

低温等离子体改性聚乙烯表面的 自由基过程

马於光 杨梅林 沈家骥 郑莹光

(吉林大学, 长春)

摘要 以电子自旋共振波谱仪(ESR)为主要手段,研究了聚乙烯等五种聚合物等离子体改性过程中表面自由基的生成及转化。等离子体辐照的聚合物首先在表面生成烷基自由基,当与空气接触时,烷基自由基转化成过氧化自由基,在聚合物表面引入极性基团是通过过氧化自由基的反应完成的。

关键词 低温等离子体, 聚合物, 聚乙烯, 表面改性, 自由基过程

在改善聚合物材料表面亲水性、粘结性及生物相容性的诸多方法中,等离子体表面处理被认为是合适、有效的方法^[1,2]。聚合物经等离子体辐照,在表面引入了大量含氧极性基团^[3]。虽然普遍认为其过程为自由基机理^[4],但极性基团如何引入迄今仍未完全明瞭。主要有两种观点^[5,6],其一是激发态气体分子同聚合物直接反应,其二是聚合物表面被等离子体活化产生自由基,当与空气中的氧气、水分接触时,进一步反应生成极性基团。虽然已有用电子自旋共振(ESR)方法研究这一过程的文献报道^[7,8],但由于得到的都是单线谱,不能给出足够的信息,最近 Kuzuya^[9]在真空状态下测定了等离子体辐照的聚甲基丙烯酸(PMAA)及其甲基酯(PMMA)的 ESR 谱。跟踪等离子体辐照对聚合物表面的影响,对于研究等离子体辐照聚合物的表面自由基过程是必要的。

在本研究中,对几种聚合物(聚乙烯 PE、聚氯乙烯 PVC、聚四氟乙烯 PTFE、PMMA,聚苯乙烯 Pst)进行等离子体辐照,测定了它们在真空和空气中的 ESR 谱,目的在于弄清表面自由基过程。

实 验

PE、PVC、PMMA 和 Pst 都是颗粒状物质(粒度100—200目),PTFE 是厚 0.5 mm 的膜,为便于处理和测试,剪成 0.5 mm × 1 mm × 4 mm 的条状物。所有样品辐照前都经乙醇清洗后,真空干燥备用。

等离子体辐照过程如下:聚合物样品被预先放置于特殊设计的反应管内,管内径 30 mm,长 100 mm,管的一端连有毛细管(3 mm 内径),用作 ESR 测试,另一端接真空系统。充入不同气体(空气、Ar、N₂ 或 O₂)后,抽空到 0.13—66 Pa 密封。然后将反应管置于联有射频发生器(JP 300 型、频率 13.56 MHz)的电极间进行激发,激发功率 20—200 W,激发时不断手动转动样品管使样品处理均匀。

ESR 测试在 ED 200 D ESR 波谱仪上进行,采用 TM 110 谐振腔,调制频率 100 kHz,微波功率 0.4 mW。

国家自然科学基金资助课题

结果与讨论

1. 等离子体辐照聚合物在真空中的 ESR 谱及解析

图 1 是几种聚合物样品经等离子体辐照后于室温下测得的 ESR 谱。具有相对简单的链段结构的 PE 和 PTFE 的 ESR 谱出现了明显的超精细分裂。在此只讨论等离子体辐照 PE 的 ESR 谱, 其它(PTFE)谱由于比较复杂或无超精细分裂, 暂不讨论。

观察 PE 的 ESR 谱, 发现其为 5 线谱, 强度比为 1:4:6:4:1。关于谱图解析有几种理论可以参考, 例如构象理论^[10], α 、 β 质子相互作用理论^[11]。其中 α 、 β 质子相互作用理论比较直观, 并且能很好地解释上述谱图。

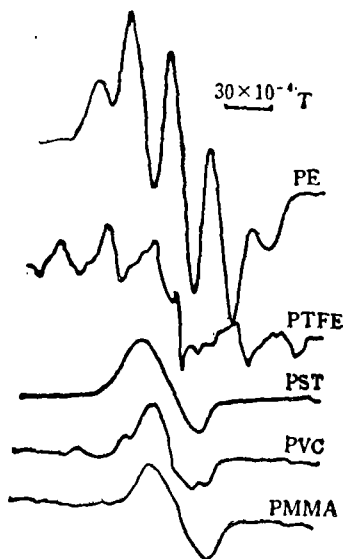


Fig 1. ESR spectra in vacuum for various polymers irradiated by plasma

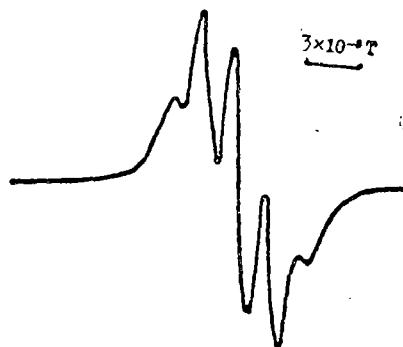


Fig 2. ESR spectra simulated by α and β proton model

考察断裂碳碳键产生的自由基 $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$, 它有两个等性 α 质子氢和两个等性 β 质子氢, 其中 α 氢将谱线分裂成强度比为 1:2:1 的三条线, 两个 β 氢又将三条线的每一条分裂成强度比为 1:2:1 的三条谱线, 如果 α 、 β 氢的分裂常数相差不大, 谱峰的叠加将出现相对强度为 1:4:6:4:1 的五线谱。图 2 是按如上模型模拟的 ESR 谱, 它与实验谱图 1 吻合得很好, 并由此可计算出 α 和 β 氢的分裂常数分别为 $15 \times 10^{-4}\text{T}$ 和 $13 \times 10^{-4}\text{T}$ 。而由 $\sim\text{CHCH}_2\cdot$ 这种自由基结构出发的模拟, 理论上很难同实验结果相符。因此可基本断定等离子体辐照的 PE 主要引起碳碳键的断裂。从能量角度的考虑也支持这一结论。碳碳键能 3.4 eV, 碳氢键能 4.4 eV^[12], 断裂碳碳键是优先的。

PVC、Pst 或 PMMA 等离子体辐照后的 ESR 谱都是较宽的单峰。这是由于这几种聚合物结构复杂, 辐照后产生了微环境不同的自由基, 由于 ESR 谱的超精细分裂不同, 几种自由基谱图叠加到一起就变成了观察到的单峰。不论是 PE 还是其它几种聚合物, 被辐照后在室温下密封放置一周时间, 其谱强和谱形基本没有变化, 说明生成的自由基是稳定的。升高温度, ESR 谱强稍有下降, 以 PE 为例(图 3), 温度由 300 K 升到 360 K, 谱强变化很小, 这种情况与下面将要讨论的过氧化自由基完全不同。

2. 等离子体辐照操作条件对生成自由基的影响

等离子体改性聚合物表面, 主要是通过辉光放电时产生的处于激发态的粒子, 离子、电子和紫外线同聚合物表面相互作用来完成。这种相互作用的强度受等离子体操作条件的影响。所谓操作

条件指射频电源的输出功率、气体压力、激发气体种类、辐照时间等。以 PE 为例观察了以上因素的影响(图 4), 发现谱线形状不受操作条件影响, 气体种类也几乎对处理效果没有影响(指 ESR 谱线强度和形状), 但谱线强度随其它各参数的变化较大。

激发功率增加, 辉光变强, 谱线强度几乎线性增加, 处理时间延长谱强也相应增强。谱强随压力的变化不是简单的直线关系, 大约在 13.3 Pa 达到极值。自由基的产生应与同聚合物表面反应的处于激发态的粒子数目及其能量有关。在固定输入功率时, 低真空时气体浓度较高, 每个等离子体粒子的能量相对要低一些, 高真空时情况正相反, 单个粒子的能量虽然可以足够高, 但具有这种能量的粒子数较少, 所以这两种情况都不能使样品表面产生足够的自由基, 结果只有在某个适当的真空度范围内, 有足够多的粒子具有足够的能量使表面产生最多的自由基, 自由基的 ESR 谱强达到最大。

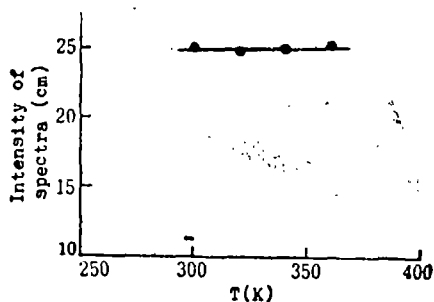


Fig 3. The intensity of ESR spectra for the free radical on the PE surface at different temperature in vacume

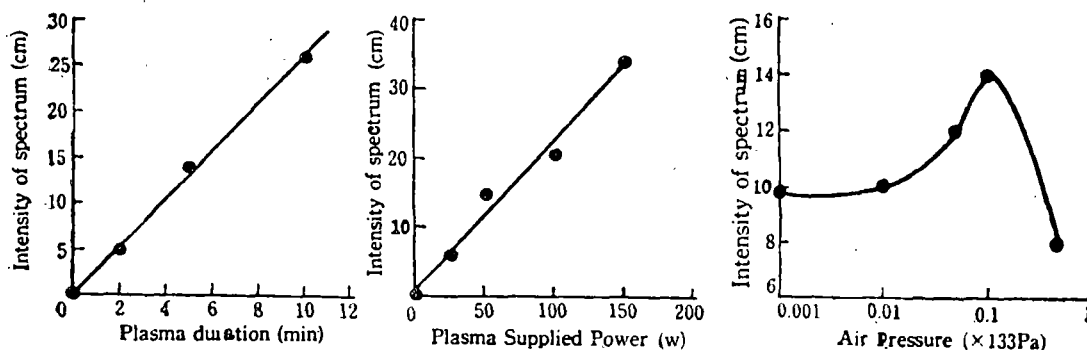
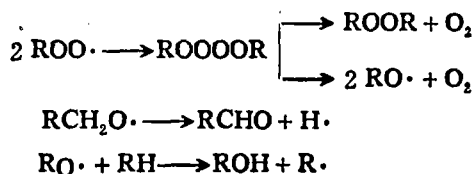


Fig 4. The effect of plasma operational conditions on the radical formation in plasma-irradiated PE.

3. 等离子体表面改性过程的本质

由以上的结果可知, 等离子体辐照聚合物表面产生的是烷基自由基, 那么含氧极性基团从何而来?若向将等离子体处理后的样品管中通入空气, 发现在通气的时候, ESR 谱完全变成了一个很强的不对称单线谱(图 5), 不同样品的谱形稍有不同。由谱形和 g 因子(2.032)可断定其属于过氧自由基^[13], 显然这是烷基自由基与氧气反应生成的。过氧自由基单线谱的瞬时生成和烷基自由基多线谱的同时消逝, 给出了自由基只在表面产生或者说等离子体作用只限于表面的证据。因为如果烷基自由基分布在足够深的内层, 则由于氧从聚合物表面扩散到内层与烷基自由基接触并反应需要一定时间, 烷基自由基的 ESR 谱不应立即消失。

过氧自由基不再象烷基自由基那样稳定, 其谱强随时间延长不断衰减, 不同样品衰减的速度不同。PTFE 上的过氧自由基谱在室温下几乎不衰减, PE 上的衰减最快(图 6)。过氧自由基的消亡可通过以下几种方式:



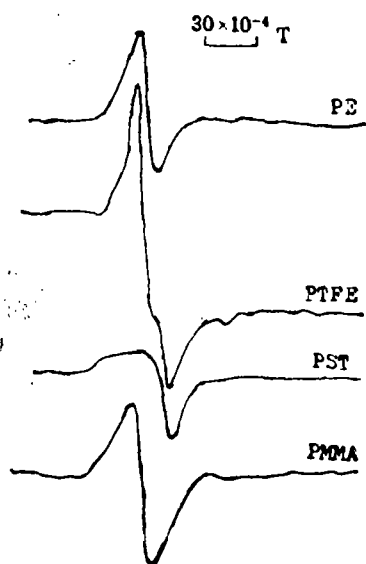


Fig 5. The ESR spectra of various polymer in air after plasma irradiation

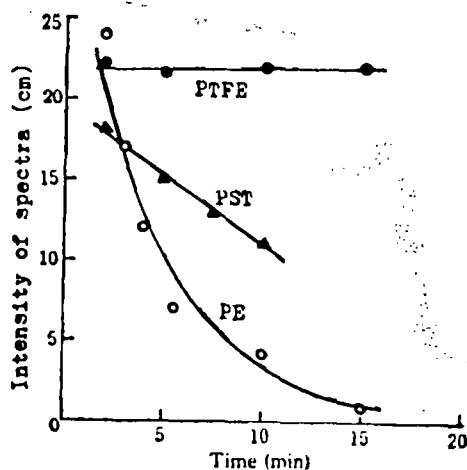


Fig 6. Change of the intensity of ESR spectrum of peroxide freeradical with time in room temperature

通过以上反应会在聚合物表面产生 $C=O$ 、 $C-OH$ 等基团。在等离子体改性的许多工作中^[13], 通过 IR 光谱和 ESCA 分析确已证实了上述基团的存在。因此过氧基团的引入及其反应是表面引入含氧极性基团的关键过程。这一过程不仅与聚合物结构有关, 还与聚合物的分子运动有关, 上述几种聚合物的玻璃化转变温度 T_g 顺序是 $PTFE(400\text{ k}) > Pst(378\text{ k}) > PMMA(373\text{ k}) > PVC(354\text{ k}) > PE(148\text{ k})$ ^[16], 过氧自由基衰减的速度恰好与这一顺序相反, 常温条件下稳定存在于 PTFE 表面上的过氧自由基, 在升高温度特别是当温度超过 T_g 时, 其谱强明显衰减 (见图 7)。可能的原因是低 T_g 的聚合物分子链段运动速度快, 有利于过氧自由基间的接触反应。

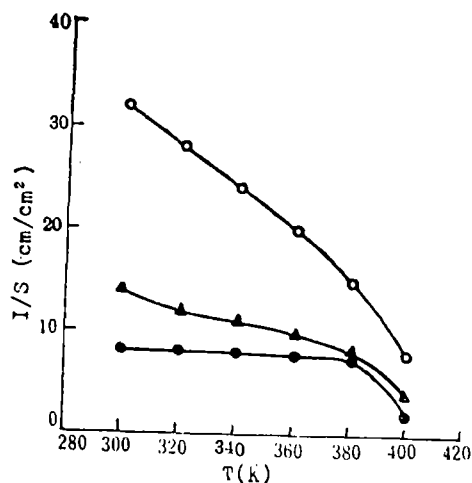


Fig 7. The varieties of the density of peroxide radical on PTFE surface with temperature, initial value of I/S at 300 K ($\circ$): 32 cm/cm^2 ($\blacktriangle$): 14 cm/cm^2 ($\bullet$): 8.2 cm/cm^2

文中提及等离子体种类对表面自由基的生成几乎没有影响, 但是等离子体改性工作的研究却发现不同气体的改性效果 (如润湿性、粘结性) 不同, 这是不同气体对聚合物表面的刻蚀程度不同。使得表面粗糙度不同造成的。Morra^[18]最近的工作证实了接触角测量时表面粗糙度的影响。

以上只是根据 ESR 测试的结果, 对等离子体激聚合物表面自由基生成过程的初步讨论。详细的机制尚需对聚合物的表面组成和形貌进行深入的分析才能给出, 此外不同的等离子体电源 (微波、电晕) 对聚合物表面的改性或许有不同的机制。这些都有待进一步研究。

参 考 文 献

- 1 Wu S. Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, New York: 1982
- 2 Johnson R E, Dettre R H; Adijevic E. Surface and Colloid Science, Wiley-Interscience, New York: 1969, 1: 2
- 3 Clark, D T, Dilks A. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, 15 (11): 2321
- 4 Yasuda H, Wang C R. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1985, 23 (1): 87
- 5 Yasuda H, Marsh H C, Brandt S, Reilley, C N, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, 15(3): 199
- 6 Mascia L, Carr G E, Kember P. Plast Rubber Process Appl., 1986, 9 (2): 133
- 7 Wertheimer M R, Schreiber H P. J. Appl. Polym. Sci, 1981, 26 (10): 2037
- 8 Simionescu C I et al. Makromol. Chem., Suppl., 1984, 8 (1): 17
- 9 Kuzuya M, Koide A, Noguchi A. Chem. Lett., 1989, 12(8): 555
- 10 Sohma J, Komaysu T, Kashiwabara H. J. Polym. Sci., Part B, 1965, 3(2): 287
- 11 Sasaki Y, Iwasaki. M. J. Polym. Sci., Part A, 1969, 7(12): 1749
- 12 Engel V A. Ionized Gases, Oxford University Press, Oxford: 1955
- 13 Per-Olofkinell, et al.. ESR Application to Polymer Research, New York: 1973
- 14 Fish A, Swern D. Org. Peroxides, Wiley: 1970 1: 1
- 15 Brandrup J; Immergut E H. Polymer Handbook, Wiley, New York: 1975
- 16 Morra M, Occhiello E, Sarbassi F. Langmuir, 1989, 12 (5): 872

(稿件收到日期: 1991 年 3 月 26 日)

THE FREE RADICAL PROCESS FOR THE POLYMER SURFACE TREATED BY RADIO FREQUENCY PLASMA

Ma Yuguang Yang Meiling Shen Jiacong Zheng Yingguang
(Jilin University, Changchun)

ABSTRACT In this article, the formation and translation of the free radicals on the polymer surface treated by plasmas were studied and observed by ESR measurement. The results show that C-C bond split was main reaction in the process of the polymer irradiated by plasma, by which a stable alkyl free radical was formed. When alkyl free radical contacted with air, they translate into peroxide radical instantaneously. The peroxide radical was not as stable as radical in vacuum, they can react each other to form some polar-groups on polymer surface. The interaction between the peroxide free radical and polymer chain was correlative not only to the structure of polymer but also to the molecular motion of the polymer chain. The nature of plasma treating polymer surface was that the peroxide radicals were led onto polymer surface.

KEYWORDS Low temperature plasma, Polymer, polyethylene, Surface treated, Free radical proceed