

基于烷基化反应的磺化聚砜的制备 及质子交换膜性能

乔宗文^{1*}, 陈涛²

(1. 陕西国防工业职业技术学院化工协同创新中心, 陕西 西安 710300;
2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要:以聚砜为基质材料,通过 Friedel-Crafts 烷基化反应引入环氧基团,然后与对羟基苯磺酸钠(HBS)反应,制备一种侧链型磺化聚砜,记为 PS-BS。利用红外光谱(FT-IR)和核磁氢谱(¹H-NMR)对其结构进行表征,利用流延成膜法制备相应的质子交换膜(PEMs),初步研究温度对 PEMs 性能的影响规律。结果表明,在适宜的条件下,环氧基团键合量达到 2.28 mmol/g,磺酸基团键合量达到 1.43 mmol/g,由于亲水基团远离聚合物主链,能够形成明显的“微相分离”结构,该侧链型 PEMs 保持较好的尺寸稳定性、吸水率和质子传导率,PS-BS-4 膜在 25℃ 和 80℃ 的溶胀率仅为 15.2% 和 44.3%,低于商业化的 Nafion115 膜。同时,随着温度升高,磺酸基团的运动能力增强,PEMs 的吸水率、吸水溶胀率和质子传导率增大。

关键词:聚砜;Friedel-Crafts 烷基化;侧链型;相分离

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0149-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.033

Preparation of sulfonated polysulfone via alkylation and properties of proton exchange membranes

QIAO Zong-wen^{1*}, CHEN Tao²

(1. Collaborative Innovation Center of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China;
2. School of Chemical and Environmental Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Epoxy group is added onto the backbone of polysulfone via Friedel-Crafts alkylation reaction. Subsequently, a kind of side chain type sulfonated polysulfone, PS-BS, is obtained via macromolecule reaction with 4-hydroxybenzenesulfonate as reagent. After fully characterizing the chemical structure of PS-BS by FT-IR and ¹H-NMR, PS-BS is used to prepare corresponding proton exchange membranes (PEMs) through solution casting method. The relationship between temperature and basic properties of PEMs are studied preliminarily. The experimental result shows that the bonding amount of sulfonic group reaches up to 1.43 mmol·g⁻¹ when the bonding amount of epoxy group reaches 2.28 mmol·g⁻¹ under appropriate reaction conditions. PEMs keep excellent size stability, wateruptaking rate and proton conductivity mainly because they form obvious micro-phase separation structure due to faraway of hydrophilic groups from main chain of polymers. The swelling ratio of PS-BS-4 is only 15.2% at 25℃ and 44.3% at 80℃, lower than that of commercialized Nafion115 PEMs. Meanwhile, water uptaking, swelling ratio and proton conductivity of PEMs will increase with the enhancement of the movement ability of sulfonic group at a rising temperature.

Key words: polysulfone; Friedel-Crafts alkylation reaction; side chain type; phase separation

质子交换膜燃料电池(PEMFCs)具有启动速度快、能量转化效率高和零污染排放等优点引起各国科学家的广泛关注。目前,在新能源汽车、可充电电池、固定电站等领域取得了广泛应用。PEMs 作为 PEMFCs 的核心部件起着两方面作用:作为阴阳极之间的隔膜,为质子的传导提供一个传递的通道;其次,能够防止燃料气和氧气的混合^[1]。商业化的 Nafion 系列膜由于合成路线复杂、价格昂贵、高温性能下降严重和阻醇率低的问题,严重限制了其进一

步使用。为了促进燃料电池的发展,迫切需要开发低成本、高性能的膜材^[2]。

磺化芳香聚合物是一种高性能的 PEMs 膜材,由于其良好热力学稳定性、耐酸碱腐蚀性和良好的加工性能,在某些领域代替了 Nafion 膜。根据磺酸基团的不同位置,磺化芳香聚合物主要分为主链型和侧链型 PEMs,主链型磺化芳香 PEMs 由于亲水磺酸基团距离主链较近,对主链的影响较小,高磺化度导致 PEMs 高的吸水溶胀率,大大缩短了 PEMFCs

收稿日期:2018-05-24;修回日期:2018-12-09

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项(18JK0069);陕西国防工业职业技术学院校本项目(GZY1712)

作者简介:乔宗文(1987-),男,博士,讲师,研究方向为功能高分子的合成与性能研究,通讯联系人,qiaozongwen@126.com。

的使用寿命。为了克服这一缺点,通过分子设计的构想,设法将磺酸基团键合远离疏水主链,PEMs 吸收的水分被限制在亲水区域,对疏水主链的影响较小,使得质子交换膜在高的磺化度下仍保持较好的尺寸稳定性^[3-4]。Kobayashi 等分别制备了主链型和侧链型 S-PPBP 质子交换膜,在相同的条件下,由于侧链型 S-PPBP PEMs 具有更加明显的微相分离结构,使得侧链型 PEMs 表现出更好的尺寸稳定性和质子传导率^[5]。张等^[6]成功制备了一种侧链型磺化聚苯醚酮 PEMs,与主链型磺化聚苯醚酮 PEMs 相比,在相同的 IEC 下,该侧链型 PEMs 表现出更好的尺寸稳定性和吸水率。

笔者以芳香型聚合物聚砜(PS)为基础,采用后磺化方法制备一种侧链型磺化聚砜,并制备相应的 PEMs,由于亲水基团远离疏水主链,能够在纳米水平上形成类似于 Nafion 膜的明显的相分离结构特点,表现出优越的综合性能。该 PEMs 在高吸水率下仍能保持较高的尺寸稳定性。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与仪器

实验材料与仪器如表 1 所示。

表 1 实验材料与仪器

名称	型号	生产厂家
聚砜	$M_r = 67000$	上海塑料工业联合公司曙光化工厂
环氧氯丙烷	分析纯	天津博迪化工股份有限公司
对羟基苯磺酸钠	分析纯	湖北巨胜科技有限公司
无水四氯化锡	分析纯	天津市元立化工有限公司
傅里叶红外光谱仪	1700 型	美国 Perkin-Elmer 公司
紫外-可见分光光度计	UV-260 型	上海尤尼柯公司
电化学工作站	辰华 CHH660	上海辰华仪器公司
核磁共振仪	DRX300 型	瑞士 Bruker 公司

1.2 PS-BS 的制备及表征

在 250 mL 四口烧瓶中加入 1.00 g 聚砜和 30.00 mL 三氯甲烷,搅拌待其全部溶解,加入 0.50 g 环氧氯丙烷和 0.26 mL 四氯化锡,在 50℃ 下反应一定时间,结束后经过沉淀、离心、过滤、洗涤、干燥得到中间产物,即侧链含有环氧基团的改性聚砜,记为 EPS,同时采用盐酸-丙酮法测量环氧基团的键合量。

在配有冷凝管和搅拌装置的四口烧瓶中加入二

甲基亚砜 DMSO 50 mL 和 EPS 1.00 g,待其完全溶解之后,加入 0.74 g HBS 和一定量 KOH,使混合液在 110℃ 下反应一段时间。反应结束后,加入无水乙醇(200 mL)沉淀剂将目标物沉淀出来,通过离心、分离、洗涤、干燥得到目标 PS-BS,离心得到的上清液(200 mL 的无水乙醇和 50 mL 的反应液)待分析。利用紫外-可见分光光度法测定溶液中剩余的磺酸基团的键合量,结合 HBS 的加入量计算磺酸基团的键合量^[6]。PS-BS 的化学反应过程如图 1 所示。

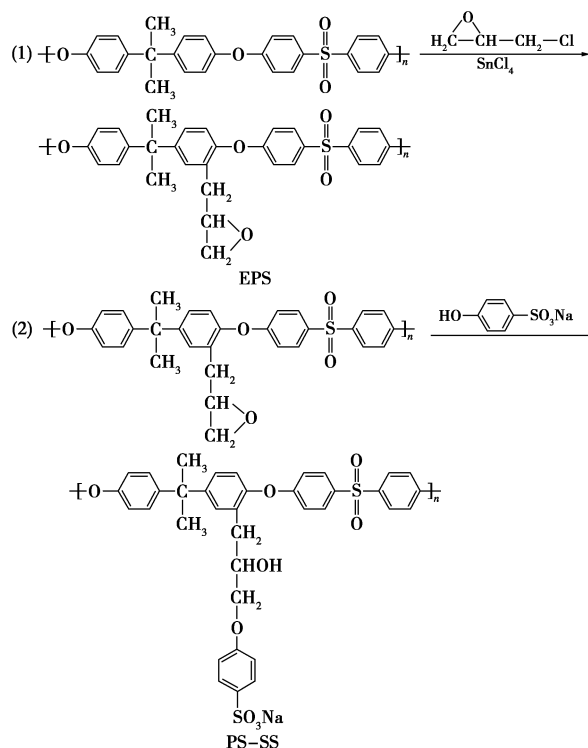
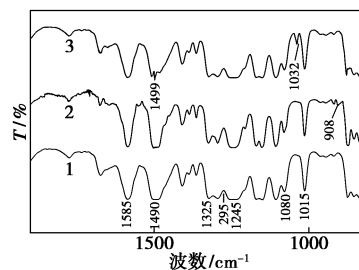


图 1 磺化聚砜的化学反应路线

1.3 PS-BS 的表征

将制备好的 EPS 和 PS-BS 采用流延成膜法制备 PEMs,直接测定其红外光谱,如图 2 所示。同时,以 $CDCl_3$ 为溶剂,测定其的 1H NMR,如图 3 所示,确认其化学结构。



1—PS; 2—EPS; 3—PS-BS

图 2 PS、EPS 和 PS-BS 的红外谱图

由图2中谱线1可以看出,1 080 cm^{-1} 是亚砜基的特征吸收峰,芳香醚的特征吸收峰在1 245 cm^{-1} 与1 015 cm^{-1} 处,苯环的特征吸收峰在1 585 cm^{-1} 与1 490 cm^{-1} 处;由图2中谱线2可以看出,除了PS主链的特征吸收峰以外,在908 cm^{-1} 处出现了环氧基团的特征吸收峰;由图2中谱线3可以看出,在1 032 cm^{-1} 和1 499 cm^{-1} 处新出现2个特征峰,他们是磺酸基团的特征吸收峰,这些红外图谱的变化说明已成功制备了PS-BS。

PS、EPS和PS-BS的核磁氢谱见图3。

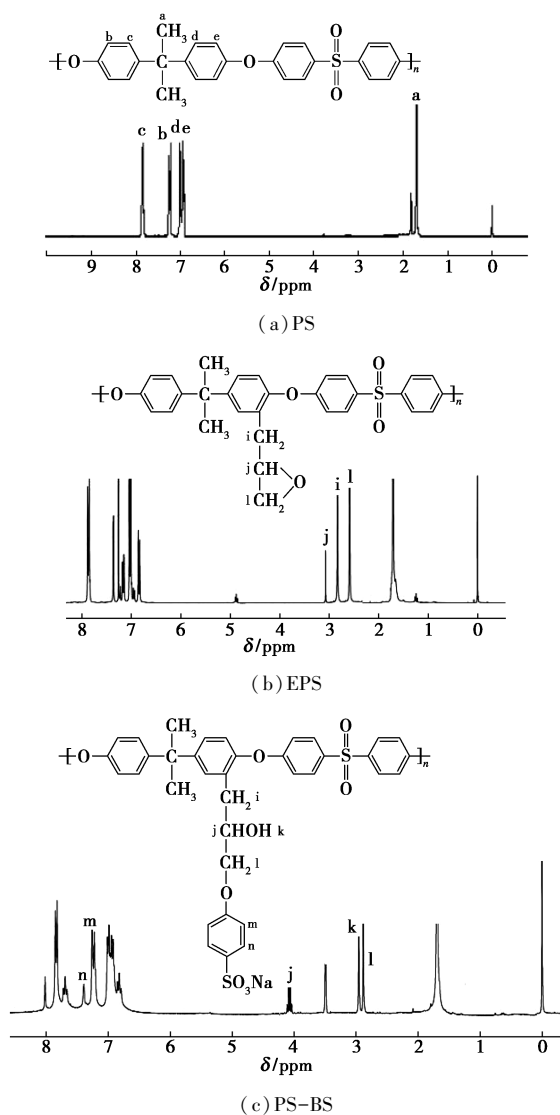


图3 PS、EPS和PS-BS的核磁氢谱

由图3(a)可以看出,6.90~7.86 ppm范围内的峰是PS苯环上各质子的化学位移相互重叠导致,异丙基上质子的化学位移在1.72 ppm处。由图3(b)可以看出,除了出现PS的主链上质子的化学位移以外,在2.58、2.84 ppm和3.06 ppm处分别对应EPS侧链上的l、i和j处的质子。而由图3(c)可以

看出,除了出现EPS的所有特征位移以外,在7.24 ppm和7.35 ppm处出现2个新的特征峰,分别是侧链苯环上m、n处对应质子的化学位移,上述 ^1H NMR谱图进一步说明已成功制备得到了PS-BS。

2 结果与讨论

2.1 Friedel-Crafts 反应条件的确定

Friedel-Crafts 烷基化反应是一种亲电取代反应,氯甲基化试剂在催化作用下生成甲基正离子,生成的甲基正离子通过亲电取代反应进攻聚砜主链的1号位置,其反应机理如图4所示。通过研究反应溶剂、催化剂种类、反应时间等因素对反应的影响,优化反应条件。

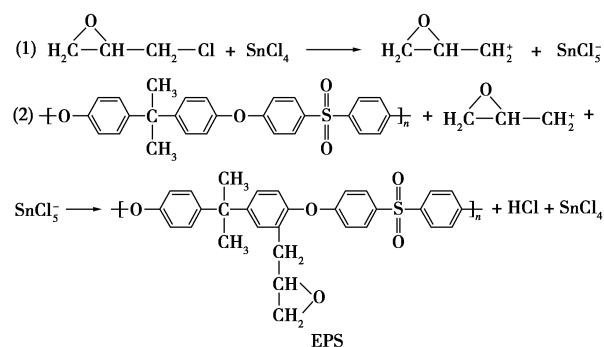


图4 聚砜Friedel-Crafts 烷基化反应的反应机理

2.1.1 反应时间的确定

EPS中环氧基团键合量随时间的变化曲线如图5所示。

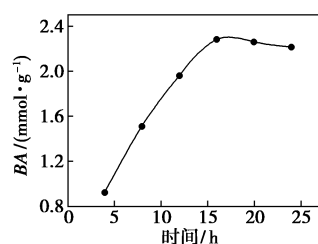


图5 环氧基团键合量随时间的变化

从图5中可以看出,环氧基团的键合量随着时间延长而增大,磺酸基团键合量最高可达2.28 mmol/g。但是当时间超过16 h,环氧基团的键合量随着时间的延长反而降低,同时在实验过程中发现,时间>16 h时,溶液由澄清变为透明,并出现一些絮状物,时间越长,絮状物越多。这是因为过多的环氧基团产生烷基正离子,烷基正离子进攻聚砜主链,发生附加交联反应引起的,为了避免附加交联反应的进行,选择16 h作为最适宜的反应时间。

2.1.2 催化剂的确定

在相同的反应条件下,考察 $ZnCl_2$ 、 $TiCl_4$ 和 $SnCl_4$ 3 种催化剂对反应的影响,结果如图 6 所示。

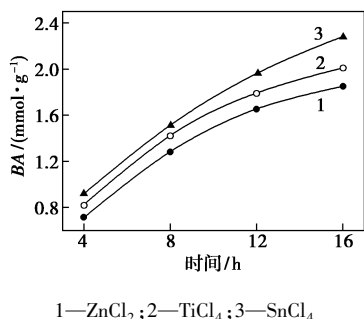


图 6 3 种不同催化剂下 EPS 的环氧基团键合量随时间的变化

由图 6 可以看出,环氧基团的键合量随着时间的延长而增加,这符合正常的反应规律,同时,在相同的条件下,3 种催化剂反应的反应速率的大小为 $SnCl_4 > TiCl_4 > ZnCl_2$,这与 3 种催化剂的催化活性大小相符合,这是因为催化活性最强的 $SnCl_4$ 更容易结合 Cl^- 形成烷基正离子,能够更加有效地加快反应的进行,因此,选用 $SnCl_4$ 作催化剂。

2.1.3 反应溶剂的选择

3 种不同溶剂中环氧基团键合量随时间的变化情况如图 7 所示。

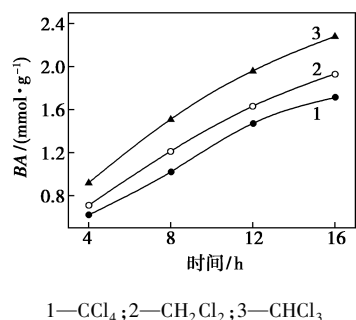


图 7 3 种不同溶剂中环氧基团键合量随时间的变化

由图 7 可以看出,环氧基团的键合量随着时间的延长而增加,最后趋于稳定,这符合 Friedel-Crafts 烷基化反应的一般动力学特征,同时,在 3 种溶液中的反应速率大小为 $CHCl_3 > CH_2Cl_2 > CCl_4$,这是因为 Friedel-Crafts 反应属于亲电取代反应,反应速率取决于酰基正离子的产生速率,由于溶剂 CCl_4 的极性弱,不利于碳正离子的产生,降低了反应速率;而反应极性过强,产生的碳正离子与溶剂之间的作用力过强,从而导致最终的反应速率降低,因此,选用溶剂适中的 $CHCl_3$ 作为该反应的反应

溶剂。

2.1.4 反应温度的确定

温度在化学反应速率中起着重要作用,环氧基团的键合量随着温度的变化曲线如图 8 所示。

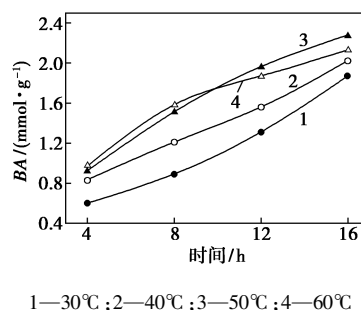


图 8 不同温度下的环氧基团键合量随时间的变化

由图 8 可以看出,环氧基团的键合量随着时间的延长而增大,这符合化学反应的一般动力学特征,温度升高有利 Friedel-Crafts 反应中 $C-Cl$ 键的断裂,加速反应的进行。同时,当温度超过 $60^\circ C$,环氧基团的键合量反而减小。随着温度的升高,澄清的反应液变得浑浊,有时甚至出现白色絮状物,原因是出现附加的交联反应,因此,选择 $60^\circ C$ 作为反应的最适宜温度。

2.2 PEMs 基本性能的研究

通过控制 Friedel-Crafts 反应的时间和固定第 2 步反应的时间,制备一系列磺酸基团键合量不同的磺化聚砜 PS-BS,采用流延成膜法制备相应的 PEMs,测定其基本性能,PEMs 的性能数据如表 2 所示。

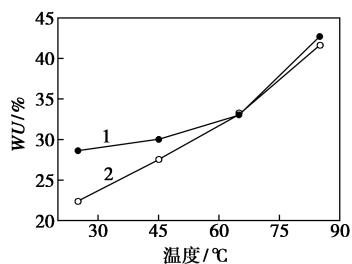
表 2 4 种质子交换膜的基本性能

聚合物	BA/ (mmol·g ⁻¹)	IEC/ (mmol·g ⁻¹)	WU/ %	PC/ (S·cm ⁻¹)
PS-BS-1	0.51	0.52	5.12	0.007
PS-BS-2	0.98	1.01	13.0	0.015
PS-BS-3	1.29	1.29	20.3	0.031
PS-BS-4	1.43	1.45	22.4	0.047

由表 2 可以看出,随着磺酸基团键合量的增加,质子交换膜的可交换的亲水位点数增加,可以结合更多的水分子形成水合离子簇,从而导致离子交换容量 (IEC) 和吸水率 (WU) 增加,水合离子簇增加,质子交换膜的运输质子的速率增加。同时,选择膜 PS-BS-4 作为研究对象,初步研究温度对质子交换膜的吸水率、质子传导率以及尺寸稳定性的影响。

2.2.1 温度对吸水率的影响

质子交换膜只有吸收一定的水分才能够进行质子的传递,但是,质子交换膜过多的吸水又会造成质子交换膜的尺寸稳定性降低,大大减小质子交换膜的使用寿命。因此,既要保持质子交换膜一定的质子传导率,又要保持质子交换膜一定的尺寸稳定性。质子交换膜的吸水率随温度的变化曲线如图9所示。



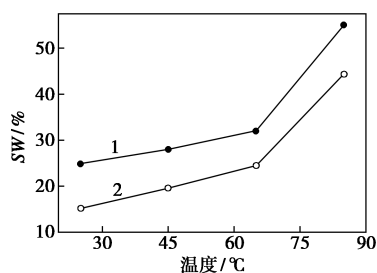
1—Nafion 115;2—PS-BS-4

图9 质子交换膜的吸水率随温度的变化曲线

由图9可以看出,质子交换膜的吸水率随着温度的升高而增大,这是由于温度升高,磺酸基团和水分子的运动能力增强,更容易结合形成水合离子簇;同时,质子交换膜的溶胀空间也增大,2种原因导致吸水率增大。PS-BS-4膜在25°C和85°C时的吸水率分别是22.4%和41.6%,能够保持较好的吸水率。

2.2.2 温度对吸水溶胀性的影响

质子交换膜PS-BS-4的吸水溶胀率随温度的变化曲线如图10所示。



1—Nafion 115;2—PS-BS-4

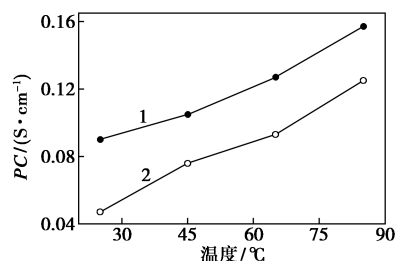
图10 质子交换膜的吸水溶胀率随温度的变化曲线

由图10可以看出,在25~85°C范围内,质子交换膜的吸水溶胀率随着温度的升高而增大,这与质子交换膜的吸水率变化相一致,是由质子交换膜的吸水性增大所致。PS-BS-4膜在25°C和85°C具有较大的吸水率,分别是22.4%和41.6%,但是相应的吸水溶胀率分别为15.2%和44.3%,远低于一些

主链型磺化芳香聚物质子交换膜在相同温度下的吸水溶胀率^[6-7],甚至低于商业化的Nafion115膜在相同条件下的吸水溶胀率(25°C和85°C的吸水溶胀率分别是24.9%和55.1%)^[9],在高吸水率下表现出较好的尺寸稳定性。这主要与PS-BS-4膜的分子结构有关,PS-BS-4由于亲水磺酸基团键合在聚砜侧链,亲水区域与疏水区域有一定的间隔,吸收的水分子被限制在亲水区域,对疏水区域的影响比较小,而疏水区域在保持质子交换膜的尺寸稳定性方面起着决定性作用,使得该质子交换膜在高吸水率下能够保持较高的尺寸稳定性。

2.2.3 温度对质子传导率的影响

质子交换膜PS-BS-4的质子传导率随温度的变化曲线如图11所示。



1—Nafion 115;2—PS-BS-4

图11 质子交换膜的质子传导率随温度的变化关系

由图11可以看出,PS-BS-4质子交换膜的质子传导率随着温度的升高而增大,这是因为随着温度的升高,水分子和磺酸基团运动能力增强,更容易结合形成水合离子簇,同时H⁺扩散能力也增强,而H⁺从阴极到阳极的传递是由水合离子簇运输来完成的,2种因素导致质子交换膜的质子传导率增强。PS-BS-4膜在25°C和80°C的质子传导率分别是0.047 S/cm和0.125 S/cm,高于质子交换膜燃料电池对质子交换膜质子传导率的最低使用要求(10⁻² S/cm),能够应用于质子交换膜燃料电池的实际应用。

3 结论

采用后磺化法成功制备一种侧链末端为磺酸基团的侧链型磺化聚砜,并采用流延成膜法制备相应的质子交换膜,由于亲水基团远离疏水主链,能够在纳米水平形成亲水微区远离疏水微区的微相分离结构,使得该质子交换膜在高磺化度下保持较好的尺寸稳定性(PS-BS-4膜在25°C和80°C的溶胀率仅

(下转第155页)

沸石 5 g、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g, 溶解于 20 mL 水中, 室温下搅拌混合 30 min 并浸渍 12 h, 然后于 110°C 烘干。在高纯氮气(流量为 200 mL/min)气氛中于箱式电阻炉中程序升温(5°C/min)至一定温度并停留 4 h, 继续吹扫至室温, 取出研磨, 即得 Fe-ZSM-5 催化剂。

1.2 催化剂性能评价

取 30 mg/L 甲基橙溶液 1 000 mL, 加入一定量的 Fe-ZSM-5 催化剂, 用稀硫酸或氢氧化钠调节 pH。另加入一定量氧化剂 H_2O_2 催化氧化水溶液中的甲基橙, 每间隔一定时间取上清液, 经滤膜过滤后采用分光光度法测定甲基橙含量, 计算甲基橙去除率。

1.3 催化剂的表征

利用丹东皓元公司生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪对催化剂进行物相分析, Cu K α 靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA。

利用英国 Kratos 公司生产的 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪测定催化剂表面化学组成和各元素的化学形态, Al 靶($h\nu = 1\,486.6\text{ eV}$), 分析室本底真空度为 $2 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

ZSM-5 分子筛和 400°C 煅烧的 Fe-ZSM-5

(上接第 153 页)

为 15.2% 和 44.3%), 低于商业化 Nafion115 的吸水溶胀性。随着温度的升高, 磺酸基团和水分子的运动能力增强, 使得质子交换膜吸水率、溶胀性和质子传导率也增加。

参考文献

- [1] 严小波, 张虚略, 袁祖凤, 等. 侧链磺化型含氟聚芳醚质子交换膜的制备及性能[J]. 高分子学报, 2016, 5: 577-583.
- [2] 乔宗文, 高保娇, 陈涛. 侧链磺化型聚砜质子交换膜的设计与制备及其性能研究[J]. 高分子学报, 2015, 143: 571-580.
- [3] 陶应勇, 张虚略, 胡朝霞, 等. 侧链型含氟磺化聚醚砜/磺化聚砜亚胺共混质子交换膜的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, (4): 793-800.
- [4] Chen S L, Bocarsly A B, Benziger J. Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes[J]. Journal of Power Sources, 2005, 152: 27-33.
- [5] Kobayashi T, Rilukawa M, Sanui K, et al. Proton conducting polymers derived from poly(etheretherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene) [J]. Solid State Ionic, 1998, 106: 219-225.

($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 100) 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, Fe-ZSM-5 催化剂中 ZSM-5 仍为主要晶相, 金属组分 Fe 的引入以及高温焙烧并未对 ZSM-5 的晶相结构和结晶程度造成较大影响, Fe-ZSM-5 催化剂仍能保持较好的分子筛结构。从图 1(b) 中可以看出, 在 33.1、35.6° 和 49.5° 出现 3 个强度较弱的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征峰(JCPDS 33-0664)。

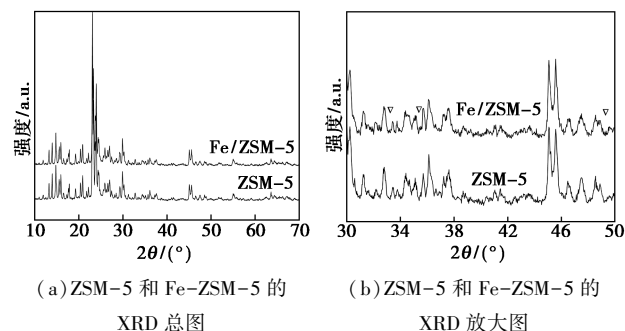


图 1 ZSM-5 和 Fe-ZSM-5 的 XRD 谱图

为进一步确定活性组分 Fe 在 ZSM-5 上的表面化学形态, 利用 XPS 对 Fe-ZSM-5 催化剂进行表征, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, Fe-ZSM-5 催化剂的 Fe 2p 主峰、伴随峰位置分别为 710.42 eV 和 723.89 eV, 表明催化剂表面的 Fe 以 Fe^{3+} 形式存在^[16]。由 XRD 和 XPS 综合分析, 活性组分 Fe 在 ZSM-5 表面形态为三氧化二铁。

- [6] Zhang Y, Wan Y, Zhao C J, et al. Novel side-chain-type sulfonated poly(arylene ether ketone) with pendant sulfoalkyl groups for direct methanol fuel cells[J]. Polymer, 2009, 50: 4471-4478.
- [7] 沈斌, 汪称意, 徐常, 等. 一类侧链型磺化聚芳醚砜质子交换膜的合成及表征[J]. 高分子学报, 2016, 10: 1409-1417.
- [8] 乔宗文, 高保娇, 陈涛. 侧链型磺化聚砜的制备及侧链链长对质子交换膜性能影响的研究[J]. 化学研究与应用, 2015, 10: 1489-1497.
- [9] Zhu Y Q, Manthiram A. Synthesis and characterization of polysulfone-containing sulfonated side chains for direct methanol fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 7481-7487.
- [10] Pang J H, Zhang H B, Li X F, et al. Poly(arylene ether)s with pendant sulfoalkoxy groups prepared by direct copolymerization method for proton exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 184: 1-8.
- [11] Bose S, Kuila T, Nguyen T X, et al. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36: 813-843.
- [12] Gao Y, Robertson G P, Guiver M D, et al. Proton exchange membranes based on sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s/aminated polymer blends B [J]. Solid State Ionics, 2005, 176: 409-415. ■