



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108039441 B

(45)授权公告日 2019.08.09

(21)申请号 201711200069.9

H01M 8/0221(2016.01)

(22)申请日 2017.11.27

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108039441 A

CN 104672362 A,2015.06.03,
CN 106459326 A,2017.02.22,
CN 105934455 A,2016.09.07,
WO 2010013861 A1,2010.02.04,
Lizhu Wang等.Low-temperature
crosslinking of anion exchange membranes.
《Polym. Chem.》.2014,第5卷第2928-2935页.

(43)申请公布日 2018.05.15

(73)专利权人 西北工业大学
地址 710072 陕西省西安市友谊西路127号

审查员 邵因

(72)发明人 王一光 祝萌 许海龙 张民
张小娟 苏延霞 李南文

(74)专利代理机构 西北工业大学专利中心
61204

代理人 王鲜凯

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

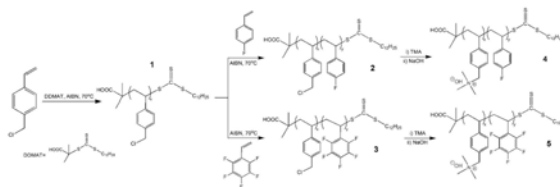
权利要求书3页 说明书7页 附图4页

(54)发明名称

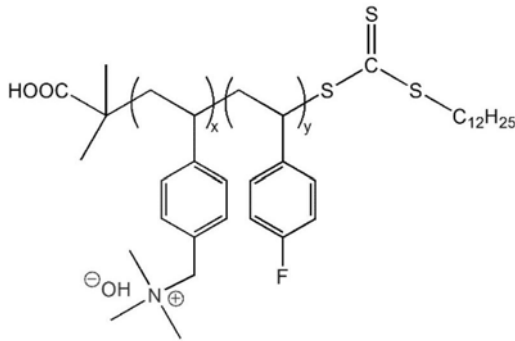
一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜及制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜及制备方法,采用RAFT聚合方法制备了两种含氟的聚苯乙烯型二嵌段聚合物,再在均相状态下将之季铵盐化,得到季铵盐化阴离子膜。该阴离子膜中的嵌段结构和氟的加入有助于形成微小的离子通道,使导电率最高可达86.1mS cm⁻¹;含氟聚合物耐碱耐高温,使阴离子交换膜具有良好的机械强度和尺寸稳定性,在高温碱性环境(1M NaOH,80℃)20天下稳定性达到86%以上。此外本发明的高导电率、长寿命和高机械强度的含氟阴离子膜在燃料电池膜领域具有广泛的应用前景。

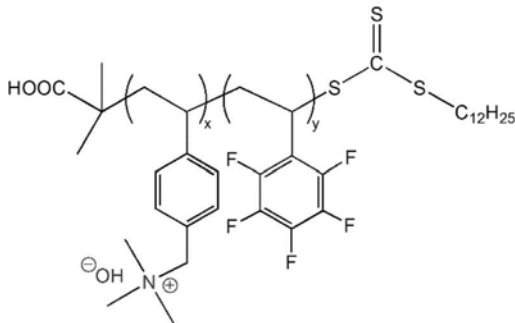


1. 一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜,其特征在于:所述含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜的结构式为:



其中, $x=263$, $y=194$ 或 140 。

2. 一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜,其特征在于:所述含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜的结构式为:



其中, $x=263$, $y=110$ 或 38 。

3. 一种制备权利要求1所述含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜的方法,其特征在于步骤如下:

步骤1、第一嵌段的制备:将4-氯甲基苯乙烯VBC、链转移剂三硫代碳酸酯、引发剂偶氮二异丁腈和N-甲基吡咯烷酮混合并放入磁力转子,其中链转移剂和引发剂加入量的摩尔比值范围为 $10\sim 5$,4-氯甲基苯乙烯与链转移剂的摩尔比值为 $400\sim 600$,N-甲基吡咯烷酮的加入量为 $5\sim 10\text{mL}$,使用三次冷冻解冻泵循环法将瓶内空气除去,随后置于 $70\sim 85^\circ\text{C}$ 油浴锅中加热,反应 $24\sim 48$ 小时;

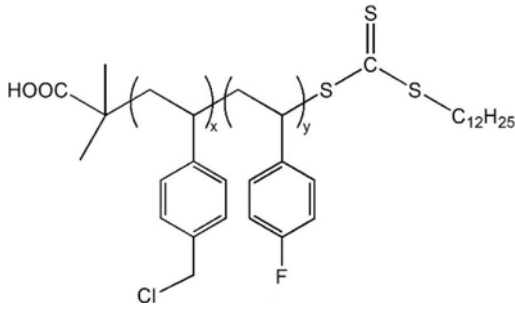
反应结束后用液氮淬灭,用四氢呋喃THF将产物溶解后再用甲醇析出,将沉降出的聚合物经过布氏漏斗过滤,如此反复三次清洗聚合出的聚合物;

室温下将聚合物放置较长时间后,再转移到真空烘箱中, $50\sim 80^\circ\text{C}$ 下真空烘干,直至质量不再变化为止,得到第一嵌段PVBC_x;

步骤2、第二嵌段的制备:将4-氟苯乙烯4FS、第一嵌段PVBC_x、引发剂偶氮二异丁腈AIBN混合并放入磁力转子,其中链转移剂和引发剂加入量的摩尔比值范围为 $10\sim 5$,4-氟苯乙烯4FS与第一嵌段PVBC_x的摩尔比值为 $500\sim 900$,并加入适量的N-甲基吡咯烷酮将PVBC_x完全溶解,使用三次冷冻解冻泵循环法将瓶内空气除去,随后置于 $70\sim 85^\circ\text{C}$ 油浴锅中加热,反应 $24\sim 48$ 小时;

反应结束后用液氮淬灭,用四氢呋喃THF将产物溶解后再用甲醇析出,将沉降出的聚合物经过布氏漏斗过滤,如此反复三次清洗聚合出的聚合物;

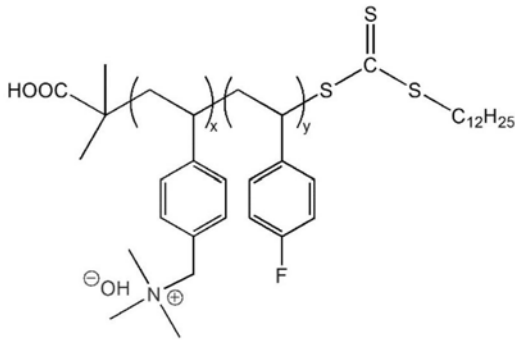
室温下将聚合物放置较长时间后,再转移到真空烘箱中,50~80℃下真空烘干,直至质量不再变化为止,得到第二嵌段聚合物PVBC_x-b-P4FS_y,结构式为:



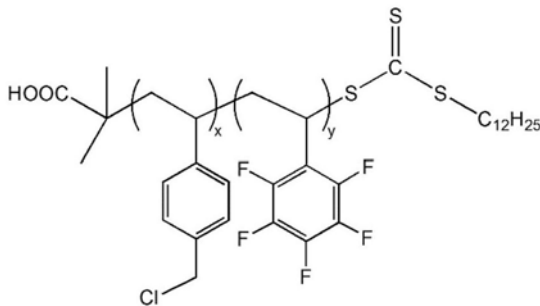
步骤3:将第二嵌段聚合物PVBC_x-b-P4FS_y溶于NMP中得到质量比为20%的溶液,并向其中加入三甲胺的四氢呋喃溶液,三甲胺的加入量为聚合物中苯氯基团的五倍当量并滴入一定量的甲醇直至胺化后的聚合物刚好能溶解,在室温下充分搅拌反应24~48小时;加入三甲胺的四氢呋喃溶液的浓度为30wt%

所述反应结束后将此溶液滴在平板玻璃上并放入烘箱在70~80℃条件下固化24~48小时,再在50~80℃真空条件下处理12~24小时以除去多余的溶剂;

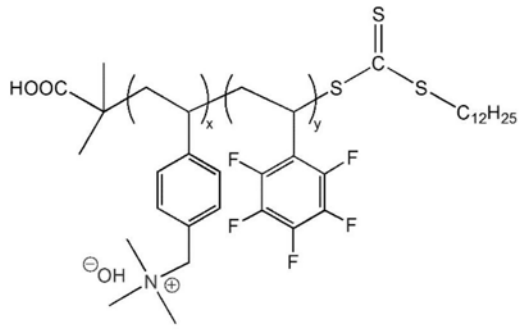
将所得薄膜浸泡在1M的NaOH溶液中24~48h,用去离子水冲洗干净后最终得到含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜PVBC_x-b-P4FS_y-OH,结构式为:



4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于:在步骤2第二嵌段的制备中,以2,3,4,5,6-五氟苯乙烯PFS取代4-氟苯乙烯4FS,得到第二嵌段段聚合物PVBC_x-b-PPFS_y,结构式为:



然后对第二嵌段段聚合物PVBC_x-b-PPFS_y实施步骤3,得到含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜PVBC_x-b-PPFS_y-OH,结构式为:



。

一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜及制备方法,涉及一种含氟嵌段聚合物长寿命燃料电池膜的合成、表征以及作为燃料电池隔膜材料的应用性能。

背景技术

[0002] 自由基聚合是工业上制备聚合物的重要方法,具有很多优点:适用的单体范围广,聚合条件温和,体系受杂质的影响小,能够聚合得到高分子量的聚合物等。相比传统的自由基聚合,可逆加成断裂链转移聚合(Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer, RAFT)在传统自由基聚合体系中引入一种高效的链转移剂,聚合过程中活性链的存在能够合成特定拓扑结构的聚合物以及对分子量及其分布等进行调控。此外,RAFT聚合也为制备嵌段共聚物提供了重要的途径。嵌段聚合物具有优异的相分离性能,在制备离子交换膜方面有潜在的应用前景。目前,用RAFT聚合合成用于离子交换膜的多嵌段共聚物仅有少量文献报道。

[0003] 目前,随着社会的发展,世界能源问题日益突出,传统能源逐渐枯竭,且造成诸多环境问题,使得人们对清洁能源的需求越发迫切。燃料电池(Fuel Cell)技术是一种能量转换率高且环境友好无污染的能源技术,通过电化学反应,可以高效的将化学能转化为电能,且不受卡诺循环的限制(Varcoe, J.R. etc. Energy Environ. Sci. 2014, 7, 3135-3191)。在多种燃料电池中,碱性阴离子交换膜燃料电池因其电极反应速率高,且无需使用贵金属作为催化剂等诸多优点,受到了人们的广泛重视(Li, N.; Guiver, M.D. Macromolecules 2014, 47, 2175-2198)。阴离子交换膜(AEMs)是该类燃料电池的关键组件,它起到了传导氢氧根离子和分隔阴、阳极的双重作用,它的性能将直接关系到燃料电池的性能、能量效率和使用寿命,因此对AEMs的研究至关重要。目前,常见的用于制备AEMs的聚合物主要涉及以下几种:聚砜(Mohanty, A.D. etc. Macromolecules 2014, 47, 1973-1980),聚亚芳醚(Wang, J. etc. Macromolecules 2010, 43, 3890-3896),聚亚苯基(Hibbs, M.R. etc. Macromolecules 2009, 42, 8316-8321),聚苯乙烯(Luo, Y. etc. J. Power Sources. 2010, 195, 3765-3771),聚醚酰亚胺(Wang, G. etc. J. Membr. Sci. 2009, 326, 4-8), 1,2-聚苯醚(Li, N. etc. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 10124-10133),聚烯烃(Noonan, K.J. etc. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 18161-18164)。现有AEMs材料的制备主要着力解决两个关键问题:其一是提高AEMs的氢氧根离子电导率;其二是提高AEMs的碱性稳定性。

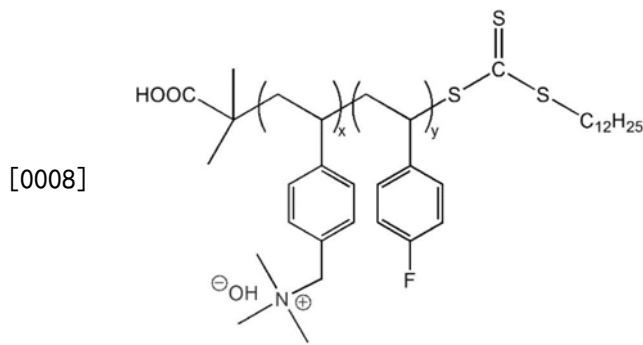
发明内容

[0004] 要解决的技术问题

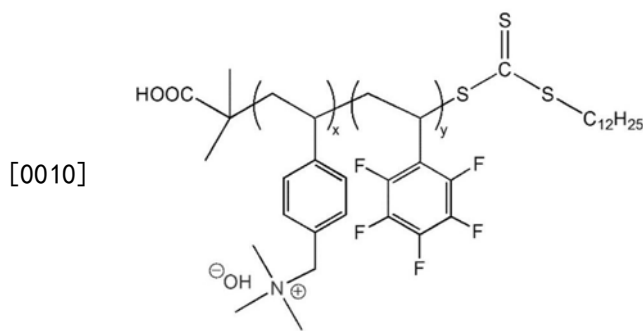
[0005] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜及制备方法,利用RAFT聚合制备含氟嵌段型阴离子交换膜,以及这种新型阴离子膜在燃料电池中的应用性能。

[0006] 技术方案

[0007] 一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜,其特征在于:所述含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜的结构式为:



[0009] 一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜,其特征在于:所述含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜的结构式为:



[0011] 一种制备所述含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜的方法,其特征在于步骤如下:

[0012] 步骤1、第一嵌段的制备:将4-氯甲基苯乙烯VBC、链转移剂三硫代碳酸酯、引发剂偶氮二异丁腈和N-甲基吡咯烷酮混合并放入磁力转子,其中链转移剂和引发剂加入量的摩尔比值范围为10~5,4-氯甲基苯乙烯与链转移剂的摩尔比值为400~600,N-甲基吡咯烷酮的加入量为5~10mL,使用三次冷冻解冻泵循环法将瓶内空气除去,随后置于70~85℃油浴锅中加热,反应24~48小时;

[0013] 反应结束后用液氮淬灭,用四氢呋喃THF将产物溶解后再用甲醇析出,将沉降出的聚合物经过布氏漏斗过滤,如此反复三次清洗聚合出的聚合物;

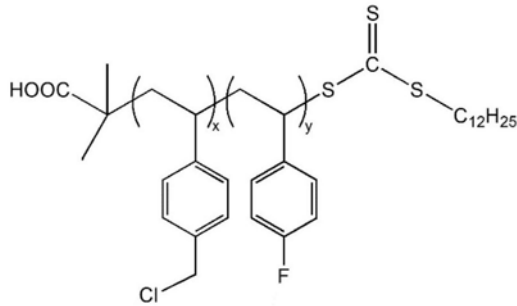
[0014] 室温下将聚合物放置较长时间后,再转移到真空烘箱中,50~80℃下真空烘干,直至质量不再变化为止,得到第一嵌段PVBC_x;

[0015] 步骤2、第二嵌段的制备:将4-氟苯乙烯4FS、第一嵌段PVBC_x、引发剂偶氮二异丁腈AIBN混合并放入磁力转子,其中链转移剂和引发剂加入量的摩尔比值范围为10~5,4-氟苯乙烯4FS与第一嵌段PVBC_x的摩尔比值为500~900,并加入适量的N-甲基吡咯烷酮将PVBC_x完全溶解,使用三次冷冻解冻泵循环法将瓶内空气除去,随后置于70~85℃油浴锅中加热,反应24~48小时;

[0016] 反应结束后用液氮淬灭,用四氢呋喃THF将产物溶解后再用甲醇析出,将沉降出的聚合物经过布氏漏斗过滤,如此反复三次清洗聚合出的聚合物;

[0017] 室温下将聚合物放置较长时间后,再转移到真空烘箱中,50~80℃下真空烘干,直至质量不再变化为止,得到第二嵌段聚合物PVBC_x-b-P4FS_y,结构式为:

[0018]

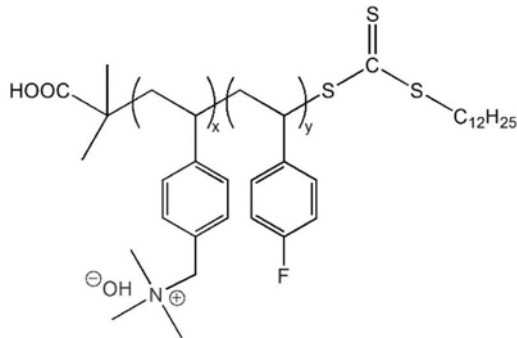


[0019] 步骤3:将第二嵌段聚合物PVBC_x-b-P4FS_y溶于NMP中得到质量比为20%的溶液,并向其中加入三甲胺的四氢呋喃溶液,三甲胺的加入量为聚合物中苄氯基团的五倍当量并滴入一定量的甲醇直至胺化后的聚合物刚好能溶解,在室温下充分搅拌反应24~48小时;加入三甲胺的四氢呋喃溶液的浓度为30wt%

[0020] 所述反应结束后将此溶液滴在平板玻璃上并放入烘箱在70~80°C条件下固化24~48小时,再在50~80°C真空条件下处理12~24小时以除去多余的溶剂;

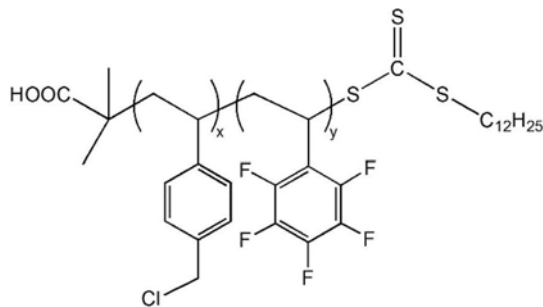
[0021] 将所得薄膜浸泡在1M的NaOH溶液中24~48h,用去离子水冲洗干净后最终得到含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜PVBC_x-b-P4FS_y-OH,结构式为:

[0022]

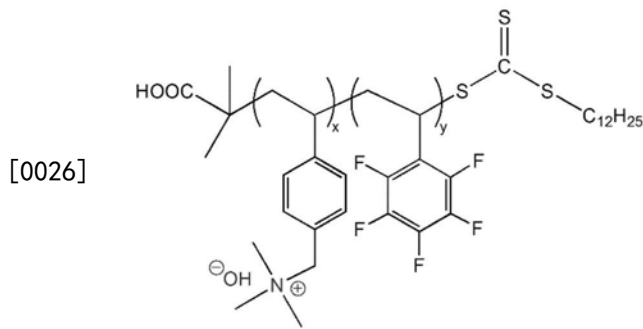


[0023] 在步骤2第二嵌段的制备中,以2,3,4,5,6-五氟苯乙烯PFS取代4-氟苯乙烯4FS,得到第二嵌段段聚合物PVBC_x-b-PPFS_y,结构式为:

[0024]



[0025] 然后对第二嵌段段聚合物PVBC_x-b-PPFS_y实施步骤3,得到含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜PVBC_x-b-PPFS_y-OH,结构式为:



[0027] 有益效果

[0028] 本发明提出的一种含氟二嵌段聚合物阴离子燃料电池膜及制备方法,选用了两种不同的含氟单体:4-氟苯乙烯(4FS)和2,3,4,5,6-五氟苯乙烯(PFS),并利用RAFT聚合方法将其与4-氯甲基苯乙烯分别合成含氟二嵌段共聚物。随后用三甲胺的四氢呋喃溶液对聚合物进行均相胺化处理,并在80℃条件下,固化得到阴离子薄膜。该薄膜的燃料电池性能具有以下优势:1) 导电率高,室温下达到86.1mS cm⁻¹左右,高于大多数阴离子交换膜;2) 机械性能好,拉伸强度最高可达到26.7±0.4MPa,杨氏模量范围为355~254MPa左右,断裂伸长率范围为8.7~14.2%;(3) 寿命长,在80℃下10M氢氧化钠水溶液中,经20天后导电率保持在86%左右。本发明分别测定了该聚合物的化学结构与燃料电池膜性能之间的对应关系,揭示了其内在的规律和机理。

[0029] 本发明采用RAFT聚合方法制备了含氟二嵌段聚合物,并将之胺化制备阴离子燃料电池膜。在结构设计中,嵌段聚合物具有优异的相分离性能,氟的加入能进一步促进其相分离的发生,有助于形成微小的离子通道,室温下电导率最高可达86.1mS cm⁻¹;且含氟聚合物耐碱耐高温,使阴离子交换膜具有良好的机械强度和尺寸稳定性,在高温碱性环境(1M NaOH, 80℃) 20天下稳定性达到86%以上。由于本发明可提供高导电率、长寿命和高机械强度的聚合物膜,因此在燃料电池膜方面具有良好的应用前景。

附图说明

[0030] 图1聚合物2,3的氢谱核磁共振图

[0031] a聚合物2,4的氢谱核磁共振图;b聚合物3,5的氢谱核磁共振图

[0032] 图2聚合物2,3,4的傅立叶红外谱对比图FTIR spectra of: (a) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₉₄, (b) PVBC₂₆₃-b-PPFS₁₁₀, (c) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₉₄-OH and (d) PVBC₂₆₃-b-PPFS₁₁₀-OH membranes.

[0033] 图3聚合物4和5的温度-导电率关系图Bicarbonate conductivity of (a) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₄₀-OH, (b) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₉₄-OH, (c) PVBC₂₆₃-b-PPFS₃₈-OH and (d) PVBC₂₆₃-b-PPFS₁₁₀-OH AEMs as a function of temperature.

[0034] 图4聚合物4,5的吸水率-温度关系图和溶胀率-温度关系图(The dependence of water uptake and swelling ratio on temperature: (a) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₄₀-OH, (b) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₉₄-OH, (c) PVBC₂₆₃-b-PPFS₃₈-OH and (d) PVBC₂₆₃-b-PPFS₁₁₀-OH AEMs.)

[0035] 图5聚合物4,5薄膜的碱液浸泡条件下的导电率变化-时间图(Hydroxide conductivity as a function of time for: (a) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₄₀-OH (3.88meq./g), (b) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₉₄-OH (3.19meq./g), (c) PVBC₂₆₃-b-PPFS₃₈-OH (4.27meq./g) and (d) PVBC₂₆₃-b-PPFS₁₁₀-OH (3.19meq./g) AEMs after immersion in 1M NaOH at 80℃.)

[0036] 图6聚合物1的凝胶渗透色谱图 (GPC profiles of (a) PVBC₂₆₃, (b) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₄₀, (c) PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₉₄, (d) PVBC₂₆₃-b-P4FS₃₈ and (e) PVBC₂₆₃-b-PPFS₁₁₀ in DMF phase.)

[0037] 图7制备过程

具体实施方式

[0038] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述:

[0039] 具体的制备过程如下:

[0040] 一、聚合物1

[0041] 1) 在100ml的圆底烧瓶中加入4-氯甲基苯乙烯,链转移剂三硫代碳酸酯 (DDMAT), 以及引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN), 三者摩尔比为1667:5:1, 并放入磁力转子, 使用三次冷冻解冻泵循环法将瓶内空气除去, 随后置于70°C油浴锅中加热, 反应24小时。反应结束后用液氮淬灭, 用THF将产物溶解后再用甲醇析出, 将沉降出的聚合物经过布氏漏斗过滤, 如此反复三次清洗聚合出的聚合物。室温下将聚合物放置较长时间后, 再转移到真空烘箱中, 50°C下真空烘干, 直至质量不再变化为止, 得到第一嵌段PVBC_x;

[0042] 二、聚合物2,3

[0043] 1) 第二嵌段的制备同第一嵌段, 将含氟单体4-氟苯乙烯 (4FS) 或2,3,4,5,6-五氟苯乙烯 (PFS), PVBC_x, 引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN) 依次加入到100ml的圆底烧瓶中, 三者摩尔比为3416:5:1, 反应过程和产物处理与第一嵌段PVBC_x一致, 最终得到如结构式1,2中所示的含氟二嵌段聚合物PVBC_x-b-P4FS_y或PVBC_x-b-PPFS_y;

[0044] 三、聚合物4,5

[0045] 1) 将步骤3中得到的聚合物溶于NMP中得到质量比为20%的溶液, 并向其中加入三甲胺的四氢呋喃溶液 (30wt%), 加入量为聚合物中苄氯基团的五倍当量, 并滴入适量甲醇, 在室温下充分搅拌反应24小时。将此溶液滴在平板玻璃上并放入烘箱在80°C条件下固化24小时, 再在50°C真空条件下处理12小时以除去多余的溶剂和三甲胺, 最终得到如结构式3,4中所示的产物PVBC_x-b-P4FS_y-OH或PVBC_x-b-PPFS_y-OH。

[0046] 以下以具体的实施例描述本发明。

[0047] 实施例1、第一嵌段聚合物PVBC₂₆₃的制备

[0048] 在100ml的圆底烧瓶中加入4-氯甲基苯乙烯,链转移剂三硫代碳酸酯 (TTC), 以及引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN), 三者摩尔比为1667:5:1, 并放入磁力转子, 使用三次冷冻解冻泵循环法将瓶内空气除去, 随后置于70°C油浴锅中加热, 反应24小时。反应结束后用液氮淬灭, 用THF将产物溶解后再用甲醇析出, 将沉降出的聚合物经过布氏漏斗过滤, 如此反复三次清洗聚合出的聚合物。室温下将聚合物放置较长时间后, 再转移到真空烘箱中, 50°C下真空烘干, 直至质量不再变化为止, 得到第一嵌段PVBC₂₆₃;

[0049] 实施例2、含氟二嵌段聚合物PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₄₀的制备

[0050] 含氟第二嵌段的制备同第一嵌段, 将4-氟苯乙烯 (4FS) (5.0g, 41mmol), PVBC₂₆₃ (2.0g, 36.7kg/mol, 0.05mmol), 引发剂偶氮二异丁腈 (2.0mg, 0.012mmol) 依次加入到100ml的圆底烧瓶中, 反应过程和产物处理与第一嵌段一致, 反应时间为12小时, 最终得到含氟二嵌段聚合物PVBC₂₆₃-b-P4FS₁₄₀。所得结果如下表所示:

[0051]

Samples ^a	[mR/I] ^a	Conv. ^b (%)	M _n ^c / Kg·mol ⁻¹	M _n ^d / Kg·mol ⁻¹	M _w /M _n ^d
PVBC ₂₆₃ - <i>b</i> -P4FS ₁₄₀	10:1	36	57.8	65.9	1.14

[0052] ^a Polymerization conditions: Macro-PVBC₂₆₃ (0.7g, 49.3kg/mol, 0.1mmol), 4FS monomer (40mmol), polymerization time: 12h, polymerization temperature: 70°C, mR: PVBC precursor (PVBC₂₆₃), I: AIBN.

[0053] ^b The monomer conversion was calculated by UV-vis analysis;

[0054] ^c Calculated by ¹H NMR analysis.

[0055] ^d The PDI or M_w/M_n values were determined by GPC analysis.

[0056] 实施例3、步骤同实施事例2。制备第二嵌段P4FS₁₉₄时引发剂偶氮二异丁腈的加入量为4mg (0.024mmol), 反应时间为24小时。所得结果如下表所示:

[0057]

Samples ^a	[mR/I] ^a	Conv. ^b (%)	M _n ^c / Kg·mol ⁻¹	M _n ^d / Kg·mol ⁻¹	M _w /M _n ^d
PVBC ₂₆₃ - <i>b</i> -P4FS ₁₉₄	5:1	80	64.4	82.4	1.28

[0058] ^a Polymerization conditions: Macro-PVBC₂₆₃ (0.7g, 49.3kg/mol, 0.1mmol), 4FS monomer (40mmol), polymerization time: 24h, polymerization temperature: 70°C, mR: PVBC precursor (PVBC₂₆₃), I: AIBN.

[0059] ^b The monomer conversion was calculated by UV-vis analysis;

[0060] ^c Calculated by ¹H NMR analysis.

[0061] ^d The PDI or M_w/M_n values were determined by GPC analysis.

[0062] 实施例4、含氟二嵌段聚合物PVBC₂₆₃-*b*-PPFS₃₈的制备

[0063] 将2,3,4,5,6-五氟苯乙烯 (PFS) (5.0g, 26mmol), PVBC₂₆₃ (2.0g, 36.7kg/mol, 0.05mmol), 引发剂偶氮二异丁腈 (2.0mg, 0.012mmol) 依次加入到100ml的圆底烧瓶中, 反应过程和产物处理与第一嵌段一致, 反应时间为12小时, 最终得到含氟二嵌段聚合物PVBC₂₆₃-*b*-PPFS₃₈。所得结果如下表所示:

[0064]

Samples ^a	[mR/I] ^a	Conv. ^b (%)	M _n ^c / Kg·mol ⁻¹	M _n ^d / Kg·mol ⁻¹	M _w /M _n ^d
PVBC ₂₆₃ - <i>b</i> -PPFS ₃₈	10:1	30	48.1	55.3	1.15

[0065] ^a Polymerization conditions: Macro-PVBC₂₆₃ (0.7g, 49.3kg/mol, 0.1mmol), PFS

monomer (26mmol), polymerization time:12h, polymerization temperature:70°C, mR: PVBC precursor (PVBC₂₆₃), I:AIBN.

[0066] ^b The monomer conversion was calculated by UV-vis analysis;

[0067] ^c Calculated by ¹H NMR analysis.

[0068] ^d The PDI or M_w/M_n values were determined by GPC analysis.

[0069] 实施例5、步骤同实施事例4。将制备第二嵌段PPFS₁₁₀时引发剂偶氮二异丁腈的加入量为4mg (0.024mmol), 反应时间为24小时。所得结果如下表所示:

[0070]

Samples ^a	[mR/I] ^a	Conv. ^b (%)	M _n ^c /	M _n ^d /	M _w /M _n ^d
			Kg·mol ⁻¹	Kg·mol ⁻¹	
PVBC ₂₆₃ -b- PPFS ₁₁₀	5:1	75	62.1	82.6	1.33

[0071] ^a Polymerization conditions: Macro-PVBC₂₆₃ (0.7g, 49.3kg/mol, 0.1mmol), PFS monomer (26mmol), polymerization time:24h, polymerization temperature:70°C, mR: PVBC precursor (PVBC₂₆₃), I:AIBN.

[0072] ^b The monomer conversion was calculated by UV-vis analysis;

[0073] ^c Calculated by ¹H NMR analysis.

[0074] ^d The PDI or M_w/M_n values were determined by GPC analysis.

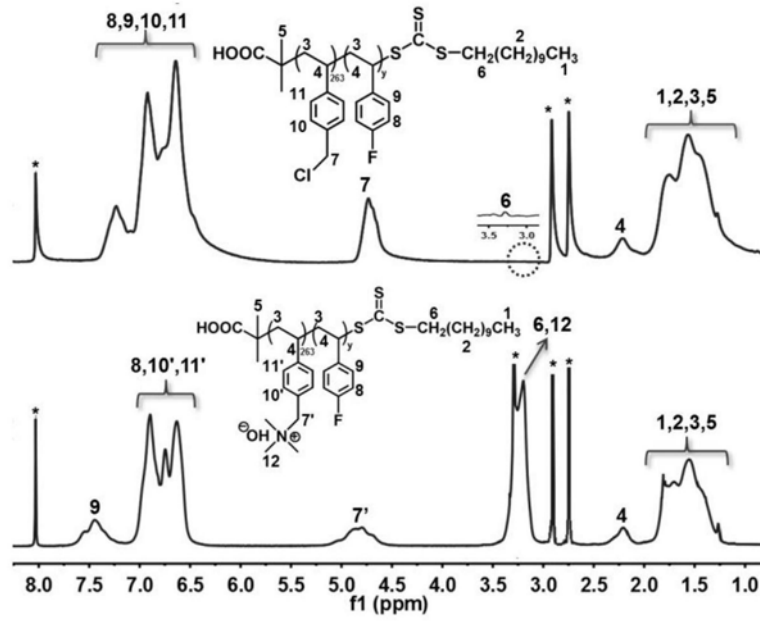
[0075] 实施例6、含氟二嵌段聚合物2和3的胺化处理

[0076] 将聚合物2和3分别溶于NMP中得到质量比为20%的溶液,并向其中加入三甲胺的四氢呋喃溶液(30wt%),加入量为聚合物中苄氯基团的五倍当量,并滴入适量甲醇,在室温下充分搅拌反应24小时。反应结束后用加入去离子水析出产物,用布氏漏斗过滤干燥后再用NMP溶解,并用去离子水析出,如此反复清洗三次,最终得到产物。

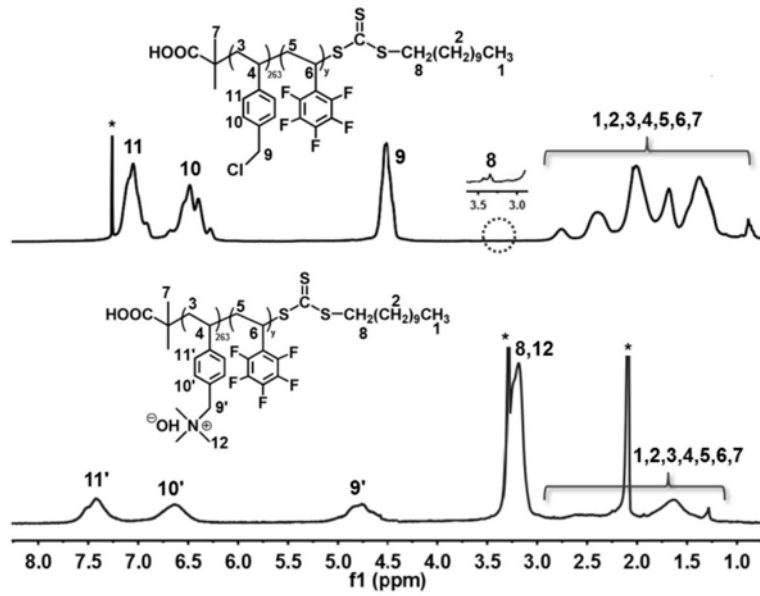
[0077] 实施例7、含氟二嵌段聚合物阴离子交换膜

[0078] 将聚合物2和3分别溶于NMP中得到质量比为20%的溶液,并向其中加入三甲胺的四氢呋喃溶液(30wt%),加入量为聚合物中苄氯基团的五倍当量,并滴入适量甲醇,在室温下充分搅拌反应24小时。将此溶液滴在平板玻璃上并放入烘箱在80°C条件下固化24小时,再在50°C真空条件下处理12小时以除去多余的溶剂和三甲胺。将所得薄膜浸泡在1M的NaOH溶液中48h,用去离子水冲洗干净后最终得到如结构式3和4中所示的产物。

[0079] 实施例8、对实施事例7中所合成的含氟二嵌段聚合物阴离子交换膜,测试其燃料电池膜性能。室温下导电率的测量使用Solartron SI 1260A Impedance/Gain-Phase型分析仪;在不同温度下(20, 40, 60, 80°C)测试导电率和温度的关系;在80°C不同氢氧化钠溶液(1M)浸泡时间(0-20天)下测试导电率的变化趋势。



a



b

图1

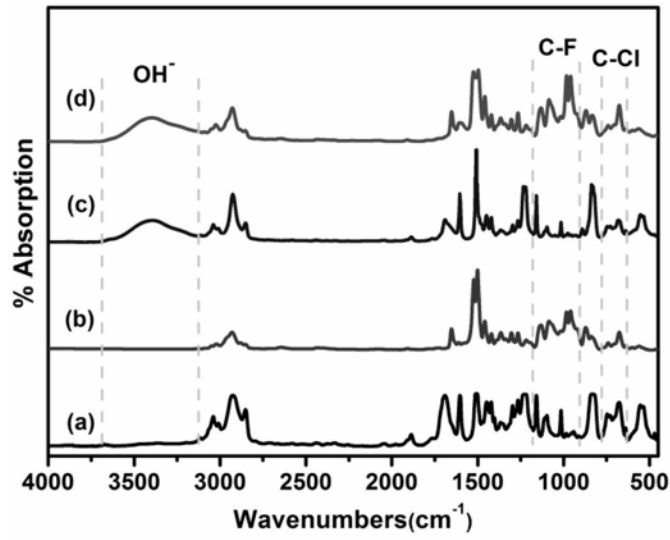


图2

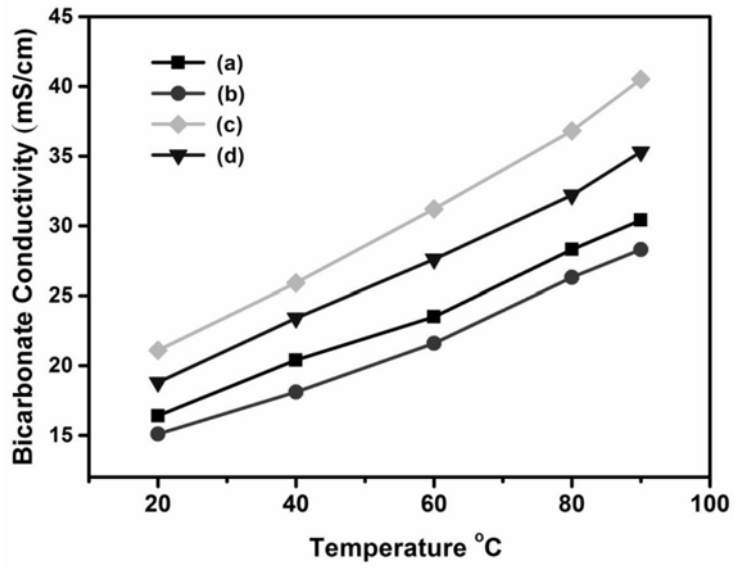


图3

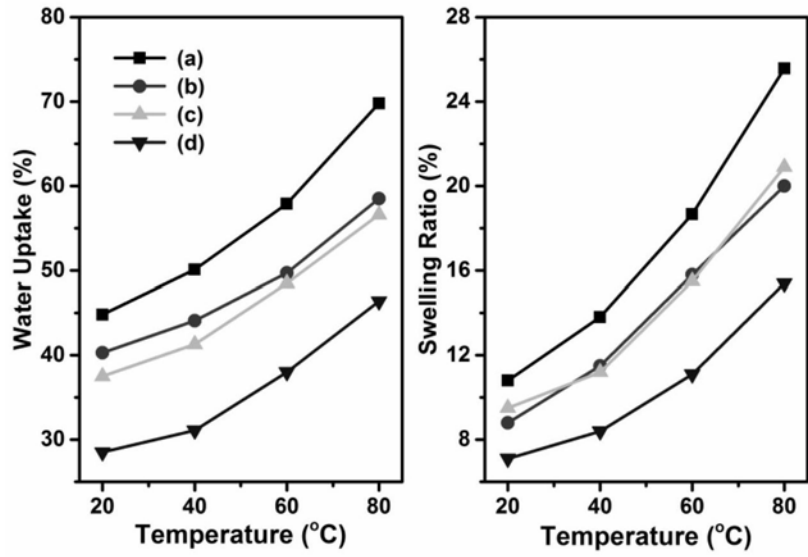


图4

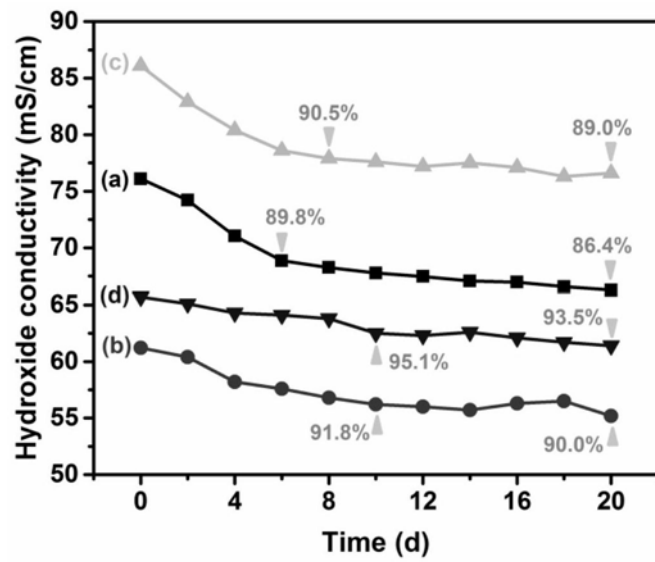


图5

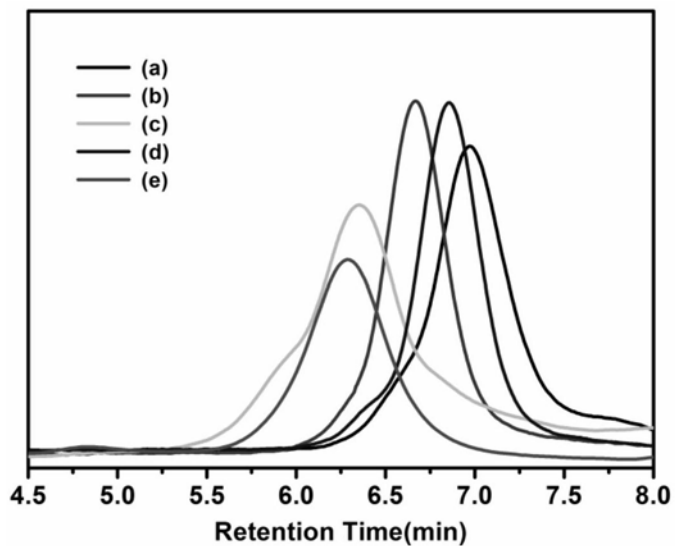


图6

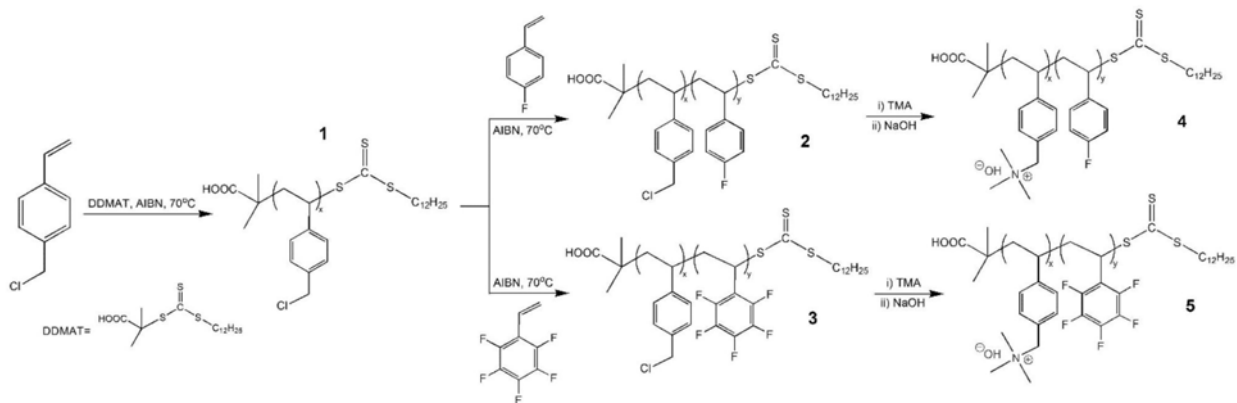


图7