

纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂对热致相分离法制备 聚丙烯微孔膜的影响*

罗本喆¹ 张 军^{1**} 王晓琳² 温建志³

(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)

(³山东招远膜天集团有限公司 招远 265400)

摘 要 以大豆油/邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为混合稀释剂,采用热致相分离法(TIPS)制备聚丙烯(PP)微孔膜,研究了纳米碳酸钙成核剂、纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂对 PP/大豆油/DBP(30/42/28,质量比)混合体系中 PP 结晶、熔融性能和 PP 微孔膜微观结构的影响.结果表明,单一纳米碳酸钙成核剂加入量为 PP 的 0% ~ 4% (质量百分率)时,PP/DBP/大豆油体系中 PP 熔融曲线上对应的峰值温度(T_m)降到 150.7 ~ 151.3℃,而纯 PP 的熔融峰值温度为 165℃;DSC 实验结果还显示加入 1% ~ 4% 纳米碳酸钙和 0.5% 庚二酸后,导致 PP 的熔融曲线上出现了熔融双峰,说明纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂与单一成核剂相比有明显地促进 β 晶生成的作用,广角 X 射线衍射(WAXD)实验进一步证实了 β 晶的存在.单一纳米碳酸钙成核剂对 PP 微孔膜的球晶结构和微观孔结构影响不大;加入纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂明显影响 PP 微孔膜的球晶结构和微观孔结构,其中 0.5% 庚二酸和 1% 纳米碳酸钙组成的复合成核剂制得的 PP 微孔膜的球晶结构明显,微孔膜孔径小且分布均匀;进一步增加纳米碳酸钙用量,PP 微孔膜生成了许多细小的边界模糊的不规则结晶,微孔膜孔径不规则且尺寸较大,这与此时 PP 形成 β 晶结构有关.

关键词 纳米碳酸钙, 庚二酸, 成核剂, 热致相分离法, 聚丙烯微孔膜

自从 Castro^[1] 发明热致相分离(TIPS)法制备聚合物微孔膜以来,这种新颖的微孔膜制备方法一直倍受关注^[2~7].关于 TIPS 法制备 PP 微孔膜有大量的报道,研究发现除了 PP 含量、稀释剂种类(所谓稀释剂是指在高温下为 PP 的溶剂,在降低温度时与 PP 产生分相的一类助剂)、粗化温度和时间外,成核剂同样也对微孔膜的微观结构和形态产生影响.一方面,成核剂的加入可使 PP 以成核剂为中心异相成核,这大大增加了晶核数量,使得球晶的尺寸下降^[8~10];另一方面,成核剂加入,会提高 PP 结晶温度和缩短结晶时间,特别是使用纳米碳酸钙与庚二酸复合成核剂,PP 的结晶温度可上升 14℃^[9].对于 TIPS 法制备的 PP 微孔膜,上述两方面的作用都可使其微观结构发生变化^[11,12].不仅如此,加入纳米碳酸钙能促使 PP 部分生成 β 晶,可以对 PP 增韧,提高材料的抗冲强度、断裂强度和断裂伸长率^[8],这无疑对于制得高强度的 PP 微孔膜是有利的.由于使用纳米碳酸钙或纳米碳酸钙与庚二酸在纯 PP 中应用已有报道,

在 TIPS 法制备聚烯烃微孔膜中使用无机成核剂甚至有机与无机复合成核剂报道较少,本文选用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)/大豆油混合液为稀释剂,纳米碳酸钙为无机成核剂,庚二酸为有机成核剂,采用 TIPS 法制备 PP 微孔膜,分别研究在 PP/稀释剂体系中纳米碳酸钙、纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂的用量对 PP 结晶性能和 PP 微孔膜结构的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯(PP), T30S, 山东齐鲁石油化工有限公司;大豆油,食品级,中外合资东海粮油工业(张家港)有限公司;邻苯二甲酸二丁酯(DBP), AR, 上海凌峰化学试剂有限公司;纳米碳酸钙, 粒径 80 nm, 未经表面处理, 南京海泰纳米材料有限公司;庚二酸, AR, 上海虹生实业有限公司;其它试剂均为市售分析纯.

* 2005-05-13 收稿, 2005-07-18 修稿; 国家“863”计划(项目号 2002AA328020)和江苏省教育厅高校自然科学基金(基金号 02KJD430005)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhangjun@njut.edu.cn

1.2 微孔膜试样的制备

预先将大豆油/DBP按质量比6:4混合成混合稀释剂,将纳米碳酸钙在混合稀释剂中超声波分散10 min后备用.称取稀释剂(含成核剂)35 g、PP15 g,采用Brabender流变仪W50EHT-3Zones混合器,在180℃、40 r/min的条件下混合20 min后冷却固化,取出得到混合样.混合样切下厚1~2 mm的薄片放入口径15 mm的平底试管中,在温度为180℃烘箱中加热10 min,待试样完全熔融后取出,迅速置于30℃水浴中淬冷20 min.待其完全冷却后加入适当的萃取剂(如甲醇、正己烷),约每4 h换一次萃取剂,萃取24~36 h.萃取完成后放入真空度约为0.1 MPa的真空烘箱中干燥12 h,将剩余萃取剂蒸发除去后即得PP微孔膜试样.

1.3 扫描电镜(SEM)观察微孔膜的结构

将膜试样放在液氮中淬断,用粒子溅射仪在表面镀一层金膜,然后用日本Akashi公司SX-40扫描电子显微镜进行观察和拍照.将扫描电镜照片用Sigmascan软件随机测量约100个孔,把测得的孔径输入Statistica软件求得最可几率分布孔径,再输入Excel求得孔径分布方差 δ^2 .

1.4 孔隙率的测定^[7]

将一定重量的PP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PP微孔膜的重量; ρ_1 为PP密度; ρ_2 为异丁醇的密度.

1.5 熔融与结晶行为表征

采用Perkin-Elmer DSC-7C型热分析仪,将10 mg含有成核剂的PP/大豆油/DBP(30/42/28)混合物从50℃开始以20 K/min的速度升至200℃保温3 min消除混合样自然冷却时的热历史;然后以10 K/min的速度降温至50℃得到结晶曲线,再以20 K/min的速度升温至200℃得到熔融曲线.结晶度 C 由下式计算得到:

$$C = \frac{\Delta H_f / 0.3}{\Delta H_f^*} \times 100\% \text{ [13]}$$

式中, ΔH_f 是PP/大豆油/DBP混合试样的熔融热焓,J/g;0.3是指混合试样中PP的浓度30%; ΔH_f^* 是iPP 100%结晶的熔融热焓,209 J/g^[14].

采用XD-3A宽角X射线衍射仪(WAXD)于室温下测定PP的晶型,工作电压35 kV,电流

15 mA,扫描速度4(°)/min.所用试样同DSC的试样一样,200℃下10 K/min的速度降温至50℃,保证热历史条件一致.

1.6 浊点的测定

用刀片切取微量PP/大豆油/DBP/成核剂混合样放入两载玻片中间后置于X-4熔点仪加热台上,加热至熔点以上(180℃)时使其完全透明,恒温5 min后,以1 K/min的速率冷却,在试样由透明变为浑浊的时候记录对应的温度即得该试样的浊点(T_{cloud}).

2 结果与讨论

2.1 单用纳米碳酸钙对PP结晶、熔融的影响

采用DSC研究高稀释剂条件下(PP/大豆油/DBP=30/42/28),纳米碳酸钙的加入对PP成核效果和结晶性能的影响,实验结果如图1所示,相应的数据见表1.

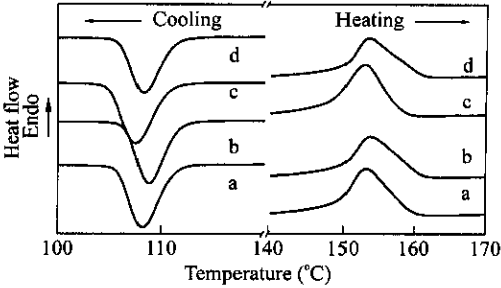


Fig. 1 DSC melting and cooling curves of PP/soybean oil/DBP blended with different nano-CaCO₃ contents
a) 0%; b) 1%; c) 2%; d) 4%

Table 1 DSC melting and crystallization results of PP/soybean oil/DBP/nano-CaCO₃

Nano-CaCO ₃	T_m (°C)	ΔT_m (°C)	ΔH_m (J·g ⁻¹)	C	T_c (°C)	ΔT_c (°C)	ΔH_c (J·g ⁻¹)
0%	151.0	9.7	31.3	49.9%	108.3	5.7	-31.2
1%	151.3	9.6	31.4	50.1%	108.7	5.9	-31.4
2%	150.7	9.3	31.5	50.2%	107.5	6.2	-31.5
4%	151.3	9.4	28.8	45.9%	108.3	5.6	-30.7

T_m , melting peak temperature; ΔT_m , width of melting peak; ΔH_m , melting enthalpy; C , degree of crystallization; T_c , crystallization peak temperature; ΔT_c , width of crystallization peak; ΔH_c , crystallization enthalpy

可以看出,在高稀释剂用量下,导致PP熔融峰值温度(T_m)降到150.7~151.3℃,而纯PP的熔融峰值温度为165℃,这说明稀释剂的加入导致PP的熔融峰值温度下降,但纳米碳酸钙的加入量对此体系中PP的熔融峰值温度和熔融峰宽无

明显影响.此外,在纳米碳酸钙成核剂加入量为 PP 的 1% ~ 2% 时,PP 的结晶度为 50.1% ~ 50.2%,与不加纳米碳酸钙成核剂时的 PP 结晶度 49.9% 时变化不大.但纳米碳酸钙成核剂的加入量为 PP 的 4% 时,混合体系中的 PP 结晶度反而下降,说明在 PP/大豆油/DBP = 30/42/28 体系中加入纳米碳酸钙后对促进 PP 的成核效果不佳.实验数据也显示加入纳米碳酸钙后,PP 的结晶温度 T_c 、结晶速度(以 ΔT_c 表示)、结晶焓 ΔH_c 基本不发生变化.由于 Chan 等^[8]使用 44 nm 的纳米碳酸钙做 PP 的成核剂,认为加入量超过 10% 成核效果不好,Thio^[15]也发现纳米颗粒如果过量,团聚后尺寸增至微米级,几乎没有异相成核的作用,所以本实验没有进一步增加纳米碳酸钙的用量.值得指出的是,在 PP/大豆油/DBP = 30/42/28 体系中加入纳米碳酸钙成核剂后得到的 DSC 熔融曲线上没有出现类似文献报道^[8]的含 β 晶的熔融双峰,说明在本体系里,由于稀释剂的存在而削弱纳米碳酸钙成核剂诱导 PP β 晶形成的能力.这是因为大量稀释剂的存在使得 PP 分子链段之间的距离变远,分子间相互作用力减小,PP 结晶时,分子重排的能力下降,导致结晶能力下降;同时纳米碳酸钙分散在大量的稀释剂中,能与 PP 接触的纳米碳酸钙的量相应减少.

2.2 纳米碳酸钙/庚二酸复合成核对 PP 结晶、熔融的影响

据研究庚二酸能与碳酸钙或硬脂酸钙组成复合成核剂,能促使纯 PP 生成 β 晶^[9,16].实验时在 PP/大豆油/DBP = 30/42/28 体系中再各加入 0.5% (相对于 PP,下同)的庚二酸与纳米碳酸钙组成复合成核剂,进一步研究复合成核剂对该体系的成核效果和结晶性能的影响,结果如图 2 所示,相应的数据见表 2.

图 2 为 PP/大豆油/DBP 体系中加入复合成核剂后的熔融、结晶曲线图.不加复合成核剂时 PP 熔融曲线上只有一个熔融峰,对应的温度范围在 147.3 ~ 157.0℃;随着复合成核剂中纳米碳酸钙的增加,PP 熔融曲线上出现了明显的 β 晶的熔融双峰,这说明在 PP/大豆油/DBP 体系中纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂与单一纳米碳酸钙成核剂相比,成核效果具有协同效应,尤其是 2% 纳米碳酸钙、0.5% 庚二酸复合成核剂体系有明显地促进 β 晶生成的作用.文献报道 PP 的 β 晶在升温到 150℃ 左右开始转变为 α 晶型,熔融曲线上反映的

是熔融双峰甚至多峰^[17],这在 PP/大豆油/DBP 体系中当纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂的用量为 4%、0.5% 时尤为明显.此外,由于稀释剂的作用,使得 PP/DBP/大豆油体系中熔融曲线的 α 晶、 β 晶熔融温度同纯 PP 相比向低温移动, α 晶熔融峰值的温度范围在 151.0 ~ 154.1℃, β 晶熔融峰在 134.6 ~ 141.7℃ 之间.其中纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂的用量为 2%、0.5% 时 β 晶熔融峰非常明显, β 晶熔融峰峰值温度为 140.3℃, α 晶熔融峰峰值温度上升至 154.1℃,且峰的高度变低,根据熔融焓算出的 PP 结晶度达 52.5%,稍高于不加任何成核剂的 49.9% 和单加 2% 纳米碳酸钙的 50.2%.

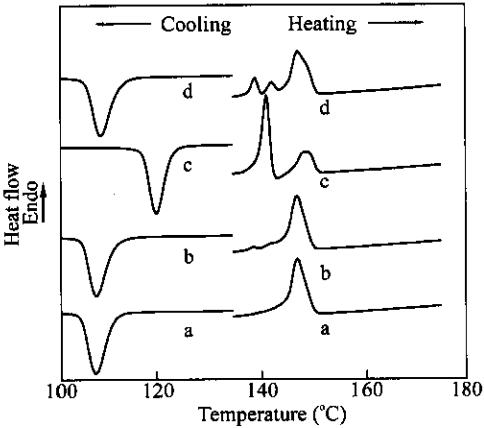


Fig. 2 DSC melting and cooling curves of PP/soybean oil/DBP blended with different nano- CaCO_3 and 0.5% pimelic acid
a) 0%; b) 1%; c) 2%; d) 4%

Table 2 DSC melting and crystallization results of PP/soybean oil/DBP/nano- CaCO_3 and pimelic acid

Nano- CaCO_3	Pimelic acid	T_{m1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{m2} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_{m2} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	C	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)
0%	0%		151.0	9.7	31.3	49.9%	108.3	5.7
1%	0.5%	136.7	151.0	9.7	30.0	47.8%	108.4	5.8
2%	0.5%	141.7	154.1	9.9	32.9	52.5%	117.9	5.2
4%	0.5%	137.1	151.4	9.9	29.1	45.4%	109.1	6.1

ΔT_{m2} , width of second melting peak

同时发现,加入复合成核剂后结晶温度有所提高,特别是加入 2% 纳米碳酸钙和 0.5% 的庚二酸后,PP 结晶峰值温度达到 117.9℃,远远高于不加成核剂时的 108.3℃,及单加纳米碳酸钙 2% 时的 107.5℃;并且结晶峰的宽度变窄.这说明加入 2% 纳米碳酸钙、0.5% 庚二酸复合成核剂体系,使 PP 的结晶温度提高的同时也使 PP 结晶所需的时

间缩短,进一步说明了该复合成核剂成核时的协同效应.保持庚二酸的用量为0.5%,加大纳米碳酸钙的用量至4%,PP/大豆油/DBP体系中PP的结晶峰温下降,峰宽上升,成核效果下降.

2.3 纳米碳酸钙/庚二酸复合成核的 WAXD 分析

图3为加入不同成核剂时PP的WAXD谱图.未加成核剂时,PP/大豆油/DBP体系中PP在衍射角(2θ)为14.6,17.4,19.0,22.3°处出现4个强衍射峰,是 α 晶型的主要衍射峰,对应晶面(110),(040),(130)、(131)与(111)交叠产生的衍射^[13,18],略高于文献报道的14.16,17.08,18.60,21.94°,这是高稀释剂环境的结果.加入复合成核剂后PP的WAXD谱图在 2θ 角为16.5~16.7°处出现新的衍射峰,当纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂的用量分别为2%、0.5%时此峰值最高,该峰是典型的六方 β 晶型的衍射峰,晶面为(300)^[18].当纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂的用量分别为2%、0.5%时, β 峰几乎掩盖了 α 晶的(040)晶面衍射峰,证明加入该复合成核剂后,体系中PP被诱导生成 β 晶型.这亦证明图2 DSC 熔融曲线双峰中的低温熔融峰是体系中生成的 β 晶造成.

2.4 单用纳米碳酸钙对PP微孔膜结构的影响

PP结晶性能是TIPS法制备PP微孔膜的一个关键参数,所以加入成核剂后对微孔膜的微观结构势必产生一定影响.图4表明随纳米碳酸钙增多,微孔膜的球晶尺寸缩小,其中以加入2%纳米碳酸钙后最小,球晶直径在40 μm 左右.当少量加入纳米碳酸钙,增加了PP的异相成核中心,使得球晶数量增多,球晶的生长受到限制,所以球晶尺寸变小.但是当纳米碳酸钙的量增至4%,球晶

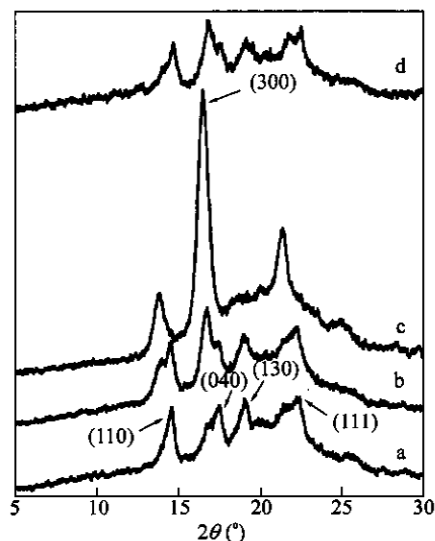


Fig. 3 WAXD patterns for PP/DBP/soybean oil with different nucleating agents
nano- CaCO_3 /pimelic acid: a) 0%/0%; b) 1%/0.5%; c) 2%/0.5%; d) 4%/0.5%

尺寸反而稍有增大,这是由于本实验使用的纳米碳酸钙未经过表面处理,即使在超声波分散后,在混合过程中仍易团聚所致.表3为从图4计算得到的PP微孔膜的孔径,可知加入2%纳米碳酸钙不仅孔径最小,同时孔径分布方差最低,表明孔径分布相对也较均匀.此外,加入不同纳米碳酸钙的PP/DBP/大豆油体系的浊点温度均为118℃,PP的结晶温度也基本相同,这说明PP微孔膜的微孔结构上的差异不是由浊点温度与结晶温度的差值(即液-液相分离区的温度跨度)造成,而是由于纳米碳酸钙的加入,导致球晶密度增加后,球晶相互挤压限制了贫聚相中液滴的生长所致^[19].

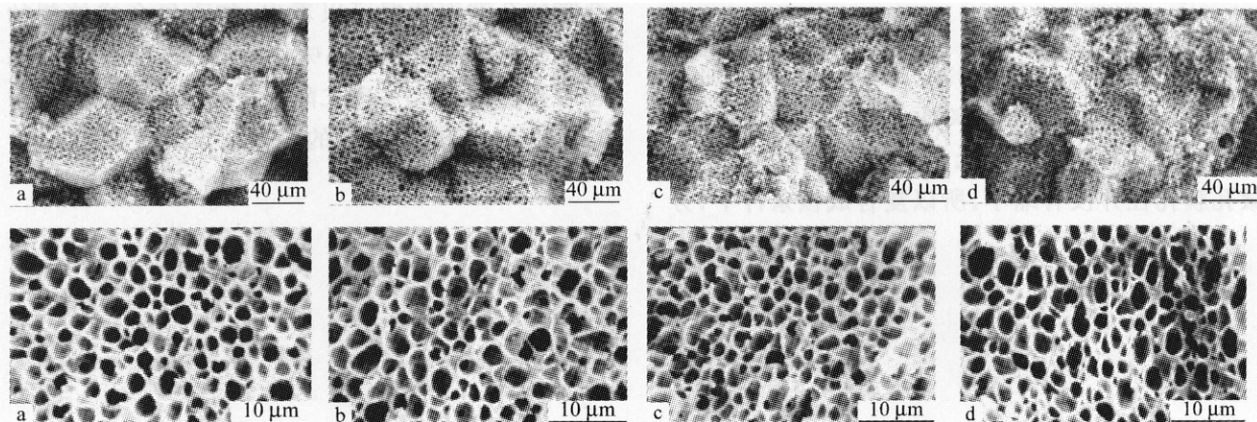


Fig. 4 SEM photos of microporous membranes of PP/DBP/soybean oil with different nano- CaCO_3 concentration
Nano- CaCO_3 concentration: a) 0%; b) 1%; c) 2%; d) 4%

Table 3 Data of membranes with different nano- CaCO₃ contents

nano-CaCO ₃	Pore size(μm)	Pore size variance δ ²	Porosity
0%	1.60	0.53	65%
1%	1.81	0.62	63%
2%	1.50	0.42	65%
4%	1.57	0.71	65%

2.5 纳米碳酸钙/庚二酸复合成核对 PP 微孔膜结构的影响

图 5 为 PP/DBP/大豆油体系中加入纳米碳酸钙/庚二酸复合成核剂后制得的 PP 微孔膜的 SEM 照片,由图可看出,当加入纳米碳酸钙/庚二酸复

合成核剂后,微孔膜的球晶尺寸明显降低,当纳米碳酸钙加入超过 2%后,球晶缩小到几乎不可辨,球晶界限非常模糊.文献^[8,16,20]通过偏光显微镜和 SEM 观察到 β 晶为边界模糊不规则且内部含有束状结构(sheaf-like),而 α 晶为辐射的球状,这和图 5 中形态是基本一致的,说明复合成核剂确实诱导 PP 生成了 β 晶.从图 5 中进一步放大的 SEM 照片看出,加入 1%纳米碳酸钙和 0.5%庚二酸后 PP 膜的微孔小且规则、均匀,孔径为 1.23 μm,孔径方差 δ² 仅 0.39.但随着纳米碳酸钙用量的增加,PP微孔膜的孔径开始变得不规则,孔径

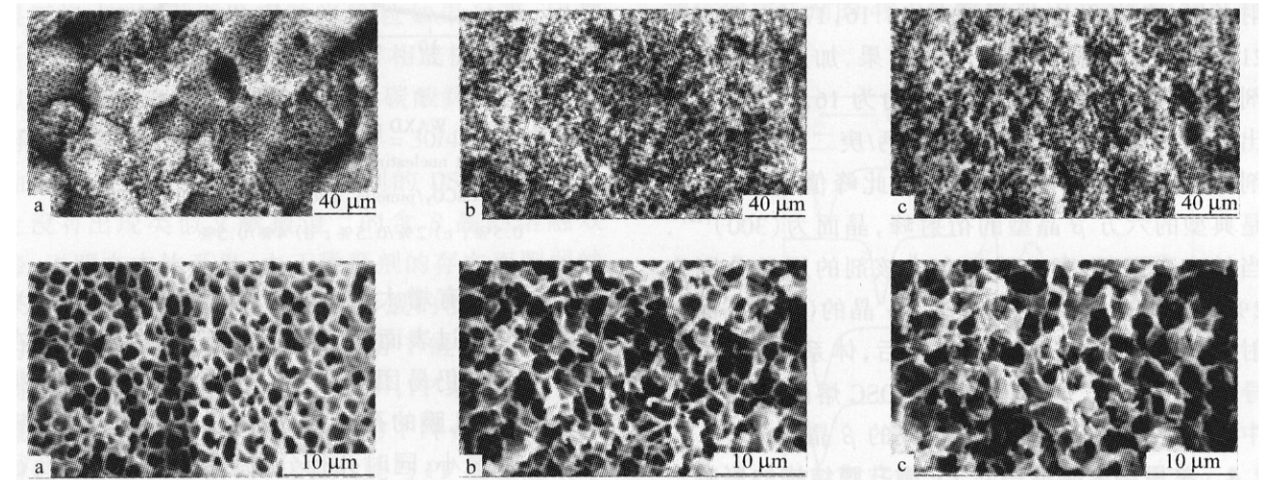


Fig. 5 SEM photos of microporous membranes of PP/DBP/soybean oil with different nucleating agent
Nano-CaCO₃/pimelic acid: a) 1%/0.5%; b) 2%/0.5%; c) 4%/0.5%

Table 4 Data of membranes with different nano-CaCO₃ contents

Nano-CaCO ₃	Pimelic acid	Pore size (μm)	Pore size variance δ ²	Porosity
0%	0%	1.60	0.53	65%
1%	0.5%	1.23	0.39	66%
2%	0.5%	1.67	0.67	68%
4%	0.5%	1.84	0.70	66%

增大,分布也不均匀.图 5 中 3 个体系混合样的浊点分别为 119℃,124℃,122℃,只有体系中加入 2%的纳米碳酸钙和 0.5%庚二酸时浊点温度与结晶温度的差值明显降低,但此条件下制备的 PP 微孔膜孔径并没有缩小,所以复合成核条件下,分

相温度与结晶温度并不是影响孔径的主导因素.认为是 β 晶的生成对相分离过程产生影响,由于 β 晶与 α 晶有不同的结晶形态和球晶结构,使得 PP 的结晶变得复杂,大量不规则树枝状的 β 晶在生长时,不断挤压贫聚合物相的小液滴造成的,最终导致大小及形状不规则的微孔孔径.此外,从微孔膜的孔隙率数据可以看出,加入复合成核剂的孔隙率稍有提高,为 66%~68%,见表 4.所以综合考虑,选用 0.5%庚二酸与 1%纳米碳酸钙作为 TIPS 法制备 PP 微孔膜的成核剂效果较好.

REFERENCES

- 1 Castro A J. US patent 4247498, 1981-1-27
- 2 Yang M C, Perng J S. Journal of Polymer Research, 1999, 6(4): 251 ~ 258
- 3 Matsuyama H, Berghmans S, Lloyd D R. Polymer, 1999, 40(9): 2289 ~ 2301
- 4 Kaimal N, Takita K, Kono K. US patent 6153133. 2000-11-28
- 5 Matsuyama H, Okafuji H, Hajim M, Teramoto M, Tsujioka N. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(9): 1701 ~ 1708
- 6 Zhang Jun(张军), Luo Feng(骆峰), Wang Xiaolin(王晓琳), Xu Zhongzi(许仲梓). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2003, (2): 241 ~ 246
- 7 Luo Feng(骆峰), Zhang Jun(张军), Wang Xiaolin(王晓琳), Chen Jianfei(陈剑飞), Xu Zhongzi(许仲梓). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2002, (5): 566 ~ 571
- 8 Chan C, Wu J, Li J, Cheung Y. Polymer, 2002, 43(10): 2981 ~ 2992
- 9 Chen Yan(陈彦), Xu Mao(徐懋). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 1998, (4): 387 ~ 392
- 10 Li J X, Cheung W L. Polymer, 1998, 39(26): 6935 ~ 6940
- 11 Lim G B A, Kim S S, Ye Q, Wang Y F, Lloyd D R. Journal of Membrane Science, 1991, 64(1-2): 31 ~ 40
- 12 McGuire K S, Lloyd D R, Lim G B A. Journal of Membrane Science, 1993, 79(1): 27 ~ 34
- 13 Mo Zhishen(莫志深), Zhang Hongfang(张宏放). The Structure of Crystalline Polymer and X-ray Scattering(晶态聚合物结构和 X 射线衍射). Beijing(北京): the Academic Press(科学出版社), 2003. 164 ~ 167, 184
- 14 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer Handbook, 3rd ed. New York: Wiley, 1999. V/29
- 15 Thio Y S, Argon A S, Cohen R E, Weinberg M. Polymer, 2002, 43(13): 3661 ~ 3674
- 16 Kotek J, Kelnar I, Baldrian J, Raab M. European Polymer Journal, 2004, 40(7): 679 ~ 684
- 17 Zhu Xinyuan(朱新远), Tian Huaguo(田国华), Wang Guoming(王国明), Yan Deyue(颜德岳), Yan Donghang(闫东航), Zhou Enle(周恩乐). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2001, 17(1): 75 ~ 78
- 18 Feng Jiachun(冯嘉春), Chen Mingcai(陈鸣才), Huang Zhijian(黄志健). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 20(1): 154 ~ 156
- 19 Laxminarayan A, McGuire K S, Kim S S, Lloyd D R. Polymer, 1994, 35(14): 3060 ~ 3068
- 20 Tjong S C, Shen J S, Li R K Y. Polymer, 1996, 37(12): 2309 ~ 2316

EFFECT OF NANO-CALCIUM CARBONATE/PIMELIC ACID BICOMPONENT NUCLEATING AGENT ON POLYPROPYLENE MICROPOROUS MEMBRANES PREPARED VIA THERMALLY INDUCED PHASE SEPARATION

LUO Benzhe¹, ZHANG Jun¹, WANG Xiaolin², WEN Jianzhi³

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

(² Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084) (³ Shandong Zhaoyuan Motian Group Co., Ltd, Zhaoyuan 265400)

Abstract Polypropylene (PP) microporous membranes were prepared with the composite diluents of soybean oil and di-*n*-butyl-phthalate (DBP) *via* thermally induced phase separation (TIPS). The effects of nano-CaCO₃ nucleating agent and nano-CaCO₃/pimelic acid bicomponent nucleating agent on the crystalline morphology and melting behaviors of the PP/soybean oil/DBP system, and on the microstructure of PP membrane were investigated. The experimental results showed that with addition of 0% ~ 4% single nano-CaCO₃ nucleating agent the peak temperature of melting curve of PP in PP/soybean oil/DBP system varied from 150.7°C to 151.3°C, while the peak melting temperature of pure PP is 165°C. The differential scanning calorimetry (DSC) showed that the addition of bicomponent nucleating agent nano-CaCO₃ (1% ~ 4%) and pimelic acid (0.5%) induced two peaks on the melting curve. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) measurements proved that PP formed β -phase and α -phase with addition of bicomponent nucleating agent nano-CaCO₃ (1% ~ 4%) and pimelic acid (0.5%), while the addition of single nano-CaCO₃ nucleating agent resulted in only PP crystals of α -phase, which was consistent with the results of DSC. The addition of single nano-CaCO₃ nucleating agent in PP/soybean oil/DBP system had unremarkable effect on the morphology of PP membrane. While nano-CaCO₃/pimelic acid (1%/0.5%) bicomponent nucleating agent was used, the PP microporous membrane showed smaller and regular pores. When the nano-CaCO₃/pimelic acid content was 2%/0.5% and 4%/0.5%, PP microporous membrane showed more tiny irregular spherulites, as well as larger pores, which were related to the formation of β phase.

Key words Nano-CaCO₃, Pimelic acid, Nucleating agent, Thermally induced phase separation, Polypropylene microporous membrane