

等离子体聚合和处理在聚合物改性中的应用

李 刚 後晓淮

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 本文综述了等离子体聚合和处理在聚合物改性中的应用, 介绍并述评了其发展概况。并对高分子等离子体化学在分离膜、保护膜、电子材料、光学材料等领域中的最新应用进行了介绍。

关键词 等离子体, 等离子体聚合, 等离子体处理

等离子体是部分电离了的气(汽)体, 它的正负电荷数量及密度基本相等。它是由电子(有时存在负离子)、正离子、原子(或分子)、原子团(活性基)、激发的原子(分子)以及光子等粒子组成的混合体。

如果按温度分类, 等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体。前者温度高达 $10^6 \sim 10^9 \text{K}$, 在实验室中可由受控热核聚变产生。在自然界中, 太阳等恒星大多以高温等离子态存在, 化学上感兴趣的等离子体属于物理学上的低温等离子体范畴, 根据体系中的电子与中性气体温度达到平衡的情况, 又可分为热等离子体和冷等离子体, 热等离子体一般由常压或高压下电弧或高频放电产生。体系中电子与中性气体温度接近相等, 达几千度至上万度, 称为平衡等离子体或热等离子体。冷等离子体由射频或微波电源激发低压辉光放电产生, 体系中电子温度达数万度, 而中性气体分子代表的体系温度很低, 从稍高于室温至上百度^[1,2], 称为非平衡等离子体或冷等离子体。

目前, 高分子化学界对冷等离子体的研究已从纯粹的理论性研究过渡到应用性研究。在材料工程的发展中, 高分子合成材料工程占有重要的地位, 人们一直通过寻找新的合成方法和对原有材料改性以达到获得新型材料的目的。在高分子材料的质量与性能改进中, 材料表面的研究和材料表面技术日益受到重视, 目前多采用薄膜技术和直接处理, 在各种方法中, 表

面的等离子体聚合和高聚物的等离子体处理具有下列优点^[3,4]: (1) 等离子体聚合和处理高聚物表面时, 能量主要集中于材料表面, 获得的表面修饰几乎不改变基底的整体性质, 而传统方法的表面改性对整体影响较大; (2) 可制得超薄、均匀、连续和无针孔的高功能薄膜; (3) 等离子体聚合物在底基上有很强的粘着力, 便于在各种底材(高聚物、金属、玻璃、陶瓷等)几何形状各异(管状、平板状、中空纤维等)的表面成膜; (4) 利用等离子体反应的特点, 可以赋予改性的表面各种优异性能, 如表1所示; (5) 低温等离子体技术为固相-气相反应, 因而既经济又安全且无公害, 再者工序短, 处理时间少。所以, 自从1960年 Goodman 发表了第一篇有关等离子体聚合的文章后^[5], 等离子体聚合和等离子体处理技术已有了很大的发展。表1为等离子体改性高分子材料表面的应用概况。

1 等离子体聚合

用等离子体中的电子、离子、自由基、光子



李 刚 1964年11月18日出生。1983~1987年就读于大连理工大学化工学院高分子化工系, 1987年获工学学士。1987~1992年在太原机械学院工作。1992年考入中国科学院化学研究所攻读硕士学位, 从事等离子体化学方面的研究。

及激发态等活性粒子使单体聚合的方法称为等离子体聚合。等离子体聚合是在0.1~100Pa 的低压下,在辉光放电的条件下,使气体单体等离子体化,然后再利用产生的自由基和激发态分子进行聚合反应,生成高分子。

表 1 等离子体改性高分子材料表面的应用概况

表面性能	亲水性、疏水性、粘接性、印刷性、染色性、耐磨性、可纺性、耐污性
光学性能	反射性、透明性
电气性能	绝缘性、抗静电、半导体、光电导性
医用性能	杀菌、解毒、细胞培养、抗血栓性人工、心肺膜、生体电极、药剂释放
透过性能	表面保护(耐药品性、耐气候性、防湿性)反渗透膜、气体分离膜

等离子体聚合是一种新的材料制备过程,而不是一种聚合反应。常规的聚合反应概念是基于分子尺寸增长的分子过程,在单体的聚合反应中,分子中的原子很少发生重排。与之相比,等离子体中的聚合物形成则被认为原子(非分子)过程^[6],即原子间的新共价键的形成反应占主导。

等离子体聚合具有以下特点:(1)几乎所有的有机或有机金属化合物都可进行聚合,用等离子体聚合生成的聚合物与通常聚合法得到的聚合物在结构上有相当大的差别,其最主要的特征是高度交联网状结构,大约每2~3个重复单元就有一个分支,聚合物是非晶的,密度高、耐化学试剂、耐热性优越;(2)等离子体聚合受电源装置输出功率、单体加料速度及真空度诸条件所控制,在不同条件下,可得到薄膜、粉状或油状聚合物;(3)等离子体聚合机理复杂,主要是离子过程^[7,8]还是自由基过程^[9~11]之争,从反应动力学及聚合物结构的解析中分析,聚合物反应可能主要由电子与气体分子碰撞所产生的自由基引发。

目前,等离子体聚合已在表面保护膜、光学材料、电子材料、分离膜和医用材料等方面得到

了应用。

1.1 用作表面保护膜

由于等离子体聚合物具有高度的热稳定性和化学稳定性^[12~15],对底基表面的钝化作用以及良好的粘接性,与传统聚合物相比,它们可形成具有低气体透过性的致密网络^[16,17],由于这些特性,在制备保护膜方面等离子体聚合物备受注目^[18~24]。根据实际需要,可分别制得具有防腐、耐磨、防氧化等特性的保护膜。例如,D. L. Cho 等^[25]在铁板上分别聚合等离子体有机硅膜、氟碳膜、碳氢膜,在3.3%NaCl 溶液中测定其抗腐蚀性,发现有机硅膜的抗腐蚀性最好,并通过一次高能量输出放电和一次低能量输出放电,获得了制备防腐性好的等离子体有机硅膜的最佳条件。後藤田等^[26]将丙烯酸甲酯及烯丙基硫醚在铝基板上进行等离子体聚合,获得了弯曲性良好的保护膜,用碳膜或金刚石膜作保护层,可提高材料的硬度和耐磨性。例如,SH. Morita^[27]用CH₄、Ar 和O₂辉光放电,合成了非晶相的碳膜。目前,有关这方面的研究很活跃。

1.2 用作光学材料

利用等离子体聚合可获得性能优良的光导纤维。H. Hanabusa^[28]在光导纤维芯和复层聚合上硅等离子体聚合物和树脂后,其回弹力好,老化弯曲强度及光输送损失性能均优于先前的光纤。另外,含氟单体的等离子体聚合物膜光学性能优越,如果在透镜表面聚合上50nm 左右的这种薄膜,透光率可提高5%左右,并具有高度的疏水性。对于由疏水材料制成的隐形眼镜,在上面用等离子体法聚合一层亲水性薄膜,可以减轻对眼睛的刺激。此外,在光记录媒体方面,有人用惰性等离子体气体处理InSb 记录层,发现使用效果好。丙烯酸树脂或丁烯酸树脂在四氟乙烯溶液中形成的膜,由氢等离子体处理,透光系数可得到提高。

1.3 用作电子材料

等离子体聚合最初起因于通过这种方法寻找绝缘膜。1956 年,The Radiation Research

Corp. (RRC)研究放射性同位素能量转换装置(原子电池)试图利用等离子体辉光放电制作电池的绝缘膜。他们在氧化钛箔片上沉积了1mm厚的聚苯乙烯,发现绝缘效果不错。Bradley^[29]后来报道了有关的情况。现在,等离子体聚合膜在电子材料中的应用不再仅限于绝缘,已发展到了作导体、半导体、超导材料方面。Y. Kondo通过低温等离子体气体在底基上聚合吡咯和碘制得了有机半导体材料,这种膜材料多孔且不溶于溶剂,表面电导率0.15S/cm。J. Zhao^[30]在银底上合成了钇钡铜氧超导薄膜,它在85K时呈超导态。有关超导薄膜的研究是一个很活跃的领域。

1.4 用作分离膜

近年来,膜分离技术得到了较快的发展。人们也试图把等离子体聚合膜应用在膜分离中。目前在反渗透膜、渗透汽化膜及气体分离膜中已进行了大量研究,并开始进入实用。

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两部分组成。致密层决定其脱盐性质,多孔层决定其机械性能。通常制备反渗透膜的方法是在一次加工制膜中同时形成致密层和多孔支架层的,因此,难以兼顾最佳脱盐性能与最好强度。用等离子体聚合既可得任意控制厚度且无针孔的脱盐层,又可选择最好的多孔支架,且通过选择单体,可使等离子体聚合物为亲水性,易于制备较高透水量的脱盐层。H. Yasuda^[31]等人用不同含氮化合物作单体,通过等离子体聚合方法,在多孔底膜上制备了反渗透膜,其纯水透过量达到 $7.58 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$,脱盐率达98%。此后他们又将乙炔/氮气/水蒸汽的混合物进行等离子体聚合,所得的反渗透膜不仅性能良好,而且耐腐蚀性也大大提高^[32,33]。

渗透汽化膜一般用于分离难以分离的有机液体混合物、共沸物、具有接近沸点的混合物或是加热易分解的液体物质。目前,用等离子体聚合沉积制备渗透汽化膜的文献报道还不很多。

等离子体膜在分离膜中的研究最多的是用

作气体分离膜。等离子体聚合对于制备薄而且无针孔的膜是非常合适的,而且对底膜的亲和性极好,用此法可以避免用常规方法成膜时出现的问题,可以解决底膜所受的局限性(如底膜形状),制得的膜可用于分离 H_2 和 CH_4 、 H_2 和 CO 等。其中研究最多的是 O_2 和 N_2 的分离。J. Sakata^[34]等人在这方面做了大量工作。他们用等离子体聚合方法,以六甲基二硅氧烷为单体,多孔玻璃纤维为底膜,制成了总膜面积为 4700 cm^2 、富氧流量为 4 L/min 、氧气浓度为34%的富氧装置,500小时的工作时间表明,氧气的浓度基本恒定。

年近来,本实验室用乙烯基三甲基硅烷(VTMS)、乙烯基甲基二乙基硅烷(VMDSE)、八甲基环四硅氧烷(D_4)和六甲基二硅氧烷(M_2)分别进行了等离子体聚合的研究^[35],使聚合物沉积在多孔聚丙烯膜上,反应时间15~60分钟,形成具有 O_2/N_2 选择透过性能的有机硅等离子体聚合物复合膜,其氧气透过速率 J_{O_2} 是 $(0.21 \sim 0.43) \times 10^{-8} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$,氧氮分离系数 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 3.76~4.07。在对 D_4 的等离子体聚合研究过程中发现,在一定的反应条件下,反应初期复合膜的 J_{O_2} 值迅速下降,而 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 略有上升,如在反应开始后5分钟时, J_{O_2} 值由底膜的 $0.34 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 降至 $0.075 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 。此时的电镜照片表明,大部分底膜被聚合物覆盖,其中部分已连成片,但仍有部分孔隙存在,当气体透过时,大部分气体仍从这些孔隙中透过,此时的 J_{O_2} 值虽已降至原有的1/4~1/5,但仍不能显现出氧氮分离性。当反应进行到6~7分钟时, J_{O_2} 和 $\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$ 都出现突变, J_{O_2} 由原来的 $0.075 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 降至 $0.075 \times 10^{-7} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, α 则猛增至3。此时的电镜照片表明,沉积于底膜表面的 D_4 等离子体聚合物已全部连成片,完全观察不到孔隙,表面致密、无针孔,具有氧氮选择透过性能。

1.5 用作生物材料

生物工程是近年来发展异常迅速的综合性

边缘学科,由于许多体内和半体内应用的材料均和血液相接触,这方面的研究一直受到广泛重视。Hoffman 等人^[36,37]用等离子体处理四氟乙烯,使之在内径为4mm的聚酯人造血管内壁上聚合一层均匀的含氟聚合物,从而降低了表面能,纤维蛋白元的吸附量明显下降,栓塞生成速度下降。另据报道,万铨^[38]等用低温等离子体处理聚氨酯,使肝素(一种抗凝血剂)以共价键形式接枝上去。通过测试表明:这种接枝极可能已获得成功,接枝过的样品抗血栓性得以提高。

2 等离子体处理

等离子体处理也叫等离子体表面改性。它利用等离子体中的能量粒子和活性离子与固体表面发生作用,达到改变表面成分的目的^[39~41]。改性的目的包括亲水性、印刷性、粘合性、粘附性、疏水性、脱模性、防静电性、表面固化、生物适应性及防止增塑剂的渗析等。在等离子体处理方面,主要使用了两类等离子体气体,即惰性气体和活性气体。

惰性气体包括 He、Ar 和 H₂等。当以等离子体气体对材料表面进行轰击后,其表面形成较为紧密的交联层。交联层的形成,不仅改变了材料表面自由能,而且还可以减少高分子材料内部低分子物质的渗出。周茂堂等^[42]用 NH₃等离子体处理聚四氟乙烯表面,经放电处理后聚四氟乙烯对水的接触角明显下降,他们认为,这是由于聚四氟乙烯在放电过程中,经惰性气体活性种的轰击,使表面脱去氟而产生自由基,由于自由基间的相互结合而使表面产生交联,而另一部分自由基则与空气中的氧气结合,生成含氧的极性基团,从而提高聚四氟乙烯的亲水性,改善了聚四氟乙烯的粘接性。有人用低温等离子体处理低密度聚乙烯,材料的接触角下降,表面能增高,极性成分明显增多,剪切应力从 $3.24 \times 10^5 \text{ Pa}$ 增加到 $9.35 \times 10^6 \text{ Pa}$ ^[43]。

O₂、N₂、CO、CO₂、H₂O 等称为活性气体,这些等离子体气体与材料发生作用,由于他们可

直接接触材料表面,因而可改变材料表面的化学成分。例如,O₂等离子体处理材料,大大增加了材料表面的自由能,降低了润湿角,从而改变了表面润湿性、粘接性、印刷性及镀金属性等。

等离子体聚合和处理虽然在应用方面取得了可喜的成果,但由于等离子体中存在各种能量的电子,这就决定了其基本反应数目多,过程复杂,因而机理是非特定的,给理论上解释等离子反应机理、过程及反应条件对产物结构的影响规律带来一定困难。

3 参考文献

- 1 Metaggar F K. Plasma Chemistry in Electrical Discharge. lectrical, New York, 1976, 26
- 2 穗積政一郎. 化学の领域(增刊), 1976, 1: 111
- 3 张健, 钱聚瓊. 化学通报, 1984, 9: 38
- 4 陈捷. 第五届全国等离子体科学技术会议. 1989, 175
- 5 Goodman J. Polym. Sci., Lett. Ed, 1960, 44 (144): 551 ~ 552
- 6 Yasuda H. Contemp. Polym. Sci, 1979, 3: 103
- 7 Westwood A R. Eur. Polym. J, 1971, 7: 363
- 8 Morita S, Sawa G, Leda M J. Macrol. Sci, 1976, 10: 501
- 9 Lam D K, Baddour R F. J. Macromol. Sci - Chem, 1976, A 10(3): 421
- 10 Tibbitt J M, Jensen R, Bell A T, et al. Macromol, 1977, 10 (3): 647
- 11 Yasuda H, Hsu T. Surf. Sci, 1978, 776: 232
- 12 Yasuda H. Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, Florida 1985
- 13 Diaz A F, Hernandez R. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984, 22, 1123
- 14 Wrobel A M, Kryszewski M. J. Macromol, Sci. Chem, 1978, A12(7): 1041
- 15 Wrobel A M, Kowalski J, Grebowicz J, et al. J. Macromol. Sci. Chem, 1982, A17(3), 433
- 16 Yasuda H, Sharma A K, Yasuda T. J. Polym. Chem. Ed. 1981, 19: 285
- 17 Yasuda H, Stannett V. in Polymer Handbook (J. Brandrup and E. H. Immergut, Eds.), 2nd Ed, John Wiley and Sons, New York, 1975
- 18 Schreiber H P, Wertheimer M R, Wrobel A M. Thin Solid Films, 1980, 72: 487
- 19 Harada K. J. Appl. Polym. Sci, 1981, 26: 3707
- 20 Yamagishi F G, Granger D D, Schmitz A, et al. Thin

- Solid Films, 1981, 72: 487
- 21 Feitag W O, Sharma A K, Yasuda H. ACS, Org. Coat Appl. Polym. Sci. Proc. 1982, 47: 449
- 22 Meams A M. Thin Solid Films, 1976, 3: 20
- 23 Clark D T, Pilks A. J. Polym. Sci, 1977, 15: 2321
- 24 Hamann C, Kamp G, Frath. Vacuum, 1984, 34, 1053
- 25 Cho D L, Yasuda, J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Sym, 1988, 42, 233
- 26 後藤田正夫, 荒谷勋, 冲田麻夫. 日本原子力研究所报告. JAER15029, 1974
- 27 Morita S H, et al. JP 62 171 995, Jul. 28, 1987
- 28 Hanabusa H, et al. JP 61 132 913, Jun. 20, 1986
- 29 Bradley A. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1970, 9(1): 101~104
- 30 Zhao J, et al. Appl. Phys. Lett, 1991, 1: 58
- 31 Heffeman P J, et al. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, 1984, 23(1): 153~162
- 32 Yasuda H, Lamaze C E. J. Appl. Polym. Sci, 17, 201, 1973
- 33 Yasuda H, Lamaze C E. ibid, 1973, 17: 1519
- 34 Sakata J, Amamoto M. J. Applied Poly. Sci. Applied Polymer Symposium, 1980, 42: 339
- 35 後晓淮, 孙求实, 毕经京等. 环境化学, 1989, 1: 20
- 36 Garfinkle A M, Hoffman A S, et al. Trans. ASALO, 1984, 30: 432
- 37 Hoffman A S, Ratner B D, et al. in Biomedical Materials. Williams J M, Nichels M F, Zingg W Eds Mater Res. Soc, Pittsb, PA, 1986
- 38 万程, 侯少列. 第五届全国等离子体科学技术会议, 1989, 122
- 39 日野常稔. 日本接着协会志, 1987, 14(4): 133
- 40 広津敏博. 表面, 1982, 20(8): 446
- 41 井手文雄. 表面, 1982, 20(2): 102
- 42 周茂堂等. 第五届全国等离子体科学技术会议, 1989, 122
- 43 Hu Jiangfang, et al. Adv. in low - Temp. Plasma Chem, Technol, Appls. Vol. 4, 1991, ed. by H. V. Boeing, Publ. by Technomic Publ

The Application of Plasma Polymerization and Treatment in the Modification of Polymer

Li Gang, Hou Xiaohuai

(Institute of chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary In the synthesis and modification of new materials, the techniques of plasma plays a important role. In this paper, the application of plasma polymerization and treatment in the modification of polymer were reviewed.

Key words Plasma, Plasma polymerization, Plasma treatment

~~~~~  
(上接第228)

## Langmuir - Blodgett Films of Conducting Polymers

Xu Youyi, Chen Yuansheng, Xu Zhikang, Xu Hong, Wang Hongjun

(Institute of Polymer Science and Materials, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

**Summary** The application of LB techniques to conducting polymers is beening reviewed. The main topics are; the preparations of conjugated polymer LB films [including Polypyrrole, Polythiophene, Poly(p - phenylenevinylene), Polyaniline and their derivatives]; characterizations of these LB films; the relationship between conductivity and molecular structures and fabrication of the polymer molecules. At last, nonconjugated conducting polymer LB films are concerned.

**Key words** Conducting polymers, LB films, Anisotropic conductivity