



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101701071 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200910198307. 6

H01M 8/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 11. 05

审查员 刘宏伟

(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)

C08G 73/10 (2006. 01)

C08F 8/18 (2006. 01)

C08F 136/06 (2006. 01)

C08J 5/22 (2006. 01)

H01M 2/16 (2006. 01)

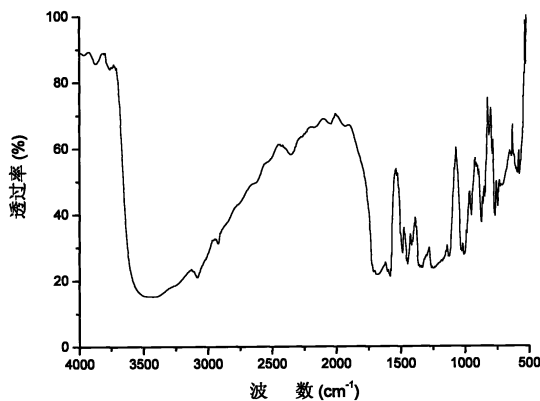
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54) 发明名称

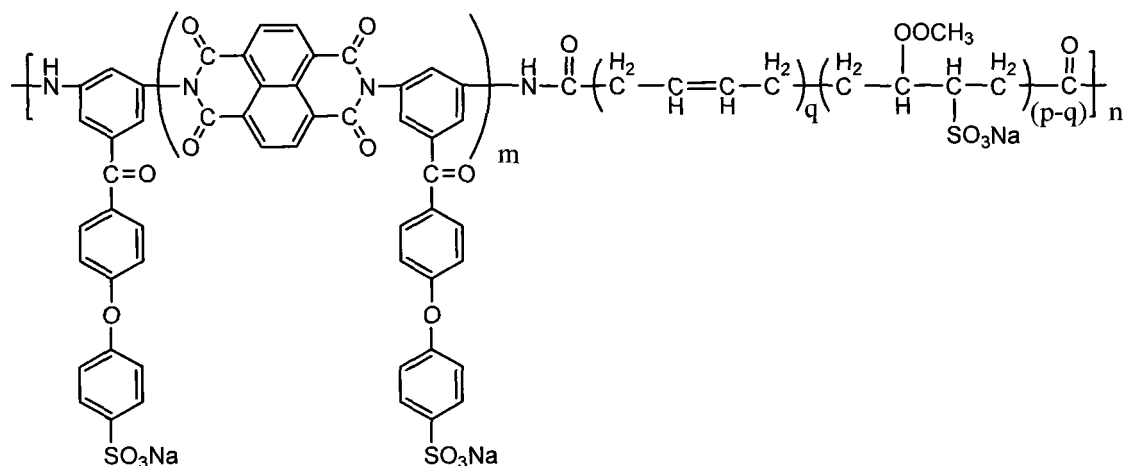
侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制备方法。先合成一种新型磺化二氨单体,以该单体与萘四甲酸二酐为原料聚合得到端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺;并使用二氯亚砷对端羧基聚丁二烯进行改性得到端酰氯基聚丁二烯;将以上 2 种预聚物在无水条件下进行缩聚反应,合成得到侧链磺化型聚酰亚胺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其进行选择性后磺化,即可得到侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。将本发明的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水解稳定性,在燃料电池质子交换膜领域中有着广泛的应用前景。



1. 一种侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物,其特征单元如下式所示:



其中, $q = 0-60$, $p = 0-60$, $m = 10-40$, $n = 20-60$ 。

2. 一种权利要求 1 所述的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的制备方法,其特征单元,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) 向三口圆底烧瓶中加入 10-35 份 3,5-二硝基苯甲酰氯和 5-30 份无水三氯化铝,在冰浴条件下缓慢搅拌;1-2 小时内缓慢滴加 5-30 份二苯醚后,反应 30-90 分钟;再于氮气保护下加热至 50-70℃,继续反应 12-24 小时;冷却反应液,将其倒入冰盐酸溶液中沉淀、搅拌,过滤后水洗粗产物,真空干燥后即得 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮;

3) 向三口圆底烧瓶中加入 3-12 份 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮、0-0.5 份钨碳和 40-80 份醇类溶剂并搅拌均匀,在氮气保护下加热至回流;6-12 小时内缓慢滴加 3-15 份水合肼与 5-20 份醇类溶剂的混合液后,继续回流反应 12-24 小时;冷却反应液,将其倒入大量去离子水中沉淀,过滤得到浅黄色粗产物;真空干燥后即得 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮;

4) 向置于冰浴的圆底烧瓶中加入 1-5 份 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮,再缓慢滴加 20-40 份浓硫酸;待固体经搅拌完全溶解后,加热至 60-80℃ 反应 6-10 小时;冷却反应液,将其缓慢倒入 100 份冰水混合物中,得到大量白色沉淀;把过滤得到的沉淀溶于 NaOH 溶液中,滤去杂质,向透明滤液中滴加浓盐酸直至再次产生沉淀;过滤后用去离子水和醇类溶剂反复洗涤该沉淀,真空干燥后即得磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮;

5) 将 0.5-2.5 份磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮、0.3-1.5 份三乙胺加入 30 份间甲酚中搅拌,待固体完全溶解后再加入 0.5-2 份 1,4,5,8-萘四酸二酐和 0.5-2 份苯甲酸;在氮气保护下升至 80-100℃ 反应 2-4 小时后,再升至 180-190℃ 反应 16-20 小时;冷却反应液,将其倒入 200 份丙酮中充分搅拌,过滤后继续用 50 份丙酮洗涤粗产物 3 次,真空烘干后即得端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺;

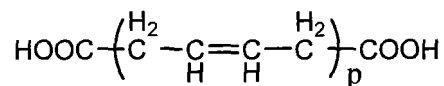
6) 向 20-40 份混合有机溶剂中加入 1-4 份端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺和 0.1-1 份三

乙胺,待固体完全溶解后,逐滴加入 2-8 份端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;50-70℃下反应 6-18 小时后,将反应液冷却,再倒入 200 份丙酮中沉淀;过滤后用去离子水和丙酮依次洗涤该沉淀,真空烘干后即得侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物;所述的混合有机溶剂为质量浓度为 50 ~ 70% 的 N-甲基-2-吡咯烷酮的二甲基亚砷溶液;

7) 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;

8) 将 1-2 份侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 30 份二甲亚砷中,搅拌均匀后逐滴加入 1-5 份乙酰磺酸酯;在氮气保护下加热至 70-100℃反应 9-18 小时,反应结束后将混合液倒入 200 份醇类溶剂中,加入 NaOH 调节溶液至中性;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侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。

3. 根据权利要求 2 的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯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, $p = 50-80$ 。

4. 根据权利要求 2 的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯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 2 方法得到的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯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 份侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物溶于 10 份二甲亚砷中,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,即得到侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物质子交换膜。

侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制备方法，制得的共聚物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、污染低等众多特点，因此在汽车动力、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，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 [Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). Chem. Rev. (2004) 104 :4587-4612]。因此，Nafion 膜在水中的溶胀性适中，并具有高质子导电率。该聚合物适度保留了半结晶的形态，还可保持膜的机械强度。但这种全氟磺酸型质子交换膜价格高昂，同时在高温下也容易丧失多种优异性能。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，发现具有不同类型嵌段的共聚物经过磺化后具有良好的质子导电能力和机械性能。在此基础上，一种结构新颖的以嵌段共聚物为主链、磺化基团为侧链的磺化聚合物被成功制得。由于绝大部分的磺酸基团都远离主链，基于该聚合物的质子交换膜不仅结合了各嵌段的优异性能，质子电导率和水解稳定性也得到进一步提升，具有潜在的应用价值。同时，该聚合物的制备也为质子交换膜的分子结构设计提供了新的思路。目前尚未有相关技术公开报道。

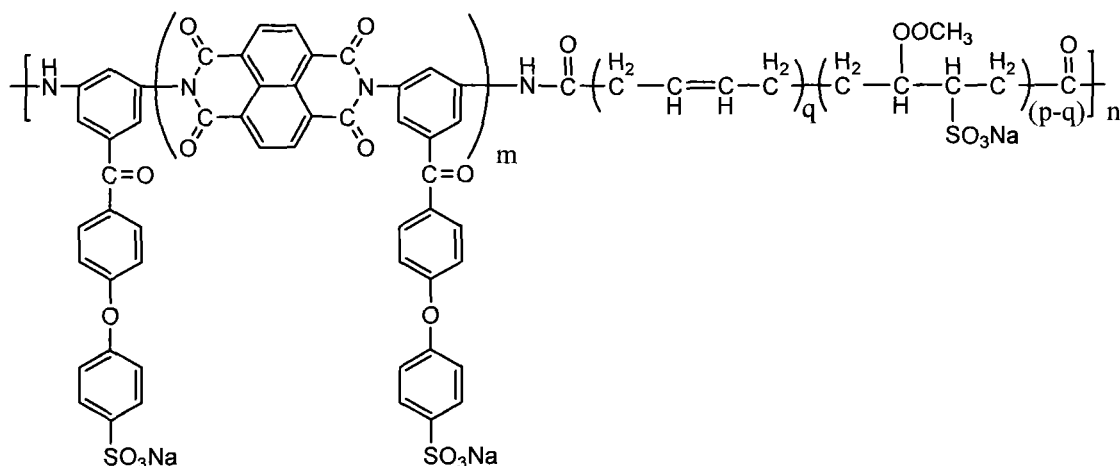
发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的不足，提供一种侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物及其制备方法，制得的共聚物可用以制备质子交换膜，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，本发明首先合成得到一种新型磺化二氨单体，然后以该单体与萘四甲酸二酐为原料聚合得到端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺；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聚丁二烯；将以上 2 种预聚物在无水条件下进行缩聚反应，合成得到侧链磺化型聚酰亚胺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其进行选择性后磺化，即可得到侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。将本发明的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。

[0006] 本发明的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物，其结构单元如下所示：

[0007]



[0008] 其中, $q = 0-60$, $p = 0-60$, $m = 10-40$, $n = 20-60$ 。

[0009] 本发明侧链磺化型聚酰亚胺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 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) 向三口圆底烧瓶中加入 10-35 份 3,5-二硝基苯甲酰氯和 5-30 份无水三氯化铝,在冰浴条件下缓慢搅拌;1-2 小时内缓慢滴加 5-30 份二苯醚后,反应 30-90 分钟;再于氮气保护下加热至 50-70℃,继续反应 12-24 小时;冷却反应液,将其倒入冰盐酸溶液中沉淀、搅拌,过滤后水洗粗产物,真空干燥后即得 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮;

[0012] 3) 向三口圆底烧瓶中加入 3-12 份 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮、0-0.5 份钨碳和 40-80 份醇类溶剂并搅拌均匀,在氮气保护下加热至回流;6-12 小时内缓慢滴加 3-15 份水合肼与 5-20 份醇类溶剂的混合液后,继续回流反应 12-24 小时;冷却反应液,将其倒入大量去离子水中沉淀,过滤得到浅黄色粗产物;真空干燥后即得 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮;

[0013] 4) 向置于冰浴的圆底烧瓶中加入 1-5 份 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮,再缓慢滴加 20-40 份浓硫酸;待固体经搅拌完全溶解后,加热至 60-80℃ 反应 6-10 小时;冷却反应液,将其缓慢倒入 100 份冰水混合物中,得到大量白色沉淀;把过滤得到的沉淀溶于 NaOH 溶液中,滤去杂质,向透明滤液滴加浓盐酸直至再次产生沉淀;过滤后用去离子水和醇类溶剂反复洗涤该沉淀,真空干燥后即得磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮;

[0014] 5) 将 0.5-2.5 份磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮、0.3-1.5 份三乙胺加入 30 份间甲酚中搅拌,待固体完全溶解后再加入 0.5-2 份 1,4,5,8-萘四酸二酐和 0.5-2 份苯甲酸;在氮气保护下升至 80-100℃ 反应 2-4 小时后,再升至 180-190℃ 反应 16-20 小时;冷却反应液,将其倒入 200 份丙酮中充分搅拌,过滤后继续用 50 份丙酮洗涤粗产物 3 次,真空烘干后即得端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺;

[0015] 6) 向 20-40 份混合有机溶剂中加入 1-4 份端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺和 0.1-1 份三乙胺,待固体完全溶解后,逐滴加入 2-8 份端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;50-70℃ 下反应 6-18 小时后,将反应液冷却,再倒入 200 份丙酮中沉淀;过滤后用去离子水和丙酮依次

洗涤该沉淀,真空烘干后即得侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物;所述的混合有机溶剂为质量浓度为 50 ~ 70% 的 N-甲基-2-吡咯烷酮的二甲基亚砜溶液;

[0016] 7) 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;

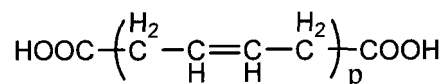
[0017] 8) 将 1-2 份侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 30 份二甲亚砜中,搅拌均匀后逐滴加入 1-5 份乙酰磺酸酯;在氮气保护下加热至 70-100°C 反应 9-18 小时,反应结束后将混合液倒入 200 份醇类溶剂中,加入 NaOH 调节溶液至中性;过滤后用 50 份醇类溶剂洗涤粗产物,再用去离子水洗涤;最后真空烘干粗产物即得侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。

[0018] 本发明的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物,可制备应用在燃料电池中的质子交换膜,方法如下:

[0019] 将 1 份侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物溶于 10 份二甲亚砜中,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,即得到侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物质子交换膜,质子导电率为 0.07-0.09S/cm。(20°C, 100% R. H.)

[0020] 本发明使用的端羧基聚丁二烯的结构式如下所示:

[0021]

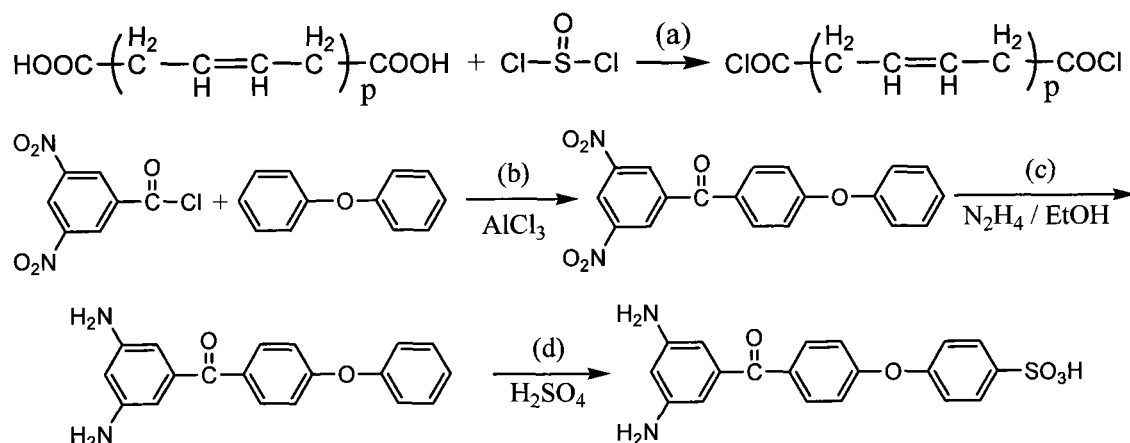


[0022] 其中, $p = 50-80$ 。

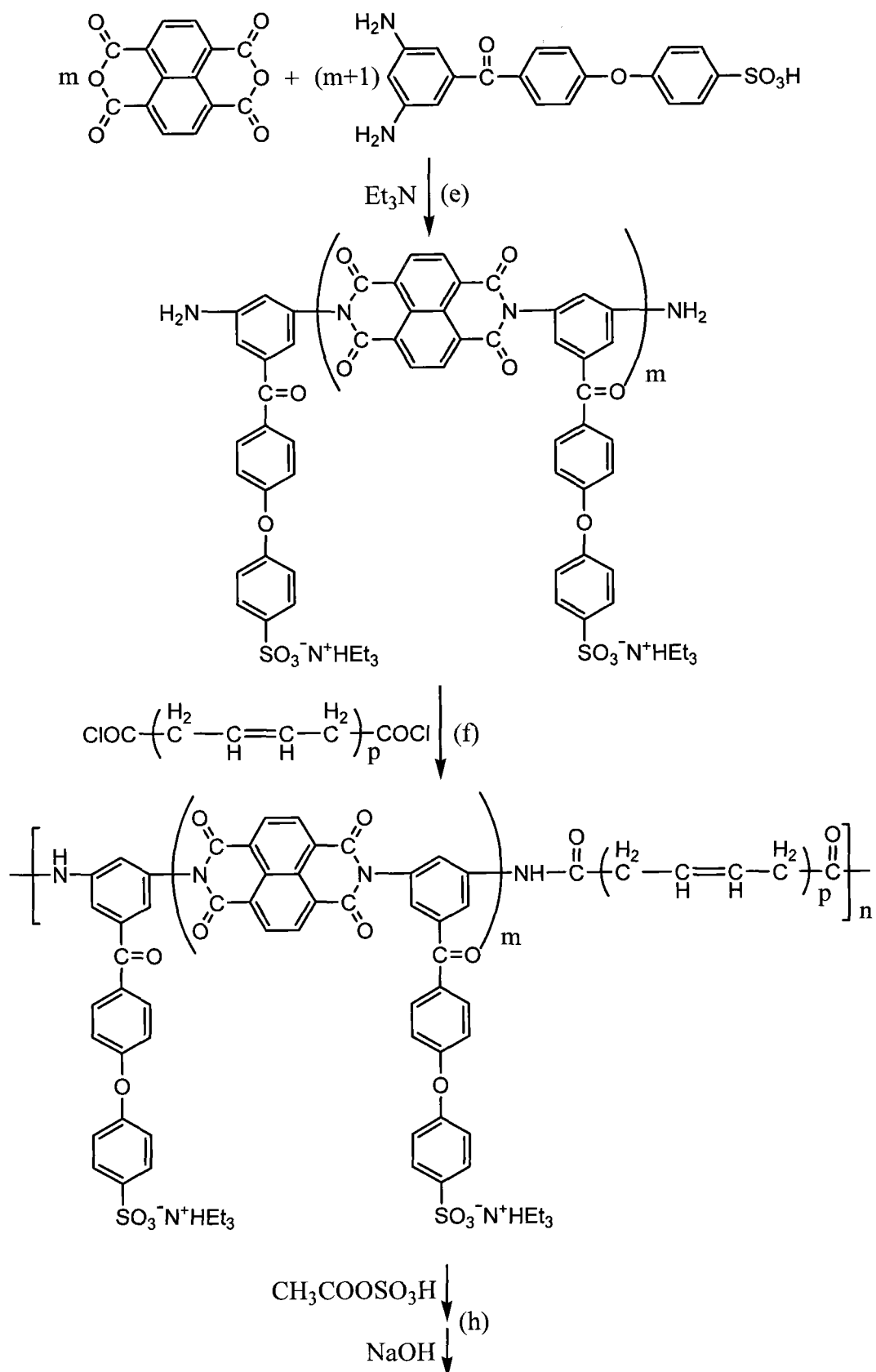
[0023] 本发明使用的醇类溶剂为乙醇或者甲醇。

[0024] 本发明制备的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的反应路线如下所示:

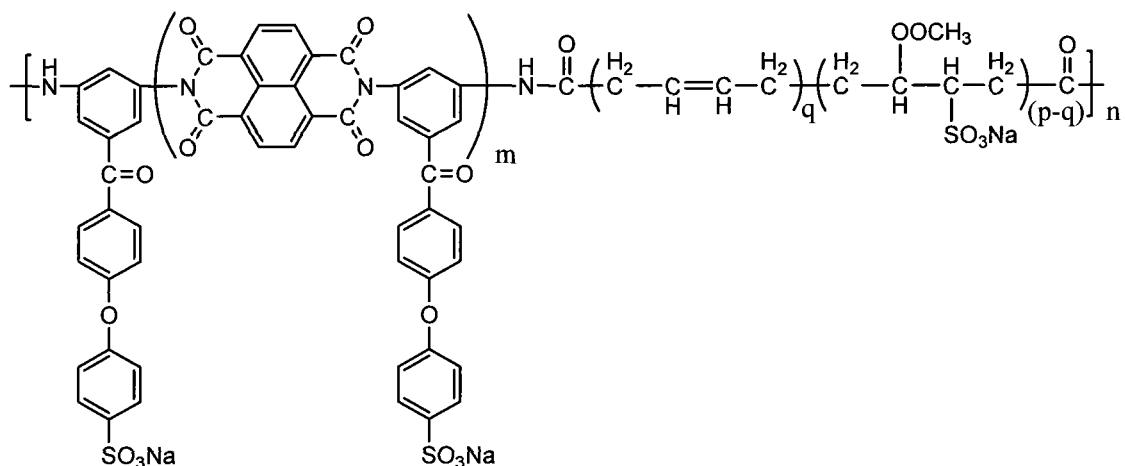
[0025]



[0026]



[0027]



[0028] 本发明制备的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物用来制备应用在燃料电池中的质子交换膜。由于侧链磺化型聚酰亚胺的端氨基可通过控制原料投料比一步得到,不仅简化了合成,也保证了反应转化率。侧链磺化型聚酰亚胺结构除了提供极高的质子导电能力,吸水的磺酸基团远离主链还有利于提高水解稳定性。而聚丁二烯嵌段的引入可导致相分离结构的产生,进而形成连续的磺酸基团区域,促进质子传导。因此本发明制备的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯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 侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的红外光谱。

[0030] 图 2 是实施例 1 侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的核磁氢谱。

具体实施方式

[0031] 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。

[0032] 实施例 1

[0033] (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 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;

[0034] (b) 向三口圆底烧瓶中加入 11.525g 3,5-二硝基苯甲酰氯和 8.5g 无水三氯化铝,在冰浴条件下缓慢搅拌;1 小时内缓慢滴加 8.5g 二苯醚后,反应 30 分钟;再于氮气保护下加热至 50℃,继续反应 12 小时;冷却反应液,将其倒入冰盐酸溶液中沉淀、搅拌,过滤后水洗粗产物,真空干燥后即得 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮;

[0035] (c) 向三口圆底烧瓶中加入 3.64g 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮、0.2g 钨碳和 40g 无水乙醇并搅拌均匀,在氮气保护下加热至回流;6 小时内缓慢滴加 4g 水合肼与 5g 无水乙醇的混合液后,继续回流反应 12 小时;冷却反应液,将其倒入大量去离子水中沉淀,过滤得到浅黄色粗产物;真空干燥后即得 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮;

[0036] (d) 向置于冰浴的圆底烧瓶中加入 1.52g 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮,再缓慢滴加 20g 浓硫酸;待固体经搅拌完全溶解后,加热至 60℃ 反应 10 小时;冷却反应液,将

其缓慢倒入 100g 冰水混合物中,得到大量白色沉淀;把过滤得到的沉淀溶于 NaOH 溶液中,滤去杂质,向透明滤液滴加浓盐酸直至再次产生沉淀;过滤后用去离子水 and 无水乙醇反复洗涤该沉淀,真空干燥后即得磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮;

[0037] (e) 将 0.807g 磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮、0.4g 三乙胺加入 30g 间甲酚中搅拌,待固体完全溶解后再加入 0.536g 1,4,5,8-萘四酸二酐和 0.488g 苯甲酸;在氮气保护下升至 80°C 反应 4 小时后,再升至 180°C 反应 20 小时;冷却反应液,将其倒入 200g 丙酮中充分搅拌,过滤后继续用 50g 丙酮洗涤粗产物 3 次,真空烘干后即得端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺;

[0038] (f) 向 10g 二甲亚砜与 10g N-甲基-2-吡咯烷酮的混合溶剂中加入 1.27g 端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺和 0.3g 三乙胺,待固体完全溶解后,逐滴加入 2.3g 端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;50°C 下反应 18 小时后,将反应液冷却,再倒入 200g 丙酮中沉淀;过滤后用去离子水和丙酮依次洗涤该沉淀,真空烘干后即得侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0039] (g) 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;

[0040] (h) 将 1.6g 侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 30g 二甲亚砜中,搅拌均匀后逐滴加入 1.212g 乙酰磺酸酯;在氮气保护下加热至 70°C 反应 9 小时,反应结束后将混合液倒入 200g 无水乙醇中,加入 NaOH 调节溶液至中性;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侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。附图 1 是本实施例侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的红外光谱;附图 2 是本实施例侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物的核磁氢谱。

[0041] 利用得到的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物,可制备应用在燃料电池中的质子交换膜。

[0042] 将 1g 侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物溶于 10g 二甲亚砜中,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,即得到侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物质子交换膜,质子导电率为 0.075S/cm。(20°C, 100% R. H.)

[0043] 实施例 2

[0044] (a) 将 6.5g 端羧基聚丁二烯溶解于 40g 甲苯中,加入 6g 二氯亚砜并搅拌均匀;在氮气保护下升至 70°C 反应 2 小时后,再升至 100°C 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砜,即得到端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;

[0045] (b) 向三口圆底烧瓶中加入 23.05g 3,5-二硝基苯甲酰氯和 17g 无水三氯化铝,在冰浴条件下缓慢搅拌;1.5 小时内缓慢滴加 17g 二苯醚后,反应 60 分钟;再于氮气保护下加热至 60°C,继续反应 18 小时;冷却反应液,将其倒入冰盐酸溶液中沉淀、搅拌,过滤后水洗粗产,真空干燥后即得 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮;

[0046] (c) 向三口圆底烧瓶中加入 7.28g 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮、0.3g 钼碳和 60g 无水乙醇并搅拌均匀,在氮气保护下加热至回流;9 小时内缓慢滴加 8g 水合肼与 10g 无水乙醇的混合液后,继续回流反应 18 小时;冷却反应液,将其倒入大量去离子水中沉淀,

过滤得到浅黄色粗产物；真空干燥后即得 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮；

[0047] (d) 向置于冰浴的圆底烧瓶中加入 3.04g 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮，再缓慢滴加 30g 浓硫酸；待固体经搅拌完全溶解后，加热至 70℃ 反应 8 小时；冷却反应液，将其缓慢倒入 100g 冰水混合物中，得到大量白色沉淀；把过滤得到的沉淀溶于 NaOH 溶液中，滤去杂质，向透明滤液滴加浓盐酸直至再次产生沉淀；过滤后用去离子水和无水乙醇反复洗涤该沉淀，真空干燥后即得磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮；

[0048] (e) 将 1.613g 磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮、0.8g 三乙胺加入 30g 间甲酚中搅拌，待固体完全溶解后再加入 1.072g 1,4,5,8-萘四酸二酐和 0.976g 苯甲酸；在氮气保护下升至 90℃ 反应 3 小时后，再升至 185℃ 反应 18 小时；冷却反应液，将其倒入 200g 丙酮中充分搅拌，过滤后继续用 50g 丙酮洗涤粗产物 3 次，真空烘干后即得端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺；

[0049] (f) 向 15g 二甲亚砜与 15g N-甲基-2-吡咯烷酮的混合溶剂中加入 2.541g 端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺和 0.6g 三乙胺，待固体完全溶解后，逐滴加入 4.6g 端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液；60℃ 下反应 12 小时后，将反应液冷却，再倒入 200g 丙酮中沉淀；过滤后用去离子水和丙酮依次洗涤该沉淀，真空烘干后即得侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物；

[0050] (g) 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] (h) 将 1.6g 侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 30g 二甲亚砜中，搅拌均匀后逐滴加入 2.424g 乙酰磺酸酯；在氮气保护下加热至 80℃ 反应 12 小时，反应结束后将混合液倒入 200g 无水乙醇中，加入 NaOH 调节溶液至中性；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侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。

[0052] 利用得到的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物，可制备应用在燃料电池中的质子交换膜。

[0053] 将 1g 侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物溶于 10g 二甲亚砜中，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，即得到侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物质子交换膜，质子导电率为 0.079S/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 二氯亚砜并搅拌均匀；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砜，即得到端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液；

[0056] (b) 向三口圆底烧瓶中加入 34.575g 3,5-二硝基苯甲酰氯和 25.5g 无水三氯化铝，在冰浴条件下缓慢搅拌；2 小时内缓慢滴加 25.5g 二苯醚后，反应 90 分钟；再于氮气保护下加热至 70℃，继续反应 24 小时；冷却反应液，将其倒入冰盐酸溶液中沉淀、搅拌，过滤后水洗粗产物，真空干燥后即得 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮；

[0057] (c) 向三口圆底烧瓶中加入 10.92g 3,5-二硝基-4'-苯氧基二苯甲酮、0.4g 钨碳

和 80g 无水乙醇并搅拌均匀,在氮气保护下加热至回流;12 小时内缓慢滴加 12g 水合肼与 15g 无水乙醇的混合液后,继续回流反应 24 小时;冷却反应液,将其倒入大量去离子水中沉淀,过滤得到浅黄色粗产物;真空干燥后即得 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮;

[0058] (d) 向置于冰浴的圆底烧瓶中加入 4.56g 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮,再缓慢滴加 40g 浓硫酸;待固体经搅拌完全溶解后,加热至 80℃ 反应 6 小时;冷却反应液,将其缓慢倒入 100g 冰水混合物中,得到大量白色沉淀;把过滤得到的沉淀溶于 NaOH 溶液中,滤去杂质,向透明滤液滴加浓盐酸直至再次产生沉淀;过滤后用去离子水和无水乙醇反复洗涤该沉淀,真空干燥后即得磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮;

[0059] (e) 将 2.42g 磺化 3,5-二氨基-4'-苯氧基二苯甲酮、1.2g 三乙胺加入 30g 间甲酚中搅拌,待固体完全溶解后再加入 1.608g 1,4,5,8-萘四酸二酐和 1.464g 苯甲酸;在氮气保护下升至 110℃ 反应 2 小时后,再升至 190℃ 反应 16 小时;冷却反应液,将其倒入 200g 丙酮中充分搅拌,过滤后继续用 50g 丙酮洗涤粗产物 3 次,真空烘干后即得端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺;

[0060] (f) 向 15g 二甲亚砜与 25g N-甲基-2-吡咯烷酮的混合溶剂中加入 3.812g 端氨基的侧链磺化型聚酰亚胺和 0.9g 三乙胺,待固体完全溶解后,逐滴加入 6.9g 端酰氯基聚丁二烯的甲苯溶液;70℃ 下反应 6 小时后,将反应液冷却,再倒入 200g 丙酮中沉淀;过滤后用去离子水和丙酮依次洗涤该沉淀,真空烘干后即得侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物;

[0061] (g) 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;

[0062] (h) 将 1.6g 侧链磺化型聚酰亚胺和聚丁二烯的嵌段共聚物溶于 30g 二甲亚砜中,搅拌均匀后逐滴加入 4.848g 乙酰磺酸酯;在氮气保护下加热至 90℃ 反应 18 小时,反应结束后将混合液倒入 200g 无水乙醇中,加入 NaOH 调节溶液至中性;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侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物。

[0063] 利用得到的侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物,可制备应用在燃料电池中的质子交换膜。

[0064] 将 1g 侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物溶于 10g 二甲亚砜中,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,即得到侧链磺化型聚酰亚胺和磺化聚丁二烯嵌段共聚物质子交换膜,质子导电率为 0.089S/cm。(20℃,100% R.H.)

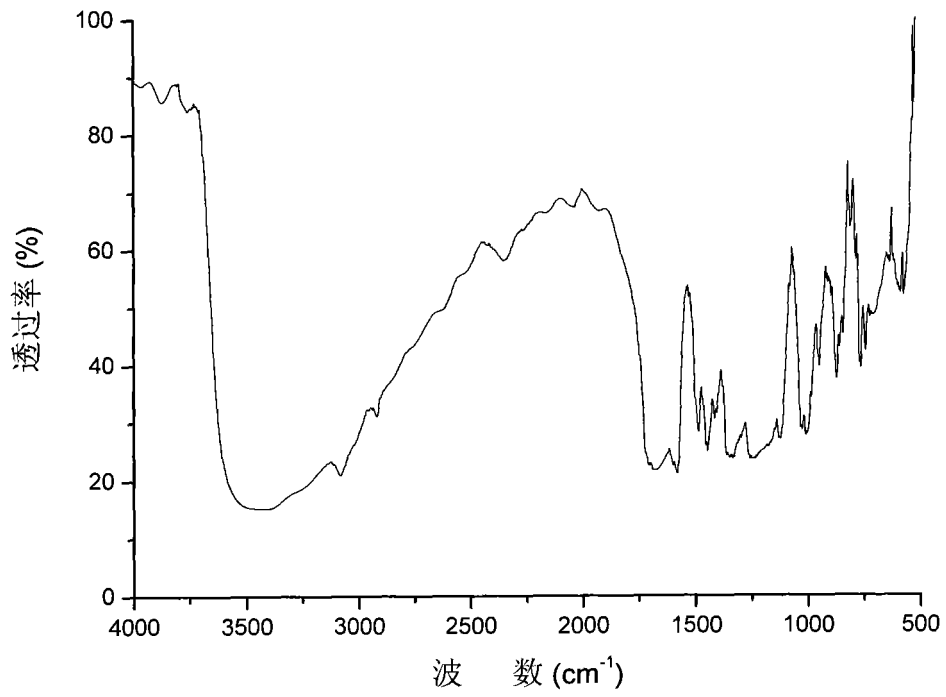


图 1

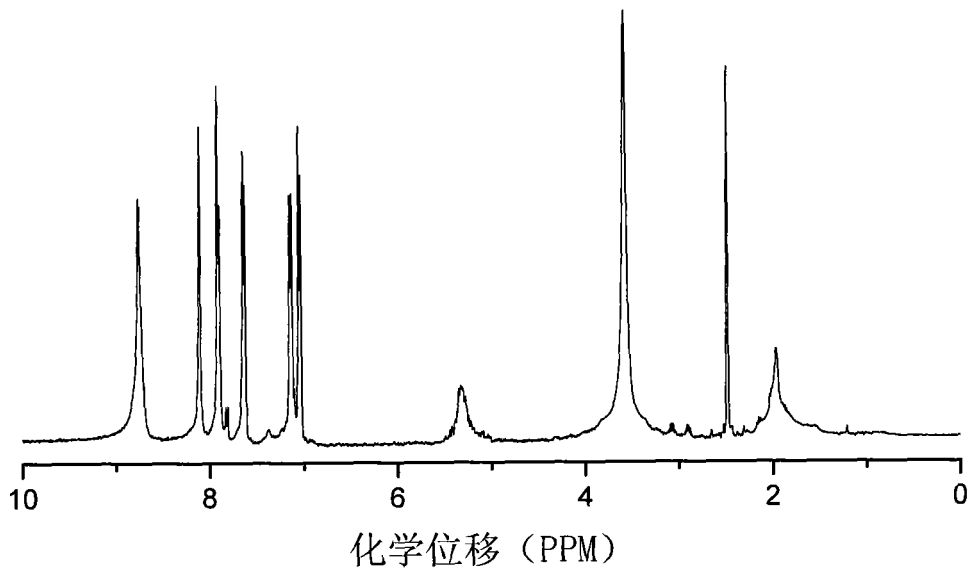


图 2