

Nghiên cứu cơ chế ghép mạch và sulfo hóa của màng dẫn proton sử dụng trong pin nhiên liệu hydro

Đình Trần Trọng Hiếu^{1,2}, Lâm Hoàng Hảo^{1,2}, Trần Thanh Danh^{1,2}, Trần Hoàng Long^{1,2}, Nguyễn Tiến Cường³, Trần Văn Mẫn^{1,2}, Trương Thị Hồng Loan^{1,2}, Trần Duy Tập^{1,2*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

³Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 14/9/2021; ngày chuyển phản biện 20/9/2021; ngày nhận phản biện 18/10/2021; ngày chấp nhận đăng 22/10/2021

Tóm tắt:

Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) ghép poly(styrene sulfonic acid) màng điện giải polymer (ETFE-PEM) được tổng hợp ghép mạch khơi mào bởi bức xạ gamma từ nguồn ⁶⁰Co thông qua 3 bước: (i) Chiếu xạ, (ii) Ghép polystyrene vào phim ETFE (PS-g-ETFE) và (iii) Sulfo hóa (ETFE-PEM). Cơ chế ghép mạch và sulfo hóa của ETFE-PEM với mức độ ghép 22% và sulfo hóa 93% được nghiên cứu bởi phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³C rắn (solid ¹³C NMR), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM). Các kết quả cho thấy, styrene được ghép vào polymer nền ETFE bằng phản ứng phá vỡ liên kết π được gây ra bởi các gốc tự do và tạo thành chuỗi polystyrene trên bề mặt pha tinh thể. Các styrene vào sau vẫn tiếp tục khuếch tán vào sâu trong màng từ hai mặt do sự chênh lệch gradient nồng độ. Quá trình ghép mạch xảy ra trên cả vị trí C-H và C-F của mạch polymer ETFE nền, nhưng tại vị trí C-F nhiều hơn, trong khi đó các phản ứng sulfo hóa để tạo màng dẫn proton chỉ xảy ra tại vị trí para trên vòng thơm của polystyrene. Các phản ứng phụ, sản phẩm thứ cấp của quá trình ghép và sulfo hóa không được tìm thấy trên các phổ ¹³C NMR, FT-IR thu được, chứng tỏ các quá trình ghép, sulfo hóa đã được kiểm soát tốt.

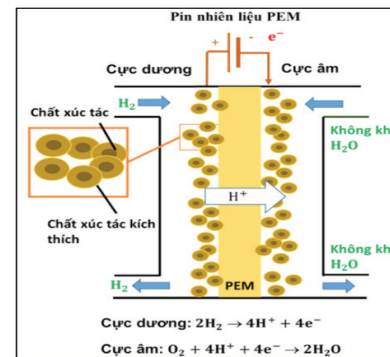
Từ khóa: ETFE, ghép mạch bức xạ, màng dẫn proton, pin nhiên liệu.

Chỉ số phân loại: 1.3

Mở đầu

Pin nhiên liệu màng trao đổi proton sử dụng hydro là thiết bị điện hóa chuyển năng lượng phản ứng hóa học của nhiên liệu hydro tại các điện cực thành năng lượng điện. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu hydro được trình bày ở hình 1. Pin nhiên liệu cho hiệu suất cao nhất (khoảng 65%) khi so với các thiết bị điện hóa như siêu tụ điện, pin sạc... [1] nên phù hợp cho các ứng dụng trong nguồn điện đồng phát cung cấp trong hộ gia đình, các tòa nhà, bệnh viện... Ngoài ra, pin nhiên liệu hydro còn được sử dụng như là nguồn cung cấp điện cho các phương tiện giao thông vận tải, đặc biệt là xe ô tô [2]. Một công bố trên tạp chí quốc tế về năng lượng hydro dự đoán đến năm 2035, xe ô tô chạy bằng pin nhiên liệu hydro trên toàn cầu sẽ chiếm khoảng 20% tổng số phương tiện giao thông và tăng lên đến 60% hoặc cao hơn vào năm 2045 [3].

Thách thức lớn nhất hiện nay để ứng dụng rộng rãi pin nhiên liệu hydro như là một nguồn năng lượng mới vào đời sống là thiết bị này phải có giá thành cạnh tranh cùng với những tính chất của màng dẫn proton (hay màng điện cực polymer - PEM) chẳng hạn như tính dẫn proton, độ bền cơ lý, tính thấm thấu khí thấp, độ bền hóa học và độ bền nhiệt cao... để pin nhiên liệu hoạt động một cách ổn định, lâu dài và hiệu quả. Vật liệu thương mại màng dẫn proton Nafion đang được sử dụng phổ biến nhất cho pin nhiên liệu xe hơi [4]. Tuy nhiên, Nafion đang gặp phải một số hạn chế là tính thấm thấu khí qua màng cao, chỉ hoạt động trong khoảng nhiệt độ tương



Hình 1. Cấu tạo và nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu hydro.

đối thấp (<80°C) và có giá thành cao. Hơn nữa, tại điều kiện hoạt động khô khe hơn (>80°C, độ ẩm RH<50%), tính dẫn proton của Nafion giảm xuống, dẫn đến làm giảm hiệu quả hoạt động của pin [4]. Đó là lý do có rất nhiều nghiên cứu đang triển khai để tìm vật liệu mới thay thế Nafion [5, 6]. Phim ETFE có tính kháng bức xạ và ít bị khâu mạch do bức xạ hơn so với PTFE, dẫn đến tốc độ phản ứng trùng hợp ghép nhanh hơn đáng kể so với PTFE [7]. Do đó, vật liệu màng dẫn proton ETFE-PEM tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch polymer khơi mào bằng bức xạ hạt nhân là một trong những ứng viên tiềm năng trong các vật liệu màng dẫn proton mới đang được nghiên cứu để cạnh tranh với Nafion [8-11].

Phương pháp tổng hợp chiếu xạ ghép mạch khơi mào các phản ứng bằng cách chiếu xạ vật liệu bởi bức xạ hạt nhân nên không cần

*Tác giả liên hệ: Email: tdtap@hcmus.edu.vn

Study on the mechanism of graft polymerization and sulfonation of proton exchange membranes for fuel cell

Tran Trong Hieu Dinh^{1,2}, Hoang Hao Lam^{1,2},
Thanh Danh Tran^{1,2}, Hoang Long Tran^{1,2},
Tien Cuong Nguyen³, Van Man Tran^{1,2},
Thi Hong Loan Truong^{1,2}, Duy Tap Tran^{1,2*}

¹University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh city

²Vietnam National University, Ho Chi Minh city

³University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Received 14 September 2021; accepted 22 October 2021

Abstract:

Poly (styrenesulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) polymer electrolyte membrane (ETFE-PEM) applied for fuel cells was prepared by radiation induced-grafting using gamma-ray from ⁶⁰Co source based on three steps (i) irradiation, (ii) polystyrene-grafted poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (PS-g-ETFE), and (iii) sulfonation (ETFE-PEM). Mechanism of grafting and sulfonation of ETFE-PEM with grafting degree of 22% and sulfonation degree-of 93% was revealed by solid ¹³C nuclear magnetic resonance (solid ¹³C NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The obtained results indicated that the styrene was grafted on the matrix of ETFE polymer by the π bond-breaking reaction which could be attributed to free radicals and formed the polystyrene chain at the surfaces of crystalline phases. The styrene migrated deep into the membrane due to the concentration gradient. The grafting reactions occurred at sites of C-H and C-F in the ETFE backbone but dominantly at the C-F sites while the sulfonation took place at the para position of polystyrene. The signatures related to side (secondary) reactions and by-products were not observed in the spectra indicating that the graft polymerization and sulfonation are well-controlled.

Keywords: ETFE, fuel cell, proton exchange membrane, radiation induced-grafting.

Classification number: 1.3

thêm bất kỳ hóa chất nào và có thể tổng hợp mẫu với quy mô lớn trong thời gian ngắn tại nhiệt độ phòng mà các phương pháp tổng hợp vật lý, hóa học truyền thống khác không thể so sánh [8-11]. Trong các nghiên cứu trước đây, cơ chế ghép mạch bởi monomer styrene vào polymer nền ETFE và sau đó là phản ứng sulfo trên phim đã ghép mạch để tạo thành màng dẫn proton vẫn chưa được làm rõ hoàn toàn bởi các phương pháp quang phổ như FT-IR hoặc Raman [10, 12, 13]. Lý do chủ yếu của tồn tại nêu trên là phổ FT-IR cho quá nhiều đỉnh chồng chập lên nhau trong khi phổ Raman cho nền phonon huỳnh quang rất lớn khiến cho các đỉnh đặc trưng

của mẫu bị chìm sâu trong nền phonon, gây khó khăn trong phân tích phổ và định danh các liên kết. Để vượt qua những thách thức nêu trên, trong nghiên cứu này, phổ ¹³C NMR rắn đã được sử dụng bởi vì phổ này rất nhạy với từng vị trí carbon trong màng (ngay cả với hàm lượng rất nhỏ). Ngoài ra, phổ ¹³C NMR có độ phân giải rất tốt, chỉ thể hiện một đỉnh đặc trưng duy nhất cho từng vị trí carbon nên rất thuận lợi trong định danh hay phân tích phổ. Làm sáng tỏ cơ chế ghép mạch trong phim ETFE ban đầu có ý nghĩa rất quan trọng trong việc hiểu được cơ chế động học của quá trình ghép mạch, độ dài chuỗi ghép mạch, phân bố của vật liệu ghép mạch và sự tương tác của vật liệu ghép mạch với phim ETFE ban đầu. Trong khi đó, xác định được cơ chế sulfo hóa trong phim polystyrene-grafted poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (PS-g-ETFE) có ý nghĩa quan trọng trong việc hiểu được sự phân bố nhóm -HSO₃ và tính dẫn proton của màng. Đó là cơ sở để cải thiện mức độ ghép mạch (GD), sự phân bố của chúng, rộng hơn là cải thiện hiệu quả hoạt động và độ bền của màng.

Thực nghiệm

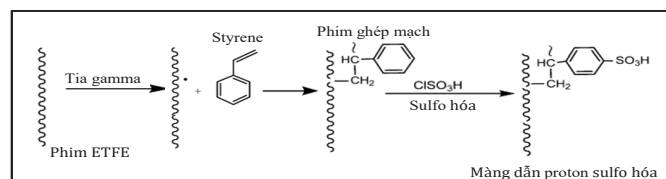
Tổng hợp mẫu

Phim ETFE với bề dày 50 μm được mua từ Công ty Asahi Glass (Nhật Bản) có khối lượng riêng là 1,74 g/cm³, điểm nóng chảy tại 255-280°C, độ bền kéo ở 23°C là 47 MPa và độ giãn dài là 300%. Các tấm phim được chiếu xạ bằng tia gamma từ nguồn ⁶⁰Co với suất liều chiếu 15 kGy/giờ và liều chiếu 15 kGy trong môi trường khí argon ở nhiệt độ phòng. Sau khi chiếu xạ, phim được ngâm trong dung dịch styrene trong toluene ở 60°C để tạo thành phim ETFE PS-g-ETFE. Sau đó, mẫu PS-g-ETFE được ngâm trong axit chlorosulfonic 0,2 M trong 1,2-dichloroethane ở 50°C trong 6 giờ rồi rửa sạch bằng nước tinh khiết ở 50°C trong 24 giờ để thu được màng dẫn proton PSSA ghép mạch ETFE (ETFE-PEMs) [8-11]. Quy trình tổng hợp mẫu được minh họa ở hình 2. GD được xác định như sau:

$$GD(\%) = 100 \times (W_g - W_0) / W_0$$

trong đó: W₀ và W_g lần lượt là khối lượng của phim trước và sau khi trùng hợp ghép.

Trong bài báo này, phim PS-g-ETFE và màng ETFE-PEM có GD=22% được nghiên cứu.



Hình 2. Quy trình tổng hợp phim ghép mạch PS-g-ETFE và màng dẫn proton ETFE-PEM bằng chiếu xạ gamma từ nguồn ⁶⁰Co.

Thực nghiệm đo mức độ sulfo hóa và khả năng trao đổi ion (IEC)

Mức độ sulfo hóa được xác định là tỷ lệ mol của axit sulfonic trên các đơn vị monomer của chuỗi polymer được ghép. Sulfo hóa có thể được xác định bằng cách sử dụng kết quả phân tích chuẩn độ bằng công thức sau:

$$SD (\%) = 0,01 V_{\text{NaOH}} M_x 100(100+GD)/(W_{\text{dry}} x GD)$$

trong đó: V_{NaOH} là thể tích (ml) dung dịch NaOH 0,01 M; W_{dry} là khối lượng của màng được sấy chân không ở 40°C cho đến khi ghi nhận được khối lượng không đổi [9].

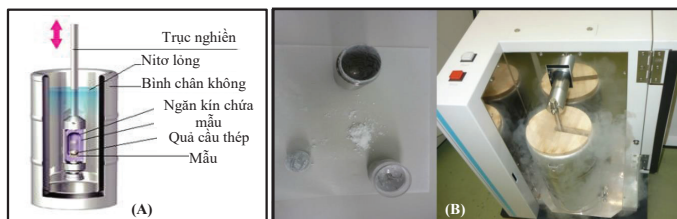
Trong bài báo này, ETFE-PEM có GD=22% và mức độ sulfon hóa có SD=93%. Khả năng IEC của màng được định nghĩa là một mol của nhóm axit sulfonic trên trọng lượng màng khô (mmol/g) và được xác định bằng cách sử dụng kết quả phân tích chuẩn độ ở nhiệt độ phòng. Các màng có nhóm sulfo (H^+) đầu tiên được chuyển đổi thành sulfonat (Na^+) bằng cách ngâm trong dung dịch NaCl nồng độ 3 M trong nước ở 50°C trong 7 giờ. Lượng HCl giải phóng khỏi màng sau đó được xác định bằng cách chuẩn độ sử dụng dung dịch NaOH 0,01 M và máy chuẩn độ tự động (Hiranuma com-555). Do đó, các giá trị IEC có thể được xác định bằng cách sử dụng kết quả chuẩn độ bởi công thức sau:

$$IEC (\text{mmol/g}) = 0,01 V_{\text{NaOH}} / (W_{\text{dry}}) [9].$$

Trong nghiên cứu này, màng ETFE-PEM có giá trị IEC=1,4 mmol/g được sử dụng.

Thực nghiệm chuẩn bị mẫu bột

Các phim ETFE ban đầu, phim ghép mạch PS-g-ETFE và màng dẫn proton ETFE-PEM dạng rắn được cắt nhỏ và cho vào ngăn chứa hình trụ rỗng bằng thép không gỉ của thiết bị nghiền mẫu. Phía trên mẫu đặt một quả cầu thép, mẫu và quả cầu thép nằm trong ngăn chứa bằng thép không gỉ được gắn vào một thanh nghiền. Cho thanh nghiền vào nitor lồng (77K) để đông băng mẫu. Bước tiếp theo gắn thanh nghiền vào máy nghiền mẫu JFC. Sau đó, thanh nghiền chuyển động lên và xuống, làm cho quả cầu thép bên trong nghiền mẫu thành bột mịn (hình 3).



Hình 3. Mô hình thiết bị nghiền mẫu (A), máy JFC và mẫu sau khi nghiền (B).

Thực nghiệm đo phổ ^{13}C NMR rắn

Phổ ^{13}C NMR của các mẫu được đo bằng hệ Bruker Avance III 400 MHz tại Viện Năng lượng Nguyên tử Nhật Bản (Chi nhánh Takasaki). Hệ đo có tần số hoạt động 75,5 MHz và 300,1 MHz tương ứng cho ^{13}C NMR và ^1H NMR. Mẫu khi đo được đặt trong rotor ZrO_2 có đường kính 4 mm. Tần số magic-angle spinning (MAS) được thiết lập khi đo là 10 kHz và nhiệt độ của mẫu là 298K. Tổng số lần quét 600-2.500 được thu nhận trên một phổ rộng 23 kHz với độ trễ lặp lại 5 s để có đủ thống kê. Trong nghiên cứu này, đầu dò BBF/1 H băng thông rộng được sử dụng. Ngoài ra, kỹ thuật khử ghép ^1H CP/MAS ^{13}C của các mẫu cũng được thực hiện bởi sự tương tác lưỡng cực với các proton có độ giàu cao bên cạnh khiến cho độ rộng đỉnh ^{13}C NMR được quan sát là khá rộng (khoảng

10 kHz). Với khoảng dịch chuyển hóa học rộng (khoảng 200 ppm hoặc 23 kHz) được quan sát, sự mở rộng đỉnh phổ ^{13}C NMR gây trở ngại trong việc phân tích tần số cộng hưởng theo độ dịch chuyển hóa học của chúng. Nếu không có sự loại bỏ ghép lưỡng cực này, phổ ^{13}C NMR và NMR rắn nói chung không cung cấp thông tin cấu trúc hữu ích. Kỹ thuật khử ghép điều khiển "lật" spin proton tại tốc độ đủ nhanh so với tương tác lưỡng cực ^{13}C - ^1H , khi đó đỉnh cộng hưởng được quan sát trong phổ ^{13}C NMR rắn sẽ không bị mở rộng do các tương tác lưỡng cực spin hạt nhân.

Thực nghiệm đo phổ FT-IR

Phổ FT-IR được đo bởi máy quang phổ hồng ngoại IRAffinity-1 với số lần quét phổ là 64 và độ phân giải là 4 cm trong vùng từ 400 đến 7.000 cm^{-1} . Chú ý rằng, trong nghiên cứu này, các mẫu được đo dưới dạng màng rắn nên có thể đo trực tiếp mà không cần trộn với KBr.

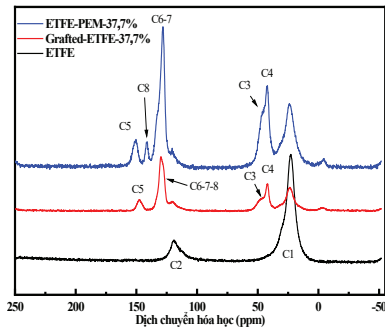
Thực nghiệm đo FE-SEM

Vì ảnh cấu trúc bề mặt và mặt cắt ngang của mẫu ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g) thu được bằng FE-SEM JSM-6700F sử dụng chế độ đo điện tử thứ cấp ở điện áp gia tốc 5 kV. Ban đầu, màng được ngâm trong dung dịch AgNO_3 0,5 M (14 giờ) để gia tăng độ tương phản mật độ điện tử giữa các pha ưa nước chứa nhóm PSSA và kỵ nước của mạch ETFE nền. Sau đó, màng được rửa bằng nước khử ion trong 1 ngày ở nhiệt độ phòng và sấy trong tủ chân không ở 40°C trong 12 giờ. Để thu được ảnh mặt cắt ngang, đầu tiên các mẫu được nhúng trong nhựa epoxy và sau đó cắt lát bằng máy microtome.

Kết quả và bàn luận

Kết quả phổ ^{13}C NMR rắn

Hình 4 trình bày phổ NMR khử ghép ^1H CP/MAS ^{13}C của các mẫu ETFE ban đầu, phim PS-g-ETFE (GD=22%) và màng ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g). Cấu tạo phân tử của ETFE-PEM được minh họa ở góc trên bên phải của hình 4, trong đó các nguyên tử carbon trên các nhóm chức được gán số thứ tự từ 1 đến 8, tương ứng với carbon thuộc nhóm CH_2 (1), CF_2 (2) trên mạch chính ETFE và các carbon thuộc nhóm chức styrene (3-8). Phổ ^{13}C NMR của mẫu ETFE ban đầu thể hiện 2 đỉnh cộng hưởng đặc trưng ở khoảng 23 ppm đối với carbon gắn với hydro (CH_2) và 120 ppm với flo (CF_2). Các đỉnh này lần lượt được ký hiệu là C1 và C2 trên phổ. Đây là các đỉnh cộng hưởng đặc trưng cho các nhóm chức của polyethylene-tetrafluoroethylene [14, 15]. Phép gán đỉnh cộng hưởng cho các carbon có thể dựa vào hiệu ứng che chắn của chúng. Vì F là nguyên tử có độ âm điện cao ($\chi=3,98$) nên khi liên kết với C sẽ rút đôi điện tử hóa trị về phía nó, làm giảm sự che chắn từ trường ngoài nên C liên kết F cộng hưởng tại vùng trường thấp và có độ dịch chuyển hóa học lớn. Các nguyên tử C liên kết với H bị che chắn nhiều hơn vì H có độ âm điện thấp ($\chi=2,2$) nên cộng hưởng tại vùng trường cao và có độ dịch chuyển hóa học nhỏ. Phổ kế ^{13}C NMR trong nghiên cứu này chỉ có thể thực hiện một kênh khử ghép ^1H , trong khi khử ghép ^{19}F không được thực hiện. Do đó, đỉnh cộng hưởng của carbon CH_2 có cường độ lớn vì được khử ghép tốt với ^1H , trong khi đó, đỉnh cộng hưởng của carbon CF_2 tương đối rộng và có cường độ thấp [16].



Hình 4. Phổ ¹³C NMR trạng thái rắn của các mẫu ETFE ban đầu, phim PS-g-ETFE (GD=22%) và màng ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g).

Đối với mẫu PS-g-ETFE, ngoài 2 đỉnh C1 và C2 của ETFE ban đầu còn có sự xuất hiện của các đỉnh mới và được gán cho các carbon thuộc nhóm chức styrene được ghép mạch. Bên trái đỉnh C1 xuất hiện 2 đỉnh mới ở vị trí khoảng 47 và 42 ppm, chúng lần lượt được gán cho carbon CH và CH₂ trên polystyrene và được đặt tên lần lượt là C3 và C4. Dựa vào cấu trúc hóa học ở hình 4, cả 2 đỉnh C3, C4 đều nằm gần nhóm rút điện tử CF và vòng benzene, nên sau khi ghép mạch đỉnh C3, C4 cộng hưởng ở vùng trường thấp hơn C1 và có độ dịch chuyển hóa học cao hơn C1 ($\delta_{C3-4}=43$ so với $\delta_{C1}=23$ ppm). Ngoài ra, đỉnh C4 cộng hưởng ở vùng trường cao hơn đỉnh C3 (do C3 nằm gần nhóm CF) nên bị rút điện tử mạnh hơn C4 nằm cạnh vòng benzene. Các đỉnh cộng hưởng xuất hiện bên trái đỉnh C2 thuộc về các carbon của vòng benzene. Vị trí khoảng 129 và 147 ppm tương ứng với các carbon được ký hiệu là C6-7-8 của vòng thơm và C5 cho carbon không gắn hydro. Việc gán đỉnh như vậy dựa trên nghiên cứu trước đó về phổ ¹³C NMR của PS (poly styrene) [17]. Sau ghép mạch các đỉnh C1 và C2 không có sự thay đổi nhiều về độ dịch chuyển hóa học so với mẫu ETFE ban đầu, chứng tỏ quá trình ghép mạch không làm thay đổi nhiều về liên kết hóa học của mạch polymer nên ETFE.

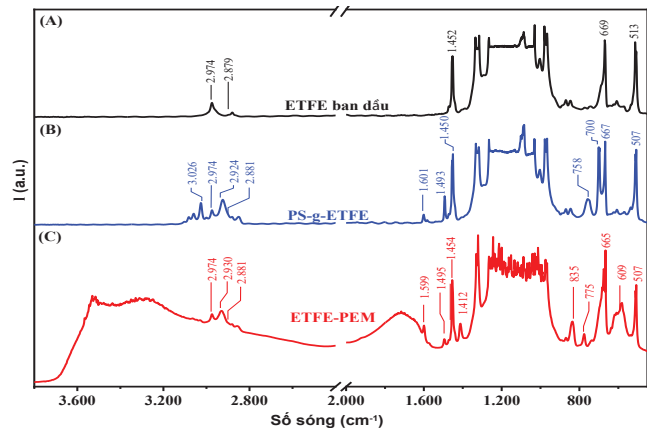
Đối với phổ ¹³C NMR của mẫu ETFE-PEM, các đỉnh cộng hưởng của C1 và C2 không có sự thay đổi lớn về vị trí độ dịch chuyển hóa học. Tuy nhiên, có thể quan sát thấy sau quá trình sulfo hóa, cường độ của đỉnh C2 suy giảm lớn và gần như chìm vào đỉnh C6-7-8 bên cạnh trong khi đỉnh C1 tuy cường độ có suy giảm nhưng vẫn giữ nguyên hình dạng đỉnh. Ngoài ra, có một đỉnh mới xuất hiện tại vùng cộng hưởng của các carbon vòng benzene. Đỉnh này ở vị trí khoảng 141 ppm và được gán cho carbon vòng thơm gắn với nhóm chức -SO₃H (được đặt tên là C8). Vì được liên kết với nhóm -SO₃H có độ âm điện cao nên đỉnh cộng hưởng C8 bị tách ra khỏi nhóm đỉnh của vòng benzene và dịch về phía độ dịch chuyển hóa học cao để hình thành một đỉnh riêng biệt. Lúc này, đỉnh cộng hưởng của carbon thuộc vòng thơm ở vị trí khoảng 128 ppm được gán cho các carbon C6-7. Đỉnh cộng hưởng C5 có sự dịch chuyển nhỏ về vùng trường thấp khoảng 151 ppm so với mẫu ghép mạch và là đỉnh có độ dịch chuyển hóa học lớn nhất trong các đỉnh của vòng benzene. Việc gán các đỉnh cộng hưởng được tham chiếu với bảng tương quan độ dịch chuyển hóa học NMR chung và theo các tài liệu phổ NMR trạng thái rắn ¹³C của polystyrene [18, 19], được xác nhận lại bằng cách so sánh với phổ ¹³C NMR lỏng cho styrene/MAA copolymer [20].

Việc so sánh các phổ ¹³C NMR của mẫu ETFE ban đầu, phim PS-g-ETFE và màng ETFE-PEM cho thấy, quá trình ghép mạch và sulfo hóa đã được thực hiện thành công. Quá trình ghép mạch đã đưa chuỗi styrene vào trong mẫu và được gắn vào vị trí C-H, C-F nhưng chủ yếu lên carbon của CF₂. Đánh giá này không những dựa trên đặc trưng phổ trình bày ở hình 4 mà còn dựa trên giả thuyết F có bậc số nguyên tử (Z) cao hơn H nên tạo ra gốc tự do nhiều hơn cho quá trình ghép mạch. Đây là kết quả tương tác của tia gamma với vật chất, trong đó tương tác này sẽ có tiết diện cao hơn cho nguyên tố có Z cao hơn [21-23]. Quá trình sulfo hóa đã gắn các gốc -SO₃H vào vị trí carbon para trên vòng benzene. Ở đây, cường độ các đỉnh cộng hưởng không được đề cập và so sánh, bởi chúng có sự thay đổi lớn theo các tham số thực nghiệm, đặc biệt là phụ thuộc vào số lần quét. Trên phổ ¹³C NMR còn có một đỉnh nhỏ xuất hiện tại vị trí dịch chuyển hóa học khoảng -2 ppm. Đây được xem là đỉnh nhiễu do sự quay mẫu trong quá trình thực nghiệm.

Chú ý rằng, các phổ ¹³C NMR trình bày ở hình 4 không phát hiện các đỉnh lạ ngoài đỉnh C1-8 đã được định danh. Hay nói cách khác, các phản ứng phụ hay các sản phẩm thứ cấp có thể loại trừ hoặc thấp hơn ngưỡng đo của ¹³C NMR. Kết quả này có thể giải thích là do việc chiếu xạ được thực hiện là chiếu xạ trước, trong môi trường có khí argon tại nhiệt độ phòng nên đã hạn chế hay ngăn cản các phản ứng oxy hóa của phim chiếu xạ với môi trường xung quanh. Ngoài ra, quá trình thực nghiệm ghép mạch cũng được thực hiện trong môi trường argon với dung môi toluen nên đã ngăn cản các phản ứng thứ cấp sinh ra các sản phẩm phụ.

Kết quả phổ FT-IR

Hình 5 trình bày phổ FT-IR của phim ETFE ban đầu, phim PS-g-ETFE với GD=22% và màng ETFE-PEM cùng giá trị GD tại vùng số sóng 4000-450 cm⁻¹. Thống kê các đỉnh hấp thụ đặc trưng cũng được trình bày chi tiết ở bảng 1. Phổ FT-IR của phim ETFE ban đầu (hình 5A) cho thấy, dao động hóa trị bất đối xứng $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ xuất hiện tại số sóng 2.974 và 2.879 cm⁻¹. Đỉnh ở số sóng 1.452 cm⁻¹ là đặc trưng cho dao động biến dạng $\delta(\text{C-H})$. Trong khi đó, vùng có số sóng 1.000-1.300 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm CF₂, CH và CH₂ [24]. Dao động biến dạng $\delta(-\text{CH}_2)$ có tần số hấp thụ tại số sóng 669 và 513 cm⁻¹.



Hình 5. Phổ FT-IR của ETFE ban đầu (A), phim PS-g-ETFE với mức độ ghép mạch 22% (B) và màng ETFE-PEM với mức độ ghép mạch 22% (C).

Sau khi ghép styrene vào phim ban đầu ETFE như trình bày ở hình 5B, sự xuất hiện của vòng benzene được nhận thấy bằng dao động hóa trị trong mặt phẳng của liên kết C=C ở số sóng 1.493 cm^{-1} và dao động hóa trị của liên kết C=C ở 1.601 cm^{-1} . Vòng benzene có một vị trí nhóm thế được đặc trưng bởi các dao động biến dạng ngoài mặt phẳng $\delta(\text{C-H})^{\text{oop}}$ ở 700 và 758 cm^{-1} . Đỉnh ở số sóng 3.026 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị $\nu[\text{C-H}]$ và đỉnh 2.924 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị $\nu[\text{C-H}]$ của vòng thơm benzene. Bên cạnh đó, các đỉnh 3.099, 3.082, 3.059 và 3.001 cm^{-1} chưa xác định được là dao động của liên kết nào. Tuy nhiên, vì trong vòng thơm benzene của styrene, liên kết hydro với carbon có thể ở các vị trí khác nhau như othor, para và meta, nên rất có thể các đỉnh này cũng là dao động hóa trị $\nu[\text{C-H}]$ hoặc $\nu[\text{=C-H}]$ nhưng ở những vị trí số sóng khác nhau. Ngoài ra, khi so sánh đỉnh phổ dao động biến dạng $\delta(-\text{CH}_2)$ của phim ETFE ban đầu với phim PS-g-ETFE tăng theo GD tại số sóng 669 cm^{-1} , chúng tôi nhận thấy sự suy giảm đáng kể cường độ đỉnh dao động biến dạng $\delta(-\text{CH}_2)$. Sự suy giảm này được giải thích là do tại vị trí nhóm styrene được ghép vào mạch chính của phim ban đầu ETFE liên kết của dao động biến dạng $\delta(-\text{CH}_2)$ đã bị ảnh hưởng. Sự thay đổi các đỉnh phổ của phim PS-g-ETFE so với ETFE ban đầu là cơ sở để đánh giá mức độ ghép mạch thành công của màng PS-g-ETFE. So sánh với phổ FT-IR của phim grafted-ETFE do Chen và cs (2006) [24] tổng hợp, các đỉnh 3.099, 3.082, 3.059 và 3.001 cm^{-1} không được tìm thấy. Bên cạnh đó, các vị trí của dao động biến dạng ngoài mặt phẳng $\delta(\text{C-H})^{\text{oop}}$ ở 700 và 758 cm^{-1} có sự chênh lệch đáng kể về số sóng. Có thể nhận thấy rằng sự khác biệt này chủ yếu xảy ra ở các dao động của liên kết C-H trên vòng benzene của styrene. Điều này được giải thích là do monomer và dung môi trong quá trình tổng hợp mẫu khác nhau [25]. Đối với phim PS-g-ETFE có tác nhân khâu mạch [25], hỗn hợp monomer sử dụng là styrene/divinylbenzene (DVB), 1,2-bis(*p,p*-vinylphenyl) ethane (BVPE) và triallyl cyanurate (TAC). Những dung môi này của styrene có tác dụng tạo ra phản ứng khâu mạch trong màng bên cạnh phản ứng ghép mạch. Đối với phim PS-g-ETFE trong nghiên cứu này, phản ứng khâu mạch diễn ra không đáng kể do chiếu xạ ở liều rất thấp (15 kGy) và thời gian chiếu ngắn (1 giờ) [9].

Đối với màng ETFE-PEM (hình 5C), sự hấp thụ mạnh hơn và rộng hơn trong phạm vi 1.000-1.300 cm^{-1} được quan sát thấy, do vùng này chồng chập rất nhiều dao động của các nhóm liên kết như CF_2 , CH, CH_2 , S-O và S=O. Ngoài ra, dải rộng trong phạm vi 3.000-3.600 cm^{-1} và 1.500-2.000 cm^{-1} tương ứng được quy cho sự hiện diện của dao động hóa trị $\nu[\text{O-H}]$ và dao động biến dạng $\delta[\text{H-O}]$ trong các phân tử nước liên quan đến các nhóm axit sulfonic. Sự xuất hiện của các đỉnh có số sóng 1.412, 609 và 835 cm^{-1} có nguồn gốc từ các vòng thơm đã sulfo hóa được phát hiện. Trong khi đó, một số nhóm mặt đi sau khi sulfo hóa như dao động biến dạng ngoài mặt phẳng vòng thơm $\delta(\text{C-H})^{\text{oop}}$ ở vị trí số sóng 700 cm^{-1} (đỉnh đặc trưng cho benzene khi có một nhóm thế). Điều này được giải thích là khi gắn thêm nhóm $-\text{HSO}_3$ vòng benzene lúc này có 2 nhóm thế. Đồng thời, nhóm thế thứ 2 ($-\text{HSO}_3$) là nguyên nhân xuất hiện đỉnh dao động hóa trị $[\text{C=C}]$ tại 1.412 cm^{-1} . Sự xuất hiện đỉnh ở vị trí 1.412 cm^{-1} cũng là cơ sở để đánh giá phim PS-g-ETFE đã được sulfo hóa thành công. So sánh với phổ FT-IR của màng ETFE-PEM có tác nhân khâu mạch cũng cho kết quả

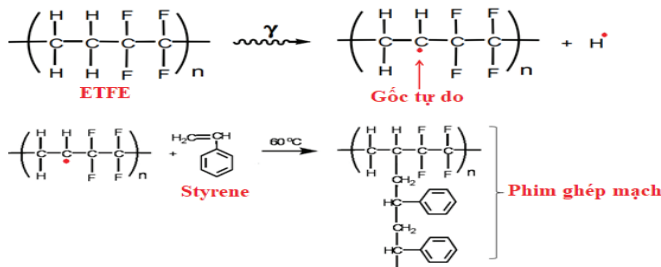
tương đồng về số đỉnh [24]. Tuy nhiên, dải rộng trong phạm vi 3.000-3.600 cm^{-1} và 1.500-2.000 cm^{-1} tương ứng được quy cho sự hiện diện của dao động hóa trị $\nu[\text{O-H}]$ và biến dạng $\delta[\text{H-O}]$ của nước có cường độ hấp thụ thấp hơn so với kết quả trong nghiên cứu này. Điều này được giải thích là do sự chênh lệch mật độ mẫu với chất nền, nhiệt độ sấy mẫu khác nhau, độ ẩm môi trường và đặc biệt là do tác nhân khâu mạch [24, 26].

Bảng 1. Vị trí đỉnh các nhóm chức của phim ETFE ban đầu, PS-g-ETFE ghép và màng ETFE-PEM với GD=22%.

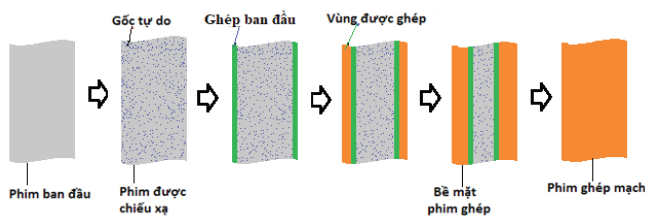
Loại liên kết, nhóm chức	ETFE ban đầu	PS-g-ETFE	ETFE-PEM
$\nu(\text{OH})$	-	-	3.700-2.400
$\nu(\text{C-H})$	-	3.026	-
	-	2.924	2.930
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2.974	2.974	2.974
$\nu(\text{CH})$	2.879	2.881	2.881
$\delta^{\text{sc}}(\text{OH})$	-	-	2.000-1.600
	-	1.601	1.599
$\nu(\text{C=C})$	-	1.493	1.495
	1.452	1.450	1.454
$\delta(\text{CH})$	-	-	1.412
$\nu(\text{CF}_2)$	1.400-1.000	1.400-1.000	1.400-1.000
$\nu(\text{S=O})$	-	-	835
$\delta(\text{C-H})^{\text{oop}}$	-	758	775
	-	700	-
$\delta(\text{CH}_2)$	669	667	665
	513	507	507
$\nu(\text{S=O})$	-	-	609

Hình 6 trình bày cơ chế ghép mạch của styrene vào phim ETFE ban đầu. Chú ý rằng, trong nghiên cứu này, gamma từ nguồn ^{60}Co phát ra có năng lượng 1,17 và 1,33 MeV, tức là rất lớn so với năng lượng liên kết hóa học của C-C, C-H, và C-F (vài eV). Do đó, tương tác của gamma với ETFE chắc chắn sẽ ion hóa các nguyên tử và phân tử để tạo ra các gốc tự do nhằm khơi mào cho các phản ứng ghép mạch sau đó. Chi tiết hơn, khi chiếu xạ tia gamma vào phim ETFE ban đầu gây ra sự mất điện tử tại các liên kết C-F, C-H và C-C, dẫn đến sự hình thành các gốc tự do trong cả pha tinh thể và vô định hình [24, 25]. Các gốc tự do trong pha vô định hình linh động hơn so với pha tinh thể do cấu trúc xếp chặt của 2 pha khác nhau. Sự linh động hay hoạt tính hóa học mạnh của các gốc tự do trong pha vô định hình dẫn đến xu hướng nhận lại điện tử của chúng để trở thành trung hòa. Do đó, thời gian tái hợp trong pha vô định hình diễn ra rất nhanh, trong khoảng 10^{-10} - 10^{-15} giây [27]. Còn trong pha tinh thể, sự chuyển động chuỗi polymer bị hạn chế mạnh nên các gốc tự do có thể tồn tại trong nhiều ngày, thậm chí nhiều tuần [28]. Hệ quả là mật độ gốc tự do trong pha tinh thể nhiều hơn rất nhiều lần trong pha vô định hình. Các gốc tự do này tồn tại bên trong các pha tinh thể và ở bề mặt đến ranh giới giữa pha tinh thể và vô định hình. Khi ngâm màng sau chiếu xạ trong dung dịch styrene, tại pha vô định hình của vật liệu styrene khuếch tán vào sâu trong màng theo cơ chế “ghép mạch khuếch tán”, được đề xuất bởi Chapiro (1979) [27] như được mô tả ở hình 7. Styrene tiếp tục di chuyển vào sâu trong màng đến bề mặt của pha tinh thể, nơi chúng gặp các gốc tự do. Do cấu tạo phân tử của styrene

là sự kết hợp của ethylene và benzene nên nó vừa có tính chất của một alkene vừa có tính chất của vòng thơm benzene. Mặt khác, do liên kết của nhóm ethylene trong styrene yếu hơn liên kết trong vòng benzene nên các gốc tự do ETFE sẽ phá vỡ liên kết này. Một điện tử kết hợp với gốc tự do tạo thành một cặp điện tử dùng chung được thể hiện ở hình 6. Đồng thời, điện tử còn lại (yếu hơn) xuất hiện trên mạch nhánh của styrene. Sự hình thành gốc tự do tại vị trí C-F của polymer nền ETFE và sau đó là quá trình ghép mạch cũng có thể trình bày tương tự. Tuy nhiên, gốc tự do tại vị trí C-F là nhiều hơn C-H do F có bậc số nguyên tử Z lớn hơn. Hay nói cách khác, styrene được giả thuyết là ghép vào vị trí C-F nhiều hơn C-H trên polymer nền ETFE.



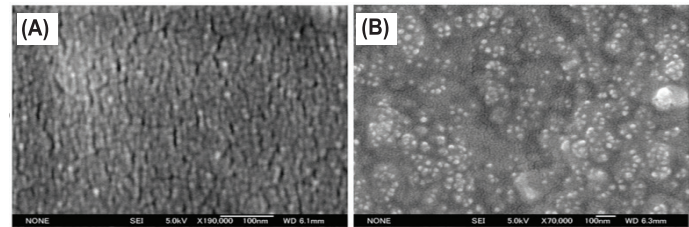
Hình 6. Phản ứng trùng hợp dây chuyền styrene khơi mào bởi gốc tự do.



Hình 7. Mô hình mô tả cơ chế “ghép mạch khuếch tán”.

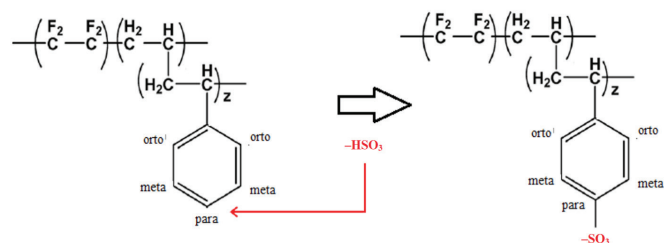
Hình 7 trình bày mô hình mô tả cơ chế “ghép mạch khuếch tán”. Sau khi các styrene (ban đầu) ghép hết các gốc tự do tại bề mặt của pha tinh thể, các styrene vào sau vẫn tiếp tục khuếch tán vào sâu trong màng do sự chênh lệch gradient nồng độ. Những styrene vào sau này sẽ phản ứng với styrene trước cũng thông qua phản ứng phá vỡ liên kết π và cứ thế tạo thành một chuỗi polystyrene. Styrene sẽ ngừng nối đuôi khi hoạt tính hóa học của các điện tử yếu dần hoặc khi styrene không thể khuếch tán vào màng được. Theo cơ chế “ghép mạch khuếch tán”, được đề xuất bởi Chapiro (1979) [27], điều này được giải thích như sau: ở mức độ ghép mạch thấp, chuỗi polystyrene sẽ duỗi ra, đan xen vào trong pha vô định hình của polymer nền ETFE. Tuy nhiên ở mức độ ghép mạch cao, chúng sẽ đẩy các pha vô định hình của polymer nền làm pha vô định hình gắn kết chặt chẽ hơn và màng bị căng phồng. Các phép đo cơ học đã cho thấy, sự căng phồng của màng sau ghép mạch. Khi pha vô định hình sắp xếp chặt chẽ hơn, đến mức styrene không thể khuếch tán vào màng nữa được gọi là “giới hạn thâm nhập” của màng. Quá trình này diễn ra ở cả 2 bề mặt của phim ETFE ban đầu được thể hiện ở hình 7. Cơ chế động học này đã được xác nhận bằng thực nghiệm nhờ phương pháp cộng hưởng spin electron [29] và nhiễu xạ tia X [30]. Trong trường hợp ghép styrene vào phim ETFE, người ta đã tìm thấy chuỗi ghép PSSA được kéo dài trong các pha vô định hình [26].

Hình 8 trình bày vi ảnh FE-SEM cấu trúc bề mặt (A) và mặt cắt ngang (B) của mẫu ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g). Sau khi được ngâm trong dung dịch bạc nitrat, mạch chính ETFE và mạch ghép PSSA xuất hiện dưới dạng các vùng tối và sáng tương ứng nhờ độ tương phản electron bổ sung từ nhóm trao đổi SO_3Ag . Hình 8A cho thấy, có ít sự hiện diện nhóm PSSA tại bề mặt trong khi có sự tồn tại đáng kể lượng PSSA dọc theo tiết diện ngang của mẫu (hình 8B). Sự phân bố của nhóm PSSA là rộng khắp và liên tục. Kết quả này cho thấy, nhóm PSSA đã khuếch tán từ bề mặt vào bên trong khối màng ETFE nền. Hay nói cách khác, bằng chứng trực tiếp từ vi ảnh FE-SEM cho thấy cơ chế “ghép mạch khuếch tán” đã diễn ra trong màng ETFE-PEM như đã trình bày ở hình 7.



Hình 8. Vi ảnh FE-SEM cấu trúc bề mặt (A) và mặt cắt ngang (B) của mẫu ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g).

Hình 9 trình bày cơ chế sulfo hóa phim PS-g-ETFE. Việc biết vị trí nhóm $-\text{HSO}_3$ được thế vào vị trí nào của vòng benzene là hết sức quan trọng, bởi vì cấu trúc hóa học khác nhau sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả hoạt động của màng. Như đã biết, nhóm $-\text{HSO}_3$ sẽ liên kết với vòng benzene của styrene thông qua phản ứng thế. Khi trong vòng benzene đã có một nhóm thế thì sẽ có 2 vị trí ortho, 2 vị trí meta và 1 vị trí para được thể hiện ở hình 9. Vị trí mà nhóm $-\text{HSO}_3$ có thể định hướng thế vào vòng benzene là vị trí ortho và para, bởi vì ETFE là nhóm đẩy điện tử nên ta loại vị trí meta [31]. Như vậy, nếu $-\text{HSO}_3$ được thế một cách ngẫu nhiên (tức là không có sự ưu tiên) vào vòng benzene thì xác suất tạo sản phẩm thế ortho sẽ gấp đôi xác suất tạo sản phẩm thế para. Tuy nhiên, trong thực tế tỷ lệ đồng phân ortho/para luôn nhỏ hơn 2 và thậm chí trong nhiều trường hợp tỷ lệ này nhỏ hơn 1. Nguyên nhân cho điều này là do hiệu ứng không gian và các điện tử của nhóm thế có sẵn trong nhân benzene. Ngoài ra, kích thước của tác nhân ái điện tử cũng ảnh hưởng đến tỷ lệ này. Nhóm thế thứ nhất có kích thước càng lớn hay tác nhân ái điện tử có kích thước càng lớn thì tỷ lệ đồng phân ortho/para càng giảm. Do sự cản trở về mặt không gian khiến cho sự tấn công của các tác nhân ái điện tử vào vị trí ortho trở nên khó khăn hơn [32]. Nghiên cứu này đưa ra 2 nguyên nhân để kết luận rằng nhóm $-\text{HSO}_3$ định hướng thế vào vị trí para của vòng benzene. Nguyên nhân thứ nhất như đã được trình bày ở trên, vì nhóm thế thứ nhất của phim PS-g-ETFE là ETFE có kích thước rất lớn. Lý do thứ hai dựa trên việc quan sát



Hình 9. Phản ứng $-\text{HSO}_3$ thế vào màng PS-g-ETFE tại vị trí para.

phổ FT-IR của màng ETFE-PEM cho thấy, sự xuất hiện đỉnh ở số sóng 1.412 cm^{-1} , đỉnh này được xác định cho kiểu dao động ngoài mặt phẳng của C-H trong vòng benzene và chỉ xuất hiện khi được thế ở vị trí para “benzene para-disubstituted”. Điều này hoàn toàn phù hợp với những báo cáo trước đây [31, 32].

Kết luận

Màng ETFE-PEM (GD=22%, IEC=1,4 mmol/g) có mức độ sulfo hóa 93% được tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi bức xạ gamma từ nguồn ^{60}Co thông qua 3 bước (i) Chiếu xạ, (ii) Ghép mạch (PS-g-ETFE) và (iii) Sulfo hóa (ETFE-PEM). Các kết quả nghiên cứu cơ chế ghép mạch và sulfo hóa của ETFE-PEM bởi ^{13}C NMR, FT-IR và FE-SEM cho thấy, styrene được ghép vào polymer ETFE nền bằng phản ứng phá vỡ liên kết π được gây ra bởi các gốc tự do và tạo thành chuỗi polystyrene ban đầu tại bề mặt pha tinh thể. Các styrene vào sau vẫn tiếp tục khuếch tán vào sâu trong màng do sự chênh lệch gradient nồng độ. Các phản ứng ghép mạch xảy ra trên cả vị trí C-H và C-F trên mạch polymer ETFE nền nhưng tại vị trí C-F là nhiều hơn, trong khi phản ứng sulfo hóa để tạo màng dẫn proton chỉ xảy ra trên vị trí para của vòng thơm polystyrene. Các phản ứng phụ, sản phẩm thứ cấp của quá trình ghép và sulfo hóa không được tìm thấy trên các phổ thu được chứng tỏ các quá trình ghép và sulfo hóa đã được kiểm soát tốt trong môi trường chiếu xạ có khí argon tại nhiệt độ phòng, ghép mạch trong môi trường khí trơ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số B2021-18-06. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Smitha, et al. (2005), “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review”, *Journal of Membrane Science*, **259**, pp.10-26.
- [2] Y. Wang, et al. (2020), “Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells - a review”, *Materials Today*, **32**, pp.178-203.
- [3] A. Veziroglu, R. Macario (2011), “Fuel cell vehicles: state of the art with economic and environmental concerns”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, pp.25-43.
- [4] D. Brandell, et al. (2007), “Molecular dynamics studies of the Nafion®, Dow® and Aciplex® fuel-cell polymer membrane systems”, *Journal of Molecular Modeling*, **13**, pp.1039-1046.
- [5] <https://www.sigmaaldrich.com/VN/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/batteries-supercapacitors-and-fuel-cells/materials-issues-in>.
- [6] D. Sebastian, V. Baglio (2017), “Advanced materials in polymer electrolyte fuel cells”, *Materials*, **10**, DOI: 10.3390/ma10101163.
- [7] H.A. Zen, et al. (2013) “Effect of radiation induced crosslinking and degradation of ETFE films”, *Radiation Physics and Chemistry*, **84**, pp.136-139.
- [8] T.D. Tap, et al. (2014), “Hierarchical structure-property relationships in graft-type fluorinated polymer electrolyte membranes using small-angle x-ray scattering analysis”, *Macromolecules*, **47**, pp.2373-2383.
- [9] T.T. Duy, et al. (2013), “Poly (ethylene-co-tetrafluoroethylene)(ETFE)-based graft-type polymer electrolyte membranes with different ion exchange capacities: relative humidity dependence for fuel cell applications”, *Journal of Membrane Science*, **447**, pp.19-25.
- [10] T.D. Tap, et al. (2018), “Humidity and temperature effects on mechanical properties and conductivity of graft-type polymer electrolyte membrane”, *Radiation Physics and Chemistry*, **151**, pp.186-191.
- [11] T.D. Tap, et al. (2015), “Study of lamellar structures of graft-type fluorinated proton exchange membranes by small-angle X-ray scattering: preparation procedures and grafting degree dependence for fuel application”, *Science and Technology Development Journal*, **18**, pp.153-161.
- [12] B. Mattsson, et al. (2000), “Degradation of a fuel cell membrane, as revealed by micro-raman spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, **45(8-9)**, pp.1405-1408.
- [13] B. Mattsson, et al. (1999), “Micro-raman investigations of PVDF-based proton-conducting membranes”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **37**, pp.3317-3327.
- [14] K. Jetsrisuparb, et al. (2014), “Proton conducting membranes prepared by radiation grafting of styrene and various comonomers”, *European Polymer Journal*, **53**, pp.75-89.
- [15] K. Yoshimura, et al. (2014), “Imidazolium cation based anion-conducting electrolyte membranes prepared by radiation induced grafting for direct hydrazine hydrate fuel cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, **161**, pp.889-893.
- [16] J.R. Varcoe, et al. (2007), “Poly (ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells”, *Chemistry of Materials*, **19**, pp.2686-2693.
- [17] J. Li, et al. (2004), “Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films for polymer electrolyte fuel cell applications. I: Influence of styrene grafting conditions”, *European Polymer Journal*, **40**, pp.775-783.
- [18] M.J. Cánovas, et al. (2006), “Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene: NMR and impedance studies”, *Journal of Membrane Science*, **280**, pp.461-469.
- [19] T.K. Kwei, et al. (1993), “Solid-state NMR analysis of blends of nylon 6 and zinc salts of sulfonated polystyrene ionomers”, *Macromolecules*, **26**, pp.6583-6588.
- [20] A.S. Brar, S.K. Hekmatyar (2001), “Characterization of styrene/methacrylic acid copolymers by 2D-NMR spectroscopy”, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, pp.2444-2453.
- [21] J. Weber, D.J. Van Den Berge (1969), “The effective atomic number and the calculation of the composition of phantom materials”, *The British Journal of Radiology*, **42(497)**, pp.378-383.
- [22] J.H. Hubbell (2006), “Electron-positron pair production by photons: a historical overview”, *Radiation Physics and Chemistry*, **75(6)**, pp.614-623.
- [23] P. Duvauchelle, et al. (1999), “Effective atomic number in the rayleigh to Compton scattering ratio”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **155(3)**, pp.221-228.
- [24] J. Chen, et al. (2006), “Preparation and characterization of chemically stable polymer electrolyte membranes by radiation-induced graft copolymerization of four monomers into ETFE films”, *Journal of Membrane Science*, **269(1-2)**, pp.194-204.
- [25] J. Chen, et al. (2006), “Effect of crosslinkers on the preparation and properties of ETFE-based radiation-grafted polymer electrolyte membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, pp.4565-4574.
- [26] K. Enomoto, et al. (2011), “Degradation manner of polymer grafts chemically attached on thermally stable polymer films: swelling-induced detachment of hydrophilic grafts from hydrophobic polymer substrates in aqueous media”, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, pp.9343-9349.
- [27] A. Chapiro (1979), “Radiation induced polymerization”, *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, **14**, pp.101-116.
- [28] V.S. Ivanov (1992), “Radiation chemistry of polymers”, *New Concepts in Polymer Science*, **37**, pp.49-60.
- [29] T. Seguchi, N. Tamura (1973), “Mechanism of decay of alkyl radicals in irradiated polyethylene on exposure to air as studied by electron spin resonance”, *The Journal of Physical Chemistry*, **77**, pp.40-44.
- [30] I. Šmit, A. Bežjak (1981), “Structural changes in the grafted copolymer polyethylene-styrene”, *Polymer*, **22(5)**, pp.590-596.
- [31] Z. Su, S.L. Hsu, X. Li (1994), “Spectroscopic and thermal studies of sulfonated syndiotactic polystyrene”, *Macromolecules*, **27(1)**, pp.287-291.
- [32] G. Zundel (1969), “Hydration structure and intermolecular interaction in polyelectrolytes”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **8(7)**, pp.499-509.