

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.003

车用燃料电池质子交换膜的制备及性能

赵海宾

(河北交通职业技术学院, 石家庄 050091)

摘要:合成了一系列具有不同支化度的磺化聚芳醚砜材料,并对其结构和性能进行了表征。所制备的磺化的支化聚芳醚砜材料的分子量可达 7.00×10^5 以上,并且分子量分布在 1.17 左右,拉伸强度可达 20.55~28.81 MPa。随着聚合物支化度的增加,聚合物的热稳定性得到改善,在 550℃ 下的热失重可降低至 39%~45%。高支化的磺化聚芳醚砜薄膜的氧化稳定性也得到改善,80℃ 下的使用寿命可提高至 7.25 h。支化的磺化聚芳醚砜薄膜的吸水率和质子传导率都较高。80℃ 下高支化度的聚芳醚砜薄膜的质子传导率可达 0.33 S/cm。对其微观形貌进行观测发现,支化聚芳醚砜中的支化结构可对周围的亲水磺酸基团起支撑作用,促使其发生团聚而形成连续的质子通道。

关键词:燃料电池;质子交换膜;聚芳醚砜;支化结构

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0013-06

Preparation and Performance of Proton Exchange Membrane for Automotive Fuel Cells

Zhao Haibin

(Hebei Jiaotong Vocational and Technical College, Shijiazhuang 050091, China)

Abstract : A series of sulfonated poly(aryl ether ketone) materials with different degree of branching were synthesized, and the structure and properties were characterized. The obtained polymers show high molecular weight as up to 7.00×10^5 , narrow molecular weight distribution as 1.17, and high tensile strength as 20.55–28.81 MPa. Following with the increase of polymer branching degree, the thermal stability and oxidation stability are improved. The weight loss at 550℃ is controlled at 39%–45%, the lifetime at 80℃ is improved to 7.25 h. The branched sulfonated poly(aryl ether ketone) membrane materials show higher rate of water absorption and proton conductivity. The polymer branched sulfonated poly(aryl ether ketone) membrane material with high branching degree exhibits high proton conductivity as 0.33 S/cm at 80℃. Through the observation of the micro morphology, it is found that the branching structure of branched poly(aryl ether ketone) can support the surrounding hydrophilic sulfonic acid groups, and promote the formation of a continuous proton channel.

Keywords : fuel cell ; proton exchange membrane ; poly(aryl ether ketone) ; branched structure

随着节能和环保成为当今时代发展的两大主题,开发绿色新能源成为国内外研究学者关注的重点。直接甲醇燃料电池是质子交换膜燃料电池的一种,它以甲醇为燃料,利用氧化还原反应将化学能转化为电能,反应产物为水和二氧化碳等无污染化学物质。直接甲醇燃料电池不仅具有一般燃料电池环保、高效的优点,而且具有无电解液泄漏、优良的低温和高温耐受性以及化学稳定性、氧化稳定性等诸多优点,是目前在电动汽车中应用最为广泛的电池。

质子交换膜是直接甲醇燃料电池的核心组成部分,其主要功能是传递质子形成通路。作为电动汽车的动力供应,燃料电池应该具有十分优异的环境适应性、较高的容量和较快的充电速率等性能,这就要求质子交换膜必须具有较高的质子传导率、较为优异的尺寸稳定性和环境耐受性等^[1]。

目前商业上应用较为广泛的全氟磺酸膜是 Nafion117,这种质子交换膜具有较高的质子传导率,但是生产成本较高,且在高温下甲醇透过率也较高,这就可能导致燃料和氧化剂混合而发生剧烈反应放热而发生危险^[2]。为了寻求 Nafion 117 型质子交换膜的替换材料,国内外学者对磺化聚酰亚胺、磺化聚环烯烃、磺化聚醚砜、磺化聚醚酮^[3-6]等材料进行了研究和改性,其中磺化聚芳醚砜类具有较为优异的质子传导性能,但是由于温度升高,磺化聚芳醚砜的尺寸稳定性和氧化稳定性都会显著下降,而电动汽车在运行时电池的温度一般较高,所以普通的聚芳醚砜材料不能满足电动汽车燃料电池的需求。

联系人:赵海宾,硕士,讲师,研究方向为汽车电子控制技术及相关材料研究

收稿日期:2016-04-12

笔者合成支化的磺化聚芳醚砜质子交换膜,希望通过改变聚合物的微观结构,在保持其优良性能的情况下,制备出具有较好尺寸稳定性和氧化稳定性的磺化的支化聚芳醚砜型质子交换膜。

1 实验部分

1.1 主要原材料

4,4'-二氟二苯砜、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、1,3,5-三苯基苯、4-氟苯磺酰氯、9-芴酮、2,6-二甲氧基苯酚、3-巯基丙酸、三溴化硼、1,4-丁磺酸内酯:纯度均为98%,上海萨恩化学技术有限公司;

碳酸钾、氢氧化钠、甲苯、二氯甲烷、甲醇、二甲基亚砜(DMSO)、异丙醇、*N,N*-二甲基乙酰胺、无水乙醇、浓盐酸、硝基苯、无水氯化铁:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

其它试剂:市售,使用前未经纯化处理。

1.2 主要仪器与设备

核磁共振仪:Bruker 400MHz型,德国Bruker公司;

凝胶色谱(GPC)仪:Waters 2695型,美国Waters公司;

微机控制电子万能试验机:UTM5000型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

热重分析仪:Q50型,美国TA公司;

电化学工作站:CS350型,中国科思特仪器有限公司;

原子力显微镜:Dimension FastScan型,德国Bruker公司。

1.3 单体的合成

(1) 9,9-二(3,5-二甲氧基-4-羟基苯基)芴(简称为化合物1)的合成。

化合物1的合成路线如图1所示。将40 mmol的9-芴酮、100 mmol的2,6-二甲氧基苯酚和200 mmol的3-巯基丙酸加入到容量为100 mL的三颈烧瓶中,并用10 mL甲苯溶解。室温搅拌10 min后缓慢滴入2 mL发烟硫酸,升温至55℃后反应5 h。待反应体系冷却到室温后,倒入250 mL蒸馏水中终止反应,过滤并收集滤饼,用无水乙醇重结晶得到化合物1白色晶体,产量为11.44 g,产率为60%。

(2) 1,3,5-三[4-(4-氟苯磺酰基)苯基]苯(简称为化合物2)的合成。

化合物2的合成路线如图1所示。在干燥的

氮气氛围下,将4.9 mmol的1,3,5-三苯基苯和34 mmol的4-氟苯磺酰氯加入到容量为100 mL的三颈烧瓶中,升温至100℃后,依次加入5 mL硝基苯、0.4 g无水三氯化铁。反应1 h后,补加0.3 g无水三氯化铁,继续反应2 h。待反应体系冷却至室温,倒入酸化的甲醇溶液终止反应。过滤收集黑色沉淀,并重新溶解于冰乙酸中,于110℃下活性炭脱色3 h。过滤去除活性炭,收集滤液并用冰乙酸稀释至100 mL后,倒入600 mL去离子水中沉淀,得到化合物2白色固体,产量为2.8 g,产率为73.3%。

1.4 聚合物及其薄膜的制备

(1) 甲氧基取代的支化聚芳醚砜(MPAES)的合成。

MPAES的合成路线如图1所示。通过改变化合物1和化合物2的投料比可以改变聚合物的支化度,其中以MPAES1代表甲氧基取代的非支化聚芳醚砜,化合物1的投料量为0,化合物2的投料量为0.32 mmol;以MPAES2~MPAES4分别代表化合物1和化合物2的物质的量之比为4.13/1,5.94/1,8.06/1时合成的甲氧基取代的支化聚芳醚砜。

以合成MPAES2为例,在干燥氮气氛围下,将1.32 mmol的化合物1、2.68 mmol的双酚A、3.52 mmol的4,4'-二氟二苯砜和0.32 mmol的化合物2、6.0 mmol的无水碳酸钾加入到装有分水器和冷凝管的50 mL三颈烧瓶中,然后加入10 mL *N,N*-二甲基乙酰胺和10 mL甲苯溶解。升温至140℃回流除水反应4 h后,继续升温至170℃反应5 h。冷却至室温后得到粘稠物,加入5 mL *N,N*-二甲基乙酰胺稀释,缓慢滴加2 mL浓盐酸,倒入100 mL甲醇和去离子水的体积比为1:1的混合溶液中沉淀,得到白色絮状物,过滤,洗涤,110℃真空干燥至恒重,得到MPAES2。产率为96%。

(2) 羟基化的支化聚芳醚砜(HPAES)的合成。

HPAES的合成路线如图1所示。在干燥氮气氛围、冰水浴下,将所合成的MPAES1~MPAES4聚合物分别溶解于100 mL二氯甲烷中,通过滴液漏斗缓慢滴加30 mL体积分数为10%的三溴化硼的二氯甲烷溶液,滴加完毕后缓慢升至室温,反应6 h后,有红褐色纤维状固体析出。将混合物倒入200 mL冰水混合物中,除去多余三溴化硼,过滤,洗涤滤饼至白色,110℃真空干燥至恒重,分别得到HPAES1~HPAES4,产率为94%。

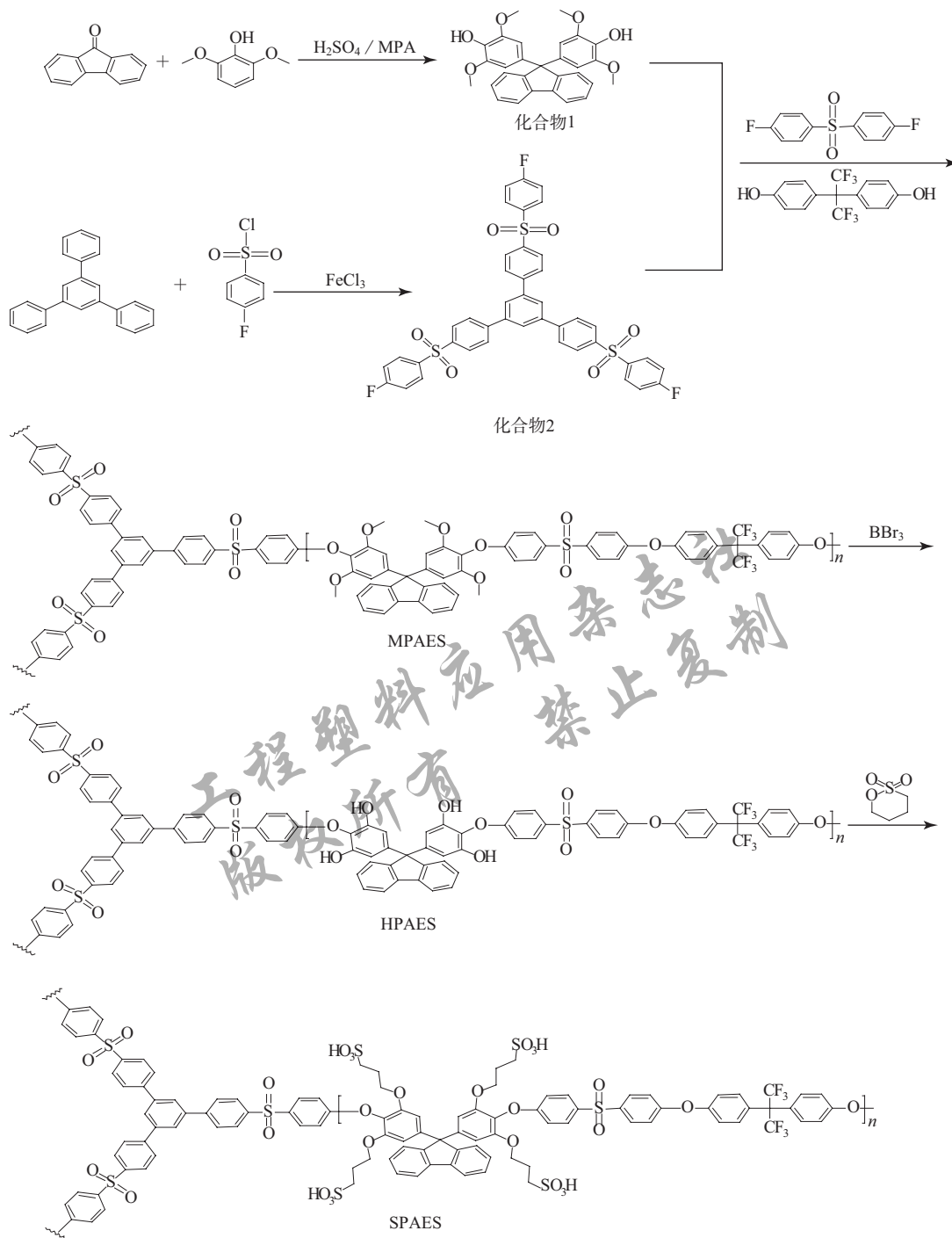


图1 化合物1,2及MPAES,HPAES,SPAES的合成路线

(3) 磺化的支化聚芳醚砜 (SPAES) 的合成。

SPAES 的合成路线如图1所示。在干燥氮气氛围下,分别将1.0 g的HPAES1~HPAES4,0.3 g的氢氧化钠溶解于30 mL DMSO中,再加入1 mL的1,4-丁磺酸内酯,升温到100℃,反应12 h。随后将反应体系的混合物倒入300 mL异丙醇中,析出白色絮状聚合物,过滤,洗涤,110℃真空干燥至恒重,分别得到SPAES1~SPAES4,产率为89%。

(4) 聚合物薄膜的制备。

分别将0.2 g SPAES1~SPAES4溶解于5 mL的DMSO中,将溶液均匀涂覆于干净平整的玻璃板上,80℃下使DMSO缓慢挥发,待溶剂挥发之后将玻璃板上所形成聚合物薄膜在水中剥离下来,60℃下真空干燥至恒重。

1.5 性能测试与表征

核磁共振测试:所有合成的单体及聚合物的核

磁图谱在核磁共振仪上测得,以氘代氯仿或氘代二甲基亚砜(氘代 DMSO)为试剂,四甲基硅烷为内标。

SPAES 的重均分子量和分子量分布测试:在 GPC 上测得,以四氢呋喃为流动相,聚苯乙烯为标样。

聚合物薄膜的拉伸强度测试:依照 ASTM D2240-2005 标准在微机控制电子万能试验机上测试。

聚合物的热失重分析:聚合物的热失重在热重分析仪上测得,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气保护,测试范围为 $30\sim 550^{\circ}\text{C}$ 。

离子交换容量(IEC)测试:以 10 mmol/L 的氢氧化钠水溶液进行滴定,酚酞作为指示剂,利用式(1)计算聚合物薄膜的 IEC:

$$\text{IEC} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{m_{\text{poly}}} \quad (1)$$

式中:IEC——聚合物薄膜的离子交换容量, g/mmol ;

V_{NaOH} ——氢氧化钠水溶液的体积, L ;

C_{NaOH} ——氢氧化钠水溶液的浓度, mmol/L ;

m_{poly} ——聚合物的质量, g 。

氧化稳定性测试:将聚合物薄膜置于 80°C 下,在电化学工作站上测试其使用寿命,以使用寿命来评价其在该温度下的氧化稳定性。

吸水率和溶胀率测试:将质量为 m ,长、宽、高分别为 a, b, c 的聚合物薄膜浸泡在水中 8 h ,然后测定其质量和长、宽、高,分别标记为 m_1, a_1, b_1, c_1 ,通过式(2)、式(3)计算聚合物薄膜的吸水率和溶胀率:

$$\text{吸水率} = \frac{m_1 - m}{m} \quad (2)$$

$$\text{溶胀率} = \frac{a_1 \times b_1 \times c_1 - a \times b \times c}{a \times b \times c} \quad (3)$$

聚合物薄膜的质子传导率测试:聚合物薄膜的电阻在电化学工作站上测得,通过式(4)计算聚合物薄膜的质子传导率:

$$\sigma = \frac{1}{RS} \quad (4)$$

式中: σ ——聚合物薄膜的质子传导率, S/cm ;

R ——薄膜单位厚度的电阻, Ω/cm ;

S ——聚合物薄膜截面积, cm^2 。

聚合物薄膜的微观形貌观察:用原子力显微镜观测聚合物薄膜的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 聚合物及单体的结构

小分子单体和聚合物的合成路线如图 1 所示,所有的单体和聚合物的结构都通过核磁共振进行明确表征。其中聚合物 HPAES 和 SPAES 的结构中含有活泼氢(羟基),以氘代 DMSO 为溶剂,其它单体和聚合物以氘代氯仿为溶剂。聚合物 MPAES, HPAES 和 SPAES 的核磁谱图如图 2 所示,其中 MPAES 的核磁谱图中 $\delta = 3.62$ 处有明显的甲氧基信号峰,说明成功制备出了 MPAES;在三溴化硼作用下,制备的 HPAES 的核磁谱图中,甲氧基信号峰完全消失,而在 $\delta = 9.80$ 处出现羟基信号峰,说明聚合物主链上的甲氧基被完全羟基化;进一步利用 1,4-丁磺内酯将 HPAES 磺化后,制备的 SPAES 的核磁谱图中的羟基信号峰消失,而在 $\delta = 3.78, 2.30, 1.70$ 和 1.40 处出现了亚甲基的信号峰,说明所得聚合物为完全磺化的聚合物。

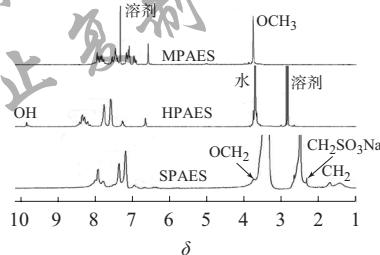


图 2 聚合物的核磁共振谱图

通过改变聚合反应中化合物 1 和化合物 2 的投料比,可以改变聚合物的支化度,其中 SPAES1 为非支化聚芳醚砜;SPAES2 为化合物 1 与化合物 2 的物质的量之比为 $4.13:1$ 条件下所获得的支化聚芳醚砜;SPAES3 为化合物 1 与化合物 2 的物质的量之比为 $5.94:1$ 条件下所获得的支化聚芳醚砜;SPAES4 为化合物 1 与化合物 2 的物质的量之比为 $8.06:1$ 条件下所获得的支化聚芳醚砜。聚合反应数据及聚合物薄膜的拉伸性能见表 1。

表 1 聚合反应数据及聚合物薄膜的拉伸性能

样品	化合物 1 / mmol	化合物 2 / mmol	产率 / %	重均 分子量	分子量 分布	拉伸强 度 /MPa
SPAES1	0	0.32	92	0.54×10^5	1.67	30.12
SPAES2	1.32	0.32	91	7.72×10^5	1.16	28.81
SPAES3	1.90	0.32	95	7.47×10^5	1.17	24.37
SPAES4	2.58	0.32	90	7.29×10^5	1.17	20.55
Nafion117						25.70

由表 1 可知,随着聚合物支化度的增加,聚合反应的产率呈现先增大后减小的趋势,支化聚芳醚砜的重均分子量均在 7.00×10^5 以上,要显著高于非支化聚芳醚砜,并且分子量分布也相对较低,约为 1.17

左右。但是随着聚合物支化度的增大,其拉伸强度有所降低,但仍与 Nafion117 的拉伸强度相当。

2.2 聚合物的热稳定性

在氮气氛围下,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对聚合物在室温至 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内的热分解行为进行了研究,热失重曲线如图 3 所示。其中非支化聚芳醚砜样品 SPAES1 和低支化度聚芳醚砜样品 SPAES2 的热分解行为相差不大,5% 失重时的温度均为 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$,随着支化度增大,聚芳醚砜样品的热稳定性得到改善,其中中等支化度的聚芳醚砜样品 SPAES3 在 5% 失重时的温度为 $242\text{ }^{\circ}\text{C}$,高支化度的聚芳醚砜样品 SPAES4 在 5% 失重时的温度为 $255\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前 SPAES1 和 SPAES2 的热分解行为相差不大, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的热失重均为 13%,而 SPAES3 和 SPAES4 的热失重分别为 12% 和 9%;在 $300\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内,支化聚芳醚砜和非支化聚芳醚砜之间的热分解行为开始出现较为明显的不同, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 SPAES1~SPAES4 的热失重分别为 47%、45%、40% 和 39%。以上结果表明,随着聚芳醚砜支化度的增大,样品的热稳定性得到较为明显的改善,所合成的支化聚芳醚砜型质子交换膜可以应用于较高使用环境温度下,可更好地适用于电动汽车的燃料电池中。

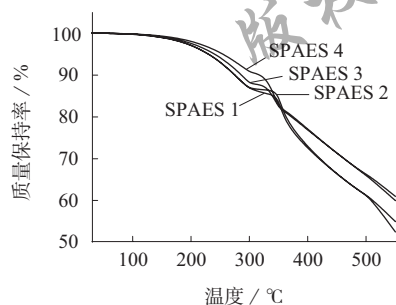


图 3 聚合物的热失重曲线

2.3 聚合物薄膜的性能

(1) IEC。

IEC 可以用每克聚合物所带有磺酸基团的物质的量进行衡量,通常聚合物的 IEC 需要保持在适当的范围内,IEC 值较低则聚合物薄膜的质子传导率降低,而 IEC 值过高,则会导致聚合物脆性增大。由表 2 聚合物薄膜的 IEC 值可以看出,笔者所合成的磺化的支化聚芳醚砜型质子交换膜的离子交换容量范围为 $1.69\sim 1.74\text{ mmol/g}$,且实测 IEC 值与理论 IEC 值相差不大,进一步证明了聚合物主链被成功磺化,这与核磁共振结果一致。另外,随着聚合物

支化度的增加,聚合物薄膜的 IEC 值逐渐降低,可以通过改变化合物 1 和化合物 2 的投料比,进而调控聚合物的支化度,从而将薄膜的 IEC 值控制在适当范围内。

表 2 聚合物薄膜的 IEC 值和氧化稳定性

样品	理论 IEC 值 / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	实测 IEC 值 /($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	氧化稳定性 /h
SPAES 1	1.77	1.74	3.67
SPAES 2	1.73	1.72	5.75
SPAES 3	1.72	1.71	7.00
SPAES 4	1.71	1.69	7.25

(2) 氧化稳定性。

通过对聚合物薄膜在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氧化稳定性的测定发现(见表 2),随着聚合物支化度的增加,聚合物薄膜的氧化稳定性逐渐提高。非支化聚芳醚砜样品 SPAES1 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的寿命仅有 3.67 h,而高支化度的聚芳醚砜样品 SPAES4 的寿命则可提高至 7.25 h,几乎为非支化聚合物的 2 倍。说明随着聚合物支化度的增加,所制备的质子交换膜的寿命相应提高,也就是说,高支化度的聚芳醚砜质子交换膜更适用于电动汽车燃料电池的苛刻环境。

(3) 吸水率。

质子交换膜适当的含水量可以削弱磺酸根基团和质子之间的相互作用,有利于质子的传递,但是含水量过高则会使聚合物薄膜的力学性能降低。通常聚合物中亲水基团磺酸根的含量(IEC 值)越高,聚合物的吸水率则越高。但是笔者所合成的支化聚芳醚砜的吸水率则随 IEC 值的升高而降低,如图 4 所示。这是由于支化聚合物支化点附近会形成空腔结构,从而促使支化点周围的亲水基团的吸水能力提高,从而使聚合物薄膜的吸水率提高,这就造成了聚合物薄膜的吸水率随其支化度的增大而升高的现象。另外,随着温度的升高,聚合物薄膜的吸水率也逐渐升高。

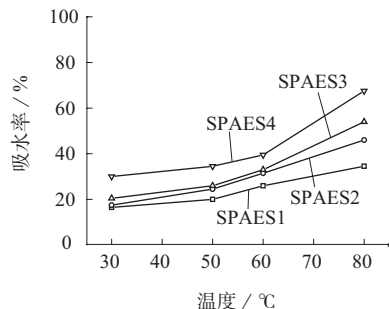


图 4 聚合物薄膜在不同温度下的吸水率

(4) 尺寸稳定性。

聚合物薄膜的溶胀率是衡量其尺寸稳定性的

标准,通常情况下聚合物的吸水率增大虽然可以提高其质子传导率,但是也同样会降低聚合物薄膜的尺寸稳定性。笔者合成的支化聚芳醚砜质子交换膜成功解决了这一问题。图5为聚合物薄膜在不同温度下的溶胀率,由图5可以看出,具有较高吸水率的高支化度聚芳醚砜质子交换膜的溶胀率明显低于非支化聚芳醚砜质子交换膜在相同温度下的溶胀率,并且随着温度升高,非支化聚芳醚砜薄膜的溶胀率显著升高,但支化聚芳醚砜薄膜的溶胀率的提高幅度较低。造成这一现象的原因是支化点的存在在一定程度上限制了聚合物链的自由移动,从而提高了薄膜的尺寸稳定性。这进一步说明支化聚芳醚砜质子交换膜不仅可以保证较高的质子传导率,还可以保证其在应用中的尺寸稳定性,适合在电动汽车燃料电池中的应用。

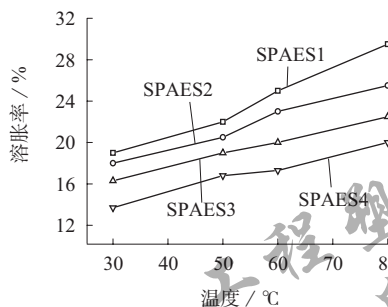


图5 聚合物薄膜在不同温度下的溶胀率

质子传导率是衡量质子交换膜的最重要的性能指标之一。聚合物薄膜在不同温度下的质子传导率如图6所示。由图6可知,随着聚合物支化度的升高,聚合物薄膜的质子传导率提高,其中高支化度的聚芳醚砜样品 SPAES4 在 80℃ 下的质子传导率可高达 0.33 S/cm。以上研究表明,高支化度的磺化聚芳醚砜具有较高的吸水率和质子传导率,并且其热稳定性、氧化稳定性和尺寸稳定性都高于低支化度的聚合物,也就是说提高聚芳醚砜的支化度可以改善质子交换膜的应用性能,进一步实现在电动汽车燃料电池中的应用。

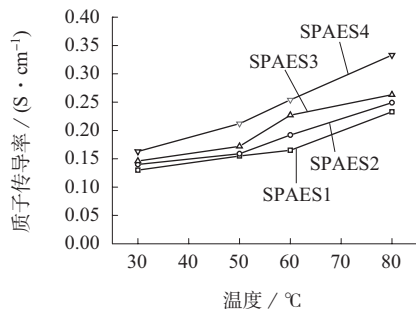
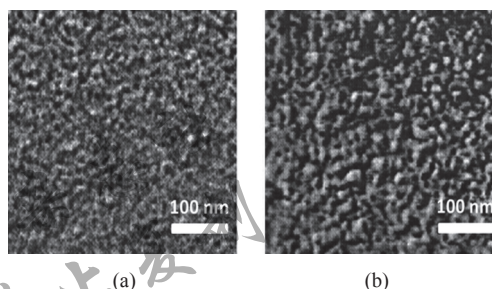


图6 聚合物薄膜在不同温度下的质子传导率

2.4 聚合物薄膜的微观形貌

为进一步研究聚合物支化度提高造成其质子传导率升高的原因,利用原子力显微镜对磺化的非支化聚芳醚砜 SPAES1 薄膜和磺化的高支化度聚芳醚砜 SPAES4 薄膜的表面形貌进行观测,结果见图7。由图7可以看出,支化和非支化的聚芳醚砜薄膜中均存在微观相分离结构,这是由于柔性侧链所连接的亲水磺酸基团发生聚集而形成亲水/疏水微观相分离。其中高支化聚合物 SPAES4 的相分离结构更为明显,这是由于支化点的存在,磺酸基团以支化结构作为支撑,从而更利于自身的聚集,进而形成连续的质子通道,使质子传导率得到提高。



a—SPAES1 薄膜; b—SPAES4 薄膜

图7 磺化的非支化和高支化聚合物薄膜的表面形貌

3 结论

合成一系列侧链磺化的非支化和支化聚芳醚砜材料,并通过核磁共振对其结构进行了表征;制备的磺化的支化聚芳醚砜材料具有较高分子量,可达 $7.29 \times 10^5 \sim 7.72 \times 10^5$, 并且分子量分布在 1.17 左右,拉伸强度可达 20.55 ~ 28.81 MPa。随着聚合物支化度的增加,聚合物的热稳定性得到改善,在 550℃ 下的质量保持率可保持在 55% ~ 61%。另外,高支化度磺化聚芳醚砜在 80℃ 下的使用寿命长达 7.25 h,氧化稳定性得到改善。在 80℃ 下高支化度聚芳醚砜薄膜的质子传导率达 0.33 S/cm。通过对聚合物薄膜微观形貌的研究发现,支化聚芳醚砜的酯化结构可以支撑磺酸基团,利于其团聚,从而形成连续的质子通道,提高聚合物薄膜的质子传导率。

参考文献

- [1] Zhang Hongwei, Shen Peikang. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. Chemical Reviews, 2012, 112:2 780-2 832.
 - [2] 张永明,唐军柯,袁望章. 燃料电池全氟磺酸质子交换膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(3): 76-85.
- Zhang Yongming, Tang Junke, Yuan Wangzhang. Progress of fuel cell perfluorosulfonic acid membrane[J]. Membrane Science and

PP 分子链在接枝反应发生前很容易发生 β -断裂,易发生降解和交联反应,破坏 PP 的结构,从而导致接枝物力学性能的降低。

(7) 综合考虑接枝物的接枝率、凝胶率和力学性能,确定制备 PP/AA-LDH 接枝物的最佳实验条件为:PP 用量为 100 g 时,AA-LDH 用量为 5.0 g,DCP 用量为 0.2 g,螺杆温度为 190℃,螺杆转速为 300 r/min。

参考文献

- [1] 彭军,彭响方.基于 PP 和 / 或 ABS 的复合材料研究进展[J].合成树脂及塑料,2009(1):81-84.
Peng Jun, Peng Xiangfang. Advance in studies on PP-based and / or ABS based composite materials[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2009(1):81-84.
- [2] Qin Zhaolu, Li Dinghua, Yang Rongjie. Study on inorganic modified ammonium polyphosphate with precipitation method and its effect in flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 126:117-124.
- [3] Pappalardo S, Russo P, Acierno D, et al. The synergistic effect of organically modified sepiolite in intumescent flame retardant polypropylene[J]. European Polymer Journal, 2016, 76:196-207.
- [4] Gong Jiang, Liu Jie, Jiang Zhiwei, et al. Effect of the added amount of organically-modified montmorillonite on the catalytic carbonization of polypropylene into cup-stacked carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225:798-808.
- [5] Pi Jun-Ke, Yang Hao-Cheng, Wan Ling-Shu, et al. Polypropylene microfiltration membranes modified with TiO_2 nanoparticles for surface wettability and antifouling property[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 500:8-15.
- [6] Li Y P, Lei M K. Nanotexturing and wettability ageing of polypropylene surfaces modified by oxygen capacitively coupled radio frequency plasma[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(10):965-972.
- [7] 王德禧,李兰,孟丽萍,等.聚丙烯及其改性技术[J].工程塑料应用,1998,26(4):26-30.
Wang Dexi, Li Lan, Meng Lingping, et al. Polypropylene and its modified technology[J]. Engineering Plastics Application, 1998, 26(4):26-30.
- [8] 莫笑君,熊晨,彭军勇,等.长链烷基咪唑类离子液体对等规聚丙烯熔融接枝丙烯酸的影响[J].精细化工中间体,2011(2):56-62.
Mo Xiaojun, Xiong Chen, Peng Junyong, et al. The Effects of long-chain imidazoliums on the melt grafting of i-PP with acrylic acid[J]. Fine Chemical Intermediates, 2011(2):56-62.
- [9] 张欢,秦军,田瑶珠,等.EAA 对 HDPE/Al-Mg-LDH 复合材料性能的影响[J].塑料,2011(4):56-58,55.
Zhang Huan, Qin Jun, Tian Yaozhu, et al. Effect on performance of HDPE / Al-Mg-LDH composite by EAA[J]. Plastics, 2011(4):56-58, 55.
- [10] Cheng Liping, Shi Wenjian, Zhang Huan, et al. Effect of processing method on the structure and properties of HDPE/EAA/LDHs nanocomposites[J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 112:1351-1358.
- [11] 杨红艳.PP/EAA/LDH 纳米复合材料的制备及其结构性能的研究[D].贵阳:贵州大学,2014.
Yang Hongyan. Preparation and study on properties of PP/EAA/LDH nanocomposites[D]. Guiyang:Guizhou University, 2014.
- [12] 杨小波,詹晓力,陈丰秋.聚丙烯固相接枝聚合及接枝机理研究进展[J].石油化工,2003(1):69-72.
Yang Xiaobo, Zhan Xiaoli, Chen Fengqiu. Advance in solid-phase graft polymerization of polypropylene and graft mechanism[J]. Petrochemical Technology, 2003(1):69-72.
- [13] 王梦媚,徐铭韩,邱桂学.马来酸酐熔融接枝二元乙丙橡胶的研究[J].弹性体,2012(3):27-31.
Wang Mengmei, Xu Minghan, Qiu Guixue. Study on melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene-propylene copolymer[J]. China Elastomerics, 2012(3):27-31.
- [6] Li Sheng, Higashihara T, Maeda R, et al. Block copolystyrene derivatives having flexible alkylsulfonated side chains and hydrophobic alkoxy chains as a proton exchange membrane for fuel cell application[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51:2216-2224.
- [7] Wang Chenyi, Li Nanwen, Shin D W, et al. Fluorene-based poly(arylene ether sulfone)s containing clustered flexible pendant sulfonic acids as proton exchange membranes[J]. Macromolecules, 2011, 44:7296-7306.
- [8] Matsumura S, Hlil A R, Lepiller C, et al. Ionomers for proton exchange membrane fuel cells with sulfonic acid groups on the end groups: Novel branched poly(ether-ketone)s[J]. Macromolecules, 2008, 41:281-284.

(上接第 18 页)

Technology, 2011, 31(3):76-85.

- [3] Park C H, Lee C H, Guiver M D, et al. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36:1443-1498.
- [4] Li Nanwen, Shin D W, Hwang D S, et al. Polymer electrolyte membranes derived from new sulfone monomers with pendent sulfonic acid groups[J]. Macromolecules, 2010, 43:9810-9820.
- [5] Li Qingfeng, Pan Chao, Jensen J O, et al. End-group cross-linked polybenzimidazole blend membranes for high temperature proton exchange membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 423:495-502.