

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.003

PVDF/PVC 自洁共混膜的制备与性能研究*

张克宏,肖慧

(安徽农业大学轻纺工程与艺术学院,合肥 230036)

摘要:以聚偏氟乙烯(PVDF)/聚氯乙烯(PVC)共混膜为对象,基于“荷叶效应”原理,用KOH的乙醇溶液对PVDF/PVC共混膜进行亲水改性,然后化学沉积烷基氯硅烷,在膜表面构造微纳米结构,制得具有超疏水能力的PVDF/PVC共混膜。采用傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜、X光电子能谱和接触角测量对PVDF/PVC共混膜的微观结构和性能进行了表征。结果表明,亲水改性提升了PVDF/PVC共混膜表面烷基氯硅烷的化学沉积效果;亲水改性的最佳工艺条件为:KOH的浓度为5%、反应时间为9 min、反应温度为45℃;化学沉积后的PVDF/PVC共混膜接触角可达153°,滚动角小于1°,具有良好的防污自洁性能。

关键词:聚偏氟乙烯;聚氯乙烯;亲水改性;化学沉积;自洁性能

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0012-06

Preparation and Properties of Self-cleaning PVDF/PVC Blend Membrane

Zhang Kehong, Xiao Hui

(College of Light-textile Engineering and Art, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract : Micro-nano rough structure was constructed on polyvinylidene difluoride(PVDF) / polyvinyl chloride(PVC) blend membrane by hydrophilic modification with KOH / alcohol solution and chemical deposition with alkylchlorosilane, which was based on the mechanism of “lotus effect”. The PVDF / PVC blend membrane with super hydrophobic ability was prepared. The microstructure and properties of PVDF / PVC blend membrane were characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and water contact angle measurements. The results show that the method of hydrophilic modification can improve the chemical deposition quality of alkylchlorosilane on the surface of PVDF / PVC blend membrane. The optimum conditions for hydrophilic modification are : 5 percent KOH, time of 9 min and temperature of 45℃. The contact angle and sliding angle on PVDF / PVC blend membrane surface deposited with alkylchlorosilane are 153° and less than 1°, respectively. Self-cleaning test shows that PVDF / PVC blend membrane has excellent self-cleaning property.

Keywords : polyvinylidene difluoride ; polyvinyl chloride ; hydrophilic modification ; chemical deposition ; self-cleaning property

建筑膜材中,采用聚氯乙烯(PVC)涂层或层压形成的PVC膜材具有价格适中、材质柔软、易施工等优点而被广泛使用^[1]。长期使用过程中,随着PVC涂层中的增塑剂向表面迁移和紫外线的照射,膜材表面极易被空气中的粉尘、汽车尾气、酸雨等污染,影响膜材的美观和使用寿命。聚偏氟乙烯(PVDF)具有良好的化学稳定性和耐候性,能够抵抗紫外线引起的降解和大气中化学物质的损伤,因而常被用于对PVC等膜材进行表面涂敷^[2-3],以提高膜材的表面性能。

研究表明,基于“荷叶效应”原理,采取阳极氧化、电镀、化学刻蚀、等离子体刻蚀和化学沉积等

方法在膜材表面构造微纳米结构,可以达到防污自洁的目的^[4-8]。邓燕等^[9]将添加了含氟烯烃单体的PVDF溶解后涂覆在PVC膜材上实现了防污性能;赵晓娣等^[10]将纳米SiO₂粒子添加到PVDF溶液里制备出超疏水PVDF膜;郑振荣等^[11]利用等离子体诱导化学沉积的方法构造出具有微纳米结构的PVDF膜,该膜具有优良的防污自洁性能。借鉴“荷叶效应”原理^[12-13],笔者将亲水改性后的PVDF/

* 安徽省自然科学基金项目(1208085QB39)

联系人: 张克宏,副教授,博士,主要从事功能材料和包装材料的
研究

收稿日期: 2013-09-15

PVC 共混膜经化学浴沉积粗糙的纳米级低表面能物质,实现防污自洁功能,接触角可达 153° ,滚动角小于 1° 。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF:上海三爱富公司;

PVC:上海天原化工厂;

N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC):分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

丁酮 (MEK):上海南翔试剂有限公司;

甲基三氯硅烷 (MTS):分析纯,上海谱振生物科技有限公司;

二甲基二氯硅烷 (DDS)、甲苯、氢氧化钾 (KOH)、高锰酸钾:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

活性炭:分析纯,粉状,天津天大化工实验厂。

1.2 主要仪器与设备

扫描电子显微镜 (SEM):JSM6700F 型,日本日立公司;

傅里叶红外光谱 (FTIR) 仪:MAGNA-IR750 型,美国 Nicolet 公司;

X 射线光电子能谱 (XPS) 仪:AXIS Ultra 型,日本岛津-Kratos 公司;

电热鼓风干燥箱:ZK-82B 型,上海市实验仪器总厂;

接触角测定仪:JY-82 型,北京哈科试验仪器厂;

恒温水浴锅:HH-2 型,常州国华电器有限公司;

生化培养箱:LRH-150 型,上海益恒试验仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) PVDF/PVC 共混膜的制备。

将 PVDF 和 PVC 按质量比 7/3 溶解于 DMAC/MEK(体积比为 60/40)混合溶液中,配制 PVDF/PVC 质量分数为 12% 的溶液, 80°C 恒温水浴搅拌 60 min,然后涂膜, 80°C 烘干,制得 PVDF/PVC 共混膜。

(2) PVDF/PVC 共混膜的亲水改性处理。

在表 1 所示的工艺条件下,将 PVDF/PVC 共混膜浸入到 KOH 的乙醇溶液中进行反应,取出充分水洗后,在 KMnO_4 的碱溶液中处理 10 min,然后充分洗涤 PVDF/PVC 共混膜, 120°C 烘干备用。

表 1 PVDF/PVC 共混膜亲水改性工艺参数

样品编号	KOH 的乙醇溶液浓度 / %	反应时间 / min	反应温度 / $^{\circ}\text{C}$
1	3	9	45
2	4	9	45
3	5	9	45
4	6	9	45
5	7	9	45
6	5	5	45
7	5	7	45
8	5	8	45
9	5	10	45
10	5	5	25
11	5	5	35
12	5	5	55
13	5	5	65

(3) PVDF/PVC 共混膜的化学浴沉积处理。

配制体积分数为 20% 的 DDS/MTS (DDS 与 MTS 的体积比为 2/3) 的甲苯溶液,置于相对湿度 80% 的密闭容器中,将亲水改性后的 PVDF/PVC 共混膜浸入其中处理 20 min;取出后依次用甲苯、乙醇、体积比 1:1 的乙醇/水、水在常温下充分洗涤, 120°C 烘干。

1.4 性能测试

接触角测试:用注射器吸取 0.05 mL 的蒸馏水滴到 PVDF/PVC 共混膜表面,然后将其固定在接触角测定仪上,调节焦距和水滴的位置,读出接触角度数;PVDF/PVC 共混膜表面与水的接触角为 5 个不同位置接触角的平均值。

滚动角测试:用注射器吸取 0.05 mL 的蒸馏水滴到 PVDF/PVC 共混膜表面,30 s 后缓慢抬起载物台,记下水滴刚开始滚动时倾斜的角度,每个试样测定两次,所得结果的平均值即为水滴在 PVDF/PVC 共混膜表面的滚动角。

集灰试验:将炭粉均匀地撒到 PVDF/PVC 共混膜表面上,用注射器吸取 0.05 mL 蒸馏水,滴到膜表面后倾斜微小角度使水滴滚动一段距离。若表面的水滴呈球状并将炭粉带走,则表明其具有防污自洁性能。

微观结构分析:用 SEM 研究 PVDF/PVC 共混膜表面结构形态与疏水性能的关系;用 FTIR 分析亲水改性前后共混膜特征基团的变化;用 XPS 测试沉积在共混膜表面的纳米物质成分。

2 结果与讨论

2.1 PVDF/PVC 自洁共混膜的制备机理

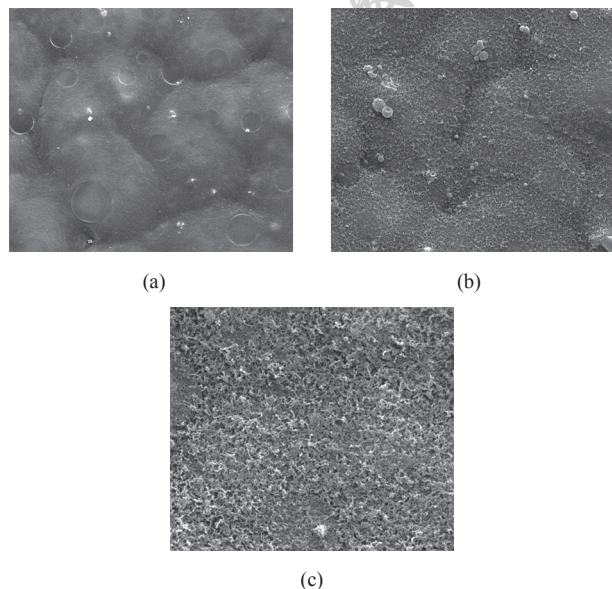
(1) 亲水改性。

在强碱、强氧化剂的作用下, PVDF 膜表面能

接触角最小。由图 2b 可看出,反应时间为 9 min 时, PVDF/PVC 共混膜表面的接触角最小;而反应时间超过 9 min 后,表面接触角反而增大,这是由于反应时间过长,膜材表面生成了大量的 C=C 结构,经 KMnO_4 的溶液处理后仍有部分 C=C 未反应完全而导致的。反应温度是决定反应剧烈程度和速率的一个很重要的因素,由图 2c 可看出,当反应温度为 45℃ 时, PVDF/PVC 共混膜表面接触角最小;而高于 45℃ 时, PVDF/PVC 共混膜表面接触角反而增大,这是因为反应温度高导致膜材表面生成了过量的 C=C 结构。综合考虑,亲水改性的最佳工艺条件是: KOH 的浓度为 5%、反应时间为 9 min、反应温度为 45℃。

2.3 PVDF/PVC 共混膜的 SEM 表征

图 3 为亲水改性后 PVDF/PVC 共混膜的 SEM 照片。由图 3a 可见,化学浴沉积前 PVDF/PVC 共混膜表面由微米尺度的球晶构成,球晶表面较为光滑,球晶间有较深的沟壑,单个球晶的平均直径约为 10 μm 。由图 3b,3c 可以看出, PVDF/PVC 共混膜经过 DDS/MTS 溶液沉积后,在表面生成了一层均匀而致密的“似霜”物质,放大后可以清晰看到该“似霜”物质由蓬松的纳米物质构成,同时 PVDF/PVC 共混膜自身微米尺寸的乳突仍清晰可见,在微观结构上为实现自洁提供了可能。



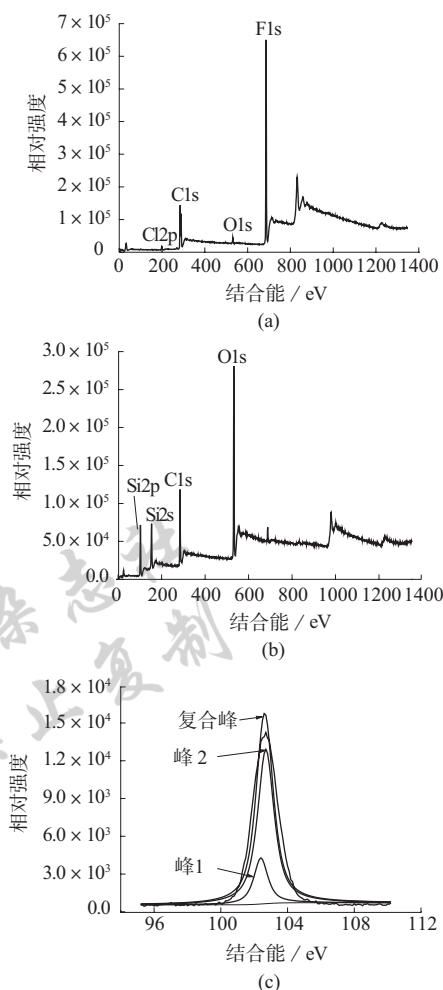
a—化学浴沉积前 (放大 10 000 倍); b—化学浴沉积后 (放大 10 000 倍);
c—化学浴沉积后 (放大 20 000 倍)

图 3 PVDF/PVC 共混膜的 SEM 照片

2.4 PVDF/PVC 共混膜表面的元素组成分析

为确定 PVDF/PVC 共混膜化学浴沉积前后表

面修饰物质元素组成,利用 XPS 仪对样品进行了测试与分析,结果见图 4。



a—化学浴沉积前宽谱图; b—化学浴沉积后宽谱图;
c—化学浴沉积后窄谱图

图 4 PVDF/PVC 共混膜的 XPS 谱图

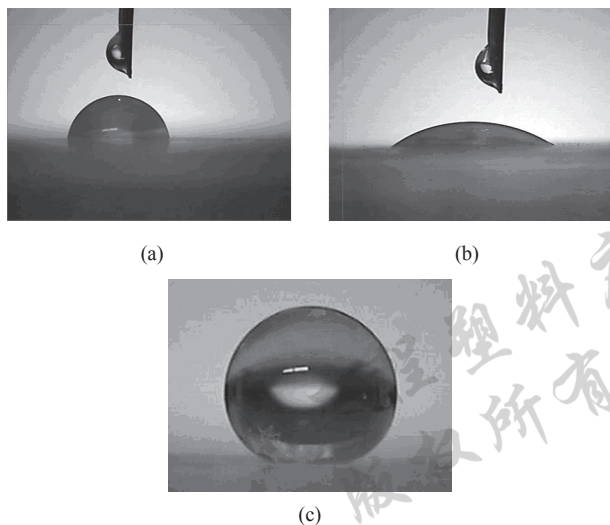
由图 4a 可以看出,化学浴沉积前表面主要含有 F1s, Cl2p 及少量 Cl1s, O1s 元素。结合能为 687.7 eV 的 F1s 原子浓度为 43.81%,结合能为 199.9 eV 的 Cl2p 原子浓度为 1.34%,说明 PVDF/PVC 共混膜表面主要成分是 PVDF, PVC 含量很少,这有利于保持 PVDF/PMMA 共混膜的耐候性。O1s 主要为膜表面附着水的成分。由图 4b 可以看出,经化学浴沉积后的 PVDF/PVC 共混膜表面主要由 Si2p, Si2s, Cl1s, O1s 四种价态元素组成。结合能在 153 eV 的 Si2s 出自 Si—O 基团,是由硅醇基与薄膜表面的一OH 等反应后生成的;结合能在 102.4 ~ 102.7 eV 之间的 Si2p 为一组复合峰,见图 4c,是由结合能为 102.4 eV 的 Si2p 峰和 102.7 eV 的 Si2p 峰复合而成,它们分别来自于 $(\text{CH}_3)_2\text{—Si}$ 和 $\text{CH}_3\text{—}$

Si,这说明化学浴沉积制得 PVDF/PVC 共混膜表面生成了聚甲基硅氧烷(峰1)和聚二甲基硅氧烷(峰2),且聚二甲基硅氧烷的生成量更大。

2.5 PVDF/PVC 共混膜的表面性能

(1) 接触角。

图5为制备过程中 PVDF/PVC 共混膜接触角变化的照片。由图5可见,与未处理的 PVDF/PVC 共混膜相比,亲水改性后的共混膜表面接触角明显降低,接触角由 80.5° 降低至 33.4° ; 而经化学浴沉积后,接触角增大至 153° ,膜上的水滴很圆,与膜表面的接触面积显著减小,表明经化学浴沉积后 PVDF/PVC 共混膜表面具有了超疏水性。

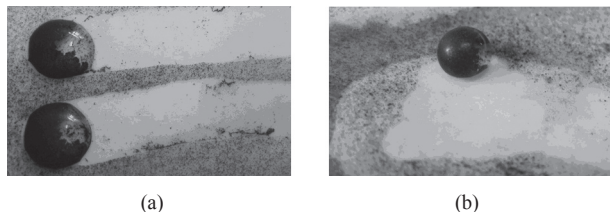


a—原膜, 80.5° ; b—亲水改性后, 33.4° ; c—化学浴沉积后, 153°

图5 制备过程中 PVDF/PVC 共混膜接触角的变化

(2) 自洁性能。

图6是化学浴沉积前后的 PVDF/PVC 共混膜的集灰试验照片。由图6a可以看到,当共混膜倾斜 7.7° 时,表面上的水滴缓缓流下来,水滴能带走大部分灰尘,具有一定的自清洁性能,但不能将滚过膜表面的灰尘全部带走。相比之下,在化学浴沉积后的 PVDF/PVC 共混膜表面,水滴滴在膜的表面形成水珠,在倾斜角小于 1° 时,水滴就能迅速滚落,并能很容易将脏物带走,水滴滚过后的膜表面非常干



a—化学浴沉积前,倾斜 7.7° ; b—化学浴沉积后,倾斜角小于 1°

图6 化学浴沉积前后 PVDF/PVC 共混膜集灰试验

净,说明 PVDF/PVC 共混膜经化学浴沉积处理后具有良好的防污自洁效果。

3 结论

利用 KOH 的乙醇溶液对 PVDF/PVC 共混膜进行亲水改性后,基于“荷叶效应”,在 PVDF/PVC 共混膜表面化学浴沉积烷基氯硅烷,构造出典型的微纳米结构,实现了在温和条件下制得具有超疏水能力的 PVDF/PVC 共混膜。研究表明,经亲水改性后,膜材表面引入了大量—OH 等亲水性基团,提升了 PVDF/PVC 共混膜表面烷基氯硅烷的化学浴沉积效果。综合考虑,亲水改性的最佳工艺条件是: KOH 的浓度为 5%、反应时间为 9 min、反应温度为 45°C ; 化学浴沉积后的 PVDF/PVC 共混膜接触角可达 153° ,滚动角小于 1° ,具有良好的防污自洁性能。

参考文献

- [1] 张庆富,杨文芳,乔艳丽. 防污自洁膜结构材料的研究现状和进展[J]. 印染,2012(9):44-47.
- [2] Zhang Qingfu, Yang Wenfang, Qiao Yanli. Present status and development of self-cleaning membrane materials[J]. Dyeing & Finishing, 2012(9):44-47.
- [3] Shao X, Li J, Zhou Q, et al. Amphiphilic poly(vinyl chloride)-g-poly[poly(ethylene glycol)methylether methacrylate]copolymer for the surface hydrophilicity modification of poly(vinylidene fluoride)membrane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(5):2472-2478.
- [4] Yoshida N, Takeuchi M, Okura T, et al. Super-hydrophobic photocatalytic coatings utilizing apatite-based photocatalyst[J]. Thin Solid Films, 2006, 502(1):108-111.
- [5] Sas I, Gorga R E, Joines J A, et al. Thoney literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2012(50):824-845.
- [6] Zhang Y L, Xia H, Kim E, et al. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties[J]. Soft Matter, 2012(8):11 217-11 231.
- [7] Wang F J, Li C Q, Tan Z S, et al. PVDF surfaces with stable superhydrophobicity[J]. Surface & Coatings Technology, 2013(222):55-61.
- [8] Xue C H, Ma J Z. Long-lived superhydrophobic surfaces[J]. J Mater Chem A, 2013(1):4 146-4 161.
- [9] Fresnais J, Chapel J P, Benyahia L, et al. Plasma-treated superhydrophobic polyethylene surfaces: Fabrication, wetting and dewetting properties[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2009(23):447-467.
- [10] 邓燕,廉志军. 新型表面防污自洁处理剂的应用[J]. 印染助剂,

- 2005,22(9):25-27.
- Deng Yan, Lian Zhijun. Application of a new anti-dirty and self-cleaning surface treatment coating[J]. Textile Auxiliaries, 2005, 22(9):25-27.
- [10] 赵晓娣,顾振亚,牛家嵘,等. 防污自洁 PVC 建筑膜材的研究[J]. 新型建筑材料, 2007(7):4-7.
- Zhao Xiaodi, Gu Zhenya, Niu Jiarong, et al. Study on anti-fouling and self-cleaning PVC architecture membrane materials[J]. New Building Materials, 2007(7):4-7.
- [11] 郑振荣,顾振亚,霍瑞亭,等. 化学浴沉积法制备防污自洁聚偏氟乙烯膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(6):126-129.
- Zheng Zhenrong, Gu Zhenya, Huo Ruiting, et al. Preparation of PVDF film with self-cleaning property by chemical bath deposition[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(6):126-129.
- [12] Bhushan B, Jung Y C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(1):1-108.
- [13] 顾振亚,田俊莹,牛家嵘,等. 仿真与仿生纺织品[M]. 北京:中国纺织出版社, 2007.
- Gu Zhenya, Tian Junying, Niu Jiarong, et al. Simulation and bionic textiles[M]. Beijing:China Textile and Apparel Press, 2007.
- [14] Ross G J, Watts J F, Hill M P, et al. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment: The degradation mechanism[J]. Polymer, 2000, 41(5):1 685-1 696.
- [15] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京:科学出版社, 2000.
- Zhou Ninglin. Introduction to organo-silicon polymer[M]. Beijing:Science Press, 2000.

欧拟推出限塑令,将减少欧洲 80% 的塑料袋使用

塑料袋是造成海洋污染的主要原因,而海洋污染是对海洋生物极大的威胁。因此,一些地区已经开始利用收取费用的方式来减少塑料袋的使用。英国副首相 Nick Clegg 已经做出保证,通过收费的方式来影响超市提供一次性塑料袋外带。

欧盟委员会针对减少废弃塑料袋污染提出了三种途径:收费,国家减排目标,全面禁止,要求成员国从中选择其一。

欧盟环境专员 Janez Potonik 说:“每年欧洲大约会有超过 80 亿只塑料袋,这对环境造成了巨大的伤害。一些成员国已经在减少塑料袋使用方面有所成就。如果其他成员国也一起效仿的话,那么我们可能总共减少欧洲 80% 的消耗量。”

目标减排被看作是一项相对薄弱的方法。英国的主要零售商已经承诺减少塑料袋的使用很多年了,但是塑料袋的使用率仍旧很高,每年仍会有约 80 亿只废弃塑料袋。据欧盟估算,每人每年大约要使用 500 只塑料袋。包装产业对此回应称大多数人都会重复利用他们的塑料袋,例如将它们用作垃圾袋,但是这并没有减少总共的使用量。

评论家说欧盟委员会的提议并不是很成功,因为他们允许成员国制定自己的目标,而不是欧盟给出的范围内的目标,或是减少塑料袋使用的确切的方法,这为成员国留有太大的余地。

一旦塑料袋进入海洋,它们将成为海洋生物的主要威胁。人们在一只死在西班牙南部海岸的蓝鲸体内发现了 17 kg 的塑料污染,这其中包括塑料袋。鱼、海鸟和哺乳类动物都可能咽下塑料,但是它们并不能消化这些塑料,这些塑料会堵塞它们的内脏,或令它们窒息。

据欧盟估算,有 2 500 亿由单个个体组成的约 500 t 的塑料小碎片,正漂进地中海。在太平洋,大约有直径数百万英里的海域被由小块塑料垃圾组成的大块太平洋垃圾块所覆盖。

(中聚网)

美研究人员开发 4D 打印技术加工新型复合材料

据报道,美国科罗拉多大学博尔德分校的研究人员已成功在其打印技术中加入第四个维度,为在制造、封装和生物医学中应用的自适应复合材料的制造和使用带来可能。

该研究团队由科罗拉多大学博尔德分校机械工程学院副教授 H. 杰里奇领导,他和其合作伙伴——来自新加坡科技设计大学的邓恩一起,已经开发出 4D 打印方法,并对其进行了测试。这些研究人员将“形状记忆”聚合纤维加入传统 3D 打印使用的复合材料中,从而生产出在某一形状上的固定对象,而这一形状稍后会转化为一种新的形状。

邓恩表示:“在此工作中,由 3D 打印创建最初配置,然后由形状记忆纤维的编程行动创建与配置相关的时间。”邓恩对复合材料的力学和物理学研究已超过 20 余年。

4D 打印的概念最初由麻省理工学院蒂比茨于 2013 年 4 月提出,允许材料“自我组装”成 3D 结构。蒂比茨和其团队将“智能”材料产生层与一股塑料进行结合,该“智能”材料能在水中实现“自我组装”。

(慧聪塑料网)

三井化学增加聚丙烯产能

近日,三井化学宣布在美国增加聚丙烯产能 21 000 t,在墨西哥增加产聚丙烯产能 13 000 t,以满足汽车材料行业日益增长的需求。

三井化学集团的目标是增强并进一步扩大其已具备全球竞争力的一流汽车用材料聚丙烯的产能。目前其聚丙烯在日本、美国、墨西哥、巴西、欧洲、印度、泰国和中国 8 个主要全球市场制造。

尽管北美汽车行业曾遭受全球金融危机的负面影响,但该市场现已回归常态,预计未来将出现大幅增长。

三井化学常务执行官 Akio Ayukawa 表示:“所规划的增产将巩固三井化学目前在北美市场的领先地位,从而使三井化学能够更好地为汽车制造商的全球战略作出贡献。此外,通过加强战略性市场方面的研发职能,三井化学将增强其支持汽车制造商多元化本地市场战略的能力。”

(环聚网)