

应用低温等离子体改善材料的粘结性能¹⁾

张厚先 陈光溶 韩淑玲 康瑾 华宝家 肖高智

(中国科学院物理研究所)

(北京材料工艺研究所)

摘要

本文介绍了应用低温等离子体改善高分子材料的粘结性能。经低温等离子体表面改性后，聚丙烯薄膜的粘结强度可以提高10倍，改性效果取决于低温等离子体参数的选择。

应用低温等离子体改善材料表面性能是一项新技术。该技术在高分子材料^[1]、金属材料^[2]、半导体器件制造^[3]、生物医学等^[4]方面都有广泛应用。借助于低温等离子体表面改性技术，可以改善某些高分子材料的粘结性、吸湿性、抗静电性、染色性、可纺性^[5]。

聚丙烯、聚乙烯等高分子材料性能优良，价格低廉，近年来被广泛地用于工农业生产日常生活各个领域。但是，在使用这些材料的过程中发现，要把这些材料牢固地粘结在一起是非常困难的。为了解决这个问题，中国科学院物理研究所和北京材料工艺研究所合作，开展了应用低温等离子体改善高分子材料粘结性能的研究工作。大量实验和测试表明，经过低温等离子体表面改性，高分子材料的粘结性能得到显著改善。我们得到的结果是：经低温等离子体表面改性后，聚丙烯薄膜的剪切粘结强度由 15kg/cm^2 增加到 153kg/cm^2 ，聚乙烯薄膜由 11.5kg/cm^2 增加到 94.8kg/cm^2 ，聚四氟乙烯薄膜由 11.2kg/cm^2 增加到 56.1kg/cm^2 。对这些样品进行低温等离子体改性使用的设备是中国科学院物理研究所研制的“低温等离子体处理仪”，粘结样品用的树脂胶是北京材料工艺研究所研制的。

低温等离子体改善材料表面性能的机理十分复杂，可粗略解释如下：在低温等离子体处理仪放电室中，工作气体辉光放电产生了低温等离子体。这种低温等离子体中含有大量的离子、电子以及亚稳态、激发态、游离态粒子。这些粒子具有一定的能量，它们的化学性质比基

态气体分子要活泼得多。低温等离子体还可以产生各种能量的光辐射。这些具有一定能量的活性粒子和各种光辐射使放电室中的样品材料表面发生物理变化和化学变化，在材料表面生成某些活性基团，从而改变了材料表面的性能。低温等离子体与材料表面相互作用是一个十分复杂的问题，其作用机理还有待深入研究。

高分子材料经过低温等离子体表面改性，可以提高粘结性能，但是改性效果与选取的等离子体参数密切相关^[6]。因此在应用低温等离子体改善材料表面性能时，为了得到最好的改性效果，要选择最佳等离子体参数。

为了获得最佳改性效果，我们对聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯样品进行了提高其粘结性能的实验研究，通过改变等离子体参数，测试其改性效果。由测试结果得到以下几条结论：

1. 工作气体种类的影响

在应用低温等离子体改善上述样品粘结性能的实验中，虽然空气和氧气都可以作为产生低温等离子体的工作气体，但是使用氧气的改性效果比使用空气要好得多。在其他等离子体参数相同的情况下，等离子体功率为220W时，经氧气等离子体改性的聚丙烯片的剪切粘结强度是 51kg/cm^2 ，经空气等离子体改性的聚丙烯片的剪切粘结强度是 37kg/cm^2 。等离子体功率为280W时，经氧气等离子体改性的聚丙烯片的剪切粘结强度是 58kg/cm^2 ，经空气等离子体改性的聚丙烯片的剪切粘结强度是 37kg/cm^2 。

1) 本文为国家自然科学基金委员会资助项目。

cm².

2. 放电室真空度的影响

在其他等离子体参数不变的情况下，对进入放电室的工作气体流量进行控制，改变放电室真空度，使样品在不同的真空中被处理改性。实验表明，改性效果的好坏与放电室真空度高低密切相关。放电室真空度在0.2—0.4 Torr之间改性效果最好。放电室真空度优于0.1 Torr时，改性效果明显变差。当放电室充入较多工作气体而真空度低于0.5 Torr时，在电源功率不大的情况下很难产生辉光低温等离子体，因此不能对样品改性。图1给出了放电室真空度对聚丙烯薄膜样品改性效果的影响。

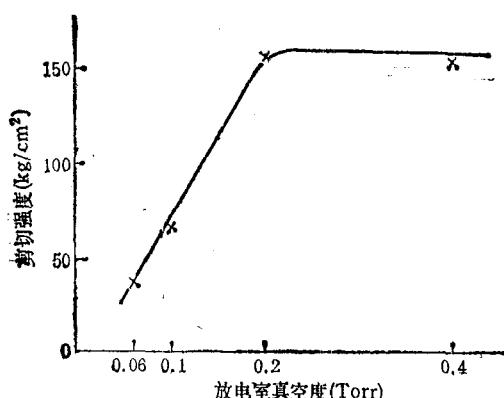


图1 放电室真空度对薄膜样品改性效果的影响

3. 处理时间的影响

在放电室中实验样品与低温等离子体相互作用，其表面性能发生了变化。样品性能的这种变化与样品经受的处理时间的长短有一定关系。一般说来，聚丙烯、聚四氟乙烯样品随着等离子体处理时间的增长改性效果增强。处理时间为1min, 5min, 10min时，聚丙烯薄膜样品的剪切粘结强度分别是53kg/cm², 61kg/cm², 72kg/cm²，聚四氟乙烯薄膜的剪切粘结强度分别是31kg/cm², 42kg/cm², 56kg/cm²。但是对聚乙烯样品，处理时间增长，改性效果没有明显变化。对低于一定厚度的薄膜样品，如果处理时间太长，改性效果反而变差，甚至会把样品烧毁。

4. 处理功率的影响

低温等离子体的能量来自产生低温等离子体的电源，电源功率的大小决定了低温等离子体处理样品的功率。低温等离子体处理功率的大小对样品改性效果有很大影响。但是，当低温等离子体处理功率增大时，聚乙烯薄膜样品改性效果没有明显变化。聚丙烯薄膜样品在等离子体处理功率过大时会使改性效果变差。

图2是聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)薄膜样品的改性效果随处理功率的变化情况。

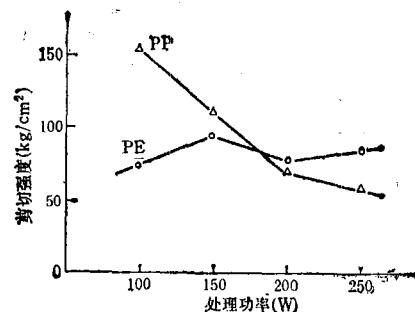


图2 低温等离子体处理功率对薄膜样品改性效果的影响

5. 放电室本底真空的影响

把样品放入放电室进行低温等离子体改性时，首先要把放电室中原有的气体抽掉。为了减小放电室中原有气体对样品改性效果的影响，应尽量提高放电室的本底真空度。但在一般情况下，放电室本底真空度达到 2×10^{-2} Torr以后就可以向放电室中充入工作气体，而忽略原有气体对改性效果的影响。

在应用低温等离子体改善材料表面性能时，要选择合理的等离子体参数。这些参数相互影响，选择参数时要注意到各参数之间的配合。对于不同样品，应选取不同的最佳参数组合。

- [1] 后晓淮、张世民等，高分子学报，No. 3 (1988), 234。
- [2] 张世兴，物理，15(1986), 422。
- [3] 杨基南，物理，15(1986), 413。
- [4] H. Yasuda, Biomaterial, 3(1982), 68。
- [5] 裴晋昌，物理，15(1986), 417。
- [6] H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci., 17(1973), 137。