

过硫酸铵水溶液对聚乙烯表面作用的研究*

许惠林 张 开

(成都科技大学高分子研究所)

摘 要

本文利用X光电子能谱(XPS)及其它技术对过硫酸铵水溶液处理聚乙烯表面改进粘合性的作用机理进行了研究。结果表明,过硫酸铵的氧化作用使聚乙烯表面引入酮、醛、羧基等含氧基团,使其粘合强度显著提高。高密度聚乙烯表面的氧化深度小于40 Å,低密度聚乙烯的均匀氧化深度在40—90 Å之间。处理后的聚乙烯表面未发现明显的交联产物。

为使聚乙烯(PE)获得满意的粘合,一般需进行表面处理。关于它的作用机理,究竟是提高PE的表面能^[1-3],还是消除弱边界层^[4-6]等问题,尚有许多争论^[7,8]有待深入研究。

用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液处理PE表面是改进其粘合性的有效方法之一,最早为Morris^[9]研究采用,他认为经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液处理后的PE表面未产生明显的化学变化,改进粘合性的主要原因是其表面产生了交联,强化了弱边界层。

采用衰减全反射(ATR)红外光谱技术进行考察,仅能得到一定深度表层的情况,对于支配润湿性的表面单分子层内的化学变化不易检测^[10]。本工作采用X光电子能谱(XPS)等技术,对这一表面处理作用作了进一步的研究。

实 验 方 法

1. 材料

F₂-g-7 HDPE 粉料(比表面约3600cm²/g),不含任何添加剂,熔融指数MI=2.46,北京化工研究院提供。粉料在一定温度及压力下热压成膜,膜厚0.15±0.01mm。低密度聚乙烯(LDPE)薄膜,北京前进化工厂出产的树脂吹塑而成。膜厚约0.13mm,MI=1.45。

粘合剂为Epon 828环氧树脂,固化剂为二乙撑三胺,配比为:环氧树脂:二乙撑三胺=100:11。所用试剂均为二或三级。

铝试片为JL16-AT合金铝,尺寸为70×20×2mm。使用前经适当表面处理。

2. HDPE 和 LDPE 薄膜以及 HDPE 粉料的处理

PE薄膜试样裁成小片,两端各打一小孔,穿于细玻璃棒上,另一端挂玻璃重物。将玻璃

* 1982年7月13日收到。

槽加入去离子水,置于恒温水浴中,加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 使其溶解,试片在溶液内处理,经所需时间后,用去离子水洗涤,在保干器中晾干备用。

HDPE 粉料的处理在三颈烧瓶内中速搅拌下进行,然后用去离子水反复洗至中性,在 50°C 下真空干燥数小时。

上述实验中, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液浓度均为 0.26M 。

3. 粘合强度测试

粘合接头制备,采用单搭接接头方法(见图 1)。搭接宽度为 15mm 。压力为 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右,在 80°C 固化 9 小时,然后在烘箱中自然冷却至室温。次日在 ZDM 型材料试验机上测定拉伸剪切强度。拉伸速率为 $8.5\text{mm}/\text{min}$ 。取 5 个试样的平均值,数据分散度一般在 $\pm 20\%$ 以内。

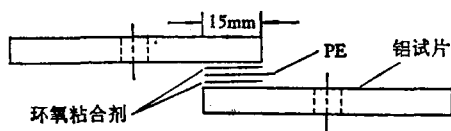


图 1 粘合接头示意图

4. PE 试样的萃取

将 PE 试样置于 2* 玻砂漏斗内,于索氏萃取器中用对二甲苯萃取。

5. 接触角测定

采用 Erma G-1 型接触角测定仪测定蒸馏水对 PE 试样的前进接触角 θ_{adv} 。所得数值为 9 点的平均。

6. XPS 检测

PE 试样的 XPS 检测采用 Kratos ES300 型谱仪。选用 MgK_α X 射线源(激发能量 1253.6eV)，工作电压及电流为 15kV 、 10mA 。薄膜试样约为 $20 \times 6\text{mm}$ ，用银丝固定在旋转试样托架上。谱仪试样室的真空度为 10^{-8} 托。所有结合能值均取 PE 碳氢键 C_{1s} 峰的结合能 285.0eV 作为基准来校正。结合能测定的精度为 $\pm 0.2\text{eV}$ 。

7. ATR 红外光谱及透射红外光谱

ATR 红外光谱测定用 PE-580 型双光束光栅式红外光谱仪。ATR 元件为 KRS-5 晶体 ($52.5 \times 50 \times 2\text{mm}$)，入射角为 45° 。透射红外光谱测定采用 IR-450 型红外光谱仪。

8. 扫描电镜观察

采用 JSM-U3 型扫描电子显微镜对处理后的 PE 试样表面形态的变化进行考察。

9. PE 试样分子量测定

用粘度法测定 HDPE 粉料试样的分子量,溶剂为邻二氯苯,含 0.2% 2,6-二叔丁基一甲酚稳定剂,测定温度 135°C ,用 N_2 气保护,按 $[\eta] = 5.046 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.693[11]}$ 计算。

结 果 与 讨 论

1. XPS 分析

XPS 分析的结果表明,未经处理的 HDPE 及 LDPE 表面氧化程度很低。所有处理

过的 PE 试样都出现强的 O_{1s} 峰, 其强度随处理程度增加而增强, 清楚地表明 $(NH_4)_2S_2O_8$ 水溶液处理使 PE 表面发生了相当程度的氧化. 所有试样均无硫(S_{2p})峰存在的证据.

图 2 为典型的 PE 试样内壳层 XPS 谱图. 可见, 未处理 PE 试样 O_{1s} 峰很弱, C_{1s} 峰非常对称. 而处理后试样的 O_{1s} 峰明显增强, 同时在 C_{1s} 主峰高结合能一侧表现出明显的尾峰, 最大化学位移值达 4.5eV. 对处理试样的 C_{1s} 峰进行重叠合法分析, 在 C_{1s} 主峰的高结合能一侧可得到三个峰.

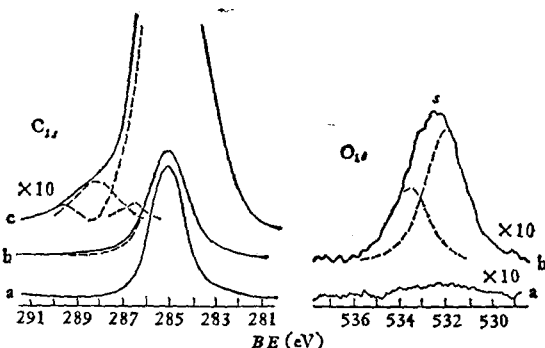


图 2 HDPE 试样内壳层 XPS 谱图

a 未处理; b $(NH_4)_2S_2O_8$ 水溶液处理, 70°C, 1 小时;
c 曲线 b $\times 10$

根据各种含氧基团中的 C_{1s} 结合能相对于烃的 C_{1s} 结合能的化学位移值和有关报道^[12,13].

可确定这些峰是与氧单键相连的碳, 如 $C-OH$ 、 $-C(=O)-C-$ 等 (化学位移值约为 1.5eV); $R_1 > C=O$ 和 $-C(=O)H$ (化学位移值约 3.0eV); 以及 $-C(=O)OH$ 、 $-C(=O)OR$ 等 (化学位移值约 4.5eV) 所贡献.

Clark^[14]曾表明许多含氧基团如 $C-OH$ 、 $>C=O$ 、 $C-O-C$ 以及 $-O-C(=O)-$ 中的 O_{1s} 均具有相似的结合能. 而 $-O-C(=O)-$ 中与 C 单键相连的 O_{1s} 则具有大约高 1.5eV 的结合能. 因而图 3 中展宽的 O_{1s} 峰也表明处理试样表面除可能存在 $R_1 > C=O$ 、 $-C(=O)H$ 等基团外, 还可能存在 $-C(=O)OH$ 或 $-C(=O)OR$ 等基团.

根据同样条件下所得纯聚对苯二甲酸乙二醇酯的 XPS 谱图, 求得 O 对 C 的相对灵敏度因子为 $O:C = 1.83$. 利用这一因子, 将 O_{1s} 及 C_{1s} 峰面积换算成 O:C 原子比. 各试样的 O:C 数据以及相应的粘合强度和前边接触角 θ_{adv} 数据分别见表 1.

由表 1 可看出, 随处理程度增加, 存在 O:C 及粘合强度逐渐增加, θ_{adv} 逐渐下降的趋势. 变化起飞角所得数据表明, HDPE 的所有试样在 $\theta = 22^\circ$ 时的 O:C 值都明显地比 $\theta = 75^\circ$ 时为大, 但 LDPE 的差别很小, 其中 5* 试样的 O:C 值在 $\theta = 22^\circ$ 时还要比 $\theta = 75^\circ$ 时还小. 上述结果表明, 所有 HDPE 试样在 C_{1s} 的取样深度约 40 Å 以内^[12,15], 氧的分布是不均匀的, 表面的分布明显地比次层多. 说明 HDPE 表面的氧化深度小于 40 Å. 但对 LDPE 则表明在 40 Å 以内氧的分布基本上是均匀的, 其中 70°C 处理 6 小时的试样 (5* 试样) 氧在次层的分布可能略高于在表面的分布, 并且 LDPE 的氧化深度大于 40 Å.

典型 PE 试样的 XPS 价带谱图示于图 3, 在约 1216eV (动能 KE) 处出现的峰, 是

表 1 经处理的 HDPE 和 LDPE 表面 XPS 分析、搭接剪切强度及前进接触角(θ_{adv})数据

试 样 编 号	样 号	处理条件	O:C* (原子%)	搭接剪切强度 (kg/cm ²)	θ_{adv} (度)	接头破坏形式
HDPE	0*	未处理	1.75	10.3	99	界面破坏
	1*	30℃ 20分	—	16.8	91	界面破坏
	2*	30℃ 3小时	4.93(6.59)	41.2	80	界面破坏
	3*	70℃ 2分	7.79(9.36)	51.7	81	界面或混合破坏
	4*	70℃ 5分	7.92(10.14)	76.0	73	混合破坏
	5*	70℃ 1小时	10.74(13.56)	75.2	69	混合破坏
	6*	70℃ 6小时	9.90(11.78)	99.7	61	混合破坏
LDPE	0*	未处理	0.67	16.9	102	界面破坏
	1*	30℃ 20分	2.96(3.50)	17.2	97	界面破坏
	2*	30℃ 3小时	2.28(2.60)	20.7	94	界面破坏
	3*	70℃ 5分	5.23(5.91)	41.5	85	界面破坏
	4*	70℃ 1小时	6.82(7.04)	119.7	83	混合破坏
	5*	70℃ 6小时	10.11(9.06)	110.8	83	混合破坏

* 未加括号的数据为起飞角 $\theta = 75^\circ$ 时的数据,括号内为 $\theta = 22^\circ$ 时的数据。

O_{1s} 电子的贡献。利用试样的 $O_{1s}:O_{2s}$ 值的变化可进一步估计处理作用的深度。对均匀的聚合物(聚对苯二甲酸乙二酯)得到的 $O_{1s}:O_{2s}$ 的极限值约为 14。实验结果表明,所有 PE 试样的 $O_{1s}:O_{2s}$ 值都在 30—70 之间,并存在随氧化程度增加, $O_{1s}:O_{2s}$ 逐渐减小的趋势。这表明所有的试样在 O_{2s} 的取样深度约 90 Å 以内^[12,15],氧的分布是不均匀的。对 HDPE,这与起飞角变化的结果一致。对 LDPE,结合起飞角变化所得结果推测,其均匀氧化深度介于 40—90 Å 之间,但在某些无定形区,氧化作用可能更大。

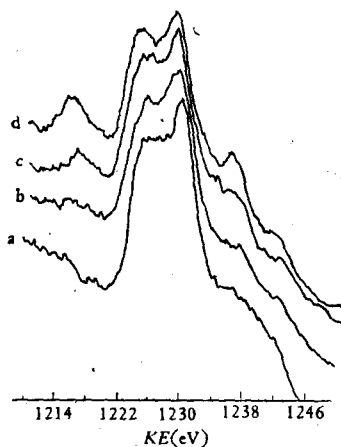
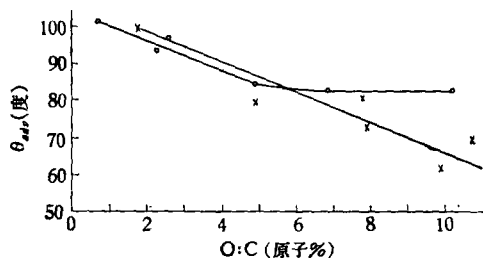


图 3 LDPE 的 XPS 谱图

a 未处理; b 70℃处理5分钟;
c 70℃处理1小时; d 70℃处理6小时

图 4 PE 试样 O:C 值与 θ_{adv} 间的关系

* HDPE o LDPE

将表 1 中的 O:C 值对 θ_{adv} 作图(图 4),可见 HDPE 试样存在着线性关系。但对 LDPE,随 O:C 的增加 θ_{adv} 下降到一定程度后,趋于平稳。表明随处理程度增加,HDPE

的氧化仍主要发生在表面,使表面具有较高数量的含氧基团。但 LDPE 则随处理程度增加,逐渐发生次表层的氧化^[16]。这与 XPS 分析中变化起飞角的结果一致。

2. ATR 及透射红外光谱

使用纵坐标扩展 20 倍的 ATR 红外光谱对未处理及 70℃ 下处理 6 小时 HDPE 薄膜试样表面进行考察,未发现明显的差别,各试样均有一很小的羰基峰存在,与 Morris 的结果一致。但对 LDPE,纵坐标扩展 10 倍的 ATR 红外光谱表明处理后的试样在 1715cm⁻¹ 附近出现一个明显的较宽的羰基峰,强度随处理程度增加而增强(图 5)。由该吸收峰的位置和分辨不太好的峰形,大体可判定处理后的 LDPE 表面产生了酮、醛、羧基等含氧基团。这与 XPS 分析的结果一致。HDPE 和 LDPE 处理前后 ATR 光谱变化的不同,可以认为是由于 LDPE 表面的氧化深度比 HDPE 大之故。

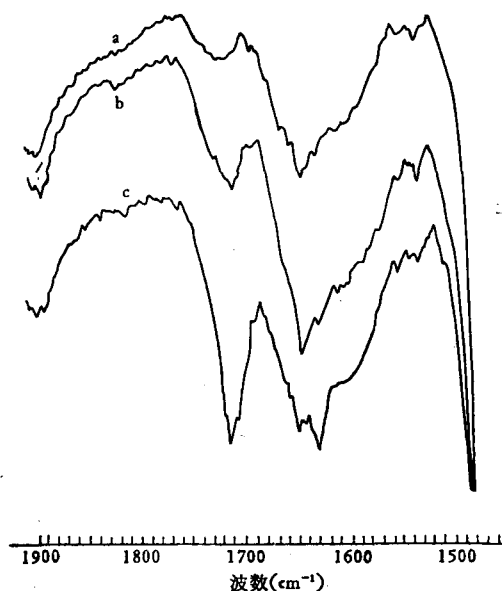


图 5 LDPE 试样的 ATR 红外光谱

处理温度 70℃; a 处理 5 分钟;
b 处理 1 小时; c 处理 3 小时。

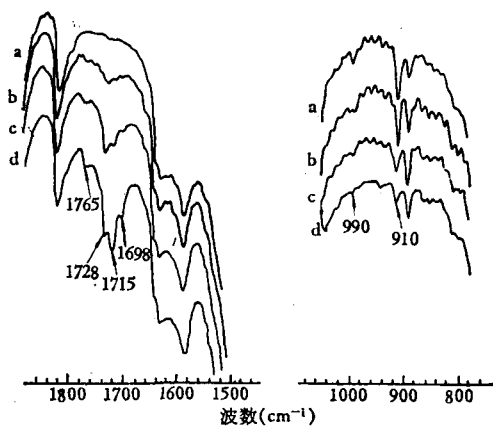


图 6 HDPE 热压膜的透射红外光谱

二层膜重叠厚约 0.5mm; a 未处理; b 70℃ 处理 1 小时; c 70℃ 处理 3 小时; d 70℃ 处理 6 小时

经不同程度处理的 HDPE 粉料热压膜的透射红外光谱示于图 6。由图 6 可见,处理后的试样在约 1720cm⁻¹ 处出现了显著的宽幅羰基峰,同时在 1765cm⁻¹ 处还出现一个弱峰,这些峰均随处理程度增加而增强。另一方面,在 910 和 990cm⁻¹ 处的 —CH=CH₂ 峰则相应地逐步减小。1720cm⁻¹ 处的峰进一步分辨,可见其由 1715、1728 及 1698cm⁻¹ 三个峰组成。并以 1715 及 1728 两峰最强。这些峰可分别判定为 —C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ (1728 cm⁻¹)、

$\begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix} > \text{C}=\text{O}$ (1715cm⁻¹)、—C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ (1698cm⁻¹) 和 —C $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OOR} \end{smallmatrix}$ (1765cm⁻¹)^[17]。此结果

进一步间接证实了 XPS 及 ATR 红外光谱对含氧基团形式的判定。此外 $>\text{C}=\text{O}$ 峰的

增大与 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 峰的减小存在着对应关系这一事实,则可能与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的氧化作用对 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 等弱键的进攻有关。

3. 扫描电子显微镜考察

扫描电子显微镜的考察结果(图7)表明, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液处理未使 HDPE 表面形态发生明显变化,对 LDPE 则使其表面的凹凸形态略有加深,这表明 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液可使 LDPE 产生比 HDPE 略强的表面氧化蚀刻作用,同时说明 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液处理使 PE 粘合性改进, PE 表面物理形态的改变不是重要因素。

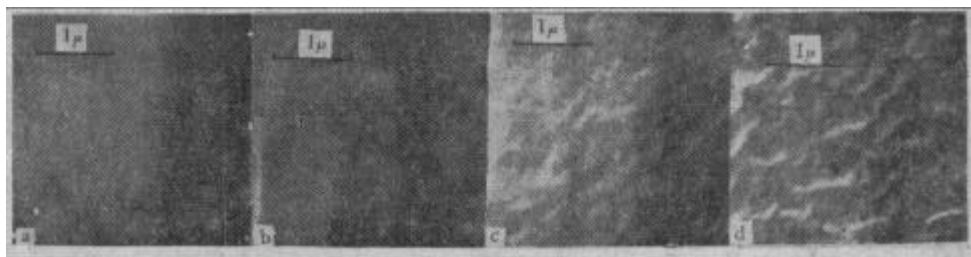


图7 PE 表面扫描电镜观察结果

a HDPE 未处理; b HDPE 70℃ 处理 6 小时; c LDPE 未处理;
d LDPE 70℃ 处理 6 小时

4. 萃取实验及分子量和 MI 测定

萃取实验的结果表明,未处理及经 70℃ 1 小时处理的 HDPE 薄膜试样约 1g (比表面约 120cm²/g)、LDPE 薄膜试样 0.8g (比表面约 180cm²/g) 和 HDPE 粉料试样约 3g (比表面约 3600cm²/g) 分别经对二甲苯萃取约十几小时、10 小时和 50 小时后,均全部溶解,用万分之一天平及 100 倍光学显微镜观察都未发现任何不溶残余物。

另一方面,对处理程度不同的 HDPE 粉料的分子量和 MI 测定的结果(表 2)表明,比表面约 3600cm²/g 的 HDPE 粉料经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液较短时间处理后(1 小时以下),分子量及 MI 均未发生显著变化。延长处理时间,分子量明显下降, MI 明显增大,表明发生了一定程度的降解反应。这些现象均与 Schonhorn 等人^[5,6]在研究活化惰性气体交联表面处理法时所观察到的 PE 表面产生交联时的典型现象相异。说明 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 PE 表面作用主要是氧化并产生一定降解,而不可能发生表面交联。

表 2 HDPE 粉料分子量和 MI 测定的结果

编 号	处理条件	$MI(\text{g}/10\text{min})$	$\bar{M}_n(\times 10^4)$
0*	未处理	2.46	10.14
1*	70℃ 5min	2.37	10.33
2*	70℃ 1h	2.42	10.69
3*	70℃ 3h	2.87	8.89
4*	70℃ 6h	3.87	8.48

值得指出,本萃取实验的结果与 Morris 的报道存在着显著差异。Morris^[9]曾表明,经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液(0.26M)70℃ 处理 1 小时的 HDPE 颗粒试样(比表面约 24cm²/g)用对二甲苯萃取,有 1% 的不溶残余物存在。本文实验条件与 Morris 相同,但我们采用的是国产无任何添加剂的 PE,而 Morris 则是 BP 塑料公司含添加剂的 Rigidex 50

商品 HDPE。是否因试样不同(如添加剂与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作用导致了残余物产生)有待进一步考察。

上述实验的结果充分表明 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液使 HDPE 和 LDPE 表面发生了显著的氧化作用,引入了多种含氧极性基团。由表 1 的数据可看到,随氧化程度(O:C)增加,粘合强度相应增加, θ_{adv} 逐渐下降。当 O:C 达 7—8% 时,即可使粘合强度增加 8—10 倍,并出现 PE 试样的内聚破坏。另一方面,萃取实验并未得到 PE 表面产生交联作用的证据。这些结果说明 PE 粘合性改进与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 使其表面氧化、表面能提高密切相关,而不可能因 PE 表面交联,强化弱边界层之故。这与 Brewis^[18] 及新保正树等人^[19]对其它有机过氧化物对 PE 的表面处理作用的研究结果是一致的。

致谢: 本工作承中国科学院化学研究所潘承璜同志、化工部晨光化工研究院王正熙、韩乐禅同志,成都科技大学温华容、左展云同志协助部分测试工作,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Zisman, W. A., *Ind. Eng. Chem.*, 1963, 55, 19.
- [2] Barbarisi, M. J., *Nature*, 1967, 215, 383.
- [3] Bright, K. and Malpass, B. M., *Eur. Polym. J.*, 1968, 4, 431.
- [4] Bikerman, J. J., *Adhesive Age*, 1959, 2, 23.
- [5] Hansen, R. H. and Schonhorn, H., *J. Polym. Sci., B*, 1966, 4, 203.
- [6] Schonhorn, H. and Hansen, R. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, 11, 1461.
- [7] 许惠林,塑料工业, 1981, (4), 42.
- [8] Brewis, D. M., Konieczko, M. B. Briggs, D., "Adhesion 2", Chap. 5, Applied Science, 1978.
- [9] Morris, C. E. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14, 2171.
- [10] 山川進三,日本接着协会誌, 1977, 13, 211.
- [11] Erans, J. M., *Polym. Eng. Sci.*, 1973, 13, 401.
- [12] Briggs, D., Brewis, D. M. and Konieczko, M. B., *J. Mater. Sci.*, 1979, 14, 1344.
- [13] Lindberg, B. J., *J. Electr. Spectr.*, 1974, 5, 149.
- [14] Clark, D. T., Thomas, H. R., *J. Polym. Sci.*, 1976, 14, 1671.
- [15] Clark, D. T., Thomas, H. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15, 2843.
- [16] Blythe, A. R., Briggs, D., Kendall, C. R., Rance, D. G. and Zichy, V. J. I., *Polymer*, 1978, 19, 1276.
- [17] 朱晋锡,“中国科学院高分子学术会议会刊, 1961”, 科学出版社, 1963, p. 68.
- [18] Brewis, D. M., *J. Meter. Sci.*, 1968, 3, 262.
- [19] 新保正树,喜田哲二,安藤渝. 日本接着协会誌, 1976, 12, 121.

STUDIES ON THE EFFECTS OF AQUEOUS SOLUTION OF AMMONIUM PEROXYDISULFATE ON POLYETHYLENE SURFACE

Xu Hueilin and Zhang Kai

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology)

ABSTRACT

In order to evaluate the exact mechanism of an improvement on adhesiveness of poly-

ethylene surface by pretreating it with aqueous solution of ammonium peroxydisulfate, studies were conducted by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and other techniques. From the experimental results, it is shown that oxygen-containing groups such as carbonyl, aldehyde and carboxyl etc. are produced on the polyethylene surface due to the oxidative effect of ammonium peroxydisulfate. From the results of XPS analysis, the oxidation depth of high density polyethylene is estimated to be less than 40 Å. For low density polyethylene, an even oxidation layer with a depth between 40 Å and 90 Å is observed. It is shown from the extraction experiments, no residue formed by crosslinking is found on the polyethylene surface treated by the aqueous solution of ammonium peroxydisulfate. The adhesive strength of the treated polyethylene with epoxy adhesive is apparently increased. On the basis of the results obtained, the mechanism of the improvement on adhesiveness of polyethylene surface by treating it with aqueous solution of ammonium peroxydisulfate was discussed.