

脉冲射频等离子体聚合沉积乙烯基乙酸 *

张 菁 冯祥芬 谢涵坤 施芸城 蒲天舒

(东华大学理学院, 上海 200051)

(2002 年 9 月 16 日收到 2002 年 11 月 18 日收到修改稿)

通过脉冲射频等离子体聚合方法获得乙烯基乙酸沉积薄膜, 并用红外光谱、 \times 射线光电子能谱、表面张力、微分扫描量热分析及扫描电子显微镜等测试方法研究聚合沉积薄膜的化学结构、表面物理形貌与脉冲放电条件的关系。实验结果表明, 采用脉冲放电, 在脉冲占空比较低时, 能够保留较多的完整的单体分子官能团。如果脉冲占空比较高或是采用连续波放电时, 聚合沉积薄膜的化学结构与单体相比有较大改变。聚合沉积薄膜在放置一段时间后表面为规整的高度交联的网络状结构, 放电形式不同, 结构有所区别。因此可以根据实际需要, 选择不同的放电参数, “保留”或“裁剪”特定单体分子官能团, 以便得到符合预期结构要求的聚合沉积薄膜。

关键词: 等离子体聚合, 脉冲射频放电, 乙烯基乙酸

PACC: 5275R, 5280P, 6890

1. 引 言

低温等离子体表面处理技术由于具有工艺简单, 操作简便, 易于控制, 对环境无污染等优点, 正受到越来越广泛的应用。用等离子体方法制备的聚合膜厚度可以从数十纳米至数微米, 薄膜连续无针孔, 与衬底粘附性好^[1], 产物高度交联^[2], 具有稳定的化学性能。并且它对材料表面的作用深度仅数十纳米, 不会影响基体材料的性质, 几乎适用于任何材料^[3]。等离子体聚合方法可应用于各类材料的表面涂覆处理, 或各类功能薄膜的制备^[4-15]。

但现在等离子体处理和等离子体聚合方面应用的等离子体大都为射频连续波放电, 对原有单体结构的破坏性较大, 很难在材料表面获得具特定功能团的涂层修饰。而利用脉冲技术对射频连续波等离子体进行调制, 可选择性地“裁剪”保留特定的单体分子官能团^[16-18]。脉冲等离子体如果控制得当, 可兼具接枝与聚合的双重效果。在被改性材料表面形成需要厚度极薄的功能性涂层, 而且可以控制涂层的物理形态为无针孔的光滑薄膜或多孔的粗糙薄膜^[19, 20]。

本文通过这一新颖的脉冲射频等离子体聚合方

法, 在不同的放电条件下聚合单体乙烯基乙酸。并用红外光谱、 \times 射线光电子能谱(XPS)、微分扫描量热(DSC)分析、扫描电子显微镜(SEM)等测试方法较详细地研究了脉冲射频放电参数对聚合膜化学结构和表面物理形态的影响。

2. 实验方法

2.1. 聚合膜的制备

实验所用单体为乙烯基乙酸, 纯度为 97%, 由 Aldrich Chemistry 公司生产。其分子式为 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{COOH}$ 。直接将 10ml 溶液置于烧瓶中, 基底材料为 KBr 晶体和 1cm × 1cm 的玻璃片。等离子体发生器为美国 Advanced Energy 公司生产的 PF-10S 型射频发生器, 工作频率为 13.56MHz。匹配网络自动使反射功率降到最低, 并可进行脉冲调制, 使放电在“开”与“关”两状态间断进行。脉冲放电波形如图 1 所示。

采用连续波放电时, 通常要求放电功率较高。而使用脉冲放电时, 可降低放电功率。这是由于虽然脉冲放电的最大功率可以很大, 但平均输入功率却很低。平均功率可由以下方程求出:

* 上海市自然科学基金(批准号 00ZE14005)、上海市教育委员会“曙光”计划、上海市科学技术委员会国际合作项目(批准号 015207004)和国家教育部留学回国人员科研启动基金(批准号 2000-479)资助的课题。

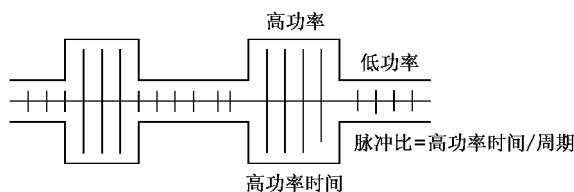


图1 脉冲等离子体放电波形

$$\langle P \rangle = \frac{\bar{\tau}_{on}}{\bar{\tau}_{on} + \bar{\tau}_{off}} \cdot \hat{P}, \quad (1)$$

式中 $\bar{\tau}_{on}$ 和 $\bar{\tau}_{off}$ 分别为等离子体放电和休止时间, \hat{P} 为峰值功率, 在大多数脉冲放电实验中, 平均功率低于数瓦, 最低可到 0.25W ^[21]. 与一般聚合方法相比, 脉冲等离子体处理技术的一个独特优点就是它可以在非常低的功率下, 淀积出符合质量要求的聚合膜.

基底材料预先放入玻璃管内, 真空度抽至 $3.5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 左右. 通入 Ar 气, 保持气压在 20Pa 左右, 放电 5min , 清除玻璃片及放电管内杂质, 然后再抽真空至 $3.5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 左右. 通入单体蒸汽, 通过针阀调节放电管内气体压强到预定真空度. 然后打开等离子体发生器, 选择不同放电参数进行放电. 这样, 通过等离子体聚合方法就可在基底材料上得到等离子体聚合膜.

2.2. 表面分析

2.2.1. 红外光谱分析

红外光谱仪为美国 Nicolet 公司生产的 NEXUS-670 型傅里叶红外光谱仪. 红外光谱测量范围为 $4000\text{--}500\text{cm}^{-1}$, 分辨率为 2cm^{-1} . 聚合膜沉积在 KBr 晶体上, 再对 KBr 晶体进行红外光谱分析.

2.2.2. XPS 分析

XPS 仪为美国 PE 公司生产的 PHI 550 ESCA 型 XPS 仪. XPS 仪的工作条件为 Mg 靶, 电压为 10kV , 电流为 10mV , 功率为 400W , 通能为 50eV , 入射角固定为 45° , 全扫描能量为 100eV , 窄扫描能量为 50eV . 聚合膜沉积在 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的玻璃片上, 再对聚合了薄膜的玻璃片进行 XPS 分析. 每个样品扫描 3 次.

2.2.3. 表面能测量

用接触角法测定聚合膜的表面能. 以水、甘油、甲基碘化物的混合液为分析液, 在美国 Advanced Surface Technology 公司生产的 VCA2000 型接触角仪上由计算机自动算出混合液与聚合物之间的表面能.

2.2.4. DSC 分析

DSC 分析仪为美国 TA 公司生产的 2910 Modulated 型 DSC 分析仪. 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温范围为 $25\text{--}450^\circ\text{C}$. 将等离子体聚乙烯基乙酸聚合物粉末用标准铝样盘盛装, 参比盘为空盘, 样品量为 6.5mg . N_2 氛围下进行 DSC 测试.

2.2.5. SEM 分析

SEM 为 JEOL 日本电子株式会社生产的 JSM-5600LV 型数字化低真空 SEM. 分辨率在高真空状态可达到 3.5nm , 低真空状态 4.5nm , 放大倍数范围为 18 倍—30 万倍. 聚合膜沉积在玻璃片上, 再用 SEM 观察其表面形态.

3. 实验结果

3.1. 聚乙烯基乙酸红外光谱分析

用等离子体射频放电方法得到的聚乙烯基乙酸为褐黄色半透明薄膜.

图 2 为乙烯基乙酸单体及在不同放电条件下得到的聚乙烯基乙酸的红外光谱图. 表 1 为乙烯基乙酸单体及其聚合物特征峰的位置.

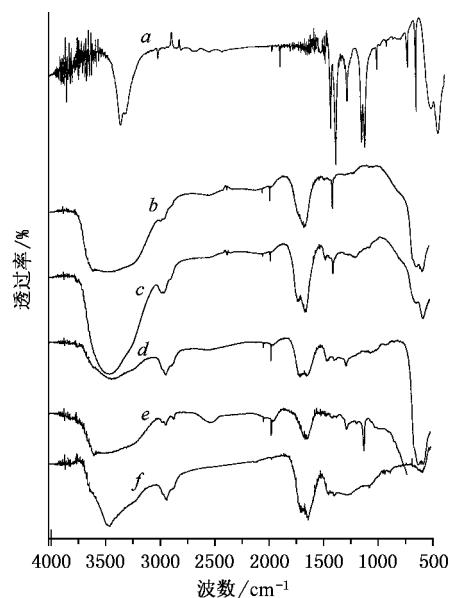


图 2 乙烯基乙酸单体及其等离子体聚合物的红外光谱图 *a* 为单体; *b*—*d* 脉冲放电功率为 20W , 脉冲占空比为 1% , 10% , 60% ; *e* 为连续波放电, 放电功率为 20W ; *f* 脉冲放电功率为 200W , 脉冲占空比为 10%

表 1 乙烯基乙酸单体及其聚合物特征峰的位置

单体	吸收峰位置/ cm^{-1}					基团	
	等离子体聚合物						
	脉冲放电功率/W		脉冲占空比/%				
	20W	20W	20W	20W	200W		
	1%	10%	60%	100%	10%		
3376	3442	3444	3456	3585	3450	OH 伸展振动	
3038	2930	2930	2926	2950	2924	CH 伸展振动	
1514	1680	1680	1680	1680	1680	C=O 伸展振动	
1430	1430	1430	1430	—	1430	C—O 伸展振动	
1720	1720	1720	1720	—	1720	C=C 伸展振动	

图 2 可见,等离子体聚合后,无论是连续波放电还是脉冲放电,等离子体聚合膜都不同程度地含有原单体结构的成分,但聚合物中特征峰的位置及强度均发生了变化。在脉冲占空比较高时,如图 2 中 d 和 e 所示,在 3450cm^{-1} 附近的 OH、 1680cm^{-1} 附近的 C=O、 1430cm^{-1} 附近的 C—O、 1720cm^{-1} 附近的 C=C 等官能团的峰强度均有所减弱,并且波峰发生位移。这与 Christopher 等人^[22]的实验结果相一致。而在脉冲占空比较低时,如图 2 中 b, c, f 所示,上述官能团与原单体相比,强度和位置变化不大。在脉冲占空比较低时,由于放电休止时间较长且放电休止期间无自由基生成,因此单体得以保持较多完整的官能团。比较图 2 中 e 与 f,两者平均功率相同,但谱图形状差别较大,即官能团位置和强度均不相同,以致生成的聚合物结构有所不同。上述聚合物结构的不同是由于连续波放电与脉冲放电聚合机理不同造成的。在连续波放电时,可能会有聚合与刻蚀两种情况。放电生成的激发态分子、自由基、离子一方面会引发未反应单体进行聚合,另一方面也会轰击未反应单体及生成的聚合物,导致一些官能团及分子链的断裂。在脉冲放电时,单体分子除受到自由基及电子引发进行聚合外,由于放电休止期间无能量供应,单体分子自身不会再断裂,随休止时间延长,有更多的单体分子得以保持完整的官能团。比较图 2 中 c 与 f,两者脉冲占空比相同,放电功率相差较大,但谱图中官能团位置和强度变化不大。说明放电功率对生成的聚合物结构影响不是很大,化学结构主要由脉冲占空比的大小控制。

3.2. XPS 分析

对聚合膜进行 XPS 分析,得到在不同等离子体处理条件下,聚乙烯基乙酸中 C 和 O 的含量如表 2

所示。

表 2 不同放电条件下,等离子体聚合得到的乙烯基乙酸中 C 和 O 的含量

样品	脉冲放电功率/W	脉冲占空比/%	C 含量/%	O 含量/%	$[\text{O}]/[\text{C}]$
a	20	1	82.43	17.57	0.213
b	20	5	84.87	15.13	0.178
c	20	10	89.05	10.95	0.123
d	20	60	85.80	14.20	0.166
e	20	100(连续波)	86.3	13.7	0.158
f	200	10	88.18	11.82	0.134

乙烯基乙酸单体中 O 和 C 含量比为 0.5,而由表 2 可知,聚乙烯基乙酸的比值小于 0.5,且随放电条件不同,含 O 量不同。用等离子体方法得到的聚合物中各元素比值一般都与单体不同^[23],这也是等离子体聚合的一个特点。含 O 量的减少有可能是在聚合过程中,被激发出来的 O 和 C 重新组合生成 CO 或 CO_2 ,或 O 和 H 组合生成 H_2O ,生成的小分子一般不会再吸附在聚合物表面,而是扩散到周围空间中被真空泵抽走,这样就减少了聚合物中的含 O 量。在脉冲占空比非常低时,聚合物中含 O 量较高。在脉冲占空比较低时,由于放电时间较短,生成的自由基和离子数目不多,单体分子得以保持较多完整官能团,如羧基、羟基,被激发出来的 O 较少。而在脉冲占空比较高或连续波放电时,由前面红外光谱结果可知,不仅 C—O, C=O 等官能团遭到破坏,C=C 官能团也遭到破坏,因此在连续波放电时, $[\text{O}]/[\text{C}]$ 比例降低更多。

为了进一步了解聚合物的结构,对 C 峰进行分峰,得到的电子能谱图和基团含量分别如图 3 和图 4 所示。

C—C, C—O, C=O 官能团中的 C 原子键能分别为 284.6, 286.0, 287.6 eV。由图 3 和图 4 可见,随脉冲占空比增加,C—O 官能团迅速减少。而在脉冲占空比较低时,C—O, C=O 官能团含量较高。这与前面红外光谱分析结果一致。在脉冲占空比较低时,能保留较多的单体分子官能团,而在脉冲占空比较高或连续波放电时,聚合物结构改变较大。

3.3. 表面能分析

为了分析聚合物的表面物理性能,测量了聚合物的接触角,得到聚合物的表面能测量结果,如表 3

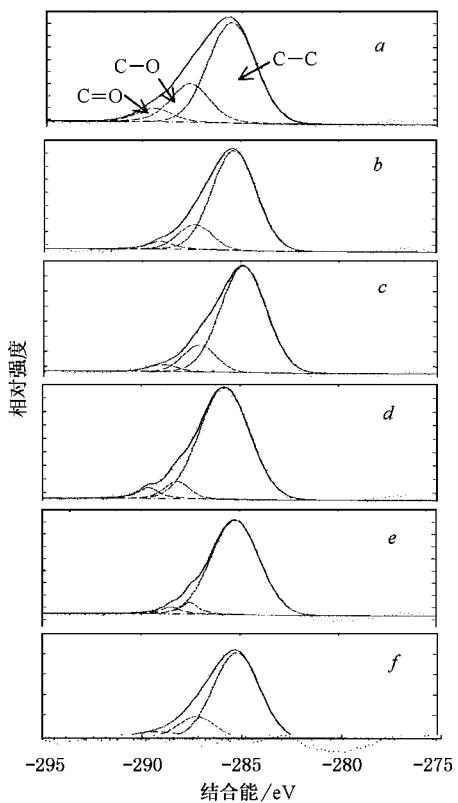


图 3 不同放电条件下,等离子体聚合得到的乙烯基乙酸中 C 原子的 XPS 图 a—d 脉冲放电功率为 20W,脉冲占空比为 1%—60%;e 为连续波放电,脉冲放电功率为 20W;f 脉冲放电功率为 200W,脉冲占空比为 10%

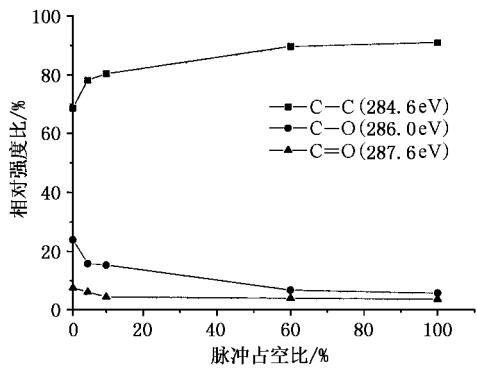


图 4 不同放电条件下,聚乙烯基乙酸中基团相对含量

所示。

由于总表面能不仅与表面化学性能有关,也与聚合膜的表面粗糙度有关,因此脉冲占空比与表面能没有明显关系。但当脉冲占空比较低时,聚合膜亲水性能较强,这进一步说明在脉冲占空比较低时,能保留较多的 $-\text{OH}, \text{COOH}$ 等亲水集团。

表 3 聚乙烯基乙酸的表面能

样品	色散分量/ (10^{-5} N/cm)	极性分量/ (10^{-5} N/cm)	总表面能/ (10^{-5} N/cm)
1 #	35.3	28.2	63.5
2 #	31.6	29.5	61.1
3 #	36.1	15.4	51.5
4 #	36.8	22.9	59.7
5 #	35.3	15.1	50.4

注 样品 1 #—5 # 脉冲占空比分别为 1%、5%、10%、60% 和 100%, 脉冲放电功率为 20W。

3.4. DSC 分析

将在不同等离子体放电条件下得到的聚乙烯基乙酸用 DSC 测定, 得到如图 5 所示曲线。曲线出现明显的吸热峰和放热峰, 这是由各向异性的晶相转变为各向同性的熔体所致。峰形相当对称, 以峰前沿的切线与基线的交点作为临界温度。临界温度之所以用结晶有序开始破坏的温度而不是用物理概念更为明确的有序向完全无序转变的温度表示, 是因为 DSC 测定总是升温曲线比降温曲线更为方便, 人们习惯用升温来测定这些转变。

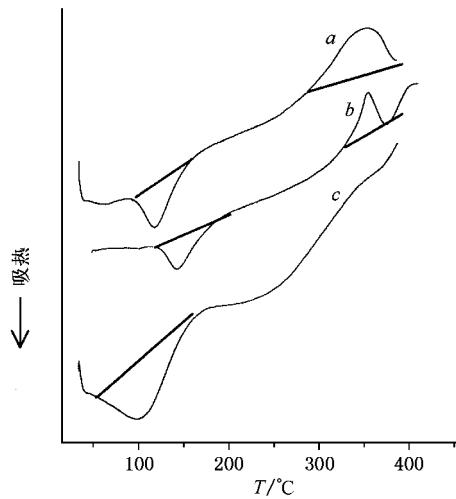


图 5 不同放电条件下,等离子体聚乙烯基乙酸的 DSC 曲线 a 脉冲放电功率为 20W,脉冲占空比为 10%;b 为连续波放电;c 脉冲放电功率为 200W,脉冲占空比为 10%

由图 5 可见, 在连续波放电时, 吸热峰和放热峰的峰温都向高温方向移动。这表明连续波放电时得到的聚合物结晶度较大, 更加有序。前面红外光谱分析和 XPS 分析表明, 在脉冲占空比较低时, 能够

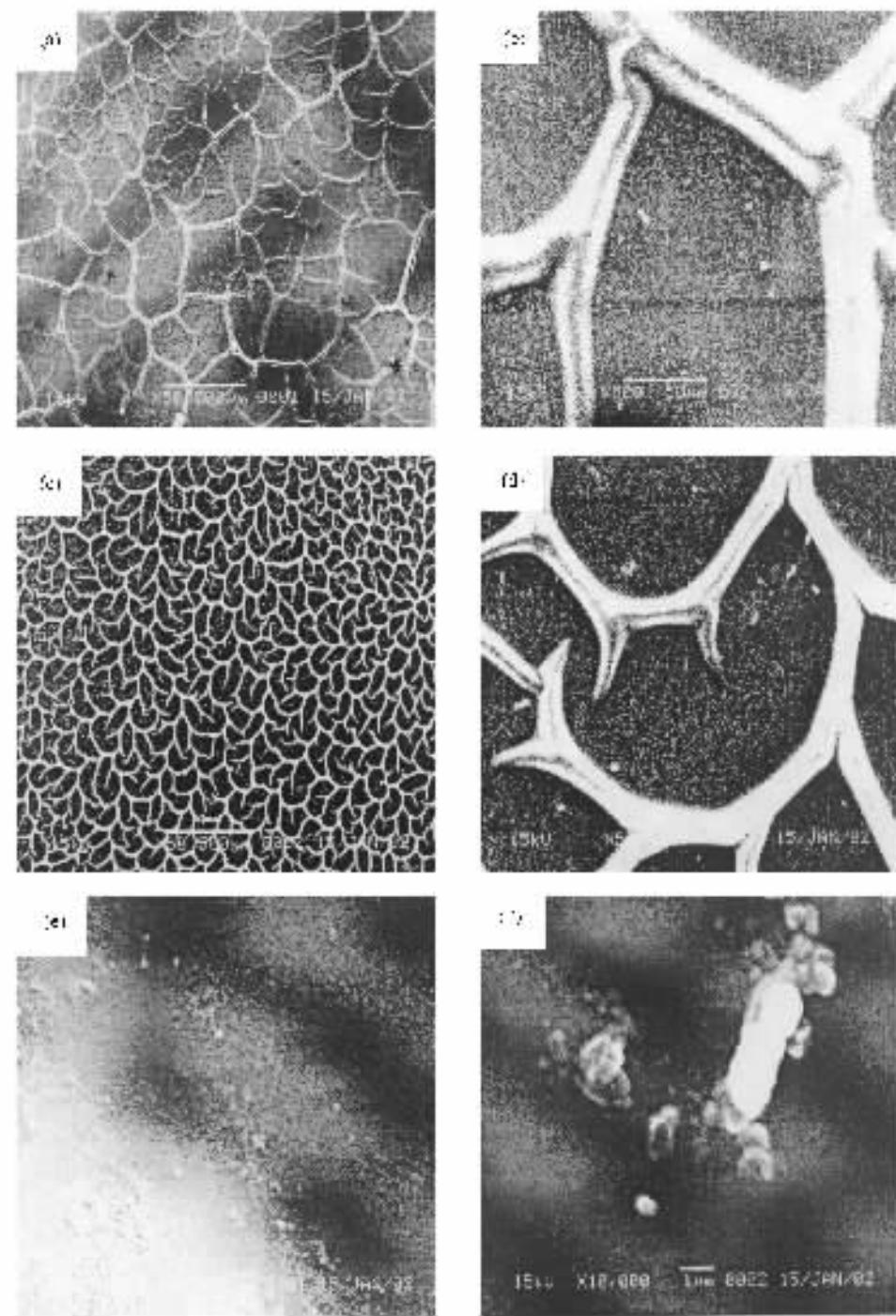


图 6 聚乙烯基乙酸薄膜的 SEM 图 (a) 和 (b) 为连续波放电时得到的聚乙烯基乙酸薄膜在室温下放置 8h 后拍摄的照片 (c) 和 (d) 为脉冲放电时得到的聚乙烯基乙酸薄膜在室温下放置 8h 后拍摄的照片 (e) 和 (f) 为连续波放电时得到的聚乙烯基乙酸薄膜立刻拍摄的照片

保留较多的完整的官能团,因此脉冲放电时得到的聚合物主链的支链度较高,支链上的羧基等官能团无法进入聚乙烯基乙酸的晶格,从而破坏了聚合物的结晶性能。而在连续波放电时,大体积的支链较少,因此能结晶的链段增加、增多,随结晶度增加,熔

融峰向高温方向移动。这与红外光谱分析和 XPS 分析结果一致。

3.5. SEM 分析

图 6 为在 SEM 下观察到的聚合物的表面形态,

(a)–(d)为在干燥皿中放置一段时间后(8h)拍摄的照片,(e)和(f)为聚合好立刻拍摄的照片.放置一段时间后拍摄的照片表现为交联网络状结构,而立刻拍摄的照片无此网络结构,只有一些粗糙的颗粒堆积在一起.形成交联网络结构有可能是由于聚合膜吸湿产生皱缩变形,前面表面能测试表明聚合膜是亲水性的.而且网络结构比较规整有序而不是向上或向下的任意形状.与连续波放电相比,在脉冲放电时,分叉朝向更为有序,薄膜结构也更为紧密.因此,有可能等离子体聚合是以网络状沿着分叉方向进行的.

一般单体等离子体聚合膜表面形态为光滑无特征的致密膜或粗糙的颗粒堆积膜.本文SEM的结果表明,由等离子体聚合得到的乙烯基乙酸聚合物与一般等离子体方法得到的聚合物表面形态完全不同.放置一段时间后,表现为一种立体的有规则的网络状结构,并随聚合条件不同网络结构有所差异.但至今为止对聚合机理尚不能完全解释清楚,如能进一步了解聚合机理,掌握控制聚合产物的重现性、

薄膜厚度以及其他影响因素,将会在等离子体聚合上取得新进展.

4. 结 论

利用脉冲等离子体放电可以控制聚乙烯基乙酸薄膜的化学结构.本实验得到了化学结构呈规律性变化的褐黄色半透明的聚乙烯基乙酸薄膜.红外光谱分析、XPS、DSC分析等测试结果表明采用脉冲放电,在脉冲占空比较低时,能够保留较多的完整的单体分子官能团.如果脉冲占空比较高或是采用连续波放电时,聚合物的化学结构有较大改变. SEM结果表明聚合膜在放置一段时间后表现为规整的高度交联的网络状结构,并随聚合条件不同网络结构有所差异.这表明等离子体聚合是沿着网络方向进行的,但对聚合机理还需进一步研究.因此可以根据实际需要,选择不同的放电参数“保留”或“裁剪”特定单体分子官能团,以便得到符合预期结构要求的聚合物.

-
- [1] Kurosawa S, Kano N, Matsui D and Kkobatake Y 1990 *Anal. Chem.* **62** 353
- [2] Shi F F 1996 *Surf. Coat. Technol.* **82** 1
- [3] Miyachi H, Hiratsuka A and Ikebukuro K 2000 *Biotechnol. Bioengin.* **69** 323
- [4] Yu W P and Wang X P 1999 *Chin. Sci. Bull.* **44** 1488 (in Chinese) [于维平、王小平 1999 *科学通报* **44** 1488]
- [5] Tong Z S, Wu M Z, Zhang Z Y, Pu T S, Jin R P, Zhang J, Zhu F Y, Cao D X, Cao J Q and Zhu D Z 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 455 (in Chinese) [童志深、吴美珍、张铮扬、蒲天舒、金若鹏、张菁、朱福英、曹德新、曹建清、朱德彰 1996 *物理学报* **45** 455]
- [6] Wang D M and Wu Z Q 2000 *Chin. Phys.* **9** 368
- [7] Yang W B, Fan S H, Liu C Z, Zhang G L, Wang J L and Yang S Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 140 (in Chinese) [杨武保、范松华、刘赤子、张谷令、王久丽、杨思泽 2003 *物理学报* **52** 140]
- [8] Zhu X B and Wang W 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1346 (in Chinese) [朱晓斌、王伟 1997 *物理学报* **46** 1346]
- [9] Wu F M et al 2000 *Chin. Phys.* **9** 672
- [10] Wang D M et al 2001 *Chin. Phys.* **10** 46
- [11] Wang J H et al 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 955 (in Chinese) [汪建华等 1999 *物理学报* **48** 955]
- [12] Yang S D et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1321 (in Chinese) [杨慎东等 2002 *物理学报* **51** 1321]
- [13] Huang F et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1383 (in Chinese) [黄峰等 2002 *物理学报* **51** 1383]
- [14] Qiu D J et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1870 (in Chinese) [邱东江等 2002 *物理学报* **51** 1870]
- [15] Huang S et al 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2635 (in Chinese) [黄松等 2002 *物理学报* **51** 2635]
- [16] Yoshinori M et al 2000 *Physics* **83** 179
- [17] Panchalingam V et al 1993 *J. Biomater. Sci. -Polymer Edition* **5** 131
- [18] Savage C R, Lin J W and Timmons R B 1993 *Adv. Chem. Ser.* **236** 745
- [19] Han L C et al 1997 *Langmuir* **13** 5941
- [20] Roualdes S et al 1999 *J. Phys.* **9** 1147
- [21] Calderon J G and Timmons R B 1998 *Macromolecules* **31** 3216
- [22] Rinsch C L et al 1996 *Langmuir* **12** 2995
- [23] Yasuda H 1985 *Plasma Polymerization* (Orlando: Academic)

Deposition of vinyl acetic acid through the pulsed rf plasma polymerization^{*}

Zhang Jing Feng Xiang-Fen Xie Han-Kun Shi Yun-Cheng Pu Tian-Shu

(College of Sciences , Donghua University , Shanghai 200051 , China)

(Received 16 September 2002 ; revised manuscript received 18 November 2002)

Abstract

In this paper , pulsed rf plasma polymerization using vinyl acetic acid was investigated to obtain plasma polymers with less cross-linked structure and high-degree retention of the starting monomer groups . The chemical structure and the surface morphology of the polymerized vinyl acetic acid were characterized by Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy , x-ray photoelectron spectroscope(XPS) and scanning electron microscope(SEM) . The duty cycles were observed to be one of the key parameters to change the film structure . The FTIR results showed that more carboxylic groups could be “ retained ” with the decrease of the duty cycles . The XPS results were consistent with the FTIR measurements . Surface energy measurements indicated that the plasma films were hydrophilic . So controlling the chemical composition with some special surface functional groups being “ retained ” or “ tailored ” was available by pulsed plasma technologies . Some regular graft “ lighting ” network patterns were interestingly found in the plasma films kept at room temperature for some time by SEM . It was estimated that the plasma polymerization proceeded differently along the “ lighting ” network and on the valley of the pattern . The details need to be further studied .

Keywords : plasma polymerization , pulsed rf discharge , vinyl acetic acid

PACC : 5275R , 5280P , 6890

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai , China (Grant No. 00ZE14005) , the “ Dawn ” Program of Shanghai Education Commission , the Foundation of Shanghai Science and Technology Commission , and the Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars from the Ministry of Education of China (Grant No. 2000-479).