

有机溶剂对聚对苯二甲酸乙二酯表面的影响

II. 表面浸润性能

杨始璩 邢宪生 陈玉君 潘荃元

(高分子研究所)

某些有机溶剂作用于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)厚片,会引起其表面性能的变化,本文拟从表面浸润性能探讨其变化规律。

实验部分

1.样品的准备 样品为PET厚片,特性粘度:60.4毫升/克,结晶度为8.5%。选取无表面损伤部分,用各种溶剂分别浸洗约10秒钟,处理温度:22℃,然后用擦镜纸仔细抹干。置干燥器备用。

2.接触角的测量 采用液固法⁽¹⁾,将试样置于水平玻璃板上,用微量注射器垂直滴下约10微升参照液体的液滴,滴管尖尽可能与试片接近而又不触及滴于试片表面的液滴。用相机拍摄试片表面上液滴的侧像。每次在每块试片上滴三处液滴,取其角度平均值。测量温度20~23℃。选用的参照液体如表1。

表1 选用的参照液体及其表面张力 r_{LV}

参 照 液 体	$r_{VL, 20^\circ C}$ (达因·厘米 ⁻¹)	$r_{L, 20^\circ C}^d$ (达因·厘米 ⁻¹)
水	72.75	21.8 ± 0.7
甘 油	63.4	30.7 ± 0.7
乙 二 醇	47.7	
四溴乙烷(TBE)	49.67	
二甲基甲酰胺(DMF)	58.2	39.5 ± 0.7

• r_L^d 为表面张力中色散力作用成份,取自Fowkes测量值⁽²⁾

量取照片上液滴的直径(D)和高(h),由下式算出接触角(θ),

$$\operatorname{tg} \alpha = 2h/D, \quad \theta = 2\alpha$$

除二甲基甲酰胺对某些试片的接触角很小,且对PET有溶剂诱导结晶作用,不便测准外,其余的 θ 值偏差均在 $\pm 2^\circ$ 内。对有机溶剂处理及把它拉伸4倍的PET片测定的结果,列于表2。结果表明选作处理PET厚片的7种溶剂,均使处理过的PET试片的接

本文1984年7月收到

触角比未处理的(水洗)要小,而拉伸的则比没拉伸的大。

表2 有机溶剂处理的PET厚片拉伸前后的接触角测定结果

溶剂	参 照 液 体							
	水		甘 油		乙 二 醇		TBE	DMF
	拉伸前	拉伸后	拉伸前	拉伸后	拉伸前	拉伸后	拉伸前	拉伸后
水	76.6		64.9		54.2		31.5	
乙 醇	73.6	79.7	52.2	64.0	45.2	50.4	22.2	24.0
丙 酮	74.8	81.4		66.4	29.5	55.4		8.7
环乙酮	73.9	80.1		67.1	16.5	49.3		11.0
乙 酸	69.0	80.8		61.6	34.1	51.8		13.3
二氧六环	58.8	64.8		64.1	29.6	55.0		9.9
邻苯二甲酸二甲酯	54.7	83.0		67.6	34.0	53.1		11.4
1,2-二氯乙烷	70.2	120.4		71.0	16.3	35.0		

结果和讨论

1. 临界表面张力(r_c) 按Zisman法作参照液体—试片的接触角余弦($\cos\theta$)对参照液体的表面张力(r_{LV})图如图1和2。把得到的直线外推至 $\cos\theta = 1$ (即 $\theta = 0$)，便得各种试片的 r_c ，如表3。除个别的试片(邻苯二甲酸二甲酯处理的)外，它们的 r_c 都比未处理的(即水洗的， $r_{c,水} = 33.7$ 达因/厘米)，要大4~12达因/厘米。而经过拉伸的试片， r_c 都比未拉伸的低，表明拉伸使试片的浸润性能下降。

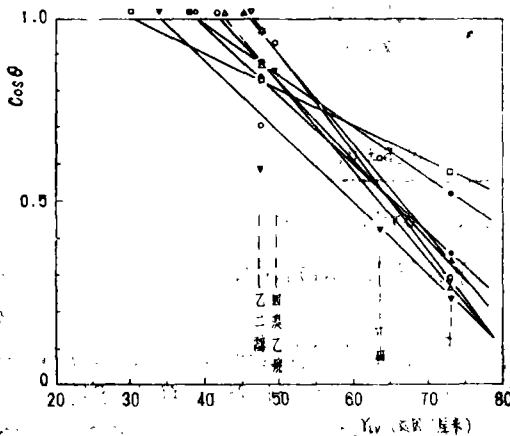


图1 各种参照液体在不同有机溶剂浸洗10秒的PET厚片的表面浸润角余弦与参照液体表面张力的关系
有机溶剂符号：○环己酮
□邻苯二甲酸二甲酯
▼水 △丙酮 ■二氧六环
○乙醇 ●乙酸
▲1,2-二氯乙烷

表3 几种有机溶剂处理的PET厚片拉伸前后的 r_c 的比较

溶剂及其 δ ((卡·毫升 ⁻¹) ^{1/2})	r_c (达因·厘米 ⁻¹)	
	拉伸前	拉伸后
水	33.7	
乙醇(12.7)	41.6	28.6
邻苯二甲酸二甲酯(10.7)	30.0	28.6
二氧六环(10.0)	37.7	
水醋酸(10.1)	37.7	30.0
丙酮(9.9)	42.2	25.0
环己酮(9.9)	46.0	30.0
1,2-二氯乙烷(9.7)	45.7	46.4

δ 溶度参数, 数值列于括号内.

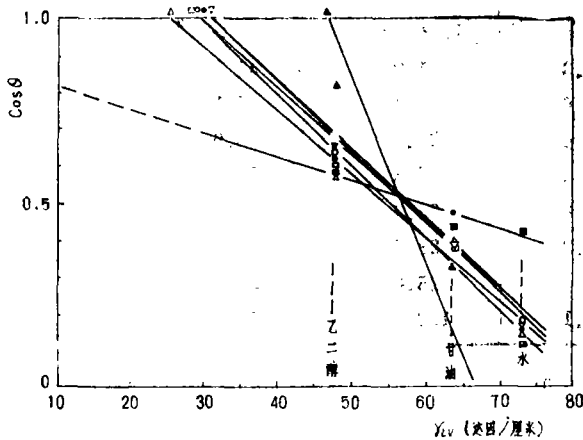


图2 各种参照液体在不同有机溶剂处理10秒, 经拉伸4倍的PET厚片的表面浸润角余弦与参照液体表面张力的关系 (符号同图1)

2. 表面自由能(r_s) Fowkes认为 r_s 是由色散力作用成份(r_s^d)和偶极力作用成份(r_s^p)两者组成, 同样, 液体的表面张力(r_{LV})也是由 r_L^d 和 r_L^p 构成⁽²⁾. 由此Fowkes用几何平均法和Young公式导出如下关系式:

$$r_{LV} \cos \theta = -r_{LV} + 2(r_L^d r_s^d)^{\frac{1}{2}} - \pi_e$$

式中 π_e 是吸附在固体表面上的蒸气的平衡膜压力. 当 $r_{LV} > r_s$, 且 $\pi_e = 0$ 时, 可应用上式的 $\cos \theta$ 对 $(r_s^d)^{\frac{1}{2}}/r_{LV}$ 关系图的直线斜率 $(2(r_s^d)^{\frac{1}{2}})$ 求得 r_s^d . 这便是Fowkes法. 但是此法未考虑 r_L^p 及 r_s^p 对界面张力的作用, 因而不适于强极性液固体系. 对此Owens作了补充:

$$r_{LV} \cos \theta = -r_{LV} + 2(r_L^d r_s^d)^{\frac{1}{2}} + 2(r_s^p r_L^p)^{\frac{1}{2}}$$

式中 $r_L^p = r_{LV} - r_L^d$.

筏·义人在此基础上建立一种作图法，令

$$x = \left(\frac{r_L^d}{r_L^p} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad r = \frac{r_{LV}(1 + \cos\theta)}{2(r_L^p)^{\frac{1}{2}}}$$

$$x' = \left(\frac{r_L^p}{r_L^d} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad r' = \frac{r_{LV}(1 - \cos\theta)}{2(r_L^d)^{\frac{1}{2}}}$$

以x对r、x'对r'作图，得二直线，前者的斜率是 $(r_S^d)^{\frac{1}{2}}$ ，后者的斜率是 $(r_S^p)^{\frac{1}{2}}$ (3)。

如图3，求得表面自由能(r_s)列于表4。与Zisman法求

表4 溶剂处理并拉伸的PET厚片的表面自由能的测定结果

溶 剂	r_S^d (尔格·厘米 ⁻²)	r_S^p (尔格·厘米 ⁻²)	r_s (尔格·厘米 ⁻²)
水(未拉伸)	20.3	21.2	41.5
乙醇	27.0	28.1	55.1
邻苯二甲酸二甲酯	26.0	22.6	48.6
二氧六环	22.1	5.8	27.9
冰醋酸	33.6	34.2	67.8
丙酮	25.2	28.6	54.1
环己酮	21.4	25.0	46.4
1,2-二氯乙烷	12.1	172	293

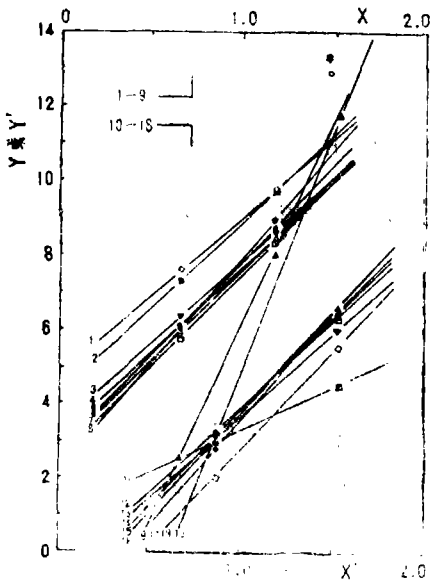


图3 经各种有机溶剂表面处理的PET厚片及拉伸片的筏·义人图

有机溶剂符号：
 ▽环己酮
 □邻苯二甲酸二甲酯 ○乙醇
 ●冰醋酸 ▲1,2-二氯乙烷
 △丙酮 □二氧六环
 ▼水(未拉) ■乙醇(未拉)

得的 r_c 相比，筏·义人法求得的表面自由能有较为明确的物理意义，它考虑了参照液体的极性与极性高聚物(PET)间的相互作用。如表中 r_s^d ，极性较弱的二氧六环处理的试

片 r_s^p 最小,而极性较强的1,2-二氯乙烷的 r_s^p 最大。这表明:溶剂极性、溶剂与PET相互作用的强弱、以及溶剂在PET的扩散渗透量,将决定经溶剂处理(或再加上拉伸)后形成的PET表面的性质(表面张力或表面自由能变化的大小)。

高聚物结晶时将改变其表面自由能, Burger的研究结果表明⁽⁴⁾,处于中等结晶度以下的PET,其 r_s^d 基本不变,而 r_s^p 则随结晶度增加而直线上升。因此,对于溶剂处理并拉伸的PET试片,其表面自由能的变化,还与溶剂对PET诱导结晶的强弱有关,诱导结晶强的, r_s^p 增加将更为明显,如 r_s^p 最高的1,2-二氯乙烷处理的试片便是一个例子。

3. 表面粗糙度的影响 以上数据的处理和讨论过程中,都把样品表面看作是理想平面。但实际表面是粗糙的,这已为扫描电镜观察结果所证实⁽⁵⁾。已知 θ 随表面粗糙程度变化,可用Wenzel式⁽⁶⁾表示:

$$r = \frac{\cos\theta'}{\cos\theta} = \frac{A}{A'} > 1.5$$

r 为粗糙因子, A 和 A' 分别为实际的和表观的表面积, θ 和 θ' 分别为实际的和表观的(实测的)接触角。Wenzel认为: $\theta > 90^\circ$ 的体系, θ' 因粗糙而变大,即 $\theta' > \theta$;在 $\theta < 90^\circ$ 的体系,则反之,即 $\theta' < \theta$ 。

在 r_s 计算中, r_s^d 随 r 增大而增大;在一定范围内, r_s^p 也随 r 增大。显然,表4的结果是表观的,它包含粗糙程度差异的因素。结合形态观察结果⁽⁵⁾,说明表面粗糙对 r_s^d 是有明显的影响,表面较平的用二氧六环、环己酮处理的样品,其 r_s^d 较小,而表面形态最粗糙的用1,2-二氯乙烷处理的样品, r_s^d 最大。

4. 关于表面能与屈服强度 按Griffith理论⁽⁷⁾,脆性固体的强度与其表面能 r_s 有关:

$$\sigma_B = (2r_s E/\pi a)^{\frac{1}{2}}$$

式中 σ_B 是断裂强度, E 是杨氏模量, a 是裂痕深度。屈服是高聚物在应力作用下发生塑性流动、出现微裂纹或颈缩(结晶性高聚物)的现象。本文把无定形(或低结晶度)PET试片在屈服前的行为,当作脆性固体来看待,测定了溶剂处理后PET的拉伸屈服强度,考察溶剂处理后表面张力改变对力学性能的影响。结果如表5,表明处理过的PET厚片的屈服强度比未处理的大(约5~7倍),这和表面张力比未处理的大相对应(参看表3)。至少从定性的结果说明了PET厚片的表面能大的,屈服强度较大。换言之,Griffith理论在一定条件下,是能来说明有机溶剂处理对PET力学性能的影响。更深入的工作,有待今后进行。

表5 溶剂处理PET厚片的拉伸屈服强度

溶 剂	屈服强度* $\times 10^{-8}$ (达因·厘米 ⁻²)
乙醇	2.02
邻苯二甲酸二甲酯	2.18
二氧六环	2.19
冰醋酸	1.65
丙酮	2.25
环己酮	2.09
1,2-二氯乙烷	1.99
水(未处理)	0.336

* 拉伸温度拉: 80C°, 伸温度: 200毫米/分

参 考 文 献

- [1] S.J. Gregg, *The Surface Chemistry of Solids*, Chapman & Hall Ltd, London, 1963, 182.
- [2] Robert L. Patrick, *Treaties on Adhesion and Adhesive V(1.1)*, Marcel Dekker, INC, New York, 1967, 325-442.
- [3] 潘慧铭等, 高分子通讯 5 (1981), 334.
- [4] T.J.Burger, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20 (1976), 1143.
- [5] Yang Shikun, Xing Xiansheng, Chen Yujun, Lin Shaokun, Pan Jianyuan, "China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymers", Beijing, 1984, 367.
- [6] 日本高分子学会, 高分子的分子设计(一), 第八章, 中译本, 上海科学技术出版社, 1981, 367.
- [7] A.A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A221 (1921), 163.