

哌啶盐型光敏性聚芳醚砜的制备及其碱性稳定性

李香丹¹, 何思威¹, 李海¹, 李立忠¹, 申凤善²

(1 中南民族大学 化学与材料科学学院, 武汉 430074; 2 延边大学 理学院, 延吉 133002)

摘要 通过 Williamson 醚化反应, 在氯甲基化聚芳醚砜 (CMPSF) 侧链上部分接入 4-羟基查尔酮, 再与 *N*-甲基哌啶反应得到了哌啶盐型光敏性聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60-pip). 利用 ¹H NMR, FT-IR, UV-Vis, TGA 等测试手段对此聚合物结构及性能进行了表征与测试, 探讨了交联对聚合物膜碱性稳定性的影响. 结果表明: 光交联很大程度上提高了聚合物碱性稳定性. 在高温碱性条件下, 交联聚合物失重仅 11%, 而未交联聚合物在浸泡 24 h 后失重达 64%.

关键词 光敏性; 聚芳醚砜; *N*-甲基哌啶; 碱性稳定性

中图分类号 O630 **文献标识码** A **文章编号** 1672-4321(2018)01-0006-05

Synthesis and Alkaline Stability of Piperidinium Photosensitive Polysulfone

Li Xiangdan¹, He Siwei¹, Li Hai¹, Li Lizhong¹, Shen Fengshan²

(1 College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

2 College of Science, Yanbian University, Yanji 133400, China)

Abstract Photosensitive piperidinium functionalized polysulfones (CMPSF200-HC60-pip) was prepared by the reaction between *N*-piperidinium and CMPSF with 4-hydroxy chalcone groups at the side chains, which was synthesized by Williamson etherification reaction. The structure and properties of CMPSF200-HC60-pip were characterized and evaluated by using ¹H NMR, FT-IR, UV-Vis and TGA methods. The effect of crosslinking on the alkaline stability of polymer films was also discussed. It was shown that the alkaline stability of the polymer films could be greatly improved by crosslinking. The weight loss of the crosslinked membranes was 11%, while the weight loss of the uncrosslinked was up to 64%, after being immersed in alkaline solution at high temperature for 24 h.

Keywords photosensitivity; polysulfone; *N*-methylpiperidine; alkaline stability

阴离子交换膜(AEM)是阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)的关键部件, AEM的碱性稳定性是其重要性能指标之一, 关系到其使用寿命, 影响到AEMFC的性能及使用^[1-3], AEM的碱性稳定性包含阳离子基团的碱性稳定性及主链的碱性稳定性. 早期, 对于AEM的碱性稳定性主要着眼于阳离子基团的降解^[2-5]. 随着AEM的发展, AEM聚合物主链碱性稳定性也得到重视. Fujimoto等^[2]探讨了以苄基三甲胺为阳离子基团, 主链分别为含氟聚芳醚(F-PAE)、不含氟聚芳醚砜(NF-PAES)以及聚苯(ATM-PP)主链的碱性稳定性. 结果发现, 聚芳醚(砜)主链通过醚键水解的方式发生降解. Ramani等^[6]利用

2D NMR测试手段研究了季铵化双酚A型聚芳醚砜降解机理, 证明了在高温碱性条件下季铵化聚合物主链可通过季碳水解以及醚键水解. 因此, 如何提高AEM的碱性稳定性是研究重点之一.

目前, AEM主要以季胺基团、咪唑、胍盐以及磷酸为功能基团引入不同聚合物主链或者侧链上制备而得. 然而, 对于哌啶型AEM的报道十分有限^[7-11]. Marino等^[8]研究了26种有机阳离子模型, 将其分别浸泡在160℃, 10 M NaOH溶液中通过测定其半衰期来比较其碱性稳定性. 实验结果表明, 哌啶类阳离子(DMP)碱性稳定性最高其半衰期可高达87.3 h. 瑞典隆德大学的Dang等^[9]在Marino等研究的基础

收稿日期 2017-10-24

作者简介 李香丹(1963-), 女, 教授, 博士, 研究方向: 功能高分子材料, Email: lixiangdan@mail.scuec.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(51243005)

上,合成了一系列侧链哌啶型阳离子聚苯醚阴离子交换膜,该膜于 90 °C, 1 M NaOH 浸泡 8 d 未降解,进一步证明这类阳离子具有较好的碱性稳定性。

本文在前期研究基础上^[12,13],合成了哌啶盐型光敏性聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60-Pip),利用 UV-Vis 测试手段,初步探讨了光交联对其碱性稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯甲基化聚芳醚砜 (CMPSF200, 氯甲基化率为 200%) 以及查尔酮 (4-HC) 参考文献 [14] 合成得到。N-甲基哌啶 (97%, Aladdin)、四丁基溴化铵 (TBAB, 99%, Aladdin)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 购自国药集团化学试剂有限公司, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 经提纯使用。

全数字化核磁共振谱仪 (AVANCE III 400MHz 型, 德国 Bruker, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂), 傅里叶红外光谱仪 (Nexus 470 型, 美国 Nicolet), 热重分析仪 (TGA 209F3 型, 德国 NETZSCH), 紫外可见分光光度计 (UV-2450 型, 日本 Shimadzu)。

1.2 光敏性氯甲基化聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60) 的合成

在配有磁子的单口烧瓶中,加入 2.0094 g (3.7 mmol) CMPSF200 和 40 mL DMF,待完全溶解后加入 0.5006 g (2.2 mmol) 4-HC, 0.6171 g (4.4 mmol) K₂CO₃ 和 1.4393 g (4.4 mmol) TBAB, 在 35 °C 反应 1 h 后,在去离子水中沉淀,粗产物经烘干重沉淀于甲醇,抽滤,在 40 °C 真空干燥箱中干燥 24 h,所得聚合物即为侧链查尔酮含量为氯甲基化率的 60% 的光敏性氯甲基化聚芳醚砜,命名为 CMPSF200-HC60。反应方程式如图 1 所示。

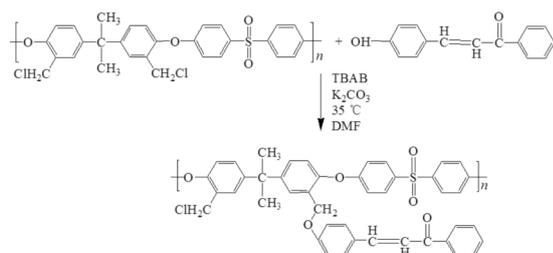


图 1 侧链含查尔酮氯甲基化聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60) 的合成

Fig.1 Synthesis of chloromethylated polysulfone (CMPSF200-HC60) with chalcone moiety in the side groups

1.3 哌啶盐型光敏性聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60-Pip) 的合成

Pip) 的合成

用 10 mL NMP 溶解 0.5 g (0.76 mmol) 的 CMPSF200-HC60,再加入过量 N-甲基哌啶,在 80 °C 下,氮气保护下搅拌反应 24 h 后,聚合物溶液经过滤后在氮气保护下在光洁的玻璃板上 60 °C 流延成膜,反应方程式如图 2 所示。

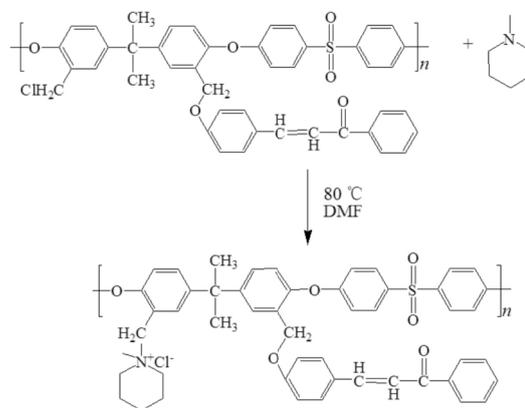


图 2 哌啶型光敏性聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60-Pip) 的合成

Fig.2 Synthesis of piperidinium photosensitive polysulfone (CMPSF200-HC60-Pip)

1.4 哌啶盐型光敏性聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60-Pip) 光敏性测定

将聚合物在 NMP 中配制为质量浓度为 0.1% 的溶液,在比色皿透光面流延成膜,于 80 °C 烘箱中烘干。利用紫外-可见光谱仪测试聚合物薄膜在不同时间 UV 光照下的紫外光谱图,光交联程度可通过公式 (1) 计算:

$$\text{光交联程度}(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A₀ 和 A_t 分别表示紫外曝光时间为 0 s 和 t s 后 C=C 紫外吸光度。

1.5 光交联型哌啶盐型聚芳醚砜膜的制备及交联前后碱性稳定性

交联膜的制备:将上述制备得到的 CMPSF200-HC60-Pip 膜在去离子水中浸泡 24 h 使其溶胀,然后在 N₂ 的保护下利用 UV 光对 CMPSF200-HC60-Pip 分别照射 3 min 和 6 min,得到不同交联度的交联型阴离子交换膜 CMPSF200-HC60-Pip-3min 和 CMPSF200-HC60-Pip-6min。

碱性稳定性的测试:分别将交联前后的哌啶盐型聚芳醚砜膜在 60 °C 1M NaOH 中浸泡,利用 UV-Vis 光谱仪测试不同浸泡时间 NaOH 溶液 UV-Vis 吸收光谱以及测算对应膜失重,根据随着不同浸泡时间而变化的 NaOH 溶液 UV-Vis 吸收强度和膜失重

判断其碱性稳定性.

2 结果与讨论

2.1 光敏性氯甲基化聚芳醚砜(CMPSF200-HC60)的合成

利用 CMPSF 侧链上氯甲基的 Williamson 醚化反应,通过控制加入查尔酮的含量,合成查尔酮含量为氯甲基化率的 60% 的光敏性氯甲基化聚芳醚砜(CMPSF200-HC60),其聚合物结构用¹H NMR 和 FT-IR 进行表征,结果如图 3 及图 4 所示.图 3 是 CMPSF 和 CMPSF200-HC60 的¹H NMR 谱图.图 3 中在 4.54 出现的吸收峰是—CH₂Cl 质子峰,表明成功合成了氯甲基化聚芳醚砜,并根据其峰面积和在 7.87 出现的 S=O=S 邻位苯环上质子吸收峰面积计算氯甲基化率,本文合成了氯甲基化率为 200% 的 CMPSF. CMPSF200-HC60 的谱图中可见:在 5.03 出现的新峰为—CH₂O—的质子吸收峰;在 4.54 处—CH₂Cl 质子吸收峰降低,而在 7.99, 7.46, 7.72~7.74 处也出现新的吸收峰,这些吸收峰归属于查尔酮苯环上的质子吸收峰,证明 CMPSF 侧链上成功接入部分查尔酮结构,其接枝率可根据公式(2)计算:

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{A_{11}}{A_{11} + A_9} \times 200\%, \quad (2)$$

式中: A₁₁ 对应—CH₂O—的质子吸收峰峰面积; A₉ 对应—CH₂Cl 质子吸收峰峰面积. 据计算,查尔酮接枝率为氯甲基化率的 60%,即成功合成了侧链含查尔酮氯甲基化聚芳醚砜(CMPSF200-HC60).

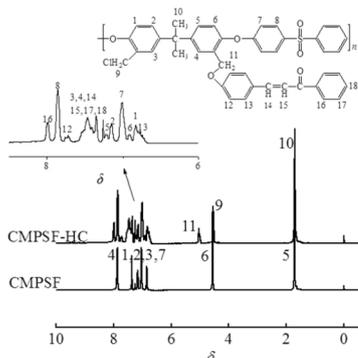


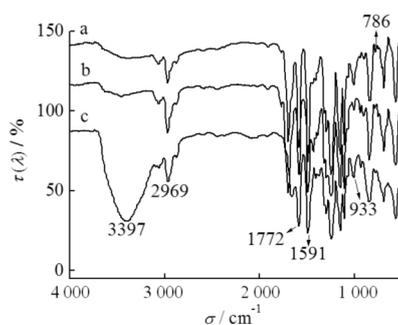
图 3 CMPSF200 和 CMPSF200-HC60 的¹H NMR 谱图

Fig.3 ¹H NMR spectrum of CMPSF200 and CMPSF200-HC60

2.2 哌啶盐型光敏性聚芳醚砜(CMPSF200-HC60-Pip)的合成与表征

将过量的 N-甲基哌啶与 CMPSF200-HC60 反应

得到哌啶盐型光敏性聚芳醚砜(CMPSF200-HC60-Pip),其化学结构通过 FT-IR 进行了表征,结果见图 4.如图 4 所示,在 3397 cm⁻¹处出现了一个新的宽峰为哌啶阳离子基团键合的水分子—OH 伸缩振动峰.在 933 cm⁻¹处出现了新峰为 CMPSF200-HC60-Pip 上 C—N 的伸缩振动峰,证明 CMPSF200-HC60-Pip 的成功合成.此外,在 1772, 1591 cm⁻¹出现的峰分别为查尔酮 C=O 和 C=C 的伸缩振动峰,786 cm⁻¹为 C—Cl 伸缩振动峰,进一步证明了 CMPSF200-HC60 成功合成.



a) CMPSF200; b) CMPSF200-HC60; c) CMPSF200-HC60-Pip

图 4 CMPSF200-HC60-Pip 的红外谱图

Fig.4 FT-IR spectrum of CMPSF200-HC60-Pip

2.3 哌啶盐型光敏性聚芳醚砜(CMPSF200-HC60-Pip)的光敏性

CMPSF200-HC60-Pip 的光敏性及光交联程度可通过测试其在不同时间的 UV 照射下 UV-Vis 光谱图和 >C=C< 特征峰吸光度随 UV 光照时间的变化来考察,结果见图 5.由图 5 可知:在 340 nm 处对应 >C=C< 特征吸收峰,随着光照时间增加, >C=C< 特征吸收峰强度逐渐减弱,这是由于在 UV 光照下聚合物侧链查尔酮结构中 >C=C< 发生 [2+2] 环加成反应.

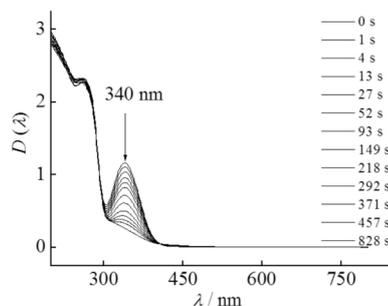


图 5 CMPSF200-HC60-Pip 不同时间光照下的 UV 光谱图

Fig.5 UV spectra of CMPSF200-HC60 after different irradiation time

CMPSF200-HC60-Pip 的光交联程度可由公式(1)计算得到,结果见图 6.由图 6 可见,聚合物的最大光交联程度可达到 78.5%.

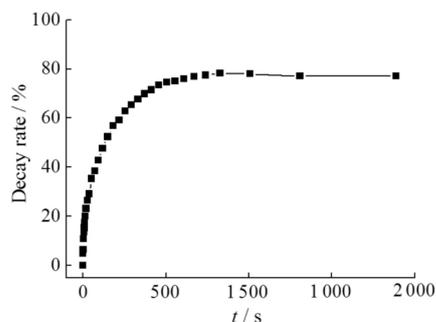


图 6 CMPSF200-HC60-Pip 的光交联程度图

Fig.6 Photocrosslinking degree diagram of CMPSF200-HC60-Pip

2.4 哌啶盐型光敏性聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60-Pip) 的热性能

CMPSF200-HC60-Pip 交联前后的热重分析曲线结果见图 7。由图 7 可见,聚合物分三步分解:第一步分解温度在 200~203 °C,这是由侧链上哌啶盐的分解引起的,与文献[7,8]报道相符;第二步分解温度在 370~373 °C,为侧链查尔酮开始分解^[9];第三步分解温度在 406~409 °C,为聚芳醚砜主链的分解。

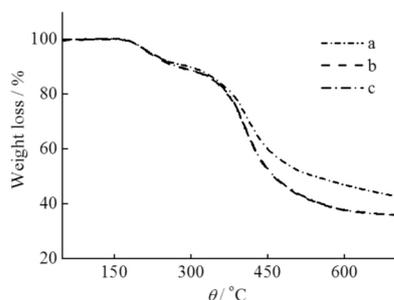
a) CMPSF200-HC60-Pip; b) CMPSF200-HC60-Pip-3 min;
c) CMPSF200-HC60-Pip-6 min

图 7 CMPSF200-HC60-Pip 交联前后热重曲线

Fig.7 TG curves of CMPSF200-HC60-Pip before and after crosslinking

2.5 哌啶盐型光敏性聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60-Pip) 交联前后碱性稳定性

在高温碱性条件下,聚合物主链可能发生断裂产生含苯环的小分子碎片,含苯环碎片在 225~325 nm 之间有吸收峰^[15],可根据断裂碎片在 NaOH 溶液中特征吸收峰的强度比较交联前后碱性稳定性。实验通过测试交联前后聚合物膜在高温碱溶液浸泡过程中该溶液 UV-Vis 光谱图的变化以及膜失重,考察了 CMPSF200-HC60-Pip 交联前后碱性稳定性,结果如图 8 和图 9 所示。

在图 8 中,在 60 °C 碱性条件(1M NaOH)下浸泡相同时间,交联聚合物膜紫外光谱图中苯环特征吸收峰明显低于未交联聚合物膜,证明光交联提高

了聚合物的碱性稳定性;交联后,聚合物苯环特征峰随时间变化不大,而未交联时聚合物苯环特征峰随时间迅速增大,表明交联聚合物较未交联聚合物断裂速度慢。

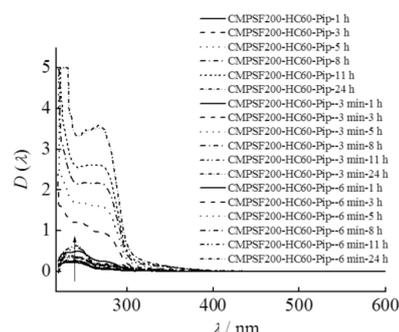


图 8 不同浸泡时间下 NaOH 溶液紫外光谱图

Fig.8 UV spectra of NaOH for the different time

图 9 中,高温碱性条件下,未交联聚合物在浸泡 24 h 后失重可达 64%,而交联聚合物失重仅 11%,进一步证明光交联能很大程度提高聚合物碱性稳定性。

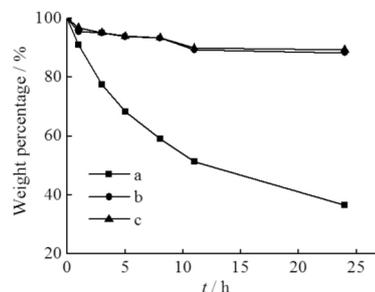
a) CMPSF200-HC60-Pip; b) CMPSF200-HC60-Pip-3min;
c) CMPSF200-HC60-Pip-6min

图 9 交联前后 CMPSF200-HC60-Pip 碱性稳定性比较

Fig.9 Comparison of alkaline stability of CMPSF200-HC60-Pip before and after crosslinking

3 结语

将 CMPSF 为起始聚合物,通过两步成功合成了哌啶盐型光敏性聚芳醚砜 (CMPSF200-HC60-Pip),并用 ¹H NMR 和 FT-IR 对聚合物结构进行表征。结果证明:获得的聚合物具有良好的光敏性,在 UV 光照下发生交联反应,交联最大程度可达到 78.5%;交联前后聚合物具有良好的热稳定性,起始分解温度达到 200 °C 以上;交联之后,聚合物碱性稳定性有很大程度的提高。

参 考 文 献

- [1] Mohanty A D ,Tignor S E ,Krause J A ,et al. Systematic alkaline stability study of polymer backbones for anion exchange membrane applications [J]. *Macromolecules* , 2016 ,49(9) : 3361-3372.
- [2] Fujimoto C ,Kim D S ,Hibbs M ,et al. Backbone stability of quaternized polyaromatics for alkaline membrane fuel cells [J]. *J Membrane Sci* , 2012 , 423/424 (51) : 438-449.
- [3] Yang Z ,Ran J ,Wu B ,et al. Stability challenge in anion exchange membrane for fuel cells [J]. *Curr Opin Chem Eng* 2016 ,12: 22-30.
- [4] Choe Y K ,Fujimoto C ,Lee K S ,et al. Alkaline stability of benzyl trimethyl ammonium functionalized polyaromatics : A computational and experimental study [J]. *Chem Mater* 2014 ,26(19) : 5675-5682.
- [5] Amel A ,Zhu L ,Hickner M ,et al. Influence of sulfone linkage on the stability of aromatic quaternary ammonium polymers for alkaline fuel cells [J]. *J Electrochem Soc* , 2014 ,161(5) : F615-F621.
- [6] Arges C G ,Ramani V. Two-dimensional NMR spectroscopy reveals cation-triggered backbone degradation in polysulfone-based anion exchange membranes [J]. *Proc Natl Acad Sci USA* 2013 ,110(7) : 2490-2495.
- [7] Pham T H ,Jannasch P. Aromatic polymers incorporating bis-N-spirocyclic quaternary ammonium moieties for anion-exchange membranes [J]. *ACS Macro Lett* 2015 ,4(12) : 1370-1375.
- [8] Marino M G ,Kreuer K D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids [J]. *Chem Sus Chem* 2015 ,8(3) : 513-523.
- [9] Dang H S ,Jannasch P. Alkali-stable and highly anion conducting poly (phenylene oxide) s carrying quaternary piperidinium cations [J]. *J Mater Chem A* 2016 ,4(30) : 11924-11938.
- [10] Lin C X ,Wang X Q ,Li L ,et al. Triblock copolymer anion exchange membranes bearing alkyl-tethered cycloaliphatic quaternary ammonium-head-groups for fuel cells [J]. *J Power Sources* 2017 ,365: 282-292.
- [11] Dong X ,Lv D ,Zheng J ,et al. Pyrrolidinium-functionalized poly (arylene ether sulfone) s for anion exchange membranes : Using densely concentrated ionic groups and block design to improve membrane performance [J]. *J Membrane Sci* 2017 ,535: 301-311.
- [12] Tie W ,Zhong Z ,Li L ,et al. Synthesis and characterization of novel photosensitive polysulfones with photocrosslinkable side pendants [J]. *Eur Polym J* 2012 , 48(12) : 2070-2075.
- [13] Wen P ,Zhong Z ,Li L ,et al. Photocrosslinking of sulfonated poly (arylene ether sulfone) in a swollen state [J]. *J Mater Chem* 2012 ,22(41) : 22242-22249.
- [14] 董秋静 ,罗春华. 对位取代查尔酮衍生物的合成 [J]. *精细化工中间体* 2007 ,37(5) :31-33.
- [15] Han J ,Liu Q ,Li X ,et al. An effective approach for alleviating cation-induced backbone degradation in aromatic ether-based alkaline polymer electrolytes [J]. *ACS Appl Mater Inter* 2015 ,7(4) : 2809-2816.

(责任编辑 刘 钊)