

低温等离子体改性聚合物膜的原理

叶先科 张 开

(成都科技大学高分子研究所, 成都, 610065)

摘要 本文对等离子体的产生和性质进行了介绍, 并分类按CASING(Crosslinked Activated by Species of Inert Gases)技术, 反应型等离子体和聚合型等离子体对等离子体改性聚合物的自由基反应机理进行了较为详细的论述, 同时还讨论了等离子体作用导致的表面物理变化。

关键词 等离子体、电晕、辉光放电、自由基

一、等离子体的产生、组成和性质

等离子体是一种全部或部分电离了的气体, 它广泛地存在于宇宙之中, 因为它的组成及特性与普通气体不同, 又被称为物质的第四态。等离子体与放射性有很密切的联系, 它们都是在一个环境内产生自由基或离子, 并且有很大的机会形成所要求的产物。但它们又有很大的差别, 放射性是一种高能粒子, γ 射线和X射线的能量可高达几百万eV, 穿透能力极强, 对材料的影响可波及到内部, 而等离子体的能量只有几十eV, 并且仅产生于气相中, 只作用于材料表面。因此, 等离子体用以处理聚合物膜时具有一系列优点, 如作用强度高而穿透力小(约5~50nm), 反应温度低, 操作简单, 经济实用, 不污染环境等。自等离子体技术开始运用到高分子领域30多年来, 已在改性聚合物表面、聚合特种膜、改性纤维和处理粉料方面取得了广泛的应用。

等离子体可以通过多种方法产生。自然界中日光、雷电、日冕和极光都可产生等离子体。实验室中主要通过放电、燃烧、高频高压电源来得到。等离子体产生的过程是:

空气中极少数离子或电子在高频高压电场中被加速而得到较大动能, 能量足够大的可使其碰到的分子电离而产生新的自由离子、电子、自由基等粒子, 其中荷电粒子又被继续加速, 再碰撞其它分子使之电离, 此过程循环往复而得到等离子体。通常为了避免无线电干扰, 使用的频率为 $13.6 \times 10^4 \text{Hz}$ 。

等离子体的组成非常复杂, 由多种粒子组成。它的电子温度定义为 $(2/3K)e^{(1)}$, 可高达 $10^4 \sim 10^5 \text{K}$, 而气体的温度很低(一般约 10^2K), 远远低于电子温度, 因此是一种非平衡体系。等离子体的组成见表1。

等离子体的种类很多。实验室中常用的等离子体有三种, 即热等离子体、冷等离子体和混合等离子体。热等离子体是由大气电弧、电火花或火焰产生的, 组成此气体的分子、离子和电子都处于热平衡, 温度高达几



叶先科 男, 1966年生于湖北省随州市。1988年毕业于哈尔滨工业大学高分子材料专业, 同年以优异成绩免试保送到成都科技大学高分子材料研究所攻读硕士学位, 主要从事聚合物界面化学方面的学习与研究, 目前正在进行“等离子体改性聚合物膜的原理与应用”的毕业论文工作。在读期间已发表学术论文2篇。

表 1 低温等离子体中的粒子类型

粒 子 类 型	电 性
电 子	带电粒子
正离子 (原子或分子) (a) 一次电离 (b) 多次电离 (c) 激发态离子	
负离子 (原子或分子)	
基态的原子或分子	中性粒子
激发态的原子或分子 (a) 单电子激发 (b) 双电子激发 (c) 振动能级激发 (d) 转动能级激发 (e) 亚稳态	

千度。冷等离子体是减压 (1.33~1330Pa) 下由辉光放电产生的。气态的分子和离子的温度与环境相同, 但电子温度上万度。混合等离子体是在常压或略低于常压的压力下由电晕放电或臭氧发生器产生^[2]。

还可向反应室内通入不同的气体使得到的等离子体具有不同的性能。根据选择气体的不同可将等离子体大致分为三类, 一类是非聚合性等离子体, 其特点是等离子体本身不发生聚合反应, 但参与表面的反应, 改变表面的化学组成, 如氧等离子体。第二类是聚合性等离子体, 其特点是反应处理过程中等离子体发生聚合, 亦即气相沉淀技术。这类等离子体一般总发生非平衡态下。例如所有的有机化合物均可进行等离子体聚合^[3]。第三类就是非反应型等离子体。这种等离子体不介入化学反应, 仅使得聚合物表面活化而产生链自由基, 从而使大分子间形成交联而得到一个致密的交联层。使用这种等离子体的技术通常被称为CASING。如惰性气体和H₂的等离子体

二、等离子体作用原理

等离子体的组分十分复杂, 但处理过程中对材料表面起作用的主要是电子, 其次是亚稳态粒子和光子等。这些活性粒子与材料表面相互作用的基本过程如图1所示。

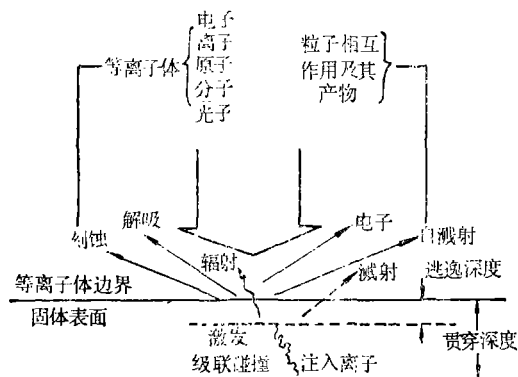


图 1 等离子体与材料表面间的作用过程

等离子体与材料表面的作用过程相当复杂。等离子体粒子撞击材料表面, 将自身的能量传递给表层分子, 使材料发生热蚀、蒸发、交联、降解、氧化等过程。典型的表面改性深度可达5~50nm, 从而改变聚合物的表面形貌和化学性能。

等离子体中粒子的能量一般约为几到几十eV。如电子: 0~20eV; 亚稳态粒子: 0~2eV; 紫外线: 3~40eV。常见聚合物中典型的键能见表2。从表中可见等离子体中绝大部分粒子的能量(除离子稍低外)均高于这些典型键能。这表明等离子体完全可以破坏聚合物中的旧键而形成新键。也正是由于两者的能量相差不太悬殊(基本处于同一数量级)使得聚合物接受等离子体处理时只是直接的能量转移过程。

1. 等离子体处理材料表面的化学过程通性

表 3 等离子处理聚氨酯表面组成的变化

	出射角	I_{C1s}	I_{N1s}	I_{O1s}	C : N : O	C %	N %	O %
未处理	20°	1133	401	1767	4.15 : 0.53 : 1	73.06	9.33	17.61
	80°	537	38	420	8.22 : 0.21 : 1	87.18	2.22	10.60
N ₂ 等离子体处理	20°	1040	632	1822	3.64 : 0.80 : 1	66.91	14.71	18.38
	80°	477	50	400	7.67 : 0.29 : 1	85.60	3.24	11.16
Ar等离子体处理	20°	713	304	1805	2.54 : 0.39 : 1	64.63	9.92	25.45
	80°	660	80	724	5.85 : 0.26 : 1	82.27	3.66	14.07

等离子体处理条件0.1kW,30min, 133Pa,N₂、Ar I_{C1s} 、 I_{N1s} 、 I_{O1s} 分别表示C、N、O的谱峰强度。

要接在表面分子链上。经Ar等离子体处理后,表层的O含量增加程度很大,但内部变化不太大。这证明惰性气体的等离子体处理聚合物膜只是将表层分子链激活,而不引入任何基团和元素。至于表层中出现了O,这大概是因为处理时产生的自由基寿命较长⁽⁷⁾,与空气接触后引入氧和氮。

聚乙烯生产过程中还可能产生一些缺陷。这些缺陷出现在表面则有利于提高处理效率。如双键、叁键的存在将有利于生成活性点,提高交联密度。一般情况下双键和叁键可以在攻击下生成双自由基、卡宾或离子自由基。该过程表示如图6。

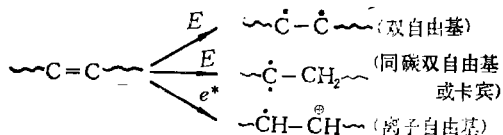


图 6

E 代表活化能, e^* 代表高能电子

如果缺陷是支链,则叔C原子的出现会提高生成自由基的几率。

(2) 反应性等离子体处理机理 反应性等离子体在改性聚合物表面以提高印刷性和粘接性方面应用最为广泛。它在气相中不发生聚合反应,但参与表面上的化学反应,改变表面上的化学组成。其中最典型的是O₂等离子体。作用基本过程描述如图7。

上述过程连锁反复进行,结果在表面引

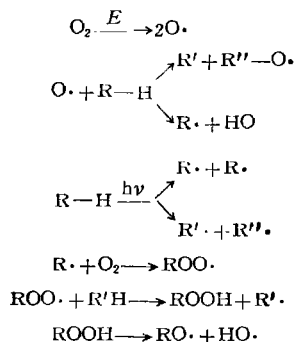


图 7 反应型等离子体作用机理

E 为活化能

R, R', R'' 为聚合物链片段

入大量的含氧基团如 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ 等,从而达到了改性的目的。

(3) 聚合型等离子体作用机理 这种技术常用于制造特种膜,并且可以选择不同的单体使成膜性能具有可设计性。等离子聚合有下列特征:

A 发生在非平衡态下;

B 几乎所有的有机化合物都可进行等离子体聚合,无论其是否具有可聚合的结构;

C 反应是在较低温度和压力下进行;

D 系统处于高能状态,因此吸附难于发生,因而吸附单体的凝聚相发生聚合反应的概率也很小。

正因为这些特点,等离子聚合机理十分复杂,沉积膜的结构也十分复杂,因此不能

用一简单的式子描述清楚。但是由于等离子体聚合的前景应用十分广泛,它引起了研究者们越来越多的兴趣,很多理论也随之涌现,已有人对此作过综述。

三、等离子体处理时引起的物理变化

目前关于等离子体处理聚乙烯等聚合物膜表面引起物理变化公认的结果是:等离子体刻蚀作用使得聚合物比表面积增大。实际上等离子体对聚合物表面的分子链有降解作用。大分子一旦降解,产生的低分子碎片将被蒸发或喷射出去,裂解的分子量较大部分与来降解的聚合物交联网络相互啮合而被留下,使得表面形成了一些小圆坑,从而粗糙化了。由于小分子不断产生又被排除,聚合物试样的重量比也不断减小,损失重量随

时间直线上升^[9],见图8。

等离子体处理还引起聚合物表层聚积态的变化。高能粒子能量向表层分子链传递的结果,使得表层分子活化并产生活性点,使表面发生各种变化,如重排、激发、振荡、级联碰撞、引起缺陷或损伤等。同时聚合物表层温度升高,使得聚合物膜表面分子链的活动能力增强而发生分子链重排。这种重排的结果既可以使表层结晶度升高,又可以使原晶格遭到破坏而非晶化。

影响等离子处理效果的因素很多。从聚合物本身来讲,其表面状态、化学成分、结构、纯度及本体温度对处理效果有重要影响。从等离子体讲,其状态、输入功率、频率和选用气体类型、处理时间、气压等都是重要影响因素。限于篇幅,在此不一一讨论。

参 考 文 献

- [1] 吴.S.著 潘馥余 吴敦汉译《高聚物的界面与粘合》纺织工业出版社 北京 1987,279.
- [2] Miller, M. L., Postal, R. H., Sawyer, P. N., Martain, J. G., and Kaplit, M. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14, 257.
- [3] Yasuda, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed.*, 1977, 15(1), 87.
- [4] Clark, D. T., and Dikis, A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. ed.*, 1978, 16, 911.
- [5] Blythe, A. R., Briggs, D., Kendall, C. F., Rance, D. G., and Zichy V. J. I., *Polymer*, 1978, 19, 1273.
- [6] Hasen, R. H., and Schonhorn, H. J., *Polym. Sci.*, 1966, B4, 203.
- [7] 雷文化 冉均国 成都科技大学学报 1981, 33(1), 1.
- [8] Yasuda, H., and Lamaze, E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 597.

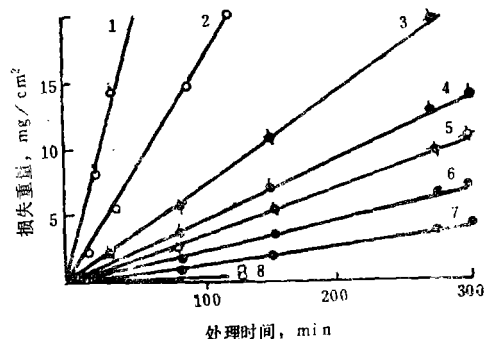


图7 各种聚合物经133Pa、O₂的射频等离子体处理后的烧蚀情况

1—多硫化物; 2—聚氧甲撑; 3—聚丙烯; 4—低密度聚乙烯; 5—聚酯; 6—聚苯乙烯; 7—聚四氟乙烯; 8—硫化天然橡胶

The Principles of the Modification to Polymer Surfaces by Cold Plasma

Ye Xianke and Zhang kai

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065)

Summary This paper gives an introduction and characteristics of cold plasma, and discusses the principles of CASING (Cross-linked by Active Species of Inert Gases), reactive plasma treatment, and polymeric plasma treatment respectively. The physical changes caused by plasma treatment is discussed.

Key words Plasma, glow discharge, corona, free radical