

阴离子聚合物的制备及其应用

Preparation and application of anionic polymer

谢宝东 (广东众和高新技术有限公司, 广东 茂名 525000)

Xie Baodong (Guangdong Zhonghe Hi Tech Co.,Ltd., Guangdong Maoming 525000)

摘要: 基于阴离子制备技术的某些不足, 本文将介绍一种制备阴离子交换聚合物 (以下简称阴聚物) 的方式和应用措施, 特别是对阴离子交换膜、阴离子交换聚合物的溶液的制备方式和应用措施, 一种阴离子交换聚合物及其制备方法和应用, 特别涉及该种阴聚物以及阴聚物的溶液、阴离子交换膜以及制作方式和使用, 该阴聚物主链包含苯基苯 ($C_{12}H_{10}$)、二苯基苯 ($C_{18}H_{14}$) 和哌啶季铵阳离子结构单元, 该阴聚物化学稳定性高、机械强度高、抗膨胀性良好, 广泛应用于水电解槽、电池燃料和电渗析装置等领域。

关键词: 阴离子; 制备; 应用

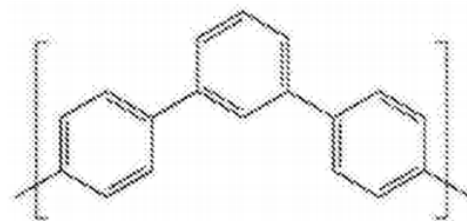
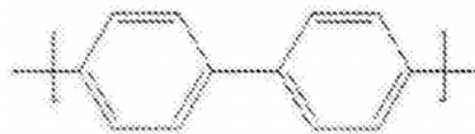
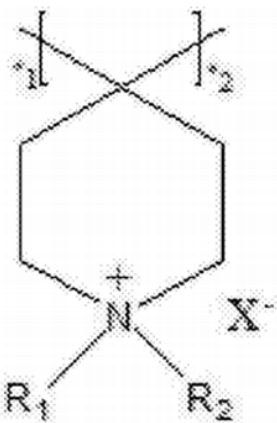
Abstract: Based on some shortcomings of anion preparation technology, this paper will introduce a method of preparing anion exchange polymer (hereinafter referred to as anion polymer) and its application measures, especially the preparation method and application measures of anion exchange membrane and anion exchange polymer solution, an anion exchange polymer and its preparation method and application, The main chain of the anionic polymer contains phenyl benzene ($C_{12}H_{10}$), diphenylbenzene ($C_{18}H_{14}$) and piperidine quaternary ammonium cation structural units. The anionic polymer has high chemical stability, high mechanical strength and good anti expansion property, and is widely used in water electrolyzers, water electrolyzers and other fields In the field of fuel cell and electro dialysis device.

Key words: anion; preparation; application

0 引言

阴聚物具备优良的阴离子交换和传导功能, 应用的领域包括电渗析器、碱性水电解器以及碱性膜燃料电池等, 是这些领域中的重要原料。当前, 许多类型的阴离子聚合物在 80 度的电导率超过 100ms (J.Panetal.Energy Environ.Sci., 2014, 7, 354), 完全符合应用标准。但阴聚物在高温强碱环境里机械强度和化学稳定性方面都需要提高 (M.G.MarinoK.D.Kreuer.ChemSusChem.2014, 7, 1)。值得一提的是, 不同的应用领域对材料含水量、离子电导率、溶胀等环节有各自不同的要求, 必须进行调节控制功能基团含量, 最大限度满足条件环境不同的各种应用需求。

1 阴离子聚合物的制备内容



本文介绍的阴聚物最低包含两个结构单元, 式 (I) 和式 (II) R_1 和 R_2 的结构单元, 分别从 c1-c10 的链烷基或 c3-c10 的环烷基中独立选择; x 是阴离子; 它们还包含至少一个式 (III) 和 / 或式 (IV) 的结构单元, 即式 (I) 的结构单元和式 (II) 的结构单元, R_1 和 R_2 是从 c1-c10 的链烷基或 c3-c10 的环烷基中独立选出的;

阴离子设定为 x ；它们还包含至少一个方程式 (III) 和 / 或方程式 (IV) 的结构单位。方程式 (III) 及 / 或方程式 (IV) 结构单位及方程式 (II) 结构单位分别位于方程式 (I) 结构单位的两边，而 *1 及 *2 表示 (I) 则位于结构单位的两边。

该阴聚物主链上包含苯基苯 ($C_{12}H_{10}$)、二苯基苯 ($C_{18}H_{14}$) 的结构单元，利用整合苯基苯和 $C_{18}H_{14}$ 结构单元改变的比例，可以有效控制调节材料离子电导率、机械强度以及溶胀；而且醚键等极性基团不显示在阴聚物主链条上，主链的稳定性极高，同时材料的化学稳定性因为哌啶环状季铵基团具备稳定的阳离子而得到保障。

2 阴离子聚合物的制备方法

本文所述的阴离子交换聚合物的制备方法，具体包括如下步骤：

①哌啶酮单体和芳基类单体两种单体在催化剂和有机溶剂的作用下进行反应，获得基于含哌啶叔胺基团的中间聚合物；

②在有机溶剂中将烷基化试剂与步骤 1 中获得的基于哌啶叔胺基团的中间聚合物进行化学反应，以获得基于哌啶季铵阳离子基团的聚合物；

③获得阴离子交换聚合物的途径，就是利用阴离子与步骤 2 中获取的基于哌啶季铵阳离子的聚合物进行交换。

3 具体实施方式

3.1 实施例 1

本试验程序对一种阴离子交换膜进行应用，该交换膜是利用阴聚物的制备获取。本试验程序还应用了该交换膜的制备工艺，制备步骤为：

3.1.1 含六氢吡啶与 $C_9H_{15}N$ 基团聚合物的合成

称取 4.94g (32.0mmol) 的联苯和 3.68g (16.0mmol) 的二苯基苯于 100mL，三口烧瓶中，加入 5.43g (48.0mmol) 的 $C_6H_{11}NO$ ，加入 14mL DCM 溶解反应物。在 0℃ 温度环境里加入 45mL 的体积比为 12:1 的 CAS 与 TFA 的混合酸，进行 6h 的反应 6，在 1mol KCOs 溶剂中将紫色粘稠物融入，在室温中进行 14h 浸泡，过滤后获得固体物品，将得到的固体物在去离子水中洗涤后烘干，得到的提取物便是含六氢吡啶与 $C_9H_{15}N$ 基团的中间聚合物；利用 380Hz 的 NMR 谱仪 bruker avance iii hd 对含有哌啶叔胺基团的中间聚合物进行了拥有属性分析，利用氘代二甲基亚砷 (d_6 -DMSO) 溶解样品进行测试，内标试剂可利用四甲基硅烷。

3.1.2 季铵化反应

称取 5.0g 以上获取的中间聚合物，加入 100mL N-甲基吡咯烷酮；NMP，将其完全溶解后加入碘甲烷 17mL，在 55℃ 环境下进行 10h 反应。利用乙醚沉淀获得的反应

物，通过沉淀得到黄色物体，经乙醚多次清洗、水洗、干燥后，所得阴离子交换剂阴离子浓度为 1；然后核磁表征全部获得的阴聚物，在季铵实施化学反应的前后，H 的化学环境在聚合物主链上变化较小，谱图的主要变化在于 83.15 百万分之一处甲基氢附着在基于氮原子的特征峰面积，季铵化后，主链苯环上特征峰与氮原子相连后明显增加数目，增大峰面积，峰面积与所有 h 峰之和的比值为 66.7%。

3.1.3 离子交换与成膜试验

称取 1g 以上获得的阴聚物，将试样物在 1mol KOH 溶液中浸泡，在 55℃ 环境里进行 24h 离子交换，获取的阴离子聚合物为 OH 型。将 45g 二甲亚砷放入 OH 聚合物中，完全溶解并注入平板玻璃板的下槽，利用 75℃ 将其烘干成膜，让膜脱离玻璃板。

3.2 实施例 2

比起试验程序 1，主要区别在于在制备阴离子交换膜时，把试验程序 1 的步骤 1 采用的 4.94g (32.0mmol) 的联苯和 3.68g (16.0mmol) 的对三联苯修改为 3.70g (24.0mmol) 的联苯和 5.52g (24.0mmol) 的对三联苯，其余制备方法均与实施例 1 相同。在本试验程序中，分别核磁表征了本文介绍的阴聚物和含六氢吡啶与 $C_9H_{15}N$ 基团的中聚物，获取的核磁氢谱图分显示，试验程序 2 获取的阴聚物的 h 特征峰位置等同于程序 1 获取阴聚物基本相同。真正的区别表现在试验程序 2 铵化反应获取的阴聚物中，甲基 H 的峰面积与氮原子相连，所有 h 峰面积在主链苯环上之和为 62.5%。将本试验程序利用以试验程序 1 相同的测试手段，获取阴离子交换膜的离子交换规模为 3.05mmol/g，75℃ 下离子电导率为 212ms/cm，溶胀为 12%，室温下抗拉强度为 31.5MPa。

4 结束语

综上所述，本文将介绍一种制备阴聚物的方式和应用措施，该阴聚物主链包含苯基苯 ($C_{12}H_{10}$)、二苯基苯 ($C_{18}H_{14}$) 和哌啶季铵阳离子结构单元，该阴聚物化学稳定性高、机械强度高、抗膨胀性良好，广泛应用于水电解槽、电池燃料和电渗析装置等领域。

参考文献：

- [1] 徐峰, 张坤, 阴凤琴, 徐斐, 庞雨莹, 陈诗婷. 阴离子印迹聚合物的制备及其应用研究进展 [J]. 应用化学, 2021, 38(02): 123-135.
- [2] 张艳丽. PAMPS 基锂离子聚合物电解质膜的制备及性能研究 [D]. 内蒙古: 内蒙古工业大学, 2019.
- [3] 张翠. 水溶性无机盐及阴离子型聚合物模板制备无机中空粒子及其应用研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [4] 马兰. 纳米材料在盐水中的分散性研究及其在油井工作液中的应用探讨 [D]. 成都: 西南石油大学, 2018.