

知识介绍

超临界 CO₂ 在 高 分 子 合 成 与 制 备 中 的 应 用

徐志康 封麟先

(浙江大学高分子科学与材料研究所, 杭州, 310027)

提要 介绍超临界二氧化碳流体作为介质在 高 分 子 合 成 与 制 备 中 的 研 究 进 展。文 中 表 明, 可 在 超 临 界 二 氧 化 碳 中 实 施 氟 代 单 体 的 自 由 基 溶 液 聚 合、甲 基 丙 烯 酸 甲 酯 的 分 散 聚 合、丙 烯 酸 的 沉 淀 聚 合、丙 烯 酰 胺 的 反 相 乳 液 聚 合 以 及 异 丁 基 乙 烯 基 醚 的 阳 离 子 聚 合 等 多 种 聚 合 反 应, 可 用 超 临 界 二 氧 化 碳 溶 胀 聚 合 法 制 备 梯 度 共 混 物。此 外, 超 临 界 二 氧 化 碳 还 可 用 于 聚 合 物 分 级 和 聚 合 物 微 孔、微 纤 与 微 球 材 料 的 制 备 等, 显 示 出 超 临 界 二 氧 化 碳 是 一 种 对 环 境 无 污 染 且 价 廉 的 替 代 溶 剂。

关键词 超临界二氧化碳, 自由基聚合, 阳离子聚合, 溶胀聚合, 梯度分布共混物, 分级, 聚合物微纤与微球

引言

随着 21 世纪的来临, 温室效应、臭氧层空洞等环境污染问题越来越引起人们的重视。近年来, 发达国家对环境的治理, 已开始从治标(即从末端治理污染)转向治本(即开发清洁生产工艺技术, 削减污染源, 生产环境友好产品)。“绿色技术”已成为当前和 21 世纪化工技术与化学研究的热点和重要科技前沿。在 高 分 子 领 域, 以 无 污 染 的 超 临 界 CO₂ 代替常规有机溶剂作为介质进行 高 分 子 的 合 成 与 制 备 引 起 了 西 方 发 达 国 家 的 高 度 重 视^[1]。

早在 1960 年, Biddulph 和 Plesch 就报道了 -50℃ 的液态二氧化碳中异丁烯的阳离子聚合反应^[2]。1968 年, Hagiwara 等人^[3]在一法国专利中报道, 在大于常压、-78℃ 到 100℃ 的二氧化碳中, 可进行氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丙烯腈及醋酸乙烯酯等烯类单体的自由基均聚与共聚反应, 得到由中到高分子量的各类聚合物, 聚合产率为 15%~100%。他们还研究了在 20~45℃、392Pa 的 CO₂ 中乙烯的离子辐射和自由基聚合反应^[4]。1970 年, Fukui 等人^[5]在一美国专利中探讨了常温液态二氧化碳中进行醋酸乙烯酯阳离子聚合的可能性。此

后, 直到 1986 年, Sertage 等人^[6]在一加拿大专利中报道, 可在 85~140℃、310Pa 的超临界 CO₂ 中进行丙烯酸的非均相自由基聚合, 得到一种水溶性聚合物。1988 年, Hartmann 和 Denzinger^[7]以及 Herbert 和 Huvard^[8]各自申请了类似的美国专利和欧洲专利。但这些早期研究工作得到的多是一些低分子量且无实用价值的粘状固体或液态聚合物, 因此, 并未引起人们足够的重视。1992 年, 美国的 DeSimone 及其合作者首次在《Science》报道^[9], 用超临界二氧化碳作溶剂、AIBN 为引发剂, 进行 1, 1-二氢全氟代辛基丙烯酸酯的自由基均聚及其与苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等单体的共聚反应, 得到了分子量达 27 万的聚合物。自此, 开始了 高 分 子 合 成 与 制 备 领 域 中 又 一 种 绿 色 技 术 的 研 究。本文旨在全面介绍 90 年代以来超临界 CO₂ 在 高 分 子 合 成 与 制 备 中 的 应 用 进 展。

2 超临界二氧化碳的特点

超临界 CO₂ 是指温度和压力均在其临界点 (31.1℃, 72.8Pa) 之上的二氧化碳流体, 在图 1

本文得到浙江大学曹光彪高科技发展基金和国家教委留学回国人员基金的资助。

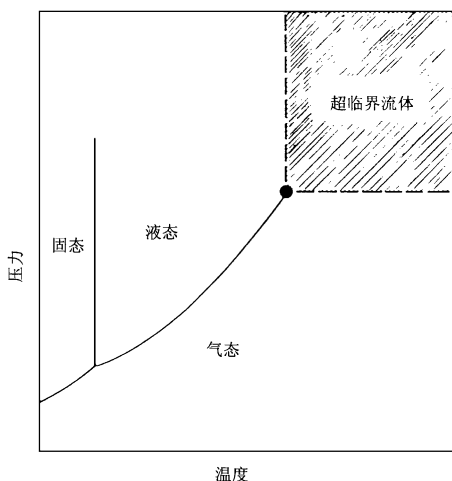


图1 二氧化碳相变示意图

所示的相图中,即其中的阴影部分。在超临界状态下,CO₂通常具有液体的密度与介电常数,因而有常规液态溶剂的强度;同时,它又具有气体的粘度,因而又拥有很高的传质速度。而且,由于内在的可压缩性,流体的密度、溶剂强度和粘度等性能均可由压力和温度的变化来调节。此外,由于没有偶极矩,内聚能密度低,即使压力达到20MPa以上,除氟代聚合物、聚硅氧烷及低分子量的齐聚物之外^[10~11],大多数聚合物均不溶于超临界二氧化碳中,但它能溶胀几乎所有的聚合物,包括通常被认为是抗溶剂的高分子材料。

3 超临界二氧化碳介质中的聚合反应

3.1 自由基聚合

3.1.1 氟代单体的均相自由基聚合与调聚反应 氟代聚合物被广泛用于计算机磁盘驱动器的润滑、航空航天器燃料的密封等方面。但这一类聚合物通常不溶于常规有机溶剂中,其合成与加工过程使用氯氟烃(CFCs)作溶剂。研究表明^[9~12],由于氟原子与CO₂之间特殊的相互作用,氟代聚合物能溶于超临界CO₂中。以AIBN为引发剂,在59.4℃、207Pa的超临界CO₂中,DeSimone及其合作者^[9]研究了1,1-二氟全氟

代辛基丙烯酸酯(FOA)的均聚反应及其和苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等单体的共聚反应,结果表明,均聚反应转化率在65%左右,IR、¹H-NMR分析显示,超临界二氧化碳中合成的聚合物在结构上与采用氯氟烃作溶剂时相同,GPC测得FOA聚合物的数均分子量达 2.7×10^5 g/mol。共聚时当苯乙烯等共聚单体的含量达50mol%时,所得共聚物仍溶于二氧化碳中,DeSimone等人还详细研究了AIBN在超临界CO₂中的热分解过程^[14],发现在59.4℃、207Pa时AIBN的分解速率常数为 3.4×10^{-6} s⁻¹,是相同温度苯中的2/5,这与超临界CO₂的介电常数比苯低有关,但此时自由基的生成效率则高达0.83,比在苯中的0.53大56%,原因在于超临界CO₂的粘度比苯低,使得溶剂的笼蔽效应相对较小,分解产生的初级自由基容易扩散到溶剂中引发聚合反应,同时,由于二氧化碳的惰性,不发生自由基向溶剂的链转移反应。

采用相同的方法,DeSimone等人合成了一系列的氟代聚合物^[14~15],其结构见图2。

DeSimone等人还研究了偏氟乙烯和四氟乙烯的调聚反应^[16~17]。这一反应通常在本体或气相状态下用UV^[18]、γ射线^[19]、激光^[20]等引发,被用于合成末端带功能基团的氟代齐聚物中间体。以碘化全氟代正丁烷C₄F₉I为调聚剂,AIBN为引发剂,在超临界CO₂中分别进行两种单体的调聚反应,结果见表1所示。气相色谱分析结果表明,偏氟乙烯的调聚反应产物中头头加成与头尾加成之比为1:90。

表1 偏氟乙烯和四氟乙烯在超临界二氧化碳中的调聚反应结果

单体 /调聚剂	转化率 /%	分子量 <i>M_n</i>	分子量分布 (<i>M_w</i> / <i>M_n</i>)
四氟乙烯			
1.6	88	570	1.35
1.5	87	590	1.38
1.8	86	630	1.38
2.2	78	650	1.44
偏氟乙烯			
2.4	32	560	1.05
1.8	35	580	1.05

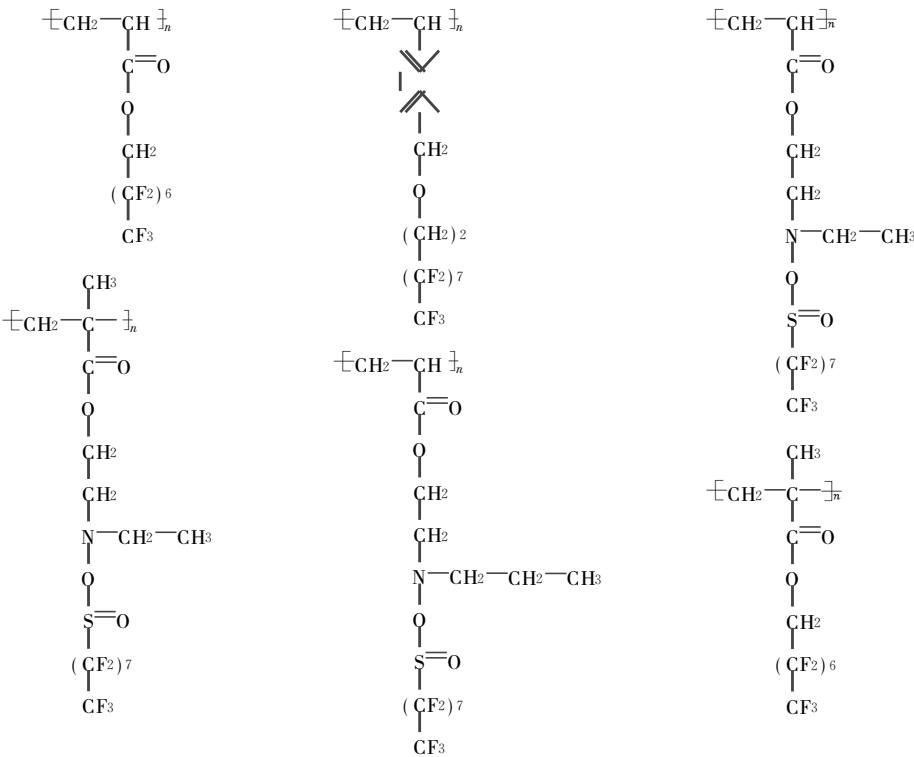


图 2 超临界 CO₂ 中合成的氟代聚合物

3.1.2 甲基丙烯酸甲酯的分散聚合 如图3所示,由于FOA 聚合物在二氧化碳中具有两亲性,因此,可用这一类聚合物作为稳定剂,在超临界 CO₂ 中进行甲基丙烯酸甲酯的分散聚合^[21]。研究表明,在204Pa、65℃条件下,分别以AIBN 或氟代 AIBN (F-AIBN) 为引发剂,进行这一聚合反应,转化率高达90%以上,所得聚甲基丙烯酸甲酯的分子量在1.6 × 10⁵ ~ 3.2 × 10⁵ g/mol 之间,分子量分布为2.1~2.6。随着引发剂、稳定剂分子量及其用量的变化,可得到图4所示颗粒分布均匀、尺寸为0.9~2.7 μm 的球形聚合物。

3.1.3 丙烯酸的沉淀聚合 如前所述,超临界 CO₂ 中丙烯酸的沉淀聚合已有专利报道^[6~8]。以 AIBN 为引发剂,DeSimone 及其合作者^[22] 研究了55℃时二氧化碳的压力对聚合反应的影响,结果见表2所示。发现压力的变化并不影响聚合物的分子量和分子量分布,分子量测定结

果与电镜照片(见图5)显示,在超临界 CO₂ 中得到的聚丙烯酸与在苯、二氯乙烷等有机溶剂中得到的聚合物无明显差别,但分子量分布相对较宽。

表2 超临界二氧化碳和其它溶剂中丙烯酸的沉淀聚合			
压力 /pa	摩尔比 AA/CO ₂	分子量 <i>M_n</i> /10 ⁵ g mol ⁻¹	分子量分布 (<i>M_w</i> / <i>M_n</i>)
125	0.118	1.49	3.9
205	0.083	1.44	3.8
275	0.075	1.46	3.9
345	0.071	1.46	3.8
其它溶剂			
苯	—	1.34	2.8
甲苯	—	0.46	2.1
二氯甲烷	—	1.21	2.6

3.1.4 丙烯酰胺的反相乳液聚合 以酰胺封端的氟代环氧丙烷齐聚物作表面活性剂,AIBN

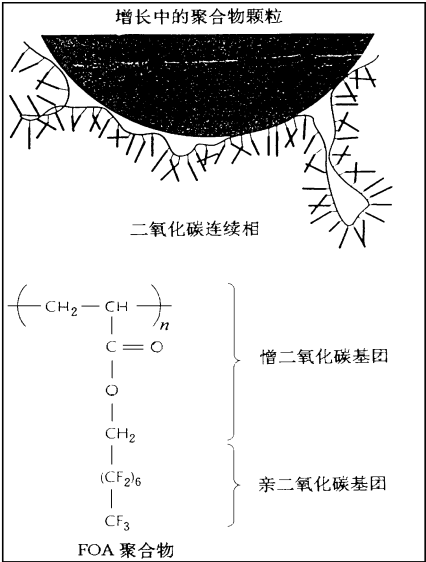


图3 甲基丙烯酸甲酯在超临界 CO₂ 中的分散聚合示意图



图4 聚甲基丙烯酸甲酯颗粒的电镜照片
(a) 洗涤前;(b) 经二氧化碳洗涤后

为引发剂,Adamsky 和 Beckman 研究了水溶性单体丙烯酰胺在340Pa、60℃的超临界 CO₂ 中的反相乳液聚合,结果见表3^[23]。他们观察到这一反应在无表面活性剂时容易分相并沉淀出聚合物;加入表面活性剂时,反应体系呈乳白色,与传统的乳液聚合相同,得到聚丙烯酰胺的分子量也与传统的乳液聚合相类似。

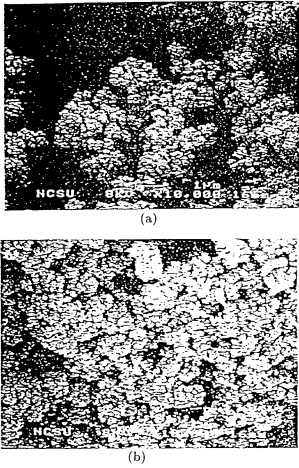


图5 不同溶剂作介质所得聚丙烯酸的形貌
(a) 超临界二氧化碳;(b) 苯

表3 超临界二氧化碳中的丙烯酰胺反相乳液聚合

聚合物性质	表面活性剂浓度		
	0 %	1 %	2 %
特性粘度/dL g ⁻¹	11.6	12.28	9.15
M _w /10 ⁶ g mol ⁻¹	6.61	7.09	4.92
Huggins 常数	0.310	0.505	0.479
产率/% (质量分数)	97.4	99.8	99.8

3.2 阳离子聚合

众所周知,非极性溶剂由于能阻止溶剂分离离子对的形成,能促进阳离子聚合的活性聚合特性,因此,以无极性的液化或超临界二氧化碳作为介质进行阳离子聚合反应具有重要意义,但目前这方面的报道尚不多见。DeSimone 等人^[24]研究了异丁基乙烯基醚在超临界二氧化碳中的阳离子聚合反应,结果表明,在345Pa、40℃的二氧化碳中,以 EtAlCl₂ 作为引发剂引发的聚合反应,产率可达87%,聚合物分子量达1.5×10⁶g/mol,但分子量分布较宽。当温度高于40℃时,由于向单体的链转移反应影响增大,所得聚合物的分子量较低,分子量分布则进一步变宽。Perncker 和 Kennedy 研究了以3%(体积分数)的 CH₃Cl 作为极性共溶剂时,120Pa、32.5℃的超临界 CO₂ 中异丁烯的阳离子

聚合^[25],引发体系分别为2-氯-2,4,4-三甲基戊烷(TMPCL)/SnCl₄或TMPCL/TiCl₄,聚合产率只有30%,所得聚合物的分子量也仅为 2×10^3 g/mol。

4 超临界CO₂溶胀聚合——一种新的共混法

对CO₂与各种聚合物的相互作用已作了广泛的报道^[26~28],研究表明,CO₂能增塑聚合物,降低结晶性聚合物的熔点和玻璃态聚合物的玻璃化转变温度,并大幅度提高其它气体或小分子化合物在被增塑后的聚合物中的扩散速度和溶解吸附程度。利用这一现象,Sand用超临界二氧化碳促使香料、药物等渗透到聚乙烯、聚丙烯等热塑性塑料中^[29]。Berens则报道,可用液态二氧化碳促使邻苯二甲酸二甲酯等添加剂扩散到聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物基体中^[30]。1986年,Berens在申请的专利中首次报道^[31],可用超临界CO₂溶胀的办法使溶在二氧化碳中的聚乙二醇丙烯酸酯和光引发剂二氯二苯酮同时扩散到聚碳酸酯基体中,降压除去二氧化碳后用紫外光引发聚合,可使25%的丙烯酸酯进行聚合,得到两种聚合物的共混物。但这一报道并未引起人们的注意。

1994年,McCarthy等人^[32]采用这一新的共混法研究了苯乙烯在经超临界二氧化碳溶胀后的高密度聚乙烯、聚甲醛、聚(4-甲基戊烯-1)、尼龙-66、聚碳酸酯和聚一氯三氟乙烯6种聚合物基体中的自由基聚合反应,用于制备它们的共混物,并正式把这一方法称为超临界二氧化碳溶胀聚合(Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide-Swollen Polymers)。其原理可用图6所示的过程来描述:超临界二氧化碳使某一基体聚合物溶胀,溶在二氧化碳中的单体和引发剂也随溶胀过程渗入该聚合物中,加热引发聚合后降压除去二氧化碳,即得到两种聚合物的共混物。McCarthy及其合作者发现^[32,33],所研究的6种聚合物均能得到与聚苯

乙烯的共混物,其中聚苯乙烯在高密度聚乙烯、聚(4-甲基戊烯-1)、尼龙-66和聚一氯三氟乙烯中以分散相状态存在,DSC测得其玻璃化转变温度在100~108℃之间。抽提试验表明,共混物中不存在接枝现象。大多数情况下,经这一方法共混后的聚合物除尺寸稍有增大外,形状保持不变。但由于二氧化碳能使高密度聚乙烯等结晶性聚合物的熔点下降,因此,得到的高密度聚乙烯/聚苯乙烯、聚(4-甲基戊烯-1)/聚苯乙烯等共混物体系呈现泡沫体。图7所示,当控制溶胀扩散在未达到平衡时就进行聚合,得到的聚一氯三氟乙烯/聚苯乙烯体系中,聚苯乙烯的含量由表及里呈现明显的梯度分布。

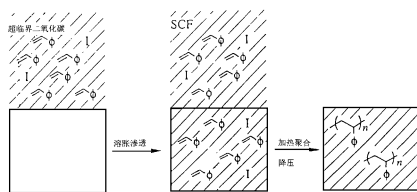


图6 超临界二氧化碳溶胀聚合原理图

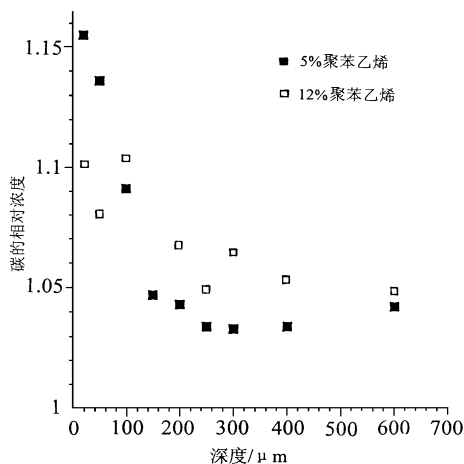


图7 聚苯乙烯在聚一氯三氟乙烯/聚苯乙烯共混物中的分布

根据二氧化碳与高分子的相互作用特点,这一方法具有以下潜在优势:(1)由于超临界二氧化碳的溶剂强度随其温度和压力的变化而变

化, 聚合物被溶胀的程度及单体在基体聚合物和溶剂之间的分配均可通过调节温度和压力的方式来控制; (2) 由于二氧化碳的增塑作用能大幅度提高渗透剂在溶胀后聚合物中的扩散速度, 也就能提高单体在聚合物中的吸附溶解程度; (3) 在常温常压下二氧化碳是气体, 因此, 只要采用降压的方式就可使溶剂迅速从聚合物中逸出; (4) 超临界二氧化碳溶液无表面张力, 当基体聚合物的湿润性较差时并不影响二氧化碳对其的溶胀程度和单体的扩散吸附; (5) 这一方法有可能被用来制备一些特殊的共混物, 如共混物体系中的一个组分或两组分不溶不熔时的共混物、共混物体系中的一个组分已加工成一定形状时的共混物、梯度分布共混物和分子复合物等。但目前该方法的普适性还有待作更广泛的研究。

4 聚合物的抽提分级

超临界二氧化碳的溶剂强度随其温度和压力的变化而变化的特点被用来对聚合物进行分级, 可采用升温升压或降温降压两种方式。但由于大多数聚合物均不溶于超临界二氧化碳中, 这一方法的应用范围局限于氟代聚合物^[34]、聚硅氧烷^[35,36]和其它低分子量的齐聚物。表4为一种二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物的分级结果^[35], 可见, 进行分级后的聚合物分子量分布明显变窄。另外, 采用抽提的办法, 可制备

表4 二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物的分级结果

级分	质量百分数 /%	M_n	M_w	分子量分布 (M_w/M_n)
分级前	100	6400	13,310	2.08
级分1	4.5		环化物	
级分2	5.0	1,580	2,000	1.27
级分3	20.7	3,300	4,690	1.42
级分4	22.2	5,700	7,350	1.29
级分5	11.6	7,350	9,480	1.28
级分6	24.2	10,300	13,080	1.27
级分7	9.0	12,850	16,320	1.27

微孔聚合物。有文献报道, 熔融压片的聚丙烯经超临界二氧化碳抽提后, 由于其中的齐聚物被溶去而留下微孔, 进一步提高二氧化碳的温度和压力, 微孔增多^[37]。

5 聚合物微球和微纤的制备

超临界溶液快速膨胀法(Rapid Expansion from Supercritical Solution, RESS) 被用来制备聚合物微纤、微球、药物缓释系统和亚稳态非平衡共混物等^[38~41]。这一方法的相分离时间只有 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ s, 通常采用 $C_1 \sim C_5$ 的烷烃和烯烃或氯氟烃作溶剂, 人们迫切希望采用二氧化碳代替上述溶剂, 但同样受到溶解度的限制。表5是目前已报道的一些实验结果, 其中聚丁烯、聚己内酯等均为低分子量齐聚物, 聚(1, 1, 2, 2-四氢全氟代十一烷基丙烯酸酯) 则是其中最近报道的高分子量产物。

表5 RESS 法制备聚合物微球和微纤

聚合物	溶液浓度 /%(质量分数)	温度 /℃	压力 /Pa	产物 形态	参考文献
聚(1-丁烯)	—	130	550	球体	[40]
聚己内酯	—	40~90	412	球体	[40]
聚丁二酸乙烯酯	—	40	275	球体	[40]
聚(L-乳酸)	0.013 ~0.074	45 ~65	200 ~300	颗粒 /球体	[41]
聚(1, 1, 2, 2-四氢全氟代十一烷基丙烯酸酯)	0.05 ~2.00	30 ~105	207	颗粒 /纤维	[42]

6 结论与展望

综上所述, 在超临界二氧化碳作介质中, 可实施各类聚合反应, 但二氧化碳对大多数聚合物均为不良溶剂, 因此这方面的研究和实际应用受到一定的限制。随着研究工作的不断深入, 其中的沉淀聚合和阳离子聚合将在聚合反应历程等方面有新的进展, 并向实用化方向迈进。如能以超临界二氧化碳作介质进行乳液聚合或反相乳液聚合, 制备各类涂料, 可大幅度降低现有涂料向环境释放的挥发性有机化合物

(VOCs)。此外,由于超临界二氧化碳萃取技术已被广泛用于食品和生物制品的分离,因此,可望开发出集聚合与分离提纯于一体的单釜技术,以节约投资成本,降低能源消耗,同时,生产出具有特殊性能的高纯度高分子。由于能随意改变二氧化碳的溶剂强度,在此介质中研究聚合物的形态随溶剂强度的变化,将在高分子溶液理论方面提供实验依据。在广泛研究了其适用性的基础上,超临界二氧化碳溶胀聚合法可望在制备特殊共混物方面发挥重要作用。目前,浙江大学高分子系正在开展各方面的研究。

7 参考文献

- 1 Shaffer K A and DeSomone J M · TRIP, 1995, 3(2) :146
- 2 Biddulph R H and Plesch P H · J Chem Soc, 1960, 3913
- 3 Hagiwara M, et al · FR, 1524533. 1968
- 4 Hagiwara M, et al · J Polym Sci, Part-A, 1968, 6, 603
- 5 Fukui K, et al · US, 3522228. 1970
- 6 Sertage W G, et al · CA, 1274942. 1986
- 7 Hartmann H and Denzinger W · US, 4748220. 1988
- 8 Herbert M W and Huvard G S · EP, 88112198. 2. 1988
- 9 DeSimone J M, et al · Science, 1992, 257 :945
- 10 McHugh M A and Krukonis V J · in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering · Vol. 16. 2nd ed · Mark H F et al · Eds · New York : John Wiley and Sons, 1988
- 11 Tuminello W H, et al · Macromolecules, 1995, 28 :1506
- 12 McHugh M and Krukonis J · Supercritical Fluid Extraction-Principle and Practice · Boston : Butterworths, 1986. Chapter 9
- 13 Guan Z and DeSimone J M, et al · Macromolecules, 1993, 26 :2663
- 14 Guan Z and DeSimone J M, et al · Polym Prepr, 1992, 33 (2) :329
- 15 Guan Z and DeSimone J M, et al · ibid, 1993, 34(1) :447
- 16 Combes J R and DeSimone J M, et al · Macromolecules, 1994, 27 :865
- 17 Romack T J and DeSimone J M, et al · ibid, 1995, 28 :1724
- 18 Haszeldine R N · J Chem Soc, 1953, 3761
- 19 Ono Y and Ukihashi H · Rep Res Lab Asahi Glass Co Ltd, 1970, 20 :55
- 20 Fuss W, et al · Spectrochim Acta, 1987, 43A :193
- 21 DeSimone J M, et al · Science, 1994, 265 :356
- 22 Romack T J, et al · Macromolecules, 1995, 28 :912
- 23 Adamsky F A and Beckman E J · ibid, 1994, 27 :312
- 24 Clark M R and DeSimone J M · ibid, 1995, 28 :3002
- 25 Pernecker T and Kennedy J P · Polym Bull, 1994, 32 :537
- 26 Berens A R and Huvard G S · in: Supercritical Fluid Science and Technology · ACS Symposium Series 406, Johnston K P and Penniger J M L · Eds · Washington DC : American Chemical Society, 1989
- 27 Condo P D and Johnston K P · J Polym Sci, Part-B: Polym Phys · Edn, 1994, 32 :523
- 28 Wesolung M, et al · ibid, 1995, 33 :1371
- 29 Sand M · L · US, 4598006. 1986
- 30 Berens A R, et al · J Appl Polym Sci, 1992, 46 :231
- 31 Berens A R, et al · US, 4820752, 1986
- 32 Watkins J J and McCarthy T J · Macromolecules, 1994, 27 :4845
- 33 Watkins J J and McCarthy T J · Macromolecules, 1995, 28, 4067
- 34 Ref. 12, p156, p158
- 35 Yilgor L, et al · Polym Bull. 1984, 12 :499
- 36 Zhao X, et al · J Appl Polym Sci, 1995, 55 :773
- 37 McHugh M and Krukonis J · Supercritical Fluid Extraction-Principle and Practice · Boston : Butterworths, 1986. Chapter 11, 230
- 38 Lele A K and Shine A D · AIChE J, 1992, 38 :742
- 39 Lele A K and Shine A D · Ind Eng Chem Res, 1994, 33 :1476
- 40 Tom J W and DeBenedetti P G · Biotechnol Prog, 1991, 3 :403
- 41 Mawson S, et al · Macromolecules, 1995, 28 :3182

Polymer Preparation and Processing in Supercritical Carbon Dioxide

Xu Zhikang, Feng Linxian

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

Summary This review article summarizes the polymer preparation and processing that have been carried out in supercritical carbon dioxide. As will be shown, a number of polymerization reactions, such as the homogeneous freeradical polymerization of flourinated monomers, the dispersion polymerization of methyl methacrylate, the precipitation polymerization of acrylic acid, the inverse emulsion polymerization of acrylamide and the cationic polymerization of isobutyl vinyl ether, can be conducted in supercritical carbon dioxide. Polymerization in supercritical carbon dioxide-swollen polymers can be used to prepare polymer blends with composition gradients. Moreover, supercritical carbon dioxide have been applied in the fractionation of polymers, the formation of porous polymers, and the preparation of polymer submicron fibers and particles. These reports strongly indicate that there is great potential for preparing a wide range of polymers in this enviromentally sound and enexpensive reaction medium.

Key words Supercritical carbon dioxide, Free-radical polymerization, Cationic polymerization, Polymerization in swollen polymers, Gradient polymer blends, Fractionation, Polymeric sub-micron fibers and particles

(上接第93页)

- | | |
|--|--|
| 10 Hayakawa K, Kawase K. J Polym Sci, 1967, A-15:439 | Dyestuff Report, 1990, 79(40):22 |
| 11 Ki Y, Kamor K, Matsuda T. Radioisotopes, 1968, 17:368 | 18 El-Salnawi K, El-Nagger A, Said H M, Zahran A H. Polym Int, 1997, 42:225 |
| 12 Stamm R F, Hosterman E F, Felton C D, Chen C S H. US Atom Energy Commission Report TID-7643, 1962:345 | 19 Dogu L J, Mermilliod N, Gandini A. J Appl Polym Sci, 1995, 56:33 |
| 13 Hortley F R, Mccattrey D T A. Fund Res Homogeneous Catal, 1979, 3:707 | 20 Odor L. J Polym Sci, Part C, 1968, 22:477 |
| 14 Pruzinec J, Jambrich M, Kadlecik J. Energy, 1985, 31:393 | 21 Nikiforov A M, Pavlov S A, Knel L P, Teleshov E N. Dokl Akad Nauk BSSR, 1991, 35(2):163 |
| 15 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法. 北京:高等教育出版社, 1995, 318 | 22 Hama Y, Ooi T, Shiotsubo M, Shinohara K. Polymer, 1974, 15:787 |
| 16 龙复等. 化学工业与工程, 1992, 9(2):8 | |
| 17 Gawish S M, Gavet L, Chabert B, Nemoz G. J Am | |

Development in Radiation Graft Copolymerization of Polypropylene Fabric

Tan Shaiozao, Shen Jiarui

(Polymer Science and Engineering Department, South China Univesity of Technology, GuangZhou 510641)

Summary The methods, characteristics, mechanisms, the research development and characterization of radiation grafting on PP fabric have been reviewed.

Key words PP fabric, Radiation grafting, Irradiation dose, Percent grafting