

Analysis the Surface Properties of Low Density Polyethylene (LDPE) Film by Low Temperature O₂ Plasma Modification

Lin-kun Xie, Xi-juan Chai, Yan-jun Liang, Qi-ping Deng

Department of Wood Science and Interior Decoration, Southwest Forestry College, Kunming, China, 650224

xielinkun@163.com

Abstract: The surface of low density polyethylene (LDPE) was modified using low temperature O₂ plasma technology under the condition of working pressure of 20Pa and treatment power of 30W. The results have been analyzed with contact angle measurement, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), differential scanning calorimetry (DSC), etc.. The results showed that the contact angle was gradually decreased in the 0~20s treatment time and their values did not cause significant changes during the 40s~300s treatment time; the contact angle was gradually increased with the place time; the surface of LDPE could form some polar species such as carbonyl, hydroxyl and carboxyl groups and the thermal behaviors of the surface (mainly crystallinity) were changed after treatment by low temperature O₂ plasma.

Keywords: low temperature plasma; low density polyethylene; surface properties

氧气低温等离子体改性 LDPE 薄膜的表面性能分析

解林坤, 柴希娟, 梁艳君, 邓启平

西南林业大学木质科学与装饰工程学院, 昆明, 中国, 650224

Email: xielinkun@163.com

摘要: 利用氧气低温等离子体技术, 在工作压力为 20Pa、处理功率为 30W 的条件下对 LDPE 薄膜进行了表面改性。用接触角、FTIR-ATR、AFM、DSC 等现代分析手段对改性结果进行了分析。结果表明: 接触角在 0~20s 内随处理时间的增加逐渐减小, 而在 40s~300s 的处理时间内并没有发生显著变化; 改性后的接触角随着放置时间的推移逐渐增大; LDPE 薄膜经过氧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; 处理后薄膜表面的热性能 (主要是结晶度) 发生了改变。

关键词: 低温等离子体; 低密度聚乙烯; 表面性能

1 引言

合成一个新的高分子材料, 一般周期长, 投资大, 因此对现有高分子材料改性是一条拓展高分子材料应用的有效途径^[1]。

聚乙烯 (PE) 是世界上产量最大的合成树脂, 具有优良的机械性能、化学稳定性和低毒性, 被广泛用于包装食品、药品和电子元器件^[2]。但在应用过程中, 由于其存在着大量的表面和界面问题, 为了获得较好的表面性能 (如粘接性和印刷适性), 需要对其表面进

行改性^[3-5]。等离子体对聚合物材料的表面改性不需要水和化学药剂, 是一种环境友好性的改性方法^[6], 能使改性材料的表面获得均匀一致的改性效果, 因此在工业中被广泛应用^[5,7,8]。

本文以氧气为工作气体, 采用低温等离子体对 LDPE 薄膜表面进行了改性, 并采用接触角、FTIR-ATR、AFM、DSC 等现代分析手段对改性效果进行了分析和表征。

2 实验

2.1 原材料

LDPE 薄膜由河北省雄县新艺塑业有限公司提

基金项目: 云南省应用基础研究项目 (209306); 云南省教育厅项目 (500929)。

供, 厚度 0.06mm, 密度 0.921g/cm³。将待处理样品裁切成 5×5cm 的规格, 放入无水乙醇中浸泡 4h 后再用蒸馏水清洗, 以除去表面的杂质和污染物, 低温干燥后备用。工业氧气由昆明梅塞尔气体产品有限公司提供, O₂≥99.5%。

2.2 等离子体表面处理

将预先准备好的 LDPE 薄膜样品用棉线拴在玻璃棒上并置于等离子体改性设备 (HD-1B 型低温等离子体处理仪, 中科常泰等离子体科技有限公司) 的中央, 关闭反应室及各路针阀, 启动真空泵 1 和真空泵 2, 抽极限真空至 0.1Pa 以下; 关闭真空泵 2 同时打开气体流量计, 通入氧气, 调节气体流量使真空计压力达到 20Pa; 启动射频电源进行辉光放电, 在处理功率为 30W 的条件下, 分别处理 10s、20s、40s、60s、80s、120s、160s、200s 和 300s。

2.3 表面性能分析

2.3.1 亲水性分析

亲水性用静态接触角来表征, 以蒸馏水作为测试液, 采用上海中晨数字设备有限公司 JC2000A 型静滴接触角/界面张力测量仪测定, 每个条件下处理的样品测试 7 个点取其平均值作为测试结果。样品放置 2d、4d、8d、16d 和 24d 后分别进行接触角的跟踪测量, 以研究等离子体处理后样品时效性的变化规律。

2.3.2 FTIR-ATR 表面分析

表面化学结构的变化采用美国瓦里安公司 Varian 1000 型红外光谱仪 (FTIR-ATR) 检测, 分辨率 4cm⁻¹, 进行 64 次扫描, 波数范围 4000~800 cm⁻¹。

2.3.3 表面热性能分析

采用德国耐驰仪器制造有限公司 DSC 204 F1 型差示扫描量热仪测量, 准确称取 5-6mg 样品放在铝坩埚中, 从 -10℃ 以 10℃/min 的速率升温到 170℃, 然后以 10℃/min 的速率降温至 20℃ 结束。

2.3.4 表面形貌分析

采用日本精工 SPA-400 SPM 型扫描探针显微镜 (AFM) 测量表面形貌的变化。

3 结果与讨论

3.1 表面的亲水性

等离子体处理能活化聚合物的表面, 使聚合物表

面的亲水性能和粘接性能得以提高^[9,10]。接触角与处理时间的关系见 (图 1), 由图 1 可知, 0s 即未处理时的接触角为 97.6°, 在短时间内接触角随着处理时间的增加急剧降低, 20s 时得最小值 28.4°; 而在 40s~300s 的处理时间内接触角并没有发生显著的改变, 其值在 34.8°~36.8° 之间, 这可能是由于处理时间大于 40s 后在聚合物表面所产生的自由基与所消耗的自由基达到了一个相对平衡状态^[11]。但是, 随着处理时间的增加, 聚合物表面的分子链会继续降解或消融^[3]。

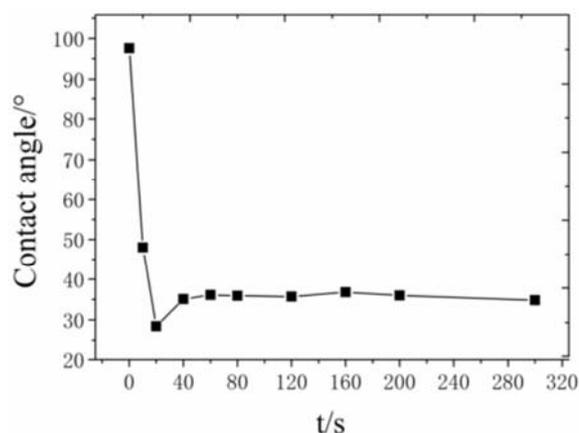


Figure 1. The plot of contact angle versus plasma discharge time

图 1. 接触角与处理时间的关系

3.2 时效性

在实际应用中, 等离子体处理聚合物表面的稳定性是一个重要问题, 也就是等离子体处理所赋予的聚合物表面新的性能的耐久性问题。其亲水性和粘接性随时间的推移会出现回复。处理 20s 和 300s 的样品在放置 24 天后接触角的变化情况见 (图 2), 从图 2 可以看出, 二个样品的接触角均呈现出随着放置时间的推移接触角逐渐增大的现象, 处理 20s 样品的接触角刚处理时为 28.4°, 24 天后为 65.1°; 处理 300s 的样品刚处理时为 34.8°, 24 天后变为 51.8°。可见, 长时间处理样品的失效性比短时间处理的要好, 这是因为长时间处理后样品表面的粗糙度变化比短时间处理要大, 粗糙度的变化对样品表面的亲水性有直接的影响^[3,12]。样品处理后产生时效性的原因主要是^[3,13,14]: (1) 处理后的材料表面因电子相互碰撞, 能量积累, 还处于高能亚稳态, 这种不稳定的高能状态必然引起能量的释放, 导致性质出现回复; (2) 等离子体活化处理后的材料表面暴露在空气中, 由于吸附空气中的小分子导致表面能下降; (3) 引入大分子链上的极性基团随大分子

链的自由旋转从表面潜入本体，即改性表面被埋覆。

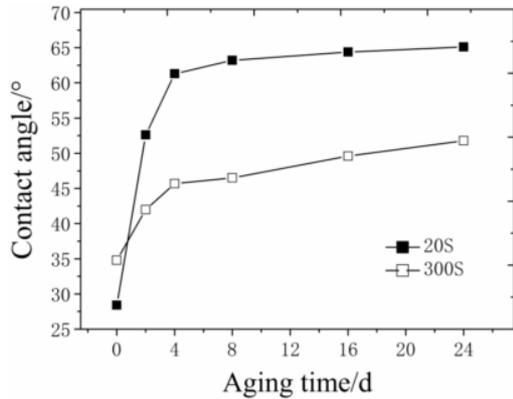


Figure 2. Aging evolution of the contact angle of treatment 20s and 300s

图 2. 处理 20s 和 300s 接触角的时效性

3.3 表面化学结构 (FTIR-ATR) 分析

在分辨率为 4cm^{-1} ，进行64次扫描，未处理和处理60s的样品在 $800\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 的ATR谱图见（图3）。从图3可以看出，处理60s与未处理的谱图相比，出现了羰基（ $\text{C}=\text{O}$ ）、羟基（ OH ）和 COO^- 等新的吸收峰。羰基吸收峰在 $1750\sim 1600\text{cm}^{-1}$ ，图3中60s处理在 1734cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ ， 1653cm^{-1} 为 COO^- 的非对称伸缩振动， 1369cm^{-1} 为 COO^- 的对称伸缩振动， $3600\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 为羟基的特征吸收峰^[3]。这是因为等离子体处理能向聚合物的表面引入各种极性基团，主要是羧基、羰基和羟基等^[15,16]。

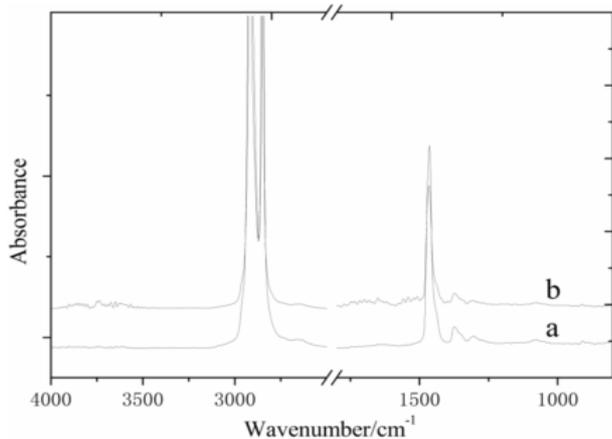


Figure 3. The FTIR-ATR enlarged spectra $800\sim 4000\text{cm}^{-1}$:(a) untreated; (b) 60s

图3. FTIR-ATR在 $800\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 的谱图: a 未处理; b 处理60s

3.4 表面形貌分析

原子力显微镜技术能获得样品三维的表面形貌，

氧气低温等离子体处理LDPE的AFM二维粗糙度剖面图见（图4），三维立体图见（图5），三维立体图的形貌参数见（表1）。从图4、图5和表1可以看出，经过氧气低温等离子体处理样品的表面平均粗糙度（ R_a ）和最大高低差（ $P-V$ ）均是随着处理时间增加逐渐增大。当处理时间较短时（图b），等离子体刻蚀和剥离主要导致样品表面出现较大的山峰和沟壑形貌；当处理时间进一步延长（图c和d），刻蚀和剥离主要发生在局部的山峰，导致产生很多小的山峰，使得表面粗糙度逐渐增大。从图b至图d，LDPE表面的刻蚀逐渐明显，粗糙度逐渐增大。粗糙度的增加，有利于亲水性和粘接性能的提高^[17]。

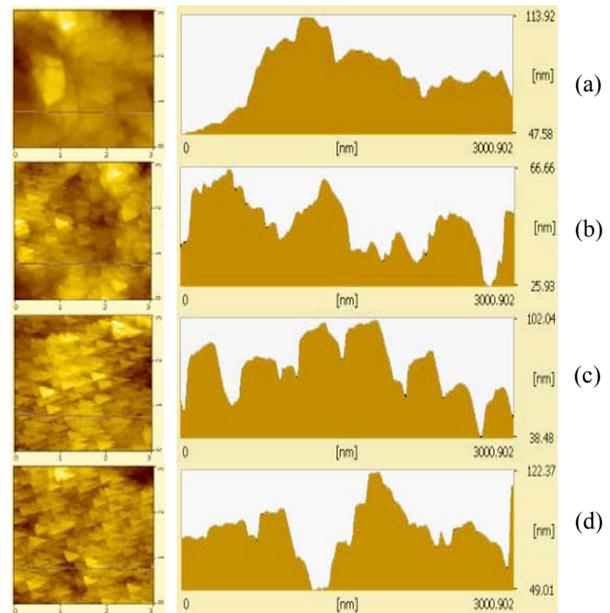


Figure 4. The AFM 2D roughness profiles of LDPE:(a) untreated, (b) 60s, (c) 160s, (d) 300s

图4. LDPE的AFM二维粗糙度剖面图: (a) 未处理; (b) 处理60s; (c) 处理160s; (d) 处理300s

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

表1. 三维立体图形貌参数

处理时间 (s)	平均粗糙度($3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$) (nm)	最大高低差 (nm)
0	19.84	165.30
60	11.68	88.65
160	12.75	133.00
300	13.21	139.20

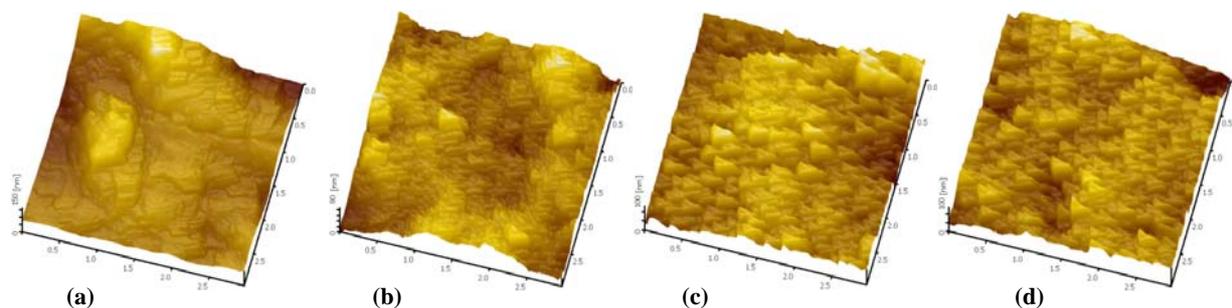


Figure 5. The AFM 3D topographic representations of LDPE:(a) untreated, (b) 60s, (c) 160s, (d) 300s
图5. LDPE的AFM三维立体图: (a) 未处理; (b) 处理60s; (c) 处理160s; (d) 处理300s

3.5 表面热性能 (DSC) 分析

处理 0s、20s、60s 和 300s 的 DSC 曲线如 (图 6) 所示。从图 6 可以看出, 经过氧气低温等离子体处理后的 DSC 曲线与未处理 DSC 曲线相比发生了明显的变化。具体变化见 (表 2) 中的熔融峰参数, 从表 2 可以看出, 经过处理样品的熔融峰值与未处理的相比并没有发生明显的变化; 但是结晶度却发生了明显的改变, 经过处理样品的结晶度与未处理的相比均有所降低。这是因为 LDPE 本身的结晶度就比较低, 而处理过程中等离子体虽然对非结晶区的刻蚀要比结晶区的刻蚀快好多倍, 在非结晶区形成许多小坑, 但是对结晶区同样有刻蚀破坏作用, 导致表面形貌和结晶度发生了改变。

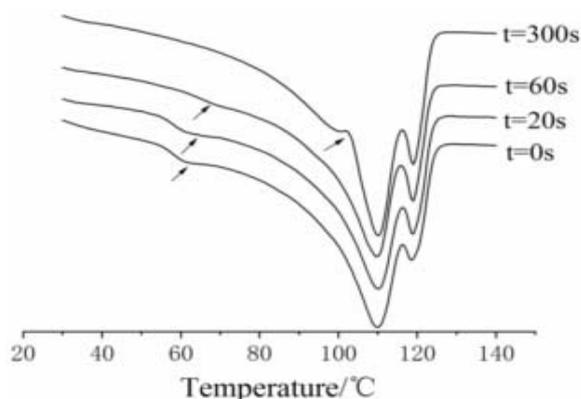


Figure 6. DSC curves for different discharge times
图6. 处理不同时间的DSC曲线

4 结论

(1) LDPE薄膜经过氧气低温等离子体处理后能提高其表面的亲水性, 短时间(0~20s)处理, 接触角随

Table 2. Calorimetric parameters of the melting peak

表2. DSC的熔融峰参数

处理时间(s)	熔融峰温度(°C)	熔融焓(J g ⁻¹)	结晶度(%)
0	110.0	-141.0	48.6
20	110.2	-125.2	43.2
60	109.9	-120.4	41.5
300	110.0	-134.5	46.4

处理时间的增加逐渐减小, 而在40s~300s的处理时间内接触角并没有发生显著的变化。(2) 处理后的薄膜能在其表面形成各种极性基团, 主要是羰基、羟基和羧基等。(3) 薄膜表面经等离子体处理所形成的极性基团会随着大分子链的自由旋转从表面潜入本体, 材料表面基团发生重组, 因此等离子体处理赋予材料表面的新的性能具有时效性。(4) 氧气低温等离子体能使 LDPE薄膜表面发生刻蚀或表面分子链的降解, 导致处理后样品表面的热性能(主要是结晶度)发生改变。

(5) AFM进一步分析表明, 随着处理时间的增加, 表面粗糙度也逐渐增大。

References (参考文献)

- [1] Wenxu Wang, Jin Cai, Peilin Cen. XPS Investigation of Ammonia Plasma Modified Polypropylene Membrane Surface [J]. Materials Science and Engineering, 1997, 15(2):49-51(Ch). 王文序, 蔡 谨, 岑沛霖. XPS 研究氨等离子体处理的聚丙烯膜表面结构 [J]. 材料科学与工程, 1997, 15(2): 49-51.
- [2] R. Bongiovanni, B. Gagnor, G. Malucelli, A. Priola, A. Pollicino. Surface properties and adhesion of maleinized polyethylene films[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(6): 1461-1464.
- [3] M.R. Sanchis, V. Blanes, M. Blanes, D. Garcia, R. Balart. Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment [J]. European Polymer Journal, 2006, 42(7): 1558-1568.
- [4] S. Debnath, R. Ranade, S.L. Wunder, G.R. Baran, J.M. Zhang, E.R. Fisher. Chemical surface treatment of ultrahigh molecular weight polyethylene for improved adhesion to methacrylate resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(5): 1564-1572.
- [5] A.R. Martin, F.S. Denes, R.M. Rowell, L.H.C. Mattoso. Mechanical

- behavior of cold plasma-treated sisal and high-density polyethylene composites[J].*Polymer Composites*, 2003,24(3):464-474.
- [6] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys. Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy [J].*Surface and Interface Analysis*, 2008, 40(3-4), 608-611.
- [7] A. N. Bhoj, M. J. Kushner. Plasma-polymer interactions in a dielectric barrier discharge [J]. *IEEE Transactions Plasma Science*, 2005, 33(2): 250-251.
- [8] J. C. Caro, U. Lappan, F. Simon, D. Pleul, K. Lunkwitz. On the low-pressure plasma treatment of PTFE (polytetrafluoroethylene) with SO₂ as process gas [J].*European Polymer Journal*, 1999, 35(6): 1149-1152.
- [9] S. Gurusankar, G. M. Rao, M. Komath, A. M. Raichur. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene [J]. *Applied Surface Science*, 2004, 236(1-4), 278-284.
- [10] N. Inagaki. Surface modification of polymeric materials by remote plasma [J].*Macromolecular symposia*, 2000, 159(1), 151-161.
- [11] G. W. Zhao, Y. S. Chen, X. L. Wang. Surface modification of polyethylene film by acrylamide graft and alcoholysis for improvement of antithrombogenicity [J].*Applied Surface Science*, 2007, 253(10), 4709-4714.
- [12] Jiarong Niu, Zhenya Gu. Research on surface hydrophilic modification of PET and PE films by low temperature air plasma [J].*Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology*, 2004, 23(4): 40-47(Ch).
牛家嵘, 顾振亚. 利用低温空气等离子体改善聚酯和聚乙烯薄膜表面亲水性的研究[J].*天津工业大学学报*, 2004, 23 (4): 40-47.
- [13] Yuming Liu, Ling Ao, Wanzheng Yang. Surface modification of polyester fabrics and its aging with cold plasma [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Neimongol*, 2004, 35(5): 593-595(Ch).
刘裕明, 敖玲, 杨万政. 冷等离子体对涤纶表面改性及其时效性研究[J].*内蒙古大学学报: 自然科学版*, 2004, 35(5): 593-595.
- [14] Ying Li, Sufen Mao. Study on the surface modification of polymer films by plasma [J]. *Journal of Functional Materials*, 1995, 26(5): 468-471(Ch).
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.
- [15] H. Drnovska, L. Lapcik, V. Bursikova, J. Zemek, Ana M. Barros-timmons. Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2003, 281(11), 1025-1033.
- [16] M. Lehocný, H. Drnovská, B. Lapčíková, A. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, L. Lapčík. Plasma surface modification of polyethylene[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 222(1):125-131.
- [17] Jin Ma, Chenguo Wu, Peixuan Wu, Sanpo Wang, Jie Shen. Hydrophilicity of Polyimide Surface-Modified by Plasma Bombardment [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, 29(6): 664-668(Ch).
马进, 吴臣国, 吴佩璇, 王三坡, 沈杰. 等离子体轰击致聚酰亚胺表面亲水性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2009, 29(6): 664-668.