

<http://pmse.scu.edu.cn>

CuCl催化原子转移自由基活性聚合反应 合成碳氟骨架均相阳离子交换膜

王国栋¹, 李钲¹, 陈日耀¹, 黄雪红², 杨宇³, 陈晓¹, 金延超¹

(1. 福建师范大学 环境与资源学院 碳中和现代产业学院, 福建 福州 350117; 2. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350117;
3. 福建省红庙岭海峡环保有限公司, 福建 福州 350014)

摘要:文中利用原子转移自由基活性聚合反应(ATRP)将苯乙烯磺酸钠(PSSA)均匀接枝在聚三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物(P(VDF-co-CTFE))上,制备了一种碳氟骨架的均相阳离子交换膜——P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA膜。采用傅里叶变换红外光谱、X射线能谱分析、X射线衍射、扫描电镜、热重分析、接触角测量等手段对在不同反应温度、反应时间、催化剂与配体摩尔质量比条件下制备的P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA进行表征。结果表明,苯乙烯磺酸钠成功接枝在碳氟主链结构上,所制备的阳离子交换膜具有良好的热稳定性和力学性能。扫描电镜显示阳离子膜表面的相分离形态;在130 °C反应7 h制得的阳离子膜的吸水率为80.02%,膨胀率为8.89%,离子交换容量达4.54 mmol/g,电导率为0.50 mS/cm。文中制备的阳离子交换膜在高盐废水处理方面具有应用前景。

关键词: 聚(偏氟乙烯-三氟氯乙烯);均相;阳离子交换膜;原子转移自由基活性聚合反应

中图分类号: TQ425.23*6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2024)12-0001-09

阳离子交换膜表面含有丰富的阴离子官能团,如磺酸基团,由于唐南排斥效应,阳离子可选择性透过,与阴离子膜交错排列组成渗析装置,可借助浓度差或者电场作用实现高效的选择性离子分离^[1],常用于新能源燃料电池^[2]、双极膜电渗析^[3]、渗透^[4]、反渗透工艺^[5]等领域。壳聚糖(CS)、羧甲基纤维素(CMC)等是常见的制备阳离子交换膜的膜材料。然而天然高分子膜通常存在易溶胀、热稳定性差等问题。合成高分子如聚苯乙烯(PS)、聚芳醚酮(PAEK)、聚砜(PSF)、聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物等表现出更好的酸碱稳定性和力学性能,尤其是以C—F作为主链结构的Nafion 117、Fumasep等广泛应用的商业膜。然而Nafion 117价格昂贵,制约了其应用,开发高性能、低成本的阳离子膜具有重要意义。

活性自由基聚合具有聚合物分子量大小可控、

分子量分布窄、适用多种结构的聚合物聚合等优点,主要包括可逆加成-断裂转移聚合(RAFT)、稳定/氮氧介导自由基聚合(SERP/MNP)、引发转移终止剂法及原子转移自由基聚合(ATRP)等方法。其中ATRP反应,具有反应条件温和、适用单体种类多样等优点,其以过渡金属为催化剂,有机卤代烷为引发剂,具有金属络合性能的配体,在特定条件下平衡金属络合物、卤原子及自由基的原子转移过程实现自由基活化状态和休眠状态的可逆转换(Fig.1),在高分子材料合成中应用广泛。

聚三氟氯乙烯(PCTFE)的主链碳结构被F, Cl原子包覆,使其具有较强的化学稳定性,热稳定温度可达250 °C。用氯原子取代PTFE中的F原子形成PCTFE可进一步提高稳定性^[6]。利用共聚制备P(VDF-co-CTFE)可克服PCTFE结晶导致脆性大

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0226

收稿日期: 2023-12-05

基金项目: 福建省科技厅引导性项目(2021Y0009, 2024Y0005)

通讯联系人: 陈晓, 主要从事高分子材料合成研究, E-mail: chenxiao@fjnu.edu.cn;

金延超, 主要从事聚合物荷电膜材料的设计与应用研究, E-mail: yanchao_jin@fjnu.edu.cn

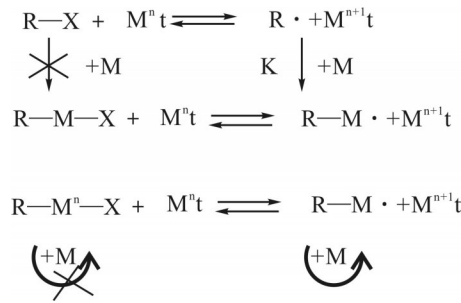


Fig. 1 Reaction mechanisms of ATRP

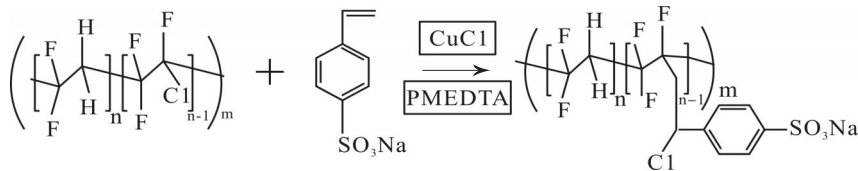


Fig. 2 Reaction structural formula for the synthesis of P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA

的问题。Park 等^[7]利用 ATRP 反应“一锅法”制得 P(VDF-co-CTFE)与聚(2-乙烯吡啶)的接枝共聚物(P(VDF-co-CTFE)-g-P2 VP),并与 P(VDF-co-CTFE)共混形成具有多孔结构的共混膜,表现出高渗透性、化学稳定性和热稳定性,P(VDF-co-CTFE)是制备功能膜的理想基质材料。

本文借鉴 Nafion 膜将碳氟骨架 P(VDF-co-CTFE)作为阳离子交换膜的支撑材料,以增强膜的力学性能和化学稳定性,以苯乙烯磺酸钠为单体,采用铜催化的 ATRP“一锅法”进行阳离子膜的磺酸功能化,简化了离子膜的制备过程,合成的 P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子交换膜成功将磺酸基团接枝到碳氟主链的侧端实现功能化,采用 FT-IR、扫描电镜、热重分析等对所制备的阳离子交换膜进行了详细的表征,研究了其离子交换性能及力学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚氯三氟乙烯-偏氟乙烯共聚物(P(VDF-co-CTFE)):分析纯,氟含量 25%,阿拉丁试剂;苯乙烯磺酸钠($C_8H_7O_3SNa$, 90%)、氯化亚铜($CuCl$, 分析纯, 97%)、五甲基二乙烯三胺(PMEDTA, 98%)、N-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯);麦克林试剂;实验使用去离子水;透析袋:截留分子量为 $(8\sim 14) \times 10^3$ 。

傅里叶变换红外光谱仪: NICOLET IS10, 赛默

飞世尔科技(中国)公司;电化学工作站: Ivium-N-stat, 荷兰 Ivium 公司;扫描电子显微镜: Regulus 8100, 日本 HITACHI 公司;X 射线粉末衍射仪: D8 ADVANVE Bruker, 德国布鲁克公司;热重分析仪: TGA Q50, 沃特斯中国有限公司;接触角测试仪: OCA15EC, 德国 Date Physics;微机控制电子拉力试验机: CMT4101, 深圳市新三思材料检测有限公司。

1.2 P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子交换膜的合成

将 4.0 g P(VDF-co-CTFE)和 3.5 g PSSA 分别用 50 mL NMP 充分溶解后加入到三颈烧瓶中得到混合均匀的溶液,通氮气去除体系中的氧,按一定摩尔比加入氯化亚铜催化剂和 PMEDTA 配体;然后在油浴温度条件下进行反应,室温冷却中止反应,将所制得的膜液加入到透析袋中,浸入到去离子水中,多次水洗至蓝色消失以分离未反应的单体和氯化亚铜(透析过程中由于聚合物包埋裹附并不能完全去除杂质,利用透析可减少这种影响),采用流延法烘干成膜。反应过程如图 2 所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 吸水率和溶胀度测定:取不同反应条件下得到的阳离子交换膜在 80 °C 烘箱烘干至恒量后,精确称量并记录质量为 W_1 ,取 3 组平行,将膜置于去离子水中 24 h 后饱和达到平衡,快速拭去表面水分后精确称量,记录为 W_2 ,利用式(1)得到阳离子膜的

吸水率

$$\text{Water uptake} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \quad (1)$$

采用如下方法测量阳离子膜的溶胀度^[8]。将干燥阳离子膜裁剪成 $S=20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的正方形,将膜置于去离子水中24 h完全溶胀后,测量膜的边长,膜的面积为 S_1 ,阳离子膜的溶胀度可表示为式(2)

$$SW = \frac{S_1 - S}{S} \quad (2)$$

1.3.2 离子交换容量测定:将阳离子交换膜于烘箱中烘干,精确称量,膜的质量为 W ,再将其浸入 2 mol/L HCl溶液中彻底酸化,取出后用去离子水清洗至中性,再将洗涤后的阳离子膜烘干至恒量,在浓度 $N_{\text{NaOH}}=0.1\text{ mol/L}$ 的碱液中浸泡24 h,用浓度 $N_{\text{HCl}}=0.1\text{ mol/L}$ HCl标准溶液反滴定所消耗的碱,阳离子膜的离子交换容量计算公式如式(3)所示

$$\text{IEC} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}}{W} \quad (3)$$

1.3.3 电导率测定:如Fig.4所示,将阳离子交换膜置于2个H型电解槽之间,采用三电极体系进行阻抗-频率扫描得到Nyquist曲线,并对Nyquist曲线进行等效电路拟合。如Fig.3所示,用串联电阻和并联电阻表示溶液电阻和膜的电阻;工作电极和辅助电极之间的距离为 L (单位cm),设置交流幅值为 10 mV ,初始频率 10^5 Hz ,终止频率 0.01 Hz ,取 1 kHz 处的阻抗值(R ,单位为 Ω),测量不加隔膜时电解质溶液的阻抗值(R_0)为空白对照,利用式(4)和式(5)计算得到阳离子膜的电导率(c),

$$\rho = \frac{(R - R_0) \times S}{L} \quad (4)$$

$$c = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

红外谱图如Fig.6所示。P(VDF-co-CTFE)在 1430 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰,其中 1430 cm^{-1} 是由 $-\text{CH}_2$ 的变形振动引起的, 1215 cm^{-1} 归属于 $-\text{CF}_2$ 的反对称和对称振动, 800 cm^{-1} 是VDF中的结晶相的特征峰^[10]。接枝后的膜在 1124 cm^{-1} , 1036 cm^{-1} 和 1009 cm^{-1} 处出现新峰,分别对应于接枝到膜上的PSSA中的苯环和磺酸基团的伸缩振动^[11],随着反应时间的延长,磺酸基团的特征峰逐渐增强。因此,对苯乙烯磺酸钠成功接枝在碳氟

主链上,反应时间越长,磺酸基团接枝率越高。

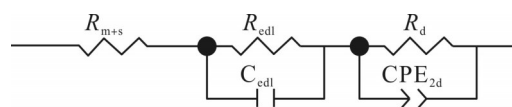


Fig. 3 Equivalent circuit of cationic membrane for EIS fitting^[9]
 R_{m+s} represents double electric layer resistance; parallel constant phase element represents film diffusion boundary layer resistance

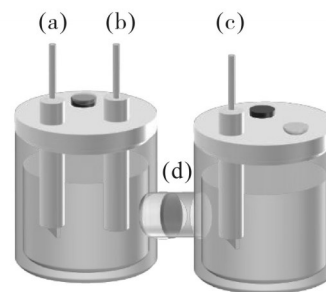


Fig. 4 Device for measuring anode film of H-type electrolytic cell: (a) auxiliary electrode; (b) silver/silver chloride reference electrode; (c) working electrode; (d) cation exchange membrane

1.3.4 拉伸性能测试:采用微机控制电子拉力试验机测量膜的力学性能,根据国标GB-1040/T-2006确定测试条件,拉伸速率为 1 mm/min 。

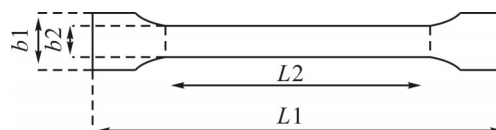


Fig. 5 Tensile test specimen

1.3.5 红外分析:采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征接枝前后阳离子膜官能键的变化。使用ATR附件将膜置于样品台上旋紧旋钮,波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,测定对应化学键位置峰。

1.3.6 扫描电镜分析:将膜裁剪成小块,使用导电胶粘到平面和截面样品台上,经过2次铂金属喷金操作后进行表面和横截面形貌测试,同时进行能谱扫描(EDS)元素分布情况。

1.3.7 热重分析:将不同反应时间得到的阳离子膜进行热重分析(TG),通过不同温度阶段质量的变化表征其热稳定性,提前将膜样品置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中过夜烘干水分,设置升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$,温度范围为 $50\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$,通入氮气速率为 50 mL/min 。

1.3.8 接触角测试:将不同反应时间得到的阳离子膜置于水相接触角测量仪上进行滴定接触测试,膜与水滴接触 5 s 后进行影像捕捉,取左右接触角平均值。

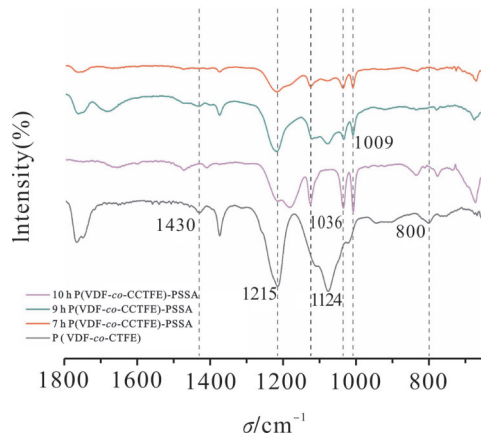


Fig. 6 FT-IR spectra of P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA

2 结果与讨论

2.1 阳离子交换膜表面官能团表征

红外谱图如图 6 所示。P(VDF-co-CTFE) 在 1430 cm^{-1} 、 1215 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰，其中 1430 cm^{-1} 是由 $-\text{CH}_2$ 的变形振动引起的， 1215 cm^{-1} 归属于 $-\text{CF}_2$ 的反对称和对称振动， 800 cm^{-1} 是 VDF 中的结晶相的特征峰^[10]。接枝后的膜在 1124 cm^{-1} 、 1036 cm^{-1} 和 1009 cm^{-1} 处出现新峰，分别对应于接枝到膜上的 PSSA 中的苯环和磺酸基团的伸缩振动^[11]，随着反应时间的延长，磺酸基团的特征峰逐渐增强。因此，对苯乙烯磺酸钠成功接枝在碳氟

主链上，反应时间越长，磺酸基团接枝率越高。

2.2 阳离子交换膜表面形貌表征

由 EDS 图像可知，未接枝的基膜材料中不含 S、O 元素，通过 ATRP 反应制得的阳离子膜表面含有丰富的、分布均匀的 S、O 元素，进一步说明磺酸基团成功接枝到了基膜上。阳离子交换膜横截面上均匀分布着许多细小颗粒，这是由磺酸基团与未反应的 P(VDF-co-CTFE) 通过亲水-疏水相互作用聚集形成的离子簇，产生离子通道^[12]。因此，苯乙烯磺酸基团的成功接枝也改善了 P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 膜的离子结构。

2.3 阳离子交换膜吸水率和溶胀度分析

吸水率、溶胀度是表征阳离子膜的重要指标。在 P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子膜中主要是由磺酸基团发挥吸水作用，研究膜的吸水率变化可以间接反映磺酸基团的接枝程度。磺酸基团接枝量小，不能实现高效的离子键交换，膜电阻大。磺酸基接枝量过大，膜材料吸水率高，会导致其溶胀度增加，尺寸形态发生改变，力学性能劣化。

如图 8(a) 所示，P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子交换膜的吸水率随反应时间延长逐渐增大，这是因为磺酸基具有较强的亲水性，随着反应时间的延长，更多的苯乙烯磺酸基团接枝在 Cl 位点，亲水基团

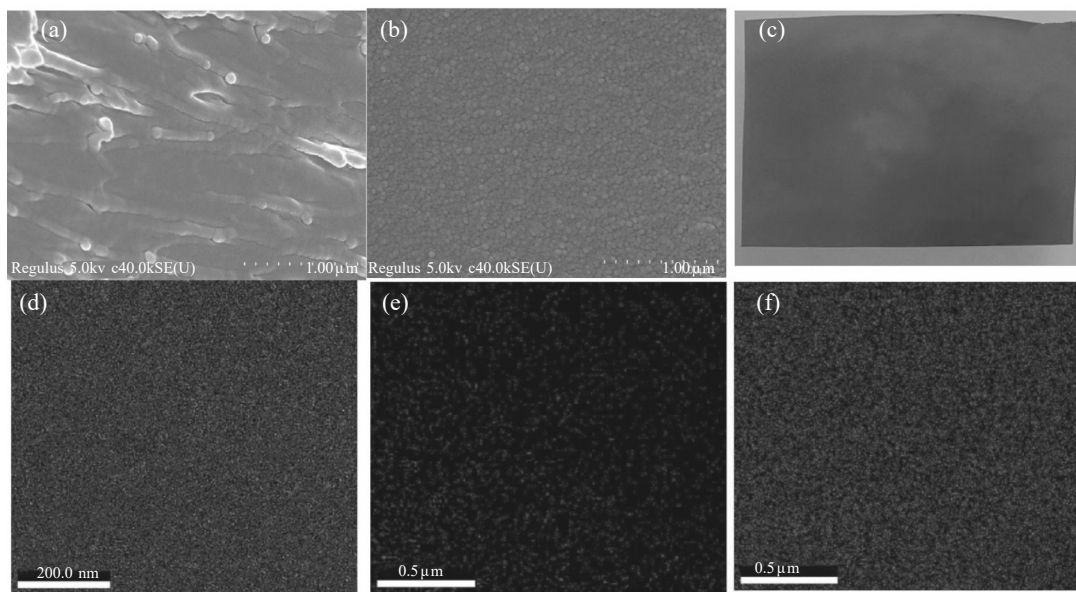


Fig. 7 Scanning electron microscopy, EDS images and physical pictures

(a): P(VDF-co-CTFE) cross-section; (b): cationic membrane cross-section; (c): physical image of cationic membrane; (d): EDS elemental distribution of cationic membrane; (e): S elemental distribution of cationic membrane; (f): O elemental distribution of cationic membrane

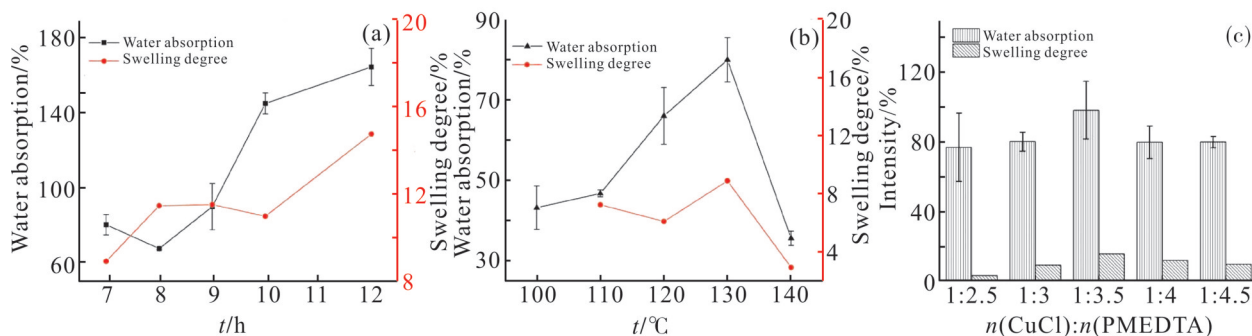


Fig. 8 Effect of (a) reaction time, (b) temperature and (c) molae ratio of CuCl to PMEDTA on the water absorption and swelling of cationic membranes

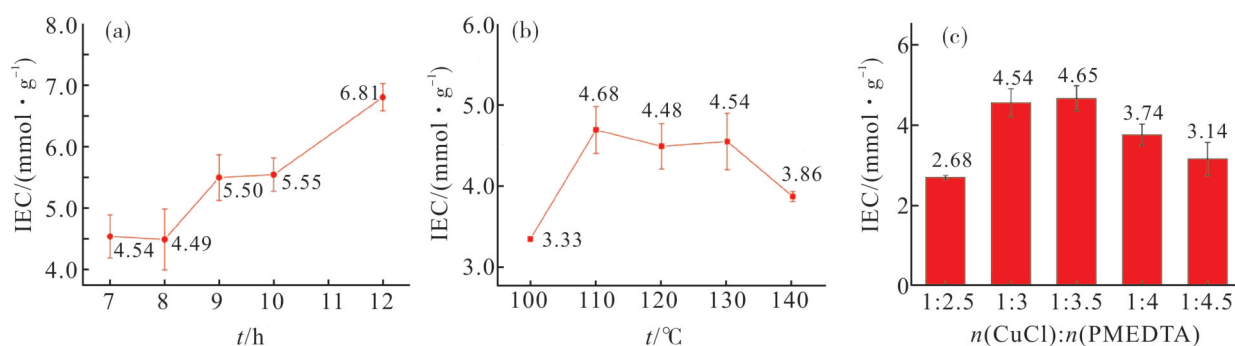


Fig. 9 Effect of (a) reaction time, (b) temperature and (c) molae ratio of CuCl to PMEDTA on IEC of cation membranes

增加。接枝反应7~8 h,所制备的膜材料的吸水率较低;随着反应时间延长,膜材料的吸水率大幅提升,反应时间较短时接枝的磺酸基团数量较少,邻近侧链基团未能形成离子簇。随着反应进行,磺酸基团接枝密度逐渐增大,链段间通过离子键形成离子簇,有利于吸附水分子。阳离子膜的溶胀度与吸水率呈正相关,由于P(VDF-co-CTFE)主链碳氟结构良好的稳定性,即使在反应12 h吸水率达164%时,膜材料的溶胀度仅为15%。

如 Fig.8(b)所示,反应温度为130 °C时,阳离子交换膜的吸水率达80%左右,在反应温度140 °C所得阳离子膜的吸水率下降至约30%。这可能是由于反应温度提高促进了 ATRP 反应的进行,较高的温度使膜内自由体积增大,分子链运动更容易,有利于反应进行,苯乙烯磺酸的接枝率提高;反应温度过高得到的阳离子膜的吸水率下降,一方面可能由于较高的温度导致催化剂失活,ATRP 链转移产生副反应,另一方面高温反应容易导致凝胶化,交联度提高,自由体积下降^[13]。

随 PMEDTA 的用量增大,阳离子交换膜的

吸水率逐渐增大,如 Fig.8(c) 所示,当 $n(\text{CuCl}):n(\text{PMEDTA})=1:3.5$ 时,膜的吸水率增加至约90%,继续增加 PMEDTA 的量,阳离子膜的吸水率开始降低,这是由于 CuCl 和 PMEDTA 会在 NMP 溶液中形成 $[\text{Cu}(\text{PMDETA})\text{Cl}]$ 络合物或以 $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]^+\text{Cl}^-$ 形式存在,在 CuCl 和 PMEDTA 摩尔比比较小时会形成 $[\text{Cu}(\text{PMDETA})]^+[\text{CuCl}_2]^-$ 结构导致参与反应的催化剂减少,接枝率下降,而 PMEDTA 配体的增多也会导致链转移产生均聚物,影响 ATRP 进程^[14]。

2.4 制备条件对阳离子交换膜离子交换容量的影响

制备条件对膜离子交换容量的影响如图9所示。P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 离子膜中的功能基团为磺酸基,是影响离子膜离子交换容量的主要因素。延长反应时间可提高苯乙烯磺酸钠在 Cl 位点的接枝量,P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子交换膜的离子交换容量随着反应时间延长逐渐增大。提高反应温度,阳离子膜的离子交换容量呈先增大后减小趋势。增大 PMEDTA 投量,阳离子交换膜的离子交换容量先增加至4.65 mmol/g,然后开始下降,与 Fig.8 (c)中磺酸基团接枝率对吸水率影响的变化趋势一致。

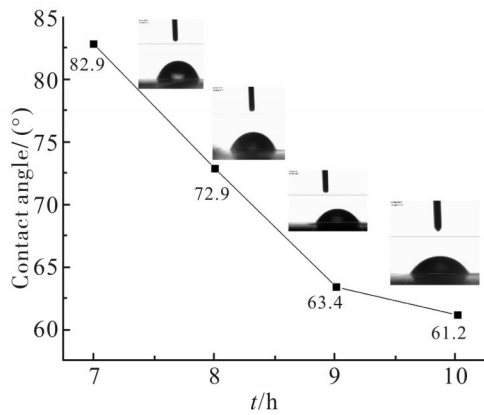


Fig. 10 Effect of reaction time on the contact angle of the cationic membrane

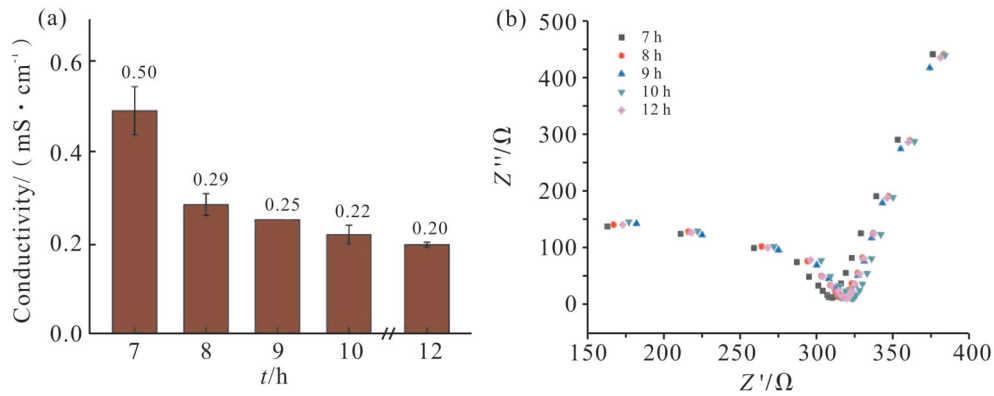


Fig. 11 (a)Nyquist curve and (b)conductivity change curves of cationic membrane at different reaction time

率逐渐下降,电导率的变化是反应交联度和质子传输通道的离子位点数量竞争的结果^[14],反应时间越长,膜接枝导致的空间体积的增加带来的影响大于离子位点数,这一点也可以从离子交换容量随时间的变化和吸水率随时间变化趋势得到印证。

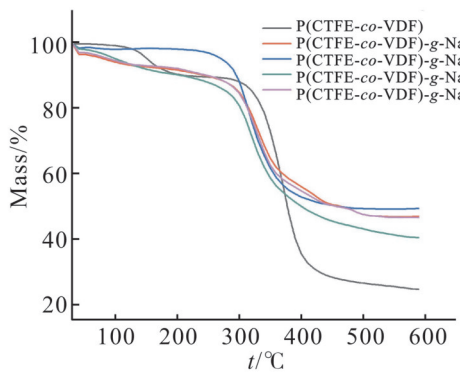


Fig. 12 Thermogravimetric curves of P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA cationic membranes under different reaction time conditions

2.5 P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子交换膜的亲水性

如Fig.10所示,随着反应时间的延长,阳离子膜的接触角逐渐减小,表明其亲水性逐渐增强,这是因为延长反应时间可提高磺酸基团接枝量,提高其亲水性。

2.6 P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子交换膜的导电性能分析

如Fig.11所示,不同反应时间条件下制备的阳离子膜的Nyquist曲线均在高频区域表现为弧形曲线,低频区表现出线性曲线,随接枝率的增大,电导

2.7 P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子交换膜的热重分析

P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子膜的热重分解如Fig.12所示。聚偏氟三氯乙烯-偏氟乙烯共聚物及阳离子膜在300℃以下相对稳定,质量损失在10%以内,碳氟主链结构赋予了阳离子膜耐热稳定性。P(VDF-co-CTFE)在450~500℃发生热裂解,阳离子膜的热裂解过程分为2个阶段,第1阶段(100~300℃)失重是磺酸基团吸附的水分子脱附和磺酸基团分解;第2阶段出现在温度高于300℃,为-SO₃H分解及主链结构热裂解^[15],阳离子膜相比较于大分子引发剂热解完成后质量百分比高,这归因于无机催化剂、配体的残余对碳氟主链起到一定遮蔽保护作用使其不能热解完全。由TGA曲线可知,接枝磺酸基团的阳离子膜较P(VDF-co-CTFE)热解拐点降低了50℃左右,这是由于苯乙烯磺酸基团接枝到碳氟主

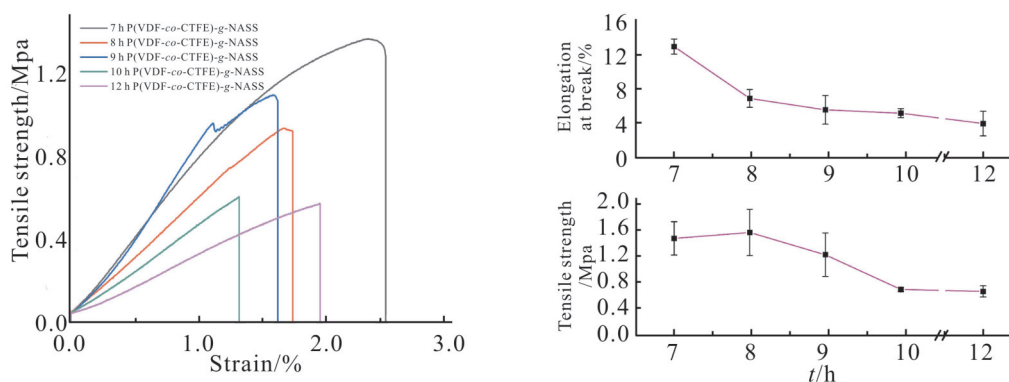


Fig. 13 Tensile strength and elongation at break of P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA cationic membrane at different reaction time

Tab. 1 Comparison of physical and chemical properties of different cationic membranes

Sample	Water absorption/%	SW/%	IEC / $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	Conductivity / $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	Tensile strength /MPa	Ref
P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA	80.02	8.89	4.54	0.50×10^{-3}	1.4	
Nafion117	21		0.70	0.075	14.8 ^[17]	[23]
CEM-X	11.62~36.64	3.42~8.40	2.0~2.5		30.15~16.3	[17]
PVA-boronic acid copolymers	122.1~194.4		0.79~1.17		40.7~49.9	[18]
sPES-40	12.54		1.44	0.0591	61.15	[19]
CSM/PMAA	2.7~34.8	72.7~170	1.98~3.12		21.5~29	[20]
PVA/BFC-70	40.35		1.30	0.0367		[21]
SPPO-PVA	33~61	92~181	1.22~1.43	0.0173~0.0369	12.5~13.3	[22]

链,降低了主链的结构有序性,导致热稳定性下降。

2.8 P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA 阳离子交换膜的力学性能

湿润状态下测量P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA阳离子膜拉伸强度和断裂伸长率如图13所示,反应7 h所制备阳离子膜的拉伸强度为1.4 MPa,随着反应时间延长,膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低。这是因为苯乙烯磺酸基团接枝在P(VDF-co-CTFE),改变了主链结构引起拉伸强度发生变化,随反应时间延长,单体接枝率提升,吸水率、溶胀度增大导致聚合物链的弛豫使得力学性能下降^[16]。

如Tab.1所示,将本文在130 °C反应7 h,催化剂与配体比为1:3所得的P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA阳离子膜与Nafion 117等其他阳离子交换膜各项理化性质进行对比,可知所制得的阳离子膜的离子交换容量较高,溶胀度低,虽然力学性能略低于其他阳离子膜,但可满足电渗析工作强度的要求。

3 结论

本文以CuCl为催化剂、PMEDTA为配体,通过ATRP法制备了P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA阳离子交换膜,结果表明,在反应温度130 °C,催化剂配体比为1:3,反应7 h所制得的P(VDF-co-CTFE)-g-PSSA阳离子交换膜的吸水率为80.02%,吸水膨胀率为8.89%,离子交换容量达4.54 mmol/g,电导率为0.50 mS/cm。采用FT-IR,EDS,XRD,SEM等方法表征了其结构和形态,结果表明,苯乙烯磺酸基团均匀接枝在碳氟骨架的侧链上,膜材料为非晶态结构,呈相分离结构,有利于离子传输;热重分析表明,该阳离子膜在300 °C仍可保持一定的稳定性,阳离子交换膜仍保持良好的拉伸性能,可满足其在电渗析中的应用要求。

参考文献:

- [1] Wang W, Zhang Y, Yang X, et al. Monovalent cation exchange

- membranes with janus charged structure for ion separation [J]. *Engineering*, 2022, 25:204-213.
- [2] Somrani A, Shabani M, Mohamed Z, *et al.* Transforming an end-of-life reverse osmosis membrane in a cationic exchange membrane and its application in a fungal microbial fuel cell [J]. *Ionics*, 2021, 27: 3169-3184.
- [3] Eswaraswamy B, Mandal P, Goel P, *et al.* Heterogenous bipolar membrane with amino methyl phosphonic acid functionalized cation exchange layer and montmorillonite nanoclay based interfacial layer[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 12: 100406.
- [4] Zhang J, Cui X, Yang F, *et al.* Hybrid cation exchange membranes with lithium ion-sieves for highly enhanced Li^+ permeation and permselectivity[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304: 1800567.
- [5] Yang Z, Saeki D, Takagi R, *et al.* Improved anti-biofouling performance of polyamide reverse osmosis membranes modified with a polyampholyte with effective carboxyl anion and quaternary ammonium cation ratio[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 595: 117529.
- [6] Zou J, Zhang M, Huang M, *et al.* Structure, properties, and modification of polytrifluoroethylene: a review[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 9: 824155.
- [7] Park B J, Kim N U, Ryu D Y, *et al.* P(VDF-co-CTFE)-g-P2VP amphiphilic graft copolymers: synthesis, structure, and permeation properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30: 2707-2720.
- [8] Xu Y, Yu S, Peng G, *et al.* Novel crosslinked brominated polyphenylene oxide composite nanofiltration membranes with organic solvent permeability and swelling property[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118784.
- [9] Zhang W, Ma J, Wang P, *et al.* Investigations on the interfacial capacitance and the diffusion boundary layer thickness of ion exchange membrane using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 502: 37-47.
- [10] Sawant S R, Kalla S, Murthy Z V P. Enhanced properties of the PVDF membrane with carboxylated MWCNT and sodium alginate for membrane distillation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 109259.
- [11] Koh J H, Kim Y W, Park J T, *et al.* Nanofiltration membranes based on poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)-graft-poly(styrene sulfonic acid) [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 19: 1643-1648.
- [12] 黄雪红, 宋勋, 谢文梅, 等. ATRP法制备侧链型聚醚醚酮阴离子交换膜[J]. *高分子学报*, 2014(9): 1212-1218.
- Huang X H, Song X, Xie W M, *et al.* Synthesis and properties of side-chain-type PEEK-g-DMAEMA anion exchange membranes via ATRP[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014(9): 1212-1218.
- [13] Seo J A, Kim Y W, Roh D K, *et al.* Proton conducting grafted/crosslinked membranes prepared from poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) copolymer[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22: 1434-1441.
- [14] 章莉娟, 陈锐毫, 蓝荣肇, 等. ATRP法合成两性性聚乙二醇-聚丙烯酸叔丁酯嵌段共聚物[J]. *高校化学工程学报*, 2011, 25(5): 781-786.
- Zhang L J, Chen R H, Lan R Z, *et al.* Synthesis of amphiphilic diblock copolymer mPEG-b-PtBA via atom transfer radical polymerization[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2011, 25(5): 781-786.
- [15] Zhu J, Guo N, Zhang Y, *et al.* Preparation and characterization of negatively charged PES nanofiltration membrane by blending with halloysite nanotubes grafted with poly(sodium 4-styrenesulfonate) via surface-initiated ATRP[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 465: 91-99.
- [16] Roh D K, Ahn S H, Seo J A, *et al.* Synthesis and characterization of grafted/crosslinked proton conducting membranes based on amphiphilic PVDF copolymer[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48: 1110-1117.
- [17] Zhao X, Liu L, Zhang X, *et al.* Preparation of high-performance semihomogeneous cation exchange membranes for electro dialysis via solvent-free polyethylene particle-confined monomer polymerization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62: 5945-5953.
- [18] Liu D, Wang C, Miao J, *et al.* Composite cationic exchange membranes prepared from polyvinyl alcohol (PVA) and boronic acid copolymers for alkaline diffusion dialysis[J]. *Materials*, 2018, 11: 1354.
- [19] Klaysom C, Ladewig B P, Lu G Q M. Preparation and characterization of sulfonated polyethersulfone for cation-exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011,

- 368: 48-53.
- [20] Chong F, Wang C, Miao J, *et al.* Preparation and properties of cation- exchange membranes based on commercial chlorosulfonated polyethylene (CSM) for diffusion dialysis[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 78: 561-565.
- [21] Thakur A K, Pandey R P, Shahi V K. Preparation, characterization and thermal degradation studies of bi-functional cation- exchange membranes[J]. Desalination, 2015, 367: 206-215.
- [22] Choi Y J, Lee H S, Hwang T S. Preparation and characteristics of crosslinked SEBS/HIPS cation exchange membrane using epoxidized polybutadiene/divinylbenzene[J]. Polymer(Korea), 2009, 33: 608-614.
- [23] Stenina I A, Yurova P A, Titova T S, *et al.* The influence of poly(3,4 - ethylenedioxythiophene) modification on the transport properties and fuel cell performance of Nafion-117 membranes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138: 50644.

Synthesis of Carbon Fluorine Skeleton Homogeneous Cation Exchange Membrane by CuCl Catalyzed Atom-Transfer Radical Reactive Polymerization Reaction

Guodong Wang¹, Zheng Li¹, Riyao Chen¹, Xuehong Huang², Yu Yang³, Xiao Chen¹, Yanchao Jin¹
(1. College of Environmental and Resource Sciences, College of Carbon Neutral Modern Industry, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China; 2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China; 3. Fujian Hongmiaoling Haixia Environmental Protection Co., Ltd., Fuzhou 350014, China)

ABSTRACT: In this study, a homogeneous cation exchange membrane with fluorocarbon backbone, *i.e.*, P(VDF-*co*-CTFE)-*g*-PSSA membrane, was prepared by uniformly grafting sodium styrenesulfonate (PSSA) onto poly(vinylidene trifluoride-*co*- fluoroethylene) copolymer P (VDF-*co*-CTFE) by atom- transfer radical reactive polymerization (ATRP) reaction. Fourier- transform infrared spectroscopy (FT- IR), X- ray energy spectroscopy (EDS), X- ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and contact angle measurements were used to characterize the P(VDF-*co*-CTFE)-*g*-PSSA prepared at different reaction temperatures, reaction time, and catalyst- to- ligand molar mass ratios. The results show that styrenesulfonic acid groups were successfully grafted on the fluorocarbon backbone structure, and the prepared cation exchange membrane has good thermal stability and mechanical properties. The scanning electron microscopy images show the phase separation morphology on the surface of the cation membrane; the cation membrane prepared by reacting at 130 °C for 7 h has a water absorption of 80.02%, a swelling rate of 8.89%, an ion- exchange capacity of 4.54 mmol/g, and an electrical conductivity of 0.50 mS/cm. The cation exchange membrane prepared in this study has application value in high salt wastewater treatment.

Keywords: poly (vinylidene fluoride trichloroethylene); homogeneous; cation exchange membrane; atom- transfer radical reactive polymerization