

Polyvinyl Alcohol-Sulfonated Polyethersulfone Blend for Application in Proton-Exchange Membrane

Fatemeh Askari, Mehrzad Mortazaei*, Mohamad Reza Pourhossaini, and Sanaz Solimannia

Department of Composite Engineering, Faculty of Materials and Manufacturing Processes, Malek Ashtar University of Technology, P.O. Box: 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 24 August 2015, accepted: 31 July 2016

ABSTRACT

In recent years, proton-exchange membranes as the main components of composite actuators have been paid special attention because of their important role in membrane technology. Polyvinyl alcohol was blended with sulfonated polyethersulfone in the presence of glutaraldehyde as crosslinking agent. The effect of the blend ratio and glutaraldehyde content on the ionic and mechanical properties of the blend was studied. For this purpose, polyethersulfone was sulfonated by chlorosulfonic acid. The sulfonated sample was blended with polyvinyl alcohol in different ratios, and in order to control the water uptake of polyvinyl alcohol, glutaraldehyde was added into the blend mixture. Degree of sulfonation of polyethersulfone measured by titration method was found to be 26%. By increasing the sulfonated polyethersulfone and glutaraldehyde contents, the water uptake of membranes indicated a decreasing trend with a minimum of 18%. The higher glutaraldehyde/polyvinyl alcohol (GA/PVA) ratio from 0.03 to 0.06 had not much effect on the ion exchange capacity but reduced its proton conductivity. With increasing the sulfonated polyethersulfone/polyvinyl alcohol (SPES/PVA) ratio, the sulfonic acid groups were increased, and therefore, the ion exchange capacity and proton conductivity were both increased to their maximum values of 0.62 meq/g and 2.63 mS/cm. Tensile test results showed that the blend containing 70% sulfonated polyethersulfone with the GA/PVA ratio of 0.06, had the maximum mechanical strength and young modulus of 30.86 and 104.18 MPa, respectively. Besides, each membrane showed a tougher behavior when the sulfonated polyethersulfone content was increased.

Keywords:

proton conductivity,
polyvinyl alcohol,
sulfonated
polyethersulfone,
crosslinking agent,
water uptake

(*To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mhrmorteza@gmail.com

Please cite this article using:

Askari F., Mortazaei M., Pourhossaini M.R., and Solimannia S., Polyvinyl Alcohol-Sulfonated Polyethersulfone Blend for Application in Proton-Exchange Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 403-412, 2017.

آمیخته پلی وینیل الکل - پلی اترسولفون سولفون دار شده برای کاربرد در غشای تبادل پروتون

فاطمه عسکری، مهرزاد مرتضایی*، محمدرضا پورحسینی، ساناز سلیمان‌نیا

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت،
پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۶/۲، پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۱۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۵،
صفحه ۴۱۲-۴۰۳، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

غشاهای تبادل پروتون، به‌عنوان جزء اصلی محرک‌های کامپوزیتی، نقش مهمی را ایفا می‌کنند که در سال‌های اخیر، مورد توجه ویژه دانشمندان قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، آمیخته پلی وینیل الکل (PVA)-پلی اترسولفون سولفون دار شده (SPES) در مجاورت عامل شبکه‌ساز گلوآرآلدهید (GA)، برای مطالعه خواص یونی و مکانیکی برای کاربرد در کامپوزیت‌های پلیمری یونی-فلزی ساخته شد و اثر نسبت ترکیب دو پلیمر و مقدار گلوآرآلدهید روی خواص یونی و مکانیکی بررسی شد. بدین منظور، ابتدا پلی اترسولفون با استفاده از کلروسولفونیک اسید، سولفون دار شد. سپس، در نسبت‌های مختلف با پلی وینیل الکل ترکیب شد. در نهایت، برای کنترل تورم پلی وینیل الکل، عامل شبکه‌ساز گلوآرآلدهید به ترکیب اضافه شد. با استفاده از روش تیتراژ، درجه سولفون‌دار شدن پلی اترسولفون ۲۶٪ به دست آمد. مقدار جذب آب غشاهای مختلف، با افزایش پلی اترسولفون سولفون دار شده و گلوآرآلدهید، روند کاهشی نشان داد و در کمترین مقدار ۱۸٪ بود. افزایش نسبت GA/PVA (نسبت گلوآرآلدهید به پلی وینیل الکل) از ۰/۰۳ به ۰/۰۶ در ظرفیت تبادل یون اثر چندانی نداشت. اما، باعث کاهش هدایت پروتون در هر ترکیب شد. با افزایش نسبت SPES/PVA (نسبت پلی اترسولفون سولفون دار شده به پلی وینیل الکل) به دلیل وجود بیشتر گروه‌های سولفونیک اسید، ظرفیت تبادل یون و هدایت پروتون افزایش یافتند که بیشترین مقدار به دست آمده به ترتیب ۰/۶۲ meq/g و ۲/۶۳ mS/cm بود. با انجام آزمون کشش و استخراج داده‌های مربوط مشخص شد، ترکیب حاوی ۷۰٪ پلی اترسولفون سولفون دار شده با نسبت GA/PVA برابر ۰/۰۶، دارای بیشترین استحکام مکانیکی و مدول یانگ به ترتیب ۳۰/۸۶ و ۱۰۴/۱۸ MPa است و با افزایش پلی اترسولفون سولفون دار شده، غشاهای رفتار مکانیکی چقرمه‌تری نشان دادند.

واژه‌های کلیدی

هدایت پروتون،
پلی وینیل الکل،
پلی اترسولفون سولفون دار شده،
عامل شبکه‌ای‌کننده،
جذب آب

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mhrmorteza@gmail.com

مقدمه

در سال‌های اخیر، غشاهای تبادل پروتون به دلیل کاربردهای متنوع در انرژی، غذا، دارو و صنایع شیمیایی، تصفیه فاضلاب و فرایندهای جداسازی مورد توجه قرار گرفته‌اند. غشاهای تبادل پروتون در ساخت محرک‌های کامپوزیتی نیز استفاده می‌شوند [۱-۳]. در کاربرد اخیر، غشا باید افزون بر هدایت پروتون مناسب، از استحکام مکانیکی و مدول زیاد نیز برخوردار باشد [۴]. نفیون به دلیل داشتن موقعیت‌های یونی فراوان و تفکیک مناسب فاز آبدوست و آبگریز دارای ویژگی‌هایی مانند هدایت پروتون زیاد، پاسخ سریع در برابر اعمال نیروی محرکه و جابه‌جایی بزرگ است و همین موضوع باعث شده تا همواره به‌عنوان بهترین غشای تبادل پروتون برای محرک‌های کامپوزیتی مورد توجه باشد [۵].

در کنار مزایایی که برای نفیون بیان شد، قیمت زیاد، پهنای باند حرکتی کم و آسودگی هنگام اعمال ولتاژ معیابی هستند که باعث شده توجه دانشمندان به سوی سایر پلیمرهای یونی معطوف شود [۶-۷]. محرک‌های برپایه پلی‌استیرن، پلی‌اترایمید، پلی‌اترسولفون، پلی‌اتر کتون، پلی‌وینیل‌الکل و کوپلیمرهای آن‌ها از جمله مطالعات انجام شده است. در سال‌های اخیر، ترکیب پلیمرها برای ساخت غشاهای مصرفی در محرک‌ها، به دلیل بهبود خواص شیمی فیزیکی یا عملکرد حرکتی، مورد توجه قرار گرفته است [۵]. از این میان، پلی‌اترسولفون با ویژگی‌هایی مانند چقرمگی و استحکام مکانیکی زیاد و پایداری گرمایی و شیمیایی [۸]، در کنار پلی‌وینیل‌الکل با قابلیت تشکیل فیلم مناسب و ویژگی منحصر به فرد انحلال‌پذیری در آب [۹] می‌تواند در فراهم‌کردن خواص لازم برای غشای تبادل پروتون، مکمل یکدیگر باشند. افزون بر این، پلیمرهای در دسترس و ارزانی هستند. مجموعه این ویژگی‌ها سبب شده تا ترکیب‌های مختلف از این دو پلیمر، مطالعه شود. به‌عنوان مثال، می‌توان به مطالعه Wang و همکاران اشاره کرد. آن‌ها آمیخته پلی‌وینیل‌الکل-پلی‌(آریلن‌تیواترسولفون) را به روش کوپلیمرشدن مستقیم و سپس اصلاح گرمایی، سنتز کردند. پاسخ‌های مرحله‌ای محرک پلی‌وینیل‌الکل-پلی‌(آریلن‌تیواترسولفون)، جابه‌جایی سریع و بزرگ بدون آسودگی تحت جریان مستقیم را نشان می‌دهد. این در حالی است که بزرگ‌ترین عیب غشای نفیون، آسودگی آن هنگام اعمال ولتاژ است [۷].

در پژوهش دیگری مدائنی و همکاران [۱۰]، ترکیب پلی‌وینیل‌الکل-پلی‌اترسولفون دوپه شده با فسفوتانگستیک اسید (phosphotungstic acid) برای غشای تبادل پروتون را در پیل سوختی متانولی بررسی کردند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد، ترکیب دو پلیمر به تنهایی، اثر

زیادی بر ظرفیت تبادل پروتون ندارد و با وجود فسفوتانگستیک اسید، به دلیل تعداد بیشتر گروه‌های اسیدی، هدایت پروتون افزایش می‌یابد. افزودن پلی‌اترسولفون به پلی‌وینیل‌الکل به افزایش حجم آزاد منجر می‌شود. افزون بر این، با افزایش مقدار پلی‌اترسولفون و فسفوتانگستیک اسید، استحکام مکانیکی غشا به دلیل ایجاد برهم‌کنش‌های مؤثر بیشتر می‌شود.

اگرچه تاکنون، ترکیب پلی‌وینیل‌الکل-پلی‌اترسولفون در ساخت انواع غشاهای جداسازی مورد مطالعه پژوهشگران بوده و در مرحله کاربردی قرار گرفته است، اما بررسی این ترکیب در زمینه غشاهای تبادل پروتون به‌ویژه در محرک‌های کامپوزیتی، هنوز در ابتدای راه است. افزون بر این، خواص مکانیکی مناسب ترکیب برای عملکرد محرک نیز کمتر مورد بحث بوده‌اند.

راه‌های مختلف ایجاد گروه‌های یونی در ترکیب دو پلیمر برای هدایت پروتون، کنترل تورم پلی‌وینیل‌الکل در محیط آبی و نیز اثر نسبت ترکیب دو پلیمر در خواص مختلف غشا، از جمله پارامترهایی هستند که باید دقیق مطالعه شوند.

در این پژوهش، ترکیب پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌اترسولفون با نسبت‌های مختلف، در مجاورت عامل شبکه‌ای‌کننده، برای اولین بار با رویکردی متفاوت، بررسی شده است. سولفون‌دارشدن پلی‌اترسولفون روش مؤثری برای ایجاد گروه‌های یونی در ساختار پلیمر است که در این پژوهش به‌کار رفته است. کنترل تورم پلی‌وینیل‌الکل نیز به روش شیمیایی انجام می‌شود. بررسی دقیق خواص مکانیکی مورد نیاز برای محرک‌های کامپوزیتی در کنار سایر خواص غشای تبادل پروتون از اهداف مهم این پژوهش است.

تجربی

مواد

پلی‌وینیل‌الکل با وزن مولکولی ۱۳۰۰۰۰ و ۹۹٪ آبکافت محصول شرکت Sigma-Aldrich و پلی‌اترسولفون با وزن مولکولی ۷۵۰۰۰ محصول شرکت BASF آلمان، دو پلیمر استفاده شده در این مطالعه بودند. از سولفوریک اسید (نوع آزمایشگاهی) با خلوص ۹۷-۹۵٪ محصول شرکت Merck، به‌عنوان حلال و کلروسولفونیک اسید (نوع واکنشگر) با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت Sigma-Aldrich به‌عنوان عامل سولفون‌دارکردن استفاده شد. گلو تار آلدهید با خلوص ۲۵٪ در آب، محصول شرکت Sigma-Aldrich، به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده استفاده شد. همچنین، آب یون‌زدوده و آب مقطر برای شست‌وشوی

سولفون‌دارشدن، روش تیتراژ کردن است. ابتدا مقدار مشخصی از پلیمر خشک (حدود ۱ g / ۰/۱) در ۲ mL دی‌متیل فرمامید حل شد. مقدار H^+ آزاد شده با استفاده از محلول ۰/۰۱ نرمال NaOH در مجاورت شناساگر فنول فتالین برای انجام تیتراژ تهیه شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

مرحله اول: ابتدا پلی‌اتر سولفون در گرم‌خانه معمولی ساخت شرکت Heraeus آلمان، در دمای $110^{\circ}C$ به مدت ۱۶ h خشک شد. سپس، در بالن دودهانه ۲۵۰ mL مجهز به دماسنج و قطره‌چکان، مقدار ۸ g پلی‌اتر سولفون و ۵۰ mL سولفوریک اسید در دمای محیط با همزن مغناطیسی ساخت Heidolph آمریکا، مدل MR 300 K، با سرعت ۴۰۰-۵۰۰ rpm تا رسیدن به محلول همگن همزده شد. در مرحله بعد، مقدار ۲۴ mL کلروسولفونیک اسید به تدریج در مدت ۳۰ min به محلول اضافه شد. در طول واکنش سولفون‌دارشدن دمای محلول $21^{\circ}C$ و سرعت همزن ۷۰۰ rpm بود. پس از طی زمان کافی برای واکنش مزبور به مدت ۱۰ h، محلول واکنش در آب یون زدوده بسیار سرد رسوب داده شد. رسوب حاصل چند مرتبه با آب یون زدوده شست‌و شو داده شد تا به pH خنثی حدود ۷-۶ برسد.

$$DS = \frac{0.232M(NaOH) \times V(NaOH)}{[W - 0.081M(NaOH) \times V(NaOH)]} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، M غلظت محلول NaOH (mol/L)، V حجم محلول NaOH استفاده شده برای خنثی شدن (mL)، W وزن پلیمر (g)، عدد ۲۳۲ جرم مولکولی واحد تکرار شونده پلی‌اتر سولفون و ۸۱ وزن مولکولی $-SO_3H$ است.

برای بررسی موقعیت $-SO_3H$ در پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (1H NMR) انجام شد. این آزمون در حلال دی‌متیل سولفوکسید و دمای محیط انجام شد. مقدار جذب آب، رابطه مستقیمی با پارامترهای عملکردی غشای تبادل پروتون دارد. برای انجام این آزمون، ابتدا تمام نمونه‌ها در دمای محیط داخل آب مقطر قرار گرفتند. پس از گذشت ۲۴ h نمونه‌ها از آب خارج و با دستمال سطح خیس آن‌ها خشک شد و با ترازوی با دقت چهار رقم اعشار وزن شدند. پس از آن، نمونه‌ها به مدت ۱۶ h در دمای $40^{\circ}C$ و به مدت ۴ h در دمای $60^{\circ}C$ درون گرم‌خانه معمولی خشک و دوباره توزین شدند. درصد جذب آب از معادله (۲) محاسبه شد:

$$WU(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، W_{wet} وزن غشای مرطوب و W_{dry} وزن غشای خشک است. ظرفیت تبادل یون نشان‌دهنده تعداد میلی‌اکی‌والان یون‌ها در ۱ g پلیمر خشک است. برای تعیین ظرفیت تبادل یون، قطعه کوچکی از هر غشا، به مدت ۲۴ h در ۱۰ mL محلول ۰/۱ مولار NaCl قرار داده شد. این موضوع موجب تبدیل غشا از حالت اسیدی به حالت نمکی می‌شود. سپس، پروتون تبادل شده محلول با محلول ۰/۰۰۱ مولار NaOH تیتراژ شد [۱۰]. ظرفیت تبادل یون از معادله (۳) محاسبه شد:

$$IEC = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m_{sample}} \quad (3)$$

در این معادله، IEC ظرفیت تبادل یون (meq/g)، C_{NaOH} غلظت NaOH (mol/L)، V_{NaOH} حجم مصرفی NaOH برای خنثی شدن

مرحله دوم: برای تهیه غشای تبادل پروتون، پلی‌وینیل‌الکل در حلال دی‌متیل سولفوکسید با همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ rpm و دمای $50^{\circ}C$ حل شد. سپس، پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده با نسبت‌های مختلف ۷۰:۳۰، ۵۰:۵۰ و ۳۰:۷۰، نسبت به پلی‌وینیل‌الکل به محلول اضافه شد و تا رسیدن به محلول همگن به وسیله همزن با همان سرعت و دما همزده شد.

مرحله سوم: برای آماده‌سازی به‌منظور واکنش شبکه‌ای شدن، بشر حاوی محلول به حمام آب گرم با دمای $45^{\circ}C$ منتقل شد. پس از گذشت زمان کوتاهی، درصد معینی گلو تار آلدهید نسبت به پلی‌وینیل‌الکل اضافه شد. از زمان شروع واکنش به مدت ۷ h محلول مزبور در دمای ثابت با سرعت ۱۰۰۰ rpm همزده شد. شایان ذکر است، غلظت تمام محلول‌ها ۱۰٪ وزنی انتخاب شد. در پایان، محلول روی قالب تفلون ریخته شد و درون گرم‌خانه معمولی در دمای $70^{\circ}C$ به مدت ۱۹ h قرار گرفت تا غشای مدنظر تشکیل شود. غشای حاصل ۲ h در دمای $80^{\circ}C$ برای خروج حلال اضافه، داخل گرم‌خانه معمولی و ۲ h در دمای $120^{\circ}C$ برای تکمیل فرایند شبکه‌ای شدن، درون گرم‌خانه خلأ قرار گرفت. ضخامت غشاها با استفاده از کولیس رقمی اندازه‌گیری شد که مقادیر آن‌ها در محدوده ۰/۰۸-۰/۳۵ mm بود.

آزمون‌ها

درجه سولفون‌دارشدن، تعداد متوسط گروه‌های سولفونیک اسید به ازای واحد تکراری در پلیمر است. از راه‌های محاسبه درصد

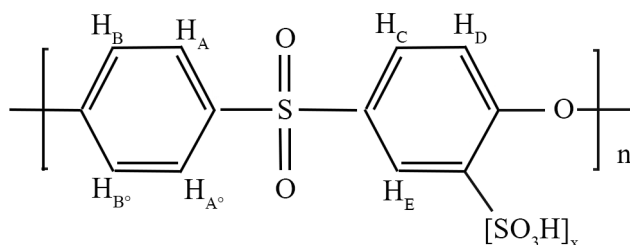
مدول کشسان (E , MPa) نیز از شیب منحنی تنش- کرنش در ناحیه کشسان در کرنش ۱٪ به دست آمد. شایان ذکر است، آزمون کشش برای تمام نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد.

نتایج و بحث

بررسی واکنش اصلاح نشاسته

واکنش سولفون‌دارشدن پلی‌اترسولفون، واکنش جاننشینی الکترون‌دوستی آروماتیک است که پیشرفت آن به عواملی مانند مقدار کلروسولفونیک اسید، دما و زمان واکنش بستگی دارد. در این پژوهش، با توجه به نتایج پژوهش Guan و همکاران [۱۱، ۱۳]، همه عوامل ثابت در نظر گرفته شدند. با توجه به تکرارپذیری آزمون، درصد سولفون‌دارشدن ۲۶٪ به دست آمد که مقدار مناسبی است. با توجه به تنظیم پارامترهای مؤثر، در مقدار بهینه، پیش‌بینی شده بود که درصد سولفون‌دارشدن حدود ۴۰٪ به دست آید. عدم دستیابی به این مقدار را می‌توان در واکنش‌های جانبی واکنش سولفون‌دارشدن در مجاورت کلروسولفونیک اسید دانست. این واکنش‌ها افزون بر تخریب زنجیر پلیمر، حلقه‌های آروماتیک را غیرفعال کرده و بنابراین مانع پیشرفت واکنش می‌شوند و در نتیجه مقدار سولفون‌دارشدن، کاهش می‌یابد. کنترل دما از عوامل بسیار اثرگذار بر این موضوع است.

شکل ۱ ساختار پلی‌اترسولفون و **شکل ۲** طیف $^1\text{H NMR}$ حاصل از پلی‌اترسولفون سولفون‌دار شده را نشان می‌دهد. طیف $^1\text{H NMR}$ پلی‌اترسولفون دارای دو پیک تیز در ۷/۳ و ۸ ppm است که به ترتیب معرف هیدروژن‌های متقارن نزدیک به اتصال اتری و گروه سولفون است [۱۳]. با وجود $-\text{SO}_3\text{H}$ در ساختار زنجیر پلیمر، موقعیت H_E نسبت به سایر هیدروژن‌های هم‌گروه خود تغییر می‌کند و از ۸ ppm به ۸/۳۵ ppm انتقال می‌یابد. این انتقال و جابه‌جایی، تأییدی بر اصلاح پلی‌اترسولفون است.



شکل ۱- ساختار پلی‌اتر سولفون.

(mL) و m وزن غشای خشک (g) است. شایان ذکر است، تیتراکردن برای هر نمونه دو بار تکرار شد.

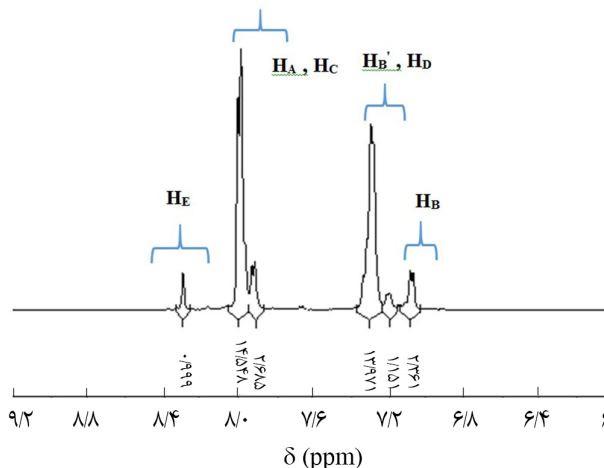
از آنجا که هدایت پروتون در غشا نقش تعیین‌کننده در عملکرد کامپوزیت نهایی دارد، این آزمون از مهم‌ترین آزمون‌ها برای درک بهتر و یافتن رابطه بین ساختار و عملکرد ماده در این کاربرد است. هدایت پروتون معمولاً با اندازه‌گیری مقاومت غشای هدایت‌کننده جریان پروتون برحسب جریان متناوب یا مستقیم اندازه‌گیری می‌شود. در این پژوهش، نمونه‌ها با ابعاد $1\text{ cm} \times 1/5\text{ cm}$ برش خورده و به مدت ۲۴ h داخل آب یون‌زدوده قرار گرفتند. روش کار بدین شکل است که هر نمونه کاملاً آب‌پوشی شده درون سلول اختصاصی دستگاه امپدانس پتانسیو-گالوانوستات مدل PGSTAT303N قرار می‌گیرد. این سلول به وسیله دو الکتروود وصل شده و پتانسیل نوسانی 5 mV در بازه $10^6 - 0/1\text{ Hz}$ اعمال می‌شود. مقاومت توده مدنظر در ضخامت غشا، از بیشترین بسامد محل تقاطع مؤلفه مجازی امپدانس با محور حقیقی به دست آمد [۱۲]. سپس هدایت پروتون از معادله (۴) محاسبه شد:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (4)$$

در این معادله، σ هدایت پروتون (S/cm)، L ضخامت غشای کاملاً آب‌پوشی شده (cm)، R مقاومت (Ω) و A سطح الکتروود (cm^2) است. خواص مکانیکی غشاها، مانند استحکام مکانیکی و مدول بر شرایط ساخت محرک‌های پلیمری یونی و نیز بر نیروی حاصل از خمش و پایداری محرک‌های نهایی بسیار اثرگذار است. در پژوهش حاضر، برای اندازه‌گیری این دسته از خواص دستگاه آزمون کشش مدل Material Testing 200، ساخت شرکت هیوا، با بارگذاری 200 N و سرعت 10 mm/min در دمای محیط به کار گرفته شد. تمام نمونه‌ها با ابعاد $1\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ به شکل مستطیل بریده شدند و به مدت یک روز در آب مقطر قرار گرفتند. سپس، آب سطح غشاها با دستمال گرفته و سطح مقطع آن‌ها با استفاده از کولیس اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها بین دو فک دستگاه قرار گرفتند و نیروی کشش اعمال شد. جابه‌جایی فک، معرف درصد ازدیاد طول و کرنش است. استحکام کششی (T_S , MPa) بیشترین مقدار تنش است که نمونه در ناحیه پلاستیک می‌تواند تحمل کند. استحکام کششی نمونه‌ها از معادله (۵) به دست آمد:

$$FS = \frac{F(N, \text{ بیشینه بار})}{A_0 (\text{مساحت سطح مقطع})} \quad (5)$$

است. اگرچه گروه‌های SO_3H ایجاد شده در زنجیر این پلیمر به جذب آب کمک می‌کند، اما در مقایسه با اثر گروه‌های هیدروکسیل پلی‌وینیل‌الکل کمتر است. از طرفی، وجود گروه‌های سولفونیک اسید در پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده، می‌تواند نقش کاتالیزور را برای واکنش شبکه‌ای شدن پلی‌وینیل‌الکل با گلو تار آلدهید ایفا کند. همین موضوع موجب تشکیل بیشتر ساختارهای شبکه‌ای و در نتیجه کاهش مؤثر جذب آب می‌شود. Tsai و همکاران [۱۴] نیز در پژوهش خود به نقش کاتالیزوری گروه‌های سولفونیک اسید مشتق شده از سولفوساکسینیک اسید به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده در شبکه‌ای کردن پلی‌وینیل‌الکل به‌وسیله گلو تار آلدهید اشاره کرده‌اند.



شکل ۲- طیف ^1H NMR پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده.

ظرفیت تبادل یون

ظرفیت تبادل یون به‌عنوان پارامتر مهم مربوط به رسانایی و خواص انتقال غشا، بیانگر مقدار چگالی بار در غشاست. شکل ۳، ظرفیت تبادل یون ترکیب‌های مختلف را براساس مقدار پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده و نیز عامل شبکه‌ای‌کننده نشان می‌دهد. مقدار گروه‌های SO_3H در هر غشای تبادل پروتون بیانگر مقدار اسیدیته و ظرفیت تبادل یون است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده، ظرفیت تبادل یون نیز افزایش می‌یابد. این موضوع به دلیل افزایش تعداد گروه‌های SO_3H در غشاست. گروه‌های سولفونیک اسید، مقدار یون‌های H^+ را مشخص می‌کند که مهم‌ترین عامل در انتقال پروتون است. به عبارت دیگر، هرچه تعداد این گروه‌ها بیشتر باشد، مقدار H^+ آزاد شده در شرایط آب‌پوشی افزایش یافته که باعث ازدیاد ظرفیت تبادل یون می‌شود. براساس نتایج حاصل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار عامل

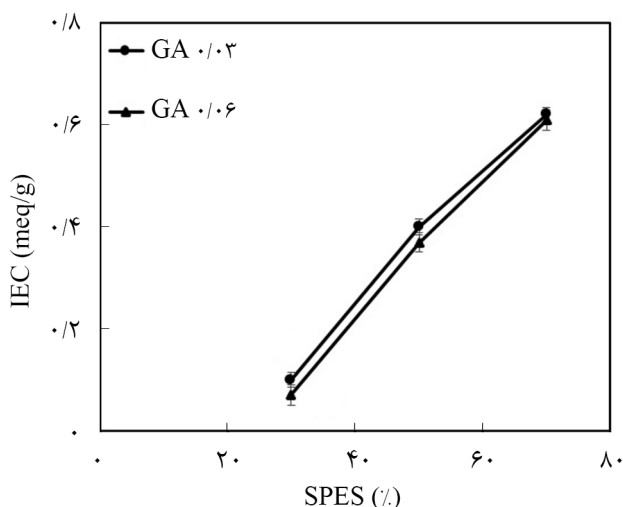
جذب آب

جذب آب از پارامترهای اثرگذار بر هدایت پروتون در غشای تبادل یون است. در جدول ۱ داده‌های تجربی مربوط به آزمون جذب آب آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هر ترکیب از پلی‌وینیل‌الکل-پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده، با افزایش غلظت عامل شبکه‌ای‌کننده، مقدار جذب آب تا حدود ۱۰٪ کاهش یافته است. گلو تار آلدهید به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده متداول برای پلی‌وینیل‌الکل نقش مؤثری در کنترل تورم آن دارد. به نحوی که از واکنش گروه‌های عاملی آلدهید با گروه‌های هیدروکسیل مانع از جذب آب به‌وسیله گروه‌های OH می‌شود. مقدار کاهش جذب آب در ترکیب حاوی ۷۰٪ پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده، کمتر از سایر ترکیب‌های به‌دست آمده است. در این ترکیب، مقدار پلی‌وینیل‌الکل بسیار کمتر از سایر ترکیب‌هاست، در نتیجه ساختار شبکه‌ای ایجاد شده نیز به مراتب، تراکم کمتری دارد و به همین علت، تغییر غلظت گلو تار آلدهید، اثر چندانی بر کاهش جذب آب نداشته است.

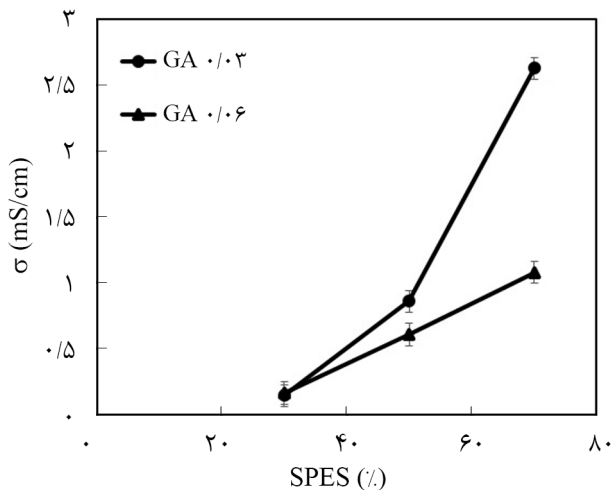
براساس نتایج ارائه شده در جدول ۱، با افزایش نسبت پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده به پلی‌وینیل‌الکل، کاهش جذب آب مشاهده می‌شود. دلیل این موضوع ماهیت آبریز پلی‌اتر سولفون

جدول ۱- مقادیر جذب آب ترکیب‌های مختلف غشای تبادل پروتون.

جذب آب (%)		SPES/PVA
GA(۶٪)	GA(۳٪)	
$34/04 \pm 2/4$	$45/92 \pm 2/25$	۳۰/۷۰
$21/36 \pm 3/36$	$30/58 \pm 3/1$	۵۰/۵۰
$18 \pm 1/2$	$19/35 \pm 0/84$	۷۰/۳۰



شکل ۳- ظرفیت تبادل پروتون ترکیب‌های مختلف غشای تبادل پروتون.



شکل ۴- هدایت پروتون ترکیب‌های مختلف غشای تبادل پروتون.

پلی‌وینیل‌الکل شده که به کاهش جذب آب به وسیله غشا منجر می‌شود. بنابراین، نفوذ پروتون از راه آب‌های آزاد را تحت تأثیر قرار می‌دهد و باعث کاهش آن می‌شود. از طرف دیگر با ایجاد اتصالات عرضی، ساختار غشا فشرده شده و در نتیجه، کانال‌های مربوط به عبور یون، باریک‌تر و دسترسی موقعیت‌های SO_3H - به یکدیگر برای بهبود انتقال پروتون دشوارتر می‌شود. مجموعه این پدیده‌ها به کاهش هدایت پروتون منجر می‌شود.

هدایت پروتون نفیون حدود 23 mS/cm [۵] بیان شده است. بنابراین، هدایت پروتون ترکیب‌های مختلف از پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌اترسولفون سولفون دار شده، در مقایسه با نفیون، کم است. دلیل این موضوع، افزون بر تفاوت در تعداد گروه‌های سولفونیک اسید به ازای واحد تکراری پلیمر و نحوه دسترسی این گروه‌ها به یکدیگر، باریک‌بودن کانال‌های ایجاد شده ناشی از ساختار پلی‌اترسولفون است. زیرا، طول زنجیر جانبی منتهی به گروه سولفونیک اسید، متصل به پلی‌اترسولفون در مقایسه با نفیون کوتاه‌تر است. این وضعیت سبب می‌شود، حرکت پروتون‌ها در غشا، سخت‌تر شده و در نتیجه هدایت پروتون کمی را نتیجه دهد. البته شایان ذکر است، ترکیب پلی‌وینیل‌الکل-پلی‌اترسولفون سولفون دار شده-گلو تار آلدهید، در مقایسه با سایر ترکیب‌ها از این دو پلیمر، نتیجه مناسب یا حتی بهتری را در بر داشته است [۷، ۱۰، ۱۷].

خواص مکانیکی

شکل ۵ منحنی تنش-کرنش غشاهای مختلف را نشان می‌دهد. با مقایسه نمودارهای A_1 و A_2 در شکل ۵ مقدار استحکام و درصد ازدیاد طول با افزایش غلظت عامل شبکه‌ای‌کننده، بیشتر شده است.

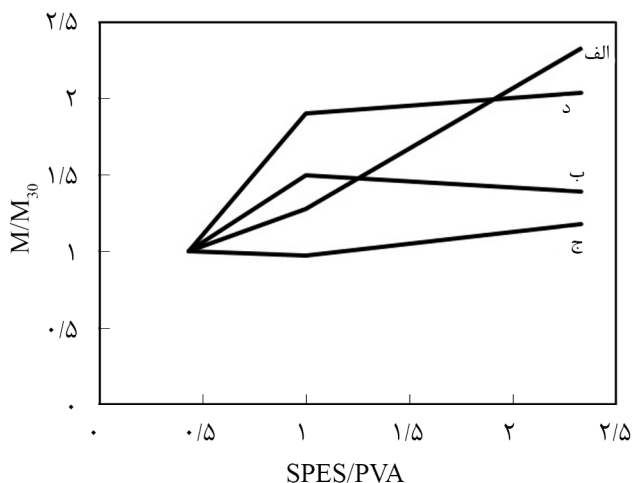
شبکه‌ای‌کننده در هر سه ترکیب، کاهش ظرفیت تبادل یون، چشمگیر نبوده است. با توجه به اینکه کاهش جذب آب با افزایش عامل شبکه‌ای‌کننده، محسوس‌تر است، گروه‌های سولفونیک اسید، تقریباً دست نخورده باقی مانده‌اند. به عبارت دیگر، افزایش عامل شبکه‌ای‌کننده اثری بر موقعیت گروه‌های سولفونیک اسید نداشته است. همان‌طور که Wang و همکاران [۷] در پژوهش خود اشاره کرده‌اند، کاهش اندک ظرفیت تبادل یون در این پژوهش را نیز می‌توان ناشی از تشکیل اتصالات OSO_2 - در اثر شبکه‌ای‌شدن پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌اترسولفون سولفون دار شده و غیرفعال‌شدن موقعیت‌های باردار دانست.

به‌طور کلی، ظرفیت تبادل یون غشاهای مختلف در این پژوهش، در محدوده $0.07-0.62 \text{ meq/g}$ به دست آمد. می‌توان گفت، بیشترین مقدار آن مربوط به غشای با بیشترین مقدار پلی‌اترسولفون سولفون دار شده، در مقایسه با نفیون 0.91 meq/g [۵]، مقدار مناسبی است. در ساختار نفیون، به ازای هر واحد تکراری یک گروه SO_3H - وجود دارد، حال آنکه در پلی‌اترسولفون سولفون دار شده 26% به ازای هر پنج واحد تکراری، یک گروه SO_3H - وجود دارد.

هدایت پروتون

تحلیل نتایج هدایت پروتون غشاهای تبادل پروتون با استفاده از داده‌های جذب آب و ظرفیت تبادل یون امکان‌پذیر است. برای آنکه الکترولیت جامد، رسانای خوب پروتون باشد، باید موقعیت‌های باردار احاطه شده به وسیله مولکول‌های آب داشته باشد که انتقال پروتون‌ها را آسان کند. شکل ۴ تغییرات هدایت پروتون غشاهای مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هر دو غلظت عامل شبکه‌ای‌کننده، با افزایش پلی‌اترسولفون سولفون دار شده، هدایت پروتون بیشتر شده است. زیرا، مقدار گروه‌های سولفونیک اسید افزایش یافته است. افزایش گروه‌های SO_3H - افزون بر فراهم کردن تعداد بیشتری یون‌های H^+ به‌عنوان پروتون‌های لازم برای کارایی غشای تبادل پروتون، با ایجاد حجم آزاد و نیز نواحی آب‌دوست در اطراف خود، حرکت یون‌های آزاد (H_3O^+) را سرعت می‌بخشد.

همچنین در شکل ۴ مشاهده می‌شود، در هر ترکیب با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده، هدایت پروتون کاهش می‌یابد. با وجود اینکه ایجاد ساختارهای شبکه‌ای برای کنترل جذب آب و بهبود خواص مکانیکی در شرایط مرطوب اجتناب‌ناپذیر است، با توجه به آنچه Liu و همکاران [۱۵] و بیدقی و همکاران [۱۶] نیز در مقاله خود به اثر ساختارهای شبکه‌ای در هدایت پروتون اشاره دارند، افزودن بیش از حد عامل شبکه‌ای‌کننده، باعث غیرفعال‌شدن گروه‌های هیدروکسیل



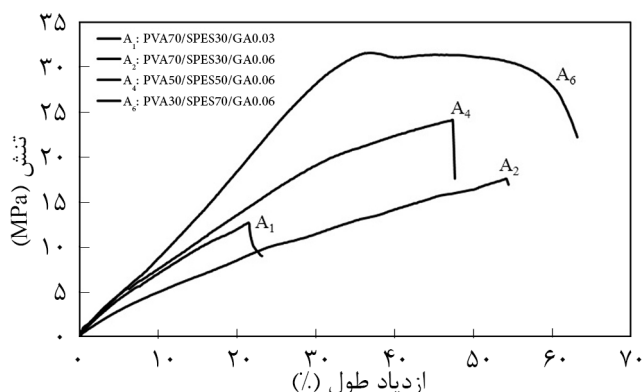
شکل ۶- تغییرات خواص مکانیکی برای گلو تار آلدهید با غلظت ۰/۰۶ نسبت به غشای حاوی ۳۰٪ پلی‌اتر سولفون: (الف) استحکام مکانیکی، (ب) مدول یانگ، (ج) درصد ازدیاد طول و (د) انرژی شکست.

ثابت گلو تار آلدهید برابر با ۰/۰۶ نشان می‌دهد.

از آنجا که شیوه حرکتی کامپوزیت‌های پلیمری یونی-فلزی افزون بر خواص یونی بسیار وابسته به رفتار مکانیکی در محیط مرطوب است، بنابراین بررسی آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، موضوعی که شاید پژوهشگران دیگر کمتر به آن پرداخته‌اند. نفیون به‌عنوان معروف‌ترین غشای تبادل پروتون، دارای استحکام مکانیکی و مدول یانگ به ترتیب ۱۹/۷ و ۲۶۷/۷ MPa [۷] است. بنابراین با مقایسه خواص مکانیکی غشاهای ساخته شده در این پژوهش با نفیون می‌توان گفت، ترکیب پلی‌وینیل‌الکل-پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده-گلو تار آلدهید دارای رفتار مکانیکی مناسبی است. همان‌طور که مشاهده شد، غشای حاوی ۷۰٪ پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده با غلظت ۰/۰۶ گلو تار آلدهید، دارای بیشترین خواص مکانیکی بود، در حالی که در این غلظت از عامل شبکه‌ای‌کننده، مقدار هدایت پروتون که از پارامترهای اساسی برای غشای تبادل پروتون است، نسبت به غلظت ۰/۰۳ کاهش نشان داد. پیشنهاد می‌شود، در مطالعات بعدی، روش‌های مختلف سولفون‌دار شدن پلی‌اتر سولفون مانند پیوند زنجیرهای جانبی کوتاه منتهی به گروه سولفونیک اسید و نیز سایر غلظت‌های گلو تار آلدهید بررسی شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، آمیخته‌هایی از نسبت‌های مختلف پلی‌وینیل‌الکل و



شکل ۵- منحنی تنش- کرنش ترکیب‌های مختلف غشای تبادل پروتون.

این موضوع به دلیل افزایش اتصالات عرضی در ترکیب غشاست. به عبارت دیگر، مقدار بیشتر گلو تار آلدهید با درگیر کردن گروه‌های هیدروکسیل و ایجاد ساختار شبکه‌ای باعث شده تا خواص مکانیکی پلی‌وینیل‌الکل در حالت مرطوب بهبود یابد. با نگاهی به نمودارهای A_2 ، A_4 و A_6 با توجه به اینکه نسبت گلو تار آلدهید به پلی‌وینیل‌الکل ثابت است، رفتار مکانیکی غشاها روند افزایشی را در مقدار چقرمگی نشان می‌دهد که ناشی از افزایش مقدار پلی‌اتر سولفون در ترکیب است. همچنین، ترکیب حاوی مقدار زیاد پلی‌اتر سولفون سولفون‌دار شده، گروه‌های سولفونیک اسید بیشتری را فراهم می‌کند که می‌تواند کاتالیزوری برای واکنش شبکه‌ای شدن پلی‌وینیل‌الکل در مجاورت پلیمر دیگر باشد و در نتیجه نوع ساختار شبکه‌ای ایجاد شده، رفتار مکانیکی ترکیب تغییر می‌کند.

در نمودارهای A_1 و A_2 با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده انتظار می‌رود، مدول کششی افزایش یابد. زیرا، اتصالات عرضی باعث ایجاد شبکه میان زنجیرهای پلیمری و در نتیجه افزایش مدول می‌شود. اما، افزایش گلو تار آلدهید باعث بروز واکنش‌های تک‌عاملی و در نتیجه وجود زنجیرهای معلق گلو تار آلدهید در ساختار غشا می‌شود که به نوعی نظم ساختار را برهم می‌زند. این موضوع می‌تواند به کاهش مدول منجر شود. Qiao و همکاران [۱۸] به اثر این نوع ساختار در انعطاف‌پذیری زنجیر پلی‌وینیل‌الکل اشاره دارند. از طرفی، با توجه به اینکه پلی‌وینیل‌الکل پلیمر نیمه‌بلوری است، هرگونه تغییر در ساختار بلوری آن اعم از درصد تبلور و اندازه بلورها می‌تواند تغییرات مدول را به همراه داشته باشد. به عبارت دیگر، در درصد‌های زیاد پلی‌وینیل‌الکل، مقدار بلورینگی، تعیین‌کننده اصلی خواص مکانیکی است و افزایش درصد گلو تار آلدهید باعث برهم‌خوردن اندازه و مقدار بلورها شده و در نتیجه مدول افت پیدا کرده است. شکل ۶ روند تغییرات بیان شده برای خواص مکانیکی مختلف را براساس نسبت دو پلیمر با غلظت

گروه‌های سولفونیک اسید در ترکیب است. استحکام مکانیکی و مدول یانگ برای ترکیب‌های مختلف در حد مطلوب بود و در ترکیب با بیشترین مقدار پلی‌اترسولفون سولفون‌دار شده به حداکثر مقدار، به ترتیب $30/86$ و $104/18$ MPa رسید که در مقایسه با غشای نفیون مناسب است. استحکام مکانیکی زیاد در محیط مرطوب افزون بر وجود پلی‌اترسولفون در ترکیب، به ساختارهای شبکه‌ای ایجاد شده به وسیله واکنش گلو تار آلدهید و پلی‌وینیل‌الکل در مجاورت پلی‌اترسولفون سولفون‌دار شده نیز مربوط می‌شود.

پلی‌اترسولفون سولفون‌دار شده برای کاربرد در کامپوزیت‌های پلیمری یونی-فلزی استفاده شد. همچنین، گلو تار آلدهید به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده پلی‌وینیل‌الکل، برای کنترل تورم و بهبود خواص مکانیکی آمیخته در شرایط مرطوب استفاده شد. درصد سولفون‌دار شدن به دست آمده برای پلی‌اترسولفون ۲۶٪ بود. استفاده از گلو تار آلدهید توانست مقدار جذب آب به وسیله پلی‌وینیل‌الکل را کنترل کند. با افزایش پلی‌اترسولفون سولفون‌دار شده در ترکیب دو پلیمر، ظرفیت تبادل یون و هدایت پروتون به ترتیب تا مقدار $0/62$ meq/g و $2/63$ mS/cm افزایش یافت که این موضوع به دلیل وجود بیشتر

مراجع

1. Klaysom C., Ladewig B.P., Lu G.M., and Wang L., Preparation and Characterization of Sulfonated Polyethersulfone for Cation-Exchange Membranes, *J. Membr. Sci.*, **368**, 48-53, 2011.
2. Mirfakhrai T., Madden J.D., and Baughman R.H., Polymer Artificial Muscles, *Mater. Today*, **10**, 30-38, 2007.
3. Bhandari B., Lee G.Y., and Ahn S.H., A Review on IPMC Material as Actuators and Sensors: Fabrications, Characteristics and Applications, *Int. J. Precision Eng. Manufact.*, **13**, 141-163, 2012.
4. Shahinpoor M., Kim K.J., and Mojjarrad M., *Artificial Muscles: Applications of Advanced Polymeric Nanocomposites*, Taylor and Francis, New York, London, 1-66, 2007.
5. Jo C., Pugal D., Oh I.K., Kim K.J., and Asaka K., Recent Advances in Ionic Polymer-Metal Composite Actuators and Their Modeling and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1037-1066, 2013.
6. Dai C.A., Chang C.J., Kao A.C., Tsai W.B., Chen W.S., Liu W.M., Shih W.P., and Ma C.C., Polymer Actuator Based on PVA/PAMPS Ionic Membrane: Optimization of Ionic Transport Properties, *Sensor. Actuator. A: Phys.*, **155**, 152-162, 2009.
7. Wang X.L., Oh I.K., and Lee S., Electroactive Artificial Muscle Based on Crosslinked PVA/SPTES, *Sensor. Actuator. B: Chem.*, **150**, 57-64, 2010.
8. Hasani-Sadrabadi M.M., Dashtimoghdam E., Ghaffarian S.R., Sadrabadi M.H.H., Heidari M., and Moaddel H., Novel High-performance Nanocomposite Proton Exchange Membranes Based on Poly(ether sulfone), *Renewable Energ.*, **35**, 226-231, 2010.
9. Ye Y.S., Rick J., and Hwang B.J., Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells, *Polymers*, **4**, 913-963, 2012.
10. Madaeni S.S., Amirinejad S., and Amirinejad M., Phosphotungstic Acid Doped Poly(vinyl alcohol)/Poly(ether sulfone) Blend Composite Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Membr. Sci.*, **380**, 132-137, 2011.
11. Lu D., Zou H., Guan R., Dai H., and Lu L., Sulfonation of Polyethersulfone by Chlorosulfonic Acid, *Polym. Bull.*, **54**, 21-28, 2005.
12. Salarizadeh P., Javanbakht M., Abdollahi M., and Naji L., Preparation, Characterization and Properties of Proton Exchange Nanocomposite Membranes Based on Poly(vinyl alcohol) and Poly(sulfonic acid)-grafted Silica Nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **38**, 5473-5479, 2013.
13. Guan R., Zou H., Lu D., Gong C., and Liu Y., Polyethersulfone Sulfonated by Chlorosulfonic Acid and Its Membrane Characteristics, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1554-1560, 2005.
14. Tsai C.E., Lin C.W., and Hwang B.J., A Novel Crosslinking Strategy for Preparing Poly(vinyl alcohol)-based Proton-Conducting Membranes with High Sulfonation, *J. Power Sources*, **195**, 2166-2173, 2010.
15. Liu C.P., Dai C.A., Chao C.Y., and Chang S.J., Novel Proton Exchange Membrane Based on Crosslinked Poly(vinyl alcohol) for Direct Methanol Fuel Cells, *J. Power Sources*, **249**, 285-298, 2014.
16. Beydaghi H., Javanbakht M., and Badiei A., Cross-linked Poly(vinyl alcohol)/Sulfonated Nanoporous Silica Hybrid Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Nanostruct. Chem.*, **4**, 1-9, 2014.

17. Meenakshi S., Bhat S.D., Sahu A.K., Sridhar P., Pitchumani S., and Shukla A., Chitosan-Polyvinyl Alcohol-Sulfonated Polyethersulfone Mixed-Matrix Membranes as Methanol-Barrier Electrolytes for DMFCs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, E73-E82, 2012.
18. Qiao J., Hamaya T., and Okada T., Chemically Modified Poly(vinyl alcohol)-Poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) as a Novel Proton-Conducting Fuel Cell Membrane, *Chem. Mater.*, **17**, 2413-2421, 2005.