

[研究快报]

侧链型磺化聚芳醚酮质子交换膜材料的制备

庞金辉, 张海博, 刘佰军, 李雪峰, 姜振华

(吉林大学麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

关键词 磺化聚芳醚酮; 质子交换膜; 燃料电池

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)02-0430-03

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种高效、低污染的发电装置,与其它类型的燃料电池相比具有比功率高、操作温度低、腐蚀性低和寿命长等优点.作为PEMFC“心脏”的质子交换膜(PEM)材料对燃料电池的性能起着至关重要的作用^[1].目前使用最多的膜材料是全氟磺酸聚合物(Nafion)^[2],虽然该膜表现出比较好的稳定性,但存在成本高、在低湿度或高温时的质子传导性低和较高的燃料渗透性等缺点^[3].因此开发新的质子交换膜材料一直为人们所关注^[4,5].侧链型磺化聚芳醚具有类似于Nafion的结构,由于磺酸基团远离主链,所以在平衡质子传导率和尺寸稳定性方面,侧链型磺化聚芳醚材料优于主链型^[6],因而成为研究热点^[7~11].制备磺化聚芳醚材料的最简捷途径是后磺化方法,但是后磺化法制备磺化聚芳醚的过程中容易发生交联和降解反应,而且所制得的聚合物的磺化点和磺化度不易控制.最近,Liu等^[10,11]通过后磺化法制备了一系列的侧链型磺化聚芳醚材料,研究表明,新设计的聚合物在室温后磺化时并没有交联和降解反应发生.同时其可控磺化度的均聚物的一些性能要优于共聚物.

本文通过对聚合物的结构设计,采用均聚的途径将柔顺的大侧基(甲氧基苯基)引入聚芳醚酮侧链,然后通过室温后磺化的方法成功制备出侧链型磺化聚芳醚酮材料.此类材料表现出较好的热稳定性;力学性能优异;聚合物的质子传导率比报道过的类似材料^[10]有较大程度的提高;于80℃时的质子传导率在0.190 S/cm以上,超过了Nafion 117薄膜的传导率(0.175 S/cm).因此这类材料有望在质子交换膜领域得到应用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 4,4'-二氟二苯酮和4,4'-2(4-氟苯甲酰基)苯为延边龙井化工厂产品,二甲基乙酰胺(DMAc)、环丁砜(TMS)和碳酸钾均为北京化学试剂厂产品,碳酸钾使用前先研细,然后在120℃下干燥10 h备用.3-甲氧基苯基对苯二酚和4,4'-2(4-氟苯甲酰基)联苯由本实验室制备. Bruker 510型核磁共振谱仪; Nicolet Impact 410傅里叶变换红外光谱仪; Mettler Toledo DSC821热分析仪,升温速率20℃/min; Perkin Elemer TGA-7热重分析仪,升温速率10℃/min; Solartron 1260交流阻抗谱仪.

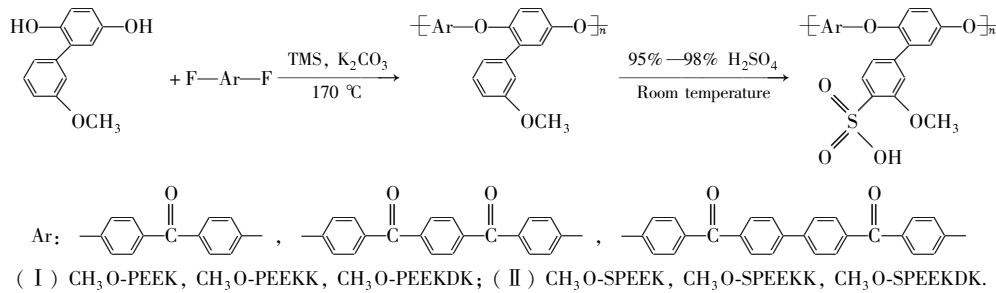
1.2 实验过程 在装有搅拌器、Dean-Stark带水器和氮气通口的三口瓶中,加入3-甲氧基苯基对苯二酚(0.01 mol)、双氟单体(0.01 mol)和适量的碳酸钾(0.012 mol).以TMS为溶剂,甲苯为带水剂,在140℃带水2 h,蒸出甲苯,升温到175℃反应6 h,然后将反应混合物倒入水中,得到含甲氧基聚合物,用水洗涤多次后,再用乙醇洗涤,于100℃真空干燥12 h,产率为98%~99%.取1 g干燥的聚合物投入装有10 mL浓硫酸的单口瓶中,室温搅拌12 h,得到深黄色透明的黏稠状液体,将此液体倒入冰水混合物中得到柔顺的条状聚合物.经水洗至中性,用乙醇洗涤3次后,于120℃真空干燥12 h,产率为90%~95%.按此方法制备了3种侧链型磺化聚合物CH₃O-SPEEK, CH₃O-SPEEKK, CH₃O-SPEEKDK.其二氟单体分别为4,4'-二氟二苯酮、4,4'-2(4-氟苯甲酰基)苯和4,4'-2(4-氟苯甲酰基)联

收稿日期: 2008-09-02.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50773025)资助.

联系人简介: 姜振华,男,博士,教授,博士生导师,主要从事多相高分子材料研究. E-mail: jiangzhenhua@jlu.edu.cn

苯. 反应式见 Scheme 1.



Scheme 1 Synthesis routes of the sulfonated polymers

将所得磺化聚合物溶于 DMAc 中, 配成质量分数为 10% 的溶液, 铺于水平玻璃板上, 通过溶液蒸发、烘干得到聚合物膜, 膜厚大约 100 μm .

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成及结构表征 通过亲核缩聚反应制备了侧链含有甲氧基苯基侧基的聚芳醚酮均聚物, 由于甲氧基的存在使其邻位成为亲电反应的活性点. 因此采用浓硫酸为磺化试剂, 通过亲电路线将磺酸基团定量地引入聚合物中特定位置. 所制备的侧链磺化的聚芳醚酮均聚物的红外光谱如图 1 所示.

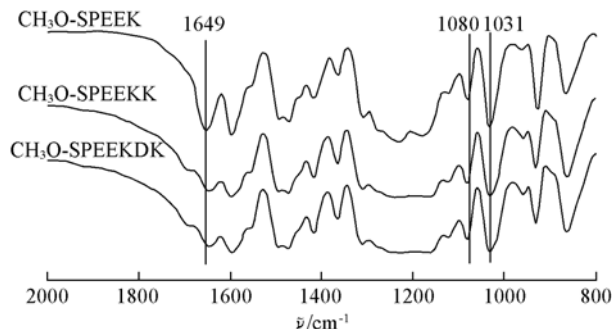


Fig. 1 FTIR spectra of the sulfonated polymers

其中 1649 cm^{-1} 为羰基的振动吸收峰, 1031 cm^{-1} 为磺酸钠基团中 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 1080 cm^{-1} 为磺酸基团中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动峰.

以聚合物 CH₃O-SPEEKDK 的进程碳氢相关谱图(图 2)为例, 对磺化聚合物的结构进行分析. 从图 2 可以看出, 由于强的吸电子基团(磺酸钠基团)的存在, 使得磺酸基团邻位氢的吸收峰出现在 δ 8.0 以上的化学位

移处. 结果表明, 磺酸基团被成功地引入了聚合物的侧链, 与所设计的结构一致.

2.2 侧链型磺化聚合物的溶解性、热稳定性和质子导电率 将新型侧链型磺化聚合物分别溶于 DMAc, DMSO, DMF 和 NMP 等极性溶剂.

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时的 0.5 g/dL 的 DMAc 溶液中磺化聚合物的增比黏度大于 1.5 dL/g, 说明聚合物具有较高的分子量. 磺化之前聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 在 138 ~ 170 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 而且 T_g 值随着羰基含量的增加而增加. 由于磺酸基团的引入增加了聚合物分子间的相互作用, 所以在 50 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 内并没有观测到磺化聚合物的玻璃化转变温度. 在研究磺化芳香型聚合物的热分解行为时, 通常, 磺酸基团是最先分解的基团, 因此磺化聚合物的初始热分解温度低于磺化前的. 但是磺化聚合物的初始热分解温度均高于 250 $^{\circ}\text{C}$, 这完全满足其作为质子交换膜材料的要求. 而且磺化聚合物的分解温度随磺酸基团含量的增加稍有降低, 即 CH₃O-SPEEK < CH₃O-SPEEKK < CH₃O-SPEEKDK. 本文制备的新型侧链型磺化聚合物表现出非常高的质子传导率. 在 80

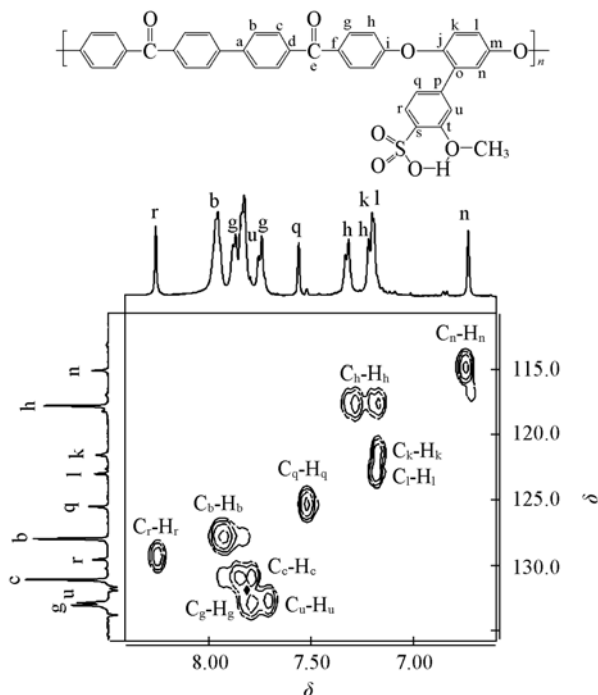


Fig. 2 ^1H - ^{13}C HSQC spectrum of CH₃O-SPEEKDK

℃ 时 CH₃O-SPEEKK 膜的电导率为 0.195 S/cm, CH₃O-SPEEKDK 膜的电导率为 0.190 S/cm, 均高于 Nafion 117 薄膜在此温度的电导率数值(0.175 S/cm). 同时这类侧链型磺化聚合物表现出非常优异的力学性能, 通常 60% 相对湿度的情况下其断裂伸长率均大于 100%.

参 考 文 献

- [1] Kreuer K. D., Paddison S. J., Spohr E., *et al.*. Chem. Rev. [J], 2004, **104**: 4637—4678
- [2] Asano N., Aoki M., Suzuki S., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2006, **128**: 1762—1769
- [3] WANG Zhe(王哲), LI Xian-Feng(李先峰), ZHAO Cheng-Ji(赵成吉), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2005, **26**(11): 2149—2152
- [4] Zhang H., Pang J., Wang D., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2005, **264**: 56—64
- [5] LI Xiang-Feng(李先峰), NA Hui(那辉), LU Hui(陆辉). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, **25**: 1563—1566
- [6] Pang J., Zhang H., Li X., *et al.*. Macromolecules[J], 2007, **40**: 9435—9442
- [7] Pang J., Zhang H., Li X., *et al.*. Macromol. Rapid Commun. [J], 2007, **28**: 2332—2338
- [8] Pang J., Zhang H., Li X., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2008, **318**: 271—279
- [9] Pang J., Zhang H., Li X., *et al.*. Journal of Power Sources[J], 2008, **184**: 1—8
- [10] Liu B. J., Robertson G. P., Kim D. S., *et al.*. Macromolecules[J], 2007, **40**: 1934—1944
- [11] JING Li-Wei(井丽巍), LIU Bai-Jun(刘佰军), GUAN Shao-Wei(关绍巍), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2008, **29**(5): 1074—1076

Preparation of Sulfonated Poly(aryl ether ketone)s Bearing Pendent Sulfonic Acid Groups on Side Chains

PANG Jin-Hui, ZHANG Hai-Bo, LIU Bai-Jun, LI Xue-Feng, JIANG Zhen-Hua*
(Alan G. MacDiarmid Institute, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract A series of poly(arylene ether ketone)s carrying 3-methoxyphenyl side group from 3-methoxyphenylhydroquinone and difluoro monomers *via* copolymerization reaction were prepared. Then those polymers were sulfonated by stirring in concentrated sulfuric acid at room temperature. The structure and property of the polymers were characterized and studied. All of the polymers were easily cast into tough membrane. The obtained sulfonated polymers exhibited a good thermal stability, a high proton conductivity (>0.90 S/cm at 80 °C) and excellent mechanical properties.

Keywords Sulfonated poly(aryl ether ketone); Proton exchange membrane; Fuel cell

(Ed.: D, Z)