

聚丙烯分子量对热致相分离制备微孔膜的影响^{*}

郭宝华^{**} 范劲松 刘锦东 徐 军 王晓琳

(清华大学化工系 北京 100084)

摘 要 通过对等规聚丙烯与邻苯二甲酸二戊酯体系的相分离过程进行研究,绘制了 3 种分子量等规聚丙烯与邻苯二甲酸二戊酯体系的相图. 研究表明,聚丙烯分子量的增大导致聚合物单个分子占据的晶格数 N_p 增加,总分子数减少,使混合熵对混合自由能的贡献降低,因此浊点曲线向高温方向移动,而结晶曲线基本不变. 聚丙烯分子量的增大延长了聚合物贫相分散液滴的生长时间、增加了聚合物富相黏度和过冷度. 聚丙烯分子量变化不仅改变了微孔尺寸,而且改变了微孔结构. 在相同淬冷条件下,微孔平均尺寸的变化趋势是贫相分散液滴的生长时间、聚合物富相黏度和过冷度 3 种因素共同作用的结果.

关键词 热致相分离, 微孔膜, 聚丙烯, 分子量

热致相分离 (thermally induced phase separation, TIPS) 是制备聚合物微孔膜非常重要的方法之一^[1-7]. 与传统的非溶致相转变相比, TIPS 在制备半晶聚合物 (如等规聚丙烯) 微孔膜方面具有重要应用.

聚合物分子量是影响其热力学和动力学行为的最重要因素之一. 刘波等研究了乙烯-乙烯醇共聚物 (EVAL) 分子量对 EVAL/PEG (聚乙二醇) 体系相图的影响^[8], 结果表明代表液-液相分离边界的浊点曲线变化明显, 而结晶曲线的变化较小. Matsuyama 等研究了等规聚丙烯 (*i*PP) 分子量对 *i*PP/DPE (二苯醚) 体系相图和膜结构的影响, 表明聚合物分子量可以影响微孔的形态^[9]. Atkinson 和 Lloyd 研究表明在相同的冷却速率下, 随着聚合物分子量的增加, 蜂窝平均尺寸呈下降趋势^[10]. 此外, 体系的动力学性质也对膜结构产生重要影响. Barton 等的研究表明经典粗化过程中分散相液滴的生长速率受热力学驱动力和传质动力学两个因素共同作用^[11]; McGuire 等指出分散液滴生长速率对分散相与连续相界面张力比值的变化不敏感^[12,13].

本文选用不同分子量的 *i*PP 与邻苯二甲酸二戊酯作为研究对象, 通过热致相分离制备微孔膜; 绘制了体系的非平衡相图; 研究了聚合物分子量对相图以及最终膜结构的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

等规聚丙烯 (*i*PP), *i*PP 2401, 熔融指数 2.5 g/10 min, 重均分子量 3×10^6 ($M_w/M_n = 5.0$), 燕山石化; *i*PP 1300, 熔融指数 1.0 g/10 min, 重均分子量 3.5×10^6 ($M_w/M_n = 5.0$), 燕山石化; *i*PP B200, 熔融指数 0.55 g/10 min, 重均分子量 4×10^6 ($M_w/M_n = 5.0$), 燕山石化; 邻苯二甲酸二戊酯 (DAP), 分析纯, 上海化学试剂公司.

1.2 实验仪器

扫描电子显微镜, JSM-4500, 日本电子; Haake 转矩流变仪, PolyLab2000, 德国 Haake 公司; 示差扫描量热仪 (DSC), DSC-60, Shimadzu; 熔点测定仪, 南京凯尔.

1.3 相图绘制

浊点温度是在熔点测定仪上, 1 K/min 的降温速率, 明亮的聚合物贫相液滴的出现作为判据. 结晶温度是在 DSC 上, 10 K/min 的降温速率, 测定结晶峰的出现温度.

1.4 膜的制备与电镜观察

等规聚丙烯 (*i*PP) 和稀释剂在烧杯中预混, 将混合物放入设定温度的 Haake 密炼腔中混合直至形成均相溶液; 然后将均相溶液在冰水中淬冷切取少量样品, 放置在较浊点温度高大约 20℃ 的热

^{*} 2008-03-26 收稿, 2008-07-13 修稿. 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 项目号 2003CB615701) 和国家自然科学基金重点项目 (基金号 50436020) 资助; ^{**} 通讯联系人, E-mail: bhuo@mails.tsinghua.edu.cn

台上加热 5 min,再放入冰水中淬冷.为了防止高温下稀释剂的挥发,将 100 μm 厚开孔的聚四氟乙烯膜放在两个载玻片之间,将样品放在开孔之间.将制备的膜放在丙酮中萃取 24 h,然后在 298 K 的真空干燥 24 h. 所制得薄膜在液氮中脆裂,进行扫描电镜观察. 样品在真空中喷金厚度约为 10 nm,加速电压为 15 kV.

2 结果讨论

2.1 聚丙烯分子量对相图的影响

图 1 绘制了 2401,1300,B200 3 种分子量的等规聚丙烯(*i*PP)DAP 的浊点曲线和动力学结晶曲线. 浊点曲线作为双结线的近似,代表了液-液相分离的边界. 随着聚合物分子量的增加,浊点曲线明显向高温方向移动,尤其是 B200 与 1300 之间的变化非常明显. 与浊点曲线相比,结晶曲线的变化则非常小.

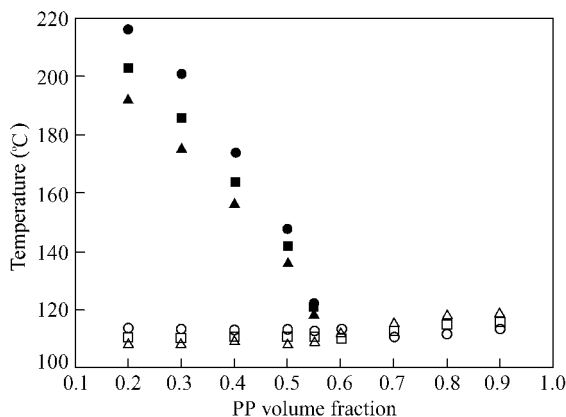


Fig. 1 Phase diagram of three PP/di-amyl phthalate systems
Cloud point: ● PPB200; ■ PPI1300; ▲ PP2401; Dynamic crystallization temperature: ○ PPB200; □ PPI1300; △ PP2401

应用 Flory-Huggins 理论对浊点温度进行分析,聚合物与稀释剂体系的液-液相区边界可由如下 Gibbs 混合自由能方程计算得到:

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} = \left(\frac{\phi_d}{N_d} \right) \ln \phi_d + \left(\frac{\phi_p}{N_p} \right) \ln \phi_p + \chi \phi_d \phi_p \quad (1)$$

其中 ϕ_d 和 ϕ_p 分别为稀释剂和聚合物的体积分数, N_d 和 N_p 分别为稀释剂和聚合物单个分子占据的晶格数, χ 为 Huggins 相互作用系数,方程右边的前两项由混合熵贡献,其值为负,有利于混合自由能降低. 最后一项由混合焓贡献,其值可正可负,符号取决于 χ ,但对于非极性体系 χ 通常为正值. 若 χ 为正并且很大,则 ΔG_{mix} 为正,体系不稳定,所以 χ 越大,相互作用越弱,体系越倾向

于在高温下发生相分离.

聚合物与稀释剂的相互作用系数 χ 可以看作熵分项与焓分项之和即:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (2)$$

$$\chi_H = \frac{V_d}{RT} (\delta_p - \delta_d)^2 \quad (3)$$

χ_H 的影响因素中不包括聚丙烯的分子量,对于非极性体系可以认为是 0.3 和 0.4 之间的常数,而 *i*PP/DAP 体系为非极性体系,因此聚丙烯分子量对相互作用参数 χ 的影响不大.

聚丙烯分子量的增大导致聚合物分子占据的晶格数 N_p 增加,使相同温度下混合熵对混合自由能降低的贡献减小,因此液-液相分离温度向高温方向移动.

2.2 聚丙烯分子量对膜结构的影响

图 2 的蜂窝状结构是相分离生成的聚合物贫相分散液滴,经萃取和蒸发后形成的. 根据 Atkinson 和 Lloyd 的研究结果^[11],在相同的冷却速率下,随着聚合物分子量的增加,蜂窝平均尺寸呈下降趋势. 比较(a),(b),(c)可以看出 *i*PP1300 与 *i*PP2401 相比,微孔平均尺寸下降非常明显;而 *i*PPB200 与 *i*PP1300 相比,微孔平均尺寸变化不大. 这说明在本研究条件下,聚合物分子量对微孔平均尺寸的影响有所不同.

热致相分离制备微孔膜的过程中,相分离后期的粗化过程具有极其重要的作用. 对于旋节相分离和成核-生长相分离,粗化作用都有可能遮蔽相分离初始阶段的影响. 聚合物溶液淬冷至相分离区域内的某一给定温度,分散相液滴经典粗化的动力学方程如下:

$$\bar{R}^3 = \bar{R}_0^3 + K(t - t_0) \quad (4)$$

其中 K 为分散液滴生长速率常数, t_0 为旋节相分离初始阶段所需时间, $\bar{R}$ 为时间 t 分散液滴的平均尺寸, $\bar{R}_0$ 为时间 t_0 分散液滴的平均尺寸. 根据文献^[11]报道,旋节相分离初始阶段完成所需的时间一般是微秒数量级,至多为 0.1 ms.

为了可以得到距膜表面 x 处, t 时的 K ,方程(4)两边对 t 微分得到:

$$\frac{dR^3(x,t)}{dt} = K(T(x,t)) \quad (5)$$

分散相滴的最终尺寸可以通过将方程(5)积分得到:

$$R^3(x, t_c) = \int_0^{t_c} K(T(x,t)) dt \quad (6)$$

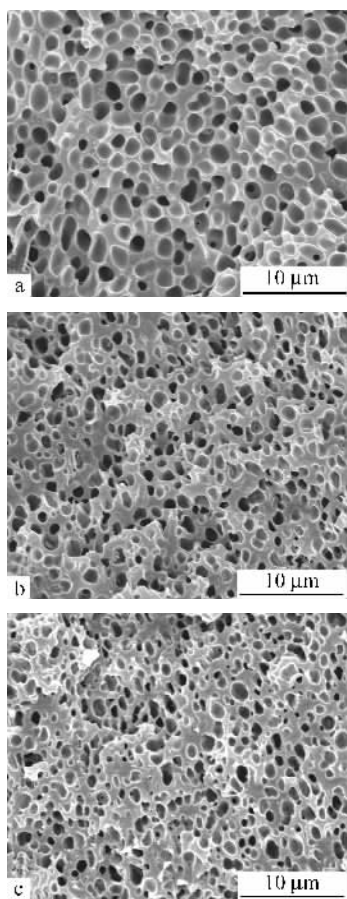


Fig. 2 Cross-sections of the porous membranes prepared by thermally induced phase separation

a) *i*PP 2401 ; b) *i*PP 1300 ; c) *i*PP B200 ;

All samples are melted at 210°C for 5 min, then quenched into ice water ; The volume fraction of polymer is 0.41 .

其中 t_c 为粗化时间. 聚合物溶液冷却进入双节线区域内, 聚合物贫相分散液滴开始出现, 最后聚合物富相结晶将使贫相分散液滴的生长停止. 相同的冷却条件下, 双节点温度和结晶温度的差值越大, 聚合物贫相分散液滴持续生长的时间相对越长. 由图 1 可知, 聚丙烯分子量增加时, 双节点温度和结晶温度的差值变大, 所以聚合物贫相分散液滴生长的时间延长.

聚合物贫相分散液滴生长速率 K 主要受热力学和动力学两个因素影响. 热力学因素包括聚合物富相和贫相之间的界面张力和过冷度 $\Delta T = T_{\text{spinodal}} - T_{\text{quench}}$, 其中根据研究表明分散液滴生长速率 K 对界面张力比值的变化不敏感^[12,13], 过冷度 ΔT 的增大会导致分散液滴生长速率 K 变大^[8]. 由图 1 可知, 冷却过程中, 对于 *i*PP2401, *i*PP1300 和 *i*PPB200 3 个体系均发生经典粗化的相同温度, 随着聚合物分子量的增加, 过冷度 ΔT

增大. 动力学因素主要指连续相黏度, 分散相液滴生长速率 K 随连续相黏度的增大而减小. 聚丙烯分子量增加, 将导致聚合物富相黏度增大.

聚丙烯分子量增大对分散相最终尺寸的影响表现为, 一方面分散液滴生长时间延长以及由过冷度 ΔT 增加引起的分散相液滴生长速率提高, 这有利于微孔平均尺寸增大; 另一方面由聚合物富相黏度增加导致分散相液滴生长速率减小, 这有利于微孔平均尺寸减小. 对于 *i*PP2401 与 *i*PP1300 体系, 聚合物为浓度 40% 时, 微孔平均尺寸减小, 如图 2 的 (a) 和 (b) 所示, 这表明聚合物富相黏度的增加起主导因素. 对于 *i*PPB200 与 *i*PP1300 体系相比, 聚合物为浓度 40% 时, 微孔平均尺寸变化不明显, 如图 2 的 (b), (c) 所示, 这是两方面因素相互抵消导致的结果.

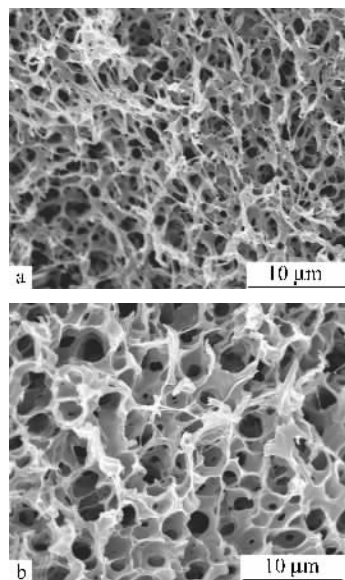


Fig. 3 Cross-sections of porous membrane

Polymer volume fraction = 0.21

a) *i*PP1300 ; b) *i*PP2401

图 3 为 *i*PP1300 与 *i*PP2401 微孔膜的断面. 由于膜的制备过程为将聚合物溶液淬冷至冰水中, 所以冷却速率非常快. 对于 *i*PP1300 体系, 膜断面为微小的相互贯穿结构 (图 3a), 这表明膜结构被冻结在旋节相分离的早期. 这是因为极高的冷却速率和较慢的相分离速率; 对于 *i*PP2401 体系, 膜断面为典型的蜂窝状结构 (图 3b), 这是典型的旋节相分离后期结构, 较快的相分离速率是产生这种结构的原因. 结果表明随着聚丙烯分子量的增大, 相分离速率呈减小趋势, 聚合物分子量不仅可以影响微孔的尺寸, 还可以影响微孔的形

状.

3 结论

由等规聚丙烯与邻苯二甲酸二戊酯的相图可知,随着聚丙烯分子量的增大,浊点曲线明显向高温方向迁移.与浊点曲线相比,结晶曲线的变化则非常小.浊点曲线向高温方向移动是由于聚丙烯分子量的增大导致聚合物分子占据的晶格数 N_p 增加.使混合熵对混合自由能降低的贡献减

小,因此液-液相分离温度向高温方向移动.

聚丙烯溶液冷却进入双节线区域内,分散相液滴开始形成,随后持续生长,最后聚合物富相结晶将使其生长停止.聚丙烯分子量的增大可以同时改变聚合物贫相分散液滴的生长时间,聚合物富相黏度以及过冷度 ΔT ,相同淬冷条件下,微孔平均尺寸的变化趋势是上述因素共同作用的结果.聚合物不仅可以改变微孔的平均尺寸,还可以改变微孔的形状.

REFERENCES

- 1 Lloyd D R, Kinzer K E, Tseng H S. J Membr Sci, 1990, 52 239 ~ 261
- 2 Lloyd D R, Kim S S, Kinzer K E. J Membr Sci, 1991, 64 1 ~ 11
- 3 Zhao Zhonghua(赵忠华), Xue Ping(薛平), He Yadong(何亚东). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2003, 19 (1) 24 ~ 27
- 4 Zhang Cuilan(张翠兰), Wang Zhi(王志), Li Pingli(李凭力). Membrane Science & Technology(膜科学与技术), 2000, 20(6) 36 ~ 41
- 5 Luo Feng(骆峰), Wang Xiaolin(王晓琳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5) 566 ~ 571
- 6 Zhang Jun(张军), Luo Feng(骆峰), Wang Xiaolin(王晓琳), Chen Jianfei(陈剑飞), Xu Zhongzi(许仲梓). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (2) 241 ~ 246
- 7 Luo Benzhe(罗本□), Zhang Jun(张军), Wang Xiaolin(王晓琳), Wen Jianzhi(温建志). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (7) 866 ~ 872
- 8 Liu B, Du Q G, Yang Y L. J Membr Sci, 2000, 180 81 ~ 92
- 9 Matsuyama H, Maki T, Teramoto M. J Membr Sci, 2002, 204 323 ~ 328
- 10 Atkinson P M, Lloyd D R. J Membr Sci, 2000, 175 225 ~ 238
- 11 Barton B F, Graham P D, McHugh A J. Macromolecules, 1998, 31 1672 ~ 1679
- 12 McGuire K S, Laxminarayan A, Martula D S, Lloyd D R. Polymer, 1995, 36 4951 ~ 4960
- 13 McGuire K S, Laxminarayan A, Martula D S, Lloyd D R. J Colloid Interface Sci, 1996, 182 46 ~ 58

EFFECT OF POLYPROPYLENE MOLECULAR WEIGHT ON MICROPOROUS MEMBRANE FORMATION *via* THERMALLY INDUCED PHASE SEPARATION

GUO Baohua, FAN Jinsong, LIU Jindong, XU Jun, Wang Xiaolin

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

Abstract Thermally induced phase separation (TIPS) is one of the most important methods to prepare micro-porous polymer membranes. In this paper, isotactic polypropylene (*i*PP) was dissolved in diamylphthalate (DAP), and the effects of polymer molecular weight on their phase diagram and micro-structure of membranes prepared are studied. Different *i*PPs and DAP were mixed in a Haake torque rheometer to obtain homogeneous solution. To determine the phase diagram, the cloud points (liquid-liquid phase separation temperatures) and the crystallization temperatures of the *i*PP/DAP system were examined by microscope with a heating device and DSC, respectively. The micro-structures of the films prepared by TIPS were observed under SEM. The results showed that the liquid-liquid separation temperatures of the solution shifted to higher temperatures when the molecular weight of polypropylene increased. On the other hand, their crystallization temperature curves changed little. These phenomena are interpreted by using Flory-Huggins theory. The molecular weight of polypropylene has a great effect on the resulting average pore size and pore shape in the film *via* influencing not only the droplet growth time but also the super-cooling temperature range and the coarsening rate.

Keywords Thermally induced phase separation, Micro-porous membrane, Polypropylene, Molecular weight