

·研究简报·

改性聚砒交联离子交换膜的合成*

张伟 戴干策

(联合化学反应工程研究所华东理工大学分所 上海 200237)

KERRES J.

(Institute of Chemical Engineering, Stuttgart University, Germany)

关键词 离子交换膜, 聚砒, 交联

聚合物离子交换膜是聚合物电解质燃料电池的重要组成部分,同时也广泛地应用于电渗析、电解等电化学过程中,其性能优劣直接决定了过程的效果^[1~3]。

九十年代初期,随着 Dupont 的 Nafion 膜在聚合物电解质燃料电池中的成功应用,已使燃料电池技术取得重大进展,由于 Nafion 膜的复杂制备工艺,价格十分昂贵,开发新颖、高效、廉价的离子交换替代 Nafion 膜的研究成为十分活跃的方向之一^[4]。

电化学过程要求离子交换膜具备良好的热稳定性,耐溶剂、低电阻、高选择性和一定的溶胀性,聚砒以其良好的热稳定性,使其改性膜的研究一直很受重视。

本研究对聚砒通过锂基化使其带上磺酸基并进行交联制备了离子膜,成功地开发了此种交联膜的制备工艺,同时对此种交联膜的性能进行了深入的研究。

1 原料

聚砒(PSF1800, Amoco)做为膜基体材料,四氢呋喃(THF, Aldrich)做为溶剂, N-丁基锂(Aldrich)作锂基化试剂,氧化剂为 NaClO 和 H₂O₂ (Aldrich), NMP 和 DMF(Aldrich)做为制膜溶剂,交联剂为 I(CH₂)_nI(n=3~10)(Aldrich)。

2 交联膜的制备

改性聚砒交联离子膜的合成主要由以下五步组成:

(1)聚砒的锂基化反应;(2)SO₂ 磺化合成亚磺酸锂基团(-SO₂Li);(3)部分氧化合成磺酸锂基团(-SO₃Li);(4)亚磺酸基团的交联反应;(5)交联膜的成膜。

第(1)~(3)步可以参考文献[1]。第(4)步是将部分氧化的样品溶于 NMP 溶液中,形成均匀的溶液。在搅拌条件下,将一定量的 I(CH₂)_nI 加入到溶液中,发生交联反应。然后将此含交联剂的溶液在平板玻璃上用刮刀形成一定厚度的薄膜。将此膜在 60℃ 下放置 2h,然后升温到 90℃,并保持 1h,再升温到 120℃,并抽真空到 10mbar 左右,放置一天。由此制成交联膜,用 1mol/L HCl 酸化,转化为(-SO₃H)基团。

3 性能测试

离子交换容量(IEC)是通过 0.1mol/L NaOH 滴定的方法加以确定。

* 1997-11-05 收稿;1998-03-31 修稿

$$\text{IEC} = V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} / W_{\text{干膜}} \quad (1)$$

溶胀性(Swelling)是用称重法,湿膜称重后 80℃ 下干燥 24h 后再称重.

$$S_w = \left(\frac{W_{\text{湿膜}}}{W_{\text{干膜}}} - 1 \right) \times 100\% \quad (2)$$

膜电阻是在特制设备中进行测试.采用 0.5mol/L Na_2SO_4 溶液作为电解溶液,采用改变电压方法,测定膜电阻.

膜选择(对 Na^+ 离子)渗透性(P_s)是通过(0.5mol/L NaCl)与(0.1mol/L NaCl)溶液测定其电位差值并与标准电位差值进行比较得到.

4 TGA, FT-IR 分析

使用 Mettler TA300 系统对制得的膜在升温速率 20℃/min 条件下测定从室温到 700℃ 的热失重.

采用 Bio-FT-15, 对原料聚砜, 改性亚磺酸锂盐、改性磺酸锂盐, 部分氧化磺酸锂盐采用 KBr 压片法测定其红外光谱. 对交联膜采用光反射法测定其红外光谱.

5 水溶性改性聚砜的交联膜合成

对于聚砜分子可以在双芳基砜位置发生取代反应^[1], 从而得到 IEC 从 0~3.3mmol/g 之间的聚砜. 以前的研究结果^[1]表明当 $\text{IEC} \geq 2.4$, 改性聚砜为水溶性的. 通过部分氧化交联形成的交联膜则为不溶性的, 并且在 NMP 中 80℃ 下 8h 也不溶, 由此说明交联是成功的.

实验同时发现对于取代数小于 1.7 的聚砜采用氧化交联方法生成的交联膜不均匀, 且脆性大, 不宜采用此法. 适宜的氧化程度在 40%~60% 之间, 合成的交联膜性能较好.

6 溶胀性

交联膜的溶胀性随温度变化的情况见图 1. 随着温度升高, 溶胀度有所上升, 但变化较小. 并且交联膜的溶胀度多在 50%~80% 之间. 不同 IEC 的交联膜其 S_w 相差不大, 随 IEC 上升, S_w 增加.

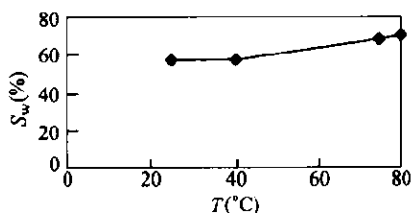


Fig. 1 The dependence of swelling from temperature for crosslinked membrane

7 选择渗透性

改性程度不同的 50% 氧化交联膜的 Na^+ 选择渗透性见表 1.

可以看出, 当取代数目为 1.9~2.0 时, 其对钠离子的选择性达到 85% 以上.

8 膜电阻(R_s)

改性程度不同的 50% 氧化交联膜的电阻特性见图 2. 随取代数目增大, 其电阻变化很小, 多在 2.0 左右. 与其它膜相比, 电阻并不大, 这是此类膜电阻的一大特点.

Table 1 The permselectivity of different fold

Number of modified diarylsulfone part	P_s (%)
1.0	17
1.7	77
1.9	85
2.0	86.3

一般膜电阻随 IEC 增大而增大. 此类交联膜的 IEC, 多在 1.4~1.6 之间, 故其膜电阻

也变化不大。

9 交联剂的影响

以 $I(CH_2)_nI$ (n 为 3、4、6、8、10) 为交联剂制备的交联膜特性见表 2

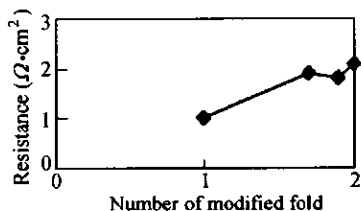


Fig. 2 Resistance of membranes in dependence of modified diarylsulfone part

Table 2 The membrane characteristics of different crosslinkers

Crosslinker	$R_s (\Omega \cdot cm^2)$	$P_s (\%)$	$S_w (\%)$
$I(CH_2)_3I$	1.5	66	92
$I(CH_2)_4I$	1.8	86	52
$I(CH_2)_6I$	1.11	78	53
$I(CH_2)_8I$	0.98	23.7	157
$I(CH_2)_{10}I$	0.41	15.8	260

可以看出,随 $-CH_2-$ 链节数的增加,其交联膜的电阻有所减小,选择性下降, S_w 增加.交联剂以 $I(CH_2)_4I$ 效果为佳.交联剂 $I(CH_2)_nI$ 使聚砜的亚磺酸基团通过 $-CH_2-$ 链节连接起来形成一个网状结构,为保证聚砜链节有一定的柔韧性,要求 $-CH_2-$ 链节的数目即两个聚砜链之间的距离在一定范围之内.当链之间相距过近,则表现为膜过于脆硬;而链之间相距过远,则膜强度较小,溶胀度大,选择性大幅度下降,从实验结果看,以 $-CH_2-$ 链在 4 个链节左右为好.

10 热稳定性分析

实验考察了交联膜的 TGA 特性,热分解情况见表 3.

Table 3 The temperature of 5% weight loss on different fold

Membrane	5% weight loss temperature ($^{\circ}C$)
2.0Diarylsulfone part modified	240
1.7Diarylsulfone part modified	230
1.0Diarylsulfone part modified	230

实验结果表明,交联膜具有良好的热稳定性.在 $200^{\circ}C$ 以下,其热分解程度在 5% 以下.

11 FT-IR 特性

典型聚砜原料,亚磺酸化改性,磺酸化改性聚砜与交联膜的 FT-IR 光谱如图 4.

从 IR 光谱中可以看出, $-(SO_2Li)$ 基团在波长 1450 、 977 和 $907cm^{-1}$ 左右有特征吸收峰,而对于 $-(SO_3Li)$ 基团则在 1460 、 $917cm^{-1}$ 左右有特征吸收峰.

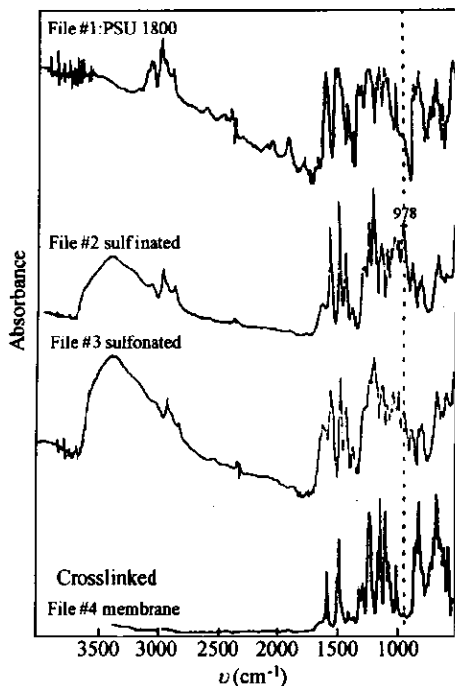


Fig. 4 FT-IR spectra of PSU, sulfonated PSU and sulfonated PSU and crosslinked membrane

对于部分氧化即同时含有 $-(\text{SO}_2\text{Li})$ 与 $-(\text{SO}_3\text{Li})$ 基团的改性聚砜, 同时存在 977 与 917cm^{-1} 波长的特征吸收峰, 证明 $-(\text{SO}_2\text{Li})$ 与 $-(\text{SO}_3\text{Li})$ 基团的共同存在.

从典型的交联膜的 IR 光谱中发现 $-(\text{SO}_3\text{Li})$ 的 1460 与 917cm^{-1} 的特征吸收峰存在, 而无 $-(\text{SO}_2\text{Li})$ 特征吸收峰, 表明 $-(\text{SO}_2\text{Li})$ 已为交联剂所交联, 从而使 SO_2 基团的振动受到限制, 也证明了交联反应的成功.

致谢 本文得到 Prof. Dr.-Ing. Eigenberger 的指导, 并得到德国研究会 (DFG) 的资助, 在此一并致谢.

REFERENCES

- 1 Kerres J, Cui W, Reichle S. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1996, 34: 2421~2438
- 2 Gao C, Hay A S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1995, 33: 2731~2739
- 3 Roizard D, Clement R, Lochon P, et al. *Journal of membrane Science*, 1996, 113: 151~160
- 4 Kerres J, Strahmann H. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50: 1405~1421

SYNTHESIS OF CROSSLINKED POLY(SULFONE) ION-EXCHANGE MEMBRANE

ZHANG Wei, DAI Gance

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

KERRES J.

(Institute of Chemical Engineering, Stuttgart University, Germany)

Abstract The produce process and characteristics of Cross-linked PSU membrane were studied. The metalation is introduced in the PSU to make the sulfinated and sulfonated PSU, followed by the partial oxidation and cross-linking, the ion-exchanged PSU membrane is prepared. The results on swelling and resistance, permselectivity and thermal stability were obtained which show that the cross-linked PSU membranes have small swelling, lower resistance, good permselectivity and thermal stability.

Key words Ion-Exchange membrane, Poly(sulfone), Cross-linking