

CPP 薄膜表面的氟等离子体聚合及其亲水性研究

褚国红¹, 殷晓梅², 李辉¹, 张立彬¹, 张书香¹

(1. 济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022; 2. 山东省建筑科学研究院, 山东 济南 250031)

[摘要] 通过等离子体引发聚合的方法,使三氟氯乙烯(CTFE)在CPP(流延聚丙烯)薄膜表面发生聚合反应。分别对未处理的CPP薄膜和经等离子体聚合处理的CPP薄膜进行质量分析、扫描电镜和能谱表征,证实在CPP薄膜表面生成了含氟聚合物。在一定范围内考察了聚合时间、板极电压和压力对三氟氯乙烯沉积速率的影响,由于等离子体刻蚀作用与聚合反应同时存在,沉积速率与3种过程因素均未呈现线性关系。氟聚合物层使薄膜表面极性减弱,导致表面能中性分量所占的比例减少,色散分量的比例增加,表面能降低,水和乙二醇在薄膜表面的接触角增大, CPP薄膜的表面亲水性减弱。

[关键词] 等离子体聚合;三氟氯乙烯;CPP;沉积速率;亲水性

[中图分类号] TQ316.6

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0027-03

Study on the Plasma Polymerization of CTFE and the Hydrophilicity of CPP Film

CHU Guo-hong¹, YIN Xiao-mei², LI Hui¹, ZHANG Li-bin¹, Zhang Shu-xiang¹

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. Shandong Provincial Academy of Building Research, Jinan 250031, China)

[Abstract] The polymerization of chlorotrifluor ethylene (CTFE) on the CPP film by plasma induced polymerization was studied. The untreated CPP film and the deposited CPP film were characterised by SEM, EDS and weight analytical method. It was confirmed that some fluoropolymer deposited onto the CPP film. The effect of reaction time, power, and pressure on the deposited rate was researched in a certain range. The deposition rate during the three factors showed no linear relationship because of the interaction of plasma etching and polymerization. The fluoropolymer induced the decrease of the film surface energy and the contact angle against water and glycol. The dispersion part of the surface energy increased. It was shown that the hydrophilicity of the CPP film was weakened.

[Key words] Plasma polymerization; CTFE; CPP; Deposited rate; Hydrophilicity

0 引言

近年来^[1-4],用等离子体聚合法制备高分子薄膜引起广泛关注。所谓等离子体聚合是指,在有机单体气体中或者有机单体与其它气体的混合气体中进行辉光放电,使单体激发,在置于放电区的基材上生成聚合膜的方法。利用氟碳化合物在CPP聚合物薄膜表面进行等离子体聚合,可赋予薄膜表面相当低的表面能,表面呈惰性,能够提高薄膜的憎水性,改善薄膜的热稳定性、化学稳定性等性能,同时又不改变材料的本体特点。本文研究了三氟氯乙烯单体在CPP薄膜表面的等离子体聚合。

1 试验部分

1.1 薄膜预处理

将CPP膜切割成56.0mm×25.0mm的试样,置于索氏抽提

器中以丙酮为溶剂进行提纯处理,再自然风干、称重 $M_0(g)$ 。

1.2 三氟氯乙烯的等离子体聚合

将预处理后的薄膜放入等离子体聚合多功能实验台中,调节灯丝电压为6V,冷却水流量为450ml/min,先抽真空至1.5Pa以下排除空气,再打开进气阀通入三氟氯乙烯气体,并选择在一定的压力、板极电压和聚合时间条件下进行等离子体聚合,然后称薄膜质量,记为 $M_1(g)$ 。单位面积沉积量 $L(g/mm^2)$ 和沉积速率 $v(g\cdot mm^{-2}\cdot min^{-1})$ 可分别按下式计算:

$$L = (M_1 - M_0) / S$$

$$v = L / t$$

其中, S 为薄膜面积, t 为聚合时间。

1.3 薄膜表面分析

1.3.1 扫描电镜及能谱分析

采用日立S-20500型扫描电镜-能谱仪,分别对空白薄膜样品和等离子体聚合后的薄膜样品进行表面形貌观察和元素组成分析。

1.3.2 接触角的测定

采用润湿角测量仪(JJC-1,长春第五光学仪器厂)测定二次蒸馏水和乙二醇在CPP薄膜表面的接触角。每一试样在不同位置分别用2种参考液各测量8次,并取平均值。将测得的接

[收稿日期] 2007-07-16

[基金项目] 高等学校骨干教师资助计划项目(GG-430-10427-1017)

[作者简介] 褚国红(1978-),女,辽宁铁岭人,实验师,硕士,主要从事高分子材料表面改性方面的研究。

触角 θ 值代入 Kaelble 公式计算 CPP 膜的表面能及其极性分量 and 色散分量。

2 结果与讨论

2.1 等离子体聚合前后薄膜的质量分析

表 1 为聚合前后 CPP 薄膜的质量,由表中可以明显看出 $M_1 > M_0$,这表明等离子体聚合后 CPP 薄膜表面产生了新的物质。

表 1 CPP 薄膜质量变化

Table 1 Weight of the CPP film

序号	等离子体参数			M_0/g	M_1/g
	压力/Pa	板极电压/V	聚合时间/min		
002	15	300	30	0.03043	0.03067
074	17	500	5	0.03077	0.03085
098	25	700	20	0.03709	0.03721

2.2 聚合条件对 CTFE 沉积速率的影响

2.2.1 聚合时间对沉积速率的影响

图 1 为在选取一定的板极电压和压力条件下,聚合时间对 CTFE 在 CPP 薄膜上的沉积速率的影响。随着聚合时间的延长,单体的沉积速率先增加后降低并趋于不变。对此可解释为:在不同区域,薄膜质量的生长是等离子体消融、等离子体化学气相沉积、薄膜表面自由基聚合增长三重作用的结果。在快速增长区,等离子体刻蚀和气相沉积相持,而薄膜表面自由基聚合增长作用占主导地位,相应沉积速率增加;随着聚合时间增长,进入减缓增长区,此时薄膜表面由于形成了致密的膜层,薄膜表面自由基大大减少,虽然等离子体对有致密膜层的薄膜的刻蚀作用也有所减弱,但还是可以导致沉积速率降低;随着聚合时间的继续延长,在薄膜表面沉积了一层粉状沉积物,就此进入一般沉积区,沉积速率趋于恒定。

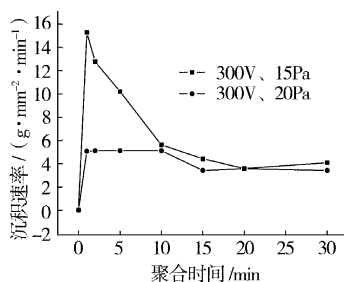


图 1 聚合时间对沉积速率的影响

Figure 1 Effect of treating time on the deposited rate

2.2.2 板极电压对沉积速率的影响

图 2 为在选择一定的压力和聚合时间条件下,板极电压对沉积速率的影响。沉积速率随着板极电压的逐渐升高,总体呈现出先增大再降低的变化规律,其中有一最大值。对此可解释为:压力不变的情况下,体系单体浓度恒定,随着板极电压的增加,气体的电离增强,等离子体的密度会增加,同时也使等离子体具有的能量增加,能量的增加也更容易翻越聚合的能垒,导致活性中心增多,使聚合反应变得更加容易进行,沉积速率不断提高;另一方面,由于等离子体聚合过程中消融与聚合竞争,较高的板极电压加剧了聚合膜的消融作用,导致沉积速率下降。

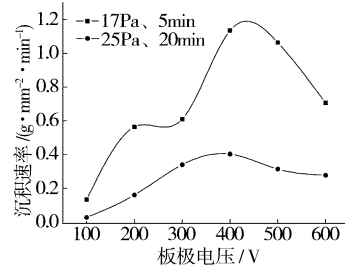


图 2 板极电压对沉积速率的影响

Figure 2 Effect of power on the deposited rate

2.2.3 压力对沉积速率的影响

图 3 为在一定的板极电压和聚合时间条件下,压力对沉积速率的影响。沉积速率开始随着单体压力的升高而反复呈先增加后降低的变化趋势,并在单体压力为 17Pa 时,达到最大值。根据 Yasuda H 提出的理论,当单体压力较小时,聚合过程处于单体缺乏区,气体分子浓度增加使电离出来的活性离子数目增加,从而提高了沉积速率;而压力继续增大时,随着气体分子浓度的增大,降低了电子和气体分子的平均运动自由程,降低了电子的能量,导致气体分子的离解率降低,使沉积速率下降。当单体压力较大时,聚合过程处于过渡区,聚合速率受到反应体系内单体浓度和粒子能量的双重制约,当板极电压固定,即体系的能量固定,粒子平均能量较高,但碰撞几率小,沉积速率低;当单体压力变得很大时,聚合过程进入能量缺乏区,沉积速率与单体流速无关,沉积速率基本不变。

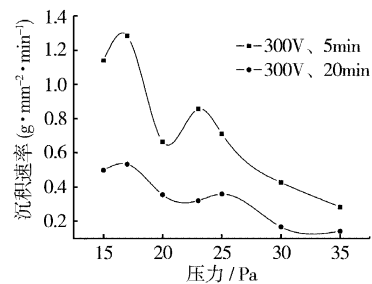


图 3 压力对单位面积沉积量的影响

Figure 3 Effect of pressure on the deposited rate

2.3 CPP 薄膜表面的扫描电镜及能谱分析

2.3.1 空白 CPP 薄膜

图 4 为空白 CPP 薄膜的扫描电镜及能谱图,空白 CPP 薄膜的表面比较平整,能谱图中只有碳峰出现,这表明其结构为碳氢组成。

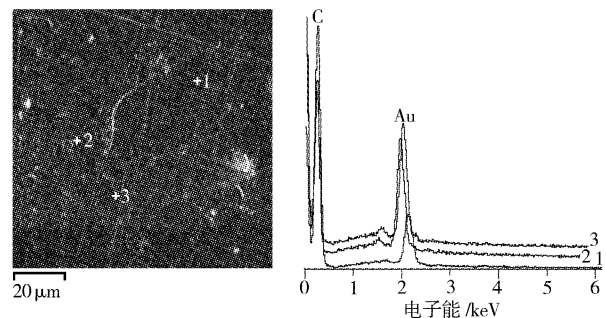


图 4 未处理 CPP 薄膜的扫描电镜照片及能谱图

Figure 4 SEM photographs and energy spectra of the untreated CPP film

2.3.2 等离子体聚合后的 CPP 薄膜表面分析

把 CPP 膜置于聚合装置中,在 400V 和 25Pa 条件下等离子体聚合 20min 后,薄膜单位面积沉积量为 $8.57 \times 10^{-3} \text{g/mm}^2$,对其表面进行扫描电镜观察及能谱分析。

图 5 和表 2 为聚合后薄膜的 SEM 照片及能谱分析结果。等离子体聚合后, CPP 薄膜表面变得粗糙,能谱图中出现了氟峰或氯峰,说明 CTFE 在 CPP 薄膜表面发生了等离子体聚合反应,其产物中含有氟和氯元素。薄膜表面有氧的存在并且含量较大,其来源可能有:1) 反应体系中还存有未排尽的空气参与了聚合反应;2) 当聚合过程结束后,薄膜表面活性基与大气相接触也大有可能使薄膜表面氧元素含量增加;3) 薄膜在空气中长时间放置与空气中的氧发生复杂反应。

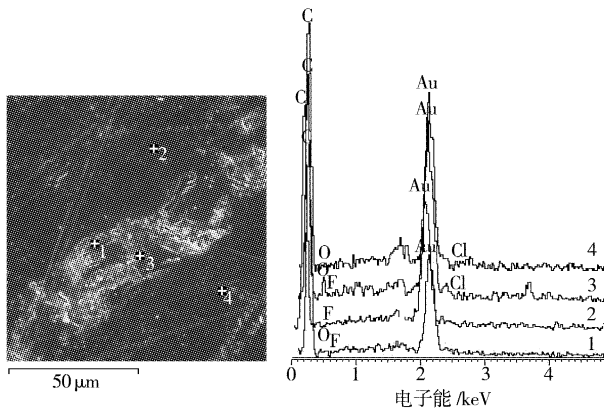


图 5 聚合后 CPP 薄膜的扫描电镜照片及能谱图

Figure 5 SEM photographs and energy spectra of the deposited CPP film

表 2 聚合后 CPP 薄膜表面 C、F、Cl、O 的含量

Table 2 Deposited content of carbon, fluorine, chlorine and oxygen on the surface of the CPP film

元素	各元素的原子数分数/%			
	1	2	3	4
C	91.67	98.13	85.05	95.87
F	1.16	0.14	2.00	0.00
Cl	0.00	0.00	0.07	0.08
O	7.18	1.73	11.09	4.05

2.4 等离子体聚合前后 CPP 膜接触角和表面能研究

以二次蒸馏水和乙二醇为参考液体,测定等离子体聚合前后薄膜的接触角,并用 Kaelble 公式计算出薄膜的总表面能及其分量。表 3 为等离子体聚合前后薄膜的表面接触角及表面能。

可以看出:等离子体聚合后,水在薄膜表面的接触角变小,而乙二醇的接触角增大;薄膜总表面能明显降低,其中色散分量的比例增加,而极性分量的比例降低。也就是说,表面能的降低是由于其中的极性分量的降低而引起的。CTFE 在 CPP 薄膜表面聚合后,薄膜表面发生了复杂的变化,其表面沉积了三氟氯乙烯聚合物,极性较低的 CF_x 基团浮于 CPP 薄膜表面,从而使 CPP 薄膜表面的极性降低,表面能随之降低。

表 3 等离子体聚合对 CPP 薄膜表面接触角及表面能的影响

Table 3 Effect of plasma polymerization on contact angle and surface energy of the films

薄膜	接触角/(°)		色散分量/ ($\times 10^{-3} \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)	极性分量/ ($\times 10^{-3} \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)	表面能/ ($\times 10^{-3} \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)
	二次蒸馏水	乙二醇			
未处理	92.5	68.8	3.4	21.1	24.5
聚合后	96.3	79.9	5.2	11.7	16.9

3 结论

1) 在等离子体条件下,三氟氯乙烯可以在 CPP 薄膜表面发生聚合反应。

2) 研究了板极电压和单体压力对沉积速率的影响,结果表明沉积速率随电压升高先增大后减小;压力的影响较为复杂,沉积速率随压力的升高先增后减,然后有所回升再次降低,总体呈降低趋势。

3) 用扫描电镜-能谱仪对薄膜表面形貌进行观察,并对其元素组成进行了分析,结果表明薄膜表面生成了含氟、氯、氧元素的聚合物。

4) 三氟氯乙烯单体在 CPP 薄膜表面发生等离子体聚合后,薄膜的表面能降低,亲水性减弱。

[参 考 文 献]

(上接第 26 页)

[4] Nobel, Fred I Ostrow. Bath and process for electroplating tin, lead and tin/lead alloys [P]. USA: 4701244, 1987-10-20.
[5] 杨柳,刘光明,钱余海,等. 镀锌钢板铈盐钝化的电化学性能研究 [J]. 表面技术, 2006, 35(6):11-14
[6] 于元春,李宁,胡会利,等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展 [J]. 表面技术, 2005, 34(5):6-9
[7] Bernardo Ballesteros Katemann, Carlota Gonzalez Inchauspe, Pablo A Castro, et al. Precursor sites for localized corrosion on lacquered tinplates visualized by means of alternating current scanning electrochemical microscopy [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 1115-1121

[1] 陈杰. 低温等离子体化学及其应用[M]. 北京:科学出版社, 2001. 51-53
[2] 赵化侨. 等离子体化学与工艺[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,1993. 254-256
[3] 马胜利,徐可为. 等离子体化学气相沉积(PCVD)硬质膜成膜理论 [J]. 兵器材料科学与工程,2000,23(2): 39-44
[4] 胡建芳. 低温等离子体对低密度聚乙烯材料的表面改性[J]. 材料科学进展,1990,4(2):183-187
[8] Bastidas J M, Cabanes J M, Catala R. Evaluation of prolonged exposure of lacquered tinplate cans to a citrate buffer solution using electrochemical techniques [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 30: 9-14
[9] Alvarez P E, Gervasi C A. Characterization of passive films on tin through transient electrochemical techniques [J]. Corrosion Science, 2004, 46: 91-107
[10] Virtanen S, Buchler M. Electrochemical behavior of surface films formed on Fe in chromate solutions [J]. Corrosion Science, 2003, 45: 1405-1419