

[研究快报]

用于质子交换膜的磺化聚酰亚胺的合成与性能研究

王雷¹, 孟跃中², 王拴紧², 朱光明¹

(1. 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;
2. 中山大学理工学院, 能源与环境材料研究所, 广州 510275)

关键词 磺化聚酰亚胺; 质子交换膜; 水解稳定性

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)07-1408-03

质子交换膜燃料电池作为一种很有前途的能源技术, 已越来越引起人们的关注. 有关质子交换膜的研究一直是人们研究的热点课题^[1-5]. 目前, 国际上通用的质子交换膜是杜邦公司的 Nafion 膜, 但其价格昂贵限制了其应用. 因此, 世界主要发达国家和大公司都致力于研究低成本的质子交换膜. 聚酰亚胺具有优良的热学性能、高的机械强度、良好的化学稳定性和容易成膜等特点, 在工业上已被广泛应用. 以这种材料为基体进行磺化制备新型的质子交换膜的研究备受关注. 根据文献^[6~8]报道, 由这类材料制备的质子交换膜大都具有导电性好、热稳定性高和氧化稳定性较好的优点, 但水解稳定性相对较差.

本文从分子设计的角度出发, 合成了一种新型的磺化二胺单体, 通过聚合反应制备了磺酸基在侧链上的质子交换膜. 由于特殊结构的设计, 这种质子交换膜的水解稳定性和氧化稳定性均得到提高.

1 实验部分

1.1 试剂 苯甲醛和 2,6-二甲基苯胺为 Aldrich 公司产品, 未经纯化直接使用. 硫酸(纯度 98%)、甲醇、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、乙酸乙酯、邻甲基苯酚、三乙胺、苯甲酸、浓盐酸和氢氧化钾均为国产分析纯试剂.

1.2 磺化二胺单体 **2**[4-磺酰苯基二(3,5-二甲基-4-氨基)苯基甲烷]的合成 将 48.47 g(0.4 mol) 2,6-二甲基苯胺加入到一个装有回流冷凝管和滴液漏斗的三口瓶中, 在氮气保护下, 加热回流, 然后将溶有 3.3 mL(12 mol/L) 盐酸的 10.60 g(0.1 mol) 苯甲醛逐滴滴入三口烧瓶中, 大约在 1.5 h 内滴完, 然后在 120~124 °C 下回流 6 h. 将反应混合物冷却到 60 °C, 加入 7.92 g 质量分数为 20% 的氢氧化钠, 将混合物倒入甲醇中, 析出灰白色固体, 过滤, 用水多次洗涤, 真空干燥, 得苯基二(3,5-二甲基-4-氨基)苯基甲烷固体(**1**), 产率为 67.6% m. p. 171~173 °C. ¹H NMR(CDCl₃), δ: 7.09~7.11(d, 2H), 7.13~7.17(t, 1H), 5.25(s, 1H), , 2.10(s, 12H).

向装有机械搅拌的 100 mL 三口烧瓶中加入 19.92 g(0.06 mol) 二胺单体 **1**, 在氮气保护下, 用冰水浴冷却, 然后加入 20 mL 纯度为 98% 的浓硫酸, 将体系缓慢加热到 55 °C, 当二胺单体 **1** 彻底溶解后, 将反应物溶液置于冰水浴中冷却到 0 °C. 逐滴加入 20 mL 质量分数为 50% 的发烟硫酸, 将反应混合物于 0 °C 搅拌 30 min, 然后升温到 60 °C 继续反应 2 h. 冷却至室温后, 将混合物倒入碎冰中, 过滤得到浅蓝色沉淀. 将沉淀溶于氢氧化钠后, 过滤, 再用盐酸酸化, 过滤, 将得到的固体用少量的水和甲醇洗涤, 于 80 °C 真空干燥, 得蓝色固体(**2**), 产率为 71%, 在 400 °C 内没有测到熔点. ¹H NMR(DMSO-

收稿日期: 2006-11-27.

基金项目: 广东省粤港关键领域重点突破性重大招标项目(批准号: 2004A11004004)资助.

联系人简介: 王雷(1977年出生), 男, 博士, 讲师, 主要从事燃料电池质子交换膜材料研究.

E-mail: wangleid1977@yahoo.com.cn

d_6), δ : 7.45 ~ 7.52(d, 2H), 7.02 ~ 7.04(d, 2H), 6.84(s, 4H), 5.46(s, 1H), 2.55(s, 12H).

1.3 磺化聚合物 **3** 的合成 在氮气保护下, 向干燥的三口烧瓶中加入 0.615 g(1.5 mmol) 磺化二胺单体 **2**, 5 mL 间甲基苯酚和 0.51 mL 三乙胺, 缓慢升温, 待磺化二胺单体 **2** 彻底溶解后, 加入 0.465 g(1.5 mmol) 二酐和 0.26 g 苯甲酸. 将反应混合物升温到 80 °C, 搅拌反应 4 h, 然后升温到 180 °C, 搅拌反应 20 h. 反应完成后冷却到 80 °C, 然后加入 10 mL 间甲基苯酚稀释粘稠的反应溶液. 将溶液倒入 100 mL 乙酸乙酯中, 有纤维状的沉淀生成, 过滤, 用丙酮洗涤, 于 120 °C 真空干燥. $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 8.07 ~ 8.09(d, 2H), 7.75(s, 2H), 7.65 ~ 7.67(d, 2H,), 7.59 ~ 7.64(d, 2H,), 7.18 ~ 7.20(d, 2H), 7.06(s, 4H), 5.63(s, 1H), 2.05(s, 12H).

1.4 膜的制备 将 0.6 g 磺化聚合物溶于 10 mL DMAc 溶液中, 过滤. 将滤液置于表面皿中, 加热到 60 °C 蒸去部分溶剂, 待溶液变粘后, 倒到玻璃片上, 保持 60 °C 蒸干溶剂. 冷却到室温后, 用刀片小心地将膜刮下, 放入 60 °C 的甲醇中浸泡 4 h, 除去剩余的溶剂, 然后在 1 mol/L 盐酸中浸泡 24 h, 使其质子化. 用去离子水冲洗数次并浸泡 6 h, 置于真空烘箱中, 于 120 °C 干燥 24 h, 待用.

1.5 性能表征 热失重分析(TG)在 Seiko 热重/差热分析仪(TGA/DTA, 型号 SSC/5200)上进行; 膜的抗氧化性在 Fenton's 试剂中进行(Fenton's 试剂为体积分数为 30% 的过氧化氢和 30 mg/L 的 FeSO_4), 将 1 cm × 0.2 cm 的膜放入 30 °C 的 Fenton's 试剂中, 记录样品开始变碎的时间和彻底溶解的时间; 将膜样条在沸水中煮沸, 记录变碎的时间, 考察其水解稳定性; 用二电极法测试质子传导性能, 将频响分析仪(Solartron1255B)与 1287 智能化恒电位仪连接, 频率范围为 1 Hz ~ 1 MHz, 扰动交流电压为 ± 5 mV.

2 结果与讨论

2.1 磺化酰亚胺 **3** 的合成 磺化单体 **2** 的 $^1\text{H NMR}$ 谱见图 1. 由于单体结构的特殊设计, 磺化反应只发生在特定的苯环上, 与二酐反应将磺酸基引入到聚合物中, 使制备的磺化聚酰亚胺 **3** 的 $^1\text{H NMR}$ 谱(图 2)的磺酸基接在侧链苯环上. 磺酸基对主链的影响较小, 从而保证了质子交换膜的氧化稳定性和水解稳定性. 在 DMAc 中测得磺化聚合物的黏度为 0.67 dL/g, 表明合成出了高分子量的聚合物.

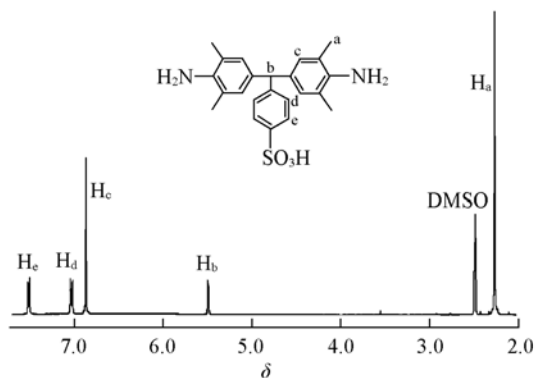


Fig. 1 $^1\text{H NMR}$ spectrum of monomer **2**

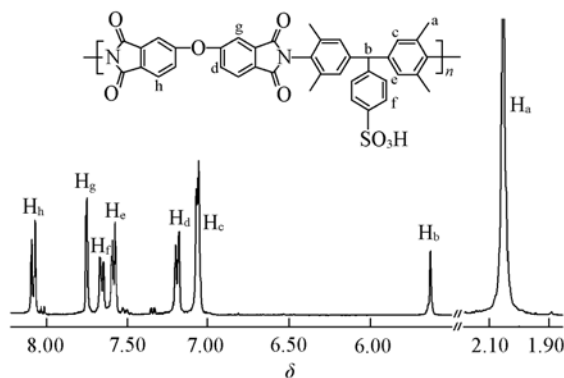


Fig. 2 $^1\text{H NMR}$ spectrum of polymer **3**

2.2 膜性能表征 磺化聚酰亚胺 **3** 有两个热失重峰, 第一个在 250 °C 开始, 到 450 °C 结束, 主要是磺化聚合物的磺酸基的失重峰, 在 500 °C 左右出现第二个失重, 主要是聚酰亚胺主链的失重.

表 1 列出了膜的抗氧化性能测试结果. 由表 1 可以看出, 与文献[9]报道的数据相比, 本文制备的膜具有更高的氧化稳定性.

Table 1 Oxidative stabilities of membranes*

Membrane	Partly fluorinated membrane ^[9]	Sulfonated polyimides ^[6]	Polymer 3
t^1 /h	4	20	49
t^2 /h	6	26	85

* t^1 , t^2 refer to the expended time that the membranes started to break into pieces and disappeared in the solution.

水解稳定性测试结果表明, 膜样条在沸水中超过 174 h 才开始变碎, 而磺酸基在主链上的聚酰亚胺^[6]在沸水中溶解的时间通常小于 48 h.

在 80 °C 下, 磺化聚酰亚胺 **3** 的吸水性为 38%。在 30 °C 和 100% 的相对湿度下, 膜的传导率为 3.49×10^{-2} S/cm, 与 Nafion 117 的传导率相近 (5.63×10^{-2} S/cm)。表明制备的质子交换膜具有较好的质子传导率。

参 考 文 献

- [1] Steele B. C. H., Heinzel A. . Nature[J], 2001, **414**: 345—352
- [2] Stevice R. F. . Science[J], 2004, **303**: 29
- [3] Wang L., Meng Y. Z., Wang S. J., *et al.* . J. Poly. Sci., Part A: Poly. Chem. [J], 2004, **42**: 1779—1788
- [4] Wang L., Meng Y. Z., Wang S. J., *et al.* . Macromolecules[J], 2004, **37**: 3151—3158
- [5] KONG Ling-Huan(孔令环), XIAO Min(肖敏), WANG Lei(王雷), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(6): 1141—1144
- [6] Fang J., Guo X., Harada S., *et al.* . Macromolecules[J], 2002, **35**: 9022—9028
- [7] Watari T., Fang J., Tanaka K., *et al.* . J. Membr. Sci. [J], 2004, **230**: 111—120
- [8] Ye X., Bai H., Winston Ho W. S. . J. Membr. Sci. [J], 2006, **279**: 570—577
- [9] Miyataka K., Oyaizu K., Tsuchida E., *et al.* . Macromoleculales[J], 2001, **34**: 2065—2071

Synthesis and Properties of Sulfonated Polyimide for Proton Exchange Membrane

WANG Lei^{1*}, MENG Yue-Zhong², WANG Shuan-Jin², ZHU Guang-Ming¹

(1. Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, College of Material Science, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. Institute of Energy & Environment Materials, School of Physics & Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract A novel sulfonated polyimide containing triphenyl methane as the polymer electrolytes for fuel cell application was successfully synthesized. The sulfonic acid function was only attached at the *para* positions on the pendant phenyl rings due to the novel sulfonated diamine structures designed. The sulfonated polymers are very soluble in common organic solvents, such as dimethyl sulfoxide, *N,N'*-dimethylacetamide, and can be readily cast into tough and smooth films from solutions. The membranes show excellent hydrolytic and oxidative stabilities and can be potentially used as the proton-exchange membranes for fuel-cells.

Keywords Sulfonated polyimide; Proton exchange membrane; Hydrolytic stability

(Ed. : W, Z)