

# 交流和直流脉冲等离子体改性聚四氟乙烯对比研究

周武庆<sup>1</sup>, 孙奉姿<sup>2</sup>, 何翔<sup>2</sup>

(1. 中南民族大学经济学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中南民族大学等离子体研究所, 湖北 武汉 430074)

**[摘要]** 利用自行研制的直流脉冲电源和交流脉冲电源产生等离子体, 分别对聚四氟乙烯进行了表面改性研究。在放电电压、占空比、工作气压、工作气氛、处理时间相同的情况下, 探讨了直流脉冲和交流脉冲等离子体对样品改性效果的不同影响; 通过接触角测量、扫描电镜(SEM)等手段对未处理的、直流脉冲和交流脉冲作用后的亲水性、表面形貌进行了检测和分析。结果表明: 交流脉冲等离子体对 PTFE 的改性效果优于直流脉冲等离子体。

**[关键词]** 直流脉冲等离子体; 交流脉冲等离子体; 聚四氟乙烯; 表面改性; 亲水性

**[中图分类号]** TQ328.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)05-0030-03

## Comparative Study on PTFE Surface Modification with AC and DC Pulse Plasma

ZHOU Wu-qing<sup>1</sup>, SUN Feng-lou<sup>2</sup>, HE Xiang<sup>2</sup>

(1. Economy Department, SCUFN, Wuhan 430074, China;

2. Plasma Research Institute, SCUFN, Wuhan 430074, China)

**[Abstract]** PTFE surface modification employing 100kHz AC and DC pulse plasma generators were researched. In the same condition of discharge voltage, duty ratio, pressure, gas, worked time, the effects of AC pulse plasma and the DC pulse plasma on modification of sample were investigated. The hydrophilicity and surface morphology were discussed using the contact angle and SEM analysis. Measurement results show that the PTFE surface modification effect by AC pulse plasma is better than that by DC pulse plasma.

**[Key words]** AC pulse plasma; DC pulse plasma; PTFE; Surface modification; Hydrophilicity

## 0 引言

聚四氟乙烯(PTFE)是综合性能非常优良的塑料, 有极好的耐热、耐寒和耐化学腐蚀性、优良的介电性能, 但其湿润性差, 粘接性弱, 限制了它的广泛使用。人们为了改善它的粘接性能, 使用了化学处理法、高温熔融法、辐射接枝法、气体热氧化法等表面处理技术<sup>[1]</sup>对其进行改性研究。低温等离子体技术以其环保节能的特点, 对聚四氟乙烯表面改性研究也得到很好的效果<sup>[2-4]</sup>。

低温等离子体是指低气压放电产生的电离气体。在电场作用下, 气体中的自由电子从电场中获得能量, 成为高能电子, 这些高能电子与气体中的原子、分子碰撞, 如果电子的能量大于分子或原子的激发能, 就能产生激发分子、原子、自由基、离子以及具有不同能量的射线。低温等离子体中活性粒子具有的能量一般接近或超过 C—C 或其他含 C 键的键能, 因而能与导入系统的气体或固体表面发生化学或物理的相互作用。如果采用反应型的氧等离子体, 可能与高分子表面发生化学反应而引入大量的含氧基团, 使其表面分子链上产生极性, 表面张力明显提

高, 改变其表面活性。即使是采用非反应型的氩等离子体, 也能通过表面的交联和刻蚀作用引起的表面物理变化而明显地改善聚合物表面的接触角和表面能。

等离子体对含氟聚合物处理一般是将含氟材料放在辉光放电管或等离子体发生器中, 先将系统抽真空, 然后通入微量惰性气体并调节真空至工作压力。当启辉放电产生等离子体时, 活化的惰性气体与聚合物表面作用, 则在表面生成可胶接的表皮层。改性结果使聚合物对水的接触角下降, 粘接性能大大提高。通常人们使用射频等离子体、大气压下辉光放电、远程等离子体改性含氟聚合物<sup>[2,4-5]</sup>, 本文利用自行研制的 100kHz 直流脉冲和交流脉冲等离子体对 PTFE 进行了表面处理, 对 2 种方法进行了比较, 并对改性机理进行了探讨。

## 1 试验部分

### 1.1 试样

聚四氟乙烯(PTFE): 薄片状, 20mm × 20mm × 0.5mm, 武汉工程塑料厂生产。丙酮清洗, 干燥后备用。

### 1.2 化学试剂

1) 丙酮: 分析纯, 天津化学试剂有限公司。

2) 试验中所用氧气为武钢氧气公司制, 纯度 99.9%。

### 1.3 试验装置

如图 1 所示, 等离子体试验装置由 4 部分组成: 真空系统、

**[收稿日期]** 2007-07-16

**[基金项目]** 国家民委科研基金资助项目(05ZN03)

**[作者简介]** 周武庆(1978-), 男, 江西九江人, 助教, 硕士, 研究方向: 等离子体应用技术。

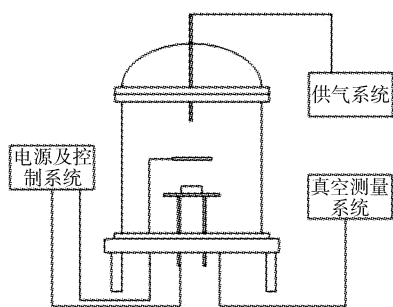


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Experiment set-up

直流脉冲或交流脉冲电源及控制系统、供气系统、真空测量系统。

#### 1.4 电源波形及技术指标

本文所采用的直流脉冲和交流脉冲电源各项技术指标为：输出工作频率均为 100kHz，输出电压范围 0 ~ 1000V 连续可调，占空比范围 10% ~ 90% 连续可调。直流脉冲方波波形如图 2 所示，交流脉冲方波波形如图 3 所示。

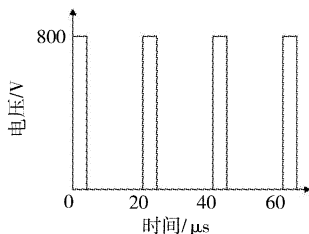


图 2 直流脉冲电压波形  
(占空比 20%)

Figure 3 DC pulse voltage  
oscillogram (duty cycle 20%)

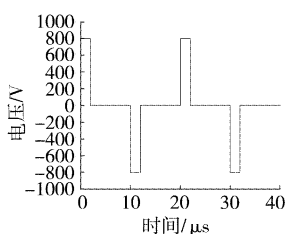


图 3 交流脉冲电压波形  
(占空比 20%)

Figure 2 AC pulse voltage  
oscillogram (duty cycle 20%)

#### 1.5 试验

将聚四氟乙烯材料放入实验装置真空室中。抽至极限真空，然后通入氧气并调节真空度为 30Pa 左右。通电启辉放电后，使活化的气体分子与聚合物表面作用一定时间，以考察处理后材料的亲水性和粘接性。

#### 1.6 性能测试

处理后样品静置于空气中两天后，利用莱茨 2AP 高温显微镜测试接触角，进行湿润性能表征。利用扫描电子显微镜 (SEM HITACHI X-650) 进行表面形貌分析。

### 2 PTFE 试样处理效果比较

#### 2.1 占空比对直流脉冲等离子体改性 PTFE 的影响

直流脉冲等离子体对 PTFE 进行处理。试验条件：极间距 6cm，处理时间 8min，放电电压 700V，压强 30Pa，氧气为工作气体，选取占空比为 20%、40%、60%。由接触角测量结果可知占空比的改变对处理效果并未见明显的影响，其变化曲线如图 4 所示。

分析认为，在放电电压不为零时样品与等离子体交界处形成一个由正离子构成的空间电荷层，也就是离子鞘。试验中可观测到样品边缘偏暗，原因是鞘层内激发、电离粒子很少，这将

在一定程度上阻碍等离子体中其它粒子与样品的作用。所以占空比改变虽然使每周期里放电时间延长，但样品的处理效果并未见改善。分析直流脉冲的主要作用在电压正半周的上升沿处，那时离子鞘尚未形成，粒子有足够的能量对材料表面进行轰击，使 PTFE 表面的碳氟键断裂，达到去氟的效果；在电压的下降沿处，低于击穿电压后外加电场迅速消失，带电粒子将在自身分布情况产生的电场作用下运动，此时负离子才有在电场下向样品运动的机会，从而有可能产生相互作用。可推断，直流辉光放电条件下，由于电压波形没有上升沿和下降沿，故对 PTFE 的处理将不如直流脉冲等离子体的处理效果。这一点已经在试验中得到证实。

#### 2.2 占空比对交流脉冲等离子体改性 PTFE 的影响

交流脉冲等离子体对 PTFE 进行处理。试验条件：极间距 6cm，处理时间 8min，放电电压 700V，压强 30Pa，氧气为工作气体，占空比分别为 20%、40%、60%。样品接触角检测结果如图 5 所示。由图可知，随着交流脉冲占空比加大，处理后样品的接触角呈下降趋势，亲水性能增加。对比图 4 和图 5，交流脉冲等离子体处理效果明显优于直流脉冲等离子体。

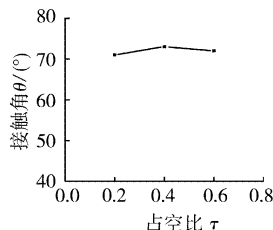


图 4 直流脉冲时占空比  
对处理效果的影响

Figure 4 The effect of DC pulse  
duty ratio on treatment effect

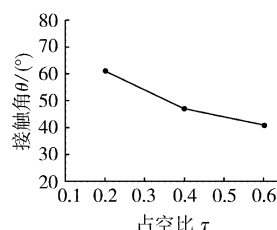


图 5 交流脉冲时占空比  
对处理效果的影响

Figure 5 The effect of AC pulse  
duty ratio on treatment effect

在如图 3 所示的交流脉冲情况下，由于放电电压的变化，将导致其辉光放电在空间上随时间呈现周期性的改变，这对 PTFE 的表面改性将起到重要的作用。电压正半周时，在电压上升沿处，当电压增加达到击穿电压，气体被击穿，电流迅速增加，随后放电达到稳定，其空间分布完全同于直流情况。一直到脉冲的下降沿处电压下降到不足以维持放电，此时外加电场快速消失，两电极也将很快没有电流，但等离子体并未立即消失，带电粒子将在自身分布情况产生的电场作用下运动，以及在浓度不同的情况下做扩散运动（这两者实际上是统一的），直到复合消失。电压负半周时，由于电压的极性改变导致正半周时的阴、阳极发生互换。假设极板完全对称，将完全重复正半周的过程。在电极极性互换之后，处在阳极的样品将会发生氧化，即在电场作用下阳极吸附负离子，样品表层的自由基将与负离子发生反应。电压正负半周交替时，若占空比不大，频率不高，等离子体中的带电粒子会完全复合消失，放电将如此周而复始交替进行。而电压正负半周交替时，占空比很大，频率较高，则可能会导致等离子体中的带电粒子尚未完全复合消失，放电电压极性就变化了，进入负半周。而且将会因为残留粒子的存在而更快地进入辉光放电。另外残留粒子的初始分布将极快地在新的电场下改变。因此，占空比加大，交流脉冲等离子体中负向脉冲的宽度增加，使得样品处在阳极位置的氧化作用加强，改性效果显著。

### 2.3 表面微观形貌

分别对未处理的、直流脉冲等离子体处理的、交流脉冲等离子体处理的样品进行显微结构分析。直流脉冲等离子体和交流脉冲等离子体处理时的工作参数相同,处理时间 8min,工作气氛为氧气,工作压强 30Pa,电压 700V,极间距 6cm,占空比 20%。未处理、直流等离子体处理、交流等离子体处理的样品电子扫描显微镜表面微观形貌分析如图 6~图 8 所示。可以看出,等离子体作用后使样品表面受到刻蚀,表面粗糙度增加。相对于直流脉冲等离子体处理的样品来说,交流脉冲等离子体处理的 PTFE 样品表面变得更加粗糙,明显看出表面的凹痕,这将十分有利于粘接强度的改善。表面形貌分析表明,交流脉冲等离子体处理的效果优于直流脉冲等离子体。

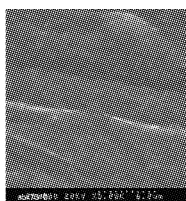


图 6 未处理的  
PTFE 5000 ×  
Figure 6 Untreated  
PTFE ( 5000 × )

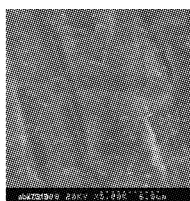


图 7 直流脉冲等离子  
体处理的 PTFE 5000 ×  
Figure 7 DC pulse  
treated PTFE ( 5000 × )

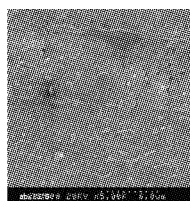


图 8 交流脉冲等离子  
体处理的 PTFE 5000 ×  
Figure 8 AC pulse  
treated PTFE ( 5000 × )

### 3 交流与直流等离子体处理 PTFE 的对比分析

对于直流脉冲来说,两极板间电场方向始终不变。PTFE 高聚物绝缘样品置于该电场中,随时间增加,在表面逐渐形成电荷势垒,使外层等离子体活性粒子很难再与样品表面发生作用。在交流脉冲情况下,两极交替成为阴阳极,极间电场随频率不断改变方向。PTFE 样品置于该电场中,表面经活性粒子相互作用吸附某些粒子,在下一周期将很快被释放掉。这样等离子体活性粒子始终能与样品表面发生相互作用,加强样品表面的氧化作用。因此,负脉冲的加入将有利于高聚物改性。

另外,通过对交、直流脉冲占空比的改变也能证明负向脉冲

的作用。直流脉冲处理样品时,其它条件不变,仅改变占空比,对改性效果并不明显。而使用交流脉冲作用时,占空比加大导致的脉冲宽度增加,其中正向脉冲宽度增加(使样品处于阴极区位置)对处理效果的影响不大。但试验结果表明,实际处理效果随占空比的加大有比较明显的增加。显然,这是在交流脉冲作用时,占空比加大导致负向脉冲宽度的增加使得样品所处电极为阳极的时间变长,由此认为负向脉冲带来的氧化作用更明显了。

总之,在交流脉冲作用时,占空比加大导致脉冲宽度增加,其中正向脉冲宽度的增加对处理效果的影响较小,而负向脉冲宽度增加使得样品的氧化作用更明显。负向脉冲在中频交流脉冲等离子体处理 PTFE 中起到了十分重要的作用。

### 4 结 论

本文分别采用频率为 100kHz 的中频直流和交流脉冲电源产生等离子体,对 PTFE 进行表面改性比较研究。通过接触角和扫描电镜等手段对改性后样品的亲水性、表面形貌进行了分析。结果表明交流脉冲等离子体对 PTFE 改性后亲水性能优于直流脉冲等离子体,说明中频交流脉冲等离子体在高聚物表面改性处理方面具有明显优势。

#### [参 考 文 献]

- [1] 董高峰. 聚四氟乙烯的表面处理与粘接[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(5): 259-262
- [2] 刘际伟,高晓敏,冯敏. 聚四氟乙烯射频等离子体表面改性研究[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 65-71
- [3] Baumgärtner K M, Schneider J, Schulz A, et al. Short-time plasma pre-treatment of polytetrafluoroethylene for improved adhesion [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142-144: 501-506
- [4] 王琛,陈杰谿. 利用远程 Ar 等离子体引发聚四氟乙烯膜接枝丙烯酸的研究[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(4): 491-493
- [5] 方志,邱毓昌. 用大气压下空气辉光放电对聚四氟乙烯进行表面改性[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38(2): 190-194

## 2008 年《材料保护》征订启事

《材料保护》杂志创刊于 1960 年,月刊,国内外公开发刊,每月 15 日出版,由机械科学研究总院武汉材料保护研究所、中国腐蚀与防护学会、中国表面工程协会共同主办。

本刊为中国材料表面处理行业权威性应用技术期刊,主要报道电镀与化学镀、化学转化膜、腐蚀与防护、涂料与涂装、热喷涂与热喷焊、阳极与微弧氧化、防锈与润滑、摩擦与磨损等表面工程领域的最新科研成果、工艺研究、实用技术、分析检测以及行业动态信息等。

本刊系国内材料表面处理业品牌期刊,于 1999 年、2002 年、2004 年连续三届荣获国家期刊奖,国内双重核心期刊,所載文章被《Corr A》(美)、《CA》(美)、《MA》(美)、《AJ》(俄)、《EI》(Page One)(美)、《STTA》(英)、《CBST》(日)等国际著名检索刊物或数据库广泛收录。

本刊国内统一刊号: CN42 - 1126/TB; 国际标准刊号: ISSN1001 - 1560; 定价: 8 元/册, 全年 96 元(含邮资); 国内新老用户请到当地邮政局(所)订阅, 国内邮发代号: 38 - 30; 国外订阅者请到中国国际图书贸易总公司订阅, 国外邮发代号: M4164, 或至本刊订阅。编辑短信“材料保护”发送到“50120”留言订阅, 可参加抽奖活动。

联系地址: (430030) 武汉市汉口宝丰二路 126 号《材料保护》编辑部

联系电话: 027 - 83615846 83641679

图文传真: 027 - 83638752

联系人: 王宇

E-mail: bjb@mat-pro.com

http://www.mat-pro.com