

· 研究论文 ·

混合稀释剂对聚(4-甲基-1-戊烯)热致相分离膜结构与性能的影响

叶忠霖 黄林杰 徐睿杰* 雷彩红*

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘要: 采用热致相分离法(TIPS)制备了含有不同比例邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)混合稀释剂的聚(4-甲基-1-戊烯)(PMP)多孔膜。研究了混合稀释剂比例对PMP相分离形态、结晶性、流变性和萃取后多孔膜结构和性能的影响。结果表明:在相容性较好的DOP中引入相容性较差的DBP,体系结晶温度降低,细化PMP尺寸,相分离形态由固液相分离向液液相分离转变。DBP的引入有助于降低熔体黏度,缩短松弛时间,提高PMP熔体在大应变条件下的稳定性。当DOP和DBP的质量比为3:7时,多孔膜有最大的氧气透过率,达到 $8.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,同时多孔膜的拉伸强度5.8 MPa,拉伸模量180 MPa。

关键词: 热致相分离; 聚(4-甲基-1-戊烯); 邻苯二甲酸二辛酯; 邻苯二甲酸二丁酯

Influence of Mixed Diluents on the Structure and Properties of Poly(4-methyl-1-pentene) Membranes *via* Thermally Induced Phase Separation Method

YE Zhong-lin, HUANG Lin-jie, XU Rui-jie*, LEI Cai-hong*

(School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Using the thermally induced phase separation (TIPS) method, poly(4-methyl-1-pentene) (PMP) porous membranes were prepared using various ratios of dioctyl phthalate (DOP) to dibutyl phthalate (DBP) mixed diluents. This study investigated the effects of mixed diluent ratios on the phase separation morphology, crystallinity, rheological properties, structure, and performance of porous membranes after extraction. The results indicated that introducing the less compatible DBP into the more compatible DOP reduced the crystallization temperature and refined the PMP dimensions, shifting the phase separation morphology from solid-liquid phase separation to liquid-liquid phase separation. The addition of DBP contributed to a reduction in melt viscosity, shortened relaxation time, and improved the stability of the PMP melt under large strain conditions. When the mass ratio of DOP to DBP was 3:7, the porous membrane exhibited the highest oxygen permeability ($8.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), with a tensile strength of 5.8 MPa and tensile modulus of 180 MPa.

Keywords: Thermally induced phase separation (TIPS); Poly(4-methyl-1-pentene); Dioctyl phthalate; Dibutyl phthalate

引用: 叶忠霖, 黄林杰, 徐睿杰, 雷彩红. 混合稀释剂对聚(4-甲基-1-戊烯)热致相分离膜结构与性能的影响. 高分子通报, 2025, 38(4), 642–650.

高分子功能薄膜专题; 2024-11-02 收稿, 2024-12-06 录用, 2025-01-08 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(基金号 52173033, 51773044)

* 通信联系人: 徐睿杰, E-mail: xu565786@163.com; 雷彩红, E-mail: lch528@gdut.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.24.333

Citation: Ye, Z. L.; Huang, L. J.; Xu, R. J.; Lei, C. H. Influence of mixed diluents on the structure and properties of poly(4-methyl-1-pentene) membranes via thermally induced phase separation method. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(4), 642–650.

体外膜肺氧合技术(ECMO)是心肺创伤、肺炎及严重呼吸衰竭等重症患者救治过程中必需的医疗设备,也是心血管手术的重要辅助医疗设备,其工作原理是使用聚合物多孔材料代替重症病人的肺部,对静脉血进行二氧化碳(CO_2)/氧气(O_2)的交换^[1,2]。在ECMO中最重要的核心元件是完成血液中 O_2/CO_2 交换的分离膜,该分离膜要求有高的 O_2/CO_2 透过率比、较大的交换面积和低血细胞黏附,从而确保延长氧合器的使用寿命,减少更换膜组件次数,降低炎症发生的可能性^[3]。目前商用ECMO膜主要采用依据热致相分离方法制备的聚(4-甲基-1-戊烯)(PMP)多孔膜实现高效的血氧交换。

热致相分离(TIPS)法制备聚合物多孔材料最早由Castro在1981年提出,利用聚合物和高沸点稀释剂在高温下混合得到均相溶液,随着温度降低出现两相分离来制备多孔材料^[4]。通过控制相分离温度、聚合物浓度及聚合物/稀释剂相互作用可以调控两相间出现液液相分离(L-L分离)到固液相分离(S-L分离)的转换^[5-7]。目前,围绕热致相分离方法制备PMP多孔膜的研究主要聚焦于两大领域:其一为稀释剂的选择与优化,其二则为提升膜的血液相容性进行改性^[8,9]。关于TIPS法制备PMP多孔膜的研究始于1990年,Lloyd选用矿物油作为稀释剂制备了PMP多孔膜,微孔结构是S-L相分离的片晶状结构^[10]。2003年Müller选用己二酸二辛酯(DOA)和甘油三乙酸酯(GTA)作为混合溶剂得到双连续结构的中空纤维膜^[11]。而后,研究者发现酯类增塑剂可以用作PMP的稀释剂,如邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、二苯醚(DPE)、癸二酸二辛酯(DOS)、己二酸二辛酯(DOA)等^[12-15],其中除DOP、DOA等少量稀释剂与PMP有较好的相容性外,大部分酯类与PMP的相容性有限。对于相容性较好的体系,在相分离时易发生固-液相分离;而在相容性较差的体系中,PMP/稀释剂则倾向于发生液-液相分离。这些不同的相分离行为对膜的结构、力学性能及孔洞贯穿性产生了显著影响^[16-18]。

相较于单一的稀释剂体系,采用混合稀释剂能有效克服单一稀释剂在调控聚合物与稀释剂间

相互作用力方面的局限性,进而拓宽膜结构调控的幅度与深度^[19]。研究者发现,在DOA中加入第二组份,可以调控氧气透过率和力学强度^[20]。姜忠义等以柠檬酸乙酰三辛酯(ATOC)和柠檬酸乙酰三丁酯(ATBC)为复合稀释剂,发现ATOC/ATBC质量比对膜的形态、透气性、力学性能和膜的血液相容性有显著影响^[21]。早前的工作大多围绕混合稀释剂对PMP相分离后的形态学、膜的力学及气体交换性能展开研究,较少关注复合稀释剂对PMP加工流变性的影响。为此,本文选择DOP和DBP作为与PMP相容性优、劣的典型稀释剂,研究了它们的混合物对PMP流变性以及萃取后多孔膜结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚(4-甲基-1-戊烯)树脂(PMP),日本三井化学株式会社,DX845,熔融指数为2.6 g/10min (240 °C/2.16 kg);邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)由广州兴晟有限公司供应;乙醇(AR)来源于江苏艾康生物医药研发有限公司。

1.2 样品制备

在搅拌机中,先将PMP与稀释剂(DOP或DBP或混合溶剂)按质量1:1的比例进行混合。为达到最佳混合效果,容器内的温度维持在120 °C,并保持搅拌0.5 h。搅拌结束后,混合物继续在该温度下保温0.5 h,以形成所需的均相体系。随后,通过双螺杆挤出机的计量泵进行精确的定量挤出,设备转速设定为300 r/min。在挤出过程中,从进料口至口模的温度从180 °C逐渐升高至240 °C。上述配好的PMP与稀释剂质量比1:1的比例初始共混物,占最终混合物总质量的80%,剩余的20%稀释剂通过侧向液体喂料失重称进行二次添加,从而达到PMP与稀释剂的质量比为4:6。完成挤出后,试样经过水槽进行固化成型,并随后进行收卷。在平板硫化仪中,利用特制的模具于240 °C、20 MPa的条件下,将PMP/稀释剂共混体系压制50 min,制备出厚度为200 μm的样品。经乙醇萃取后,得到的PMP多孔膜用于后续测试。配方中

DOP 和 DBP 的含量如表 1 所示。

稀释剂与树脂间的相容性用 Hansen 溶解度参数表示, 某一材料的 Hansen 溶解度参数可划分为 3 个坐标分量: 色散部分 δ_d 、极性部分 δ_p 和氢键部分 δ_h ^[22], Hansen 溶解度计算为 $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ 。其中, PMP 的 δ_d 、 δ_p 和 δ_h 分别为 16.4、6.4 和 0.6 MPa⁻¹, 计算得到 PMP 的 Hansen 溶解度为 17.6 (J/cm³)^{1/2}。DOP 的 δ_d 、 δ_p 和 δ_h 分别为 16.6、7.0 和 3.1 MPa⁻¹, DBP 的 δ_d 、 δ_p 和 δ_h 分别为 17.8、8.6 和 4.1 MPa⁻¹, 计算得到 DOP 和 DBP 的 Hansen 溶解度为 8.2 和 14.3 (J/cm³)^{1/2}^[23]。对混合溶剂而言, 其 Hansen 溶解度参数按体积分数混合率计算, 列于表 1, 从结果可以看出, 随着 DBP 含量的增加, 混合稀释剂与 PMP 的相容性逐渐下降。

表 1 混合稀释剂/PMP 样品配方表

Table 1 The formulation of mixed diluent/PMP and the Hansen solubility parameters of the mixture

	PMP 质量 (kg)	DOP 质量 (kg)	DBP 质量 (kg)	Hansen 溶 解度参数 (J/cm ³) ^{1/2}
0% DBP	1.2	1.8	0	18.28
20% DBP	1.2	1.44	0.36	18.65
30% DBP	1.2	1.26	0.54	19.08
40% DBP	1.2	1.08	0.72	19.24
50% DBP	1.2	0.9	0.9	19.41
60% DBP	1.2	0.72	1.08	19.56
70% DBP	1.2	0.54	1.26	19.72
80% DBP	1.2	0.36	1.44	19.88
100% DBP	1.2	0	1.8	20.18

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌测试

采用扫描电子显微镜(SEM, S3400N, 日本 Hitachi)对萃取后 PMP 多孔膜的形态进行观察。首先, 将 PMP 混合膜置于无水乙醇中浸泡 24 h, 以萃取出其中的稀释剂。接着, 放入 60 °C 的真空烘箱中干燥 5 min。随后, 液氮环境下脆断, 真空环境下喷金。最后, 选用加速电压设定为 2.0 或 4.0 kV 的 SEM, 对膜的微观形貌进行观察。通过 ImageJ 软件统计所有膜的表现孔径。

1.3.2 结晶性能测试

PMP/稀释剂共混体系的结晶温度测定采用 DSC (DSC3, Mettler-Toledo, Columbus, Ohio)

测试, 氮气气氛, 流速 50 mL/min。样品重量约 7.5 mg, 10 °C/min 的升温速率下, 从 25 °C 升至 250 °C。随后, 样品恒温 5 min 以消除热历史, 再以 10 °C/min 的降温速率降至 25 °C。将冷却过程中的放热峰作为该聚合物的结晶温度。

结晶度由 DSC 曲线中的融段通过公式进行计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times \eta} \times 100\% \quad (1)$$

其中, X_c 为 PMP/稀释剂共混体系的结晶度(%), ΔH_m 为熔融焓(J/g), ΔH_0 为完全熔融焓(J/g), η 为 PMP 的质量分数(%), ΔH_0 为 117.2 J/g^[12]。

1.3.3 力学性能

萃取后 PMP 多孔膜的力学性能在德国 H&P 公司的万能材料拉伸试验机进行, 夹具间标距 L_0 设定为 50 mm, 拉伸速度 50 mm/min, 拉伸温度 25 °C, 并对每种样品进行 5 次测试, 记录拉伸强度、拉伸模量, 取 5 次测试的平均值作为最终结果。

1.3.4 流变性能

采用旋转流变仪(MCR 302, 安东帕公司)对原材料 PMP 以及 PMP/稀释剂共混物的流变性质进行测定。剪切流变测试采用平行板结构, 通过小振幅振荡剪切(SAOS)实时动态测量, 板直径为 25 mm, 间隙为 1 mm, 温度设定为 240 °C。在应变扫描模式下, 扫描范围为 0.1%~100%, 频率为 1 rad/s。将储能模量降至初始平台模量的 90% 时的应变视为线性黏弹区(LVE)的临界应变。在频率扫描模式下, 于线性黏弹区进行测试, 扫描温度为 240 °C, 扫描范围为 0.1~100 rad/s, 应变为 1%。为确保测量结果的准确性, 每个测量环节至少重复三次。

采用平行板模式, 配备 25 mm 直径的磨砂平行板转子, 间距设置为 1 mm。使用大幅振荡扫描模式(LAOS), 频率为 1 rad/s: (a) 应变扫描, 区间 1%~500%; (b) 300% 恒定应变下, 扫描 200 周期。

1.3.5 气体透过性测试

对不同质量比的 P/DOP/DBP 多孔膜进行透气性能测试, 利用透气测试仪(GTR-G1, 济南众测机电设备有限公司)测定多孔膜在不同质量比下的透气指数, 每张膜至少测量三次。其公式如下:

$$Q_g = \frac{\Delta p}{\Delta t} \times \frac{V_g}{S} \times \frac{T_0}{T \cdot p_0} \times \frac{24}{(p_1 - p_2)} \quad (2)$$

其中, Q_g 是膜的透气性, mL·min⁻¹·cm⁻²; $\Delta p/\Delta t$ 是

渗透室内单位时间内气体压力变化的算术平均值, $\text{Pa} \cdot \text{h}^{-1}$; V_g 为渗透体积, cm^3 ; S 为膜的有效面积, m^2 ; T 为测试温度, K ; $p_1 - p_2$ 是膜的压力差, Pa ; T_0 和 p_0 是常温条件下的温度和压力。

2 结果与讨论

2.1 混合稀释剂比例对 PMP 三元共混体系结晶性能以及萃取后微观形貌的影响

不同混合稀释剂样孔膜的断面形貌如图 1 所示。由于 DOP 与 PMP 的相容性较好, 萃取后断面呈典型的固液相分离结构, DOP 分散在 PMP 球晶的晶片中, 结晶时 PMP 形成结构疏松的球晶; 而 DBP 与 PMP 的相容性差, 冷却时出现明显的相分离, DBP 呈液滴状分散在黏度较高的 PMP 基体中, 呈典型的胞腔状结构, 这一结果与 Jiang 等观察到的现象一致^[21]。在 DOP 中加入 DBP 后, DBP 与 DOP 不互溶, 也不分散在 PMP 中, 洗脱后发现 DBP 组分以球形形态存在于 PMP 基体中, 当 DBP 含量超过 50% 后, 在断面很难观测到 PMP 球晶中的晶片。PMP/DOP 混合相形成了小球晶, 分散在聚合物浓相中。混合稀释剂中 DBP 含量的增加使球晶尺寸细化, 球晶的松散程度逐渐降低, 通过

调整稀释剂与 PMP 间的相互作用参数可以调节相分离结构。

多孔膜的孔径分布、平均孔径和孔隙率如图 2 所示。从图 2 可以看出在 PMP/DOP 体系中主要是球晶内孔, 样品的孔成条状, 孔长度与球晶尺寸相关, 孔径分布窄, 尺寸均一性好。加入 DBP 后, DBP 独立形成溶液相, 分布在 PMP/DOP 球晶间, 随着 DBP 含量的增加, DBP 液滴尺寸均一化, 洗脱后得到的孔尺寸逐渐减小, 分布逐渐变窄。含 70% DBP 的混合稀释剂样品中稀释剂稀相的分散尺寸已经和 PMP/DBP 体系近似, 稀释剂液滴尺寸在 $1 \mu\text{m}$ 左右。洗脱后样品的孔隙率与预期一致, 大约是 60%, 部分样品中孔隙率偏低可能与结晶度高、稀释剂洗脱不完善或测试误差有关。

图 3(a) 和 3(b) 给出了不同混合稀释剂比例下 PMP/DOP/DBP 三元共混体系的结晶和熔融曲线。在 PMP/DOP 体系中, DOP 与 PMP 的相容性优异, PMP 分子链运动受到限制很弱, PMP 结晶能垒主要受温度影响。随着温度降低, PMP 黏度增大, 形成聚合物浓相, DOP 分散在 PMP 的球晶晶片间, 此时 PMP 分子可以克服体自由能, 形成稳定的核并逐渐生长。在 PMP/DBP 体系中, 由于两者相容

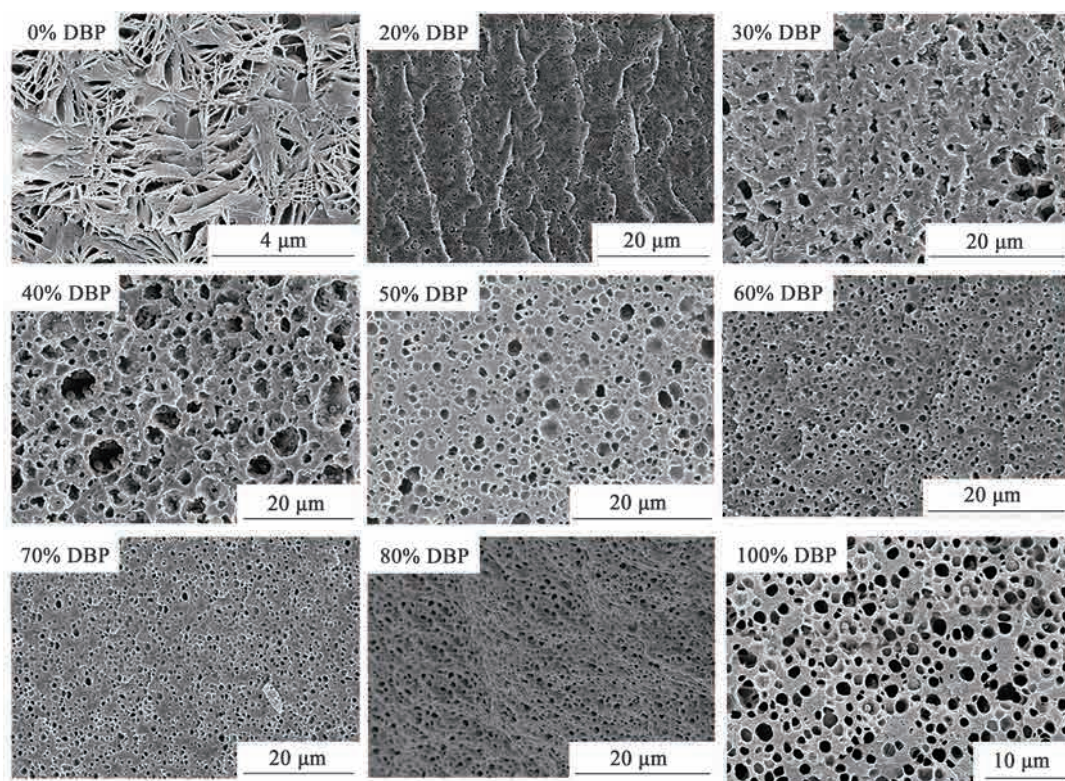


图 1 PMP/DOP/DBP 三元共混体系萃取后多孔膜的 SEM 照片

Figure 1 SEM images of the porous membranes after extraction by PMP/DOP/DBP ternary blending system

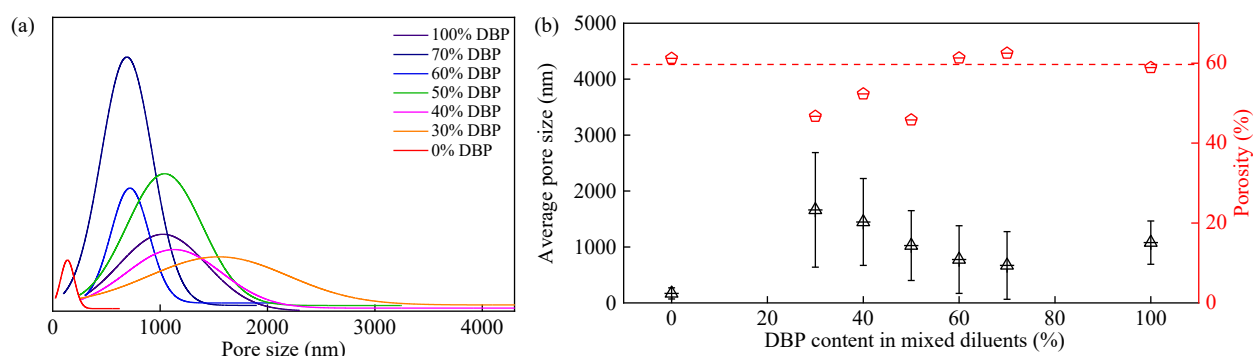


图2 PMP/DOP/DBP 三元共混体系萃取后多孔膜的孔径分布曲线(a)和平均孔径和孔隙率(b)

Figure 2 Pore size distribution curves (a) and average pore size and porosity (b) of the porous membranes after PMP/DOP/DBP ternary blending system extraction

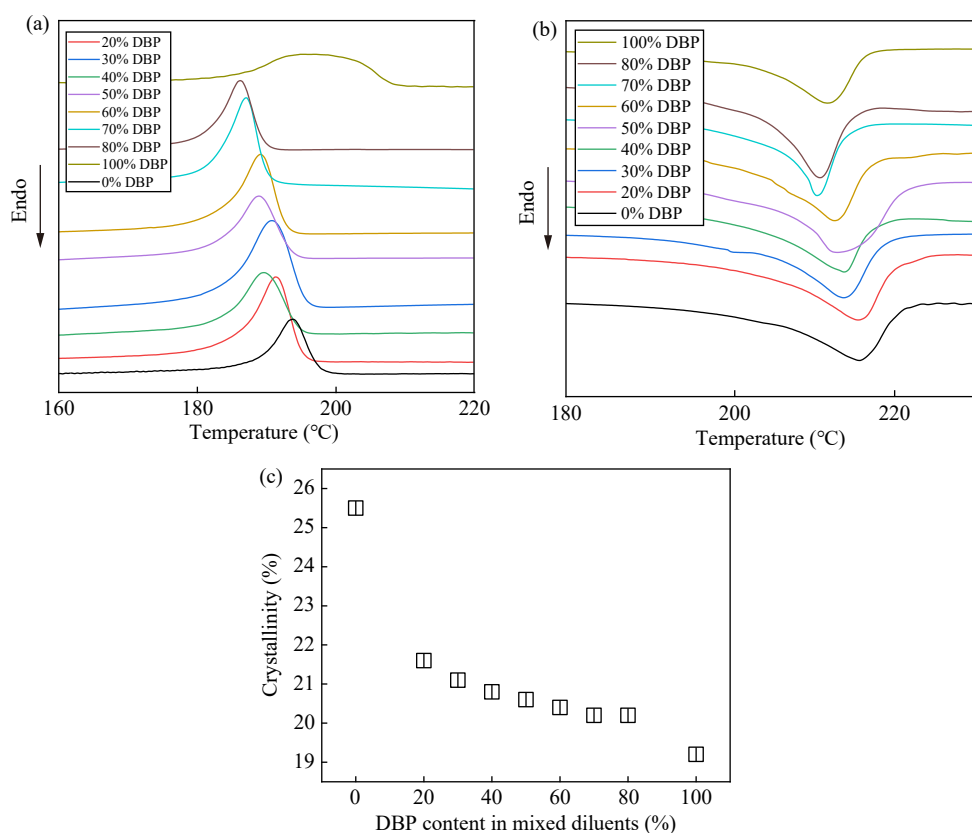


图3 PMP/DOP/DBP 三元共混体系的 DSC 曲线: (a) 结晶曲线; (b) 熔融曲线; (c) 结晶度

Figure 3 DSC curves of PMP/DOP/DBP ternary blending system: (a) crystallization curves; (b) melting curves; (c) crystallinity

性差, 降温过程PMP相和DBP相分离, PMP熔体被DBP约束在狭窄空间内结晶, 因此PMP晶体难以长大。随着温度的降低, PMP浓相区开始结晶, 并在一个较宽的温度区间内不断成核和二次生长, 因此在PMP/DBP体系中结晶峰变得宽大, 结晶温度高, 结晶温域宽。

虽然混合稀释剂与PMP的相容性随DBP含量的增加而降低, 而实际上DOP和DBP在PMP中分散的位置仍有显著不同。从SEM照片中可

以看出, 当DOP占主体时, PMP还能形成部分疏松球晶, DBP区域分散在球晶间。当DBP占主体时, 胞腔结构占主体, 疏松的小球晶连续生长。可见, 只要体系内存在DBP, PMP的结晶就会受到DBP的限制, 因此混合稀释剂样品的结晶起始温度均低于PMP/DBP体系。随着混合稀释剂中DBP含量的增加, 结晶温度逐渐升高, 这主要是PMP浓相中PMP链密度的增加所导致。

随着混合稀释剂中DBP含量的增加, 熔融温

度也逐渐降低。从样品结晶度(图3c)看出, DBP 的加入使PMP的结晶度降低, 说明DBP对PMP结晶的抑制作用明显。

2.2 混合稀释剂对PMP三元共混体系流变性能的影响

线性剪切流变测试的结果如图4所示, 由于DOP与PMP相容性优于DBP, 因此在同样的稀释剂含量下PMP/DOP的剪切储能模量更高, 但线性黏弹区短于PMP/DBP体系, 而所有混合溶剂的样品中剪切储能模量均低于单一稀释剂样品, 这可能是因为, 当PMP存在时, DOP和DBP是不相容状态, DOP分散在PMP浓相中, 此时DBP的存在起到的润滑和分散的作用, 导致样品的剪切储能模量降低。随着混合稀释剂中DBP含量的逐步增加, PMP/DOP/DBP三元共混体系的剪切模量呈现出下降的趋势, 而其线性黏弹区则逐渐延长。这是因为当DBP被加入共混体系中, 稀释剂与PMP分子间相互作用降低, 混合稀释剂对PMP运动的

约束减弱。熔体状态下, DBP分散密度和液滴尺寸随DBP含量增加而逐渐均一化, 这使得混合熔体具有较好的流动性和可塑性。

Han曲线是针对均聚物提出的 $\lg G' - \lg G''$ 关系曲线, 可以反映很宽频率和温度范围内结构的转变^[24]。对于单分散性共混体系, 在低频区应满足以下关系式 $\lg G' \approx 2 \lg G''$, 其结果独立于测试温度与样品的相对分子质量^[25]。从图5(a)中可以看出, PMP与单一稀释剂或混合稀释剂熔体的Han图基本重合于一条曲线, Han曲线分布很窄。所有混合稀释剂样品的Han曲线均偏离了两个单一稀释剂样品的Han曲线, 说明两种稀释剂在液体状态的混溶性一般。在高频区, 即动态模量较高时, 不同比例的共混物基本可以叠加到一起, 而在低频区, 即动态模量较低时, 单一稀释剂或混合稀释剂的样品都偏离了2 (见图5a插图), 表明稀释剂的加入导致了PMP熔体中长时间弛豫机制的发生。

进一步通过Cole-Cole图研究PMP和单一稀释剂或混合稀释剂熔体的松弛行为(图5b), Cole-Cole图是在小幅震荡流变试验下复数黏度的实部和虚部作图所得, 展示了不同弛豫时间组的存在, 并提供了有关松弛机制和熔体均匀性的信息^[26]。PMP/稀释剂熔体的Cole-Cole图基本呈典型的半圆形曲线, 说明PMP/稀释剂熔体基本呈现单分散聚合物的松弛特征。由于DBP与PMP的相容性一般, PMP/DBP曲线的低频区(高 η')发现了拖尾现象, 说明两者间存在一定的相分离现象, 但在PMP/DOP样品中并没有发现这种现象。在混合稀释剂的样品中, 我们发现, 虽然DBP和DOP的混溶性有限, 但Cole-Cole图上没有拖尾或第二圆弧出现, 说明PMP/DOP/DBP三元体系仍保持了

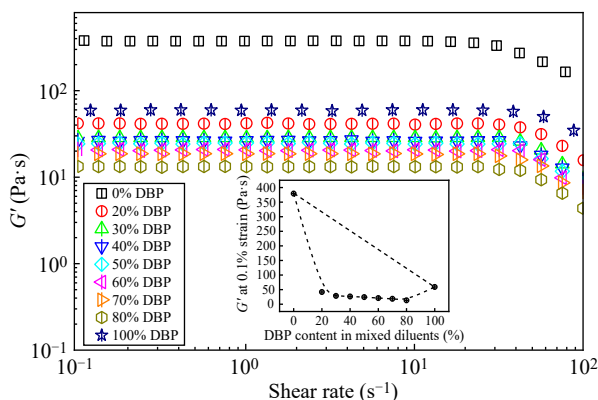


图4 PMP/DOP/DBP三元共混体系的储能模量曲线

Figure 4 Storage modulus curves of PMP/DOP/DBP ternary blend system

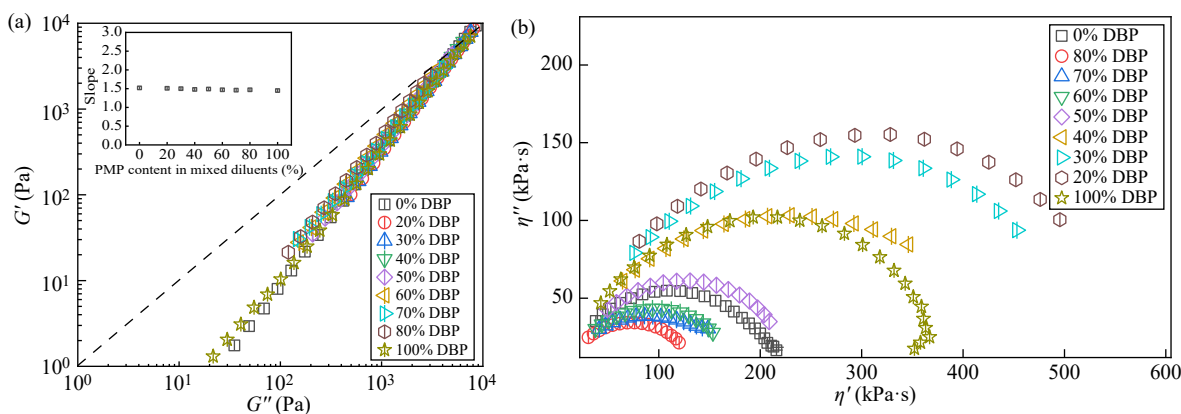


图5 PMP/DOP/DBP三元共混体系的流变曲线: (a) Han图; (b) Cole-Cole图

Figure 5 Rheological curves of PMP/DOP/DBP ternary blend systems: (a) Han diagram; (b) Cole-Cole diagram

较高的结构相容性。随着混合溶剂中DBP含量的增加,圆弧半径逐渐缩小, PMP的松弛时间变短。对混合稀释剂中DBP占20%~30%的样品,其松弛时间长于PMP/DOP样品,这可能是由于少量的DBP存在抑制了PMP的链运动,而当DBP含量高于60%时,球状的DBP液滴对PMP/DOP体系起到润滑效果,松弛时间缩短。

大振幅振荡剪切(LAOS)是测量非线性流变响应的理想方法,因为它可以通过独立控制振幅和频率来改变强度和时间尺度^[27]。在PMP/DOP/DBP三元共混体系中,施加一定的大幅应变,使非线性黏弹区得以显现。图6给出了PMP/DOP/DBP三元共混体系的Lissajous曲线。DBP含量范围为

20%~50%,曲线所涵盖的面积持续扩大。在LAOS测试的稳定阶段, Lissajous曲线所覆盖的面积能够直观地体现单位体积内在抵抗应变过程中所消耗的能量 E_d , $E_d = \int \sigma d\gamma = \Pi r_0^2 G_1''$ ^[27]。面积的增加意味着抗应变时能量损耗增大,曲线扭曲加剧,形状趋于扁平椭圆形。这表明DBP含量在20%~50%范围内,非线性响应程度随着DBP含量的增加而不断增强。然而,样品DBP含量在60%~80%之间,弹性Lissajous曲线所占面积反而有所减小,抗应变变化时能量耗散减少。当DBP含量占比过大时,线性流变行为表明这两组共混体系的缠结程度相较于50% DBP时有所上升,从而提高了抗大幅应变的能力,但非线性程度相应减弱。

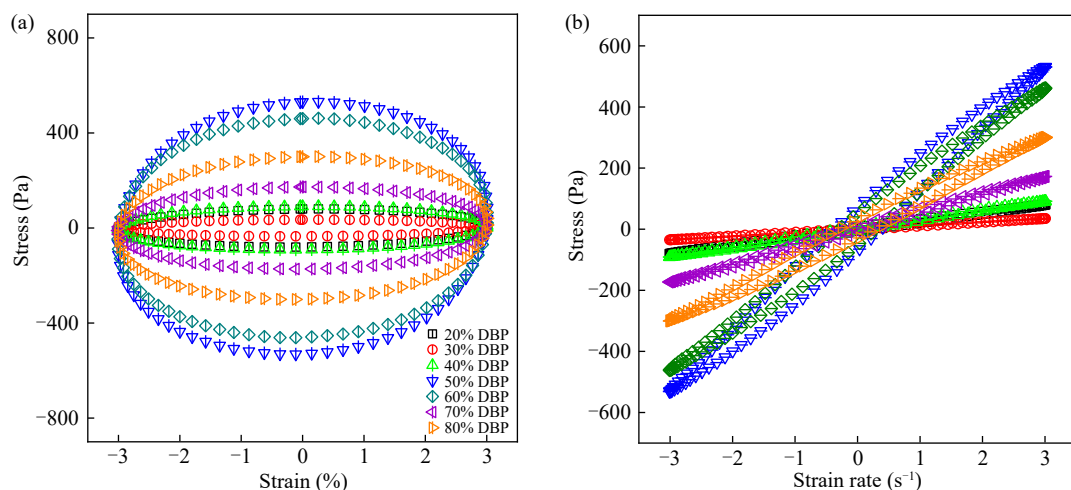


图6 PMP/DOP/DBP三元共混体系的弹性Lissajous曲线(a)和黏性Lissajous曲线(b)

Figure 6 Elastic Lissajous curves (a) and viscous Lissajous curves (b) of PMP/DOP/DBP ternary blend systems

2.3 混合稀释剂比例对PMP多孔膜气体透过率以及力学性能的影响

PMP多孔膜的气体渗透通量测试结果如图7所示。使用单一溶剂的样品呈现两个极端,使用相容性较好的DOP作为稀释剂,获得的多孔膜氧气透过率较大,达到 $4.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,相容性较差的DBP作为稀释剂,透过率仅有 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。这可能是因为PMP/DBP体系在萃取后形成的总比表面积小,气体交换性能差。在DOP中引入少量的DBP,使样品的氧气透过率显著下降,降低到 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,这可能与DBP的引入导致PMP球晶尺寸减小, DBP相相分离尺寸小,萃取困难有关,由此导致萃取后比表面积变小进而引起氧气透过率下降。在DBP含量20%~40%的样品中,发现洗脱后的孔隙率不足60%,这可能是深层的DBP

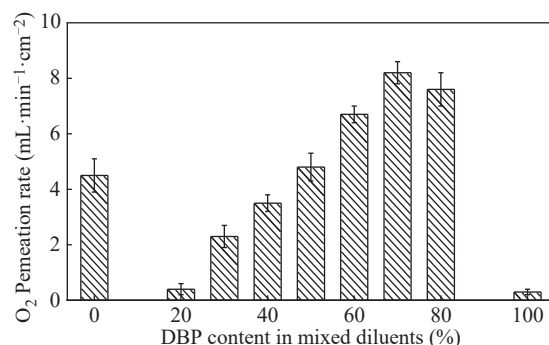


图7 PMP/DOP/DBP三元共混体系萃取后PMP多孔膜的气体渗透通量(O_2)

Figure 7 Gas permeation flux (O_2) of PMP porous membrane after PMP/DOP/DBP ternary blending system extraction

难以被洗脱导致的。在混合稀释剂中,虽然DBP与PMP相容性不佳,使PMP球晶细化,但DOP分散在小块球晶中,洗脱后获得的总孔隙表面积大,

因此在氧气透过率增加,超过了PMP/DOP体系。当混合稀释剂中DBP的含量超过70%,混合稀释剂导致PMP熔体的非线性形变增加,稀释剂主要以球状分散在PMP中,少量的DOP在PMP的小球晶内,洗脱后形成的气体交换的表面积减小,导致多孔膜的氧气透过率出现一定程度的下降。

图8给出了萃取后PMP/DOP/DBP多孔膜的力学性能测试结果。相容性较好的PMP/DOP样品在洗脱稀释剂后有最大的拉伸强度和拉伸模量,这与孔隙尺寸较小有关。随着DOP中DBP含量的增加,形成大量的大型球状空穴。同时由DSC结果还发现,DBP的加入导致PMP的结晶度降低,晶粒尺寸减小,在此两者因素的协同作用下,多孔膜的拉伸强度和拉伸模量都随之降低。

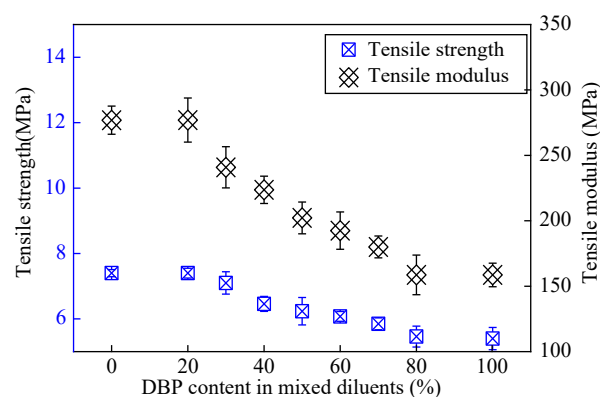


图8 PMP/DOP/DBP三元共混体系萃取后PMP多孔膜的力学性能

Figure 8 Mechanical properties of PMP porous films extracted from PMP/DOP/DBP ternary blend system

3 结论

本文选用DOP和DBP作为PMP的稀释剂来制备多孔膜,研究了两种稀释剂混合比对PMP性能的影响,得到的主要结论如下:(1)随着混合稀释剂中DBP含量的增加,相分离形貌由固液相分离向固液-液液分离混合形式转变,DBP的加入导致PMP的结晶温度降低,球晶晶粒尺寸变小,结晶度下降;(2)随着混合稀释剂中DBP含量的增加,熔体的线性黏弹区延长,松弛时间缩短,体系内部的缠结程度不断降低,松弛过程变得更加容易。大幅振荡扫描(Laos)得到的非线性流变性能表明,当DBP的含量在20%~50%区间,三元共混体系的Lissajous曲线形状扭曲程度逐渐增大,表明在大幅剪切场下,抵抗应变所需的能量

增强。随着DBP含量进一步提升,三元共混体系的Lissajous曲线形状扭曲程度有所减小,抗大应变能力相应增强;(3)随着DBP含量的升高,PMP/DOP/DBP多孔膜的力学强度下降;而多孔膜的透过率呈现先增后降的趋势,当DOP和DBP的质量比为3:7时拥有最大值,为 $8.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

参考文献

- 江哲珍,张祥翰,宋丹. 1例危重型新型冠状病毒肺炎病人应用体外膜肺氧合救治的护理. 全科护理, 2020, 18(5), 570-572.
- 郭洪亮. 新型冠状病毒和新型冠状病毒病. 中华医学杂志, 2020, 100(26), 2078-2080.
- Knudson, K. A.; Gustafson, C. M.; Sadler, L. S.; Whittemore, R.; Redeker, N. S.; Andrews, L. K.; Mangi, A.; Funk, M. Long-term health-related quality of life of adult patients treated with extracorporeal membrane oxygenation (ECMO): an integrative review. *Heart Lung*, 2019, 48(6), 538-552.
- Castro, A. J. Methods for making microporous products. US patent, 4247498. 1981-01-27.
- Ma, W. Z.; Zhou, Z.; Ismail, N.; Tocci, E.; Figoli, A.; Khayet, M.; Matsuura, T.; Cui, Z. L.; Tavajohi, N. Membrane formation by thermally induced phase separation: materials, involved parameters, modeling, current efforts and future directions. *J. Membr. Sci.*, 2023, 669, 121303.
- Ranjbarad, S.; Chan, P. K. Morphology formation during the nonisothermal thermally-induced phase separation (TIPS) process. *Can. J. Chem. Eng.*, 2023, 101(10), 5743-5758.
- Kim, J. F.; Kim, J. H.; Lee, Y. M.; Drioli, E. Thermally induced phase separation and electrospinning methods for emerging membrane applications: a review. *AIChE J.*, 2016, 62(2), 461-490.
- Markova, S.; Shalygin, M.; Pelzer, M.; Gries, T.; Teplyakov, V. Application prospects of dense gas separation hollow fibers based on poly(4-methyl-1-pentene). *Chem. Zvesti.*, 2020, 74(6), 1917-1921.
- Tang, Y. H.; Li, M. F.; Lin, Y. K.; Wang, L.; Wu, F. Y.; Wang, X. L. A novel green diluent for the preparation of poly(4-methyl-1-pentene) membranes via a thermally-induced phase separation method. *Membranes*, 2021, 11(8), 622.
- Lloyd, D. R.; Kinzer, K. E.; Tseng, H. S. Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation. *J. Membr. Sci.*, 1990, 52(3), 239-261.

- 11 Muller, M. O.; Kessler, E.; Hornscheidt, R. R.; Wiese, F.; Lang, A. J. Integrally asymmetrical polyolefin membrane for gas transfer. Canada patent, 2297842C, 2007-05-22.
- 12 Tang, T. Y.; Xu, M. F.; Ling, T.; Huang, X.; Huang, S.; Fan, W. L.; Li, L. Computer simulation and experimental verification of morphology and gas permeability of poly(4-methyl-1-pentene) membranes: effects of polymer chain and diluent extractant. *J. Mater. Sci.*, **2019**, 54(15), 10784–10797.
- 13 Huang, X.; Wang, W. P.; Zheng, Z.; Wang, X. L.; Shi, J. L.; Fan, W. L.; Li, L.; Zhang, Z. B. Dissipative particle dynamics study and experimental verification on the pore morphologies and diffusivity of the poly (4-methyl-1-pentene)-diluent system via thermally induced phase separation: the effect of diluent and polymer concentration. *J. Membr. Sci.*, **2016**, 514, 487–500.
- 14 Tao, H. J.; Zhang, J.; Wang, X. L.; Gao, J. L. Phase separation and polymer crystallization in a poly(4-methyl-1-pentene)-dioctylsebacate-dimethylphthalate system via thermally induced phase separation. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2007**, 45(2), 153–161.
- 15 Tao, H. J.; Xia, Q.; Jun, S.; Zhang, J.; Wang, X. Solid-liquid phase separation of poly-4-methyl-1-pentene/diluent system via thermally induced phase separation. *Desalin. Water Treat.*, **2010**, 17(1-3), 294–303.
- 16 Kim, S. S.; Lloyd, D. R. Thermodynamics of polymer/diluent systems for thermally induced phase separation: 2. Solid-liquid phase separation systems. *Polymer*, **1992**, 33(5), 1036–1046.
- 17 Tao, H. J.; Zhang, J.; Wang, X. L. Effect of diluents on the crystallization behavior of poly(4-methyl-1-pentene) and membrane morphology via thermally induced phase separation. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 108(2), 1348–1355.
- 18 Zhang, Q.; Zhang, Y. Q.; Xia, D. W.; Zhao, Y.; Shi, Y. Q.; Jiao, Q. Z. Preparation of a porous structure in a poly(4-methyl-1-pentene)/diphenyl ether system with a thermally induced phase-separation method. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, 112(3), 1271–1277.
- 19 王玉杰, 毛恒, 赵之平. 热致相分离法制备微孔膜的稀释剂研究进展. *膜科学与技术*, **2022**, 42(4), 163–172.
- 20 贾建东, 陈梦泽. 一种非对称聚烯烃膜的制备方法. 中国专利, CN201910864592.4, 2019-12-10.
- 21 Guo, Y. H.; Shao, L. P.; Zhang, R. N.; Gao, W. Q.; Yu, S. Y.; Du, Y. Q.; Yang, G.; Pan, F. S.; Li, T.; Jiang, Z. Y. Modified poly(4-methyl-1-pentene) membranes by surface segregation for blood oxygenation. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 678, 121695.
- 22 Venkatram, S.; Kim, C.; Chandrasekaran, A.; Ramprasad, R. Critical assessment of the hildebrand and Hansen solubility parameters for polymers. *J. Chem. Inf. Model.*, **2019**, 59(10), 4188–4194.
- 23 Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook*. CRC Press, **2007**, 390, 407
- 24 陆佳俊, 白绘宇, 王玮, 刘静, 马丕明, 东为富, 刘晓亚. 动态流变学对PVDF/PTW共混物流体相容性研究. *高分子学报*, **2016**, 47(3), 315–323.
- 25 Han, C. D.; Baek, D. M.; Kim, J. K.; Ogawa, T.; Sakamoto, N.; Hashimoto, T. Effect of volume fraction on the order-disorder transition in low molecular weight polystyrene-block-polyisoprene copolymers. 1. Order-disorder transition temperature determined by rheological measurements. *Macromolecules*, **1995**, 28(14), 5043–5062.
- 26 Zheng, Q.; Du, M.; Yang, B. B.; Wu, G. Relationship between dynamic rheological behavior and phase separation of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends. *Polymer*, **2001**, 42(13), 5743–5747.
- 27 Hyun, K.; Wilhelm, M.; Klein, C. O.; Cho, K. S.; Nam, J. G.; Ahn, K. H.; Lee, S. J.; Ewoldt, R. H.; McKinley, G. H. A review of nonlinear oscillatory shear tests: analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(12), 1697–1753.