

磺化聚苯醚质子交换膜的制备与性能研究

龚春丽 文 胜 周 毅

(孝感学院化学系,孝感 432100)

摘要 以氯磺酸为磺化剂制备了一系列不同磺化度的磺化聚苯醚(SPPO)膜,通过热重-红外联用分析、差示扫描量热分析、含水率测试、力学性能和电导率测试,探讨了 SPPO 膜作为质子交换膜用于燃料电池的可能性。结果表明,SPPO 存在 3 个阶段的失重,分别归属于吸收的水分、磺酸基团及主链的降解,磺化之后热稳定性虽有所下降,但主链的降解温度基本保持不变,玻璃化转变温度明显升高;SPPO 的含水率随着磺化度和温度的增加而增加;膜的拉伸强度则随着磺化度的增加而降低,且膜在湿态时的强度较干态时的要低,但与商业化的 Nafion 112 膜相比仍具有较高的强度;磺化度为 40.1% 的 SPPO 膜在室温下的电导率为 $1.16 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,与 Nafion 112 膜为同一数量级。

关键词 聚苯醚 磺化 质子交换膜 燃料电池

近年来,质子交换膜燃料电池(PEMFC)被认为是最有可能替代传统动力源的发电装置^[1],目前所采用的质子交换膜(PEM)主要是杜邦公司生产的全氟磺酸膜(商品名为 Nafion),但是由于其价格昂贵(约 800 美元/ m^2),从而限制了 PEMFC 的广泛商用^[2],因此很有必要开发出新型的质子交换膜材料以降低 PEM 的成本,加快其商业化进程。目前,最希望获得高性能、低价格 PEM 的方法是采用耐热性和力学性能高的芳族聚合物如聚醚醚酮(PEEK)^[3]、聚酰亚胺(PI)^[4]等作为原料,通过对其进行磺化而使其具有质子传导性。

聚苯醚(PPO)是一种热性能、电性能、化学性能等综合性能优良的工程塑料,对其进行磺化改性而制得的磺化 PPO(SPPO)膜因具有较独特的性质而引起了广泛的关注^[5]。以往对 SPPO 膜的研究主要集中在作为气体分离膜用于反渗透领域^[6-8]。因为在众多的芳族聚合物中,PPO 具有较高的玻璃化转变温度(T_g)和最高的气体渗透性,但其对气体的选择性较低,而磺化则可以有效地改善其对气体的选择性。磺化度为 25% 的 SPPO 膜对 O_2/N_2 和 CO_2/CH_4 气体对的选择性可分别达 6.69 和 43.38^[7]。但是目前有关将 SPPO 膜作为电解质材料用于燃料电池的研究少有报道。笔者采用氯磺酸作磺化剂制备了一系列 SPPO 膜,并对膜的性能进行了研究,探讨了其作为质子交换膜用于燃料电池的可能性。

1 实验部分

1.1 原料

PPO:25℃在氯仿中的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.4 dL/g,美国 General Electric 公司;

氯磺酸:化学纯,含量 99%,中国亭新化学试剂

厂;

氯仿:分析纯,天津博迪化工有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):分析纯,天津博迪化工有限公司。

1.2 主要仪器、设备

热重分析(TG)仪:SDT-Q600 型,美国 TA 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 380 型,美国 Thermal Electron 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-7 型,美国 PE 公司;

万能材料试验机:AG-1000A 型,日本岛津制作所;

交流阻抗谱仪:1260 型,英国 Solatron 公司。

1.3 样品制备

将一定量的 PPO 溶于氯仿中,室温搅拌,制得质量分数 5%~8% 的 PPO 溶液。取适量氯磺酸,用氯仿稀释成质量分数约 6% 的溶液,放入冰浴中冷却,然后转入滴液漏斗中开始向 PPO 溶液中滴加,约 1 h 滴加完毕。若有沉淀出现,则停止反应,取出沉淀物,用去离子水洗涤至中性,烘干待用;若无沉淀,则继续搅拌反应 4~5 h,加入去离子水使 SPPO 沉淀出来,并洗涤至中性,烘干待用。这样就制备了一系列不同磺化度的 SPPO。图 1 示出 PPO 与氯磺酸的磺化反应方程式。

将所得的 SPPO 溶于 NMP 中形成质量分数 15% 的铸膜液,然后倒在干净平整的玻璃板上,用特制的刮刀刮成一定厚度的膜。将膜放在一个无尘无

气流扰动的容器中室温干燥 1 d, 然后在烘箱中 40℃干燥 8 h, 60℃干燥 10 h, 最后转入真空干燥箱中 80℃干燥 48 h 制得 SPPO 膜。

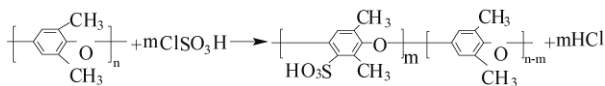


图 1 PPO 与氯磺酸的磺化反应

1.4 性能表征

SPPO 膜的热稳定性采用 TG 仪进行测试, 温度 30 ~850℃, 升温速率 20℃/min, N₂ 保护。

热重测试过程中的气体产物通过与 FTIR 仪联用在线检测, 其中气体检测池预先在 180℃恒温 4 h。

采用 DSC 仪测试 SPPO 的玻璃化转变行为, 在 N₂ 保护下, 将试样从室温加热至 220℃, 淬火后进行第二次扫描, 升温速率 20℃/min, 取第二次的扫描图谱作为测试结果。

SPPO 膜的含水率测试是将 SPPO 膜在 80℃真空干燥 24 h 后取出称重 (W₁), 然后将膜浸入去离子水中放置 24 h, 取出并迅速用滤纸吸去膜表面的水分, 在室温下称量 (W₂)。含水率的计算公式^[9]为 $[(W_2 - W_1) / W_1] \times 100\%$ 。

按 GB/T 1040 - 1992 (Type V) 分别测试在 80℃真空烘箱中干燥 24 h 后的干膜和在 20℃去离子水中放置 24 h 后的湿膜的拉伸强度。把膜裁切成 10 mm 宽的长方形, 标距为 50 mm, 夹距为 80 mm, 拉伸速率为 5 mm/min。

膜的电导率采用四电极交流阻抗法在交流阻抗谱仪上进行测试, 频率扫描范围为 1 ~10 MHz, 交流信号振幅为 100 mV, 在测试之前, 膜样品置于室温去离子水中放置 24 h。

2 结果与讨论

2.1 PPO、SPPO 的 TG 及 FTIR 谱图

PPO 和磺化度为 25.9% 的 SPPO 的 TG 曲线和微商热重 (DTG) 曲线如图 2 所示。PPO 是一种具有较高热稳定性的聚合物, 当升温速率为 20℃/min 时, 其初始热降解温度约为 450℃, 这归属于其主链的降解, 由 PPO 在其最大失重速率所对应温度 (485℃) 的气体产物的 FTIR 谱图 (见图 3) 可以很清楚地证明这一点。由图 3 可知, 2358 cm⁻¹ 处的锐峰是 CO₂/CO 的特征吸收峰, 这是 PPO 主链上的 C—O 脱除所致, 3 000 cm⁻¹ 左右的谱带是 CH₃ 或 CH₂ 的伸缩振动峰, 芳环骨架的伸缩振动峰出现在

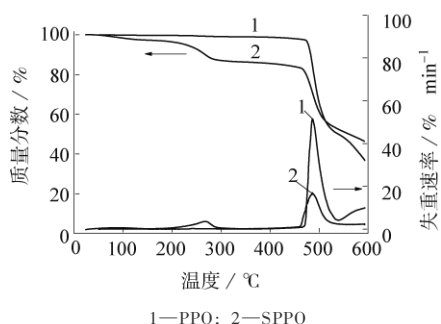


图 2 PPO 与 SPPO 的 TG 曲线和 DTG 曲线

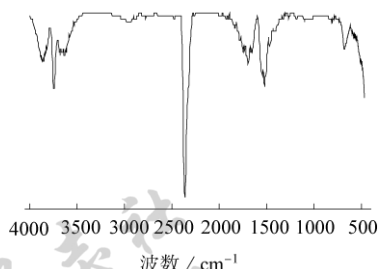


图 3 PPO 在 485℃时气体产物的 FTIR 谱图
1 699 cm⁻¹ 和 1 520 cm⁻¹ 处。

而对于 SPPO 的 TG 曲线和 DTG 曲线来说, 出现了 3 个阶段的失重。其中第一个阶段失重出现在室温 ~100℃, 这可能是样品中含有一定量的水分所致, 因为 SPPO 主链上连接极性的磺酸基团, 其亲水性增加, 从而极易吸收空气中的水分, 另外磺酸基团也极易与水形成氢键。这可由 SPPO 在 80℃气体产物的 FTIR 谱图 (见图 4) 来说明, 位于 3 630 ~3 885 cm⁻¹ 的谱带是样品中水分子的 O—H 伸缩振动峰; 而 3 270 cm⁻¹ 处则是 O—H 形成氢键后的特征吸收峰。第二个阶段在 220 ~340℃的失重应归属于磺酸基团的降解, 图 4 中 265℃气体产物的 FTIR 谱图中在 1 365 cm⁻¹ 处出现了很明显的吸收峰, 这是 S—O 伸缩振动的特征谱带。第三阶段是主链的降解, 这与原料 PPO 的主链降解温度相差不大。由图 2 还可以看出, PPO 在磺化之后热稳定性有所下降, 但 PEMFC 的工作温度一般在 100℃ 以下, 所以

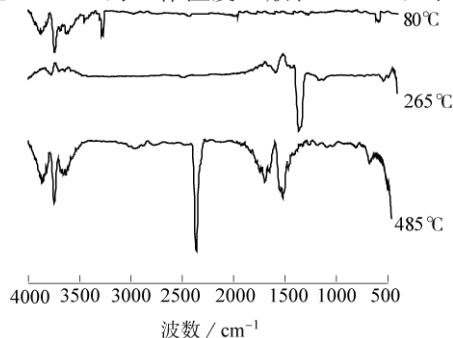


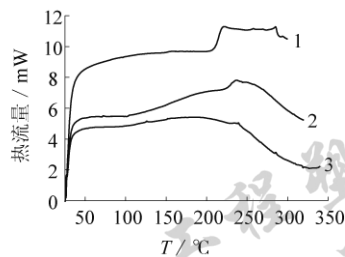
图 4 SPPO 在不同温度时气体产物的 FTIR 谱图

SPPO 膜的耐热性足够使其用于 PEMFC。

2.2 SPPO 的玻璃化转变行为

磺酸基团的引入会对其 T_g 产生两个方面的影响^[10]:第一,离子侧基会增加分子间的相互作用(如离聚物效应),相邻的磺酸基团易在大分子链间形成氢键,从而形成物理交联点,增加了大分子链间的相互作用,使链段运动受阻;第二,使链段运动的空间位阻增大。这两个方面都会阻碍分子链的内旋转,导致其磺化之后 T_g 升高。

PPO 及不同磺化度的 SPPO 的 DSC 曲线如图 5 所示。由图 5 可知,随着磺化度的增加,SPPO 的 T_g 明显升高。PPO 的 T_g 为 214℃,当磺化度为 40.1% 时 T_g 增加了将近 20℃,达到 233℃; T_g 随着磺化度的增加而提高,但 T_g 对磺化度的依赖性是非线性的,这种非线性与其它离聚物体系基本相同^[11]。



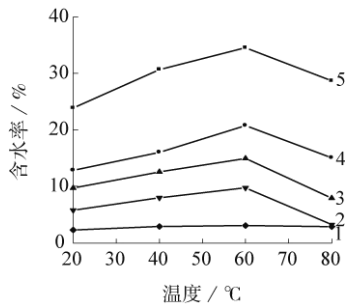
1—PPO; 2—SPPO(磺化度 25.9%); 3—SPPO(磺化度 40.1%)

图5 PPO 与 SPPO 的 DSC 曲线

2.3 含水率

质子交换膜的传导性能与膜的吸水程度紧密相关,只有当膜的含水率达到一定水平时,离子簇的直径达到一定值并在膜中形成连续的离子通道才能传导质子^[12]。

SPPO 膜的含水率随温度的变化曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出,SPPO 的含水率基本上随着磺化度和温度的增加而增大,对于未磺化的 PPO,其在常温下的含水率仅为 0.27%^[13],可以看作是憎水的;而磺化度为 40.1% 的 SPPO 膜在 20℃ 时的含水



1—9.8%; 2—17.2%; 3—25.9%; 4—36.7%; 5—40.1%

图6 不同磺化度的 SPPO 膜在不同温度下的含水率

率高达 23.8%,这比杜邦公司的 Nafion 112 膜的含水率(20℃时为 16%^[12])还要高。另外膜的含水率还随着温度的升高而几乎呈线性增加,但在 80℃ 时却均有所下降,目前尚不清楚其原因。

2.4 SPPO 膜的力学性能

膜的力学性能直接影响其在实际生产中的应用。在一定温度下,被水溶胀的膜的拉伸强度也是一个很重要的参数。表 1 列出干态和湿态下 PPO、SPPO 和 Nafion 112 膜的拉伸强度。由表 1 可以看出,PPO 在磺化之前的拉伸强度很高,达 62.68 MPa,磺化之后其拉伸强度有所下降,且随着磺化度的升高而呈明显的下降趋势。这可能是因为引入了强极性的磺酸基团,使原来凝聚态结构的有序性受到破坏,并且磺化度越高,有序程度越低,因此拉伸强度随着磺化度的升高而下降。

表 1 PPO 膜、SPPO 膜和 Nafion 112 膜的拉伸强度和电导率

膜样品	磺化度/%	拉伸强度/MPa		电导率/ S·cm ⁻¹
		干态	湿态	
PPO 膜	0	62.68	61.74	
SPPO 膜	9.8	48.25	40.51	2.5 ×10 ⁻⁵
SPPO 膜	17.2	41.56	27.53	5.7 ×10 ⁻⁴
SPPO 膜	36.7	37.39	31.99	6.8 ×10 ⁻³
SPPO 膜	40.1	30.96	24.43	1.16 ×10 ⁻²
Nafion 112		26.13	20.90	8.7 ×10 ⁻²

所有的膜(除了 PPO 膜,因为 PPO 膜在常温下的吸水率仅为 0.27%)在吸水后的强度较干态有所下降,这是因为磺酸基团所带有的水分子相当于低分子增塑剂存在于膜中,使得高分子链之间的距离增大,从而使高分子链之间的作用力减弱,链段间相互运动的摩擦力也减弱,这就导致原本在干态时无法运动的链段能够运动,因而拉伸强度降低。虽然 SPPO 膜在湿态下的强度较干态要低很多,但是较 Nafion 112 膜来说,强度还是高得多,这表明 SPPO 膜能在湿度较大的环境中使用,如作为质子交换膜用于燃料电池中。

2.5 电导率

室温下 PPO 膜、SPPO 膜及 Nafion 112 膜的电导率如表 1 所示。由表 1 可知,随着磺化度的增加,SPPO 膜的电导率急剧增加。这可能是因为当磺化度较低时,离子簇呈孤立状,无法形成连续的质子传导通道,因此电导率很低;当磺化度增加时,一方面可以提高膜内质子载流体的浓度,有助于形成连续的质子通道;另一方面也可增加膜内的含水率,这两方面都有助于提高膜的电导率。与 Nafion 112 膜相

比较, 磺化度为 40.1% 的 SPPO 膜在室温下的电导率的数量级与其相近, 这表明高磺化度的 SPPO 膜有望作为质子交换膜用于燃料电池。

3 结论

采用氯磺酸为磺化剂制备了一系列 SPPO 膜。PPO 磺化之后仍具有较高的热稳定性, T_g 明显升高; 当磺化度为 40.1% 时, SPPO 膜在室温时的含水率为 23.8%, SPPO 膜在湿态时的拉伸强度虽然较 PPO 膜要低, 但仍比 Nafion 112 膜要高得多。随着磺化度的增加, 膜的电导率大幅度增加, 当磺化度为 40.1% 时, 其电导率达到了与 Nafion 112 膜同一数量级。

参考文献

- [1] 詹姆斯·拉米尼. 燃料电池系统 [M]. 朱红, 译. 北京: 科学出版社, 2006: 55 - 57.
- [2] 龚春丽, 管蓉, 杨世芳, 等. 聚合物质子传导电解质膜的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 42 - 46.
- [3] Xing P, Robertson G P, Guiver M D, et al. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes [J]. J Membr Sci, 2004, 229(1 - 2): 95 - 106.
- [4] Genies G, Mercier R, Sillion B, et al. Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes [J]. Polymer, 2001, 42(2): 359 - 373.
- [5] 汪传清, 黄玉惠, 丛广民. 磺化聚苯醚的制备与表征 [J]. 高分子学报, 1995(4): 488 - 493.

- [6] Geeta C, Ranka V, Takeshi M, et al. Effects of polymer molecular weight and chemical modification on the gas transport properties of poly(2, 6-dimethyl-4, 4'-phenylene oxide) [J]. J Appl Polym Sci, 2000, 77(5): 1137 - 1143.
- [7] Kruzek B, Matsuura T. Development and characterization of homogeneous membranes de from high molecular weight sulfonated polyphenylene oxide [J]. J Membr Sci, 1998, 146(2): 263 - 275.
- [8] Fu Hongyong, Jia Lianda, Xu Jiping. Studies on the sulfonation of poly(phenylene oxide) (PPO) and permeation behavior of gases and water vapor through sulfonated PPO membranes. II Permeation behavior of gases and water vapor through sulfonated PPO membranes [J]. J Appl Polym Sci, 1994, 51(8): 1405 - 1409.
- [9] Guan R, Zou H, Lu D, et al. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics [J]. Eur Polym J, 2005, 41(7): 1554 - 1560.
- [10] Fitzgerald J J, Weiss R A. Synthesis, properties, and structure of sulfonate ionomers [J]. J Macromol Sci—Reviews in Macromol Chem & Phys, 1988, C28(1): 99 - 185.
- [11] John F, Gara O, David J, et al. Random homogeneous sodium sulfonate polysulfone ionomers: Preparation, characterization, and blend studies [J]. J Polym Sci: Part B, 1987, 25(7): 1519 - 1536.
- [12] Liu Fuqiang, Yi Baolian, Xing Danmin, et al. Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications [J]. J Membr Sci, 2003, 212(1 - 2): 213 - 223.
- [13] Smitha B, Sridhar S, Khan A A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells [J]. J Membr Sci, 2003, 225(1 - 2): 63 - 76.

PREPARATION AND PROPERTIES OF SULFONATED POLY(PHENYLENE OXIDE) PROTON CONDUCTIVE MEMBRANES

Gong Chunli, Wen Sheng, Zhou Yi

(Department of Chemistry, Xiaogan University, Xiaogan 432100, China)

ABSTRACT A series of sulfonated poly(phenylene oxide) (SPPO) membranes with different sulfonation degrees was prepared using chlorosulfonic acid as a sulfonation agent. The possibilities of application SPPO membranes as electrolyte membranes in fuel cells were investigated by using thermogravimetric analysis (TGA) coupled with Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, differential scanning calorimetry (DSC), water uptakes, mechanical properties and conductivities testing. Compared with poly(phenylene oxide) (PPO), SPPO exhibited three weight loss steps which were attributed to the loss of absorbed moisture, sulfonic groups and polymer backbones, respectively. Sulfonic groups attached to the aromatic ring in the PPO backbone resulted in a degradation of thermal stability, but the main-chain splitting temperature of SPPO was similar to that of pure polymer, and the higher glass transition temperature (T_g) was observed. The water uptake of SPPO increased with sulfonation degree and temperature. An increase of sulfonic groups in the polymer resulted in a decrease in tensile strength. Even though the SPPO membranes were in wet, they still possessed higher mechanical strength than Nafion 112 membranes in wet. The conductivity of the SPPO membrane with sulfonation degree equal to 40.1% could reach at 1.16×10^{-2} S/cm at ambient temperature, which was comparable to that of Nafion 112 membrane.

KEYWORDS poly(phenylene oxide), sulfonation, proton exchange membrane, fuel cells

日本东丽开发植物纤维强化聚乳酸塑料

最近, 日本东丽公司成功研发了聚乳酸(PLA) 和以纤维素为主要成份的植物纤维混炼的、提高了耐热性、刚性及成

型性的植物纤维强化 PLA 塑料。该生物降解塑料的耐热性高(150℃), 刚性是以往 PLA 的 2 倍, 大大缩短了成型时间。虽然含有植物纤维, 但成型产品的外观极佳。 (工塑网)