

PTFE 辐射接枝对苯乙烯基三甲氧基硅烷制备质子交换膜*

于宏燕^{1,2**} 曾心苗² 相艳³ 赵新青¹

(¹北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100191)

(²北京市射线应用研究中心 北京 100012) (³北京航空航天大学化学与环境学院 北京 100191)

摘要 采用聚四氟乙烯(PTFE)膜室温下共辐射接枝单体 *p*-苯乙烯基三甲氧基硅烷(StSi),之后经磺化和水解缩聚制备了含有亲水性—Si—O—Si—交联结构和 Si—OH 基团的质子交换膜.研究了溶剂、吸收剂量、吸收剂量率以及单体浓度等参数对接枝率的影响,并对质子交换膜的离子交换容量(IEC)、吸水性、尺寸稳定性及电导率等性能进行了分析.结果表明,实验条件下接枝率随吸收剂量和单体浓度增加而增加,采用 $< 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的单体浓度减少均聚物;吸收剂量率为 $10 \sim 43 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,接枝率随剂量率变化不明显;以甲苯做溶剂可获得较高接枝率并保持膜的机械强度;IEC 值、吸水性和电导率随接枝率增加而增大,是—SO₃H、—Si—O—Si—交联结构和 Si—OH 基团共同作用的结果.接枝率 72.5% 时膜的 IEC 值为 $1.53 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,高于 Nafion® 117 ($0.89 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$),90℃吸水率为 63%,尺寸稳定(优于 Nafion® 117),质子电导率达 $1.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,获得了低于 Nafion® 117 的甲醇透过性,接枝率 50.1% 时甲醇透过系数 $0.82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

关键词 PTFE, 苯乙烯基三甲氧基硅烷, 辐射接枝, 质子交换膜

质子交换膜燃料电池以其工作温度低、启动快、能量密度高、寿命长等优点可作为便携式电源、机动车电源和中、小型发电系统等而成为人们竞相开发的绿色新能源,至 2013 年将占到燃料电池市场份额的 50%^[1].作为质子交换膜燃料电池关键组件之一,质子交换膜(PEM)起到电解质提供氢离子通道、作为隔膜隔离两极反应气体和隔绝电子的作用.目前应用最广泛的全氟磺酸膜,如 Dupont 公司的 Nafion® 膜,还在不断改善,因为水是质子传输通道,对温度和含水量要求高,温度超过 80℃ 且湿度小时,膜会因失水电导率显著下降;甲醇渗透率较高,不适于直接甲醇燃料电池;成本高^[2,3].

加入无机吸水成份是提高质子交换膜高温吸水性的主要方法^[4].在 Nafion® 中复合 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ 和 Zr(H₂PO₄)₂ 等,可改善其 80 ~ 130℃ 保湿性和电导率^[5~7],得到的有机-无机相间主要以物理吸附、氢键或范德华力等弱相互作用结合,使用中无机组分易随水的传输从聚合物相分离,影响质子交换膜的结构和性能;同时,无机颗粒粒径难以控制.在含氟聚合物膜上辐射接枝苯乙烯单体再磺化制备质子交换膜的方法成本显著降低,质子交换能力可以达到甚至超过 Nafion® 膜,但不能很好满足高温保湿性^[8]. Chen

等^[9]通过聚(乙烯-*co*-四氟乙烯)(ETFE)膜预辐射接枝苯乙烯基三甲氧基硅烷,经磺化、水解缩聚将—Si—O—Si—和 Si—OH 直接引入到聚合物链上,改善了质子交换膜吸水性、化学和热稳定性.

本文以性能优良的聚四氟乙烯(PTFE)基膜共辐射接枝 *p*-苯乙烯基三甲氧基硅烷(StSi),经磺化、水解缩聚,制备了含有亲水性—Si—O—Si—交联结构和 Si—OH 基团的质子交换膜,研究了影响共辐射接枝率的参数,并考察了质子交换膜的离子交换容量、吸水率、尺寸稳定性、电导率和甲醇透过等性能. PTFE 为辐射降解型聚合物,采用共辐射接枝对基材的辐射损伤小,同时,共辐射接枝较预辐射接枝操作简便,辐射能利用效率高.

1 实验部分

1.1 原料

PTFE 微孔膜(北京塑料研究所,厚度 60 μm),二氯甲烷(北京化工厂,分析纯),丙酮(北京化工厂,分析纯),甲苯(北京化工厂,分析纯),乙醇(北京化工厂,分析纯),氯磺酸(上海国药集团化学试剂有限公司,分析纯),*p*-苯乙烯基三甲氧基硅烷(日本信越有机硅化学有限公司,分析纯).

* 2009-07-24 收稿,2009-10-12 修稿;北京市科技新星计划项目(项目号 2006B45)资助;** 通讯联系人,E-mail:

hongyan_china@hotmail.com

1.2 质子交换膜的制备

将 PTFE 膜裁成 5 cm × 10 cm 的长方形,用丙酮清洗、干燥、称重 (W_0 , g) 后,浸入一定浓度 StSi 溶液中,充氮 20 min 后密封. 室温下用 Co^{60} 射线进行共辐射接枝.

接枝膜用二氯甲烷和丙酮分别抽提 48 h 洗掉单体和均聚物,60℃ 干燥至恒重 (W_g , g). 接枝率 (DOG) 计算:

$$\text{DOG}(\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

辐射接枝膜 (PTFE-g-StSi) 浸没在 0.2 mol · L⁻¹ 氯磺酸的二氯乙烷溶液中常温磺化 96 h,先后用二氯甲烷和蒸馏水洗至中性得到磺化膜. 将磺化膜浸入 1 mol · L⁻¹ 的盐酸中,80℃ 恒温水解 24 h,将膜用去离子水洗至中性,干燥至恒重,得到质子交换膜.

1.3 质子交换膜的表征

用 Tensor27 (Bruker Inc.) 型红外光谱分析仪对膜进行红外分析.

离子交换容量 (IEC 值) 表示每克干膜试样所能交换的离子的毫摩尔值 (mmol · g⁻¹),由酸碱滴定法测定,将磺化膜浸入 0.5 mol · L⁻¹ NaCl 溶液中,磁力搅拌下平衡 24 h,用 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液滴定平衡后的 NaCl 溶液,实验得到的离子交换容量由式 (2) 计算:

$$\text{IEC}_{\text{exp}}(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{0.1 \times V_{\text{NaOH}}}{W_d} \quad (2)$$

式中 V_{NaOH} 为滴定消耗的 NaOH 溶液体积 (mL), W_d 为干膜的质量 (g).

磺化程度用磺化度 (DOS) 来表示,由 IEC 值计算,磺化度 100% 相当于每个芳环上结合一个磺酸基团^[9]:

$$\text{DOS}(\%) = \frac{\text{IEC}_{\text{exp}}}{\text{IEC}_{\text{theor}}} \times 100 \quad (3)$$

式中 $\text{IEC}_{\text{theor}}$ 是理论 IEC 值,由 DOG 计算得到:

$$\text{IEC}_{\text{theor}}(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{1000 \times \frac{\text{DOG}}{M_m}}{\frac{\text{DOG}}{M_m} \times (M_m + M_s) + 100} \quad (4)$$

式中 M_m 和 M_s 分别为接枝单体和磺酸基团的分子量 (g · mol⁻¹).

质子交换膜的吸水性及尺寸稳定性测定,首先记录干膜重 W_d (g) 和尺寸 L_d ,将膜浸入不同温

度蒸馏水中平衡 24 h,用滤纸吸干膜表面水分,记录膜重 W_w (g) 和尺寸 L_w ,吸水率计算:

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100 \quad (5)$$

尺寸变化由式 (6) 计算:

$$\Delta L(\%) = \frac{L_w - L_d}{L_d} \times 100 \quad (6)$$

甲醇渗透性的测定采用 H-形玻璃扩散池测试膜的甲醇透过系数,方法如文献 [10] 所述. A 扩散池装有 120 mL 浓度 2 mol · L⁻¹ 的甲醇水溶液, B 池装有 120 mL 去离子水,定时取 B 池溶液样品,用气相色谱 (VARIAN CP-3800) 检测甲醇浓度变化,根据甲醇浓度随时间线性变化的斜率由式 (7) 计算甲醇透过系数:

$$P = \frac{dc_B}{dt} \times \frac{V_B L}{Ac_A} \quad (7)$$

式中 P 为膜的甲醇透过系数 (cm² · s⁻¹); t 为取样时间 (s); c_B 为 B 池 t 时甲醇浓度 (mol · L⁻¹); V_B 为 B 池去离子水体积 (mL); A 为膜有效渗透面积 (cm²); L 为膜厚度 (cm); c_A 为 A 池甲醇初始浓度 (mol · L⁻¹).

电导率 (σ) 由 Parstat2273 型 (Ametek Inc.) 电化学工作站通过四电极恒温水浴装置测试质子交换膜的交流阻抗得到. 扫描频率范围 0.1 ~ 100 kHz,扰动电压振幅为 10 mV,其计算公式:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (8)$$

式中 σ 为膜的电导率 (S · cm⁻¹); L 为检测电极间的距离 (cm); R 为膜的电阻 (Ω); S 为垂直于电流方向膜的横截面积 (cm²).

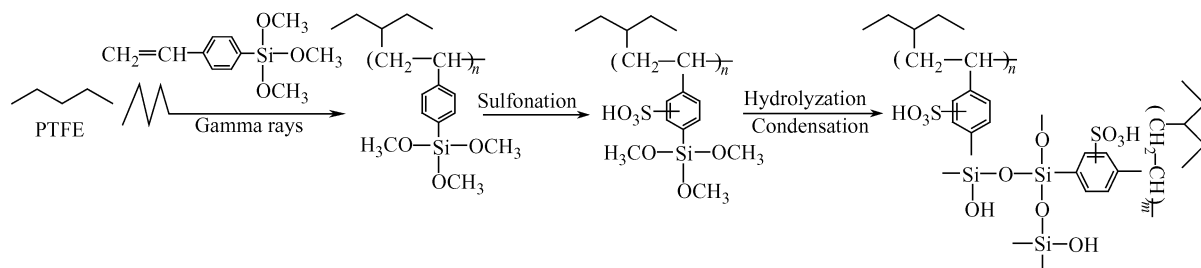
膜断面形貌和元素分析采用 S-4800 (Hitach) 场发射扫描电子显微镜 (SEM),样品在液氮中淬断.

2 结果与讨论

2.1 质子交换膜的制备

PTFE 膜共辐射接枝 StSi 再经磺化和水解缩聚制备质子交换膜的过程如示意图 1 所示.

FTIR 表征结果如图 1 所示,PTFE 接枝 StSi 膜在 2940 和 2838 cm⁻¹ 处显示 —Si(OCH₃)₃ 中的 C—H 反对称和对称伸缩振动吸收峰,1085 和 820 cm⁻¹ 处表现 Si—O 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰,经磺化、水解缩聚后,2940 和 2838 cm⁻¹ 处 C—H 吸收峰显著减弱,同时,在 3700 ~



Scheme 1 Scheme for illustrating the preparation of PEM

3100 cm^{-1} 和 930 cm^{-1} 处出现 O—H 和 Si—OH 的伸缩振动吸收峰, 1060 和 1020 cm^{-1} 处出现的 Si—O—Si 反对称分裂吸收峰, 分别为 Si—O—Si 交联结构和带枝链线性结构的表现, 表明接枝物中的—OCH₃ 水解为—OH, 部分形成—Si—O—Si—交联结构^[9,11].

吸收剂量率、吸收剂量、溶剂以及单体浓度等因素均会影响聚合物共辐射接枝单体的接枝率, 从而影响最终质子交换膜的性能.

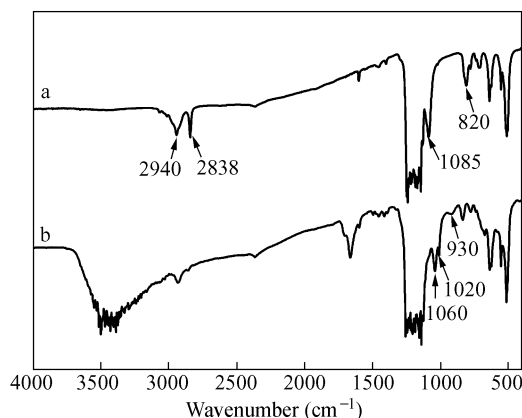


Fig. 1 The FTIR spectra of PTFE-g-StSi membrane (a) and hydrolysis condensation PTFE-g-StSi membrane (b) (DOG: 14.1%)

2.1.1 溶剂与吸收剂量对接枝率的影响 以乙醇、甲苯和二氯甲烷为溶剂时接枝率随吸收剂量的变化(单体浓度 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸收剂量率 27 $\text{Gy} \cdot \text{min}^{-1}$)如图2所示. 由图可以看出, 在 10 ~ 30 kGy 的吸收剂量范围内, 接枝率随吸收剂量的增加而升高, 用乙醇溶剂的接枝率最高, 吸收剂量为 30 kGy 时, 其接枝率高达 230%, 而甲苯和二氯甲烷为溶剂的接枝率 < 60%. 单体和聚合物在辐照条件下均产生自由基, 乙醇是对辐射极为敏感又能溶胀聚合物的溶剂, 受到辐照时, 会产生大量不稳定的 H 原子, 在 PTFE 中抽取 F 原子, 从而在 PTFE 中生成新的可引发接枝反应的活性点, 间接

提高了 PTFE 自由基产额, 因而乙醇溶剂提高了接枝率^[12]. 在共辐射条件下, 反应进行到较高的接枝率, 如 > 100%, 接枝很大程度上是由接枝链上产生的自由基引发进一步的接枝.

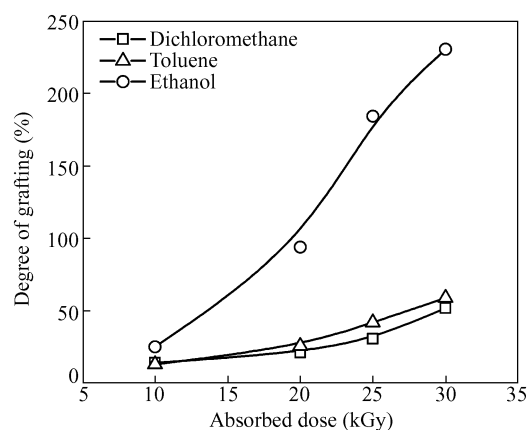


Fig. 2 Effect of solvent on the DOG at different absorbed dose

Monomer concentration 2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Absorbed dose rate 27 $\text{Gy} \cdot \text{min}^{-1}$

乙醇溶剂对辐射变化敏感, 接枝膜容易变脆, 而二氯乙烷沸点较低 (83.5 $^{\circ}\text{C}$), 易挥发, 充氮操作时对单体浓度影响较大, 因此本文采用甲苯 (沸点 110.4 $^{\circ}\text{C}$) 作溶剂.

2.1.2 单体浓度与剂量率对接枝率的影响

图3(a)和3(b)分别为单体浓度和吸收剂量率(单体浓度 2.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)对接枝率的影响(剂量 20 kGy, 吸收剂量率 22 $\text{Gy} \cdot \text{min}^{-1}$, 溶剂甲苯). 图3(a)显示随单体浓度的增加接枝率增大. 此处辐射接枝反应主要是扩散控制过程, 接枝取决于单体是否到达接枝中心, 反应初期单体接枝于膜的表面, 随着接枝层溶胀单体扩散至内部, 接枝层逐步向膜内部移动, 溶液中单体浓度增加, 其扩散到接枝区的速率和其在接枝层中的浓度增加, 从而接枝速率和最终的接枝率增加^[13]. 单体浓度达到 3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 接枝溶液的黏度明显增大, 均聚物

增多,因此,为减少均聚物应降低单体浓度. 图 3 (b)表明吸收剂量率在 $10 \sim 43 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ 时接枝率随剂量率变化不大.

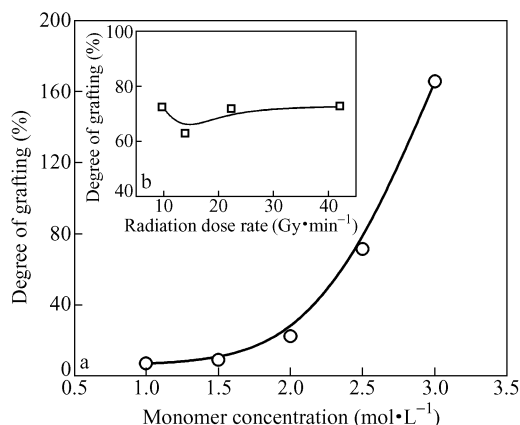


Fig. 3 Effect of monomer concentration (a) and absorbed dose rate (b)

Monomer concentration $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ on the DOG (solvent toluene, absorbed dose 20 kGy , absorbed dose rate $22 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$)

图 4 为 PTFE 原膜(图 4a)和接枝膜(图 4b)的断面扫描电镜图,由图可以看出接枝发生在膜内部. 如图 5 经水解缩聚的膜断面 S、O、Si 元素线扫描图显示, S、O 和 Si 元素在膜整个断面都有分布,表明接枝不只发生在膜的表面,体相也有接枝. 因此,经磺化和水解缩聚在膜的表面和体相均获得传导质子的磺酸基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和亲水性的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团.

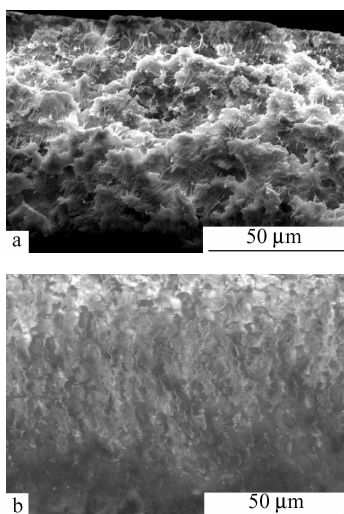


Fig. 4 The cross-section SEM micrographs of the original PTFE (a) and grafted (b) membranes (DOG 50.1%)

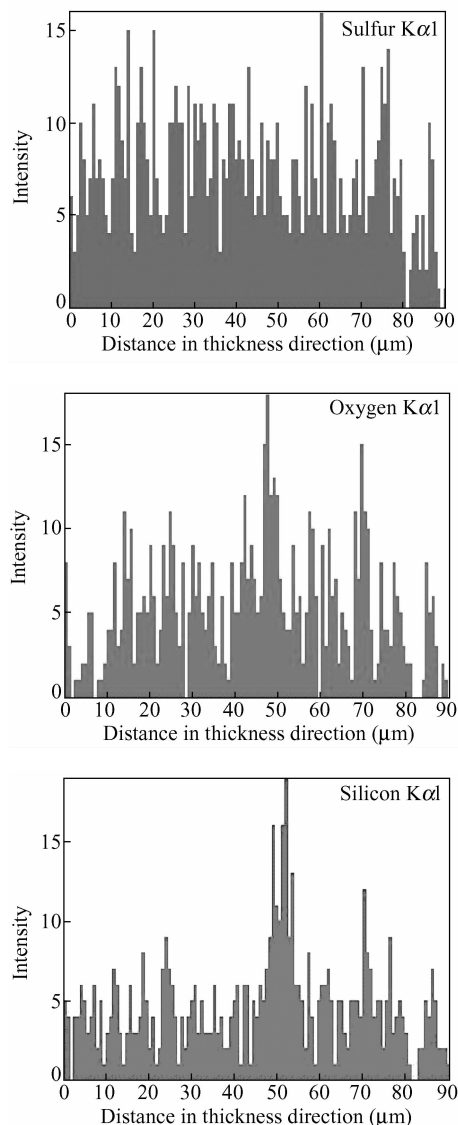


Fig. 5 The linear distribution of S, O and Si element in the cross-section of PEM (DOG 50.1%)

2.2 质子交换膜的性能

2.2.1 磺化度与离子交换容量 不同接枝率获得的实验 IEC_{exp} 值、理论计算 $\text{IEC}_{\text{theor}}$ 值和磺化度如表 1 所示. 由表可以看出,接枝率 $> 23\%$ 时,在实验磺化条件下,膜的磺化度达到 $92\% \sim 97\%$,接近完全磺化,因此,在本文中主要是接枝率影响膜物理化学性能. IEC_{exp} 值随接枝率的增加而增大,接枝率从 10.7% 增加到 72.5% 时, IEC_{exp} 从 $0.36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $1.53 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,接枝率为 50.1% 时 IEC_{exp} 值为 $1.28 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,已大于 Nafion® 117 的 IEC 值($0.89 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$). 由于随接枝率增加,PTFE 膜中接入更多单体 StSi,即苯环增多,磺化后引入进行离子交换的磺酸基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 增加,因而 IEC 增加.

Table 1 Properties of the prepared PEM

DOG (%)	IEC _{exp} (mmol·g ⁻¹)	IEC _{theor} (mmol·g ⁻¹)	DOS (%)	Dimension changes at 25°C ^b (%)			Dimension changes at 90°C ^b (%)			MeOH perm. × 10 ⁻⁶ (cm ² ·s ⁻¹) 25°C
				x	y	d	x	y	d	
10.7	0.36	0.42	85.7	0	0	1	0	1	2	1.12
23.2	0.73	0.79	92.4	0	1	2	0	2	6	1.26
50.1	1.28	1.33	96.2	8	7	11	8	11	12	0.82
61.5	1.40	1.49	94.0	9	10	14	9	12	15	1.55
72.5	1.53	1.63	93.9	17	12	17	17	17	17	1.27
Nafion® 117 ^a	0.89			14	14	16	17	18	17	1.38

^a Reference polymer^[14]; ^b *x* and *y* directions are along the surface and the thickness of the membrane is denoted as *d*.

2.2.2 吸水性和尺寸稳定性 膜的吸水性直接影响质子传导率,膜的含水量越高越有利于质子的传导,但是,含水量过高会导致膜溶胀,引起局部应力增大和变形.在电池的运行过程中为获得最大的质子传导率,质子交换膜要在全湿状态下工作,因此要求膜具有很好的尺寸稳定性.质子交换膜和 Nafion® 117 吸水性分别如图 6(a) 和 6(b) 所示.图 6(a) 表明,膜的吸水率随接枝率增加呈线性增加,高温吸水性能随接枝率增加明显,且低接枝率下低温吸水性能高于高温吸水性,这主要与接枝物分布有关.低接枝率时(<27%),接枝物与其水合区域主要分布于膜表层,水分处于分散隔离状态,膜体相基本未接枝,呈高度憎水性,随温度增加水易游离出来,吸水率表现减少;接枝率>27%时,随接枝率增加,更多接枝物会分布于整个基材内,未接枝的憎水 PTFE 含量在中间部位减少,利于形成贯穿膜的水分布网络.此外,接枝率增加带来的一SO₃H、—Si—O—Si—和 Si—OH 基团增多,亲水性增强,不仅渗入膜的水量增加,还会增加离子位上水合分子数,因此吸水率随接枝率增加而增加;同时,温度升高,水扩散加速,渗入膜的水量增加,吸水率随温度增加,而 Nafion® 117 在 90℃ 吸水率已表现下降(图 6b),表明质子交换膜具有较强的保水能力.接枝率 72.5% 的膜 90℃ 吸水率达 63%,高于 PTFE 接枝苯乙烯磺化质子交换膜接枝率 75.3% 时的吸水率(56%)^[14],证明吸水率的增加除—SO₃ 的贡献,还有一Si—O—Si—和 Si—OH 基团对吸水的促进作用.

比较图 6(a) 和 6(b),接枝率 61.5% 的膜 90℃ 时吸水率是 Nafion® 117 吸水率的 2 倍,但由表 1 中膜的尺寸变化率可以看出,此时的尺寸变化仍小于 Nafion® 117 膜,同时,膜的尺寸随温度变化很小,可见该质子交换膜具有高吸水性的同

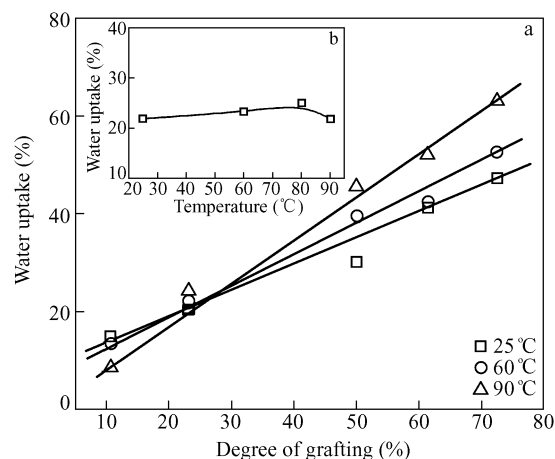


Fig. 6 Variation of the water uptake with the DOG (a) for prepared PEM and the water uptake of Nafion® 117 (b) at different temperature

时还具有良好的尺寸稳定性.

2.2.3 电导率 在水中测定的不同温度下电导率与接枝率的关系以及同条件下 Nafion® 117 的电导率如图 7(a), 7(b) 所示.图 7(a) 显示,随接枝率的增加电导率升高,这是因为电导率与 IEC 值和吸水率相关.低接枝率时,吸水率较低,此外,PTFE 基膜中间部位基本不接枝,对 H⁺ 传导产生局部位阻,质子电导率较低.随接枝率增加,IEC 值及吸水率均增大,同时膜中含有亲水的—Si—O—Si—交联结构及 Si—OH 基团,通过氢键与 H₂O 结合,为质子传递提供了更好的通道.随温度的升高,吸水性增加,水传输 H⁺ 的速度加快,电导率相应增大.90℃ 接枝率大于 60% 时,接枝物在膜体相都有分布,降低了 H⁺ 传导的局部位阻,电导率随接枝率的变化趋于平缓,这一结果与报道的 PTFE 接枝苯乙烯磺化质子交换膜电导率与接枝率变化趋势一致^[15].电导率达到 1.5 × 10⁻² S·cm⁻¹,满足质子交换膜应用最低导

电性要求. 质子电导率不仅与 IEC 值有关, 还与膜微结构是否有相分离或者结构是否均一有关, 因此与接枝率不呈线性关系.

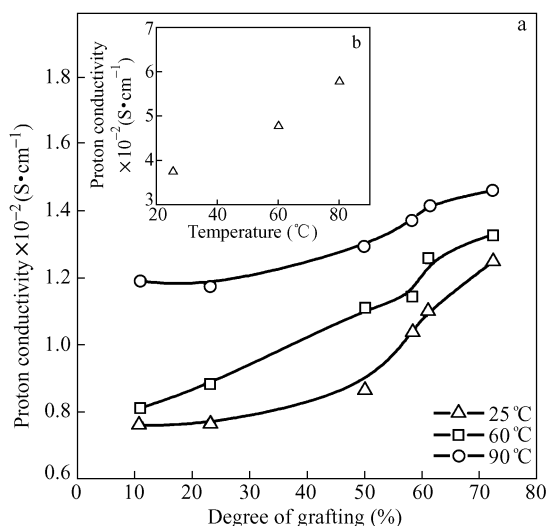


Fig. 7 Variation of the proton conductivity with the DOG (a) and the proton conductivity of Nafion® 117 at different temperature (b)

2.2.4 甲醇透过性 甲醇透过性用甲醇透过系数表示, 是直接甲醇燃料电池 (DMFC) 用质子交换膜的重要性质, 表现了膜对甲醇阻挡性的优劣. 为提高燃料电池的效率, 需要质子交换膜有较小的甲醇透过系数. 甲醇透过系数测试结果列于表 1, 作为比较, 在相同条件下测试了 Nafion® 117 膜的甲醇透过系数为 $1.38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 从表 1 和图 6 可以看出, 随接枝率增加吸水率和溶胀性增加, 而甲醇透过系数并未表现增加趋势, 与 Nafion® 117 相比, 大部分质子交换膜具有较低的甲醇透过性, 接枝率 50.1% 时, 甲醇透过系数为 $0.82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 接枝率达到 72.5% 时, 吸水率高于 40%, 仍有低于 Nafion® 117 的甲醇透

系数 ($1.27 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). 水分子与聚合物网络结构的紧密结合减少了自由水的含量, 降低了甲醇渗透, 加上苯乙烯链段低的甲醇选择性, 因此, PTFE 接枝 StSi 制得的质子交换膜具有一定的阻醇功能, 与 ETFE 接枝 StSi 可获得低甲醇透过性一致^[9]. 尽管质子膜中的甲醇渗透遵循 Fickian 扩散机理, 是溶解和扩散的结果, 但辐射接枝引起的膜结构变化也会影响其扩散, 因此传质过程与膜溶胀性、吸水、聚合物链段和微结构等因素有关.

3 结论

采用 ^{60}Co 射线共辐射接枝技术, 先辐射接枝, 后磺化、水解缩聚, 制备了含有亲水性的一 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ —交联结构和 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团的质子交换膜; 接枝率随吸收剂量的增加而增大, 并与溶剂有关, 选用甲苯做溶剂可获得较高的接枝率并保持膜的机械强度; 接枝率随单体浓度的增加而增大, 采用低浓度 ($< 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 减少均聚物; 吸收剂量率为 $10 \sim 43 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 接枝率随剂量率变化不大. 质子交换膜性能测试结果显示离子交换容量、吸水率和电导率随接枝率的增加而增加, 接枝率从 10.7% 增加到 72.5% 时, 离子交换容量由 $0.36 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $1.53 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于 Nafion® 117; 90°C 下具有较高的吸水率 ($< 63\%$) 和良好的尺寸稳定性 (尺寸变化小于 Nafion® 117); 电导率可达 $1.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 获得了低于 Nafion® 117 的甲醇透过性, 接枝率 50.1% 时甲醇透过系数为 $0.82 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

致谢 感谢北京市理化分析测试中心电镜室姚吉祥老师和北京大学李久强老师分别给予扫描电镜分析支持和辐射化学知识指导.

REFERENCES

- Atkinson S. Membrane Technology, 2004, 5: 7 ~ 9
- Jagur-Grodzinski J. Polym Adv Technol, 2007, 18: 785 ~ 799
- Lee C H, Park H B, Lee Y M, Lee R D. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(20): 7617 ~ 7626
- Kerres J A. J Membr Sci, 2001, 185: 3 ~ 27
- Pereira F, Vallé K, Belleville P, Morin A, Lambert S, Sanchez C. Chem Mater, 2008, 20(5): 1710 ~ 1718
- Adjemian K T, Dominey R, Krishnan L, Ota H, Majsztrik P. Chem Mater, 2006, 18(9): 2238 ~ 2248
- Truffier-Boutry D, De Geyer A, Guetaz L, Diat O, Gebel G. Macromolecules, 2007, 40(23): 8259 ~ 8264
- Gubler L, Gursel S A, Scherer G. Fuel Cells, 2005, 5(3): 317 ~ 335
- Chen J H, Asno M, Maekawa Y, Yoshida M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46: 5559 ~ 5567
- Kim T W, Sahimi M, Tsotsis T T. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(21): 9504 ~ 9513

- 11 Mauritz K A, Warren R M. *Macromolecules*, 1989, 22: 1730 ~ 1734
- 12 Huang Guanglin(黄光琳), Feng Yuding(冯雨丁), Wu Maoliang(吴茂良). *Elementary Radiation Chemistry of Polymers(高分子辐射化学基础)*. Chengdu(成都): Sichuan University Press(四川大学出版社), 1993. 279 ~ 279
- 13 Nasefa M M, Hegazy E S A. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 499 ~ 561
- 14 Kang K, Kang P H, Nho Y C. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99: 1415 ~ 1428
- 15 Nasef M M, Saidi H. *J Polymer Res*, 2005, 12: 305 ~ 312

A PROTON EXCHANGE MEMBRANE PREPARED BY RADIATION GRAFTING OF *p*-STYRYLTRIMETHOXYSILANE INTO PTFE MEMBRANE

YU Hongyan^{1,2}, ZENG Xinmiao², XIANG Yan³, ZHAO Xinqing¹

(¹ School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

(² Beijing Radiation Application Research Center, Beijing 100012)

(³ School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract A proton exchange membrane (PEM) was produced by simultaneous radiation grafting of *p*-styryltrimethoxysilane (StSi) into polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes, followed by sulfonation, hydrolyzation and condensation. The effects of solvent, absorbed dose, absorbed dose rate and monomer concentration on the degree of grafting (DOG) were studied. Toluene was chosen for its higher boiling point and giving a higher DOG with acceptable mechanical strength. DOG increased with increasing the absorbed dose and monomer concentration and changed little with the absorbed dose rate at 10 ~ 43 Gy·min⁻¹. Monomer concentration of < 3 mol·L⁻¹ was better for reducing the copolymer. The degree of sulfonation (DOS) was as high as 92% ~ 97% at DOG > 23% , making the properties of the PEM rely much on the DOG. Scanning electron microscopy (SEM) gave imagines of radiation grafting happened through the surface to the centre of the membrane. The ion exchange capacity (IEC) , water uptake, dimension expansion and proton conductivity grew up with the increase of DOG for more hydrophilic —SO₃H, —Si—O—Si— crosslinking structure, and Si—OH groups were incorporated in the PEM. In addition, proton conductivity got better with temperature increase due to the good water uptake. Most of the grafted membranes exhibited lower methanol permeability than Nafion® . The prepared PEM in this work showed a good combination of high IEC (1.53 mmol·g⁻¹), dimension stability (dimension changed less than Nafion® 117 at 90°C), acceptable water uptake (< 63% at 90°C) and proton conductivity (1.5 × 10⁻² S·cm⁻¹ at 90°C and DOG 72.5%), and low methanol permeability (0.82 × 10⁻⁶ cm²·s⁻¹ at DOG 50.1%).

Keywords PTFE, Styryltrimethoxysilane, Radiation grafting, Proton exchange membrane