

远程等离子体改善 PVC 生物填料表面性能的研究

李茹^{1,2}, 陈杰¹, 陈军², 姚鑫²

(1. 西安交通大学环境与化学工程学院, 西安 710049; 2. 西安工程科技学院环境与化学工程学院, 西安 710048)

摘要: 通过 4 种远程等离子体(Ar, He, O₂, N₂)对 PVC 填料进行表面改性, 采用接触角测量和 X 射线光电子能谱分析(XPS)等手段, 分析了改性前后 PVC 填料表面结构性能, 评价了在等离子体表面改性中电子、离子、自由基的影响。结果表明, PVC 表面经远程等离子体处理后, 其表面润湿性和表面化学成分均发生变化, 在最佳表面改性条件(放电功率 60W, 放电时间 3min, Ar 气流量为 20cm³/s 在距放电区 40cm)下, PVC 表面的(O+ N)/C 即从 7% 增加到 22%, 表面的水接触角从 97°下降到 15°以下。改性后的 PVC 填料表面生物膜形成速度加快, 生物量显著增加。

关键词: 远程等离子体; PVC 填料; 表面改性; 挂膜

中图分类号: X703.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0043-04

Improvement of PVC Bio-Carrier Surface Property by Remote Plasma

LI Ru^{1,2}, CHEN Jie-rong¹, CHEN Jun², YAO Xin²

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an University of Engineering Science & Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The effects of various remote plasma, such as Ar, He, O₂ and N₂ on PVC bio-carrier surface modification were studied. The surface properties were characterized by the contact angle measurement and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The role of all kinds of active species such as electrons, ions and free radicals involved in plasma surface modification were evaluated. Results show that the remote plasma treatments modify the PVC surface in both wettability and composition, the (O+ N)/C of PVC surface increases from 7% to 22%, and the water contact angle decreases from 97° to 15°. The optimal results was achieved when plasma treatment parameters were set, that is treatment time 3min, Ar flux at 20cm³/s, power at 60W, sample position of 40cm. The results show that the modified PVC Bio-carrier adhesion rate and capacity on the modified surface are greatly increased.

Key words: remote plasma; PVC bio-carrier; surface modification; forming biofilm

在废水生物膜法处理工艺中, 生物填料的性能对废水处理工艺过程的效率、能耗、稳定性以及可靠性均有直接关系。以 PVC 等为原材料的弹性填料在生物反应器中已有广泛应用^[1], 但是该填料成型后表面光滑, 亲水性差, 细菌不容易在载体表面进行不可逆吸附。如何提高载体表面的亲水性, 强化微生物在填料上的附着, 是研究热点之一。研究者通过在填料表面涂抹亲水材料, 表面接枝带有亲水基团的高聚物单体^[2,3]; 在填料中混入水性高分子材料^[4]; 采用强氧化性溶液, 如重铬酸钾-硫酸、高锰酸钾-硫酸, 与生物填料表面进行化学反应, 从而改变填料的表面分子结构^[1]; 采用紫外线辐照塑料填料或等离子体处理, 使其表面形成极性基团^[5,6]等技术来提高表面亲水性。但这些处理技术存在不少缺陷。应用表面涂层处理过的填料在运行过程中由于水流的作用很容易发生表面消磨和脱落。采用化学法处理存在化学品残留, 易形成二次污染问题。采用等离子体改性的方法, 只限于在放电区进行, 是电子、离子、自由基等混合作用的综合效应, 反应结果的重现性差, 难以控制^[7]。据此, 提出了“远程等离子体”表面改

性技术, 实现可控等离子体化学反应, 强化目的性反应(另文报道)。这将大大提高 PVC 填料的表面亲水性, 加快微生物的附着、固定过程。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

远程等离子体反应器自行研制, 如图 1 所示。射频电源为 SY-500W 型晶控射频功率源(中科院微电子中心), 频率为 13.56MHz, 输出功率连续可调, 与 SP-II 型射频匹配器配合。反应室长为 100cm, 直径为 4.5cm 的硬质玻璃管, 采用电感耦合放电方式, 通过调整电感耦合, 可使电源反射功率接近 0。

接触角测定仪 JY-82 型(承德试验机厂)、电子分析天平 METTLER AE240 型(0.01mg); 采用美国 Perkin-Elmer 公司的 PHI5400ESCA 测试系

收稿日期: 2004-11-08; 修订日期: 2005-01-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(20174030); 高等学校博士学科点基金项目(20010698007); 教育部留学回国人员启动基金项目(2001[345])

作者简介: 李茹(1972~), 女, 博士, 讲师, 主要从事环境技术及等离子体化学的研究, E-mail: xjliru@163.com.

统,以 $\text{MgK}\alpha$ 为 X 射线源 (1253.6eV), 功率为 250W, 通能为 89.45eV, 分析室真空度优于 $5 \times 10^{-8} \text{Pa}$.

PVC 平板膜(自制). 氩气、氮气、氧气、氦气为 99.995%.

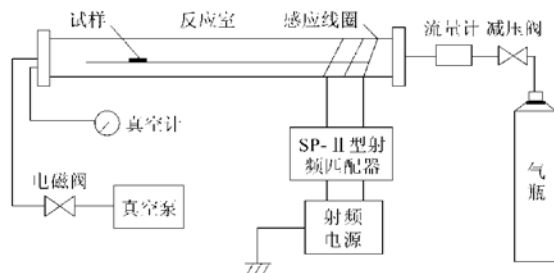


图 1 远程等离子体结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of remote plasma reactor

1.2 实验

将 PVC 平板膜, 称重后放于距电感线圈中点分别 0、20、40、60 和 80cm 5 个不同位置的载物板上, 采用各种远程等离子体 (Ar 、 He 、 O_2 、 N_2), 在不同的功率、处理时间、气体流量条件下, 进行表面改性处理. 远程等离子体处理后立即取出试样进行称重、测量接触角. 采用接触角测定和 XPS 分析来表征等离子体处理试样的表面特征.

将未处理和进行远程氩等离子体表面改性处理的载体放入生物反应器中进行细菌挂膜试验, 测试挂膜效果.

1.3 接触角测定

采用接触角测定仪, 在 20°C , 湿度为 40% 的条件下, 用蒸馏水测定等离子体处理前后试样的接触角. 为避免重力的影响液滴通过微量进样器控制在 $1\mu\text{L}$ 左右. 每个液滴左右两侧角度的平均值作为 1 次接触角的测量值, 每个样品薄膜在不同位置测量 5 个的液滴, 取平均值, 作为该液体在此薄膜上的接触角值.

1.4 细菌胞外多聚糖的测定

多聚糖 (Polysaccharides) 是细胞增长过程中的一种代谢物质, 占胞外聚合物的 40% ~ 95%. 特别是细胞外多聚糖 (Exopolysaccharides) 在细胞固定以及形成生物膜过程中起着重要的作用. 在同一处理体系中, 载体上多聚糖的量可以代表生物的量. 多聚糖的测定方法根据苯酚-硫酸法测定. 测定方法: 将挂有生物膜的载体于无菌水中轻轻漂洗, 洗去未固定的生物量. 然后截取 1cm 的载体放于 10mL 试管内.

同时截取 1cm 的未处理样品作对比试验. 移取 1mL 无菌水于试管中, 振荡. 加入 1mL 的 50g/L 的苯酚溶液, 经 10~20s 振荡混合后, 加入 5mL 质量分数 95% 的硫酸溶液, 在黑暗中反应 10min. 反应结束后, 振荡 10s, 放入试管中, 置于 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 水浴中 10min, 在 490nm 处比色测定.

2 结果与讨论

2.1 等离子体表面改性对载体表面润湿性的影响

2.1.1 气体种类的影响

用接触角(水)来表征 PVC 表面的润湿性. 用远程等离子体 (Ar 、 He 、 O_2 、 N_2) 处理 PVC 填料表面, 处理条件为: 功率 60W, 压力 20Pa, 处理时间 180s. 处理前后载体表面亲水性的变化见图 2.

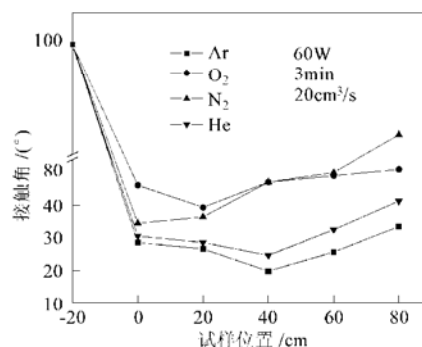


图 2 远程等离子体的种类对接触角的影响

Fig. 2 Effect of various remote plasma on the contact angles to water of PVC film

由图 2 可知, 经等离子体处理后的载体表面的亲水性普遍增强, 特别是经氩气等离子体处理后, 载体表面亲水性能得到明显改善. 因此, 采用远程氩等离子体对 PVC 填料进行表面改性.

2.1.2 放电功率的影响

等离子体放电时间 3min, Ar 气流量为 $20 \text{cm}^3/\text{s}$, 远程氩等离子体放电功率和试样位置对接触角的影响如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 随着处理功率的增大, 每个处理位置的接触角均从未处理的 97° (图中 -20cm 处) 迅速降低, 当功率达到 150W 后, 又略微有所增加, 但处理位置不同降低的幅度明显不同. 这是由于功率增加时, 定量氩气分子获得的能量增大, 则氩气的电离度以及活性粒子的平均能量增高, 使得活性粒子对 PVC 的作用几率和强度增强, 从而增加了表面改性效果. 但是, 当功率增加到 150W 后, 氩气的电离度以及活性粒子的平均能量增大的同时, 还可能

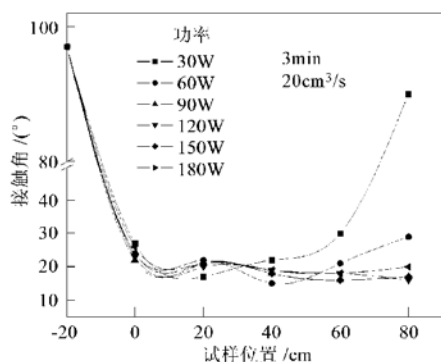


图3 远程氩等离子体放电功率对接触角的影响
Fig. 3 Effect of RF power on the contact angles to water of PVC film

加速活性种间的碰撞与猝灭而失活,因此,接触角有所增加,表面改性效果降低。

在同一放电功率下,随着距放电区距离的增加,接触角先降低,然后又呈增加趋势,具有规律性变化。在功率为30W时,最低点位于20cm处,距放电区50cm后接触角快速增加,在80cm处接触角为90°;在功率为60W时,最低点位于40cm处,距放电区50cm后接触角变化减慢;在功率为90~180W时,最低点位于40~60cm之间,且逐渐后移。可见,远程区的表面改性效果明显高于放电区。这是因为放电区电子、离子等刻蚀作用强烈,自由基浓度相对较低,远程区刻蚀作用得到抑制,自由基反应得到强化,使表面更多地引进了极性基团,增加了材料的表面极性。随着放电功率的增大,使放电区电离度以及活性粒子的平均能量增高的同时,也使电子、离子的生成范围扩展,波及远程区。

2.1.3 放电时间的影响

等离子体放电功率为60W, Ar气流量为20cm³/s,放电时间和试样位置对接触角的影响如图4所示。从图4可以看出,随着处理时间的增大接触角先降低,处理2min后变化缓慢,5min后稍微有所增大,但处理位置不同降低的幅度明显不同。这是因为随着处理时间的增加表面反应程度逐渐增大,在处理2min后接近完全,5min后由于刻蚀和沉积作用使表面附着有机物,而稍微有所增大。在相同的处理条件下,40cm处的接触角最低,表面改性效果最好。可见远程区的表面改性效果明显高于放电区。

2.1.4 Ar气流量的影响

等离子体放电功率为60W,放电时间3min, Ar气流量和试样位置对接触角的影响如图5所示。从5图可以看出,随着气体流量的增大接触角逐渐升

高。这是因为在一定的放电功率下,流量增大气体的放电强度减弱,而使反应程度降低。同时,可以看出当流量太大、太小都不利于远程区的表面处理。

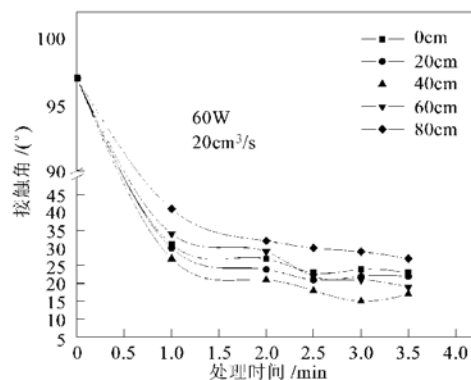


图4 远程氩等离子体处理时间对接触角的影响
Fig. 4 Effect of plasma treatment time on the contact angles to water of PVC film

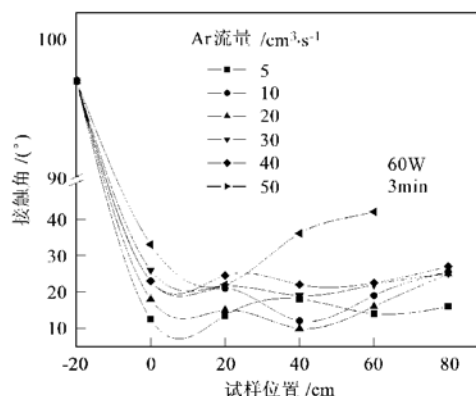


图5 氩气流量对接触角的影响
Fig. 5 Effect of Ar flux on the contact angles to water of PVC film

由此可见,远程区的处理效果明显高于放电区。这与自由基的浓度分布、扫描电镜的测试结果一致(另文报道)。等离子体放电条件(放电功率、放电时间、气体流量)影响表面改性效果。本研究的最佳表面改性条件为:放电功率60W,放电时间3min, Ar气流量20cm³/s,在距放电区30~50cm之间。

2.2 PVC膜等离子体改性的XPS分析

为了进一步确定远程等离子体处理前后填料表面化学结构的变化,采用X射线光电子能谱(XPS)定量分析了经远程Ar等离子体处理前后PVC填料表面化学成分的变化,各原子含量及(O+N)/C列于表1。由表1可知,等离子体表面改性后(O+N)/C

比明显增加,由此可见,经等离子体改性后含氧基团和含氮基团被引入膜的表面,使得材料表面极性增强,进而亲水性得到改善.而远程区处理的试样含氧基团含量比放电区处理的试样要高,表明远程区的处理效果明显优于放电区.

表 1 等离子体改性 PVC 试样表面原子浓度

Table 1 Atom concentration plasma modified PVC film

试样位置 /cm	PVC 试样表面原子浓度/%			(O+N)/C
	C _{1s}	N _{1s}	O _{1s}	
-20(未处理)	83	0.39	5.6	0.07
0	81	0.91	11	0.14
40	79	3.00	15	0.22

2.3 细菌附着性能试验

细菌附着性能试验在生物膜反应器内进行.对细菌在未经处理和经远程 Ar 等离子体表面改性处理的 PVC 膜表面附着做了比较,如图 6 所示.

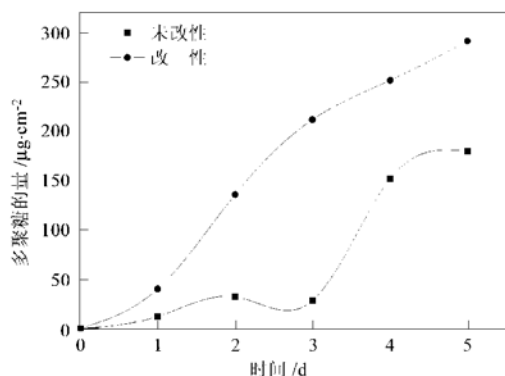


图 6 PVC 填料表面多聚糖含量的变化

Fig. 6 Polysaccharides of biofilm on PVC film

由图 6 可见,与未处理的样品相比,在经远程 Ar 等离子体处理改性后的 PVC 表面上,细菌的附着速度显著提高,活性较强,生物量也有明显地增大.主要原因是改性后的 PVC 表面亲水性增强,加速了生物的成膜进程.

3 结论

(1) 用远程等离子体(Ar、He、O₂、N₂)处理使 PVC 填料表面的亲水性普遍增强,远程 Ar 等离子体的处理效果最好,且远程区明显高于放电区.

(2) 等离子体放电条件(放电功率、放电时间、Ar 气流量)影响表面改性效果.本研究的最佳表面改性条件为放电功率 60W,放电时间 3min,Ar 气流量为 20cm³/s.

(3) 远程 Ar 等离子体可以通过将含氧基团和含氮基团引入填料 PVC 膜的表面,使其表面极性增强,提高表面润湿性,使接触角(水)从 97°降低到 15°左右,使得填料的挂膜性能提高,从而增强了 PVC 填料的生物亲和性.改性后的 PVC 填料表面生物膜形成速度加快,生物量显著增加.

(4) 远程等离子体可以在一定程度上抑制电子、离子的刻蚀作用,强化自由基反应.

参考文献:

- [1] 张凡,程江,杨卓如,等.废水处理用生物填料的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(4): 8~12.
- [2] Sacristán J, Reinecke H, Mijangos C. Surface modification of PVC films in solvent-non-solvent mixtures[J]. Polymer, 2000, 41(15): 5577~5582.
- [3] Dumitrascu N, Balaub T, Tascab M, et al. Corona discharge treatment of the plastified PVC films obtained by chemical grafting[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 65(3): 339~344.
- [4] 汪晓军,罗芳旭,何翠萍,等.亲水性塑料弹性填料生物膜法处理模拟废水的研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(4): 31~34.
- [5] Kaczmarek Halina, Kowalonek Jolanta, Szalla Aleksandra, Sionkowska Alina. Surface modification of thin polymeric films by air-plasma or UV-irradiation[J]. Surface Science Volume, 2002, 507-510: 883~888.
- [6] 刘鹏,陈亚苟,张丽惠.聚氯乙烯表面共价键合肝素及抗凝血性的研究[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(1): 36~40.
- [7] Chen Jie-rong, Yan Jing-lian, Zhang Yur-ze. Surface Modification of Medical PVC by Long-range Oxygen Plasma [A]. Proceedings of International 9th Conference on Composite Interface [C], 2002. 104~106.