

# 表面光接枝聚合反应新进展

刘莲英, 邓建平, 杨万泰\*

北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室; 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

\* 通讯作者, E-mail: [yangwt@mail.buct.edu.cn](mailto:yangwt@mail.buct.edu.cn)

收稿日期: 2009-04-30; 接受日期: 2009-06-02

**摘要** 表面性能对高分子材料应用至关重要, 但多数聚烯烃材料表面惰性, 需对表面进行改性或功能化. 紫外光引发表面光接枝聚合反应具有诸多优势, 因而获得广泛应用. 作者以本实验室近年的研究为基础, 结合这一领域国际上的部分重要研究成果, 概述了实施表面光接枝聚合反应的一些新方法: 控制/活性表面光接枝聚合、自引发光接枝聚合、暗区表面光接枝聚合、表面光接枝-交联聚合以及表面小分子光化学反应等.

**关键词**

高分子材料  
表面  
光接枝聚合

## 1 引言

材料表面结构及性能直接影响材料的可应用性, 对于聚合物材料而言更是如此, 大多数聚烯烃表面因过于惰性而需进行表面改性. 聚合物材料表面改性或功能化可提高表面亲水性、黏结性、印刷性及生物相容性等, 甚至可赋予表面一些特定功能. 众多表面改性方法中<sup>[1-4]</sup>, 化学接枝改性既保留了母体材料的优异性能, 同时接枝侧链又赋予材料一些新的性能, 因而受到广泛青睐<sup>[5]</sup>. 与其他化学接枝改性方法相比, 紫外(UV)光引发表面接枝改性具有一些突出特点: (1) 接枝链与基体分子链以化学键相连, 可稳定、持续保持表面接枝改性所获得的表面性能; (2) 紫外光的穿透力较差, 接枝反应严格限定在材料表面或亚表面, 所需改性试剂量少, 表面性能提高的同时不影响本体性能; (3) 所用光源及设备成本低, 反应速度快, 易于连续、规模化操作. 因此, 表面光接枝改性技术在印刷、包装、生物医药等领域得到了广泛应用.

有关材料表面光接枝聚合改性的研究始于 1957 年 Oster 等人<sup>[6]</sup>的工作, 但其后相关的研究报道较少.

直到 20 世纪 80 年代, 人们认识到高分子材料表面性能的重要性, 这方面的研究又重新活跃并受到广泛重视, 逐步发展了液相、气相、本体表面光接枝聚合方法及连续操作技术, 实现了控制/活性表面光接枝聚合等<sup>[7,8]</sup>. 表面光接枝聚合的应用也从最初的简单表面改性发展到表面高性能化、表面功能化及直接接枝成型方法等高新技术领域.

作者所在实验室在光接枝改性方面已进行了一些研究工作, 开展了系列新的表面光接枝聚合反应研究, 如控制/活性表面光接枝聚合、单体自引发表面光接枝聚合、暗区表面光接枝聚合、表面光交联、表面开环接枝聚合及表面小分子光化学反应等. 此外, 还对接枝表面层结构及组分进行了调控, 使表面具有特定形貌或图案化. 在此基础上, 相继开展了表面光接枝技术的应用研究, 如聚合物薄膜复合、分离膜改性等, 并发表了一些综述性论文<sup>[7-9]</sup>. 在此对近期所取得的部分研究成果及文献报道的主要进展做一简单介绍, 由于表面光接枝技术广泛涉及化学、物理、材料、生物技术等众多领域, 本文仅介绍实施表面光接枝所涉及到的新方法, 并对表面小分子光化

学反应作一简单介绍。

## 2 表面控制/活性光接枝聚合

传统表面光接枝聚合反应常伴随有均聚物的产生、接枝链的支化和/或交联<sup>[10,11]</sup>、或基材的降解<sup>[12]</sup>等现象, 这些现象导致接枝聚合反应体系很复杂, 不利于实际应用. 采用控制/活性接枝聚合方法不仅可避免上述副反应, 而且还可有效控制接枝链的组成、长度和分子量分布, 实现表面改性或功能化. 控制/活性表面光接枝聚合是材料表面改性领域的一项重大突破, 对实际应用具有重要意义. Yang等人<sup>[13]</sup>采用两步光接枝方法, 即首先将由二苯甲酮(BP)夺氢产生的半频哪醇“休眠”基团共价偶合到基材表面, 然后在光、热作用下使偶合C—C弱键断裂再生出表面自由基并引发单体接枝聚合, 利用休眠基团的重复偶合-断裂, 实现了活性自由基表面接枝聚合(图 1).

由于基体对增长链的限制, 加之活性增长链浓度较低、活性种反应性相对较弱, 基体表面增长自由

基不易发生双分子偶合终止, 从而使接枝聚合具有活性特征<sup>[14]</sup>. 调节第一步和/或第二步的反应条件, 可有效控制接枝链密度和长度, 使接枝聚合速率与单体浓度之间呈现线性增长关系. Bowman等人<sup>[15]</sup>进一步研究了单体种类、溶剂等因素对接枝聚合反应的影响, 结果表明接枝聚合速率随表面引发剂浓度的增加而呈线性增长, 不仅证实了接枝聚合反应的活性特征, 同时为进一步实施表面可控/活性接枝聚合提供了大量数据.

Wang等人<sup>[16]</sup>将上述二维平面上的活性接枝聚合方法拓展到聚合物粒子表面, 进而制备了功能型聚合物粒子. 他们首先将上述“休眠基”引入聚合物粒子表面, 然后引发单体在粒子表面进行接枝/交联聚合(图 2), 单体接枝效率可高于 90%. 进一步利用这种聚合物粒子引发单体聚合, 制备了核-壳结构复合聚合物粒子, 为新型结构、高性能功能材料的设计、制备提供了一条新思路.

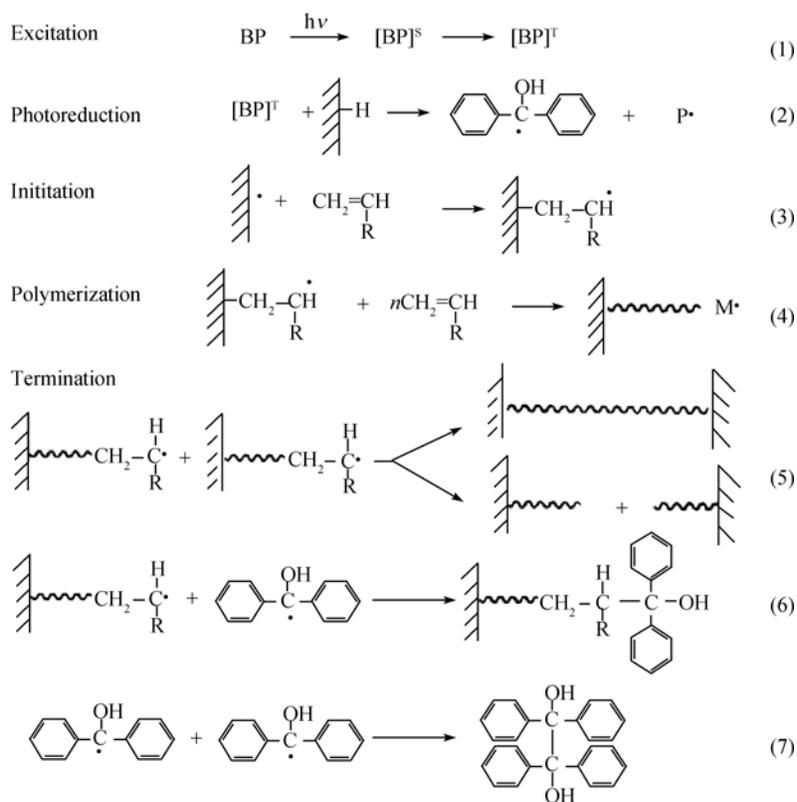
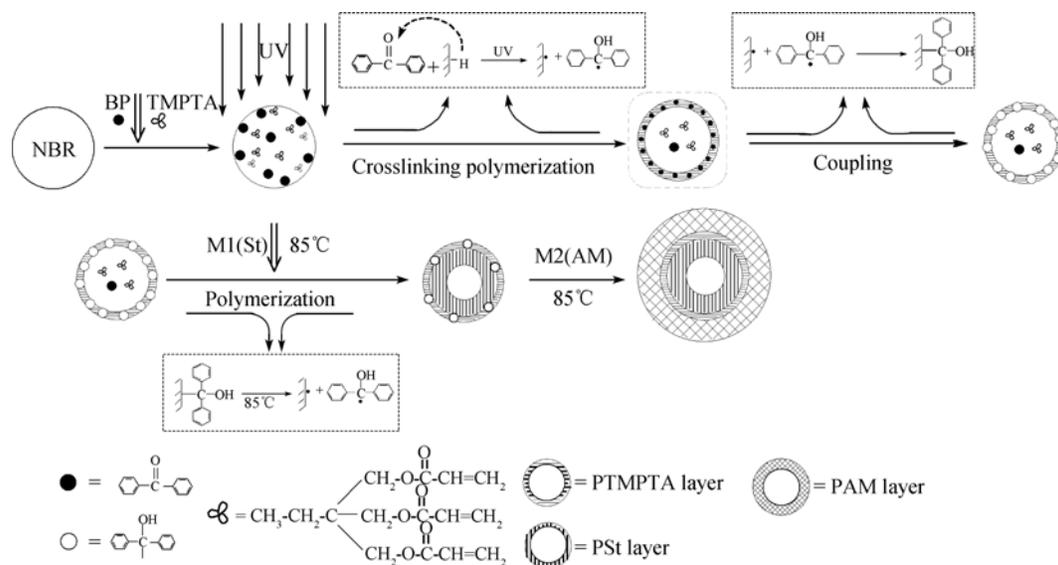
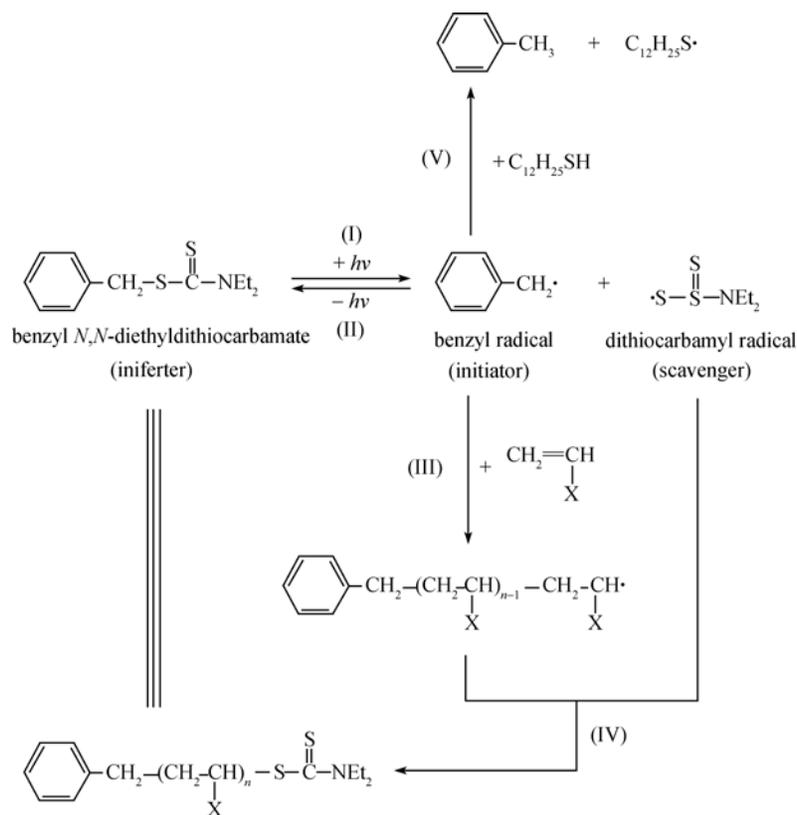


图 1 可控/活性表面光接枝聚合反应<sup>[13]</sup>


 图 2 利用表面可控/活性接枝技术制备核壳结构粒子<sup>[16]</sup>

 图 3 Photo-iniferter 引发活性聚合机理<sup>[17]</sup>

利用光引发-转移-终止剂(photo-iniferter)也可有效实现控制/活性表面接枝聚合<sup>[17,18]</sup>(图 3), Otsu 等人<sup>[19]</sup>最早对此进行了报道. 在 UV 光照射下, iniferter

进行光分解并产生一对自由基, 其中较为活泼的自由基可引发单体聚合, 而另一较不活泼的自由基易于终止增长聚合物链; 光照下形成的二硫氨基甲酰

端基可再解离产生自由基并引发单体聚合, 以此实现控制/活性聚合. 当iniferter键接在基材表面时, 可实现表面的活性接枝聚合反应<sup>[17]</sup>. UV光照控制/活性接枝聚合可广泛用于图案化接枝<sup>[20-22]</sup>、微流体或特定区域的接枝改性等<sup>[23,24]</sup>.

### 3 单体自引发光接枝聚合

常规表面光接枝聚合反应体系中往往需加入光引发剂或共引发剂体系<sup>[25]</sup>以引发单体接枝聚合. 研究发现, 一些单体如马来酸酐(MAH)<sup>[26]</sup>、苯乙烯(St)<sup>[27]</sup>、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)以及甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)<sup>[28]</sup>等, 不需添加光引发剂也能进行光接枝聚合反应, 即具有“自引发”能力, 如MAH自引发接枝聚合的单体转化率和接枝效率可分别达到80%和70%<sup>[26]</sup>. 光接枝聚合中, 远紫外光( $\lambda=200\sim 300\text{ nm}$ )起着决定性作用. 由于聚合遵循自由基引发接枝聚合机理, 伴随接枝聚合反应, 基材 LDPE 膜发生了交联, 凝胶含量达到45%, 作者提出的反应机理如图4所示.

UV光照射下, MAH分子首先被激发并形成二聚体激发态( $\cdot\text{MAH}\cdot\text{MAH}\cdot$ ), 激发态分子可夺取LDPE膜表面活泼氢, 形成表面自由基、二聚体自由基, 引发单体在基体膜表面进行接枝聚合反应、单体均聚反应和基体交联反应等. MAH的这种自引发特性使其可作为其他单体进行光接枝聚合反应的光引发剂, 如引发丙烯酸进行表面接枝聚合<sup>[26]</sup>, 但接枝效率较低, 仅为55%, 远低于添加光引发剂BP时单体的接枝效率.

### 4 电荷转移络合物(CTC)体系光接枝聚合

对于一些可形成电荷转移络合物(CTC)的单体体

系而言, 即使体系中不存在光引发剂, CTC也可引发单体进行光聚合反应<sup>[29]</sup>. 这一发现极大地拓宽了单体的选择范围, 如MAH通常不易进行自由基均聚合, 而MAH和醋酸乙烯(VAC)<sup>[30-34]</sup>、丁基乙烯基醚(BE)<sup>[35-37]</sup>、苯乙烯<sup>[38-40]</sup>或N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)<sup>[41]</sup>等组成单体对后, 则很容易进行表面光接枝聚合并获得较高的单体转化率、接枝率和接枝效率, 其中MAH与上述诸单体间形成CTC是接枝聚合赖以发生的关键所在. Deng等人<sup>[33,34]</sup>系统研究了可形成CTC的MAH/VAC体系的表面接枝聚合反应, 结果表明两种单体及CTC都参与了接枝聚合反应, 单体配比对接枝聚合动力学有很大影响; MAH的独特自引发性能使最大接枝共聚速率并未出现在VAC/MAH = 1(摩尔比)时, 而是出现在VAC/MAH 略大于1时. Garnett等人<sup>[42]</sup>研究了含MAH、三乙基乙二醇二乙烯基醚(DVE-3)体系的光接枝聚合反应, 这两种单体也可形成CTC, 体系无溶剂时接枝率非常高, 添加溶剂后接枝率反而降低, 可能溶剂与MAH间形成了CTC, 并对单体的接枝聚合反应形成了竞争, 从而影响单体的接枝聚合反应.

单体自引发光接枝聚合反应具有重要的实际应用价值, 可充分利用自引发功能单体和CTC单体体系开发无光引发剂的光接枝和光固化体系, 不仅可简化体系成分, 还有望有效消除残留光引发剂对光接枝和光固化产品所造成的不良影响, 这对开发环境友好在线表面处理技术及利用表面活性基团进一步制备先进功能材料都具有重要意义.

### 5 暗区表面光接枝聚合

一般认为光(接枝)聚合反应的一大缺陷就是聚合反应或接枝聚合反应只能发生在光照区域, 而对于光辐照不到的区域则不能发生. 因此表面光接枝

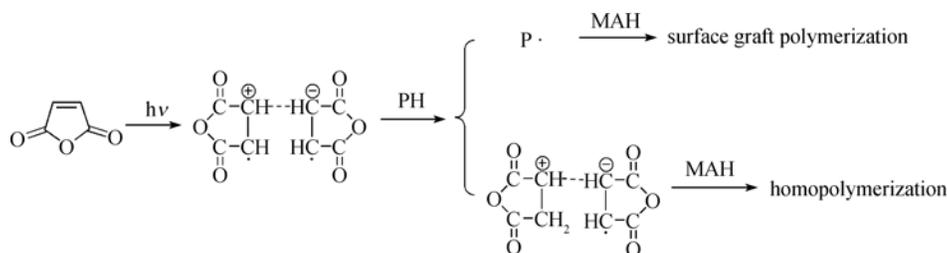


图4 MAH自引发光接枝聚合机理<sup>[26]</sup>

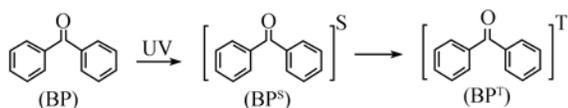
聚合常用基材主要局限于各种膜、板等形状简单的平整材料, 很少涉及结构复杂或形状不规则的基材, 而对于材料的非表面改性(如器材内表面), 光接枝聚合技术也很少涉及. Zhang 等人<sup>[43,44]</sup>创造性地将通常的光化学反应在时间和空间上进行分离, 即使光引发剂分子在一处吸收光被激发后迁移到另一处引发单体接枝聚合反应, 其机理如图 5 所示.

UV 光照下激发光引发剂 BP 气体分子可扩散到未光照区域, 然后引发暗区单体表面接枝聚合, 成功实现不规则、复杂结构基材表面或器件内部表面的光接枝改性, 尤其是对一些在 UV 光照下不稳定的聚合物材料、多孔材料内表面及光照阴影区进行表面改性, 如用于对分离膜/中空纤维内表面改性(图 6<sup>[44]</sup>). 实际上, 这种暗区接枝聚合方法可对膜内、外表面同时进行均匀接枝改性, 接枝亲水聚合物时中空纤维膜的亲水性得到提高, 对蛋白质的截留率提高.

## 6 表面光接枝/交联聚合

一般表面光接枝所用单体多为单官能度单体,

Light reaction:



Dark reaction:

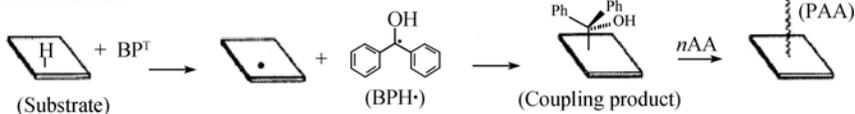


图 5 暗区表面光接枝聚合反应<sup>[43]</sup>

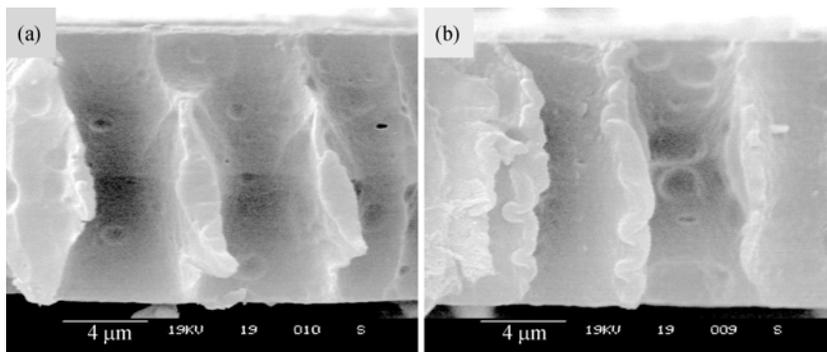


图 6 分离膜进行光接枝聚合前后 SEM 照片

(a) 接枝聚合前; (b) 接枝聚合后<sup>[44]</sup>

多官能度单体的加入可大大提高光接枝聚合反应速度并使接枝链支化, 甚至交联. Kubota 等人<sup>[45]</sup>在甲基丙烯酸(MAA)的接枝聚合反应中加入多官能单体, 使接枝聚合速率明显加快. 于毅冰<sup>[46]</sup>和Wang<sup>[47]</sup>等人研究了多官能单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBS)在聚合物表面的光交链接枝聚合(图 7 和 8), 在聚合物表面形成了交联结构接枝层, 为制备具有特殊表面性能如耐溶剂性、耐刮擦性等产品提供了一种简单易行的新方法. 此外, 结合多官能单体的特点进行表面接枝聚合可赋予表面特殊形貌, 实现聚合物基材表面的超疏水、超亲水化, 也为表面进一步的功能化、图案化提供了基础.

## 7 表面小分子光化学反应

聚合物表面功能化改性主要通过表面接枝不同功能聚合物分子链来实现, 所引功能基团一般位于接枝聚合物链侧端, 不便于后续反应试剂的有效接触, 同时生成的均聚物较多, 增加了后处理程序. 另一方面, 表面微纳米结构设计需要更加精细的表面

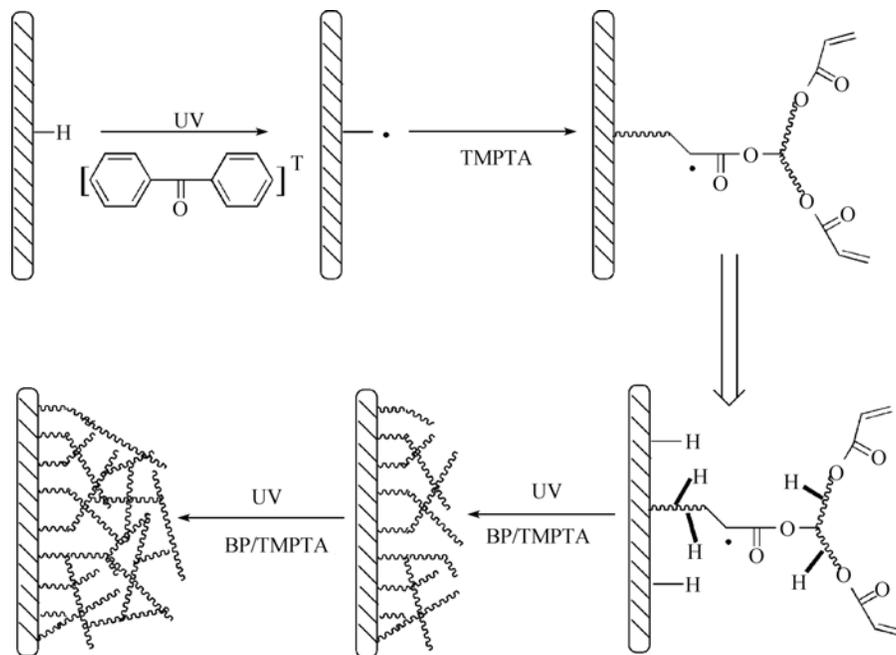


图7 单体进行基体表面光交联-接枝机理<sup>[47]</sup>

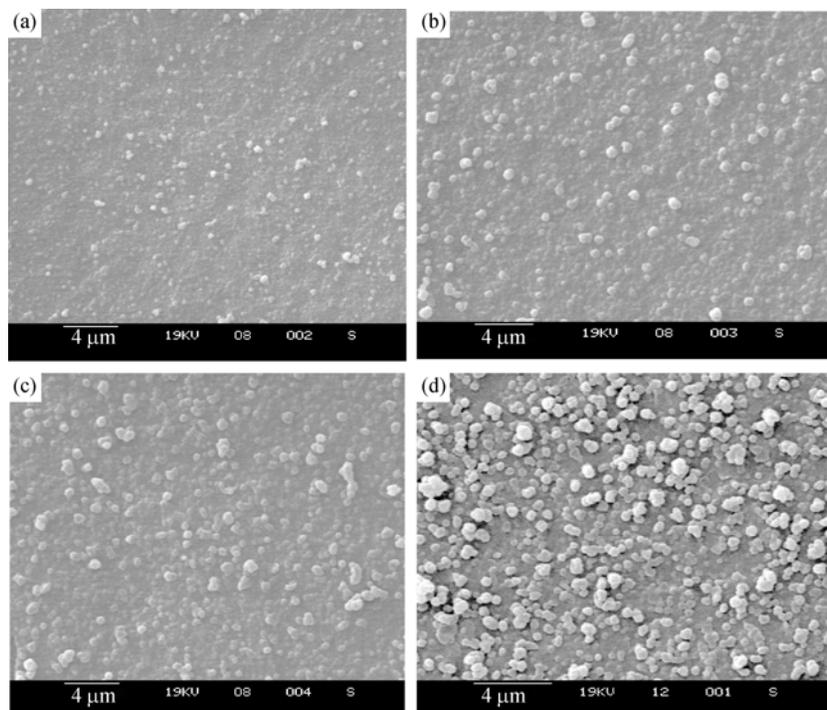


图8 TEMPTA 在 LDPE 膜表面接枝前后的 SEM 照片

接枝聚合时间 (a) 60 s; (b) 90 s; (c) 120 s; (d) 250 s<sup>[46,47]</sup>

改性, 以获得规整、均一薄层或单分子层改性表面. 一般小分子的化学反应主要局限于无机基材表面, 且小分子基团的表面覆盖度较低, 表面引入的反应基团不够单一, 基团易向材料内部翻转而造成表面性能降低, 使用强氧化剂改性时易破坏表面形貌.

为解决上述问题, Yang 等人<sup>[48]</sup>研究了一系列可简便、快速实施的聚合物表面小分子光化学反应, 向有机材料表面引入了单层休眠基、硫酸根、羟基、酚羟基以及胺基等功能基团. 如通过表面受限催化氧化反应, 将硫酸根 $\text{SO}_4^{2-}$ 基团(图 9)引入聚合物材料表面, 然后通过水解得到羟基化表面. 利用表面羟基与

辛酸亚锡( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ )反应可得到单层引发活性中心, 进一步引发 $\epsilon$ -己内酯在PP膜表面进行开环聚合, 使表面接枝聚己内酯<sup>[49]</sup>. 表面羟基与对苯二甲酰氯(TPC)和双酚 A (BPA)进行反复交替逐步缩合反应, 可制备共价结合、厚度可调的表面多层组装膜<sup>[50]</sup>. 此外, 通过光掩模可得到微米级、含硫酸根基团的改性区域表面, 进一步可制备聚合物表面聚苯胺<sup>[51]</sup>和 $\text{TiO}_2$ 的 2D 微图案<sup>[52]</sup>.

利用表面受限光化学反应向聚合物表面引入酚羟基基团(图 10), 可得到一种带有酚类基团的聚合物载体型阻聚剂(PSI), 将该试剂用于甲基丙烯酸甲酯

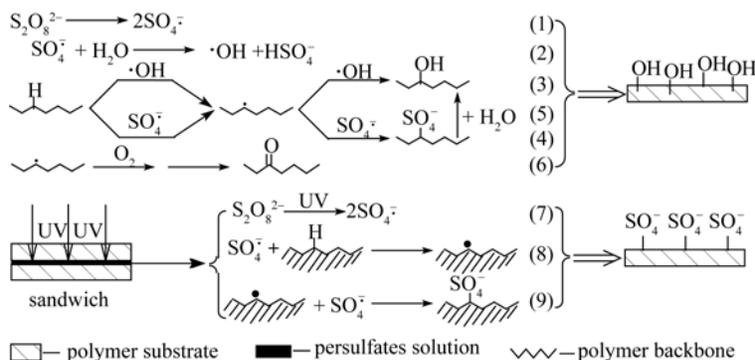


图 9 基材表面光氧化示意图<sup>[48]</sup>

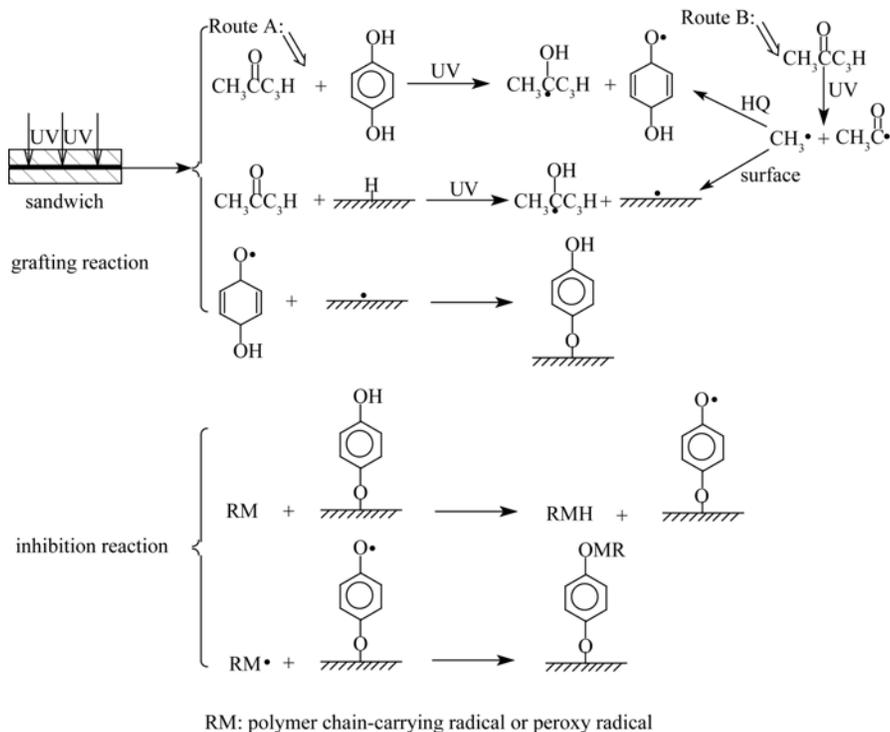


图 10 聚合物载体型阻聚剂的合成示意图<sup>[53]</sup>

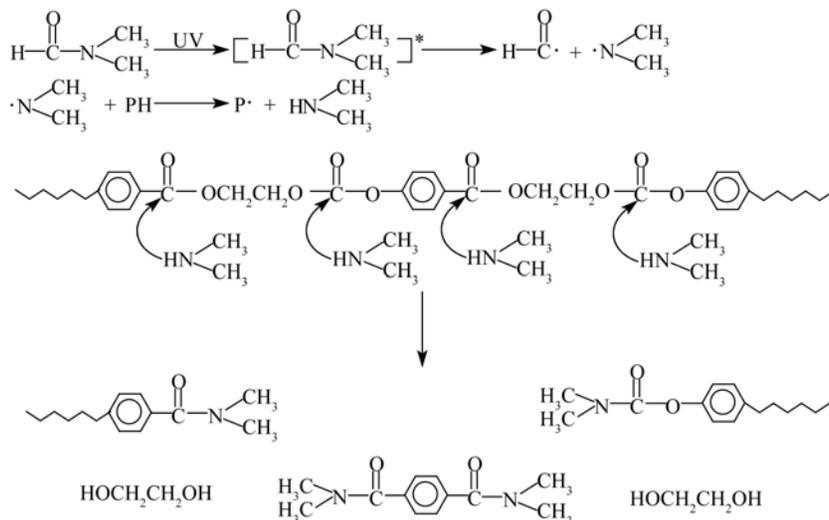


图 11 基体表面DMF的光诱导胺解反应<sup>[57]</sup>

(MMA)和苯乙烯(St) 的自由基聚合, 可获得很好的阻聚性能<sup>[53]</sup>. 这为聚合物表面构筑单分子层提供了一条便捷途径, 也为功能化单层基团进一步引发表面接枝、实施表面图案化及金属沉积<sup>[54-56]</sup>等提供了基础.

利用有机溶剂*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)的薄层受限光化学反应以及与PET酯基之间的胺解反应, 即紫外光诱导的表面光胺解反应(USAR)可向PET表面引入与基材共价键接的胺基(图 11). 表面叔胺基团很容易质子化, 从而实现生物分子在聚合物材料表面的固定和图案化. 图案化的胺化聚合物表面可成功进行蛋白质诸如免疫球蛋白(IgG)和辣根过氧化物酶(HRP)的静电吸附组装, 也可利用上述反应进行PET膜表面的光化学刻蚀和碱水解刻蚀构筑表面微井或微管<sup>[57]</sup>.

## 8 结束语

目前, 关于表面光接枝改性的研究已涉及多个

领域, 其应用前景被广泛看好. 但是, 研究中也存在一些难题, 如对接枝链的长度及分子量分布、支化和超支化接枝链的特性以及接枝链的交联等还缺乏直接、有效的控制和表征手段, 对实际应用具有重要意义. 一些表面接枝过程中会出现接枝链降解、重排或接枝官能基团重排<sup>[58,59]</sup>并导致表面性能降低. 此外, 与本体和溶液中的聚合物链相比, 共价接枝到基材上的聚合物链由于基体的限制、立体位阻效应和/或接枝链的缠结(尤其是接枝密度较高时), 其构象和功能基团的反应活性都会改变, 这种微环境效应直接影响接枝层的性能, 如酶的失活<sup>[60]</sup>等. 相信随着表面光接枝改性研究的不断深入, 上述问题可得到逐步解决并研制出高性能聚合物材料以满足信息、生物、国防及环保材料的发展对制品表面性能提出的更高要求, 使表面光接枝改性技术得到更广泛的应用.

**致谢** 本工作得到新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET-06-0096)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20060010001)、“长江学者和创新团队发展计划”教育部创新团队(编号: IRT0706)资助, 特此一并致谢.

## 参考文献

- 1 Jia Z, Du S, Tian G. Surface modification of acrylic fiber by grafting of casein. *J Macromol Sci, Part A: Pure Appl Chem*, 2007, 44(3): 299—304 [\[DOI\]](#)
- 2 Wavhal D S, Fisher E R. Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization. *J Membr Sci*, 2002, 209(1): 255—269 [\[DOI\]](#)
- 3 Lei J, Shi M, Zhang J. Surface graft copolymerization of hydrogen silicone fluid onto fabric through corona discharge and water repellency of grafted fabric. *Eur Polym J*, 2000, 36(6): 1277—1281 [\[DOI\]](#)
- 4 Furtado F A, Gomes A S. Copolymerization of styrene onto polyethersulfone films induced by gamma ray irradiation. *Polym Bull*, 2006, 57(4): 415—421 [\[DOI\]](#)
- 5 田静, 杨谦, 徐志康. 表面活性(可控)接枝聚合研究进展. *高分子通报*, 2007, (2): 8—15
- 6 Oster G, Shibata O. Graft copolymer of polyacrylamide and natural rubber produced by means of ultraviolet light. *J Polym Sci*, 1957, 26(113): 233—234 [\[DOI\]](#)
- 7 邓建平, 杨万泰. 表面光接枝技术及其在分离膜中的应用. *膜科学与技术*, 1999, 19(3): 13—18
- 8 邓建平, 杨万泰. 表面光接枝技术合成分离膜的研究进展. *膜科学与技术*, 2000, 20(4): 33—37
- 9 Deng J P, Wang L F, Liu L Y, Tang W T. Developments and new applications of UV induced surface graft polymerizations. *Prog Polym Sci*, 2009, 34(2): 156—193 [\[DOI\]](#)
- 10 邓建平, 杨万泰. LDPE-VAC 体系光接枝及交联反应的研究. (1) 引发剂的影响. *北京化工大学学报*, 2000, 27(1): 16—19
- 11 邓建平, 孙玉凤, 杜久明, 杨万泰. LDPE-丙烯酸酯体系光接枝及交联反应的研究. *北京化工大学学报*, 2000, 27(3): 37—39
- 12 Janorkar A V, Metters A T, Hirt D E. Modification of poly(lactic acid) films: Enhanced wettability from surface-confined photografting and increased degradation rate due to an artifact of the photografting process. *Macromolecules*, 2004, 37(24): 9151—9159 [\[DOI\]](#)
- 13 Yang W T, Rånby B. Radical living graft polymerization on the surface of polymeric materials. *Macromolecules*, 1996, 29(22): 3308—3310 [\[DOI\]](#)
- 14 Ma H, Davis R H, Bowman C N. A novel sequential photoinduced living graft polymerization. *Macromolecules*, 2000, 33(2): 331—335 [\[DOI\]](#)
- 15 Ma H, Davis R H, Bowman C N. Principal factors affecting sequential photoinduced graft polymerization. *Polymer*, 2001, 42(20): 8333—8338 [\[DOI\]](#)
- 16 Wang Q, Liu L Y, Yang W T. A novel and facile approach for preparing composite core-shell particles by sequentially initiated grafting polymerization. *Polymer*, 2007, 48(22): 6581—6588 [\[DOI\]](#)
- 17 Nakayama Y, Matsuda T. Surface macromolecular architectural designs using photo-graft copolymerization based on photochemistry of benzyl *N,N*-diethylthiocarbamate. *Macromolecules*, 1996, 29(27): 8622—8630 [\[DOI\]](#)
- 18 Matsuda T, Ohya S. Photoiniferter-based thermoresponsive graft architecture with albumin covalently fixed at growing graft chain end. *Langmuir*, 2005, 21(21): 9660—9665 [\[DOI\]](#)
- 19 Otsu T, Yoshida M. Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: polymer design by organic disulfides as iniferters. *Makromol Chim: Rapid Commun*, 1982, 3(2): 127—132 [\[DOI\]](#)
- 20 Luo N, Hutchison J B, Anseth K S, Bowman C N. Synthesis of a novel methacrylic monomer iniferter and its application in surfaces photografting on crosslinked polymer substrates. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2002, 40(11): 1885—1891 [\[DOI\]](#)
- 21 Luo N, Metters A T, Hutchison J B, Bowman C N, Anseth K S. A methacrylated photoiniferter as a chemical basis for microlithography: micropatterning based on photografting polymerization. *Macromolecules*, 2003, 36(18): 6739—6745 [\[DOI\]](#)
- 22 Reddy S K, Sebra R P, Anseth K S, Bowman C N. Living radical photopolymerization induced grafting on thiol-ene based substrates. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2005, 43(10): 2134—2144 [\[DOI\]](#)
- 23 Sebra R P, Masters K S, Bowman C N, Anseth K S. Surface grafted antibodies: Controlled architecture permits enhanced antigen detection. *Langmuir*, 2005, 21(24): 10907—10911 [\[DOI\]](#)
- 24 Sebra R P, Anseth K S, Bowman C N. Integrated surface modification of fully polymeric microfluidic devices using living radical photopolymerization chemistry. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2006, 44(4): 1404—1413 [\[DOI\]](#)
- 25 Ogiwara Y, Kobayashi K, Kubota H. Effect of binary sensitizers on photografting of methacrylic acid on low-density polyethylene film. *J Polym Sci Part C: Polym Lett*, 1986, 24(10): 511—517 [\[DOI\]](#)

- 26 Deng J P, Yang W T. Self-initiating performance of maleic anhydride on surface photografting polymerization. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2001, 39(19): 3246—3249[DOI]
- 27 Deng J P, Yang W T, Rånby B. Auto-initiating performance of styrene on surface photografting polymerization. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(7): 535—538[DOI]
- 28 Wang H, Brown H R. Self-initiated photopolymerization and photografting of acrylic monomers. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(11): 1095—1099[DOI]
- 29 Lee C, Hall H K. Photocopolymerizations of electron-rich olefins with electron-poor olefins by irradiation of their EDA complexes. *Macromolecules*, 1989, 22(1): 21—25[DOI]
- 30 Deng J P, Yang W T. Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge-transfer complex. V. charge-transfer complex (1). *J Appl Polym Sci*, 2005, 95(4): 903—909[DOI]
- 31 Deng J P, Yang W T. Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge-transfer complex. VI. charge-transfer complex (2). *J Appl Polym Sci*, 2005, 95(4): 910—915[DOI]
- 32 Deng J P, Yang W T. Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge-transfer complex. VII. charge-transfer complex (3). *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(5): 2810—2814[DOI]
- 33 Deng J P, Yang W T. Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge-transfer complex. VIII. charge-transfer complex (4). *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(5): 2710—2720[DOI]
- 34 Deng J P, Yang W T. Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge-transfer complex. IX. charge-transfer complex (5). *J Appl Polym Sci*, 2005, 97(6): 2230—2237[DOI]
- 35 Xing C M, Deng J P, Yang W T. Surface graft polymerization of binary monomers maleic anhydride/n-butyl vinyl ether on the polypropylene film via two-step method. *Polym J*, 2003, 35(8): 613—621[DOI]
- 36 Xing C M, Deng J P, Yang W T. Surface photografting polymerization of binary monomers maleic anhydride and n-butyl vinyl ether on polypropylene film. I. Effects of principal factors. *Polym J*, 2002, 34(11): 801—808[DOI]
- 37 Xing C M, Deng J P, Yang W T. Surface photografting polymerization of binary monomers maleic anhydride and n-butyl vinyl ether on polypropylene film. II. Some mechanical aspects. *Polym J*, 2002, 34(11): 809—816[DOI]
- 38 Deng J P, Yang W T. Grafting copolymerization of styrene and maleic anhydride binary monomer systems induced by UV irradiation. *Eur Polym J*, 2005, 41(11): 2685—2692[DOI]
- 39 Zhou Y, Bai Y, Wei J. Ultraviolet grafting of styrene and maleic anhydride on polyethylene-terephthalate film. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(1): 285—288[DOI]
- 40 Ng L T, Nguyen D, Adeloju S B. Photoinitiator-free UV grafting of styrene, a weak donor, with various electron-poor vinyl monomers to polypropylene film. *Polym Int*, 2005, 54(1): 202—208[DOI]
- 41 Xing C M, Deng J P, Yang W T. Surface functionalization of polypropylene films via UV-induced photografting of N-vinylpyrrolidone/maleic anhydride binary monomers. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206(11): 1106—1113[DOI]
- 42 Garnett J L, Ng L T, Nguyen D, Swami S, Zilic E F. CT complexes in radiation polymerization processes including grafting, curing and hydrogel formation. *Radiat Phys Chem*, 2002, 63(3-6): 459—463[DOI]
- 43 Zhang Z D, Kong L B, Deng J P, Yang P, Yang W T. Photografting of unable-to-be-irradiated surfaces. I. batch vapor-phase process by one-step method. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(4): 2269—2276[DOI]
- 44 Zhang Z D, Kong L B, Deng J P, Luo H Y, Yang W T. Photografting of unable-to-be-irradiated surfaces. II. Batch liquid-phase process by one-step method. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(1): 118—124[DOI]
- 45 Kubota H, Koyama M. Photografting of methacrylic acid on low-density polyethylene film in presence of polyfunctional monomers. *J Appl Polym Sci*, 1997, 63(12): 1635—1641[DOI]
- 46 于毅冰, 刘莲英, 孙玉凤, 何辰凤, 杨万泰. 多官能单体 TMPTA 在 LDPE 表面光接枝聚合研究. *高分子学报*, 2006, (3): 455—460
- 47 Wang L F, Yu Y B, Liu L Y, Yang W T. Surface photografting polymerization of trimethylolpropane triacrylate onto LDPE substrate in tetrahydrofuran/water mixtures. *J Appl Polym Sci*, 2007, 106(1): 621—629[DOI]
- 48 Yang P, Deng J Y, Yang W T. Confined photo-catalytic oxidation: A fast surface hydrophilic modification method for polymeric materials. *Polymer*, 2003, 44(23): 7157—7164[DOI]
- 49 Sui Y, Zhao J B, Gan S H, Zhao H C, Yang W T. Surface-initiated ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone from the surface of PP film. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105(2): 877—884[DOI]

- 50 Zhao H C, Yang P, Deng J P, Liu L Y, Zhu J W, Sui Y, Lu J M, Yang W T. Fabrication of a molecular-level multilayer film on organic polymer surfaces via chemical bonding assembly. *Langmuir*, 2007, 23(4): 1810—1814 [\[DOI\]](#)
- 51 Yang P, Xie J Y, Yang W T. A simple method to fabricate a conductive polymer micropattern on an organic polymer substrate. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(6): 418—423 [\[DOI\]](#)
- 52 Yang P, Yang M, Zou S L, Xie J Y, Yang W T. Positive and negative TiO<sub>2</sub> micropatterns on organic polymer substrates. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(6), 1541—1552 [\[DOI\]](#)
- 53 Yang P, Sun Y F, Deng J Y, Liu W, Zhang L, Yang W T. Synthesis and inhibition performance of a polymer-supported inhibitor. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42(16): 4074—4083 [\[DOI\]](#)
- 54 Hyun J, Chilkoti A. Surface-initiated free radical polymerization of polystyrene micropatters on a self-assembled monolayer on gold. *Macromolecules*, 2001, 34(16): 5644—5652 [\[DOI\]](#)
- 55 Xu Y, Watson J T, Bruening M L. Patterned monolayer/polymer films for analysis of dilute or salt-contaminated protein samples by MALDI-MS. *Anal Chem*, 2003, 75(2): 185—190 [\[DOI\]](#)
- 56 Akamatsu K, Ikeda S, Nawafune H, Yanagimoto H. Direct patterning of copper on polyimide using ion exchangeable surface templates generated by site-selective surface modification. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(35): 10822—10823 [\[DOI\]](#)
- 57 Yang P, Zhang X, Chen J C, Yang W T. Micor/nanoscale well and channel fabrication on organic polymer subrstrates via a combination of photochemical and alkaline hydrolysis etchings. *Biomacromolecules*, 2006, 7(10): 2770—2775 [\[DOI\]](#)
- 58 Zhu Y, Gao C, Shen J. Surface modification of polycaprolactone with poly(methacrylic acid) and gelatin covalent immobilization for promoting its cytocompatibility. *Biomaterials*, 2002, 23(24): 4889—4895 [\[DOI\]](#)
- 59 Zhao G, Chen Y, Wang X. Surface modification of polyethylene film by acrylamide graft and alcoholysis for improvement of anti-thrombogenicity. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(10): 4709—4714 [\[DOI\]](#)
- 60 Chen J P, Chiu S H. A poly(*N*-isopropylacrylamide-co-*N*-acryloxysuccinimide-co-2-hydroxyethyl methacrylate) composite hydrogel membrane for urease immobilization to enhance urea hydrolysis rate by temperature swing. *Enzyme Microbial Technol*, 2000, 26(5-6): 359—367 [\[DOI\]](#)

## Recent developments in UV-induced surface graft polymerizations

LIU LianYing, DENG JianPing & YANG WanTai

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering; College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

**Abstract:** Polymer surfaces play a big role in polymer materials properties and applications. Because of the highly inert surfaces, a majority of polymer materials need surface modification and functionalization. UV-induced surface graft polymerization is obviously advantages over other methods for surface graft modification and thus has found a great number of practical applications. This review is designed to introduce the latest developments in UV-induced surface graft polymerizations and polymeric materials surface modifications, mainly according to our own investigations and also referring to some important achievements from others. This article covers the following contents: controlled/living surface graft polymerizations, self-initiated surface graft polymerizations (i.e., surface graft polymerizations in the absence of photoinitiators), unable-to-be-irradiated surface graft polymerizations, surface graft/cross-linking reactions, and surface photochemical reactions. The last section was dedicated to discuss the relevant intractable problems. This review is expected to speed up the progress in the intriguing research field: polymeric materials surface modification and functionalization.

**Keywords:** polymer materials, surface, UV-induced graft polymerization