

## 丙纶表面沉积纳米薄膜的原子力显微镜分析\*

徐文正 (安徽工程科技学院纺织服装系, 芜湖, 241000)

魏取福 邓炳耀 高卫东 (江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 无锡, 214122)

**摘要:**采用低温磁控溅射技术在丙纶(熔喷法非织造布)表面沉积铝、氧化锌和聚四氟乙烯纳米薄膜,用原子力显微镜观察纤维基材及三种纳米薄膜沉积在纤维表面的微观结构,为进一步对聚合物纤维材料磁控溅射功能化加工的工艺参数优化调整,以及对沉积材料在纤维表面的结合机理的研究提供理论依据。通过对原子力显微镜图像分析发现,丙纶(熔喷法非织造布)表面比较平滑,而丙纶长丝的表面则成一定的周期性条纹状结构;低温磁控溅射技术在丙纶(熔喷法非织造布)表面构建的功能性纳米薄膜随着沉积材料的不同,其在纤维表面的聚集形态不同。铝和氧化锌在纤维表面形成纳米颗粒状结构,而高分子材料聚四氟乙烯则形成纳米条带状形貌。分析和测量了金属颗粒和聚四氟乙烯条带的尺寸。

**关键词:**聚丙烯纤维,熔喷法非织造布,磁控溅射,表面形貌,原子力显微镜

**中图分类号:** ST176; TN16; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 7093 (2007) 12 - 0020 - 04

低温磁控溅射技术广泛应用于纳米薄膜的制备中,人们在高定向热解石墨(HOPG)、高晶硅、石英等硬性基材的表面沉积各种功能性薄膜,并通过原子力显微镜来观察薄膜的表面形貌,颗粒大小,均匀度等,研究其磁控溅射的溅射时间、压强、功率的改变与其表面形貌的关系,进一步分析纳米薄膜的生成机理<sup>[1-2]</sup>。低温磁控溅射技术具有操作简单,对环境无污染,低温溅射等特点,可用于在聚合物基材上实现聚合物的表面功能化,并且制备的功能化表面牢度好、强度高、性能稳定。曾有在聚酯等柔性基材的表面沉积二氧化钛薄膜,透明导电氧化锌(ZnO)薄膜等,并分析其成膜状态的报道<sup>[3-4]</sup>。然而对于采用磁控溅射在非织造布基材的表面沉积纳米薄膜并且采用原子力显微镜(AFM)对其表面形貌进行分析的报道较少。

为拓展非织造布的应用领域,本实验使用三种

靶材:铝(Al)、氧化锌和聚四氟乙烯(PTFE)在相同的工艺条件下,通过低温磁控溅射技术在丙纶(熔喷法非织造布)表面沉积功能性纳米薄膜。原子力显微镜用来观察比较丙纶(熔喷法非织造布)和丙纶长丝表面微观结构的不同,并对经过磁控溅射在丙纶(熔喷法非织造布)表面沉积的功能性纳米薄膜的表面形貌进行分析,以期获得高分辨率的纤维表面功能性纳米薄膜形貌图,分析功能性材料在纤维表面的聚集形态,形成纳米结构的状态和纳米颗粒粒子的大小等,为磁控溅射在聚合物纤维材料功能化研究的工艺参数优化调整提供科学依据,以及为进一步分析功能性纳米薄膜与聚合物基材表面的结合机理提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及基材准备

KQ-50B超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司;JZCK-420B型多功能高真空磁控溅射设备,辽宁聚智科技有限公司;CSPM4000型扫描探针显微镜,中科院广州本原纳米仪器有限公司。

基材使用由天津美达有限公司提供的

\*项目基金:教育部科学技术研究重点项目(106089);江南大学预研基金(2005LYY014)

收稿日期:2006-09-03

作者简介:徐文正,男,1981年生,讲师。主要研究原子力显微镜在功能性纺织材料中的应用。

120 g/m<sup>2</sup> ±15% g/m<sup>2</sup> 丙纶熔喷法非织造布,为除去基材表面的污染物,用乙醇(分析纯)在超声波清洗器中清洗 5 min后,再用蒸馏水漂洗数次,最后在室温下晾干备用。

### 1.2 丙纶表面沉积纳米薄膜

JZCK-420B型多功能高真空磁控溅射设备,配有射频和直流电源,其中射频源频率 13.56 MHz,功率 6~500 W连续可调,实验采用的工艺参数为本底压强  $5 \times 10^{-4}$  Pa,工作压强  $5 \times 10^{-1}$  Pa,射频溅射功率 150 W,溅射时间 60 min,氩气(Ar)作为保护气体,其气体流量为 20 sccm(ml/min)。使用的靶材分别是纯度为 99.999%的铝、氧化锌和高纯聚四氟乙烯,室温下在丙纶(熔喷法非织造布)表面沉积纳米薄膜。

### 1.3 原子力显微镜的表征

CSPM4000扫描探针显微镜(SPM),集原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜(STM)和摩擦力显微镜(LFM)于一身,在原子力显微镜的接触模式下对样品表面形貌进行扫描成像,选用的扫描器最大扫描范围 20 μm ×20 μm,扫描频率 1.0 Hz,在大气室温下对样品进行扫描。采用探针的悬臂弹性系数是 0.35 N/m,探针针尖的曲率半径小于 10 nm。通过图像后处理软件对原子力显微镜扫描的表面形貌图进行分析。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 丙纶表面形貌分析

从图 1可以看出丙纶(熔喷法非织造布)的表面比较光滑,而图 2中丙纶长丝表面形貌呈周期性的条纹状结构,在相关文献中也有关于丙纶长丝表面形貌的原子力显微镜图片的报道<sup>[5]</sup>。这是由于熔喷法非织造布的加工工艺不同于丙纶长丝生产工艺而导致的,丙纶长丝在加工过程中经过了拉伸工序,使其大分子链有很好的轴向取向,故沿着纤维轴向其表面微观形貌呈周期性的条纹状结构,而熔喷法非织造布的纤维没有经过拉伸工序,并且还经过表面热压处理,其大分子链的轴向取向度低,因此图 1中的丙纶的表面形貌比较光滑。

### 2.2 丙纶表面沉积 Al膜形貌分析

图 3是在丙纶表面沉积的 Al膜的表面微观形

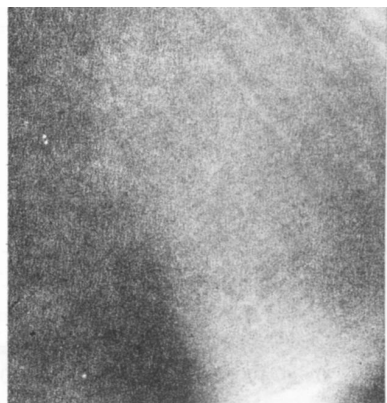


图 1 丙纶(熔喷法非织造布)表面形貌

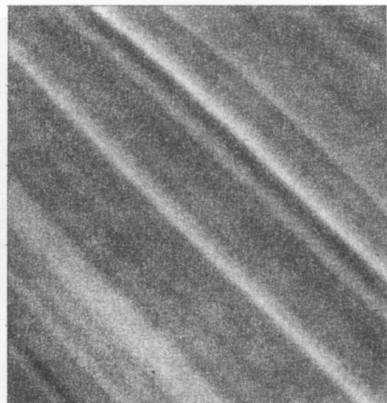


图 2 丙纶长丝表面形貌

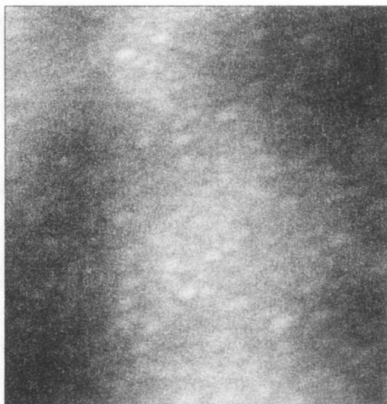


图 3 Al膜表面形貌

貌图,从图 1我们知道丙纶的表面是很平滑的,而在图 3中可以很清楚地看到细小的颗粒状物质,这些颗粒状物质是 Al原子在纤维表面的聚集状态,Al原子在纤维的表面沉积和聚集形成了颗粒状物质的镀层,颗粒状镀层分布比较均匀。

通过 AFM的自带软件分析,测得丙纶表面沉积的 Al膜的颗粒平均直径约为 68.7 nm,粒度分

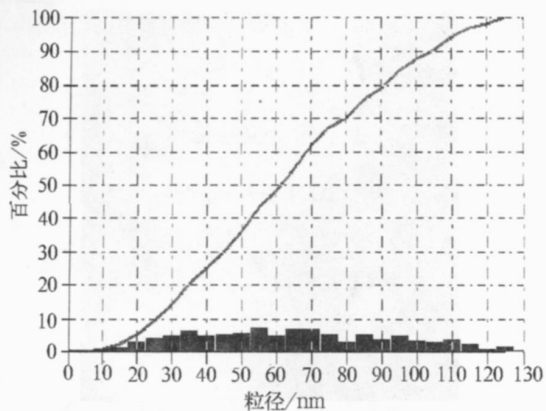
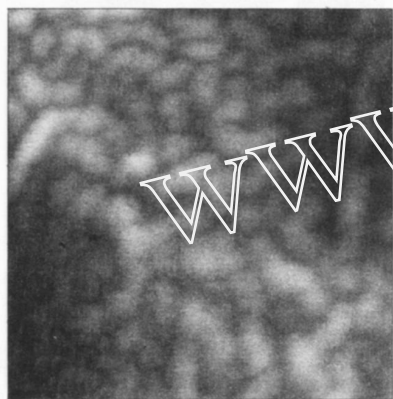
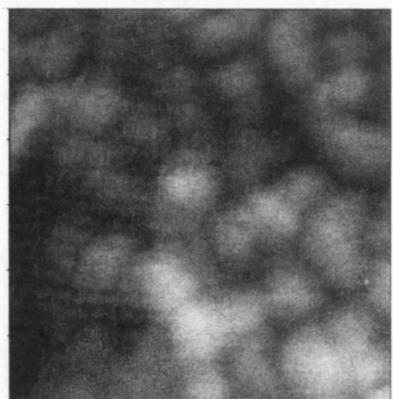


图4 Al膜表面颗粒粒度分布图



(a) 5 μm x 5 μm



(b) 3 μm x 3 μm

图5 ZnO膜表面形貌

布图见图 4,可以看出其颗粒约 80%分布在 25 ~ 90 nm 之间,镀层颗粒比较小。

### 2.3 丙纶表面沉积 ZnO 膜形貌分析

图 5是在丙纶表面沉积的 ZnO 膜的微观结构,由图可以得出在同样的工艺条件下,ZnO 膜的聚集形状和结构与 Al膜有明显的区别。通过图像

后处理软件对图 5 (a)进行颗粒尺寸分析,得出其平均直径约为 123.6 nm,从图中可以看到其颗粒分布比较均匀,但看到颗粒尺寸比较大,在 200 ~ 300 nm 左右,不能分辨很小的纳米颗粒。在图 5 (b)更小的扫描范围中可以看到比较小颗粒结构。ZnO膜表面颗粒聚集形成了比较大而且紧密的形态特征。

### 2.4 丙纶表面沉积 PTFE膜形貌分析

由于 PTFE是高分子聚合物,其在丙纶表面形成的膜的微观结构不同于金属和金属氧化物颗粒状的形态,而是在纤维表面形成了纳米条带状的微观结构。纳米条带状结构是由溅射 PTFE的集聚作用形成的,并呈无序排列。从图 6可以看到的纳米条带宽度在 300 ~ 500 nm 之间。图 7是在图 6中选取的 4根纳米条带结构(用直线标示出来)的剖面线图,从其剖面线的图也可以测量出纳米条带状的宽度,并得出其高度 15 ~ 40 nm 不等,条带状的宽度为高度的十多倍,因此,在丙纶表面的 PTFE

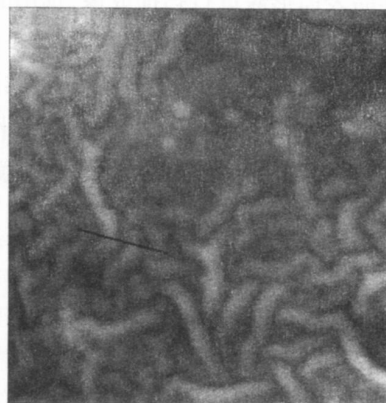


图6 PTFE膜表面形貌

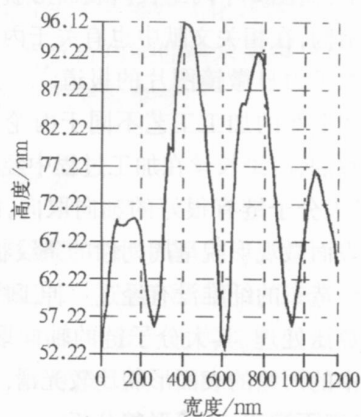


图7 PTFE膜(图6中)斜线的剖面线图

膜形成一种具有一定的长宽度的薄的纳米条带状形貌。

### 3 结论

通过原子力显微镜对丙纶熔喷法非织造布及在丙纶长丝表面沉积的功能性纳米薄膜的表面微观结构分析,观察到熔喷法非织造布中丙纶的表面微观结构和丙纶长丝的表面微观结构不同,丙纶长丝的表面呈周期性的条纹状结构,而丙纶熔喷法非织造布的纤维表面比较光滑。运用低温磁控溅射技术在丙纶的表面沉积功能性纳米薄膜,原子力显微镜图像揭示了不同沉积材料在丙纶表面的聚集状态,Al和 ZnO膜在纤维表面呈纳米颗粒状,颗粒分布比较均匀致密,而 PTFE膜在纤维的表面呈纳米条带状形貌。本研究为聚合物材料表面功能化形态特征的研究提供理论积聚,为进一步分析功能

性材料对基材表面性能的影响和内在机理奠定了基础。

### 参 考 文 献

- [1] 林志东,刘黎明. AFM分析磁控溅射法制备的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜 [J]. 武汉化工学院学报, 2005, 27(1): 52-55.
- [2] 王小平,刘援,王需文. 磁控溅射制备 YBCO 超导薄膜的 AFM研究 [J]. 稀有金属, 2001, 25(6): 416-418.
- [3] 王军华. 用磁控溅射法在柔性衬底上制备 ZnO透明导电膜 [J]. 潍坊学院学报, 2004, 4(6): 4-6.
- [4] 王荣,齐宏进. 磁控溅射法制备 PET基纳米  $\text{TiO}_2$  膜的 XPS表征 [J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2004, 19(1): 42-46.
- [5] WEI Q F. Surface characterization of plasma-treated polypropylene fibers [J]. Materials Characterization, 2004, 52: 231-235.

## Characterization of functional nanostructures on polypropylene fibers by atomic force microscope

Xu Wenzheng (Textile & Clothing Department, Anhui University of Technology and Science)

Wei Qufu, Deng Bingyao and Gao Weidong

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textiles Ministry of Education, Southern Yangtze University)

**Abstract:** Magnetron sputter coating was employed in this study to deposit aluminum, zinc oxide and polytetrafluoromethylene (PTFE) on the surface of melt blown polypropylene (PP) fibers at low temperature. Atomic force microscopy (AFM) was applied to examine the surface structures of the original melt blown PP fibers and the fiber coated with different materials in order to obtain some useful information for the adjustment of the technical parameters of the sputter coating and the adhesion mechanism between the fibers and the coated layer. AFM observations revealed that the surface morphology of the meltblown PP fibers was different from that of spun PP fibers. It was also found from the AFM examination that the sputter coating significantly altered the surface morphology of the meltblown PP fibers. The sputter coatings with aluminum and zinc oxide formed nanoclusters on the fiber surface. The sizes of the metal nanoclusters were analyzed using the image analysis. The sputter coating with PTFE generated nanosized ribbons on the fiber surface. The sizes of the PTFE nano-ribbons were also measured based on the AFM images.

**Keywords:** PP fiber, meltblown nonwovens, magnetron sputtering, surface morphology, AFM