

学校编码: 10384
学号: 20620091151282

分类号__密级__
UDC__

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

含吡啶环的新型聚苯并咪唑的合成与表征
及其在高温质子交换膜燃料电池中的应用

Preparation and Characterization of Novel
Pyridine-containing Polybenzimidazoles (PDA-PBI) for
High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells

林霞

指导教师姓名: 方军 副教授

专 业 名 称: 化 学 工 艺

论文提交日期: 2012 年 月

论文答辩时间: 2012 年 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

芳香族聚苯并咪唑 (Polybenzimidazole, PBI) 是一类具有优异性能的材料, 由于它分子链刚性很大且排列较为规整, 它具有如下优点: 具有较高的玻璃化转变温度和热分解温度、良好化学稳定性和力学性能。PBI 纤维多应用于消防员耐高温材料外套, 宇航服以及金属制造业等。但由于 PBI 分子结构的高度刚性及分子间较强的氢键作用, 使其在有机溶剂中的溶解性一般都很差, 从而导致加工困难, 限制了 PBI 的应用。

负载磷酸的 PBI 材料用做高温质子交换膜已经引起了科学家们的广泛关注。PBI 是一类碱性材料, 纯净的 PBI 材料质子导电率 (σ) 仅为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 需要通过负载酸提高电导率。磷酸是通过酸碱作用, 负载在 PBI 上。通常情况下, PBI 膜的电导率与磷酸负载量正相关。作为质子交换膜燃料电池的关键组成部件之一, 阳离子交换膜起到传导 H^+ 和分隔阴阳极室的作用。本论文从分子设计入手, 旨在合成出溶解性良好及具有较高电导率的新 PBI, 研究内容如下:

(1) 以 4-羟基苯甲酸和 2,6-二氯吡啶为原料, 合成了一种新型的含有吡啶环和醚键的二元羧酸 4,4'-(吡啶-2,6-氧基)二苯甲酸 (4,4'-(pyridine-2,6-diylbis(oxy))dibenzoic acid, PDA), 因其含有两个羧基, 可与二元胺进行缩聚反应。核磁表征以及元素分析表征表明该产物较高的纯度。

(2) 将合成的 PDA 与 3,3', 4,4'-四氨基联苯胺 (3,3'-diaminobenzidine, DAB, TAB) 进行缩聚反应, 得到新型的含有咪唑环和醚键的聚苯并咪唑聚合物 (PDA-PBI)。该聚合物成膜后再浸泡在 85% 的磷酸溶液中, 得到了负载磷酸的聚苯并咪唑质子交换膜。本论文将 PDA 以及 PBI-PDA 作为主要研究对象, 进行了一系列测试表征: 通过核磁表征, 红外表征, 元素分析表征方法, 证实了 PDA 的成功制备。通过红外表征和元素分析表征, 表明 PDA 和 3,3', 4,4'-四氨基联苯胺 (DAB, TAB) 成功缩聚合成出目的聚苯并咪唑。TGA 测试表明, 该新型 PBI 表现出较高的热稳定性, 膜的初始热降解温度在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右; 通过将膜浸泡在不同的有机溶液中, 观察它的溶解性, 与文献所述进行对比, 发现该新型的 PBI 的溶解性有了较大的提高。零湿度条件下, 膜的电导率在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下为

$0.83 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ，另外随着温度的升高膜的电导率也随之增加；在 $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 下为 $7.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 。

关键词：聚苯并咪唑 醚键 吡啶环 高温 质子交换膜

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The aromatic polybenzimidazoles (PBIs) are a group of materials comprising excellent properties. Because of the high molecular rigidity in the backbone, they have advantages as follows: high glass transition temperature, good thermal decomposition temperature, excellent temperature stability, well chemical resistance and good mechanical property. PBI fiber has traditionally been used in firefighter's turnout coats, astronaut space suits, and gloves used in metalworking industries. However, due to the strong intra-interchain hydrogen bonding interactions, PBI has a poor solubility in organic solutions and is hard to be processed, which come in the way of development of new applications.

Phosphoric acid-doped polybenzimidazoles as high temperature proton exchange membranes for use in fuel cells have recently attracted scientists' extensive attention. PBI is a base material, pure PBI has a very low proton conductivity ($10^{-7}\sim 10^{-6}\text{S cm}^{-1}$), which has to imbibe acid to improve the proton conductivity. In general, the phosphoric acid is doped by the acid-base reaction while the polymer acts as a proton acceptor. It seems that proton conductivities of the PA-doped PBI membranes increase with higher PA doping levels. As a key component in PEMFC, PEM plays a crucial role in separate fuel and oxygen (or air), and achieves cation transfer simultaneously. Our aim is to introduce flexible group to improve the solubility and base group to incorporate more acid. Based on these factors, in this paper, the research work concerns the following aspects:

(1) A diacid monomer, 4,4'-(pyridine-2,6-diylbis(oxy))dibenzoic acid (PDA), was obtained from potassium 4-hydroxybenzoate and 2,6-dichloropyridine by Williamson reaction, which has flexible ether groups and two carboxyl groups. NMR characterization and element analysis testify that the resulting product has a high purity.

(2) The resulting PDA was subsequently subjected to condensation polymerization

with 3,3'-diaminobenzidine (DAB) to prepare a pyridine containing polybenzimidazole (PDA-PBI), which has flexible ether groups. The membranes were prepared by the solution-casting and evaporation method. The PDA-PBI film was then doped by immersing in 85% phosphoric acid and the H₃PO₄ doped PDA-PBI film was prepared. In this study, novel monomer PDA and membrane based on PDA-PBI are taken as the primary research objects, the main characterization results of these materials are as follows: 1) the structure characterization (FT-IR, NMR and EA) proves that PDA is successfully synthesized. 2) FT-IR characterization and element analysis show we have prepared the objective PBI polymer. Excellent thermostability of the membranes is observed through the thermo-gravimetric analysis (TGA) curves. Onset decomposition temperature of the membranes is ca. 350 °C. 3) The solubility of the PDA-PBI polymer is observed by immersing the polymer powder in different organic solutions. Compared with the results from the literature, we found the solubility of PDA-PBI was improved. 4) The proton conductivity of the PA doped PDA-PBI membranes is $0.83 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 25 °C without any humidification. Additionally, the proton conductivity increases when the temperature continues to increase. Proton conductivity of homo polymer is $7.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ at 145 °C.

Key Words: Polybenzimidazole; Ether groups; Pyridine ring; High temperature; proton exchange membrane

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
前 言.....	1
第一章 绪论	3
1.1 聚苯并咪唑的研究进展.....	3
1.1.1 全芳型聚苯并咪唑.....	3
1.1.2 双酚型聚苯并咪唑.....	5
1.1.3 A-B 型聚苯并咪唑.....	6
1.2 聚苯并咪唑的合成方法.....	7
1.2.1 熔融缩聚法.....	7
1.2.2 溶液聚合法.....	8
1.2.3 母体法.....	8
1.2.4 亲核取代法.....	9
1.3 聚苯并咪唑的合成改性研究.....	9
1.3.1 对-PBI.....	9
1.3.2 含吡啶环的 PBI.....	10
1.3.3 聚苯并咪唑主链的其他改性方法.....	10
1.4 聚苯并咪唑树脂的后期改性研究	11
1.4.1 N-取代 PBI.....	11
1.4.2 PBI 的 N 位磺化	12
1.5 PBI 在质子交换膜中的应用	13
1.5.1 燃料电池简介.....	13
1.5.2 质子交换膜燃料电池.....	17
1.5.3 负载酸的 PBI 作为质子交换膜	19
1.6 本论文研究的意义、目的及主要内容.....	22

第二章 实验部分	23
2.1 实验材料及仪器	23
2.2 负载磷酸聚苯并咪唑膜的制备工艺	24
2.2.1 合成 4,4'-(吡啶-2,6-氧基)二苯甲酸 (PDA)	24
2.2.2 合成含有醚键和吡啶环的聚苯并咪唑树脂 PDA-PBI	26
2.2.3 制备聚苯并咪唑膜	26
2.3 表征测试	27
2.3.1 元素分析	27
2.3.2 红外光谱	27
2.3.3 核磁共振	28
2.3.4 聚合物特征粘度测定	28
2.3.5 热重分析	29
2.3.6 聚苯并咪唑溶解性测定	30
2.3.7 聚苯并咪唑膜吸附磷酸量测定	30
2.3.8 电导率的测定	30
第三章 结果与讨论	33
3.1 PDA 的合成	33
3.1.1 合成原理	33
3.1.2 方案一合成路径及产物	34
3.2 负载磷酸的 PBI 膜的制备	38
3.2.1 聚苯并咪唑树脂的合成	38
3.2.2 负载磷酸的聚苯并咪唑膜的制备	41
3.3 结构及性能研究	42
3.3.1 聚合物 PDA-PBI 红外谱图	42
3.3.2 聚合物 PDA-PBI 元素分析	43
3.3.3 热稳定性分析	43
3.3.4 H ₃ PO ₄ 负载研究	45
3.3.5 膜的电导率	47
第四章 总结与展望	49
参 考 文 献	51

攻读硕士学位期间发表论文情况61

致 谢.....62

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of contents

Abstract (Chinese)	I
Abstract (English)	III
Preface	1
Chapter 1 Introduction	3
1.1 Advances in polybenzimidazoles	3
1.1.1 Wholy aromatic polybenzimidazole	3
1.1.2 Diphenyl PBI	5
1.1.3 A-B PBI.....	6
1.2 Synthesis methods of PBI	7
1.2.1 Melt polycondensation.....	7
1.2.2 Solution polymerization.....	8
1.2.3 Matrix method.....	8
1.2.4 Nucleophilic substitution method	9
1.3 PBI with synthetically modified structures	9
1.3.1 Para-PBI	9
1.3.2 Pyridine-based PBI	10
1.3.3 Other modifications of main chains	10
1.4 PBI modified by post-polymerization substitution	11
1.4.1 N-substituted PBI.....	11
1.4.2 Sulphonated PBI	12
1.5 The application of PBI in PEM	13
1.5.1 Overview of fuel cells.....	13
1.5.2 Proton exchange membrane fuel cells(PEMFC).....	17
1.5.3 Acid-doped PBI as PEM	19
1.6 Purpose, signification and main content of the paper	22

Chapter 2 Experimental section	23
2.1 Materials and equipments.....	23
2.2 Preparation of acid-doped PBI membranes.....	24
2.2.1 Preparation of 4,4'-(pyridine-2,6-diylbis(oxy))dibenzoic acid (PDA).....	24
2.2.2 Preparation of PDA-PBI	26
2.2.3 Membrane fabrication.....	26
2.3 Characterization and measurement.....	27
2.3.1 Elemental analyses.....	27
2.3.2 FT-IR	27
2.3.3 NMR	28
2.3.4 Inherent viscositie of the copolymer.....	28
2.3.5 Thermo-gravimetric analysis	29
2.3.6 Solubility of PBI	30
2.3.7 Acid study of PBI.....	30
2.3.8 Proton Conductivity	30
Chapter 3 Results and discussion.....	33
3.1 Synthesis of PDA.....	33
3.1.1 Synthetic principle	33
3.1.2 Route one and its product	34
3.2 Preparation of acid-doped membranes	38
3.2.1 Synthesis of PDA-PBI polymer	38
3.2.2 Acid-imbibed membranes	41
3.3 Structure and performance study	42
3.3.1 FT-IR of PDA-PBI polymer	42
3.3.2 EA of PDA-PBI polymer	43
3.3.3 Thermal stability	43
3.3.4 Acid doping study	45
3.3.5 Proton conductivity of acid doped membranes.....	47
Chapter 4 Summary and prospects.....	49
References	51

List of Publication.....61

Acknowledgements62

厦门大学博硕士学位论文摘要库

前 言

耐热高分子材料通常是指能在 150~300℃ 范围内长期使用的高分子材料。60 年代以来, 由于航天技术和军事工业的发展, 需要烧蚀材料、耐高温的塑料、薄膜、层压材料、胶黏剂、涂料、耐热抗燃纤维等多种耐热高分子材料, 从而大大促进了这类材料的发展。耐热高分子材料主要有以下几类: 1) 芳环聚合物类, 如聚亚苯基、聚芳醚、芳香族聚酰胺等; 2) 杂环聚合物类, 如聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚喹啉等; 3) 梯形聚合物类, 如聚吡咯等; 4) 元素有机聚合物类, 大分子主链中没有碳原子, 主要由 Si、B、Al、O、N、S、P 等原子组成, 侧基则由有机基团组成, 如硅橡胶; 5) 无机聚合物类。

芳香族聚苯并咪唑 (PBI) 树脂主链含有带氮原子的咪唑杂环基团, 分子链的高度刚性和分子内的相互作用, 使聚苯并咪唑具有高模量及很好的热塑性和耐热性。聚苯并咪唑树脂玻璃化转变温度高达 430℃, 在氮气中 500℃ 以下基本没有失重, 最高分解温度超过 600℃。由于 PBI 的优良性能, 各国材料科学家高度重视, 投入大量的人力物力对其研究。PBI 树脂的主要种类如下: 1) 全芳型的 PBI 树脂, 这类分子刚性大, 对称性较高, 具有良好热稳定性, 但溶解性差, 加工性较差, 限制其应用; 2) 双酚 A 型 PBI 树脂, 该分子将醚键引入了分子中, 降低分子的刚性, 提高了其溶解性, 但由于聚合时受化学计量不够准确和树脂吸水性的影响, 聚合物分子量较低, 膜脆; 3) A-B 型单体所制得的 PBI, 使用 A-B 型单体聚合的方法可以避免聚合对单体纯度要求高的问题, 可达到很高的分子量; 4) 含有酮基 (-CO-) 和砜基 (-SO₂-) 的 PBI 树脂, 由于主链上砜基和醚键基团的引入, 降低了分子的刚性, 有利于提高其溶解性能。

由于拥有独特的热性能, PBI 在上世纪 60~70 年代刚问世时备受瞩目。此后, 随着聚醚醚酮 (Polyether-ether-ketone, PEEK)、液晶聚合物 (Liquid crystal polymer, LCPs)、聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 和亚苯基硫化物 (Polyphenylene sulfide, PPS) 等高性能聚合物的出现, 加上 PBI 成本较高, 上世纪 80~90 年代对新型 PBI 的合成研究逐渐降温。上世纪 90 年代末随着燃料电池研究热的兴起, 改性后具有质子导电性能的 PBI 作为质子交换膜 (Proton exchange membrane, PEM) 在 PEMFC (Proton exchange membrane fuel cell)

中的应用，引起了人们的注意。设计制备易于加工改性的 PBI 聚合物是关键步骤之一。

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 聚苯并咪唑的研究进展

由芳族四胺和脂族或芳族二羧酸酯制备的聚苯并咪唑。聚烷基苯并咪唑的玻璃化温度 234~275℃；全芳族聚苯并咪唑的密度 1.3~1.4 克/厘米³，玻璃化温度比前者高 100~250℃。聚苯并咪唑最突出的优点是瞬间耐高温性，烷基 PBI 在 465~475℃才完全分解，芳基 PBI 在 538℃尚不分解，900℃失重仅 30%，常期使用温度 300~370℃。此外耐酸碱介质、耐焰和有自灭性、良好的机械和电绝缘性，热收缩极小。由多胺与二酸或二酯在高温下熔融缩聚，先生成可溶性的聚氨基酰胺，然后通过脱水环化反应生成咪唑环聚合物。高温（400℃）处理到完全固化后，聚合物变为不溶不熔。典型的聚合物由 3, 3'-二氨基联苯和间苯二甲酸二苯酯缩合而成，其纤维称 PBI 纤维。聚苯并咪唑可作高温结构胶粘剂，对不锈钢、钛合金的粘合强度在 537℃为 960.4 牛顿/厘米²，纤维可作耐焰织物和烧蚀材料，在宇航中有较好前景，其他如作耐热薄膜、隔膜、增强塑料、泡沫材料等。但价格昂贵、制备工艺复杂，加工困难，影响了它的应用开发^[1-9]。

1.1.1 全芳型聚苯并咪唑

对聚乙烯基苯并咪唑在纤维、橡胶和涂料领域里的应用，人们从 20 世纪 20 年代就已经开始了^[1]。而聚合物主链上含苯并咪唑基团结构的聚苯并咪唑类化合物，50 年代末才开始进入研究者的视野。这类聚合物主要是由四氨基芳香族化合物与二元羧酸化合物及二元羧酸衍生物通过缩聚反应制得。1961 年，Vogel 和 Marvel^[2]首次发表了用二步熔融方法，利用四氨基芳香族化合物和二元羧酸酯合成一系列全芳型聚苯并咪唑树脂的研究成果。在此基础上，Neuse^[3]用 3,3', 4,4'-四氨基联苯胺（TAB）和 1,2,4,5-四氨基苯与间苯二甲酸二苯酯（Diphenyl isophthalate, DPIP）缩聚合成聚（2,2'-间苯撑-5,5'-二苯并咪唑）poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'bibenzimidazole],简称 meta-PBI。反应式见图 1.1。该方法，单体先除氧在 270℃条件下反应 1.5 h,生成分子量较小的预聚体，预聚体经过处理后，继续升温至 360℃反应一个小时，使预聚体链增长，继续聚合

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库