

·研究简报·

## 含二氮杂萘酮结构聚醚砜酮膜的微波等离子体处理研究\*

彭 静 蹇锡高\*\* 李 琦

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

邓新绿

顾 彪

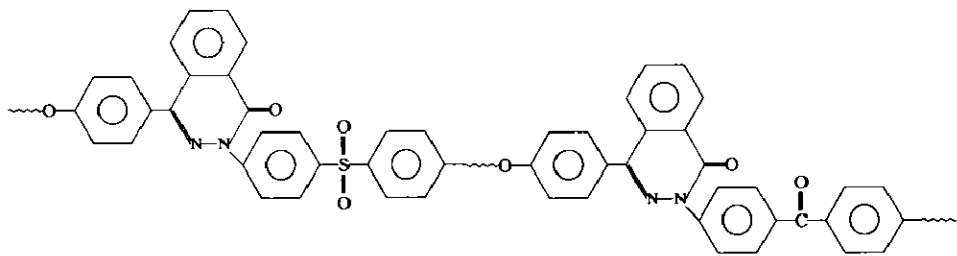
(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室 大连 116023)

(大连理工大学电磁工程系 大连 116023)

关键词  $\text{CO}_2$  微波等离子体, 含二氮杂萘酮结构型聚醚砜酮膜, 表面性能

含二氮杂萘酮结构型聚醚砜酮(PPESK)是近年来本课题组开发成功的新型耐高温聚合物<sup>[1]</sup>. 该聚合物具有优异的力学性能和突出的耐

热性, 玻璃化转变温度( $T_g$ )为  $265 \sim 305^\circ\text{C}$  (随砜酮比不同而变化), 其结构式如下:



研究表明, 用 PPESK 制成的气体分离膜对  $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$  有良好的气体渗透性和透过选择性<sup>[2,3]</sup>, 但由于其亲水性不高进而限制了它在纳滤膜和反渗透膜等方面的应用, 因此有必要对其进行改性. 目前, 常用的膜及膜材料改性的方法有磺化、氯甲基化-季胺化、接枝等化学改性和低温等离子体与辐射等物理改性. 其中, 低温等离子体技术由于具有处理时间短, 对材料本体性质影响不大和环境污染小等优点而受到人们越来越多的重视. 其中微波放电等离子体的特点是能量大, 活性强, 激发的亚稳态原子多, 化学反应容易进行, 是一种很有发展前途、用途广泛的新工艺<sup>[4]</sup>. 有关微波等离子体处理耐热高分子膜的文献尚不多见. 本文采用三束材料改性国家重点实验室自制的电子回旋共振(ECR)微波等离子体处理装置<sup>[5]</sup> (频率为  $2.45\text{GHz}$ ) 对 PPESK 膜(砜/酮 = 1:1,  $T_g = 282^\circ\text{C}$ ) 进行处理, 目的是改善其亲水性.

### 1 均质膜的制备

PPESK 砜酮摩尔比为 1:1, 白色絮状物, 特性粘度  $[\eta] = 0.57\text{dL/g}$ , 实验室自制<sup>[6]</sup>; 将干燥的

PPESK 配成一定浓度的 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶液, 浇铸在加热的干净玻璃板上, 刮膜, 待溶剂挥发后, 脱膜, 于真空烘箱中干燥, 备用. 膜厚约  $21\mu\text{m}$ .

### 2 等离子体处理装置及处理方法

ECR 微波等离子体处理装置, 装置图见文献[5], 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室自制. 等离子体处理方法为: 先将样品室抽至本底真空度为  $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ , 通入处理气体二氧化碳( $\text{CO}_2$ ), 通过调节质量流量计和抽气速度使真空室内气压达到  $1\text{Pa}$ , 并稳定一段时间. 然后外加磁场, 打开 WY1500.2-1G 型微波电源, 在一定功率下, 对均质膜进行处理, 放电一定时间后, 通入空气, 取出. 测试处理后均质膜性能.

### 3 性能测试

静态接触角测定在 JY-82 型接触角测定仪上进行, 承德市试验机厂产品. 控制液滴小于  $3\mu\text{L}$ , 每个试样测 10 次, 取平均值, 标准误差小于 0.1%. 测试条件: 去离子水, 乙二醇, 室温.

扫描电镜(SEM)观察在日本日立 Hitachi S-

\* 1999-05-04 收稿, 1999-11-16 修稿; 国家自然科学基金项目(基金号 59473019)和大连理工大学三束材料改性国家重点实验室资助课题的部分工作; \*\* 通讯联系人

53 型扫描电镜上进行,膜表面喷金。

XPS 分析采用法国 RIBER 公司的 SIA100 型表面界面分析系统,抽本底 $<2.7\times10^{-6}$ Pa。电子枪加速电压 12kV,X 射线源采用 360W 的 Al 阳极 K $\alpha$  射线( $h\nu=1486.6\text{eV}$ ),入射角  $75^\circ$ 。C $_{1s}$  峰用 285.0eV 校正。

4 CO<sub>2</sub> 微波等离子体处理时间对膜表面性能的影响

研究 CO<sub>2</sub> 微波等离子体放电时间对 PPESK 膜表面亲水性的影响发现(见表 1),处理 1min 时,极性表面张力  $\gamma_s^p$  达到最大,继续延长时间,表面张力  $\gamma_s$  下降,超过 5min 后又开始增加。这是因为等离子体中含有大量的离子、激发态分子、自由基等活性粒子,这些粒子与高分子表面的主要作用是引入官能团和刻蚀。当处理时间较短时,表面官能化占主导地位,使得膜表面亲水性提高,随着时间增加,膜表面部分降解,进而产生一些低分子氧化物物质,它们会被高能电子刻蚀掉或蒸发,此时刻蚀作用占主要<sup>[7]</sup>,从表 1 可以看到色散作用力  $\gamma_s^d$  有所增加,但继续延长处理时间会使表面产生大量自由基,引入更多的极性基团,使得极性表面张力又开始增大。

Table 1 Effects of treatment time on the surface tension of PPESK film

| Treatment time (min) | $\gamma_s$ (mN·m <sup>-1</sup> ) | $\gamma_s^p$ (mN·m <sup>-1</sup> ) | $\gamma_s^d$ (mN·m <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 0                    | 31.5                             | 14.3                               | 17.2                               |
| 1                    | 57.5                             | 51.4                               | 6.1                                |
| 3                    | 40.2                             | 29.9                               | 10.3                               |
| 5                    | 38.2                             | 25.6                               | 12.6                               |
| 10                   | 41.8                             | 37.2                               | 4.6                                |

Treatment conditions: 106W, 1Pa, distance between the sample and outlet of ECR discharge region, 9cm

5 CO<sub>2</sub> 微波等离子体放电功率的影响

等离子体放电功率对 PPESK 膜表面性能的影响很大(见图 1)。在一定的处理时间内,膜的接触角随功率增加而下降。因为功率提高使得等离子体中的电子能量增大,与气体分子发生非弹性碰撞的几率增多,会产生更多的离子、自由基,这些活性粒子与膜表面作用程度加强,导致大量的极性基团注入到膜表面。同时,功率增加,使得活性粒子对聚合物表面的刻蚀作用也增强。从扫描电镜照片可以看出(图 2),聚合物表面的粗糙度随功率增加而增大,且表面出现许多均匀的突起物。

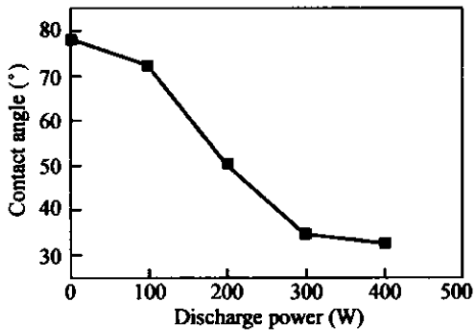


Fig. 1 Effect of discharge power on the water contact angle of PPESK film  
1Pa, 5min, 9cm

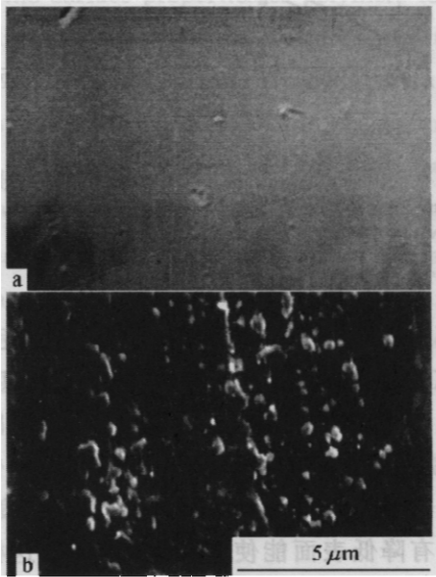


Fig. 2 SEM image of PPESK film (a) untreated; (b) CO<sub>2</sub> plasma treated PPESK film  
1Pa, 200W, 5min, 9cm

6 放置时间的影响

将处理后的膜放在空气中一段时间,研究放置时间对膜表面亲水性的影响(见图 3a),发现随着放置时间延长,膜表面的接触角上升。在初始一段时间内,高功率处理的膜亲水性下降速度稍快于低功率处理的,但超过 7 天以后,低功率的接触角上升速度变快,最后二者的接触角随放置时间增加趋于稳定。当放置 80 天以后,CO<sub>2</sub> 等离子体处理后的 PPESK 膜的水接触角为  $55^\circ$  左右,与未处理相比( $79^\circ$ )下降了 30%,比刚处理后结果上升了 37%。对于等离子体处理后聚合物表面亲水性退化的原因主要有以下几种解释<sup>[7]</sup>:a)含氧官能团在空气中分解,损失;b)聚合物体相分子链段

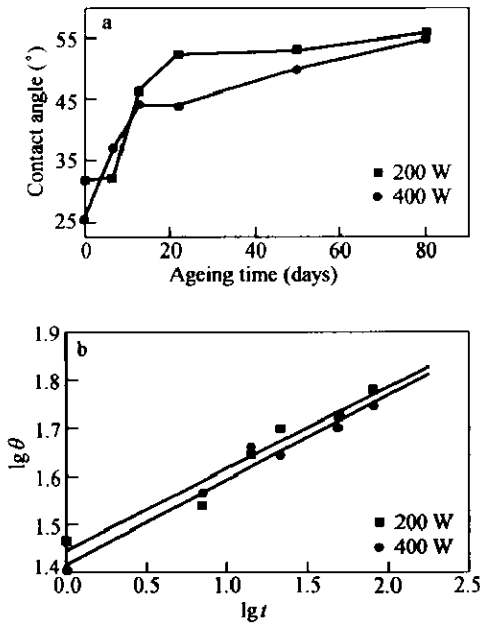


Fig. 3 Effect of aging time on the water contact angle of plasma treated PPESK film (a) aging time versus  $\theta$ , (b)  $\lg t$  versus  $\lg \theta$   
1Pa, 5min, 9cm

从体相迁移到表面;c)表面分子链段的重组.对于 PPESK 聚合物来说,由于它的玻璃化温度较高(282℃),而且自由体积也小,所以分子链段不易迁移,使得处理后表面分子链段重组较慢,但处理后的聚合物属于不均匀材料,从热力学角度看,表面总是有降低表面能使其稳定的趋势,这样热力学驱动力使得处理后聚合物表面能下降;另外,由于聚合物结构中含有 N 元素,容易溶解氧气<sup>[3]</sup>.这种化学作用力也会使得表面的含氧基团进入材

料体相.这些原因导致处理后 PPESK 膜表面的水接触角随放置时间延长,出现上升现象.测试放置了 120 天以后膜(CO<sub>2</sub>, 1Pa, 400W, 5min, 9cm)表面的 C、O 含量发现, O/C 的比例为 0.28, 仍稍高于未处理的 O/C 值(0.25), 表明有一定的稳定性.

对  $\lg \theta$ - $\lg t$  作图可得到一直线(图 3b). 由回归法计算可知, 低功率 200W 处理时, 接触角与放置时间的变化关系为  $\lg \theta = 0.17 \lg t + 1.45$ , 而高功率 400W 处理时, 接触角与放置时间的变化关系为  $\lg \theta = 0.18 \lg t + 1.42$ , 二者的  $k$  值相近, 高功率的稍大于低功率的.

7 XPS 分析

对处理前后 PPESK 膜表面进行 XPS 分析, 从表 2 可以看出, CO<sub>2</sub> 处理 1min 后膜表面的

Table 2 C<sub>1s</sub> spectrum of PPESK film surface

|            |              | C=O   | C—O   | C—C, C—H |
|------------|--------------|-------|-------|----------|
| Untreated  | $E_b$ (eV)   | 288.6 | 286.6 | 284.6    |
| Sample     | Peak area(%) | 2.2   | 15.4  | 82.5     |
| 1Pa, 106W, | $E_b$ (eV)   | 287.7 | 286.4 | 284.9    |
| 9cm, 1min  | Peak area(%) | 8.2   | 10.7  | 81.1     |

C=O 比例增加, 提高了近 3 倍, 而 C—O、C—C 和 C—H 比例减小, 说明 CO<sub>2</sub> 处理后使 PPESK 膜表面亲水性提高的原因主要是表面引入的羰基极性基团增多. 这是因为 CO<sub>2</sub> 气体被等离子体电离后会发生如下反应: CO<sub>2</sub> → CO + O, 这些含氧活性粒子会与表面活化的聚合物发生反应, 使得表面的氧含量增加.

REFERENCES

1 Jian Xigao(蹇锡高). CN Patent, ZL 931091802. 1993-07-26  
2 Dai Ying(戴英), Jian Xigao(蹇锡高). In: Proc. Second National Conference on Membrane and Membrane Processes(第二届全国膜和膜过程学术报告会论文集, 杭州). 1996:187~190  
3 Jian X G, Dai Y, Zeng L, Xu R X. J Appli Polym Sci, 1999, 71:2385~2390  
4 Li Hengde(李恒德), Xiao Jime(肖纪美). Surface and Interface of Material(材料表面与界面), Beijing: Qinghua University Press, 1990:94  
5 Deng Xinlu, Wang Yanping, Xu Zhenfeng, Wang Dezhen. Thin Solid Films, 1999, 345:104~107  
6 Meng Y Z, Hay A S, Jian X G, Tjong S C. J Appl Polym Sci, 1997, 66:1425~1432  
7 Toanle Quoc, Pireaux J J, Caudano R. J Adhesion Sci Technol, 1997, 11(5):735~751

## STUDY OF MODIFICATION OF POLY(PHTHALAZINONE ETHER SULFONE KETONE) FILM TREATED BY CARBON DIOXIDE MICROWAVE PLASMA

PENG Jing, JIAN Xigao, LI Qi

(*Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

DENG Xinlu

(*State Key Laboratory of Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116024*)

GU Biao

(*Department of Electromagnetic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024*)

**Abstract** Low temperature plasma has been used to modify the surface properties of polymers to a large extent. The effects of ECR microwave plasma with carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) on the wettability of the poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) surface were discussed. Results showed that a shorter treatment time and a higher discharge power could give the best wettability of PPESK films. The toughness of the treated film surface increased with the discharge power. The wettability of PPESK films treated by  $\text{CO}_2$  plasma declined with the aging time after treatment, and the changing rate of different power is resemble. The increase in water contact angle for plasma treated PPESK surfaces upon ageing is mainly ascribed to the surface rearrangement of macromolecular segments, the loss of oxygen-containing moieties introduced by the plasma treatment. ESCA analysis of  $\text{CO}_2$  plasma treated polymer surfaces showed that carbonyl groups could be increased by carbon oxide plasma treatment in short time.

**Key words** Carbon dioxide microwave plasma, PPESK film, Surface properties