

高分子量级分含量对熔体挤出拉伸法制备聚丙烯微孔膜的影响*

丁治天 刘正英 刘 蓓 冯建民 杨 伟 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 通过熔体挤出拉伸法以两种聚丙烯为原料制备微孔膜. 通过考察原料分子量数据发现高分子量聚丙烯(PPH)在高分子量级分(重均分子量 $> 10^6$)含量上大于低分子量聚丙烯(F401). PPH的弛豫时间在相同条件下也远大于F401. 红外二向光法结果表明, PPH在相同熔体牵伸比下片晶取向度较F401高. 相同加工条件下PPH微孔膜片较F401成孔分布更均匀, 孔径尺寸也更均匀. 2种微孔膜孔隙率都随熔体牵伸比的增加而提高, 微孔分布随着熔体牵伸比的提高和片晶取向度的增加而趋于均匀, 孔尺寸也随之区域均匀. 研究表明, 聚合物树脂中高分子量级分含量是影响预制膜中片晶取向度、冷热拉伸成孔分布和尺寸均匀度的重要影响因素.

关键词 聚丙烯, 弛豫时间, 片晶结构, 取向, 微孔膜

聚合物微孔膜材料被广泛应用于污水净化、电池隔膜材料^[1]、生物医用分离^[2, 3]等方面, 是重要的新型功能材料. 由聚合物制备微孔膜主要有两种工艺: 湿法和干法. 湿法工艺中又以热致相分离法(TIPS)为代表受到广泛关注^[4~7]. 20世纪70年代, 美国Celanese公司最先申请专利^[8~10]将干法单向拉伸工艺用于生产单层聚丙烯微孔膜, 主要步骤为: (1) 由半晶聚合物制备具有排核片晶结构预制膜; (2) 在接近树脂熔点的温度对预制膜进行退火处理, 消除晶区瑕疵并增加片晶厚度; (3) 低温下拉伸产生微孔, 高温下拉伸扩大微孔^[11]. 树脂参数(聚合物的链结构、分子量及分子量分布)及工艺参数(熔体牵伸比(DR), 对熔体所施加冷却风强, 牵引辊温等)是显著影响预制膜的排核片晶结构(如取向度、片晶厚度)的主要因素, 从而决定微孔形态及微孔膜性能. 制备具有高度取向排核片晶结构预制膜是整个微孔膜制备过程中最重要环节.

半晶聚合物排核片晶结构的形成是基于剪切或拉伸诱导结晶机理. Somani等^[12]发现, 在特定剪切速率下, 只有分子链长度(分子量)超过临界值 M^* 的分子链, 才能取向并形成稳定的晶核, 并诱导其余分子链生长成取向片晶结构, 由此可以推断较长分子链在剪切诱导结晶过程中起重要作用. Somani等^[13]进而比较了2种分子量相同分子量分布不同聚丙烯在剪切流动中取向微结构的演

变过程, 结果表明相同条件下, 高分子量级分含量较高的聚丙烯更早形成取向晶核, 且取向片晶形成过程也更快. 并且, 尽管加入较少的高分子量级分, 也可大大促进取向晶核的形成. Tabatabaei等^[14, 15]由不同弛豫时间的PP共混物, 制备出了具有不同取向度片晶结构的预制膜, 发现片晶取向度与厚度会直接影响膜片后期形成微孔的性能. 但此研究并未明确提出高分子量级分含量对拉伸法制备微孔膜的影响. 熔体中分子链受拉伸流场产生取向, 较短分子链很快松弛, 只有具有较长弛豫时间的长分子链能较长时间保持取向并形成取向晶核. 而这种保持取向的能力可以通过弛豫时间谱对其量化测定^[14, 16~18].

前期研究^[19]拉伸法制备高密度聚乙烯微孔膜的影响因素时发现牵引辊温90℃适宜片晶结构规整排列, 此辊温下制备的预制膜具有片晶取向度最大、片晶厚度最薄且最均匀、微孔膜的孔径和微孔分布最均匀的特点. 前期研究中^[20]也使用3种较低重均分子量聚丙烯通过拉伸法制备微孔膜, 发现重均分子量相对较高的F401所形成的微孔表面质量好, 且微孔结构较清晰. 本文在前期预制膜制备最佳工艺条件^[19]及重均分子量对微孔结构和分布影响^[20]的研究基础上, 为了进一步研究高分子量级分对微孔膜制备的影响, 引入高分子量PPH作为研究原料与F401进行对比. 比较了由GPC数据定量计算出的2种聚丙烯相对

* 2011-10-12 收稿, 2011-12-06 修稿; 国家自然科学基金重点项目(基金号 51033003)资助; ** 通讯联系人, E-mail: yangmb@scu.edu.cn
doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.11324

高分子量级分含量,测定了 2 种聚丙烯不同温度下弛豫时间谱.由熔体挤出退火拉伸法制备微孔膜,通过对比制备出的微孔膜成孔形貌及孔隙率,研究了高分子量级分含量对干法制备聚丙烯微孔膜的影响.

1 实验部分

1.1 原料

实验中使用 2 种线型等规聚丙烯 (iPP),主要参数如表 1 所示.

Table 1 Main characteristics of the neat polymers

Resin code	Company	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	MFR (g, 230℃/2.16kg)
F401	Lanzhou Petrochemical	535.7	3.87	2.1
PPH	ExxonMobil	687.1	3.35	0.5

选取国产 F401 与进口 PPH 作为原料进行实验既满足了不同高分子量级分含量对比要求,也希望通过此研究为国内石化公司合成聚丙烯微孔膜专用料提供参考.

1.2 主要设备

单螺杆挤出机 (LSJ-20, $L/D = 25$, 上海塑机厂),狭缝挤出口模(模唇宽度 100 mm,模唇厚度 1.8~0.1 mm 可调),自制三辊牵引机,鼓风干燥箱 (YLD-2000),电子万能试验机 (AGS-J, 岛津, 附带自制温控箱).

1.3 微孔膜制备过程

预制膜制备过程如图 1 所示,挤出口模模唇厚度设定为 1.5 mm,单螺杆挤出机机筒三段温度和口模温度分别为 180℃、200℃、225℃ 和 220℃,挤出机螺杆转速为 40 r/min.熔体膜片经风槽冷却后在不同辊速下牵引成膜,风槽上下装配可调速风扇.制备所有预制膜采用的冷却程度一致,风扇转速都调至最大,每支风扇的气体流量大约为 1.5 L/s.通过调节三辊牵引机牵引线速度 ($V_{\text{牵引}}$) 与熔体挤出线速度 ($V_{\text{挤出}}$) 的比值获得熔体牵伸比 (DR) 分别为 30, 45, 60, 75, 90 的预制膜.预制膜置于 140℃ 烘箱中恒温退火 20 min,选取片晶取向度大于 0.4 的试样在配有温控箱的电子万能试验机上进行冷热拉伸.拉伸过程分两步:首先在 25℃ 下以 200 mm/min 的拉伸速度冷拉伸 40%;

温度升至 120℃ 再以 20 mm/min 的拉伸速度热拉伸 40%.冷拉完毕后将温度升至 120℃ 并在此温度下以夹持状态热定形 20 min 为冷拉伸试样;热拉完毕后在 120℃ 下以夹持状态热定形 20 min 为热拉伸试样.冷拉伸试样命名为 F60C, F75C, F90C, P60C, P75C, P90C;热拉伸试样即最终微孔膜为 F60H, F75H, F90H, P60H, P75H, P90H. 其中 F 代表 F401, P 代表 PPH, 中间数值为 DR, C 代表冷拉伸, H 代表冷拉伸后热拉伸.

1.4 测试与表征

PP 树脂分子量参数采用高温凝胶色谱仪 (GPC-200, PL) 测定,使用 1,2,4-三氯苯作溶剂,测试温度为 150℃.

树脂弛豫时间谱采用动态流变仪 (AR-2000ex, TA) 测定.将 PP 树脂压制成直径 25 mm, 厚度 1.5 mm 的圆片,通过动态流变仪在氮气保护下对试样进行不同温度 (160~230℃) 下频率扫描 (频率范围 0.005~100 Hz),经计算^[21]得到各实验温度树脂的弛豫时间谱.

预制膜退火前后片晶取向度 (f_c) 由傅里叶红外光谱仪 (Nicolet 6700, Thermo Electron Corp.) 采用红外二向光法^[14, 17, 18, 21~23]进行测定,试样挤出方向 (MD) 平行于红外光偏振方向的红外光吸收度 ($A_{//}$) 和试样 MD 垂直于红外光偏振方向的红外光吸收度 ($A_{\perp}$) 的比值定义为红外二向色性比 (D),由公式 (1) 计算试样片晶 f_c :

$$f_c = \frac{D - 1}{D + 2} \quad (1)$$

对于 PP, 红外吸收光谱 998 cm^{-1} 吸收峰对应晶区, 972 cm^{-1} 吸收峰对应晶区与非晶区混合. 本文主要关注片晶沿 MD 的取向, 所以只对 998 cm^{-1} 的吸收峰进行计算, 得到各试样片晶沿 MD 的 f_c .

采用场发射扫描电子显微镜 (Inspect F, FEI) 对冷拉伸试样及微孔膜表面微孔形貌进行

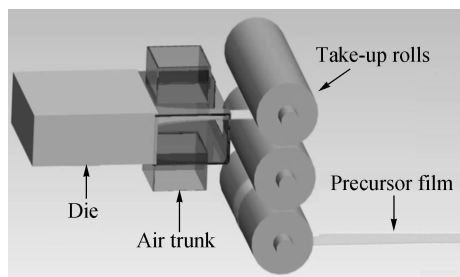


Fig. 1 The sketch of precursor film extrusion

观察,测试前试样表面喷金,测试加速电压 10 kV.

微孔膜孔隙率(ε)采用吸液法(ASTMD-2873)进行检测,步骤如下^[1]:微孔膜样品称重($m_{\text{微孔膜}}$),然后浸渍在分析纯的十六烷中 1 h,取出样品,用滤纸拭去表面余液后称重($m_{\text{微孔膜}} + m_{\text{十六烷}}$), $\rho_{\text{十六烷}}$ 和 $\rho_{\text{聚丙烯}}$ 分别为十六烷和聚丙烯的密度,由公式(2)即可算试样孔隙率 ε :

$$\varepsilon = \frac{\frac{m_{\text{十六烷}}}{\rho_{\text{十六烷}}}}{\frac{m_{\text{微孔膜}}}{\rho_{\text{聚丙烯}}} + \frac{m_{\text{十六烷}}}{\rho_{\text{十六烷}}}} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 树脂基体 GPC 结果及弛豫时间谱

Somani 等^[12]通过原位小角散射和广角衍射观测 iPP 剪切诱导结晶过程中的结构演变,提出临界取向分子量 M^* ,通过小角散射图中取向级分与 GPC 曲线计算出在其实验条件下(剪切应变量为 1428%,温度为 140℃)临界取向分子量 M^* 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的增加而减小(M^* 从 6.57×10^5 ($\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$)降低至大约 3×10^5 ($\dot{\gamma} = 57 \text{ s}^{-1}$)),并最终趋于一个稳定值.本研究中的熔体拉伸速率在 $10 \sim 30 \text{ s}^{-1}$,熔体拉伸变形时受风槽冷却后温度约为 $150 \sim 170^\circ\text{C}$,对比 Somani 的实验中的临界取向分子量 M^* 数值,在本研究中尝试将 M^* 设定为重均分子量 10^6 ,树脂中重均分子量大于此值的级分设定为高分子量级分.图 2 为 F401 和 PPH 的 GPC 曲线,以重均分子量 10^6 作为高分子量级分分界线作为参考.由 GPC 数据可知,F401 和 PPH 重均分子量 $>10^6$ 的级分含量分别占各自级分总和的 16.0% 和 24.6%,PPH 高分子量级分含量约为 F401 的 1.5 倍.

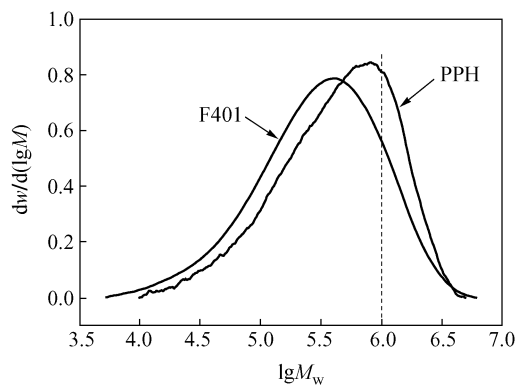


Fig. 2 GPC curves of F401 and PPH, the dash line indicates

聚合物熔体受到牵引时,聚合物分子链会发生取向与弛豫的竞争过程,聚合物分子链取向后保持取向状态的能力将直接决定随后形成的结晶形态,而高分子量级分含量对此过程的影响可以通过对其弛豫时间谱的测定进行量化^[14, 16~18].图 3(a), 3(b)分别给出了 PPH 和 F401 不同温度下的弛豫时间谱,2 张谱图的变化趋势一致,随着温度的降低弛豫时间增大.可以认为,随着温度的降低,熔体中越来越多分子链取向后弛豫变得困难,较低的熔体温度将在挤出牵引过程中有利于更多分子链保持取向状态,保存下的取向分子链将形成取向晶核以诱导后期片晶的形成.由于温度对

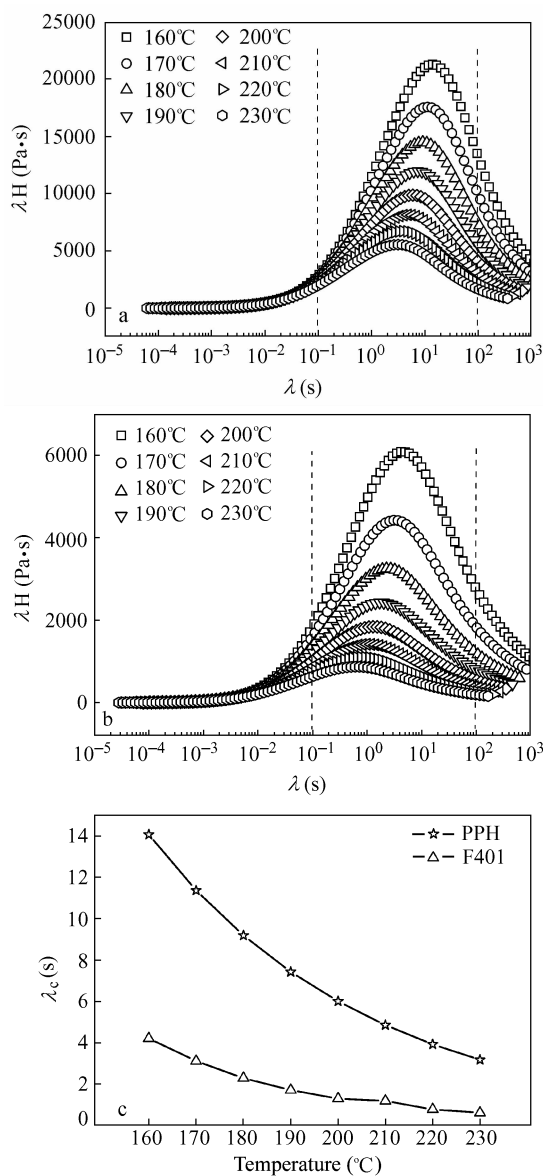


Fig. 3 Relaxation spectra of (a) PPH and (b) F401 at different temperatures, (c) the characteristic relaxation time (λ_c) of PPH and F401

形成取向晶核有很大的影响,在制备预制膜时所有试样采用了相同的冷却条件,都将风槽中风扇转速调至最大,本实验中所有试样采用的冷却风流量为 1.5 L/s.

将 2 种树脂的特征弛豫时间(λ_c , 弛豫时间谱曲线最高峰所对应弛豫时间)列于图 3(c)中. 可见相同温度下 PPH 的 λ_c 远远大于 F401 的 λ_c . 剪切或拉伸诱导结晶的主要机理是聚合物熔体或溶液在应力场下生成伸直的纤维晶核,然后在此晶核上进行片晶的生长^[21, 23],而纤维晶核主要是由长分子链形成^[12, 13, 24],具有较长分子链或较高含量高分子量级分树脂具有较长的 λ_c ,可以推测在相同加工条件(DR、冷却强度)下 PPH 将比 F401 更易形成较多的取向纤维晶核. 下文将通过实验验证原料特性的差异(主要指高分子量级分含量差别)对片晶取向结构以及对最后微孔膜孔结构的影响.

2.2 分子量及分子量分布对预制膜片晶取向度的影响

图 4 为 F401 和 PPH 预制膜片退火前后片晶沿 M 的 f_c . 相对于退火前,各试样退火后 f_c 都有约 10% 的增加. 由于退火温度接近于聚合物熔点,晶区内分子链具有一定运动能力,一些结晶不完善区域的分子链会熔融再结晶并依附到附近排列规整的晶区上^[23],片晶沿 MD 的 f_c 会因为这些分子链取向度的提高而提高. 各试样片晶 f_c 随 DR 的增加而增加,PPH 各试样在相同条件下片晶 f_c 都大于 F401 试样的片晶 f_c . 这是由于在一定的 DR 和熔体冷却程度下,与此刻熔体拉伸速率 $\dot{\epsilon}$ 对应的可发生取向的临界取向分子量 M^* 是一定的^[24],只有分子量大于 M^* 的长分子链(高分子量级分)才能受剪切或拉伸流场的作用取向后保留取向并最终形成稳定的排状取向晶核,并诱导片晶生长. 随着 DR 的增大,与 $\dot{\epsilon}$ 对应的 M^* 降低,更多的分子量级分被划入可形成稳定取向晶核的长分子链范围,熔体受拉伸后形成更多取向晶核,诱导形成更多取向片晶,最终预制膜中片晶 f_c 也随着 DR 增大.

2.3 分子量及分子量分布对微孔膜的孔结构及孔隙率的影响

试样取向度较低时(<40%)片晶排列较不规整,后期拉伸时不易形成较好微孔结构,所以选取 DR 分别为 60、75 和 90 的试样进行冷热拉伸. 图 5 为 F401 退火后膜片经过冷拉伸试样(F60C,

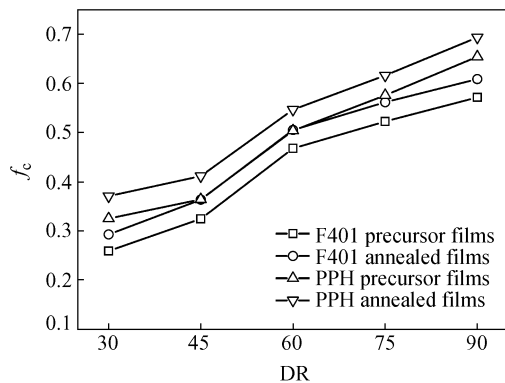


Fig. 4 The DR-lamellar orientation (f_c) curves of precursor films and annealed films

F75C, F90C)和冷拉伸随后立即热拉伸后微孔膜(F60H, F75H, F90H)的 SEM 照片. 随着 DR 和片晶 f_c 的增加,冷拉伸试样和微孔膜的微孔分布均匀程度及孔径分布都有明显提高. 片晶 f_c 较低时预制膜冷拉伸后形成微孔的区域呈不均匀分布(图 5(a)),且这种不均匀性在热拉伸成膜扩大后更明显(图 5(d)). 这是由于 F401 在较低的熔体牵引速率下,主要由长链形成的取向纤维晶核数量较少,晶核上生长的片晶结构沿 MD 取向排列规整性差,此片晶受拉伸力时易发生了偏转和扭曲,形成的微孔结构不规整,热拉伸则加剧了这种不规整性(图 5(d)). 随着片晶取向度的提高, F75C、F90C 的孔隙率和微孔分布均匀度都得到提高(图 5(b), 5(c)),热拉伸后微孔均匀扩大(图 5(e), 5(f)),形成了较规整的微孔结构. 试样 F90H(图 5(f))微孔最为规整,微孔分布均匀度最高,孔径大小分布也较一致. 这是由于 F401 较少的高分子量级分只有在较高 DR 下才能形成足够多取向纤维晶核,诱导生长的较高 f_c 的片晶. 这些取向片晶可以均匀受到拉伸应力的作用而分离形成大量微孔,热拉伸使这些微孔扩大,最终形成了数量大、孔径均匀的微孔结构.

值得注意的是, F90H 虽然形成了较好的微孔,但是其微孔中由非晶区形成的“桥结构”^[25]有明显断裂出现. 这也是与 F401 较少的长分子链(高分子量级分)含量有关,长分子链可以在结晶过程中在几个片晶中发生折叠形成片晶间的系带分子^[26, 27],系带分子在片晶被拉伸的过程中形成“桥结构”,而 F90H 中较少的长分子链(高分子量级分)含量使系带分子含量不足,并最终在冷热拉伸过程中形成较多断裂的“桥结构”.

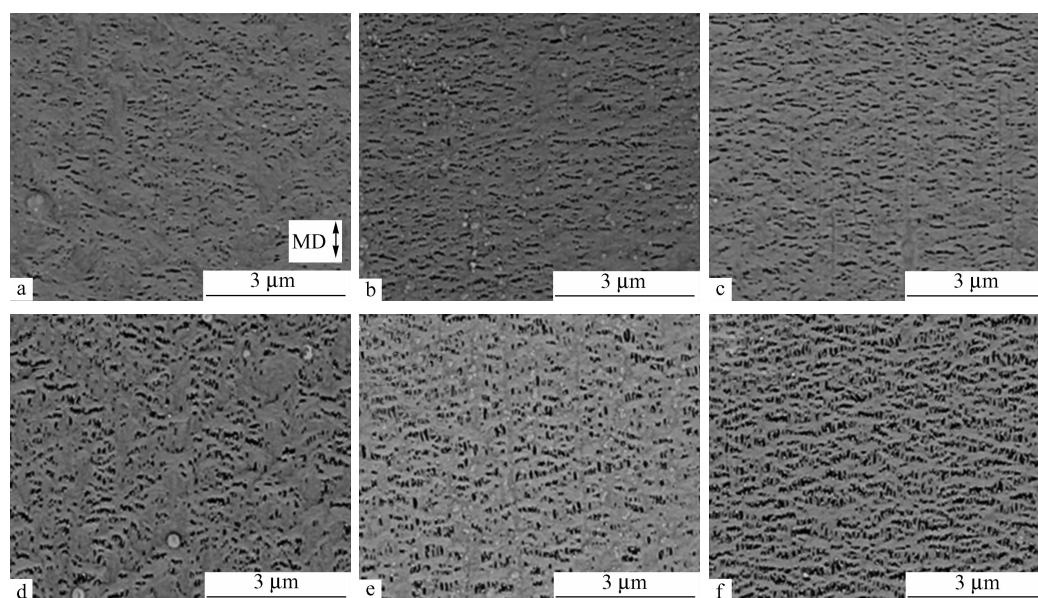


Fig. 5 SEM images of annealed films after 40% cold stretching (a) F60C (b) F75C (c) F90C; after 40% cold stretching following 40% hot stretching (d) F60H (e) F75H (f) F90H

图 6 为 PPH 退火后膜片经过冷拉伸试样 (P60C, P75C, P90C) 和冷拉伸后立即热拉伸后微孔膜 (P60H, P75H, P90H) 的 SEM 照片. PPH 冷拉伸试样的成孔数量及微孔排列规整程度都随 DR 和片晶 f_c 的增加而增加. 与 F401 对应试样相比, 相同的 DR 下 PPH 热拉伸后微孔膜的孔结构成孔范围及孔径分布更均匀, 孔结构排列规整, 其中微孔膜 P90H (图 6(f)) 微孔分布均匀度最高. 与 F90H 相比, P90H 片晶间“桥结构”也大多数被

保留了下来, 微孔开孔方向也严格与 MD 垂直. 在 P75H、P90H (图 6(e), 6(f)) 中还发现了大量 F401 试样不具有的纤维晶核结构 (shish) (如图中白色箭头标记) 贯穿于各微孔结构. 这些微观结构上的差别与 F401 和 PPH 高分子量级分含量差别具有很大关联.

高分子量级分 (重均分子量 $> M \times 10^6$ 的级分) 在整个微孔膜微孔形成过程中主要有 3 个作用: 形成取向晶核诱导取向片晶的生长; 形成片晶

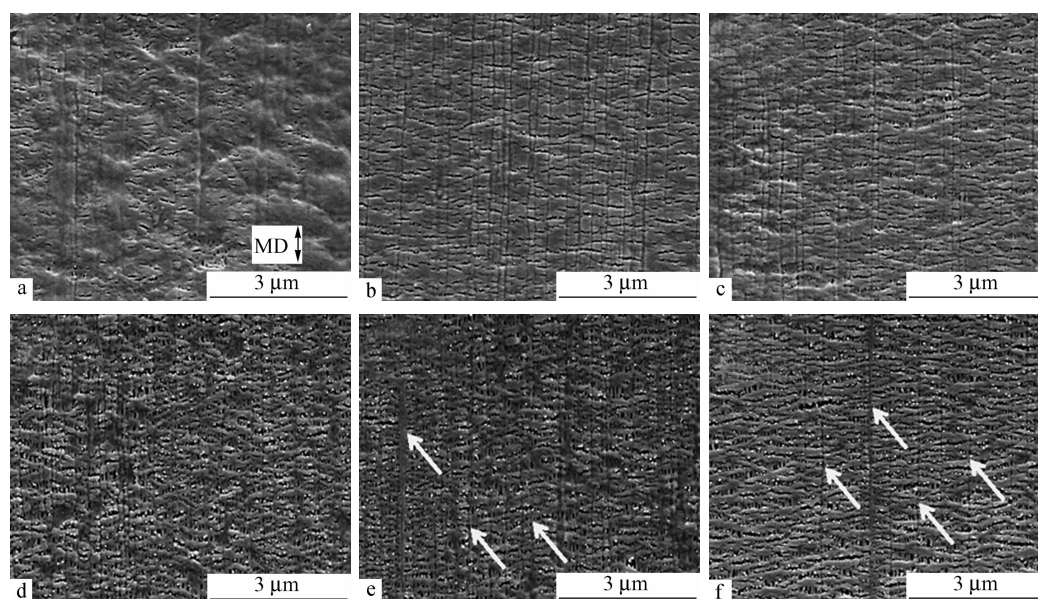


Fig. 6 SEM images of annealed films after 40% cold stretching (a) P60C (b) P75C (c) P90C; after 40% cold stretching following 40% hot stretching (d) P60H (e) P75H (f) P90H

间系带分子,在拉伸成孔时起应力传导的作用;形成纤维晶核结构(shish)并连接大量片晶,拉伸成孔时也起到应力传导的作用.高 DR 下 PPH 的高分子量级分含量较高,预制膜更容易形成了密度较大的取向晶核,所以其预制膜片晶 f_c 高,片晶排列规整.冷热拉伸时,结构的规整可使应力传导均匀.同时,片晶间的系带分子与贯穿于片晶间纤维晶核结构(shish)也充当了传导应力的介质.整个预制膜片行成了取向片晶、系带分子、纤维晶核结构(shish)的应力传导网络.在整个应力传导网络的作用下各片晶受到的拉伸应力一致,片晶分离程度也就较均匀,最终形成孔结构尺寸与分布都很均匀.

图 7 为 F401 和 PPH 各微孔膜试样的孔隙率 ε 的比较.与 SEM 结果一致,各试样随着 DR 的增

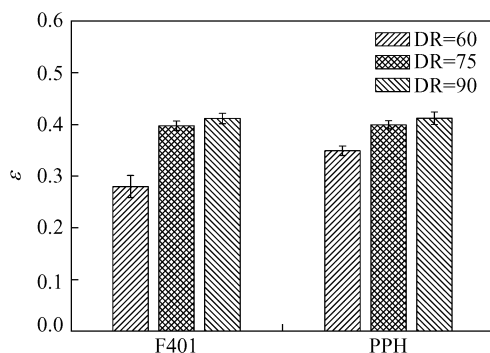


Fig. 7 The porosity of the microporous membranes

加而增加.在较低 DR 时,P60H 的 ε 比 F401 约大 25%,而随着 DR 的增加,两种树脂微孔膜的 ε 差距不大,P75H、P90H、F75H、F90H 的 ε 都在 0.4 左右. ε 与微孔的尺寸、形状及数量有直接关系,而这些参数是由片晶结构与冷热拉伸量共同决定,由于在此研究中只是用了一个冷热拉伸量,因此 ε 主要是由片晶结构影响所致.在以后的研究中,将进行冷热拉伸量对 ε 影响的系统研究.

3 结论

本研究通过 2 种原料由干法制备了聚丙烯微孔膜.通过 GPC、流变、FTIR 和 SEM 等测试方法,研究了树脂中高分子量级分在预制膜取向片晶形成过程中所起的作用,以及后期冷热拉伸过程中对微孔结构形成的影响.相比于 F401,PPH 较高的高分子量级分使其流变特性上反应出具有较长的弛豫时间(PPH: $\lambda_c = 14$ s, 160°C ; F401: $\lambda_c = 4.2$ s, 160°C).在相同熔体牵伸比和冷却风流量 1.5 L/s 冷却下,PPH 因能形成数量更大的取向纤维晶核而形成取向度更高的片晶结构.较高含量的高分子量级分在后期冷热拉伸过程中起到增加片晶间力的传导作用,使片晶分离程度均匀,形成的微孔结构尺寸和分布都较 F401 对应试样均匀.通过孔隙率测定发现,各树脂制备的微孔膜孔隙率随熔体牵伸比的提高而提高.

REFERENCES

- Arora P, Zhang Z M. Chem Rev, 2004, 104 (10): 4419 ~ 4462
- Zhu Liping (朱利平), Xu Youyi (徐又一), Xi Zhenyu (奚振宇), Zhu Baoku (朱宝库). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (4): 394 ~ 397
- Zheng Ximing (郑细鸣), Huang Xiaojun (黄小军), Xu Zhikang (徐志康). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (7): 791 ~ 798
- 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
- Luo Feng (骆峰), Zhang Jun (张军), Wang Xiaolin (王晓琳), Chen Jianfei (陈剑飞), Xu Zhongzi (许仲梓). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (5): 566 ~ 571
- Luo Benzhe (罗本喆), 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
- Guo Baohua (郭宝华), Fan Jinsong (范劲松), Liu Jindong (刘锦东), Xu Jun (徐军), Wang Xiaolin (王晓琳). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (1): 35 ~ 39
- Druin M L, Loft J T, Plovan S G. US patent 3679538. 1972-07-25
- Druin M L, Loft J T, Plovan S G. US patent 3801404. 1974-04-02
- Bierenbaum H S, Daley L R, Zimmerman D, Hay I L. US patent 3843761. 1974-10-22
- Yu T H. Processing and Structure-Property Behavior of Microporous Polyethylene from Resin to Final Film. Doctoral Dissertation of Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996
- Liu Jia (刘霞), Ding Zhitian (丁治天), Liu Zhengying (刘正英), Feng Jianmin (冯建民), Yang Wei (杨伟), Yang Mingbo (杨鸣波). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (11): 1274 ~ 1279

- 13 Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, Srinivas S, Tsou A H, Sics I, Balta-Calleja F J, Ezquerro T A. *Macromolecules*, 2000, 33 (25) : 9385 ~ 9394
- 14 Somani R H, Yang L, Hsiao B S. *Polymer* 2006, 47 (15) : 5657 ~ 5668
- 15 Liu Jia(刘葭), Ding Zhitian(丁治天), Liu Zhengying(刘正英), Yang Wei(杨伟), Feng Jianmin(冯建民), Yang Mingbo(杨鸣波). *Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2011, (2) : 64 ~ 67
- 16 Tabatabaei S H, Carreau P J, Ajji A. *J Membrane Sci*, 2008, 325 (2) : 772 ~ 782
- 17 Sadeghi F, Ajji A, Carreau P J. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 2008, 46 (2) : 148 ~ 157
- 18 Tabatabaei S H, Carreau P J, Ajji A. *Chem Eng Sci*, 2009, 64 (22) : 4719 ~ 4731
- 19 Tabatabaei S H, Carreau P J, Ajji A. *J Membrane Sci*, 2009, 345 (1-2) : 148 ~ 159
- 20 Sadeghi F, Carreau P J. *Can J Chem Eng*, 2008, 86 (6) : 1103 ~ 1110
- 21 Sadeghi F, Ajji A, Carreau P J. *Polym Eng Sci*, 2007, 47 (7) : 1170 ~ 1178
- 22 Xu Youyi(徐又一), Du Qiangguo(杜强国), Wang Shuyuan(王树源), Meng Dongfeng(孟东峰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1993, (1) : 75 ~ 79
- 23 Sadeghi F, Ajji A, Carreau P J. *J Membrane Sci*, 2007, 292 (1-2) : 62 ~ 71
- 24 Seki M, Thurman D W, Oberhauser J P, Kornfield J A. *Macromolecules*, 2002, 35 (7) : 2583 ~ 2594
- 25 Harvey S B, Robert B I, Melvin L D, Steven G P. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1974, 13 (1) : 2 ~ 9
- 26 Keith H D, Padden F J, Vadimsky R G. *J Polym Sci Phys*, 1966, 4 : 267 ~ 281
- 27 Keith H D, Padden F J. *J Polym Sci*, 1959, 41 : 525 ~ 528

EFFECT OF THE CONTENT OF HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPONENT ON PP MICROPOROUS MEMBRANES OBTAINED BY MELT-EXTRUSION-STRETCHING METHOD

Zhi-tian Ding, Zheng-ying Liu, Jia Liu, Jian-min Feng, Wei Yang, Ming-bo Yang

(¹ College of Polymer Science and Engineering, ² State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Two types of resins (F401 and PPH) were selected to develop microporous membranes using cast film extrusion followed by stretching. The roles of the molecular weight and molecular weight distribution on the row-nucleated lamellar crystallization and micropore formation were investigated. The relaxation spectra of the resins were examined by dynamic rheology. The content of high molecular weight component ($M_w > 10^6$) for PPH was 1.5 times larger than that of that for F401. Under the same temperature, the relaxation time of PPH was much longer than of F401. The crystalline orientation was measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). At the same draw ratio (DR), the crystalline orientation of the precursor film for PPH was higher than that of F401. Scanning electron microscopy (SEM) images of the membrane surface showed the high molecular weight component or long chains played a remarkable role in the formation of micropores and were included in the part of ‘bridging structure’ as tie chains. Under the same processing condition, the pore structure of microporous membrane for PPH was more regular and uniform. The porosities of the microporous membranes were tested by the liquid absorption method. For both resins, the porosities of the microporous membranes increased with DR. The content of high molecular weight component of the resins primarily influenced the pore structure of the microporous membranes.

Keywords Polypropylene, Relaxation time, Lamellar structure, Orientation, Microporous membranes