

含茆和双酚 AF 型氮杂萘酮的两亲嵌段聚芳醚砜酮 离聚物的合成与性能^{*}

李秀华^{1**} 林永华¹ 刘群方¹ 孟跃中²

(¹华南理工大学广东省燃料电池技术重点实验室 广州 510641)

(²中山大学广东省低碳化学与过程节能重点实验室 广州 510275)

摘 要 采取“二锅二步”的聚合方法以双酚茆、4,4'-二氯二苯砜、双酚 AF 型二氮杂萘酮、二氟二苯酮磺酸钠为原料制备了含茆-聚芳醚砜憎水链段和双酚 AF 型二氮杂萘酮-磺化聚芳醚砜亲水链段的两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物,通过调整 4 种单体的比例以及预聚合、再缩合聚合工艺制备了一系列具有不同链段尺寸的茆-双酚 AF 型氮杂萘酮-两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物质子交换膜材料. 通过黏度测试、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、氢谱 (¹H-NMR)、热失重 (TGA) 等分析方法,对离聚物的结构和性能进行了表征,用蒸发溶剂法制备了质子交换膜,并考察膜的各种性能. 实验结果表明,该系列离聚物的结构可控,热稳定性良好,5 wt% 热失重温度均高于 250℃;由其制备的质子交换膜具有良好的耐醇性和耐甲醇渗透性能、优异的抗氧化性和水解稳定性、以及适当的质子导电率和吸水率,室温下该系列膜的甲醇渗透率在 $0.23 \times 10^{-6} \sim 0.28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,比 Nafion 117 具有更好的耐甲醇渗透性能;80℃ 下该系列膜的质子导电率与 30℃ 时相比呈现倍增趋势,离聚物 **8e** 膜的质子导电率在 80℃ 下达到了 $1.83 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

关键词 离聚物, 嵌段聚芳醚砜酮, 双酚茆, 氮杂萘酮, 质子交换膜燃料电池

质子交换膜燃料电池作为一种高效的绿色能源,日益受到人们的关注. 质子交换膜是质子交换膜燃料电池的核心元件,一直以来都是燃料电池领域研究人员的研究热点^[1]. 目前,已经商业化的质子交换膜燃料电池中广泛采用的是全氟磺酸型质子交换膜,其中最具有代表性的是 Dupont 公司开发的 Nafion 系列膜,但其甲醇透过率高,高温下质子传导能力下降明显以及高昂的价格等缺点限制了它的民用化进程^[2~5]. 因而低成本、高性能的质子交换膜的研制是目前世界各国科研人员研究焦点之一. 近年发表的研究成果表明含有氮杂萘酮联苯单元骨架的高分子离聚物材料具有甲醇透过率低、机械性能好、电化学稳定性高等优点^[6~11],含有双酚茆结构的高性能材料具有良好的高温保水性,磺化聚合物制备工艺方面采用磺化单体与其他单体直接聚合工艺比母体聚合物后磺化工艺具有目标离聚物磺化度可控,离聚物结构性能均匀等优点^[12~14]. 在前期的质子交换

膜材料的研究中很多研究者采用直接无规共聚法制备磺化聚芳醚砜酮离聚物结合溶液浇铸法制备质子交换膜,该类工艺制备的质子交换膜具有良好的机械性能和较高的吸水率^[15~17],但是膜材料的亲水结构和憎水结构的尺寸无法控制且相互混杂,限制了质子交换膜的聚集态结构,无法形成有效的相分离,从而难以进一步提高膜的质子电导率. 近期一些研究者对质子交换膜的材料研究已经从无规共聚转向嵌段聚合. Miyatake 等^[18~22]在此方面已经有了相关的报道,嵌段离聚物质子交换膜具有较好的相分离结构,在低湿度条件下也能保持较好的质子电导率. 本课题组前期发表的工作^[23]以茆-聚芳醚砜为憎水结构,双酚 A 型氮杂萘酮-磺化聚芳醚砜为亲水结构,采取分步直接聚合的方法,合成了一系列具有不同离子交换容量的茆-双酚 A 型氮杂萘酮-聚芳醚砜酮离聚物质子交换膜材料,该系列离聚物膜具有良好抗氧化性、水解稳定性、耐醇性、质子传导率和适当的吸

^{*} 2011-12-19 收稿,2012-02-13 修稿;国家自然科学基金(基金号 51173045)、广东省低碳化学与过程节能重点实验室开放基金(基金号 20100103)和广东省燃料电池技术重点实验室研究基金(基金号 201104)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: lixiuhua@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11396

水率,但是一锅两步法只实现了憎水链段的预聚合,亲水链段的尺寸无法精确控制. 本文从分子设计和制备工艺设计出发,采取“二锅二步”的聚合方法,首先分反应器预聚合得到不同尺寸的茆-聚芳醚砜憎水结构和双酚 AF 型二氮杂萘酮-磺化聚芳醚砜亲水结构,然后再混合缩合聚合得到一系列新型的具有不同链段尺寸的茆-双酚 AF 型氮杂萘酮-两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物质子交换膜材料,实现亲水结构和疏水结构的尺寸控制和分离. 通过亲水结构和疏水结构的链段尺寸控制和配合,改善了质子交换膜材料的吸水性,提高了质子交换膜材料的抗氧化性、耐醇性、耐甲醇渗透性以及水解稳定性.

1 实验部分

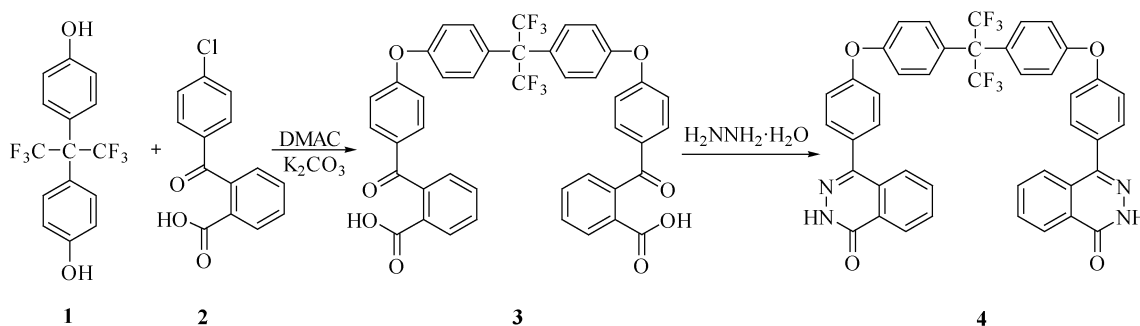
1.1 试剂

双酚 AF (G. C 级, Aladdin 化学公司); 2-(4-氯苯甲酰基) 苯甲酸 (自制); 双酚茆和二氟二苯

酮磺酸钠 (中山大学环境材料研究所友情提供, 使用前重结晶二次); 4,4'-二氯二苯砜 (98%, Alfa Aesar 化学公司); 无水碳酸钾 (AR 级, 天津启伦化学科技有限公司); 二甲基亚砜 (DMSO) 和邻苯二甲酸酐 (AR 级, 天津市化学试剂一厂); *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、80% 水合肼和无水乙醇 (AR 级, 天津市富宇精细化工有限公司); 氯苯 (AR 级, 广州化学试剂厂); 盐酸 (AR 级, 广州市东红化工厂); 甲苯 (AR 级, 广东光华化学厂有限公司); 无水 AlCl_3 (CR 级, 上海美光化工股份有限公司).

1.2 双酚 AF 型二氮杂萘酮单体的合成

双酚 AF 型二氮杂萘酮 **4** 参照文献[16]的方法合成, 反应式如示意图 1 所示, 收率 85.5%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , δ): 7.22 (d, 4H), 7.27 (d, 4H), 7.42 (d, 4H), 7.65 (d, 4H), 7.73 (m, 2H), 7.90 (m, 4H), 8.35 (m, 2H), 12.87 (s, 2H). 与文献数据完全相符.



Scheme 1 Synthesis of bisphthalazinone **4**

1.3 聚合物 **8a** ~ **8e** 的合成

在 25 mL 的三口烧瓶 A 中加入定量的双酚 AF 型二氮杂萘酮 **4**、磺化二氟酮钠 **5**、无水碳酸钾、溶剂 DMSO 和带水剂甲苯, 在磁力搅拌下通 N_2 20 min 后开始加热, N_2 保护下油浴温度 150°C 强制回流带水 3 h, 在油浴温度 180°C 下反应 24 h 后将油浴温度降至 120°C . 同时往 25 mL 的三口烧瓶 B 中加入定量的双酚茆 **6**、4,4'-二氯二苯砜 **7**、无水碳酸钾、溶剂 DMSO 和带水剂甲苯, 在磁力搅拌下通 N_2 20 min 后开始加热, N_2 保护下油浴温度 150°C 强制回流带水 3 h, 在油浴温度 180°C 下反应 24 h 后将油浴温度降至 120°C . 用适量 DMSO 稀释后将产物全部转移至烧瓶 A 中, 继续在 N_2 保护下升高油浴温度至 180°C , 恒温于 180°C 下继续反应 24 h. 而后将油浴温度降至 120°C , 将 DMSO 稀释后的产物沉入到 1:1 的乙醇

和水的混合溶液中, 用浓盐酸酸化后得到黄色絮状沉淀. 将粗产物用蒸馏水煮沸一段时间后抽滤, 洗涤数次后置于 80°C 的真空干燥箱中干燥 24 h 以上. 烘干后的橙黄色产品为目标聚合物. 反应式如示意图 2 所示.

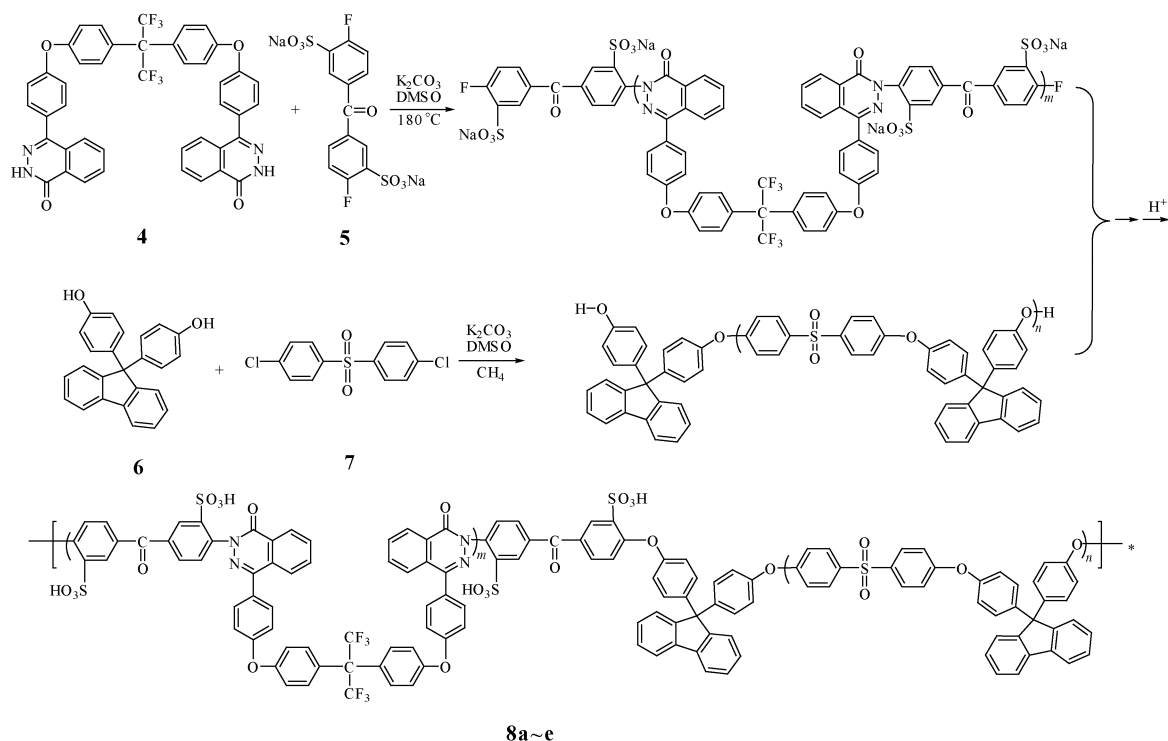
1.4 聚合物膜的制备

将 0.3 g 的聚合物溶入到 3 mL 的 DMAc 中配成质量分数约为 10% 的溶液, 铺于玻璃板上, 在鼓风干燥箱中通过蒸发溶剂的方法制备聚合物膜, 膜的厚度约为 $80 \sim 150 \mu\text{m}$. 将上述膜在 2 mol/L HCl 溶液中浸泡 24 h, 然后用蒸馏水冲洗膜的表面以除去膜表面黏附的氢离子.

1.5 测试方法

聚合物的红外谱图是在 Tensor 27 傅里叶变换红外光谱仪上采用压片法测试得到.

聚合物的核磁共振谱图是在 Bruker Avance

Scheme 2 Synthesis of polymers **8a~8e**

400 MHz 上测试得到,以 DMSO- d_6 为溶剂、TMS (四甲基硅烷)为内标。

聚合物的比浓黏度的测定是采用 Ubbelodhe 黏度计在 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的恒温水槽下以 DMAC 为溶剂,聚合物浓度为 0.5 g/dL,采用一点法测定得到的。聚合物的比浓黏度通过比浓黏度公式计算得出:

$$\eta_{\text{sp}}/c = (t/t_0 - 1) / c$$

单位为 dL/g, 其中 $c = 0.5 \text{ g/dL}$, t_0 纯溶剂 DMAc 在 Ubbelodhe 黏度计中的平均流出时间, t 为浓度为 0.5 g/dL 的聚合物溶液在 Ubbelodhe 黏度计中的平均流出时间。

聚合物的热性能采用 Q600 SDT 热重差热联用分析仪测试,采用程序升温法,先在氮气保护下将温度从室温升高至 150°C 恒温 30 min 以去除样品中吸收的水分,之后降温至 50°C ,最后再将温度升至 600°C ,升温速度为 20 K/min ,氮气流量为 100 mL/min 。

膜的离子交换容量(IEC)测定是将酸化后的膜浸泡于 1.0 mol/L NaCl 溶液中 24 h,待其与钠离子进行充分置换后,用 0.05 mol/L 的 NaOH 进行滴定得到,膜的离子交换容量通过下面公式计算得到:

$$\text{IEC} = \frac{V(\text{consumed, NaOH}) \times M(\text{NaOH})}{m(\text{dried membrane})}$$

理论的离子交换容量可通过下面公式计算得到:

$$\text{IEC} = 1000/\text{EW}$$

其中,当量质量 EW 为一个分子链重复单元的分子量除以重复单元磺化度的值。

膜的吸水率测试是将完全烘干后的磺酸型膜称重(m_{dry})后在蒸馏水中浸泡 24 h,使其达到平衡,之后迅速用滤纸拭去膜表面的水分进行称量得到 m_{wet} ,吸水率(water uptake)可通过下面公式计算得到:

$$\text{water uptake}(\%) = (m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}})/m_{\text{dry}} \times 100\%$$

膜的吸醇率测试是将完全烘干的酸型膜称重(m_{dry})后在甲醇或者乙醇中回流浸泡,冷却至室温,迅速用滤纸拭去膜表面的湿分进行称量得到 m_{wet} ,吸醇率(alcohol uptake)通过吸水率相同的公式计算得到。

膜甲醇渗透性测试参照相关文献^[24],在由 2 个半池组成的测试池内进行,A 半池内注有定量的 1 mol/L 甲醇水溶液,B 半池内注有等体积的水,两个半池用质子交换膜隔开,两半池均有匀速搅拌,以气相色谱(GC 7890F)检测两侧池内甲醇浓度。甲醇渗透率可以由公式

$$c_B = \frac{A}{V_B} \frac{P}{L} c_A (t - t_0)$$

式中 c_A 为 A 半池甲醇摩尔浓度, c_B 为 B 半池内的甲醇摩尔浓度, A 为膜的渗透面积, V_B 为 B 半池内溶液的体积, P 为膜的甲醇渗透率 (cm^2/s)。测试温度是室温。

膜的抗氧化性测试依据文献[23]的测试方法,将膜放入 80℃ 的 Fenton 试剂(Fenton 试剂为含有 0.0002 wt% FeSO_4 的 3 wt% 的过氧化氢的水溶液)下表征的,每隔相同的时间振荡一次,记录样品开始变碎的时间和彻底溶解的时间。

膜的水解稳定性是将膜样放入沸水中保持煮沸状态,记录样品开始变碎的时间。

质子导电率测试依据文献[15]的方法,在 Solartron 1255B 直流综合电参数测试仪上测得。测试温度为 30℃ 和 80℃,测试时分别将样品在测试温度下恒温 30 min 后测量。测试的相对湿度为 100%,采用两电极法,交流阻抗扰动电压 10 mV,频率 1 MHz ~ 5 kHz,膜的电阻通过 $U-I$ 直线的斜

率得到。质子导电率通过下面公式计算得到:

$$\sigma = l/RS$$

式中 l 为两电极之间的距离 (cm); S 为膜的表面积 (cm^2); R 为膜的电阻 (Ω)。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成和表征

由表 1 数据可知,采取“二锅二步”的聚合方法制备的芴-双酚 AF 型氮杂萘酮-两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物 **8a** ~ **e** 具有较高的比浓黏度,均已达到高分子量聚合物的黏度范围,且所得离聚物具有良好的成膜性,聚合反应的收率超过了 80%。而且该方法所合成的系列不同亲水结构和疏水结构链段尺寸的离聚物 **8a** ~ **e** 具有较好的溶解性,能够溶解在常见的极性非质子溶剂,如 N , N -二甲基甲酰胺 (DMF), N , N -二甲基乙酰胺 (DMAc), 环丁砜,二甲基亚砜 (DMSO) 或者 N -甲基吡咯烷酮 (NMP) 等。

Table 1 The synthesis of sulfonated multiblock copolymers **8a** ~ **8e**

Polymer	Molar ratio of monomers (4:5:6:7)	Yield (%)	η^a (dL · g ⁻¹)	IEC ^b (mmol · g ⁻¹)	IEC ^c (mmol · g ⁻¹)
8a	10:11:11:10	87.7	0.40	1.26	0.96
8b	14:15:15:14	85.1	0.45	1.24	1.08
8c	18:19:19:18	85.2	0.71	1.23	1.17
8d	22:23:23:22	87.9	0.65	1.22	1.14
8e	1:1:1:1	84.4	0.54	1.19	1.17
Nafion117 ^d	—	—	—	0.91	0.83

^a Tested in 0.5 g/dL solution in DMAC at 25℃; ^b Calculated IEC of the sulfonated multiblock copolymers; ^c Measured IEC of the sulfonated multiblock copolymers; ^d Ref. [13]

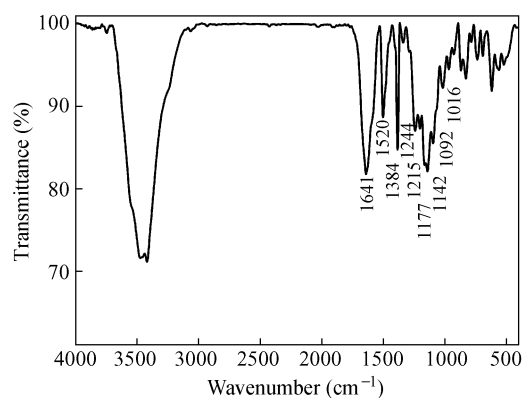


Fig. 1 FTIR spectrum of polymer **8c**

图 1 为两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物 **8c** 的傅里叶变换红外光谱图,其中 1016 cm^{-1} 是 C—F 和 N—H 官能团亲核偶合所得饱和 C—N 的伸缩振动峰,1092 和 1177 cm^{-1} 处的吸收峰是磺酸基团

中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的不对称和对称伸缩振动峰,1142 和 1384 cm^{-1} 是芳砜骨架中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的不对称和对称伸缩振动峰,1215 cm^{-1} 是 $-\text{CF}_3$ 的 C—F 的伸缩振动峰,1244 cm^{-1} 是 C—F 和 O—H 官能团亲核偶合所得饱和 C—O—C 的伸缩振动峰,1641 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰,1520 cm^{-1} 则为氮杂萘酮结构中的 $-\text{C}=\text{N}-$ 的特征吸收峰。以上特征吸收表明所合成的芴-双酚 AF 型氮杂萘酮-两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物已成功地引入了双酚芴-聚芳砜憎水结构和双酚 AF 型二氮杂萘酮-磺化聚芳醚砜亲水结构。图 2 给出了两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物 **8c** 的氢谱。依据文献[9,11]对谱图特征吸收进行归属,其中双酚 AF 型二氮杂萘酮 $\delta = 12.87$ 处的 N—H 特征峰已经消失,说明 N—H 的官能团已经发生了亲核缩聚反应。同时从图 2 可

以看出归属于亲水链段和憎水链段连接处的含双酚茆的磺化单元的氢 22 和氢 20 的特征吸收非常弱,含量非常的少,这也有力地支持了本论文聚芳醚砜酮离聚物两亲嵌段结构分离存在的设计构想. 图 3 给出了两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物 **8d**、**8e** 的氢谱, 表 2 给出了根据不同的单体投料比计算的各氢原子数相对于邻位有强吸电基的氢 9 和

氢 19 的比例, 对比理论计算值和氢谱的积分面积比值,从表中可以看出理论计算值与氢谱数据基本符合,这说明采用二锅二步法合成的离聚物的骨架结构与预期设计离聚物结构相符,证明了二锅二步合成法可以较好地控制分子链段结构及尺寸,可以得到预定设计骨架结构的产物,从而实现目标材料性能的可控性.

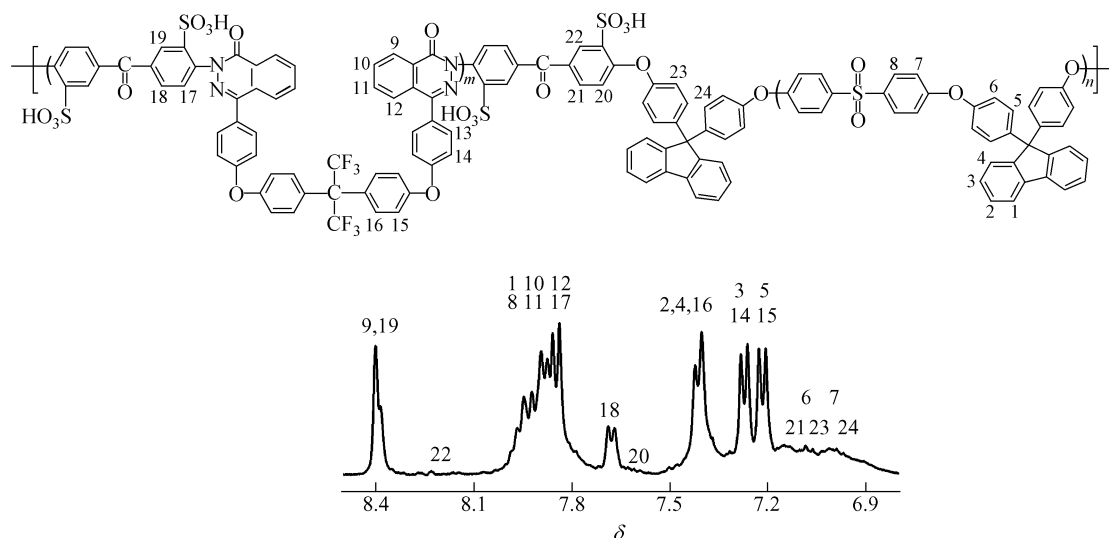


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of **8c**

Table 2 ^1H NMR data of sulfonated multiblock copolymers **8a** ~ **8e**

Ploymer	Calculated H atom ratio of assigned peak to H9 and H19 peak						Integral area ratio of assigned peak to H9 and H19 peak					
	H1 H8	H18	H2	H3	H5	H6 H7	H1 H8	H18	H2 H4	H3 H14	H5 H15	H6 H7
	H10 H11		H4H16	H14	H15	H21 H23	H10 H11		H16		H5 H15	H21 H23
	H12 H17					H24	H12 H17					H24
8a	4.50	0.50	2.00	1.50	1.33	2.20	4.50	0.53	1.91	1.47	1.35	2.19
8b	4.50	0.50	2.00	1.50	1.33	2.14	4.48	0.53	1.96	1.50	1.35	2.24
8c	4.50	0.50	2.00	1.50	1.33	2.11	4.50	0.51	1.94	1.43	1.31	2.28
8d	4.50	0.50	2.00	1.50	1.33	2.09	4.51	0.54	2.01	1.48	1.34	2.10
8e	4.50	0.50	2.00	1.50	1.33	2.00	4.50	0.55	1.98	1.51	1.33	1.97

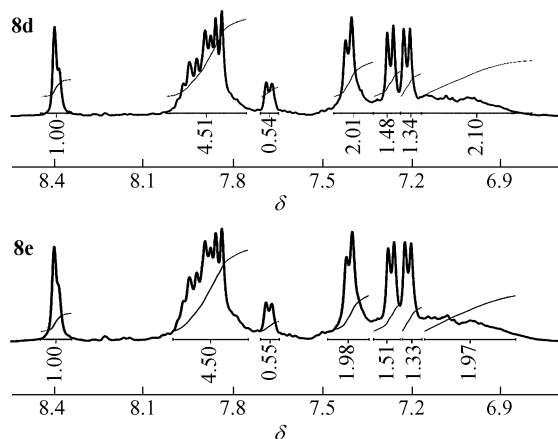


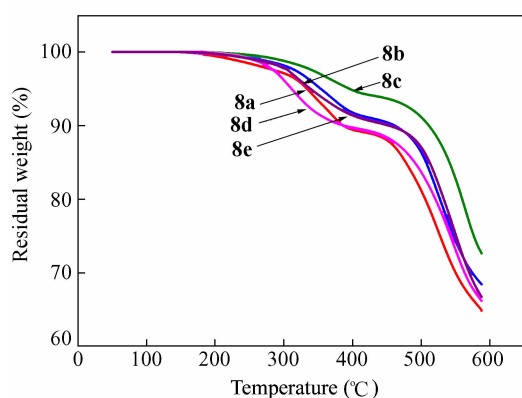
Fig. 3 ^1H -NMR spectra of **8d** and **8e**

2.2 聚合物的热性能

图 4 给出了二锅二步法合成的两亲嵌段离聚物的热性能测试结果,其结果与文献^[16]报道的磺化聚芳醚砜酮离聚物的结果相似. 从图中可以看出聚合物在 50 ~ 600℃ 之间有两个阶段的热降解: 在 250 ~ 350℃ 的重量损失阶段归因于主链侧基磺酸基团的离去,在 450 ~ 600℃ 的重量损失阶段则由聚合物主链的降解反应引起. 图 4 表明该系列两亲嵌段离聚物的热失重温度均高于 250℃,说明该系列两亲嵌段离聚物具有很好的热稳定性.

2.3 膜的吸水率和吸醇率及甲醇渗透率

质子交换膜材料的吸水性能用吸水率(water

Fig. 4 TGA curves of polymers **8a** ~ **8e**

uptake)来表示,是指在某温度下湿膜中含水质量占完全干态的膜质量的百分数.质子交换膜的质子导电率与膜的吸水性能有关,只有当膜的含水量达到一定水平时,离子簇相的尺寸达到一定值时,在膜中才能形成了连续的离子通道,膜才能传导质子^[23]. 太低的吸水率会导致膜的导质子率不高,但过高的吸水率会使其机械性能会有所降低^[12],因此离聚物的吸水性能应保持在在一个适合的范围.从表3中给出的数据可以看出二锅二步法合成的两亲嵌段聚芳醚酮离聚物的室温吸水率比 Nafion 117 的吸水率稍低,这可归因于茛-双

酚 AF 型氮杂萘酮-两亲嵌段聚芳醚酮离聚物主链的刚性大于 Nafion 117 的脂肪族主链,另外结合 IEC 值相近的茛-双酚 A 型氮杂萘酮-嵌段聚芳醚酮离聚物吸水性能^[23],可以得出该系列离聚物的吸水性能有所改善的结论,这是由于亲水链段中引入强极性—CF₃ 代替了—CH₃.

质子交换膜对工作介质的耐受性可以从膜与工作介质接触后形态得到反映,本论文考察了两亲嵌段聚芳醚酮离聚物膜在醇类介质回流温度下的形态稳定性,吸醇率可以直观地反映膜的形态变化,测试表明,该系列的离聚物膜在考察条件下肉眼观察尺寸变化很小,甲醇吸收率小于 15%,乙醇吸收率小于 8%,而 Nafion 117 则溶解在甲醇中,说明二锅二步法合成的两亲嵌段聚芳醚酮离聚物膜具有较强的甲醇和乙醇耐受性.

膜的甲醇渗透性决定了质子交换膜能否应用于直接甲醇燃料电池,表4中给出了室温下两亲嵌段聚芳醚酮离聚物膜和 Nafion 117 的甲醇渗透性测试数据,两亲嵌段聚芳醚酮离聚物 **8a** ~ **8e** 膜的甲醇渗透率在 $0.23 \times 10^{-6} \sim 0.28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,同等条件下所测 Nafion 117 的甲醇渗透率为 $1.36 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,显然该系列质子交换膜比 Nafion 117 具有更好的耐甲醇渗透性能.

Table 3 The properties of membranes cast from the sulfonated multiblock copolymers **8a** ~ **8e**

Polymer	Water uptake (%)	Methanol uptake (%)	Ethanol uptake (%)	Resistance to oxidation ^a		Resistance to hydrolysis <i>t</i> (h)	Conductivity $\times 10^4$ (S/cm)	
				<i>t</i> ₁ (h)	<i>t</i> ₂ (h)		30°C	80°C
8a	32.0	10.5	6.38	96	168	UH ^c	2.65	3.94
8b	31.6	11.2	6.64	144	240	UH ^c	2.91	5.84
8c	37.4	12.7	7.66	UD ^b	UD ^b	UH ^c	2.52	12.5
8d	33.6	12.5	7.11	UD ^b	UD ^b	UH ^c	5.76	13.7
8e	38.3	13.4	7.94	UD ^b	UD ^b	UH ^c	9.80	18.3
Nafion 117 ^d	45.2	Soluble	—	UD ^b	UD ^b	Shrinking	34.8	—

^a *t*₁ and *t*₂ refer to the expended time that the membrane began to rupture and disappeared in the solution; ^b Undegradable after 720 h;

^c Unhydrolyzed after 480 h; ^d Ref. [23]

Table 4 The methanol penetrability of membranes cast from the copolymers **8a** ~ **8e**

Polymer	8a	8b	8c	8d	8e	Nafion 117
Methanol penetrability $\times 10^6$ (cm ² /s)	0.23	0.24	0.27	0.26	0.28	1.36

2.4 膜的离子交换容量和质子导电率

离子交换容量 IEC 表示每克质子交换膜含有的质子毫摩尔数 (mmol/g),离子交换容量数值的大小关系着质子交换膜质子导电率的大小.从表1中可以看出采用二锅二步法合成出来的两亲嵌段离聚物的实测 IEC 值随着亲水链段尺寸的增加

越来越接近理论 IEC 值,这是由于在再缩合聚合阶段少量未能固定在嵌段离聚物中的亲水链段在后处理过程中的流失率取决于亲水链段的尺寸,尺寸越大,越不容易流失.质子传导性能是质子交换膜最重要的参数,用质子导电率来表示,其值的高低关系着质子交换膜在燃料电池中的实际应

用. 从表 1 和表 3 的数据可以看出随着离聚物链段尺寸的增大以及实测 IEC 值的增加,膜的质子导电率也随之增加,而且 80℃ 下该系列膜的质子导电率与 30℃ 时测试值相比呈现倍增趋势,值得一提的是两亲嵌段离聚物 **8e** 膜的质子导电率在 80℃ 下的测试值与 Nafion 117 的 30℃ 质子导电率达到了同一数量级,说明该材料有望应用于 80℃ 以上质子交换膜燃料电池的膜组件.

2.5 膜的抗氧化性和水解稳定性

表 3 还给出了二锅二步法两亲嵌段离聚物膜的抗氧化性和水解稳定性数据,显然随着离聚物嵌段链段尺寸的增大,膜的抗氧化性逐渐增强,当离聚物的嵌段链段尺寸达到两亲嵌段离聚物 **8c** 的尺寸以上时显示出良好的抗氧化性,**8c** ~ **8e** 在 80℃ 下用 Fenton's 试剂振荡处理 720 h 后离聚物膜外观未见明显的变化. 而相同物料配比的无规共聚离聚物膜在 86 h 后开始溶解,240 h 后完全溶解^[16]. 从表 3 中数据可以看出在沸水中处理 480 h 后离聚物膜外观未见明显的变化,而且二锅二步法两亲嵌段离聚物膜的高温水解稳定性还在进一步的测试中. 虽然 Nafion 117 具有很好的抗氧化性,但其在高温水解性测试中,随着测试时间的延长 Nafion 117 膜会发生高温失水,168 h 后 Nafion 117 膜发生尺寸缩小变脆^[23]. 综上二锅二步法两亲嵌段离聚物膜具有优异的抗氧化性和高温水解稳定性.

3 结论

利用二锅二步法,采用预聚合、再缩合共聚工艺制备了一系列具有不同链段尺寸的芬-双酚 AF 型氮杂萘酮-两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物质子交换膜材料. 黏度测试、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、氢谱 (¹H-NMR)、热失重 (TGA) 分析等实验结果表明,该系列离聚物的结构可控,热稳定性良好;该系列两亲嵌段离聚物所制质子交换膜的吸水率、吸醇率、甲醇渗透率、离子交换容量、质子传导率、抗氧化性、水解稳定性测试结果表明,该系列两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物质子交换膜具有良好的耐醇性和耐甲醇渗透性能、优异的抗氧化性和水解稳定性、以及适当的质子导电率和吸水率,离聚物 **8a** ~ **8e** 膜的甲醇渗透率在 $0.23 \times 10^{-6} \sim 0.28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,比 Nafion 117 具有更好的耐甲醇渗透性能;80℃ 下该系列膜的质子导电率与 30℃ 时相比呈现倍增趋势,随着离聚物嵌段链段尺寸的增大,芬-双酚 AF 型氮杂萘酮-两亲嵌段聚芳醚砜酮离聚物质子交换膜在 80℃ 下的质子导电率接近或达到 Nafion 117 的 30℃ 质子导电率同等数量级,两亲嵌段离聚物 **8e** 的质子导电率在 80℃ 下达到了 $1.83 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,该类两亲嵌段离聚物有望作为质子交换膜材料在质子交换膜燃料电池中使用.

REFERENCES

- Bai Z W, Dang T D. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27: 1271 ~ 1277
- Wang L, Wang D G, Zhu G M, Li J Q. *Eur Polym J*, 2011, 47: 1985 ~ 1993
- Lee M, Park J K, Lee H S, Lane O, Moore R B, McGrath J E, Baird D G. *Polymer*, 2009, 50 (25): 6129 ~ 6138
- Li W, Manthirama A, Guiver M D. *J Membr Sci*, 2010, 362: 289 ~ 297
- Wang L, Meng Y Z, Wang S J, Li X H, Xiao M. *J. Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 6411 ~ 6418
- Pan Haiyan (潘海燕), Liang Yongfang (梁勇芳), Zhu Xiuling (朱秀玲), Zhang Shouhai (张守海), Jian Xigao (蹇锡高). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2007, 28 (1): 173 ~ 176
- Chen Y L, Meng Y Z, Hay A S. *Macromolecules*, 2005, 38: 3564 ~ 3566
- Cheng L, Wu H, Ying L, Yang X L, Jian X G. *Designed Monomers and Polymers*, 2004, 7 (3): 225 ~ 234
- Yu G P, Liu C, Wang J Y, Li G H, Han Y J, Jian X G. *Polymer*, 2010, 51 (1): 100 ~ 109.
- Chen Y L, Meng Y Z, Wang S J, Tian S H, Hay A S. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207: 653 ~ 659
- Pang Jing (庞婧), Wang Tonghua (王同华), Li Lin (李琳), Qi Wenbo (祁文博), Zhang Shouhai (张守海), Jian Xigao (蹇锡高). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2011, 32 (1): 143 ~ 149
- Hu H, Xiao M, Wang S J, Meng Y Z. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (2): 682 ~ 689
- Ding F C, Wang S J, Xiao M, Li X H, Meng Y Z. *J Power Sources*, 2007, 170: 20 ~ 27
- Wang Lei (王雷), Meng Yuezhong (孟跃中), Wang Shuanjin (王拴紧), Zhu Guangming (朱光明). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2007, 28 (7): 1408 ~ 1410
- Chen Y L, Meng Y Z, Li X H, Hay A S. *Macromolecules*, 2005, 38: 10007 ~ 10013

- 16 Chen Y L, Meng Y Z, Hay A S. *Polymer*, 2005, 46: 11125 ~ 11132
- 17 Chen Y L, Meng Y Z, Wang S J, Tian S H, Chen Y, Hay A S. *J Membr Sci*, 2006, 280: 433 ~ 441
- 18 Tanaka M, Fukasawa K, Nishino E, Yamaguchi S, Yamada K, Tanaka H, Bae B, Miyatake K, Watanabe M. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(27): 10646 ~ 10654
- 19 Bae B, Yoda T, Miyatake K, Uchida H, Watanabe M. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, 49(2): 317 ~ 320
- 20 Badami A S, Lane O, Lee H S, Roy A, McGrath J E. *J Membrane Sci*, 2009, 333(1-2): 1 ~ 11
- 21 Lee H S, Roy A, Lane O, Lee M, McGrath J E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2010, 48(1): 214 ~ 222
- 22 Bae B, Miyatake K, Watanabe M. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(6): 1279 ~ 1286
- 23 Li Xiuhua(李秀华), Xiao Daili(肖带丽). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2010, 31(10): 2074 ~ 2080
- 24 Dai H, Guan R, Li C H, Liu J H. *Solid State Ionics*, 2007, 178: 339 ~ 345

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BLOCK IONOMERS CONTAINING SULFONATED POLY(PHTHALAZINONE ETHER KETONE) HYDROPHILIC SEGMENTS AND POLY(FLUORENE ETHER SULFONE) HYDROPHOBIC SEGMENTS

Xiu-hua Li¹, Yong-hua Lin¹, Qun-fang Liu¹, Yue-zhong Meng²

(¹ The Key Laboratory of Fuel Cell Technology of Guangdong Province, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

(² The Key Laboratory of Low Carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province,
Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract A series of block ionomers containing sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) hydrophilic segments and poly(fluorene ether sulfone) hydrophobic segments were synthesized *via* two-pot two-step nucleophilic polycondensation. Bis(4-chlorophenyl) sulfone and 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene (BHF) were used as comonomers for hydrophobic blocks. Bisphthalazinone and sulfonated 4,4-difluorobenzophenone (SDFBP) were used to synthesize hydrophilic blocks. Ionomers with different segment sizes were synthesized by adjusting the molar ratios and prepolymerization and polycondensation. The structure of the ionomers was characterized by ¹H-NMR and FTIR. The spectra and data indicated that these polymers were in accordance with the designed backbone structure well. The TGA measurements of the polymers were performed under a nitrogen atmosphere from 50°C to 600°C, and results demonstrated that the so-made polymers exhibited good thermal stabilities with 5% weight loss temperature over 250°C. The polymers were soluble in common aprotic solvents, such as DMSO, DMAc, dimethylformamide (DMF), *N*-methylpyrrolidone (NMP) and tetramethylene sulfone. The inherent viscosity of the synthesized polymers ranged from 0.40 dL/g to 0.71 dL/g, demonstrating high molecular weight of the resulted polymers. The water uptakes of the copolymers with blocks of varying size were moderate. Moreover, these copolymers demonstrated greatly improved oxidative stabilities and hydrolysis resistance. Polymers **8c** ~ **8e** with block size bigger than eighteen repeat units were undegradable after 720 h and unhydrolyzable after 480 h. The hydrolysis resistance of the resulted membranes were much better than that of Nafion 117. The copolymers had strong alcohol resistance at refluxing temperature. The methanol penetrabilities of the prepared membranes varied from $0.23 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ to $0.28 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, while that of Nafion 117 was $1.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ under the identical conditions. Especially, polymer **8e** gave the proton conductivity of $1.83 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ at 80°C. It is a promising proton exchange membrane material for proton exchange membrane fuel cell using methanol or ethanol as fuel.

Keywords Ionomer, Poly(ether sulfone)-*b*-poly(ether ketone), Fluorene bisphenol, Phthalazinone, Proton exchange membrane fuel cell