

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.007

高能 Ni 离子注入对 PTFE 表面结构的影响^{*}

杨峰¹, 祝馨², 窦宝林³

(1. 徐州工程学院机电学院, 徐州 221008; 2. 中石化管道储运公司, 徐州 221008; 3. 山东北方光学电子有限公司, 泰安 271000)

摘要: 对聚四氟乙烯 (PTFE) 表面进行不同剂量、能量的 Ni 离子注入, 比较注入前后 PTFE 的表面粗糙度和润湿性变化, 研究表面形貌与润湿性之间关系。结果表明, Ni 离子注入改变了 PTFE 的表面结构, 随着注入加速电压的增大, 表面粗糙度增大, 接触角减小, 离子溅射作用破坏了表面疏水性的 C—F 键, 而亲水性的 C—C 键及其少量的 C—H 键和 C—O 键相对增强, 使得 PTFE 表面润湿性得到改善。

关键词: 离子注入; PTFE; 粗糙度; 润湿性

中图分类号: TQ325.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0029-03

Influence of High Power Ni⁺-Implantation on the Surface Structure of PTFE

Yang Feng¹, Zhu Xin², Dou Baolin³

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221008, China; 2. Sinopec Pipeline Storage and Transportation Company, Xuzhou 221008, China; 3. Shandong North Optoelectronic Co. Ltd., Taian 271000, China)

Abstract: PTFE was implanted by Ni⁺ ion with different implanting doses and energy. The variation of surface roughness and wettability of PTFE before and after Ni⁺-implantation were compared, the relationship between surface morphology and wettability was investigated. The results demonstrated that the method of Ni⁺-implantation could change the structure of PTFE surface, the surface roughness increased and contact angle decreased with the increasing of implanting accelerate voltage. Hydrophobic C—F bond was destroyed by ion sputtering effect, meanwhile hydrophilic C—C bond and small quantities of C—H bond and C—O bond enhanced relatively, thus surface wettability of PTFE was improved.

Keywords: ion implantation; PTFE; roughness; wettability

聚四氟乙烯 (PTFE) 是一种无极性直链型结晶聚合物, 具有密封性、高润滑性、电绝缘性和耐高温等优异性能, 广泛应用于化工、机械、电子和生物医学等领域。PTFE 表面活性极低, 限制了与其它增强体的复合作用, 目前 PTFE 表面改性常见方法有高温熔融处理法、等离子体处理法、辐射处理法、钠-萘溶液处理法及离子注入表面改性等^[1]。

许多科研工作者通过离子注入或溅射方法改善聚合物材料表面特性, 并不断扩大其工程应用范围。姚文清等^[2]利用等离子体表面处理, 将亲水性的丙烯酸基团接枝到 PTFE 表面, 使得 PTFE 薄膜获得了良好的表面浸润特性, 刘际伟等^[3]采用氧等离子体对 PTFE 粘接件进行处理, 提高了压剪粘接件和拉伸粘接件的粘接强度。笔者主要研究不同剂量、不同能量下的 Ni 离子注入 PTFE 后, 聚合物微观表面结构的变化, 可进一步分析并探求高能离子束改性 PTFE 表面粗糙度和润湿性变化的深层机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTFE 挤压棒: 尺寸为 Ø20 mm × 200 mm, 株洲宏大高分子材料有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 北京化工厂;

去离子水: 由反渗透法制备。

1.2 主要仪器及设备

多功能离子注入设备: 成都表面技术工程中心;

扫描电子显微镜 (SEM): HitachiS-3000 N 型, 日立高新技术公司;

超声波清洗机: PS-30 型, 无锡市科洁超声电子设备有限公司;

粗糙度表面轮廓仪: T-1000 型, 北京时代科技有限公司;

^{*} 江苏省高校自然科学基金项目 (11 KJD43005)

联系人: 杨峰, 硕士, 讲师, 主要从事材料加工与表面改性研究

收稿日期: 2012-03-28

静滴接触角测量仪:JC-2000A型,上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 试样制备

将未经过Ni离子注入的PTFE(空白试样)经过砂纸打磨及抛光处理,使其表面粗糙度(R_a) $\leq 0.3\text{ }\mu\text{m}$,离子注入试验在离子注入设备上进行,靶室真空度为 $2\times 10^{-3}\text{ Pa}$,注入能量、注入剂量如表1所示。

表1 Ni离子注入工艺参数

试样编号	加速电压 / keV	注入时间 / min	束流强度 / mA	注入剂量 / $\text{Ions}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	5	60	4.62	2.19×10^{17}
2	15	60	4.75	2.25×10^{17}
3	25	60	4.83	2.29×10^{17}
4	35	60	5.21	2.47×10^{17}
5	45	60	4.86	2.31×10^{17}

1.4 性能测试

用粗糙度表面轮廓仪测量注入后PTFE试样的 R_a ,选取试样上3个不同区域进行测量,最后测量结果取平均值,测量取样长度为5 mm;

采用SEM观察Ni离子注入后PTFE表面形貌,并拍照;

采用静滴接触角测量仪表征PTFE表面润湿性,为减少实验过程中的人为操作误差,采取液滴垂直自由落下,控制液滴直径在2 mm以内,并在30 s完成测试,每个试样均测定5点,取其平均值作为实验结果。

2 结果与讨论

2.1 PTFE的 R_a

抛光处理过的PTFE试样在Ni离子轰击和溅射作用下使得 R_a 变大,如图1所示。但是随着注入能量的增加, R_a 并没有呈线性增加,而是达到一种相对稳定的动态平衡。

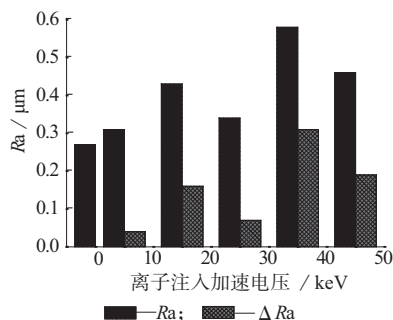


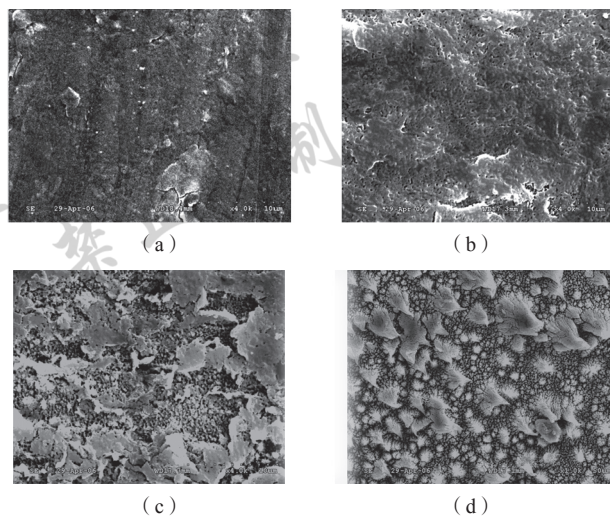
图1 注入加速电压与 R_a 的关系

注入作用对PTFE的 R_a 的影响与其相关的表面物质传输作用密切相关^[4]。随着注入加速电压的增加,具有较大动能的Ni离子容易将PTFE基片表

面部分原子溅射出来,使得表面产生凸峰。随着注入能量、剂量的增加,大量注入离子的轰击与溅射作用在凸峰上的几率提高,使表面凸峰被逐渐削平。这种溅射作用也发生在试样表面的谷底处,又形成新的表面凸峰。随着注入进行,使得PTFE的 R_a 达到一种动态的平衡,这种动态平衡可以解释注入后的 R_a 在 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 变化。

2.2 PTFE表面形貌

PTFE原始表面为乳白色,经过Ni离子注入后,其表面颜色发灰,并且随着注入剂量的增加,PTFE表面颜色变为灰褐色,当剂量达到 $2\times 10^{17}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 时,表面具有一定的金属光泽。图2为不同加速电压下PTFE表面形貌SEM照片。



a—15 keV,小于 $1\times 10^{17}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 条件注入后PTFE(放大4000倍);
b—15 keV,大于 $1\times 10^{17}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 条件注入后PTFE(放大4000倍);
c—45 keV,大于 $1\times 10^{17}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 条件注入后PTFE(放大4000倍);
d—45 keV,大于 $2\times 10^{17}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 条件注入后PTFE(放大1000倍)

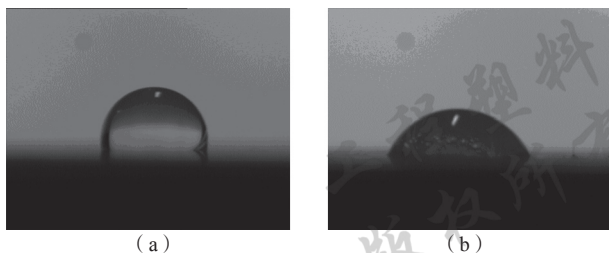
图2 不同加速电压下PTFE表面形貌的SEM照片

由图2可看出,注入剂量小于 $1\times 10^{17}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 时,表面形貌与注入前的试样相比基本没有改变,如图2a所示。在注入剂量大于 $1\times 10^{17}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 时,试样微观表面出现粗糙现象,产生大量微小孔洞,随着注入能量的增大,试样 R_a 增大,如图2b所示。从图2可以看到,Ni离子大量注入后在试样表面产生微小孔洞;当加速电压45 keV时,刻蚀现象显著,试样中可以观察到许多细小短花瓣状碎片,PTFE片层在刻蚀作用下,从基体上剥落,离子注入区域变得粗糙,表面出现花瓣状的结构特征,如图2c所示。注入剂量大于 $2\times 10^{17}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 时,表面的花瓣状结构消失,而出现了大量锥形结构,如图2d所示。这主要是由于大量Ni离子溅射后,试样

表面再沉积作用而形成。实验表明,试样的表面微观结构的变化与Ni离子注入的能量、剂量有关,较低的剂量注入仅仅改变了PTFE的碳骨架结构,并增强取向和结构的有序性;中等剂量的溅射损失效应明显,使得试样Ra增大,有利于提高表面粘结性;而高剂量注入,使微观结构变化很大并生成C=C,导致表面碳化^[5]。另外,连续注入使得PTFE表面温度升高,增加了分子链的流动性,从而使溅射率明显增强。

2.3 注入对PTFE接触角的影响

当PTFE表面没有经过Ni离子注入时,与水滴的接触角为 104° ,如图3a所示;经过Ni离子注入处理后的PTFE接触角则明显减小,当注入剂量为 2×10^{17} ions/cm²,加速电压大于25 keV时,注入能量对接触角变化影响有所减弱,在45 keV时,接触角为 67° ,如图3b所示。当PTFE表面的接触角越小,则表明其亲水性越好。



(a) 没有注入Ni离子,接触角为 104° ;

(b) 注入加速电压为45 keV,接触角为 67°

图3 PTFE接触角变化

PTFE原始试样表面主要由C、F两种元素组成,在其表面存在极少量的氧,对薄膜的亲水性几乎没有作用。氟原子的螺旋结构包围在易受化学侵蚀的碳链骨架,形成了一个紧密的完全的保护层,使PTFE主链不易受外界试剂的侵蚀,而大剂量的Ni离子注入,破坏了表面疏水性的C—F键,而亲水性的C—C键及其少量的C—H键和C—O键相对增强。因此,PTFE表面经Ni离子注入后对水的浸润性得到了明显的改善,接触角从未注入的 104° 下降到加速电压45 keV时的 67° 。但是过高的加速电压会使得PTFE表面形成结碳,损伤表面的物理性能。清华大学^[6]对PTFE表面的C、F元素进行X射线能谱分析测量得到,原始样品表面[F]/[C]为1.979,当注入剂量为 10^{16} ions/cm²时,比值为1.644,当注入剂量为 10^{17} ions/cm²时,比值为1.322。由此可以看出,Ni离子刻蚀作用引起的

PTFE表面出现“脱氟”现象,氟原子包覆在碳原子外,在Ni离子注入时的溅射作用下,破坏了C—F键,使得F原子被溅射出分子表面。

此外,表面亲水性能与聚合物Ra密切相关,理论界比较公认的是Wentzel方程^[7],其设真实面积与表观面积之比用 r 表示(r 称粗糙因子, r 越大,表面越不平)。由此校正后的Young方程得到 $r(\gamma_{SG}-\gamma_{SL})=\gamma_{LG}\cos\theta'$,与理想的平滑表面的情况相比, $r=\cos\theta'/\cos\theta \geq 1$,即 $\cos\theta' > \cos\theta$ 。 θ' 表示粗糙表面的接触角。在润湿良好的情况下,可以得出 $\theta' < \theta$ 。这表明,表面粗化将使得接触角变小,有利于提高表面的润湿性。这与前面得到的加速电压增大使得PTFE的Ra提高的结论相吻合。

3 结论

(1)随着Ni离子注入剂量和加速电压的增加,PTFE的Ra增大,孔洞的数量明显增多,注入后的表面出现许多花瓣状碎片,PTFE片层在刻蚀作用下从基体上剥落。当注入剂量为 2×10^{17} ions/cm²时,表面的网状结构变得不明显,并出现了锥形结构。

(2)Ni离子注入加速电压的提高有助于改善PTFE表面的亲水性能,试样表面接触角从原来 104° 下降为 67° 。

参考文献

- [1] 朱长岭,陈跃,杜三明,等.改性聚四氟乙烯摩擦学研究进展[J].工程塑料应用,2011,39(6):92-94.
- [2] 姚文清,朱永法,曹立礼,等.聚四氟乙烯薄膜等离子体表面改性的研究[J].材料工程,1997(12):26-28.
- [3] 刘际伟,高晓敏,冯敏.聚四氟乙烯射频等离子体表面改性研究[J].表面工程,2004,33:64-66.
- [4] 满宝元,吕国华,张运海,等.离子束注入对聚四氟乙烯表面改性研究[J].原子与分子物理学报,2004(增刊):304-306.
- [5] 满宝元,张运海,吕国华,等.N⁺离子注入聚四氟乙烯表面改性研究[J].物理学报,2005,54:837-839.
- [6] Zhang Jizhong, Ye Xiaoyan, Yu Xiaojun, et al. Radiation damage and wettability change of low energy C⁺ implanted polytetrafluoroethylene [J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 84: 200-204.
- [7] Yao Z Q, Yang P, Huang N, et al. Structural mechanical and hydrophobic properties of fluorine-doped diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition (PIII-D) [J]. Applied Surface Science, 2004, 230: 172-178.