

侧链含氮原子磺化聚酰亚胺膜材料的制备 及其性能研究*

李玉邯¹ 金日哲² 高连勋^{2**}

(¹吉林工商学院实验中心 长春 130062)

(²中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 以对苯二酚为原料经过三步反应,合成了含叔胺取代基的二胺单体 2,5-二((二甲氨基)亚甲基)-1,4-二(对氨基苯氧基)苯(DMAPB),并与 1,4,5,8-四酸酐二酐(NTDA)、磺化二胺 4,4'-二氨基二苯醚-2,2'-二磺酸(ODADS)高温聚合,通过改变磺化二胺单体(ODADS)的含量,制备了一系列具有不同磺化度的侧链含氮原子磺化聚酰亚胺.采用间甲酚为溶剂,通过溶液浇铸法制备成膜.由于将 N-原子引入到聚酰亚胺的侧链,使得其与磺酸基更易形成较强的离子交联,从而有效地控制膜溶胀,提高了膜稳定性.新的磺化聚酰亚胺的热稳定性高达 330 ℃并显示了良好的氧稳定性,其阻醇性能也得到了提高,在 20 ℃下,膜的甲醇渗透系数为 2.05×10^{-7} 至 $5.11 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,远低于 Nafion 117 ($2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)一个数量级.磺化度 40% 的磺化聚酰亚胺膜在 100 ℃去离子水中测试 1000 h 以上仍能保持较好的机械性能.膜在高湿条件下也显示了良好的机械性能.然而,膜的质子传输率有所下降,这应该是较强的离子交联导致膜产生较致密的结构,减少了含水量并阻碍了水和 H^+ 的移动.同时,磺酸基与氮原子发生离子交联,减少了参与质子传输的磺酸基数量,降低了聚合物膜的酸性.

关键词 磺化聚酰亚胺,酸碱交联,质子交换膜,燃料电池

近年来,磺化聚酰亚胺(SPI)以其优越的性能,显示出作为燃料电池用质子交换膜的良好发展前景^[1~3].它具有较好的热稳定性,较高的质子传输率,易制备,价格低廉等优点^[4~6].但是,为了保证较高的传输率就需要较高的磺化度.这极易引起膜的溶胀和水解,导致磺化聚酰亚胺膜使用寿命的降低^[7~10].为了控制高磺化度下 SPI 的溶胀和水解,尝试了各种各样的方法.主要有引入含柔性基团的单体^[11]、引入具有较高碱性二胺单体^[12]、侧链型磺化二胺单体的合成^[13~15]、化学交联^[16~19]、离子交联^[20~22]和辐射和热交联^[23]等等.其中,离子交联被认为是解决溶胀和水稳定性最简单而有效的方法之一^[24].

Han 等^[25]进行了酸、碱聚合物共混,通过离子键将磺化聚酰亚胺与含碱性基团的聚合物进行交联,试图限制膜的过度溶胀,提高膜的稳定性、机械强度及阻醇性能.但酸、碱聚合物共混存在一个互溶问题,大多数酸、碱聚合物不互溶,很难实

现 2 种聚合物在分子水平上的均匀分散.如果能合成出酸-碱共聚物就可能避免酸、碱聚合物不互溶引起的一系列问题,但这方面的报道很少^[26,27].

因此,我们合成了侧链含氮原子的碱性二胺单体 2,5-二((二甲氨基)亚甲基)-1,4-二(对氨基苯氧基)苯(DMAPB),并与二酐和磺化二胺进行共聚,得到了侧链含氮原子的磺化聚酰亚胺并制备成质子交换膜.通过含叔胺取代基的二胺单体,将 N 原子引入到聚酰亚胺的侧链当中,使其与磺酸基更易形成离子键,形成更多的离子交联,从而有效地控制膜溶胀,提高膜的水稳定性.

1 实验部分

1.1 材料

4,4'-二氨基二苯醚-2,2'-二磺酸(ODADS)按照文献[11]报道的方法合成.1,4,5,8-四酸酐二酐(NTDA)购买自 Aldrich 化学公司,所有其它试

* 2013-12-16 收稿,2014-01-23 修稿;国家自然科学基金青年基金(基金号 20904052)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:lxgao@ciac.jl.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13462

剂购买自上海化学试剂厂. NTDA 用前进行真空升华,三乙胺和间甲酚分别进行蒸馏和减压蒸馏后使用. 其它试剂和溶剂均由上海化学试剂厂提供,不进行处理直接使用.

1.2 单体(2,5-二((二甲氨基)亚甲基)-1,4-二(对氨基苯氧基)苯(DMAPB))的合成

向 2 L 的三口瓶中,加入对苯二酚(110 g, 1 mol)、多聚甲醛(72 g, 2.4 mol)和甲苯(1 L)并搅拌. 向反应物中,缓慢滴加 30% 的二甲基苯胺水溶液(33 g, 2.2 mol)并回流 12 h. 反应完毕,冷却至室温,有大量白色沉淀. 经过滤、干燥即得到 2,5-二((二甲氨基)亚甲基)-1,4-苯二酚(**1**)(198 g, 88%).

向 1 L 的三口瓶中,加入 2,5-二((二甲氨基)亚甲基)-1,4-苯二酚(**1**)(48.8 g, 0.2 mol)、 K_2CO_3 (61.1 g, 0.42 mol)、对氟硝基苯(62 g, 0.44 mol)和 DMAc(1 L)搅拌,并在 120 °C 反应 48 h. 将产物倾入 2 L 的水中搅拌,过滤,干燥得粗产品. 所得到的粗产物用甲醇-水重结晶 3 次得到黄色的固体 2,5-二((二甲氨基)亚甲基)-1,4-二((对硝基苯氧基)苯(**2**))(21 g, 12%).

向 500 mL 单口瓶中加入 2,5-二((二甲氨基)亚甲基)-1,4-二((对硝基苯氧基)苯(**2**))(10 g, 0.021 mol)、10% 的 Pd/C(0.64 g, 3 mmol 含水量为 50%)和 95% 乙醇(200 mL),搅拌. 接着缓慢加入 60% 的水合肼(7.1 g, 0.084 mol),然后回流反应 9 h. 反应完毕,经热过滤除去不溶物,冷却至室温得到沉淀. 经过滤、干燥后得到 2,5-二((二甲氨基)亚甲基)-1,4-二((对氨基苯氧基)苯(DMAPB)(7.2 g, 84%).

1.3 磺化聚酰亚胺的合成

以 SPI-40 聚合为例:将 NTDA(2.682 g, 0.01 mol)、ODADS(1.441 g, 0.004 mol)、DMAPB(2.439 g, 0.006 mol)、苯甲酸(1.587 g, 0.013 mol)、三乙胺(1.214 g, 0.012 mol)、加入到氮气保护的 20 mL 间甲酚中,升温至 80 °C 搅拌. 反应 4 h 后,再升至 180 °C 搅拌 8 h. 反应完毕,趁热将反应物倒入丙酮溶液中,得到丝状的磺化聚酰亚胺物料. 得到的物料过滤,用甲醇洗涤 3 次后,在 80 °C 下真空干燥 6 h.

1.4 质子交换膜的制备

将 SPI 物料溶解于间甲酚中,待完全溶解后浇注,60 °C 干燥 48 h. 将干燥后的膜浸泡在乙醇溶液中,除去残余溶剂. 最后将磺化聚酰亚胺膜放

入 500 mL 的硫酸(1 mol/L)溶液中,待核磁检测无三乙胺峰,证明离子交换完毕. 取出膜放入 500 mL 去离子水中浸泡 24 h 后,用去离子水反复冲洗,除掉膜中过量的硫酸.

1.5 膜的表征

红外光谱分析(FTIR)由 Bio-Rad Digilab Division FTS-80 仪器测试,核磁共振(^1H -NMR)由 Bruker-400 型核磁共振谱仪测试. 热稳定性(TGA)由 Perkin-Elementer TGA-2 热失重分析仪测试(升温速率 10 K/min,氮气保护,流量 100 mL/min). 膜的机械性能由 Instron-1211 静态力学测试仪测得,测量时的拉伸速率是 5 mm/min. 每个比例的样品至少测量 3 次以上以获得平均值.

膜含水量(water uptake, WU)用干湿称重法测定. 膜在 50 °C 去离子水中浸泡至重量不再发生变化后称重为湿态下的质量 W_s ,真空干燥 12 h 后称干态重量 W_d ,用公式(1)进行计算.

$$WU = (W_s - W_d) / W_d \times 100\% \quad (1)$$

将膜浸在去离子水中,室温下保持 24 h,用精度为 0.1 mm 游标卡尺和精度为 0.001 mm 的千分尺快速测量湿态膜的横向和纵向的尺寸,分别记为 l 和 l_t . 将膜在空气中晾干,测量膜的两个方向尺寸,记为 l_s 和 l_{ts} ,并用公式(2)和(3)计算其横向和纵向尺寸的变化 Δt 和 Δl .

$$\Delta t = (t - t_s) / t_s \quad (2)$$

$$\Delta l = (l - l_s) / l_s \quad (3)$$

质子传输率是根据文献[28]的方法测试,用电化学阻抗仪测定膜的电阻. 实验在 Solartron 1255B 频谱仪(FRA)/Solartron 1470 电池测试单元上进行. 频谱仪和电池测试单元通过 IEEE 界面卡(National Instruments)和计算机相连,使用软件为 Zplot/Zview(Scribner Associates Inc.).

甲醇渗透率根据文献[28]的方法进行测试. 由 2 个对称的玻璃半室 A、B 构成,两室中间以待测膜隔离. A、B 室分别装入同体积甲醇水溶液(浓度 0.0634 g/mL)和蒸馏水,磁力搅拌. 4 h 后,取 B 中的溶液并记录时间 t_1 ,用气相色谱对其甲醇浓度进行测试,标为 c_1 . 每隔 1 h 取 B 室溶液并对其进行甲醇浓度进行测试. 连续取 5 次,对浓度(单位为 g/mL)和时间数据进行浓度随时间(单位为 s)变化曲线,得到斜率 k . 并按公式(4)进行计算,得到膜的甲醇渗透率.

$$P = \frac{V_B l k}{A c_0} \quad (4)$$

其中 l 为膜的厚度 (cm), A 为膜的面积 (cm^2), V_B 为扩散室 B 中水的体积 (mL), c_0 为 A 室的甲醇的初始浓度 (g/mL), k 为扩散室 B 中甲醇浓度随时间变化率, P 为膜的甲醇渗透率 (cm^2/s).

2 结果与讨论

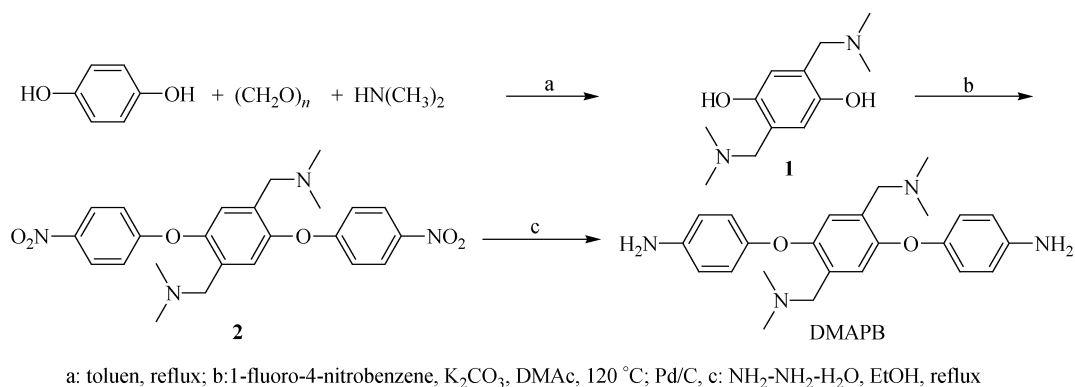
2.1 单体的合成

含叔氨结构取代基的二胺单体的合成路线如示意图 1 所示,以对苯二酚为原料经 Mannich 反

应得到了 Mannich 碱 **1**,接着与对硝基苯进行亲核取代反应,得到了化合物 **2**,最后在 Pd/C 催化下用水合肼还原得到最终的目标化合物 DMAPB. 图 1 所示的是目标化合物的 $^1\text{H-NMR}$.

2.2 磺化聚酰亚胺的制备及表征

如示意图 2 所示,磺化聚酰亚胺的制备采用高温一步法聚合,苯甲酸为催化剂,三乙胺中和 ODADS 的磺酸基和释放活性胺基的作用. 通过调节磺化二胺单体 ODADS 与非磺化二胺单体



Scheme 1 Synthesis of monomer

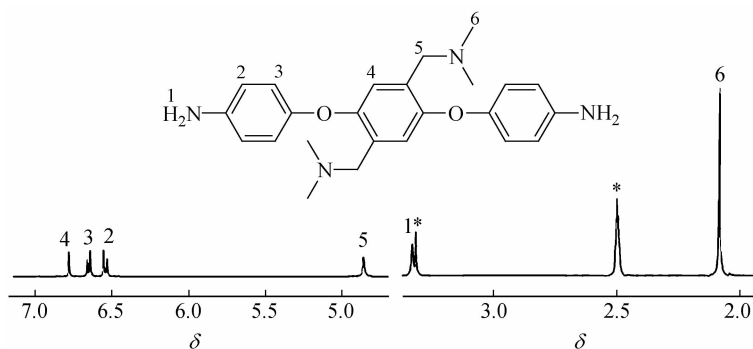
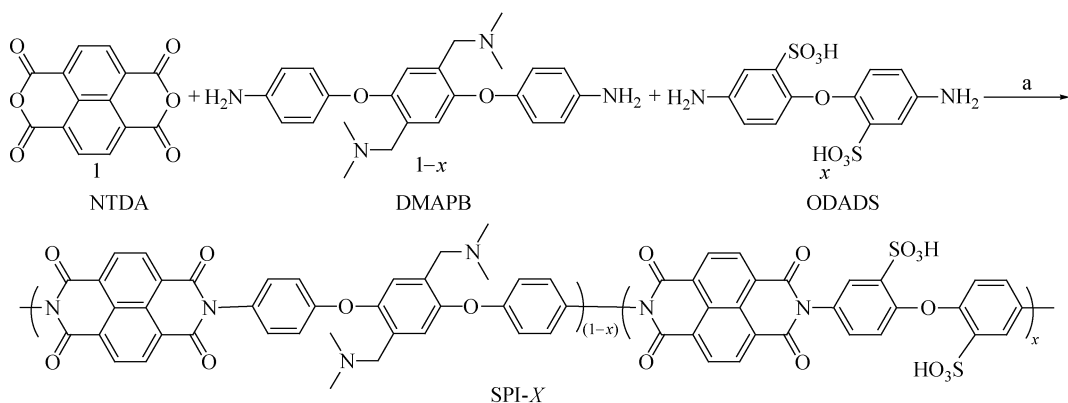


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of monomer (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)



a: *m*-Cresol/ Et_3N /benzoic acid $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h and then $180\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h

Scheme 2 Synthesis of SPI-X

DMAPB 的投料比控制聚合物的磺化度. 得到一系列不同磺化度的 ($X = 40\%, 50\%, 60\%, 70\%, 80\%$) 磺化聚酰亚胺 SPI- X . SPI 指磺化聚酰亚胺, X 指的是磺化二胺的摩尔百分比含量 (以 NTDA 为标准). 图 2 为 SPI 的 FTIR 谱图, 1718 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$), 1670 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$), 1340 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}(\text{C}-\text{N})$), 1072 cm^{-1} ($\nu_{\text{sym}}(\text{S}=\text{O})$), 1024 cm^{-1} ($\nu_{\text{asym}}(\text{S}=\text{O})$). 从红外谱图来看, 得到了目标聚合物.

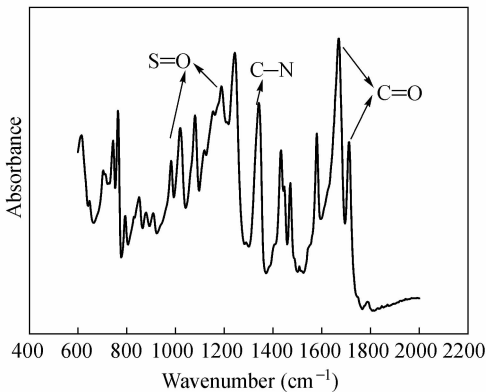


Fig. 2 FTIR spectrum of SPI

2.3 磺化聚酰亚胺的含水量及尺寸变化

表 1 列出了 SPI 膜的含水量. 与其它磺化聚酰亚胺膜材料相似, 侧链含氮原子磺化聚酰亚胺膜的含水量随磺化度的增加而增大, 膜的含水量从 8.32% (SPI-40) 增加到 36.8% (SPI-80). 这是因为当磺化度增加, 使可吸水的基团与亲水区域增多和增大, 聚合物膜开始溶胀, 吸水率迅速升高, 导致聚合物含水量的增加. 磺化度大于 50% 后, 膜的含水量随理论交联度的减小而增大. 这是因为随着交联度的减小, 分子间的相互作用力减小, 分子链间的空间增大, 膜的含水量也随之增大. 值得注意的是侧链含氮原子磺化聚酰亚胺的

含水量和膜的尺寸变化普遍低于一般磺化聚酰亚胺. 这是因为侧链上的氮原子与磺酸基之间的离子交联增强了分子间的相互作用力从而减小了分子链间的空间, 同时离子交联也消耗了一部分可吸水的磺酸基, 引起磺化聚酰亚胺膜含水量的下降, 从而有效抑制了膜的溶胀.

2.4 磺化聚酰亚胺的导电率和阻醇性能

表 1 显示了 SPI 膜在不同温度下去离子水中的质子传输率. 从表 1 中可以看出, 膜的质子传输率随温度的升高而增加. 这是因为温度升高促进了膜中磺酸基团与水的结合, 有利于离子簇的形成, 同时高温可提供更多的能量, 使链上的一 SO_3H 可游移的程度增加, 促使更多 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的链运动形成离子簇结构, 最终导致质子传输能力的增强. 在相同温度下, 随着聚合物磺化度的增加其质子传输率在增加. 这是因为当聚合物磺化度升高时, 含水量增加, 所形成的亲水区尺寸增大, 亲水区间的连接程度也逐渐提高, 使质子传输率也随之增大. 随理论交联度的减小, 分子链间的空间和膜的含水量同时增大, 因此提高了膜的质子传输率. 与其他磺化聚酰亚胺^[11-15]相比, 侧链含氮原子 SPI 的质子传输率偏低. 这主要是由于侧链上氮原子更有利于与磺酸基形成离子交联, 这使得 SPI 的离子交联程度过强, 束缚了氢离子的移动, 导致质子传输率的降低. 同时, 酸碱离子交联也消耗了一部分可吸水的磺酸基团, 导致磺化聚酰亚胺膜含水量和聚合物酸性的下降, 因此进一步降低了膜的质子传输率.

表 1 中同样列出 SPI 系列膜的阻醇性能, 侧链含氮原子磺化聚酰亚胺显示出了较低的甲醇渗透率. 在 20℃ 下, 膜的甲醇渗透系数为 2.05×10^{-7} 至 $5.11 \times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$, 几乎低了 Nafion 117 一个数量级. 并且, 随着交联度的增加膜的甲醇渗

Table 1 Properties of SPI- X membranes

Membrane	Crosslink degree ^a (%)	Water uptake (%)	Dimensional change		Proton conductivity (S/cm)				$P_M^b \times 10^7$ (cm^2/s)
			Δt	Δl	20℃	40℃	60℃	80℃	
SPI-40	40	8.32	0.06	0.02	0.00090	0.0020	0.0032	0.0035	2.05
SPI-50	50	10.2	0.06	0.02	0.00085	0.0021	0.0032	0.0174	2.15
SPI-60	40	15.7	0.06	0.03	0.00612	0.0125	0.0171	0.0193	2.32
SPI-70	30	25.6	0.08	0.03	0.0798	0.0834	0.0966	0.102	3.40
SPI-80	20	36.8	0.10	0.04	0.0875	0.0987	0.123	0.146	5.11
Nafion117	—	—	—	—	0.0958	0.122	0.151	0.172	20
BAPBDS-based SPI ^c	—	58	0.20	0.04	—	—	0.117	—	—
BNPNDs/ODA(7/3) ^d	—	44.4	0.14	0.08	—	—	—	0.270	98.0

^aCrosslink degree: theoretical value; ^b P_M : methanol permeability; ^cRef. [12]; ^dRef. [28]

透系数逐渐减小,这主要也是由于较强的酸碱离子交联作用导致分子链间相互作用力增强,产生致密的结构,从而使得甲醇很难透过连续的疏水区从一个亲水区进入另一个亲水区,提高了膜的阻醇性能.

2.5 磺化聚酰亚胺的水稳定性和氧稳定性

磺化聚酰亚胺的水稳定性是决定膜性能的重要指标之一. 膜的水稳定性测试是将膜浸泡在 100 ℃ 的去离子水中,测定膜变脆的时间,膜变脆的时间是根据膜的机械性能来判断,判断的标准是轻轻弯折膜,如果膜断裂就说明失去了机械性能. 侧链含氮原子磺化聚酰亚胺膜的水稳定性列于表 2 中. 从表 2 中可以看出随着磺化度的增加,膜的水稳定性减小. 这是因为随着磺化度的增大,膜的含水量增加,因此磺化聚酰亚胺中的酰亚胺环易受到水的进攻生成酰胺酸. 同时,随着磺化度的增大膜的交联度减小,分子间的作用力减小,分子链间的空间增大,促使得水分子更易进攻酰亚胺环,发生聚合物主链的降解.

与一般磺化聚酰亚胺的水稳定性(如表 2 所示)相比,侧链含氮原子磺化聚酰亚胺具有更好的水稳定性. 这也是因为位于侧链上的氮原子更易与磺酸基形成离子交联,加强了分子链间的作用力,降低了链间的空间,使磺化聚酰亚胺膜含水量的下降,抑制了水分子对磺化聚酰亚胺中酰亚胺环的进攻. 但是,与侧链型磺化聚酰亚胺相比^[16],该 SPI 膜的水稳定性较低. 这也显示了磺酸基的取代位置对聚酰亚胺膜的水稳定性有较大的影响,磺酸基与 SPI 中的酰亚胺环距离越远,它的水稳定性越强.

氧化稳定性以 Fenton 实验来模拟燃料电池工作环境,分析膜的氧化稳定性. 将尺寸为 1 cm × 1 cm 的膜试样放入 Fenton's 试剂(包含 30 × 10⁻⁶ g/L FeSO₄ 的 30% H₂O₂)中,室温条件下放置,并记录膜破裂的时间. 表 2 显示了侧链含氮原子磺化聚酰亚胺膜具有比较高的氧化稳定性,基本满足燃料电池的使用需要.

Table 2 Stability, oxidation stability and mechanic properties of the SPI-X membranes							
Membrane	Crosslink degree ^a (%)	Water stability		Oxidation stability time ^b (h)	Young's modulus (GPa)	Maximum stress (MPa)	Elongation at break (%)
		Temperature (℃)	Time (h)				
SPI-40	40	100	1000	20	2. 02	81. 2	14. 0
SPI-50	50	100	1000	18	1. 78	66. 3	17. 6
SPI-60	40	100	720	15	0. 963	51. 4	41. 0
SPI-70	30	100	600	14	0. 796	36. 4	78. 5
SPI-80	20	100	560	13	0. 657	30. 5	90. 2
ODADS/ODA(1/1) ^c	—	80	25	—	1. 22	104	126
BNPNDS/ODA(7/3) ^d	—	100	240	10	0. 958	36. 2	138
BSPB/BAPB(2/1) ^e	—	100	>3000	—	2. 1	127	86

^aCrosslink degree; theoretical value;^b Measured at 100 ℃ ;^c Ref. [11];^d Ref. [28];^eRef. [16]

2.6 磺化聚酰亚胺的热稳定性和机械性能

热失重分析(TGA)用来考察膜的热稳定性,图 3 显示了 SPI-40 膜的热失重曲线. 与其它 SPI 膜的 TGA 曲线类似,侧链含氮原子 SPI 膜的热失重曲线分为 3 个阶段:从 100 ℃ 至 160 ℃ 左右是膜中溶剂和水的损失;第二个热失重温度在 330 ℃ 左右的失重则是芳环上的磺酸基团分解所引起的;第三个发生在 500 ℃ 左右的失重是 SPI 的主链的急速断裂所引起的. 侧链含氮原子 SPI 膜的耐热性能完全符合质子交换膜的使用要求.

表 2 显示了侧链含氮原子 SPI 的机械性能数据. 从中可以看出,向侧链引入氮原子更有利于酸碱离子交联的形成,提高了膜的杨氏模量和拉伸强度. 例如,SPI-40 的杨氏模量可达到 2. 02 GPa

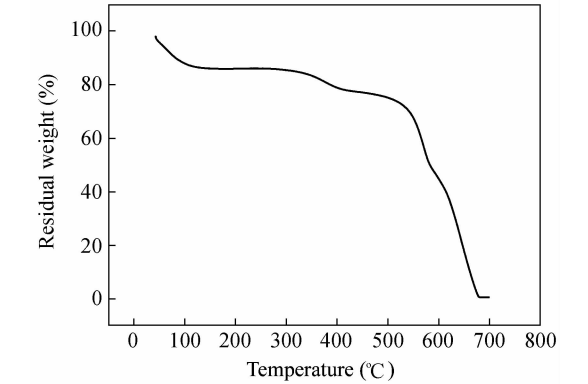


Fig. 3 TGA curves of SPI-40 membrane

拉伸强度为 81. 2 MPa. 与 Nafion 117 相比,交联后的磺化聚酰亚胺膜具有更好的杨氏模量和拉伸强

度,特别是杨氏模量大约是 Nafion 膜的 6 ~ 7 倍.

3 结论

合成了新型含叔氮结构取代基的二胺单体,2,5-二((二甲氨基)亚甲基)-1,4 - 二(对氨基苯氧基)苯(DMAPB),通过高温溶液缩聚反应制备了一系列侧链含氮原子磺化聚酰亚胺,并对它的性能进行了研究.由于较强的酸碱离子交联作用,侧链含氮原子磺化聚酰亚胺膜具有良好的尺寸稳

定性、优异的阻醇性能和较好的热稳定性.在机械性能方面,也由于较强的离子交联作用,使得膜表现出了很好的杨氏模量和拉伸强度.但质子传导率有所下降,这是因为侧链含氮原子更有利于离子交联的形成,使得链间分子间作用力加强,降低含水量的同时也束缚了氢离子的传递,导致了其质子传导率的下降.同时,磺酸基与氮原子发生离子交联,进一步减少了可吸收水分子的磺酸基的数量和聚合物的酸性.

REFERENCES

- 1 Fang Yong(方勇),Miao Ruiying(苗睿瑛),Wang Tongtao(王同涛),Wang Xindong(王新东),Fang Shibi(方世璧). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(10):992 ~ 1006
- 2 Li N W,Leng Y J,Hickner M A,Wang C Y. J Am Chem Soc,2013,135(27):10124 ~ 10133
- 3 Ni Hongzhe(倪宏哲),Wang Zhe(王哲),Zhu Mingli(褚明利),Zhang Mingyao(张明耀),Na Hui(那辉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(9):868 ~ 874
- 4 Li N W,Shin D,Hwang D S,Lee Y M,Guiver M D. Macromolecules,2010,43(23):9810 ~ 9820
- 5 Geng L,He Y,Liu D,Lu C L. J Appl Polym Sci,2012,123:3164 ~ 3172
- 6 Li N W,Zhang Q,Wang C Y,Lee Y M,Guiver M D. Macromolecules,2012,45(5):2411 ~ 2419
- 7 Nagarale R K,Gohil G S,Shahi V K,Rangarajan R. J Appl Polym Sci,2005,96(6):2344 ~ 2351
- 8 Bi Huiping(毕慧平),Wang Jiali(王佳力),Chen Shouwen(陈守文),Hu Zhaoxia(胡朝霞),Gao Zhilin(高智琳),Zhang Xuan(张轩),Wang Lianjun(王连军),Gangbenjianyi(冈本健一). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(8):966 ~ 972
- 9 Wang Zhe(王哲),Wu Haiqing(吴清海),Ni Hongzhe(倪宏哲),Yang Xing(杨鑫),Zhang Huixuan(张会轩). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(7):835 ~ 841
- 10 Yue M,Zhang Y,Wang L. J Appl Polym Sci,2013,127:4150 ~ 4159
- 11 Fang J H,Guo X X,Harada S,Watari T,Tanaka K,Kita H,Okamoto K. Macromolecules,2002,35(24):9022 ~ 9028
- 12 Yin Y,Suto Y,Sakabe T,Chen S,Hayashi S,Mishima T,Yamada O,Tanaka K,Kita H,Okamoto K. Macromolecules,2006,39:1189 ~ 1198
- 13 Asano N,Aoki M,Suzuki S,Miyatake K,Uchida H,Watanabe M. J Am Chem Soc,2006,128(5):1762 ~ 1769
- 14 Yin Y,Du Q,Qin Y Z,Zhou Y B,Okamoto K. J Membr Sci,2011,367(1-2):211 ~ 219
- 15 Yamazaki K,Wang G,Tanaka M,Kawakami H. J Power Sources,2012,216:387 ~ 39
- 16 Yin Y,Yamada O,Hayashi S,Tanaka K,Kita H,Okamoto K. J Polym Sci:Part A:Polym Chem,2006,44:3751 ~ 3762
- 17 Yin Y,Hayashi S,Yamada O,Kita H,Okamoto K I,Macromol Rapid Commun,2005,26(9):696 ~ 700
- 18 Lee C H,Park H B,Chung Y S,Lee Y M,Freeman B D. Macromolecules,2006,39(2):755 ~ 764
- 19 Yang S J,Jang W,Lee C,Shul Y,Han H. J Polym Sci Part B:Polym Phys,2005,43(17):2370 ~ 2379
- 20 Jang W,Sundar S,Choi S,Shul Y G,Han H. J Membr Sci,2006,280(1-2):321 ~ 329
- 21 Zhang F,Li N W,Cui Z M,Zhang S B,Li S H. J Membr Sci,2008,314(1-2):24 ~ 32
- 22 Saito J,Miyatake K,Watanabe M. Macromolecules,2008,41(7):2415 ~ 2420
- 23 Chakrabarty T,Jasti A,Goel N K,Shahi V K,Sabharwal S. Radiation Phys Chem,2011,80(7):803 ~ 809
- 24 Li N,Zhang S,Liu J,Zhang F. Macromolecules,2008,41(12):4165 ~ 4172
- 25 Jing W,Sundar S,Choi S,Shul Y J,Han H. J Membr Sci,2006,280(1-2):321 ~ 329
- 26 Liang Yongfang(梁勇芳),Pan Haiyan(潘海燕),Zhu Xiuling(朱秀玲),Zhang Yaoxia(张耀霞),Zhang Shouhai(张守海),Jian Xigao(蹇锡高),Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(8):761 ~ 764
- 27 Zhang G,Guo X,Fang J,Chen K,Okamoto K. J Membr Sci,2009,326(2):708 ~ 713
- 28 Li Y,Jin R,Cui Z,Wang Z,Xing W,Qiu X, Ji X,Gao L. Polymer,2007,48(8):2280 ~ 2287

Preparation and Characterization of Sulfonated Polyimide Membranes Containing Nitrogen Atoms in the Side Chain

Yu-han Li¹, Ri-zhe Jin², Lian-xun Gao^{2*}

(¹ Experiment Center, Jilin Business and Technology College, Changchun 130062)

(² Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A novel diamine monomer, 2,5-bis(*N,N*-dimethylamino)methyl-1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (DMAPB), was synthesized. A series of sulfonated polyimide (SPI) were prepared from DMAPB, 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTDA) and sulfonated diamine (ODADS). By varying the molar ratio of the sulfonated diamine to the unsulfonated diamine, copolymers with 40% ~ 80% sulfonation degree were obtained. The SPI membranes were obtained *via* solution casting with *m-cresol* as the solvent. The nitrogen atoms introduced in the side chains of the SPI could effectively resist membrane swelling due to the strong interchain interactions through basic nitrogen atoms and sulfonic acid groups. The copolymer SPI-40 showed higher water stability, it could maintain mechanical strength after being soaked in 100 °C liquid water for more than 1000 h. The copolymers were thermally stable up to 330 °C and displayed good oxidative stability. The membranes exhibit methanol permeability from 2.05×10^{-7} to 5.11×10^{-7} cm²/s at 20 °C, which was much lower than that of Nafion (2×10^{-6} cm²/s). The SPI also showed reasonable mechanical strength under high moisture conditions. However, the cross-linked membranes showed lowered proton conductivities than the uncross-linked ones because that the crosslinking resulted in the more compact structure of membranes, which decreased the water uptake and hindered the mobility of water and H⁺. In addition, a part of the sulfonic acid groups was consumed during the cross-linking process.

Keywords Sulfonated polyimide, Acid-base crosslink, Proton exchange membrane, Fuel cell

* Corresponding author; Lian-xun Gao, E-mail: lxgao@ciac.jl.cn