



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101696274 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 27

(21) 申请号 200910197852. 3

(22) 申请日 2009. 10. 29

(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

(72) 发明人 印杰 赵渊

(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)  
 C08F 136/06 (2006. 01)  
 C08F 8/18 (2006. 01)  
 C08G 65/40 (2006. 01)  
 C08G 65/48 (2006. 01)  
 C08J 5/22 (2006. 01)  
 H01M 8/02 (2006. 01)  
 H01M 2/16 (2006. 01)

(56) 对比文件  
CN 1631948 A, 2005. 06. 29, 权利要求 1-4.

CN 1702099 A, 2005. 11. 30, 权利要求 1-5.  
 CN 1743059 A, 2006. 03. 08, 权利要求 1-6.  
 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 (正文). 《2009 年全国高分子学术论文报告会》. 2009, E-P-065.  
 Feng Wang, et, al. Sodium sulfonate-functionalized poly(ether ether ketone)s. 《Macromol. Chem. Phys.》. 2008, 第 199 卷 1421-1426.  
 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 (摘要). 《2009 年全国高分子学术论文报告会》. 2009, E-P-065.

审查员 黄军生

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

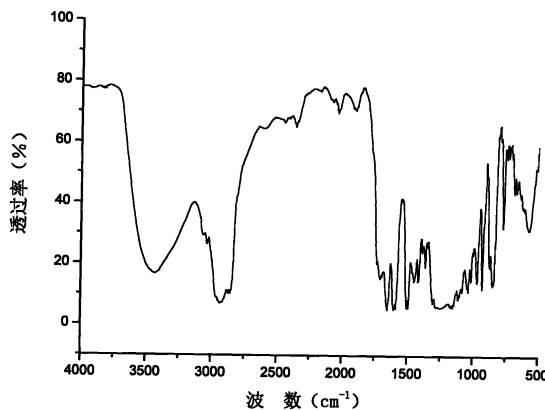
(54) 发明名称

聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化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聚丁二烯全磺化嵌段共聚物及其制备方法。首先以不同比例的 4,4'-二氟二苯酮、磺化 4,4'-二氟二苯酮和二酚单体为原料,合成得到端氟基磺化聚醚醚酮;经 4-氨基酚对其端基改性后,再与端酰氯基聚丁二烯在无水条件下进行缩聚反应,得到磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;最后使用由浓硫酸与乙酸酐制得的乙酰磺酸酯对聚丁二烯链段进行后磺化,得到聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物。本发明的全磺化嵌段共聚物溶于有机溶剂并涂膜,即制得应用于燃料电池的质子交换膜。该膜具有良好的质子导电性能和机械性能,在燃料电池质子交换膜领域中有着广泛的应用前景。

CN 101696274 B



1. 一种聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化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 30-50 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 60-80℃反应 1-3 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,即得到端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;

2) 将 5-20 份 4,4'-二氟二苯酮溶于 40-80 份质量浓度为 20-50%的发烟硫酸中,加热至 120-160℃反应 6-12 小时;冷却反应液,将其缓慢倒入 50-150 份冰水中,再加入 NaCl 固体直至出现大量白色沉淀;将过滤得到的固体溶于 50-100 份去离子水中,加入 NaOH 调节溶液至中性,然后再次加入 NaCl 固体至出现大量沉淀;用 30-70 份二甲基亚砷溶解过滤得到的沉淀,滤去不溶物后减压蒸馏该滤液,得到磺化 4,4'-二氟二苯酮;

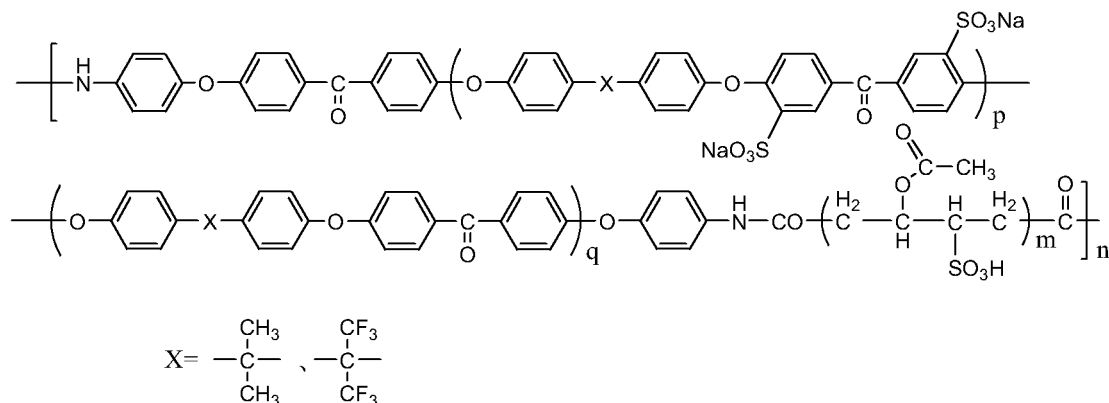
3) 将 0.5-2.5 份磺化 4,4'-二氟二苯酮、1-2 份 4,4'-二氟二苯酮、2-4 份二酚单体和 1-2 份无水碳酸钾溶于 40-60 份混合有机溶剂中,在氮气保护下升温至 150-170℃反应 2-6 小时,再升至 170-190℃继续反应 16-24 小时;反应结束后冷却反应液,并将其倒入 200-300 份醇类溶剂中沉淀;过滤后继续用去离子水洗涤粗产物,反复 3 次;最后真空烘干粗产物即得端氟基磺化聚醚醚酮;

4) 将 3.5-5 份端氟基磺化聚醚醚酮、0.2-0.3 份 4-氨基酚和 0.3-0.5 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 150-170℃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氨基磺化聚醚醚酮;

5) 将 0.5-1.5 份端氨基磺化聚醚醚酮溶于 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 5-10 份端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;于 50-70℃下反应 6-12 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磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

6) 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;

7) 将 1-1.5 份磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 40-50 份四氢呋喃中,再逐滴加入 5-10 份乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 70-90℃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聚丁二烯全磺化嵌段共聚物,其结构单元如下式所示:

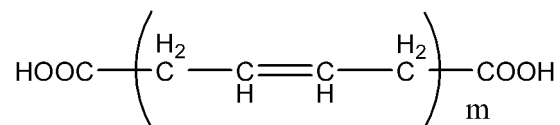


其中,  $p = 2-20$ ,  $q = 2-20$ ,  $m = 50-80$ ,  $n = 10-60$ ;

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。

2. 根据权利要求 1 的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于所述的二酚单体是 4,4'-二羟基二苯基丙烷或 4,4'-二羟基二苯基六氟丙烷。

3. 根据权利要求 1 的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于所述的端羧基聚丁二烯的结构式如下所示:



其中,  $m = 50-80$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于所述的醇类溶剂为甲醇或者乙醇。

5. 利用权利要求 1 得到的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物制备用于燃料电池中的质子交换膜的方法, 其特征在于, 以质量份计:

将 1 份聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物溶于 10 份 N-甲基-2-吡咯烷酮中, 加热搅拌 4 小时使共聚物完全溶解; 滤去杂质后, 将滤液倒在洁净干燥的水平玻璃板上, 均匀平铺后烘干成膜; 用 2mol/L 的盐酸溶液浸泡该膜 24 小时, 再置于去离子水中洗涤 24 小时; 将膜擦干, 真空干燥 24 小时, 即得到目标产物聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物质子交换膜。

## 聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化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聚丁二烯全磺化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] 为降低对石油的需求和减少环境污染,燃料电池的研究与应用受到越来越广泛的关注。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,以及多条以全氟磺酸基团终止的全氟乙烯醚侧链。该质子交换膜具有良好的化学稳定性、适中的溶胀性以及高质子导电率。但这种全氟磺酸膜高昂的价格、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。科研工作者发现,芳香型质子交换膜是一个具有发展前景的选择,它具有良好的实用性、可加工性、广泛多样的化学组分和在燃料电池工作环境中可以预期的稳定性,且可准确地控制磺化度来改变质子导电率。然而,此类聚合物的磺化度过高时会出现一种半连续型的亲水相,膜易于发生溶胀形成溶胶,无法长期使用。

[0003] 通过不断实践和理论研究,发现结合脂肪型和芳香型的链段形成主链,并使用不同手段分别向两种结构中引入磺酸基团,可制备出性能优异的新型质子交换膜,且具有潜在的应用价值。目前尚未有相关技术公开报道。

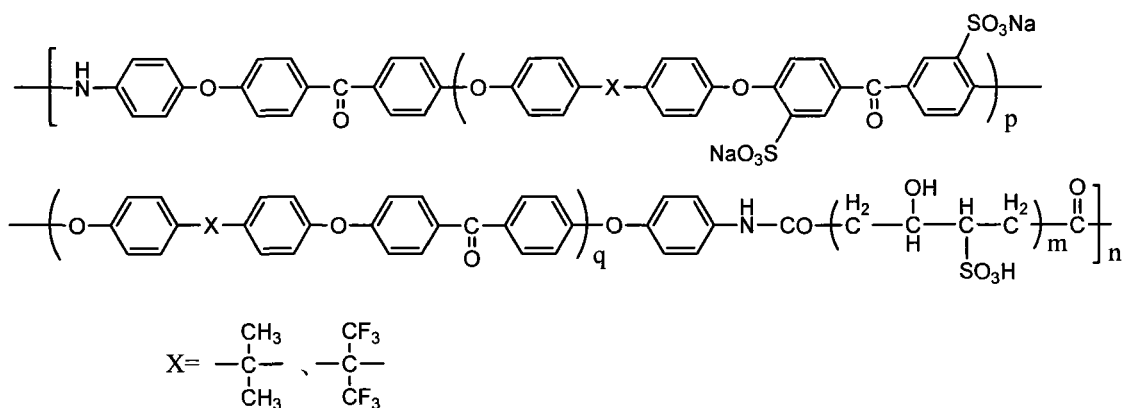
### 发明内容

[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聚丁二烯全磺化嵌段共聚物及其制备方法,制得的共聚物可用于制备质子交换膜,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,本发明首先以不同比例的 4,4'-二氟二苯酮、磺化 4,4'-二氟二苯酮和二酚单体为原料,合成得到端氟基磺化聚醚醚酮;经 4-氨基酚对其端基改性后,再与端酰氯基聚丁二烯在无水条件下进行缩聚反应,得到磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;最后使用由浓硫酸与乙酸酐制得的乙酰磺酸酯对聚丁二烯链段进行后磺化,即制得聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物。溶解涂膜后即可得到应用于燃料电池领域的质子交换膜。

[0006] 本发明的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物,其结构单元如下所示:

[0007]



[0008] 其中,  $p = 2-20$ ,  $q = 2-20$ ,  $m = 50-80$ ,  $n = 10-60$ 。

[0009] 本发明聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化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 30-50 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 60-80℃ 反应 1-3 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,即得到端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;

[0011] 2、将 5-20 份 4,4'-二氟二苯酮溶于 40-80 份质量浓度为 20-50% 的发烟硫酸中,加热至 120-160℃ 反应 6-12 小时;冷却反应液,将其缓慢倒入 50-150 份冰水中,再加入 NaCl 固体直至出现大量白色沉淀;将过滤得到的固体溶于 50-100 份去离子水中,加入 NaOH 调节溶液至中性,然后再次加入 NaCl 固体至出现大量沉淀;用 30-70 份二甲基亚砷溶解过滤得到的沉淀,滤去不溶物后减压蒸馏该滤液,得到磺化 4,4'-二氟二苯酮;

[0012] 3、将 0.5-2.5 份磺化 4,4'-二氟二苯酮、1-2 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 150-170℃ 反应 2-6 小时,再升至 170-190℃ 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磺化聚醚醚酮;

[0013] 4、将 3.5-5 份端氟基磺化聚醚醚酮、0.2-0.3 份 4-氨基酚和 0.3-0.5 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 150-170℃ 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氨基磺化聚醚醚酮;

[0014] 5、将 0.5-1.5 份端氨基磺化聚醚醚酮溶于 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 5-10 份端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;于 50-70℃ 下反应 6-12 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磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0015] 6、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;

[0016] 7、将 1-1.5 份磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 40-50 份四氢呋喃中,再逐滴加入 5-10 份乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 70-90℃ 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聚丁二

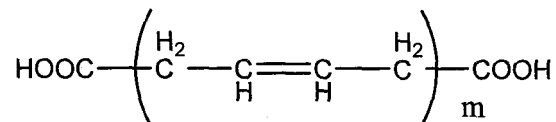
烯全磺化嵌段共聚物；

[0017] 本发明中,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。

[0018] 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。

[0019] 本发明使用的端羧基聚丁二烯的结构式如下所示：

[0020]

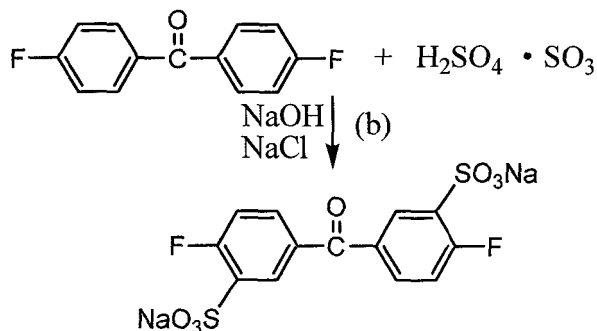
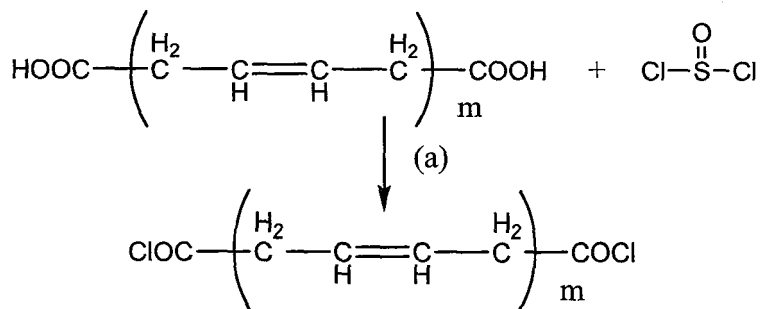


[0021] 其中, m = 50--80。

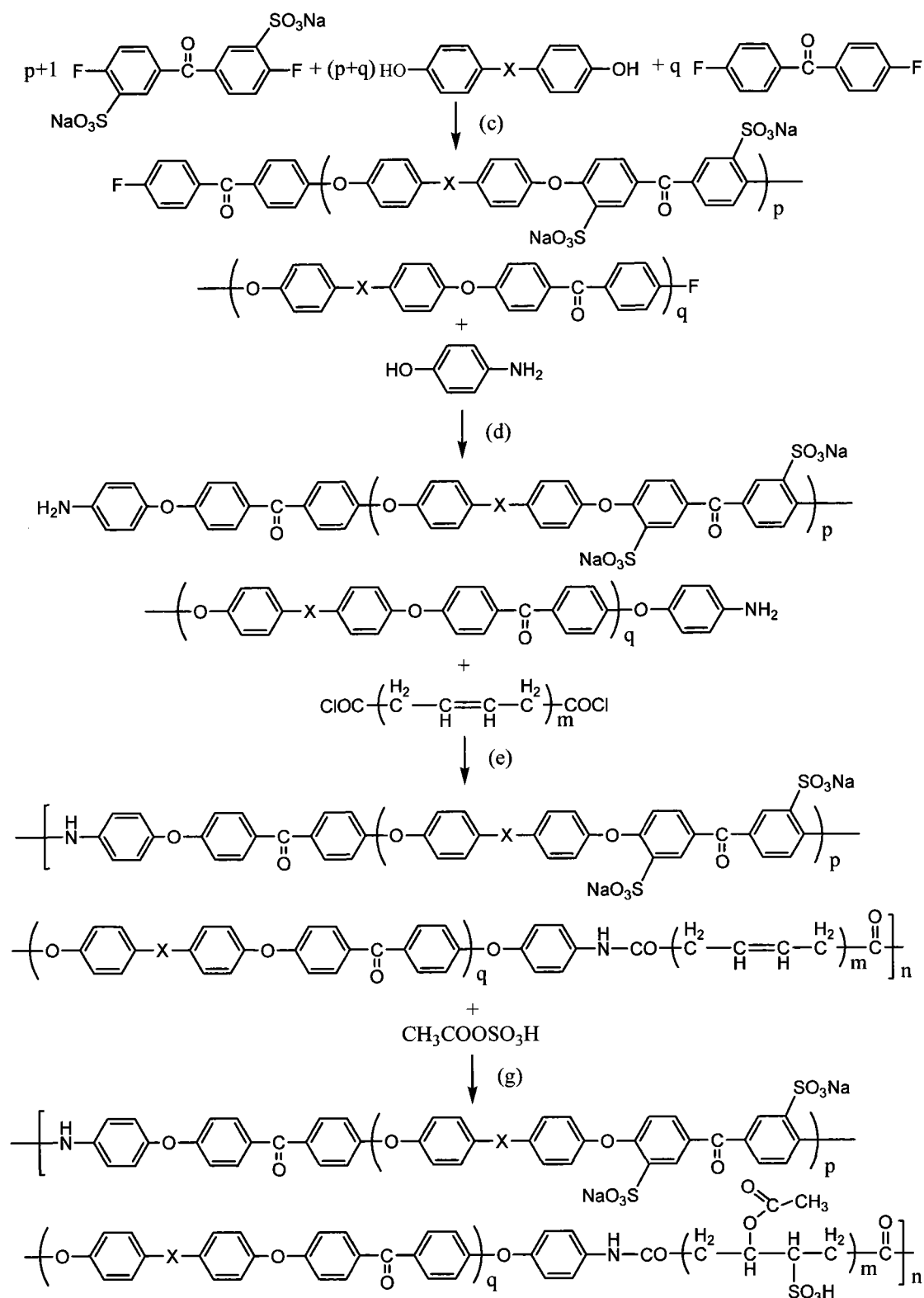
[0022] 本发明使用的醇类溶剂为甲醇或者乙醇。

[0023] 本发明制备的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物的反应路线如下所示：

[0024]



[0025]



[0026] 本发明的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物,可制备应用在燃料电池中的质子交换膜,方法如下:

[0027] 将1份聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物溶于10份N-甲基-2-吡咯烷酮中,加热搅拌4小时使共聚物完全溶解;滤去杂质后,将滤液倒在洁净干燥的水平玻璃板上,均匀平铺后烘干成膜;用2mol/L的盐酸溶液浸泡该膜24小时,再置于去离子水中洗涤24小时;将膜擦干,真空干燥24小时,即得到聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物质子交换

膜,磺化度为 0.1-0.2,质子电导率为 0.01-0.04S/cm。(20℃,100% R. H.)

[0028] 本发明制备的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物可用来制备应用在燃料电池中的质子交换膜。由于采用不同手段对两种链段都进行了不同程度的磺化,使用该全磺化嵌段共聚物制备的质子交换膜具有较高的质子导电率和机械强度;结合了聚醚醚酮的刚性结构和聚丁二烯的柔性结构,该质子交换膜还具有良好的热稳定性和可加工性;同时,低磺化度也保证了膜的水解稳定性。因此本发明制备的全磺化嵌段共聚物在燃料电池质子交换膜领域有着广泛的应用前景。

### 附图说明

[0029] 图 1 是实施例 1 中磺化 4,4'-二氟二苯酮的核磁氢谱。

[0030] 图 2 是实施例 2 聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物的红外光谱。

[0031] 图 3 是实施例 2 聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物的核磁氢谱。

### 具体实施方式

[0032] 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。以下实施例不构成对本发明的限定。

[0033] 实施例 1

[0034] (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;

[0035] 在氮气保护下升至 60℃反应 3 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,即得到端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;

[0036] (b) 将 5.45g 4,4'-二氟二苯酮溶于 40g 质量浓度为 20%的发烟硫酸中,加热至 160℃反应 6 小时;冷却反应液,将其缓慢倒入 50g 冰水中,再加入 NaCl 固体直至出现大量白色沉淀;将过滤得到的固体溶于 50g 去离子水中,加入 NaOH 调节溶液至中性,然后再次加入 NaCl 固体至出现大量沉淀;用 30g 二甲基亚砷溶解过滤得到的沉淀,滤去不溶物后减压蒸馏该滤液,得到磺化 4,4'-二氟二苯酮;附图 1 是磺化 4,4'-二氟二苯酮的核磁氢谱;

[0037] (c) 将 0.844g 磺化 4,4'-二氟二苯酮、1.962g 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 二甲基亚砷和 15g 甲苯中,在氮气保护下升温至 160℃反应 4 小时,再升至 180℃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磺化聚醚醚酮,产率 83.9%;

[0038] (d) 将 3.9g 端氟基磺化聚醚醚酮、0.218g 4-氨基酚和 0.317g 无水碳酸钾溶于 30g 二甲基亚砷和 20g 甲苯中,在氮气保护下升温至 170℃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氨基磺化聚醚醚酮,产率 72.2%;

[0039] (e) 将 0.973g 端氨基磺化聚醚醚酮溶于 25g N-甲基-2-吡咯烷酮和 10g 甲苯,搅拌均匀后,加入 0.3g 三乙胺,再逐滴加入 3.0g 端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;于 50℃下反应 12 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磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0040] (f) 冰浴条件下,将 15g 质量浓度为 98%的浓硫酸缓慢滴加至 15.3g 乙酸酐中,不



断搅拌,反应 6 小时,即得乙酰磺酸酯;

[0041] (g) 将 1.2g 磺化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 8.874g 乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 75℃反应 18 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聚丁二烯全磺化嵌段共聚物。

[0042] 利用得到的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物,可制备应用在燃料电池中的质子交换膜:

[0043] 将 1g 聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物溶于 10g N-甲基-2-吡咯烷酮中,加热搅拌 4 小时使共聚物完全溶解;滤去杂质后,将滤液倒在洁净干燥的水平玻璃板上,均匀平铺后烘干成膜;用 2mol/L 的盐酸溶液浸泡该膜 24 小时,再置于去离子水中洗涤 24 小时;将膜擦干,真空干燥 24 小时,即得到目标产物聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物质子交换膜,磺化度为 0.112,质子电导率为 0.0149S/cm。(20℃,100% R. H.)

[0044] 实施例 2

[0045] (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,即得到端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;

[0046] (b) 将 10.9g 4,4'-二氟二苯酮溶于 60g 质量浓度为 30%的发烟硫酸中,加热至 140℃反应 9 小时;冷却反应液,将其缓慢倒入 100g 冰水中,再加入 NaCl 固体直至出现大量白色沉淀;将过滤得到的固体溶于 75g 去离子水中,加入 NaOH 调节溶液至中性,然后再次加入 NaCl 固体至出现大量沉淀;用 50g 二甲基亚砷溶解过滤得到的沉淀,滤去不溶物后减压蒸馏该滤液,得到磺化 4,4'-二氟二苯酮;

[0047] (c) 将 2.11g 磺化 4,4'-二氟二苯酮、1.308g 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 35g 二甲基亚砷和 20g 甲苯中,在氮气保护下升温至 170℃反应 3 小时,再升至 190℃继续反应 20 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磺化聚醚醚酮,产率 78.6%;

[0048] (d) 将 4.3g 端氟基磺化聚醚醚酮、0.218g 4-氨基酚和 0.317g 无水碳酸钾溶于 35g 二甲基亚砷和 20g 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 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磺化聚醚醚酮,产率 68.9%;

[0049] (e) 将 1.095g 端氨基磺化聚醚醚酮溶于 32g N-甲基-2-吡咯烷酮和 12g 甲苯,搅拌均匀后,加入 0.6g 三乙胺,再逐滴加入 4.7g 端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;于 60℃下反应 9 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磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0050] (f) 冰浴条件下,将 18g 质量浓度为 98%的浓硫酸缓慢滴加至 17g 乙酸酐中,不断搅拌,反应 9 小时,即得乙酰磺酸酯;

[0051] (g) 将 1.2g 磺化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 8.251g 乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 90℃反应 6 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聚丁二烯全磺化嵌段共聚物。附图 2 是本实施例聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物的红外光谱;附图 3 是本实施例聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物的核磁氢谱。

[0052] 利用得到的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物,可制备应用在燃料电池中的质子交换膜:

[0053] 将 1g 聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物溶于 10g N-甲基-2-吡咯烷酮中,加热搅拌 4 小时使共聚物完全溶解;滤去杂质后,将滤液倒在洁净干燥的水平玻璃板上,均匀平铺后烘干成膜;用 2mol/L 的盐酸溶液浸泡该膜 24 小时,再置于去离子水中洗涤 24 小时;将膜擦干,真空干燥 24 小时,即得到目标产物聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物质子交换膜,磺化度为 0.167,质子电导率为 0.0307S/cm。(20℃,100% R. H.)

[0054] 实施例 3

[0055] (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;在氮气保护下升温至 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,即得到端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;

[0056] (b) 将 16.35g 4,4'-二氟二苯酮溶于 80g 质量浓度为 50% 的发烟硫酸中,加热至 120℃ 反应 12 小时;冷却反应液,将其缓慢倒入 100g 冰水中,再加入 NaCl 固体直至出现大量白色沉淀;将过滤得到的固体溶于 100g 去离子水中,加入 NaOH 调节溶液至中性,然后再次加入 NaCl 固体至出现大量沉淀;用 70g 二甲基亚砷溶解过滤得到的沉淀,滤去不溶物后减压蒸馏该滤液,得到磺化 4,4'-二氟二苯酮;

[0057] (c) 将 2.11g 磺化 4,4'-二氟二苯酮、1.308g 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 二甲基亚砷和 20g 甲苯中,在氮气保护下升温至 150℃ 反应 6 小时,再升至 170℃ 继续反应 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氟基磺化聚醚醚酮,产率 81.8%;

[0058] (d) 将 4.5g 端氟基磺化聚醚醚酮、0.218g 4-氨基酚和 0.317g 无水碳酸钾溶于 40g 二甲基亚砷和 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 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磺化聚醚醚酮,产率 70.5%;

[0059] (e) 将 1.312g 端氨基磺化聚醚醚酮溶于 35g N-甲基-2-吡咯烷酮和 15g 甲苯,搅拌均匀后,加入 0.9g 三乙胺,再逐滴加入 7.1g 端酰氯基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 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磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0060] (f) 冰浴条件下,将 20g 质量浓度为 98% 的浓硫酸缓慢滴加至 19g 乙酸酐中,不断搅拌,反应 12 小时,即得乙酰磺酸酯;

[0061] (g) 将 1.2g 磺化聚醚醚酮和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 45g 四氢呋喃中,再逐滴加入 7.343g 乙酰磺酸酯,搅拌均匀;在氮气保护下升温至 80℃ 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聚丁二烯全磺化嵌段共聚物。

[0062] 利用得到的聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物,可制备应用在燃料电池中的质子交换膜:

[0063] 将 1g 聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物溶于 10g N-甲基-2-吡咯烷酮中,加热搅拌 4 小时使共聚物完全溶解;滤去杂质后,将滤液倒在洁净干燥的水平玻璃板上,均匀平铺后烘干成膜;用 2mol/L 的盐酸溶液浸泡该膜 24 小时,再置于去离子水中洗涤 24 小时;将膜擦干,真空干燥 24 小时,即得到目标产物聚醚醚酮和聚丁二烯全磺化嵌段共聚物质子交换膜,磺化度为 0.133,质子电导率为 0.0221S/cm。(20℃,100% R. H.)

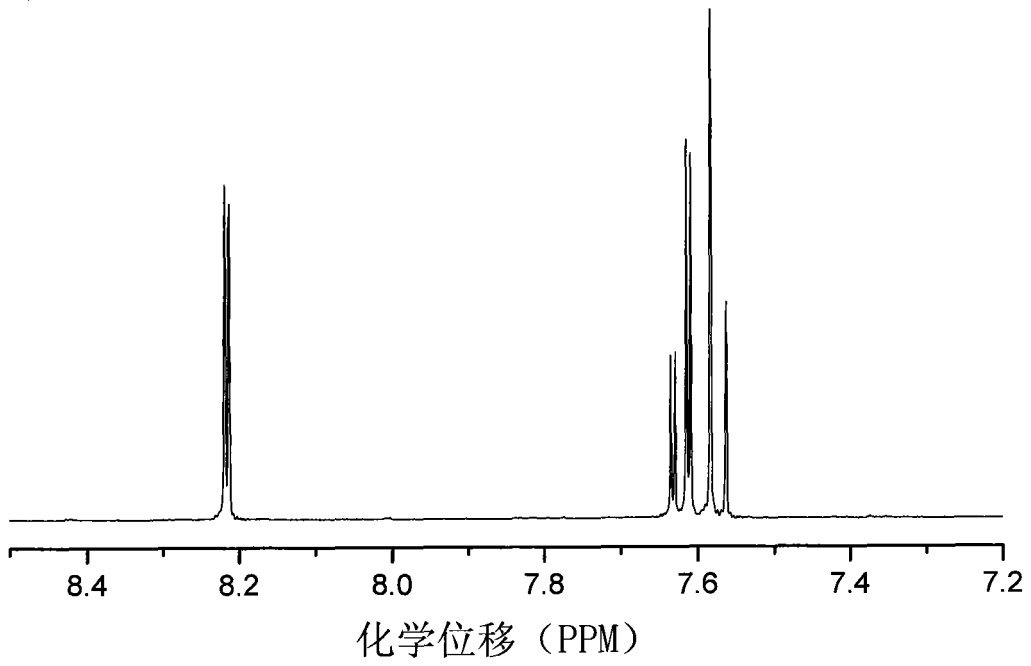


图 1

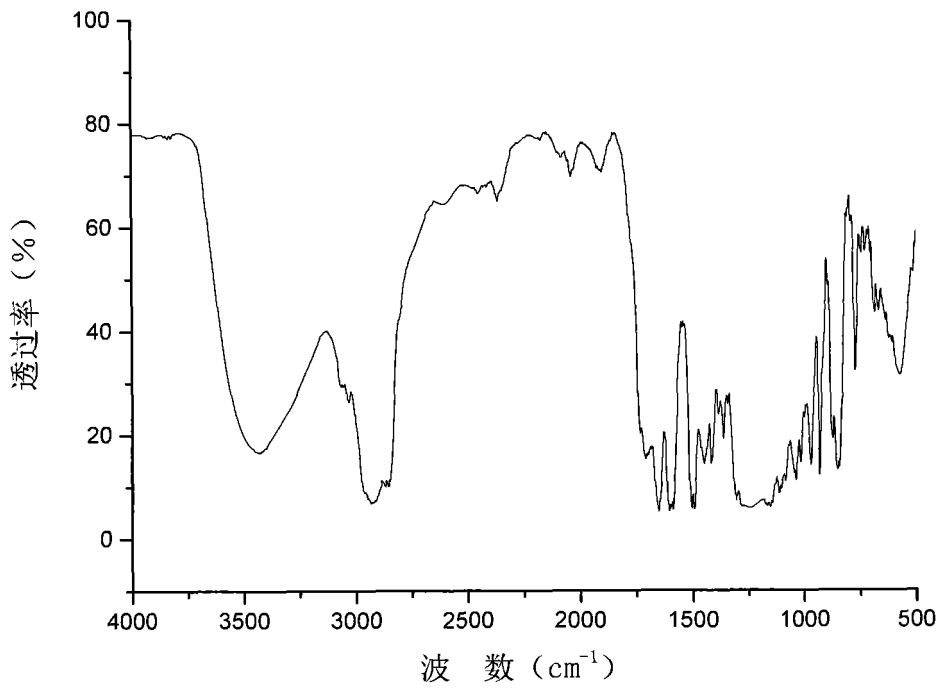


图 2

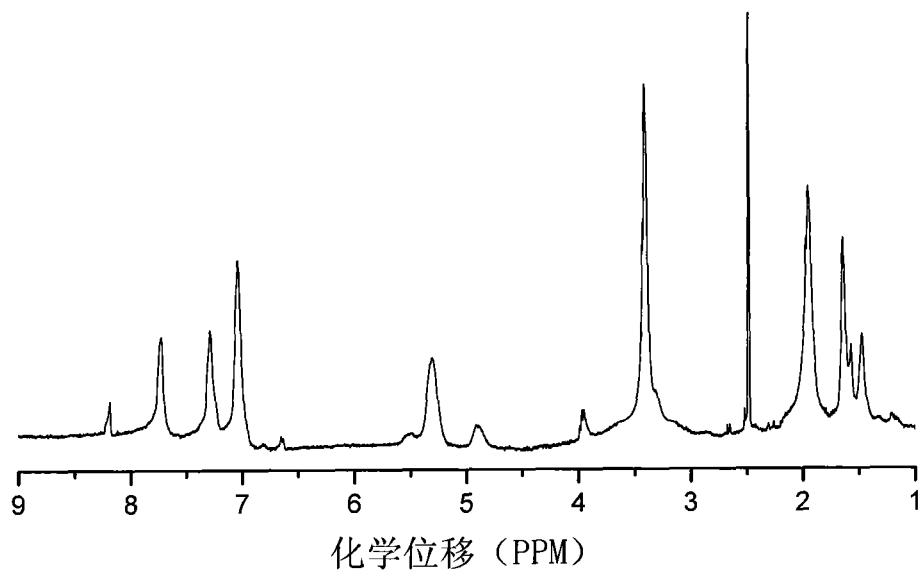


图 3