

含羧基交联型质子交换膜的制备及其性能

魏红* 姜虹 倪蕾

(北华大学化学与生物学院 吉林 132033)

摘 要 合成了一种含酯基的磺化聚合物,利用后水解的方法得到了含有羧基侧基的聚合物;将磺化聚合物与聚乙烯醇通过溶液共混,热处理后得到交联型的共混膜材料。研究表明,膜材料的玻璃化转变温度(T_g)有明显的上升,证明了交联反应的发生;同时,膜的吸水率和溶胀率有一定的下降,力学性能和热稳定性也有一定的提升。通过共价交联的方法,制备了综合性能优异的磺化聚芳醚质子交换膜材料。在 100 ℃,交联膜的质子传导率为 0.072 ~ 0.065 S/cm,吸水率为 51% ~ 89%,溶胀率为 19% ~ 30%。

关键词 质子交换膜,交联,羧基

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)12-1428-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.20171

质子交换膜作为燃料电池的核心组件是当前研究的重点^[1-3],磺化聚芳醚类材料具有较好的机械性能、热性能,甲醇渗透性低,且价格低廉,是较有潜力替代 Nafion 系列膜的材料。磺酸基的含量对磺化聚芳醚材料性能有很大的影响^[4-6],当磺化度较低时,此类材料有很好的阻醇性能以及机械性能,但其质子传导率却很低,不能用于组装电池;相反,当磺化度较高时,虽然质子传导率提高了,但甲醇渗透系数也随之增加,同时,过多的磺酸基会吸收太多水分子而导致膜过度溶胀,也不利于组装电池。据报道^[7],通过含有羧基的单体聚合可得到含有羧基的聚合物,但其链段之间具有较强的相互作用,不利于分子链的增长。本文采用合成含有酯基的聚合物,通过后水解方法得到含羧基聚合物。再以含羧基磺化聚芳醚为基体,与聚乙烯醇共混铺膜,经热处理,在共混物中引入交联结构^[8-11],得到含羧基交联型质子交换膜。

1 实验部分

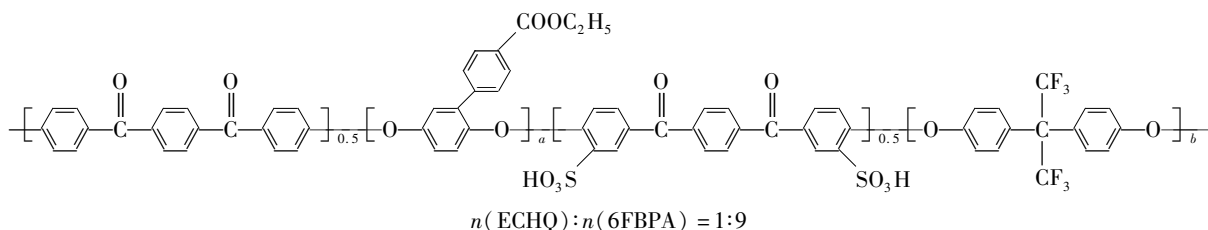
1.1 试剂和仪器

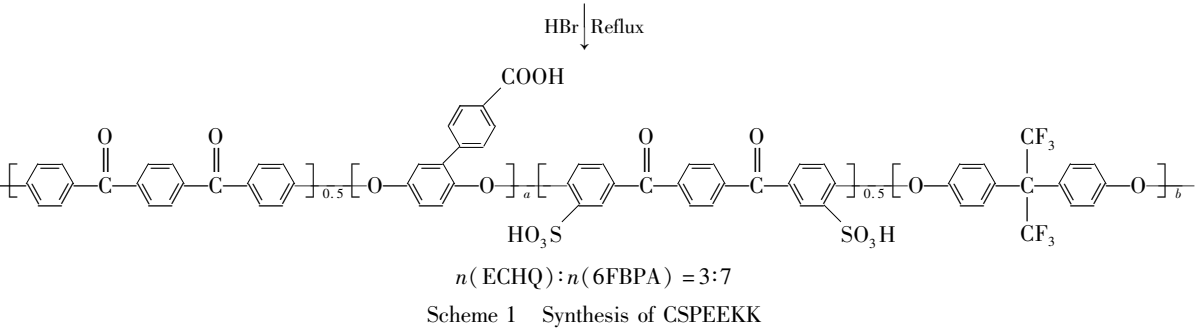
含酯基的磺化聚醚醚酮酮(ESPEKK),本实验室合成;氢溴酸(北京化工厂),分析纯;聚乙烯醇(阿拉丁试剂),分子量为 1750 ± 50 。N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,美国 Aldrich),工业纯。

DSC 821°型热分析仪(瑞士 Mettler Toledo 公司),温度范围 80 ~ 300 ℃,升温速度 20 ℃/min, N₂ 气保护;Pyris 1TGA 型热重天平(美国 Perkin-Elmer 公司),温度范围 80 ~ 700 ℃,升温速度 10 ℃/min,空气气氛,流量 40 mL/min;Model 5210 frequency response detector(美国 Princeton, EG&GPARC),频率为 0.1 ~ 100 kHz,振幅为 10 mV,直流测试电压为 10.0 V。

1.2 含羧基磺化聚醚醚酮酮(CSPEKK)的合成

称取 1 g ESPEKK 聚合物粉末加入单口瓶中,同时加入 100 mL 氢溴酸,140 ℃回流 12 h,冷却,过滤,用蒸馏水反复冲洗聚合物,直至洗至中性。过滤,将所得聚合物在 100 ℃下真空干燥^[12],分别得到 $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA})$ 为 1:9 和 3:7 的 2 种聚合物,反应方程式如 Scheme 1 所示。





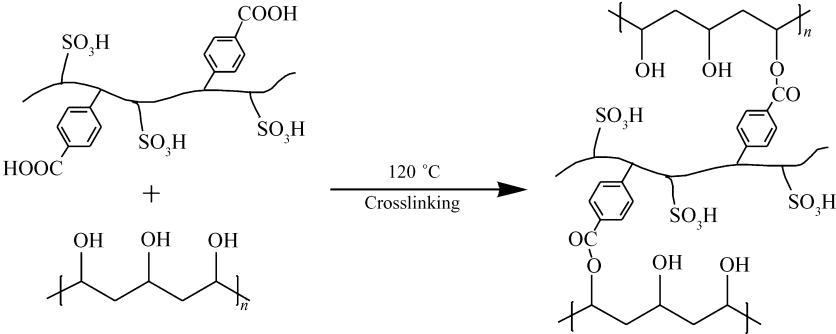
1.3 共价交联膜的制备

采用溶液共混的方法,选择能同时溶解磺化聚合物和聚乙烯醇的 DMAc 作为溶剂,取 0.1 g 聚乙烯醇和 1 g CSPEKK,加入 10 mL DMAc 搅拌 12 h,将均一透明的聚合物溶液用孔径为 0.074 mm 的尼龙筛网过滤后,倾倒在调好水平的洁净玻璃板上,80 ℃ 烘干 12 h 后,升温至 100 ℃ 烘干 2 h,最后升温至 120 ℃ 真空处理 2 h,即得到平整透明的聚合物薄膜。所制备的聚合物膜的厚度为 100 ~ 120 μm。

2 结果与讨论

2.1 复合膜的共价交联

PVA 与聚合物 CSPEKK 中的羧基在 120 ℃ 即可发生酯化反应,其交联过程如 Scheme 2 所示。膜在交联前后的 DSC 曲线如图 1 所示。从图 1 可见,交联后的聚合物,由于其链段运动受阻,因此其玻璃化转变温度(T_g)提高了 8 ℃,这也证明了交联反应的发生。



Scheme 2 Crosslinking procedure of CSPEKK with PVA

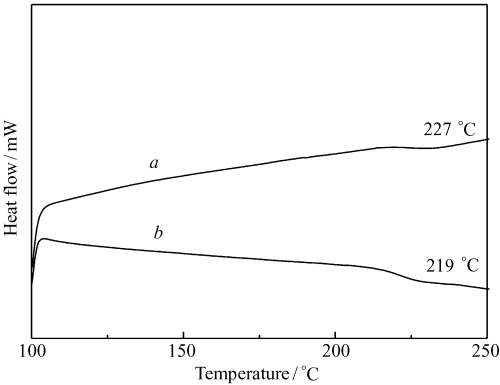


图 1 聚合物交联前后的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the polymer before (a) and after (b) crosslinking
a. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 1:9$, b. $m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK}) = 1:10$

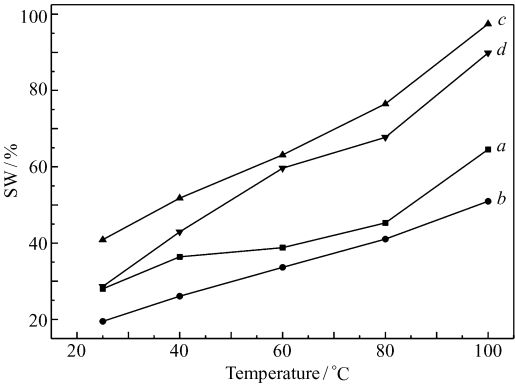


图 2 聚合物膜的吸水性

Fig. 2 Water uptake of the membranes
a. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 1:9$; b. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 1:9$, $m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK}) = 1:10$; c. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 3:7$; d. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 3:7$, $m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK}) = 1:10$

2.2 吸水率和溶胀率的测试

图 2 和图 3 分别给出了聚合物膜的吸水率和溶胀率随温度的变化曲线。从图中可以看出,在测试温度范围内,共价交联膜的吸水率和溶胀率均比纯聚合物的低,聚合物的尺寸稳定性得到了一定程度的提升。这主要是因为聚合物中的交联结构限制了膜的溶胀。在 100 ℃,交联膜的吸水率为 51% ~ 89%,溶胀率为 19% ~ 30%,低于或接近 Nafion117 的吸水率 110% 和溶胀率 35%,尺寸稳定性优于 Nafion117。

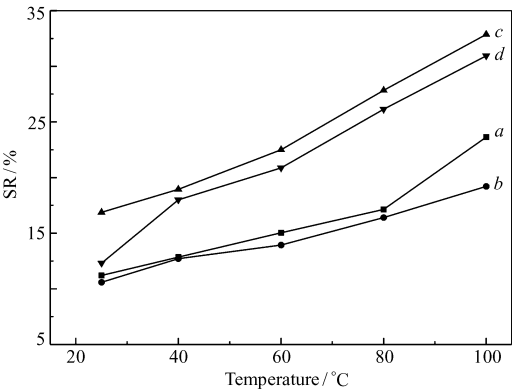


图 3 聚合物膜的溶胀率

Fig. 3 Swelling ratio of the membranes

a. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 1:9$; b. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 1:9$, $m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK}) = 1:10$; c. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 3:7$; d. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 3:7$, $m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK}) = 1:10$

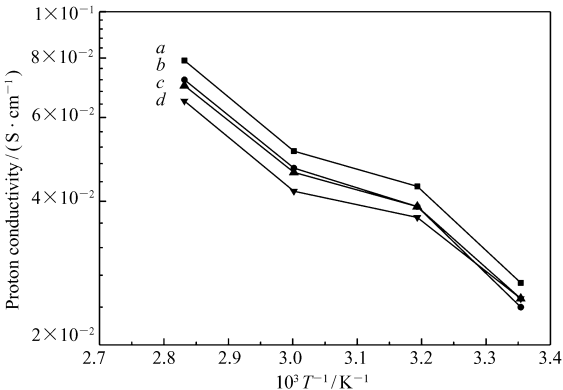


图 4 聚合物膜的质子传导率

Fig. 4 Proton conductivity of the membranes

a. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 1:9$, $E_a = 15.932 \text{ kJ/mol}$; b. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 1:9$, $m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK}) = 1:10$, $E_a = 16.361 \text{ kJ/mol}$; c. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 3:7$, $E_a = 15.287 \text{ kJ/mol}$; d. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 3:7$, $m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK}) = 1:10$, $E_a = 14.059 \text{ kJ/mol}$

2.3 质子传导率的测试

图 4 给出了膜的质子传导率随温度的变化曲线。从图 4 可以看出,膜的质子传导率随着温度升高而升高,膜在交联后传导率有一定程度的下降,但聚合物的电化学性能并没有明显下降。传导率下降的主要原因是 PVA 的加入降低了磺酸基的质量浓度,从而降低了膜整体的离子交换容量(IEC)。100 ℃时,交联膜的质子传导率为 0.072 ~ 0.065 S/cm,与 Nafion117 的 0.126 S/cm 相比仍有很大差距。

2.4 力学性能的测试

表 1 给出了所制备膜的力学性能测试结果。表 1 数据表明,聚合物膜在干湿态下均表现出了良好的力学性能,且交联膜基本保持了磺化膜的力学性能,没有较大的损失。

表 1 交联前后的力学性能对比

Table 1 Mechanical properties of the membranes before and after crosslinking

$n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA})$	$m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK})$	Tensile strength/MPa		Young's modulus/MPa		Elongation at break/%	
		Dry	Wet	Dry	Wet	Dry	Wet
1:9	1:10	37	32	1 214	879	116	141
1:9	1:10	38	34	1 045	771	98	152
3:7	1:10	34	31	1 313	753	88	103
3:7	1:10	50	38	1 116	676	70	115

2.5 膜的热稳定性

图 5 为聚合物膜的热失重(TGA) 曲线。由图 5 可知,磺化膜有 2 个主要的失重平台:在 350 ℃左右,失重随着磺化基含量增大而增加,这主要是由主链上磺酸基受热分解所致;在 550 ℃左右,则是 CSPEKK 主链的热分解所致。交联膜的热稳定性有一定的下降,250 ℃附近的失重为 PVA 的热分解所致,但因质子交换膜使用温度在 200 ℃之下,因此,这不会对膜的应用造成不利影响。

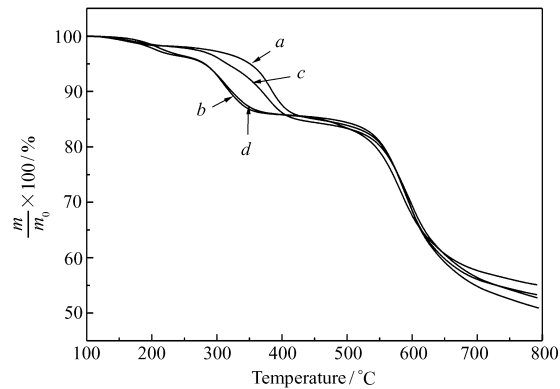


图 5 聚合物膜的热失重曲线

Fig. 5 TGA curves of the membranes

a. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 1:9$; b. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 1:9$, $m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK}) = 1:10$; c. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 3:7$; d. $n(\text{ECHQ}):n(6\text{FBPA}) = 3:7$, $m(\text{PVA}):m(\text{CSPEKK}) = 1:10$

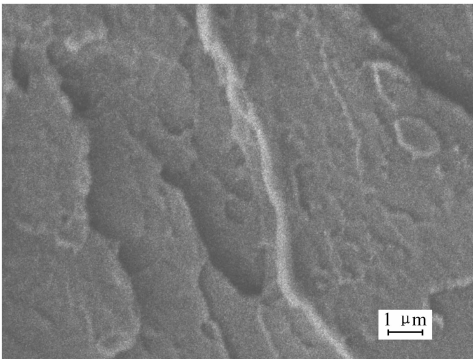


图 6 交联膜的扫描电子显微镜照片

Fig. 6 SEM image of the crosslinked membranes

2.6 膜的微观形貌

图 6 为交联膜的扫描电子显微镜照片。从图 6 可以看出,膜的脆断面相对平滑,2 种聚合物在复合膜中有着很好的相容性,共混交联后,仍然保持着比较致密的结构。

3 结 论

以氢溴酸为催化剂,采用非均相反应对含有酯基的 ESPEKK 进行水解,得到了含有羧基的磺化聚醚醚酮。在膜中引进聚乙烯醇进行热交联,制备了 2 种共价交联膜,由 DSC 证明了交联反应的发生。交联膜的传导率和力学性能略有下降,但是膜的尺寸稳定性得到了提升,吸水率和水溶胀率均得到了控制,因此,该共价交联膜是一种综合性能优异的质子交换膜。

参 考 文 献

[1] Wang J,Zhao C J,Lin H D,*et al.* Design of a Stable and Methanol Resistant Membrane with Cross-linked Multilayered Polyelectrolyte Complexes for Direct Methanol Fuel Cells[J]. *J Power Sources*,2011,**196**:5432-5437.

[2] Zhao C J,Lin H D,Zhang Q,*et al.* Layer-by-layer Self-Assembly of Polyaniline on Sulfonated Poly(arylene ether ketone) Membrane with High Proton Conductivity and Low Methanol Crossover[J]. *Int J Hydrogen Energy*,2010,**35**: 10482-10488.

[3] Han M M,Zhang G,Li M Y,*et al.* Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Polybenzimidazole Oligomer/Epoxy Resin Composite Membranes *in situ* Polymerization for Direct Methanol Fuel Cell Usages[J]. *J Power Sources*,2011,**196**: 9916-9923.

[4] Fu T Z,Zhao C J,Zhong S L,*et al.* SPEEK/Epoxy Resin Composite Membranes *in situ* Polymerization for Direct Methanol Fell Cell Usages[J]. *J Power Sources*,2007,**165**:708-716.

[5] Ni J,Zhao C J,Zhang G,*et al.* Novel Self-Crosslinked Poly(aryl ether sulfone) for High Alkaline Stable and Fuel Resistant Alkaline Anion Exchange Membranes[J]. *Chem Commun*,2011,**47**:8943-8945.

[6] Guo M M,Liu B J,Liu Z,*et al.* Novel Acid-Base Molecule-Enhanced Blends/Copolymers for Fuel Cell Applications[J]. *J Power Sources*,2009,**189**:894-901.

[7] Liu B J,Hu W,Robertson G P,*et al.* Poly(aryl ether ketone) s with Carboxylic Acid Groups:Synthesis, Sulfonationand Crosslinking[J]. *J Mater Chem*,2008,**18**:4675-4682.

[8] Tsang E M W,Zhang Z B,Shi Z Q,*et al.* Considerations of Macromolecular Structure in the Design of Proton Conducting Polymer Membranes;Graft *versus* Diblock Polyelectrolytes[J]. *J Am Chem Soc*,2007,**129**:15106-15107.

[9] K Xu,Chanthad C,Gadinski M R,*et al.* Acid-Functionalized Polysilsesquioxane-Nafion Composite Membranes with High Proton Conductivity and Enhanced Selectivity[J]. *Appl Mat Interfaces*,2009,**11**:2573-2579.

[10] Yang Y,Holdercroft S. Synthetic Strategies for Controlling the Morphology of Proton Conducting Polymer Membranes[J]. *Fuel Cells*,2005,**5**:171-186.

- [11] Higashihara T, Matsumoto K, Ueda M. Sulfonated Aromatic Hydrocarbon Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells[J]. *Polymer*, 2009, **50**:5341-5357.
- [12] Li L, Liu C, Guo M M, *et al.* Preparation of Carboxylated/Sulfonated Poly(arylene ether ketone)s for Proton Exchange Membranes[J]. *High Perform Polym*, 2012, **24**(6):495-502.

Preparation and Performance of Crosslinked Proton Exchange Membranes Containing Carboxyl Group

WEI Hong^{*}, JIANG Hong, NI Lei

(College of Chemistry and Biology, Beihua University, Jilin 132033, China)

Abstract Excessive water swelling has been an important problem for proton exchange membranes materials, especially for sulfonated poly aryl ether ketone. In this article, a sulfonated polymer containing ester group was hydrolyzed to yield carboxylic side group on its side chain, then the polymer was blended with polyvinyl alcohol and heat-treated to obtain crosslinked blend membranes. The results showed that T_g of the crosslinked membrane was increased significantly suggesting the presence of crosslinking reaction in the polymers. At 100 °C, the proton conductivity, water uptake and swelling ratio of the crosslinked membranes are in the ranges of 0.072 ~ 0.065 S/cm, 51% ~ 89%, and 19% ~ 30%, respectively. Both the water uptake and swelling rate of the membrane decreased in a certain degree. This method is promising for the preparation of sulfonated poly arylene ether based proton exchange membrane with improved overall performance.

Keywords proton exchange membranes, crosslink, carboxyl group