

芘磺酸型磺化聚砜质子交换膜的性能研究

张郢峰*, 乔宗文

(陕西国防工业职业技术学院化工学院, 陕西 西安 710300)

摘要:利用聚砜(PS)制备氯代酰基化聚砜(CPS),并与 8-羟基-1,3,6-芘三磺酸钠(HBS)小分子试剂通过亲核取代反应制备磺酸基团键合量不同的芘磺酸型磺化聚砜 PS-BS。通过流延成膜法制备相应质子交换膜,考察温度对其吸水率、吸水溶胀性、质子传导率等性能的影响。结果表明,由于侧链末端磺酸基团运动能力随温度升高而增强,相应质子膜的性能也随温度升高呈现正增长,其中磺酸键合量为 1.51 mmol/g 的 PS-BS-4 膜在 25℃ 和 85℃ 的吸水率分别为 29.6% 和 42.1%,相应的吸水溶胀性仅为 9.4% 和 24.3%,而 PS-BS-4 膜在 85℃ 的质子传导率达到 0.147 S/cm,非常接近商业化 Nafion115 膜的性能。

关键词:聚砜;柔性侧链;磺酸型;相分离;质子交换膜

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)10-0168-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.10.034

Properties of pyrene sulfonic acid type sulfonated polysulfone proton exchange membrane

ZHANG Ying-feng*, QIAO Zong-wen

(School of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China)

Abstract: Chloroacylated polysulfone (CPS) is prepared from polysulfone (PS), and reacted with 8-hydroxy-1,3,6-pyrene trisulfonate (HBS) small molecule reagent through nucleophilic substitution reaction to prepare pyrene sulfonic acid type sulfonated polysulfone (PS-BS) with different bonding amount of sulfonic acid group. Corresponding proton exchange membrane is prepared from PS-BS via the casting film forming method. The influences of temperature on the basic properties of PS-BS membrane, such as water absorption, water swelling ratio and proton conductivity, are investigated. It is concluded that the motility of side chain terminal sulfonic acid group increases with a rising temperature. Correspondingly, the water absorption, water swelling ratio and proton conductivity of the proton exchange membrane also show a positive increase with rising temperature. The water absorption rate of PS-BS-4 membrane with a sulfonic acid bonding amount of 1.51 mmol · g⁻¹ is 29.6% and 42.1% respectively at 25℃ and 85℃, and the corresponding water swelling ratio is only 9.4% and 24.3%, respectively. The proton conductivity of PS-BS-4 membrane reaches 0.147 S · cm⁻¹ at 85℃, which is close to the property of commercial Nafion115 membrane.

Key words: polysulfone; flexible side chain; sulfonic acid type; phase separation; proton exchange membrane

直接甲醇燃料电池(DMFCs)是一种可再生清洁能源,能将化学能连续不断地转化为电能,工作时没有污染物产生,能满足当前环保的要求,同时因其具有能量转化率高、发电持久、安全方便等优点,成为高分子聚电解质膜燃料电池家族中最重要的一员,引起了各国燃料电池研究人员的极大关注^[1-2]。

直接甲醇燃料电池(DMFCs)的主要组成部分为阳极、阴极、催化剂和聚电解质膜等,其中聚电解质膜是 DMFCs 的核心部件之一,高性能的高分子聚电解质膜决定了新型 DMFCs 的性能^[3-5]。

目前,随着膜材的发展,垄断市场的商业化

Nafion 膜的缺点逐渐显露出来,成本高、阻醇性能差、高温性能下降等问题严重限制了 Nafion 膜的进一步应用,低成本、高性能的新型膜材亟待开发^[6-7]。Pang 等^[8]制备了一种含有柔性侧链的磺化聚苯醚 PEM,因为引入侧链苯环,该 PEM 的尺寸稳定性甚至优于同条件下的 Nafion117 膜。陶等^[9]在聚芳醚侧链引入萘磺酸基团制备的 PEMs 在高吸水率(WU)下仍然保持良好的稳定性,这是因为该 PEMs 形成了较好的相分离结构。

双酚 A 型聚砜(PSF)热力学性能及抗氧化性能优越、加工性能良好,主链含有苯环,是一种高性能

收稿日期:2021-05-31;修回日期:2021-08-13

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2019JQ-927);陕西国防工业职业技术学院科研计划项目(Gfy21-27);陕西国防工业职业技术学院科研计划项目(Gfy21-01)

作者简介:张郢峰(1978-),女,硕士,副教授,主要从事有机合成研究,通讯联系人,874859197@qq.com。

的热塑性聚合物材料,广泛应用于航空航天、电子、汽车和膜分离等领域。要制得高性能的聚砜膜材,可通过将传导质子的基团引入 PSF 中。传统的主链型聚砜膜材由于亲水基与主链距离很近,影响了主链的稳定性,造成主链极大溶胀,有的甚至发生溶解,使用效果不佳。因此,应设法将亲水区域和疏水聚合物主链的距离拉长,减弱亲疏水区域之间的相互影响,形成类似于 Nafion 膜的梳状结构,亲疏水区域只有各司其职,主链的溶胀率才能大大降低。

笔者通过聚砜(PS)制备氯代酰基化聚砜(CPS),再与 8-羟基-1,3,6-茈三磺酸三钠(HBS)小分子试剂通过亲核取代反应制备磺酸基团键合量不同的茈磺酸型磺化聚砜 PS-BS,通过加长亲、疏水区相对距离,形成明显的相分离结构,有利于质子交换膜在高吸水率下仍然保持较好的尺寸稳定性,同时质子传导率也能达到燃料电池实际应用的条件。

1 仪器及试剂

实验中所使用的试剂与仪器如表 1 所示。

表 1 实验试剂与仪器

名称	型号	生产厂家
聚砜	P-1700	上海塑料工业联合公司曙光化工厂
8-羟基-1,3,6-茈三磺酸三钠	试剂级	湖北巨胜科技有限公司
二甲亚砜	分析纯	天津市博迪化工股份有限公司
二氯甲烷	分析纯	天津市华东试剂厂
三氯化铝	分析纯	天津市天大化学试剂厂
氯乙酰氯	试剂级	启东市北新镇华燕化工经营部
1,2-二氯乙烷	分析纯	北京化工厂
傅里叶红外光谱仪	1700 型	美国 Perkin-Elmer 公司
电化学工作站	辰华 CHH660	上海辰华仪器公司
紫外-可见分光光度计(UV)	UV-260 型	上海尤尼柯公司

2 磺化聚砜的制备

将 2 g 聚砜(PSF)和 CH_2Cl_2 20 mL 加入烧瓶中,搅拌至完全溶解,加入 0.9 g 无水 AlCl_3 催化剂,用恒压滴液漏斗将二氯甲烷(CH_2Cl_2)和氯乙酰氯(CAC)混合溶液(0.81 mL CAC/10 mL 二氯甲烷)缓慢滴加到烧瓶中,在 50°C 下反应 12 h 后加入

2 mol/L 的稀盐酸以除去 AlCl_3 ,用无水乙醇(120 mL)作沉淀剂析出聚合物,蒸馏水和无水乙醇交替洗涤数次,烘干至恒重,制得氯乙酰基化聚砜,记为 CPSF。

将 1.80 g 制备的 CPSF 和 50 mL DMSO 加入烧瓶中,待 CPSF 溶解充分后,加入 0.50 g 碳酸氢钠,再加入 8-羟基-1,3,6-茈三磺酸三钠(HBS) 1.48 g,在 110°C 下 HBS 的羟基与 CPSF 可交换氯之间发生亲核取代反应。一定时间后室温冷却,加入无水乙醇 200 mL 沉淀剂,静置、过滤,蒸馏水和无水乙醇交替洗涤多次,干燥至恒重,制得茈磺酸型磺化聚砜,记为 PS-BS。反应液中剩余的 HBS 量采用紫外分光光度法测定,结合加入的 HBS 量计算出磺化聚砜侧链中磺酸基团的键合量^[9]。

按照上述的实验条件,步骤 2 改变亲核取代反应时间,制备不同磺酸基团键合量的系列 PS-BS,记为 PS-BS- n 。

按照上述实验条件制备氯含量为 2.07 mmol/g 的 CBPS,控制第 2 步亲核取代反应的时间分别为 10、20、30 h 和 40 h,制备磺酸基团含量不同的磺化聚砜,记为 PS-BS- n ,它们分别是 PS-BS-1(磺酸基团含量为 0.89 mmol/g)、PS-BS-2(磺酸基团含量为 1.01 mmol/g)、PS-BS-3(磺酸基团含量为 1.28 mmol/g)和 PS-BS-4(磺酸基团含量为 1.51 mmol/g)。

PS-BS 的化学反应过程如图 1 所示。

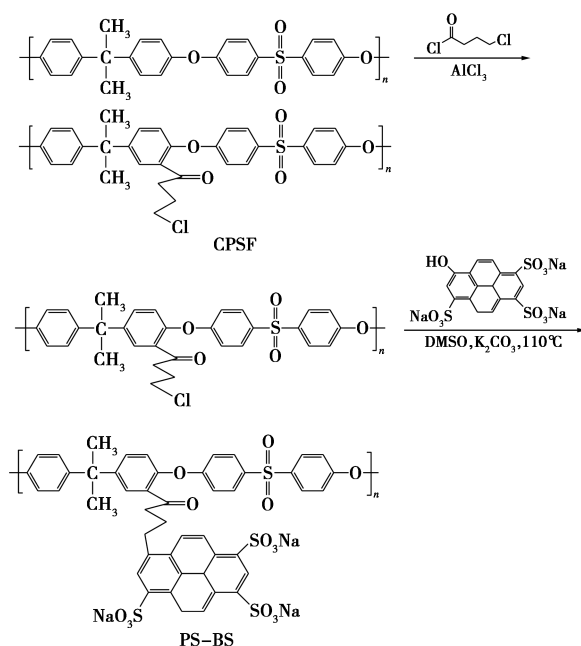
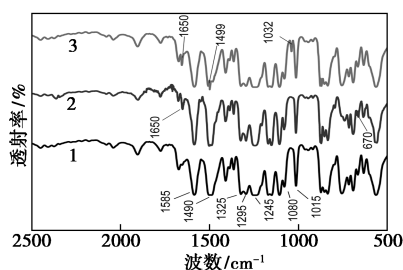


图 1 合成磺化聚砜反应过程

3 结果与分析

3.1 磺化聚砜的表征

PS、CPS 和 PS-BS 的红外光谱图如图 2 所示。



1—PS; 2—CPS; 3—PS-BS

图 2 PS、CPS 和 PS-BS 的红外谱图

由图 2 中谱线 1 可知, PS 主链苯环上碳原子的特征吸收峰在 1490 cm^{-1} 与 1585 cm^{-1} 处, 1080 、 1295 cm^{-1} 和 1325 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别为 $-\text{SO}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, 而 1245 cm^{-1} 与 1015 cm^{-1} 处的特征吸收峰是 PS 主链苯氧键的伸缩振动吸收峰。由图 2 中谱线 2 可以看出, 除出现 PS 的所有特征吸收峰外, 还在 1650 cm^{-1} 和 670 cm^{-1} 处分别出现羰基的特征吸收峰和氯甲基的特征吸收峰。由图 2 中谱线 3 可以看出, PS-BS 的红外谱图中氯甲基的特征吸收峰基本消失, 羰基的特征吸收峰出现在 1650 cm^{-1} 处, 1499 cm^{-1} 和 1032 cm^{-1} 分别属于磺酸基团的特征吸收峰, 通过对上述红外光谱的变化情况分析, 确认制得了 PS-BS。

3.2 磺化聚砜质子交换膜的性能与温度之间的关系

3.2.1 质子交换膜的制备

按照上述实验条件并通过控制时间制备 PS-BS-1 (磺酸基团含量为 0.89 mmol/g)、PS-BS-2 (磺酸基团含量为 1.01 mmol/g)、PS-BS-3 (磺酸基团含量为 1.28 mmol/g) 和 PS-BS-4 (磺酸基团含量为 1.51 mmol/g)。分别称取一定量的 PS-BS- n , 分别溶解在 30 mL 三氯甲烷中, 充分溶解后倒入洁净的培养皿中流延成膜, 烘箱中 50°C 除去溶剂, 并用蒸馏水脱膜。将制备好的薄膜浸泡在 50 mL 、浓度为 4 mol/L 的盐酸溶液中, 每 8 h 更换 1 次浸泡液, 待薄膜中的 Na^+ 完全被 H^+ 取代, 即得到的质子交换膜, 用去离子水洗涤数次, 直到洗涤液 pH 恒定, 制备好的质子交换膜保存在去离子水中。

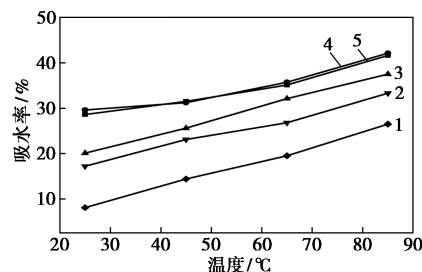
3.2.2 PS-BS- n 膜吸水性能

PEM 的质子传导率主要依赖于 PEM 的吸水

率, 即吸水率对 PEM 的性能有着非常重要的影响。实验中, 将一定质量 (W_2) 干燥的 PS-BS- n 样品置于一定温度的蒸馏水中浸泡, 待其充分溶胀, 取出后除干水分并称重 (W_1), 计算 PEM 的吸水率:

$$WU(\%) = [(W_1 - W_2)/W_2] \times 100\% \quad (1)$$

PS-BS- n 膜吸水率随温度的变化曲线如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 随着磺酸基团键合量增大, 质子交换膜的吸水率逐渐升高, PS-BS-4 膜吸水性能最好, 略优于 Nafion115 膜。这是因为随着温度的升高, 磺酸基团和水分子的运动能力增强, 水合离子簇更容易结合形成, 所以 PS-BS- n 质子交换膜的吸水率增大, 膜溶胀空间也随之增大。在 25°C 和 85°C 时 PS-BS-4 膜的吸水率分别为 29.6% 和 42.1% , 吸水率保持较好。



1—PS-BS-1; 2—PS-BS-2; 3—PS-BS-3; 4—PS-BS-4; 5—Nafion115

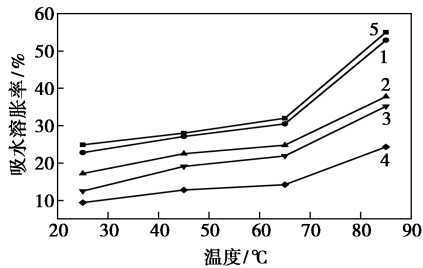
图 3 温度对质子交换膜吸水率的影响

3.2.3 PS-BS- n 膜吸水溶胀性 (SW)

通常用吸水溶胀性来衡量 PEM 的尺寸稳定性, 吸水溶胀性越小, PEM 的尺寸稳定性越好。首先制备边长为 L_1 的膜样品, 在水中浸泡约 24 h 后取出, 除净表面水分, 测量膜边长, 记为 L_2 , 则 PEM 的吸水溶胀率 $SW(\%) = [(L_2 - L_1)/L_1] \times 100\%$ 。

PS-BS- n 膜吸水溶胀率随温度的变化情况如图 4 所示。由图 4 可知, 与相同条件下商业化的 Nafion115 膜相比, PS-BS- n 质子交换膜的吸水溶胀率在 $25\sim 85^\circ\text{C}$ 的温度范围内均较低, 相对稳定性较好。其中, PS-BS-4 膜的吸水溶胀率最低, 稳定性最好, 25°C 和 85°C 的 SW 分别为 9.4% 和 24.3% , 远低于相同条件下商业化的 Nafion115 膜^[10], 而同温度下 PS-BS-4 膜具有较大的吸水率, 分别是 29.6% 和 42.1% , 即吸水率高、稳定性好。这主要是因为 PS-BS-4 是在聚砜侧链上引入亲水磺酸基团, 亲、疏水区域形成一定间隔, 亲水区域限制了吸收的水分子, 难以对疏水区域产生影响, 而质子交换膜尺寸稳定性主要由疏水区域决定, 因此该质子交换膜在高吸水率下仍能保持较高的尺寸稳定性。总体上

看, PS-BS- n 膜吸水溶胀率随温度增大而增大, 与其吸水率变化情况一致, 这是因为质子交换膜的吸水性增大。

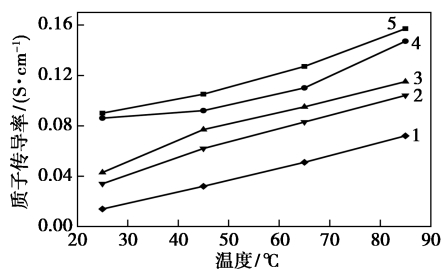


1—PS-BS-1; 2—PS-BS-2; 3—PS-BS-3; 4—PS-BS-4;
5—Nafion115

图4 温度对质子交换膜的吸水溶胀性影响曲线

3.2.4 质子传导率

采用交流阻抗谱法测定 PEM 的质子传导率, 质子传导率是 PEM 最重要的性能指标, 表示质子传导能力的大小。用电化学工作站测定 PEM 的膜电阻 R , 则 PEM 质子传导率 $PC(S/cm) = L/R \times A$ (其中 A 为 PEM 表面积, L 为 PEM 厚度)。温度对 PS-BS- n 质子交换膜的质子传导率的影响如图 5 所示。



1—PS-BS-1; 2—PS-BS-2; 3—PS-BS-3; 4—PS-BS-4;
5—Nafion115

图5 温度对质子交换膜的质子传导率影响

由图 5 中可以看出, 随着温度的升高, PS-BS- n 质子交换膜的质子传导率随之增大, 这是因为水分子和磺酸基团的运动能力随着温度升高而增强, 更有利于结合形成水合离子簇, 水合离子簇承担着 H^+ 从阳极到阴极的传递任务, 因此 H^+ 扩散能力也增强, 所以质子交换膜的质子传导率增强。同时, PS-BS-4 膜的质子传导率 (25°C 和 85°C 时分别为 0.086 S/cm 和 0.147 S/cm) 略低于相同条件下商业化的 Nafion115 膜 (25°C 和 85°C 时 Nafion115 膜质子传导率分别为 0.09 S/cm 和 0.157 S/cm)^[10], 但该质子交换膜的质子传导率超过最低质子交换膜燃料电池的使用要求 (10^{-2} S/cm), 可以实际应用。

4 结论

(1) 通过两步法成功制备了一系列磺酸基团含量不同的柔性侧链磺酸型磺化聚砜 PS-BS- n , 利用 FT-IR 表征了其化学结构; 柔性侧链增强了膜材相分离程度, 在较高吸水率情况下, PS-BS- n 仍保持良好的尺寸稳定性。

(2) PS-BS- n 的吸水率、尺寸稳定及质子传导率在 25~85°C 的温度范围内均呈现正增加, 其中 PS-BS-4 (磺酸基团含量为 1.51 mmol/g) 在 25°C 和 85°C 的吸水率分别为 29.6% 和 42.1%, 相应的溶胀性仅为 9.4% 和 24.3%。

参考文献

- [1] Xu J M, Zhang Z G, Yang K, *et al.* Synthesis and properties of novel cross-linked composite sulfonated poly (aryl ether ketone sulfone) containing multiple sulfonic side chains for high-performance proton exchange membranes [J]. *Renewable Energy*, 2019, 138: 1103–1113.
- [2] Lafitte B, Jannasch P. Proton-conducting aromatic polymers carrying hypersulfonated side chains for fuel cell applications [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 2823–2834.
- [3] Yin Y, Du Q, Qin Y Z, *et al.* Sulfonated polyimides with flexible aliphatic side chains for polymer electrolyte fuel cells [J]. *J Membr Sci*, 2011, 367: 211–219.
- [4] Bae J M, Honma I, Murata M, *et al.* Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 147: 189–194.
- [5] Pang J H, Shen K Z, Feng S N, *et al.* Polymer electrolyte membranes based on poly (arylene ether)s with flexible disulfophenyl pendant [J]. *J Power Sources*, 2014, 263: 59–65.
- [6] Liu D, Tao D, Ni J P, *et al.* Synthesis and properties of highly branched sulfonated poly (arylene ether)s with flexible alkylsulfonated side chains as proton exchange membranes [J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 1326–1335.
- [7] 杜瑞奎, 高保娇, 李延斌, 等. 聚砜阴离子交换膜的制备及结构与性能研究 [J]. *高分子学报*, 2010, 7: 121–128.
- [8] 乔宗文, 高保娇, 陈涛. 侧链磺化型聚砜 PEMs 的设计与制备及其性能研究 [J]. *高分子学报*, 2015, (5): 571–580.
- [9] Zhang Y, Wan Y, Zhao C Q, *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.
- [10] Zhu Y Q, Manthiram A. Synthesis and characterization of polysulfone-containing sulfonated side chains for direct methanol fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2011, 196: 7481–7487. ■