

• 研究简报 •

## 质子交换膜用磺化聚芳醚的合成与性能研究

王 雷<sup>\*,a</sup> 孟跃中<sup>b</sup> 高春梅<sup>c</sup> 朱光明<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 深圳市特种功能材料重点实验室 深圳大学材料学院 深圳 518060)

(<sup>b</sup> 中山大学理工学院 能源与环境材料研究所 广州 510275)

(<sup>c</sup> 中国科学院广州化学所 广州 510650)

**摘要** 合成了一种用于质子交换膜的新型磺化聚芳醚。由于特殊单体结构的设计,在聚合物主链上引入取代基对主链进行保护,用氯磺酸直接磺化方法在聚芳醚高分子侧基上引入磺酸功能基,实现了聚合物磺化结构的可控定位合成,得到了稳定性较好的磺化聚芳醚。用溶液浇膜法制备了质子交换膜,考察了质子交换膜的各种性能。结果表明,这种膜具有良好的成膜性,水解性稳定性和优异热稳定性,5%的热失重温度为 362.3 °C。氧化稳定性在 80 °C 的 Fenton's 试剂(3%的过氧化氢和 2 mg/L 的 FeSO<sub>4</sub>)中进行,膜在 69 min 时才开始变碎,表现出良好的氧化稳定性。

**关键词** 磺化; 磺化聚芳醚; 质子交换膜; 氧化稳定性

## Synthesis and Properties of Sulfonated Poly(arylene ether) for Proton Exchange Membrane

WANG, Lei<sup>\*,a</sup> MENG, Yue-Zhong<sup>b</sup> GAO, Chun-Mei<sup>c</sup> ZHU, Guang-Ming<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University and Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060)

(<sup>b</sup> Institute of Energy & Environment Materials, School of Physics & Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

(<sup>c</sup> Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

**Abstract** Novel sulfonated poly(arylene ether) containing triphenyl moieties as polymer electrolytes for fuel cell application was successfully synthesized. The sulfonic acid function was only attached at the *para* positions on the pendant phenyl rings due to the novel sulfonated poly(arylene ether) structures designed. The sulfonated polymers are very soluble in common organic solvents, such as dimethyl sulfoxide, *N,N*-dimethylacetamide, and can be readily cast into tough and smooth films from solutions. The membrane exhibited very high hydrolytic stability (>7 d) and the polymer is a thermostable polymer with 5% weight loss temperature of about 362.3 °C. The membrane also shows excellent oxidative stabilities in Fenton's reagent (2 mg/L FeSO<sub>4</sub> in 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

**Keywords** sulfonation; sulfonated poly(arylene ether); proton exchange membrane; oxidative stability

质子交换膜燃料电池作为一种很有前途的能源技术,已越来越引起人们的关注。作为质子交换膜燃料电池的关键部件质子交换膜的研究,一直是人们研究的一个热点<sup>[1~5]</sup>。目前,国际上通用的质子交换膜是杜邦公

司的 Nafion 膜,但它有一个致命的缺点,就是价格特别昂贵(600~800 美金/平方米)。因此,世界主要发达国家和大公司都在致力于低成本的质子交换膜的研究。

聚芳醚是一种性能优良的工程塑料,具有优良的热

\* E-mail: wangleid1977@yahoo.com.cn

Received November 23, 2006; revised May 25, 2007; accepted June 16, 2007.

广东省粤港关键领域重点突破重大项目(No. 2004A11004004)资助项目。

学性能、高的机械强度和良好的化学稳定性等优点. 对聚芳醚进行磺化来制备价格低廉的质子交换膜是人们研究的热点<sup>[6-11]</sup>. 主要方法有两种: 一是对已有的聚合物进行磺化; 二是先对二氟单体进行磺化, 然后与双酚单体聚合, 制备磺化聚芳醚. 但是, 这些磺化的聚芳醚制备的质子交换膜装入燃料电池后, 膜材料只能运行较短的时间, 这可能是由于氧化和水解的共同作用. 通常, 当磺酸基在主链苯环上时, 由于磺酸基的影响, 聚合物易于在主链的醚键上发生降解.

本文从分子设计角度出发, 合成了一种双酚单体<sup>[12]</sup>, 通过聚合反应并最终制备了磺酸基在侧链上的质子交换膜. 由于特殊结构的设计, 制备的这种质子交换膜具有好的水解稳定性和高的氧化稳定性, 有望成为目前价格昂贵的 Nafion 膜的替代品.

## 1 实验部分

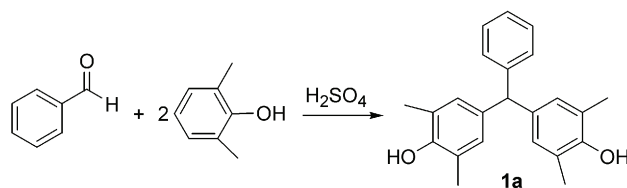
### 1.1 化学药品和试剂

苯甲醛, 2,6-二甲基苯酚从 Aldrich 公司购得, 未经纯化直接使用. 硫酸(98%)、甲醇、乙醇、石油醚、二甲亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、浓盐酸、氢氧化钾为国产分析纯溶剂, 使用前未经处理. 甲苯使用前用钠丝干燥 24 h, *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)使用前用 4 Å 的分子筛进行干燥过夜. 无水碳酸钾使用前在真空烘箱中 200 °C 下干燥 5 h.

### 1.2 单体合成

#### 1.2.1 双酚单体 **1a** 的合成

按 Scheme 1 的步骤, 将 4.24 g (0.04 mol) 苯甲醛和 14.64 g (0.12 mol) 2,6-二甲基苯酚加入一个装有回流冷凝管的 50 mL 三口烧瓶中, 以 6 g (60%) 硫酸作催化剂, 并加入 20 mL 甲苯作溶剂. 氮气保护下, 恒温在 50~60 °C 搅拌回流 20 h. 冷却至室温, 用沙芯漏斗过滤, 并用少量的甲苯和水洗涤滤渣几次, 得到粉红色的固体. 用甲醇和水的混合溶剂重结晶两次, 得到了很纯的单体 8.49 g, 产率为 63.9%. M.p.: 159~160 °C, 核磁表征与质谱结果如下: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 2.178 (s, 12H), 3.821 (s, 2H), 5.292 (s, 1H), 6.709 (s, 4H),



图式 1 单体 **1a** 的合成

Scheme 1 Synthesis of monomer **1a**

7.093~7.284 (m, 5H); MS (70 eV) *m/z* (%): 39, 65, 77, 91, 127, 152, 165, 181, 255, 317 (100), 332 (*M*<sup>+</sup>).

#### 1.2.2 1,4-二(4-氟苯甲酰基)苯 **1b** 的合成

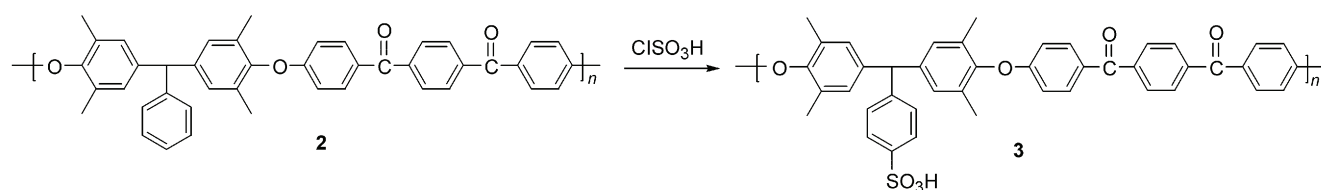
向 250 mL 的三颈烧瓶中加入对苯二甲酰氯 40.6 g (0.20 mol), 氟苯 192.0 g (2.00 mol) 机械搅拌下, 慢慢分批加入 AlCl<sub>3</sub> 66.22 g (0.496 mol), 保持室温. 然后升温到 75 °C 保持 4~5 h. 停止加热, 冷却到室温, 将其倒入大量的 HCl 水溶液中, 有白色的沉淀析出, 过滤, 得到白色的固体, 用甲苯(或者用邻二氯苯)重结晶得纯固体 41.3 g, 产率为 64.1%. <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 7.15~7.24 (d, 4H), 7.81~7.91 (m, 8H); MS (70 eV) *m/z* (%): 50, 75, 95, 123 (100), 144, 170, 199, 227, 322 (*M*<sup>+</sup>).

### 1.3 含三个苯环的聚合物 **2** 的合成

将 1 mmol 双酚单体 **1a**, 1 mmol 活化二氟单体 **1b**, 1.5 mmol 无水碳酸钾, 5 mL 甲苯和 2.5 mL 的 DMAc, 加入三口烧瓶中. 氮气保护下, 升温到 140 °C, 磁力搅拌下保持 4 h, 蒸出其中的甲苯, 带出产生的水, 然后升温到 170 °C, 反应 4 h. 用 DMAc 稀释, 冷却到室温, 将其滴入加入少量 HCl 的甲醇中, 过滤, 干燥. 用氯仿溶解, 放置 6 h, 过滤, 浓缩, 滴入甲醇中, 过滤, 干燥, 得白色絮状固体 **2**, 产率为 92.4%. 核磁表征如下: <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 2.08 (s, 12H, 4CH<sub>3</sub>), 5.43 (s, 1H, CH), 6.82~6.86 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.06~7.34 (m, 4H, 2C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.75~7.82 (m, 8H, 2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

### 1.4 含三个苯环的磺化聚合物的合成

将 1 mmol 的聚合物 **2** 加入到 250 mL 的单口烧瓶中, 加入 100 mL 二氯甲烷使其溶解, 逐滴滴入 6 mL 氯磺酸 (1 mol/L) 的二氯甲烷溶液, 搅拌反应 5 h, 有棕色沉



图式 2 聚合物 **2** 的磺化

Scheme 2 Sulfonation of polymer **2**

淀生成, 倾出二氯甲烷, 用 10 mL 正己烷洗涤两次, 加入 10 mL DMSO, 搅拌 1~2 h 使其溶解, 加入 40 mL 3 wt% 的氢氧化钠溶液, 搅拌 6 h, 再加入 100 mL 10 wt% 的盐酸水溶液, 反应 5 h 以上, 渗析、蒸干。

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz)  $\delta$ : 2.03 (s, 12H), 5.57 (s, 1H), 6.90 (d,  $J=7.9$  Hz, 4H), 6.99 (s, 4H), 7.17 (d,  $^3J=7.4$  Hz, 2H), 7.57 (d,  $^3J=7.4$  Hz, 2H), 7.80~7.81 (m, 8H). Anal. calcd for  $(\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O})_n$  (748.81) $_n$ : C 68.91, H 5.34, S 4.27; found: C 68.79, H 5.47, S 4.15.

## 1.5 膜的制备

将 0.6 g 磺化聚合物溶于 10 mL 的 DMAc 溶液中, 过滤。滤液放置在表面皿中, 加热到 60 °C 蒸去部分溶剂, 待溶液变粘后, 倒到玻璃片上, 保持 60 °C 蒸干溶剂。冷却到室温后, 用刀片小心地将膜刮下, 放入 60 °C 的甲醇中浸泡 4 h 除去剩余的溶剂, 然后在 1 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸中浸泡 24 h, 使其质子化。用去离子水冲洗几次并浸泡 6 h, 在真空烘箱中, 120 °C 下干燥 24 h, 待用。

## 1.6 性能表征

### 1.6.1 聚合物的本体粘度( $\eta_{\text{inh}}$ )

在 30 °C 下, 用乌氏粘度计测得, 溶剂为 DMAc, 聚合物浓度为 0.5 g/dL。由一点法测定, 计算公式如下:

$$\eta_{\text{inh}} = (t - t_0) / Ct_0$$

单位为 dL/g,  $C=0.5$  g/dL,  $t_0$  为纯溶剂在乌氏粘度计中的流出时间,  $t$  为浓度为 0.5 g/dL 的聚合物溶液在乌氏粘度计中的流出时间。

### 1.6.2 热稳定性测试

在 Seiko 热重/差热分析仪(TGA/DTA, 型号 SSC/5200)上进行热失重分析(TG), 样品在氮气中(200 mL/min)从室温加热到 180 °C 并恒温 20 min 以除去吸收的水分, 然后原位冷却至室温, 再升温扫描至 600 °C, 升温速率为 20 °C/min。

### 1.6.3 抗氧化性和抗水解性测试

膜的抗氧化性在 Fenton's 试剂中进行 (Fenton's 试剂为 3% 的过氧化氢和 2 mg/L 的  $\text{FeSO}_4$ ), 将 1 cm 长和 0.2 cm 宽的膜放入 80 °C Fenton's 试剂中, 看样品开始变碎的时间和彻底溶解的时间。膜的水解稳定性, 是通过将膜样条在沸水中煮沸, 测试变碎的时间来表征。

### 1.6.4 质子传导性能测试

采用二电极法, 将频响分析仪(Solartron1255B)与 1287 智能化恒电位仪相连接, 频率范围 1 Hz~1 MHz, 扰动交流电压  $\pm 5$  mV。从交流阻抗谱图与 x 轴在高频端的截距可以读出膜的电阻  $R$  ( $\Omega$ ), 根据膜的厚度  $L$  (cm)

和面积  $A$  (cm<sup>2</sup>) 计算出膜的电导率  $\sigma$  (S/cm) ( $R=L/\sigma A$ )。

## 2 结果和讨论

### 2.1 磺化聚合物 3 的合成

本文从分子设计的角度出发, 设计合成了双酚单体 **1a**, 通过亲核取代合成了侧链上有甲基保护基的聚合物 **2**, 使制备的聚合物 **3** 的磺酸基接在侧链苯环上, 磺酸基对主链的影响小, 从而保证了质子交换膜的氧化稳定性和水解稳定性。在 DMAc 中测的黏度为 0.58 dL/g 且得到了光滑柔韧的膜, 表明合成了高分子量的聚合物。对比图 1 中的聚合物 **2** 和 **3** 的核磁共振谱图可以看出, **2** 中 f 位置的氢在 **3** 中消失了, **2** 中 g 位置的氢在 **3** 中向低场移动到  $\delta=7.56\sim 7.58$  处, 证明磺化反应发生在侧链苯环上, 通过元素分析结果进一步证明, 磺化度为每个单元上一个磺酸基。反应过程中必须注意, 氯磺酸对水特别敏感, 少量的水可能消耗大量的氯磺酸, 从而使反应比例失调, 所以烧瓶必须彻底干燥, 溶剂氯仿或二氯甲烷在使用前用无水氯化钙干燥 24 h 以上。另外, 氯磺酸滴的要尽量慢, 因为如果氯磺酸滴的太快, 会使局部的聚合物磺化, 磺化聚合物不溶于氯仿或二氯甲烷, 马上析出, 同时包夹部分的未磺化的聚合物同时析出, 使磺化不完全。

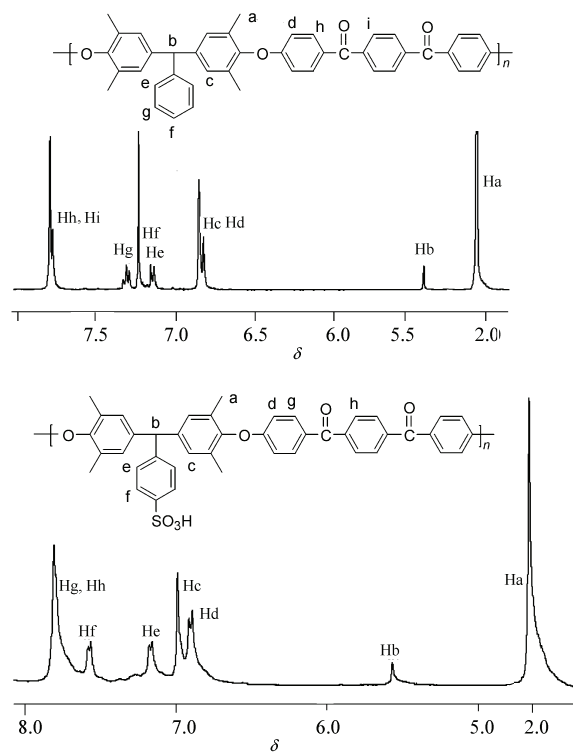


图 1 聚合物 **2** 和 **3** 的核磁  
Figure 1  $^1\text{H}$  NMR spectra for polymers **2** and **3**

## 2.2 膜性能的表征

从图 2 可见, 未磺化的聚合物有更高的热稳定性, 5%的热失重为 453.1 °C, 而磺化的聚合物的 5%的热失重为 362.3 °C. 磺化聚合物有两个热失重峰, 第一个在 300 °C 开始, 到 420 °C 结束, 这主要是磺化聚合物的磺酸基的失重峰, 大约在 450 °C 左右出现第二个失重, 这主要是聚芳醚主链的失重.

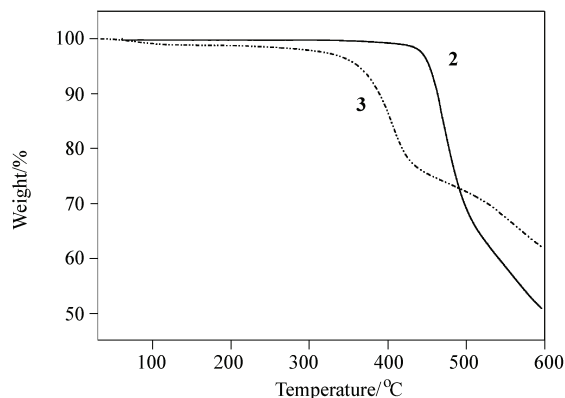


图 2 聚合物 2 和 3 的热失重曲线  
Figure 2 TGA curves of polymers 2 and 3

抗氧化性测试在 80 °C 的 Fenton's 试剂中进行, 用聚合物 3 制备的膜在 69 min 时才开始变碎, 119 min 彻底溶解, 证明我们制备的膜具有高的氧化稳定性. 抗水解性能测试是把样品膜放入 100 °C 的水中, 7 d 后取出, 膜样品仍保持其原有的韧性和强度, 表明此种膜具有优异的水解稳定性.

用磺化聚合物 3 制备的质子交换膜具有较高的吸水性, 80 °C 下吸水性达到 36.9%. 但具有相对较低的质子

导电性, 在 80 °C, 100% 的相对湿度下, 测得的膜的导电性为  $4.3 \times 10^{-3}$  S/cm, 略低于燃料电池质子交换膜所需要的要求 ( $10^{-2}$  S/cm), 需进一步进行改性研究.

## References

- 1 Steele, B. C. H.; Heinzel, A. *Nature* **2001**, *414*, 345.
- 2 Service, R. F. *Science* **2004**, *303*, 29.
- 3 Qing, S. B.; Huang, W.; Yan, D. Y. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 677 (in Chinese).  
(卿胜波, 黄卫, 颜德岳, 化学学报, **2005**, *63*, 677.)
- 4 Wang, L.; Meng, Y. Z.; Wang, S. J.; Shang, X. Y.; Li, L.; Hay, A. S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3151.
- 5 Kong, L. H.; Xiao, M.; Wang, L.; Meng, Y. Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2006**, *27*, 1141 (in Chinese).  
(孔令环, 肖敏, 王雷, 孟跃中, 高等学校化学学报, **2006**, *27*, 1141.)
- 6 Zhong, S. L.; Liu, C. G.; Dou, Z. Y.; Li, X. F.; Zhao, C. J.; Fu, T. Z.; Na, H. *J. Membr. Sci.* **2006**, *285*, 404.
- 7 Wang, F.; Hickner, M.; Ji, Q.; Harrison, W.; Mechem, J.; Zawodzinski, T. A.; McGrath, J. E. *Macromol. Symp.* **2001**, *175*, 387.
- 8 Wang, L.; Meng, Y. Z.; Wang, S. J.; Hay, A. S. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1779.
- 9 Guang, R.; Dai, H.; Li, C. H. *J. Membr. Sci.* **2006**, *277*, 148.
- 10 Xing, P.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D.; Mikhailenko, S. D.; Wang, K.; Kaliaguine, S. *J. Membr. Sci.* **2004**, *229*, 95.
- 11 Chen, Y. L.; Meng, Y. Z.; Hay, A. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3564.
- 12 Ge, X. C.; Xu, Y.; Xiao, M.; Meng, Y. Z.; Hay, A. S. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1206.

(A0611239 LU, Y. J.)