

等离子体表面技术和在有机材料改性应用中的新进展<sup>\*</sup>

杨超, 邱高

(东华大学应用物理系, 上海 200051)

**摘要:**综述了 20 世纪 90 年代以来低温等离子体表面技术及其在有机材料改性应用中的新进展。介质阻挡放电和远等离子体处理是实现工业化和获得更好的等离子体表面改性的新方法。目前的研究更多地关注于等离子体接枝表面改性,即将不同性能的单体接枝于用等离子体处理过的材料表面获得永久性表面改性,以提高材料的粘附性、吸湿性、吸附性、导电性和生物相容性等。对低温等离子体表面改性技术的研究和应用进行了展望。

**关键词:**低温等离子体;有机材料;表面改性

**中图分类号:** O539

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2001)06-0030-05

等离子体技术在有机材料上的应用始于 20 世纪 60 年代末,有如下优点:① 属于干式工艺,省能源,无公害,满足节能和环保的需要;② 时间短,效率高;③ 对所处理的材料无严格要求,具有普遍适应性;④ 可处理形状较复杂的材料,材料表面处理的均匀性好;⑤ 反应环境温度低;⑥ 对材料表面的作用仅涉及几到几百纳米,材料表面性能改善的同时,基体性能不受影响。因此,该技术特别适应于对温度敏感的有机材料的表面改性。近 10 年来,人们对它越来越感兴趣,在理论研究、实验方法、生产实践上都有了较大的进展。

## 1 低温等离子体表面技术及其新发展

### 1.1 低温等离子体的产生

低温等离子体是指气体温度在 300~500 K,压力在 13.3~1333 Pa(介质阻挡放电时为常压)的稀薄低压等离子体,可用紫外辐射、X 射线、放电、加热等方法使气体电离得到,实验室和工业上大都采用放电方式产生。

**直流二极放电:**由置于低压气体中的一对阴、阳极构成,离子在电场作用下撞击阴极引起二次电子发射,电子在向阳极加速运动的过程中与气体分子碰撞,使气体电离,放电过程得以

维持。优点是设备简单、功率大、容易控制;但耗散功率大,即大部分能量用于材料温度的升高,限制了参数的独立性,处理绝缘材料困难,也会出现空心极效应。这些缺点极大地限制了直流二极放电在有机材料上的应用。

**射频和微波放电:**又称无电极放电,分为电容偶合式、电感偶合式和微波放电。前两者分别以高频电容电场和涡旋电场来获得等离子体,原理相近,构造相对简单,效果优良,得到广泛应用。微波放电是电磁控制管产生的微波经波导管和微波窗传入放电室,当放电室内的磁场强度使得电子的回旋频率和输入的微波频率相等时,微波使电子运动加速,促发等离子体。微波放电的电离度高,气体具有更高的活化程度,因而能在更低温度下获得和维持具有更高能量的等离子体,更适合对温度敏感材料如有机薄膜的处理,但设备造价较高。

**介质阻挡放电 (DBD):**实验室中所用的辉光放电须配备真空系统,费用高、操作复杂,工业连续性批量生产困难。介质阻挡放电是将绝缘材料插入放电空间的一种气体放电形式,介质的插入可以防止放电空间形成局部火花或弧光放电,电极上的交流电压足够高时,电极间的

\* 收稿日期: 1999-12-20; 修订日期: 2000-03-28

作者简介: 杨超,男,27岁,博士生。

气体在标准大气压下也会击穿,形成均匀稳定的放电。DBD仍属于非平衡等离子体,电子温度为 1~ 10 eV,周围气体温度为 300 K左

右<sup>[1]</sup>,比传统的电晕放电更易控制,均匀性更好,效率更高。DBD能在常压下产生接近室温的等离子体,在工业上已有初步应用

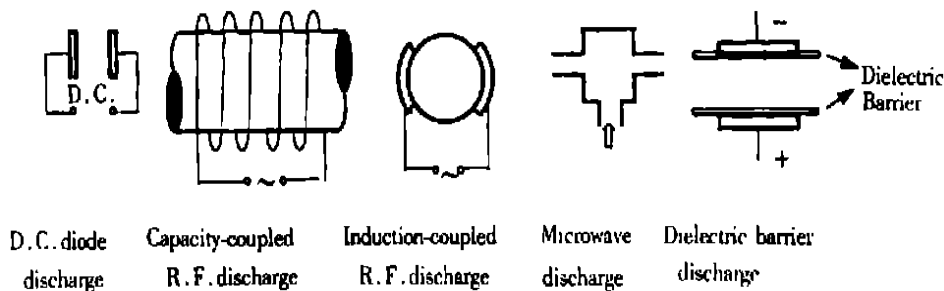


Fig 1 Plasma generation configuration

### 1.2 低温等离子体对有机材料表面的作用

低温等离子体对材料表面的作用大致可分为 4 种情况:表面杂质清除;表面刻蚀;表面交联和形成具有新化学结构的表面。

表面杂质清除:许多有机材料在生产加工过程中往往需要加入一定量的填充料或助剂,这些物质聚集于材料表面形成杂质表层。等离子溅射被视为有效的“干式”除杂方法,无废水废物和环境污染,已在金属、无机材料上应用多年,应用于有机材料也是可行的。常用工作气体有氮、氩等惰性气体

表面刻蚀:刻蚀是更大程度上的等离子体作用,往往将材料表面弱边界大片除去,使材料表面产生起伏,变粗糙,并有键的断裂,形成自由基。刻蚀对提高粘附性、吸湿性等均有明显作用。但作用时间过长,会损伤材料基体的力学性能。

表面交联:一般认为,等离子体处理材料时,交联主要发生在氮气、氩气作为工作气体时。等离子体中的高能粒子包括电子、光子、激发态粒子、自由基等通过轰击或化学反应,使材料表面的 C-H、C-C 等键断裂,形成自由基。在无其他反应物质的情况下,自由基之间重新键合,在材料表面形成网状结构,使材料的力学性质、表面性能改善。近来的研究<sup>[2]</sup>发现,氧等离子体对聚烯烃进行表面改性时也发生交联现象。

形成新化学结构:如果放电气体为可反应性气体,如 N<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等,在活化了的材料表面将会发生复杂的化学反应。因此新的化学结构与放电气体密切相关,选择合适的放电气体

是材料表面改性的关键一步。目前应用较多的放电气体有 CO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、N<sub>3</sub>、空气等。最近对电晕放电处理聚烯烃薄膜的机理研究<sup>[3]</sup>发现,在薄膜表面形成了如下官能团和活性物质:过氧化物;含氧链段 RO<sub>2</sub>R、ROR、RO<sub>2</sub>R;官能团 C=O、C-OH、COOH、COOR、NO<sub>2</sub>等;离子-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、R-COO<sup>-</sup>;臭氧 O<sub>3</sub>。其他一些研究<sup>[4,5]</sup>发现,有机聚合物用 O<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>OH 等含氧物质作工作气体处理或用非反应性气体(如 Ar、N<sub>2</sub>等)的等离子体处理后在空气中曝露,也可得到相近结果。

### 1.3 低温等离子体材料表面改性的方法

等离子体表面刻蚀:材料放入放电区,利用非反应性气体的等离子体与之作用,使材料表面变粗糙,并引入活性基团。但这些变化往往是不稳定的,随着时间的推移而减弱。这种不稳定性原因可能是多方面的,如极性基团和周围杂质反应失去活性,活性基团之间反应形成稳定网状结构,极性基团的转移等。

等离子体化学气相沉积(PVCD):将沉积物等离子体化后沉积于基底上,键合交联成网,形成功能膜。处理过程中,刻蚀和沉积往往是同时存在的,谁占优势与气体和基体的化学性质有关。表面改性时有机膜常作为基底的覆盖层,赋予基底耐磨、耐腐蚀或导电等性能。相对其他传统沉膜方法有如下优点:①具有化学气相沉积的良好绕镀性;②具有物理气相沉积的低温特点,电热分离性好;③产品属干膜,具有无气孔的特点,改性有机膜能与基底强力结合;④薄膜均匀;⑤由于等离子体中气体分子的离解是非选择性的,以至 PVCD 生成的相成分与常规

化学气相沉积不同,这些薄膜是高度交联、高密度、无孔洞、非晶态的<sup>[6]</sup>,具有独特的物理化学性能。沉膜程序为:基底表面溅射清污,基底表面活化,膜的沉积,有时还需要对薄膜进行后处理。

等离子体表面接枝改性:稳定性问题是等离子体刻蚀所面临的主要问题。目前普遍认为接枝是解决这一问题的有效手段,也就是将具有特定性能的单体接枝于被等离子体活化了的材料表面,使其拥有相应的功能,许多研究取得了让人耳目一新的成果<sup>[7~9]</sup>。一般工序有4种:(a)气相接枝:等离子体活化材料表面,然后使材料与气相单体接枝聚合。(b)无氧液相接枝:材料先用等离子体处理,然后进行液态单体接枝。(c)有氧接枝:材料等离子体处理后置于大气中氧化,再接枝。(d)一步接枝:材料在单体溶液中浸泡,然后用等离子体处理,活化和单体接枝于材料表面同时进行。

由于放电形式、反应器形状、材料放置位置等因素对处理效果有显著的影响,近期人们开发了一种利用等离子体处理有机材料的新技术,即远等离子体处理技术<sup>[10]</sup>,又称等离子体余辉技术<sup>[11,12]</sup>。它与传统等离子体处理的不同点在于:样品不再放置于放电区,而是离开放电区一段距离。等离子体中的自由基比电子和离子拥有更长的存活寿命<sup>[13]</sup>,因此在远离放电区的位置,样品和自由基的反应占主导地位,和电子的反应相对稀少,这就是远等离子体技术的基础。远等离子体技术既可用于表面活化又可用于表面沉积。它的优点如下:①减少由于离子等微粒对样品的轰击引起的损伤;②有利于控制反应成分,减少污染;③处理环境的温度更低。

## 2 低温等离子体表面技术在有机材料改性应用中的新进展

### 2.1 纺织材料表面改性

等离子体技术用于对纺织材料的可纺性、染色性等性能的改善是卓有成效的,用介质阻挡放电(DBD)改善兔毛可纺性的设备已问世<sup>[14]</sup>。用DBD改善羊毛可纺性的设备和工艺,生产能力可达每小时20千克毛条。处理后的羊毛由于摩擦系数的增加,可以提高纺纱支数

10%,染色性、断裂强度同时改善<sup>[15]</sup>。

### 2.2 改善复合材料粘附性

表面能低是聚合物材料的一大特点,但在复合材料、材料印染等生产领域都需要材料表面具有良好的粘附性能。等离子体技术可以在不损害基底优良性能的同时引入极性基团,增加表面粗糙程度,提高表面能。Stephane和Carloti等人<sup>[10]</sup>认为与酸碱处理、机械磨损处理等方法相比,低温等离子体处理是最可取的。他们将涤纶帘子线先后在氩、氧射频等离子体中处理30 min后作为橡胶的加强材料,测得帘子线与橡胶间的粘附强度增加280%。N. Inagaki等人分别用Ar/O<sub>2</sub>的传统等离子体处理和远等离子体技术处理Poly(aryl ether ether ketone)(PEEK)薄膜,以提高薄膜粘附性,后者的效果更佳<sup>[16]</sup>。这种现象可从PEEK的分子结构中找到解释,PEEK分子中含有大量的C-O键,直接放入放电区会使得C-O键大量断裂,影响薄膜的强度和粘附。近来,金属聚合物复合材料因其具有独特的性能和广阔的应用前景,众多研究者<sup>[17~19]</sup>用等离子体技术来增强聚合物和金属之间的结合力,认为金属与聚合物表面的-C-O-OH-COOH等含氧基团形成了较强结合。用氢远等离子体技术使聚四氟乙烯(PTFE)脱氟氧化后再与铜制得复合材料,剪切强度从7.5 mN/5 mm提高到92 mN/5 mm,但破坏发生在界面内<sup>[20]</sup>。同样方法制得的四氟乙烯和六氟丙烯的共聚物FEP与铜的复合材料,粘附强度测试发现破坏不再发生在界面上,而是在FEP内部。另外,防止聚合物分子复合材料相分离的有效方法是,用等离子体处理有机或无机粉体,在其表面引入活性基团或用等离子体聚合物包结,从而提高粉体与聚合物的粘合性,改善聚合物材料的力学性能。这是一般化学方法难以做到的。因此等离子体技术被视为偶联剂技术的新发展<sup>[21]</sup>。有趣的是所用粉体也可以是用等离子体技术加工的纳米材料。

### 2.3 薄膜加工与处理

PCVD较早多用于无机物或金属膜的加工。有机膜的加工多以湿法工艺为主,PCVD用于聚合物薄膜加工是近几年才发展起来的。1985年Takea Ojio和Seizo Mi首次用气相聚合法合成透明导电的PPY-PVA复合膜,开发

了高分子聚合物的一个新领域——光电领域。PVCD引起人们的注意是因为它是低温工艺。近期, Scott J Limb等人利用该技术用氧化六氟丙烯(PFPO)加工仿PTFE膜,获得了热稳定性好,介电常数低的特氟隆。利用十二氟代环己烷和十八氟化萘在射频等离子体环境下也可制得类似产品<sup>[22]</sup>。Xiangping Zou<sup>[23]</sup>利用电容耦合式高频放电将  $C_2H_4$ 、 $H_2$ 、 $SiH_4$  混合气体的等离子体沉积到高密度聚乙烯(HDPE)上获得了介于有机和无机之间的耐疲劳材料,其中  $H_2$  可使材料的粘附性能增加。同样方法制得的聚噻吩苯膜是良好的半导体材料<sup>[24]</sup>。涤纶膜上沉积  $SiO_2$  获得了不透氧的包装材料<sup>[25]</sup>。可以预见,低温等离子体技术在薄膜加工方面一定会起到更加积极的作用。

#### 2.4 等离子体接枝聚合表面改性

接枝聚合被视为解决等离子体表面改性不稳定问题的最佳手段。接枝适当的单体或聚合物可改善材料的亲水或拒水性<sup>[26]</sup>、粘附性、耐疲劳、防腐、耐磨、导电性及选择渗透性<sup>[27, 28]</sup>及生物相容性<sup>[29]</sup>等。因此等离子体接枝是极富创造性和应用前景的。低密度聚乙烯(LDPE)薄膜表面接枝 1-乙烯咪唑(VI<sub>2</sub>)后与铜箔构成复合膜,撕裂强度明显增强<sup>[30]</sup>。甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝到 Poly(p-phenylene terephthalamide)(PPTA)膜上,使得膜与环氧树脂的粘附强度比未接枝时提高了 2.7 倍,复合材料粘接失败发生在环氧树脂内部而不是界面上<sup>[31]</sup>。将导电聚合物,如聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺接枝于无机材料可使表面电阻显著下降。Poly(ether sulfone)(PES)超透膜可作为生物膜,但容易吸附蛋白质,若先进行氮等离子体表面处理,再接枝 N-Vinyl-2-pyrrolidone(NVP),蛋白质的污染问题可得到解决<sup>[32]</sup>。李刚等人通过辉光放电的方法,使聚丙烯表面产生自由基接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯,然后固定肝素于薄膜表面,FT-IR显示 GMA成功地固定在薄膜上,XPS显示肝素成功固定于 GMA上<sup>[33]</sup>。聚合物超过滤膜接枝含吡啶的基团后,CO<sub>2</sub>和卤素离子的渗透性增强<sup>[13]</sup>。Kazuo Sugiyama等人分别将具有生物膜性能的 2-(methacryloyloxy)ethylphosphorylcholine(MPC)和 2-(glucosyloxy)ethyl methacrylate(GEMA)接枝于涤

纶膜上,发现两种方法都可使涤纶膜对蛋白质的吸附下降。接枝 MPC的膜容易吸收卵磷脂,而接枝 GEMA的膜更具细胞粘附性<sup>[29]</sup>。在高分子材料表面固定生物酶也是目前的一个重要研究方向。丙烯酸接枝于 PTFE表面固定胰蛋白酶,研究发现固定的酶不会脱离基体,酶的活性可达自由状态下的 30%<sup>[34]</sup>。

#### 3 研究展望

等离子体表面技术在有机材料改性方面具有效果显著、无污染等优点,但仍存在一些问题影响该技术的产业化。

(1)对等离子体物理、化学的基础理论研究尚不够深入,许多地方还有疑问;应用方面多属探索性研究。

(2)表面改性效果的表征方法常用的有:扫描电镜(SEM),光电子发射光谱分析(XPS),二次中性质谱分析(SNMS),二次离子质谱分析(SIMS),X射线衍射分析等,但这些表征技术手段设备昂贵、操作复杂,在中小企业难以推广。

(3)影响等离子体处理效果的因素繁多,放电的气体、频率、功率、气体流量、真空度、反应器几何形状、样品放置位置等等都直接影响处理效果,这些因素之间的关系尚不明了。这给操作人员提出了较高的要求,需要物理学家和工程师密切合作。

(4)由于实验室研究多采用真空系统,低压处理,这在大规模生产上难以做到。现在常压下处理多用电晕放电,但其放电寿命短、稳定性差、均一性差等问题尚未解决<sup>[35]</sup>。DBD是它的有效替代方式,可喜的是 DBD经过了 10 多年的研究已取得了较大进展。

总之,随着理论研究的深入和技术问题的解决,低温等离子体材料表面改性技术定会在材料科学研究和工业生产中起到重要作用。

#### 参 考 文 献

- [1] 徐学基(XU Xue-ji), 诸定昌(ZHU Ding-chang). 气体放电物理( Qiti Fangdian Wuli). 上海: 复旦大学出版社(Shanghai Fudan University Press), 1996: 309.
- [2] Farley J M E, Meka P. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 51: 121.
- [3] Zhang Dong, Sun Qin. Polym. Engn. & Sci., 1998, 38(6): 965.

- [4] Lee Seung-goo. J. Adhes. Sci. Technol., 1998, 12(7): 731.
- [5] Le Q T, Pireaux J J, *et al.* Surface and Interface Analysis, 1994, 22(1~ 12): 224.
- [6] Limb J S, Avid D, Edell J, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1998, 67: 1489.
- [7] Shen M-S, Hoffman A S, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 1994, 54: 29.
- [8] Michel V, Marzin C, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70(2): 359.
- [9] Korzel D, Theirich D, *et al.* Surf. Coat. Technol., 1995, 67: 74.
- [10] Carlotti S, Mas A. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 69: 2321.
- [11] Yamada Y, Yamada T, *et al.* Macrocules, 1996, 29: 4331.
- [12] Roth, *et al.* United States Patent, 5,403,453 Apr. 4, 1995.
- [13] Baalmann A, Vissing K D, *et al.* J. Adhes., 1994, 46: 57.
- [14] 陈维国 (CHEN G Wei-guo). 丝绸 (Si Chou), 1995, 5: 18.
- [15] 齐全民 (QI Quan-min), 张敏利 (ZHANG Ming-li), 徐学基 (XU Xue-ji). 上海纺织科技 (Shanghai Fangzhi Keji), 1993, 5: 4, 6, 7.
- [16] Inagaki N, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1998, 68: 271.
- [17] Tsai Y M, Boerio F T. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70(7): 1282.
- [18] Quoc Toan Le, Pireaux J J, *et al.* J. Adhesion Technol., 1998, 12(10): 1105.
- [19] Bhowmik S, *et al.* J. Adhes. Sci. Technol., 1998, 12(11): 1181.
- [20] Inagaki N, Tasaki S, Umethara T. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71: 2191.
- [21] 温贵安 (W EN Gui-an), 章文贡 (ZHANG Wen-gong). 材料学报 (Journal of Materials), 1999, 13(2): 40.
- [22] Denes F, Hua Z Q, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71: 1627.
- [23] Zou Xiangping, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1998, 71: 5601.
- [24] Tanaka K, Yamabe T, *et al.* J. Appl. Phys., 1998, 70: 5653.
- [25] Inagaki N, Tasaka S, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71(12): 2091.
- [26] Garbassi F, Occhiello E. J. Adhesion Sci. Technol., 1999, 13(1): 65.
- [27] Friedrich J, Rohrer P, *et al.* Surf. Coat., 1993, 59: 371.
- [28] Korzec D, Theirich D, *et al.* Surf. Coat. Technol., 1995, 67: 74.
- [29] Sugiyama K, *et al.* Macromol. Chem. Phys., 1998, 199: 1201.
- [30] Han H S, Tan K L, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70: 1977.
- [31] Inagaki N, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1998, 69(6): 1129.
- [32] Belfort G, *et al.* J. Appl. Polym. Sci., 1999, 72(13): 1699.
- [33] 李刚 (LI Gang), 等. 高分子学报 (Acta Polymerica Sinica), 1997, 5: 589.
- [34] Kang E T, Tan K L. Macromolecules, 1996, 29: 6872.
- [35] John B L, Paul D S. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 71: 319.

## DEVELOPMENT IN LOW-TEMPERATURE PLASMA TECHNIQUE AND APPLICATION TO SURFACE MODIFICATION OF ORGANIC MATERIALS

YANG Chao, QIU Gao

(*Department of Applied Physics, East China University, Shanghai 200051, China*)

**ABSTRACT** The recent development in low-temperature plasma technique and application to surface modification of organic materials were reviewed with 35 references. The dielectric barrier discharge and remote plasma treatment have been improved to accomplish industrial application and obtain preferable result of plasma surface modification. Recently, more interest was focussed on the graft copolymerization with various monomers onto the plasma-pretreated materials to obtain permanent surface modification achieve surface behaviors such as the adhesion, wettability, adsorption, conductivity and biocompatibility etc. Furthermore, the prospect in low-temperature plasma technique was commented.

**Keywords** low-temperature plasma; surface modification; organic material