

CNIC-00930

SIP-0079

CN9501823

中国核科技报告

用 MW 等离子体对聚四氟乙烯表面接枝共聚改性

INVESTIGATION OF GRAFT COPOLYMERIZATION
MODIFICATION OF PTFE SURFACE USING
MICROWAVE PLASMA

(In Chinese)



VOL 27 NO 1

中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press



文允鉴：核工业西南物理研究院副研究员。1964年毕业于北京邮电学院无线电通讯工程系。

Wen Yunjian, Associate professor of Southwestern Institute of Physics, CNNC. Graduated from Department of Radiocommunication and Broadcast, Beijing Post and Telecommunication Institute in 1964.

CNIC-00930

SIP-0079

用 MW 等离子体对聚四氟乙烯 表面接枝共聚改性

文允鉴 关维恕 方 彦 印永祥

(西南物理研究院, 成都)

摘 要

用 2.45 GHz 微波等离子体对聚四氟乙烯材料进行了表面接枝共聚改性研究。经接枝后的表面, 亲水性、粘接性均有明显改善; X 射线光电子能谱、衰减全反射富里叶变换红外光谱与扫描电镜等测试分析表明, 表面发生了明显的脱氟交联并含有极性基团, 而且表面形貌也发生了变化, 证实接枝已获成功, 在一定程度上揭示了分析结果与改性效果之间的内在联系。

INVESTIGATION OF GRAFT COPOLYMERIZATION MODIFICATION OF PTFE SURFACE USING MICROWAVE PLASMA

(In Chinese)

Wen Yunjian Guan Weishu Fang Yan Ying Yongxiang
(SOUTHWESTERN INSTITUTE OF PHYSICS, CHENGDU)

ABSTRACT

Investigation of graft copolymerization modification of PTFE surface with kind of one or another reactive monomers was performed by using non-equilibrium microwave plasma at 2.45 GHz under various operating conditions. Untreated clean samples and grafted samples were examined and analyzed with different surface analytical techniques such as X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed that the occurrence of noticeable defluorination and cross linking on grafted surface, and different polar groups and content of oxygen-containing were introduced into the grafted surface of PTFE. Fibriform hetero-structure layer was also formed. These results confirmed the success of graft and indicated that the hydrophilicity of the grafted surface is excellent and a significant improvement in adhesion characteristics has been achieved. The experiments revealed that the changes in surface properties are correlated closely to the changes in chemical structure, composition and morphology.

引言

聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等聚合物材料质量轻、性能优良、价格低廉,广泛应用于机械、仪器仪表、交通运输、建筑、电气、电子、医学等领域,已经成为近代尖端科学技术中不可缺少的材料。但由于这些材料的结构为非极性,表面能低,难以被润湿和粘接,造成印刷、涂覆、粘接等表面加工困难,因此要在表面改性后才能开拓新的应用市场。低温等离子体聚合和等离子体处理技术是在制备有机薄膜涂层和改善聚合物表面性能方面的一个新领域。其中微波等离子体由于含有高浓度、高化学活性的各种基团和粒种,除了电高度高、电子密度高、电子能量高、离子能量低、工作压力范围宽,无辐射放电等特点之外,它还是真空紫外、近紫外及可见光发射的富源^[1],在等离子体物理、等离子体化学和光化学过程的同时参与下,能促进各种物理过程和化学反应,大大缩短处理时间,而且能降低传统化学反应所需的较高温度,具有其它工艺无法比拟的优越性,因此被成功地用于薄膜科学与表面技术的许多方面,在国际上受到极大关注,已迅速发展成为前沿课题之一。

本文研究用微波等离子体对聚四氟乙烯材料进行表面接枝聚合改性,达到提高表面润湿性、粘接性,保留本体优异性能的目的,从而改善其可涂饰性及与各种金属或其它塑、橡材料之间的粘接力,开拓工艺本身和改性材料新的应用领域。

1 实验

1.1 原理简述

在聚合物分子主链或侧链上接上结构、组成不同支链的过程,称为接枝,形成的产物叫接枝聚合物。由于材料表面性质受表层分子功能团的种类、极性、激发态和交联度的影响很大,在表面上接枝上特殊官能团,将会得到具有预期结构和性质的表面与保留本体优异特性的聚合物。

聚四氟乙烯 (PTFE) 是一种白色、非极性直链形结晶性高分子化合物,其分子式结构为 CF_2-CF_2 。先将待处理的 PTFE 样品暴露于 2.45 GHz 微波激发的惰性气体等离子体中。在等离子体中荷能粒子与化学活性物种的轰击下,表面分子链明显断链(如碳氟、碳碳等化学键)产生一些具有化学反应活性的游离基,这些断链的分子有可能通过活性游离基反应相互交联,此时送入带有双键或三键等不饱和键的低分子化合物单体(按照所需用途选择具体单体种类)与载气,在此混合体系的微波放电中的各种辐射、光、热等物理能量引发下生成双游离基单体 ($\cdot M_1 \cdot, \cdot M_2 \cdot, \dots$) 及载气游离基,它们具有很高的活性,这些活性粒种与 PTFE 表面相互作用,产生新的活性点,并且迅速与聚合物表面上的游离基作用形成长链游离基的连续反应,从而实现表面接枝共聚,使已不能作内部反转的高分子量极性支链固定在 PTFE 表面,在表面上形成分子结构、组成、形态和性能不同的极薄的异种高分子层,达到表面改性的目的。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。该装置由等离子体室、样品处理室、微波系统、Nd-Fe-B 永久磁体、真空及测量系统、供气系统、电源及装置屏蔽罩组成。样品处理室内有可升降和旋转的水冷基底托架,托架与装置电气绝缘,可以独立加各种偏压(负、正偏压或 rf 偏压)或

处于悬浮电位或接地。系统本底真空可达 3×10^{-3} Pa。各种工作气体流量及分压比由针阀和质量流量控制器控制后进入等离子体室。由 2.45 GHz，一定功率的微波能激发工作气体或单体与载气的混合气体产生等离子体。

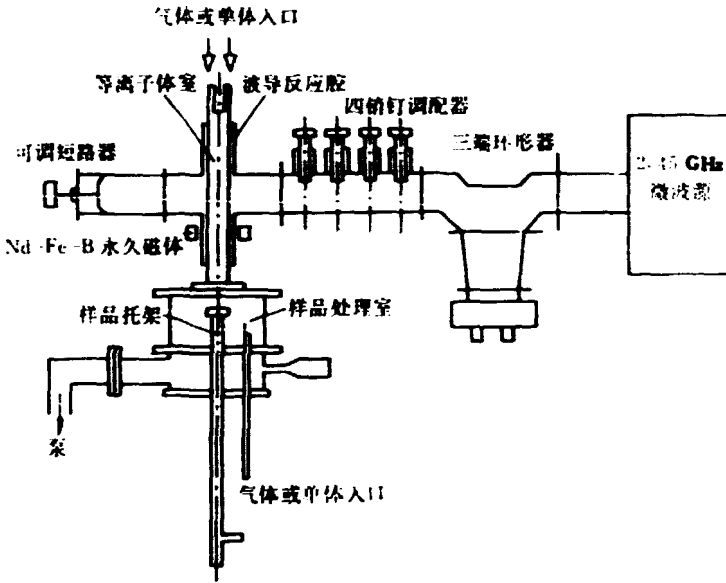


图 1 实验装置示意图

1.3 实验方法

开展了不同体系压力、微波功率、样品在等离子体中的不同位置、不同工作气体种类、不同处理时间、不同单体和不同单体入口位置及用二、三元单体与聚四氟乙烯接枝共聚的实验研究。应用惰性气体微波电子回旋共振等离子体照射处理和和单体与载气的混合体系微波等离子体中接枝共聚相结合的处理工艺。实验中，清洗过的待处理样品固定在基座上，用惰性气体等离子体清洗一定时间，使样品表面清洁、粗糙化并产生活性游离基，送入接枝用的活性单体和工作气体，在不同工作气体和单体的混合体系微波放电产生的等离子体中，利用表面活性游离基之间的相互交联和游离基与单体活性粒种和自由基团结合，实现接枝共聚改性。

2 实验结果与讨论

对处理前后的 PTFE 样品，作了润湿（亲水）实验、粘接实验，并请有关测试中心作了 X 射线光电子能谱、衰减式全反射富里叶变换红外光谱及扫描电子显微镜测试分析。结果如下：

2.1 X 射线光电子能谱（XPS）分析

对处理前后的 PTFE 样品用光电子能谱仪作了 X 射线光电子能谱分析，XPS 对在 X 射线照射下，样品表面激发出的光电子结合能及相应的谱峰位移和伴峰进行分析，从而了解表面组分和结构的变化。

图 2 是未经处理的原始样品和接枝样品的 X 射线光电子能谱（XPS）的全扫描测量谱。

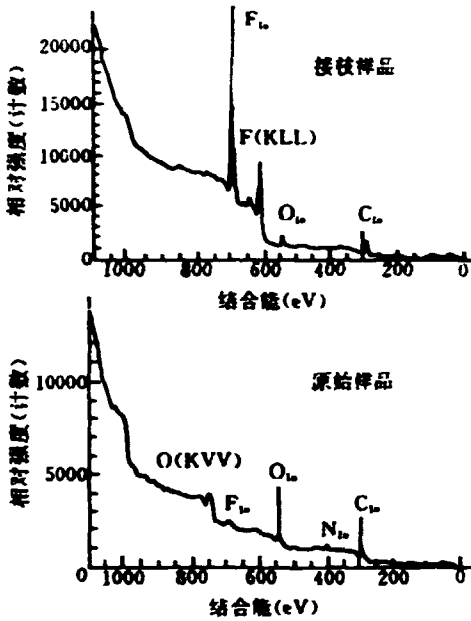


图2 接枝共聚改性前后的PTFE的XPS全扫描测量谱

表1列出了相应组成元素的原子百分浓度

表1 XPS分析结果 (at. %)

元素	C _{1s}	F _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	F _{1s} /C _{1s}	O _{1s} /F _{1s}
原始样品	46.47	49.79	3.74		1.071	0.075
接枝样品	69.83	1.53	26.51	2.13	0.022	17.327

XPS谱分析表明,对于原始样品,除了C_{1s}峰外,F_{1s}峰很强,有一非常微弱的O_{1s}峰,表面有很微弱氧化,未观察到N_{1s}峰。而接枝后的样品,除含有C_{1s}峰以外,F_{1s}峰明显减弱到了几乎观察不到的程度,而且出现了较强的氧原子的特征峰O_{1s},与原样相比较,还有2%左右的N_{1s}。

由于所测主峰的半高宽值(FWHM)较大,谱图线形对称性较差,表明主峰可能由多个峰合成,因此用谱峰分离技术将各个峰作了解叠,图3示出了分峰处理的结果。

由图可见,原始样品基本上只含碳和氟,只有微弱的羟基峰(-OH),接枝过的样品,C_{1s}峰在较高能量侧明显呈出峰肩,显然由不同峰位(结合能)组分复合而成^[3]。分峰处理后,有三个主要的含有含氧基团的分离谱峰,它们分别是羟基(-OH),羰基(>C=O)和羧基(-COOH),这充分说明在表面上引入了一定数量和不同种类的极性基团。

此外,从表1还可以看出F_{1s}/C_{1s}比率由原始样品的1.075减少到接枝后的0.022,而且O_{1s}/F_{1s}比值也由0.075(接枝前)增加到了17.33(接枝后)。这些数据表明,微波等离子体对PTFE表面照射处理和用活性单体接枝共聚相结合,有明显的表面脱氟、交联效果,表面分子链上引入了单体及透入的载气中所持有的含氧、含氮极性基团,并且发生了化学键合,表面结构发生了变化。

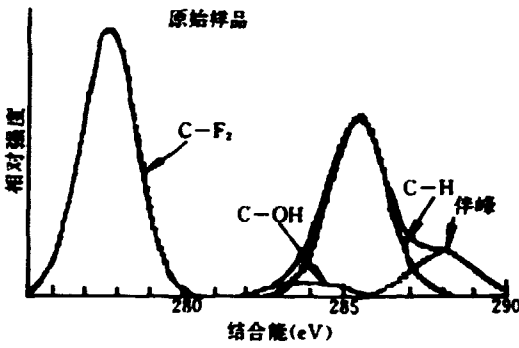
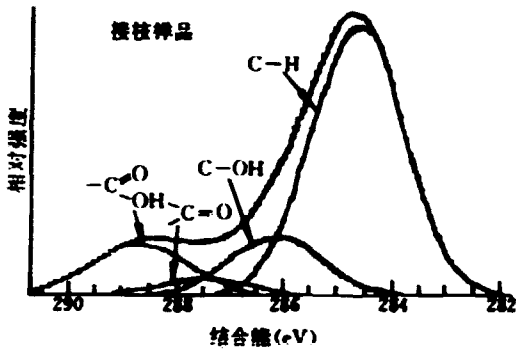


图3 接枝前后的PTFE样品的XPS谱图(C_{1s})

2.2 红外光谱特性

为了进一步考查接枝表面的结构特征,对样品用富里叶变换红外光谱方法进行了测试,并对改性前后的谱图作了对比分析。图4是改性前后的样品表面ATR-FTIR红外光谱图。

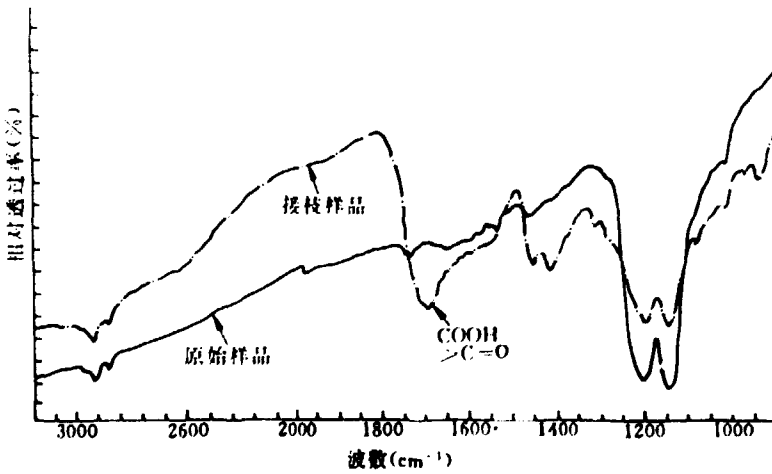


图4 接枝改性前后样品表面的红外光谱图

根据组成分子的各种基团有自己特定的红外吸收区域,把谱中能代表某基团存在、并有较高强度的特征吸收峰及其相应的谱带位置或特征吸收频率进行归属发现^[2],原始样品在波数为 1145 cm^{-1} 和 1205 cm^{-1} 处有碳氟键 (C-F) 伸缩引起的强吸收,接枝样品在波数为 1148 cm^{-1} 和 1200 cm^{-1} 处保留了碳氟键伸缩引起的吸收,但吸收峰强度明显减弱,这表明 C-F 化学键在微波放电中被较高能量的粒子打断较多,断裂成碎片也较多,产生了活动中心,这与 XPS 分析中观察到 F_{1s} 峰大幅度降低相吻合;同时我们也清楚地看到,接枝后的样品在波数为 1550 cm^{-1} 到 1750 cm^{-1} 的范围内出现了很强的新的宽吸收带,表明羧基 ($>\text{C}=\text{O}$) 酸基 ($-\text{COOH}$) 等含氧极性基团已引入了 PTFE 表面,与 XPS 分析观察到的结果一致,证实接枝已成功。

此外,值得说明的是,处理过的表面除保留了原始样品的某些主要吸收峰外,还在 $1415\sim 1458\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了较明显的另一新峰,目前尚不能肯定它们的归属,需进一步查对标准图谱或配合其它波谱手段进行综合解析。

2.3 表面形貌的变化

PTFE 接枝表面形貌的物理变化是伴随表面化学结构的变化而产生的。用扫描电子显微技术 (SEM) 对接枝前后的样品表面与横断面作了 SEM 观测,图 5 中照片是接枝样品与原始样品表面形貌的 SEM 显微图;图 6 是接枝样品横断面 SEM 照片;图 7 示出了横断截面上出现的异质层的高倍放大 SEM 图。由这些照片可以观察到,经接枝改性处理的表面比原始样品变得粗糙,上面有许多小丘和大量蚀坑,这有利于胶粘剂扩散渗入被粘接材料表面的微小凹陷和孔隙中,增加粘台表面的机械啮合作用,从而提高粘接强度^[4]。从图 6 和图 7 中还可以清楚地看到一层与本体结构不同的异质结构,内有许多纤维状物质,结合 XPS 及 ATR-FTIR 的分析结果,相信它们是接枝上的新物质,这说明经活性单体接枝共聚性后的 PTFE 表面结构和形貌都发生了变化。

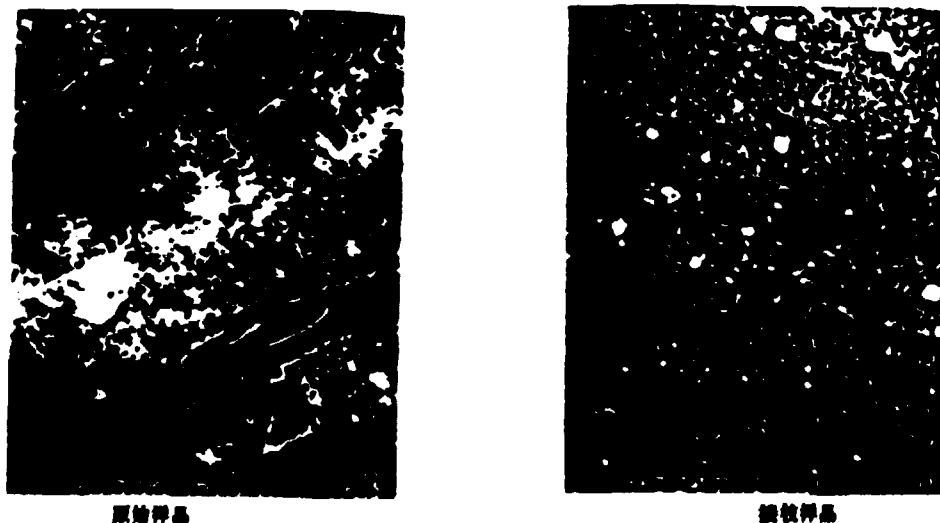


图 5 扫描电子显微镜观测照片 (SEM)



接枝样品

图6 横断面扫描电子显微镜照片 (SEM)



接枝样品

图7 横断面异质感的高倍放大电子显微镜照片 (eV)

2.4 润湿性

通常以液体附着在固体上的接触角 θ 来度量液体在固体表面上的润湿性^[3]。接触角 θ 是通过气-液-固三相界面点“0”所作液滴曲面切线与液滴接触表面在液体一方的夹角，如图8(a)所示。它由固体表面张力、固体和液体的界面张力及液体表面张力 (γ_s , γ_m , γ_L) 所共同决定：

$$\cos \theta = (\gamma_s - \gamma_m) / \gamma_L$$

由此得出图8(b)所示液体在固体上附着的三种情况。

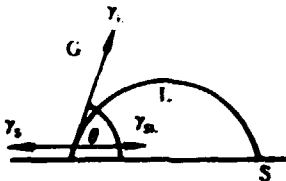


图8(a) 表面润湿的平衡图



图8(b) 液体在固体上的附着情况

人们常常也对液体和固体的表面张力 (γ_L 和 γ_s) 进行比较来更准确地判断润湿性。如果 $\gamma_L < \gamma_s$ ，能很好润湿；反之则常成为不良润湿。聚四氟乙烯的水接触角为 108° ，表面张力为 $18.5 \times 10^{-3} \text{ N/cm}$ ，小于常用粘合剂表面张力 [环氧树脂通用型为 $47 \times 10^{-3} \text{ N/cm}$]，是典型的低能表面，通常不能润湿^[4]，难于实现聚合物之间或与金属的粘合。

我们对清洗过的未处理原始样品和经接枝改性的样品用水直接冲洗，检验了改性样品的亲水性，发现水沿接枝过的 PTFE 表面迅速均匀扩展铺开，说明水附着在 PTFE 表面上的接触角接近为 0 ，润湿效果最佳 (接近理想润湿)。而在未暴露于等离子体的样品背面上的水滴，则很快聚成球形，无润湿现象，与在未经处理的原始样品上观察到的现象一样，这表明，微波离子体接枝聚合处理，既改善了表面性能，又保留了本体特性。

2.5 粘合性

吸附理论认为粘合作用是由粘合剂和被粘固体在界面上接触并产生分子键吸附而引起,粘附过程大致分扩散接触与吸附两个阶段,因此粘合剂要能润湿被粘的固体表面才能达到两种分子在近距离间接触并产生强的次价键吸附力,经接枝改性后的 PTFE 表面与环氧型等粘合剂之间有较好的相容性,高分子链段可以相互扩散运动形成缠结结构,提高粘合强度。

我们将(直径 10 mm,高 10 mm 的圆柱与厚 0.3 mm,直径 30 mm 的薄片两种类型)表面处理过的和未处理过的聚四氟乙烯,分别用环氧-聚酰胺胶接剂与金属铝粘接,结果发现,未经处理的样品粘接强度明显低于处理过的样品,后者用很大的拉力也未见脱落(有条件时,需在拉力机上作粘合强度测试)。这是因为表面上引入了羟基(-OH)、羧基(-COOH)和羰基($>C=O$)等极性基团,使材料表面张力大大增加,接触角减小,易于与许多粘合剂粘接^[4]。同时,经微波等离子体辐照和接枝共聚改性后的表面被充分清洁并且变得粗糙(见图 6),有利于增加粘合表面的机械啮合作用力,而且极性物质间湿溶性较好,有利于扩散使粘合剂容易润湿被粘接表面,因此使粘合强度大为提高。

3 结 论

我们在不同实验条件下,用微波等离子体对 PTFE 表面进行了活性单体接枝共聚改性的实验研究。XPS, ATR-FTIR, SEM 测试分析表明,接枝表面上引入了含氧、含氮极性基团,证实接枝已获成功。通过对接枝前后样品作的润湿和粘接实验比较,发现经接枝共聚改性后的样品表面,亲水性和粘接性得到显著改善,而未暴露于等离子体的部分与未改性样品有类似特征,这些事实充分揭示出表面性能改变与 PTFE 表面上发生的脱氟交联和引入的各种极性基团而引起的 O_{1s} 和 F_{1s} 比率增加密切相关。因此我们可以说,针对专门的应用,有目的地选择一元、二元甚至多元活性单体及在合适的运行参数下,采用微波等离子体照射处理和接枝共聚改性相结合的工艺,可以对 PTFE 表面进行接枝共聚改性,使其表面结构、成分、键特性、形貌和特性满足要求,达到把表面性能和块体特性进行优化结合的目的,从而开拓改性聚合物与改性工艺本身的应用。

本工作由核工业总公司资助,化工部成都有机硅研究中心、四川大学分析测试中心、中国科学院四川分院测试中心等单位给予了許多技术上的帮助,作者谨借此机会向所有给予本工作大力帮助和支持的同行们致意。

参 考 文 献

- [1] Masil J, et al. *Vacuum*, 1986, 36 (1~3), 161~169
- [2] Nowak S, Groning P, Kuttel O M, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, A 10 (6), 3419~3426
- [3] 沈祖明, 液相色谱法, 华东化学工业出版社, 1992, 64, 224~227
- [4] 程兆瑞, 李仲国编, 塑料粘接技术手册, 中国轻工业出版社, 1992, 138
- [5] 王仲杰, 王颖芝主编, 高分子化学及物理, 中国轻工业出版社, 1992

(京) 新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

用 MW 等离子体对聚四氟乙烯表面接枝共聚改性 =
INVESTIGATION OF GRAFT COPOLYMERIZATION
MODIFICATION OF PTFE SURFACE USING MI-
CROWAVE PLASMA/文允鉴等著. —北京: 原子能出版
社, 1995. 3

ISBN 7-5022-1335-X

I. 用… I. 文… III. 聚四氟乙烯-等离子体-辐射聚合-
接枝共聚-改性 IV. TQ325. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 02716 号



原子能出版社出版发行

责任编辑: 李曼莉

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数 12 千字

1995 年 3 月北京第一版·1995 年 3 月北京第一次印刷

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations

ISBN 7-5022-1335-X



9 787502 213350 >