



离子轰击对 HDPE 膜表面性能的影响

李亚娜¹, 李树材², 王建清¹

(1. 天津科技大学包装与印刷工程学院, 天津 300222; 2. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用真空镀膜机中的轰击设备,在低真空度下对高密度聚乙烯(HDPE)膜进行离子轰击,通过原子力显微镜(AFM)、接触角测试仪及衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)对膜表面性能进行表征,采用胶带法对得到的真空蒸镀复合膜(Ag/HDPE)进行镀层与基材间粘接牢度的测试. 结果表明,随着轰击时间的延长,HDPE 膜的表面粗糙度、表面羰基指数和极性都随之增加;轰击预处理后的 HDPE 基膜与无机 Ag 镀层间的粘接牢度得到很大程度的提高.

关键词: 离子轰击; 表面粗糙度; 表面极性; HDPE 膜

中图分类号: TB484.3 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2010)03-0023-04

Effect of Ion Bombardment on the Properties of the HDPE Film Surface

LI Ya-na¹, LI Shu-cai², WANG Jian-qing¹

(1. College of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China;

2. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The high density polyethylene (HDPE) films pretreated by ion bombardment in a low pressure via vacuum coating machine were characterized by atom force microscope (AFM), contact angle instrument, and attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR). The adhesion between the polymer substrate and the inorganic coating of the Ag/HDPE composite film was tested by adhesive tape method. It was found that the roughness, carbonyl index, and the polarity were increasing with the extension of the bombardment time. The adhesion between the HDPE film after pretreated by bombardment and the Ag coating was greatly improved.

Keywords: ion bombardment; surface roughness; surface polarity; HDPE films

通过真空蒸镀技术在塑料基材上沉积一层无机物是制备无机/聚合物复合材料的一种重要手段^[1-3]. 但对于聚合物类物质,其表面张力均在 30~40 mN/m 之内,而无机金属及其氧化物的表面张力高于树脂的 1~2 个数量级,因此未经表面处理的塑料基材与无机镀层间的附着力非常弱.

为了提高无机层与有机层之间的附着力,许多学者尝试采用多种方法对塑料基材表面进行改性预处理,如机械粗糙化、湿法化学处理、等离子处理、电晕放电等^[1]. 其中,等离子处理虽然成本高,但仍存在许多优势. 它环境友好、可再生,对材料表面的改性深度仅仅是几个纳米^[4],不会改变本体性能,且通过选

择反应气体可靶向具体化学反应部位^[5],能快速、高效、无污染地改变各种塑料基材的表面性能,因此引起众多研究者的关注. 本文采用真空镀膜机中的轰击设备,在低真空度下对高密度聚乙烯(HDPE)膜进行离子轰击,通过原子力显微镜(AFM)、接触角测试仪及衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR),观察离子轰击对膜表面物理及化学性能的影响.

1 实验

1.1 原料与仪器

HDPE, 牌号 5021d, 中海壳牌石油化工有限公司

收稿日期: 2009-10-15; 修回日期: 2009-11-15

作者简介: 李亚娜(1980—),女,河南确山人,博士研究生;通信作者: 李树材,教授,lishuc@tust.edu.cn.

司;DMDE-450 型光学多层镀膜机,北京仪器厂;SK-160B 型双辊筒炼塑机,上海橡胶机械厂;SL-45 型 45 吨压力成型机,上海第一橡胶机械厂;JY-150 型接触角测试仪,承德试验机有限公司;JSPM-5200 型原子力显微镜,日本 JEOL 公司;VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克仪器公司,ATR 附件,反射晶体为 ZnSe,入射角为 45°.

1.2 HDPE 膜的制备和轰击改性

采用双辊筒炼塑机在 180 °C 将 HDPE 粒料混炼成片,再通过压力成型机将 HDPE 片置于两块抛光不锈钢板上,于 180 °C 压制成膜,膜厚度约 150 μm. 将 HDPE 膜基材放入真空镀膜机中,当真空度达到 15 Pa 时,开动膜的旋转盘,并打开离子轰击源轰击一定时间,对基材表面进行处理.

1.3 离子轰击前后膜性能表征

采用原子力显微镜的轻敲模式(Tapping Mode)对样品进行表面形态的观测;采用接触角测试仪观察样品膜表面的接触角,每张膜至少取 5 个点进行测试,取平均值作为最终结果. 采用表面衰减全反射-傅里叶红外(ATR-FTIR)对样品膜进行测试.

参考美国 AIMCAL 镀膜委员会技术参考书第二版(1996 年)中的测试方法^[6] 进行镀层表面粘接力测试. 首先将宽约 4 cm,长约 10 cm 的胶粘带贴在膜的镀层面上并用手指压平,然后用一只手压住样品,另一只手以 180°、匀速(1 cm/s)剥离胶带,观察镀层脱落转移的情况.

2 结果与讨论

2.1 AFM 数据分析

图 1 为 HDPE 膜轰击前后的 AFM 表面形态照片和相应剖面轮廓线,表 1 是不同轰击时间的表面粗糙度数据.

由表 1 可见, R_a 与 R_q 均随着轰击时间的延长而增大,这表明对 HDPE 膜的轰击时间越长,膜表面越粗糙. 并且图 1 中的剖面轮廓线中也可以明显发现,轰击前 HDPE 表面的峰较平滑,而轰击处理后,表面凸起峰的锯齿状明显加剧. 这是由于 HDPE 膜经离子轰击处理时,体系中的高能粒子轰击纤维表面产生刻蚀现象而使表面变得粗糙^[7-8]. 基材表面粗糙度的提高有助于增大无机镀层与塑料基材的接触面积,而填充在蚀痕处的无机物能与基材间形成机械铆合作用,对提高无机镀层与塑料基材间的粘接作用非常有利.

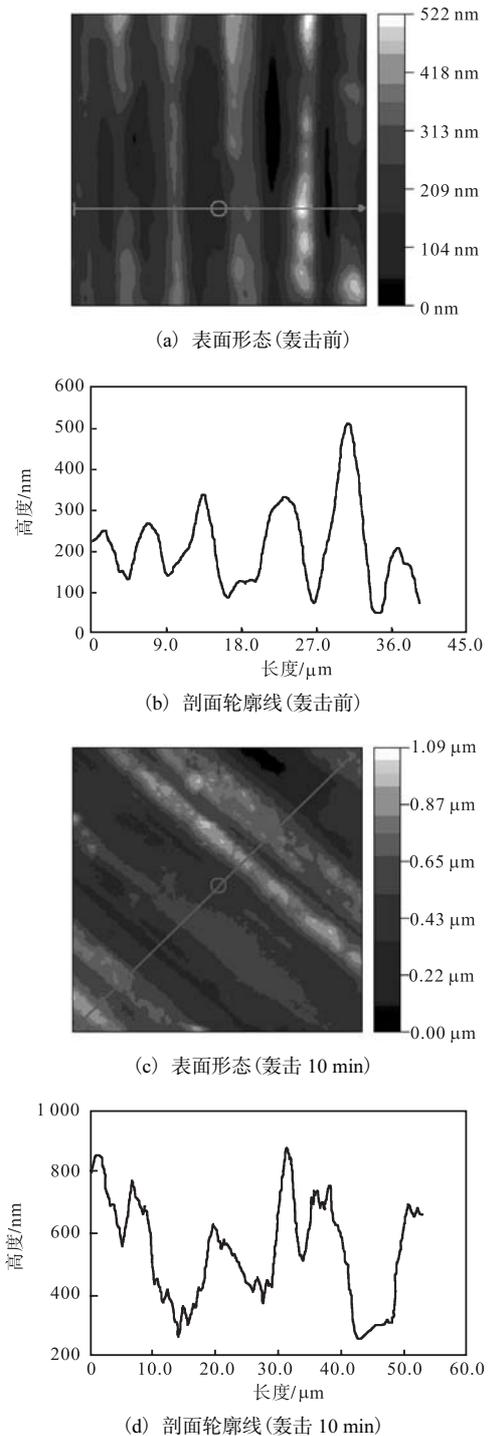


图 1 HDPE 膜轰击前后的 AFM 表面形态和剖面轮廓线
Fig.1 Surface morphology and cross-section profile curves of HDPE films before and after bombardment

表 1 不同轰击时间对 HDPE 表面粗糙度的影响

Tab.1 Surface roughness of HDPE films bombardment for different time

轰击时间/min	R_a /nm	R_q /nm
0	75	93
10	80	112
20	129	158

注: R_a 为算术粗糙度, R_q 为均方根粗糙度.

2.2 HDPE膜轰击前后表面极性的变化

图2是轰击一定时间后的HDPE膜表面的接触角变化曲线.由图2中发现,随着轰击时间的延长,HDPE膜表面的水接触角逐渐降低.HDPE是一种典型的非极性高聚物,所以HDPE膜表面呈现强疏水性,接触角为 79.5° ,当对其等离子轰击10 min后,HDPE膜表面的接触角由最初的 79.5° 下降到 20.7° ,这表明膜表面极性得到很大程度的提高.当继续增加轰击时间时,接触角变化较小.

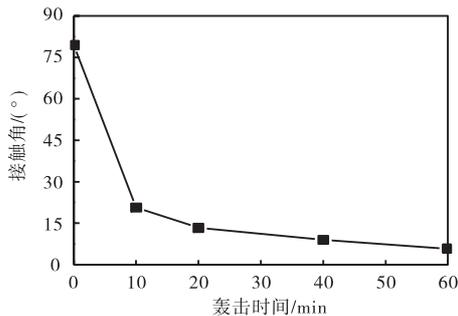


图2 HDPE膜表面接触角随轰击时间的变化

Fig.2 Effect of bombardment time on contact angle of the surface of HDPE film

据报道^[8-10],经离子轰击处理后的PE基材表面产生了具有很高活性的自由基,会被空气中的氧气氧化生成极性基团,所以材料表面极性、亲水性增强.本实验利用ATR-FTIR对材料表面进行了表征(见图3),并对羰基指数进行了测定^[11],羰基指数为羰基在 1714 cm^{-1} 处的吸收峰面积与亚甲基在 1460 cm^{-1} 处的吸收峰面积的比值,结果见表2.

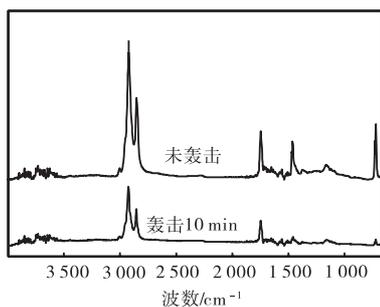


图3 HDPE膜表面的ATR-FTIR谱图

Fig.3 ATR-FTIR spectra of HDPE surface

表2 HDPE膜轰击不同时间后的表面羰基指数

Tab.2 Carbonyl index of HDPE films surface bombardment for different time

轰击时间/min	吸收峰面积		羰基指数
	C=O	-CH ₂ -	
0	0.061	0.572	0.107
10	0.789	0.366	2.156

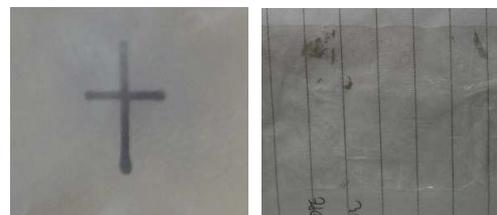
从表2中可见,随着轰击时间的延长,材料表面羰基指数增加,这表明轰击过程中,HDPE分子链中的一些亚甲基逐渐被氧化成羰基,所以分子链中非极性基团占总基团数的比例逐渐减少,极性基团占总基团数的比例便相应增大,所以膜表面非极性降低,极性增强,宏观表现为水介质接触角减小.HDPE膜表面极性的提高也有助于无机镀层与塑料基材间附着程度的改善.

2.3 离子轰击对无机镀层与HDPE基材间附着力的影响

为考察离子轰击对基材与镀层间附着力的影响,实验采用胶带法测试了离子轰击预处理前后的HDPE膜所制备的Ag/HDPE复合膜中的Ag镀层与HDPE基膜间的粘接牢度,结果如图4所示.



(a) 复合膜(基膜未轰击) (b) 胶带(基膜未轰击)



(c) 复合膜(基膜轰击10 min) (d) 胶带(基膜轰击10 min)

图4 轰击前后Ag/HDPE膜揭下胶带后的复合膜和其对应的胶带的照片

Fig.4 Photos of Ag/HDPE films torn off the adhesive tape and adhesive tape before and after bombardment

由图4可见,当HDPE膜未处理时,表面镀层很容易被胶带粘掉,膜上留下与胶带等宽的空白区.而经轰击预处理的HDPE膜经胶带粘后,其表面几乎无任何变化,胶带上仅残留少量镀层金属,这表明轰击预处理能有效提高镀层与HDPE基材间的附着力.

3 结论

(1)离子轰击对HDPE膜有刻蚀作用,使HDPE膜表面粗糙度增加.

(2)离子轰击使HDPE膜表面的基团被氧化,羰基指数增加,所以材料表面亲水性和极性得到提高.

(3) 粘接牢度实验结果表明,通过真空蒸镀技术制备 Ag/HDPE 复合膜时,离子轰击能有效改善其无机镀层与聚合物基材间的附着力。

参考文献:

- [1] Gray J E, Norton P R, Griffiths K. Mechanism of adhesion of electroless-deposited silver on poly(ether urethane) [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 484(1/2): 196-207.
- [2] Liu Y Y, Yuan Y Z, Gao X T, et al. Deposition of ZnO thin film on polytetrafluoroethylene substrate by the magnetron sputtering method [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(23/24): 4463-4465.
- [3] 李亚娜, 李树材. 抗菌性高分子材料的研究进展[J]. *中国塑料*, 2007, 21(1): 8-12.
- [4] Gray J E, Norton P R, Griffiths K G. Surface modification of a biomedical poly(ether)urethane by a remote air plasma [J]. *Applied Surface Science*, 2003, 217(1/2/3/4): 210-222.
- [5] Chan C M, Ko T M, Hiraoka H. Polymer surface modification by plasmas and photons[J]. *Surface Science Reports*, 1996, 24(1/2): 1-54.
- [6] 高德铨. 塑料薄膜真空镀铝主要技术指标浅谈[J]. *塑料包装*, 1999, 9(4): 29-30.
- [7] Olde Riekerink M B, Terlingen J G A, Engbers G H M, et al. Selective etching of semicrystalline polymers: CF₄ gas plasma treatment of poly(ethylene) [J]. *Langmuir*, 1999, 15(14): 4847-4856.
- [8] Lehocký M, Drnovská H, Lapčíková B, et al. Plasma surface modification of polyethylene[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 222(1/2/3): 125-131.
- [9] Ren C S, Wang K, Nie Q Y, et al. Surface modification of PE film by DBD plasma in air[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 3421-3425.
- [10] Guruvankar S, Rao G M, Komath M, et al. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 236(1/2/3/4): 278-284.
- [11] Zhao H X, Li Robert K Y. A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites [J]. *Polymer*, 2006, 47(19): 3207-3217.

(上接第22页)

- [8] 杨超, 王国春, 徐碧玉, 等. RNAi 技术及其在植物研究中的应用[J]. *生物技术通报*, 2006(z1): 191-201.
- [9] Worby C A, Simonson-Leff N, Dixon J E. RNA interference of gene expression (RNAi) in cultured *Drosophila* cells [J]. *Sci STKE*, 2001(95): PL1.
- [10] 石燕. RNAi 实验技术研究进展[J]. *标记免疫分析与临床*, 2003, 10(4): 235-238.
- [11] 李兰岚, 饶力群, 范适, 等. RNAi 技术及其在植物中的应用研究进展[J]. *湖南环境生物职业技术学院学报*, 2005, 11(4): 313-318.
- [12] 胡旭霞, 耀光. 植物 RNA 干扰载体的构建及其在水稻基因表达沉默中的应用[J]. *分子植物育种*, 2006, 4(5): 621-626.
- [13] Wesley S V, Heliwell C A, Smith N A, et al. Construct design for efficient effective and high-throughput gene silencing in plants [J]. *Plant J*, 2001, 27(6): 581-590.
- [14] Waterhouse P M, Helliwell C A. Exploring plant genomes by RNA induced gene silencing [J]. *Nat Rev Genet*, 2003, 4(1): 29-38.
- [15] 刘显军, 刘忠松. RNAi 研究及其在植物中的应用[J]. *作物研究*, 2006, 20(z1): 562-567.
- [16] 秦维超, 张有顺, 周新, 等. 抑制 MDR1 基因表达 shRNA RNAi 系统的构建 [J]. *山东医药*, 2005, 45(13): 19-20.
- [17] Yu J Y, DeRuiter S L, Turner D L. RNA interference by expression of short-interfering RNAs and hairpin RNAs in mammalian cells [J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2002, 99(9): 6047-6052.
- [18] 李竞芸, 张广辉, 王森. RNA 干涉及其在植物改良上的应用[J]. *分子植物育种*, 2007, 5(z1): 145-148.