

# 低温等离子体对聚合物多孔膜的亲水化改性

黄 健<sup>1</sup>, 王晓琳<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学材料学院, 南京 210009; 2. 清华大学化学工程系, 北京 100084)

**摘要:**综述了低温等离子体在聚合物多孔膜表面亲水化改性领域的研究与应用进展。在简要介绍等离子体技术的原理、方法的基础上, 讨论了 Ar、He、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 等非反应性和反应性气体的等离子体表面处理, 烷基醇、烷基胺、烯丙基醇和烯丙基胺等饱和及不饱和单体的等离子体沉积聚合, 以及烯类单体的等离子体引发的接枝聚合等等离子体方法, 对膜表面和膜孔壁的化学组成和形态结构、膜亲水性的获得及其时效性、膜水通量和蛋白质抗污染性等方面的影响。

**关键词:** 等离子体; 聚合物多孔膜; 膜表面; 亲水化改性

聚合物多孔膜在食品、医药、生化、环保等领域有广泛的应用。作为有机材料, 大多数聚合物材料是疏水性的, 疏水性的聚合物多孔膜在水体系中的应用受到限制。由于表面能的关系, 水不易润湿并透过疏水性多孔膜。疏水性膜还易受到一些带有疏水基团有机物的污染, 比如在处理蛋白质水溶液时, 由于疏水性相互作用, 蛋白质分子容易吸附在膜表面及膜孔壁上, 造成膜污染, 并且污染物不易洗脱。对疏水性的聚合物多孔膜进行亲水化改性是解决以上问题有效途径。

膜的亲水化改性的方法有很多, 可分为物理改性法和化学改性法, 罗川南等<sup>[1, 2]</sup>对有关改性方法作了介绍。物理改性法有聚合物材料共混和膜表面涂覆等。选用亲水性的聚合物与疏水的制膜材料共混, 可赋予制膜材料亲水性。这种亲水性具有永久性, 缺点是工艺过程较复杂, 而且需要重新调整制膜参数。选用亲水性的材料, 如涂料、表面活性剂、醇等, 对多孔膜进行表面涂覆或浸渍, 是一种简便的亲水化改性方法。但是这类涂层易被洗脱, 膜的亲水性不能长久保持, 并且脱落的涂层物质会污染分离介质。化学改性法是指通过共聚、接枝、化学处理(如氧化)等化学方法、或借助低温等离子体处理、紫外光照射、辐射等手段, 在聚合物链上引入亲水基团, 赋予制膜材料或膜表面以亲水性, 这些方法各有特点, 改性后膜的亲水性可以是持久性的, 也可以是暂时性的。

在众多的改性方法中, 低温等离子体处理是近年来发展较快的方法。低温等离子体可以通过低压辉光放电等方式得到, 电场中加速的电子与气体分子碰撞, 气体分子就会被离解成电子、离子或自由基, 形成了高度电离但总体仍呈电中性的状态—等离子体。低温等离子体的能量不高, 只有几十个电子伏特, 与聚合物的键能相当。低温等离子体用于聚合物膜的改性得到关注, 是因为低温等离子体的化学反应仅涉及材料的浅表面( $\sim 10^{-8}$  m), 不影响材料的本体性能, 同时又具有高效、低成本、环保等特点。低温等离子体对聚合物膜的改性方法有膜表面的等离子体处理、等离子体(沉积)聚合和等离子体引发的接枝聚合等<sup>[3]</sup>。

## 1 等离子体表面处理

等离子体表面处理是指非聚合性气体的等离子体对聚合物膜表面的物理的或化学的作用过程。非聚合性气体包括非反应性气体和反应性气体。非反应性气体指 He、Ar 等惰性气体, 以这类气体的等离子体处理时, 惰性气体原子并不与聚合物链结合。反应性气体指一些无机气体或易挥发的无机化合物, 常用的有 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub> 等。与非反应性的惰性气体不同, 以反应性气体的等离子体处理时, 气

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2003CB615701); 国家自然科学基金资助项目(20476045);

**作者简介:** 黄健(1966—), 男, 博士学位, 副教授, 研究方向为聚合物膜表面的功能化改性。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

体原子可以结合到聚合物链上,在聚合物链上形成相关的官能团。在等离子体的处理过程中,等离子体中的自由基、离子、电子等高能态粒子与材料的表面作用,通过刻蚀与沉积作用,使聚合物链发生断链、降解和交联等反应,在材料的表面产生极性基团。同时还可在聚合物链上产生自由基等活性基团,接触空气,这些自由基可以与氧气反应,在膜表面形成过氧或氢过氧等极性基团,实现了膜表面的亲水化处理。

以 He、Ar 等惰性气体等离子体处理聚合物膜可以使其表面亲水化,但这种亲水性是不稳定的,甚至在处理后的数小时内,膜的亲水性即开始衰减。Wavhal 等<sup>[4]</sup>以 Ar 等离子体处理了聚醚砜膜,研究了接触角的时效性,在 2 个月内,处理膜的亲水性逐渐降低。Chen 等<sup>[5]</sup>以 He 等离子体同样处理了聚醚砜膜,发现处理后膜的接触角下降,同时水通量上升,如果保存在水中,处理膜的亲水性可以在 3 星期内保持相对稳定,但保存在空气中或与疏水性的蛋白质接触后,膜的亲水性会加速降低。认为膜表面亲水性的不稳定性是由于材料表面的结构重组引起的。

通过反应性气体等离子体处理获得的亲水性一般也有时效性<sup>[6, 7]</sup>,但也有报道指出,这种亲水性具有持久性<sup>[7, 8]</sup>。由于反应性气体的原子可以结合到聚合物链上,在膜表面引入复杂的化学基团,并影响到膜表面的性质。

Gancarz 等<sup>[6]</sup>以 CO<sub>2</sub>脉冲等离子体处理了聚砜微孔膜,膜的亲水性得到提高,发现膜的接触角具有 pH 值的敏感性,接触角随碱性的提高而降低,同时膜对蛋白质的抗污染性也是在碱性条件下比在酸性条件下高,认为膜的表面引入了酸性基团。类似地,Wavhal 等<sup>[8]</sup>用 CO<sub>2</sub>等离子体处理了聚醚砜微孔膜,也发现膜的亲水性得到改善,亲水性可至少保持 6 个月。通过 FT-IR、XPS 等分析,认为通过等离子体处理及后续与空气的接触中,膜表面引入了多种含氧极性基团,包括羧基、酮/醛、醚基等。

以 N<sub>2</sub>等离子体处理聚合物膜,可以在膜的表面引入氨、酰胺、腈等含氮、氧的基团,并使膜的表面具有亲水性<sup>[9~11]</sup>。Gancarz 等<sup>[9]</sup>以 N<sub>2</sub>脉冲等离子体处理了聚砜微孔膜,与 CO<sub>2</sub>脉冲等离子体处理的聚砜膜<sup>[6]</sup>不同的是,膜对蛋白质的抗污染性没有了明显的 pH 值敏感性,膜的表面具有酸和碱的两性性质。发现膜表面引入的一些极性基团在一周内逐渐衰减,基体内的基团有向表面迁移的倾向,但膜的亲水性并没有全部丧失。

以 O<sub>2</sub>等离子体处理聚合物膜可以在膜表面引入羰基、酯基等极性含氧基团,同样条件下比 Ar 的亲水化改性效果显著<sup>[12]</sup>。Kim 等<sup>[13]</sup>以 O<sub>2</sub>离子体处理聚砜超滤膜 20s,膜的接触角即从 67°降至 31°,O/C 比也从 33%升至 49%,膜的水通量和抗蛋白质污染性也同时提高。

H<sub>2</sub>O 是富含羟基的分子,如能将 H<sub>2</sub>O 分子中的羟基接到聚合物链上,应当是提高膜的亲水性的好方法。Steen 等<sup>[14]</sup>以 H<sub>2</sub>O 等离子体处理了聚砜、聚醚砜多孔膜,并用质谱(MS)、发射光谱(OES)及激光诱导荧光(LIF)等方法研究了等离子体与材料表面的作用机理,发现 OH 自由基起到了重要的作用,最终膜表面引入了含氧基团。接触角实验表明,聚砜、聚醚砜膜的亲水性均有所改善并有持久性,在实验期间内,聚砜、聚醚砜膜的亲水性可分别保持 16 和 9 个月基本无变化<sup>[7]</sup>。

与 H<sub>2</sub>O 有类似的结构,NH<sub>3</sub>等离子体用于聚合物膜的亲水化改性也受到关注。Bhta 等<sup>[15]</sup>以 NH<sub>3</sub>等离子体处理了醋酸纤维素膜,发现膜的接触角随处理时间的延长持续降低,从 59°降低至 35°,同时膜的失重也逐渐增加,最高达 0.7%,但 SEM 分析表明,处理时间小于 5min 时膜的表面并没有发生明显的刻蚀。ATR-FTIR 分析显示处理膜表面的 C=O 基团增加,并且出现了 NH<sub>2</sub>、C=N 等基团的吸收峰,这应当是亲水性改善的原因。但由于等离子体的破坏作用,NH<sub>3</sub>等离子体处理产物的伯氨基比例并不高<sup>[16]</sup>。Bryjak<sup>[17]</sup>比较了 NH<sub>3</sub>和 NH<sub>3</sub>/Ar 的脉冲等离子体对聚砜超滤膜的改性效果,发现膜的亲水性均能得到改善。蛋白质水溶液通量实验表明,两种方法的处理膜表面的化学结构有较大的差异,NH<sub>3</sub>处理膜的表面没有 pH 敏感性,而 NH<sub>3</sub>/Ar 处理膜的表面呈酸性特征。

Caro 等<sup>[18]</sup>以 SO<sub>2</sub>等离子体处理了 PTFE 薄膜,发现薄膜的接触角从 110°降至 56°。XPS 分析表明,膜表面的 F/C 比下降,同时 O/C 比和 S/C 比升高,表明部分的 F 被 O 和 S 取代。

等离子体对聚合物的作用方式与结果应与聚合物材料的品种、结构有关。Steen 等<sup>[7]</sup>在以 H<sub>2</sub>O 等离

子体处理聚砜、聚醚砜、聚乙烯多孔膜时发现,同样条件下聚砜、聚醚砜膜获得的亲水性具有持久性,但聚乙烯膜的亲水性随时间的延续逐渐降低。经等离子体处理膜表面获得的亲水性,可能在几小时、几天或更长的时间范围内逐渐丧失,这种现象是常见的<sup>[4, 7]</sup>,这可能与空气的作用(膜表面基团化学不稳定)或材料表面与材料基体之间的基团迁移现象有关,这种迁移行为可能与膜材料的品种有关<sup>[7]</sup>。

在对膜进行亲水化改性的同时,希望对载体膜的孔结构和表面结构的负面影响越小越好。等离子体处理过程中存在着刻蚀与沉积现象,这两因素对孔结构的影响相反。Gancarz 等<sup>[6]</sup>在处理聚砜微孔膜时,发现持续的 CO<sub>2</sub>脉冲等离子体处理会导致膜孔径和孔径分布的增大,但 Wavhal 等<sup>[8]</sup>用 CO<sub>2</sub>等离子体处理聚醚砜微孔膜时却发现,被等离子体溅射出的分子碎片在膜表面的重新沉积占主导地位,导致膜孔径减小。在等离子体的处理过程中,刻蚀与沉积是同时存在的,谁占主导与等离子体的处理强度、处理时间和气体品种等参数有关。Gancarz 等<sup>[9]</sup>以 N<sub>2</sub>脉冲等离子体处理聚砜膜时发现,处理时间 2min 以内,刻蚀是主要的,使膜孔径及分布增大,延长处理时间刻蚀与沉积似乎达到了平衡,膜孔径不再变化。Bryjak 等<sup>[17]</sup>发现处理聚砜膜时, NH<sub>3</sub>脉冲等离子体处理中刻蚀占主导,使膜孔径扩大,而 NH<sub>3</sub>中加入 Ar 后,等离子体处理中沉积明显,使膜孔径减小。

## 2 等离子体聚合

等离子体聚合是指经聚合性气体的等离子体处理而在载体材料的表面沉积一层聚合物膜的过程。几乎各种有机化合物均能在辉光放电的条件下发生聚合,比如烷烃、芳烃、有机胺、有机醇等,并不局限于含不饱和键的烯烃,这大大地扩展了可聚合单体的种类。对聚合物膜表面进行亲水化改性,可选择有机胺、有机醇、有机酸等含亲水性基团的有机化合物作为等离子体聚合的单体,在膜的表面形成等离子体聚合物沉积层,引入相关的亲水性的极性基团。一般认为,等离子体沉积聚合物的结构与常规聚合物的结构不同,它高度支化、交联,热稳定性、化学稳定性良好,成膜均匀致密,与基材结合牢固,可赋予载体聚合物材料表面许多新的功能,如亲/疏水性、粘接性、膜透过性、生物相容性等。但情况也不尽如此,如丙烯酸在低功率等离子体中聚合,聚合物的结构与其常规聚合物的结构类似,溶剂可溶,与载体的结合也不甚牢固<sup>[19, 20]</sup>。

饱和单体与不饱和单体类似,也可用于等离子体聚合,二者等离子体聚合行为的差异引起了研究兴趣。比较而言,由于双键的活性较大,烯类单体等离子体聚合的活性更高。纯单体气氛的等离子体辉光很不稳定,短时间内就会熄灭,单体的聚合活性越高(比如烯类),辉光的持续时间越短<sup>[21]</sup>,这可能与等离子体溅射出的分子碎片有关。在单体中混入 Ar 可得到稳定的等离子体<sup>[21, 22]</sup>,但加入 Ar 显然会影响产物的结构。Gancarz 等<sup>[22]</sup>发现以烯丙基醇脉冲等离子体处理聚砜膜可以得到高亲水性的表面,但加入 Ar 后膜表面的含氧量下降,羟基数减少。Faily<sup>[23]</sup>比较了正丙醇、烯丙基醇、炔丙基醇等与 Ar 的混合气体的等离子体聚合行为。在低强度等离子体的作用之下,烯丙基醇聚合物表面的羟基含量高达 53%~73%,正丙醇聚合物中氧的形式为羟基、醚基和羧基,而炔丙基醇则以醚(50%)为主。如以高强度等离子体处理,多数羟基会被破坏,仅余 10%。Gancarz 等<sup>[21]</sup>比较了正丁胺和烯丙基胺在聚砜膜表面的脉冲等离子体聚合行为,发现烯丙基胺等离子体聚合物表面的氨基比正丁胺聚合物高出 2~3 倍。经胺等离子体处理后,由于引入了氨基和羧基,膜表面同时具有酸碱两性,结果在较宽的 pH 值范围内,膜表面与蛋白质电荷同号,电荷的排斥作用使蛋白质不易吸附在膜的表面,烯丙基胺处理的膜表面的耐蛋白质污染性好于正丁胺。

对于亲水性改性膜,聚合物沉积层的化学结构的变化、亲水性的稳定性是值得关注的。据 Faily 等<sup>[24]</sup>报道,与有机醇等离子体聚合得到的高羟基含量相比,有机胺等离子体聚合物的伯胺比例只有 33%,大部分氨基在放电过程中被转化成为腈基和亚胺基。研究发现,乙二胺、丙二胺等饱和胺的等离子体聚合物的化学性质不稳定,经过 100 天的老化实验, O/C 比从 0.05 升至 0.2,而 N/C 比则从 0.42 降为 0.35<sup>[25]</sup>。不饱和的烯丙基胺、1,7-辛二烯聚合物中的氧、氮含量也有类似的变化规律,且随着时间的延续, N1s 峰有向高结合能方向移动的趋势,这可能是由于亚胺等基团逐渐水解为酰胺的缘故<sup>[26]</sup>。Candan 等<sup>[27]</sup>发现丙

烯酸的脉冲等离子体聚合物的性质也呈现出不稳定性,初期氧含量急剧下降,一个月后才趋于稳定。与此结果不同,Whittle 等<sup>[26]</sup>的实验却表明,丙烯酸、烯丙基醇聚合产物的 O/C 比在 400 天内几乎没有变化,可能是设备参数、聚合条件的不同造成了以上结果的差异。

与前述非聚合性气体的等离子体处理类似,等离子体聚合中也同时存在着刻蚀和沉积两种作用。Kang 等<sup>[28]</sup>在研究丙烯酸等离子体聚合亲水化改性聚丙烯微孔膜时发现,高处理功率下膜表面损伤严重,延长处理时间虽然可进一步提高膜的润湿性,但会引起丙烯酸沉积层加厚,最终导致膜孔堵塞。Gancarz 等<sup>[21]</sup>研究了在正丁胺、烯丙基胺脉冲等离子体中添加 Ar 对聚砜膜性能、孔结构的影响。引入 Ar 后,膜表面的亲水性得到进一步提高。对于正丁胺,Ar 使膜表面的刻蚀增加,导致孔径加大,沉积层的酰胺基和腈基减少。对于烯丙基胺,Ar 的作用相反,烯丙基胺/Ar 等离子体几乎没有刻蚀作用,沉积作用使膜的平均孔径减小,膜表面生成了较多的酰胺和酰亚胺基团。这些实验结果反映了不饱和键在等离子体聚合中独特的作用。

表面活性剂涂覆是提高聚合物膜亲水性的简便方法,但常用的浸渍工艺并不理想,表面活性剂容易洗脱,污染分离体系<sup>[29]</sup>。据报道<sup>[30]</sup>,以非离子表面活性剂烷基苯酚环氧乙烷缩合物浸渍聚丙烯微孔膜,再等离子体处理,以共价键将表面活性剂分子固定在聚丙烯膜表面上,膜的接触角从 108°降低为 48°,亲水性长期放置不变。将壳聚糖膜在甲基丙烯酸 2-羟乙酯的水溶液中溶胀,再等离子体处理,也得到了类似的亲水化结果<sup>[31]</sup>。以乙烯/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>等离子体处理乙丙橡胶致密膜,可以在膜表面引入羧基、羟基等官能团,也可改善膜的亲水性<sup>[32]</sup>。

### 3 等离子体引发的接枝聚合

以 Ar、He、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等非聚合性气体等离子体处理聚合物膜,虽然可以在膜的表面引入极性基团并使膜的表面具有亲水性,但由于新生表面的化学性质不稳定及表面的结构重排作用,这种亲水性随着时间的持续可能会逐渐衰减或消失<sup>[4, 33]</sup>。比起膜表面引入的单官能团,接枝链不易因链运动而向膜基体内迁移,接枝链的化学性质稳定,在膜的表面接枝上亲水的聚合物链,可以使膜的表面具有永久性的亲水性<sup>[4]</sup>。等离子体引发接枝聚合的一般过程为,先以 Ar、N<sub>2</sub>等的非聚合性气体等离子体处理膜的表面,在膜表面引发产生自由基等活性种,随后与烯类单体接触进行接枝聚合。接枝速率与等离子体处理功率、处理时间、单体浓度、接枝时间、溶剂性质等因素有关<sup>[5, 34]</sup>。近年来,文献报道的亲水性的烯类单体有丙烯酸<sup>[4, 20]</sup>、丙烯酸酯<sup>[35]</sup>、N-乙烯基吡咯烷酮<sup>[5]</sup>、烯丙基葡萄糖苷<sup>[36]</sup>、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯<sup>[37]</sup>等,载体膜有聚醚砜<sup>[4, 35]</sup>、聚砜<sup>[20]</sup>、聚丙烯<sup>[36]</sup>、聚酰胺<sup>[38]</sup>、聚碳酸酯<sup>[38]</sup>和聚偏氟乙烯<sup>[38]</sup>等。

Chen 等<sup>[5]</sup>比较了 He 的等离子体处理和等离子体处理接枝 N-乙烯基吡咯烷酮对聚醚砜膜亲水性的影响。虽然两改性膜的亲水性均有较大的改善,但 He 等离子体处理膜的亲水性在空气中逐渐衰减,而接枝膜的亲水性是永久的。由于亲水性改善,接枝膜的水通量一般会有较大提高<sup>[35, 36]</sup>,但也有例外,这往往是因为接枝率太高,接枝链覆盖或堵塞了膜孔所致<sup>[20]</sup>。由于亲水性提高,蛋白质如 BSA 不易在接枝膜的表面或膜孔内吸附,即使吸附,通过简单的清洗也较容易恢复膜的通量<sup>[35, 36]</sup>。

等离子体处理后的接枝聚合通常是在单体溶液中进行的,但溶液法接枝易在膜孔中形成均聚物,接枝后需要溶剂浸泡、清洗等后处理工艺以去除均聚物,否则均聚物将堵塞膜孔。溶液接枝的另一个问题是溶剂效应,聚合速率在水中很快,但在有机溶剂中较慢,给弱亲水性单体选择溶剂带来局限性,这是等离子体聚合与常规自由基聚合的不同之处<sup>[34]</sup>。Wavhal 等<sup>[4]</sup>采用气相法接枝克服了以上缺点,气相接枝的接枝效率较高<sup>[20]</sup>,而且不会在膜孔中形成均聚物,省却了后清洗工序,有利于等离子体膜表面处理的工业化。Gancarz 等<sup>[20]</sup>比较了丙烯酸在聚砜膜上的气相接枝和液相接枝工艺,发现气相法接枝膜的亲水化程度较大。相比之下,液相法接枝时间长,接枝链分子量大,膜孔易堵塞;而气相法接枝的接枝链较短,可能为“刷”型结构,这种短接枝链对膜孔结构的影响较小。

作为多孔材料,微孔膜的孔壁较薄,等离子体的刻蚀作用可能会损伤膜孔结构,沉积作用和接枝链也可能会改变膜孔结构。一般用于引发接枝聚合所需的等离子体处理强度并不大,膜表面可能会因刻蚀而

粗化,但总体上对膜孔结构的影响并不大<sup>[5, 35]</sup>。据报道<sup>[35]</sup>,经过 Ar 等离子体处理接枝,聚醚砜膜的抗张强度稍有下降,由于膜表面引入了极性基团,膜的  $T_g$  值提高了  $10\sim 17^\circ\text{C}$ 。壳聚糖膜<sup>[37]</sup>经  $\text{N}_2$  等离子体处理后,抗张强度和断裂伸长率的变化甚微,处理前后膜的热重性质也几乎没有变化。膜的接枝率大小需要仔细控制,接枝率太小时,亲水性改善不大,但接枝率过高,对膜结构会产生不利的影响<sup>[36]</sup>。研究表明,接枝链主要分布在膜的外表面,覆盖在膜孔开口处,但也有一部分接枝链可能会进入膜孔<sup>[34]</sup>,这两因素均会减小接枝膜的有效膜孔尺寸,这种变化对微滤膜的影响尚小<sup>[4]</sup>,超滤膜可能会膜孔堵塞而失去功能<sup>[20]</sup>。

理想的亲水化膜,不仅膜的外表面有亲水性,膜孔壁也应具有亲水性。亲水的膜孔壁可减轻蛋白质等疏水性物质的吸附,给膜操作及清洗带来便利。一般认为,等离子体处理仅限于材料的表层区域,近年来,关于等离子体处理多孔膜时,是否可以深入膜孔并作用于膜孔壁,引起了关注。Johansson 等<sup>[38, 39]</sup>将边缘密封叠合的数张平板膜进行了等离子体处理,发现封在内部的膜的表面发生了变化,此实验间接证明了等离子体可以深入膜孔并影响到膜孔内壁。Huang 等<sup>[34]</sup>采用壁厚为  $500\mu\text{m}$  的管式膜,对其作了 Ar 等离子体处理,并接枝了亲/疏水转变的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)。通过对接枝膜剖面切片的显微 FT-IR 步进扫描分析,发现即使在低功率下,等离子体也可影响膜孔内壁,接枝物可深入膜孔近  $200\mu\text{m}$ 。但等离子体的这种渗透作用似乎与膜材料品种有关,Steen 发现  $\text{H}_2\text{O}$  等离子体处理可以进入具有不同孔径尺寸的聚砜微滤膜和聚砜超滤膜<sup>[40]</sup>,但同样条件下对聚乙烯膜的作用要差的多<sup>[7]</sup>。据文献报道,直接面向等离子体的表面<sup>[4, 34]</sup>,不直接面向的表面,如膜孔内壁<sup>[34]</sup>、平板膜贴附在容器壁的一面<sup>[4]</sup>、管式膜的内孔通道<sup>[34]</sup>等,均能接受等离子体的作用而接枝上聚合物,但两类表面的接枝效率是不同的,直接面向等离子体作用的表面的接枝率较高<sup>[34]</sup>。

以上接枝工艺适合接枝烯类单体,得到单点接枝、线型的接枝链。也可将预先合成的聚合物涂布在微孔膜的表面,再等离子体处理接枝。这种接枝工艺扩大了可接枝的聚合物品种,得到的接枝链是多点接枝、交联型的,缺点是等离子体对接枝链结构会有破坏作用。聚环氧乙烷预处理而后接枝制备亲水性膜,文献报道较多。Zhang 等<sup>[41]</sup>用低温常压等离子体(Atmospheric Pressure Plasma)使聚环氧乙烷( $\text{MW}=600$ )接枝在了膨化聚四氟乙烯膜上,发现膜的接触角从  $120^\circ$  降低至接近  $0^\circ$ ,分析表明接枝链保留了聚环氧乙烷的端羟基,接枝链在膜表面分布均匀,该膜在血液透析领域有潜在的用途。Song 等<sup>[42]</sup>用  $\text{N}_2$  等离子体制备了聚环氧乙烷( $\text{MW}=4000$ )的聚砜接枝膜,膜的接触角从  $74^\circ$  降至  $37.2^\circ$ ,讨论了等离子体处理功率和处理时间对接触角的影响。用类似的处理工艺,Kou<sup>[36]</sup>将烯丙基葡萄糖苷预先涂覆在了聚丙烯微滤膜上,而后进行  $\text{N}_2$  等离子体处理接枝,膜的接触角从  $120^\circ$  降至  $36^\circ$ ,60 天内没有衰减现象,接枝膜对蛋白质 BSA 的吸附敏感度降低,清洗后水通量回复比达到  $88\%$ 。

#### 4 等离子体处理技术的发展

低温等离子体技术有高效、简便、低成本、环保等特点,用于处理聚合物膜近年来得到重视和发展。等离子体本身的组成及其对有机分子的作用有其复杂性,经等离子处理后膜表面的化学成分也具复杂性,不易分析,往往还具有不确定性和时效性。等离子体沉积聚合物的基团结构与其单体结构存在差异,而且沉积膜高度交联,不易得到常规的聚合物结构。这些因素均给膜表面结构的设计带来困难。在等离子体的处理过程中,一方面要求等离子体有足够的能量来活化单体或膜表面聚合物的化学键,完成化学反应,另一方面又要求尽量减轻对膜表面的刻蚀和单体结构的破坏,常规等离子体很难解决这一矛盾。上世纪 70 年代以来,通过降低等离子体处理的能量密度,从而控制等离子体聚合物结构的方法相继提出。脉冲等离子体<sup>[43]</sup>,远程等离子体(Remote Plasma)<sup>[44]</sup>,利用等离子体的余辉处理,或在等离子体气流的下流区域进行处理等方法逐渐成为研究热点。

常规等离子体处理装置需要真空系统及严格的密封条件,真空下等离子体的沉积速度不高,反应不易控制,这些因素不利于膜等离子体处理的工业化。近年来低温常压等离子体<sup>[41, 45, 46]</sup>在膜表面处理领域的研究应用开始受到关注,低温常压等离子体处理在常压下进行,具有设备简单,操作简便,生产成本低,

容易实现连续化工业生产等特点。由于篇幅所限,有关等离子体处理技术发展的详细内容将另文介绍。

## 参考文献:

- [1] 罗川南,杨勇· 合成技术及应用,2002, 17(2): 23~26.
- [2] 黎燕,吕晓龙· 天津工业大学学报,2001, 20(5): 74~78.
- [3] 陈杰铭· 低温等离子体化学及其应用· 北京:科学出版社,2001.
- [4] Wavhal D S, Fisher E L· J Membr Sci, 2002, 209: 255~269.
- [5] Chen H, Belfort G· J Appl Polym Sci, 1999, 72: 1699~1711.
- [6] Gancarz I, Pozniak G, Bryjak M· Eur Polym J, 1999, 35: 1419~1428.
- [7] Steen M L, Jordan A C, Fisher E R· J Membr Sci, 2002, 204: 341~357.
- [8] Wavhal D S, Fisher E R· J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2002, 40: 2473~2488.
- [9] Gancarz I, Pozniak G, Bryjak M· Eur Polym J, 2000, 36: 1563~1569.
- [10] Paynter R W· Surf Interf Anal, 1998, 26: 674~681.
- [11] Idage S B, Badrinarayanan S· Langmuir, 1998, 14: 2780~2785.
- [12] Kayirhan N, Denizli A, Hasirci N· J Appl Polym Sci, 2001, 81: 1322~1332.
- [13] Kim K S, Lee K H, Cho K, Park C E· J Membr Sci, 2002, 199: 135~145.
- [14] Steen M L, Butoi C I, Fisher E R· Langmuir, 2001, 17: 8156~8166.
- [15] Bhata N V, Wavhal D S· J Appl Polym Sci, 2000, 76: 258~265.
- [16] Nakayama Y, Tankhagi T, Soeda F, et al· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1988, 26: 559~572.
- [17] Bryjak M, Gancarz I, Pozniak G, et al· Eur Polym J, 2002, 38: 717~726.
- [18] Caro J C, Lappan U, Simon F, Pleul D, et al· Eur Polym J, 1999, 35: 1149~1152.
- [19] Alexander M R, Duc T M· Polymer, 1999, 40: 5479~5488.
- [20] Gancarz I, Pozniak G, Bryjak M, et al· Acta Polym, 1999, 50: 317~326.
- [21] Gancarz I, Pozniak G, Bryjak M, et al· Eur Polym J, 2002, 38: 1937~1946.
- [22] Gancarz I, Bryjak J, Bryjak M, et al· Eur Polym J, 2003, 39: 1615~1622.
- [23] Faily F, Virlot I, Verbist J J· J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1569~1584.
- [24] Faily F, Doneux C, Riga J, et al· J Appl Polym Sci, 1995, 56: 597~614.
- [25] Gengenbach T R, Griesser H J· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2191~2206.
- [26] Whittle J D, Short R D, Douglas C W I, et al· Chem Mater, 2000, 12: 2664~2671.
- [27] Candan S, Beck A J, O'Toole L, et al· J Vac Sci Technol, A, 1998, 16: 1702~1709.
- [28] Kang M S, Chhun B, Kim S S· J Appl Polym Sci, 2001, 81: 1555~1566.
- [29] 陆晓峰,陈仕意,李存珍,等· 膜科学与技术,1997, 17(4), 36~41.
- [30] 潘道成,徐亚林,张何康,等· 功能高分子学报,1990, 3(4), 273~278.
- [31] Li Y, Li L, Fang Y· Polym Int, 2003, 52: 285~290.
- [32] Li Y, Fang Y, Fan R, et al· Rad Phys Chem, 2001, 60: 637~642.
- [33] Yasuda H, Sharma A K, Yasuda T· J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1981, 19: 1285~1291.
- [34] Huang J, Wang X L, Chen X Z, et al· J Appl Polym Sci, 2003, 89: 3180~3187.
- [35] Wavhal D S, Fisher E L· Langmuir, 2003, 19: 79~85.
- [36] Kou R, Xu Z, Deng H, et al· Langmuir, 2003, 19: 6869~6875.
- [37] Li Y, Liu L, Fang Y· Polym Int, 2003, 52: 285~290.
- [38] Johansson J, Masuoka T· Macromol Rapid Commun, 1999, 20: 12~15.
- [39] Yamaguchi T, Nakao S, Kimura S· J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34: 1203~1208.
- [40] Steen M L, Hynley L, Havey E D, et al· J Membr Sci, 2001, 188: 97~114.
- [41] Zhang Q, Wang C, Babukutty Y, et al· J Biomed Mater Res, 2002, 60(3): 502~509.
- [42] Song Y, Sheng J, Wei M, et al· J Appl Polym Sci, 2000, 78: 979~985.
- [43] Retzko I, Friedrich J F, Lippitz A, et al· J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2001, 121: 111~129.
- [44] Park Y W, Inagaki N· Polymer, 2003, 44: 1569~1575.
- [45] 顾彪,陈如· 高分子通报,2003, 2: 51~58.
- [46] Ward L J, Schofield W C E, Badyal J P S· Chem Mater, 2003, 15: 1466~1469.

## The Thermal Degradation of Polyurethane

YUAN Kai-jun<sup>1</sup>, JIANG Zhi<sup>1</sup>, LI Shu-fen<sup>1\*</sup>, CHOW W. K.<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

2. Department of Building Services Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

**Abstract:** Better understanding the thermal behaviors of polyurethane would give a more practical useful material. In this paper, thermal degradation mechanisms of polyurethane under different environmental conditions are critically reviewed. Recent studies on the kinetics of polyurethane are introduced.

**Key words:** Polyurethane; Thermal degradation mechanism; Thermal degradation kinetics

(上接第 21 页)

## Hydrophilic Modification of Porous Polymer Membranes by Low Temperature Plasma

HUANG Jian<sup>1</sup>, WANG Xiao-lin<sup>2</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** This paper reviews recent developments of the hydrophilic modification of porous polymer membranes by the low temperature plasma method, with 46 references referred. After a brief description of the plasma principle, three plasma treatment techniques, plasma surface treatment technique by some unreactive and reactive gas, such as Ar, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>, plasma deposition polymerization by saturated and unsaturated monomers, such as alkyl alcohol, alkyl amine, allyl alcohol, and allyl amine, and plasma induced graft polymerization by the alkene monomer with a polar group, are discussed applying in the membrane surface hydrophilic modification. Their effects on the chemistry structure and morphology structure of both the membrane surface and pore wall, on the degree and permanence of the hydrophilicity, and on the improvement of water flux and the protein antifouling of the modified membrane, are summarized.

**Key words:** Plasma; Porous polymer membrane; Membrane surface; Hydrophilic modification.