

基于 Friedel-Crafts 酰基化反应的萘磺酸型磺化聚砜质子交换膜的性能

乔宗文^{1*}, 陈 涛²

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

摘要:以聚砜(PS)为基础材料,采用后磺化方法制备一种萘磺酸型磺化聚砜(APS-NS),利用红外光谱(FT-IR)和核磁氢谱(¹H-NMR)进行表征,并采用溶液浇注的方法制备了相应的质子交换膜(PEM),研究温度对 PEM 的吸水率、尺寸稳定和质子传导率等因素的影响。研究结果表明:随着温度的升高,侧链末端磺酸基团运动能力增强,使得 PEM 的吸水率、尺寸稳定性和质子传导率增加。与主链型磺化芳香聚合物 PEM 相比,由于 APS-NS 的磺酸基团远离疏水主链,能够形成明显的相分离结构,使得 APS-NS 膜在高磺化度下仍能保持很好的尺寸稳定性,其中 APS-NS-4 膜在 25℃ 和 85℃ 的吸水率分别是 29.2% 和 42.8%,但是相应的溶胀性仅为 23.6% 和 53.3%,低于商业化 Nafion115 膜在相同条件下的吸水溶胀性,APS-NS-4 膜在 25℃ 的质子传导率达到 0.084S/cm,满足燃料电池对 PEM 的实际使用要求。

关键词:聚砜; 萘磺酸; 吸水率; 质子传导率; 尺寸稳定性

直接甲醇燃料电池(DMFCs)是一种绿色高效的新型能源,它能够直接、高效地将物质的化学能转化为电能,引起了广泛的关注,在供电电源领域取得了实际应用,如新能源汽车供电物质、小型移动电源和固定电站等领域^[1,2]。高分子聚电解质作为 DMFCs 的核心部件,起着非常重要的作用。首先,它为阳极产生的质子传递到阴极提供一个通道,其次隔离燃料气和氧气,防止它们混合^[3]。DMFCs 的发展需要开发一类具备高质子传导率和低甲醇渗透性的质子交换膜,商业化全氟磺酸质子交换膜,例如美国杜邦公司的 Nafion 系列膜,由于其优越的质子传导率、良好的热力学稳定性、耐酸碱性能和长的使用寿命,垄断高分子聚电解质膜材市场多年^[4]。但是,它的一些致命缺点(价格昂贵、高温失水严重和甲醇渗透率高)阻碍了它的进一步应用,现在有很多种方法(包括化学交联^[5]、物理共混^[6]、无机掺杂^[7]、酸碱复合^[8])设法克服这些缺点,但是无法从根本上解决问题。迫切需要开发出一些新的非氟聚合物膜材来取代它^[9]。

磺化芳香族聚合物(如磺化聚酰胺、磺化聚酰亚胺、磺化聚醚酮、磺化聚苯并咪唑以及磺化聚砜等)由于具备低成本、较高的质子传导率和优越的阻醇性能,被认为是最有前途的非氟膜材之一^[10]。过去十几年,有很多的主链型磺化芳香聚合物 PEMs 被研发出来,并取得了一些使用,为了获得较高的质子传导率必须有高的磺酸基团键合量。但是,过高的磺酸基团键合量导致 PEMs 的阻醇性能和尺寸稳定性下降,严重影响了 PEMs 的使用寿命^[11,12]。相比于主链型 PEMs, Nafion 膜的磺酸基团键合在聚合物的侧链,磺酸基团与全氟聚合物主链保持一定的距离,形成了明显的微相分离结构,相分离直接决定着 PEMs 的性能包括吸水率、质子传导率和阻醇性能。因此, Nafion 膜材的结构在高磺化度下使其具有优越的尺寸稳定性^[13]。受 Nafion 膜结构的启发,在分子水平进行设计,设法在芳香聚合物主链上引出一段侧链,在侧链键合磺酸基团,亲水磺酸基团远离聚合物主链,能够形成类似于 Nafion 膜的微相分离结构,使得侧链型 PEMs 在高吸水率下仍能保持较好的尺寸稳定性,为制备低成本、高性能的 PEMs 开辟了一条新的道路。Pang 等制备了侧链含有柔性侧链的磺化聚苯醚质子交换膜,由于侧链苯环的引入,使之保持良好

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.10.006

收稿:2019-01-11;修回:2020-06-11;

基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划(青年)项目(2019JQ-927),陕西省教育厅自认科学专项(18JK0069),陕西国防学院自然科学研究计划项目(Gfy18-04)和西安市科协青年人才托举计划项目资助;

* 通讯联系人:乔宗文,博士,研究方向为功能高分子的合成及性能研究。Tel: 029-84968751; E-mail: qiaozongwen@126.com.

的机械性能和尺寸稳定性,性能优于相同条件下的 Nafion117 膜^[14]。陶等通过分子设计在聚芳醚侧链引入萘磺酸基团,并制备相应的 PEMs,由于具备良好的相分离结构,该 PEMs 在高吸水率下仍然保持优越的尺寸稳定性^[15]。

本研究采用后磺化方法制备了一种萘磺酸型侧链磺化聚砜 APS-NS,研究了温度对他们性能的影响。随着温度的升高,APS-NS 膜的吸水率、尺寸稳定性和质子传导率增加。由于亲水基团远离疏水主链,能够形成明显的相分离结构,使之在高吸水率保持很好的尺寸稳定性,尺寸稳定性甚至优于相同条件下 Nafion115 膜的尺寸稳定性,希望研究结果对于高性能聚合物膜材的设计有着借鉴意义。

1 实验部分

1.1 反应试剂与仪器

实验用材料:聚砜(PS, $\overline{M}_n=35000$,宁波德琦特种塑料有限公司);2-萘酚-6,8-二磺酸钾(HNS,湖北巨胜科技有限公司);三氯化铝(天津市元立化工有限公司),分析纯;二氯甲烷(天津市元立化工有限公司),分析纯;二甲亚砜(DMSO,天津市博迪化工股份有限公司),分析纯。(DMSO 及其它所用溶剂使用前均用无水硫酸镁干燥处理);其余试剂均为市售分析纯试剂。

所用仪器:1700 傅立叶红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司)、UV-260 紫外-可见分光光度计(上海尤尼柯公司)、DRX300 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)、BP121S 电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)、P230 型液相色谱仪(依利特分析仪器有限公司)。

1.2 APS-NS 的制备与表征

(1)APS 的制备与表征 将 2.0g 的 PS 和 20mL 二氯甲烷加入四口烧瓶中,待 PS 溶解后加入 0.90g 的 $AlCl_3$ 作为催化剂,加热混合液至 $50^\circ C$,同时滴加 CAC(氯乙酰氯)和二氯甲烷的混合液(2s/滴),控制反应时间。反应后的混合液用盐酸洗涤,最后经过无水乙醇沉淀、蒸馏水洗涤、干燥得到目的产物 APS(氯乙酰基化聚砜)。用(见图 2)和核磁氢谱(见图 3)表征 APS 的化学结构,同时采用佛尔哈德法测量氯含量^[16,17]。

(2)APS-NS 的制备及表征 将 1.00g 制备好的 APS 加入四口烧瓶中,用 50.00mL 的 DMSO 溶解,接着加入适量缚酸剂 Na_2CO_3 、催化剂 KI 和 2.41g 的 NSK,混合液在 $100^\circ C$ 下反应一定时间,目标混合液用无水乙醇(200mL)进行沉淀,经过分离、洗涤、干燥得到 APS-NS(侧链含有萘磺酸基团的磺化聚砜),上清液进一步进行分析。得到的上清液(200mL 乙醇和 50mL 的 DMSO)通过紫外分光光度法($\lambda=289nm$)测量溶液中的 NSK 的量,结合前期 NSK 的加入量,计算得到磺酸基团的键合量^[18]。同时用红外光谱(见图 2)和核磁氢谱(见图 3)表征 APS-NS 的化学结构。APS 的化学反应过程如图 1 所示。

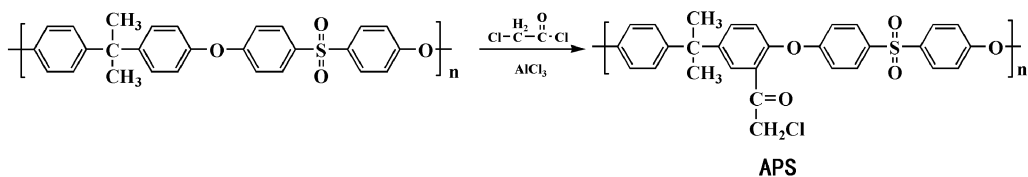
2 结果与讨论

2.1 功能聚合物的表征

(1)红外光谱 采用溶液浇注法制备 PS、APS 和 APS-NS 质子交换膜,直接测定他们的红外光谱,图 2 是 PS、APS 和 APS-NS 的红外图谱。

在 PS 的红外普图中,出现了 PS 的所有特征吸收峰: $1490cm^{-1}$ 与 $1585cm^{-1}$ 属于 PS 主链苯环上碳原子的特征吸收峰, $1080cm^{-1}$ 、 $1295cm^{-1}$ 和 $1325cm^{-1}$ 处的特征吸收峰分别是属于 $-SO_2-$ 的伸缩振动吸收峰,而 $1245cm^{-1}$ 与 $1015cm^{-1}$ 处的特征吸收峰是 PS 主链苯氧键的伸缩振动吸收峰;APS 的红外谱图发生了变化,除了出现 PS 的所有特征吸收峰外,在 $1650cm^{-1}$ 处出现了羰基的特征吸收峰,在 $670cm^{-1}$ 出现了氯甲基的特征吸收峰;在 APS-BS 的红外谱图中, $1650cm^{-1}$ 仍然属于羰基的特征吸收峰, $1499cm^{-1}$ 和 $1032cm^{-1}$ 分别属于磺酸基团的特征吸收峰,而氯甲基的特征吸收峰基本消失,通过上述的红外光谱变化,可以确认得到了 APS-NS。

(1) Friedel-Crafts of polysulfones



(2) Nucleophilic substitution reaction of APS

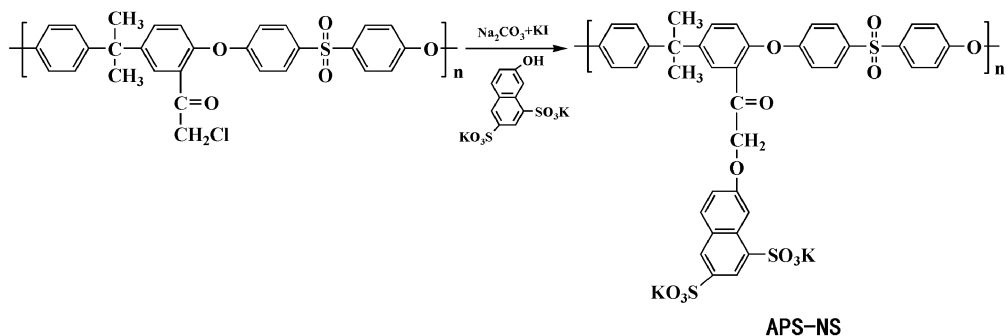


图 1 萘磺酸型磺化聚砜的制备过程

Figure 1 Chemical process for preparing APS-NS

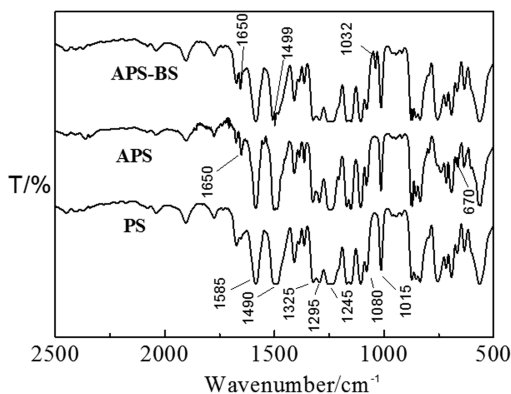


图 2 功能聚合物的红外图谱

Figure 2 FT-IR spectrum of functional polymers

(2) $^1\text{H-NMR}$ 图谱 以 CDCl_3 为溶剂, 分别测定 PS、APS 和 APS-NS 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱, 图 3 给出了 PS、APS 和 APS-NS 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。

图 3(A)是 PS 的 ^1H -NMR 图谱,苯环质子的化学位移相互重叠,在 6.902~7.861ppm 范围内出现一组大的吸收峰,质子的化学位移已经分别在图中进行标注,1.72ppm 处的质子的化学位移属于 PS 主链甲基的质子;图 3(B)是 APS 的 ^1H -NMR 谱图,除了出现 PS 主链质子的化学位移外,在 4.541ppm 出现了侧链氯甲基质子的化学位移;图 3(C)是 APS-NS 的 ^1H -NMR 谱图,相比于 PS 和 APS 的 ^1H -NMR 谱图,它的谱图发生了很大的变化,4.549ppm 处是侧链亚甲基 k 处质子的化学位移,7.795ppm、7.304ppm 和 7.897ppm 分别属于侧链萘环上对应于 m、n、l 处质子的化学位移,上述的 ^1H -NMR 谱图变化进一步证实,我们已经成功制备了功能聚合物 APS-NS。

2.2 APS-NS 膜性能的研究

控制亲核取代反应的时间,制备一系列磺酸基团键合量不同的 APS-NS(磺酸基团键合量分别是

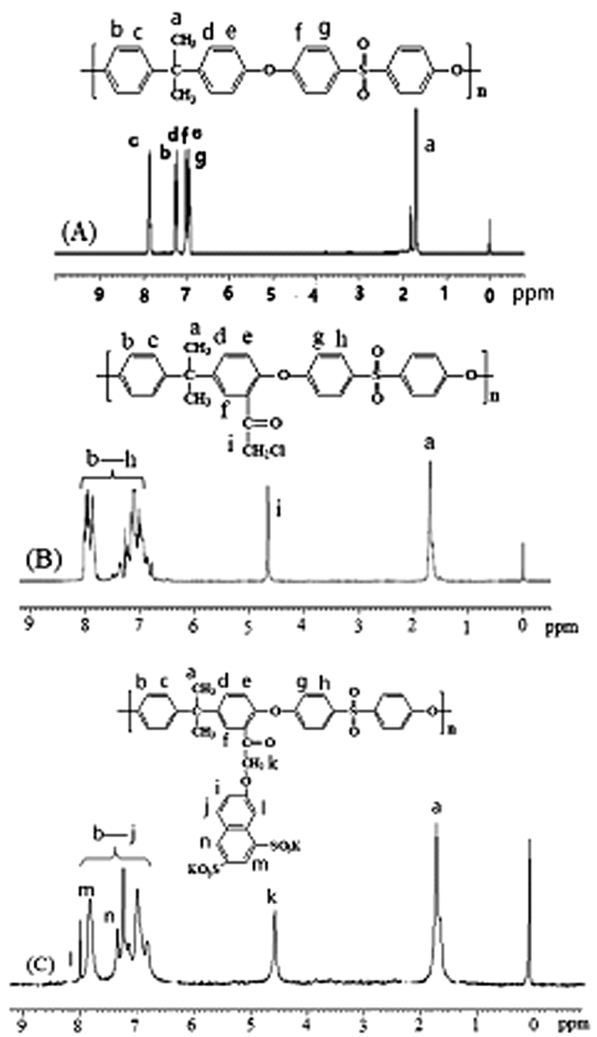


图 3 功能聚合物的核磁图谱

Figure 3 ¹H-NMR spectrum of functional polymers

0.92、1.08、1.36 和 1.55mmol/g), 分别记为 APS-NS-1、APS-NS-2、APS-NS-3 和 APS-NS-4, 制备相应的质子交换膜, 研究吸水性、尺寸稳定性和质子传导率和温度之间的关系。

表 1 一系列磺化聚砜质子交换膜的基本性能

Table 1 Basic properties of a series of sulfonated polysulfones PEMs

聚合物	时间/t	键含量/(mmol/g)	离子交换容量(mmol/g)	吸水率/%
APS-NS-1	9	0.92	0.93	8.1
APS-NS-2	18	1.08	1.05	17.9
APS-NS-3	27	1.36	1.34	20.7
APS-NS-4	36	1.55	1.53	29.2
Nafion115	—	—	0.90	28.6

(1)吸水率(WU) 吸水率(WU, Water Uptaking)对 PEM 的性能有着非常重要的影响, PEM 的磺酸基团与水分子结合形成水合离子簇, 离子簇相互连接形成质子传输的通道, PEM 才能进行质子的传

导。因此,PEM 的质子传导率强烈地依赖于 PEM 的吸水率。将一定质量的(W_2)干燥的 APS-NS 样品置于蒸馏水中浸泡,待其充分溶胀,取出后用吸水纸吸干水分并称重(W_1),通过公式 $WU(\%) = (W_1 - W_2)/W_2 \times 100\%$ 来计算 PEM 的吸水率^[19],图 4 给出了温度对 PEM 吸水率的影响曲线。

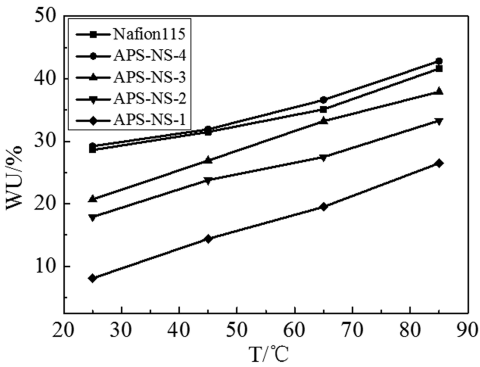


图 4 质子交换膜的吸水率随温度的变化曲线
Figure 4 Changing curve between WU of PS-NS PEMs and temperature

从图 4 中可以看出,4 种 PEM 的吸水率随着温度的升高而增大,这符合 PEM 在中低温条件下的变化曲线,这是因为温度升高,磺酸基团和水分子的运动能力增强,更容易结合形成水和离子簇,导致 PEM 的吸水率增加。其中,APS-NS-4 膜在 25℃ 和 85℃ 的吸水率分别是 29.2% 和 42.8%,吸水率与商业化 Nafion115(25℃ 和 85℃ 的吸水率分别为 28.6% 和 42.7%)膜的吸水率十分接近^[19, 20],表现出优越的吸水性能。

(2)吸水溶胀性(SW) PEM 的工作环境是在溶液中,这就要求它在具有优越的尺寸稳定性,尺寸稳定性的好坏直接决定着燃料电池的使用寿命。本研究通过 PEM 的吸水溶胀性来进行衡量尺寸稳定性,吸水溶胀性越小,PEM 的尺寸稳定性越大。制备边长为 L_1 的膜样品,在水中浸泡约 24h,取出后用吸水纸将表面水分吸干,测量膜的边长(L_2),那么 PEM 的吸水溶胀率 $SW(\%) = (L_2 - L_1)/L_2 \times 100\%$,图 5 给出了温度对 PEM 溶胀性的影响规律。

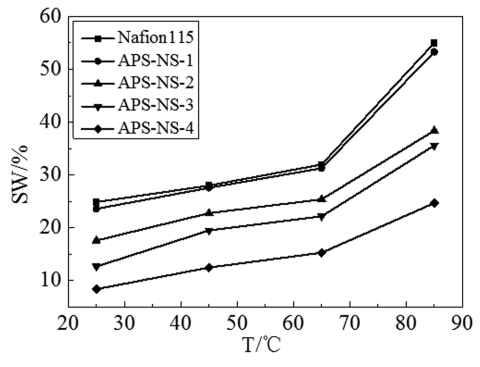


图 5 质子交换膜的吸水溶胀性随温度的变化曲线
Figure 5 Changing curve between swelling ratio of PEMs and temperature

APS-NS 膜的吸水溶胀性随着温度的升高而增加,这与它们吸水率的增加有关,与吸水率的变化一致,APS-NS-1、APS-NS-2、APS-NS-3 和 APS-NS-4 膜在 25℃ 的吸水率分别是 8.1%、17.9%、20.7% 和 29.2%,但是相应的吸水溶胀率仅为 23.6%、27.6%、31.3% 和 29.2%,吸水溶胀性低于一些主链型芳香聚合物 PEM 的尺寸稳定性,表现出很好的尺寸稳定性,这与它们的化学结构有关,侧链型聚合物 PEM 由于亲水基团距离疏水主链较远,亲水区域对主链的影响较小,吸收的水分被限制在亲水区域,使得

APS-NS 膜在高吸水率下保持很好的尺寸稳定性。其中,APS-NS-4 膜在 25℃ 和 85℃ 的吸水溶胀率分别是 23.6% 和 53.3%, 甚至低于商业化 Nafion115 膜在相同条件下的吸水溶胀率^[19, 20]。

(3) 质子传导率 质子传导率是 PEM 的最重要的性能指标,它直接反映了膜传导质子能力的大小,本研究采用交流阻抗谱法测定 PEM 的质子传导率,首先制备表面积为 A 的 PEM,膜的厚度记为 L ,然后使用辰华 CHH660 电化学工作站测定 PEM 的膜电阻 R ,那么 PEM 的质子传导率 $PC(S/cm)=L/R \times A$,同时通过美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 S-TWIN 型号透射电镜观察膜材的形貌,将 APS-NS 膜材制成 1% 的样品,滴在铜网上,通过磷钨酸染色 10min 后进行测试,图 7 给出了不同磺酸基团含量的 APS-NS 的 TEM 图谱。

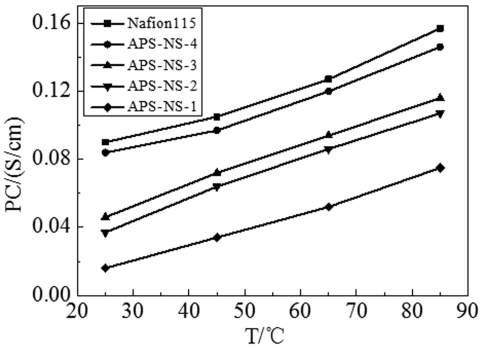


图 6 质子交换膜的质子传导率随温度的变化曲线

Figure 6 Changing curve between proton conductivity of PEMs and temperature

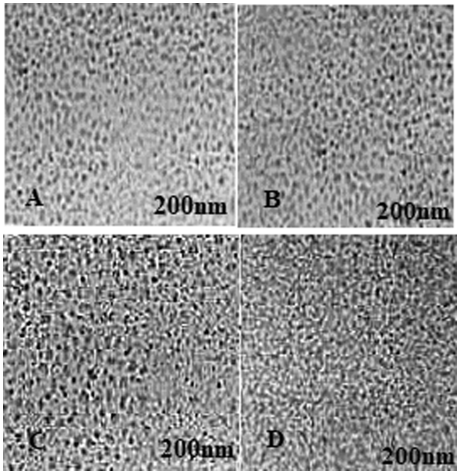


图 7 PS-NS 质子交换膜的透射电镜

(A: PS-NS-1, B: PS-NS-2, C: PS-NS-3, D: PS-NS-4)

Figure 7 TEM images of PS-NS proton exchange membranes

图 6 是质子交换膜质子传导率对温度的变化曲线,从图 6 可以看出,在相同的温度下,随着磺酸基团含量的增加 PEM 的质子传导率增大,这可能是因为温度升高,磺酸基团与水分子更容易结合形成更多的水合离子簇,同时水和离子簇的运动能力也随着温度升高而增加,最终导致质子传导率增大;APS-NS 质子交换膜表现出很好的质子传导率,APS-NS-4, APS-NS-3, APS-NS-2, APS-NS-1 膜在 25℃ 的质子传导率分别是 0.084S/cm,0.046S/cm,0.037S/cm 和 0.016S/cm,满足燃料电池对质子交换膜的实际应用要求(0.01S/cm)。同时,我们从 PS-NS 膜的 TEM 图谱可以看出,图中黑色区域代表疏水区域,白色区域代表离子簇之间形成质子传输的通道,可以明显看出,随着磺酸基团含量的增多,亲水区域和疏水区域

明显增多,其中可以看出相分离更加明显,形成质子传输的通道明显增多,这些因素最终导致 APS-NS 膜具有较好的质子传导率,其中 APS-NS-4 膜在 25℃ 和 85℃ 的质子传导率分别是 0.084S/cm 和 0.146S/cm,质子传导率甚至于高于商业化 Nafion115 膜的质子传导率十分接近^[19, 20]。

3 结 论

(1)采用溶液浇注法制备 APS-NS 质子交换膜,与主链型芳香聚合物 PEM 相比,由于亲水基团远离疏水主链,能够形成明显的相分离结构,使得 APS-NS 膜在高吸水率下保持很好的尺寸稳定性。

(2)APS-NS-4 膜在 25℃ 和 85℃ 的吸水率分别是 29.2% 和 42.8%,相应的吸水溶胀性仅为 23.6% 和 53.3%,性能与 Nafion115 的性能十分接近,表现出很好尺寸稳定性。

参考文献:

- [1] Kima K, Junga B K, Koa T, Ko T, Kim T H, Lee J C. J Membra Sci, 2018, 554(15): 232~243.
- [2] Liu D, Xu M Z, Fang M L, Chen J L, Wang L. J Mater Chem. 2018, 6(23): 10879~10890.
- [3] Yan X M, Zhang C M, Dong Z W, Jiang B W, Dai Y, Wu X M, He G H. Appl Mater&Interfaces, 2018, 10 (38): 32247~32255
- [4] Li X, Zhao Y, Li W W, Wang S B, Liu X G, Xie X F, Chen J, Li Q F, Jensen J O. Int J Hydrogen Energ, 2017, 42(50): 29977~29987
- [5] Han M M, Zhang G, Li M Y, Wang S, Liu Z G, Li H T, Zhang Y, Xu D, Wang J, Ni J, Na H, J Power Sources, 2011, 196 (23): 9916~9923.
- [6] Yang J S, Li Q F, Jensen J O, Pan C, Cleman L N, Bjerrum N J, He R H. J Power Sources, 2012, 205(16): 114~121.
- [7] Kumar P, Dutta K, Das S, Kundu P P. Appl Energ, 2014, 123: 66~74.
- [8] 荣 倩, 顾爽, 贺高红, 吴雪梅, 胡正文. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(8): 126~129.
- [9] 宫飞祥, 齐永红, 薛群翔. 高等学校化学学报, 2014, 35(2): 433~439.
- [10] Jin C H, Zhu X L, Zhang S, Li S. Polymer, 2018, 148(18): 269~277.
- [11] Zhang X L, Shi Q, Chen P, Zhou J F, Li S S, Xu H, Chen X B, An Z W. Polym Chem, 2018, 9(6): 699~711.
- [12] Wang C Y, Shen B, Xu C, Zhao X Y, Li J. J Membra Sci, 2015, 492(25): 281~288.
- [13] Liu D, Tao D, Ni J P, Xiang X Z, Wang L, Xi J Y. J Mater Chem C, 2016, 4(6): 1326~1335.
- [14] Pang J H, Shen K Z, Feng S N, Zhang H B, Jiang Z H. J Power Sources, 2014, 263(9): 59~65.
- [15] Tao D, Xiang X Z, Wang L. Acta Polym Sin, 2014, (3): 326~332.
- [16] Du R K, Gao B J, Li Y B. Acta Polym Sin, 2010, (7): 121~128.
- [17] 王明娟, 高保娇, 杜俊玫. 应用化学, 2013, 30(3): 283~289.
- [18] Qiao Z W, Gao B J, Chen T. Acta Polym Sin, 2015, 5: 571~580.
- [19] Zhang Y, Wan Y, Zhao C J, Shao K, Zhang G, Li H T, Lin H D, Na H. Polymer, 2009, 50(19): 4471~4478.
- [20] Zhu Y Q, Manthiram A. J Power Sources, 2011, 196(18): 7481~7487.

Properties of Naphthalenesulfonic Acid Type Polysulfone Proton Exchange Membranes Based on Friedel-Crafts Acylation

QIAO Zong-wen^{1*}, CHEN Tao²

(1. *Department of Chemical Engineering, Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China;*

2. *Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

Abstract: A kind of naphthalenesulfonic acid type sulfonated polysulfones was obtained by post-sulfonation method with polysulfones as basic materials. After characterizing their chemical structure by FT-IR and ¹H-NMR spectrum. The corresponding proton exchange membranes (PEMs) were fabricated by solution casting method. The effect of temperature on properties of sulfonated polysulfones PEMs including water uptake, swelling ration and proton conductivity was mainly explored. The result show that the water uptake, swelling ratio and proton conductivity of sulfonated polysulfones PEMs increased with the addition of temperature because the movement ability of sulfonic acid group at the end of side chain enhanced. Compared with sulfonated aromatic polymers PEMs, the APS-NS PEMs shows excellent dimensional stability at high water sorption since the APS-NS could form obvious phase-separation structure by locating the sulfonic acid group far away from main chains of polysulfone. The water uptake of APS-NS-4 PEMs whose bonding amount of sulfonic group 1.55mmol/g were up to 29.2% at 25°C and 42.8% at 85°C, but the corresponding swelling ratio were only 23.6% at 25°C and 53.3% at 85°C, much lower than Nafion115 PEM at the same condition. The proton conductivity of APS-NS-4 PEMs was up to 0.084 S/cm at 25°C, meeting the practical requirement of proton exchange membrane fuel cells for PEMs.

Key words: Polysulfones; Naphthalenesulfonic acid; Water uptake; Proton conductivity; Dimensional stability