

丙烯醇等离子体处理聚四氟乙烯的 表面结构与润湿性*

马於光 杨梅林 毛坤元 沈家骥

(吉林大学化学系, 长春, 130023)

刘 晓 勋

(吉林大学分析测试中心, 长春, 130023)

摘 要

聚四氟乙烯经丙烯醇等离子体处理后, 在其表面形成了一层亲水性的聚合物薄膜。水在表面的接触角为 $40-60^\circ$ 不等, 由等离子体处理时间决定。对表面的全反射红外光谱、ESCA 分析和 SEM 观测发现, 等离子体处理后在原表面上形成的聚合物膜包含 $-CH_3$ 、 $-CH_2$ 、 $C=O$ 和 $C-OH$ 等基团, 并且表面光滑、平整。

关键词 等离子体、聚四氟乙烯、丙烯醇、润湿性

润湿性是影响材料的粘结性能、生物相容性能以及逆渗透和超滤性能的重要因素。已经开发出很多改变润湿性的方法。其中涂复、表面接枝、辐照是比较常用的方法。在实际应用中, 要求表面既有满意的性能, 又稳定耐用。近来用等离子体在基底表面覆盖一层薄膜的方法受到很多作者的注意^[1]。这种方法可以选用含极性基团的物质做单体, 在润湿性的改善方面很有效。另外等离子态下单体的反应特点决定了覆盖层高度交联, 不溶于任何溶剂, 表面性能很稳定^[2,3]。

本工作采用聚四氟乙烯 (PTFE) 做基底, 丙烯醇 (AA) 作单体, 研究了覆盖层结构、组成和表面润湿性能。

实 验 部 分

丙烯醇: 化学纯, 上海试剂一厂产。

PTFE: 市售, 厚 0.5mm, 用环己烷浸泡除去表面污染物, 真空干燥备用。

等离子体处理装置图 1 所示。利用丙烯醇的蒸气压将其注入真空系统中, 调节进气量使系统压力在 133—266Pa, 高频电源 (13.56MHz) 输出功率控制在 100W。激发后可看到兰灰色辉光产生。处理时间 1—20 分钟不等。

红外分析用 5DX 红外谱仪, 采用全反射方法 (ATR), 选用 Ge 片为反射元件, 入射角 45° 。

XPS 分析用英国 VG SCIENTIFIC ESCA LABMK II 型能谱仪测试。

表面润湿性能用 Erma 公司产 Erma 二型接触角测定仪测定水 (经三次蒸馏) 在基

* 1989年4月10日收到。

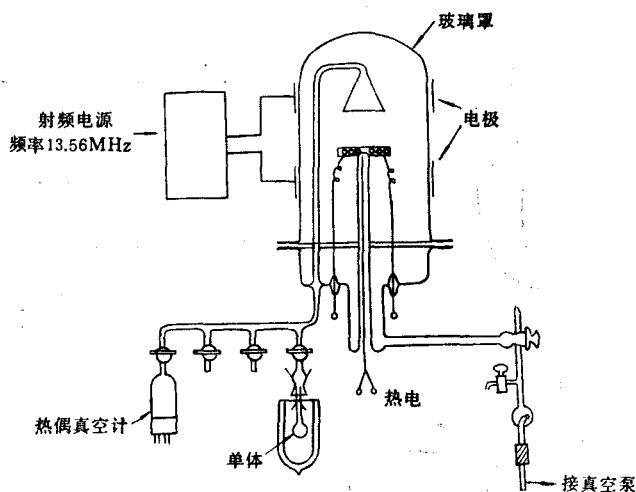


图1 等离子体处理装置

底上的接触角, 测试温度 20℃。

表面形貌用日立产 X-650 扫描电子显微镜放大倍数 2000 倍。

结果与讨论

1. 表面结构

我们采用衰减全反射红外光谱的方法对样品进行测试。图 2 中 A、B 分别是等离子体处理前后的 IR 谱图。谱中各吸收峰的归属列于表 1。比较可以发现以下两个特点。其一是 AA 等离子体处理的 PTFE 表面形成了一层新的薄膜, 其中所含

的 $\text{C}=\text{O}$ 基团是 AA 常规聚合物 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ 所不
 $\text{CH}_2\text{-OH}$

含的基团。关于等离子体聚合物的结构, Bell^[4] 的大量工作表明其结构是一种不同于单体的交联结构。等离子体聚合物的形成一般要经历等离子态下单体裂解成裂片, 裂片又互相重合复杂的多步反应。因此给出聚合过程中的每步反应和聚合物膜的清晰图像是很困难的。其二是 AA 等离子体处理的 PTFE 的 C—F 伸缩振动峰较未处理的 PTFE 向高波数方向移动, 这是一个有趣现象, 给出了覆盖层同基底相互作用的信息。关于单体在等离子体态的聚合方式有两种观点^[5,2]。一种认为单体在等离子体作用下迅速聚合后沉积到基底表面; 另外一种认为单体被激发后同基底相互作用生成接枝聚合物膜, 聚合是在表面逐渐发生的。前者聚合物同基底主要是物理吸附, 而后者覆盖层同基底是化学键联接。基底的 C—F 峰位的较大变化意味着覆盖层同

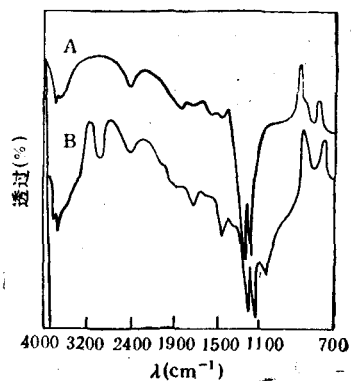


图2 ATR-IR 光谱
(A) PTFE; (B) AA 等离子体处理的 PTFE。

基底之间发生了较强的相互作用即化学键链接。按第一种方式的聚合由于是聚合物颗粒沉积到表面上,因此表面松散、粗糙;后一种方式的聚合是在表面逐渐发生,因而表面相对密实,光滑。处理后的表面光亮、平整证明了是后一种方式聚合。涂层的 SEM 分析,观测到涂层的显微结构是连续,非颗粒状(图 3)。

表 1 IR 光谱的吸收峰归属

PTFE		AA 等离子体处理的	PTFE*
吸收峰 (cm ⁻¹)	归属	吸收峰 (cm ⁻¹)	归属
1209,1152	C—F 伸缩振动	1216,1154	C—F 伸缩振动
		2860—2970	C—H 伸缩振动
		1375—1460	C—H 变形振动
		1035	C—O 伸缩振动
		1701	C=O 伸缩振动

* AA 等离子体处理条件: 功率: 100W; 压力: 133—266Pa; 时间: 10min.

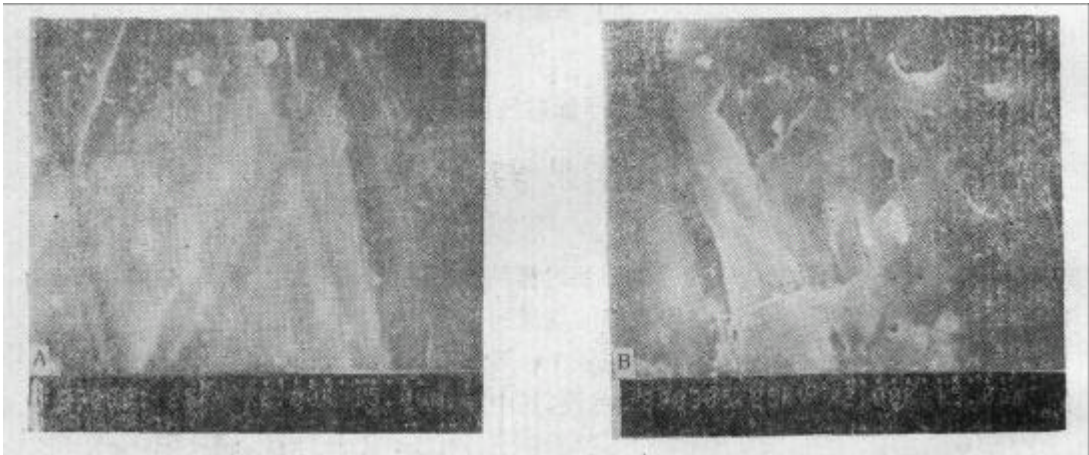


图 3 SEM 照片

(A) PTFE; (B) 丙烯醇等离子体处理的 PTFE, 功率 100W
真空度 133—266Pa; 时间: 10min.

关于表面接枝问题, 抗溶剂实验给出了一些直接结果。选用玻璃载片和 PTFE 做基底进行 AA 等离子体处理, 10 分钟后取出, 放入丙酮中浸泡 1 天。发现玻璃载片上的薄膜与基底发生剥离现象。而 PTFE 上的薄膜表观上没有明显变化, ATR 红外观测同未浸泡前没有差别。结果表明 AA 等离子体处理 PTFE, 确生成了一层接枝膜。

2. 表面组成与润湿性

本节所说表面组成指表面元素组成。润湿性由水在表面的润湿角来表征。图 4 是不同处理时间的表面 XPS 谱图。可以看出以下特点: (1) 随处理时间延长, F_{1s} 峰减小; (2) O/C 随处理时间延长先增大后减小。

F 含量随处理时间延长而减小说明了处理时间越长, 覆盖层越厚, 对 PTFE 基底的覆盖就越严重。这从 C_{1s} 峰也可看到。处理 1min 时, 可看到 292eV 的 C—F 的 C_{1s} 峰, 2min 隐约能观测到 292eV 的峰, 时间再长就看不到基底的 C_{1s} 峰, 只能看到 285eV

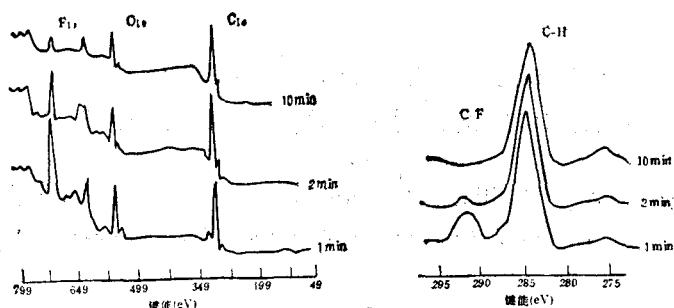


图4 不同 AA 等离子体处理的样品 XPS 谱左为 XPS 宽扫; 右为 XPS 窄扫. 处理条件: 100W, 133—266Pa.

的覆盖层 C_{1s} 峰. 由此也可以估计膜的生成速率. 由于 XPS 的检测深度大约 $100 \text{ \AA}$, 处理 2min 后看不到基底信号, 因此膜的生成速率大约在 $50 \text{ \AA}/\text{min}$.

表2 水的接触角和 O/C 随 AA 等离子体处理时间的变化

样品	处理时间 (min)	*O/C	接触角($^{\circ}$)
1	0	0	118
2	1	0.23	42
3	2	0.18	41
4	5	0.14	60
5	10	0.15	62
6	20	0.13	65

* O/C 比例由 XPS 峰面积比得到.

O/C 随处理时间延长呈下降趋势, 同等离子态下的脱氧反应有关^[2], 我们将另文讨论. 氧含量代表表面极性基团的含量, 必然影响到表面能和润湿性.

表2列出了水的接触角随处理时间以及 O/C 比的变化. 由表2看出处理后表面润湿性得到了极大的改善, 润湿角由 118° 降到 40° — 60° ; 氧含量明显增加, 并且同水的润湿角有明显对应关系. 即氧含量增加润湿角下降, 反之亦然.

单从润湿性的角度来说, 等离子体聚合物覆盖接枝层的方法优于化学氧化和电晕放电法. 另外从润湿性与氧含量的对应关系来看, 想得到高润湿性表面, 增加表面氧含量是一个有效途径.

参 考 文 献

- [1] Tazuke S. and Osada Y., Eds., *Kobunshi no Bimu Kako, Cmc* (in Japanese), Tokyo, 1986.
- [2] Yasuda H., *Plasma Polymerization*, New York, 1985.
- [3] Ikada Y., Matsunaga T. and Suzuki M., *Nippon Kagaku Kaishi*, 1985, 1079.
- [4] Tibbitt J. M., Shen M. and Bell A. T., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1976, 10(8), 1623.
- [5] Clark D. T. and Feast W. J., *Polymer Surface*, New York, 1978.

SURFACE OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE BY ALLYL ALCOHOL PLASMA TREATMENT

MA Yuguang, YANG Meilin, MO Kuenyuan, LIU Xiaoxun and SHEN Jiacong

(Chemistry Department of Jilin University, Changchun)

ABSTRACT

Wettable PTFE was prepared by treatment with allyl alcohol plasma. The water contact angle is 40—60° compared with that of 118° of the untreated PTFE. Analyses by infrared spectroscopy, ESCA, and SEM show that a graft layer which contains —CH₂, CH₂, C=O, and C—OH groups was formed on surface of PTFE. With the increase of treating time, the oxygen concentration decreases and contact angle increases.

Key words Plasma, PTFE, Allyl alcohol, Wettibility