

超临界 CO₂ 在聚合物改性中的应用

张爱丰 张子勇*

(暨南大学生命科学技术学院化学系 广州 510632)

摘 要 综述了超临界 CO₂ 在聚合物改性中的研究进展。用超临界 CO₂ 作为介质进行聚合物改性的途径包括: 挤出共混、聚合共混、与小分子复合、接枝、交联以及表面改性等。采用不同的改性方法, 可制备具有各种不同性能的高分子材料。超临界 CO₂ 作为一种绿色反应介质, 将在聚合物改性方面发挥巨大的作用。

关键词 超临界 CO₂ 聚合物改性 共混 复合

Advance in Polymer Modifications by Supercritical CO₂

Zhang Aifeng, Zhang Ziyong*

(Department of Chemistry, Institute of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract Advance in polymer modifications by supercritical CO₂ was reviewed. The methods of polymer modifications by using supercritical CO₂ medium include the blend by extruding or impregnating, composite with small molecules, cross-linking, grafting and surface refinement and so on. Various different ways were used to prepare polymer materials with special properties. Supercritical CO₂, as a green medium, should play an important role in the polymer modifications.

Key words Supercritical CO₂, Polymer modifications, Blend, Composite

超临界 CO₂ 流体(临界温度 31.1°C, 临界压力 7.38MPa)具有对大多数小分子有机物的溶解性能好, 粘度低, 扩散系数大, 无毒不燃, 化学惰性, 价廉易得, 使用安全, 不污染环境等独特优点, 已成为聚合物合成和改性的一种倍受青睐的介质^[1]。利用超临界 CO₂ 介质对高分子进行改性, 是基于它对聚合物的溶解、溶胀和渗透能力。超临界 CO₂ 流体除对含氟、含硅等少数高分子能够溶解外, 对大多数聚合物不溶, 但能不同程度地溶胀。与普通的液体溶剂不同, 超临界 CO₂ 流体的密度随压力变化很大, 对聚合物的溶解和溶胀能力也随之改变, 而且在降压过程中转变为气态, 和聚合物的分离简单, 成为高聚物改性和修饰的较理想的介质。用超临界 CO₂ 流体对聚合物改性的途径包括: 挤出共混、聚合共混、与小分子复合、接枝、交联以及表面改性等。已报道的用于改性的聚合物有: 聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、苯乙烯-烯丙醇共聚物 P(S-AA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、聚氯乙烯(PVC)、全同聚丙烯(I-PP)、双酚 A 型聚碳酸酯(PC)、聚四氟乙烯(PTFE)和氟代聚硅氧烷等。

张爱丰 女, 24 岁, 硕士生, 现从事超临界 CO₂ 的聚合物改性的研究。 *联系人

广东省科委基金(编号 021198)

2002-07-21 收稿, 2002-09-06 修回

1 共混改性

制备高分子共混物的方法通常有熔融共混、溶液共混。前者所需温度高, 聚合物有可能发生降解或分解; 后者由于使用有机溶剂, 存在溶剂与共混物难分离及环保等问题。将超临界 CO_2 作为共混介质, 与传统共混方法相比, 具有如下独特的优点: (1) 由于超临界流体表面张力极低, 即使所用的基体聚合物润湿性很差, 也不影响超临界 CO_2 对它的溶胀和小分子单体对它的渗透扩散。(2) 超临界 CO_2 对高聚物的溶胀能力随温度和压力而变化, 可以很方便地控制单体在超临界 CO_2 中的溶解度和聚合物被溶胀的程度, 从而控制渗透进入聚合物中的小分子单体的量, 得到组成比例不同的共混材料。(3) 该方法可以得到一些结构特殊的共混物, 例如通过控制溶胀时间的长短可以使单体在聚合物基质中呈现梯度分布; (4) 常温常压下 CO_2 是气体, 通过减压便可使其从材料中分离从而省去了后处理步骤, 也不会影响生成的共混物的形态。可以说, 超临界 CO_2 对聚合物的溶胀技术解决了常规共混方法无法解决的诸多问题。

1.1 挤出共混

Reedy^[2]综述了在塑料挤出中化学发泡剂(CFA)和物理发泡剂的作用。超临界 CO_2 流体近来用于泡沫塑料的挤出成型, 能够降低聚合物的玻璃化转变温度(T_g), 改进聚合物的熔体流动性能。当超临界 CO_2 流体转变成气体时, 可以吸收热能, 加速熔体冷却, 从而能够提高挤出速率、改善塑料板材的物理性能。Lee 等^[3]使用双螺杆挤出机进行超临界 CO_2 介质的 PE/PS 共混, 对其粘度、泡沫结构和分散形态进行了研究, 发现在超临界 CO_2 中可明显降低共混物的粘度, 最终得到 PE/PS = 80/20 的共混物。共混颗粒的结构形态测试表明, 在较高压力的超临界 CO_2 中可得到较小的微孔, 且 PS 分散相在与微孔半径垂直方向上被拉长。Lee 等^[4]又用各种挤出装置(包括双螺杆挤出机系统和单、双螺杆串联系统)研究了 PE/PS 共混体系在超临界 CO_2 作用下的流变性能和形态结构。挤出装置和超临界 CO_2 流体的协同作用, 提高了聚合物的共混性能。两种聚合物的粘度变化导致分散相的尺寸降低。

Elkovitch 等^[5]采用高压混合装置和双螺杆挤出机研究了超临界 CO_2 对 PS/PMMA 共混物的影响。他们认为, PMMA 分散相的尺寸随着 CO_2 溶入聚合物而降低, 超临界 CO_2 流体在 PMMA 相的吸附量越大, 导致两种聚合物的粘度越相近, 获得的分散相就越小。研究发现, PMMA 和 PS 的粘度分别降低 80% 和 70%。此外, 在双螺杆挤出机中, 对于粘度比为 7.3、剪切速率为 100 s^{-1} 的 PMMA/PS 共混物, 当 CO_2 接近喷射点时, 分散相的尺寸会显著降低。此外, 无论是分批或连续共混, 当 CO_2 放出后都能观察到共混物的解混合现象。添加少量填料(如炭黑, 碳酸钙, 纳米级的粘土颗粒等), 都会阻止聚合物共混体系的解混合。PMMA 相的尺寸也会由于 CO_2 的放出不再降低。

1.2 聚合共混

1.2.1 与通用高分子共混 利用超临界 CO_2 对聚合物的溶胀性能, 通过聚合制备高分子共混物的一般方法是: 将一种基质聚合物和单体、引发剂置入高压釜中, 在 CO_2 超临界状态下, 使单体和引发剂渗透扩散进入聚合物内部; 然后升高温度, 在超临界 CO_2 介质中或放出 CO_2 后在 N_2 中进行聚合, 最后得到两种均聚物的共混物。Li 等^[6]利用上述方法制备了低密度聚乙烯/聚苯乙烯(LDPE/PS)共混物。在超临界 CO_2 介质中, 采用的苯乙烯(St)浓度是 $0 \sim 1.668 \text{ mol/L}$, 渗透扩

散时间为 4~36h, 共混物的组成可以由渗透时间、压力和 St 的浓度控制。共混物中 PS 分子和 PE 分子的缠结是改进其抗张强度、冲击强度和断裂伸长性能的重要原因。他们用同样方法制得 PET/PS 共混物。共混物的组成和 PS 的分子量同样可由单体渗透的平衡时间与反应条件控制。Muth 等^[7]研究了 PC、PET、PVC 与单体 St、MMA 和 MAA 在超临界 CO₂ 中的共混改性, 尤其是从 MAA 与 0.5mm PVC 膜的研究中发现, MAA 对 PVC 的渗透深度只能达到 180μm, 到这一深度的聚合物的表面层能够均匀被修饰。与熔融共混相比, 超临界 CO₂ 是获得更多新的高分子共混物的一种有前途的方法。

与聚合物本体相比, 高分子薄膜具有二维结构, 表面积大, 有利于单体的渗透, 用上述方法更容易制备高分子共混膜。Li 等制备了 PS 和 PE 膜的共混物、PS 和 PET 膜的共混物^[8]以及 PS 和 PVC 膜的共混物^[9]。研究发现, 在 PVC/PS 共混物中, 含有 0.3(mol)% 偶氮二异丁腈(AIBN)的 St 在 PVC 膜中的渗入量要比不含引发剂的 St 大得多; PVC 膜吸收 St 的量可以由渗透时间、温度和压力控制。扫描电镜(SEM)的研究显示, 原来 PVC 的粒子在超临界 CO₂ 溶胀过程中形成了一种新的颗粒, 这种颗粒能使 St 在其中很好的分散。机械性能的测定表明, PS 的加入不仅能够改变 PVC 的脆性, 而且在 PS 含量为 0.074~0.24 g/g 的范围内会使强度提高。

Walker 等^[10]将超临界 CO₂ 作为一种非选择性的增塑剂, 制备了低分子量 PS/聚异戊二烯(PIP)的共混物, 并研究了共混物组成、CO₂ 的压力与浊点的关系。在超临界 CO₂ 存在下, 浊点温度降低可达 28°C, 主要取决于共混物的组成和压力。这是由于超临界 CO₂ 的增塑作用和其可调节的溶解度提高了聚合物之间的混溶性。

1.2.2 与液晶、氟代高分子共混 泡孔直径为 1~10μm 的微孔聚合物是一类具有缺口冲击强度高、韧性好的新型多孔材料。Wang 等^[11]以轻度磺化聚苯乙烯为相容剂, 通过熔融共混制得聚苯乙烯和液晶高分子(PS/LCP)的共混物。然后在 25MPa 和 80°C 经超临界 CO₂ 溶胀制得微孔直径小于 7μm 的微孔复合材料。该作者进一步采用快速降压法, 又制得微孔直径小于 4μm 的共混物。共混物微孔的结构表征显示, 泡孔直径和密度受 LCP 的加入和其比例、相容剂等因素的影响。由于在实验条件下, 液晶相不吸收 CO₂, 微孔只存在于 PS 相, 故微孔共混物的泡孔直径比单纯 PS 的小。

氟代高分子具有低的表面能、介电常数、折光指数和高的热化学稳定性, 是一类具有特殊用途的聚合物材料。Ren 等^[12]报道了用超临界 CO₂ 为反应介质, 将聚二烯烃类高分子转变为氟取代聚合物的制备方法。室温下在超临界 CO₂ 介质中, 在催化剂如三乙基硼作用下, 使全氟碘代烷与聚二烯烃的双键进行反应。产物的表征显示, 聚合物双键的反应程度大于 95%, 而且生成一种环状结构。Watkins 等^[13]将 St、聚三氟氯乙烯(PCTFE)膜置于超临界 CO₂ 介质, 经溶胀渗入后, 进行自由基聚合, 得到 PCTFE/PS 共混物。PS 含量及其在共混物中分布可由 St 的浓度及渗透时间控制。TEM、EDX、IR 和热分析测试表明, 共混物中的 PS 处于分散相, 且无接枝共聚物的生成。Arora 等^[14]研究了在超临界 CO₂ 条件下四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)/PS 共混物的制备、特性及溶胀能力。在超临界 CO₂ 溶胀的 FEP 基质中, 进行苯乙烯非均相聚合得到其共混物, PS 的混入量可达 50%。共混物的组成及形态结构由 St 的浓度和反应时间控制, 但 FEP 基质的结晶度和玻璃化温度不受加入的 PS 组分的影响。这表明聚合仅在无定形相发生, 而且两种聚合物是不混容的。在 FEP 基质中生成的 PS 的分子量要比在基质外超临界 CO₂ 相生成的

高的多。该共混物在 CO_2 中达饱和后快速减压可尝试制备泡沫复合材料。

Edward 等^[15]用 FEP 基质片材(厚度 10 mil)和 2-氟基丙烯酸乙酯(ECA)通过阴离子聚合制备共混材料。聚合分为两步进行:先将引发剂(如三苯基磷)在超临界 CO_2 介质中渗透进入聚合物基质,然后在超临界 CO_2 中再将单体渗透进入基质。单体一经渗透进入聚合物,遇到引发剂便发生聚合反应。用光电子能谱(XPS)等方法对材料的表面性能进行了表征。若在 FEP 中聚合生成的 PECA 量足够多,则可能提高材料的内聚强度。

2 复合改性

2.1 聚合物/小分子复合物

超临界 CO_2 作为聚合物的增塑剂,可降低其 T_g , 加快小分子物质向聚合物的渗透。Berens 等^[16]研究了邻苯二甲酸二甲酯(DMP)在 CO_2 介质中对 PVC 的渗透行为。室温下 PVC 在 DMP 中浸泡 64h, DMP 的渗入量仅为 PVC 质量的 1%,而在同样温度和浸泡时间下,在 6.53 MPa 的 CO_2 中,其渗透量可达 PVC 质量的 45%。有趣的是, CO_2 从聚合物中解吸出来的速度很快,而渗透进入聚合物中的小分子则以很慢的速度释放。利用这一性质,若将有机分子试剂如杀虫剂、除草剂、肥料等渗入聚合物,则可制备出相应的缓释材料。如将香料,药物等小分子物质渗透到高聚物材料中,可得到长久芳香材料和缓释药物。

Green 等^[17]在苯乙烯-烯丙醇共聚物(PS-AA)和可溶性淀粉(SS)中注入 SiCl_4 , 用超临界 CO_2 作为反应介质制得含硅共混复合材料。经元素分析和测试表征显示, Si 以 SiO_2 形式(含量可达 12%~15%)均匀分布于 PS-AA 和 SS 中,形成 SiO_2 互穿网络结构。与原材料相比,复合材料的热性能和溶解能力明显改变。

Sicardi 等^[18]在超临界 CO_2 介质中将染料渗入 PET 膜中。研究了染料在超临界 CO_2 体系中透过 PET 膜的扩散行为。与水作介质的体系进行比较,由于超临界 CO_2 对聚合物有强的增塑能力,因此染料在聚合物中具有高的扩散速度。若对 PET 进行改性,则会进一步改善染料在其中的渗透速度。Santos 等^[19]将 PET 纤维用 *N,N*-二甲基丙烯酰胺改性,发现染料对改性 PET 纤维渗入量比未改性的纤维增加了 3.8 倍。

2.2 聚合物/金属复合物

有机金属化合物在超临界 CO_2 介质中向聚合物的渗透别具意义。将有机金属化合物渗入聚合物后,可以诱导发生某些反应,从而可以修饰聚合物或制备特殊聚合物。Watkins 等^[20]将二甲基环辛二烯铂络合物($(\text{COD})\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$)渗入聚 4-甲基-1-戊烯(PMP)和 PTFE 中,然后对这种铂化合物进行化学还原,产生纳米级的铂微粒,成功制出最大直径为 15 nm 左右的铂纳米复合材料。在超临界介质中,可将有机金属前体(Al、Ag、Cr、Cu、In、Ni、Pd 等的络合物)分散到聚合物基质表面,经还原反应形成金属膜。Boggess 等^[21]将一种含银络合物在高密度的超临界 CO_2 介质中于 110°C 渗透到聚酰亚胺膜的表面,经反应制得高反射率的聚酰亚胺银膜。Fu 等^[22]用超临界 CO_2 将催化剂 $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 引入聚氨酯后,将聚氨酯与吡咯蒸气接触,其中的催化剂使吡咯发生气相聚合,从而成功合成了导电率高达 0.03S/cm 的聚吡咯/聚氨酯导电泡沫塑料。Shenoy 等^[23]用同样的方法制备了导电泡沫弹性体,少量乙醇共溶剂的加入可明显改进三价铁在超临界

CO₂ 中的溶解度。McCarthy 等^[24]将乙酰丙酮铁络合物渗入 LDPE 中, 得到金属聚合物复合材料。乙酰丙酮铁是一种阻燃剂, 可溶解在超临界 CO₂ 中并渗透到溶胀的 LDPE 内。在 LDPE 中沉积的乙酰丙酮铁颗粒直径为 100nm, 且在空气中的热降解速率较慢, 这种聚合物/金属复合材料也可作为表面具有催化活性的载体。

3 接枝和交联改性

3.1 接枝

Hayes 等^[25]利用超临界 CO₂ 作为溶剂和溶胀剂, 成功地将马来酸酐接枝到聚 4-甲基-1-戊烯上。与溶液接枝和有效的挤出方法相比, 使用超临界 CO₂ 接枝能够更好地控制聚合物本体接枝马来酸酐的程度。Li 等^[26]采用两步法制备了 I-PP 膜接枝甲基丙烯酸羟乙酯。首先将 I-PP 膜、单体和过氧化苯甲酰(BPO)于 35°C 在超临界 CO₂ 介质中溶胀渗透, 达一定时间后, 放出 CO₂。然后再在 10MPa 的 N₂ 气氛中和 110°C 下反应 3h。结束时用水骤冷。反应后的 i-PP 膜用甲醇抽提 24h, 以除去未反应物和生成的均聚物。随接枝度增大, 膜的表面接触角降低, 接枝使膜的表面极性显著增大。Liu 等^[27]采用同样的方法进行了 I-PP 膜接枝甲基丙烯酸甲酯的研究。产物经 SEM、DSC 和 WAXD 表征表明, 接枝共聚物的熔融温度降低, 但对结晶温度的影响并不明显, 结晶度随接枝度的增加而降低。

3.2 交联

Cooper 等^[28]采用非均相聚合合法于超临界 CO₂ 介质中合成了基于二乙烯苯的高交联聚合物。在无稳定剂时, 制得的聚合物微球的直径为 1.5~5μm, 产率达 90%以上。而在稳定剂存在下, 聚合物颗粒直径小于 0.5μm, 且产率高达 95%以上。Zhou^[29]在甲苯和超临界 CO₂ 两种不同介质中, 以铂-二乙烯基四乙基二硅氧烷(Pt-DVTMS)作为催化剂, 通过硅-氢反应分别合成了一系列带有可交联基团的含硅、含硅和氟的聚合物。通过比较, 超临界 CO₂ 对于硅-氢反应被认为是一种可替代的绿色溶剂。生成的聚合物经热固化可得到高分子量产物, 在氩气中的热稳定范围约为 350~490°C。

4 表面改性

绝大多数高聚物为非极性或弱极性分子, 故大多数聚合物的表面都是憎水的。若在聚合物表面分子中引入极性基团, 特别是离子基团, 则可以增强其亲水性。这种表面改性技术有很重要的应用价值, 如在其表面引入离子基团则可以增大表面电导率而消除静电。Rajagopalan 等^[30]用超临界 CO₂ 介质得到 PTFE/PS 共混物, 然后将此共混物浸泡在硫酸和氯磺酸的混合溶液中进行磺化反应, 得到了表面改性的共混物。结果显示其亲水性大大增强, 水与材料的接触角由磺化前的 81°降低到了 35°。对 PCTFE/PS 的改性结果更为理想, 磺化后的接触角由 82°降低至 0°, 变成了完全亲水性的表面。RamachandraRao 等^[31]采用超临界 CO₂ 提高 PS/PMMA 二嵌段共聚物的表面有序性, 使共聚物表面产生接近 0.1μm 的周期有序结构。Jia 等^[32]报道了用 PMMA 膜覆盖的硅片用十三氟代-1, 1, 2, 2-四氢辛基二甲基氯硅烷(FDCS)在超临界 CO₂ 介质中进行的界面改性研究。FDCS 在 CO₂ 中的溶解度较高, 有利于与 PMMA 的改性反应。由于 XPS 技术对 F 的灵敏度高, 容易测定其表面的改性程度。

5 展望

超临界 CO₂ 介质除能够溶解少数高分子外, 对多数聚合物为不良溶剂, 但能够溶解大部分小分子并使绝大多数聚合物溶胀, 使得超临界 CO₂ 技术成为修饰高分子材料的重要手段。CO₂ 作为绿色介质, 在聚合物改性方面已显示出重要的应用价值, 尤其是利用超临界 CO₂ 溶胀聚合物后渗进小分子, 可以制备多种功能高分子复合材料, 如特种农用多功能复合膜, 除草地膜, 保健产品等。将超临界 CO₂ 对单体、引发剂、金属有机化合物的溶胀渗透与聚合技术结合起来, 可在固体聚合物中进行有效的聚合、接枝等改性反应。由于高分子的空间位阻效应, 有望获得特殊性能的聚合物材料。相信在未来高分子的改性研究中, 超临界 CO₂ 将发挥意想不到的作用。

参考文献

- [1] D A Canelas, J M DeSimone. *Adv. Polym. Sci.*, 1997, 133: 103~140.
- [2] M E Reedy. *Polym. Process Eng.*, 97 [Pap Int Conf], 1997, 197~201.
- [3] M Lee, C Tzoganakis, C B Park. *Polym. Eng. Sci.*, 1998, 38(7): 1112~1120.
- [4] M Lee, C Tzoganakis, C B Park. *Advances in Polymer Technology*, 2000, 19(4): 300~311.
- [5] M D Elkovitch, L J Lee, D L Tomasko. *Polymer Engineering and Science*, 2000, 40(8): 1850~1861.
- [6] D Li, B X Han. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(12): 4506~4509.
- [7] O Muth, T H Hirth, H Vogel. *Journal of Supercritical Fluids*, 2000, 17: 65~72.
- [8] D Li, B X Han, Z M Liu et al. *Polymer*, 2001, 42(6): 2331~2337.
- [9] D Li, B X Han. *Macromolecules*, 2000, 33(12): 4555~4560.
- [10] T A Walker, S R Raghavan, J R Royer et al. *J. Phys. Chem.(B)*, 1999, 103(26): 5472~5476.
- [11] J Wang, X G Cheng, M J Yuan et al. *Polymer*, 2001, 42(19): 8265~8275.
- [12] Y Ren, M A Hillmyer, T P Lodge. *Abstracts Papers-Am. Chem. Soc.*, 2000, 220th, POLY~371.
- [13] J J Watkins, T J McCarthy. *Macromolecules*, 1995, 28(12): 4067~4074.
- [14] K A Arora, A J Lesser, T J McCarthy. *Macromolecules*, 1999, 32(8): 2562~2568.
- [15] E Kung, A J Lesser, T J McCarthy. *Macromolecules*, 2000, 33(22): 8192~8199.
- [16] A R Berens, G S Huvard R W Korsmeyer et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 46: 231~242.
- [17] J W Green, M J Rubal, B M Osman et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2000, 11(8~12): 820~825.
- [18] S Sicardi, L Manna, M Banchero. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(12): 4707~4713.
- [19] W L F Santos, M F Porto, E C Muniz, et al. *Journal of Supercritical Fluids*, 2001, 19(2): 177~185.
- [20] J J Watkins, T J McCarthy. *Chem. Mater.*, 1995, 7: 1991~1994.
- [21] R K Boggess, L T Taylor D M Stoakley et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 64(7): 1309~1317.
- [22] Y Fu, D Palo, C Erkey et al. *Polym. Prepr.*, 1997, 38(2): 430~431.
- [23] S L Shenoy, I Kaya, D Cohen et al. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 2000, 83: 540~541.
- [24] P Rajagopalan, T J McCarthy. *Polym. Prepr.*, 1999, 40(1): 228~229.
- [25] H J Hayes, T J McCarthy. *Macromolecules*, 1998, 31: 4813~4819.
- [26] D Li, B X Han, Z M Liu. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, 202: 2187~2194.
- [27] Z M Liu, L P Song, X H Dai et al. *Polymer*, 2002, 43: 1183~1188.
- [28] A I Cooper, W P Hems, A B Holmes. *Macromolecules*, 1999, 32(7): 2156~2166.
- [29] H Zhou, S R Venumbaka, J W Fitch et al. *Polymer Preprints*, 2001, 42(2): 368~369.
- [30] P Rajagopalan, T J McCarthy. *Macromolecules*, 1998, 31: 4791~4797.
- [31] V RamachandraRao, R Gupta, J J Watkins et al. *Abstracts. Paper-Am. Chem. Soc.*, 2001, 221st. PMSE~113.
- [32] X Q Jia, T J McCarthy. *Polymer Preprints*, 2000, 41(2): 1227~1228.