

磺酸型阳离子交换膜的性能研究

俎建华¹ 吴明红¹ 邱士龙² 姚思德² 叶寅²

¹ (上海大学射线应用研究所 上海 201800)

² (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 通过辐照接枝法在高密度聚乙烯(HDPE)上引入磺酸基团,从而制备了一种强酸性阳离子交换膜。就所制备离子交换膜的热稳定及化学稳定性能进行了详细考察。结果表明,接枝膜上引入磺酸基团后抗氧化性能较仅含羧酸基团的离子交换膜有所提高,接枝膜的热稳定性较之接枝前稍差,热重分析表明,接枝后样品的成碳量较接枝前有相当大的提高,原因归结于表面接枝层对成碳过程有促进作用。由于接枝膜中HDPE组份的“结晶破坏”及接枝链对晶区的“稀释作用”综合影响,结晶度随着接枝率的升高而降低。

关键词 磺酸型阳离子交换膜,化学稳定性,热稳定性

中图分类号 O631.3⁺4, TQ316.31⁺3, TQ316.343

目前已商业化的磺酸型阳离子交换膜多由苯乙烯和二乙烯基苯的共聚物添加离子交换成分混合压延而制成,此种异相离子交换膜尚存在两大缺陷。其一,离子交换基团在膜的不同位置分布不均,其二,苯乙烯和二乙烯基苯的共聚物成膜后的机械强度较差,不能根据需要制成任意形状,使其应用范围受到限制。改进方法之一,是把苯乙烯、二乙烯基苯及引发剂混合物涂在聚氯乙烯或聚丙烯增强网上,加热制得基膜,再通过化学反应引入磺酸基团。但是增强材料会降低膜的电化学性能,如电导率和离子选择性,从而限制了其在某些方面的应用。

关于高密度聚乙烯(HDPE)辐射接枝制备磺酸型阳离子交换膜,文献屡见报道,基本上均采用间接法^[1-7]。其一为,先将基体聚乙烯辐射接枝苯乙烯单体,再将接枝膜浸入高浓度的氯磺酸或硫酸中较高温度下反应,从而在苯环上引入磺酸基团^[1-6],剧烈的反应条件使得膜机械强度受损。第二种间接磺化法是用预辐照(或共辐照)法将聚乙烯基体接枝丙烯酸类单体,使其表面获得亲水性,再预辐照(或共辐照)接枝乙烯基磺酸盐类单体^[7],实验步骤复杂,大大增加了成品膜的制备成本。我们曾通过优化实验体系,设计了二元接枝方案,在提高HDPE亲水性的同时,一步法完成HDPE辐照接枝磺化^[8,9]。本工作研究了磺酸型离子交换膜的热、化学稳定性,用以评价此膜在电化学领域的应用前景。

1 实验材料和方法

1.1 主要材料和设备

丙烯酸(简称AA),上海丙烯酸厂。对苯乙烯磺酸钠(简称SSS),工业级未经纯化直接使用,山东淄博隆达化工责任有限公司。高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯无纺布,上海世龙科技有限公司产品。辐射源为该公司⁶⁰Co辐照装置,源活度 3.7×10^{15} Bq。

1.2 实验方法

接枝膜的制备及接枝率的测定方法在以往发表的文章中已详细叙述^[9]。两单体AA与SSS对HDPE总接枝率以 G_t 表示,SSS对HDPE接枝率以 G_s 表示。
1.2.1 膜电阻测定 接枝膜在密度为 1.308 g/cm^3 的氢氧化钾(KOH)溶液中浸泡24h,使 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基团分别转化为 $-\text{COOK}$ 、 $-\text{SO}_3\text{K}$ 。然后用交流低阻抗仪(自行研制)测定其面电阻,被测样品面积为 10 cm^2 ,膜电阻 R 按下式计算

$$R = (R' - R_0) \times 10 \quad (\Omega \text{ cm}^2)$$

式中, R' 、 R_0 分别代表加膜后电阻及空白电阻,因电阻与面积成反比,故求实际膜电阻时公式中乘以10。

1.2.2 接枝膜的热稳定性 采用DuPont 1090型热重分析仪来表征接枝物的热稳定性。测试前接枝膜预先真空干燥至恒重。

国家自然科学基金(50303009)资助

第一作者:俎建华,女,1972年8月出生,2002年在中国科学院上海应用物理研究所获博士学位,无机化学专业,助理研究员

收稿日期:初稿 2003-06-30,修回 2003-08-19

1.2.3 HDPE 接枝后结晶度变化 采用 Perkin-Elmer DSC-4 型差热分析仪, 测试总接枝率变化对膜熔点及熔融焓的影响, 用以表征 HDPE 接枝后结晶度的变化。

1.2.4 离子交换膜的抗氧化性能 将样品浸在体积比 3% 的 H_2O_2 (含 $4 \times 10^{-6} \text{ g/L Fe}^{2+}$) 溶液中, 70°C 放置 5h, 然后取出置于烘箱中 60°C 干燥至恒重, 用接枝膜浸泡后失重百分比表征其抗氧化性能。

2 结果和讨论

2.1 接枝膜电阻与总接枝率的关系

由图 1 中可见, 随着接枝率的升高, 膜电阻明显下降, 但随着接枝率继续增大, 膜电阻基本上不再发生变化。这与接枝链在 HDPE 内部的分布有关系。接枝率较低的时候, 接枝反应仅发生在 HDPE 的表面, 所以此时电阻较高。后来随着接枝率的升高及接枝膜亲水性的增强, 单体逐渐向 HDPE 的内部扩散, 接枝层逐渐由外向内推进, 所以膜电阻迅速降低。当接枝率高于 54.9% 时, 已经实现不同厚度膜的整体接枝, 故膜电阻不再变化。

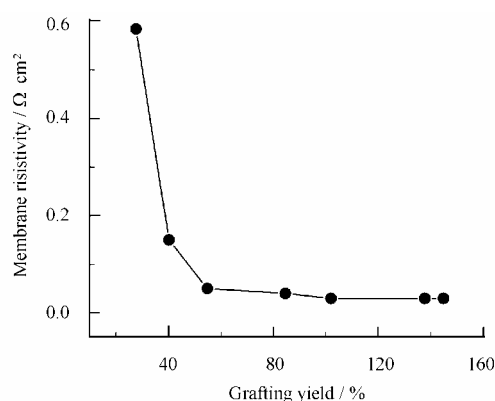


Fig.1 Electric resistance vs. G_t

2.2 接枝膜的抗氧化性能

图 2 为接枝膜在强氧化性溶液中浸泡后, 重量减少量与其总接枝率的对应关系。图 2 表明, 总接枝率越高, 浸泡后的失重量越大。当 G_t 为 27.8 % 时, 接枝膜的失重率为 11.3%。文献[10]曾报道 HDPE 接枝 AA 膜的化学稳定性, 与上述相同的实验条件下, 当接枝率为 21%, 失重率为 17.4%。这些都表明接枝膜上引入磺酸基团能提高其抗氧化性能。这正是其用作电池隔膜时所应具备的重要性能之一。尤其是锌银蓄电池对隔膜的要求非常高, 除要求具备一般电池隔膜的条件外, 还必须具备良好的化学稳定性。正极活性物质氧化银和它们分解出的原子氧以及氧化银溶于电解液的产物 $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$, 对隔膜有氧化破坏作用, 因此隔膜要有足够的化学稳定性和耐氧化性, 以抵抗这种破坏。

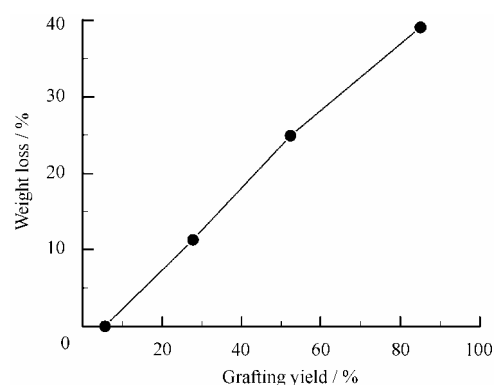


Fig.2 Chemical stability of the HDPE-g-AA and SSS membrane. The grafted membrane were dipped in 3% H_2O_2 solution (Fe^{2+} , $4 \mu\text{g g}^{-1}$) at 70°C for 5h

2.3 离子交换膜的热稳定性性能

由图 3(a)可见, 未接枝 HDPE 在低于 465°C 是相当稳定的, 此后随着温度的升高开始分解, 分解产

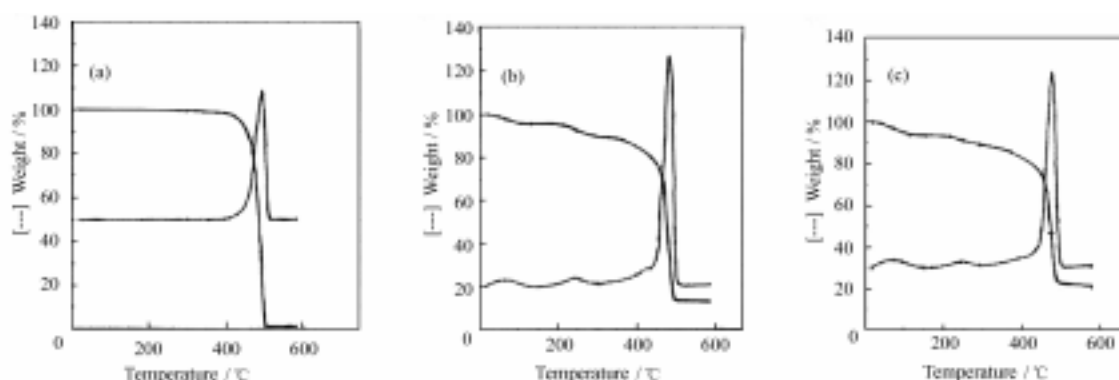


Fig.3 TGA thermograms of HDPE and grafted HDPE
(a) Ungrafted HDPE, (b) Grafted HDPE, $G_t=54.88\%$, $G_s=18.40\%$, (c) Grafted HDPE, $G_t=102.06\%$, $G_s=40.25\%$

物主要为 C_2-C_{90} 系列饱和及不饱和 $C-H$ 化合物, 图 3(b)与图 3(c)为 HDPE 接枝 SSS 与 AA 两单体后的 TGA 谱。图 3(b)图第一个峰最大失重量对应的温度为 66.1°C , 为接枝膜加热过程的失水峰。第二个峰最大失重量对应的温度为 242.7°C , 为接枝膜加热过程的脱羧峰。第三个峰质量变化最大, 失重率达 77.17%, 为接枝膜主链碳氢化合物的分解峰, 最后成碳量为 12.93%。图 3(c)图接枝膜的失水峰对应的温度为 74.4°C , 脱羧峰对应的温度为 247.4°C , 主链碳氢化合物分解峰对应的温度为 472.8°C , 最后成碳量为 21.14%。纵向比较发现, HDPE 膜因其本性是憎水的, 故加热过程中无失水和脱羧峰存在, HDPE 膜引入 $-COOH$ 和 $-SO_3Na$ 基团后, 主链化合物的热分解温度有所降低, 而且接枝率越高, 降低越明显, 最大失重温度从不接枝时的 487.1°C 到接枝率中等时的 479.9°C , 而接枝率较高时为 472.8°C , 可见 HDPE 接枝 AA 与 SSS 后, 膜的热稳定性较之接枝前稍差。升温终止后的成碳量从不接枝时 0.91% 到接枝率中等时的 12.93%, 而接枝率较高时为 21.14%。这表明表面接枝层对成碳过程有促进作用。

Table 1 The effect of total grafting yield on melting point and heat of fusion of the ion exchange membrane

Sample	1	2	3	4	5	6
Radiation dose / kGy	200	200	200	200	200	200
Total grafting yield / %	0	27.71	58.48	134.74	178.55	217.46
Melting point / $^{\circ}\text{C}$	125.97	127.75	126.67	127.48	130.92	132.08
$\Delta H_{f(\text{mem})} / \text{cal g}^{-1}$	38.51	24.08	19.02	12.79	10.12	8.85

为表征 HDPE 接枝后 HDPE 组分结晶度的变化, 通过修正 $\Delta H_{f(\text{mem})}$ 可求得 $\Delta H_{f(\text{HDPE})}$, 计算公式为

$$\Delta H_{f(\text{HDPE})} = \Delta H_{f(\text{mem})} / (1 - W_x)$$

式中, $\Delta H_{f(\text{HDPE})}$ 为接枝膜中 HDPE 组分的熔融焓。

$\Delta H_{f(\text{HDPE})}$ 与 W_x 的关系如图 4 中的 b 线所示。点状线 a 表示不接枝 HDPE 实验所测熔融焓。

接枝链在性质上是无定形的, 根据我们的设想, HDPE 接枝后仅是增加无定形区的含量, 所以 $\Delta H_{f(\text{HDPE})}$ 应与不接枝 HDPE 的熔融焓 $\Delta H_{f(\text{inh})}$ (38.51 cal/g) 总保持一致。实验结果是曲线 b 偏离了 a, 归因于接枝物的引入破坏了 HDPE 组份的固有结晶区。曲线 c 偏离点状线 a 造成的熔融焓减少值, 归因于接枝膜中 HDPE 组份的“结晶破坏”及接枝链对晶区的“稀释作用”。“结晶破坏”及“稀释作用”分别带来的熔融焓减少百分比如图 5 所示。可以看出熔融焓减少百分比随 W_x 的增加而升高, 但表现出不同的趋势。“稀释作用”造成的

2.4 HDPE 接枝后结晶度变化

对不同接枝率的样品作 DSC 分析, 测定其熔点及结晶熔融焓 (图谱省略)。从表 1 中可以看出, 接枝物的熔融温度比未接枝 HDPE 稍高。一般认为, 由于结晶度遭破坏, 接枝聚烯烃的熔点低于未接枝聚烯烃^[11,12]。接枝过程中引入了羧酸和磺酸极性基团, 其分子间的作用力大于非极性的聚烯烃, 此因素可使得接枝物的熔点高于仅辐照不接枝的 HDPE。

接枝膜熔融焓 ($\Delta H_{f(\text{mem})}$) 与膜中接枝物含量多少的对应关系如图 4 中的 c 线所示。 W_x 为接枝物在所制备的薄膜中所占重量分数。图 4 中的 c 线表明, $\Delta H_{f(\text{mem})}$ 随 W_x 增加而降低, 但不呈线性关系, 开始降低较快, 后来慢些。Gupta^[13] 在研究 FEP 辐射接枝苯乙烯时发现 $\Delta H_{f(\text{mem})}$ 随 W_x 增加而降低, 且呈线性关系。这是因为反应过程中随着接枝率的升高, 没有出现 FEP 固有结晶区的破坏。此时的接枝反应意味着无规的聚苯乙烯链与 FEP 非结晶区的结合, 在这里苯乙烯接枝链相当于 FEP 晶区的稀释剂。

熔融焓减少百分比随 W_x 的增加而直线上升, 很显然与无定形接枝链的引入有关。但是, “结晶破坏”带来的熔融焓变化趋势却有所不同, 开始随着 W_x 的升高熔融焓降低幅度较大, 后来随着 W_x 进一步

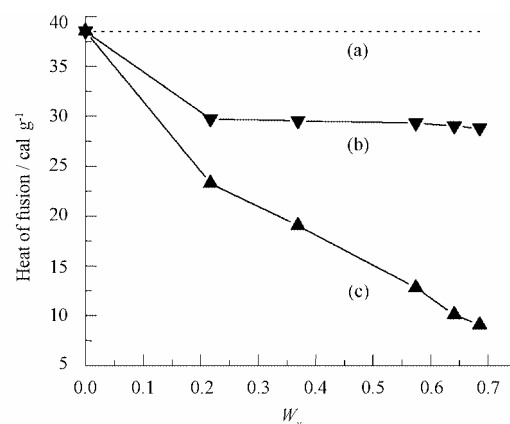


Fig.4 Heat of fusion of the HDPE membrane samples (a) $\Delta H_{f(\text{mem})}$, ΔH_f of the non-grafted membrane, (b) $\Delta H_{f(\text{HDPE})}$, ΔH_f of the HDPE component, (c) $\Delta H_{f(\text{inh})}$ inherent ΔH_f with W_x of monomers in membranes

增大, 熔融焓基本保持恒定。这表明接枝率较低时接枝膜中 HDPE 组分的晶区便出现较大的“结晶破坏”。由此得出结论: “结晶破坏”及“稀释作用”共同影响接枝膜的熔融焓, 但是遵循相互独立的作用方式。

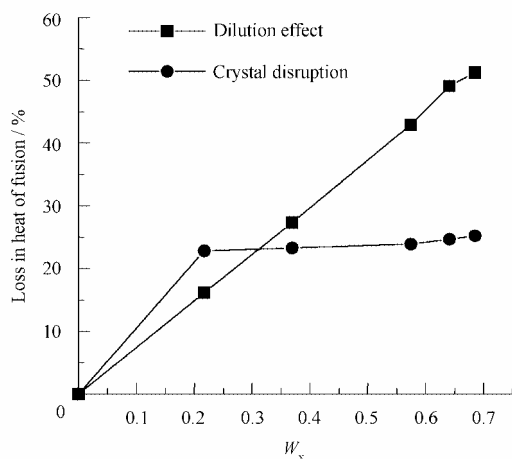


Fig.5 Relative contribution of dilution effect and crystal disruption to the loss of heat of fusion with W_x of the monomers

接枝膜出现“结晶破坏”的现象可作如下解释: HDPE 预辐照时产生的自由基是无规分布的, 无定形区及晶区均有自由基产生, 含羧基团和磺酸基团的亲水性单体不仅与聚乙烯的无定型区域结合, 还会与其晶区层面结合, 随着接枝反应在以水为溶剂的单体混合溶液中的进行, 接枝膜中的亲水接枝链便会溶胀, 这样便在聚乙烯结晶片层处产生了强烈的亲水—憎水张力, 随着接枝链吸水溶胀后运动灵活度增加, 溶胀区的亲水-憎水张力会降低, 最终使得接枝膜晶区变形。同样是引入亲水性基团, Zevin^[14]等曾报道过 HDPE 氯磺化过程中出现固有晶区破坏。

“结晶破坏”引起的熔融焓变化趋势可以这样解释: 开始接枝反应仅发生在 HDPE 的表面, 后来随着接枝膜亲水性的增强, 单体逐渐向 HDPE 的内部扩散, 最后实现整体接枝。接枝率较低时, 少量含亲水性磺酸和羧酸基团的接枝链在憎水的 HDPE 膜中的分布不均匀, 它们在以水为溶剂的反应介质里吸水溶胀后, 必然导致接枝膜膨胀不均, 从而使得部分接枝链受其影响而脱离晶区表面, 所以接枝膜的晶区出现较大变形。接枝率较高时, 接枝链分布均匀, 接枝膜在水中均匀膨胀, 由亲水—憎水相互作用而导致的 HDPE 结晶破坏的几率降低。也就是说随着 W_x 进一步增大, 由“结晶破坏”造成的熔融焓减少值已很小。

接枝膜的结晶度可由下式计算

$$\text{结晶度 (\%)} = \Delta H_{f(\text{mem})} / \Delta H_{f(\text{cys})}$$

式中, $\Delta H_{f(\text{cys})}$ 为 100% 结晶度 HDPE 的熔融焓, 为 70.4 cal/g。

图 6 为接枝膜结晶度与其接枝率的对应关系。可以看出结晶度随着接枝率的升高而降低。这是接枝膜中 HDPE 组分的“结晶破坏”及接枝链对晶区的“稀释作用”综合影响的结果。

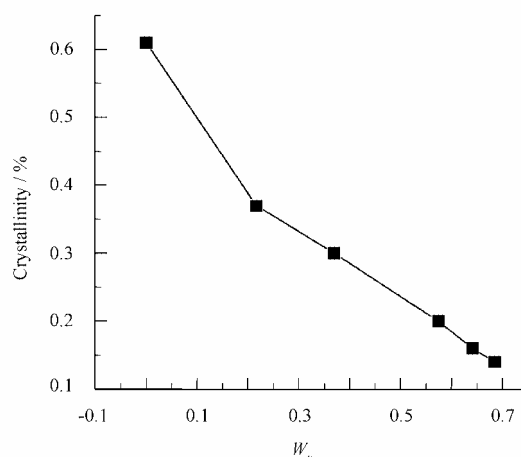


Fig.6 Variation of crystallinity with W_x

3 结论

(1) 接枝膜电阻开始随着接枝率的升高降低, 而后趋于恒定, 为 0.03—0.04 $\Omega \text{ cm}^2$ 。此值较低, 用作电池隔膜时有利于电池的大电流放电。

(2) HDPE 膜上引入磺酸基团后较之仅含羧基团的离子交换膜抗氧化性能提高。接枝 HDPE 的热稳定性较之接枝前稍差, 由于表面接枝层对成碳过程有促进作用, 接枝后样品的成碳量较接枝前有相当大的提高。

(3) 磺酸型离子交换膜的结晶度随着接枝率的升高而降低, 归因于接枝膜中 HDPE 组份的“结晶破坏”及接枝链对晶区的“稀释作用”。

参考文献

- 1 Sara D, Robert C. Solid State Ionics, 1997, **97**(1-4): 299-307
- 2 Nasef M M. Polymer Degradation and Stability, 2000, **68** (2): 231-238
- 3 Gupta B, Scherer G, Chapiro A. J Membr Sci, 1996, **118** (1): 231-238
- 4 Lehtinen T, Sundholm G, Holmberg S et al. Electrochimica Acta, 1998, **42** (12-13): 1881-1890
- 5 Momose T, Yoshika H, Ishigaki I. J Appl Polym Sci, 1989, **37**(10): 2817-2826
- 6 Momose T, Yoshika H, Ishigaki I. J Appl Polym Sci, 1989,

- 37(11): 2091-2101
- 7 Shkolnik S, Behar D. J Appl Polym Sci, 1982, 27(6): 2189-2196
- 8 ZU J H, WANG H D, YE Y. Nuclear Science Techniques (China), 2001, 11(3): 202-208
- 9 俎建华, 邱士龙, 叶寅等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2002, 20(3): 178-182
- ZU Jianhua, QIU Shilongl, YE Yin *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2002, 20(3): 178-182
- 10 Ishigaki I, Sugo T, Senoo K. J Appl Polym Sci, 1982, 27(3): 1033-1041
- 11 Sathe S N, Rao G S S. J Polym Sci, 1994, 53(2): 239-245
- 12 SHENG J, LU X L, YAO K D. J Macromol Sci Chem, 1990, A27(1): 167-173
- 13 Gupta B, Scherer G. G. Angew. Makromol Chem, 1993, 210(1): 151-157
- 14 Zevin L, Messalem R. Polymer, 1982, 23(3): 601-607

Study on properties of cation-exchange membranes containing sulfonate groups

ZU Jianhua¹ WU Minghong¹ QIU Shilong² YAO Side² YE Yin²

¹ (Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

² (Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

ABSTRACT Strong acid cation-exchange membranes were obtained by irradiation grafting of acrylic acid (AA) and sodium styrene sulfonate (SSS) onto high-density polyethylene (HDPE). Thermal and chemical stability of the cation-exchange membranes was investigated. The effectiveness of sulfonate-containing films was conformed in inducing high resistance to oxidative degradation. Thermal stability of the grafted HDPE was weaker than HDPE as detected by TGA analyzing technique. Char residue by TGA of the grafted HDPE is greater than that of HDPE. It shows that the branch chains including $-\text{SO}_3\text{Na}$ and $-\text{COOH}$ was grafted onto the backbone of HDPE, and thus give a catalytical impetus to the charring. Crystallinity of the grafted membranes decreased with increasing grafting yield of the membrane samples. It is supposed that the decreased crystallinity is due to collective effects of the inherent crystallinity dilution by the amorphous grafted chains and disruption of spherulitic crystallites of the HDPE component.

KEYWORDS Cation-exchange membranes, Thermal stability, Chemical stability

CLC O631.3⁺4, TQ316.31⁺3, TQ316.343