

苯乙烯/马来酸酐和苯乙烯/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯二元体系 在聚四氟乙烯多孔膜上的 γ 辐射接枝*

闫宇 伊敏 翟茂林** 哈鸿飞

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 在氮气的氛围下用 γ 辐照的方法在聚四氟乙烯多孔膜上接枝苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯二元单体,并且研究了剂量、剂量率、溶液中单体的浓度和二元单体的摩尔比等条件对接枝率的影响.探讨了两种单体的竞聚率对接枝率、接枝膜的组成及性能的影响.结果表明,苯乙烯/马来酸酐二元体系对接枝率有协同效应,苯乙烯/甲基丙烯酸二甲氨基乙酯二元体系对接枝率表现为加合效应.制备的二元接枝的聚四氟乙烯多孔膜可以进一步磺化来制备用于质子交换膜燃料电池的质子交换膜.

关键词 苯乙烯, 马来酸酐, 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯, 聚四氟乙烯, 二元单体辐射接枝, 竞聚率

质子交换膜(PEM)是质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell,即PEMFC)的重要组成部分.质子交换膜的主要功能是传递质子充当电解质,其性能的好坏不仅直接影响电池的性能,而且对降低电池成本、减小电池内阻以及提高能量转换效率等均至关重要^[1,2].目前商业使用的质子交换膜大多是全氟磺酸膜,价格比较昂贵.用辐照技术在聚四氟乙烯(PTFE)多孔膜上接枝苯乙烯(St)然后磺化的方法可以使成本大大的下降^[3,4],并且具有很大的质子交换能力,可以达到甚至超过商业的全氟磺酸膜(如Nafion)^[5].但是根据对质子交换膜的要求^[6],其必须在高于100℃的条件下还具有良好的保湿性能,而这一点单纯接枝St的PTFE膜并不能很好满足.在接枝St的同时引入其它亲水基团是可以尝试的一种解决方法.

考虑到膜的用途及要求,接枝上的两种单体应具有互补的成分、规则的结构和一定的组成比例.二元体系共辐射接枝研究已有报道^[7,8],但很少讨论接枝率变化的原因.本文选用St和马来酸酐(MAn),以及St和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA)二元体系,验证用竞聚率来估算二元单体接枝生成物的组成以及对接枝率的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

PTFE多孔膜(北京塑料研究所)0.3 μm 孔径,

将PTFE膜用丙酮在索氏提取器中清洗5h,然后放入真空干燥箱里,在60℃的条件下干燥至恒重;DMAEMA(99%,Acros),减压蒸馏纯化;MAn(分析纯),北京医药公司北京采购站;St(99%,Acros);其它试剂均为分析纯,未经进一步纯化处理.

1.2 实验方法

1.2.1 膜的接枝 将预处理的PTFE多孔膜切割成1.4 cm \times 4.0 cm的长方形,称重后放入装有配制好的含有St和MAn或DMAEMA单体溶液的玻璃试管,使PTFE膜完全浸入溶剂中.然后通入氮气10 min后密封,在环境温度下,用⁶⁰Co(北京大学) γ 射线进行辐照.将接枝后的膜取出,用丙酮浸泡清洗20 h,以洗掉吸附在膜表面的单体以及聚合物(实验证明达到清洗目的).然后将接枝后的膜放入真空干燥箱中,在60℃的条件下干燥至恒重.接枝率(G)用下面的公式进行计算:

$$G(\%) = \frac{W_s - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

其中 W_s 和 W_0 分别为接枝后的和接枝前的PTFE膜的质量.

1.2.2 接枝生成物的结构测定 用红外光谱来测定接枝物的特征吸收峰,来验证是否为二元接枝. FTIR 是使用 Nicolet Magna-IR 750 型红外光谱分析仪(美国)进行的透射红外分析.吸收模式波长为4000 ~ 500 cm^{-1} .

元素分析测定接枝生成物中的C、H、N含量,

* 2003-11-03 收稿,2003-12-15 修稿; ** 通讯联系人

再根据其接枝率计算出两种单体在接枝生成物中的比例.使用的仪器是 Flash EA1112 型元素分析仪(意大利),以 He 为载气,C、H、N 分解温度 950℃.

根据接枝膜增加的量以及 C 增加的量,可以得到 St 与 MAn 在接枝共聚物中比例关系式(2):

$$\frac{x}{y} = \frac{96\Delta - 104.15 \cdot (P_c m_1 - P_o \cdot m_o)}{98.06 \cdot (P_c m_1 - P_o \cdot m_o) - 48\Delta} \quad (2)$$

其中 x 是接枝 MAn 的摩尔量, y 是接枝 St 的摩尔量, Δ 是接枝后增加的质量, P_c 是接枝后膜中 C 的百分含量, P_o 是接枝前膜中 C 的百分含量, m_1 是接枝后膜的质量, m_o 是接枝前膜的质量.

根据接枝膜增加的量以及 N 增加的量,可以得到 St 与 DMAEMA 在接枝共聚物中比例关系式(3):

$$\frac{x'}{y'} = \frac{104.15 \cdot P_n \cdot m_1'}{14\Delta' - 157.21 \cdot P_n \cdot m_1'} \quad (3)$$

其中 x' 是接枝 DMAEMA 的摩尔量, y' 是接枝 St 的摩尔量, Δ' 是接枝后增加的质量, P_n 是接枝后膜中 N 的百分含量, m_1' 是接枝后膜的质量.

1.2.3 膜的热稳定性的测定 通过热重分析可以确定是否有不同的单体接枝在膜上,并且可以测定膜的热稳定性.热重分析(TGA)使用的仪器是 Rigacu Dmax 2000(日本).取真空干燥后的没有接枝及接枝以后的膜 2~5 mg,在氮气氛围下从室温升温到 700℃,所有的分析都保持恒定的升温速率 20 K·min⁻¹.

1.2.4 接枝膜表面结构 用扫描电镜(JEOL Jsm-5600LV 型,日本)来观察未接枝以及不同接枝率的膜的表面结构.

2 结果与讨论

2.1 剂量及剂量率的影响

图 1 是 St 和 MAn 在丙酮溶剂中保持总浓度不变,接枝率随总剂量的变化.从图中可以看到,从 0~25 kGy 的剂量范围内,接枝率随着剂量的增加而线性增加,之后达到平衡.这是因为开始的时候,自由基数目随着剂量的增加而增加,从而导致接枝率的增加.但当剂量大于 25 kGy 的时候,溶液中已聚合的二元共聚物使体系粘度很大,未聚合的单体不容易扩散到膜的接枝生长点上,接枝很难发生,接枝率不再变化.因此,对于 St 和 MAn 的二元接枝,在浓度为 2 mol/L,剂量率为 46 Gy/min 时,吸收剂量可控制在 25 kGy 左右,不

可过高.因为 PTFE 是一种辐射降解型聚合物,辐射稳定性差,60 kGy 剂量会引起严重破坏,如分子量、力学强度明显降低等^[9].25 kGy 则可基本保持原有特性.

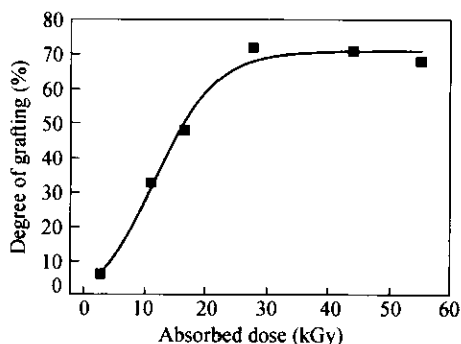


Fig. 1 Degree of grafting as a function of absorbed dose

Total concentration of monomers: 2 mol/L; Molar ratio: 1:1; Dose rate: 46 Gy/min

图 2 是 St 与 MAn 总浓度为 2 mol/L(摩尔比为 1:1),在丙酮溶剂中,总剂量分别为 20 kGy 和 10 kGy 时的接枝率随剂量率的变化.如图所示,当剂量为 10 kGy 的时候,接枝率随着剂量率的增加略有减少.这是由于 St 和 MAn 相互之间的反应速率很快,剂量率的影响相对的变得不太重要.而剂量在 20 kGy 的时候,接枝率的减少趋势被放大,导致其随着剂量率的增加减少的要多一些.

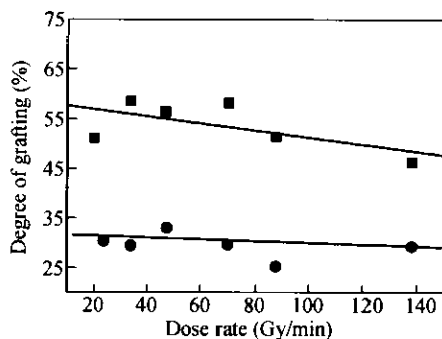


Fig. 2 Degree of grafting as a function of dose rate

Total dose: ■ 20 kGy ● 10 kGy; The other conditions are as same as in Fig. 1.

2.2 单体浓度的影响

2.2.1 总浓度的影响 图 3 是 St/MAn 的摩尔比为 1:1,剂量率不变,在丙酮溶剂中改变总浓度(0.5~3.0 mol/L)时,接枝率的变化曲线.如图所示,总浓度在 0.5~2.5 mol/L 的范围内,接枝率随着浓度的增加而近似线性的增加,并在 2.5 mol/L 的时候达到最大值.而后接枝率开始下降.这是因

为 St/MAn 在 PTFE 膜上的接枝受单体的扩散控制. St/MAn 的共聚生成物具有很大的粘度, 当总浓度超过 2.5 mol/L 以后, 体系的粘度阻碍了单体扩散到接枝的表面层, 从而导致接枝率下降. 当总浓度超过 3.0 mol/L 时, 体系中生成的共聚物会形成固体状将膜包在中间, 导致膜无法取出. 因此, 反应时需将总浓度控制在 2.5 mol/L 以下. 后面的实验选择了 2.0 mol/L.

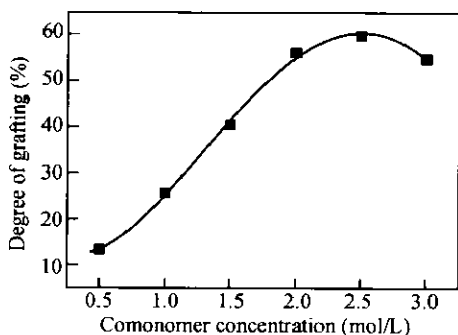


Fig. 3 Degree of grafting as a function of comonomer concentration of St and MAn

The molar ratio of St and MAn: 1:1; Dose rate: 46 Gy/min; Dose: 16.6 kGy

图 4 是 St/DMAEMA 的摩尔比为 1:1, 其它条件同图 3, 在丙酮溶剂中改变总浓度 (1.0 ~ 6.0 mol/L) 时, 接枝率的变化曲线. 由于 St 与 DMAEMA 的生成物的粘度比较低, 所以其接枝率在所用浓度范围内没有出现峰值.

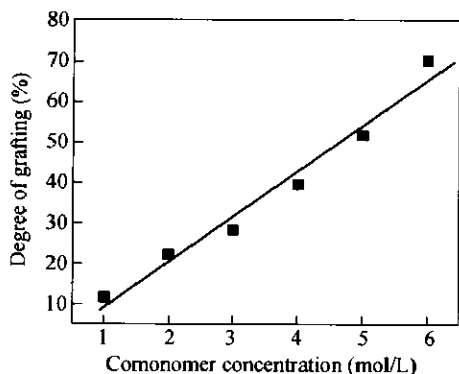


Fig. 4 Degree of a grafting as a function of comonomer concentration of St and DMAEMA

The molar ratio of St and DMAEMA: 1:1; Dose rate: 46 Gy/min; Dose: 16.6 kGy

2.2.2 单体比例的影响 图 5 是 St 与 MAn 或 DMAEMA 的总浓度保持在 2 mol/L, 改变摩尔比时, 接枝率的变化曲线. 从图中可以看出 St/MAn 与 St/DMAEMA 的接枝率曲线随着组成的变化有

着明显的差异, St/MAn 共混的接枝率在 St 浓度为 1.5 mol/L, MAn 浓度为 0.5 mol/L 时达到最大, 并且比 St 和 MAn 单独接枝时的接枝率都要大很多, 很明显 St/MAn 二元接枝产生协同效应; St/MAEMA 二元体系的接枝率则基本保持恒定, 处于 St 单体和 DMAEMA 单体单独接枝时的接枝率的中间, 属于加合效应, 略呈 S 型, 具体来说, 在摩尔比为 1 以前呈弱协同效应, 当摩尔比大于 1 后呈弱反协同效应. 这种差异可以用 St 与 MAn ($r_1 = 0.0152, r_2 = 0$)^[10] 或 DMAEMA 单体 ($r_1 = 0.510, r_2 = 0.716$)^[11] 在共聚体系中的竞聚率来解释^[12, 13].

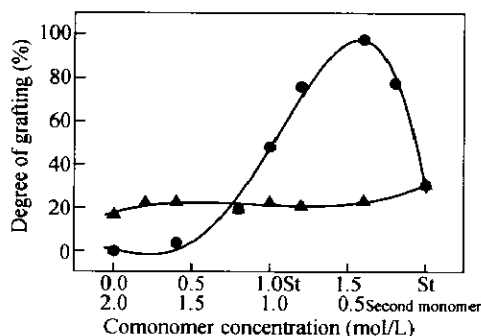


Fig. 5 Degree of grafting as a function of molar ratio of St and MAn, DMAEMA

The comonomer concentration: 2 mol/L; Dose rate: 46 Gy/min; Dose: 16.6 kGy; ● St and MAn ▲ St and DMAEMA

从 St 与 MAn 的竞聚率来看, St 更加倾向于与 MAn 共聚, 因此当 MAn 浓度足够高, 末端基为 St 时, 其后面接枝 MAn 的几率要远远高于接枝 St. 由此可见在 St 和 MAn 的二元体系中, 当 St 不是过量很多时, 其二元接枝的生成物中 St 和 MAn 的摩尔比接近, 为交替共聚. 当 St 过量很多时, 接枝链中 St 的含量大于 MAn, 但是其中接枝链上两种单体的分布并不均匀, 链的开始端 St 与 MAn 交替共聚, 而末尾端则是以 St 均聚为主, 杂夹着个别的 MAn. 通过接枝膜元素分析结果计算出来的接枝共聚生成物中 St 和 MAn 的比例 (见表 1) 证实了这一看法.

从表 1 可以看出当 MAn 的起始浓度是 St 的四分之一时, 生成物中 MAn 与 St 的比例仍旧接近 1, 实验值与理论相符合. 实验中接枝率的最高峰出现在 MAn/St = 0.25 的时候, 而不是等于 1 的时候, 这是因为当溶液中 MAn 含量少, 溶液中的共聚产物的粘度会下降, 有利于单体扩散到接枝层, 从而使接枝率提高.

Table 1 Effect of ratio of MAn to St on the composition of grafted product

MAn/St (Molar ratio in the original feed)	Contents of elements (%)		G (%)	MAn/St (Molar ratio in the grafted film)
	C	H		
4:1	25.90	0.48	3.78	0.62*
3:2	31.48	0.94	19.15	1.06
1:1	41.00	1.868	56.18	0.99
2:3	44.50	2.26	75.91	0.97
1:4	48.00	2.48	97.60	0.87
1:9	48.99	2.50	30.46	0.59

* The error induced by measurement in case of low grafting yield has larger effect on the calculation values

对于 St 与 DMAEMA 的接枝共聚反应,从实验结果来看在相同条件下 St 单体的接枝率大于 DMAEMA 单体的接枝率见图 6,因此 $k_{11} > k_{22}$. 当 St 与 DMAEMA 的摩尔比发生变化时,接枝率基本不变,并且处于 St 和 DMAEMA 单体单独接枝时的接枝率中间,但是接枝物的组成有明显的变化见表 2.

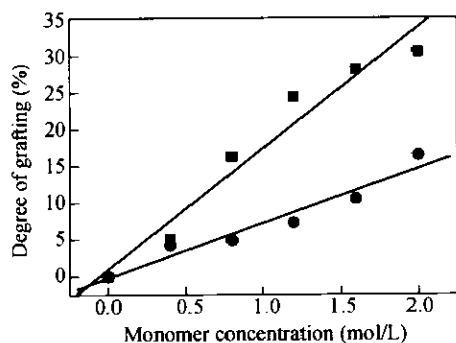


Fig. 6 Degree of grafting as function of individual monomer concentration of St and DMAEMA

Dose rate: 46 Gy/min; Dose: 16.6 kGy; ■ St ▲ DMAEMA

Table 2 Effect of ratio of DMAEMA to St on the composition of grafted product

DMAEMA/St (Molar ratio in the original feed)	Contents of elements (%)			G (%)	DMAEMA/St (Molar ratio in the grafted film)
	C	H	N		
4:1	32.61	1.94	1.18	22.52	1.71
3:2	32.93	1.87	0.86	19.16	1.00
2:3	33.39	1.75	0.65	20.49	0.50
1:4	35.44	1.79	0.45	22.89	0.25

由 r_1 、 r_2 值可以得出 $k_{12} > k_{11}$, $k_{21} > k_{22}$, $k_{12} > k_{21}$. 同时由于 1.6 mol/L 的 St 在相同的辐照剂量和时间的条件下的接枝率是 28.14%, 而在 1.6 mol/L 的 St 中加入 0.4 mol/L 的 DMAEMA, 接枝率变为 22.89%, 很明显, 加入 DMAEMA 阻碍了 St

的接枝. 由此可以得出结论 St 与 DMAEMA 的反应中 $k_{12} > k_{11} > k_{21} > k_{22}$. 而在 St 与 MAn 的反应中 k_{12} 、 $k_{21} > k_{11} > k_{22} = 0$. 导致两个曲线不同的根本原因就是 k_{11} 与 k_{21} 的大小不同.

2.3 接枝膜的性质

2.3.1 红外谱 如图 7 所示, 未接枝的 PTFE 膜只有 1212 和 1155 处有吸收峰; 接枝了 St 的 PTFE 膜, 在 1601、1493 和 1452 处有芳基的 C—C 吸收峰, 在 3100 ~ 3000 cm^{-1} 处出现芳环上 C—H 的伸缩振动吸收带, 另外 C—H 键的面外弯曲振动在 900 ~ 690 cm^{-1} 范围内. 接枝了 DMAEMA 的 PTFE 膜, 在 1728 cm^{-1} 处出现的是叔胺的 C—N 伸缩振动峰. 接枝了 St 和 DMAEMA 的 PTFE 膜, 可以看到 St 和 DMAEMA 的特征吸收峰. 接枝了 St 和 MAn 的 PTFE 膜, 可以看到 St 的特征吸收峰, 1857 cm^{-1} 和 1781 cm^{-1} 处是 MAn 中 C=O 的伸缩振动峰. 从红外谱图中可以清楚看出, 接枝膜上呈现出不同单体或二元单体的特征基团峰.

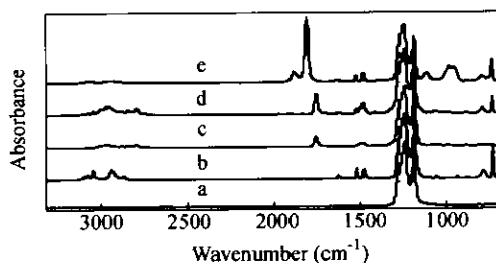


Fig. 7 FTIR spectra of the samples

a) Original PTFE film; b) PTFE film grafted with St; c) PTFE film grafted with DMAEMA; d) PTFE film grafted with St and DMAEMA; e) PTFE film grafted with St and MAn

2.3.2 热重分析 如图 8 所示, 从未接枝的 PTFE 膜的热重谱图可以看到, 膜在 500℃ 以下都很稳定, 未见分解, 在 500℃ 以后 C—F 键才开始断裂 (C—F 键能为 486 kJ/mol), 膜具有很好的热稳定性; 接枝了 St 的 PTFE 膜, 在 400℃ 左右的时候, 就开始第一步热解 (C—H 键的断裂), 在一定程度上降低了 PTFE 膜的热稳定性. 接枝了 St/DMAEMA 的 PTFE 膜的热重谱图, 同单独接枝了 St 的 PTFE 膜没有明显的区别, 第一步分解温度略微提前, 应该是 C—O 键断裂引起的 (C—O 键能为 357 kJ/mol, 小于 C—H 键能 413 kJ/mol). 而且其微分曲线在 540℃ 左右有一个小的波动, 应该是 C=O 键断裂产生的. 接枝 St/DMAEMA 的 PTFE 膜的热重谱图, 由于 C—N 键的键能为 305 kJ/mol, 小于其它

键的键能,在310℃左右就开始断裂.其后是 C—H键断裂,最后是 C—F键断裂.

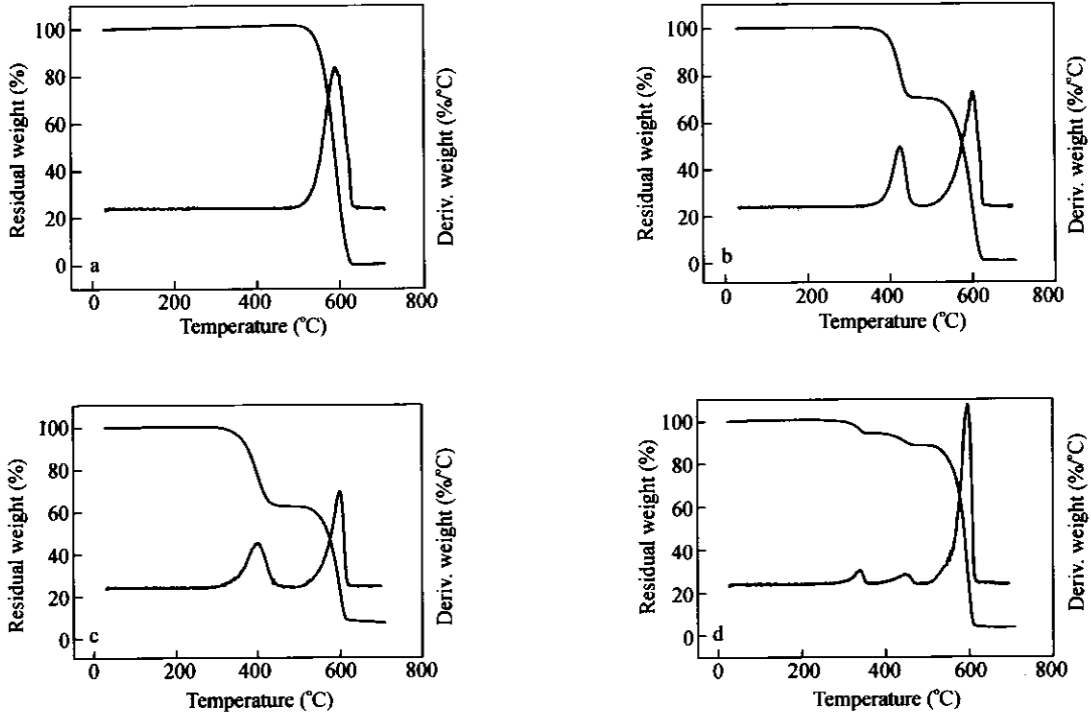


Fig. 8 TGA thermograms of the samples

a) Original PTFE film; b) PTFE film grafted with St; c) PTFE film grafted with St and MAn; d) PTFE film grafted with St and DMAEMA

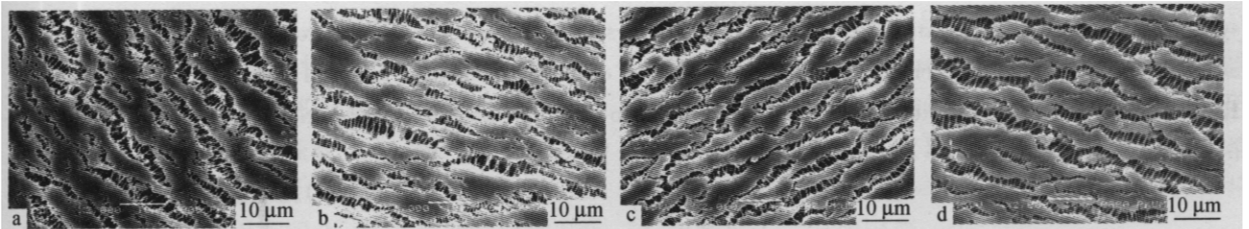


Fig. 9 SEM photographs of samples

a) Original PTFE film; b) PTFE film grafted with St; c) PTFE film grafted with St and MAn; d) PTFE film grafted with St and DMAEMA

总之,PTFE膜上接枝上了不同的二元单体,都不同程度地降低了PTFE膜的热稳定性,其中接枝了St/MAn的PTFE膜的热稳定性略优于接枝了St/DMAEMA的膜.然而所降低的热稳定性程度对接枝膜的实际应用不会产生负面影响.

2.3.3 电镜观察 不同膜表面的电镜扫描结果如图9所示.未接枝的多孔膜在大块相连的区域有非常多的细小的孔,而接枝各种单体后的膜上孔明显减少.

REFERENCES

- Xu Hongfeng (徐洪峰). Chemistry (化学通报), 1996, (7): 10 ~ 16
- Ma Zifeng (马紫峰). Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 1999, 23(2): 149 ~ 153
- Nasef M M, Saidi H, Dessouki A M, El-Nesr E M. Polym Int, 2000, 49: 399 ~ 406
- Nasef M M, Saidi H, Mohd H, Foo O M. Polym Int, 2000, 49: 1572 ~ 1579
- Yamaki T, Asano M, Maekawa Y, Morita Y, Suwa T, Chen J H, Tsubokawa N, Kobayashi K, Kubota H, Yoshida M. Radiat Phys Chem, 2003, 67: 403 ~ 407
- Rikukawa M, Sanui K. Prog Polym Sci, 2000, 25: 1463 ~ 1502
- Hegazy E S A, El-Rehim H A A, Khalifa N A, Ail A E H. Radiat Phys Chem, 1999, 55: 219 ~ 229

- 8 Choi S H, Nho Y C. *Radiat Phys Chem*, 2000, 58: 157 ~ 168
- 9 Cornel H. *Copolymerization: Toward a Systematic Approach*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. 1 ~ 100
- 10 Nguyen T, Hieu H. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1999, 9: 11 ~ 17
- 11 Hu Jing(胡静), Zhang Banghua(张邦华), Song Moudao(宋谋道), Zhou Qingye(周庆业), Liang Qing(梁青). *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*, 1997, 13(1): 73 ~ 77
- 12 Seymour R B, Garner D P. *Polymer*, 1976, 17: 21 ~ 26
- 13 Zhu Ming(朱明), Wei Liuhe(魏柳荷), Zhou Peng(周鹏), Du Fusheng(杜福胜), Li Zicheng(李子臣), Li Fujin(李福绵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 415 ~ 417

RADIATION GRAFTING OF STYRENE/MALEIC ANHYDRIDE OR STYRENE/ DIMETHYLAMINO ETHYL METHACRYLATE BINARY SYSTEMS ONTO POLYTETRAFLUOROETHYLENE POROUS MEMBRANES

YAN Yu, YI Min, ZHAI Maolin, HA Hongfei

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Radiation-induced grafting of binary grafting systems of styrene (St)/maleic anhydride (MAN) or St/dimethylamino ethyl methacrylate (DMAEMA) onto polytetrafluoroethylene (PTFE) porous membranes was studied. Grafting was carried out using γ -radiation from a ^{60}Co source at room temperature. The effects of absorbed dose, dose rate, the initial comonomer concentration, and the molar ratio of both monomers in the grafting solution on the degree of grafting were investigated. The degree of grafting was found to be strongly dependent upon the grafting conditions. The effect of the reactivity ratio of two monomers on the degree of grafting, the composition and characteristics of the grafted film were measured and discussed. There is a synergistic effect in St/MAN binary system, but a weak antagonistic effect in St/DMAEMA system. The grafted PTFE porous membranes can be used after sulfonation as proton exchange membranes for proton exchange membrane fuel cell.

Key words Styrene, Maleic anhydride, Dimethylamino ethyl methacrylate, Radiation-induced grafting, PTFE film, Reactivity ratio