

通过等离子体表面处理提高聚乙炔稳定性*

王岱珂 赵晓江 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用等离子体方法对聚乙炔膜进行表面处理发现, 其碘掺杂室温电导率与未处理的 PA 膜相当, 但电导在空气中的稳定性及膜自身的抗氧化能力都有了较大提高。ESCA 谱证实了在空气等离子体处理后的 PA 膜表面上接入了 O 和 N 原子。另外, IR 光谱结果也表明, 随着等离子体处理功率的增加, PA 膜反式含量逐渐增加, 顺式含量相应减少。

关键词 聚乙炔、等离子体、表面处理

聚乙炔的优异电学性能及其廉价易得已是众所周知的事实, 曾引起各国学者的巨大兴趣。但由于其稳定性问题一直未得到完全解决, 影响了其实用化的进程。近几年来, 虽然人们企图通过添加抗氧化剂^[1]、嵌段共聚^[2]、制备复合材料^[3]及改变掺杂剂^[4]等方法改善其稳定性, 但在不影响其特有电导率的情况下成效不大。另外, 有关聚乙炔的 γ 辐射研究也有报道^[5], 结果是使其电导率降低了几个数量级。对于等离子体系, 虽然也存在多种电磁辐射, 但能量较低, 且对聚合物表面层作用的深度比 γ 射线小得多, 大约为几十埃。因此, 本文试图通过对 PA 膜的表面等离子体处理来提高 PA 的抗氧化性, 并研究了其表面形态结构。

实 验 部 分

乙炔单体为工业纯, 用前经活性炭、 CaCl_2 、 P_2O_5 、4A 分子筛及干冰酒精冷阱精制。 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ -化学纯试, AlEt_3 -德国 ROTH 产品, 用前均未处理。甲苯是在 LiAlH_4 和 CaH_2 存在下回流 6 小时以上蒸出备用。

聚乙炔的制备按文献 [6] 进行。

PA 膜的表面等离子体处理装置及操作方法按文献 [7, 8] 进行, 压力和时间均为 0.1 torr 和 10 分钟。

用日本 JXA-840 型扫描电镜观察 PA 膜的形态结构, IR 光谱测试采用美国 DGLAB FTS-20E 富里哀变换红外光谱仪。用 2% 的 I_2 -汽油溶液对等离子体处理后的 PA 膜掺杂 20 分钟, 以四探针法测定其电导率。

* 国家自然科学基金资助项目; 本刊 1988 年 3 月 27 日收到。

结果与讨论

1. 空气等离子体处理 PA 膜

图 1 示出了不同功率下空气等离子体处理 PA 膜的电导率在空气中随时间的变化。

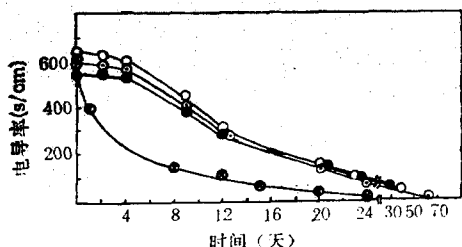


图 1 空气等离子体处理 PA 膜的电导率在空气中的变化曲线

○: 未处理 PA; ●: 10W;
□: 40W; ◇: 70W

可看出起始电导率与未处理的 PA 膜相当, 但空气中的稳定性却有了较大提高。其电导衰减曲线为一 S 形曲线, 前 5 天内几乎不发生变化。功率对电导及其稳定性的影响不大, 且无一定的变化规律。

导致聚乙炔电导率不变的原因可能有二: 一是等离子体对聚合物表面作用的深度非常浅, 约为几十埃, 这对整个 PA 膜电导的测量计算不会产生大的影响; 二是即使对于最表面上那层经等离子体处理的聚乙炔分子, 根据掺杂聚乙炔的孤子导电机制, 共轭分子

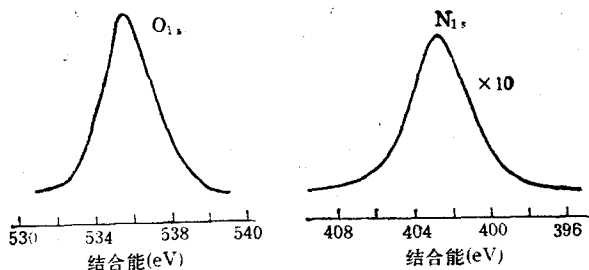


图 2 空气等离子体处理 PA 膜的 O_{1s} 及 N_{1s} 区 ESCA 谱

链的长度(一定范围)对其电导率的影响不应很显著, 经等离子体短时间处理后, 可能每根纤维束的外围仍有很多一定长度的共轭链, 碘掺杂后还具有较高的电导。PA 膜经空气等离子体处理后稳定性提高的原因可能是由于空气等离子体能产生能量较高的活性 O 和 N, 进而与纤维束外围的聚乙炔链反应, 形成一层较致密的保护膜。 O_{1s} 和 N_{1s} 区 ESCA 谱结果表明, 处理后的 PA 膜表面上明显结合有氧和氮原子(图 2)。

PA 膜经空气等离子体处理后的自氧化曲线表明, 无论在空气还是在 O_2 中, 其抗氧化能力都明显提高(见图 3)。

此外, 通常 Shirakawa 催化体系制出的 PA 膜为多孔性微纤维结构, 其纤维束的混乱交织程度很高。然而, 通过空气等离子体处

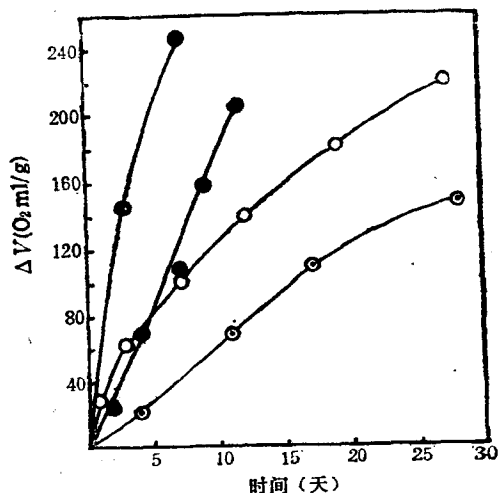


图 3 普通 PA 及空气等离子体处理 PA 膜的自氧化曲线

普通 PA; ○: 空气; ⊗: O_2 ;
空气处理 PA; □: 空气 ●: O_2

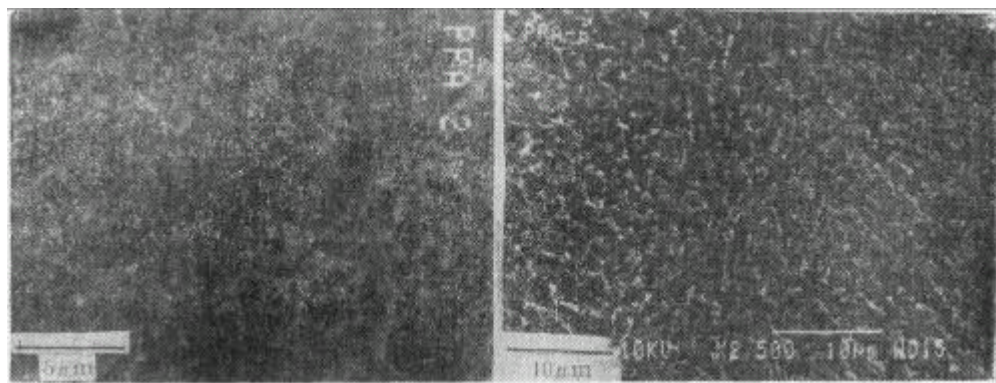


图4 空气等离子体处理 PA 膜的扫描电子显微图

a. 未处理的 PA 膜 b. 处理功率为 10 W

理后发现, PA 膜的表面形态结构发生了较大变化(图 4), 其纤维束的交织程度变低, 且似乎其纤维束的长度变短。这可能是由于等离子体产生的能量较高的活性 O 和 N 粒子足以使一般的化学键(C—H 或 C—C 键)断裂所致。

2. Ar 气等离子体处理 PA 膜

图 5 示出了以 Ar 气为等离子体处理 PA 膜表面的扫描电镜图。可看出其表面结

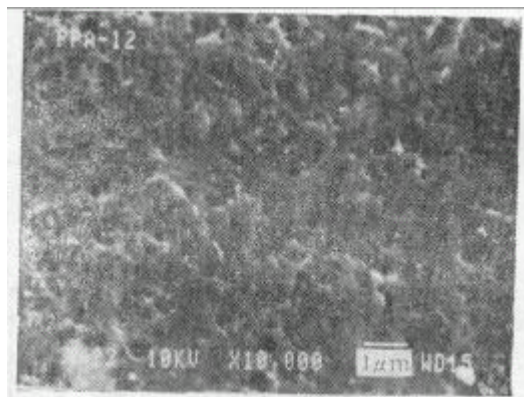


图5 Ar 气等离子体处理 PA 膜的扫描电子显微图

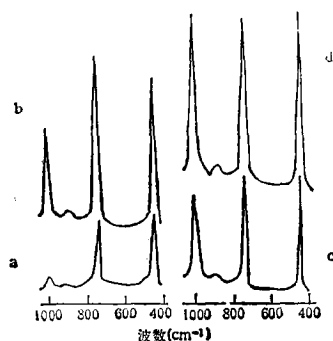


图6 Ar 气等离子体处理 PA 膜的 IR 光谱

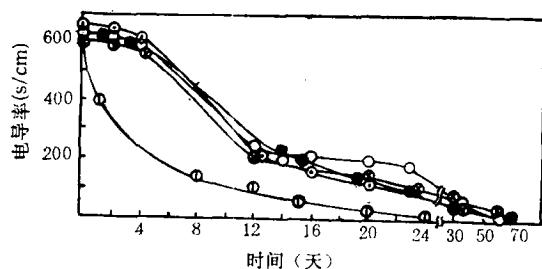


图7 Ar 等离子体处理 PA 膜的导电率在空气中的变化

①: 未处理 PA; ⊗: 10W; ○: 20W;
●: 40W; ○: 70W

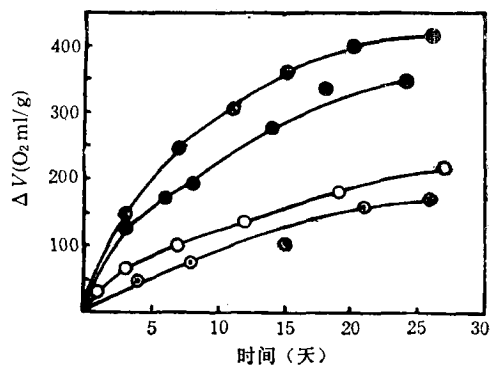


图8 普通 PA 及 Ar 等离子体处理 PA 的自氧化曲线

普通 PA: ○: 空气; ⊗: O₂; Ar 气处理 PA:
○: 空气; ●: O₂

构与空气等离子体处理 PA 膜的表面结构有较大差别, 其表面纤维束直径变小。这可能是由于 Ar 气不象空气等离子体那样能产生活性的进而能反应的 O 和 N 原子, 它纯属一种电子及粒子对膜表面的刻蚀, 从而导致纤维束外围聚乙炔链的断裂破坏与交联, 或者断裂产生的小分子又在膜表面上重发生等离子体聚合而形成较致密的一层保护膜。另外, IR 光谱的结果表明, 随着 Ar 等离子处理功率的改变, 聚乙炔发生顺反异构 (图 6)。随着功率的增加, 代表反式-PA 的 1015cm^{-1} 特征峰与代表顺式-PA 的 750cm^{-1} 特征峰的高度比在相应增大, 即顺式含量降低, 反式含量增加。这可能是低温等离子气体的温度使处理过程中的聚乙炔膜发生了顺反异构, 且等离子体温度与功率成正比。

图 7 示出了 Ar 等离子体处理 PA 膜的室温电导率在空气中的衰减。结果表明, 起始电导率也不低于未处理 PA 膜, 其电导在空气中的衰减规律与空气等离子体处理 PA 膜的相似, 都为一 S 形曲线, 较未处理 PA 有了较大提高。从 Ar 等离子体处理 PA 膜的自氧化曲线中不难看出 (图 8), 虽然抗氧化能力较空气处理的 PA 差一些, 但较未处理 PA 膜有了较大改善, 这也正是电导稳定性提高的关键所在。

致谢: 承蒙陈捷、张伯兰、杨德才等同志的大力协助, 特此致谢!

参 考 文 献

- [1] Mahmoud Aldissi, *Synth. Met.*, 1984, 9, 131—141.
- [2] Mahmoud Aldissi, *Synth. Met.*, 1986, 15, 141—153.
- [3] Roberts, W. P. and Schulz, L. A., *Polym. Prepr.*, 1984, 25(2), 253.
- [4] Boils, D., Sledz, J. and Giral, L., *Journal De Physique*, 1983, C3, 189—192.
- [5] Yoshino, K., Hagashi, S., *Solid State Commun.*, 1983, 46(5), 405.
- [6] Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 11.
- [7] 陈捷, 刘学恕, 刘玉珍, 高分子通讯, 1993, (1), 9.
- [8] 陈占勋, 陈捷, 王志中, 应用化学, 1993, 1, 94.

ENHANCEMENT OF STABILITY OF POLYACETYLENE BY PLASMA SURFACE TREATMENT

WANG Daike, ZHAO Xiaojiang and WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

It was found that the conductivity of PA at room temperature for I_2 -doped PA film which was treated by plasma method is the same as non-treatable's, but the stability of conductivity in air and antioxidization of film increase. It was verified by ESCA spectra that the PA film which was treated by air plasma is linked to O and N atoms. It was also investigated that the amount of cis-PA decreases and trans-PA increases with increasing plasma power.

Key words Polyacetylene, Plasma, Treatment