

## 极性接枝对聚乙烯棚膜的电晕及涂覆性能影响

田雨川<sup>1</sup>, 周炳<sup>1</sup>, 朱美芳<sup>2</sup>, 王洪学<sup>1</sup>

(1. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 上海 201208; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 200051)

**摘要:**传统聚烯烃棚膜在生产中电晕处理往往需要消耗大量电能,且表面极性功能持效期较短,不利于可持续发展。为解决以上问题,文中采用反应挤出技术路线,将2种不同的极性单体——马来酸二丁酯(DBM)和甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),接枝于茂金属线型低密度聚乙烯(mLLDPE)上,吹膜得到接枝改性聚乙烯膜,并通过电晕与涂覆纳米涂层进一步增强其表面极性,使其达到超亲水状态。通过不同的表征手段系统研究了电晕强度、单体种类及含量对接枝改性膜表面极性的影响,以及它们与纳米涂覆液之间的相互作用。由衰减全反射傅里叶变换红外光谱和X射线光电子能谱分析得知,电晕后薄膜表面产生了C=O, C—O极性基团,并且发生了碳链断裂;通过接触角测试证实,相比于未改性聚烯烃膜,接枝后改性聚烯烃膜的表面极性显著提高,达到相同接触角所需的电晕能耗大大降低;通过扫描电镜对纳米涂层涂覆后的改性聚烯烃膜表面形貌研究发现,极性单体DBM的接枝能够增强膜表面与超亲水纳米涂覆液之间的相互作用,从而大幅减少干燥过程中产生的涂层裂痕;最后,氙灯加速老化试验证实,接枝的DBM单体可以有效延缓涂覆膜的表面极性老化失效过程,延长改性涂覆膜的持效期。论文展示了接枝改性可提升高性能聚烯烃(HPO)棚膜的涂覆效果与功能持效期,有助于延长棚膜的使用寿命。

**关键词:**反应挤出接枝改性聚烯烃;电晕;纳米涂覆;茂金属聚乙烯;紫外加速老化

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

农膜在中国应用广泛,具有稳产、增产、抵御虫害、保护农作物及保持水分等作用<sup>[1]</sup>。据统计,30年间,农膜在国内取得长足发展,自1990年的48.2万吨发展到2020年的239万吨<sup>[2]</sup>。近年来,农膜行业开发了不同材质的农膜材料以满足不同的应用需求<sup>[3]</sup>。

为解决普通棚膜覆盖后保温性差、膜内表面因内外温差大而凝结露滴降低棚内光强度,或可能滴落在作物上引起病害的问题,农膜行业通常在棚膜内添加流滴剂以提高棚膜抗流滴效果与持效期。但在使用过程中,流滴剂易发生迁移,导致棚膜表面被雨水冲刷而逐渐失去流滴消雾的功能。为此,可以通过电晕改性<sup>[4]</sup>进一步增加极性膜与纳米涂覆液之间的结合效果<sup>[4-7]</sup>,然而,在电晕过程中,往往会消耗大量的能量,并且会产生臭氧,不适合国家的可持续发展战略。除此之外,由电晕产生的极性官

能团在使用与储存过程中容易受外部环境的影响而逐渐老化失效<sup>[7]</sup>,或在使用过程中从表层迁移到内部导致表面极性减弱<sup>[8]</sup>。

为了解决上述问题,笔者通过反应挤出技术在聚乙烯棚膜表面接枝极性单体以提高棚膜表面的长期亲水性以及接枝聚烯烃表面与纳米涂覆层之间的结合力。在初步筛选的多种极性单体中,马来酸二丁酯(DBM)与甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)具有较高的接枝活性和表面改性效果<sup>[9]</sup>。在本文中,采用反应挤出技术制备了一种新型棚膜内层材料,即选用马来酸二丁酯与甲基丙烯酸羟乙酯作为极性单体,通过反应挤出技术将这2种单体接枝到茂金属线型低密度聚乙烯(mLLDPE)上,然后在其表面进行电晕与超清水纳米涂层涂覆,制备了极性接枝改性聚烯烃棚膜。然后系统研究了电晕强度、单体种类及含量对接枝聚乙烯膜表面极性的影响;最

Tab. 1 Parameters of film blowing and corona treatment of PE films grafted with polar monomers

	Melt pressure/MPa	Melt temperature/°C	Corona treatment power/kW					
PE-ungrafted	21.6	203	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
PE-g-2%DBM	23.1	201	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
PE-g-5%DBM	22.3	202	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
PE-g-10%DBM	22.7	198	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
PE-g-12%DBM	22.9	200	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
PE-g-2%HEMA	22.9	193	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
PE-g-5%HEMA	23.8	195	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

后,采用亲水纳米涂覆液对棚膜进行涂覆,研究了接枝棚膜表面与纳米涂覆液之间的相互作用关系。本文首次系统地研究了电晕及纳米涂覆对不同种类的极性接枝棚膜的微观形貌、性能及结构组成的影响。通过实验结果发现,反应挤出制备的极性接枝聚烯烃可以有效降低接枝膜的电晕能耗,同时有利于提高改性PE膜与纳米涂液间的相互作用,并使极性效果持效期增强。为制备高表面极性、高持效期的新一代棚膜材料提供了有力支持。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

茂金属聚乙烯:陶氏化学生产,牌号XUS61530.02P,密度 $0.917\text{ g/cm}^3$ ,熔融指数 $0.8\text{ g/10 min}$ ,马来酸二丁酯(DBM):分析纯,来自阿拉丁试剂公司;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA):分析纯,来自国药集团;引发剂2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷(双二五):分析纯,购自百灵威科技;超亲水纳米涂层分散液:为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 纳米粒子分散液,粒径在 $20\text{ nm}$ 左右,购自Casmart商城。

### 1.2 极性接枝改性粒子的制备

将引发剂双二五分散在DBM或HEMA单体中,配成单体与引发剂质量比为 $20:1$ 的溶液。选用泰国LabTech公司生产的同向双螺杆挤出机(螺杆直径 $20\text{ mm}$ 、长径比 $40/1$ ),该挤出机从喂料口到口模共11段,编号为1~11,其中第1段只起到加料的作用,并不能加热。挤出机2~11段的温度分别为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ , $160\text{ }^\circ\text{C}$ , $180\text{ }^\circ\text{C}$ , $180\text{ }^\circ\text{C}$ , $200\text{ }^\circ\text{C}$ , $220\text{ }^\circ\text{C}$ , $220\text{ }^\circ\text{C}$ , $220\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,螺杆转速设定在 $200\text{ r/min}$ 。用失重式喂料器向双螺杆挤出机第1段

投喂聚乙烯,喂料速度为 $10\text{ kg/h}$ 。将与单体-引发剂溶液经计量泵(Eldex Laboratories公司,型号Optos Pump 2LMP)注入挤出机,聚乙烯粒子与引发剂单体溶液经过混合、塑化、反应、挤出,制成接枝改性的聚乙烯材料(Fig.1)。调节混合液的喂料速度,根据与聚乙烯喂料速度的比值得到接枝单体的质量百分数,加入a%DBM单体的接枝聚乙烯样品标注为PE-g-a%DBM,依照此命名方法列入Tab.1。单体的接枝率需接枝聚乙烯的甲苯溶液沉淀至丙酮过滤移除未接枝的单体和其低聚物后经分离得到。

### 1.3 改性聚烯烃的吹膜及电晕

在德国Collin科技公司的单螺杆挤出机(螺杆直径 $30\text{ mm}$ , $L/D=30$ )上吹膜。该挤出机共有4个加热段,从进料口到出口分别编号为1~4,并且配置了具有加热功能的直径为 $60\text{ mm}$ 、缝隙为 $0.8\text{ mm}$ 的吹膜口模,螺杆转速设为 $50\text{ r/min}$ ,各段温度分别设为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ , $190\text{ }^\circ\text{C}$ , $200\text{ }^\circ\text{C}$ , $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ,后续通过冷却、定型、牵伸、电晕、收卷成膜。对于得到的每种改性聚烯烃粒子,分别采用 $0.1\sim 0.5\text{ kW}$ 的电晕能量进行电晕,如Tab.1所示。

### 1.4 极性聚烯烃棚膜的涂覆

选用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 纳米分散液,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 的质量比为 $2:1$ ,纳米粒子粒径在 $20\text{ nm}$ 左右,固含量为 $20\%$ ,采用刮涂法将 $2\text{ mL}$ 稀释5倍的纳米涂覆液均匀地涂覆在薄膜上,在德国Erichsen 510MC涂膜机上进行涂膜,通过控制电机以 $5\text{ mm/s}$ 的速度缓缓推动刮刀,保证涂膜液体的高度一致且均一。刮刀高度 $500\text{ }\mu\text{m}$ ,涂覆液面积 $4\times 8\text{ cm}^2$ 。涂覆后在常温干燥 $48\text{ h}$ 使涂覆液充分固定,干燥后采用总量

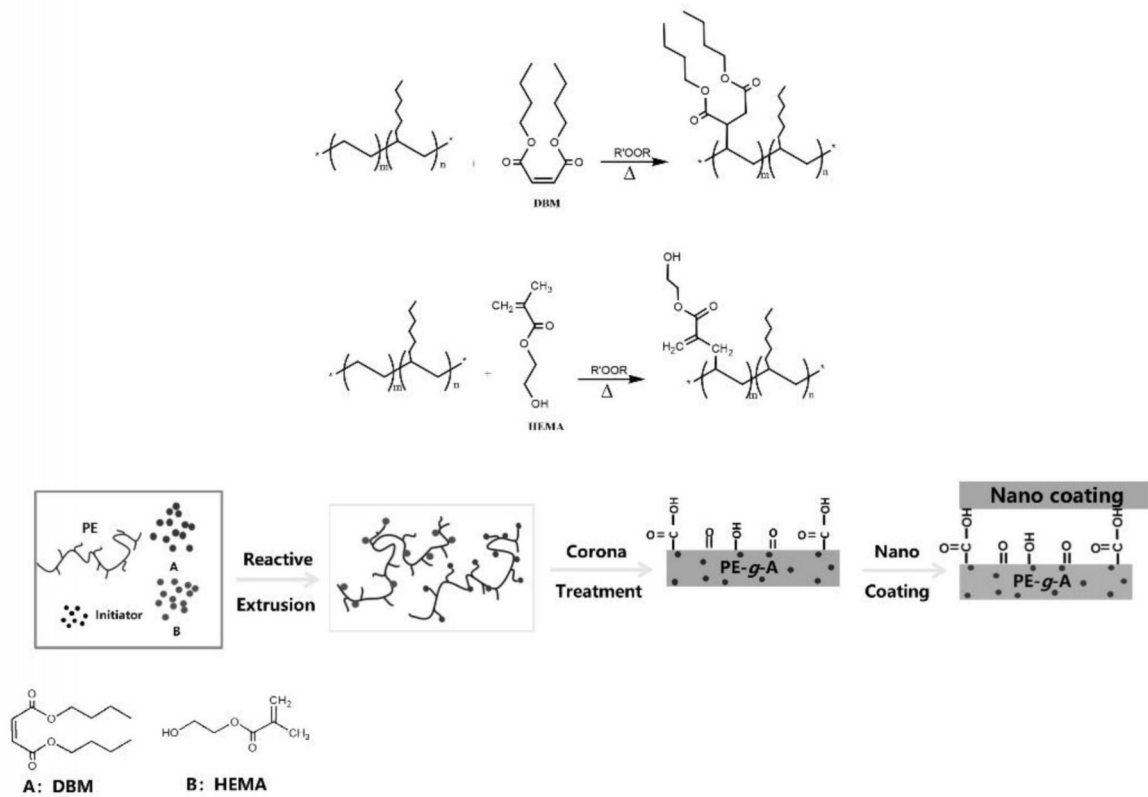


Fig.1 Reaction scheme of grafting polar monomers on PE via reactive extrusion followed by corona treatment and surface coating of superhydrophilic nanoparticles

200 mL 去离子水分 5 次冲洗掉未固定在膜上的残留液,随后常温干燥 48 h。(Fig.1)

## 1.5 测试与表征

**1.5.1 接触角测试:**测试在德国 KRUSS DSA100 型接触角测量仪上进行。将样品薄膜平铺在样品台上,选择合适液体,通过细针挤出约 5  $\mu\text{L}$  的小液滴挂在针头上,移动样品台将小液滴轻轻粘在样品上,经过设定时间后拍照,用软件分析照片中液滴与样品接触边缘的切线与样品平面之间的夹角,即为接触角。

**1.5.2 衰减全反射红外分析(ATR-FT-IR):**通过美国 PerkinElmer 生产的 Frontier FT-IR 进行全反射红外光谱分析,装备有通用 ATR 配件。扫描范围为 600~4000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 64 次。

**1.5.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析:**通过英国 Kratos Analytical Ltd. 生产的 Axis Ultra DLD 测试仪对老化前后的样品进行 XPS 测试,并采用 XPSpeak41 软件对数据进行分峰拟合。

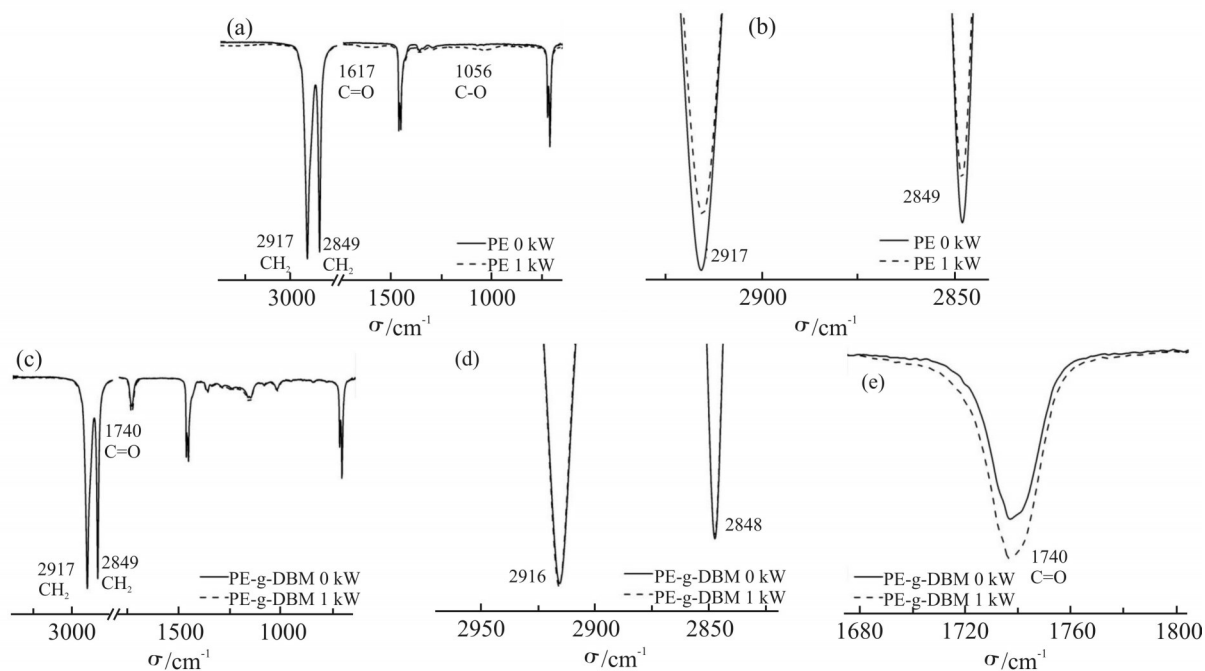
**1.5.4 扫描电镜(SEM)分析:**通过 ZEISS Merlin 电镜设备进行分析,加速电压 2 kV,测量距离为 5 mm。

**1.5.5 氙灯加速老化试验:**在紫外加速老化试验中,薄膜置放于氙灯老化试验箱(型号 Q - SUN Xe - 3,美国 Q-Lab Corporation)中。该仪器在 340 nm 波长下的辐照度为 0.51  $\text{W}/\text{m}^2$ 。温度设置在 38  $^{\circ}\text{C}$ ,湿度保持在 50%。测试时,4 个样品被固定在铝支架的腔内。老化程序为光照 2 h,随后暗环境 5 min。每隔 2 d,剪下一块样本进行力学性能测试。

## 2 结果与讨论

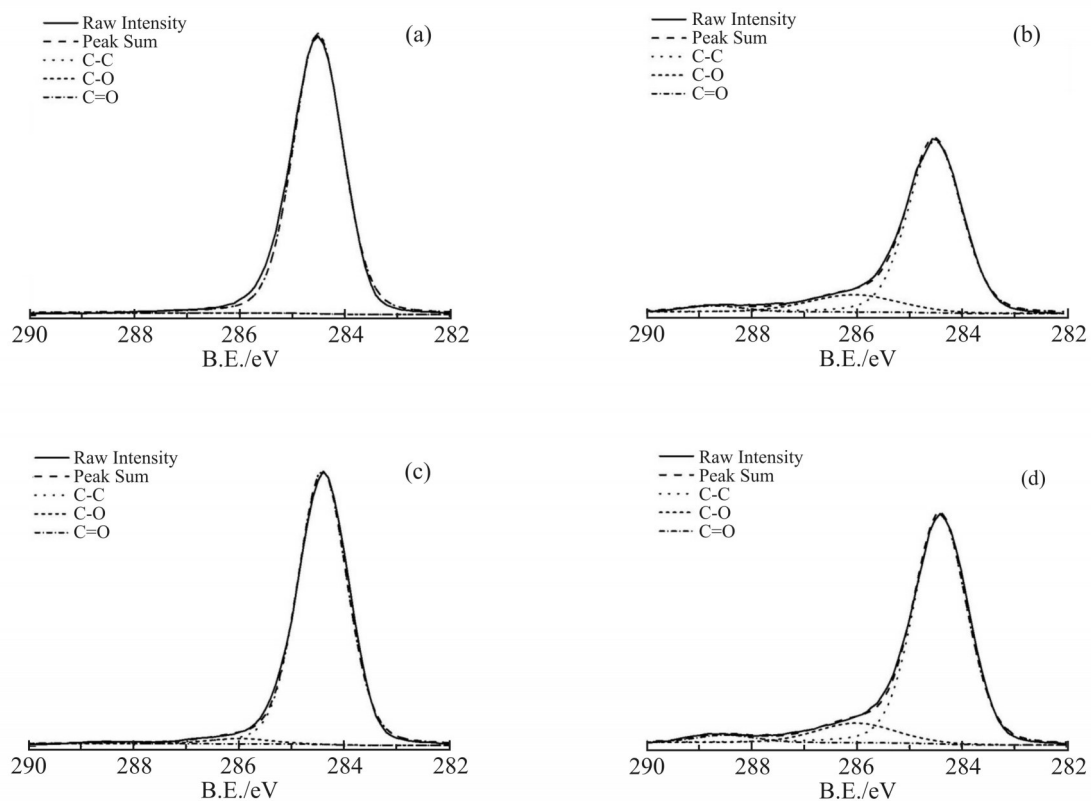
### 2.1 电晕后 PE 薄膜的结构组成

首先对制备的改性薄膜进行了 ATR-FT-IR 红外测试,分别考察了 1 kW 电晕前后接枝与未接枝 DBM 的 PE 薄膜的组成变化情况。红外谱图如图 2 所示。



**Fig.2 ATR-FT-IR spectra of PE and PE-g-5% DBM films before and after corona treatment**

(a): PE film before and after corona treatment; (c): PE-g-5% DBM film before and after corona treatment; (b) and (d): enlarged ranges of (a) and (c) respectively within 2830~2930  $\text{cm}^{-1}$ ; (e): enlarged range of (c) within 1675~1803  $\text{cm}^{-1}$



**Fig.3 XPS spectra of PE and PE-g-5%DBM films before and after corona treatment**

(a): PE film before corona treatment; (b): PE film after 0.5 kW corona treatment; (c): PE-g-5% DBM film before corona treatment; (d): PE-g-5% DBM film after 0.5 kW corona treatment

Tab. 2 Fitted results of XPS C 1s peaks of PE film and PE-g-5%DBM film

Corona treatment			C—C	C—O	C=O
PE film	Before	Position/eV	284.5	286	288.8
		Area/%	100	0	0
	After	Position/eV	284.5	286	288.8
		Area/%	82.6	13.9	3.3
PE-g-5% DBM	Before	Position/eV	284.5	286	288.8
		Area/%	97	2.4	0.3
	After	Position/eV	284.5	286	288.8
		Area/%	85.8	11	3.2

如 Fig.2 所示,对未接枝的 PE 来说,相比于电晕前(Fig.2(a)),在电晕后,1056  $\text{cm}^{-1}$  位置与 1617  $\text{cm}^{-1}$  位置产生的 2 个微弱的振动峰,来自于 C—O 键及 C=O 双键的伸缩振动。而在 Fig.2(a)与 Fig.2(b)中,2849  $\text{cm}^{-1}$  及 2917  $\text{cm}^{-1}$  位置的 2 个特征峰则是典型的—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰的标志。对于未接枝的 PE 来说(Fig.2(a)和 Fig.2(c)),电晕后 CH<sub>2</sub> 的特征峰发生了一定程度的减弱,说明电晕造成了薄膜表面的 CH<sub>2</sub> 基团发生了一定程度的“破坏”,其中,一部分被氧化形成了 C=O 基团。导致 CH<sub>2</sub> 含量下降。与之相比, Fig.2(c)中,当接枝了 5%的 DBM 之后,可以发现位于 2849  $\text{cm}^{-1}$  及 2917  $\text{cm}^{-1}$  位置的 2 个 CH<sub>2</sub> 特征峰的强度并没有下降(Fig.2(d)),同时在 1740  $\text{cm}^{-1}$  处代表 C=O 的特征峰在电晕后强度有所上升(Fig.2(e))。说明电晕后表面产生了更多的 C=O 基团。

同样的,对 1 kW 的电晕前后接枝与未接枝 DBM 的 PE 薄膜进行了 XPS 测试,得到的 C1s 图谱如图 Fig.3 所示。

XPS 图谱可以测量薄膜表面元素价态与相对含量的变化,如图 Fig.3 所示,结果与 ATR-FT-IR 的结果类似。在 Fig.3(b)与 Fig.3(d)中,电晕后,在 288.8 eV 的位置均产生了微弱的 C=O 特征峰,说明电晕表面产生了一定的—COOH 与 C=O 极性基团,对于未接枝 PE 膜来说,在电晕后, Fig.3(b)中 284.5 eV 处代表 C—C 键及 C—H 的 sp<sup>3</sup> C 的特征峰相比于电晕前发生了明显的下降,拟合后 sp<sup>3</sup> C 的峰面积占总面积的百分比从 100.0%下降到 82.6%,而此时位于 286 eV 及 288.7 eV 分别代表 C=O, C—O 的特征峰分别从

0%上升到 13.9%与 3.3%(Tab.2),说明对于未接枝 PE 膜来说,电晕使聚烯烃表面的碳链被破坏<sup>[8]</sup>,产生了较多的 C—O, C=O 和—COOH 官能团<sup>[8,10]</sup>。

对于接枝 5%马来酸二丁酯的 PE-g-DBM 来说,接枝后的 PE-g-DBM 表面在电晕前已产生了少量 C—O 峰,分峰拟合后含量为 2.4%。同时电晕后 sp<sup>3</sup> C 含量的下降程度相比于未接枝来说更小,从 97%下降到了 85.8%,同时 C—O 与 C=O 从 2.4%与 0.3%分别上升到了 11%与 3.2%(Tab.2),说明接枝 DBM 后,表面碳链的破坏程度相比于未接枝来说小,这也与 ATR-FT-IR 的结果相符。

## 2.2 电晕前后 PE 薄膜的接触角

随后测试了 DBM 与 HEMA 分别接枝改性后的薄膜在经电晕处理后的接触角变化。可以发现,随着电晕强度的增加,薄膜接触角显著下降。而当引入极性单体接枝后,在 Fig.4(a)中,未电晕时,随着 DBM 的接枝含量增加,PE-g-DBM 的表面接触角发生略微下降,从 100°下降至 90°,这说明未电晕时,随着极性单体 DBM 的含量增加,表面产生了更多的极性官能团,使其接触角下降;而当电晕强度增加到 0.1 kW 时,此时表面接触角随接枝量增加,发生明显下降,从未接枝薄膜的 93°,下降到接枝 15%的 PE-g-DBM 的 62°,这说明在较低电晕强度下,接枝 DBM 可以显著增强 PE 膜的表面极性,从而有效地提高电晕效率;从而使改性聚烯烃膜在较低的电晕能量下达到与未接枝 PE 在较高电晕强度下相同的表面极性。



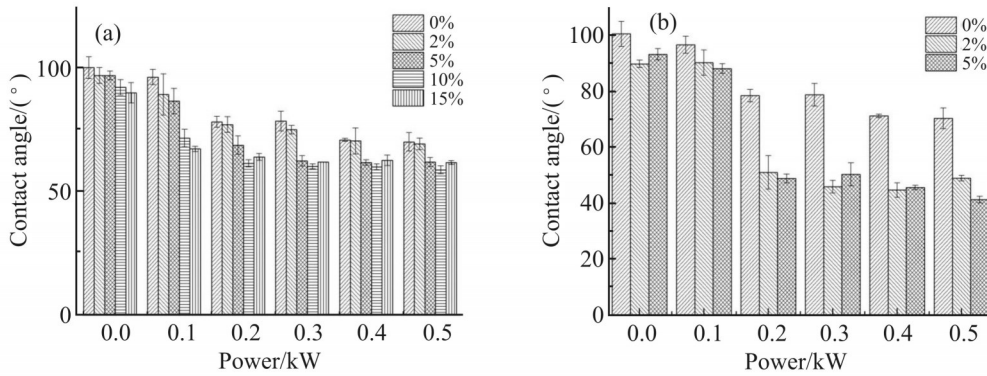


Fig.4 Contact angles of PE-g-DBM and PE-g-HEMA after corona treatment  
(a): PE-g-DBM; (b): PE-g-HEMA

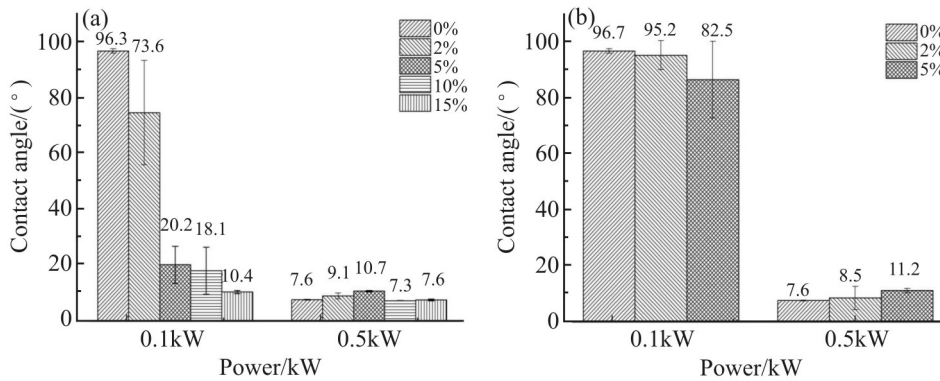


Fig.5 Contact angles of corona-treated PE films after coating  
(a): PE-g-DBM; (b): PE-g-HEMA

在 Fig.4(b)中, HEMA 的接枝同样有效降低了改性膜的表面接触角, 0.2 kW 时, 其接触角发生明显下降, 从未接枝的 77° 显著下降到接枝 5% HEMA 后的 49°。这说明 2 种极性单体接枝均可以显著提高电晕效率, 减少能耗。

### 2.3 薄膜的纳米涂液涂覆分析

为进一步探索极性接枝聚烯烃棚膜在高性能聚烯烃棚膜中的实际应用效果, 对电晕后的极性接枝膜进行了刮涂法纳米涂液涂覆, 选取适量纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  分散液, 复配  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  质量比为 2:1。固含量为 5%, 待涂覆液干燥后, 再用适量水清洗 (20 mL), 除去未涂覆的部分。静置干燥 48 h 后, 分别测量了 0.1 kW 与 0.5 kW 下涂覆后的 PE-g-DBM 及 PE-g-HEMA 膜的接触角。结果如 Fig.5 所示。

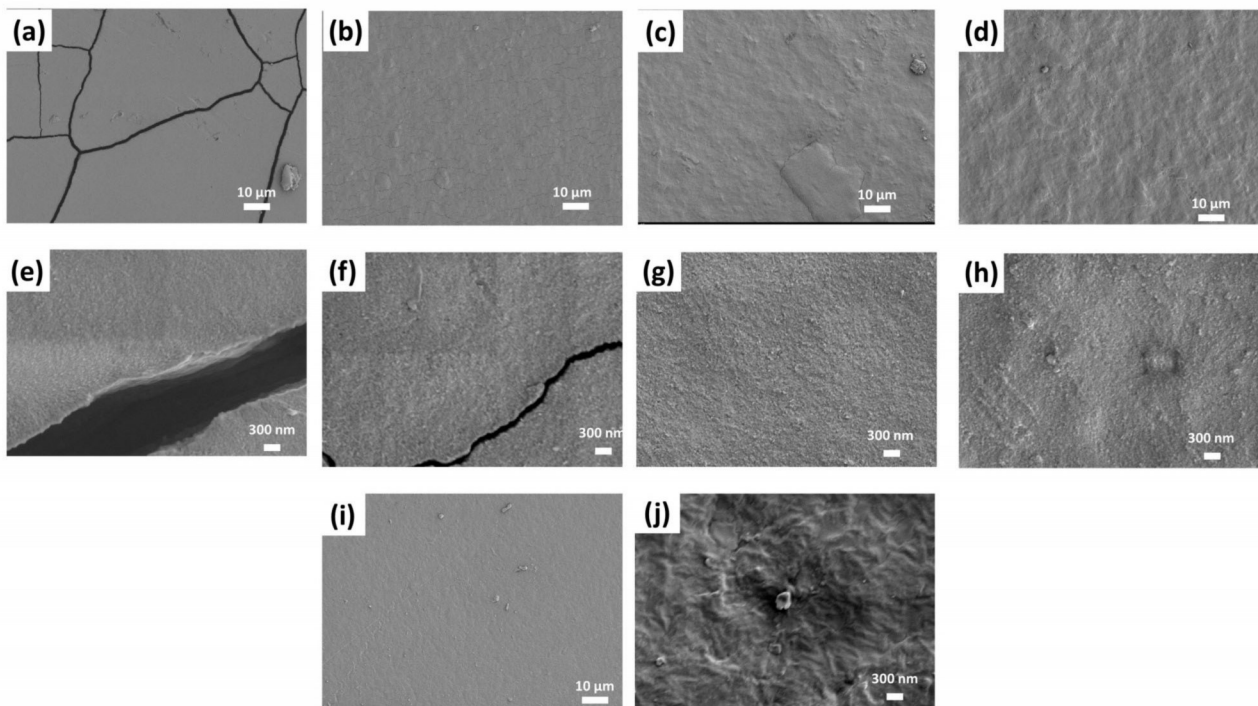
如 Fig.5(a) 所示, 在较小的电晕强度 (0.1 kW) 下, 随着 DBM 单体的接枝量从 0%~15% 逐渐增加, PE-g-DBM 的涂覆后接触角从 96.3° 显著下降到

10.4°, 说明在 0.1 kW 下, 极性单体的引入可以极大地增加极性膜表面与涂覆液之间的相互作用; 形成较为完整的纳米涂覆液涂层, 达到更好的亲水效果, 从而导致接触角的显著下降。而在 0.5 kW 下, 此时电晕的影响占主导, 在较高的电晕功率下, 无论改性或未改性 PE 膜的接触角均迅速降低, 接触角在 7°~10° 之间波动。而在 Fig.5(b) 中, 在 0.1 kW 下, 接枝 HEMA 对接触角的降低作用不明显, 推测可能是因为虽然单体 HEMA 的活性更高, 在反应挤出过程中, 容易发生自聚, 导致涂覆液接枝 HEMA 在薄膜表面的分布不均匀。

为了进一步探究涂覆液与改性膜之间的相互作用, 采用 EDS 原位测试了涂覆液在膜表面的负载。结果显示, 0.1 kW 电晕强度下, DBM 含量为 2% 时, 接枝膜表面并没有测得 Al 与 Si 元素的信号, DBM 含量达到 10% 后, EDS 测得 Al 与 Si 的质量分数从 0 分别增加到了 40.4% 与 11.1%, 这说明当 DBM

**Tab. 3 Energy dispersion spectrum (EDS) analysis results**

	Element	Line type	w/%	w% Sigma	Atomic/%	Oxide	Oxide/%
PE	Al	K series	0.00	0.00	0.00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00
	Si	K series	0.00	0.00	0.00	SiO <sub>2</sub>	0.00
PE-g-2%DBM	Al	K series	0.00	0.00	0.00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00
	Si	K series	0.00	0.00	0.00	SiO <sub>2</sub>	0.00
PE-g-10%DBM	Al	K series	40.35	2.36	30.36	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76.24
	Si	K series	11.11	2.61	8.03	SiO <sub>2</sub>	23.76

**Fig.6 SEM images of coated PE-g-DBM after the 0.5 kW corona treatment with different grafting monomer contents**

(a) and (e): coated PE film; (b) and (f): coated PE-g2% -DBM film; (c) and (g): coated PE-g-5% DBM film; (d) and (h): coated PE-g-10% DBM film; (i) and (j): uncoated PE film

加入量增加到 10% 后, 在 PE-g-DBM 膜表面干燥固化后的涂覆纳米粒子含量显著上升, 这也与接触角测试中 (Fig.5), DBM 量为 2% 时, 接枝膜的表面接触角下降幅度不大, 而当 DBM 量达到 10% 以后, 涂覆后 PE-g-DBM 的接触角显著下降相互验证。

随后, 进一步通过 SEM 分析了在较高的电晕强度 0.5 kW 下, 涂覆干燥后膜表面的微观结构变化 (Fig.6)。

如 Fig.6 所示, 在较高的电晕强度下, 无论是未接枝的 PE 膜还是接枝不同含量的 PE-g-DBM 膜, 在

涂覆与洗涤干燥后, 均可以实现纳米粒子在膜表面的固载 (Fig.6(e-h)), 不同的是, 接枝 DBM 的 PE 膜与未接枝 PE 膜表面纳米涂层的微观形态有着明显的差异。比较 Fig.6(a-d) 及 Fig.6(e-h) 可知, 对于未接枝的 PE 膜来说 (Fig.6(a,e)), 干燥后涂覆膜表面出现了大量的裂痕, 宽度达 600~900 nm。当薄膜为接枝 2% DBM 的 PE 时 (Fig.6(b,f)), 涂覆膜表面裂痕的宽度大幅减小, 宽度约 100 nm, 形成“网状”结构, 随着 DBM 的接枝量进一步增加到 5% (在 Fig.6(c,g)), 膜的表面网状结构进一步减少, 而当接枝 10% PE-g-

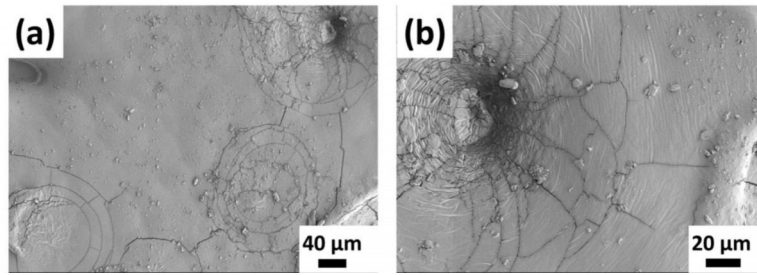


Fig.7 SEM images of PE-g-5%HEMA film coated with  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles

DBM后,涂覆膜表面几乎不再出现裂痕或网状结构,形成了均匀的纳米涂层。在文献中,同样有着类似的报道<sup>[11]</sup>。Taguchi<sup>[11]</sup>发现将磷灰石涂覆在接枝了丙烯酸(AA)的PE-g-AA膜表面后,膜的表面同样产生了较大的裂痕。而在Mansoor等的研究中<sup>[12]</sup>,他们用时间分辨的近场核磁共振方法研究了水分子在PE膜表面的干燥过程,认为在PE膜的干燥过程中,吸附在膜表面的水分子主要是自由水,此外也含有一定量的固化水、结合水,而随着PE膜表面极性的增加,少部分自由水由于与膜的相互作用增强,会逐步转变为结合水<sup>[12]</sup>。

而在本研究中,涂覆膜表面的固化干燥过程类似:接枝了DBM的PE-g-DBM膜由于表面极性更高,所含自由水更少,结合水含量更多。因此相比于未接枝PE膜,接枝后PE-g-DBM膜的干燥过程更加稳定,纳米粒子在表面更不易发生塌陷,故而产生的裂痕更小(Fig.6(f-h))。除此之外,由于接枝的DBM的极性基团在膜表面分布均匀,使得与之相互作用的纳米粒子在膜表面的分布也更加均匀,因此同样可以有效减少干燥过程中产生的裂痕。

而Fig.7中,接枝了HEMA的PE-g-HEMA膜表面出现了若干尺寸在100~200  $\mu\text{m}$ 的圆形缺陷,并且缺陷中心产生大量裂痕,且涂覆液呈下陷状。推测这可能是由于接枝过程中HEMA单体的活性太高,容易自聚在膜表面形成较大的晶点<sup>[13]</sup>。

为了验证晶点的组成,分析了接枝5%HEMA的改性聚乙烯薄膜的ATR-FT-IR谱图,在Fig.8中,晶点处的FT-IR中,3319  $\text{cm}^{-1}$ 与1709~1744  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰强度明显增加,它们分别代表了O—H与C=O的伸缩振动峰,这说明晶点含有更高含量的HEMA自聚产物。

因此,PE-g-HEMA涂覆膜在晶点处由于极性较高,导致干燥过程中,极高性的涂覆液倾向于向晶

点所在位置聚集,晶点处涂覆液干燥过程中的收缩程度远高于其他位置,导致晶点处涂覆液干燥过程中产生大量裂痕,并且下陷。相比于DBM,尽管HEMA的活性更高,但是HEMA接枝过程中产生了自聚现象,在膜表面分布不均匀,导致涂覆液的分布不均。

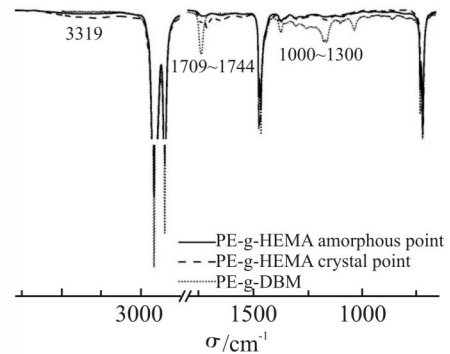


Fig.8 ATR-FT-IR spectra of PE-g-5%HEMA at crystal point and amorphous point

相比于DBM,接枝HEMA后PE-g-HEMA膜表面在3319  $\text{cm}^{-1}$ 产生了明显的羟基振动峰。而接枝DBM后PE-g-DBM表面则产生更多的酯键C—O和C=O特征峰。

#### 2.4 接枝涂覆膜的加速老化试验

在实验室氙灯加速老化箱中研究了接枝DBM与HEMA单体的涂覆膜的表面极性的加速老化过程。老化不同时间后,接枝涂覆膜的接触角变化如图9所示。

如图9所示,随着老化时间的延长,涂覆后接枝PE膜的接触角逐渐升高,在紫外加速老化过程中,由于表面极性基团在老化过程中容易发生迁移<sup>[14]</sup>,同时,极性基团可能会吸收空气中的尘土等污染物,并且长时间的紫外加速老化可能会导致表面碳链的断裂<sup>[14]</sup>,因此在老化过程中薄膜的表面极性



会逐渐下降。从而导致与纳米涂层间的相互作用力减弱,接触角上升。可以看到,而在4 d到10 d的加速老化中,接枝了5%DBM的PE膜的表面接触角明显小于接枝了HEMA以及未接枝的PE膜的表面接触角,说明接枝DBM可以有效延长使用寿命,这是因为接枝的DBM倾向于在膜表面分布<sup>[5]</sup>,增大了与纳米涂覆液之间的相互作用,并且由于DBM以化学键的形式接枝在PE膜上,从而具有更长的涂覆极性的持效期。虽然HEMA的极性较高,但其在涂覆膜薄膜表面分布不均匀,从而造成接枝HEMA的PE涂覆膜表面极性持效期较短。

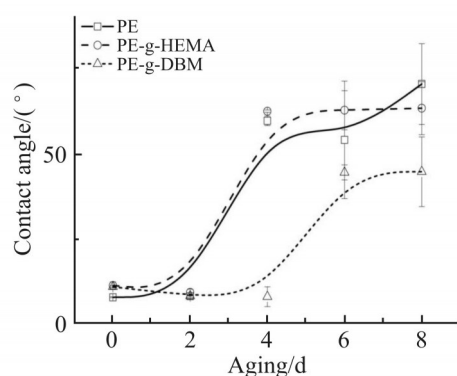


Fig.9 Contact angle change of PE-g-5% DBM and PE-g-5% HEMA after coating during accelerated aging test

### 3 结论

(1)通过反应挤出将2种不同的不饱和极性单体(甲基烯丙基羟乙酯(HEMA)和马来酸二丁酯(DBM))接枝到茂金属线型低密度聚乙烯膜上,并在极性接枝膜的吹膜过程中对其进行在线电晕,随后进行涂覆干燥,以模拟工业中棚膜的生产过程。

(2)极性接枝后PE-g-DBM与PE-g-HEMA膜表面产生更多的极性基团,电晕后,相比于未接枝膜,极性接枝膜的表面接触角明显降低。

(3)接枝DBM相比于HEMA有更好的涂覆效果,在低电晕强度下,经极性接枝后PE-g-DBM膜的涂覆液负载效果显著提高,表面接触角明显下降。高电晕强度下,接枝DBM后可以有效改善膜表面纳米涂覆液的干燥过程,随着DBM含量增加,涂覆膜表面干燥后产生的裂痕显著减少。涂覆液分布更均匀。

(4)在加速老化实验中,PE-g-DBM具有这更长的极性涂覆持效期。老化8 d后的接触角明显更低。

本文制备了一种新型极性接枝聚乙烯膜。相

比传统未改性PE膜,本文制备的接枝聚乙烯膜可以使纳米涂覆的负载效果明显提升;另一方面,可以显著改善所负载纳米粒子在膜表面的分布,最终得到了具有长流滴消雾持效期与更好纳米涂覆效果的高性能改性聚烯烃涂覆棚膜。本文采用科学手段,从微观形貌、表面组成、接枝效果系统地研究了极性接枝在电晕涂覆过程中的作用机理,为制造新一代高极性、长持效期聚烯烃棚膜新材料提供了新思路。

### 参考文献:

- [1] Briassoulis D, Babou E, Hiskakis M, *et al.* Review, mapping and analysis of the agricultural plastic waste generation and consolidation in europe[J]. Waste Management & Research, 2013, 31: 1262-1278.
- [2] 国家统计局农村社会经济调查司. 中国农村统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
- [3] 韦佳程, 罗学刚, 林晓艳, 等. 单油酸甘油酯对聚乙烯棚膜的防雾性影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(5): 71-73.  
Wei J C, Luo X G, Lin X Y, *et al.* Impact of monoolein on the anti-fogging property of polyethylene greenhouse film[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(5): 71-73.
- [4] Rocca-Smith J R, Karbowski T, Marcuzzo E, *et al.* Impact of corona treatment on PLA film properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 132: 109-116.
- [5] Dai L, Xu D. Polyethylene surface enhancement by corona and chemical co-treatment[J]. Tetrahedron Letters, 2019, 60: 1005-1010.
- [6] Park S J, Jin J S. Effect of corona discharge treatment on the dyeability of low-density polyethylene film[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 236: 155-160.
- [7] Bretler S, Kanovsky N, Iline-Vul T, *et al.* In-situ thin coating of silica micro/nano-particles on polymeric films and their anti-fogging application[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 607: 125444.
- [8] Ding L, Zhang X, Wang Y. Study on the behavior of BOPP film treated by corona discharge[J]. Coatings, 2020, 10: 1195.
- [9] 刘光远, 王丰武, 汪义辉, 等. 马来酸二丁酯接枝高密度聚乙烯及其在粘接树脂中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(12): 17-23.  
Liu G Y, Wang F W, Wang Y H, *et al.* Grafting high density polyethylene with dibutyl maleate and its application in adhesive resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(12): 17-23.
- [10] Pandiyaraj K N, Selvarajan V, Deshmukh R, *et al.* Adhesive

- properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) film surfaces treated by DC glow discharge plasma[J]. Vacuum, 2008, 83: 332-339.
- [11] Taguchi T, Muraoka Y, Matsuyama H, *et al.* Apatite coating on hydrophilic polymer- grafted poly (ethylene) films using an alternate soaking process[J]. Biomaterials, 2000, 22: 53-58.
- [12] Mansoor B, Iqbal O, Habumugisha J C, *et al.* Polyvinyl alcohol (PVA) based super-hydrophilic anti-fogging layer assisted by plasma spraying for low density polyethylene (LDPE) greenhouse films[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106412.
- [13] Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion[J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24: 81-142.
- [14] Žolek-Tryznowska Z, Prica M, Pavlović Ž, *et al.* The influence of aging on surface free energy of corona treated packaging films [J]. Polymer Testing, 2020, 89: 106629.

## Effect of Polar Monomers Grafting onto Polyethylene Agricultural Film on the Corona Treatment and Coating of Nanoparticles

Yuchuan Tian<sup>1</sup>, Bing Zhou<sup>1</sup>, Meifang Zhu<sup>2</sup>, James H Wang<sup>1</sup>

(1. Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201208, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

**ABSTRACT:** In this research, a reactive extrusion approach was selected to graft two types of polar monomers onto a metallocene linear low density polyethylene (mLLDPE) to increase the surface polarity of the films, and the films were subsequently subjected to corona treatment and coating of nanoparticle emulsions. The surface properties and bonding behaviors of the modified polyethylene films were systematically studied. ATR-FT-IR and XPS results indicate that the films have C=O and C—O functional groups on the surface after corona treatment, and C-C bond cleavage is observed on the film surface. Based on the contact angle results, the surface polarity of PE-g-DBM and PE-g-HEMA films is significantly improved after grafting the two types of polar monomers. SEM results indicate that the bonding between PE-g-DBM film surface and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles is enhanced by grafting dibutyl maleate (DBM) monomer, and cracking of nano-coating during drying process is significantly reduced by grafting DBM onto polyethylene. It is also found that grafting DBM can effectively delay the aging process of the PE-g-DBM films during the accelerated aging tests, this contributes to extend the service life of high performance polyolefin greenhouse films.

**Keywords:** reactive extrusion modified polyolefin; corona treatments; nano-coating; metallocene linear low density polyethylene; UV aging test