

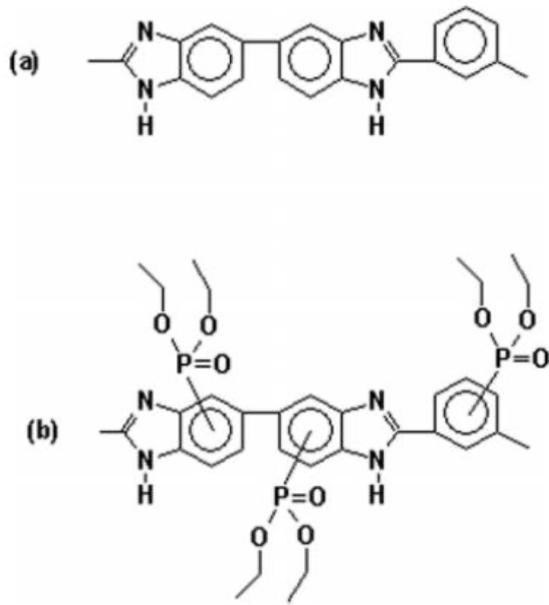
## 聚苯并咪唑 PBI 可用作高温下运行的 PEM 燃料电池的离子交换和膜材料

报道了聚苯并咪唑 (PBI) 及其磷酰化衍生物的分子量和特性粘度。在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 DMF-LiCl 中建立了 PBI 的特性粘度  $[\eta]$  和重均分子量 ( $M_w$ ) 之间的关系。在  $M_w < 65,000$  时, 已确定 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶剂体系的 Mark Houwink 常数  $K_w$  为  $5.2 \times 10^{-3}$  mL/g,  $\alpha$  为 0.92; 在 DMF-LiCl 溶剂体系中,  $K_w$  为  $3.2 \times 10^{-2}$  mL/g,  $\alpha$  为 0.754。

将 Huggins-Kraemer 方法测定的 PBI 特性粘度与单点法进行比较, 发现这两种方法都适用于相对低浓度溶剂体系中的 PBI, 准确度可达 99% 左右。

### 一、简介

聚苯并咪唑 (PBI) 是一类具有极高热稳定性、机械强度和化学稳定性的聚合物材料。聚(2,20-间-亚苯基-5,50-双苯并咪唑) (PBI 方案 1a) 已商业化用于耐热纤维、涂料清漆和其他工艺等应用。PBI 还可以进行功能化以携带酸性官能团 (例如磷酸和酯, 方案 1b), 形成热和化学稳定的聚离子聚合物, 用作离子交换树脂。酸性基团改性的 PBI 可用作高温下运行的 PEM 燃料电池的离子交换和膜材料。



方案 1. 聚(2,20-间-亚苯基-5,50-双苯并咪唑) (a) 及其磷化衍生物 (b)。

我们发现，基于 PBI 的薄膜和膜的性能在很大程度上取决于聚合物的分子量。因此，由低分子量 PBI 制成的材料机械性能较弱（例如，表现出低拉伸强度）且易碎。人们对 PBI 产品的兴趣日益增加，因此不仅需要聚合物的母级进行分子量表征，还需要对 PBI 衍生物进行分子量表征。芳香族 PBI 的溶解度通常仅限于强酸和极性非质子溶剂（例如，N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)），最好与锂卤化物结合使用。这些聚合物的溶解度受限，这在一定程度上使分子量表征技术复杂化（对溶剂的性质要求很高）。PBI 的分子量表征通常仅限于单点特性粘度测量。

在 20 世纪 80 年代，研究人员通过光散射和特性粘度法研究了 PBI 在 N,N-二甲基乙酰胺中的稀溶液性质，发现特征参数取决于分子量分

布。最近，研究了高分子量 PBI ( $M_w = 199,200$ , 固有粘度为  $1.59 \text{ dL/g}$ ) 在 DMAc-4%LiCl 溶液中的性能，结果表明，该聚合物在溶液中表现得像聚电解质，随着浓度的增加，构象从随机卷曲或蠕虫状链变为“延伸的蠕虫状”。

必须强调的是，任何旨在将分子量与聚合物固有特性相关联的定量研究都应该针对分子量分布非常窄的物种进行。当涉及到处理 PBI 时，这不是一件容易的事，因为它可溶于非常窄的溶剂范围。在本研究中，缩小所选样品分子量分布的唯一方法主要是通过提取程序，产生分子量分布  $<2$ 。这对于各种应用来说已经足够了，但仍缺少一些加工聚合物所需的相关性。

本研究调查了 PBI 在浓硫酸和 DMF (含  $5 \text{ wt } \% \text{ 氯化锂}$ ) 中的平均分子量  $M_w$  和特性粘度  $[\eta]$  之间的相关性。本文讨论了单点法测量 PBI  $[\eta]$  的浓度依赖性。PBI 暴露于严酷的合成条件后对分子量的影响令人担忧。因此，我们选择了一个特定的案例，即 PBI 的磷酰化 (其中聚合物暴露于极端氧化环境) 来补充这项研究。本文报道了使用多角度激光散射 (MALLS) 结合粘度和凝胶渗透色谱 (GPC) 来测量 PBI 的重均分子量 ( $M_w$ )。

## 二、实验

### 2.1 材料

使用两个 PBI 样品，一个高分子量样品（1.0 IV，1099-85 Lott 编号 90454），另一个低分子量样品。N,N 二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、甲醇和 96% 硫酸未经进一步纯化即使用。氯化锂在使用前在 120°C 的烤箱中干燥 24 小时，3,3',4,4'-四氨基联苯（Aldrich）转化为游离碱并从水中重结晶。间苯二甲酸在使用前从水中重结晶。如方案 1 所示，二乙基膦酰基 PBI 衍生物 PBIPet 是在本实验室合成的，如其他地方所述。简而言之，将 1:10:10 当量的 PBI（ $M_w \sim 70,000$ ）二乙基亚磷酸酯和过氧化苯甲酰溶解在 DMAc 中，将溶液搅拌（在 125°C）5 小时，然后收集产品。

## 2.2 分子量测定

PBI 及其衍生物的重均分子量通过 MALLS 测量确定，使用 Wyatt Technology Dawn DSP 仪器，配备氩离子激光器（ $\lambda_0=488 \text{ nm}$ ）和 Optilab-DSP 差示折射仪。分析以批量模式进行，使用制造商（Wyatt Technology）推荐的校准（纯甲苯）和归一化（纯甲苯/PSt 30k Da 甲苯溶液）程序。采用 Zimm 形式和一级拟合分析数据。用 ASTRA 软件（4.7 版）计算分子量。测量在 20 mL 闪烁瓶中以宏批量模式进行。用于 MALLS 测量的样品是通过将 PBI 溶解在 96% 硫酸中（浓度低于  $5 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ ）来制备的。PBIP 样品在甲醇溶液中表征。折射率增量 ( $dn/dc$ ) 由 Optilab DSP 测量。30°C 下 PBI（在硫酸中）、PBIP-DS0.3 和 PBIP-DS3.0（在甲醇中）的  $dn/dc$  分别为 0.114、0.112 和 0.106。数据采集和评估使用了 Astra 4.20 和 DNDC 5.00

软件。MALLS 测量使用 Zimm 图得出表观重均摩尔质量 ( $M_w$ )。图 1 显示了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 PBI 聚合物的典型 Zimm 图。

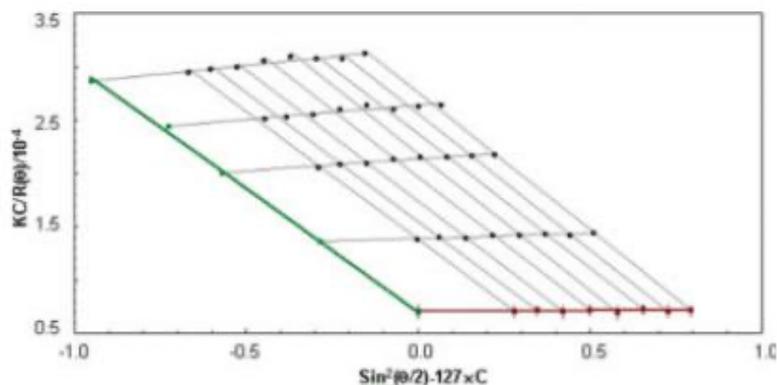


图 1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 PBIPEt 的典型光散射 Zimm 图。

在两种不同的溶剂中，使用乌氏粘度计在恒温水浴 (Cannon CT-200) 中在  $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$  下测定 PBI 样品的特性粘度。将干燥的样品在搅拌下溶解在 96% 硫酸或含有 5 wt % 氯化锂 (DMF-LiCl) 的 DMF 中。将溶液通过  $0.2 \mu\text{m}$  PTFE 过滤器 (Millipore) 直接过滤到粘度计中。粘度计在每个浓度下平衡 15 分钟。对于每个浓度 (浓度从 0.001 到 0.01 g/mL 不等), 重复测量, 直到五次连续测量的相对误差小于 0.1%, 并记录流动时间的平均值。计算了六种不同浓度下的特定粘度 ( $\eta_{sp}$ ) 和还原粘度 ( $\eta_r$ ), 并通过外推至无限稀释转化为特性粘度  $[\eta]$ , 公式如下:

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k'[\eta]^2C \quad (1)$$

$$\ln \eta_r/C = [\eta] + k''[\eta]^2C \quad (2)$$

其中  $k'$  和  $k''$  分别为 Huggins 和 Kraemer 系数,  $C$  为聚合物溶液的浓度。

PBI 及其衍生物的分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 在  $85^\circ\text{C}$  下用 Waters 410 差示折射仪检测器测定, 使用 PMMA 标准进行校准。含有溴化锂 (5 wt %) 的  $N,N$ -二甲基甲酰胺用作洗脱液。由于无法使用 PMMA 校准正确测量或估计 PBI 的数均分子量 ( $M_n$ ), 因此  $M_n$  是根据分子量分布计算出来的。

在室温下, 在  $d_6$ -DMSO 中, 使用 Bruker Avance 仪器 (300 MHz) 进行核磁共振 (NMR) 测量。元素分析由 Galbraith 实验室进行测量。

### 2.3 PBI 制备

表 I 列出了本研究中包含的所有 PBI 样品。将 PBI-4 和 PBI-7 (富临塑胶) 两种商用样品用 DMF 在  $152^\circ\text{C}$  (回流) 下萃取 2 小时, 进行分级分离。然后通过离心去除并收集不溶性部分, 然后用 DMF 洗涤沉淀物。然后在  $180^\circ\text{C}$  下用 DMSO 萃取该材料 1 小时。然后通过离心去除剩余的不溶性物质。通过添加大量过量的甲醇分离聚合物提取物, 并通过真空过滤收集沉淀的聚合物。用新鲜甲醇洗涤沉淀物并在  $100^\circ\text{C}$  下真空干燥 24 小时。DMSO 提取物 (PBI-8) 产生的 PBI 分子量 ( $M_w = 70,800$ ) 高于 DMF 提取物 (PBI-5,  $M_w = 35,800$ ), 后者呈现深棕色, 可在环境温度下溶解于极性非质子溶剂中。PBI-8 用于制备两种膦酰化 PBI 样品, 取代度分别为  $\sim 0.33$  和 3, 分别指定为表 I 中的

PBIPet0.3 和 PBIPet3.0。第二个富临塑胶 PBI 材料样品 PBI-4 ( $M_w = 31,400$ ) 几乎完全溶于回流的 DMF。通过将甲醇添加到 DMF 溶液中直至出现浑浊, 可以通过离心收集沉淀物来获得不同分子量的级分。用新鲜甲醇洗涤沉淀物并在  $100^\circ\text{C}$  下真空干燥 24 小时。以此方法获得了两个样品: 分子量最低的 PBI-1 ( $M_w = 13,200$ ) 和 PBI-6 ( $M_w = 45,600$ )。PBI-2 和 PBI-3 分别是 PBI1 和 PBI-5 的混合物, 比例分别为 50 : 50 和 70 : 30。PBI-9 是在我们的实验室中, 按照 研究人员描述的方法, 从 3,3,4,4,-四氨基联苯 (TAB) 和间苯二甲酸在多磷酸中合成的。间苯二甲酸从水中重结晶, 3,3',-二氨基联苯胺 (四氢氯化物脱水物) 转化为游离碱并从水中重结晶。简而言之, 将 8.0 wt % 的间苯二甲酸和 TAB 在多磷酸中的固溶体在 500 mL 圆底烧瓶中加热 5 小时, 加热温度为  $200^\circ\text{C}$ , 使用机械搅拌。所得聚合物为棕色树脂状物质, 类似于商业产品。它在高温下可溶于 DMAc 和 DMSO, 在环境温度下可溶于 DMF / LiCl。

Sample	$M_w^a$	$M_w/M_n^b$	$M_n^c$	$[\eta]_{\text{DMF-LiCl}}$ (mL/g)	$[\eta]_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (mL/g)
PBI1	13,200	1.5	8,800	41.2	32.2
PBI2	19,800	1.8	11,000	53.5	45.5
PBI3	25,000	1.7	14,700	70.2	55.6
PBI4	31,400	2.0	15,700	85.5	78.5
PBI5	35,800	1.5	23,900	94.4	89.8
PBI6	45,600	1.5	30,400	103.8	95.4
PBI7	49,500	2.0	24,750	106.5	107.4
PBI8	70,800	1.9	37,300	116.5	117.8
PBI9 <sup>d</sup>	73,300	2.5	29,300	N/A	126.2
PBIP <sub>Et</sub> 0.3	79,900	1.9	39,950	N/A	N/A
PBIP <sub>Et</sub> 3.0	142,000	1.9	74,700	N/A	N/A

表 1. PBI 样品的  $M_w$ ,  $M_n$ , 分子量分布和特性粘度。

a: 通过光散射测量确定的  $M_w$ 。b: 通过 GPC 测量确定的  $M_w / M_n$ 。c: 根据  $M_w / M_n$  计算的  $M_n$ 。d: 在本实验室合成。

### 三、结果与讨论

表 I 给出了 PBI 和 PBIP 的  $M_w$ ,  $M_n$  和分子量分布。经发现, PBI 1–8 系列的分子量分别在  $M_w \sim 13,200-70,800$  和  $M_n \sim 8,800-37,300$  范围内。经发现, PBI 样品的分子量分布在 1.5–2.0 范围内, 其中高值( $\sim 2$ )属于原始商业样品 PBI-7 和 PBI-4, 其提取物的值较低, 正如预期的那样。PBI-8 ( $M_w = 70,800$ ) 在干燥时会形成硬块, 与低分子量材料不同, 它在室温下仅部分溶解在极性非质子溶剂中。然而, 这种聚合物在加热后可溶于 DMAc、NMP 和 DMSO, 当溶液冷却回环境温度时仍保持溶解状态。加入氯化锂后, 所有 PBI 样品均完全溶解在 DMF 中。MALLS 测量提供了评估 PBI 溶液的第二维里系数  $A_2$  的机会。PBI 在硫酸中的  $A_2$  为  $\sim 1.85 \times 10^{-5} \text{ mol mL g}^{-2}$ , PBI 的磷酰化衍生物(即 PBIP)在甲醇中的  $A_2$  为  $\sim 1.14 \times 10^{-3} \text{ mol mL g}^{-2}$ 。  $A_2$  的正值表明  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) 是这种高度延伸的相对刚性聚合物链的“合理”溶剂, 同时也表明甲醇(PBI 的非溶剂)是 PBIP 的良好溶剂。后者主要是由于磷酰基  $-\text{C}-\text{P}(=\text{O})$  (强路易斯碱) 和甲醇的羟基之间的强相互作用。观察到的 PBI 和 PBIP 的  $A_2$  差异很大, 但这里  $A_2$  的数据有限, 而且我们在这个研究阶段还不能进一步推测聚合物和周围介质之间相互作用的性质; 尤其是, 需要更多的数据来分析高浓度无机酸(如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 作为有机聚合物的非破坏性溶剂的多面性。

表 I 显示了每种 PBI 样品在硫酸 (96%) 和 DMF-LiCl 中的特性粘度。图 2 显示了 PBI 在硫酸中的典型 Huggins-Kraemer 图。PBI 在硫酸中的特性粘度值在 32.1–117.8 mL/g 范围内，PBIDMF-LiCl 的特性粘度值在 41.2–116.5 mL/g 范围内。

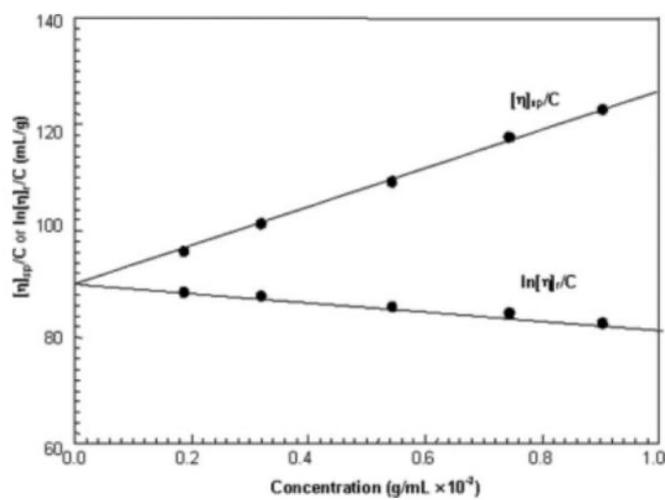


图 2. 25°C 时 96% 硫酸中 PBI ( $M_w = 35,800$ ) 的典型 Huggins-Kraemer 对偶外推图。

PBI 在硫酸和 DMF-LiCl 中的  $\log [\eta]$  与  $\log M_w$  的图 (图 3) 显示  $M_w < 65,000$  时呈线性关系。从每个图的斜率和截距获得的 Mark-Houwink 常数为: 对于硫酸 (96%),  $\alpha=0.93$  和  $K_w = 4.7 \times 10^{(-3)}$  mL/g, 对于 DMF-LiCl,  $\alpha = 0.75$  和  $K = 3.2 \times 10^{(-2)}$  mL/g。请注意, 在这些图的高端, 较高分子量数据 (PBI-8) 似乎向下发散, 研究人员报告的 PBI-DMA 溶液也存在类似的发散。常数  $\alpha$  和  $K_w$  取决于分子量范围和分子量分布。研究人员发现, 对于宽分子量分布 ( $M_w/M_n > 2.5$ )

和  $M_w (>150,000)$  的 PBI,  $\alpha = 0.73287$  和  $K_w = 1.35326 \times 10^{(-4)}$ 。  
 $a > 0.7$  的值通常适用于高度延伸或相对刚性的链，例如良溶剂中的 PBI。研究人员报告称 PBI-DMAc 的值为  $\alpha = 0.63$  (30°C 时)，他们声称向 DMAc 溶液中添加氯化锂可提高溶解度并促进链扩展。这归因于氯化锂与苯并咪唑部分的配位以及随后通过静电排斥进行的链扩展。研究人员观察到苯并咪唑聚合物可以与强酸形成盐。另一种高刚性聚合物聚(2,5-苯并咪唑) (ABPBI) 在浓硫酸中的值  $a = 1.10$  高得多。本研究的结果表明，硫酸 [ $\alpha = 0.92$ ] 使 PBI 链扩展的程度大于 DMF-LiCl [ $\alpha = 0.75$ ]。我们实验室合成的 PBI-9 具有较高的固有粘度 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中为 126.2 mL/g)。使用图 3 中确定的  $a$  和  $K_w$  计算得出 PBI-9 的  $M_w$  为 73,960。但是，如果使用研究人员的表达式，则可以得到 190,000 的  $M_w$ ，因为 PBI-9 具有较高的分子量分布  $\sim 2.5$ ，其中一些馏分达到  $M_w \sim 170,000$ ，如 GPC 所检测，该值与报告的值相当。

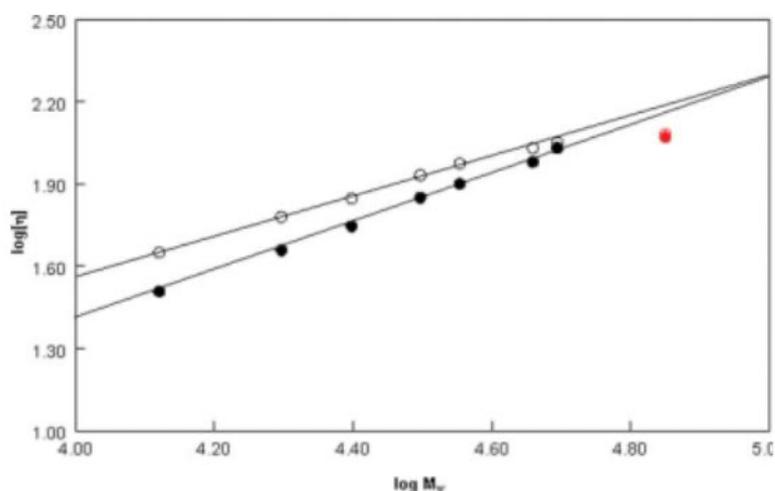


图 3. 96% 硫酸 ( $K_w = 4.7 \times 10^{-3}$  mL/g,  $\alpha = 0.93$ ,  $R^2 = 0.992$ ) (●) 和 DMF-5% LiCl ( $K_w = 3.2 \times 10^{-2}$  mL/g,  $\alpha = 0.754$ ,  $R^2 = 0.995$ ) (○) 中 PBI 的 Mark-Houwink 图。

在本研究中, 特性粘度  $[\eta]$  是通过测量至少四种不同浓度的样品粘度并将 Huggins-Kraemer 图外推至无限稀释获得的。该方法很耗时, 尤其是在使用高浓度硫酸作为溶剂的情况下。已经开发了几个方程, 其中仅使用一种特定的溶液浓度来估计聚合物溶液的特性粘度。单点法仅使用一种浓度下的特定  $\eta_{sp}$  和相对粘度  $\eta_{rel}$  来获得  $[\eta]$ 。通过单点方程检查了聚对苯二甲酸丙二醇酯在 HFIPA 中的固有粘度  $[\eta]$ , 并报告说这些方程在估算 PTT 的  $[\eta]$  时效果很好, 精度在  $\pm 3\%$  以内。因此, 我们根据以下方程, 使用单点法计算 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 DMF-LiCl 中的 PBI:

$$[\eta] = \frac{(\eta_{sp} + 3 \ln \eta_{rel})}{4c} \quad (3)$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + \ln \eta_{rel}}{2c} \quad (4)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}}{c} \quad (5)$$

表 II 显示了从 Huggins-Kraemer 图和方程 (3)-(5) 给出的“单点”方法获得的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 DMF 中 PBI 的固有粘度的比较。数据表明, 通过使用“单点”计算估算 PBI  $[\eta]$  非常吻合, 在相对较低的浓度 (浓度的比粘度  $\eta_{sp} < 0.2$ ) 下记录的准确度超过 99%。在浓度相对较高的情况下,

对于分子量较高的 PBI, 使用这些方法估算  $[\eta]$  仍可得到合理的值, 误差在  $\sim 3\%$  以内。

$\eta_{sp}$	H-K plot	Solomon <sup>25</sup>	Kuwahra <sup>23</sup>	Rao and Yassen <sup>24</sup>
$[\eta]_{DMF}$				
0.090	53.5	53.2	53.0	53.6
0.126		53.5	53.3	
0.179		53.2	52.9	
0.250		53.3	52.8	
0.250	94.4	95.0	94.2	97.0
0.395		96.3	95.2	
0.533		94.3	93.0	
0.719		94.7	93.2	
0.177	103.8	104.0	103.4	105.6
0.255		105.3	104.5	
0.377		105.9	104.8	
0.548		105.4	104.0	
0.157	116.5	116.8	116.1	118.3
0.187		117.6	116.9	
0.269		115.9	114.9	
0.582		116.3	114.6	
$[\eta]_{H_2SO_4}$				
0.141	32.2	32.4	32.2	32.7
0.163		32.3	32.1	
0.203		32.3	32.1	
0.262		32.0	31.7	
0.180	89.8	91.0	90.4	92.3
0.323		92.3	91.2	
0.594		93.0	91.7	
0.876		94.4	92.8	
0.189	107.4	106.1	105.4	107.8
0.351		105.9	104.8	
0.498		105.2	103.8	
0.619		103.5	102.0	
0.139	156.2	157.6	156.8	159.4
0.304		156.9	155.4	
0.460		159.4	160.8	

表 II. 计算得出的  $[\eta]_{DMF}$  和  $[\eta]_{H_2SO_4}$  的比较。

a: 使用 Huggins 和 Kremer 方程推断的值。

磷酰化衍生物 PBIPet3 和 PBIPet0.3 是使用 PBI-8 合成的。

PBIPet3 每一个 PBI 重复单元包含三个磷酰基，而 PBIPet0.3 每一个 PBI 重复单元仅包含一个磷酰基（方案 1）。取代度通过  $^1\text{H-NMR}$  和元素分析估算。碳结合芳族质子与二乙基磷酰基甲基质子的比例由  $^1\text{H-NMR}$  获得。两个 PBIP 样品的质子积分证实 PBIPet0.3 和 PBIPet3 的 DS 分别为  $\sim 0.33$  和  $\sim 3$ 。PBIP 衍生物的分子量应随着取代度的增加而相应增加，每当发生取代时，质子都会被  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (137 Da) 取代，除非发生严重降解。取代后分子量的理论增加可以通过以下公式确定： $M_n = (R + 136\text{DS})\text{DP}_n$ ，其中 R 是 PBI 重复单元的分子量（308），DS 是取代度， $\text{DP}_n$  是聚合度。根据上述公式计算出的 PBIPet0.3 和 PBIPet3 的  $M_n$  分别为 42,700 和 86,600（假设聚合物主链仅由具有二乙基磷酰基团的 PBI 取代物组成，原始 PBI-8 的  $\text{DP}_n$  为 120）。与实验值 39,950（PBIPet0.3）和 74,700（PBIPet3.0）相比，似乎表明在磷酰化过程中发生了轻微的降解，尽管反应是在苛刻的条件下进行的（过氧化物过量五倍， $120^\circ\text{C}$ ，持续 5 小时）。

#### 四、结论

本研究表明，PBI 溶液的分子量和特性粘度之间存在线性关系。已经为分子量高达约 65,000 且分子量分布约 2.0 或更小的样品建立了有用的工作图。在更高的分子量和分布下，这种关系可能会偏离线性。需要进一步研究和收集更多实验数据来澄清这个区域。硫酸和 DMF-LiCl 中的 MarkHouwink 常数  $\alpha$  的值分别确定为 0.93 和 0.75，这表明这些

溶剂中的 PBI 是一种高度延伸的相对刚性链。对粘度数据的彻底分析证实，使用单点法估算 PBI 的  $[\eta]$  是可行的。因此，在单一相对较低的浓度（比粘度  $\eta_{sp} < 0.2$ ）下，可以记录准确度超过 99% 的  $[\eta]$ 。在 PBI 浓度相对较高且分子量较大的情况下，使用这些方法估算  $[\eta]$  仍可得到合理的值，误差范围约为 3%。PBI 衍生物的分子量、取代度和聚合度之间的相关性由公式  $M_n = (R + 136DS)DP_n$  给出。该公式表明，分子量的增加与大量取代一致。在应用高氧化环境的特定情况下，PBI 表现出坚固性和抗降解性。目前正在对这一主题进行更详细的研究。