

磺化聚芳醚腈砒酮热、氧化及水解稳定性能研究

梁勇芳*, 朱秀玲, 潘海燕, 张耀霞, 张守海, 蹇锡高

(大连理工大学 高分子材料系, 辽宁 大连 116012)

摘要: 将自制二氮杂萘酮类双酚(DHPZ), 与自制的磺化 4,4'-二氯二苯砒(SDCS)、商用 2,6-二氯苯腈(DCBN)及 4,4'-二氯二苯砒(DFK)进行高温缩合共聚合反应, 合成了一系列磺化度可任意调控的新型磺化聚芳醚腈砒酮(SPPENSKs)共聚物. 采用热失重分析仪(TGA)分析得到磺化度 0.80 的 SPPENSK 的 5% 热失重温度为 455.0 °C. 把此系列聚合物溶解在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 刮制成膜, 研究了 SPPENSKs 膜的热稳定性、水解稳定性、抗氧化等性质以及离子交换容量 IEC 等. 研究结果表明新型磺化聚合物膜有良好的耐热稳定性、水解稳定性及抗氧化稳定性等. SPPENSK-80 膜的 IEC 为 1.32 mmol/g, 高于 Nafion1135 的 IEC(0.91 mmol/g).

关键词: 磺化聚芳醚; 燃料电池; 稳定性; 质子交换膜

中图分类号: O631 **文献标志码:** A

0 引言

质子交换膜(PEM)是质子交换膜燃料电池的核心部件之一, 目前, 商业化的质子交换膜主要有美国 DuPont 公司的 Nafion[®]膜, 这是一种全氟磺酸型的质子交换膜, 其主要结构是在聚四氟乙烯(PTFE)的骨架上通过醚键接上磺酸基团(—SO₃H). Nafion[®]膜售价 500~800 美元/m², 价格昂贵, 在 100 °C 以上操作时由于失水质子导电能力急剧下降, 并存在甲醇渗透系数高等缺点^[1~4], 限制了它在更大范围的发展和应用. 目前人们把目光集中在磺化高性能树脂膜的研究, 以期能够制造出高温导电性能优越、价格相对低廉的新型质子交换膜.

本课题组已经研究了含二氮杂萘酮结构的高性能聚芳醚^[5]、磺化改性聚芳醚砒^[6]、磺化聚芳醚

腈酮^[7]等. 本文通过将制备的磺化聚芳醚腈砒酮^[8]溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中, 并将其刮制成膜, 研究膜材料的耐热性、溶胀率、含水率、水解稳定性、抗氧化性及 IEC 等性能及其相互关系.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

磺化聚芳醚腈砒酮, 自制; N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)减压蒸馏得到; H₂O₂ 市售; 其他试剂均为分析纯. 聚合物膜材料热失重温度由 TGA/SDTA 851e/1100 型热失重分析仪测定. 膜的水解稳定性用 HWS24 型电热恒温水浴锅测定.

1.2 聚合物制备

磺化聚芳醚腈砒酮(SPPENSKs)(如图 1 所示)按文献[8]合成.

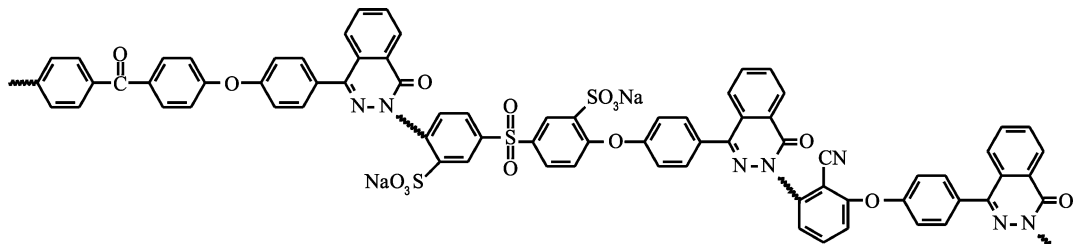


图 1 含氮杂环磺化聚芳醚腈砒酮的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of sulfonated poly (phthalazinone ether nitrile sulfone ketone)s (SPPENSKs)

1.3 膜的制备

将磺化聚芳醚腈砒酮溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中配成质量分数为 10% 的溶液, 60℃ 下在洁净的玻璃板上刮制成膜, 再经真空干燥, 浸泡入水中使薄膜从玻璃板上自然脱落. 然后将膜浸入 0.5 mol/L 的硫酸溶液中 48 h 把钠型膜转化成氢型膜.

1.4 磺化率表征

聚合物被磺化的程度是磺化聚合物性能的一个重要参数, 通常用离子交换容量(IEC)、磺化度(DS)和每摩尔磺酸根所包含的干燥聚合物质量(g), 即 EW 分别加以表征.

1.4.1 IEC 的测定 根据 Kerres 等的报道^[9], 取一定质量的膜放入饱和食盐水中浸泡 48 h, 由于过量的 Na⁺ 存在, 膜试样中的 H⁺ 得以释放, 然后再用标准 NaOH 溶液滴定. 计算公式如下:

$$IEC = (V(\text{NaOH}) \times c(\text{NaOH})) / m$$

式中: $c(\text{NaOH})$ 是所消耗 NaOH 溶液的摩尔浓度, mol · L⁻¹; $V(\text{NaOH})$ 是所消耗 NaOH 溶液的体积, mL; m 是用于滴定的磺化聚合物的质量, g.

1.4.2 EW 的测定 量取已知浓度的 NaOH 溶液若干毫升并移入小烧杯中, 称取少量干燥好的膜试样放入 NaOH 溶液中密封, 浸泡过夜, 然后从烧杯中取出一定量的 NaOH 溶液, 以酚酞或中性红为指示剂, 用已知浓度的稀盐酸进行滴定, 由所消耗的酸和碱量计算出磺酸根的摩尔数, 再根据干膜的质量计算出 EW. 计算公式如下:

$$EW = m / (V(\text{NaOH}) \times c(\text{NaOH}) - V(\text{HCl}) \times c(\text{HCl}))$$

式中: $c(\text{HCl})$ 是所消耗 HCl 溶液的摩尔浓度, mol · L⁻¹; $V(\text{HCl})$ 是所消耗 HCl 溶液的体积, mL.

1.5 稳定性表征

1.5.1 水解、氧化稳定性分析 将一定大小的膜试样, 分别浸渍在 80℃ 去离子水与芬顿试剂(含 30 × 10⁻⁶ FeSO₄ 的 30% H₂O₂ 水溶液)中, 记录把膜轻轻对折就能断裂的时间 t_w 与 t_o .

1.5.2 热稳定性分析 膜试样的热稳定性测试用 TGA/SDTA 851e/1100 型热失重分析仪测定, 温度从 90℃ 到 750℃, N₂ 气氛, 升温速率为 10 K · min⁻¹.

1.5.3 含水率测定 含水率就是干膜吸水的质

量比率. 将制得的膜在真空烘箱中 100℃ 下烘干, 称重, 然后测试膜分别在 25℃ 与 80℃ 的去离子水中 48 h 下的质量. 膜的含水率 R_{wat} 依下式计算:

$$R_{\text{wat}} = (m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}) / m_{\text{dry}} \times 100\%$$

式中: m_{dry} 与 m_{wet} 分别是干膜和湿膜的质量, g.

1.5.4 溶胀率测定 主要用游标卡尺来测量膜试样在水化前后的尺寸变化. 剪取 1 cm × 2 cm 的膜试样, 放入真空烘箱中在 100℃ 下烘干, 测量两点间距离, 然后测量膜分别在 25℃ 与 80℃ 的去离子水中 48 h 下的这两点间的距离, 膜试样的溶胀率 R_{swe} 用下式计算:

$$R_{\text{swe}} = (L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}) / L_{\text{dry}} \times 100\%$$

式中: L_{dry} 与 L_{wet} 分别是干膜和湿膜两点间的距离, mm.

2 结果与讨论

2.1 SPENSKs 的磺化度(DS)、IEC 和 EW

本文采用磺化 4,4'-二氯二苯砒(SDCS)与自制二氮杂萘酮类双酚(DHPZ)、商用 2,6-二氯苯腈(DCBN)及 4,4'-二氟二苯酮(DFK)进行高温缩合共聚合反应, 进而合成了一系列磺化度可任意调控的新型磺化聚芳醚腈砒酮(SPENSKs)共聚物^[8]. 文中聚合物的磺化度 DS 由合成聚合物的磺化单体与其他单体比率计算, 如磺化度为 0.80 的 SPENSK 中各单体的物质的量比为 $n(\text{DHPZ}) : n(\text{SDCS}) : n(\text{DFK}) : n(\text{DCBN}) = 10 : 4 : 4 : 2$, 表示为 SPENSK-80. 文中的标号都与此一致. 从 IEC 和 EW 可以初步估计质子交换膜材料的质子导电能力. 图 2 给出了聚合物的 DS 与 IEC、EW 的关系, 可以看出, 磺化度为 0.40 的 SPENSK-40 膜的 IEC 为 0.87 mmol/g,

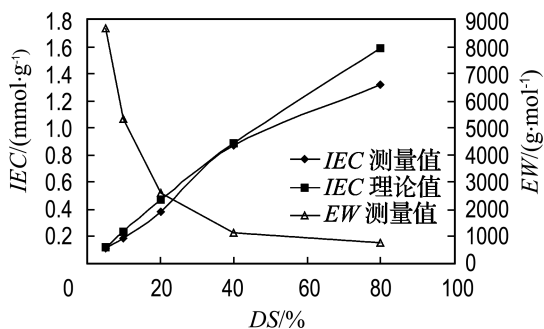


图 2 DS 与 IEC 和 EW 的关系

Fig. 2 The influence of the DS of SPENSKs on their IEC and EW

EW 为 1 147 g/mol;磺化度为0.80的 SPPENSK-80 膜的 IEC 为 1.32 mmol/g,EW 为 758 g/mol;而Nafion1135 的 IEC 为 0.91 mmol/g,EW 为 1 099 g/mol.

2.2 SPPENSKs 的稳定性

2.2.1 氧化稳定性和水解稳定性 把膜浸渍在芬顿试剂中测得的 SPPENSKs 膜的抗氧化性数据如表 1 所示,从表中可以看出 SPPENSK-60 膜材料的氧化断裂时间为 37.5 h. 抗氧化性系数随着聚合物磺化度的增大而变小,这说明随着聚合

物中磺酸基含量的增大抗氧化性能是逐渐降低的.

表 1 也给出了膜材料在 80 ℃水浴锅中连续测定的水解稳定性数据,影响膜的水解稳定性的因素有很多,特别是膜材料、膜的均匀程度、膜厚度、膜中溶剂的含量等,由表中数据可以看出 SPPENSKs膜的水解稳定性能没有呈现严格的规律性,但是水解稳定性稍差的断裂时间也达到了 100 h 以上,尤其是 SPPENSK-80 膜在磺化度较高的情况下水解稳定性也达到了 600 h 以上.

表 1 SPPENSKs 膜的氧化稳定性和水解稳定性

Tab.1 Oxidative resistance and hydrolysis resistance of SPPENSKs membrane

聚合物	DS	d/ μm	氧化稳定性		水解稳定性	
			t_o/h	$\kappa_1/(\text{h}\cdot\mu\text{m}^{-1})$	t_w/h	$\kappa_2/(\text{h}\cdot\mu\text{m}^{-1})$
SPPENSK-5	0.05	70	385.0	5.5	$>2\ 000^{1)}$	>28.6
SPPENSK-10	0.10	55	216.5	3.9	693.5	12.6
SPPENSK-20	0.20	78	169.5	2.2	$>2\ 000$	>36.4
SPPENSK-60	0.60	19	37.5	2.0	118.5	6.2
SPPENSK-80	0.80	55	13.0	0.2	625.5	11.4

注:1)膜没有断裂;

κ_1 为氧化稳定性系数, $\kappa_1=t_o/d$; t_o 为氧化断裂时间; κ_2 为水解稳定性系数, $\kappa_2=t_w/d$, t_w 为膜在 80 ℃去离子水中的断裂时间

2.2.2 热稳定性 为了开发高温下(操作温度 100~200 ℃)适合的质子导电膜材料,用 TGA 研究了聚合物的耐热稳定性能,如图 3 所示.

由图中可以看出,磺化度为0.80的SPPENSK 5%热失重温度为 455.0 ℃,10%的热失重温度为 501.7 ℃. 低于 455.0 ℃时膜材料首先失去溶剂、水等小分子以及部分磺酸根基团,继续升高温度到 501.7 ℃,膜材料会失去所有磺酸根基团以及聚合物主链开始降解. 与 Nafion 膜的使用温度通常不高于 80 ℃相比,可以预计磺化聚芳醚腈磺酮膜材料具有优异的耐热稳定性能.

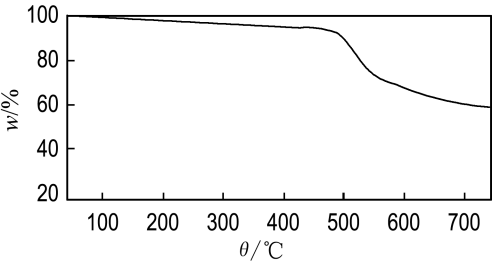


图 3 SPPENSK-80 热失重曲线
Fig.3 TGA curve of SPPENSK-80

2.2.3 含水率和溶胀率 图 4 给出了膜材料的

含水率与溶胀率曲线,从图中可以看出膜材料的含水率和溶胀率都是随着聚合物磺化度的增大而增大,这是由于磺酸基是一个亲水基团,聚合物的磺化度增大,磺酸基的含量增大,进而含水率和溶胀率曲线都呈现上升趋势.

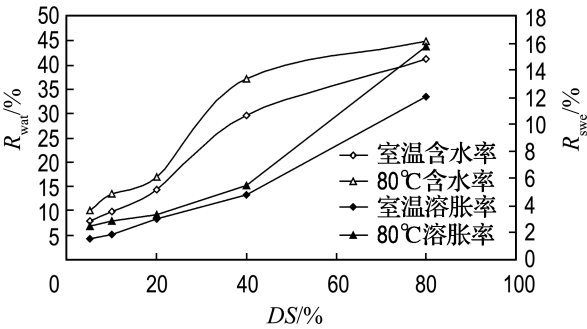


图 4 磺化度对含水率和溶胀率的影响曲线
Fig.4 The influence of the DS of SPPENSKs to water uptake and swelling ratio

3 结 语

磺化含氮杂环聚芳醚腈磺酮膜材料的含水率、溶胀率、IEC、稳定性等结果表明此膜具有优异的耐热稳定性、耐水解稳定性及抗氧化性能等

性质,并且有较高的离子交换容量,表明作为潜在燃料电池质子交换膜材料的应用前景,其电化学生性能测试正在进行中。

参考文献:

- [1] GAO Y, GILLES P R, MICHAEL D G, *et al.* Sulfonated copoly(phthalazinone ether ketone nitrile)s as proton exchange membrane materials [J]. **Journal of Membrane Science**, 2006, **278**:26-34
- [2] ZAIDI S M J, MIKHAILENKO S D, ROBERTSON G P, *et al.* Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications [J]. **Journal of Membrane Science**, 2000, **173**:17-34
- [3] LINA E K, PATRIC J. Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: sulfoalkylated polysulfones [J]. **Journal of Membrane Science**, 2004, **230**:61-70
- [4] WANG F, MICHAEL H, JI Q, *et al.* Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers via direct polymerization [J]. **Macromolecular Symposia**, 2001, **175**:387-396
- [5] ZHU X L, JIAN X G. Soluble aromatic poly(ether amide)s containing aryl-, alkyl-, and chloro-substituted phthalazinone segments [J]. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, 2004, **42**(8):2026-2030
- [6] GAO Y, GILLES P R, MICHAEL D G, *et al.* Direct copolymerization of sulfonated poly(phthalazinone arylene ether)s for proton-exchange-membrane materials [J]. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, 2003, **41**(17):2731-2742
- [7] 王国庆,朱秀玲,张守海,等. 一种杂环磺化聚芳醚腈砒酮质子交换膜材料的合成及表征[J]. 高分子学报, 2006, **2**:209-212
- [8] 梁勇芳,朱秀玲,张守海,等. 耐高温质子交换膜用磺化聚芳醚腈砒酮共聚物的合成与表征[J]. 中国有色金属学报, 2005, **15**(S1):205-209
- [9] KERRES J, CUI W, DISSON R, *et al.* Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfonated and sulfonated PSU crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfinic acid groups [J]. **Journal of Membrane Science**, 1998, **139**:211-225

Research on thermostability, oxidative and hydrolysis resistance for sulfonated poly (phthalazinone ether nitrile sulfone ketone)

LIANG Yong-fang*, ZHU Xiu-ling, PAN Hai-yan,
ZHANG Yao-xia, ZHANG Shou-hai, JIAN Xi-gao

(Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Sulfonated poly(phthalazinone ether nitrile sulfone ketone)s (SPPENSKs) with sulfonated groups prepared by direct polycondensation of sulfonated 4,4'-dichlorodiphenylsulfone(SDCS), 4,4'-difluorobenzophenone (DFK), 2,6-dichlorobenzonitrile (DCBN), 4-(4-hydroxyphenyl)-1(2H)-phthalazinone (DHPZ) at high temperature was utilized to investigate their physiochemical properties. The thermo-stability of SPPENSK-80 was detected by TGA. The 5% weight loss temperature is 455.0 °C. The membranes of polymers were cast successfully using N-methylpyrrolidone as solvent. The hydrolysis resistance, oxidative resistance and IEC of the membranes were studied. The results indicate that membranes of SPPENSKs have good thermo-stability, hydrolysis resistance and oxidative resistance, etc.. The IEC of SPPENSK-80 is 1.32 mmol/g, which is higher than that of Nafion1135 (0.91 mmol/g).

Key words: sulfonated poly(phthalazinone ether); fuel cell; stability; proton exchange membrane