

利用乙醇等离子体对 PTFE 进行表面改性

陈晓东 胡元洁 孙瑞焕

(中国康复研究中心医用高分子研究室 北京 100077)

王建祺

(北京理工大学化工与材料学院 100081)

摘要 利用乙醇等离子体对聚四氟乙烯 (PTFE) 进行表面亲水改性处理, 通过接触角测量、X 射线光电子能谱 (XPS) 对改性后的 PTFE 进行分析, 表明乙醇等离子体处理可通过等离子体聚合在 PTFE 表面形成含碳、氧的覆盖层, 改善了 PTFE 的表面亲水性, 并有较好的表面动力学性质, 获得的表面亲水性可以保持约 50d。

关键词 等离子体, 表面改性, PTFE, 表面动力学

聚四氟乙烯 (PTFE) 是一种广泛应用的聚合物, 具有优异的化学稳定性和机械性能。但 PTFE 表面高度憎水, 不利于进行粘接、涂装等加工, 对生物相容性也有不利影响。这严重妨碍了 PTFE 在许多方面的应用, 为此人们一直在进行对 PTFE 进行表面亲水改性的研究。表面亲水化改性有多种方法, 其中等离子体表面改性具有多种优点: 可以很快改变表面组成而不影响其整体相性质 (如机械强度、介电性等); 可通过调整各种工作条件参数 (气氛, 压力, 功率, 时间等) 选择最佳条件; 可以在表面引入各种官能团为进一步处理创造条件等。因而一直受到人们的重视。

前人已对 PTFE 进行了很多等离子体表面亲水改性的研究, Griesser^[1,2] 等研究了空气、水、氩气、氨气等离子体处理 PTFE 的情况, 发现用氨气等离子体处理 PTFE 只需很短的处理时间即可获得良好的亲水性, 水接触角可达 20 度, 但处理后的样品随放置时间延长水接触角将逐渐增加, 表面亲水性逐渐变差。在等离子体表面改性中, 由处理获得的表面性质随时间延长而逐渐减弱甚至消失的现象并不少见, 原因是表面层中各种基团的翻转和重排以减少表面自由能, 这种现象称为表面动力学^[3]。马於光等^[4] 用丙烯醇等离子体处理 PTFE, 获得了很好的结果。以含极性基团的有机物蒸汽为气氛进行等离子体处理可在 PTFE 表面形成覆盖层, 具有高度交联、性质稳定的特点, 又含有极性基团, 可有效地改善 PTFE 的表面亲水性。本工作尝试用乙醇等离子体处理 PTFE, 用 X 射线光电子能谱 XPS 和接触角研究了处理后的表面结构和表面亲水性及表面动力学性质。

1 实验及测试条件

1.1 药品

无水乙醇为分析纯, 北京化工厂产。

国家教育委员会高等学校博士点专项基金资助课题

收稿日期: 初稿 1998-02-06, 修回 1998-04-06

1.2 设备

CGP-1 等离子体处理仪,反应室 $\phi 250\text{mm} \times 200\text{mm}$,平行电极直径 90mm ,间距 35mm ,中央民族学院物理系研制。JG-B-300 型晶控高频电源,频率 13.56 MHz ,吉林农安广播电视局电子仪器厂生产。PHI-5300 X-射线光电子能谱仪,采用 Mg 靶(X 射线能量 1253.6eV),功率 250W ,通能 35.75eV ,数据处理均由所配专用计算机 PE-7500 完成。采用改变掠射角的方法对样品进行非破坏深度剖析。JY-82 接触角测定仪,承德试验机厂生产。测试液体为 2 次蒸馏水。

1.3 实验

将 PTFE 片($30\text{mm} \times 20\text{mm} \times 0.4\text{mm}$)用丙酮浸泡,真空干燥后备用,测定水接触角为 118° 。将 PTFE 片放于等离子体处理仪中,抽本底真空至 4Pa ,通入乙醇蒸汽,用转子流量计控制到所需压力,稳定后启动电源处理至所需时间,关闭电源,通大气,取出 PTFE 片。水接触角测量和能谱测量均在等离子体处理后 24h 内进行。处理后样品放置于保干器中,放置一定时间后取出测定接触角。

2 结果与讨论

表 1 列出了不同实验条件下等离子体改性 PTFE 的水接触角及 XPS 检测的表面元素相对含量比 F/C (表面氟碳含量比)和 O/C (表面氧碳含量比)。由表 1 可见乙醇等离子体处理只需很短时间即可改善 PTFE 的表面亲水性,接触角由 118° 降至 70° 左右。处理时间进一步延长对表面亲水性影响不大。

Tab.1 Contact angle and surface composition of PTFE treated with ethanol plasma

Treatment			$\theta/\text{(^{\circ})}$	F_1C			O_1C		
w/w	P/Pa	T/Min		10°	45°	90°	10°	45°	90°
	Origin PTFE		118	1.94	1.91	1.97	0.02	0.01	0
20	20	0.5	69	0.09	0.17	0.23	0.21	0.23	0.19
20	20	1.0	66	0.03	0.04	0.05	0.22	0.24	0.20
20	20	2.0	74	0.02	0.01	0.01	0.20	0.24	0.19
20	20	5.0	73		0.01			0.18	
20	20	10.0	73		0			0.16	
	50 days aged		74						
20	20	20.0	73						
	50 days aged		73						
40	20	0.5	98	1.04	1.23	1.35	0.10	0.08	0.06
40	20	1.0	68	0.23	0.38	0.52	0.17	0.17	0.15
40	20	2.0	70	0.17	0.27	0.37	0.20	0.19	0.18
	50 days aged		73						
40	20	5.0	76	0.01	0.01	0.01	0.15	0.15	0.15
40	20	10.0	76	0	0	0	0.16	0.16	0.16
20	40	0.5	70	0.02	0.02	0.03	0.20	0.19	0.20
	50 days aged	74							

未处理 PTFE 表面只有碳、氟及极少量的氧, F/C 接近理论值 2。乙醇等离子体处理后的 PTFE 表面上也只有碳、氧及氟(某些样品表面含氟量极少),等离子体处理使 PTFE 表面的 F/C 迅

速降低。当处理时间较长时,XPS 检测到含量极少的氟甚至检测不到。表面的含氧量大大提高,这是使 PTFE 表面亲水性得到改善的主要原因,但对照各处理后样品的接触角与 O/C 发现,接触角与 O/C 之间没有严格的对应关系,这是由于在不同处理条件下,表面形成的含氧基团种类不同,其对亲水性的影响也会不同。实验还发现随着等离子体处理时间的延长,表面含氧量在升高后又会下降,在接触角与处理时间的关系上也有类似情形,在降低至一定值后又略有上升。这可能与等离子体和界面的相互作用有关,尚需进一步研究。

图 1 为经不同条件乙醇等离子体处理的 PTFE 的 XPS C_{1s} 谱,各谱图可认为由两部分组成,Ⅰ是来自 $-CF_2$ 的 C_{1s} 信号,结合能较高,实际上纯 PTFE 的 C_{1s} 谱即为此处的单峰;Ⅱ的 C_{1s} 信号结合能较低,范围较宽,对应于乙醇等离子体在 PTFE 表面新形成的多种含氧基团。对图 1 中的谱图进行曲线拟合显示,乙醇等离子体处理在表面形成了 $-C-O-O$ 、 $-C=O$ 、 $O-C=O$ 含氧基团。

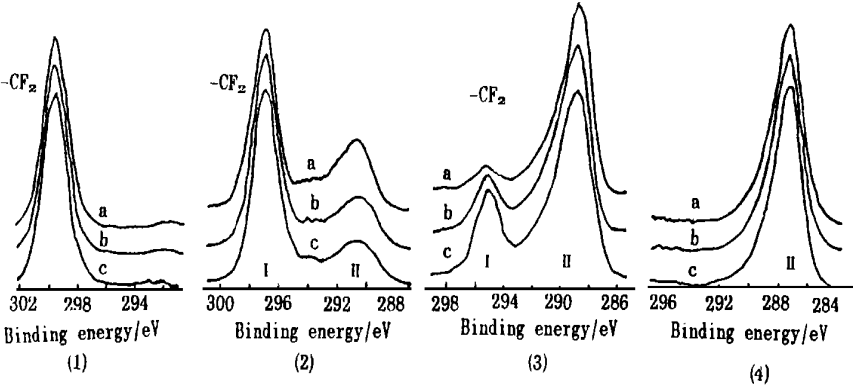


Fig. 1 XPS C_{1s} spectra of PTFE treated with ethanol plasma (1) PTFE (2) 40Pa, 20W, 0.5 min (3) 40Pa, 20W, 2min (4) 40Pa, 20W, 10min. Take-off angle: (a) 10°C (b) 45°C (c) 90°C

由表 1 和图 1 可以看出,乙醇等离子体处理 PTFE 的机理是在 PTFE 表面形成了由碳、氧组成的覆盖层,使表面 O/C 升高,表面亲水性得到改善。覆盖层中不含氟,使 XPS 检测范围(约 0.01 μ m)内的氟含量下降,F/C 下降。覆盖层是通过等离子体聚合形成的。等离子体聚合与高分子聚合不同,是有机物蒸汽在等离子体条件下发生的一种特殊的过程,形成的产物具有三维交联结构,其组成与气氛种类、反应条件有关,其特殊的效果已受到许多关注^[5]。

图 1 还显示了 PTFE 经乙醇等离子体处理在表面逐渐形成覆盖层的过程。在电子能谱分析中,通过改变掠射角(Take-off angle)进行非破坏性深度剖析是一种常用的方法。掠射角越小,能谱分析的取样深度越浅。对等离子体处理 PTFE,不同掠射角下,Ⅰ,Ⅱ的强度比也不同,掠射角越小,Ⅱ的含量越高,在表 1 中显示 F/C 越小,由此可看到覆盖层是在 PTFE 表面逐渐形成,随处理时间延长由薄变厚,因而 XPS 显示在表面的较外层来自覆盖层的信号较强,越往内层,来自 PTFE 的信号越弱。当处理时间达 10 min 时,覆盖层厚度已超出 XPS 检测范围,因而检测不到 PTFE 中 CF_2 的 C_{1s} 信号。

由表 1 可发现等离子体处理时的压强与功率影响着覆盖层形成的速度,压强较低而功率较高时覆盖层形成得较快。在压强 20Pa,功率 40W 时,处理 30s 即可形成较厚的覆盖层。这是由于在低压强、高功率的情况下,分配在单个分子上的能量较高,使更多的分子被激发,参与反应。

尽管乙醇等离子体处理改善了 PTFE 的表面亲水性,但其接触角仅在 70°左右,与文献[2]所得

结果(16°)相比,获得的亲水性还不够理想。另一方面,文献[2]中处理后的 PTFE 在放置过程中接触角逐渐增加,约 5d 后即达 90° ,本工作部分乙醇等离子体处理的 PTFE 样品其亲水性在放置 50d 后仍保持稳定。说明利用乙醇等离子体处理能达到较好的稳定性,即表面动力学性质较好。其原因在于等离子体聚合形成的覆盖层具有三维交联的结构,能阻碍表面亲水基团向体相内部的迁移,保持表面性质的稳定。这对等离子体表面改性研究是很重要的。

参 考 文 献

- 1 Hans J Griesser *et al.* Polymer International, 1992, 27:109
- 2 Ximing Xie *et al.* J Adhesion Sci Technol, 1992, 6(12):1141
- 3 Yasuda H. Plasma Polymerization, Academic Press, Inc, 1985, 143
- 4 马於光等. 高分子学报, 1990, (5):570
- 5 Andrade J D. Polymer Surface Dynamics, Plenum Press, 1988, 1

SURFACE MODIFICATION OF PTFE BY ETHANOL PLASMA

Chen Xiaodong Hu Yuanjie Sun Ruihuan

(China Rehabilitation Research Center, Beijing 100077)

Wang Jianqi

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT In this paper, surface modification of PTFE by ethanol plasma was studied by the aid of XPS and contact angle technique. It was found that the surface hydrophilicity of PTFE could be well improved because of the forming of overcoating through plasma polymerization. A good surface dynamics character was also attained that the improved surface hydrophilicity could be maintained for a long period (over 50 days).

KEYWORDS Plasma, Surface modification, PTFE, Surface dynamics