

13-17

Vol.7, No.1
Mar. 1994功能高分子学报
Functional Polymer

• 13 •

等离子体改性聚丙烯纤维表面的 XPS 研究*

张瑞峰* * 李兴林 胡刚

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

刘学恕 ✓ 姚跃广

(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650)

T(2) 342.63

摘 要

用等离子体技术处理了聚丙烯纤维表面。用 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究了聚合物表面的元素组成、相对含量的变化、表面官能团的类型。采用曲线拟合分峰技术对谱图进行数学处理, 结果表明: 尽管处理气氛不同, 聚丙烯纤维表面除含有 C-H 和 C=C 键外, 还引入了 O、N 元素, 形成活性基团: -OH、>C=O、-COOH、-NH₂ 和 -CONH₂ 等, 提高了聚合物表面活性。

关键词: 聚丙烯纤维, 等离子体改性, XPS

聚丙烯纤维 (PPF) 不含极性基团, 与亲水基团化学结合困难, 为了提高表面的浸润和粘附性, 通常需要进行表面活性处理。等离子体表面改性效果较好, 它的活性分子对烯烃材料改性已获得满意的结果^[1-4], 特别是高分子材料在等离子体作用下, 形成大量自由基, 导致表面结晶度、导电性等物理特性变化, 从而影响了它的吸水性、可纺性、粘接性和抗静电性等。

近年来, 将 XPS 技术应用于高分子材料、纤维表面结构探索, 提高了有关表面官能团结构认识^[5-6]。本文用电容耦合等离子体, 在不同环境条件下, 对聚丙烯纤维进行表面改性, 用电子能谱研究了材料表面改性前后结构的变化, 讨论了气体性质、气压和功率变化对表面性能的影响。

1 实验部分

1.1 聚丙烯纤维样品

商售长丝, 等离子体处理前用石油醚或丙酮洗涤

* 收稿日期: 1992-11-23

* * 通讯联系人。

1.2 等离子体实验装置如文献[5]

将样品置于反应器中，辉光放电产生低温等离子体，常规试验是在 Ar 气氛中进行，装置真空度 13.3Pa，功率 80W，放电 10min；可以改变其中一个条件进行试验。

1.3 XPS 测量参数

用 ESCALAB MKII 型电子能谱仪，真空度 2.5×10^{-7} Pa，采用 AlK α 激发源（1486.6eV），功率 300W，以 C $_{1s}$ 峰（ $E_b=284.6$ eV）为内标，通过 Apple II 微机进行数据采集、录谱，以 VGS-1000 程序对谱图进行处理。

2 结果讨论

2.1 不同等离子体气氛（Ar、N $_2$ 、O $_2$ 和空气）对 PPF 表面组分的影响。

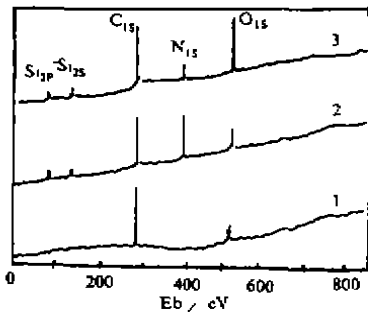


Fig.1 wide-photoelectron spectroscopy spectra PPF of different plasmas
1. no plasma 2. N $_2$ 3. O $_2$

图 1 是用石油醚和丙酮清洗的聚丙烯纤维表面的光电子能谱扫描图。谱图显示未处理样品表面主要是 C $_{1s}$ 特征峰和较小的 O $_{1s}$ 峰，不存在 N $_{1s}$ 峰；而经 O $_2$ 等离子体改性的表面 O $_{1s}$ 特征峰显著提高，并有较弱的 N $_{1s}$ 峰出现；经 N $_2$ 等离子体处理后的表面，不但氧峰升高，且 N $_{1s}$ 峰增加很大。同样 Ar 和空气离子体处理的 PPF 表面，会有 O、N 引入形成新的基团。四种处理气氛的全谱都发现有 Si $_{2p}$ 和 Si $_{2s}$ 峰，这一组分来自于实验装置。由此可知经四种气氛处理的聚丙烯纤维表面，除 C 外还有新的 O、N 基团引入表面。

2.2 等离子体气氛对 PPF 表面组成的影响

Table 1 Relative contents of PPF surface elements for different plasma

Plasma	Relative contents of elements (%)		
	C	O	N
Non-treatment	93.19	6.81	—
Ar	86.70	11.76	1.54
Air	81.24	17.13	1.63
N $_2$	82.28	13.02	4.70
O $_2$	81.31	18.00	0.69

表 1 是不同等离子体处理气氛时，PPF 表面元素相对含量变化，在氧等离子体中处理，引入 O $_2$ 的量可达 18%，在四种处理气氛中引入氧量的顺序是：O > 空气 > N $_2$ > Ar，在 N $_2$ 气氛中处理引入氮的量可达 4.70%，在四种处理气氛中引入氮量的顺序为：N $_2$ > 空气 > Ar > O $_2$ 。由于表面元素的改变，基团的变化，使 PPF 表面的吸湿性由 0.1% 提高到

0.7%。特别是酸性和活性染料, 仅含有 C-H 基高聚物不含有活性基团。未处理 PPF 表面几乎不染色, 处理后引入了极性基团, 染色性也大大地提高, 其中 N_2 气氛处理的效果最佳, 着色程度也完全服从含氮量的顺序。

2.3 氮的引入对聚丙烯纤维表面结构的影响。

纯净的聚丙烯纤维表面, 仅有 C、H 两种元素, 经四种等离子体处理后, 表面氮的含量都有不同程度的变化, 特别经 N_2 处理后, PPF 表面氮含量达 4.70%, N_{1s} 特征峰的结合能是 399.4eV, FWHM 是 3.3eV。参照尼龙-6 中的单- N_{1s} (-CONH-) 峰结合能为 399.5eV, FWHM 是 1.7eV^[6]。说明 N_{1s} 有很大变化, 这种变化证明有三种形式的氮进入 PPF 表面, 正如图 2 中 N_{1s} 解析谱所示, 结合能 398.4eV 的峰是腈基 (-CN), 399.4eV 的是胺基 (-NH₂), 而 C_{1s} 峰可以解叠成 5 个峰 (图 3), 即 C-H (C=C) 峰, 对应于 284.6eV; C-NH₂ (-CN, -CONH₂) 峰为 285.6eV; C-O 峰为 286.2eV; C=O 峰为 287.7eV 和 COOH 峰为 289.0eV。由于氮在聚丙烯纤维表面的嵌入, 形成三种形式的 C-N 表面结构, 使 C_{1s} 峰发生了变化, 这种变化使 PPF 表面亲水性增大着色容易。

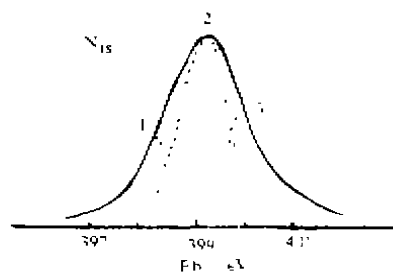


Fig.2 N_{1s} Spectra of PPF surface
by the curve fitting technique
1. -CN 2. -CONH₂ 3. -NH₂

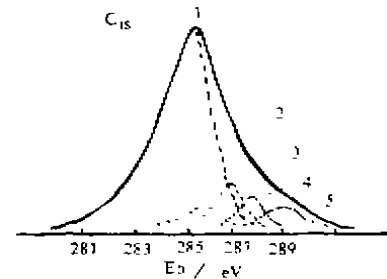


Fig.3 C_{1s} Peak synthesis spectra
1. C-H (C=C) 2. C-NH₂ (-CN, -SONH₂)
3. C-O 4. C=O 5. COOH

2.4 不同等离子体处理功率和压力对聚丙烯纤维表面结构的影响。

在 Ar 气氛中, 真空度为 13.3Pa, 等离子体处理时间为 10min, 改变处理功率 (10-120W), PPF 表面组成改变结果列入表 2 中。

Table 2 Relative contents of elements for different power

Power (W)	C	O	N	O/C	N/C
10	86.95	11.56	1.49	0.1329	0.0171
20	86.90	11.59	1.51	0.1334	0.0174
40	86.88	11.60	1.52	0.1355	0.0175
60	86.80	11.67	1.55	0.1344	0.0179
80	86.70	11.76	1.54	0.1356	0.0178
100	86.71	11.76	1.53	0.1356	0.0176
120	86.70	11.75	1.55	0.1355	0.0179

由表 2 看到 Ar 等离子体功率由 10W 增加到 120W 时, PPF 表面 O 和 N 的含量有微弱的变化, 当功率达 80W 时, O 和 N 的含量分别达到 11.76% 和 1.54%。与气氛的影响相比功率的影响较小。

在 Ar 气氛中, 功率为 80W 时, 时间 10min, 改变真空度, PPF 表面各组分的改变列入表 3。

Table 3 Relative contents of elements for different vacuum (Ar, 10min, 80W)

Vacuum (Pa)	C	O	N
1.33	86.67	11.71	1.52
2.66	86.63	11.72	1.55
5.32	86.65	11.71	1.54
7.98	86.70	11.73	1.52
10.64	86.73	11.75	1.52
13.33	86.70	11.76	1.54

从表 3 中可以看到: Ar 等离子体处理压力由 1.33Pa 升高至 13.33Pa 时, PPF 表面氧化变化不明显, 氮的含量几乎不变。因而在通常情况下, 固定 Ar 等离子体处理压力为 13.3Pa。

结 论

用 XPS 研究了等离子体处理的聚丙烯纤维表面, 由于处理条件差别, 在 PPF 表面引入氧和氮基团, 形成新的表面结构提高了纤维的着色性。处理气氛改变表面组成, 在氧气氛中处理的 PPF 表面, 氧含量达 18.00%; 在氮中处理表面氮含量高达 4.70%。功率和压力的影响较小。

参 考 文 献

- 1 T Takahagi and A. Ishitan: Carbon, 1988, 26 (13), 389
- 2 C Kazlewski and M. A. Peter: Carbon, 1987, 25 (16), 751
- 3 符名文, 曾汉民: 合成纤维工业, 1990, 13 (5), 19
- 4 伍乃娟等, 合成纤维, 1987, 4, 8
- 5 张瑞峰, 于亚莉等, 真空科学与技术, 1988, 8 (4), 240
- 6 张瑞峰, 于亚莉等, 高分子学报, 1991, 3, 293

Study on Surface Structure of Polypropylene Fibres (PPF) Exposed to Plasma by XPS

Zhang Rui feng Li Xinglin Hu Gang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Liu Xueshu Yao Yaoguang

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

The polypropylene fibres (PPF) were treated by the plasma at different power (10–120 W) and foundation pressure (1.33–13.3Pa) in Ar, N₂, O₂ and air.

The surface composition, structure and state of the PPF are characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

By using curve fitting method the spectra were treated mathematically. We have found that large amounts of O and N atoms are incorporated into the PPF surface by the plasma treatment. The results show that functional groups, such as –OH, –NH₂, >C=O, –CONH₂, and –COOH were introduced to the surface of PPF under these conditions. Nitrogen atoms are mainly in the form of amine or acylamine. Activated groups for hydrotropism of PPF were increased.

Keywords: polypropylene fibre, plasma treatment, XPS study.