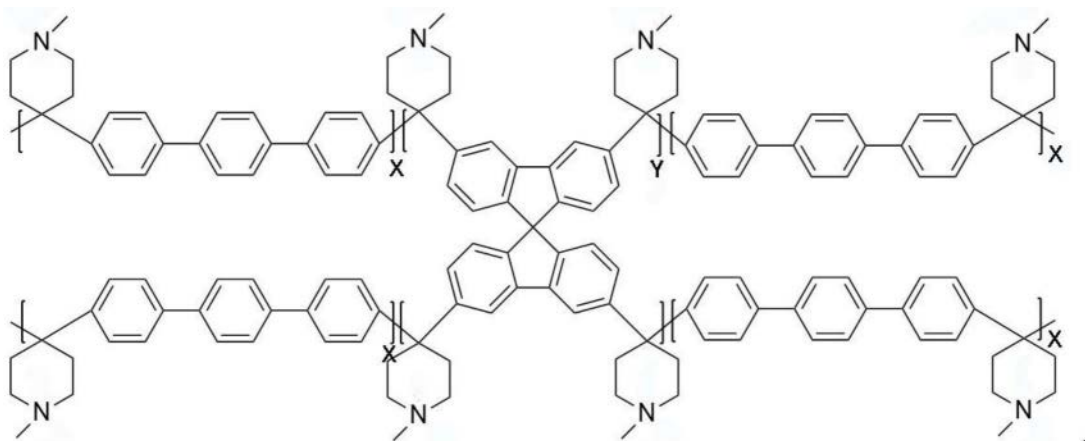
11. 如权利要求10所述含氮支化聚合物,其特征在于:所述含氮聚合物包括含氮支化聚合物A、含氮支化聚合物B、含氮支化聚合物C、含氮支化聚合物D、含氮支化聚合物E的至少一种;

所述含氮支化聚合物A为





所述含氮支化聚合物E为



12. 如权利要求1~11任一项所述含氮支化聚合物的制备方法,其特征在于,包括以下操作:

S1. 制备含有单体I、单体II、单体III的反应单体混合液,其中,所述单体I为联苯类单体,所述单体II为包括所述支化结构的单体,所述单体III为包含含氮杂环的单体,在 $-5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下向所述反应单体混合液中加入酸类催化剂,得到反应液;

S2. 令所述反应液发生低聚反应,所述低聚反应的反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$,所述低聚反应结束后得到低聚物混合液;

S3. 令所述低聚物混合液发生高聚反应,所述高聚反应的反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 24^{\circ}\text{C}$;

S4. 从所述高聚反应结束后的产物中分离出聚合物,并对所述聚合物进行除酸处理,所述聚合物经过除酸处理后转化为所述含氮支化聚合物。

13. 一种阴离子交换树脂,其特征在于:所述阴离子树枝交换树脂包括如权利要求1~11任一项所述含氮支化聚合物的季铵化产物。

14. 如权利要求13所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于,包括以下操作:

S1. 配制含有单体I、单体II、单体III的反应单体混合液,其中,所述单体I为联苯类单体,所述单体II为包括所述支化结构的单体,所述单体III为包含含氮杂环的单体,在 $-5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下向所述反应单体混合液中加入酸类催化剂,得到反应液;

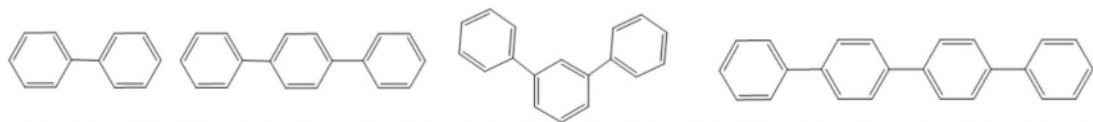
S2. 令所述反应液发生低聚反应,所述低聚反应的反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$,所述低聚反应结束后得到低聚物混合液;

S3. 令所述低聚物混合液发生高聚反应,所述高聚反应的反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 24^{\circ}\text{C}$;

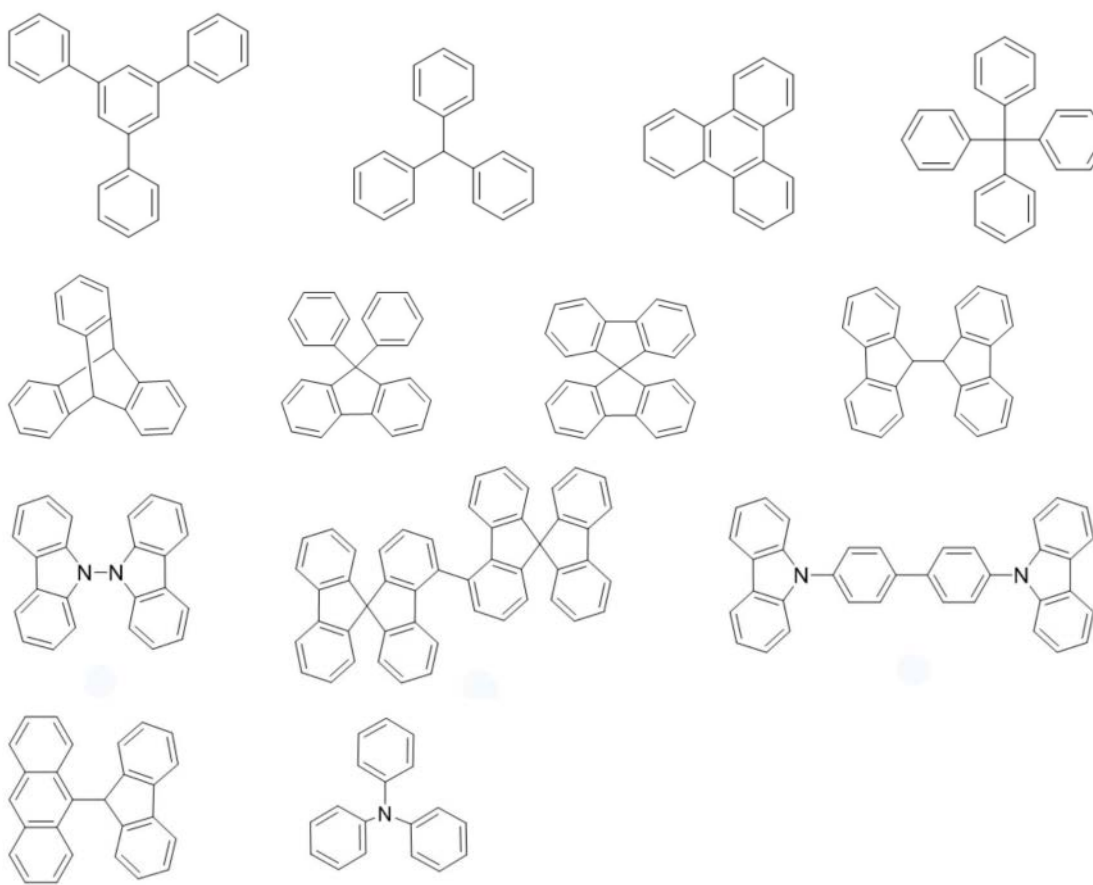
S4.从所述高聚反应结束后的产物中分离出聚合物,并对所述聚合物进行除酸处理,所述聚合物经过除酸处理后转化为所述含氮支化聚合物;

S5.将所述含氮支化聚合物和季铵化试剂加入溶剂B中配制季铵化反应液,然后使所述含氮支化聚合物与所述季铵化试剂发生季铵化反应,从所述季铵化反应得到的产物分离出所述阴离子交换树脂。

15.如权利要求14所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于,所述单体I包括以下联苯类单体中的至少一种:

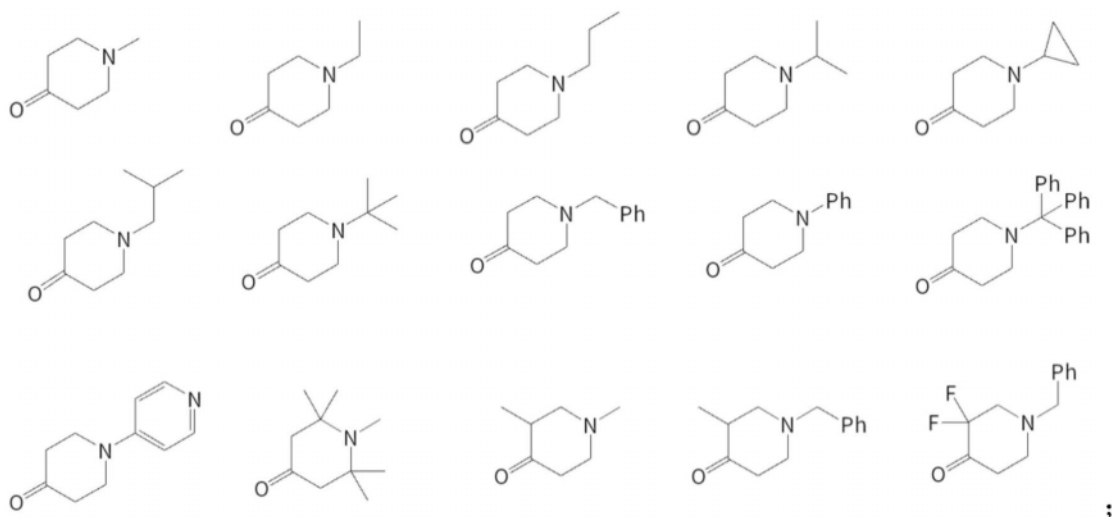


16.如权利要求14所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于,所述单体II包括以下物料中的至少一种:

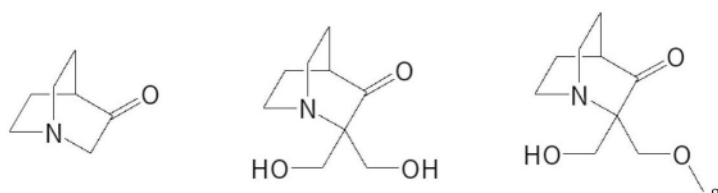


17.如权利要求14所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于:所述单体III包括哌啶酮单体、奎宁环酮单体中的至少一种。

18.如权利要求17所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于:
所述哌啶酮单体包括以下物料中的至少一种,



所述奎宁环酮单体包括以下物料中的至少一种,



19. 如权利要求14所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于:所述酸类催化剂包括甲基磺酸、五氟丙酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、七氟丁酸中的至少一种,以所述单体Ⅲ的投料量作为当量参照,所述酸类催化剂的投料料量满足4~14eq。

20. 如权利要求14所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于:所述季铵化试剂包括三氟乙酸甲酯、对甲苯磺酸甲酯、碘甲烷、溴丙烷、碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘戊烷、碘己烷、溴乙烷、溴丁烷、溴戊烷、溴己烷、溴代环己烷、溴代环戊烷、溴代环己烷、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、甲磺酸丙酯、甲磺酸丁酯、乙磺酸丙酯、乙磺酸乙酯、丁-3-炔-1-基甲磺酸盐、烯丙基磺酸烯丙酯、苯磺酸甲酯、硝基苯磺酸甲酯、三氟甲磺酸甲酯、三氟甲磺酸乙酯、甲苯磺酸乙酯、甲苯-4-磺酸环丁酯、甲苯磺酸丁酯、新戊基苯磺酸酯、四氢-2H-吡喃-4-基甲磺酸酯、或对甲苯磺酸环己酯中的至少一种。

21. 如权利要求14所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于,配制所述反应单体混合液包括如下操作:将所述单体Ⅰ、所述单体Ⅱ、所述单体Ⅲ在溶剂A中混合,所述溶剂A由二氯甲烷、三氯甲烷、氯仿或四氢呋喃中的至少一种构成。

22. 如权利要求14所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于:所述季铵化反应的反应温度为10℃~100℃。

23. 如权利要求14所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于:所述溶剂B由二甲基亚砜、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺、乙腈中的至少一种构成。

24. 如权利要求14所述阴离子交换树脂的制备方法,其特征在于:

在所述S5中,从所述季铵化反应得到的产物分离出所述阴离子交换树脂具体包括如下操作:向所述季铵化反应得到的产物中加入沉淀剂,对从产物中析出的沉淀物进行洗涤、干燥,得到所述阴离子交换树脂;

所述沉淀剂包括乙醇、乙酸乙酯、乙二醇、乙醚、四氢呋喃、丙酮或水中的至少一种。

25. 一种阴离子交换膜, 其特征在于: 所述阴离子交换膜包括如权利要求13所述阴离子交换树脂。

26. 如权利要求25所述阴离子交换膜的制备方法, 其特征在于, 包括以下操作:

S1. 配制含有单体Ⅰ、单体Ⅱ、单体Ⅲ的反应单体混合液, 其中, 所述单体Ⅰ为联苯类单体, 所述单体Ⅱ为包括所述支化结构的单体, 所述单体Ⅲ为包含含氮杂环的单体, 在 $-5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下向所述反应单体混合液中加入酸类催化剂, 得到反应液;

S2. 令所述反应液发生低聚反应, 所述低聚反应的反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$, 所述低聚反应结束后得到低聚物混合液;

S3. 令所述低聚物混合液发生高聚反应, 所述高聚反应的反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 24^{\circ}\text{C}$;

S4. 从所述高聚反应结束后的产物中分离出聚合物, 并对所述聚合物进行除酸处理, 所述聚合物经过除酸处理后转化为所述含氮支化聚合物;

S5. 将所述含氮支化聚合物和季铵化试剂加入溶剂B中配制季铵化反应液, 然后使所述含氮支化聚合物与所述季铵化试剂发生季铵化反应, 从所述季铵化反应得到的产物分离出所述阴离子交换树脂;

S6. 制备溶质中含有所述阴离子交换树脂的均相溶液, 然后利用所述均相溶液涂布薄膜基材, 干燥, 制得所述阴离子交换膜。

27. 一种电化学装置, 其特征在于: 所述电化学装置包括如权利要求25所述阴离子交换膜。

含氮支化聚合物、阴离子交换树脂、阴离子交换膜及电化学装置

技术领域

[0001] 本发明属于阴离子交换膜技术领域,具体地,涉及一种含氮支化聚合物、阴离子交换树脂、阴离子交换膜及电化学装置。

背景技术

[0002] Trade-off效应,也称为权衡效应,通常指的是在两个或多个参数之间进行权衡选择的情况。Trade-off效应表明,对于同一产品而言,当在一个性能上做出优先选择时,另一个性能可能会受到损害,反之亦然。在材料领域中,Trade-off效应的存在对新材料的推广应用构成了障碍。

[0003] 阴离子交换膜(AEMs)是碱性电化学装置的核心部件,其作用是将OH⁻从电化学装置的阴极传导到阳极,同时可以起到阻隔气体和电子在电极间直接传递的作用。与碱性电化学装置相关的AEMs的关键性质要求是高离子传导能力、低溶胀、高机械强度和优异的耐碱稳定性。

[0004] 在为碱性电化学装置开发理想的AEMs时,AEMs的聚合物骨架和阳离子基团均为重要的设计考量因素。当前一般采用以不含芳醚的聚芳烃骨架作为AEMs聚合物骨架与以含氮杂环作为AEMs的阳离子基团相结合的策略以提高AEMs耐久性。但是,离子电导率和结构稳定性之间的trade-off效应仍然是大多数AEMs面临的主要问题,确保AEMs的高离子电导率需要足够的导电基团,但导电基团的引入不可避免地会导致膜材结构稳定性降低、机械性能下降。而为了实现AEMs膜材机械稳定性的提升可通过交联的方法来改善,但交联操作会导致AEMs的离子传导能力大幅降低,同时也在一定程度上降低了膜的韧性,使膜变脆。另一方面,离子电导率与吸水溶胀特性之间也存在着trade-off效应,AEMs在达到高离子电导率的同时也往往具备高的吸水溶胀特性。一般来说,AEMs吸水溶胀越大,其对应水合通道越丰富、越宽,而这会导致实际应用中氢气跨膜渗透加剧,具有重大的安全隐患。

[0005] 综上所述,在对AEMs进行改进和开发的过程中,trade-off效应在不同的性能指标之间是普遍存在的,这严重限制了这一类材料体系AEMs的产业化。

发明内容

[0006] 为缓解AEMs的离子电导率、结构稳定性、吸水溶胀特性之间的trade-off效应,以使AEMs的离子电导率得到提高、结构稳定性得到提升、吸水溶胀率得到下降,本发明提供一种含氮支化聚合物、阴离子交换树脂、阴离子交换膜及电化学装置。

[0007] 根据本发明的第一个方面,提供一种含氮支化聚合物,含氮支化聚合物的分子结构中包括含氮杂环、支化结构和联苯基,每个支化结构的支化点数量不少于3,联苯基通过含氮杂环连接支化结构的支化位点;以A表示联苯基在含氮支化聚合物中的摩尔占比,以B表示支化结构在含氮支化聚合物中的摩尔占比,A:B=80-99:1-20;含氮支化聚合物的多分散指数PDI $\leq$ 2.6,且,含氮支化聚合物的重均分子量为40000g/mol~500000g/mol。通过使

联苯基团和支化结构在聚合物中的含量处于特定的配比范围内,使得含氮聚合物的基本骨架具备良好的结构强度以及含有丰富的导电基团,基于上述骨架结构,进一步地将聚合物的重均分子量以及多分散指数PDI控制在一定范围内,使该含氮支化聚合物的结构强度得到进一步的提高,并且将其对应的吸水溶胀率控制在较低的水平,基于此,含氮支化聚合物的离子电导率、结构稳定性、吸水溶胀特性之间的trade-off效应得以缓解。由本发明所提供的含氮支化聚合物能够在达到低水平的吸水溶胀率的前提下,具备优异的例子电导率和机械性能,适用于制备高效稳定的阴离子交换树脂及阴离子交换膜。

[0008] 优选地,以A表示所述联苯基在所述含氮支化聚合物中的摩尔占比,以B表示所述支化结构在所述含氮支化聚合物中的摩尔占比,A:B=85-95:5-15。

[0009] 优选地,联苯基包括二联苯基、三联苯基、四联苯基中的至少一种。

[0010] 优选地,支化结构包括设有支化位点的苯环结构。

[0011] 优选地,支化结构包括如下结构中的至少一种:1,3,5-三苯基苯结构单元、三苯基甲烷结构单元、9,10-苯并菲结构单元、四苯基甲烷结构单元、三蝶烯结构单元、9,9'-二苯基苈结构单元、9,9'-螺二苈结构单元、9,9'-联苈结构单元、9,9'-联呋唑结构单元、4,4'-二(9-呋唑)联苯结构单元、2,2'-联-9,9'-螺双[9H-苈]结构单元、三苯胺结构单元。

[0012] 优选地,含氮杂环包括哌啶环、奎宁环中的至少一种。

[0013] 优选地,含氮支化聚合物的分子结构中包括链段I和链段II;链段I的结构通式为

$\text{-(A-Ar}_1\text{)}_x$, 其中,A表示含氮杂环,Ar1表示联苯基,x表示链段I的聚合度;链段II由含

氮杂环和支化结构构成,在链段II中,含氮杂环直接与支化结构的支化位点连接。

[0014] 优选地,含氮支化聚合物包括由链段I和链段II连接而成的基本结构单元;在基本结构单元中,链段I和链段II的连接方式为:链段I中的联苯基连接链段II中的含氮杂环。

[0015] 优选地,在基本结构单元中,每一链段II直接相连的链段I的数量 ≥ 3 。

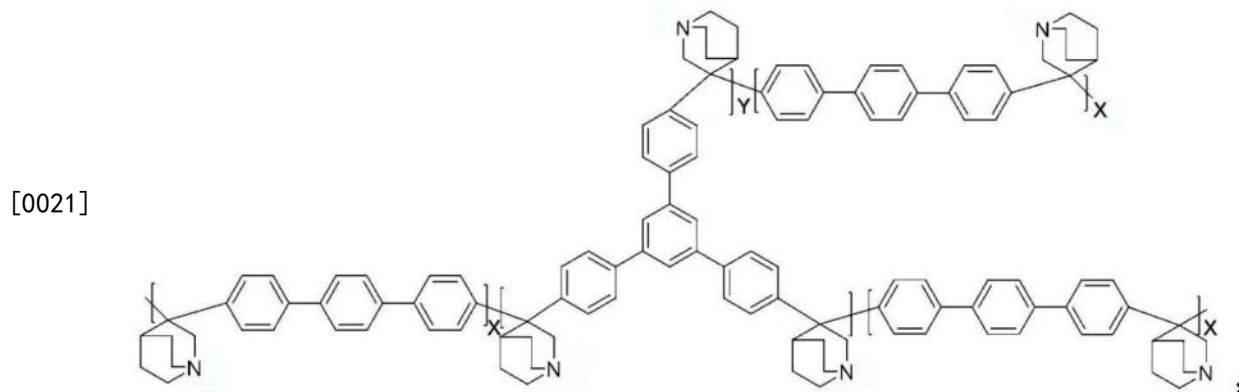
[0016] 优选地,含氮支化聚合物的重均分子量为40000g/mol~250000g/mol。

[0017] 优选地,含氮支化聚合物的重均分子量为40000g/mol~130000g/mol。

[0018] 优选地,联苯基为三联苯基。

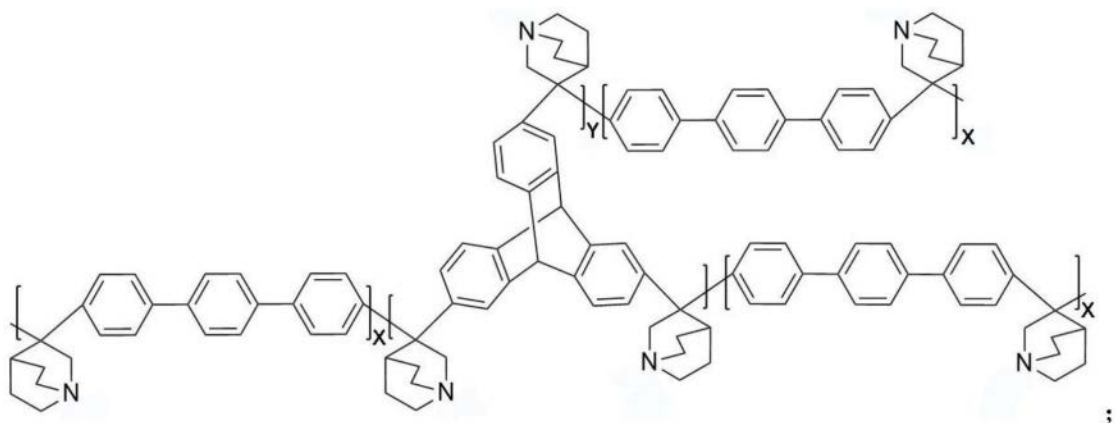
[0019] 优选地,联苯基为对三联苯基。

[0020] 优选地,含氮聚合物包括含氮支化聚合物A、含氮支化聚合物B、含氮支化聚合物C、含氮支化聚合物D、含氮支化聚合物E的至少一种;含氮支化聚合物A为



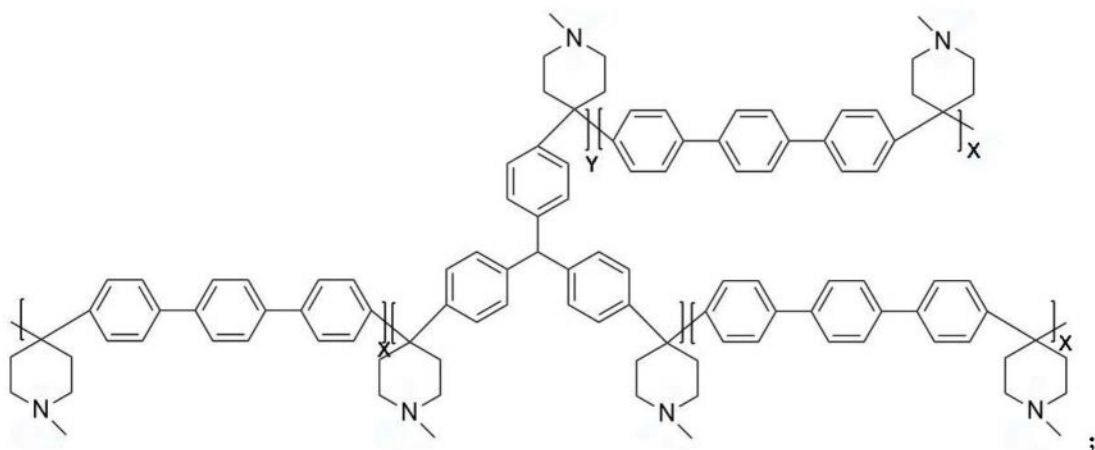
[0022] 含氮支化聚合物B为

[0023]



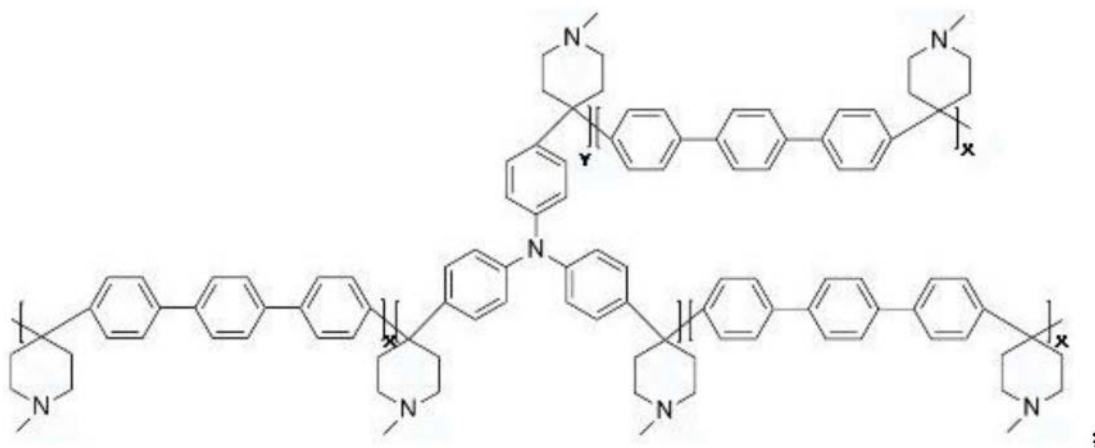
[0024] 含氮支化聚合物C为

[0025]

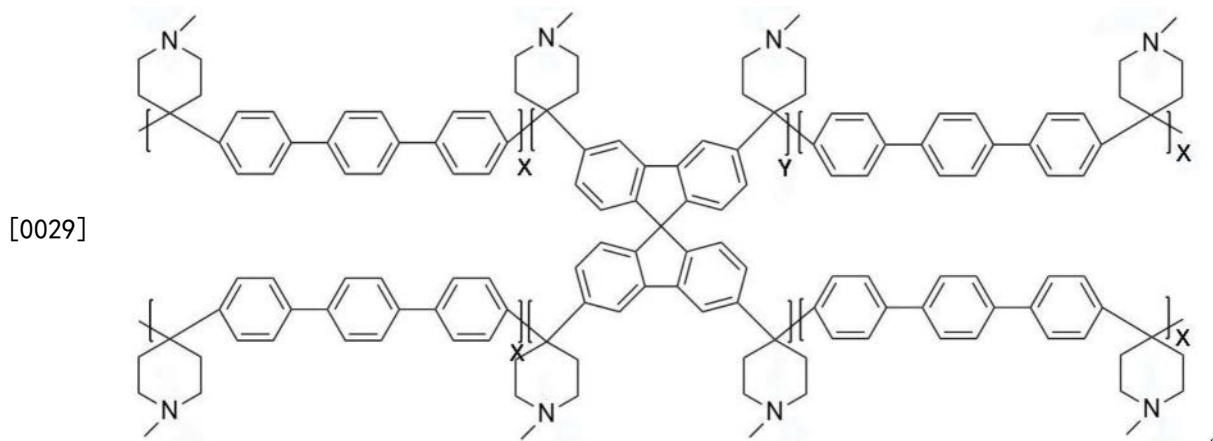


[0026] 含氮支化聚合物D为

[0027]



[0028] 含氮支化聚合物E为



[0030] 根据本发明的第二个方面,提供如上含氮支化聚合物的制备方法,包括以下操作:
S1. 制备含有单体Ⅰ、单体Ⅱ、单体Ⅲ的反应单体混合液,其中,单体Ⅰ为联苯类单体,单体Ⅱ为包括支化结构的单体,单体Ⅲ为包含含氮杂环的单体,在-5℃~0℃的温度条件下向反应单体混合液中加入酸类催化剂,得到反应液;S2. 令反应液发生低聚反应,低聚反应的反应温度为0℃~10℃,低聚反应结束后得到低聚物混合液;S3. 令低聚物混合液发生高聚反应,高聚反应的反应温度为0℃~24℃;S4. 从高聚反应结束后的产物中分离出聚合物,并对聚合物进行除酸处理,聚合物经过除酸处理后转化为含氮支化聚合物。

[0031] 优选地,在S1中,将酸类催化剂以滴加的加料方式加入至反应单体混合液中,滴加速度为0.3mL/min~2mL/min。

[0032] 优选地,低聚反应的反应时长为1小时~5小时,高聚反应的反应时长为1小时~15小时。

[0033] 优选地,在S4中,使聚合物通过挤压机出料呈柱状的挤出物,所述挤出物的径向截面直径为0.5mm~2.5mm。

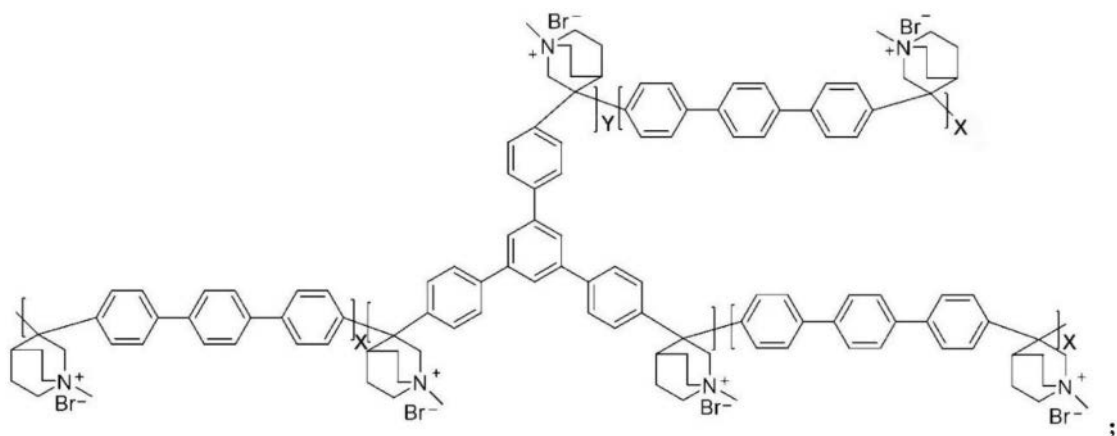
[0034] 优选地,在S4中,将挤出物出料于纯水或水溶液中,该水溶液中的溶质包括碳酸钾、碳酸钠、氯化钠、氢氧化钾、氯化钙中的至少一种。

[0035] 根据本发明的第三个方面,提供一种阴离子交换树脂,该阴离子树枝交换树脂包括如上所述含氮支化聚合物的季铵化产物。上述阴离子交换树脂能够在实现低吸水溶胀的前提下,兼具优异的离子电导率和机械性能,可用于制备高效稳定的阴离子交换膜。

[0036] 优选地,阴离子交换树脂包括阴离子交换树脂A、阴离子交换树脂B、阴离子交换树脂C、阴离子交换树脂D、阴离子交换树脂E、阴离子交换树脂F、阴离子交换树脂G、阴离子交换树脂H、阴离子交换树脂I、阴离子交换树脂J、阴离子交换树脂K、阴离子交换树脂L中的至少一种;

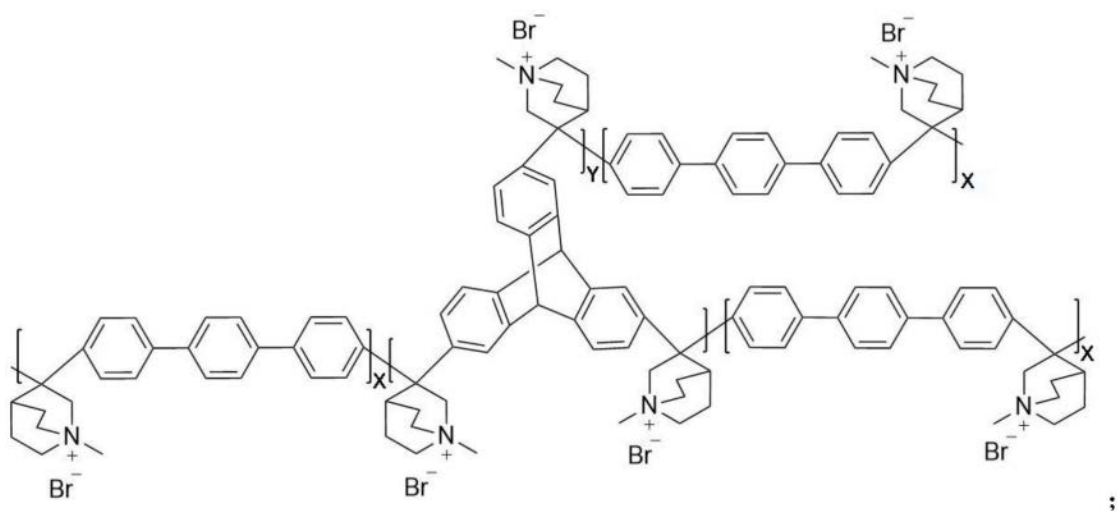
[0037] 阴离子交换树脂A为

[0038]



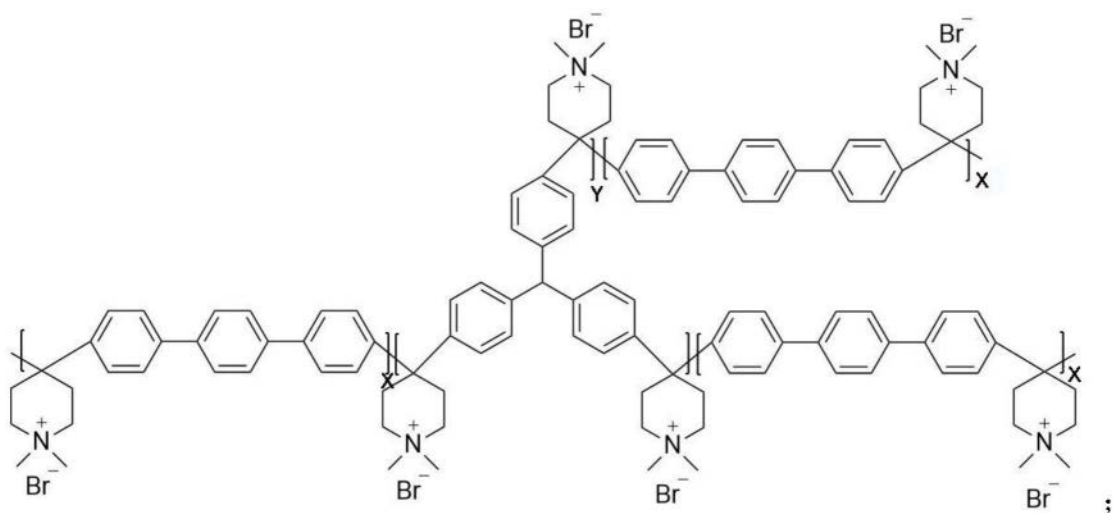
[0039] 阴离子交换树脂B为

[0040]

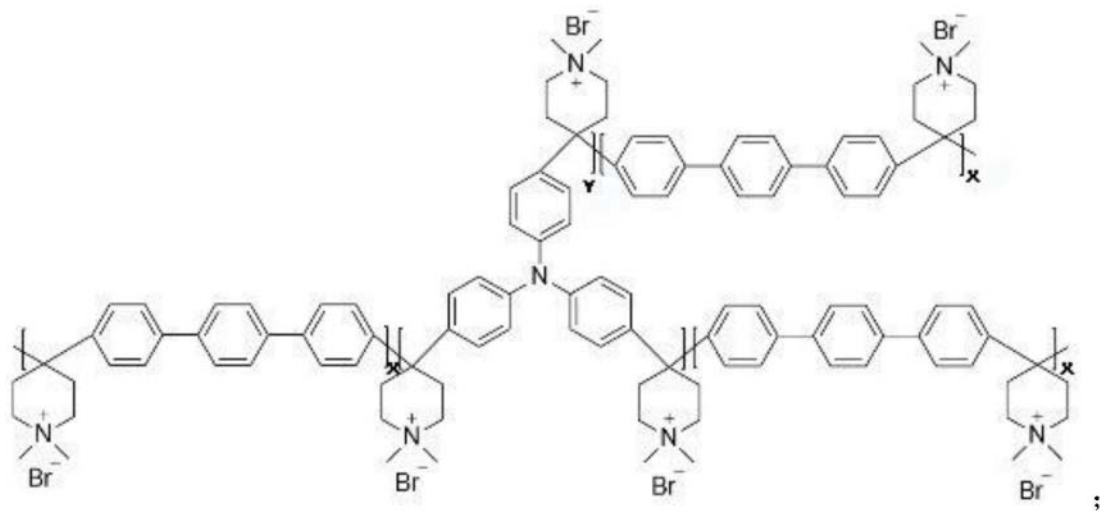


[0041] 阴离子交换树脂C为

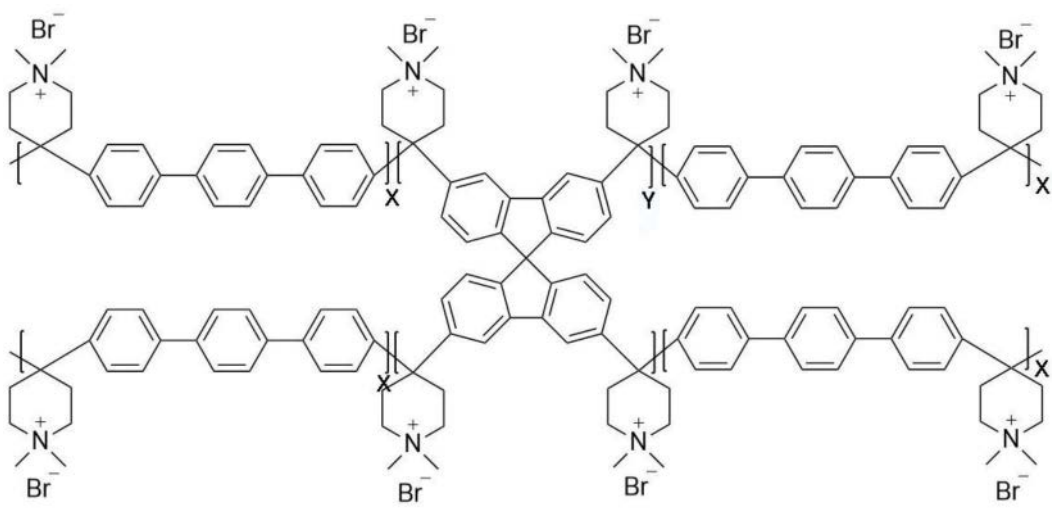
[0042]



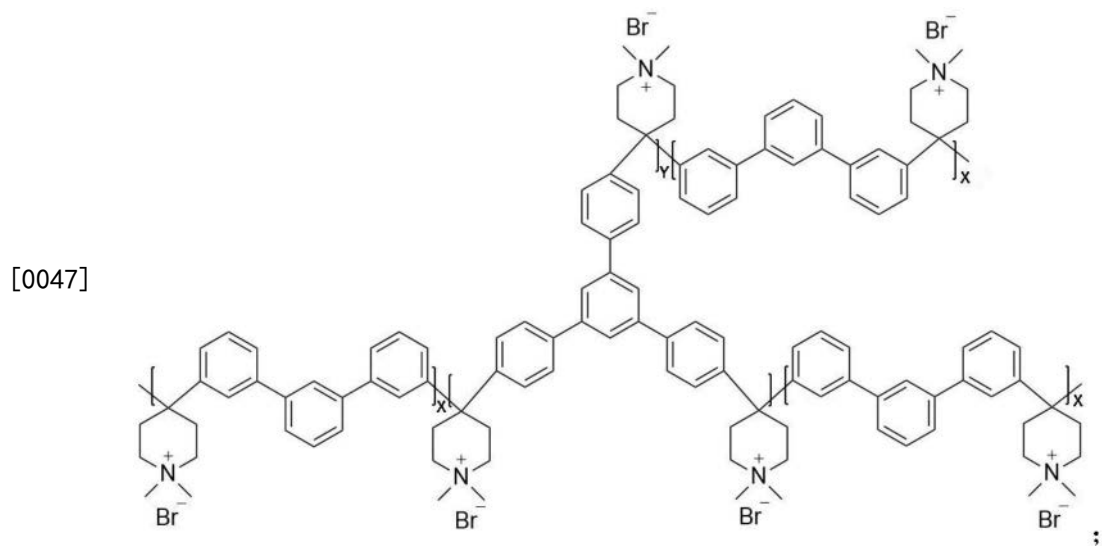
[0043] 阴离子交换树脂D为



[0044] 阴离子交换树脂E为

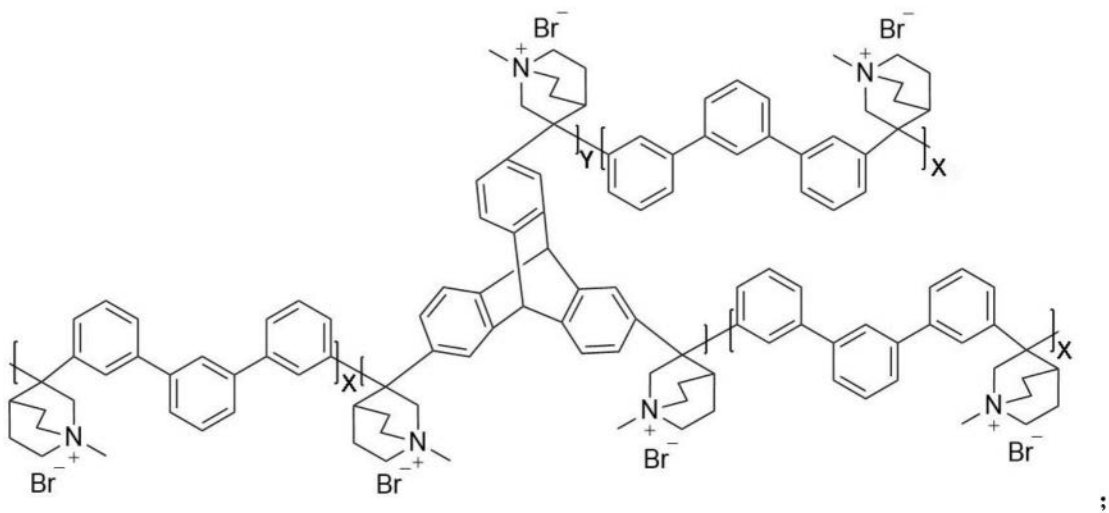


[0046] 阴离子交换树脂F为



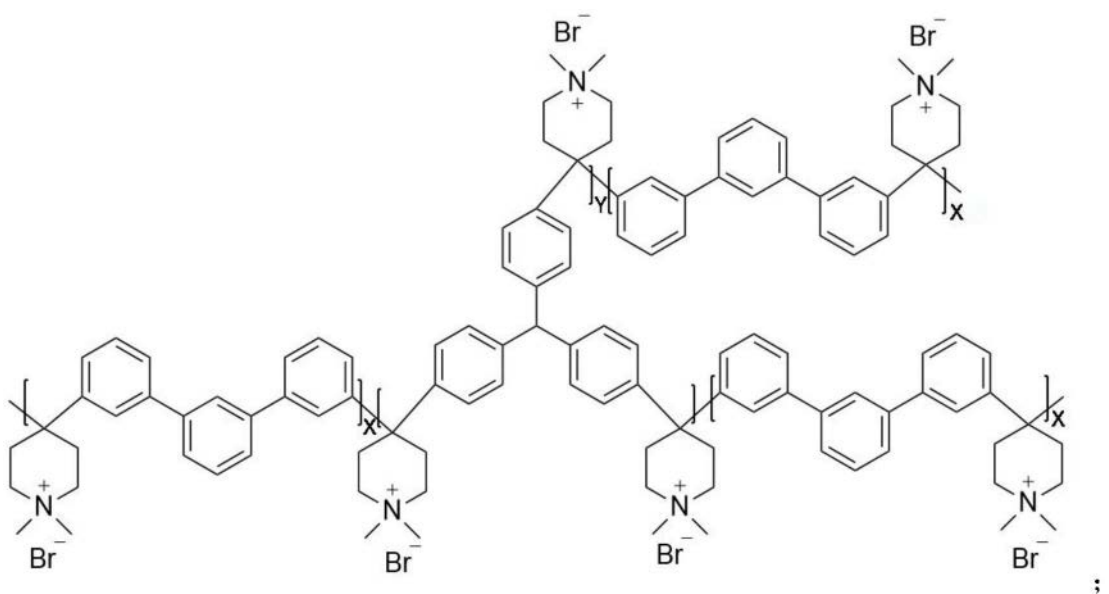
[0048] 阴离子交换树脂G为

[0049]



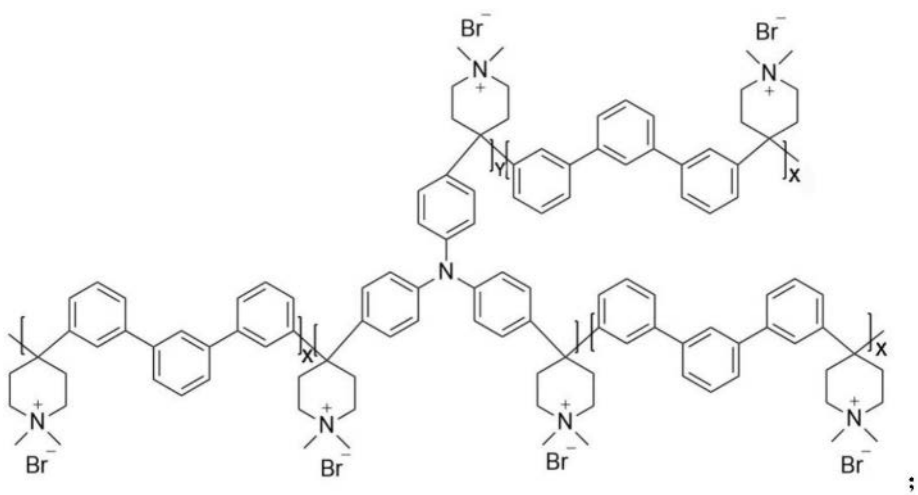
[0050] 阴离子交换树脂H为

[0051]



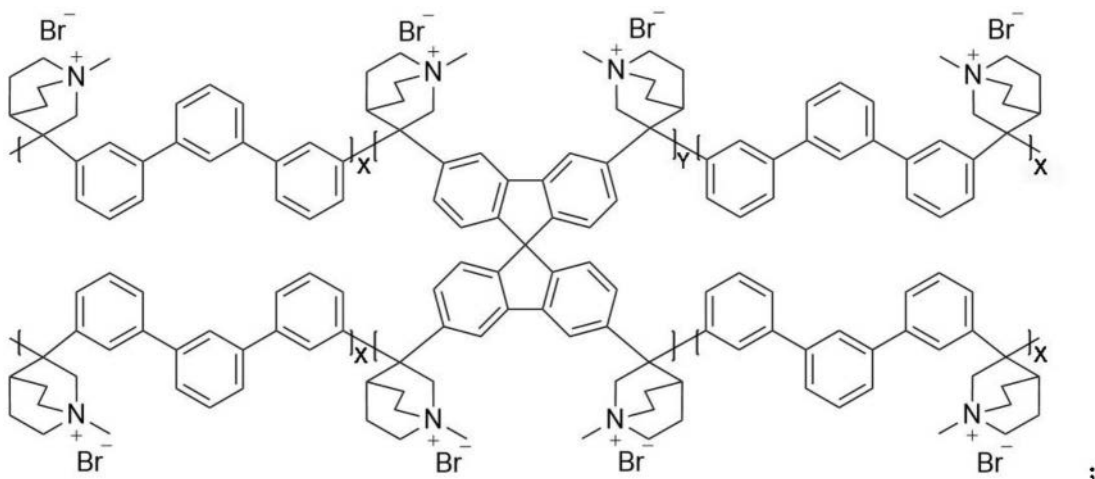
[0052] 阴离子交换树脂I为

[0053]



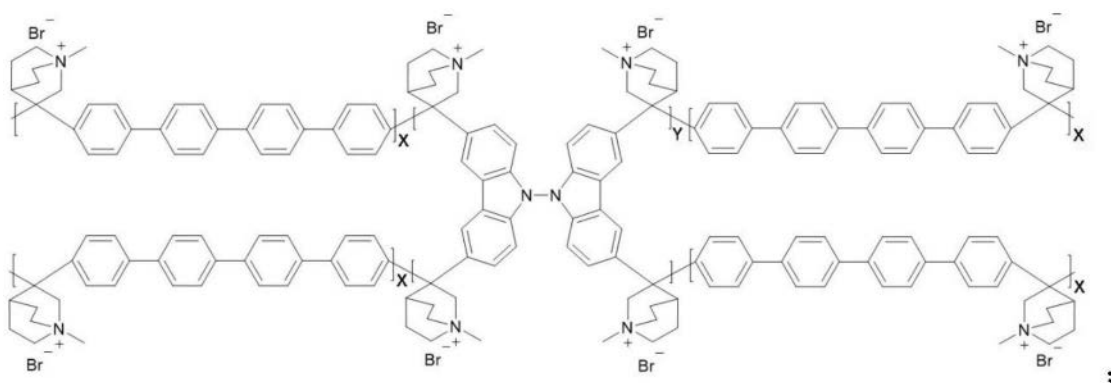
[0054] 阴离子交换树脂J为

[0055]



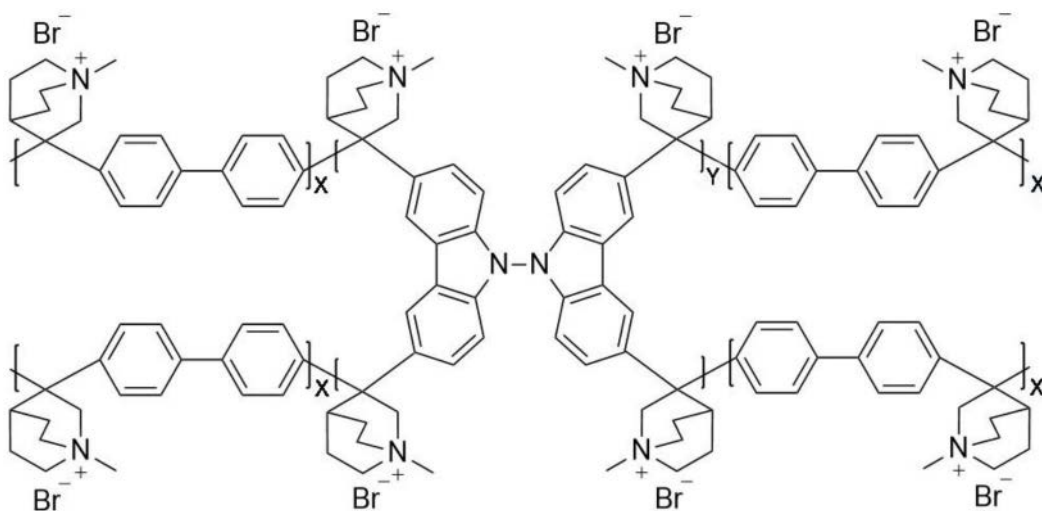
[0056] 阴离子交换树脂K为

[0057]



[0058] 阴离子交换树脂L为

[0059]



[0060] 优选地,阴离子交换树脂包括阴离子交换树脂A、阴离子交换树脂B、阴离子交换树脂C、阴离子交换树脂D、阴离子交换树脂E中的至少一种。

[0061] 根据本发明的第四个方面,提供如上所述阴离子交换树脂的制备方法,包括以下操作:S1.配制含有单体I、单体II、单体III的反应单体混合液,其中,单体I为联苯类单体,单体II为包括支化结构的单体,单体III为包含含氮杂环的单体,在 $-5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下向反应单体混合液中加入酸类催化剂,得到反应液;S2.令反应液发生低聚反应,低聚反应的

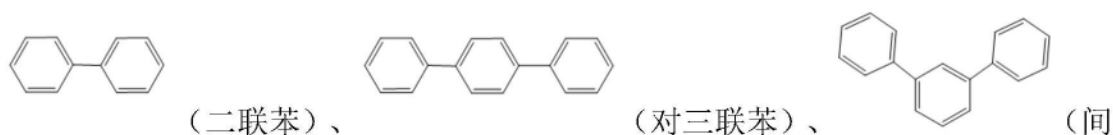
反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$,低聚反应结束后得到低聚物混合液;S3.令低聚物混合液发生高聚反应,高聚反应的反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 24^{\circ}\text{C}$;S4.从高聚反应结束后的产物中分离出聚合物,并对聚合物进行除酸处理,聚合物经过除酸处理后转化为含氮支化聚合物;S5.将含氮支化聚合物和季铵化试剂加入溶剂B中配制季铵化反应液,然后使含氮支化聚合物与季铵化试剂发生季铵化反应,从季铵化反应得到的产物分离出阴离子交换树脂。

[0062] 通过上述方法制备阴离子交换树脂,可有效改善支化材料进一步增加支化程度面临的分子量不均一的问题,能够可控、稳定地制得本发明的阴离子交换树脂,并且,有效改善高支化度材料的溶解性,保障了含有支化结构的阴离子交换树脂的优异性能。

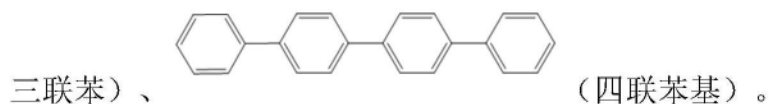
[0063] 优选地,在S1中,将酸类催化剂以滴加的加料方式加入至反应单体混合液中,滴加速度为 $0.3\text{mL}/\text{min} \sim 2\text{mL}/\text{min}$ 。

[0064] 优选地,低聚反应的反应时长为1小时 $\sim$ 5小时,高聚反应的反应时长为1小时 $\sim$ 15小时。

[0065] 优选地,单体I包括以下联苯类单体中的至少一种:

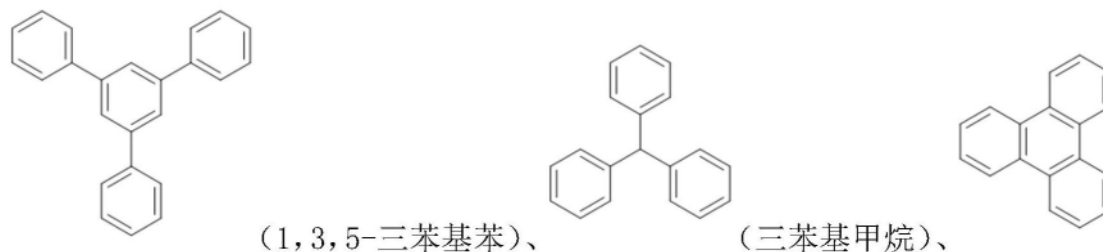


[0066]

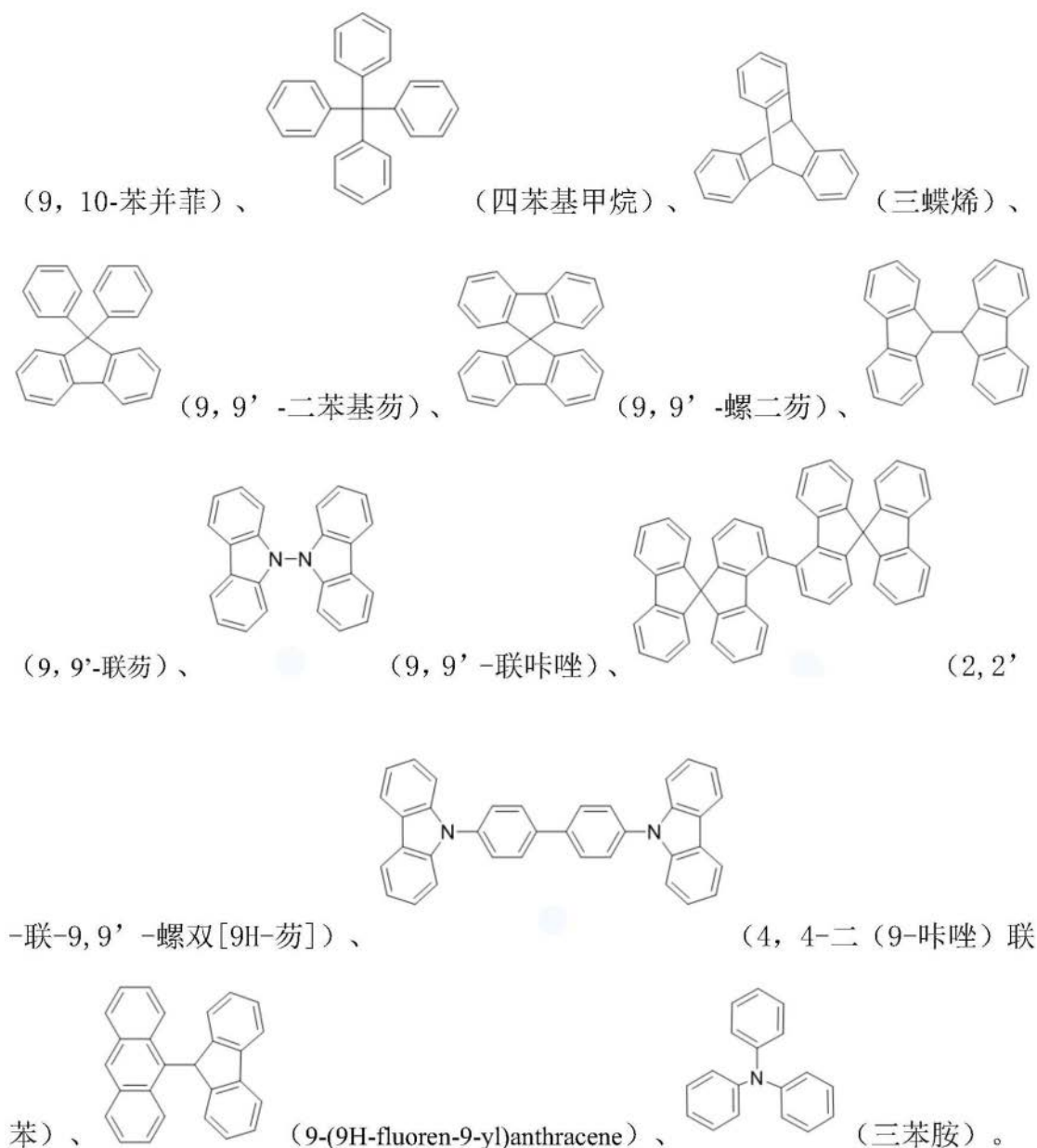


[0067] 优选地,单体II包括以下物料中的至少一种:

[0068]

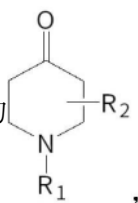


[0069]



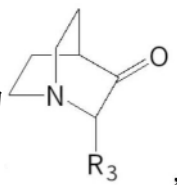
[0070] 优选地, 单体Ⅲ包括哌啶酮单体、奎宁环酮单体中的至少一种。

[0071] 优选地, 哌啶酮单体的结构通式为



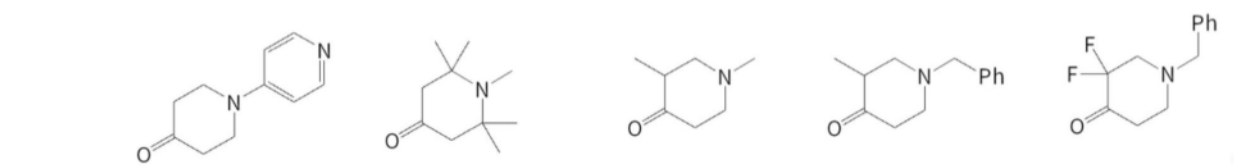
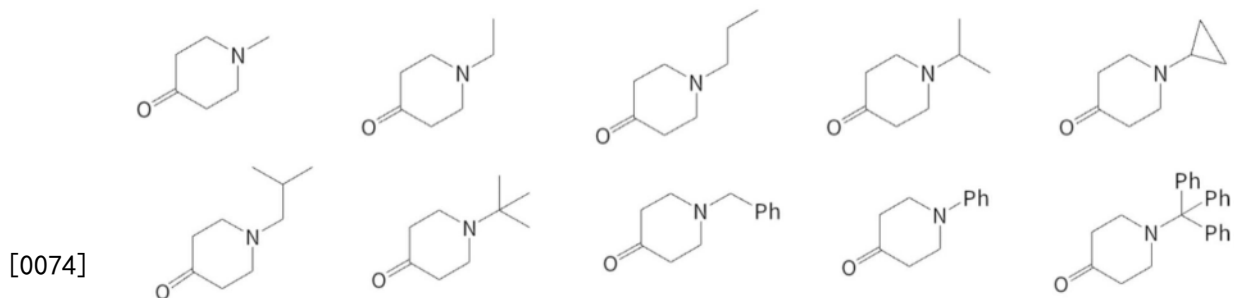
基、丁基、戊基、环丙基、环丙基。

[0072] 优选地, 奎宁环酮单体的结构通式为

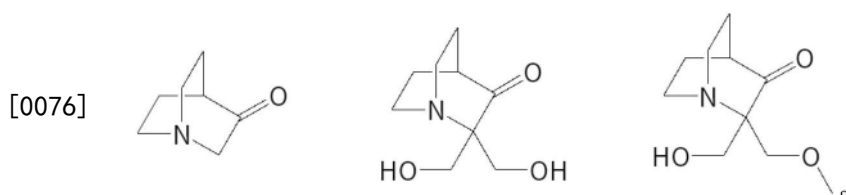


或芳环。

[0073] 优选地, 哌啶酮单体包括以下物料中的至少一种,



[0075] 宁环酮单体包括以下物料中的至少一种,



[0077] 优选地,酸类催化剂包括甲基磺酸、五氟丙酸、三氟乙酸、三氟甲磺酸、七氟丁酸中的至少一种,以单体Ⅲ的投料量作为当量参照,酸类催化剂的投料量满足 $4\text{eq} \sim 14\text{eq}$ 。

[0078] 优选地,酸类催化剂包括三氟乙酸和三氟甲磺酸。

[0079] 优选地,以单体Ⅲ的投料量作为当量参照,三氟乙酸和三氟甲磺酸的投料量满足三氟乙酸:三氟甲磺酸 $=0.5\text{eq}-3\text{eq}:3.5\text{eq}-11\text{eq}$ 。

[0080] 优选地,在上述S5中,按摩尔比计算,含氮支化聚合物和季铵化试剂的投料量满足,含氮支化聚合物:季铵化试剂 $=1:(1 \sim 3)$

[0081] 优选地,季铵化试剂包括三氟乙酸甲酯、对甲苯磺酸甲酯、碘甲烷、溴丙烷、碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘戊烷、碘己烷、溴乙烷、溴丁烷、溴戊烷、溴己烷、溴代环己烷、溴代环戊烷、溴代环己烷、甲磺酸甲酯、甲磺酸乙酯、甲磺酸丙酯、甲磺酸丁酯、乙磺酸丙酯、乙磺酸乙酯、丁-3-炔-1-基甲磺酸盐、烯丙基磺酸烯丙酯、苯磺酸甲酯、硝基苯磺酸甲酯、三氟甲磺酸甲酯、三氟甲磺酸乙酯、甲苯磺酸乙酯、甲苯-4-磺酸环丁酯、甲苯磺酸丁酯、新戊基苯磺酸酯、四氢-2H-吡喃-4-基甲磺酸酯、或对甲苯磺酸环己酯中的至少一种。

[0082] 优选地,配制反应单体混合液包括如下操作:将单体Ⅰ、单体Ⅱ、单体Ⅲ在溶剂A中混合,溶剂A由二氯甲烷、三氯甲烷、氯仿或四氢呋喃中的至少一种构成。

[0083] 优选地,季铵化反应的反应温度为 $10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0084] 优选地,季铵化反应的反应时间为4小时 $\sim$ 36小时。

[0085] 优选地,溶剂B由二甲基亚砜、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺、乙腈中的至少一种构成。

[0086] 优选地,在S5中,从季铵化反应得到的产物分离出阴离子交换树脂具体包括如下操作:向季铵化反应得到的产物中加入沉淀剂,对从产物中析出的沉淀物进行洗涤、干燥,接着经过离子交换处理,得到阴离子交换树脂;沉淀剂包括乙醇、乙酸乙酯、乙二醇、乙醚、

四氢呋喃、丙酮或水中的至少一种。

[0087] 根据本发明的第五个方面,提供一种阴离子交换膜,该阴离子交换膜包括如上所述阴离子交换树脂。本发明提供的阴离子交换膜不仅具备良好的机械性能还能够达到较高的离子电导率,将其应用于电化学装置,能够显著提高电化学装置的电化学性能以及结构稳定性。此外,由于该阴离子交换膜的吸水溶胀率较低,能够降低其水合通道体积,进而使应用其的电化学装置保持低的氢气跨膜渗透率。

[0088] 根据本发明的第六个方面,提供如上所述阴离子交换膜的制备方法,包括以下操作:S1.配制含有单体I、单体II、单体III的反应单体混合液,其中,单体I为联苯类单体,单体II为包括支化结构的单体,单体III为包含含氮杂环的单体,在 $-5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下向反应单体混合液中加入酸类催化剂,得到反应液;S2.令反应液发生低聚反应,低聚反应的反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$,低聚反应结束后得到低聚物混合液;S3.令低聚物混合液发生高聚反应,高聚反应的反应温度为 $0^{\circ}\text{C} \sim 24^{\circ}\text{C}$;S4.从高聚反应结束后的产物中分离出聚合物,并对聚合物进行除酸处理,聚合物经过除酸处理后转化为含氮支化聚合物;S5.将含氮支化聚合物和季铵化试剂加入溶剂B中配制季铵化反应液,然后使含氮支化聚合物与季铵化试剂发生季铵化反应,从季铵化反应得到的产物分离出阴离子交换树脂;S6.制备溶质中含有阴离子交换树脂的均相溶液,然后利用均相溶液涂布薄膜基材,

[0089] 干燥,制得阴离子交换膜。

[0090] 优选地,在S1中,将酸类催化剂以滴加的加料方式加入至反应单体混合液中,滴加速度为 $0.3\text{mL}/\text{min} \sim 2\text{mL}/\text{min}$ 。

[0091] 优选地,低聚反应的反应时长为1小时 $\sim$ 5小时,高聚反应的反应时长为1小时 $\sim$ 15小时。

[0092] 优选地,季铵化反应的反应温度为 $10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

[0093] 优选地,季铵化反应的反应时间为4小时 $\sim$ 36小时。

[0094] 优选地,S6具体包括如下操作:将阴离子交换树脂溶解于溶剂C中,将由此得到的混合液经过隔膜过滤,其中,隔膜的目数为2000 $\sim$ 6000目,经薄膜滤出的滤液为均相溶液,利用均相溶液涂布薄膜基材,由此得到的半成品,使半成品在 60°C 下干燥8小时 $\sim$ 12小时。

[0095] 优选地,溶剂C由二甲基亚砜、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺或N,N-二甲基乙酰胺、乙腈中的至少一种构成。

[0096] 根据本发明的第七个方面,提供一种电化学装置,该电化学装置包括如上所述阴离子交换膜。基于本发明所提供的阴离子交换膜的应用,上述电化学装置中的氧中氢能够长期处于安全控制范围内,从而使其具有良好的安全性。另外,阴离子交换膜的较高离子电导率,保证了离子在电化学装置内部的高效传递,进而使电化学装置具备优异电化学性能。

附图说明

[0097] 图1为离子电导率测试装置;

[0098] 图2为测试例1的测试对象测得的拉伸强度与断裂伸长率的测试结果统计图;

[0099] 图3为测试例1的测试对象测得的离子电导率、吸水率和溶胀率的测试结果统计图;

[0100] 图4为应用测试例1的测试对象的碱性膜单池的氧中氢含量以及极化性能的测试

结果统计图;

[0101] 图5为测试例2的测试对象测得的拉伸强度与断裂伸长率的测试结果统计图;

[0102] 图6为测试例2的测试对象测得的离子电导率、吸水率和溶胀率的测试结果统计图;

[0103] 图7为应用测试例2的测试对象的碱性膜单池的氧中氢含量以及极化性能的测试结果统计图;

[0104] 图8为测试例3的测试对象测得的拉伸强度与断裂伸长率的测试结果统计图;

[0105] 图9为测试例3的测试对象测得的离子电导率、吸水率和溶胀率的测试结果统计图;

[0106] 图10为应用测试例3的测试对象的碱性膜单池的氧中氢含量以及极化性能的测试结果统计图;

[0107] 图11为测试例4的测试对象测得的拉伸强度与断裂伸长率的测试结果统计图;

[0108] 图12为测试例4的测试对象测得的离子电导率、吸水率和溶胀率的测试结果统计图;

[0109] 图13为应用测试例4的测试对象的碱性膜单池的氧中氢含量以及极化性能的测试结果统计图。

具体实施方式

[0110] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。

[0111] 实施例1~10

[0112] 实施例1~10用于制备阴离子交换膜的方法如下:

[0113] S1.将对0.27mol单体I、0.03mol单体II和0.36mol单体III加入至100mL二氯甲烷中,充分混合,由此得到反应单体混合液,随后在0℃下向反应单体溶液中以1mL/min的滴加速度逐滴加入酸类催化剂,酸类催化剂具体包括22.8mL三氟乙酸和240mL三氟甲磺酸,以滴加完毕后得到的溶液作为反应液;其中,单体I为联苯类单体,单体II为包括支化结构的单体,单体III为包含含氮杂环的单体。

[0114] S2.使反应液低聚反应的反应温度下保温1-1.5小时,在此过程中,反应液中的反应单体在酸类催化剂的作用下发生低聚反应,低聚反应结束后得到产物为低聚物混合液。

[0115] S3.然后将低聚物混合液加热至高聚反应的反应温度,保温2-5.5小时,在此过程中,低聚物混合液发生高聚反应。

[0116] S4.反应结束后,将聚合物经挤压机出料于纯水中,之后过滤,并使用纯水洗涤、干燥,接着将由此得到的聚合物溶解在碱性溶液中进行除酸处理,充分除酸后对沉淀物进行洗涤、干燥,由此得到含氮支化聚合物。

[0117] S5.取S4完成后获得的含氮支化聚合物0.1mol和对甲苯磺酸甲酯0.15mol加入至200mL二甲基亚砜中,充分混合,由此得到季铵化反应液,然后将季铵化反应液加热至80℃,保温15小时,然后将由此得到的产物溶液中加入乙酸乙酯(2L)析出,接着通过过滤获得对从产物溶液中析出的沉淀物,使用乙酸乙酯对沉淀物进行洗涤,然后使用1M KBr水溶液

(1L) 进行离子交换,干燥,得到阴离子交换树脂。

[0118] S6.将阴离子交换树脂溶于二甲基亚砜(DMSO)中,得到固含为20wt%的均相溶液,将均相溶液浇注到涂膜机上,由此得到的半成品,使半成品在60℃下干燥8小时,然后将烘干膜置于1M KOH、60℃下浸泡48h后,制得阴离子交换膜。

[0119] 在本实施例中,通过以原料中的单体I、单体II和单体III的物料种类作为变量,设置不同的实验组,基于不同实验组之间所选择的具体的单体I和单体II,对在制备阴离子交换膜中S2、S3所涉及的低聚反应的反应温度及反应时长、高聚反应的反应温度及反应时长进行适应性调整,各实验组之间的变量设置情况如表1所示,除了表1所示变量以外,本实施例所有实验组的其他实验操作及原料取用严格保持一致。

[0120] 表1.实施例1~10以及各实施例间的变量设置

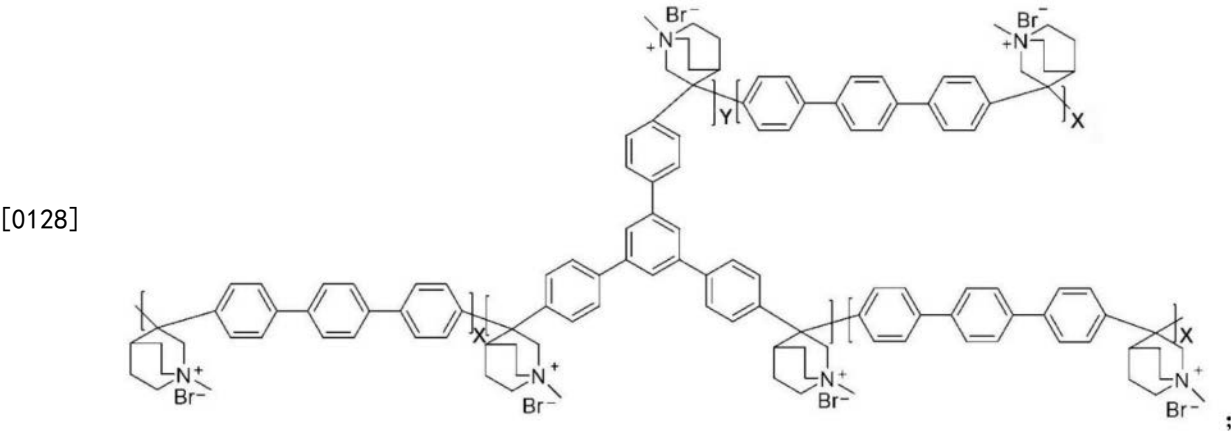
组别	单体 I	单体 II	单体 III	低聚反应		高聚反应	
				温度	时长	温度	时长
实施例 1	对三联苯	1, 3, 5-三苯基苯	3-奎宁酮	0℃	1.5h	10℃	2h
实施例 2	对三联苯	三蝶烯	3-奎宁酮	0℃	1.5h	10℃	2.5h
实施例 3	对三联苯	三苯基甲烷	N-甲基-4-哌啶酮	0℃	1.5h	10℃	5h
实施例 4	对三联苯	三苯胺	N-甲基-4-哌啶酮	0℃	1.5h	10℃	4.5h
实施例 5	对三联苯	9, 9'-螺二芴	N-甲基-4-哌啶酮	0℃	1.5h	10℃	3h
实施例 6	间三联苯	1, 3, 5-三苯基苯	N-甲基-4-哌啶酮	0℃	1h	10℃	3h
实施例 7	间三联苯	三蝶烯	3-奎宁酮	0℃	1h	10℃	4h
实施例 8	间三联苯	三苯基甲烷	N-甲基-4-哌啶酮	0℃	1h	10℃	5h
实施例 9	间三联苯	三苯胺	N-甲基-4-哌啶酮	0℃	1h	10℃	5.5h
实施例 10	间三联苯	9, 9'-螺二芴	3-奎宁酮	10℃	1h	10℃	4h

[0123] 上述实验组所制得的阴离子交换树脂编号具体如表2所示,表2中展示了各实验组在制备阴离子交换树脂的过程中,步骤S4完成后得到的含氮支化聚合物对应的重均分子量以及多分散指数PDI。

[0124] 表2.实施例1~10所制得的含氮支化聚合物及阴离子交换树脂

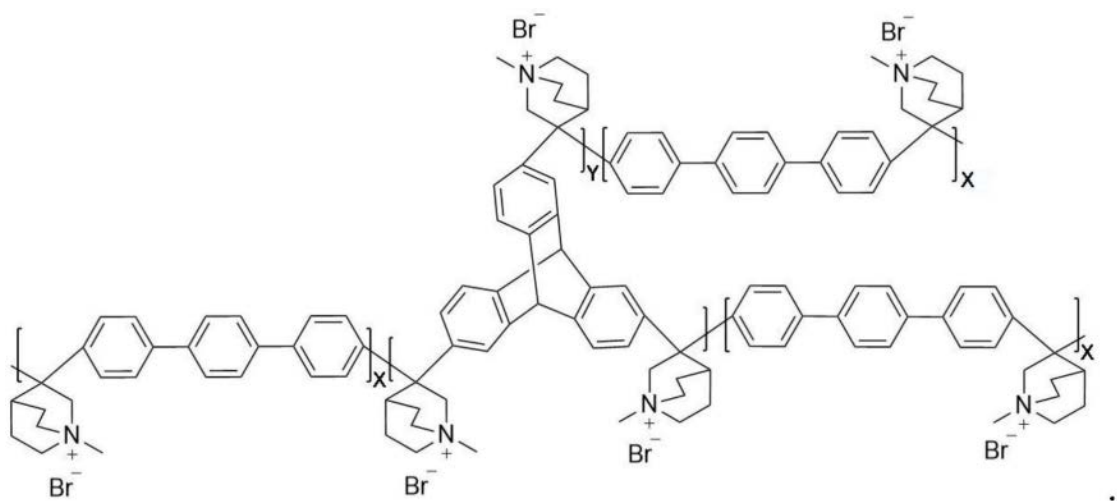
组别	阴离子交换树脂	含氮支化聚合物 重均分子量 (g/mol)	含氮支化聚合物 多分散指数 PDI
实施例 1	阴离子交换树脂 A	101431	1.97
实施例 2	阴离子交换树脂 B	78102	1.83
实施例 3	阴离子交换树脂 C	81236	1.85
实施例 4	阴离子交换树脂 D	85690	1.89
实施例 5	阴离子交换树脂 E	68513	1.73
实施例 6	阴离子交换树脂 F	61220	1.69
实施例 7	阴离子交换树脂 G	49801	1.66
实施例 8	阴离子交换树脂 H	53419	1.70
实施例 9	阴离子交换树脂 I	56221	1.79
实施例 10	阴离子交换树脂 J	45543	1.60

[0127] 在表2中展示的各阴离子交换树脂以及对应的化学结构具体如下:阴离子交换树脂A为



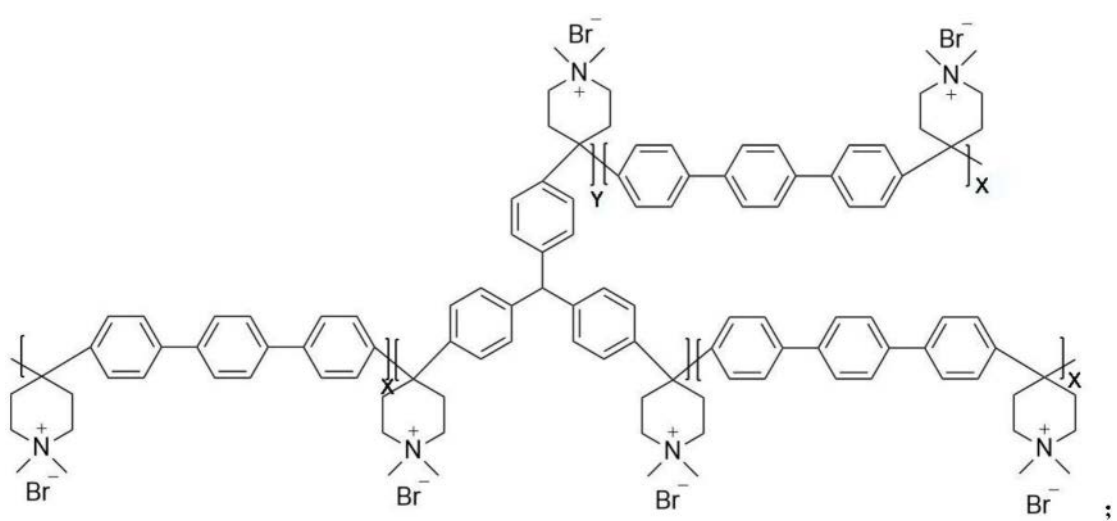
[0129] 阴离子交换树脂B为

[0130]



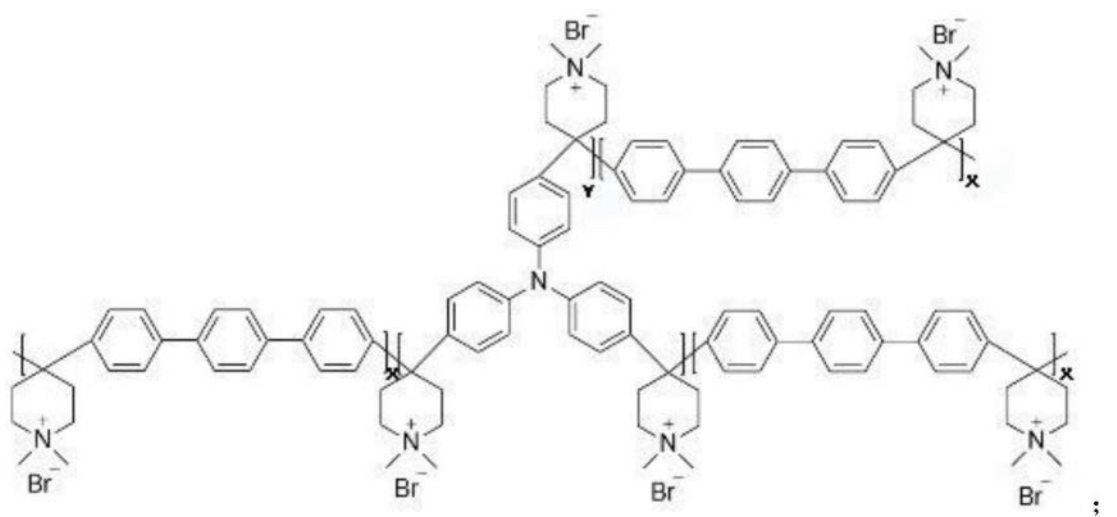
[0131] 阴离子交换树脂C为

[0132]

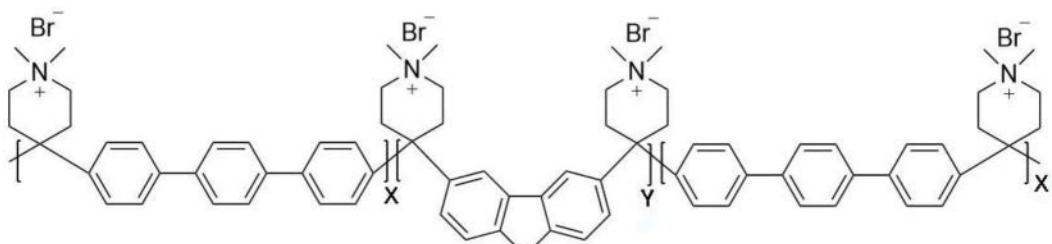


[0133] 阴离子交换树脂D为

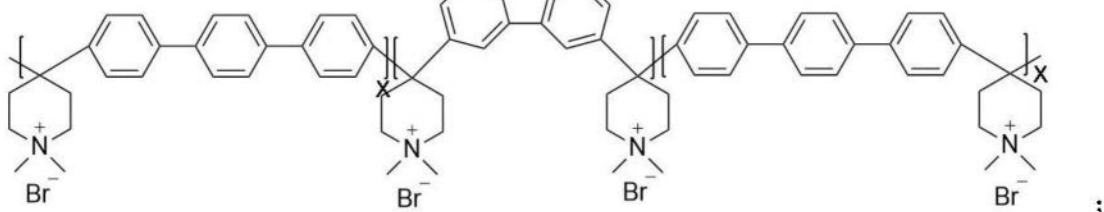
[0134]



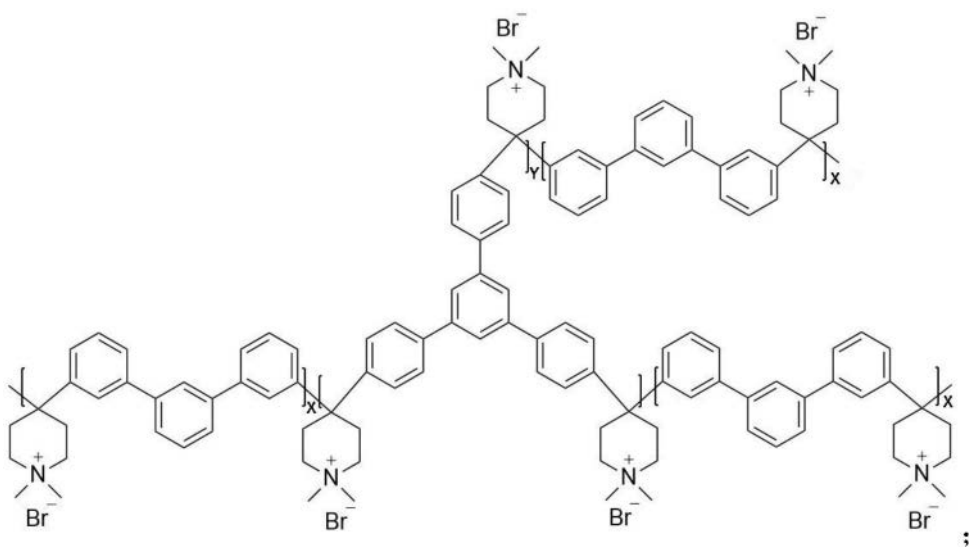
[0135] 阴离子交换树脂E为



[0136]

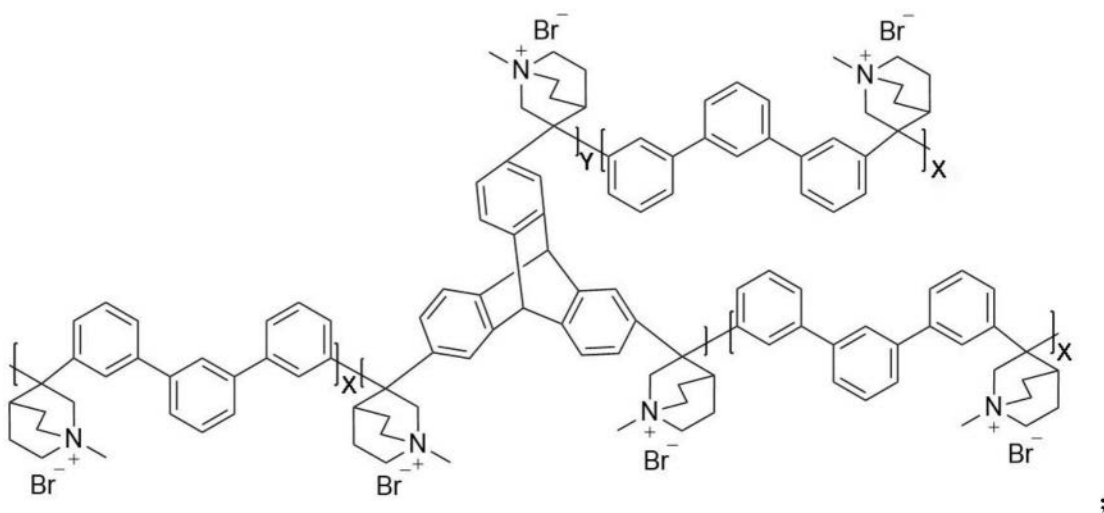


[0137] 阴离子交换树脂F为



[0138]

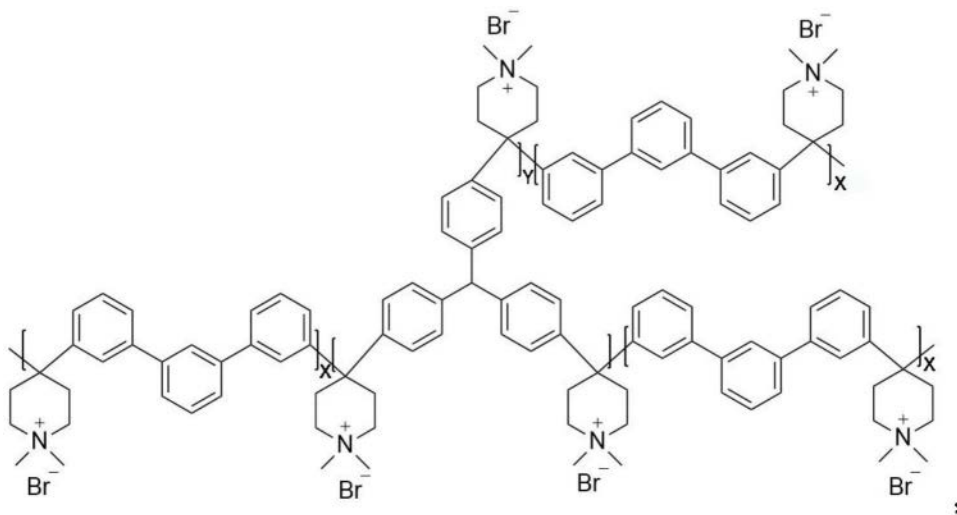
[0139] 阴离子交换树脂G为



[0140]

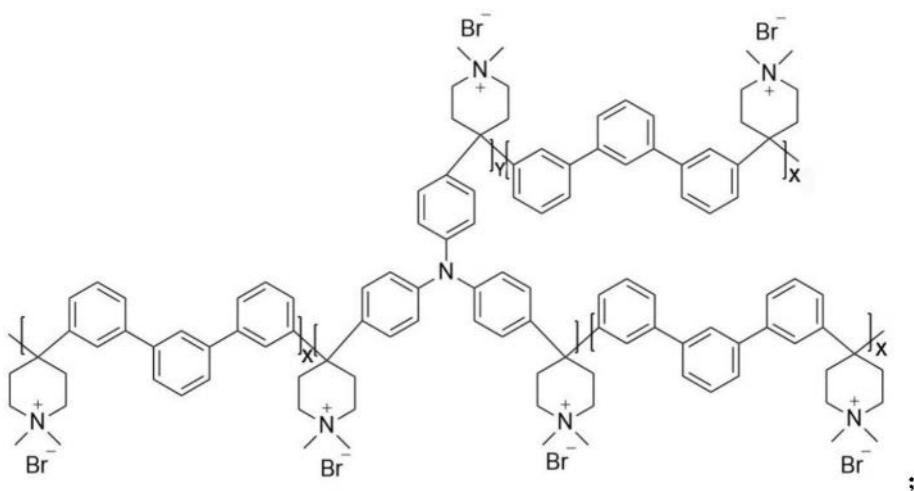
[0141] 阴离子交换树脂H为

[0142]



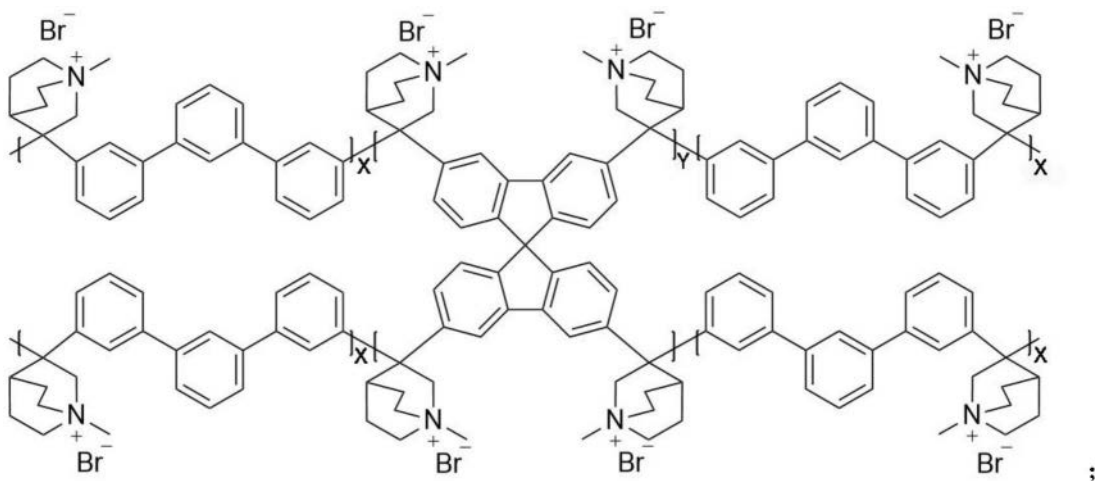
[0143] 阴离子交换树脂I为

[0144]



[0145] 阴离子交换树脂J为

[0146]



[0147] 测试例1

[0148] 1. 测试对象

[0149] 本测试例以实施例1~10制得的阴离子交换膜作为测试对象。

[0150] 2. 测试项目及测试方法

[0151] (1) 溶解性测试

[0152] 将阴离子交换树脂分别溶于一定量的二甲基亚砷中,于80℃下观察其24小时内的溶解性。

[0153] 溶解性评级标准:溶解性好,标记为“++”;微溶,标记为“-+”;不能溶解,标记为“-”。

[0154] (2) 机械性能测试

[0155] 测试方法:

[0156] 在温度为 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 $50\% \pm 10\%$ 的恒温恒湿条件下,测量阴离子交换膜的厚度及宽度。将参试的阴离子交换膜置于试验夹具中,测定拉伸强度和断裂伸长率时可以采用不同的拉伸速度,在 $50\text{mm}/\text{min} \sim 200\text{mm}/\text{min}$ 范围内选取。对于每种拉伸速度,应分别适用单独的试样。样品断裂后,读取相应的负荷值。

[0157] a. 拉伸强度:阴离子交换膜在纯拉伸力的作用下,断裂时所能承受的最大荷载与受拉伸膜材宽度的比值,分为横向和纵向拉伸强度,用以评价膜的机械强度;

[0158] b. 断裂伸长率:阴离子交换膜断裂前所受的最大载荷下断裂时两点间距离与原始长度的比值。表示碱性膜拉伸到断裂前能够承受的最大形变量,用以表示阴离子交换膜的柔韧性。

[0159] (3) 吸水溶胀性能测试

[0160] 测试方法:

[0161] a. 将阴离子交换膜裁剪呈 $1\text{cm} \times 4\text{cm}$ 大小,放入 1M KOH 中换碱三次,在80℃去离子水中进行溶胀性能测试;

[0162] b. 将阴离子交换膜裁剪呈 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 大小,放入 1M KOH 中换碱三次,在80℃去离子水进行吸水性能测试。

[0163] (4) OH^- 离子电导率性能(电导率测试膜状态为 OH^- @80℃@纯水)

[0164] 裁切 $10\text{mm} \times 45\text{mm}$ 的阴离子交换膜作为样品。将样品放入 1M KOH 水溶液中,在80℃下离子交换24小时。完成后用去离子水洗涤至中性,并保存于去离子水中。测试前用测厚仪与直尺分别测量阴离子交换膜厚度与宽度,分别取三处测试的平均值为宽度a、厚度b,每组样品至少取3个点。

[0165] 离子电导率测试装置如图1所示,采用四电极探针法来测试。首先,将样品平铺于铂丝电极上方、无折皱,保证样品与铂丝电极的良好接触,然后轻置上盖,并用扳手将螺丝拧紧,拧紧后样品应该无突起现象,完成测试模块的组装。

[0166] 测试夹具与温湿度控制系统连接。连接完成后,通 N_2 (99.999%,下同)吹扫,两侧流速均设定为 500sccm 。增湿条件设定为100% RH,保证管线的温度比测试装置温度高 5°C ;实际测试温度依据需求进行设定。然后启动温湿度装置,等达到设定的条件后开始电解过程,全程保持 N_2 吹扫,气体流量不变。

[0167] (5) 电解水测试

[0168] 采用恒电流法对需测试的阴离子交换膜进行电解处理,在2V的电解电势内可对电解电流值进行调整以适应实际的测试需求。在电解过程中,电极发生电化学反应,使阴离子交换膜中的碳酸(氢)根离子以 CO_2 气体形式排出,直到膜中所有阴离子原位交换为 OH^- 。电解是否达到平衡依据测试过程过电势变化情况判断,一般电解至电势波动值小于1%时,判定电解过程结束,系统达到了平衡状态。

[0169] a. EIS测试过程

[0170] 电解平衡后进行EIS测试,选择电流扰动模式,频率范围为0.1Hz~1.0MHz,扰动幅度为1mA,得到阻抗谱图。从谱线的低频部分与实轴的交点读取阴离子交换膜的阻抗值R,根据下式计算出样品的in-plane离子电导率:

[0171] $\sigma = 1 / (a \times b \times R)$

[0172] 式中:

[0173] σ ——为样品的in-plane离子电导率,单位为毫西门子每厘米(mS/cm);

[0174] l——为电极间距离,单位为厘米(cm);

[0175] a——为膜样品的宽度,单位为厘米(cm);

[0176] b——为膜样品的厚度,单位为厘米(cm);

[0177] R——为膜样品的测量阻抗,单位为欧姆(Ω)。

[0178] b. 极化性能测试

[0179] 在阳极铁酸镍-阴极铂碳催化体系60°C@1M KOH下,测试碱性膜单池的极化曲线。

[0180] c. 氧中氢测试

[0181] 对阳极侧的氧气进行GC在线测试,获取氧中氢数据。

[0182] 3. 测试结果

[0183] 本测试例的测试结果在表3和表4中记录,基于表3中的数据作出图2,图2展示了本测试例测试对象的拉伸强度与断裂伸长率的测试结果比对,基于表4中的数据作出图3、图4,图3展示了本测试例测试对象的离子电导率、吸水率和溶胀率的测试结果比对,图4展示了应用本测试测试对象的碱性膜单池的氧中氢含量以及极化性能的测试结果比对。

[0184] 从测试结果中可以看到,实施例1制得的阴离子交换树脂均同时满足:测得的拉伸强度和断裂伸长率均达到较高水平;测得的溶胀率处于较低的水平;测得的电导率处于较高水平。由此说明,实施例1所制得的阴离子交换树脂均同时兼具良好的结构稳定性、导电性能以及抗溶胀特性。将上述阴离子交换树脂进一步应用于电解水试验中,基于上述阴离子交换树脂所具备的上述优越性能,从而能够抑制应用其的电解水体系在工作过程中所产生的氢气跨膜运输,由此,能够使电解水体系的氧中氢控制在比较低的水平,保障了电解水体系的工作安全性,同时,又能够使电解水体系保持良好的离子传输效应,保证电化学工作效率。

[0185] 通过对本测试例的测试结果进行进一步比对,在反应原料的选择上,以下实施例两两之间构成对照,实施例2和实施例7、实施例3和实施例8、实施例4和实施例9,互为对照的实施例之间的区别在于所选择的单体I的物料种类。通过比对,在上述互为对照的实施例之中,采用对三联苯作为用于制备阴离子交换树脂的单体I,对应制得的阴离子交换树脂的性能更佳。

[0186] 表3. 本测试例的参试阴离子交换树脂及阴离子交换膜的性能检测结果统计

[0187]

组别	溶解性 测试	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	吸水率 (%)	溶胀率 (%)	离子电导 率(mS/cm)
实施例 1	++	69	25.5	25	2.5	195
实施例 2	—+	59	19.9	40	6.1	177
实施例 3	++	61	22.6	33	5.4	185
实施例 4	++	65	24.0	30	4.0	190
实施例 5	—+	57	18.0	43	8.5	175
实施例 6	++	65	24.7	40	12.1	195
实施例 7	++	56	15.0	52	15.3	185
实施例 8	++	60	18.0	49	14.7	188
实施例 9	++	63	22.0	44	13.5	190
实施例 10	++	55	14.5	54	13.4	180

[0188] 表4.阴离子交换膜的电解水应用性能测试结果统计

[0189]

组别	氧中氢 (vol/%)@0.2A/cm ²	极化性能 (V@1A/ cm ²)	内阻(Ω cm ²)
实施例 1	1.07	1.68	0.118
实施例 2	1.38	1.79	0.162
实施例 3	1.32	1.75	0.157
实施例 4	1.24	1.71	0.142
实施例 5	1.44	1.82	0.177
实施例 6	1.26	1.71	0.147
实施例 7	1.50	1.83	0.174
实施例 8	1.47	1.80	0.164
实施例 9	1.37	1.75	0.151
实施例 10	1.91	1.88	0.183

[0190] 实施例11~16、对比例1、对比例2

[0191] 分别以实施例1、实施例4作为参照,以制备阴离子交换膜过程中所使用的单体用量配比作为变量,设计实验,从而展现原料单体的用量配比对阴离子树脂及阴离子交换膜的产品性能影响情况。

[0192] (1)以实施例1作为参照

[0193] 以实施例1作为参照,设置实施例11、实施例12、实施例13、实施例14,上述各实施例之间的变量为:制备阴离子交换膜过程中所取用的对三联苯和1,3,5-三苯基苯的量,各实验组对应的对三联苯和1,3,5-三苯基苯的取用量如表5所示,除了表5所示变量以外,上述各实施例的其他实验操作及原料取用均与实施例1严格保持一致。

[0194] 表5.实施例1、实施例11~14对应的对三联苯和1,3,5-三苯基苯投料量

[0195]	组别	对三联苯投料量/mol	1, 3, 5-三苯基苯投料量/mol
	实施例 1	0.27	0.03
[0196]	实施例 11	0.285	0.015
	实施例 12	0.255	0.045
	实施例 13	0.291	0.009
	实施例 14	0.246	0.054

[0197] (2)以实施例4作为参照

[0198] 以实施例4作为参照,设置实施例15、实施例16、对比例1、对比例2,上述实施例、对比例之间的变量为:制备阴离子交换膜过程中所取用的对三联苯和三苯胺的量,上述各实施例、对比例对应的对三联苯和三苯胺的取用量如表6所示,除了表6所示变量以外,上述各实施例、对比例的其他实验操作及原料取用严格保持一致。

[0199] 表6.实施例4、实施例15、实施例16、对比例1、对比例2对应的对三联苯和三苯胺投料量

[0200]	组别	对三联苯投料量/mol	三苯胺投料量/mol
	实施例4	0.27	0.03
	实施例15	0.285	0.015
	实施例16	0.255	0.045
	对比例1	0.291	0.009
	对比例2	0.246	0.054

[0201] 上述各实施例、对比例在制备阴离子交换树脂的过程中步骤S4完成后得到的含氮支化聚合物对应的重均分子量以及多分散指数PDI如表7所示,为了方便比对,表7中也载入了实施例1、实施例4制得的含氮支化聚合物的重均分子量以及多分散指数PDI。

[0202] 表7.各实施例和对比例制得的含氮支化聚合物的重均分子量以及PDI

[0203]	组别	含氮支化聚合物重均分子量(g/mol)	含氮支化聚合物多分散指数 PDI
	实施例 1	101431	1.97

[0204]	实施例 11	94145	1.85
	实施例 12	123805	2.1
	实施例 13	40674	1.80
	实施例 14	134503	2.55
	实施例 4	85690	1.89
	实施例 15	81802	1.83
	实施例 16	89012	1.93
	对比例 1	35623	1.77
	对比例 2	92351	2.76

[0205] 测试例2

[0206] 1. 测试对象

[0207] 本测试例以实施例11~16、对比例1、对比例2制得的阴离子交换膜作为测试对象。

[0208] 2. 测试项目及测试方法

[0209] 本测试例的测试项目具体如下,本测试例每项测试项目的测试方法均与测试例1中对应的测试项目的测试方法保持一致。

[0210] (1) 溶解性测试

[0211] (2) 机械性能测试

[0212] a. 拉伸强度

[0213] b. 断裂伸长率

[0214] (3) 吸水溶胀性能测试

[0215] (4) OH⁻离子电导率性能(电导率测试膜状态为OH⁻@80°C@纯水)

[0216] (5) 电解水测试

[0217] a. EIS测试过程

[0218] 3. 测试结果

[0219] 本测试例的测试结果在表8和表9中记录,基于表8中的数据作出图5,图5展示了本测试例测试对象的拉伸强度与断裂伸长率的测试结果比对,基于表9中的数据作出图6、图7,图6展示了本测试例测试对象的离子电导率、吸水率和溶胀率的测试结果比对,图7展示了应用本测试例测试对象的碱性膜单池的氧中氢含量以及极化性能的测试结果比对。

[0220] 将实施例1与实施例11、实施例12、实施例13、实施例14提供的测试对象的测试结果进行对比,将实施例4与实施例15、实施例16、对比例1、对比例2提供的测试对象的测试结果进行对比,可以呈现在制备阴离子交换树脂的过程中,单体I和单体II的配比对阴离子交换树脂的产品性能所带来的影响。结合本说明书表7所展示的内容可知,在使用相同种类反应原料的前提下,单体I和单体II的配比会使得含氮支化聚合物的重均分子量以及多分散指数PDI发生改变,在实施例11~16、对比例1、对比例2中,对比例1制得的含氮支化聚合物对应的重均分子量偏低,低于40000g/mol,而对比例2制得的含氮支化聚合物对应的多分散

指数PDI偏高,高于2.6。进一步考察表8中展示的测试结果,对比例1制得的阴离子交换树脂的电导率偏低,而对比例2制得的阴离子交换树脂则存在拉伸强度偏低、断裂伸长率偏低、溶胀率偏高的问题,而实施例11~16制得的阴离子交换树脂则均可以兼具较高的拉伸强度、较大的断裂伸长率、较低的溶胀率以及较高的电导率。由此说明,当用于制备阴离子交换树脂的含氮支化聚合物不能同时满足重均分子量达到不低于40000g/mol且多分散指数 $PDI \leq 2.6$,则阴离子交换树脂无法克服离子电导率、结构稳定性、吸水溶胀特性之间的trade-off效应。

[0221] 依据上述实验结果分析,实施例11、实施例12、实施例13、实施例14、对比例1、对比例2分别制得的阴离子交换树脂均能够兼具较高的离子电导率、良好的结构稳定性以及较低的吸水溶胀特性,在此基础上,将上述实验组分别与各自作为设置参照的实施例1实验组进行测试结果比对,可知在制备阴离子交换树脂的过程中,将单体I和单体II的投料摩尔比控制在单体I:单体II=85-95:5-15,由此更容易制得同时满足重均分子量达到不低于40000g/mol且多分散指数 $PDI \leq 2.6$ 的含氮支化聚合物。

[0222] 表8.本测试例的参试阴离子交换树脂及阴离子交换膜的性能检测结果统计

[0223]	组别	溶解性	拉伸强度	断裂伸长率	吸水率	溶胀率	离子电导
		测试	(MPa)	(%)	(%)	(%)	率(mS/cm)
[0224]	实施例 1	++	69	25.5	25	2.5	195
	实施例 11	++	56	20.5	44	9.7	155
	实施例 12	—+	69	24	30	4.8	178
	实施例 13	++	46	18.8	56	15.6	145
	实施例 14	—+	50	19.7	40	13.3	150
	实施例 4	++	65	24	30	3.8	190
	实施例 15	++	55	19.5	50	11.1	150
	实施例 16	++	62	20.0	34	7.9	169
	对比例 1	++	39	15.5	60	19.4	145
	对比例 2	—+	47	17.6	45	16.3	138

[0225] 表9.阴离子交换膜的电解水应用性能测试结果统计

[0226]	组别	氧中氢 (vol/%)@0.2A/cm ²	极化性能 (V@1A/cm ²)	内阻(Ω cm ²)
	实施例 1	1.07	1.68	0.118
	实施例 11	1.48	1.72	0.130
	实施例 12	1.10	1.70	0.121
	实施例 13	2.20	1.96	0.185
	实施例 14	1.98	1.93	0.181
	实施例 4	1.24	1.71	0.142
	实施例 15	1.50	1.76	0.150
	实施例 16	1.28	1.81	0.145
	对比例 1	2.30	1.99	0.190
	对比例 2	2.28	1.98	0.184

[0227] 实施例17、对比例3~6

[0228] 本实施例分别以实施例1、实施例2、实施例3、实施例4、实施例5作为对照,设置实施例和对比例制备阴离子交换膜,相对应的实验组之间用于制备阴离子交换膜所取用的单体I和单体II的物料种类相同,各实验组的对照情况以及制备阴离子交换膜所采用的具体方法在下文中具体记载。

[0229] (1) 实施例17

[0230] 以实施例1作为参照,实施例17制备阴离子交换膜的方法如下:

[0231] S1.将0.27mmol对三联苯和0.03mmol 1,3,5-三苯基苯和0.36mol 3-奎宁环酮盐酸盐溶于100mL二氯甲烷中,在0℃下搅拌,同时缓慢滴加240mL三氟甲磺酸和22.8mL三氟乙酸,滴加完毕后,继续搅拌72小时,得到粘稠溶液,将粘稠溶液依次用纯水、1molNaOH水溶液、纯水洗涤,在100℃下干燥30小时,得到淡黄色粉末状的含氮支化聚合物。

[0232] S2.将0.1mol含氮支化聚合物和0.15mol碘甲烷溶解在二甲基亚砜中,60℃下搅拌反应10小时,反应完成后,将所得的产物用纯水洗涤三次,在100℃下干燥30小时,得到淡黄色粉末状的阴离子交换树脂。

[0233] S3.将阴离子交换树脂溶于N,N-二甲基乙酰胺中,得到聚合物溶液,将聚合物溶液在玻璃板上涂膜,在80℃烘箱中干燥5小时,再升温到120℃烘继续20小时,得到碘离子交换膜。

[0234] S4.在室温条件下,将碘离子交换膜置于1M的NaOH水溶液中浸泡5小时,将薄膜拿出来后用纯水洗涤,氮气保护下于100℃烘箱中干燥5小时,得到阴离子交换膜。

[0235] (2) 对比例3

[0236] 以实施例2作为参照,对比例3制备阴离子交换膜的方法如下:

[0237] S1.将对0.27mol三联苯、0.03mmol三蝶烯和0.36mol 3-奎宁酮加入100mL二氯甲

烷中,用磁力搅拌器在冰水浴、空气气氛下搅拌10分钟,得到淡黄色混合溶液,然后将240mL 三氟甲烷磺酸酐(TFSA)滴加到上述白色混合溶液中,滴加完后搅拌反应36h,将得到的粘性溶液倒入200mL+200mL的水和甲醇混合溶液中,析出黄色聚合物;将上述黄色聚合物搅碎后过滤收集,用1M K_2CO_3 的溶液在室温下搅拌洗涤12小时以中和掉反应残留的酸,然后用去离子水洗涤三次,在80℃的真空烘箱中干燥12小时,得到了含氮支化聚合物。

[0238] S2.将S1中得到的0.1mol聚合物溶解在30mL DMSO中,在室温下搅拌30分钟,然后加入 K_2CO_3 和0.15mol碘甲烷,在室温下黑暗中搅拌12小时,随后加热到60℃搅拌6小时,将得到的粘性溶液中加入200mL乙醚,将黄色沉淀过滤,用去离子水冲洗3次,80℃真空烘箱干燥12小时,得到阴离子交换树脂。

[0239] S3.将S2中得到的阴离子交换树脂溶解于15mL DMSO中,聚合物溶液通0.45μm聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤,浇铸在玻璃板上,然后在120℃的溶剂挥发加热台上烘干6小时,完全去除残留溶剂后得到40μm厚的I-型的聚合物膜。

[0240] S4.将I-型的聚合物膜浸泡在1M KOH溶液中,得到OH-型膜,然后用去离子水洗涤3次,最终得到阴离子交换膜。

[0241] (3) 对比例4

[0242] 以实施例3作为参照,对比例4制备阴离子交换膜的方法如下:

[0243] S3.将0.27mol对三联苯、0.03mol三苯基甲烷和0.36mol 1-甲基-4-哌啶甲醛加入100mL二氯甲烷中,用磁力搅拌器在冰水浴、空气气氛下搅拌10min,得到淡黄色混合溶液,然后将240mL TFSA滴加到上述白色混合溶液中,滴加完后搅拌反应1小时,将得到的粘性溶液倒入200mL+200mL的水和甲醇混合溶液中,析出淡黄色聚合物;将上述黄色聚合物搅碎,将这些碎块经过滤收集,用1M K_2CO_3 的溶液在室温下搅拌洗涤12小时以中和掉反应残留的酸,然后用去离子水洗涤三次,在80℃的真空烘箱中干燥12小时,得到了含氮支化聚合物。

[0244] S2.将0.1mol含氮支化聚合物溶解在DMSO中,在室温下搅拌30分钟,然后加入 K_2CO_3 和0.15mol碘甲烷,在室温下黑暗中搅拌12小时,随后加热到60℃搅拌6小时,将得到的粘性溶液中加入200mL乙醚,将黄色沉淀过滤,用去离子水冲洗3次,80℃真空烘箱干燥12小时,得到阴离子树脂。

[0245] S3.将阴离子树脂(0.4g)溶解于15mL DMSO中,聚合物溶液通过0.45μm聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤,浇铸在玻璃板上,然后在120℃的溶剂挥发加热台上烘干6小时,完全去除残留溶剂后得到40μm厚的I-型的聚合物膜;将I-型的聚合物膜浸泡在1M KOH溶液中,60℃下离子交换12小时,得到OH-型膜,然后用去离子水洗涤3次,最终得到阴离子交换膜。

[0246] (4) 对比例5

[0247] 以实施例4作为参照,对比例5制备阴离子交换膜的方法如下:

[0248] S1.将0.27mol对三联苯加入到250mL三口烧瓶中,然后加入100mL二氯甲烷溶液,随后加入0.36mol N-甲基-4-哌啶酮和0.03mol三苯胺,机械搅拌一段时间后在冰浴条件下缓慢加入22.8mL三氟乙酸、240mL三氟甲磺酸,反应期间维持冰浴条件,反应耗时4小时,溶液变得高度黏稠时,将反应溶液倒入甲醇中析出聚合物粗品,然后用去离子水洗涤至中性,在60℃干燥24h得到含氮支化聚合物。

[0249] S2.称取0.1mol含氮支化聚合物加入200mL二甲基亚砜,溶解后再加入碳酸钾和0.15mol碘甲烷,室温下避光反应36小时左右,反应结束后得到的溶液倒入乙酸乙酯中析出

固体粉末状产物,过滤干燥后用去离子水多次洗涤除去未反应的盐,60℃干燥24小时得到阴离子交换树脂。

[0250] S3.称取0.05g阴离子交换树脂溶解于5mL二甲基亚砷中,将铸膜液离心后浇铸在玻璃模具中,60℃干燥24小时,得到聚合物膜,将聚合物膜在室温下浸泡于1mol/L的NaOH溶液中24小时,然后用去离子水反复清洗、浸泡24小时至中性,即可得阴离子交换膜。

[0251] (5) 对比例6

[0252] 以实施例5作为参照,对比例6制备阴离子交换膜的方法如下:

[0253] S1.将0.27mol对三联苯、0.03mol 9,9-螺二茱和0.36mol 1-甲基-4-哌啶甲醛加100mL入二氯甲烷中,用磁力搅拌器在冰水浴、空气气氛下搅拌10分钟得到淡黄色混合溶液,然后将240mL TFSA滴加到上述白色混合溶液中,滴加完后搅拌反应1小时,将得到粘性溶液倒入200mL+200mL的水和甲醇混合溶液中,析出淡黄色聚合物;将上述黄色聚合物搅碎,将这些碎块经过滤收集,用1M K_2CO_3 的溶液在室温下搅拌洗涤12小时以中和掉反应残留的酸,然后用去离子水洗涤三次,在80℃的真空烘箱中干燥12小时,得到了含氮支化聚合物。

[0254] S2.将0.1mol含氮支化聚合物溶解在DMSO中,在室温下搅拌30分钟,然后加入 K_2CO_3 和0.15mol碘甲烷,在室温下黑暗中搅拌12小时,随后加热到60℃搅拌6小时,将得到的粘性溶液中加入200mL乙醚,将黄色沉淀过滤,用去离子水冲洗3次,80℃真空烘箱干燥12小时,得到季铵化支化型的阴离子交换树脂。

[0255] S3.将阴离子交换树脂(0.4g)溶解于DMSO(15mL)中,聚合物溶液通过0.45 μ m聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤,浇铸在玻璃板上,然后在120℃的溶剂挥发加热台上烘干6小时;完全去除残留溶剂后得到40 μ m厚的I-型的聚合物膜;将I-型的聚合物膜浸泡在1M KOH溶液中,60℃下离子交换12小时,得到OH-型膜,然后用去离子水洗涤3次,最终得到阴离子交换膜。

[0256] 实施例17、对比例3~6在制备阴离子交换树脂的过程中制得的含氮支化聚合物对应的重均分子量以及多分散指数PDI如表10所示。参见实施例17、对比例3~6的设置可知,均分别以实施例1中的特定实验组作为参照,在与作为参照的实施例1采用相同的单体I和单体II的情况下,采用不同的合成方法制备含氮支化聚合物。将表10所展示的数据与表2所展示的数据进行对比可知,制备方法的不同能够对含氮支化聚合物的重均分子量以及多分散指数PDI发生明显的变化。其中,所制得的对比例3至6虽然能够制得重均分子量适宜的含氮支化聚合物,然而该含氮支化聚合物的多分散指数PDI高达2.6以上。

[0257] 表10. 实施例17、对比例3~6制得的含氮支化聚合物的重均分子量以及PDI

[0258]	组别	含氮支化聚合物重均分子 子量(g/mol)	含氮支化聚合物多分散 指数 PDI
	实施例 17	65515	2.44
	对比例 3	91445	2.67
	对比例 4	69910	2.61
	对比例 5	83100	3.16
	对比例 6	93212	2.73

[0259] 测试例3

[0260] 1.测试对象

[0261] 本测试例以实施例17、对比例3~6制得的阴离子交换膜作为测试对象。

[0262] 2.测试项目及测试方法

[0263] 本测试例的测试项目具体如下,本测试例每项测试项目的测试方法均与测试例1中对应的测试项目的测试方法保持一致。

[0264] (1)溶解性测试

[0265] (2)机械性能测试

[0266] a.拉伸强度

[0267] b.断裂伸长率

[0268] (3)吸水溶胀性能测试

[0269] (4)OH⁻离子电导率性能(电导率测试膜状态为OH⁻@80°C@纯水)

[0270] (5)电解水测试

[0271] a.EIS测试过程

[0272] b.极化性能测试

[0273] c.氧中氢测试

[0274] 3.测试结果

[0275] 本测试例的测试结果在表11和表12中记录,基于表11中的数据作出图8,图8展示了本测试例测试对象的拉伸强度与断裂伸长率的测试结果比对,基于表12中的数据作出图9、图10,图9展示了本测试例测试对象的离子电导率、吸水率和溶胀率的测试结果比对,图10展示了应用本测试例测试对象的碱性膜单池的氧中氢含量以及极化性能的测试结果比对。

[0276] 如上所述,在用于制备含氮支化聚合物的单体原料种类相同的情况下,制备方法会对含氮支化聚合物的重均分子量以及多分散注释PDI构成影响。本测试例的测试结果显示,在本测试例的测试对象中,由实施例17所提供的阴离子交换树脂能够兼具较高的离子电导率、良好的结构稳定性以及较低的吸水溶胀特性,综合性能明显优于对比例3~6所分别制得的阴离子交换树脂。但是将实施例17的阴离子交换树脂与实施例1制得的阴离子交换树脂进行对比,实施例1制得的阴离子交换树脂的综合性能更佳。

[0277] 表11.本测试例的参试阴离子交换树脂及阴离子交换膜的性能检测结果统计

[0278]

组别	溶解性 测试	拉伸强 度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	吸水率 (%)	溶胀率 (%)	离子电导 率(mS/cm)
实施例 17	++	55	17.0	30	9.0	180
对比例 3	-+	21	10.0	41	20.3	135
对比例 4	-+	25	11.0	38	19.0	141

[0279]

对比例 5	-+	32	12.2	35	17.4	143
对比例 6	-+	19	9.5	44	21.2	130

[0280] 表12. 阴离子交换膜的电解水应用性能测试结果统计

[0281]

组别	氧中氢 (vol/%)@0.2A/cm ²	极化性能 (V@1A/cm ²)	内阻(Ω cm ²)
实施例 17	2.02	1.79	0.185
对比例 3	2.66	2.09	0.225
对比例 4	2.33	2.06	0.201
对比例 5	2.29	2.02	0.196
对比例 6	2.92	2.13	0.241

[0282] 实施例18~21、对比例7、对比例8

[0283] 以实施例1作为参照,设置实施例18、实施例19、实施例20、实施例21、对比例7、对比例8,以制备阴离子交换膜过程中所采用的酸类催化剂作为变量,设计实验,从而展现酸类催化剂的取用对阴离子树脂及阴离子交换膜的产品性能影响情况。

[0284] 实施例18~21、对比例7、对比例8之间的变量为:制备阴离子交换膜过程中酸类催化剂的种类及用量,上述实施例、对比例在制备阴离子交换膜过程中的酸类催化剂取用情况如表13所示,其中,实施例1、实施例18、实施例19、对比例7、对比例8所采用的酸类催化剂均由三氟乙酸和三氟甲磺酸按照三氟乙酸:三氟甲磺酸=22.8:240的体积比复配而成,而实施例20所采用的酸类催化剂为三氟乙酸,实施例21所采用的酸类催化剂为三氟甲磺酸,表13中展示的酸类催化剂取用当量为以单体Ⅲ的投料量作为当量参照。

[0285] 除了表13所示变量以外,实施例18~21、对比例7、对比例8的其他实验操作及原料取用均与实施例1严格保持一致。

[0286] 表13. 实施例18~21、对比例7、对比例8对应的酸类催化剂取用情况

[0287]	组别	酸类催化剂组成	酸类催化剂 取用当量
	实施例 1	三氟乙酸+三氟甲磺酸	8.3eq
	实施例 18	三氟乙酸+三氟甲磺酸	4eq
	实施例 19	三氟乙酸+三氟甲磺酸	10eq
	对比例 7	三氟乙酸+三氟甲磺酸	2eq
	对比例 8	三氟乙酸+三氟甲磺酸	15eq
	实施例 20	三氟乙酸	8.3eq
	实施例 21	三氟甲磺酸	8.3eq

[0288] 实施例18~21、对比例7、对比例8在制备阴离子交换树脂的过程中步骤S4完成后得到的含氮支化聚合物对应的重均分子量以及多分散指数PDI如表14所示,为了方便比对,表14中也载入了实施例1制得的含氮支化聚合物的重均分子量以及多分散指数PDI。其中,对比例7在制备含氮支化聚合物的过程中,聚合反应失败,导致了所制得的含氮支化聚合物的分子量过低,而对比例8在制备含氮支化聚合物的过程中,聚合时出现暴聚的情况,导致所制得的含氮支化聚合物的分子量不均一。从实施例1、实施例18、实施例19、实施例20、实施例21制备含氮支化聚合物的情况来看,可以知道,采用三氟乙酸、三氟甲磺酸中的任一种或者二者的组合作为用于制备含氮支化聚合物的酸类催化剂,均能够成功地催化原料单体发生聚合反应,成功制备含氮支化聚合物。

[0289] 表14. 实施例18~21、对比例7、对比例8制得的含氮支化聚合物的重均分子量以及PDI

[0290]	组别	含氮支化聚合物重均分子量(g/mol)	含氮支化聚合物多分散指数 PDI
	实施例 1	101431	1.97
	实施例 18	34761	1.66
	实施例 19	98952	1.75
	对比例 7	/	/
[0291]	对比例 8	/	/
	实施例 20	41200	1.43
	实施例 21	98431	1.73

[0292] 注:“/”代表为制备含氮支化聚合物的聚合反应时反应失败无膜材性能数据或爆聚导致分子量不均一、聚合物不溶解无法得出膜材性能数据。

[0293] 测试例4

[0294] 1. 测试对象

[0295] 本测试例以实施例18~21、对比例7、对比例8制得的阴离子交换膜作为测试对象。

[0296] 2. 测试项目及测试方法

[0297] 本测试例的测试项目具体如下,本测试例每项测试项目的测试方法均与测试例1中对应的测试项目的测试方法保持一致。

[0298] (1) 溶解性测试

[0299] (2) 机械性能测试

[0300] a. 拉伸强度

[0301] b. 断裂伸长率

[0302] (3) 吸水溶胀性能测试

[0303] (4) OH⁻离子电导率性能 (电导率测试膜状态为OH⁻@80°C@纯水)

[0304] (5) 电解水测试

[0305] a. EIS测试过程

[0306] b. 极化性能测试

[0307] c. 氧中氢测试

[0308] 3. 测试结果

[0309] 本测试例的测试结果在表15和表16中记录,基于表15中的数据作出图11,图11展示了本测试例测试对象的拉伸强度与断裂伸长率的测试结果比对,基于表16中的数据作出图12、图13,图12展示了本测试例测试对象的离子电导率、吸水率和溶胀率的测试结果比对,图13展示了应用本测试测试对象的碱性膜单池的氧中氢含量以及极化性能的测试结果比对。

[0310] 对比例7、对比例8提供的阴离子交换树脂均不溶解,因此无法测出对比例7、对比例8提供测试对象的相应产品性能。除了对比例7、对比例8以外,本测试例其余的测试对象均具备良好的综合性能。其中,实施例1、实施例20、实施例21在制备含氮支化聚合物的聚合反应中所采用的酸类催化剂的当量相同,在此条件下,实施例1制得的阴离子交换树脂以及阴离子交换膜对应的产品性能表现出明显的综合优势,由此说明,与分别采用三氟乙酸、三氟甲磺酸中的任一种作为用于制备含氮支化聚合物的酸类催化剂相比,将三氟乙酸和三氟甲磺酸二者组合搭配作为用于制备含氮支化聚合物的酸类催化剂,能够起到协同增效的作用,使后续制得的阴离子交换树脂及阴离子交换膜的综合性能得到进一步的提升。

[0311] 表15. 本测试例的参试阴离子交换树脂及阴离子交换膜的性能检测结果统计

组别	溶解性 测试	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	吸水率 (%)	溶胀率 (%)	离子电导率 (mS/cm)
实施例 1	++	69	25.5	25	2.5	195
实施例 18	++	32	12.4	40	17.2	148
[0312] 实施例 19	++	55	19	30	11.3	150
对比例 7	/	/	/	/	/	/
对比例 8	/	/	/	/	/	/
实施例 20	++	28	12	43	20.0	154
实施例 21	++	43	18	35	15.1	165

[0313] 注：“/”代表为制备含氮支化聚合物的聚合反应时反应失败无膜材性能数据或爆聚导致分子量不均一、聚合物不溶解无法得出膜材性能数据。

[0314] 表16.阴离子交换膜的电解水应用性能测试结果统计

组别	氧中氢 (vol/%)@0.2A/cm ²	极化性能 (V@1A/cm ²)	内阻(Ω cm ²)
实施例 1	1.07	1.68	0.118
实施例 18	1.66	1.90	0.151

实施例 19	1.34	1.89	1.146
对比例 7	/	/	/
[0316] 对比例 8	/	/	/
实施例 20	1.79	1.91	0.152
实施例 21	1.30	1.83	0.141

[0317] 注：“/”代表为制备含氮支化聚合物的聚合反应时反应失败无膜材性能数据或爆聚导致分子量不均一、聚合物不溶解无法得出膜材性能数据。

[0318] 实施例22、23

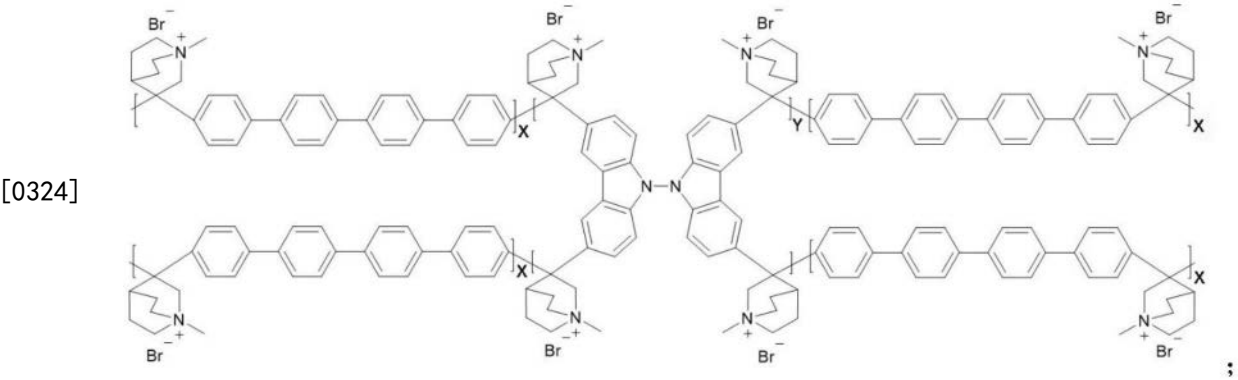
[0319] 实施例22、实施例23分别参照实施例1用于制备阴离子交换膜的方法制备阴离子交换膜,与实施例1构成区别的是,实施例22、实施例23在制备阴离子交换膜的过程中更换了原料中的单体I、单体II和单体III的物料种类,基于所选择的具体的单体I和单体II,对在制备阴离子交换膜中S2、S3所涉及的低聚反应的反应温度及反应时长、高聚反应的反应温度及反应时长进行适应性调整,具体情况如表17所示。除了上述区别以外,实施例22、实施例23的其他实验操作及原料取用均与实施例1严格保持一致。

[0320] 表17. 实施例22、实施例23所设置的实验组以及各组中间的变量设置

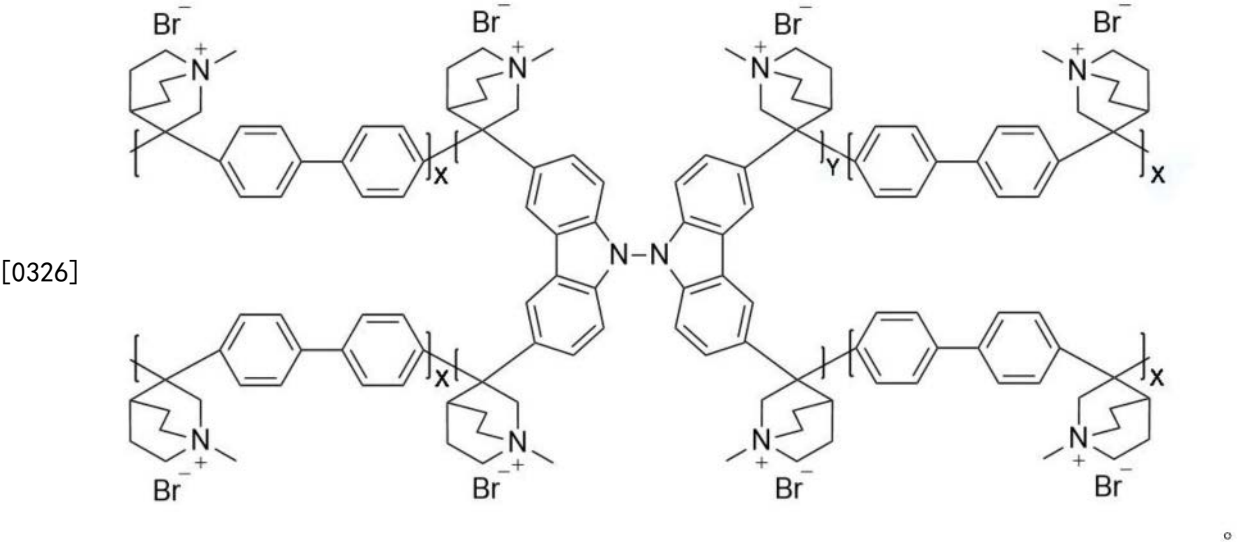
组别	单体 I	单体 II	单体 III	低聚反应		高聚反应	
				温度	时长	温度	时长
[0321] 实施例 26	四联苯	9, 9'-联吡啶	3-奎宁酮	0℃	0. 5h	10℃	4h
实施例 27	二联苯	9, 9'-联吡啶	3-奎宁酮	0℃	1. 5h	10℃	8h

[0322] 实施例22在制备阴离子交换膜的过程中所制得的阴离子交换树脂标记为阴离子交换树脂K, 实施例23在制备阴离子交换膜的过程中所制得的阴离子交换树脂标记为阴离子交换树脂L。

[0323] 阴离子交换树脂K为



[0325] 阴离子交换树脂L为



[0327] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制, 尽管参照上述实施例对本发明进行了详细的说明, 所属领域的普通技术人员应当理解, 可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换, 但这些修改或替换均在本发明的保护范围之内。

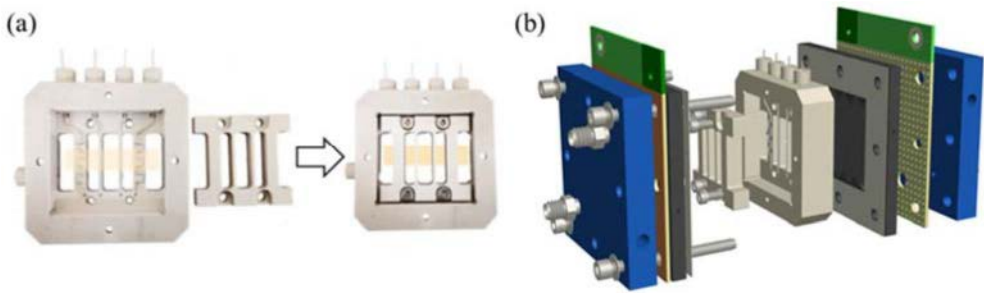


图1

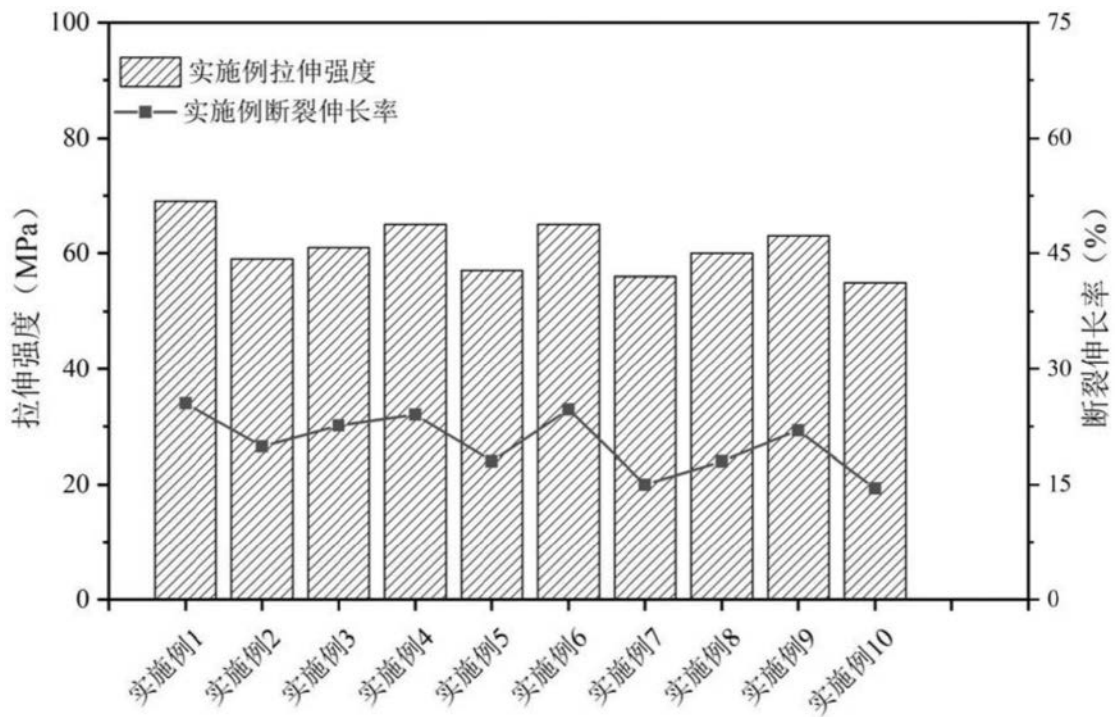


图2

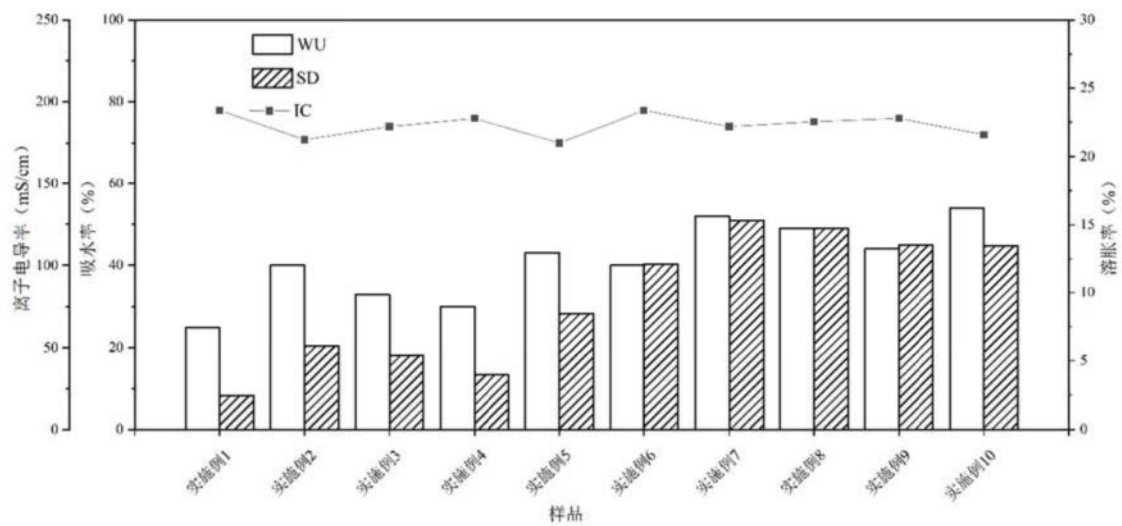


图3

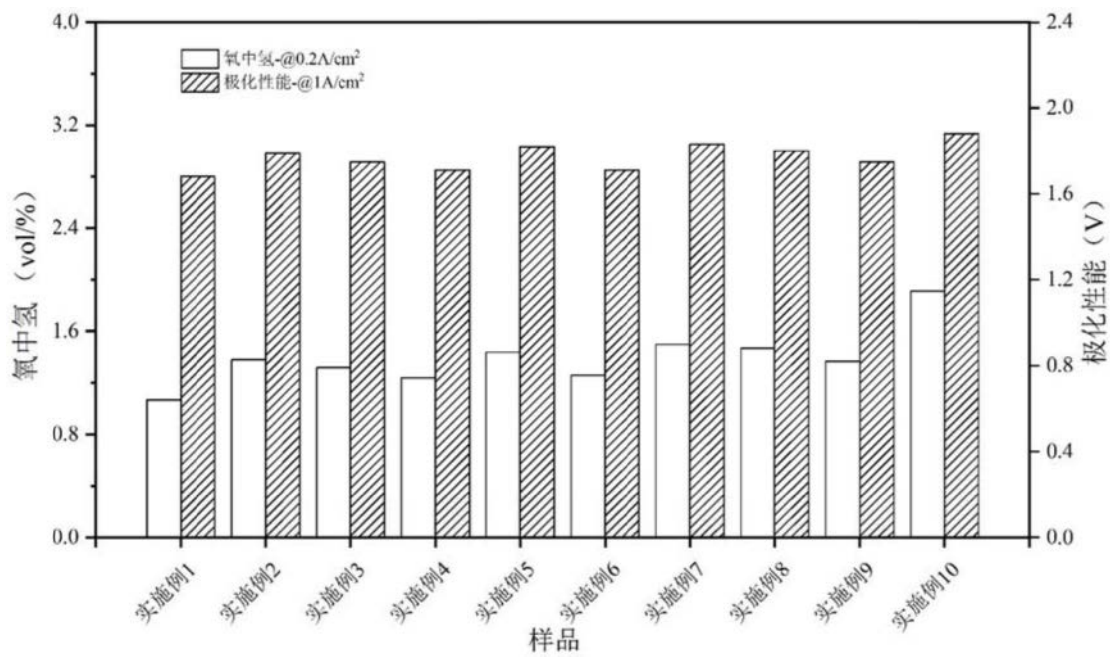


图4

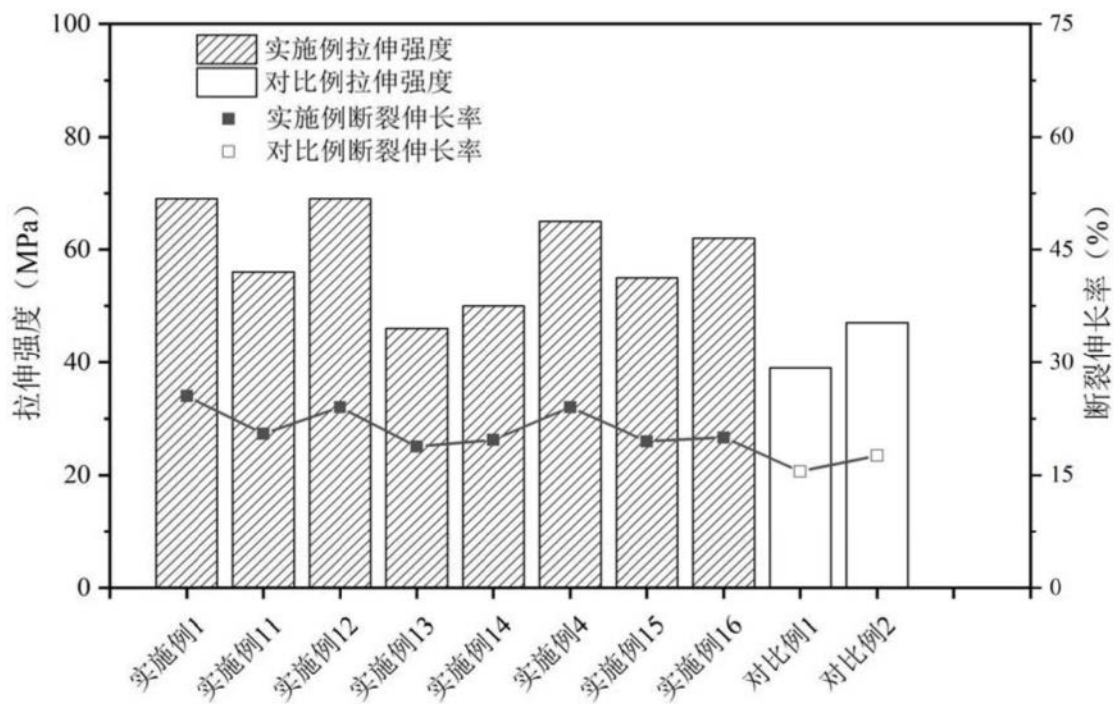


图5

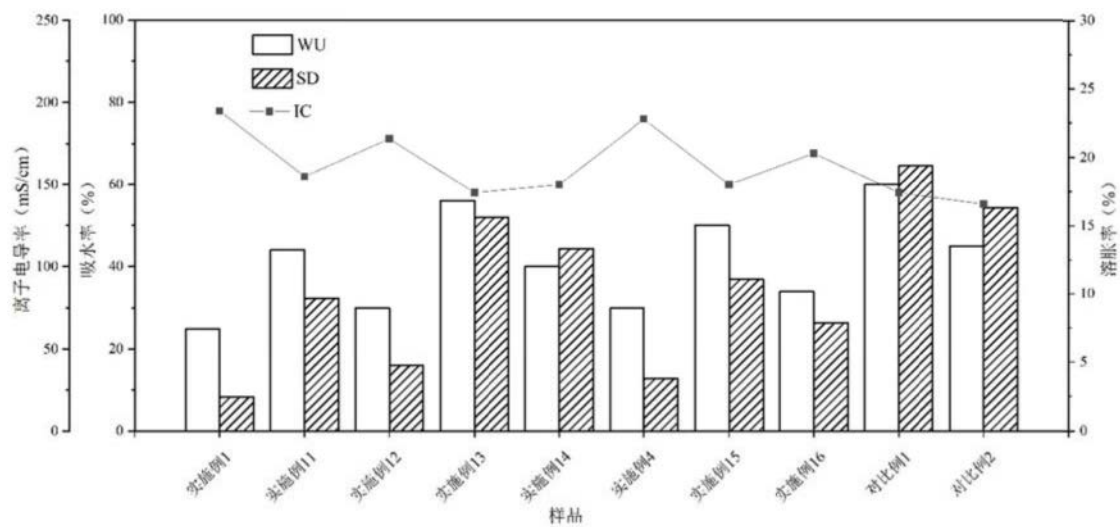


图6

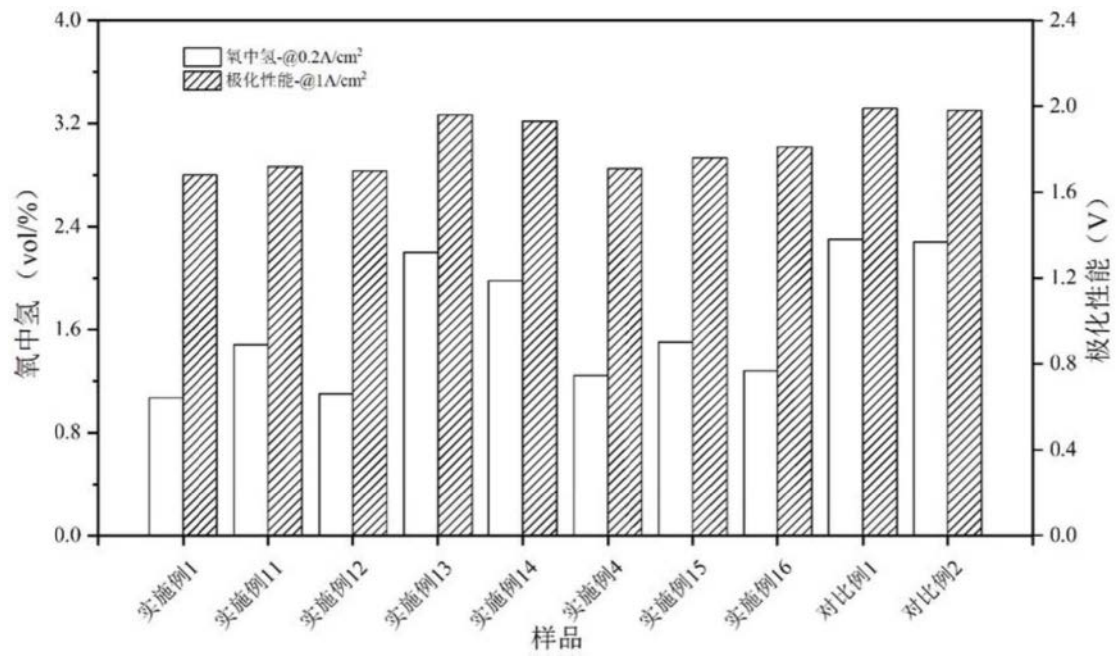


图7

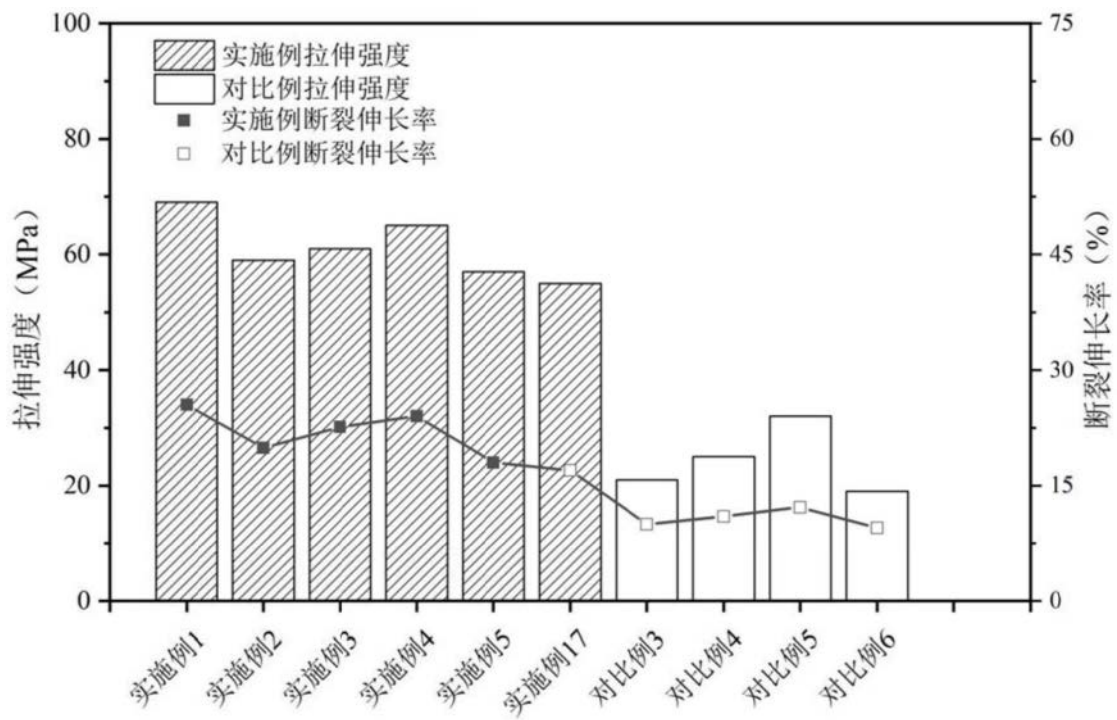


图8

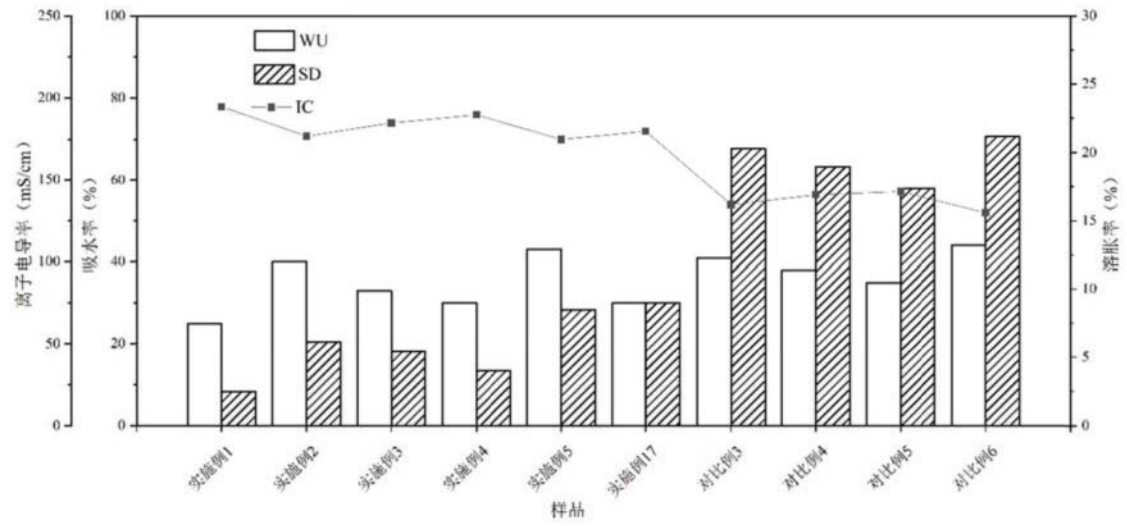


图9

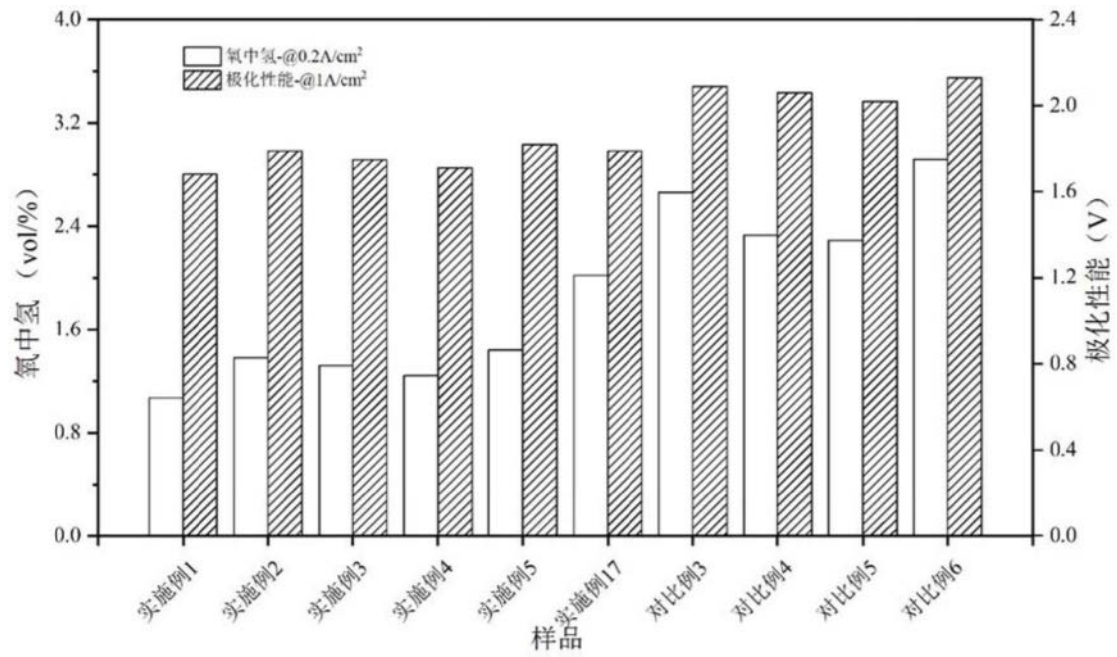


图10

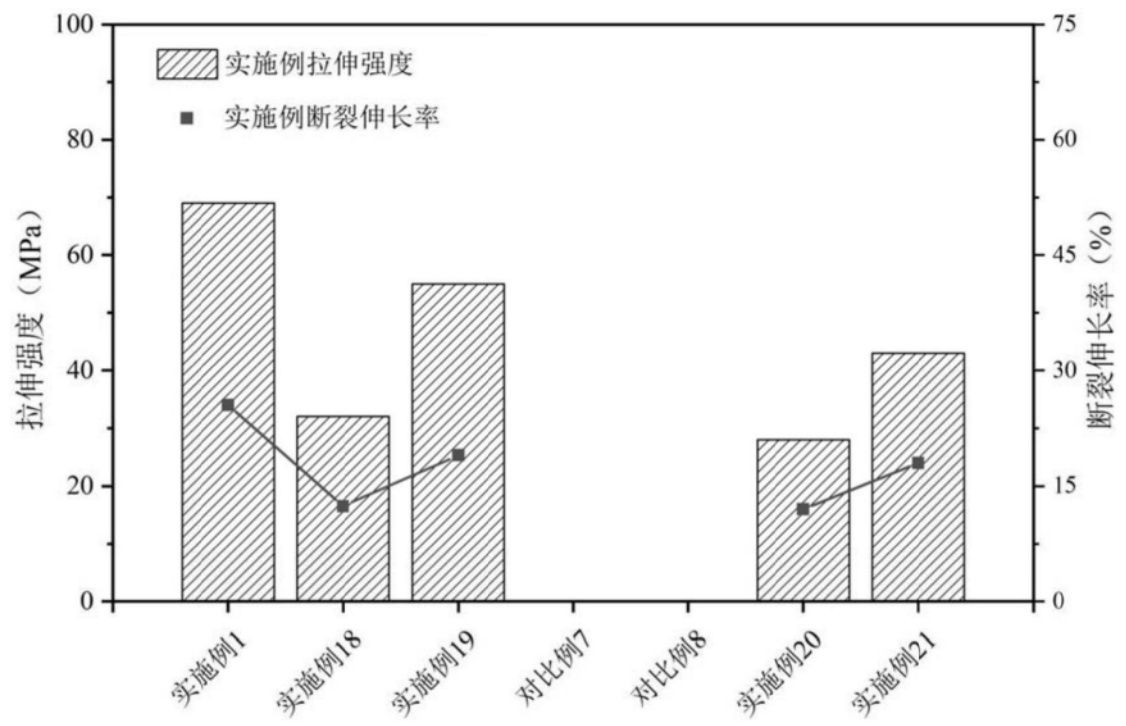


图11

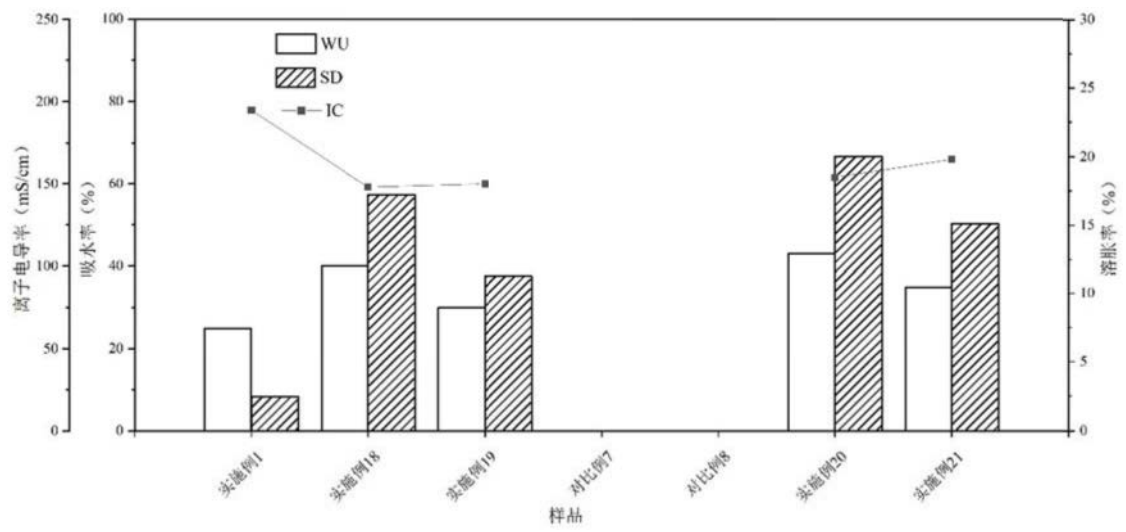


图12

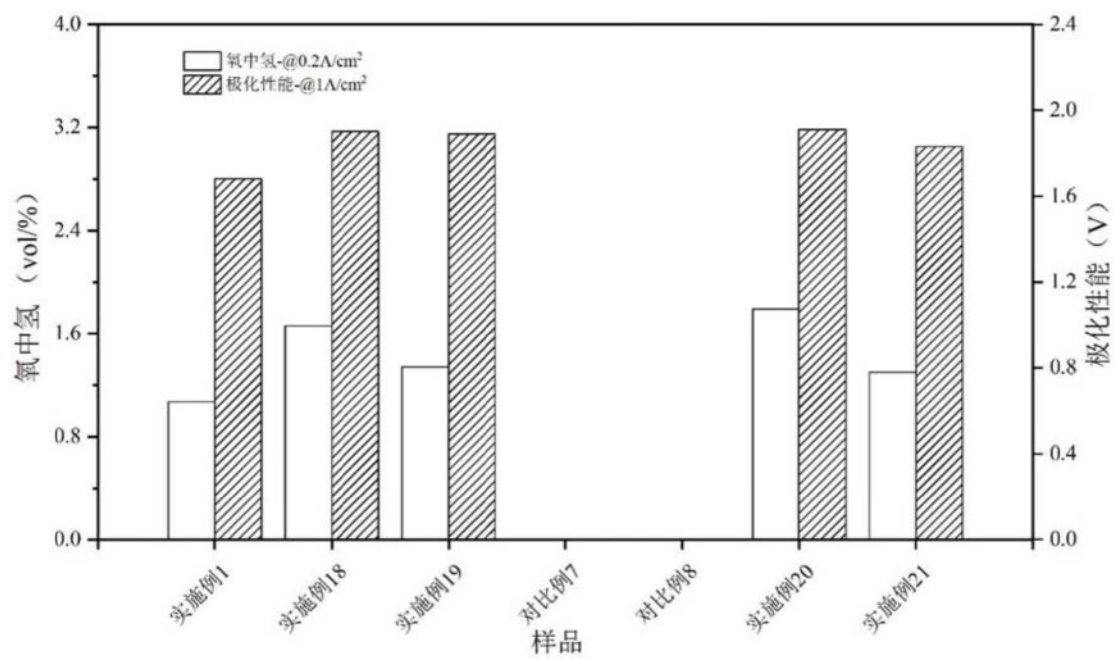


图13