

·研究简报·

## 预辐照接枝丙烯酸、苯乙烯磺酸钠对 聚全氟乙丙烯膜性能的影响\*

付群 王德庆 焦正 吴明红\*\*

(上海大学环境与化学工程学院射线应用研究所 上海 201800)

**摘要** 采用常温下 $\gamma$ 射线预辐照引发接枝的方法,在聚全氟乙丙烯(FEP)上接枝了丙烯酸(AA)和对苯乙烯磺酸钠(SSS),制备了一种含羧酸基团和磺酸基团的接枝膜.傅立叶变换红外光谱(FT-IR)分析证明了磺酸基团和羧酸基团的成功引入.采用XRD、TGA和接触角研究了接枝率对FEP膜的结晶度、热学特性及亲水性等性能的影响.结果表明,随着制备的FEP膜接枝率的增加,膜的结晶度、热稳定性和接触角逐渐减小;与此相反,FEP膜的亲水性能随接枝率的增加而增加.接枝膜湿敏性能测定结果表明,在相对湿度从5%RH变化到98%RH时,接枝膜电阻线性变化范围接近3个数量级,具有响应速度快(吸附 $<1$  min,解吸 $<2$  min),湿滞小( $<3\%$  RH)的特点,具有应用于电阻型湿度传感器的广阔前景.

**关键词** 预辐照接枝,丙烯酸,对苯乙烯磺酸钠,聚全氟乙丙烯

高分子湿度传感器的研究始于1938年,由美国的达姆(F. W. Dummore)在金属丝状电极上面浸涂一层聚乙烯醇和氯化锂的混合感湿膜,而研制出浸涂式氯化锂湿度传感器.高分子电阻式感湿材料通常为含有 $-\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ ,  $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ,  $-\text{NH}_2$ 等强极性基团的高分子电解质及其盐类.这类传感器目前发展较快、应用较广<sup>[1-3]</sup>,但主要缺点是抗高湿能力差,长期使用稳定性有待进一步提高<sup>[4]</sup>.近年来随着辐射接枝技术的发展<sup>[5-9]</sup>,国内外开始了接枝改性制备新型敏感材料的研究热潮.如一些基于微孔PE膜辐射接枝的水凝胶膜已用来制作湿度传感器;接枝了N-异丙基丙酰胺的PVDF膜已用来制备pH传感器;而接枝了丙烯酸和乙烯胺的PVDF膜被用来制作温敏传感器;经过两次预辐射接枝丙烯酰胺和丙烯酸的PP膜可用作热敏膜等.

本文采用 $\gamma$ 射线预辐照方法,通过一步法在聚全氟乙丙烯上接枝丙烯酸和对苯乙烯磺酸钠来制备新型湿敏材料,并对不同接枝率条件下的FEP结构与性能进行了研究.

### 1 主要原料与试剂

丙烯酸,工业级,上海丙烯酸厂.对苯乙烯磺酸钠,工业级,山东淄博隆达化工责任有限公司.

聚全氟乙丙烯和聚丙烯无纺布,原子核所世龙科技有限公司.无水 $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯,上海化学试剂总厂.

### 2 主要仪器

$^{60}\text{Co}$ 源,上海核新辐照公司.测硫仪,上海宝英光电科技有限公司. IR200 傅立叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司. JSM-6700F 型电子扫描电镜,日本电子. TG 209 F3 型热重分析仪,德国耐驰仪器公司. 7000S/L 型 X 射线衍射仪,日本. OCA20 接触角仪,德国. SUNSOR-450 型气体动静态测试仪,合肥旭宁科技有限公司.

### 3 接枝实验步骤

将FEP膜剪成同样大小的矩形块后,用丙酮擦净,烘干称重.称重好的聚全氟乙丙烯膜放入聚乙烯膜袋中,向袋中反复充入高纯氮气赶走剩余空气,封口后置于 $^{60}\text{Co}$ 辐照室中静态辐照,直至达到要求的50 kGy剂量(剂量率25 Gy/min).辐照产生的自由基在常温下很容易失活而降低接枝率,而降低温度有利于延长自由基的寿命以保持良好的接枝率,因此辐照后膜一般在 $-20^\circ\text{C}$ 下冷冻保存,并尽快进行接枝反应,以提高接枝率.接枝反应时将辐照后的聚全氟乙丙烯膜与衬垫材料聚丙

\* 2008-09-01 收稿, 2008-10-21 修稿, 国家自然科学基金(基金号 50578090), 上海市曙光计划(项目号 07SG46) 和新世纪优秀人才计划(项目号 NCET-05-0434) 资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: mhwu@staff.shu.edu.cn

烯无纺布叠放在一起,卷于玻璃棒上,扎好后置于接枝管中,反复抽真空充氮气,密封后置于恒温水浴装置中恒温进行接枝反应。

在接枝反应过程中,单体浓度越高,接枝率和接枝效率越高,但是单体浓度高会造成严重均聚现象,抑制单体向基体的扩散,影响总接枝率;接枝引发速率随着反应温度的提高而升高,但温度过高单体均聚现象非常严重,导致单体浓度急剧下降,接枝率就不再升高;在本实验中,体系的总接枝率随着 pH 的减小是先增大后减小;阻聚剂一方面可有效克服单体间的均聚反应,但同时又会造成自由基失活,抑制了共聚反应,从而降低接枝率。综合考虑以上因素,反应时控制接枝单体总浓度为 2 mol/L,浓度比 AA:SSS 为 2:1、pH 值在 3 左右、温度为 60℃,阻聚剂添加量控制在 1% 的质量含量左右,在此条件下可获得较大接枝效率及接枝率。

#### 4 接枝率的测定

根据国家标准 GB 8144-87 阳离子交换容量测定方法分别测定接枝膜上磺酸基团与羧酸基团的交换容量  $Q_s$  与  $Q_w$ ,则接枝单体 SSS 与 AA 的单体接枝率  $G_s$  与  $G_w$  分别为:

$$G_s = \frac{Q_s \times W_g \times 206}{1000 \times W_0} \times 100\%$$

$$G_w = \frac{Q_w \times W_g \times 72}{1000 \times W_0} \times 100\%$$

总接枝率  $G_t = G_s + G_w$ ,式中  $W_0$  为接枝前膜原重,  $W_g$  为接枝后膜干重。改变接枝反应时间,得到一组不同接枝率的 FEP-AA-SSS 膜,结果如表 1 所示。接枝反应在 6 h 时基本达到饱和,接近最大接枝率 129.6%。经硫元素定量分析,测定接枝膜中 S 含量分别为 2.83%、3.79% 和 4.06%,与测定的磺酸基团交换容量  $Q_s$  对应的 S 含量基本吻合。

#### 5 测试与表征

FT-IR 分析了 FEP 膜的结构,波数范围 400 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ ;采用 X 射线衍射仪(XRD)分析了接枝前后 FEP 膜的结晶度,功率 30 kV  $\times$  30 mA,  $\text{CuK}\alpha$  辐射,扫描速率  $3^\circ/\text{min}$ ,衍射角  $2\theta$  扫描范围为  $5^\circ \sim 60^\circ$ ;TGA 分析了 FEP 膜热力学特性,氮气气氛,升温速率 15 K/min,温度范围 20℃ ~ 700℃;用光学接触角测量仪测定了不同接枝率的 FEP 膜表面的静态接触角;SEM 观测 FEP 膜微观形貌;接枝膜湿敏性能测试采用 SUNSOR-450 型气体动静态测试仪。

Table 1 Grafting yield of FEP membrane with different grafting reaction times

Time (h)	$Q_s$ (mmol/g)	$Q_w$ (mmol/g)	$G_s$ (%)	$G_w$ (%)	$G_t$ (%)	$\chi$ (%)
0	0	0	0	0	0	0
2	0.93	1.79	28.2	19.0	47.2	2.98
4	1.21	3.02	46.7	40.8	87.5	3.87
6	1.28	4.03	59.1	65.0	124.1	4.10

#### 6 FT-IR 分析

在辐照剂量为 50 kGy 时,FT-IR 分析表明 FEP 膜未发生明显的降解,可以用来进行接枝反应。对比接枝反应前后 FEP 膜的 FT-IR 谱图,在接枝后的谱图中增添了几个新的吸收峰,3450 ~ 2650  $\text{cm}^{-1}$  区域较宽的吸收峰对应羧酸 O—H 的伸缩振动吸收, C=O 的伸缩振动吸收出现在 1715  $\text{cm}^{-1}$ , 1246 ~ 1112  $\text{cm}^{-1}$  区域内的吸收谱带为 C—O—C 的对称伸缩振动吸收,在 1128 及 1037  $\text{cm}^{-1}$  出现 S=O 的不对称伸缩振动及对称伸缩振动吸收谱带,表明共聚物是聚全氟乙丙烯和丙烯酸、对苯乙烯磺酸钠的接枝共聚物。

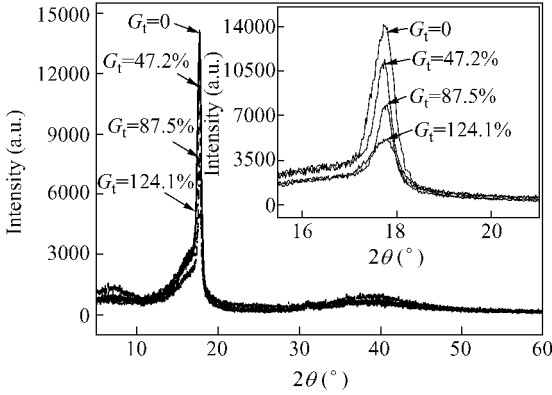
#### 7 XRD 分析

XRD 分析了 FEP 膜接枝前后的结晶度,结果如图 1 所示。在 FEP 膜接枝前后,XRD 图谱在  $2\theta$  值为 17.8° 时都有一个特征衍射峰,表明膜接枝前后晶型没有改变。当 FEP 膜接枝上 AA 和 SSS 后,随着接枝率  $G_t$  从 0 增加到 124.1%,可以看到 XRD 谱衍射峰强度随着接枝率的增加显著降低。在接枝反应中,—SO<sub>3</sub>H 和—COOH 是亲水性基团,接枝反应发生在 FEP 膜的非晶态区域,接枝链对 FEP 膜内部的结晶度产生稀释的效应;另一方面,由于单体分子不能和微晶内部的分子发生相互作用,一些接枝链会沿着微晶表面生长,结果导致膜的晶区变形<sup>[10]</sup>。接枝率越大,对晶体影响越大,造成膜的结晶度随着接枝率的增加而降低。Zevin 和 Messalem 对 PE 膜磺化过程中造成的膜晶区变形进行了研究<sup>[11]</sup>。

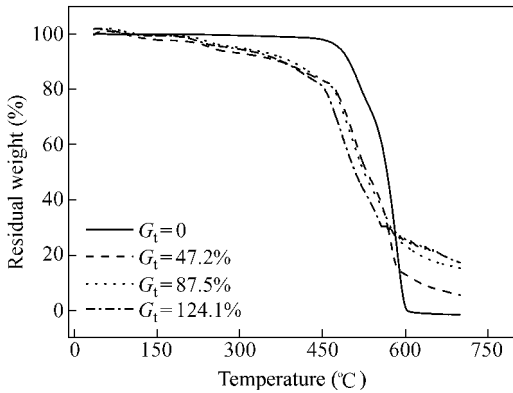
#### 8 TGA 分析

图 2 为不同接枝率接枝膜的 TGA 图谱。从结果来看,接枝后膜的热行为明显有别于未接枝的 FEP 膜,未接枝的 FEP 膜在温度低于 450℃ 时几乎没有重量丢失,最大的失重峰发生在 500℃ 左右,这是由于主链分解造成的,分解产物主要是 C<sub>2</sub> ~ C<sub>30</sub> 之间的饱和及不饱和的碳氢化合物。相对于接枝前的图谱,接枝后的膜呈现出几个明显的热失重峰。在 93℃ 左右处为接枝膜的脱水峰,在

258℃左右为脱羧峰,500℃左右为主要分子链的热分解峰.另外,从图中可以看出,接枝后的膜与未接枝的膜相比,膜的残余量增加,且残余量随着FEP膜接枝率的增加而增加.这表明接枝的—SO<sub>3</sub>Na和—COOH基团支链增加了热重的残余量.



1 XRD patterns for FEP membranes with different grafting yields



2 TGA thermograms for FEP membranes with different grafting yields

### 9 接触角分析

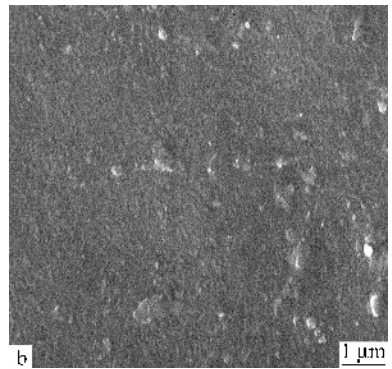
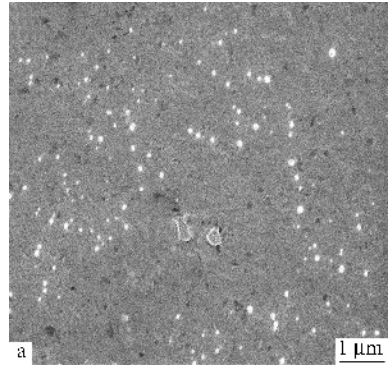
对不同接枝率的FEP膜进行了接触角的测量,测试温度15℃.结果(表2)表明随着FEP膜接枝率增加,膜亲水性得到相当程度的改善,这对于提高膜的抗污性能是十分有利的.接触角的变化和接枝膜电学性能测试时电导随相对湿度的变化是一致的.

Table 2 Static contact angle of FEP membrane with different grafting yields

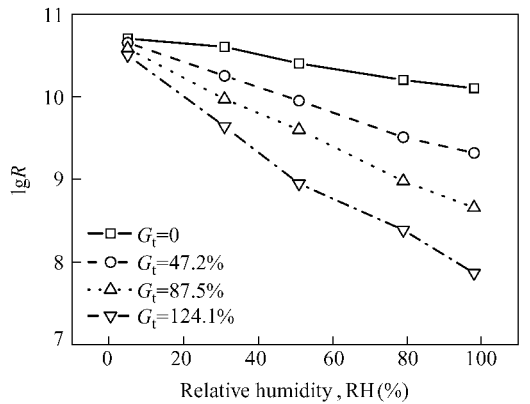
Grafting yield( $G_t$ )	Static contact angle( $^\circ$ )
0	103.7
47.2%	68.1
87.5%	52.5
124.1%	46.8

### 10 SEM分析

测试前FEP膜在60℃真空烘箱中干燥24h.未接枝的FEP膜(图3a)表面上可以看到一个个小的亮点且分布不均,大小不一,这可能是FEP成膜过程中的添加物.接枝率为124.1%的FEP膜(图3b)与未接枝的膜明显不一样,表面亮点没有了,可以清晰地看出膜表面有隆起物,较粗糙而均匀,表明有一些接枝单体已经接枝在FEP膜表面.



3 SEM photographs of ungrafted and grafted FEP membranes a) Ungrafted FEP membrane ; b) 124.1% grafted FEP membrane



4 Humidity sensing properties of the grafting membranes

### 11 接枝膜的湿敏特性

在恒温25℃、标准湿度条件下,测定制备的

接枝膜的湿敏响应性能,结果如图 4 所示.由图 4 可知,制备的接枝膜在不同的接枝率下均有湿敏特性且与湿度变化基本呈线性关系.在接枝率  $G_1 = 0$  时,FEP 膜基本没有湿敏特性.随着接枝率  $G_1$  从 0 逐渐增大到 124.1%,接枝膜的湿敏特性逐渐增强,在相对湿度从 5% 变化到 98% 时,接枝膜的电阻变化范围逐渐增大到接近 3 个数量级.表明制备的接枝膜在较大湿度范围内具有一定的湿敏特性.恒温 25℃ 条件下,接枝膜的响应-恢复特性测定结果表明,增大接枝率能显著缩短接枝膜的响应和恢复时间,随着接枝率  $G_1$  从 47.2% 增大到 124.1%,响应时间由 2 min 逐渐缩短为 1 min 以内,恢复时间由 5 min 缩短到 2 min 以内.表明随着接枝率的增大,膜与水分子发生吸附和解吸的速度加快,与此相对应,接枝膜的湿滞回差由 5% RH 减小到 3% RH.另一方面,在同一主链上引入强酸性和弱酸性基团,随着接枝率的增大弱酸

性基团的相对含量也逐渐增大(表 1),而弱酸性基团与吸附的水分子形成氢键趋势小,解吸时易于失去水,也就进一步减小了湿滞回差.

## 12 结论

由 FT-IR、XRD、TGA、接触角、SEM 和电阻变化对  $\gamma$  射线预辐照接枝 FEP 膜的研究表明,在 50 kGy 辐照剂量条件下,FEP 不会发生明显降解,可以用于接枝反应,在憎水性基体 FEP 上接枝了亲水性单体 AA 和 SSS,从而实现了聚全氟乙丙烯的直接磺化,制备出了带有一定比例  $-\text{SO}_3\text{Na}$  和  $-\text{COOH}$  基团的含氟聚合物材料,随着接枝时间的延长,AA 和 SSS 在 FEP 膜上的接枝率增加,膜的结晶度、热稳定性和膜表面的水接触角下降,膜的湿敏性能测试结果表明,接枝膜具有一定的湿敏特性,具有应用于电阻型湿度传感器的广阔前景.

## REFERENCES

- 1 Trupti M, Mulla I S, Sainkar S R, Vijayamohan K, Shaikh K I, Patil A S, Vernekar S P. *Sensor Actuat B-Chem* 2002, 81(2-3): 141 ~ 151
- 2 Li Y, Yang M J, She Y. *Sensor Actuat B-Chem* 2005, 107: 252 ~ 257
- 3 Li Y, Yang M J, Casalbore-Miceli G, Camaioni N. *Synthetic Met* 2002, 128: 293 ~ 298
- 4 Sakai Y, Matsuguchi M, Yonesato N. *Electrochim Acta* 2001, 46: 1509 ~ 1514
- 5 Li Far(李凡), Li Xianfer(李仙粉), Yang Wanta(杨万泰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2008(6): 626 ~ 630
- 6 Dai Xinh(戴新河), Peng Jing(彭静), Zhai Maolin(翟茂林), Qiao Jinliang(乔金梁), Wei Genshuar(魏根拴). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2005(3): 403 ~ 407
- 7 Cai Hong(蔡红), Zhang Zhengpu(张政朴), Sun Pingchuan(孙平川), Zhang Yangeng(张砚耕), He Binglin(何炳林). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2005(5): 709 ~ 713
- 8 Gupta B, Anjum N. *J Appl Polym Sci* 2001, 82: 2629 ~ 2635
- 9 Huang X F, Sheng D R, Cen K F, Zhou H. *Sensor Actuat B-Chem* 2007, 127: 518 ~ 524
- 10 Masahiro U, Kazumasa N, Kazuhiro T, Hidetoshi K, Ken-ichi O. *Sensor Actuat B-Chem* 2007, 127: 463 ~ 470
- 11 Zevin L, Messalem R. *Polymer* 1982, 23: 601 ~ 604

## EFFECTS OF PRE-IRRADIATION GRAFTING OF ACRYLIC ACID AND SODIUM STYRENE SULFONATE ON THE PROPERTIES OF FEP MEMBRANES

FU Qun , WANG Deqing , JIAO Zheng , WU Minghong

( Shanghai Applied Radiation Institute , Shanghai University , Shanghai 201800 )

**Abstract** Acrylic acid ( AA ) and sodium styrene sulfonate ( SSS ) were grafted onto poly( tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoropropylene )( FEP ) membranes by pre-irradiation method ,and a humidity sensing membrane with strong acid and weak acid groups was prepared. Grafting was carried out by using  $\gamma$ -ray from  $^{60}\text{Co}$  at room temperature. Thermal and chemical properties of the grafting membranes were investigated. Infrared spectroscopy analysis of the grafting membrane confirmed the existence of sulfonate and carboxylic acid groups in the grafting membranes. The thermal behavior of grafting membranes was evaluated by TGA ,and the results show that the higher the grafting yield is ,the higher the char residue ,which indicates that the branch chains including  $-\text{SO}_3\text{Na}$  and  $-\text{COOH}$  provide catalytic impetus to the charring. The degree of crystallinity of grafting membranes containing  $-\text{SO}_3\text{Na}$  and  $-\text{COOH}$  groups decreased with the increase of the grafting yield. The static contact angle with water of the grafting membrane decreases meanwhile the hydrophilicity of the grafting membrane increases with increasing the grafting yield. The electrical response properties of the grafting membrane to humidity was examined ,too. The resistive of the grafting membrane changes linearly by 3 orders of magnitude over almost the whole humidity range ( 5% ~ 98% RH ). Furthermore ,the grafting membrane exhibits a quick response ( absorption :less than 1 min ; desorption :less than 2 min ) and small hysteresis ( less than 3% RH ). The FEP-AA-SSS membrane can be a promising approach to the development of new humidity sensitive materials with good sensing characteristics.

**Keywords** Pre-irradiation grafting , Acrylic acid , Sodium styrene sulfonate , Poly( tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoropropylene )