

等离子体引发聚丙烯接枝苯乙烯共聚物的合成及性能*

胥伟清 朱进山 徐纪平**

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 将等离子体接枝技术用于聚丙烯接枝苯乙烯共聚物的合成. FT-IR、SEM 及 XPS 证明所得产物为接枝共聚物. 研究了不同等离子体处理体系压强、处理功率, 反应瓶不同直径、体积, 不同接枝聚合反应时间、温度对接枝率的影响. 利用接枝共聚物制备了硫酸钠型离子交换膜, 并对其电性能进行了初步探讨.

关键词 原生态聚丙烯, 等离子体, 接枝共聚反应, 苯乙烯, 离子交换膜

离子交换膜又称离子选择透过性膜, 主要用于电渗析装置. 它要求较高的选择性、较低的膜电阻、较高的物理强度、好的结构均匀性且价廉. 根据膜中活性基团分布的均一程度, 离子交换膜可以分为异相膜和均相膜; 若根据在膜本体上的不同电荷, 又可分为阳离子交换膜和阴离子交换膜^[1].

工业应用的离子交换膜, 多为聚乙烯与离子交换树脂进行物理共混后制得, 属异相, 各部分性质不均一, 膜电阻高, 耐温性差. 又由于非极性聚烯烃与极性树脂间为机械混炼, 而非极性聚合物简单地与极性聚合物的共混会发生明显的宏观相分离^[2], 则膜的物理强度难免会低. 因此, 人们便试图将聚烯烃与苯乙烯间用化学方法结合起来, 如接枝共聚, 以获得性能均一的均相膜.

聚烯烃接枝聚合物合成的方法中, 最常用的为以过氧化物作引发剂, 在高温(>100℃)下, 通过溶液或熔融反应制备, 但在接枝的同时引起聚烯烃的交联和接枝单体均聚物的大量生成, 接枝效率低. 采用钴-60 或其它辐照引发接枝合成聚烯烃接枝聚合物, 接枝对象几乎全为膜材料. 而等离子体处理接枝是一种新的合成接枝聚合物方法, 最大的特点是只在聚合物表面产生活性中心^[3], 与用钴-60 辐照接枝有着明显的差别. 以往等离子体引发的接枝聚合只限于膜材料, 用以制备醇-水分离膜^[4-6], 只最近林 晓等作了粉料聚乙烯接枝甲基丙烯酸甲酯的报道^[7,8]. 本文主要采用等离子体接枝技术, 对原生态粉料聚丙烯接枝苯乙烯, 通过控制不同等离子体处理条件和后聚合条件, 制备了不同接枝率的苯乙烯接枝共聚物. 并利用此接枝共聚物制备了磺酸钠型均相离子交换膜, 对其电性能进行了初步的探讨.

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器

原生态聚丙烯为辽阳石油化纤公司生产的聚丙烯 5004 型号的中间产品粉料, 即刚刚

* 1996-02-12 收稿, 1996-06-25 修稿; ** 通讯联系人

聚合出来,没经过热处理加工、未加任何添加剂的粉料.熔融指数 2.5~4.0,为单斜晶系的 α -晶型全同立构聚丙烯,粒度 200 目.苯乙烯经碱洗、减压蒸馏.二者均置于冰箱中 5~8℃ 保存备用.等离子体发生器为农安电子仪器厂生产的 GP300-I 型、频率 13.56MHz 的射频发生器;真空系统由旋片式真空泵、液氮冷阱、热偶真空规管及复合真空计构成.

1.2 接枝共聚

除特别注明外,反应器为长 110mm、直径 34mm、体积 86ml 的圆柱安瓶.在反应瓶中加入 1.0~1.1g 聚丙烯,瓶口用橡皮管与真空系统相连接.抽真空至 1.33Pa,然后在管内充入氩气,重新抽真空到达 1.33Pa,重复操作 3 次,最后压力取 13.3Pa(处理体系压强实验除外),用止血钳将反应瓶口的橡皮管夹住.将反应瓶置于联接射频发生器的板式电极间,极板间距为 4cm,在设定的条件下进行等离子体激发,同时不断转动反应瓶,使聚丙烯被均匀处理.然后经橡皮管处由针筒加入 12ml 苯乙烯,置于设定温度(除特别注明外均为 50℃)的恒温水槽中,进行接枝反应.一定时间后,得白色半凝固产物.开管,加乙醇,得絮状沉淀,抽滤、干燥,产物用环己烷抽提 48h,除去苯乙烯均聚物,得白色粉末沉淀,按相对增重计算接枝率,如下所示:

$$g\% = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

W_1 :接枝反应前原生态聚丙烯重量. W_2 :接枝产物重量.

1.3 离子交换膜的制备

将一定接枝率的聚丙烯接枝苯乙烯共聚物置于尺寸为 $50 \times 50 \times 0.5\text{mm}^3$ 的铜箔框中,上下加盖一层聚四氟乙烯膜使易于脱膜,再加一层铝箔以防样品卷缩,置于两块不锈钢板间,在油压机上,升温至 180℃.于 250Kgf 下保温保压 4min,缓慢冷却到室温后得重约 0.6g、厚约 0.12mm 的聚丙烯接枝苯乙烯薄膜.将此膜于二氯乙烷中浸泡一夜,凉干溶胀剂,于 80℃ 用 95% 浓硫酸磺化 0.5h,再分别用 47.5%、23.7% 和 11.8% 的硫酸逐步稀释,水洗后浸泡于 1mol/l 氢氧化钠溶液中,然后用蒸馏水洗涤干净,即得磺酸钠型阳离子交换膜.

1.4 样品处理和表征

(1)FT-IR 在美国 Mattson 公司 ALPHA-CENYAURI 型红外光谱仪上测定.

(2)XPS 在英国 VG 公司 ESCALAB MK II 型光电子能谱仪上测定,以 Mg $K\alpha_{1,2}$ X-射线作为激发源,功率为 14KV $\times$ 20mA,还原能为 20eV;分析室压力抽至 $\sim 10^{-7}\text{Pa}$,立即测试,以防样品表面污染.用能谱仪配备的微机 APPLE II e-VGS 1000 数据系统进行录谱和数据处理.以试样本身与氧直接化合的烃碳作为结合能标准,取为 285.0eV.

(3)SEM 测试于 JEOL-MAX-840 型扫描电子显微镜上进行.

(4)离子交换膜电阻于 0.1mol/L 氯化钠溶液中由自制仪器测得,阳离子迁移数由杭州水处理中心提供的膜电位测量装置测得膜电位,由下式计算而得:

$$t_+ = E_{\text{总}} / 2 \cdot E_{\text{理}} \quad (2)$$

其中, $E_{\text{理}}$ 为测量温度下的标准膜电位.

2 结果与讨论

2.1 接枝聚合物的表征

2.1.1 FT-IR 如图 1 所示, 所得产物用环己烷抽提 48h, 抽提剩余物(C)的 FT-IR 谱在 1600cm^{-1} 处出现很强的苯环的特征峰, 在 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 处及 $700\sim 750\text{cm}^{-1}$ 处出现芳烃

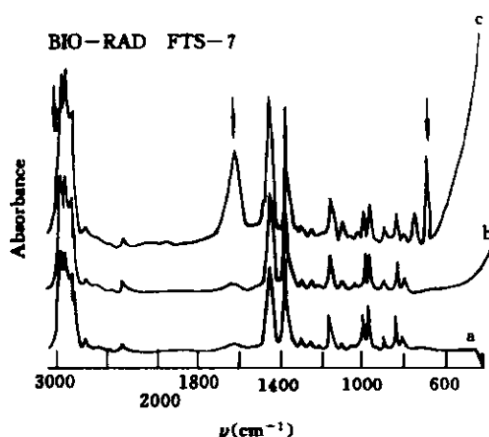


Fig. 1 FT-IR Spectra of the copolymers with different grafting yield

A. PP; B. PP-g-St (Control, $g = 0\%$);

C. PP-g-St ($g = 30.1\%$)

的 C—H 伸缩振动峰及单取代芳烃的面外 C—H 变形吸收峰, 说明产物是聚丙烯接枝苯乙烯共聚物. 同时, 我们所作的用环己烷抽提过的空白样(B) (空白样即等离子体处理后通大气, 然后注入苯乙烯进行反应的对照试样), 在此三处明显没有此特征吸收峰, 说明聚丙烯粉未经等离子体处理后, 即使只经过短暂的与氧的接触, 自由基也会失活, 不能引发接枝共聚反应.

2.1.2 SEM 图 2 为原生态聚丙烯及其经过等离子体处理和接枝共聚物的 SEM 照片. 从图 2 中我们可以清楚地看到, 原生态聚丙烯粉料表面为一束束丝状的原纤维相互垒砌、连接而成 (图 2-A). 在等离子体处理后, 表面仍旧存在着很多微纤维组成的原纤维 (图 2-B), 说明等离子体处理对原

生态聚丙烯粉料凝聚态结构没有多大影响, 其表面状况在处理前后可以认为是没有什么变化的. 另外, 由图 2 还可以看出, 聚丙烯经等离子体处理、加入苯乙烯单体后所得的接枝聚合产物, 与聚丙烯相比, 表面状况发生了明显的变化, 即接枝上的聚苯乙烯覆盖在聚丙烯的表面, 证明了接枝的发生, 并说明接枝是发生在聚丙烯表面的.

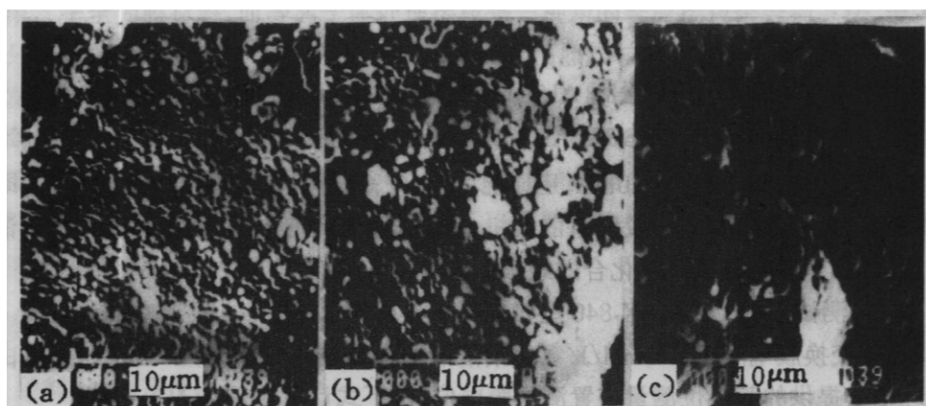


Fig. 2 Surface morphology of different polymers by SEM ($\times 3000$)

A. PP; B. PP (After plasma treatment, 80W, 5min); C. PP-g-St ($g = 30.1\%$)

2.1.3 XPS 图 3 为聚丙烯及其接枝共聚物的 XPS 谱图. 由图 3 我们可以清楚地看到, 聚丙烯粉料 C_{1s} 谱为一窄的单峰, 其结合能为 285.0eV. 共聚物的 C_{1s} 除了在 285.0eV 处有一最强峰, 这是由主链上的 CH 造成的, 在 291.9eV 处还有一小峰, 这是由于苯环中的 $\pi-\pi^*$ 共轭双键及苯环与苯乙烯上的双键共轭造成的. 由此说明了接枝共聚的发生.

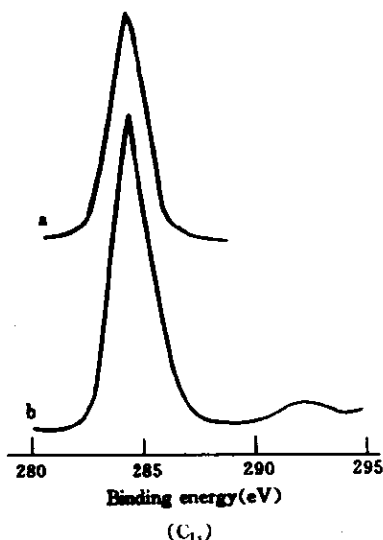


Fig. 3 XPS Spectra of different polymers
A. PP; B. PP-g-St ($g = 30.1\%$)

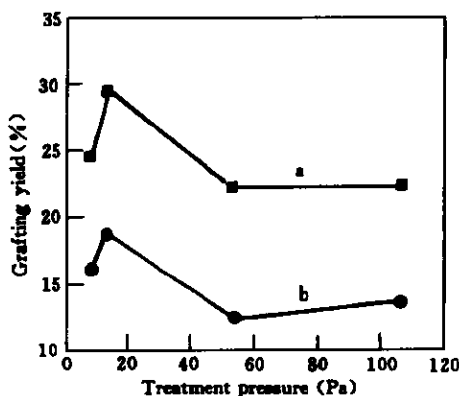


Fig. 4 Relationship between grafting yield of the copolymers and system pressure

Plasma treatment time: 5min;

Power: A. 900V·90mA = 80W;

B. 800V·100mA = 80W;

Polymerization time: 24h, Temperature: 50°C;

Ampoule I. D: 34mm, volume: 86ml

2.2 接枝聚合反应规律

2.2.1 处理体系压强与接枝率的关系 图 4 表明, 在相同的聚合条件下, 随处理体系压强的增大, 接枝率在真空度 13.3Pa 处达一极值. 因为我们进行等离子体处理, 所用气体为氩, 作为直接能量传递体, 氩亚稳态的激发态分子和氩离子或电子轰击聚合表面, 生成聚合物表面自由基, 然后转化成接枝聚合自由基, 进行接枝反应. 当真空度较低时, 由实验看出, 起辉较差, 则激发活化的氩较少, 生成的自由基也较少, 接枝率低, 至 133Pa 时, 甚至 3min 后便不再起辉. 而真空度较高时, 由于氩气太稀薄, 相应地激发生成的自由基也较少, 接枝率也不高. 另外, 实验结果表明, 即使是相同的功率, 但耦合电流和电压不同时, 所产生的等离子体状态也不同, 产物的接枝率也不同.

3.2.2 等离子体处理功率与接枝率的关系 如图 5 所示, 随等离子体处理功率增加, 接枝率增加, 达一极大值后下降. 出现此现象的原因为, 处理功率的大小表示着聚丙烯表面所接受的能量的多少, 处理功率较小时, 随处理功率的增加, 聚丙烯粉料上所形成的活性中心数目增多, 后聚合的接枝率增大, 而处理功率增至一定值时, 聚丙烯表面产生的自由基数目达一临界值后, 自由基间产生复合、终止的几率增大, 引发接枝反应的自由基数目反而减少, 则导致接枝率的降低.

同时, 在图 5 中还可看出, 在相同聚合反应下, 安瓶的直径和体积对聚合反应的接枝

率也有着较大的影响,这一方面是由于较大的安瓶体积给聚丙烯粉料提供了更大的活动空间,使其被等离子体处理的机会增大且均匀;另一方面,在极板距离固定的情况下,因处理过程中聚丙烯粉末都是贴在瓶壁上的,则瓶径越大,聚丙烯粉末与极板相距越近,接受的能量越多,二者均导致聚丙烯表面产生的活性中心数目增多,接枝率相应增大。

另外,由图 5 还可以看出,接枝聚合反应的温度对产物的接枝率也有很大影响,温度升高,单体扩散速度增强,链增长反应加快,则接枝率增大。但温度升高,自由基的衰减也严重,反应为二者共同作用的结果,但此处显然前者更占优势。

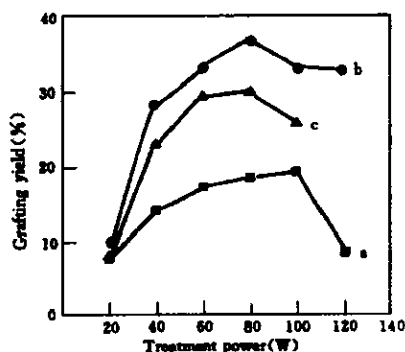


Fig. 5 Relationship between grafting yield of the copolymers and plasma treatment power

Plasma treatment power: 900V·90mA = 80W;

Time: 5min;

Polymerization temperature: A. 30°C, B. C. 50°C;

Ampoule I. D: A. B. 36mm, C. 34mm;

Volume: A. B. 104ml, C. 86ml

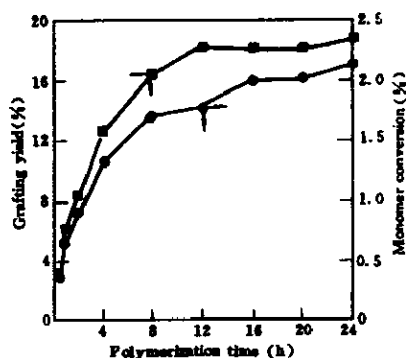


Fig. 6 Relationship between grafting yield of the copolymers and polymerization time

Plasma treatment power: 800V·100mA = 80W;

Time: 5min;

Polymerization time: 24h, Temperature: 50°C;

Ampoule I. D 34mm;

Volume: 86ml

2.2.3 接枝聚合反应时间对接枝的影响 图 6 为接枝聚合时间与接枝率的关系曲线。由图中看出,在聚合反应初期,随反应时间的增长,接枝率增长,但当时间增加到 12h 后,接枝率达到平衡值。这与我们以前所研究的聚丙烯接枝甲基丙烯酸甲酯的接枝率随时间的变化并不相同^[8],即并未出现如同接枝甲基丙烯酸甲酯那样的自动加速效应。这是由于聚丙烯接枝甲基丙烯酸甲酯的接枝率很高,致使体系粘度很大,当粘度大至一定程度,即单体转化率增至 15% 左右时,热量不易散发,使反应加快,且此时甲基丙烯酸甲酯小分子仍可自由扩散至活性中心处发生链增长,而较长的接枝链的移动比较困难,使链终止速率降低,则接枝率迅速增加,即出现了自动加速效应。而聚丙烯接枝苯乙烯的接枝率很低,单体转化率最大也只有 2.1%,体系达不到产生自动加速效应的粘度,故观察不到此现象。

2.3 聚丙烯接枝共聚物在制备离子交换膜应用方面的初步探讨

聚丙烯接枝苯乙烯共聚物(接枝率 32.63%)经压膜、磺化、碱洗等步骤制备离子交换膜,实验测定其膜面电阻为 $11.77\Omega\cdot\text{cm}^2$,而聚丙烯膜的膜面电阻为 $1684.18\Omega\cdot\text{cm}^2$,很明显等离子体处理聚丙烯制成的离子交换膜获得了较低的膜电阻。实验测得离子交换膜对阳离子的迁移数为 88%,说明其对阳离子具有较高的选择透过性。以上所得性质的改善

都是只经过 0.5h 的磺化便获得的,且所得膜为均相膜,各部分性质均一.此法工艺简单,成本低廉,具有较好的应用前景.

REFERENCES

- 1 WANG Xuesong(王学松), *Technique and Application of Membrane Separation(膜分离技术及其应用)*, Chapter Seven, Science Press, Beijing:1994
- 2 Olabisi O, Rebeson L M, Shaw M T. *Polymer-Polymer Miscibility*. New York: Academic Press, Inc, 1979
- 3 Hudis M. *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*. Hollahan J R Bell A T. Wiley, New York:1974
- 4 Yamaguchi T, Nakao S, Kimura S. *Macromolecules*, 1991, 24:5522
- 5 Hirotsu T, Arita A. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42:3255
- 6 Hirotsu T, Nakajima S. *J Appl Polym Sci*, 1988, 36:177
- 7 LIN Xiao(林 晓), TIAN Jun(田 军), XU Jiping(徐纪平), et al., *Ke Xue Tong Bao(科学通报)*, 1993, 14:1286
- 8 XU Weiqing(胥伟清), LIN Xiao(林 晓), XU Jiping(徐纪平). *Ying Yong Hua Xue(应用化学)*, 1994, 11(4):74

PLASMA TREATMENT INDUCED GRAFTING OF STYRENE TO NASCENT POLYPROPYLENE POWDER

XU Weiqing, ZHU Jinshan, XU Jiping

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Plasma-induced graft copolymerization of styrene(St) to nascent polypropylene (PP) powder was investigated. The samples were characterized by FT-IR, SEM, XPS and verified to be grafted copolymer. The dependence of grafting yields on the pressure of the reaction system, plasma treatment power, the diameter and volume of the ampoule, and graft copolymerization time, temperature was studied. The ion-exchange membrane was prepared by sulfonation of the grafted copolymer and its electric properties were studied.

Key words Nascent polypropylene, Plasma, Graft Copolymerization, Styrene, Ionexchange membrane