

等离子体改性聚四氟乙烯膜的 ESR 研究

马於光^{*} 杨梅林 沈家骢 林德厚

(吉林大学, 长春)

摘要 聚四氟乙烯膜经低温等离子体辐照, 在其表面生成了过氧自由基。用 ESR 和自旋捕捉方法研究表明, 过氧自由基分布在聚四氟乙烯表层的一定深度内, 当两个过氧自由基互相接触时可以发生反应, 生成端接过氧自由基。在烯类单体甲基丙烯酸甲酯存在时, 过氧自由基可作为活性点, 引发烯类单体在聚四氟乙烯表面上发生接枝共聚合。

关键词 等离子体, 聚四氟乙烯, 过氧自由基, ESR

聚合物材料的表面性能强烈地影响它的使用, 特别在粘结、印染、抗血栓等应用方面。对表面能低、活性基团又很少的聚烯烃类材料, 用紫外线辐射和等离子体辐照的方法, 可以达到表面改性的目的^[1]。通常认为上述方法在材料表面引入了极性基团或生成了自由基。利用改性后在聚合物表面生成的自由基作为活性点, 已成功地将一些烯类单体接枝到材料表面^[2,3]。因此很有必要对材料表面生成自由基的性质进行研究。本文报道用 ESR 方法, 研究聚四氟乙烯(PTFE)薄膜经等离子体辐照, 在其表面生成自由基的一些结果。

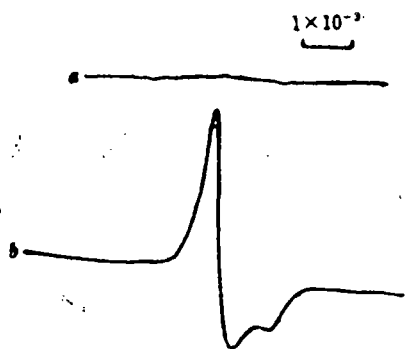


Fig 1. The ESR spectrum of untreated PTFE (a) and plasma-treated PTFE after exposure in air(b)

实 验

聚四氟乙烯(PTFE)膜, 厚 0.5 mm, 先经环己烷浸泡除去表面污染物, 然后真空干燥, 备用。实验中所用试剂: 自旋捕捉剂 PBN 由兰州化物所合成; 甲苯为分析纯; FeCl_2 为化学纯, 使用前经重结晶二次; 甲基丙烯酸甲酯(MMA)为化学纯, 经通常的处理成聚合级。

等离子体处理装置: 仪器和操作条件同前文^[4]。等离子体气源用纯度 99.99% 的氩气。

激发功率 100 W, 频率 13.56 MHz, 真空度约 70 Pa。

ESR 测试用 Erma-ER-ESR 谱仪。先将处理后的样品放入内径为 0.3 cm 的薄壁样品管内, 然后将样品管置于 TE₁₀₂ 谐振腔中测试。

结 果 与 讨 论

1. 表面自由基的 ESR 谱

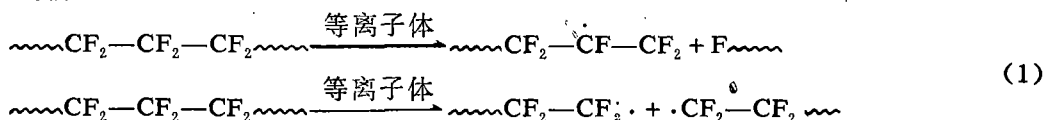
利用 ESR 技术, 对经氩等离子体辐照后的 PTFE 膜进行测试, 观测到一个非对称的 ESR 信

^{*} 现在吉林大学包装工程学院

号(见图1)。由 ESR 谱线形状、 g 因子(2.032)可断定是过氧自由基^[5,6]。在 PTFE 表面生成的这种过氧自由基在常温下很稳定, 置于空气中 1 d, 其 ESR 谱无变化。

通常在常温下放置自由基都有不同程度的衰减, 而等离子体作用在 PTFE 表面产生的过氧自由基极稳定, 常温下放置数天其 ESR 谱强几乎不变。Suzuki^[3]用 DPPH 与经等离子体处理过的聚乙烯(PE)进行反应, 由颜色的变化认为在 PE 表面生成了某种自由基, 但这只是间接的表征方法, 且不能测定自由基的结构。本文实验给出了等离子体辐照 PTFE 表面产生过氧自由基的直接证据。

由于等离子体激发气体中没有氧气, 显然过氧自由基不是激发态氧对表面的氧化作用生成的, 只能是 PTFE 暴露于空气中同分子氧反应生成的。低温等离子体中包含多种活性粒子, 它们的能量在 10 eV 左右。这些粒子作用于 PTFE 表面, 能够发生脱氟反应和 PTFE 主链断裂反应, 从而生成自由基:



这些烷基自由基暴露于空气中时, 同氧分子反应生成过氧自由基:

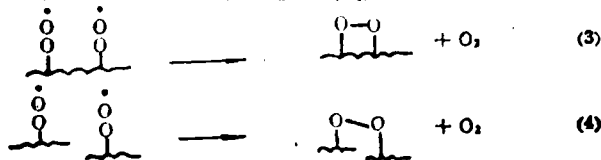


$\text{R}\cdot$ 代表(1)式中生成的自由基。表面接触角和 XPS 分析证实确有含氧基团形成^[4]。

PTFE 表面的过氧自由基比较稳定, 首先是因为过氧自由基的特殊共振结构, 而且过氧自由基被固定在聚合物表面, 常温下发生终止的可能性很小。Suzuki 虽然用 DPPH 显色的方法间接测定了 PE 膜表面自由基的存在, 但本文用同样条件对 PE 膜处理, 在 ESR 谱仪上未观测到自由基信号。王世臣等^[2]对聚丙烯膜进行等离子体辐照也未观测到过氧自由基信号。由此看来聚合物的化学结构和物理结构或许对过氧自由基的形成和稳定性有很大的影响, 对比将另文进行讨论。

2. 等离子体处理时间和保存温度对 PTFE 表面自由基的影响

过氧自由基的 ESR 谱强随等离子体处理时间延长而增强(见图2), 但处理时间足够长时(>10 min), 这种增强趋势明显减缓。短时间的等离子体辐照(<5 min), 可以认为自由基密度 ρ_0 与辐照时间成正比, 这不难理解。当处理时间足够长时, ρ_0 超过一定值, 两个过氧自由基间接接触并发生反应成为可能



这样在 PTFE 表面就生成了端接过氧化物(endoperoxides), 从而使 ρ_0 保持一定水平, ESR 谱强不再增强。Chien^[7]曾观测到溶液中同一分子链上的相邻过氧自由基可以发生这种反应。在固态聚合物表面发生的这种反应同溶液中的类似, 只是不限于同一分子链上。

两个过氧自由基的反应需要满足两个条件: ① 是相互接触碰撞; ② 是克服反应能

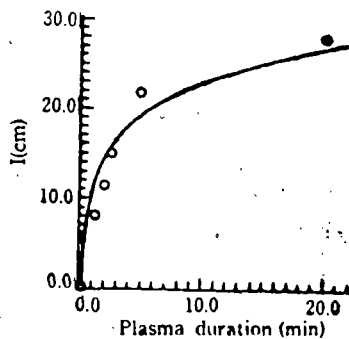


Fig 2. The effect of plasma duration on intensity of ESR spectra of plasma treated PTFE

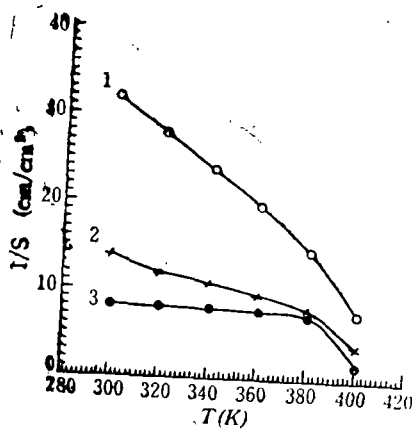


Fig 3. The varities of the density of peroxide radical on PTFE surface with temperature, initial value of 1/S at 300 K (1) 32 cm/cm² (2) 14 cm/cm² (3) 8.2 cm/cm²

当温度由 400 K 降回到 300 K 时 ESR 谱强又有回升, 说明 3、4 式的反应可逆向进行。升温后过氧自由基密度 ρ_0 的降低和降温后 ρ_0 的回复数据列于表 1, 发现 ρ_0 最大的样品, 降低最多(升温), 回复最小(降温)。

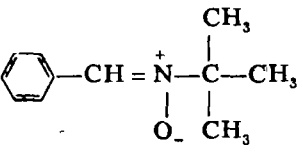
Tab 1. Change of density of peroxide free radical with temperature

Sample	1	2	3
$\rho_0(\text{cm}/\text{cm}^2)$	32	14	8.2
$\rho_1(\text{cm}/\text{cm}^2)$	9	5	3.5
$\rho_2(\text{cm}/\text{cm}^2)$	19.5	10	7.8
$(\rho_0 - \rho_1)/\rho_0(\%)$	72	64	57
$\frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_0}(\%)$	32.8	35.7	52.4

ρ_0 : Density of peroxide free radical at 300 K
 ρ_1 : Density of peroxide free radical at 400 K
 ρ_2 : Density of peroxide free radical as temperature decreasing from 400 K to 300 K
 $\frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0}$: The decreasing percent of peroxide free radical as temperature increasing from 300 K to 400 K
 $\frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_0}$: The resume percent of peroxide free radical as temperature decreasing from 400 K to 300 K
The density of peroxide free radical is defined as heigh of ESR spectrum/area of sample

3. 过氧自由基与自旋捕捉剂的反应

为了进一步研究表面过氧自由基的性质, 本文采用自旋捕捉的方法。捕捉剂 PBN 为结构式如下的亚硝基不饱和化合物。



叠。由于自由基之间的反应活化能很低, 室温足以使其反应, 因此相互碰撞是这个反应的控制步骤。自由基间的碰撞几率受自由基密度 ρ_0 和自由基所在链段的运动速率的影响。 ρ_0 的影响在前面已经讨论过, 下面将要讨论通过升高温度来加快链段运动, 而对过氧自由基间反应的影响。

图 3 是三个不同过氧自由基密度的样品在不同温度下的 ESR 谱强, 由图 3 可以发现温度升高 ESR 谱强减弱, 并且自由基密度越大, 这种减弱速率越快。这是由于温度升高时, PTFE 链段运动加快, 从而提高了自由基相互碰撞的频率。特别是当温度提高到 PTFE 的玻璃化转变温度(399 K)附近时, 自由基 ESR 谱强降低速率变得更快, 明显地出现了一个拐点。

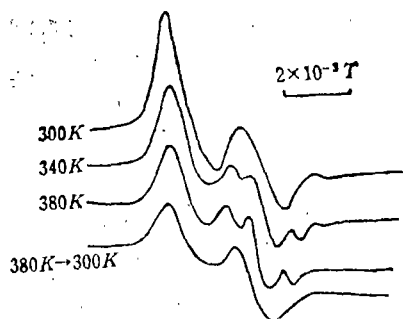


Fig 4. Change of spectra of peroxide free radical with temperature at PBN existing

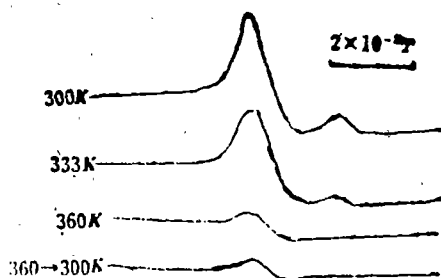


Fig 5. The change of ESR spectra of peroxide free radical with temperature at existing of MMA

该化合物很稳定, 能捕捉自由基生成稳定自由基。捕捉反应如下:

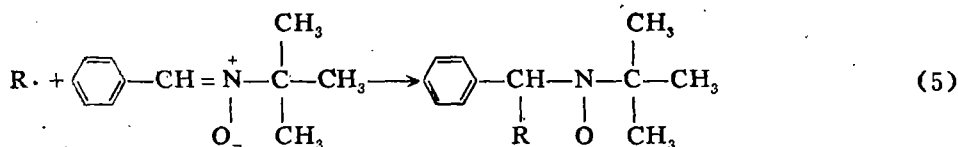


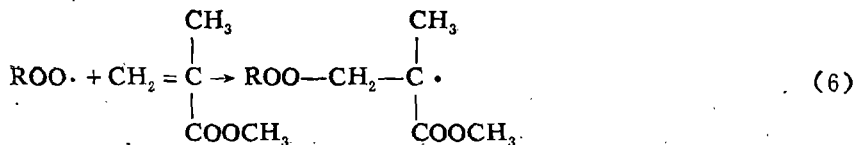
图4为等离子体辐照PTFE在1%PBN的苯溶液中的ESR谱。发现在过氧自由基谱峰的右侧出现了被捕捉自由基的谱峰。由于PBN的浓度足够大, 其同自由基的反应又很迅速, 因此过氧自由基和被捕捉自由基同时存在的现象, 说明过氧自由基并非完全存在于表层, 而是有一定深度, 内层的过氧自由基不能同PBN反应。

当温度升高时过氧自由基谱强减弱, 而捕捉自由基谱强增强, 由1线谱变为3线谱。这是因为温度升高时, 由于链段扩散, 使得一些较深层的自由基运动到表面, 进而同捕捉剂反应生成被捕捉自由基。至于被捕捉自由基谱线数目随温度的变化, 可能是自由基被固定在膜表面的原因。PBN捕捉自由基的ESR谱一般为六线谱带^[8]。由于被捕捉自由基被固定在表面, 限制了捕捉剂中一些基团的运动, 特别是 α -氢的运动, 普遍认为 α -氢是ESR谱发生分裂的原因, 这一点同PMMA自由基在体系固化后由13线谱变为9线谱很相似^[9]。温度升高加速了链段运动, 使 α -氢的运动有了可能, 造成了捕捉自由基信号的分裂。

与前述不同, 当温度下降(360 K $\rightarrow$ 300 K)时未能看到过氧自由基谱强的回复, 说明过氧自由基一旦被捕捉不能重新形成。

4. 烯类单体存在时过氧自由基的 ESR 谱

图5是MMA存在时过氧自由基的ESR谱。由图中发现加入MMA后过氧自由基谱强明显下降, 这是由于过氧自由基与MMA发生了加成反应:



XPS分析验证了表面确有PMMA接枝层存在。

温度进一步提高时, PTFE上的过氧自由基谱强继续下降, 温度达到360 K时过氧自由基完

全消失。这些现象同捕捉存在时相似,原因也同样。遗憾的是链增长的PMMA自由基的ESR谱未观测到,可能是它的寿命太短的缘故。

结 论

(1) 经氩等离子体辐照的PTFE,在一定深度的表层内能生成过氧自由基。(2) 表面过氧自由基很稳定,但在密度较大或温度较高时能互相反应生成端接过氧化物。(3) 过氧自由基能与自由基捕捉剂或烯类单体反应。

参 考 文 献

- [1] M. Shen, Ed., *Plasmachemistry of Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1979.
- [2] S. Wang et al., *J. Chin. Polymer Sci.*, 6(2), 129(1988).
- [3] M. Suzuki, A. Kiskida, H. Iwada and Y. Ikada, *Macromolecules*, 19, 1804(1986).
- [4] 马於光等, 高等学校化学学报, 11, 1367(1990).
- [5] Per-olofkinell et al. Ed., *ESR Applications to Polymer Research*, New York, 1972.
- [6] M. T. Zhuo, R. Y. Zhan, S. C. Wang and J. Chen, *Proceeding of 2nd Japan-China Symposium on Plasma Chemistry*, Tokyo, 1990, July 24—25, 229.
- [7] J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 10, 915(1972).
- [8] 张建中, 赵保路, 化学通报, 1, 27(1988).
- [9] 田元等, 科学通报, 14, 1472(1987).

(稿件收到日期: 1989年9月12日)

ESR SPECTRA STUDIES ON POLYTETRAFLUORO-ETHYLENE FILMS IRRADIATED BY RADIO FREQUENCY PLASMAS

Ma Yuguang, Yang Meiling, Shen Jiacong and Lin Dehou
(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

ABSTRACT The PTFE films irradiated by Ar plasma were studied by using the method of ESR spectrometer. The peroxide free radicals were found on the surface of PTFE after plasma irradiation, which existed in the layer of some thickness of the surface. These free radicals were quite stable at room temperature. But when density of peroxide free radicals on the PTFE surface was big enough, terminational reaction between the peroxide free radicals could happen and endoperoxides were formed on the PTFE surface. Also the density of peroxide free radical decreased with increasing temperature and underwent a sudden change with temperature reaching 399 K—the glass transition temperature of PTFE. The peroxide free radicals can be caught by free radical catcher PBN to form a stable free radical, also can react with MMA to form grafting layer.

KEYWORDS Plasma, PTFE, Peroxid free radical, ESR