

# 低温等离子体处理对航空氟硅橡胶表面性能的影响

Effect of Low Temperature Plasma Treatment  
on Surface Properties of Aviation  
Fluorosilicone Rubber

陈玉如<sup>1</sup>,王云英<sup>1</sup>,孟江燕<sup>1</sup>,范金娟<sup>2</sup>,孙 旭<sup>1</sup>

(1 南昌航空大学 无损检测技术教育部重点  
实验室 材料科学与工程学院,南昌 330063;

2 北京航空材料研究院,北京 100095)

CHEN Yu-ru<sup>1</sup>,WANG Yun-ying<sup>1</sup>,MENG Jiang-yan<sup>1</sup>,  
FAN Jin-juan<sup>2</sup>,SUN Xu<sup>1</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering,Key Laboratory of  
NDT(Ministry of Education),Nanchang Hangkong University,  
Nanchang 330063,China;2 Beijing Institute of Aeronautical  
Materials,Beijing 100095,China)

**摘要:**采用 Ar、O<sub>2</sub> 两种气氛对航空氟硅硫化橡胶(FS6265)表面进行低温等离子体(LTP)处理。用 X 射线光电子能谱(XPS)分析表面元素,测试表征了静态接触角、表面能及剥离强度;用扫描电子显微镜(SEM)及原子力显微镜(AFM)观察了表面形貌及表面粗糙度。结果表明:经 Ar 处理后,FS6265 表面水接触角从 101.5°降到 19.0°,表面能从 19.3mJ·m<sup>-2</sup>升高至 73.2mJ·m<sup>-2</sup>;经 O<sub>2</sub> 处理后,水接触角降到 25.5°,表面能升高至 70.6mJ·m<sup>-2</sup>。SEM 及 AFM 图像显示 LTP 处理后表面粗糙度增加。LTP 处理后材料表面 C、F 元素含量下降,O 元素含量大幅度提高,表面引入 C—OH 和 C=O 基团。LTP 处理效果的时效性非常明显,FS6265 经 Ar、O<sub>2</sub> 气氛处理后分别放置 12、8h 后表面性能的变化基本消失。

**关键词:**低温等离子体;氟硅橡胶;表面改性;粘接性;接触角

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.02.012

**中图分类号:** TQ333.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)02-0073-06

**Abstract:** Surface of the aviation vulcanized fluorosilicone (FS6265) rubber was treated by low temperature plasma treatment with Ar and O<sub>2</sub> atmospheres. Chemical element of surface of FS6265 was analyzed by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The static contact angle, surface energy, and the peel strength were used to characterize the condition of FS6265. Surface morphology and surface roughness were observed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The results show that the contact angle of FS6265 decreases from 101.5° to 19°, surface energy increases from 19.3mJ·m<sup>-2</sup> to 73.2mJ·m<sup>-2</sup> when it's treated by Ar plasma treatment. The water contact angle declines to 25.5°, and the surface energy improves to 70.6mJ·m<sup>-2</sup> after being treated by O<sub>2</sub>. The images of SEM and AFM show that FS6265 surface roughness increases. XPS shows that the concentration of carbon element and inert fluorine element decreases, oxygen element improves greatly after LTP treatment, double bonded carbon atoms (C=O) and C—OH function groups are found in the surface. In addition, the time effectiveness of plasma treatment is obvious and for FS6265, surface energy change disappear after treated in Ar、O<sub>2</sub> atmospheres and then being placed 12h and 8h.

**Key words:** low temperature plasma (LTP); fluorosilicone rubber (FS6265); surface modification; adhesive; contact angle

氟硅橡胶 FS6265 具有高度的化学稳定性,是目前所有橡胶中耐介质性能最好的一种。由于热硫化的 FS6265 兼具耐油、耐溶剂、耐化学药品、耐臭氧、耐候性、耐高低温等一系列优良的特性,因此,作为一种高性能的特种橡胶材料,在航空航天等国防领域、电子通讯、车辆船舶、石油化工、仪器仪表、医疗卫生等领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。虽然 FS6265 具有优良的物理、化学特性,但是由于其表面能低、粘接性差,在许多特殊产品中 FS6265 并没有得到充分的应用<sup>[2]</sup>。因此,对其通过适当的表面改性而成为具有商业价值的产品成为研究热点<sup>[3]</sup>。近年来,光化学和化学技术(卤化、蚀刻、接枝、氧化等)和物理方法(电晕放电、火焰和激光处理、等离子体)被广泛地用于聚合物的表面改性<sup>[4-9]</sup>。这些改性方法均能在不同的程度上改善 FS6265 的表面性能,提高其表面能、润湿性和粘接性,湿化学处理方法由于环境和安全方面的考虑存在一定的局限性,而物理方法却具有一定的优势。

低温等离子体(LTP)已经在改善聚合物表面具有所需要的化学和形态方面的研究取得显著成效<sup>[10,11]</sup>。所谓等离子体改性是指通过放电产生的电子、正离子、负离子、自由基、原子和分子等与材料表面发生刻蚀、氧化、交联反应改变材料表面性能<sup>[12]</sup>,它只限于对基体的表层产生影响而基体本身性能不受影响<sup>[13]</sup>。其改性效果取决于几个处理参数,即处理过程中的气氛,处理时间、功率和放电压强<sup>[14]</sup>。近年来,采用 LTP 方法对多种材料进行表面改性且取得了令人满意的效果,然而针对硫化 FS6265 的表面 LTP 处理技术的研究仍少有涉及。本实验主要研究 LTP 对 FS6265 表面特性的影响,选用两种气氛(Ar, O<sub>2</sub>)对 FS6265 表面

进行处理,分析不同处理工艺参数对 FS6265 表面能、润湿性、剥离强度的影响,用 SEM,AFM,XPS 分析其表面形貌及表面元素。

1 实验

实验所用航空 FS6265 硫化胶料厚度为 2mm,将材料制成 15mm×50mm 的试样,在蒸馏水环境下加超声波清洗,清洗干净后置于无尘环境自然干燥;采用 HD-1A 型低温等离子体处理仪(常州中科常态等离子科技有限公司),抽真空至 2Pa,用不同的处理工艺(时间、功率、放电压强、气氛)对试样进行处理。处理气氛分别为 Ar, O<sub>2</sub>。

采用 JC20001C 接触角测量仪测试蒸馏水和 α-溴萘(分析纯)在 FS6265 表面的静态接触角;采用 UTM4203 型电子万能试验机,根据 GB/T2791—1995 测试 FS6265 处理前后与 PTFE 粘接的剥离强度;采用 SU1510 型扫描电子显微镜和 Agilent5500 型原子力显微镜观察试样的表面形貌及粗糙度;采用 XPS 表征分析改性前后试样表面元素和活性基团的变化情况。

2 结果与分析

2.1 处理前后 FS6265 的表面接触角和表面能

采用不同的处理时间、功率、放电压强等工艺参数以及气氛的 LTP 处理 FS6265。测量蒸馏水和 α-溴萘在其表面的接触角,根据 Owens 法计算表面能。图 1 为 FS6265 表面接触角、表面能结果(2 个工艺参数不变,变化 1 个工艺参数的方法进行处理)。

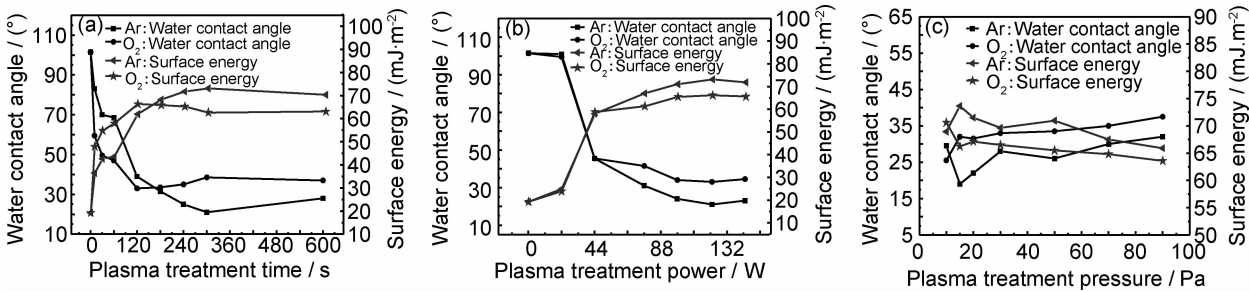


图 1 LTP 处理时间(a),功率(b)和放电压强(c)对接触角和表面能的影响

Fig. 1 Effects of plasma treatment time(a), power(b) and discharge pressure(c) on contact angle and surface energy

由图 1 可以看出,以 Ar, O<sub>2</sub> 为处理气氛时,FS6265 接触角和表面能变化的总体趋势相似。采用 Ar 气氛处理对 FS6265 表面的亲水性、表面能的变化比 O<sub>2</sub> 气氛处理的效果明显一些。从图 1(a)可以看出,随处理时间的增加,接触角急剧下降、表面能迅速

提高;增加处理时间,接触角、表面能的变化减缓;继续增加处理时间,接触角反而出现略微上升。这是因为等离子处理达到一定时间后,等离子体在表面引起的物理、化学反应接近饱和<sup>[15]</sup>。经 LTP 处理后 FS6265 表面由疏水性变成亲水性,一方面是由于等离子体的轰

击在 FS6265 表面生成活性基团,表面极性发生改变;另一方面是 LTP 处理对 FS6265 表面产生刻蚀、氧化作用,表面粗糙度增加<sup>[2]</sup>。另外,改变等离子处理功率,FS6265 表面也出现类似的变化规律。而与治疗时间、功率相比较,放电压强对 FS6265 表面接触角、表面能的变化影响不大,从图 2(c)可以看出,较低的放电压强处理的效果较明显,这是因为放电压强太高气体不能完全电离,反而降低了处理的效果<sup>[16]</sup>。

2.2 表面元素

LTP 处理前后 FS6265 表面元素含量分析结果见

表 1、XPS 全谱图见图 2。

表 1 FS6265 表面元素比例分析

Sample	Mole fraction/%				Ratio of element
	C <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	F <sub>1s</sub>	Si <sub>2p</sub>	O/C
Non-treated	43.71	18.31	19.18	18.47	0.42
Ar plasma treated	28.17	32.53	15.65	23.31	1.16
O <sub>2</sub> plasma treated	23.94	39.42	9.87	26.48	1.65

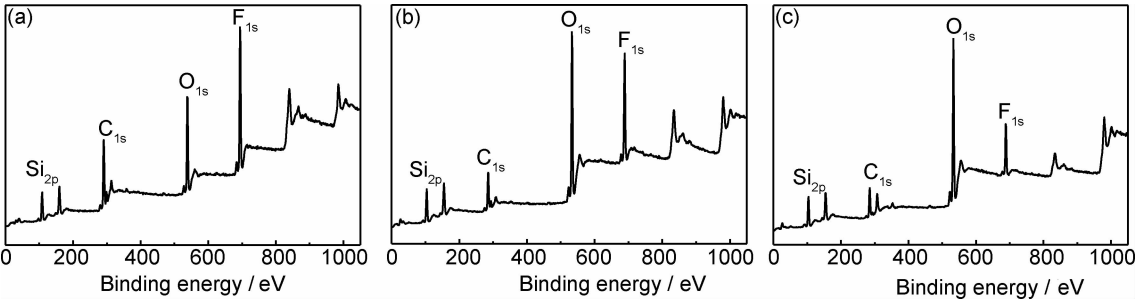


图 2 FS6265 改性前后 XPS 全谱图 (a)未处理;(b)Ar/122W/5min/10Pa;(c)O<sub>2</sub>/122W/2min/15Pa

Fig. 2 XPS spectra of FS6265 before and after modification (a)non-treated;(b)Ar/122W/5min/10Pa;(c)O<sub>2</sub>/122W/2min/15Pa

由表 1 和图 2 可以看出,FS6265 经过 Ar、O<sub>2</sub> 处理后,O 元素含量大幅度增加,Si 含量相对比未处理的增加且 O/C 比例增加,而表面的 C、F 含量减少。这是因为 LTP 的中的氧活性粒子嵌入 FS6265 基体中使 F 元素的含量相对下降,也可能是 LTP 处理过程

中少量的 C—F 键断裂使 FS6265 表面的 F 含量下降<sup>[17]</sup>。LTP 处理后 FS6265 表面水接触角下降、表面能提高(见图 1),O 含量的增加是根本原因。

对 LTP 处理 FS6265 前后的 C<sub>1s</sub> 峰进行了分析,图 3 是处理前后的 C<sub>1s</sub> 光谱图、表 2 是处理前后 C<sub>1s</sub> 峰

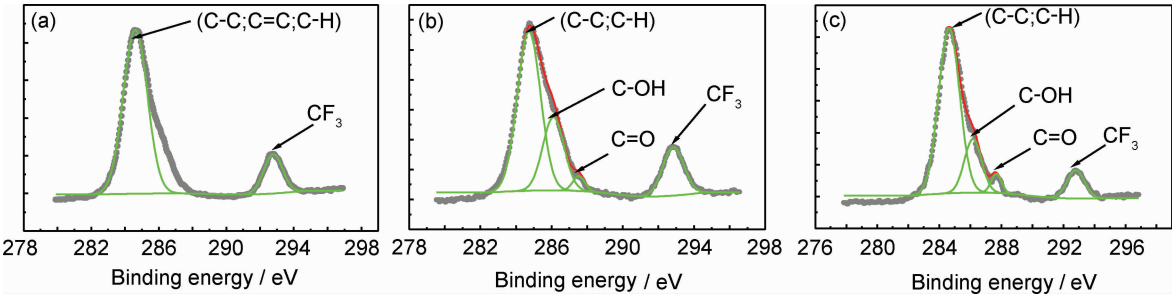


图 3 FS6265 处理前后 C<sub>1s</sub> 光谱图 (a)未处理;(b)Ar/122W/5min/10Pa;(c)O<sub>2</sub>/122W/2min/15Pa

Fig. 3 C<sub>1s</sub> spectra before and after treated FS6265 (a)non-treated;(b)Ar/122W/5min/10Pa;(c)O<sub>2</sub>/122W/2min/15Pa

表 2 FS6265 处理前后 C<sub>1s</sub> 峰的不同化学键比例

Sample	Mole fraction of relative area corresponding to different chemical bond/%			
	C—C	C—OH	C=O	CF <sub>3</sub>
Non-treated	86.64	0	0	13.36
Ar plasma treated	56.71	26.83	3.39	13.08
O <sub>2</sub> plasma treated	59.22	27.52	4.98	8.28

的不同化学键比例分析。

从图 3 和表 2 可以看到 LTP 处理后 FS6265 表面增加了 C—OH 和 C=O 两个键的吸收峰,是因为氧化反应生成活性基团,使 FS6265 表面的化学成分发生了改变<sup>[17]</sup>。在 284.68eV 的 C—C 峰吸收明显下降,292.78eV 处的 CF<sub>3</sub>—CF<sub>3</sub> 峰吸收强度降低,可能的原因是少量的 C—C 和 C—F 键断裂。

2.3 时效性

采用 Ar, O<sub>2</sub> 气氛 LTP 处理效果明显的工艺参数,对 FS6265 处理后,放置不同时间,观察 FS6265 表面接触角以及表面能与放置时间的关系,结果如图 4 所示。

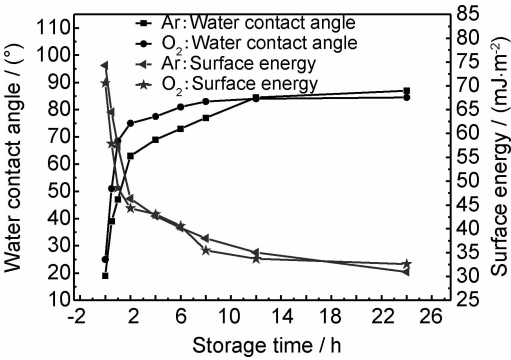


图 4 LTP 处理后放置时间对接触角和表面能的影响  
Fig. 4 Effect of storage time on contact angle and surface energy after LTP treatment

从图 4 可以看出,经 LTP 处理的 FS6265 表面接触角随放置时间的增加逐渐增大,表面能降低。Ar, O<sub>2</sub> 气氛 LTP 处理分别放置 12,8h 后接触角和表面能

基本恢复未经处理时的状态,材料表面润湿性基本失效。这可能是由于 LTP 处理后 FS6265 材料表面处于高能状态,随着放置时间的增加,能量会自动降低到最低状态;从物理化学来看就是 LTP 处理后 FS6265 材料表面出于非平衡态,它会自发地回到平衡态,因此 FS6265 表面润湿性下降。

2.4 剥离强度

采用 Ar, O<sub>2</sub> 气氛 LTP 处理效果明显的工艺参数,对 FS6265 处理后,用 Chemlok 胶黏剂将处理前后的 FS6265 与聚四氟乙烯 (PTFE) 薄膜 (厚度为 0.1mm) 进行粘接,然后对剥离强度进行测试。LTP 处理前 FS6265 与 PTFE 粘接的剥离强度为  $0.0\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,经过 Ar, O<sub>2</sub> 处理后其剥离强度分别达到  $48.4\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$  和  $35.2\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这是因为 FS6265 与 PTFE 这两种材料都属于低表面能、低摩擦因数的难粘接材料, LTP 处理后表面引入活性基团、表面能的提高和表面粗糙度增大,使两者之间粘接性能得到显著改善。

2.5 FS6265 表面改性前后表面形貌

图 5 为不同的处理工艺参数 LTP 处理后 FS6265 的 SEM 形貌,从图 5 可以明显看出,未处理的 FS6265 表面光滑平整, LTP 处理后的 FS6265 表面凹凸不平,

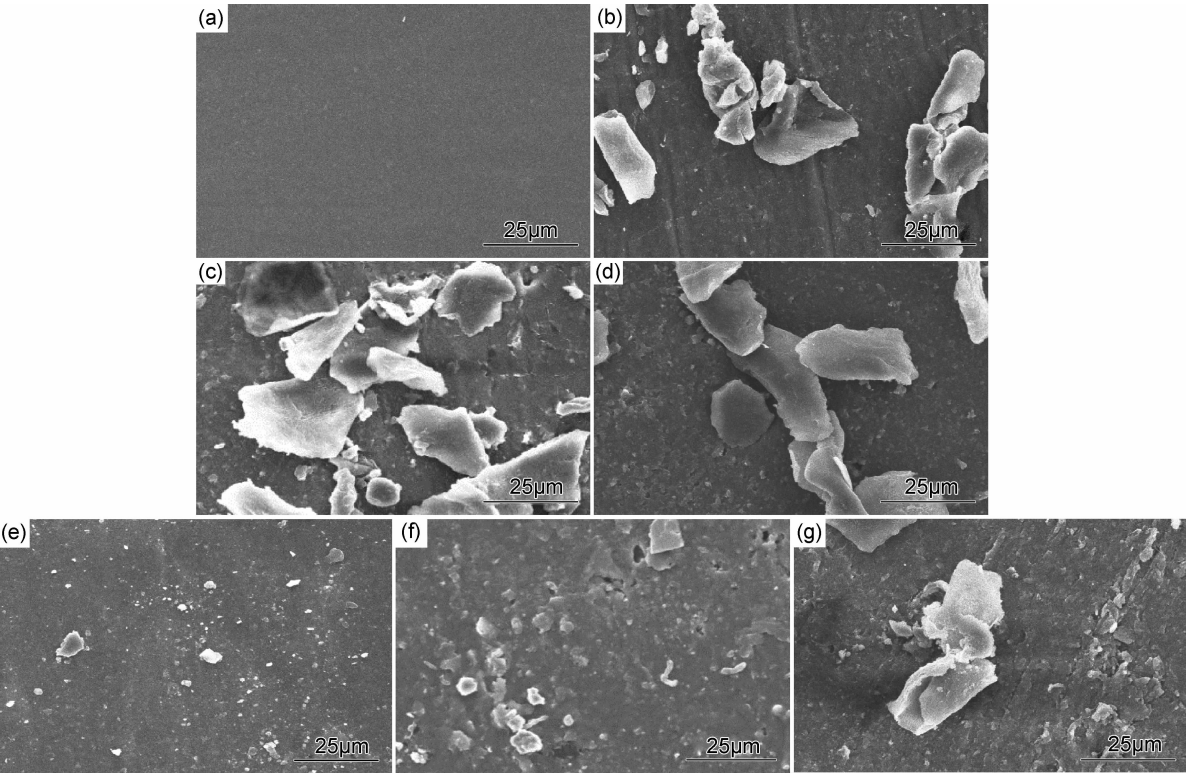


图 5 FS6265 处理前后的表面 SEM 形貌 (a)未处理;(b)Ar/122W/1min/10Pa;(c)Ar/122W/5min/10Pa;  
(d)Ar/55W/5min/10Pa;(e)O<sub>2</sub>/122W/1min/15Pa;(f)O<sub>2</sub>/122W/2min/15Pa;(g)O<sub>2</sub>/55W/2min/15Pa

Fig. 5 SEM surface morphology of FS6265 before and after treatment (a)non-treated;(b)Ar/122W/1min/10Pa;

(c)Ar/122W/5min/10Pa;(d)Ar/55W/5min/10Pa;(e)O<sub>2</sub>/122W/1min/15Pa;(f)O<sub>2</sub>/122W/2min/15Pa;(g)O<sub>2</sub>/55W/2min/15Pa

粗糙度增加。由图 5(b)~(g) 看出 FS6265 表面形貌与 Ar、O<sub>2</sub> 两种气氛的 LTP 处理时间、功率有关。在 122W 的功率下,不同的等离子处理时间的表面形貌变化,随着 LTP 处理时间的增加,FS6265 表面凹凸不平明显,粗糙度增大,表面的颗粒随着处理时间的增加而增加。Ganesh 等<sup>[2]</sup>报道 Ar/O<sub>2</sub> 等离子改性 EPDM 表面有类似的现象。用相同的方法改变 LTP 处理功率,从图 5 中可以看出功率过低表面形貌变化不明显,加大功率,表面刻蚀程度越明显,表面上的沉积物增多。这是因为功率太低没有足够能量电离等离子体,

电离出的离子数量比较少,表面改性效果不明显。

图 6 为未处理和采用 Ar、O<sub>2</sub> 气氛 LTP 处理后 FS6265 的表面 AFM 三维图。由图 6 可以看出,未处理的试样表面较平整。经 Ar、O<sub>2</sub> 处理后 FS6265 的 S<sub>q</sub>(平均粗糙度)从未处理的 8.4nm 提高到 17.1nm 和 14.5nm,S<sub>z</sub>(Z 轴方向粗糙度)由 74.0nm 上升到 202.0nm 和 147.0nm。处理后表面形成了许多山丘状的突起且数量明显增多。等离子体中的正离子、电子、中性粒子、激发态原子等对材料表面起到除去弱边界层,氧化、刻蚀材料表面的作用,增加了材料表面粗糙度。

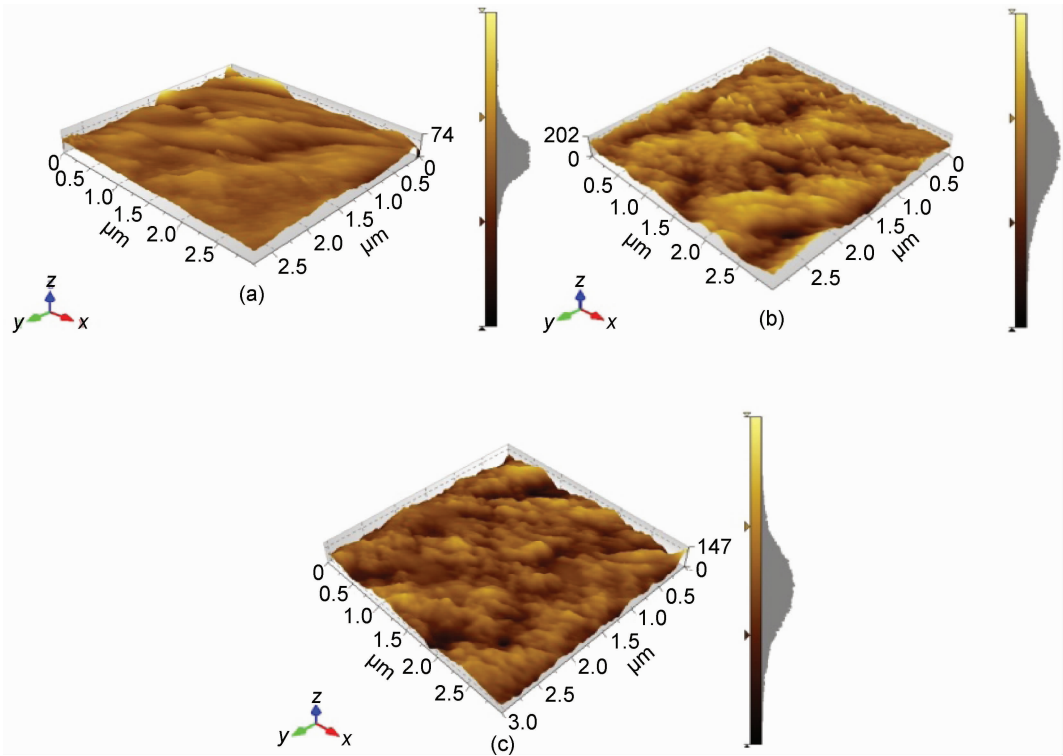


图 6 FS6265 处理前后的 AFM 图 (a)未处理;(b)Ar/122W/5min/10Pa;(c)122W/2min/15Pa

Fig. 6 AFM morphology of FS6265 before and after treatment (a)non-treated;(b)Ar/122W/5min/10Pa;(c)122W/2min/15Pa

3 结论

(1)采用 Ar、O<sub>2</sub> 两种不同气氛对 FS6265 进行 LTP 处理,均能改善材料表面亲水性;不同处理工艺参数(功率、时间、放电压强)处理效果不同、不同处理气氛处理的效果也不完全相同。较为理想工艺为:Ar 气氛的处理工艺参数为 122W/5min/10Pa,O<sub>2</sub> 气氛的处理条件为 122W/2min/15Pa。

(2)LTP 处理后,FS6265 表面元素的含量发生变化,出现了羟基、羧基活性等基团。

(3)LTP 处理后,FS6265 表面粗糙度增大,有较强的刻蚀作用。

(4)FS6265 经 LTP 处理后的时效性较明显,Ar、O<sub>2</sub> 气氛处理后分别放置 12,8h 后处理的变化基本失效。

参考文献

[1] 王永昌,王庆,龚笑笑,等. 氟硅橡胶的性能及用途[J]. 橡塑资源利用,2012,(6):12-16.  
WANG Yong-chang, WANG Qing, GONG Xiao-xiao, et al. Fluorosilicone rubber properties and uses[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2012, (6): 12-16.

[2] GANESH C B, ABHIJIT B, SUDARSAN N. Surface modification of argon/oxygen plasma treated vulcanized ethylene propylene diene polymer/ethylene surfaces for improved adhesion with natural rubber[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 2891-2904.

[3] 孟江燕,李伟东,王云英. 低温等离子体表面改性高分子材料研究进展[J]. 表面技术, 2009, (5): 86-89.  
MENG Jiang-yan, LI Wei-dong, WANG Yun-ying. Research progress of the surface modification of polymer materials modified by low temperature plasma [J]. Surface Technology, 2009, (5):

- 86—89.
- [4] PENN L S, WANG H. Chemical modification of polymer surfaces: a review[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1994, 5(12):809—817.
- [5] ROMERO-SANCHEZ M D, PASTOR-BLAS M M, MARTIN-MARTINEZ J M. Adhesion improvement of SBR rubber by treatment with trichloroisocyanuric acid solutions in different esters[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2001, 21(4):325—337.
- [6] MAJUMDER P S, BHOWMICK A K. Surface-and bulk-properties of EPDM rubber modified by electron beam irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, 53(1):63—78.
- [7] GANESH C B, ABHIJIT B, BHARSDWAJ Y K, et al. Characterization of EPDM vulcanizates modified with gamma irradiation and trichloroisocyanuric acid and their adhesion behavior with natural rubber[J]. *The Journal of Adhesion*, 2010, 86(3):304—334.
- [9] GRYPHE K F, HANSEN F K. Surface modification of EPDM rubber by plasma treatment [J]. *Langmuir*, 2006, 22 (14): 6109—6124.
- [10] AKISHEV Y, GRUSHIN M, DYATKO N, et al. Studies on cold plasma-polymer surface interaction by example of PP-and PET-films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41 (23):235203.
- [11] 黄明. 低温等离子体对氟橡胶表面改性研究[D]. 成都:四川大学, 2003.
- HUANG Ming. Study on the fluoride rubber surface modification by the low temperature plasma technique[D]. Chengdu: Sichuan University, 2003.
- [12] 王云英, 孟江燕, 王运平. 低温等离子处理对 PTFE 表面性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2009, 29(5):76—81.
- WANG Yun-ying, MENG Jiang-yan, WANG yun-ping. Effect on PTFE surface property treated by low temperature plasma [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2009, 29(5):76—81.
- [13] 刘名涛, 钟喜春, 刘仲武, 等. 等离子喷涂制备  $\text{MoSi}_2\text{-CoNiCrAlY}$  纳米复合涂层结构与性能[J]. *材料工程*, 2014, (5): 17—22.
- LIU Ming-tao, ZHONG Xi-chun, LIU Zhong-wu, et al. Structure and properties of  $\text{MoSi}_2\text{-CoNiCrAlY}$  nano-composite coating by plasma spraying[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014, (5):17—22.
- [14] 王云英, 陈玉如, 孟江燕, 等. 低温等离子体处理对低密度聚乙烯薄膜表面性能的影响[J]. *表面技术*, 2013, 42(6):55—58.
- WANG Yun-ying, CHEN Yu-ru, MENG Jiang-yan, et al. Effect of low temperature plasma Treatment on the surface properties of LDPE film[J]. *Surface Technology*, 2013, 42(6): 55—58.
- [15] 方志, 邱毓昌, 罗毅. 用大气压下空气辉光放电对聚四氟乙烯进行表面改性[J]. *西安交通大学学报*, 2004, 38(2):191—194.
- FANG Zhi, QIU Yu-chang, LUO Yi. Study on surface modification of polytetrafluoroethylene using atmospheric pressure glow discharge in air[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2004, 38(2):191—194.
- [16] 顾军渭, 张秋禹, 谢超, 等. 聚四氟乙烯的表面改性及粘接性能研究[J]. *西安石油大学学报:自然科学版*, 2007, 22(4): 79—83.
- GU Jun-wei, ZHANG Qiu-yu, XIE Chao, et al. Study on the surface modification and the adhesion performance of polytetrafluoroethylene[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition*, 2007, 22(4): 79—83.
- [17] 陈亏, 高晶, 俞建勇, 等. 低温等离子体处理及丙烯酸接枝改性膨化聚四氟乙烯薄膜[J]. *化工学报*, 2011, 62(4):1170—1176.
- CHEN Kui, GAO Jing, YU Jian-yong, et al. Surface modification of low temperature plasma-pretreated ePTFE film by AAc graft copolymerization[J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(4):1170—1176.

基金项目:中航工业产学研项目(cxy2013CH18)

收稿日期:2014-07-21;修订日期:2014-12-15

通讯作者:王云英(1963—),女,博士,研究方向:高分子材料及其改性,联系地址:南昌市丰和南大道 696 号(330063),E-mail:yywang4321@126.com