

磺化聚苯醚质子交换膜的制备及其性能研究

周 莲^{1,2} 曹连兵³ 卢惠民² 李 龙⁴

(1.北京外国语大学,北京 100089;2.北京航空航天大学,北京 100191;
3.中国人民大学,北京 100872;4.中国中化集团有限公司,北京 100031)

摘 要 制备了一种磺化聚苯醚质子交换膜,通过控制磺化比例进行了优化。采用核磁共振及红外光谱测试确定了磺化产物,采用热失重分析仪和拉力机进行了热稳定性能及拉伸性能测试,并进行了尺寸稳定性计算及交流阻抗测试。结果表明:氯磺酸和聚苯醚物质的量之比为 0.45 时,磺化度为 40.69%的磺化聚苯醚(SPPO)为最佳,质子传导性能达 $7.13 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,尺寸稳定性及拉伸性能均优于 Nafion 117 膜,成本也较低,可作为质子交换膜或作为复合膜的基体材料。

关键词 磺化聚苯醚,磺化度,质子传导

Synthesis and property of SPPO proton conductive membrane

Zhou Lian^{1,2} Cao Lianbing³ Lu Huimin² Li Long⁴

(1.Beijing Foreign Studies University,Beijing 100089;2.Beihang University,Beijing 100191;
3.Renmin University of China,Beijing 100872;4.Sinochem Group,Beijing 100031)

Abstract A kind of sulfonated poly(2,4-dimethyl-phenylene oxide) (SPPO) proton conductive membrane was synthesized,which was optimal designed by adjusting the ratios of sulfonation.NMR and FT-IR were used to identify the products.Moreover,the heat stability and tensile strength were tested by TGA and tensile machine separately.The dimensional stability and proton conductivity were also detected.Results showed that the best SPPO membrane was made in the molar ratio 0.45 of chlorosulfonic acid /poly (2,4-dimethyl-phenylene oxide) (PPO) and the optimum degree of sulfonation was 40.69%.The proton conductivity of SPPO membrane reached $7.13 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.Meanwhile,the dimensional stability and tensile strength of low cost SPPO membrane were better than Nafion 117 membrane.In the future,the SPPO membrane could be applied to proton conductive membrane or the matrix materials of hybrid membrane.

Key words SPPO,degree of sulfonation,proton conduction

作为质子交换膜燃料电池的核心,质子交换膜的相关研究是非常关键的。其中,Nafion 系列膜的开发引发了质子交换膜燃料电池的研究热点^[1]。研究表明,Nafion 膜优良的质子传导能力与其微观两相分离结构^[2]有关。憎水性的 C—F 主链和带有一 SO₃H 基团的亲水性柔性侧链使得 Nafion 膜形成亲水相和憎水相两相分离的微观结构。这种微观结构有利于亲水的离子团簇相互交叠形成内部联通的水通道,为 H⁺ 的聚集和传输修建高速通路。但是制备 Nafion 系列膜的成本较高,氟化反应对环境有破坏性,而且其吸水后的溶胀率也比较大。这些缺点都限制了它的广泛应用。现如今,面对全氟磺酸型膜存在的问题,主要有两种解决办法:一种是对

现有的全氟磺酸型质子传导膜进行改进^[3-4];另一种是开发新型的非全氟化或非氟质子交换膜材料,如磺化聚苯醚(SPPO)^[5-6]和磺化聚醚醚酮(SPEEK)^[7]等。其中,非氟质子交换膜由于成本低和环境污染较小,是目前的研究方向之一。

作为非氟质子交换膜聚合物中的一员,磺化聚苯醚是与 Nafion 系列膜结构最为相似的聚合物。磺化聚苯醚主链苯环上带有憎水性的 1,4 位甲基和带有亲水性的磺化基团,以及主链苯环旁边柔性的醚。虽然磺化聚苯醚与全氟质子交换膜相比具有成本低、溶胀率小等特点。但是,随着磺化度的增大,磺化聚苯醚的力学性能会变差。本研究主要介绍了一种制备磺化聚苯醚质子交换膜的方法,并通过控

制磺化比例的方法得到了兼具优异质子传导性能和良好力学性能的膜材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

氯磺酸(ClSO_3H , 分析纯)、聚苯醚(PPO, $M_w \approx 400000$)、氯仿(CHCl_3 , 分析纯), Sigma Aldrich 公司; Nafion 117(厚度约 $180\mu\text{m}$), Alfa Aesar 公司。

电子天平(ME 型), Mettler Toledo 公司; 抽排装置, 充 Ar, 实验室自制; 磁力搅拌器(MR Hei-Standard 型), 德国 Heidolph 公司; 聚四氟乙烯(PTFE)模具($6\text{cm} \times 3\text{cm} \times 2\text{cm}$), 淘宝订做; 调平玻璃板($9\text{cm} \times 9\text{cm}$), Glass Shop 订做。

1.2 磺化聚苯醚(SPPO)的制备

整个反应过程在除水, 充惰性气体的条件下进行。采用氯磺酸作为磺化试剂, 干燥后的氯仿作为溶剂。在冰浴中, 首先将一定量的氯磺酸加入干燥氯仿中制成溶液。同时, 室温下, 用适量的干燥氯仿溶解一定量的 PPO 制成黄色透亮溶液。随后将稀释后的氯磺酸逐滴加入 PPO 的氯仿溶液中。滴加氯磺酸的过程中, 若出现沉淀即可停止反应, 滤去氯仿之后, 用甲醇溶解沉淀, 倒入培养皿中。如果体系仍为均一体系, 需继续反应 5h, 后用去离子水洗涤得到磺化产物。将上述两种情况下得到的磺化产物, 用去离子水洗至洗液呈中性, 40°C 真空烘箱中烘干 6h, 得到棕色产物。随着磺化比例的增大, 产物的棕色加深。

1.3 分析测试方法

采用核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$, Bruker Avance II 型, 400MHz , 四甲基硅烷 TMS 内标)分析试样化学结构; 采用红外分析测试仪(FT-IR, Nexus 670 型, 美国 Nicolet 公司)分析试样化学结构, ATR 和 KBr 压片, 扫描范围 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$; 采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Quanta 200F 型, FEI 公司)分析试样表面形貌, 电压 20kV , 表面喷铂; 采用热失重分析仪(TG, Netzsch STA 409 PC 型), 加热速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 氛围, 加热温度范围 $20 \sim 600^\circ\text{C}$; 采用交流阻抗仪(Princeton Applied Research Versa STAT3 型)测试试样的电化学性能, 双电极, 室温, 膜浸泡在去离子水中, 处于全湿状态; 采用拉力机(Mark-10 型)测试试样的拉伸性能, 室温, 干态膜, 拉伸速率为 $2.5\text{mm}/\text{min}$, 按式(1)计算。

$$\delta_t = P/(b \times d) \quad (1)$$

式中, δ_t 为拉伸强度, MPa ; P 为断裂载荷, N ; b 为试样宽度, mm ; d 为厚度, mm 。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图1为PPO与SPPO的FT-IR谱图。由图可见, 671cm^{-1} 处出现的强峰位为磺酸基中C—S键的伸缩振动吸收峰。初始PPO中S=O反对称伸缩峰在FT-IR谱图中为单一峰, 但随着磺化过程的持续进行, 体系中极性基团数目不断增加, 这些极性基团间的偶极-偶极相互作用逐步增强, 这些变化破坏了一 SO_3H 的对称性^[8], 使得S=O峰分裂为 1062cm^{-1} 和 1023cm^{-1} 多重峰。随着磺化反应的进行, 芳香醚C—O—C的伸缩振动峰与S=O的反对称伸缩振动吸收峰重合而使其发生蓝移, 从 1197cm^{-1} 移至 1190cm^{-1} 。

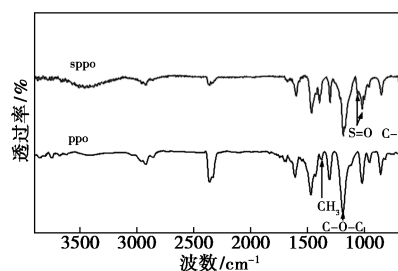


图1 PPO与SPPO的FT-IR谱图

图2为PPO与SPPO的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可见, 以聚合物的一个重复单元为例, 低场化学位移 $\delta 6.5$ 处为苯环上的氢, $\delta 7.3$ 处为 CHCl_3 上的氢, 高场 $\delta 2.0 \sim 2.2$ 处对应苯环上的甲基氢。磺化后, 峰的位移和个数均发生了变化。受吸电子基团

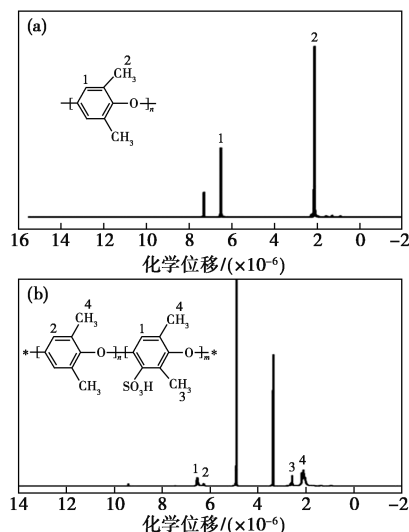


图2 PPO(a)和SPPO(b)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

—SO₃H 的影响,磺化后苯环上靠近—SO₃H 的氢峰向低场移动。低场区的峰对应磺化苯环和未磺化苯环上的氢。此外, δ 4.9 为水中的氢峰, δ 3.3 为残余溶剂甲醇中的氢峰。

通过 FT-IR 和 ¹H-NMR 分析可知,PPO 的磺化反应成功了。但随着磺化比例的增加,SPPO 的力学性能逐渐变差。为了使所得 SPPO 在具有优异质子传导性能的同时,其力学性能也可以满足应用要求,下一步需要确定最优的磺化比例。

2.2 磺化比例的优化

通过控制磺化剂用量可以得到具有不同磺化度的 SPPO。利用酸碱滴定法测定产物的磺化度。通过考察不同磺化度 SPPO 的质子传导性和拉伸性能,可以得到优异的磺化聚合物基体材料。

磺化剂用量对 SPPO 的磺化度(DS)和离子交换容量(IEC)的影响见图 3。由图可见,随着磺化剂用量的增加,磺化度与离子交换容量都呈现先增长,达到一个峰值再逐步减小的过程。这是因为作为亲电取代反应,磺化反应过程中链段的反应活性高低和磺化试剂的强度大小是影响其反应程度的关键因素。反应开始时,随着磺化剂用量的增加,磺化度增长明显,但是当磺化比例大于 0.6 [$n(\text{ClSO}_3\text{H})/n(\text{PPO})$] 之后,磺化度逐渐下降。这主要是由于随着磺化反应的进行,当磺化达到一定程度,主链上已有的磺酸基团对进一步的磺化反应产生了位阻效应,而且随着聚合物极性的增强,分子间氢键的相互作用不断变大,从而促使磺化产物从极性比较低的溶剂中析出^[8],阻止了反应的进一步进行。此时,再多滴加磺化试剂,也不能再提高磺化度。相反,过量的磺化试剂加速了聚合物的析出,使得磺化反应进行不充分,从而导致磺化度的降低。

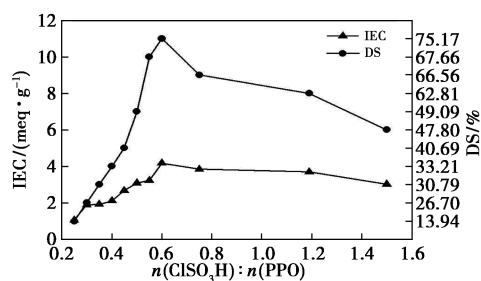


图 3 磺化剂用量对 SPPO 的 DS 和 IEC 的影响

磺化度对膜质子传导率及拉伸性能的影响见图 4。由图可见,SPPO 中起到质子传导作用的主要是磺酸根离子。随着磺化度的增加,磺酸根离子数量逐渐增加,质子传导性能逐渐增加。当氯磺酸

与聚苯醚物质的量之比为 0.45,离子交换容量为 2.67,磺化度为 40.69%时,SPPO 的质子传导膜可以达到 $7.13 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。但是随着磺化度的提高,复合材料的拉伸性能会逐渐降低。当磺化度为 40.69%时,磺化聚苯醚的拉伸性能达到 24.99MPa,而商业化 Nafion117 拉伸性能为 14.88MPa,能够满足应用条件。

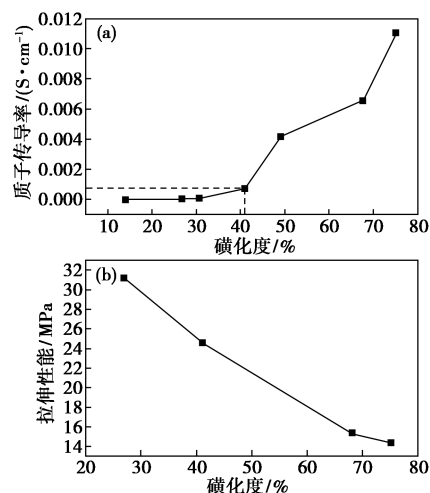


图 4 磺化度对膜质子传导率(a)及拉伸性能(b)的影响

2.3 SPPO 性能分析

2.3.1 热稳定性分析

SPPO 质子传导膜的 TG 曲线见图 5。由图可见,失重过程分为 4 个阶段,在室温到 120℃ 之间,为体系水分子的挥发,是体系吸水能力的体现;120~220℃ 为体系所用的溶剂二甲ethyl 酰胺(DMAc,沸点为 166℃)的挥发;220~325℃ 之间为 SPPO 中磺酸基的分解;325~460℃ 为聚苯醚分子主链结构的降解。500℃ 时,SPPO 的残炭量为 23.63%。

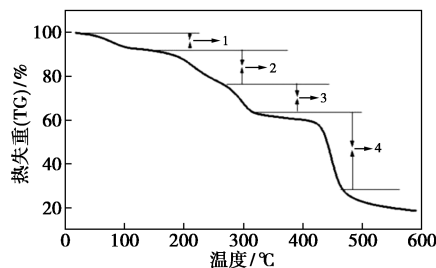


图 5 SPPO 质子传导膜的 TG 曲线图

2.3.2 吸水率和溶胀度计算

Nafion117 吸水率高,但是溶胀度也非常大,尺寸稳定性不佳,这也是目前限制其发展的原因之一。经过测试,在相同条件下,SPPO 的溶胀度为 2.96%,吸水率为 17.70%;而 Nafion117 溶胀度为 4.47%,吸水率为 15.67%。与商业 Nafion117 对

比,SPPO 质子传导膜的尺寸稳定性强,而且吸水率略高。

2.3.3 拉伸性能分析

同等条件下,常温干态 SPPO 膜的拉伸强度达 24.99MPa,略优于商业化 Nafion117 的拉伸性能(14.88MPa),说明其作为 Nafion117 的替代膜材料从拉伸强度上看是合格的。

2.3.4 SEM 分析

图 6 为 SPPO 质子传导膜的 SEM 图。由图可见,SPPO 为致密膜。

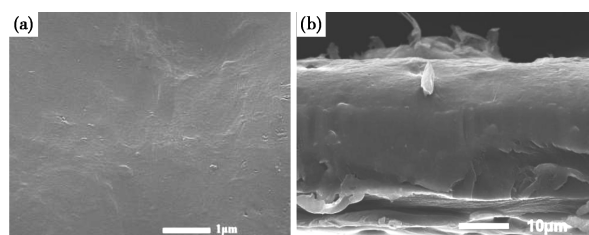


图 6 SPPO 质子传导膜的 SEM 图

[(a)质子传导膜表面图;(b)质子传导膜切面图]

3 结论

以氯磺酸为磺化试剂制备了 SPPO,并通过控制磺化比例进行了优化,所得 SPPO 膜具有较高的电导率、优异的热稳定性、较好的尺寸稳定性和吸水率,拉伸强度也能够满足应用要求,可视作有望取代商业化 Nafion117 的新型致密质子传导膜材料或作

为复合膜的基体材料。

参考文献

- [1] 黄倬,屠海令,张冀强,等.质子交换膜燃料电池的研究开发与应用[M].北京:冶金工业出版社,2000,20-22.
- [2] Mauritz K A, Moore R B.State of understanding of nafion[J]. Chemical Reviews,2004,104(10):4535-4586.
- [3] Jung M S J, Arges C G, Ramani V.A perfluorinated anion exchange membrane with a 1,4-dimethylpiperazinium cation[J].Journal of Materials Chemistry,2011,21(17):6158-6160.
- [4] Logette S, Eysseric C, Pourcelly G, et al.Selective permeability of a perfluorosulphonic membrane to different valency cations, ion-exchange isotherms and kinetic aspects[J].Journal of Membrane Science,2018,144(1-2):259-274.
- [5] Xu T W, Wu D, Wu L.Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO)-a versatile starting polymer for proton conductive materials(PCMs)[J].Process in Polymer Science,2008,33:894-915.
- [6] Yan X, Sun J, Gao L, et al.A novel long-side-chain sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) membrane for vanadium redox flow battery[J].International Journal of Hydrogen Energy,2018,43(1):301-310.
- [7] Kim S W, Choi S Y, Rhee H W.A novel SPEEK nanocomposite membrane with well-controlled sPOSS aggregation in tunable nanochannels for fast proton conduction[J].Nanoscale,2018,10(38):10.1039.C8NR04735A.
- [8] 刘逸枫.磺化聚苯醚基复合高温质子交换膜的制备及性能研究[D].上海:上海交通大学,2007.

收稿日期:2019-04-28

修稿日期:2019-07-16

(上接第 233 页)

参考文献

- [1] 严小妹,沈慧芳.耐盐性聚丙烯类高吸水性树脂的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(4):30-32.
- [2] 马斐,程冬炳,王颖,等.聚丙烯类高吸水性树脂的合成及吸水机理研究进展[J].武汉工程大学学报,2011,33(1):4-9.
- [3] 张小红,崔英德,潘湛昌.聚丙烯酸/海藻酸钠高吸水性树脂的制备及生物降解性能[J].化工学报,2005,56(6):1134-1137.
- [4] 潘鸽,吴广峰,李欣鹤,等.磺化聚苯乙炔纳米微球-聚丙烯酰胺杂化水凝胶的制备及性能[J].功能高分子学报,2017,30(4):457-463.
- [5] 顾文娟,陆亚明,张幼维,等.PMAA 纳米水凝胶的水相制备[J].功能高分子学报,2016,29(1):61-67.
- [6] Kiatkamjornwong S, Nuisin R, Ma Guanghui, et al.Synthesis of styrenic toner particles by spg emulsification technique[J].高分子科学(英文版),2000,18(4):309-322.
- [7] 乌兰.高吸水性树脂的吸水机理及制备方法[J].化学与粘合,2006,28(3):36-39.
- [8] 张亚涛,张林,陈欢林.聚(丙烯酸-丙烯酰胺)/水滑石纳米复合高吸水性树脂的制备及表征[J].化工学报,2008,59(6):1565-1570.
- [9] 安建科,刘毅,王爱勤.PSY-g-PAA/Na-MMT 复合高吸水性树脂的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附[J].功能高分子学报,2011,24(2):186-190.
- [10] 刘立华,刘冬莲,沈玉龙,等.聚丙烯酸钠/高岭土复合高吸水性树脂的制备及性能研究[J].南开大学学报:自然科学版,2017,50(6):79-84.
- [11] 王进,于善普,李旭东.超高吸水性树脂的吸水性和抗电解质性能的研究[J].印染,2000,26(9):16-18.
- [12] 陈密峰,张秀娟.反相悬浮共聚合合成耐盐快吸水性树脂[J].化工学报,2003,54(11):128-132.
- [13] Lim D W, Song K G, Yoon K J, et al.Synthesis of acrylic acid-based superabsorbent interpenetrated with sodium PVA sulfate using inverse-emulsion polymerization[J].European Polymer Journal,2002,38(3):579-586.
- [14] 胡灯,李琼,赵彦生,等.改性聚天冬氨酸/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)互穿网络吸水性树脂的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2016,32(10):30-35.
- [15] 刘丽君,张含,张雪莹,等.聚丙烯酸类互穿聚合物网络高吸水性树脂的合成[J].天津科技大学学报,2018,33(2):43-48.

收稿日期:2018-11-27

修稿日期:2019-12-20