

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.020

## 磺化聚苯硫醚砜膜的耐候性<sup>\*</sup>

侯宏英,段继祥,刘松,孟瑞晋

(昆明理工大学材料科学与工程学院,昆明 650093)

**摘要:**借助 X 射线衍射 (XRD)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、热重 (TG) 分析及机械拉伸等测试技术研究了磺化聚苯硫醚砜膜的微观结构及耐候稳定性能。结果表明, XRD 图谱及 FTIR 图谱证实了膜的微观结构;根据 TG 分析计算得到的磺化聚苯硫醚砜膜的磺化度为 52%,与给定的磺化度 (50%) 基本吻合;此外,磺化聚苯硫醚砜膜还表现出了很好的热稳定性及力学稳定性,膜中硫醚键缓慢氧化成砜基可能是热稳定性和力学稳定性得以改善的微观结构原因。

**关键词:**磺化聚苯硫醚砜;力学稳定性;热稳定性;耐候性;磺化度

**中图分类号:** O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0081-04

### Weatherability of Sulfonated Polyphenylene Sulfide Sulfone Membrane

Hou Hongying, Duan Jixiang, Liu Song, Meng Ruijin

(Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Sciences and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Microstructure and weatherability of sulfonated polyphenylene sulfide sulfone membrane were studied by XRD, FTIR, TGA and mechanical stretching test. The results show that the microstructure of the sulfonated polyphenylene sulfide sulfone membrane is confirmed by XRD and FTIR spectra. Degree of sulfonation of the membrane can be calculated to be 52% according to TGA curve, in agreement with the given value. Additionally, sulfonated polyphenylene sulfide sulfone also possesses satisfying thermal and mechanical weatherability. Slow oxidation of sulfide bond into sulfone within the polymer may be the microstructure reason of higher thermal and mechanical stability.

**Keywords :** sulfonated polyphenylene sulfide sulfone ; mechanical stability ; thermal stability ; weatherability ; degree of sulfonation

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 内部的工作环境十分复杂和苛刻,集强酸、强氧化还原以及操作温度、相对湿度的周期性变化于一身,这对燃料电池的关键组件——质子交换膜形成了严峻挑战<sup>[1]</sup>。因此,到目前为止仍没有令人满意的 PEMFC 用质子交换膜材料。美国杜邦公司生产的全氟磺酸膜 Nafion<sup>®</sup> 虽然被认为是用于 PEMFC 的标准质子交换膜,但由于其自身固有缺陷如高燃料渗透率和高成本等限制了其广泛应用<sup>[2-3]</sup>。磺化芳聚物由于廉价易得、性价比高而被广泛认为有望在 PEMFC 中获得应用。然而,这些替代材料在极性溶剂中过度的溶胀行为导致了较差的热机械稳定性,也阻碍了其顺利发展<sup>[4-8]</sup>。因此,调变微观结构、改善热机械稳定性,也是燃料电池研究领域中的一个研究热点。磺化芳聚物的主链通常由苯环和连接苯环的醚键、羰基、酰胺基或砜键等交替连接而成。其中聚苯硫醚砜 (PPSS) 的主链是由硫醚键、苯环和砜基交替连接而成的一种

玻璃化转变温度很高的改性工程塑料,相当于在特种工程塑料聚苯硫醚 (PPS) 的分子主链中引入了强极性砜基,因而具有比 PPS 更加优良的热稳定性、耐冲击及弯曲性能<sup>[9]</sup>。进一步引入磺化基团,可以同时改善 PPSS 的亲水性和离子导电能力,并拓展其在燃料电池、渗透膜、离子交换等领域的应用范围<sup>[10]</sup>。与磺化聚醚醚酮、磺化聚芳醚砜等其它磺化芳聚物材料相比,目前关于磺化 PPSS 在燃料电池中的应用研究还比较少。

基于此,借助 X 射线衍射 (XRD)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、热重 (TG) 分析及机械拉伸等测

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目 (51363011), 教育部第 46 批留学归国科研启动基金, 云南省高层次人才工作经费资助项目 (10978125), 云南省人才培养项目 (14118425), 昆明理工大学重点学科建设项目 (14078232 和 14078311)

联系人: 侯宏英, 博士, 教授, 主要研究方向为新能源材料

收稿日期: 2014-11-12

试技术研究了磺化 PPSS 膜的微观结构及耐候稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

磺化 PPSS 膜: 其磺化度为 50%, 厚度为 20  $\mu\text{m}$ , 实验用水为去离子水, 电阻为 16  $\text{M}\Omega$ , 德国 Fumatech 公司。

### 1.2 仪器及设备

FTIR 仪: Avatar37 型, 美国 Nicolet 公司;

XRD 仪: Rigaku D/MAX-RB 型, 日本理学株式会社;

TG 分析仪: Perkin-Elmer TGA 型, 美国珀金埃尔默仪器公司;

万能强力机: M250-2.5CT 型, 英国 Testometric 公司。

### 1.3 磺化 PPSS 膜的表征

FTIR 表征: 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描区间为 400 ~ 2000  $\text{cm}^{-1}$ ;

XRD 表征: 以  $\text{Cu K}\alpha$  射线为光源,  $\lambda=0.154056\text{ nm}$ , 管电流为 200 mA, 管电压为 40 kV, 扫描角度范围为  $5^\circ\sim 40^\circ$ , 扫描速率为  $5^\circ/\text{min}$ ;

TG 分析: 加热速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 气氛为  $\text{N}_2$ , 温度范围为室温到  $650^\circ\text{C}$ ;

力学性能测试: 样品裁成  $0.5\text{ cm}\times 3.5\text{ cm}$  的长条后, 测试其力学性能, 拉伸速度为  $5\text{ mm}/\text{min}$ 。

## 2 结构表征及分析

### 2.1 磺化 PPSS 的微观结构分析

图 1 为磺化 PPSS 的微观结构示意图。由图 1 可知, 它是由苯环及连接苯环的 3 个硫醚键和 1 个砜基组成, 其中一部分重复单元中的苯环带有离子交换官能团——磺酸基。苯环与聚合物的刚性有关, 有助于提高其热稳定性; 而硫醚键和砜基则与聚合物的柔韧性有关; 磺酸基则赋予了聚合物的离子交换功能和亲水性。

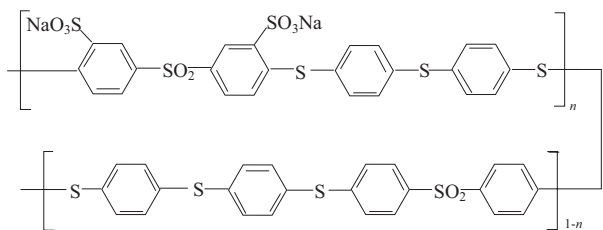


图 1 磺化 PPSS 的结构示意图

### 2.2 FTIR 表征

图 2 是关于磺化 PPSS 的 FTIR 指纹区图谱, 其

中在 1648, 1588, 1488, 1450  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是由苯环上 C—C 键的伸缩振动引起的<sup>[11]</sup>; 位于 1092  $\text{cm}^{-1}$  处的峰与芳基 C—S 键的面内伸缩振动相对应<sup>[12]</sup>; 而在 1176, 1109, 1027  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰则与 O=S=O 键的伸缩振动相对应, 表明了硫醚键、磺酸基和砜键的存在<sup>[13-16]</sup>。

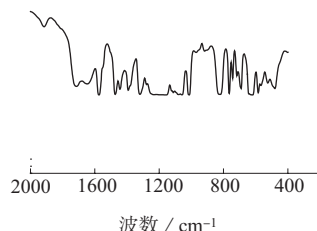


图 2 磺化 PPSS 膜的 FTIR 图谱

### 2.3 XRD 表征

图 3 为磺化 PPSS 的 XRD 图谱。由图 3 知, 在  $2\theta=18.5^\circ$  时有一个明显但并不是特别尖锐的宽化衍射峰, 与文献中 PPSS 的 XRD 结果相吻合<sup>[17]</sup>。这意味着分子链中砜基与磺酸基的引入使得分子链的规整有序排列受到影响而变成了半结晶性材料。

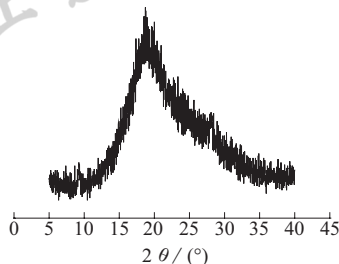
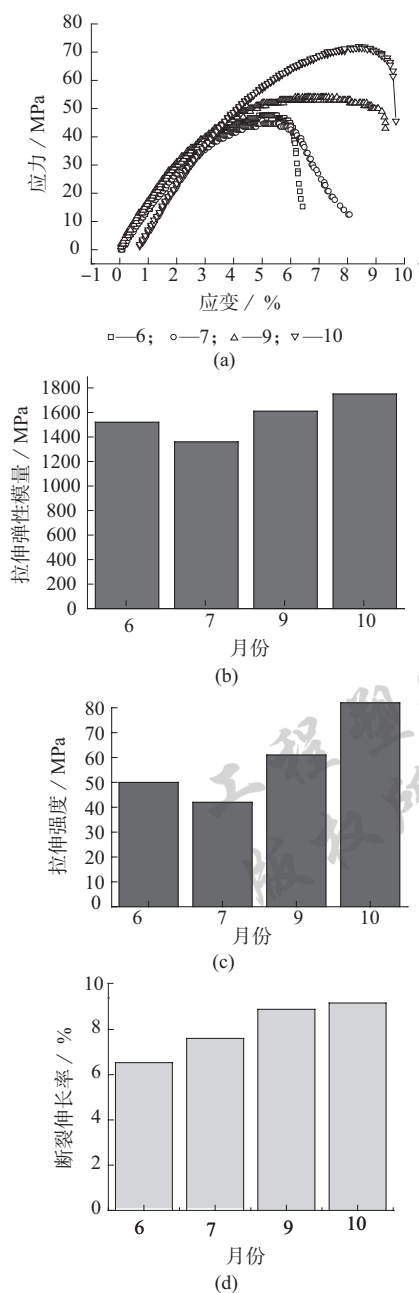


图 3 磺化 PPSS 膜的 XRD 图谱

### 2.4 力学稳定性

膜的力学性能是一个重要的指标。如果没有足够强的力学性能, 膜很容易被撕裂甚至溶解而失效。考察了磺化 PPSS 膜的力学性能在 6, 7, 9, 10 月份共 5 个月期间内的力学稳定性。图 4 为不同时间内磺化 PPSS 的力学稳定性。由图 4a 可见, 随着时间的延长, 膜的力学性能如拉伸弹性模量 (图 4b) 和拉伸强度 (图 4c) 均表现出了先降低后增加的变化趋势, 7 月份最低, 而断裂伸长率 (图 4d) 总体上随着时间的增加而增加。原因可能在于, 随着时间的延长, 膜中的部分硫醚键在周围空气中氧气的氧化作用下, 发生了缓慢氧化反应而变成了更稳定的砜键<sup>[18-19]</sup>, 所以拉伸弹性模量和拉伸强度总体呈现上升趋势。7 月份有一个低谷, 原因可能是因为 7 月份湿度较高, 因而力学性能也有所降低。进入 9 月份后, 随着环境中湿度的降低, 力学性能则又进入了上升阶段。断裂伸长率则是呈逐渐上升趋势, 6, 7, 8

月份受湿度影响增幅略大,进入9月份后,湿度降低后,断裂伸长率的增加缓慢,因为空气中的少量水分具有增塑剂的作用。



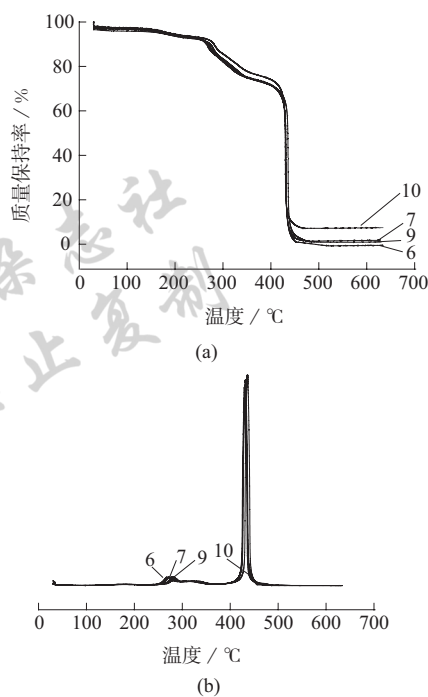
a—不同时间膜的拉伸曲线; b—拉伸弹性模量随时间的变化;  
c—最高拉伸强度随时间的变化; d—断裂伸长率随时间的变化

图4 不同时间内磺化PPSS的力学稳定性

## 2.5 热稳定性

磺化芳聚物的TG曲线通常经历3个阶段的热分解过程<sup>[20]</sup>,其中在270~300℃之间的热重损失与磺酸基团的分解相对应,据此,可计算出样品的磺化度<sup>[6,8]</sup>。图5为不同时间磺化PPSS膜的热稳定性。根据TG曲线,可计算得到膜的磺化度约为52%,该

结果与给定的磺化度50%基本吻合。同时,由图5可知,磺化PPSS膜在初始的4个月热稳定性没有明显变化,表现了较好的耐候性。即使在高湿的7月份也没有明显降低。到了10月份,膜在270℃和440℃之间的热稳定性则表现出了略微升高,意味着磺酸基的稳定性得以改善。原因可能是由于膜内部分硫醚键缓慢氧化变成了砒基,该官能团可以通过苯环共轭体系吸引磺酸基上的电子,并与磺酸基形成更大的共轭体系,降低了磺酸基上的电子密度,从而改善了磺酸基的稳定性。



a—TG曲线; b—DTG曲线

图5 不同时间内磺化PPSS膜的热稳定性图

## 3 结论

(1) FTIR, XRD表征证实了磺化PPSS膜中的微观结构。

(2) 通过TG曲线可以计算出膜的磺化度为52%,与样品给定的结果基本吻合。

(3) 磺化PPSS膜的热、力学稳定性随着时间的延长而增加,可能的微观结构原因在于膜中部分硫醚键的缓慢氧化变成了砒键,该化学键可以降低磺酸基的电子密度并形成共轭体系,改善了磺酸基的稳定性。

## 参考文献

- [1] Hou Hongying, Lusia D V M, Philippe K. Durability study of sulfonated aromatic polymer electrolyte membrane for PEM fuel cells[J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(11):1 526-1 536.

- [2] 侯宏英,孙公权,吴智谋,等.直接甲醇燃料电池用磷酸氢锆 / Nafion115 复合膜的研究[J].电源技术,2009,33(1):16-20.  
Hou Hongying, Sun Gongquan, Wu Zhimou, et al. Study of ZrP / Nafion115 composite membrane for DMFC[J]. Chinese J Power Sources, 2009, 33(1):16-20.
- [3] Hou Hongying, Sun Gongquan, Wu Zhimou, et al. Zirconium phosphate / Nafion115 composite membrane for high-concentration DMFC[J]. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33:3 402-3 409.
- [4] 李磊,许莉,王宇新.磺化聚醚醚酮膜的制备及性能研究[J].高分子学报,2003(3):452-455.  
Li Lei, Xu Li, Wang Yuxin. Study on the preparation and properties of sulfonated polyether ether ketone membranes[J]. Acta Polymerica Sinica, 2003(3):452-455.
- [5] 徐美晶,程海龙,白洪伟,等.用于直接甲醇燃料电池的侧链型磺化聚芳醚酮 / 聚乙烯醇交联膜的制备及性能研究[J].高分子学报,2013(8):999-1 005.  
Xu Meijing, Cheng Hailong, Bai Hongwei, et al. Preparation and properties of sulfonated poly(aryl ether ketone) bearing pendant sulfonic acid groups / PVA crosslinked composite membranes for direct methanol fuel cells[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(8):999-1 005.
- [6] Hou Hongying, Brunella M, Jean-Francois C, et al. Crosslinked SPEEK membranes: Mechanical, thermal, and hydrothermal properties[J]. J Mater Research, 2012, 27(15):1 950-1 957.
- [7] Hou Hongying, Lusía D V Ma, Philippe K. Building bridges: Crosslinking of sulfonated aromatic polymers—A review[J]. J Membr Sci, 2012, 423-424(1):113-127.
- [8] Hou Hongying, Riccardo P, Lusía D V M, et al. Thermal crosslinked and nanodiamond reinforced SPEEK composite membrane for PEMFC[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38(8):3 346-3 351.
- [9] 王华东,杨杰,龙盛如,等.高性能结构材料聚苯硫醚磺[J].高分子材料科学与工程,2003,19(3):54-57.  
Wang Huadong, Yang Jie, Long Shengru, et al. Study on the high performance polymers polyphenylene sulfide sulfone[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2003, 19(3):54-57.
- [10] 肖慧,李涛,胡祥,等.磺化聚苯硫醚磺的制备与表征[J].塑料工业,2011,39(10):26-29.  
Xiao Hui, Li Tao, Hu Xiang, et al. Synthesis and characterization of sulfonated polyphenylene sulfide sulfone[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(10):26-29.
- [11] Bao Liyin, Xiong Rongchun, Wei Gang. Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis[J]. Electrochim Acta, 2010, 55:4 030-4 038.
- [12] 李文刚,路海冰,黄标,等.热处理聚苯硫醚的红外光谱分析[J].合成纤维工业,2012,35(2):71-73.  
Li Wengang, Lu Haibing, Huang Biao, et al. Infrared spectra analysis of polyphenylene sulfide subjected to heat treatment[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2012, 35(2):71-73.
- [13] Yamase T, Pope M T. Polyoxometalate chemistry for nano-composite design[M]. New York:Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2002.
- [14] Zhong Shuangling, Liu Chengguang, Dou Zhiyu, et al. Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) containing tert-butyl groups as proton exchange membrane materials[J]. J Membr Sci, 2006, 285:404-411.
- [15] Lusía D V M, Emanulla S, Tamilvanan M, et al. High ionic exchange capacity polyphenylsulfone(SPPSU) and polyethersulfone(SPES) cross-linked by annealing treatment: Thermal stability, hydration level and mechanical properties[J]. J Membr Sci, 2010, 354:134-141.
- [16] Panteleeva L V, Tayguleva O M, Krainov I P, et al. Vibrational structure of the spectra of plane bischelate nickel complexes with  $\pi$ -acceptor ligands[J]. J Appl Spectroscopy, 1995, 62:72-75.
- [17] 王华东,杨杰,陈永荣,等.聚苯硫醚磺的合成及表征,塑料工业,2003,31(5):8-12.  
Wang Huadong, Yang Jie, Chen Yongrong, et al. Synthesis and characterization of poly(phenylene sulfide sulfone)[J]. China Plastics Industry, 2003, 31(5):8-12.
- [18] Bai Z, Durstock M F, Dand T D. Proton conductivity and properties of sulfonated polyarylenethioether sulfones as proton exchange membranes in fuel cells[J]. J Membr Sci, 2006, 281:508-516.
- [19] Schuster M, Kreuer Klaus-Dieter, Andersen H T, et al. Sulfonated poly(phenylene sulfone) polymers as hydrolytically and thermooxidatively stable proton conducting ionomers[J]. Macromolecules, 2007, 40, 598-607.
- [20] 胡雪晗,孟瑞晋,高妍,等.再铸磷酸硼 / Nafion® 复合膜的制备与表征[J].工程塑料应用,2014,42(3):9-12.  
Hu Xuehan, Meng Ruijin, Gao Yan, et al. Preparation and characterization of recast BP / Nafion® composite membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(3):9-12.

### 再生塑料加工项目落户涪陵

重庆市涪陵区政府与重庆供销控股集团公司近日签署协议,后者将投资 10 亿元在涪陵龙桥工业园区建设全国第二大的再生塑料利用基地。该项目总投资 10 亿元,分两期建设。一期投资 4 亿元,计划在年内建成投产,设计年产再生塑料 30 万 t,相当于节约石油资源 120 万 t。(慧聪网)

### JSR 推出 3D 打印机用高韧性聚乳酸类树脂材料

日本 JSR 公司近日宣布推出 3D 打印机用丝线材料新产品——高韧性的聚乳酸 (PLA) 类树脂“FABRIAL”系列。今后该公司将扩充产品线以满足多种用途的需求,包括柔软性高的材料以及强度高的材料等。“FABRIAL”系列较以往的 PLA 类树脂韧性强。(日经技术在线)