

低温等离子体法制备超亲水 PE 薄膜及其性能研究

郑丽霞, 王 驷, 陈光良, 王 晟

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 以氩气/氧气混合气体(Ar/O_2)为工作气体,通过常压低温等离子体技术对聚乙烯薄膜表面引发接枝丙烯酸改性,从而制备出一种超亲水聚乙烯薄膜,并用 IR、AFM、接触角仪对其进行表征。结果表明:最佳工艺条件是 85 W、2 min;两通装置优于单通;使用 Ar/O_2 混合气体低温等离子体技术和丙烯酸接枝技术对聚乙烯薄膜进行改性效果优于使用单一 Ar 低温等离子体技术,前者接触角可降低至 $8.78 \pm 3^\circ$,并且可稳定在 $11.80 \pm 3^\circ$,具有良好的亲水性和耐久性。

关键词: 等离子体; 聚乙烯薄膜; 接枝; 超亲水; 丙烯酸

中图分类号: TQ325.12 **文献标志码:** A

0 引 言

聚乙烯(PE)是聚烯烃高分子材料,是有机高分子材料中应用较广泛的一种^[1]。但是聚合物存在材料表面的表面能低、结晶度高、表面光滑、表面弱边界层等表面和界面问题^[2-4],限制了其表面的粘附、印刷以及其它应用。

目前超亲水表面的制备方法有很多,主要有溶胶-凝胶法、静电自组装技术、等离子体法^[5]、液相沉积法化学气相沉积法和磁控溅射法等^[6]。

近年来,常压低温等离子体表面处理技术在工业中得到广泛应用,主要原因是该方法只对材料表面进行改性,并没有破坏材料的块状性质,而且不存在二次污染。然而这种改性技术,往往时效性一般。如果将常压低温等离子体表面处理技术和表面接枝技术结合起来对聚乙烯薄膜进行亲水改性,既能提高亲水改性效果,又能有效解决时效性问题。等离子体改性过程中,除处理功率、处理时间外,放电气体的选择对改性的影响也很明显。研究者通常选用 Ar、He、 O_2 作为放电气体,各有其缺点。选

用 He 或 Ar 放电等离子体对聚乙烯薄膜改性,其亲水性一般^[7-12]。选用 O_2 放电等离子体对聚乙烯薄膜改性,对薄膜的物理性质产生破坏性损伤^[13]。所以使用单一气体等离子体对聚乙烯薄膜进行亲水改性,效果不佳。

通过混合气体常压低温等离子体技术对聚乙烯薄膜表面引发接枝丙烯酸改性,既能提高超亲水改性效果,又能在有效解决时效性问题的同时降低对材料物理性能的影响。本文通过 Ar/O_2 混合气体常压低温等离子体技术对聚乙烯薄膜表面引发接枝丙烯酸改性,制备超亲水性聚乙烯薄膜。用载气将丙烯酸单体带入等离子处理区域,高压电源使得气体粒子活化,这些高能活性粒子轰击聚乙烯薄膜表面和丙烯酸分子,产生的自由基使丙烯酸接枝到聚乙烯薄膜上,在聚乙烯薄膜表面形成一层超亲水膜。

1 实验部分

1.1 实验试剂

丙烯酸($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, 分析纯,杭州长征化学试剂有限公司);丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 分析纯,浙江三鹰化学试剂

收稿日期: 2012-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(31070888, 50802088, 21103152); 浙江省杰出青年科学基金(R2101054); 浙江省自然科学基金项目(Y4080392); 浙江省科技厅公益技术研究社会发展(2012C23050); 浙江理工大学材料科学与工程研究生教育创新示范基地(项目编号 3)

作者简介: 郑丽霞(1987—),女,河南郑州人,硕士研究生,研究方向为半导体材料与器件。

通信作者: 王 晟,电子邮箱: wangsheng571@hotmail.com

有限公司);无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,分析纯,杭州长征化学试剂有限公司);氩气(Ar,高纯,杭州浙气气体有限公司);氧气(O_2 ,高纯,杭州浙气气体有限公司);聚乙烯薄膜(PE,临安绿源精细化学品有限公司)。

1.2 实验仪器

GBT1300-L1 型常压低温等离子体设备(嘉兴江村电子科技有限公司);SL200B 型静态接触角仪(美国科诺工业有限公司);Nicolet5700 型傅立叶红外光谱仪(美国尼高力公司),XE-100E 型原子力学显微镜(韩国 Park Systems 公司)。

1.3 超亲水性聚乙烯薄膜样品的制备

本实验采用常压下 Ar/ O_2 低温等离子体对聚乙烯薄膜进行表面处理。Ar 惰性气体等离子体中高能电子、活性粒子在电场的驱动下,加速撞击薄膜表面,使聚乙烯薄膜表面分子链中的 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$ 断裂,形成自由基。同时气氛中的 O_2 以及空气中少量 O_2 、 H_2O 分子也被等离子体的活性高能粒子分解,到达薄膜表面,从而使聚乙烯薄膜表面发生羟基化和羧基化。具体过程包括:

a) 在气体流量 $\text{Ar}=0.4\text{ mL/min}$ 、 $\text{O}_2=0.1\text{ mL/min}$,处理时间为 1 min 的情况下,功率依次为 45、65、85、90 W;

b) 在气体流量 $\text{Ar}=0.4\text{ mL/min}$ 、 $\text{O}_2=0.1\text{ mL/min}$,功率 45 W 情况下,处理时间依次为 1、2、3 min;

c) 在气体流量 $\text{Ar}=0.4\text{ mL/min}$ 、 $\text{O}_2=0.1\text{ mL/min}$,功率 90 W 情况下,处理时间依次为 1、2、3 min。

1.4 超亲水性聚乙烯薄膜样品的表征

采用傅立叶红外光谱仪对亲水性聚乙烯薄膜表面进行定性分析;采用原子力学显微镜对表面形貌进行表征;采用静态接触角仪对制备的亲水性聚乙烯薄膜表面进行亲水性表征。

2 结果与讨论

2.1 接触角分析

表 1 是按照气体流量 $\text{Ar}=0.4\text{ mL/min}$ 、 $\text{O}_2=0.1\text{ mL/min}$,处理时间为 1 min,功率依次为 45、65、85、90 W 的工艺参数对聚乙烯薄膜表面进行等离子体处理并接枝后接触角的变化情况。从表中可以看出,随着功率的增大,薄膜表面接触角先减小后增大。原因可能是随着功率的增大,等离子体对薄膜表面产生了严重的侵蚀,破坏了在薄膜表面形成的羟基、羧基或其他亲水基团,从而抑制了薄膜表面接触角的进一步降低。

表 1 不同功率条件下 Ar/ O_2 等离子体表面改性的接触角变化

功率/W	45	65	85	90
接触角/(°)	18.71±3	9.48±3	8.78±3	13.24±3

从接触角角度考虑,当气体流量 $\text{Ar}=0.4\text{ mL/min}$ 、 $\text{O}_2=0.1\text{ mL/min}$ 时,功率为 85 W 的处理效果较好。图 1(a)、(b)、(c)和(d)分别是 45、65、85、90 W 时聚乙烯薄膜接枝的接触角效果图。

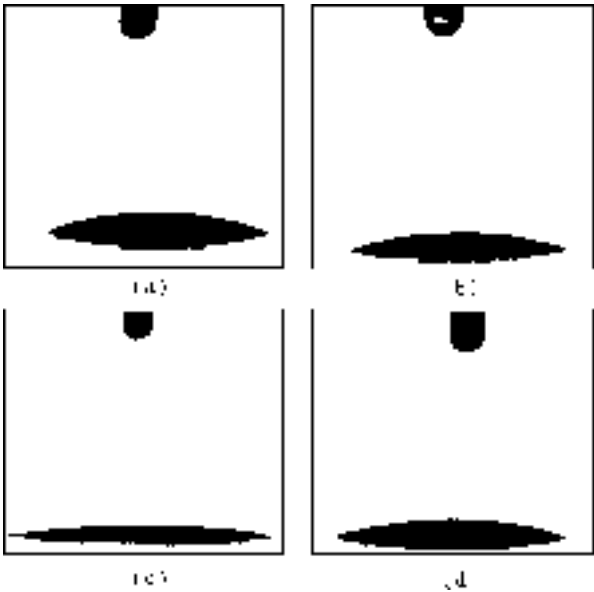


图 1 不同功率条件下聚乙烯薄膜的接触角变化

表 2 和表 3 分别是按照气体流量 $\text{Ar}=0.4\text{ mL/min}$ 、 $\text{O}_2=0.1\text{ mL/min}$,功率分别为 45、90 W,处理时间依次为 1、2、3 min 的工艺参数对聚乙烯薄膜表面进行等离子体处理并接枝后接触角的变化情况。从表中可以看出,随着处理时间的延长,薄膜表面接触角先减小后增大,推测其原因和功率的不断增大导致接触角先减小后增大的原因是一致的。从表中还可以看出,管的出口处的接触角略小于进口处,原因可能是在进口处载气的气流较大,使得大量的单体涌到出口方向,而留在进口方向继而接枝改性的单体量减小。这暗示我们改进装置,将单口通气改为两端同时通气,效果可能优于现装置。

表 2 45 W 条件下不同处理时间时 Ar/ O_2 等离子体表面改性的接触角变化

时间/min	接触角/(°)	
	进口	出口
1	19.00±3	18.71±3
2	13.50±3	10.17±3
3	13.71±3	10.39±3

表3 90 W条件下不同处理时间时 Ar/O₂ 等离子体表面改性的接触角变化

时间/min	接触角/°	
	进口	出口
1	13.48±3	13.24±3
2	15.00±3	10.65±3
3	38.20±3	17.05±3

2.2 时效性分析

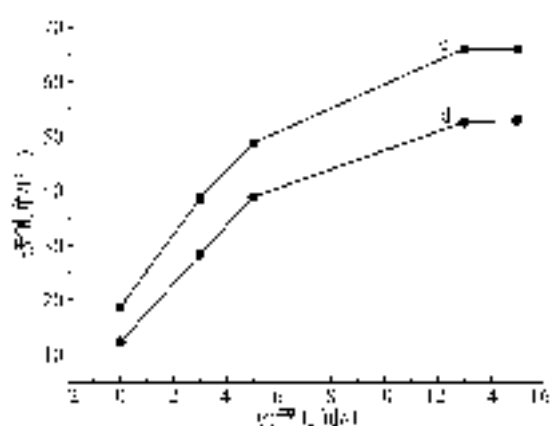
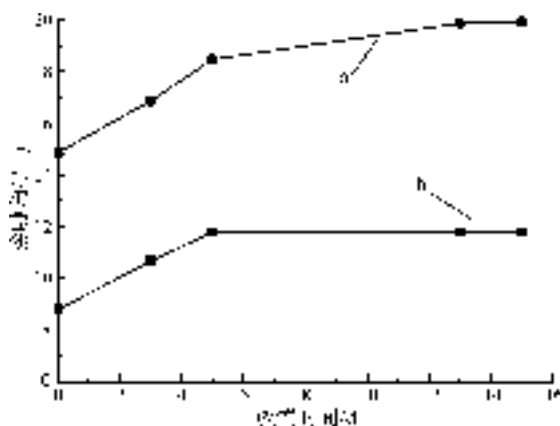
随放置时间的延长,处理后的薄膜接触角缓慢上升,到达一定程度后趋于平衡,此现象称为等离子体表面改性时效性。产生此现象的原因在于等离子体表面改性过程中,材料表面受到等离子体流的物理和化学蚀刻后表面粗糙度得到提高,并且引入了极性基团。改性后的材料在保存过程中,表面引入的极性基团由于数量较少,体积也比较小,为了保持表面能最低,这些极性基团呈现从材料表面向内部翻转、重排的趋势;同时,材料表面原有的大分子链在等离子体作用下发生断裂后也进行重排,这就导

致了改性后的材料在放置过程中接触角上升,亲水性下降,表面极性基团含量下降等时效性现象。

为了检验通过 Ar/O₂ 和 Ar 常压低温等离子体技术引发聚乙烯薄膜表面接枝丙烯酸改性前后,超亲水性的持久稳定性,对其中的一组实验(实验参数为功率 85 W,时间 1 min)做 15 d 的跟踪测试,结果如图 2 所示。

从图 2(a)中看出,经 Ar/O₂ 等离子体处理后的聚乙烯薄膜表面接触角随着时间的延长逐渐增大,从刚开始接触角 $14.85 \pm 3^\circ$ 左右,经过 15 d 的放置接触角逐渐恢复到 $19.90 \pm 3^\circ$,亲水性减弱,但是与未处理的聚乙烯薄膜表面相比,接触角还是有很大程度的减小,亲水性有很大的改善。

从图 2(b)中看出,经 Ar/O₂ 等离子体处理并接枝后的聚乙烯薄膜表面的接触角随着时间的延长逐渐增大,也出现了等离子体材料表面改性时效性现象,但其最终平衡于 $11.80 \pm 3^\circ$,其亲水性明显优于同等条件仅等离子体处理的聚乙烯薄膜。



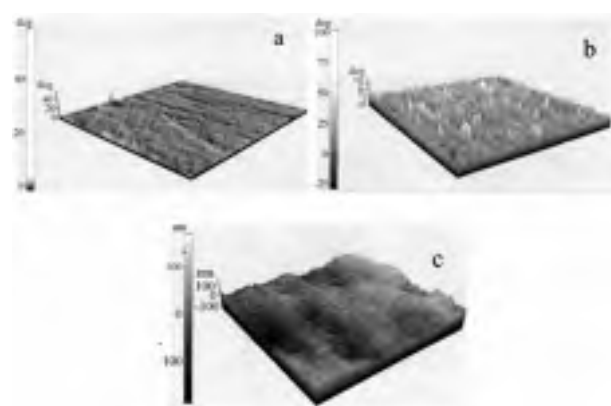
a. Ar/O₂ 等离子体处理后, b. Ar/O₂ 等离子体引发接枝丙烯酸后, c. Ar 等离子体处理后, d. Ar 等离子体引发接枝丙烯酸后

图2 Ar改性后的聚乙烯薄膜表面接触角随放置时间的变化情况

图 2(c、d)和图 2(a、b)相比,可以得出如下结论:从接触角和稳定性角度考虑,相比于单一气体等离子体引发聚乙烯薄膜表面接枝丙烯酸,本实验采用的 Ar/O₂ 混合气体的改性方法的改性效果要好,因其高含量的含氧活性粒子在聚乙烯薄膜表面产生的含氧基团($-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{O}$, $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$),多于单一氩气等离子体处理过的样品,降低了薄膜接触角,提高了亲水性。此外,Ar/O₂ 中 O₂ 的一定程度的蚀刻作用也提高了薄膜的亲水性。

2.3 AFM 分析

为了考察等离子体表面改性对聚乙烯薄膜表面形貌的影响,对改性前后的样品进行了 AFM 分析,图 3 为改性前后薄膜表面形貌图。



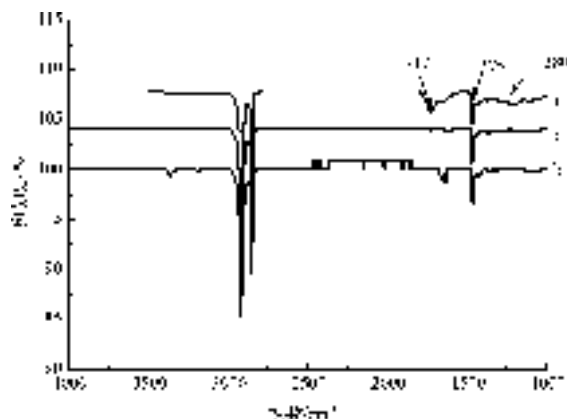
a. 未处理; b. 等离子体处理后;
c. 两通装置等离子体引发接枝丙烯酸后

图3 等离子体表面改性前后聚乙烯薄膜的形貌

图3为聚乙烯薄膜表面3D形貌图,从图中可以看出,等离子体技术对聚乙烯薄膜表面引发接枝丙烯酸改性,可对薄膜的表面形貌产生较明显的影响。图3(a)为未处理的聚乙烯薄膜表面形貌图,可以看出薄膜表面平整;图3(b)和图3(c)为功率85 W,气体流量 $\text{Ar}=0.4\text{ mL/min}$ 、 $\text{O}_2=0.1\text{ mL/min}$,处理时间2 min条件下,分别采用常压 Ar/O_2 低温等离子体对聚乙烯表面处理和引发接枝丙烯酸后得到的聚乙烯薄膜样品表面形貌图;图3(c)采用的是两端通单体;与图3(a)相比,图3(b)中样品表面粗糙,说明等离子体处理会对薄膜表面形貌产生蚀刻;与图3(b)相比,图3(c)表面覆盖了一层类绒状物,说明丙烯酸单体已成功接枝到聚乙烯薄膜表面。也可能存在一些丙烯酸自聚合产生的副产物;而且从图3(c)中可明显看出,表面较平整,可说明等离子体表面处理和接枝均匀。进一步证明新设计的实验装置有利于薄膜的均匀改性。

2.4 红外分析

为了考察常压下 Ar/O_2 等离子体对聚乙烯薄膜表面的改性效果,对改性前后的薄膜进行了红外分析。图4为聚乙烯薄膜改性前后样品的IR图谱。



a. 未处理; b. 等离子体处理后;
c. 等离子体引发接枝丙烯酸后

图4 聚乙烯薄膜改性前后样品的IR图谱

图4(a)为聚乙烯薄膜的红外光谱图;图4(b)为聚乙烯薄膜经等离子体处理后的谱图(处理工艺参数:功率90 W、气流速度 $\text{Ar}=0.4\text{ mL/min}$ 、 $\text{O}_2=0.1\text{ mL/min}$ 、时间6 min);图4(c)为等离子体引发接枝丙烯酸后的红外谱图。图(4)中的三条谱线中,在 $2700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 出现的吸收峰来自于聚乙烯薄膜的特征峰;从谱图中看出,经 Ar/O_2 等离子体处理后,谱图中出现了微弱的 C=O 羰基官能团,但是在 1280 cm^{-1} 处并未出现 C—O 特征峰,可能是由于聚乙烯薄膜表面羟基化或羧基化程度太微

弱,以至于红外仪器无法检测出来。但根据理论和其他研究者的成果,聚乙烯薄膜表面会产生羟基化或羧基化。从图4(c)明显可以看出,在 1717 cm^{-1} 和 1280 cm^{-1} 处分别出现了一 C=O 、 C—O 特征峰,说明在聚乙烯薄膜表面成功的接枝了丙烯酸单体,从而提高了聚乙烯薄膜表面亲水性。

3 结论

采用常压下 Ar/O_2 低温等离子体技术对聚乙烯薄膜进行表面处理和引发接枝丙烯酸改性,制备两种聚乙烯薄膜样品。通过表征表明,最佳工艺条件是85 W、2 min;两通装置优于单通;使用 Ar/O_2 混合气体低温等离子体技术和丙烯酸接枝技术对聚乙烯薄膜进行改性效果优于使用单一 Ar 低温等离子体技术,前者接触角可降低至 $8.78\pm 3^\circ$,并且接触角可稳定在 $11.80\pm 3^\circ$,具有良好的亲水性和稳定性。

参考文献:

- [1] 李青. 材料表面改性技术[J]. 石油化工腐蚀与防护, 1997, 14(1): 46-50.
- [2] 马立群. 难粘高分子材料的表面处理技术[J]. 化学与粘合, 1999(1): 23-26.
- [3] 相金燕, 李毓陵. 提紫外光接枝用于高分子材料表面改性[J]. 国际纺织导报, 2003(4): 7-10.
- [4] 陈明安, 张新明, 雷秋玲, 等. 提高聚乙烯与聚丙烯板卷材表面粘接性能的途径[J]. 中国塑料, 2000, 14(11): 16-20.
- [5] Hsue G H, Wang C C. Functionalization of polyethylene surface using plasma-induced graft copolymerization of acrylic acid[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1993, 31(13): 3327-3337.
- [6] Gupta B, Hilbom J G, Bisson I, et al. Plasma-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly(ethylene terephthalate) films[J]. J Appl Polym Sci, 2001 20(7): 2993-3001.
- [7] 陈亏, 高晶, 愈建勇, 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.
- [8] 陈英, 陈森, 宋富佳, 等. 等离子体接枝反应对涤纶织物亲水性能的影响[J]. 纺织学报, 2010, 31(7): 74-78.
- [9] 董涛, 赵国巍, 王晓丽, 等. 接枝丙烯酰胺改善聚乙烯膜表面亲水性的研究[J]. 化学研究与应用, 2007, 19(1): 50-52.
- [10] Zhao Y H, Wang F, He X P. Low-temperature plasma induced grafting of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcho-

- line onto PTFE films[J]. J Tianjin Univ, 2009, 15(5): 355-359.
- [11] Chang Y, Shih Y J, Ko C Y, et al. Hemocompatibility of poly(vinylidene fluoride) membrane grafted with network-like and brush-like antifouling layer controlled via plasma-induced surface PEGylation[J]. Langmuir, 2011, 27(9): 5445-5455.
- [12] Garbassi F, Morra M, Occhiello E. Polymer surfaces from physics to technology [M]. New York: John Wiley&Sons, 1998: 236-245.
- [13] Saxena S, Alok R, Mindemart J, et al. Plasma-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly(propylene) monofilament: characterization [J]. Plasma Process. Polym., 2010, 7(7): 610-618.

Research on Preparation of Superhydrophilic PE Film with Low-temperature Plasma Method and Its Properties

ZHENG Li-xia, WANG Tao, CHEN Guang-liang, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This research triggers the modification of grafted acrylic acid on the surface of PE film with normal-pressure and low-temperature plasma technique with argon/oxygen mixed gas(Ar/O_2) as working gas, thus preparing a superhydrophilic PE film, and characterizes it with IR, AFM and contact goniometer. The result shows that the optimal process conditions are 85 W, 2 min; two-way device is better than one-way device; the effect of modification of PE film with Ar/O_2 mixed gas low-temperature plasma technique and acrylic acid stem grafting technique is better than that with single Ar low-temperature plasma technique; the contact angle of the former can decrease to $8.78^\circ \pm 3^\circ$ and stabilize at $11.80^\circ \pm 3^\circ$; it has a good hydrophilicity and durability.

Key words: plasma; PE film; stem grafting; superhydrophilic; acrylic acid

(责任编辑: 许惠儿)