

常压射流等离子体处理 PET 膜诱导自由基研究

孙 洁¹, 武 晖²

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,江苏无锡,214122;2.西安工程大学科技处,西安,710048)

摘要 为了考察常压射流等离子体(APPJ)处理对 PET 膜表面诱导自由基及其引发接枝共聚反应的效能,采用电子自旋共振技术(ESR)对 APPJ 处理前后 PET 膜表面生成的自由基及其衰变行为进行测试分析,并与接枝率测试结果进行对比。结果表明:纯 He 气体的 APPJ 处理更易引发 PET 膜表面生成自由基,处理时间越长,膜表面自由基浓度越高,自由基产物的稳定性受存储条件影响显著,自由基浓度越高的样品对应的接枝率也越高。

关键词 常压射流等离子体;PET 膜;自由基;ESR;接枝率

DOI 10.3969/j.issn.1009-3516.2015.04.021

中图分类号 TB 324 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2015)04-0088-04

Study of the Free Radicals Trapped on PET Films Induced by Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment

SUN Jie¹, WU Hui²

(1.Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Sci & Tech. Admin. Dept. Xian Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to investigate the efficiency of atmospheric pressure plasma jet (APPJ) treatment on PET films in terms of inducing free radicals and subsequent grafting polymerization, Electron Spinning Spectroscopy (ESR) technique is used in this paper to test and analyze the free radical outcomes and their aging phenomenon. The correlation between the ESR results and grafting ratio change trend for different samples is then discussed and analyzed. The results show that pure He gas APPJ is more easily to make free radicals generated on PET film and the free radical concentration is increased with the prolonged treatment duration. The stability of trapped free radicals on PET films varies obviously with different storage conditions. Samples with higher free radical concentration could also gain higher grafting ratio.

Key words: atmospheric pressure plasma; PET film; free radical; ESR; grafting ratio

聚酯(PET)膜由于具有较好的强韧性、耐疲劳性、化学稳定性以及优异的隔离性能、出色的抗褶皱性等众多优点,被广泛用于包装、防腐涂层、磁带制

备以及医药卫生等领域^[1]。然而 PET 膜的缺点是表面自由能低,这导致其在实际应用过程中润湿性、可粘结性以及可印刷性等加工性能受到制约,因此,对 PET 膜材进行表面改性十分必要^[2-3]。作为一种

收稿日期:2015-05-07

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(JUSRP1044, JUSRP1045)

作者简介:孙 洁(1979-),女,河南许昌人,讲师,博士,主要从事高分子材料表面改性研究,E-mail:sunjie@jiangnan.edu.cn

引用格式:孙洁,武晖.常压射流等离子体处理 PET 膜诱导自由基研究[J].空军工程大学学报:自然科学版,2015,16(4):88-91. SUN Jie, WU Hui.Study of the Free Radicals Trapped on PET Films Induced by Atmospheric Pressure Plasma Jet Treatment [J]. Journal of Air Force Engineering University: Natural Science Edition, 2015, 16(4): 88-91.

高效、便捷、无需耗水、节能环保的表面处理技术,常压射流等离子体(Atmospheric Pressure Plasma Jet, APPJ)得到越来越多国内外学者的关注,并将其用于多种领域各种材料的表面改性^[4]。在反应原理上,等离子体与聚合物材料相互作用的实质是通过其所包含的快速运动的电子及活性粒子,以非弹性碰撞的方式向聚合物基材传递能量,当该能量足以引发聚合物分子发生断链或原子摘取反应时,材料表面便会有自由基生成^[5]。一般来说,不稳定的自由基一经生成便相互合并很快猝灭,而稳定的自由基则可以留存在材料表面作为进一步引发接枝共聚反应的活性点^[6-7]。此外,自由基在引发刻蚀、化学活化、表面交联等等各种等离子体反应中也起到至关重要的作用^[8]。

研究等离子体处理在材料表面诱导的自由基对进一步理解等离子体与聚合物的相互作用机理也具有重要作用^[9]。现有国内外研究中关于采用常压等离子体对 PET 膜改性的报道不少,研究证明 APPJ 处理不仅能在极短时间内在 PET 表面引入含氧极性基团,显著改善 PET 膜的表面润湿性^[10-11]和表面粘接性能^[12],还可以通过接枝聚合引入功能性单体达到持久而突出的表面性能,如超亲水效果^[13]。同时,相关研究还表明处理条件对改性效果造成明显影响,处理时长、工作气体种类等条件参数都是关键的工艺参数。此外,根据文献^[7,14],低压等离子体处理在材料表面诱导的自由基在不同条件下存储所表现出来的稳定性有很大差异,等离子体处理后随存储时间延长,材料中生成的自由基会逐渐衰退,材料本身的结构特性以及存储条件不同,自由基的衰退速率不同,高温后处理能加速陷落在材料中自由基的衰退。常压等离子体与低压等离子体无论在放电特性和使用环境等方面都存在明显差别,为了更好的推广工业应用前景更优的常压等离子体技术,实现对材料表面性能的高效调控,有必要对其作用机理进行深入的探讨。然而,现有相关研究多集中于 APPJ 对 PET 的改性应用及其效果的测评,却很少涉及深层次的原理剖析及测试验证,尤其是 APPJ 处理 PET 诱导自由基的分析鉴别方面至今还没有文献报道。

电子自旋共振技术(ESR)是研究鉴别自由基最为可靠的一种方法^[15]。为了考察常压射流等离子体对 PET 膜材的表面改性的效能,本文采用 ESR 技术测试分析 APPJ 处理前后 PET 样品表面自由基的生成情况及其在不同条件下存储的衰变行为,分析等离子体工作气体种类、处理时长等因素对自由基浓度的影响以及存储温度、湿度等环境因素对

自由基稳定性的影响。此外,本文还对各种样品进行了接枝共聚丙烯酸的处理及接枝率的测评,并考察分析了不同样品 ESR 测试结果与接枝率的对应变化关系。

1 实验材料与方法

1)材料。市售 PET 膜(厚 120 mm,密度 1.31 g/cm³),处理前在丙酮中浸泡清洗 20 min,再用去离子水冲洗 10 min,放置在真空烘箱中常温条件下烘干 30 min 待用。丙烯酸(AA)(分析纯),使用前经过减压蒸馏进一步提纯。

2)方法。电子自旋共振技术(ESR)是研究鉴别自由基最为可靠的一种方法^[15]。本文采用美国 Surfex 公司生产的型号为 AtomfloTM-R 的常压射流等离子体(APPJ)对样品进行处理(输入功率为 40 W,气流速度 20 L/min,喷头与处理物距离 3 mm);自由基检测采用德国 Bruker 公司生产的型号为 EMX-8/2.7 的电子自旋共振光谱仪(ESR),样品装在内径为 5 mm 的石英管内并固定在 ESR 的测试腔内,采用微波扫场方式(频率约为 10 GHz (X band))进行测试。为便于比较,用于测试的每个样品的质量均相同。将处理后的 PET 膜样品放入氮气保护盛放丙烯酸单体的冷凝回流装置中反应一段时间进行丙烯酸接枝聚合处理,通过称重法按照 $G = (W_g - W_o) / W_o \times 100\%$ 计算样品的接枝率 G 。式中: W_o 、 W_g 分别代表接枝前后 PET 膜的重量。

2 结果与讨论

2.1 工作气体种类的影响

图 1 对比了未经处理的 PET 薄膜原样 a 以及分别以 He/O₂ 混合气体 b 、He 气为工作气体 c 的常压射流等离子体处理 60 s 的薄膜样品的 ESR 光谱。可以看出, c 的波谱呈现为一条位于自由电子 g 值附近线宽约 8 G 谱形不对称的单峰曲线,这与文献^[16]中报道的质子或加速电子辐照的 PET 膜表生成自由基的信号相似,而 a 、 b 样品表面几乎观察不到明显的顺磁信号。这表明常压射流等离子体辐照可以有效地在 PET 材料表面诱导自由基,而工作气体种类对这种引发自由基的反应产生明显影响,当气体介质中加入氧气会对等离子体激发物质表面生成自由基的反应起到阻碍作用。这可能是由于 2 种工作气体状态下等离子体与物质相互作用的主导反应方式存在差别。文献^[9]指出纯 He 气体

等离子体倾向于引发断链反应利于自由基的生成,而当气体中混入氧气后,处于激发态的活性氧原子则趋于通过与材料表面自由基的合并发生化学反应生成气态挥发物或在表面引入含氧活性基团^[17]。

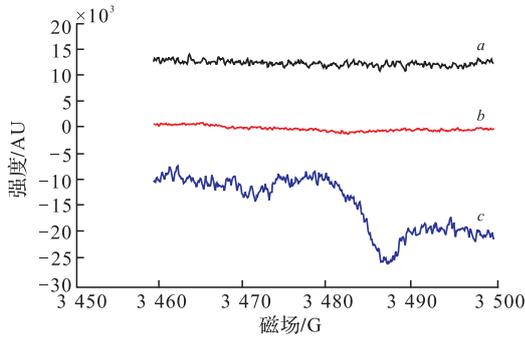


图1 APPJ 处理前后 PET 膜的 ESR 光谱
Fig.1 ESR spectroscopy of PET films before and after APPJ treatment

2.2 处理时长的影响

图2显示了纯 He 气体 APPJ 分别处理 30 s、60 s、90 s、120 s、150 s、180 s 后, PET 膜表面自由基的 ESR 图谱。可以看出,随着辐照时间的延长,样品中自由基 ESR 信号的强度逐渐增大,辐照时长超过 30 s 后, ESR 信号的单峰谱形逐渐清晰,且辐照时间越长 ESR 谱线的线形越趋向于近似对称。当辐照时间超过 120 s 后,自由基信号强度随处理时长增加的速度稍有减缓。我们知道,等离子体与聚合物相互作用的过程中,只有持续作用一段时间将足够的能量得以传递给聚合物分子链,才能促使断链反应发生以及大量自由基的生成。而等离子体持续作用下,材料表面促成自由基生成的断链反应与自由基猝灭的交联反应往往同时发生并相互竞争^[9],因此,当 PET 膜表面自由基浓度增长到一定程度后自由基合并的反应趋于占优势,自由基浓度增加的速度变缓。

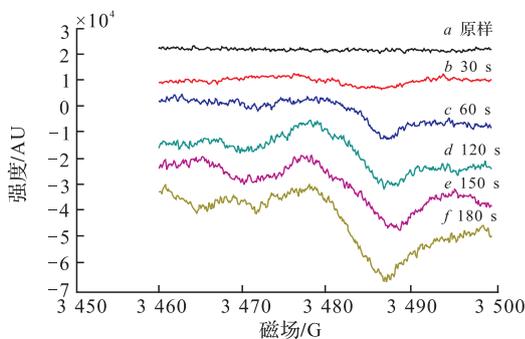


图2 APPJ 处理时长对 PET 膜 ESR 信号的影响
Fig.2 Influence of APPJ duration on the ESR signals of PET films

2.3 储存条件对自由基稳定性的影响

为了考察 APPJ 处理在 PET 膜表面诱导自由

基的稳定性以及储存条件对自由基浓度的影响,本文将纯 He 气体 APPJ 处理 150 s 的 PET 膜样品分别放在不同的条件下先储存一定时间,然后再进行 ESR 测试。图3对比显示了不同条件储存前后样品表面自由基 ESR 信号的差异。可以看出,与未经存储的样品的谱线 a 相比,在不同条件下储存后,样品的自由基浓度表现出不同程度的衰减。其中 b、c 分别对应 11℃ 相对湿度(RH)分别为 5% 和 85% 的密闭条件下存储 30 min 后样品表面自由基的 ESR 信号。显然,存储微环境相对湿度越大, ESR 信号衰减速度越快,不仅如此,对应的谱线 c 的形状较谱线 a、b 表现出明显不对称性。升高存储温度对自由基的稳定性同样造成显著影响,对比谱线 a 和 e 可以看出,仅经 10 min 的存储, ESR 信号强度便发生明显衰减且谱线的单峰形状特征变得模糊。文献^[18]指出,聚合物大分子链在高温条件下活动性增大,容易发生分子迁移或翻转运动。这样,就为材料表面的相邻自由基的相互碰撞提供更多机会,从而加速自由基的合并衰减^[19-20]。谱线 e 表现为一条近似直线,对应 11℃ 大气条件下 RH60% 的开放空间中存储 30 min 样品的 ESR 谱线,表明几乎没有自由基信号存在。这是因为 RH60% 的开放大气环境中,不仅存在大量水分子还包括流动的灰尘及其他小分子污染物等,这些物质都是自由基的“猝灭剂”,趋于和膜表面的自由基合并使之浓度衰减^[7,14]。

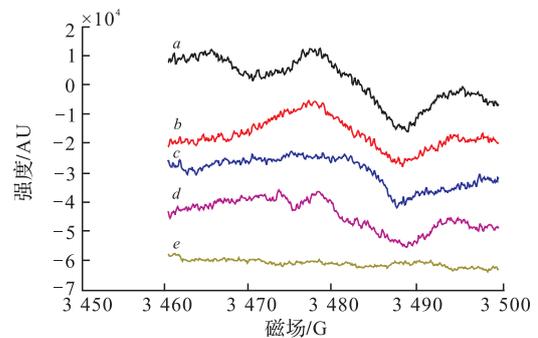


图3 APPJ 处理 150 s 的 PET 膜经不同条件存储后的 ESR 信号

Fig.3 Influence of different storage conditions on the ESR signals of PET films with 150 s of APPJ duration

2.4 自由基浓度与接枝率的关系

等离子体接枝聚合的原理就是利用等离子体辐照在材料表面引发的自由基,作为单体分子接枝生长的反应活性中心,因此,该反应实质上属于自由基聚合反应,基材表面生成自由基的浓度对接枝率大小起决定作用,接枝率的大小可以间接反映材料表面受等离子体激发生成自由基的浓度。基于此,本文对上述 APPJ 处理的 PET 膜进行进一步的丙烯

酸接枝聚合处理,不同样品的接枝率见表 1。对应 ESR 测试结果,可以看出:He/O₂ 混合气体 APPJ 处理 PET 膜引发自由基的效率较低,其对应的接枝率接近零;随着氦气 APPJ 处理时间延长,材料表面生成自由基的 ESR 信号强度逐渐增加,其对应的接枝率也相应增加;处理后的膜材放在不同条件下储存,自由基 ESR 信号得到不同程度衰减,自由基衰减越慢的样品对应的接枝率越高。可见,接枝率结果与自由基的 ESR 测试结果一致,具有很好的对应性,可以用来间接评估等离子体辐照在材料表面诱导自由基的效率。

表 1 APPJ 引发 PET 膜丙烯酸接枝反应的接枝率结果

Tab.1 Grafting ratio results of PET films with acrylic acid grafting polymerization treatment induced by APPJ

	处理条件	接枝率/%
He	30 s	0.00
	60 s	0.09
	120 s	0.56
	150 s	0.78
	180 s	1.05
He/O ₂	60 s	0.00
He, 150 s 处理后存储	RH5%, 11℃, 30 min	0.58
	RH 85%, 11℃, 30 min	0.07
	80℃热处理, 10 min,	0.12
	RH 60%, 11℃, 30 min.	0.00

3 结论

1) APPJ 处理可以有效地在 PET 膜表面引发自由基生成,处理参数对自由基浓度产生影响,纯 He 气体的 APPJ 处理比 He/O₂ 混合气体的引发效率高,处理时间越长,生成自由基的浓度越高。

2) PET 膜表面生成自由基的衰变情况受存储条件明显影响,低温、干燥、相对封闭的存储环境有利于降低自由基的衰减速率。

3) PET 膜表面生成自由基的 ESR 测试结果与接枝率结果一致,自由基浓度越高的样品对应的接枝率也越高。

参考文献(References):

[1] YANG L, CHEN J, GUO Y, et al. Surface Modification of A Biomedical Polyethylene Terephthalate (PET) by Air Plasma[J]. Appl Surf Sci, 2009, 255: 4446-4451.

[2] GURUVENKET S, MOHAN G R, MANOJ K, et al. Plasma Surface Modification of Polystyrene and Polyethylene[J]. Appl Surf Sci, 2004, 236 (1-4): 278-284.

[3] PANDIVARAJ K N, SELVARAJAN V, DESHMUKH R R, et al. Adhesive Properties of Polypropylene (PP) and Polyethylene Tereph-

thalate (PET) Film Surfaces Treated by DC Glow Discharge Plasma [J]. Vacuum, 2008, 83(5): 332-339.

[4] PENKOV O V, KHADEM M, LIM W, et al. A Review of Recent Applications of Atmospheric Pressure Plasma Jets for Materials Processing [J]. J Coat Technol Res, 2015, 12(2): 225-235.

[5] INAGAKI N, TASAKA S, NARUSHIMA K, et al. Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) with Pulsed Hydrogen Plasma [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83 (2): 340-348.

[6] HUDIS M. Surface Cross-linking of Polyethylene Using a Hydrogen Glow Discharge [J]. J Appl Polym Sci, 1972, 16 (9): 2397-2415.

[7] CHEN J. Free Radicals of Fibers Treated with Low Temperature Plasma [J]. J Appl Polym Sci, 1991, 42 (7): 2035-2037.

[8] PLACINTA G, AREFI-KHONSARI F, GHEORGHU M, et al. Surface Properties and the Stability of Poly(ethylene Terephthalate) Films Treated in Plasmas of Helium - Oxygen Mixtures [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 66(7): 1367-1375.

[9] INAGAKI N. Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization [M]. Lancaster, Pennsylvania: Technomic Pub Co Inc, 1996.

[10] KOSTOV K G, NISHIME T M C, CASTRO A H R, Surface Modification of Polymeric Materials by Cold Atmospheric Plasma Jet [J]. Appl Surf Sci, 2014, 314 (30): 367-375.

[11] CHENG C, ZHANG L, RU-JUAN Z. Surface Modification of Polymer Fibre by the New Atmospheric Pressure Cold Plasma Jet [J]. Surf & Coat Tech, 2006, 200 (24): 6659-6665.

[12] NOESKE M, DEGENHARDT J, STRUDTHOFF S, et al. Plasma Jet Treatment of five Polymers at Atmospheric Pressure: Surface Modifications and the Relevance for Adhesion [J]. Int J Adhes Adhes, 2004, 24 (2): 171-177.

[13] SUN J, YAO L, GAO Z. Surface Modification of PET films by Atmospheric Pressure Plasma-induced Acrylic Acid Inverse Emulsion Graft Polymerization [J]. Surf & Coat Tech, 2010, 204 (24): 4101-4106.

[14] CHEN J R. Study on Free Radicals of Cotton and Wool Fibers Treated with Low-temperature Plasma [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 62(9): 1325-1329.

[15] ANDREOZZI L, CASTELVETRO V, CIANLUCA, et al., Free Radical Generation Upon Plasma Treatment of Cotton Fibers and Their Initiation Efficiency in Surface-graft Polymerization [J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 289(2): 455-465.

[16] CHIPARA M, REYES ROMERO J, CHIPARA M D, et al. ESR Studies on Laser Beam Irradiated Polyethyleneterephthalate [J]. Nuclear Instruments and Methods In Physica Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003, 211(1): 117-121.

[17] VANDENCASTEELE N, RENOENIERS F. Plasma-modified Polymer Surfaces; Characterization Using XPS [J]. J Electron Spectrosc Relat Phenom, 2010, (178-179): 394-408.

[18] FALKENSTEIN Z. Frequency Dependence of Photoresist Etching with Dielectric Barrier Discharges in Oxygen [J]. J Appl Phys 1998, 83(10): 5095-5101.

[19] JUNG M H, CHOI H S. Photoresist Etching Using Ar/O₂ and He/O₂ Atmospheric Pressure Plasma [J]. Thin Solid Film, 2006, 515 (4): 2295-2302.

[20] LIU L, JIANG Q, ZHAANG T, et al. Influence of Moisture Regain of Aramid Fibers on Effects of Atmospheric Pressure Plasma Treatment on Improving Adhesion with Epoxy [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102 (1): 242-247.

(编辑:姚树峰)