

# 聚合物表面辐射接枝改性研究进展

侯铮迟 谢雷东 盛康龙

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

**摘要** 辐射接枝是聚合物表面改性的重要方法之一。本工作讨论了接枝单体和基材的性质、溶剂、酸、阻聚剂以及其它添加剂对聚合物辐射接枝反应的影响,介绍了利用光学显微镜、扫描电子显微镜原子力显微镜、凝胶色谱、X射线光电子能谱、拉曼光谱、红外光谱等所取得的接枝条件对接枝层的形态结构及接枝链长短研究结果。对近年来出现的能精确控制接枝链分子量和结构的活性聚合方法也作了简单介绍。

**关键词** 聚合物, 辐射接枝, 表面改性

中图分类号 O644.2

聚合物材料具有优良的综合性能,广泛应用于生产、生活的各个领域。在实际应用中,聚合物材料与周围环境的相互作用主要发生在其表面,如印刷、吸附、粘结、摩擦、涂装、染色、电镀、防雾、防腐蚀、耐老化、表面电导、表面硬度等许多应用场合,都要求聚合物材料有适当的表面性能。因此,聚合物材料不仅应具有良好的内在性能,也应具有良好的表面性能。然而,几乎没有哪种聚合物能同时具有良好的本体性能和表面性能。大多数聚合物的表面能较低,存在表面惰性和疏水性、对水不浸润、对胶粘剂或涂料的粘附强度低、或染色性差等不足之处,其应用范围也因此受到限制。要改善其表面性能,往往须作聚合物表面改性。辐射引发聚合物接枝,诞生于20世纪50年代<sup>[1]</sup>,是聚合物表面改性的重要方法之一。

本工作将对聚合物表面辐射接枝改性研究的一些重要进展加以概述,并就其发展方向提出初浅意见。

## 1 自由基引发与离子引发接枝聚合反应

电离辐射与有机物质相互作用可以同时产生自由基、阴离子和阳离子,原则上说,辐射接枝聚合由这三种活性中间产物引发都是可能的。但是自由基、阴离子和阳离子都是不稳定的活性中间产物,它们一旦生成,彼此之间就开始迅速的相互复合。在一般条件下(如无特殊干燥措施、通常剂量率等),自由基比阴、阳离子存在的几率大得多。因此,绝

大部分高分子辐射接枝反应都按照自由基聚合机理进行。许多实验结果均支持这一结论<sup>[2]</sup>,例如:

(1) 苯醌对离子聚合反应没有影响,但对辐射聚合反应有抑制作用。甚至用有利于离子聚合反应的硝基苯作溶剂时,抑制辐射聚合的效果仍十分明显。

(2) 辐射接枝反应对氧气十分敏感(氧是自由基的俘获剂,它与自由基反应可以生成过氧化物)。

(3) 用 $\gamma$ 射线或电子束引发等摩尔比的甲基丙烯酸酯与苯乙烯的共聚反应,苯乙烯在共聚物中的含量都近似等于50%。此体系的共聚物中的苯乙烯含量,取决于聚合机理。自由基聚合机理,苯乙烯在共聚物中的含量为50%;而阳离子或阴离子聚合机理,苯乙烯在共聚物中的含量分别为99%和1%。

(4)  $\gamma$ 射线能使水溶液中的丙烯腈发生接枝聚合反应,而一般认为丙烯腈在水溶液条件下不会发生离子聚合。

(5) 在辐射接枝反应的初始阶段,接枝聚合速率常常正比于剂量率的平方根,这是典型的自由基聚合特征,因为生成自由基的浓度取决于剂量率。

然而,在某些特殊条件下,如干燥气氛、低温、极高剂量率等,异丁烯、苯乙烯、正丁基乙烯醚等单体的接枝反应会按照阳离子聚合机理进行<sup>[3]</sup>;而另一些单体,如苯基乙炔、乙烯基吡啶等,则会按照阴离子聚合机理进行<sup>[4]</sup>。与自由基聚合相比,离子聚合可以获得更高的接枝率<sup>[5]</sup>,而且,对于相同的接枝率,离子聚合所得到的接枝链分子量更高<sup>[6]</sup>。

第一作者:侯铮迟,男,1964年1月出生,1988年在中国科学院上海应用物理研究所获硕士学位,辐射化学专业,现为中国科学院上海应用物理研究所研究员

收稿日期:初稿 2005-11-01,修回 2005-12-12

## 2 反应动力学和其它影响因素

### 2.1 反应动力学

对多种单体的气相和液相辐射接枝的研究表明,反应条件及反应进行过程中的不同时期决定了辐射接枝反应是受动力学控制还是受扩散控制。例如,蒋歧康等<sup>[7]</sup>发现,在聚乙烯(Polyethylene, PE)膜共辐照接枝丙烯酸的反应初期,在相同的吸收剂量下,不同剂量率辐照的PE膜的接枝率基本相同,且与剂量几乎呈线性增长,说明此时接枝反应受动力学控制,反应速率取决于基材上活性点的数目。然而,随着接枝反应的继续进行,当基材自由基产生速率大于单体向基体的扩散速率时,接枝率增加渐趋平缓。此时的接枝反应转为扩散控制。剂量更大,单体的均聚以及彼此间的共聚会严重影响扩散速率,反应达到一定程度后,接枝率不再发生变化。

Chapiro<sup>[8]</sup>在聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)膜辐射接枝苯乙烯时发现,接枝首先发生在PTFE膜的表面,然后,接枝层在反应介质中发生溶胀,单体通过该溶胀层向PTFE膜内部扩散。接枝反应主要受两个竞争过程控制,即单体的扩散和聚合。选择合适的剂量率、反应温度和单体浓度,可使扩散或聚合过程占主导地位<sup>[9]</sup>。

### 2.2 接枝单体与被接枝聚合物本体性质的影响

不同的单体和聚合物具有不同的辐射敏感性,辐射接枝体系中单体与聚合物的性质对接枝反应有很大的影响。以乙醇胺乙烯基醚为接枝单体,在相同辐照条件下,聚丙烯(Polypropylene, PP)基材的接枝率高于PE,因为与PE相比,PP在电离辐射下的反应活性较高<sup>[10]</sup>。文献<sup>[11]</sup>进行了PTFE预辐照接枝甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯研究,发现甲基丙烯酸甲酯的接枝速率高于苯乙烯。本文将此归因于甲基丙烯酸甲酯的偶极强度小于苯乙烯,认为通常情况下低偶极强度单体接枝反应速度高于高偶极强度单体。

根据反应活性和对辐射的敏感性,接枝单体可分为活性和非活性两大类。活性单体(如丙烯酸)对辐射敏感,其辐射接枝中往往伴有严重的均聚现象,一般须添加阻聚剂以抑制均聚反应<sup>[12]</sup>。而活性较弱的单体,如4-乙烯基吡啶,则无须阻聚剂也能获得较好的接枝效果<sup>[13]</sup>。

为提高接枝效率,在接枝体系中,聚合物的自由基产额一般应高于单体。但有时也可选择聚合物自由基产额低于单体自由基产额的接枝体系,以使聚合物表面有足够厚的均聚物外层,如聚烯烃接枝

丙烯酸、丙烯酰胺及丙烯酸酯类<sup>[14]</sup>。

### 2.3 溶剂的影响

辐射接枝反应可在纯单体或单体溶液中进行。一些溶剂能润湿、溶胀基材,增加单体在接枝反应活性区域的吸附量,从而促进接枝反应,提高接枝率。选择溶解性能不同的溶剂,可控制接枝深度。溶剂导致的链转移或产生的活性中间体都会影响接枝反应。如在低剂量条件下,低级醇(如甲醇)对纤维素有很好的溶胀作用,能促进接枝反应。随着溶剂分子量的增大,接枝率下降得很大<sup>[15]</sup>。Nasef<sup>[16]</sup>在研究含氟聚合物接枝苯乙烯时发现,与用苯或甲醇作溶剂相比,采用二氯甲烷作溶剂可获更高的接枝率,且均聚程度也较小。与甲醇相比,二氯甲烷对含氟聚合物和聚苯乙烯(Polystyrene, PS)都有较好的溶胀性能,使苯乙烯更易在被接枝聚合物中扩散,而且,二氯甲烷的链转移常数也比甲醇低,可使辐射接枝过程中的链增长终止延迟。这两个因素都有利于提高接枝率。苯对含氟聚合物的溶胀性能也较好,但苯分子的共轭结构对辐射能量起分散作用(能量转移),降低了被接枝聚合物对辐射能量的吸收,从而导致了较低的接枝率。二氯甲烷作溶剂时均聚较少,则是因为苯乙烯在二氯甲烷中的自由基产额低于被接枝聚合物的自由基产额。

Gupta等<sup>[17]</sup>在研究PE膜接枝丙烯酰胺时发现,采用丙酮或甲醇作溶剂表现出完全不同的接枝规律。甲醇与水作混合溶剂时,接枝率随甲醇含量提高而逐渐增大,在甲醇含量为10%时达最大值,此后,接枝率渐减,至甲醇含量为30%时,接枝率为0。他们把该现象归因于甲醇对丙烯酰胺均聚反应的抑制作用。较低含量的甲醇能抑制溶液中丙烯酰胺的均聚,接枝体系的粘度得到有效控制,使丙烯酰胺与PE膜能充分接触,提高接枝率。但甲醇含量的提高,也使PE膜中的甲醇含量增加,达到一定程度后,会对接枝反应产生抑制作用而降低接枝率。丙酮也能抑制丙烯酰胺的均聚反应,但随着丙酮含量的提高,接枝率继续明显增加,原因在于丙酮向PE内部扩散的能力小于甲醇。

### 2.4 酸的影响

在共辐照接枝体系内添加无机酸或有机酸可以明显地增加接枝率。例如,添加少量的无机酸(盐酸、硫酸、硝酸)和低分子量有机酸(甲酸、乙酸、草酸)有利于在PE膜上接枝苯乙烯<sup>[18]</sup>。添加相同摩尔浓度(0.1 mol/L)的无机酸和有机酸,草酸的接枝促进效果最好。对于酸影响接枝反应的原因,

曾有不同看法<sup>[19, 20]</sup>。现普遍认为,酸的敏化作用系各种作用的协同效应<sup>[21]</sup>。如酸提高了反应中的 H 原子浓度、接枝单体在溶液中的溶解程度、以及体系的粘度,同时,酸还能导致单体-溶剂反应中间体增加,这种中间体往往导致更多的接枝反应活性点。另外,由于酸的存在,齐聚物的链长变短且数量增加,这种短链齐聚物更易向溶胀基材中扩散,在反应活性区得到更有效的链终止,导致接枝溶液和溶胀在基材中的溶液粘度增加,使接枝体系中不同区域单体浓度有很大的区别<sup>[22]</sup>。Garnett<sup>[23]</sup>等还发现,用甲醇作溶剂,非极性单体向非极性聚合物接枝时,酸对接枝反应的促进作用最明显。

## 2.5 阻聚剂的影响

共辐照溶液接枝反应中,往往需在接枝体系中添加阻聚剂以抑制均聚反应。阻聚剂在抑制均聚的同时也影响接枝反应。聚合物和单体受辐照时,均聚反应与接枝聚合反应是竞争过程,当单体自由基产额高于被接枝聚合物的自由基产额时,均聚反应速度明显高于接枝反应速度。大量的均聚会抑制接枝共聚,导致接枝率降低。对于一些活性接枝单体,如丙烯酸、甲基丙烯酸、多官能团丙烯酸盐(或酯)等,抑制均聚尤为重要<sup>[25]</sup>。阻聚剂可为有机物,如对苯二酚<sup>[24]</sup>,也可无机金属盐,如摩尔盐(Mohr's salt)、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{CuSO}_4$ 等。选用无机金属盐(阳离子起决定性作用)作阻聚剂时,浓度一般小于 1%。对于丙烯酸接枝,阳离子抑制均聚的有效性顺序是: $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$ <sup>[25]</sup>。单体自由基及链增长自由基能被金属阳离子去活化,从而减少均聚物的生成。去活化的原因是 d 轨道未充满电子的金属阳离子与自由基之间发生了电子转移。

有氧预辐照接枝时,使用  $\text{Fe}^{2+}$  的接枝率高于使用  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$ 。该现象是因为<sup>[26, 27]</sup>,聚合物在有氧条件下辐照,生成烷基过氧化物,进而分解为引发均聚和接枝共聚的主要活性中间体:含氧自由基和羟基自由基,这两种自由基都具有较强的氧化性, $\text{Fe}^{2+}$ 通过以给电子方式使这些活性中间体失活。另外, $\text{Fe}^{2+}$ 还能使过氧化物分解,并使分解产物中的含氧自由基失活。

## 2.6 其它添加剂的影响

为了促进辐射接枝反应,人们还尝试了在辐射接枝体系中添加多官能团单体、敏化剂等。Dworjany<sup>[22]</sup>等在聚烯烃辐射接枝苯乙烯的体系中加入适量的三甲丙基三丙烯酸酯,提高了接枝率,当多官能团单体与无机盐、酸、尿素等共同使用时,

接枝率提高更为明显。他们认为,多官能团单体对接枝的促进作用,主要是由于它们能导致接枝链分枝化程度增加。付海英等<sup>[28]</sup>发现,在苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(Styrene-butadiene-styrene, SBS)嵌段共聚物辐射接枝甲基丙烯酸的体系中加入  $\text{CCl}_4$ ,可提高接枝率。其主要机理是, $\text{CCl}_4$ 具有较强的夺电子能力,能消耗易与羟基自由基相互复合的水辐解产物水合电子,提高反应性较强的羟基自由基的产额。

## 3 辐射接枝对聚合物表面结构的影响

### 3.1 接枝层的形态结构

Kaji<sup>[29]</sup>发现,高密度聚乙烯(High-density-polyethylene, HDPE)接枝丙烯酸时,在接枝溶液中添加 mol 盐,辐射接枝前后 HDPE 的表面形貌可基本保持不变;而接枝溶液未添加摩尔盐,则接枝表面有球状颗粒形成,接枝率增大,球状颗粒变大、数量增多。Gupta<sup>[30]</sup>等在研究 PE 膜接枝丙烯酰胺时发现,不同接枝溶剂对 PE 表面的形貌影响很大。用水加摩尔盐作为溶剂,接枝表面呈纤维状;用 70%的丙酮水溶液,接枝表面呈球形颗粒状;而用 10%甲醇溶液,接枝表面的特征介于上述两者之间。Bhattacharyya<sup>[31]</sup>等用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)研究了醋酸纤维素膜表面在接枝苯乙烯前后的形貌变化,发现表面平整的醋酸纤维素膜接枝了少量苯乙烯后,表面呈平行纤维状,接枝率增大,纤维直径变小,弯曲程度变大。

利用显微成像技术还可观察接枝链在基材中的深度分布,可对接枝样品染色以增加对比度。使用能量色散 X 射线分析(Energy dispersion X-ray, EDX)分析 PE 接枝丙烯酸时,可用金属离子置换羧基上的 H 原子;使用光学显微镜分析,则可用阳离子染料染色,阳离子染料仅使共聚物中具有亲水性的聚丙烯酸染色,不能对疏水性的 PE 染色。将染色后的样品切片,用光学显微镜观察截面上的颜色分布,就可了解在接枝过程中接枝链在 PE 膜中的扩散状况。Kaji<sup>[29]</sup>利用该方法研究了接枝丙烯酸在 PE 内部的分布,发现使用阻聚剂有利于接枝链在 HDPE 膜中扩散。

### 3.2 接枝链的长短和分布

用凝胶色谱法(Permeation chromatography, GPC)测量聚合物分子量和分子量分布,其前提条件是接枝高分子的分子量测量不受被接枝聚合物的影响,这可通过选择性降解将接枝高分子与被接枝

聚合物分离。例如,在酸性条件下,纤维素可发生水解,而 PS 则不受影响。利用这一特点,Garnett<sup>[32]</sup>等用酸解法去除了苯乙烯接枝纤维素中的纤维素成分,用 GPC 测量了接枝 PS 的分子量。结果表明,接枝 PS 与均聚 PS 的数均分子量相当接近,这表明接枝高分子与均聚高分子的链增长速率相同。Berg 等<sup>[33]</sup>利用高温 GPC 测量了接枝前 PE、PE-苯乙烯接枝共聚物、以及苯乙烯均聚物的分子量,发现接枝物与均聚物的分子量及分子量分布非常相似。据此,他们认为可通过测量均聚物的分子量来推测接枝物的分子量。

接枝链的化学结构分析,通常采用拉曼光谱(Raman)、傅立叶转换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、X 光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)等光谱法。接枝共聚物中各种官能团具有特征红外吸收,故透射 FTIR 光谱可用来确定总接枝率,衰减全反射红外光谱(Fourier transform infrared attenuated total reflection spectroscopy, FTIR-ATR)可用来分析接枝链的深度分布。FTIR-ATR 测量时,分析光的穿透深度取决于入射角。Rouilly<sup>[34]</sup>用 FTIR-ATR 测量了接枝 PS 在氟化乙丙烯[Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene), FEP]膜中的分布,发现当接枝率较高时,接枝 PS 在 FEP 膜中的分布十分均匀。Guilmeau 等<sup>[35]</sup>研究 PTFE 膜接枝苯乙烯时,比较了 FTIR 测得的总接枝率与 FTIR-ATR 测得的表面接枝率,结果表明,在接枝初始阶段,总接枝率与表面接枝率相差不大,但此后,表面以下的接枝率逐渐超过表面接枝率。作者发现,从表面到 30 μm 深度处,接枝反应不受单体扩散速率控制。

配有光学显微镜的 Raman 微束光谱仪,其测量分辨率可达 2 μm<sup>[36]</sup>。Hietala 等<sup>[37]</sup>用 Raman 微束光谱研究了聚偏氟乙烯[Poly(vinylidene fluoride), PVDF]接枝苯乙烯(PS)膜表面和截面的均匀性,发现接枝率较低时,PS 在 PVDF 膜表层中呈不均匀分布,膜内部的浓度较低;接枝率较高时,则接枝均匀性明显提高。他们还用 Raman 微束光谱研究了磺化接枝 PS 的截面分布,发现低接枝率时,并非所有的 PS 都参加了磺化反应;而高接枝率时,则磺化反应进行得十分充分。该实验结果表明,接枝 PS 的磺化与接枝率有关,因为低接枝率时,疏水性的 PVDF 在水溶液中的溶胀性变化不大,而高接枝率时,改性后的 PVDF 溶胀性明显提高。Cardona 等<sup>[38]</sup>用 Raman 微束光谱测量了四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物膜[Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether), PFA]接枝苯乙烯的截面分布,发现用

二氯甲烷作接枝溶剂的接枝 PS 的渗透深度,大于用甲醇作接枝溶剂;而用甲醇和二氯乙烷作为混合接枝溶剂,则更有利于接枝 PS 的渗透<sup>[39]</sup>。这说明接枝溶液对接枝聚合物以及被接枝聚合物的溶解能力,会影响接枝链分子在基材中的分布。

XPS 可以用来定量地分析聚合物表面的化学组成和价键,该技术的深度分辨率约 5 nm。不同元素的电子结合能固然不同,而同一元素处于不同的化学环境,也会导致电子结合能产生化学位移。用 XPS 测量结合能的化学位移,可区分不同的元素或处于不同化学环境同一元素,用以分析接枝共聚物的接枝率。Nasef 等<sup>[40]</sup>用 XPS 测得 PTFE 接枝苯乙烯的接枝率,以及接枝共聚物的磺化程度。Adem 等<sup>[41]</sup>用 XPS 研究了 PTFE 双元接枝丙烯酸和异丙基丙烯酸酰胺(N-isopropylacrylamide, NIPAAm)的表面分布,发现接枝率较低时,PTFE 膜表面主要被 NIPAAm 所覆盖;接枝率较高时,PTFE 膜表面则主要被丙烯酸所覆盖。还可通过改变 X 光子的出射角以获得不同深度的结构信息。Sakurai 等<sup>[42]</sup>利用角度分辨 XPS 技术分析了 PTFE 接枝甲基丙烯酸,出射角从 5°改变到 70°,获得了 4.5—8.0 nm 的深度结构信息。他们还发现,在小出射角下测得的聚甲基丙烯酸信号强度,大于 PTFE 本体的 CF<sub>2</sub> 信号强度,也大于大出射角测得的聚甲基丙烯酸信号强度。此外,低结晶度 PTFE 的接枝均匀性好于高结晶度 PTFE。说明接枝反应更容易在无定形区进行。

本课题组最近在研究 PE 膜共辐射接枝丙烯酸时,尝试用 GPC 结合原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)来推断在不同接枝溶剂下得到的接枝链长短<sup>[43]</sup>。该方法的主要依据是(1)假设均聚物分子量与接枝物分子量相当,(2)利用 AFM 针尖对不同极性官能团摩擦力的差别,可以直接观察极性接枝链在非极性聚合物膜表面的分布。实验结果表明,与乙醇溶液接枝体系相比,采用水溶液接枝体系时,得到的均聚物分子量较大,相应地,PE 膜表面接枝链呈现较长的特征。由此可以推断,采用水溶液接枝体系得到的接枝链较长,而采用乙醇接枝体系得到的接枝链则较短。在这些接枝改性表面上生长无机晶体的实验结果,也为这一推断提供了进一步的支持。

#### 4 活性聚合

传统的辐射化学方法难以对接枝链的分子量和结构实施有效控制,也不易得到窄分子量分布的接枝分子链。为此,近年来出现了利用可控自由基活性的聚合方法,即在一些特殊条件下,按“活性聚

合”原理精确地控制接枝链的分子量和结构。实现活性聚合的关键，是将高活性的增长链自由基经可逆钝化为共价键结构的休眠种(Dormant species)<sup>[44]</sup>，从而降低自由基的浓度，避免了通常增长链自由基的双分子终止的发生。由于休眠种能可逆分解，重新活化形成链自由基，再进行聚合，从而实现活性自由基聚合。自由基活性聚合是当今高分子合成研究中极为活跃的研究领域。活性自由基聚合法主要包括：氮氧中间体聚合(Nitroxide-mediated polymerization, NMP)、原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)，以及可逆加成-断裂链转移聚合(Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)<sup>[45]</sup>。用于辐射接枝的活性自由基聚合的主要是 RAFT，澳大利亚新南威尔士大学的 Barner 等<sup>[46]</sup>在射线共辐照下用 RAFT 方法实现了 PP 接枝苯乙烯；法国聚合物实验室的 Grasselli<sup>[47]</sup>等在电子束预辐照下用 RAFT 方法实现了 PVDF 接枝丙烯酸。

活性自由基聚合不仅能精确控制聚合物的组成、尺寸分布、形状、序列分布及规整性、侧链及端基结构，而且具有单体适用范围广和反应条件温和等优势。采用活性自由基聚合法进行高分子辐射接枝，在深入研究高分子的结构与性能的关系，以及开发更高性能或特殊功能的高分子新材料等方面，具有深远的意义。

## 5 结语

与传统化学方法相比，辐射接枝聚合物材料表面改性具有许多优点。辐射接枝反应无需添加剂，可保持聚合物材料本身的纯净性；接枝反应可仅改变聚合物材料表面结构，而保持其体材料的原有性能不变；辐射接枝反应可在较低温度、在较粘稠的介质中等宽松条件下进行；可在较厚的聚合物中均匀进行，也可将辐射接枝反应限制在表面层或特定厚度内进行。接枝反应还可在固体状态下进行，因此可对具有精确形状的高分子材料的表面进行修饰，甚至可按需要将修饰限定在固体材料的某个区域之内。此外，通过对辐照方式(预辐照、共辐照)，辐射能量，辐照温度、气氛(真空、充氮等)，以及添加剂、溶剂等的选择，可达到相应的控制目的(接枝链的长短和分布等)。辐射接枝方法适用于绝大多数聚合物材料，可供选择的接枝单体种类也很多，因此可赋予聚合物材料表面以不同的官能团，使聚合物材料具备理想的表面性能。

要以辐射接枝法实现按需调控聚合物的表面性质，则应对聚合物表面结构和性能关系有更为深刻

的认识，应就接枝条件对表面性质的影响机理，以及聚合物表面接枝链的种类、分布及其对表面性能的影响进行深入研究。

## 参考文献

- 1 Kabanov V Y, Aliev R E, Kudryavtsev V N. *Radiat Phys Chem*, 1991, **37**(2): 175-192
- 2 Charlesby A. *Atomic radiation and polymers*, Oxford, Pergamon Press, 1960, 455
- 3 Shimizu Y, Sasaki T, Sekiguchi A, *et al.* *J Polym Sci, Polym. Letters Ed*, 1975, **13**(11): 677-687
- 4 Kabanov V Y, Aliev R E. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1979, **17**(5): 1255-1266
- 5 Kabanov V Y, Sidorova L P, Spitsyn V I. *Eur Polym J*, 1974, **10**(12): 1153-1158
- 6 Kabanov V Y, Aliev R E, Sidorova L P. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1976, **14**(8): 1825-1828
- 7 蒋歧康, 孙宏斌, 张志平. *辐射研究与辐射工艺学报*, 1995, **13**(3): 161-166  
JIANG Qikang, SUN Hongbin, ZHANG Zhiping. *J Radiat Res Radiat Process*, 1995, **13**(3): 161-166
- 8 Chapiro A. *Polymer Sci*, 1959, **34**(127): 481-501
- 9 Chapiro A, Matsumoto A. *Polymer Sci*, 1962, **57**(165): 743-761
- 10 Aal A S A, Khutoryanskiy V V, Nurkeeva Z S, *et al.* *J Mater Chem*, 2002, **12**(9): 2692-2695
- 11 GEN Y P. *Desalination*, 1987, **62**: 265-273
- 12 Chapiro A, Seidler P. *Eur Polym J*, 1965, **1**(3): 189-205
- 13 Chapiro A. *Radiat Phys Chem*, 1977, **9**(1-3): 55-67
- 14 Yamakawa S. *J Appl Polym Sci*, 1976, **20**(11): 3057-3072
- 15 Bhattacharyya S N, Maldas D. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1982, **20**(4): 939-950
- 16 Nasef M M. *Polym Int*, 2001, **50**(3): 338-346
- 17 Gupta B, Anjum N, Gupta A P. *J Appl Polym Sci*, 2000, **77**(6): 1401-1404
- 18 Nasef B E A. *J Appl Polym Sci*, 1991, **42**(4): 885-889
- 19 Garnett J L, Yen N T. *J Polym Sci, Polym Letters Ed*, 1974, **12**(4): 225-229
- 20 Chappas W J, Silverman J. *Radiat Phys Chem*, 1979, **14**(3-6): 847-852
- 21 Chaplin R P, Dworjanyn P A, Gamage N J W, *et al.* *Radiat Phys Chem*, 1996, **47**(3): 435-437
- 22 Dworjanyn P A, Garnett J L. *Radiat Phys Chem*, 1989, **33**(5): 429-436
- 23 Garnett J L, Jankiewicz S V, Sangster D F. *Radiat Phys Chem*, 1990, **36**(4): 571-579

- 24 XU Z L, WANG G H, WANG H I, *et al.* Radiat Phys Chem, 1983, **22**(3-5): 939-945
- 25 Huglin M B, Johnson B L. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1969, **7**(6): 1379-1384
- 26 Gupta B D, Chapiro A. Eur Polym J, 1989, **25**(11): 1137-1143
- 27 NHO Y C, JIN J H. J Appl Polym Sci, 1997, **63**(9): 1101-1106
- 28 付海英, 虞鸣, 李林繁, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, **23**(4): 223-228  
FU Haiying, YU Ming, LI Linfan, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2005, **23**(4): 223-228
- 29 Kaji K. J Appl Polym Sci, 1986, **32**(4): 4405-4422
- 30 Gupta B, Anjum N. J Appl Polym Sci, 2002, **86**(5): 1118-1122
- 31 Bhattacharyya S N, Maldas D. J Appl Polym Sci, 1984, **29**(5): 1559-1568
- 32 Garnett J L, Jankiewicz S V, Sangster D F. Radiat Phys Chem, 1990, **36**(4): 571-579
- 33 Berg R H, Almdal K, Pedersen W B, *et al.* J Am Chem Soc, 1989, **111**(20): 8024-8026
- 34 Rouilly M V, Kotz E R, Haas O, *et al.* J Membr Sci, 1993, **81**(1-2): 89-95
- 35 Guilmeau I, Esnouf S, Betz N, *et al.* Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect. B, 1997, **131**(1-4): 270-275
- 36 Dargaville T R, George G A, Hill D J T, *et al.* Prog Polym Sci, 2003, **28**(9): 1355-1376
- 37 Hietala S, Paronen M, Holmberg S, *et al.* J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, **37**(12): 1741-1753
- 38 Cardona F, George G A, Hill D J T, *et al.* J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, **40**(19): 3191-3199
- 39 Cardona F, George G A, Hill D J T, *et al.* Polym Int, 2003, **52**(5): 827-837
- 40 Nasef M M, Saidi H, Nor H M, *et al.* J Appl Polym Sci, 2000, **76**(3): 336-349
- 41 Adem E, Avalos-Borja M, Bucio E, *et al.* Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect. B, 2005, **234**(4): 471-476
- 42 Sakurai H, Shiotani M, Yahiro H. Radiat Phys Chem, 1999, **56**(3): 309-313
- 43 Zhang F, Hou Z, Sheng K, *et al.* to be published,
- 44 HUA D B, XIAO J P, Bai R, *et al.* Macromol Chem Phys, 2004, **205**(13): 1793-1799
- 45 Quinn J F, Barner L, Rizzardo E, *et al.* J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, **40**(1): 19-25
- 46 Barner L, Zwaneveld N, Perera S, *et al.* J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, **40**(23): 4180-4192
- 47 Grasselli M, Betz N. Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B, 2005, **236**(1-4): 201-207

## Recent progresses in surface modification of polymers by radiation grafting

HOU Zhengchi XIE Leidong SHENG Kanglong

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

**ABSTRACT** Radiation-induced graft copolymerization is an important technologies for surface modification of polymers. In this paper, we give a review on recent progresses in this field of research. Factors affecting degree of the grafting, such as the monomer and base polymer, the solvent, the initiator and other additives, are discussed. Studies on morphologies of the grafted layers and distributions of the grafted molecular chains characterized by OM (Optical microscopy), SEM (Scanning electron microscopy), AFM (Atomic force microscopy), GPC (Gel permeation chromatography), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), Raman and IR (Infra-red) spectroscopy are reviewed. The emerging grafting method of living polymerization induced by ionizing radiations, with which one is able to accurately control molecular weight and structure of the grafted molecular chains, is also briefly introduced.

**KEYWORDS** Polymer, Radiation grafting, Surface modification

**CLC** O644.2