



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104829814 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201510204214.5

C08J 5/22(2006.01)

(22)申请日 2015.04.27

审查员 杜克丽

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104829814 A

(43)申请公布日 2015.08.12

(73)专利权人 南阳师范学院

地址 473000 河南省南阳市卧龙区卧龙路
1638号

(72)发明人 张正辉 谢欢欢 张翠玲 黄婕颖
田博文 郑琦

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司 41119

代理人 牛爱周

(51)Int.Cl.

C08G 61/12(2006.01)

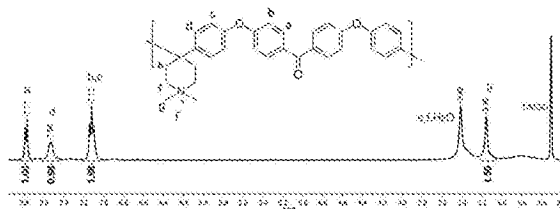
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

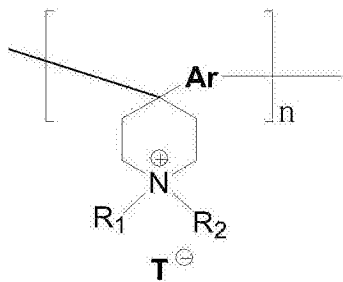
一种含季铵化哌啶基团的聚合物、制备方法
及阴离子交换膜、制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含季铵化哌啶基团的聚合物、制备方法及阴离子交换膜、制备方法,该聚合物的结构式如式I所示,其中Ar为主链含有苯环的基团; R_1 、 R_2 各自独立的为苯甲基或碳原子数为1~6的烷基,或者 R_1 、 R_2 直接相连并与其所连接的氮原子共同形成六元环;T为-1价的阴离子;n为10~150的整数。本发明的含季铵化哌啶基团的聚合物,主链主要由苯环构成,制备的阴离子交换膜具有良好的机械性能;侧链的季铵化哌啶基团(阳离子基团)具有很高的耐碱性;该聚合物合成方法简单,离子基团的含量可控,能够用于制备机械性能好、电导率高、耐碱性强的阴离子交换膜。



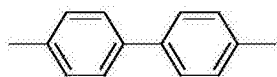
1. 一种含季铵化哌啶基团的聚合物,其特征在于:该聚合物的结构式如式I所示:



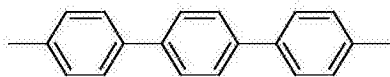
式 I;

其中,Ar为主链两端含有芳环的基团; R_1 、 R_2 各自独立的为苯甲基或碳原子数为1~6的烷基,或者 R_1 、 R_2 直接相连并与其所连接的氮原子共同形成六元环; $T^{\ominus}$ 为-1价的阴离子; n 为10~150的整数。

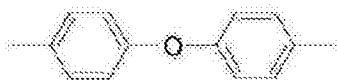
2. 根据权利要求1所述的含季铵化哌啶基团的聚合物,其特征在于:Ar为式1~式6所示的基团中的任意一种或多种:



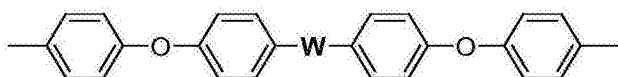
式 1、



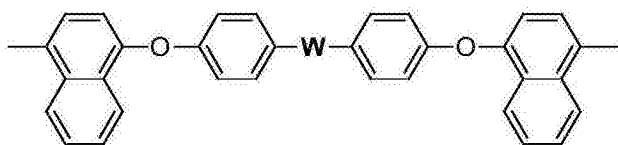
式 2、



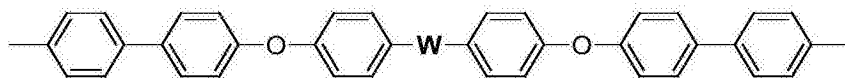
式 3、



式 4、



式 5、



式 6;

其中,W为-CO-或-SO₂-。

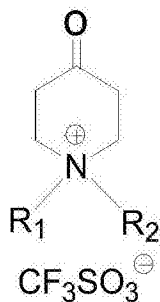
3. 根据权利要求1所述的含季铵化哌啶基团的聚合物,其特征在于: R_1 、 R_2 各自独立的为苯甲基、甲基、乙基、叔丁基或环己基,或者 R_1 、 R_2 直接相连并与其所连接的氮原子共同形成

六元环。

4. 根据权利要求1所述的含季铵化哌啶基团的聚合物, 其特征在于: R^+ 为 Cl^- 、 Br^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 或 OH^- 。

5. 一种如权利要求1所述的含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法, 其特征在于: 包括在惰性气体保护下, 将季铵单体、芳基单体与三氟甲磺酸混合后, 在 $0 \sim 60^\circ C$ 条件下反应 $1 \sim 24h$, 将反应液加入冰水中, 收集沉淀即得带有 $CF_3SO_3^-$ 阴离子的含季铵化哌啶基团的聚合物;

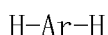
其中, 所述季铵单体的结构如式II所示:



式 II,

式II中, R_1 、 R_2 与式I中所述相同;

所述芳基单体的结构如式III所示:



式 III,

式III中, Ar 与式I中所述相同。

6. 根据权利要求5所述的含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法, 其特征在于: 所述季铵单体、芳基单体与三氟甲磺酸的摩尔比为 $1.0 \sim 1.5:1.0:10 \sim 50$ 。

7. 根据权利要求5或6所述的含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法, 其特征在于: 还包括将所得的带有 $CF_3SO_3^-$ 阴离子的聚合物进行离子交换, 即得含有除 $CF_3SO_3^-$ 以外阴离子的聚合物。

8. 一种阴离子交换膜, 其特征在于: 主要由权利要求1所述的含季铵化哌啶基团的聚合物制备而成。

9. 一种如权利要求8所述的阴离子交换膜的制备方法, 其特征在于: 包括将含季铵化哌啶基团的聚合物溶于溶剂中制成铸膜液, 将铸膜液涂覆在基体上, 干燥除去溶剂, 剥离即得阴离子交换膜。

10. 根据权利要求9所述的阴离子交换膜的制备方法, 其特征在于: 还包括将所得阴离子交换膜进行离子交换, 即得含有不同阴离子的阴离子交换膜。

一种含季铵化哌啶基团的聚合物、制备方法及阴离子交换膜、 制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于阴离子交换膜技术领域,具体涉及一种含季铵化哌啶基团的聚合物,同时还涉及该含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法及使用该含季铵化哌啶基团的聚合物制备的阴离子交换膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 阴离子交换膜是一类含有碱性活性基团,对阴离子具有选择透过性的高分子聚合物膜,也称为离子选择透过性膜。阴离子交换膜由三个部分构成:带固定基团的聚合物主链即高分子基体(也称基膜)、荷正电的活性基团(即阳离子)以及活性基团上可以自由移动的阴离子。阴离子交换膜的本质是一种碱性电解质,对阴离子具有选择透过性作用。一般以 -NH^{3+} 、 $\text{-NR}_2\text{H}^+$ 或者 -PR^{3+} 等阳离子作为活性交换基团,并且在阴极产生 OH^- 作为载流子,经过阴离子交换膜的选择透过性作用移动到阳极。

[0003] 阴离子交换膜具有非常广泛的应用,它是分离装置、提纯装置以及电化学组件中的重要组成部分,在氯碱工业、水处理工业、重金属回收、湿法冶金以及电化学工业等领域都起到举足轻重的作用。近年来,随着新型化学电源的发展,阴离子交换膜作为电池隔膜在液流储能电池、碱性阴离子交换膜燃料电池、新型超级电容器等方面的应用也得到关注和研究。在新型电能转换装置中使用的阴离子交换膜不仅起着隔离氧化剂和还原剂的作用,而且还具有离子传导作用。所以阴离子交换膜需要具有较高的离子选择透过性及电导率,同时还应该具有良好的力学强度、柔韧性能,具有较低的膜电阻以及较强的化学稳定性。

[0004] 阴离子交换膜通常是由含季铵基团的聚合物制备的。传统的含季铵基团的聚合物通常需要先合成聚合物,然后对聚合物上的芳基进行氯甲基化,然后再与三级胺反应将苄基氯转化为季铵基团。如专利CN101274226A公开了一种聚合物阴离子交换膜的制备方法,包括采用主链上含有苯环并且苯环之间有醚键相连的聚合物、金属锌或铝粉末、含氟有机酸(催化剂)与氯甲醚混合后,在20-50℃下搅拌反应2-20h,得粉末状聚合物的氯甲基化产物;向聚合物的氯甲基化产物溶液中通入三甲胺气体,得到氯甲基化产物的季铵化溶液;或者向聚合物的氯甲基化产物溶液中加入液态低级胺得到氯甲基化产物的季铵化溶液;将氯甲基化产物的季铵化溶液涂铸成膜,烘干即得聚合物阴离子交换膜。该制备方法不仅步骤复杂而且季铵基团的引入量难于准确控制,另外氯甲基化过程中通常还需使用具有致癌性的氯甲醚试剂,对环境及工作人员的身体健康危害较大。更突出的问题是,当阴离子交换膜用于碱性燃料电池时,传统的含季铵基团的阴离子交换膜耐碱性水解能力差,远达不到燃料电池领域的耐碱性要求,这被认为是限制碱性燃料电池发展的一个瓶颈性问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种含季铵化哌啶基团的聚合物,解决现有含季铵基团聚合物制备的阴离子交换膜耐碱性差的问题。

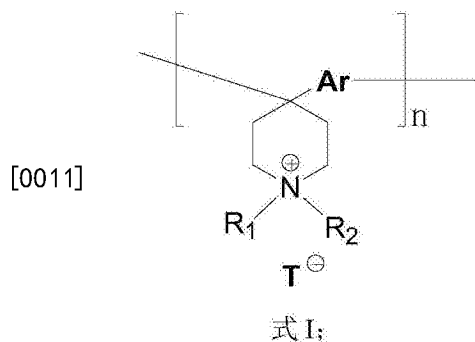
[0006] 本发明的第二个目的是提供一种含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法。

[0007] 本发明的第三个目的是提供一种使用上述含季铵化哌啶基团的聚合物制备的阴离子交换膜。

[0008] 本发明的第四个目的是提供一种阴离子交换膜的制备方法。

[0009] 为了实现以上目的,本发明所采用的技术方案是:

[0010] 一种含季铵化哌啶基团的聚合物,该聚合物的结构式如式I所示:



[0012] 其中,Ar为主链两端含有芳环的基团; R_1 、 R_2 各自独立的为苯甲基或碳原子数为1~6的烷基,或者 R_1 、 R_2 直接相连并与其所连接的氮原子共同形成六元环; T^- 为-1价的阴离子; n 为10~150的整数。

[0013] Ar的结构通式如式IV-1或式IV-2所示:

[0014] $-R_3-R_3-$

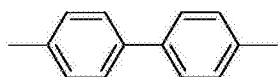
[0015] 式IV-1;

[0016] $-R_3-R_4-R_3-$

[0017] 式IV-2;

[0018] 其中, R_3 为苯基或萘基; R_4 为苯基、萘基、氧原子、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 中的任意一种或多种连接成的直链基团。优选的, R_3 为苯基或萘基; R_4 为苯基、联苯基、萘基、氧原子、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 中的任意一种,或者多个苯环之间通过氧原子、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 中的任意一种或多种连接成的直链基团。Ar中,苯环和/或萘环的个数不超过10个。

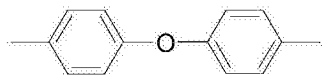
[0019] 优选的,Ar为式1~式6所示的基团中的任意一种或多种:



式 1、

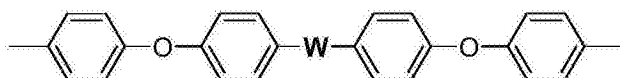


式 2、

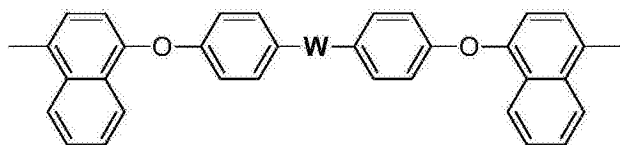


式 3、

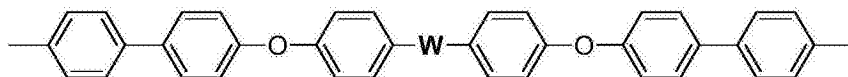
[0020]



式 4、



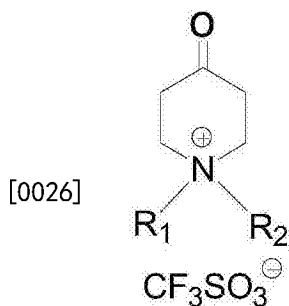
式 5、



式 6、

[0021] 其中,W为-CO-或-SO₂-。[0022] 优选的,R₁、R₂各自独立的为苯甲基、甲基、乙基、叔丁基或环己基,或者R₁、R₂直接相连并与其所连接的氮原子共同形成六元环。[0023] 优选的,T为Cl⁻、Br⁻、CF₃SO₃⁻、BF₄⁻、PF₆⁻或OH⁻。[0024] 一种上述的含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法,包括在惰性气体保护下,将季铵单体、芳基单体与三氟甲磺酸混合后,在0~60℃条件下反应1~24h,将反应液加入冰水中,收集沉淀即得带有CF₃SO₃⁻阴离子的含季铵化哌啶基团的聚合物;

[0025] 其中,所述季铵单体的结构如式II所示:



[0026]

式 II、

[0027] 式II中,R₁、R₂与式I中所述相同;

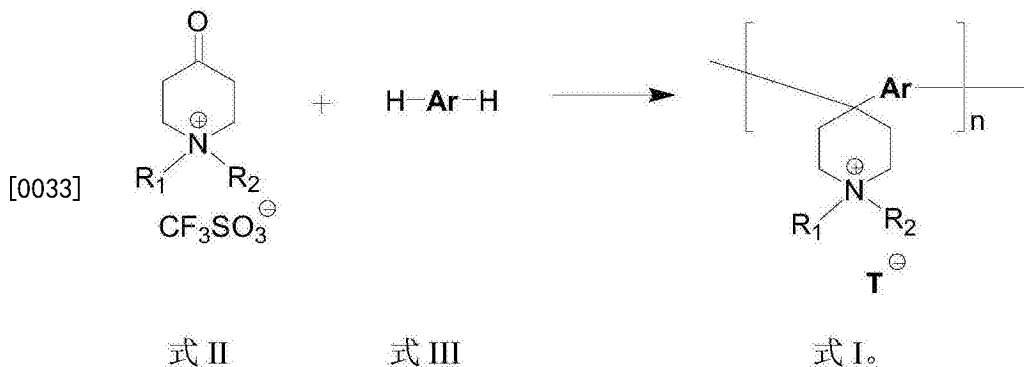
[0028] 所述芳基单体的结构如式III所示:

[0029] $\text{H}-\text{Ar}-\text{H}$

[0030] 式III,

[0031] 式III中,Ar与式I中所述相同。

[0032] 该制备方法涉及的反应式如下:



[0034] 所述季铵单体、芳基单体与三氟甲磺酸的摩尔比为1.0~1.5:1.0:10~50。

[0035] 聚合机理为在超强酸催化下季铵单体上的羰基形成双碳正离子,然后对芳基单体两端的芳环进行选择亲电进攻发生烷基化反应,最终得到线型高分子聚合物(Douglas A.Klump, Journal of Organic Chemistry, 1999, 64, 6702-6705)。

[0036] 上述制备方法中,加入的芳基单体可以为含有不同Ar的单体的混合物,相应的,所得的聚合物为同一主链含有不同Ar的聚合物(即式I中Ar为多种基团的情况)。由于含有不同Ar的芳基单体与季铵基团的反应机理相同,且一个芳基基团都是提供一个连接的聚合骨架单元(其所起的作用相同),因此加入的芳基单体含有相同或不同的Ar,上述制备方法都是可行的,可以获得式I所示的同一主链含有相同或不同Ar的聚合物,不影响聚合物在制备阴离子交换膜方面的应用。

[0037] 所述的含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法,还包括将所得的带有 CF_3SO_3^- 阴离子的聚合物进行离子交换,即得含有除 CF_3SO_3^- 以外阴离子的聚合物。所述离子交换可采用本领域公知的离子交换的方法。

[0038] 上述制备方法中,所述惰性气体为氮气。

[0039] 一种阴离子交换膜,主要由权利要求1所述的含季铵化哌啶基团的聚合物制备而成。

[0040] 一种上述的阴离子交换膜的制备方法,包括将含季铵化哌啶基团的聚合物溶于溶剂中制成铸膜液,将铸膜液涂覆在基体上,干燥除去溶剂,剥离即得阴离子交换膜。或者制成铸膜液之后,通过本领域公知的流延、卷涂等方法制备阴离子交换膜也是可行的。

[0041] 所述溶剂为二甲基乙酰胺、所述干燥是在80℃条件下干燥24h。

[0042] 所述的阴离子交换膜的制备方法,还包括将所得阴离子交换膜进行离子交换,即得含有不同阴离子的阴离子交换膜。

[0043] 本发明的含季铵化哌啶基团的聚合物,结构式如式I所示,其中Ar为主链两端含有芳环的基团; R_1 、 R_2 各自独立的为苯甲基或碳原子数为1~6的烷基,或者 R_1 、 R_2 直接相连并与其所连接的氮原子共同形成六元环;聚合度n为10~150的整数;相对于传统的苯乙烯类聚合物,该聚合物的主链主要由苯环构成,制备的阴离子交换膜具有良好的机械性能;侧链的

季铵化哌啶基团(阳离子基团)具有很高的耐碱性;该聚合物合成方法简单,离子基团的含量可控,能够用于制备机械性能好、电导率高、耐碱性强的阴离子交换膜。

[0044] 本发明的含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法,是由季铵单体、芳基单体和三氟甲磺酸直接反应得到,步骤简单且离子基团含量很容易准确控制,适合大规模工业化生产。

[0045] 本发明的阴离子交换膜,由式I所示的含季铵化哌啶基团的聚合物制备而成,具有机械性能好、电导率高、耐碱性强的优点。

附图说明

[0046] 图1为实施例8所得含季铵化哌啶基团的聚合物的核磁共振氢谱图(^1H NMR)。

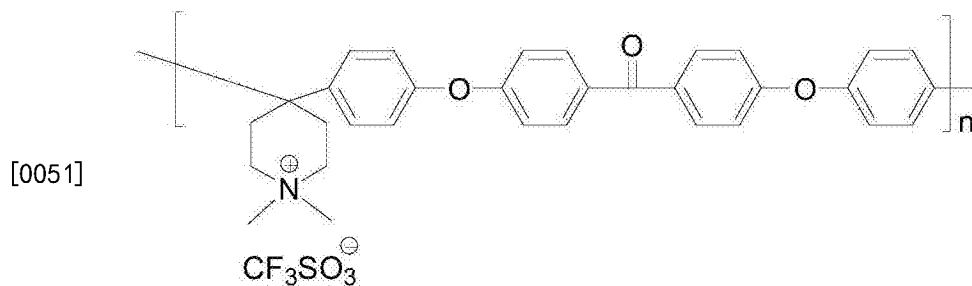
具体实施方式

[0047] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

[0048] 具体实施方式中,核磁共振氢谱(^1H NMR)由AVANCE AV400,Bruker记录,以重水(D_2O)或氘代二甲亚砜($\text{DMSO}-d_6$,四甲基硅为内标)为溶剂。傅氏变换红外光谱(FTIR)由Vector 22,Bruker记录。膜的机械性能使用Instron通用测试仪(Model 1185)测试,样品剪切成哑铃形,室温环境下拉伸速度为25mm/分钟,记录样品断裂时的拉伸强度与断裂伸长率。聚合物的分子量采用通用的乌氏粘度计法表征,测试温度为25℃,溶剂为甲基吡咯烷酮,聚合物浓度为0.5克/100毫升,溶液特性粘度单位为dL/g。膜的氢氧根电导率在PGSTAT302N型电化学工作站(Metrohm China Ltd.)上采用公知的四电极模型测定,测试温度为25℃,相对湿度为100%。

[0049] 实施例1

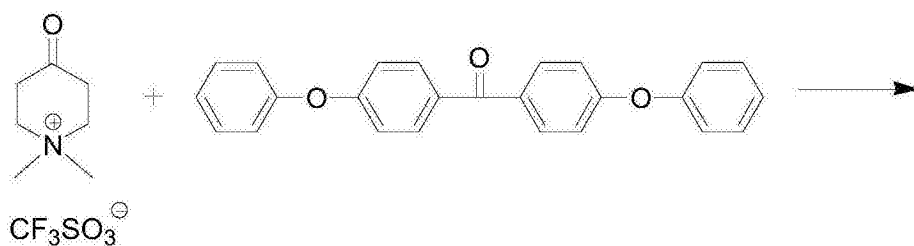
[0050] 本实施例的含季铵化哌啶基团的聚合物,结构式如式I-1所示:



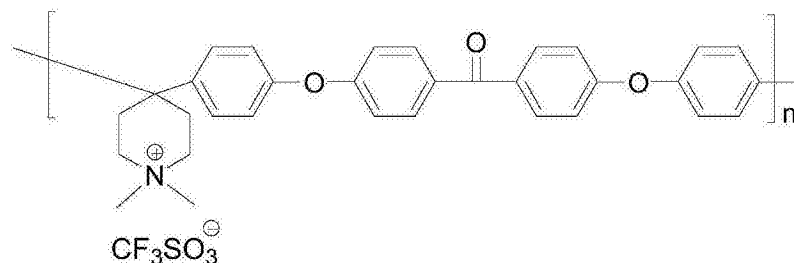
[0052] 其中,n为10~150的整数。

[0053] 本实施例的含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法,包括:按照季铵单体、芳基单体与三氟甲磺酸的摩尔比为1:1:10的比例,将季铵单体、芳基单体及三氟甲磺酸加入通氮气的三口烧瓶中,在60℃条件下搅拌反应24h,然后将反应液缓慢滴入冰水中,收集沉淀并干燥,即得带有 CF_3SO_3^- 阴离子的含季铵化哌啶基团的聚合物。核磁共振氢谱及元素分析证实所得聚合物的结构与预期相吻合。所得含季铵化哌啶基团的聚合物的特性粘度为0.7dL/g。

[0054] 反应式如下:



[0055]



[0056] 实施例2-5的含季铵化哌啶基团的聚合物同实施例1,其制备方法中原料的摩尔比、反应温度及时间、所得聚合物的粘度如表1所示,其余同实施例1。

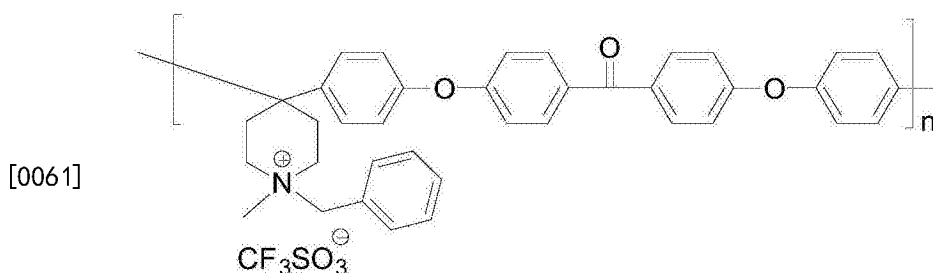
[0057] 表1实施例2-5的技术参数表

[0058]

实施 例	季铵单体、芳基单体与三氟甲 磺酸的摩尔比	反应温度 (℃)	反应时间 (h)	所得聚合物特性粘度 (dL/g)
2	1:1:20	60	24	0.9
3	1:1:50	25	5	1.6
4	1.3:1:30	0	12	2.2
5	1.5:1:30	0	1	1.0

[0059] 实施例6

[0060] 本实施例的含季铵化哌啶基团的聚合物,结构式如式I-2所示:



[0061]

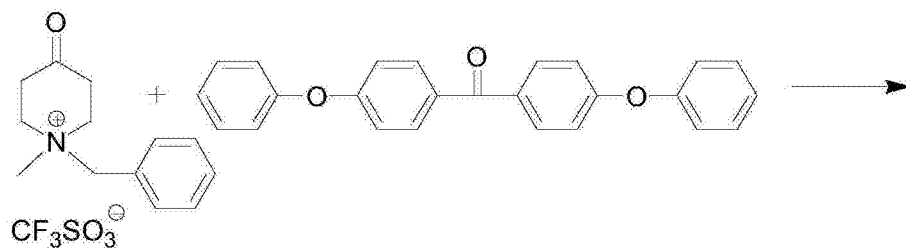
式 I-2;

[0062] 其中,n为10~150的整数。

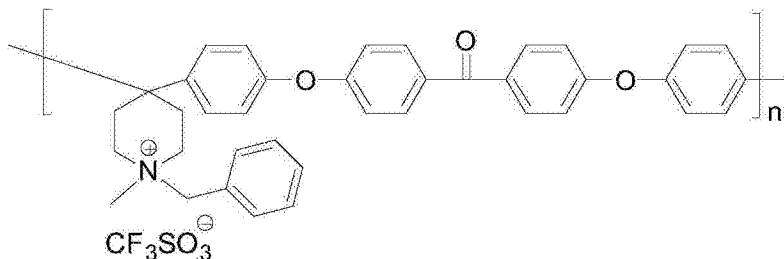
[0063] 本实施例的含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法,包括:按照季铵单体、芳基单体与三氟甲磺酸的摩尔比为1.1:1:30的比例,将季铵单体、芳基单体及三氟甲磺酸加入通氮气的三口烧瓶中,在25℃条件下搅拌反应8h,然后将反应液缓慢滴入冰水中,收集沉淀并干燥,即得带有 CF_3SO_3^- 阴离子的含季铵化哌啶基团的聚合物。核磁共振氢谱及元素分析证实所得聚合物的结构与预期相吻合。所得含季铵化哌啶基团的聚合物的特性粘度为1.6dL/

g,表明为高分子量聚合物。

[0064] 反应式如下:

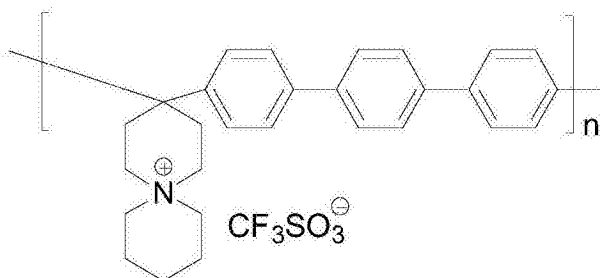


[0065]



[0066] 实施例7

[0067] 本实施例的含季铵化哌啶基团的聚合物,结构式如式I-3所示:



[0068]

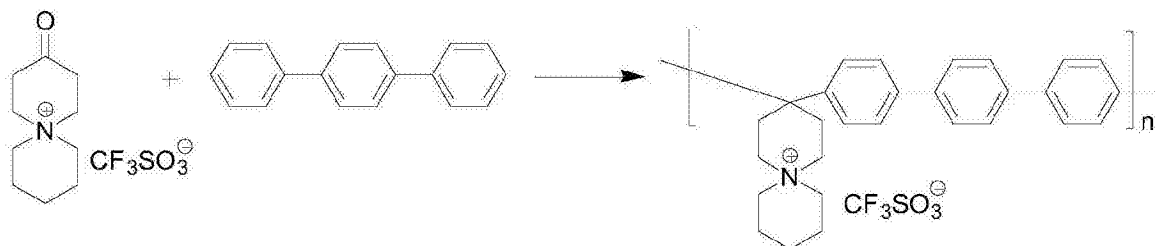
式 I-3;

[0069] 其中,n为10~150的整数。

[0070] 本实施例的含季铵化哌啶基团的聚合物的制备方法,包括:按照季铵单体、芳基单体与三氟甲磺酸的摩尔比为1.1:1:1:30的比例,将季铵单体、芳基单体及三氟甲磺酸加入通氮气的三口烧瓶中,在40℃条件下搅拌反应24h,然后将反应液缓慢滴入冰水中,收集沉淀并干燥,即得带有 CF_3SO_3^- 阴离子的含季铵化哌啶基团的聚合物。核磁共振氢谱及元素分析证实所得聚合物的结构与预期相吻合。所得含季铵化哌啶基团的聚合物的特性粘度为1.2dL/g,表明为高分子量聚合物。

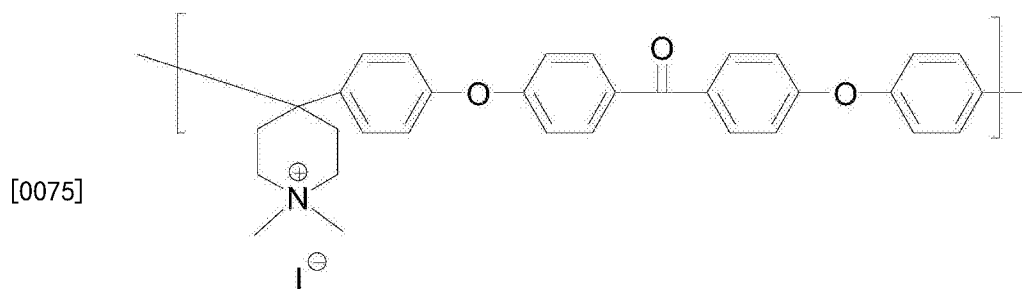
[0071] 反应式如下:

[0072]



[0073] 实施例8

[0074] 本实施例的含季铵化哌啶基团的聚合物,结构式如式I-4所示:



式 I-4;

[0076] 其中,n为10~150的整数。

[0077] 本实施例的含季铵化哌啶基团的聚合物(阴离子为 Γ^-),是采用实施例1所得式I-1所示的聚合物(阴离子为 CF_3SO_3^-)经离子交换获得,具体为:将实施例1所得式I-1所示的聚合物(阴离子为 CF_3SO_3^-)在浓度为 1mol/L 的碘化钠溶液中浸泡48小时后,阴离子被交换为 Γ^- ,即得阴离子为 Γ^- 的聚合物。

[0078] 图1为所得阴离子为I⁻的聚合物的¹H NMR图谱(氘代二甲亚砜为溶剂,四甲基硅为内标),证明了聚合物的结构与预期相符。

[0079] 实施例9

[0080] 本实施例的阴离子交换膜(阴离子为 CF_3SO_3^-),主要由实施例7所得含季铵化哌啶基团的聚合物制备而成。

[0081] 本实施例的阴离子交换膜的制备方法,包括:取1g实施例7所得含季铵化哌啶基团的聚合物溶于16g二甲基乙酰胺中,配制成均匀溶液即为铸膜液;将所得铸膜液涂覆于洁净的水平玻璃板上,在80℃条件下干燥24h使溶剂挥发,将膜层从玻璃上剥离即得阴离子交换膜。所得阴离子交换膜的阴离子为 CF_3SO_3^- 。

[0082] 实施例10

[0083] 本实施例的阴离子交换膜(阴离子为 Cl^-),是采用实施例9所得阴离子交换膜经离子交换获得,具体为:将实施例9所得的阴离子为 CF_3SO_3^- 的阴离子交换膜在浓度为 1mol/L 的氯化钠溶液中浸泡48小时后,阴离子被交换为 Cl^- ,即得 Cl^- 型阴离子交换膜。

[0084] 所得Cl⁻型阴离子交换膜中的Cl⁻阴离子可通过离子交换膜领域公知的离子交换方法转化为其他的阴离子。

[0085] 实施例11

[0086] 本实施例的阴离子交换膜(阴离子为OH⁻),是采用实施例10所得阴离子交换膜经离子交换获得,具体为:将实施例10所得的阴离子为Cl⁻的阴离子交换膜在浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液中浸泡24小时后,阴离子被交换为OH⁻,即得OH⁻型阴离子交换膜。

[0087] 本实施例所得OH⁻型阴离子交换膜的室温氢氧根离子电导率高达0.049S/cm。

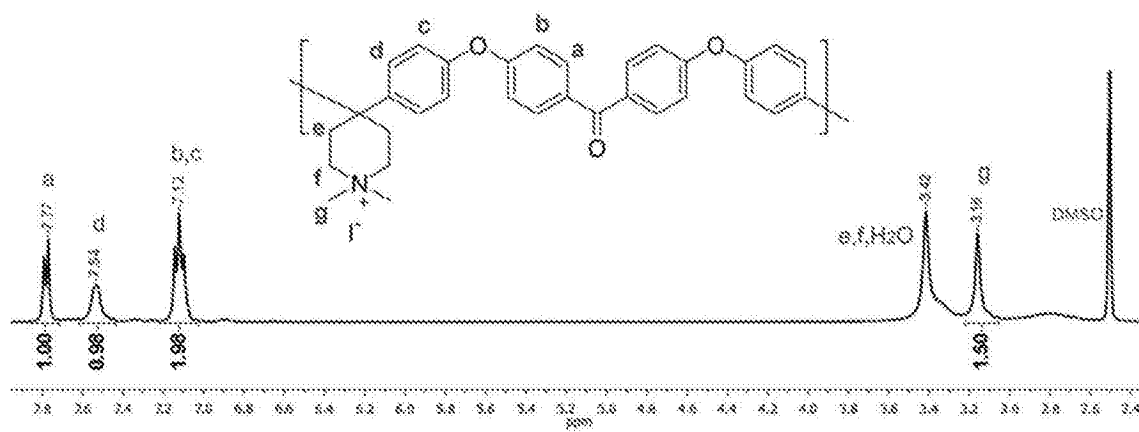


图1