



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02146049.3

[43] 公开日 2003 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 1405207A

[22] 申请日 2002.10.28 [21] 申请号 02146049.3

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 高连勋 候士法

权利要求书 2 页 说明书 6 页

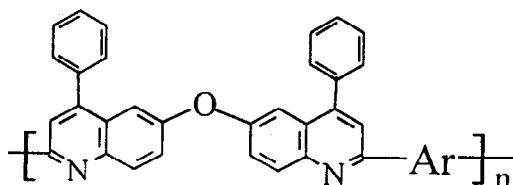
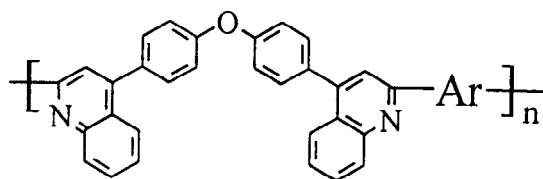
[54] 发明名称 含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法，二乙酰基单体和二苯酰基-二氨基单体为聚合单体，制备一类含吡咯单元的聚喹啉，二间甲酚磷酸酯为催化剂，间甲酚为溶剂，氮气吹洗 5~10min，在 30min 升温至 130~150℃，并在氮气保护下搅拌反应 48~96h；自然冷却，将反应混合物倒入含有 10% (v/v) 三乙胺的乙醇沉淀剂中，所得聚合物沉淀剪碎后过滤收集，并在索氏提取器中用含 15% (v/v) 三乙胺的乙醇溶液萃取，得目标产物，产率 90~98%；以间甲酚为溶剂，测试其测得其对数比浓粘度 1.04dL/g，以上，热失重 10% 的温度为 520℃ 以上。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一类含吡咯结构单元的聚喹啉具有如下结构：



其中，Ar 为： $n \geq 2$

The three structures for Ar are: 1. A pyrrole ring with a hydrogen atom at the 2-position. 2. A pyrrole ring with a hydrogen atom at the 4-position. 3. A benzimidazole ring with a hydrogen atom at the 2-position.

2. 一种含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法，其特征在于采用含吡咯结构的二乙酰基单体和二苯酰基-二氨基单体为原料；

聚合反应过程：在装有机械搅拌，气体导入、导出管的反应器中加入同等摩尔量的二苯酰基-二氨基单体和二乙酰基单体，20~30 倍摩尔量的催化剂和 20~30 倍摩尔量的溶剂，氮气吹洗 5~10 min，在 30 min 升温至 130~150℃，并在氮气保护下搅拌反应 48~96 h；自然冷却，将反应混合物倒入含有 10% (v/v) 三乙胺的乙醇沉淀剂中，所得聚合物沉淀剪碎后过滤收集，并在索氏提取器中用含 15% (v/v) 三乙胺的乙醇溶液萃取，得目标产物，产率 90~98%。

3. 如权利要求 2 所述的含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法，其特征在于所述二乙酰基单体为 2,5-二乙酰基吡咯，2,4-二乙酰基吡咯或 3,5-二乙酰基吡咯。

4. 如权利要求 2 所述的含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法，其特征在于所述二苯酰基-二氨基单体为 4,4'-二 (2-氨基苯甲酰基)二苯基醚(A)或 4,4'-二氨基-3,3'-二苯甲酰基二苯基醚(B)。

5. 如权利要求 2 所述的含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法，其特征在于所述催化剂为二间甲酚磷酸酯。

6. 如权利要求 2 所述的含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法，其特征在于所述溶剂为间甲酚。

含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法

技术领域

本发明属于一种含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法。

背景技术

质子交换膜材料的研制是燃料电池（PEMFC）的关键技术之一。PEMFC 最早使用的质子交换膜材料是聚苯乙烯磺酸膜，因其稳定性及导电性均很差，已不再用于 PEMFC。80 年代，新型高性能长寿命全氟磺酸质子交换膜材料研制成功，使 PEMFC 的研制成为热点。Zawodzinski 等人 [Zawodzinski, T. A., et al. *Soild State Ionics*, 60, 199(1993)]报道了 Nafion 膜和 Dow 膜，它们具有高质子导电性、很好的化学稳定性和在较低温度下良好的机械强度等优点，但其缺点也十分明显，主要表现在价格昂贵，玻璃转化温度较低，不能有效阻隔有机燃料和水分子穿越膜层，以致造成电池催化剂中毒和水平衡失调。

继 Nafion 膜和 Dow 膜之后，美国专利 [Stone, et al. *US Pat.*, 5 773 480 (1998)]公布了一种偏氟乙烯接枝聚苯乙烯磺酸质子交换膜材料，电化学性能测试结果表明，在高电流密度下，其性能优于 Nafion 膜和 Dow 膜。然而，由于这类膜是由含氟聚合物制得，其品种受到很大限制，而且价格昂贵，所以越来越多的研究者转向非氟代质子交换膜的研究。Wainright [Wainright, J. S., et al. *J. Electrochem. Soc.*, 94, 255(1994); Wainright, J. S., et al. *J. Electrochem. Soc.*, 142, L121(1995)]报道了磷酸掺杂聚苯并咪唑（PBI）膜。它能克服含氟膜阻隔燃料和水分子较差的缺点，并在 150-200℃具有较好的耐热性，但仍然存在

质子传导性能不够稳定，电能转化效率低的不足。另外，应用聚芳醚酮并适度磺酸化所制备的聚芳醚酮磺酸膜，价格便宜，质子传导等相关性能在一定程度上得到改善，但其不稳定性问题仍未解决，磺化控制不当易于出现质子交换膜过软，吸水性增大，可逆性降低，甚至水溶等新的问题。

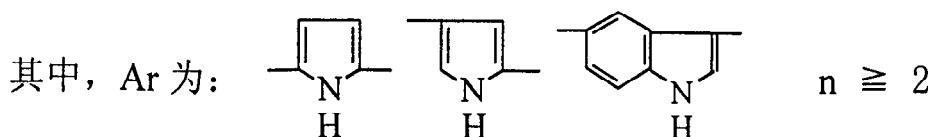
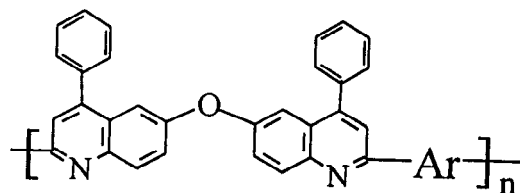
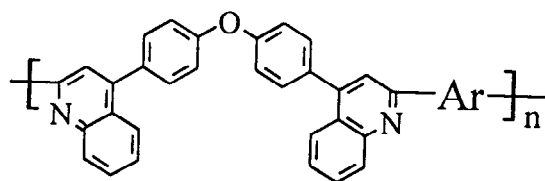
发明内容

本发明的目的是提供一类含吡咯结构单元的聚喹啉。

本发明的另一目的是提供一种含吡咯结构单元的聚喹啉的制备方法。

从分子结构设计出发，制备一类含吡咯单元的聚喹啉。利用聚喹啉出色的热-氧化稳定性、高机械强度、良好的溶解性能以及分子中交联氢键，通过与无机或有机酸掺杂，以改善其作为质子交换膜材料的综合性能。

本发明以二乙酰基单体和二苯酰基-二氨基单体为聚合单体，制备一类含吡咯单元的聚喹啉，重复结构单元如下：



本发明采用的二乙酰基单体为 2,5-二乙酰基吡咯，2,4-二乙酰基

吡咯或 3,5-二乙酰基吡咯；采用的二苯酰基-二氨基单体为 4,4'-二 (2-氨基苯甲酰基)二苯基醚(A)或 4,4'-二氨基-3,3'-二苯甲酰基二苯基醚(B)：

聚合反应过程为：在装有机械搅拌，气体导入、导出管的反应器中加入同等摩尔量的二苯酰基-二氨基单体和二乙酰基单体，20~30倍摩尔量的催化剂和 20~30 倍摩尔量的溶剂，氮气吹洗 5~10 min，在 30 min 升温至 130~150℃，并在氮气保护下搅拌反应 48~96 h；自然冷却，将反应混合物倒入含有 10% (v/v) 三乙胺的乙醇沉淀剂中，所得聚合物沉淀剪碎后过滤收集，并在索氏提取器中用含 15% (v/v)三乙胺的乙醇溶液萃取，得目标产物，产率 90~98%。

本发明制备的高分子量的含吡咯结构单元的聚喹啉是一种新型的质子交换膜材料，它具有聚喹啉已知的热稳定性、高机械强度和良好的溶解性能。利用喹啉的碱性与无机或有机酸掺杂，通过吡咯单元将活泼氢引入到聚喹啉中，达到改善其作为质子交换膜材料综合性能的目的。本发明制备的质子交换膜材料可浇铸成膜，溶于 N, N-二甲基甲酰胺或间甲酚，溶液成膜干燥后，韧性很好。韧性判断参考美国专利 [Rose , et al., *US Pat.*, 4 320 224(1982)]报道的方法，用溶液浇铸法制成 0.2mm 厚的膜，反复 180 度折叠至少五次，无裂纹视为韧性树脂。本发明制备的质子交换膜材料易与无机或有机酸掺杂，电化学性能测试结果表明，在 50~250℃该质子交换膜具有很高的热稳定性，质子传导率为 $8 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ；120~250℃质子传导率为 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 。

具体实施方式

实施例 1：

在装有机械搅拌，气体导入、导出管的三口瓶中加入 55.6 g (200

mmol)二间甲酚磷酸酯, 32.4 g (300 mmol)间甲酚, 4.084 g (10 mmol) 4,4'-二 (2-氨基苯甲酰基)二苯基醚(A)和 1.512 g (10 mmol)2,5-二乙酰基吡咯, 氮气吹洗 5~10 min, 在 30 min 内升温至 130℃, 并在氮气保护下搅拌反应 96 h。自然冷却, 将反应混合物倒入含有 10% (v/v) 三乙胺的乙醇沉淀剂中, 所得聚合物沉淀剪碎后过滤收集, 并在索氏提取器中用含 15% (v/v)三乙胺的乙醇溶液萃取 24 h, 得 4.486 g 产物, 产率 92%, 以间甲酚为溶剂, 测得其对数比浓粘度 1.75 dL/g, 热失重 10%的温度为 541℃。

实施例 2:

在装有机械搅拌, 气体导入、导出管的三口瓶中加入 200 g (0.720 mol)二间甲酚磷酸酯, 91 g (0.840 mol)间甲酚, 12.253 g (30 mmol) 4,4'-二 (2-氨基苯甲酰基)二苯基醚(A)和 4.535 g(30 mmol) 2,4-二乙酰基吡咯, 氮气吹洗 5~10 min, 在 30 min 内升温至 150℃, 并在氮气保护下搅拌反应 60 h。自然冷却, 将反应混合物倒入含有 10% (v/v)三乙胺的乙醇沉淀剂中, 所得聚合物沉淀剪碎后过滤收集, 并在索氏提取器中用含 15% (v/v)三乙胺的乙醇溶液萃取 24 h, 得 13.310 g 产物, 产率 91%, 以间甲酚为溶剂, 测得其对数比浓粘度 1.18 dL/g, 热失重 10%的温度为 552℃。

实施例 3:

在装有机械搅拌, 气体导入、导出管的三口瓶中加入 113 g (405 mmol)二间甲酚磷酸酯, 37.3g (345 mmol)间甲酚, 6.127g(15 mmol) 4,4'-二 (2-氨基苯甲酰基)二苯基醚(A)和 3.018 g (15 mmol) 3,5-二乙酰基吡咯, 氮气吹洗 5~10 min, 在 30 min 内 升温至 150℃, 并在氮气保护下搅拌反应 90 h。自然冷却, 将反应混合物倒入含有 10% (v/v) 三乙胺的乙醇沉淀剂中, 所得聚合物沉淀剪碎后过滤收集, 并在索氏

提取器中用含 15% (v/v)三乙胺的乙醇溶液萃取 24 h, 得 7.258 g 产物, 产率 90%, 以间甲酚为溶剂, 测得其对数比浓粘度 1.04 dL/g, 热失重 10%的温度为 520℃。

实施例 4:

在装有机械搅拌, 气体导入、导出管的三口瓶中加入 150 g (0.540 mol)二间甲酚磷酸酯, 45 g (0.420 mol)间甲酚, 8.169 g (20mmol) 4,4'-二氨基 3,3'-二苯甲酰基二苯基醚(B)和 3.023 g (20 mmol)2,5-二乙酰基吡咯, 氮气吹洗 5~10 min, 在 30 min 内 升温至 135℃, 并在氮气保护下搅拌反应 60 h。自然冷却, 将反应混合物倒入含有 10% (v/v)三乙胺的乙醇沉淀剂中, 所得聚合物沉淀剪碎后过滤收集, 并在索氏提取器中用含 15% (v/v)三乙胺的乙醇溶液萃取 24 h, 得 9.452 g 产物, 产率 97%, 以间甲酚为溶剂, 测得其对数比浓粘度 1.52 dL/g, 热失重 10%的温度为 566℃。

实施例 5:

在装有机械搅拌, 气体导入、导出管的三口瓶中加入 292 g (1.05mol) 二间甲酚磷酸酯, 76 g (0.7 mol)间甲酚, 14.300 g (35 mmol)4,4'-二氨基 3,3'-二苯甲酰基二苯基醚(B)和 5.291 g (35 mmol) 2,4-二乙酰基吡咯, 氮气吹洗 5~10 min, 在 30 min 内 升温至 140℃, 并在氮气保护下搅拌反应 48 h。自然冷却, 将反应混合物倒入含有 10% (v/v)三乙胺的乙醇沉淀剂中, 所得聚合物沉淀剪碎后过滤收集, 并在索氏提取器中用含 15% (v/v)三乙胺的乙醇溶液萃取 24 h, 得 16.71 g 产物, 产率 98%, 以间甲酚为溶剂, 测得其对数比浓粘度 1.98 dL/g, 热失重 10%的温度为 532℃。

实施例 6:

在装有机械搅拌, 气体导入、导出管的三口瓶中加入 174 g (0.625

mol)二间甲酚磷酸酯, 68 g(0.625 mol)间甲酚, 10.211 g (25 mmol)4,4'-二氨基 3,3'-二苯甲酰基二苯基醚(B)和 5.03 g (25 mmol)3,5-二乙酰基吲哚, 氮气吹洗 5~10 min, 在 30 min 内 升温至 140℃, 并在氮气保护下搅拌反应 72 h。自然冷却, 将反应混合物倒入含有 10% (v/v)三乙胺的乙醇沉淀剂中, 所得聚合物沉淀剪碎后过滤收集, 并在索氏提取器中用含 15% (v/v)三乙胺的乙醇溶液萃取 24 h, 得 12.77 g 产物, 产率 95%, 以间甲酚为溶剂, 测得其对数比浓粘度 1.41 dL/g, 热失重 10%的温度为 545℃。