



УДК 541.15+544.6.018.47-036.5

© 2010

Ю. В. Бондарь, Д. Х. Хан

Радиационно-химический синтез перфторированной полимерной мембраны с сульфокислотными группами

(Представлено академиком НАН Украины Э. В. Собоновичем)

В результаті радіаційно-індукованої прищепної сополімеризації з водних розчинів двох мономерів — акрилової кислоти і натрієвої солі стиролсульфонату — на полімерну плівку з фторованого пропілену-етилену синтезована протонобмінна мембрана з сульфокислотними групами. Розглянуті основні експериментальні параметри, що впливають на процес прищепної сополімеризації.

Разработка и совершенствование химико-технологических процессов синтеза функциональных полимерных материалов, участвующих как активные компоненты в разнообразных физико-химических процессах, представляет большой научный и практический интерес. Одним из современных методов синтеза таких материалов является радиационно-индуцированная прививочная сополімеризация [1].

Этот метод был успешно использован для получения полимерных мембран (ПМ) с сульфокислотными группами, которые находят широкое применение в качестве твердых электролитов для низкотемпературных топливных элементов — современных источников питания для портативных и переносных приборов.

По комплексу показателей лучшим материалом для изготовления ПМ, используемых в топливных элементах (ПМТЭ), являются перфторированные полимеры. Однако высокая стоимость современных сульфокислотных мембран на основе фторополимеров стимулирует развитие новых направлений синтеза и использование уже готовых, промышленно выпускаемых, фторополимерных пленок (ФПП). Практически все коммерческие фторополимерные материалы как политетрафторэтилен и другие новые фторополимеры — фторированный этиленпропилен [fluorinated ethylene propylene (FEP) copolymer], поливинилиденфторид [poly(vinylidene fluoride) (PVDF)], этилентетрафторэтилен [ethylenetetrafluoroethylene (ETFE) copolymer] и др. были протестированы в качестве основы для получения ПМТЭ [2–4].

Как отмечалось выше, одним из интенсивно развиваемых методов синтеза ПМ с сульфокислотными группами является радиационно-индуцированная прививочная полимеризация стирола на фторополимерную основу с последующим сульфированием привитых цепей

полистирола. Однако, несмотря на хорошие показатели синтезированных мембран, метод пока не получил промышленного внедрения в связи с трудоемкостью стадии сульфирования. Возможным вариантом радиационно-химического метода синтеза ПМ, позволяющим упростить стадию сульфирования, является радиационно-индуцированная прививочная полимеризация мономеров с сульфокислотными (или сульфонатными) группами [5–11].

В настоящем сообщении рассматриваются результаты радиационно-прививочной сополимеризации мономеров акриловой кислоты (АК) и натриевой соли стиролсульфоната (НСС) на полимерную пленку из фторированного этиленпропилена при 50 °С с целью получения сульфокислотной ПМ.

Материалы и методы исследования. В качестве полимерной основы для проведения радиационной прививочной сополимеризации двух мономеров — АК (Aldrich) и НСС (Aldrich) — использовали ФПП — фторированный этиленпропилен толщиной 125 мкм фирмы DuPont. Облучение проводили на ускорителе ЭЛВ-04 (БИЯФ, Россия) потоком ускоренных электронов с энергией 0,7 МэВ на воздухе (метод предоблучения).

Образец облученной пленки помещали в колбу, содержащую водный раствор мономеров. Реакционный раствор насыщали азотом; колбу плотно закрывали, термостатировали при заданной температуре и проводили прививочную сополимеризацию. После завершения реакции модифицированную пленку тщательно отмывали в аппарате Сокслета в течение 12 ч водой и метанолом для удаления адсорбированных гомополимеров и непрореагировавших мономеров, сушили в вакуумном шкафу при 80 °С до постоянной массы и взвешивали.

Степень прививочной сополимеризации ($Q_{\text{пр}}$) двух мономеров рассчитывали по результатам гравиметрического анализа — по увеличению массы после реакции:

$$Q_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{п}} - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 и $m_{\text{п}}$ — масса образца до и после “прививки” соответственно.

Влагоемкость синтезированной мембраной $Q_{\text{в}}$ рассчитывали по увеличению массы после выдерживания образца в деионизированной воде в течение 24 ч при комнатной температуре и удаления избытка жидкости с поверхности бумажным фильтром:

$$Q_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}} - m_{\text{с}}}{m_{\text{с}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{с}}$ и $m_{\text{в}}$ — масса сухого образца и после водопоглощения соответственно.

Расчет обменной емкости результата $E_{\text{об}}$ (мг-экв/г), отражающей число обменных протонов на единицу массы сухой мембраны в H^+ -форме, производили с учетом результатов обратного титрования в насыщенном растворе NaCl с использованием “TITRONIC 97/50 autoburette”.

Взвешенные образцы помещали в колбу с насыщенным раствором NaCl, выдерживали 24 ч, выделившиеся протоны титровали 0,1 н. раствором NaOH. Обменную емкость определяли формуле

$$E_{\text{об}} = \frac{0,1 \cdot V_{\text{NaOH}}}{m_{\text{с}}},$$

где V_{NaOH} — объем раствора 0,1 н. NaOH, использованного в процессе титрования; $m_{\text{с}}$ — масса сухой мембраны в H^+ -форме.

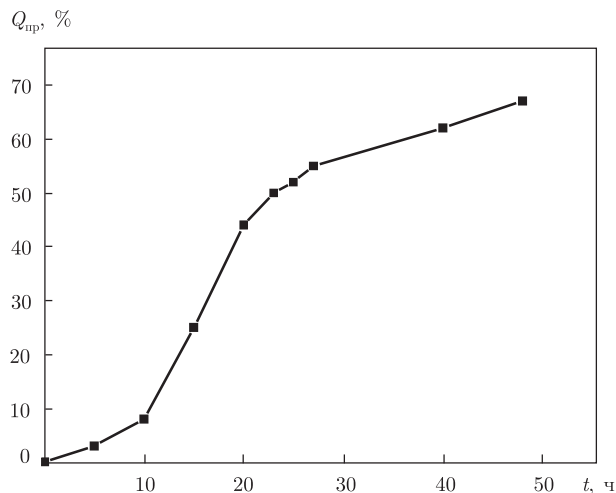


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции прививочной сополимеризации мономеров АК и НСС на степень “прививки”.

Здесь и на рис. 2: поглощенная доза 40 кГр; температура реакции 50 °С

Результаты и их обсуждение. Важными характеристиками сульфокислотных мембран являются влагоемкость и обменная емкость. В работе решалась задача определения влияния экспериментальных условий на эти параметры. Как и другие исследователи, проводившие радиационно-химическую прививочную сополимеризацию НСС на полимерную подложку [5, 6], мы не смогли осуществить “прививку” НСС из водного раствора этого мономера. Однако сополимеризация НСС из общего с АК раствора была успешно проведена.

Соотношение мономеров в растворе имеет решающее значение на степень прививочной сополимеризации двух мономеров. Ранее нами было показано [8, 9], что эквимолярное соотношение АК и НСС мономеров в прививающем растворе (1 моль/л АК : 1 моль/л НСС в 1 л) является оптимальным для получения композитов с высокими степенями “прививки” НСС на основе полипропилена. Проводя сополимеризацию при эквимолярном соотношении мономеров АК и НСС в растворе на ФПП, степень “прививки” реакции после 40 ч (температура реакции 50 °С, поглощенная доза 40 кГр) достигала 52% (рис. 1). Однако уже после 10–15 ч реакции наблюдалось сильное увеличение вязкости реакционного раствора, связанное с гомополимеризацией и сополимеризацией мономеров в растворе. Более высокое значение $Q_{пр}$ (62%) получено при уменьшении содержания НСС в растворе (АК : НСС = 1,25 : 0,75 моль · л⁻¹). Хотя процесс сополимеризации и гомополимеризации также наблюдался, но существенное увеличение вязкости раствора происходило на последних стадиях прививочного процесса (после 25–30 ч). Поэтому все последующие эксперименты проводились при соотношении мономеров АК : НСС = 1,20 : 0,75 моль · л⁻¹.

Изменение степени “прививки” от времени сополимеризации при 50 °С показано на рис. 1. Прививочная кривая состоит из нескольких отрезков и похожа на кинетические кривые сополимеризации АК + НСС из водных растворов мономеров на нетканый ПП, представленные в публикации [8], где было сделано предположение, что такой вид кинетической кривой отражает стадийный характер процесса сополимеризации АК и НСС мономеров. Анализ ИК-спектров образцов, соответствующих разным стадиям процесса сополимеризации АК + НСС, привел их к пониманию, что процесс начинается с “прививки” АК. Слой полиакриловой кислоты (ПАК) на поверхности полимерной подложки, полученный в про-

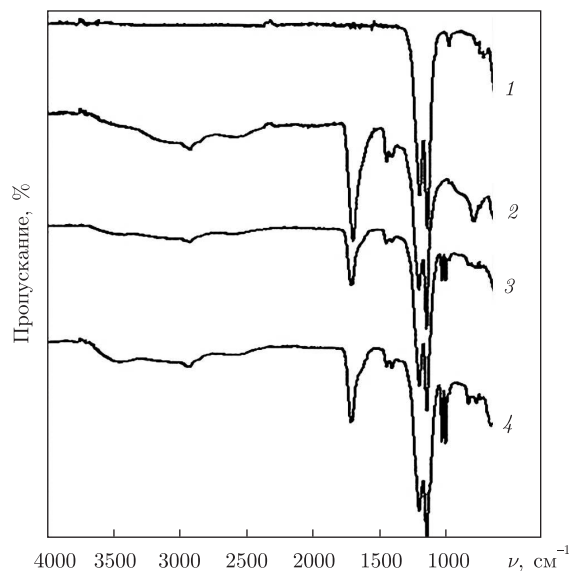


Рис. 2. ИК-спектры исходной фторополимерной пленки (1); ФПП с привитыми цепями ПАК (степень “прививки” ПАК = 19%) (2); ФПП со степенями “прививки” 29% (3) и 74% (4) после реакции прививочной сополимеризации в водном растворе АК + НСС

цессе сополимеризации, улучшает гидрофильные свойства полимерной основы и облегчает диффузию НСС и АК мономеров к внутренним слоям полимера, в результате чего степень прививочной сополимеризации увеличивается [8].

Прививочная сополимеризация НСС из растворов АК + НСС мономеров на подложку ФПП была подтверждена данными ИК спектроскопии (FTIR-ATR). На рис. 2 представлены ИК-спектры немодифицированной ФПП (1), а также ФПП с привитыми цепями ПАК, $Q_{\text{пр}} = 19\%$ (2), ФПП со степенями “прививки” 29% (3) и 74% (4) после реакции прививочной сополимеризации в водном растворе АК + НСС.

В спектре ФПП с привитыми цепями ПАК (спектр 2) наблюдается полоса поглощения карбонильной группы при 1710 см^{-1} и широкая полоса поглощения при $2500\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$, которая может быть отнесена к колебаниям карбоксильной группы АК. Полоса поглощения при 798 см^{-1} может быть отнесена к водородной связи $\text{OH} \cdots \text{O}$ [12].

Спектры 3 и 4 очень похожи на спектры поли(стиролсульфоната) натрия, представленные в статье [13], где отмечены волновые числа характеристичных полос поглощения CCH . Согласно результатам, приведенным в [13], пик 1038 см^{-1} отнесен к колебаниям SO_3 -группы; пик 1010 см^{-1} отражает плоскостные скелетные колебания бензольного кольца; пик 840 см^{-1} относится к внеплоскостным деформационным колебаниям дизаменщенного бензольного кольца в параположении.

Влияние поглощенной дозы (40, 70 и 100 кГр) на степень прививочной сополимеризации двух мономеров на ФПП иллюстрирует рис. 3.

Анализируя прививочные кривые на рисунке, отметим, что с увеличением поглощенной дозы увеличиваются начальная скорость прививочного процесса ($\Delta Q_{\text{пр}}/t$) и значения $Q_{\text{пр}}$ выхода на плато. Так, например, значения $Q_{\text{пр}}$ выхода на плато пленок с поглощенной дозой 40 кГр достигают 70–75%; для пленок с поглощенной дозой 70 кГр эти значения в полтора раза выше; $Q_{\text{пр}}$ пленок с поглощенной дозой 100 кГр не достигают плато при выбранных экспериментальных условиях (даже при $t = 70 \text{ ч}$).

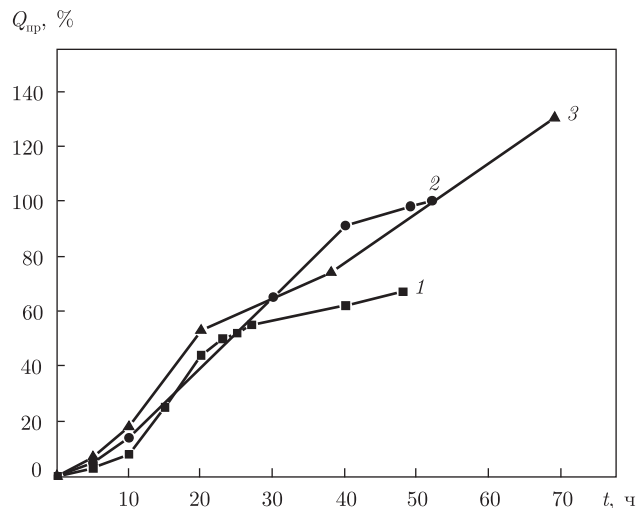


Рис. 3. Влияние поглощенной дозы на степень прививочной сополимеризации мономеров АК и НСС на ФПП.

Поглощенная доза 40 кГр (1), 70 кГр (2), 100 кГр (3); температура реакции 50 °С

Такое влияние поглощенной дозы на прививочный процесс объясняется тем, что с увеличением поглощенной дозы увеличивается число активированных центров, способных инициировать прививочную полимеризацию, что ведет как к увеличению скорости “прививки”, так и к повышению значений $Q_{пр}$ выхода на плато. Однако увеличение поглощенной дозы наряду с увеличением центров прививочной сополимеризации ведет к увеличению центров, инициирующих побочные реакции гомополимеризации и сополимеризации мономеров в растворе. Следствием этих реакций является увеличение вязкости реакционного раствора и уменьшение концентрации мономеров в растворе, особенно в приповерхностных участках, что, в конечном счете, приводит к уменьшению степени прививочной сополимеризации.

В исследованных системах реакция прививочной сополимеризации АК+НСС мономеров на ФПП с поглощенной дозой 100 кГр сопровождалась быстрым увеличением вязкости реакционного раствора уже после нескольких часов реакции (10–12 ч). Увеличение вязкости также наблюдалось и при поглощенной дозе 70 кГр, но на более поздних стадиях процесса.

Следует также напомнить, что важными характеристиками сульфокислотных мембран являются водопоглощение и обменная емкость. Вода необходима для диссоциации сульфокислотных групп и транспорта (или обмена) протонов. Результаты исследования отражены на рис. 4 и свидетельствуют, что влагоемкость практически линейно увеличивается с увеличением степени прививочной сополимеризации мономеров вследствие увеличения гидрофильности мембраны.

В результате радиационно-прививочной сополимеризации мономеров АК и НСС на ФПП была синтезирована бифункциональная мембрана, содержащая как сульфонатные (сильнокислотные), так и карбоксильные (слабокислотные) группы.

Количество обменных протонов, принадлежащих сульфокислотным группам, было определено методом обратного титрования в насыщенном растворе NaCl. $E_{об}$ (или плотность сульфонатных групп) синтезированных мембран со средними значениями плотности “прививки” (40–140%) варьирует от 0,6 до 1,2 мг-экв/г (рис. 4). Эти значения сопоставимы или даже выше $E_{об}$, полученных при радиационно-индуцированной прививочной сополи-

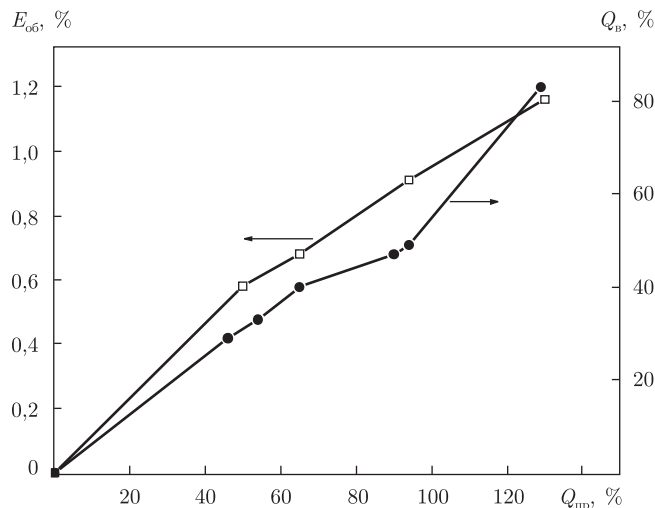


Рис. 4. Зависимость обменной емкости и влагоемкости сульфокислотных мембран от степени прививочной сополимеризации мономеров АК и НСС на ФПП

меризации НСС из водных растворов АК + НСС мономеров на ПВД и ПП [6–9]. Следует отметить также, что $E_{об}$ синтезированных мембран выше, чем у промышленной мембраны Nafion 115 аналогичной толщины (0,9–1,0 мг-экв/г), однако ниже, чем у мембран на основе пленок из фторированного этиленпропилена такой же толщины, полученных путем радиационно-индуцированной прививочной полимеризацией стирола с последующим сульфированием привитых цепей полистирола (1,6–2,6 мг-экв/г, $Q_{пр} = 30–70\%$) [1–3].

Таким образом, в результате радиационно-индуцированной прививочной сополимеризации двух мономеров — АК и НСС — на полимерную пленку из фторированного этиленпропилена были синтезированы мембраны, содержащие сульфокислотные группы. Отметим также, что огромным преимуществом представленного метода получения мембран с сульфокислотными группами является одностадийный процесс синтеза, позволяющий избежать стадию сульфирования.

1. *Nasef M. M., Hegazy E. S. A.* Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – **29**, No 6. – P. 499–561.
2. *Horsfall J. A., Lovell K. V.* Synthesis and characterisation of sulfonic acid-containing ion exchange membranes based on hydrocarbon and fluorocarbon polymers // *Europ. Polym. J.* – 2002. – **38**, No 8. – P. 1671–1682.
3. *Gürsel S. A., Gubler L., Gupta B., Scherer G. G.* Radiation Grafted Membranes // *Adv. Polym. Sci.* – 2008. – **215**. – P. 157–217.
4. *Kim B. N., Lee D. H., Lee S. W., Han D. H.* Improvement of polymer electrolyte membrane by radiation-induced grafting of styrene onto FEP film with subsequent sulfonation // *Korean J. Chem. Eng.* – 2008. – **25**, No 5. – P. 1212–1220.
5. *Shkolnik S., Behar D.* Radiation-induced grafting of sulfonates on polyethylene // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1982. – **27**, No 6. – P. 2189–2196.
6. *Reddy P. R. S., Agathian G., Kumar A.* Preparation of strong acid cation-exchange membrane using radiation-induced graft polymerization // *Radiat. Phys. Chem.* – 2005. – **73**, No 3. – P. 169–174.
7. *Zu J., Wu M., Fu H., Yao S.* Cation-exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of monomers onto HDPE // *Ibid.* – 2005. – **72**, No 6. – P. 759–764.
8. *Lee S. W., Bondar Y., Han D. H.* Synthesis of polypropylene fabric with sulfonate groups // *Ibid.* – 2008. – **77**, No 4. – P. 503–510.

9. Бондарь Ю. В., Лу С. В. Синтез хемиактивных полимерных волокон, несущих сульфонатные и карбоксильные группы // Журн. прикл. химии. – 2007. – **80**, № 11. – P. 1894–1898.
10. Li D., Chen J., Zhai M. et al. Hydrocarbon protonconductive membranes prepared by radiation-grafting of styrenesulfonate onto aromatic polyamide films // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. – 2009. – **267B**, No 1. – P. 103–107.
11. Nasef M. M., Saidi H., Dahlan K. Z. M. Single-step radiation induced grafting for preparation of proton exchange membranes for fuel cell // J. Membr. Sci. – 2009. – **339**, No 1/2. – P. 115–119.
12. Dubibsky S., Grader G. S., Shter G. E., Silverstein M. S. Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate // Polym. Degrad. Stab. – 2004. – **86**, No 1. – P. 171–178.
13. Yang J. C., Jablonsky V. J., Mays J. W. NMR and FT-IR studies of sulfonated styrene-based homopolymers and copolymers // Polymer. – 2002. – **43**, No 19. – P. 5125–5132.

Институт геохимии окружающей среды

НАН Украины и МЧС Украины, Киев

Еунгнамский университет, Генгсан, Южная Корея

Поступило в редакцию 10.02.2010

Yu. V. Bondar, Han Do Hung

Radiation-chemical synthesis of a fluorinated polymer membrane with sulfonic acid groups

Sulfonic acid proton exchange membranes based on a poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) film are synthesized through the graft copolymerization of sodium styrenesulfonate and acrylic acid monomers from binary monomer aqueous solutions. The effects of the main polymerization parameters on the degree of grafting are studied.