复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第2期 4月 2011年
Vol. 28 No. 2 April 2011

文章编号：1000-3851(2011)02-0022-05

ePTFE含量对ePTFE/Nafion复合质子交换膜力学性能的影响及其增强阈值

李俊升，王晓恩，唐浩林*，王正帮，潘 牧
（武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室，燃料电池湖北省重点实验室，武汉 430070）

摘 要： 详细研究了ePTFE(expanded Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene，多孔聚四氟乙烯)增强相含量对复合质子交换膜力学性能的影响。结果表明，增强相ePTFE体积分数对ePTFE/Nafion复合质子交换膜的物理增强存在一个阈值，其理论数值约为20.7%。当ePTFE增强相含量低于该值时，复合膜的断裂强度随ePTFE含量增加而减小；当ePTFE增强相含量高于该值时，复合膜的断裂强度随ePTFE含量增加而增大。ePTFE/Nafion复合质子交换膜的屈服强度随ePTFE含量的变化也表现出类似规律。

关键词： ePTFE多孔膜；复合质子交换膜；含量；拉伸强度；增强；阈值
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Effects of porous ePTFE content on the mechanical property of ePTFE/Nafion composite proton exchange membrane and the reinforced threshold

LI Junsheng, WANG Xiaoen, TANG Haolin*, WANG Zhengbang, PAN Mu
(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Hubei Fuel Cell Key Laboratory, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The effect of content of porous ePTFE on the mechanical property of the ePTFE/Nafion composite proton exchange membrane was carefully investigated. The results show there is a PTFE content threshold value (ca. 20.7%, volume fraction) beyond which the composite membrane could be reinforced. The tensile strength of the composite membrane goes up with the increasing of ePTFE content when the ePTFE content is greater than the threshold value, and decreases with growing ePTFE content when the ePTFE content does not reach the threshold value. The yield strength change of the composite membranes with the ePTFE content shows similar trend.

Keywords: porous PTFE membrane; composite proton exchange membrane; content; tensile strength; reinforce; threshold value

相对于均质质子交换膜来说，多孔聚四氟乙烯(ePTFE)膜增强的复合质子交换膜具有良好的强度，因此可以在厚度较小的情况下满足燃料电池对质子交换膜力学性能的要求，从而大幅度提高质子交换膜的面电导和水扩散能力，大大改善燃料电池的性能和动态响应特性[1]。

在燃料电池运行过程中，许多因素均会导致质子交换膜的退化。最新的研究显示，燃料电池运行过程中，质子交换膜的表面和内部主链上的碳氟基团及侧链上的磺酸根会发生脱落，而且在燃料电池运行的电压条件下这一退化过程会更为显著[2]。质子交换膜基团的脱落会影响膜的物理稳定性，从而导致膜的失效。但大量的研究表明，质子交换膜燃料电池的早期失效是由于湿度循环等物理失效引起的[3-5]。ePTFE增强复合质子交换膜力学性能的改善一般认为是ePTFE微孔网络稳定了质子交换树脂的结构变形，并提供高强度相使复合结构的强度增加。因此，复合膜中质子传导树脂和PTFE的含

收到初稿日期： 2010-03-11；**收到修改稿日期：** 2010-06-03
基金项目： 国家自然基金项目(50802072)；湖北省自然基金重点项目(2008CDA038)；教育部留学回国人员科研启动费(2010J0002)
通讯作者： 唐浩林，博士，副教授，研究方向为燃料电池 E-mail：tanghaolin2005@yahoo.com.cn

量对膜的力学性能和寿命至关重要。Tang 等人[6]对一种 GORE-SELECT® 膜在不同湿度和温度下的力学性能进行研究，他们的结果表明，此种 ePTFE增强复合膜在接近室温的条件下，横向、纵向抗拉强度均达到 40 MPa 以上，ePTFE 的引入起到了很好的支撑作用，大大增强了复合膜的强度。Liu 等人将质子交换树脂溶液浇注在加热至 50～60 ℃的 ePTFE 基体上以加速树脂的浸润过程，通过该种工艺制备的复合膜干态下的抗拉强度最大达到了 36.5 MPa[7]。王晓恩等研究了不同厚度 ePTFE 多孔膜增强的复合膜的力学性能[8]，研究发现，当采用 40 μm 厚的 ePTFE 膜时，复合膜干态下的抗拉强度可达 41.64 MPa。Lin 等人详细地研究了树脂溶液中表面活性剂含量对复合膜中质子传导树脂组分含量的影响，通过控制树脂溶液中的表面活性剂的含量获得了一系列不同组分的 ePTFE/Nafion 复合膜，但复合膜中各相含量对其强度的影响未见报道[9]。Liu 等采用了 3 种不同的 ePTFE 基体制备了复合膜并对复合膜进行了强度表征，证实了不同的 ePTFE 基体会对复合膜产生不同的增强作用[7]。这一结果预示着 ePTFE 膜的强度对复合膜的强度有着影响。这些工作对复合膜中的 ePTFE 含量优化及 ePTFE 多孔膜在复合膜中的作用进行了探讨。然而，关于复合质子交换膜中各相含量对质子交换膜的力学特性乃至耐久性的研究依然缺乏关注。

与一般认为 ePTFE 多孔膜总是可以增强复合质子交换膜不同的是，增强纤维对复合结构并不是总能起到增强作用。根据纤维增强复合材料强度的相关理论[10-13]，纤维增强的复合结构的延展变形分为纤维或填充材料弹性变形、纤维或填充材料塑性变形、纤维断裂和复合结构破坏 4 个阶段。当纤维体积含量很低时，复合结构在拉伸下表现为开裂的脆性破坏，此时纤维对复合结构的强度起削弱而不是单纯的增强作用。因此，复合材料中纤维含量优化是有效增强的重要条件。从这个角度来说，ePTFE增强复合质子交换膜中增强相不仅存在能否增强膜结构的最小值，而且质子交换树脂与 PTFE相的含量对有效改善复合质子交换膜的力学性能也至关重要。以此为出发点，本文中详细研究了 ePTFE-质子交换树脂复合结构中各相的含量对质子交换膜力学性能的影响、多孔纤维的增强规律以及增强最小值问题。

1 实 验

1.1 实验材料

ePTFE 多孔膜(孔隙率约 85%，厚度 10 μm±2 μm，上海大宫新材料有限公司)，Nafion DE520 溶液(EW 值 1000，5 wt%，DuPont 公司)，Triton® 100 表面活性剂(分析纯，Aldrich 公司)。

1.2 ePTFE 增强复合质子交换膜制备

ePTFE 增强复合质子交换膜采用文献报道的方法制备[14-15]。其中，复合膜中树脂 Nafion 的含量通过浸渍时间控制，选取 0.5～5 min 之间的 8 个浸渍时间点获得 8 种不同树脂含量的复合质子交换膜。100 ℃充分干燥 24 h 后，根据质量差值计算出膜中 ePTFE 体积分数分别为 15.9%、16.7%、18.9%、19.5%、28.0%、33.6%、43.8%和 48.6%。

1.3 性能测试

ePTFE 增强复合质子交换膜的力学性能采用微机控制电子万能试验机(WDW-0.5，上海华龙)测试；为了分析多孔基体对膜强度的影响，同时测试了 Nafion 211 膜(25 μm，DuPont 公司)的力学性能。测试时，所有样品沿膜横向裁成 60 mm×5 mm 的哑铃形条状，样品两端用高强度双面胶带固定在仪器夹头上以防止拉伸过程中仪器夹头对样品产生破坏。测试标距 40 mm，拉伸速率为 50 mm/min。

每组样品制样 5 个进行强度测试，取 5 个测试结果中 3 个接近的结果作为该组复合膜强度测试的结果。测试应力-应变数据导出后，计算出应力($\varepsilon=(L-L_0)/L_0\times100\%$)与应变($\sigma=F/(d\times t)$)的结果，并绘制样品的应力-应变曲线。其中：($L-L_0$)为复合膜形变量；$L_0$ 为复合膜测试标距(40 mm)；F 为测试过程中复合膜试样所承受的应力；d 为试样厚度；t 为试样宽度(5 mm)。

2 结果及讨论

2.1 复合膜屈服强度及抗拉强度的确定

图 1 为典型的 ePTFE 增强复合质子交换膜应力-应变曲线。在 50 mm/min 的匀速拉伸条件下，复合膜先后发生弹性形变和非弹性形变。在弹性形变范围内，膜的应变可以随应力的消除而消除，在此范围内的应力-应变曲线为斜率较大的直线。在塑性形变范围内，膜发生的形变为不可逆形变，在此范围内对应的应力-应变曲线也近似为一条直线。将应力-应变曲线中弹性形变和塑性形变部分的曲线分别用直线进行拟合，两条拟合直线的交点定义

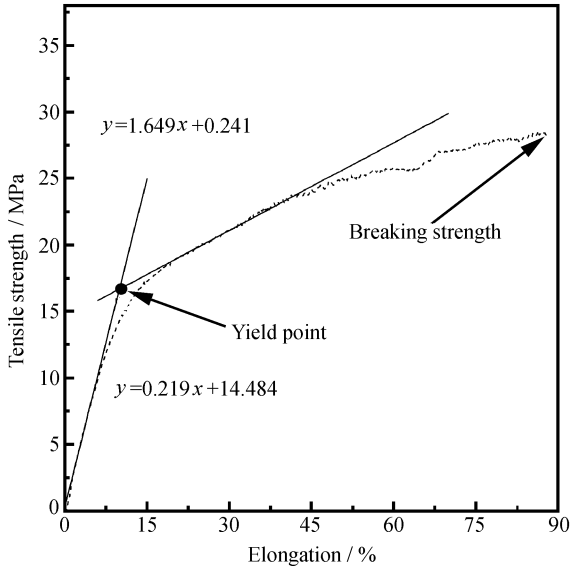

图 1　ePTFE/Nafion 复合膜屈服强度及抗拉强度的确定

Fig. 1　Determination of yield strength and tensile strength of the ePTFE/Nafion composite membrane

为复合膜的屈服点，该点所对应的强度即为复合膜的屈服强度。本文中，复合膜的断裂强度指膜发生断裂破坏时的强度，即应力-应变曲线上最大延伸率点所对应的强度。ePTFE 复合质子交换膜在强度上具有方向性，其横向强度较小，在实际使用中破坏主要发生在横向上。因此本文中只讨论其横向强度及弹性模量。

2.2　ePTFE 含量对复合质子交换膜断裂强度的影响

图 2 为不同 ePTFE 含量下 ePTFE/Nafion 复合质子交换膜的应力-应变曲线。实测结果清晰表明，ePTFE 多孔相并不是在所有的含量区间都对复合质子交换膜的力学性能起到增强作用。在 ePTFE 多孔增强相体积分数为 15.9%时，复合质子交换膜的断裂强度为 28.3 MPa；然而，当ePTFE 多孔增强相体积分数增加到 16.7%时，复合膜的断裂强度下降到 24.5 MPa 左右。当 ePTFE 多孔增强相含量进一步上升，增强相对复合膜的断裂强度的贡献由下降转变为增强，直到 ePTFE 的含量上升到 48.6%时，复合质子交换膜的断裂强度提高到 45.0 MPa。因此，在 ePTFE/Nafion 复合材料体系中，存在使多孔 ePTFE 起到增强作用的含量的阈值，该值约在 16.8%～17.9%之间。

在实际的 ePTFE/Nafion 复合膜体系中，ePTFE多孔膜纵向断裂延伸率远小于 Nafion 膜纵向断裂延伸率。假定 ePTFE 多孔膜中所有纤维都具有同样的强度值，根据单向纤维复合材料强度理

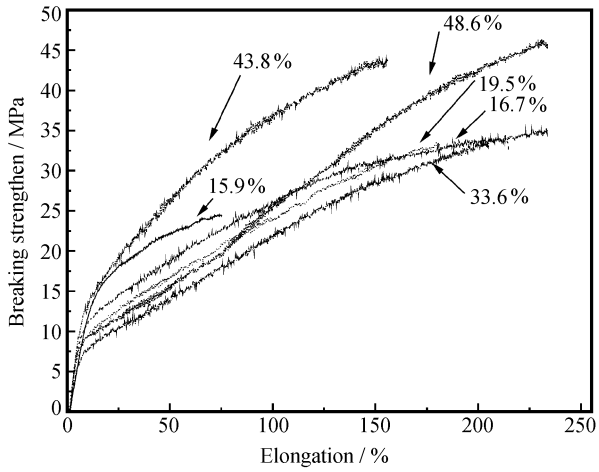

图 2　不同 ePTFE 含量的复合质子交换膜的应力-应变曲线

Fig. 2　Strain-stress curves of composite membranes with different ePTFE volume fractions

论中的均匀纤维强度模型[16]，当 ePTFE 多孔膜中纤维发生断裂时，复合膜承受的纵向表观应力为

$$\sigma=\sigma_{\mathrm{fmax}}V_{\mathrm{f}}+(\sigma_{\mathrm{m}})_{\varepsilon_{\mathrm{f,max}}}(1-V_{\mathrm{f}}) \tag{1}$$

式中：σ、σ_{fmax}、$(\sigma_{\mathrm{m}})_{\varepsilon_{\mathrm{f,max}}}$ 分别为复合膜的纵向拉伸应力、纤维的强度和纤维发生断裂时的基体应力；脚标 $\varepsilon_{\mathrm{f,max}}$ 为 ePTFE 纤维断裂时的最大延伸率。

当纤维发生断裂后，复合材料的损伤存在 2 种发展可能。在纤维含量较小时，基体能够承受纤维断裂后卸下的荷载，此时复合材料的破坏由基体控制；当纤维含量较高时，基体不能承受纤维断裂后卸下的负载，复合材料的破坏由纤维控制。2 种破坏控制机制的转折点对应的 ePTFE 含量记为 V_{fmin}，其大小为

$$V_{\mathrm{fmin}}=\frac{\sigma_{\mathrm{mmax}}-(\sigma_{\mathrm{m}})_{\varepsilon_{\mathrm{f,max}}}}{\sigma_{\mathrm{mmax}}-(\sigma_{\mathrm{m}})_{\varepsilon_{\mathrm{f,max}}}+\sigma_{\mathrm{fmax}}} \tag{2}$$

复合膜的理论强度可由下式计算得出：

$$\sigma_{\mathrm{Lmax}}^{+}=\begin{cases}\sigma_{\mathrm{imax}}V_{\mathrm{f}}+(\sigma_{\mathrm{m}})_{\varepsilon_{\mathrm{f,max}}}(1-V_{\mathrm{f}}) & (V_{\mathrm{f}}\geqslant V_{\mathrm{fmin}})\\ \sigma_{\mathrm{mmax}}(1-V_{\mathrm{f}}) & (V_{\mathrm{f}}\leqslant V_{\mathrm{fmin}})\end{cases} \tag{3}$$

式中：σ_{imax}和 σ_{mmax}分别为 Nafion 树脂和 PTFE 基体的最大拉伸应力。

根据实验所用 ePTFE 膜强度数据，$\sigma_{\mathrm{imax}}=52$ MPa，实验确定$(\sigma_{\mathrm{m}})_{\varepsilon_{\mathrm{f,max}}}=16.8$ MPa，$\sigma_{\mathrm{mmax}}=24.1$ MPa。将实验值代入，由公式(3)可计算出不同 ePTFE 含量下复合膜的理论强度(图 2)：

$$\sigma=\begin{cases}16.8+35.2V_{\mathrm{f}} & (V_{\mathrm{f}}\geqslant 12.3\%)\\ 24.1-24.1V_{\mathrm{f}} & (V_{\mathrm{f}}\leqslant 12.3\%)\end{cases} \tag{4}$$

若要使 ePTFE 多孔膜的引入起到增强作用，则应有 $\sigma \geqslant \sigma_{mmax}$。由公式（4）计算可得，$V_f \geqslant 20.7\%$，即在研究体系中，当 ePTFE 体积分数大于 20.7%时，ePTFE 的引入才会对复合膜起到增强的作用；当 ePTFE 体积分数小于 20.7%时，ePTFE多孔膜反而会对复合膜的强度产生削弱作用。

实测强度结果中复合膜强度随 ePTFE 含量的变化趋势与假定条件下的理论计算强度随 ePTFE 含量的变化趋势在 ePTFE 含量较大时一致，如图 3 所示。且实测值普遍比理论值偏高。在整个 ePTFE含量范围内实测复合膜强度高于理论计算强度可能是由于用于计算的树脂强度取值有偏差所致。本研究中制备的复合膜填充致密，树脂结晶度高，复合膜中树脂强度可能大于计算用的 Nafion® NRE-211 膜强度。

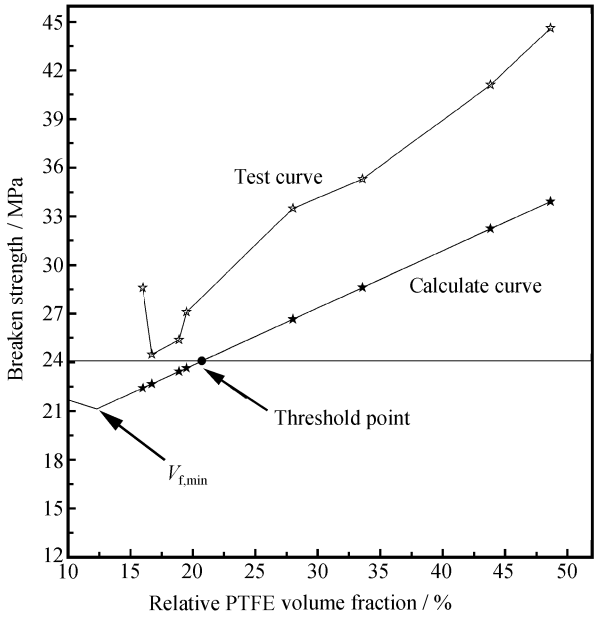

图 3　复合质子交换膜强度与 ePTFE 含量的关系

Fig. 3　Relationship between ePTFE content and tensile strength of the composite membrane

根据 ePTFE 多孔膜强度及 Nafion® NRE-211 膜强度计算所得的理论多孔 ePTFE 增强相的含量阈值为 20.7 vol%，该理论计算值与实验值得到较好的吻合。

2.3　ePTFE 复合质子交换膜屈服强度与相组分的关系

复合膜的屈服强度随 ePTFE 含量的变化趋势与其断裂强度随 ePTFE 含量的变化趋势相近（如图 4 所示）。在复合膜屈服强度- ePTFE 含量图中也

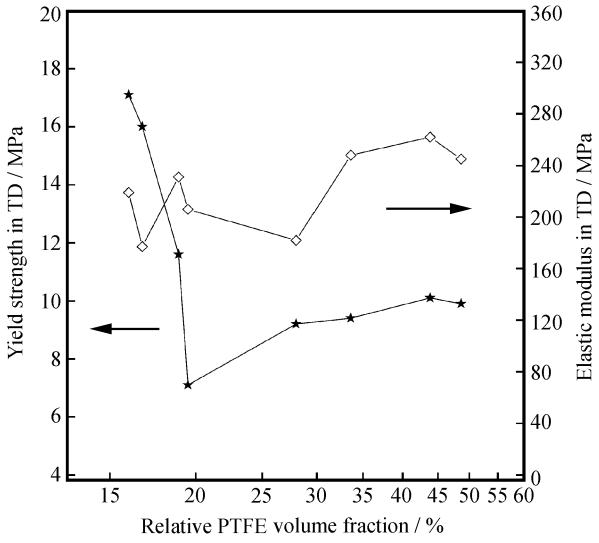

图 4　复合质子交换膜 ePTFE 含量与屈服强度及弹性模量的关系

Fig. 4　Relationship between ePTFE content and yield strength and elastic module of the composite membrane

存在 ePTFE 含量阈值，且该阈值大小与复合膜断裂强度的 ePTFE 含量阈值相近，约为 18.0 %。在 ePTFE 相含量较低时，复合膜的屈服强度较大；随着 ePTFE 相含量逐渐增加，复合膜的屈服强度逐渐减小；到达某一阈值后，复合膜的屈服强度随着 ePTFE 含量的增加而缓慢增大。

复合膜的弹性模量与 ePTFE 相含量未表现出明显关系。ePTFE 多孔膜经拉伸成型而获得，其应力-应变曲线在弹性阶段不表现为典型的聚合物弹性阶段的应力-应变曲线，复合膜的弹性模量不像其强度，存在可以计算预测的 ePTFE 含量阈值。

3　结　论

（1）在 ePTFE/Nafion 复合质子交换膜中，ePTFE 的相含量及强度与复合膜的断裂强度及屈服强度紧密相关。

（2）复合膜的强度及屈服强度均随着膜中 ePTFE 相含量的增加先下降后上升，即存在一个使复合膜得到物理增强的 ePTFE 相含量阈值。在本研究中，此阈值的理论计算值为 20.7%（体积分数），该值与实验结果吻合较好。

（3）复合膜的弹性模量与复合膜中 ePTFE 含量并未表现出明显关系。

参考文献：

[1]　衣宝廉. 燃料电池——原理・技术・运用 [M]. 北京：化学工业出版社，2003：202-206.

[2] Fang Xiang, Shen Peikang, Song Shuqin. et al. Degradation of perfluorinated sulfonic acid films: An in - situ infrared spectro - electrochemical study [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(10): 1707-1713.

[3] Wu Jinfeng, Yuan X Z, Martin J J, et al. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies [J]. Journal of Power Source, 2008, 184(1): 104-119.

[4] Lai Y H, Mittelsteadt C K, Gittleman C S, Dillard D A. Viscoelastic stress analysis of constrained proton exchange membranes under humidity cycling [J]. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2009, 6(2): 021002(13 pages)

[5] Lai Y H, Mittelsteadt C K, Gittleman C S, Dillard D A. Viscoelastic stress model and mechanical characterizaton of perfluorosulfonic acid (PFSA) polymer electrolyte membranes [C]//Shah R K, Ubong E U, Samuelsen S. 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology. Ypsilanti, Michigan: American Society of Mechanical Engineers, 2005: 161-167.

[6] Tang Yaliang, Kusoglu A, Karlsson A M, et al. Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrode membrane and its simulated performance in PEM fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2008, 175(2): 817-825.

[7] Liu Fuqiang, Xing Danmin, Yu Jingrong, Zhang Huamin. Development of novel self - humidifying composite membranes for fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2003, 124(1): 81-89.

[8] 王晓恩，肖立奇，唐浩林，潘　牧. 多孔 PTFE 膜基体厚度对复合质子交换膜性能的影响 [J]. 武汉理工大学学报，2006，28(z1)：437-444.
Wang Xiaoen, Xiao Liqi, Tang Haolin, Pan Mu. Influence of the thickness on the performance of composite proton exchange membranes [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2006, 28(z1): 437-444.

[9] Lin Hsiu-Li, Shen Kun - Sheng, Huang Lining. Effect of triton - X on the preparation of Nafion/PTFE composite membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2004, 237(1/2): 1-7.

[10] 曾庆敦. 复合材料的细观破坏机制与强度 [M]. 北京：科学出版社，2002：213-214.

[11] 肖长发. 纤维复合材料——纤维、基体、力学性能 [M]. 北京：中国石化出版社，1995：10-14.

[12] 张双寅. 复合材料结构的力学性能 [M]. 北京：北京理工大学出版社，1992：353-361.

[13] 罗吉祥，唐　春，郭　然. 纤维增强复合材料界面脱层和基体裂纹的模拟分析 [J]. 复合材料学报，2009，26(6)：201-209.
Luo Jixiang, Tang Chun, Guo Ran. Numerical simulations of interfacial debonding and matrix cracking in fiber reinforced composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(6): 201-209.

[14] Tang Haolin, Pan Mu, Jiang Sanping, et al. Fabrication and characterization of PFSI/ePTFE composite proton exchange membranes of polymer electrolyte fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(1/2): 5304-5311.

[15] Tang Haolin, Pan Mu, Jiang S P, et al. Fabrication and characterization of improved PFSA/ePTFE composite polymer electrolyte membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 306(16): 298-306.

[16] 王善元，张汝光. 纤维增强复合材料 [M]. 上海：东华大学出版社，1998：141-142.