

# 聚对苯二甲酸乙二酯表面等离子体改性<sup>1)</sup>

洪明苑 胡建芳 韩淑玲 伍乃娟

(中国科学院物理研究所)

朴东旭

(北京化学纤维研究所)

纤维表面等离子体改性在学术上、工艺上都是很有意义的工作，人们对此甚感兴趣<sup>[1,2]</sup>。我们利用射频电容耦合辉光放电产生等离子体，用静电双探针测量等离子体的电子温度和离子密度，用热电偶测量气体温度。研究等离子体与聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的作用，拍摄了等离子体与 PET 作用时的发射光谱；用扫描电镜观察纤维表面蚀刻的形貌；用 X 光电子能谱仪研究 PET 表面原子、分子基团的变化。

## 一、实 验

等离子体实验装置及测量系统如图 1 所示。

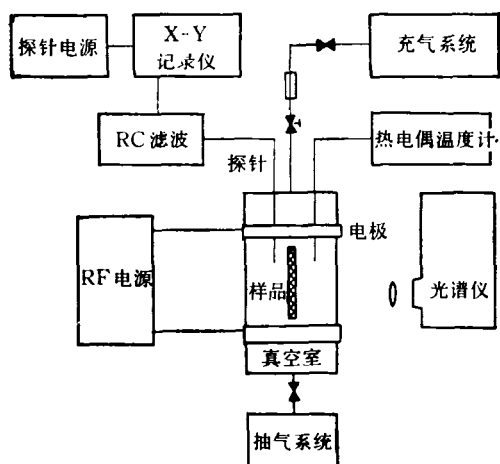


图 1 实验装置及测量系统

真空室为，直径  $\phi$  8cm 长 20 cm 的玻璃管。射频电源频率为 13.56MHz 或 40MHz，功率为 50—80W。本底真空  $\sim 10^{-2}$ Torr。工作气

体是氩气、氧气或空气，充气压为 0.1—1Torr。用铜-康铜热电偶测量气体温度  $T_g \sim 100^\circ\text{C}$ ，气体温度与电源功率及充气压力有关。

静电双探针直径  $\phi$  0.5mm，暴露在等离子体中的部分长 5mm。经过滤波、屏蔽等抗干扰措施获得较好的特性曲线，诊断出气压  $3 \times 10^{-2}$  Torr 时，空气等离子体的电子温度  $T_e \sim 16\text{eV}$ ，离子密度  $N_i \sim 1 \times 10^9\text{cm}^{-3}$ 。放进 PET 样品后，当气压为  $5 \times 10^{-4}$  Torr 时，等离子体的电子温度  $T_e \sim 9\text{eV}$ ，离子密度  $N_i \sim 2 \times 10^8\text{cm}^{-3}$ 。

用 1 m 光栅光谱仪拍摄了 PET 样品放入空气等离子体中的发射光谱，并与没有 PET 样品时空气等离子体光谱进行了比较。

## 二、结果和讨论

由于等离子体对 PET 表面的作用，使 PET 表面发生物理和化学变化，并改变了表面的特性<sup>[3,4]</sup>。

### 1. 表面引起蚀刻

等离子体活性粒子轰击 PET 表面，使表面固态物质气化并挥发，造成等离子体蚀刻。从扫描电镜照片上可观察到蚀刻的微斑（见图 2）。蚀刻引起纤维织物减重，减重的量随等离子体作用时间延长而增加。不仅含氧气体可产生蚀刻和减重，惰性气体氩也会发生明显的作用。

1) 参加本课题研究工作的还有成文淑、陈雪芹、刘静、谢侃、陈光溶、张厚先、康瑾同志。

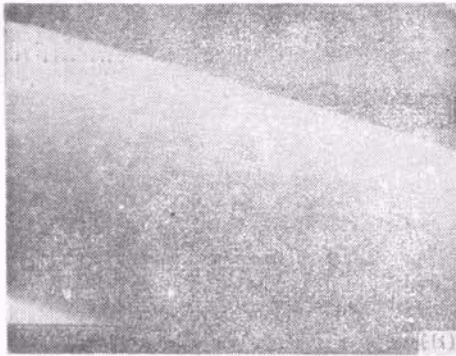
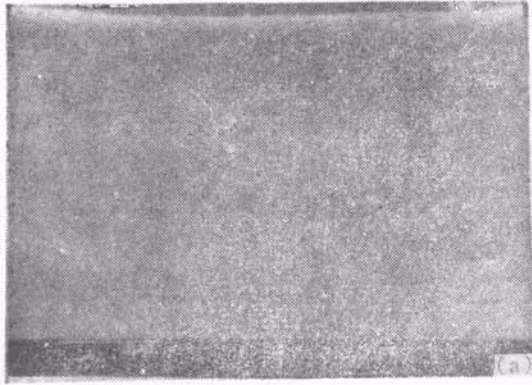


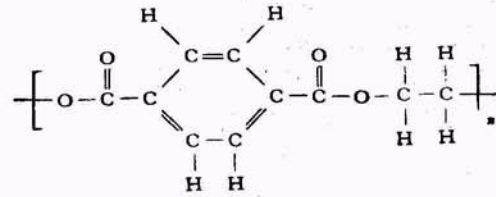
图2 PET 纤维等离子体蚀刻的扫描电镜照片  
(a) PET 纤维原样; (b) 弱作用, 轻蚀刻;  
(c) 强作用, 重蚀刻

## 2. 表面产生自由基

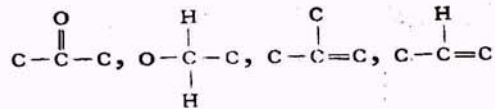
PET 表面在等离子体作用下产生大量的自由基, 它与分子氧接触形成过氧化基, 因此自由基的数量可以用过氧化物基团的数量  $N_p$  来表征。我们用二苯基苦基肼 (DPPH) 方法测量  $N_p$ , 过氧化物基团的数量随等离子体处理的时间而增加, 也与充气压、气流量有关, 通常  $N_p \sim 10^{13} - 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 。

## 3. 表面原子、分子基团发生变化

用 X 光电子能谱 (XPS) 研究 PET 表面原子、分子基团的变化, 观察到 PET 中处于不同状态的  $C_{1s}$  峰。PET 的分子结构式为



相应于如下不同状态:



在  $\sim 289\text{eV}$ ,  $\sim 286\text{eV}$  和  $\sim 285\text{eV}$  时出现 XPS 谱的  $C_{1s}$  峰。若用 O/C 表示 XPS 谱中  $O_{1s}$  峰面积与  $C_{1s}$  峰面积之比, 原样品 O/C 面积比为 0.40。这与 PET 分子法构式中的氧、碳配比是一致的。随着空气等离子体处理时间从 2s 延长到 600s, O/C 面积比由 0.44 逐渐增加

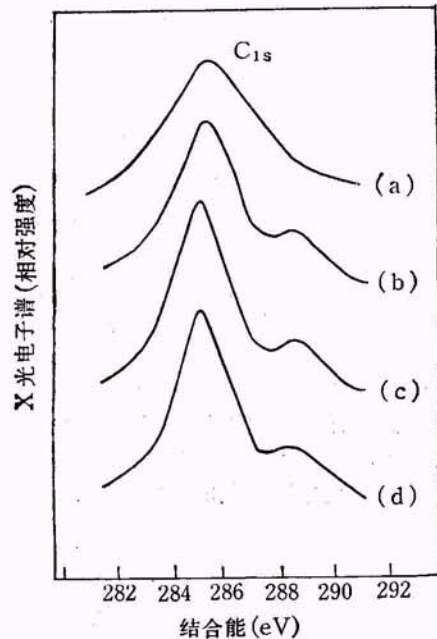


图3 PET 等离子体处理和接枝的 X 光电子能谱 (XPS)

- (a) Ar 等离子体处理一分钟;
- (b) Ar 等离子体处理后 AA 气相接枝;
- (c) Ar 等离子体处理后 AA 液相接枝;
- (d) 聚丙烯酸 (PAA)

到 0.64, 反映等离子体处理后表面氧的增加. 将等离子体处理后的 PET 再用丙烯酸 (AA) 进行气相或液相接枝, 接枝量为 0.4—2.0%, 在 288—290eV 处观察到 XPS 的弱峰. 这是丙烯酸接枝所引起的, 可能与羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 引入 PET 表面有关. PET 等离子体处理和接枝的 X 光电子能谱  $\text{C}_{1s}$  见图 3.

#### 4. 表面吸水性的提高

PET 等离子体处理后, 表面吸水性显著提高, 吸水时间由原来  $\sim 1800\text{s}$  减少到  $\sim 1\text{s}$ . 只经处理而未接枝的样品随处理后搁置时间的延

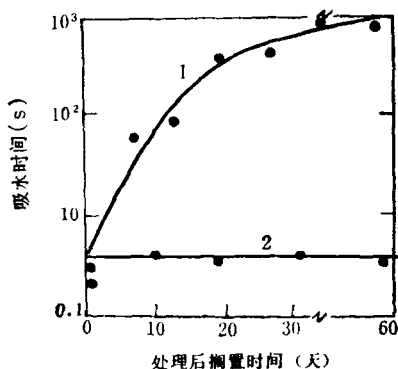


图 4 PET 表面吸水时间与搁置时间的关系  
1. 等离子体处理而未接枝;  
2. 等离子体处理后又接枝

长, 吸水性逐渐衰退. 若等离子体处理后又进行接枝, 其吸水性可永久保持. PET 表面吸水时间与处理后搁置时间的关系如图 4 所示.

我们还对 PET 表面等离子体改性后染色性能的变化进行了实验. 将等离子体处理后的样品、等离子体处理又进行接枝的样品与未经处理的样品以相同染色条件染色, 结果表明, 前两种样品与未经处理的样品相比, 染色度要加深.

等离子体与纤维织物相互作用是相当复杂的过程, 因此加强对等离子体参数的诊断, 深入分析等离子体状态, 以及了解其相互作用过程的机理是十分重要的.

#### 参 考 文 献

- [1] C. I. Simionescu et al., *Cellulose Chemistry and Technology*, 14(1980), 285.
- [2] H. V. Boenig, *Plasma Science and Technology*, Carl Hanser Verlag, München Wien, (1982), 260.
- [3] D. T. Clark and W. J. Feast, *Polymer Surface*, John Wiley and Sons, New York, (1978), 185.
- [4] D. Piao, M. Hong et al., *Preprints of China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymer*, (Oct. 21—24 1984, Beijing, p. 289

### 《中国物理文摘》已经创刊

由中国科学院物理学情报网主办的《中国物理文摘》, 经国家科委批准为国家一级检索期刊, 已经创刊并在国内公开发行.

该刊的宗旨是: 报道我国最新的物理学研究成果与进展, 沟通国内信息, 促进我国物理科学研究工作的发展. 主要内容有: 基本粒子物理学与场; 核物理学; 原子和分子物理学; 唯象论的经典领域; 流体、等离子体和放电; 凝聚物质: 结构, 力学和热学性质; 电子结构, 电学、磁学和光学性质; 物理学交叉学科及有关科学技术领域; 地球物理学、天文学和天体物理学.

该刊主要收录发表在国内(包括香港、台湾地区)正式出版物中的物理学科论文, 也有中国科学院物理学科人员在海外发表的论文. 主要读者对象为: 从事物理学研究与应用的科研、生产、教学人员.

《中国物理文摘》系季刊, 1986年3月创刊, 同时在全国公开发行, 全年订价八元. 单位或个人订阅请与北京王府井大街27号中国科学院图书馆出版组联系.

《中国物理文摘》编辑部

### 1986年第11期《物理》内容预告

肖特基势垒形成的研究(潘士宏); 太阳的伴星(郭士伦); 凝聚态物理中的分形、分维与分形子(姚凯伦); 塞曼激光的偏振和拍频调谐特性(吴义芳); 高能物理的发展和工业及其他部门的关系(徐建铭); 声强测量(李沛滋); 用复合量热计作为超高分辨粒子谱仪(阎辰); 双探测器 EXAFS 数据检测采集系统(戴声伟等);

快速测量激光频移(王庭鸾等); 复相 X 射线定量分析中一种改进的外标法(钟福民等); 人造金刚石和立方氮化硼(沈主同); 图象恢复(刘政凯); 几位物理学家的故事(杨振宁); 介绍《光波衍射和变换光学》一书(潘维济).