

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.015

常压低温等离子体处理工艺对聚丙烯表面性能影响

孙刚, 左立增

(上海金发科技发展有限公司, 上海工程塑料功能化工程技术中心, 上海 201714)

摘要:以共聚聚丙烯(PP)为原料注塑制备样板,通过常压低温等离子体表面处理仪对PP样板表面进行处理,分别采用红外成像仪、光学显微镜、电晕笔、接触角测试仪表征了等离子体的温度、PP样板的表面形貌、表面润湿张力以及接触角。研究了等离子体处理工艺对等离子体温度、PP样板表面形貌、润湿张力以及接触角的影响。研究表明,输入气压越低、工作距离越近,等离子体温度越高;等离子体处理后PP样板表面颗粒感增强,粗糙度增加;可以通过调节工作距离、输入气压以及扫描速度调节PP样板表面润湿张力;PP样板接触角是样板表面润湿张力和粗糙度的综合体现,润湿张力越大、粗糙度越高,则接触角越小。

关键词:常压低温等离子体;处理工艺;聚丙烯;润湿张力;粗糙度;接触角

中图分类号:TQ32 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)11-0084-05

Effects of Atmospheric Pressure Cold Plasma Treatment on Surface Properties of Polypropylene

Sun Gang, Zuo Lizeng

(Shanghai Kingfa Science & Technology Development Co., Ltd.,

Shanghai Engineering Research Center of Functionalizing Engineering Plastics, Shanghai 201714, China)

Abstract : Polypropylene (PP) boards were prepared by using co-PP and treated by atmospheric pressure cold plasma. The effects of plasma treatment process on the plasma temperature, surface topographies, elements, surface wetting tension and contact angle of PP were characterized by infrared imager, optical microscope, corona pen, contact angle tester, respectively. The results show that lower input pressure and working distance cause higher plasma temperature. After plasma treatment, particle sensation and roughness of PP sample surface are enhanced. PP sample surface wettability can be adjusted by adjusting the working distance input pressure and scanning speed. The contact angle of PP sample is a comprehensive reflection of the wettability tension and roughness of the sample surface, i.e. higher wetting tension and higher surface roughness resulting smaller contact angle.

Keywords : atmospheric pressure cold plasma ; treatment process ; polypropylene ; wetting tension ; surface roughness ; contact angle

聚丙烯(PP)改性材料具有无毒、耐酸碱、吸水率低、易加工、尺寸稳定性好等优点^[1-2],被广泛应用于制造汽车内饰零件^[3-6],如仪表板、门板、副仪表板等。随着消费者对汽车驾乘舒适性以及美观性要求的提升,由改性PP材料直接注塑得到的车用皮纹件已难以满足消费者的触觉和视觉感知要求,注塑皮纹件逐渐过渡为包覆件、搪塑发泡件、喷漆件等。但由于PP材料具有较高的结晶度和较致密的晶粒网络,表面较弱的色散力^[7],以及表面在加工过程中

形成的弱边界层^[8],导致表面粘结性能差^[9]。PP基材在进行表面粘胶或喷漆后,易出现包覆粘胶不牢,喷漆后缩孔或不浸润等问题。因此,对改性PP进行表面处理,提高其表面极性,改善其对胶粘剂、油漆的润湿性能具有重要的理论意义和实际应用价值。

PP材料表面改性是用物理或化学方法对其进行表面处理,使其粗糙度增加^[10],表面极性基团含量增加,以改善其与胶粘剂的接触面积并提高对胶粘剂

通信作者:孙刚,博士,高级工程师,主要研究方向为车用聚丙烯复合材料

收稿日期:2021-08-12

引用格式:孙刚,左立增.常压低温等离子体处理工艺对聚丙烯表面性能影响[J].工程塑料应用,2021,49(11):84-88.

Sun Gang, Zuo Lizeng. Effects of atmospheric pressure cold plasma treatment on surface properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 84-88.

的润湿性能,提高粘结性能^[11]。目前汽车行业常用的火焰处理方法^[12]存在效率低、污染环境、安全性差等问题,不符合中国大力发展的绿色、环保的工业理念。

等离子体表面改性技术是一种完全不用水的气固相干法处理工艺,可有效改变被改性材料表面自由能、粘接性能、染色性、吸水性等性能,具有快速、环保、高效、操作简单、节省能源、不改变材料基体性能的优点^[10]。其中,常压低温等离子体设备不需要封闭的真空环境,可在传统的生产线上实现连续加工,应用前景广阔^[13-14]。作为一种清洁、高效的新型处理技术,等离子体在聚合物表面改性方面已有相当多的成果和进展,但目前常压低温等离子体处理工艺对PP材料表面润湿张力、接触角的研究却少有报道。笔者以常压空气为反应气体,将其进行低温等离子体化后作用于PP材料表面,研究了不同等离子体处理工艺对PP材料表面粗糙度、润湿张力以及接触角的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

共聚PP:熔体质量流动速率约30 g/10 min (230℃,2.16 kg),中海壳牌石油化工有限公司。

1.2 仪器及设备

注塑机:EM80-V型,震德注塑机有限公司;

等离子体表面处理机:Plasma clean-PL-5010型,温州科菱环保科技有限公司;

红外成像测温仪:Fluke Ti32型,美国福禄克公司;

徕卡3D光学显微镜:DVM6A型,茂鑫实业(上海)有限公司;

电晕笔:达因值28~60 dynes/cm,美国爱莎公司;

接触角测量仪:OCA25型,德国Dataphysics公司。

1.3 样品制备

将PP加入到注塑机中,在200℃注塑成尺寸100 mm×100 mm×3 mm样板。将注塑后样板在温度23℃、湿度50%条件下放置48 h后置于常压低温等离子体表面处理机(输入电压220 V,输入气流0.05~0.20 MPa)下,调整输入气流(0.05~0.15 MPa,受限于空气压缩泵功率,最高气压为0.15 MPa)、工作距离(5~12 mm)、等离子体火焰扫描速率(20~100 mm/s)以及处理次数(1~

3次)完成PP样板表面处理。等离子体处理工艺条件以气压*工作距离*扫描速率的形式表示,例如0.15*5*20即表示等离子体处理工艺为输入气压0.15 MPa、工作距离5 mm、等离子火焰扫描速率20 mm/s。

1.4 测试与表征

等离子体气流温度测试:在等离子体设备的枪头下部放置一金属圆盘,设定输入等离子体设备的气流气压(0.05~0.15 MPa)以及枪头至金属盘的距离(1~12 mm),采用红外成像测温仪测试金属盘温度,待温度恒定后取最高值作为等离子体气流温度。

PP样板表面形貌表征:将PP样板直接置于徕卡3D光学显微镜样品台上,在自然光源下观察样板的表面形貌。

PP样板表面润湿张力测试:采用电晕笔进行润湿张力测试。

PP样板接触角测试:将PP样板置于自动加液接触角测量仪的样品台上,以水为介质,采用滴液法进行测定,每组样品测试5组有效数据,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 等离子体的热效应

等离子体产生的本质来自电子被电场或磁场激发出原子核外层,并伴随大量的热量产生,在作用于高分子材料表面改性的同时,其热效应同样不可忽视。通过红外测温仪测试了等离子体气流作用至金属盘时的恒定温度,并将此温度作为等离子体气流的温度。等离子体气流温度与工作距离、气压的关系如图1所示。随气流气压升高,等离子体气流温度降低。根据帕邢定律^[15],气压升高后气体的击穿电压增大,而等离子体设备输入电压恒定,故产生的等离子体量减少,等离子体浓度降低,因而温度降低。另外,随工作距离增大,等离子体气流温度降低。等离子体流中的各种成分在向样板传输过程中会不

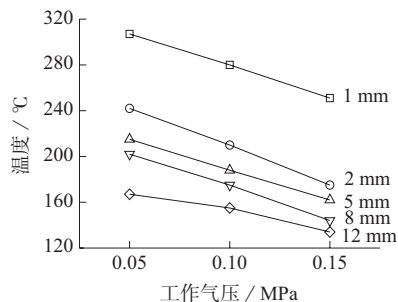
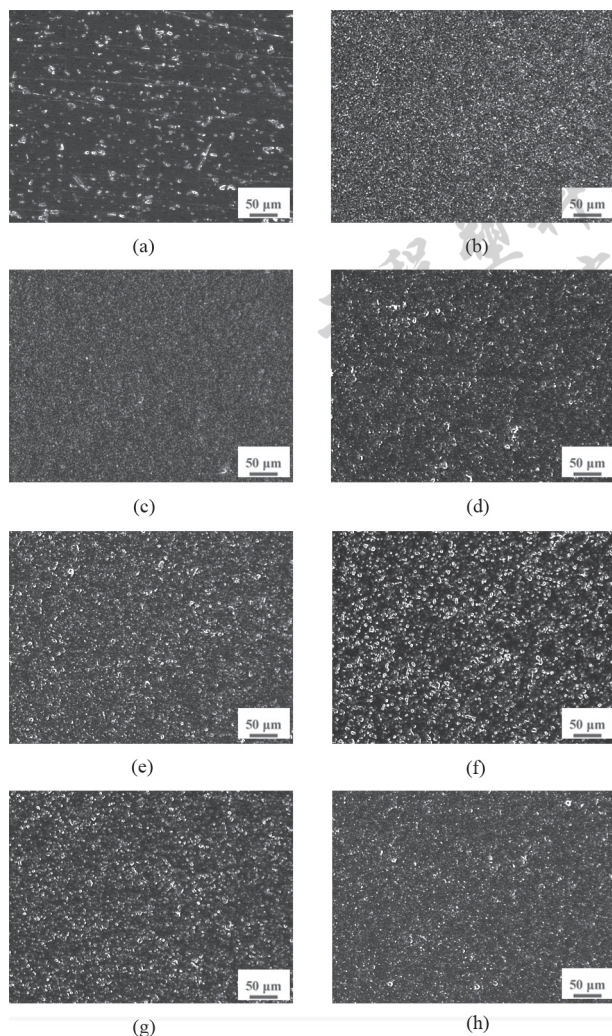


图1 等离子体气流温度与工作距离以及气压的关系

断剧烈运动,彼此碰撞而导致电子与离子重新结合,等离子体浓度降低,进而温度降低。

2.2 等离子体处理工艺对样板表面形貌的影响

以不同的等离子体气流处理工艺作用于 PP 样板表面,各样板表面形貌如图 2 所示。未经处理的 PP 样板表面较为平整,但同时也复制了模具表面自身的缺陷。处理后样板表面颗粒感增强,原模具表面缺陷消失。由图 2a、图 2b、图 2c 可以看出,等离子体气流以低速 (20 mm/s) 和中速 (50 mm/s) 对 PP 样板进行扫描后,样板表面形貌无明显差异;而等离子体气流以高速 (100 mm/s) 扫描 PP 样板后,样板表面颗粒度稍有增加。由图 2d~图 2h 可以看出,随等离子体气流处理距离增加,处理后 PP 样板的表面粗糙度增加,颗粒尺寸增大。由图 2e~图 2g



处理条件: a—未处理; b—0.10*8*20; c—0.10*8*50; d—0.10*8*100; e—0.05*12*100; f—0.10*12*100; g—0.15*12*100; h—0.15*8*100

图2 等离子体处理前后 PP 样板表面形貌光学显微镜照片

可以看出,随输入气体压力的增加,处理后 PP 样板的表面颗粒尺寸呈先增大后减小的趋势。

2.3 等离子体处理对润湿张力的影响

PP 样板经不同工艺的等离子体气流处理后的表面润湿张力见表 1。可以看出,相较于未处理 PP 样板,等离子体处理后 PP 样板润湿张力呈现不同程度的增加。这一现象主要归因于等离子体处理后样板表面含氧和含氮等极性基团的引入。另外,随等离子体气流对 PP 样板扫描速度的增加,样板表面润湿张力逐渐增大 (2[#]~4[#]); 随等离子体气流输入气压的增加,样板表面润湿张力逐渐降低 (5[#]~7[#]); 随等离子体气流处理距离的增大, PP 样板润湿张力降低 (4[#]和 6[#], 7[#]和 8[#])。此外,由图 2 和表 1 可以看出,经等离子体处理后 PP 样板的表面润湿张力与粗糙度之间无明显关系。

表1 等离子体处理前后 PP 样板的表面润湿张力和接触角

样板编号	等离子体处理工艺	润湿张力 / (dynes · cm ⁻¹)	接触角 / (°)
1 [#]	未处理	28	94.3
2 [#]	0.10*8*20	30	98.5
3 [#]	0.10*8*50	48	76.3
4 [#]	0.10*8*100	56	71.0
5 [#]	0.05*12*100	38	71.9
6 [#]	0.10*12*100	36	71.8
7 [#]	0.15*12*100	32	74.5
8 [#]	0.15*8*100	50	71.6

2.4 等离子体处理对接触角的影响

PP 样板经不同工艺的等离子体气流处理后的接触角见表 1。可以看出,大部分样板经等离子体气流处理后接触角降低,表面亲水性增加;而 0.10*8*20 工艺处理后的样板接触角稍有增大,可能归因于其较低的润湿张力以及较为细化的颗粒尺寸,导致对水滴的铺展能力较弱。由表 1 中 2[#]~4[#] 样板可以看出,随等离子体气流对 PP 样板扫描速度的增加,样板接触角逐渐减小,表明样板表面润湿性逐渐增大,这与 2[#]~4[#] 样板润湿张力的变化趋势一致。随等离子体气流输入气压由 0.05 MPa 增加至 0.15 MPa (5[#]~7[#]), 样板接触角增大,表明样板表面润湿性降低,这与样板润湿张力的变化趋势一致。由 4[#], 6[#] 可以看出, 4[#] 样板润湿张力显著大于 6[#] 样板,但两者接触角基本无差异。究其原因,可能归结于 6[#] 样板表面颗粒尺寸更大,粗糙度更高。由上述分析可知,经等离子体处理后 PP 样板的接触角是由样板表面润湿张力和粗糙度决定的。

为更直观地分析 PP 样板润湿张力与接触角的关系,将表 1 中样板的润湿张力和接触角绘于图

3 中。可以明显看出,当样板润湿张力较高时 ($> 48 \text{ dynes/cm}$),样板接触角较低 ($< 76.3^\circ$);而当样板润湿张力较低时 ($32 \sim 38 \text{ dynes/cm}$),样板依然可以具有较低的接触角 ($< 74.5^\circ$),但样板表面颗粒尺寸较大,粗糙度较高。由此可见,PP 样板接触角是样板表面润湿张力和粗糙度的综合体现。

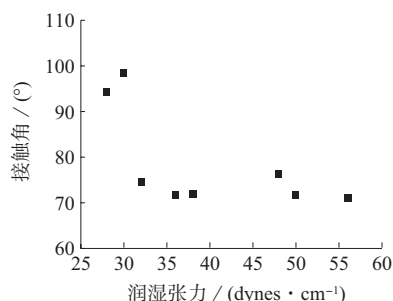


图3 PP 样板表面润湿张力与接触角

2.5 等离子体表面改性原理分析

上述不同等离子体处理工艺对 PP 样板表面粗糙度、润湿张力的影响作用主要取决于等离子体气流对样板的即时表面改性与即时热效应作用的平衡,即取决于等离子体气流中电子的浓度。电子浓度是决定等离子体气流温度的关键因素,电子含量越高,等离子体气流温度越高。实验中所用设备产生等离子体的本质在于输入气体被电压击穿,电子脱离原子核的束缚。气体的击穿电压与气体压力以及极板间距符合气体击穿定律——帕邢定律^[15]。设备极板间距、输入电压恒定,若输入气体压力降低,则击穿电压降低,因此被击穿产生的等离子体量增多,即等离子体浓度增加,同时等离子体气流温度升高。等离子体浓度越高,对样板表面改性作用越强,表面润湿张力越大;但同时较高的热效应温度会导致表面产生的极性基团趋于缩小表面张力而产生快速翻转和表面分子链的动态重组,导致表面粗糙度和润湿张力降低。

3 结论

(1) 等离子体气流温度随输入气压和工作距离的增加而降低;

(2) 等离子体处理扫描速度、工作距离越高,PP 样板表面颗粒度越大;

(3) 随输入气体压力的增加,处理后 PP 样板的表面颗粒尺寸呈先增大后减小的趋势;

(4) 等离子体处理扫描速度越大,PP 样板表面润湿张力越大;

(5) 等离子体工作距离越大、输入气体的气压越

大,PP 样板表面润湿张力越小;

(6) PP 样板接触角是样板表面润湿张力和粗糙度的综合体现,润湿张力越大、粗糙度越高,则接触角越小。

参考文献

- [1] Wang X, Yuan H, Pan Y, et al. Creep behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene composites via twice melt injection molding[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(3):102–109.
- [2] Haque M M, Goda K, Ito H, et al. Melt-viscosity and mechanical behaviour of polypropylene (PP) / wood flour composites: Effect of pulverization of wood flour with and without water[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(1):42–50.
- [3] 吴国峰,雷亮,杨波,等. 车用聚丙烯材料线性膨胀系数的影响因素分析[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(3):134–137.
Wu Guofeng, Lei Liang, Yang Bo, et al. Analysis on influence factors of linear expansion coefficient of automotive polypropylene materials[J]. Engineering Plastics Applications, 2017, 45(3):134–137.
- [4] 陈延安,陈桂吉,孙刚,等. HDPE/POE 协同增韧改性聚丙烯[J]. 上海塑料, 2016(4):35–39.
Chen Yanan, Chen Guiji, Sun Gang, et al. Study on synergistic toughening of PP by HDPE and POE[J]. Shanghai Plastics, 2016(4):35–39.
- [5] 罗忠富,陈锐,李永华,等. 车用聚丙烯复合材料线性膨胀系数的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2013, 25(2):26–28.
Luo Zhongfu, Chen Rui, Li Yonghua, et al. Research on coefficient of linear thermal expansion of polypropylene composites for automobile[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(2):26–28.
- [6] 孙刚,李欣,陈延安,等. 一种低线性膨胀系数聚丙烯复合物及其制备方法 :CN201110351905.X[P]. 2012-06-20.
Sun Gang, Li Xin, Chen Yanan, et al. Polypropylene composite with low linear expansion coefficient and preparation method thereof:CN201110351905.X[P]. 2012-06-20.
- [7] Kwon O J. Surface characteristics of polypropylene film treated by an atmospheric pressure plasma[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192(1):1–10.
- [8] 徐晓秋. 聚合物的粘附:弱边界层的重要性[J]. 化学与粘合, 1995(4):239–241.
Xu Xiaoliu. Adhesion of polymers: the importance of weak boundary layer[J]. Chemistry and Adhesion, 1995(4):239–241.
- [9] 鲍春阳,刘文娟. 难粘塑料的表面处理[J]. 化学与粘合,

- 2002(4):190-191.
- Bao Chunyang, Liu Wenjuan. Surface modification for hard bonding plastics[J]. Chemistry and Adhesion, 2002(4):190-191.
- [10] 蒲锐. 聚脲涂层与聚丙烯基材附着性能改性研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2019.
- Pu Rui. Study on modification of adhesion between polyurea coating and polypropylene substrate[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2019.
- [11] 邸哲. 碳纤维低压等离子体处理及其聚丙烯树脂复合材料界面性能的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2020.
- Di Zhe. Low-pressure plasma treatment on carbon pressure plasma treatment on carbon fiber and its reinforced polypropylene resin composites' interfacial properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2020.
- [12] 胡智清, 周全, 熊建武. 国内车用改性聚丙烯的研究现状及进展 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(6):145-148.
- Hu Zhiqing, Zhou Quan, Xiong Jianwu. Research status and development of modified polypropylene for vehicle at home[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6):145-148.
- [13] 赵馨彤, 闫俊. 大气压低温等离子体技术对纤维表面改性的研究进展 [J]. 纺织导报, 2020(8):53-57.
- Zhao Xintong, Yan Jun. Research progress of fiber surface modification by non-thermal plasma at atmospheric pressure[J]. China Textile Leader, 2020(8):53-57.
- [14] 王成群, 王琛, 贺云云. 低温等离子体技术及其对纤维表面改性的研究进展 [J]. 印染助剂, 2007(9):7-11.
- Wang Chengqun, Wang Chen, He Yunyun. Research developments of the low temperature plasma technology and the fiber surface modification therewith[J]. Textile Auxiliaries, 2007(9):7-11.
- [15] 孟灵非. 低温等离子体灭菌设备的研究 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2015.
- Meng Lingfei. Study on the low temperature plasma sterilization equipment[D]. Xi'an: Xidian University, 2015.
-
- (上接第 83 页)
- [13] Mukras S M S, Omar H M, Al-Mufadi F A. Experimental-based multi-objective optimization of injection molding process parameters[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2019, 44(9):7 653-7 665.
- [14] Davide M, Jitendra R, Marco S, et al. Analysis of the shrinkage of injection-molded fiber-reinforced thin-wall parts[J]. Materials & Design, 2017, 132 :496-504.
- [15] 吴梦陵, 伍太宾. 成形工艺参数对塑件翘曲影响研究 [J]. 精密成形工程, 2010, 2(6):19-23, 50.
- Wu Mengling, Wu Taibin. The research of molding process parameters on the plastic warpage's influence[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2010, 2(6):19-23, 50.
- [16] 谭安平, 向渝, 李才能. 基于 Moldflow 的保险杠不同浇注系统比较分析 [J]. 精密成形工程, 2011, 3(2):68-72.
- Tan Anping, Xiang Yu, Li Caineng. Optimizing analysis of gating system for injecting bumper based on Moldflow[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2011, 3(2):68-72.
- [17] 秦海涛. 薄壁塑件翘曲控制的成型工艺及模具优化研究 [D]. 重庆: 重庆交通大学, 2014:23-38.
- Qin Haitao. Thin-wall plastic parts warp controlling by researching forming process and mold optimization[D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2014:23-38.