

三元共聚聚酰亚胺质子交换膜的制备及性能

魏馨雨, 翟凤霞, 魏恺颀, 赵世成*

(上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

摘要: 为了开发具有高质子传导性的新型质子交换膜, 本文选择了双(4-氨基苯氧基)联苯-3, 3'-二磺酸(BAPBDS)、4, 4'-二(4-氨基苯氧基)联苯(BAPB)和1, 4, 5, 8-萘四甲酸酐(NTDA)三种单体, 通过控制磺化单体与非磺化单体的比例和聚合方式, 分别制备了聚酰亚胺的无规共聚物和嵌段共聚物, 并对其导电性、拉伸性能和化学稳定性进行了表征。结果表明, 无规共聚物膜和嵌段共聚物膜的电导率都随温度升高而增大, 在80℃时分别达到了0.089 S/cm和0.129 S/cm, 嵌段共聚物膜显示出更好的导电性能。这可能是由于其亲疏水相分离, 建立起更多促进质子传输的离子通道所致。但是, 无规共聚物膜在80℃水中浸泡可以达到3 000 h不破裂, 而相同磺化度的嵌段共聚物膜只能保持1 500 h不破裂。同时无规共聚物膜和嵌段共聚物膜在常温下拉伸强度分别为49 MPa和14 MPa, 断裂伸长率分别为29%和23%。综上所述, 无规共聚物膜虽然其质子电导率低于嵌段共聚物膜, 但其展示出更好的耐水解稳定性和机械性能, 研究结果能够为高性能聚酰亚胺质子交换膜的设计制备提供指导。

关键词: 聚酰亚胺; 嵌段共聚; 质子交换膜

中图分类号: TQ028; O63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0040-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.005

质子交换膜燃料电池(PEMFCs)因其高效且环境友好的优点而被认为是一种很有前途的能量转换装置^[1]。质子交换膜(PEM)是PEMFCs的核心部件, 应具有高质子导电性、对燃料和氧化剂的低渗透性、良好的机械性能和化学稳定性。

目前商业化应用最广泛的PEM是由杜邦公司生产的Nafion系列膜, 这是一种全氟磺酸膜(PFSA)^[2]。它能够提供良好的质子导电性, 并且其化学和机械稳定性较好, 综合性能优异^[3-5], 但是, PFSA也表现出极大的局限性, 其生产成本低、燃料渗透性高, 在高温或低湿条件下性能下降明显。因此, 近年来人们致力于开发其他种类的PEM用以替代PFSA, 例如, 磺化聚醚醚酮(SPEEK)、磺化聚

醚酮(SPEK)、磺化聚芳醚酮(SPES)、磺化聚苯并咪唑(SPBI)、磺化聚酰亚胺(SPI)^[6-13]等磺化芳香族聚合物。其中, 磺化聚酰亚胺(SPI)因其出色的热稳定性和机械性能而备受关注^[13], 但具有高质子交换容量的SPI膜在高湿度条件下极易溶胀水解, 使其机械性能下降。因此, 开发一种既具有较高质子电导率又保持良好耐水解性能和机械性能的聚酰亚胺质子交换膜成为了研究的重点。

本文选择了双(4-氨基苯氧基)联苯-3, 3'-二磺酸(BAPBDS)、4, 4'-二(4-氨基苯氧基)联苯(BAPB)和1, 4, 5, 8-萘四甲酸酐(NTDA)3种单体, 通过控制磺化单体与非磺化单体的比例和聚合方式, 分别制备了聚酰亚胺的无规共聚物和嵌段共

收稿日期: 2024-11-28; 修改稿收到日期: 2025-02-14

第一作者简介: 魏馨雨(2001-), 女, 安徽宣城人, 硕士研究生, 从事磺化聚酰亚胺复合膜的研究。* 通讯作者, E-mail: zhaosc@ecust.edu.cn

引用本文: 魏馨雨, 翟凤霞, 魏恺颀, 等. 三元共聚聚酰亚胺质子交换膜的制备及性能[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 40-47.

Citation: Wei X Y, Zhai F X, Wei K J, *et al.* Preparation and properties of ternary copolyimide proton exchange membranes [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 40-47.

聚物,并对它们的结构、质子传导性、机械性能以及化学稳定性进行表征,从而探究不同磺化度和不同共聚物结构对质子交换膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

间甲酚,99.9%,北京百灵威科技有限公司;苯甲酸,分析纯,北京百灵威科技有限公司;甲醇,分析纯,北京伊诺凯科技有限公司;1,4,5,8-萘四甲酸酐(NTDA),98%(质量分数),北京百灵威科技有限公司,使用前在130℃下真空干燥;4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯(BAPB),98%(质量分数),上海新铂化学技术有限公司,使用前在130℃下真空干燥;三乙胺(TEA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水由Mili Q系统制备;双(4-氨基苯氧基)联苯-3,3'-二磺酸(BAPBDS),合成方法参照文献[14]。

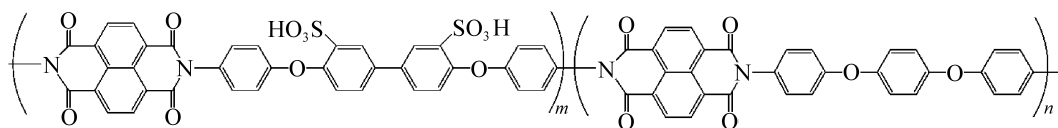
1.2 实验仪器与设备

傅里叶红外光谱仪(FTIR),ThermoFisher公司;核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;原子力显微镜,Bruker Dimension ICON;扫描电子显微镜,No-

va NANOSEM-450 scanning electron microscope (FEI, USA);气相色谱分析仪,美国安捷伦公司;热重分析仪,美国Perkin Elmer STA6000;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;电子万能试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 NTA-BAPBDS/BAPB 无规共聚型聚酰亚胺的制备

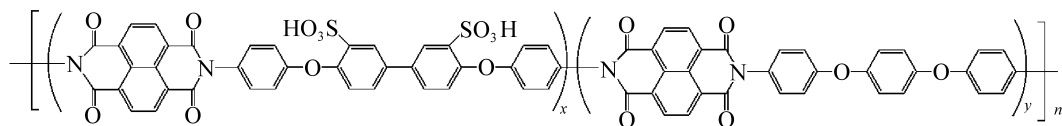
在二胺与二酐单体物质的量的比为1:1的条件下,调控两种二胺单体物质的量的比(BAPBDS/BAPB=3/1,4/1)来改变聚合物磺化度。以BAPBDS/BAPB=3/1为例,在充分干燥的三颈烧瓶中加入BAPBDS 1.618 g(3 mmol),氮气氛围下加入12 mL 间甲酚,1.04 mL 三乙胺,常温下搅拌40 min至BAPBDS完全溶解,再加入BAPB 0.375 g(1 mmol),NTDA 1.094 g(4 mmol),苯甲酸 0.52 g。搅拌0.5 h后升温至80℃,在此温度下反应4 h,再升温至180℃继续反应20 h。待反应体系逐渐冷却后,倒入200 mL 丙酮中,充分搅拌以除去溶剂和催化剂。抽滤,收集深褐色滤饼,在130℃下真空干燥备用。无规共聚型聚酰亚胺结构式如下:



1.4 NTAI-BAPBDS/BAPB 嵌段共聚型聚酰亚胺的制备

在二胺与二酐单体物质的量的比为1:1的条件下,调控两种二胺单体物质的量的比(BAPBDS/BAPB=3/1,4/1)来改变聚合物磺化度。分别在两只充分干燥的三颈烧瓶(a、b)中加入BAPBDS与BAPB,氮气氛围下加入12 mL 间甲酚,a烧瓶中需再加入1.04 mL 三乙胺,a、b两烧瓶在常温下搅拌

40 min至单体溶解后,同时加入NTDA与苯甲酸。搅拌0.5 h后升温至80℃,反应4 h,再升温至180℃继续反应20 h。反应完成后,将a烧瓶中混合物倒入b烧瓶,氮气氛围下保持在80℃反应4 h后升温至180℃继续反应20 h。待反应体系逐渐冷却后,倒入200 mL 丙酮中充分搅拌以除去溶剂和催化剂。抽滤,收集深褐色滤饼,在130℃下真空干燥备用。嵌段共聚型聚酰亚胺结构式如下:



1.5 磺化聚酰亚胺薄膜的制备

称取一定质量聚合物溶解于间甲酚中,配置成质量分数约为5%的聚合物溶液,在玻璃板上流延成膜,在80℃下真空干燥8 h,得到聚合物膜。将该膜浸泡于乙醇中24 h去除多余溶剂,然后再浸泡于

1 mol/L 盐酸中质子交换72 h,用去离子水冲洗至中性,真空干燥后得到磺化聚酰亚胺质子交换膜。根据磺化单体与非磺化单体的比例不同,将无规共聚聚酰亚胺膜命名为BB(3:1)、BB(4:1),将嵌段共聚聚酰亚胺膜命名为BB(3:1)-s和BB(4:1)-s。

1.6 测试与表征

1.6.1 NMR 和 FTIR

通过核磁共振氢谱分析磺化单体 BAPBDS 的结构,使用德国布鲁克公司的 Ascend 600 型核磁共振波谱仪对其进行表征,测试时以二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂。

通过红外光谱分析聚酰亚胺是否成功合成,使用 Thermo Nicolet 8700 型号的傅里叶红外光谱仪在 $4\,000\sim600\text{ cm}^{-1}$ 的扫描范围内应用衰减全反射(ATR)模式测试薄膜样品的红外吸收光谱。

1.6.2 AFM 和 SEM

原子力显微镜(AFM)通过检测探针与样品之间的相互作用力来表征样品的表面结构及性质。在轻敲模式下,可以得到相图,表征样品的组分、硬度、黏弹性质等。使用带有控制器的多模式扫描探针原子力显微镜对膜的表面形貌进行观察。

扫描电子显微镜(SEM)可以高分辨率观察固体样品的表面微纳结构,通过 Nova NANOSEM-450 对膜的表面形态进行观察。

1.6.3 TG

热重分析(TG)是检测制备膜热稳定性的非常有效的方式。通过热重分析来测试材料在升温过程中产生的一系列变化,膜样品的测试温度为 $30\sim800\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.6.4 离子交换容量测试

PEM 的离子交换容量(IEC, meq/g)表示每克聚合物中所含磺酸基团数量。理论 IEC 值通过聚合物中磺化二胺单体与非磺化二胺单体的质量比来计算,实际 IEC 值通过滴定法测定。将完全干燥后的质子形式的样品膜在 1 mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡 72 h,取出样品膜并冲洗,以酚酞为指示剂, 0.1 mol/L NaOH 溶液滴定浸泡液及洗涤液。通过 NaOH 溶液的消耗量来计算膜的 IEC。实际 IEC 值按下式计算:

$$\text{IEC} = \frac{V_c}{m} \times 1\,000 \quad (1)$$

式中: V 为滴定时 NaOH 溶液的消耗量, mL; c 为 NaOH 溶液浓度, mol/L; m 为质子交换膜质量, g。

1.6.5 吸水度和尺寸变化

吸水度是表示膜的吸水能力的一个重要参数。膜样品被裁剪为相同尺寸的样条。测试前,所有样品需放置于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中干燥完全,此时记录样品质量及尺寸。将样品浸泡于 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中 5 h,然后

测量样品的质量及尺寸。吸水度(WU)按下式计算:

$$\text{WU} = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_s 为样品浸泡后拭干水分的质量, g; W_d 为样品完全干燥状态下的质量, g。

将固定尺寸的膜浸泡在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中 8 h,计算其厚度方向(Δt_c)和径向方向(Δl_c)的尺寸变化。

1.6.6 质子电导率

使用自制模具以及电化学工作站对完全湿润状态下膜的质子电导率进行测量。将膜样条(长 \times 宽 $=2\text{ cm}\times1\text{ cm}$)在室温下浸泡在去离子水中 24 h,然后在不同温度下测试其电阻。质子电导率(σ , S/cm)由以下公式计算:

$$\sigma = \frac{d}{twR} \quad (3)$$

式中: d 为两个电极之间的距离, cm; t 为待测膜的厚度, μm ; w 为待测膜的宽度, cm; R 为阻抗系数测定值, Ω 。

1.6.7 化学稳定性

膜的氧化稳定性通过浸泡在芬顿试剂中的时间来判断。取一定大小的膜样品烘干后,浸泡在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的芬顿试剂($10\%\text{ H}_2\text{O}_2$, 3 mg/L FeSO_4)中,观察并记录膜开始溶解以及完全溶解所消耗的时间。

将膜浸泡在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中以测试 PEM 的耐水解稳定性,观察并记录膜失去机械性能的时间。

1.6.8 拉伸性能

通过电子万能试验机测试膜样品的拉伸强度和断裂伸长率。将厚度为 $45\sim55\text{ }\mu\text{m}$ 的膜裁剪成长 \times 宽为 $5\text{ cm}\times1\text{ cm}$ 的样条,拉伸速度为 2 mm/min 。

1.6.9 甲醇渗透率测试

在扩散池中进行甲醇渗透率测试,将膜夹在 A、B 两室之间,在 A 室中加入 100 mL 浓度为 5 mol/L 的甲醇溶液,在 B 室中加入等体积去离子水,连续搅拌两室中的溶液,采用气相色谱仪对不同时间 B 池内甲醇浓度进行测试。甲醇渗透率(P , cm^2/s)由以下公式计算:

$$P = \frac{L \times V_B \times c_B}{A \times c_A \times \Delta t} \quad (4)$$

式中: L 为待测膜的厚度, cm; V_B 为去离子水体积, cm^3 ; c_B 为水室中甲醇浓度, mol/L; A 为膜的横截面积, cm^2 ; c_A 为甲醇溶液初始浓度, mol/L; Δt 为采样间隔时间, s。

质子交换膜的选择性 $[S, (S \cdot s)/\text{cm}^3]$ 由以下公式计算:

$$S=\frac{\sigma}{P}$$
 (5)

式中: σ 为膜的质子电导率, S/cm ; P 为甲醇渗透率, cm^2/s 。

2 结果与讨论

2.1 核磁共振氢谱和红外光谱分析

磺化二胺单体 BAPBDS 的核磁谱图如图 1(a) 所示。7.41 处出现的特征峰对应的是磺酸基中的氢,7.97、6.77、6.68 和 6.60 处的特征峰对应的都是 BAPB 苯环上的氢,说明 BAPBDS 成功合成。

红外光谱是分析有机化合物结构的重要工具,通过识别特定官能团的特征吸收带来确定分子中存在的化学基团。质子交换膜的 FTIR 光谱如图 1(b)

所示。1 023 cm^{-1} 处为磺酸基吸收峰,1 244 cm^{-1} 处的特征吸收峰为 C—N—C 基团的伸缩振动。1 672 cm^{-1} 和 1 713 cm^{-1} 分别对应酰胺环上 C=O 键的对称和不对称伸缩振动,这证实了聚酰亚胺的成功合成。

2.2 热重分析

应用热重分析考察了所制备质子交换膜的热稳定性性能,结果如图 2 所示。从图中可以看出,4 种 SPI 膜的热失重主要分为 3 个阶段:第一阶段是从室温到 100 $^{\circ}\text{C}$,这阶段主要是水分的挥发。由于吸水性极强的磺酸基团的存在,磺化聚酰亚胺体系中总会有水分存在;第二个阶段为 300~500 $^{\circ}\text{C}$,主要是磺酸基团的热分解;第三个阶段为聚酰亚胺主链的热分解过程。从热失重曲线可以看出,在甲醇燃料电池工作温度区间(80~120 $^{\circ}\text{C}$),SPI 膜具有良好的热稳定性。

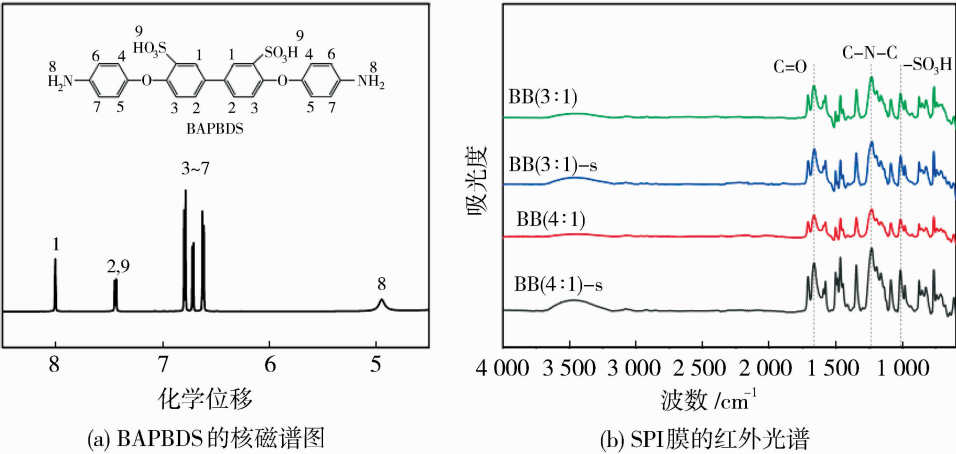


图 1 BAPBDS 和 SPI 膜的结构表征

Fig. 1 Structural characterization of BAPBDS and SPI membranes

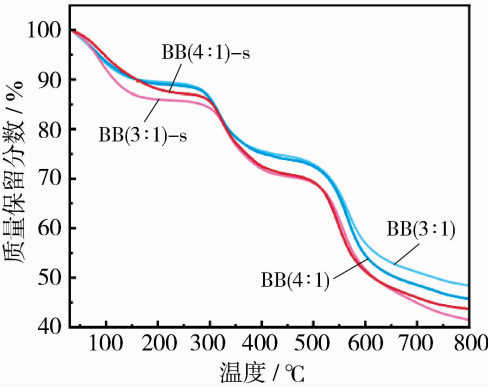


图 2 SPI 膜的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of the SPI membranes

2.3 IEC、吸水度与尺寸稳定性分析

IEC 对膜的质子电导率、吸水度和尺寸稳定性有很大的影响,吸水度和溶胀度分别是衡量质子交换膜吸水性能和在水中浸泡时尺寸稳定性的关键指标。表 1 为膜材料的 IEC、吸水度与尺寸变化测试结果。研究表明,随着磺化度提高,膜的理论 and 实际 IEC 值增大,吸水度也随之增加,这有利于质子的传导,但会导致尺寸稳定性的下降。嵌段共聚物膜的吸水度与无规共聚物膜相比也呈增大现象,但尺寸变化率并未有明显变化,这可能是由于嵌段共聚物链中刚性基团更加集中,膜的尺寸稳定性更优。

表 1 SPI 膜的 IEC、吸水度和尺寸变化
Table 1 IEC, WU, and SR of the SPI membranes

质子交换膜	离子交换容量 ^a /(meq · g ⁻¹)	吸水度/%	尺寸变化	
			径向变化(Δ <i>l_r</i>)	厚度变化(Δ <i>l_t</i>)
BB(3 : 1)	2.14(1.72)	39	0.06	0.05
BB(3 : 1)-s	2.14(1.80)	55	0.10	0.05
BB(4 : 1)	2.24(1.75)	44	0.51	0.14
BB(4 : 1)-s	2.24(1.82)	61	0.07	0.10

注:a. 括号内为测定值,括号外为理论计算值。

2.4 质子电导率分析

质子电导率是决定质子交换膜性能优劣的重要指标,但其受温度影响较大。根据燃料电池质子交换膜的工作环境,考察了 4 种 SPI 膜在 20~80 °C 下的质子电导率,结果如图 3 所示。从图中可以看出, SPI PEMs 的电导率受温度影响较大,随着温度上升而逐渐增大。由表 1 和图 3 可以看出, BB(3 : 1) 和 BB(3 : 1)-s 的 IEC 虽然相同,但 BB(3 : 1)-s 表现出更高的电导率,对于 BB(4 : 1) 和 BB(4 : 1)-s 来说也是如此。同时,电导率随着磺化度升高而增大,这是因为聚合物磺化度提高,膜的含水量更高,促进了质子传导。以上结果表明,与无规共聚物膜相比,嵌段共聚物膜展示出了更高的质子电导率,其中,磺化度更高的 BB(4 : 1)-s 在 80 °C 时电导率高达 0.129 S/cm,这可能是因为嵌段共聚产生微相分离,在相界面上构建了更多的质子传导通道,提高了质子电导率。

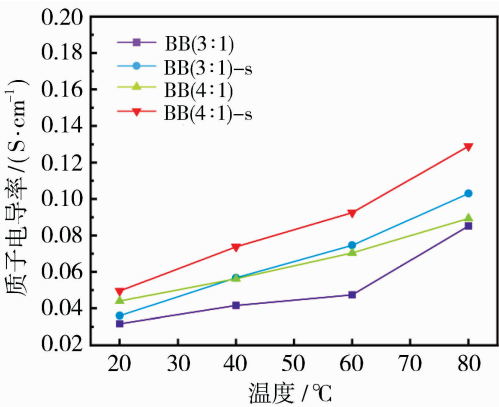


图 3 SPI 膜在水中的质子电导率随温度的变化图
Fig. 3 The proton conductivity of SPI membranes in water

2.5 AFM 和 SEM 分析

应用原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对 SPI 膜进行表征,结果如图 4 所示。从 SEM 图中可以看出,共聚物膜结构致密,表面平整,

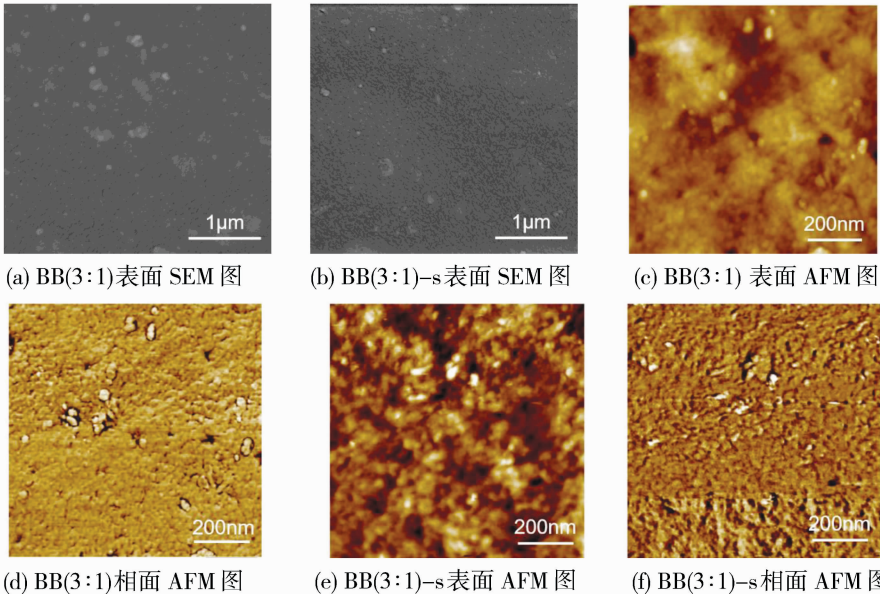


图 4 SPI 膜的 AFM 照片和 SEM 照片
Fig. 4 AFM images and SEM images of the SPI membrane

无裂痕、无沟痕、无孔洞,未见明显的两相分离。AFM 图像中较暗的区域对应于聚集的离子基团,较亮的区域对应于疏水骨干。分析发现无规共聚膜的表面疏水区与亲水区都趋于连续的状态,并未有明显相分离形态,而嵌段共聚膜亲水结构域大小和连通性方面呈现出非常明显的亲水/疏水分离形态,为构建更多质子传输通道提供了可能。这为嵌段共聚物膜优越的质子导电性和尺寸稳定性提供了合理的解释。

2.6 化学稳定性分析

燃料电池工作过程中会产生自由基,自由基对酰亚胺键的亲核攻击会引起其分解,所以抗氧化性是评估质子交换膜使用寿命的重要因素。质子膜的抗自由基氧化性测试结果如表 2 所示。随着磺化度提高, t_1 (样品在 80 ℃ 芬顿试剂中开始溶解的时间)和 t_2 (样品在 80 ℃ 芬顿试剂中完全溶解的时间)并未有显著差异,说明磺化度改变并未对膜的抗氧化性产生明显影响。嵌段共聚物膜相较于无规共聚物膜的 t_1 和 t_2 略有降低,这可能是因为嵌段聚合物链中磺酸基团的聚集加剧了自由基对酰亚胺键的亲核攻击,加速了聚合物的分解^[15],导致膜的抗氧化性略有下降。以上结果表明所有样品都表现出优越的抗氧化性。

聚酰亚胺在高湿度条件下极易吸水溶胀,丧失机械性能。由表 2 可知,二胺比为 3 : 1 的无规共聚物膜在 80 ℃ 水中可以连续浸泡 3 000 h 仍然保持较好的机械性能,耐水解性最优。这是因为具有柔性结构与高碱度二胺部分的磺化聚酰亚胺往往具有良好的耐水解稳定性^[14,16]。磺化度提高后,膜的吸水率提高,耐水解稳定性也随之降低。与之相对地,嵌段共聚物膜的耐水解性大幅降低,这可能是因为嵌段共聚物膜微相分离,亲水基团更易聚集,加速水解溶胀过程。测试结果表明除了样品 BB(4 : 1)-s 外,其余所有样品的薄膜在 80 ℃ 都能保持形状并稳定存在 1 000 h 以上,表现出良好的耐水解稳定性。

2.7 力学性能分析

质子交换膜的力学性能对于燃料电池的性能和耐久性具有重要影响。图 5 显示了质子交换膜的力学性能。从图中可以看出,对于无规共聚物膜,随着磺化度的提升,膜的拉伸强度和断裂伸长率都有不同程度的下降,这可能是磺酸基团的增加使膜的柔

韧度下降所致。对于嵌段共聚物膜,随着磺化度提升,膜的拉伸强度提升,断裂伸长率下降,这可能是因为磺化度高时膜中孔隙分布较多,可以形成较强氢键,使聚合物链紧密缠绕,导致拉伸强度上升,同时刚性结构导致膜的断裂伸长率下降^[17]。

表 2 SPI 膜的氧化稳定性与耐水解性
Table 2 Oxidative and hydrolytic stabilities of the SPI membranes

质子交换膜	抗自由基氧化性 ^a		耐水解性 ^b
	t_1 /min	t_2 /min	T/h
BB(3 : 1)	221	353	3000
BB(3 : 1)-s	146	306	1500
BB(4 : 1)	240	313	1500
BB(4 : 1)-s	226	306	700

注: a. 80 ℃ 条件下芬顿试剂(10% H₂O₂, 3 mg/L FeSO₄)中; b. 80 ℃ 水中。

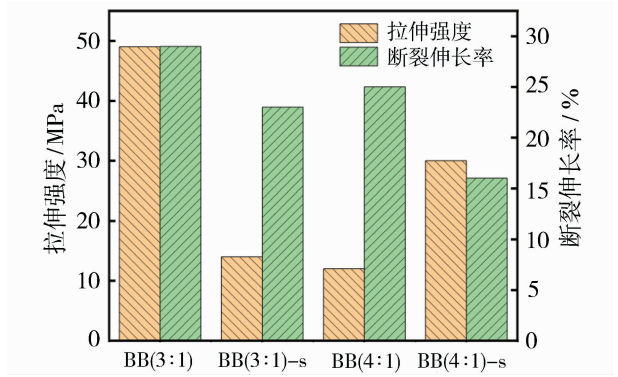


图 5 SPI 膜的拉伸强度和断裂伸长率
Fig. 5 Tensile strength and elongation at break of the SPI membranes

2.8 甲醇渗透性分析

燃料渗透影响着膜的综合性能,高的燃料渗透性会降低燃料电池的效率和使用寿命,因此降低质子交换膜的燃料渗透性对燃料电池至关重要。选择性是评估膜的质子导电性和甲醇渗透性综合性能的关键指标。质子交换膜的甲醇渗透性及选择性结果如表 3 所示。从表中可以看出,随着磺化度提升,甲醇渗透率大幅上升,这可能是因为磺酸根形成的团簇和疏水区之间产生更多胶束结构,胶束内部是甲醇分子的主要通道。嵌段共聚物膜相比无规共聚物膜的甲醇渗透率也略有上升,但都远远低于 Nafion (14.51×10⁻⁷ cm²/s)。同时,无规共聚物膜及嵌段共聚物膜的选择性(质子电导率/甲醇渗透率),与甲醇渗透率相对应,磺化度提升使得膜的选择性大幅下降,但依旧高于 Nafion[5.17×10⁴ (S·s)/cm³]。

表 3 SPI 膜的甲醇渗透性及选择性

Table 3 Methanol permeability and selectivity of the SPI membranes

质子交换膜	甲醇渗透率/ ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	选择性/ ($\times 10^4 \text{ S} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$)
BB(3 : 1)	0.20	140.6
BB(3 : 1)-s	0.25	154.9
BB(4 : 1)	3.09	12.6
BB(4 : 1)-s	3.48	16.0

3 结论

本文以双(4-氨基苯氧基)联苯-3,3'-二磺酸、4,4'-二(4-氨基苯氧基)联苯和 1,4,5,8-萘四甲酸酐为原料,制备了一系列磺化聚酰亚胺聚合物膜。研究表明,SPI 膜的质子电导率随磺化度提升而增大,在磺化度相同时,嵌段共聚物膜电导率都大于无规共聚物膜,其中,BB(4 : 1)-s 的电导率最高,在 80 ℃时提高到 0.129 S/cm,是 BB(3 : 1)的 1.51 倍。这可能是因为嵌段结构促使聚合物分子中的疏水链段与亲水链段出现相分离,从而形成更多连接良好的亲水通道,有利于水的吸收和质子的传导。这个解释进一步被原子力显微镜的测试结果证实。相比于无规共聚,嵌段共聚增加了膜的 IEC 和吸水度,但保持了优异的尺寸稳定性,这可能是由于嵌段共聚中刚性基团更加集中。4 种 SPI 膜都表现出良好的氧化稳定性和耐水解稳定性,其中,无规共聚物膜 BB(3 : 1)的耐水解稳定性高达 3 000 h,是相同磺化度下嵌段共聚物膜的 2 倍。力学性能的研究表明,常温下无规与嵌段共聚物膜的拉伸强度分别为 49 和 14 MPa,断裂伸长率分别为 29%和 23%。综上所述,与无规共聚物膜相比,嵌段共聚物膜展示出更好的质子导电性和尺寸稳定性,但在机械性能和化学稳定性方面还有不足。研究结果可以为高性能 PEM 的设计制备提供理论指导和技术支持。

参考文献:

[1] Kreuer K D. Ion conducting membranes for fuel cells and other electrochemical devices [J]. Chem Mater, 2014, 26(1): 361-380.

[2] 徐国效, 吴君丽, 李 静, 等. Nafion 膜高温改性研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2023, 43(6): 180-190.

[3] Giffin G A, Haugen G M, Hamrock S J, et al. Interplay between structure and relaxations in perfluorosulfonic acid proton conducting membranes [J]. J Am

Chem Soc, 2013, 135(2): 822-834.

[4] Sahu A K, Ketpang K, Shanmugam S, et al. Sulfonated graphene-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under reduced relative humidity[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(29): 15855-15866.

[5] Wu W, Li Y, Liu J, et al. Molecular-level hybridization of Nafion with quantum dots for highly enhanced proton conduction[J]. Adv Mater, 2018, 30(16): 1-22.

[6] Imran M A, He G, Wu X, et al. Fabrication and characterization of sulfonated polybenzimidazole/sulfonated imidized graphene oxide hybrid membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. J Appl Polym Sci, 2019, 136(34): 1-13.

[7] Pan H, Chen S, Jin M, et al. Preparation and properties of sulfonated polybenzimidazole-polyimide block copolymers as electrolyte membranes [J]. Ionics, 2018, 24(6): 1629-1638.

[8] Chandra Sutradhar S, Ahmed F, Ryu T, et al. A novel synthesis approach to partially fluorinated sulfonimide based poly(arylene ether sulfone)s for proton exchange membrane[J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44(22): 11321-11331.

[9] Thompson T N, Arnett N Y. Effect of phosphonated triazine monomer additive in disulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membranes for proton exchange membrane fuel cells[J]. Polymer, 2019, 171: 34-44.

[10] Zhang Z, Ren J, Xu J, et al. Adjust the arrangement of imidazole on the metal-organic framework to obtain hybrid proton exchange membrane with long-term stable high proton conductivity [J]. J Membr Sci, 2020, 607: 1-13.

[11] Ding L, Wang Y, Wang L, et al. A simple and effective method of enhancing the proton conductivity of polybenzimidazole proton exchange membranes through protonated polymer during solvation [J]. J Power Sources, 2020, 455: 1-10.

[12] 高 倩, 程 丹, 段曼华, 等. 燃料电池用高性能质子交换膜研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2024, 37(4): 66-75.

[13] 孙丽君, 吕雪燕, 丁陆阳, 等. 金属有机框架/离子液体增强的质子交换膜的制备及性能[J]. 材料工程, 2024, 52(8): 150-158.

[14] Watari T, Fang J, Tanaka K, et al. Synthesis, water stability and proton conductivity of novel sulfonated polyimides from 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,

3'-disulfonic acid[J]. J Membr Sci, 2004, 230(1): 111-120.

[15] Li N, Liu J, Cui Z, *et al.* Novel hydrophilic-hydrophobic multiblock copolyimides as proton exchange membranes: enhancing the proton conductivity [J]. Polymer, 2009, 50(19): 4505-4511.

[16] 仇心声, 吴 芹, 史大昕, 等. 离子型交联磺化聚酰亚胺质子交换膜的制备及高温燃料电池性能 [J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(8): 245-252.

[17] Yang J, Guo Y Y, Liu L, *et al.* Preparation of proton exchange membrane with intrinsic micropores constructing efficient ion transport channels based on segmented copolymer (sulfonated polyimide)[J]. J Energy Storage, 2023, 72:1-10.

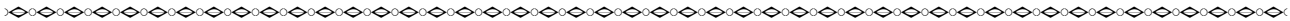
Preparation and properties of ternary copolyimide proton exchange membranes

WEI Xinyu , ZHAI Fengxia , WEI Kaijie , ZHAO Shicheng

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237,China)

Abstract: In order to develop novel proton exchange membranes with high proton conductivity, this paper selected 4, 4'-bis (4-aminophenoxy) biphenyl-3, 3'-disulfonic acid (BAPBDS), 4, 4'-bis (4-aminophenoxy) biphenyl (BAPB), and 1, 4, 5, 8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTDA) as monomers. By controlling the ratio of sulfonated to non-sulfonated monomers and the polymerization method, random copolymers and block copolymers of polyimide were prepared, and their conductivity, tensile properties, and chemical stability were characterized. The results showed that the conductivity of both random copolymer membranes and block copolymer membranes increased with temperature, reaching 0.089 S/cm and 0.129 S/cm at 80 °C, respectively. This is due to the phase separation of hydrophilic and hydrophobic domains, which establishes more ion channels that promote proton transfer. However, the random copolymer membrane could withstand immersion in water at 80 °C for up to 3 000 hours without rupture, while the block copolymer membrane could only last for 1 500 hours under the same degree of sulfonation. The tensile strength of the two at room temperature were 49 MPa and 14 MPa, respectively, with elongation at break of 29% and 23%, respectively. In summary, although the proton conductivity of random copolymer membranes was lower than that of block copolymer membranes, they exhibited better hydrolytic stability and mechanical properties. The research findings can provide guidance for the design and preparation of high-performance polyimide proton exchange membranes.

Key words: polyimide; block copolymer; proton exchange membrane



广 告 目 次

哈尔滨乐普实业有限公司	(封 面)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5
沃顿科技股份有限公司	(封 二)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 6
北京碧水源膜科技有限公司	(封 三)	海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心	前插 7
上海湛信科技发展有限公司	(封 四)	《膜科学与技术》杂志	前插 8
海南立昇净水科技实业有限公司	前插 1	蓝星工程有限公司	前插 9
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司	前插 10
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3		
山东招金膜天股份有限公司	前插 4		