

改性聚偏氟乙烯接枝磺化聚(苯乙烯-*co*-丙烯酸)膜的研制*

郭贵宝^{1,2} 寇沙沙³ 安胜利^{1,3**}

(¹北京科技大学冶金与生态工程学院 北京 100083)

(²内蒙古科技大学 ³化学与化工学院 ³材料与冶金工程学院 包头 014010)

摘 要 以过氧化苯甲酰(BPO)作引发剂,通过溶液接枝聚合把苯乙烯/丙烯酸同时接枝到原硅酸钠改性的聚偏氟乙烯(PVDF)膜上,磺化后得到聚偏氟乙烯接枝磺化聚(苯乙烯-*co*-丙烯酸)膜(PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA)).研究了苯乙烯和丙烯酸的不同比例对膜的接枝反应及其相对湿度对膜电导率和含水量的影响.用傅立叶变换红外光谱(FTIR)检测原硅酸钠改性的PVDF膜经过接枝和磺化后所发生的结构变化,并用扫描电镜(SEM)观察PVDF膜接枝前后的形貌以及接枝磺化后产物PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA)膜的形貌及硫和硅分布.结果表明,原硅酸钠改性的PVDF膜与苯乙烯/丙烯酸同时发生接枝聚合反应,环境的相对湿度在20%~80%范围,对添加10 wt% Na₄SiO₄的PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA)膜的电导率的影响基本不变,并达到0.0198 S·cm⁻¹.原硅酸钠改性的PVDF膜结构在接枝前后和磺化前后发生变化,确认磺化反应不只是在膜表面,同时渗入膜中进行.

关键词 聚偏氟乙烯, 苯乙烯, 溶液接枝, 磺酸膜

在许多职业环境中,CO是导致人员中毒死亡的重要因素,对其测定具有重要意义.检测CO气体有多种方法,其中恒电位电解法气体传感器以其测量精度高、范围宽、价格低廉和易于现场监测等优点而受到人们的重视.可是这类传感器基本采用液态电解质,而电解液的蒸发或污染会导致传感器信号衰减,使传感器寿命缩短,而且催化剂长期与电解液直接接触,反应的有效区域(气、固、液三相界面)容易发生移动,使催化活性降低.人们将注意力转向固体电解质的研究^[1,2],如广泛应用于电化学气体传感器中的全氟磺酸(H+_{Nafion})电解质膜^[3].但是,Nafion膜电解质保水性差^[4],传感器在实际工作中受到环境湿度的制约,使其性能不稳定.为此,国内外学者合成了聚偏氟乙烯接枝苯乙烯磺化(PVDF-*g*-PSSA)膜^[5~9].文献中报道的苯乙烯接枝方法主要有辐射接枝^[9]或强碱溶液接枝^[5~8]方法两种,这几种苯乙烯接枝方法中,聚偏氟乙烯只在表面脱去HF产生活性点,接枝反应仅发生在膜的表层,而在膜的内部进行接枝反应有限,使接枝到膜中的苯乙烯受到一定限制,该膜的保水性差.改进聚偏氟乙烯生成活性点的方法,同时将吸水性保水性好的物质接枝到聚偏氟乙烯膜中,膜材料性能还有

进一步提高的可能.

丙烯酸由于含有乙烯基和具有超强的吸水性保水性的羧基^[10],本文将苯乙烯和丙烯酸同时接枝到原硅酸钠改性的聚偏氟乙烯膜中,研制出一种保水性好的聚偏氟乙烯接枝磺化聚(苯乙烯-*co*-丙烯酸)膜(PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA)).采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)和能谱分析研究了膜材料的结构、膜表面形貌及膜中硫和硅分布.研究了原硅酸钠含量对膜的接枝率和导电性能的影响.此外,还研究分析了膜材料的机械强度、溶胀度和吸水性等性能以及随添加剂成分和相对湿度的变化规律.

1 实验部分

1.1 试剂

聚偏氟乙烯(PVDF),上海三爱富新材料股份有限公司;苯乙烯,分析纯,北京福星化工厂;*N*-甲基吡咯烷酮,分析纯;过氧化苯甲酰,化学纯;原硅酸钠(Na₄SiO₄),分析纯;丙烯酸,化学纯.

1.2 聚偏氟乙烯接枝磺化聚(苯乙烯-*co*-丙烯酸)膜(PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA))的制备

将粉末状的原硅酸钠溶于含水3%的*N*-甲基吡咯烷酮,搅拌至呈均一状溶液为止;再将PVDF

* 2009-08-28 收稿,2009-12-30 修稿;内蒙古自治区攻关计划项目(项目号 00210162)和内蒙古自治区自然科学基金(基金号 20080404MS0216)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: shengli_an@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09296

粉末倒入搅拌好的溶液中搅拌 2 h, 将溶液浇铸到洁净的玻璃板上, 在 90℃ 下挥发 5 h 后, 干燥、脱膜, 得改性 PVDF 膜; 所得改性 PVDF 膜用 20% 的 H_2O_2 和 1 mol/L 的 H_2SO_4 各煮沸 30 min, 用去离子水清洗干净, 迅速将其放到溶有引发剂 BPO 的苯乙烯和丙烯酸与四氢呋喃体积比为 5/1 的溶液中进行接枝反应, BPO 的浓度为 0.016 mol/L, 氮气气氛 75℃ 左右反应 10 h, 得接枝产物 PVDF-*g*-P(S-*co*-AA); 所得膜用三氯甲烷抽提 24 h 以上, 完全去除苯乙烯均聚物, 再用去离子水清洗. PVDF-*g*-P(S-*co*-AA) 膜用 1,2-二氯乙烷在 80℃ 下溶胀 2 h, 最后用 98 wt% 的浓硫酸在 70℃ 下磺化 4 h, 得磺化膜 PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA). 改变丙烯酸与苯乙烯混合反应液的比例, 丙烯酸在苯乙烯溶液中的浓度控制为 0, 15 wt%, 30 wt%, 45 wt%, 60 wt%, 75 wt%, 80 wt%, 100 wt%.

1.3 膜的结构表征和性能测试

红外光谱分析应用 Perkin-Elmer 公司 Spectrum GX 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 和拉曼光谱仪, 用细条磁铁把膜固定在中间留有对称方孔的不锈钢板上, 用透射法测量膜的红外光谱图, 分析膜结构.

用带 Energy-Dispersive X-ray (EDX) 的场发射扫描电子显微镜 (JSM-6301F) 观察膜的形貌、膜截面和表面硫及硅的分布状况 (所有样品均喷碳).

膜的接枝率计算公式如下:

$$\varepsilon(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%$$

m_0 和 m_1 分别为干燥状态下改性 PVDF 膜和接枝后干燥 PVDF-*g*-P(S-*co*-AA) 膜的质量;

膜的电导率通过两电极交流阻抗法测定^[6], 应用的仪器为 Solarton SI 1287 和 1260 电化学综合测试仪. 测量时扫描频率范围取 0.1 Hz ~ 1 MHz, 室温, 交流振幅 10 mV. 在阻抗谱图上, 以曲线的线性部分与横轴的交点为膜的电阻 R . 膜的质子电导率由电阻通过 $\sigma = L/AR$ 算得, 式中 L 为膜的厚度, A 为电极和膜接触的面积, 为膜的导电面积.

用 CSS-88500 型电子万能试验机对膜的拉伸强度和屈服强度进行测试. 测试条件为测试速率, 20.0 mm/min; 标距, 25.0 mm; 温度, 室温 (25℃). 膜的长度, 3 mm; 膜的厚度, 0.1 ~ 0.2 mm.

将干膜浸入某溶液后该膜可能会发生溶胀, 引起其尺寸在一定程度上的变化. 用溶胀度 (SD) 来表征膜的溶胀行为. 实验中, 先将干膜剪裁成大

小为约 3 cm × 4 cm 的长方形膜片 (面积为 S_d), 浸入 1 mol·L⁻¹ 的甲醇水溶液中, 充分溶胀 48 h 后取出, 测定湿膜的尺寸, 测得膜面积 S_w , 通过下式计算膜的溶胀度 SD:

$$\text{SD} = \frac{S_w - S_d}{S_d} \times 100\%$$

不同相对湿度下吸水量采用干湿重法测定. 将膜试样放置在一定湿度的恒温恒湿箱中 24 h, 测定膜的湿重 W_1 ; 再把膜在 150℃ 的真空烘箱烘干, 称得膜的干重 W_0 . 膜的吸水量表示为:

$$\omega(\%) = (W_1 - W_0)/W_0 \times 100\%.$$

用热重分析仪 Universal V5.3C TA Instrument 对膜的热稳定性分析. 测试在氮气气氛下进行, 升温速率为 10 K/min, 初始温度为 21℃, 终止温度为 600℃.

2 结果与讨论

2.1 PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA) 膜的制备和改性

用溶液接枝法制备 PVDF 接枝苯乙烯磺化膜时, 以辐射^[9]或强碱溶液^[6]使 PVDF (—(CH₂—CF₂)_n—) 膜脱去 HF 产生含有双键的活性基团 —(CH=CF)_n—^[11] 或 —[CH=CH—C(OH)—CH—CH=CH—C(O)—CH]_n—^[12], 再接枝苯乙烯, 浓硫酸磺化. 辐射或强碱溶液使 PVDF 膜只脱去表面 HF 产生活性基团, 接枝反应只在表面进行, 影响膜的性能.

在溶有原硅酸钠的 *N*-甲基吡咯烷酮碱性溶液中添加 PVDF, PVDF 在原硅酸钠作用下溶液变为紫红色, PVDF 脱去 HF 生成带有活性基团的改性 PVDF, 同时部分 Na₄SiO₄ 与 HF 反应生成气体 SiF₄. 然后将变色溶液浇铸到玻璃板上, 在一定温度下干燥, 制得膜内和膜表面均含有活性基团的改性 PVDF 膜. 带有活性基团的改性 PVDF 膜进行苯乙烯和丙烯酸的接枝聚合反应, 得 PVDF-*g*-P(S-*co*-AA) 接枝共聚物, 接枝到膜上的聚丙烯酸链段, 使膜具有强的保水能力. 接枝后的膜再经过浓硫酸磺化, 将带负电的磺酸基团引入到聚合物材料基质上的聚苯乙烯链段, 提高膜的电导率, 同时添加的部分 Na₄SiO₄ 在膜中经水解、失水后形成纳米级 SiO₂, 提高膜的保水性^[13].

2.2 原硅酸钠含量对聚偏氟乙烯接枝苯乙烯磺化膜 (PVDF-*g*-PSSA) 接枝率和电导率的影响

图 1 是原硅酸钠为 10 wt% 的改性 PVDF-*g*-PSSA 膜在室温 25℃ 时的交流阻抗谱图.

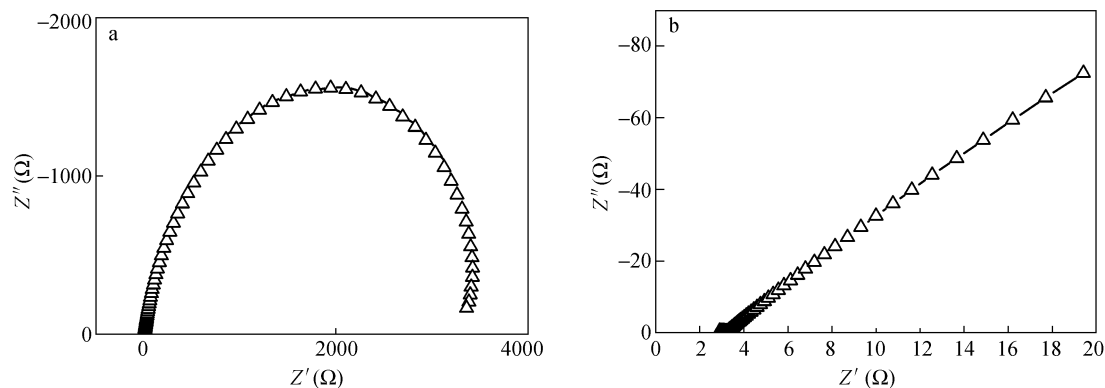
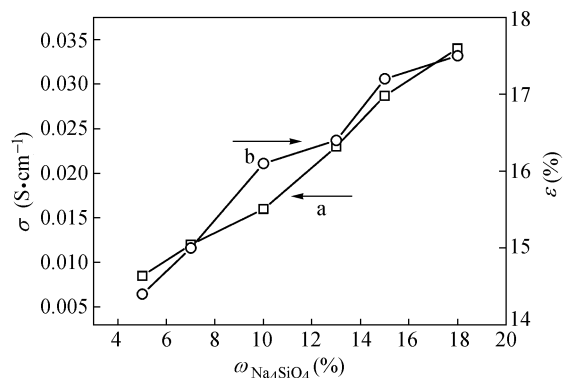


Fig. 1 Impedance plots of the PVDF-g-PSSA membranes

图 1(a) 是从高频部分至低频部分完整的阻抗谱图,图 1(b) 是(a)图中高频部分的阻抗谱图;图中 Z' 是指阻抗的实部, Z'' 是指阻抗的虚部. 膜的本体电阻 R 由交流阻抗谱图上的实轴数值读出,计算出膜的电导率为 $0.016 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,其余膜的电导率计算方法相同.

改变 Na_4SiO_4 与 PVDF 的比例,原硅酸钠的含量与苯乙烯接枝率和电导率的关系如图 2 所示.

Fig. 2 Relationship between conductivity (a) and styrene stem grafting-rate (b) of membrane and the content of Na_4SiO_4

由图 2 可看出,苯乙烯接枝率随着原硅酸钠含量的增加而增加. PVDF 结构单元— $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ —经原硅酸钠溶液处理后,脱去 HF 生成带有活性基团的改性 PVDF. 这种含有双键的底物是接枝反应进行的活性点,有利于接枝率的提高. 原硅酸钠量越大,活性点越多,接枝到 PVDF 聚合物链上的聚苯乙烯越多,磺化时接到膜中的磺酸根越多. 磺酸是亲水性和导电的,其含量越高膜材料的导电性越大.

2.3 丙烯酸的含量对 PVDF-g-P(SSA-co-AA)膜的性能影响

含量为 10 wt % 的原硅酸钠改性的 PVDF-g-

P(SSA-co-AA) 膜在室温 25°C 、相对湿度为 30% 的条件下,丙烯酸的含量与膜的总接枝率和吸水率的关系如图 3 所示,与膜的电导率的关系如图 4 所示.

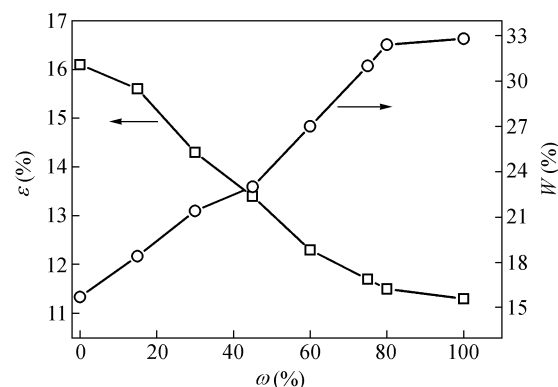
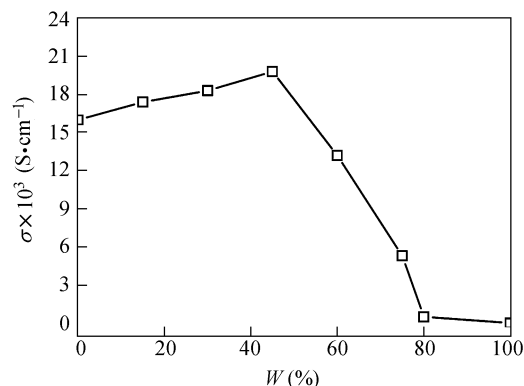
Fig. 3 Relationship between whole stem grafting degree (ε) and retained water (ω) of membrane and the content of acrylic acid (W)

Fig. 4 Relationship between conductivity of membrane and the content of acrylic acid

由图 3 得出,随着丙烯酸的浓度增大,总接枝率减小,吸水量增大. PVDF 经 10 wt% Na_4SiO_4 改性后产生的活性基团的数量一定. 随着丙烯酸含

量的不断增加, PVDF 膜中的活性基团与丙烯酸接枝的量增大, 与苯乙烯接枝的量减少, 而总接枝率是苯乙烯和丙烯酸接枝到 PVDF 链上的总量, 苯乙烯的分子量大于丙烯酸的分子量, 所以总接枝率随着丙烯酸含量的增大逐渐降低. 膜中聚丙烯酸具有强的吸水性, 丙烯酸越多, 膜的吸水性越大.

由图 4 得出, 当丙烯酸浓度为 45% 时, 电导率最大, 电导率为 0.0198 S/cm. 当丙烯酸浓度小于 45% 时, 电导率随着丙烯酸浓度的增加而增加; 当丙烯酸浓度大于 45% 时, 电导率随着丙烯酸浓度的增加而减小. 膜的电导率的大小一方面与膜中 H^+ 的数量有关, 即接枝到 PVDF 骨架上的苯乙烯的量越大, 接枝率越大, 接枝到膜中的磺酸越多, 其电导率大; 另一方面与膜中含 H_2O 量的

多少有关^[4], 其含水量多, 电导率大. 随着丙烯酸含量的不断增加, 膜的总接枝率逐渐降低, 磺酸数量减少, 电导率降低. 聚丙烯酸具有强的吸水性, 丙烯酸越多, 膜的吸水性越大, 其电导率增大, 同时膜的强度降低, 溶胀度增大.

2.4 膜的机械强度、溶胀度随原硅酸钠和丙烯酸含量的变化

作为固体聚合物电解质, 并不只是单一追求高的离子电导率, 还要求良好的机械强度和尺寸稳定性. 膜的拉伸强度、屈服强度和溶胀度结果见表 1. 由表 1 可知, 随着 Na_4SiO_4 含量的增加, PVDF 脱 F 形成的双键越多, 膜的拉伸强度和屈服强度先增大后降低; 同时膜的溶胀度随着 Na_4SiO_4 含量的增加而增大. Na_4SiO_4 含量为 20 wt% 时, 膜电导率虽高, 但强度较低, 溶胀度大.

Table 1 measured result of the yield strength (σ_s), tensile strength (σ_b) and swelling degree (SD) for various samples

Samples	PVDF-g-P(SSA-co-AA) [$w_{Na_4SiO_4}(\%) / w_{acrylic}(\%)$]							Nafion115
	5/0	10/0	15/0	20/0	10/15	10/45	10/60	
σ_s (MPa)	14.23	17.52	9.26	5.68	16.89	15.36	12.47	13.24
σ_b (MPa)	17.46	20.02	14.26	11.02	19.45	18.46	15.46	16.32
SD (%)	15.8	22.3	31.46	35.43	24.82	27.36	36.45	34.23

固定 Na_4SiO_4 含量为 10 wt%, 改变丙烯酸与苯乙烯的比例, 当丙烯酸过量时, 接枝到膜上的聚丙烯酸多, 膜的吸水性大, 强度降低, 溶胀度增大. 由表 1 可知, 膜的拉伸强度和屈服强度随丙烯酸的含量的增加而降低. 丙烯酸为 46% 时膜溶胀度为 27.36%, 远小于 Nafion 膜 33.4% 的溶胀度. 从实用角度看, 膜的溶胀度最好小于 30%, 因此从膜的强度和溶胀来考虑, Na_4SiO_4 含量为 10 wt%, 丙烯酸含量为 46 wt% 较为适宜. 文章后面提到的 PVDF-g-P(SSA-co-AA) 膜都是按此比例制备.

2.5 相对湿度对膜性能的影响

在室温 25℃, 相对湿度对 PVDF-g-P(SSA-co-AA) 膜(a)的电导率和含水量影响如图 5. 为进行比较, Nafion 膜(b)在不同相对湿度下的电导率和含水量的变化也示于图 5 中.

根据质子运载机理(vehicle mechanism)^[14], 质子以水合离子(如 H_3O^+)形式传输, 其电导率与膜中含 H_2O 量的多少有关^[4], 其含水量多, 电导率大. 环境相对湿度变化时, 将影响膜中 H_2O 的含量, 由此影响到质子迁移的难易程度, 电导率

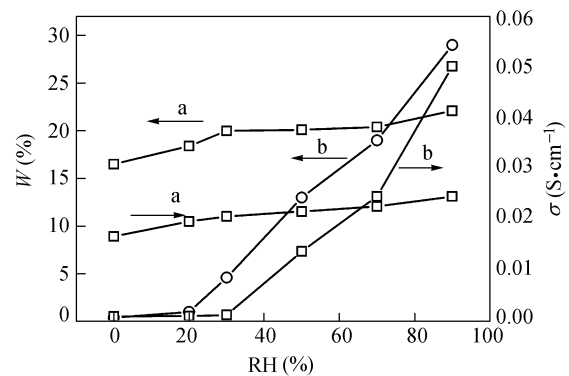


Fig. 5 The effects of RH on the retained water and conductivity of membrane PVDF-g-P(SSA-co-AA) (a), Nafion (b)

也就随之变化. 从图 5 可以看出, 相对湿度对 A 膜的含水量和电导率的影响不大, 对 B 膜含水量和电导率的影响明显大于 A 膜. 相对湿度为零时, A 膜含水量为 16.5%、电导率为 $0.016 S \cdot cm^{-1}$, 而 B 膜的含水量为 0.4%、电导率仅为 $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$, 膜的保水性 A 膜大于 B 膜. 由于膜中 Na_4SiO_4 经水解、失水后的 SiO_2 和接枝到膜上的聚丙烯酸都具有强的吸水能力, 环境相对湿度为

0 时,膜中还有 16.5% 的水. 而 Nafion 膜没有强的吸水物质,相对湿度为 0 时,Nafion 膜含水量低. 当相对湿度从 20% ~ 80% 时,A 膜的含水量和电导率不变,这是由于在复合膜中 Na_4SiO_4 和丙烯酸 的量一定,尽管环境气氛中的水很多, SiO_2 和聚丙烯酸钠所能结合的水是一定的,说明复合膜吸水量具有饱和性. Nafion 膜的吸水量和电导率依赖于环境的相对湿度,吸水量和电导率随相对湿度的增大而增大.

2.6 膜的 FTIR 分析

图 6 为 PVDF、modified PVDF、PVDF-g-P(S-co-AA) 和 PVDF-g-P(SSA-co-AA) 膜的傅立叶变换红外光谱图.

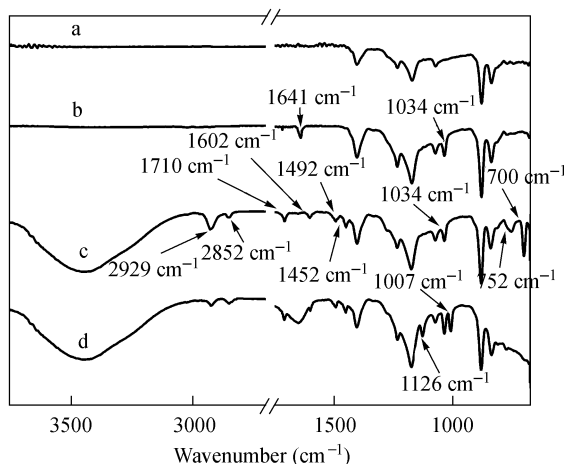


Fig. 6 The FTIR spectra of PVDF (a), modified PVDF (b), PVDF-g-P(S-co-AA) (c) and PVDF-g-P(SSA-co-AA) (d)

图 6 中谱线(b)比谱线(a)多了 1641 cm^{-1} 吸收峰, 1641 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 双键的振动吸收峰. 说明 PVDF 在 Na_4SiO_4 的作用下已脱去 F 形成了双键. 同时还发现 1034 cm^{-1} 吸收峰,是 $\text{Si}-\text{O}$ 键的振动吸收峰,添加到 PVDF 中的 Na_4SiO_4 部分经水解、失水后以 SiO_2 方式存在于膜中. 图中(c)比(a)的 IR 曲线增加了 3436 、 2929 、 2852 、 1710 、 1602 、 1492 、 1452 、 1310 、 752 、 700 cm^{-1} 吸收峰,其中 1602 、 1452 和 1492 cm^{-1} 吸收峰是苯环的骨架振动吸收峰. 700 cm^{-1} 是取代苯环上氢的吸收峰, 1710 cm^{-1} 是羧酸中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, 1310 cm^{-1} 是羧酸中 $\text{O}-\text{H}$ 弯曲振动吸收峰. 这些峰说明不同聚合度的聚苯乙烯和聚丙烯酸接枝到聚偏氟乙烯骨架上,在聚苯乙烯和聚丙烯酸长连上形成一系列相间的亚甲基($-\text{CH}_2-$),故在(c)的 IR 图出现 2929 和 2852 cm^{-1} 两个新的亚甲基

($-\text{CH}_2-$)红外吸收峰, 3444 cm^{-1} 的吸收峰是膜在空气中吸水, H_2O 的 $\text{O}-\text{H}$ 振动引起的吸收峰,说明接枝到膜上的聚丙烯酸具有吸水性. (d)与(c)的 IR 曲线相比, 1007 、 1126 、 1650 cm^{-1} 处出现新峰. 1007 cm^{-1} 是 SO_3- 基团的 $\text{S}-\text{O}$ 对称伸缩振动, 1126 cm^{-1} 是 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的吸收峰带, 1650 cm^{-1} 也是磺酸基振动引起的吸收峰,这说明 $-\text{SO}_3\text{H}$ 已在聚苯乙烯的苯环上存在; 3444 cm^{-1} 的吸收峰是膜在空气中吸水, H_2O 的 $\text{O}-\text{H}$ 振动引起的吸收峰,说明磺化后的 PVDF-g-P(SSA-co-AA)膜含有水. 同时也进一步证明该膜具有吸水性.

2.7 膜形貌及膜中硫和硅的分布

图 7 中(a)是改性 PVDF 膜表面 SEM 图,(b)为改性 PVDF 膜接枝后 PVDF-g-P(S-co-AA)膜 SEM 图. 由图 7(a)可以看出表面光滑,有均匀分散的少量纳米状颗粒,这说明膜中的原硅酸钠部分经水解、加热后以纳米二氧化硅微粒的形式均匀地分散在膜中,与 2.1 节预期结果一致. 由图 7(b)能明显看到一层覆盖物,这是苯乙烯/丙烯酸聚合接枝到改性 PVDF 底物上的结果.

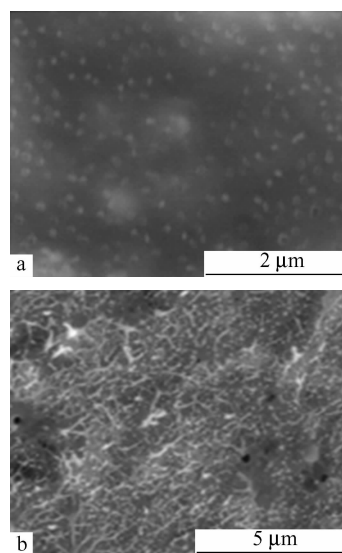


Fig. 7 SEM photographs of modified PVDF (a) and PVDF-g-P(S-co-AA) (b)

图 8 中(a)是 PVDF-g-P(SSA-co-AA)膜表面 SEM 图,(b)是(a)图中划线区域的硫分布图,由图 8(b)可以看出,PVDF-g-P(SSA-co-AA)膜表面上硫分布均匀. 说明用此方法制备的 PVDF-g-P(SSA-co-AA)膜,磺化反应在膜表面也是均匀进行的,同时说明苯乙烯在 PVDF 膜表面的接枝

也是均匀进行的.

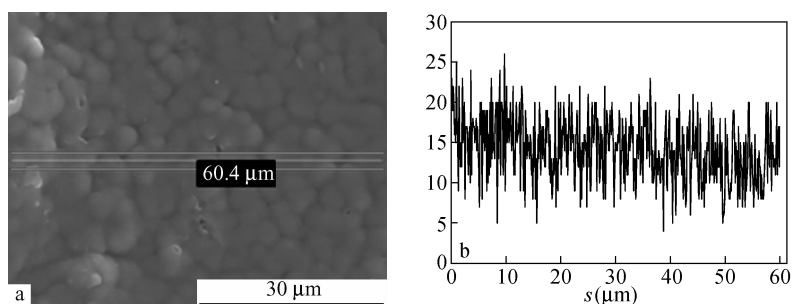


Fig. 8 Distribution of sulfur (b) on the surface of the PVDF-g-P(SSA-co-AA) being measured by SEM (a)

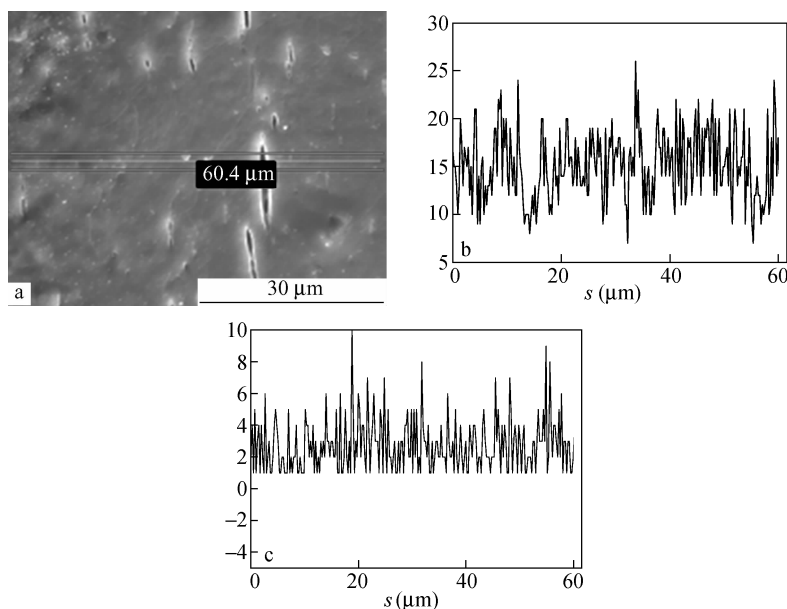


Fig. 9 Distribution of sulfur (b) and silicate (c) on the cross section of the PVDF-g-P(SSA-co-AA) being measured by SEM (a)

图 9 中 (a) 是 PVDF-g-P(SSA-co-AA) 膜截面电镜扫描图, (b) 和 (c) 是 (a) 图中划线区域的硫分布和硅分布情况.

由图 9 中 PVDF-g-P(SSA-co-AA) 膜截面硫和硅分布情况可以看出, 在接枝膜内部硫和硅分布也是均匀的. 用此方法制备原硅酸钠改性的 PVDF-g-P(SSA-co-AA) 质子交换膜, 苯乙烯接枝反应不只是在膜表面进行, 同时渗入膜中进行, 膜中硫的分布是均一的, 原硅酸钠经水解、加热后以二氧化硅的形式均匀地分散在膜中.

2.8 膜的热重分析

图 10 是 PVDF 膜和 PVDF-g-P(SSA-co-AA) 膜的热分析曲线. 可以看出, PVDF 膜由于没有接枝, 只有在 462℃ 时失重, 这是由于底物 PVDF 的分解引起的; 同样在 460℃ 附近, PVDF-g-P(SSA-co-AA) 膜均发生分解; 而且由于苯乙烯磺酸和丙烯酸引入, PVDF-g-P(SSA-co-AA) 膜在 260℃, 420℃ 发生失重, 这分别是由于磺酸根和接枝的苯

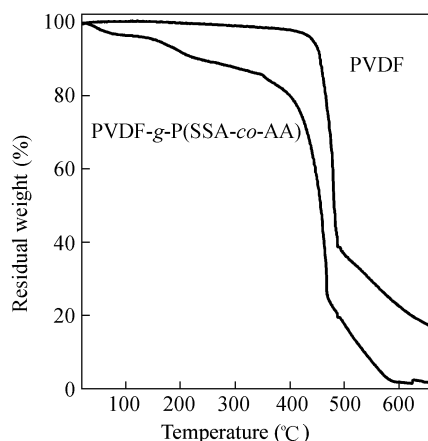


Fig. 10 The TGA curves of PVDF membrane and PVDF-g-P(SSA-co-AA) membrane

乙烯丙烯酸的脱落引起的. 在 100 ~ 220℃ 前的失重约 17 wt%, 是由于膜失去丙烯酸与二氧化硅的结合水引起的. 在 100℃ 前的失重约 5 wt%, 是由于膜失去吸附水水引起的. Nafion 质子交换膜在

90℃即强烈失水,相比之下,PVDF-*g*-P(SSA-co-AA)膜的保水性强于Nafion,在室温条件下具有较好的保水性和稳定性,可以用于气体传感器。

3 结论

(1) 采用溶液接枝聚合法,用苯乙烯和丙烯酸成功对原硅酸钠改性聚偏氟乙烯膜进行接枝、磺化,得到高质子电导率、高机械强度和保水性好

的PVDF-*g*-P(SSA-co-AA)膜;(2) 通过对PVDF-*g*-P(SSA-co-AA)膜各项性能分析,发现膜的磺化反应不只是在膜表面进行,同时渗入膜中进行,环境的相对湿度对Na₄SiO₄改性PVDF-*g*-P(SSA-co-AA)膜的电导率的影响不大。相对湿度在20%~80%范围,电导率基本不变,并达到10⁻² S·cm⁻¹。该膜常温保水性好、成本低,有望用作气体传感器的电解质膜。

REFERENCES

- 1 Jia Chao(贾超), Li Yali(李雅莉), Ma Lijing(马丽景). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2005, 32(4): 80~84
- 2 Yamazoe N. Sen Actuators B, 2005, 109(2): 307~314
- 3 Frantisek O, Karel S. Anal Chim Acta, 1999, 385: 151~162
- 4 Anantaraman A V, Gardner C L. J Electroanal Chem, 1996, 414(2): 115~120
- 5 Nasef M M, Zubir N A, Ismail A F, Khayet M, Dahlan K Z M, Saidi H, Rohani R, Ngah T I S and Sulaiman N A. J Membr Sci, 2006, 268(1): 96~108
- 6 Qiu X P, Li W Q, Zhang S C. J Electrochem Soci, 2003, 150(7): 917~921
- 7 Zhang S C, Shen J, Qiu X P, Weng D S, Zhu W T. J Power Sources, 2006, 153: 234~238
- 8 Hsueh C L, Peng Y J, Wang C C, Chen C Y. J Membrane Sci, 2003, 219: 1~13
- 9 Jokela K. Mater Sci Forum, 2000: 321~328
- 10 Liu Pingsheng(刘平生), Li Li(李利), Zhou Ninglin(周宁琳), Wei Shaohua(魏少华), Zhang Jun(章峻), Liu Yuzhi(刘瑜之), Shen Jian(沈健). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2008, 25(6): 13~15
- 11 Brewis D M, Mathieson I, Cayless R A, Dahm H. Int J Adhes Adhes, 1996, 16: 87~95
- 12 Ross G J, Watts J F, Hill M P and Morrissey P. Polymer, 2000, 41: 1685~1696
- 13 Suo Jinping(索进平), Cui Kun(崔崑), Qian Xiaoliang(钱晓良), Xiao Jianzhong(肖建中). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2004, 21(1): 23~27
- 14 Kreuer K D, Paddison S J, Spohr E, Schuster M. Chem Rev, 2004, 104: 4637~4678

PREPARATION AND PERFORMANCE OF MODIFIED POLYVINYLIDENE FLUORIDE MEMBRANES GRAFTED WITH SULFONATED POLY(STYRENE-*co*-ACRYLIC ACID)

GUO Guibao^{1,2}, KOU Shasha³, AN Shengli^{1,3}

(¹ School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(² School of Chemistry Engineering, ³ School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010)

Abstract Polyvinylidene fluoride membranes grafted with sulfonated poly(styrene-*co*-acrylic acid) (PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA)) were prepared by a solution-grafting technique. In the technique, benzoylperoxide (BPO) was used as an evocating agent, and polystyrene and acrylic acid were grafted onto PVDF membranes modified with plain sodium silicate (Na_4SiO_4), then, the product was sulfonated to obtain PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA) membranes. The effects for the different ratio of styrene and acrylic acid on the grafting degree, and their humidity on the conductivity of membrane and the moisture content, were investigated. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the change of the membrane's microstructures before and after the grafting and the sulphonation. The morphologies of the PVDF and the PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA) membranes and the distribution of silicon were studied by scanning electrolytic microscope (SEM). The results indicated that the conductivity of PVDF-*g*-P(SSA-*co*-AA) membrane doped with 10 wt% Na_4SiO_4 was $0.0198 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at a relative humidity range of 20% ~ 80%, and the microstructures of PVDF membrane modified with plain sodium silicate (Na_4SiO_4) after the grafting and the sulphonation changed obviously, which indicated that the sulphonation had permeated into the membrane besides the membrane surface.

Keywords Polyvinylidene fluoride, Styrene, Solution-grafting, Sulfonic acid membrane