

等离子体引发聚合及其应用*

温贵安 章文贡

(福建师范大学高分子研究所,福州,350007)

提要 系统介绍了等离子体引发聚合的方法、特点。着重介绍等离子体引发聚合在超高分子量聚合物的合成、嵌段聚合、接枝聚合及无机高分子、单晶聚合物合成等方面的应用研究成果。

关键词 低温等离子体,等离子体引发聚合,超高分子量聚合物

近年来低温等离子体因可在环境温度下活化有机分子而不至于引起热分解的优点,在分子科学领域中的应用日益广泛^[1]。等离子体引发聚合(Plasma-initiated (induced) polymerization, PIP)是其中3大应用领域之一。

1978年,Osada et al.^[2]为了避开研究等离子体聚合过程中的复杂因素,弄清等离子体在聚合过程中的作用和机理,首次采用等离子体引发甲基丙烯酸甲酯聚合,结果得到了分子量超过 10^7 g/mol 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),从而引起了人们的极大兴趣。之后,人们对等离子体引发聚合的优点有了更深的认识(见表1)。

1 等离子体引发聚合及其特点

所谓等离子体引发聚合是指气体经短时间(数秒到数分钟)辉光放电形成的等离子体,与单体蒸气发生气相反应生成活性中心,并在适当温度下引发单体进行的聚合反应。无疑,这是一种不需外加引发剂的新聚合方法。狭义的等离子体引发聚合只指有机气体经短时间等离子体引发形成活性种后,引发单体聚合,广义的等离子体引发聚合则包括材料暴露在等离子体中,在表面形成活性点后,引发单体的接枝聚合。

等离子体引发聚合与以往的聚合方法相比,具有以下特点。

(1)以等离子体为引发能源,不需添加引发剂,产物纯净,对环境不产生污染,无其他聚合方法令人头痛的后处理工序,装置简单操作方便,效率高;

(2)产物分子量比其他方法(如 α -ray、 β -ray、 γ -ray 和高能电子束引发等辐射聚合)的超高分子量聚合物高得多,且产物性能优良。

表1 等离子体引发聚合和等离子体聚合的比较

	等离子体引发聚合	等离子体聚合
单体	对单体有较高的选择性,仅限于一些特定的烯类单体及一些环状化合物	有机化合物都可作为单体,甚至一些无机化合物的混合物
过程	除链引发发生在等离子体的气相外,其余基元反应都发生在凝聚相	基元反应都发生在等离子体的气相中
不同点	产物 为线性结构,保持单体结构	大都为交联结构,不溶于苯、甲苯等有机溶剂
用途	超高分子量聚合物、嵌段共聚体、固定化酶、高吸水性树脂、金属吸附与解吸、无机高分子、单晶聚合物	表面涂敷改性、功能高分子膜的合成、耐磨损膜、防锈膜等
相同点	均以等离子体为能源; 均由等离子体引发,不需外加引发剂; 在等离子体状态下可同时发生;(但在等离子体引发聚合的后聚合过程中不可能发生等离子体聚合)	



温贵安 福建省上杭县人,1972年8月出生。1994年毕业于福建师范大学化学系,同年考入福建师范大学高分子研究所攻读硕士学位,已发表论文1篇。

* 福建省自然科学基金资助项目

(3) 聚合机理独特,虽然普遍被认为是自由基历程,但在聚合过程中的一些现象,如超高分子量聚合物的生成、对单体较高的选择性、很强的溶剂效应等,是自由基机理所无法解释的;

(4) 聚合过程以活性聚合为特征,可持续数周^[4,5]甚至数月^[6]。

等离子体引发聚合与相关的等离子体聚合也既有联系又有区别。后者是指单体处于等离子体状态下的聚合,聚合的全过程都发生在等离子体中。具体见表 1。

2 等离子体引发聚合的装置及方法

等离子体引发聚合所用的装置,就其基本原理和结构而言,与一般等离子体化学反应装置并无不同之处,各种形状均可采用。但实际设

计装置时,须考虑单体及聚合物的性质和状态的不同。图 1(a)所示为等离子体引发聚合的简易装置。亦可将平板电极换成在瓶的颈部绕线圈。图 1(b)则是用于调制固定化酶的等离子体引发聚合装置。这种装置可以很好地控制单体流速和基片温度,因而用于生化材料的制备是比较适合的。

等离子体引发聚合的过程也很简单。将装有单体的安瓶或长颈烧瓶置于两平板电极之间,启动等离子体发生器进行放电数秒钟到数分钟,使瓶内单体上方的蒸汽生成含引发活性种的等离子体。为使等离子体容易产生,可将液状单体冷凝。将安瓶取出放置在适当温度下,等离子体内的活性种与液态或固态表面接触,聚合的链增长过程即可开始,聚合时间的长短可随意控制。也可方便地根据单体的不同生成嵌段聚合物。

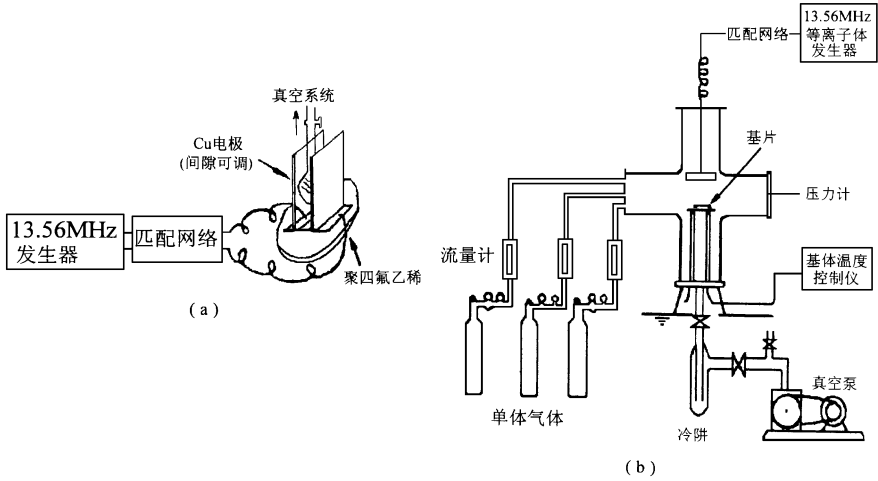


图 1 等离子体引发聚合装置

表 2 单体结构对等离子体引发聚合的影响

单 体	溶 剂	放电时间/s	后聚合条件	产率/%	参考文献
甲基丙烯酸甲酯	本体	60	100h, 25℃	40	8
甲基丙烯酸乙酯	本体	60	168h, 5℃	1	8
甲基丙烯酸丁	本体	30	168h, 5℃	1~2	8
甲基丙烯酸	本体	30	168h, 5℃	3	8

续表 2

单 体	溶 剂	放电时间/s	后聚合条件	产率/%	参考文献
丙烯酸	75 % 水溶液	15	90h, 5℃	80	8
	本体	30	168h, 5℃	3	8
苯乙烯	75 % 水溶液	15	90h, 5℃	50	8
	本体	60	168h, 5℃	0	8
甲基苯乙烯	94 % CCl ₄	60	66h, -15℃	0	8
	本体	30	168h, 5℃	0	8
五氟苯乙烯	—	60	960h, 25℃	3	28
TOX 单晶	—	—	66h, 45℃	40	10
TEOX 单晶	—	—	3h, 110℃	83	10
(PNCl ₂) ₃	—	600	24h, 220℃	37	12

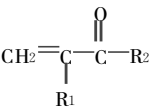
TOX—三聚甲醛;TEOX—四聚甲醛;(PNCl₂)₃—三聚二氯磷腈。

3 等离子体引发聚合的单体

等离子体引发聚合对单体具有较高的选择性。从目前看,可进行等离子体引发聚合的单体概括起来可分为以下 3 类。

3.1 水溶性烯类单体

这类单体可以用以下结构表示:



其中 R₁ 为 CH₃ 或 H;R₂ 为烷氧基、羟基、羟烷基、磺酸取代基或胺基等。不同 R₁、R₂ 对单体的聚合速率影响很大。如 R₁ 为甲基时,R₂ 为烷氧基(即甲基丙烯酸的烷基酯),甲基丙烯酸甲酯比甲基丙烯酸的其他烷基酯更容易进行本体聚合,而后者一般只在乳液状态下进行聚合^[7](见表 2)。

3.2 苯乙烯及其衍生物

绝大绝数人认为,这类单体不能进行等离子体引发均聚^[8],只可与水溶性单体进行等离子体引发共聚合。但是 Simionescu et al.^[5,6,9]宣称苯乙烯、甲基苯乙烯均可进行等离子体引发聚合,同样可得到分子量很大的聚合物。最近有人又用五氟苯乙烯作单体^[28],同样获得成功。

3.3 环系化合物

这类单体目前主要有 3 种,三聚甲醛 [(CH₂O)₃] 和四聚甲醛 [(CH₂O)₄]^[10]、(PNCl₂)₃^[11,12](三聚二氯磷腈)及其衍生物^[11]、六甲基环三硅氧烷(SiOMe)₃和八甲基环四硅氧烷(SiOMe)₄^[13]等。

单体本身的结构和性质、溶剂及等离子体参数对单体能否聚合影响极大。如 Iriyama and Yasuda 认为在单体中若有空间位阻较大的基团如苯环时,较难进行等离子体引发聚合或聚合极慢,苯乙烯就是一个例子。又如溶剂对聚合速率的影响,水溶性烯类单体在极性溶剂如水中聚合速率极快,而在有机溶剂中却聚合很慢有时甚至无法聚合^[27],由此发现一种很新颖而实用的等离子体引发聚合方式,即等离子体引发溶剂化聚合(Plasma-initiated Solvopolymerization)^[16]。它是指一些固态单体如 AAM、AMPS 等置于瓶中抽至合适真空度后密封放电数十秒,即使保存数月后也保持活性,但加水后极快聚合生成超高分子量聚合物。此外等离子体的种类对单体能否聚合有很大影响。一般只有有机化合物形成的等离子体中可引发单体聚合,而无机非聚合性气体则难以引发。

4 等离子体引发聚合的应用

等离子体引发聚合作为一种新聚合方法,

具有很高的实用价值。其主要用途有以下几个方面。

4.1 超高分子量聚合物的合成

等离子体引发聚合的超高分子量聚合物与其他方法制得的超高分子量聚合物相比,分子量更高;耗能少,成本低,操作安全;组成纯净,完全不含引发剂、溶剂及其他成分,对生物体无害;生物相容性好,很适合于用作生物医用材料,如人工牙齿、人工骨骼等。

近年来,等离子体引发聚合制得的超高分子量聚合物具有的许多优良性能引起了人们的广泛注意。如对金属离子的极强吸附力^[17]是自由基引发聚合产物的 3 倍。AAM 的稀溶液(另加交联试剂 N, N' -亚甲基二丙烯酰胺)经 90s 辉光放电后,在室温下聚合制成的交联聚丙烯酰胺 PAAM 可以用于金属离子的吸附和解吸^[18],成功地 将 Pd^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 In^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等金属离子分离开来,达到回收的目的,且 PAAM 的吸附能力没有下降。又如用等离子体方法合成的超高分子量聚合物可用于酶的固定化^[19,20]。Osada et al.^[21]经 90s 辉光放电,在室温下聚合数日,得到高度交联的 PAAM 凝胶。这种凝胶调制的葡萄糖糖固定化酶,其相对活性最高可达 40%~60%,远比通常的固定化酶高,稳定性也很好(半衰期为 840h),且装置简单,操作方便,可望用于蛋白质、细胞、细菌的固定化。

4.2 嵌段共聚物的合成

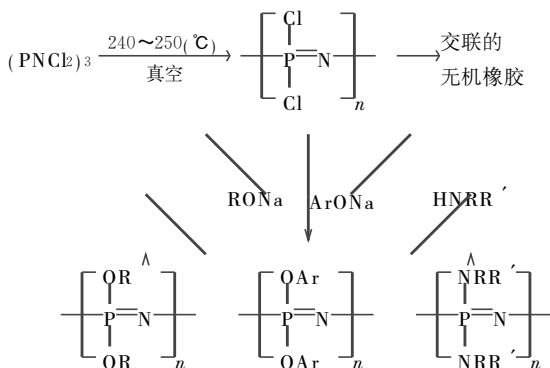
等离子体引发聚合制备嵌段共聚物的方法是,在相互连通的两支管中分别装有不同的两种单体。只对装有水溶性单体的支管进行短时间辉光放电,并让其聚合一段时间,然后把另一支管的单体倒入混合,控制不同聚合时间和混合的量,即可得到所需聚合度的嵌段共聚物。等离子体引发聚合制得的嵌段共聚物同样具有许多优良性能。据报道^[19,21],等离子体引发聚合制得的 PAMPS-AAM 共聚物凝胶的吸水量和吸入尿量分别为干凝胶自身重量的 1700 倍和 120 倍多,而用自由基引发制得的聚合物没有

如此高的吸水性。又如 Sinionescu et al.^[22]发现,运用等离子体引发聚合法获得的 AAM 和 AMPS(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)嵌段共聚体,具有良好的热稳定性和抗生物降解性,可有效地提高石油的回收率。

4.3 固相开环聚合

众所周知,无机高分子具有耐高温、耐低温、耐酸碱等优点,等离子体引发开环聚合为得到实用价值大、热稳定性好的新型高分子材料开辟了一条新的途径。其过程很简单,只需将环状单体短时间暴露于等离子体中,即可引发开环聚合,得到白色橡胶状材料,转化率随放电功率和放电时间增加而升高^[2]。 $(\text{PNCl}_2)_3$ 及其衍生物 $[\text{PN}(\text{OEt})_2]_3$ 、 $[\text{PN}(\text{NHBU})_2]_3$ 等利用等离子体引发后,进一步加热得到交联的无机橡胶(其过程如下表示)。六甲基环三硅氧烷 $(\text{SiOMe})_3$ 和八甲基环四硅氧烷 $(\text{SiOMe})_4$ 也可经等离子体引发得到线型结构的硅氧烷聚合物。

等离子体引发聚合也是制备单晶聚合物的好手段。Osada et al.^[10]报道,三聚甲醛和四聚甲醛单晶均可利用这一方法制得结构完美的单晶高分子。而用等离子体聚合只能得到无定形态的无机高分子。



等离子体引发环状单体开环聚合与 X-ray 等辐射聚合的不同之处在于,后者利用射线透过单体,在单体内晶格空间引发开环聚合;而前者则是在单晶表面几微米处,升华的单体蒸气形成的等离子体与单体表面接触,从而引发开环聚合。

4.4 等离子体引发接枝聚合

利用等离子体处理在材料表面产生的活性点来引发接枝聚合,其详细内容已有报道^[23]。以等离子体接枝聚合改性高分子材料表面,可获得较为耐久的改性效果。美国 SAC 公司对 PET 进行辉光放电处理后接枝上 AA,在接枝率为 0.1%时其吸水性即大幅提高,且有相当的稳定性。在 PE、PP 等疏水性表面接枝水溶性单体后对金属离子同样具有极强的吸附力^[30]。此外等离子体接枝聚合还可改善材料表面的许多表面性能如渗透性、光学性能、染色性和生物相容性等,并赋予材料新的性能。等离子体引发接枝聚合弥补了等离子体表面处理和等离子体聚合等表面改性方法的不足,具有明显的优越性,因而对等离子体接枝聚合的研究近年来越来越广泛,有望在不久的将来形成具有实用性的表面改性新技术和新工艺。

5 结束语

综上所述,等离子体引发聚合不同于等离子体聚合和其他聚合方法,具有很高的研究价值和广阔的应用前景。但迄今为止有关等离子体引发聚合的研究尚处起步阶段,许多问题没有弄清。比如,由于等离子体中粒子种类多、数量大、组成复杂,等离子体引发聚合的聚合机理、动力学等均有待于进一步研究,与聚合有关的引发活性种的结构目前还不清楚。此外,等离子体引发聚合对单体的选择性很高。目前仅局限于水溶性烯类单体、苯乙烯及其衍生物、环状化合物三类。有研究^[24~26]表明,新的聚合单体完全可能。无可置疑,等离子体引发聚合的研究具有极大的潜力,今后将会有更大的发展。

6 参考文献

- 赵化侨编著·等离子体化学与工艺·合肥:中国科学技术大学出版社,1993
- Osada Y, Hashidzume M, Tsuchida E, et al· Nature, 1980, 286, 693~694

- Osada Y, Bell A T, Shen M· Polym Lett, 1978, 16, 309~313
- Johnson D R, Osada Y, Bell A T, et al· Macromolecules, 1981, 14, 118~124
- Siniomescu B C, Loanca M, Ananiescu C, et al· Polym Bull, 1980, 3, 437~440
- Sinionescu B C, Loanca M, Ioan S, et al· Polym Bull, 1981, 4, 415~419
- Osada Y, Takase M· J Polym Sci Polym Lett Ed, 1983, 21, 643~648
- Osada Y, Bell A T, Shen M· Plasma Polymerization, ACS Sump Ser. 108, 253~261(1979)
- Sinionescu C I, Sinionescu B C· Polym Bull, 1981, 5, 61~66
- Odajima A, Nakase Y, Osada Y, et al· Plasma Polymerization, ACS Sump· Ser. 108, 263~274(1979)
- Osada Y, Hashidzume M· J Polym Sci Polym Lett Ed, 1981, 19, 309~314
- Klein J A, Bell A T, Soong D R· Macromolecules, 1987, 20, 782~789
- Bovey F A· Polymer Conformation and Configuration, New York: Academic Press, 1969
- Kuzuya M, Kawaguchi T, Daikyo T et al· J Polym Sci: Polym Lett Ed, 1983, 21, 515~520
- Osada Y, Iriyama Y, Takase M· 高分子论文集(日), 1981, 38(10), 629~634
- Osada Y, Mizumoto A· Macromolecules, 1985, 18, 302~304
- 长田义仁,高濂三男·日本化学会志, 1983, 6, 439~441
- Ide S, Haraguchi T, Htanaka C, et al· Sekiyu Gakkshi, 1992, 35(1), 71~75
- Osada Y, Iriyama Y, Takase M, et al· J Appl Polym Sci: Appl Polym Sump, 1984, 38, 45~54
- Haraguchi T, Hatanaka C, Ide S, et al· J Appl Polym Sci: Appl Polym Sump, 1990, 46, 385~397
- Osada Y, Iion Y, Iriyama Y· Chem Lett, 1982, 35, 171~174
- Sinionescu C I, Cheiaru C· Polym Bull, 1994, 32, 611~616
- 陈国荣,张开·塑料工业, 1992, (1), 37~40
- 郭海清,陈慧英,冯新德·高分子学报, 1989, (3), 374~377
- 张思辉,邓正华,罗春樵等·应用化学, 1990, 7(4), 17~21
- 张思辉,陈永青,邓正华等·应用化学, 1992, 9(2), 115~118
- Osada Y, Takase M, Iriyama Y· Polym J, 1983, 5(1), 81~86

28

Iriyama Y, Yasuda H·Polym Mater Sci Eng, 1990, 62:162~166

29

Akovail G, Orkan B·J Polym Sci Polym Chem Ed, 1984, 22:3351~3358

30

Osada Y, Iriyama Y·Thin Solid Films, 1984, 118:197~202

Plasma-initiated Polymerization and Its Applications

Wen Guian, Zhang Wengong

(Institute of Polymer Science, Fujian Teachers University, Fuzhou 350007)

Summary The purpose of this paper is to discuss the characteristics and method of Plasma-initiated Polymerization(PIP) , and aplications of plasma-initiated polymerized product in ultra-high molecular weight polymer, inorganic polymeric materials, crystal polymers, and in surface modification of materials.

Key words Low-temperature plasma, Plasma-initiated polymenrization, Ulturahigh molecular weght polymer

(上接第 71 页)

70

Miyamoto M, Sano Y·Makromol Chem, 1986, 187:1807

71

Chiu T T, Thill B P, Fairchok W J·Advances in Chemistry 213. Washington D C: American Chemical Society, 1986, p 425~432

72

Dai J, Goh S H, Lee S Y, Soow K S·Polym J, 1995, 27: 558

73

Lin P, Clash C, Pearce E M, Kwei T K·J Polym Sci, Part B:Polym Phys, 1988, 26:603

74

Wang L F, Pearce E M, Kwei T K·J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1991, 29:619

75

Schafer R, Kressler J, Mulhaupt R·Acta Polym, 1996, 47: 170

76

Lichkus A M, Painter P C, Coleman M M·Macromolecules, 1988, 21:2636

77

Vainio T, Hu G-H, Lambla M, Seppala J V·J Appl Polym Sci, 1996, 61:843

78

Keskkula H, Paul D R·J Appl Polym Sci, 1986, 31:1189

79

Kobayashi S, Kaku M, Saegusa T·Macromolecules, 1988, 21:334

80

Nakamura H, Maruta J, Ohnaga T, Inuoe T·Polymer, 1990, 31:303

81

王玉明, 潘恩黎, 刘国智·高等学校化学学报, 1990, 11: 877

82

陈瑞珠, 潘恩黎, 袁耀平·高分子材料科学与工程, 1992, 7 (6) :61

Synthesis of Polyoxazolines and Their Polymer Blends

Xu Shengqing

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

Summary This paper describes the methods of preparation and polymerization of monomers of oxazoline. The modification of polyoxazolines by chemical reactions and their blends are introduced.

Key words Oxazoline, Polymerization, Polyoxazoline, Blend