

远程氧等离子体改性聚四氟乙烯表面 润湿性与表面结构的研究

刘红霞^{1,2}, 张慧君¹, 陈杰榕¹

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安; 2. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 研究了远程氧等离子体改性聚四氟乙烯 (PTFE) 的表面润湿性与表面结构的关系. 用已知表面张力的液体测定接触角, 采用 Zisman 曲线法求得试样的临界表面张力 γ_c , 利用扩展的 Fowkes 公式计算试样表面自由能 γ_s 及其分量 γ_s^d (色散力)、 γ_s^p (偶极矩力) 和 γ_s^h (氢键力) 的变化, 并与远程氧等离子体中活性物种的分布进行相关性分析. 结果表明: 氧等离子体处理的 PTFE 表面润湿性是由表面自由能中极性分量 ($\gamma_s^p + \gamma_s^h$), 尤其是氢键力 γ_s^h 的大小决定的, 而与表面能态没有特定关系; 氧等离子体场中活性物种混合存在和较纯的高浓度自由基氛围均有利于极性分量 ($\gamma_s^p + \gamma_s^h$) 的增加, 但表面自由能的变化则主要受电子、离子浓度的影响. X 射线光电子能谱分析表明, 经氧等离子体处理后, PTFE 表面 C—F 键断裂形成的自由基与空气中的氧反应生成 C—O 和 C=O 活性基团, 氧含量增大, 使表面润湿性提高.

关键词: 远程氧等离子体; 聚四氟乙烯; 表面润湿性; 表面自由能

中图分类号: O631 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)03-0120-06

Surface Wettability and Surface Structure of Remote O₂ Plasma Treated Poly(Tetrafluoroethylene)

LIU Hongxia^{1,2}, ZHANG Huijun¹, CHEN Jierong¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The surface wettability and surface structure of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) treated with remote O₂ plasma were studied. The contact angles of the samples were measured and the critical surface tensions γ_c were determined on the basis of the Zisman's plots. The values of the surface free energy γ_s , and its dispersion force γ_s^d , dipole force γ_s^p , and hydrogen bonding force γ_s^h were evaluated by the extended Fowkes equation. In addition, the analysis was performed on the relation of the distribution of reactive species in remote O₂ plasma and the surface free energy. The results show that the surface wettability of remote O₂ plasma treated PTFE is determined only by the polar force ($\gamma_s^p + \gamma_s^h$), especially by the γ_s^h . A mixed atmosphere constituted by all reactive species or super pure and high free radicals concentration in remote O₂ plasma facilitates the increase of polar force ($\gamma_s^p + \gamma_s^h$), but the surface free energy is mainly influenced by the concentration of charged particles. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicates that the C—F bonds on the PTFE surface are broken by the O₂ plasma treatment, and then the C—O and C=O are yielded effectively, leading to a higher surface wettability.

Keywords: remote oxygen plasma; PTFE; surface wettability; surface free energy

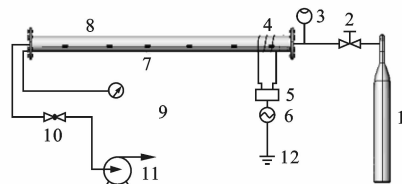
聚四氟乙烯 (PTFE) 的分子结构式为 $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$, 是一种高度对称的非极性线性高分子材料, 具有优良的电绝缘性、抗化学腐蚀性、耐大气老化性、热稳定性和较高的机械强度, 但其表面自由能极低, 表面高度憎水, 可粘结性极差, 严重影响了它在一些领域的应用^[1]. 目前, 已有用多种方法改善 PTFE 表面润湿性的研究报道, 如利用碱金属溶液处理、电解还原法等, 但这些化学方法对材料基质有损伤, 且需处理大量废液, 加工成本高, 而低温等离子体处理属于气固相干式反应, 节水节能, 不污染环境且仅涉及材料的浅表面 ($<10^{-8}\text{ m}$), 改性同时还能够保持材料的自身特性, 故自 20 世纪 70 年代以来, 引起了国内外学者的广泛关注. 有关低温等离子体改性 PTFE 的研究屡见报道^[2-8], 但迄今为止, 关于其改性机理的研究却很少. 等离子体中各活性物种在改性过程中各自起着何种作用, 仍然是等离子体改性研究中亟待解决的问题. 在前期的研究^[9-10]中, 我们依据等离子体场中各活性物种 (电子、离子、自由基) 存活寿命的不同 (电子-离子再结合与自由基-自由基再结合的反应速率常数分别为 $10^{-7}\text{ cm}^3/\text{s}$ 和 $10^{-33}\text{ cm}^6/\text{s}$ 的数量级)^[11], 在远程等离子体场中实现了电子、离子与自由基的有效分离, 并对其分布状态进行了诊断^[9]. 本文在远程氧等离子体中不同位置处对 PTFE 进行了改性, 并根据 Zisman^[12] 提出的临界表面张力理论和 Fowkes 等人^[13-16] 对固体表面张力的评价解析方法, 讨论了氧等离子体处理 PTFE 的表面自由能变化规律及界面分子间作用力对改善 PTFE 表面润湿性的影响, 并与活性物种的分布^[9]进行了相关性分析, 通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析了 PTFE 表面润湿性与表面组成的关系.

1 实验部分

1.1 试样准备及远程氧等离子体处理

聚四氟乙烯 (PTFE) 膜 (阜新氟化学有限责任公司制造) 样品尺寸为 $50\text{ mm} \times 25\text{ mm}$, 用丙酮和蒸馏水先后超声洗涤各 15 min , 自然干燥待用. 实验装置采用自行研制的等离子体反应器, 如图 1 所示, 射频电源频率为 13.56 MHz , 反应室为长 1 m 、直径 45 mm 的硬质玻璃管. 通入氧气 (梅赛尔北方工业气体有限公司, 纯度 (体积分数) 优于 99.99%), 在感应线圈处放电, 形成等离子体放电区, 沿一维方向向远端扩散, 形成远程等离子体. 将 PTFE 试样分别置于距等离子体放电区不同距离处处理 $20\sim 120$

s, 功率为 100 W , 真空度为 45 Pa .



1: 贮气罐; 2: 进气阀门; 3: 质量流量计; 4: 电感线圈; 5: 射频匹配器; 6: 射频电源; 7: 试样; 8: 反应管; 9: 热偶真空计; 10: 电磁阀; 11: 真空泵; 12: 接地保护

图 1 远程等离子体反应器示意图

1.2 接触角的测定

采用 JY-82 型接触角测定仪 (承德试验机厂制造) 测量处理前后 PTFE 的接触角, 温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、湿度为 45 ± 0.05 . 液滴 (去离子水) 经微量进样器 ($2\text{ }\mu\text{L}$, 上海安亭微量进样器厂) 排出, 控制液滴与试样接触面直径在 $2\sim 3\text{ mm}$, 选取 5 个测量点分别测量后取平均值作为最终数据值.

选用 14 种已知表面张力及其分量 γ_L^d (色散力)、 γ_L^e (偶极距力) 和 γ_L^h (氢键力) 的液体^[17] 作为接触角的测试液体, 如表 1 所示. 其中: A 系列是 $\gamma_L = \gamma_L^d$ 型, 为饱和烃类液体; B 系列为 $\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^e$ 型, 为卤代烃类液体; C 系列为 $\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^e + \gamma_L^h$ 型, D 系列为 $\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^h$ 型, 主要为具有氢键的水和各种醇及甲酰胺.

1.3 表面自由能的计算

本文采用 Zisman 的临界表面张力理论和 Fowkes 等对固体表面张力的评价解析法, 通过两种不同求解方法比较, 考察远程等离子体处理对 PTFE 膜表面自由能的影响.

1.3.1 临界表面张力 γ_c 的 Zisman 曲线求解 以各系列液体的表面张力 γ_L 对试样接触角 θ 的余弦作图, 外推至 $\cos\theta=1$ 处的 γ_L 即为试样的临界表面张力 γ_c , 其中最小值为 $\gamma_{c, \text{Zisman}}$, 最大值为 $\gamma_{c, \text{max}}$.

1.3.2 固体表面张力 γ_s 的扩展 Fowkes 求解

Fowkes 等人^[13] 提出表面张力可分解成 γ^d 、 γ^p 、 γ^h . 当固体表面被润湿时, 固体及液体的表面张力分别为

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h; \gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^e + \gamma_L^h \quad (1)$$

而 Kitazaki 等人^[16] 根据 Zisman 提出的临界表面张力理论, 将 Fowkes 扩展得到

$$\gamma_{\text{SL}} = \gamma_s + \gamma_L - 2[(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_L^e)^{1/2} + (\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2}] \quad (2)$$

表 1 测量液体的表面自由能

10⁻⁵ N/cm

系列	液体	γ_L	γ_L^d	γ_L^p	γ_L^h	系列	液体	γ_L	γ_L^d	γ_L^p	γ_L^h
A	正十六烷	27.6	27.6	0	0	C	水	72.8	29.1	1.3	42.4
	正十二烷	25.4	25.4	0	0		丙三醇	64.0	7.4	0.2	5.8
	正十一烷	24.7	24.7	0	0		甲酰胺	58.2	35.1	1.6	21.5
	正十烷	23.9	23.9	0	0	D	乙二醇	47.7	30.1	0	17.6
B	四溴乙烷	47.5	44.3	3.2	0		一缩二乙二醇	44.4	31.7	0	12.7
	α -溴苯	44.6	44.4	0.2	0		一缩二丙二醇	33.9	29.4	0	4.5
	四氯乙烷	36.3	33.2	3.1	0						
	六氯丁二烯	36.0	35.8	0.2	0						

黏附功

$$W_a = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

(3)

Young 式

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta$$

(4)

将式(3)、式(4)代入式(2)可得

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2[(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_s^h \gamma_L^h)^{1/2}]$$

(5)

由式(5)求得 γ_s^d 、 γ_s^p 、 γ_s^h 后,代入(1)式即可求得固体表面张力 γ_s .

1.4 材料表面 XPS 分析

处理前后样片表面的化学成分通过 XPS (PHI5400ESCA,美国 Perkin-Elmer 公司制造)分析,以 Mg K α 为 X 射线源(扫描范围 0~1 253.6 eV),功率 250 W,通能 235 eV,分析室真空度 50 nPa,分析仪器与样片之间的掠射角为 90 $^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 远程氧等离子体改性 PTFE 表面张力的变化

图 2 所示为远程氧等离子体处理前及放电中心(0 cm 处)改性 60 s 后 PTFE 膜的 Zisman 曲线.

由图 2a 可见,在未经等离子体处理的 PTFE 表面,由 D 系列液体测得临界表面张力 $\gamma_{C,Zisman} = \gamma_C(D) = 18.6 \times 10^{-5}$ N/cm,由 A 系列液体测得 $\gamma_{C,max} = \gamma_C(A) = 22.1 \times 10^{-5}$ N/cm.由图 2b 可见,经远程氧等离子体放电中心(0 cm 处)改性的 PTFE 表面,仍由 D 系列液体测得临界表面张力 $\gamma_{C,Zisman} = \gamma_C(D) = 19.8 \times 10^{-5}$ N/cm,而由 B 系列液体测得 $\gamma_{C,max} = \gamma_C(B) = 25.8 \times 10^{-5}$ N/cm,与未处理试样相比表面张力有一定程度的提高.距远程氧等离子体放电中心不同距离处改性后 PTFE 膜的临界表面张力亦可由 Zisman 曲线分别获得,结果汇总于表 2.由表 2 可以看出,处理后 PTFE 表面的

$\gamma_{C,max}$ 均由 B 系列液体获得.

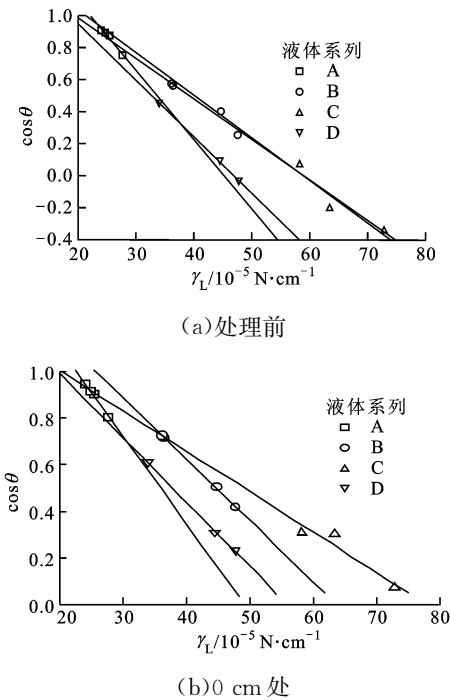


图 2 远程氧等离子体处理前后 PTFE 膜表面的 Zisman 曲线

2.2 远程氧等离子体改性 PTFE 表面润湿性与其表面张力的关系

以试样对水的接触角 θ 来衡量材料表面润湿性的程度,考察 PTFE 表面润湿性与其表面自由能的相关性.图 3 所示为远程氧等离子体不同距离处处理 60 s 后 PTFE 表面 θ 与最大临界表面张力 $\gamma_{C,max}$ 的关系.由图可知,与未处理的 PTFE 膜相比,改性后的 PTFE 表面 θ 先是迅速下降(0 cm 处),而后随放电距离的增加先升高后降低,在 40 cm 处再次获得较好的改性效果后,随放电距离的增加又迅速升高.改性后 PTFE 表面的 $\gamma_{C,max}$ 则是随放电距离的增加快速下降,至 40 cm 后趋于稳定.图 3 表明

PTFE表面润湿性与其表面自由能并没有特定的关系. 将这一结果与远程氧等离子体场中活性粒子浓度的分布规律^[9]相结合,可以看出:电子、离子对材料表面的作用是其表面自由能改变的主要因素,而非自由基的引入反应,但材料表面润湿性的改变却与电子、离子及自由基均有密切的关系. 浓度较高的活性物种混存状态(0 cm 处)和较纯的高浓度自由基氛围(40 cm 处)均有利于材料表面润湿性的改善,这一结论与迄今为止报告的氧等离子体表面改性主要是靠自由基在材料表面的修饰作用提高表面自由能,从而使其表面润湿性改善的结果完全相反.

表 2 远程氧等离子体改性 PTFE 的
临界表面张力

10⁻⁵ N/cm

试样位置	$\gamma_{\text{C,Zisman}}$ (系列)	$\gamma_{\text{C,max}}$ (系列)
处理前	18.6(D)	22.1(A)
0 cm	19.8(D)	25.8(B)
20 cm	22.0(C)	24.3(B)
40 cm	18.9(A)	23.1(B)
60 cm	19.3(D)	23.0(B)
80 cm	19.5(D)	23.0(B)

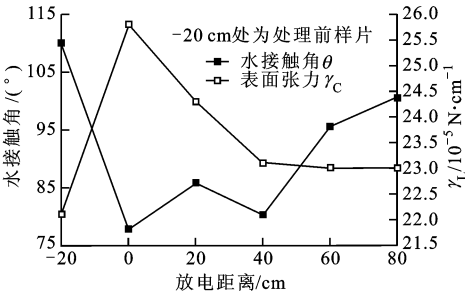
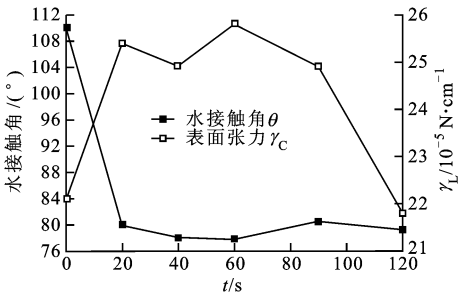


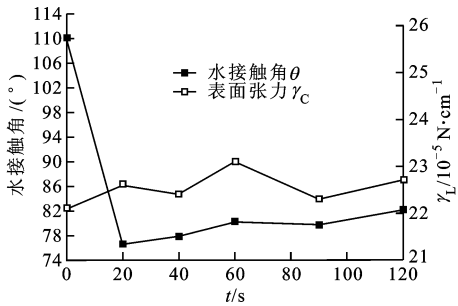
图 3 放电距离对改性 PTFE 表面张力和水接触角的影响

一般来说,等离子体对高分子材料表面的改性程度依存于放电时间. 本实验中,由于在放电中心 0 cm 及远程 40 cm 处均可获得较好的表面改性效果,因此将这两处 PTFE 表面水接触角 θ 及其最大临界表面张力 $\gamma_{\text{C,max}}$ 与放电时间 t 的关系示于图 4 中. 由图 4a 可见,氧等离子体放电中心(0 cm 处)短时间处理(20 s)即可有效提高 PTFE 表面自由能,改善其表面润湿性,但当处理时间延长至 120 s 时,表面自由能却突然迅速下降,回落到未处理时的水平. 据推测氧等离子体场中各活性物种混合存在,尤其是其中具有高温的电子浓度较大时,作用时间过长可能会导致材料表面的高温灰化,界面层破坏,从而表面自由能降低,但润湿性却不受影响. 由图 4b 可知,当仅有相对较纯的高浓度自由基存在时(40 cm

处),无论处理时间长短,PTFE 表面自由能的变化都不大,但表面润湿性却在短时内(20 s)即可获得较大改善,随处理时间的延长,虽略有反弹,但变化并不大. 图 4 的结论再次说明,氧等离子体场中放电产生的自由基不是影响材料表面自由能的主要因素.



(a) 0 cm 处



(b) 40 cm 处

图 4 远程氧等离子体处理时间对 PTFE 表面张力和水接触角的影响

2.3 远程氧等离子体不同放电距离处 PTFE 表面自由能 γ_s 的变化

由于不同放电距离处改性后的 PTFE 表面均有 $\gamma_{\text{C(B)}} = \gamma_{\text{C,max}}$ 的关系,因此以 B 组液体测得的接触角值代入扩展 Fowkes 公式,求得 PTFE 膜的表面自由能 γ_s 及其 3 个分量(γ_s^d 、 γ_s^p 和 γ_s^s),见表 3. γ_s 计算值与由 Zisman 曲线测得的 $\gamma_{\text{C,max}}$ 接近,这与 Kitazaki 的结论^[16]一致. 进一步考察表面自由能的三组分量 γ_s^d 、 γ_s^p 、 γ_s^s 和水接触角 θ 的相关性可知,远程氧等离子体处理 PTFE 表面润湿性的改善主要是由极性分量($\gamma_s^p + \gamma_s^s$)的增加引起的,尤其是氢键力 γ_s^s 的增加明显. 若再与远程氧等离子体中活性粒子浓度的分布^[9]进行相关分析,可以发现:氧等离子体场中较纯的高浓度自由基氛围仅有利于材料表面自由能中极性分量的提高,这就是 40 cm 处 PTFE 表面虽然润湿性改善较好,但却处于低能状态的原因.

综合以上 2.1~2.3 节中的结论可以发现:PTFE 表面润湿性只与其表面自由能中的极性分量($\gamma_s^p +$

表3 不同距离远程处理后 PTFE 的水接触角及其表面自由能

试样位置	水接触角/(°)	表面自由能 /10 ⁻⁵ N • cm ⁻¹					$\gamma_s^d \cdot \gamma_s^{-1} / \%$	$(\gamma_s^d + \gamma_s^h) \cdot \gamma_s^{-1} / \%$
		$\gamma_{C, \max}$	扩展 Fowkes					
			γ_s	γ_s^d	γ_s^h	γ_s^p		
处理前	110.0	22.1	21.4	21.2	0.20		99.1	0.9
0 cm	77.8	25.8	26.9	22.6	1.20	3.10	84.0	16.0
20 cm	85.8	24.3	24.5	22.0	0.10	2.40	89.8	10.2
40 cm	80.2	23.1	25.9	21.4	0.80	3.70	82.6	17.4
60 cm	95.6	23.0	23.5	23.1	0.02	0.38	98.3	1.7
80 cm	100.6	23.0	22.8	22.6	0.10	0.10	99.1	0.9

γ_s^d),尤其是氢键力 γ_s^h 有正相关关系,而与表面自由能没有特定关系.氧等离子体场中活性物种混合存在和较纯的高浓度自由基氛围均有利于极性分量($\gamma_s^d + \gamma_s^h$)的增加,而表面自由能 γ_s 的变化则主要受电子、离子浓度的影响.

由于低温等离子体放电体系的复杂性,对高分子材料的表面改性效果还与诸多因素有关,如等离子体中自由基的活性、高能活性粒子打击高分子链的位置、等离子体反应条件、高分子材料的种类等.因此,等离子体放电与高分子材料表面改性之间的相关性规律还需进一步深入研究.

2.4 远程氧等离子体处理 PTFE 表面的 XPS 分析

为进一步考察处理前后 PTFE 膜的表面润湿性与表面组成的相关性,对其进行了 XPS 分析.各元素含量及元素组成列于表 4.

表4 PTFE 膜的表面组成

试样位置	质量分数 /%			氟碳比	氧碳比
	C	F	O		
处理前	34	66		1.94	
0 cm	47	50	3	1.06	0.064
40 cm	41	57	2	1.39	0.049
60 cm	40	59	1	1.48	0.025

注:氟碳比的定义为 $\frac{F_{1s} \text{峰面积}/F_{1s} \text{灵敏度因子}}{C_{1s} \text{峰面积}/C_{1s} \text{灵敏度因子}}$;
氧碳比的定义为 $\frac{O_{1s} \text{峰面积}/O_{1s} \text{灵敏度因子}}{C_{1s} \text{峰面积}/C_{1s} \text{灵敏度因子}}$.

由表 4 可知,经氧等离子体处理,PTFE 表面碳、氧含量增加,氟含量下降,氟碳比分别下降到 1.06、1.39 和 1.48,而氧碳比分别增加到 0.064、0.049 和 0.025. PTFE 表面润湿性与氧含量有正相关关系.

图 5 所示为远程氧等离子体处理前后不同位置处 PTFE 表面 C_{1s}峰的分峰解析.由图可知,未处理的 PTFE 膜只有位于 291.7 eV 处的 -CF₂ 吸收峰,而处理后 -CF₂ 吸收峰大大减弱,且分别出现了

294.51 eV 处的一CF₃ 吸收峰、288.24 eV 处的 C=O 吸收峰、286.39 eV 处的 C-O 吸收峰和 284.56 eV 处的 C-C 吸收峰.各峰的峰强度列于表 5 中.据此可推断,远程氧等离子体处理过程中,PTFE 表面首先发生 C-F 键的断裂,形成的氟原子进入气相被抽走造成氟含量下降,断键在表面形成自由基,随后与空气中的氧反应生成 C=O 和 C-O 活性基团,氧含量增大,表面亲水性提高.表 5 亦表明距放电中心越远,形成的 C=O 和 C-O 极性基团越弱,这与 PTFE 表面润湿性的强弱一致.

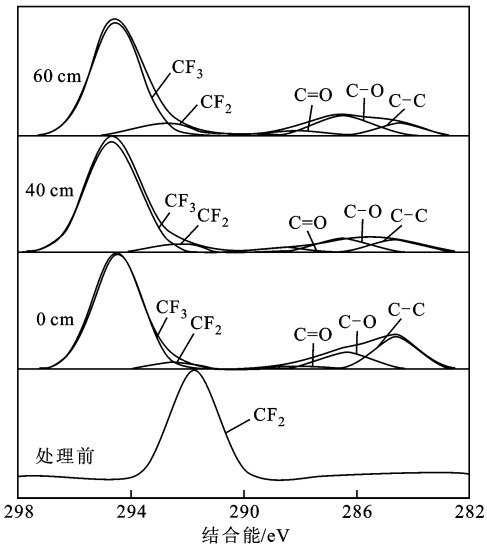


图5 远程氧等离子体处理前后 PTFE 表面 C_{1s}峰的分峰解析

表5 远程氧等离子体处理前后 PTFE 膜表面 C_{1s} 峰的峰强度(C_{1s}峰面积与总面积之比)

试样位置	峰强度/%				
	-CF ₃	-CF ₂ -	C=O	C-O	C-C
处理前		100			
0 cm	63	4	3	13	17
40 cm	72	5	3	12	8
60 cm	73	8	4	8	7

3 结 论

(1)远程氧等离子体放电产生的电子、离子对PTFE表面的作用是其表面自由能改变的主要因素,而自由基的导入反应仅有利于材料表面自由能中极性分量($\gamma_s^p + \gamma_s^d$),尤其是氢键力 γ_s^d 的增加。

(2)PTFE 表面润湿性的改变与电子、离子及自由基均有密切关系,浓度较高的活性物种混存状态(0 cm 处)或较纯的高浓度自由基氛围(40 cm 处)均有利于材料表面润湿性的改善,并与极性分量($\gamma_s^p + \gamma_s^d$)的变化有正相关性。

(3)XPS 分析表明,PTFE 表面润湿性的增加是由于试样表面氟含量减少,生成了 C=O 和 C—O 活性基团,使氧含量增加的缘故。

(4)氧等离子体处理的 PTFE 表面的润湿性改善主要是由表面自由能中的极性分量($\gamma_s^p + \gamma_s^d$),尤其是氢键力 γ_s^d 的大小决定的,而与表面能态没有特定关系。这一发现对 PTFE 表面改性机理的研究具有重要意义。

参考文献:

- [1] KANG E T, TAN K L. Surface modification and functionalization of polytetrafluoroethylene films [J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 6872-6879.
- [2] WINTER R, KORZEC D, SPRANG N, et al. Broad pressure range PTFE surface modification with slot antenna microwave discharge [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 74/75 (1/3): 618-624.
- [3] LIU C, ARNELL R D, GIBBONS A R, et al. Surface modification of PTFE by plasma treatment [J]. *Surface Engineering*, 2000, 16 (3): 215-217.
- [4] WILSON D J, WILLIAMS R L, POND R C. Plasma modification of PTFE surfaces: surfaces immediately following plasma treatment [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2001, 31(5): 385-396.
- [5] GRACE J M, ZHUANG H K, GERENSER L J, et al. Time-resolved investigation of the surface chemical modification of poly(ethylenenaphthalate) by nitrogen plasma treatment [J]. *Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2003, 21 (1): 37-46.
- [6] SIOW K S, BRITCHER L, KUMAR S, et al. Plasma Process [J]. *Polymers*, 2006, 3: 392-418.
- [7] ALENKA V, MIRAN M, ANTON Z. XPS characterization of PTFE after treatment with RF oxygen and nitrogen plasma [J]. *Surface and Interface Analy-*

sis, 2008, 40(3/4): 661-663.

- [8] ZHANG H J, ZHANG Z Z, GUO F. Effects of air plasma treatment on tribological properties of hybrid PTFE/Kevlar fabric composite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114 (6): 3980-3986.
- [9] 刘红霞,陈杰榕,周媛. 远程氧等离子体对大肠杆菌的灭菌效果及机理研究[J]. *西安交通大学学报*, 2008, 42 (1): 96-100.
- LIU Hongxia, CHEN Jierong, ZHOU Yuan. Studies on germicidal efficiency and mechanisms of *Escherichia coli* by remote oxygen plasma [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2008, 42 (1): 96-100.
- [10] LIU Hongxia, CHEN Jierong. Analysis of surface sterilization and properties of medical poly(tetrafluoroethylene) in remote argon plasma [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2008, 36 (1): 230-236.
- [11] GOLDMAN A, AMOUROUX J. Plasma chemistry [M]//KUNHARDT E E, LUSSEN L H. *Electrical Breakdown and Discharges in Gases, Macroscopic Processes and Discharges*. New York: Plenum, 1983: 293-346.
- [12] ZISMAN W A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution [J]. *Advances in Chemistry Series*, 1964, 43: 1-51.
- [13] FOWKES F M. Determination of intermolecular forces by surface chemical techniques [J]. *ASTM Special Technical Publication*, 1964, 360: 20-30.
- [14] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13 (18): 1741-1747.
- [15] KAELEBLE D H, UY K C. Reinterpretation of organic liquid-polytetrafluoroethylene surface interactions [J]. *Journal of Adhesion*, 1970, 2: 50-60.
- [16] KITAZAKI Y, HATA T. Extension of Fowkes' equation and estimation of surface tension of polymer solids [J]. *Nippon Setchaku Kyokaishi*, 1972, 8(3): 131-142.
- [17] 陈杰榕. 低温等离子体处理聚酯(PET)表面润湿性与表面结构的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1997, 18 (3): 466-471.
- CHEN Jierong. Studies on the surface wettability and surface structure of polyester treated with low temperature plasma [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1997, 18(3): 466-471.

(编辑 王焕雪)