

## 动力学因素对热诱导相分离法制备亲水性 乙烯-丙烯酸共聚物微孔膜结构的影响\*

张 军<sup>1</sup> 骆 峰<sup>1</sup> 王晓琳<sup>2</sup> 陈剑飞<sup>1</sup> 许仲梓<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>南京工业大学材料与工程学院 南京 210009) (<sup>2</sup>清华大学化学工程系 北京 100084)

**摘 要** 选择 3 种不同丙烯酸含量的乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 为原材料, 二苯醚 (DPE) 为稀释剂, 研究了淬冷温度、粗化时间等影响液滴生长的动力学因素对热诱导相分离法 (TIPS) 制备 EAA/DPE 亲水性高分子微孔膜结构的影响。淬冷温度的高低决定了 EAA/DPE 体系是发生液-液相分离还是固-液相分离, 而产生相分离的机理不同将影响稀释剂液滴的生长, 最终影响微孔膜的孔径。实验结果表明, 在相同粗化时间的条件下, 随着 EAA1410/DPE、EAA3002/DPE、EAA3003/DPE 三体系冷却温度的逐渐升高, 孔径逐渐变大。在结晶温度以下 (0、30、60) 粗化时间相同时, 温度对微孔膜的孔径影响较小, 例如 0 和 30 的恒温条件粗化 10 min, 微孔膜的孔径在 1~3 μm 之间; 在 60 的恒温条件粗化 10 min, 微孔膜的孔径在 3~5 μm 之间。而在 90 的恒温条件粗化相同的时间, 由于体系始终处于结晶温度线以上, 体系始终处在液-液相分离区域, 最终得到微孔膜的孔径达到了 6~8 μm。在结晶温度以下 (30) 进行恒温粗化, 由于体系的过冷程度很大, 液滴相的粗化过程被抑制住, 所以粗化时间对微孔膜的孔径影响不大; 而在结晶温度以上 (90) 进行恒温粗化时, 则是随着粗化时间的延长, 微孔膜的孔径逐渐变大。

**关键词** 热诱导相分离, 微孔膜, 乙烯-丙烯酸共聚物, 二苯醚, 动力学, 粗化, 孔径

热诱导相分离法 (TIPS 法) 是一种简单新颖的制膜方法, 我们曾选择 3 种不同丙烯酸含量的乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 为原材料, 二苯醚 (DPE) 为稀释剂, 采用热诱导相分离法制备了亲水性高分子微孔膜<sup>[1]</sup>, 讨论了 TIPS 过程中相平衡热力学对微孔膜结构的影响。对于液-液 (L-L) 相分离体系来说, 相分离后期体系中的富聚合物相和贫聚合物相两相间的界面能有减小的趋势, 贫聚合物液滴相总是变得越来越大, 而其数量总是变得越来越少, 这样的过程, 称之为粗化过程 (Coarsening)<sup>[2]</sup>。对于通常的 TIPS 体系, 初期的相分离是由旋节线分层产生的<sup>[3~5]</sup>。相平衡热力学只能研究发生相变的类型, 膜的最终结构取决于相分离过程动力学, 即所谓的粗化过程。粗化过程会由于聚合物的结晶化或玻璃化转变而终止, 因此冷却速率 (或淬冷温度) 是决定粗化作用重要的动力学影响因素, 换言之, 改变冷却速率可以控制滴径, 即孔径的大小。此外, 聚合物的分子量、浓度对其也有很大的影响。而如果体系的冷却温度处在结晶温度曲线以下时, 在液滴相粗化的同时, 体系中的结晶聚合物在富聚合物相中也会发生结晶过程。对于 EAA/DPE 体系来说, 一样存在上述的

两个过程, 富 EAA 相的结晶会导致 DPE 相粗化过程的终止, 一旦 DPE 被萃取掉, 留下的空隙就是最终的膜孔。所以, 相分离后期中所发生的贫聚合物相粗化过程和富聚合物相结晶过程对最终的成膜结构有着十分重要的影响。

本文选择 20wt % 浓度 EAA1410/DPE、EAA3002/DPE、EAA3003/DPE 三体系, 从相分离动力学角度考察了不同淬冷温度对微孔膜结构的影响, 并考察 20wt % 浓度三体系在一定温度下不同粗化时间对微孔膜结构的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料

乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 为美国陶氏化学公司产 EAA1410、EAA3002、EAA3003, 其丙烯酸 (AA) 含量分别为 9.7wt %、8.0wt %、6.5wt %, 其它各项物理和机械性能见文献 [1]; 二苯醚 (DPE), 上海试剂一厂生产, 化学纯; 甲醇, 南京红旗化工厂生产, 分析纯。

#### 1.2 膜试样的制备

用上海天平仪器厂生产的电光分析天平按 20wt % 的浓度配比准确称量 EAA 和 DPE 于试管

\*2002-05-27 收稿, 2002-07-26 修稿; 国家“863”(项目号 2002AA328020) 和江苏省教育厅 (项目号 02KJ430005) 资助项目

中,混合后在 180 的电热鼓风干燥箱(南京实验仪器厂,DCF30/7-1A)加热 4 h 熔融后,形成均相溶液;待 EAA/DPE 体系完全均一后取出淬冷,固化后,打破试管得到 EAA/DPE 三体系 20wt % 的固态混合物;将 20wt % 浓度 EAA/DPE 三体系的固态混合物用刀片切取适当厚度的薄片放入特制小烧杯中,在 180 下再次加热融化 10 min,待小烧杯中的试样熔融均一后,放入 0、30、60、90 不同温度的水浴下静置 10 min,然后放入冰水混合液中固化;将 20wt % 浓度 EAA/DPE 三体系的固态混合物用刀片切取适当厚度的薄片,放入特制小烧杯中,在 180 下再次加热融化 10 min,待小烧

杯中的试样熔融均一后,分别放在 30 和 90 的水浴下,粗化时间设定为 0、1、2、3、4、6、8、10 min,粗化时间一到,立即放入冰水混合液中固化;将固化后的膜片用甲醇萃取 DPE 3~4 次,每次约 6 h;在 50 真空烘箱(上海市实验仪器总厂,ZK-82A)中抽真空干燥,14 h 后除去甲醇,得到 EAA 微孔膜。

### 1.3 微观结构的表征

对膜试样脆断后在离子溅射仪(Eiko Engineering Co. Ltd, Eiko IB-3)镀上铂金,而后用日本明石公司(KASHI)扫描电子显微镜观察,利用 Sigmascan 测绘软件测出膜孔直径。

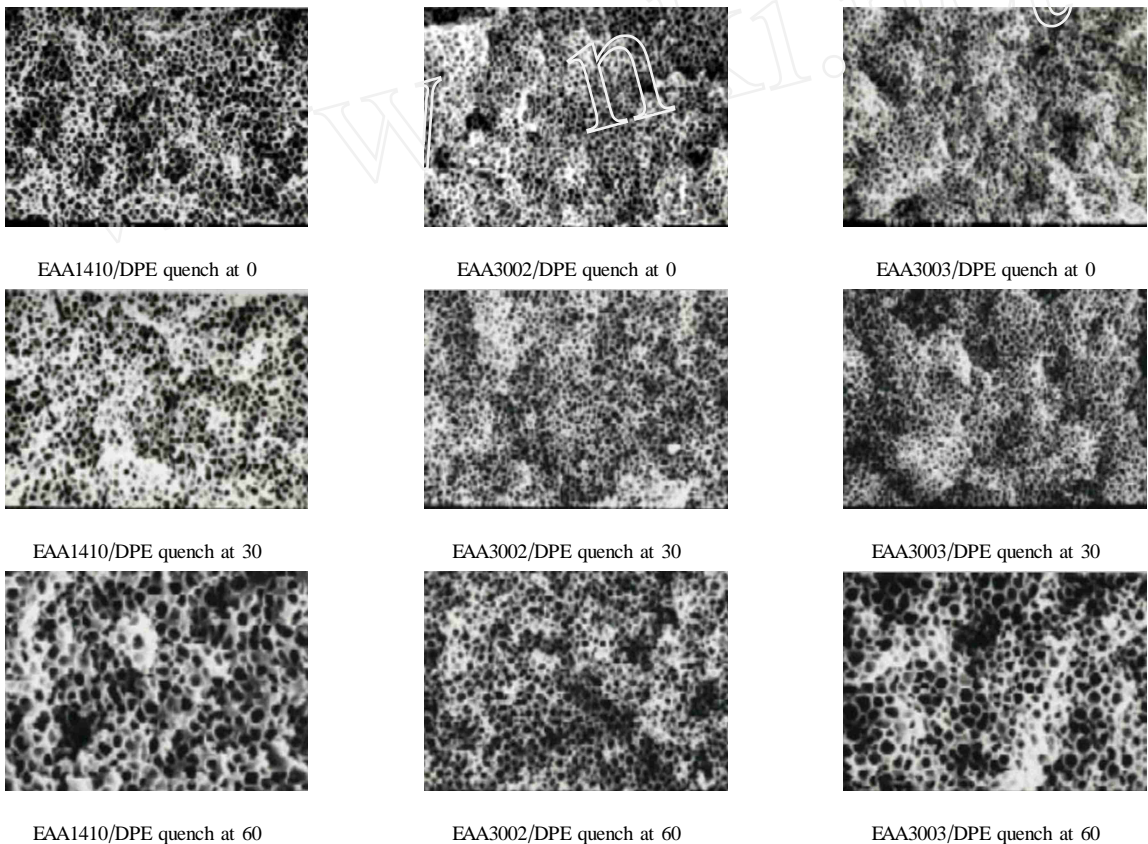


Fig. 1 Micrographs of cross-sections of 20wt % EAA/DPE membranes at different quench temperature (  $\times 1000$  )

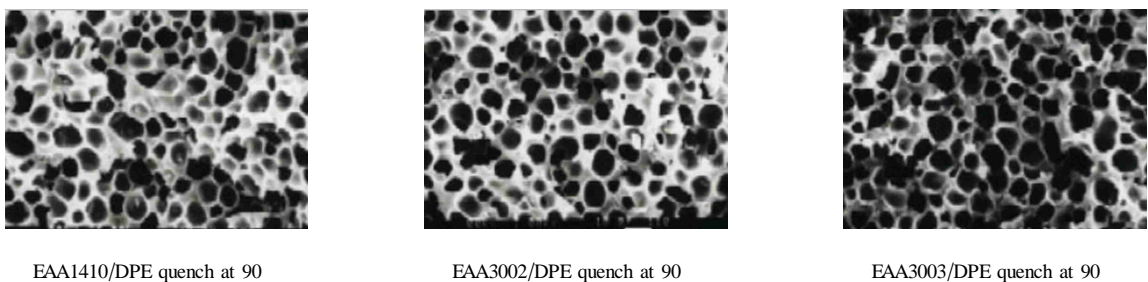


Fig. 2 Micrographs of cross-sections of 20wt % EAA/DPE membranes at 90 quench temperature (  $\times 1000$  )

## 2 结果与讨论

### 2.1 结晶温度以下不同淬冷温度对膜结构的影响

EAA1410、EAA3002、EAA3003 的结晶温度分别为 80.6、85.6、87.2<sup>[1]</sup>。图 1 是 EAA1410/DPE、EAA3002/DPE、EAA3003/DPE(20wt %) 三体系在结晶温度以下于 0、30、60 恒温条件下冷却 10 min 所得到的膜孔结构电镜照片,此时体系的淬冷温度始终处于结晶温度以下。SEM 的实验结果表明,在相同粗化时间的条件下,随着冷却温度的升高,三体系的孔径虽然是逐渐变大的,但趋势并不明显,只是在 60 恒温条件时所得到的

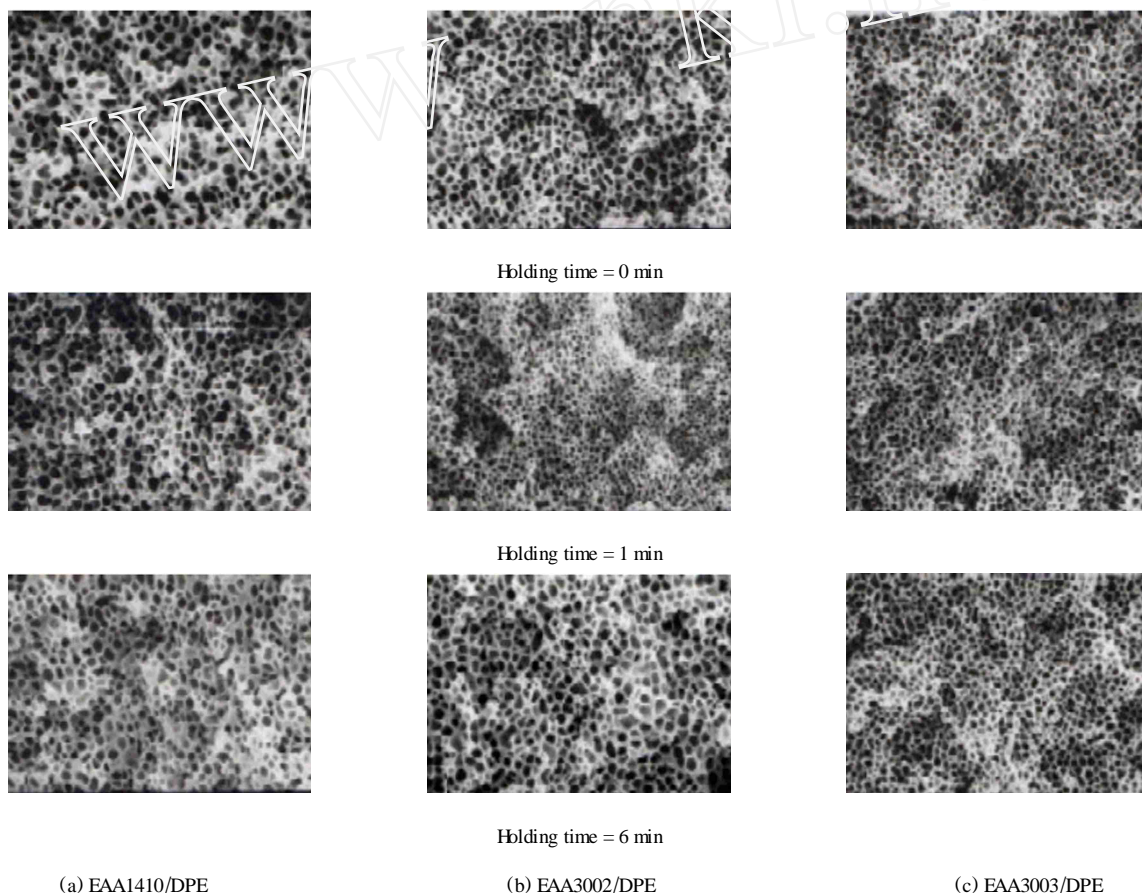


Fig. 4 Micrographs of cross-section of three EAA/DPE systems at quench temperature of 30 °C with different holding time ( $\times 1000$ )

孔径变化较 0 和 30 时的变化明显。由于三体系均是从 180 降温至以上所设定的温度,不同的冷却温度实际上导致了体系降温速率的差异,冷却温度越高,体系的降温速率越低。从文献[1]三体系的热力学相图可以判断,在 20wt % 的浓度时,三体系降温都必然经历 L-L 相分离区,这样体系在到达双结点线的时候进行液-液分相,形成了富聚合物相和贫聚合物相,贫聚合物相在双结点

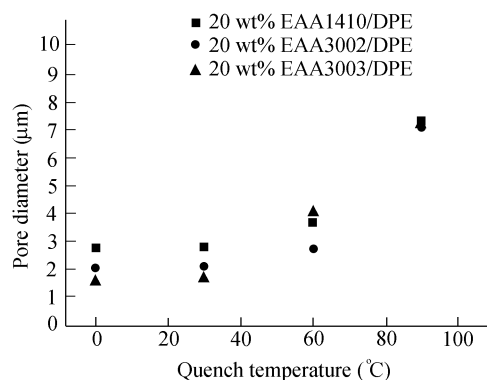


Fig. 3 Relation of pore size and quench temperature in 20wt % EAA/DPE membranes

线以下和结晶温度线以上的范围内会发生粗化过程,液滴相会生长得越来越大。当体系降至结晶温度线以下后,体系中富聚合物相中的聚合物已经存在了结晶驱动力,它们会慢慢形成晶核,然后晶核再逐渐生长成为球晶,最终阻止了液滴相的进一步粗化过程。所以液滴相在 L-L 相分离区滞留时间的长短决定了它粗化时间的长短。降温速率越慢,体系在 L-L 相分离区内逗留的时间就会越

长,贫聚合物相发生粗化的时间也就越长,最终形成的孔径也就越大.同时实验结果还表明,在相同的聚合物初始浓度、淬冷温度和粗化时间的条件下,EAA1410/DPE、EAA3002/DPE、EAA3003/DPE 三体系微孔膜的孔径和微观形态存在一定的区别,其微孔膜的孔径大小依次为 EAA1410、EAA3002、EAA3003,球晶结构以 EAA3003 较为明显.这是由于 EAA 中的丙烯酸含量不同(EAA1410、

EAA3002、EAA3003 的 AA 含量分别为 9.7%、8.0%、6.5%),较多的丙烯酸含量破坏了主链的规整性,聚合物的结晶能力降低,导致 EAA 的结晶度和熔点下降所致.此外实验中还发现,60 时采用 EAA3002 制得的微孔膜的孔径较小,可能与体系在此温度下的粘数有关,因为稀释剂液滴的粗化受体系的粘数影响较大.粘数越大,稀释剂液滴的生长受到的阻碍就大,生长困难.

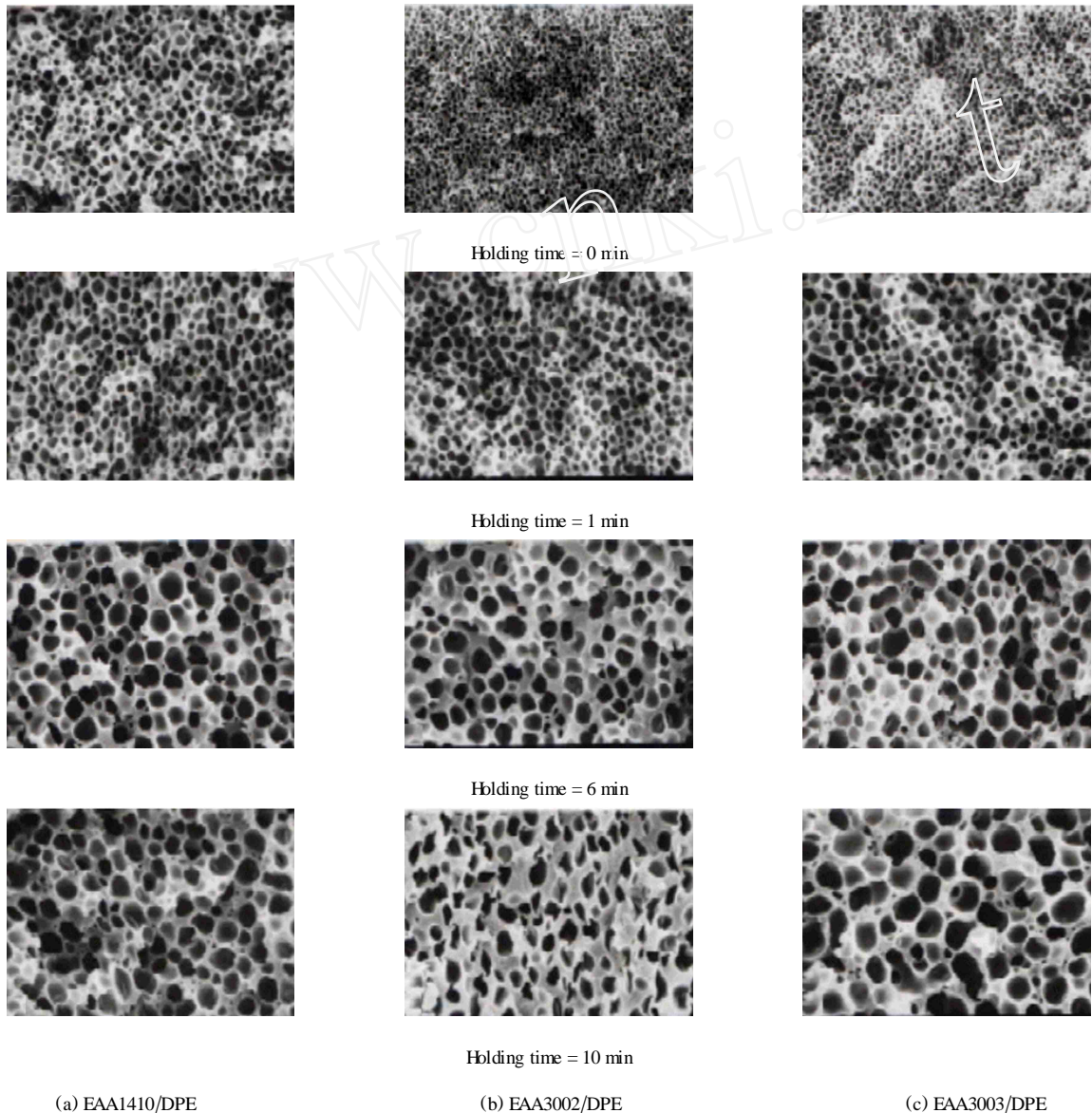


Fig. 5 Micrographs of cross-section of three EAA/DPE systems at quench temperature of 90 °C with different holding time ( $\times 1000$ )

## 2.2 结晶温度以上淬冷温度对膜结构的影响

图 2 是 EAA1410/DPE、EAA3002/DPE、EAA3003/DPE(20wt%) 三体系在结晶温度以上于 90 °C 恒温条件下冷却 10 min 所得到的膜孔结构电镜照片.不同粗化温度对膜孔径的影响见图 3,实验结果表明 EAA/DPE 体系在 90 °C 的恒温条件时所得到的孔径

明显大于 0、30、60 °C 恒温条件下冷却 10 min 所得到的膜孔径,这是因为 90 °C 时,体系始终处于结晶温度线以上,此时 EAA/DPE 体系处在 L-L 相分离区,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 10 min 后体系在冰水混合物中冷

却固化,所以在该恒温条件下得到的孔径能够达到 6~8 μm.而在 0 和 30 的恒温条件下时,体系的过冷程度都很大,都足以使体系迅速的通过 L-L 相分离区而进入结晶温度以下的 S-L 相分离区域,此时的结晶驱动力使得聚合物在富聚合物相中迅速形成晶核,且球晶的生长速度也很快,液滴相的生长被早早地抑制在球晶生长后被其包围的有限的空间里,最终形成的孔径没有明显的区别,在 1~3 μm 之间.而在 60 的恒温条件时,体系的结晶驱动力没有 0 和 30 时的来得大,而往往聚合物结晶需要越过一定的能垒,而液滴相粗化过程是在体系分相后即开始发生,所以前者总是要比后者慢半拍,所以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,这样就导致了 60 冷却条件下形成的最终膜孔径较 0 和 30 的大,又比 90 时小,在 3~5 μm 之间.

2.3 结晶温度以下相同温度不同粗化时间对膜结构的影响

图 4 考察了 EAA1410/DPE、EAA3002/DPE、EAA3003/DPE 三体系在结晶温度以下于 30 恒温水浴中放置不同时间对最终膜孔径的影响.从图 4 孔径随放置时间的变化趋势图可以看出,三体系在 30 下,随着放置时间的延长,孔径没有增大的趋势.这是因为 EAA1410、EAA3002、EAA3003 的结晶温度分别为 80.6、85.6、87.2,在 30 恒温水浴中放置时,体系的过冷程度很大,体系迅速地经过 L-L 相分离区域而进入结晶温度曲线以下的 S-L 相分离区域,造成相分离后富聚合物相中的聚合物迅速形成晶核,导致 EAA 产生结晶,且晶核的数量较多,结晶度就越大,留给液滴相生长的空间很小,DPE 液滴相生长极大地受到了结晶结构的限制.此外高分子链段的运动也由于急速降温而被冻结,体系的粘数急剧上升,从而阻碍了液滴的运动.上述两个原因导致液滴相的粗化过程早早就被中止了,所以孔径在该温度下随时间的变化不很明显.

2.4 结晶温度以上相同温度不同粗化时间对膜结构的影响

图 5 考察了 EAA1410/DPE、EAA3002/DPE、EAA3003/DPE 三体系在结晶温度以上于 90 恒温水浴中放置不同时间对最终微孔孔径的影响.从图 5 电镜照片和图 6 孔径随放置时间的变化趋势图可以看出,三体系若放置在 90 的水浴中,随着时间的增长,孔径会变得越来越大,到了 8 min 以后,这种增大的趋势就会趋于平缓,孔径几乎不再

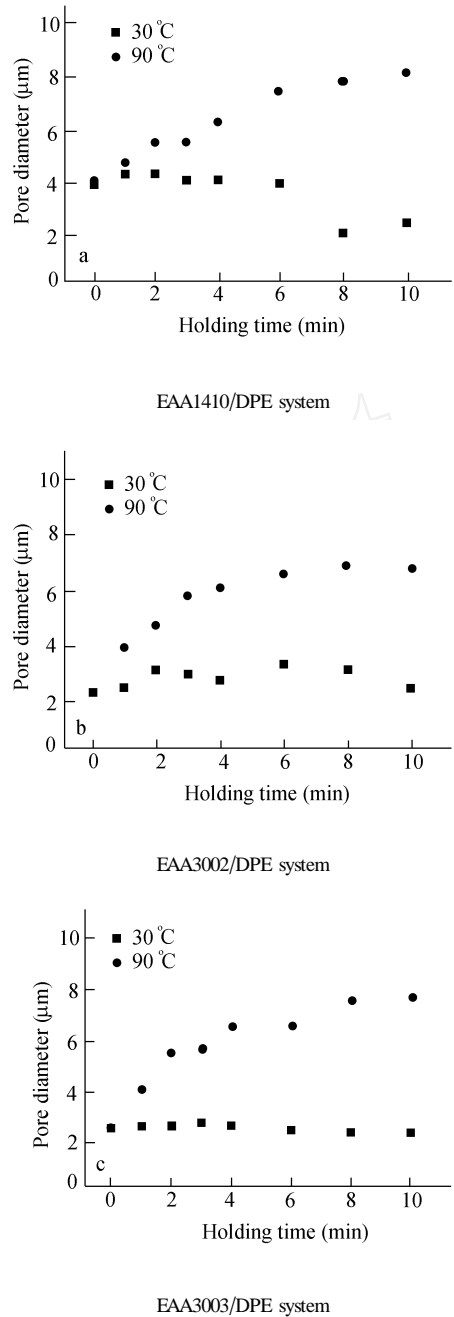


Fig. 6 Relations of pore size and holding time when three EAA/DPE systems quenching at 30 and 90

变大.这是因为而当体系放置在 90 的恒温水浴时,EAA/DPE 三体系始终处在结晶温度线以上,即体系自始至终都处在 L-L 相分离区域直到粗化结束.当体系处在 L-L 相分离区域时,水浴的温度大于 EAA 的结晶温度,EAA 此时为非晶的无定型状态,高分子连段较为容易运动.此时 EAA/DPE 体系发生 L-L 相分离时,由于体系的温度高,粘数小,加之没有 EAA 结晶结构的束缚,DPE 液滴可以较为容易地进行生长.因此随着 EAA/DPE 体系放置的

时间越长,体系在L-L相分离区所滞留的时间也就越长,液滴相发生粗化的时间也就越长,它可以任意地生长直至冷却固化,最终微孔膜的孔径也越大。

#### REFERENCES

- 1 Luo Feng(骆峰),Zhang Jun(张军),Wang Xiaolin(王晓琳),Chen Jianfei(陈剑飞),Xu Zhongzi(许仲梓). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2002,(5):566~571
- 2 McGuire K S,Laxminarayan A,Lloyd D R. Polymer,1995,36(26):4951~4960
- 3 Inaba N,Yamata T,Suzuki S,Hashimoto T.Macromolecules,1986,19(6):1690~1695
- 4 Caneba G T,Soong D S.Macromolecules,1985,18(12):2538~2545
- 5 Caneba G T,Song D S.Macromolecules,1985,18(12):2546~2555

### THE EFFECT OF KINETIC FACTORS ON THE STRUCTURE OF THE HYDROPHILIC ETHYLENE-ACRYLIC ACID COPOLYMER MICROPOROUS MEMBRANES PREPARED VIA THERMALLY INDUCED PHASE SEPARATION

ZHANG Jun<sup>1</sup>, LUO Feng<sup>1</sup>, WANG Xiaolin<sup>2</sup>, CHEN Jianfei<sup>1</sup>, XU Zhongzi<sup>1</sup>

<sup>(1)</sup> College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009

<sup>(2)</sup> Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

**Abstract** The effects of kinetic factors of phase separation, such as coarsening time and quenching temperature, on the hydrophilic microporous membranes were studied via thermally induced phase separation (TIPS) process using three hydrophilic ethylene-acrylic acid copolymers (EAA) with different co-unit contents and diphenyl ether (DPE). The coarsening time and quenching temperature were used to influence the phase separation of the three different EAA/DPE systems, their diluent droplets growth, membrane cell size and crystalline structure. The mechanism of phase separation, liquid-liquid or solid-liquid made, was determined by the quenching temperature. For EAA/DPE systems liquid-liquid phase separation occurred when the quenching temperature was above the crystalline temperature of EAA, and solid-liquid phase separation occurred when the quenching temperature was below the crystalline temperature of EAA. The experimental results showed that the membrane pore size of the EAA/DPE systems was increased with increasing the quenching or cooling temperature. The average size of the cells was 1~3  $\mu\text{m}$ , 3~5  $\mu\text{m}$  and 6~8  $\mu\text{m}$  for samples with a same coarsening of time of 10 min, but different quenching temperatures 30, 60 and 90, respectively. At the quenching temperature of 30, the droplet phase in EAA/DPE systems hardly grew because the temperature was below the crystalline temperature of EAA. The diluent droplet growth was restricted by the high viscosity of the system and the crystalline structure of EAA copolymer. While at 90, it is above the crystalline temperature of EAA copolymer, a dramatic increase of droplet size occurred with the coarsening time in the beginning, and after 8 min the size kept almost unchanged.

**Key words** Thermally induced phase separation, Microporous membrane, Ethylene-acrylic acid copolymer, Diphenyl ether, Kinetics, Coarsening, Pore size