

等离子体制备亲水性聚乙烯薄膜及其性能研究

张晓龙, 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: 以常压氩气(Ar)为工作气体,通过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,从而制备出一种表面亲水性优良的聚乙烯薄膜,并用 IR、AFM、接触角仪对其进行表征。结果表明:常压下单纯使用 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜进行改性,表面接触角降低至 $43.21^{\circ} \pm 3^{\circ}$,但其时效性较差,随放置时间延长接触角会逐渐回复至 $70^{\circ} \pm 3^{\circ}$;而在使用表面丙烯酸接枝改性后,可使其接触角降低至 $19.21^{\circ} \pm 3^{\circ}$,并且接触角可稳定在 $30^{\circ} \pm 3^{\circ}$,薄膜表现出更优良的亲水性和耐久性。

关键词: 等离子体; 聚乙烯薄膜; 改性; 接枝; 亲水性

中图分类号: TQ325.12

文献标识码: A

0 引 言

聚乙烯薄膜具有比强度和比模量低、成型工艺简单、成本低廉、优异的化学稳定性、卓越的介电性能、极低的摩擦因数及优异的耐候性等性能,因此广泛应用于包装、印刷、农业、医用、复合材料等行业。但是聚乙烯薄膜表面亲水性差,这一自身缺陷的存在严重地限制它在表面粘附、印刷、染色、润滑方面的应用^[1]。

目前,等离子体表面改性技术是有机薄膜表面改性的研究热点之一^[2]。通常用于有机薄膜表面改性的等离子体技术在真空或者低气压条件下进行,尽管其改性效率高,却同时存在制造成本高,难以大规模推广的问题^[3]。而常压低温等离子体表面处理技术具有操作简便、制造成本低、易于控制、对环境无污染和既能改变材料的表面特性又不影响材料的基体特性等优点,因而在工业中得到广泛应用。常压低温等离子体技术在聚乙烯薄膜改性中,最重要的是放电气体的选择。研究者通常选用的放电气体有 Ar、He、O₂ 等,各有其优缺点。选用惰性气体 Ar 或 He 放电等离子体对聚乙烯薄膜表面改性的结果

其亲水性处理效果一般,时效性相比其他气体较好^[4-8]。选用 O₂ 等离子体对聚乙烯薄膜表面改性,其亲水性效果好,但是改性过程中会产生的臭氧,腐蚀性太强,对薄膜的物理性能产生影响^[9-12],同时存在时效性差的问题^[13-15]。所以,单纯使用常压低温等离子体对聚乙烯薄膜表面亲水性改性,效果不佳。

将常压低温等离子体表面改性技术和表面引发接枝技术结合起来对聚乙烯薄膜进行亲水性改性,既能提高亲水性改性效果,又可有效解决时效性问题。本文通过常压下 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜引发接枝丙烯酸进行表面改性,从而在聚乙烯薄膜表面形成一层亲水膜层,与单纯使用常压下 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜表面改性进行比较,期望接枝改性后聚乙烯薄膜的表面亲水性和时效性都得到提高。

1 实验部分

1.1 实验试剂

丙烯酸(C₃H₄O₂,分析纯,杭州长征化学试剂有限公司);丙酮(C₃H₆O,分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司);无水乙醇(C₂H₅OH,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

收稿日期: 2012-05-31

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资助项目(Y4080392, Y406285);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: 张晓龙(1986-),男,陕西宝鸡人,硕士研究生,从事新型纳米材料的研究。

通讯作者: 王晟,电子邮件:wangsheng571@hotmail.com

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

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

1.3 亲水性聚乙烯薄膜的制备

方案1:采用常压下 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜表面进行亲水性改性,等离子体中的高能活性粒子轰击聚乙烯薄膜表面,使其表面羟基化或羧基化。实验工艺参数如下:放电功率 90 W,Ar 气体流量为 0.35 m³/h,处理时间为 6 min。

方案2:采用常压下 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜表面处理的同时,利用超声雾化器使丙烯酸雾化,将其带到放电区域中,被等离子体中的高能活性粒子分解,解离出一些亲水性基团,在电场驱动下,与聚乙烯薄膜表面形成的自由基发生接枝聚合,从而在聚乙烯薄膜表面形成一层稳定的亲水性膜层。实验工艺参数如下:放电功率 90 W,Ar 气体流量为 0.35 m³/h,处理时间为 6 min。

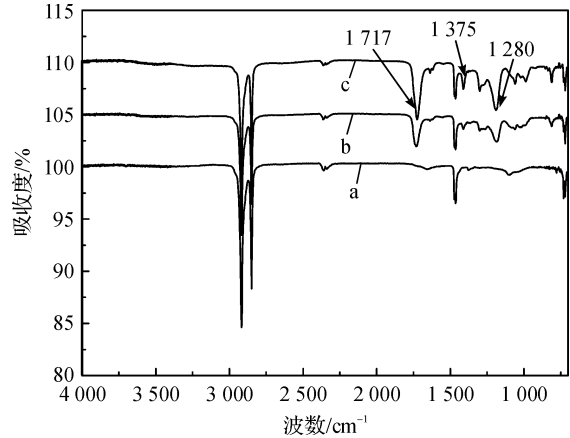
1.4 亲水性薄膜表征

采用傅里叶红外光谱仪对制备的亲水性聚乙烯薄膜表面进行定性分析;采用原子力显微镜对薄膜表面形貌进行表征;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 红外分析

为了考察常压下 Ar 低温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1为聚乙烯薄膜改性前后样品的IR图谱。



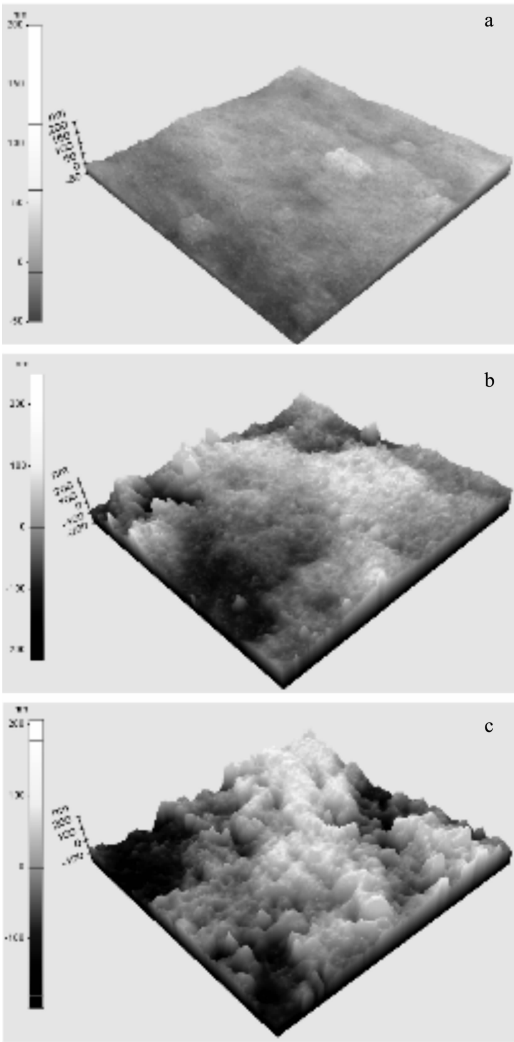
a. 未处理;b. 等离子体处理后;c. 等离子体引发接枝丙烯酸后

图1 聚乙烯薄膜改性前后样品的IR图谱

图1的三条谱图中,在 2 700~3 000 cm⁻¹和 1 460 cm⁻¹处出现的吸收峰来自于聚乙烯薄膜的特征峰;从曲线 b 中看出,在 1 717 cm⁻¹处出现了羰基特征峰;在 1 280 cm⁻¹处出现了 C—O 特征峰。这说明通过常压下 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜表面改性,薄膜表面出现了以羟基、羧基、羰基为主的极性含氧基团。与曲线 b 相比,曲线 c 中的羟基、羧基、羰基中的含氧基团的吸收峰更强。此外,在 1 375 cm⁻¹处出现甲基的吸收峰,说明通过常压下 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜表面引发接枝了丙烯酸,同时薄膜表面产生了大量以羟基、羰基和羧基为主的极性含氧基团。因而聚乙烯薄膜表面亲水性得到了明显提高。

2.2 AFM 形貌分析

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2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. 等离子体引发接枝丙烯酸后

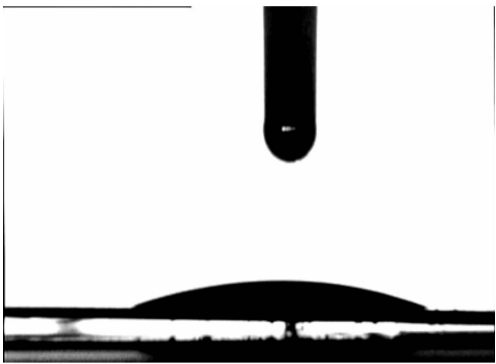
图2 等离子体表面改性前后聚乙烯薄膜的形貌

图 2(a)可以看出薄膜表面平整。图 2(b)和(c)为功率 90 W,气体流速 0.35 m³/h,处理时间 6 min 条件下,分别采用常压 Ar 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 2(b)中样品表面变得粗糙,说明等离子体处理会对薄膜表面产生刻蚀;与图 2(b)样品相比,图 2(c)表面覆盖了一层绒状物,认为已有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。样品图 2(c)表面粗糙度更高,可能是由等离子体表面刻蚀和接枝不均匀造成的。关于表面丙烯酸自聚合和接枝均匀性这些方面的研究目前正在进行中。

2.3 接触角分析

为了进一步考察常压下 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜表面改性后的亲水性,对改性前后样品进行表面接触角测试分析。图 3 为改性前后薄膜表面接触角测试结果。

图 3 中(a)为未处理聚乙烯薄膜原样的表面接触角效果图,接触角 $\theta > 90^\circ$; (b)为单纯使用常压 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜进行改性后,其接触角为 $43.21^\circ \pm 3^\circ$; (c)为使用常压下 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜表面引发接枝丙烯酸改性后,其接触角为 $19.21^\circ \pm 3^\circ$ 。通过表面接触角测试明显可以看出,等离子体表面改性后的样品表面亲水性优于原薄膜样品,而常压下 Ar 低温等离子体引发聚乙烯薄

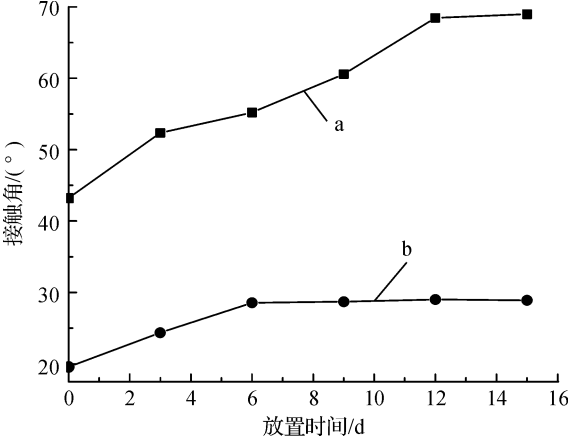


(c) 等离子体引发接枝丙烯酸后的聚乙烯薄膜

图 3 聚乙烯薄膜表面改性前后接触角照片
膜接枝丙烯酸后的样品表面亲水性最好。说明通过常压下 Ar 低温等离子体引发聚乙烯薄膜接枝丙烯酸能有效改善薄膜表面亲水性。

2.4 时效性分析

随放置时间的延长,处理后的薄膜接触角逐渐增大,直至到达一定程度趋于平衡,此现象称为等离子体表面改性的时效性。为了考察等离子体改性的时效性,对改性后放置一定时间的样品表面接触角进行测试分析,结果如图 4 所示。



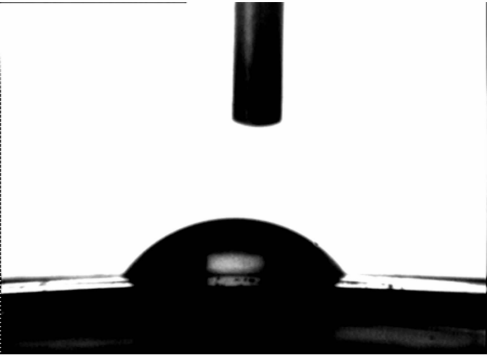
—■— 等离子体处理后, —●— 等离子体引发接枝丙烯酸后

图 4 改性后的聚乙烯薄膜表面接触角随放置时间的变化情况

从图 4 中曲线(a)可以看出,经 Ar 低温等离子体处理后的聚乙烯薄膜表面接触角随着放置时间的延长逐渐增大,从刚开始接触角 $43^\circ \pm 3^\circ$,经过 15 d 的放置接触角逐渐回复到 $70^\circ \pm 3^\circ$,丧失其优良的亲水性,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。从图 4 中曲线(b)可以看出,经 Ar 常压低温等离子体对聚乙烯薄膜表面引发接枝丙烯酸后,其接触角达到了 $20^\circ \pm 3^\circ$ 。随着放置时间的延长,也出现了等离子体材料表面改性时效性现象,但其表面接触角最终平衡于 $30^\circ \pm 3^\circ$,其



(a) 未处理的聚乙烯薄膜



(b) 等离子处理后的聚乙烯薄膜

亲水性明显优于同等条件下未接枝丙烯酸等离子体处理的聚乙烯薄膜。这说明常压 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜引发接枝丙烯酸后,其表面亲水时效性更佳。出现时效性现象的原因是由于高分子材料在进行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中其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放置过程中也进行重排,这就导致了改性后的材料接触角逐渐上升,亲水性下降。

3 结 论

采用常压下 Ar 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,制成两种聚乙烯薄膜样品。通过表征表明:单纯使用常压下 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜进行处理后的样品,其接触角降低至 $43.21^{\circ} \pm 3^{\circ}$,但其时效性较差,随放置时间的延长最终接触角稳定在 $70^{\circ} \pm 3^{\circ}$;使用 Ar 低温等离子体对聚乙烯薄膜表面引发接枝丙烯酸改性,其接触角降低至 $19.21^{\circ} \pm 3^{\circ}$,时效性好,随放置时间延长接触角稳定在 $30^{\circ} \pm 3^{\circ}$,具有优良的亲水性。

参考文献:

- [1] Cho D L, Shin K H, Lee W J, et al. Improvement of paint adhesion to a polypropylene bumper by plasma treatment[J]. J Adhes Sci Technol 2001, 12(15): 653-664.
- [2] Liston E M, Martinu L, Wertheimer M R. Oxidation and ablation of polymers by vacuum-UV radiation from low pressure plasmas [J]. J Adhes Sci Technol, 1993, 7: 1091-1093.
- [3] Roach P, Shirtcliffe N J, Thomas J, et al. Progress in superhydrophobic surface development[J]. Soft Matter, 2008, 4(2): 224-240.
- [4] Nie H Y, Walzak M J, Berno B, et al. Atomic force microscopy study of polypropylene surfaces treated by UV and ozone exposure: modification of morphology and adhesion force[J]. J Appl Surf Sci, 1999, 145: 627-632.
- [5] Garbassi F, Morra M, Occhiello E. Polymer Surfaces from Physics to Technology[M]. New York: John Wiley & Sons, 1998: 236-245.
- [6] Sanchis M R, Blanes V, Blanes S. Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O_2 plasma treatment[J]. Eur Polym J, 2006, 42(7): 1558-1568.
- [7] Ma M, Hill R M, Rutledge G C. A review of recent results on superhydrophobic materials based on micro and nanofibers[J]. J Adhes Sci Technol, 2008, 22(15): 1799-1817.
- [8] Mirabedinia S M, Rahimi H, Mohseni M. Low pressure hexamethyldisiloxane (HMDSO)/nitrogen plasma treatment on the wettability and surface free energy of biaxial-oriented polypropylene (BOPP) films[J]. J Adhes, 2004, 24: 163-170.
- [9] Fozza A C, Klemberg-Sapieha J E, Wertheimer M R. Vacuum ultraviolet irradiation of polymers[J]. Plasmas and Polymers, 1999 (4): 183-206.
- [10] Richter H H, Hippler R, Schmidt M. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement[J]. Ionizing Radiation and Polymers, 2003, 208: 281-286.
- [11] Zhang X, Shi F, Niu J, et al. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application [J]. J Mater Chem, 2008, 18(6): 621-633.
- [12] 李笃信,贾德民. 等离子体技术对高分子材料的表面改性[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 173-175.
- [13] 赵化侨. 离子体化学与工艺[M]. 合肥: 中国科学技术出版社, 1993: 202-240.
- [14] 陈杰琰. 低温等离子体化学及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 158-186.
- [15] 胡建芳,洪明苑. 低温等离子体对低密度聚乙烯材料的表面改性[J]. 材料科学进展, 1990, 4(2): 183-187.

(下转第 822 页)

rate retention rates of whiteness and tensile strength are 80.91% and 94.06%, respectively. The P-N synergistic effect exists in the HFPO/2D system, which works in the condensed phase. They are examined via thermogravimetric analysis and scanning electronic microscopic photos of silk burning residue.

Key words: silk fabric; low formaldehyde; flame retardant finishing; mechanism research
(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 798 页)

Characterization of Hydrophilic Polyethylene Film Prepared by Plasma Treatment

ZHANG Xiao-long, ZHENG Li-xia, WANG Tao, CHEN Guang-liang, WANG Sheng
(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology
(Zhejiang Sci-Tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, an Ar-atmosphere polyethylene film is surface modified via low temperature plasma treatment using acrylic acid as grafting agent, and acquires excellent surface hydrophilicity. The as-prepared polyethylene film is characterized by FT-IR, AFM, and static contact angle. The results show that after surface modification via low-temperature plasma treatment, the contact angle of the polyethylene film decreases to $43.21^{\circ}\pm3^{\circ}$, which shows instability, and gradually recovered to $70^{\circ}\pm3^{\circ}$ with time. When acrylic acid is used as grafting agent after surface-modification via low-temperature plasma treatment, the contact angle of the polyethylene film decreases to $19.21^{\circ}\pm3^{\circ}$, and is maintained at $30^{\circ}\pm3^{\circ}$, which indicates excellent stability and hydrophilicity with time.

Key words: plasma; polyethylene film; modification; grafting; hydrophilicity
(责任编辑: 张祖尧)