

热致相分离法制备聚烯烃微孔膜研究进展

罗本喆¹, 张 军^{1*}, 王晓林²

(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: 非极性及弱极性的结晶高聚物常温下无合适的良溶剂, 所以无法使用传统的非溶剂致相分离法制取微孔膜, 而近年来发展的热致相分离法解决了这一问题。研究发现聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯醇共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、聚(4-甲基-1-戊烯)等聚烯烃是可采用热致相分离法制备微孔膜的材料。本文综述了近年来在热致相分离法制备聚烯烃微孔膜方面的研究进展, 重点介绍各种制膜材料(聚合物、稀释剂、萃取剂和助剂)与各种制膜工艺对制得的聚烯烃微孔膜孔径、膜通量和非对称结构等的影响。

关键词: 聚烯烃; 微孔膜; 热致相分离

引言

微孔膜的传统制造方法有粉末烧结法、熔融拉伸法(MSCS)、径迹蚀刻法、非溶剂致相分离(NIPS)法等^[1]。但是对于非极性结晶高聚物来说, 室温下没有合适的溶剂, 难以用NIPS法制成微孔膜。20世纪80年代初, Castro发表专利^[2], 提出温度改变驱动相分离的制备微孔膜方法, 称为热致相分离(thermally induced phase separation, 简称TIPS)法。对于许多非极性或弱极性热塑性结晶高聚物, 在常温下与某些高沸点的小分子液体(稀释剂)互不相溶, 但在升高温度(一般高于结晶高聚物的熔点 T_m)下可形成均相溶液, 降低温度后由于溶解能力下降和聚合物结晶因素诱发产生液-液(L-L)或固-液(S-L)相分离, 聚合物相与稀释剂相形成相间的结构, 而后用萃取剂脱除稀释剂, 混合物中原稀释剂所占空间变为空洞, 最终形成连贯的微孔结构。TIPS过程拓宽了膜材料的应用范围, 开辟了相分离法制备微孔膜的新途径。TIPS法制备微孔膜的过程, 成膜条件与孔结构形态的关系正引起人们的浓厚兴趣并已有较系统的研究。美国Akzo公司已用该法生产聚丙烯板式膜和中空纤维膜(商品名Accurel)^[2,3]。3M、Millpore、Akzo-Nobel等公司已经成功应用TIPS法工业化生产平板过滤膜与中空纤维膜^[4~9]。

聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃是典型的非极性结晶高聚物, 多种低分子量、高沸点的有机溶剂可与融化状态下的聚烯烃形成均相溶液, 所以可采用TIPS法制备微孔膜。本文重点介绍了用TIPS法制备各种聚烯烃微孔膜的研究进展。

1 TIPS法制备聚丙烯微孔膜

采用TIPS法制备全同聚丙烯(*i*PP)微孔膜的研究很多, 主要集中在研究稀释剂、*i*PP的型号(如分子量、熔体流动速率(MFR))、萃取剂、成膜机理、制膜工艺以及膜的亲水性改性等方面。

TIPS法制取聚丙烯微孔膜中的一个重要影响因素是稀释剂的选择。研究发现, 可作为*i*PP的稀释剂种类很多, 其中包括有机溶剂(如烷烃、酸、醛、酰胺、脂肪胺、酯、醚等)^[5~17]和天然植物油(如大豆油、蓖麻油、亚麻油等)^[7,18,19]。Matsuyama等^[8]选用了水杨酸甲酯(MS)、二苯醚(DPE)、二苯基甲烷(DPM)三种稀释剂, 探讨了三种体系相分离平衡相图, 发现MS、DPE、DPM对*i*PP的溶解能力依次增强, 各体系的L-L相

基金项目: 国家“863”(No. 2002AA328020), 江苏省教育厅(02KJD430005)资助项目;

作者简介: 罗本喆(1977—), 男, 江苏南京人, 在读硕士研究生, 主要从事聚烯烃微孔膜的研究, E-mail: vincentluobenzhe@eyou.com。

* 通讯联系人。

分离线是逐渐往低温移动, 体系中液滴相的生长速度按 iPP/MS 、 iPP/DPE 、 iPP/DPM 的顺序减慢。Kim 等^[9] 通过 iPP 与 $C_{14}H_{30}$ 、 $C_{20}H_{42}$ 、 $C_{32}H_{66}$ 、 $C_{14}H_{28}COOH$ 共混的研究发现四者流动性依次减弱, 降温分相时, 稀释剂液滴的尺寸依次降低, 证明了流动性低的稀释剂可带来更小的微孔膜孔径。

聚丙烯的分子量同样影响 TIPS 法制备 PP 微孔膜的结构。Matsuyama^[12] 和 Atkinson 等^[20] 发现高分子量 iPP 制得膜孔径较小。比较了分子量分别为 580000 与 12000 的 iPP , 发现增高分子量, 浊点曲线向低温移动, 而结晶线基本不变, iPP 要经历的粗化时间短。测得 iPP 的浓度为 16.9%(wt), 在冰水淬冷下, 前者出现小于 $1\mu m$ 的花边状孔, 而后者孔径约 $3\mu m$ ^[20]。侯文贵等^[21] 研究 MFR 分别为 16 和 3 的 iPP 对膜性能影响, 随着 iPP 的 MFR 减小, 纯水通量和平均孔径减小。钟顺和等^[22] 发现浸涂型 iPP 膜的孔径要小于反应型 iPP 膜。Matsuyama^[23] 和 Rodovanovic 等^[6] 以 iPP 和聚丁烯、乙烯-降莰烯共聚物、乙烯-戊烯共聚物等共混来提高微孔膜性能。Matsuyama^[23] 发现聚丁烯的添加使微孔膜溶质截留率增加, 但水通量下降。通过进一步萃取该膜中聚丁烯(这种膜是先通过萃取 DPE 制得的), 可以使水通量几乎增加一倍, 而溶质截留率基本不发生变化。

在 TIPS 制膜法的最后一个环节是用萃取剂溶解膜内的稀释剂, 挥发性强的萃取剂会造成孔的塌陷现象, 从而影响孔径与孔隙率。Kim 等^[9] 在 PP/大豆油体系中选用了 6 种萃取剂, 当使用 FREON (氟利昂) 113 时最大孔径为 $35\mu m$, 而乙醇萃取会造成严重的孔塌陷使得孔径只有 $0.6\mu m$ 。添加少量的助剂也可改善膜孔的结构, Lim 等^[10] 考虑添加成核剂。在 30%(wt) 的 $iPP-C_{32}H_{66}$ 体系中加入 0.25% 的成核剂, 在 425K/min 的条件下冷却, 球晶的尺寸从 20~40 μm 降低到 3~8 μm 。Weimer^[17] 在 PP/白矿油体系中加入含氟唑啉。由于唑啉减小了两者表面能之间的差异, 增加了相容性, 液滴的尺寸也相应缩小, 加入唑啉可得到更小的孔径(0.28 μm)。

制膜工艺特别是淬冷时的淬冷温度及淬冷时间影响微孔膜的微观结构。当 iPP 稀释剂体系分相时, 贫聚合物相的增长决定了以后制得膜的孔径。Laxminarayan 等^[21] 对 iPP 晶体的生长和液滴相的粗化过程的相互关系进行了研究。将 30%(wt) iPP/DPE 体系以 130K/min 的降温速率从 433K 降至 378K, 结果发现, 从 1~4min 的过程中, 体系中液滴相的粗化过程非常明显, 膜孔径越来越大, 但到了 4min 以后, 液滴就几乎停止生长了。Matsuyama^[23] 用成核机理来解释 iPP 稀释剂体系亚稳定区的粒子增长, 解释了深度淬冷可带来更小的液滴的现象。McGuire 等^[25,26] 对粗化过程提出了一些新的见解。他们对 iPP/DPE 体系进行研究, 结果发现, 在液滴增长经典公式 $d = t^\alpha$ 中, 当液滴相的体积分数从 0.1 增至 0.61, 指数 α 从 0.22 变大到 0.47。他们随后又提出液滴生长模型, 在 iPP/DPE 的实测的液滴生长数据与之对比, 当表面张力波动 15% 时, 误差 11%; 当 Hamaker 参数波动 15% 时, 误差 4%; 当适配参数波动 15% 时, 误差 11%^[13]。Yang 等^[11] 以莰烯($C_{10}H_{16}$) 作为稀释剂, 制备 iPP 管式膜, 随着淬冷温度的降低, 膜的微观结构会发生变化, 在 40℃ 下淬冷时, 出现球串结构, 而随淬冷温度的降低(30℃、20℃、10℃) 出现越来越多的叶片状(leafy structure)结构。Kim 等^[28] 研究 30%(wt)、50%(wt)、70%(wt) 的 $iPP-C_{20}H_{42}$ 体系, 发现慢冷时得到的球晶内的孔和球晶间的孔均比淬冷时大得多。Lim 等^[10] 用 50%(wt) 的 $iPP-C_{32}H_{66}$ 体系分别在 7、46、760、1100K/min 的速率下冷却, 发现随着冷却速率的提高, 晶核密度提高, 球晶数量增多、尺寸减小。McGuire 等^[25] 用 20%(wt)、40%(wt)、60%(wt) 的 $iPP/C_{32}H_{66}$ 在 1、10、50、100K/min 的速率下冷却也得到了同样的结果。可见不同的淬冷温度及淬冷时间, 对液滴的生长和结晶产生很大的影响, 从而影响微孔膜的微观结构。

制备非对称结构的微孔膜是近年的研究热点之一。为了得到非对称结构, Atkinson^[20] 用温度梯度和表面蒸发两种方法, 发现温度梯度对孔径变化的影响不大, 而通过表面蒸发稀释剂, 产生纵向的浓度差, 可得到明显的非对称结构。而且选择高粘度低分散性的稀释剂使膜在液-液相分离时, 液滴流动减速, 有利于保持浓度梯度, 所制得微孔结构非对称性好。Matsuyama 研究 iPP/DPE 体系^[12,28], 通过温度梯度和浓度梯度的方法可以得到非对称结构, 发现在淬冷前, 延长表面蒸发时间、升高环境温度、样品温度对得到非对称结构有利, 例如在 30%(wt) 体系, 表面稀释剂蒸发 3min 后得到的膜, 顶部孔径 $1\mu m$ 左右, 底部 5~8 μm ^[28]。

工业化中有时联用 TIPS 法与拉伸法制备 PP 中空纤维膜^[4], 用少量的稀释剂, 在成膜后, 拉伸微孔膜, 增大和固定已有的微孔。顾斌等研究发现^[30], 由于聚丙烯结晶时, 石蜡油被排斥在晶片之间, 因此片晶易被均匀拉开形成微孔, 当定向拉伸微孔膜 40%, 微孔膜空隙率与用 MSCS 拉伸 100% 相当, 且表面不产生皮层。

近年来研究的另一热点是对聚丙烯膜进行亲水性改性, Chung 等^[31] 用羟基化聚丙烯 (hydroxylated polypropylene, PP-OH) 和聚丙烯进行共混, 改善膜的亲水性能, 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小。Onishi 等^[32] 使用聚 2-甲氧基丙烯酸酯接枝聚丙烯 (PP-g-PMEA) 制备微孔膜, 由于其为接枝共聚物, 所得膜的结构与同等条件下 *i*PP 制得膜相近, 但 PP-g-PMEA 为亲水材料, 不吸附蛋白质, 具有较高的抗污性。此外还可对已制得的 *i*PP 微孔膜进行后处理, 后处理主要有两种方法^[33]: (1) 表面包覆处理: 以甲基乙烯纤维素的乙醇溶液浸润微孔膜, 水通量可提高 34%; (2) 表面接枝处理, 用化学、光化学、辐射、等离子体接枝等方法^[34] 在聚丙烯膜上接枝丙烯酸、甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯等亲水基团, 得到亲水膜。

2 TIPS 法制备聚乙烯微孔膜

2.1 低密度聚乙烯 (LDPE) 与线性低密度聚乙烯 (LLDPE)

骆峰^[35]、张军等^[36] 以 DPE 为稀释剂制备 LDPE 微孔膜。测得 LDPE 接触角大于 90 度, 为疏水材料。通过比较不同的聚合物浓度发现 10% (wt) ~ 30% (wt) 之间可形成良好连接, 孔径均一的蜂窝状孔结构, 浓度在 40% (wt) ~ 50% (wt), 孔洞相对独立, 但还可以看见明显的球晶, 当浓度为 50% (wt) 以上, 基本没有微孔结构。在 60 °C 下选择不同粗化时间, 由于体系过冷度大, 相分离后富聚相迅速成核结晶, 液滴相的粗化过程被抑制, 孔径呈无增大趋势, 而在 90 °C 恒温水浴中, 结晶较慢, 液滴可自由生长, 所以膜的孔径有随粗化时间增大的趋势。

Kenigsberg 制备了辐射交联的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 微孔膜^[37]。例如先将 100 份 LLDPE / 矿物油 (17:83) 混合体系先加热至 140 °C 混合均匀, 再加入预先加热到 80 °C 的 5 份可辐射交联的溶液 (由 10g 甘油丙氧基三丙烯酸酯, 0.5g 的光敏剂和 90g 的己二酸二辛酯组成), 进一步混合均匀后, 在紫外光的照射下进行辐射交联, 最后用丙酮萃取出矿物油, 即可得到具有交联结构的 LLDPE 微孔膜。

2.2 高密度聚乙烯 (HDPE)

Kaimal 等^[37] 选用不同的分子量分布的 PE 与石蜡油制备微孔膜。分子量分布变宽几乎不影响孔隙率, 但是透气性依次减小, 孔径也依次增加。具有较低 MFR 值的 HDPE 制得的膜孔径较大^[29]。

研究发现不同稀释剂及其含量对微孔膜结构产生很大影响。张军等^[39] 发现在高温 (180 °C) 低剪切力的机械搅拌作用下, 正十二醇、花生油、芥花子油、大豆油与正十二醇混合稀释剂可以作为 HDPE 体系的稀释剂, 但发现花生油和芥花籽油体系基本无球晶生成。付金红等^[40] 发现对于 HDPE / 正十二醇体系, 随着 HDPE 初始浓度的增加, 膜孔径减小。体系浓度在 10% (wt) 和 15% (wt) 时能形成良好连接的叶状结构; 而在 20% (wt) ~ 50% (wt) 能看到明显的球晶结构, 球晶与球晶的孔隙较大; 60% (wt) 时孔径很小, 孔的数量则更少, 球晶结构更为明显。同时, 混合溶剂也可作为 HDPE 的稀释剂, 例如, 正十二醇与大豆油混合作稀释剂, 当两者比例为 5/5、4/6、3/7 时体系结晶也不明显, 而 6/4、7/3、8/2 体系明显具有较大的球晶; 当稀释剂正十二醇 / 大豆油并用比小于 5/5 时, 随着正十二醇在混合稀释剂中所占重量分数的增加, 微孔膜孔径减小。并用比大于 5/5 时, 正十二醇含量对孔径没有影响。Vadalia 等^[41] 用 HDPE 与邻苯二甲酸二 (十三) 烷基酯 (dityrdecylphthalate, DTD) 和十六烷 (hexadecane) 三元体系通过 TIPS 法制备了微孔膜。他们发现, DTD 是 HDPE 的非良溶剂, 而十六烷则是良溶剂, 以重量比为 90/10 混合的 DTD 和十六烷体系的临界共溶温度 (UCST) 是 133.5 °C, 比纯 DTD 体系的 155.1 °C 低, 其 T_m 和 T_c 也略有降低, 溶剂组成改为 87.5/12.5 时, UCST 为 127.3 °C, T_m 和 T_c 降低很多, 溶剂组成进一步改为 85/15 时, UCST 为 122.1 °C, T_m 和 T_c 降低不是很明显。当溶剂组成变为 80/20 时, 无法观察到 L-L 相分离。

在萃取剂研究方面, Matsuyama 等^[42] 选用十种萃取剂做对比。当选用低表面张力或低沸点萃取剂时,

萃取剂挥发时,增大的毛细力易导致孔壁塌陷,所得膜的尺寸收缩增大,孔隙率、孔径、渗透性均有降低。Izod等^[43]还提出了新的萃取矿物油方法,即让纤维膜在二甲基二甘醇水溶液中萃取矿物油,再用水作为第二萃取剂萃取二甲基二甘醇,最后在110℃下蒸发掉水。

同iPP一样,也有文献报道加入助剂改变HDPE膜的性能。例如在加入成核剂(二苄基山梨醇)之后,膜孔径明显变小。Exsted等^[19]在交联促进剂作用下使稀释剂之间和可交联,稀释剂与聚合物之间产生交联制备微孔膜。例如100份亚麻油混合0.15份交联促进剂(钴72#),在271℃下以60:40的比例与HDPE混合均匀,并挤出,再在120℃下加热60min让亚麻油充分交联,最后在异丙醇中洗涤,得到重量减低仅为16%,孔径0.4μm的微孔膜。

Vitzthum等^[3]用HDPE与牛脂胺制备中空纤维膜,在升温形成均相后,比较30℃和60℃两种冷却温度对膜孔结构的影响,发现30℃淬冷易产生大面积的致密皮层,而60℃几乎不产生。Sun^[43]用HDPE与聚乙二醇Poly(ethylene glycol), PEG]制备中空纤维膜,在加热混合后直接在冷水中淬冷,由于PEG溶于水,微孔膜外表面发生NIPS,内部发生TIPS。TIPS和NIPS共同作用,得到较好的具有非对称结构的膜(外表面孔径小于内部)。

2.3 超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)

UHMW-PE是指粘均分子量在150万以上的聚乙烯,由于其分子量远远大于普通聚乙烯,耐磨性、冲击性几乎是所有塑料中最好的。另外,还具有耐低温性、不粘附性及卫生性。UHMW-PE分子量分布窄,膜的透气性好^[44]。当HDPE中含UHMW-PE20%(wt),按JIS P8117标准测得透气量为430 s/100mL,而含UHMW-PE5%(wt),只需380 s/100mL,证明了UHMW-PE可制备更好透气性的微孔膜^[46]。

何亚东等^[47,48]使用UHMW-PE,采用TIPS法制备微孔材料,结合UHMW-PE/石蜡油二元体系相图,研究了该体系的相分离过程及组成对最终微观结构的影响,并且确定了UHMW-PE与不同溶剂体系的相互作用参数,分析了由于溶剂不同造成相互作用参数的差异,以及导致最终微观结构的差别。

Lopatin等^[45]提出用UHMW-PE与矿物油混合采用TIPS法制备微孔膜,由UHMW-PE制得的微孔膜相对HDPE微孔膜,具有更好的空气与水的渗透性;同时选用萃取剂时发现使用己烷时孔隙率几乎不变(64%),而使用热乙醇时,孔隙率下降(48%)。

Kono^[44]使用液体石蜡作为稀释剂,二氯甲烷为萃取剂,在萃取稀释剂后,130℃下进行双向拉伸,得到微米级的微孔膜。Takita等^[46]对比了使用不同UHMW-PE与HDPE比例制备的微孔膜,发现提高UHMW-PE的含量可提高膜的伸长率,降低热收缩。

3 TIPS法制备乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)微孔膜

乙烯与丙烯酸共聚物由于在乙烯中引入丙烯酸参加共聚,使材料由疏水变为亲水,虽链的规整性被破坏,EAA仍然是半结晶型高聚物,使得EAA具有一定的强度、耐油耐溶剂性以及耐酸碱性。

骆峰等^[30]经过测定,EAA的接触角小于90度,证实为亲水高分子材料。Mastuyama等^[51]用EAA的锌盐/DPE体系与PE/DPE进行比较并作出相图,发现随丙烯酸含量增高,EAA锌盐的浊点曲线向高温移动,而结晶曲线向低温移动,在降温时体系要更长的经历液-液相分离区,得到较大孔径的微孔。他们认为聚合物与DPE的相互作用能力变弱,导致体系在高温下就发生相分离。而结晶温度曲线的下移则是因为AA基团的增加,使得聚合物的规整性变差,结晶能力降低。在骆峰等^[30]用3种不同丙烯酸含量的EAA试验时,也得到相似的结论。

付金红^[52]选用多种溶剂作为稀释剂,实验证明植物油(大豆油、芝麻油、花生油、芥花子油)、邻苯二甲酸二乙基己酯(DOP)、二苯醚(DPE)等可以做为热致相分离法制备EAA体系的稀释剂。用大豆油、芝麻油、花生油制得的膜孔径为1.8、1.6、0.6μm,而用DOP孔径1.7μm,用DPE,孔径5.0μm。

骆峰等^[30,52]研究含DPE的10%(wt)~50%(wt)EAA体系,发现随着EAA含量的增大,得到微孔孔径减小,孔隙率也减小。当EAA的浓度超过60%,浓度已大于偏晶点,由于不经过L-L相分离,几乎看不到孔的存在。张军等^[54,55]还证实随着淬冷温度的逐渐升高,孔径逐渐变大。在0℃和30℃的恒温条件下

时,体系的过冷程度都很大,体系迅速通过 L-L 相分离区而进入结晶温度以下区域,由于结晶驱动力大使得形成的晶核很多,造成留给液滴相粗化的空间很小,此外液滴相的生长因为球晶的生长以及高分子链段运动能力的丧失而早早地中止,最终形成的孔径没有明显的区别,在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间;在 60°C 的恒温条件时,体系的结晶驱动力没有 0°C 和 30°C 时的来得大,液滴相在富聚合物相产生稳定的晶核之前有一定的时间进行粗化过程,孔径在 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间;而在 90°C 时,体系始终处于结晶温度线以上,富聚合物相中没有结晶驱动力,所以不会存在结晶过程对液滴相粗化过程的抑制,液滴相可以自由地生长直至体系在冰水混合物中冷却固化,最终得到的孔径达到 $6 \sim 8 \mu\text{m}$ 。

4 TIPS 法制备乙烯-乙烯醇共聚物(EVAL)微孔膜

EVAL 亦可称 EVOH, 是乙烯与乙烯醇共聚物。EVAL 由于链上带有一 OH 基团,具有亲水性。

专利报道用 EVAL36 份与 PEG44 份 180°C 下混合均匀后,在 60°C 水浴中淬冷,最后用异丙醇萃取 PEG 得到微孔膜,实验测得体系富聚相的相分离温度为 140°C , 固化温度为 115°C (solidification temperatures)^[54]。Waller^[55] 改变传统的 PEG 作为稀释剂的方法,在选用丙三醇与 PEG 一同作为稀释剂制备 EVAL 微孔膜,得到孔径很小 ($0.01 \mu\text{m}$) 的膜。

Liu 等^[57] 以 PEG 作为 EVAL 的稀释剂,作出该体系的系列相图后发现,随着 EVAL 分子量的增加,混合物的相容性能变差, L-L 相分离线向高温方向移动,但 EVAL 的分子量分布对体系的相容性没有影响。当聚合物中 OH 基团含量逐渐增加,体系的 L-L 相分离线和结晶温度曲线都会向高温方向移动,他们认为这是因为 OH 基团含量的增加,溶解度参数会随之升高,这样就限制了聚合物和稀释剂之间的相互作用。Matasuyama 等^[59] 也对比了的多种不同羟值的 EVAL 制膜,并作出热力学相图。采用乙烯含量 $27\%(\text{wt}) \sim 40\%(\text{wt})$ 的 EVAL,由于直接进入 S-L 分离区,形成了粒子状 (particulate structure) 结构,而用乙烯含量 60% 的 EVAL 则形成蜂窝状结构,其水通量要优于粒子状结构的膜。

Luo 等^[60] 用异丙醇与水共同作为稀释剂制得 EVAL 微孔膜,作出了体系的相图。选用高于 UCST 的淬冷温度 (60°C), 由于液滴的结合机理,得到较大微孔。选用略低于结晶温度的淬冷温度 (30°C), 粗化与结晶同时发生,得到蜂窝状的微孔。选用远低于结晶温度的淬冷温度 (5°C), 体系迅速结晶,得到叶状微孔结构并且三者的孔径依次减小。Matasuyama 等^[61] 对比不同的 EVAL 含量与不同的淬冷温度制膜,发现增高 EVAL 含量和低淬冷温度得到的微孔膜的截留效果好,但水通量降低。郭行蓬等^[62] 比较了两种羟基不同的 EVAL 和 PEG 相图的差异。在此基础上,以 PEG 为稀释剂, TIPS 法制备了 EVAL 中空纤维膜。结果表明,纺丝时的冷却水浴温度、稀释剂的抽提温度以及 EVAL 含量对中空纤维的透气性有明显的影响。Waller^[57] 在其工艺中使用的聚合物浓度较高,为提高孔隙率、防止产生皮层,采用后期拉伸的方法,而在 EVAL 中通过添加特殊的弹性体可以提高拉伸强度而不影响孔径和通量。

Young 等^[63] 在用 EVAL 与二甲基亚砷制备微孔膜时,分别使用表面蒸发稀释剂和浸入水中溶出稀释剂的办法得到具有非对称结构微孔膜。

5 TIPS 法制备聚(4-甲基-1-戊烯)微孔膜

聚(4-甲基-1-戊烯) (TPX) 是一种高度结晶的聚烯烃,作为制备 TIPS 法微孔膜的材料,它具有以下优点:透气性高(水透过率为 PE 的 10 倍)、热稳定性好(熔点 $230 \sim 250^\circ\text{C}$, 热变形温度 200°C)、机械强度高、耐化学溶剂性很强,熔点下几乎不溶于任何溶剂以及融化状态下粘度低。

Lloyd 等最早提出用 TPX 加入 $53\%(\text{wt})$ 的矿物油制备微孔膜,在 263°C 的混合温度, 79°C 的淬冷条件下,得到叶状结构的微孔膜,孔径约为 $1 \mu\text{m}$ ^[64]。

在随后的专利中, Muller 等^[65] 提出 TPX 中加入相容性较好的稀释剂(如己二酸二辛酯)的同时,加入沸点较低且与 TPX 相容性较差的第二稀释剂(如三醋酸丙三醇酯),混合均匀后在一个表面蒸发第二稀释剂,使在厚度方向上产生稀释剂浓度差,得到具有非对称结构的微孔膜。例如选用己二酸二辛酯/三醋酸丙三醇酯, 260°C 下将 $40\%(\text{wt})$ 的 TPX 与 60% 的混合稀释剂(含己二酸二辛酯 $60\%(\text{wt})$, 三醋酸丙三醇酯

40%(wt))加热混合, 240℃下在模头挤出, 得到2m长的中空纤维膜, 再在18℃的混合稀释剂溶液中(成分同前)淬冷, 最后用异丙醇萃取稀释剂得到微孔膜。该微孔膜的孔隙率为61.9%, 氧气通量为292mL/min·m²。为了改善拉伸性能, 又在TPX中加入了10%的PP, 得到了结构基本不变, 而拉伸伸长率增加到225%的中空纤维膜。Kessler等^[69]用DOP与三醋酸丙三醇酯混合溶剂(或再加入少量蓖麻油)作为稀释剂, 制得TPX中空纤维膜与平膜。例如用35%(wt)的TPX与65%(wt)的混合溶剂290℃混合均匀后挤出, 纤维在18℃的丙三醇中冷却, 再以异丙醇萃取稀释剂, 得到孔径0.25μm的微孔膜, 该膜的外表面形成不明显的细小微孔, 而内部形成微孔较大的非对称结构。

6 结束语

PP、PE、EAA、EVAL、TPX等聚烯烃或其改性产物, 它们的共同特点是常温下为结晶高聚物, 具有很好的化学、物理稳定性。但是, 这些材料常温下找不到良溶剂, 无法使用NIPS法制备微孔膜。TIPS法制备微孔膜的方法拓展了膜材料的范围, 开辟了制备微孔膜的新途径, 随着研究的不断深入, 该制膜方法制得的高分子微孔膜将有着广大的工业应用前景。

参考文献:

- [1] 高以恒, 叶凌碧. 膜分离技术基础. 北京: 科学出版社, 1989: 106~109.
- [2] Castro A J. USP 4, 247 498, 1981.
- [3] Vizthum G H, Davis M A. USP 4, 490, 431, 1984.
- [4] Shipman G H. USP 4, 539, 256, 1985.
- [5] Mrozinski J S. USP 4, 726, 989, 1988.
- [6] Kinzer K E. USP 4, 867, 881, 1989.
- [7] Kim J J, Kim S S, Hwang J R. USP 5, 250, 240, 1993.
- [8] Matsuyama H, Teramoto M, Kudari S. J Appl Polym Sci, 2001, 82(1): 169~177.
- [9] Kim S S, Lim G B A, Alwattari A A, et al. J Membr Sci, 1991, 64(1): 41~53.
- [10] Lim G B A, Kim S S, Ye Q, et al. J Membr Sci, 1991, 64(1): 31~40.
- [11] Yang M C, Peng J S. J Polym Res, 1999, 6(4): 251~258.
- [12] Matsuyama H, Berghmans S, Lloyd D R. Polym, 1999, 40(9): 2289~2301.
- [13] Lloyd D R, Barlow J W, Kinzer K E. J Membr Sci, 1991, 64(1-2): 1~11.
- [14] 孙卫明, 杜慧芳. 功能高分子学报, 1996, 9(3): 453~460.
- [15] McGuire K S, Laxminarayan A, Martula D S. J Colloid Interface Sci, 1996, 182(1): 46~58.
- [16] Radovanovic P D, Perez M A, Thomas S D. USP 6, 461, 724, 2002.
- [17] Weimer W K, Keenan G E, Kinney R J. USP 5, 690, 949, 1997.
- [18] Kessler E, Batzilla T, Wechs F, et al. USP 6, 375, 876, 2002.
- [19] Exsted B J, Maki R J, Mailland J M. USP 6, 010, 776, 2000.
- [20] Atkinson P M, Lloyd D R. J Membr Sci 2000, 171(1): 1~18.
- [21] 侯文贵, 李凭力, 张翠兰, 等. 第四届全国膜和膜过程学术报告会论文集, 153~159.
- [22] 钟顺和, 李传峰, 孙宏伟, 等. 膜科学与技术, 2002, 22(4): 21~25.
- [23] Matsuyama H, Okafuji H, Hajime M, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 84(9): 1701~1708.
- [24] Laxminarayan A, McGuire K S, Kim S S, et al. Polym, 1994, 35(14): 3060~3068.
- [25] Matsuyama H, Teramoto M, Kuwanura M. Polym, 2000, 41(24): 8673~8679.
- [26] McGuire K S, Laxminarayan A, Lloyd D R. Polym, 1995, 36(26): 4951~4960.
- [27] McGuire K S, Lloyd D R, Lim G B A. J Membr Sci, 1993, 79(1): 27~34.
- [28] Kim S S, Lloyd D R. J Membr Sci, 1991, 64(1-2): 13~29.
- [29] Matsuyama H, Yuasa M, Kitamaki Y, et al. J Membr Sci, 2000, 179(1-2): 91~100.
- [30] 顾斌, 曹毅, 杜强国, 杨玉良. 功能高分子学报, 1999, 9(3): 281~284.
- [31] Chung T C, Lee S H. J Appl Polym Sci, 1997, 64(1-2): 1~11.
- [32] Onishi M, Shinura K, Seita Y. Polym, 1995, 46(2): 219~223.
- [33] 孙卫明, 杨予根, 王洪冰. 现代化工, 1996, 16(7): 48~49.
- [34] Baea B, Chumb B H, Hac H Y. et al. J Membr Sci, 2002, 202: 245~252.
- [35] 骆峰. 学位论文. 南京工业大学, 2001.
- [36] 张军, 骆峰, 王晓琳, 等. 第四届全国膜和膜过程学术报告会论文集. 2002, 231~226.
- [37] Kenigsberg I. USP 5, 928, 582, 1999.

- [38] Kaimal N, Takita K, Kono K. USP 6, 153, 133, 2000.
- [39] 张军, 付金红, 万灵书, 等. 第四届全国膜和膜过程学术报告会论文集, 2002, B35, 225~230.
- [40] 付金红. 学位论文. 南京工业大学, 2003.
- [41] Vadalia H C, Lee H K, Myerson A S, et al. J Membr Sci, 1994, 89(1-2): 37~50.
- [42] Matsuyama H, Kim M, Lloyd D R. J Membr Sci, 2002, 204(1-2): 413~419.
- [43] Izod T P, Hacker S M, Bose A. USP 5, 230, 854, 1993.
- [44] Sun H, Yi Y S, Rhee K B. USP 6, 436, 319, 2002.
- [45] Lopatin G, Yen L Y, et al. USP 4, 778, 601, 1988.
- [46] Takia K, Funaoka H, Kaimai N. USP 6, 245, 272, 2001.
- [47] 何亚东, 薛平, 何继敏, 等. 中国塑料, 1999, 13(5): 48~55.
- [48] 何亚东, 薛平, 何继敏, 等. 中国塑料, 1999, 13(5): 56~61.
- [49] Kono K, Mori S, Miyasaka K. USP 4, 588, 633, 1986.
- [50] 骆峰, 张军, 王晓琳, 等. 高分子学报, 2002, (5): 566~571.
- [51] Matsuyama H, Berghmans S, Lloyd D. J Membr Sci, 1998, 142(2): 213~214.
- [52] 付金红, 张军, 王碧佳, 等. 第四届全国膜和膜过程学术报告会论文集, 2002, 202~207.
- [53] 骆峰, 张军, 王晓琳, 等. 第四届全国膜和膜过程学术报告会论文集, 2002, 209~215.
- [54] 张军, 骆峰, 王晓琳, 等. 高分子学报, 2003, (2): 241~246.
- [55] 张军, 骆峰, 王晓琳, 等. 第四届全国膜和膜过程学术报告会论文集, 2002, 216~223.
- [56] Miller H J, Wechs F. USP 4, 968, 733, 1990.
- [57] Waller C P. USP 5, 962, 544, 1999.
- [58] Liu B, Du Q, Yang Y. 2000, 180(1): 81~92.
- [59] Matsuyama H, Kobayashi K, Maki T, M. et al. J Polym Sci: Part B, 2001, 82(10): 2583~2589.
- [60] Luo R L, Young T Y, Sun Y M. Polym, 2002, 44(1): 157~166.
- [61] Matsuyama H, Iwatani T, Kitamura Y. J Appl Polym Sci, 79(13), 2001.
- [62] 郭行蓬, 柳波, 葛昌杰, 等. 功能高分子学报, 2001, 14(1): 23~26.
- [63] Yong T H, Huang Y H, Chen L Y. J Membr Sci, 2000, 164(1~2): 111~120.
- [64] Lloyd D R, Kinzer E K, Tseng H S. J Membr Sci, 1990, 52(3): 239~261.
- [65] Muller M O, Kessler E, Homscheidt R R. USP 6, 409, 921, 2002.
- [66] Kessler E, Batzilla T, Wechs F, et al. USP 6, 497, 752, 2002.

Research Review on Polyolefin Microporous Membrane via Thermally Induced Phase Separation

LUO Ben-zhe¹, ZHANG Jun¹, WANG Xiao-lin²

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

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

Abstract: Because it is difficult to find good solvents for non-polar crystallizable polymer at room temperature, the microporous membranes cannot be made by non-solvent induced phase separation. But a recently developed method of thermally induced phase separation has resolved the question. Researches showed that some polyolefins such as polypropylene (PP), polyethylene (PE), poly(ethylene- ω -vinyl alcohol) EVAL, ethylene-acrylic acid copolymer(EAA) and poly(4-methyl-1-pentene) (TPX) are materials of making microporous through thermally induced phase separation. This article reviews the research development and focuses on the effects of different kinds of materials (polymer, diluents, extractants and additive agents) on microporous membrane's pore diameter, transfer rate and asymmetric structure.

Key words: Polyolefin; Microporous membrane; Thermally induced phase separation; Research progress; Review