

马来酸衍生物与电晕改性聚乙烯膜表面研究

徐 迪, 毛翼斐, 姚文志, 戴 力*

(华北水利水电大学 环境与市政工程学院, 河南 郑州 450046)

摘要: 聚乙烯是非极性材料, 表面能比较低(30~32 mN/m), 聚乙烯膜表面改性的目的是在膜表面引入极性基团, 提高膜表面的粗糙度, 消除弱界面层, 提高膜表面能. 合成了3种马来酸衍生物添加剂, 研究了它们对聚乙烯膜表面能的影响, 并通过温和电晕的方式(输出电压50 V)使掺入添加剂的聚乙烯膜表面能提升至40~42 mN/m后, 通过老化、乙醇擦拭、温度影响、PE-PET覆膜剥离实验、AFM等方法研究了影响表面能的多种因素. 在马来酸衍生物与温和电晕共同作用下, 与纯聚乙烯膜表面能两个月下降至34 mN/m相比, 掺入质量分数0.3%的A-C-575A-MPEG_{2k}添加剂时便可稳定聚乙烯膜表面能40 mN/m长达两个月以上, 且基本不受极性溶剂的影响. 研究发现添加剂的极性基团、结晶行为对表面能的稳定性具有重要影响.

关键词: 聚乙烯膜; 表面能; 电晕处理; 马来酸衍生物; 添加剂

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202206004

0 引言

聚乙烯(PE)膜具有许多重要用途, 例如作为农膜、低能耗的食品包装膜等^[1-3]. 但是聚乙烯为非极性聚合物, 其表面黏结性与润湿性很差, 对未经处理的聚乙烯膜表面进行胶水涂覆、印刷等操作很困难^[4-6].

表面能可作为反映聚乙烯膜表面润湿性与黏结性的指标^[7]. 目前有许多提升聚乙烯膜表面能的方法^[8-9], 例如电晕处理法、火焰处理法、等离子处理法、接枝改性法、涂覆处理剂法等^[10-16]. 其中, 电晕处理法由于其高效而在工业上被广泛应用. 经过电晕处理, 膜表面可形成臭氧氧化物、过氧化物等极性氧化物从而提高表面能. 但是电晕改性效果并不持久, 摩擦、极性溶剂、加热等都会破坏电晕效果, 而且, 经过电晕处理的膜在放置老化时由于热力学疏水性回复作用其表面能也会迅速下降. 在一些实际应用中, 为了获得更好的印刷性, 电晕处理后还要涂一层处理剂. 掺杂添加剂方式与表面涂处理剂方式相比, 制膜操作更为简便, 成

为了具有潜在应用价值的表面改性方法. 但其缺点是合成成本较高, 且掺杂量大(如3%), 可能会影响聚乙烯本身的性质. 另外, 表面能提高的效果是否稳定也是实际应用中需要考虑的重要问题^[17]. 在本课题组之前的研究中, 发现PE-PEG-PE以及羟乙基酰胺化合物作为添加剂与电晕共同作用通常具有良好的提升聚乙烯膜表面能的效果^[18].

在此, 本文合成3种新型马来酸衍生物添加剂(MAH-g-PEG), 并对这些添加剂在电晕处理前后对聚乙烯膜表面能的影响进行研究, 探索简单高效地获得高且稳定表面能的方法, 同时研究聚乙烯膜表面能提升与衰减的机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乙烯母料 LLDPE DOWLEX™ 2045 来自陶氏化学, 马来酸酐接枝聚乙烯 A-C-575A、A-C-573P 来自霍尼韦尔, 甲氧基聚乙二醇 MPEG2000

收稿日期: 2021-11-06; 修回日期: 2022-09-25.

基金项目: 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)资助项目(222102520043); 河南省高等学校重点科研项目(21A150031); 河南省自然科学基金资助项目(202300410273); 华北水利水电大学高层次人才启动项目(4001/40590, 4001/40591).

作者简介: 徐 迪(1987-), 女, 博士, 讲师, E-mail: xudi@ncwu.edu.cn; 戴 力*(1986-), 男, 博士, 讲师, E-mail: daili@ncwu.edu.cn.

购自北京伊诺凯科技有限公司,乙二醇和对甲苯磺酸购自国药集团化学试剂有限公司.反应在氮气保护下使用标准 Schlenk 技术操作完成.溶剂二甲苯与其他试剂直接使用.核磁(^1H NMR): Bruker AC-400, CDCl_3 为溶剂.密炼与吹膜: HAAKE 仪器.压膜:中国科学院化学研究所自制压膜机.电晕处理:电晕仪 CORONA Lab. CTP-2000KA,南京苏曼等离子科技有限公司生产.剥离实验:拉力试验机.表面能测量:美国 ACCU 达因笔(30、32、34、36、38、40、42、44号),

按照 DIN ISO 8296 标准测量.

1.2 实验过程

1.2.1 MAH-g-PEG 的合成 向马来酸酐接枝聚乙烯(2 g,试剂信息见支持信息)与聚乙二醇或甲氧基聚乙二醇(400 mg)的二甲苯(80 mL)溶液加入对甲苯磺酸(10 mg),加热回流并用分水器分水,反应过夜.反应体系自然冷却到 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,倒入乙醇中并搅拌 1 h.过滤,所得固体用乙醚洗涤,并真空干燥,得白色固体产物,产率均约 85% (图 1),核磁共振谱图如图 2 所示.

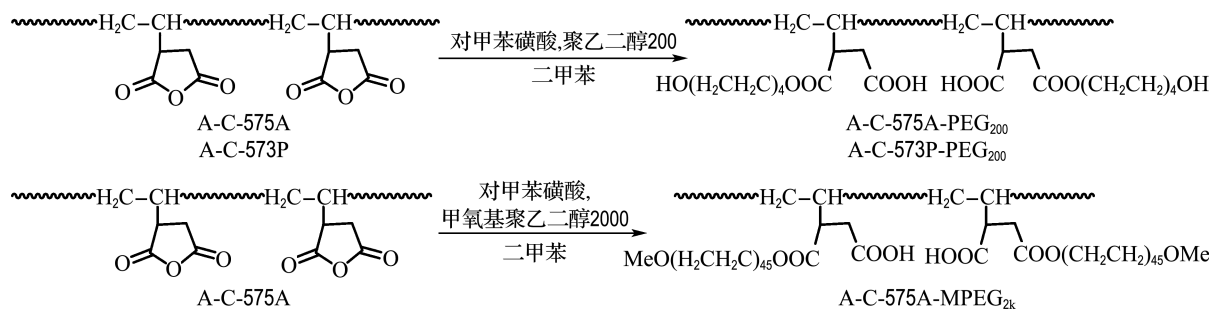


图 1 MAH-g-PEG 的合成

Fig. 1 Synthesis of MAH-g-PEG

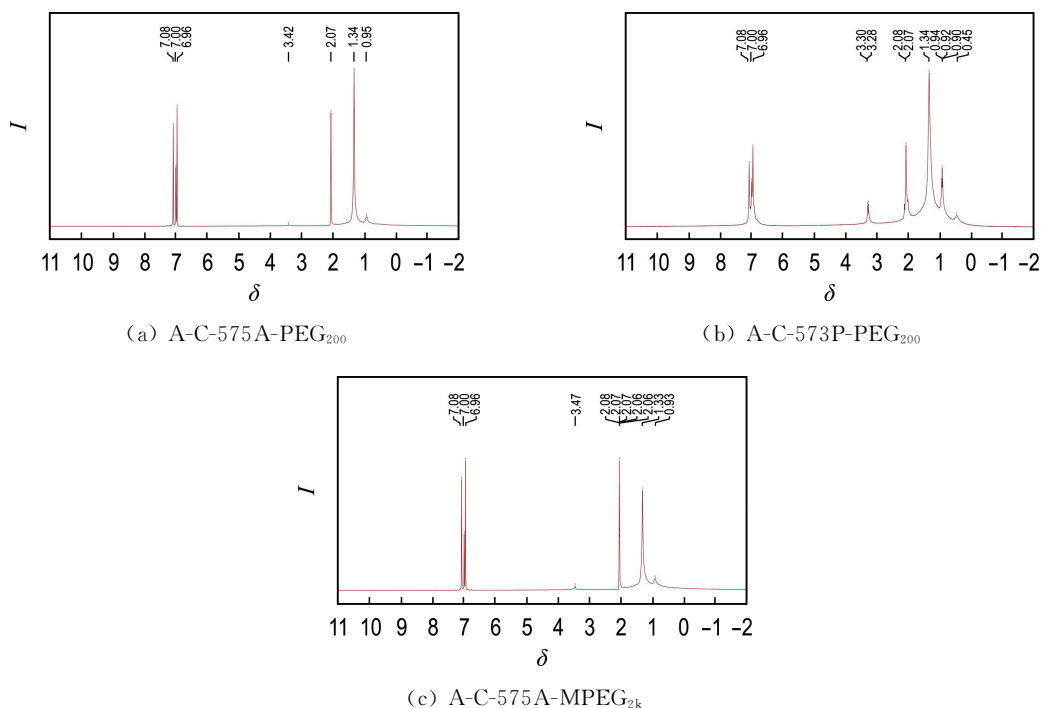


图 2 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra

1.2.2 聚乙烯膜的制备 聚乙烯母料(38 g)与添加剂(2 g)在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 密炼 5 min,制备成含 5%

添加剂的混合物,将该混合物剪成小块备用.之后,再向含 5% 添加剂的混合物加入一定量的聚

乙烯母料,以达到所需要的添加剂掺入质量分数(0.1%、0.3%),在吹膜机上加热到 180 ℃并吹出筒状聚乙烯膜,成卷保存。

1.2.3 聚乙烯膜的电晕处理 除特别说明外,将聚乙烯膜裁剪成 15 cm×20 cm 的单层膜后室温下利用电晕仪处理,在空气与室温条件下于自封袋中保存。

1.2.4 表面能的测量 使用美国 ACCU 达因笔(30、32、34、36、38、40、42、44 号),按照 DIN ISO 8296 标准测量。

1.2.5 PE-PET 覆膜与剥离 在 80 ℃下,将聚乙烯膜电晕处理后与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜经过胶水压合,并在 60 ℃下老化 60 h. 剪成宽 15 mm 覆膜条后,在拉力试验机上测试剥离力,剥离速度为 125 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 未电晕处理时添加剂对表面能的影响

未电晕处理时 PE 膜表面能变化如表 1 所示,样品均在室温空气中保存,添加剂质量分数为 0.3%。马来酸酐接枝聚乙烯-聚乙二醇添加剂具有直接提升聚乙烯膜表面能的效果,但随着老化时间增长,膜表面的添加剂回迁至膜内部从而导致表面能下降。A-C-575A-MPEG_{2k} 添加剂中所含极性侧链较多,故表面改性效果较好。

表 1 未电晕处理时 PE 膜表面能

Tab. 1 Surface energy of PE film without corona treatment

添加剂	保存时间/d	表面能/(mN·m ⁻¹)
—	—	30
A-C-573P-PEG ₂₀₀	1	34
	30	34
	60	32
A-C-575A-PEG ₂₀₀	1	34
	30	34
	60	34
A-C-575A-MPEG _{2k}	1	36
	30	36
	60	34

2.2 添加剂与电晕共同作用效果

某些工业生产中采用的电晕输出电压为

150 V,本文采用更加温和的电晕条件(输出电压 50 V)。电晕处理后表面能均超出 40 mN/m,已满足印刷性需求。电晕处理后不同膜在空气中室温老化的表面能衰减如表 2 所示。数据表明,合适的碳链长度、结构与官能团可确保其与聚乙烯更好的相容性。其中,A-C-575A-PEG₂₀₀与 A-C-575A-MPEG_{2k}均能够在少量添加剂的情况下维持电晕效果超过 60 d。

表 2 PE 膜在 50 V 条件电晕处理后表面能的变化

Tab. 2 Change of surface energy of PE film after corona treatment at 50 V

添加剂	保存时间/d	表面能/(mN·m ⁻¹)
—	1	40
	30	36
	60	34
A-C-573P-PEG ₂₀₀	1	42
	30	40
	60	36
A-C-575A-PEG ₂₀₀	1	42
	30	40
	60	38
A-C-575A-MPEG _{2k}	1	42
	30	42
	60	40

2.3 表面改性的稳定性研究

为了考察添加剂对极性溶剂与温度的稳定性以及在实际应用中的效果,采用了乙醇擦拭实验、电晕温度实验以及 PE-PET 覆膜剥离实验。

首先,对电晕后老化 60 d 表面能基本无变化的 PE 膜使用酒精棉球擦拭 5 次,擦拭前后表面能变化的结果见表 3。添加剂相对分子质量较大,非极性部分为饱和碳链,与 PE 本体相容性较好,使得添加剂分子被锚定,不容易被乙醇擦掉,可以抵抗极性溶剂的侵蚀。

表 3 乙醇擦拭实验

Tab. 3 Ethanol wiping test

添加剂	表面能/(mN·m ⁻¹)	
	乙醇擦拭前	乙醇擦拭后
A-C-573P-PEG ₂₀₀	36	36
A-C-575A-PEG ₂₀₀	38	38
A-C-575A-MPEG _{2k}	40	38

其次,为了研究温度对膜表面添加剂极性基团向内部迁移的影响,采用4种不同温度条件电晕掺杂 A-C-573P-PEG₂₀₀ (质量分数 0.3%) 的 PE 膜. 预先将膜加热到相应的温度然后电晕处理,常温保存. 电晕处理时的温度对表面能衰减的影响如图 3 所示. 90 °C 下电晕处理的膜在 35 d 后表面能从 42 mN/m 衰减为 38 mN/m, 而室温下电晕处理的膜表面能仍维持在 42 mN/m. 由此可见,温度越高,分布在膜表面的极性基团越活跃,迁移入膜内部的比例越多,因此表面能下降得越快.

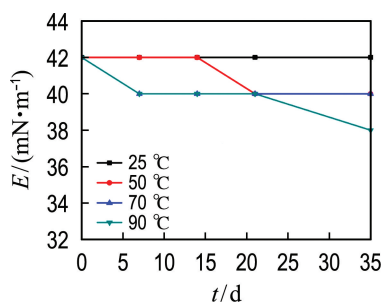


图3 不同温度下电晕对膜表面能衰减的影响
Fig. 3 Effects of corona on surface energy attenuation of films at different temperatures

在包装膜的实际制备中,往往是多层材料覆膜使用,覆膜前的电晕处理可起到增加膜与膜黏

合的作用. 通过剥离实验来考察合成的添加剂对 PE-PET 覆膜的影响,结果见表 4. MAH-g-PEG 添加剂使得界面间形成更多的氢键,与纯 PE 膜相比,其 PE 膜覆膜牢度令人满意.

表 4 PE-PET 覆膜黏结牢度

Tab. 4 Adhesion fastness of PE-PET lamination

添加剂	两层膜剥离平均力/(N·mm ⁻¹)
—	0.037 5
A-C-575A-MPEG _{2k}	0.048 9

2.4 PE 膜表面改性形貌

影响聚乙烯膜表面能的因素有多种,根据以上实验结果,得知含有足够极性基团和具有合适相对分子质量的添加剂不但可以提升表面能且能起到维持表面能的效果. 通过原子力显微镜 (AFM) 可以观测到聚乙烯膜的表面形貌 (图 4), 图中浅色与深色区域分别表示膜表面高和低的部位. 可以观察到,电晕在膜表面产生了蚀刻 (图 4(a)、4(c)), 有利于表面能的提升; 添加剂在膜表面有结晶产生 (图 4(b)、4(c)), 有助于改善表面能.

综上,马来酸衍生物与电晕对聚乙烯膜表面改性的机理如图 5 所示.

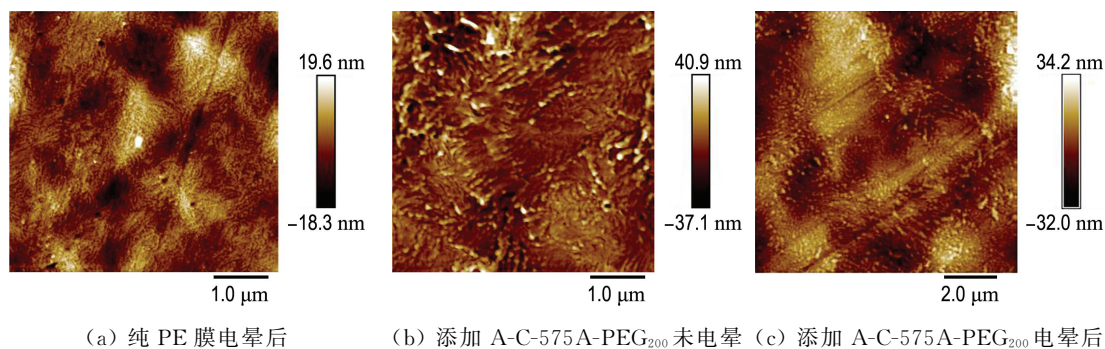


图 4 含不同添加剂的 PE 膜的 AFM 图

Fig. 4 AFM images of PE films with different additives

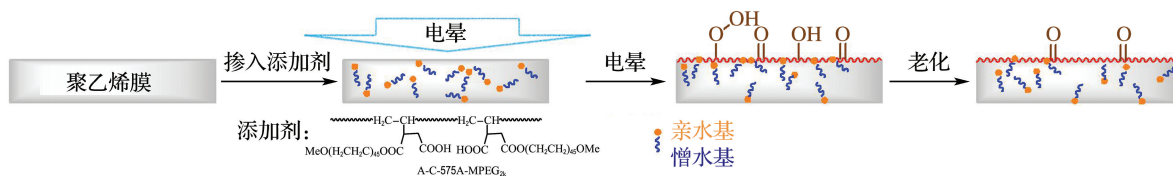


图 5 马来酸衍生物与电晕对聚乙烯膜表面改性的机理

Fig. 5 Mechanism of polyethylene film surface modification by maleic acid derivatives and corona

3 结 语

聚乙烯是非极性聚合物,在吹膜时受到双向拉伸作用,膜表面的分子排列松散,比膜本体的分子活跃,因而更容易受到外部环境的影响以达到最低的表面能.电晕处理可以在聚乙烯膜表面产生蚀刻,氧化作用可以消除弱界面层,并且向膜表面引入极性基团,从而提升表面能,但效果不能长久维持.由于热力学的疏水性回复作用,膜表面的极性基团迁移到内部,这是表面能下降的主要原因^[19].但是,掺入合适添加剂的聚乙烯膜可以长时间维持电晕的效果,甚至能够省略电晕处理.这是由于电晕处理可以诱导添加剂分子极性基团分散到膜表面,从而稳定电晕所产生的极性基团;而有些添加剂添加量比较大或者所含极性基团足够多时本身所分散在聚乙烯膜表面的极性基团便足以提升膜表面能.添加剂的非极性基团部分起到了锚定添加剂的作用,使得添加剂在聚乙烯膜中更稳定,减少膜表面极性基团的损失或迁移.

本文采用合适而少量的添加剂(质量分数 0.3%)与温和的电晕(输出电压 50 V)共同作用,得到稳定的聚乙烯表面能. A-C-575A-MPEG_{2k} 添加剂对于维持表面能的稳定有很好的效果(稳定效果在两个月以上),且效果基本不受极性溶剂乙醇的影响.工业实际应用研究需要进一步开展.

参考文献:

- [1] 杨 静. 超高分子量聚乙烯膜的改性方法及其在医用材料中的应用 [J]. 化工设计通讯, 2020, **46**(6): 80, 147.
YANG Jing. Modification methods of UHMWPE film and its application in medical materials [J]. **Chemical Engineering Design Communications**, 2020, **46**(6): 80, 147. (in Chinese)
- [2] TROISI E M, VAN DRONGELEN M, CAELERS H J M, *et al.* Structure evolution during film blowing: An experimental study using in-situ small angle X-ray scattering [J]. **European Polymer Journal**, 2016, **74**: 190-208.
- [3] KENICHIRO I. Packaging bag; JP 2020026278 A [P]. 2020-02-20.
- [4] ISIKGOR F H, BECER C R. Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers [J]. **Polymer Chemistry**, 2015, **25**(6): 4497-4559.
- [5] 郝 威, 邵正中. 尼龙表面的超疏水及高度疏油改性 [J]. 化学学报, 2014, **72**(9): 1023-1028.
HAO Wei, SHAO Zhengzhong. Superhydrophobic and highly oleophobic nylon surface [J]. **Acta Chimica Sinica**, 2014, **72**(9): 1023-1028. (in Chinese)
- [6] HASSAN A, ABD EL AAL S A, SHEHATA M M, *et al.* Plasma-etching and modification of polyethylene for improved surface structure, wettability and optical behavior [J]. **Surface Review and Letters**, 2019, **26**(7): 1850220.
- [7] MUNIYANDI S K, SOHAILI J, HASSAN A. Accelerated weathering properties of compatibilized composites made from recycled HDPE and nonmetallic printed circuit board waste [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2016, **133**(11): 43110.
- [8] SEN A, HIMMLER T, HONG Weili, *et al.* A typical biological features of a new cold seep site on the Lofoten-Vesterålen continental margin (northern Norway) [J]. **Scientific Reports**, 2019, **9**(1): 1762.
- [9] 徐 迪, 戴 力, 水佳鑫, 等. 聚乙烯膜表面能提升改性的研究进展 [J]. 表面技术, 2021, **50**(2): 178-189.
XU Di, DAI Li, SHUI Jiaxin, *et al.* Research progress on surface energy enhancement modification of polyethylene film [J]. **Surface Technology**, 2021, **50**(2): 178-189. (in Chinese)
- [10] 季 成, 李 宾, 袁 晓, 等. 聚丙烯表面共价接枝改性化学镀与性能研究 [J]. 高校化学工程学报, 2018, **32**(2): 407-413.
JI Cheng, LI Bin, YUAN Xiao, *et al.* Study on covalent grafting modification of polypropylene for electroless plating [J]. **Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities**, 2018, **32**(2): 407-413. (in Chinese)
- [11] KEROBO C O, ATTIOGBE E, WANG A, *et al.* Method of increasing the surface energy of a non-woven fabric; WO2015/143361A1 [P]. 2015-09-24.
- [12] LLOP C, WARCZOK J A, MARTINEZ L. Polyolefin compositions; WO 2012/092052A1 [P]. 2012-07-05.
- [13] LEE Y, PARK S. Microporous polyethylene film with improved strength, permeability and surface energy; EP 2060599A1 [P]. 2009-05-20.

- [14] TAKADA Y, HORIUCHI M, YANAGIBASHI M. Highly adhesive multilayer thermoplastic resin film; WO 2008/099891A1 [P]. 2008-08-21.
- [15] 尚 晴, 赵 晗, 赵 宁, 等. 超高分子量聚乙烯纤维表面改性的研究进展 [J]. 高分子通报, 2020(4): 22-29.
- SHANG Qing, ZHAO Han, ZHAO Ning, *et al.* Research progress on surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber [J]. **Chinese Polymer Bulletin**, 2020(4): 22-29. (in Chinese)
- [16] NAVID M S, ÖZNUR D, ERHAN B, *et al.* Tethering vapor-phase deposited glymocoupling molecules to silane-crosslinked polyethylene surface via plasma grafting approaches [J]. **Applied Surface Science**, 2020, **513**: 145846.
- [17] 杨木泉, 毛 骏, 董志鑫, 等. 两亲性 PS-b-PEG 嵌段共聚物刷的合成及响应行为 [J]. 高等学校化学学报, 2012, **33**(12): 2816-2821.
- YANG Muquan, MAO Jun, DONG Zhixin, *et al.* Synthesis and response behavior of amphiphilic PS-b-PEG diblock copolymer brushes [J]. **Chemical Journal of Chinese Universities**, 2012, **33**(12): 2816-2821. (in Chinese)
- [18] DAI Li, XU Di. Polyethylene surface enhancement by corona and chemical co-treatment [J]. **Tetrahedron Letters**, 2019, **60**(14): 1005-1010.
- [19] FÖLDES E, TÓTH A, KÁLMÁN E, *et al.* Surface changes of corona-discharge-treated polyethylene films [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2000, **76**(10): 1529-1541.

Research on polyethylene film surface modification by maleic acid derivatives and corona

XU Di, MAO Yifei, YAO Wenzhi, DAI Li*

(School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Polyethylene is non-polar material with low surface energy (30-32 mN/m). The purpose of surface modification of polyethylene film is to introduce polar groups on the surface, improve the surface roughness, eliminate the weak interface layer and promote the surface energy of the film. Herein, three kinds of maleic acid derivative additives are synthesized and their effects on the surface energy of polyethylene film are studied. The surface energy of polyethylene film blended with additives is increased to 40-42 mN/m by mild corona (output voltage 50 V). The factors influencing the surface energy are studied by aging, ethanol wiping, temperature effect, PE-PET lamination stripping test, AFM, and so on. Under the combined action of maleic acid derivative and mild corona, compared with that the surface energy of neat polyethylene film decreases to 34 mN/m within two months, the surface energy of polyethylene film is stabilized at 40 mN/m by adding 0.3% (mass fraction) A-C-575A-MPEG_{2k} additive for more than two months, and is not affected by polar solvents. It is found that the polar groups and crystallization behavior of additives have important effects on the stability of surface energy.

Key words: polyethylene film; surface energy; corona treatment; maleic acid derivatives; additives