

热诱导相分离法制备低密度聚乙烯微孔膜 ——(I) 低密度聚乙烯(18D)/二苯醚体系*

张 军¹, 王晓琳², 骆 峰¹, 李红领¹, 许仲梓¹

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

摘要: 选择低密度聚乙烯(LDPE-18D)为主体材料, 二苯醚(DPE)为稀释剂, 用热诱导相分离法(TIPS)制备了疏水性的聚乙烯微孔膜, 重点对不同浓度的LDPE/DPE微孔膜结构以及采用不同牌号的LDPE和采用高密度聚乙烯(HDPE)制备的微孔膜进行了对比探讨。利用浊度法测出了LDPE-18D/DPE体系的双结点线, DSC法测出了相应的结晶温度曲线, 从而得到了LDPE-18D/DPE体系的热力学相图。实验结果表明, 在不同浓度的LDPE-18D/DPE体系中, 因具有不同的相分离机理而形成不同结构的微孔膜; 当LDPE-18D的初始质量分数为10%~30%时, 体系将首先发生液-液相分离; 当初始质量分数为40%~50%时, 体系将发生固-液相分离, 而当初始质量分数大于50%时, 体系将不会产生微孔结构; 微孔膜的孔径随着LDPE-18D的初始质量分数增加而逐渐减少。

关键词: 热诱导相分离; 微孔膜; 低密度聚乙烯; 二苯醚

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2004)01-0174-05

热诱导相分离法(TIPS)是一种简单新颖的制膜方法, 它可应用于某些因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。其方法是在高温下(一般高于结晶聚合物的熔点 T_m)把聚合物溶于高沸点、低挥发性的溶剂中, 形成均一溶液, 然后降温冷却, 致使溶液产生固-液相分离或液-液相分离, 然后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。据有关报道^[1,2], 用TIPS法制备的聚乙烯微孔膜, 由于其优异的疏水性, 特别适用于气/液分离和油水分离; 在微滤方面可用于水的无菌净化处理, 酒类的过滤等; 在日用方面, 可制作帐篷、睡袋、透气雨鞋等; 医疗方面, 可用于血液净化, 制作外科绷带和血液氧合器等。本文采用不同牌号的聚乙烯材料, 以二苯醚(DPE)为稀释剂, 通过TIPS法制备微孔膜。以热力学相图和结晶动力学为理论依据, 研究了不同聚合物初始浓度时所发生的相分离机理、富聚合物相结晶过程和液滴相生长过程对膜微观结构的影响。

1 实验部分

1.1 实验用主要原料

低密度聚乙烯(LDPE): 18D型, 大庆石化公司塑料厂生产, 2F2B型, 上海石化总厂塑料厂生产; 高密度聚乙烯(HDPE): 5000S型, 扬子石化公司塑料厂生产; 二苯醚(DPE): 化学纯, 上海试剂一厂出品; 甲醇: 分析纯, 南京红旗化工厂生产; 正十二醇: 化学纯, 中国医药上海化学试剂公司出品。

1.2 实验用仪器与设备

SX-40型扫描电子显微镜: 工作电压20 kV; Eiko B-3型离子溅射仪; X-4型熔点测定仪; DGF301/1A电热鼓风干燥箱; ZK-82A真空烘箱; CDR-1型差动热分析仪(DSC); Ram 1-harf-100接触角仪; 小烧杯: 自制。

1.3 膜试样的制备

用分析天平按一定的比例准确称量PE和DPE于试管中混合, 在180℃的电热鼓风干燥箱中加热4 h, 熔融后形成均相溶液; 取出淬冷并固化后, 打破试管得PE/DPE混合物; 用刀

* 收稿日期: 2002-01-10; 修订日期: 2002-04-10

基金项目: 国家 863(2002AA328020)和江苏省教育厅(02KJD430005)资助项目

作者简介: 张 军(1964-), 男, 博士, 副教授

片切取适当厚度的薄片放入特制烧杯中, 在 180 再次加热 10 min; 试样熔融均一在适当温度下将其冷却; 固化后, 用甲醇对其萃取 3~4 次, 每次约 6 h; 在 50 真空烘箱中抽真空干燥, 14 h 后取得片状膜。

1.4 微观结构的表征

将膜试样脆断后用离子溅射仪镀上铂金, 而后用扫描电子显微镜观察, 利用 Sigma scan 测绘软件测出膜孔直径。

1.5 相图的绘制

(1) 双结点线的测定: 称取微量 LDPE/DPE 混合物试样, 将其放于两载玻片中间, 置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, 用熔点测定仪观察当透明试样出现油点时的温度。

(2) 结晶温度曲线的测定: LDPE/DPE 混合物的结晶温度曲线通过差示扫描仪测出, 降温速率为 2 K/min。

1.6 接触角的测定

在 PE 树脂薄片上滴上 2 μL 的去离子水, 于室温下通过接触角仪读出接触角。

2 结果与讨论

2.1 低密度聚乙烯/二苯醚体系的相图

Fig 1 是 LDPE-18D/DPE 体系的相图, 该相图是典型的半结晶聚合物体系相图^[3]。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-液相分离。偏晶点(双结点线和结晶温度曲线的交点)的位置大致在 LDPE-18D 的质量分数为 30% ~ 40% 之间, 即在此范围之前, 体系一般发生液-液相分离, 而当 LDPE-18D 的初始质量分数大于 40% 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 Fig 1 中还可以得到, 在偏晶点浓度之前, 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 LDPE 的质量分数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 LDPE-18D 的初始质量分数是多少, 结晶开始时聚合物富相内 LDPE 的质量分数是一致的。由于聚合物结晶通常需要越过较高能垒, 某局部须达到偏晶点所处浓度值才会发生结晶, 所以, 虽然两种动力同时存在, 首先进行的还是液-液相分离, 然后才是富聚合物相中的稳定晶核的形成。因此, 液-液相分离过程中

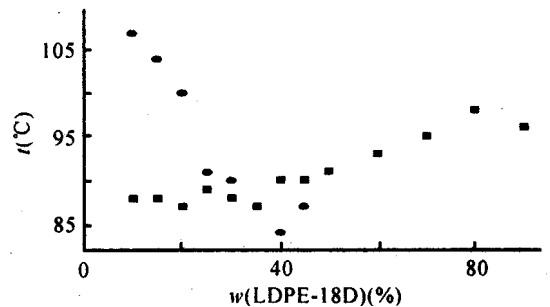
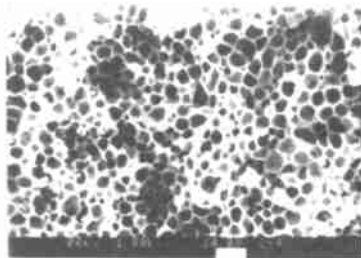
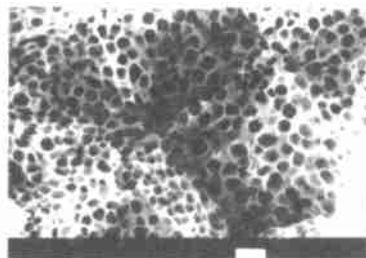


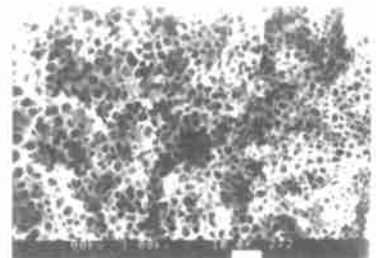
Fig 1 Thermodynamic phase diagrams of LDPE-18D/DPE systems
: T_c; : T_{cbud}



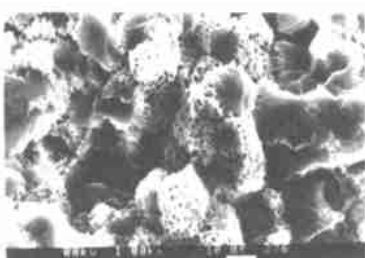
(a) w(LDPE-18D) = 10%



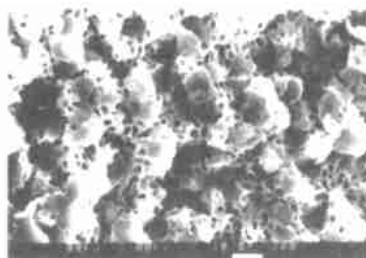
(b) w(LDPE-18D) = 20%



(c) w(LDPE-18D) = 30%



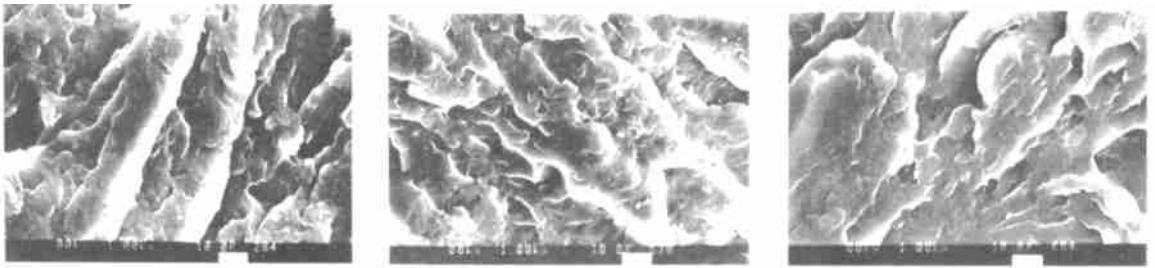
(d) w(LDPE-18D) = 40%



(e) w(LDPE-18D) = 50%



(f) w(LDPE-18D) = 60%

(g) $w(\text{LDPE-18D}) = 70\%$ (h) $w(\text{LDPE-18D}) = 80\%$ (i) $w(\text{LDPE-18D}) = 90\%$ Fig 2 Micrographs of cross-section LDPE-18D/DPE system ($\times 1000$)

贫聚合物液滴相的生长和富聚合物相的结晶都是最终决定膜微孔结构的关键因素。

2.2 LDPE 起始质量分数对膜孔微观结构的影响以及球晶生长与孔结构的关系

Fig 2 是不同质量分数 LDPE-18D 的 LDPE-18D/DPE 体系于 15 °C 淬冷时制得微孔膜的微观结构。扫描电镜照片观察到, LDPE-18D 的质量分数在 10% ~ 30% 时能形成良好连接、大小均匀的孔结构; 而在 40%、50%, 孔的数量明显减少且分散相对独立; 60% 以后, 体系不再形成微孔结构。Fig 2 中(a)呈花边状(膜孔壁薄), 而(b)、(c)呈蜂窝状(膜孔壁稍厚)。当 LDPE-18D 的质量分数处于 10% 时, 液-液相分离的过程必然经过不稳定区域, 发生旋节线分解^[3]。当 LDPE-18D 的质量分数进一步增加, 体系在发生液-液相分离时进入亚稳区, 微小的浓度起伏不会引起相变, 而要进行某种相变就必须借助于小范围内程度甚大的涨落才开始。在适当的条件下, 就会形成晶核并进一步长大, 这就是成核-生长机理^[3]。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, 同时使得体系总的自由能下降。随着贫聚合物相不断长大成液滴, 形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。当温度降至结晶温度线以下, 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。Fig 2 中(d)、(e)体系发生了固-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 PE 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 PE 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于球晶与球晶之间, 其组成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, 固化形成了网状。

运用 Sigmascan 软件对实验中所制得的不同浓度的 LDPE-18D/DPE 体系的微孔膜进行了孔径的测定, 结果见 Fig 3 所示。随着体系浓度的增加, 最终形成的孔径大小是逐渐变小的, 尤其是当 LDPE-18D 的质量分数低于 20% 时, 微孔膜的孔径下降幅度较大。

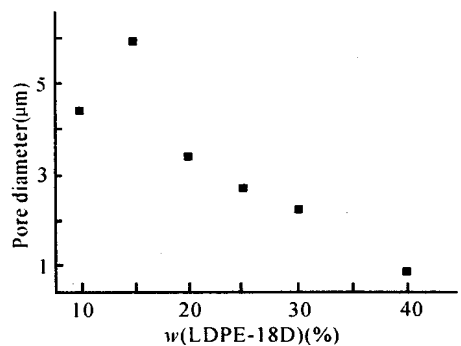
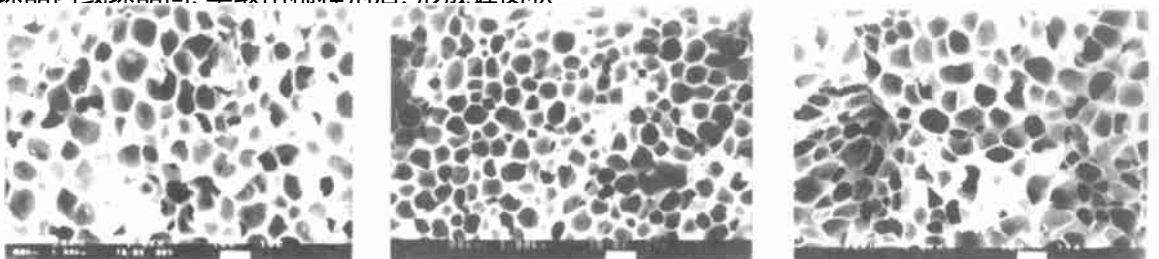


Fig 3 Relation between pore diameter and mass percent of polymers in the LDPE-18D/DPE systems

(a) $w(\text{LDPE-18D}) = 15\%$ (b) $w(\text{LDPE-2F2B}) = 15\%$ (c) $w(\text{HDPE-5000S}) = 15\%$

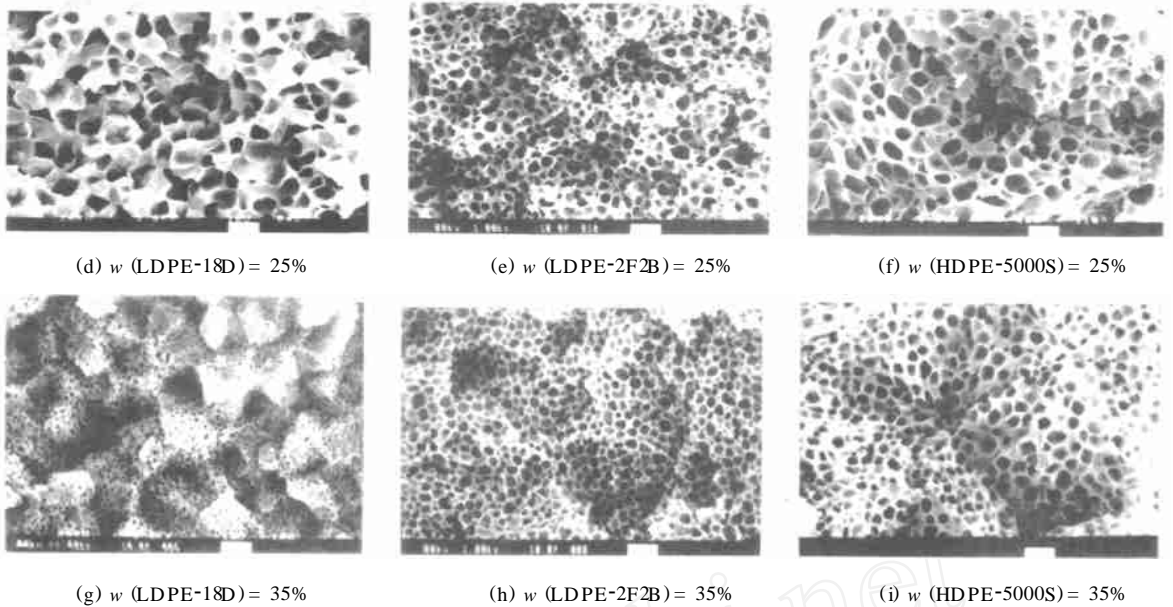


Fig 4 Micrographs of cross-section of three PE/DPE systems ($\times 1000$)

Tab 1 Measured value of pore diameter of three PE/DPE systems (d) in three different contents

w (PE) (%)	d (LDPE-18D) /DPE (μm)	d (LDPE-2F2B) /DPE (μm)	d (HDPE-5000S) /DPE (μm)
15	7.99	7.95	7.87
25	5.40	3.14	6.17
35	1.25	2.71	4.43

2.3 不同型号的聚乙烯/二苯醚体系微孔膜结构

Fig 4 示出了 LDPE-18D/DPE、LDPE-2F2B/DPE、HDPE-5000S/DPE 三体系中 LDPE-18D、LDPE-2F2B、HDPE-5000S 的质量分数分别为 15%、25%、35% 时于 29 淬冷而制得聚乙烯微孔膜的微观结构。运用 Sigmascan 测绘软件求出三种体系于不同 PE 质量分数时的平均膜孔直径列于 Tab 1。根据 Fig 4 聚乙烯微孔膜的 SEM 照片和 Tab 1 所测出的微孔直径可知, 这三种体系在 LDPE-18D、LDPE-2F2B、HDPE-5000S 的质量分数分别为 15%、25%、35% 三种情况下均能形成微孔结构, 且孔径的大小随着 PE 质量分数增加而减小。不同牌号的聚乙烯在较低质量分数度时(15%)制得微孔膜的孔径相差不大, 但在较高质量分数时(35%)孔径相差较大, 其中以 HDPE 膜的孔径最大。这是因为 HDPE 微观结构中的支化度低, 从而导致其在较高温度下于较大质量分数时溶液中的粘度低于 LDPE 所致。同时由于三种聚乙烯结晶能力的差异, 看到 HDPE/DPE 体系在

PE 质量分数 15% 时球晶的互相碰撞, 在 35% 时更加明显, LDPE-18D/DPE 和 LDPE-2F2B/DPE 体系在该条件下也得到清晰的球晶。

2.4 不同稀释剂的聚乙烯体系微孔膜结构

对 LDPE-18D/正十二醇体系也进行了探索, 虽然形成微孔结构, 但是其孔径分布极不均匀, 且最终成膜的强度太低。不同体系中聚合物和稀释剂的相互作用能力是不同的, 而且聚合物和稀释剂的结晶能力和扩散能力也不尽相同, 此外, 体系的降温速率、淬冷温度、初始浓度和相分离过程中的表面蒸发都会影响最终的膜孔结构。对于微孔膜的孔结构控制现在已经引起了研究人员的注意^[4], 这将会成为今后研究的重点。

Tab 2 Measured contact angles of PE

	Measured contact angles ($^{\circ}$)			Average ($^{\circ}$)
HDPE-5000S	91.8	90.0	91.3	91.0
LDPE-2F2B	90.0	90.8	90.1	90.3
LDPE-18D	90.0	90.0	88.0	89.3

2.5 接触角的测定

两种不同型号的低密度聚乙烯材料 (LDPE-18D、LDPE-2F2B) 和高密度聚乙烯 (HDPE-5000S) 原材料的接触角测定结果如 Tab 2 所示。结果表明, 无论是 LDPE 还是 HDPE, 其接触角都大于 90 或接近 90 $^{\circ}$; 说明聚乙烯是一种疏水性材料, 利用这一特性, 该微孔膜可用于气液分离和油水分离等。当然, 其疏水

性也缩短了它的使用寿命和限制了应用范围,但可对其进行亲水改性^[5]。

参考文献:

- [1] Lloyd D R, Kinzer K E, Tseng H S. *J. Membr. Sci.*, 1990, 52(3): 239~261.
- [2] Lloyd D R, Kim S S, Kinzer K E. *J. Membr. Sci.*, 1991, 64(1~2): 1~11.
- [3] Mulder M. 著, 李琳译(Trans. By L IL in). 膜技术基本原理 (Basic Principles of Membrane Technology). 北京: 清华大学出版社 (Beijing: Tsinghua University Press), 1999. 67~69.
- [4] Matsuyama H, Yuasa M, Kitamura Y, *et al.* *J. Membr. Sci.*, 2000, 179(1~2): 91~100.
- [5] Chung T C, Lee S H. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 64(3): 567~575.

FORMATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE MICROPOROUS MEMBRANES VIA THERMALLY INDUCED PHASE SEPARATION ——(I) LDPE-18D/DPE SYSTEM

ZHANG Jun¹, WANG Xiao-lin², LUO Feng¹, LI Hong-ling¹, XU Zhong-zi¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

ABSTRACT: Hydrophobic polyethylene microporous membranes were produced via the TIPS process using the system of low density polyethylene (LDPE)-diphenyl ether (DPE). The effect of initial LDPE concentration on the final morphology has been investigated. And the microstructures of the LDPE with different trademarks and the high density polyethylene (HDPE) have been compared. The Cloud points of the system LDPE-18D/diphenyl ether (DPE) were determined visually by noting the appearance of turbidity under the microscope and its crystallization temperature for the thermodynamic diagram was determined by DSC. With the increase of LDPE-18D mass fraction, the pore size decreased and the membranes microstructure varied due to different phase separation mechanism. The observed morphological characteristics have been explained on the basis of the kinetics of liquid-liquid phase separation and solid-liquid separation.

Keywords: thermally induced phase separation; microporous membranes; low density polyethylene; diphenyl ether

(上接第 173 页。continued from p. 173)

INVESTIGATION ON MOLECULAR HETEROGENEITY OF POLYETHYLENE OBTAINED BY Ni-Ti COMBINED CATALYST WITH DSC

L N Shao-quan, WU Zhi-yong, ZHANG Qi-xing, WANG Hai-hua

(Institute of Polymer Science, Zhongshan Univ., Guangzhou 510275, China)

ABSTRACT: Branched polyethylenes with different branched degrees were synthesized by polymerization of ethylene with (α -dimine)nickel complexes/TiCl₄ combined catalysts. Thermal segregations of branched polyethylene were treated with Successive Self-Nucleation/Annealing (SSA) on DSC, information of molecular heterogeneity of branched polyethylene was obtained. After SSA treated, the multiple endothermic peaks were observed in the DSC thermograms during heating experiments. The heterogeneity of the copolymers is lower than that of the homopolymers. Polymers obtained by combined catalysts which were prepared by simultaneously immobilized of nickel and titanium complexes are of the lowest heterogeneity.

Keywords: combined catalyst; branched polyethylene; thermal segregation