

马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的制备方法

申请号：[200710171867.3](#)

申请日：2007-12-06

申请(专利权)人 [上海交通大学](#)
地址 200240上海市闵行区东川路800号
发明(设计)人 [房建华](#) [徐楠](#) [张桂梅](#) [郭晓霞](#) [徐宏杰](#) [印杰](#)
主分类号 [C08J5/18\(2006.01\)I](#)
分类号 [C08J5/18\(2006.01\)I](#) [C08L51/08\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 101220164
公开(公告)日 2008-07-16
专利代理机构 [上海交达专利事务所](#)
代理人 [毛翠莹](#)



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101220164 B

(45) 授权公告日 2010.06.02

(21) 申请号 200710171867.3

US 2006021502 A1, 2006.02.02, 全文.

(22) 申请日 2007.12.06

CN 1557861 A, 2004.12.29, 全文.

(73) 专利权人 上海交通大学

审查员 丛丽晓

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 房建华 徐楠 张桂梅 郭晓霞
徐宏杰 印杰

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 毛翠莹

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2003016384 A2, 2003.02.27, 全文.

CN 1668673 A, 2005.09.14, 全文.

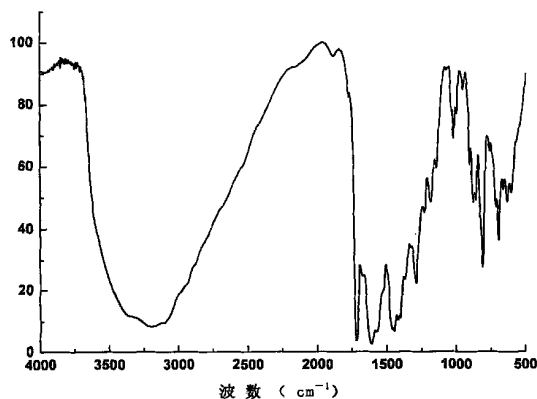
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的制备方法,以含氨基二元酸及芳香四元胺为单体原料,以多聚磷酸为反应介质,在 150-220℃、氮气保护条件下反应 5-30 小时,得到含氨基聚苯并咪唑的均聚物;以含氨基二元酸、不含氨基二元酸及芳香四元胺为单体原料,在相同反应条件下,制得含氨基聚苯并咪唑的共聚物。所制得的聚苯并咪唑均聚物和共聚物在二甲基亚砜、N,N-二甲基乙酰胺、磷酸、硫酸和甲磺酸等溶剂中都具有良好的溶解性。将所制得的聚苯并咪唑均聚物或共聚物溶于有机溶剂后,与马来酸酐反应,得到马来酸酐改性的聚苯并咪唑,马来酸酐改性的聚苯并咪唑在浇注成膜的同时发生热交联,制得了具有优良力学性能的聚苯并咪唑交联膜。



1. 一种马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 取等摩尔的含氨基二元酸和芳香四元胺,加入到含有 70-90wt%五氧化二磷的多聚磷酸中,配成反应体系,氨基二元酸和芳香四元胺的总质量在反应体系中的质量浓度为 5-20%,在氮气保护机械搅拌的条件下,于 50-220℃反应 5-30 小时,然后降温,沉析到水中,再用碱中和,过滤,100℃真空烘干,得到含氨基聚苯并咪唑的均聚物;

或者,将含氨基二元酸、不含氨基二元酸和芳香四元胺加入到含有 70-90wt%五氧化二磷的多聚磷酸中,配成反应体系,氨基二元酸、不含氨基二元酸和芳香四元胺的总质量在反应体系中的质量浓度为 5-20%,含氨基的二元酸和不含氨基二元酸的摩尔比为 20 : 1 ~ 1 : 20,且二者总摩尔数与芳香四元胺的摩尔数之比为 1 : 1;在氮气保护机械搅拌的条件下于 50-220℃反应 5-30 小时后,降温,沉析到水中,然后用碱中和,过滤,100℃真空烘干,得到含氨基聚苯并咪唑的共聚物;

2) 将含氨基聚苯并咪唑的均聚物或含氨基聚苯并咪唑的共聚物溶于有机溶剂中,含氨基聚苯并咪唑的均聚物或含氨基聚苯并咪唑的共聚物在有机溶剂中的含量为 5 ~ 50wt%,然后加入交联剂马来酸酐,在室温下反应 3-30 小时,再加入乙酸酐和三乙胺,于室温下反应 10-50 小时,得到马来酸酐改性聚苯并咪唑;其中,马来酸酐的摩尔数与聚苯并咪唑均聚物或聚苯并咪唑共聚物中氨基的摩尔数相等,乙酸酐的摩尔数是聚苯并咪唑均聚物或聚苯并咪唑共聚物中氨基的摩尔数的 1 ~ 20 倍,三乙胺与乙酸酐的摩尔比为 1 : 1 ~ 20 : 1;

3) 将制得的马来酸酐改性聚苯并咪唑溶于有机溶剂中,于 60℃ ~ 150℃下浇注成膜,得到马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜;

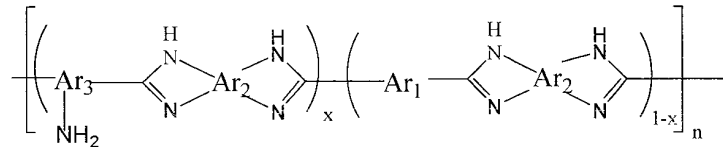
以上所述的含氨基二元酸为:4-氨基间苯二甲酸、5-氨基间苯二甲酸或5-氨基对苯二甲酸;

所述的不含氨基二元酸为:间苯二甲酸、对苯二甲酸、4,4'-二羧基二苯酮、4,4'-二羧基二苯醚、4,4'-二羧基二苯砜或4,4'-二羧基二苯甲烷;

所述的芳香四元胺为:3,3',4,4'-四氨基联苯、3,3',4,4'-四氨基二苯醚、3,3',4,4'-四氨基二苯硫醚、2,2-二(3,4-二氨基苯基)丙烷、2,2-二(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷、3,3',4,4'-四氨基二苯砜、3,3',4,4'-四氨基二苯酮、3,3',4,4'-四氨基二苯基甲烷或9,9-二(3,4-二氨基苯基)芴。

2. 根据权利要求1的马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的制备方法,其特征在于所述的有机溶剂为二甲基亚砜、N,N-二甲基乙酰胺或1-甲基-2-吡咯烷酮。

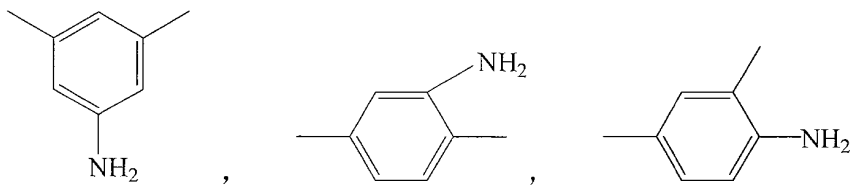
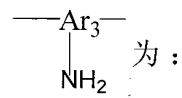
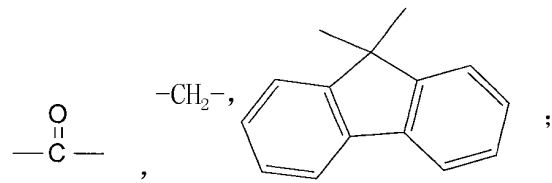
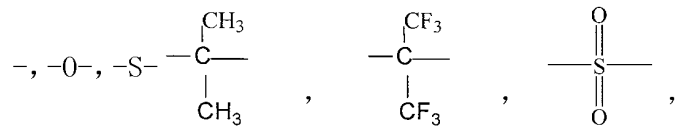
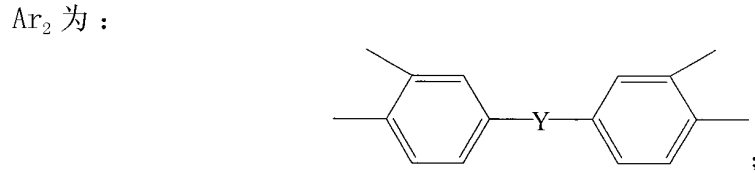
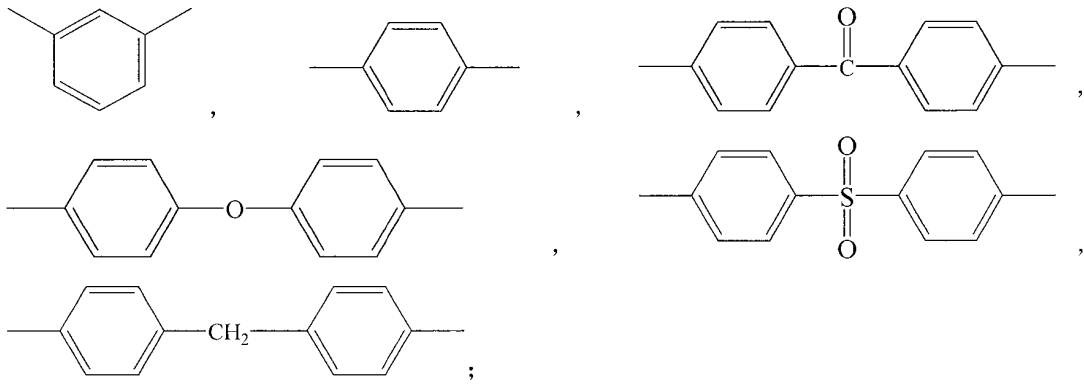
3. 一种权利要求1方法制备的含氨基聚苯并咪唑,其特征在于化学结构式如下:



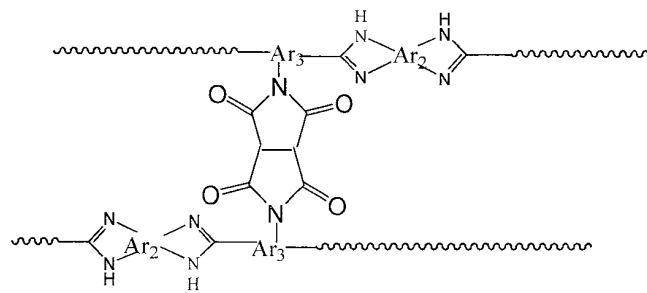
其中 X = 1 时,为含氨基聚苯并咪唑的均聚物;

X 的值为 0 < X < 1 时,为含氨基聚苯并咪唑的共聚物;

Ar₁ 为:



4. 采用权利要求 3 的含氨基聚苯并咪唑制备的马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜，其特征在于结构式如下：



马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的制备方法,制备一种高性能的含氨基可溶性聚苯并咪唑的马来酸酐交联膜,属于化工材料技术领域。

背景技术

[0002] 全芳结构的聚苯并咪唑是一类高性能材料,具有极高的耐热性能、优异的力学性能、极好的化学稳定性、良好的介电性能和纺丝、成膜性能。在宇航、微电子等领域里得到了广泛的应用。上世纪 90 年代中期,人们发现聚苯并咪唑经磷酸掺杂后在高温质子交换膜燃料电池领域有着潜在的应用前景,因此,近年来这类材料受到了人们极大的关注。然而,由于聚苯并咪唑分子链高度刚性以及分子之间强烈的相互作用,导致其难溶难熔,难以加工。因此,改善聚苯并咪唑的溶解性和加工性能,对促进这类材料在很多领域的应用具有重要意义。另一方面,聚苯并咪唑应用于高温质子交换膜燃料电池时,磷酸的掺杂水平必须尽可能的高,才能保证高的质子导电率,但这会导致膜力学强度的丧失。为了在磷酸掺杂水平较高时,膜的力学强度也较高,必须对膜进行交联处理。专利号为 20040261616 的美国专利公开了以 2,2'-二溴-对二甲苯为交联剂制备聚苯并咪唑交联膜的方法。专利号为 20060021502 的美国专利公开了以二卤砜为交联剂制备聚苯并咪唑交联膜的方法及该膜的气体分离性能。以上专利公开的方法都需要高温(如 300℃)交联反应,由于高温下,交联剂易挥发损失,因此,交联密度难以精确控制。从实际应用的角度来看,有必要发明一种能在较温和条件下制备聚苯并咪唑交联膜的方法。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的制备方法,制得的聚苯并咪唑交联膜具有优异的力学性能、热稳定性和化学稳定性,能满足诸多领域的应用需求。

[0004] 为实现上述目的,本发明以含氨基二元酸及芳香四元胺为单体原料,以多聚磷酸为反应介质,在 150-220℃、氮气保护条件下反应得到含氨基聚苯并咪唑的均聚物,或以含氨基二元酸、不含氨基二元酸及芳香四元胺为单体原料,在相同反应条件下,制得含氨基聚苯并咪唑的共聚物。所制得的聚苯并咪唑均聚物和聚苯并咪唑共聚物在二甲基亚砜、N,N-二甲基乙酰胺、磷酸、硫酸和甲磺酸等溶剂中都具有良好的溶解性。将所制得的聚苯并咪唑均聚物或共聚物溶于有机溶剂后,与马来酸酐反应,得到马来酸酐改性的聚苯并咪唑,马来酸酐改性的聚苯并咪唑在浇注成膜的同时发生热交联,最后制得具有优良力学性能的聚苯并咪唑交联膜。

[0005] 本发明公开的马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的制备方法如下:

[0006] 1、取等摩尔的含氨基二元酸和芳香四元胺,加入到含有 70-90wt% 五氧化二磷的多聚磷酸中,配成反应体系,氨基二元酸和芳香四元胺的总质量在反应体系中的质量浓度为 5-20%,在氮气保护机械搅拌的条件下,于 50-220℃ 反应 5-30 小时,然后降温,沉析到水

中,再用碱中和,过滤,100℃真空烘干,得到含氨基聚苯并咪唑的均聚物。

[0007] 或者,将含氨基二元酸、不含氨基二元酸和芳香四元胺加入到含有 70-90wt% 五氧化二磷的多聚磷酸中,配成反应体系,氨基二元酸、不含氨基二元酸和芳香四元胺的总质量在反应体系中的质量浓度为 5-20%,含氨基的二元酸和不含氨基二元酸的摩尔比为 20 : 1 ~ 1 : 20,且二者总摩尔数与芳香四元胺的摩尔数之比仍为 1 : 1。在氮气保护机械搅拌的条件下于 50-220℃反应 5-30 小时后,降温,沉析到水中,然后用碱中和,过滤,100℃真空烘干,得到含氨基聚苯并咪唑的共聚物。

[0008] 2、将含氨基聚苯并咪唑的均聚物或含氨基聚苯并咪唑的共聚物溶于有机溶剂中,有机溶剂中固含量为 5 ~ 50wt%,然后加入交联剂马来酸酐,在室温下反应 3-30 小时,再加入乙酸酐和三乙胺,于室温下反应 10-50 小时,得到马来酸酐改性聚苯并咪唑。其中,马来酸酐的摩尔数与聚苯并咪唑均聚物或聚苯并咪唑共聚物中氨基的摩尔数相等,乙酸酐的摩尔数是聚苯并咪唑均聚物或聚苯并咪唑共聚物中氨基的摩尔数的 1 ~ 20 倍,三乙胺与乙酸酐的摩尔比为 1 : 1 ~ 20 : 1。

[0009] 3、将制得的马来酸酐改性聚苯并咪唑溶于有机溶剂中,于 80℃ ~ 150℃下浇注成膜,同时发生热交联,得到马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜。

[0010] 本发明所述的含氨基二元酸为:4-氨基间苯二甲酸、5-氨基间苯二甲酸或 5-氨基对苯二甲酸。

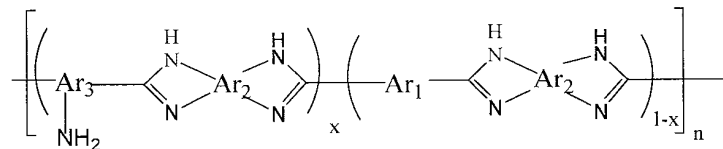
[0011] 所述不含氨基二元酸为:间苯二甲酸、对苯二甲酸、4,4'-二羧基二苯酮、4,4'-二羧基二苯醚、4,4'-二羧基二苯砜或 4,4'-二羧基二苯甲烷。

[0012] 所述芳香四元胺为:3,3',4,4'-四氨基联苯、3,3',4,4'-四氨基二苯醚、3,3',4,4'-四氨基二苯硫醚、2,2-二(3,4-二氨基苯基)丙烷、2,2-二(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷、3,3',4,4'-四氨基二苯砜、3,3',4,4'-四氨基二苯酮、3,3',4,4'-四氨基二苯基甲烷或 9,9-二(3,4-二氨基苯基)芴。

[0013] 所述的有机溶剂包括二甲基亚砜、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0014] 本发明方法得到的含氨基聚苯并咪唑结构式如下:

[0015]

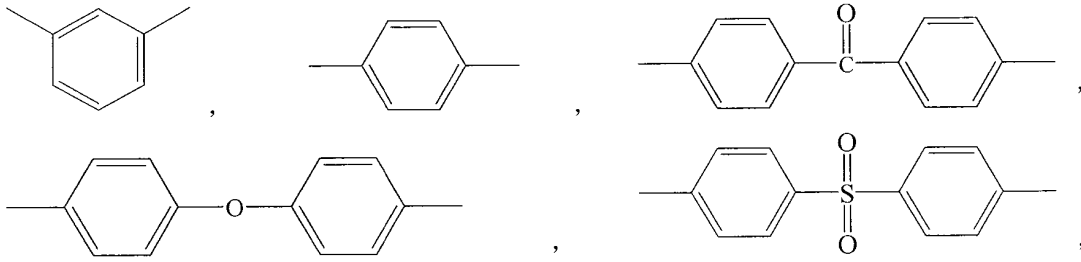


[0016] 其中, X = 1 时,为含氨基聚苯并咪唑的均聚物;

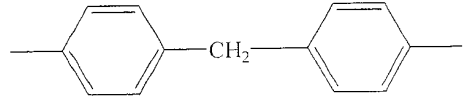
[0017] X 的值为 0 < X < 1,为含氨基聚苯并咪唑的共聚物。

[0018] Ar₁ 为:

[0019]

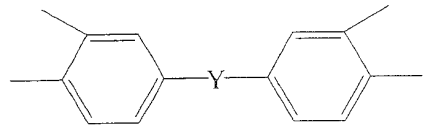


[0020]



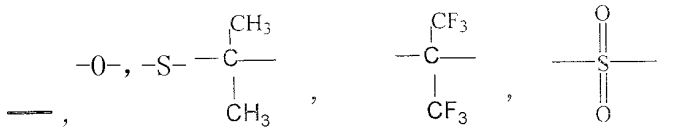
[0021] Ar₂ 为：

[0022]

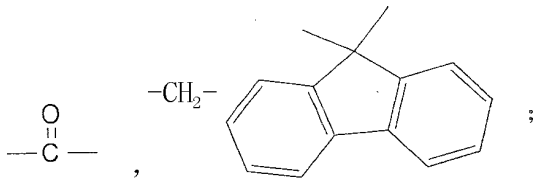


[0023] Y 为：

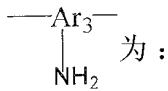
[0024]



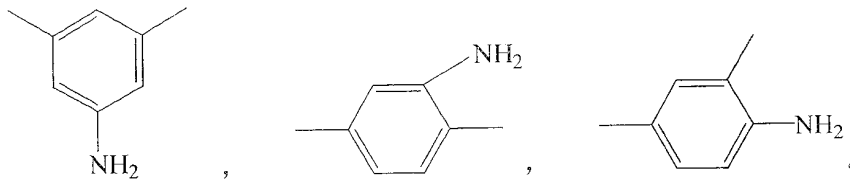
[0025]



[0026]

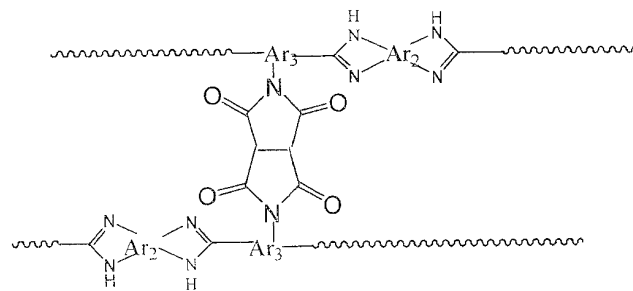


[0027]



[0028] 本发明所得到的马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的结构式如下：

[0029]



[0030] 本发明合成的含氨基聚苯并咪唑的均聚物或含氨基聚苯并咪唑的共聚物具有很好的溶解性,可溶解在二甲基亚砷、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂中,同时也可以溶解在磷酸、硫酸和甲磺酸等酸性介质中,且溶液粘度较低。

[0031] 本发明方法简便,反应条件温和,制得的一类含氨基聚苯并咪唑的均聚物和共聚物在有机溶剂和强酸介质中具有良好的溶解性,其结构中的氨基与马来酸酐反应,制得的马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜具有优异的力学性能、热稳定性能、化学稳定性能,在阻燃材料、微电子工业、高温质子交换膜燃料电池等许多方面有潜在的应用。

附图说明

[0032] 图 1 为实施例 1 得到的含氨基聚苯并咪唑的均聚物的核磁共振谱图 (DMSO-d₆)。

[0033] 图 2 为实施例 1 得到的含氨基聚苯并咪唑的均聚物的红外光谱。

[0034] 图 3 为马来酸酐改性聚苯并咪唑交联膜的红外光谱。

具体实施方式

[0035] 以下结合附图和具体的实施例对本发明的技术方案作进一步描述。以下实施例不构成对本发明的限定。

[0036] 实施例 1

[0037] 由 5-氨基间苯二甲酸和 3,3',4,4'-四氨基联苯制备含氨基聚苯并咪唑的均聚物:

[0038] 将 5mmol (1.071g) 3,3',4,4'-四氨基联苯和 5mmol (0.905g) 5-氨基间苯二甲酸加入到 20g 含 70-90wt% 五氧化二磷的多聚磷酸中,氮气保护机械搅拌的条件下,先在 150℃ 反应 2 小时后,190℃ 下再反应 20 小时,降温后倒入水中。先用氢氧化钠中和至弱酸性,再用碳酸氢钠中和至中性,过滤,将收集到的聚合物放入氨水中 80℃ 搅拌 12 小时,过滤,样品洗至中性后,100℃ 真空干燥 24 小时,得到含氨基聚苯并咪唑的均聚物。

[0039] 其特性粘度为 0.64dL/g,图 1 是其核磁共振谱图,图 2 是其红外光谱图。

[0040] 马来酸酐改性的聚苯并咪唑交联膜的制备:

[0041] 将合成好的含氨基聚苯并咪唑的均聚物 0.483g (氨基约 1.5mmol) 和马来酸酐 1.5mmol (0.147g) 加入溶剂二甲基亚砷中,室温搅拌 5-6 小时,再在体系中加入 0.3ml 的醋酐和 0.5ml 的三乙胺,室温搅拌 10 个小时。反应结束后将改性后的聚合物沉析到甲醇当中,过滤,室温下真空烘干 10 小时,得到马来酸酐改性的聚苯并咪唑。

[0042] 将该马来酸酐改性的聚苯并咪唑 0.2g 溶于 2ml 的二甲基亚砷中,在干净的玻璃板上浇注成膜,80℃ 下烘 6 小时后,转移到真空烘箱 80℃ 下再烘 10 小时,即得到马来酸酐改性的聚苯并咪唑交联膜。

[0043] 其拉伸强度为 67.3MPa,断裂伸长率为 1.6%,图 3 是其红外谱图。

[0044] 实施例 2

[0045] 由 5-氨基间苯二甲酸、间苯二甲酸和 3,3',4,4'-四氨基联苯制备含氨基聚苯并咪唑的共聚物:

[0046] 将 6mmol (1.2856g) 3,3',4,4'-四氨基联苯,3mmol (0.4984) 间苯二甲酸和 3mmol (0.543g) 5-氨基间苯二甲酸加入到 20g 含 70-90wt% 五氧化二磷的多聚磷酸中,氮气

保护机械搅拌的条件下,先在150℃反应2小时后,190℃下再反应20小时,降到室温后倒入水中。先用氢氧化钠中和至弱酸性,再用碳酸氢钠中和至中性,过滤,将收集到的聚合物放入氨水中80℃搅拌12小时,过滤,样品洗至中性后,100℃真空干燥24小时,得到含氨基聚苯并咪唑的共聚物。其特性粘度为0.36dL/g。

[0047] 马来酸酐改性的聚苯并咪唑交联膜的制备:

[0048] 将合成好的含氨基聚苯并咪唑的共聚物0.483g(氨基约0.75mmol)和马来酸酐0.75mmol(0.074g)加入溶剂N,N-二甲基乙酰胺中,室温搅拌5-6小时,再在体系中加入0.15ml的醋酐和0.25ml的三乙胺,室温搅拌10个小时。反应结束后将改性后的聚合物沉析到甲醇当中,过滤,室温下真空烘干10小时。得到马来酸酐改性的聚苯并咪唑。

[0049] 将该马来酸酐改性的聚苯并咪唑0.2g溶于2ml的N,N-二甲基乙酰胺中,在干净的玻璃板上浇注成膜,80℃下烘6小时后,转移到真空烘箱80℃下再烘10小时,即得到马来酸酐改性的聚苯并咪唑交联膜。其拉伸强度为70.3MPa,断裂伸长率为4.5%。

[0050] 实施例3

[0051] 由5-氨基间苯二甲酸、间苯二甲酸和3,3',4,4'-四氨基联苯制备含氨基聚苯并咪唑的共聚物:

[0052] 将6mmol(1.2856g)3,3',4,4'-四氨基联苯,4mmol(0.6645)间苯二甲酸和2mmol(0.362g)5-氨基间苯二甲酸加入到20g含70-90wt%五氧化二磷的多聚磷酸中,氮气保护机械搅拌的条件下,先在150℃反应2小时后,190℃下再反应20小时,降到室温后倒入水中。先用氢氧化钠中和至弱酸性,再用碳酸氢钠中和至中性,过滤,将收集到的聚合物放入氨水中80℃搅拌12小时,过滤,样品洗至中性后,100℃真空干燥24小时,得到含氨基聚苯并咪唑的共聚物。其特性粘度为1.40dL/g。

[0053] 马来酸酐改性的聚苯并咪唑交联膜的制备:

[0054] 将合成好的含氨基聚苯并咪唑的共聚物0.483g(氨基约0.5mmol)和马来酸酐0.5mmol(0.049g)加入溶剂1-甲基-2-吡咯烷酮中,室温搅拌5-6小时,再在体系中加入0.1ml的醋酐和0.17ml的三乙胺,室温搅拌10个小时。反应结束后将改性后的聚合物沉析到甲醇当中,过滤,室温下真空烘干10小时。得到马来酸酐改性的聚苯并咪唑。

[0055] 将该马来酸酐改性的聚苯并咪唑0.2g溶于2ml的1-甲基-2-吡咯烷酮中,在干净的玻璃板上浇注成膜,80℃下烘6小时后,转移到真空烘箱80℃下再烘10小时,即得到马来酸酐改性的聚苯并咪唑交联膜。其拉伸强度为73.4MPa,断裂伸长率为6.6%。

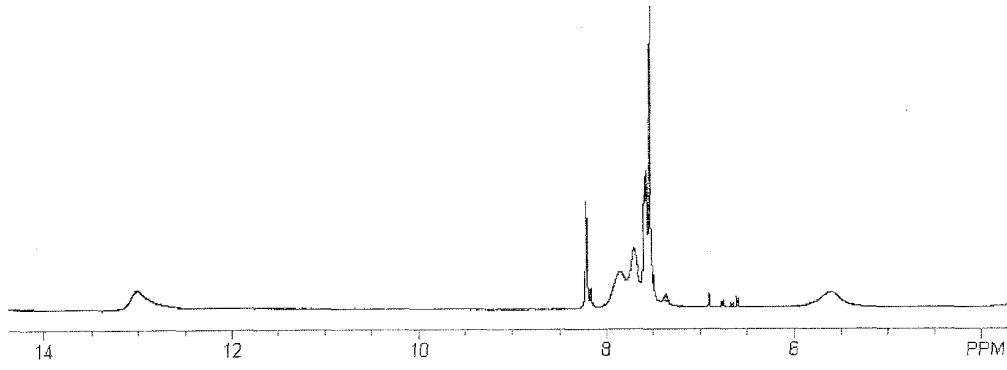


图 1

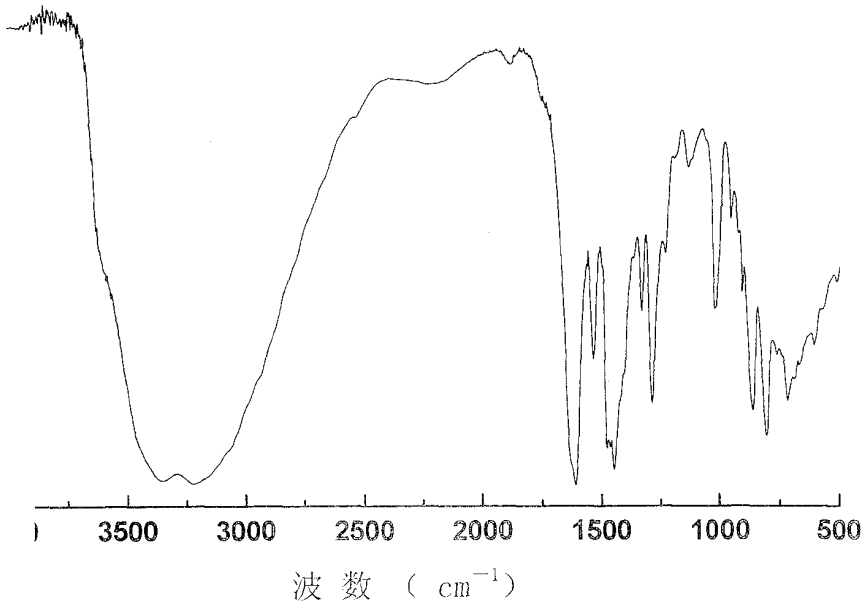


图 2

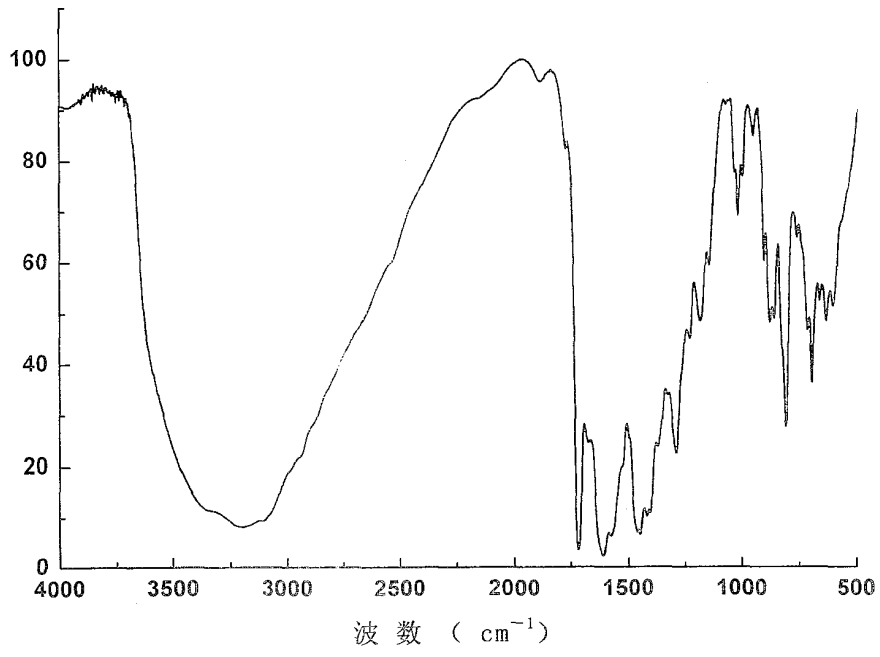


图 3