

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.024

增容剂对 PVDF/PUR-T 复合材料的性能影响^{*}

张敏¹, 闫飞¹, 张璐¹, 李成涛¹, 高伟²

(1. 陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021; 2. 陕西思凯机电设备有限公司, 西安 710032)

摘要: 采用流延成膜法制备了硅烷偶联剂 KH-560 和端氨基液体丁腈橡胶 (ATBN) 协同改性的聚偏氟乙烯 (PVDF)/聚醚型热塑性聚氨酯弹性体 (PUR-T) 复合材料, 初步探讨了单一增容剂 (KH-560 或 ATBN) 含量、复配增容剂含量与比例及成膜温度等条件对 PVDF/PUR-T 复合材料力学性能的影响, 深入研究了复合材料的结晶性能、热稳定性和亲/疏水性能。结果表明, 与单一增容剂相比, 复配增容剂的引入明显提高了复合材料的力学性能, 并且当复配增容剂添加量为 10%, 复配比 KH-560/ATBN=3/1, 成膜温度为 50℃ 时, 其与 PVDF/PUR-T 基体间的界面粘结性明显得到改善, 改性后复合材料断裂伸长率达到 273%。PUR-T 与复配增容剂的加入抑制了 PVDF 的结晶, 复合材料的结晶度降低, 但仍具有良好的热稳定性, 且疏水性得到提高。

关键词: 聚偏氟乙烯; 热塑性聚氨酯弹性体; 增容剂; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0102-05

Influence of Compatibilizer on Properties of PVDF/PUR-T Composites

Zhang Min¹, Yan Fei¹, Zhang Lu¹, Li Chengtao¹, Gao Wei²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Sikai Mechanical & Electrical Equipment Co., Ltd, Xi'an 710032, China)

Abstract: Silane coupling agent KH-560 and amino-terminated liquid nitrile rubber (ATBN) modified polyvinylidene fluoride (PVDF)/polyether thermoplastic polyurethane elastomer (PUR-T) composites were prepared by KH-560 and ATBN combined with PVDF/PUR-T as matrix by solution casting. The effect of the content of single compatibilizer (KH-560 or ATBN), the content and the proportion of the compatibilizers compounds and film forming temperature on mechanical properties of the composites were preliminarily discussed. The crystallization, thermal, hydrophobic and hydrophilic performances of the composites were deep researched. The results show that compared with the single compatibilizer, the compatibilizer compounds significantly improve the mechanical properties of the composites. When the content of the compatibilizer compounds is 10%, compound ratio of KH-560/ATBN is 3/1, film formation temperature is 50℃, the interfacial adhesion between compatibilizers and PVDF/PUR-T is obviously improved, the elongation at break of the modified composites reach maximum 273%. PUR-T and the compatibilizer compounds can inhibit crystallization of the composites and decrease the crystallinity of the composites, but the composite still retain good thermal stability and hydrophobic performances.

Keywords: PVDF; PUR-T; compatibilizer; composite; mechanical property

近年来, 氟碳涂料最主要的原料之一聚偏氟乙烯 (PVDF) 备受关注。常态下的 PVDF 由于较高的结晶度使得其柔韧性较差^[1], 耐候性、耐腐蚀性和耐化学试剂等特殊性能^[2-5]的应用受到限制。而热塑性聚氨酯弹性体 (PUR-T) 由于其特殊的微相分离结构, 使得其既具有优异的高弹性, 又具有耐水、耐酸碱、耐老化等特性^[6]。目前, 有关 PUR-T 增韧改性其他聚合物已有较多报道^[7-9], 马长花等^[10]和 Ma Haiying 等^[11]分别对 PVDF/PUR-T 复合材料的结构与性能进行了深入而详细的研究, 结果表明 PUR-T 具有良好的增韧效果。但 PUR-T 与 PVDF 为部分相容体系^[12], 两种聚合物直接共混所制备的

复合材料性能较差。为了获得性能优异的 PVDF/PUR-T 复合材料, 对其进行增容改性研究具有十分重要的意义。

为扩展 PVDF 及其复合材料在涂料领域的应用范围, 笔者在前期工作的基础上采用 PUR-T 和 PVDF 作为基材, 以硅烷偶联剂 KH-560 和端氨基液体丁腈橡胶 (ATBN) 为增容剂, 制备增容改性的

^{*} 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2015 JM2069), 陕西省技术转移与重点科技成果推广计划项目

联系人: 张敏, 教授, 博导, 主要从事功能高分子复合材料的制备与性能研究

收稿日期: 2016-01-30

PVDF/PUR-T 复合材料,并探讨单一增容剂含量、复配增容剂含量与比例及成膜温度等条件对复合材料力学性能、亲/疏水性能、结晶性能和热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF: Solef 6020, 比利时苏威公司;

PUR-T: 9380A, 德国拜耳公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 分析纯, 河南恒协化工产品销售有限公司;

ATBN: 1300X16, 深圳市佳迪达化工有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺 (DMF): 分析纯, 天津天力化学试剂公司。

1.2 主要设备与仪器

扫描电子显微镜 (SEM): S-4800 型, 日本株式会社;

热重 (TG) 分析仪: Q-600 型, 美国 TA 公司;

广角 X 射线衍射 (WXR) 仪: D/Max-3c 型, 日本株式会社;

万能试验机: XWW-10 型, 承德金建检测仪器有限公司;

接触角测定仪: JC 2000C 型, 北京中仪远大科技公司。

1.3 试样制备

将 PVDF, PUR-T 和 ATBN (增容剂 1) 分别溶解于 DMF 中配成均匀溶液。在 85℃ 水浴中, 将 PVDF/PUR-T 按照 8/2 进行共混, 添加不同含量 (质量分数) ATBN 与水解后的 KH-560 (增容剂 2) 等, 直至混合均匀。通过流延成膜将 PVDF/PUR-T 复合材料倒置聚四氟乙烯板中, 在 30, 40, 50, 60, 70℃ 的电热鼓风干燥箱中成膜, 备用。

1.4 性能测试

力学性能测试: 按照 GB/T 1040-2006 对复合材料进行力学性能测试, 拉伸速率为 15 mm/min, 500 N 传感器;

接触角测试: 以蒸馏水为测试介质, 测试液滴为 5 μL;

断面形貌观测: 将待测试样品浸泡于液氮中, 淬断, 测试电压 40 kV, 表面喷金处理, 厚度 10 nm;

结晶性能测试: 2θ 范围 5°~50°, 步长 0.02°, 测试速率为 6°/min;

热稳定性能测试: 室温开始测试, 650℃ 时结束测试, 测试速率为 10℃/min, N₂ 保护, 气体流速为 60 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 复合材料力学性能

(1) 单一增容剂含量与复合材料力学性能的关系。

单一增容剂 (KH-560 或 ATBN) 添加量与 PVDF/PUR-T 复合材料拉伸性能的关系分别如图 1 和图 2 所示。

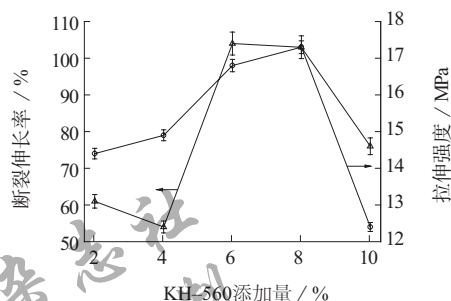


图1 KH-560 含量与复合材料拉伸性能的关系

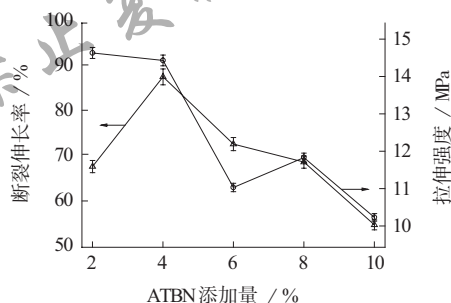


图2 ATBN 含量与复合材料拉伸性能的关系

由图 1 和图 2 可以看出, 与未改性 PVDF/PUR-T 复合材料 (其断裂伸长率为 49%) 相比, 采用 KH-560 或 ATBN 改性后, 其断裂伸长率略有提高。当采用单一增容剂对复合材料改性时, 可能由于其与 PVDF/PUR-T 基材相互作用力较差或只与部分基材发生相互作用, 使得 PUR-T 分散相在 PVDF 连续相中分散不均匀, 未能达到增韧的目的, 故复合材料断裂伸长率提高较低。因此, 笔者进一步通过对两种增容剂进行复配, 考察其对复合材料力学性能的影响。

(2) 增容剂复配比与复合材料力学性能的关系。

笔者进一步研究了增容剂复比对 PVDF/PUR-T 复合材料拉伸性能的影响, 如图 3 所示。由图 3 可知, 随着复配比 KH-560/ATBN 数值的下降, 其综合力学性能呈先上升后下降的趋向。当复配比为 3/1 时, 复合材料综合力学性能达到最大值 (断裂伸长率为 248%, 拉伸强度为 20.9 MPa)。由理论

计算得出,当复配比 KH-560 / ATBN=1 / 7 时,两者几乎完全反应,生成复配增容剂 KH-560 / ATBN,使得 PVDF / PUR-T 复合材料的综合力学性能达到最佳。但在复杂的体系中,由于静电吸附、位阻效应等因素,难以保证理论计算的 KH-560 与 ATBN 完全反应。当这一比例增加到一定程度时,过多的 KH-560 冲破复杂体系的限制,与 ATBN 发生反应,从而提高复合材料的力学性能。

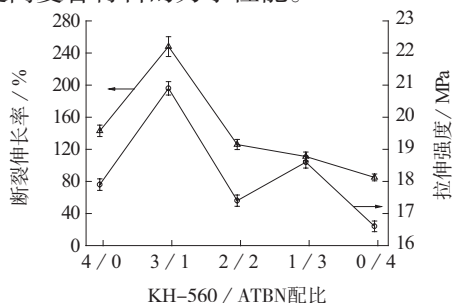


图3 增容剂复配比与 PVDF / PUR-T 复合材料拉伸性能的关系

(3) 复配增容剂含量与复合材料力学性能的关系。

当 KH-560 / ATBN 为 3 / 1 时,复配增容剂添加量与 PVDF / PUR-T 复合材料力学性能的关系如图4所示。

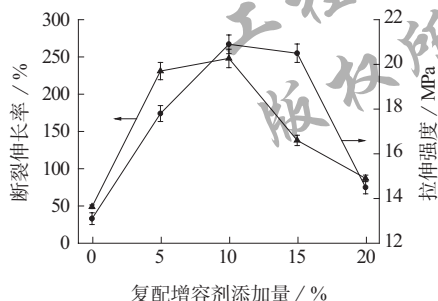


图4 复配增容剂添加量与 PVDF / PUR-T 复合材料拉伸性能的关系

由图4可以看出,随着复配增容剂的引入,复合材料的断裂伸长率和拉伸强度总体呈先上升后下降的趋势。当其添加量为10%时,复合材料综合力学性能最佳,较 PVDF / PUR-T 基体材料有较大的提升。这可能是由于 ATBN 与 PVDF 具有良好的相容性,且 KH-560 中环氧基与 ATBN 中端氨基产生键合,通过化学键的作用,形成稳定的结合力^[13];另一方面, KH-560 中甲氧基水解,产生硅醇,与 PUR-T 中大量氨基甲酸酯键发生氢键作用,从而使弹性体在基体材料中的分散更加均匀,复合材料的力学性能得到提高。复配增容剂添加量再增加,复合材料的断裂伸长率和拉伸强度都有所降低,这是由于大量的增容剂在聚合物内部聚集,以至于形成

胶束,使得弹性体的分散性变差^[14],而且一般增容剂的力学性能较基体树脂差,过多会造成复合材料拉伸性能的下降。

(4) 成膜温度对复合材料力学性能的影响。

图5为当复配增容剂添加量为10%,复配比 KH-560 / ATBN 为 3 / 1 时,成膜温度对 PVDF / PUR-T 复合材料拉伸性能的影响。

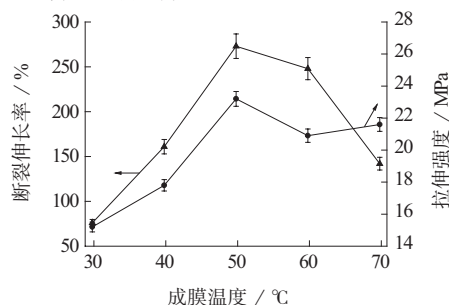


图5 成膜温度对 PVDF / PUR-T 复合材料拉伸性能的影响

由图5可知,当成膜温度持续上升时,复合材料的断裂伸长率和拉伸强度呈先上升后下降的趋势。当成膜温度为50℃时,复合材料综合力学性能最佳,改性后复合材料断裂伸长率达到273%,拉伸强度为23.2 MPa,分别比 PVDF / PUR-T 基体提高了4.57和0.77倍。这可能是由于温度的升高有利于高分子链的松弛,既活化分子运动,又增加分子链段的自由体积,使高分子的链段相互运动和缠绕而成膜。当成膜温度升高到一定程度时,虽然加快了成膜速度,但高分子链段发生滑动且运动几乎不受限制,其缠绕程度降低,使复合材料的力学性能下降。

通过以上实验发现,与单一增容剂相比,复配增容剂的引入明显提高了复合材料力学性能。当复配增容剂添加量为10%,复配比为3 / 1,成膜温度为50℃时,制备的复合材料综合力学性能最佳。根据上述分析,设计了一系列复合材料配方,见表1。

表1 不同类型复合材料配方

试样编号	PVDF	PUR-T	KH-560	ATBN
1 [#]	100			
2 [#]	80	20		
3 [#]	72	18	7.5	2.5

2.2 复合材料亲水性

材料的水接触角越大,表明其疏水性越好,反之,亲水性越好。图6为不同类型 PVDF / PUR-T 复合材料的水接触角测试图。



图6 不同类型 PVDF / PUR-T 复合材料的水接触角

从图 6 可以看出,与纯 PVDF 相比, PUR-T 与复配增容剂的加入均使复合材料的水接触角有所降低,但与纯 PUR-T 相比,其水接触角明显得到提高。这是由于 PVDF 与 PUR-T 在 DMF 中溶解度的差异(PUR-T 在 DMF 中的溶解度稍差)使得复合材料可能形成了具有特殊的“核-壳”结构的多分子微胶束。图 7 为复合材料的形成机理图。如图 7 所示,在复合材料成膜过程中,溶解度稍差的 PUR-T 以较快的速度率先析出,并保持收缩的状态;而溶解度较好的 PVDF 随着 DMF 的蒸发逐渐析出,此时,由 PVDF 构成的壳层慢慢收缩并包覆在由 PUR-T 构成的核层外围,特殊的“核-壳”结构得以逐渐形成。与纯 PUR-T 相比,由于复合材料以具有疏水性的 PVDF 作为壳层,故水接触角明显增大,呈现疏水状态,而复配增容剂的引入使得 PVDF 与 PUR-T 界面相互作用增强,“核-壳”结构更加稳定,不利于水分子的渗入,故疏水性提高。

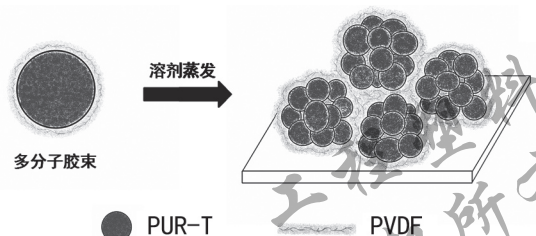


图 7 PVDF/PUR-T 复合材料的形成机理图

2.3 复合材料断面形貌

为了进一步考察 PVDF/PUR-T 复合材料界面粘附性能,故对其进行了 SEM 断面观察,如图 8 所示。

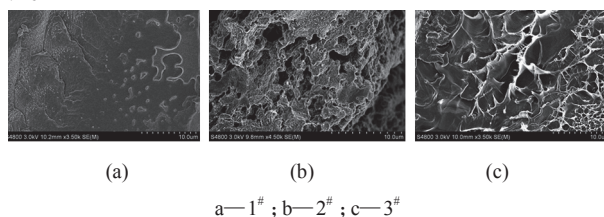


图 8 不同类型复合材料的断面 SEM 照片

由图 8a 可以看出,纯 PVDF 断面较平滑,在外力的作用下,其形貌呈脆性断裂特征。由图 8b 可以看到, PVDF/PUR-T 共混物呈现明显的两相结构且断面粗糙。PUR-T 加入到 PVDF 中,两者的粘附性较差,这是由于 PVDF 与 PUR-T 较难发生相互作用。图 8c 中由于复配增容剂的加入,一方面, ATBN 与 PVDF 具有良好的相容性,并且 KH-560 中环氧基与 ATBN 中端氨基产生键合,通过化学键的作用,形成稳定的结合力;另一方面, KH-560 中

甲氧基水解,产生硅醇,与 PUR-T 中大量氨基甲酸酯键发生氢键作用,使弹性体在基体材料中的分散更加均匀,提高了其界面之间的粘附力,当外力对 PUR-T 形成冲击时,避免了 PUR-T 与基材脱离,提高了 PUR-T 抗银纹的能力,在宏观上表现为力学性能得到提高。

2.4 复合材料结晶性能

图 9 为不同类型 PVDF/PUR-T 复合材料的 WXRD 曲线。

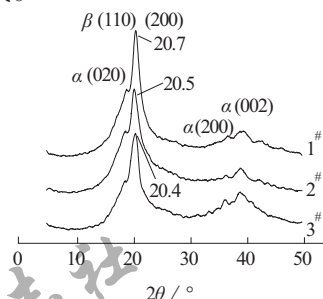


图 9 不同类型 PVDF/PUR-T 复合材料 WXRD 曲线

由图 9 可以看出, $2\theta=18.8^\circ, 36.4^\circ, 39.2^\circ$ 分别对应 α 晶相 PVDF 的 (020) 晶面强衍射峰, (200) 和 (002) 晶面弱衍射峰, $2\theta=20.7^\circ$ 对应了 β 晶相 PVDF 的 (110) 和 (200) 晶面强衍射峰。对比图 9 中 1#, 2#, 3# 复合材料的曲线可以发现,三者峰型基本保持不变,说明了 PUR-T 和复配增容剂的加入不会改变 PVDF 的晶型,但 PUR-T 的加入相当于“稀释”了 PVDF 的晶核,致使晶粒尺寸增大。此外,强衍射峰 2θ 角度向小角度偏移,佐证了晶粒尺寸增大,晶面间距变小。通过计算机软件 MDI Jade 5.0 拟合后的结晶度如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着 PUR-T 与复配增容剂的加入,复合材料的结晶度逐渐降低,说明了 PUR-T 的加入在一定程度上抑制了 PVDF 的结晶,对 PVDF 的增韧有一定的积极作用。一方面,这可能是由于 PUR-T 的加入破坏了 PVDF 晶型的完整性;另一方面,当 PUR-T 添加量较高时,已接近连续性,将应力有效地传递至整个区域,从而提高了复合材料的柔韧性。

2.5 复合材料热稳定性

图 10 是不同类型 PVDF/PUR-T 复合材料的 TG 曲线,其分解温度 $T_{d5\%}$, $T_{d10\%}$, $T_{d50\%}$ 分别表示质量保持率为 5%, 10%, 50% 时的分解温度,见表 2。

由图 10 可以看到,纯 PVDF 具有优异的热稳定性,最快分解温度达 450°C 以上,而 PUR-T 的分解温度只有 388°C 。采用 PUR-T 对 PVDF 改性后, PVDF/PUR-T 复合材料的 $T_{d5\%}$ 有所下降,但与

纯 PUR-T 相比,复合材料的 $T_{d5\%}$ 从 232℃ 上升至 294℃。通过复配增容剂对 PVDF/PUR-T 复合材料增容后,复合材料的 $T_{d5\%}$ 上升至 310℃。这可能是由于复配增容剂的加入,改善了 PUR-T 与 PVDF 之间的相容性,使分子间作用力增大,分解过程中需要额外的能量破坏键能,其失重 50% 时的热分解温度仍在 450℃ 左右,表现出良好的热稳定性。

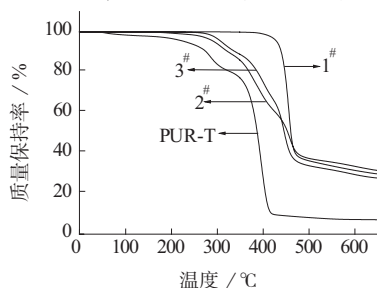


图 10 不同类型 PVDF/PUR-T 复合材料的 TG 曲线

表 2 不同类型复合材料的分解温度及结晶度 X_{c-WXRD}

试样编号	$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d50\%}/^{\circ}\text{C}$	$X_{c-WXRD}/\%$
PUR-T	232	277	388	
1 [#]	431	440	461	51.0
2 [#]	294	324	454	46.7
3 [#]	310	341	447	35.2

3 结论

(1) 与单一增容剂相比,复配增容剂的引入明显提高了复合材料的力学性能。并且当复配增容剂添加量为 10%、复配比 KH-560/ATBN 为 3 : 1,成膜温度为 50℃ 时,PVDF/PUR-T 基体间的界面粘结性明显得到改善,改性后复合材料断裂伸长率和拉伸强度最大,分别比 PVDF/PUR-T 基体提高了 4.57 倍和 0.77 倍。

(2) PUR-T 对 PVDF 具有较好的增韧效果,改性后复合材料的界面相容性得到改善,疏水性提高,结晶度有所降低,但其最快分解温度在 450℃ 左右,仍具有良好的热稳定性能。

参考文献

- [1] Bhatt A S, Bhat D K. Crystallinity, magnetic and electrochemical studies of PVDF/CO₃O₄ polymer electrolyte[J]. Materials Science & Engineering B, 2012, 177(2):127-131.
- [2] Veitmann M, Chapron D, Bizet S, et al. Thermal behavior of PVDF/PMMA blends by differential scanning calorimetry and vibrational spectroscopies (Raman and Fourier-Transform Infrared)[J]. Polymer Testing, 2015, 48:120-124.
- [3] Bhunia R, Yadav A K, Jha S N, et al. Probing local environment of Mn-doped nanocrystalline-ZnO/PVDF composite thin films by XPS and EXAFS studies[J]. Polymer, 2015, 78:1-12.
- [4] Liu Fu, Hashim N A, Liu Yutie, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Fuel & Energy Abstracts, 2011, 375(1):1-27.
- [5] Alam A, Kheirmand M, Mahdavi H, et al. Preparation, characterization and properties of PVDF-g-PAMPS/PMMA-co-PAMPS/silica nanoparticle as a new proton exchange nanocomposite membrane[J]. Leila Chemical Engineering Journal, 2016(284):1 035-1 048.
- [6] Kannan M, Bhagawan S, Thomas S, et al. Comparison of Theory with Experimental Data for Nanoclay-Filled TPU/PP Blend[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(41):13 379-13 392.
- [7] 张敏,夏青,王昊,等. 聚醚型与聚酯型聚氨酯弹性体的性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(2):87-89.
Zhang Min, Xia Qing, Wang Hao, et al. Study on Properties of Polyether and Polyester Polyurethane Elastomer[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(2):87-89.
- [8] Poomali, Siddaramaiah, Suresha B, et al. Mechanical and three-body abrasive wear behaviour of PMMA/TPU blends[J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 492(1):486-490.
- [9] Mi Haoyang, Salick M R, Jing X, et al. Characterization of thermoplastic polyurethane/poly(lactic acid) (TPU/PLA) tissue engineering scaffolds fabricated by microcellular injection molding[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2013, 33(8):4 767-4 776.
- [10] 马长花,胡新成,王新. TPU 增韧 PVDF 的研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(1):41-45.
Ma Changhua, Hu Xincheng, Wang Xin. Study on toughening modification of PVDF with TPU[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(1):41-45.
- [11] Ma Haiying, Yang Yuming. Rheology, morphology and mechanical properties of compatibilized poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/thermoplastic polyurethane (TPU) blends[J]. Polymer Testing, 2008, 27(4):441-446.
- [12] 周媛,奚旦立. PVDF/TPU 相容性分析及中空纤维膜的制备与表征[J]. 膜科学与技术, 2008, 28(2):33-37.
Zhou Yuan, Xi Danli. Compatibility of PVDF/TPU blends and preparation of hollow fiber membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2008, 28(2):33-37.
- [13] 赵颖,黄倪丽,王刚,等. 端羟基液体丁腈橡胶增韧环氧胶黏剂的研究概况[J]. 化学与黏合, 2013, 35(2):49-52.
Zhao Ying, Huang Xianli, Wang Gang, et al. Recent Developments of Epoxy Adhesives Toughened by Amine-terminated Butadiene Acrylonitrile Rubber (ATBN)[J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(2):49-52.
- [14] 张留进,陈广义,魏志勇,等. 不同增容剂对 POE 增韧聚乳酸性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2012(6):57-60.
Zhang Liujin, Chen Guangyi, Wei Zhiyong, et al. Effect of different compatibilizers on the property of PLA/POE composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012(6):57-60.