

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

高分子接枝反應之表面改質、強化高分子界面之定量接著分  
析

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-002-015-

執行期間：92年08月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：戴子安

計畫參與人員：崔岱安，簡豪慶

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 12 月 14 日

# 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫期末成果報告

計畫名稱：高分子接枝反應之表面改質，強化高分子界面之定量接  
著分析

計畫類別： 個別型計畫                       整合型計畫  
計畫編號：NSC 92 - 2216 - E - 002 - 015 -  
執行期間： 92 年 8 月 1 日至 93 年 7 月 31 日

計畫主持人：戴子安  
共同主持人：  
計畫參與人員： 崔岱安、簡豪慶

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告                       完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：  
赴國外出差或研習心得報告一份  
赴大陸地區出差或研習心得報告一份  
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份  
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢  
涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：

中 華 民 國 93 年 10 月 30 日

摘要: 本研究利用電漿處理高分子表面以產生官能基, 並與另一高分子在其界面產生原位接枝反應, 藉以強化界面。本研究並探討定量接枝強度、表面化學與電漿操作條件相互之結構、製程與性質間之關係。本研究利用電漿技術對高分子聚對苯二甲酸乙二酯(PET)進行表面改質, 而經過不同程度氮氣電漿改質後之PET, 藉由化學能譜儀(XPS)進行表面分析及與水接觸角測試的親水性實驗; 經過氮氣電漿處理之PET表面會產生含氮之官能基而使表面接觸角下降, 再經由對細微XPS圖譜分析可知PET表面氮元素植入比率會隨著電漿處理程度而增加, 最多可達8%。另外, 利用另一高分子材料PSMA(poly styrene-co-maleic anhydride)與電漿處理後之PET進行化學反應接著之研究, 經過電漿處理後之PET表面生成之amine之官能基會與PSMA中maleic anhydride作用產生imide之共價鍵結, 對於不同程度之電漿處理PET各樣品, 在不同熱處理溫度下進行此接合反應, 再利用非對稱雙懸臂界面接著測量法作為測量兩材料界面強度之儀器, 可知在熱處理溫度為150 °C時有最佳之界面加強效果產生, 界面接著強度可由未處理前約3J/m<sup>2</sup>增強至超過100J/m<sup>2</sup>。利用XPS與SEM分析破壞界面, 可以得知在不同界面接著強度下之破壞機制, 在溫度為150 °C時在電漿處理時間超過150秒後, 由於兩高分子界面強度大於PET材料本身之層狀結構破壞強度, 故破壞之破裂點會延伸至PET材料內部; 而在反應溫度過高時(160 °C), 界面強度反而下降是因為PSMA質傳過快而在界面形成一機械強度較弱之另一界面之緣故。最後探討了界面接著強度與areal chain density( $\Sigma$ )之關係後可知, 在 $\Sigma$ 值較小時, 界面強度值( $G_c$ )與 $\Sigma^2$ 成線性關係; 當 $G_c$ 值超過100J/m<sup>2</sup>後, 破壞機制轉變至材料內部破裂,  $G_c$ 值故不再隨著 $\Sigma$ 值上升而增大。

Abstract: Nitrogen plasma caused ion implantation and surface modification on polyethylene terephthalate (PET) efficiently. With the increasing of plasma treatment time, water contact angle of treated-PET surface decreased, finally reached a stable value of 25degree. By X-ray photoelectron spectrometer (XPS) analysis, atomic nitrogen content of plasma treated PET by ion implantation and bonding condition can be obtained. Furthermore, the interfacial fracture toughness ( $G_c$ ) between poly styrene-co-maleic anhydride (PSMA) and plasma treated-PET was investigated. Amine groups formed by plasma modification on the PET surface can reacts with styrene maleic anhydride (SMA) in bulk PSMA, forming imide covalent bonds to enhance interfacial fracture toughness between PET/PSMA. When annealed at 150 °C, the PET/PSMA is too strong to cause crack-tip propagated into PET side such that  $G_c$  values could be enhanced over 100J/m<sup>2</sup> for long plasma treatment time. Otherwise, the diffusion rate of PSMA is too fast at annealing temperature at 160 °C, causing a new weak interface occurred, and then crack-tip would propagate into PSMA side,  $G_c$  value become lower than condition 150 °C. Fracture mechanisms are verified by XPS and SEM analysis of fractured PET and PSMA surface, and the results coincide with our explanation. In our case, there are two mechanisms of PET/PSMA interface fracture. When areal chain density ( $\Sigma$ ) on the interface is lower than 0.05/nm<sup>2</sup>, the interfacial fracture toughness ( $G_c$ ) is proportional to  $\Sigma^2$ . And at areal chain density larger than 0.05/nm<sup>2</sup> region, the interfacial fracture toughness is independent to areal chain density, because the fracture happened in PET side.

## 簡介：

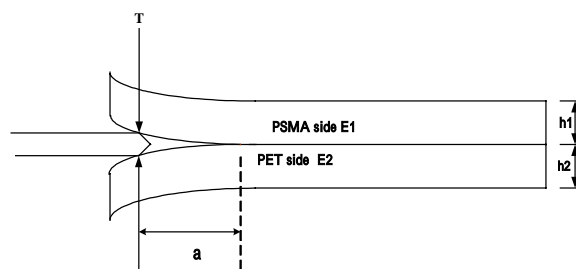
兩材料間之界面接著性質一直為一重要研究的課題，一般對於不同之高分子材料而言，其界面機械性質相當脆弱。在本研究中希望能增強聚對苯二甲酸乙二酯(PET)與其他材料的界面接著強度，PET 為一機械性質良好，透光度高且具備成熟之製程技術之高分子材料，但是由於 PET 膜表面具有非常低之表面自由能與疏水性質，以致於與其他材料之接著(adhesion)能力很差，為了改善其表面接著性質，吾人認為利用低溫電漿技術進行表面改質為一十分快速且可行有效之方法。

電漿中的氣體在經過高能電子撞擊後會產生帶電離子及活性自由基，而在電漿中高能電子、帶電離子、活化之自由基會打擊基材表面而產生具反應性之官能基，進而可進行其他的化學接枝反應[1]。近幾年來有許多文獻以研究電漿對於高分子基材表面之影響為主題[2-4]，但若電漿處理時間過長時，可能會發生過度氧化或蝕刻之現象使產生之官能基密度下降，故其改質效果是具有一最佳條件存在的[5]。

在本研究中利用氮氣電漿使材料表面產生amine之官能基，在過去學者的研究指出，amine官能基會與maleic anhydride產生化學反應而形成共價鍵結[6, 7]，本研究即是利用此化學特性對於兩高分子材料間造成界面強度之增強。根據之前學者之研究也顯示出界面官能基之密度以及高分子之玻璃轉化溫度皆對界面接著有非常顯著之影響[8, 9]。雖然近年來電漿處理高分子之課題常受到討論，但結合了電漿改質高分子表面進而探討其界面增強效果與電漿處理程度之研究並不多見，本實驗室藉由非對稱雙懸臂界面接著測量法(ADBC)可定量測量界面強度，對於電漿處理後PET與poly styrene-co-maleic anhydride (PSMA)之間以化學接枝反應造成界面增強的情形作了詳細的研究，並以SEM與XPS分析其界面破壞之情形，故在此論文中對於電漿對材料表面改質情形與改質後界面接著增強效果進行研究，希望可以利用氮氣電漿對於PET表面造成改質效果並提升材料表面之接著性質。

## 試驗步驟：

1. 低溫電漿表面處理: 利用高週波電漿系統，其使用之頻率為 13.56MHz，此系統主要以無線電波產生器(RF generator)、反應腔體、真空裝置及氣體流量控制器所組成。交流電極置於腔體內上方電極板，直徑約為 20cm，而腔體本身接地，可變功率為 0~300Watt。操作步驟如下：將欲處理之 PET 樣品剪裁為 1.5cm × 7.0cm 大小後放置於腔體內，以抽氣幫浦將反應室內壓力抽至 50mtorr 以下，接著以氣體流量通入氮氣，控制腔體壓力為 200mtorr，待壓力穩定後，調節所須功率並打開 RF 放電開關進行反應，分別計時控制電漿反應時間，關閉放電開關後將樣品迅速取出。由於電漿處理過後樣品表面之官能基有可能隨著時間而進行重組，故反應後之樣品皆於 6hr 內進行下一步之接著實驗與 XPS 分析。
2. PSMA 與電漿處理後 PET 接著反應: 先利用金屬模具在熱壓機中以溫度 160°C 將 PSMA 壓成所需形狀及厚度之塊材，之後將電漿處理後之 PET 薄膜與 PSMA 塊材置放於適合之模具中，再置於熱壓機中加熱反應，達反應時間後取出冷卻至室溫，再小心地將樣品取出待下一步測試。
3. 非對稱雙懸臂界面接著測量法: 非對稱雙懸臂界面接著測量法 (ADBC) 為一可以準確定量測量高分子與高分子界面系統界面破壞能量之方法，一般之界面強度測量方式常會造成材料本身之彎曲或拉伸之形變，而導致多餘能量損耗，而 ADBC 法可以避免這類能量之損失，並且將破裂點保留在界面上推進，其方法如下圖所示，根據已知之力學分析，界面破壞能量與 A、B 物體楊氏係數(E)、厚度(h)，及破裂長度(a)有一函數關係，



其關係如下：

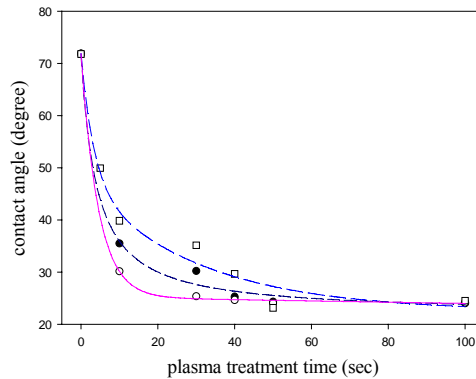
$$G_c = \frac{3\Delta^2}{8a^4} (E_A E_B h_A^3 h_B^3) \frac{(C_A^2 E_B h_B^3 + C_B^2 E_A h_A^3)}{(C_A^3 E_B h_B^3 + C_B^3 E_A h_A^3)^2}$$

其中  $C_A = 1 + 0.64 h_A/a$  ,  $C_B = 1 + 0.64 h_B/a$  ,  $\Delta$  為一插入刀片之厚度。

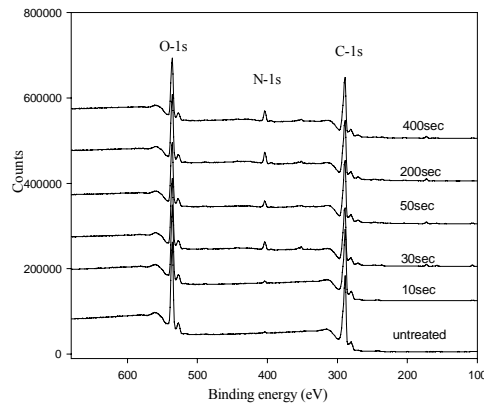
4. X 射線光電子放射光譜分析(XPS): 對於材料表面各種元素及鍵結情形之分析, 其原理是產生高能量之電子束打擊反應腔中鎂靶或鋁靶, 撞擊後產生 Mg 或 Al 之  $K\alpha$  X-ray, 而此 X-ray 照射至基材後會將基材表面元素之電子激發至高能軌域, 藉由偵測光電子之動能, 可推算光電子之束縛能, 並利用初步掃描(survey scanning) 可得元素組成圖譜。而進一步對碳、氧及氮元素區域進行高解析度之掃描, 可得個元素鍵結情形之細微能譜圖(core level scanning)。

### 結果與討論：

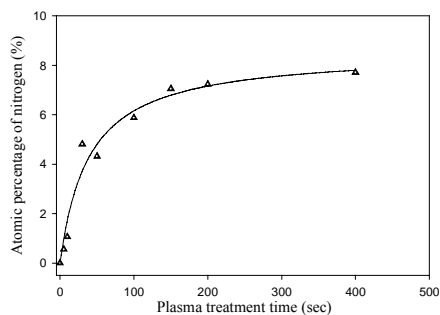
a. 表面親水性質: 圖1為不同電漿處理時間下PET表面與去離子水之接觸角之關係圖。其中每一數據點為在一樣品上不同位置測量十次所計算之平均值, 由此圖顯示了隨著電漿處理時間增加而PET與水之接觸角會逐漸下降而達到一穩定狀況。比較在三種不同電漿產生功率40W、60W與 80W 下, 較高的電漿產生功率會使接觸角的下降速率較快, 但經過長時間處理後, 在三種功率下皆到達一穩定的接觸角測量值約為25°。



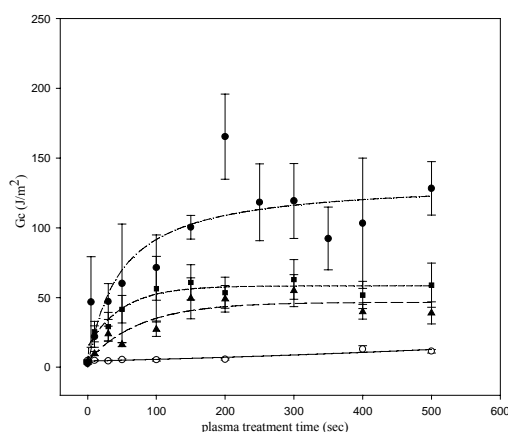
b. 以XPS分析電漿處理後PET表面: 圖2為在不同處理時間之PET表面全區(survey scanning)之XPS能譜圖。由此圖可知, 在未經過電漿處理時之PET僅有兩個能量峰, 分別為位於285eV之C-1s與532eV之O-1s能量峰, 而經過氮氣電漿處理後之PET樣品則在XPS圖譜400eV 處出現了一新增的N-1s能峰。



此外, 我們可藉由各元素能峰面積與個別之atomic sensitivity factor(ASF)值(在此XPS系統中, C:1.0, O:2.85, N:1.77)來計算出個元素在表面之含量比率。由圖3可以得知表面植入氮元素之比率與電漿處理時間之關係, 隨著電漿處理時間上升而氮元素的比率遞增, 最後達到一穩定之高原值, 此離子植入比率最高可達約8%。



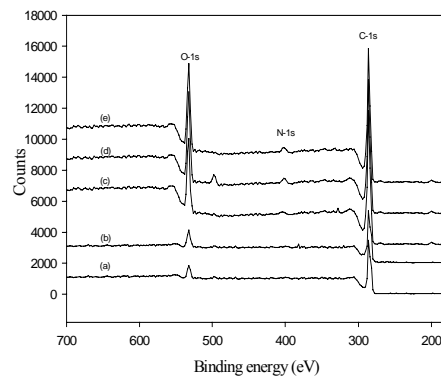
c. **熱處理時間與溫度對於界面強度之影響:** 在PSMA中具有malic anhydride之官能基，位於界面時在高溫下會與PET表面之amine產生鍵結，而在PSMA高分子鏈段會轉動或擴散至界面與PET上之amine反應。在本研究所使用系統中，PSMA中anhydride官能基含量基本上是超過PET表面之amine含量的。其中說明當界面上固定的反應物(local reactivities)濃度較可質傳移動之反應物為低時，此界面反應速率為反應控制(reaction control)。



在130 時，界面強度並沒有增加之趨勢，這是因為溫度雖然略高過PSMA之T<sub>g</sub>，不過造成高分子鏈活動情形尚未使其中的maleic anhydride官能基可以自由活動與界面之amine反應之故。然而，隨著反應溫度的上升我們可以觀察到PET/PSMA界面強度之增強，在140 下，處理時間超過100秒後G<sub>c</sub>值可達50J/m<sup>2</sup>，而在150sec~300sec之間存在一高原值之後略為下降，回顧XPS之分析可以了解amine官能基之數量一開始隨著電漿處理而增加，最後因為過度氧化而形成較多反應性較弱之amide鍵結，故400sec後G<sub>c</sub>值有所下降。而在150 反應之情形，其對於界面加強之效果在各溫度中最为顯著，電漿處理時間超過100sec後G<sub>c</sub>值會超過100J/m<sup>2</sup>，而在此溫度下SMA質傳至界面反應之速率足夠在兩高分子界面形成強度良好之共價鍵造成G<sub>c</sub>值大幅上升，而當界面接著強度大於100J/m<sup>2</sup>後，預期可能由於兩材料間界面強度會大於PET本身層與層之間之強度，以致於破裂點轉至PET材料本身的現象出現，在150 圖中超過電漿處理200sec後，G<sub>c</sub>值呈現上下跳動情形，應該為此結果所導致，之後在破裂面分析的結果中，亦可佐證此破裂點轉移情形發生。最後在鍵結溫度160 下，意外地發現PET與PSMA界面之接著強度不如150 強，而電漿處理時間超過200sec後G<sub>c</sub>值亦出現跳動現象，故必須對破壞面進行進一步分析，才可對詳細情形更為了解。

d. **破壞面之表面分析:** 我們對已破壞塊材之PSMA側進行XPS元素分析，其結果如圖4-8，(a)為純PSMA之表面全能譜圖，其中只含有碳、氧兩元素(C:92.64%,O:7.36%)，(b) (c) (d) (e)分別為與10sec、100sec、200sec、400sec電漿處理PET接著後之PSMA的破壞面，從圖中可觀察出PSMA表面原先不含有氮元素，隨著與其接著之PET經電漿處理超過100sec後，出現了微量的N-1s能峰；而在O-1s的元素圖譜上，超過電漿處理100sec之PSMA破壞側出現了大量的氧元素訊號，這象徵了PSMA破壞面有著電漿處理過後之PET的性質，也意指著由

於兩材料之界面強度太大造成破裂點延伸至PET內部之情形的發生。之後利用SEM之結果亦可佐證此現象的發生。



另外在反應溫度於 160 時界面破壞之情形，亦可由破壞面之 PET 側得到一些結論，在 30sec 之電漿處理時，PET 之破裂面與未經電漿處理 PET 元素比例大致相同，但多了微量的氮殘留在表面，而經過較長時間(超過 100sec)處理之 PET 樣品可以觀察到其氧元素比例在下降而碳之比例的上升，這歸因於破裂面亦由界面轉移至 PSMA 側。發生此現象的原因可能為在熱處理溫度為 160 時，由於溫度的上升會造成高分子擴散速率的加快，而在此溫度時由於質傳速率過快，過多的 PSMA 至 PET 界面附近而產生另一較弱之界面，因此，破裂點移至 PSMA 側之現象產生。所以藉由破壞面之 XPS 分析，說明了當界面強度增強超過材料本身之破壞強度時，破裂點會趨向於較弱破壞強度界面前進，進而轉移至材料內部。

**e. 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)分析結果:** 針對在反應溫度於 150°C 下，經過接著測試過後之 PET 側破壞表面進行 SEM 分析，圖 4-6 為此系列 SEM 照片結果。圖 6(a)未經過電漿處理之 PET 在接著反應後之破壞面圖形，由於其表面沒有可以反應之官能基，界面強度亦非常弱(約為 3 J/m<sup>2</sup>)，故我們可以觀察到其破壞表面十分平滑。

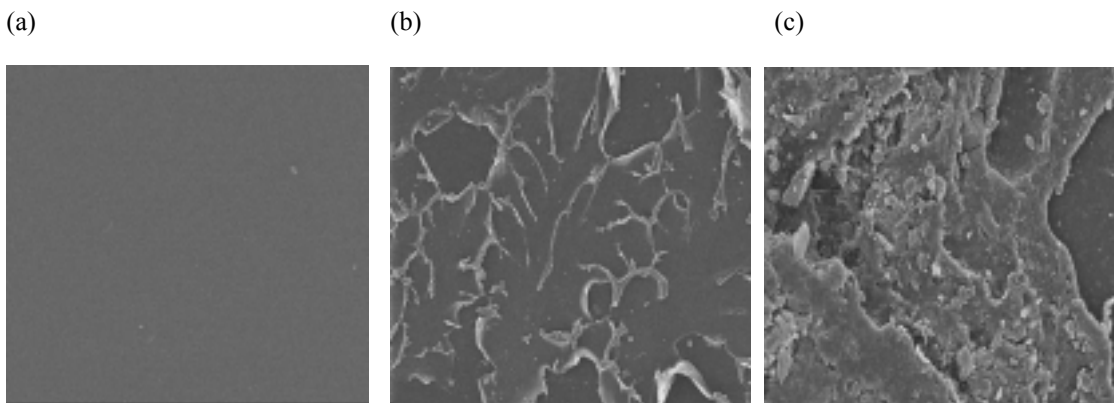
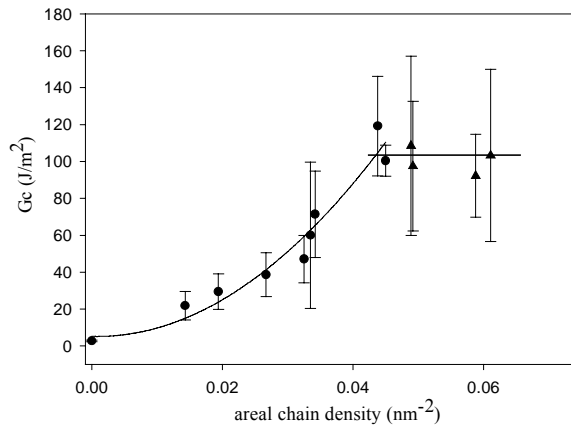


圖 6(b)為電漿處理時間為 50 sec 之 PET 破壞面圖形，由圖中可觀察到在 PET 破壞面上出現了不規則的條狀紋路，此紋路應為 PSMA 側所產生之 craze。而圖 6(c)為電漿處理時間為 400sec 時之 PET 破壞面圖形，其表面情形與之前所示之 SEM 照片皆不同，在此界面強度下破裂(crack)會延伸至 PET 內部，而 PET 膜事實上為一多層狀結構所組成，由此 SEM 圖形亦可以觀察到 PET 層狀結構的破壞。

在兩高分子界面由於 in situ 反應而形成之雙鏈段共聚物是強化 PET/PSMA 界面最主要原因，對於經過接著測試之材料破壞面進行 XPS 分析，我們可以計算出界面上鍵結的密度(areal chain density, 1/nm<sup>2</sup>)，進而得到

界面破壞強度( $G_c$ )與 areal chain density( $\Sigma$ )的關係,如圖 7 所示。在我們研究的系統中,界面的破壞可以由 areal chain density 分為兩種機制,在  $\Sigma$  較小時( $< 0.05/\text{nm}^2$ ),界面強度值與  $\Sigma^2$  成一線性關係,在此種破壞區域,界面破壞會由 craze 的形式發生。而  $\Sigma$  較大時( $>0.05/\text{nm}^2$ ),由於其界面破壞強度已大於 PET 材料結構之破壞強度,所以破裂由 PET 內部產生,而表現出來的  $G_c$  值為 PET 材料之破壞強度所以在此破壞情形下, $G_c$  值不會隨著  $\Sigma$  上升而變化。



### 結論：

利用低溫氮氣電漿技術可以成功的對高分子PET造成表面改質,短時間內就可在PET表面產生氮之官能基,而使表面能上升造成PET表面之接觸角下降,由疏水性表面轉變為親水表面。再經由對XPS圖譜分析可知PET表面氮之官能基植入之量會隨著電漿處理程度而增加,最多植入量可達8%,但是在電漿處理時間過長時會使表面amine鍵結過度氧化形成amide鍵。另外,與另一高分子材料PSMA(poly styrene-co-maleic anhydride)與電漿處理後之PET進行化學接著反應,因為電漿處理後之PET表面生成之amine官能基會與PSMA中maleic anhydride作用產生imide之鍵結,故在經過電漿處理後,PET與PSMA界面強度明顯地增強,可以由未處理前界面破壞強度約為 $3\text{J/m}^2$ 增加至超過 $100\text{J/m}^2$ 。而熱處理溫度亦是本研究討論之重點,在我們的實驗系統中,熱處理溫度為 $150^\circ\text{C}$ 時有最佳之界面加強效果產生。最後利用XPS與SEM分析破壞界面,在溫度為 $150^\circ\text{C}$ 時在電漿處理時間超過150sec後,由於兩材料界面強度大於PET本身之層狀結構之破壞強度,故破裂點會由PET/PSMA界面延伸至PET材料本身;而在反應溫度為 $160^\circ\text{C}$ 時,界面強度反而下降是可能是因為溫度過高造成PSMA質傳過快而在界面形成一機械強度較弱之另一界面之緣故。最後探討了界面上areal chain density對於界面強度 $G_c$ 值的關係,在我們研究的系統中,界面的破壞可以由areal chain density分為兩種機制,在 $\Sigma$ 較小時( $< 0.05/\text{nm}^2$ ),界面強度值與 $\Sigma^2$ 成一線性關係;而 $\Sigma$ 較大時( $>0.05/\text{nm}^2$ ),由於其界面破壞強度已大於PET材料結構之破壞強度,所以破裂由PET內部產生,而表現出來的 $G_c$ 值為PET材料之破壞強度。



## 參考文獻：

1. Inagaki, "Plasma surface modification and plasma polymerization" 1996: Technomic publishing company.
2. F. Caiazzo, P.C., R. Nigro, Journal of Materials Processing Technology, 1996. V 58: p. 96.
3. Y. J. Kim, I.K.K., M. W. Huh, Biomaterials, 2000. V 21: p. 121.
4. C. Jama, O.D., P. Goudmand, Surface Science, 1996: p. 140.
5. H. J. Kim, K.L., Y. Seo, Macromolecules, 2001. 34: p. 2546.
6. Cho, K., Polymer, 1997. 38: p. 4825.
7. J. M. Gooijer, A.H., M. S., L. S., Polymer, 1999. 40: p. 6493.
8. Y. Lee, K.C., Macromolecules, 1994. 27: p. 2603.
9. Kilwon Cho, F.L., Macromolecules, 1998. 31: p. 7495.
10. H. V. Boenig, "Plasma Science and Technology" 1982, New York: Cornell University Press.
11. Grill, A., "Cold Plasma in Materials Fabrication." 1994, New York: IEEE Press.
12. Larkin, D.W., Caldwell. T. A., Lobban, L. L. and Thanyachotpaiboon, R. G., "Oxygen Pathway and Carbon Dioxide Utilization in Methane Partial Oxidation in Ambient Temperature Electric Discharge" Energy Fuels, 1998. 12: p. 740.
13. Ceur, F.L., Surface and Coatings Technology, 2000. V125: p. 71.
14. 蔡育勳, "電漿聚合反應 -一種新的聚合方法". 科儀新知, 1990. 12: p. 78.
15. R. R. Burke and C. Pomot, "Microwave multipolar plasma for etching and deposition" Appl. Sur. Sci., 1989. 36: p. 267.
16. Wool, R.P., ed. "In Polymer Interfaces- Structure and Strength" 1995, Carl Hanser Verlag: New York.
17. Creton, K., H. R. Brown, Hui, " Adhesion and Fracture of Interfaces Between Immiscible Polymers:from the Molecular to the Continuum Scale", Advances in Polymer Science, 2001. 156: p. 56.
18. Brown, H.R., Macromolecules, 1991. 24(10): p. 2752
19. Creton, C., et al., Macromolecules, 1992. 25(12): p. 3075
20. Dai, C.-A., Macromolecules, 1997. 30: p. 549.
21. Fredrickson, G.H., Macromolecules, 1996. 29: p. 7386.
22. E. Boucher, J.P.F., C. Creton, Macromolecules, 1997. 30: p. 2102.
23. H. J. Kim, K.L., Y. Seo, Macromolecules, 2001. 34: p. 2546.