http://pmse.scu.edu.cn

磺化聚乙烯醇/侧链磺化聚芳醚酮交联复合膜的制备与性能

程海龙，韩康辉，孙娇娇，郑 锐，李 奥，栾立伟，管丹丹，陶璐静
（吉林化工学院 材料科学与工程学院，吉林 吉林 132022）

摘要：通过溶液共混热处理方法，制备了磺化聚乙烯醇（SPVA）含量不同的SPVA/侧链磺化聚芳醚酮交联复合膜（Cr-SSPxx）。交联网络结构有效增强了交联复合膜的力学性能、热稳定性、氧化稳定性及尺寸稳定性，扫描电镜显示，交联复合膜呈现了更好的相容性和均一性。随交联度增加，交联复合膜的溶胀率呈现明显下降趋势，在25 ℃和80 ℃时，Cr-SSP30膜的溶胀率分别仅有3.7%和7.6%。由于SPVA对醇有阻碍作用，以及交联网络结构增加了膜的致密性，故该系列Cr-SSPxx膜展现出非常优秀的阻醇性能，交联复合膜的甲醇渗透率明显低于纯S-SPAEK膜和磺化聚乙烯醇/侧链型磺化聚芳醚酮复合膜，Cr-SSP30膜的甲醇渗透率仅为9.4×10^{-8} cm^2/s。虽然与磺化聚乙烯醇/侧链型磺化聚芳醚酮复合膜相比，交联复合膜的质子传导率有所降低，但由于独特的侧链磺化结构能够促进质子传导，质子传导率最低的Cr-SSP30膜的传导率在25 ℃和80 ℃时也都分别达到了0.034 S/cm和0.065 S/cm，同时表现出了更高的质子选择性，能够满足直接甲醇燃料电池（DMFC）的使用要求，有望在DMFC中得到应用。

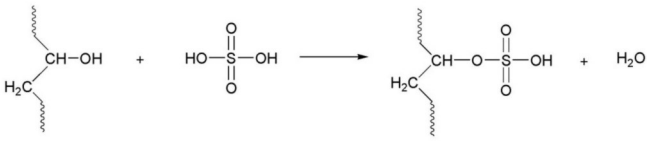
关键词：侧链型磺化聚芳醚酮；磺化聚乙烯醇；交联复合质子交换膜
中图分类号：TM911.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）04-0147-10

随着传统能源的日益短缺，人类对新能源的需求日益迫切，质子交换膜燃料电池（PEMFC）因具有高能效、快启动、环境友好、应用范围广泛（如便携式、车载和固定电源）等特点被认为是最有前途的清洁高效动力能源技术之一[1]。质子交换膜（PEM）是PEMFC的关键组成部分，其负责将质子从阳极迁移到阴极，直接影响着PEMFC的使用性能与寿命[2]。以Nafion膜为代表的全氟磺酸膜因其独特的侧链亲/疏水微观相分离分子结构而具有优良的质子传导性能[3]，被广泛应用于燃料电池中，但高昂的造价、较高的甲醇渗透率及高温急剧下降的电池性能等缺点限制了其进一步的发展[4]，故Nafion膜替代材料的研究一直都是研究热点。

目前，Nafion膜的替代材料研究主要集中在对Nafion膜的修饰[5]及磺化芳香类聚合物膜材料的开发。通过对Nafion膜进行修饰虽然可以降低其甲醇渗透率、提高其热稳定性，但同时也会大幅增加生产成本及制备工艺的复杂性。而磺化芳香类聚合物如磺化聚芳醚酮、磺化聚醚砜、磺化聚酰亚胺等[6~9]，由于合成工艺简单且成本较低，同时具有优异的热性能、力学性能等综合性能，因此磺化芳香类聚合物成为Nafion膜替代材料的重点研究对象。磺化芳香族聚合物PEM材料为了达到较好的质子传导性能就必须使其具有较高的磺化度，然而，较高的磺化度又会带来较高的溶胀率，降低膜的尺寸稳定性和力学性能，甚至导致过高的甲醇渗透率等问题，进而降低燃料电池的效率和使用寿命。

通过调控聚合物的链结构、复合改性、交联改性等手段可以有效改善PEM的性能[10~13]。调控链结构如嵌段、接枝侧链结构等方法可以使磺化芳香型聚合物膜更好地形成亲疏水相分离结构，改善膜的综合性能；复合改性不仅可以克服某些单一材料的某

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0067
收稿日期：2023-06-09
基金项目：吉林省教育厅科学技术研究项目（JJKH20220238KJ），吉林省自然科学基金(YDZJ202301ZYTS299)
通讯联系人：程海龙，主要从事高聚物功能膜材料方面研究，E-mail: chl_111@126.com



Scheme 1 Synthesis of sulfonated polyvinyl alcohol

些弱点，还能够使各组分材料的优点得到充分的发挥，进而提高膜材料的各种性能；交联改性在膜的改性方面备受研究者的青睐，与线型聚合物相比，对高聚物进行适当交联改性之后，由于交联网状结构的形成，不仅能够增加膜的力学性能、热学和化学稳定性能、抗水解能力，同时还可以有效地抑制膜的溶胀性，增强膜的尺寸稳定性以及膜的致密性，提高膜的阻醇性能。

课题组早期工作中报道了一类磺化聚乙烯醇（SPVA）/侧链型磺化聚芳醚酮（S-SPAEK）复合PEM材料[14]，S-SPAEK的侧链磺化结构和SPVA的柔软链结构促进了膜的亲疏水相分离结构的形成，使得磺酸基团聚集成较大的亲水离子簇，提高了膜的质子传导性能，在课题组其他工作中也证实了这一点[15]；SPVA对醇有阻碍作用，SPVA的引入能有效地提高该类PEM的阻醇性能，但同时由于SPVA的强吸水性，该类PEM也表现出了较高的水溶胀性，降低了膜的尺寸稳定性和力学性能。因此，本文拟在前期工作基础上以S-SPAEK与SPVA为原料制备交联复合膜，利用磺酸基与羟基之间的交联作用形成交联网络结构制备SPVA含量不同的磺化聚乙烯醇/侧链型磺化聚芳醚酮交联复合膜，以期提高膜的尺寸稳定性和力学性能，同时交联结构的形成还可提高膜的致密性，从而进一步提高膜的阻醇性能来满足直接甲醇燃料电池（DMFC）的需要。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

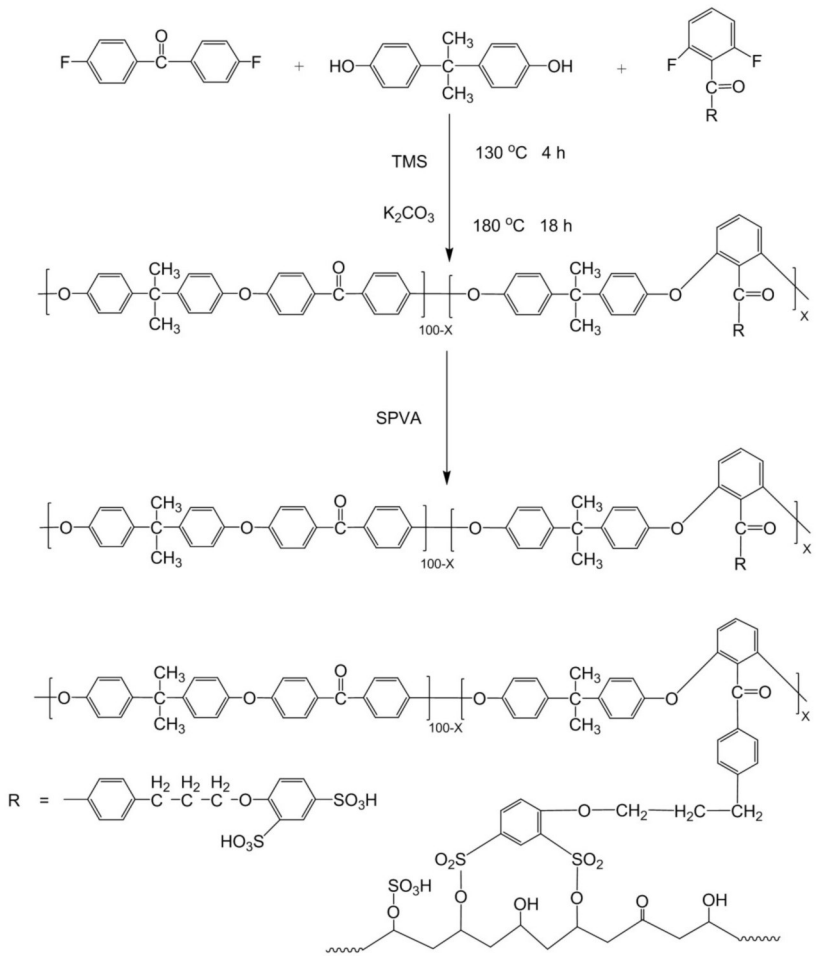
磺化单体1-(2,4-二磺酸苯氧基)-3-(4-(2,6-二氟苯羰基)苯基)丙烷（DSDP）：自制，合成方法参考课题组早期工作[16]；聚乙烯醇（PVA）：采购自上海化学试剂采购供应站，平均聚合度1750±50，相对分子质量(7.5~7.9)×10^4；酚酞（分析纯）、无水碳酸钾（99%）、甲苯（分析纯）：采购自天津市大茂化学试剂厂；氢氧化钠（96%）、锌粉（分析纯）、过氧化氢（30%）、盐酸（分析纯）、浓硫酸（98%）：均采购自国药集团化学科技有限公司；双酚A（99%）、4,4’-二氟二苯甲酮（99%）、环丁砜（98%）、硫酸亚铁（99%）、二环己基碳二亚胺（98%）、1-乙基-3(3-二甲基丙胺)碳二亚胺)（99%）、N-羟基丁二酰亚胺（99%）、N-甲基吡咯烷酮（98%）：采购自安徽泽生科技有限公司。

核磁共振（NMR）：Bruker AVANCE III 400M, 瑞士BRUKER公司，氘代DMSO为溶剂；力学性能：Instron 5965 Pulling Machine，美国INSTRON有限公司；甲醇渗透系数：Agilent-6890N，AGILENT；质子传导率：Princeton applied research model 2273，PRINCETON。

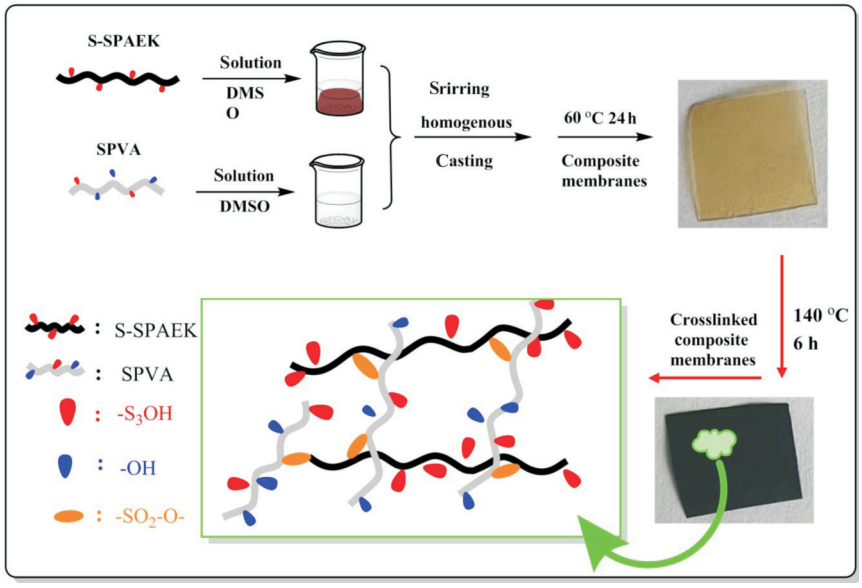
1.2 合成方法

磺化聚乙烯醇的合成方法如Scheme 1。将15 g聚乙烯醇和300 mL蒸馏水加入500 mL三口烧瓶中，在90 ℃水浴中搅拌至完全溶解。降至室温后在冰水浴环境中将过量浓硫酸缓慢地逐滴滴加到PVA溶液中，此过程需在机械搅拌下进行。滴加完毕后再将其置于40 ℃的水浴环境中，持续搅拌，5 h后将反应混合物出料到无水乙醇中，析出白色固体，并用无水乙醇多次清洗，直到pH值达到6.0时停止冲洗，将产物烘干即可得到磺化聚乙烯醇。

侧链磺化聚芳醚酮的合成过程如Scheme 2。磺化度为100%的S-SPAEK聚合物的制备方法如下：在装有机械搅拌器、温度计和冷凝管的三口烧瓶中加入双酚A（10 mmol），磺化单体DSDP（5 mmol）和4,4’-二氟二苯酮（5 mmol），其中双酚单体与非双酚单体的投料比严格控制在1:1，再向体系中加入成盐剂碳酸钾（15 mmol）、带水剂甲苯（10 mL）及溶剂环丁砜，体系固含量保持在25%~30%，升温130 ℃带水4 h后放出甲苯，再升温180 ℃反应至所需黏度，冷却出料于去离子水中得条状聚合物，将聚合物剪碎，去离子水水煮5遍除去杂质，80 ℃烘干24 h待用。



Scheme 2 Synthesis of sulfonated poly(vinyl alcohol)/poly(aryl ether ketone) and structure of the crosslinked composite membranes



Scheme 3 Preparation of the crosslinked composite membranes

磺化聚乙烯醇/侧链磺化聚芳醚酮交联复合膜的制备过程如下：将酸型S-SPAEK（D_s，100%；黏度，0.99 dL/g）和SPVA分别溶解在二甲基亚砜（DMSO）中，然后将2种聚合物溶液混合，搅拌均匀，铺于玻璃板上，放入真空烘箱60 ℃烘干24 h，得到未交联复合膜，SPVA含量为10%，20%和30%的复合膜分别标记为Un-SSP10，Un-SSP20和Un-SSP30。将未交联的复合膜再在真空烘箱中140 ℃热处理6 h得到交联复合膜Cr-SSPxx，SPVA含量为5%，10%，20%和30%的复合膜分别标记为Cr-SSP5，Cr-SSP10，Cr-SSP20和Cr-SSP30，得到的交联复合膜的平均厚度大约在60~80 μm，交联复合膜的结构式如Scheme 2，制备流程图如Scheme 3所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 交联复合膜的热性能、吸水率、溶胀率、膜的IEC值、抗氧化稳定性、力学性能、质子传导率及甲醇渗透系数测试：实验方法参见本课题组前期工作[14]。

1.3.2 红外分析：使用美国Nicolet公司的AVATAR-360红外光谱仪，扫描范围400~4000 cm^{-1}、扫描次数128次、分辨率4 cm^{-1}，样品溶液铺膜后用透射法测定。

1.3.3 形貌表征：使用日本电子公司生产的JSM-6510型扫描电子显微镜，对膜的断面相貌进行微观形貌观察。

1.3.4 热重分析：聚合物热稳定性能分析使用美国Perkin Elmer公司生产的Pyris 1 TGA热分析仪。温度范围为40~700 °C，升温速度为10 °C/min，在氮气(50 mL/min)气氛中进行。

1.3.5 凝胶含量测定：凝胶含量测定是衡量膜的交联程度的一种有效手段。将膜样品完全浸泡于NMP（或DMSO）溶剂中，在80 ℃放置24 h，然后将膜取出并且在烘箱中干燥，称量其干燥后的质量。记录膜浸泡于溶剂中前的质量以及经过浸泡、干燥之后的质量。膜的凝胶含量（*GF*）由式(1)计算得出

$$GF = \frac{W_r}{W_0} \tag{1}$$

式中：W_r——残余的膜质量；W_0——膜样品的初始质量。

2 结果与讨论

2.1 交联复合膜的红外分析

Fig.1为复合膜和交联复合膜的红外光谱图。从图中可以看到，在交联前后，膜中部分官能团的特征吸收峰没有发生变化，1237 cm^{-1}和1029 cm^{-1}属于O—S—O的对称和非对称伸缩振动吸收峰，619 cm^{-1}处为磺酸基团中S—O的特征吸收峰，聚合物中C—O的伸缩振动峰出现在1653 cm^{-1}处，2924 cm^{-1}处的吸收峰属于亚甲基的特征吸收峰。在交联后部分吸收峰发生了变化，在Un-SSP10膜红外谱图中，SPVA的C—O—S的伸缩振动峰出现在1146 cm^{-1}处，3386 cm^{-1}处较强且较宽的吸收峰为—OH的特征峰，而在

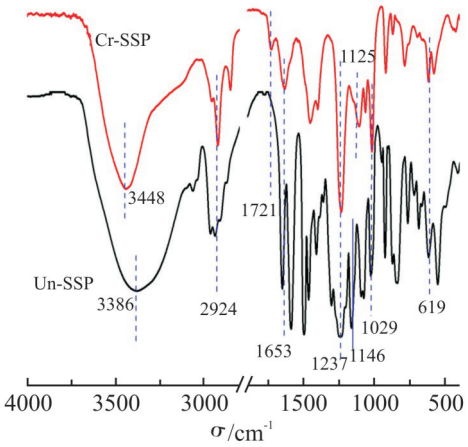


Fig. 1 FT-IR of the composite membrane Un-SSP20 and crosslinked composite membrane Cr-SSP20

交联Cr-SSP10膜红外谱图中，C—O—S的伸缩振动峰出现在了1125 cm^{-1}处，—OH的特征吸收峰出现在3448 cm^{-1}处，较交联前略有红移，且可以明显看到羟基的吸收峰变小，这表明SPVA中的—OH因与磺酸基团交联而减少，在Cr-SSP10交联复合膜谱图中，1721 cm^{-1}处出现了新的C—O吸收峰，这是由于膜中—SO_3H使SPVA发生了分子内脱水氧化形成C—O基团，此外脱水也可能发生在分子间，在不同的PVA链之间形成交联。C—O通常被认为是一种发色基团，所以交联复合膜的颜色较未交联的复合膜颜色也有所加深，这也可能与C—O及磺酸酯的形成有关[17]。红外谱图说明羟基与磺酸基团发生了交联反应。

2.2 交联复合膜的微观形貌

利用扫描电子显微镜对复合膜的液氮脆断面形态进行了观测，结果如Fig.2所示。Fig.2 (a)和Fig.2 (b)分别为复合膜Un-SSP20和交联复合膜Cr-SSP20的脆断面形貌，从Un-SSP20膜的断面照片可以看

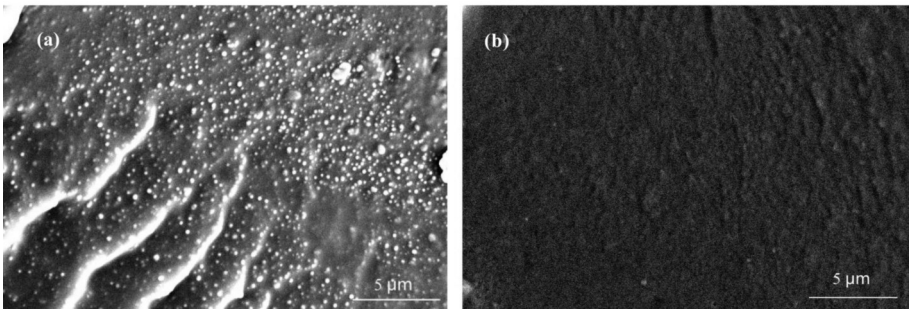


Fig. 2 SEM cross-sectional morphology of (a) Un-SSP20 and (b) Cr-SSP20

出,SPVA 以颗粒状均匀地分散在聚合物基体中,而 Cr-SSP20 膜的微观结构与复合膜 Un-SSP20 明显不同,交联复合膜的微观结构中发现2种基质材料相分离现象基本消失,交联结构为S-SAPEK 和 SPVA 提供了更好的相容性和均一性,使得交联复合膜的微观结构变得更加致密[18]。

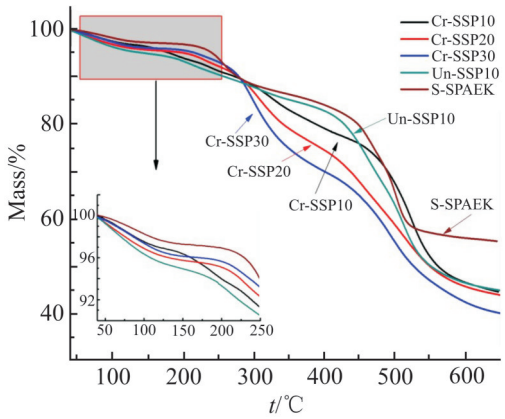


Fig. 3 TGA curves of S-SPAEK, Un-SSP10 and crosslinked composite membranes

2.3　交联复合膜的热性能

Fig.3 为S-SPAEK膜、复合膜Un-SSP10及交联复合膜的TGA 曲线。从图中可以看到,S-SPAEK 膜、Un-SSP10膜及交联复合膜的热失重曲线都有3个明显的失重台阶,第1个失重平台在50~150 ℃,这个平台的失重主要是由膜中残余水分的离去所导致的,从图中可以看到,Un-SSP10膜和交联复合膜在第1阶段的失重比例均大于S-SPAEK膜,说明与复合膜和交联复合膜相比,S-SPAEK膜具有更高的吸水能力和保水能力;交联复合膜由于更加致密,相比复合膜会有更强的保水能力,而Un-SSP10膜失重比例略高于交联复合膜,是由于交联消耗了部分磺酸基团和羟基,交联复合膜的吸水率低于复合膜。

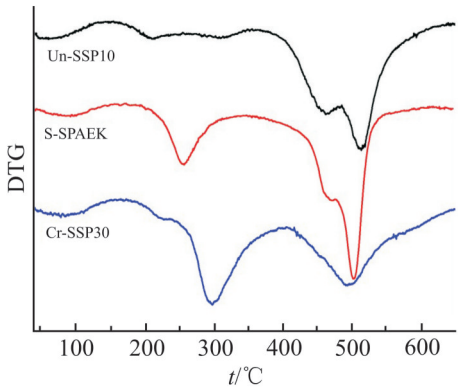


Fig. 4 DTG curves of S-SPAEK, Un-SSP10 and crosslinked composite membranes

S-SPAEK膜第2个失重平台开始于230 ℃,这主要是由于膜中磺酸基团的脱落;Un-SSP10膜始于200 ℃的第2个失重平台略早于S-SPAEK膜,这是因为SPVA 中羟基和磺酸基团的脱落早于S-SPAEK膜,并呈现了持续降解趋势,这是由于复合膜中羟基、磺酸基团在温度较高时发生酯化反应生成的磺酸酯基降解所致;交联复合膜的第2个失重平台也呈现了持续降解,经过对降解曲线的DTG数据(Fig.4)分析可知,从210 ℃一直持续到380 ℃,210~230 ℃是交联复合膜中SPVA未交联的磺酸基团、羟基的脱落导致,230 ℃以后是S-SPAEK的磺酸基团以及交联形成的磺酸酯键的脱落,经过对降解曲线的DTG数据分析,交联复合膜第2个降解平台的降解温度峰值明显高于S-SPAEK膜和Un-SSP10复合膜,说明交联结构增加了膜的热稳定性,290~380 ℃的降解是因为SPVA主链逐渐开始降解,随着SPVA含量的增加,交联复合膜第2阶段的失重率也逐渐增加;第3个失重平台从450 ℃开始,这个失重平台主要归因于聚合物主链骨架的断裂降解。一般而言,DMFC

Tab. 1 Gel fraction, oxidative stability and mechanical properties of S-SPAEK, Un-SSP10 and crosslinked composite membranes

Samples	Elastic modulus /MPa	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%	Oxidative stability/h	Gel fraction/%
S-SPAEK	1948.30	65.51	18.75	8.00	0
Un-SSP10	1838.80	58.76	15.17	7.50	0
Un-SSP20	1786.47	52.09	13.96	6.75	0
Cr-SSP10	1961.43	67.86	12.33	9.0	51.9
Cr-SSP20	1877.82	61.34	9.64	10.5	56.4
Cr-SSP30	1789.08	53.71	7.76	13.5	63.6

Tab. 2 IEC, water uptake, swelling ratio, proton conductivity and methanol permeability of S-SPAEK, Un-SSP10 and crosslinked composite membranes

Samples	IEC /(mmol·g^{-1})	Water uptake /%		Swelling ratio /%		Proton conductivity /(S·cm^{-1})		Methanol permeability×10^7 /(cm^2·s^{-1})
		25 ℃	80 ℃	25 ℃	80 ℃	25 ℃	80 ℃	
SPAEK	1.85	12.1	29.3	4.9	8.1	0.059	0.086	11.5
Un-SSP10	1.92	22.9	41.3	10.1	16.4	0.063	0.089	7.1
Un-SSP20	2.03	31.1	52.9	14.6	21.8	0.067	0.092	4.6
Cr-SSP5	1.84	16.4	32.4	8.3	13.7	0.058	0.086	6.2
Cr-SSP10	1.81	14.8	30.6	7.6	13.2	0.054	0.083	4.7
Cr-SSP20	1.69	10.9	24.2	6.1	11.5	0.046	0.077	2.6
Cr-SSP30	1.54	7.1	15.9	3.7	7.6	0.034	0.065	0.94

的工作温度都在100 ℃以下，从交联复合膜的TGA分析可见，该系列交联复合膜的热稳定性足以满足DMFC的使用要求。

2.4 凝胶含量、氧化稳定性和力学性能

凝胶含量是反应交联程度的一种有效手段，对交联复合膜的凝胶分数进行测定，数据列于Tab.1中。S-SPAEK和Un-SSP10膜的凝胶分数为0，是完全溶解于溶剂中的。交联复合膜在溶剂中只有少部分溶解，呈现溶胀行为，当SPVA的含量从10%增加到30%，交联复合膜的凝胶分数也随之增加，从51.9 %增加到了63.6 %，证明了交联网络结构的形成及交联程度的增加。

模拟自由基攻击聚合物分子链的过程，氧化稳定性通过Fenton试剂浸泡的方法测定，测试膜80 ℃浸泡在Fenton试剂中开始破碎的时间，其测试结果列于Tab.1中。从测试结果可以看到，相比S-SPAEK膜和复合膜，交联复合膜具有更长的破碎时间，且随着交联度的增加，破碎时间延长，Cr-SSP30膜的破坏时间大于13.5 h，说明交联复合膜具有更加良好的氧化稳定性。一方面是由于交联复合膜中形成的交联网络结构增加了膜的致密性，阻碍了氧化自由基对聚合物链的进攻[19]，延长了聚合物分子链分解时间；另一方面，膜的氧化稳定性与膜的吸水性和溶胀性有着密切关系，过量的吸水和溶胀会导致膜中分子链缠绕密度降低而缩短自由基对链段的破坏时间，交联结构降低了膜的吸水性和溶胀行为，进而延缓了膜的氧化时间。因此，交联改性有效提高了交联复合膜的氧化稳定性。

利用万能电子拉力机对交联复合膜的拉伸强度、弹性模量及断裂伸长率进行了测试，其结果列于Tab.1中。从Tab.1可以看出，S-SPAEK膜的弹性模量为1948.30 MPa，拉伸强度为65.51 MPa，断裂伸长

率为18.75%。由于SPVA的引入,复合膜的弹性模量和拉伸强度均有所下降,随着SPVA含量的增加而降低,Un-SSP20膜低于Un-SSP10膜,Un-SSP10膜分别为1838.80 MPa和58.76 MPa,而交联后Cr-SSP10膜的弹性模量和拉伸强度分别为1961.43 MPa和65.86 MPa,高于Un-SSP10膜和S-SPAEK膜,但交联增加了膜的刚性,所以Cr-SSP10膜的断裂伸长率略有降低。由于SPVA的强度远低于纯S-SPAEK,所以导致随着SPVA含量的增加,交联复合膜的弹性模量和拉伸强度均呈现了降低趋势,但交联复合膜的弹性模量和拉伸强也都在1789.08 MPa和53.71 MPa以上,远高于商业化的Nafion117膜的180.00 MPa和38.00 MPa[18],足以满足DMFC对膜的力学性能的使用需求。

2.5　交联复合膜的IEC、吸水率和溶胀率

IEC值的大小可以直观地反映PEM中用于传导质子的磺酸基团的含量,本文通过滴定方法测定了交联复合膜的IEC值,列于Tab.2中。一般而言,同系列PEM材料,IEC数值越大,说明用于传导的磺酸基团含量越高。从Tab.2中可知,交联复合膜的IEC值低于纯S-SPAEK膜和复合膜,且随着SPVA含量的增加,IEC值减小,这是由于交联反应消耗了部分磺酸基团,SPVA含量越高,交联程度越大,交联反应所消耗的磺酸基团也越多。

对于磺化聚合物PEM而言,膜的吸水率对质子传导至关重要。根据传导机制,氢质子在PEM内是以水合质子(H_3O^+,H_5O^{2+},H_9O^{4+})形式存在的,PEM只有在水存在时才可以传递质子,在相对低温时"Vehicle"机制占主导作用[20],通常是PEM的吸水率越高,传输载体水合质子越多,质子传导率也就相对越高。但过高的吸水率同时也会带来过高的水溶胀行为,从而降低PEM的尺寸稳定性等性能,所以要综合控制膜的吸水性,既要有适度的吸水率,同时也要保证膜的尺寸稳定性。

膜的吸水率和溶胀率数据列于Tab.2中。可以看到SPVA含量仅为10%的Un-SSP10膜的吸水率远高于纯S-SPAEK膜和交联复合膜,这也与2.3中TGA曲线第1个失重平台Un-SSP10膜的失重率高于S-SPAEK膜和交联复合膜测试结果相一致,SPVA的引入使得复合膜展现了非常高的吸水能力,但同时复合膜也表现出了较高的溶胀率,SPVA含量为10%的Un-SSP10膜的溶胀率是S-SPAEK膜的2.06倍。从Tab.2中可以看到,交联复合膜的吸水率和溶胀率均低于复合膜,但由于SPVA的强吸水性,Cr-SSP10交联膜的吸水率(14.8%)依然是高于纯S-SPAEK膜的吸水率(12.1%),说明交联复合膜仍保持了较好的吸水能力。随着SPVA含量的进一步增加交联复合膜的溶胀率逐渐降低,在25 ℃和80 ℃时,Cr-SSP30膜的溶胀率分别为3.7%和7.6%,远低于SPVA含量为30%的复合膜溶胀率20.5%和30.1%[14],由此可见,交联网络结构的形成有效地提高了膜的尺寸稳定性。

2.6　交联复合膜的质子传导率

对于PEM来说,质子传导率是其作为质子交换膜材料的最关键的性能参数之一,质子传导率的高低直接决定着燃料电池的性能优劣。质子在PEM内的传输主要由"Vehicle"机制和"Grotthuss"机制共同作用[21],所以质子传导率受膜内水分子数目、质子传导基团含量及质子传输通道等多重因素影响,相对较高的吸水率、较高的质子传导基团含量和较通畅的质子传输通道会有助于提高PEM的质子传导性能。

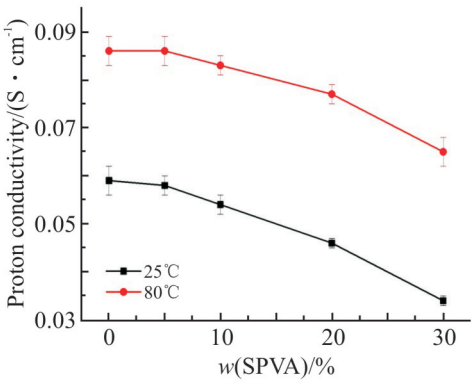


Fig. 5 Proton conductivity of the crosslinked composite membranes

从Tab.2中质子传导率数据可以发现,由于SPVA既具有质子传导基团磺酸基团,同时又具有很强的吸水性能,使得复合膜的质子传导率高于纯S-SPAEK膜,虽然交联反应消耗了膜中部分磺酸基团和羟基,使得交联复合膜的质子传导率低于复合膜,但Cr-SSP5膜的质子传导率基本与S-SPAEK膜保持相当,在25 ℃和80 ℃分别达到0.058 S/cm和0.086

S/cm。Fig.5为交联复合膜在全湿条件下的质子传导率随SPVA含量的变化曲线图，从图中可以直观的看到，质子传导率随着SPVA含量的增加呈现下降的趋势，一方面是由于交联反应消耗了膜中部分羟基和磺酸基团，降低了膜的吸水率和膜中传导基团的含量，另一方面是由于交联结构也会对水合质子（H_3O^+，H_5O^{2+}，H_9O^{4+}）或较大阳离子的传输有所限制。但位于柔顺的SPVA链段的磺酸基团与位于S-SPAEK侧链的磺酸基团更易于聚集在一起，形成较为连贯的质子传输通道促进质子传导，所以即使是SPVA含量为30%的Cr-SSP30交联复合膜在25 ℃和80 ℃的质子传导率也分别达到了0.034 S/cm和0.065 S/cm。

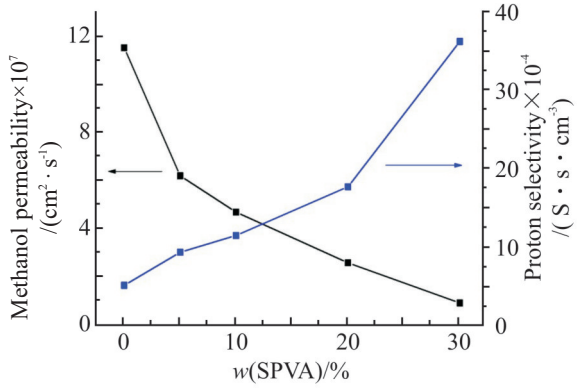


Fig. 6 Proton selectivity of crosslinked composite membranes

2.7 甲醇渗透率和质子选择性分析

对于DMFC来说，高的甲醇渗透不但会造成燃料的浪费，而且还会降低电池的使用效率，所以甲醇渗透率是质子交换膜材料的另外一个关键的性能参数。Tab.2中列出了S-SPAEK膜、复合膜及Cr-SSPxx系列交联复合膜的甲醇渗透率数据，如表所示，Un-SSP10膜的甲醇渗透率为7.1×10^{-7} cm^2/s，随着SPVA含量的增加，Un-SSP20膜的甲醇渗透率进一步降低（4.6×10^{-7} cm^2/s），均低于纯S-SPAEK膜的11.5×10^{-7} cm^2/s，而交联复合膜的甲醇渗透率相比复合膜更低，Cr-SSP10的甲醇渗透率为4.7×10^{-7} cm^2/s，随着交联度的增加，交联复合膜Cr-SSP30的甲醇渗透率更是降低了1个数量级，仅为9.4×10^{-8} cm^2/s。甲醇渗透率的降低是由于引入了SPVA，交联复合膜兼顾了SPVA本身的阻醇性能，同时，交联降低了膜的吸水性，增加了膜的致密性，致密的交联网络结构有效地阻碍了甲醇的渗透，提高了膜的阻醇性能。

为了衡量膜的综合性能指标，通常将质子传导率与甲醇渗透率的比值定义为质子选择性，S-SPAEK膜和Cr-SSPxx系列交联复合膜的质子选择性如Fig.6所示。相比纯S-SPAEK膜和Un-SSP10膜（8.87×10^4 $S\cdot s/cm^3$），交联复合膜均表现出了更高的质子选择性。虽然随着交联度的增加，交联复合膜的质子传导率呈现下降的趋势，但从Fig.6中可以发现，随着交联度的增加，甲醇渗透率逐渐在降低，质子选择性大幅提高，Cr-SSP30膜的质子选择性高达36.17×10^4 $S\cdot s\cdot cm^{-3}$，这也表明该系列交联复合膜具有较为优异的综合性能。

3 结论

本文以侧链磺化聚芳醚酮聚合物（S-SPAEK）和磺化聚乙烯醇（SPVA）为基膜主体，通过溶液共混热处理法制备了不同交联度的交联复合膜Cr-SSPxx。交联复合膜呈现了更好的相容性和均一性，交联复合方法可以有效地增加交联复合膜微相结构的致密性，交联复合也提高了膜的氧化稳定性、热稳定性和力学性能。交联复合膜呈现了适度的吸水率，膜的尺寸稳定性远优于S-SPAEK膜和复合膜Un-SSP，随着交联度的增加，交联复合膜的溶胀率呈现明显下降趋势，证实交联手段可明显改善膜的尺寸稳定性。虽然利用磺酸基团与羟基的交联反应会消耗部分传导基团，导致交联复合膜的质子传导率有所降低，但Cr-SSP5膜的质子传导率还是基本与S-SPAEK膜相当。重要的是，Cr-SSPxx系列膜的甲醇渗透率远低于Un-SSP复合膜和S-SPAEK膜，展现了优良的阻醇性能和质子选择性，说明引入SPVA和交联网络的形成，可明显提高膜的阻醇性能。

参考文献：

[1] Ranjeesh K C, Illathvalappil R, Veer S D, *et al*. Imidazole-linked crystalline two- dimensional polymer with ultrahigh proton-conductivity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141: 14950-14954.

[2] Peng J W, Fu X Z, Luo J L, *et al*. Constructing novel cross-linked polybenzimidazole network for high- performance high-temperature proton exchange membrane[J]. Journal of Membrane

Science, 2022, 643: 120037.

[3] Prykhodko Y, Fatyeyeva K, Hespel L, *et al*. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 127329.

[4] Nederstedt H, Jannasch P. Poly(p-terphenyl alkylene)s grafted with highly acidic sulfonated polypentafluorostyrene side chains for proton exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 647: 120270.

[5] Cha J E, Jang S, Seo D J, *et al*. A reinforced composite membrane of two-layered asymmetric structure with Nafion ionomer and polyethylene substrate for improving proton exchange membrane fuel cell performance[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140091.

[6] Liu D, Xie Y, Zhong J, *et al*. High methanol resistance semicrystalline sulfonated poly(ether ketone) proton exchange membrane for direct methanol fuel cell[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 650: 120413.

[7] Divya K, Rana D, Alwarappan B S, *et al*. Custom-made sulfonated poly (ether sulfone) nanocomposite proton exchange ranes using exfoliated molybdenum disulfide nanosheets for DMFC applications[J]. Polymer, 2018, 147: 48-55.

[8] Kumar A G, Saha S, Kombe H, *et al*. Trifluoromethyl and benzyl ether side groups containing novel sulfonated co-poly(ether imide)s: application in microbial fuel cell[J]. European Polymer Journal, 2019, 118: 451-464.

[9] Wei P, Sui Y, Li X, *et al*. Sandwich-structure PI/SPEEK/PI proton exchange membrane developed for achieving the high durability on excellent proton conductivity and stability[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 644: 120116.

[10] Wang G, Li J L, Zhai L, *et al*. Polyoxometalate-polymer nanocomposites with multiplex proton transport channels for high-performance proton exchange membranes[J]. Composites Science and Technology, 2023, 232: 109842.

[11] Wang B, Han X, Zhong S L, *et al*. Fabrication of alginate-based multi-crosslinked biomembranes for direct methanol fuel cell application[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 300: 120261.

[12] Haragirimana A, Ingabire P B, Zhu Y, *et al*. Four-polymer blend proton exchange membranes derived from sulfonated poly(aryl ether sulfone)s with various sulfonation degrees for application in fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 583: 209-219.

[13] 李玉邯,高连勋,金日哲. 辐射交联对磺化聚酰亚胺作为燃料电池用质子交换膜性能的影响[J]. 高分子材料与工程, 2020, 36(12): 137-141.

Li Y H, Gao L X, Jin R Z. Effects of irradiation cross linking on properties of sulfonated polyimide membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(12): 137-141.

[14] 程海龙, 徐晶美, 王哲, 等. 侧链型磺化聚芳醚酮/磺化聚乙烯醇复合型直接甲醇燃料电池用质子交换膜[J]. 物理化学学报, 2013, 29(7): 1515-1523.

Cheng H L, Xu J M, Wang Z, *et al*. Sulfonated poly(aryl ether ketone) on side chain/sulfonated poly(vinyl alcohol) composite proton exchange membrane for direct methanol fuel cells[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(7): 1515-1523.

[15] Cheng H L, Xu J M, Wang Z, *et al*. Preparation and characterization of sulfonated poly(arylene ether ketone) copolymers with pendant sulfoalkyl groups as proton exchange membranes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 260: 307-316.

[16] 吕鑫. 侧链型燃料电池用质子交换膜材料的制备与性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2012.

Lü X. Preparation and properties of side chain style proton exchange membrane for fuel cell applications[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2012.

[17] Gu S, He G H, Wu X M, *et al*. Preparation and characteristics of crosslinked sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) with poly(vinyl alcohol) for proton exchange membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 312: 48-58.

[18] Xu J M, Ni H Z, Luo X Y, *et al*. Preparation, characterization and enhanced performance of functional crosslinked membranes using poly(vinyl alcohol)as macromolecular crosslinker for fuel cells[J]. RSC Advances, 2016, 6: 41428-41438.

[19] Xu J M, Wang Z, Zhang H X, *et al*. Synthesis and properties of a novel sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone)membrane with a high β-value for direct methanol fuel cell applications[J]. Electrochimica Acta, 2014, 146: 688-696.

[20] Li L, Zhang J, Wang Y X. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 226: 159-167.

[21] Li H Q, Liu X J, Wang H, *et al*. Proton exchange membranes with crosslinked interpenetrating network of sulfonated polyvinyl alcohol and poly(2- acrylamido- 2- methyl- 1- propanesulfonic acid): excellent relative selectivity[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 595: 117511.

Preparation and Properties of Sulfonated Poly(vinyl alcohol)/Poly (aryl ether ketone) with Pendant Sulfoalkyl Groups Crosslinked Composite Proton Exchange Membrane

Hailong Cheng, Kanghui Han, Jiaojiao Sun, Rui Zheng, Ao Li, Liwei Luan, Dandan Guan, Lujing Tao

(*School of Materials Science and Engineering, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China*)

ABSTRACT: The sulfated poly(vinyl alcohol) (SPVA)/sulfonated poly(aryl ether ketone) with pendant sulfonic acid groups (S- SPAEK) crosslinked composite membranes(Cr- SSPxx) with different contents of SPVA were prepared by solution blend method. The Cr- SSPxx crosslinked composite membranes were obtained by heating reaction at 140 ℃. Fourier transform infrared spectroscopy (FT- IR) spectra show that the covalent band crosslinked structure is formed between the sulfonic acid groups on S-SPAEK and hydroxyl groups on SPVA. The scanning electron microscope(SEM) images show that the crosslinked composite membranes present better compatibility and uniformity. Through the performance research of the series of membranes, it is found that the crosslinked network structure effectively enhances the mechanical properties, thermal stability, oxidation stability and dimensional stability of the crosslinked composite membranes. The swelling rate of the crosslinked membranes shows an obvious decreasing trend with the increase of crosslinking degree. The swelling rate of Cr-SSP30 membrane is only 3.7% and 7.6% at 25 ℃ and 80 ℃, respectively. The Cr- SSPxx membranes exhibit excellent methanol resistance due to the hindering effect on methanol of SPVA and the cross- linked network structure increasing the density of membrane. The methanol permeability of the crosslinked composite membranes is significantly lower than that of the S- SPAEK membrane and SPVA/S- SPAEK composite membrane. The methanol permeability of the Cr-SSP30 membrane is only 9.4×10^{-8} cm^2/s. Although the proton conductivity of the crosslinked composite membranes is lower than that of SPVA/S- SPAEK composite membrane, this series of membranes show lower proton selectivity. The proton conductivity of Cr-SSP30 membrane is 0.034 S/cm at 25 ℃ and 0.065 S/cm at 80 ℃, which can meet the requirements of direct methanol fuel cell (DMFC), and expected to be applied in DMFC.

Keywords: sulfonated poly(aryl ether ketone) with pendant sulfonic acid groups; sulfated poly(vinyl alcohol); crosslinked composite proton exchange membranes