



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110054792 A

(43)申请公布日 2019.07.26

(21)申请号 201910401146.X

B01J 41/14(2006.01)

(22)申请日 2019.05.15

C08L 51/00(2006.01)

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 林本才 徐斐 苏月 储富强

朱志婕 袁宁一 任玉荣 丁建宁

(74)专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事

务所(普通合伙) 32258

代理人 谢新萍

(51)Int.Cl.

C08J 5/22(2006.01)

C08F 287/00(2006.01)

C08F 214/16(2006.01)

C08F 214/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种基于SBS的阴离子交换膜及其制备方法

(57)摘要

本发明属于聚合物膜领域,具体涉及一种基于SBS的阴离子交换膜及其制备方法。首先将卤丙烯接枝到SBS脂肪主链上对SBS进行接枝改性,然后将改性后的SBS通过溶液浇铸法干燥成膜;随后将膜浸泡于胺溶液中,得到卤素型聚合物电解质膜;最后将制得的卤素型聚合物电解质膜浸泡于碱性溶液中进行离子交换,得到OH⁻型阴离子交换膜。该制备方法是将聚合物膜浸泡于胺溶液中,避免了传统季铵型阴离子交换膜制备过程中剧毒物质氯苯醚的使用,制备过程相对简单、绿色、安全。制得的阴离子交换膜的阳离子基团为季铵,且聚合物主链为嵌段结构,有利于形成亲/疏水相分离,进而促进AEM的离子电导率与耐碱稳定性的提高。

1. 一种基于SBS的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,所述制备方法步骤如下:

(a) 将苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)溶解于有机溶剂中,然后向反应体系中加入卤丙烯,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,进行反应;

(b) 将步骤(a)中的反应混合液滴加到醇类溶剂中析出聚合物,干燥,得到SBS的接枝物;

(c) 将步骤(b)中得到的SBS的接枝物再溶解于有机溶剂中,将混合液倒入洁净的聚四氟乙烯模具内,通过溶液浇铸法干燥成膜;随后将膜浸泡于胺溶液中,得到卤素型聚合物电解质膜;

(d) 将制得的卤素型聚合物电解质膜浸泡于碱性溶液中进行离子交换,用去离子水冲洗去除膜表面残留的碱液,得到OH⁻型阴离子交换膜。

2. 如权利要求1所述的基于SBS的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(a)所述有机溶剂为二氯甲烷或四氢呋喃。

3. 如权利要求1所述的基于SBS的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(a)所述SBS中双键的摩尔量与卤丙烯的摩尔量之比为1:1-1:3;AIBN的用量为SBS和卤丙烯质量之和的1%。

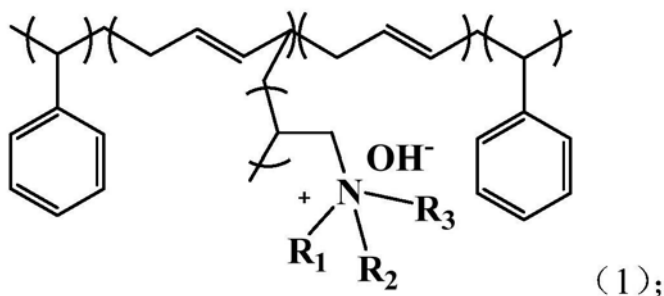
4. 如权利要求1所述的基于SBS的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(a)所述反应温度为40-60℃,反应时间为24-36小时。

5. 如权利要求1所述的基于SBS的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(b)所述洗涤用醇溶剂为甲醇或乙醇。

6. 如权利要求1所述的基于SBS的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(c)所述有机溶剂为二氯甲烷、四氢呋喃或氯苯;干燥温度为40-80℃;胺溶液为:三甲胺水溶液、三己胺水溶液、N,N-二甲基苯胺水溶液、二甲基异丙胺水溶液。

7. 如权利要求1所述的基于SBS的阴离子交换膜的制备方法,其特征在于,步骤(d)所述碱性溶液为60℃1 M KOH或NaOH。

8. 一种如权利要求1所述方法制得的基于SBS的阴离子交换膜,其特征在于,所述阴离子交换膜的化学结构通式为式(1)所示的重复单元:



式中, R_1, R_2, R_3 为甲基,乙基,异丙基或苯基。

一种基于SBS的阴离子交换膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物膜领域,涉及一种基于苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)的阴离子交换膜,具体涉及一种低成本,高性能阴离子交换膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 现如今,由于环境污染与能源短缺问题的日益严重,人们对发展新型清洁能源的渴望愈发强烈。燃料电池作为一种可将燃料(如氢气、甲醇等)直接转换为电能的器件,中间不经过燃烧,故而效率不受卡诺循环的限制。因为燃料电池高效、清洁的优势,受到人们越来越多的关注。聚合物电解质膜作为燃料电池的核心部件,其性能的好坏直接影响电池的工作。一般,燃料电池根据其所用聚合物电解质膜的不同可划分为质子交换膜燃料电池(PEMFC)和阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)。目前,市场上以质子交换膜Nafion膜为主,Nafion膜由于其质子电导率强烈依赖水,当温度升高时,水的挥发导致Nafion膜导电性能下降,严重影响了质子交换膜(PEM)的性能。同时,质子交换膜燃料电池需利用Pt等贵金属作为催化剂,使得电池成本居高不下,进一步限制了质子交换膜燃料电池的发展。

[0003] 阴离子交换膜(AEM)在阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)内起分隔燃料和氧气以及离子传输的双重作用。由于阴离子交换膜燃料电池具有更高的阴极反应动力,并且不需要贵金属作为催化剂。故而被认为可替代质子交换膜成为21世纪下一代新型低成本燃料电池体系的核心。比较典型的阴离子交换膜的制备方法是将阳离子基团(如季铵,咪唑,哌啶,吡咯等)接枝到聚合物(如聚苯醚,聚砜,聚苯并咪唑,聚醚醚酮,聚乙烯等)主链上。然而在这些有机阳离子基团中,基于季铵的阴离子交换膜由于其简单,廉价的制备过程被最为广泛地研究。通常认为聚合物主链将影响到膜的机械性能,热稳定性等;阳离子基团将影响到膜的电导率,耐碱性等。一张理想的阴离子交换膜(AEM)必须具有较高的离子电导率,优异的耐碱性能,良好的机械强度和热稳定性。

[0004] 然而,目前已报道出来的AEM主要具有以下几个不足:(1)OH⁻固有的离子迁移率和季铵基团的解离程度都偏低,导致AEM电导率低;(2)阳离子基团在高温强碱条件下存在Hofmann降解和亲核取代降解等反应导致膜耐碱性较差;(3)较复杂的膜制备过程以及较昂贵的原材料导致膜的成本较高,并与传统能源相比不具有价格优势。

[0005] SBS作为一种目前工业化生产产量最高的热弹性塑料,机械性能优越,价格低廉;其嵌段结构有利于AEM形成亲/疏水相分离结构。目前已有研究报道基于SBS的阴离子交换膜的制备,然而他们大多是将功能基团接枝到苯环上,然而苯环上的季铵基团耐碱稳定性较差(Macromolecules, 2016, 49 (9), 3361-3372);也有文章报道在SBS脂肪主链上进行功能改性,然而其制备过程需用金属催化剂,制过程较复杂(J. Membr. Sci, 2018, 564, 428-435)。因此,基于SBS可制备出一系列低成本,高性能的AEMs,同时寻求一种相对简单,绿色的制备方法势在必行。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了克服现有技术的不足而提供一种低成本、高性能阴离子交换膜。

[0007] 为达到上述目的,本发明提供了一种低成本、高性能的阴离子交换膜的制备方法,它包括以下步骤:

[0008] (a) 将一定量的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)溶解于有机溶剂中,向反应体系中加入适量卤丙烯,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂反应24-36小时;

[0009] 由于卤丙烯自身具有阻聚作用,自交联也只会形成二,三聚体,有利于本发明采用更温和的方法将其接枝到SBS脂肪主链上,对SBS进行接枝改性,其反应简单,安全。

[0010] 通过调控SBS与卤丙烯的比例来调节SBS的接枝率,控制阴离子交换膜的离子交换容量。

[0011] (b) 将步骤(a)中的反应液滴加到醇类试剂中析出,将接枝后的SBS析出沉淀,除去未反应的卤丙烯和卤丙烯低聚物,得到SBS的接枝物,将SBS的接枝物在60℃下真空干燥直至质量恒定不变,通过称量、计算SBS的接枝物相对于原料SBS的质量增加量计算其接枝率。

[0012] (c) 将步骤(b)中的SBS的接枝物再溶解于有机溶剂中,将混合液倒入洁净的聚四氟乙烯模具内,将聚四氟乙烯模具置于40℃烘箱中干燥成膜;随后将膜浸泡于胺溶液中,得到卤素型聚合物电解质膜;

[0013] (d) 将制得的卤素型聚合物电解质膜浸泡于碱性溶液中进行离子交换,用去离子水冲洗去除膜表面残留的碱液,得到OH⁻型阴离子交换膜。

[0014] 其中,步骤(a)中所用到的有机溶剂为二氯甲烷或四氢呋喃;引发剂的用量为SBS和卤丙烯的总质量的1%;反应温度为40-60℃。SBS中双键的摩尔量与卤丙烯的摩尔量之比在1:0.5-1:3之间;通过调控SBS与卤丙烯的比例来调节SBS的接枝率,控制阴离子交换膜的离子交换容量。

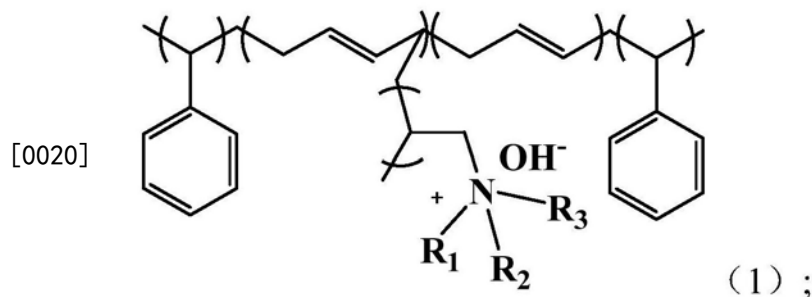
[0015] 步骤(b)中的洗涤溶液为甲醇或乙醇。

[0016] 步骤(c)中的有机溶剂为二氯甲烷、四氢呋喃或氯苯等;干燥温度为40-80℃;胺溶液为:三甲胺水溶液、三己胺水溶液、N,N-二甲基苯胺水溶液、二甲基异丙胺水溶液。。

[0017] 步骤(d)中的碱性溶液为60℃1M KOH或NaOH;

[0018] 浸泡碱溶液是为了进行离子交换,高温更容易交换阴离子,将卤素型膜变为OH⁻型阴离子交换膜。

[0019] 本发明方法制得的一种基于苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)的阴离子交换膜,它的化学结构通式包含式(1)所示的重复单元:



[0021] 式中,R₁,R₂,R₃为甲基,乙基,异丙基或苯基等。

[0022] 由于上述技术方案的运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0023] (1) 该制备方法是將聚合物膜浸泡于胺溶液中,避免了传统季铵型阴离子交换膜制备过程中剧毒物质氯苯醚的使用,制备过程相对简单、绿色、安全。

[0024] (2) 该类阴离子交换膜是基于SBS的聚合物电解质,SBS是目前世界上产量最大的工程塑料,与橡胶性能相近的热塑性弹性体。价格低廉,机械性能优越,可塑性高,成膜性好。

[0025] (3) SBS与卤代烯烃反应条件温和,可操作性强,接枝率高。

[0026] (4) 该类阴离子交换膜的阳离子基团为季铵,且聚合物主链为嵌段结构,有利于形成亲/疏水相分离,进而促进AEM的离子电导率与耐碱稳定性的提高。

附图说明

[0027] 图1为SBS (A)、接枝溴丙烯的SBS (B) 和实施例1中的基于SBS的AEM (C) 的¹H NMR图。

具体实施方式

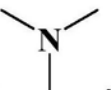
[0028] 下面结合具体实施案例对本发明进行进一步描述:

[0029] 实施例1

[0030] 本实施例提供一种低成本、高性能阴离子交换膜及其制备方法,它包括以下步骤:

[0031] (a) 将2.00g商业化SBS (牌号:SBS791,SBS中双键的含量约为27.55mmol) 溶解于50ml四氢呋喃中,加入过量的溴丙烯(4.58g,37.86mmol) 和引发剂AIBN(用量为SBS和卤丙烯的总质量的1%,0.066g)。60℃下冷凝回流反应36小时,将混合液滴加到乙醇中洗出,干燥,得到溴化SBS。测得接枝率为26.12%。

[0032] (b) 将溴化SBS溶解于四氢呋喃中,40℃在洁净四氟乙烯模具内浇筑成膜。随后将

膜浸泡于三甲胺水溶液中24小时,其结构为 , 得到卤素型聚合物电解质膜。

[0033] (c) 将制得的含卤聚合物电解质膜浸入1M KOH溶液中,在60℃下浸泡24小时,使得卤素阴离子交换成OH⁻,用去离子水除去含卤聚合物电解质膜表面残余的KOH即可。

[0034] 所制备出的阴离子交换膜的离子交换容量为1.72meq g⁻¹;室温下吸水率与溶胀度分别为45.28%和2.56%;拉伸强度与断裂伸长率分别为1.23MPa和249%;离子电导率室温下为17.97mS cm⁻¹;将该膜浸泡于60℃、1M KOH溶液中240小时,室温下测试其电导率仅下降21.48%,证明其具有较好的耐碱稳定性。

[0035] 实施例2

[0036] 本实施例提供一种低成本、高性能阴离子交换膜的制备方法,其制备过程与实施例一中的步骤基本一致

[0037] (a) 将2.00g商业化SBS (牌号:SBS791,SBS中双键的含量约为27.55mmol) 溶解于50ml四氢呋喃中,加入过量的溴丙烯(2.75g,22.72mmol) 和引发剂AIBN(用量为SBS和卤丙烯的总质量的1%,0.048g),60℃下冷凝回流反应36小时,将混合液滴加到乙醇中洗出,干燥,得到溴化SBS所得的溴化SBS的接枝率为14.86%。

[0038] 其他步骤同实施例1。

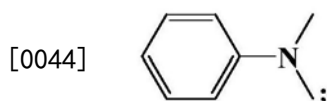
[0039] 最终测得OH⁻型阴离子交换膜的性能参数为:离子交换容量为1.07meq g⁻¹;室温下吸水率与溶胀度分别为12.23%和0.88%;拉伸强度与断裂伸长率分别为2.1MPa和165%;离子电导率室温下为9.21mS cm⁻¹;将该膜浸泡于60℃、1M KOH溶液中240小时,室温下测试其电导率仅下降12.26%,证明其具有较好的耐碱稳定性。

[0040] 实施例3

[0041] 本实施例提供一种低成本、高性能阴离子交换膜的制备方法,其制备过程与实施例一中的步骤基本一致。

[0042] (a) 将2.00g商业化SBS(牌号:SBS791,SBS中双键的含量约为27.55mmol)溶解于50ml四氢呋喃中,加入过量的氯丙烯(2.47g,32.33mmol)和引发剂AIBN(用量为SBS和卤丙烯的总质量的1%,0.093g),60℃下冷凝回流反应36小时,将混合液滴加到乙醇中洗出,干燥,得到氯化SBS。

[0043] 另外,步骤b中所用的胺溶液为N,N-二甲基苯胺的水溶液,其结构为



[0045] 其他同实施例1。

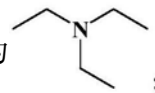
[0046] 最终测得OH⁻型阴离子交换膜的性能参数为:离子交换容量为1.69meq g⁻¹;室温下吸水率与溶胀度分别为35.23%和1.67%;拉伸强度与断裂伸长率分别为2.0MPa和152%;离子电导率室温下为12.22mS cm⁻¹;将该膜浸泡于60℃、1M KOH溶液中240小时,室温下测试其电导率仅下降22.33%,证明其具有较好的耐碱稳定性。

[0047] 实施例4

[0048] 本实施例提供一种低成本、高性能阴离子交换膜的制备方法,其制备过程与实施例1中的步骤基本一致。

[0049] (a) 将2.00g商业化SBS(牌号:SBS791,SBS中双键的含量约为27.55mmol)溶解于50ml四氢呋喃中,加入过量的碘丙烯(7.30g,43.48mmol)和引发剂AIBN(用量为SBS和卤丙烯的总质量的1%,0.093g),60℃下冷凝回流反应36小时,将混合液滴加到乙醇中洗出,干燥,得到碘化SBS。

[0050] 另外,步骤b中所用的胺溶液为三己胺的水溶液,其结构为



[0051] 其他步骤同实施例1。

[0052] 最终测得OH⁻型阴离子交换膜的性能参数为:离子交换容量为1.90meq g⁻¹;室温下吸水率与溶胀度分别为46.22%和3.02%;拉伸强度与断裂伸长率分别为1.9MPa和158%;离子电导率室温下为17.11mS cm⁻¹;将该膜浸泡于60℃、1M KOH溶液中240小时,室温下测试其电导率仅下降25.66%,证明其具有较好的耐碱稳定性。

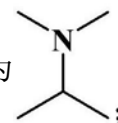
[0053] 实施例5

[0054] 本实施例提供一种低成本、高性能阴离子交换膜的制备方法,其制备过程与实施例1中的步骤基本一致

[0055] (a) 将2.00g商业化SBS(牌号:SBS791,SBS中双键的含量约为27.55mmol)溶解于50ml四氢呋喃中,加入适量氯丙烯(4.43g,57.97mmol)和引发剂AIBN(用量为SBS和卤丙烯

的总质量的1%, 0.090g), 60°C下冷凝回流反应36小时, 将混合液滴加到乙醇中洗出, 干燥, 得到氯化SBS。

[0056] 另外, 步骤b中所用的胺溶液为二甲基异丙胺的水溶液, 其结构为



[0057] 最终测得OH⁻型阴离子交换膜的性能参数为: 离子交换容量为2.01meq g⁻¹; 室温下吸水率与溶胀度分别为57.27%和4.97%; 拉伸强度与断裂伸长率分别为1.3MPa和286%; 离子电导率室温下为14.23mS cm⁻¹; 将该膜浸泡于60°C、1M KOH溶液中240小时, 室温下测试其电导率仅下降28.12%, 证明其具有极好的耐碱稳定性。

[0058] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点, 其目的在于让熟悉此项技术的技术人员能够了解本发明的内容并据以实施, 并不能以此限制本发明的保护范围, 凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰, 都应涵盖在本发明的保护范围之内。

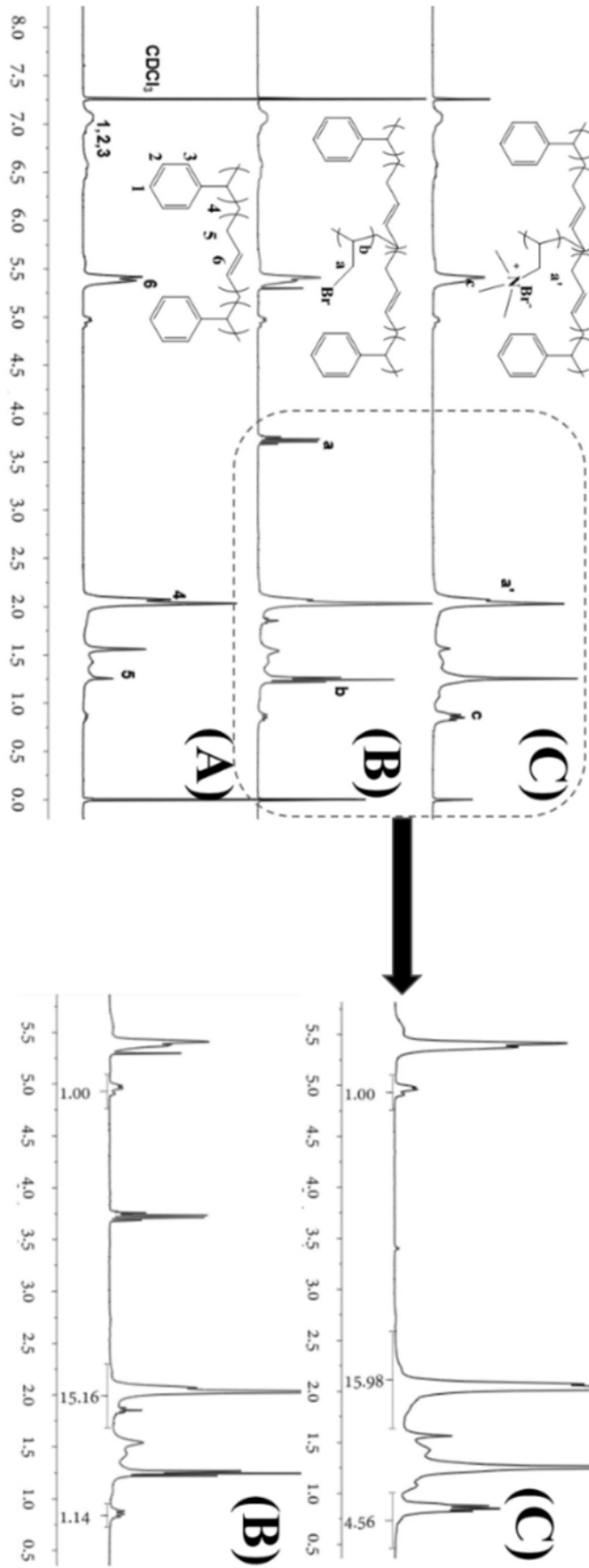


图1