

介质阻挡放电等离子体处理工艺对聚丙烯薄膜接枝改性的影响

田书亚^a, 王家俊^{a,b}, 孙玉廷^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 为了实现聚丙烯(PP)薄膜的功能化,需要在聚丙烯薄膜的惰性表面引入可反应的活性官能团。文章采用介质阻挡放电(DBD)等离子体技术对聚丙烯薄膜进行处理,并优化处理工艺参数,通过水接触角测试表征处理效果;然后接枝丙烯酸(AAc),通过FTIR和SEM对接枝产物进行分析。结果表明:当处理工艺参数为:电压100 V、时间60 s、气体流速1.5 L/min时处理效果较好,并能较好地实现聚丙烯薄膜的丙烯酸接枝。

关键词: 聚丙烯薄膜; 等离子体技术; 介质阻挡放电(DBD); 丙烯酸

中图分类号: TQ322.2

文献标志码: A

0 引言

聚丙烯(PP)是五大通用塑料之一,其力学性能优良、耐热性能好、绝缘性高、易于加工、综合性能优良,且PP还具有原料来源丰富、价格便宜、无毒、易于回收等优点,因此用途非常广泛^[1]。然而在某些应用情况下(比如包装敏感电子元件、粉状产品等时),PP高的电绝缘性使它的抗静电性能较差,因而需要对聚丙烯进行改性。

表面接枝改性简单易行,并极具经济价值,是聚丙烯薄膜功能化改性中的重要手段之一^[2]。薄膜表面接枝改性方法有多种^[3-4],其中等离子体接枝法因其对材料表面进行处理时,只对材料极薄的一层表面(一般在几十到几百纳米)发生作用,不影响基体的性能^[5],且具有工艺简单、操作方便、不产生大量副产品和废料、环保节能等^[6-7]无可比拟的优越性,在对高分子材料表面处理领域广受青睐。而介质阻挡放电(DBD)因其不需要真空设备,在常压、室温时即能产生体积大、能量密度高的低温等离子体^[8],从而获得化学反应所需的活性粒子^[9],故非常适合大规模连续工业化应用。近年来,利用DBD等离子体

技术对材料表面进行改性已逐渐成为等离子体和材料科学领域研究的热点问题之一^[3,10-14]。

方志等^[9]用大气压空气中介质阻挡放电对PP薄膜进行表面改性,通过SEM、接触角等研究了DBD等离子体处理前后PP膜的表面特性,结果表明,PP薄膜经DBD等离子体处理后,表面围观样貌和化学成分均发生了变化。李淳等^[12]以空气为工作气体,在大气压下采用介质阻挡放电产生低温等离子体来对涤纶过滤布表面进行改性,引发丙烯酸单体接枝,通过SEM研究了处理前后涤纶表面形态的变化,结果表明等离子体处理后浸渍丙烯酸的涤纶表面明显有突起的附着物。Kováčik D等^[15]用介质阻挡放电在大气压下以氮气和空气为放电气体对聚丙烯无纺布进行处理,然后在丙烯酸溶液中进行接枝,通过SEM、红外等手段对接枝后的表面进行了表征。对于等离子体引发的接枝改性而言,研究表明,惰性气体产生的DBD等离子体不能与材料表面的自由基直接作用,有利于产生接枝反应所需要的过氧化物^[14]。本文将探讨以Ar作为DBD放电气体进行等离子处理的工艺过程,优化各工艺参数,然后再放进单体溶液中进行接枝聚合。

1 实验部分

1.1 原料及设备

聚丙烯薄膜(市售),厚度 47 μm ;丙烯酸(分析纯);丙酮(分析纯);蒸馏水(自制);APP-100 型常压等离子体处理设备(该设备的等离子体发生方式为介质阻挡放电)。

1.2 原膜清洗

将聚丙烯薄膜在乙醇/水(体积比 1/1)溶液中清洗 30 min,再用丙酮进行清洗 30 min,除去表面杂质,然后在真空干燥箱中 30 $^{\circ}\text{C}$ 进行干燥,备用。

1.3 介质阻挡放电(DBD)等离子体预处理

将清洗后的 PP 薄膜样品放置在放电极板上(每次放置的位置相同),气体间隙为 2mm。然后向放电极板间通入一定的氩气,排出反应空间中的空气等杂质气体,最后根据实验的要求,设置好作用电压、作用时间和气体流速;开启开关进行放电处理,当等离子体处理达到设定时间后关闭电源,取出样品。改变作用电压、作用时间、气体流速 3 个工艺参数,分别对样品进行 DBD 等离子体处理。

1.4 接枝反应

将经 DBD 等离子体处理后的薄膜样品,放入盛有丙烯酸单体/蒸馏水的接枝溶液中,其中单体浓度为体积分数 35%,温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,时间为 70 min,氮气保护,进行接枝反应。反应结束后,将样品在蒸馏水中超声处理 10 min,再以丙酮为抽提溶剂,进行索氏抽提 18 h,最后真空干燥。

1.5 薄膜结构与性能表征

采用 OCA-20 型视频接触角张力仪对薄膜表面的接触角进行测试,测试方法为在室温条件下(25 $^{\circ}\text{C}$,小于 60%RH)下测量 3 个相同的样品,每个样品上重复测量 6~8 个不同位置的接触角,求得平均值。采用 Nicolet 5700 智能型傅里叶红外光谱仪,在 ATR 模式下测定复合膜的红外吸收光谱,在 4 000~5 00 cm^{-1} 的波数范围内对薄膜表面的化学键进行分析。采用 JSM5610-LV 型电镜对接枝丙烯酸后的 PP 薄膜表面微观形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 等离子体处理作用时间的影响

通过测定材料表面过氧基团的浓度,可间接表征在等离子体处理结束时材料表面生成自由基的浓度;而过氧基团浓度与水接触角之间有正相关性,即可以通过表面水接触角来间接揭示等离子体处理材

料后表面生成自由基的浓度^[16-17]。采用表面水接触角这种表征方式更便于工业上操作,同时也可满足后续接枝的技术要求。

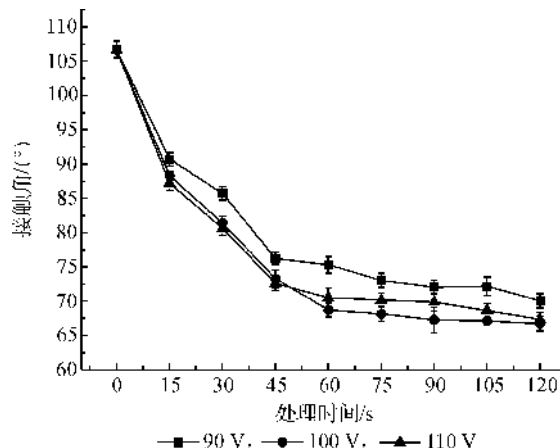


图 1 处理时间对表面改性的影响

图 1 所示为处理时间对表面改性的影响,实验条件为设备常用的电压 90~110 V、气体流速 2 L/min。由图 1 可以看出,对应 3 种不同的作用电压进行处理时,薄膜表面的水接触角随着处理时间的变化趋势是基本一致的,均随处理时间的增加明显下降;当处理时间达到 60s 左右时下降开始变得趋于平缓,再增加处理时间,水接触角降低不明显。这可能是因为当 DBD 等离子体的作用时间增大到一定值时,就会使薄膜表面的物理化学过程达到一个动态平衡^[9],作用时间再增加不能进一步地改善表面的处理效果,发生在薄膜表面的相互作用存在一个饱和状态。因此选取处理时间 60 s 为宜。

2.2 等离子体处理作用电压的影响

等离子体处理时的作用电压决定了提供给等离子体系的能量,是影响样品处理效果的关键因素。过高或过低的作用电压都不能起到好的预处理效果;过高会损坏基材,过低则难以使材料表面达到预期的效果。

图 2 是在处理时间 60 s、气体流速为 2 L/min 时,不同作用电压下对应的水接触角的变化曲线。由图 2 可以看出,随着输出电压值的增大,接触角值先下降,然后略有上升。这是因为作用电压低时,输出功率较低,等离子体体系中单位体积内高能粒子数目较少且活性较低,高能粒子与样品表面的有效碰撞次数少,暴露在空气中时表面引入的极性基团少;当作用电压逐渐增加时,活性粒子的数目增多,且活性增强,则有利于样品表面形成过氧化物基团,所以亲水性增加,水接触角降低;随着作用电压继续增加,可能由于高能粒子数目越来越多,导致彼此之

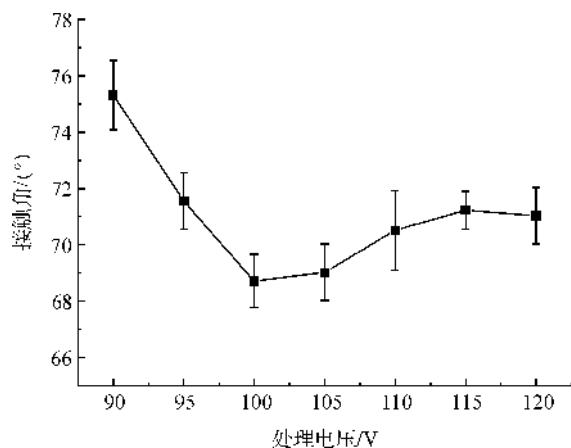


图2 处理电压对表面改性的影响

间相互碰撞概率增加,使其自身能量损耗,更容易湮灭^[18],所以,改性效果反而变差。参考图2作用电压可取选为100 V。

2.3 等离子体处理气体流速的影响

在作用时间60 s、作用电压100 V的优选条件下,等离子体气体流速对表面改性的影响如图3所示。

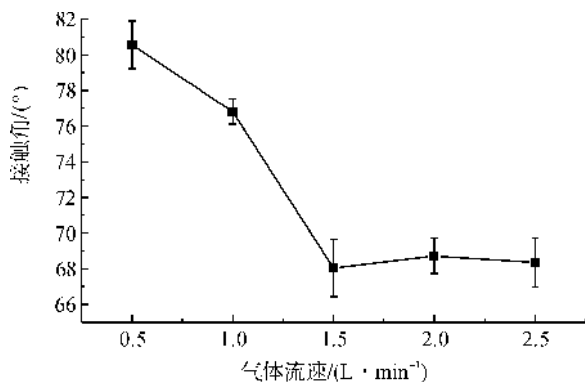


图3 Ar 气体流速对表面改性的影响

由图3可以看出,Ar 等离子体对薄膜样品进行等离子体处理,薄膜表面的水接触角随气体流速增大先快速下降后趋于平缓。这主要是因为在一一定的作用电压下,当气体流速较小时,放电电流较弱,等离子体放电体系中单位体积内活性粒子的数目较少;而随着气体流速的增加,活性粒子的密度增大,这使得随后表面有更多的过氧化基团生成,表现为水接触角较大降低;但当气体流速达到某一值时,水接触角曲线趋于平缓,这可能是因为放电空间有限,从而导致活性粒子浓度达到了饱和状态^[19]。故较适宜的气体流速为1.5 L/min。

2.4 等离子体处理薄膜接枝聚合丙烯酸

2.4.1 红外图谱分析

图4为原聚丙烯薄膜和接枝丙烯酸后的聚丙烯薄膜(PP-g-AAc)的ATR-FTIR图谱(衰减全反射傅立叶变换红外图谱)。接枝后红外图谱相比原膜

出现新的特征峰:首先是在 1710 cm^{-1} 处出现了很明显而尖锐的特征峰,据文献^[20-22]可知其为羧基的特征吸收峰;其次在 1548 、 1250 cm^{-1} 处出现了新的特征峰, 1548 cm^{-1} 可能是羧酸盐离子的特征峰^[23], 1250 cm^{-1} 为C—O伸缩振动^[24];同时 $3600\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了新的宽峰,这是丙烯酸羧基上的羟基的伸缩振动^[25]。特征峰之所以有这些的变化,可以由等离子体引发丙烯酸单体接枝聚合到PP薄膜表面的反应机理来解释,该反应是以自由基机理进行的^[13,26],如图5所示。

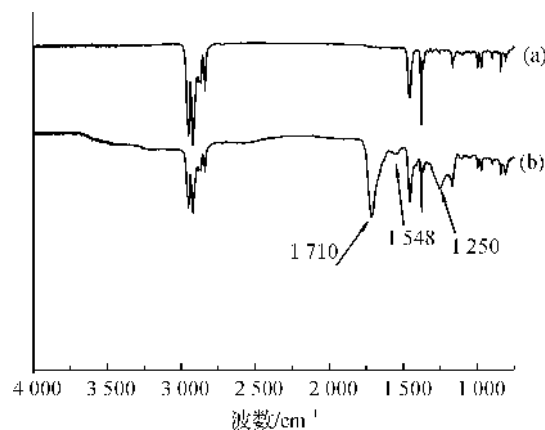


图4 原膜和接枝丙烯酸后薄膜的红外图谱

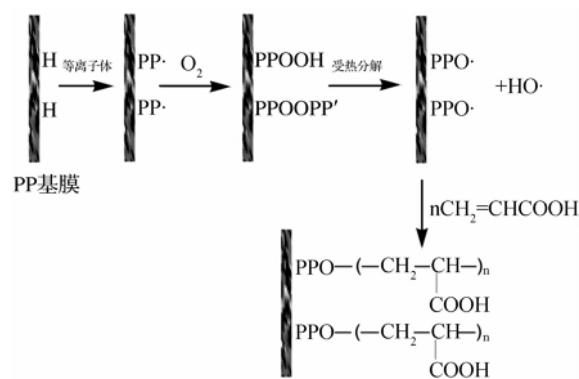


图5 聚丙烯等离子体接枝聚合丙烯酸的过程

当采用DBD等离子体对聚丙烯薄膜进行处理时,由于高能粒子对薄膜表面的轰击,会使样品表面大分子链中的某些化学键发生断裂进而产生自由基,当样品被取出暴露在空气中,自由基与空气中的氧气反应,被氧化成为相对稳定的过氧化物或氢过氧化物^[16]。当样品放入接枝溶液后,过氧化物由于受热而分解,产生大分子自由基或羟基自由基,大分子自由基引发接枝丙烯酸共聚反应的发生,羟基自由基则引发均聚反应的发生。提高接枝反应温度能加速反应单体的分散,同时加快等离子体处理聚丙烯表面时生成的过氧化基团分解成自由基,这会在相对较短的时间内获得高的接枝率^[27];但是在温度

超过 70℃时,自由基将丧失活性。

结合反应机理、通过对 ATR-FTIR 的结果分析可知,丙烯酸上的羧基官能团已经引入到 PP 薄膜的表面,这说明在本实验中丙烯酸成功接枝到了聚丙烯薄膜表面;另外有文献已表明,将丙烯酸接枝到聚丙烯材料表面后,可以克服等离子体处理存在的“时效性”问题^[28],这意味着该薄膜材料在经过丙烯酸接枝后,羧基官能团能够在后期的仓储、使用过程中持久存在。

2.4.2 接枝产物的电镜分析

图 6 为接枝前后聚丙烯薄膜表面电镜图。由电

镜图可以进一步证明薄膜表面发生了接枝反应:图 6(a)原膜的表面致密平整,由图 6(b)可以看出,经 DBD 处理后的聚丙烯薄膜表面形貌与原膜相比有少许变化,在表面形成有极细微的刻痕,这是 DBD 等离子轰击薄膜表面时所附带的物理现象^[25],此外图 6(b)表面存在些许白点状物,这可能是薄膜表面残留的杂质所致;由图 6(c)可以观察到,处理过的薄膜表面经过丙烯酸接枝后,薄膜表面呈现球凸状的外观,该外观形貌为典型的聚丙烯薄膜表面接枝丙烯酸后的表面形貌^[28]。

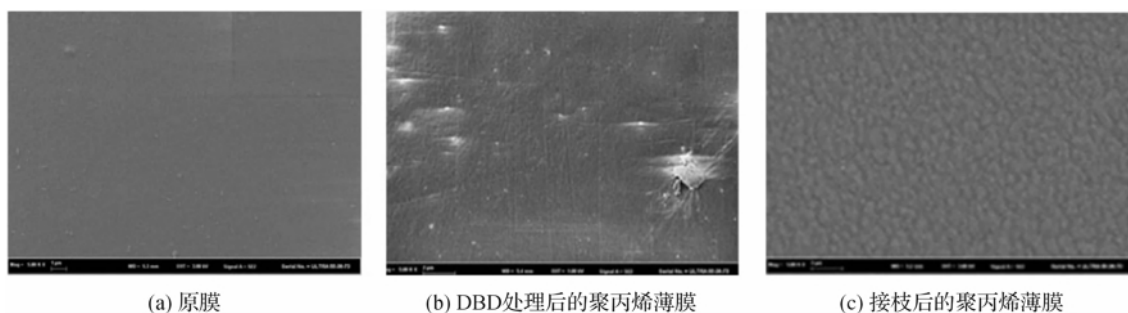


图 6 薄膜表面电镜图(×5 000)

3 结 论

通过 DBD 等离子体接枝聚合方法对聚丙烯薄膜进行丙烯酸接枝改性。通过对作用电压、作用时间、气流速度三个因素进行探讨,得到最佳等离子体预处理工艺参数为:作用时间 60 s、作用电压 100 V、Ar 气流量为 1.5 L/min。红外光谱和电镜分析表明,在优化的等离子体预处理条件下,能够获得表面丙烯酸接枝改性聚丙烯薄膜。

参考文献:

- [1] 曹新鑫,霍国洋,贺超峰,等. 聚丙烯抗静电改性的研究进展[J]. 塑料助剂, 2012, 95(5): 6-8.
- [2] 龚春锁,揣成智. 聚丙烯接枝改性的研究进展[J]. 塑料科技, 2007, 35(4): 84-89.
- [3] 余 聪,李仙粉,陈南辉,等. 聚丙烯接枝改性综述[J]. 江西化工, 2010(4): 10-12.
- [4] 罗 玲,彭家惠,陈明凤. 聚丙烯(PP)纤维表面改性技术[J]. 纤维复合材料, 2005, 22(4): 22-24.
- [5] 胡建杭,方 志,章 程,等. 介质阻挡放电材料表面改性研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(9): 71-76.
- [6] Saxena S, Ray A R, Gupta B. Graft polymerization of acrylic acid onto polypropylene monofilament by RF plasma[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(5): 2884-2892.
- [7] 魏赛男,刘超颖,孙玉钗,等. 细旦涤纶仿真丝织物的

壳聚糖整理[J]. 印染, 2005, 24(1): 1-3.

- [8] 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, 38(5): 86-88.
- [9] 方 志,章 程,胡建杭,等. 空气中介质阻挡放电对聚丙烯进行表面改性的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(5): 404-409.
- [10] Gupta B, Saxena S, Ray A. Plasma induced graft polymerization of acrylic acid onto polypropylene monofilament[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(1): 324-330.
- [11] Kalapat N, Amornsakchai T, Srihirin T. Surface modification of biaxially oriented polypropylene (BOPP) film using acrylic acid-corona treatment; part II, long term aging surface properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 234(11): 67-75.
- [12] 李 淳,赵 莹. 常压等离子体处理改善涤纶滤布的抗静电性能[J]. 产业用纺织品, 2009, 22(2): 32-34.
- [13] 瞿 亮,张国亮,张凤宝,等. 聚丙烯膜接枝改性亲和膜的制备与表征[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(4): 538-543.
- [14] 张素贞,程 诚,兰 彦,等. 远程氩气等离子体引发接枝丙烯酸改性聚丙烯微孔膜的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(5): 556-561.
- [15] Kováčik D, Zahoranová A, Cernák M, et al. Surface modification of polypropylene non-woven fabrics by atmospheric-pressure plasma activation followed by acrylic acid grafting[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2005, 25(4): 427-437.

- [16] 王振欣, 王月然, 梁小平, 等. 聚合物表面接触角与低温等离子体辐照生成自由基的相关性[J]. 纺织学报, 2011, 32(7): 1-7.
- [17] 刘小冲, 易佳婷, 王琛. Ar等离子体改性PTFE膜接枝丙烯酸研究[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(4): 13-18.
- [18] 张晓林, 马晓光. 丙烯酸微波低温等离子体引发PET接枝改性的研究[J]. 纺织学报, 2006, 26(5): 16-19.
- [19] 李红涛, 李永强, 许海军, 等. 常压等离子体处理羊毛织物的数码印花阳离子型反应性聚氨酯固色剂的合成及应用[J]. 印染, 2013, 39(13): 1-5.
- [20] Degoutin S, Jimenez M, Casetta M, et al. Anticoagulant and antimicrobial finishing of non-woven polypropylene textiles[J]. Biomedical Materials, 2012, 7(3): 3501-3513.
- [21] Sciaratta V, Vohrer U, Hegemann D, et al. Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174(9): 805-810.
- [22] De Geyter N, Morent R, Leys C, et al. Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(16): 7066-7075.
- [23] Huang C, Lu W, Feng Y. Effect of plasma treatment on the AAc grafting percentage of high-density polyethylene[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 167(1): 1-10.
- [24] Saxena S, Ray A R, Mindemart J, et al. Plasma induced graft polymerization of acrylic acid onto poly(propylene) monofilament; characterization[J]. Plasma Processes and Polymers, 2010, 7(7): 610-618.
- [25] Sun H, Zhang L, Chai H, et al. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films via plasma treatment and graft copolymerization of acrylic acid[J]. Desalination, 2006, 192(1): 271-279.
- [26] 李淳, 王晓. 等离子体引发亚麻接枝丙烯酸的表征和机理[J]. 纺织学报, 2005, 26(4): 41-44.
- [27] Wang C, Chen J. Studies on surface graft polymerization of acrylic acid onto PTFE film by remote argon plasma initiation[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(10): 4599-4606.
- [28] 王月然, 王振欣, 魏俊富, 等. 低温等离子体引发聚丙烯薄膜气相接枝丙烯酸[J]. 纺织学报, 2011, 32(5): 10-15.

The Influence of Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Treatment Process on Polypropylene Film Graft Modification

TIAN Shu-ya^a, WANG Jia-jun^{a,b}, SUN Yu-ting^a

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education of China; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to functionalize polypropylene (PP), it is necessary to introduce the activated functional group. In this paper, PP film was treated by DBD plasma technology, and the technological parameter was optimized. The modification results were characterized by water contact angle. Then, acrylic acid (AAc) was grafted. The grafted product was analyzed by FTIR and SEM. The results show that the treat effects are good under the following conditions: voltage 100 V, time 60 s, gas flow velocity 1.5 L/min. in addition, under such conditions, acrylic acid can well be grafted on polypropylene film.

Key words: polypropylene film; plasma technology; dielectric barrier discharge(DBD); acrylic acid

(责任编辑: 张祖尧)