

• 研究论文 •

碱处理 PVDF 膜对制备高电导率质子交换膜的作用

沈娟 邱新平* 李勇 朱文涛 陈立泉

(清华大学化学系 北京 100084)

摘要 燃料电池是一种高能量密度、低污染的新型能源。质子交换膜是燃料电池的核心组件之一。在对聚偏氟乙烯(PVDF)膜进行了碱处理改性的基础上制备了高电导率的聚偏氟乙烯接枝聚苯乙烯磺酸(PVDF-g-PSSA)质子交换膜,对碱处理后的 PVDF 膜进行了傅立叶变换红外光谱(FTIR)、傅立叶变换拉曼光谱(FT-Raman)及电子自旋共振(ESR)分析。振动光谱显示在处理后的膜中存在共轭碳碳双键。首次用 ESR 检测到碱处理后的 PVDF 膜中形成了自由基,其浓度在 10^{16} spin/g。研究表明碱处理引起的膜结构变化有利于接枝反应的进行,对提高所合成的质子交换膜的电导率有重要作用,电导率提高一个数量级,至 6.40×10^{-2} S/cm。

关键词 聚偏氟乙烯; 碱处理; 自由基; 接枝; 电导率

Effect of Alkaline Treatment of PVDF Membranes on Preparation of Proton Exchange Membranes with High Conductivity

SHEN, Juan QIU, Xin-Ping* LI, Yong ZHU, Wen-Tao CHEN, Li-Quan

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Fuel Cell is a new type of power source with high power density and little pollution. Proton exchange membrane is a key component of the fuel cell. Poly(vinylidene fluoride) grafted polystyrene sulfonated acid (PVDF-g-PSSA), a kind of proton exchange membrane, with high proton conductivity has been prepared by solution grafting on alkaline treated poly(vinylidene fluoride) membrane. PVDF membranes treated with alkaline solutions were studied by FTIR, FT-Raman spectroscopy and electron spin resonance (ESR). The vibrational spectra showed the existence of conjugated C=C bonds in the treated membranes. Free radicals were observed in the membranes from the ESR spectra, the concentrations of which were in the 10^{16} spin/g order of magnitude. The structure modification of the alkaline treated PVDF membrane could improve the grafting on the membrane and played an important role in increasing the conductivity of PVDF-g-PSSA membrane to a high value of 6.40×10^{-2} S/cm.

Keywords PVDF; alkaline treatment; free radical; graft; conductivity

质子交换膜是燃料电池的核心组件之一,其性能直接影响电池的性能、能量效率和使用寿命,开发新型的高性能质子交换膜已经成为国内外的研究热点^[1~9]。最近,聚偏氟乙烯(PVDF)被应用于制备质子交换膜^[5~9],如聚偏氟乙烯接枝聚苯乙烯磺酸(PVDF-g-PSSA)膜。PVDF 是一种与全氟聚合物性质相似的聚合物。它具有

优异的抗热、抗化学物质及抗氧化和辐射性能,这使它在机械、化学和电化学领域有广泛的应用。国外一些研究者用辐射接枝^[6~8]的方法在 PVDF 膜上接枝苯乙烯,制备了高电导率的 PVDF-g-PSSA 膜,并将其应用于燃料电池中,获得较好的性能。研究发现用溶液接枝的方法也能接枝苯乙烯,这种方法简单,对设备要求低,但

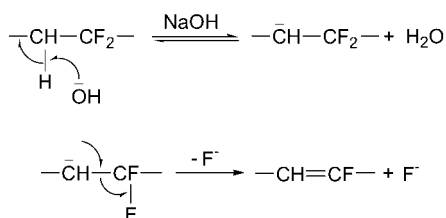
* E-mail: qiuxp@mail.tsinghua.edu.cn; Fax: (010)62794234.

Received November 23, 2004; revised January 28, 2005; accepted March 29, 2005.

国家重点基础研究和发(No. 2002CB211803)资助项目。

接枝率低, 不能得到高电导率的 PVDF-g-PSSA 膜(最高只能达到 10^{-3} S/cm 量级). 为了用溶液接枝的方法制备高电导率的质子交换膜, 我们改进了制备工艺, 首次采用先对 PVDF 膜进行碱处理改性再进行接枝的办法, 制得高电导率的质子交换膜, 并研究了碱处理后 PVDF 膜的结构变化和对接枝反应的影响.

对 PVDF 的改性包括化学处理^[10-12]、辐射^[8,13]、热处理^[14]和微波处理^[15]. 改性后的 PVDF 由于官能团、链结构和晶体结构发生变化而具有有一些特殊的性质. Kise 和 Ogata^[10]描述了在相转移催化剂的催化作用下 PVDF 和氢氧化钠水溶液反应时的结构变化, 他们发现生成了碳碳双键和三键. Ross 等^[11]在 XPS, ToF-SIMS, FT-IR 和 Raman 分析的基础上提出了一种 PVDF 在碱性溶液中的降解机理, 如图式 1 所示^[5]. 但是, 目前还未见关于该过程中产生自由基的研究报道. 为进一步研究 PVDF 与碱溶液反应的机理, 从而指导高电导率 PVDF 质子交换膜的合成, 本文首次用电子自旋共振(ESR)检测碱处理后的 PVDF 膜, 发现了自由基的存在, 并研究了其变化规律. 使用 FT-IR 和 FT-Raman 研究了在碱溶液中处理的 PVDF 膜的结构. 研究了处理时间和碱浓度对结构变化的影响. 改性后的 PVDF 膜以溶液接枝的方法接枝了苯乙烯并进行了磺化, 制得高电导率的 PVDF-g-PSSA 质子交换膜, 并研究了碱处理对接枝率和电导率的影响.



图式 1 PVDF 在碱性溶液中的降解机理

Scheme 1 A possible degradation mechanism of PVDF in alkaline aqueous solution

1 实验部分

PVDF 粉末从上海三爱富新材料有限公司购得. 将 PVDF-N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液涂布于洁净玻璃板上, 制得 PVDF 膜. 膜的厚度约为 50 μm . PVDF 膜在 80 $^{\circ}\text{C}$ 氮气保护下放入氢氧化钾乙醇溶液中处理.

将经过不同时间碱处理的 PVDF 膜放入苯乙烯和四氢呋喃(THF) (体积比为 4:1)混合溶液中进行接枝反应, 加入浓度为 1.6×10^{-3} mol/L 的过氧化苯甲酰(BPO)作为引发剂. 接枝反应在 80 $^{\circ}\text{C}$ 氮气气氛中进行 10 h, 然后, 将膜在三氯甲烷中抽提以除去未反应的单

体和均聚物, 最后在 70 $^{\circ}\text{C}$ 浓硫酸(98%)中磺化 4 h, 得到具有质子电导率的聚偏氟乙烯接枝聚苯乙烯磺酸(PVDF-g-PSSA)膜. 用差重方法测定了接枝率(d.o.g.), $\text{d.o.g.} = (m_1 - m_0)/m_0 \times 100\%$, 其中 m_0 是原始 PVDF 膜的重量, m_1 是苯乙烯接枝后膜的重量.

用交流阻抗法测定了 PVDF-g-PSSA 膜的电导率. 溶胀后的膜样品夹于不锈钢电极中间. 电极之间和电极与膜之间依靠外部压力而紧密接触. 在计算机控制的 Sloatron-1287 BZ 电化学分析仪上进行交流阻抗测试, 频率范围为 $1 \sim 1 \times 10^6$ Hz.

红外光谱在配有 ATR(衰减全反射)附件的 AV360 傅立叶变换红外光谱仪上测得, 波数范围为 $4000 \sim 700$ cm^{-1} . 同时, 用傅立叶变换拉曼光谱对红外光谱进行了补充, 使用了 0.1 cm^{-1} 分辨率的 Perkin-Elmer Spectrum GX 谱仪.

ESR 谱图由 Bruker ER200 ESR 谱仪在 X 波段(9.8 GHz)测得. 为了防止碱处理后的 PVDF 膜与空气反应, 将处理后的样品立即转移并密封于石英 ESR 样品管中, 置于 ESR 测试腔中. 在静磁场(3377~3577 G)中扫描, 用计算机记录吸收谱的一次微分曲线而得到谱图. 将 ESR 信号进行二次积分, 并通过已知浓度的 1,1-二苯基-2-苦基肼(DPPH, Aldrich, 95%)计算相应的自旋数.

2 结果和讨论

2.1 FT-IR

图 1 是在 0.07 mol/L 碱溶液中分别处理 0, 60, 100 min 的 PVDF 膜红外谱图. 图 1a 是 PVDF 原膜的 FT-IR 谱图, 其中 1404, 1072 和 879 cm^{-1} 是 PVDF 的特征吸收带. 不同分子构象的 PVDF 有三种主要的结晶形态, 可以从红外光谱中辨认^[16]. 形态 I 单元的聚合物链段为全反式结构, 形态 II 为反式-扭曲式序列, 形态 III 的构象介于两者之间, 依次由一个扭曲式键和三个反式键构成. 与文献[16]中三种形态的谱图对比可知, 本研究中 PVDF 原膜的谱图为形态 III.

将图 1b, 1c 和图 1a 相比, 可以发现在 1750~1500 cm^{-1} 有一个宽峰, 峰频率为 1630 cm^{-1} . 该峰表明通过去氟化氢作用形成了碳碳双键^[10]. 该峰的强度随着碱处理时间的增长而增强. Kise 和 Ogata^[10]研究了 PVDF 粉末在催化剂存在下的氢氧化钠水溶液中处理后的红外谱图, 他们指出产物红外谱图中, 在 1590 和 2100 cm^{-1} 处的新峰分别为碳碳双键和叁键的伸缩振动峰. 在本研究中, 我们没有发现碳碳叁键, 并且 PVDF 的特征谱带(1404, 1072, 879, 838, 763 cm^{-1})几乎没有变化, 因此我们认为该过程没有发生剧烈反应而破坏 PVDF 的

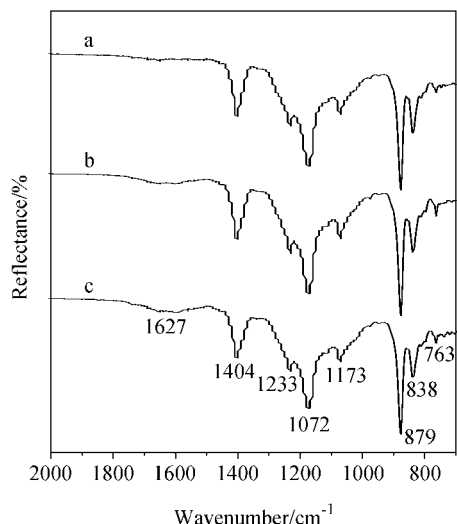


图1 用 0.07 mol/L KOH-乙醇溶液处理的 PVDF 膜红外光谱图

Figure 1 FTIR-ATR spectra of PVDF membranes treated with 0.07 mol/L potassium hydroxide-alcohol solution

(a) 0; (b) 60; (c) 100 min

骨架结构。

为了获得更多关于该反应过程机理的信息, 我们也研究了用不同浓度(0~0.18 mol/L) KOH 溶液处理 PVDF 膜的结构变化, 处理时间均为 100 min. 图 2 是该系列膜的 FT-IR 谱图. 当浓度增加时, 在 1618 cm^{-1} 处的碳碳双键强度略有增加, 这表明所形成的碳碳双键的量与 KOH 浓度也有关系。

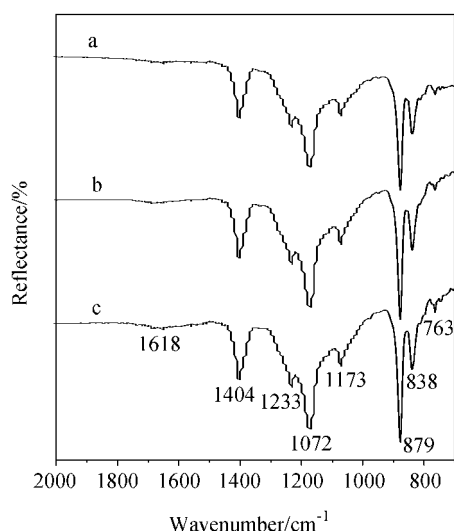


图2 用(a) 0; (b) 0.11; (c) 0.18 mol/L KOH-乙醇溶液处理 100 min 后的 PVDF 膜红外光谱图

Figure 2 FTIR-ATR spectra of PVDF membranes treated with (a) 0; (b) 0.11 and (c) 0.18 mol/L potassium hydroxide-alcohol solutions for 100 min

由于碳碳双键在红外光谱中活性较小, 而拉曼谱图

提供了更多关于共轭键结构和聚合物链骨架的结构信息, 我们用拉曼光谱对其进行了补充, 见下文。

2.2 FT-Raman

将处理后膜的拉曼谱图(图 3b~3e)与未处理的 PVDF 膜谱图(图 3a)进行比较, 发现出现了两个新峰(1134 和 1530 cm^{-1}). 它们是多烯的碳碳双键伸缩振动模式的特征峰^[17], 表明在该聚合物中形成了共轭的碳碳双键. 这两个峰的强度的增加经历了三个阶段. 在 0 到 40 min 反应时间里, 这两个峰发生微小变化, 只能观察到小突起, 表明形成少量多烯结构. 在 40 到 100 min 里, 变化明显, 形成多烯结构的速度加快. 从 100 到 180 min, 两峰的增长又变得平缓, 即形成碳碳双键的反应速度降低. 同时观察到表示 CH_2 弯曲振动的 2980 cm^{-1} 和表示 CH 伸缩振动的 1432 cm^{-1} 也略有下降. 这表明在该处理过程中 CH_2 发生了去质子化作用。

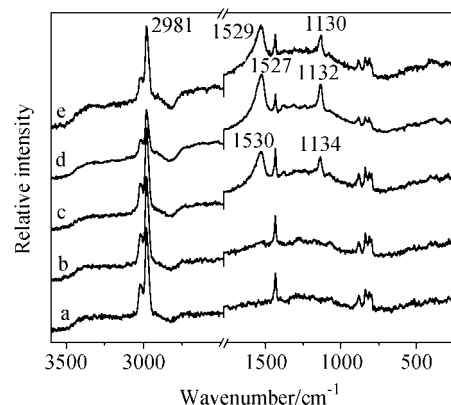


图3 用 0.07 mol/L KOH-乙醇溶液处理的 PVDF 膜拉曼光谱图

Figure 3 FT-Raman spectra of PVDF membrane treated with 0.07 mol/L potassium hydroxide-alcohol solutions

(a) 0; (b) 40; (c) 100; (d) 140; (e) 180 min

图 4 是不同碱浓度处理的 PVDF 膜的 FT-Raman 谱图. 在我们实验范围内, 共轭碳碳双键两特征峰的强度随着浓度的增加而增加, 尤其在浓度大于 0.07 mol/L 时, 增长更快. 这表明在该反应阶段(100 min), 碱浓度对反应速度影响明显. OH^- 浓度越高, 接近和进攻 PVDF 的几率越大, 从而加快了脱氟化氢反应速度。

根据 Schaffer 等给出的关系图^[18], 多烯的共轭链长度可以通过拉曼光谱中两个特征峰之间的距离估算. 本文中两个特征峰之间的距离为 397 cm^{-1} , 估算可得多烯中碳碳双键的数目为 8~9. 该结果和 Ross 等^[11]报道的相一致. 如图 3 和图 4 所示, 碳碳双键特征峰的位置几乎不变, 两峰间距离也基本一样. 即反应时间和碱浓度对所形成的共轭链长度影响不大, 目前还不清楚其原因。

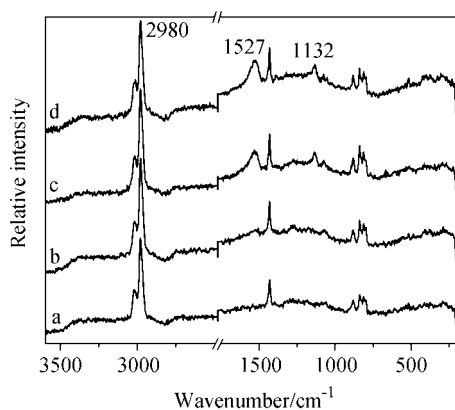


图4 用(a) 0, (b) 0.07, (c) 0.11, (d) 0.18 mol/L KOH-乙醇溶液处理 100 min 后的 PVDF 膜拉曼光谱图

Figure 4 FT-Raman spectra of PVDF membranes treated with (a) 0, (b) 0.07, (c) 0.11 and (d) 0.18 mol/L potassium hydroxide-alcohol solutions for 100 min

2.3 ESR

图5和图6是碱处理PVDF样品的ESR谱图. 对于未经处理的样品, 没有信号产生. 对于处理后的样品, 产生一个峰宽约为10 Gs的洛伦兹形单线信号. 总谱宽约45 Gs. 通过测定共振磁场和微波频率, 可以得到 g 值为2.0031. 这些都说明在膜中形成了某种形式的自由基.

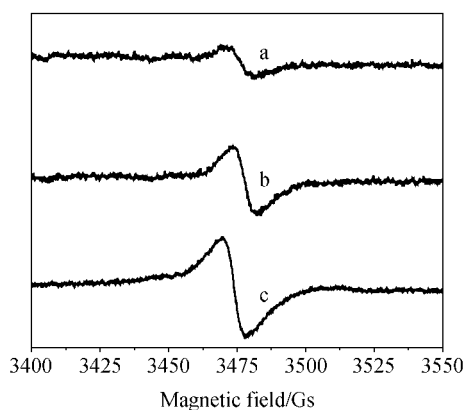


图5 用0.07 mol/L KOH-乙醇溶液处理的PVDF膜ESR谱图处理时间 (a) 40; (b) 80; (c) 140 min. 未经过碱处理的PVDF膜不产生ESR信号. 测试频率: 9.765 GHz; 增益: 2.5×10^5

Figure 5 ESR spectra of PVDF membranes treated with 0.07 mol/L potassium hydroxide-alcohol solution

(a) 40; (b) 80; (c) 140 min. Untreated samples produced no signal. Frequency=9.765 GHz. Gain= 2.5×10^5

为了确认这种自由基的类型, 将结果与辐射PVDF膜的ESR谱图进行了比较. Adem等^[13]用ESR表征了受质子和电子辐射的PVDF, 并将其谱图中的5种峰与5种类型的自由基相联系. 它们分别是图式2中的自由基1~5. 其中自由基5的寿命最长, 峰宽40 Gs, $g=2.0000$.

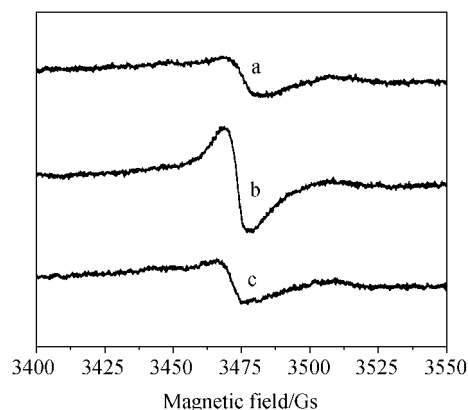


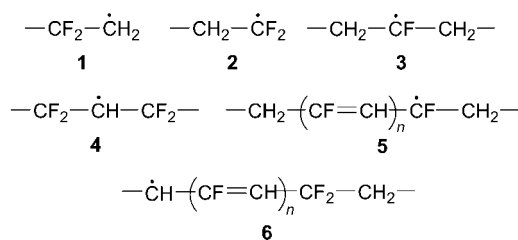
图6 用(a) 0, (b) 0.07, (c) 0.11, (d) 0.18 mol/L KOH-乙醇溶液处理 100 min 后的 PVDF 膜 ESR 谱图

未经过碱处理的PVDF膜不产生ESR信号. 测试频率: 9.765 GHz; 增益: 2.5×10^5

Figure 6 ESR spectra of PVDF membranes treated with (a) 0.04, (b) 0.11 and (c) 0.18 mol/L potassium hydroxide-alcohol solution for 100 min

Untreated samples produced no signal. Frequency=9.758 GHz. Gain= 2.5×10^5

Suryanarayana 和 Kevan^[19]用总谱宽作为指认低辐射剂量辐射产生的烷基型自由基的主要标准. 他们测得的自由基1~4的总谱宽分别为260, 300, 420, 170 Gs. Helbert等^[20]研究了不同剂量的辐射对含氟聚合物的影响, 并且证明了在高辐射剂量下含氟聚合物可形成多烯自由基, 由30 Gs的ESR单线信号表征. 在快速重离子辐射PVDF^[21]时也观察到多烯自由基信号, 峰宽为5 Gs, 其作者认为产生了一种乙烯基型 σ 电子自由基.



图式2 PVDF膜中可能产生的自由基

Scheme 2 Possible radicals formed in the PVDF membrane

当有足够能量辐射PVDF时, 化学键断裂具有随意性, 将形成多种类型的自由基. 但是在如本文所述的碱溶液条件下, 分子中可能只有一处键断裂, 因而形成了一种自由基. 从本文中获得的谱图的总谱宽(45 Gs)来看, 可以基本排除是自由基1~4(170~420 Gs)的可能性. 而本文中谱图的峰宽(10 Gs)与文献中多烯自由基的峰宽(5~40 Gs)相似, 且考虑到在碱性条件下, 更易失去氢原子, 因此将其指认为自由基6(图式2).

本文测得的样品自由基浓度均在 10^{16} spin/g 量级,

比电子辐射产生的自由基浓度低^[8,13]. 这些自由基可以在空气中暴露在光照下存在至少 8 h 以上, 而在空气中暴露 12 h 以后即不能检测到 ESR 信号. 如图 5 所示, 随着碱处理时间的增长, 谱峰强度也增大, 即自由基浓度增大. 图 7 是自由基浓度随碱处理时间的关系图, 为 S 型曲线, 即在碱处理时间低于 40 min 时, 自由基形成速度缓慢, 从 40 到 100 min 加快, 2 h 以后, 自由基的产生就达到了饱和. 这与共轭双键的变化规律相同(见 FT-Raman 部分).

图 6、图 7 显示了形成的自由基浓度随处理的碱浓度变化的关系图(处理时间 100 min). 当碱浓度在 0.11 mol/L 之前, 自由基浓度随碱浓度的增大而增大, 在此之后, 自由基浓度随碱浓度增大而减小. 这与共轭碳碳双键的变化趋势不同.

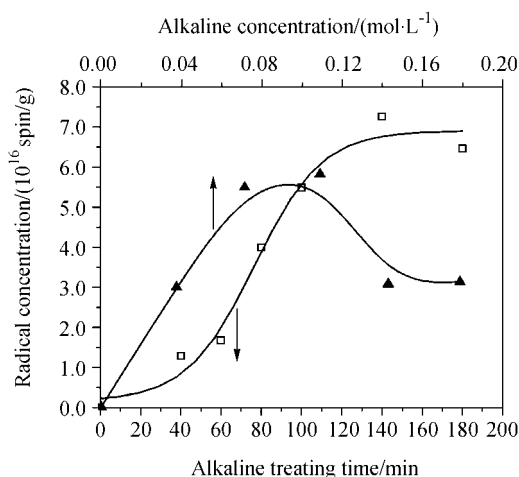


图 7 碱处理 PVDF 膜中自由基浓度分别与(□)碱处理时间(浓度 0.07 mol/L)和(▲)碱浓度(时间 100 min)的关系

Figure 7 Radical concentrations in the alkaline treated PVDF membrane in relation to the (□) alkaline treating time (in 0.07 mol/L potassium hydroxide-alcohol solution) and (▲) alkaline concentration (for 100 min), respectively

根据以上光谱和 ESR 分析结果, 我们提出了一种 PVDF 和氢氧化钾乙醇溶液反应的机理. FT-IR 和 FT-Raman 光谱结果表明碱处理的 PVDF 膜中形成了多烯结构, 而 ESR 结果表明在此过程中也形成了一种自由基(图式 2 自由基 6). 自由基和碳碳双键的数量均随碱处理时间的延长而增加. 这意味着, PVDF 首先受到氢氧根离子攻击而被脱去氟化氢形成双键, 正如 Kise 和 Ogata^[10]以及 Ross^[11]所述. 这样碳碳双键的 α 碳上的氢原子变得更加活泼, 易于脱去而形成自由基. 如果相邻碳原子上都有未成对电子, 将进一步结合形成新的碳碳双键, 最后形成 8~9 个共轭碳碳双键的多烯自由基. 在碱浓度较高时, 开始形成的自由基也多, 更容易结合而形成碳碳双键, 因此, 在相同碱处理时间的情况下, 碱

浓度高至一定程度, 形成的自由基数目反而降低, 而碳碳双键数目仍有所增大.

2.4 碱处理 PVDF 膜的接枝和磺化

我们用溶液接枝的方法在 PVDF 原膜和碱处理不同时间的 PVDF 膜上接枝了苯乙烯(保持其它制备条件不变). 如图 8 所示, PVDF 膜不用碱处理时, 接枝率只有 12%. 在碱处理后立即接枝的情况下, 碱处理时间从 0 增加到 100 min, 接枝率从 12% 增长到 30%, 碱处理时间增至 100 min 以上后, 接枝率几乎不再变化. PVDF 膜与氢氧化钾乙醇溶液反应以后, 发生了如上所述的结构变化, 产生的自由基 6 (图式 2)使得在接枝反应中苯乙烯单体更易受引发而接枝到聚合物 PVDF 上, 同时在聚合物 PVDF 上新增的碳碳双键也更容易与苯乙烯发生加成反应, 因此接枝率会增大. 这也可以从其随碱处理时间的变化规律与自由基变化规律及碳碳双键变化规律相似得到证明. 将碱处理后的 PVDF 膜暴露在空气中放置 48 h 后, 自由基被氧化而湮灭, 再进行接枝反应, 接枝率增长就不如立即接枝时大(从 12% 增加到 25%). 这说明自由基和多烯结构对接枝反应都有促进作用. 当碱处理时间超过 180 min, PVDF 膜变脆, 接枝反应后膜不易分离而易破碎. 适宜的碱处理时间在 40~100 min, 碱浓度在 0.07~0.11 mol/L.

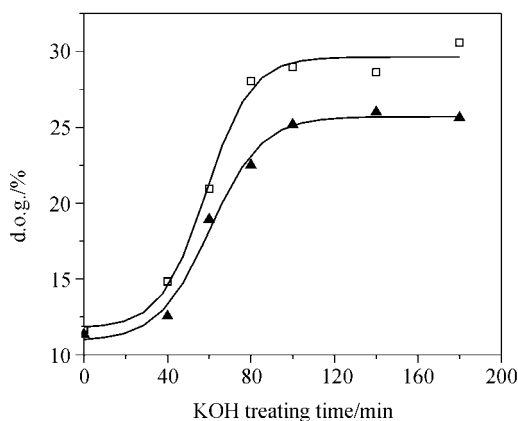


图 8 在 PVDF 膜上接枝苯乙烯的接枝率与 PVDF 膜碱处理时间的关系

□—碱处理后立即接枝; ▲—碱处理后过 48 h 接枝

Figure 8 Degree of grafting of styrene on PVDF membranes in relation to the alkaline pretreating time of PVDF membrane

□—Grafted immediately after alkaline treatment; ▲—grafted 48 h after alkaline treatment

图 9 是 PVDF-g-PSSA 膜的电导率. 它随碱处理时间变化规律与 PVDF-g-PS 膜的接枝率变化规律相同. 这是因为磺化作用发生在接枝后苯乙烯的苯环上, 苯乙烯的接枝率越高, 磺化后膜的磺酸基团含量越高, 而这

正是产生质子导电率的主要原因, 因此膜的电导率也随之增大, 从 3.10×10^{-3} S/cm 提高到 6.40×10^{-2} S/cm. 用同样方法测得的 Nafion 膜的电导率为 2.20×10^{-2} S/cm, 而文献[6]报道了用辐射接枝的方法制备的 PVDF-g-PSSA 膜在接枝率为 30% 时, 电导率为 4.35×10^{-2} S/cm. 这说明对 PVDF 膜进行碱处理对于用溶液接枝法制备具有高电导率的 PVDF-g-PSSA 膜起着至关重要的作用. 我们用溶液接枝方法制备的 PVDF-g-PSSA 膜的微观结构、拉伸强度、甲醇渗透率等研究结果见文献[9]. 该膜具有致密的微观结构, 其拉伸强度达到 14.36 MPa, 高于 Nafion 112 膜(10.36 MPa). 这些性能指标显示, 用溶液接枝法合成的 PVDF-g-PSSA 膜有望作为质子交换膜应用于燃料电池中.

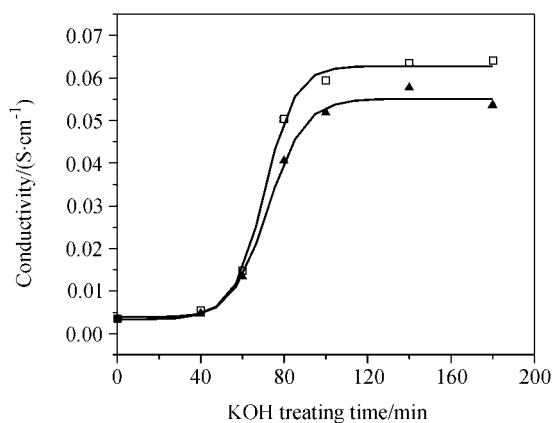


图 9 PVDF-g-PSSA 膜的电导率与 PVDF 膜碱处理时间的关系

□—碱处理后立即接枝; ▲—碱处理后过 48 h 接枝

Figure 9 Conductivity of PVDF-g-PSSA membrane in relation to the alkaline pretreating time of PVDF membrane

□—Grafted immediately after alkaline treatment; ▲—grafted 48 h after alkaline treatment

3 结论

用 FT-IR, FT-Raman 和 ESR 分析了氢氧化钾乙醇溶液处理后的 PVDF 膜的结构变化, 并在此基础上首次用溶液接枝法合成了高电导率的 PVDF-g-PSSA 质子交换膜. 结果表明碱处理后膜中形成了具有 8~9 个碳碳双键的多烯结构以及一种多烯自由基. 自由基浓度随碱处理时间的变化呈 S 型曲线, 随碱浓度的变化在氢氧化钾浓度为 0.11 mol/L 时有最大值. 碳碳双键和自由基的形成对于用溶液接枝法合成高电导率的 PVDF-g-PSSA 质子交换膜具有重要贡献, 可将电导率提高一个数量级, 至 6.40×10^{-2} S/cm. 本文在碱处理的 PVDF 膜中首次发现自由基, 对 PVDF 膜与碱溶液反应的机理有进一

步的补充, 并且对 PVDF 膜的深入研究和应用将有重要指导作用.

References

- Nasef, M. M.; Hegazy, E.-S. A. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 499.
- Yamaguchi, T.; Miyata, F.; Nakao, S. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1198.
- Zhuang, M. J.; He, G. R.; Wang, X. L. *Membr. Sci. Technol.* **2004**, *24*, 44 (in Chinese). (庄铭军, 何国荣, 王晓琳, 膜科学与技术, **2004**, *24*, 44.)
- Li, X. F.; Na, H.; Lu, H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2004**, *25*, 2157 (in Chinese). (李先锋, 那辉, 陆辉, 高等学校化学学报, **2004**, *25*, 2157.)
- Soresi, B.; Quartarone, E.; Mustarelli, P.; Magistris, A.; Chiodelli, G. *Solid State Ionics* **2004**, *166*, 383.
- Lehtinen, T.; Sundholm, G.; Holmberg, S.; Sundholm, F.; Bjornbom, P.; Bursell, M. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1881.
- Hietala, S.; Maunu, S. L.; Sundholm, F. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 3277.
- Aymes-Chodur, C.; Esnouf, S.; Le Moel, A. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 1437.
- Qiu, X. P.; Li, W. Q.; Zhang, S. C.; Liang, H. Y.; Zhu, W. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A917.
- Kise, H.; Ogata, H. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1983**, *21*, 3443.
- Ross, G. J.; Watts, J. F. *Polymer* **2000**, *41*, 1685.
- Hong, J.; Yang, S.-Y.; Zhang, X.-Q.; Lu, W.; Zhang, J. Y. *Acta Chim. Sinica* **1997**, *55*, 81 (in Chinese). (洪洁, 杨士勇, 张旭庆, 陆伟, 张景云, 化学学报, **1997**, *55*, 81.)
- Adem, E.; Burillo, G.; Munoz, E.; Rickards, J.; Cota, L.; Avalos-Borja, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *81*, 75.
- Lovinger, A. J.; Freed, D. J. *Macromolecules* **1980**, *13*, 989.
- Osaki, S. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1995**, *33*, 685.
- Boccaccio, T.; Bottino, A.; Capannelli, G.; Piaggio, P. *J. Membr. Sci.* **2002**, *210*, 315.
- Bottino, A.; Capannelli, G.; Monticelli, O.; Piaggio, P. *J. Membr. Sci.* **2000**, *166*, 23.
- Schaffer, H. E.; Chance, R. R.; Silbey, R. J.; Knoll, K.; Schrock, R. R. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4161.
- Suryanarayana, D.; Kevan, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6251.
- Helbert, J. N.; Wagner, B. E.; Poindexter, E. H. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1975**, *13*, 825.
- Betz, N.; Petersohn, E.; Le Moel, A. *Radiat. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 411.