

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.006

PP膜表面等离子体活化接枝改性

张辉,周灵平,杨武霖

(湖南大学材料科学与工程学院,长沙 410000)

摘要:采用 Ar-O₂ 等离子体技术,以聚丙烯(PP)为基膜,用二乙烯三胺(DETA)作为改性剂,对PP膜进行表面活化接枝改性。利用傅立叶变换红外光谱(FIR)、水接触角测量仪、扫描电子显微镜表征改性前后PP膜表面的官能团变化、亲水性、形貌以及时效性。结果表明,与未改性PP膜FTIR图谱相比,改性PP膜表面存在—NH₂官能团,表明DETA分子成功接枝到PP膜上;当活化时间、接枝溶液体积分数、温度、时间分别为5 min,70%,60℃,3 min时,改性PP膜表面接触角达到最小,仅为34°;放置30 d后,接触角仍保持34°,表现出良好的亲水性和时效性。

关键词:聚丙烯膜;等离子体;活化接枝;亲水性;时效性

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0029-05

Surface Plasma-Activated Grafting Modification of PP Film

Zhang Hui, Zhou Lingping, Yang Wulin

(School of Materials Science & Engineering, Hunan University, Changsha 410000, China)

Abstract: The surface grafting of polypropylene (PP) film was modified by Ar-O₂ plasma technique with diethylenetriamine as modifier. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), water contact angle measuring instrument and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the changes of functional groups, hydrophilicity, morphology and timeliness of PP film surface before and after modification. The results show that there is —NH₂ functional group on the surface of the modified PP film compared with the FTIR spectrum of the unmodified PP film, which indicates that the diethylenetriamine molecule is successfully grafted onto the PP film. When the activation time is 5 min, the volume fraction of graft solution is 70%, the temperature is 60℃, and the time is 3 min, the contact angle on the surface of the modified PP film reaches the minimum, which is only 34°. After being placed for 30 days, the contact angle remains 34°, indicating good hydrophilicity and timeliness.

Keywords: polypropylene film; plasma; activation grafting; hydrophilicity; timeliness

聚丙烯(PP)薄膜具有透明度高、质量轻、耐化学腐蚀、成本低等优点而被广泛应用。但PP因其强烈的疏水性、难以润湿性使得其在工业生产中的应用受到限制。因此改善PP的润湿性是拓宽其实用性的关键。现代工业中,表面改性的手段有很多,例如化学接枝^[1]、熔融共聚^[2]、电子束辐照^[3]、表面涂覆、低压等离子体处理等^[4]。这些技术通过在薄膜表面引入含氧极性官能团来提高薄膜表面的表面能和润湿性^[5]。T. Sato等^[6]研究了N₂等离子体处理对PP表面化学组成的影响,发现经N₂等离子体处理可实现其表面最外层链键的断裂,为引入新的官能团提供活性位点。Wang Ruixue等^[7]研究了惰

性气体氦气等离子体对聚甲基丙烯酸甲酯表面亲水性的影响,得出惰性氦气气体可有效地引入极性官能团^[8]。

等离子体处理作为一种清洁、无污染且对样品本体损伤小的改性方法,在保持其体积性能的同时,可实现其浸润性的改善。但是等离子体对聚合物材料表面改性处理的效果并不持久。虽然等离子体技术能在聚合物表面引入极性基团,但是随着时间的推移,材料表面的亲水性能又逐渐恢复到处理前的疏水状态,这种现象通常被称为等离子体对聚合物表面性能影响的时效性^[9-12]。

等离子体对聚合物表面性能影响的时效性是

通信作者: 周灵平,教授,从事功能薄膜与涂层、电子封装材料、能源与电子材料工作 E-mail: lpzhou@hnu.cn

收稿日期: 2021-02-17

引用格式: 张辉,周灵平,杨武霖. PP膜表面等离子体活化接枝改性[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(5): 29-33.

Zhang Hui, Zhou Lingping, Yang Wulin. Surface plasma-activated grafting modification of PP film[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 29-33.

一个非常复杂的物理化学现象,影响因素众多。因此,寻找出一种有效控制聚合物材料表面时效性能显得尤为重要。

二乙烯三胺(DETA)是两端含有极性仅次于羧基和羟基的氨基化合物,有吸湿性的透明粘稠液体,溶于水、乙醇,不溶于乙醚,具有仲胺的反应特性,易与多种化合物及聚合物反应,并且极易吸收空气中的水分和二氧化碳。DETA主要用于合成聚酰胺树脂、表面活性剂等,是一种易洗除、稳定的改性剂。

为提高PP膜的亲水性,同时又保持良好的时效性,将DETA作为改性剂,对PP膜进行了亲水改性处理,此方法操作简单、成本低,着重探究了接枝工艺对PP膜表面的亲水性、形貌以及时效性的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP膜:厚度30 μm ,熔体流动速率(MFR)为11 g/10 min,密度0.9 g/cm³,广东冠华薄膜有限公司;

DETA:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

等离子体发生器:RF-PECVD350型,中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司;

静态接触角测试仪:JC2000D2型,上海中晨数字技术设备有限公司;

真空干燥箱:DZF-6050型,北京中兴伟业仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10型,美国赛默飞世尔科技公司;

扫描电子显微镜(SEM):250MK3型,英国剑桥公司。

1.3 接枝改性PP膜的制备

PP膜预处理:PP膜经乙醇和丙酮清洗三次后并置于烘箱内80℃烘干15 min,干燥后的膜放置在两电极之间的绝缘玻璃板上,置于电极辉光放电中心位置活化30 min后置于真空室保存备用。主要工作参数:功率300 W,压强80 Pa,流量Ar:O₂=40 sccm:10 sccm。

接枝改性PP膜制备:预先将配置好的DETA溶液置于恒温水浴锅内加热保温,将活化处理过后的PP膜从真空室取出并浸润于DETA溶液中一段时间,接枝后用蒸馏水超声清洗,洗涤三次,干燥后

待测试用。

1.4 接枝改性PP膜的表征和测试

(1) 膜的化学成分表征。

采用FTIR仪分析经等离子体活化接枝前后PP膜表面的化学组成变化。

(2) 膜的表面形貌分析。

采用SEM表征未处理PP膜、活化处理PP膜以及接枝改性PP膜表面的微观形貌。

(3) 膜的亲水性表征。

采用静态接触角测试仪测试未改性PP膜、改性PP膜以及放置10,30 d后改性PP膜表面的水接触角,进而分析膜表面的亲水性能。

(4) 膜的时效性测试。

改性后PP膜存储于室温环境下一段时间,通过对比分析接触角恢复速度和膜表面接触角稳定态的大小。

2 结果与讨论

2.1 接枝改性PP膜表面化学组成分析

图1为接枝改性前后PP膜表面的FTIR谱图。从图1可以得出,新出现的峰位于3250~3400 cm⁻¹处,对应N—H极性键,N—H键的引入是因为经等离子体活化的PP膜表面存在大量的悬挂键。当活化后的PP膜浸润到DETA溶液时,氨基与PP膜表面发生键接缩合作用^[13]。从FTIR图谱可知,PP膜表面已被成功接枝改性。

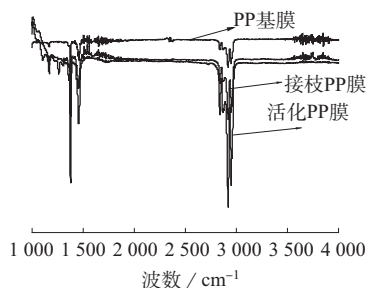


图1 接枝改性前后膜表面FTIR谱图

2.2 不同活化时间对PP膜接触角的影响

图2为不同活化时间下等离子体活化样表面的静态接触角变化规律图。

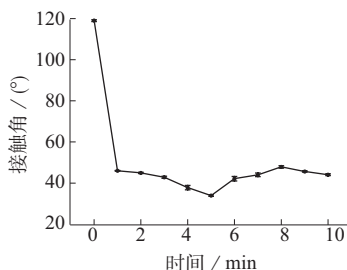


图2 不同活化时间下等离子体活化样接触角变化规律图

图2所示的活化工艺为:气体质量流量比 $\text{Ar} : \text{O}_2 = 40 \text{ sccm} : 10 \text{ sccm}$, 功率 300 W, 压强 80 Pa。未活化样接触角为 119° , 活化初期, 随着处理时间的延长, 膜表面静态接触角呈现下降趋势; 当活化时间超过 5 min 时, 膜表面静态接触角呈上升趋势。活化时间为 5 min 时, 膜经等离子体活化后表面新引入极性基团最多, 即膜表面的悬挂键最多^[14], 可为接枝 DETA 提供更多活性位点。最终确定活化时间 5 min 为宜。

2.3 接枝工艺对膜表面亲水性影响

(1) 不同接枝时间对膜表面亲水性影响。

在接枝温度为室温, 单体体积分数 100% 的接枝条件下, 样品接触角随不同接枝时间的变化关系如图3所示。

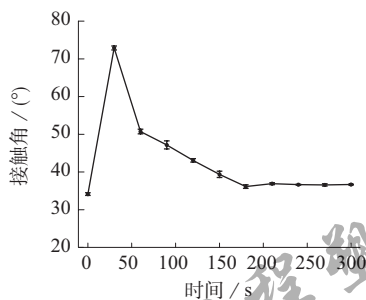


图3 不同接枝时间下膜表面接触角变化规律图

由图3可知, 膜表面接触角出现先增大后降低的现象, 原因是等离子体活化后的样品表面不稳定, 由于接枝时间短, 活化样品恢复的速率与接枝速率是一对竞争关系, 在接枝初期, 活化恢复速率大于接枝速率, 故表现出接触角增大的趋势。但随着接枝时间进一步延长, 膜表面 DETA 含量逐渐增加, 接枝数量增多, 接触角出现明显降低的现象。在接枝时间为 180 s 以后, 膜表面接触角变化不大。因此, 选择接枝时间为 3 min 为宜。

(2) 接枝单体不同体积分数对膜表面亲水性影响。

在接枝时间为 3 min, 接枝温度为 60°C 条件下, 在 DETA 与超纯水不同体积比的混合溶液中进行接枝反应, 并测试接枝后样品的接触角, 结果见图4。随着接枝单体体积分数的增加, 接触角逐渐降低; 当单体体积分数达 70% 时, 接触角降至最小值, 为 34° , 达到平衡状态; 继续增大单体的体积分数, 接触角出现增大的趋势。可能是因为接枝初期, 随着接枝单体体积分数的增加, 单体分子与膜表面活性位点碰撞的机会多, 接枝速度快, 那么单体接上去的就

多, 故出现接触角降低的现象; 但体积分数达到一定值时, 一定时间下接枝达饱和, 再继续增大单体体积分, 接枝速度小于活性位点失活速度, 从而出现接触角增大的现象。因此, 选择接枝单体体积分数为 70% 为宜。

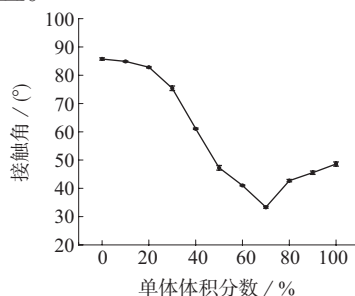


图4 接枝单体不同体积分数下膜表面接触角变化规律图

(3) 不同接枝温度对膜表面亲水性影响。

在接枝单体体积分数为 70%, 接枝时间为 3 min, 改变接枝温度, 测试不同接枝温度下膜表面接触角的变化, 结果如图5所示。接枝温度在 60°C 时接枝后样品的接触角最低, 随着接枝温度的升高, 膜表面接触角反而增大。原因是温度过高导致等离子体处理后膜表面不稳定, 活性悬挂键失效, 从而减少可引发 DETA 接枝的活性位点数。导致 DETA 接枝量减少, 亲水性下降。此外, 在聚合过程中^[15], 温度对聚合速率的影响符合阿伦尼乌斯方程 $K = Ae^{-E/RT}$ 。式中, A 为频率因子; E 为活化能; R 为气体常数; T 为温度。由公式可知, 当体系其它条件不变时, 温度越高, 反应速度越快。接枝聚合属于放热反应, 温度越高越不利于反应向接枝聚合方向发展。故接枝温度大于 60°C 出现接触角增大的现象。因此, 选择接枝温度为 60°C 为宜。

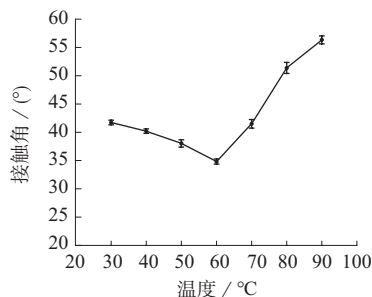
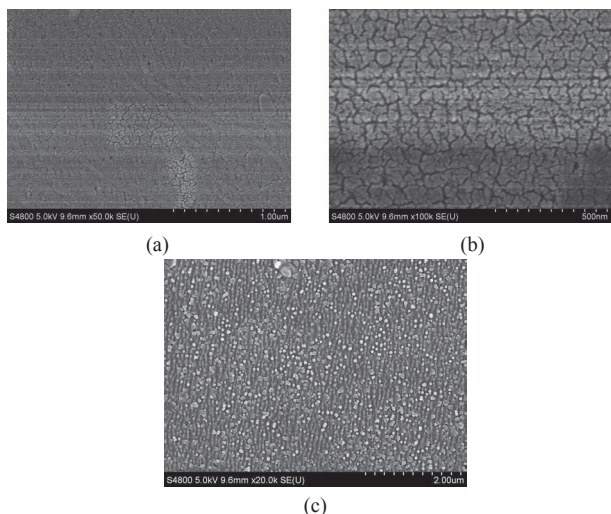


图5 不同接枝温度下膜表面接触角变化规律图

2.4 膜的表面形貌

图6是未处理 PP 膜、活化处理 PP 膜和接枝改性 PP 膜的表面 SEM 照片。由图6可知, 未处理 PP 膜表面非常平整; 经等离子体处理后, PP 膜表面出现了明显的凹痕, 这是因为等离子体中高能粒子撞击材料表面产生的刻蚀现象^[16-18]; 接枝改性 PP 膜



a—未处理; b—活化处理; c—接枝改性

图6 PP膜SEM照片

表面明显可以看出大量的凸起物,证明 DETA 分子接枝到了 PP 膜表面。

2.5 膜的时效性分析

对 PP 膜原样、等离子体活化样、接枝改性样、活化后 10 d 样、接枝改性存储 10 d 样进行 FTIR 测试,测试结果如图 7 所示。等离子体活化样在波数为 1650 cm^{-1} 处出现一个较弱的共轭羧基吸收峰,且在 $3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处出现典型的氢键缔合峰—OH。DETA 接枝样在 $1740, 1650\text{ cm}^{-1}$ 左右呈现出明显的 DETA 的氨基吸收峰, $3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处也出现明显的氢键缔合峰—OH,表明膜表面已成功接枝上 DETA。等离子体活化后存储 10 d 的样品,其 FTIR 谱图与 PP 膜原样基本一致,波数 $1650, 3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰基本消失,说明活化后引入的极性基团失活,与接触角恢复现象相一致。

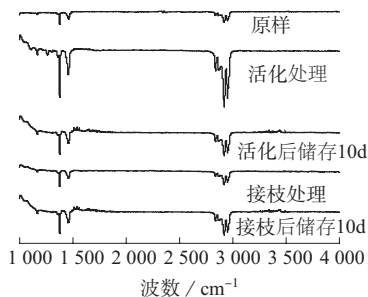


图7 接枝改性前后膜表面 FTIR 谱图

测试了 PP 膜未经处理的原样、Ar—O₂ 等离子体气体活化样以及同样条件下等离子体活化后接枝时间为 3 min、接枝温度 60℃、接枝单体体积分数 70% 的接枝样的接触角。并对上述三个样品存储过程中的接触角进行跟踪记录,其结果列于表 1。

表1 不同样品接触角时效性分析

样品	接触角	存储 10 d 接触角	存储 30 d 后接触角
原样	119	119	119
活化处理样品	32	86	86
接枝处理样品	34	34	34

由表 1 可知, PP 膜原样静态接触角为 119° , 室温环境下存储 30 d 接触角未发生变化; 经等离子体活化处理后, 膜表面接触角下降到 34° , 但室温环境下存储第 10 天后, 膜表面静态接触角恢复并稳定在 86° ; 这是因为材料表面经等离子体处理后, 表面会因能量冲击而产生大量极性基团, 这些活性基团不稳定, 会趋于向能量最低状态转变, 表面会发生重组来降低表面能量, 直至能量趋于稳定。接枝改性后膜表面静态接触角下降为 34° , 室温下存储 30 d, 接触角仍稳定在 34° 。这是因为等离子体活化接枝过程既平衡了等离子体处理后过高的能量, 又将 DETA 中极性基团嫁接到 PP 膜表面, 能量处于稳定状态, 所以亲水性得以保持。

3 结论

采用 Ar—O₂ 等离子体对 PP 膜进行活化接枝改性以提高 PP 膜表面亲水性及时效性。通过优化活化时间、接枝改性工艺条件, 研究改性 PP 膜表面的亲水性和时效性, 得到以下结论。

(1) FTIR 测试结果表明, DETA 分子成功地接枝在 PP 膜表面。

(2) 在 Ar : O₂ = 40 sccm : 10 sccm, 压强为 80 Pa, 功率为 300 W 实验条件下, 当活化时间为 5 min 时, Ar—O₂ 等离子体使得 PP 膜表面活化程度达最大。

(3) 经活化后 PP 膜在接枝单体体积分数为 70%, 接枝温度为 60℃, 接枝时间为 3 min 条件下, 膜表面水接触角由 119° 降低到 34° , 亲水性大幅度提高。

(4) 接枝改性 PP 膜室温环境下存储 30 d, 接触角仍保持 34° , 时效性明显改善。

参考文献

- [1] Liu C J, Mallinson R, Lobban L. Comparative investigations on plasma catalytic methane conversion to higher hydrocarbons over zeolites[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 178(1): 17–27.
- [2] Liang Chao, Hu Chunyan, Yan Kelu, et al. Hydrophilic nonwovens by forcespinning of isotactic polypropylene blended with amphiphilic surfactants[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(11): 1646–1656.
- [3] Liu C J, Mallinson R, Lobban L. Nonoxidative methane conversion to acetylene over zeolite in a low temperature plasma[J]. Journal of

- Catalysis, 1998, 179(1):326–334.
- [4] Mutaf-Yardimci O, Saveliev A V, Fridman A A. Employing plasma as catalyst in hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(12):1 109–1 111.
- [5] 周红军,尹国强,吴婉霜,等. 环氧树脂/改性纳米炭黑复合材料固化动力学[J]. 中国塑料, 2011, 25(4):33–37.
- Zhou Hongjun, Yin Guoqiang, Wu Wanshuang, et al. Curing kinetics of epoxy resin/modified nano-carbon black composites[J]. China Plastics, 2011, 25(4):33–37.
- [6] Sato T, Haruhisa A, Horiuchi S. Characterization of the polypropylene surface after atmospheric pressure N₂ Plasma irradiation[J]. Surface Science, 2018, 677(11):93–98.
- [7] Wang Ruixue, Shen Yuan, Zhang Cheng, et al. Comparison between helium and argon plasma jets on improving the hydrophilic property of PMMA surface[J]. Applied Surface Science, 2016, 367(3):401–406.
- [8] Morent R, Geyter N D, Leys C, et al. Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(18):7 847–7 854.
- [9] Kim B K, Kim K S, Cho K. Retardation of the surface rearrangement of O₂ plasma-treated LDPE by a two-step temperature control[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2001, 15:1 805–1 812.
- [10] Tatsunosuke M, Shinichi K, Osawa Z. Dynamics of polymeric solid surfaces treated by oxygen plasma: plasma-induced increases in surface molecular mobility of polystyrene[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 200(1):192–194.
- [11] Yun Y I, Kim K S, Uhm S J, et al. Aging behavior of oxygen plasma treated polypropylene with different crystallinities[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18(4):1 279–1 285.
- [12] Kim B K, Kim K S, Park C E, et al. Improvement of wettability and reduction of aging effect by plasma treatment of low-density polyethylene with argon oxygen mixtures[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2002, 16(6):509–513.
- [13] Kwon O H, Nho Y C, Chen J. Surface modification of polypropylene film by radiation-induced grafting and its blood compatibility[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(7):1 726–1 736.
- [14] 解林坤,李树材. 低温 O₂ 等离子体对 HDPE 薄膜的表面改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8):116–119.
- Xie Linkun, Li Shucai. Surface modification of high density polyethylene film by low temperature O₂ plasma treatment[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(8):116–119.
- [15] 张玉良,陈志康,蒋文军,等. 聚合条件对乙烯-1-辛烯共聚反应及性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(5):21–23.
- Zhang Yuliang, Chen Zhikang, Jiang Wenjun, et al. Effects of polymerization conditions on copolymerization and properties of ethylene-1-octene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(5):21–23.
- [16] Gomathi N, Neogi S. Surface modification of polypropylene using argon plasma: Statistical optimization of the process variables[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(17):7 590–7 600.
- [17] 王建龙,王正祥,解林坤,等. 氩气等离子体处理 HDPE 薄膜表面的性能研究[J]. 包装学报, 2012(1):34–39.
- Wang Jianlong, Wang Zhengxiang, Xie Linkun, et al. Study on surface modification of high density polyethylene (HDPE) film by low temperature plasma treatment of argon[J]. Packaging Journal, 2012(1):34–39.
- [18] France R M, Short R D. Plasma treatment of polymers: The effects of energy transfer from an argon plasma on the chemistry of polystyrene, and polypropylene. A high-energy resolution X-ray photoelectron spectroscopy study[J]. Langmuir, 1998, 14(7):4 827–4 835.

(上接第 13 页)

- [12] Rasweefali M K, Sabu S, Sunooj K V, et al. Consequences of chemical deacetylation on physicochemical structural and functional characteristics of chitosan extracted from deep-sea mud shrimp[J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021. doi:10.1016/j.carpta.2020.100032.
- [13] Fan Min, Hu Qiaoling. Chitosan-LiOH-urea aqueous solution-a novel water-based system for chitosan processing[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(7):944–947.
- [14] 韩玎玎,贺曾,钟锐,等. 一种可止血的富血小板血浆壳聚糖/丝素蛋白多孔伤口敷料的制备及性能表征[J]. 生物工程学报, 2020, 36(2):332–340.
- Han Dingding, He Zeng, Zhong Rui, et al. Preparation and characterization of a hemostatic porous platelet-rich plasma chitosan/silk fibroin wound dressing[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2020, 36(2):332–340.
- [15] Guang Shanyi, An Yang, Ke Fuyou, et al. Chitosan/silk fibroin composite scaffolds for wound dressing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(35). doi: 10.1002/app.42503.
- [16] Berthet M, Gauthier Y, Lacroix C, et al. Nanoparticle-based dressing: the future of wound treatment[J]. Trends in Biotechnology, 2017, 35(8):770–784.
- [17] Sun Zhifang, Lyu Fucong, Cao Lujie, et al. Multi-stimuli-responsive, moldable supramolecular hydrogels cross-linked by ultrafast complexation of metal ions and biopolymers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(27): 7 944–7 948.