

## 电子束引发双功能基阳离子交换膜的制备研究

俎建华 张剑秋 顾建忠 郁春辉 童 龙

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

在所有的离子交换膜中,最引人注目的当数20世纪70年代已商品化的Nafion系列膜。具有磺酸功能基的Nafion膜电阻低,但用在氯碱工业时电流效率低。1974年Seko发明了全氟羧酸阳离子交换膜,使电流效率有实质性提高,并推动了复合膜的发展。复合膜具有磺酸膜的低电阻性能和羧酸膜的高电流效率。本工作采用辐射接枝法制备含羧酸基团和磺酸基团的双功能基阳离子交换膜,目的主要是以低成本且简单可行的辐射接枝法代替共聚法,制备稳定性好、低电阻、高电流效率的阳离子交换膜。

鉴于聚烯烃薄膜的憎水特性,高度离子化的磺酸基团易形成球状水合离子,所以辐射接枝法制备磺酸型膜多采用间接法<sup>[1]</sup>。其一,基体聚合物先辐射接枝苯乙烯类单体,接着再化学磺化,从而在苯环上引入磺酸基团,剧烈的反应条件易损害膜的机械性能。其二,采用分步接枝法<sup>[2]</sup>,实验方案复杂,大大增加了离子交换膜的制备成本。

本文设计了一个丙烯酸类单体和乙烯基磺酸盐单体共存的二元接枝体系,从而一步法在高密度聚乙烯(High-density polyethylene, HDPE)膜上引入羧酸基团和磺酸基团。在以前发表的文章中曾报道了<sup>60</sup>Co $\gamma$ 射线引发制备这种交换膜的方法,因为电子束辐照时剂量率高,所以采用此辐照手段,相比 $\gamma$ 射线引发,同样的实验条件下能更迅速地制备高离子交换容量的接枝膜。

详细研究了反应温度、单体总浓度、pH值变化及溶剂类型对接枝率的影响规律,发现本接枝体系的最佳反应温度为55℃。较高反应温度(70℃)虽能获得较高接枝速率,但同时会加速基体自由基的衰减速率及单体聚合速率。相反,较低反应温度下,单体的扩散速率低,这样大部分基体自由基或接枝链自由基在单体扩散至其周围之前,便通过相互反应而失活。当单体总浓度在0.5—3mol/L内,接枝率随单体浓度增加而升高,说明接枝反应受单体扩散速率的控制。反应体系最佳pH为1.08。最佳溶剂为去离子水。接枝膜结晶度随接枝率的升高降低,这是接枝膜中HDPE组份的“结晶变形”及接枝链对晶区的“稀释作用”综合影响的结果。

关键词 高密度聚乙烯, 丙烯酸, 对苯乙烯磺酸钠, 预辐射接枝, X射线衍射

中图分类号 Q316.343

### 参考文献

- 1 Nasef M M. Polym Degradation Stab, 2000, 70(3): 497-504
- 2 Shkolnik S, Behar D. J Appl Poly Sci, 1982, 27(6): 2189-2196

## Preparation of bifunctional cation-exchange membranes by E-beam irradiation

ZU Jianhua ZHANG Jianqiu GU Jianzhong YU Chunhui TONG Long

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

A study was made on preparation of cation-exchange membranes including sulfonate and carboxylic acid groups by pre-irradiation grafting of acrylic acid (AA) and sodium styrene sulfonate (SSS) onto high-density polyethylene (HDPE). The grafting yield was strongly dependent on the synthesis conditions such as concentration and pH of the monomer solution, grafting temperature and type of solvent. An easy control over the grafting yield could be achieved by proper selection of reaction conditions. Water absorbance of grafted membranes increases with increasing grafting yield.

**KEYWORDS** High-density polyethylene, Acrylic acid, Sodium styrene sulfonate, Pre-irradiation grafting, X-ray diffraction

**CLC** Q316.343

国家自然科学基金(50303009)和上海教委青年基金(03AQ96)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