

P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS 共聚物的合成表征^{*}

谭少博¹ 杨庆浩² 张志成^{1**}

(¹ 西安交通大学理学院应用化学系 西安 710049) (² 西安科技大学材料科学与工程学院 西安 710054)

摘 要 采用商业聚(偏氟乙烯-co-三氟氯乙烯)(P(VDF-co-CTFE))为原料,结合氢化反应、ATRP 和磺化反应系统合成了一系列聚(偏氟乙烯-co-三氟氯乙烯-co-三氟氯乙烯)-g-磺化聚苯乙烯(P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS)共聚物.重点研究了测试环境(如温度和相对湿度)、聚合物微观结构(接枝密度,接枝长度等)对聚合物形貌、吸水率和质子传导率的影响.研究表明,在接枝量相同的情况下,随着接枝密度的降低,聚合物的相分离更加明显,亲水相从孤岛型逐渐转变为部分连续型;聚合物的吸水率随磺酸基摩尔含量增加而提高;聚合物的质子传导率随着温度的提高和湿度的降低而降低;在较低温度下,聚合物的电导率随接枝密度的增加而降低,而在较高温度下,聚合物的电导率随接枝密度的增加而升高.组成优化的 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS 共聚物在 30~120℃ 和高湿度条件下,其质子传导率明显优于 Nafion112 膜.

关键词 质子交换膜,接枝共聚物,质子传导率

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种无温室气体排放的清洁能源,被寄希望于在未来替代化石能源,近年来在化学、物理学以及理论研究方面^[1~5]引起了相当大的研究兴趣.燃料电池中的关键部分是质子交换膜(PEM),也是燃料电池大规模工业化需要解决的关键部件之一.目前,性能最好的仍是杜邦公司上世纪开发的 Nafion 系列产品(如 Nafion112、115、117 等).虽然其综合性能非常优异,但是其高昂的价格以及高温和低湿度条件下质子传导率较低使得其应用受到限制.

20 世纪 60 年代,人们开始研究磺化聚苯乙烯(PS)^[6]质子交换膜,其制备方法简单,成本较低,但是其高吸水率导致体积膨胀率大.为了提高它的疏水性能,通过辐射引发苯乙烯自由基聚合结合磺化反应,可以将磺化聚苯乙烯接枝到含氟聚合物上(如氟化乙丙烯共聚物^[7]和聚偏氟乙烯^[8~10]聚合物).这种接枝共聚物体系的燃料电池寿命在 85℃ 下已延长到 5000 h^[11],其吸水率得到降低,同时质子传导率也得到提高.然而,这种聚合物结构和形貌很难控制和表征,因为辐射引发制得的共聚物的结构复杂,性能稳定性难以控制.随着原子转移自由基聚合反应(ATRP)在 1995 年被发现,这种方法也很快被应用于制备氟聚合物接枝苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯等聚合物^[12].进而,这些接枝共聚物被用于制备新的

PEM 材料,如文献[13]报道,通过链转移反应在制备 VDF/HFP 共聚物时在其末端引入 Cl 原子,通过进一步引发 ATRP 反应,制备嵌段共聚物 P(VDF-co-HFP)-b-SPS.由于通过链转移反应制得的氟聚合物的分子量比较低,因此其最终聚合物的综合性能较差,尤其是其耐水性较差.

本文采用具有高分子量的商业化 P(VDF-co-CTFE)为母体聚合物,通过氢化反应制备了具有不同 Cl 原子摩尔含量的氟聚合物,在此基础上引发 ATRP 反应制备了具有不同接枝密度、接枝长度以及接枝量的 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS 共聚物,系统研究了其接枝结构对其相分离、吸水、电导率等性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

四氢呋喃(THF)(市售分析纯,用前金属 Na 和二苯甲酮干燥处理);三丁基锡化氢(n -Bu₃SnH)(Sigma-Aldrich,97%,用前未处理);苯乙烯(市售分析纯,用前减压蒸馏除去阻聚剂);P(VDF-co-CTFE)(CTFE 含量为 6 mol%, M_n = 312000)(Solvay Solex 公司产 31008,未处理);CuCl(Sigma-Aldrich,分析纯试剂,用前未处理);浓硫酸、乙酸酐、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、1,2-二氯乙烷等均为市售

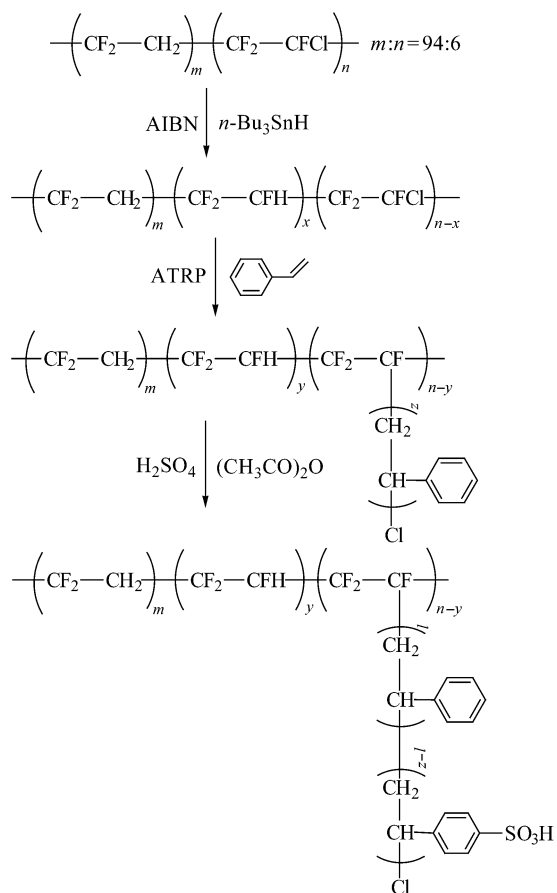
* 2009-11-20 收稿,2010-01-07 修稿;** 通讯联系人,E-mail:zhichengzhang@mail.xjtu.edu.cn

分析纯试剂,用前未处理.

1.2 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS 共聚物的合成

如示意 1 所示, P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS 的合成分为三步,首先是具有不同 CTFE 摩尔含量的 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) 共聚物的制备;其次是以这些共聚物为大分子引发剂,进行苯乙烯的 ATRP 聚合反应得到相应的 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-PS 共聚物;将所得的 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-PS 共聚物进行磺化反应即制得目标共聚物, P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS.

采用 CTFE 摩尔含量为 6% 的 P(VDF-co-CTFE) 共聚物为原料,通过部分氢化反应制备了一系列 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) 共聚物,具体实验方法如文献[14]描述,反应物投料和结果如表 1 所示.



Scheme 1 Synthesis route of P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS

P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-PS 共聚物的合成通过引发苯乙烯的 ATRP^[12] 方法进行,具体步

骤是在氮气保护的 100 mL 的三颈瓶中,将 2.0 g P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) 共聚物和 125 mg CuCl (1.3 mmol) 溶于 40 mL 除氧的 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP). 将一定量除氧的苯乙烯加入制备好的 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) 溶液中,同时将 500 mg 2,2-联吡啶 (BPy, 3.2 mmol) 溶解在 10 mL 的 NMP 中,在氮气保护下,用注射器注射到三口瓶中,并将反应瓶放入 120℃ 的油浴中磁力搅拌开始反应. 24 h 后,将其冷却至室温、暴露在空气中,终止聚合反应. 将反应混合物用丙酮稀释,再通过硅胶层以除去铜盐及其络合物,然后在甲醇中沉淀. 将得到的 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-PS 共聚物, 60℃ 下真空干燥至恒重用.

P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS 共聚物的制备过程按照文献[15]报道过程合成. 在氮气保护下,向装有滴液漏斗和冷凝器的 100 mL 三颈瓶中加入 40 mL 的 1,2-二氯乙烷和 2.0 g P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-PS,然后将混合物在搅拌下加热到 50℃,直至共聚物分散均匀. 将 3 mL 乙酸酐和 10 mL 1,2-二氯乙烷加入反应瓶中,该溶液在冰浴中冷却到 0℃,然后加入 1 mL 95% ~ 97% 的硫酸,得到乙酰硫酸溶液. 将得到的乙酰硫酸溶液用滴液漏斗快速的转移到 50℃ 的聚合物溶液中,磁力搅拌反应一定时间后,将反应物倒入乙醇/己烷 (50/50) 混合液中提取和沉淀,将得到聚合物用水洗涤至 pH = 7 并在真空下干燥至恒重即得到目标产物.

1.3 分析表征

¹H-NMR 谱图在 BrukerAM-300 波谱仪上获得;聚合物 DSC 谱图在 TA 公司 Q100 DSC 上以 10 K/min 的加热速率获得;聚合物热失重 (TGA) 曲线在 TA 公司 2950 上以 20 K/min 升温速率获得;聚合物的吸水率是由聚合物从绝对干重到吸水至恒重中吸收水分重量占绝对干重的质量百分比;透射电镜 (TEM) 照片由 JEOL JEM-1200 获得;聚合物采用 RuO₄ 染色;聚合物电导率通过 BekaTech 的四探针测试单元在交流电场中测得,其相对湿度由一定压力和温度下水的蒸汽压计算得出.

2 结果与讨论

2.1 聚合物合成与结构表征

如示意式 1 所示,本文通过对 P(VDF-co-CTFE) 进行氢化以控制其 CTFE 含量,进而改变

其接枝点密度,然后通过 ATRP 反应在其侧链接枝具有不同长度和支链密度的 PS 链,最后通过磺化反应在部分或全部苯乙烯单元中引入磺酸基.表 1 中列出了以 P(VDF-co-CTFE)(VDF/CTFE=94/6 mol%)为原料通过不同程度氢化反应得到的 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)三元共聚物及其制备条件.以 AIBN 为催化剂,通过共聚物中的 Cl 原子与三丁基氢化锡中的氢原子发生交换反应,实现共聚物的定量可控氢化,已经被广泛报道,是一种非常有效的制备三元共聚物方法.

Table 1 Synthesis of P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) with different molar contents of Cl atoms *

Run	P(VDF-co-CTFE) (g)	THF (mL)	AIBN (mg)	<i>n</i> -Bu ₃ SnH (mL)	VDF/TrFE/CTFE (mol%)
R1	5	70	70	1.10	94.0/5.2/0.8
R2	5	70	52	0.85	94.0/3.9/2.1
R3	5	70	35	0.60	94.0/2.6/3.4
R4	5	70	20	0.45	94.0/1.7/4.3
R5	—	—	—	—	94.0/0.0/6.0

* The reaction is carried out at 120℃ for 24 h.

表 2 中列出了以这些不同组成的三元共聚物为母体聚合物,采用 ATRP 反应进行 St 接枝聚合反应的结果以及接枝反应条件.由于聚苯乙烯含

量太低,最终所得到的磺化聚合物电导率很低,如聚苯乙烯含量太高,磺化聚合物的吸水率太高,甚至成为水溶性,因此只列出了聚苯乙烯含量适中的接枝聚合物.通过控制催化剂以及单体的用量,将聚苯乙烯的接枝量控制在 30~40 单元/100 氟聚合物单元,实验证明这个接枝量的磺化聚合物的综合性能最佳.

进而对表 2 中所列的接枝聚合物进行不同程度的磺化后,得到相对应的磺化聚合物如表 3 所示.

聚合物的组成通过核磁谱图进行表征,图 1 中给出了一个系列产物的¹H-NMR 谱图及其主要峰的归属.P(VDF-co-CTFE)起始聚合物的摩尔比为 94/6,所得到的氯化物的组成按照文献报道的方法,通过¹H-NMR 计算可得.进行接枝反应后,聚合物中苯乙烯单元的含量主要通过苯乙烯上苯环上氢原子的积分与 VDF 积分的比值再乘以 VDF 的摩尔含量即可得到,如表 2 所示.

从¹⁹F-NMR 上估算可知,在苯乙烯接枝过程中只有约 40% 的 Cl 原子参与了接枝反应,另外的 60% 的 Cl 原子中一部分没有发生反应,而另一部分则发生了向氢原子的链转移反应,由 CTFE

Table 2 Preparation of P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-PS with different grafting structures *

Run	VDF/TrFE/CTFE (mol%)	St (mL)	BPY (g)	CuCl (g)	VDF/TrFE/CTFE/St (mol%)	Branch Length (St units/Branch)	Graft Density (mol%)	Conversion (%)
R1-1	94.0/5.2/0.8	5.0	0.5	0.15	94.0/5.2/0.8/36.1	120	0.3	24.7
R2-1	94.0/3.9/2.1	3.2	0.5	0.10	94.0/3.9/2.1/29.4	37	0.8	30.8
R3-1	94.0/2.6/3.4	3.3	0.5	0.18	94.0/2.6/3.4/29.5	21	1.4	30.6
R4-1	94.0/1.7/4.3	3.4	0.5	0.24	94.0/1.7/4.3/28.1	17	1.7	27.8
R5-1	94.0/0.0/6.0	—	—	—	94.0/0.0/6.0/32.7	14	2.4	—

* 2 g of P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) and 40 mL of NMP was used and all the reactions were carried out at 120℃ for 24 h.

Table 3 Preparation of P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS with different grafting structures *

Run	VDF/TrFE/CTFE/St (mol%)	H ₂ SO ₄ (mL)	Acetic anhydride (mL)	Time (h)	DS ^a (%)	VDF/TrFE/CTFE/SSu/St (mol%)
R1-1-1	94.0/5.2/0.8/36.1	2.0	6.0	4.0	55.1	94.0/5.2/0.8/18.9/17.2
R1-1-2		3.0	9.0	9.0	100	94.0/5.2/0.8/36.1/0.0
R2-1-1	94.0/3.9/2.1/29.4	1.0	3.0	1.0	62.1	94.0/3.9/2.1/18.3/11.1
R2-1-2		1.5	4.5	3.0	86.3	94.0/3.9/2.1/25.4/4.0
R3-1-1	94.0/2.6/3.4/29.5	1.5	4.5	3.0	39.0	94.0/2.6/3.4/11.5/18.0
R3-1-2		3.0	9.0	3.0	88.9	94.0/2.6/3.4/26.2/3.3
R4-1-1	94.0/1.7/4.3/28.1	1.5	4.5	4.5	50.4	94.0/1.7/4.3/14.2/13.9
R4-1-2		3.5	9.0	13.0	94.7	94.0/1.7/4.3/26.6/1.5
R5-1-1	94.0/0.0/6.0/32.7	3.0	9.0	4.0	54.9	94.0/0.0/6.0/18.0/14.7
R5-1-2		4.0	10.0	8.0	81.7	94.0/0.0/6.0/26.7/6.0

* Reaction condition: 2 g P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-PS was dispersed in 50 mL of 1,2-dichloroethane, and the reactions were performed at 50℃ for 24 h. ^a DS: degree of sulfonation, the percentage of sulfonated styrene units among all the styrene units grafted

单元转为 TrFE 单元. 因此, 在表 2 中计算平均接枝长度时按照接枝苯乙烯单元总数除以实际参与的 Cl 原子进行计算得到, 而聚合物的接枝密度也是按照 CTFE 单元摩尔百分比的 40% 计算(如表 4 所示). 磺化后聚合物的组成计算是在接枝聚合物基础上进行的, 主要通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱图上磺化前后不同氢原子的积分比值获得, 具体方法如文献[14]所述.

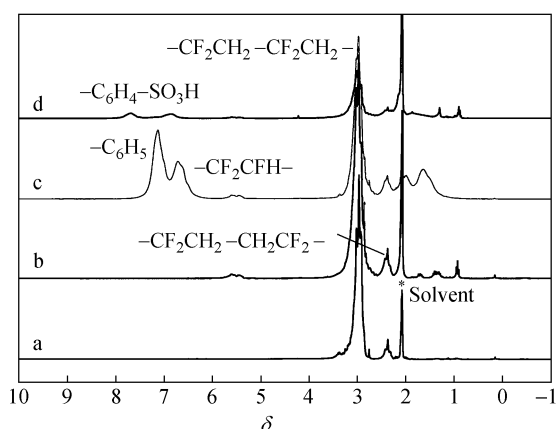


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra and the assignments of P(VDF-co-CTFE) (a), P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) (R1) (b), P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-PS (R1-1) (c) and P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS (R1-1-1) (d)

2.2 聚合物的相分离形貌分析

由于磺化后的共聚物中同时含有疏水相(氟聚合物主链)和亲水相(磺化聚苯乙烯侧链), 因而, 共聚物会表现出不同程度的相分离结构. 同时, 由于接枝密度和接枝链长度的不同也会导致聚合物相分离尺寸的差异. 采用 TEM 对不同接枝结构聚合物的微观相分离进行分析, 如图 2 给出了两种典型的 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS 共聚物(R5-1-2 和 R1-1-2)切面的透射电镜照片. 它们具有相同的 PVDF 主链, 相似的 SPS 含量(VDF/SSSt 约为 100/30), 但是接枝密度(分别为 0.4 mol% 和 1.4 mol%)和接枝长度(SSSt 单元分别为 79 和 26)不同. 接枝密度较高的聚合物中, 亲水相(视场中黑的部分)为孤岛型分散在连续的疏水相中, 其形貌与 Nafion 类似, 从其结构上来说, 接枝密度较高的聚合物也与 Nafion 更接近. 从 Nafion 的性能可知, 亲水相这种离散型分布使得聚合物的耐水溶胀性较好, 即聚合物的吸水率较低. 而当聚合物接枝密度较低, 即接枝链比较长时, 亲水相则形成较大规模的连续相, 呈层状与疏水相间隔, 其形貌与文献[16]报道的嵌段结

构聚合物类似, 可能是由于其聚合物链段结构与嵌段共聚物更为接近.

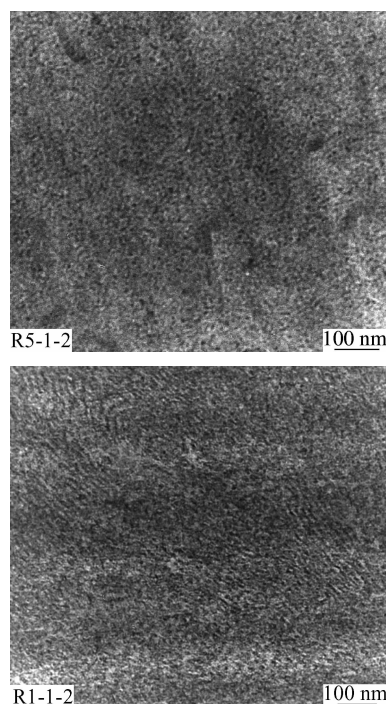


Fig. 2 The influence of grafting density on the morphology of sulfonated copolymers
Samples were R5-1-2 and R1-1-2.

2.3 吸水率

吸水率高是评价质子交换膜性能优劣的重要参数, 其计算方式为 25℃ 时聚合物由绝干态到饱和吸水过程中吸收去离子水的质量占干态聚合物质量的百分比. 适当的吸水率是磺酸基质子交换膜电导率的保证, 而同时过高的吸水率将导致聚合物尺寸稳定性和力学性能显著下降. 一般 Nafion 系列产品的吸水率为 30% 左右. 表 3 中的样品进行吸水率测定如图 3 所示. 横坐标为聚合物的离子交换容量(IEC), 以每克聚合物中所含有的磺酸基的摩尔数来表示. 对于所有的磺化聚合物来说, 随着磺化度的提高, 即 IEC 的提高, 其吸水率都在增加, 而且在达到某一 IEC 临界值时, 其增加幅度显著提高, 而在这个转折点, 聚合物的体积膨胀率也往往急剧增大. 另外, 对于 IEC 基本相同而接枝结构不同的聚合物来说, 即聚合物中 SPS 的总含量相同, 但是接枝密度和接枝链长度不同, 其吸水率的差别不大, 这说明室温下聚合物的相分离尺寸对其吸水率的影响不大, 而仅与磺酸基的含量密切相关.

与 Nafion112 相比, 在 IEC 相同的情况下, 磺

化接枝共聚物吸水率偏高,为 50% 左右,而 Nafion112 约为 30%. 主要与 Nafion 的结构有关, Nafion 为氟聚合物侧链的末端直接连接磺酸基,每一个侧链上只有一个磺酸基,相对分散,形成的亲水相尺寸较小. 而磺化苯乙烯共聚物中磺酸基连接在苯环上,相邻磺酸基之间距离较小,容易形成较大尺寸的亲水相,因此在相同 IEC 时,吸水率较高. 另外一个原因是 Nafion 中除了末端磺酸基外,从主链到侧链,所有的碳原子都被氟原子取代,其疏水性非常好;而本文制备的聚合物中主链上主要为偏氟乙烯单元,近一半的碳原子为 H 原子取代,另外,侧链上的聚苯乙烯单元都是碳氢结构,其疏水性与碳氟结构相比有一定差距,也会导致聚合物的耐水性较差.

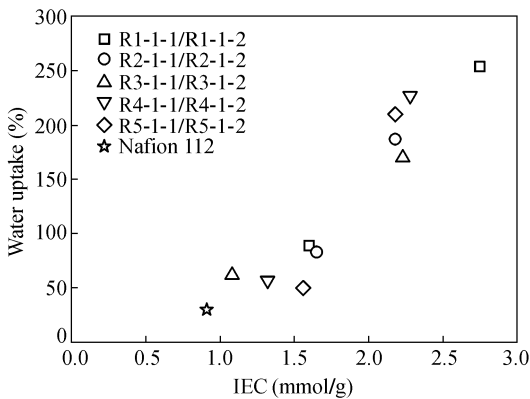


Fig. 3 Water uptake versus IEC for sulfonated graft copolymers in Tables 3

2.4 质子传导率

与大部分质子交换膜一样,P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS 共聚物薄膜的质子传导率取决于测试环境的温度和相对湿度. 图 4 中给出了样品 R1-1-2 分别在 30、80 和 120℃ 时不同湿度下测得的质子传导率,并与相同测试条件下 Nafion112 进行了对比.

随着温度的提高,Nafion112 的质子传导率基本呈线性增加,与文献报道一致. 不同的是,随着温度从 30℃ 提高至 80℃ 时,磺化接枝聚合物的质子传导率急剧增加,温度继续升高至 120℃ 时,质子传导率只有极少量的增加. 这主要是两种聚合物的结构不同所致,Nafion112 属于无规共聚物,其整体聚合物为无定形态,随着温度的提高聚合物链段的活动能力增大,使得质子的传导速率加快. 而由于样品 R1-1-2 的接枝密度较低,聚合物的相分离尺寸较大,氟聚合物主链仍为部分结晶

态,而磺化聚苯乙烯链则是处于玻璃态,在较低温度下,亲水相的链段运动较弱,当温度提高时其活动能力也是逐渐提高,而一旦达到其玻璃化转变温度,再升高温度对其链段活动能力的提高则变得非常有限,因此,其质子传导率也不会再有大的增加.

对于聚合物电导率随温度的提高还有另外一种解释^[17,18],认为传导率随温度增长归因于质子运动的活化能. 只要温度足够高,就能克服活化能,而温度的进一步升高对质子传导率的影响则小. 按照文献方法对 R1-1-2 膜和 Nafion112 膜在 100% 的相对湿度下,质子传导率的对数与温度 (1/T) 进行关联后,用近似阿累尼乌斯方程的处理方式得到,Nafion112 膜在 30 ~ 120℃ 下的活化能为 12.4 kJ mol⁻¹,而 B1-2 膜在 30 ~ 80℃ 和 80 ~ 120℃ 下的活化能分别为 12.9 kJ mol⁻¹ 和 3.9 kJ mol⁻¹. 基本不变的活化能可以解释 Nafion112 的质子传导率随温度升高持续增加,而在高于 80℃ 以后,大幅度降低的活化能则可以解释 R1-1-2 膜传导率增幅较小的现象.

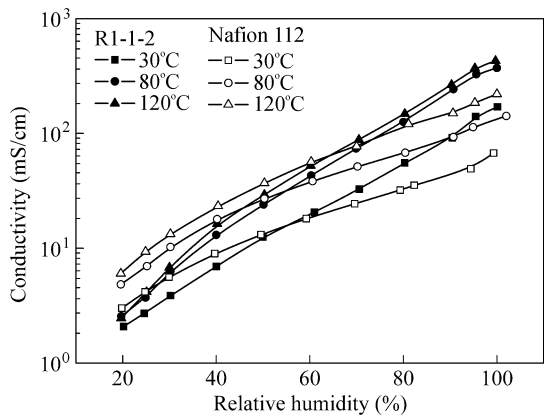


Fig. 4 Comparison of proton conductivity against relative humidity between R1-1-2 and Nafion 112 PEMs at 30,80 and 120℃

与多数质子传导膜一样,随着相对湿度的增加,磺化聚合物的传导率也增大,尤其是在相对湿度大于 50% 后,聚合物的质子传导率都有较大的提高. 在湿度低于 50% 时,Nafion112 的质子传导率高于样品 R1-1-2,而当相对湿度大于 50% 时,样品 R1-1-2 的质子传导率则远远高于 Nafion112. 这种转变可能与吸水率有关. 在高温和低湿度条件下,Nafion 膜中海岛型的亲水相结构可能更好的保留质子交换膜所吸收的水分子. 然而,在高湿度条件下,水含量不再是主要问题. 传导率主要与 IEC 有直接关系.

为了进一步了解聚合物微观相分离对薄膜质子传导率的影响,制备了一系列具有相近 IEC 值(约为 2.20 mmol/g)和不同接枝密度(0.8 mol%、1.4 mol%、1.7 mol% 和 2.4 mol%)的高分子量 P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS 共聚物,如表 4 所示.从前面的讨论可知,这些聚合物最大的不同之处在于微观相分离结构,随着接枝密度的降低,其相分离尺寸在增大.在低温(25℃)和高湿度(80%)下,当接枝密度从 0.8 mol% 增加到 2.4 mol% 时,质子传导率就会从 120 mS/cm 下降到 55 mS/cm.然而,在高温(120℃)和相近湿度(70%)下,将会发现完全相反的结果,即具有高接枝密度的聚合物表现出高质子传导率.具有相同磺酸基含量、低接枝密度、高接枝长度的共聚物会有较大尺寸的亲水相和较低的活化能.因此,这种聚合物在低温下显示出较高的传导率,并且在相对低的温度下很快达到最大值,甚至会有较高温度时传导率下降的现象^[16].而高接枝密度和低接枝长度的接枝共聚物的亲水相尺寸相对较小,活化能较高,因此在低温下质子传导率相对较低,随着温度的升高会持续增加,直到在相对高的温度下达到最大值,这类似于 Nafion 系列产品.

总的来说,具有高 IEC 值和低接枝密度(0.3 mol% 和 0.8 mol%)的高分子量磺化接枝共聚物,在高湿度和宽温度范围内更适于做质子交换膜,较高接枝密度(1.4 mol% 和 1.7 mol%)聚合物在较高温度下表现出较高的传导率,然而接枝密度太高(2.4 mol%)的共聚物会失去 PVDF 主链大

部分结晶性能,在高温下质子交换膜则失去大部分力学性能.

Table 4 The influence of grafting density on the proton conductivity of sulfonated polymers

Graft densities (mol%)	25℃@ 80% RH	Proton conductivity (mS/cm)	
		120℃@ 70% RH	120℃ @ 50% RH
0.8	120	55	7
1.4	82	130	14
1.7	70	139	25
2.4	55	—	—

3 结论

以商业 P(VDF-co-CTFE) 为母体聚合物结合氢化反应和 ATRP 反应制备并研究了一系列应用于质子交换膜的接枝共聚物,通过控制其接枝量、接枝密度等参数改变了最终聚合物的微观相分离结构.在不同条件下,测试了聚合物的吸水率、形貌及其电导率等性能,研究了接枝共聚物的微观结构对质子交换膜性能的影响.结果表明,具有低接枝密度和高 SPS 接枝长度的接枝共聚物能形成尺寸合适的微相分离结构,这种结构有效降低了临界 IEC 值,增加了膜的吸水率和电导率.而高接枝密度的共聚物,在高温显示出较高的电导率,由于其主链的结晶性被接枝所破坏,因此在高温下力学性能较差,并且在高 IEC 值下容易出现过度溶胀.总的来说,具有低接枝密度和高 IEC 值的接枝共聚物,更适于作为质子交换膜材料.

REFERENCES

1 Rikukawa M, Sanui K. Prog Polym Sci, 2000, 25: 1463 ~ 1502
2 Brandon N P, Skinner S, Steele B C H. Annu Rev Mater Res, 2003, 33: 183 ~ 213
3 Hickner M A, Ghassemi H, Kim Y S, Einsla B R, McGrath G E. Chem Rev, 2004, 104: 4587 ~ 4612
4 Li Qingfeng, He Ronghua, Jensen J O, Bjerrum N J. Chem Mater, 2003, 15: 4896 ~ 4915
5 Zhou Zhilian, Dominey R N, Rolland J P, Maynor B W, Pandya A A, DeSimone J M. J Am Chem Soc, 2006, 128: 12963 ~ 12972
6 Wiley R H, Venkatachalam T K. J Polym Sci Part A, 1966, 4: 1892 ~ 1894
7 Gupta B, Scherer G G. J Appl Polym Sci, 1993, 50: 2129 ~ 2134
8 Flint S D, Slade R C T. Solid State Ionics, 1997, 97: 299 ~ 307
9 Hietala S, Koel M, Skou E, Elomaa M, Sundholm F. J Mater Chem, 1998, 8: 1127 ~ 1132
10 Torkkeli M, Serimaa R, Etelaniemi V, Toivola M, Jokela K, Paronen M, Sundholm F. J Polym Sci Part B, 2000, 38: 1734 ~ 1748
11 Gubler L, Kuhn H, Schmidt T J, Scherer G G, Brack H P, Simbek K. Fuel Cells, 2004, (3): 196 ~ 207
12 Zhang M F, Russell T P. Macromolecules, 2006, 39: 3531 ~ 3539
13 Shi Z Q, Holdcroft S. Macromolecules, 2005, 38: 4193 ~ 4201
14 Wang Z M, Zhang Z C, Chung T C M. Macromolecules, 2006, 39: 4268 ~ 4271
15 Veriss R A, Sen A, Willis C L, Pottick L A. Polymer, 1991, 32: 1867 ~ 1874

16 Xu K, Li K, Khanchaitit P, Wang Q. Chem. Mater, 2007, 19: 5937 ~ 5945
17 Damay F, Klein L C. Solid State Ionics, 2003, 162-163: 261 ~ 267
18 Alberti G, Casciola M, Massinelli L, Bauer B. J Membr Sci, 2001, 185: 73 ~ 81

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS

TAN Shaobo¹, YANG Qinghao², ZHANG Zhicheng¹

(¹Department of Applied Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(²College of Material Science & Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054)

Abstract Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) have attracted considerable research interest for its advantages in cleaning energy such as no pollution and no warm house gas. Although the mostly investigated Nafion series products possess excellent properties, their low conductivity at high temperature and low humidity as well as their high cost is still limiting their application. In this work, a series of poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene-co-chlorotrifluorethylene)-g-sulfonated polystyrene P(VDF-co-TrFE-co-CTFE)-g-SPS copolymers with tunable graft densities and branch lengths are synthesized using commercial P(VDF-co-CTFE) via a route including partial hydrogenation, ATRP and sulfonation reaction. The structure and properties of these polymers are carefully characterized with NMR, TEM, water uptake and proton conductivity measurement. The influence of test condition and polymer construction on their properties has been well discussed. It has been shown that the graft density governs the phase separation of the resultant polymer, and therefore its water uptake and proton conductivity. The copolymer with low graft densities shows larger scale phase separation, higher water uptake and larger conductivity at low temperature. As temperature increases, the proton conductivity of the copolymer with low graft density increases. The copolymer with optimized composition exhibits even higher proton conductivity than that of Nafion-112 tested at a relative humidity over 50% in the same condition, temperature range 30 ~ 120℃. Therefore, it is expected to be an excellent PEM materials with low cost.

Keywords Proton exchange membrane (PEM), Graft copolymer, Proton conductivity