

含甲基磺化杂萘联苯聚醚砜酮质子交换膜材料的合成与性能*

张守海 周 娟 邢东博 蹇锡高**

(精细化工国家重点实验室 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012)

摘 要 以4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)2,3-二氮杂萘-1-酮,3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氟苯甲酮和4,4'-二氯二苯砜为原料,利用亲核缩聚反应,通过改变磺化单体的含量,制备出一系列不同磺化度的杂萘联苯聚醚砜酮(SPPEK-DM). 采用FTIR、¹H-NMR表征了聚合物的结构,热失重分析仪研究了聚合物的耐热稳定性,以*N*-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂采用溶液浇铸法成膜研究该系列聚合物膜的性能. 结果表明,SPPEK-DM磺酸基的热分解温度在260℃以上,主链分解温度在410℃以上;膜的吸水率、溶胀率、离子交换容量和质子传导率均随着磺化度的增大而增大,磺化度为1.0的SPPEK-DM50的质子传导率达到 1.08×10^{-2} S/cm(85℃),且甲醇渗透系数为 2.06×10^{-7} cm²/s,低于Nafion117膜的甲醇渗透系数(2×10^{-6} cm²/s). 此系列膜的耐氧化性比较优异,可望用于质子交换膜燃料电池中.

关键词 二氮杂萘酮, 缩聚, 磺化, 质子交换膜

燃料电池作为21世纪的高科技产品,其研制与开发将推动整个电动汽车、潜艇及发电工业的迅猛发展. 质子交换膜燃料电池(PEMFC)运用了固态电解质高分子膜作为电解质,具有能量转化率高、低温启动、无电解池泄露、无腐蚀、寿命长等优点^[1,2]. 全氟磺酸质子交换膜是目前在PEMFC中唯一得到广泛应用的质子交换膜,具有机械强度高、化学稳定性好、质子电导率高等优点,但成本高,在低湿度或高温时质子传导性低,甲醇渗透系数高等缺陷不仅限制其进一步发展,还促进了非氟质子交换膜的发展^[3]. 聚芳醚砜酮具有耐热等级高,机械性能好,尺寸稳定性好等优异性能,在电气、电子、航天航空等领域得到了广泛应用^[4,5]. 磺化聚芳醚砜酮的制备有聚合物直接磺化和通过磺化单体进行聚合两种途径. 通过磺化单体直接聚合制备磺化聚芳醚砜酮不仅可以有效控制磺化度,而且克服了磺化改性引起的交联、降解等不足^[6].

含杂萘联苯结构的聚芳醚砜酮具有全芳环非共平面扭曲的分子链结构,这种结构赋予其既耐高温又可溶解的优异性能^[7~9],对其进行磺化改性后可望用于质子交换膜燃料电池. 高燕等^[10]成功的合成了含杂萘联苯结构的磺化聚醚砜酮质子交换膜材料,并对其性能进行了研究,该材料具有良

好的耐热性能和较高的质子传导率. 孟跃中等^[11]成功的合成了含甲基的磺化聚芳醚砜酮质子交换膜材料,该材料氧化稳定性相对有所提高.

本文采用磺化单体直接聚合得到磺化聚合物的方法,以二甲基杂萘联苯类双酚(DMDHPZ),与3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氟苯甲酮(SDFB)和4,4'-二氯二苯砜直接聚合,制备出一系列新型含甲基磺化杂萘联苯聚醚砜酮,并对磺化聚合物的结构及其膜性能进行了相关研究.

1 实验部分

1.1 试剂

4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)2,3-二氮杂萘-1-酮(DMDHPZ),3,3'-二磺酸钠-4,4'-二氟苯甲酮(SDFB),自制;4,4'-二氯二苯砜(DCS),太原化学工业集团有限公司化工厂;*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、无水碳酸钾、二甲苯购于天津市博迪化工有限公司;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)购于天津市大茂化学试剂厂;环丁砜购于辽阳光华化工有限公司.

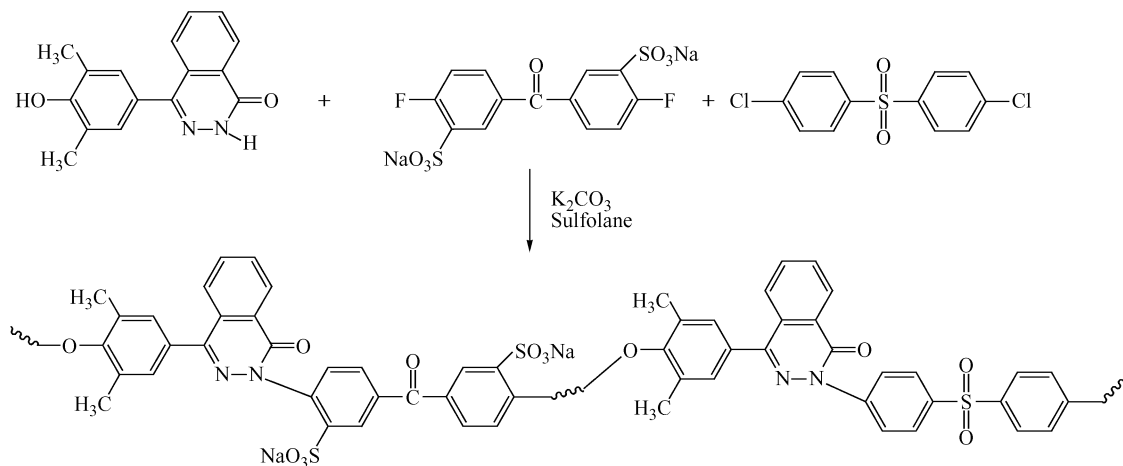
1.2 磺化聚醚砜酮的合成

以SPPEK-DM50(DS=1.0)为例,其操作过程如下. 在装有机械搅拌装置、分水器、球形冷凝管、温度计和氮气保护装置的100 mL的三口烧瓶

* 2009-02-23 收稿,2009-04-23 修稿;国家重点基础研究计划(973计划,项目号2003CB615700)和辽宁省自然科学基金项目(基金号20041076)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jian4616@dl.cn

中,加入 DMDHPZ 10 mmol (2.6629 g), SDFB 5 mmol (2.1114 g) 和碳酸钾 14 mmol (1.935 g), 以 10 mL 二甲苯为带水剂, 5 mL 环丁砜为溶剂, 160℃带水 3 h, 接着升温至 190 ~ 200℃反应 3 h,

然后降温到 140℃, 加入 DCS 5 mmol (1.4358 g) 和 2 mL 环丁砜, 带水 0.5 h 后升温至 190 ~ 200℃反应 20 h, 将反应混合物倒入水或丙酮中, 得到磺化聚合物, 收率为 94%。反应式如示意式 1 所示。



Scheme 1 Synthesis of SPPEK-DM

1.3 磺化聚醚砜酮膜的制备

将 1 g 所得磺化聚合物溶于 10 mL NMP 中配成质量分数为 10% 的溶液, 利用溶液浇铸法在玻璃板上刮制成膜, 60℃下烘 12 h 脱除溶剂, 接着将膜在 80℃的真空烘箱中放置 12 h. 然后将膜在 1 mol/L 的 H_2SO_4 中室温下浸泡 48 h 得到氢型膜, 以备用。

1.4 测试

以 DMAC 为溶剂, 于 30℃用乌式黏度计测定聚合物的比浓对数黏度; 用 NICOLET AVATAR 330 FTIR 红外光谱仪测定红外光谱; Varian NOVA 400 MHz 核磁共振波谱仪, 氘代二甲基亚砜 $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂, TMS 为内标来测试核磁共振谱; TGA/SDTA 851° 热失重分析仪, N_2 气氛, 升温速率 20 K/min 进行热性能测试; CHI600C 化学工作站。

2 结果与讨论

2.1 磺化聚醚砜酮的合成与表征

用不同摩尔比的 SDFB、DCS 和 DMDHPZ 通过亲核缩聚制备了具有不同磺化度 (SD) 的聚合物。从表 1 可以看出 SPPEK-DM 的比浓对数黏度都在 1.3 dL/g 以上, 说明得到了较高分子量聚合物。聚合物黏度随磺化度的增加呈现出先增大后

减小的趋势, 造成这种现象的原因可能是一方面, 在聚合物分子量相近时, 磺酸基团的增加将导致聚合物分子间相互作用力增大, 聚合物的比浓对数黏度随之升高。另一方面, 磺酸基是一强吸电子基团, 有利于亲核反应, 但其体积较大, 反应过程中空间位阻效应过大, 从而使 SDFB 的反应活性降低。上述两方面共同作用使聚合物的比浓对数黏度呈现先增大后减小的趋势^[12~14]。

Table 1 The data of sulfonated polymers

Polymer	SDFB	DCS	DMDHPZ	SD	η_{inh}^a (dL/g)
SPPEK-DM10	0.1	0.9	1.0	0.2	1.42
SPPEK-DM20	0.2	0.8	1.0	0.4	1.36
SPPEK-DM30	0.3	0.7	1.0	0.6	6.04
SPPEK-DM40	0.4	0.6	1.0	0.8	5.72
SPPEK-DM50	0.5	0.5	1.0	1.0	2.00

^a Measured at a polymer concentration of 5 g/L in DMAC at 30℃

图 1 为聚合物的红外谱图, 从图中可以看出, 1028 cm^{-1} 和 1083 cm^{-1} 处较强的吸收峰分别为磺酸基团中 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰和磺酸基团中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的非对称伸缩振动吸收峰, 1107 cm^{-1} 和 1316 cm^{-1} 处为砜基的振动吸收峰。随着磺化度的增大, 1028 cm^{-1} 和 1083 cm^{-1} 处的磺酸基团特征峰峰强度和峰面积都增大了, 这证明了磺酸基团被引入到聚合物主链中。

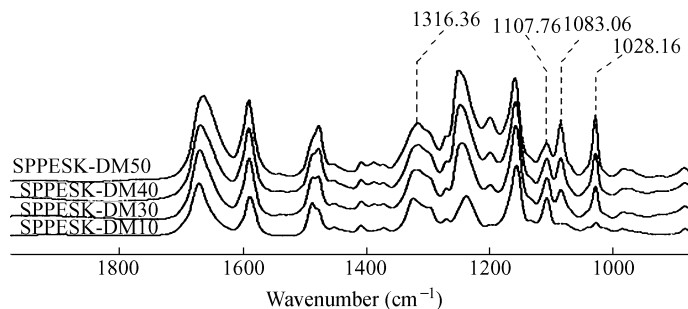


Fig. 1 FTIR spectra of SPPEsk-DMs

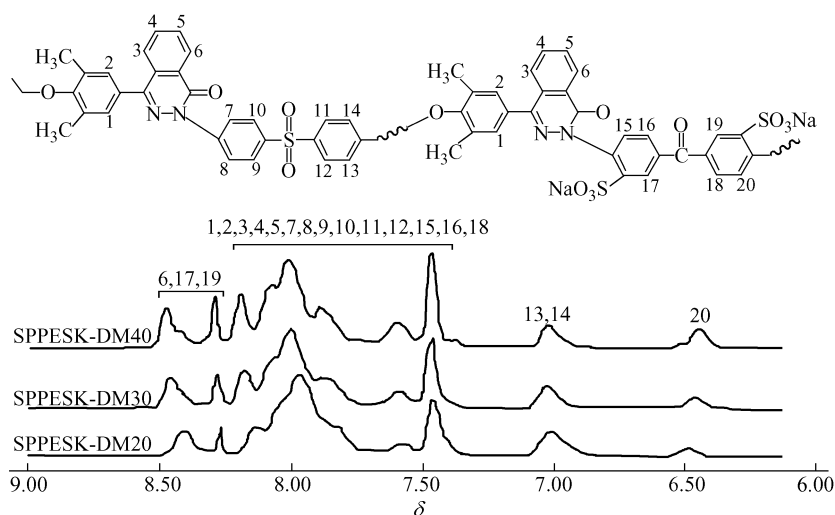
Fig. 2 ^1H -NMR spectra of SPPEsk-DMs

图2为磺化聚合物的 ^1H -NMR谱图, $\delta = 6.5$, 7.05 , $7.4 \sim 8.15$, $8.2 \sim 8.5$ 处出现了4组信号峰, 由于强的吸电子磺酸基团的存在, 使得 H17, H19 的吸收峰移向低场, 化学位移升高^[15], 二氮杂萘环上羰基邻位氢原子(H6)的化学位移也在最低场. 同时处于磺酸基间位和醚键邻位的氢原子(H_2O)的化学位移在 $\delta = 6.5$ ^[16]. 另外随着磺化度的增大, 最低场和最高场的信号峰强度有所增大.

2.2 磺化聚醚砜酮的热稳定性

图3为聚合物 SPPEsk-DMs 的热重分析曲线. 由于磺酸钠基团比磺酸基团具有更好的热稳定性, 所以钠盐型磺化聚醚砜酮比氢型磺化聚醚砜酮具有更高的热分解温度. 从图中可以看出, 钠盐型磺化聚醚砜酮只有一个热失重平台, 热降解温度出现在 420°C 左右, 是磺酸钠基团分解和聚合物主链的断裂造成的, 随着磺化度的增大, 开始发生降解的温度略有降低, 可能是由于磺酸钠基团含量增加及其强吸电作用导致磺化聚合物主链

热稳定性略有降低造成的. 与钠盐型磺化聚醚砜酮相比, 氢型磺化聚醚砜酮有两个热失重平台, 第一个失重平台出现在 260°C 左右, 降解温度随着磺化度的提高而略有降低, 是由磺化聚合物主链上磺酸基的分解造成; 第二个失重平台开始出现在 410°C 左右, 是聚合物主链的分解造成的. 磺化聚醚砜酮的初始热分解温度都高于 260°C , 满足燃料电池对质子交换膜材料的热性能要求, 说明此系列聚合物具有良好的热稳定性.

2.3 磺化聚醚砜酮膜的性能

对聚合物膜的吸水率, 溶胀率, 离子交换容量和耐氧化性进行了测试, 表2列出了聚合物膜的基本性能. 从表2可以看出, 磺化聚合物膜的吸水率和溶胀率均随着聚合物磺化度和温度的增加而增加, 通常认为亲水性的磺酸基构成亲水区, 随着磺化度的提高, 亲水区尺寸随之增大, 有利于膜的吸水, 从而吸水率和溶胀率随之增大. 此外, 当温度升高时, 聚合物主链的运动加快, 吸水的自由体积也增大, 使得聚合物膜在 80°C 时的吸水率和

溶胀率与室温相比均有增加^[17,18].

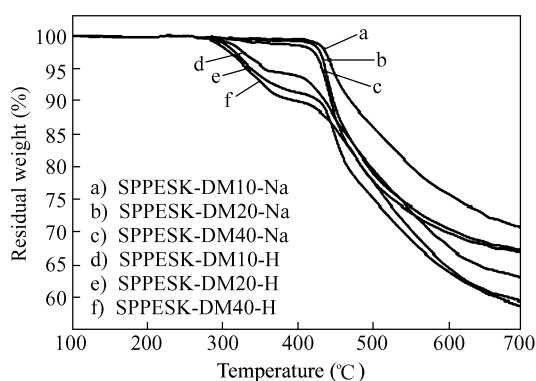


Fig. 3 TGA traces of SPPEK-DMs

Table 2 Water uptake, swelling ratio, oxidative stability and IEC of SPPEKK membranes

Polymer	Wateruptake (%)		Swellingratio (%)		IEC (mmol/g)		Methanol diffusion (cm ² /s)	Oxidative stability (h ⁻¹)
	25°C	80°C	25°C	80°C	Tit	Cal		
SPPEK-DM10	7.83	11.0	1.19	2.31	0.21	0.40	—	6.33
SPPEK-DM20	10.2	13.2	2.30	5.47	0.68	0.78	—	5.92
SPPEK-DM30	17.0	23.1	4.37	7.44	1.06	1.13	5.08×10^{-8}	5.83
SPPEK-DM40	26.8	39.0	5.20	10.1	1.33	1.46	1.06×10^{-7}	4.92
SPPEK-DM50	33.6	55.5	8.85	16.4	1.60	1.77	2.06×10^{-7}	4.33

采用文献^[19]的方法对膜进行甲醇渗透系数测试,测试结果列在表2中.从表中可以看出SPPEK-DMs膜的甲醇渗透系数随着磺化度的升高而增大,但是比Nafion117膜的甲醇渗透系数(2×10^{-6} cm²/s)低一个数量级^[19],表现出良好的阻醇性能.这种主要是由膜的微观结构所决定的,Nafion膜由具有强憎水性的全氟骨架和强亲水性的磺酸侧链组成,在有水的情况下,内部存在微观相分离,离子簇通过水分子形成的连续通道可传输质子,也可以运输甲醇等一些极性小分子,导致甲醇渗透系数增大.而SPPEK-DMs膜中磺酸基全部位于聚合物的主链中,受主链的束缚难于集中在一起形成相分离结构,因此甲醇渗透系数明显低于Nafion膜.

采用两电极法测试膜的质子传导率.由图4可以看出质子传导率随温度和磺化度的升高而增加.虽然SPPEK-DM系列膜的质子传导率与Nafion膜相比有一定的差距,但85°C以上时,SPPEK-DM50膜的质子传导率大于 10^{-2} S/cm,达到了质子交换膜的最低使用要求,说明具有较高的质子传导率,可望用于质子交换膜燃料电池中.

以酚酞为指示剂,用0.02 mol/L的NaOH溶液滴定膜中—SO₃H的含量,计算出膜的离子交换容量,其随着磺化度的增大而增加,但由表2可以看出,离子交换容量的测定值和理论值有所偏差,可能是在测试时间内离子交换不完全.

将膜浸泡在Fenton试剂(2×10^{-6} FeSO₄ + 3% H₂O₂)中测试膜在80°C时的断裂时间,表征膜的耐氧化性,由表2可见,随着磺化度的增加,膜的断裂时间减少,其耐氧化性降低.80°C时SPPEK-DM50膜的断裂时间在4.3 h以上,说明该系列磺化膜具有较好的氧化稳定性.

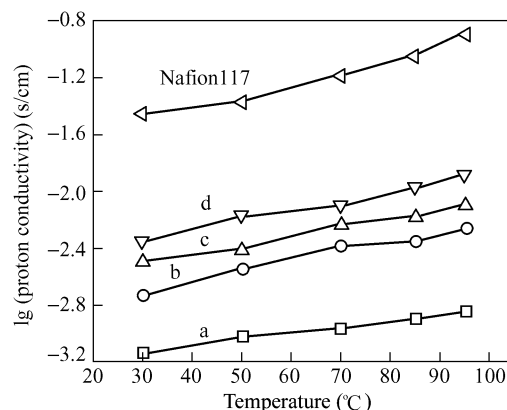


Fig. 4 The proton conductivities of SPPEK-DMs membrane

a) SPPEK-DM20; b) SPPEK-DM30; c) SPPEK-DM40; d) SPPEK-DM50

3 结论

以4-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)2,3-二氮杂萘-1-酮,3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟苯甲酮和4,4'-二氯二苯砜为单体,通过高温溶液缩聚反应成功制备出一系列磺化杂萘联苯聚芳醚砜酮(SPPEK-DMs)共聚物.SPPEK-DM膜具有较好的耐氧化性和尺寸稳定性,且吸水率、离子交换容量和质子传导率随着磺化度的增加而增大.

SPPEsk-DM50 在 95℃ 时的质子传导率为 $1.31 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, 达到质子交换膜的使用要求, 且甲醇渗透系数比 Nafion117 膜小一个数量级, 可望用于质子交换膜燃料电池.

REFERENCES

- 1 Wang Ying(王瑛), Huang Lizhong(黄黎中), Wang Yongli(王永立), Zhang Li(张力). Precious Metals(贵金属), 1997, 18(1): 49 ~ 54
- 2 Ralph T R. Platinum. Metal Rev, 1997, 41(3): 102 ~ 113
- 3 Vladimir N, Jonathan M, Hai J W, Jiu J Z. J Power Sources, 2007, 169: 221 ~ 238
- 4 Liu Yongjun(刘勇军), Song Caisheng(宋才生), Fu Changqing(付长清), Ye Shanghui(叶尚辉). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2005, 21(6): 98 ~ 100
- 5 Ge Jiaxin(葛家新), Ma Jun(马俊), Zhu Wenxuan(朱文炫). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程) 1995, 11(4): 88 ~ 92
- 6 Li Xianfeng(李先峰), Na Hui(那辉), Lu Hui(陆辉). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25(11): 2157 ~ 2160
- 7 Jian Xigao(蹇锡高), Chen Ping(陈平), Liao Gongxiong(廖功雄), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Wang Jinyan(王锦艳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 469 ~ 475
- 8 Chen Lianzhou(陈连周), Jian Xigao(蹇锡高), Zhu Xiuling(朱秀玲). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2002, 18(6): 55 ~ 57
- 9 Chen Lianzhou(陈连周), Jian Xigao(蹇锡高), Wang Zhiyuan(王植源). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2001, 17(4): 44 ~ 47
- 10 Gao Y, Gilles P R, Michael D G, Jian X G, Serguei D M, Wang K P, Serge K. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41: 2731 ~ 2742
- 11 Wang L, Meng Y Z, Li X H, Xiao M, Wang S J, Hay A S. J Membr Sci, 2006, 280: 108 ~ 115
- 12 Shuang L Z, Tie Z F, Zhi Y D, Cheng J Z, Hui N. J Membr Sci, 2006, 162: 51 ~ 57
- 13 Zhang Shouhai(张守海), Yang Daling(杨大令), Jian Xigao(蹇锡高). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2002, 12: 2382 ~ 2385
- 14 Mei Xuehua(梅学华), Zhang Shouhai(张守海), Jian Xigao(蹇锡高). Journal of Functional Materials(功能材料), 2008, 39: 1310 ~ 1312
- 15 Li X F, Na H, Lu H. J Appl Polym Sci, 2004, 94: 1569 ~ 1574
- 16 Zhang H Q, Li X F, Zhao C J, Fu T S, Shi Y H, Na H. J Membr Sci, 2008, 308: 66 ~ 74
- 17 Kim Y S, Wang F, Hickner M, Zawodzinski T A, McGrath. J Membr Sci, 2003, 212: 263 ~ 282
- 18 Li Hongzhe(倪宏哲), Wang Zhe(王哲), Chu Mingli(褚明利), Zhang Mingyao(张明耀). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (9): 868 ~ 874
- 19 Liu B J, Robertson G P, Kim D S, Guiver M D, Hu W. Macromolecules, 2007, 40: 1934 ~ 1944
- 20 Li X F, Liu C P, Lu H, Zhao C J, Wang Z, Xing W, Na H. J Membr Sci, 2005, 255: 149 ~ 155

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SULFONATED POLY(ETHER SULFONE KETONE)S CONTAINING 3,5-DIMETHYL PHTHALAZINONE MOIETIES AS PROTON EXCHANGE MEMBRANE MATERIALS

ZHANG Shouhai, ZHOU Juan, XING Dongbo, JIAN Xigao

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Liaoning High Performance Polymer Engineering Research Center,
Department of Polymer Science Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract A series of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) copolymers, SPPEK-DMs, with different degree of sulfonation (SD) were synthesized by polycondensation of 4-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2,3-phthalazinone, 3,3'-disulfonate-4,4'-difluorobenzophenone and 4,4'-dichlorodiphenylsulfone, which were potentially utilized as membranes in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). The high molecular weight sulfonated polymers (SPPEK-DMs) with the inherent viscosity ranged from 1.36 dL/g to 6.04 dL/g were obtained when the sulfonation degree of samples varied from 0.2 to 1.0. The yellow transparent membranes cast from *N*-methyl-2-pyrrolidone solutions of SPPEK-DMs were obtained. The chemical structure of the sulfonated polymers was characterized by FTIR and $^1\text{H-NMR}$, the thermo-behavior of polymers was also investigated by TGA, and the properties of the membranes were investigated too. The results indicated that the decomposition temperatures of the sulfonic group and the main chain in the SPPEK-DMs copolymers were above 260°C and 410°C respectively, which demonstrated the copolymers had excellent thermal stability. The water uptake, swelling ratio, ion exchange capacity and proton conductivity increased with increasing of temperature and SD. The proton conductivity of the SPPEK-DM50 with the SD of 1.0 was 1.08×10^{-2} S/cm at 85°C, which was considerably lower than that of Nafion 117, but would meet the lowest requirement in PEMFC application. The methanol permeability values of SPPEK-DMs membranes were lower than that of Nafion117. The oxidative stability of the SPPEK-DMs membranes was better than that of SPPEK or SPPEK membranes, and the expended time that membranes started to break into pieces at 80°C in Fenton's reagent was longer than 4.33 h.

Keywords Phthalazinone, Polycondensation, Sulfonation, Proton exchange membrane