

专·论·与·综·述

# 等 离 子 体 聚 合 法

朱 秀 昌

(中国科学院化学研究所, 北京)

**提 要** 扼要介绍等离子体聚合的原理、设备和方法, 对其应用也作了叙述。

**关键词** 等离子体、聚合方法

等离子体聚合(Plasma polymerization)又叫辉光放电聚合(Glow discharge Polymerization)。所谓等离子体原是物理的一个名称,就是部分离子化的气体,其中包含有离子、电子和各种中性粒子(常常是自由基),它是一种物质存在的状态,可以用火焰、放电、电子流、激光或核裂变等方法产生等离子体。最适用于聚合反应的方法是物理学中的辉光放电。该方法有一个外加的电场,使自由电子获得加速能量,从而和气体(即单体分子)的分子碰撞,产生了化学活性的新粒子(如自由基),其中有一些活性粒子就进行聚合反应而成为高分子,通常成薄膜形式而附着在一种载体表面上,这种薄膜很致密,几乎没有针孔,厚度随聚合时间而变化于 $0 \sim 10^3 \text{ nm}$ 之间。

在辉光放电时产生的等离子体中,电子能量为 $1 \sim 10 \text{ eV}$ ,电子密度为 $10^9 \sim 10^{12} / \text{cm}^3$ 。等离子体的温度和单体气体的温度之比为 $10 \sim 100$ 。所以在一定温度下使单体气体分子的共价键断裂为自由基,这称做不平衡等离子体。各种有机化合物和元素有机化合物的蒸气在等离子体中都会生成高分子,并且牢固地附着在反应器壁面和电极上或电极上的高分子膜上成为薄膜,这种高分子膜不溶于任何溶剂内,表明为交联物,具有独特的物理性质。

饱和的烃如甲烷、乙烷和苯等芳烃在等离子体中都会受到粒子的撞击而成为自由基,然后聚合成为结构很复杂的高分子,决不是象烯类单体那样加成聚合为单体的加成物。等离子体聚合的高分子常需要用各种高级结构分析法深入而费时地研究才能弄清楚结构细节,既然它并非单体分子的重复相加的高分子,那末就没有一个简单的分子式来表示其整个高分子结构。例如,乙烯用等离子体聚合所得高分子薄膜某一小部分的分子结构具有图1所示那样的一段分子链,分子中含有许多苯环结构,枝化和交联大环结构,这些结构都不可能从乙烯通过加成聚合而成,简单的任何反应也不能够产生如此复杂的结构,所以等离子体中的反应是图1。

根据气体色谱、红外光谱、电子光谱等方法而得到的结构是一个相当复杂的结构。另外,等离子体高分子内常含有陷阱自由基,其半衰期极长,如果将产生等离子体的能量降低一些,这种陷阱自由基数也就减少一些。各种单体有机化合物产生等离子体的条件并不完全一样,所形成的高分子结构同样也不会相似,甚至一种单体有机化合物因等离子体条件改变而致使结构改变,这里所说等离子体条件就是指能量大小、单体流速、真空度和温度等。图2表示单体蒸气压力与单体流速对产物状态的影响。图示在高压

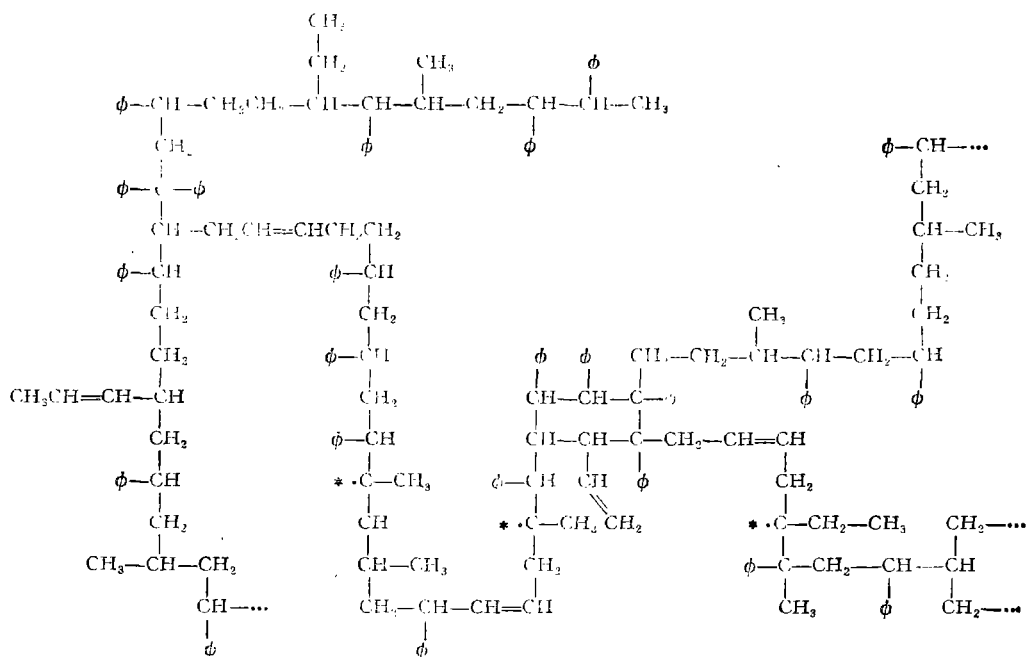


图 1 从乙烯等离子体聚合产生的一段高分子链

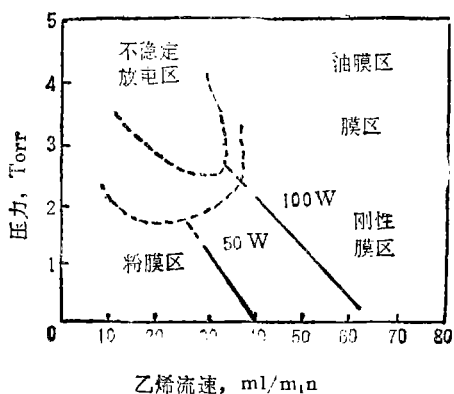
\* 为陷阱自由基;  $\phi$  为 

图 2 乙烯的等离子体聚合产物状态与条件关系

13~56MHz辉光放电

和高流速时所得产物为油状物,随着蒸汽压的降低产物能逐渐形成膜,到一个适宜蒸汽压力时才获得刚性膜,这是期望的目标。乙烯流速进一步下降,刚性膜又转变为粉状膜(即粉粒子堆砌成膜),失掉强度,这种转变随高频电源改变能量而不同,图2表明

100W与50W的两条直线位于不同乙烯流速上。粉膜当然是不透明的,然而既已为粉膜之后,再增大乙烯单体流速到刚性膜区,膜仍可变成透明膜,这说明膜中粒子直径小于可见光的波长,其前后两种产品膜之折射率不会超过0.01的差别。

把一个高分子膜载体放在等离子体中时,除了接收沉积粒子外,该高分子膜表面同时还受到粒子的轰击而发生变化,高分子先裂解而产生气体产物。这种气体产物又受到等离子体的作用而进行聚合,又沉积到高分子膜上去,这个沉积物的结构当然完全不同于原来的高分子,所以最终的结果,仿佛用等离子体处理了高分子膜表面,图3就是聚丙烯膜表面经过100W氦等离子体处理32分钟后的结果,任何一种高分子物经等离子体表面处理后就改变其表面性质,这种等离子体改性高分子膜表面操作具有实用价值。图4是等离子体处理高分子膜过程。任何一种高分子膜的表面经过等离子体处理后,有

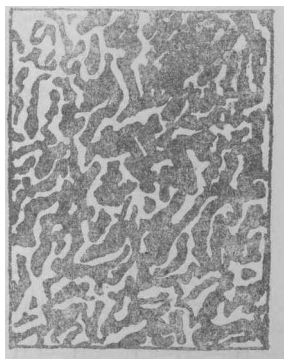


图 3 聚丙烯膜用氩等离子体(100W)处理30min后的表面  
用透射电子显微镜观察, 高低不平, 有孔洞区域

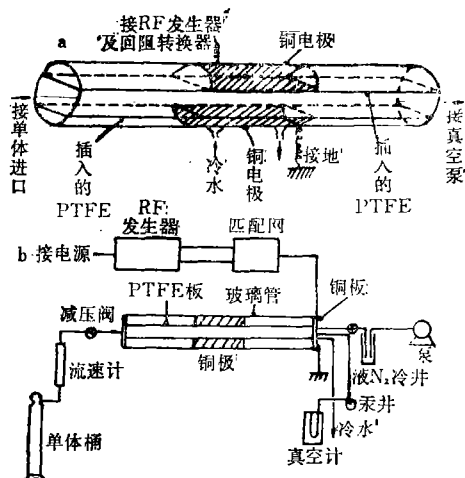


图 5 管式等离子体聚合反应装置  
a—反应管; b—全装置

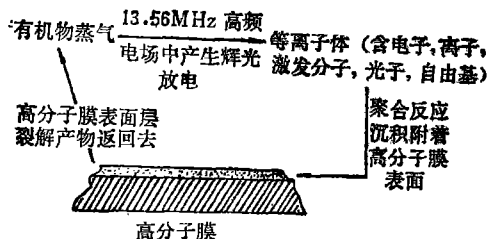


图 4 等离子体与高分子膜表面作用而形成新表面运行图

用 $H_2$ 、 $He$ 、 $Ar$ 、 $N_2$ 等离子体, 其它单体与高分子膜载体亦包含相似作用

利于防腐、反渗透、抗氧化等性能的建立, 故其应用广泛。

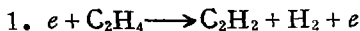
等离子体聚合的设备分为两种基本类型: 一类是管型, 见图5所示。这种类型容易在通常实验室中自己装配, 同时也具有工业应用价值。a. 为硬质玻璃反应管, 长50cm, 内径8cm, 在中央位置, 安放两块平行弯形铜板电极, 与玻璃管贴紧, 宽6.5cm, 长15cm, 两个电极弯边的间隙为3.5cm, 一个铜电极的中心室中通入冷却水, 并与地连接, 另一个铜极联接13.56MHz高频发生器及匹配网(一种回阻转换器, 在商品高频发生器内已装配进去, 国内有此产品), 高频发生器产生13.56MHz或其它交流电, 但常用者为13.56MHz, 能量可调到100W脉冲

(0.2~2.0ms脉冲), 可事先用一示波器调节脉冲和间歇时间各为0.2和2.0ms。单体乙炔和乙烯等气体可装在高压钢瓶中, 通过减压阀及流速计, 把压力调节到13.3~1333Pa (0.1~10托)之间, 用一个McLeod表测出单体气体的压力。液体的单体, 如乙苯、甲基吡啶等, 则放在一个容器内加热到一定温度, 通入载体, 常用者为氩。使单体在一定分压下而计量之, 图5没有画出这种设备, 读者可以自行安排。

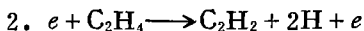
单体分子在等离子体场中被击穿而形成离子, 离子化度约为 $1/10^5 \sim 10^6$ 。电子数与正离子数相等, 电子的温度 $T_e$ 要比离子的温度 $T_+$ 高10~100倍, 而离子温度和通入的单体气体的温度相等, 例如:

$$T_e = 10^4 K, T_+ = T_g = 300 K$$

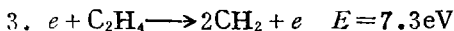
单体乙烯进入等离子体区后立即和电子 $e$ 发生如下一系列可能反应(从能量一点推断):

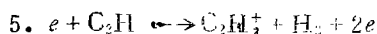


$$E = 1.8 eV$$

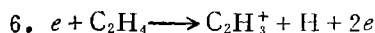


$$E = 6.3 eV$$



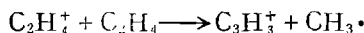
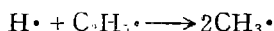
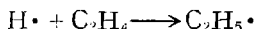


$$E = 13.1\text{eV}$$

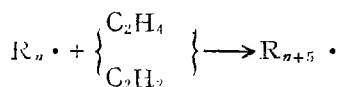


$$E = 13.3\text{eV}$$

这些反应中派生的乙炔又参加聚合反应(苯环由此而形成),从2式到5式中所产生的新粒子和乙烯碰撞后又产生另外的自由基和离子,这就是第二代和第三代的粒子,例如:



于是,这些新生的粒子和乙烯或乙炔反应逐步形成较高分子量粒子,最终成为一种高分子膜,附着于载体上面。



这里用乙烯和乙炔为例,说明等离子体聚合如何生成高分子膜的。其情况异常复杂,不能和乙烯的自由基引发聚合成聚乙烯( $(C_2H_4)_n$ )比拟。其间当然是属一种推测,生成物高分子膜的复杂结构已经难于分析,其中间物的分析与机理的推论更是困难了(主要根据就是等离子体的能量满足要求,就有可能发生)。

根据实验结果,各种单体在等离子体聚合中的速率如表1所示。连续辉光放电大多数单体的速率高于脉冲放电,因为,后者有间歇时间,但也有个别单体如乙烯、四氯乙烯、丙烯酸和丙酸等反而慢一些。

图6表明乙烷的等离子体的聚合速率在二个频率上最大,而不是寻常用的13.56 MHz。

除表1所举的单体外,还有2-、4-乙烯吡啶、六氟丙烯、过氟-2-丁烯、六甲基环三硅氧烷等可用等离子体聚合法覆盖在金属表面上成为优良的抗腐蚀膜,它们还有抗高

表1 各种单体在等离子体中的聚合速率\*

| 单 体        | 沉积速率 $\times 10^3, \text{g/cm}^2 \cdot \text{min}$ |      |
|------------|----------------------------------------------------|------|
|            | 连续放电                                               | 脉冲放电 |
| 乙 炔        | 31                                                 | 24   |
| 苯          | 110                                                | 101  |
| 六氟苯        | 190                                                | 149  |
| 苯乙烯        | 173                                                | 145  |
| 乙 烯        | 42                                                 | 43   |
| 四氯乙烯       | 18                                                 | 37   |
| 环己烷        | 92                                                 | 9    |
| 环氧乙烷       | 15                                                 | 14   |
| 丙烯酸        | 28                                                 | 61   |
| 丙 酸        | 7                                                  | 15   |
| 丙烯酸甲酯      | 32                                                 | 33   |
| 六甲基二硅烷     | 251                                                | 65   |
| 四甲基二硅氧烷    | 191                                                | 102  |
| 六甲基二硅氧烷    | 333                                                | 43   |
| 二乙烯四甲基二硅氧烷 | 641                                                | 277  |

\* 辉光放电的频率也会影响等离子体聚合速率。

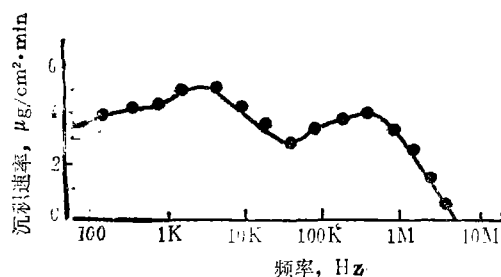


图6 乙烷的等离子体聚合速率和辉光放电的频率关系

表2 不同辉光放电方法的沉积高分子膜地点

| 辉光放电类型                 | 高分子膜沉积地点     |
|------------------------|--------------|
| 1. 直流辉光放电              | i. 在电极上      |
|                        | ii. 在第三电极上   |
| 2. 50Hz工业交流电辉光放电       | i. 在电极上      |
|                        | ii. 在等离子体空间中 |
| 3. 无线电低频交流电辉光放电        | i. 在电极上      |
|                        | ii. 在等离子体空间中 |
| 4. 13.56MHz高频辉光放电      | i. 在电极上      |
| 5. 无电极高频辉光放电<br>(振荡线圈) | i. 等离子体空间中   |
|                        | ii. 在气体流中    |

温性能。

辉光放电设备共有5种不同类型,它们发生等离子体聚合反应的地点各异,如表2所示。

通常希望单体在等离子体中聚合而附着于一个载体表面上成为薄层,所以常采用表2中第4、5两种类型的装置。图5与图8属于4类型,图7属于5型,以便在中空纤维表面沉积一层功能高分子,图7装置是一种连续加工操作设备,故用于工业生产规模。

下面举一个实例:单体苯乙烯加热于一个烧瓶内,通入惰性气体氩,调节单体成分的分压力为6.66Pa(0.5托),进入如图5a的等离子体聚合管,全部附件见图5b。调节电源的电流密度为10mA/cm<sup>2</sup>,先用泵抽真空度约在1.33Pa(10<sup>-2</sup>mmHg)。此时开始辉光放电,管中两电极板之间产生浅淡蓝光,单体苯乙烯进入管中后,真空度即降低到低于133.3Pa(1mmHg),放电2小时后,即得到等离子体聚苯乙烯薄层,厚10nm,

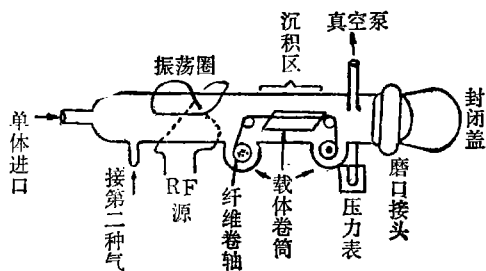


图7 制备反渗透复合中空纤维之等离子体装置

一种无电极辉光放电管

附着于载体上,因为膜很薄,不能用常规办法测厚度,必须用电容量测定法,在假定聚苯乙烯的介电常数为2.6时求得,或用激光折射率测厚计求得。这种等离子体聚苯乙烯的电气性能,如电导、介电常数、介电击穿电压等完全不同于寻常的聚苯乙烯,其电导和介电损耗要高一些,而且不溶不熔,膜中含

有许多陷阱自由基和低分子量物。前者容易吸收空气中氧而与之反应,后者可用加热处理法消除掉。

等离子体聚合曾应用于制备反渗透膜。反渗透膜是现代水处理技术用的一种复合膜,由致密层和多孔支架层二部分组成。致密层决定其脱盐性能,多孔支架层决定机械性能。通常制备反渗透膜方法是在一次加工制膜中同时形成致密层与多孔支架层的,因此,难于兼顾最佳脱盐性能与最好强度。用等离子体聚合既可形成0~10<sup>3</sup>nm、任意适宜厚度而又无针孔的脱盐层,又可选择最好的多孔支架。而且等离子体聚合方法简便迅速,同样适用于以中空纤维为支架的反渗透膜工业生产,见图7所示。RF源就是13.56MHz的0~200W有匹配器的振荡器(有商品出售),载体为中空纤维多孔膜(聚砜、聚芳香族酰胺、聚丙烯等),在真空玻璃管中缓缓从卷轴出来通过沉积区,而后卷在另一个轴上,单体等离子体产生于振荡圈中,而后聚合于纤维表面上成膜,表3是三种单体材料用等离子体聚合制成的复合反渗透膜的脱盐性能,表中说明3,5-二甲基吡啶对海水淡化的应用,脱盐率高达99%,同时出水率也高达520L/m<sup>2</sup>·d,其经济价值是很明显的。

等离子体膜的特点是几乎没有针孔,这对气体分离就表现其优越性。表4是一个实

表3 等离子体法制成的反渗透膜

脱盐性能

| 单 体       | 1.2%NaCl<br>压力84.5kgf/cm <sup>2</sup> |                             | 3.5%NaCl<br>压力105.7kgf/cm <sup>2</sup> |                             |
|-----------|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
|           | 脱盐率<br>%                              | 淡水流速<br>L/m <sup>2</sup> ·d | 脱盐率<br>%                               | 淡水流速<br>L/m <sup>2</sup> ·d |
| 4-甲基吡啶    | 97.7                                  | 330                         | 96.0                                   | 330                         |
| 4-乙烯吡啶    | 96.5                                  | 165                         | 96.7                                   | 215                         |
| 3,5-二甲基吡啶 | 81.1                                  | 265                         | 99                                     | 520                         |

1kgf/cm<sup>2</sup>=133.322Pa。

表 4 等离子体法制成的气体分离膜透气性能

| 单 体      | 等离子体聚合条件                               |         |         | 透 气 速 率              |                      |                   |
|----------|----------------------------------------|---------|---------|----------------------|----------------------|-------------------|
|          | 压力 $\times 1.36$<br>at/cm <sup>2</sup> | 高频能量(W) | 时间(min) | $p_{O_2}$            | $p_{N_2}$            | $p_{O_2}/p_{N_2}$ |
| 六甲基二硅氧烷  | 0.2                                    | 50      | 10      | $1.5 \times 10^{-4}$ | $6.5 \times 10^{-5}$ | 2.3               |
|          | 0.2                                    | 50      | 30      | $1.2 \times 10^{-4}$ | $4.5 \times 10^{-5}$ | 2.6               |
| 三乙氧基二烯硅烷 | 0.2                                    | 50      | 30      | $4.4 \times 10^{-5}$ | $2.0 \times 10^{-5}$ | 2.3               |
| 1-己烯     | 0.2                                    | 50      | 60      | $8.1 \times 10^{-6}$ | $2.4 \times 10^{-6}$ | 3.4               |
| 环己烯      | 0.2                                    | 50      | 15      | $6.1 \times 10^{-6}$ | $1.8 \times 10^{-6}$ | 3.4               |

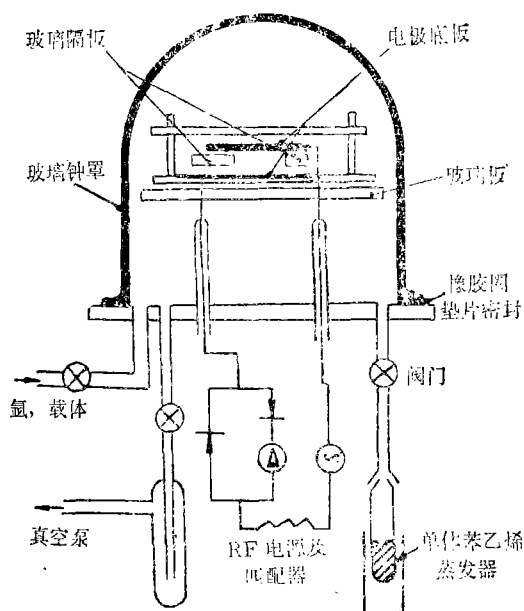
\*  $p_{O_2} = \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ .

图 8 等离子聚合设备

方法优越, 值得进一步研究采用, 设备亦并不太复杂。

第二种等离子体聚合设备为钟罩式, 见图 8。这种装置不容易自己制备, 尤其玻璃钟罩必须能耐受很大气压力(厚而均匀), 真空密封度要求高, 并且高分子底膜最大直径不过 10cm, 只可供基础理论研究等离子体聚合之用, 不能应用于工业生产。操作条件和管式装置相同, 用泵先抽真空度达到  $1.33 \text{ Pa} (10^{-2} \text{ mmHg})$  左右, 然后加热单体如苯乙烯, 使之蒸发, 通入氩载体, 使单体保持于一定偏压。接通  $13.56 \text{ MHz}$  的高频电源, 在两电极板之间产生浅色辉光等离子体, 经过一定时间后, 在电极板面上的高分子膜截面上沉积了聚苯乙烯等离子体膜, 其构造当然不是简单的聚苯乙烯。

### 参 考 文 献

- [1] Yasuda, H., Plasma Polymerization, New York, Academic, 1985.
- [2] Minaru Yamamoto, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 28(10), 2981-7.

例<sup>[2]</sup>。这个实例的气体分离结果与其它方法比较并不表现出优越性, 但等离子体法可用在中空纤维底膜上, 单体的可变范围很大。能采用于大规模生产上这三点就较其它成膜

## Plasma Polymerization

Zhu Xiuchang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

**Summary** Brief introduction of theory, equipments and methods of plasma polymerization. Its applications are also described.

**Key words** Plasma Polymerization, Methods of Polymerization