

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.001

溶液钢带流延法制备全氟磺酸离子交换膜^{*}

霍燃辉, 苑会林

(北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用异丙醇水溶液在高温(250℃)高压下溶解了全氟磺酸树脂, 得到了质量分数为10%的溶液。之后加入高沸点溶剂(*N,N*-二甲基甲酰胺)脱除低沸点溶剂, 由此制得制膜液。利用钢带流延机流延薄膜, 调节流延刀口缝宽、刀口与钢带之间的距离及钢带传动速度可以获得不同厚度的全氟磺酸离子交换膜。

关键词: 全氟磺酸离子交换膜; 全氟磺酸溶液; 钢带流延机

中图分类号: TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)04-0005-04

Preparation of Perfluorosulfonated Ion-exchanged Membrane by Solution Steel Belt Casting Method

Huo Ranhui, Yuan Huilin

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing Key Laboratory of Polymer Processing, Beijing 100029, China)

Abstract: The perfluorosulfonated resin was dissolved in isopropyl alcohol solution at high temperature (250℃) and under high pressure, and 10% solution was obtained. Adding high boiling point solvent (*N,N*-dimethylformamide) replacing low boiling point solvent (isopropyl alcohol), through which the fluid of membrane was made. Then casting membrane on the steel belt casting machine, the perfluorosulfonated ion-exchanged membranes of different thickness could be gained by means of adjusting the gap width of the casting cutter, the distance between the casting cutter and the steel belt and the speed of the steel belt.

Keywords: perfluorosulfonated ion-exchanged membrane; perfluorosulfonated solution; steel belt casting machine

在能源逐步减少, 全球重点发展电动车用电池(含燃料电池和充电电池)、储能电池(风力发电、太阳能电池)等新能源产业的今天, 锂电池、钒电池作为公认的理想储能元件, 得到了更高的关注。钒电池作为当今世界上规模最大、技术最先进、最接近产业化的高效可逆电池, 在风力、光伏发电、电网调峰、军用蓄电、交通市政、UPS电源等领域有着良好的应用前景。全氟磺酸离子膜是锂电池、钒电池中最关键的材料, 它决定了整个电池的性能与使用寿命。由于其成本较高, 已成为束缚电池发展与应用的主要因素。开发低成本、高性能的离子交换膜成为电池领域研究的热点。目前, 许多国家已实现了锂电池、钒电池的工业化应用。因而, 全氟磺酸离子膜隔膜的国产化成为亟待解决的问题。

全氟磺酸树脂是以聚四氟乙烯结构为骨架, 末端带有磺酸根的烯醚结构为侧链的全氟聚合物, 其化学结构如图1所示^[1]。

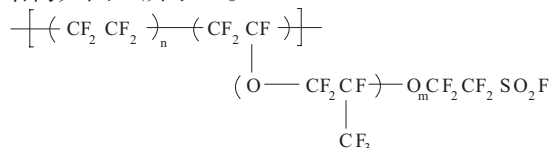


图1 全氟磺酸离子交换树脂的分子结构

全氟磺酸离子交换膜是由全氟磺酸树脂加工而成的薄膜, 再通过一定的化学处理使薄膜具有离子交换功能。具有离子交换功能的磺酸型阳离子交换膜的化学结构可用下式表示:



其中, R表示高分子结构。

由于磺酸基具有亲水性能, 因此膜在溶液中能够溶胀, 而使膜体结构变松, 形成许多微细弯曲的通道。这样, H^+ , Na^+ 就可以用溶液中的 H^+ , Na^+ 进行交换并透过膜。由于膜中 SO_3^- 的位置固定, 具有排斥 Cl^- 和 OH^- 的功能, 使它们不能通过离子膜, 其原理如图2所示。离子交换功能使其具有优异的力学、物理和化学性能及电化学稳定性, 具有其他材料无可比拟的优势, 被广泛应用于燃料电池、氯碱工业、电解水及其他电化学领域, 是未来发展清洁能源所需的关键材料。全氟磺酸离子交换膜常用的加工方法有两种: 热熔挤出成膜法和溶液钢带流延成膜法。熔融挤出成膜法适合于连续化生产, 但是

^{*} 与江苏润华静电涂装工程材料有限公司合作项目

联系人: 苑会林, 教授, 主要从事新型高分子材料研究

收稿日期: 2012-01-18

这种方法成膜后还需要将膜水解转型,而且只适于交换容量较低的离子聚合物成膜。溶液流延成膜法可以直接得到离子型制品,但是其整个工艺过程较为繁琐,成膜时根据设备的不同可以间歇式或者连续化生产,可加工的制品种类较多,而且可用于离子交换容量较宽的离子聚合物成膜^[2-4]。笔者采用溶液钢带流延法制备全氟磺酸离子交换膜。

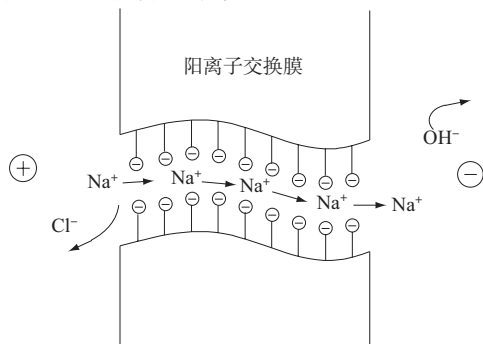


图2 离子交换原理示意图

1 实验部分

1.1 原材料

全氟磺酸树脂: 离子交换容量(IEC) 1.076 mmol/g, 山东东岳集团神舟新材料有限公司;

异丙醇: 分析纯, 苏强盛功能化学股份有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯, 上海联试化工试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

磁力反应釜: 有效容积2 L, 工作压力9.8 MPa, 威海亿鑫化工机械有限公司;

烘箱: 450 mm×350 mm×450 mm, 上海苏星科学仪器有限公司;

钢带流延设备: 300 mm×60 000 mm, 江苏常熟机械总厂;

万能材料试验机: 1185型, 美特斯公司。

1.3 试样制备

(1) 全氟磺酸树脂转型

将全氟磺酸树脂颗粒放入氢氧化钠水溶液中, 在一定温度下回流一定时间, 使树脂中的 $-\text{SO}_2\text{F}$ 基团转化成 $-\text{SO}_2\text{Na}$ 基团。将得到的 Na^+ 型离子交换树脂用去离子水充分水洗至pH值为中性。之后将转型好的功能基团为 $-\text{SO}_2\text{Na}$ 的全氟离子交换树脂在烘箱中烘干。

(2) 全氟磺酸树脂溶液的制备

取干燥好的一定量的全氟离子交换树脂放入

高压釜中, 加入异丙醇水溶液, 升温至250℃, 磁力搅拌, 保持4 h。然后停止加热和搅拌, 并在室温下自然冷却。开釜取料, 得到无色透明溶液^[5-6]。

(3) 制膜液的制备

向制备好的全氟磺酸溶液中加入一定量的高沸点溶剂DMF, 放入烘箱中, 在高温下脱除低沸点醇类溶剂, 低沸点溶剂完全脱除后, 将溶液置于超声波条件下振荡, 使其混合均匀并除去溶液中的气泡, 由此获得制膜液。用移液管准确移取已经制得的制膜液5 mL一式三份到称量瓶中, 用分析天平称重, 将称重后的称量瓶放入100℃烘箱中干燥, 此时溶液中的有机溶剂和水全部蒸发, 留在称量瓶中的即是全氟磺酸树脂, 重新称取其质量, 通过计算得到其浓度^[7-8]。

(4) 钢带流延制膜

将流延机流延刀口及制膜液升温至60℃, 将钢带升温到140℃, 恒温一段时间。调节确定流延刀口缝宽以及刀口与钢带之间的距离, 然后将制膜液倒进流延机储料罐中, 使制膜液流入流延刀口, 等充满流延刀口后, 打开流延机开关, 制膜液即在转动的钢带上流延成膜, 调节钢带传动速度可改变流延膜厚度。流延完毕之后, 停止流延刀口加热, 仍保持钢带恒温140℃, 进行热处理4 h。之后停止加热, 令钢带自然冷却至室温。

所用钢带流延机的刀口宽为150 mm, 刀口缝宽、刀口与钢带之间的距离及钢带传动速度可调, 可得到不同厚度全氟磺酸离子膜^[9]。

2 性能表征

2.1 膜厚度测定

取制得的样品在23℃、相对湿度50%的环境下放置24 h, 在5个不同点测厚, 取平均值。

2.2 IEC值测定

将制好的全氟磺酸离子膜浸泡于质量分数为0.10的HCl中, 6 h后更换溶液, 反复三次, 使其中的 $-\text{SO}_2\text{Na}$ 基团转化为 $-\text{SO}_2\text{H}$ 基团; 用去离子水反复浸泡、冲洗至中性后, 放入真空烘箱中于100℃干燥12 h。准确称取上述干燥过的膜约1.5 g, 置于250 mL锥形瓶中, 加入50 mL 1.0 mol/L的NaCl溶液, 使膜完全浸入溶液中, 放置24 h进行离子交换后, 将膜取出置于另外50 mL 1.0 mol/L的NaCl溶液中再浸泡24 h, 将两次离子交换后的溶液合并, 以酚酞为指示剂, 用0.10 mol/L NaOH标准溶液滴定至粉红色。IEC值按照下式计算^[10]:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \cdot C_{NaOH}}{m} \quad (1)$$

式中: V_{NaOH} ——消耗 NaOH 标准溶液的体积, L;

C_{NaOH} ——NaOH 标准溶液的浓度, mmol/L;

m ——膜质量, g。

2.3 膜力学性能测试

用万能材料试验机,按 GB13022-91 测试拉伸性能,温度 23℃,湿度 50%,拉伸速率 20 mm/min。

2.4 膜的溶解性、含水率、吸水率的测定

定义 80℃烘箱中 1 h 后的质量为 m_1 ;

置于 50/50 的乙醇/水溶液中超声波振荡

1 h, 80℃烘箱中恒温 1 h 后的质量为 m_2 ;

23℃,相对湿度 50% 时的质量为 m_3 ;

100℃水中加热 1 h 后的质量为 m_4 。

含水率、吸水率、溶解度按式(2)~(4)计算:

$$\text{含水率} = [(m_3 - m_1) / m_1] \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{吸水率} = [(m_4 - m_1) / m_1] \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{溶解度} = [(m_1 - m_2) / m_1] \times 100\% \quad (4)$$

3 结果与分析

3.1 实验结果

本实验中,通过改变流延机工艺参数,即改变模具缝宽、刀带间隙、运行速度等得到了不同厚度的全氟磺酸离子交换膜,其制备工艺参数如表 1 所示。

表 1 离子交换膜的制备工艺参数

样品编号	刀口缝宽 / mm	刀带间隙 / mm	运行速度 / m · min ⁻¹	出膜厚度 / μm
1 [#]	0.3	0.3	2.6	27
2 [#]	0.3	0.4	2.6	50
3 [#]	0.4	0.4	2.2	75
4 [#]	0.5	0.4	2.0	95
5 [#]	0.5	0.5	2.0	125
6 [#]	0.5	0.5	1.5	150

膜厚度越大,所需制膜液浓度越大。如果制膜液浓度达不到相应要求,则制膜液会在钢带上倒流。浓度为 9% 的制膜液即可制得 27 μm 的薄膜,厚度 150 μm 的薄膜需要 20% 以上浓度的制膜液。要制备较大厚度薄膜,不同的高沸点溶剂需要的浓度有所不同。本实验样品所用高沸点溶剂为 DMF,脱除低沸点溶剂制备高浓度制膜液时所需温度更高,时间更长。

3.2 分析与讨论

(1) 力学性能

离子交换膜在燃料电池中第一次受到的机械力是在制备膜电极的热压过程,第二次是在电池堆的组装过程。随后受到操作过程中阴极和阳极气体

压力差产生的拉力和由于湿度变化引起的膜膨胀和收缩力,膜的力学强度是质量好坏的一个重要指标。对样品的力学性能进行了测定,结果如表 2 所示。

表 2 离子交换膜的力学性能

样品编号	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	断裂伸长率 / %
1 [#]	20	112	480
2 [#]	21	120	530
3 [#]	26	156	550
4 [#]	29	189	580
5 [#]	32	213	620
6 [#]	36	225	630

由表 2 可以看出,所制备的薄膜力学性能可达到使用要求。全氟磺酸溶液制备流延膜实际是全氟磺酸大分子的结晶过程,结晶越完全,膜的强度越高,而结晶过程需要一定时间,时间不足会导致制备的薄膜易脆、易裂,且易溶于醇溶液中。因此在制备流延膜过程中要保证足够的结晶时间。

(2) 水合性及化学稳定性

IEC 值是指每克干膜或湿膜与外界溶液中相应离子进行等量交换的毫摩尔数值,它反映了膜进行离子转换的一种能力。理论上离子交换容量越大,表示共聚物树脂中所含带磺酰基的全氟乙烯基醚链节愈多,意味着单位质量中所含磺酸基团也越多,含水率相应也较大,膜的力学强度下降,孔径大,使电解质溶液进入膜中,膜的选择透过性有所降低。表 3 示出相同 IEC 值(1.076 mmol/g)的离子交换膜水合性及化学稳定性的测定结果^[11]。

表 3 离子交换膜的水合性及化学稳定性

样品编号	含水率 / %	吸水率 / %	溶解度 / %
1 [#]	26.64	69.45	0.676
2 [#]	26.54	69.87	0.659
3 [#]	26.43	69.35	0.678
4 [#]	26.49	69.43	0.689
5 [#]	26.89	69.56	0.647
6 [#]	26.21	69.34	0.654

由表 3 可知,离子交换膜的含水率、吸水率、溶解性相差不大,这是因为试验所用为同一种树脂,从而说明交换膜的水合性及化学稳定性是由树脂结构来决定的,与其他因素无关。

实验中还测定了不同 IEC 值的全氟磺酸离子交换膜的水合性。虽然全氟磺酸离子交换膜的 IEC 值的大小决定于所用的全氟磺酸树脂的分子组成,然而膜的许多性能都与 IEC 值有关。IEC 值大的交换膜含水率、吸水率、溶解度均较大,IEC 值小的交换膜力学强度、耐溶解性均较好,这是因为 IEC 值大的树脂分子结构中聚四氟乙烯主链结构占比例较

大造成的。

4 结论

在高温高压条件下可以制备性能良好的全氟磺酸树脂溶液。通过烘除溶剂可以得到不同浓度的制膜液。制膜液浓度越高,制得的薄膜厚度越大。不同溶剂制备的薄膜力学性能有所不同。通过钢带流延机流延,可以连续制备不同厚度的全氟磺酸离子交换膜,此法是全氟磺酸离子交换膜制备的新尝试,相比于挤塑法可制得产品种类更多,但是在高沸点溶剂的选择上还需要进行更进一步的研究,以使制备出的薄膜性能更优异。

参考文献

- [1] 刘凤岭,王贫清,曾蓉. 全氟离子聚合物的特性及其应用[J]. 化工新型材料,2002,30(11):19-22.
- [2] Charles R M, Robert B M III. Method for the preparation of ionomer films: US, B05d,4731263[P]. 1988-03-15.
- [3] Robert B M III, Charles R M. Procedure for preparing solution-cast perfluorosulfonate ionomer films and membranes[J]. Anal Chem, 1986,58:2570-2571.
- [4] Du Pont. Production of a liquid composition containing a perfluorinated ion exchange polymer, and the use of this polymer: US,4433082[P].1984-02-21.
- [5] 王海,王建武,徐柏庆,等. 全氟磺酸树脂 NR50 溶液的制备[J]. 应用化学,2001,18(10):798-803.
- [6] 郎万中,许振良,石卫,等. 由废弃氯碱膜制备全氟磺酸树脂溶液的研究[J]. 化工环保,2005,25(6):466-468.
- [7] Dow Chemical Co. Processes for forming thin, durable coatings of perfluorocarbon ionomers on various substrate materials: US, 5746954[P].1998-05-05.
- [8] Chen L C. The status quo ion-exchange membrane caustic soda production[J]. Chlor-Alkali Industry,1999,10:1-6.
- [9] Gronowski A A, Yeager H L. Factors which affect the permselectivity of nation membranes in chlor-alkali electrolysis[J]. J Electrochem Soc,1991,138:2690.
- [10] 徐洪峰,燕希强,李旋,等. 全氟磺酸质子交换膜的溶解及再铸膜性能分析[J]. 电化学,2001,7(3):367-372.
- [11] Liang Z X, Chen W M, Liu J G, et al. FT-IR study of the microstructure of nation membrane[J]. J Membr Sci,2004,233:39-44.

南通日之升聚合型相容剂项目于3月18日正式开工

中国首家聚合型相容剂项目日前在南通如东沿海经济开发区正式开工建设。该项目由上海日之升的控股子公司南通日之升承建,总投资2亿元,年产1.5万吨塑料合金相容剂等高性能高分子材料添加剂。上海日之升是国内首家将“相容剂”商品化的企业,南通日之升是国内率先应用合成技术开发新型“相容剂”的企业。在2012年年底,上海日之升的传统反应型相容剂将并入南通日之升,届时,南通日之升将成为国内首家反应型相容剂和聚合型相容剂最齐全的企业,产品系列包括SAG系列(AS-GMA),EMI系列(超低分子量苯乙烯共聚物),PP-g-MAH系列、POE-g-MAH、PE-g-MAH、EVA-g-MAH系列及合金相容剂等,广泛应用于汽车、机械、电子电器、医疗和体育等行业。

预计未来几年,南通日之升将成为中国相容剂生产规模最大、产品最齐全的企业。



若需了解更多信息,详见我公司网站 www.sunnyfc.com.

官方微博: www.weibo.com/sunnyfc

电话: 021-64909811-215 13524012126

地址: 上海市闵行区沪闵路3078号

日之升

中国首家将“相容剂”商品化,并率先应用合成技术开发新型“相容剂”的企业。

添加“日之升”相容剂,塑料改性更容易!

联系人: 尚晓艳

传真: 021-54570006

