

# 低温等离子体处理条件对低密度聚乙烯薄膜表面性能的影响

王云英, 陈玉如, 孟江燕, 孙旭

(无损检测技术教育部重点实验室(南昌航空大学), 南昌 330063)

**摘要:** **目的** 研究低密度聚乙烯(LDPE)薄膜经低温等离子体处理前后,表面性能的变化情况。**方法** 采用不同的处理条件,对 LDPE 进行低温等离子体处理,并对比 LDPE 薄膜处理前后的表面形貌、表面接触角及剥离强度。**结果** 采用空气为处理气氛时,在功率 44 W、真空度 60 Pa 的条件下处理 30 s, LDPE 薄膜的静态接触角从处理前的  $101^\circ$  降到  $13.5^\circ$ ;等离子体处理后的 LDPE 薄膜在 1 h 内,接触角会迅速上升到  $74^\circ$ ,失去等离子体处理的效果。**结论** 对于处理气氛,空气比  $N_2$  和  $CO_2$  的处理效果更好;等离子体处理后的 LDPE 薄膜具有明显的时效性,应立即进入下道工序。

**关键词:** 低密度聚乙烯;低温等离子体处理;改性;剥离强度

**中图分类号:** TG174.444; O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2013)06-0055-04

## Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Surface Properties of LDPE Film

WANG Yun-ying, CHEN Yu-ru, MENG Jiang-yan, SUN Xu

(Key laboratory of NDT (Nanchang Hangkong University), the Ministry of Education, Nanchang 330063, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To study the change of the surface properties of low-density polyethylene (LDPE) film treated by low-temperature plasma. **Methods** The LDPE film was treated by low-temperature plasma under different treating conditions to compare the surface morphology, surface contact angle and peel strength of the LDPE film before and after treatment. **Results** Treating LDPE film using air as treatment atmosphere with 44 W, 30 s, 60 Pa parameters decreased its static contact angle from  $101^\circ$  to  $13.5^\circ$ . The contact angle of LDPE film quickly rose to  $74^\circ$  within one hour after low-temperature plasma treatment and lost the plasma treatment effect. **Conclusion** The air was a better treatment atmosphere than  $N_2$  and  $CO_2$ . The timeliness of plasma treated LDPE film was obvious and should enter the next process immediately after low-temperature plasma treatment.

**KEY WORDS:** low density polyethylene; low-temperature plasma treatment; modification; peel strength

低密度聚乙烯(LDPE)薄膜具有表面亲水性差的缺点,使得其在表面粘附、印刷、染色、润滑方面的应用受到限制<sup>[1]</sup>。针对此问题,人们提出了 LDPE 表面改性处理方法,主要有共混改性<sup>[2]</sup>、填充改性<sup>[3]</sup>、接枝改

性<sup>[4]</sup>、低温等离子体改性<sup>[5]</sup>等,其中低温等离子体改性的方法受到关注。低温等离子体也叫冷等离子体,虽然内部的电子、离子温度很高,可达上万摄氏度,但是整体上宏观温度接近常温,处于热力学非平衡态。

收稿日期: 2013-07-12; 修订日期: 2013-08-20

Received: 2013-07-12; Revised: 2013-08-20

基金项目: 航空科学基金(20120956005)

Fund: Aviation Science Foundation(20120956005)

作者简介: 王云英(1963—),女,山西人,博士,教授,主要从事胶黏剂、涂料及高分子材料的老化与防老化等方面的研究。

**Biography:** WANG Yun-ying (1963—), Female, from Shanxi, Professor, Research focuses: adhesives, coatings & aging and anti-aging polymer materials.

产生低温等离子体的方法有电晕放电、辉光放电、火花放电、介质阻挡放电、微波和射频等<sup>[6]</sup>。低温等离子体处理只改变材料表面性能,基体性能不受影响,并且处理后的材料表面均匀性好,处理时间短,效率高<sup>[7]</sup>。文中改变工艺条件对 LDPE 薄膜进行低温等离子体处理,通过静态接触角、表面形貌、剥离强度的变化,研究低温等离子体处理对其表面性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 低温等离子体处理

采用 HD-1A 型低温等离子体处理仪(常州中科常态等离子科技有限公司生产),在不同条件(时间、功率、真空度、气氛)下对尺寸为 20 mm×20 mm×0.10 mm 的 LDPE 薄膜进行处理。

### 1.2 分析测试

1) 接触角。低温等离子体处理后的 5 min 内,用 JC20001C 型接触角/界面张力测量仪测量 5  $\mu$ L 蒸馏水滴在 LDPE 薄膜上的静态接触角。

2) 表面形貌。用 SU1510 型环境扫描电子显微镜观察 LDPE 薄膜的表面形貌。

3) 剥离强度测试。采用 UTM4203 型电子万能试验机,依据 GB/T 2791—1995 测试 LDPE 薄膜的剥离强度。低温等离子体处理后 2 min 内完成粘接,试样宽度为 25 mm,加载速度为 100 mm/min。

4) 时效性。将经空气等离子体处理 25 s 和 100 s 的 LDPE 薄膜分别放置 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 150, 210, 270 min,测试静态接触角。

## 2 结果与分析讨论

### 2.1 处理前后的表面形貌变化

在不同条件下对 LDPE 薄膜进行低温等离子体处理,接触角和表面形貌均不同。采用三种气氛,在功率 44 W、真空度 60 Pa 条件下处理 30 s 后,LDPE 薄膜的表面形貌如图 1 所示。从图 1a 可以看出,未处理的 LDPE 薄膜表面比较光滑平整;而从图 1b, c, d 可以看出,经不同气氛等离子体处理后,LDPE 薄膜表面有明显的突起或凹槽,表面形貌发生了明显变化,特别是空气气氛等离子处理后的 LDPE 薄膜表面变化最为明显。空气中的  $O_2$  对 LDPE 薄膜主要起到刻蚀作用<sup>[5]</sup>,所以空气气氛等离子体处理后,表面形貌变化最为明显。

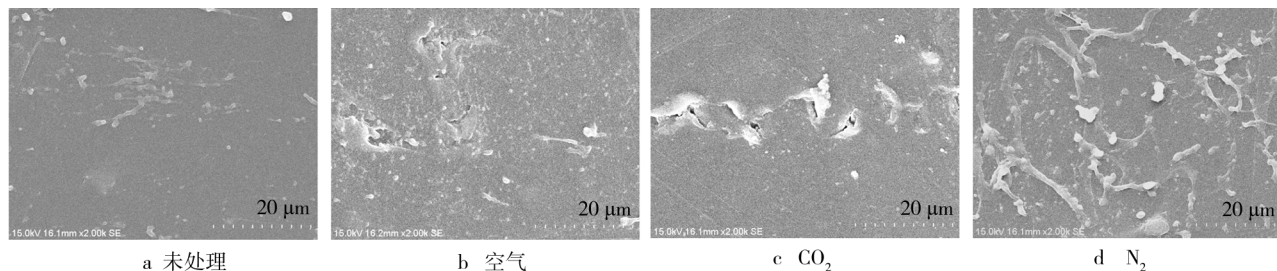


图1 不同气氛下处理的 LDPE 薄膜 SEM 形貌

Fig. 1 SEM images of LDPE film treated under different atmospheres

### 2.2 处理前后的表面接触角变化

#### 2.2.1 处理气氛改变

分别采用空气、 $N_2$  和  $CO_2$  为处理气氛,在功率 44 W、真空度 60 Pa 条件下等离子体处理 30 s, LDPE 的接触角测定结果见表 1。

表 1 不同气氛等离子体处理前后的接触角

Tab. 1 Contact angle before and after treatment under different atmospheres

气氛	未处理	空气	$N_2$	$CO_2$
接触角/(°)	101	13.5	36	43

从表 1 数据可以看出,在三种气氛下进行等离子体处理,均能明显降低 LDPE 薄膜的表面接触角,降低幅度从大到小依次为空气、 $N_2$ 、 $CO_2$ 。空气处理的效果最好是因为,空气等离子体处理时,产生的活性粒子与 LDPE 表面相互作用,从而增加了和 LDPE 表面相互作用

用的活性粒子,提高了处理的效果<sup>[8]</sup>;此外,空气中的氧可以在 LDPE 表面引入含氧基团,主要是  $C=O$ 、 $-COOH$  和  $-OH$ ,也提高了处理效果。

#### 2.2.2 处理时间不同

分别采用空气、 $N_2$  和  $CO_2$ ,在功率 44 W、真空度 60 Pa 的条件下等离子体处理 LDPE 薄膜,接触角与处理时间的关系如图 2 所示。从图 2 可见,当处理时间长于 30 s 时,LDPE 的表面接触角大幅度降低,随着处理时间的延长,接触角基本不发生变化。这说明当等离子体处理达到一定时间时,等离子体在 LDPE 表面引起的物理和化学反应接近饱和,因而接触角不再发生变化<sup>[8]</sup>。但是长时间等离子体处理会对高分子材料表面产生刻蚀作用,使得表面分子和表面自由基受到破坏<sup>[9]</sup>。因此,在达到处理效果的前提下,等离子体处理的时间要尽量短。

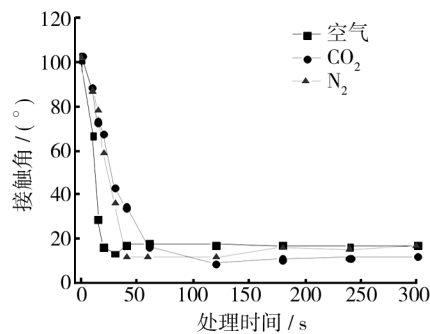


图 2 接触角与处理时间的关系  
Fig. 2 Relationship between contact angle and treating time

2.2.3 处理气氛真空度不同

从 2.2.1 小节分析知空气等离子体处理的效果最好,因此本研究以空气为处理气氛,研究处理气氛真空度对 LDPE 薄膜接触角的影响,结果如图 3 所示。

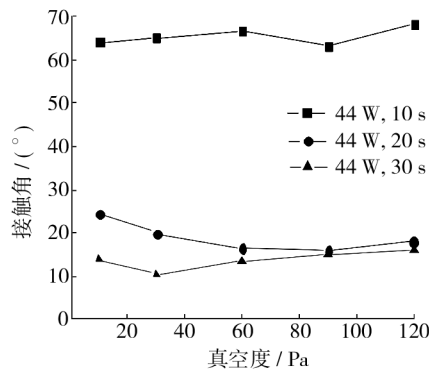


图 3 处理气氛真空度与接触角的关系  
Fig. 3 Relationship between contact angle and treatment atmosphere vacuum

由图 3 可见,对 LDPE 薄膜处理 10,20,30 s,随处理气氛真空度值的增加,接触角均变化不大。当处理时间为 20 s,处理气氛真空度值在 10~60 Pa 时,LDPE 的接触角较低。当处理气氛真空度值低于 60 Pa 后,接触角有所增加。这是因为真空度值较低会导致空气电离困难,进而影响对高分子材料表面的改性作用<sup>[10]</sup>。

2.2.4 功率不同

采用不同气氛,在相同的真空度(60 Pa)下,采用不同功率对 LDPE 薄膜等离子体处理 30 s,接触角的变化如图 4 所示。

由图 4 可见,三种气氛下,功率对接触角的影响基本一致,即当功率达到 44 W 时,接触角大幅度下降,再增大功率,接触角基本不发生变化。这说明处理气氛进行电离需要一定的功率,也就是说功率必须达到一定值才能使处理气氛电离而产生等离子体。功率达一定值后,等离子体在 LDPE 表面引起的物理和化学反应接近饱和,因此再增大功率,接触角不会发生变

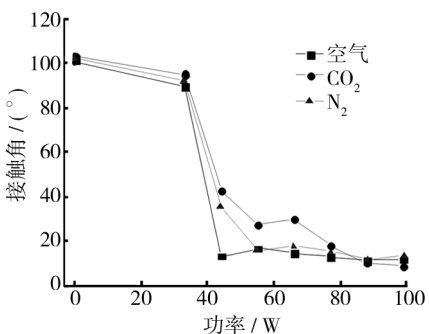


图 4 功率对 LDPE 接触角的影响  
Fig. 4 Effect of power on contact angle of LDPE

化<sup>[8,11]</sup>。此外,功率越大,等离子体能量越高,当功率增加到一定程度时,撞击表面的自由基增加,会使表面的一些活性基团失去活性,进而影响薄膜表面自由基的生成浓度,这也导致接触角变化不明显<sup>[11]</sup>。

对比图 2、图 3 和图 4 可见,在条件参数中,与气氛的真空度相比,处理时间和功率对处理后接触角的影响更为明显。

2.3 处理气氛对剥离强度的影响

采用空气、CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 等离子体气氛,在功率 44 W、真空度 60 Pa 的条件下处理 LDPE 薄膜 30 s,处理前后的平均剥离力和剥离强度见表 2。

表 2 不同气氛处理前后的剥离强度

Tab. 2 Peeling strength before and after treatment under different atmospheres

气氛	剥离力/N		剥离强度/(N·m <sup>-1</sup> )	
	处理前	处理后	处理前	处理后
空气	0.321	0.918	12.81	36.72
CO <sub>2</sub>	0.321	0.743	12.81	29.72
N <sub>2</sub>	0.321	0.439	12.81	17.56

从表 2 可见,三种气氛低温等离子体处理 LDPE 均能明显提高其粘接性。空气气氛处理后的剥离强度比处理前提高最为明显,提高了近 2 倍(由 12.81 N/m 提高到 36.72 N/m),CO<sub>2</sub> 处理的效果次之,N<sub>2</sub> 处理的提高幅度最小。这是因为低温等离子体处理,能使 LDPE 表面引入更多的活性基团,而且表面的粗糙度增大,特别是与氧气的作用,会使薄膜表面形成极性较强的过氧基团<sup>[5]</sup>,从而提高了粘接性。本研究的接触角、表面形貌的检测结果也证实了低温等离子体处理能改变 LDPE 薄膜的表面性能。

2.4 时效性分析

将空气等离子体处理 25 s 和 100 s(功率 44 W、真空度 60 Pa)的 LDPE 放置不同时间,测试接触角,结果如图 5 所示。由图 5 可见,低温等离子体处理 LDPE 的时效性非常明显。随放置时间的延长,处理后的 LDPE 薄膜接触角每 10 min 的增加幅度都较大;当放

置了 1 h 后,接触角基本上回复到未处理时的值。等离子体处理后产生时效性的主要原因如下<sup>[12-14]</sup>:1)处理后的材料表面能量是高能亚稳态,会引起能量的释放,使得表面接触角回升;2)处理后的材料表面暴露在空气中,容易吸附空气中的小分子,导致接触角增大;3)随着大分子链的自由旋转,处理后引入薄膜表面的极性基团逐渐消失,或与邻近的碳链发生交联反应,使得薄膜表面能降低,接触角逐渐升高并慢慢趋于稳定。

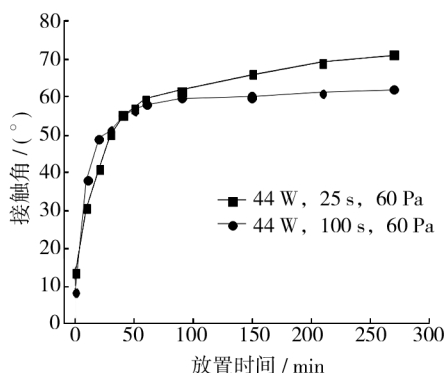


图5 空气等离子体处理 LDPE 后的时效性

Fig. 5 Timeliness of LDPE treated by air plasma

### 3 结论

1) 采用空气、 $N_2$ 、 $CO_2$  等离子体处理均能大幅度降低 LDPE 薄膜的表面接触角,在相同的处理参数下,空气气氛更为有效。

2) 等离子体处理的气氛、功率、时间和真空度等工艺参数,对处理效果的影响很大。采用空气作为处理气氛时,等离子体处理 LDPE 薄膜的工艺参数以功率 44 W、时间 30 s、真空度 60 Pa 为佳。

3) 采用空气气氛低温等离子体处理 LDPE 薄膜,粘接后的剥离强度明显增大,比处理前提高近 2 倍。

4) LDPE 薄膜经等离子体处理后,接触角的时效性非常明显,放置 1 h 后就基本上失去处理效果。因此,等离子体处理后的 LDPE 薄膜应立即进入下道工序。

### 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]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2001, 12 (15): 653—664.
- [2] 王强, 梁宏斌, 张玉宝, 等. 热塑性聚酯弹性体共混改性线性低密度聚乙烯[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012 (1): 39—40.

WANG Qiang, LIANG Hong-bin, ZHANG Yu-bao, et al.

Thermoplastic Polyester Elastomer Blends Modified Linear Low Density Polyethylene[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2012 (1): 39—40.

- [3] 姚姗姗, 郑翔, 杨田波. 废旧聚乙烯填充改性研究进展[J]. 吉林化工学院学报, 2012, 29 (11): 33—35.
- YAO Shan-shan, ZHENG Xiang, YANG Tian-bo. Development in Filling Modification of Waste Polyethylene[J]. Jilin Institute of Chemical Technology, 2012, 29 (11): 33—35.
- [4] 郑世容. 低密度聚乙烯的接枝改性及性能研究[D]. 四川: 西南石油大学, 2012: 2—11.
- ZHENG Shi-rong. Research Graft Modification and Performance of LDPE [D]. Sichuan: Southwest Petroleum University, 2012: 2—11.
- [5] 解林坤, 叶喜, 吴章康, 等. 低温等离子体对低密度聚乙烯 (LDPE) 薄膜表面改性的研究[J]. 材料研究学报, 2010, 24 (6): 662—666.
- XIE Lin-kun, YE Xi, WU Zhang-kang, et al. Study on Surface Modification of Low Density Polyethylene (LDPE) Film by Low Temperature Plasma Treatment[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2010, 24 (6): 662—666.
- [6] 罗思 J R. 工业等离子体工程 (第一卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- Roth J R. Industrial Plasma Engineering (Volume I) [M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [7] 王云英, 孟江燕, 王运平, 等. 低温等离子处理对 PTFE 表面性能的影响[J]. 航空材料学报, 2009, 29 (5): 77—82.
- WANG Yun-ying, MENG Jiang-yan, WANG Yun-ping, et al. Effect on PTFE Surface Property Treated by Low Temperature Plasma[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2009, 29 (5): 77—82.
- [8] 方志, 邱毓昌, 罗毅. 用大气压下空气辉光放电对聚四氟乙烯进行表面改性[J]. 西安交通大学学报, 2004, 38 (2): 191—194.
- FANG Zhi, QIU Yu-chang, LUO Yi. Study on Surface Modification of Polytetrafluoroethylene Using Atmospheric Pressure Glow Discharge in Air[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004, 38 (2): 191—194.
- [9] 梁红静, 邓新华, 孙元. 低温等离子体辐射聚氨酯表面自由基浓度的研究[J]. 天津工业大学学报, 2007, 26 (3): 1—3.
- LIANG Hong-jing, DENG Xin-hua, SUN Yuan. Effect of Plasma Radiation on Concentration of Radicals on Polyurethane Surface[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2007, 26 (3): 1—3.
- [10] 张波, 邵汉良. 射频等离子体对 PTFE 的表面改性[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17 (4): 31—34.
- ZHANG Bo, SHAO Han-liang. Surface Modification of PTFE Films by RF Plasma[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2005, 17 (4): 31—34.

(下转第 82 页)

- ics Letters, 2006, 88(24): 76—82.
- [18] WANG S R, LIANG Z Y, LIU T, et al. Effective Aminofunctionalization of Carbon Nanotubes for Reinforcing Epoxy Polymer Composites[J]. Nanotechnology, 2006, 17(6): 1551—1557.
- [19] FELTEN A, BITTENCOURT C, PIREAUX J J. Radio-frequency Plasma Functionalization of Carbon Nanotubes Surface  $O_2$ ,  $NH_3$ , and  $CF_4$  Treatments[J]. Applied Physics, 2005, 98(3): 74308—74312.
- [20] XU Tao, YANG Jing-hui, LIU Ji-wei, et al.  $CF_4$  Plasma-induced Grafting of Fluoropolymer onto Multi-walled Carbon Nanotube Powder[J]. Appl Phys A, 2008(90): 431—435.
- [21] JUNHE Y, XIA W, WANG X Y, et al. Preparation of Highly Conductive CNTs/Polyaniline Composites Through Plasma Pretreating and in Situ Polymerization[J]. Journal of Physics and Chemical of Solids, 2010, 71: 448—452.
- [22] CHO H S, SHI D L, GUO Y. Enhanced Thermal Stability of Carbon Nanotubes by Plasma Surface Modification in  $Al_2O_3$  Composites[J]. Applied Physics Letters, 2008, 10(4): 1—6.
- [23] GUO Y, CHO H S, SHI D L. Effects of Plasma Surface Modification on Interfacial Behaviors and Mechanical Properties of Carbon Nanotube- $Al_2O_3$  Nanocomposites[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(26): 1—3.
- [24] LI C Y, CHOU T W. Elastic Moduli of Multi-walled Carbon Nanotubes and the Effect of Vander Waals Forces[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(11): 1517—1524.
- [25] 张福华, 王国荣, 郝晓东, 等. 碳纳米管/聚合物复合材料以及应用[J]. 玻璃钢复合材料, 2007, 3(2): 52—55.  
ZHANG Fu-hua, WANG Guo-rong, HAO Xiao-dong, et al. Carbon Nanotube/Polymer Composites and Applications[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2007, 3(2): 52—55.
- [26] SHI D L, HE P. Surface Modification of Nanoparticles and Nanotubes by Plasma Polymerization[J]. Advanced Material Science, 2004(7): 97—107.
- [27] 任雪梅, 杨鑫, 赵桂霞, 等. 等离子体诱导乙炔吡啶修饰多壁碳纳米管富集放射性核素  $^{60}Co$  [J]. 核化学与放射性化学, 2012, 34(6): 331—336.
- REN Xue-mei, YANG Xin, ZHAO Gui-xia, et al. Plasma Induced Multiwalled Carbon Nanotube Grafted With 2-Vinylpyridine for Preconcentration of  $^{60}Co$  from Aqueous Solutions[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2012, 34(6): 331—336.
- [28] ZHANG A B, LIU W, LI M, et al. Wear Performance of Tetrazine Modified Multiwalled Carbon Nanotube Composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2009, 28(19): 2405—2412.
- [29] JIN H J, CHOI H J, YOON S H, et al. Carbon Nanorube Adsorbed Polystyrene and Poly(Methylmethacrylate) Microspheres[J]. Chemical of Material, 2005, 17(16): 4034—4039.
- [30] 王宏, 李来凤, 张浩, 等. 多壁碳纳米管表面等离子体有机聚合改性[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 121—125.  
WANG Hong, LI Lai-feng, ZHANG Hao, et al. Surface Modification of Carbon Nanotubes by Plasma Polymerization[J]. Acta Materiate Compositae Sinica, 2007, 24(3): 121—125.
- [31] LUO Ping, JIANG Kun, WANG Ke, et al. Plasma Treatment Induced Fluorine Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Tomodify Poly Obtained via in Polymerization[J]. Polym Int, 2010, 59: 198—203.
- [32] 贾润萍, 陶丽, 滕娜. 等离子体诱导接枝聚合修饰碳纳米管及其环氧树脂复合材料[J]. 新型炭材料, 2010, 25(6): 470—474.  
JIA Run-ping, TAO Li, TENG Na. Functionalization of CNTs Using Plasma-induced Graft Polymerization and the Properties of Their Composites with Epoxy Resin[J]. New Carbon Materials, 2010, 25(6): 470—474.
- [33] 白书立, 管玉江, 袁青青, 等. 碳纳米管在催化反应中的应用[J]. 化工新型材料, 2009, 37(7): 16—18.  
BAI Shu-li, GUAN Yu-jiang, YUAN Qing-qing, et al. Application of Carbon Nanotubes in Catalytic Reactions[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(7): 16—18.
- [34] WANG W H, HUANG B, WANG L S, et al. Oxidative Treatment of Multi-wall Carbon Nanotubes with Oxygen Dielectric Barrier Discharge Plasma[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 207: 966—974.

(上接第 58 页)

- [11] 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): 41—47.  
NIU Jia-rong, GU Zhen-ya. Research on Surface Hydrophilic Modification of PET and PE Films by Low Temperature Air Plasma[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2004, 23(4): 41—47.
- [12] LAWTON R A, PRICE C R, RUNGE A F, et al. Air Plasma Treatment of Submicron Thick PDMS Polymer Films: Effect of Oxidation Time and Storage Conditions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 253(1/2/3): 213—215.
- [13] DEBNATH S, RANADE R, WUNDER S L, et al. 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.
- [14] 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.  
LIU Yu-ming, AO Ling, YANG Wan-zheng. Surface Modification of Polyester Fabrics and Its Aging with Cold Plasma[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Neimongol, 2004, 35(5): 593—595.