

含氟聚合物表面能的测算*

潘慧铭 安英占 董如琴

(晨光化工研究院)

摘 要

通过测定参照液体在聚合物表面的接触角,应用 Zisman, Fowkes 和 筏·义人提出的三种方法,测算了数种国产含氟聚合物的表面能。

聚合物表面能的研究,是考察聚合物粘合性能的重要方法。但固体表面能不能直接测定,Zisman^[1], Fowkes^[2], Owens^[3] 及 筏·义人^[4] 等利用不同的界面化学方法,导出对湿润临界表面张力及固体表面自由能的测算公式或作图法,部分地解决了固体表面能的考察问题。本文利用上述诸法,通过测定参照液体在聚合物表面的接触角,对数种国产含氟聚合物的表面能进行了测算。众所周知,含氟聚合物特别难以粘合,此特性与它的低表面能状态密切相关。

实 验 部 分

1. 含氟聚合物试样

聚四氟乙烯, $[\text{CF}_2 \cdot \text{CF}_2]_n$: 本院三分厂生产的聚四氟乙烯平板; 聚全氟乙丙烯 F-46, $[\text{CF}_2 \cdot \text{CF}_2]_m [\text{CF}_2 \cdot \text{CF}(\text{CF}_3)]_n$: ($m:n = 4:1$), 本院三分厂制造的车削薄膜; 氟橡胶 F-2311 $[\text{CH}_2 \cdot \text{CF}_2]_m [\text{CF}_2 \cdot \text{CF}(\text{Cl})]_n$: ($m:n = 1:1$), 本院二分厂制的生胶模压平片; 氟橡胶 F-2641, $[\text{CH}_2 \cdot \text{CF}_2]_m [\text{CF}_2 \cdot \text{CF}(\text{CF}_3)]_n$: ($m:n = 4:1$), 本院二分厂制的生胶模压平片; 氟塑料 F-3M, $[\text{CH}_2 \cdot \text{CF}_2]_m [\text{CF}_2 \cdot \text{CF}(\text{Cl})]_n$: ($m:n = 1:9$), 本院二分厂生产树脂经模压的试片。

以上材料均精选其表面平整光滑部分作测定试样。测定前用酒精擦洗表面除去可能存在的隔离剂及其它污物。

2. 接触角的测定

采用光反射法装置。此装置是按文献[5]安装和使用的。

液体采用玻璃毛细管吸移,液滴按与表面垂直的方法滴落到被测固体表面上。固体表面呈严格的水平态。液体滴落时,毛细管尖端离固体表面的距离以保持尖端不与液滴粘连的最低高度为准。

测定时,在固体表面任意选择不少于3个点进行。每个液滴以左右两个方向取读数各3次,取平均值。接触角由合理操作所得出的读数范围表示。测定室温为13—15℃,实验在无风的条件下进行。在此情况下,通过细致、合理的操作,接触角读数的误差范围

* 1980 年 8 月 15 日收到。

一般可达到允许误差即 $\pm 1 - \pm 3^\circ$ 以内。

3. 参照液体

为减小系统误差, 参照液体的表面张力值 (γ_{LV}) 及表面张力色散力作用成分 (γ_L^d) 均采用 Fowkes 所测定的数值(达因/厘米)^[6]。

参照液体	γ_{LV}	γ_L^d
庚烷	20.4	20.4
八甲基环四硅氧烷	19.0	16.9 ± 5
磷酸三甲苯酯	40.9	39.2 ± 4
二碘甲烷	50.2	48.5 ± 9
二甲基甲酰胺	58.2	39.5 ± 7
甘油	63.4	37.0 ± 7
水(蒸馏水)	72.8	21.8 ± 0.7

上述液体中, 八甲基环四硅氧烷是本院二分厂所制, 其余为分析纯市售试剂。

结 果 与 讨 论

各参照液体在含氟聚合物试样的接触角测定值见表 1。将表 1 的实验数据分别以不同的方法处理和测试表面能的情况如下。

1. 以 Zisman 法测算 该法利用不同表面张力的各参照液体在固体表面的接触角的余弦值 $\cos \theta$ 对参照液体的 γ_{LV} 值作图得直线图象。将此直线外推到 $\cos \theta = 1 (\theta = 0)$ 时, 对应点的 γ_{LV} 值称此固体表面的湿润临界表面张力 γ_c 。

表 1 液体在聚合物表面的接触角 θ (度)

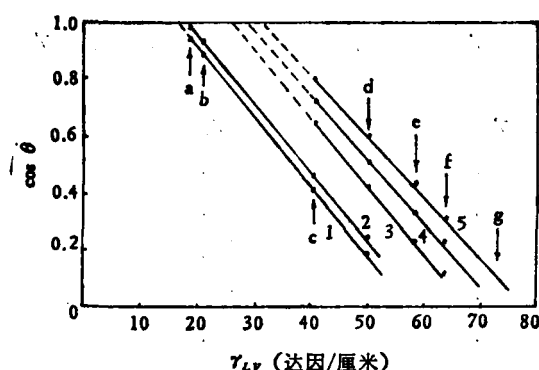
θ 液体	聚合物				
	聚全氟乙丙烯 F-46	聚四氟乙烯	氟橡胶 F-2311	氟橡胶 F-2641	氟塑料 F-3M
八甲基环四硅氧烷	16—18	9—12	铺开*	铺 开	铺 开
庚烷	27—29	22—24	铺开	铺 开	铺 开
磷酸三甲苯酯	65—67	63—65	48—50	42—45	36—38
二碘甲烷	77—79	73—76	61—63	56—58	51—53
二甲基甲酰胺	>90**	>90	76—78	70—72	64—66
甘油	>90	>90	83—85	76—78	71—73
蒸馏水	>90	>90	>90	>90	85—87

* 铺开即液体在固体表面铺开, 呈湿润态; ** 光反射法测定接触角的界限不大于 90° 。

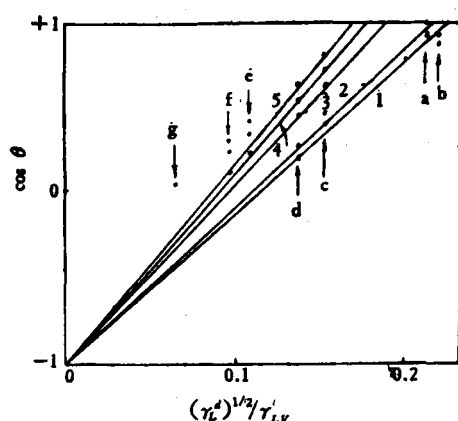
使表 1 的接触角余弦值对参照液体的 γ_{LV} 值作图得图 1。

从图 1 可见, 除了水在 F-3M 表面的一点外, 其余各点的 $\cos \theta - \gamma_{LV}$ 图像基本上符合直线关系。利用外推法, 把图 1 中的各直线外推到 $\cos \theta = 1$ 处, 通过座标的测量, 求得各含氟聚合物的 γ_c 值见表 2。

2. 以 Fowkes 法测算 该法从液体表面张力或固体的表面自由能 γ_s 均由其色散力作用成份 γ_L^d , γ_s^d 和偶极力(包括氢键力)作用成份 γ_L^p , γ_s^p 二者组成出发, 应用几何平均法及 Young 公式导出下述关系式。

图1 $\cos \theta$ 值 $-r_{LV}$ 值的关系

固体试样: 1—聚全氟乙丙烯; 2—聚四氟乙烯; 3—氟橡胶 F-2311; 4—氟橡胶 F-2641; 5—氟塑料 F-3M。参照液体: a—八甲基环四硅氧烷; b—庚烷; c—磷酸三甲苯酯; d—二碘甲烷; e—二甲基甲酰胺; f—甘油; g—蒸馏水。

图2 $\cos \theta$ 值 $-(r_L^d)^{1/2}/r_{LV}$ 值的关系

图中编号的意义同图1。

$$r_{LV} \cos \theta = -r_{LV} + 2(r_L^d \cdot r_L^s)^{1/2}$$

r_L^d 可以查阅传统文献或实际测定。令 $\cos \theta$ 值对 $(r_L^d)^{1/2}/r_{LV}$ 作图得直线。此直线截距均在 $\cos \theta = -1$ 处, 直线的斜率即为 $2(r_L^s)^{1/2}$, 从而求得固体表面自由能色散力作用成分 r_L^s 的数值。

表2 含氟聚合物的 r_c 值(达因/厘米)

聚 合 物	r_c
聚全氟乙丙烯	16.8
聚四氟乙烯	18.0
氟橡胶 F-2311	26.0
氟橡胶 F-2641	28.6
氟塑料 F-3M	31.5

计算表1中各参照液体的 $(r_L^d)^{1/2}/r_{LV}$ 值并使 $\cos \theta$ 值对其作图得图2。图2中非极性液体庚烷及弱极性液体八甲基环四硅氧烷, 磷酸三甲苯酯及二碘甲烷在聚全氟乙丙烯及聚四氟乙烯表面, 其 $\cos \theta$ 值与 $(r_L^d)^{1/2}/r_{LV}$ 值之间基本上是通过点 $(0, -1)$ 的直线关系(参阅直线1及2)。但强极性液体二甲基甲酰胺, 甘油和水不符合上述规律, 其在座标上的各点均偏离点 $(0, -1)$ 与弱极性液体磷酸三甲苯酯, 二碘甲烷的连结直线(参阅直线3, 4和5)。液体的极性越强, 偏离程度越大。

Fowkes 法本身不适用于强极性液体及固体体系(该法未考虑到 r_L^p 及 r_L^s 对界面张力的作用)。故各聚合物特别是极性较强, 应以非极性或弱极性液体测算的 r_L^s 值比较符合真实情况。图2中, 通过连结点 $(0, -1)$ 与非极性及弱极性参照液体各点所得的直线斜率计算, 求得各含氟聚合物的 r_L^s 值见表3。

表 3 含氟聚合物的 γ_s^d 值(尔格/厘米²)

聚 合 物	γ_s^d
聚全氟乙丙烯	16.9
聚四氟乙烯	19.0
氟橡胶 F-2311	29.4
氟橡胶 F-2641	31.6
氟塑料 F-3M	34.2

3. 以钱·义人法测算 鉴于 Fowkes 法不适用于强极性液体, 固体体系, Owens 对该计算公式作了重要补充。

$$\gamma_{LV} \cos \theta = -\gamma_{LV} + 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}$$

式中 $\gamma_L^p = \gamma_{LV} - \gamma_L^d$. 通过测定两种不同极性的参照液体在某一固体表面的接触角, 利用消元法可求得固体的 γ_s^d , γ_s^p 和 $\gamma_s(\gamma_s^d + \gamma_s^p)$ 值。但此法基于仅仅两种参照液体接触角值的计算, 不易发现及排除实验中人为误差的影响。

钱·义人在 Owens 法的基础上, 研究了新的作图法测算 γ_s^d , γ_s^p 及 γ_s 值。该法令

$$X = \left(\frac{\gamma_L^d}{\gamma_L^p} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad Y = \frac{\gamma_{LV}(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}}};$$

$$X' = \left(\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad Y' = \frac{\gamma_{LV}(1 - \cos \theta)}{2(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}$$

使 Y 对 X 及 Y' 对 X' 作图均得到直线, 前者的斜率是 $(\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}}$, 后者的斜率是 $(\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}}$ 。

根据表 1 的实验值及各参照液体 γ_{LV} , γ_L^d 及 $\gamma_L^p(\gamma_{LV} - \gamma_L^d)$ 文献值, 计算各聚合物参照液体体系的 X, X', Y 及 Y' 值并使 Y 对 X, Y' 对 X' 作图得图 3 和图 4。

图 3, 4 不包括非极性液体庚烷, 因为非极性液体 $\gamma_L^p = 0$, X 值无意义, 不适用该法处理(非极性液体可直接用 Fowkes 法)。从图 3 可见, 各参照液体包括强极性和弱极性的液体, 其 Y 对 X 及 Y' 对 X' 数值的关系均较好地符合直线关系。计算 Y-X 及 Y'-X' 图像中各直线的斜率, 求得各含氟聚合物的 γ_s^d , γ_s^p 及 $\gamma_s(\gamma_s^d + \gamma_s^p)$ 值列于表 4。

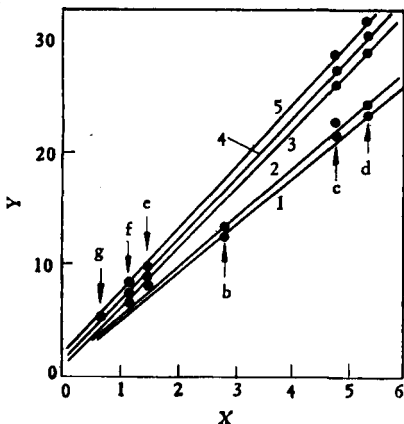


图 3 Y-X 的关系(图中编号意义同图 1)

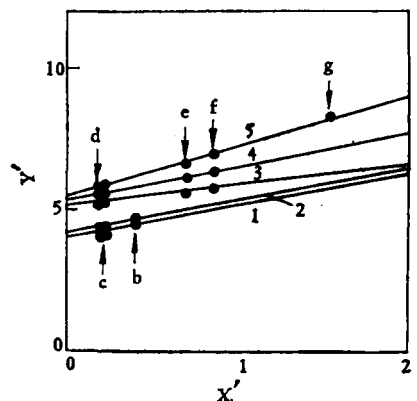


图 4 Y'-X' 的关系(图中编号意义同图 1)

表 4 含氟聚合物的 r_s 值(尔格/厘米²)

聚 合 物	r_s^d	r_s^f	r_s
聚全氟乙丙烯	16.5	0.8	17.3
聚四氟乙烯	17.9	0.5	18.4
氟橡胶 F-2311	28.0	0.3	28.3
氟橡胶 F-2641	29.1	1.4	30.5
氟塑料 F-3M	31.0	2.9	33.9

上述三种方法的测算中,每一聚合物直线图像的构成不少于三个点,故可以认为测算结果比较可靠。利用钱·义人法求得的 r_s^d 值稍低于 Fowkes 法求得的相应值,这是计算方法不同的结果。对于极性液体-固体体系来说,应用钱·义人法较合理。利用 Zisman 法求得的 r_c 值仅代表在湿润状态下临界液体表面的张力,是作为考察固体表面湿润性的一种经验方法,其物理含义有别于固体的表面自由能。

参 考 文 献

- [1] Zisman, W. A., *Ind. Eng. Chem.*, 55(10), 18(1963).
- [2] Fowkes, F. M., *Ind. Eng. Chem.*, 56(12), 40(1964).
- [3] Owens, D. K., Wendt, R. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741(1969).
- [4] 钱·义人, 松永忠与, 日本接着协会志, 15(3), 91(1979).
- [5] 佐佐木恒考, “实验化学讲座”(日本化学会编), 东京都, 7, (1965), p. 75.
- [6] Fowkes, F. M., “Treatise on Adhesion and Adhesives” (Edited by Robert. L. Patrick), New York, 1, (1967).

DETERMINATION OF THE SURFACE ENERGY OF SOME FLUOROPOLYMERS

Pan Huiming, An Yingzan, Dong Ruqin
(The Chemical Industry Institute of Chenguang)

ABSTRACT

The surface energy of some fluoropolymers such as copolymer of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene (F-46), polytetrafluoroethylene, fluororubber F-2311, F-2641 and fluoroplastic F-3M are determined from the measurement of the contact angle by the uses of Zisman's method, Fowkes' method and Yoshito's method.