

# Wettability of Materials by Low Temperature Plasma Surface Treatment

Bo Zhang, Junwei Yin, Qiaoyun Min

Department of Mould and Die Technology, Changzhou Institute of Mechatronic Technology, Changzhou

Email: glass114@163.com

Received: Feb. 26th, 2011; revised: Apr. 20th, 2011; accepted: Apr. 23th, 2011.

**Abstract:** In order to improve the hydrophilic ability, the materials were treated by low temperature plasma to achieve its surface modification and improve its wettability. The effect of vacuum ultraviolet radiation to surface modification was initially described. The better wettability of hydrophobic material can be achieved, and the technique and the equipment have the promotional value for industrial application.

**Keywords:** Low Temperature Plasma; Surface Modification; Materials

## 低温等离子体表面改性提高材料的亲水性

张波, 殷郡伟, 闵巧云

常州机电职业技术学院模具技术系, 常州

Email: glass114@163.com

收稿日期: 2011年2月26日; 修回日期: 2011年4月20日; 录用日期: 2011年4月23日

**摘要:** 为了提高材料表面的亲水性, 应用低温等离子体技术对材料进行表面改性而提高其润湿性; 初步探讨了真空紫外辐射对表面改性的影响; 改性后疏水性材料表面的润湿性得到了明显改善, 该技术与设备具有一定工业应用推广价值。

**关键词:** 低温等离子体; 表面改性; 材料

### 1. 引言

冷等离子体对疏水性材料的表面改性是通过放电等离子体来优化材料的表面结构, 是一种非常具有前瞻性的材料表面改性方法<sup>[1,2]</sup>。冷等离子体的特殊性能可以对金属、半导体、高分子等材料进行表面改性, 材料表面的等离子体改性技术已广泛应用于电子、机械、纺织等工程领域<sup>[3-5]</sup>。

等离子体是“物质的第四态”, 它是由许多可流动的带电粒子组成的体系。等离子体的状态主要取决于它的化学成分、粒子密度和粒子温度等物理化学参量, 其中粒子的密度和温度是等离子体的两个最基本的参量。对于实验室中采用气体放电方式产生的等离子体

主要是由电子、离子、中性粒子或粒子团组成的。描述等离子体的密度参数和温度参数主要有: 电子温度  $T_e$ 、电子密度  $n_e$ 、离子温度  $T_i$ 、离子密度  $n_i$ 、中性粒子  $T_g$ 、中性粒子密度  $n_g$ 。在一般情况下, 等离子体呈现宏观电中性, 当等离子体处在平衡状态时, 电子密度近似地等于离子密度  $n_e \approx n_i = n_g$ 。可以用物理参量电离度  $\eta = n_e / (n_e + n_g)$  来描述等离子体的电离程度, 低气压放电产生的等离子体是一个弱电离的等离子体 ( $\eta \ll 1$ ), 当  $\eta = 1$  时, 为完全电离等离子体。

等离子体按照组成它的粒子能量的大小及热力学性质可分为高温等离子体和低温等离子体。高温等离子体中带电粒子的温度可达到绝对温度几千万度到亿

度,如太阳上的核聚变及地球上的热核聚变反应等。低温等离子体又分为热等离子体(热力学平衡)和冷等离子体(非热力学平衡),其中热等离子体中粒子的能量特别高,通常用于需要高温作业的领域,如磁流体发电、等离子体焊接、切割、等离子体冶炼、等离子体喷涂、等离子体制备超细粉等。对于实验室中采用低气压放电产生的等离子体,电子的温度  $T_e$  约为  $1\text{ eV} \sim 10\text{ eV}$  ( $1\text{ eV} = 11600\text{ K}$ ),而离子的温度  $T_i$  只有数百  $\text{K}$ ,基本上等于中性粒子的温度,所以这种等离子体称为冷等离子体(Cold Plasma)。正因为冷等离子体的宏观温度与室温相差无几,它有着重要的应用价值,如用于材料的表面改性以及光源等。

对于等离子体对高分子材料表面改性的作用机理,一般认为冷等离子体中含有大量的电子、离子、激发态的分子原子、自由基及紫外光等活性粒子,这些粒子的能量大多在  $0\text{ eV} \sim 20\text{ eV}$  之间,而高分子材料大多数是由  $\text{C}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{N}$  四种元素组成,这些分子之间的键能也多在  $1\text{ eV} \sim 10\text{ eV}$  之间,如  $\text{C-H}$ ( $4.3\text{ eV}$ )、 $\text{C-N}$ ( $2.9\text{ eV}$ )、 $\text{C-C}$ ( $3.4\text{ eV}$ )、 $\text{C}=\text{C}$ ( $6.1\text{ eV}$ )等,恰恰在等离子体的能量作用范围,因而等离子体对高分子材料表面改性就十分有效,使其表面的化学组分和化学结构发生变化。冷等离子体对高分子材料的表面改性可分为三类:一种是非聚合性气体的等离子体表面处理,这是通过非聚合性气体(如  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等)在等离子体的气氛下使材料表面化学组分和结构发生变化;另一种是聚合性气体的等离子体聚合,这是用有机物、有机硅化合物或金属有机化合物等在材料表面生成聚合物薄膜。第三种是等离子体接枝,即在被等离子体激活的材料表面引进化学基团。由于等离子体中含有大量的电子、离子、激发态的原子、分子和自由基等活性粒子,这些活性粒子和材料相互作用使材料表面发生氧化、还原、裂解、交联和聚合等各种物理和化学反应,从而使材料表面性能获得优化,增加了材料表面的吸湿性(或疏水性)、可染性、粘接性、抗静电性及生物相容性等<sup>[6-8]</sup>。

## 2. 等离子体发生装置与真空紫外光对材料改性的影响

冷等离子体装置是在密封容器中设置特定的电极形成电场,用真空泵实现一定的真空度,随着气体愈

来愈稀薄,分子间距及分子或离子的自由运动距离也愈来愈长,在电场作用下,它们发生碰撞而形成等离子体,这时会发出辉光,故称为辉光放电。辉光放电时的气压大小对材料处理效果有很大影响,另外与放电功率、气体成分、材料类型等因素有关。电源作为等离子体发生装置的主要部件,功率范围一般在  $50\text{ W} \sim 500\text{ W}$  之间,根据电源频率的不同可分为直流、低频( $50\text{ Hz} \sim 50\text{ KHz}$ )、射频(指定频率  $13.56\text{ MHz}$ )、微波(常用  $2450\text{ MHz}$ )。图1~图3分别是各种辉光放电装置示意图。

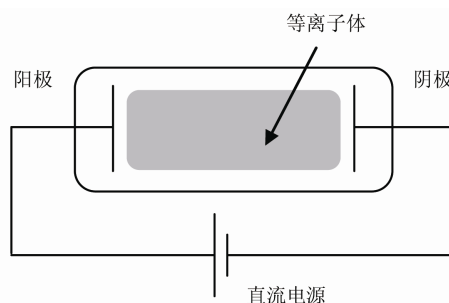


Figure 1. Equipment of direct current plasma discharge  
图 1. 直流辉光放电装置

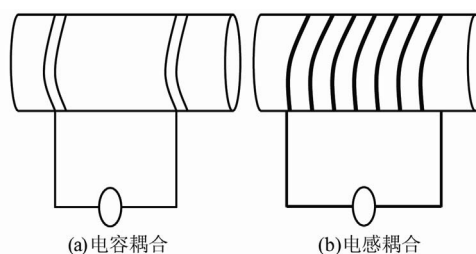


Figure 2. Equipment of radio frequency plasma discharge with outer electrode (a) capacitive coupling (b) inductive coupling  
图 2. 外电极式射频辉光放电装置

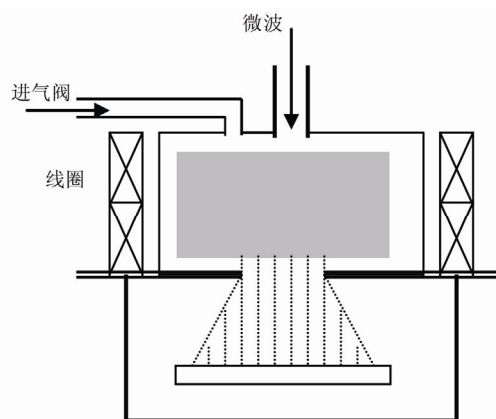


Figure 3. Equipment of electron cyclotron resonance microwave plasma discharge  
图 3. 电子回旋共振微波等离子体放电装置

对于冷等离子体对材料的表面改性的原理,过去一般只是停留在等离子体(电子、离子等)对材料表面的作用,我们这里介绍表面改性机制的新进展:真空紫外光(VUV)对材料的改性作用。一般认为,材料表面改性的机制,主要是自由基化学反应,但自由基扩散到材料表面时会减少,有时不能很好地解释材料的表面改性效果。对此,研究的主要方向转向光化学反应,早期主要研究了可见光区和近紫外光区,但这个区域光子的能量不能够引起充分的光化学反应。而对于真空紫外区(VUV < 180 nm)的辐射,VUV光子有足够能量引发表面反应,对表面的改性起到了主要作用。因此,对于材料表面改性的等离子体反应机制,真空紫外光的光化学反应可以提供更好的理论解释。

由真空紫外光化学可知,不同气体会会有不同的发射光谱,而不同材料对不同光谱会有最大的吸收,因此必须使气体的发射光谱与材料吸收光谱相匹配才能达到最佳的光化学效果。只有当材料有效吸收了VUV光子时,才能使接触角下降,达到处理改性的目的。例如 $O_2$ 等离子体处理PTFE(聚四氟乙烯),因为氧在130.5 nm的辐射不被PTFE吸收,不能引起光化学反应,而需要比 $O_2$ 具有更短波长的等离子体,如 $H_2$ 在121.5 nm的辐射会被PTFE所吸收。研究表明,含 $H_2$ (辐射在121.5 nm)和He(辐射在59.0 nm)的混合等离子体气氛对PTFE改性是最有效的,水接触角明显下降。由此可见,几种气体的混合气瓶是改性设备所必须的,而且要能作混和气体的适当配比。

### 3. 聚四氟乙烯、PE 电池薄膜、硅橡胶和聚酯的表面改性

具有化学稳定性、介电性能和阻燃等独特性能的聚四氟乙烯(PTFE)、可用作电池隔膜的聚乙烯薄膜(PE膜)、具有生物相容性的硅橡胶和以及作为新型热塑性工程塑料的聚酯都具有广泛的用途,但由于这些高分子材料的表面浸润性差等缺陷,限制了其在医疗、卫生等一些特殊的工业技术领域的应用<sup>[9-12]</sup>。在等离子体对材料表面改性的研究中,本文分别对这些材料进行了等离子体表面改性,考察了时效性以及等离子体工作条件对表面润湿性的影响。

由于常规表面改性的等离子体功率如直流、低频和微波都有放电弱,分布不均匀及高功率消耗等缺点,

我们采用射频辉光放电(设备控制台指定频率 13.56 MHz)的等离子体处理仪,射频电源为SY型500 W晶控射频功率源,频率为13.56 MHz。输出功率连续可调,射频电源与SP-2射频匹配器配合,通过阻抗匹配网络调节射频进入等离子体的入射功率和反射功率,使发生器与等离子体阻抗相匹配(阻抗50  $\Omega$ )。等离子体处理仪采用电容式耦合辉光放电,外电极放电形式。图4是等离子体处理仪放电效果图。明显可见放电区呈现明亮均匀的放电状态。

聚四氟乙烯(PTFE)膜:利用Ar +  $H_2$ 等离子体,在25 Pa(工作压力)、200 W(射频功率)、3 min(处理时间)的条件下,PTFE的接触角由 $108^\circ$ 下降到 $70^\circ$ 左右。气相接技丙烯酸考察了时效性,等离子体处理的样品一个月后的接触角只增长26.4%,具有较长的时效。X射线光电子能谱(XPS)定量分析了PTFE表面经等离子体处理前后元素的变化情况,我们发现,F1s谱峰明显减小,而C1s谱峰和O1s谱峰逐渐加强,说明F元素含量有所下降,而C、O元素含量有所上升,材料表面产生了多种亲水性基团,实现了PTFE材料表面的化学改性。

PE 电池隔膜:利用 $N_2$ 等离子体,在25 Pa(工作压力)、50 W(射频功率)、3 min(处理时间)的条件下,我们也发现,在未改性前,PE 电池隔膜的接触角接近于 $160^\circ$ ,改性后,水滴后可瞬间吸收,接触角接近于 $0^\circ$ ,这从侧面说明等离子体表面改性起到了显著的作用。改性后的相应指标(吸碱率:为自身重量的



Figure 4. Diagram of glow discharge with radio frequency plasma  
图4. 射频辉光放电效果图

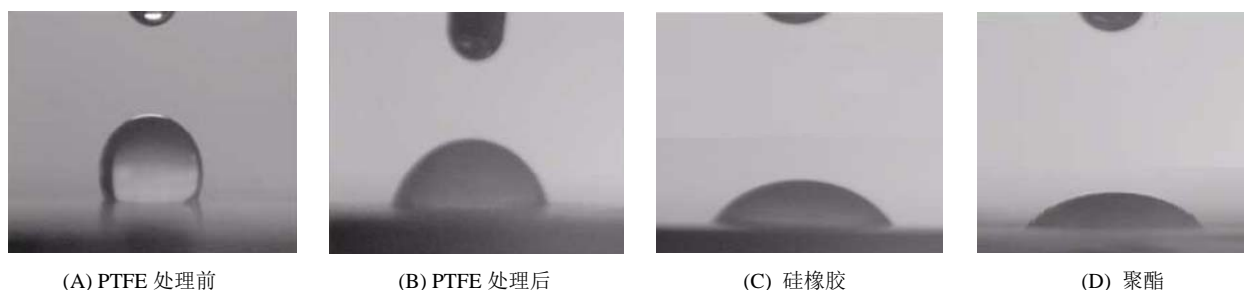


Figure 5. Testing of water contact angle for PTFE and silicone rubber and polyester surface with plasma treatment  
图 5. PTFE 处理前后、硅橡胶和聚酯表面接触角的瞬间液滴图型

3.5 倍；爬高率：初始 3 分钟近 100 mm)也证实了表面改性的实现。

硅橡胶和聚酯：分别利用 Ar 和 O<sub>2</sub> 等离子体，在射频功率分别为 150 W 和 100 W、25 Pa(工作压强)、3 min(处理时间)的条件下，硅橡胶的接触角由 105° 下降到 30° 左右，聚酯的接触角由 98° 下降到 15° 左右。

接触角的测定可以较直观地考察各材料的润湿性，图 5 分别为 PTFE 表面和硅橡胶、聚酯表面接触角的瞬间液滴变化图型(蒸馏水)。

#### 4. 结论

通过射频放电技术，利用不同的等离子体实现了多种高分子材料表面的化学改性，结果表明：改性后高分子材料表面的润湿性明显得到改善。等离子体工作条件对改善高分子材料表面的亲水性具有显著影响，其中放电功率、处理时间、工作气体等条件是反应的主要影响因素，初步探讨了真空紫外辐射对表面改性的影响，本文对等离子体对高分子材料的表面改性实际生产应用具有重要的意义。

#### 参考文献 (References)

- [1] 马进, 吴臣国, 吴佩璇等. 等离子体轰击致聚酰亚胺表面亲水性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(6): 664-668.
- [2] 方志, 杨浩, 解向前. 均匀介质阻挡放电处理提高聚合物薄膜表面亲水性的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30(2): 160-166.
- [3] S. Guruvanket, R. G. Mohan, M. Komath et al. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. *Applied Surface Science*, 2004, 236(1-4): 278-284.
- [4] C. Q. Wang, X. N. He. Effect of atmospheric pressure dielectric barrier discharge air plasma on electrode surface. *Applied Surface Science*, 2006, 253(2): 926-929.
- [5] B. Gupta, J. G. Hilborn, M. Bryjak et al. Plasma-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly (ethylene terephthalate) films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(12): 2993-3001.
- [6] 伍建华, 张官理, 王旭迪等. 低能离子束表面改性对聚碳酸酯(PC)润湿性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(4): 370-373.
- [7] Z. H. Ma, H. S. Han, K. L. Tan et al. Surface graft copolymerization induced adhesion of polyaniline film to polytetrafluoroethylene film and copper foil. *European Polymer Journal*, 1999, 35(7): 1279-1288.
- [8] N. Inagaki, S. Tasaka, and S. Shimada. Comparative studies on surface modification of poly (ethylene terephthalate) by remote and direct argon plasmas. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 79(5): 808-815.
- [9] 张素贞, 程诚, 兰彦等. 远程氩气等离子体引发接枝丙烯酸改性聚丙烯微孔膜的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(5): 556-561.
- [10] T. Kasemura, S. Ozawa, K. Hattori et al. Surface modification of fluorinated polymers by microwave plasmas. *Journal of Adhesion*, 1990, 33(1-2): 33-44.
- [11] S. Y. Kim, T. Kanamori, and T. Shinbo. Preparation of thermal-responsive poly(propylene) membranes grafted with *n*-isopropylacrylamide by plasma-induced polymerization and their water permeation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(6): 1168-1177.
- [12] C. A. Costello, T. J. Maccarthy. Surface modification of poly (tetrafluoroethylene) with benzoin dianion. *Macromolecules*, 1984, 17(12): 2940-2942.