

一种杂环磺化聚芳醚腈酮质子交换膜材料的合成及表征*

王国庆 朱秀玲 张守海 梁勇芳 蹇锡高**

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

摘 要 用含二氮杂萘酮结构类双酚 DHPZ, 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮, 2,6-二氯苯腈以及 4,4'-二氟二苯酮, 通过缩合共聚合反应合成了一系列不同磺化度、高分子量的磺化聚芳醚腈酮. 聚合物特性粘数为 0.58~2.0 dL/g. 用红外光谱(FT-IR), 核磁共振谱($^1\text{H-NMR}$)表征了聚合物结构. 用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TGA)研究了聚合物的耐热性能, 研究表明其玻璃化温度(T_g)可达 352℃, 5% 热失重温度大于 500℃. 以 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂, 溶液浇铸法制备了聚合物膜, 并测定了膜的溶胀率以及质子交换能力. 结果表明, 与 Nafion 膜相比, 磺化聚芳醚腈酮膜在相同的质子交换能力条件下, 溶胀率显著降低.

关键词 二氮杂萘联苯酮, 直接缩合聚合, 聚芳醚腈酮, 质子交换膜, 磺化

质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于其高效、环保等优点受到研究者广泛关注. 质子交换聚合物电解质膜是燃料电池核心部件, 其价格和性能直接影响 PEMFC 的成本和性能, 是近年来研究的热点问题. 目前商用质子交换膜主要是杜邦公司开发的 Nafion 膜, 其性能优异, 但是存在价格昂贵、高温下质子传导能力下降以及甲醇渗透系数高等缺点. 因此研究可在高温下运行、电池性能好、成本较低的磺化高性能树脂膜受到广泛关注^[1-5]. 但是存在于大部分改性树脂膜中的一个共同缺点是, 在拥有合理的质子交换能力下, 膜的溶胀率太高, 导致膜的尺寸稳定性、强度等性能降低, 进而影响质子交换膜的直接应用^[6].

本课题组已经研究了含二氮杂萘酮结构的高性能聚芳醚^[7,8]、磺化改性聚醚酮^[9]等. 本文通过直接缩合聚合反应, 设计合成一类含极性氟基基团的二氮杂萘联苯型磺化聚芳醚腈酮(SPPENK), 获得了不同磺化度高分子量聚合物. 研究表明, 极性氟基能增加大分子链间作用力进而改善了膜的尺寸稳定性, 同时氟基具有潜在交联活性. 新质子膜具有较高的质子交换能力, 是很有前途的燃料电池质子交换膜材料.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二氮杂萘联苯酮类双酚(DHPZ), 大连宝力摩新材料有限公司. 2,6-二氯苯腈(DCBN), 扬州精

细化工厂. 4,4'-二氟二苯酮(DFB), 市售. 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮(SDFB), 按照文献^[10]合成. 其它试剂均为分析纯. 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砷 DMSO- d_6 , TMS 为内标. 聚合物红外光谱是由日本 JASCO 公司生产的型号为 FT/IR-430 光谱仪测得. 用日本理学(Rigaku)电机株式会社生产的型号为 D/Max 2400 X-射线衍射仪测得聚合物的形态. NETSCH/202 DSC 测定聚合物玻璃化转变温度(T_g), 聚合物热失重温度由 TGA/SDTA 851e/1100 型热失重分析仪测定, N_2 气氛, 升温速率为 10 K min^{-1} .

1.2 聚合物制备

以二氮杂萘联苯酮类双酚、4,4'-二氟二苯酮、3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮和 2,6-二氯苯腈的投料摩尔比为 10:4:4:2 聚合反应为例, 方法如下将 20 mmol DHPZ, 8 mmol SDFB 和 4 mmol DCBN 加入到 100 mL 的三口烧瓶中, 装上机械搅拌, 高纯氮通气管和一个下端连接分水器的冷凝回流装置, 加入一定量的碳酸盐, 16 mL *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂. 加入 8 mmol DFB 升至反应温度, 反应至预定粘度. 反应结束后, 将聚合物慢慢(成细流状)倒入到冷水中, 凝结成条状固体. 将固体烘干, 即为粗产品 9.5 g, 产率 98%. 粗产品需要用热水反复洗涤以除去无机盐, 然后将聚合物过滤, 在真空烘箱中烘 48 h. 反应方程式如图 1 所示.

*2004-09-21 收稿, 2005-01-02 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50373005 资助项目), 国家“973”基础研究计划项目(项目号 2003CB615700); ** 通讯联系人, E-mail: jian4616@dl.cn

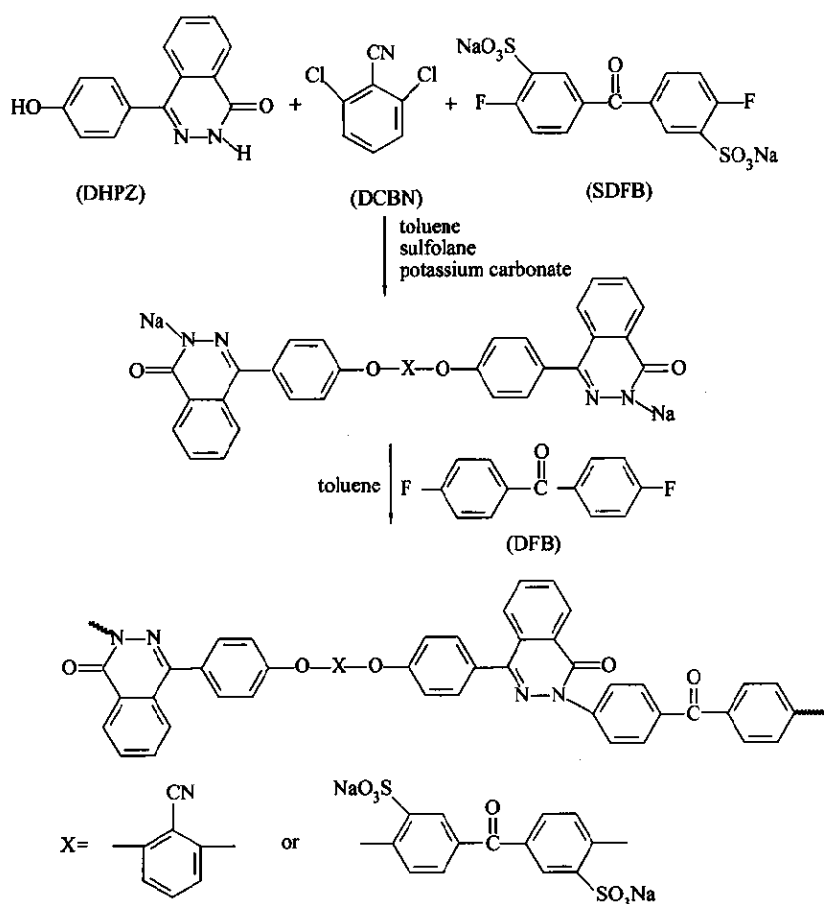


Fig. 1 Synthesis of SPENKs

2 结果与讨论

2.1 聚合物合成及表征

2.1.1 聚合物合成 由于 DHPZ 类双酚单体的两个参与反应的活泼氢所处的位置不同,导致反应活性具有非对称性,羟基上的氢反应活性要大于与氮直接相联接的氢.因为 2,6-二氯苯腈和 3,3'-二磺酸钠基-4,4'-二氟二苯酮由于空间位阻等因素其亲电反应活性并不高,和 DHPZ 双酚直接聚合得不到高分子量的聚合物,所以采用加入活性较高的二氟二苯酮的共聚合反应工艺,获得了高分子量不同磺化度的聚芳醚腈酮共聚物(磺化度定义为,聚合物中每个链节平均所含磺酸基团的个数).实验结果如表 1 所示.

由表 1 可以看出,当聚合体系中 DCBN 含量相同时,聚合物特性粘数(1~5 号)随着聚合体系中 SDFB 含量增加有先升高后降低的趋势,当 SDFB 摩尔含量达 6 份,即聚合物磺化度为 1.2 时,特性粘数急剧降低.这是有两方面的原因共同作用造成的.第一,聚合物中磺酸基团的增加使高

分子间作用力增加,表现为特性粘数升高;第二,在该反应体系中磺化二氟酮单体活性不高,其含量增加,聚合度降低,特性粘数也随之降低.从表中还可以看出,聚合体系中 SDFB 含量一定(3,6,7 号),聚合物特性粘数随着聚合体系中 DCBN 含量增加而降低,当高于 3 摩尔份数时,聚合物特性粘数急剧下降.这是由于 DCBN 反应活性不高引起的.

2.1.2 结构表征 用红外光谱和核磁共振谱表征了聚合物的结构.图 2 为 DCBN 含量为 2 摩尔份数时,聚合物磺化度分别为 0.6,0.8 和 1.2 时的红外谱图.从图 2 中可以看出,在 1027 cm^{-1} 和 1086 cm^{-1} 有明显的吸收峰,这分别是磺酸钠基中 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩和 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的对称伸缩振动峰,而且随着磺化度增加,这两个峰值有逐渐增加的趋势,表明磺酸集团被成功引入高分子链中. $1110\sim 1140\text{ cm}^{-1}$ 没有出现交联副反应特征峰. 1664 cm^{-1} 为羰基特征峰; 2230 cm^{-1} 为氰基特征峰.

Table 1 Inherent viscosity data of SPPEKs and their films apparent property

Sample no	Copolymers	DHPZ:DCBN:SDFB:DFB (mole ratio)	Theoretical degree of sulfonation	$[\eta]^a$ (dL/g)	Film property
1	SPPENK-2 ^b (CN2 ^c)	10:2:2:6	0.4	1.25	Flexible
2	SPPENK-3(CN2)	10:2:3:5	0.6	1.55	Flexible
3	SPPENK-4(CN2)	10:2:4:4	0.8	2.00	Flexible
4	SPPENK-5(CN2)	10:2:5:3	1.0	1.80	Flexible
5	SPPENK-6(CN2)	10:2:6:2	1.2	0.58	Brittle
6	SPPENK-4(CN3)	10:3:4:3	0.8	1.20	Flexible
7	SPPENK-4(CN4)	10:4:4:2	0.8	0.77	Brittle
8	SPPENK-5(CN3)	10:3:5:2	1.0	0.60	Brittle

^a Measured at 25℃ in NMP; ^b The content of SDFB in the reaction; ^c The content of DCBN in the reaction

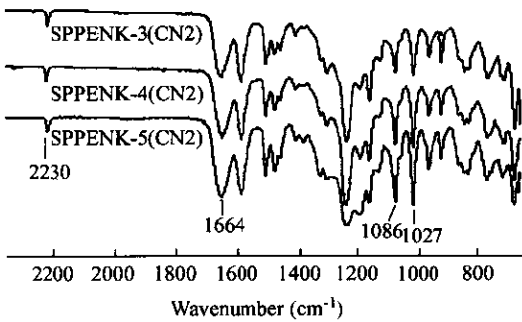


Fig. 2 FT-IR spectra of copolymers SPPENK-3(CN2), SPPENK-4(CN2), SPPENK-5(CN2)

聚合物的¹H-NMR 中(图 3),出现了 4 组峰,两组出现在高场 δ 为 6.8~6.9, δ 为 7.0~7.5, 一组在中高场 δ 为 7.6~8.1, 另外一组出现在低场 δ 为 8.25~8.55. 其中单体 DHPZ 的两个 H 在 δ 为 9 (—OH)和 δ 为 12 (—NH)共振峰明显消失. 广角 X 射线衍射表明,该系列聚合物的衍射图谱都只出现了一个非常宽的衍射峰,说明该系列聚合物均为非晶态.

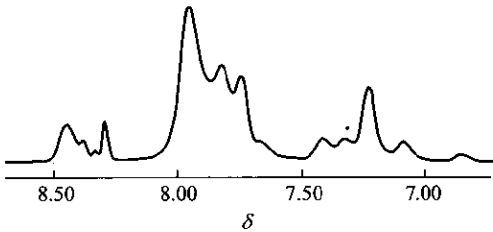


Fig. 3 The ¹H-NMR spectrum of SPPENK-3(CN2)

2.2 聚合物的性能

2.2.1 热稳定性能 为了开发高温下(操作温度 100~200℃)质子导电膜材料,用 DSC 和 TGA 研究了聚合物的耐热性能,测定了氰基含量为 2 摩尔分数的一系列聚合物的热性能,其结果见表 2.由表 2 可见, SPPENK-2 和 SPPENK-3 的玻璃化

转化温度分别达到 340℃ 和 352℃,而 SPPENK-4 和 SPPENK-5 在测试范围内没有得到 T_g 数据. 所有聚合物 5% 热失重温度则达到了 500℃ 以上,表明合成的磺化聚芳醚腈酮具有很好的耐热性能. 从表中还可以发现,聚合物 5% 热失重温度随着磺化度增加而有略微升高的趋势.

Table 2 Thermo-properties of SPPEKs

Polymer	SPPENK-2	SPPENK-3	SPPENK-4	SPPENK-5
T_g (°C)	340	352	— ^b	—
T_5^a (°C)	507	509	511	512

^a 5% weight loss temperature; ^b not detected

2.2.2 溶解性能 由表 3 可以看出,磺化聚芳醚腈酮在非质子极性溶剂中有较好的溶解性,如 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC), NMP, 其中各种磺化度聚合物在 NMP 和 DMAC 中的都能够溶解. 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,非极性溶剂(如苯)也不能溶解 SPPENK.

Table 3 Solubility of SPPEKs

Solvent	SPPENK-2	SPPENK-3	SPPENK-4	SPPENK-5
DMF	+	+	+	+
DMAC	+	+	+	+
NMP	+	+	+	+
Bezene	—	—	—	—
Ethanol	—	—	—	—
Chloroform	—	—	—	—
Water	—	—	—	—

+ Soluble; — Insoluble

2.2.3 膜的溶胀率和质子交换能力 聚合物有很好的成膜性能,而且大部分由高分子量聚合物制备的膜有很好的韧性(表 1). 以 *N*-甲基吡咯烷酮为溶剂,配制成 8 wt% 的溶液,在洁净的玻璃板上刮制成膜,空气中 80℃ 烘干,然后将膜浸入 1 mol/L 的硫酸溶液中 24 h 把钠型膜转化成酸型膜,干湿法

测试聚合物膜的溶胀率,滴定法测定膜的质子交换能力^[5](离子交换度 IEC),结果如表 4 所示.

Table 4 Swelling ratio and ion exchange capacity (IEC) value of SPPEKs

Polymer	SPPEK-2	SPPEK-3	SPPEK-4	SPPEK-5
DS	0.4	0.6	0.8	1.0
SW ^a (%)	9	12	14	21
IEC ^b (meq·g ⁻¹)	0.85	1.23	1.62	1.88
IEC ^c (meq·g ⁻¹)	0.91	1.34	1.72	2.06

^a Swelling ratio; ^b Measured value; ^c Theoretical value

由表可以看出,磺化度为 0.8 的 SPPEK-4 膜,IEC 为 1.62 meq·g⁻¹,高于 Nafion1135 的值

0.91 meq·g⁻¹.而且在此 IEC 下,本工作合成的 SPPEK-4 膜溶胀率(14%)远小于 Nafion1135 (35%)以及其它类似聚合物膜的溶胀率(磺化度 0.8 的磺化聚醚砜膜溶胀率为 31%^[10]).我们认为这种现象的产生是因为聚合物链中引入了磺酸基团和强极性的氰基,有利于分子间形成氢键.聚合物中极性的氰基进一步增加大分子链间作用力,因此 SPPEK 膜具有较高的质子交换容量同时具有较低的溶胀率,这说明该膜具有优异的质子导电性能和机械尺寸稳定性,这对其在质子交换膜燃料电池领域的应用具有非常重要的意义.

REFERENCES

- 1 Liu Shengzhou(刘盛洲),Wang Feng(王峰),Chen Tianlu(陈天禄).Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报),2001,22(3):4944 ~ 497
- 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 Kerres J,Cui W,Reichle S.J Polym Sci Part A:Polym Chem,1996,34,2421 ~ 2438
- 4 Wang F,Hickner M, Ji Q. Macromol Symp,2001,175:387 ~ 395
- 5 Xiao G Y,Sun G M,Yan D Y. Macromol Rapid Commun,2002,23:488 ~ 492
- 6 Rozière J,Jones D J. Annu Rev Mater Res,2003,33:503 ~ 555
- 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 Zhu X L,Jian X G. J of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry,2004,42:2026 ~ 2030
- 9 Gao Y,Robertson G P,Guiver M D,Jian X G. J of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry,2003,41:2731 ~ 2742
- 10 Wang F,Chen T,Xu J. Macromol Chem Phys,1998,199:1421 ~ 1426

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SULFONATED
POLY(PHTHALAZINONE ETHER NITRILE KETONE)S
FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE

WANG Guoqing, ZHU Xiuling, ZHANG Shouhai, LIANG Yongfang, JIAN Xigao
(Department of Polymer Materials , Dalian University of Technology , Dalian 116012)

Abstract Sulfonated poly(phthalazinone ether nitrile ketone)s (SPPEK) with pendent sulfonate groups were synthesized by direct polycondensation from 4-(4-hydroxyphenyl)-1(2H)-phthalazinone (DHPZ), disodium 3,3'-disulfonate-4,4'-difluorobenzophenone (SDFB), 4,4'-difluorobenzophenone (DFB) and 2,6-dicholobenzene (DCBN).The intrinsic viscosity of SPPEK was in the range of 0.58 ~ 2.0 dL/g.FT-IR,¹H-NMR and wide-X-ray scattering were used to characterize the structures of the copolymers.The thermo-stability of the copolymers was detected by DSC and TGA.Tough films were cast successfully from *N*-methylpyrrolidone solutions.The ion exchange capacity (IEC) values were 0.91 ~ 2.06 meq·g⁻¹. The swelling ratios of resulted membranes were 9% ~ 21%, which is much lower than those of Nafion1135 and other reported sulfonated poly(aryl ether ketone)s and poly(aryl ether sulfone)s membranes with the same ion exchange capacity.

Key words Direct polymerization, Poly (phthalazinone ether nitrile ketone), Proton exchange membrane, Sulfonation