

含磺酸钠基杂萘联苯聚芳醚酮酮质子交换膜材料的研制

张守海 韩铁民 杨大令 蹇锡高

大连理工大学高分子材料系, 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 116012

关键词: 磺化 二氮杂萘酮 聚醚酮酮 质子交换膜

质子交换膜燃料电池因其能量转换效率高、无污染、无腐蚀等优点, 成为最有前途的清洁能源。质子交换膜是燃料电池的核心部分^[1], 其性能直接影响燃料电池的工作性能。到目前为止, 商业化的质子交换膜主要为全氟磺酸膜。尽管全氟磺酸膜具有优异的质子传导性和抗氧化性, 但全氟离子膜非常昂贵, 阻醇性差, 且高温下质子传导性能差。目前, 国内外质子交换膜的研究热点是研究价格低廉, 质子传导率高, 热稳定性好, 且甲醇渗透率低的非氟质子交换膜。由于磺化聚芳醚酮类聚合物具有优良的热稳定性、机械性能和足够的质子传导性, 有望在质子交换膜领域得到广泛应用。国内外很多研究组对聚芳醚酮的直接磺化和由磺化单体合成含磺酸基聚芳醚酮, 并对磺化聚芳醚酮质子交换膜进行了研究^[2-4]。

本文以 1,4-二(4-氟代苯甲酰基)苯(BFBB)、磺化 1,4-二(4-氟代苯甲酰基)苯(SBFBB)与 4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮类双酚(DHPZ)进行直接亲核缩聚, 合成了具有不同磺化度的含磺酸钠基杂萘联苯聚芳醚酮酮。反应式如下:

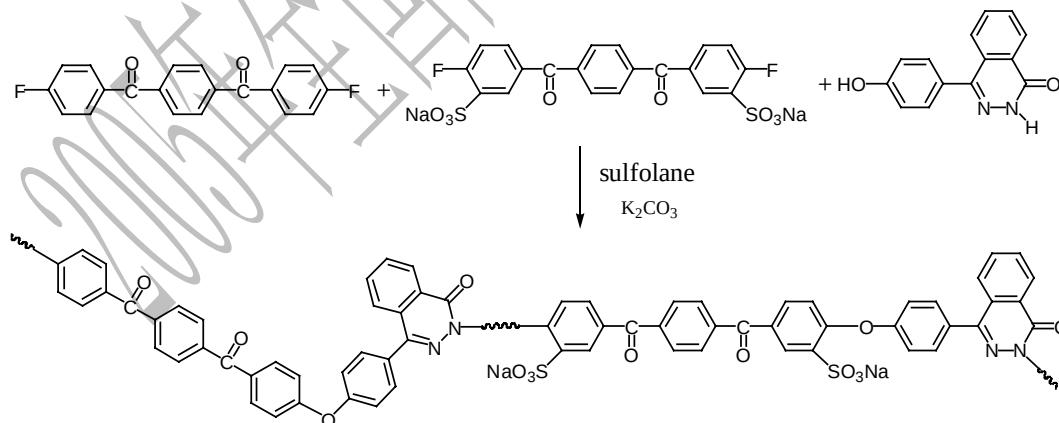


表 1 列出了 SPPEKK 的特性粘度和 5%热失重温度。由表可知, 随磺化单体

含量增加，SPPEKK 的特性粘度和热失重温度均下降。

表 1 聚合物的特性粘度、热失重温度

Polymer	BFBB mmol	SBFBB mmol	DHPZ mmol	η dl/g	$T_{5\%}$ °C
SPPEKK0	10	0	10	6.30	503
SPPEKK50	5	5	10	3.04	486
SPPEKK90	1	9	10	2.32	471

图 1 为 SPPEKK50 的红外光谱图。图中 1658cm^{-1} 为羰基特征吸收峰， 1589cm^{-1} 、 1508cm^{-1} 、 1477cm^{-1} 为苯环骨架振动吸收峰。 1250cm^{-1} 处为 C-O 键的吸收峰振动峰。在 1026cm^{-1} 和 1083cm^{-1} 处出现强吸收峰，而这正是磺酸基的特征谱带，说明成功地合成了含磺酸基的聚醚酮酮。

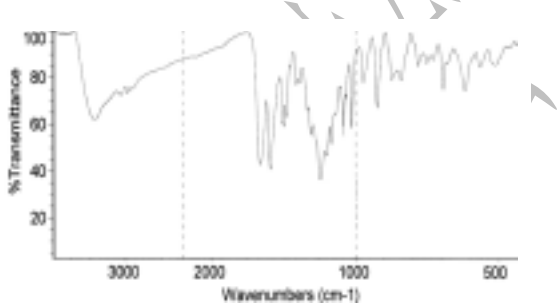


图 1 IR spectrum of SPPEKK50

图 2 和图 3 分别为 PPEKK 和 SPPEKK50 的核磁共振谱。图 2 在 7.1~7.3ppm、7.7 ppm、7.8~8.0ppm 和 8.64ppm 处出现了四组信号峰。图 3 在 7.0~7.4ppm、7.6~8.04ppm 和 8.28~8.5ppm 处出现了三组信号峰。图 3 中由于强吸电的磺酸钠基团存在，使得与磺酸钠相邻的氢的电子云密度减弱，使吸收峰移向低场，化学位移值升高。

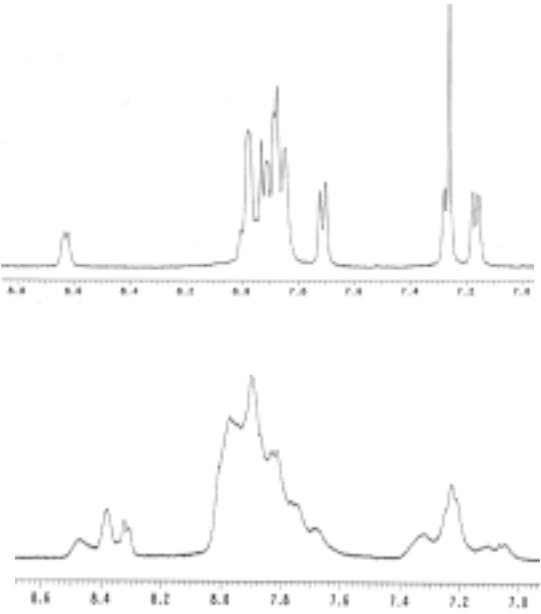


图 3 ^1H -NMR spectrum of SPPEKK50

SPPEKK 可溶解于 DMAc、NMP 等溶剂中，且随着磺酸基含量的增加，SPPEKK 在 DMSO、DMF、乙二醇甲醚中的溶解性增加，而在氯仿中溶解性下降。

以 N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂，制备了含磺酸钠基杂萘联苯聚芳醚酮酮均质膜，

均质膜具有较高的强度和韧性，SPPEKK 的拉伸强度基本是随着磺化度的增加而降低，SPPEKK50 的拉伸强度仍可达 59.4MPa。

表 2 为 SPPEKK 在室温和 80℃下的吸收率和溶胀率。由表 2 可以看出，在室温和 80℃下，所有的 SPPEKK 的含水率和溶胀率都随磺化度增加而增加，而且磺化度越大二者增加的也越快。

表 2 SPPEKK 的吸水率和溶胀率

聚合物	室 温			80℃		
	吸水率 (%)	溶胀率 (%)		吸水率 (%)	溶胀率 (%)	
		长度	宽度		长度	宽度
SPPEKK0	5.71	0.6	0.97	2.28	0.67	1.37
SPPEKK10	5.54	0.933	1.03	3.25	1.65	1.17
SPPEKK30	11.0	1.9	2.27	6.35	1.93	2.33
SPPEKK50	23.44	3.07	3.33	29.08	4.43	2.68

参考文献

- 1 Kerres J A, Journal of Membrane Science 2001, 185 : 3
- 2 Lei Li, Jun Zhang, Yuxin Wang, Journal of Membrane Science, 2003, 226 : 159
- 3 Peixiang Xing, Gilles P. Robertson, Michael D. Guiver, Macromolecules, 2004, 37 : 7960
- 4 李先锋, 那辉, 陆辉, 高等学校化学学报, 2004, 25 (8) : 1563

Preparation of poly(phthalazinone ether ketone ketone) containing sodium sulfonate for proton exchange membrane materials

ZHANG Shouhai HAN Tiemin YANG Daling JIAN Xigao

Polymer Science & Material, Dalian University of Technology, Dalian 116012

Abstract Poly(phthalazinone ether ketone ketone) containing sodium sulfonate groups (SPPEKK) were synthesized *via* direct polymerization from 1,4-bis(3-sodium

sulfonate-4-fluorobenzoyl)benzene, 1,4-bis(3-sodium sulfonate-4-fluorobenzoyl)benzene and 4-(4-hydroxyphenyl)-1-phthalazinone. The structures of polymers were characterized with FT-IR and ^1H -NMR. With increase of sulfonated monomer content, the intrinsic viscosities and the temperature of 5% weight loss decrease. The proton exchange membranes were prepared from SPPEKK with NMP as solvent. The strength of SPPEKK50 was up to 59.4Mpa. The water uptake and swelling ratio increased with the sulfonated monomer content both at room temperature and 80°C.

Keywords: sulfonation phthalazinone poly(ether ketone ketone) proton exchange membrane