



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101698706 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 27

(21) 申请号 200910197853. 8

1-17 段.

(22) 申请日 2009. 10. 29

US 5118766 A, 1992. 06. 02, 说明书第 1-20

段.

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

赵渊等. 聚醚醚酮嵌段磺化聚丁二烯质子交换膜的制备与研究. 《2009 年全国高分子学术论
文报告会》. 2009,

(72) 发明人 印杰 赵渊

审查员 范燕迪

(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.

C08G 81/02 (2006. 01)

C08G 8/02 (2006. 01)

C08G 8/28 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1702099 A, 2005. 11. 30, 说明书第 1-14
段.

JP 昭 52-137499 A, 1977. 11. 16, 说明书第

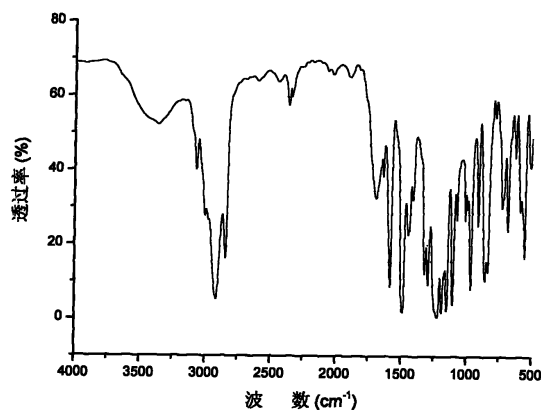
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制
备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制备方法。先以不同比例的 4, 4'-二氟二苯酮和二酚单体为原料合成得到端氟基的聚醚醚酮,再用 4-氨基酚对其端基进行改性,转化为端氨基的聚醚醚酮;同时使用二氯亚砷对端羧基聚丁二烯进行改性得到端酰氯基的聚丁二烯;将以上 2 种嵌段预聚物在无水条件下进行缩聚反应,合成得到聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物。最后使用通过浓硫酸与乙酸酐制得的乙酰磺酸酯对嵌段共聚物进行选择性的磺化,即可得到聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。本发明制得的聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物具有聚醚醚酮的刚性结构和聚丁二烯的柔性结构,在燃料电池质子交换膜领域中有着广泛的应用前景。



1. 一种聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在于,以质量份计:

1) 将 1-10 份端羧基聚丁二烯溶解于 25-50 份甲苯中,加入 1-10 份二氯亚砷并搅拌均匀;在氮气保护下升至 50-80℃ 反应 1-5 小时后,再升至 90-110℃ 继续反应 10-20 小时;反应结束后冷却,减压蒸馏除去剩余的二氯亚砷,即得到端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;

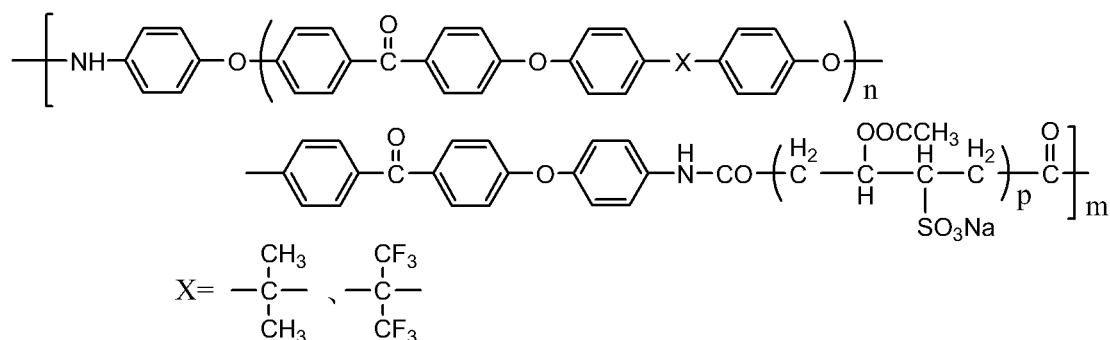
2) 将 2-3 份 4,4'-二氟二苯酮、2-4 份二酚单体和 1-2 份无水碳酸钾溶于 40-60 份混合有机溶剂中,在氮气保护下升温至 150-180℃ 反应 2-5 小时,再升至 180-190℃ 继续反应 16-24 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 200-300 份醇类溶剂中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氟基的聚醚醚酮;

3) 将 3-5 份端氟基的聚醚醚酮、0.1-0.5 份 4-氨基酚和 0.1-0.5 份无水碳酸钾溶于 40-60 份的混合有机溶剂中,在氮气保护下升温至 150-180℃ 反应 15-25 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 200-300 份醇类溶剂中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氨基的聚醚醚酮;

4) 将 1-2 份端氨基的聚醚醚酮溶于 30-50 份混合有机溶剂中,搅拌均匀后,加入 0.1-1.0 份三乙胺,再逐滴加入 3-8 份端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;于 50-70℃ 下反应 6-18 小时后,将反应液冷却,倒入 200-300 份醇类溶剂中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

5) 在冰浴条件下,将 15-20 份浓硫酸缓慢滴加至 15-20 份乙酸酐中,不断搅拌,反应 6-12 小时,即得乙酰磺酸酯;

6) 将 1-2 份聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 30-50 份四氢呋喃中,再逐滴加入 6-10 份乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 60-90℃ 反应 6-18 小时,反应结束后将反应液倒入 200-300 份醇类溶剂中,用 NaOH 调节混合液至中性;过滤后用 50 份醇类溶剂洗涤粗产物,再用去离子水洗涤;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物,其结构单元如下式所示:

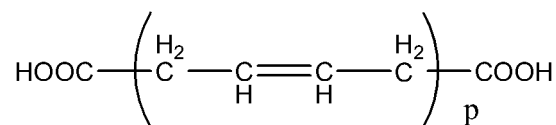


其中, $n = 5-40$, $p = 50-80$, $m = 10-60$;

以上所述的混合有机溶剂为质量浓度为 50~70% 的 N-甲基-2-吡咯烷酮的甲苯溶液或二甲基亚砷的甲苯溶液;

所述的二酚单体是 4,4'-二羟基二苯基丙烷或 4,4'-二羟基二苯基六氟丙烷;

所述的端羧基聚丁二烯的结构式如下所示:



其中 $p = 50-80$ 。

2. 根据权利要求 1 的聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的制备方法,其特征在於所述的醇类溶剂为甲醇或者乙醇。

聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制备方法,可应用于燃料电池质子交换膜的制备,属于功能高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 燃料电池是一种重要的能量转化装置,由于具有效率高、噪声低、污染低等众多优点,在汽车动力、固定式电能和便携式电源等领域都有着广泛的应用前景。质子交换膜是燃料电池中的关键组分,现今质子交换膜最高水平的代表是杜邦公司于上世纪60年代后期生产的Nafion膜 [Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). Chem. Rev. (2004) 104 :4587-4612],它拥有一条可结晶的疏水的四氟乙烯主链,而在一个参加共聚的单体上则带有以全氟磺酸基团终止的全氟乙烯醚侧链。因此,Nafion膜在水中的溶胀性适中,同时可提供高质子导电率。该聚合物适度的保留了半结晶形态,可保持膜的机械强度;其全氟磺酸型结构还提高了膜的氧化和化学稳定性。但这种全氟磺酸质子交换膜高昂的价格、较低的玻璃化转变温度和热稳定性以及对环境的污染都限制了它的应用。因此,一段时间以来,众多科研工作者都致力于低成本、低污染、高性能的质子交换膜的研发工作。

[0003] 经过不断实践和理论支持,发现基于Nafion的高分子结构,通过改变链段组分并引入不同性能的嵌段,能制备出性能优异的新型质子交换膜,也为质子交换膜的设计提供了新的思路。目前尚未有相关的文献公开报道。

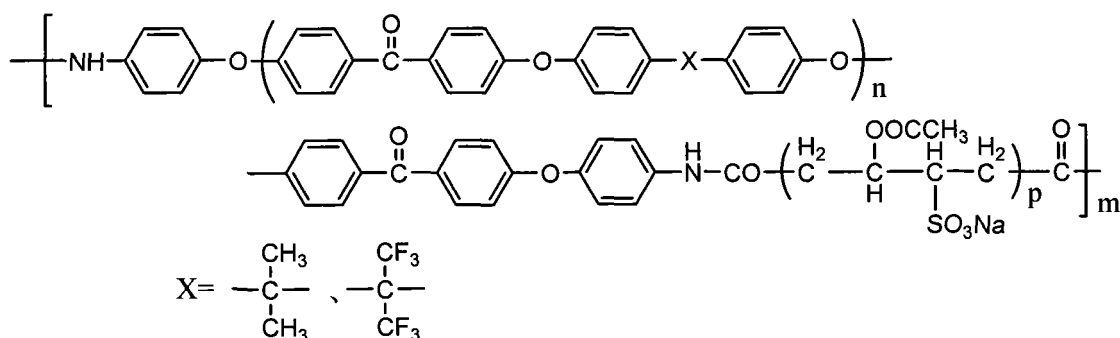
发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制备方法,制得的磺化聚合物用以制备质子交换膜可降低制造成本,提高膜的加工性能和机械性能,减少环境污染。

[0005] 为实现上述目的,本发明先以不同比例的4,4'-二氟二苯酮和二酚单体为原料合成得到端氟基的聚醚醚酮,再用4-氨基酚对其端基进行改性,转化为端氨基的聚醚醚酮;同时使用二氯亚砷对端羧基聚丁二烯进行改性得到端酰氯基的聚丁二烯;将以上2种嵌段预聚物在无水条件下进行缩聚反应,合成得到聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;最后使用通过浓硫酸与乙酸酐制得的乙酰磺酸酯对嵌段共聚物进行选择性的磺化,即得到聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。

[0006] 本发明的聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物,其结构单元如下式所示:

[0007]



[0008] 其中, $n = 5-40$, $p = 50-80$, $m = 10-60$ 。

[0009] 本发明聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的制备方法如下,以质量份表示:

[0010] 1) 将 1-10 份端羧基聚丁二烯溶解于 25-50 份甲苯中,加入 1-10 份二氯亚砷并搅拌均匀;在氮气保护下升至 50-80℃ 反应 1-5 小时后,再升至 90-110℃ 继续反应 10-20 小时;反应结束后冷却,减压蒸馏除去剩余的二氯亚砷,即得到端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;

[0011] 2) 将 2-3 份 4,4'-二氟二苯酮、2-4 份二酚单体和 1-2 份无水碳酸钾溶于 40-60 份混合有机溶剂中,在氮气保护下升温至 150-180℃ 反应 2-5 小时,再升至 180-190℃ 继续反应 16-24 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 200-300 份醇类溶剂中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氟基的聚醚醚酮;

[0012] 3) 将 3-5 份端氟基的聚醚醚酮、0.1-0.5 份 4-氨基酚和 0.1-0.5 份无水碳酸钾溶于 40-60 份的混合有机溶剂中,在氮气保护下升温至 150-180℃ 反应 15-25 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 200-300 份醇类溶剂中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氨基的聚醚醚酮;

[0013] 4) 将 1-2 份端氨基的聚醚醚酮溶于 30-50 份混合有机溶剂中,搅拌均匀后,加入 0.1-1.0 份三乙胺,再逐滴加入 3-8 份端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;于 50-70℃ 下反应 6-18 小时后,将反应液冷却,倒入 200-300 份醇类溶剂中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0014] 5) 在冰浴条件下,将 15-20 份浓硫酸缓慢滴加至 15-20 份乙酸酐中,不断搅拌,反应 6-12 小时,即得乙酰磺酸酯;

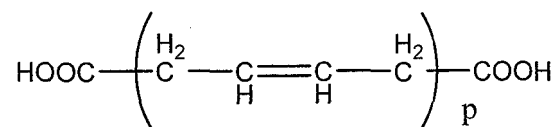
[0015] 6) 将 1-2 份聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 30-50 份四氢呋喃中,再逐滴加入 6-10 份乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 60-90℃ 反应 6-18 小时,反应结束后将反应液倒入 200-300 份醇类溶剂中,用 NaOH 调节混合液至中性;过滤后用 50 份醇类溶剂洗涤粗产物,再用去离子水洗涤;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物;

[0016] 以上所述的混合有机溶剂为质量浓度为 50~70% 的 N-甲基-2-吡咯烷酮的甲苯溶液或二甲基亚砷的甲苯溶液。

[0017] 本发明使用的二酚单体为 4,4'-二羟基二苯基丙烷或 4,4'-二羟基二苯基六氟丙烷。

[0018] 本发明使用的端羧基聚丁二烯的结构式如下所示:

[0019]

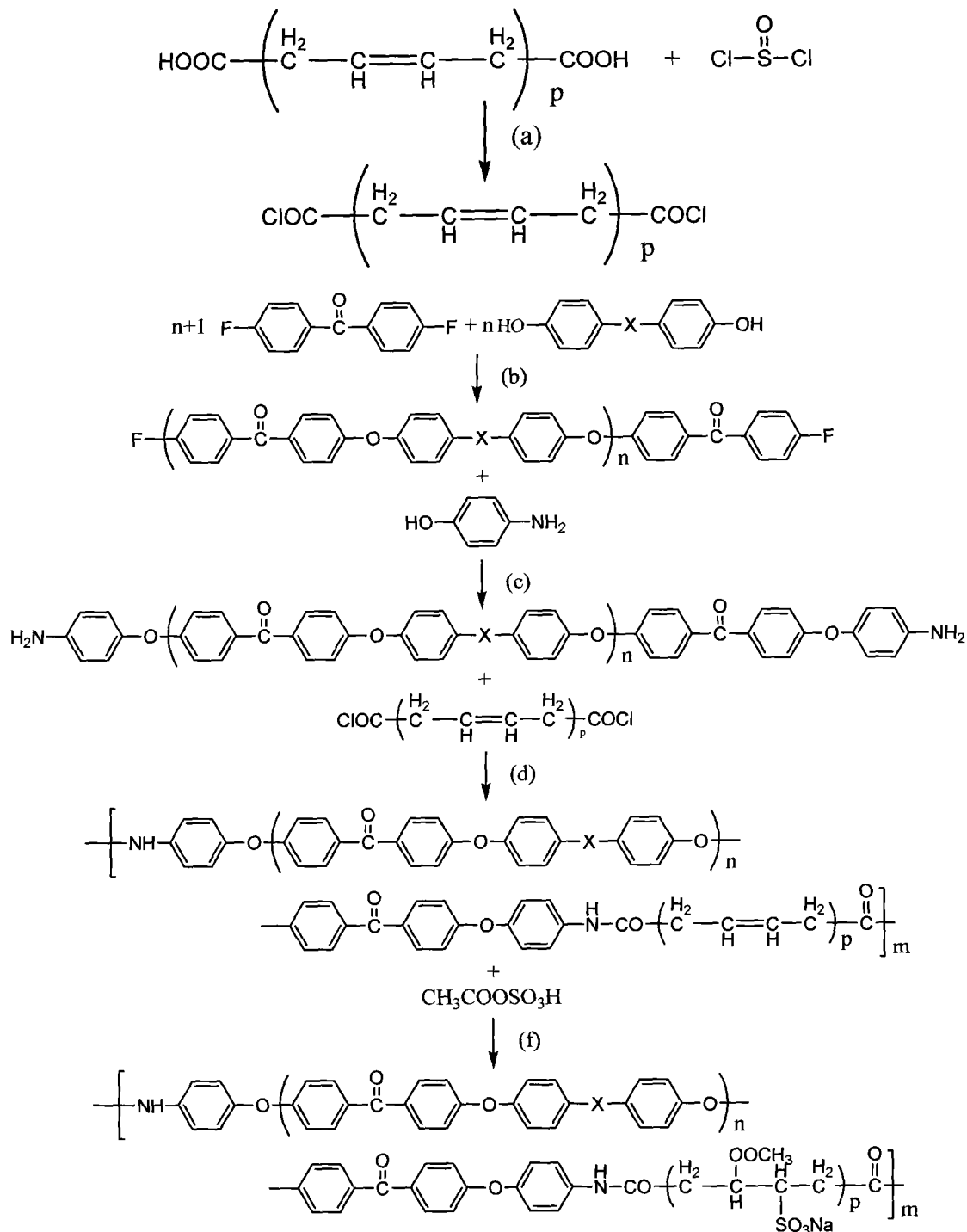


[0020] 其中, $p = 50-80$ 。

[0021] 本发明使用的醇类溶剂为甲醇或者乙醇。

[0022] 本发明制备的聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的反应路线如下所示:

[0023]



[0024] 本发明以改性后的聚醚醚酮和聚丁二烯进行缩聚反应,再使用乙酰磺酸酯对聚丁二烯嵌段选择性磺化,即制得聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段聚合物。其中聚醚醚酮结构不

仅为质子交换膜提供耐高温的特性,还提供了一定的机械强度和水解稳定性;而聚丁二烯柔性链段的加入则提升了质子交换膜的加工性能,同时也有利于相分离结构的形成,从而形成连续的离子聚集区域,提升质子导电率。因此本发明制备的嵌段共聚物在燃料电池质子交换膜方面有着广泛的应用前景。

附图说明

[0025] 图 1 是实施例 1 聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的红外光谱。

[0026] 图 2 是实施例 1 聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的核磁氢谱。

具体实施方式

[0027] 以下通过具体的实施例对本发明的技术方案作进一步描述。以下实施例是对本发明的进一步说明,而不是限制本发明的范围。

[0028] 实施例 1

[0029] (a) 将 3.25g 端羧基聚丁二烯溶解于 30g 甲苯中,加入 3g 二氯亚砷并搅拌均匀;在氮气保护下升至 60℃ 反应 4 小时后,再升至 110℃ 继续反应 12 小时;反应结束后冷却,减压蒸馏除去剩余的二氯亚砷,即得到端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;

[0030] (b) 将 2.289g 4,4'-二氟二苯酮、2.28g 4,4-二羟基二苯基丙烷和 1.656g 无水碳酸钾溶于 30g N-甲基-2-吡咯烷酮和 15g 甲苯中,在氮气保护下升温至 160℃ 反应 4 小时,再升至 190℃ 继续反应 16 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 200g 无水乙醇中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氟基的聚醚醚酮 3.976g,产率 95.8%;

[0031] (c) 将 3.8g 端氟基的聚醚醚酮、0.218g 4-氨基酚和 0.317g 无水碳酸钾溶于 30g N-甲基-2-吡咯烷酮和 20g 甲苯中,在氮气保护下升温至 150℃ 反应 16 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 250g 无水乙醇中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氨基的聚醚醚酮 2.852g,产率 75.1%;

[0032] (d) 将 1.703g 端氨基的聚醚醚酮溶于 30g N-甲基-2-吡咯烷酮和 12g 甲苯中,搅拌均匀后,加入 0.3g 三乙胺,再逐滴加入 4.7g 端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;于 50℃ 下反应 18 小时后,将反应液冷却,倒入 300g 无水乙醇中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0033] (e) 在冰浴条件下,将 15g 浓硫酸缓慢滴加至 15.3g 乙酸酐中,不断搅拌,反应 6 小时,即得乙酰磺酸酯;

[0034] (f) 将 1.5g 聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 30g 四氢呋喃中,再逐滴加入 7.65g 乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 75℃ 反应 9 小时,反应结束后将反应液倒入 200g 无水乙醇中,用 NaOH 调节混合液至中性;过滤后用 50g 无水乙醇洗涤粗产物,再用去离子水洗涤;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。附图 1 是本实施例聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的红外光谱;附图 2 是本实施例聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的核磁氢谱。

[0035] 实施例 2

[0036] (a) 将 6.5g 端羧基聚丁二烯溶解于 40g 甲苯中,加入 6g 二氯亚砷并搅拌均匀;在

氮气保护下升至 70℃ 反应 2 小时后,再升至 100℃ 继续反应 15 小时;反应结束后冷却,减压蒸馏除去剩余的二氯亚砷,即得到端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;

[0037] (b) 将 2.398g 4,4'-二氟二苯酮、2.28g 4,4-二羟基二苯基丙烷和 1.656g 无水碳酸钾溶于 30g 二甲亚砷和 20g 甲苯中,在氮气保护下升温至 170℃ 反应 3 小时,再升至 180℃ 继续反应 24 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 250g 无水乙醇中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氟基的聚醚醚酮 3.822g,产率 93.0%;

[0038] (c) 将 3.7g 端氟基的聚醚醚酮、0.327g 4-氨基酚和 0.455g 无水碳酸钾溶于 30g 二甲亚砷和 15g 甲苯中,在氮气保护下升温至 160℃ 反应 20 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 200g 无水乙醇中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氨基的聚醚醚酮 2.452g,产率 62.9%;

[0039] (d) 将 1.34g 端氨基的聚醚醚酮溶于 25g N-甲基-2-吡咯烷酮和 15g 甲苯中,搅拌均匀后,加入 0.9g 三乙胺,再逐滴加入 7.05g 端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;于 60℃ 下反应 12 小时后,将反应液冷却,倒入 250g 无水乙醇中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0040] (e) 在冰浴条件下,将 18g 浓硫酸缓慢滴加至 17g 乙酸酐中,不断搅拌,反应 9 小时,即得乙酰磺酸酯;

[0041] (f) 将 1.5g 聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 50g 四氢呋喃中,再逐滴加入 9.66g 乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 90℃ 反应 18 小时,反应结束后将反应液倒入 300g 无水乙醇中,用 NaOH 调节混合液至中性;过滤后用 50g 无水乙醇洗涤粗产物,再用去离子水洗涤;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。

[0042] 实施例 3

[0043] (a) 将 9.75g 端羧基聚丁二烯溶解于 50g 甲苯中,加入 9g 二氯亚砷并搅拌均匀;在氮气保护下升至 80℃ 反应 1 小时后,再升至 90℃ 继续反应 18 小时;反应结束后冷却,减压蒸馏除去剩余的二氯亚砷,即得到端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;

[0044] (b) 将 2.398g 4,4'-二氟二苯酮、3.36g 4,4-二羟基二苯基六氟丙烷和 1.656g 无水碳酸钾溶于 40g N-甲基-2-吡咯烷酮和 20g 甲苯中,在氮气保护下升温至 150℃ 反应 5 小时,再升至 190℃ 继续反应 20 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 300g 无水乙醇中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氟基的聚醚醚酮 5.308g,产率 94.3%;

[0045] (c) 将 4.5g 端氟基的聚醚醚酮、0.327g 4-氨基酚和 0.455g 无水碳酸钾溶于 40g N-甲基-2-吡咯烷酮和 20g 甲苯中,在氮气保护下升温至 170℃ 反应 24 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 300g 无水乙醇中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氨基的聚醚醚酮 2.733g,产率 67.6%;

[0046] (d) 将 1.107g 端氨基的聚醚醚酮溶于 30g N-甲基-2-吡咯烷酮和 10g 甲苯中,搅拌均匀后,加入 0.6g 三乙胺,再逐滴加入 4.7g 端酰氯基的聚丁二烯的甲苯溶液;于 70℃ 下反应 6 小时后,将反应液冷却,倒入 200g 无水乙醇中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0047] (e) 在冰浴条件下,将 20g 浓硫酸缓慢滴加至 19g 乙酸酐中,不断搅拌,反应 12 小

时,即得乙酰磺酸酯;

[0048] (f) 将 1.5g 聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 40g 四氢呋喃中,再逐滴加入 8.2g 乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 80°C 反应 12 小时,反应结束后将反应液倒入 250g 无水乙醇中,用 NaOH 调节混合液至中性;过滤后用 50g 无水乙醇洗涤粗产物,再用去离子水洗涤;最后真空烘干粗产物即得聚醚醚酮和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。

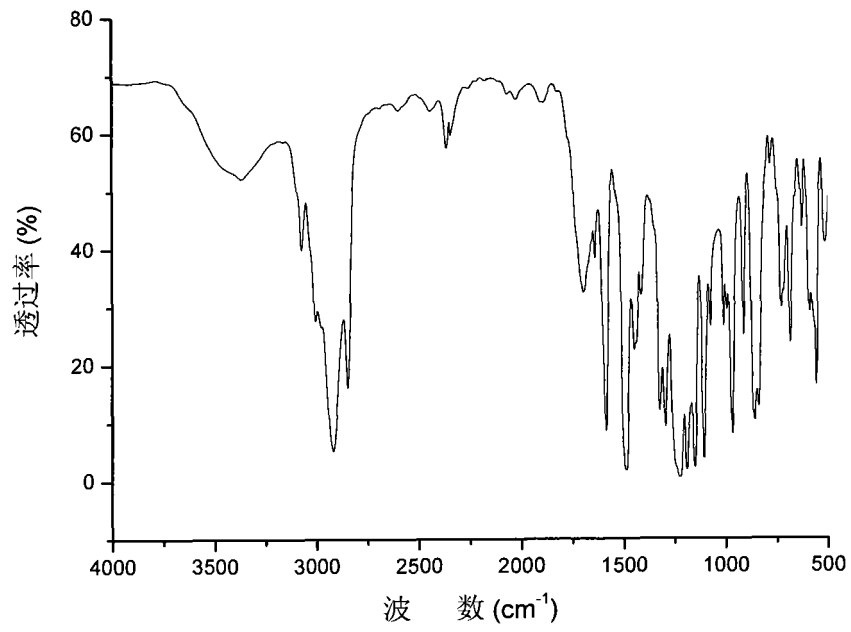


图 1

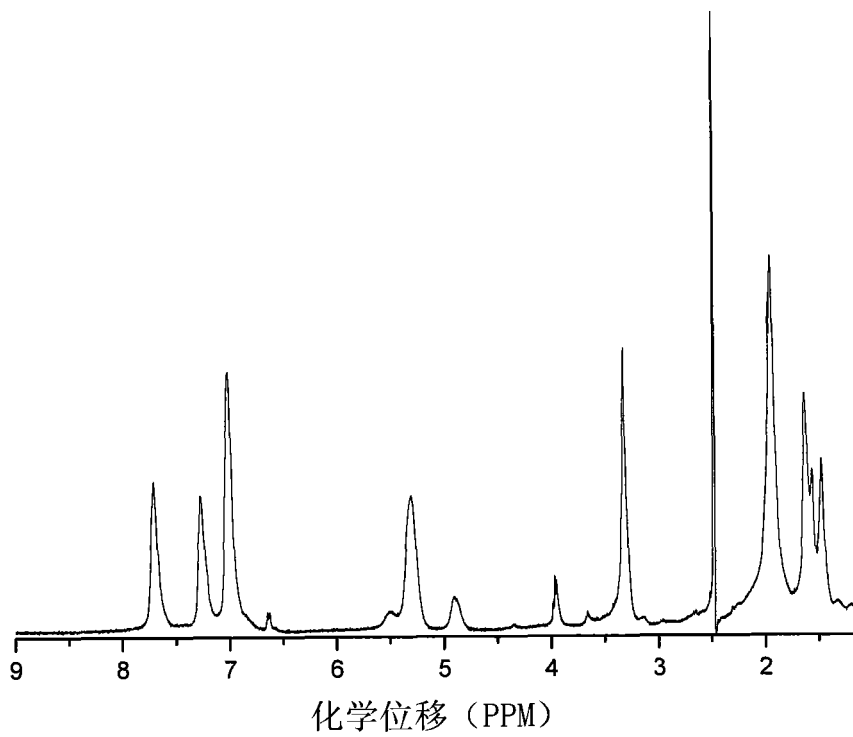


图 2