

含二氮杂萘酮结构磺化聚酰亚胺共聚物的合成及其膜性能研究*

潘海燕 梁勇芳 李健丰 朱秀玲** 蹇锡高 宣根海

(大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012)

摘 要 将磺化二胺单体 4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯-3,3'-二磺酸(BAPBDS),含二氮杂萘酮结构的二胺 1,2-二氢-2-(4-氨基苯基)-4-[4-(4-氨基苯氧基)-苯基]-二氮杂萘-1-酮(DHPZDA)和 1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTDA)进行缩合聚合反应,通过改变磺化二胺单体 BAPBDS 的含量,合成了一系列不同磺化度的聚酰亚胺(SPIs).采用 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 表征了聚合物的结构,热重分析仪(TGA)研究了聚合物的耐热稳定性.以间甲酚为溶剂,通过溶液浇铸法成膜研究了该系列聚合物膜的性能.结果表明,与其它磺化聚酰亚胺相比,该系列磺化聚酰亚胺的溶解性以及高温下(80℃)水解稳定性有较大提高.

关键词 磺化聚酰亚胺, 质子交换膜, 二氮杂萘酮, 水稳定性

质子交换膜是质子交换膜燃料电池(PEMFC)的核心技术之一.为克服现有的全氟离子膜如 Nafion[®] 成本高、不耐高温等缺点^[1,2],各国积极开发烃类膜包括聚磺酸基苯乙烯类^[3],磺化聚醚醚酮^[4],磺化聚砜^[5]、磺化聚醚腈酮^[6]、磺化聚酰亚胺等.其中磺化聚酰亚胺膜是一种性能优越,很有发展前景的质子膜.它具有优异的物理化学稳定性、耐热稳定性,优越的质子传导性,比较易于制备,价格低廉等^[7]优点.但是聚合物中酰亚胺环易受亲核试剂攻击导致其水解稳定性不佳,因此迫切需要合成高温水解稳定性好的磺化聚酰亚胺膜.

1,2-二氢-2-(4-氨基苯基)-4-[4-(4-氨基苯氧基)-苯基]-二氮杂萘-1-酮(DHPZDA)是本研究组开发的含氮杂环芳香二胺单体^[8,9].本文以自制的含有柔性结构的磺化二胺 4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯-3,3'-二磺酸(BAPBDS),DHPZDA,1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTDA)为单体采用高温溶液缩合共聚合反应合成了一类不同磺化度的六元环新型聚酰亚胺(SPIs),对其化学结构进行了表征,研究了该系列膜的含水率、离子交换能力、水稳定性及抗氧化性等性能.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

DHPZDA 自制^[9] BAPBDS 自制^[10];NTDA 化学

纯,北京马尔蒂科技有限公司;其它均为试剂级.用乌氏粘度计测定聚合物特性粘数.核磁共振波谱仪为 Varian INOVA 400 MHz,溶剂为氘代二甲基亚砜(DMSO- d_6),TMS 为内标.红外光谱是由日本 JASCO 公司生产的型号为 FTIR 430 光谱仪测得.热失重温度由 TGA/SDTA851e/1100 型热失重分析仪测定, N_2 气氛,升温速率为 10 K/min.

1.2 聚合物的合成与膜的制备

在氮气保护下向 100 mL 三口烧瓶中加入 BAPBDS、 Et_3N 以及间甲酚,开动搅拌待 BAPBDS 溶解后,再加入适量的 DHPZDA、NTDA、安息香酸,搅拌均匀.分别于 80℃ 反应 4 h,180℃ 反应 20 h.降温至 100℃,加入间甲酚稀释,倒入丙酮中沉降,有纤维状的沉淀析出,丙酮充分洗涤后置于真空烘箱中,60℃ 下烘干 20 h.聚合反应方程式如示意图 1 所示.

将所得聚合物配制成 5% 的间甲酚溶液,直接浇铸到玻璃板上,80℃ 下干燥 10 h 后剥离.然后将膜浸泡在 60℃ 的甲醇中 1 h,以除去残留的溶剂.在 1 mol/L HCl 中浸泡 48 h,使其由三乙胺盐形式转变为氢型膜.用去离子水洗涤,置于真空烘箱 150℃ 烘干 24 h.

2 结果与讨论

2.1 聚合物 SPIs 的合成与表征

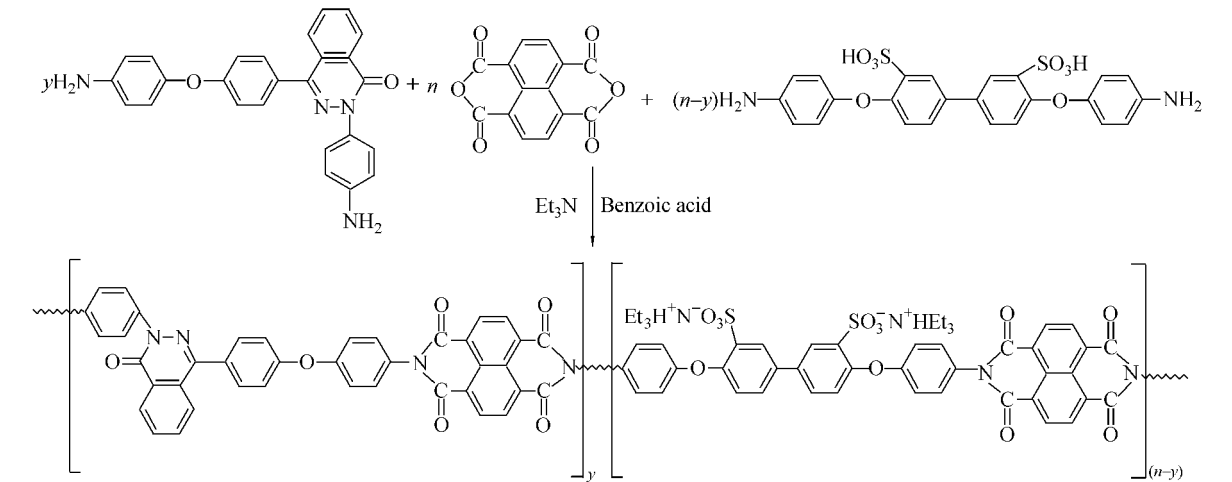
通过改变 BAPBDS 和 DHPZDA 的摩尔比调节

* 2006-09-30 收稿,2006-12-15 修稿 国家自然科学基金(基金号 50373005)及辽宁省自然科学博士启动基金(基金号 20021068)资助项目;

** 通讯联系人,E-mail: zhuxl@dlut.edu.cn

聚合物的磺化度,得到一系列 7 种不同磺化度的聚酰亚胺.该方法合成的是三乙胺盐形式的聚酰亚胺而不是质子型的.由表 1 可以看出,SPIs 的特性粘度在 0.41 ~ 1.00 dL/g 之间,聚合物成膜性能较好,说明其分子量较高.随着聚合物磺化度的增

大,SPIs 的特性粘度总体上呈现下降的趋势.这可能是因为磺酸基含量增加,空间位阻增大,反应活性下降.综合大分子链间库仑力的影响,推测该聚合反应中空间位阻效应应该占主导地位.



Scheme 1 Copolymerization procedure of sulfonated polyimide

Table 1 The inherent viscosity of SPIs

Polymer	SPI-20	SPI-40	SPI-60	SPI-80	SPI-100	SPI-120 ^b	SPI-140 ^b
[η] ^a (dL/g)	1.00	0.80	0.77	0.67	0.56	0.47	0.41

^a Measured at 25 °C in 95% H₂SO₄; ^b SPI-20 shows the SPI of 20% theoretical sulfonation degree, the same as the others.

磺化度为 80% 的 SPI 的¹H-NMR 中,出现了 5 组峰,两组在高场, δ 为 6.5 ~ 6.6 和 δ 为 7.0 ~ 7.2,两组在中高场, δ 为 7.3 ~ 7.7 和 7.8 ~ 8.2,另一组在低场 δ 位 8.5 ~ 8.7,其中单体 DHPZDA 和 BAPBDS 的两个—NH₂ 分别在 δ 为 5.10 和 4.99 的共振峰明显消失.图 1 为 SPI-20, SPI-80 和 SPI-140 的红外谱图.由图可以看出 1713 cm⁻¹和 1674 cm⁻¹的强吸收峰是聚酰亚胺基团中的羰基的吸收峰;1347 cm⁻¹为酰亚胺环中 C—N—C 的吸收峰;1084 cm⁻¹为磺酸基的伸缩振动峰,且从不同磺化度的 SPIs 红外谱图比较可以看出,随着磺化度的增大,该吸收峰的强度逐渐增大,因此该峰也可定量表示聚合物的磺化度.由此表明聚合物中磺酸基与亚胺环的存在,说明磺酸基已被引入聚合物分子链中.

2.2 聚合物的热稳定性

聚合物的热失重曲线是通过 TGA (40 ~ 700 °C)得到的.图 2 所示为 SPI-20, SPI-60, SPI-100 的热分解稳定曲线.从图中可以看出,这几种聚合物的热分解温度趋势是一致的.失重曲线大体上

有 3 个台阶,在 100 °C 左右出现的降解是磺化聚酰亚胺中所含水分的蒸发脱离;320 °C 左右发生的降解(T_2)是聚合物脱掉磺酸基;第三个降解温度(T_3)在 550 °C 左右,这是聚合物主链酰亚胺环的降解.这说明该系列聚合物具有较好的热稳定性. SPI-20 的 T_2 和 T_3 分别为 289 °C 和 576 °C, SPI-60 的为 361 °C 和 574 °C, SPI-100 的为 375 °C 和 542 °C.由此可见,随着磺化度的增大,磺酸基的分解温度 T_2 逐渐升高,而聚合物主链的热分解温

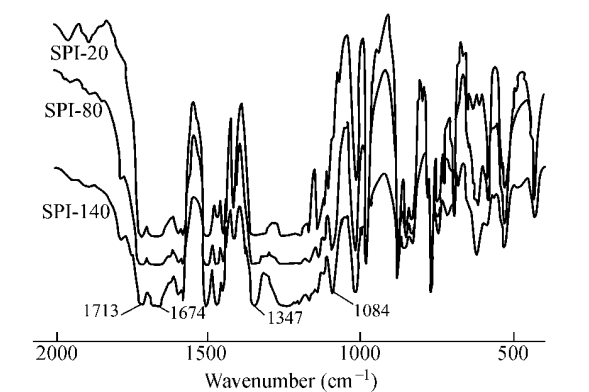


Fig. 1 FT-IR spectra of SPIs

度 T_3 则下降.这主要是因为磺酸基含量的增大,其分解温度 T_2 升高,而聚合物的分子量的降低则导致了 T_3 的降低.

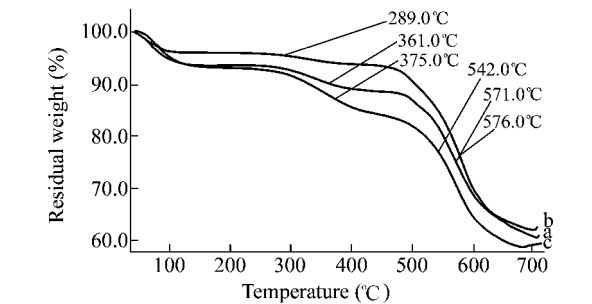


Fig. 2 The TGA curve of SPIs
a) SPI-20 ;b) SPI-60 ;c) SPI-100

2.3 聚合物的溶解性能

研究了该系列 SPIs 三乙胺盐型在各种通用溶剂中的溶解性能.结果表明,随着磺化度的增

加,聚合物的溶解性能也越来越好.而且当聚合物磺化度 $\geq 60\%$ 时, SPIs 可以溶于二甲基亚砷(DMSO), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)等溶剂中.而其它极性溶剂如乙醇、水、氯仿等对磺化聚合物的溶解能力很差.与 Watari^[6] 等合成的其它 BAPBDS 型磺化聚酰亚胺(磺化度 $\geq 100\%$, 仅溶于间甲酚)以及 4,4'-二氨基二苯醚-3,3'-二磺酸(ODADS)和 2,2'-对二氨基联苯二磺酸(BDSA)^[1] 型磺化聚酰亚胺相比,其溶解性能有了很大的提高.这主要是因为磺化聚酰亚胺分子中引入了含二氮杂萘酮结构的二胺 DHPZDA,其扭曲非共面的独特结构破坏了分子的重复规整度,增加了链的柔性^[8],从而提高了聚合物的溶解性能.

2.4 SPIs 膜的性能

表 2 所示为 SPIs 膜(氢型)的含水率,尺寸稳定性,离子交换容量(IEC)值以及水解稳定性,抗氧化性数据.

Table 2 Water uptake,swelling degree,IEC and stability of the SPIs membranes

Membranes	Thickness (μm)	Water stability (80 $^{\circ}\text{C}$, h)	Water uptake(%, W/W)		Swelling degree(%)		IEC(mmol/g)		Stability to oxidation (h)
			25 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$	25 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$	T	M	
SPI-20	50	> 1000	11.6	13.4	4.1	4.9	0.30	0.15	99
SPI-40	40	> 1000	13.8	19.0	4.4	6.7	0.59	0.40	73
SPI-60	40	864	15.6	25.2	5.2	7.7	0.88	0.71	46
SPI-80	50	816	19.7	30.3	5.7	9.3	1.15	0.95	13
SPI-100	50	486	23.3	33.6	6.5	11.2	1.42	1.18	11
SPI-120	50	42	27.6	36.2	7.1	12.1	1.67	1.37	7
SPI-140	40	41	28.9	38.2	10.7	13.8	1.92	1.61	5

T: Theoretical ; M: Measured

IEC 是膜进行离子转换的一种能力,可以定性的反映膜的质子导电性能.通过理论计算以及酸碱滴定法测定了不同磺化度膜的理论和实测 IEC 值,如表 2 所示.膜的 IEC 的实测值均小于理论值,这可能是因为磺酸基中的 H^+ 与外界溶液中的 Na^+ 不完全交换导致的.随着聚合物磺化度的增大,膜的 IEC 值也随之增大.当磺化度 $\geq 80\%$ 时,IEC 在 0.95 mmol/g 以上,高于 Nafion117 的 IEC 值(0.91 mmol/g).

应用干湿法测定了聚合物膜在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 下的含水率,如表 2 所示.可以看出,(1)相同温度下随着离子交换容量和磺化度的增加,膜的含水率呈现上升的趋势,这是亲水性基团磺酸基含量的增大所致;(2)聚合物膜的含水率随温度的升高而增大,这是因为随着温度升高,膜内分子链的运动加快,侧链上的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 可游移的程度增加,有

更多带 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的侧链运动进入离子簇结构,吸附了大量的水^[11].膜的尺寸稳定性用溶胀度来表示,随着磺化度的增大, SPIs 的溶胀率逐渐增大,25 $^{\circ}\text{C}$ 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 的溶胀率最大值仅为 10.7% 和 13.8% (此膜 IEC 为 1.61 mmol/g).与 Nafion117 (IEC = 0.91 mmol/g, 室温溶胀率 35%) 相比,溶胀率显著降低,这说明该系列聚酰亚胺膜具有优异的尺寸稳定性.

由于酰亚胺环在高温下容易水解生成酰胺酸,导致聚合物膜的机械性能降低,使其不能正常工作.研究表明,提高磺化单体的碱性以及聚酰亚胺主链的柔顺性均能提高其水解稳定性.本文设计合成的磺化聚酰亚胺中引入了磺化单体 BAPBDS,与其它磺化单体如 ODADS 相比,强吸电子效应的磺酸基的取代反应发生在联苯环上而不是氨基苯环上,这就使 BAPBDS 的碱性较强.

BAPBDS 的碱性和柔顺性的对称结构,均使 BAPBDS 型磺化聚酰亚胺具有优异水解稳定性^[10].膜的水解稳定性测试是将膜浸泡在 80℃ 的水浴中,测定膜变脆的时间 τ (轻轻弯曲就破裂).随着聚合物磺化度的降低膜的水稳定逐渐提高,磺化度为 100% 的 SPI 膜的断裂时间为 486 h, 40% 的 SPI 膜的水稳定性达到了 1000 h 以上,与其他 ODADS 和 BDSA 型^[1]磺化聚酰亚胺膜相比,

水稳定性得到了较大的提高.抗氧化性测试是将膜浸泡在芬顿试剂(含有 3×10^{-5} mol/L FeSO_4 的 30% 的双氧水),测试膜断裂的时间(评价标准同水稳定性).如表 2 所示,膜的抗氧化性随着聚合物磺化度的升高也呈现降低的趋势,磺化度较低的膜则显示出较好的抗氧化性能.该系列磺化聚酰亚胺膜的电化学性能研究正在进行中.

REFERENCES

1 Fang J,Guo X,Harada S,Watari T,Tanaka K,Kita H,Okamoto K I. *Macromolecules*,2002,35 9022 ~ 9028
2 Zeng Fandi(曾繁涤),Yi Huiyang(易回阳),Dan Xiaohong(谈晓宏). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,1997,(2) 131 ~ 135
3 Rikukawa M,Sanui K. *Progress of Polymer Science*,2000,25 1463 ~ 1502
4 Maria G, Ji X L, Li X F, Na H, Eric Hampsey J, Lu Y F. *J Memb Sci*,2004,234 75 ~ 81
5 Lufrano F,Gatto I,Staiti P,Antonucci V,Passalacqua E. *Solid State Ionics*,2001,145 47 ~ 51
6 Wang Guoqing(王国庆),Zhu Xiuling(朱秀玲),Zhang Shouhai(张守海),Liang Yongfang(梁勇芳),Jian Xigao(蹇锡高). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2006,(2) 209 ~ 212
7 Guo X,Fang J,Watari T,Tanaka K,Kita H,Okamoto K. *Macromolecules*,2002,35 6707 ~ 6713
8 Zhu X L,Jian X G. *J Polym Sci,Part A Polym Chem*,2004,42 2026 ~ 2030
9 Cheng L,Jian X G. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*,2000,22(3) 40 ~ 46
10 Watari T,Fang J,Tanaka K,Kita H,Okamoto K,Hirano T. *J Memb Sci*,2004,230 111 ~ 120
11 Dou Zhiyu(窦志宇). *Synthesis and study of properties of novel proton exchange membrane for fuel cell(新型燃料电池用质子交换膜的合成和性能研究)*. Doctoral Dissertation of Jilin University(吉林大学博士论文),2006

SYNTHESIS AND PROPERTY CHARACTERIZATION OF PHTHALAZINONE-BASED SULFONATED COPOLYIMIDES

PAN Haiyan, LIANG Yongfang, LI Jianfeng, ZHU Xiuling, JIAN Xigao, XUAN Genhai
(Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract A new kind of sulfonated copolyimides (SPIs) with higher hydrolysis stability containing both of naphthalene and phthalazinone moieties in polymer's main chain were successfully synthesized from 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3'-disulfonic acid (BAPBDS), 1,2-dihydro-2-(4-aminophenyl)-4-[4-(4-aminophenoxy)phenyl]-phthalazin-1-one (DHPZDA) and 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTDA) *via* direct polymerization, which are potentially utilized as proton exchange membrane in PEMFC. The obtained sulfonated polymers (SPIs) had high molecular weight with the inherent viscosity ranged from 0.41 to 1.00 dL/g in concentrated (95%) sulfuric acid when samples varied from 20% to 140% of sulfonation degree. The chemical structure of the SPIs was carefully characterized by FT-IR and ¹H-NMR, and the thermo-behavior of copolymers by thermalgravimeteic analysis (TGA) was also investigated. The yellow, transparent and tough membranes cast from *m*-cresel solutions of the SPIs were obtained, which were utilized to investigate the physicochemical properties of these new copolymers. The data demonstrated that the membranes had better solubility and hydrolysis stabilities than the other analogeous SPIs.

Key words Sulfonated polyimides, Proton exchange membrane, Phthalazinone, Hydrolysis stability