

# 聚酰胺酸可控合成及其在质子交换膜的应用

董 玥, 张英杰\*, 董 霄, 王金可, 罗 琛

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206)

**摘要:** 以磺化聚醚醚酮(SPEEK)为代表的非氟类磺酸质子交换膜, 因低成本、耐热性等优势成为研究热点, 但其电导率、稳定性和耐久性难以协同优化。聚酰亚胺(PI)凭借高力学强度与化学稳定性, 成为 SPEEK 复合改性的理想材料。本研究围绕 SPEEK 性能提升, 在聚酰胺酸(PAA)可控合成、PI 纳米纤维膜制备、PI/SPEEK/PI 三明治结构复合质子交换膜研究三个方面展开工作, 成功探索了 PAA 溶液和 PI 纤维膜的制备工艺, 显著提升了复合膜的质子传导性能。分子模拟表明, PI 酰胺键与 SPEEK 磺酸根的氢键作用是界面优化的关键。本研究为非氟质子交换膜的高性能化提供了新路径。

**关键词:** 聚酰胺酸; 可控制备; 静电纺丝; 质子交换膜

**中图分类号:** TQ323.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)04-0182-12

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.019

燃料电池作为一种通过电化学反应将化学能转化为电能的装置, 被公认为是当今“碳达峰”“碳中和”背景下的关键技术解决方案。质子交换膜是燃料电池的核心部件。目前综合性能好、市场占有率高的商业化质子交换膜是杜邦生产的 Nafion 系列全氟磺酸膜<sup>[1-3]</sup>, 但其存在高温稳定性差、燃料渗透率高、尺寸变化大等问题, 因此亟需开发含氟少甚至不含氟的产品以应对未来挑战。

非氟类磺酸膜的典型代表是磺化聚醚醚酮(SPEEK), 其耐热性和燃料阻隔性好、价格低廉、易于大规模生产, 被认为是 Nafion 最理想的替代品。但是纯的 SPEEK 膜中的亲水离子簇过于分散, 导致其质子电导率严重依赖高磺化度, 无法兼顾高电导率、高稳定性和耐久性<sup>[4-6]</sup>。

通过掺杂改性, 在一定程度上可以改善膜的力学和电学性能<sup>[7-10]</sup>。虽然掺杂材料会破坏聚合物自

身的结构完整性<sup>[11-13]</sup>, 但相比之下, 三维纳米纤维网络结构能够有效制约形变、阻隔燃料渗透, 同时还能提供长程有序的通道<sup>[14]</sup>, 可以实现对质子膜的综合改性。

聚酰亚胺(PI)是目前综合性能最优异的聚合物之一, 其优异的稳定性和力学强度可弥补常见质子交换膜的缺陷<sup>[15-18]</sup>。将 PI 纤维制备成三维缠结网络结构, 对磺化聚芳醚砜、SPEEK 等进行复合改性, 膜的燃料渗透率、稳定性、电导率等均有所改善, 但对于不同结构 PI 的改性效果、PI 对界面和质子传导的影响机理仍然没有合理推测, 这些方面都需要进行深入研究<sup>[19-22]</sup>。

本文利用 PI 对 SPEEK 进行改性, 从前体合成出发, 创新性制备了 PI/SPEEK/PI 三明治结构复合质子交换膜, 成功开发全流程制备工艺, 显著提升 SPEEK 的质子传导性能, 并结合分子模拟的结果提

收稿日期: 2025-03-13; 修改稿收到日期: 2025-04-08

第一作者简介: 董 玥(1993-), 女, 山东济南人, 三级工程师, 工学博士, 主要研究方向为聚合物制备与加工。\* 通讯作者, E-mail: iszhangyj@163.com

引用本文: 董 玥, 张英杰, 董 霄, 等. 聚酰胺酸可控合成及其在质子交换膜的应用[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 182-193.

Citation: Dong Y, Zhang Y J, Dong X, *et al.* Controllable synthesis of polyamic acid and its application in proton exchange membrane[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 182-193.

出界面酸富集区概念,给出了性能改善的内在机理。

## 1 研究方案

本工作的整体技术路线分为PI前体聚酰胺酸(polyamic acid, PAA)合成、PI纤维膜制备、复合膜浇铸3个主要流程及步骤。

### 1.1 实验试剂

均苯四甲酸二酐(AR, > 99%)、联苯四甲酸二酐(AR, > 99%)、4,4'-二氨基二苯醚(AR, 98%)、对苯二胺(AR, 97%)、阿拉丁试剂(上海)有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺(AR, 99.8%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(HPLC, ≥99.9%)、上海麦克林生化科技股份有限公司; 磷酸(HPLC, 85%)、二甲基亚砷(AR), 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 实验设备

低温反应浴(DFY-5L), 巩义予华仪器有限公司; 手套箱[Super(1220/750/900)], 上海米开罗那机电技术有限公司; 静电纺丝机(EX-T1), 北京永康乐业科技发展有限公司; 全自动乌式黏度仪(IV6000), 杭州卓祥科技有限公司; 凝胶渗透色谱(PL-GPC220), 安捷伦科技有限公司; 红外光谱仪(iS50), 赛默飞世尔科技公司; 热重分析仪(TGA2-SF), 梅特勒托利多; 差示扫描量热仪(DSC3000), 梅特勒托利多。

### 1.3 样品制备与表征

#### 1.3.1 特性黏度测试

以 *N,N*-二甲基乙酰胺为溶剂, 将PAA溶液进行稀释, 配成质量浓度约为  $2 \text{ kg/m}^3$  的待测样品, 采用乌式黏度计在  $(25.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$  恒温水浴中测定聚合物特性黏度( $\eta$ )。

#### 1.3.2 分子量及分布测定

在 *N,N*-二甲基甲酰胺中加入磷酸(磷酸浓度  $160 \text{ mol/m}^3$ ) 配置成流动相, 用 *N,N*-二甲基乙酰胺将PAA溶液稀释成质量浓度约为  $2 \text{ kg/m}^3$  的待测样品, 在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  下测定聚合物分子量及分布。

#### 1.3.3 傅里叶变换红外光谱分析

将待测薄膜样品放在薄膜专用固定夹具上, 进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试。

#### 1.3.4 热重分析

将待测薄膜样品剪碎, 精确称取样品质量后放入坩埚, 在  $80 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内进行热重分析(TG)测试。

#### 1.3.5 差示扫描量热法

将待测薄膜样品剪碎, 精确称取样品质量后放

入坩埚, 在  $50 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内进行差示扫描量热(DSC)分析。

### 1.3.6 扫描电子显微镜

将待测薄膜用导电碳胶粘贴在样品台上, 真空喷金后进行扫描电子显微镜(SEM)分析。

## 1.4 研究方法

### 1.4.1 PAA可控合成

#### 1) PMDA/ODA体系可控制备研究

采用低温溶液聚合工艺, 以均苯四甲酸二酐(PMDA)与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为模型单体, *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc, 水含量  $< 10 \text{ mg/L}$ , 经  $4 \text{ \AA}$  分子筛干燥,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) 为溶剂, 通过正加料法(ODA/DMAc溶液置于  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  反应浴, 搅拌速率  $200 \text{ r/min}$ , 氮气保护下加入PMDA)进行聚合, 考察固含量、投料方式、体系水含量及低温保存条件等关键工艺参数对产物特性黏度的影响, 总结最佳的聚合条件对PAA特性黏度的影响。

#### 2) 其他单体体系制备研究

除了PMDA和ODA外, 将单体选择范围拓展至联苯四甲酸二酐(BPDA)和对苯二胺(PDA), 组合制备PMDA-PDA、BPDA-ODA、BPDA-PDA三种体系的PAA溶液, 采用与PMDA/ODA体系相同的聚合工艺, 对比不同结构单体对PAA分子量及特性黏度的影响。各体系结构特征如下: PMDA/ODA含醚键柔性单元, 分子链可旋转; PMDA/PDA为全刚性平面结构; BPDA/ODA由联苯结构引入空间位阻; BPDA/PDA为刚性联苯与刚性苯胺共聚。

### 1.4.2 PAA静电纺丝方案

#### 1) 关键工艺参数优化

以PMDA/ODA体系制备的PAA溶液为纺丝液, 在相对湿度  $< 40\%$ 、温度  $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  的手套箱内, 采用静电纺丝工艺制备PAA纳米纤维膜, 系统考察纺丝液固含量、纺丝电压、推注速度、接收距离对纤维形貌与成膜性能的影响。

#### 2) 纺丝效果评价指标

通过对纺丝过程现象的观察、纺丝结束后纤维膜剥离难易程度, 可以直观地对PAA的可纺性进行初步判断, 随后结合形貌和结构分析, 采用FTIR法计算亚胺化程度, 亚胺化程度计算公式见式(1), 对纺丝效果和纤维膜性能进行综合考察。

$$\text{亚胺化程度} = \frac{(D_{725}/D_{1500})_{\text{PAA}}}{(D_{725}/D_{1500})_{\text{PI}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $D_{725}$  和  $D_{1500}$  分别是波数  $725\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 500\text{ cm}^{-1}$  两个红外吸收峰的强度。

### 1.4.3 PI/SPEEK/PI 三明治结构构建

采用两步浇铸法制备复合膜，过程如图 1 所示，具体步骤如下：

1) 底层浇铸：将 SPEEK 粉末按质量分数 10% 固含量溶于二甲基亚砜(DMSO)，超声分散 30 min 至澄清。将 PI 纳米纤维膜裁切成两片尺寸为  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  的试样，称取两片试样的总质量(记为  $m_1$ ) 后，将其中一片试样置于  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  聚四氟乙烯模

具底部，随后称取质量为  $m_2$  的 SPEEK@DMSO 溶液， $m_1 : m_2 = 3 : 70$ (即 PI 纳米纤维膜在复合膜中的质量分数为 30%)，缓慢浇铸在模具中的纤维膜表面，确保纤维膜完全浸润。

2) 顶层浇铸：将另一片 PI 纳米纤维膜试样覆盖在 SPEEK 溶液表面，用玻璃棒轻柔刮平，避免试样破裂和气泡残留。

3) 溶剂挥发：模具在室温下静置 24 h，随后置于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 48 h，最后在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  真空烘箱中处理 12 h 得到复合膜。

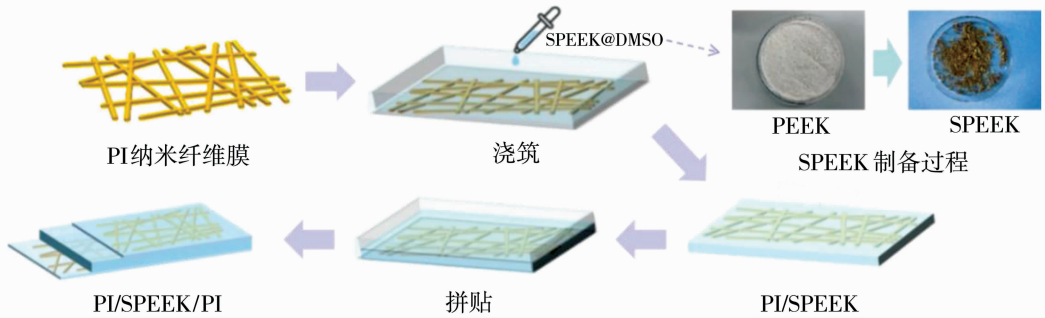


图 1 复合质子交换膜制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of composite proton exchange membrane

### 1.4.4 PI/SPEEK/PI 复合膜测试方案

#### 1) 力学性能

干膜测试：将复合膜剪裁成  $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  的样条，沿长边方向固定在万能拉伸机上，室温下进行拉伸试验，标记间距 1.5 cm，拉伸速率 10 mm/min，记录断裂时的强度和伸长率数据。

湿膜测试：将复合膜在去离子水中浸泡 48 h，取出后剪裁成  $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  的样条，与干膜在相同实验条件下进行拉伸测试。

#### 2) 质子电导率测试

将复合膜剪裁成  $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  的样条，在特定温度的去离子水中浸泡 48 h 后，通过聚四氟乙烯夹具与 CHI660E 电化学工作站连接，采用 AC Impedance 程序，频率范围  $0.01 \sim 10\ 000\text{ Hz}$ ，振幅 5 mV。

#### 3) 吸水率测试

将复合膜剪裁成  $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  的样条，称取干膜质量 3 次取平均值，记为  $m_1$ ；将样条在特定温度的去离子水中浸泡 48 h 后，取出用无尘纸迅速擦干表面残留水分并称重 3 次，取平均值记为  $m_2$ 。根据式(2)计算膜吸水率(WU)。

$$WU = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

#### 4) 溶胀率测试

将复合膜剪裁成  $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  的样条，用游标卡尺精确测量样条的长度和宽度，测量 3 次取平均值，分别记为  $L_1$  和  $W_1$ ，用螺旋测微器测量膜厚度 3 次，平均值记为  $T_1$ ；将样条在特定温度的去离子水中浸泡 48 h 后，取出用无尘纸迅速擦干表面残留水分，按相同方法测量膜的长度、宽度和厚度，分别记为  $L_2$ 、 $W_2$  和  $T_2$ 。根据式(3)计算溶胀率(SR)。

$$SR = \frac{L_2 \times W_2 \times T_2 - L_1 \times W_1 \times T_1}{L_1 \times W_1 \times T_1} \times 100\% \quad (3)$$

## 2 研究内容

### 2.1 PAA 的可控制备

#### 2.1.1 固含量

首先考察固含量因素对 PAA 可控制备的影响。根据理论分析，当 PMDA 和 ODA 的物质的量比为 1 : 1 时，聚合效率最高，产物分子量最大。为了排除单体杂质对聚合过程的影响，将 PMDA 和 ODA 进行了真空升华处理，从而排除水分、异构体等杂质对聚合的影响，使投料比更加精准，从而改善聚合效果。随着固含量提高，分子碰撞和反应几率增大，PAA 特性黏度应随固含量的增加而呈现上升

的趋势。实验结果发现,PAA 的特性黏度变化符合预期(图 2)。

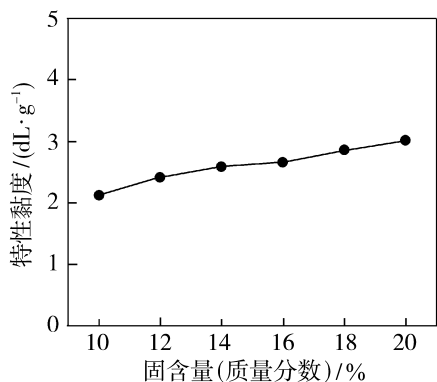


图 2 经过处理后不同固含量 PAA 的特性黏度变化趋势

Fig. 2 The variation trend of intrinsic viscosity of PAA with different solid content after treatment

### 2.1.2 投料方式

随后考察了 PMDA 的加料方式对于聚合效果的影响。经过实验对比发现,升华处理的体系制备的 PAA 特性黏度相比未处理体系显著提高,即产物分子量增大,进一步说明精准控制投料比更有利于实现最佳聚合效果。

针对单体处理和单体未处理两种体系,连续投料和分批投料两种方式对产物 PAA 特性黏度的影响都很小,可以忽略不计(图 3)。连续投料由于投料快、加料量大,导致体系温度波动较大,大量制备

可能存在散热问题,但是小试实验原料量少、体系较小,因此采用连续投料的方式减小操作误差。

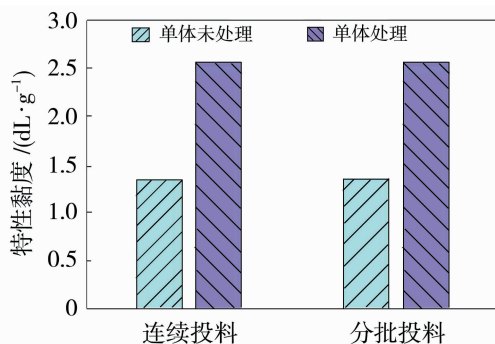


图 3 不同投料方式对 PAA 特性黏度的影响

Fig. 3 The influence of different feeding mode on the intrinsic viscosity of PAA

### 2.1.3 体系水含量

体系中的水会催化 PAA 的分解,降低稳定性,因此有必要考察水含量对 PAA 聚合的影响。采用了不同水含量的溶剂进行聚合,结果如图 4 所示,随着水含量提高,PAA 的特性黏度有所下降,原因是水分一方面可能导致二酐的水解,影响物质的量比,另一方面使 PAA 酐端基水解,导致分子链不可逆降解,两方面因素共同降低了 PAA 的分子量和特性黏度。但是这种影响在水含量 100 mg/L 以上表现才较为明显,因此保证体系水含量在 100 mg/L 以下,基本可以忽略水对聚合过程的影响。

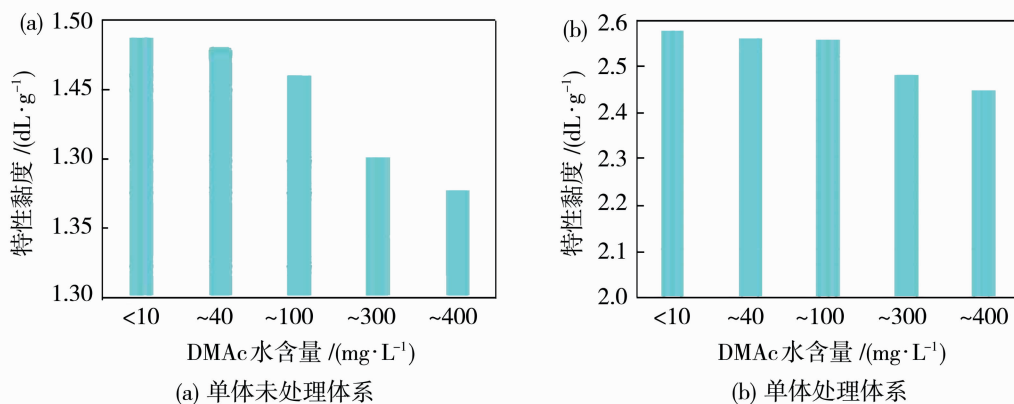


图 4 体系水含量对 PAA 特性黏度的影响

Fig. 4 The influence of water content on the intrinsic viscosity of PAA

### 2.1.4 保存时间

PAA 的保存条件与其稳定性有很大关系,保存温度对保存时间的影响如图 5 所示。通过对特性黏度进行监测后发现,在合成后 24 h 内特性黏度下降较快,48 h 后趋于稳定,并且温度越低越有利于 PAA 存储,主要是因为低温会抑制逆反应和副反

应。以特性黏度降幅 10% 为标准,在 20、0、-20 °C 的保存时间分别为 10 d、15 d 和 27 d,在未添加助黏剂和稳定剂等组分的情况下,具有较长的保存时间。

## 2.2 其他体系聚合研究

### 2.2.1 四种单体的三维几何结构特征

在进行其他单体聚合实验之前,采用分子模拟

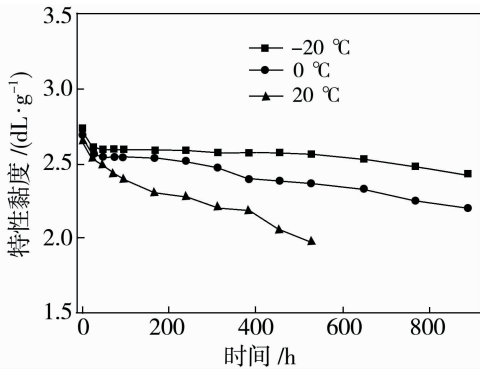


图 5 温度对 PAA 保存时间的影响

Fig. 5 The influence of temperature on the storage time of PAA

的手段,对单体和对应 PI 的结构和性能进行了计算和预测,从而为后续实验提供指导。首先是四种单体的三维几何结构特征分析(图 6),PMDA 和 PDA

都是平面分子,ODA 和 BPDA 存在醚键和联苯结构,由于空间位阻分子内能够旋转,他们都不是平面分子。平面分子刚性强,非平面分子能够旋转,具有一定的柔性。

通过对四种单体的电子分布的分析可知,ODA 中醚键氧原子电负性强,从苯环上夺取较多电子,导致苯环和氨基氮原子电子较少,反应活性低于 PDA;PMDA 共轭区域相比 BPDA 小,羰基碳原子的净电荷低,接受电子能力强,反应活性高于 BPDA。

### 2.2.2 四种 PI 玻璃化转变温度和拉伸强度预测

除了模拟单体结构之外,对四种 PI 的性能也进行了简单的预测,如图 7 所示。四种 PI 中,PMDA/PDA 体系刚性最强,因此玻璃化转变温度和拉伸强度最高,而 BPDA/ODA 体系刚性最弱,玻璃化转变温度和拉伸强度最低,其他两个体系居中。

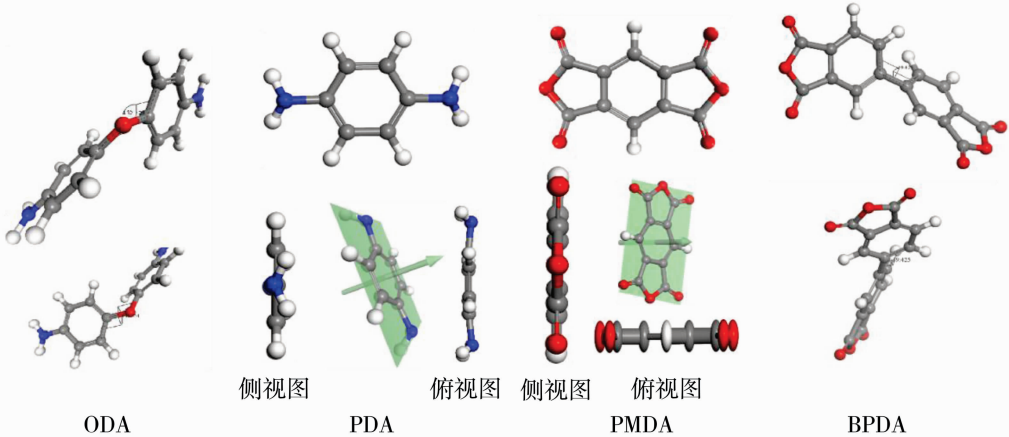


图 6 四种单体的三维几何结构

Fig. 6 The 3D geometric structure of four types of monomers

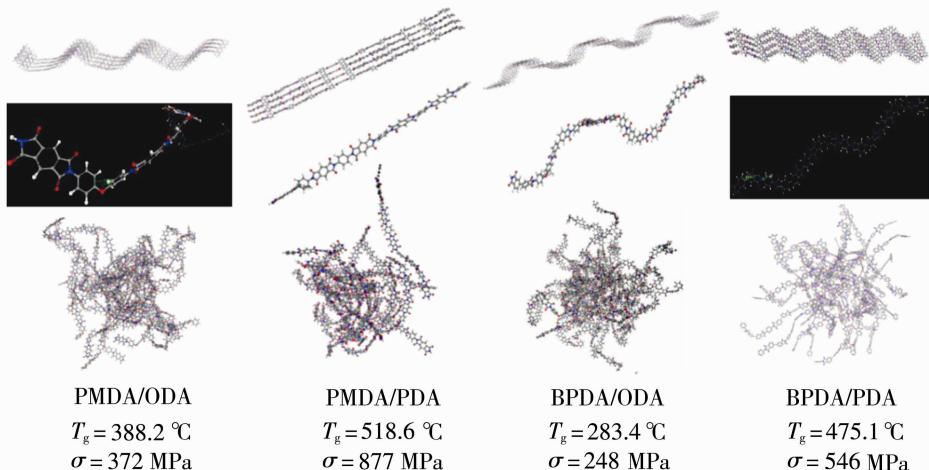


图 7 四种结构 PI 的性能预测

Fig. 7 The performance prediction of four types of PI

### 2.2.3 四种 PAA 特性黏度和分子量

根据前期总结的制备工艺合成了四种 PAA,特性黏度和分子量不同(图 8)。PMDA/PDA 体系活性强,反应位点多、反应速率快,而 BPDA/ODA 体

系活性弱、反应速度慢,导致这两种 PAA 的特性黏度和分子量相对较低,分子量分布也较宽;而另外两个体系反应活性和反应速率适中,分子量相对较高。

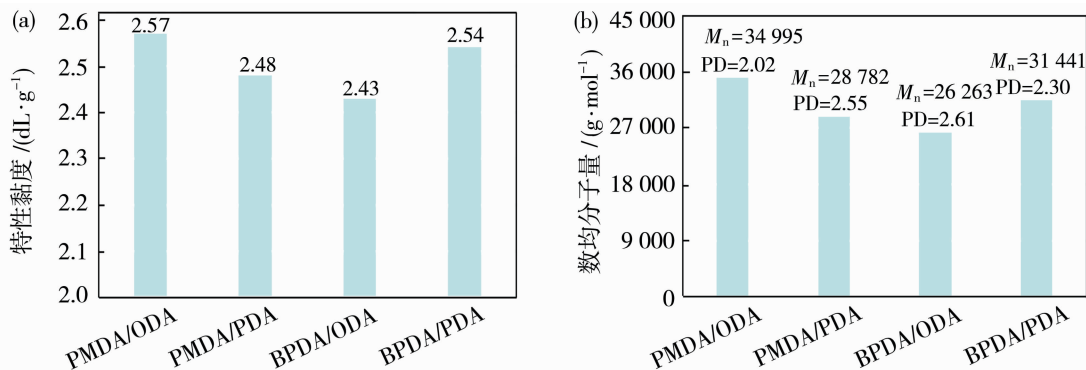


图 8 四种 PAA 的特性黏度(a)和分子量及分布(b)

Fig. 8 The intrinsic viscosity (a) and molecular weight distribution (b) of four types of PAA

## 2.3 PAA 静电纺丝工艺参数

### 2.3.1 纺丝液固含量的影响

固含量对纺丝效果的影响如图 9 所示。当固含量过低时,分子链之间的缠结作用较弱,纺丝过程射流不稳定,容易出现串珠或纺锤体,并且纺丝效率低、纺出的纤维强度差,不能完整从基底剥离;而当

固含量过高时,分子链缠结过强,电场力无法克服分子间作用力和表面张力,也会导致射流不稳定,造成纤维和薄膜不均匀。纺丝液固含量在质量分数 14%左右纺丝效果较为理想。

### 2.3.2 纺丝电压的影响

不同电压对纺丝效果的影响,如图 10 所示。当

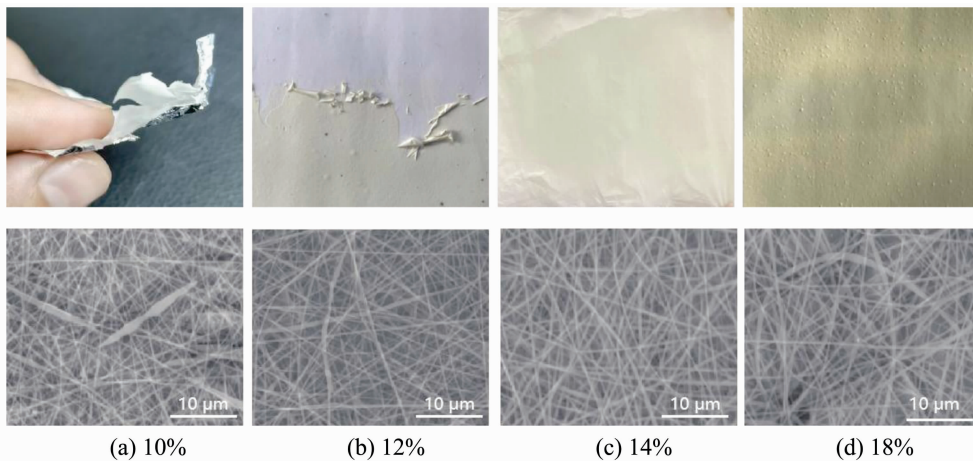


图 9 不同固含量纺丝液的纺丝效果

Fig. 9 The effect of spinning solutions with different solid contents

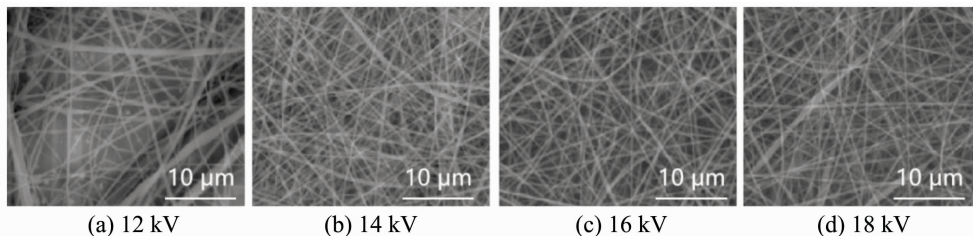


图 10 不同纺丝电压的纺丝效果

Fig. 10 The spinning effect of different spinning voltage

纺丝电压过低时,射流喷出速度慢、射流不稳定,纤维出现纺锤体或直径不均匀的现象较明显;当纺丝电压过高时,电场力强,一方面射流不易稳定,另外射流速度较快,到达接收基底前溶剂无法有效挥发,纤维形态和均匀性也会较差。总体来说纺丝电压在 16 kV 时纺丝效果较为理想。

### 2.3.3 推注速度的影响

不同推注速度对纺丝的影响见图 11。推注速度小,射流不连续、不稳定,纤维不均匀并且直径偏细;推注速度大,射流速度快,到达基底前溶剂无法

有效挥发、初生纤维无法有效拉伸,纤维均匀性差,易出现串珠或纺锤体。当推注速度在 0.05 mL/min 纺丝效果较好。

### 2.3.4 接收距离的影响

不同接收距离对纺丝的影响见图 12。接收距离过近,射流在到达基底前溶剂无法有效挥发、纤维无法有效拉伸,形态较差;随着接收距离增加,纤维得到有效拉伸,平均直径下降;而当接收距离过远,电场强度减弱,射流不稳定、容易飘散,纺丝效率低且纤维形态差。当接收距离在 16 cm 时纺丝效果较好。

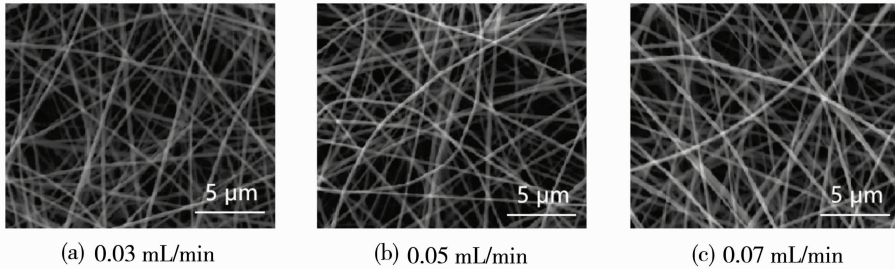


图 11 不同推注速度的纺丝效果

Fig. 11 The spinning effect of different injection rate

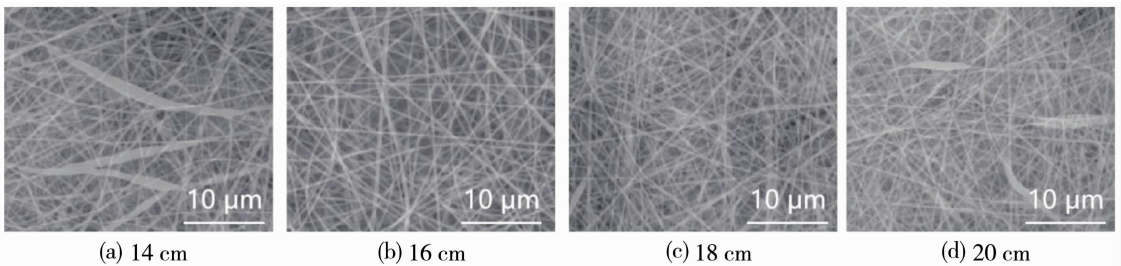


图 12 不同接收距离的纺丝效果

Fig. 12 The spinning effect of different receiving distances

### 2.3.5 不同体系 PI 纳米纤维膜的制备

综上所述,PAA 纺丝最佳条件为:固含量 14% (质量分数)、纺丝电压 16 kV、推注速度 0.05 mL/min、接收距离 16 cm。在此条件下进行四种 PAA 的纺丝,并在 300 °C 进行热亚胺化,可以得到完整均匀的 PI 纳米纤维膜。

对 PMDA/ODA 体系进行红外表征,发现亚胺化前后谱图出现明显变化(图 13),PAA 中对应 C-N 单键的特征峰在亚胺化后消失,波数在 1 380  $\text{cm}^{-1}$  和 725  $\text{cm}^{-1}$  的酰胺键特征峰增强,而波数在 1 500  $\text{cm}^{-1}$  的苯环伸缩振动峰在亚胺化前后变化不明显,选择 725  $\text{cm}^{-1}$  和 1 500  $\text{cm}^{-1}$  两个峰的强度比作为标准,根据式(1)计算亚胺化程度。经过计算,四种 PI 的亚胺化率都在 92% 以上(表 1),亚胺化程度较高,说明亚胺化工艺较为合理。

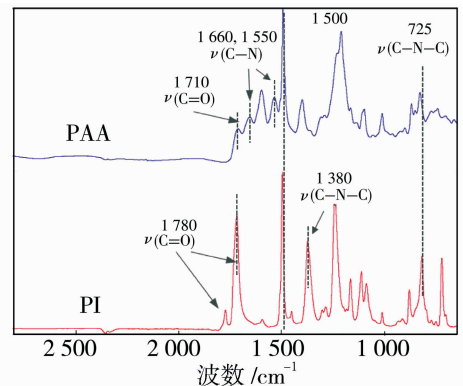


图 13 PMDA/ODA 体系亚胺化前后红外谱图对比  
Fig. 13 Comparison of FTIR spectra of PMDA/ODA before and after imidization

随后对四种 PI 的耐热和力学性能进行考察(图 14),四种 PI 的  $T_g$  在 234~248 °C 之间,都低于预测

值,可能是由于制备的 PI 亚胺化程度不到 100%, 存在一些结构缺陷;另外,四种 PI 的  $T_g$  高低排列趋势也与预测值不符,主要是因为进行模拟计算时,四种 PI 设置了相同的重复单元个数,但是实际制备的 PMDA/ODA 和 BPDA/ODA 体系分子量偏低,  $T_g$  相对较低。但四种 PI 都在 550 °C 才开始分解,800 °C 的热失重率都在 60% 以下,热稳定性都很优异。

表 1 四种 PI 亚胺化度

Table 1 The degree of imidization of four PI

体系	PMDA/ODA	PMDA/PDA	BPDA/ODA	BPDA/PDA
亚胺化度/%	95.3	92.4	94.3	92.1

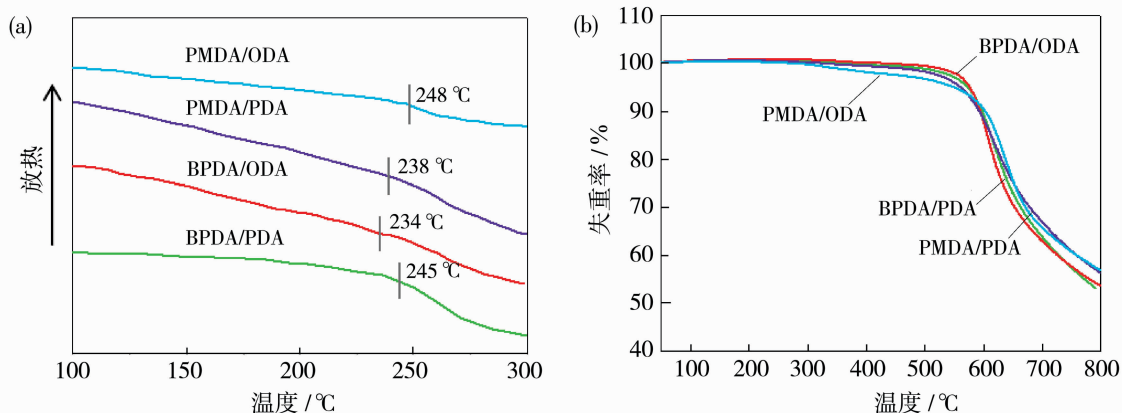


图 14 四种 PI 的差示扫描量热谱图(a)和热重谱图(b)

Fig. 14 The DSC spectra (a) and TG spectra (b) of four types of PI

## 2.4 复合质子交换膜的制备与表征

### 2.4.1 PI 与 SPEEK 界面结合强度预测

首先通过模拟预测了四种结构的 PI 与 SPEEK 的界面结合强度(表 2),PMDA/ODA 结合最强,推测可能是 PMDA/ODA 体系的刚性适中,结构平面性和规整度较好,并且 ODA 中的醚键还有较强的电负性,能够与 SPEEK 中的磺酸根形成氢键,有利于增强界面结合。

表 2 不同体系 PI 与 SPEEK 结合强度

Table 2 The interface bonding strength of SPEEK with different PI

体系	界面结合强度/(kcal · mol <sup>-1</sup> )
PMDA/ODA	57.06
PMDA/PDA	48.15
BPDA/ODA	29.96
BPDA/PDA	30.50

注:1 kcal=4.19 kJ。

### 2.4.2 PI/SPEEK/PI 复合膜的形貌和性能表征

图 15 展示了所制备的 SPEEK 膜和复合膜的外观和形貌,通过扫描电镜可以看到复合膜厚度在

力学性能方面,四种 PI 纤维膜断裂强度最高的也仅有 11 MPa,与预测值相差一个数量级,这主要是因为静电纺丝制备的纤维以物理搭接的形式成膜,拉伸断裂时主要是纤维之间的滑脱,而不是纤维本身被拉断,因此断裂应力很低。如果想得到 PI 本身的断裂强度,还需要后续进行单丝拉伸的测试。

200 μm 左右,其中 PI 纤维膜厚度约 20 μm,薄膜截面呈现三明治夹层结构,PI 与 SPEEK 界面结合良好,无明显裂隙。

对 SPEEK 和复合膜的力学强度进行了分析(表 3)。对于 SPEEK 膜来说,水化后的湿膜相比干膜强度下降了 51.8%,但是伸长率提高了 31.9%,因为 SPEEK 中的磺酸根水合后会材料发生一定的溶胀和软化,其他四种复合膜的强度和伸长率也是相同的变化趋势,但是变化幅度相比纯 SPEEK 要小,强度下降率在 35% 以下,伸长率提高率在

表 3 质子交换膜性能总结

Table 3 Performance summary of all prepared proton exchange membrane

样品	屈服强度/MPa		断裂伸长率/%	
	干膜	湿膜	干膜	湿膜
SPEEK	47.9	23.1	91.0	120.0
PMDA/ODA	56.5	53.9	101.3	127.2
PMDA/PDA	47.8	42.0	137.1	144.8
BPDA/ODA	51.2	33.5	110.2	160.3
BPDA/PDA	38.4	25.5	148.8	181.7

26%以下。这种现象主要得益于 PI 纤维的增强和固定作用。

四种复合膜,无论是干膜还是湿膜,其屈服强度和伸长率大都高于纯 SPEEK 膜,其中 PMDA/ODA 体系的改性效果最佳。

交换膜的性质随温度的变化情况如图 16 所示。随着温度由 20 °C 提高至 60 °C,所有膜的质子电导率、溶胀率、吸水率都增大,因为高温下水对薄膜的浸润效果更好、质子传导速率更快。具体来看,复合

膜的吸水率、厚度溶胀率、面积溶胀率分别在 28%、17%、13%以下,均低于 SPEEK,而复合膜的电导率在所有温度下都高于 SPEEK,在 60 °C 时,PMDA/ODA 体系复合膜电导率相比 SPEEK 提高 45%。说明复合膜的质子传导性能和尺寸稳定性都优于 SPEEK,良好的尺寸稳定性也是来自 PI 纳米纤维的增强和固定作用,而质子传导性能的提升说明,PI 与 SPEEK 不是单纯的复合,两相之间存在一些相互作用,能促进质子的传输。

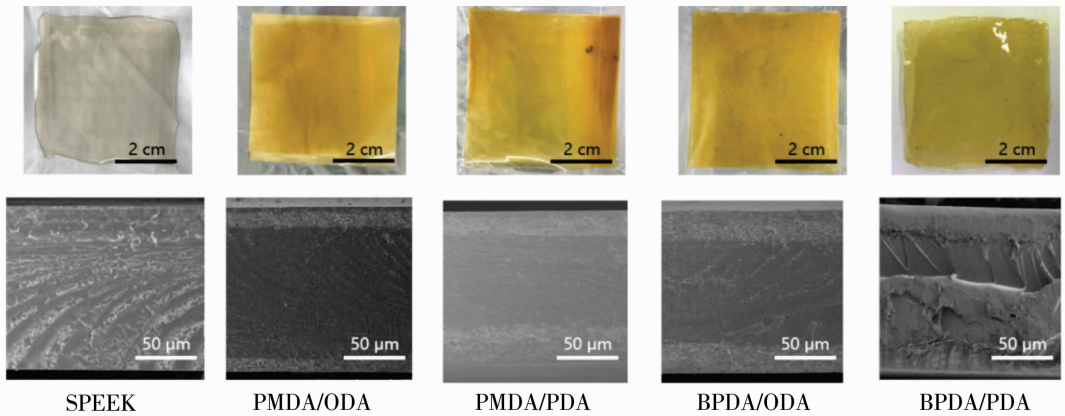


图 15 所有质子交换膜照片和扫描电镜图片

Fig. 15 Digital images and SEM images of all prepared proton exchange membrane

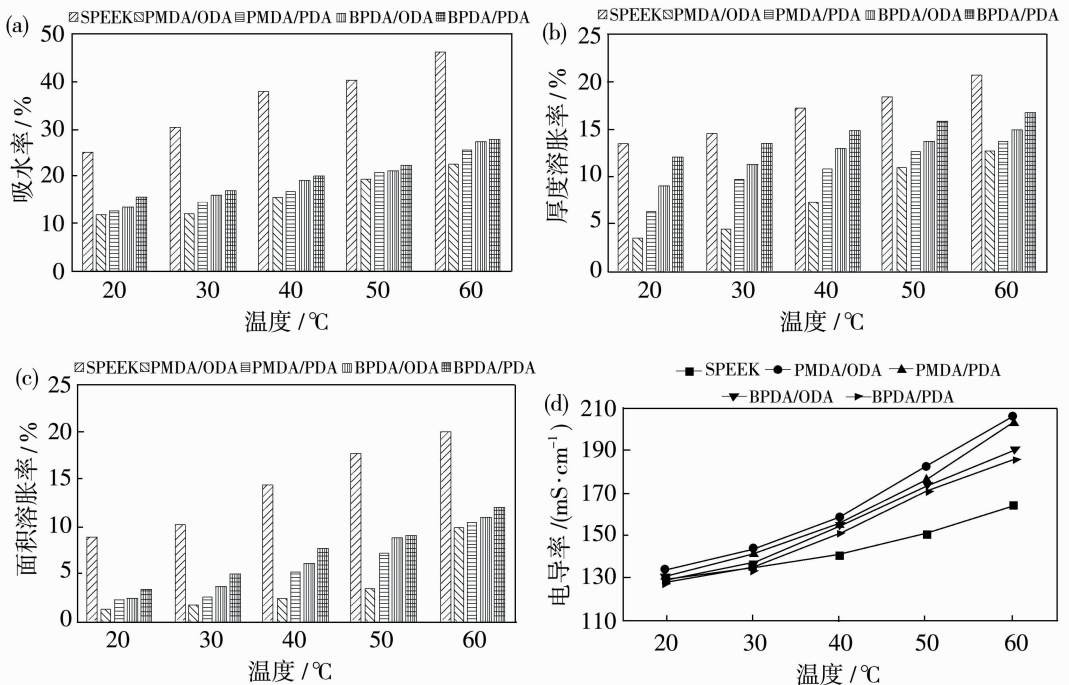


图 16 膜的吸水率(a)、厚度溶胀率(b)、面积溶胀率(c)、质子电导率(d)随温度的变化  
Fig. 16 The variation of water absorption (a), thickness swelling (b), areal swelling (c) and proton conductivity (d) with temperature

不同膜的长时稳定性见图 17,将膜在 60 °C 的水中浸泡并定期检测电导率和溶胀率。经过 48 d 的浸泡后,所有交换膜的吸水率和溶胀率均增长,电导率均下降,其中 SPEEK 吸水率、厚度溶胀率、面积溶胀率分别为 32%、28%、14.6%,电导率为 83 mS/cm,而复合膜的吸水率、厚度溶胀率、面积溶胀率明显低于 SPEEK,电导率则高于 SPEEK,其中 PMDA/ODA 的性能最稳定,相比 SPEEK 吸水率、厚度溶胀率、面积溶胀率分别降低 48.8%、75%、131.7%,电导率提高 68.7%。无论是随温度的变化还是随时间的变化,都是复合膜电导率更高、溶胀率更小、性能更稳定,但是 PMDA/ODA 体系的改性效果最佳的原因,还需要进一步结合模拟和实验

结果进行分析。

为了更好地进行对比,还制备了 PI 在中间、SPEEK 在两侧的复合膜,其中 PI 纤维膜的质量分数也是 30%。在 60 °C 的水中浸泡 10 d 后,SPEEK 出现明显的溶胀,溶胀率达到 200% 以上,纤维在两侧的复合膜尺寸稳定性得到大幅改善,而纤维在中间的复合膜尺寸变化得到了控制,但是发生了明显的扭曲变形,主要是 PI 纤维能够固定薄膜的横向形变,但由于 SPEEK 直接暴露在外侧,并且 SPEEK 的厚度可能不均一,导致薄膜各处溶胀程度不一致,从而发生了扭曲。这一对比实验说明,PI/SPEEK/PI 这种复合形式能够更加合理有效地改善复合膜稳定性,有利于质子传输和器件设计。

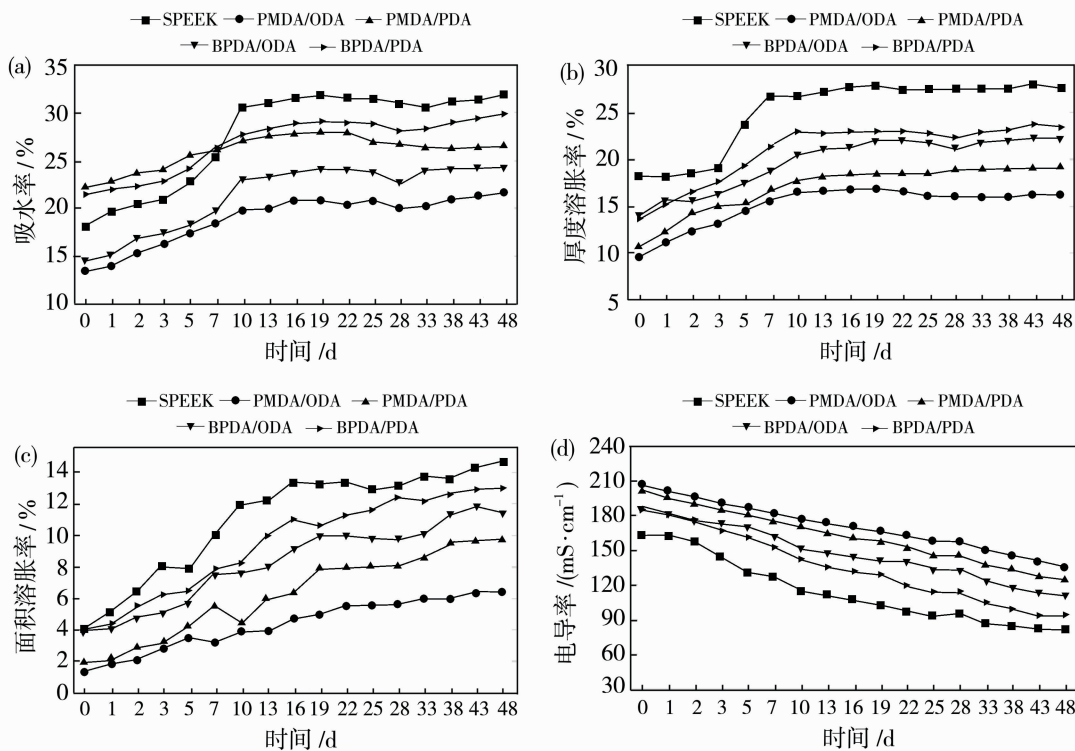


图 17 膜的吸水率(a)、厚度溶胀率(b)、面积溶胀率(c)、质子电导率(d)随时间的变化  
Fig. 17 The variation of water absorption (a), thickness swelling (b), areal swelling (c) and proton conductivity (d) with time

### 2.4.3 PI/SPEEK/PI 复合膜质子传导机理推测

目前研究认为,SPEEK 的质子传导主要有跳跃、运载和表面这三种方式,其中表面机理是依靠传输通道上的磺酸根进行质子传导,结合模拟结果和实验结果推测,PI 的酰胺键具有强亲电性,能够与水合磺酸根产生氢键作用,增强界面结合的同时,在界面处还能形成酸富集区,富酸层内氢的假性穿梭

受到抑制,更有利于质子的高效传导,见图 18。

## 3 结论

1) 完成了 PAA 可控制备工艺的研究,通过原料提纯、二酐精细投料、降低保存温度和调节体系水含量,可以有效改善 PAA 制备可控性、延长保存时间。

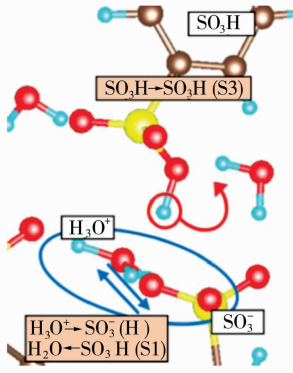


图 18 复合膜质子传导性能示意图

Fig. 18 Illustration of proton conductive property of composite membrane

2) 对纺丝液固含量、纺丝电压、推注速度、接收距离等参数进行调整和优化,可制备直径 130~150 nm、分布均匀、形态良好的 PAA 纳米纤维膜。

3) 采用分子模拟技术,对四种单体的几何结构、电子结构进行分析,对四种 PI 的耐热性能、机械性能进行了预测,模拟结果与实验结果具有相符的趋势。

4) 制备了 PI 复合质子交换膜,确定了较佳的复合方法,并对复合膜进行表征和性能测试,复合膜的耐热性、机械强度、质子电导率、尺寸稳定性和耐久性都得到显著改善。

5) 通过模拟和实验相结合的手段提出:PI 与 SPEEK 基体之间存在氢键相互作用,PI 的加入能够在界面处形成酸富集区,富集层内氢的假性穿梭受到抑制,有利于质子传输,并且 PMDA/ODA 型 PI 与基体结合强度最高,复合改性综合性能最佳。

参考文献:

[1] 丁孟贤. 聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料 [M] //第二版. 北京:科学出版社,2006:1-4.  
 [2] 祖梦祯,田国峰,齐胜利,等. 聚酰亚胺纤维纸基锂离子电池隔膜[C]. 2017 全国高分子年会,成都,2017: 621.  
 [3] 汪家铭. 聚酰亚胺纤维发展概况与应用前景[J]. 石油化工与经济,2011,27(4): 58-62.  
 [4] 李小兰. 含氟聚酰亚胺薄膜的制备及其结构与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2019.  
 [5] 李鸿韬. 低介电常数聚酰亚胺复合薄膜的制备及性能研究[D]. 深圳:中国科学院深圳先进技术研究院,2020.  
 [6] 高连勋. 聚酰亚胺纤维[M] //第一版. 北京:国防工业出版社,2017:2-15.

[7] Sun G H, Zhang X, Wu D Z, *et al.* Research progress in high-performance polyimide composites [J]. Chin Plast, 2021, 35(9): 147-155.  
 [8] 孙国华. 基于芳杂环聚合物纤维的制备、微结构调控及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2021.  
 [9] 今井淑夫,横田力男. 聚酰亚胺的基础和应用[M]//汉语版影印本. 贺飞峰,吴忠文,译. 日本聚酰亚胺研究会,2002:1-25.  
 [10] Bogert M T, Renshaw R R. 4-Amino-*o*-phthalic acid and some of its derivatives[J]. J Am Soc, 1908, 30 (7): 1135-1144.  
 [11] Yoshihiro O, Hiroshi I. Process for preparing polyimide resins: US5502143A[P]. 1996-03-26.  
 [12] Liao X M, Lyu X J, She W N, *et al.* Comparative study of polyimide synthesis methods[J]. Insul Mater, 2008, 41(4): 33-37.  
 [13] Sroog C E, Endrey A L, Abramo S V, *et al.* Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids[J]. J Poly Sci: Part A, 2010, 34 (4): 1373-1390.  
 [14] Mochizuki A, Teranishi T, Ueda M, *et al.* Positive-working alkaline-developable photosensitive polyimide precursor based on polyisoimide using diazonaphthoquinone as a dissolution inhibitor[J]. Polymer, 1997, 10(1): 55-60.  
 [15] Hiroshi S, Osamu H, Ueda M, *et al.* Photosensitive polyimide-precursor based on polyisoimide-dimensionally stable polyimide with a low dielectric constant[J]. Polymer, 1999, 40(3): 551-558.  
 [16] Takahashi Y. Synthesis of aromatic polyimide film by vacuum deposition polymerization [J]. J Vac Sci Technol A, 1987, 5(4): 2253-2256.  
 [17] Alfonso E L, Chen S H, Gram R Q, *et al.* Properties of polyimide shells made using vapor phase deposition [J]. J Mater Res, 1998, 13(10): 2988-3000.  
 [18] Yao H, Li S, Zhang Z W, *et al.* Investigation on vapor deposition polymerization method to prepare polyimide film[J]. Surf Technol, 2001, 40(6): 53-57.  
 [19] Zhang Z W, Wang C Y, Zhong F C, *et al.* Investigation on the technology of synthetic polypyromellitic acid[J]. High Power Laser Part Beams, 2002, 14(2): 261-264.  
 [20] Li W H, Jiang H, Eashoo M,*et al.* High-performance aromatic polyimide fibres[J]. J Mater Sci, 1996, 31: 4423-4431.  
 [21] Wang Y W, Chen W C. Synthesis, properties, and

anti-reflective applications of new colorless polyimide-inorganic hybrid optical materials [J]. *Compos Sci Technol*, 2010, 70(5): 769-775.

[22] Liu J G, Nakamura Y, Shibasaki Y, *et al.* High

refractive index polyimides derived from 2,7-bis(4-aminophenylsulfanyl) thianthrene and aromatic dianhydrides [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(13): 4614-4620.

## Controllable synthesis of polyamic acid and its application in proton exchange membrane

DONG Yue, ZHANG Yingjie, DONG Xiao, WANG Jinke, LUO Chen

(Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Non-fluorinated sulfonic acid proton exchange membranes represented by sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) have become a research hotspot due to their advantages such as low cost and excellent heat resistance. However, it is difficult to synergistically optimize their ionic conductivity, stability and durability. With its high mechanical strength and chemical stability, polyimide (PI) has become an ideal material for the composite modification of SPEEK. This work was carried out in three aspects: the controllable synthesis of polyamic acid (PAA), the preparation of PI nanofiber membranes, and the research on the composite proton exchange membranes with a PI/SPEEK/PI sandwich structure. The preparation processes of the PAA solution and the PI fiber membrane have been successfully explored, and the proton conduction performance of the composite membrane has been significantly improved. Molecular simulation results indicated that the hydrogen bonding interaction between the amide bond of PI and the sulfonate group of SPEEK was the keypoint to interface optimization. This study provides a new path for improving the performance of non-fluorinated proton exchange membranes.

**Key words:** polyamic acid; controllable synthesis; electrostatic spinning; proton exchange membrane

## 先进分离膜材料全国重点实验室召开第一届学术委员会会议

近日,先进分离膜材料全国重点实验室(以下简称“实验室”)第一届学术委员会会议在天津工业大学国际学术交流中心成功召开。学术委员会主任侯立安院士及学术委员会委员出席会议。天津市西青区区长王志平,天津市委教育工委专职副书记孙志良,天津市科学技术局副局长谭振东,天津市发展与改革委员会创新和高新技术发展处处长李娟,天津工业大学校长姜勇、副校长李越,天津膜天膜科技股份有限公司科研管理部经理贾秋英,浙江工业大学科学技术研究院院长陶新永,以及我校相关职能部门主要负责人、实验室全体人员等 120 余人参加会议。会议由李越、侯立安先后主持。

姜勇、王志平、孙志良、谭振东分别致辞。姜勇感谢与会专家一直以来对学校 and 实验室的大力支持,简要介绍了学校及实验室的发展历史,特别介绍了学校和实验室自 2025 年初获科技部批准建设以来,在学科建设、人才培养与科研成果方面取得的成绩,并表达了学校对实验室发展的高度重视和殷切期望。王志平表示,将以此次会议为契机,进一步深化与天津工业大学的战略合作,推动实验室与区内主导产业深度对接,共同打造膜材料领域的科技创新高地。孙志良表示,将一如既往地支持天津工业大学发展,希望学校以全国重点实验室建设为契机,牢记为党育人、为国育才使命,培养更多堪当民族复兴重任的时代新人。谭振东在致辞中希望实验室坚持“四个面向”,深化体制机制改革,加强有组织科研,打造人才高地,产出更多原创性成果,服务国家和天津经济社会高质量发展。谭振东为实验室主任颁发了聘书,姜勇为新一届学术委员会委员颁发了聘书。

钟崇立教授代表实验室作工作报告。他从实验室管理体制机制、研究任务和团队设立、队伍建设与人才培养、开放合作与运行、工作进展和发展规划等方面进行了汇报。实验室青年学术骨干胡云霞教授、乔志华研究员、常娜教授分别作了“耐污染反渗透膜表面构建与聚酰胺分子结构调控”“高性能 MOF 气体分离膜创制及放大”和“高性能海水淡化反渗透膜制备及产业化”的学术报告。学术委员会委员经过认真讨论和质询,充分肯定了实验室的建设特色和产学研及科技成果转化方面取得的重要进展。对三位青年骨干教师的研究工作进行了点评,并对未来的学术规划提出了中肯意见。同时,委员们希望实验室不断创新管理体制和机制,以实验室实体化运行为契机,以平台建设为基础,以人才建设为核心,以国家战略需求为导向,联合共建单位天津膜天膜科技股份有限公司和浙江工业大学,充分协商、共同履职,开展有组织科研,着力打造分离膜领域的国家战略科技力量。本次学术委员会会议是先进分离膜材料全国重点实验室获批建设以来举行的第一次学术委员会会议,为实验室的发展指明了方向,明确了重点任务。实验室将以此为契机,凝聚各方智慧与力量,积极落实各项建议意见,为服务国家重大战略与经济社会高质量发展作出更大的贡献。