

·研究简报·

聚对苯二甲酸乙二酯膜的表面碳氟等离子体 改性及 XPS 取样深度与接触角间的关系*

张 亮

(北京大学物理系介观物理国家重点实验室 北京 100871)

王建祺

(北京理工大学化工与材料学院 北京 100081)

关键词 接触角, 变角 XPS, 碳氟等离子体, 表面改性, 取样深度

高聚物界面的能量、结构等性质, 对理论研究和实际应用都是极为重要的. 因为许多聚合物材料都具有一个或多个界面的多相结构, 这些界面的结构和强度等, 显著地影响着这些多相材料的物理、力学性能等, 而它们之间的关系, 是一个极为复杂的问题, 只有综合界面科学、流变学、应力分析和断裂力学等诸学科才能解决之.

在高聚物材料表面性质的诸多测量技术, 如 XPS、接触角法、扫描电镜(SEM), 全反射红外(ATR)中, 接触角可直观地表征材料表面的性能^[1], XPS 提供聚合物表面的结构、成键及价态的性质^[2]. ATR 给出聚合物薄膜里面基团的数量和位置, SEM 显示了表面几何形态的变化; 但 ATR 和 SEM 提供的表面信息量不足^[3,4]. 显然, 接触角和 XPS 是表征材料表面性质的最有利手段.

本文采用碳氟(CF_4/CH_4)混合气体等离子体对纺织、医学等方面常用的聚合物材料——聚对苯二甲酸乙二酯(PET)进行表面改性处理, 利用变角 XPS 和静态接触角的方法对改性后的 PET 表面进行研究, 并通过类比的办法, 找出接触角与 XPS 取样深度的关系.

1 试剂及样品

甲烷(CH_4): 纯度 99.99%, 北京华元气体有限公司; 四氟化碳(CF_4): 纯度 99.9%, 中国科学院半导体研究所. PET: 北京幻灯厂胶片, 厚度为 0.1mm.

PET 样品(6cm×6cm)放在洗涤剂溶液中浸泡 3~4h, 后用清水冲洗, 再用去离子水洗净, 吹干; 然后放在三氯甲烷中浸泡 3~4h, 真空干燥后得到原始样品备用. 此时, 原始样品经 XPS 测试, 表面除碳、氧外(氢测不到), 无其它元素污染.

2 仪器部分

等离子体实验在 GPP-1 型等离子体处理仪(中央民族大学物理系研制)上完成. 射频电源为 JG-C-300 型晶控高频电源, 频率为 13.56MHz. 气体的流量用 D07-2A/ZM 型质量

* 1997-06-30 收稿, 1997-11-20 修稿; 高等学校博士点基金资助项目

流量计(北京建中机械厂生产)控制。

接触角测定在 JY-82 型接触角测定仪(承德试验机厂制造)上进行,误差 $\pm 0.5^\circ$, 采用液滴法进行测量。XPS 实验是在美国 PE 公司 PHI 5300 X-射线光电电子能谱仪上进行,使用 Al K α 靶(1486.6 eV),功率为 250W(12.5kV $\times$ 20mA),通能选用 35.75eV,本底真空优于 10^{-7} Pa,掠射角选用 10° 、 45° 和 90° 。数据采集、加工和处理(平滑、去卷积、X-射线伴峰扣除、本底扣除、归一化和曲线拟合等)全部在 Apollo Series 3500 型工作站上完成的。

3 实验部分

将 PET 样品置于等离子体处理仪中,本底真空为 3.0Pa,用质量流量计控制气体流量,稳定后启动电源进行表面处理。放电功率为 60W,处理时间 10min,复合参数 W/FM = 0.1GJ/kg。样品变角 XPS 和接触角测试在样品处理后立即完成。

4 碳氟(CF₄/CH₄)混合气体等离子体改性 PET 的研究

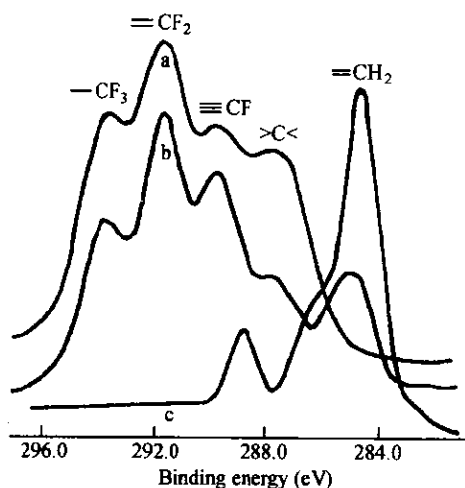


Fig.1 Cls Spectra of PET measured by XPS
a) CF₄/CH₄ = 20/1; b) Pure CF₄; c) Non-treatment

PET 经碳氟等离子体处理,其 Cls 谱出现了 5 个峰(图 1),未处理 PET 只有 3 个峰,说明 PET 经碳氟等离子体处理后,表面有含氟基团存在。

从图 1 看出,不同摩尔比例的碳氟气体等离子体在 PET 表面的改性效果是不同。从过去的研究可知,碳氟(CF₄/CH₄)混合气体等离子体在 PET 表面形成化学组成均匀的、交联网状的改性层;纯 CF₄ 等离子体在 PET 表面形成很薄的改性层,含氟基团主要分布的最表面^[5]

5 接触角方法取样深度的探讨

图 2 为碳氟等离子体改性后 PET 的 F/C 比(掠射角 $\theta = 10^\circ$)和接触角的测试结果与混合气体组成曲线。随着 CF₄ 含量增加,F/C 比

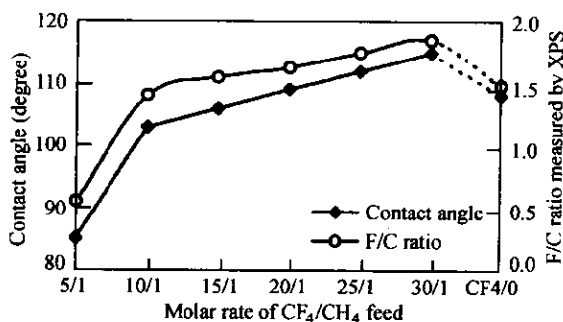


Fig.2 The plot of F/C ratio ($\theta = 10^\circ$) and contact angle vs. molar ratio in CF₄/CH₄ feed

和接触角发生由增加到减小的转折过程,这与碳氟等离子体改性 PET 表面作用机制中的从聚合区域向刻蚀区域过渡的转变过程相符^[5].且 F/C 比和接触角的变化趋势一致,说明二者在取样深度上具有相关性.由过去研究可知^[6],在刻蚀区域,不同掠射角的 F/C 比转折点位置是不同的,只有 10° 掠射角的转折点才与接触角的转折点一致.所以接触角的取样深度与变角 XPS 中掠射角 $\theta = 10^\circ$ 时的取样深度是一致的.

利用 Ashley 聚合物经验公式^[7],对几种含氟模型化合物(聚乙烯 PE、聚氯代乙烯 PVF、聚偏氟二乙烯 PVDF、聚四氟乙烯 PTFE)的电子非弹性散射平均自由程的 λ 值进行计算,得到 λ 与 F/C 比的关系曲线,如图 3 所示.

本实验中,从图 2 得到 F/C 比的最大值为 1.85.由图 3 查出其对应的 $\lambda = 1.44\text{nm}$.利用变角 XPS 的取样深度公式 $d = 3\lambda \sin\theta$ ^[8],计算出 $\theta = 10^\circ$ 的取样深度为 0.75nm .

从接触角的产生实质^[9]来看,接触角是聚合物表面分子的色散、诱导和偶极相互作用力共同作用的结果,它们都是短程作用力,按 $r^{-6} \sim r^{-7}$ 的规律变化,所以接触角的影响非常浅.可见,接触角与 XPS($\theta = 10^\circ$)的取样深度的一致性合理的.

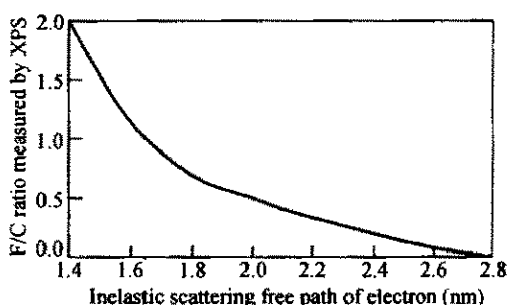


Fig.3 The plot of λ vs. F/C ratio of the typical fluorine-containing compounds

REFERENCES

- 1 Andrade J D. Polymer Surface Dynamics. New York and London: Plenum Press, 1988. 45~66
- 2 Clark D T, Feast W J. Polymer Surfaces, Ch. 16 Chichester. New York. Brisban. Toronto: John Wiley & Sons Ltd, 1978
- 3 Luonogo J P, Schonhorn H. J Polymer Sci, 1968, A-2(6): 1649~1659
- 4 Brooks L E, Sennett P, Morris H H. J Paint Technology, 1967, 39: 472~482
- 5 Zhang L(张 亮), Chen X D(陈晓东), Wang J Q(王建祺). Journal of Beijing Institute of Technology (北京理工大学学报), 1996, 16(2): 155~165
- 6 Xiang W(项 炜), Wang J Q(王建祺). in: Surf Eng Ed Board of CCMA, eds. Adv in Polym Surf Sci Eng(V)(聚合物界面科学与工程新进展(5)). Beijing: Space Aviation Press(宇航出版社), 1993. 49~53
- 7 Wang J Q(王建祺), Feng D M(冯大明), Wu W H(吴文辉), et al. Instruction to XPS/XAES/UPS(电子能谱学引论). Beijing: National Defense Industry Press(国防工业出版社), 1992. 21~31
- 8 Ashley J C. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 1982, 28: 177~187
- 9 Xiang W(项 炜). Ph D Thesis of Beijing Institute of Technology (北京理工大学博士论文). Beijing (北京): Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 1994. 48~58

SURFACE MODIFICATION OF PET BY FLUOROCARBON PLASMA AND THE RELATIONSHIP BETWEEN THE SAMPLING DEPTH OF XPS AND CONTACT ANGLE

ZHANG Liang

(*Mesoscopic Physics Laboratory, Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

WANG Jianqi

(*School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

Abstract The Poly(ethyl terephthalate) (PET) surfaces were modified by fluorocarbon plasmas. Angle-dependent x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and contact angle techniques were employed to determine the change of the surface structures and properties of the modified PET. Experiments show that the changing of F/C ratio and contact angle of the modified PET along with the CH_4/CF_4 feed. It was found that the modified surfaces show more hydrophobic, and CF_4/CH_4 plasma exhibits more stronger hydrophobic effect than CF_4 plasmas alone. The structures and properties of the modified PET surface depend on the molar ratio of the CH_4/CF_4 feed. The plots of contact angle vs. molar ratio of the CH_4/CF_4 feed is the same with that of F/C ratio measured by angle-dependent XPS at 10 degree of taking-off angle. By comparison, the relationship of the sampling depth of XPS and contact angle can be obtained.

Key words Contact Angle, Angle-dependent XPS, CF_4/CH_4 plasmas, Surface modification, Sampling depth