

弹性聚四氟乙烯/聚氨酯共混薄膜的制备与性能研究

刘纵曙 张丽叶*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 在分散型聚四氟乙烯树脂 (PTFE) 中混入热塑性弹性体聚氨酯 (TPU), 采用二次双向拉伸制备了具有良好弹性的多微孔薄膜, 并对薄膜进行弹性性能测试及透射电镜 (TEM) 和表面扫描电镜 (SEM) 观察。结果表明: TPU 在 PTFE 中能够均匀掺混, 经二次双向拉伸后 PTFE 形成了网状结构, TPU 依附在 PTFE 纤维上也被拉伸成细小纤维, 二者共同形成了多微孔薄膜, 而且 TPU 的加入有效地改善了 PTFE 薄膜的弹性性能。

关键词: PTFE; TPU; 薄膜; 弹性

中图分类号: TQ323.8

聚四氟乙烯 (PTFE) 薄膜是由分散型 PTFE 树脂经特殊加工制成的一种薄膜品种, 它可用于化工生产中液体的分离、水处理、医用材料和功能型服装的面料^[1]。在服装面料的所有类型中, 纺织品和薄膜构成的复合材料是重要的一类, 这类复合材料要求在具有良好的阻隔性能的同时, 具有较强的透湿性, 使服装内的湿气能有效地传导出来, 使穿着者感到舒适、透“气”, 即防水透湿织物^[2]。由于 PTFE 膜是经过双向拉伸形成多微孔, 然后再经热加工使 PTFE 分散树脂结晶成型, 因而这种膜的弹性性能很差。与织物复合后, 复合层会在受力处产生大的变形而不能回复, 如套头衫的领口变大, 袖子肘部、裤腿膝部隆起等, 从而影响薄膜的使用寿命^[3]。本文通过热塑性弹性体聚氨酯 (TPU) 对 PTFE 进行共混改性, 并进行弹性性能测试以及利用 TEM, SEM 等分析手段, 考察了 TPU 在 PTFE 中的掺混均匀性、薄膜的微孔结构和薄膜的弹性行为。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚四氟乙烯 (PTFE), 牌号 601A 分散树脂, Du Pont 公司; 热塑性弹性体聚氨酯 (TPU), 牌号 1585, 烟台万华聚氨酯股份有限公司; 硅烷偶联剂, WD-70 (3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷), 武汉大学

有机硅材料有限责任公司; 纳米 SiO_2 , 粒径 20 nm, 深圳忠正纳米科技有限公司。

1.2 设备与仪器

初坯成型模具, 自制; 三辊压光机, GLC 型, 宁波方力机械有限公司; 拉伸加热器, 自制; 烧结机, 自制; 扫描电子显微镜 (SEM), Cambridge S-250 型, 英国剑桥仪器厂; 万能力学测试机, INSTRON 1185 型, 英国 INSTRON 国际有限公司; 透射电镜 (TEM), HITACHI-800 型, 日本日立公司。

1.3 共混及试样制备

把溶剂加入到容器中, 启动搅拌机高速搅拌, 并加热到 48~54 的温度范围后, 逐步加入 TPU 颗粒料。待 TPU 完全溶解后加入经硅烷偶联剂改性过的纳米 SiO_2 粒子, 然后逐步加入过筛后的 PTFE, 搅拌制糊, 脱去溶剂, 得到共混料。预热物料和模具到 120 后, 用毛坯成型模具压制成坯料, 再推挤成棒材, 棒材在预热到 115 三辊压光机中压制延展成片材, 然后在 125 下拉伸成薄膜, 并在 260 的温度下形成微孔, 最后烧结合定型。

1.4 力学性能测试

取长 20 mm、宽 4 mm、厚 35 μm 的试样, 采用英国产 INSTRON 1185 型拉力机测其断裂伸长率及断裂强度, 拉伸速率为 100 mm/min; 相同条件下拉伸 10 s 后再分别测试回复率。

回复率计算公式

$$R = \frac{l_1 - l_2}{l_1 - l_0} \times 100\%$$

式中, R 为回复率; l_0 为原长度 (mm); l_1 为拉伸长度 (mm); l_2 为回复后长度 (mm)。

收稿日期: 2005-04-26

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: lyzhang@mail.buct.edu.cn

1.5 TEM 测试

将共混片材试样置于液氮中掰断,再用氧化钨对断裂面染色,TPU 被氧化,用 TEM 对其进行观察并拍照。

1.6 SEM 测试

将二次双向拉伸后的薄膜经表面喷金处理后,用 SEM 对其进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 薄膜力学性能分析

2.1.1 薄膜断裂伸长率与断裂强度 从图 1 可以看出,实验范围内,随着 TPU 的质量分数增加,薄膜的断裂伸长率也在增加,这是因为 TPU 在共混体系中被拉伸成细小的弹性纤维,这种弹性纤维的产生有效地改善了 PTFE 薄膜的弹性性能。与此同时随着 TPU 在 PTFE/ TPU 中质量分数的增加,薄膜的断裂强度逐渐降低,但 TPU 的质量分数超过 20 %后,断裂强度逐渐上升,其原因为:当 TPU 的质量分数超过 20 %后,薄膜的断裂伸长率增加很快,

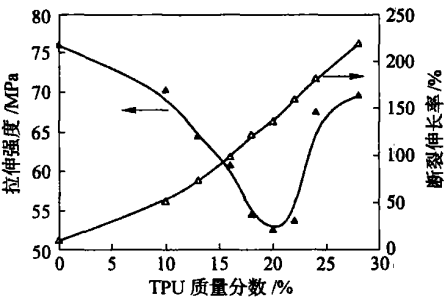


图 1 PTFE/ TPU 二次双向拉伸薄膜的拉伸性能曲线
Fig. 1 Tensile properties of biaxial stretching PTFE/ TPU membranes

此时由于 PTFE 的单向取向的增大,PTFE 纤维的力学性能增加,造成断裂强度的明显增加。当 TPU 的质量分数为 28 %时,薄膜的断裂强度和断裂伸长率达到最佳状态,由图 3 可知当 TPU 的质量分数超过 30 %时,TPU 在体系中不能均匀掺混,此时薄膜的力学性能变得很差。

2.1.2 薄膜弹性分析 表 1 为 PTFE 和 TPU 共混后的二次双向拉伸薄膜的拉伸回复率测试结果。

表 1 PTFE/ TPU 薄膜的回复率
Table 1 Rebound degree of PTFE/ TPU membranes

定伸长 率/ %	回复率 R/ %								
	M = 100/ 0	90/ 10	87/ 13	84/ 16	82/ 18	80/ 20	77/ 23	75/ 25	72/ 28
25	0	84.0	89.6	98.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
50	0	43.0	51.0	71.0	80.0	86.0	92.0	99.1	100.0
75	0	—	—	52.0	70.0	72.7	74.4	76.7	93.3
100	0	—	—	—	67.5	68.5	73.0	76.0	85.5

注: M 为 PTFE 与 TPU 的质量比

从表 1 可以看出,纯 PTFE 薄膜几乎没有弹性,与纯 PTFE 薄膜相比,在 PTFE/ TPU 共混体系中,随着 TPU 质量分数的增加,薄膜的回复率随之增加。原因是经过双向拉伸后,TPU 被拉伸成细小的弹性纤维,纤维由 TPU 结点牵伸出。但 TPU 与 PTFE 的质量比小于 13 87 时,薄膜的断裂伸长率很小,此时,定伸长率超过 75 %时薄膜被拉断,随着 TPU 含量的增加,大拉伸形变条件下的回复率变化较为显著。

2.2 PTFE/ TPU 薄膜结构分析

2.2.1 TPU 在共混体系中的分散 图 2 为 PTFE/ TPU 片材试样的 TEM 照片。由于四氟乙烯单体具有完美的对称性而使 PTFE 分子间的吸引力和表面能较低,是非极性塑料,而 TPU 为极性的热塑性弹性体,两者之间的渗透性很差,不易混匀。但将

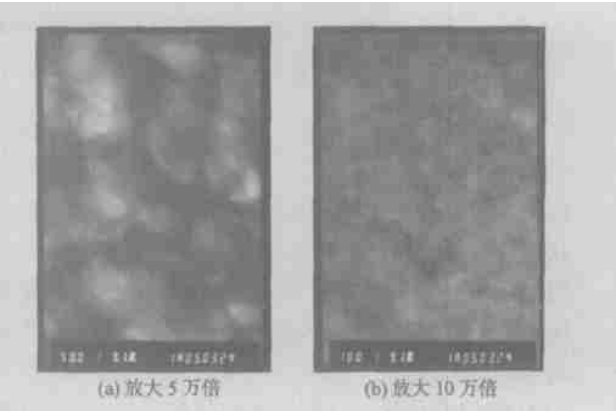


图 2 M = 72/ 28(未拉伸)的 TEM 照片
Fig. 2 TEM of PTFE/ TPU = 72/ 28 (before stretched)

PTFE/ TPU 共混体系中加入经硅烷偶联剂改性后的纳米 SiO₂ 粒子,对 PTFE 和 TPU 的共混均匀性的改善起到了很大的作用^[4-6]。同时由于 TPU 是

经过溶剂溶解后,经溶剂引入到 PTFE 粉体颗粒间,溶剂的渗透性比熔体的渗透性要好得多,因而 TPU 在 PTFE 中能均匀掺混。从图 2 可以看出,PTFE/TPU 片材试样经过氧化钨染色后,TPU 被氧化而变成黑色,PTFE 与 TPU 之间没有明显的界面,两者互相穿插,TPU 在 PTFE 中掺混均匀,可见 TPU 在 PTFE 中得到了很好的分散。

2.2.2 薄膜弹性纤维网的形成 由于四氟乙烯单体具有完美的对称性而使 PTFE 分子间的吸引力和

表面能较低,从而使 PTFE 具有极低的表面摩擦系数和低温时较好的延展性,经过拉伸后,PTFE 原纤维形成纤维网状结构。

图 3(a) 为纯 PTFE 经过二次双向拉伸后的 SEM 照片,可以看到,PTFE 被拉伸成纤维,纤维由 PTFE 结点牵伸出来并形成微孔结构。图 3(b) 是 PTFE/TPU 经二次双向拉伸后的 SEM 照片,可以看出,与图 3(a) 比较,图 3(b) 中有很多细小的纤维,这是均匀分散的 TPU 经过二次双向拉伸形成的,

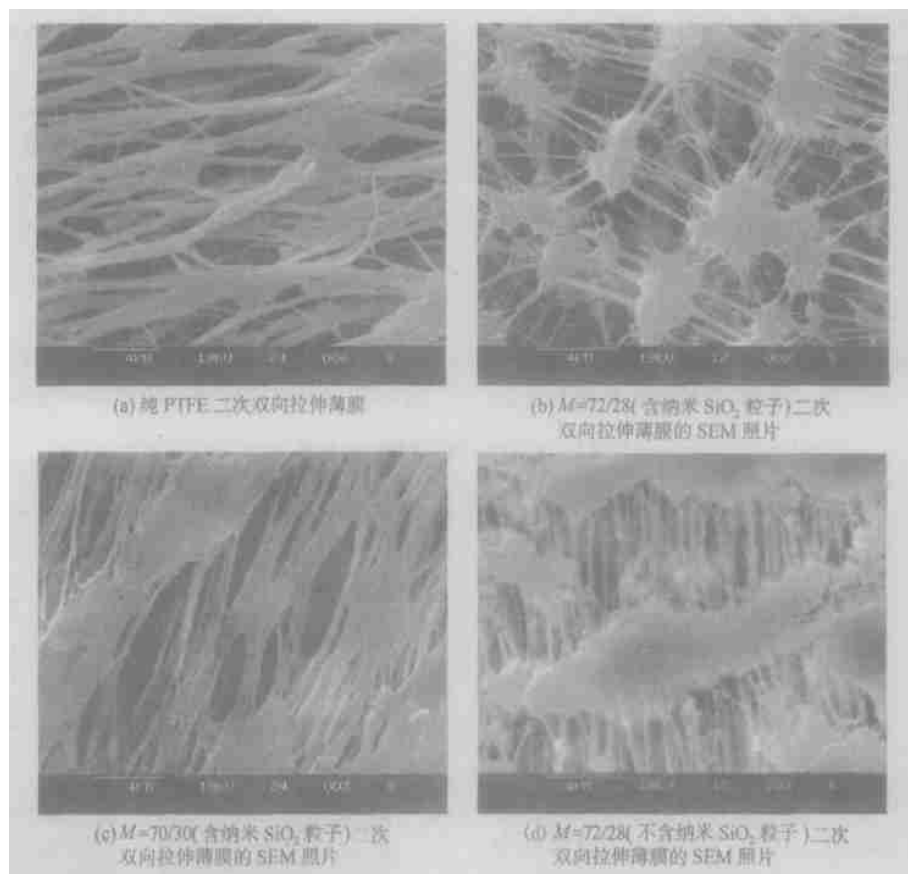


图 3 二次双向拉伸薄膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM of biaxial stretching membranes

由结点和伸展出的纤维状弹性体组成的弹性纤维网状结构,正是这种结构起到了对整体薄膜的支撑作用,在外力作用下,薄膜伸展,外力去除后,能够收缩回复。可以想象,在 125 的温度条件下,纵横两相的拉伸,使分散在 PTFE 中呈微小团状的粘性物料 TPU 被拉成丝状。一束纤维的两端是结点,结点是 PTFE 与 TPU 的混合物。

图 3(c) 是 TPU 和 PTFE 的质量分数为 30/70 时的共混拉伸薄膜的 SEM 照片。从图 3(c) 可以看出,物料在体系中有堆积的现象,未能被完全拉伸,

微孔变得不均匀,这是因为当 TPU 的质量分数超过 30% 时,TPU 在 PTFE 中很难渗透,拉伸时难以被拉开。

从图 3(d) 可以看出,薄膜的微孔呈完全的长条形,微孔几乎只在一个方向上伸展,结点不明显,呈大块状,可以判断出,图 3(d) 的微小纤维为 TPU 的弹性纤维,而大块状物为 PTFE,这是因为 PTFE 和 TPU 分散不均匀,在高温下,TPU 处在应力开裂区,在拉伸力的作用下,PTFE 还来不及被拉伸时,TPU 已经被拉伸开,PTFE 变成了大块状的“结

点”。综合以上所说可以得出,体系中改性过的纳米 SiO_2 粒子的加入能有效地改善 PTFE 和 TPU 的掺混均匀性,当体系中含纳米 SiO_2 粒子时,TPU 不能均匀掺混到 PTFE 的微小颗粒间;当 $M = 72/28$ 时,能够形成网状结构清晰的弹性多微孔薄膜。

3 结论

在 PTFE 和 TPU 共混体系中引入经过硅烷偶联剂改性的纳米 SiO_2 粒子能够很好的改善 TPU 在 PTFE 中掺混的均匀性。经过二次双向拉伸后,PTFE 被拉伸成纤维结构,TPU 依附在 PTFE 纤维上也被拉伸成细小网状结构的弹性纤维,这种结构能够提高薄膜的弹性性能,体系中随着 TPU 质量分数的增加,薄膜的断裂伸长率增加很快,回复率也随之增加,当 TPU 的质量分数超过 30 % 时,TPU

在 PTFE 中很难均匀掺混。

参 考 文 献

- [1] 顾钰良,顾珂里. 层压纺织复合材料的生产应用[J]. 产业用纺织品,2000,18(8):37-39
- [2] 郭玉海,张建春,张旭东. 聚四氟乙烯薄膜防水透湿层压织物的研究[J]. 北京纺织,1998(4):12-14
- [3] Li S T, Arenholz E, Heitz J, *et al.* Pulsed laser deposition of crystalline teflon (PTFE) films[J]. Applied Surface Science, 1998, 125(1):17-22
- [4] 彭少贤,余若冰,陆昶,等. 聚四氟乙烯的表面处理与粘接[J]. 塑料科技,2000(5):5-8
- [5] 黄震,张晓丽. 一种适于提高氟塑料粘接性能的表面改性剂[J]. 化学与粘合,1999(2):66-68
- [6] 徐保国,王建伟,王文浩. 氟塑料表面粘接与应用[J]. 工程塑料应用,1998(3):9-11

Preparation of PTFE/ TPU membranes with rebound elasticity

LIU Zong-shu ZHANG Li-ye

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The blend membranes were prepared by introduction of TPU into a dispersive resin PTFE. The morphology and thermal properties of the blends, and the rebound elasticity of the membranes were studied. The transmission electron microscopy (TEM) shows that the TPU is fine dispersed in the blends. The scanning electron microscopy (SEM) micrographs exhibit multi-microporous structures of biaxial stretching PTFE/ TPU membranes. The PTFE and the TPU of the membranes were stretched into small fibers. The rebound elasticity of biaxial stretching PTFE/ TPU membranes was studied. The results show that the rebound elasticity and tensile elongation of PTFE membranes are both improved with the increasing of TPU.

Key words: PTFE; TPU; membranes; rebound elasticity

(责任编辑 朱晓群)

化工年会简讯

“第二届全国化学工程与生物化工年会”于 2005 年 11 月 4~7 日在北京九华山庄召开。来自全国大专院校、科研单位的代表及特邀嘉宾近千人出席了会议。

年会组委会编辑出版了会议论文摘要集及邀请报告(约 1 060 篇摘要,1 300 页),相应的论文制成了光盘。现有少量富余,如有需要者请与本编辑部联系。

价格:100 元/套 地址:北京北三环东路 15 号北京化工大学学报编辑部 46 信箱

邮编:100029 电子信箱:bhdx@buct.edu.cn

来函请务必写清您的详细通讯地址、邮编及您的联系电话、电子信箱。