

磺酸基在侧链萘环上的磺化聚芳醚质子交换膜的 制备与性能研究*

陶丹 向雄志 王雷**

(深圳市特种功能材料重点实验室 深圳大学材料学院 深圳 518060)

摘要 以 β -萘甲醛和2,6-二甲基苯酚为原料,合成出一种新型双酚单体.以此双酚单体和二氟单体(4,4'-二氟二苯甲酮或4,4'-二氟二苯砜)为基础,通过亲核取代反应,制备出两种高分子量聚芳醚.用氯磺酸对聚合物进行磺化,得到了2种磺酸基在侧链萘环上的磺化聚芳醚.该磺化聚芳醚能溶于 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)等常见的有机溶剂,通过溶液浇注的方法制备出光滑、柔韧的膜.用红外光谱(FTIR),核磁共振谱($^1\text{H-NMR}$)表征了聚合物结构.用示差扫描量热仪(DSC),热重分析仪(TGA)研究了聚合物的耐热性能.结果表明,这些侧链磺化的质子交换膜具有高的电导率($4.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$)、高的机械强度、低的溶胀率和较好的氧化稳定性.

关键词 含萘双酚单体,磺化聚芳醚,质子交换膜,氧化稳定性

由于可潜在应用于电动汽车、固定电站和便携电源等领域^[1],近来质子交换膜燃料电池(PEMFC)受到广泛关注.作为质子交换膜燃料电池的核心部件,质子交换膜一直是人们研究的热点之一^[2,3].长期以来,全氟磺酸型质子交换膜,特别是Dupont公司的Nafion膜,被认为是最优异的质子交换膜材料.然而,高昂的价格及透醇率高、高温易失水等缺点限制其商业化发展^[4~7].因此,寻找低成本、高性能的燃料电池膜材料具有非常重要的意义.磺化聚芳醚由于具有导电性好、稳定性高等突出优点^[8,9],被认为是最有前途的质子交换膜材料之一.近十年的研究中,人们合成了大量的磺酸基在主链上的质子交换膜材料^[1,10],但主链型的膜材料在高湿度下尤其是水中极易膨胀甚至溶解,尺寸稳定性较差^[11].相比于主链型^[12,13]膜材料,侧链型^[14~19]膜材料由于磺酸基远离疏水性主链,具有类似于Nafion膜的梳状结构,容易产生疏水相/亲水相的微相分离,使得聚合物具有更好的尺寸稳定性和质子传导率^[20,21].然而,到目前为止,对磺酸基在侧链萘环上的磺化聚芳醚质子交换膜报道相对较少,本文从分子设计出发,以 β -萘甲醛和2,6-二甲基苯酚为原料,

成功合成出一种新型含萘双酚单体,以此双酚单体和二氟单体(4,4'-二氟二苯甲酮或4,4'-二氟二苯砜)为基础,通过亲核取代反应,制备出2种含萘聚合物.用氯磺酸对聚合物进行磺化得到了2种磺酸基在侧链萘环上的磺化聚芳醚质子交换膜.这种质子交换膜具有高的质子导电性和好的尺寸稳定性.

1 实验部分

1.1 原料与测试仪器

β -萘甲醛,2,6-二甲基苯酚(Alfa Aesar),4,4'-二氟二苯砜(使用前用无水乙醇重结晶),4,4'-二氟二苯酮(使用前用无水乙醇重结晶),甲苯(使用前用钠丝干燥24 h), N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)(使用前用4 Å分子筛干燥24 h),二氯甲烷(使用前用无水氯化钙干燥24 h),碳酸钾(使用前在马弗炉中300 °C干燥5 h).浓硫酸(98%),3-巯基丙酸, N,N -二甲基甲酰胺(DMF),甲醇,无水乙醇,氯仿,浓盐酸,氢氧化钾为国产分析纯试剂,使用前未经处理,直接使用.

$^1\text{H-NMR}$ 核磁共振谱在德国Bruker 400 MHz核磁共振仪器(型号DRX 400 MHz)上测试,氘代

* 2013-07-16 收稿,2013-09-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 51003060,51101103)和深圳市科技计划项目(项目号 JC2011042100070A)资助.

** 通讯联系人,E-mail:wl@szu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13248

DMSO($\text{DMSO-}d_6$) 为溶剂,四甲基硅烷为标准试样.熔点用 XT4A 显微熔点测试仪测定.玻璃化转变温度为第二次扫描转变区线的中点,在 DSC/Q200 示差扫描量热仪(型号:Seiko 220)上测定,氮气保护下,升温速度为 10 K/min.热重分析(TGA)在 TGA/Q50 热重分析仪(TA Instruments-water LLC)上测试,升温速率为 20 K/min,氮气保护,热失重温度取失重 5% 时的温度.膜的氧化稳定性是通过观察膜在 80 $^{\circ}\text{C}$,3% 的 Feton's 溶液(含 3% 的 H_2O_2 , 2×10^{-6} 的硫酸亚铁)中断裂的时间来表征.

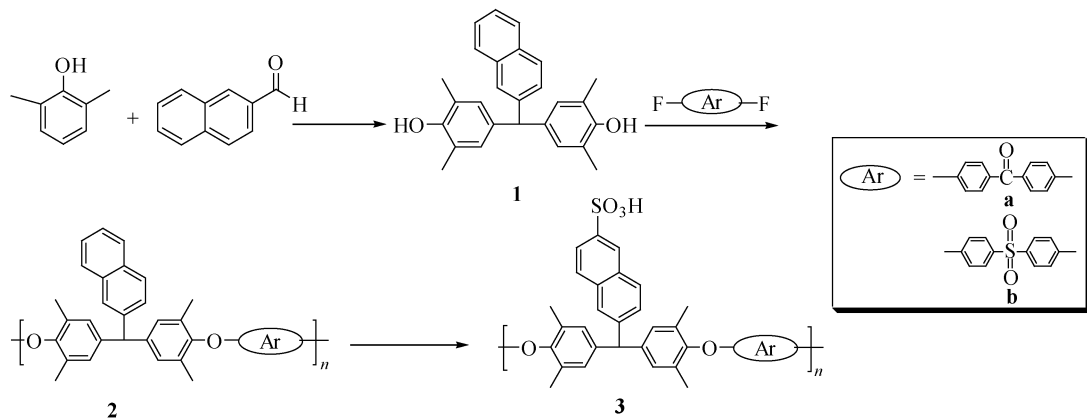
1.2 单体的合成

将 15.6 g(0.1 mol) β -萘甲醛和 36.6 g(0.3 mol) 2,6-二甲基苯酚和 40 mL 甲苯加入到 100 mL 三口烧瓶中,在磁力搅拌下通氮气保护,升温至 55 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,逐滴滴加 10 mL 含有 0.25 mL 巯基丙酸的 60% 的硫酸,搅拌 12 h,冷却至室温,得到粉红色的黏稠固体.过滤,先用少量水洗涤,再用少量甲苯洗涤,最后用甲苯重结晶得到淡黄

色晶体 26.7 g,产率为 70%,熔点为 166 ~ 167 $^{\circ}\text{C}$ (合成路线见示意图 1).

1.3 聚合物的合成

向装有分水器,冷凝管的 25 mL 三口圆底烧瓶中加入双酚萘单体 **1** (0.3820 g, 1.0 mmol), 4, 4'-二氟二苯砜 (0.2540 g, 1.0 mmol) 或 4, 4'-二氟二苯酮 (0.2180 g, 1.0 mmol), 无水碳酸钾 (0.207 g, 1.5 mmol), DMAc (2.0 mL) 和甲苯 (5.0 mL). 在氮气保护下,反应首先升温到 140 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌 3 ~ 4 h, 通过共沸溶剂甲苯带出反应产生的水. 然后升温到 180 $^{\circ}\text{C}$, 在此温度继续反应 5 ~ 6 h, 冷却至室温, 得到蓝绿色黏稠固体. 将黏稠固体用 2 mL DMAc 稀释, 逐滴滴入含有 2 mL 浓盐酸的 100 mL 甲醇中. 聚合物沉出, 过滤, 用甲醇洗涤 3 ~ 5 次. 干燥后溶于 40 mL 氯仿中, 过滤将滤液浓缩至 6 mL, 滴入到 100 mL 急速旋转的甲醇溶液中, 沉出白色的聚合物, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 24 h. 聚合物 **2a** 和 **2b** 的产率分别为 85% 和 90%.



Scheme 1 The synthesis of polymers **2** and **3**

1.4 聚合物的磺化与膜的制备

将 1 mmol 聚合物加入 250 mL 的单口烧瓶中,用 100 mL 二氯甲烷(用无水氯化钙干燥除水)溶解,逐滴滴加 6 mL 氯磺酸的二氯甲烷溶液(1 mol/L),搅拌反应 4 h,生成棕色沉淀,倒出二氯甲烷溶液,用正己烷洗涤 3 遍.向 250 mL 单口烧瓶中加入 15 mL DMAc,搅拌 1 ~ 2 h,使沉淀溶解.向溶液中加入 40 mL 3 wt% 的 NaOH 水溶液,搅拌 6 h,再加入 100 mL 10 wt% 的盐酸水溶液,反应 5 ~ 8 h.此水溶液渗析 48 h,用真空旋转蒸发器蒸干,得磺化产物.将磺化产物用 15 mL DMAc 溶解并过滤,滤液倒在蒸发皿上,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘

箱中干燥 12 h,得到光滑柔韧的聚合物薄膜.该薄膜用 2 mol/L 的盐酸水溶液酸化 12 h,使得聚合物由钠型转变为质子型.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成与表征

按参考文献[10]报道的方法,利用 2,6-二甲基苯酚和 β -萘甲醛,合成出新型双酚单体,二(3,5-二甲基-4-羟基苯基)- β -萘基甲烷.由于 2,6-二甲基苯酚易氧化,反应过程中通过 2,6-二甲基苯酚过量和控制反应温度不高于 60 $^{\circ}\text{C}$ 的方法,保证反应顺利进行,最终高产率的合成出双酚单体

1. 单体 **1** 的结构如¹H-NMR 谱图所示(图 1). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 2. 102 (s, 12H), 5. 399 (s, 1H); 6. 688 (s, 4H), 7. 295 ~ 7. 299 (d, 1H), 7. 446 ~ 7. 512 (m, 3H), 7. 743 ~ 7. 845 (m, 3H), 8. 097 (s, 2H).

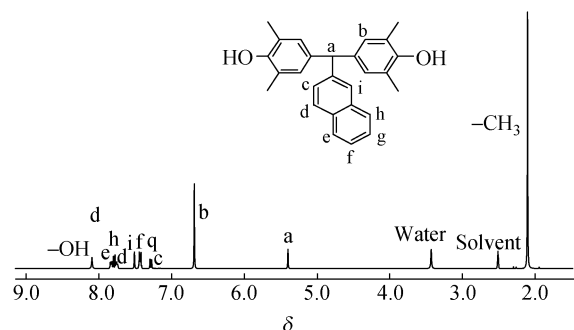


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of monomer **1**

2.2 聚合物的合成与表征

通过亲核取代反应,本实验合成出高分子量的聚芳醚酮/砜,然后利用氯磺酸磺化的方法,制备出磺酸基在侧链萘环上的质子交换膜.对聚合物结构的分析以聚合物 **2a** 和磺化聚合物 **3a** 为例,分析聚合物的 FTIR 谱图(图 2),对于聚合物 **2a** 在 1593 cm⁻¹ 处是羰基吸收峰,1477 cm⁻¹ 处为甲基的 C—H 弯曲振动峰,1228 cm⁻¹ 处是醚键的特征吸收峰;对于磺化聚合物 **3a** 在 1586 cm⁻¹ 处是羰基吸收峰,1478 cm⁻¹ 处是甲基的 C—H 伸缩振动峰,1223 cm⁻¹ 处是醚键的特征吸收峰,927.93 cm⁻¹ 和 1043.10 cm⁻¹ 处是磺酸基团的特征峰.聚合物的核磁谱图如图 3 所示,以聚合物 **2a** 和磺化聚合物 **3a** 为例分析.聚合物 **2a** 中 8、9、10、1、7、2、11 这些位置的峰可以在磺化聚合物 **3a** 中找到,并且这些峰的积分面积和磺化聚合物 **3a** 中的相似,这说明在磺化过程中分子主链没有被磺化.而萘环上氢的化学位移发生了很大变化,在聚合物 **2a** 中 3、4、5 这 3 个峰,在磺化聚合物 **3a** 中消失了.而聚合物 **3a** 中在 δ 为 8.08 ~ 8.23 和 8.77 处出现了新的峰.另外对比聚合物 **2a** 与聚合物 **3a** 中的峰 2,可以看出峰 2 在 **3a** 中向低场移动.由以上分析表明,在萘环上 4 的位置成功接上了磺酸基.

聚合物 **2a**, ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 2. 080 (s, 12H), 5. 608 (s, 1H), 6. 824 ~ 6. 845 (m, 4H), 6. 919 (s, 4H), 7. 341 ~ 7. 362 (d, 1H), 7. 446 ~ 7. 467 (m, 2H), 7. 531 (s, 1H), 7. 746 ~

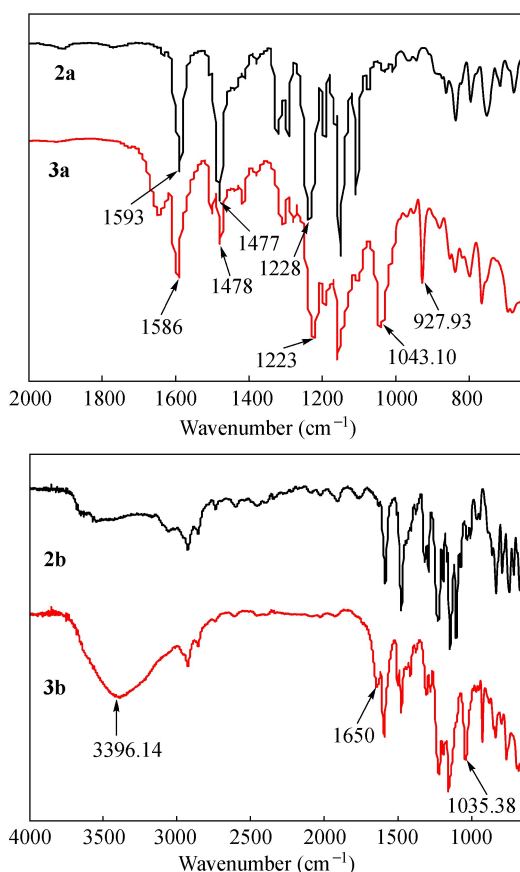


Fig. 2 FTIR spectra of polymers **2** and sulfonated polymers **3**

7. 768 (m, 5H), 7. 814 (m, 2H). 聚合物 **2b**, ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 2. 007 (s, 12H), 5. 575 (s, 1H), 6. 823 ~ 6. 845 (m, 4H), 6. 880 (s, 4H), 7. 300 ~ 7. 325 (d, 1H), 7. 449 ~ 7. 491 (m, 3H), 7. 740 ~ 7. 783 (m, 5H), 7. 902 ~ 7. 907 (m, 2H). 聚合物 **3a**, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1. 938 ~ 2. 023 (d, 12H), 5. 654 ~ 5. 738 (m, 1H), 6. 885 ~ 7. 104 (m, 8H), 7. 392 (s, 1H), 7. 730 ~ 7. 934 (m, 6H), 8. 084 ~ 8. 226 (m, 1H), 8. 770 (s, 2H). 聚合物 **3b**, ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 1. 938 (d, 12H), 5. 632 ~ 5. 780 (m, 1H), 6. 948 ~ 7. 057 (m, 8H), 7. 368 ~ 7. 396 (m, 1H), 7. 682 ~ 8. 120 (m, 6H), 8. 157 ~ 8. 237 (m, 1H), 8. 616 ~ 8. 826 (m, 2H).

2.3 热性能与力学性能

热性能是衡量一种高分子材料实用性的重要参数,对于质子交换膜,材料的热稳定性和玻璃化转变温度(*T_g*)会影响 PEMFC 的工作温度^[22].而好的热稳定性和较高的 *T_g* 会提高 PEMFC 的工作温度范围.从表 1 可知聚合物 **2a** 和 **2b** 的玻璃化

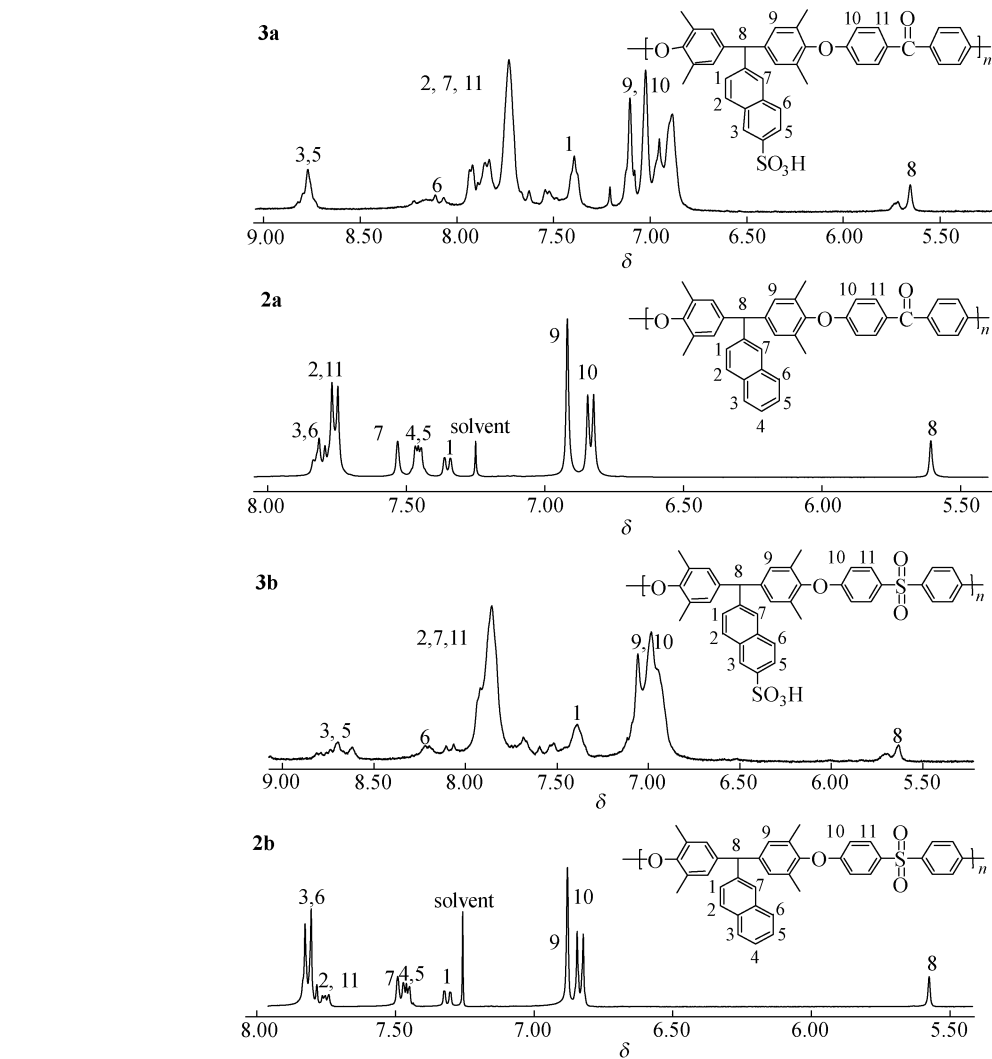


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of polymers **2** and sulfonated polymers **3**

温度(T_g)均在 250 ℃ 以上,而磺化后的聚合物 **3a** 和 **3b** 在其降解温度之前却没有出现玻璃化温度,这可能是由于磺化后的聚合物更接近于离子的状态,增加了分子链之间的相互作用,并且大体积的磺酸基团会阻碍分子链间的相对运动,致使其玻璃化温度升高,高于降解温度.从图 4 TGA 曲线可知聚合物 **2a** 和 **2b** 在 400 ℃ 之前没有明显的质量损失,聚合物 **2a** 和 **2b** 的 5% 热分解温度分别

出现在 418 ℃ 和 424 ℃,这说明合成的聚合物热稳定性较好.另外磺化后的聚合物有两个明显的失重峰,第一次出现在 220 ℃ 左右,这是由于磺酸基团开始分解所致;第二次出现在 430 ℃ 左右,这是由于分子主链降解造成的.从以上分析可以看出,该磺化聚芳醚具有很好的热稳定性,可以在 220 ℃ 以下使用,满足燃料电池对质子交换膜材料的热性能要求.

Table 1 Some properties of the membranes

Samples	Intrinsic viscosity (dL/g)	IEC ^a (mmol/g)	IEC ^b (mmol/g)	T_g (℃)	$T_{45\%}$ (℃)	Oxidative stability (min)	Tensile strength (MPa)
2a	0.87	—	—	256	418	—	—
2b	0.78	—	—	274	424	—	—
3a	0.48	1.56	1.51	—	425	50	39.3
3b	0.35	1.43	1.45	—	429	45	52.6

^a Calculated IEC; ^b Measured IEC

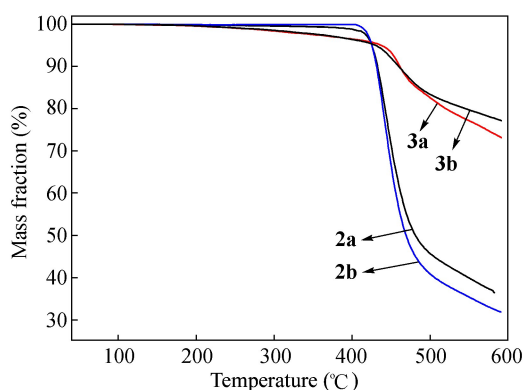


Fig. 4 TGA curves of polymers **2** and sulfonated polymers **3**

力学性能测试结果表明,磺化聚合物 **3a** 和 **3b** 都具有很好的机械性能,它们的拉伸强度都在 39 MPa 以上,尤其是磺化聚合物 **3b**,其拉伸强度可以达到 52.6 MPa,这可能是由于刚性基团砜基的作用,同时也体现了聚芳醚酮砜系列树脂自身的优点。

2.4 膜的离子交换容量、吸水性、尺寸稳定性和质子传导性

离子交换容量(IEC)是指每克干的质子交换膜中所含磺酸基团的量,本文是采用酸碱滴定法测得膜的离子交换容量(见表 1)。离子交换容量的实验值和理论值相差很小,说明通过特殊的分子设计和控制反应进度,可以成功的控制聚合物的磺化度。

吸水性是 PEMFC 中相当重要的物理量,因为膜的质子传导能力强烈的依赖于膜结构和膜的水含量。从图 5 可以看出膜的吸水率和溶胀率都随温度的升高而增大,膜吸水主要是磺酸集团与水分子之间的强烈相互作用,克服了聚合物主链的憎水阻碍;随着温度的升高,水在聚合物膜中的扩散速度加快,从而增大了膜的吸水空间。吸水率的增大有利于 H^+ 的移动,质子传导率的提高。但是,如果吸水率过大,相应的溶胀率也会增大,使得膜因吸水而过度膨胀,导致其机械强度的下降。含萘磺化聚芳醚质子交换膜的溶胀率小于 11.5%,展示出很好的尺寸稳定性。这可能是因为磺化反应发生在侧基萘环上,保持了分子主链的疏水性,有助于出现疏水相/亲水相的微相分离。另外萘环结构也有助于提高主链间的相互作用,从而有助于提高膜的尺寸稳定性。

在图 5 可以看出聚合物 **3a** 和 **3b** 的吸水率和溶胀率明显的不同,聚合物 **3a** 的吸水率和溶胀率

要比聚合物 **3b** 的低,这是因为膜的吸水率和溶胀率与磺化度有很大的关系。从表 1 IEC 值可以看出,聚合物 **3a** 的实际测到的 IEC 值比理论的 IEC 值要小,这说明聚合物 **3a** 有部分的侧链没有连上磺酸基,而聚合物 **3b** 实际测到的 IEC 值比理论的 IEC 值要高,这说明聚合物 **3b** 不仅在侧链上连上了磺酸基,且在主链上也连上了一些磺酸基。所以聚合物 **3b** 比聚合物 **3a** 显示了更高的吸水率和溶胀率。

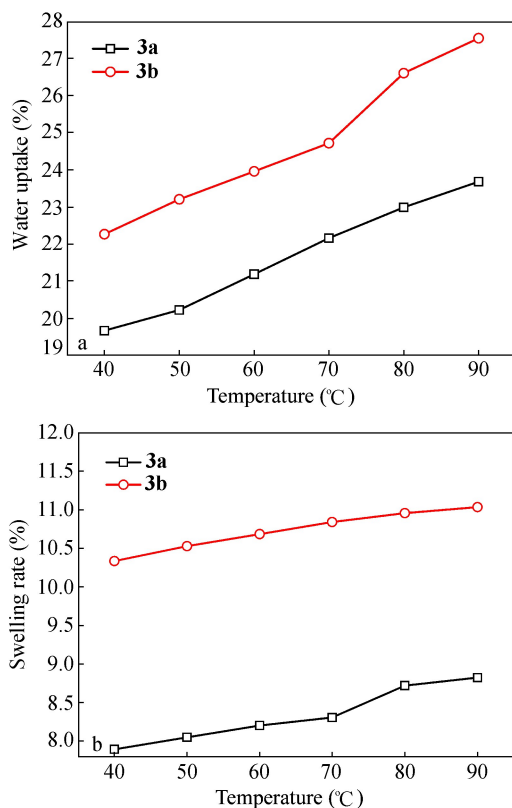


Fig. 5 The water uptake (a) and the swelling rate (b) of sulfonated polymers **3**

3a: Sulfonated poly(arylene ether ketone); **3b**: Sulfonated poly(arylene ether sulfone)

质子传导率是质子交换膜的一种重要性能指标,质子传导率的大小受膜中水和离子交换基团含量的影响^[12]。本实验利用交流阻抗谱测试了膜在不同温度下,100% 湿度下膜的电导率。从图 6 中可以看出,这 2 种聚合物的质子传导率都随温度的升高而增大,质子传导率都在 10^{-2} S/cm 以上,满足作为质子交换膜材料使用条件。尤其是磺化聚芳醚砜具有更高的质子传导率,80 °C 时达到 4.2×10^{-2} S/cm,与相同条件下测试的 Nafion 117 的质子传导率相近(4.0×10^{-2} S/cm),并且高于文献报道的类似聚合物的质子传导率 3.2×10^{-2}

S/cm^[10]. 这主要是因为温度升高,吸水能力增强,促进了膜中磺酸基团水合以及离子簇的形成,高温相对于低温可以提供更多的能量,促进侧链磺

酸基可游移程度增加,进入离子簇结构,容易出现疏水相/亲水相的微相分离,导致质子传导能力增强.

2.5 氧化稳定性和溶解性

质子交换膜的氧化稳定性是 PEMFC 的一个非常重要的性能指标,氧化稳定性越好,说明 PEMFC 的使用寿命越长. 质子交换膜燃料电池在工作过程中,一般在阳极会有 H₂O₂ 和羟基等自由基生成,他们会侵蚀聚合物中的碳氢键,引起膜材料的降解. 本实验将膜剪成长 1 cm,宽 2 mm 样条,置于装有 40 mL 80 ℃ 的 Feton's 溶液中,观测膜开始断裂的时间. 该膜呈现出较好的氧化稳定性,聚合物 **3a** 在 50 min 后开始断裂,**3b** 稍微差一点,是在 45 min 后开始断裂,与文献报道的数据相近^[10]. 这可能是因为侧链磺化有助于提高膜的尺寸稳定性,从而改善膜的氧化稳定性.

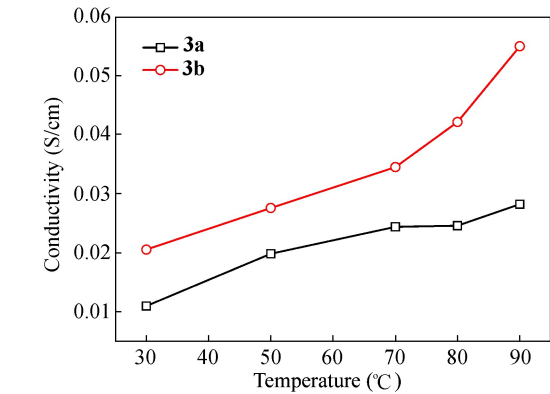


Fig. 6 Proton conductivities of sulfonated polymers **3** at different temperature

Table 2 Solubility experiment of sulfonated polymer **3**

	NMP	DMSO	DMAC	DMF	Water	Methanol	Chloroform
3a	+	+	+	+	—	—	—
3b	+	+	+	+	—	—	—

(+): Soluble at room temperature; (—): Indissoluble

由表 1 和表 2 可知,聚合物 **2a** 与 **2b** 的特性黏数分别为 0.87 dL/g 和 0.78 dL/g,说明合成了高分子量的聚合物;但是磺化以后其特性黏数大约下降了一半,可能是在磺化过程中发生了分子降解,不过仍然可以溶解制得柔韧光滑的膜. 这两种磺化聚合物都具有良好的溶解性,可溶于 DMF、DMAc、DMSO 等常见的有机溶剂;可能是因为磺化聚合物分子中的磺酸基团在溶剂中有较强的电负性,与溶剂间存在着很强的溶剂化作用,另外萘环结构的引入也在一定程度上破坏了聚合物的规整性,提高了聚合物的溶解性.

3 结论

综上所述,以 β -萘甲醛和 2,6-二甲基苯酚为原料,成功合成出一种新型双酚单体. 以此双酚单

体和二氟单体(4,4'-二氟二苯甲酮或 4,4'-二氟二苯磺)为基础,通过亲核取代反应,制备出两种高分子量聚芳醚. 用氯磺酸对聚合物进行磺化,得到了两种磺酸基在侧链萘环上的磺化聚芳醚. 该磺化聚芳醚能溶于 DMAc、DMF、DMSO 等常见的有机溶剂,通过溶液浇注的方法制备出光滑、柔韧的膜. 聚合物的玻璃化温度均在 220 ℃ 以上;在 80 ℃ 时聚合物 **3** 的质子传导率达到 4.2×10^{-2} S/cm,与相同条件下测试的 Nafion 117 的质子传导率相近(4.0×10^{-2} S/cm);聚合物 **3** 的溶胀率小于 11%;拉伸强度大于 39 MPa. 结果表明,该类膜材料表现出良好的热稳定性和氧化稳定性,优异的力学性能,高的质子传导率,有望在质子交换膜燃料电池中得到应用.

REFERENCES

1 Zhang H W, Shen P K. Chem Rev, 2012, 112(5): 2780 ~ 2832
2 Bai Z W, Dang T D. Macromol Rapid Comm, 2006, 27: 1271 ~ 1277
3 Li Xiuhua (李秀华), Lin Yonghua (林永华), Liu Qunfang (刘群方), Meng Yuezhong (孟跃中). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2012, (8): 902 ~ 909
4 Wang L, Meng Y Z, Wang S J, Li X H, Xiao M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43: 6411 ~ 6418

- 5 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
- 6 Li W, Manthirama A, Guiver M D. *J Membr Sci*, 2010, 362: 289 ~ 297
- 7 Wang L, Wang D G, Zhu G M, Li J Q. *Eur Polym J*, 2011, 47: 1985 ~ 1993
- 8 Harrison W L, Hickner M A, Kim Y S, McGrath J E. *Fuel Cells*, 2005, 5(2): 201 ~ 212
- 9 Zhang Ni(张妮), Liu Huiling(刘惠玲), Li Junjing(李君敬), Xia Zhi(夏至), Wang Xiangyu(王向宇). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (4): 375 ~ 380
- 10 Wang L, Xiang S L, Zhu G M. *Chem Lett*, 2009, 38(10): 1004 ~ 1005
- 11 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), Kenichi Okamoto(冈本健一). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (8): 966 ~ 972
- 12 Wang F, Hickner M, Ji Q, Harrison W, Mecham J, Zawodzinski T A, McGrath J E. *Macromol Symp*, 2001, 175(1): 387 ~ 396
- 13 Wang F, Hickner M, Kim Y S, Zawodzinski T A, McGrath J E. *J Membr Sci*, 2002, 197: 231 ~ 242
- 14 Pang J H, Zhang H B, Li X F, Jiang Z H. *Macromolecules*, 2007, 40: 9435 ~ 9442
- 15 Gong F X, Mao H C, Zhang Y W, Zhang S B, Xing W. *Polymer*, 2011, 52: 1738 ~ 1747
- 16 Chen L, Wang X F, He X H, Liu S F, Chen Y W, Zhou W H. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127(3): 2280 ~ 2289
- 17 Zhu Y Q, Manthiram A. *J Power Sources*, 2011, 196: 7481 ~ 7487
- 18 Dang H S, Kim D. *J Power Sources*, 2013, 222: 103 ~ 111
- 19 Gong F X, Zhang S B. *J Power Sources*, 2011, 196: 9876 ~ 9883
- 20 Rodgers M P, Bonville L J, Kunz H R, Slattey D K, Fenton J M. *Chem Rev*, 2012, 112(11): 6075 ~ 6103
- 21 Burnworth M, Rowan S J, Weder C. *Macromolecules*, 2011, 45(1): 126 ~ 132
- 22 Kim D S, Robertson G P, Guiver M D, Lee Y N. *J Membr Sci*, 2006, 281(1): 111 ~ 120

Synthesis and Characterization of Poly(arylene ether)s Proton Exchange Membranes with Sulfonic Groups Attached on Pendent Naphthyl Rings

Dan Tao, Xiong-zhi Xiang, Wang Lei*

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, College of Material Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

Abstract Abstract Two novel poly(arylene ether)s with sulfonic acid groups attached on pendent naphthyl rings were prepared from bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)- β -naphthyl methane *via* nucleophilic aromatic substitution polycondensation with bis(4-fluorophenyl) ketone and bis(4-fluorophenyl) sulfone, followed by sulfonation with chlorosulfonic acid. The structures of polymers were confirmed by $^1\text{H-NMR}$ and FTIR. The results showed that the sulfonation position took place only on the pendent naphthalene ring due to the specially designed molecular structure. The sulfonated poly(arylene ether)s can be dissolved in DMAC, DMF, DMSO and other common organic solvents, so they can be cast into smooth and flexible films. The proton conductivity of film **3b** can reach 0.042 S/cm at 80 $^{\circ}\text{C}$, equal to the conductivity of Nafion 117 in the same condition. In addition, the swelling rate of these polymers is less than 11.5% and the tensile strength is more than 39 MPa. In a word, the films of side-chain-type sulfonated polymers showed high proton conductivity, high mechanical strength, low swelling rate and good oxidation stability, which can meet the requirement of proton exchange membranes. And the two novel poly(arylene ether)s are expected to be used as proton exchange membranes for fuel cells.

Keywords β -Naphthyl moieties, Sulfonated poly(arylene ether)s, Proton membranes, Oxidation stability

* Corresponding author; Lei Wang, E-mail: wl@szu.edu.cn