

新型聚苯并咪唑的研究进展

李 晶

(中石化(北京)化工研究院有限公司 北京 100013)

摘 要 聚苯并咪唑是一类重复单元含苯并咪唑结构的芳香杂环聚合物,具有耐高温、耐腐蚀、高机械强度、高阻燃性等特点,被广泛应用于耐高温质子交换膜、防火阻燃及航空航天领域。近年来,各种不同结构的新型聚苯并咪唑不断被合成报道,新颖的结构单元赋予聚苯并咪唑改善的溶解性、提升的抗氧化性、高的酸负载水平及多孔特性,进一步拓展了聚苯并咪唑在吸附分离及燃料电池方面的应用。本文综述了新型聚苯并咪唑的研究进展,重点介绍了新型聚苯并咪唑的结构种类及其功能应用,旨在促进聚苯并咪唑研究的发展。

关键词 聚苯并咪唑 四胺 二羧酸 质子交换膜

Advance in Novel Polybenzimidazoles

Li Jing

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd, Beijing, 100013)

Abstract Polybenzimidazoles are a class of aromatic heterocyclic polymers containing the benzimidazole repeating units. On account of the characteristics of excellent thermal stability, high corrosion resistance, exceptional mechanical strength and flame retardance, polybenzimidazoles have been extensively applied in the fields of high temperature proton exchange membrane, fire retardant and aerospace. Novel polybenzimidazoles with distinct structures have been reported recently. The unique structures endow polybenzimidazoles with better solubility, enhanced oxidative resistance, higher acid doping level and porosity, which future expand the application of polybenzimidazoles in adsorption separation and fuel cells. The recent advances in the unique structures and functional applications of novel polybenzimidazoles are summarized. It is anticipated that this review could promote the development of polybenzimidazoles.

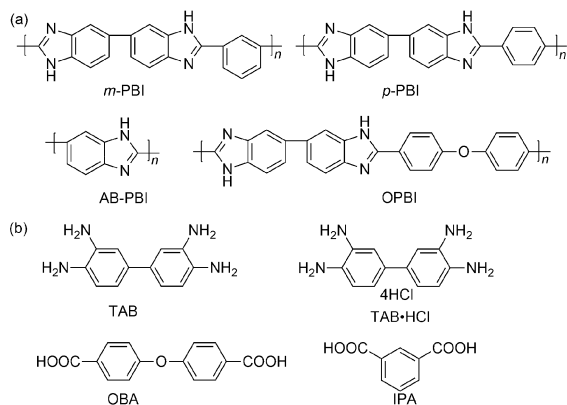
Keywords Polybenzimidazole, Tetramine, Dicarboxylic acid, Proton exchange membrane

2017 年,工业和信息化部等四部委联合印发《新材料产业发展指南》,指出推动先进基础材料建设为重点发展方向。发展工程塑料即是推动先进基础材料产业升级重要的一环。聚苯并咪唑(PBI)是一类性质优异的工程塑料,为重复单元中包含苯并咪唑结构的芳香杂环聚合物。1961 年,Vogel 等^[1]通过熔融聚合法制备芳香型聚苯并咪唑 *m*-PBI(图 1 式(a)),优异的热力学稳定性及阻燃性使其成为研究热点^[2,3],常作为耐高温材料用于纤维纺织物中。1983 年,Hoechst Celanese 实现 *m*-PBI 的商业化。PBI 膜制品负载

酸后,高温下展现优异质子传输性能^[4,5],1995 年,Wainright 等^[6]首次将其用于高温质子交换膜燃料电池(HT-PEMFC)领域,推动了基于 PBI 的 HT-PEM 研究的发展。研究表明,PBI 具有耐高温、耐腐蚀、高机械强度、阻燃性等特点^[7],已广泛应用于 HT-PEM^[8,9]、耐热纤维^[10]、气体分离膜^[11,12]以及航空航天^[13]领域。

PBI 结构多样,除 *m*-PBI 外,OPBI、AB-PBI、*p*-PBI(图式 1(a))以及骨架引入磺酸根、砷基、酚羟基等官能团的 PBI 亦被大量报道^[7,14~16]。虽然传统 PBI 各具特色,仍存在分子量低、溶解性差、

加工困难、酸负载量低等问题。为解决上述问题,除对传统 PBI 开展改性研究^[17,18]外,近年来新型 PBI 不断被合成报道。新型 PBI 通常由四胺类单体及二羧酸类单体聚合而成,本文主要聚焦于通过两种单体聚合得到的 PBI(三种及以上单体共聚得到 PBI 不做赘述)。按照基于新型二羧酸、基于新型四胺、基于新型二羧酸及新型四胺制备的 PBI 主题进行介绍。综述了近年来新型 PBI 的制备方法及应用研究,指出存在问题并展望未来发展方向。

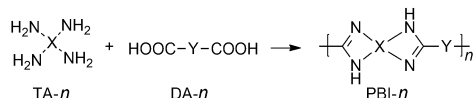


图式 1 (a) 传统 PBI 中代表性的结构; (b) 传统四胺及二羧酸中代表性的结构

Scheme 1 (a) Representative chemical structures of traditional PBI; (b) representative chemical structures of traditional tetramine and dicarboxylic acid

1 新型聚苯并咪唑的制备

PBI 的制备方法主要包括熔融聚合法^[19]和溶液聚合法^[20,21]。与熔融聚合相比,溶液聚合具有反应温度低、单体适用范围广、分子量可控等优点,实验室通常采用溶液聚合法制备 PBI。溶液聚合步骤可简要描述为将四胺单体(TA-*n*)及二羧酸单体(DA-*n*)加入聚合溶剂中开展聚合反应(图式 2)。聚合溶剂通常分为两种体系:多聚磷酸体系和伊顿试剂(五氧化二磷/甲磺酸质量比 1/10)体系。与四胺单体相比,二羧酸单体结构更易修饰改性,因此新型二羧酸单体结构种类丰富,分为芳香型二羧酸、卤代二羧酸及含氮类二羧酸。



图式 2 PBI 的合成路线

Scheme 2 Synthetic route of PBI

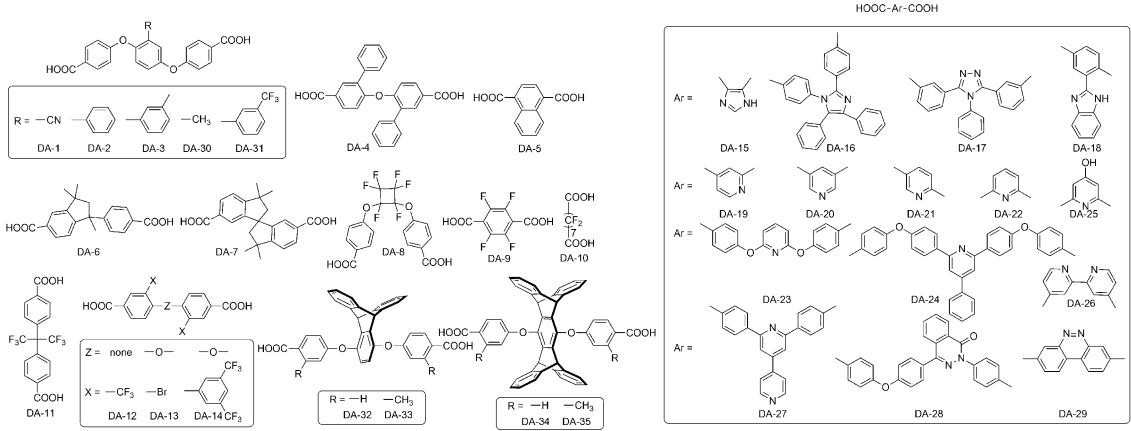
1.1 基于新型二羧酸制备的聚苯并咪唑

1.1.1 芳香型二羧酸

氨基是活性较高的官能团,基于其可便捷地开展后修饰反应完成官能团的转化,传统 PBI 结构中暂未引入该官能团。2011 年, Guan 等^[22]合成 PBI-1。将 3,3'-二氨基联苯胺(TAB, 图式 1(b))及含氰基二羧酸 DA-1(图式 3)加入多聚磷酸中聚合,通过调控反应温度及时间,得到一系列特性粘度在 0.74~1.29 dL·g⁻¹(表 1)的 PBI-1。热重分析(TGA)表明其起始分解温度为 510℃,耐热性能优良。PBI-1 的主链骨架引入了氰基,便于开展后修饰反应,达到改善 PBI 性能目的。

传统 PBI 结构通常过于刚性,分子链紧密堆积,导致其存在溶解性差、溶胀水平低、酸负载水平低等问题。在二羧酸单体中引入醚键等柔性单元或大位阻芳香取代基可解决上述问题。PBI 结构中引入大体积单元可增大其自由体积,改善 PBI 溶解性的同时,亦可提升膜制品的磷酸掺杂水平(ADL,即每摩尔 PBI 重复单元所吸附的磷酸的摩尔数)。高的 ADL 通常赋予 PBI 高的质子传导率,提升其电化性能。2015 年, Liu 等^[23,24]基于 TAB 及大体积二羧酸 DA-2(图式 3)合成侧链悬挂苯基的 PBI-2,特性粘度为 1.56dL·g⁻¹(表 1),凝胶渗透色谱(GPC)分析表明其重均分子量(*M_w*)达 104kDa。热稳定性优异,*T_{d5%}*(样品失重 5%时的温度)达 536℃。PBI-2 膜制品 ADL 高达 24.6,200℃时质子传导率达 0.217S·cm⁻¹。2016 年, Li 等^[25]基于 TAB 及 DA-3(图式 3)合成侧链悬挂取代苯基的 PBI-3。*M_w* 达 118kDa, *T_{d5%}* 为 523℃。PBI-3 膜制品的 ADL 为 20.6,200℃时质子传导率为 0.165S·cm⁻¹。2016 年, Chen 等^[26]基于 TAB 及联苯基二羧酸 DA-4(图式 3)合成 PBI-4。特性粘度为 2.9dL·g⁻¹(表 1), *M_w* 为 300kDa;其热稳定性优异, *T_{d5%}* 达 540℃。PBI-4 膜制品的 ADL 为 9.5,160℃时质子传导率达 0.11S·cm⁻¹。2019 年, Geng 等^[27]基于 TAB 及含萘基二羧酸 DA-5(图式 3)合成 PBI-5,特性粘度为 0.90dL·g⁻¹(表 1)。PBI-5 膜制品吸酸量为 2.2mol H₂SO₄/PBI(每摩尔 PBI 重复单元所吸附的硫酸的摩尔数),断裂强度达 37.8MPa。2013 年, Benicewicz 等^[28]基于 TAB 及含茚满基二羧酸 DA-6(图式 3)制备了 PBI-6。特性粘度为 1.0dL·g⁻¹,膜制品的 ADL 达 7.4,180℃时质子传导率达 0.028S·cm⁻¹。

PBI 结构中引入大体积单元亦可赋予其多孔



图式 3 新型二羧酸结构式

Scheme 3 Chemical structures of novel dicarboxylic acid

表 1 PBI 的单体组分、溶剂体系及特性粘度

Tab. 1 The monomers and solvents and intrinsic viscosities of PBI

PBI	四胺单体	二羧酸单体	溶剂体系	特性粘度/ (dL·g ⁻¹)	PBI	四胺单体	二羧酸单体	溶剂体系	特性粘度/ (dL·g ⁻¹)
PBI-1	TAB	DA-1	多聚磷酸	0.74~1.29 ^a	PBI-25	TAB	DA-24	多聚磷酸	0.25 ^c
PBI-2		DA-2	伊顿试剂	1.56 ^b	PBI-26	TAB·HCl	DA-25		0.65 ^a
PBI-3		DA-3		1.59 ^b	PBI-27	TAB	DA-26		1.05~2.85 ^a
PBI-4		DA-4		2.90 ^c	PBI-28		DA-27		—
PBI-5		DA-5		0.90 ^a	PBI-29		DA-28		1.78 ^a
PBI-6		DA-6	多聚磷酸	1.00 ^a	PBI-30		DA-29		4.38 ^c
PBI-7		DA-7	伊顿试剂	—	PBI-31	TA-1	OBA		2.24 ^c
PBI-8		DA-32		—	PBI-32	TA-2			2.05 ^c
PBI-9		DA-8		—	PBI-33	TA-3			2.09 ^c
PBI-10		DA-9		多聚磷酸	1.15 ^a	PBI-34			TA-4
PBI-11		DA-10	0.90 ^a		PBI-35	TA-5			2.90 ^c
PBI-12		DA-11	2.20 ^a		PBI-36	TA-6	IPA	0.70 ^a	
PBI-13		DA-12	1.60 ^a		PBI-37		OBA	多聚磷酸	0.67 ^a
PBI-14		DA-13	伊顿试剂	1.70 ^c	PBI-38		DA-11	1.54 ^a	
PBI-15		DA-14	1.40 ^c	PBI-39	TA-7		DA-2	1.93 ^a	
PBI-16		DA-15	0.08~0.10 ^a	PBI-40		DA-30	伊顿试剂	1.59 ^a	
PBI-17	DA-16	0.19 ^d	PBI-41	DA-31		2.93 ^a			
PBI-18	DA-17	0.995 ^d	PBI-42	TA-8		多聚磷酸	1.20 ^a		
PBI-19	TAB·HCl	DA-18	1.33 ^a	PBI-43	TA-9		DA-11	0.50 ^a	
PBI-20	DA-19	多聚磷酸	1.00 ^a	PBI-44	TA-10		2.10 ^a		
PBI-21	DA-20		1.00~1.90 ^a	PBI-45	TA-7		DA-32	1.32 ^a	
PBI-22	DA-21		2.50~3.10 ^a	PBI-46		DA-33	伊顿试剂	2.00 ^a	
PBI-23	DA-22		1.30 ^a	PBI-47		DA-34	1.77 ^a		
PBI-24	DA-23	伊顿试剂	1.90 ^b	PBI-48		DA-35	2.11 ^a		

注: ^a 浓硫酸; ^b 二甲基亚砷; ^c 甲磺酸; ^d *N,N*-二甲基乙酰胺; ^e *N*-甲基吡咯烷酮

特性。2022 年, Abdulhamid 等^[29] 基于 TAB 及螺环二酸 DA-7(图式 3)制备了 PBI-7, 收率 93%。比表面积(BET)测试表明其比表面积为 500m²·g⁻¹, 远高于商业化 PBI 的 17m²·g⁻¹。2023 年, Jiao 等^[30] 基于 TAB 及含三蝶烯单元二酸 DA-32(图式 3)制备了 PBI-8, 收率 95%, *M_w* 达 235kDa。正电子湮灭寿命谱测试表明其膜制品的自由体积较大, 未负载磷酸前孔径为 6.4Å, 负载磷酸后约为

6Å, 数值均高于传统 PBI 膜制品。

1. 1. 2 卤代二羧酸

卤族元素具有良好的反应特性, 便于开展后修饰反应对材料进行改性, 较强的吸电子特性(尤其是氟元素)也赋予材料更丰富的性质, 在多种新能源场合中均表现出独特的优势。2009 年, Benicewicz 等^[31] 基于 TAB 及含全氟环丁基二酸 DA-8(图式 3)合成 PBI-9。膜制品的 ADL 达 50,

140℃时质子传导率达 $0.12\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。2010 年, Pu 等^[32] 基于 TAB 及全氟代二酸 DA-9(图式 3) 制备了 PBI-10, 特性粘度为 $1.15\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, 起始分解温度达 453℃。PBI-10 膜制品的 ADL 为 2.0, 其化学稳定性强, 膜制品置于芬顿试剂 48h 后无质量损失。

适当提高聚合物链段中氟原子占比可提高聚合物的热稳定性。基于 TAB 及全氟代二酸 DA-10(图式 3) 可制得 PBI-11^[32], 其特性粘度为 $0.9\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与 PBI-10 相比, PBI-11 结构中氟原子占比提高, 起始分解温度提升至 470℃。PBI-11 膜制品的 ADL 为 7.0, 150℃时质子传导率达 $0.031\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

1997 年, Saegusa 等^[33] 基于 TAB 及含三氟甲基二酸 DA-11(图式 3) 合成了 PBI-12, 其特性粘度为 $0.9\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。2009 年, Benicewicz 等^[35] 制备了 PBI-12, 其特性粘度提升至 $2.2\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $T_{\text{d}5\%}$ 达 535℃。高的特性粘度赋予膜制品高的吸酸性能, ADL 可达 30~40, 180℃时质子传导率达 $0.09\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。2006 年, Chuang 等^[34] 研究发现, PBI-12 膜制品的甲醇透过率为 $99\times 10^{-9}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 低于 Nafion 117 的甲醇透过率 ($1300\times 10^{-9}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)。2013 年, Benicewicz 等^[36] 基于 TAB 及 DA-12(图式 3) 合成了 PBI-13, 其特性粘度为 $1.6\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $T_{\text{d}5\%}$ 为 471℃, 溶解性能优于 *m*-PBI。该膜的化学稳定性强, 置于芬顿试剂 24h 后无质量损失。与 PBI-12 相比, PBI-13 中三氟甲基直接与苯环连接, 主链骨架更为刚性, 链段柔性降低, 在溶剂中溶胀性能降低, ADL 降至 10.7。

PBI 骨架中引入氟原子能增强其化学稳定性。2016 年, Chen 等^[26] 基于 TAB 及溴代二羧酸 DA-13(图式 3) 合成了 PBI-14, M_w 为 237kDa。膜制品置于芬顿试剂 216h 后质量损失为 26%。不同的是, 基于 TAB 及含三氟甲基二酸 DA-14(图式 3) 的 PBI-15, 其 M_w 为 197kDa, 该膜制品化学稳定性强, 置于芬顿试剂 216h 后质量损失为 5%。

1.1.3 含氮类二羧酸

PBI 对于酸/碱良好的负载能力主要归因于其咪唑环中 N/NH 功能基团。酸性条件下, N 功能基团结合质子使得苯并咪唑环呈电正性。碱性条件下, NH 功能基团脱质子使得苯并咪唑环呈电负性^[16]。在二羧酸单体中引入含 N 功能基团, 可进一步增强苯并咪唑环的功能性, 赋予 PBI 更好的性能。1991 年, Brock 等^[37] 基于 TAB 及咪唑

二羧酸 DA-15(图式 3) 制备 PBI-16, 产物收率 95%, 特性粘度 $0.1\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, 热分解温度高于 450℃。2012 年, Pu 等^[38] 制备了 PBI-16, 其特性粘度为 $0.08\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于聚合物分子量较低, 虽在 PBI 主链引入咪唑类含氮基团, 膜制品的 ADL 仅为 3.0, 150℃时质子传导率约为 $1.0\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 未达到提升其电化学性能的目的。2009 年, Liang 等^[39] 基于 TAB 及大体积咪唑二羧酸 DA-16(图式 3) 合成具备优异光学性质的 PBI-17。其特性粘度为 $0.19\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, M_w 为 47kDa。该膜热稳定性优异, $T_{\text{d}5\%}$ 达 601℃。PBI-17 溶液紫外最大吸收峰为 351nm, 荧光最强发射峰为 430nm, 荧光量子产率达 63%。2009 年, Vernekar 等^[40] 基于 TAB 及含三氮唑二羧酸 DA-17(图式 3) 以 97% 的收率合成了 PBI-18, 特性粘度 $0.995\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $T_{\text{d}5\%}$ 为 536℃, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 376℃。膜制品磷酸负载量达 175% (磷酸相对于干膜的质量分数)。2009 年, Kim 等^[41] 基于 3,3'-二氨基联苯胺盐酸盐 (TAB·HCl, 图式 1(b)) 及苯并咪唑基二羧酸 DA-18(图式 3) 制备了 PBI-19。反应收率 95%, 产物特性粘度为 $1.33\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $T_{\text{d}5\%}$ 为 530℃。苯并咪唑侧链的引入提升了聚合物的溶解性能及质子传导率。PBI-19 溶解性能优于具有同等特性粘度的 *m*-PBI。膜制品磷酸负载量 81 (wt)%, 180℃时质子传导率达 $0.16\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

引入吡啶基团的 PBI 通常具有更高的 ADL 及更强的抗氧化性, 也是一种改善 PBI 性质的有效策略。2005 年, Benicewicz 等^[42] 基于 TAB 及吡啶二酸 DA-19(图式 3) 制备了 PBI-2; 类似地, 采用溶液聚合法, 得到 PBI-21~PBI-23。研究发现, 单体纯度影响聚合物的分子量。采用未纯化的吡啶类二羧酸为原料开展聚合反应时, 聚合物的特性粘度均低于 $1.0\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。将二羧酸重结晶纯化后进行聚合, 聚合物的特性粘度提升至 $1.0\sim 3.1\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。PBI-22 膜制品的 ADL 达 20.4, 160℃时质子传导率达 $0.2\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。PBI-23 膜制品的 ADL 为 8.5, 160℃时质子传导率达 $0.1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 均展现优异电化学性能。2016 年, Fang 等^[44] 基于 TAB 及吡啶基二羧酸 DA-23(图式 3) 制备了 PBI-24, 特性粘度达 $1.9\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其化学稳定性强, 膜制品置于芬顿试剂 168h 后质量损失 9%。膜制品的 ADL 达 40, 160℃时质子传导率达 $0.083\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。2010 年, Ma 等^[43] 基于 TAB 及苯基吡啶二羧酸 DA-24(图式 3) 制备了 PBI-25, 特性粘度为

$0.25\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, 耐热性能优异, $T_{\text{d}5\%}$ 达 558°C 。2013 年, Yang 等^[45] 基于 TAB·HCl 及羟基吡啶二羧酸 DA-25 (图式 3) 合成了 PBI-26, 特性粘度为 $0.65\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $T_{\text{d}5\%}$ 为 525°C 。PBI-26 中吡啶及羟基均利于质子传导; 膜制品的 ADL 达 8.6, 180°C 时质子传导率达 $0.102\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

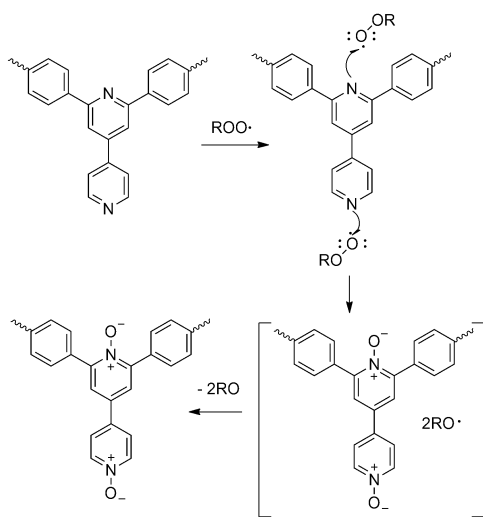
控制聚合物结构及分子量可调控其化学稳定性及电化学性质。2019 年, Berber 等^[46] 基于 TAB 及联吡啶二羧酸 DA-26 (图式 3) 合成了 PBI-27, 通过调控单体摩尔比及反应时间, 得到一系列特性粘度为 $1.05\sim 2.85\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 的聚合物, M_w 为 $48\sim 141\text{kDa}$ 。PBI-27 抗氧化性强, 结构相同时, 分子量越高, 抗氧化稳定性越强; 并且, 分子量越高, 质子传导率越高。PBI-27 膜制品的 ADL 为 10.5, 140°C 下质子传导率达 $0.015\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2016 年, Sun 等^[47] 基于 TAB 及含联吡啶二羧酸 DA-27 (图式) 合成了 PBI-28, M_w 为 1370kDa , $T_{\text{d}5\%}$ 为 520°C 。膜制品磷酸负载量 $342.7(\text{wt})\%$, 160°C 时质子传导率达 $0.0786\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。PBI-28 耐氧化性强, 推测吡啶 N 原子可与自由基反应, 形成吡啶 N-氧化物, 从而消除自由基对聚合物结构的破坏 (图式 4)。质谱及红外测试均检测到吡啶 N-氧化物, 佐证了作者提出的抗氧化机理。2012 年, Liu 等^[48,49] 基于 TAB 及二氮杂萘酮二羧酸 DA-28 (图式 3) 合成了 PBI-29, 产物收率 98%, 特性粘度 $1.78\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, T_g 为 402°C ; 其热稳定性优异, $T_{\text{d}5\%}$ 达 535°C 。二氮杂萘酮结构中的 N 及 O 原子有助于质子传导, 膜制品的 ADL 为 15.2, 160°C 时质子传导率达 $0.13\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。2019 年, Chen 等^[50] 基于 TAB 及苯并 [c] 噌啉二羧酸 DA-29 (图式 3) 合成了 PBI-30, 特性粘度为 $4.38\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其热稳定性能优异, $T_{\text{d}5\%}$ 达 674°C 。膜制品的 ADL 达 27, 160°C 时质子传导率达 $0.15\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

1.2 基于新型四胺制备的聚苯并咪唑

四胺类单体制备路线复杂, 单体极性大, 分离纯化难度较高, 因此新型四胺类单体报道相对较少。经典的四胺单体熔融温度高, 溶解性差, 新结构的四胺单体大多是在经典结构基础上引入极性大位阻官能团来改善溶解性, 进而改善聚合时的反应活性。

2016 年, Chen 等^[51] 合成新型四胺 TA-1~TA-3 (图式 5)。新型四胺中依次引入溴原子、苯环、三氟甲基取代苯环三类取代基。基于溴代四胺



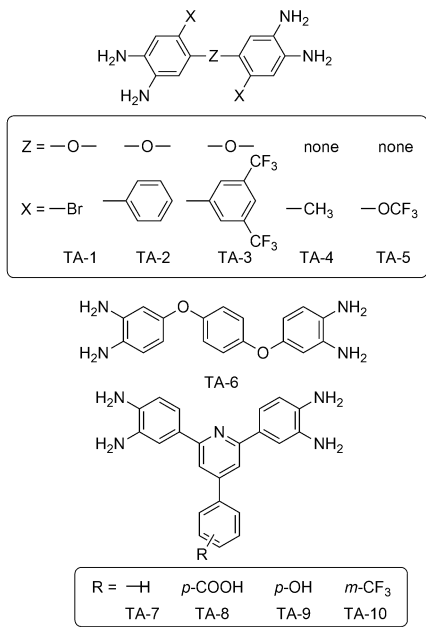
图式 4 PBI-28 可能的抗氧化机理

Scheme 4 Possible antioxidant mechanism of PBI-28

TA-1 及 4,4'-二苯醚二甲酸 (OBA, 图式 1(b)) 得到 PBI-31; 类似地, 可得 PBI-32 及 PBI-33 (表 1), 特性粘度为 $2.1\sim 2.2\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。热分解温度依次提升, PBI-33 的 $T_{\text{d}10\%}$ 最高, 达 521°C 。PBI-33 膜制品磷酸负载量 $199(\text{wt})\%$, 160°C 时质子传导率达 $0.053\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。2022 年, 他们^[52] 合成了新型四胺 TA-4、TA-5 (图式 5)。基于甲基取代四胺 TA-4 及 OBA, 可以 97% 的收率得到 PBI-34, 特性粘度为 $3.2\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, $T_{\text{d}5\%}$ 为 413°C 。膜制品的 ADL 为 9.4, 160°C 时质子传导率达 $0.047\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。类似地, 基于三氟甲基取代四胺 TA-5 及 OBA 可以 99% 的收率得到 PBI-35, 特性粘度为 $2.9\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于结构中引入了氟原子, 热性能大幅提升, PBI-35 的 $T_{\text{d}5\%}$ 达 516°C 。膜制品的 ADL 为 8.67, 160°C 时质子传导率达 $0.017\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

PBI 结构中引入多重醚键可增加聚合物链段的柔性, 促进聚合物的链段运动, 降低玻璃化转变温度, 从而提高聚合物的加工性能。2022 年, Kim 等^[53] 基于新型醚键四胺 TA-6 (图式 5) 及间苯二甲酸 (IPA, 图式 1(b)) 制备了 PBI-36, 产物收率 81%, 特性粘度为 $0.7\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, GPC 测试表明其数均分子量 (M_n) 为 74.4kDa 。由于 PBI 链段中醚键占比增高, 增加了链段的柔性, 因此热稳定性下降, 起始分解温度为 447°C 。DSC 测试表明其 T_g 为 346°C 。基于 TA-6 及 OBA, 可以 83% 的收率得到 PBI-37, 其特性粘度为 $0.67\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$, M_n 为 72.9kDa 。由于 PBI 链段中醚键占比进一步提高, PBI-37 起始热分解温度降至 376°C , T_g 降至 321°C , 显著低于具有相同分子量 *m*-PBI 的 T_g (高

于 400℃)。与 *m*-PBI 相比,此系列 PBI 的加工性能得到提升。



图式 5 新型四胺结构式

Scheme 5 Chemical structures of novel tetramine

1.3 基于新型二羧酸及新型四胺制备的聚苯并咪唑

PBI 结构中同时引入吡啶单元及大位阻基团,可达到提高化学稳定性、改善溶解性目的。改善的溶解性为 PBI 制膜提供便利,但膜制品负载酸时需调控酸的浓度,预防膜制品的溶解。2013 年,Jana 等^[54]基于苯基吡啶取代四胺 TA-7(图式 5)及三氟甲基取代二羧酸 DA-11 得到 PBI-38,其特性粘度为 1.54dL·g⁻¹,*T*_{d10%} 为 518℃。膜制品的 ADL 为 11,160℃ 时质子传导率达 0.01S·cm⁻¹。由于 PBI-38 溶解性优于传统 PBI,其在浓磷酸中溶解度也增大,膜制品浸泡在 60(wt)% 的磷酸溶液中易溶解,因此负载酸时需降低磷酸溶液浓度。

为降低新型 PBI 在浓磷酸中的溶解度,2021 年,Jana 等^[55]基于改良的二羧酸合成 PBI。新型二羧酸包括取代基为苯基的 DA-2、取代基为甲基的 DA-30 及取代基为三氟甲基苯基的 DA-31。分别将 TA-7 及新型二羧酸加入伊顿试剂中聚合,可以高于 90% 的收率得到 PBI-39~PBI-41。此系列 PBI 在浓磷酸中均具有良好稳定性,膜制品浸泡在 85(wt)% 磷酸中 72h,PBI-41 的质量损失最少,为 3%。此系列 PBI 膜制品的 ADL 为 16~22,180℃ 时质子传导率为 0.04~0.078 S·cm⁻¹。

通过修饰四胺结构,也可改善 PBI 在浓磷酸中的溶解性能。2018 年,Jana 等^[56]在 TA-7 上引入羧基,得到新型四胺 TA-8(图式 5),基于 TA-8 及 DA-11,可以高于 90% 的收率得到 PBI-42,其特性粘度为 1.2dL·g⁻¹。PBI-42 膜制品在 85(wt)% 磷酸中可稳定存在,达到改性 PBI 的目的。类似地,在 TA-7 结构中分别引入羟基、三氟甲基,可得到 TA-9、TA-10(图式 5)。将新型四胺分别与 DA-11 开展聚合反应,均可以高于 90% 收率得到 PBI-43、PBI-44,特性粘度分别为 0.5、2.1 dL·g⁻¹。PBI-43 与 PBI-44 均可在 70(wt)% 磷酸中稳定存在。

制膜时溶剂的选用影响膜制品的微观结构及性能。将 PBI-42 溶解在二甲基亚砜中制膜,膜制品的 ADL 为 13;将溶剂改为甲酸,膜制品的 ADL 增至 25。扫描电镜的截面扫描图显示通过甲酸溶剂制备的膜制品为多孔结构,利于磷酸的吸附。PBI-42 膜制品的 ADL 为 25 时,160℃ 下质子传导率达 0.12S·cm⁻¹。

通过改变 PBI 骨架结构的手段也可赋予 PBI 膜制品多孔结构特性。2022 年,Jana 等^[57]制备了三蝶烯取代二羧酸 DA-32、DA-33 及五蝶烯取代二羧酸 DA-34、DA-35(图式 3)。蝶烯的三维刚性结构赋予此系列 PBI 独特的多孔特性。基于 TA-7 及 DA-32 可制得 PBI-45,收率 89%。类似地,基于 TA-7 与 DA-33、DA-34、DA-35 可以 89%~98% 的收率得到 PBI-46~PBI-48(表 1)。此系列 PBI 重复单元中引入大体积基团,有效避免了聚合物链的紧密堆积,增强了其在有机溶剂(如 *N,N*-二甲基乙酰胺)中的溶解度。其热稳定性优异,*T*_{45%} 为 523~536℃。BET 测试表明此系列 PBI 比表面积较高,为 34~50 m²·g⁻¹,含五蝶烯结构的 PBI-48 比表面积最高,为 50m²·g⁻¹。蝶烯骨架的刚性结构使得 PBI 具有固有微孔,无需通过特殊造孔方法即可使其具备多孔特性,从而提高 ADL 及质子传输性能。PBI-45~PBI-48 的 ADL 为 20~32,180℃ 时质子传导率为 0.13~0.24 S·cm⁻¹。

2 新型聚苯并咪唑的应用

2.1 电池

2.1.1 高温质子交换膜燃料电池

HT-PEMFC 是一类工作温度在 100~200℃ 的能量转化装置,其具有加速的电极反应动力学、

高的 CO 耐受度及简化的水热管理等优点^[9], 获得研究者广泛关注。作为其重要组件, 新型质子交换膜材料的开发一直是研究热点。

PBI 膜制品负载磷酸后具有优异电化学性能, 展现出在 HT-PEMFC 领域广阔的应用前景。基于含取代甲基的 PBI-34^[52] 的单电池峰值功率密度最高, 达 $907\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。氟原子的引入可增强燃料电池性能。基于含溴的 PBI-14^[26] 的单电池开路电压 0.74V, 峰值功率密度 $494\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。将 PBI-14 中溴原子换为双三氟甲基取代苯环即 PBI-15^[26], 基于其的单电池开路电压 0.88V, 峰值功率密度达 $572\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 性能得到提升。含氮类 PBI 分子亦在燃料电池领域展现独特优势。基于含吡啶单元的 PBI-24^[44] 的单电池峰值功率密度达 $460\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。膜电极耐久性优异, 可稳定输出 900h 以上。基于含羟基吡啶单元的 PBI-26^[45] 的单电池峰值功率密度达 $570\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。基于含苯并[c]噻吩单元的 PBI-30^[50] 的单电池开路电压 0.89V, 160℃ 时峰值功率密度达 $691\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

PBI 膜制品的质子传导率与基于其的单电池性能不呈线性关系。PBI-12 膜制品^[35] 180℃ 时质子传导率为 $0.09\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 单电池峰值功率密度为 $430\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; 该团队制备的 PBI-13 膜制品^[36] 180℃ 时质子传导率为 $0.02\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 单电池峰值功率密度则为 $574\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。PBI 的结构、质子交换膜的结构及膜电极制备过程均对单电池性能产生影响, 需综合评判。

2.1.2 钒液流电池

钒液流电池是一类通过不同价态的钒离子相互转化实现电能的存储与释放的电池技术, 具有储能容量易调节、能量效率高、循环寿命长、安全性高等优点。将含萘基的 PBI-5^[27] 膜制品负载酸后组装至钒液流电池运行, 电池库伦效率高于 99%, 能源效率达 91%。

2.2 吸附分离

为缓解碳排放带来的环境问题, 实现对二氧化碳的吸附分离具有重要现实意义。含螺双茛满单元的 PBI-7^[29] 比表面积较高, 达 $500\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 可选择性吸附二氧化碳, 室温下二氧化碳/氮气选择性吸附比达 21。

氢气为清洁可再生能源, 氢气在医疗及工业中不可或缺, 实现对其的分离纯化或富集显得尤为重要。通过调节含三蝶烯单元的 PBI-8^[30] 膜制

品的磷酸负载水平, 可达到富集氢气(氢气/甲烷选择比为 7052)及纯化氢气(氢气/甲烷选择比为 5128)的目的。此外, 在混合气氛下, 该膜制品氢气渗透率为 46.7Barrer, 氢气/二氧化碳选择性吸附比达 16。

3 结论与展望

本文总结了过去十余年尤其是近年来新型 PBI 的制备、性质及应用, 包括基于新型二羧酸、基于新型四胺、基于新型二羧酸及新型四胺制备的 PBI。与传统 PBI 相比, 新型 PBI 结构种类丰富, 包括联苯、萘、茛满、螺环等芳香单元, 氟/溴等卤代芳香单元, 咪唑、三氮唑、吡啶、联吡啶、二氮杂萘酮、噻吩等含氮杂环单元, 蝶烯类三维刚性芳香单元。结构的多样性赋予 PBI 优异的性能。氢燃料电池方面, 基于新型 PBI 的单电池峰值功率密度达 $907\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 可实现稳定输出。钒液流电池方面, 基于新型 PBI 的钒液流电池库伦效率高于 99%, 能源效率达 91%。气体吸附分离方面, 新型 PBI 可分别实现选择性吸附二氧化碳、纯化氢气及富集氢气的目标。通过合理的结构设计, 新型 PBI 展现优异的热稳定性、氧化稳定性、选择性吸附分离、高的酸负载水平及质子传导特性。

然而, 受限于新型四胺及二羧酸单体制备路线的复杂性, 基于改变单体结构策略制备 PBI 的研究依然有限, 更多聚焦于通过接枝改性等手段实现 PBI 性能的提升。但开展接枝改性无疑延长了制备路线, 增加了实验耗时及成本。如何设计出价廉易得的单体结构, 通过温和的聚合过程, 得到分子量可控且性能优良的 PBI 仍是研究的要点与难点。新型 PBI 热分解温度大多高于 500℃, 耐热性能优异, 遗憾的是其在阻燃材料、耐热纤维等领域的应用暂未报道, 有待进一步探索研究。可以预见, 通过合理的结构设计得到的新型 PBI, 必将具备独特且优异的性质, 进一步拓展 PBI 在质子交换膜、阴离子交换膜、吸附分离、防火阻燃等方面的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Vogel H, Marvel C S. J. Polym. Sci. A, 1961, 50: 511~539.
- [2] Vogel H, Marvel C S. J. Polym. Sci. A, 1963, 1: 1531~1541.
- [3] Perry K A, More K L, Payzant E W, et al. J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 2014, 52: 26~35.
- [4] Hichner M A, Ghassemi H, Kim Y S, et al. Chem. Rev.,

- 2004, 104: 4587~4611.
- [5] Mecerreyes D, Grande H, Miguel O. Chem. Mater. , 2004, 16: 604~607.
- [6] Wainright J S, Wang J-T, Weng D, et al. J. Electrochem. Soc. , 1995, 142: L121~L123.
- [7] Maiti T K, Singh J, Majhi J, et al. Polymer, 2022, 255: 125151.
- [8] Bai Y, Wang S, Xiao M, et al. Prog. Chem. , 2021, 33 (3): 426~441.
- [9] Haider R, Wen Y C, Ma Z-F, et al. Chem. Soc. Rev. , 2021, 50: 1138~1187.
- [10] Wang K Y, Weber M, Chung T-S. J. Mater. Chem. A, 2022, 10: 8687~8718.
- [11] Hu L Q, Bui V T, Fan S, et al. J. Mater. Chem. A, 2022, 10: 10872~10879.
- [12] Bitter J H, Tashvigh A A. Ind. Eng. Chem. Res. , 2022, 61: 6125~6134.
- [13] Lu Y, Chen J M, Zhou H T. Mater. Rep. , 2009, 23(4): 56~60.
- [14] Ueda M, Sato M, Mochizuki A. Macromolecules, 1985, 18: 2723~2726.
- [15] Inoue S, Imai Y, Uno K, et al. Die. Makromol. Chem. , 1966, 95: 236~247.
- [16] Aili D, Yang J S, Jankova K, et al. J. Mater. Chem. A, 2020, 8: 12854~12886.
- [17] Wang X Z, Chen W T, Yan X M, et al. J. Power Sources, 2020, 451: 227813.
- [18] Xiao Y M, Shen X Y, Sun R X, et al. J. Power Sources, 2022, 543: 231802.
- [19] Wang S, Zhao C J, Ma W J, et al. J. Mater. Chem. A, 2013, 1: 621~629.
- [20] Kim H-J, An S, Kim J-Y, et al. Macromol. Rapid Commun. , 2004, 25: 1410~1413.
- [21] Iwakura Y, Uno K, Imai Y J. Polym. Sci. A, 1964, 2: 2605~2615.
- [22] Guan Y S, Pu H T, Wan D C. Polym. Chem. , 2011, 2: 1287~1292.
- [23] Feng P J, Liu Z, Liu S Y, et al. High Perfor. Polym. , 2013, 25: 697~704.
- [24] Li X B, Ma H W, Wang H L, et al. RSC Adv. , 2015, 5: 53870~53873.
- [25] Li X B, Ma H W, Shen Y C, et al. J. Power Sources, 2016, 336: 391~400.
- [26] Chen J-C, Chen P-Y, Lee S-W, et al. React. Funct. Polym. , 2016, 108: 122~129.
- [27] Geng K, Li Y, Xing Y, et al. J. Membrane Sci. , 2019, 586: 231~239.
- [28] Li X, Chen X M, Benicewicz B C. J. Power Sources, 2013, 243: 796~804.
- [29] Abdulhamid M A, Hardian R, Bhatt P M, et al. Appl. Mater. Today, 2022, 26: 101271.
- [30] Jiao Y, Liu M, Wu Q, et al. J. Membrane Sci. , 2023, 672: 121474.
- [31] Qian G Q, Smith D W, Benicewicz B C. Polymer, 2009, 50: 3911~3916.
- [32] Pu H T, Wang L, Pan H Y, et al. J. Polym. Sci. A, 2010, 48: 2115~2122.
- [33] Saegusa Y, Horikiri M, Nakamura S. Macromol. Chem. Phys. , 1997, 198: 619~625.
- [34] Chuang S-W, Hsu S L-C. J. Polym. Sci. A, 2006, 44: 4508~4513.
- [35] Qian G Q, Benicewicz B C. J. Polym. Sci. A, 2009, 47: 4064~4073.
- [36] Li X, Qian G, Chen X, et al. Fuel Cells, 2013, 13: 832~842.
- [37] Brock T, Sherrington D C, Tang H G. Polymer, 1991, 32: 353~357.
- [38] Guan Y, Pu H, Jin M, et al. Fuel Cells, 2012, 12: 124~131.
- [39] Liang Z M, Jiang X S, Xu H J, et al. Macromol. Chem. Phys. , 2009, 210: 1632~1639.
- [40] Potrekar R A, Kulkarni M P, Kulkarni R A, et al. J. Polym. Sci. A, 2009, 47: 2289~2303.
- [41] Kim S-K, Kim T-H, Jung J-W, et al. Polymer, 2009, 50: 3495~3502.
- [42] Xiao L, Zhang H, Jana T, et al. Fuel Cells, 2005, 5: 287~295.
- [43] Ma T, Li Y F, Zhang S J, et al. Chin. Chem. Lett. , 2010, 21: 976~978.
- [44] Fang J, Lin X, Cai D, et al. J. Membrane Sci. , 2016, 502: 29~36.
- [45] Yang J S, Xu Y X, Zhou L, et al. J. Membrane Sci. , 2013, 446: 318~325.
- [46] Berber M R, Nakashima N. J. Membrane Sci. , 2019, 591: 117354.
- [47] Sun G H, Han K F, Yu J H, et al. RSC Adv. , 2016, 6: 91068~91076.
- [48] Liu C, Li X P, Xu J, et al. Euro. Polym. J. , 2011, 47: 1852~1860.
- [49] Li X P, Liu C, Zhang S H, et al. J. Membrane Sci. , 2012, 423~424: 128~135.
- [50] Chen J-C, Hsiao Y-R, Liu Y-C, et al. Polymer, 2019, 182: 121814.
- [51] Chen J-C, Chen P-Y, Liu Y-C, et al. J. Membrane Sci. , 2016, 513: 270~279.
- [52] Chen P-Y, Chiu T-H, Lin F-J, et al. J. Membrane Sci. , 2022, 654: 120569.
- [53] Kim E-K, Jung J, Cho K, et al. Eur. Polym. J. , 2022, 162: 110900.
- [54] Maity S, Jana T. Macromolecules, 2013, 46: 6814~6823.
- [55] Harilal, Shukla A, Ghosh P C, et al. ACS Appl. Energy Mater. , 2021, 4: 1644~1656.
- [56] Sana B, Jana T. Polymer, 2018, 137: 312~323.
- [57] Harilal, Bhattacharyya R, Shukla A, et al. J. Mater. Chem. A, 2022, 10: 11074~11091.