

XPS 研究低温等离子体聚苯乙烯表面改性*

李加深 盛京** 原续波 何菲 陈云

(天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

摘 要 用氮气、二氧化碳和空气等离子体技术处理聚苯乙烯表面,并用 X 光电子能谱(XPS)测定了聚合物表面的元素组成,相对含量和表面功能团的类型.结果表明,经过不同条件处理后的聚合物表面引入了含氮和含氧基团,这对改善材料的沾润性和粘着性将起着明显作用;另外,不同处理条件对 PS 表面的氮、氧含量有很大影响.

关键词 低温等离子体, XPS, 表面改性, 聚苯乙烯

合成一个新的高分子材料,一般周期长,投资大,因此对现有高分子材料改性是一条拓展高分子材料应用的有效途径^[1].

一些通用高分子材料,如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚酯等因其表面性能的影响限制了它们的应用.对高分子材料进行表面修饰,可以赋予材料表面新的物理和化学性能,提高材料的亲水性、粘结性、电镀和生物匹配性等.以往高分子材料表面改性大都借助于热化学或以高能辐射来实现的,这不可避免地会带来化学药品污染和射线防护屏蔽的问题.近年来发展起来的低温等离子体放电技术具有干法、低温、快速、效率高、多变性等优点.它另一大优越性是能使高分子材料表面结构改性,而不改变其本体性质^[2~6].

聚苯乙烯(PS)具有透明、成型性好、刚性好、电绝缘性能好、易染色、低吸湿性、和价格低廉等优点,但是由于其表面性能限制了它的应用.因而,对 PS 进行表面改性成为了一个重要课题.

本研究探讨了 CO_2 、 N_2 和空气等离子体处理对高分子材料表面结构的影响.用内电极式高频辉光放电等离子体对聚苯乙烯进行表面改性,通过光电子能谱分析了材料表面层改性前后结构的变化.

1 试验部分

1.1 聚苯乙烯样品

聚苯乙烯:燕山石化公司,粒料,经清洗烘干.

1.2 试验装置

等离子体试验装置如图 1 所示,它由反应器、

高频电源、真空系统和等离子体单体(CO_2 、 N_2 和空气)进样控制系统四部分组成.

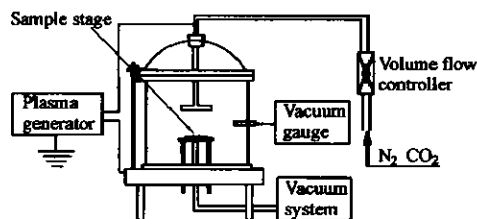


Fig. 1 Schematic representation of the plasma reactor

1.3 XPS 测量参数

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 PHI 1600ESCA System,以 $\text{MgK}\alpha$ 为 X 射线源(1253.6eV),功率为 250W 固定通能(FAT)工作方式.通能 23.5eV,分析室真空度为 2.8×10^{-10} Pa.对样品校正电荷,在一定掠射角下收集试样表面的 XPS 谱.利用仪器专用微机备有的数据处理软件进行定量定性分析.

1.4 试验方法

调节上电极的高度,使电极间距 20mm;将反应室内的电极清洗干净,将样品置于下电极中央;关闭各路气阀,打开真空泵预抽至极限真空;缓慢打开等离子体处理气体的针型阀,控制一定流量,并使反应室的压力达到平衡;接通冷却水,打开射频电源,调节至一定的功率(100W),进行等离子体表面处理(120s);处理完毕后,关闭射频电源和冷却水;取出样品,进行 XPS 分析.

* 2000-03-20 收稿,2000-04-18 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 59733070);** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 低温等离子体对 PS 表面的改性

XPS 分析结果表明,用空气、CO₂ 和 N₂ 等离子体对 PS 粒料进行处理均可导致样品表面形成含氧基团,改性后样品表面的氧含量分别达到 13.65%、17.55%、21.57% 和 15.50%。从 C_{1s} 和 O_{1s} 的结合能可以判断,含氧基团均为 -CO-O-、-C-O- 结构^[7~10]。此外,在处理过程中,由于受反应器中残存微量空气的影响,除了 N₂ 和空气等离子体外,CO₂ 等离子体也可使 PS 表面结合大量的氮。氮在 PS 表面主要以氨基的形式存在,有 -CO-NH₂、-C-NH- 两种形式^[11];此外,氮还和 C、O 结合形成 O-C=NH 和

C-N(见表 1 和图 2)。以上极性基团的引入大大增强了样品的表面极性。

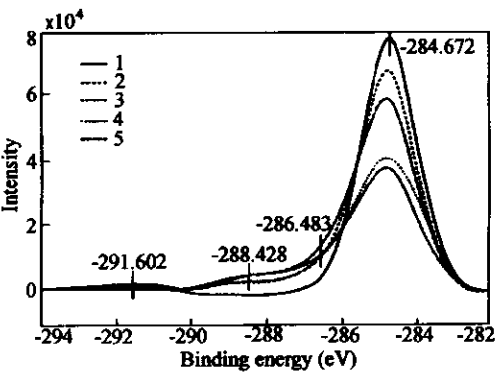


Fig. 2 C_{1s} spectra of PS measured by XPS

Table 1 Summary of surface analysis for plasma-modified PS

Sample	E _{C1s} (eV)	Carbon bond	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}
1 Unmodified PS	-284.67	C-C, C-H	96.09	3.86	0.04
	-291.60	-CO-O-, -C-O-			
2 Air plasmamodified	-284.67	C-C, C-H	84.95	13.65	1.40
3 Ample air plasma-modified	-286.48	C-NH ₂ , -C-NH-	78.78	17.55	3.66
4 CO ₂ plasmamodified	-288.43	O-C-NH	75.75	21.57	2.68
5 N ₂ plasmamodified	-291.60	-CO-O-, -C-O-	81.27	15.50	3.23

2.2 空气对 PS 表面的影响

分别在空气中、控制流量的空气中对 PS 进行等离子体处理,和未经等离子体处理的 PS 进行比较。发现未经等离子体处理的 PS 的表面含有 O_{1s} 特征峰(污染氧),而无 N_{1s} 峰;而经空气等离子体处理后,O_{1s} 特征峰显著提高,并由较弱的 N_{1s} 峰出现。并由表 1 可知,虽然未经等离子体处理,PS 表面仍然结合了一定的氧和微量的氮,

这说明 PS 在空气对氧有一定的结合能力,而对氮的结合能力则很低;经等离子体处理后的样品表面不仅氧峰升高,并且还出现了 N_{1s} 峰;充足的空气可使 PS 表面结合更多的氧和氮;空气流量对氧和氮结合能力的影响不同,氧峰受流量影响较小,但空气流量减小后,N_{1s} 峰受影响较大,下降明显。图 3 为空气等离子体对 PS 表面结构的影响,图 4 和图 5 为不同处理条件下 PS 表面的

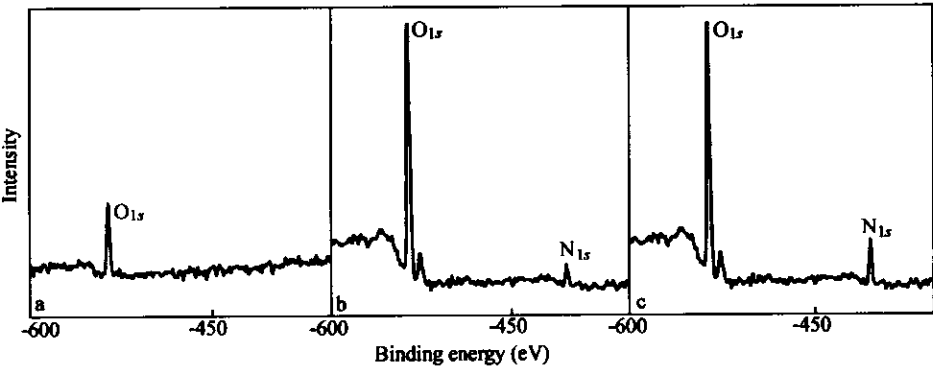
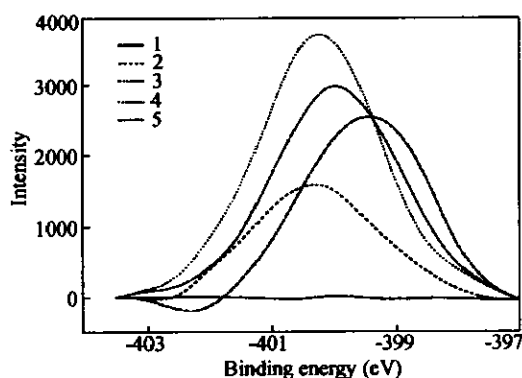
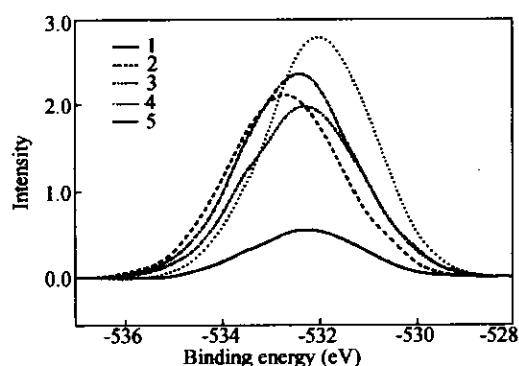


Fig. 3 The influence of air and air plasma on PS surface

a) Unmodified PS; b) Air plasma-modified; c) Ample air plasma-modified

Fig. 4 N_{1s} Spectra of PS measured by XPSFig. 5 O_{1s} Spectra of PS measured by XPS

N_{1s} 和 C_{1s} 谱图.

2.3 二氧化碳对 PS 表面的影响

在一定流量的 CO_2 气氛中对 PS 进行等离子体处理后,相对于定量的空气中等离子体处理的 PS 表面, O_{1s} 的峰值有较大的提高, N_{1s} 的峰值也有所增大. 由谱图可以发现,在 C_{1s} 谱图中 -288.58eV 附近出现了羰基 $C=O$ 所对应的峰,在 O_{1s} 谱图中也出现了 -532eV 处羰基的特征峰,这说明了在处理过程中有氧参加了反应. 但是我们

发现虽然在处理过程中没有通入氮气,但是在谱图上却出现了 N_{1s} 峰,对此唯一的解释是,在反应器中残存的空气中的氮气也参加了反应. 而且还应注意的一个现象是,尽管此时氮气的含量相对于定量空气等离子体时的含量要小的多,但 N_{1s} 的峰面积却比后者增加了近一倍(由 1.40% 增加到 2.68%),这可能是因为反应中 C 要在 PS 表面生成 $O-C=NH$ 、 $-CO-NH_2$ 和 $C-N$ 基团, CO_2 等离子体的激发过程中诱导了 N_2 等离子体的激发,使得 N_2 等离子体的激发效率和反应效率大大增大.

2.4 氮气等离子体对 PS 表面的影响

N_2 等离子体可以使 PS 表面的氮含量有很大提高. 相对于足量空气等离子体,经 N_2 等离子体处理后的表面的含氧量和含氮量都较低,这说明反应器中 N_2 的浓度对反应影响是较大的;相对于定量空气等离子体,PS 表面不仅 N_{1s} 峰升高,而且增加 O_{1s} 峰也很大,这很显然是因为反应器中氮气含量增高后,氮等离子体的反应几率增大的原因,同时它还要和氧结合成 $O-C=NH$ 和 $-CO-NH_2$,促使氧和 PS 表面的结合.

由上面的分析可以看出,PS 表面在空气中可以结合一定量的氧,而不能和氮结合;经过足量空气等离子体处理后的 PS 表面可以结合较高含量的氮和氧;在不足量的空气等离子体中,PS 表面氧的含量下降较小,而氮的含量受影响较大,下降较多; CO_2 等离子体可使 PS 表面氧的含量有大幅度的提高,同时可以激发氮等离子体,使气氛中微量的氮可在 PS 表面很好的结合;氮等离子体可使 PS 表面的氮含量提高,同时也可促进氧和 PS 表面的结合;经过不同条件等离子体处理后,在 PS 表面引入了含氧、含氮和含氮基团,形成了新的表面结构.

REFERENCES

- 1 Wang Wenxu(王文序), Cai Jin(蔡瑾), Cen Peilin(岑沛霖). *Material Science & Engineering(材料科学与工程)*, 1997, 58: 49~51
- 2 Inagaki N, Tasaka S, Horiuchi T. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68: 271~279
- 3 Yamada Y, Yamada T, Tasaka S, Inagaki N. *Macromolecules*, 1996, 29: 4331~4339
- 4 Gao Xiaoli(高晓莉), Sheng Jing(盛京). *Chemical Industry and Engineering(化学工业与工程)*, 1997, 4: 212~218
- 5 Wang Zhen(王真), Qiu Ye(邱晔), Hong Pinjie(洪品杰). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1998, 19: 486~488
- 6 Liu Xiangning(刘湘宁), Sheng Jing(盛京). *Chemical Industry and Engineering(化学工业与工程)*, 1999, 1: 26~32
- 7 Zhang Liang(张亮), Wang Jianqi(王建祺). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (5): 599~601
- 8 Inagaki N, Tasaka S, Kawai H. *J Polym Chem Ed*, 1995, 33: 2001~2011
- 9 Hopkins J, Badyal J P S. *J Phys Chem*, 1995, 99: 4261~4264
- 10 Chen Jierong(陈杰蓉). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1997, 18(3): 466~471
- 11 Collaud M, Nowak S, Kuettel O M, Groening P, Schlapbach L. *Appl Surf Sci*, 1993, 72: 19~29

XPS INVESTIGATION OF LOW TEMPERATURE PLASMA-MODIFIED POLYSTYRENE SURFACE

LI Jiashen, SHENG Jing, YUAN Xubo, HE Fei, CHEN Yun

(*Department of Materials of Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract Polystyrene(PS) was submitted to CO_2 , N_2 and air plasma. The chemical composition of the modified polymers was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS). It was found that the surface of the modified polymers had some functional groups, besides the original bonds. These groups may improve the soakage and adhesion of the polymers. In addition, the amounts of the oxygen and the nitrogen combined with the PS surface are heavily effected by the plasma conditions.

Key words Low temperature plasma, XPS, Surface modification, Polystyrene