



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101220162 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 31

(21) 申请号 200710171865. 4

CN 1869102 A, 2006. 11. 29, 全文.

(22) 申请日 2007. 12. 06

CN 1675790 A, 2005. 09. 28, 全文.

(73) 专利权人 上海交通大学

审查员 白玉

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 79/04 (2006. 01)

C08K 5/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1557861 A, 2004. 12. 29, 全文.

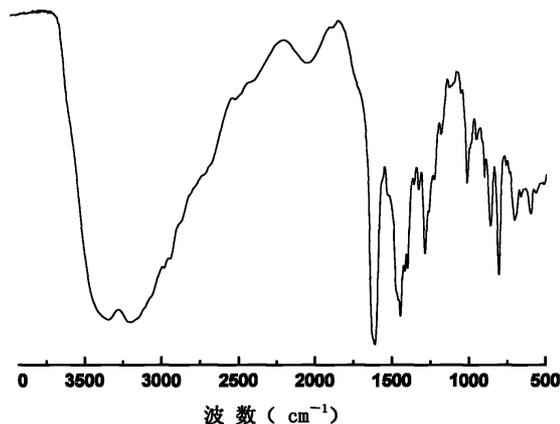
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

二或多卤代烃交联的聚苯并咪唑交联膜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种二或多卤代烃交联的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的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。聚苯并咪唑的均聚物或聚苯并咪唑的共聚物结构中都含有氨基,可以用来交联,交联剂为二或多卤取代烃,通过聚苯并咪唑中的氨基和二或多卤代烃发生交联反应,可制得具有优良性能的聚苯并咪唑交联膜。



1. 一种二或多卤代烃交联的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°C 反应 5-30 小时,然后降温,沉析到水中,再用碱中和,过滤,100°C 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仍为 1 : 1;在氮气保护机械搅拌的条件下于 50-220°C 反应 5-30 小时后,降温,沉析到水中,然后用碱中和,过滤,100°C 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,配成浓度为 2-30wt% 的聚合物溶液,加入交联剂二或多卤代烃和催化剂有机碱性物质,交联剂中卤原子的摩尔数与聚苯并咪唑中氨基的摩尔数之比为 1 : 5 ~ 5 : 1,催化剂的摩尔数为交联剂中卤原子摩尔数的 2 ~ 20 倍,然后充分搅拌,于 60°C ~ 150°C 下浇注成膜,得到二或多卤代烃交联的聚苯并咪唑交联膜;其中,所述有机碱性物质为吡啶、二乙胺基吡啶或三乙胺。

2. 根据权利要求 1 的二或多卤代烃交联的聚苯并咪唑交联膜的制备方法,其特征在于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。

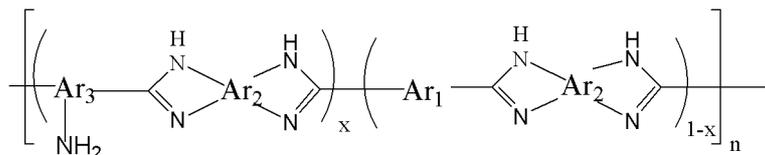
3. 根据权利要求 1 的二或多卤代烃交联的聚苯并咪唑交联膜的制备方法,其特征在于所述的不含氨基二元酸为:间苯二甲酸、对苯二甲酸、4,4'-二羧基二苯酮、4,4'-二羧基二苯醚、4,4'-二羧基二苯砜或 4,4'-二羧基二苯甲烷。

4. 根据权利要求 1 的二或多卤代烃交联的聚苯并咪唑交联膜的制备方法,其特征在于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)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。

5. 根据权利要求 1 的二或多卤代烃交联的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。

6. 根据权利要求 1 所述的聚苯并咪唑交联膜的制备方法,其特征在于所述二或多卤代烃为二或多氯代烃、二或多溴代烃、或者二或多碘代烃。

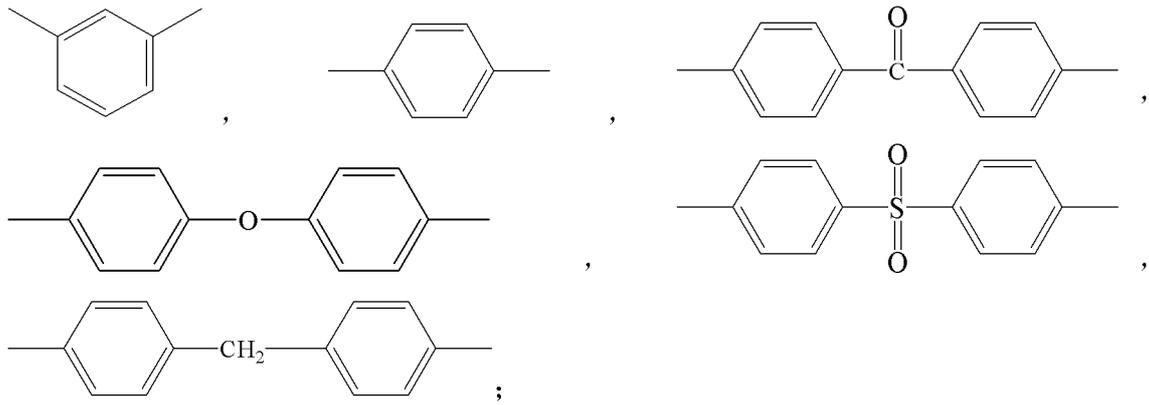
7. 一种权利要求 1 方法制备的含氨基聚苯并咪唑,其特征在于化学结构式如下:



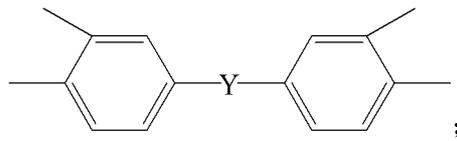
其中 X = 1 时,为含氨基聚苯并咪唑的均聚物;

X 的值为 0 < X < 1,为含氨基聚苯并咪唑的共聚物;

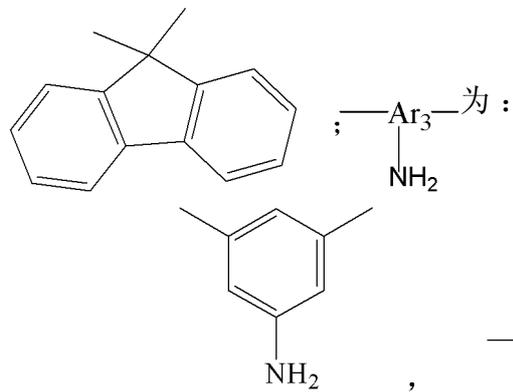
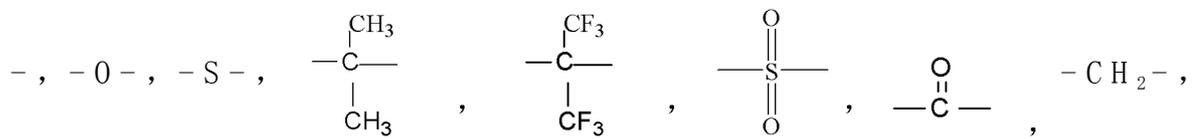
Ar₁ 为:



Ar₂ 为：



Y 为：



二或多卤代烃交联的聚苯并咪唑交联膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二或多卤代烃交联的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卤代烃交联膜,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 2006021502 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,提供一种二或多卤代烃交联的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的均聚物和聚苯并咪唑的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的均聚物或聚苯并咪唑的共聚物溶于有机溶剂后,再加入二或多卤代烃和有机碱,搅拌,浇注成膜的同时聚苯并咪唑和卤代烃发生反应,得到具有优良力学性能的二或多卤代烃交联的聚苯并咪唑交联膜。

[0005] 本发明公开的二或多卤代烃交联的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,配成浓度为 2-30wt% 的聚合物溶液,再加入交联剂二或多卤代烃和催化剂有机碱性物质,交联剂中卤原子的摩尔数与聚苯并咪唑中氨基的摩尔数之比为 1 : 10 ~ 10 : 1,催化剂的摩尔数为交联剂中卤原子摩尔数的 2 ~ 20 倍,然后充分搅拌,于 60℃ ~ 150℃ 下浇注成膜,得到二或多卤代烃交联的聚苯并咪唑交联膜。

[0009] 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。

[0010] 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。

[0011] 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。

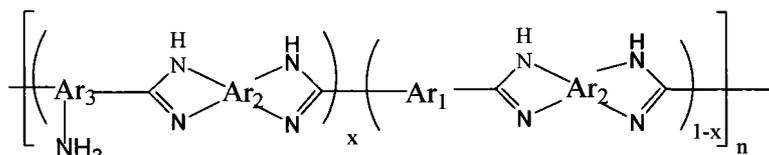
[0012] 所述的有机溶剂包括二甲基亚砜、N,N-二甲基乙酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0013] 所述的二或多卤代烃用作交联剂,包括二或多氯代烃、二或多溴代烃、二或多碘代烃。

[0014] 所述的有机碱性物质用作催化剂,包括吡啶、二乙胺基吡啶、三乙胺。

[0015] 本发明方法得到的含氨基聚苯并咪唑结构式如下:

[0016]

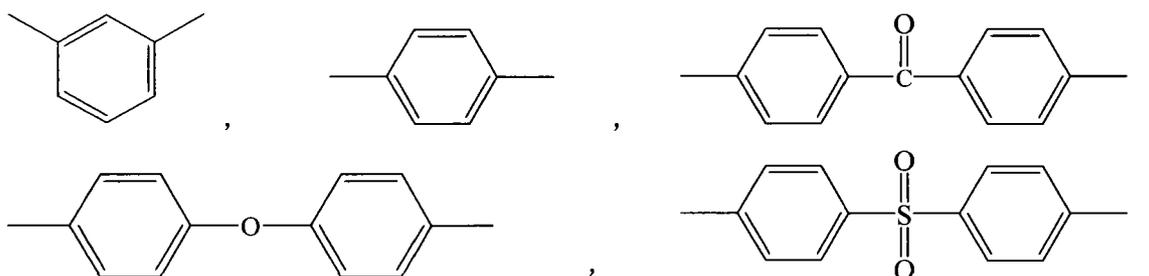


[0017] 其中, X = 1 时,为含氨基聚苯并咪唑的均聚物;

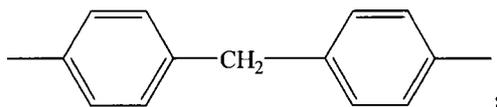
[0018] X 的值为 0 < X < 1,为含氨基聚苯并咪唑的共聚物。

[0019] Ar₁ 为:

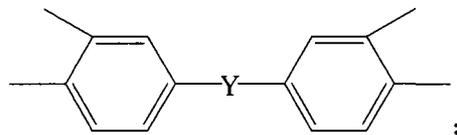
[0020]



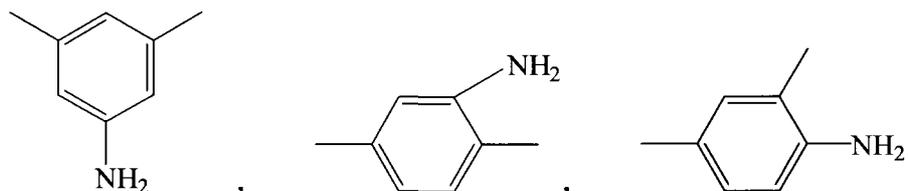
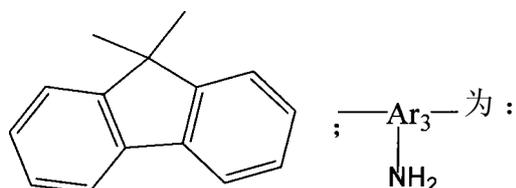
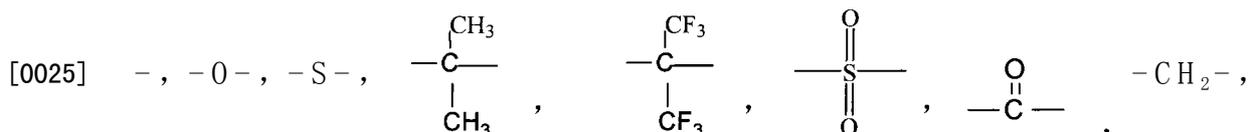
[0021]

[0022] Ar₂ 为：

[0023]



[0024] Y 为：



[0027] 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。

[0028] 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含氨基聚苯并咪唑的共聚物在有机溶剂和强酸介质中具有良好的溶解性,其结构中的氨基与二或多卤代烃反应,制得的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

[0029] 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)。

[0030] 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。

[0031] 图 3 为 1,3-二溴丙烷交联的聚苯并咪唑膜的红外光谱。

具体实施方式

[0032] 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。

[0033] 实施例 1

[0034] 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：

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 1,3-二溴丙烷交联的聚苯并咪唑交联膜的制备：

[0038] 将合成好的含氨基聚苯并咪唑的均聚物 0.2g (氨基约 0.6mmol) 溶于 2ml 的二甲基亚砜中,再加入交联剂 1,3-二溴丙烷 0.06ml 和催化剂 0.2ml,室温下充分搅拌后,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,得到 1,3-二溴丙烷交联的聚苯并咪唑交联膜。

[0039] 1,3-二溴丙烷交联的聚苯并咪唑交联膜的拉伸强度为 60.0MPa,断裂伸长率为 23.7%,图 3 是其红外谱图。

[0040] 实施例 2

[0041] 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。

[0042] 将 6mmol (1.2856g) 3,3',4,4'-四氨基联苯,3mmol (0.4984g) 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。

[0043] 对二氯甲基苯交联的聚苯并咪唑交联膜的制备：

[0044] 将合成好的含氨基聚苯并咪唑的共聚物 0.2g (氨基约 0.3mmol) 溶于 2ml 的 N,N-二甲基乙酰胺中,再加入交联剂对二氯甲基苯 0.05g 和催化剂 0.1ml,室温下充分搅拌后,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,得到对二氯甲基苯交联的聚苯并咪唑交联膜,其拉伸强度为 75.0MPa,断裂伸长率为 21%。

[0045] 实施例 3

[0046] 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。

[0047] 将 6mmol (1.2856g) 3,3',4,4'-四氨基联苯,4mmol (0.6645g) 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。

[0048] 1,3-二溴丙烷交联的聚苯并咪唑交联膜的制备：

[0049] 将合成好的含氨基聚苯并咪唑的共聚物 0.2g (氨基约 0.2mmol) 和溶于 2ml 的

1-甲基-2-吡咯烷酮中,再加入交联剂 1,3-二溴丙烷 0.02ml 和催化剂 0.1ml,室温下充分搅拌后,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,得到 1,3-二溴丙烷交联的聚苯并咪唑交联膜。

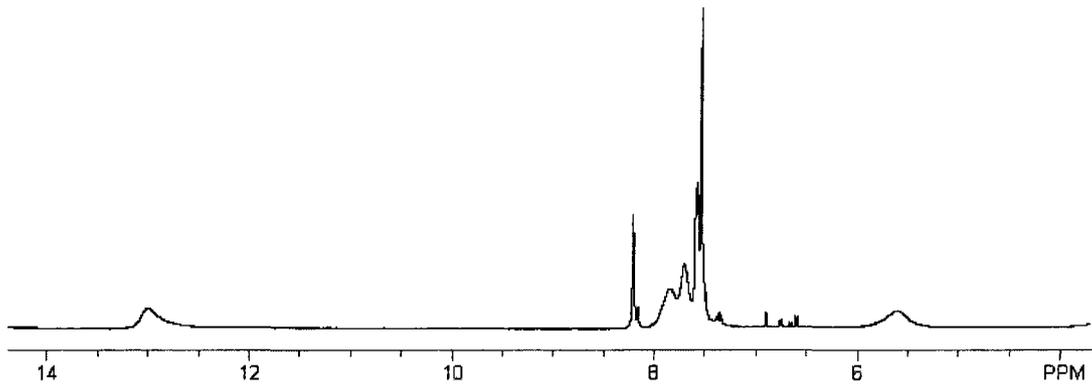


图 1

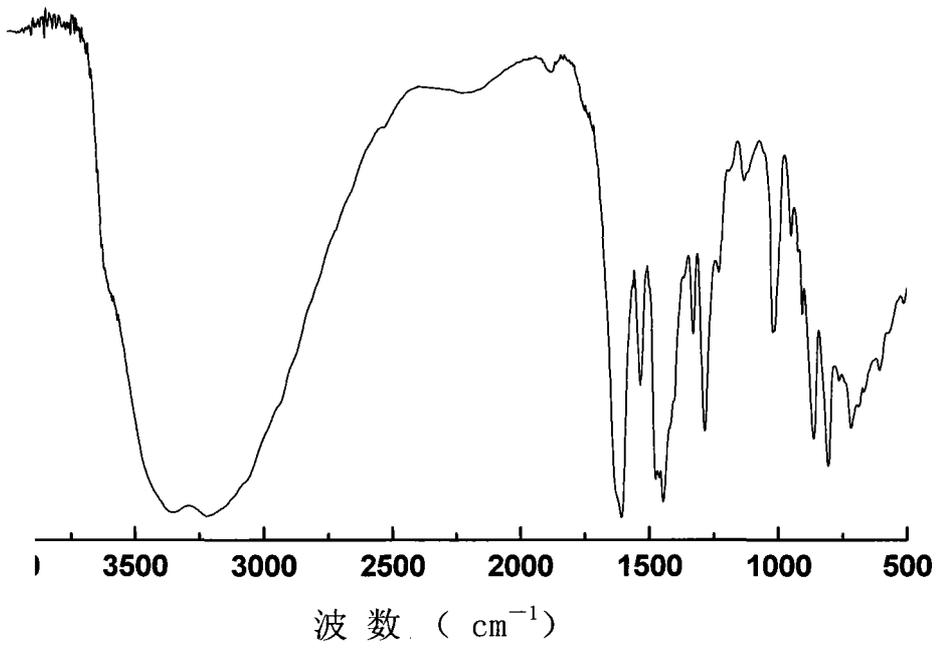


图 2

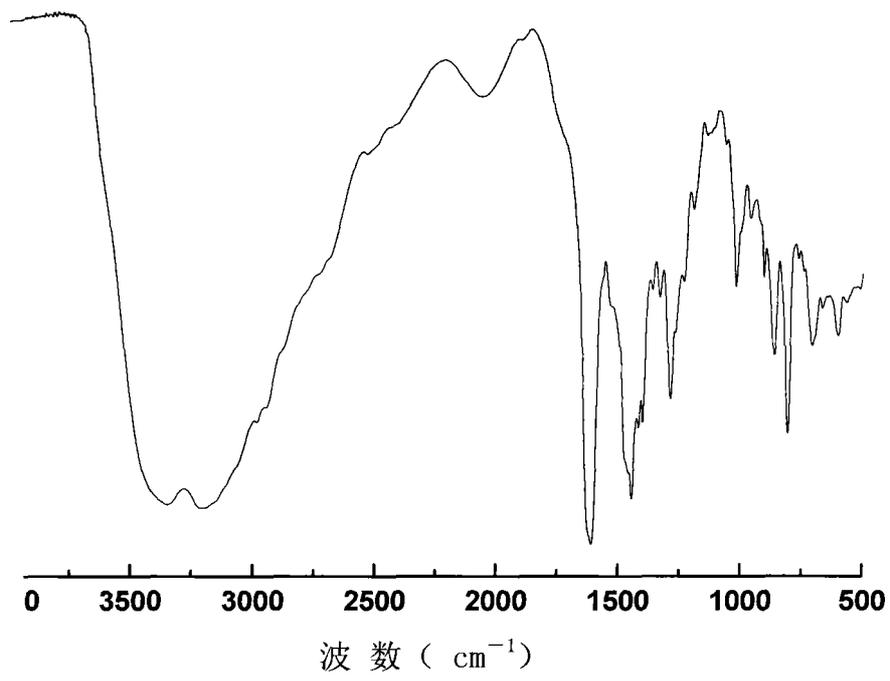


图 3