

文章编号:2095-0411(2016)06-0057-05

凹凸棒土对聚偏氟乙烯结晶行为的影响

马文中,潘 霁,龚方红,刘春林,陶国良
(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:将凹凸棒土(ATP)和氨基化凹凸棒土(ATP-NH₂)填充于聚偏氟乙烯(PVDF),制备了 PVDF/ATP 和 PVDF/ATP-NH₂ 复合材料。利用偏光显微镜(POM)观察复合材料中 PVDF 的结晶形态,傅里叶变换红外(FTIR)鉴定了 PVDF 的晶型,差示扫描量热法(DSC)分析了 PVDF 的熔融结晶行为。结果表明,ATP 和 ATP-NH₂ 对 PVDF 晶型没有影响。PVDF/ATP 复合材料中,由于相容性较差,PVDF 球晶尺寸不均一,出现双熔融峰。即使当 ATP 含量为 2%时,球晶尺寸仅略微减小且分布不均。ATP-NH₂ 与 PVDF 相容性明显改善,起到了成核剂的作用,生成尺寸均一的 PVDF 小球晶,且熔融峰为单一熔融峰、熔限较窄。少量 ATP-NH₂ ($w=0.5\%$)对 PVDF 成核作用明显。随着 ATP-NH₂ 含量的增加,成核作用增强。

关键词:聚偏氟乙烯;凹凸棒土;共混;结晶;复合材料

中图分类号:TQ 325.4

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.06.011

The Effect of Attapulgite on Crystallization Behavior of Poly (vinylidene fluoride)

MA Wenzhong, PAN Ji, GONG Fanghong, LIU Chunlin, TAO Guoliang
(School of Materials and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Attapulgite (ATP) and amino-functionalized attapulgite (ATP-NH₂) were used to prepare poly (vinylidene fluoride) (PVDF)/ATP and PVDF/ATP-NH₂ composites. The spherulite morphology was observed by polarized optical microscopy (POM). Crystal form were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The melting and crystallization behaviors were detected by differential scanning calorimeter (DSC). The results showed that both ATP and ATP-NH₂ had no effect on the final crystalline form of PVDF crystal. In PVDF/ATP composites, un-uniform size spherulites formed and double melting peaks were observed because of bad miscibility. Even when 2% ATP was added in the PVDF composite, a little small decrease of the spherulites was observed. These spherulites were not dispersed well. In the case of ATP-NH₂, the miscibility with PVDF chains was better than ATP. Thus, it had a good nucleation effect on the PVDF crystallization, leading to a uniform size spherulites and sharp single melting peak. Small addition of $w=0.5\%$ ATP-NH₂ had a good nucleation effect on PVDF crystallization. This nucleation effect was enhanced by the increase of addition of ATP-NH₂.

Key words: poly(vinylidene fluoride) (PVDF); attapulgite; blending; crystallization; composite

收稿日期:2016-04-19。

基金项目:国家自然科学基金(青年)(513750);江苏省自然科学基金(青年)(BK20140254);江苏省高校自然科学基金(面上)(14KJB430003);常州大学科技创新基金项目(ZMF1202059)。

作者简介:马文中(1982—),男,江苏武进人,博士,讲师,主要从事高性能高分子材料制备、高分子膜材料与膜制备研究。

PVDF 是一种半结晶聚合物,其常见的晶型有 4 种,分别为 α 、 β 、 γ 和 δ ^[1]。PVDF 作为性能优良的膜材料,在微滤、超滤膜的制备中得到广泛应用^[2]。目前制备 PVDF 膜主要是采用相分离的方法,而此过程中,PVDF 的结晶行为对成膜机制和膜结构的调控至关重要^[3]。据报道,纳米蒙脱土可以对 PVDF 结晶高效成核,所形成的双连续片晶结构可以更好地提高 PVDF 微孔膜的拉伸强度^[4]。

凹凸棒土是一种天然纳米材料,其特殊的纤维状晶体结构和单晶内部丰富的纳米孔道赋予其优良的吸附性能,凹凸棒土的应用前景十分广阔,被誉为万能黏土,其产品已进入以新材料和新能源为代表的高新技术产业^[5]。相比于其他天然矿物,凹凸棒土具有更大的比表面积,对高分子材料结晶起很好的成核剂作用^[6]。但为了增加凹凸棒土与高分子材料的界面粘结力,通常在凹凸棒土表面引入与高分子链有一定相互作用的官能团。最近研究也表明,少量表面处理凹凸棒土(添加量 $<10\%$)对聚丙烯起成核剂作用^[7]。由于 PVDF 分子链上有极性侧基-F,若在凹凸棒土表面引入极性官能团,可以增加 PVDF 分子链与凹凸棒土表面的相互作用。本实验通过 3-氨丙基三甲氧基硅烷对凹凸棒土进行表面改性,制备表面氨基化凹凸棒土,使凹凸棒土与 PVDF 分子链有一定相互作用,更好分散于 PVDF 基体中。通过熔融共混方法制备 PVDF 复合材料,考察未改性和改性凹凸棒土添加量对 PVDF 结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

实验原料:聚偏氟乙烯(PVDF, 761), $M_w = 400\ 000$,购自阿科玛公司;未改性凹凸棒土(ATP),购自江苏玖川纳米材料科技有限公司,硅烷偶联剂 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTES)购自于阿拉丁试剂上海有限公司。实验设备:双转子密炼机(SU-70)购自中国苏州科技有限公司;平板硫化机(XLB-D)购自常州第一橡塑设备有限公司;电子万能试验机(NQT-10)购自深圳凯强利实验有限公司。

1.2 凹凸棒土表面氨基化

首先用质量浓度为 2% 的六偏磷酸钠溶液和 1mol/L 的 HCl 对凹凸棒土进行解离和活化,在 100℃ 真空烘箱中干燥 36h 后研磨过 300 目筛备用。

参考文献中报道的方法对凹凸棒土进行表面氨基化改性^[8],具体操作如下:在 250mL 的圆底单体烧瓶中加入 150mL 二甲苯和 4g 未改性的凹凸棒土,超声分散 30min 后升温至沸腾并保持 15min,尽量除去凹凸棒土中残余的水分。然后向烧瓶中加入 8mL APTES 并高速搅拌回流 10h,产物抽滤后用乙醇洗涤数次,于 50℃ 下真空干燥 24h,粉碎后研磨即得表面氨基化的改性粒子。测得氨基化凹凸棒土表面 APTES 键合量为 1.9mmol/g。

1.3 制备 PVDF/凹凸棒土复合材料

通过密炼机熔融共混的方法将不同比例的 PVDF 和两种凹凸棒土在 200℃ 充分混合 10min 后取出并室温冷却。将密炼好的混合料在平板硫化机中热压成厚度为 1mm 的片材,压片温度为 200℃。之后将室温冷却后片材试样进行一系列表征测试。

1.4 表征和测试

1.4.1 热台偏光显微镜(POM)分析

热台(Linkam THMS 600)联合偏光显微镜(POM)(OlympusBX 51)在线观察 PVDF 球晶生长。测试过程是将 PVDF 及其复合材料夹在两玻片之间升温至 200℃ 熔融并保温 5min,再以 1℃/min 降温以及不同温度条件下等温结晶至完全固化,观察其球晶生长。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试

采用傅里叶变换红外谱(FTIR, Nicolet 6700)衰减全反射模式,测试 PVDF/ATP、PVDF/ATP-NH₂ 复合片材。扫描范围在 1 800~680cm⁻¹ 波数段,分析复合片材中 PVDF 的晶型。

1.4.3 差示扫描量热(DSC)测试

差示扫描量热(DSC, TA Instrument Q200): N₂ 气氛,升降温速率均为 10℃/min。首先以从室温升至 200℃ 消除样品中的热历史,再降温至室温获得结晶温度(T_c)和结晶焓(ΔH_c),然后再次升温至 200℃ 获得熔融温度(T_m)和熔融焓(ΔH_m)。计算试样中 PVDF 的结晶度^[9]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f / w}{\Delta H_f^*} \times 100\%$$

式中: $\Delta H_f^* = 104.5\text{J/g}$ ^[10] 为 PVDF 完全结晶后的熔融焓, ΔH_f 为 DSC 测试得到的熔融焓, w 为 PVDF 在复合材料中的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 PVDF/ATP 的结晶形态

图1为纯PVDF、PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料熔融结晶后的偏光显微镜照片。纯PVDF生成的球晶尺寸接近30 μ m。在PVDF/ATP复合材料中,少量ATP($w=0.5\%$)对PVDF球晶尺寸影响不大;当ATP的质量分数为2%时,PVDF球晶尺寸略减小。而在PVDF/ATP-NH₂复合材料中,即使加入0.5%ATP-NH₂也使PVDF球晶尺寸明显减少,球晶数量明显增多;当加入 $w=2\%$ 的ATP-NH₂时,球晶尺寸降低至10 μ m以下,球晶数量进一步增多,完全观察不到完整的球晶。所以,与ATP相比,ATP-NH₂可以对PVDF起较好的成核作用;而ATP对PVDF的成核作用不明显,这可以归结为ATP与PVDF分子链没有相互作用而使ATP分散性差的原因。另外,在图1中可以看出,当ATP的质量分数为2%时,球晶分布很不均匀,可以推测,ATP在PVDF基体中分散不均,导致团聚的ATP阻碍球晶的生长。相反,ATP-NH₂表面由于表面氨基的极性作用,增强了ATP-NH₂与PVDF分子链的相互作用,使得 $w=2\%$ 的ATP-NH₂能比较均匀的分散在PVDF基体中,保持了较好的成核作用。

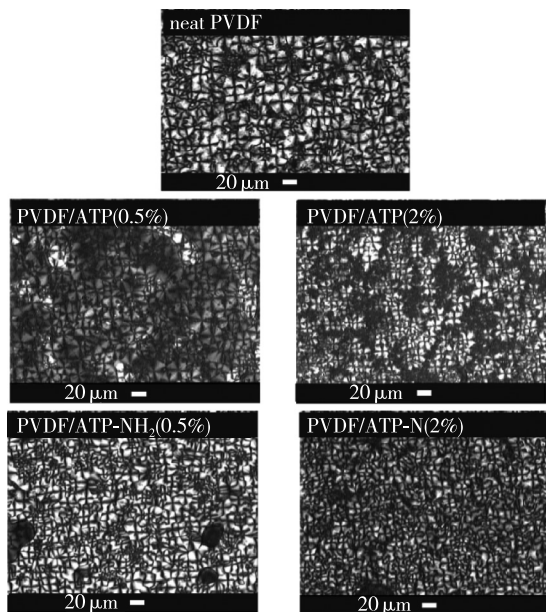


图1 纯PVDF、PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料的偏光显微镜照片

Fig.1 POM photographs of pure PVDF, PVDF/ATP and PVDF/ATP-NH₂ composites

2.2 PVDF/ATP 的晶型分析

图2为PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料的红外光谱图。对于纯PVDF材料,在1423、1400、1383、1211、1149、1069、975、872、794和763cm⁻¹的吸收谱带都为 α 晶型的PVDF晶体^[11-12]。通常 α 晶型的生成主要是由于熔融后降温过程中的热成核作用^[13]。对于PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料,不同含量的ATP和ATP-NH₂的引入并没有对PVDF晶型产生变化,红外光谱图都呈现与纯PVDF相同的吸收谱带。本研究中PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料的制备方法同样都是通过熔融共混,因此熔融后降温过程中的热成核作用导致 α 晶体的生成。这也说明该复合材料中凹凸棒土的引入对PVDF晶型没有产生影响。

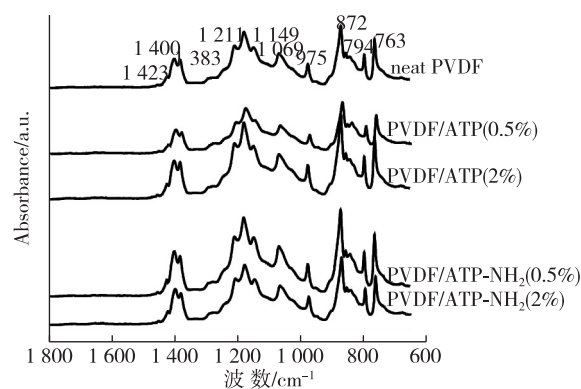


图2 纯PVDF、PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料的红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of neat PVDF, PVDF/ATP and PVDF/ATP-NH₂ composites

2.3 PVDF/ATP 的 DSC 分析

图3和图4分别为试样从熔融态降温至室温过程中的结晶曲线和再次从室温至熔融态过程中的熔融曲线图,升降温速率都为10 $^{\circ}$ C/min。表1给出了相应的DSC数据。结果显示,相比于纯PVDF,ATP对PVDF的结晶温度(T_c)影响较小。这在一定程度上表明:ATP与PVDF分子链相互作用弱,且ATP容易发生团聚,因此对PVDF的结晶影响不大,结晶温度与纯PVDF材料相似。然而,在PVDF/ATP-NH₂复合材料中,氨基化的ATP使得PVDF分子链与ATP相互作用加强,在结晶过程中能起到一定成核作用,促进PVDF结晶,所以结晶

峰向高温方向有所迁移, T_c 有小幅提升。

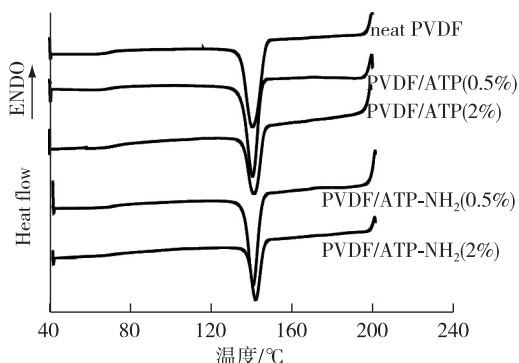


图3 纯PVDF、PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料的DSC图:降温结晶曲线

Fig.3 DSC scans of neat PVDF, PVDF/ATP and PVDF/ATP-NH₂ composites: crystallization during cooling

图4为熔融结晶后的升温曲线图。与纯PVDF试样相比,PVDF/ATP复合材料试样出现了熔融双峰,当ATP含量为2%时,两个熔融峰尤为明显。据报道,对于PVDF材料,熔融双峰的成因主要有多晶态^[11]、熔融重结晶^[14]和晶粒尺寸的不均一等3种^[15]。根据前面红外分析,PVDF/ATP复合材料中主要以 α 晶型存在,另外,对于熔融重结晶来说,只有在熔融升温过程非常缓慢的过程中容易出现,而本研究采用的升温速率较快(10°C/min),很难实现熔融重结晶。因此形成熔融双峰的原因很大程度上是由于晶粒尺寸的大小不一。

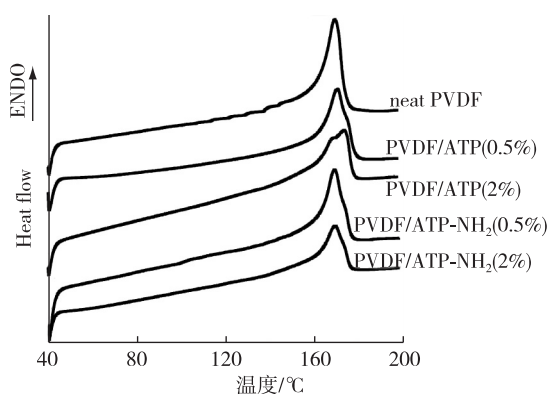


图4 纯PVDF、PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料的DSC图:熔融降温后的升温曲线

Fig.4 DSC scans of neat PVDF, PVDF/ATP and PVDF/ATP-NH₂ composites: melting curves after the cooling process

当ATP质量含量为0.5%时,双峰不是很明

显,说明少量ATP对PVDF晶粒尺寸影响不大,而当含量为2%时,高温熔融峰更加明显,说明此时ATP对PVDF结晶的干扰加强,形成大量尺寸不均一的晶体,低温熔融峰为小尺寸晶体,高温熔融峰为大尺寸晶粒。然而,PVDF/ATP-NH₂复合材料的熔融峰都是单一熔融峰。即使当ATP-NH₂含量在2%时,熔融峰也是单一熔融峰。这说明ATP-NH₂可以与PVDF分子链相容性好,可以较好分散在PVDF基体中,从而对PVDF晶粒没有产生明显尺寸差异,所以与PVDF/ATP复合材料相比,熔融峰的熔限(ΔT_m)较窄(见表1)。

表1 纯PVDF、PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料的DSC数据

Table 1 DSC results of neat PVDF, PVDF/ATP and PVDF/ATA-NH₂ composites with different compositions

样品	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
纯PVDF	140.4	170.3	18.0	48.1	46.0
PVDF/ATP(0.5%)	140.4	171.5	17.8	41.6	40.0
PVDF/ATP(2%)	141.9	171.0	17.4	43.9	42.9
PVDF/ATP-NH ₂ (0.5%)	142.2	170.4	16.1	42.5	40.8
PVDF/ATP-NH ₂ (2%)	143.4	170.4	15.3	39.2	38.2

说明: T_c —PVDF的结晶峰值温度; T_m —PVDF的熔融峰值温度; ΔT_m —熔融峰的熔限; ΔH_m —PVDF的熔融焓; X_c —PVDF的结晶度

另外,ATP和ATP-NH₂降低了PVDF的结晶焓(ΔH_m)和结晶度(X_c)。PVDF/ATP体系中PVDF结晶度下降是因为分子链运动受到ATP的束缚,阻碍了球晶的生长;而PVDF/ATP-NH₂体系中PVDF结晶度的下降除了上述原因之外,还有ATP-NH₂较好的成核作用形成了大量小球晶,强化了对球晶生长的阻碍作用。

2.4 PVDF/ATP的形貌分析

图5是PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料的扫描电镜照片。通过质量分数 $w = 2\%$ 的ATP PVDF/ATP复合材料断面的SEM图像,可以清楚的看出,ATP出现了较严重的团聚,ATP在PVDF基体中分散不均,导致团聚的ATP阻碍球晶的生长。相反,含有 $w = 2\%$ ATP的PVDF/ATP-NH₂复合材料断面的SEM图像中,ATP-NH₂可以在PVDF基质中较均匀的分散,未见团聚现象,这是由于ATP表面氨基的极性作用,增强了ATP-NH₂与PVDF分子链的相互作用,使得ATP-NH₂能比较均匀的分散在PVDF中,从而对PVDF结晶

起一定的成核作用。

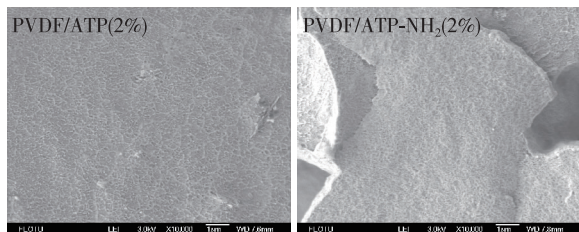


图5 PVDF/ATP和PVDF/ATP-NH₂复合材料的SEM图

Fig.5 SEM photographs of PVDF/ATP and PVDF/ATP-NH₂ composites

3 结论

通过表面化学修饰,将 ATP 表面氨基化得到 ATP-NH₂,并用于制备 PVDF/ATP-NH₂ 复合材料。POM 观察发现 ATP-NH₂ 对 PVDF 结晶有较好成核作用,生成尺寸均一的小球晶;而 ATP 对 PVDF 结晶的成核作用不佳。FTIR 结果表明 ATP 和 ATP-NH₂ 对 PVDF 晶型没有产生影响,在熔融结晶过程中以 α 晶型存在于复合材料中。由于 ATP 与 PVDF 的相容性差,ATP 阻碍 PVDF 分子链的迁移,因而晶粒尺寸不均一,从而出现双熔融峰;但 ATP-NH₂ 与 PVDF 的相容性明显改善,熔融曲线上出现单一熔融峰,晶粒尺寸均一且熔限较窄,ATP-NH₂ 对 PVDF 结晶起到一定成核作用。

参考文献:

- [1] LOVINGER A J. Crystallization and morphology of melt-solidified poly(vinylidene fluoride)[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1980, 18(4):793-809.
- [2] LIU F, HASHIM N A, LIU Y T, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1/2): 1-27.
- [3] CUI Z, Hassankiadeh N T, ZHUANG Y, et al. Crystalline polymorphism in poly(vinylidene fluoride) membranes [J]. Progress in Polymer Science, 2015, 51: 94-126.
- [4] MA W Z, ZHANG J, WANG X L. The supramolecular organization of PVDF lamellae formed from the PVDF/MMT/DPK diluted system with PMMA additions via thermally induced phase separation [J]. Colloid & Polymer Science, 2013, 291(4): 981-992.
- [5] BRADLEY W F. The structural scheme of attapulgite [J]. American Mineralogist, 1940, 25(6):405-410.
- [6] GAO J, ZHANG Q, WANG K, et al. Effect of shearing on the orientation, crystallization and mechanical properties of HDPE/attapulgite nanocomposites [J]. Composites part A-Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(4):562-569.
- [7] 王丽华,段丽斌,盛京,等.聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料结晶形态和形貌研究[J].高分子学报, 2004(3): 424-428.
- [8] 倪庆婷,杨海存,刘惠,等.表面引发接枝聚合制备凹凸棒土/聚甲基丙烯酸甲酯杂化粒子的研究[J].高分子学报, 2013, 57(8):978-984.
- [9] MA W Z, CHEN S J, ZHANG J, et al. Kinetics of thermally induced phase separation in the PVDF blend/Methyl salicylate system and its effect on membrane structures[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2010, 50(1):1-15.
- [10] NAKAGAWA K, ISHIDA Y. Annealing effects in poly(vinylidene fluoride) as revealed by specific volume measurements, differential scanning calorimetry, and electron microscopy[J]. Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 1973, 11(11):2153-2171.
- [11] GREGORIO R. Determination of the alpha, beta, and gamma crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(4):3272-3279.
- [12] KOBAYASHI M, TASHIRO K, TADOKORO H. Molecular vibrations of three crystal forms of poly(vinylidene fluoride) [J]. Macromolecules, 1975, 8(2): 158-171.
- [13] MA W Z, ZHANG J, CHEN S J, et al. Crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) blends [J]. Colloid & Polymer Science, 2008, 286(10): 1193-1202.
- [14] MAREGA C, MARIGO A. Influence of annealing and chain defects on the melting behaviour of poly(vinylidene fluoride) [J]. European Polymer Journal, 2003, 39(8):1713-1720.
- [15] BLUNDELL D J. On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone) [J]. Polymer, 1987, 28(13):2248-2251.

(责任编辑:李艳)