

超临界二氧化碳在聚合物整体接枝改性中的应用

邵松海, 王忆铭*

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 聚烯烃膜的整体改性是优化其性能并增加附加值的重要途径之一。常用的方法是在溶液中或者熔融状态下均相共混或接枝, 但是对于那些既不溶解亦不熔融的聚合物, 非均相法将是最佳的选择。而利用超临界二氧化碳可以将反应单体溶胀进入聚合物基体当中进行聚合反应, 生成聚合物共混或接枝聚合物。本文综述了近年来超临界二氧化碳在固相聚烯烃整体接枝改性中的应用, 详细介绍了超临界二氧化碳在溶胀聚合和 γ 射线预辐射诱导接枝聚合中的作用。

关键词: 超临界二氧化碳; 聚合物; 整体接枝改性

引言

在高分子材料的研究和开发中, 共混改性被广泛应用来改善聚合物的性能, 如冲击强度、热变形温度、阻燃性、渗透性以及可加工性等。传统的方法是利用有机溶剂将聚合物基体溶胀或者溶解, 然后由溶解的引发剂引发基体中单体聚合, 这种方法的缺点是反应之后由于体系的高粘度将无法完全除去其中的溶剂、未反应单体和引发剂。为了避免以上情况, 一种可选择的方法就是在熔融状态下对聚合物进行加工改性, 但是在后处理时需要挤压机提供强大的剪切场来克服聚合物的高粘度。

最近, 出于对绿色化学的考虑, 利用超临界 CO_2 替代传统有机溶剂用于聚合物的合成和加工引起了人们的重视^[1~5]。超临界流体是指温度和压力均处于其临界温度和临界压力以上的流体, 没有气液相界面, 兼具液体和气体二者性质的流体(见图1)。它既具有气体一样的低黏度和高扩散系数, 又具有液体一样的密度、溶解能力和传热系数^[6]。常见的超临界流体中, 二氧化碳由于化学性质稳定、无毒、无腐蚀、不易燃、临界条件易于实现(31.1°C, 7.39 MPa)且处于许多有机化学反应的温度范围之内, 在反应后, 二氧化碳作为气体易与产物分离。近年来, 作为替代传统有机溶剂的超临界二氧化碳广泛地应用到化学的各个领域, 倍受人们的青睐。

超临界 CO_2 具有类似液体的密度和类似气体的低粘度, 既能较好地溶解单体分子, 又能迅速传质和移走反应热, 从而有效地控制反应速度, 同时二氧化碳分子具有较高的化学惰性, 一般不会因溶剂导致副反应, 而且可以调节小分子单体的溶解度, 所得产物易纯化, 故可作为聚合反应的介质。对于超临界 CO_2 , 只有高含氟非晶态聚合物和聚有机硅氧烷这两类聚合物能在其中溶解, 因此也只有这两类聚合物能够进行超临界 CO_2 中的均相溶液聚合反应。而对于其它结晶和非结晶聚合物具有较好的溶胀增塑作用, 这使其在聚合物的加工中具有重要意义^[7~9]。首先, 与传统有机溶剂相比, 以低粘度的超临界流体作为反应介质, 可以有效降低自由基引发剂分解时溶剂所产生的“笼效应”^[10]; 其次, 超临界 CO_2 对聚合物的溶胀和增塑效应能够加速溶解在其中的乙烯基单体渗透到聚合物基体的内层(不通)。超临界 CO_2 的这些独特的性质, 为聚合物复合材料的制备提供了新的途径。

收稿: 2011-07-15; 修回: 2011-07-25;

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 21004007); 辽宁省博士启动基金(20101018);

作者简介: 邵松海, 35岁, 硕士生, 从事超临界二氧化碳聚合物改性研究。E-mail: chemwym@dlut.edu.cn, 0411-84986257;

* 通讯联系人。

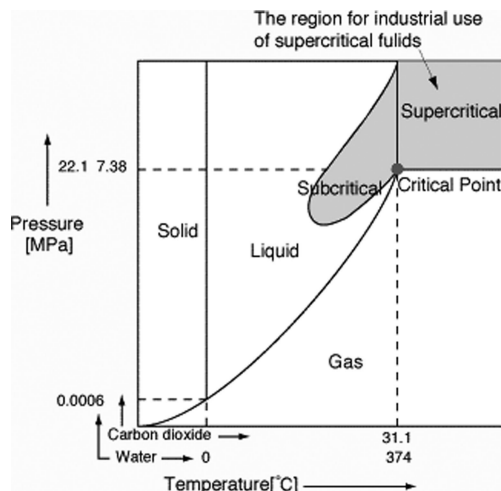


图 1 超临界流体示意图

Figure 1 Phase diagram for pure substances

1 超临界二氧化碳溶胀聚合

Berens 课题组于 1986 年首次报道了利用超临界 CO_2 溶胀

的方法使乙二醇丙烯酸酯和光引发剂 4,4'-二氯二苯酮同时扩散到聚碳酸酯基体中,然后给高压釜降压除去二氧化碳并用紫外光引发聚合,可使大约 25% 的丙烯酸酯聚合,得到聚乙二醇丙烯酸酯和聚碳酸酯两种聚合物的共混物^[11]。但在当时,这一报道并未引起人们的注意。直到 1994 年,McCarthy 和 Watkins 利用超临界二氧化碳对聚合物具有较强的溶胀性能和对小分子单体及引发剂具有较好的溶解度,将小分子单体和引发剂溶胀进入聚合物基体当中,然后降压移除二氧化碳,然后升温引发聚合反应,可以得到两种聚合物的共混物,其原理如图 1 所示。这种新的聚合共混法,研究了苯乙烯在经超临界 CO_2 溶胀后的聚甲醛、高密度聚乙烯、尼龙-66、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚一氯三氟乙烯和聚碳酸酯 6 种聚合物基体中的自由基聚合反应,得到它们的共混物,并正式把这一方法命名为超临界 CO_2 溶胀聚合方法^[12]。

其后,McCarthy 课题组详细地研究了在超临界二氧化碳条件下,苯乙烯溶胀聚合聚三氟氯乙烯(PCTFE)^[13]。抽提实验表明,共混物中不存在接枝现象通过选择适当的单体和引发剂浓度,并调节溶胀温度、压力和时间,能够很好地控制共混物的组成比例以及各组分的分布形态,从而可以制得一些结构特殊的共混物。例如,控制溶胀时间的长短使单体在聚合物基体中呈现梯度分布,即从基体表层到内层单体的渗透量逐渐减小,引发聚合后可以得到梯度分布的共混物。其中,超临界二氧化碳的压力变化出现峰值,这是因为增加压力会增大二氧化碳的溶剂化能力,不利于单体溶胀进入聚合物基体中。另一方面,增加反应压力可以提高超临界二氧化碳的溶胀能力,而峰值正是二者达到平衡的结果。此外,通过该方法还能够解决常规共混方法无法解决的问题。例如对于那些既不溶解又不熔融的聚合物,使用常规方法很难实现其与别的聚合物共混,自从有了超临界 CO_2 溶胀聚合方法之后,这个问题便迎刃而解,只需将另一种单体通过溶胀渗透到这种聚合物中引发聚合即可^[14~24]。通过萃取出的聚苯乙烯分子量说明在溶胀的 PCTFE 中,聚合反应速率快,因此可以得到高分子量的聚苯乙烯。透射电子显微镜和 X 射线能量分布分析表明,聚苯乙烯以纳米尺度作为分散相分散在整个聚三氟氯乙烯薄膜厚度范围内。热分析和萃取实验显示,在整个聚合物膜内并没有自由基接枝反应发生。X 射线能量分布分析表明,利用比较短的时间获得单体在基材中溶解平衡,可得到严格可调的梯度共混物。大多数情况下,经这种方法共混后的聚合物,除尺寸稍有增大外,形状基本保持不变,但是二氧化碳能使高密度聚乙烯等结晶性聚合物的熔点下降。

中科院化学所韩布兴等利用超临界 CO_2 溶胀聚合方法制备了聚苯乙烯/聚乙烯、聚苯乙烯/聚丙烯、

聚苯乙烯/聚氯乙烯等共混聚合物^[25~30]。结果表明,各种共混材料的组成和相尺寸可以用反应参数控制。材料中新生成相在基体均匀分布,相尺寸甚至可以达到纳米级别,并且两种分子链在它们的相界面发生一定程度的缠结,因此材料力学性能得到较大提高。用该方法制备聚合物共混物的单体还包括苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、2-氰基丙烯酸乙酯等^[31,32],加入交联剂可以制备互穿网络共混物和半互穿网络共混物^[33~35]。超临界二氧化碳溶胀聚合方法形成的独特性能的聚合物共混物是传统方法所不能制备的。

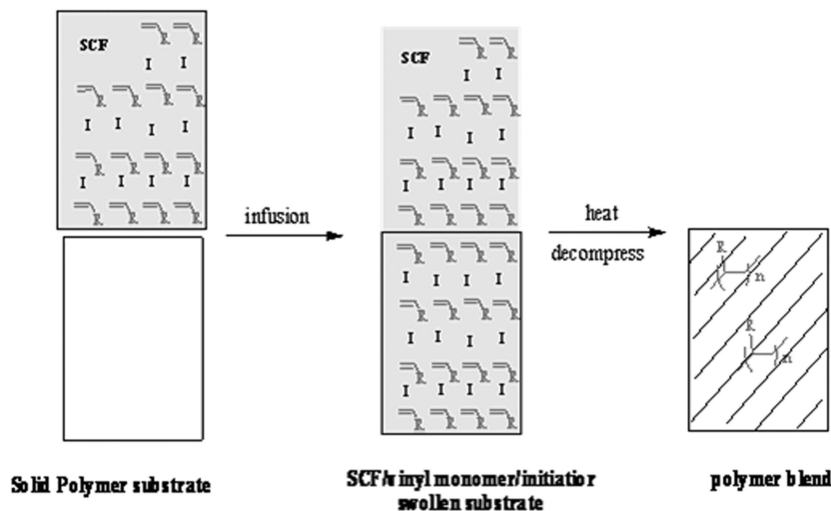


图2 超临界CO₂溶胀聚合法原理图

Figure 2 Representative procedure of supercritical CO₂-swollen polymerization.

2 聚烯烃整体接枝改性

使用功能高分子单体对既有聚合物材料进行化学接枝改性一直是个热门的课题^[36]。接枝共聚物的性能不仅取决于单体的类型、接枝程度以及接枝链在整个聚合物骨架中的分布情况,并与引发方式密切相关。如果要对聚合物进行整体接枝, γ 射线辐射诱导接枝聚合将是不错的选择。这是因为 γ 射线具有较强的穿透能力,能够使一定厚度的聚合物内部也产生活性点来引发单体聚合^[37]。 γ 射线辐射诱导接枝聚合分为预辐射法和过氧化物法两种。前者是指通过无氧预辐射在聚合物主链上产生陷落自由基,然后在辐照场外与单体接触并引发接枝聚合反应。后者是指将高聚物在空气或氧气氛围中辐照,形成的聚合物陷落自由基首先与氧分子作用生成过氧化物和过氧化氢物质,一定温度下过氧化物分解产生过氧自由基(该自由基在室温下可保存六个月),引发单体反应生成接枝产物。与化学引发法相比, γ 射线辐射诱导接枝聚合无需使用引发剂,而且不会产生任何残留。然而,要想实现对聚合物均一的整体接枝改性,尤其是当聚合物具有较高的粘度或者较低的溶解度时, γ 射线辐射诱导接枝聚合仍面临着巨大挑战。

最近,吕小兵课题组结合 γ 射线预辐射诱导接枝聚合和超临界CO₂溶胀聚合的优势,提出了两种以“Grafting from”方式对既定聚合物进行整体接枝的方法^[38,39]。第一种方法原理如图3所示^[38]:首先,将聚合物基体在氮气保护下置于 γ 射线场中辐照,整体聚合物骨架上将产生较为均匀并具有稳定性的大分子陷落自由基;然后在辐照场外引发溶解于超临界CO₂中的乙烯基单体对聚合物基体的接枝聚合反应;最后用超临界CO₂萃取出聚合物基体中未参与反应的单体。该接枝过程能有效抑制未接枝均聚物的生成,因此在制备特殊功能材料(如医用)中具有很大优势。此外,在大多数体系中可以使用环境友好的二氧化碳替代传统有机溶剂,避免了热应力的产生,从而大大拓宽了辐射化学的应用范围。

通过以上方法,成功实现了苯乙烯、N-乙烯基吡咯烷酮、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 β -羟乙酯等乙烯基单体对多种聚合物膜的整体接枝改性。红外、元素分析表明接枝组分在聚合物中分布较为均匀,

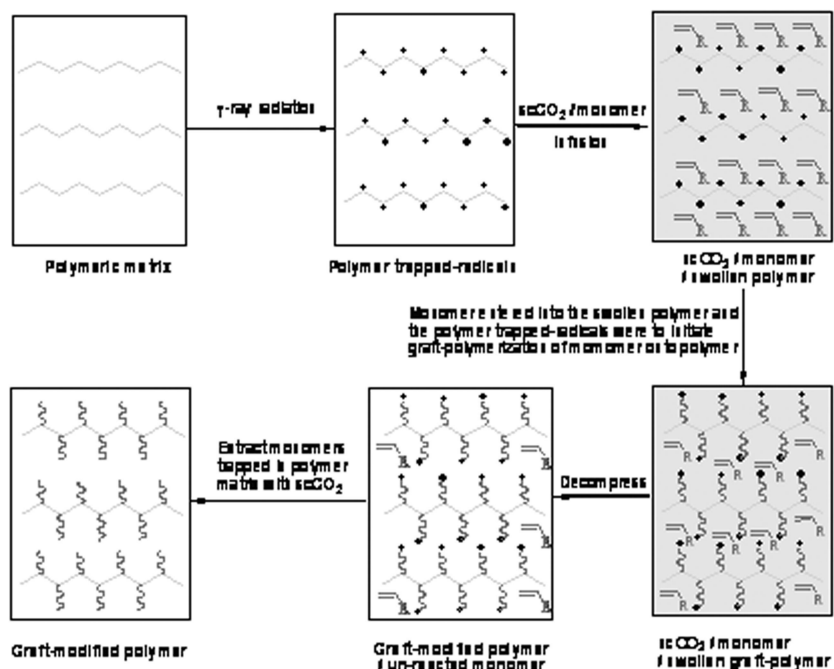


图 3 超临界 CO₂ 体系中预辐射陷落自由基方法引发乙烯基单体对聚合物接枝改性的路线

Figure 3 Schematic representation of uniformly bulk graft-modification of vinyl monomers to γ-rays activated pre-existing polymer materials with supercritical CO₂ (scCO₂) as both solvent and swelling agent

由此证明了二氧化碳作为小分子增塑剂能够将单体溶胀进入聚合物基体中当中。为了进一步验证整体接枝的均匀性,将苯乙烯接枝聚丙烯用超薄切片机在横截面上做切片,经四氧化钼染色后用透射电镜进行分析得知聚苯乙烯以纳米尺度(约 50nm)均匀分布在聚丙烯基体中。

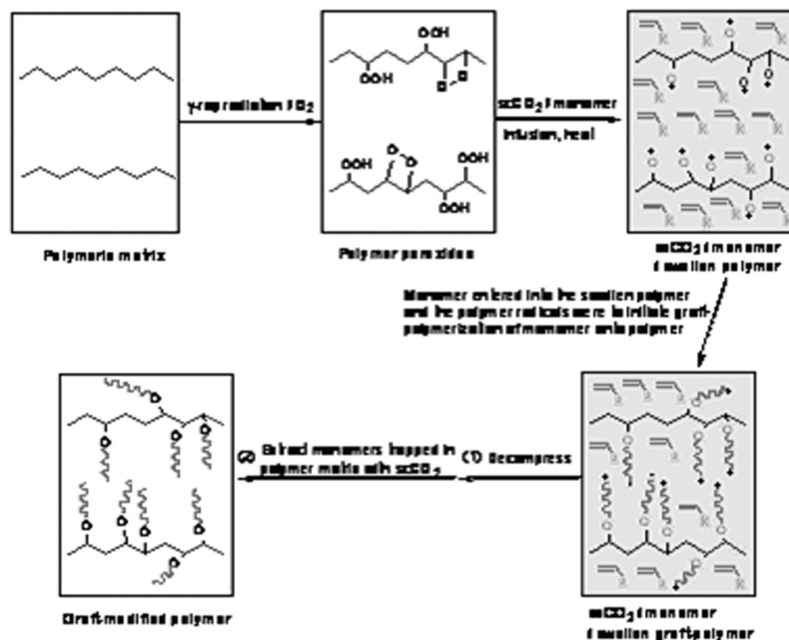


图 4 结合聚合物辐射形成过氧化物接枝聚合和超临界 CO₂ 溶胀聚合的聚合物整体接枝改性方法

Figure 4 Schematic representation of bulk graft-modification of vinyl monomers onto polyolefin membranes by combining pre-irradiation-induced graft copolymerization and supercritical CO₂-swelling polymerization techniques

此外,结合过氧预辐射诱导接枝和超临界 CO₂ 溶胀聚合的优势,设计了另外一种对聚烯烃膜整体接

枝的方法,如图4所示^[38]。聚合物基体在空气或氧气中经辐射后会生成陷落自由基和氢自由基,而陷落自由基和氧气接触生成双过氧化物(POOP')(a)和氢过氧化物(POOH)(b)。双过氧化物(a)经加热能生成两个大分子自由基(c),然后引发乙烯基单体反应生成接枝聚合物;而氢过氧化物(b)经加热则分解成大分子自由基和羟基自由基,前者与双过氧化物成的自由基一样,与乙烯基单体反应生成接枝聚合物,而后者则引发乙烯基单体反应生成均聚物。整个过程参数受流动相(二氧化碳/单体混合物)性质和实验条件如单体浓度、温度和时间控制。当然,压力对接枝率也有着明显的影响,低压时超临界流体由于粘度过低不能充分溶解单体和溶胀聚合物,从而减少了单体往聚合物基体中的扩散量,最终导致接枝率较低;高压同样会造成接枝率过低,这是因为此时超临界 CO_2 对单体溶剂化能力增强,导致单体在超临界 CO_2 中分配的较多,在聚合物中的分配的较少。由于接枝是一个扩散控制的过程,因此提高温度将有助于单体扩散至聚合物基体中,从而有利于接枝率的提高。该方法已成功应用于乙烯基单体对聚烯烃膜的整体接枝改性,并且通过元素分析、光谱仪和显微镜等方法证实了接枝的均匀性。

3 展望

利用超临界二氧化碳可以溶胀大多数聚合物以及可以溶解小分子单体的特性,将单体溶胀进入聚合物基体当中,可以形成具有优异性能的聚合物复合材料,由于利用超临界二氧化碳制备的聚合物复合材料是具有纳米尺度均匀分散的特点,因此其性能会有很大的提升,并且这种复合材料是利用传统方法无法制备的。我们有理由相信,结合超临界二氧化碳对聚合物具有增塑和溶胀的独特性质和超临界二氧化碳的溶剂化能力的优势,可以进一步对不溶、不融、热敏性的以及已成型的高分子材料进行接枝改性,以得到具有特殊功能的聚合物复合材料。

参考文献:

- [1] Brennecke J F, Chateaneuf J E. *Chem Rev*, 1999, 99, 433~452.
- [2] Goel S K, Beckman E J. *AIChE J*, 1995, 41, 357~367.
- [3] Cooper A I. *J Mater Chem*, 2000, 10, 207~234.
- [4] Tomasko D L, Li H, Liu D, Han X, Wingert M J, Lee L J, Koelling K W. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42, 6431~6456.
- [5] Alsoy S, Duda J L. *Chem. Eng. Technol.*, 1999, 22, 971~973.
- [6] 韩布兴. 超临界流体科学与技术. 北京: 中国石化出版社, 2005.
- [7] Bunger B, Sadowski G, Arlt W. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37, 3208~3220.
- [8] Hebb A K, Senoo K, Bhat R, Cooper A I. *Chem Mater*, 2003, 15, 2061~2069.
- [9] Duxbury C J, Wang W, Degeus M, Heise A. *J Am Chem Soc*, 2005, 127, 2384~2385.
- [10] Guan Z, Combs J R, Menciloglu Y Z, DeSimone J M. *Macromolecules*, 1993, 26, 2663~2669.
- [11] Berens A R, Huvard G S, Korsmeyer R W, Goodrich C B F. *USP*, 4820752.
- [12] Watkins J J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1994, 27, 4845~4847.
- [13] Watkins J J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1995, 28, 4067~4074.
- [14] Arora K A, Lesser A J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1999, 32, 2562~2568.
- [15] Muth O, Hirth T, Vogel H. *J Supercrit Fluids*, 2000, 17, 65~72.
- [16] Dong Q Z, Liu Y. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92, 2203~2210.
- [17] Zhang J X, Busby A J, Roberts C J, Chen X Y, Davies M C, Tendler S J B, Howdle S M. *Macromolecules*, 2002, 35, 8869~8877.
- [18] Kunita M H, Rinaldi A W, Giroto E M, Radovanovic E, Muniz E C, Rubira A F. *Eur Polym J*, 2005, 41, 2176~2182.
- [19] Nikitin L N, Gallyamov M O, Nikolaev A Y. *Polym Sci Ser A*, 2006, 48, 827~840.
- [20] Galia A, Gregorio R De, Spadaro G, Scialdone O, Filardo G. *Macromolecules*, 2004, 37, 4580~4589.
- [21] Spadaro G, Gregorio D R De, Galia A, Valenza A, Filardo G. *Polymer*, 2000, 41, 3491~3494.
- [22] Thurecht K J, Hill D J T, Preston T, Rintoul L, White J L, Whittaker A K. *Macromolecules*, 2004, 37, 6019~6026.
- [23] Busby A J, Zhang J X, Roberts C J, Chen X Y, Davies M C, Tendler S J B, Howdle S M. *Adv Mater*, 2005, 17, 364~367.
- [24] Hayes H J, McCarthy T J. *Macromolecules*, 1998, 31, 4813~4819.
- [25] Li D, Han B X. *Macromolecules*, 2000, 33, 4555~4560.

- [26] Dai X H, Liu Z M, Han B X. *Macro Rapid Commun*, 2002, 23, 626~629.
- [27] Liu Z, Dong Z, Han B X. *Chem Mater*, 2002, 14, 4619~4623.
- [28] Sun D H, Wang B, He J. *Polymer*, 2004, 45, 3805~3810.
- [29] Li D, Han B X. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39, 4506~4509.
- [30] Dong Z X, Liu Z, Han B X, Pei X, Liu L, He J, Yang G Y. *J Supercrit Fluids*, 2004, 31, 67~74.
- [31] Muth O, Hirth T, Vogel H. *J Supercrit Fluids*, 2002, 17, 65~72.
- [32] Kung E, Lesser A J, McCarthy T J. *Macromolecules* 2000, 33, 8192~8199.
- [33] Li D, Liu Z M, Han B X, Yang G Y, Jiang T. *Polymer*, 2002, 43, 5363~5367.
- [34] Xu Q, Chang Y N, He J N, Han B X, Liu Y K. *Polymer*, 2003, 44, 5449~5454.
- [35] Liu Z M, Song L P, Dai X H, Wang J, He G Y. *Polymer*, 2002, 43, 1183~1188.
- [36] 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐照化学—原理与应用. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [37] Chapiro A. *Radiation Chemistry of Polymeric System*. New York: Interscience, 1962.
- [38] Wang Y M, Wang Y J, Lu X B. *Polymer*, 2008, 49, 474~480.
- [39] Wang Y M, Pan Y, Wang Y L, Wang Y L, Luo L M, Nikitin Lev N, Lu X B. *J Supercrit Fluids*, 2008, 44, 62~70.

Bulk Modification and Grafting of Polymer in Supercritical CO₂

SAO Song-hai, WANG Yi-ming

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Chemical modification of pre-existing polymer materials by functional monomers has always been an object of great interest as it offers an effective route to address some low cost commodity shaped-materials to higher added value applications. With the aid of supercritical carbon dioxide, the monomers can be infused into the swollen polymer and polymerized to form heterogeneous polymer alloys. The development of the research on the bulk modification and grafting of polymer in supercritical CO₂ is reviewed. In this paper, supercritical CO₂-swelling polymerization techniques and (γ)-ray preirradiation-induced graft copolymerization are introduced.

Key words: Supercritical CO₂; Polymer; Bulk modification and grafting