

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.01.008

氩气低温等离子体处理 HDPE 薄膜表面的性能研究

王建龙¹, 王正祥^{1,2}, 解林坤³, 顾丽争¹

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007; 3. 西南林业大学 木质科学与装饰工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 利用低温等离子体, 以氩气为工作气体, 在工作压强为 20 Pa、处理功率为 30 W 的条件下对 HDPE 薄膜进行了表面改性。用接触角、SEM、AFM、XPS 等手段对改性结果进行了分析和表征。研究表明: 在 0~300 s 的处理时间内, 失重率在处理时间为 90 s 左右时达最大值; 接触角在 0~160 s 内随处理时间的增加显著减小, 而在 160~300 s 的处理时间内没有发生明显变化; 改性后的接触角随着放置时间的推移出现微弱回复; HDPE 薄膜经过氩气低温等离子体处理后, 能在其表面形成各种极性基团, 主要是羰基、羟基和羧基, 且薄膜经处理后, 其表面的结合能及平面光洁度发生了改变。

关键词: 低温等离子体; 聚乙烯; 表面改性; 亲水性

中图分类号: TQ325.1+2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)01-0034-06

Study on Surface Modification of High Density Polyethylene (HDPE) Film by Low Temperature Plasma Treatment of Argon

Wang Jianlong¹, Wang Zhengxiang^{1,2}, Xie Linkun³, Gu Lizheng¹

(1. School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. Key Laboratory of Advanced Materials and Technology for Packaging of Hunan Province, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 3. School of Wood Science and Decoration Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: The surface of high density polyethylene was modified using low temperature Ar plasma technology under the condition of vacuum pressure of 20 Pa and treatment power of 30 W. The results have been analyzed and characterized with water contact angle measurement, scanned electron microscopy(SEM), atomic force microscopy(AFM), XPS, etc. The results show that the weight loss rate of per unit area has reached maximum value at discharge time of 90 seconds during the treatment time of 0~300 s; the water contact angle sharply decreased in the 0~160 s treatment time and their values did not cause significant changes during the 160~300 s treatment time; the water contact angle gradually increased with the longer standing time; the surface of HDPE could form some polar species such as carbonyl, hydroxyl and carboxyl groups and the binding energy of the surface changed after treatment by low temperature Ar plasma.

Key words: low temperature plasma; polyethylene; surface modification; hydrophilic

0 引言

聚乙烯 (polyethylene, PE) 是由乙烯加聚而成

的结晶或半结晶饱和碳氢化合物^[1], 是产量最大、品种繁多的合成树脂之一, 也是用量最大的塑料包装材料, 占塑料包装材料总销量的 30%^[2]。其生产

收稿日期: 2011-10-12

作者简介: 王建龙 (1986-), 男, 河北邢台人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为包装薄膜等离子体改性和聚氨酯油墨连接料合成, E-mail: jianlong-wang@qq.com

原料来源丰富、工艺成熟且流程简单、成本较低。国内在新建PE材料中加大了高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)的比例,这预示着HDPE具更广阔的发展空间^[3]。HDPE的分子结构简单且对称,主链上的支链少且短,其结晶度为80%~90%,晶粒最大,密度高达0.941~0.965 g/cm³,具有较高的强度、韧性和刚度,熔点约131℃,有较好的耐热性能,其薄膜可在100℃条件下长期使用,薄膜包装袋可进行短期沸水消毒^[1]。但HDPE存在高级印刷困难、难以浸润、胶黏剂黏接性差、易产生静电且与其它极性聚合物相容性差等缺点。可以通过改性提高其综合性能^[4],如通过氩气低温等离子体对HDPE薄膜材料表面进行短时间处理,能提高其表面能和极性,改善其亲水性能^[5-7]。

低温等离子体指辉光放电或电晕放电过程中产生的温度接近或略高于室温的离子、自由基、中性原子或分子等。其对高分子材料的表面修饰和改性是一种干法刻蚀工艺,具节省能源、无公害的优点,且改性只发生在材料表面几纳米到几微米之间,不影响材料本身的性能。低温等离子体对HDPE薄膜表面改性的缺点是其刻蚀过程非常复杂,需合理调整等离子体放电参数,如气体的流量、组成、压强,反应物的几何形状、温度及放电功率等^[8-10]。本文拟采用氩气低温等离子体处理HDPE薄膜表面,并采用现代分析手段对处理后的HDPE薄膜表面的结构、组成及形貌进行分析和表征,以探讨氩气低温等离子体处理对HDPE薄膜表面性能的影响。

1 实验

1.1 原料与仪器

高密度聚乙烯薄膜HDPE,厚度为0.08 mm,密度为0.951 g/cm³,河北雄县新艺塑业有限公司生产。工业氩气(Ar)(纯度≥99%),昆明梅塞尔气体有限公司生产。

数显鼓风干燥箱,GZX-9240 MBE型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂生产;低温等离子体处理仪,HD-1B型,中科常泰等离子体科技有限公司生产;接触角/界面张力测量仪,JC2000A型,上海中晨数字设备有限公司生产;扫描探针显微镜(atomic force microscope, AFM),SPA-400 SPM型,日本精工株式会社生产;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM),XL30 ESEM-TMP型,荷兰飞利浦公司生产;X射线光电子能谱分析(X-ray photoelectron spectroscopy analysis, XPS)仪,K-Alpha型,

美国赛默飞世尔(原热电公司)生产。

1.2 实验过程

1.2.1 材料的准备

将待处理HDPE薄膜裁切成规格为3 cm×3 cm的样品,并用无水乙醇浸泡15 min。样品经浸泡取出后,用蒸馏水将其表面污染物及残留在薄膜上的无水乙醇清洗干净,然后在60℃条件下干燥后备用。

1.2.2 HDPE薄膜表面的低温等离子体处理

将等离子体处理室内的电极及器壁等清洗干净,并使电极和处理室保持干净,无其它杂物和灰尘。然后将HDPE薄膜样品用棉线拴在玻璃棒上,并置于等离子体改性设备中央,关闭处理室及各路阀门,分别启动真空泵1和2,抽极限真空至0.1 Pa以下后关闭泵2。打开气体质量流量控制器的气路针阀,使Ar气体通入反应室,2 min后,调节气体流量使真空压强为20 Pa。启动射频电源(启动前先预热0.5 h)进行辉光放电,在处理功率为30 W的条件下,对试样进行等离子体处理0~300 s。

1.2.3 改性HDPE薄膜表面性能的测试与表征

将经过氩气低温等离子体处理后的样品取出并立即称重,通过计算得出样品单位表面积的失重率,单位为mg/cm²。

样品表面的亲水性变化用接触角来表征,且以蒸馏水为测试液,用静滴接触角/界面张力测量仪进行测定。样品表面形貌的变化用扫描探针显微镜和扫描电子显微镜来进行表征。样品表面发生的化学变化用X射线光电子能谱分析来进行探讨。

2 结果与讨论

2.1 失重率变化分析

氩气低温等离子体对HDPE薄膜的处理时间会对样品的失重率产生较大影响^[11]。当氩气的工作压强为20 Pa,射频电源处理功率为30 W时,实验所得失重率与氩气等离子体处理时间的关系如图1所示。从图1中可看出,等离子体处理HDPE薄膜的时间长短对失重率有较大影响。当处理时间小于90 s时,样品薄膜的失重率随等离子体处理时间的延长而增大,且在90 s附近时达最大值。此后,随着等离子体处理时间的延长,失重率又逐渐下降,最后基本保持不变。这可能是由于氩气低温等离子体在处理HDPE薄膜的过程中,形成了以电子、离子等活性体为主的刻蚀性气氛,这些粒子撞击HDPE薄膜表面,使其产生各种高活性中间体自由基或自由基离子,而这些高活性中间体可能脱离HDPE表面而被抽走,从而

出现了开始阶段失重率随处理时间的延长而加大的现象。但由于 HDPE 薄膜表面在裂解的同时,产生的自由基之间会再次结合,形成更为坚实的表面交联层,从而阻止了等离子体对 HDPE 薄膜表面刻蚀作用的继续进行,故当等离子体处理时间大于 200 s 时,样品材料的失重率并没有出现大的波动。整个样品处理过程中,开始阶段,刻蚀作用为主要的反应过程;之后,刻蚀与交联共同起作用。

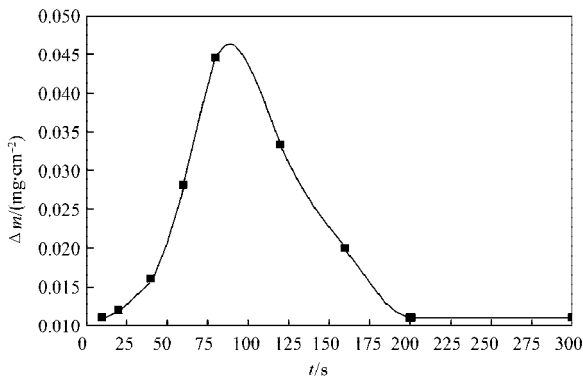


图 1 失重率与氩气等离子体处理时间的关系
Fig. 1 The plot of mass loss rate versus argon plasma discharge time

2.2 亲水性分析

2.2.1 接触角的变化

接触角是表征材料表面亲水性能的重要参数,在等离子体处理过程中,材料表面形成极性基团的数量直接决定其亲水性能的好坏^[12]。在工作气压为 20 Pa,处理功率为 30 W 的条件下,实验所得材料表面的接触角与等离子体处理时间的关系见图 2。

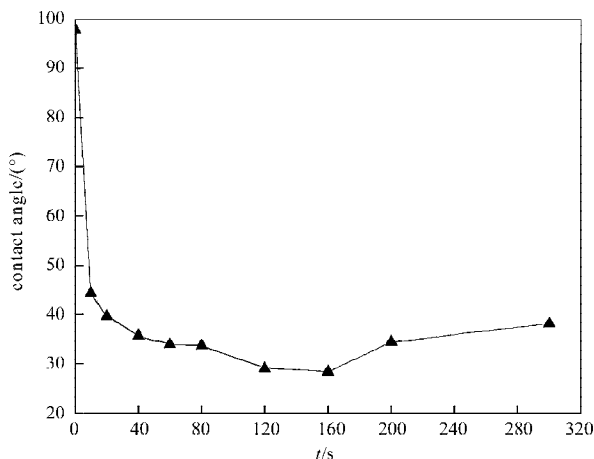


图 2 接触角与等离子体处理时间的关系
Fig. 2 The plot of contact angle versus plasma discharge time

从图 2 中可看出,未处理的 HDPE 薄膜表面的接触角为 97.8°,处理 10 s 后,样品材料的接触角下降为 44.3°,这表明 HDPE 薄膜表面经氩气等离子体短

时间处理就可有效改善其表面的亲水性能。在等离子体处理时间为 160 s 以内时,HDPE 表面的接触角呈现出随处理时间的延长而递减的规律,即氩气等离子体处理对 HDPE 薄膜的亲水性能有较大改善。这主要是因等离子体处理材料表面的时间越长,其粗糙度和极性都将大大增强,亲水性能也随之变强。粗糙度增加主要是由于等离子气氛对材料表面进行了表面刻蚀,使得材料表面变得坑坑洼洼,增大了水滴与材料表面的摩擦力,从而使接触角变小。材料极性的增加则是因为等离子体处理过程中,HDPE 表面的 C—C 和 C—H 被打开,产生的自由基与空气中的氧气、氮气和水蒸气接触后,形成了含氧和含氮等的极性基团,主要以羧基、羰基、羟基等极性基团为主,从而使其亲水性提高。而在处理时间大于 160 s 后,接触角呈现出稳定而又缓慢上升的变化趋势,可能的原因是 HDPE 薄膜表面自由基的再次结合,出现了表面稳固的交联层,从而阻止了 HDPE 薄膜表面被继续刻蚀。

2.2.2 接触角的时效性

已有研究表明,低温等离子体处理后的薄膜表面亲水性具不稳定性,即改性后的表面随着在空气中放置时间的延长会出现回复,接触角会有慢慢变大的趋势^[13-14]。本实验中,将经等离子体处理 60 s 和 160 s 的样品放置 24 d 后,测定样品的接触角变化情况,所得结果如图 3 所示。

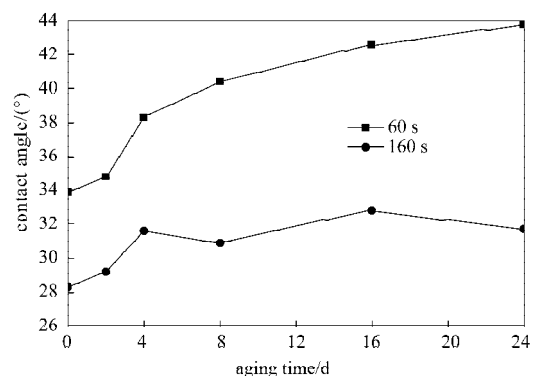


图 3 不同处理时间下接触角的时效过程
Fig. 3 Aging evolution of the contact angle under different treatment time

从图 3 中可以看出,经等离子体处理 60 s 后的样品的初始接触角为 33.9°,24 d 后变为 43.8°;而经等离子体处理 160 s 后的样品的初始接触角为 28.3°,24 d 后变为 31.7°。可见,经较长时间处理的样品的亲水性比经短时间处理的更稳定,这是因为,样品经等离子体长时间处理后,其表面的粗糙度变化比经短时间处理的要大,粗糙度的变化对样品表面的

亲水性有直接影响。样品处理后具不稳定性的原因,可能是处理后的材料表面产生了一定量的亚稳态中性体,这种不稳定的高能状态引起能量的释放,导致材料性质出现回复;也可能是由于薄膜表面的自由基被空气中的氧进一步氧化为极性较小的过氧基团及其他形式的湮灭,如活性中间体与附近碳链的交联反应使得薄膜表面能随时间的推移而缓慢降低,因而表现出其浸润性的不稳定。

2.3 表面形貌分析

在功率为 30 W、压强为 20 Pa 的处理条件下,对 HDPE 薄膜进行氩气等离子体处理,处理时间分别为 0, 60, 160, 300 s,然后用扫描电镜对 HDPE 薄膜表面形貌进行检测,图 4 为在不同处理时间下的扫描电镜图。

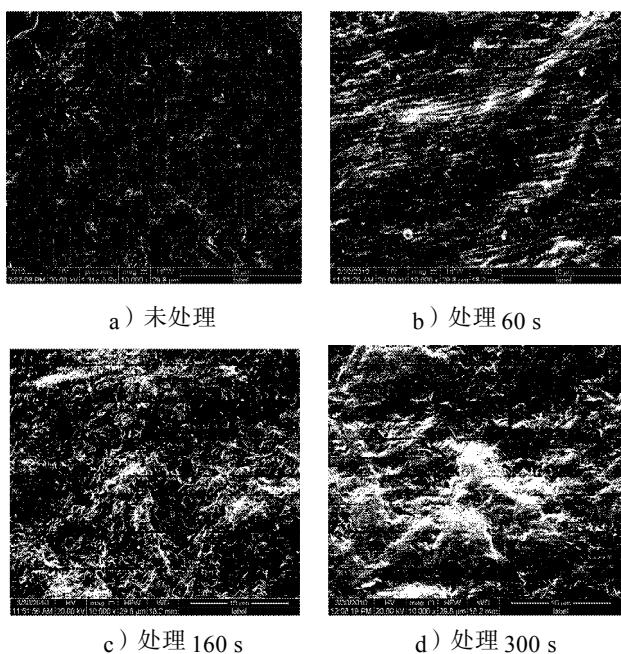


图 4 不同处理时间下 HDPE 薄膜的扫描电镜图

Fig. 4 HDPE surfaces SEM micrographs under different treated time

图 4 表明,经低温等离子体处理后的 HDPE 薄膜的表面粗糙度随处理时间的增加而增大。未处理的 HDPE 薄膜表面较平滑,而经氩气等离子体处理后的样品表面形成了明显的刻蚀痕迹,出现许多小白点,且处理时间越长表面越粗糙。但 SEM 并不能对等离子体处理 HDPE 薄膜的刻蚀程度进行定量分析,而 AFM 技术能获得样品的三维表面形貌^[10,13,15]。因此,需采用 AFM 技术对样品进行进一步分析。图 5 为在压强为 20 Pa、处理功率为 30 W 的条件下,用氩气等离子体对 HDPE 薄膜处理 0, 60, 160 s 后,经原子力显微镜技术得到的三维立体图。

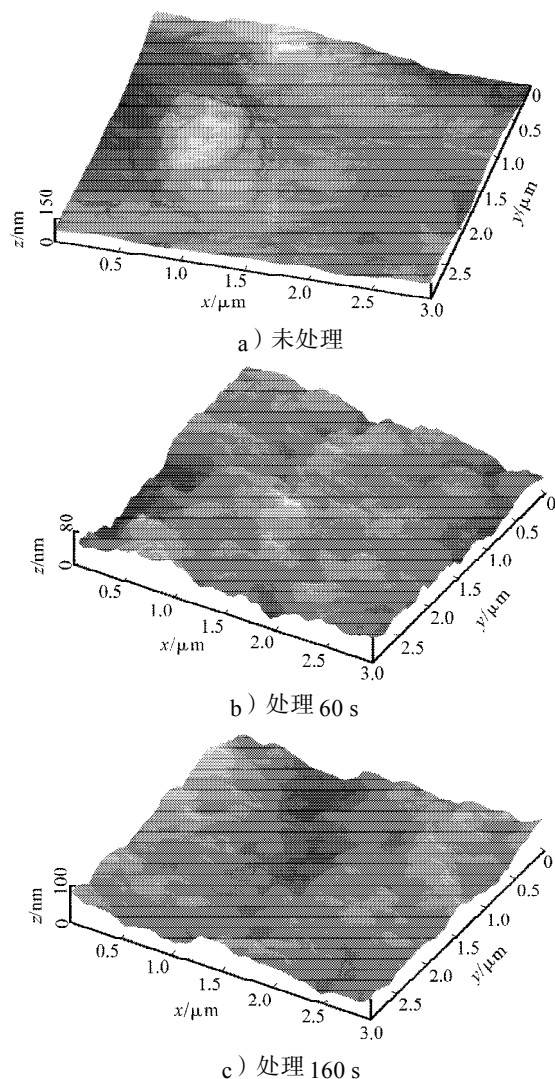


图 5 不同处理时间下 HDPE 薄膜的 AFM 三维立体图
Fig. 5 The AFM 3D topographic representations of HDPE surfaces under different treated time

从图 5 中可看出,经等离子体处理的时间越长,HDPE 表面的粗糙度越大,刻蚀作用愈明显。从其中的图 a 可明显看出,未处理薄膜表面的粗糙度很小,且表面比较规整;而经氩气等离子体处理后的样品(见图 5 中的 b 图和 c 图),其表面有类似于山峰、沟壑的形貌,看上去凹凸不平,且随处理时间的延长,所形成的沟壑形貌愈明显,样品表面的粗糙度也由此加深,形成了明显的刻蚀痕迹和不同程度的剥离形态。表 1 为 AFM 三维立体图的形貌参数。

表 1 三维立体图形貌参数

Table 1 Morphology parameters as determined by AFM 3D analysis of HDPE

处理时间 /s	平面光洁度 /nm	最大高低差 /nm
0	108.4	101.3
60	110.3	102.1
160	134.7	108.0

从表 1 中的形貌参数可看出, 样品平面光洁程度和最大高低差随着处理时间的延长发生着相应的刻蚀加深变化。

2.4 表面化学组分变化分析

X 射线光电子能谱仪既能测定材料表面的元素组成和化学键组成情况, 又能给出元素的化学信息状态并进行定量分析与研究^[16]。

图 6 为等离子体处理 HDPE 薄膜前后的 XPS 宽扫描对比图。

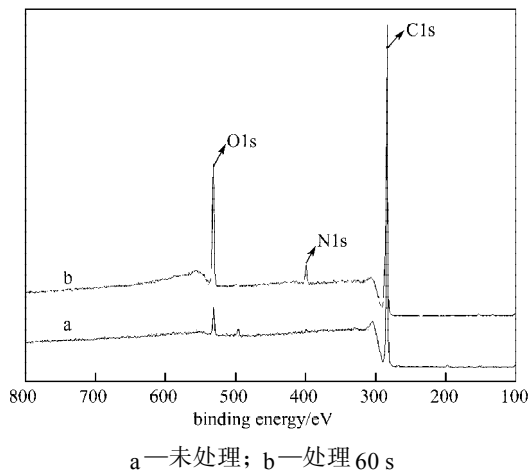


图 6 等离子体处理 HDPE 薄膜表面的 XPS 宽扫描图
Fig. 6 Surface XPS spectra wide scan of plasma-treated 60 s HDPE surfaces and untreated

图 6 中 a, b 分别为低温等离子体处理样品前后的 XPS 拟合曲线。从图 6 中可看出, 两条曲线表现出相似的特征, 但曲线 b 在 400 eV 处出现了一个属于 N1s 的峰, 且等离子体处理后的 HDPE 薄膜表面 C1s 和 O1s 的元素含量变化明显。这可能是因为氩气低温等离子体处理 HDPE 薄膜过程中产生了大量的活性体, 这些活性体与空气中的氧、氮等元素发生了反应, 在薄膜表面形成了含氧基团与含氮基团。

表 2 为氩气等离子体处理 HDPE 薄膜表面前后的元素组成变化。

表 2 HDPE 薄膜表面元素组成分析

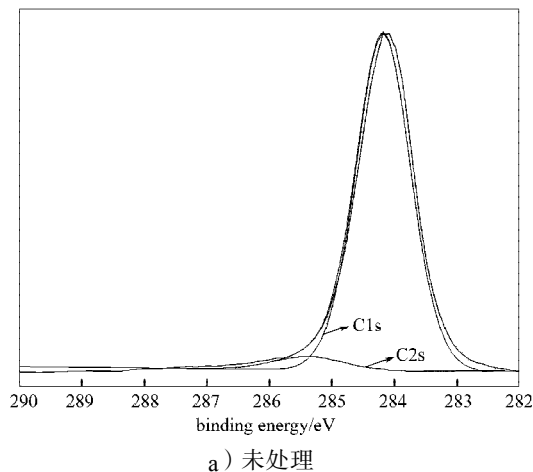
Table 2 Elemental composition analysis of HDPE surfaces

元素组成	元素质量分数 / %	
	未处理	处理 60 s
C1s	95.58	78.93
O1s	3.75	20.10
N1s	0.66	0.96

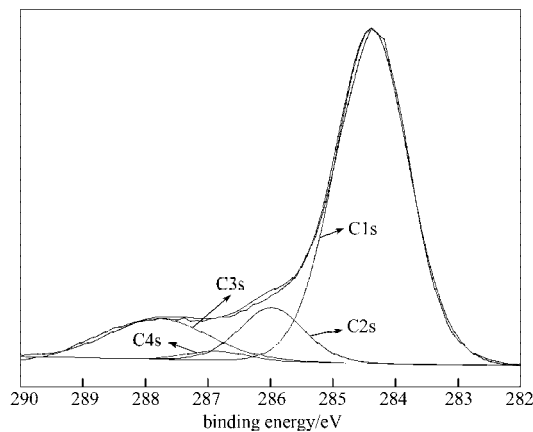
表 2 说明, 经氩气等离子体处理后的 HDPE 薄膜表面的元素组成发生了很大的变化。其中, HDPE 薄膜表面的 C 元素的质量分数由 95.58% 下降为 78.93%; 而 N 元素的质量分数由 0.66% 上升为 0.96%; O 元素

的质量分数由 3.75% 上升为 20.1%。

HDPE 主要由 C 和 H 元素组成, 因此, 本实验中对等离子体处理前后 HDPE 薄膜表面的 C 元素的组成及基团变化进行了具体分析, 所得结果见图 7。



a) 未处理



b) 处理 60 s

图 7 Ar 等离子体处理 HDPE 薄膜的 C1s 曲线拟合图
Fig. 7 Curve synthesis of C1s-spectra for Ar plasma-treated HDPE surfaces

图 7 所示结果表明, 未经氩气等离子体处理的 HDPE 薄膜表面的 C1s 可拟合为 2 个峰, 284.98 eV 对应 C—C 或 C—H, 286.58 eV 对应 C—O。而经 60 s 处理的 HDPE 薄膜表面的 C1s 可以拟合为 4 个峰, 284.98 eV 对应 C—C 或 C—H, 286.58 eV 对应 C—O, 287.9 eV 对应 C=O 或 O—C—O, 289.18 eV 对应 O=C—O^[17-18]。以上数据说明: 经氩气等离子体处理过的 HDPE 薄膜表面形成了以羟基、羰基、羧基为主的极性基团。

3 结论

1) 经氩气低温等离子体处理的 HDPE 薄膜的失重率在处理时间为 90 s 时达最大值。

2) 短时间的等离子体处理, 能有效改善 HDPE 薄

膜的亲水性能,且HDPE薄膜表面的接触角随处理时间的增加呈逐渐减小的趋势,至160 s后基本恒定。

3) HDPE薄膜表面经氩气低温等离子体处理后,能在其表面形成各种极性基团,主要为羰基和羧基。

4) 微观结构分析表明,等离子体处理会使HDPE薄膜表面明显粗糙化,且随着等离子体处理时间的延长,薄膜表面的粗糙程度逐渐增大。

参考文献:

- [1] 温耀贤. 功能性塑料薄膜[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 16-34.
Wen Yaoxian. Functional Plastic Film[M]. Beijing: Mechanic Industry Press, 2005: 16-34.
- [2] 刘喜生. 包装材料学[M]. 长春: 吉林大学出版社, 2006: 128-131.
Liu Xisheng. Packaging Materials[M]. Changchun: Jilin University Press, 2006: 128-131.
- [3] 高春雨. 未来世界乙烯和聚乙烯市场格局[R]. 北京: 中国石化集团公司经济技术研究院, 2004: 15-26.
Gao Chunyu. The Future Market Patterns of the World Ethylene and Polyethylene[R]. Beijing: Economics and Development Research Institute SINOPEC, 2004: 15-26.
- [4] 张玉龙, 王喜海. 通用塑料改性技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 1-4.
Zhang Yulong, Wang Xihai. The Modification Technology of General Plastic[M]. Beijing: Mechanic Industry Press, 2007: 1-4.
- [5] Fetasch W, Raeuchle E, Walker M. Improvement of the Adhesion of Low-Energy Polymers by a Short-Time Plasma Treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 1995(74/75): 682-688.
- [6] 梁红军, 侯晓淮. 用低温等离子体处理方法改性高分子材料表面[J]. 化学通报, 1999(6): 1-8.
Liang Hongjun, Hou Xiaohuai. Surfaces Modification of Polymer Material by Low Temperature Plasma Treatment [J]. Chemistry, 1999(6): 1-8.
- [7] 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): 172-175.
Li Duxin, Jia Demin. Surfaces Modification of Polymer Material by the Plasma Technique[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1999, 15(3): 172-175.
- [8] 许根慧, 姜恩永, 盛京, 等. 等离子体技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1-23.
Xu Genhui, Jiang Enyong, Sheng Jing, et al. Plasma Technology and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1-23.
- [9] 潘应君, 周磊, 王蕾. 等离子体在材料中的应用[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2003: 1-12.
Pan Yingjun, Zhou Lei, Wang Lei. The Application of Plasma in Materials[M]. Wuhan: Hubei Science and Technology Press, 2003: 1-12.
- [10] Svorcik V, Kolarova K, Slepicka P, et al. Modification of Surface Properties of High and Low Density Polyethylene by Ar Plasma Discharge[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1219-1225.
- [11] Shi Laishun, Wang Luyan, Wang Yuna. The Investigation of Argon Plasma Surface Modification to Polyethylene: Quantitative ATR-FTIR Spectroscopic Analysis[J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 1625-1633.
- [12] 周灵君, 汤建新, 何农跃. 聚四氟乙烯表面等离子体修饰氨基及XPS分析[J]. 化工时刊, 2004, 18(10): 27-29.
Zhou Lingjun, Tang Jianxin, He Nongyue. Surface Modified and XPS Analysis of Poly(Tetrafluoroethylene) by H_2/N_2 Low Temperature Plasma[J]. Chemical Industry Times, 2004, 18(10): 27-29.
- [13] Sanchis M R, Blanes V, Blanes M, et al. Surface Modification of Low Density Polyethylene (LDPE) Film by Low Pressure O_2 Plasma Treatment[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(7): 1558-1568.
- [14] 李瑛, 茅素芬. 高分子薄膜等离子体表面改性的研究[J]. 功能材料, 1995, 26(5): 468-471.
Li Ying, Mao Sufen. Study on the Surface Modification of Polymer Films by Plasma[J]. Journal of Functional Materials, 1995, 26(5): 468-471.
- [15] Svorcik V, Kotal V, Slepicka P, et al. Modification of Surface Properties of Polyethylene by Ar Plasma Discharge [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: 2006, 244: 365-372.
- [16] 文美兰. X射线光电子能谱的应用介绍[J]. 化工时刻, 2006, 20(8): 54-56.
Wen Meilan. Introduction of X-Ray Photoelectron Spectroscopy Application[J]. Chemical Industry Time, 2006, 20(8): 54-56.
- [17] Arpagaus C, Rossi A, Rudolf von Rohr Ph. Short-Time Plasma Surface Modification of HDPE Powder in a Plasma Downer Reactor Process, Wettability Improvement and Ageing Effects[J]. Applied Surface Science, 2005, 252: 1581-1595.
- [18] Marian Lehocny, Hana Drnovska, Barbora Lapcikova, et al. Plasma Surface Modification of Polyethylene[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2003, 222: 125-131.

(责任编辑: 廖友媛)