

高气压脉冲 DBD 等离子体合成胺基功能薄膜及其性能研究

胡文娟, 谢芬艳, 付亚波, 陈强

(北京印刷学院印刷包装北京市重点实验室, 北京 102600)

摘要: 采用高气压脉冲 DBD 等离子体, 以丙烯胺 (allylamine) 为聚合单体, 氩气为辅助气体, 合成胺基薄膜。利用接触角测定仪 (WCA), 傅立叶变换红外光谱 (FTIR), 原子力显微镜 (AFM) 对功能薄膜的结构、成分以及形貌进行测试表征。讨论了不同等离子体放电参数, 如: 气压、占空比、时间和功率对放电沉积薄膜的影响。结论是: 高气压脉冲 DBD 等离子体放电能够有效地聚合含胺基的薄膜, 气压、占空比、时间和功率对沉积薄膜有较大的影响。

关键词: 高气压脉冲 DBD 等离子体; 丙烯胺; 胺基薄膜

中图分类号: TB43; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001 - 3563 (2008) 03 - 0007 - 04

Investigation of Amine-containing Functional Films Deposition
by Pulsed Dielectric Barrier Discharge at a High Pressure

HU Wen-juan, XIE Fen-yan, FU Ya-bo, CHEN Qiang

(Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: Using allylamine monomer, amine-containing functional films were prepared by pulsed dielectric barrier discharge at a high pressure. The surface composition and microstructure of amine-containing functional films were characterized by water contact angle (WCA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and atomic force microscopy (AFM) measurements. The influence of plasma parameters, such as plasma power, discharge modes, explosive times, gas pressure on densities of amine were investigated in detail. The results showed that pulsed dielectric barrier discharge at high pressure can polymerize excellent amine-containing functional films, and plasma parameters, such as plasma power, discharge modes, explosive times, gas pressure, have a great influence on densities of the film.

Key words: pulsed dielectric barrier discharge at a high pressure; allylamine; amine-containing functional films

聚丙烯胺以其独特的性能在材料运用上受到广泛的关注。其表面具有高亲水性和良好生物相容性, 可促进多种蛋白质和血细胞的粘附, 是一种改善高分子材料血液相容性的理想材料, 成为近年来生物材料方面的研究热点。Seiphia^[1]通过胺等离子体改性替培氏培养皿表面的方法达到了促进细胞在其上粘附与生长的效果。杨建^[2]等通过无水胺改性聚 (D, L - 乳酸) 膜表面, 研究了改性前、后材料表面亲疏水性的变化, 并通过 3T3 成纤维细胞的培养, 研究了胺等离子体处理的材料表面对细胞粘附与生长的影响。

脉冲 DBD 等离子体技术具有工艺简单、操作方便、成膜速度快、处理效果好、环境污染小、节能等优点。所制备的薄膜具

有膜质均匀、与基底结合好、污染少等特点^[3], 所以利用脉冲 DBD 技术, 合成表面功能化材料, 对于提高脉冲 DBD 聚合机理的认识和促进脉冲 DBD 与生物学相结合等方面都是非常有意义。大连理工大学张若兵等用双向窄脉冲 DBD 放电处理印染废水, 发现脱色效果良好^[4]; 李锻等应用双极性脉冲高压介质阻挡放电降解氯苯和甲苯取得了很好的降解效果, 实现了 VOCs 高效降解^[5]。

据此, 我们采用脉冲 DBD 等离子体, 以丙烯胺 (allylamine) 为反应单体生成含有胺基的功能薄膜。通过对聚合胺基薄膜接触角的测试, 对薄膜的表面亲疏水性能和等离子体聚合反应参数的关系有了初步认识; 通过傅里叶变换红外光谱

收稿日期: 2007-12-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10475010); 北京市人才强校拔尖人才计划 (PH2 (HLB)); 北京市重点实验室开放课题 (k060201) 资助

作者简介: 胡文娟 (1982 -), 女, 山东泰安人, 北京印刷学院在读硕士, 主攻等离子体物理及应用。

通讯作者: 陈强, 男, 安徽人, 北京印刷学院教授, 硕士生导师。

(FTIR)和 AFM分析,研究了聚合薄膜组成、结构和形貌与等
离子体放电参数之间的关系。

1 实验

本文实验使用传统的平行板型介质阻挡放电装置,采用脉
冲电源。具体的结构见图 1。放电室的尺寸为 (250mm ×
200mm),极板尺寸为 (73mm)(其中绝缘介质为正方形石英片
片,厚度为 1mm,边长:18cm),板间距为 4mm,采用边缘进气。

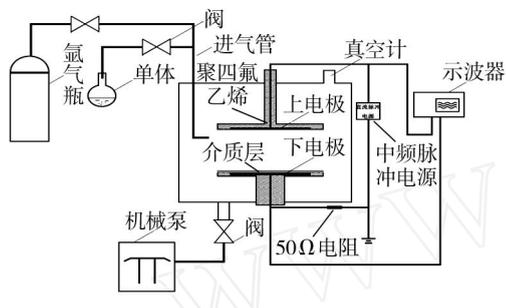


图 1 等离子体实验装置简图

Fig 1 Schematic diagram of the experimental setup

薄膜制备工艺为:首先将真空室抽至 20Pa,通氩气
50sccm,在电压为 530V,电流为 0.067A 条件下对基片(单晶
硅、载玻片、KBr 压片)清洗 5min;然后将腔体抽至本底气压为
10Pa,打开单体进气阀,使真空室气压达到一定的值;接通电
源,调整好放电参数,开始放电。放电时间达到 30min 后,关闭
电源停止放电,继续通单体 10min 后,再取出样品。

为了达到对聚合薄膜的分析要求,基片采用不同的材料:
在薄厚均匀的 KBr 压片上聚合薄膜进行 FTIR 分析;在 P - Si
(100)单晶硅表面聚合薄膜,用原子力显微镜 (AFM)研究成膜
的结构和形貌;在载玻片上聚合薄膜,研究薄膜的亲水性。其中玻
璃片与单晶硅基片在放入真空室之前,都在乙醇溶液中超声清
洗 5min,吹干后备用。基材放入真空室腔体后,用氩等离
子体清洗 5min。

对材料性能分析,红外光谱测试 (FTIR)使用日本岛津公
司的 FTIR - 8400 红外光谱仪,精度为 $\pm 4\text{cm}^{-1}$;原子力显微镜
(AFM)采用的 CSM3000 多模式扫描探针显微镜 (北京本原
纳米仪器有限公司)。

2 结果与分析

丙烯胺单体和等离子体聚合薄膜 (通氩气 100sccm, 20W)
红外谱图 (FTIR)见图 2。从整个红外光谱图的主要特征峰来
看,胺基功能薄膜已经形成。单体一级胺的性质由两个 N—H
伸展吸收峰 (区域 $3500 \sim 3300\text{cm}^{-1}$) 显示,而聚合体的这个区
域只有一个吸收峰,表明合成的聚合体是一个二级胺或亚胺。
单体中 1642cm^{-1} C=C 伸展振动峰被聚合物中 1630cm^{-1} 的

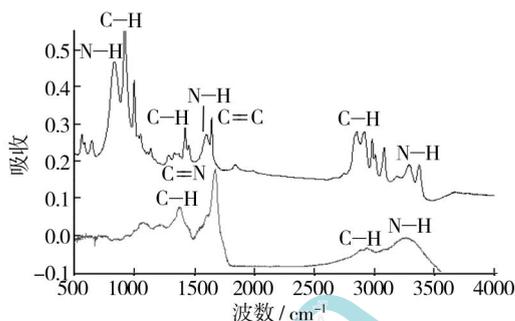


图 2 等离子体聚合胺基功能薄膜以及单体的红外光谱图

Fig 2 FTIR spectra of monomer and plasma polymerization amine-containing functional films

C=N 伸所振动峰取代。单体 $3100 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 的 =CH₂ 和
=CH—基团中的 CH 伸展振动峰在胺基功能薄膜的红外光谱
中消失了。此外在 2860cm^{-1} 处对应于二级胺 (—CH=NH)
功能团中的 C—H 伸缩振动峰^[6]。由此可以推断:单体中一级
胺 (—CH—NH₂) 被转换成二级胺 (—CH=NH)^[7]。

2.1 功率对聚合膜生长的影响

通氩气 100sccm,工作气压 2000Pa,占空比 (DC) = 30%,
30min 后放电功率对薄膜结构的影响见图 3。可以看出,不同

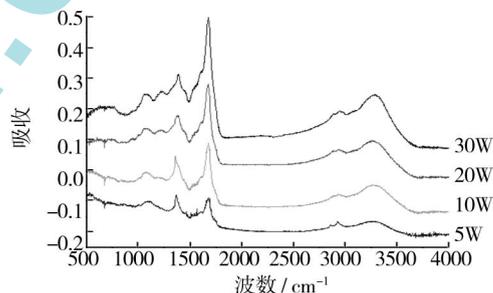


图 3 脉冲条件下功率对聚丙烯胺薄膜红外结构的影响

Fig 3 FTIR spectra of the plasma polymerization amine-containing functional films in different plasma powers

功率聚合的聚丙烯胺薄膜的红外光谱图出现峰强度的变化,并
且有一定的变化规律。例如, 1200cm^{-1} 左右的吸收峰,对它作
峰面积积分,见表 1。结果表明聚合物在这个峰位的吸收峰,随

表 1 脉冲条件下功率对聚丙烯胺薄膜红外结构的影响

Tab. 1 FTIR spectra of the plasma polymerization amine-containing functional films in different plasma powers

编号	功率/W	峰位/ cm^{-1}	峰面积
071116a	30	3284.54749	96.44769
071116b	20	3261.40329	59.28362
071116c	10	3259.47461	44.1896
071116d	5	3261.40329	22.18889

着功率的升高,峰面积逐渐增大,峰强度随之增强。谱图中在
 $3200 \sim 3300\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰分别代表 N—H 反对称伸缩振
动和对称伸缩振动,同时也表明胺基功能薄膜形成。

2.2 占空比对聚合膜生长的影响

在保持工作气压为 2kPa、放电功率为 20W、放电时间 30min 不变,研究占空比对薄膜的性能影响。变化放电占空比:10%、20%、30%、40%和 50%,研究合成聚丙烯胺薄膜结构和性能。

在不同的占空比下等离子体聚合得到的聚丙烯胺红外光谱见图 4, 3200cm⁻¹左右的吸收峰的面积见表 2。可以发现,

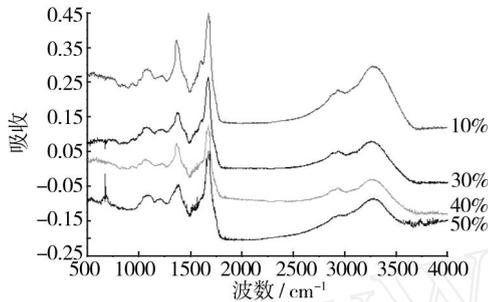


图 4 占空比对聚丙烯胺薄膜红外结构的影响

Fig 4 FTIR spectra of the plasma polymerization amine-containing functional films in different duty cycle

表 2 占空比对聚丙烯胺薄膜红外结构的影响

Tab. 2 FTIR spectra of the plasma polymerization amine-containing functional films in different duty cycle

编号	DC / %	峰位 / cm ⁻¹	峰面积
071119a	10	3265. 26066	99. 06655
071116b	30	3261. 40329	59. 28362
071119c	40	3261. 40329	41. 0611
071119d	50	3276. 83276	36. 63743

随着占空比的降低, 3300cm⁻¹和 1630cm⁻¹处的峰明显增强,说明薄膜中 N—H 与 C=N 的含量增加,胺基基团的含量增加。原因可能为占空比较小时,电子打断单体中基团的数量较少,有较长的时间使自由基引发聚合,从而保留较高的功能团密度。可见薄膜中保留了大量未发生聚合的单体结构。可以得出:占空比越小,薄膜与单体成分越接近,胺基功能团的保留率越高。

2.3 时间对聚合膜生长的影响

保持工作气压 2kPa、DC = 30%、放电功率 20W 不变,在不同的聚合时间下等离子体聚合得到的聚丙烯胺红外光谱见图 5,表 3 为 3200cm⁻¹左右的吸收峰的面积。可以发现,随着时

表 3 时间对聚丙烯胺薄膜红外结构的影响

Tab. 3 FTIR spectra of the plasma polymerization amine-containing functional films in different time

编号	时间 / min	峰位 / cm ⁻¹	峰面积
071121a	10	3261. 40329	14. 28943
071121b	20	3259. 47461	50. 93927
071116b	30	3261. 40329	59. 28362
071121c	40	3276. 83276	134. 10358

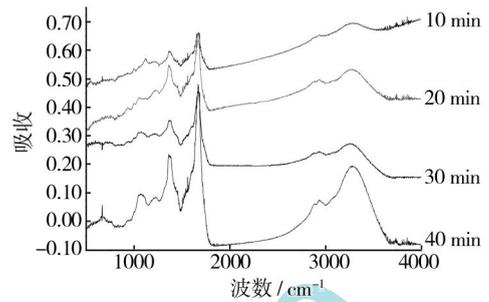


图 5 时间对聚丙烯胺薄膜红外结构的影响

Fig 5 FTIR spectra of the plasma polymerization amine-containing functional films in different time

间的增加, 3300cm⁻¹和 1630cm⁻¹处的峰明显增强,说明薄膜中 N—H 与 C=N 的含量增加,胺基基团的含量增加。

2.4 气压对聚合膜生长的影响

保持放电功率 20W、DC = 30%、放电时间 30min 不变,固定极板间距为 4mm,在不同基片上聚合胺基功能薄膜。研究 400Pa、800Pa、1000Pa、2000Pa 的不同气压条件对合成聚丙烯胺薄膜结构和性能的影响。

不同工作气压下 KBr 上沉积聚丙烯胺薄膜的红外谱光图见图 6,表 4 为 3200cm⁻¹左右的吸收峰的面积。可以发现,气

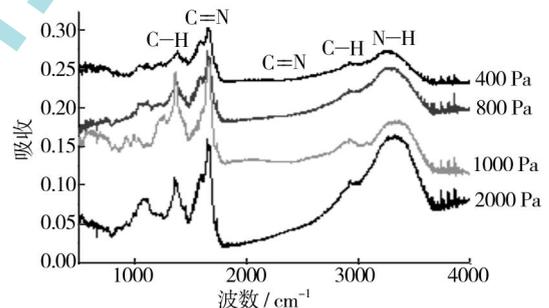


图 6 气压对聚丙烯胺薄膜红外结构的影响

Fig 6 FTIR spectra of the plasma polymerization amine-containing functional films in different gas pressure

表 4 气压对聚丙烯胺薄膜红外结构的影响

Tab. 4 FTIR spectra of the plasma polymerization amine-containing functional films in different gas pressure

编号	气压 / min	峰位 / cm ⁻¹	峰面积
071122a	400	3301. 90564	21. 70337
071122b	800	3311. 54905	26. 98297
071122c	1000	3373. 26692	34. 77310
071122d	2000	3332. 76457	52. 83746

压对薄膜的化学结构影响很大,随着气压升高,胺基振动峰逐渐增大,且与单体的红外曲线越为相似,同时 2800 ~ 2900cm⁻¹处的 C—H 振动峰和 1630cm⁻¹的 C=N 振动峰也增大。其原因可能为当在 400Pa 气压下沉积聚合胺基功能薄膜时,基片位

于等离子体鞘层附近,大量电子轰击基片,刻蚀大于沉积,因而所沉积薄膜的红外峰较弱;随着气压地增加,单位体积内的粒子数增加,电子的轰击作用减弱,刻蚀作用减弱,在破坏单体官能团的同时,电子的轰击作用又引发了薄膜成分的交联;气压继续增加,电子的平均能量降低,电子对单体官能团的破坏作用继续减弱,薄膜中胺基保留率增加。因此我们得出气压升高,胺基含量增大,薄膜中官能团含量增加,薄膜与单体化学结构相似度增加。

3 微观表面图形

单晶硅上 PEO 薄膜的微观表面形貌图见图 7。其中图 7a

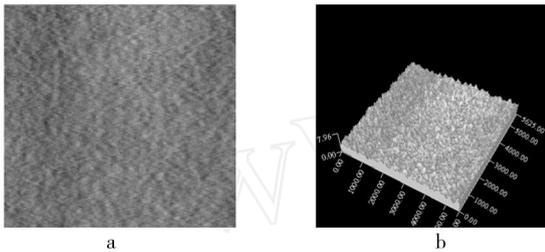


图 7 单晶硅表面聚丙烯胺薄膜的表面形貌图

Fig 7 The morphology of the functional film on P - Si (100) surface

为平面图,图 7b 为其立体图。由图可知,在基材表面形成了一层致密的、均匀的薄膜,而且薄膜呈淡黄色。随着等离子参数的变化,薄膜表面的粗糙度并没有太大的变化,下图为功率 30W 的胺基功能薄膜,其 Sq (Root Mean Square) 为 0.612nm。

4 接触角

不同功率下薄膜接触角值的比较见图 8。由图中可以看

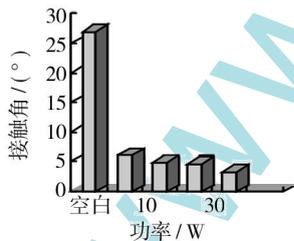


图 8 不同功率对薄膜的接触角值影响

Fig 8 WCA of the plasma polymerization on amine-containing functional films under different power

出,沉积薄膜的载玻片在去离子水中接触角随功率的增加而减小,说明薄膜亲水性变好,证明薄膜中亲水性胺基含量增加。

5 结语

以丙烯胺为单体,用 Ar 气作为工作气体,采用高压脉冲 DBD 等离子体的不同放电参数,研究胺基功能薄膜的结构和性能。通过实验我们得出了以下结论:

- 1) 等离子体参数中气压、占空比、功率、时间是影响聚胺基薄膜结构的主要因素。
- 2) 高压脉冲 DBD 等离子体制备的薄膜表面较为均匀、光滑且水接触角最小可降低到 3° ,具有超级亲水的表面性能。

参考文献:

- [1] SIPEH I, R. The Enhanced Attachment and Growth of Endothelial Cells on Anhydrous Ammonia Gaseous Plasma-modified Surfaces of Polystyrene and Poly (Tetrafluoroethylene) [J]. Biomater Art Cells Art Org, 1990, 18 (3) : 437.
- [2] 杨健,贝建中,王身国. 改进高分子材料细胞亲和性的研究 - 聚 (D,L - 乳酸) 的等离子体处理改性 [J]. 中国修复重建外科杂志, 2001, 15 (5) : 269 - 272.
- [3] 陈强,张跃飞,葛袁静,等. 连续、脉冲等离子体合成低表面能薄膜研究 [J]. 包装工程, 2005, 26 (2) : 12 - 13.
- [4] 张若兵,吴彦,靳承铖,等. 双向窄脉冲 DBD 放电水处理反应器及其性能研究 [J]. 大连理工大学学报, 2003, 43 (6) : 719 - 722.
- [5] 李锻,刘明辉,吴彦,等. 双极性脉冲高压介电阻挡放电降解氯苯和甲苯 [J]. 中国环境科学, 2006, 26: 23 - 26.
- [6] KRISHNAMURTHY V, HABI, KAMEL. Analysis of Plasma Polymerization of A lylamine by FTIR, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, 1989, 27: 1211 - 1224.
- [7] BIEG KW, OTTESEN D K Plasma Polymerization [M]. SHEN M and BELL A T, Eds ACs Symp Ser, 1979.