

热诱导相分离法制备亲水性乙烯-丙烯酸共聚物微孔膜*

骆峰¹ 张军^{1**} 王晓琳² 陈剑飞¹ 许仲梓¹

(¹南京工业大学材料科学与工程学院 南京 210009)(²清华大学化学工程系 北京 100084)

摘 要 选择3种不同丙烯酸含量的乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)为原材料,二苯醚(DPE)为稀释剂,采用热诱导相分离法(TIPS)制备了亲水性高分子微孔膜.接触角实验证明,EAA为亲水性高分子材料.利用熔点仪根据浊度的变化测绘出3种不同EAA/DPE体系的双结点线以及通过DSC得出相应3体系的结晶温度曲线.实验结果还表明,随着乙烯-丙烯酸共聚物中丙烯酸含量的增加,结晶温度曲线向低温方向移动,相对应的膜孔直径也增加.此外,随着EAA/DPE体系中EAA初始浓度的逐渐增加,膜孔直径逐渐变小,当体系中EAA初始浓度高于50%时,不再出现微孔结构.

关键词 热诱导相分离,微孔膜,亲水性,乙烯-丙烯酸共聚物,二苯醚

热诱导相分离法,又称TIPS法,是一种简单新颖的制膜方法,可应用于许多由于溶解度差而不能用其它制膜法解决微孔成型的结晶性聚合物中.它是在高温下(一般高于结晶聚合物的熔点 T_m)把聚合物溶于高沸点、低挥发性的溶剂,形成均一溶液,然后降温冷却,导致溶液产生固-液相分离或液-液相分离,再选用挥发性试剂将高沸点溶剂萃取出来,从而获得一定结构形状的高分子微孔膜.关于TIPS法制备高分子微孔膜自80年代初以来,一直成为国外众多学者的研究热点,已有大量的文献报道,其中尤以美国德克萨斯大学的研究最为著名^[1,2].目前已工业化的多为聚丙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯、聚砜等憎水性材料.因这些材料吸水性差、易带静电从而导致溶质吸附和膜孔堵塞,使得在膜分离的过程中分离效果下降;而且由于其不可湿性,在进行分离操作时必须要有压力梯度的存在下才能使流体渗透过膜孔.所以,将这些材料单独制成微孔膜使用还受到很大的限制,为了能提高其使用寿命及在高性能领域得到应用,必须对这些材料进行亲水改性.

在传统的亲水改性中,接枝共聚是一种可以赋予憎水性材料某些优越性而不影响本体基本性能的方法.通过辐射接枝、等离子体接枝等处理技术将亲水性基团附在基体表面,使材料获得较好的亲水效果.但由于其不稳定性,难以实现工业化,应用仍受到很大限制.虽然可以考虑用亲水性材料,诸如醋酸纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯腈,但是

它们往往不具备憎水性高聚物的热稳定性和耐化学腐蚀性.一种理想的方法就是使用同时含有憎水组分和亲水组分的共聚物材料来制备稳定的亲水性高分子微孔膜.憎水性基团因其结晶结构提高了膜的稳定性,亲水基团则可改善膜的亲水性. Chung 和 Lee^[3]用羟基化聚丙烯(Hydroxylated polypropylene, PP-OH)和聚丙烯进行共混,改善了膜表面的亲水性能,在膜分离过程中大大提高了膜通量和截留率,膜污染现象也大大减少; Llody 等^[4]用离子型乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)制备亲水性微孔膜,研究了不同初始聚合物浓度及降温速率对膜微观结构的影响; Liu 等^[5]用乙烯-乙醇共聚物(EVAL)材料,以聚乙二醇(PEG)为稀释剂,改变 EVAL 中羟基基团的含量和 PEG 的不同分子量,对该体系的热力学相图及上述变量对膜孔结构的影响进行了研究.

乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)由于是在乙烯的主链上引入了少量的丙烯酸,因而具有一定的亲水性,同时少量的丙烯酸虽然破坏了主链的规整性,但 EAA 仍为半结晶型高聚物,使得 EAA 具有较好的强度、耐油耐溶剂以及耐酸碱性能.本实验从易于工业化的角度出发,拟用3种不同丙烯酸含量的乙烯-丙烯酸共聚物,以二苯醚为稀释剂,通过TIPS法制备亲水性微孔膜.以体系的热力学相图为理论依据,研究了不同共聚物初始浓度和丙烯酸含量的变化对膜微观结构的影响.

* 2001-09-21 收稿,2002-03-24 修稿; ** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 主要原料

乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)为美国陶氏化学公司生产 Primacor1410、3002、3003,其各项物理性能数据见表 1,其中结晶温度由作者采用 DSC 测得,其余数据由陶氏化学公司提供;二苯醚(DPE),上海试剂一厂生产,化学纯;甲醇,南京红旗化工厂生产,分析纯。

Table 1 Physical properties of primacor 1410,3002,3003 copolymer

	EAA1410	EAA3002	EAA3003
Comonomer content (wt%)	9.7	8	6.5
Melt Index,190℃/ 2.16 kg(g/10 min)	1.5	9.8	7.8
Density (g/cm ³)	0.938	0.936	0.935
Melting point(℃)	96	100	100
Crystallization point(℃)	80.6	85.6	87.2

1.2 膜试样的制备

用上海天平仪器厂生产的电光分析天平按一定的比例准确称量 EAA 和 DPE 于试管中,混合,在 180℃ 的电热鼓风干燥箱(南京实验仪器厂,DCF30/7-1A)加热 4 h 熔融后,形成均相溶液;待 EAA/DPE 体系完全均一后取出淬冷,固化后,打破试管制得 EAA/DPE 混合物;用刀片切取适当厚度的薄片放入特制小烧杯中,在 180℃ 下再次加热融化 10 min;待小烧杯中的试样熔融均一,然后在适当温度下将其冷却;固化后,用甲醇对其萃取 3 到 4 次,每次约 6 h;在 50℃ 真空烘箱(上海市实验仪器总厂,ZK-82A)中抽真空干燥,14 h 后取得片状膜。

1.3 测试与表征

对膜试样脆断后在离子溅射仪(Eiko Engineering Co.Ltd,Eiko IB-3)镀上铂金,而后用日本明石公司(Kashi)扫描电子显微镜观察,利用 Sigmascan 测绘软件测出膜孔直径。

1.4 相图的绘制

1.4.1 双结点线的测定 称取微量 EAA/DPE 混合物试样,将其放于两载波片中间,放于加热台上加热熔融至完全透明,然后以一定的速率冷却试样,用北京泰克仪器有限公司生产的 X-4 型熔点测定仪观察在透明试样出现浊点时,记录该点,每个试样测 3~6 次。

1.4.2 结晶温度线的测定 不同体系的 EAA/DPE 混合物的结晶温度曲线通过上海天平仪器厂生产的 CDR-1 型差动热分析仪测出,降温速率为 2 K/min。

1.5 接触角的测定

在 EAA 树脂薄片上滴上 2 μL 的去离子水,于室温下通过日本 Olympus 接触角仪(Raml-hafrf-100)读出接触角,每个试样测试 3 次。

1.6 孔隙率的测定

将制得的 EAA1410 微孔膜于异丁醇中浸泡 24 h,取出后用滤纸轻轻吸去表面附着的异丁醇,迅速称重.根据下式计算孔隙率 A_k :

$$A_k = \frac{(W_2 - W_1)\rho_1}{\rho_1 W_2 + (\rho_2 - \rho_1)W_1} \times 100\%$$

式中, W_1 和 W_2 分别为浸泡前后 EAA 微孔膜的重量; ρ_1 为 EAA 基体材料和密度; ρ_2 为异丁醇的密度。

2 结果与讨论

2.1 EAA 接触角的测定

3 种不同丙烯酸含量的乙烯-丙烯酸共聚物的接触角测试结果见表 2 所示.实验结果表明,虽然 3 种牌号的 EAA 树脂中的 AA 含量不同,但所测 EAA 的接触角均小于 90°,证明 EAA 树脂确实为一种亲水性高分子材料.实验结果还证实,EAA 中随着极性单体 AA 含量的增加测得的接触角值相应减小,亲水性能稍有改善。

Table 2 Measured contact angles of EAA

	Measured contact angles (degrees)		Average (degrees)	
EAA3002(acrylic acid content:8.0 wt%)	77.3	77.7	79.2	78.1
EAA3003(aAcrylic acid content:16.5 wt%)	81.1	78.9	80.1	80.0
EAA1410(acrylic acid content:9.7 wt%)	73	70.8	72.8	72.2

2.2 EAA/DPE 体系的热力学相图

图 1 是 EAA1410、EAA3002、EAA3003 与二苯醚体系的热力学相图.3 个相图是典型的半结晶

型聚合物体系相图^[6].在双结点线以下、结晶温度线以上的区域,体系将发生液-液相分离,而在结晶温度曲线以下的区域,体系将经历固-液相分

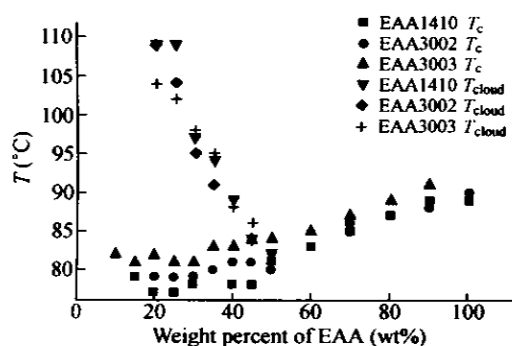


Fig. 1 Dynamic phase diagrams of three EAA/DPE systems

离. 偏晶点(双结点线和结晶温度曲线的交点)的位置大致在 3 体系的 40% ~ 50% 之间, 即在该浓度范围之前, 体系一般发生液-液相分离, 而当体系的初始浓度大于 50 wt% 时, 首先发生的是聚合物从均相溶液中结晶出来, 产生了均相溶液体系的固-液相分离. 从图 1 中还可以看到, 在偏晶点之前, 每个体系的结晶温度大致相当, 这就证明了液-液相分离后聚合物富相内 EAA 的浓度沿着双结点线逐渐增大, 最终达到了偏晶点处的值, 然后

才开始结晶, 无论体系的初始浓度是多少, 结晶开始时聚合物富相内 EAA 的浓度是一致的. 此外, 从图 1 可以看到, 随着丙烯酸含量的逐渐增加, 结晶温度曲线向低温方向移动. 这主要是因为随着 EAA 中无定形丙烯酸含量的增加, 体系分子链的规整性变差, 纯 EAA 基体的结晶度和结晶温度 T_c 也随之下降, 从而导致 EAA/DPE 体系的结晶能力也相应地变弱所致. 而双结点线无明显的变化趋势, 三条线几乎重叠在一起.

2.3 体系浓度对膜孔结构的影响

图 2 中的 SEM 照片是不同浓度下 EAA1410/DPE 体系的放大 1000 倍的膜孔微观结构. 由图 2 可以非常明显地看出, 当体系的浓度小于 40 wt% 时, 能够形成良好连接, 孔径大小均匀的孔结构, 当体系的初始浓度为 40 wt% ~ 50 wt%, 微孔的分散相对独立, 且孔径的数量明显减少. 表 3 给出了测得的不同浓度时膜孔直径和相应的孔隙率. 在以上的浓度范围内, 随着体系初始浓度的增加, 最终形成的微孔的大小和孔隙率是随着体系浓度的增加而逐渐减小的.

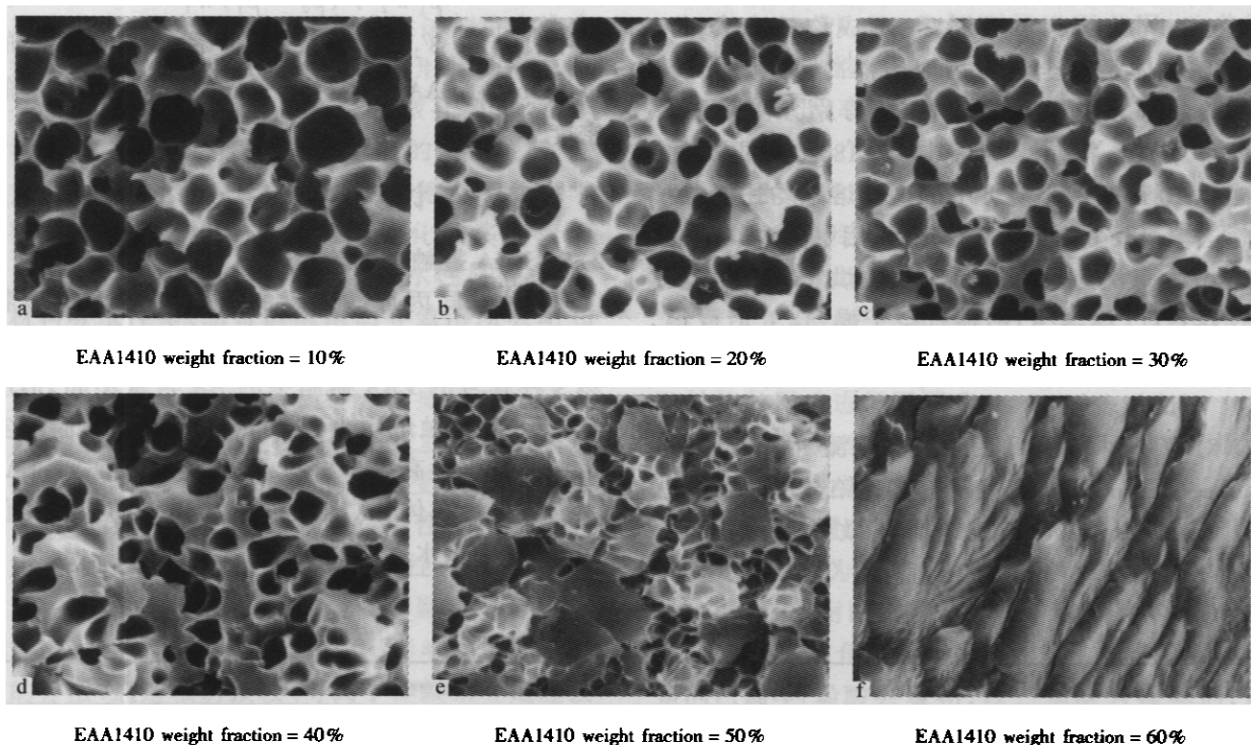


Fig. 2 Micrographs of cross-sections of EAA1410 membranes ($\times 1000$)

以上的这种膜孔直径尺寸随着体系浓度的增加而变小且孔隙率减小的现象可以归结为两点原因: 第一, 从相图可以看出, 当某均一的体系在高

温逐渐降温时, 进入液-液相分离区, 形成聚合物富相和聚合物贫相(即富溶剂液滴相), 这时液滴相发生粗化(Coarsening), 即液滴不断增大且数量

减少,直到温度降至结晶温度线,富聚合物相结晶,使得液滴的生长停止.随着体系浓度的增加,从液-液相分离线到结晶温度曲线的距离缩短,这就是说,随着浓度的增加,富溶剂液滴相粗化过程的时间逐渐变短;第二,溶剂液滴相的这种生长运动过程受体系粘度的影响很大.随着体系初始浓度的增加,体系的粘度也会随着变大,这就会造成液滴相的粗化运动进程变得缓慢.此外,随着浓度的增加,在体系发生液-液相分离后,其中的聚合物贫相的总量逐渐减少也是造成孔直径变小,数量变少的主要原因.

Table 3 The pore size and porosity of EAA1410 membranes as a function of weight fraction

Weight fraction (wt%)	Diameter (μm)	Porosity (%)
10	8.69	78.12
20	6.23	68.45
30	5.73	41.63
40	4.17	13.37
50	2.01	3.31
60	-	0

图 2(a)~图 2(c)的孔径结构相似,在此区域内,体系发生旋节线分解^[6],程度小、范围广的起伏将导致均相相变.在此区域内,体系自发地分解为微小的、相互连接的的贫聚合物相和富聚合物相.此过程不需要晶核的形成,并且新相的尺寸基本上相同.当淬冷温度低于聚合物的结晶温度时,L-L 相分离中伴随着聚合物的结晶,此结晶主要发生在富聚合物相,聚合物结晶形成球晶,由于旋节线分解生成的两相微小且相互连接,贫聚合物相主要被截留于球晶内,因此萃取出稀释剂后通常形成花边状结构.

图 2(d)的膜孔结构与前面有些不同,孔径大小不一且分散不均匀,这可用成核-生长机理^[6]来解释.体系在此浓度下,进入亚稳区,出现了转变为一个或几个较为稳定的新相的倾向.只要相变的驱动力足够大,这种相变就将借助于小范围内程度甚大的涨落而开始.在适当的条件下,就会形成晶核并进一步长大.因此,当某处浓度波动足够大时,发生相分离生成贫聚合物相会使体系总的自由能下降.随着冷却的进行,温度不断降低,由于稀释剂的扩散,贫聚合物相不断长大成液滴,分相成为在连续的富聚合物相中分散着大量的贫聚合物相液滴.当温度降至 L-L 相分离区以下时,体系发生 S-L 相分离,富聚合物相中的聚合物结

晶形成球晶,贫聚合物相液滴被诱捕进聚合物球晶内或球晶间,萃取出稀释剂后,形成蜂窝状结构.

在浓度为 50% 时可以看到被截短的球晶态结构,球晶与球晶之间以纹网状相连,这可以用成核-生长机理来解释.在该浓度范围内,体系发生固-液相分离.当体系由高温均相溶液逐渐降温达到结晶温度时,部分 EAA1410 首先在体系中形成晶核,伴随晶核数量的增多,晶核也逐渐长大.因此越来越多的 EAA1410 也就以晶态逐渐从体系中分离出来.而另外一部分液相存在与球晶之间,其组成(主要包含溶剂 EAA1410 的无定形部分和少量晶态)将沿着结晶温度曲线变化,直到到达偏晶点的位置.当温度进一步降低至偏晶点温度以下时,该部分液相将经历液-液相分离,当温度降到足够低时,固化形成了纹网状.

在浓度为 60% 到 100% (不包括 100%) 时,体系处于固-液相分离区,且此时稀释剂的量较少,几乎所有的聚合物从均相体系中结晶出来,体系相分离后不再形成微孔结构.

此外在对 EAA3002/DPE、EAA3003/DPE 两体系的实验结果表明,体系的初始浓度和孔结构的关系和上述 EAA1410/DPE 体系相似.

2.4 共聚物中丙烯酸含量对膜孔结构的影响

实验中以 EAA 初始浓度分别为 20 wt% 和 30 wt% 为例,考察了 EAA 中 AA 含量对微孔膜地孔结构地影响.从图 3 中的电镜照片看出膜微孔直径由大到小的顺序是 EAA1410、EAA3002、EAA3003.此外,从图 1 相图中看到,液-液相分离区的跨度也是按照 EAA1410、EAA3002、EAA3003 越来越大的,即液滴相的粗化时间随 EAA 中 AA 的含量增加越来越长,这个顺序和上述孔径大小地顺序一致,即随着 AA 含量的增加,膜孔径逐渐增大.这是因为随着 EAA 中无定形丙烯酸含量的增加,体系分子链的规整性变差,纯 EAA 基体的结晶度和结晶温度 T_c 也随之下降,从而导致 EAA/DPE 体系的结晶能力也相应地变弱,因此对于同一个浓度来说,如果以相同的降温速率对 3 个体系进行液-液相分离,体系所经历的液-液相分离区的距离和时间是不同的,即贫聚合物液滴相的粗化效果不尽相同.粗化时间越长的,其最终形成的孔径越大,而液-液相分离区域越小的,最终形成的孔径越小.至于浓度为 30 wt% 时制得的膜的孔径稍大于浓度为 20 wt% 的,这是因为前者

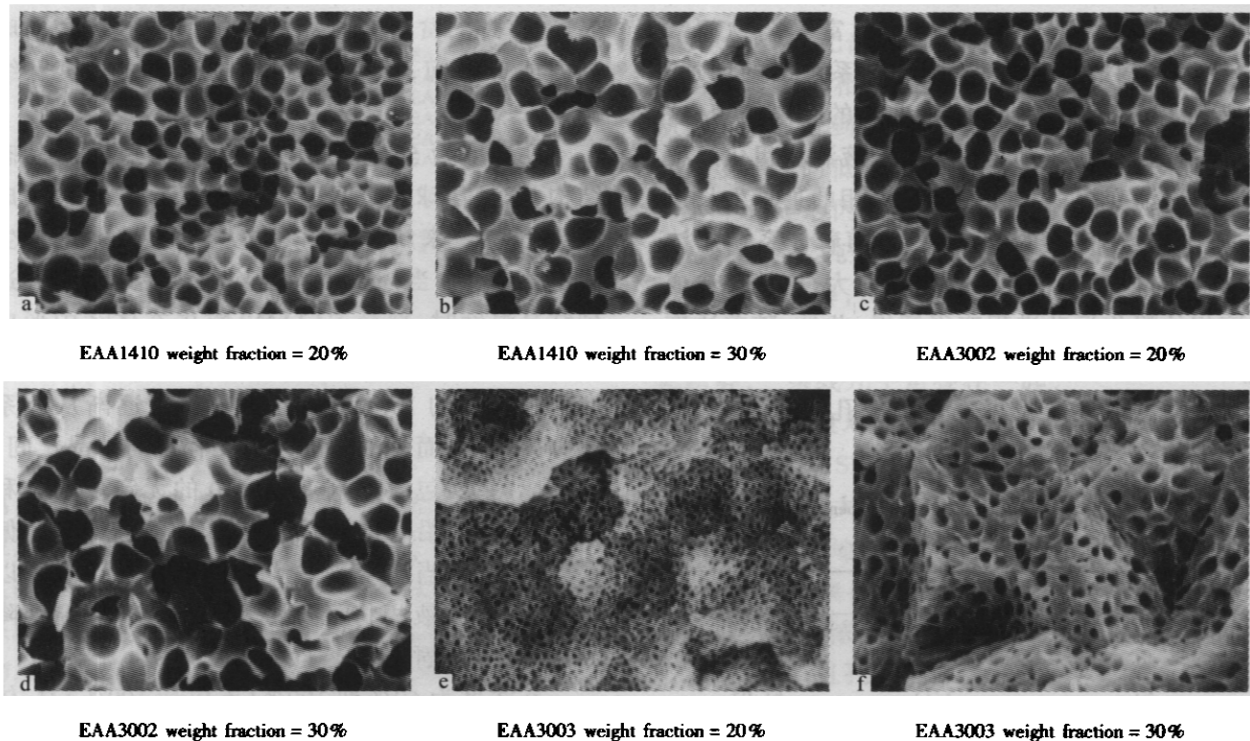


Fig. 3 Micrographs of cross-section of 20 wt% and 30 wt% EAA membranes ($\times 1000$)

在较低的温度下(15℃)冷却,而后者在较高的温度下(30℃)冷却,从而导致温度对液滴相发生粗化过程的影响大于浓度的影响所致。

REFERENCES

- 1 Lloyd Douglas R, Kinzer Kevin E, Tseng H S. *Journal of Membrane Science*, 1990, 52(3): 239 ~ 261
- 2 Lloyd Douglas R, Kim Sung Soo, Kinzer Kevin E. *Journal of Membrane Science*, 1991, 64(1 ~ 2): 1 ~ 11
- 3 Chung T C, Lee S H. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(3): 567 ~ 575
- 4 Matsuyama Hideto, Berghmans Stephane, Lloyd Douglas R. *Journal of Membrane Science*, 1998, 142(2): 213 ~ 224
- 5 Liu Bo, Du Qiangguo, Ynag Yuliang. *Journal of Membrane Science*, 2000, 180(1): 81 ~ 92
- 6 Mulder Marcel. *Basic Principles of Membrane Technology*(膜技术基本原理)[M]. Beijing(北京): Tsinghua University Press(清华大学出版社), 1999. 67 ~ 69

FORMATION OF HYDROPHILIC ETHYLENE-ACRYLIC ACID COPOLYMER MICROPOROUS MEMBRANES VIA THERMALLY INDUCED PHASE SEPARATION

LUO Feng¹, ZHANG Jun¹, WANG Xiaolin², CHEN Jianfei¹, XU Zhongzi¹

(¹ College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

(² Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Hydrophilic microporous membranes were prepared via the TIPS process using three hydrophilic ethylene-acrylic acid co-polymers with different co-unit contents and diphenyl ether. These co-polymer were confirmed to be hydrophilic by contact angle measurements. Cloud points were determined visually by noting the appearance of turbidity under the microscope. The relevant crystallization temperatures for the thermodynamic phase diagram were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The crystallization temperature curves shifted to lower temperatures as the amorphous acrylic acid content of the co-polymer increased. The membrane structures were investigated by scanning electron microscope and related to the initial polymer concentration and acrylic acid content. As the polymer concentration increased or the acrylic acid content decreased, the pore size decreased. However, at the concentration above 50 wt%, the films had no microporosity.

Key words Thermally induced phase separation, Microporous membranes, Hydrophilic, Ethylene-acrylic acid co-polymer, Diphenyl ether