

# 中国科学技术大学

# 博士学位论文



## 超高分子量聚乙烯微孔材料

## 基础物理及应用研究

作者姓名：万彩霞

学科专业：核科学与技术

导师姓名：李良彬 研究员

完成时间：二〇二〇年五月二十五日



University of Science and Technology of China  
A dissertation for doctor's degree



# **Research on Basic Physics and Application of UHMWPE Microporous Materials**

Author: Caixia Wan

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: May 25<sup>th</sup>, 2020



## 中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 万彩霞

签字日期: 2020.6.1

## 中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (\_\_\_\_年)

作者签名: 万彩霞

导师签名: 李小明

签字日期: 2020.6.1

签字日期: 2020.6.1



## 摘要

因其大比表面积特性,优异的力学性能、耐腐蚀性和高性价比,超高分子量聚乙烯(UHMWPE)多孔材料在能源、环境等领域应用的越来越广泛。UHMWPE微孔膜和多孔纤维加工涉及凝胶挤出、单向或双向拉伸、溶剂萃取、干燥等工序,是多维加工外场(拉伸倍率、拉伸温度、拉伸方式等)作用下多尺度结构演化的动态连续过程。理解其拉伸过程中的微观结构演变机理,建立加工—结构—性能关系是实现微孔膜和纤维结构、性能精准调控的关键。作为二维材料,微孔膜均采用双向拉伸的方式制得,加工过程中需经历纵向与横向二维应力场和温度场的耦合作用。然而,关于拉伸诱导的UHMWPE结构演化的研究大多是在一维应力场作用下,其在二维应力场及温度场共同作用下UHMWPE的晶体演化过程研究较少。本论文基于薄膜拉伸加工物理多尺度结构研究平台,结合扫描电镜(SEM)等离线表征技术研究了双向拉伸二维应力场作用下UHMWPE凝胶膜的结构演化机理,构建了纵向、横向二维应变参数空间内形态相图;研究了温度场作用下UHMWPE微孔膜的结构演化机制和力学行为;研究了UHMWPE多孔膜和多孔纤维在分离、离子吸附等水处理领域的应用。主要的研究成果和结论如下:

(1)利用宽角X射线衍射(WAXD)技术研究了含液体石蜡(也称石蜡油)的UHMWPE凝胶膜在异步双向拉伸过程中的晶体结构演化机理,同时采用SEM对拉伸、萃取、干燥后的微孔膜的表观形貌进行表征。结果表明:在纵向拉伸过程中,发生片晶向纤维晶转化,转化机理为熔融再结晶;而对于横向拉伸过程,其结构演化机理取决于纵向拉伸比(简称纵拉比),即:(1)纵拉比小于3时,横向拉伸过程中,沿纵拉方向(MD)微弱取向的片晶通过熔融重结晶转变成沿横拉方向(TD)取向的纤维晶;(2)纵拉比是4到6时,发生MD的纤维晶向TD倾斜;(3)纵拉比大于6时,沿MD取向的微纤被撕裂成更细的微纤或者纤维晶,随后发生纤维晶向TD的倾斜。在理解双向拉伸结构演化机理的基础上,构建了二维应变空间内的晶体形貌相图,为UHMWPE微孔膜加工工艺窗口选择提供指导。

(2)以UHMWPE微孔膜为材料体系,系统研究了其在双向拉、温度外场作用下力学行为及微观形变机理。采用SEM表征了不同拉伸工艺下微孔膜的表观形貌,基于图像处理软件统计了纤维直径、孔径及表面孔隙率;同时采用WAXD研究了拉伸外场作用下UHMWPE多孔膜晶体结构演化。研究表明:(1)随拉伸温度的升高,MD与TD屈服应变均呈减小趋势,表明在拉伸过程中温度越高,越会过早发生屈服;(2)随拉伸温度升高,UHMWPE微孔膜微观结构演化呈现三种不同形变机理,微孔演变存在四种机制,即孔径增大、纤维细化、直

径减小、孔数量增加、纤维层间滑移分离，温度不同四种机制主导作用不同。该研究工作为 UHMWPE 微孔膜晶体形态、孔结构、孔隙率等结构、性能调控提供基础数据。

(3) 在理解双向拉伸外场作用下 UHMWPE 微观结构演化机理的基础上，采用双向异步拉伸制备了 UHMWPE 纳米纤维膜，其具有孔径分布均一、力学性能高等特点。采用 WAXD 和 SEM 分别研究了纤维取向程度和薄膜的表面形貌。结果表明，纳米纤维薄膜由纤维骨架和骨架之间的微孔构成，纤维直径在 30~40 nm 之间，孔径在 19~26 nm 之间。同时，UHMWPE 纳米纤维膜的模量最大值为 1186 MPa，拉伸强度最大值为 154 MPa，大约为传统电纺纳米纤维膜的 10 倍。分离实验表明在水通量约 100 L/m<sup>2</sup>.h 条件下，纳米纤维膜可以有效截留分子量大于 100 kDa 的分子，截留率大于 90%，其在微滤领域表现出广阔的应用前景。

(4) 以 UHMWPE 多孔纤维为基体，采用  $\gamma$  射线辐照技术对其进行改性，研究了丙烯酸改性纤维 (UHMWPE-g-PAA) 对水溶液中铜离子 (Cu<sup>2+</sup>) 的吸附能力。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、能谱仪 (EDS)、SEM 及拉伸仪对改性纤维结构、形貌、性能进行表征。结果表明，丙烯酸改性的 UHMWPE 多孔纤维 (UHMWPE-g-PAA) 具有突出的亲水性。同时改性后 UHMWPE-g-PAA 纤维具有优异的力学性能，其拉伸强度约 0.4 GPa。采用准一级、准二级和粒子内扩散模型，研究了辐照剂量和聚丙烯酸 (PAA) 接枝程度对改性 UHMWPE-g-PAA 纤维吸附动力学的影响。结果表明，UHMWPE-g-PAA 纤维吸附容量可达 63 mg/g，并且吸附过程完全符合 Cu<sup>2+</sup> 溶液吸附的准二级动力学模型。该工作制备的高强度、亲水性和多孔 UHMWPE-g-PAA 纤维在污水处理中具有广阔的应用前景。

**关键词：**超高分子量聚乙烯 双向拉伸 多孔材料 纤维晶分离 重金属吸附



## **ABSTRACT**

Because of its large specific surface area, excellent mechanical properties, weathering resistance and high rate of quantity and cost, ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) microporous materials are widely used in energy, environment and other fields. The processing of UHMWPE microporous membranes and porous fibers involves gel extrusion, uniaxially or biaxially stretching, solvent extraction, drying and so on. It is a dynamic and continuous process of multi-scale structure evolution under the action of multi-dimensional processing field (tensile rate, tensile temperature, tensile mode, etc.). Understanding the mechanism of microstructure evolution and establishing process-structure-property relationship during tensile process is the key to achieve precise control of structure and properties of microporous membranes and fibers. As two-dimensional (2D) materials, microporous membranes are prepared by biaxially stretching, which needs the coupling between longitudinal and transverse two-dimensional stress and temperature field during processing. However, most of the researches on microstructure evolution during UHMWPE tensile processing is under the action of one-dimensional stress field, while the crystal evolution of UHMWPE under the action of 2D stress field and temperature field is less studied. In this paper, based on the physical multi-scale structure research platform of thin film tensile processing, the structure evolution mechanism of UHMWPE gel membrane under the action of 2D stress field is studied combined with off-line characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM). Meanwhile, the morphological phase diagram in the space of 2D strain is constructed. Moreover, the structure evolution mechanism and mechanical behavior of UHMWPE microporous membrane under the action of temperature field, the application of porous membrane and porous fibers in the field of separation and ion adsorption are studied. The main findings and conclusions are as follows:

(1) The crystal structure evolution of UHMWPE gel films containing paraffin oil are studied with wide-angle X-ray diffraction (WAXD) during sequentially biaxially stretching process. Also, the surface morphologies of microporous membranes after biaxially stretching, extraction of paraffin oil and drying are characterized by scanning electron microscope (SEM). During machine direction (MD) stretching process, the crystal structure is transformed from lamellar stacks to fibrillar crystals through melting recrystallization. While for transverse direction (TD) stretching, there

exist three kinds of deformation mechanisms determined by draw ratio in MD ( $\lambda_{MD}$ ), i.e., transformation of weakly oriented crystals into fibrillar crystals by melting recrystallization at  $\lambda_{MD}$  smaller than 3; with moderate  $\lambda_{MD}$  from 4 to 6, the fibrillar crystals in MD are tilted towards TD; at larger  $\lambda_{MD}$  from 7 to 8, the microfibrils are teared into thinner ones or fibrillar crystals, inclining to TD. Based on the understanding the structure evolution mechanism during biaxially stretching, the crystal morphology diagram is summarized in 2D strain space, providing the guidance for the selection of process windows for UHMWPE microporous membranes.

(2) Based on UHMWPE microporous membranes, the mechanical behavior and microstructure deformation mechanisms under the action of biaxially stretching and temperature field were studied. The surface morphology of microporous membranes under different stretching processes was characterized by SEM. The fiber diameter, pore size and surface porosity were counted based on image processing software, meanwhile the crystal structure evolution of UHMWPE porous membranes was studied by WAXD. It shows that : (1) with higher stretching temperature, the membrane occurs yielding earlier; (2) with the increase of stretching temperature, the microstructure evolution and micropore expansion of UHMWPE microporous membranes have different mechanisms, that is, the pore size increasing, the fiber refining, the diameter decreasing, the number of pores increasing, and the slip separation between fiber layers. This work provides the basic data for the structure and performance regulation of crystal morphology, pore structure, porosity of UHMWPE microporous membranes, etc.

(3) Based on the understanding of structure evolution mechanism of UHMWPE under biaxially stretching field, UHMWPE nanofibrous membranes are fabricated via sequentially biaxially stretching, which are featured by excellent morphology with homogeneously distributed pores as well as good mechanical properties. The orientation of fibers along draw ratios and morphologies of the samples are inspected by WAXD and SEM. It shows that the membranes are composed of nanofibrous scaffold with fiber diameters of 30 nm - 40 nm and fully interconnected pore structures with mean pore size between 19 nm and 26 nm, respectively. Meanwhile, the maximum Young's modulus and tensile strength of UHMWPE nanofibrous membranes are 1186 MPa and 154 MPa, respectively, about 10 times that of conventional electrospun nanofibrous membranes. The separation test exhibits that the membranes can reject the molecules with molecular weight larger than 100 kDa

efficiently with rejection larger than 90% under the water permeance of  $\sim 100 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ . The as prepared membranes show great potential in microfiltration applications.

(4) Polyacrylic acid grafted ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE-g-PAA) fibers were prepared by radiation induced grafting of acrylic acid onto UHMWPE porous fibers and were examined for  $\text{Cu}^{2+}$  removal from aqueous solutions. The structure, morphology and performance of the developed fibers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energetic dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM) and mechanics test. It was demonstrated that the UHMWPE fibers modified by acrylic acid (UHMWPE-g-PAA) conferred excellent hydrophilic performance. The UHMWPE-g-PAA fibers possess considerable mechanical performance with mechanical strength about  $\sim 0.4 \text{ GPa}$ . The influence of radiation dose and degree of grafting of polyacrylic acid (PAA) on the adsorption kinetics of the UHMWPE-g-PAA fibers are studied by using pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion models. The results reveal a large adsorption capacity of  $63 \text{ mg g}^{-1}$  for the UHMWPE-g-PAA fibers and the adsorption behavior followed perfectly a pseudo-second-order kinetics model regarding the  $\text{Cu}^{2+}$  solution adsorption. The as-prepared UHMWPE-g-PAA fibers with high-strength, hydrophilic and porous natures show promising application as economical adsorbent in wastewater treatment.

**Keywords:** UHMWPE, porous materials, biaxially stretching, fibril crystal separation, heavy metal adsorption



## 目 录

第 1 章绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 聚合物多孔材料制备研究进展.....	2
1.2.1 UHMWPE 多孔材料制备方法.....	2
1.2.2 其他聚合物多孔材料的制备方法.....	5
1.3 半结晶高分子薄膜形变机理.....	9
1.3.1 几种形变机理简介.....	9
1.3.2 温度对拉伸过程中形变机理的影响.....	11
1.4 聚合物多孔膜应用进展.....	13
1.5 超高分子量聚乙烯多孔材料改性研究进展.....	16
1.6 本论文的研究内容及意义.....	17
1.6.1 研究内容.....	17
1.6.2 研究意义.....	18
第 2 章聚乙烯凝胶膜双向拉伸过程中微观结构演化机理研究.....	31
2.1 引言.....	31
2.2 实验部分.....	32
2.2.1 原料及 UHMWPE 微孔膜的制备.....	32
2.2.2 实验测试.....	32
2.3 实验结果.....	33
2.3.1 纵向拉伸过程中的结构演化.....	35
2.3.2 横向拉伸过程中的结构演化.....	37
2.4 讨论.....	42
2.4.1 纵向拉伸过程中的形变机理.....	43
2.4.2 横向拉伸过程中的形变机理.....	43
2.4.3 晶体形貌与孔隙率的关系.....	44
2.5 结论.....	46
第 3 章温度诱导 UHMWPE 微孔膜形变机理及扩孔机制研究.....	53

## 目 录

3.1 简介.....	53
3.2 实验过程.....	54
3.2.1 聚乙烯薄膜原材料及制备工艺.....	54
3.2.2 实验测试.....	55
3.3 实验结果.....	56
3.4 讨论部分.....	63
3.4.1 UHMWPE 多孔膜扩孔机制.....	63
3.4.2 不同温度下结构演化机理.....	66
3.5 结论.....	67
第 4 章双向拉伸法制备聚乙烯纳米纤维膜及性能表征 .....	75
4.1 引言.....	75
4.2 实验部分.....	76
4.2.1 实验原料及薄膜的制备.....	76
4.2.2 表征方法.....	76
4.3 结果与讨论.....	78
4.3.1 聚乙烯纳米纤维膜的微观结构.....	78
4.3.2 聚乙烯纳米纤维膜的力学性能.....	81
4.3.3 聚乙烯纳米纤维膜的分离性能.....	83
4.4 结论.....	84
第 5 章丙烯酸改性 UHMWPE 多孔纤维及对铜离子的吸附动力学研究 .....	89
5.1 引言.....	89
5.2 实验部分.....	90
5.2.1 原料.....	90
5.2.2 辐照接枝过程.....	90
5.2.3 表征方法.....	91
5.3 结果与讨论.....	92
5.3.1 初始 UHMWPE 纤维特性.....	92
5.3.2 接枝率 (DG) 与辐照剂量和反应时间的关系.....	93

## 目 录

---

5.3.3 UHMWPE-g-PAA 改性纤维的性能 .....	94
5.3.4 UHMWPE-g-PAA 纤维对铜离子的吸附动力学 .....	96
5.4 结论.....	101
第 6 章总结与展望 .....	107
6.1 总结.....	107
6.2 展望.....	109
致谢.....	111
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	113





# 第1章 绪论

## 1.1 引言

超高分子量聚乙烯（UHMWPE）具有突出的机械性能、耐冲击性、耐溶剂特性、耐低温等性能，被称之为“Amazing Materials”。<sup>[1-3]</sup>

UHMWPE 多孔材料同时具有大比表面积、高孔隙率、孔径分布均匀、透气性能好等优点，被广泛应用于能源、环境及医疗等领域。目前，UHMWPE 多孔材料主要有 UHMWPE 微孔膜和 UHMWPE 多孔纤维。UHMWPE 微孔膜具有均一的孔隙结构、优异的机械性能和抗穿刺性能以及良好的耐溶剂特性，可以将其作为锂电池隔膜用于储能电池领域，以阻隔正负极的接触。UHMWPE 多孔纤维则主要用于军事及海事领域，对其进行接枝改性，可用于海水中铀离子提取、污水中重金属离子吸附等。

UHMWPE 微孔膜和多孔纤维均采用凝胶挤出与后续拉伸工艺组合制备而成，该工艺过程是一个多维加工外场（拉伸倍率、拉伸温度、拉伸方式等）作用下多尺度结构演化的动态连续过程。UHMWPE 微孔膜典型制备过程主要包括以下几个步骤，分别是（1）熔融挤出：UHMWPE 原料与增塑剂白油经挤出机熔融混合形成均匀熔体混合物，后经口模挤出；（2）冷却成型：经口模挤出的熔体经冷却辊冷却形成 UHMWPE 凝胶膜，在此过程中 UHMWPE 与增塑剂白油发生相分离，聚乙烯分子链也会发生结晶形成片晶；（3）双向拉伸：在一定温度下对 UHMWPE 凝胶膜分别施加纵向拉伸和横向拉伸，制备含有溶剂的 UHMWPE 薄膜；（d）萃取、干燥：利用易挥发的有机溶剂（正己烷、二氯甲烷等）将增塑剂白油从薄膜中萃取出来干燥过程中完成有机溶剂挥发，形成 UHMWPE 微孔膜；（5）热定型：为了控制 UHMWPE 微孔膜在使用过程中的热收缩程度，工业上将 UHMWPE 微孔膜在高温下进行拉伸、再回复、定型，最终形成成品 UHMWPE 微孔膜。在下游新能源行业发展驱动和国家相关政策支持下，国内通过设备进口和工艺引进的方式已经实现 UHMWPE 微孔膜产业化。但是，大部分高品质隔膜当前仍然依赖进口，国产隔膜产品无法进入高端市场。2018 年，科技日报报道的 35 项“卡脖子”技术中，锂电池隔膜高端制造位列其中。究其原因，我国企业主要是工艺模仿而缺乏系统的基础研究支撑，没有完全理解和掌握 UHMWPE 微孔膜在制备过程中，尤其是在双向拉伸过程中发生的形变机理。无基础研究支撑，工艺模仿只能学其形，而不能悟其神！理解 UHMWPE 微孔膜双向拉伸过程中的微观结构演变机理，建立加工-结构-性能关系是实现微孔膜结构与性能精准

调控的基础，同时为工业中微孔隔膜工艺窗口的选择提供指导。此外，对于 UHMWPE 纤维，目前研究多偏重于高强、高模等机械性能，关于 UHMWPE 多孔纤维的制备及应用方面研究较少。

UHMWPE 微孔材料是一种半晶聚合物材料，国内外研究单位针对半晶聚合物在一维应力场下的结构演化开展深入的研究。<sup>[4-6]</sup>由于分子链运动能力主要受温度的影响<sup>[7, 8]</sup>，因此在温度空间内存在无定型化<sup>[9]</sup>、晶体滑移<sup>[10, 11]</sup>和熔融重结晶<sup>[12, 13]</sup>等不同的变形机理。而薄膜工业生产采用的工艺温度通常在熔点附近，此时链的流动性大大增强，在其由各向同性向取向结构转化的过程中，熔融重结晶可能会发生。与此同时，UHMWPE 微孔材料的制备过程是在有脂肪族链烃或石蜡油等增塑剂作为成孔剂的条件下去进行的。在增塑剂的存在下，链的流动性得到大大提高，其结构演化与一般聚乙烯晶体的结构演化可能有所不同。此外，溶剂萃取后留下的微孔的形状与之前晶体结构演变过程也密切相关。另一方面，UHMWPE 微孔膜采用双向拉伸工艺，需要先后经历纵向、横向二维应力场作用，纵向拉伸产生的微观结构作为横向拉伸的起点，其在横向拉伸过程中会进一步发生演变，这与单向拉伸中一维应力场下的结构演化明显不同，而目前关于双向拉伸外场下的结构演化研究很少。因此研究双向拉伸及温度外场作用下 UHMWPE 微孔膜结构演化机理对微孔膜微观结构及微孔形态的精准调控至关重要。

由于其优异的机械性能和耐腐蚀性能，UHMWPE 微孔材料不仅用作锂电池隔膜，还可以广泛应用于过滤、吸附、分离等领域。UHMWPE 本身没有功能官能团，无法进行吸附，因此需要对 UHMWPE 进行功能改性。

本章第二部分重点介绍 UHMWPE 多孔材料及其他聚合物多孔材料的几种常见制备工艺以及优缺点；第三部分介绍聚乙烯半晶高分子的几种形变机理，以及温度对形变机理的影响；第四部分将介绍目前常见的多孔膜的应用领域；第五部分将简要介绍 UHMWPE 多孔材料的改性方法。

## 1.2 聚合物多孔材料制备研究进展

UHMWPE 由于其自身分子链长，非极性强的特性，使得 UHMWPE 多孔材料不能通过一般聚合物多孔膜的制备方法而制成。目前，UHMWPE 多孔材料的制备方法，包括热致相分离法、挤出拉伸法。而一般聚合物多孔膜的制备方法较多。下面分别对 UHMWPE 多孔材料和一般聚合物多孔材料制备方法进行介绍。

### 1.2.1 UHMWPE 多孔材料制备方法

UHMWPE 微孔材料包括 UHMWPE 微孔膜和 UHMWPE 多孔纤维。制备

UHMWPE 微孔膜的方法目前常见的有两种，分别是热致相分离和挤出拉伸法，而制备 UHMWPE 多孔纤维的方法则是凝胶纺丝法。下面将一一介绍其研究进展。

### 1. 热致相分离法

热致相分离法始于 80 年代，起源于 Castro<sup>[14]</sup>的专利，其中提到了这种新的制备微孔膜的方法。该方法首先是将聚合物和沸点高且分子量低的稀释剂或者增塑剂在高温下形成均匀的溶液，然后将温度降低以发生固-液或者液-液相分离，最后萃取出稀释剂或者增塑剂，再并经定型干燥即得到聚合物微孔膜。

热致相分离法是通过控制淬冷温度、冷却速率、聚合物浓度、稀释剂种类等手段来调控相分离过程，从而实现膜孔结构多样性的控制，例如蜂窝状结构<sup>[15]</sup>、连通海绵状结构<sup>[16]</sup>、树枝状结构及球晶结构<sup>[17]</sup>等。热致相分离法制备的微孔膜具有孔隙率高、结构完整度高、膜孔径范围在 0.01-10  $\mu\text{m}$  之间，孔结构均匀性好等优点，是微滤膜的最佳制备方法之一。

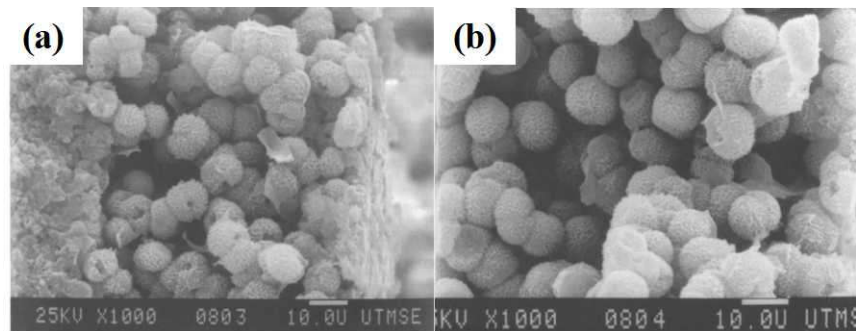


图 1.1.热致相分离产生的海绵状结构。<sup>[14]</sup>

在利用热致相分离法得到 UHMWPE 微孔膜过程中，经常采用的稀释剂或者增塑剂为液体石蜡（LP）（即白油）。何亚东老师课题组<sup>[18, 19]</sup>对 UHMWPE 与液体石蜡相分离过程的研究起步较早。其在实验过程中发现两者相分离过程中的降温速率，在很大程度上制约着 UHMWPE 微孔膜的微观形态，同时 UHMWPE 与白油之间的配比等因素对最终成孔的结果也起着非常重要的作用。另外，张春芳等人<sup>[20]</sup>利用修正的 Arvami 方程，对 UHMWPE 与液体石蜡体系在热致相分离过程中结晶行为进行了拟合。沈烈等人<sup>[21]</sup>通过小角激光光散射（SALLS）和差式扫描量热仪（DSC）等技术手段对热致相分离进行了详细的分析，结果发现 UHMWPE 与白油二元体系在相分离时只能观察到固-液相分离，没有发现液-液相分离，且在相分离过程中形成的微孔膜是网状（Lacy）结构。此外，顾旭等人<sup>[22]</sup>研究了 UHMWPE、高密度聚乙烯（HDPE）与白油三元体系固-液相分离过程中不同冷却方式对结晶行为的影响，并考察了不同种类聚乙烯分子量或含量及降温速率对最终 UHMWPE 微孔膜的微孔状态的影响。结果发现：冷却过程中降温

速率相对较慢时，HDPE 含量增加会使得孔径变大，微孔状态随之转变。

如上所述，在不加其他助剂的情况下，热致相分离过程一般发生的是固-液相分离，即聚乙烯分子链通过结晶的方式从白油中分离出来形成晶体。而上海交通大学的刘思俊等人<sup>[23,24]</sup>发现可以通过加入添加剂二亚苺基山梨醇（DBS）纤维来诱导并促进液-液相分离的发生，即聚乙烯分子链与白油先发生相分离后进行结晶。

目前，通过热致相分离法得到的 UHMWPE 微孔膜更多的是偏向于理论研究，很少直接用于过滤膜或者锂电池隔膜。

## 2. 挤出拉伸法制备 UHMWPE 微孔材料

### (1) UHMWPE 微孔膜的制备

UHMWPE 微孔膜可以利用挤出拉伸法来制备。二十一世纪初期，DSM 公司首次利用挤出拉伸法制得了 UHMWPE 微孔膜并命名为 Solupor<sup>[25]</sup>，该微孔膜拥有较高的力学强度和良好的孔隙率，并且在低温下微孔膜各项性能指标也依然保持良好。从而证明了 UHMWPE 是一种潜在的能够制备成微孔膜的材料，但是受限于 UHMWPE 粘度高及难加工的缺陷，所以，这一方法并未推展开来。

利用熔融挤出拉伸法制备 UHMWPE 微孔膜的过程具体如下：首先是在高温下将 UHMWPE 熔融，然后在应力及温度外场下对 UHMWPE 进行拉伸，此时 UHMWPE 薄膜以聚乙烯晶体破裂的形式形成微孔<sup>[26]</sup>，最终形成 UHMWPE 微孔膜。美国 Celgard 公司尝试了在没有增塑剂的情况下采用熔融挤出拉伸法制备得到 UHMWPE 微孔膜，虽然该方法制备过程简单，对环境无污染，但孔径大小难以精准控制。

综上所述，在没有增塑剂情况下，UHMWPE 原料难加工，制备出的微孔膜孔径和孔隙率不可控。所以后来一般均是在添加增塑剂的情况下对 UHMWPE 进行熔融挤出，然后经拉伸、萃取和热定型等成型工艺来制备 UHMWPE 微孔膜。首先是国内赵忠华老师课题组<sup>[27,28]</sup>，他们将表面处理过后的纳米二氧化硅（SiO<sub>2</sub>）与石蜡油及 UHMWPE 混合，经过挤出流延、拉伸、冷却、定型及萃取等工艺制得了具有微孔结构的 UHMWPE 微孔膜，并探索了三种原料的配比、熔融温度、拉伸速率、冷却速率等因素对 UHMWPE 微孔膜微观结构的影响。此外，李娜娜等<sup>[29]</sup>系统地研究了二氧化硅及随后的拉伸工艺对 UHMWPE 微孔膜微观结构与最终性能的影响，结果发现随着拉伸比的增大，界面处微孔面积也增大，并在某一拉伸比下达到最大值。高于此值，进一步拉伸不会继续增加界面微孔面积，反而会导致许多微孔的关闭。

除了添加无机材料 SiO<sub>2</sub> 外，还可以添加聚合物，例如 HDPE、低密度聚乙烯（LDPE）以及聚丙烯（PP）。张凯等人<sup>[30]</sup>在 UHMWPE 挤出过程中混入了聚

乙烯(PE)及PP,再经过挤出流延、拉伸及萃取等工艺步骤制备得到了UHMWPE微孔膜,使得微孔膜具有熔化温度高、力学性能优异、安全性能及热稳定性良好等特点。

此外,吴泽波等人<sup>[31]</sup>采用先萃取后拉伸的方法同样得到了UHMWPE微孔膜,结果发现,在定温时间为5 min,热拉程度60%及拉伸速率为30 mm/min的条件下得到的微孔膜中微孔比较多而且均匀性较好。

如上所述,均是使用白油作为溶剂,无论是先萃取后拉伸,还是先拉伸后萃取,都要经历萃取工艺,步骤繁琐。而将可挥发性溶剂例如十氢萘,沸点在190℃左右,将其用于UHMWPE微孔膜的制备,溶剂在加工过程中能够自行挥发掉,省去了萃取的步骤,得到的UHMWPE微孔膜孔径均匀,内部结构由高取向纤维的疏松网络结构组成,孔隙率高达80%<sup>[32]</sup>。

总之,经挤出拉伸法制备得到的UHMWPE微孔膜由于内部结构是由纤维或微纤构骨架构成的网络结构,所以一般情况下机械强度要优于之前提到的热致相分离法制备的UHMWPE微孔膜,而热致相分离法制备的UHMWPE微孔膜由于可以采用更低的UHMWPE含量及更高的UHMWPE分子量,故孔隙率一般要高于挤出拉伸法。目前热致相分离法制备的UHMWPE微孔膜更多的是用于微滤膜,而拉伸法制得的UHMWPE微孔膜用于湿法隔膜。

## (2) UHMWPE 多孔纤维的制备

UHMWPE多孔纤维的制备工艺通常采用凝胶纺丝法,包括凝胶挤出和后续拉伸。该方法工艺过程如下:将UHMWPE粉末均匀分散在石蜡油、煤油或者十氢萘等溶剂中,制成UHMWPE低浓度的半稀溶液,通过双螺杆挤出机混合熔融挤出,高温熔体经喷丝板挤出后被引入到冷水槽内进行骤冷形成冻胶原丝;再用低沸点萃取剂将原来的溶剂萃取出来,然后经干燥和后续高温拉伸最终形成UHMWPE纤维。

刘红利等人<sup>[33]</sup>通过两步拉伸的方法制到了具有大比表面积、高孔隙率的UHMWPE多孔纤维,同时研究了拉伸工艺参数(拉伸比、拉伸速率)对纤维内部结构和孔隙率的影响。结果表明,不同工艺拉伸得到的最终纤维的孔隙率在60-70%,纤维具有皮芯结构,纤维表面为串晶结构,芯层为纤维状多孔网络。该UHMWPE多孔纤维可以作为基体材料,用于海水提铀或者水处理方面。

### 1.2.2 其他聚合物多孔材料的制备方法

除UHMWPE外,其他聚合物多孔材料制备方法包括相转化法、静电纺丝法、拉伸法等。下面对其他聚合物多孔材料的制备方法进行一一介绍。

## 1. 相转化法

相转化法主要利用的是相分离的原理,即高分子在两相中的溶解度不同,在外场驱动下,原来均匀的混合液会分离成富聚合物相和贫聚合物相。<sup>[34]</sup>其中外场驱动包括热能的变化或不良溶剂的加入,前者为 TIPS,后者为非溶剂诱导相分离(NIPS)。如 1.2.1 中所述,TIPS 是将聚合物及其稀释剂在升高温度情况下混炼或者搅拌情况下以形成均匀的聚合物溶液,然后通过降温诱发相分离,再通过萃取或蒸发等方式去除稀释剂,最终得到多孔膜。<sup>[35-37]</sup>

而 NIPS 工艺中应用最多的便是浸没沉淀法,即将配制好的铸膜液涂覆成膜,然后浸入非溶剂中,通过溶剂和非溶剂交换的方式产生相分离,最终经溶剂和非溶剂的挥发制备得到多孔膜,<sup>[38]</sup>在这过程中溶剂和非溶剂本身的性质、凝固浴的温度及凝固速率对多孔膜结构调控起着非常重要的作用,例如溶剂不同,最终形成的多孔膜微观结构也不近相同,可以形成指状孔或海绵状孔结构及两者并存的孔结构。<sup>[39]</sup>此外,聚合物溶液的浓度及聚合物分子量同样影响着材料的最终结构和性能。一般而言,随着铸膜液中聚合物浓度的增加,制备得到的多孔膜表层不断增厚、孔径不断减小,且容易形成致密表层及内部有孔的闭孔结构。<sup>[40]</sup>王许云等人<sup>[41]</sup>研究了聚合物的分子量对 PVDF 多孔膜的影响,结果表明随着分子量的增加,所成膜的孔逐渐变少和变小,同时形成皮层和闭孔的趋势增大。Cheng 等人<sup>[42, 43]</sup>以 1-辛醇为非溶剂,研究了 PVDF 多孔膜制备过程中溶剂介质温度对膜结构、性能的影响,结果表明随着溶剂介质温度的升高,得到的膜的孔径逐渐变大,水通量也相应增大。

## 2. 静电纺丝法

近几年新崛起了的一种用于制备微米甚至是纳米级纤维的新方法,即静电纺丝法。静电纺丝法主要是利用高压静电场使得聚合物纺丝液带电,之后在纺丝喷头尖端形成带电的锥状液滴,随着液滴表面带电量的增加,液滴整体的电荷排斥力在某一刻会超过其表面张力,此时喷头尖端就会放射出聚合物溶液或者熔体的细小射流,这些射流在电压的作用下经历短距离的拉伸作用和溶剂蒸发及聚合物固化,最终在接收极板上形成多孔的聚合物纳米纤维多孔膜。<sup>[44-46]</sup>

静电纺丝法制备多孔膜过程中影响多孔膜形态和性能的关键因素是纺丝原液性质和制备工艺参数,即纺丝液浓度及温度、纺丝时电场力大小、接收距离等<sup>[47]</sup>。通过工艺参数的调节可制备具有不同纳米纤维形态的多孔膜,如绸带状纤维、含串珠结构纤维、多孔结构纤维的多孔膜等。<sup>[48]</sup>

Nhu-Ngoc Bui 等人利用静电纺丝制备的聚砜和聚醚砜多孔膜作为中间支撑层而制备出了具有三层机构的正渗透膜,内浓差极化现象减小。<sup>[49]</sup> Zhu 等人<sup>[50]</sup>用羟基酸酯类共聚物(PHBV)为原料制备出了具有串珠状纤维结构的超疏水的

多孔膜。Sheng 等人<sup>[51]</sup>利用静电纺丝法制备了 PAN 多孔膜，并采用涂层处理的方式使得 PAN 多孔膜具有良好的疏水性，将其用作防水透湿膜。

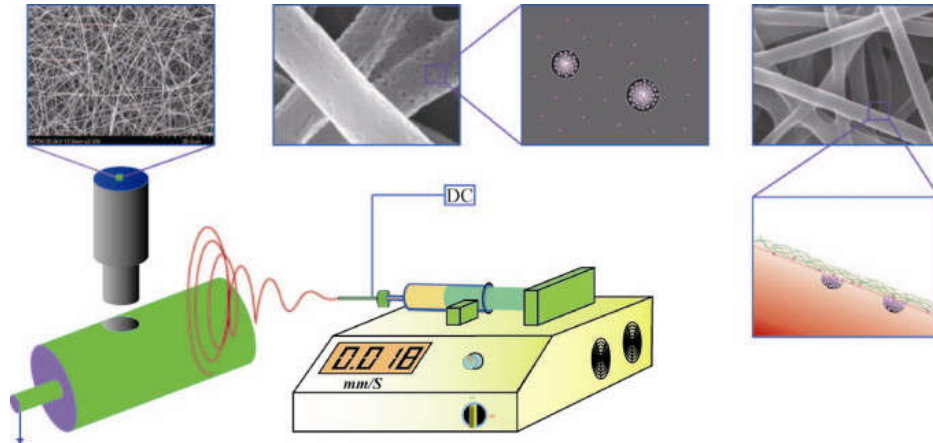


图 1.2.静电纺丝装置示意图。<sup>[117]</sup>

### 3. 拉伸法

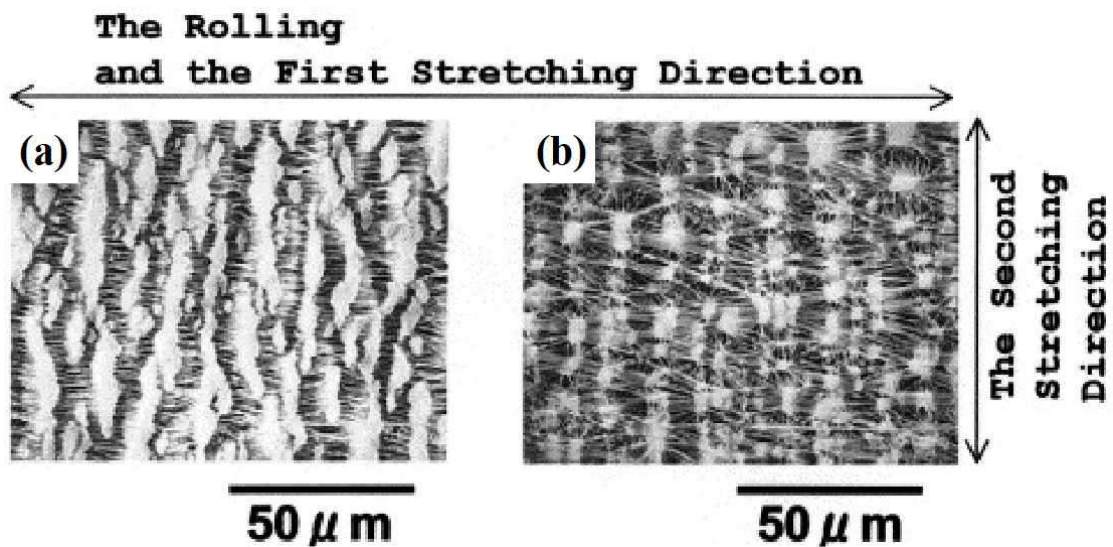


图 1.3.拉伸法制备的 PTFE 微孔膜 SEM 图。<sup>[50]</sup>

拉伸法制备聚合物多孔膜主要针对于难溶的聚合物，如 PTFE、PP、PE 及 PVDF 材料中。例如在 PTFE 多孔膜制备工艺中，首先将微米级的 PTFE 粉末与添加剂混合后经挤出机挤出成 PTFE 条带，再经过辊压机压延制成薄片状膜，之后去除添加剂进行纵横向两方向的拉伸，最后经过热定型处理得到 PTFE 多孔膜。<sup>[52]</sup> Kurumada 等人<sup>[53]</sup>研究了单轴和双轴拉伸对微孔结构的影响，结果发现单轴拉伸可制备出岛状结构多孔结构，而双轴拉伸可制备出格子状多孔结构。Kitamura 等人<sup>[52]</sup>通过拉伸比、拉伸温度和拉伸速率等拉伸条件的调整来改变和控制 PTFE

粒子由于拉伸而形成的周期性“纤维节点”结构。

利用拉伸法制备 PP、HDPE 或者 PVDF 多孔膜的基本原理是将这些硬弹性聚合物材料在应力场下熔融挤出制成流延膜，后经退火热处理，再经过拉伸，使得原来的片晶发生分离，片晶间产生架桥和微孔结构。锂电池隔膜中干法工艺便是基于该原理制得的。此外，Kim 等人<sup>[54]</sup>利用熔融拉伸法制备出了 PP 中空纤维多孔膜，发现所制备的多孔膜表面孔隙率比整个膜的要低。

Lei 等人<sup>[55]</sup>研究了改变拉伸速率和拉伸比对 PVDF 多孔膜结构和性能的影响。胡兵等人<sup>[56]</sup>也研究了 PVDF 多孔膜在拉伸过程中的微观结构及孔隙结构的演化，发现减小热拉倍率和增大冷拉倍率会使得片晶被拉伸而发生形变，微孔减少，而适中的冷热拉伸倍率得到的膜微孔结构较好。而利用拉伸法制备双拉 PP 多孔膜过程中，微孔的形成过程是由  $\beta$  晶向  $\alpha$  晶转化过程中密度增大体积收缩从而产生的孔隙在后拉伸过程中被放大而产生的。总之，对于这些硬弹性半晶聚合物材料来说，是通过拉伸致孔的方式来制备多孔膜的。

#### 4. 其他方法

##### a. 核径迹法

核径迹法制备多孔膜主要是通过核电粒子照射聚合物薄膜，使得照射处的聚合物发生化学键断裂而产生径迹，<sup>[57, 58]</sup>然后利用化学试剂对照射过的膜进行浸泡刻蚀以进一步扩大径迹，从而形成形状规则、孔径均一、垂直于膜表面的柱状通孔，其制备的多孔膜具有孔隙率低、表面光滑、孔径均一、孔隙直通性好等特点。在制备过程中，主要是通过控制核电照射时间长短来控制孔隙密度，以及通过控制刻蚀时间来调节孔径。但该方法制备过程复杂，制作成本高，适用性差，难以大规模制备。

##### b. 水滴模板法

水滴模板法是指通过凝结水滴的有序排列作为模板来制备具有有序孔径结构的聚合物多孔膜的方法。<sup>[59]</sup> Francois 等人<sup>[60]</sup>第一次报道了将 PS-b-PPP 嵌段聚合物溶解在二硫化碳中，然后在水蒸汽气流下形成聚合物有序多孔膜。李磊教授的科研团队<sup>[61, 62]</sup>利用嵌段共聚物 PS-b-PDMS 制备了聚合物多孔膜，研究了聚合物浓度对于聚合物多孔膜微观结构的影响，之后又报道了利用甲醇蒸汽作为模板来制备聚合物多孔膜，其孔径大小与形状与水蒸汽所成孔径形貌并不相同。该方法在制备过程中有相当多的影响因素，例如基体、溶剂、水蒸汽流速等<sup>[63, 64]</sup>，因此工艺条件的微小改变就将对聚合物多孔膜的结构产生巨大的差异，操作条件严苛。

##### c. 微模塑技术

微模塑技术制备垂直通孔聚合物多孔膜一般需要结合相分离方法。<sup>[65]</sup>首先



利用光刻法和低温反应粒子刻蚀制备出排列有序的柱状图案的微模具，然后将聚合物溶液浇铸在模具上，利用外场诱导聚合物发生相分离，利用柱状体作为模板得到垂直通孔结构，同时，聚合物在相分离过程中会发生收缩，使得膜可轻易从模具中脱离下来。该技术可以精密地调控膜孔尺寸、间距、排列规整性及膜厚，但模具制作困难且制作成本高，因此难以大面积实施。

### 1.3 半结晶高分子薄膜形变机理

对于多孔聚合物薄膜来说，微孔是分布在由堆叠片晶和纤维晶构成的晶体骨架或者无定形区分子链之间。因此，微孔的演化与晶体及无定形分子链的形变密切相关。<sup>[66, 67]</sup>例如，在聚烯烃微孔膜热拉伸过程中，之前的堆叠片晶会通过熔融重结晶<sup>[68, 69]</sup>转变成纤维晶，而之前在堆叠片晶界面间预先形成的“微孔核”（即片晶簇之间的缺陷）会被放大，逐渐演化成纤维晶间长条形状的微孔。而  $\beta$ -聚丙烯（ $\beta$ -PP）薄膜中的微孔是由片晶间界面缺陷或者之前存在的空腔（cavities）在拉伸过程中被放大而形成的。<sup>[70, 71]</sup>也有研究表明其微孔是由于  $\beta$  晶向  $\alpha$  晶转化过程中密度增大体积收缩而产生的空腔被拉伸放大而形成的。<sup>[72-74]</sup>此外相分离法得到的微孔膜，其微孔的形成首先是前驱体（即溶剂）随着聚合物分子链的结构演变而呈现出各种各样的形状，之后随着溶剂被萃取，在原来溶剂的地方形成微孔。总之，微孔的变化离不开聚合物薄膜中晶体及无定型分子链的演变。在本部分将介绍晶体演变中常见的几种形变机理及温度对形变机理的影响。

#### 1.3.1 几种形变机理简介

##### 1. 无定形区分子链变形机理

半晶高分子普遍被认为是由折叠链片晶或者伸直链晶组成的晶区、无定型区以及之间的架桥分子链组成的，而无定型区变形机理主要包括：(a) 片晶间剪切滑移，(b) 片晶间分离，(c) 片晶簇旋转。<sup>[75]</sup>这与片晶方向及应力作用方向密切相关。Young 等人<sup>[11]</sup>在研究高取向的、具有周期性晶体结构的 HDPE 的结构演化过程时发现了片晶间剪切滑移。研究表明，当沿着与分子链取向方向呈不同角度的方向施加应力时，在应变较小的时候，片晶间会发生剪切滑移，且这种剪切滑移形变几乎是可以回复的。而 Keller 和 Pope 等人<sup>[76]</sup>利用小角 X 射线散射(SAXS)技术研究了取向 HDPE 中周期性排列的晶体在拉伸过程中的长周期变化，发现长周期随拉伸进行不断增大，从而证明了片晶间分离机理的存在。片晶簇的旋转机理同样可以通过长周期来证明，如果通过长周期计算得到的取向 HDPE 微观应变要比实际应变小，则说明在应力作用下无定形分子链导致了片晶簇旋转的产

生。<sup>[77]</sup>

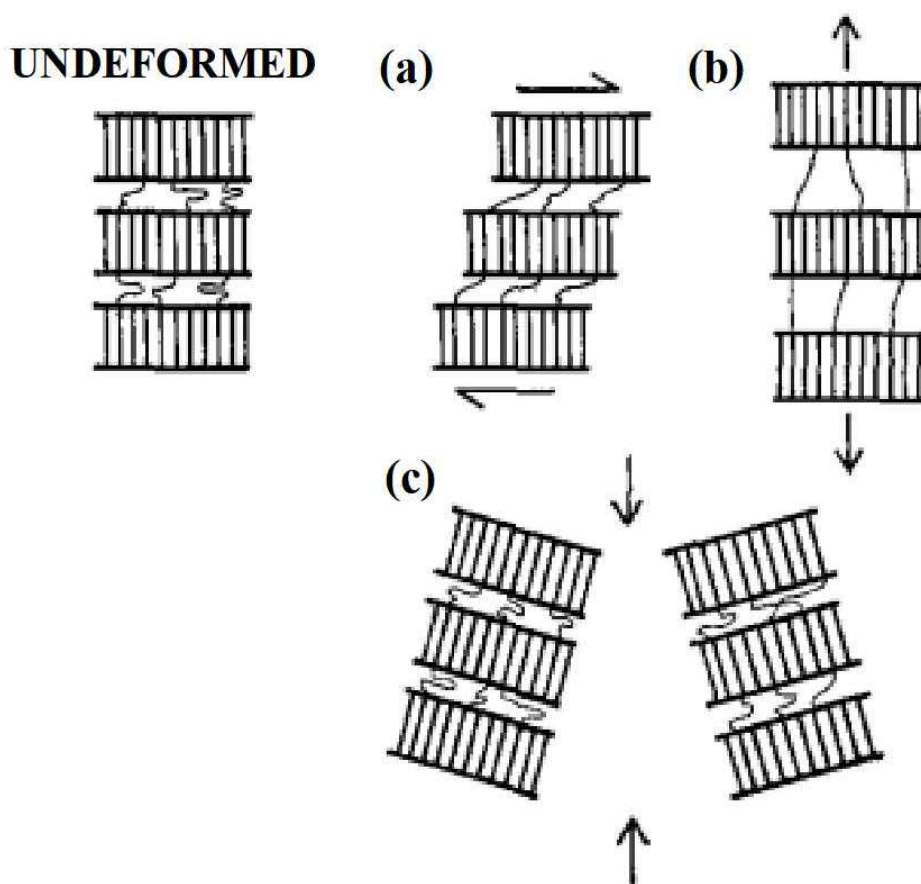


图 1.4. 无定形区的变形机理示意图：(a) 片晶间剪切滑移；(b) 片晶间分离；(c) 片晶簇旋转。<sup>[72]</sup>

## 2. 晶体滑移

一般半晶高分子材料可以在拉伸外场作用下发生较大的应变，这是因为材料内部晶体会发生滑移，有利于比较大的塑性形变。晶体发生滑移时滑移面一般是沿着分子链  $c$  轴方向，并且与分子链密堆积晶面对应，而滑移方向通常是平行于分子链折叠方向。这是因为半晶聚合物中的大部分分子链是沿晶体中的  $c$  轴方向折叠排列的，这些折叠链会限定滑移的产生，因此滑移面一般是平行于晶体中分子链折叠方向的晶面，且滑移只能沿着平行于分子链的折叠方向进行。伴随着滑移方向上施加的应力达到临界剪切应力，晶体滑移面便会发生沿着滑移方向的滑移。目前较常见的、已经被实验证明了的两种滑移模式为  $(100)[001]$  和  $(010)[001]$ 。<sup>[5, 75, 78, 79]</sup> 此外，在聚乙烯晶体中，Bartcza 等人<sup>[80]</sup>认为除了以上两种链滑移模式外，还可能存在着第三种链滑移模式，即  $(100)[010]$  横向滑移。而在半晶高分子材料中晶体滑移方式主要有两种：细滑移和粗滑移，分别在高度取向且退

火后的聚乙烯和高度取向但未退火的聚乙烯中得到证实。<sup>[11]</sup>

### 3. 马氏体相变

在应力外场作用下, 聚乙烯正交相向单斜相发生转变的过程称为马氏体相变。Bevis 和 Crellin 总结了四种马氏体相变, 并给出了相应的示意图。<sup>[81]</sup>当剪切应变达到临界剪切应变时(一般是在屈服点附近), 晶体若发生相变, 则发生的是这四种马氏体相变中的一种, 其中  $T_{2_1}$  和  $T_{2_2}$  的临界剪切应变为 0.201, 而  $T_{2_1}$  和  $T_{2_2}$  的临界剪切应变为 0.308。<sup>[79]</sup>对于熔融重结晶薄膜, 马氏体相变形式更多情况下是  $T_{1_1}$ 。<sup>[82]</sup>此外, Butler 等人<sup>[83]</sup>研究发现在聚乙烯材料拉伸过程中, 聚乙烯正交晶(110)晶面强度不断下降而单斜晶(201)晶面强度不断增加, 同时, (200)晶面强度几乎不变, 故认为此过程中发生的马氏体相变为  $T_{2_2}$ 。

### 4. 熔融重结晶

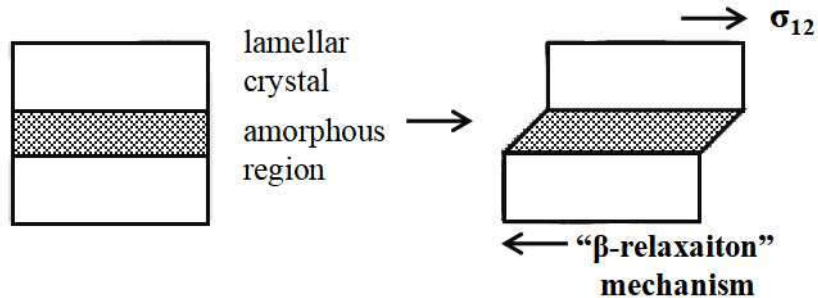
Flory 认为半晶高分子材料在拉伸过程中会发生熔融重结晶。实验证据表明: 大部分半晶高分子初始微观结构由无规取向排列的片晶组成, 且片晶长周期由制备过程中熔体冷却速率和冷却温度决定。但当对其进行拉伸后发现初始片晶转变成了沿着拉伸方向高度取向的微纤或纤维晶结构, 同时新生成的微纤或者纤维晶中晶体长周期只和拉伸时温度有关, 不再具有初始片晶结构。<sup>[4, 84]</sup>Juska 等人<sup>[85]</sup>发现如果对半晶高分子进行拉伸, 当储存在晶体中的弹性能达到临界值  $\Delta H$  时, 会发生局部熔融, 此时晶体会转变为类似熔体的中间态, 而且很快发生分子链在拉伸方向的取向排列, 之后发生局部重结晶形成取向的纤维晶。Salder 等人<sup>[86-88]</sup>发现拉伸温度较低时, 半晶高分子实际拉伸比 7.2 与计算得到的分子链拉伸比 6.3 相差不大, 此时主要是无定型区分子链受到拉伸。而当拉伸温度比较高时, 实际拉伸比 7.1 要远大于计算得到的分子链拉伸比 0.2, 这是因为拉伸诱导部分晶体熔融成无定形分子链, 这会导致计算得到的分子链拉伸比大大减小。该实验结果为应力诱导熔融提供了比较直接的依据。

## 1.3.2 温度对拉伸过程中形变机理的影响

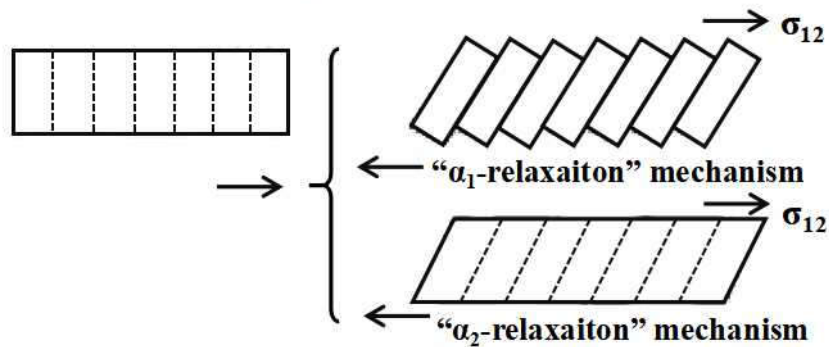
温度对半晶高分子材料变形过程非常重要, 原因在于随着温度的升高, 晶体结构单元热膨胀效应越来越强, 晶体中折叠链之间限制作用会明显减弱, 同时无定型区缠结分子链对晶体变形的限制作用也随之减弱, 这有利于晶体中分子链运动能力的增强, 从而使得链滑移或者晶体剪切滑移变得更加容易。<sup>[89-92]</sup>Kajiyama 等人<sup>[89]</sup>研究了不同温度下半晶高分子材料的主要松弛机理(见图 1.5), 即  $T_\beta$  ( $\beta$ -松弛温度)附近会发生片晶间的剪切滑移;  $T_{\alpha_1}$  ( $\alpha_1$ -松弛温度)附近倾向于发生沿着片晶镶嵌块间破碎成比较小的晶粒, 而镶嵌块本身没有发生明显的变形;  $T_{\alpha_{II}}$

( $\alpha_{II}$ —松弛温度)附近,由于此时温度比较高,整个晶体滑移面上分子链运动能力差别不大,导致在外场作用下晶面滑移程度相差很小,此时主要发生整个晶体均匀剪切形变。

1. 1st kind of amorphous state:



2. 2nd kind of amorphous state:



3. Actual deformation:

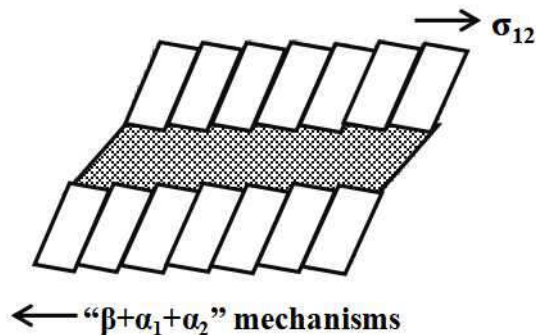


图 1.5.半晶高分子主要松弛机理。<sup>[88]</sup>

$T_a$  温度对半晶高分子材料中晶体内折叠分子链伸展扩散运动至关重要,同时对半晶高分子材料拉伸过程中的结构演化机理有很重要的影响。晶体中折叠分子链伸展扩散运动是沿分子链  $c$  轴方向的,且一般认为是通过分子链  $180^\circ$  扭曲变形进行的。<sup>[93]</sup>研究表明,低温下晶体中折叠分子链伸展扩散运动的频率比较低,而在  $\alpha$ —松弛温度附近,其频率增加至  $10000/s$ 。<sup>[94]</sup>由此可以看出分子链沿着  $c$

轴方向伸展扩散运动速率在  $T_a$  附近明显增强, 另一方面也说明了在较高温度下分子链运动能力增强。基于此, Hu 等人总结和讨论了半晶高分子材料在  $T_a$  以上具有很大的可拉伸性的原因及结构演化机理<sup>[95]</sup>, 具体如下: 当拉伸温度超过  $T_a$  时, 晶体中折叠分子链沿 c 轴方向上伸展扩散运动能力大大增强, 部分分子链可能会被从晶体中拉伸出来, 而这部分被拉伸出来的分子链会充当晶体继续剪切滑移破坏的架桥, 使其在拉伸作用下发生很大的塑性形变, 从而材料具有很好的可拉伸性。相反, 当温度比较低时, 晶体中折叠分子链的这种伸展扩散运动能力非常弱, 在应力作用下很难将分子链从晶体中拉出, 使得晶体塑性形变程度较小, 材料可拉伸性较差。

Schneider<sup>[96]</sup>研究了不同温度下半晶高分子材料结构演化过程, 结果发现: 温度比较低时, 在屈服点附近, 由于片晶间架桥分子链附近有比较强的局部应力集中, 导致片晶在应力作用下会破碎成更小的晶块, 随着拉伸的进行, 此时应力占主导作用, 晶体会发生破碎产生更多无规排列的分子链, 而这些分子链由于温度比较低难以重结晶形成晶体, 在拉伸后期还会伴随更多的晶体破碎成更小的晶粒, 造成结晶度的减小; 温度比较高时, 晶体结构单元热膨胀效应增强, 分子链  $180^\circ$  扭曲变形能力或者晶体内折叠分子链沿着分子链 c 轴方向的伸展扩散运动能力增强, 使得晶体内折叠分子链在外力作用下能被拉出晶体, 在拉伸后期, 这些被拉伸出来的分子链相互平行排列, 然后重结晶形成伸直链晶体。<sup>[97, 98]</sup>

Smook J. 等人<sup>[99]</sup>在对多孔 UHMWPE 纤维进行高温拉伸时发现, 拉伸温度在  $100-133^\circ\text{C}$  时, 聚乙烯活化能约为  $50\text{ KJ/mol}$ , 此时主要发生独立纤维单元的滑移运动; 拉伸温度在  $133-143^\circ\text{C}$  时, 活化能增加至  $150\text{ KJ/mol}$ , 纤维单元发生部分熔融并汇聚在一起, 使得纤维孔隙率降低; 拉伸温度高于  $143^\circ\text{C}$  时, 活化能受之前纤维初始形貌和拉伸比的影响, 在  $200-600\text{ KJ/mol}$ , 该区域内大分子缠结点作为半固定交联点, 在应力作用下发生的是纤维单元内部分子链之间的滑移和取向。

## 1.4 聚合物多孔膜应用进展

聚合物多孔膜具有高孔隙率, 大比表面积, 孔径在几十纳米至几微米之间, 孔隙贯通等优点, 被用于很多领域, 例如海水淡化、污水处理、防水透湿膜等。下面将对聚合物多孔膜的应用及制备方法的研究进展进行详细描述。

### 1. 锂电池隔膜及电解质膜

锂电池全称锂离子电池, 由负极材料(一般为石墨)、正极材料(一般为锂的氧化物)、电解液(碳酸二乙酯、碳酸二丙酯或碳酸乙烯酯等有机溶液)和电

池隔膜四部分组成。<sup>[100-102]</sup> 作为锂电池中的内部关键组件之一，电池隔膜一般为聚烯烃微多孔膜。聚烯烃微多孔膜吸取电解液后置于正极与负极之间以阻隔正负极以防短路，同时内部的孔隙能够使得锂离子通过。在过度充放电及温度升高时，隔膜以闭孔方式来阻止电流继续传导，避免电池爆炸。

作为电池隔膜的聚烯烃微孔膜大部分是由聚乙烯(PE)<sup>[103, 104]</sup>、聚丙烯(PP)以及其复合物制备而成，其主要制备方法包括干法单拉、干法双拉及湿法工艺。<sup>[105, 106]</sup>干法单拉用于制备PE及PP微孔膜，制备出来的微多孔膜中微孔呈裂缝状，且孔径大小可控性较差，由于是单向拉伸导致多孔膜沿拉伸方向和垂直于拉伸方向的力学性能相差很大。干法双拉针对于 $\beta$ -PP多孔膜，在制备过程中需要加入 $\beta$ 成核剂，制备出来的隔膜孔径分布不均一，孔径大小可控性较差。而湿法工艺制备出来的隔膜两方向上力学强度均较高，且孔径分布均一，正逐渐成为电池隔膜的主流。

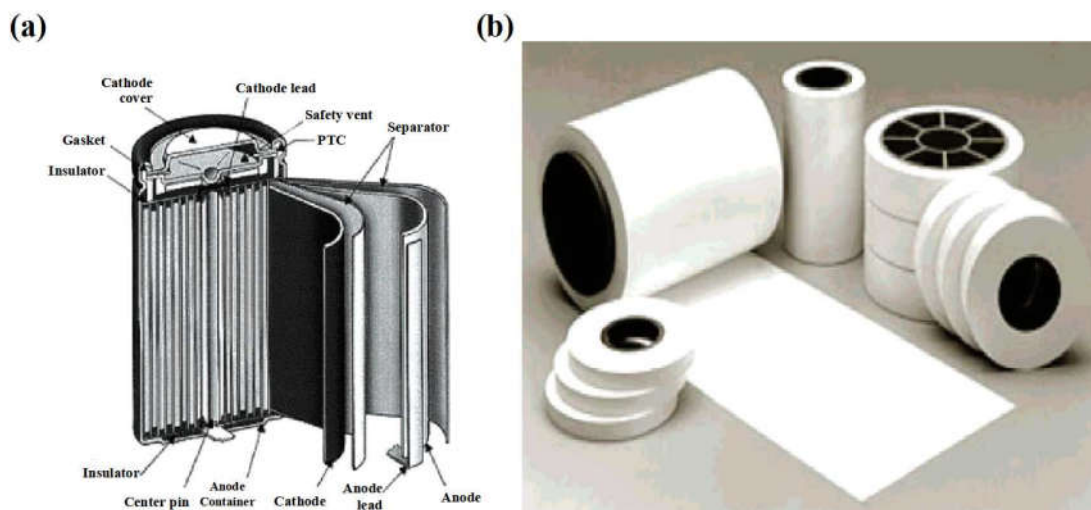


图 1.6. 锂电池内部结构 (a) 及电池隔膜实物图 (b)。<sup>[102]</sup>

聚合物多孔膜在锂电池中的应用，除了用作电池隔膜外，还可以用于聚合物电解质膜。<sup>[104, 107]</sup>为改善和提高多孔聚合物电解质膜的性能，研究人员对多孔聚合物电解质膜进行了无机颗粒改性（例如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{LiAl}_2\text{O}_3$  等）和共混或共聚改性。<sup>[108-112]</sup>研究表明：无机颗粒的加入或者共聚改性会降低聚合物的结晶度，使得聚合物电解质膜吸液率和电导率均得到提升。

## 2. 过滤膜

用于水处理的过滤膜一般为聚合物多孔膜。根据膜内孔径大小或者截留物的分子大小进行分类，通常可以分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜及反渗透膜。微滤膜可截留直径在  $0.1-1.0 \mu\text{m}$  的颗粒，超滤膜截留直径在  $0.5 \text{ nm}-0.1 \mu\text{m}$ ，纳滤膜一般

用于分离几百至上千相对分子质量的分子,而反渗透膜多用于分离亚纳米级别的溶盐体系。多孔膜一般直接用于微滤或者超滤过程,也会用于纳滤或者反渗透膜的基膜。

目前用于水处理的多孔膜制备方法中用的最多的是相转化法和静电纺丝法。比如 Zhang 等人<sup>[113]</sup>利用相转化法制备了聚醚砜多孔膜,结果发现水溶性聚合物 PVP 的加入可利于制备不对称的开孔结构,制备得到的聚醚砜多孔膜最大孔径在 0.07-1.87  $\mu\text{m}$ ,可用作微滤膜。Chaturvedi 等人<sup>[114]</sup>同样利用相转化法制备得到了聚醚砜多孔膜用于超滤膜。Miraftab 等人<sup>[115]</sup>利用不同分子量的聚乙烯醇(PVA)经静电纺丝法制备了纳米纤维多孔膜用于过滤膜,经甲醇及热处理后发现经甲醇处理后的 PVA 多孔膜会发生溶胀,但经热处理后的 PVA 多孔膜即使在开水中也未发生任何变化,展示出了良好的耐水性。Li 等人<sup>[116]</sup>等人利用静电纺丝制备了 PVA 纳米纤维多孔膜,并将其浸入 PH=3 的戊二醛—甲苯溶液中进行交联处理,并将交联膜用于分离氧化石墨烯水溶液。

用于水处理的反渗透膜多数是复合反渗透膜,即在类似聚醚砜多孔膜表面进行界面聚合,引入很薄且致密的复合层。其中聚醚砜多孔膜为基膜,提供一定的力学支撑,同时多孔结构可增加水通量。例如中国海洋大学的娄红瑞<sup>[117]</sup>采用界面聚合的方法在聚砜多孔膜表面制备一层聚酯酰胺致密复合层,制得聚砜—聚酰胺复合膜,并将其用作反渗透膜。

### 3. 防水透湿膜

防水透湿膜同时具有耐水渗透性和水蒸气(湿气)透过性,在很多工业生产和日常生活方面具有应用,例如户外服装用品<sup>[118]</sup>、电子产品<sup>[119, 120]</sup>、医疗防护用品<sup>[121, 122]</sup>、建筑材料<sup>[123, 124]</sup>等。防水透湿膜一般分为两种,一种是亲水性无孔膜,一种是疏水性多孔膜。相比于亲水性无孔膜,疏水性多孔膜无需接触汗液和皮肤就可以传递水蒸汽,同时由于具有孔隙结构,还能够起到透气的功能,不会给人闷热感,也不会影响使用者的舒适性。

最早出现的多孔性防水透湿膜是以聚四氟乙烯(PTFE)为原材料,经压延和单向或者双向机械拉伸等加工工艺而形成的多孔膜。<sup>[125-127]</sup>PTFE 多孔膜内部具有大量的“岛状”结构,而“岛状”结构之间通过细小的纤维链接,从而在“岛状”与纤维之间形成了大量连通的微孔结构,数量大数十亿个/平方英寸,孔径在 0.2-0.3  $\mu\text{m}$  之间。

2001 年, Gibson 等人<sup>[128, 129]</sup>采用静电纺丝法制备得到了纳米纤维多孔膜,并进行了透湿性能的研究,发现采用静电纺丝法制得的聚丙烯腈(PAN)多孔膜和聚苯并咪唑多孔膜的透湿阻力与商品化的 PTFE 多孔膜类似,从而开启了静电纺丝法制备聚合物多孔膜用于防水透湿膜的新里程。

章等人<sup>[130]</sup>采用相分离法制备出了聚氨酯 (PU) 多孔膜用作防水透湿膜, 通过精准控制两种混合溶剂的相对含量来调控 PU 多孔膜结构, 结果发现 PU 多孔膜表层为相对致密的微孔皮层, 而内层由于剩余溶剂的缓慢挥发形成了类似海绵状的贯通的微孔结构。该多孔膜因其相对较小的表面孔径使其具有防水性, 又因为其相互连通的微孔结构能够使水蒸汽分子沿着孔隙移动传递到外界, 而是该多孔膜具有一定的透湿性。

#### 4. 膜蒸馏用膜

膜蒸馏是一种结合了溶剂蒸发的膜分离技术, 传递介质是一种不被分离溶液润湿的分离膜, 驱动力是膜两侧温差所产生的传递组分 (通常是水蒸汽) 的蒸汽压差。<sup>[131, 132]</sup>在进行分离时, 首先将分别具有高温和低温的两种水溶液分开在膜的两侧, 并且因为膜本身具有一定的疏水性, 使得膜两侧的高、低温度溶液均不能穿过中间的膜而进入另一边, 但是温度高的一侧溶液的蒸汽压要高于温度低的一侧, 在蒸气压差的驱动之下, 蒸汽可以透过分离膜从高温一侧进入低温一侧。<sup>[133]</sup>

膜蒸馏用膜一般为聚合物多孔膜, 孔隙率通常要大于 50%, 孔径在 0.1-1 $\mu\text{m}$ 。<sup>[134, 135]</sup>目前能够用于膜蒸馏的多孔膜主要有 PP、PVDF、聚苯乙烯 (PS) 和 PTFE 等。PP 多孔膜疏水性一般, 但价格成本要比其他材料低, 容易加工成型和实现产业化。PTFE 疏水性优异, 耐腐蚀性也强, 但不溶于任何溶剂, 也不能通过熔化来加工, 因此加工成型较困难, 成本也高。PVDF 多孔膜疏水性好, 抗老化和热稳定性优良, 机械强度高, 目前研究的也较多。此外, 聚苯硫醚多孔膜<sup>[136, 137]</sup>也可用作膜蒸馏用膜。

### 1.5 超高分子量聚乙烯多孔材料改性研究进展

UHMWPE 多孔膜或多孔纤维, 由于多孔结构使其比表面积增大, 同时超高分子量聚乙烯本身具有优异的力学性能、突出的耐腐蚀性、耐酸及耐碱等性能, 因此在用作吸附材料上具有潜在的利用价值。但超高分子量聚乙烯本身只有亚甲基基团, 没有其他的官能团, 更没有可与其他离子结合的吸附基团, 因此, 要想用作吸附材料, 则需要对超高分子量聚乙烯进行改性。而超高分子量聚乙烯本身呈现化学惰性, 不能通过一般的化学改性方法来对其进行改性, 目前应用最多的是辐照接枝的技术。所谓辐照接枝是利用电子束或者  $\gamma$  射线在超高分子量聚乙烯表面产生活性位点 (即活性自由基), 继而引发单体在活性位点上发生聚合反应。近年来, 利用辐照的方法对 UHMWPE 纤维基体进行接枝改性的相关报道有很多。Kaji 等人<sup>[138]</sup>通过在 UHMWPE 纤维上预辐射接枝丙烯酸的方法来提高纤维的耐



热性和染色性,实验表明为保持接枝后纤维的力学性能,辐照剂量最好不要超过 10 kGy。Enomoto 等人<sup>[139]</sup>在空气氛围下利用钴源辐照 UHMWPE 纤维并在空气中存储不同时间,然后再进行接枝聚合反应,最终成功将苯乙烯(St)、丙烯酸酯及丙烯酸单体接枝在 UHMWPE 纤维上。

除了辐照接枝的方法以外,UHMWPE 纤维还可以利用紫外光进行接枝改性,例如 Li 等人<sup>[140]</sup>采用紫外光接枝技术,成功将甲基丙烯酸和丙烯酰胺单体接枝在了 UHMWPE 纤维表面。此外, Masaru 等人<sup>[141]</sup>采用氩气等离子体和紫外接枝结合的方法,成功将丙烯酰胺接枝在了 UHMWPE 纤维表面。只是相对于电子束或者  $\gamma$  射线来说,紫外光能量较低,限制了其表面改性结果和工业生产效率。

## 1.6 本论文的研究内容及意义

UHMWPE 微孔膜和多孔纤维的制备过程包括凝胶挤出、单向或者双向拉伸、溶剂萃取、干燥等工艺,其中涉及多维加工外场作用下多尺度结构演化过程。深入理解其拉伸过程中的微观结构演变机理,建立加工-结构-性能关系是微孔膜和纤维结构、性能的精准调控的关键。目前,国内 UHMWPE 微孔膜大多属于中低端产品,高端产品多依赖于进口,想要提升其品质,就必须要对温度、拉伸多维外场下多尺度微观结构演化机理进行深入剖析。作为二维材料,微孔膜加工过程需经历纵向和横向二维应力场和温度场的耦合作用。而 UHMWPE 微孔膜在二维应力场及温度场共同作用下的微观结构演化过程研究很少但又迫在眉睫。此外,UHMWPE 多孔材料除了作为湿法隔膜外,还可以被用于其他领域,例如水处理和吸附重金属离子。拓展 UHMWPE 多孔膜的用途对于改善多孔材料体系具有十分积极的作用。

### 1.6.1 研究内容

UHMWPE 微孔膜双向拉伸过程对微孔膜最终的结构与性能起着至关重要的作用,深入理解双向拉伸过程中聚乙烯晶体微观结构演变对于微孔膜结构及性能的精准调控至关重要。本文利用宽角 X 射线衍射(WAXD)技术揭示了在接近 UHMWPE 凝胶膜在异步双向拉伸过程中晶体结构演化机理,同时采用 SEM 对拉伸、萃取、干燥后的微孔膜的表现形貌进行表征。基于对双向拉伸结构演化机理的理解,构建了二维应变空间内的晶体形貌相图。

本文以 UHMWPE 微孔膜为材料体系,系统研究了其在双向拉伸、温度外场下力学行为和微观形变机理。采用 SEM 表征了不同拉伸工艺下微孔膜的表现形貌,并基于图像处理软件对纤维直径、孔径及表面孔隙率进行了统计,同时采用

WAXD 研究了拉伸外场下 UHMWPE 多孔膜晶体结构演化。试图探索不同温度及拉伸外场作用下 UHMWPE 微孔膜扩孔机制，为 UHMWPE 微孔膜晶体形态、孔结构、孔隙率等结构和性能的调控奠定基础。

本文基于对双向拉伸外场下 UHMWPE 微观结构演化机理理解的基础上，通过双向拉伸方式得到了 UHMWPE 纳米纤维膜。采用 WAXD 和 SEM 技术分别对纤维取向程度和薄膜表面形貌进行了表征，并将纳米纤维膜的机械强度和分离性能与其他材料进行了对比。

本文以具有大比表面积、高孔隙率的 UHMWPE 多孔纤维为基体，采用  $\gamma$  射线辐照技术对纤维进行改性，得到了 UHMWPE-g-PAA 改性纤维。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、能谱仪 (EDS)、SEM 及拉伸仪对改性纤维结构、性能、形貌进行了表征。利用准一级、准二级和粒子内扩散模型，研究了辐照剂量和接枝程度对改性纤维吸附动力学的影响。

### 1.6.2 研究意义

(1) 系统研究了 UHMWPE 凝胶膜在纵横向二维拉伸比全参数空间内的微观结构形态，构建了二维应变空间内的晶体形貌相图及性能云图。该工作为工业中湿法隔膜拉伸比窗口的选择提供依据，为隔膜的定构加工奠定基础；

(2) 首次以 UHMWPE 微孔膜为基材并探索了 UHMWPE 微孔膜在温度、双向拉伸外场作用下力学行为和微观结构演化机理，建立了微孔扩大与微观形变之间的关系，为 UHMWPE 多孔膜晶体形态、孔结构及孔隙率等结构与性能的精准调控提供理论依据；

(3) 以异步双向拉伸的方式制备了聚乙烯纳米纤维膜，打破了聚烯烃材料无法制备纳米纤维材料的限制，并探索了其可用于过滤方面的可能性；

(4) 探索了高孔隙率、大比表面积的 UHMWPE 多孔纤维在吸附材料方面的可行性及潜在优势。

## 参考文献

- [1] Kurtz SZ, Muratoglu OK, Evans M, et al. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty[J]. *Biomaterials*, 1999, 20: 1659-1688.
- [2] He J, Xue P, He Y. Single-screw extrusion of ultra high molecular weight polyethylene pipe and its application[J]. *Plastics*, 1998, 27: 38-43.
- [3] Muratoglu OK, Bragdon CR, O'connor DO, et al. A novel method of cross-linking ultra-high-molecular-weight polyethylene to improve wear, reduce oxidation, and retain mechanical properties[J]. *The Journal of Arthroplasty*, 2001, 16: 149-60.
- [4] Peterlin A. Plastic deformation of crystalline polymers[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1977, 17: 183-194.
- [5] Peterlin A. Drawing and extrusion of semicrystalline polymers[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1987, 265: 357-382.
- [6] Rozanski A, Galeski A. Plastic yielding of semicrystalline polymers affected by amorphous phase[J]. *International Journal of Plasticity*, 2013, 41: 14-29.
- [7] Hedesiu C, Demco DE, Kleppinger R, et al. Effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility, and the thickness of domains in isotactic polypropylene studied by proton solid-state NMR, SAXS, and DSC[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 3977-3989.
- [8] Hedesiu C, Demco DE, Kleppinger R, et al. The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene[J]. *Polymer*, 2007, 48: 763-777.
- [9] Vinogradov GV, Yanousky YG, Frekin EI. A Study of the Dynamic Properties, Friction and Structure of Polyethylene with Fillers[J]. *Rheologica Acta*, 1968, 7: 277-285.
- [10] Brady JM, Thomas EL. Deformation of oriented high density polyethylene shish-kebab films[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24: 3311-3318.
- [11] Young RJ, Bowden PB, Ritchie JM, et al. Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1973, 8: 23-26.
- [12] Flory PJ, Yoon DY. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*, 1978, 272: 226-229.
- [13] Seguela R. Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus

- melting-recrystallization[J]. *e-Polymers*, 2007, 32: 1-20.
- [14] Castro AJ. Methods for making microporous products: United States, 4247498[P]. 1981-01-27.
- [15] Song SW, Torkelson JM. Coarsening effects on microstructure formation in isopycnic polymer solutions and membranes produced via thermally induced phase separation[J]. *Macromolecules*, 1994, 27: 6389-6397.
- [16] Nunes SP, Inoue T. Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 111: 93-103.
- [17] Chiang CY, Lloyd DR. Effects of process conditions on the formation of microporous membranes via solid-liquid thermally induced phase separation[J]. *Journal of Porous Materials*, 1996, 2: 273-285.
- [18] He Y, Xue P, He J, et al. Microstructure formation mechanism of UHMWPE (II) Effect of interaction parameters on microstructure[J]. *China Plastics*, 1999, 13: 56-61.
- [19] He Y, Xue P, He J, et al. Microstructure formation mechanism of microporous UHMWPE (I) Effect of phase separation on microstructure[J]. *China Plastics*, 1999, 13: 48-55.
- [20] Zhang C, Zhu B, Ji G, et al. Studies on nonisothermal crystallization of ultra-high molecular weight polyethylene in liquid paraffin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99: 2782-2788.
- [21] Shen L, Peng M, Qiao F, et al. Preparation of microporous ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) by thermally induced phase separation of a UHMWPE/liquid paraffin mixture[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 26: 653-657.
- [22] Gu X, Zheng H, Zhou C, et al. Preparation and properties of ultra high molecular weight polyethylene/high density polyethylene microporous membrane via thermal induced phase separation[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28:138-142.
- [23] Liu S, Yu W, Zhou C. Solvents effects in the formation and viscoelasticity of DBS organogels[J]. *Soft Matter*, 2013, 9: 864-874.
- [24] Liu S, Zhou C, Yu W. Phase separation and structure control in ultra-high molecular weight polyethylene microporous membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 379: 268-278.
- [25] Ooms F, Kelder E, Schoonman J, et al. Performance of Solupor® separator materials in lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 598-601.
- [26] Zhao Y, Liu T, Ma F, et al. Research progress in preparation and podification of UHMWPE lithium ion battery separator[J]. *New Technology & New Process*, 2015, 12: 105-109.
- [27] Zhao Z, Xue P, He Y, et al. 用 TIPS 法成型超高分子量聚乙烯微孔材料的机理分析[J].

- Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19: 24-27.
- [28] Zhao Z, He Y, Xue P, et al. Processing technology and microstructure analysis of microporous UHMWPE[J]. *Plastics*, 2001, 30: 55-59.
- [29] Li N, Xiao C. Preparation and properties of UHMWPE/SiO<sub>2</sub> hybrid hollow fibre membranes via thermally induced phase separation-stretching method[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2009, 18: 479-489.
- [30] 张凯, 何永彬, 蔡朝晖, 等. 一种动力锂电池隔膜的制备方法: 中国, 201110396320.X [P]. 2012-07-11.
- [31] Wu Z, Yu S. 拉伸工艺对 UHMWPE 多孔膜结构的影响[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2013, 11: 3-6.
- [32] Li R, Gao P. Nanoporous UHMWPE membrane separators for safer and high-power-density rechargeable batteries[J]. *Global Challenges*, 2017, 1: 1700020.
- [33] Liu H, Lv F, Li J, et al. Two-stage drawing process to prepare high-strength and porous ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers: Cold drawing and hot drawing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132: 42823-42832.
- [34] Ragunath S, Roy S, Mitra S. Carbon nanotube immobilized membrane with controlled nanotube incorporation via phase inversion polymerization for membrane distillation based desalination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 194: 249-255.
- [35] Matsuyama H, Takida Y, Maki T, et al. Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation[J]. *Polymer*, 2002, 43: 5243-5248.
- [36] Matsuyama H, Yuasa M, Kitamura Y, et al. Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 179: 91-100.
- [37] Cha BJ, Char K, Kim JJ, et al. The effects of diluent molecular weight on the structure of thermally-induced phase separation membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 108: 219-229.
- [38] Lv X, Wu C, Zhang H, et al. Preparation and application of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes by non-solvent induced phase inversion method[J]. *Strategic Study of CAE*, 2014, 16: 35-45.
- [39] Wu L, Sun J, Wang Q. Study progress of poly(vinylidene fluoride) membrane[J]. *Membrane Science and Technology*, 2004, 24: 63-68.
- [40] Strathmann H, Kock K, Amar P, et al. The formation mechanism of asymmetric membranes[J]. *Desalination*, 1975, 16: 179-203.

- [41] Zuo Y, Gai J, Li H. Effect of different polypropylene on the rheological and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26:73-76.
- [42] Cheng LP, Lin DJ, Shih CH, et al. PVDF membrane formation by diffusion-induced phase separation-morphology prediction based on phase behavior and mass transfer modeling[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1999, 37: 2079-2092.
- [43] Young TH, Cheng LP, Lin DJ, et al. Mechanisms of PVDF membrane formation by immersion-precipitation in soft (1-octanol) and harsh (water) nonsolvents[J]. *Polymer*, 1999, 40: 5315-5323.
- [44] Doshi J, Reneker DH. Electrospinning process and application of electrospun fibers[J]. *Journal of Electrostatics*, 1995, 35: 151-160.
- [45] Li D, Xia YN. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel[J]. *Advanced Materials*, 2004, 16: 1151-1170.
- [46] Reneker DH, Chun I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning[J]. *Nanotechnology*, 1996, 7: 216-223.
- [47] Reneker DH, Yarin AL, Fong H, et al. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87: 4531-4547.
- [48] Ma G, Liu Y, Peng C, et al. Paclitaxel loaded electrospun porous nanofibers as mat potential application for chemotherapy against prostate cancer[J]. *Carbohydrate polymers*, 2011, 86: 505-512.
- [49] Bui NN, Lind ML, Hoek EMV, et al. Electrospun nanofiber supported thin film composite membranes for engineered osmosis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 385: 10-19.
- [50] Zhu MF, Zuo WW, Yu H, et al. Superhydrophobic surface directly created by electrospinning based on hydrophilic material[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41: 3793-3797.
- [51] Sheng JL, Zhang M, Xu Y, et al. Tailoring water-resistant and breathable performance of polyacrylonitrile nanofibrous membranes modified by polydimethylsiloxane[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8: 27218-27226.
- [52] Kitamura T, Kurumada K, Tanigaki M, et al. Formation mechanism of porous structure in polytetrafluoroethylene (PTFE) porous membrane through mechanical operations[J]. *Polymer Engineering Science*, 1999, 39: 2256-2263.
- [53] Kurumada K, Kitamura T, Fukumoto N, et al. Structure generation in PTFE porous membranes induced by the uniaxial and biaxial stretching operations[J]. *Journal of Membrane Science*, 1998, 149: 51-57.
- [54] Kim JJ, Jang TS, Kwon YD, et al. Structural study of microporous polypropylene hollow

- fiber membranes made by the melt-spinning and cold-stretching method[J]. *Journal of Membrane Science*, 1994, 93: 209-215.
- [55] Lei CH, Hu B, Xu RJ, et al. Influence of room-temperature-stretching technology on the crystalline morphology and microstructure of PVDF hard elastic film[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131: 7.
- [56] Hu B, Cai Q, Xu R, et al. Influence of uniaxial cold stretching followed by uniaxial hot stretching conditions on crystal transformation and microstructure in extrusion cast and annealed polyvinylidene fluoride porous membranes[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2015, 31: 269-285.
- [57] Allaey JF, Marcihac B, Mage JC. Influence of track-etching on polycarbonate membrane permittivity[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40: 3714-3717.
- [58] Khang DY, Yoon H, Lee HH. Room-temperature imprint lithography[J]. *Advanced Materials*, 2001, 13: 749-752.
- [59] Zhang AJ, Bai H, Li L. Breath Figure: A nature-inspired preparation method for ordered porous films[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115: 9801-9868.
- [60] Widawski G, Rawiso M, François B. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films[J]. *Nature*, 1994, 369: 387-389.
- [61] Ding JY, Zhang AJ, Bai H, et al. Breath figure in non-aqueous vapor[J]. *Soft Matter*, 2013, 9: 506-514.
- [62] Zhang AJ, Du C, Bai H, et al. Formation of breath figure arrays in methanol vapor assisted by surface active agents[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6: 8921-8927.
- [63] Liu WY, Chen Y, Liu YJ, et al. Effects of substrate, solvent, graft density and graft length on the formation of cellulose-based ordered porous film: *Functional Materials and Nanotechnology*[M]. Stafa Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2012: 138-141.
- [64] Zhang RM, Wang JW, Wang MJ, et al. Fabrication of honeycomb polyvinyl butyral film under humidity provided by super saturated salt solutions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124: 495-500.
- [65] Bikel M, Culfaz PZ, Bolhuis Versteeg LM, et al. Polymeric microsieves via phase separation microfabrication: Process and design optimization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 347: 93-100.
- [66] Xie J, Xu R, Lei C. Uniaxial stretching induced pore nucleation and growth in row-nucleated crystalline hard-elastic polypropylene film: The effect of activation volume and stretching work[J]. *Polymer*, 2018, 158: 10-17.
- [67] Li X, Lin Y, Su F, et al. Mechanical energy and thermal effect controlled micropore

- nucleation and growth mechanism in oriented high density polyethylene[J]. *Polymer*, 2017, 133: 240-249.
- [68] Li X, Lin Y, Su F, et al. Stabilization mechanism of micropore in high-density polyethylene: A comparison between thermal and mechanical pathways[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2017, 302: 170-178.
- [69] Lu Y, Chen R, Zhao J, et al. Stretching temperature dependency of fibrillation process in isotactic polypropylene[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121: 6969-6978.
- [70] Ran S, Mao X. Studies on the pore formation mechanism of  $\beta$ -crystalline polypropylene under stretching[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2004, 22: 123-130.
- [71] Wu T, Xiang M, Cao Y, et al. Pore formation mechanism of  $\beta$  nucleated polypropylene stretched membranes[J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 36689-36701.
- [72] Chu F, Kimura Y. Structure and gas permeability of microporous films prepared by biaxial drawing of  $\beta$ -form polypropylene[J]. *Polymer*, 1996, 37: 573-579.
- [73] Shi G, Chu F, Zhou G, et al. Plastic deformation and solid - phase transformation in  $\beta$  - phase polypropylene[J]. *Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry Physics*, 1989, 190: 907-913.
- [74] Chu F, Yamaoka T, Ide H, et al. Microvoid formation process during the plastic deformation of  $\beta$ -form polypropylene[J]. *Polymer*, 1994, 36: 3442-3448.
- [75] Bowden PB, Young RJ. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *Journal of Materials Science*, 1974, 9: 2034-2051.
- [76] Pope DP, Keller A. Temperature-induced reversible change in long spacing in oriented polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1976, 14: 821-831.
- [77] Hay IL, Keller A. A study on orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture[J]. *Journal of Materials Science*, 1967, 2: 538-558.
- [78] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28: 1643-1699.
- [79] Lin L, Argon AS. Structure and plastic deformation of polyethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29: 294-323.
- [80] Bartzak Z, Argon AS, Cohen RE. Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene[J]. *Macromolecules*, 1992, 25: 5036-5053.
- [81] Bevis M, Crellin EB. The geometry of twinning and phase transformations in crystalline polyethylene[J]. *Polymer*, 1971, 12: 666-684.
- [82] Bartzak Z, Cohen RE, Argon AS. Evolution of the crystalline texture of high-density polyethylene during uniaxial compression[J]. *Macromolecules*, 1992, 25: 4692-4704.



- [83] Butler MF, Donald AM. A real-time simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering study of in situ polyethylene deformation at elevated temperatures[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 6234-6249.
- [84] Peterlin AJ. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. *Journal of Materials Science*, 1971, 6: 490-508.
- [85] Juska T, Harrison IR. A criterion for craze formation[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1982, 22: 766-777.
- [86] Sadler D, Barham P. Neutron scattering measurements of chain dimensions in polyethylene fibers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1983, 21: 309-317.
- [87] Sadler DM, Barham PJ. Structure of drawn fibres: 1. Neutron scattering studies of necking in melt-crystallized polyethylene[J]. *Polymer*, 1990, 31: 36-42.
- [88] Sadler DM, Barham PJ. Structure of drawn fibres: 3. Neutron scattering studies of polyethylene fibres drawn beyond the neck[J]. *Polymer*, 1990, 31: 46-50.
- [89] Takayanagi M, Kajiyama T. Structural factors in deformation of crystalline polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1973, 8: 1-27.
- [90] Mano JF. Cooperativity in the crystalline  $\alpha$ -relaxation of polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 8825-8828.
- [91] Ohta Y, Yasuda H. The influence of short branches on the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  - relaxation processes of ultra - high strength polyethylene fibers[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1994, 32: 2241-2249.
- [92] Takayanagi M, Matsuo T. Study of fine structure of viscoelastic crystalline absorption in polyethylene single crystals[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2006, 1: 407-431.
- [93] Syi JL, Mansfield ML. Soliton model of the crystalline  $\alpha$  relaxation[J]. *Polymer*, 1988, 29: 987-997.
- [94] Schmidt PW, Spiess HW. Chain diffusion between crystalline and amorphous regions in polymer detected by 2D exchange  $^{13}\text{C}$  NMR[J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 5288-5293.
- [95] Hu WG, Schmidt PW. Polymer ultradrawability: the crucial role of  $\alpha$ -relaxation chain mobility in the crystallites[J]. *Acta Polymerica*, 1999, 50: 271-285.
- [96] Schneider K. Investigation of structural changes in semi-crystalline polymers during deformation by synchrotron X-ray scattering[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48: 1574-1586.
- [97] Zuo F, Keum JK, Chen X, et al. The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*, 2007, 48: 6867-6880.

- [98] Chen Y, Zhong G, Hsiao BS, et al. Structure evolution upon uniaxial drawing skin- and core-layers of injection-molded isotactic polypropylene by in situ synchrotron X-ray scattering[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013: 1618-1631.
- [99] Smook J, Pennings AJ. The effect of temperature and deformation rate on the hot-drawing behavior of porous high-molecular-weight polyethylene fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27: 2209-2228.
- [100] Brady GW. Structure in ionic solutions. II[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 28: 464-469.
- [101] Thackeray MM, David WIF, Bruce PG, et al. Lithium insertion into manganese spinels[J]. *Materials Research Bulletin*, 1983, 18: 461-472.
- [102] Thackeray MM, Johnson PJ, De Picciotto LA, et al. Electrochemical extraction of lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 1984, 19: 179-187.
- [103] Chung YS, Yoo SH, Kim CK. Enhancement of meltdown temperature of the polyethylene lithium-ion battery separator via surface coating with polymers having high thermal resistance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48: 4346-4351.
- [104] Sohn JY, Im JS, Shin J, et al. PVDF-HFP/PMMA-coated PE separator for lithium ion battery[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 16: 551-556.
- [105] Arora P, Zhang Z. Battery separator[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104: 4419-4462.
- [106] Lee H, Yanilmaz M, Toprakci O, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7: 3857-3886.
- [107] Zhai W, Zhu HJ, Wang L, et al. Study of PVDF-HFP/PMMA blended micro-porous gel polymer electrolyte incorporating ionic liquid  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  for Lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 623-630.
- [108] Chen Yang YW, Chen SY, Yuan CY, et al. Preparation and characterization of composite polymer electrolytes based on UV-curable vinylic ether-containing cyclotriphosphazene,  $\text{LiClO}_4$ , and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 2710-2715.
- [109] Kim HS, Kum KS, Cho WI, et al. Electrochemical and physical properties of composite polymer electrolyte of poly(methyl methacrylate) and poly(ethylene glycol diacrylate)[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124: 221-224.
- [110] Tominaga Y, Asai S, Sumita M, et al. A novel composite polymer electrolyte: Effect of mesoporous  $\text{SiO}_2$  on ionic conduction in poly(ethylene oxide)- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  complex[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146: 402-406.
- [111] Ulaganathan M, Rajendran S. Preparation and characterizations of PVAc/P(VdF-HFP)-based

- polymer blend electrolytes[J]. *Ionics*, 2010, 16: 515-521.
- [112] Liu H, Liu J, Zhou Q, et al. Novel polymer electrolyte based on PVDF/HDPE blending for lithium-ion battery[J]. *Materials Letters*, 2013, 99: 164-167.
- [113] Zhang H, Lau WWY, Sourirajan S. Factors influencing the production of polyethersulfone microfiltration membranes by immersion phase inversion process[J]. *Separation Science and Technology*, 1995, 30: 33-52.
- [114] Chaturvedi BK, Ghosh AK, Ramachandran V, et al. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes[J]. *Desalination*, 2001, 133: 31-40.
- [115] Miraftab M, Saifullah AN, Çay A. Physical stabilisation of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibres: comparative study on methanol and heat-based crosslinking[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50: 1943-1957.
- [116] Liu R, Liu T, Zhao N. Study on stabilized of poly(vinyl alcohol) nanofibers based sandwich structure purification material: *Advanced Engineering Materials II*[M]. Durnten Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2012: 473.
- [117] Lou H, Wang D, Wang Q, et al. Preparation and characterization of polyester amide composite membrane[J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33: 74-76.
- [118] Ruckman JE. Water vapour transfer in waterproof breathable fabrics: Part 1: under steady - state conditions[J]. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 1997, 9: 10-22.
- [119] Aw KC, Huang WDJ, De Silva M. Evaluation of climatic vibration testing on plastic waterproof enclosure for electronic equipment using ANSYS workbench[J]. *Materials Design*, 2007, 28: 2505-2510.
- [120] Yung WKC, Chan HK, Wong DWC, et al. Eco-redesign of a personal electronic product subject to the energy-using product directive[J]. *International Journal of Production Research*, 2012, 50: 1411-1423.
- [121] Wadsworth LC, Allen Jr HCJJOFC. Development of highly breathable and effective blood/viral barrier laminates of microporous films, staple fibers and nonwovens[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 1998, 28: 12-28.
- [122] Wong TKS, Chung JWY, Li Y, et al. Effective personal protective clothing for health care workers attending patients with severe acute respiratory syndrome[J]. *American Journal of Infection Control*, 2004, 32: 90-96.
- [123] Kreibich H, Thieken AH, Petrow T, et al. Flood loss reduction of private households due to building precautionary measures - lessons learned from the Elbe flood in August 2002[J]. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 2005, 5: 117-126.

- [124] Liu LF, Li HQ, Lazzaretto A, et al. The development history and prospects of biomass-based insulation materials for buildings[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, 69: 912-932.
- [125] Huang L, Hsu P, Kuo C, et al. Pore size control of PTFE membranes by stretch operation with asymmetric heating system[J]. *Desalination*, 2008, 233: 64-72.
- [126] Kitamura T, Kurumada KI, Tanigaki M, et al. Formation mechanism of porous structure in polytetrafluoroethylene (PTFE) porous membrane through mechanical operations[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1999, 39: 2256-2263.
- [127] Huang J, Zhang J, Hao X, et al. Study of a new novel process for preparing and co-stretching PTFE membrane and its properties[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40: 667-671.
- [128] Gibson P, Schreuder Gibson H, Rivin D. Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers[J]. *Colloid Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 187: 469-481.
- [129] Schreuder-Gibson H, Gibson P, Senecal K, et al. Protective textile materials based on electrospun nanofibers[J]. *Journal of Advanced Materials*, 2002, 34: 44-55.
- [130] Sonn JS, Bousfield DW. Modeling absorption and rheological changes as suspensions are applied to porous substrates[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 123: 579-587.
- [131] Khayet M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review[J]. *Advanced Colloid Interface Science*, 2011, 164: 56-88.
- [132] Schofield RW, Fane AG, Fell CJD. Heat and mass-transfer in membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 1987, 33: 299-313.
- [133] Lawson KW, Lloyd DR. Membrane distillation .1. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 120: 111-121.
- [134] El Bourawi MS, Ding Z, Ma R, et al. A framework for better understanding membrane distillation separation process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285: 4-29.
- [135] Lagana F, Barbieri G, Drioli E. Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments[J]. *Journal of Membrane Science*, 2000, 166: 1-11.
- [136] Ding H, Zeng Y, Meng X, et al. Porous polyphenylene sulfide membrane with high durability against solvents by the thermally induced phase-separation method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102: 2959-2966.
- [137] Zheng H, Zhu SC, Yu W, et al. Comparison of various solvents for poly(phenylene sulfide) microporous membrane preparation via thermally induced phase separation[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2014, 53: 1477-1496.

- [138] Kaji K, Abe Y, Murai M, et al. Radiation-grafting of acrylic-acid onto ultrahigh molecular, high-strength polyethylene fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47: 1427-1438.
- [139] Enomoto I, Katsumura Y, Kudo H, et al. Graft polymerization using radiation-induced peroxides and application to textile dyeing[J]. Radiation Physics Chemistry, 2011, 80: 169-174.
- [140] Li Z, Zhang W, Wang XW, et al. Surface modification of ultra high molecular weight polyethylene fibers via the sequential photoinduced graft polymerization[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 7600-7608.
- [141] Mori M, Uyama Y, Ikada Y. Surface modification of polyethylene fiber by graft-polymerization[J]. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 1994, 32: 1683-1690.



## 第 2 章 聚乙烯凝胶膜双向拉伸过程微观结构演化机理研究

### 2.1 引言

UHMWPE 微孔膜广泛应用于各个领域,例如锂电池中的电池隔膜<sup>[1-3]</sup>,药物和水分离的分离膜<sup>[4-6]</sup>,个人热管理<sup>[7,8]</sup>等等。由于其优异的机械性能,均一的孔径分布和高产量,由双向拉伸<sup>[9]</sup>制备的薄膜越来越受到关注。在异步双向拉伸<sup>[10-16]</sup>过程中,作为前驱膜的流延铸片首先被沿着纵拉方向(MD)拉伸,然后是沿着垂直于 MD 的横拉方向(TD)进行拉伸,这也是工业生产经常使用的拉伸方式。在这过程中,由拉伸诱导的两方向上的结构演化直接决定了薄膜最终的形态和性能,而最终膜的形态和性能受两方向拉伸比和温度的影响较大<sup>[17]</sup>。此外,由于纵向拉伸生成的结构作为横向拉伸的起点,决定了横向拉伸的演化机制<sup>[14,16,18]</sup>,所以纵向和横向拉伸两个步骤是相互耦合的。

数十年来,半结晶聚合物在一维应力场下的结构演化<sup>[19-23]</sup>已经得到了广泛的研究,这也是一个由外场(即应变和温度)驱动的非平衡过程。由于分子链可移动性主要受温度的影响<sup>[24,25]</sup>,因此在温度空间内存在例如无定型化<sup>[26]</sup>、晶体滑移<sup>[27-29]</sup>和熔融重结晶<sup>[30-34]</sup>等不同的变形机理<sup>[31,35]</sup>。而在薄膜生产过程中通常采用熔点附近下的拉伸温度,此时链的流动性大大增强,在由各向同性向取向结构转化的过程中,熔融重结晶机理可能会发生。与此同时,UHMWPE 微孔膜的制备过程一直是在有脂肪族链烃<sup>[36,37]</sup>或石蜡油<sup>[38]</sup>等增塑剂作为成孔剂的条件下去进行的。在增塑剂的存在下,链的流动性得到大大提高<sup>[34]</sup>,从而促进了熔融重结晶的结构演化。

作为横向拉伸的起始结构,在纵向拉伸过程中形成的结构对于横向拉伸时的结构演化和可拉伸性有显著的影响<sup>[14-16,18,39]</sup>。在小的纵拉比下,除了初始晶体会沿着 MD 有轻微的取向,整个横向拉伸过程的结构演化与普通单轴拉伸过程中发生的由各向同性向取向结构转化一样。而在大的纵拉比下,此时沿 MD 取向的微纤已经形成。再进行横向拉伸,此时拉伸应力垂直于分子链方向,在这个过程中发生的结构演化研究很少。可以想象,微纤在垂直应力作用下会发生倾斜,然后在薄膜平面内沿各个方向取向,形成交错的微纤网络结构<sup>[40,41]</sup>。因此,在二维应变空间内的形貌相图的构建对于寻找聚乙烯薄膜加工的最佳拉伸比窗口显得至关重要,而这方面的研究尚未见报道。

本文利用宽角 X 射线衍射(WAXD)技术揭示了在接近 UHMWPE 凝胶膜

熔点处的 100°C 下, UHMWPE 凝胶膜异步双向拉伸过程中晶体的结构演化。也利用扫描电镜 (SEM) 对不同纵向和横向拉伸比下, 经萃取掉石蜡油后的聚乙烯膜的最终形貌进行了表征。同时构建了二维应变空间内的晶体形貌相图。这将有利于确定工业上具有理想结构和形态的聚乙烯薄膜的最佳制备窗口。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 原料及 UHMWPE 微孔膜的制备

实验原料为重均分子量为 60 万的聚乙烯和作为增塑剂和成孔剂的石蜡油, 它的主要成分为链长约 19 个碳原子的脂肪族链烃。首先采用自制搅拌槽, 在 100°C 下对含有 30 wt% 聚乙烯和 70 wt% 石蜡油的聚合物混合物进行预热处理, 形成均匀凝胶。然后, 采用双螺杆挤出流延装置将共混凝胶挤出在冷却辊上以形成均匀的聚乙烯凝胶铸片, 其中模具温度为 220°C, 冷却辊温度为 40°C。为了控制冷却辊温度波动在  $\pm 1^\circ\text{C}$ , 实验中采用了一个水冷机组对冷却辊进行控温。最终得到的凝胶铸片厚度在 600 $\mu\text{m}$ 。

之后, 聚乙烯凝胶铸片被裁成尺寸为 130 mm $\times$ 130 mm 的正方形以备双向拉伸。在自制双向拉伸装置<sup>[42]</sup>上用气动夹具夹持后, 沿 MD 和 TD 依次对凝胶膜进行双向拉伸, 拉伸温度为 100°C。两方向的恒定拉伸速率为 2 mm/s。在双向拉伸过程中, 凝胶膜是在受限的模式下进行拉伸的<sup>[43]</sup>。拉伸完成后, 样品在 100°C 拉伸炉里保持 3 分钟以进行热定型, 然后冷却至室温。实验变量为两个方向的拉伸比, 即从 1 到 8。结果得到了纵向和横向两种不同拉伸比组合的 64 个试样。最后, 石蜡油被正己烷萃取掉最终得到微孔膜, 然后保存起来以备进一步表征。

### 2.2.2 实验测试

#### 1. 宽角 X 射线衍射表征

在室温下利用二维宽角 X 射线衍射 (WAXD) 装置 (实验室内部微束铜靶 X 射线源) 对聚乙烯油膜在不同纵向和横向拉伸比下的晶体结构进行测试, 装置详细描述见文献<sup>[44]</sup>。入射的 X 射线光束垂直于薄膜平面。由于不同拉伸比的薄膜厚度不同, 因此多层薄膜被叠在一起以达到相同的厚度进行宽角 X 射线衍射检测。

对二维宽角 X 射线衍射花样进行一维积分得到关于  $2\theta$  的强度分布曲线。薄膜的结晶度是通过对一维积分强度分布进行分峰拟合, 然后根据如下



Turner-Jones 公式<sup>[45]</sup>计算获得的:

$$X_c = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \quad (2.1)$$

公式中  $A_c$  和  $A_a$  分别代表宽角 X 射线衍射一维积分强度分布中晶体和无定型相的拟合面积。

垂直于晶面 ( $hkl$ ) 的晶粒尺寸  $L_{hkl}$  通过谢勒 (Scherrer) 公式<sup>[46]</sup>来计算:

$$L_{hkl} = K\lambda / (FWHM * \cos \theta) \quad (2.2)$$

公式中  $K$  为晶体形状因子, 实验中取 0.9,  $\lambda$  为 X 射线的波长, 取 0.154, FWHM 为  $hkl$  晶面衍射峰的半峰宽,  $2\theta$  为衍射峰的峰位。

晶体的取向参数  $f$  通过如下公式计算<sup>[47]</sup>:

$$f = (180^\circ - FWHM_a) / 180^\circ \quad (2.3)$$

公式中这里的  $FWHM_a$  为纵向或横向 (110) 衍射晶面的方位角积分强度拟合半峰宽。

## 2. 薄膜形貌表征

萃取后 UHMWPE 微孔膜的表面形貌通过扫描电镜 (SEM) (NEON 40 EsB CrossBeam, ZEISS, 德国) 来表征。UHMWPE 微孔膜测试前需喷金 10 秒。测试电压为 3Kv。

## 3. 孔隙率计算

所有 UHMWPE 微孔膜的孔隙率利用如下公式来计算得到:

$$Porosity = \left(1 - \frac{m}{t \times S \times \rho}\right) \times 100\% \quad (2.4)$$

其中  $m$ ,  $t$  和  $S$  分别为测试薄膜的质量、厚度和面积,  $\rho$  为聚合物原料的密度 (实验中聚乙烯的  $\rho = 0.94 \text{ g/cm}^3$ )。

## 2.3 实验结果

不同纵横拉伸比下的聚乙烯薄膜二维宽角 X 射线衍射花样如图 2.1 所示, 其中水平和垂直坐标轴分别为横向和纵向拉伸比。如图中蓝色箭头所示, 垂直方向为纵向拉伸方向, 水平方向为横向拉伸方向。实际上, 异步双向拉伸是纵向拉伸和横向拉伸的组合, 横向拉伸是在纵向拉伸的基础上进行的。因此, 纵向拉伸过程中形成的结构对横向拉伸的结构演变和拉伸性能以及最终薄膜的结构都有很大的影响。所以, 本文首先讨论了纵向拉伸过程中的结构演化, 之后在此基础上阐述了横向拉伸时的结构演化。

从图 2.1 可以看出, 在纵向拉伸过程中, 随着纵拉比的增大, (110) 和 (200) 晶面衍射峰逐渐集中在水平方向上, 说明在 MD 上晶体逐渐有取向。此外, 当

纵拉比大于 3 时，会观察到集中的衍射弧上叠加有更强的衍射信号，表明了纤维晶的形成<sup>[48]</sup>。而对于横向拉伸，二维宽角 X 射线衍射花样图像依赖于纵拉比。当纵拉比小于 4 时，(110) 和 (200) 晶面的晶体衍射环由在水平方向有强信号的各向异性圆环逐渐变化成在垂直方向的光亮集中衍射信号。这表明在横向拉伸之后有沿 TD 取向的纤维晶的生成。另外，当纵拉比从 1 增加到 4 时，强度最大值由水平方向转化到垂直方向所需要的横拉比由 3 增大到 5。而当纵拉比较大时，随着横拉比的增加，(110) 和 (200) 晶面衍射环由在水平方向的明亮衍射点逐渐变为双取向的衍射信号，即分别在水平和垂直方向上存在两对衍射峰极大值。这表明在双向拉伸之后，形成了沿纵向和横向两个方向都取向的晶体。从二维宽角 X 射线衍射花样的演化来看，可以推测出在横向拉伸过程中，依据纵拉比的不同，存在不同的横向拉伸结构演变机理。

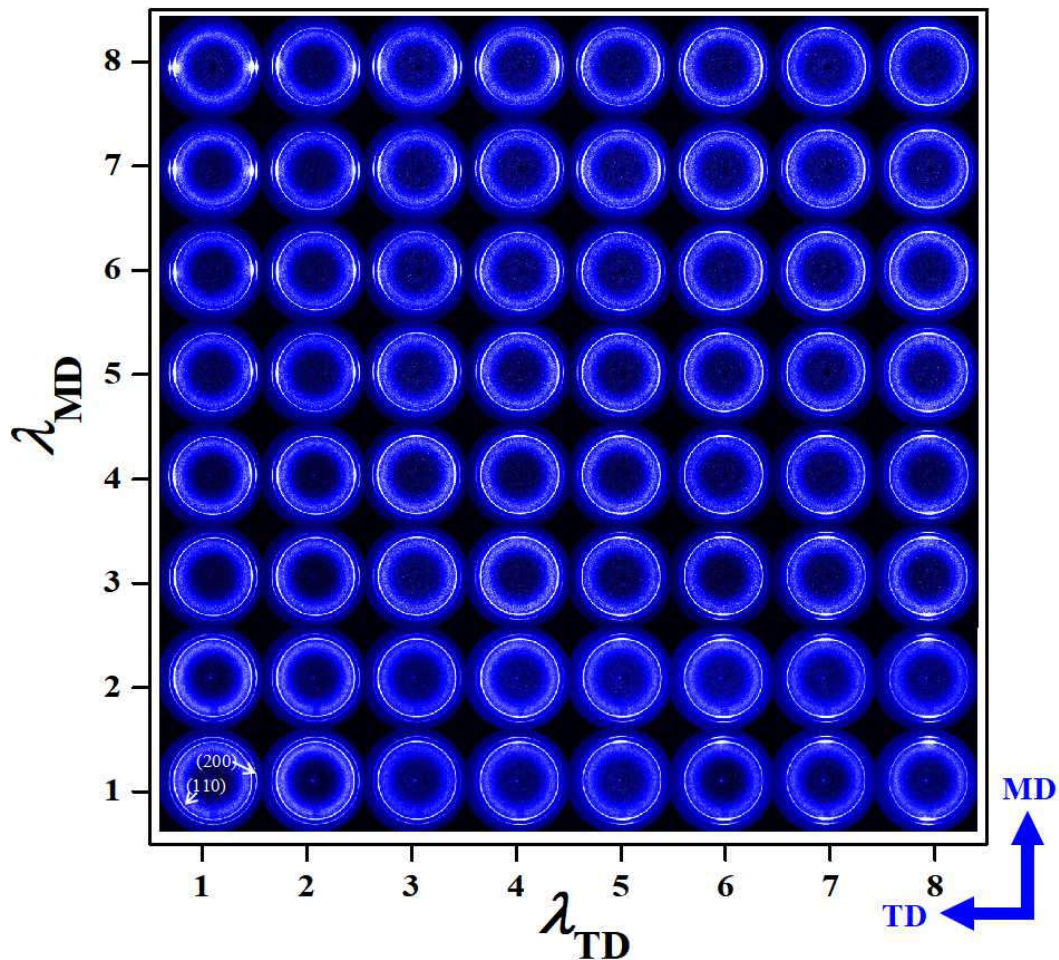


图 2.1. 不同纵向和横向拉伸比的双向拉伸聚乙烯薄膜的二维宽角 X 射线衍射花样。

## 2.3.1 纵向拉伸过程中的结构演化

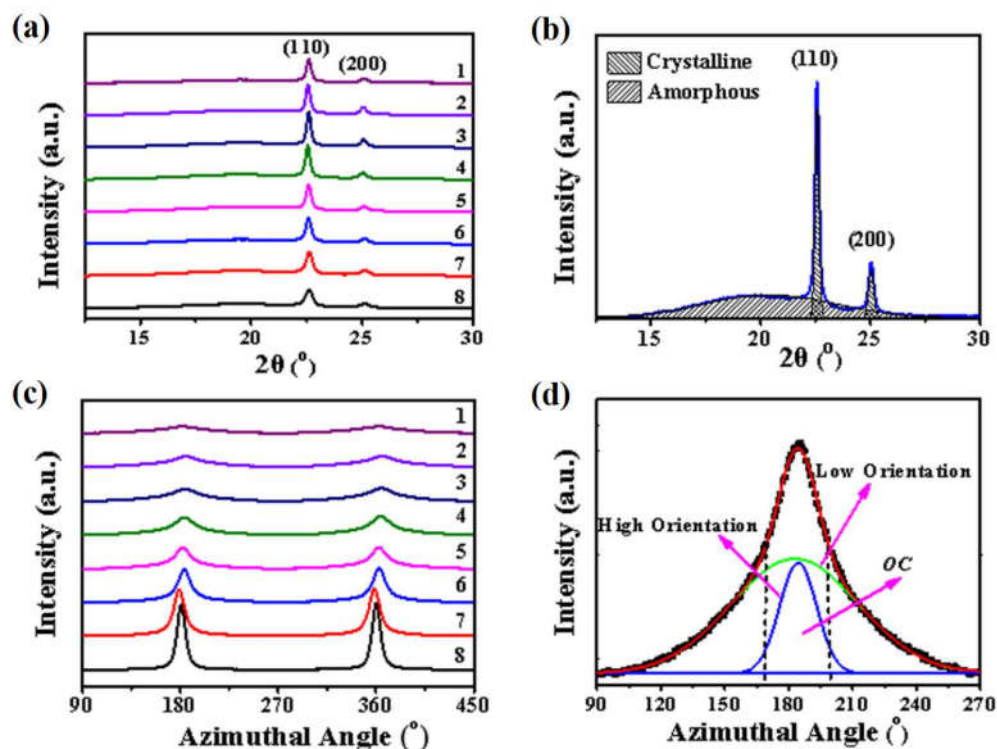


图 2.2. (a) 不同纵拉比的二维宽角 X 射线衍射花样一维衍射强度积分曲线；(b) 多个高斯峰拟合示意图；(c) 不同纵拉比的 (110) 衍射晶面的方位角积分强度分布；(d) 纵拉比为 5 的方位角积分强度高斯峰拟合结果。

为了定量分析,对二维宽角 X 射线衍射花样进行了一维衍射强度积分及(110)衍射晶面的方位角积分,结果如图 2.2 所示。从图 2.2 (a) 中可以发现,当纵拉比小于等于 3 时,晶面衍射峰的峰强几乎不变。而当纵拉比大于 3 时,随纵拉比增大,衍射峰峰强逐渐减弱。为了计算结晶度,图 2.2 (b) 展示了无定型区和晶体相的衍射峰的高斯拟合示意图。值得注意的是由于塑化剂只存在于无定型区,所以对无定型区的衍射峰峰强有贡献,不会对晶体相的衍射峰产生影响。而从图 2.2 (c) 中可以看出,在纵拉之前(也就是纵拉比为 1),初始凝胶铸膜的方位角积分强度中就在水平方向上有一个微弱且分布很宽的方位角积分强度存在,这表明由于挤出流延过程中有轻微的拉伸作用导致了初始晶体有微弱的取向。在随后的纵向拉伸过程中,水平方向的方位角积分衍射峰峰强逐渐增加,峰宽逐渐变窄。此外,当纵拉比大于 3 时,(110) 衍射晶面的方位角积分强度显然可以看作是二个峰的叠加,表明沿着纵向拉伸方向存在取向程度不同的两种晶体。如图 2.2 (d) 所示,方位角积分强度可以拟合为两个高斯峰。由于两个拟合峰的相互叠加和强度及宽度的同步变化,定量上来分析高取向晶体的含量(OC)很困难。

因此，采用半定量的方式来计算高取向晶体的含量，即通过计算方位角在 165 与 195 之间（如图 2.2 (d) 中两条黑色虚线所示）的强度积分与方位角在 120 与 240 之间的强度积分比值来得到。

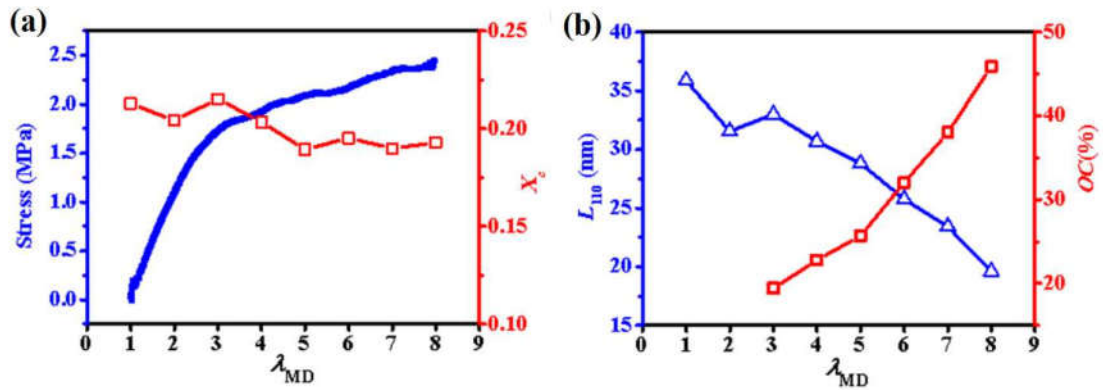


图 2.3. 纵拉过程中应力—拉伸比曲线及结晶度变化 (a) 及晶粒尺寸与取向度变化 (b)。

为了阐明纵向拉伸过程中的晶体演化过程，对不同纵拉比的薄膜的结晶度 ( $X_c$ ) 和 (110) 衍射晶面的晶粒尺寸 ( $L_{110}$ ) 进行了定量计算，结果如图 2.3 (a) 和 (b) 所示。除此之外，图 2.3 (a) 也展示了纵向拉伸过程中的应力—拉伸比力学曲线。同时图 2.3 (b) 也展示了纵向拉伸过程中高取向晶体含量随纵拉比的变化趋势。从中可以看出，当纵拉比小于 3 时，应力随纵向拉伸比 ( $\lambda_{MD}$ ) 几乎呈线性增加，即线弹性区。当纵拉比大于 3 时，应力随拉伸比继续缓慢增加。从图 2.3 (a) 中也可以发现当纵拉比小于 3 时，即力学曲线上的线弹性区，结晶度  $X_c$  不随纵拉比变化，几乎保持在 0.21 附近。随后，随着纵拉比增大到 5，结晶度  $X_c$  下降至 0.19，之后保持不变。由此可以看出，在整个纵向拉伸过程中结晶度的变化非常小，暗示着在这过程中没有实质性的晶体破坏，首选变形机理为由片晶向纤维晶的转化。至于晶粒尺寸，在纵拉比从 1 到 3 的线弹性区，(110) 衍射晶面的晶粒尺寸 ( $L_{110}$ ) 从 36 nm 微降至 33 nm。而随着纵拉比从 3 增加至 8， $L_{110}$  从 33 nm 一直减小至 20 nm。从图 2.3 (b) 中也可以发现，在纵拉比小于等于 3 时，此时没有高取向晶体的存在。而当纵拉比大于 3 时，高取向晶体含量 (OC) 随着纵拉比的增大而剧烈的增加，这证明了在纵拉比为 3 时，高取向晶体开始出现，且在随后的纵向拉伸过程中其相对含量一直在增加。根据以上信息可以推断出在纵向拉伸过程中晶体发生了由熔融重结晶导致的从片晶向纤维晶的转化。

不同纵拉比下的典型的 UHMWPE 微孔膜的形貌如图 2.4 所示。从图 2.4 (a) 可以看出，在拉伸之前，样品表面看不到微孔的存在。当薄膜被拉伸至纵拉比为 2 时，从图 2.4 (b) 可以看出，堆叠片晶之间发生了轻微的分层。而当纵拉比增大至 3 时，堆叠片晶之间进一步分离，伴随着熔融导致的堆叠片晶数量的减少。

同时可以发现，堆叠片晶之间有重结晶生成的少量纤维晶的存在，如图 2.4 (c) 所示。这与宽角 X 射线衍射结果完全一致。接下来可以看到，对于纵拉比为 5 和 6 的样品表面，堆叠片晶的数量进一步减少而有更多的纤维晶的生成，如图 2.4 (d) 和 (e)。这也恰好印证了高取向晶体含量 ( $OC$ ) 的增加。当纵向拉伸至最后，也就是纵拉比为 8 时，从图 2.4 (f) 可以看到，堆叠片晶已经完全不存在了，只剩下有纤维晶组成的微纤结构。扫描电镜 (SEM) 结果提供了通过熔融重结晶由堆叠片晶向微纤 (纤维晶) 转化的晶体形貌演变的直观视觉。这充分证实了 WAXD 的结果。

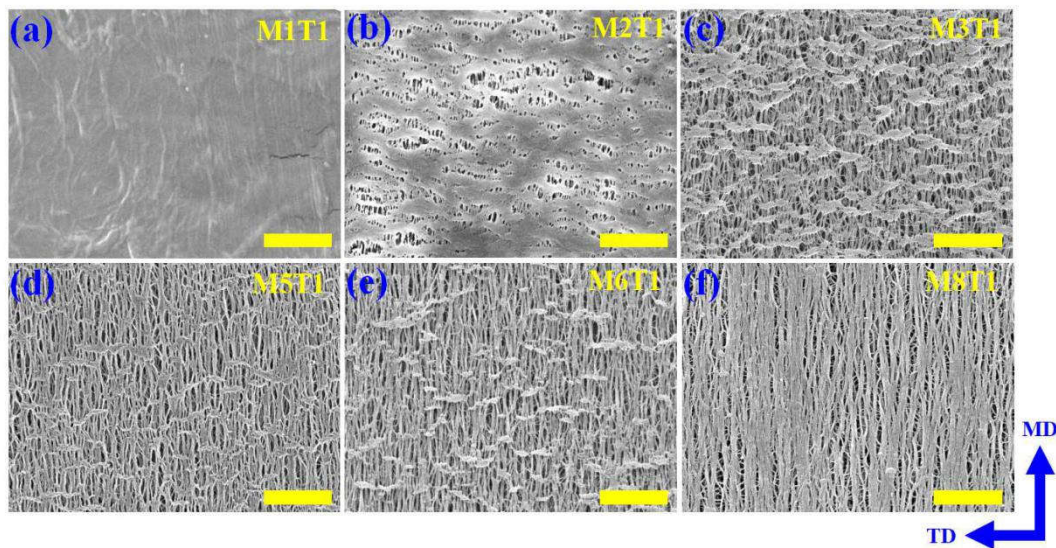


图 2.4. 不同纵拉比的薄膜具有象征性的 SEM 图像：(a) - (f) 分别代表了纵拉比为 1,2,3,5,6,8 的薄膜样品。图中标尺为 500 nm。

### 2.3.2 横向拉伸过程中的结构演化

为了描述横向拉伸过程中晶体的取向变化情况，绘制了不同纵拉比下横拉过程中 (110) 衍射晶面的方位角积分强度极图，如图 2.5 所示。图中的方位角依旧代表宽角 X 射线衍射二维图中的方位角，而黑色的圆环从内到外依次代表横拉比从 1 到 8。图中刻度尺代表归一化后的 (110) 衍射晶面的方位角积分强度峰强。右下角箭头表示的是薄膜拉伸方向，即纵向拉伸方向为竖直，所对应的晶体信号在宽角 X 射线衍射二维图中的水平方向，反之，横向拉伸方向为水平，对应的晶体信号在二维图中的竖直方向。对于不同纵拉比下的样品，在横向拉伸过程中在竖直方向均会有一个窄峰逐渐出现，表明 TD 有高取向的晶体的生成。而对于水平方向的 (110) 晶面方位角积分峰，在横向拉伸过程中，峰宽逐渐在变宽，预示着沿 MD 取向的晶体取向程度在减小。考虑到纵向拉伸时产生的不

同结构的影响，在横向拉伸过程中，纵向和横向两方向上的晶体取向情况随初始纵拉比不同而有所差异。当纵拉比增大时，竖直方向出现方位角积分峰时所对应的横拉比也增大，且峰强会减弱。这表明纵拉比越大，TD 上高度取向的晶体会形成的越晚（即所需要的横拉比越大），且含量降低。此外，当纵拉比从 1 到 4 时，在横向拉伸过程中，水平方向的方位角积分峰逐渐减弱至消失。相反，在较大的纵拉比下即从 5 到 8 时，水平方向的方位角积分峰一直存在，证明在整个横向拉伸过程中，一直有沿 MD 取向的晶体存在。另外，在斜向方向上没有明显的方位角积分峰强存在，由此排除了横向拉伸过程中晶体由 MD 向 TD 的旋转。[49, 50]

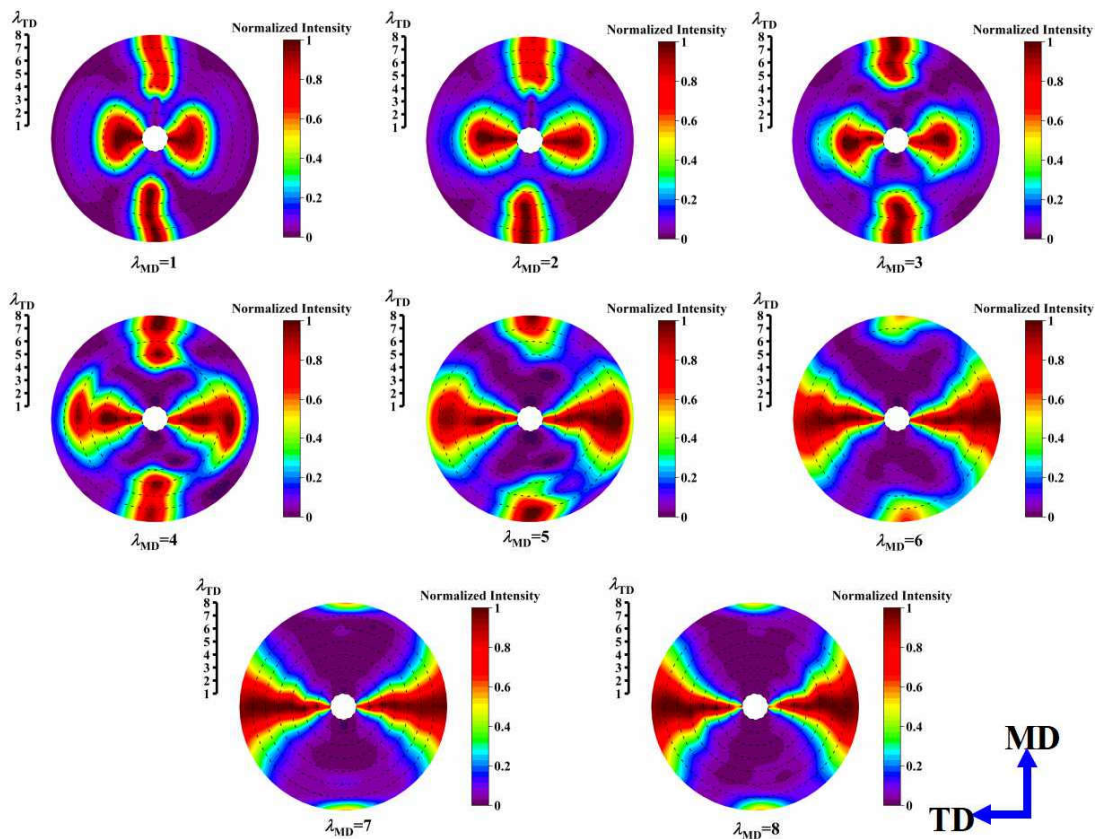


图 2.5.不同纵拉比下，横拉比由 1 到 8 时的 (110) 衍射晶面的方位角积分强度极图。

为了量化晶体的取向参数，对 (110) 衍射晶面的方位角积分强度进行了高斯峰拟合，得到了  $FWHM_a$  (方位角积分峰半峰宽)，如图 2.6 (a) 所示。然后根据公式 (3) 计算得到了取向参数  $f$ 。如之前所描述，在竖直方向方位角积分峰出现之前，水平方向的方位角积分峰可以拟合成两个高斯峰，意味着在薄膜 MD 上存在两种不同取向程度的晶体。因此，定义了两组取向参数  $f_{LO}$  和  $f_{HO}$ ，如图 2.6 (b) 和 (c) 所示。而对于竖直方向的信号，方位角积分强度从开始出现就

只能拟合成一个高斯峰，如图 2.6 (a) 所示。所对应的 TD 的晶体取向参数定义为  $f_{TD}$ ，演化规律见图 2.6 (d)。  $f_{LO}$  在小纵拉比（即从 1 到 4）时，随着横拉比的增加，它一直在增大。而对于大纵拉比从 7 到 8 的情况下，  $f_{LO}$  一直在减小。可是，对于中等纵拉比从 5 到 6 的情况下，  $f_{LO}$  的变化并不单调，而是先增加（横拉比小于 5 时）然后减小。从图 2.6 (c) 可以看出，当纵拉比 ( $\lambda_{MD}$ ) 大于 3 时，  $f_{HO}$  才出现，然后随着横拉比 ( $\lambda_{TD}$ ) 的增加一直在减小，甚至在大的横拉比下，计算不到  $f_{HO}$ 。并且，随着纵拉比的增加，  $f_{HO}$  消失在更大的横拉比下（即更大的横拉比时  $f_{HO}$  才消失）。与  $f_{HO}$  变化趋势相反，随着纵拉比的增加，  $f_{TD}$  出现对应的横拉比也增大。此外，  $f_{TD}$  随着横拉比的增加而增大，这归因于横向拉伸诱导 TD 的晶体取向。

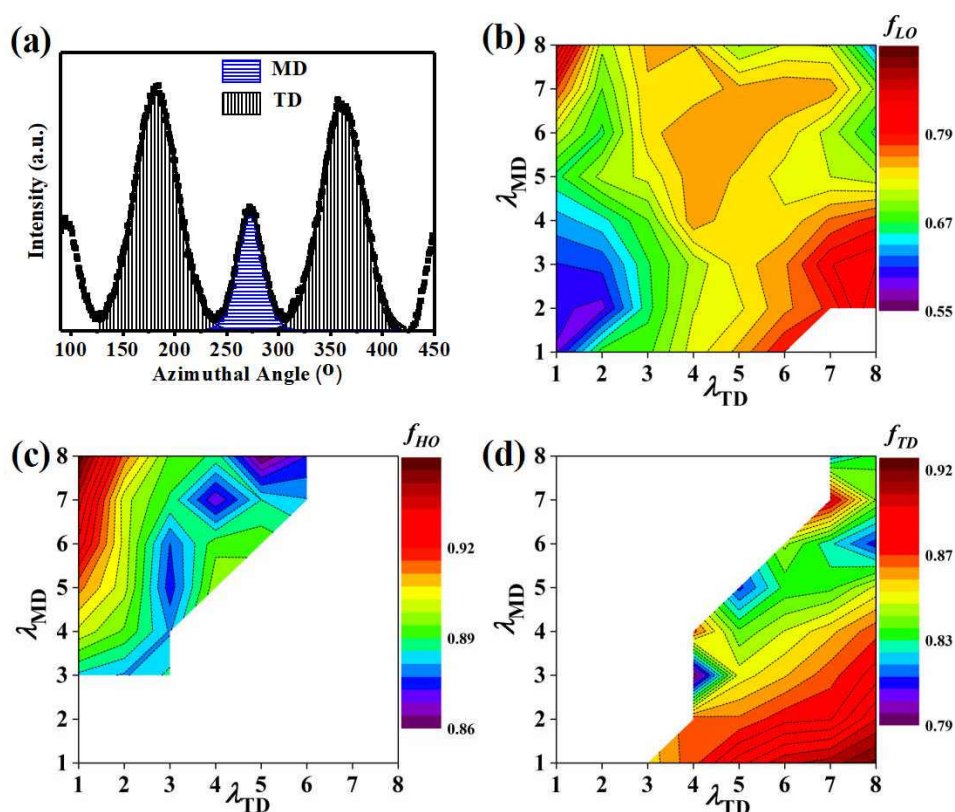


图 2.6. (a) 方位角积分强度多个高斯峰拟合示意图；低取向的晶体取向参数演化规律 (b) 和 MD 上高取向晶体取向参数演化规律 (c) 及 TD 上晶体的取向参数演化规律 (d)。

为了揭示双向拉伸过程中的结构演化机理，对 MD 和 TD 两方向的结晶度和晶粒尺寸进行了定量计算。图 2.7 (a) 和 (a') 分别展示的是对宽角 X 射线衍射二维图进行一维衍射强度积分时所对应的水平方向和垂直方向上的 mask 区域示意图。水平和垂直方向信号分别来源于平行于 MD 和 TD 的分子链。最终得到的整体结晶度 ( $X_C$ ) 和纵向 ( $X_{CM}$ ) 及 TD 结晶度 ( $X_{CT}$ ) 如图 2.7 (b) - (d) 所示。

除此以外，为了比较两个拉伸方向之间相对晶体含量，我们定义了  $R_c$  为纵向与 TD 结晶度的比值。相对应的二维应变空间内  $R_c$  的演化趋势见图 2.7 (e)。结果可以发现，在纵拉比小于等于 3 时，整体结晶度 ( $X_c$ ) 随横拉比的增大而减小，而当纵拉比大于 3 时，整体结晶度 ( $X_c$ ) 先减小之后基本保持不变。对于纵向结晶度 ( $X_{cM}$ )，任何纵拉比下它均随着横拉比的增大而降低。值得一提的是在小纵拉比从 1 到 3 情况下，横拉至最后（横拉比为 8）时， $X_{cM}$  会下降至小于 0.09，表明此时已经几乎没有晶体沿着 MD 排列。而在较大纵拉比下（从 4 到 8）， $X_{cM}$  在整个横向拉伸过程中均保持在 0.18 以上。

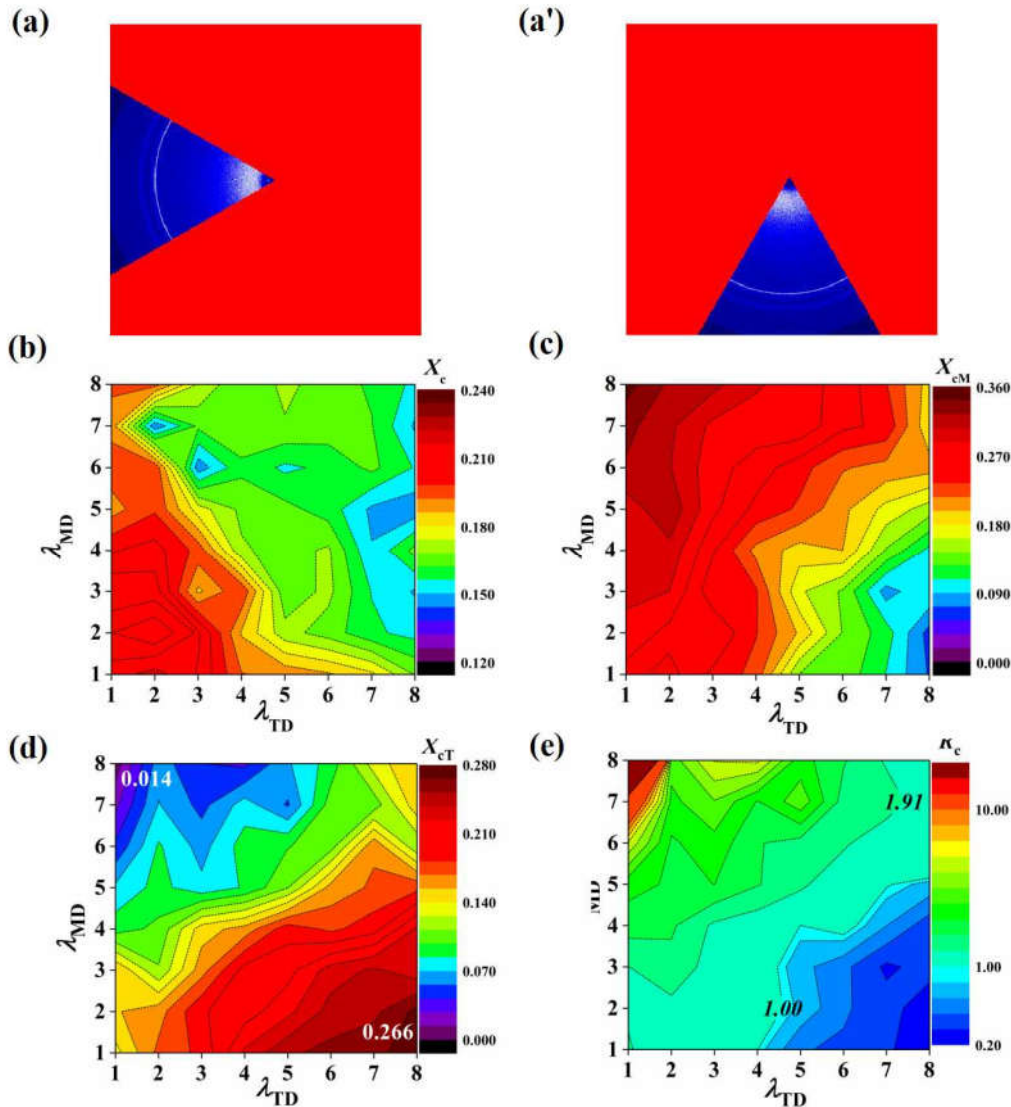


图 2.7.宽角 X 射线衍射二维图在水平(a)和竖直方向(a')上进行一维积分时 mask 示意图；二维应变空间内的整体结晶度 (b) 及 MD (c) 和 TD (d) 结晶度演化趋势；(e) MD 结晶度与 TD 结晶度比值。

至于  $X_{cT}$ ，它随横拉比增大一直呈现增加趋势。特别是在小的纵拉比（从 1



到 3) 下,  $X_{cT}$  由 0.14 增大到 0.26, 而在较大纵拉比下 (从 4 到 8),  $X_{cT}$  从约 0.02 增大至 0.14。从图 2.7 (e) 可以看出, 当纵向和横向拉伸比相同时, 样品的  $R_c$  值在 1.00 与 1.91 之间几乎不变, 表明纵横向拉伸比相同时, 纵向和横向晶体含量相当。而在其他情况下, 例如当纵拉比为 8, 横拉比为 1 时,  $R_c$  值约为 10, 而当纵拉比为 1, 横拉比为 8 时,  $R_c$  值约为 0.20, 表明 MD 和 TD 上的晶体含量与相应方向上的拉伸比呈现正相关的关系, 即一个方向的拉伸比增大, 则该方向晶体含量增多, 相应的垂直方向的晶体含量则减少。

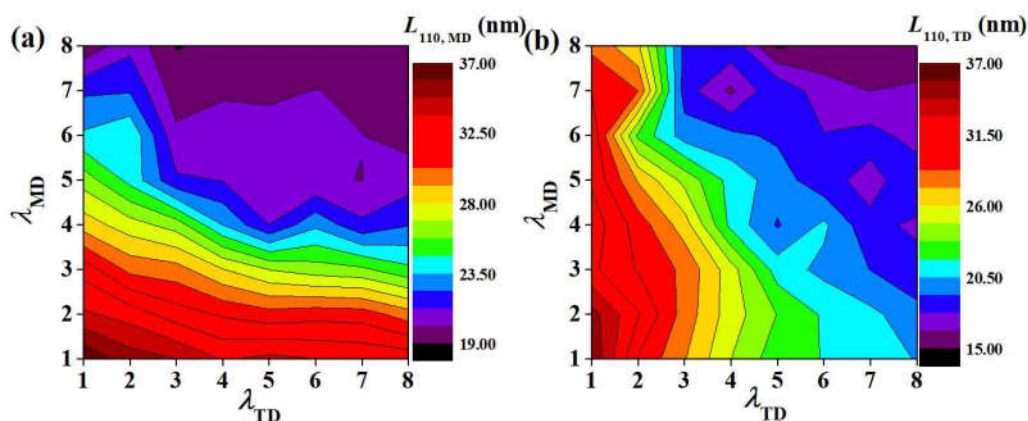


图 2.8. 二维应变空间内的纵向 ( $L_{110,MD}$ ) (a) 和 TD ( $L_{110,TD}$ ) (b) (110) 衍射晶面晶粒尺寸的演化。

图 2.8 (a) 和 (b) 分别展示的是二维应变空间内, 在 MD 和 TD 取向晶体 (110) 衍射晶面晶粒尺寸的演化趋势, 并分别命名为  $L_{110,MD}$  和  $L_{110,TD}$ 。当纵拉比小于 3 时, 如图 2.8 (a) 所示, 随横拉比增大,  $L_{110,MD}$  稍微减小了 3 nm, 这可以忽略不计。而当纵拉比大于 3 时, 在横拉比为 4 之前,  $L_{110,MD}$  呈现出微弱的下降, 在此之后,  $L_{110,MD}$  几乎保持不变, 为 21 nm。由此可以得出结论为在 MD 取向的晶体晶粒尺寸在横向拉伸过程中几乎不受横拉比的影响。相反, 在整个纵拉比范围内, 随着横拉比的增大,  $L_{110,TD}$  从约 33 nm 大幅下降至 18 nm。晶粒尺寸的减小可能是由于初始晶体的熔融重结晶形成纤维晶造成的, 亦或是纤维晶或微纤之间的滑移导致的。

图 2.9 展示了在纵拉比分别为 2,5,8 三个拉伸比下, 不同横拉比时微孔膜的表现形貌。这三个纵拉比也分别代表了小, 中, 大三个纵拉比区域。从图 2.9 (a) 中可以看出, 在小的纵拉比下, 在横向拉伸过程中, 初始堆叠片晶先是分离开来。然后增加横向拉伸比, 则沿 MD 排列的堆叠片晶由于熔融侧向尺寸减小, 数量也在减少, 印证了 WAXD 结果中纵向结晶度的降低。同时会发现, 在堆叠片晶之间沿 TD 有重结晶生成的纤维晶, 且相对含量随横拉比增大而增加。当横拉比

为 8 时，只有沿 TD 取向排列的纤维晶的存在，很少发现有堆叠片晶。这正好与宽角 X 射线衍射二维图中明亮的集中衍射信号相一致。而在中等的纵拉比为 5 的情况下，在开始横向拉伸之前，样品形貌中主要包含有沿 MD 取向的纤维晶及少量的堆叠片晶。在随后的横向拉伸过程中，堆叠片晶继续熔融消失，同时伴随纤维晶向 TD 的倾斜。横拉后期，沿 TD 排列的纤维晶也生成了，与 MD 的纤维晶一起形成了交织的纤维网络结构。当纵拉比增加至最大，也就是纵拉比为 8 时，在横向拉伸之前，样品表现形貌中只有由沿 MD 排列的纤维晶组成的微纤结构。而后在横向拉伸过程中，微纤被撕裂成更细的微纤或者纤维晶，彼此分离（见图 2.9 (c) 中的 M8T2）。然后继续横向拉伸，纤维晶被拉伸倾斜。拉伸至横拉比为 8 时，也形成了类似的交织的纤维网络结构。这充分说明了横向拉伸过程中的结构演变受之前纵向拉伸形成的结构的影响。三个纵拉比下的独特的形貌演变恰好证明了在横向拉伸过程中存在三种不同的形变机理。

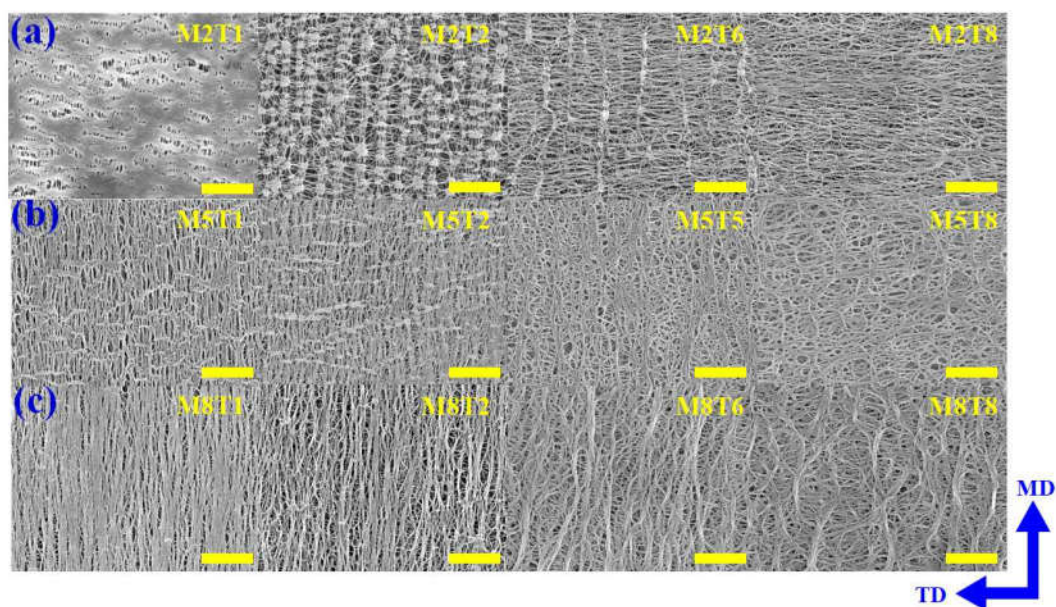


图 2.9. 纵拉比为 2 (a) ,5 (b) ,8 (c) 时的样品扫描电镜图像。所有样品所对应的纵向和横向拉伸比均被命名，并标注在相应图像右上角。左下角蓝色箭头标明纵向和横向拉伸方向。

## 2.4 讨论

本章研究了聚乙烯凝胶铸膜在熔点附近，在异步双向拉伸过程当中的结构演化过程，旨在揭示在二维应变空间内的形变机理。从实验结果中可以发现，在整个纵向拉伸过程中，由熔融重结晶导致的任意取向堆叠片晶向纤维晶的转化控制整个拉伸过程。而在横向拉伸过程中，存在三种特征迥异的演变过程，对应于三个不同的纵拉比区域，即在纵拉比小于等于 3 时，由熔融重结晶导致的无规取向

的晶体向纤维晶转化；当纵拉比从 4 至 6 时，纵拉过程中形成的纤维晶向 TD 倾斜；当纵拉比从 7 至 8 时，微纤先是撕裂成更小的微纤或者纤维晶，然后向 TD 倾斜。最后，构建了二维应变空间内的形貌相图，从而为微孔膜的制备提供指导作用。

### 2.4.1 纵向拉伸过程中的形变机理

如图 2.3 (b) 所示，在纵向拉伸过程中，拉伸比达到 3 之前，应力一直在线性增加。在这个纵拉比范围内，整体结晶度  $X_c$  几乎保持不变，而应力用来产生堆叠片晶之间无定型区分子链的变形<sup>[22]</sup>，导致了堆叠片晶的分离（见图 2.4 (a) - (c)）。当纵拉比大于 3 时，力学曲线呈现塑性形变行为<sup>[51-57]</sup>。同时，从图 2.3 (a) 中可以看到整体结晶度  $X_c$  下降，(110) 衍射晶面的晶粒尺寸  $L_{110}$  减小。在这个拉伸比范围内，在接近熔点温度下，在石蜡油的存在下，晶体中的分子链移动性被激活。因此，分子链能轻易地从晶体中拉伸出来，致使分子链平行于拉伸方向<sup>[53]</sup>的堆叠片晶发生熔融<sup>[58]</sup>。而对于分子链垂直于拉伸方向的堆叠片晶可能会发生片晶骨架结构的破裂<sup>[57, 59]</sup>，形成沿链方向的孔隙而被液体石蜡填充。总之，堆叠片晶在消失（见图 2.4 (c) - (f)）。继续进行纵向拉伸，纤维晶由于重结晶作用而生成，且相对含量随着纵拉比增大而增加（图 2.4 (e) - (f)），这恰好与图 2.3 (b) 中高取向晶体含量  $OC$  的增加相匹配。这或许也是整体结晶度  $X_c$  不再下降而是基本不变的原因。在纵拉比大于 5 的情况下，由纤维晶组成的微纤变成了主要的应力受力单元，因此发生了纤维晶之间的滑移或活动<sup>[54, 60]</sup>，这一点可以通过 (110) 衍射晶面  $L_{110}$  的晶粒尺寸不断减小而整体结晶度  $X_c$  基本不变来证明。

### 2.4.2 横向拉伸过程中的形变机理

受纵拉比的影响，横向拉伸过程中的结构演变表现出了不同的特征，根据纵拉比不同可以分为三个区域。相应的形变机理将描述如下。

首先，在小的纵拉比下，即纵拉比从 1 到 3 时，在横向拉伸之前，聚乙烯凝胶膜中的初始堆叠片晶由于流延过程中纵向拉伸作用，沿 MD 有轻微的分层，且此时没有纤维晶的存在，如图 2.4 (b) 或图 2.9 (a) 中 M2T1 所示。在横向拉伸初始阶段，也就是横拉比从 1 到 2，发生了堆叠片晶沿 TD 的分离，就像之前纵向拉伸过程一样，此过程如图 2.9 (a) 中从 M2T1 到 M2T2。继续进行横向拉伸会发生初始晶体的逐渐熔融，表现为堆叠片晶的慢慢消失（见图 2.9 (a) 中 M2T2 到 M2T8）和纵向结晶度  $X_{cM}$  大幅下降至 0.09（见图 2.7 (c)）。此外，低

取向晶体的取向参数  $f_{LO}$  的增加 (见图 2.6 (b)) 和取向程度的增大可能是源于剩余堆叠片晶的重排<sup>[61]</sup>。与此同时,由重结晶导致的沿 TD 取向的纤维晶不断生成,含量不断增加,这与图 2.7(d)中横向结晶度  $X_{cT}$  从 0.14 增加至 0.25 及图 2.6(d)中  $f_{TD}$  不断增大相一致。总之,在横向拉伸过程中,与纵向拉伸过程相类似,堆叠片晶由于熔融重结晶作用逐渐转变成沿 TD 的纤维晶。

其次,对于纵拉比从 4 到 6 的中等拉伸比情况下,在横向拉伸之前,样品中堆叠片晶与沿 MD 取向排列的纤维晶共存 (见图 2.4 (d) 和 (e))。以纵拉比为 5 的样品为例,在横向拉伸过程中,纵向拉伸过后剩余的原始晶体继续由于被拉伸而熔融,导致了在横拉比为 5 时堆叠片晶的消失 (见图 2.9 (b) 中的 M5T5)。这也可以从图 2.7 (c) 中  $X_{cM}$  的下降来验证。同时,在横向拉伸时,在拉伸应力垂直于分子链的情况下,沿 MD 取向排列的纤维晶被拉伸而向 TD 倾斜,导致了高取向晶体取向参数  $f_{HO}$  的下降以及最终消失在  $\lambda_{TD}=5$  (见图 2.6 (c))。与此同时,当横拉比为 5 ( $\lambda_{TD}=5$ ) 时,  $f_{HO}$  开始出现 (见图 2.6 (d)), 横向结晶度  $X_{cT}$  不断增加 (图 2.7 (d)), 这证明在横拉比为 5 时,沿 TD 的纤维晶由于重结晶机理而形成 (见图 2.9 (b) 中 M5T5), 此后相对含量不断增多。

最后,对于纵拉比为 7 和 8 的大纵拉比下的样品,在横向拉伸之前,样品中只存在沿 MD 取向的纤维晶构成的微纤结构,具体见图 2.4 (f) 或者图 2.9 (c) 中的 M8T1。之后随横向拉伸比由 1 增大到 2 时,在垂直于微纤的横向拉伸应力的作用下,微纤被拉伸撕裂成更细的微纤或者纤维晶 (见图 2.9 (c) 中 M8T2)。然后随着横拉比继续由 2 增大到 8 时,在垂直拉伸的作用下,微纤或者纤维晶被拉伸倾斜向 TD,取向度降低,这由 MD 的晶体取向参数  $f_{LO}$  和  $f_{HO}$  的减小来证明 (图 2.6 (b) 和 (c))。当横拉比为 7 时,从  $f_{HO}$  的出现及  $X_{cT}$  的增加可以看出,在横向方向上有少量纤维晶通过重结晶机理而生成。最终在横拉最后阶段,形成了由微纤或者纤维晶构成的交织网络结构,如图 2.9 (c) 中 M8T8 所示。

### 2.4.3 晶体形貌与孔隙率的关系

根据之前对晶体结构演化的理解,构建了二维应变空间内的晶体形貌相图,具体如图 2.10 所示。黑色线代表 MD 上纤维晶形成所需要的起始应变,小于该应变,则 MD 上没有纤维晶的存在。这条线是根据纵向拉伸过程中  $\lambda_{MD}=3$  是 MD 上纤维晶形成的临界点而绘制的。红色线代表聚乙烯凝胶铸片中初始堆叠片晶在异步双向拉伸过程中的消失点,这是根据上述描述中初始堆叠片晶消失时对应的三个不同纵横向拉伸比而绘制的。而蓝色线代表在横向拉伸过程中横向方向上纤维晶出现的临界点。这条线与图 2.6 (d) 中  $f_{TD}$  出现的临界点相一致。几条曲线

将二维拉伸比空间划分成了不同区域，分别代表了片晶、纤维晶在二维空间中的不同形态结构。

同时，通过对不同拉伸比下微孔膜孔隙率进行测定，绘制了二维拉伸比空间孔隙率性能云图，即孔隙率与纵向 ( $\lambda_{MD}$ ) 及横向拉伸比 ( $\lambda_{TD}$ ) 的关系图，如图 2.11 所示。从图中可以看出，孔隙率随着拉伸比的增大整体呈上升趋势，较大孔隙率集中在右上角蓝色线与黑色线之间的区域。从图 2.10 中可以看出，该区域对应的晶体形貌为纵向及横向方向纤维晶均存在的情况。由此可以看出，纵向及横向纤维晶的生成有利于孔隙率的提高，从而建立了聚乙烯薄膜加工、结构与性能之间的关系。

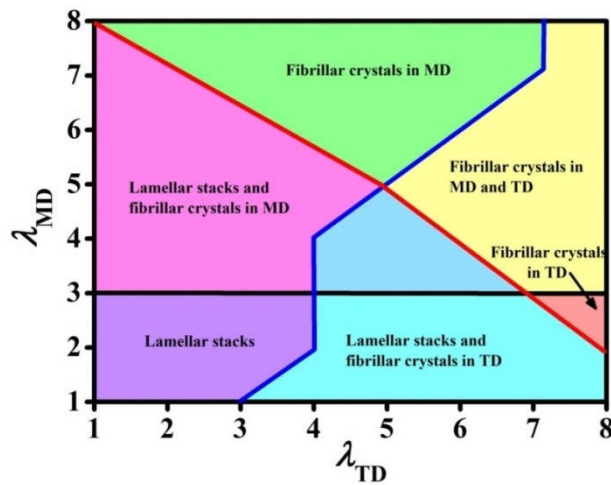


图 2.10. 二维应变空间内形貌相图。(黑、红、蓝色线分别代表纵向方向纤维晶出现、堆叠片晶消失及横向方向纤维晶出现的临界点)

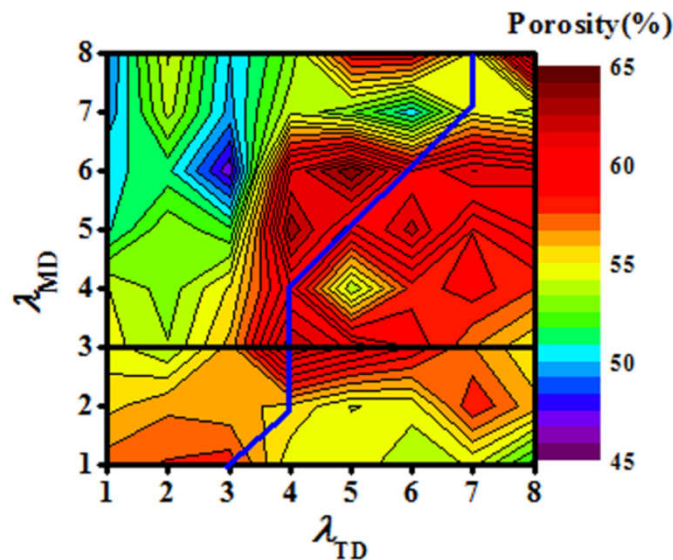


图 2.11. 孔隙率与孔隙率与纵向 ( $\lambda_{MD}$ ) 及横向拉伸比 ( $\lambda_{TD}$ ) 的关系。

本章中形貌相图及孔隙率图的建立可以为工业上制备具有理想结构和形貌的 UHMWPE 微孔膜的最佳加工窗口提供指导, 同时为微孔膜的定构加工奠定基础。

## 2.5 结论

本章通过 WAXD 和 SEM 研究了在熔点附近温度下, 聚乙烯凝胶铸膜在二维应变空间内异步双向拉伸过程中的微观结构演化机理。结果表明, 在纵向拉伸过程中, 通过熔融重结晶, 原始的堆叠片晶逐渐转变成了纤维晶。而在横向拉伸过程中, 根据纵拉比不同, 存在三种形变机理, 即: (1) 纵拉比小于等于 3 时, 沿 MD 微弱取向的堆叠片晶被拉伸经熔融重结晶生成了横向方向上的纤维晶; (2) 在中等纵拉比为 4 到 6 的情况下, 初始的堆叠片晶继续被拉伸而熔融, 同时沿 MD 取向的纤维晶被拉伸倾斜, 伴随着 TD 上取向纤维晶的形成; (3) 在大拉伸比为 7 到 8 时, 微纤被撕裂成更细的微纤或者纤维晶, 而后被拉伸倾斜, 横拉后期有少量 TD 纤维晶的生成。最后绘制了二维应变空间内的晶体形貌相图及孔隙率性能云图, 为工业中制备具有理想结构和形貌的 UHMWPE 微孔膜的最佳加工窗口提供指导。

## 参考文献

- [1] Arora P, Zhang Z. Battery Separator[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104: 4419-4462.
- [2] Lee H, Yanilmaz M, Toprakci O, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7: 3857-3886.
- [3] Zhang X, Sahraei E, Wang K. Deformation and failure characteristics of four types of lithium-ion battery separators[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 693-701.
- [4] Stamatialis DF, Papenburg BJ, Gironés M, et al. Medical applications of membranes: Drug delivery, artificial organs and tissue engineering[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 308: 1-34.
- [5] Kwon SJ, Park S-H, Park MS, et al. Highly permeable and mechanically durable forward osmosis membranes prepared using polyethylene lithium ion battery separators[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 544: 213-220.
- [6] Park SH, Kwon SJ, Shin MG, et al. Polyethylene-supported high performance reverse osmosis membranes with enhanced mechanical and chemical durability[J]. *Desalination*, 2018, 436: 28-38.
- [7] Hsu PC, Song AY, Catrysse PB, et al. Radiative human body cooling by nanoporous polyethylene textile[J]. *Science*, 2016, 353: 1019-1023.
- [8] Liu R, Wang X, Yu J, et al. A Novel Approach to Design Nanoporous Polyethylene/Polyester Composite Fabric via TIPS for Human Body Cooling[J]. *Macromolecular Materials Engineering*, 2018, 303: 1700456.
- [9] Wan C, Cao T, Chen X, et al. Fabrication of polyethylene nanofibrous membranes by biaxial stretching[J]. *Materials Today Communication*, 2018, 17: 24-30.
- [10] Lüpke T, Dunger S, Sänze J, et al. Sequential biaxial drawing of polypropylene films[J]. *Polymer*, 2004, 45: 6861-6872.
- [11] Masuda JI, Ohkura M. Preparation and characterization of biaxially oriented polypropylene film with high molecular orientation in the machine direction by sequential biaxial stretching[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106: 4031-4037.
- [12] Nitta KH, Sawada T, Yoshida S, et al. Three dimensional molecular orientation of isotactic polypropylene films under biaxial deformation at higher temperatures[J]. *Polymer*, 2015, 74: 30-37.

- [13] Pazur RJ, Prud'homme RE. An X-Ray Pole Figure Analysis on Biaxially Deformed Polyethylene Film[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1994, 32: 1475-1484.
- [14] Zhang Q, Zhang R, Meng L, et al. Biaxial stretch-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) above glass transition temperature: The necessary of chain mobility[J]. *Polymer*, 2016, 101: 15-23.
- [15] Nie HY, Walzak MJ, McIntyre NS. Draw-ratio-dependent morphology of biaxially oriented polypropylene films as determined by atomic force microscopy[J]. *Polymer*, 2000, 41: 2213-2218.
- [16] Hassan MK, Cakmak M. Mechanisms of structural organizational processes as revealed by real time mechano optical behavior of PET film during sequential biaxial stretching[J]. *Polymer*, 2014, 55: 5245-5254.
- [17] Cakmak M, Wang YD, Simhambhatla M. Processing characteristics, structure development, and properties of uni and biaxially stretched poly(ethylene 2,6 naphthalate) (PEN) films[J]. *Polymer Engineering Science*, 1990, 30: 721-733.
- [18] Ou X, Cakmak M. Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films[J]. *Polymer*, 2008, 49: 5344-5352.
- [19] Aboulfaraj M, G'sell C, Ulrich B, et al. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope[J]. *Polymer*, 1995, 36: 731-742.
- [20] Addiego F, Dahoun A, G'sell C, et al. Characterization of volume strain at large deformation under uniaxial tension in high-density polyethylene[J]. *Polymer*, 2006, 47: 4387-4399.
- [21] Dahoun A, Aboulfaraj M, G'sell C, et al. Plastic behavior and deformation textures of Poly(etherether ketone) under uniaxial tension and simple shear[J]. *Polymer Engineering Science*, 1995, 35: 317-330.
- [22] Patlazhan S, Remond Y. Structural mechanics of semicrystalline polymers prior to the yield point: a review[J]. *Journal of Material Science*, 2012, 47: 6749-6767.
- [23] Yashiro K, Ito T, Tomita Y. Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension[J]. *International Journal of Mechanical Science*, 2003, 45: 1863-1876.
- [24] Hedesiu C, Demco DE, Kleppinger R, et al. The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene[J]. *Polymer*, 2007, 48: 763-777.
- [25] Hedesiu C, Demco DE, Kleppinger R, et al. Effect of temperature and annealing on the phase



- composition, molecular mobility, and the thickness of domains in isotactic polypropylene studied by proton solid state NMR, SAXS, and DSC[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 3977-3989.
- [26] Raabe D, Chen N, Chen L. Crystallographic texture, amorphization, and recrystallization in rolled and heat treated polyethylene terephthalate (PET)[J]. *Polymer*, 2004, 45: 8265-8277.
- [27] Brady JM, Thomas EL. Deformation of oriented high density polyethylene shish-kebab films[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24: 3311-3318.
- [28] Fu L, Jiang Z, Enderle H-F, et al. Stretching temperature and direction dependency of uniaxial deformation mechanism in overstretched polyethylene[J]. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2014, 52: 716-726.
- [29] Young RJ, Bowden PB. Deformation mechanisms in oriented high-density polyethylene[J]. *Journal of Material Science*, 1973, 8: 23-36.
- [30] Chang B, Schneider K, Xiang F, et al. Critical strains for lamellae deformation and cavitation during uniaxial stretching of annealed isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 6276-6290.
- [31] Chen X, Lv F, Su F, et al. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron radiation SAXS/WAXS study[J]. *Polymer*, 2017, 118: 12-21.
- [32] Flory PJ, Yoon DY. Molecular morphology in semicrystalline polymers[J]. *Nature*, 1978, 272: 226-229.
- [33] Jiang Z, Tang Y, Rieger J, et al. Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering studies[J]. *Polymer*, 2009, 50: 4101-4111.
- [34] Lu Y, Chen R, Zhao J, et al. Stretching Temperature Dependency of Fibrillation Process in Isotactic Polypropylene[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121: 6969-6978.
- [35] Lv F, Chen X, Wan C, et al. Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: crystal slip with or without melting[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 6385-6395.
- [36] Chen X, Lv F, Lin Y, et al. Structure evolution of polyethylene-plasticizer film at industrially relevant conditions studied by in-situ X-ray scattering: The role of crystal stress[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 101: 358-367.
- [37] Knoche T, Lund R, Prymak O, et al. Effect of annealing temperature on pore formation in preparation of advanced polyethylene battery separator membranes[J]. *Material Today Communication*, 2016, 8: 23-30.

- [38] Ihma D, Nohb J, Kim J. Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery Microporous membranes obtained from polypropylene blend films by stretching[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109: 388-393.
- [39] Hassan MK, Cakmak M. Mechano optical behavior of polyethylene terephthalate films during simultaneous biaxial stretching: Real time measurements with an instrumented system[J]. *Polymer*, 2013, 54: 6463-6470.
- [40] Sakai Y, Miyasaka K. Biaxial drawing of dried gels of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. *Polymer*, 1988, 29: 1608-1614.
- [41] Li W, Hendriks KH, Furlan A, et al. Effect of the fibrillar microstructure on the efficiency of high molecular weight diketopyrrolopyrrole-based polymer solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 1565-70.
- [42] Meng LP, Lin YF, Xu JL, et al. A Universal equipment for biaxial stretching of polymer films[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33: 754-762.
- [43] Zhou W, Meng L, Lu J, et al. Inducing uniform single-crystal like orientation in natural rubber with constrained uniaxial stretch[J]. *Soft Matter*, 2015, 11: 5044-52.
- [44] Cui KP, Liu YP, Meng L, et al. A novel apparatus combining polymer extrusion processing and x-ray scattering[J]. *Polym Test*, 2014, 33: 40-47.
- [45] Jone AT, Aizlewood JM, Beckett DR. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, 75: 134-158.
- [46] Li X, Lin Y, Ji Y, et al. Strain and temperature dependence of deformation mechanism of lamellar stacks in HDPE and its guidance on microporous membrane preparation[J]. *Polymer*, 2016, 105: 264-275.
- [47] Scudla J, Eichhorn KJ, Raab M, et al. The effect of specific nucleation on molecular and supermolecular orientation in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecular Symposia*, 2002, 184: 371-387.
- [48] Pennings AJ, Schouteten CJH, Kiel AM. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution. V. Tensile properties of fibrillar polyethylene crystals[J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 1972, 38: 167-193.
- [49] Galeski A. Strength and toughness of crystalline polymer systems[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28: 1643-1699.
- [50] Nomura S, Matsuo M, Kawai H. Crystal orientation in a semicrystalline polymer in relation to deformation of polymer spherulites. II. Orientation distribution function of crystallites within crystal lamella as a function of lamellar orientation[J]. *Journal of Polymer Science*

- Part B-Polymer Physics, 1972, 10: 2489-2504.
- [51] Bartczak Z, Galeski A, Argon AS, et al. On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers[J]. *Polymer*, 1996, 37: 2113-2123.
- [52] López-Barrón CR, Zeng Y, Schaefer JJ, et al. Molecular alignment in polyethylene during cold drawing using in situ SANS and raman spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 3627-3636.
- [53] Pawlak A, Galeski A. Plastic deformation of crystalline polymers: The role of cavitation and crystal plasticity[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 9688-9697.
- [54] Peterlin A. Plastic deformation of polymers with fibrous structure[J]. *Colloid Polymer Science*, 1975, 253: 809-823.
- [55] Rozanski A, Galeski A. Plastic yielding of semicrystalline polymers affected by amorphous phase[J]. *International Journal of Plasticity*, 2013, 41: 14-29.
- [56] Seguela R, Gaucher-Miri V, Elkoun S. Plastic deformation of polyethylene and ethylene copolymers[J]. *Journal of Material Sciences*, 1998, 33: 1273-1279.
- [57] Lu Y, Men Y. Initiation, Development and stabilization of cavities during tensile deformation of semicrystalline polymers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 1195-1199.
- [58] Jin Y, Kotula AP, Snyder CR, et al. Raman identification of multiple melting peaks of polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 6174-6183.
- [59] Lu Y, Men Y. Cavitation-induced stress whitening in semicrystalline polymers[J]. *Macromolecular Materials Engineering*, 2018, 303: 1800203.
- [60] Tang Y, Jiang Z, Men Y, et al. Uniaxial deformation of overstretched polyethylene: In-situ synchrotron small angle X-ray scattering study[J]. *Polymer*, 2007, 48: 5125-5132.
- [61] Noda I, Story GM, Marcott C. Pressure-induced transitions of polyethylene studied by two-dimensional infrared correlation spectroscopy[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 1999, 19: 461-465.



## 第3章 温度诱导 UHMWPE 微孔膜形变机理及扩孔机制研究

### 3.1 简介

具有高孔隙率的聚合物多孔膜在很多领域均被迫切需要,例如膜蒸馏<sup>[1-4]</sup>、吸附材料<sup>[5-9]</sup>、高充放电特性的储能电池<sup>[10-12]</sup>、生物工程材料<sup>[13]</sup>等等。在有限的高孔隙率多孔材料制备方法中,相转变(相分离)<sup>[14, 15]</sup>和静电纺丝方法<sup>[16]</sup>是经常被使用的两种方法。对于相转变方法来说,更高的孔隙率意味着更严苛的实验条件和更高的溶剂含量,这意味着薄膜内聚合物含量会偏低,力学强度会变差。<sup>[17-20]</sup>而通过静电纺丝方法制备的薄膜通常孔隙率可以达到 80-90%。<sup>[21-23]</sup>尽管孔隙率很高,但是静电纺丝制备的薄膜内部仅仅是通过纺出的纤维简单堆叠而成,纤维间没有什么强相互作用力,导致静电纺丝薄膜的力学强度差<sup>[24]</sup>,尽管薄膜的厚度有时候高达几百微米。<sup>[25]</sup>总之,高的孔隙率和高的力学强度在以上两种制备方法中无法同时兼顾。因此需要探索其他方法,使其制备出来的聚合物多孔膜既有较高的孔隙率,同时又能具有较高的力学强度。<sup>[26]</sup>

对于聚合物多孔膜来说,微孔是分布在由堆叠片晶和纤维晶构成的晶体框架或者无定形区分子链之间。因此,微孔的演化是与晶体及无定形分子链的形变相关联在一起的。<sup>[27, 28]</sup>例如,在聚烯烃微孔膜热拉伸过程中,之前的堆叠片晶会通过熔融重结晶<sup>[29, 30]</sup>转变成纤维晶,而之前在堆叠片晶界面间预先形成的“微孔核”(即片晶簇之间的缺陷)会被放大,逐渐演化成纤维晶间长条形状的微孔。另外, $\beta$ -PP 薄膜中的微孔是由片晶间界面缺陷或者之前存在的空腔(cavities)在拉伸过程中被放大而形成的。<sup>[31, 32]</sup>也有研究表明是由于 $\beta$ 晶向 $\alpha$ 晶转化过程中密度增大体积收缩而产生的孔隙被放大而形成的。<sup>[33-35]</sup>只是,之前这种拉伸诱导孔隙生成的方法制备得到的聚烯烃微孔膜的孔隙率偏低,达不到高孔隙率聚合物薄膜的要求。因此,如何进一步扩大孔径和提高现有聚烯烃微孔膜的孔隙率,探索现有微孔膜拉伸诱导的扩孔机制值得研究。

在拉伸过程中,尤其是对于半晶聚合物薄膜来说,温度在晶体形变机理中起着很重要的作用,因为由于晶体结构单元的热膨胀作用<sup>[36]</sup>晶体中分子链的运动能力会随着温度的升高而增强,这会导致分子链滑移或晶体剪切破碎及片晶向纤维晶转化<sup>[37]</sup>更容易。研究表明,在低温下,晶体会发生两种 $\alpha$ 松弛过程<sup>[38]</sup>,一种是 $\alpha_1$ 松弛过程中片晶内晶胞间界面滑移,另一种是 $\alpha_{II}$ 松弛过程<sup>[39]</sup>中晶体内分

子链段的类似扩散运动。此外,还会发生晶体的马氏体相变。<sup>[40-43]</sup>随着温度的升高, 滑移界面的分子链运动能力增强<sup>[44]</sup>, 片晶间无定型区缠结分子链的限制作用被减弱, 使得应力作用下晶体间发生滑移<sup>[45, 46]</sup>或剪切<sup>[47, 48]</sup>及分子链滑移。<sup>[49]</sup>另外, 进一步升高温度, 尤其在应力作用下, 会发生晶体的熔融重结晶<sup>[50-52]</sup>, 使得结晶度增加, 晶体更完善。因此, 半晶聚合物薄膜在温度、拉伸外场作用下结构演化机理受到广泛讨论, 但大部分都是基于一维应力场情况下, 而半晶聚合物薄膜, 尤其是聚烯烃薄膜在二维应力和温度外场耦合作用下, 对其结构演化机理研究较少。

在本章研究内容中, 通过对 UHMWPE 微孔膜在预定温度下进行双向拉伸的方式, 探索了温度与二维应力外场作用下 UHMWPE 微孔膜力学行为、结构演化机理及扩孔机制。拉伸温度最低为 60 °C, 低于此温度无法实现 UHMWPE 微孔膜的双向拉伸。实验设定最高拉伸温度为 130 °C, 高于此温度, UHMWPE 微孔膜在拉伸过程中会因熔融闭孔而变透明。采用 SEM 表征了 UHMWPE 多孔膜的表面形貌, 并对 SEM 图像进行处理统计得到了 UHMWPE 多孔膜的纤维直径、孔径及表面孔隙率, 同时表征了多孔膜的孔隙率及代表孔径间连通性的透气性能。

## 3.2 实验过程

### 3.2.1 聚乙烯薄膜原材料及制备工艺

实验过程中用到的初始 UHMWPE 微孔膜(以下简称 UHMWPE 微孔膜)由安徽合肥星源新能源材料有限公司友情提供。初始 UHMWPE 微孔膜的孔隙率为 40%, 厚度在 12  $\mu\text{m}$ 。为了进一步提高 UHMWPE 微孔膜的孔隙率, 探索合适的扩孔温度, 本实验以 UHMWPE 微孔膜为基膜, 对其进行拉伸实验。对 UHMWPE 微孔膜进行拉伸之前, 首先将 UHMWPE 微孔膜裁成 130 mm  $\times$  130 mm 的正方形。之后, 在自制双向拉伸装置上用气动夹具夹持住样品, 将双向拉伸装置内腔体温度升高至设定温度, 保温 5 min, 然后进行拉伸实验。实验时沿 MD 和 TD 依次以恒定拉伸速率为 2 mm/s 对 UHMWPE 微孔膜进行双向拉伸。在拉伸过程中同时记录拉伸时样品的力学曲线。实验过程中拉伸比设定为纵向拉伸比为 1.4, 横向拉伸比为 1.8。拉伸后样品继续在腔体内退火 5 分钟, 然后冷却至室温取出。实验自变量为拉伸温度, 从 60°C 到 130°C。高于 130°C, UHMWPE 微孔膜会在拉伸过程中发生熔融。而当拉伸温度低于 60°C 时, UHMWPE 微孔膜在拉伸过程中会发生破裂而导致无法拉伸成功。最后, 将不同温度下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜进行标记如表 3.1 所示并进行进一步表征。

表 3.1.样品标记清单

样品标记	拉伸温度 (°C)	纵向拉伸比	横向拉伸比
original*	—	—	—
Y60	60		
Y80	80		
Y100	100	1.4	1.8
Y120	120		
Y130	130		

注: \*original 为初始 UHMWPE 微孔膜基膜。

### 3.2.2 实验测试

#### 1. 薄膜形貌表征

利用扫描电镜 (SEM) (NEON 40 EsB Cross Beam, ZEISS, Germany) 对拉伸前后 UHMWPE 多孔膜的表现形貌进行表征。由于聚乙烯不导电, 测试时需在 UHMWPE 微孔膜表面进行喷金处理, 薄膜表面喷金厚度控制在 1 nm 左右, 测试过程中扫描电镜加速电压为 3 kV。多孔膜微观结构中纤维直径、长度、孔径及表面孔隙率是由 SEM 图片中利用 Image-Pro-Plus 6.0 软件统计得到的。

#### 2. WAXD 测试

利用二维宽角 X 射线衍射 (WAXD) 装置对不同温度下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜的微观晶体结构进行了表征。WAXD 是在上海同步辐射光源 (SSRF) BL16B1 线站测试的。X 射线光波长为 0.124 nm, 每个样品曝光时间为 10 秒。样品到探测器的距离经标定后为 158 mm。利用来自欧洲同步辐射机构的 Fit2D 软件完成散射花样的定量化分析。测试过程中样品台及空气的散射花样也同样被采集以用于扣除背底。

对二维宽角 X 射线衍射花样进行一维积分得到关于  $2\theta$  的强度分布曲线。然后对一维衍射强度积分曲线进行高斯峰拟合, 利用公式 [3.1]<sup>[53]</sup> 计算得到 UHMWPE 多孔膜的结晶度  $X_c$ , 其中  $I_{hkl}$  是 (hkl) 衍射晶面的积分峰面积,  $I_{amor}$  是无定型区的积分峰面积。

$$X_c = \frac{\sum I_{hkl}}{\sum I_{hkl} + I_{amor}} \times 100\% \quad (3.1)$$

垂直于 (hkl) 衍射晶面的晶粒尺寸  $L_{hkl}$  是通过 Scherrer 公式 [3.2]<sup>[54]</sup> 来计算得到的:

$$L_{hkl} = 57.3K\lambda / (FWHM \times \cos \theta) \quad (3.2)$$

其中  $K$  是晶体形状参数, 此实验中取 0.89。 $\lambda(=0.124)$  是 X 射线的波长, FWHM 是衍射峰的半峰宽,  $2\theta$  是一维散射强度积分曲线中衍射峰的位置。

### 3. 孔隙率测试

拉伸前 UHMWPE 微孔膜及拉伸后所有 UHMWPE 多孔膜的孔隙率通过如下公式[3.3]计算得到:

$$Porosity = \left(1 - \frac{m}{t \times S \times \rho}\right) \times 100\% \quad (3.3)$$

其中,  $m$  和  $S$  分别为测试样品的质量和膜面积,  $\rho$  是聚合物本体密度 (此实验中聚乙烯密度为  $0.94\text{g/cm}^3$ ),  $t$  是测试薄膜样品的厚度, 由台阶仪 (Probe Stepping Instrument (model Bruker-DektakXT)) 测定得到。

### 4. 透气性测试

UHMWPE 多孔膜的透气性由 Gurley 透气度仪 (model No.4110N, USA) 依据 ASTM D726 标准测定, 并以 Gurley 值来表示。Gurley 值定义为 100 毫升的空气在  $1.12\text{kPa}$  压力下透过特定面积 (1 平方英寸) 薄膜所需要的时间。Gurley 值越小, 透气性越好。

## 3.3 实验结果

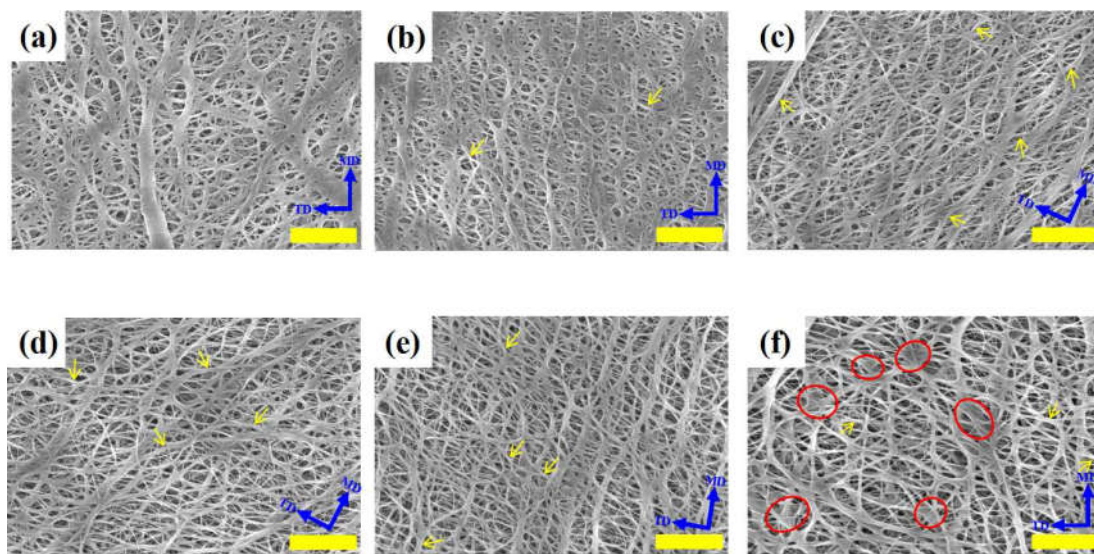


图 3.1. UHMWPE 多孔膜 SEM 图片: (a) 初始 UHMWPE 微孔膜, (b) Y60, (c) Y80, (d) Y100, (e) Y120, (f) Y130。(图中标尺为  $1\ \mu\text{m}$ )

初始 UHMWPE 微孔膜 (即未拉伸的微孔膜) 和不同温度下拉伸相同拉伸比得到的 UHMWPE 多孔膜的表面形貌如图 3.1 所示。图中每幅小图右下方的双箭头标志代表的是拉伸方向, 其中竖直箭头方向为 MD, 水平箭头方向为 TD。图



3.1 (a) 是初始 UHMWPE 微孔膜的表观形貌, 而 (b) - (f) 分别是拉伸温度为 60 °C、80 °C、100 °C、120 °C 及 130 °C 得到的 UHMWPE 多孔膜的表观形貌。从 SEM 图中可以看出, 初始 UHMWPE 微孔膜主要是由粗的微纤及分布在微纤间的孔隙组成。而通过对比图 (a) 和图 (b) 发现 60 °C 下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜, 它的表观形貌和基膜并无明显差异。当拉伸温度升高到 80 至 100 °C 时, 拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜形貌是大量直径更细的微纤和细纤维从原来的粗微纤中被撕裂出来, 同时伴随着新的孔隙的产生, 如图 (c) 和图 (d) 所示。当拉伸温度继续升高至 120 °C 时, 此时拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜形貌(图(e)) 出现更多的细微纤和细纤维并伴随孔隙的产生, 同时和图 (c)、(d) 相比, 细微纤或纤维直径更粗、微纤表面更光滑, 暗示着此温度下熔融重结晶会发生。而当拉伸温度继续升高至 130 °C 时, 由图 (f) 可以看出, 更粗的微纤和熔融点出现, 预示着 UHMWPE 多孔膜开始熔融。此外, 由图中黄色箭头标注的纤维可以看出, 部分纤维存在两头粗中间细的现象, 说明在所有拉伸温度下, 在拉伸过程中纤维均存在被拉伸变细的现象, 但 60 °C 下拉伸变细现象并不明显。

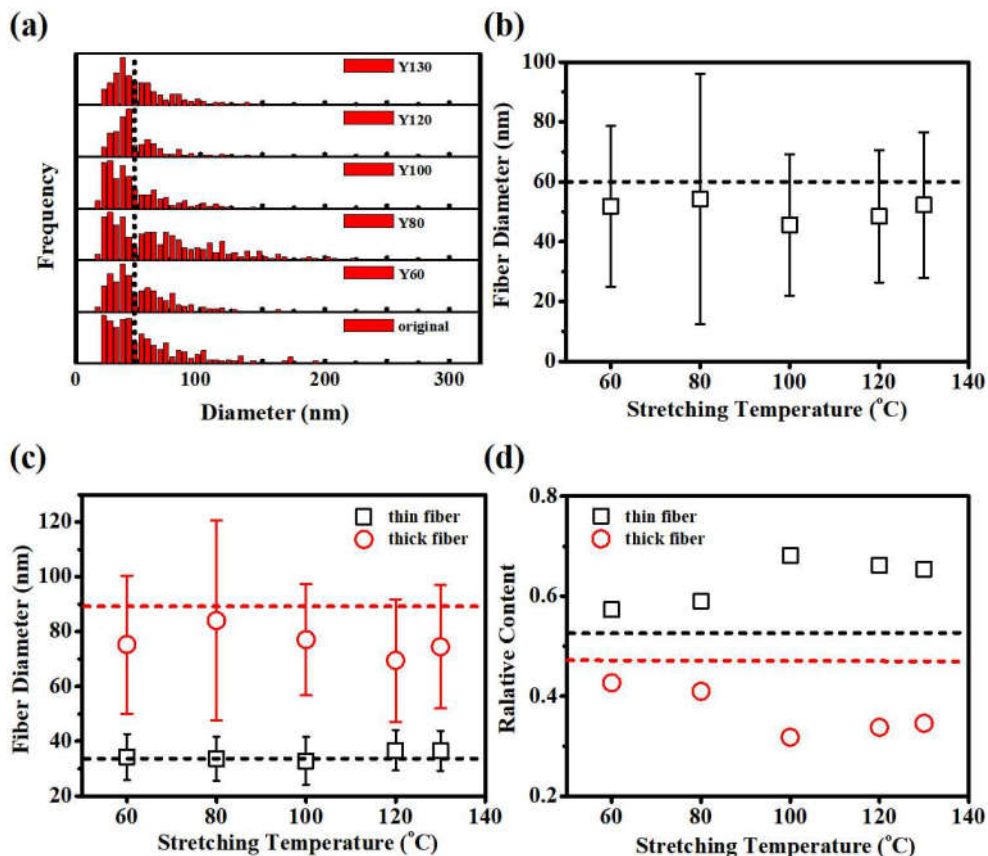


图 3.2. (a) 不同拉伸温度下微纤或纤维直径统计分布图; (b) 整体微纤和纤维平均直径与拉伸温度关系; (c) 粗微纤或细纤维平均直径与拉伸温度关系, (d) 粗微纤或细纤维含量与拉伸温度关系。

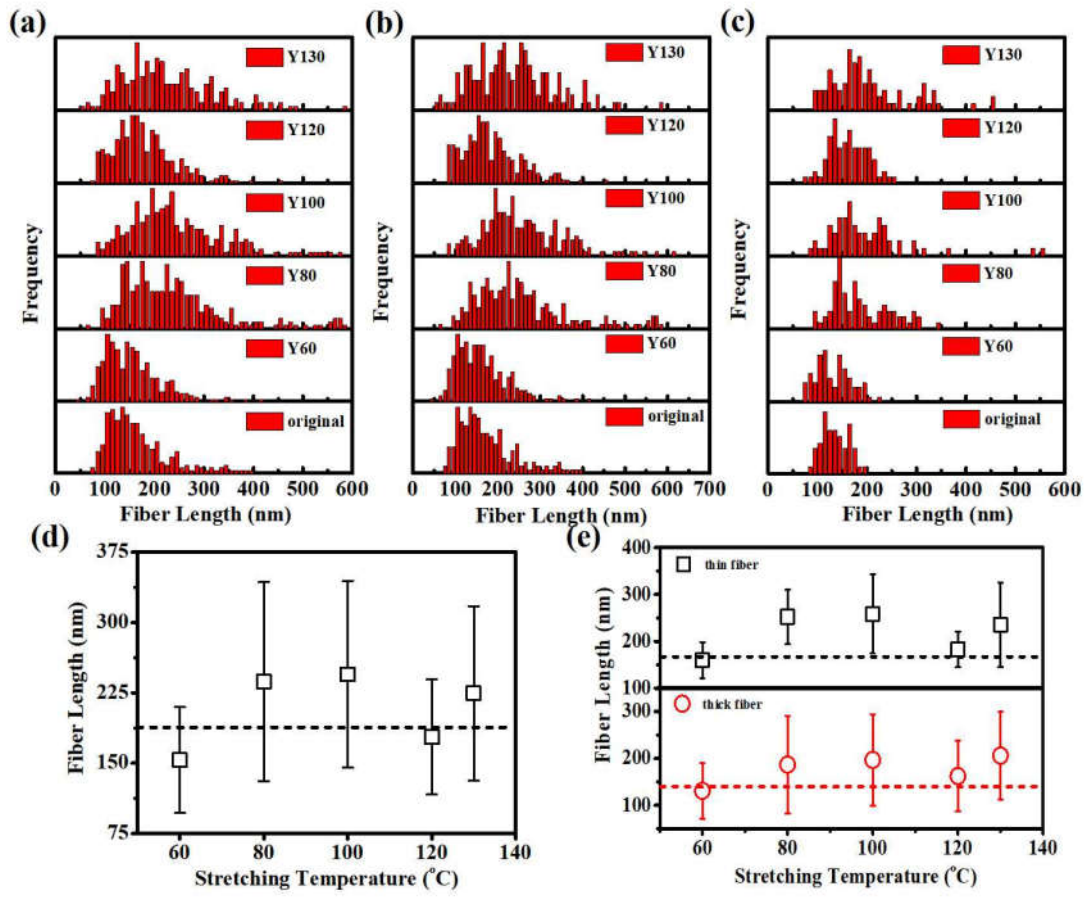


图 3.3.不同拉伸温度下微纤或纤维长度统计分布图：(a) 整体微纤或纤维长度，(b) 细纤维长度，(c) 粗微纤长度；统计平均值与拉伸温度之间的关系：(d) 整体微纤或纤维长度，(e) 粗微纤或细纤维长度。

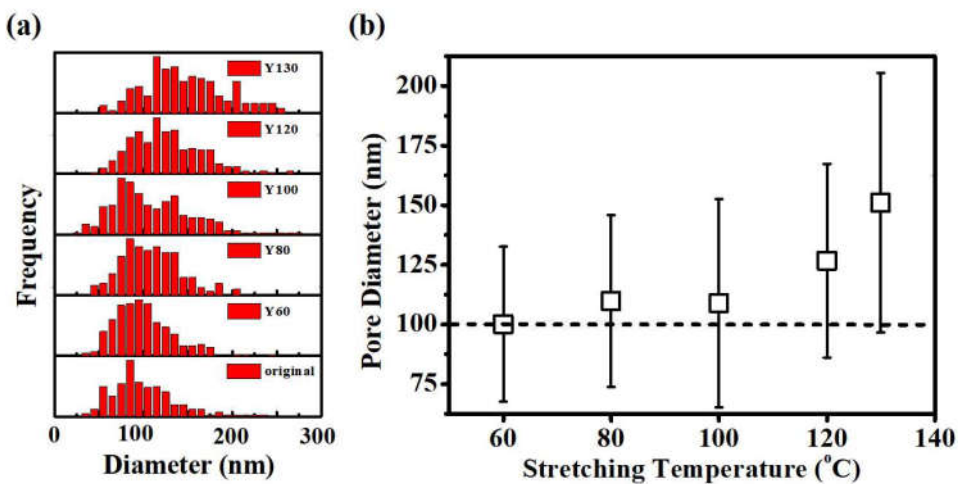


图 3.4. (a) 不同拉伸温度下 UHMWPE 多孔膜孔径统计分布图及 (b) 平均孔径随拉伸温度变化趋势。

为了对 UHMWPE 多孔膜形貌中微纤和孔隙直径进行定量化描述与分析, 利用 Image-Pro-Plus 6.0 软件对 SEM 表面形貌中微纤或细纤维及孔隙的直径大小进行了统计, 并得到了直方图曲线及统计平均值与拉伸温度的关系曲线, 结果如图 3.2-3.4 所示。其中从图 3.2 (a) 可以看出直径统计分布图中在 50 nm 前后分布趋势明显不同, 因此以 50 nm 为分界线, 将微纤分为两种, 一种是直径大于 50 nm 的粗微纤, 另一种是直径小于 50 nm 的细纤维。此外, 整体微纤直径的统计平均值与拉伸温度的关系曲线如图 3.2 (b) 所示, 其中图中虚线表示的是初始 UHMWPE 微孔膜的平均直径, 而经过拉伸之后的 UHMWPE 多孔膜微纤直径在拉伸温度为 100 °C 时有稍微减小, 之后随着拉伸温度的升高, 微纤直径又有所增大。此外, 如图 3.2 (c) 所示, 粗微纤的直径随着拉伸温度的升高而有所减小, 而细纤维的直径在拉伸温度 100 °C 之前基本不变, 在拉伸温度 100 °C 之后, 细纤维直径有所增大。另外, 粗微纤或细纤维的含量随拉伸温度的变化趋势如图 3.2 (d) 所示, 从图中可以看出随着拉伸温度升高至 100 °C, 细纤维的含量不断增加, 而随拉伸温度继续升高至 130 °C, 细纤维含量又有所降低。而粗微纤的含量随拉伸温度的变化与细纤维呈相反趋势。这些直径统计分布图及统计平均值实现了对 SEM 图中微纤及细纤维直径变化的定量化描述。

微纤或纤维的长度统计分布图及平均长度如图 3.3 所示。图 3.3 (a) - (c) 分别是不同拉伸温度下 UHMWPE 多孔膜整体微纤、细纤维及粗微纤的长度统计分布图。而图 3.3 (d) 为整体微纤长度统计平均值与拉伸温度的关系, 图 3.3 (e) 为细纤维与粗微纤长度统计平均值与拉伸温度的关系。图中虚线为初始 UHMWPE 微孔膜的相应的整体微纤、粗微纤或细纤维的平均长度值。从图中可以看出拉伸温度为 60 °C 时得到的 UHMWPE 多孔膜内微纤长度与初始 UHMWPE 微孔膜的整体微纤长度基本相同, 而随着拉伸温度升高至 100 °C, 拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜内部整体微纤和粗微纤或细纤维的平均长度增加, 与细纤维撕裂与分离有关。但随着拉伸温度继续升高至 130 °C, 高温下拉伸得到 UHMWPE 多孔膜粗微纤或细纤维的平均长度又有所减小, 但整体纤维长度要大于初始微孔膜, 表明纤维进一步被拉伸分离。

图 3.4 为不同温度下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜及初始 UHMWPE 微孔膜的孔径统计分布图及平均孔径与拉伸温度之间的关系。其中图 3.4 (b) 中虚线同样为初始 UHMWPE 微孔膜的平均孔径值。从图中可以看出, 随着拉伸温度的升高, UHMWPE 多孔膜的孔径呈逐渐增大趋势, 而 60 °C 下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜的平均孔径与初始 UHMWPE 微孔膜的平均孔径基本相同。

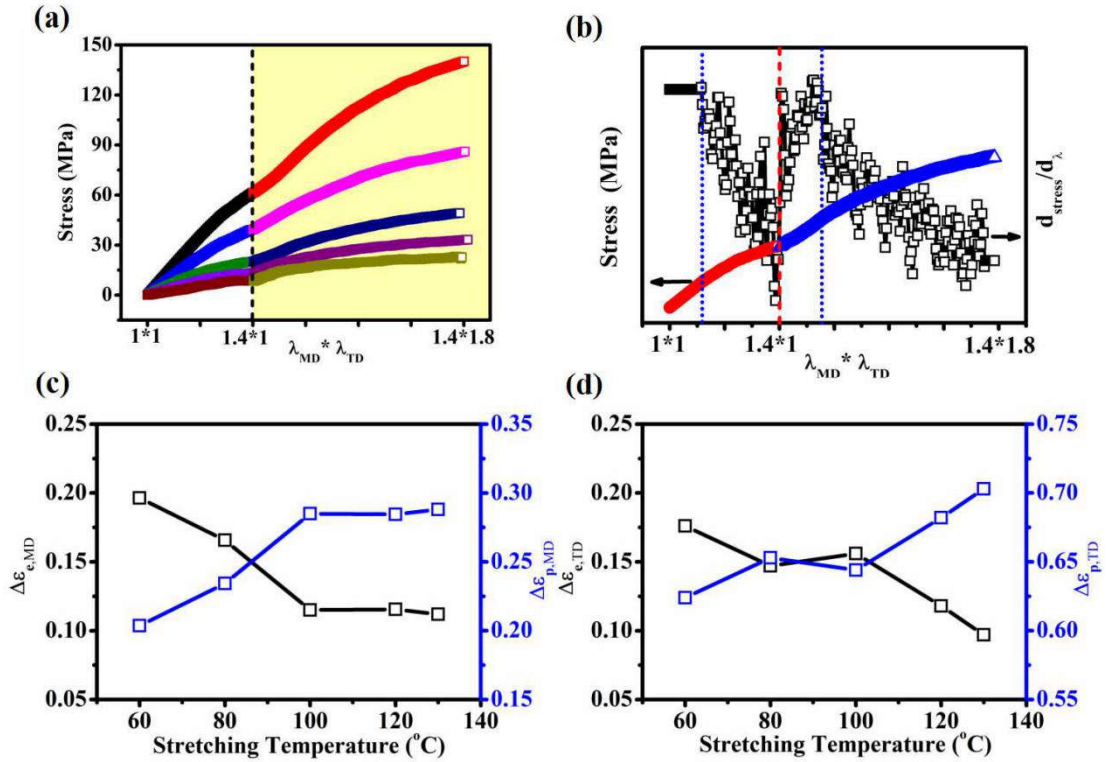


图 3.5. (a) 聚乙烯多微孔膜不同温度下拉伸时的力学曲线（图中竖直虚线表示的是 TD 方向拉伸起始点）；(b) 拉伸温度为 100℃时，拉伸过程中得到的工程应力—拉伸比曲线和相应的一阶微分曲线，其中红色虚线为 MD 与 TD 力学曲线分界点，蓝色虚线为 MD 和 TD 力学曲线上的屈服点 ( $\epsilon_y$ )；(c) MD 力学曲线中的弹性形变  $\Delta\epsilon_{e,MD}$  及塑性形变  $\Delta\epsilon_{p,MD}$  随拉伸温度演化；(d)TD 力学曲线中弹性形变  $\Delta\epsilon_{e,TD}$  及塑性形变  $\Delta\epsilon_{p,TD}$  随拉伸温度演化。

初始 UHMWPE 微孔膜在不同拉伸温度下异步双向拉伸过程中 MD 及 TD 方向力学曲线如图 3.5 (a) 所示。每条力学曲线均是由两部分组成，两部分之间由竖直虚线为分界线，该分界线代表异步双向拉伸过程中 MD 拉伸的终止和 TD 拉伸的开始。因此，在竖直虚线之前的力学曲线对应于 MD 拉伸方向的工程应力—拉伸比曲线，而在竖直虚线之后的力学曲线表示的是 TD 拉伸过程中 TD 方向的工程应力—拉伸比曲线。从图中可以看出，在 MD 拉伸过程中，MD 拉伸方向上的应力随着拉伸比先线性增加后增加趋势变缓。此外，TD 拉伸过程中，TD 方向上的应力随拉伸比也先线性增加，随后以更小的斜率增加。

为了量化描述初始 UHMWPE 微孔膜在拉伸过程中的力学行为，将拉伸过程中的力学曲线进行一阶微分，得到一阶微分曲线，曲线上数值的下降点对应的应变即为屈服应变，从而将力学曲线划分为四部分，即 MD 方向上的线性弹性区、塑性变形区以及 TD 方向上的线性弹性区、塑性变形区。屈服点之前发生的应变定义为弹性形变 ( $\Delta\epsilon_{e,MD}$ ,  $\Delta\epsilon_{e,TD}$ )，屈服点之后的应变为塑性形变 ( $\Delta\epsilon_{p,MD}$ ,

$\Delta\varepsilon_{p, TD}$ )。MD 方向上的  $\Delta\varepsilon_{e, MD}$  和  $\Delta\varepsilon_{p, MD}$  随拉伸温度的演变趋势如图 3.5 (c) 所示, TD 方向上的  $\Delta\varepsilon_{e, TD}$  和  $\Delta\varepsilon_{p, TD}$  随拉伸温度的演变趋势如图 3.5 (d) 所示。可以看出, 当拉伸温度升高至 100 °C 时,  $\Delta\varepsilon_{e, MD}$  由 0.20 稍微减小至 0.12, 之后随着拉伸温度再增加,  $\Delta\varepsilon_{e, MD}$  几乎不变。而  $\Delta\varepsilon_{p, MD}$  正好呈相反趋势。此外, 随拉伸温度由 60°C 升高至 130 °C,  $\Delta\varepsilon_{e, TD}$  由 0.18 减小至 0.10, 而  $\Delta\varepsilon_{p, TD}$  由 0.62 增大至 0.70。说明随着拉伸温度的升高, UHMWPE 多孔膜会更早的发生屈服, 塑性形变增加。

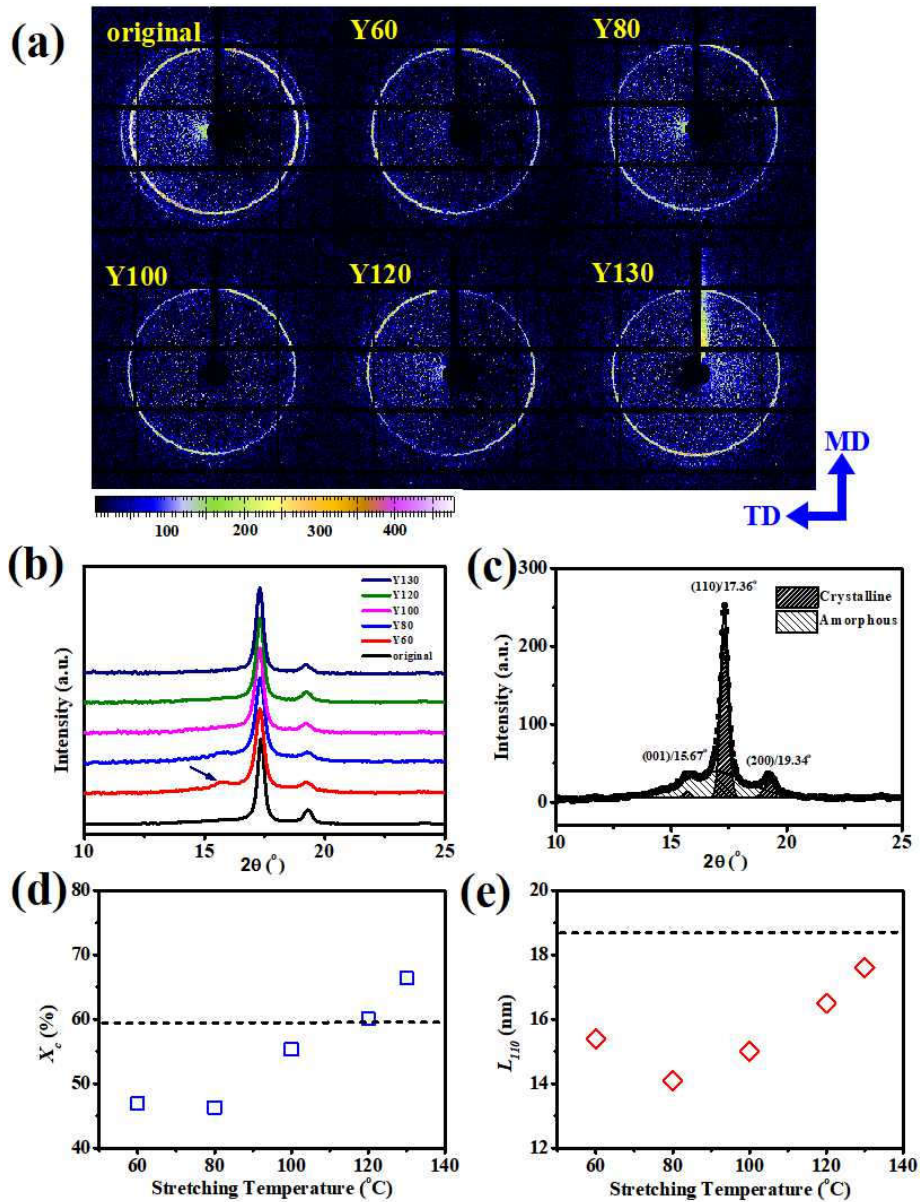


图 3.6. (a) 初始 UHMWPE 微孔膜及不同温度下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜样品的二维宽角 X 射线衍射花样; (b) 一维散射强度积分曲线中多个高斯峰拟合的示意图及 (c) 二维宽角 X 射线衍射花样的 一维散射强度积分曲线; (d) 结晶度  $X_c$  随拉伸温度变化趋势及 (e) (110) 衍射晶面晶粒尺寸  $L_{110}$  随拉伸温度演化趋势。

利用 WAXD 来表征拉伸前后 UHMWPE 多孔膜微观晶体结构的差异, 其结果如图 3.6 所示。其中图 3.6 (a) 显示了初始 UHMWPE 微孔膜及不同温度下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜样品的二维宽角 X 射线衍射花样, 从图中可以看出, 初始 UHMWPE 微孔膜散射花样中有明显的 (110) 和 (200) 衍射晶面的散射环信号, 而由于拉伸之后的 UHMWPE 多孔膜厚度变得很薄, 小于  $10\ \mu\text{m}$ , 所以拉伸之后, (200) 衍射晶面的散射环由于信号太弱而未显示出来。为了量化地分析拉伸前后结晶度及晶粒尺寸的差异, 对二维散射花样进行了一维积分得到一维散射强度积分曲线, 并对积分曲线中晶体及无定型区衍射峰进行了高斯峰拟合及结晶度和晶粒尺寸计算, 分别如图 3.6 (b) - (e) 所示。从图 3.6 (b) 中可以看出初始 UHMWPE 微孔膜的一维散射强度积分曲线中在  $2\theta=17.36^\circ$  和  $19.34^\circ$  处有明显的两个积分峰, 分别来自于聚乙烯正交晶系晶体中 (110) 和 (200) 两个衍射晶面。而对于  $60\ ^\circ\text{C}$  下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜样品 (即 Y60), 其一维散射强度积分曲线中除了在  $2\theta=17.36^\circ$  和  $19.34^\circ$  处有明显的两个积分峰外, 在  $2\theta=15.67^\circ$  处出现了一个新的微弱的衍射峰, 此位置的衍射峰对应于聚乙烯单斜晶系中 (001) 衍射晶面的峰, 这表明在  $60\ ^\circ\text{C}$  拉伸过程中发生了由正交晶系向单斜晶系的转化, 即马氏体相变。此外, 虽然二维散射花样中没有看到明显的 (200) 衍射晶面的散射环信号, 但在一维散射强度积分曲线中可以看到 (200) 衍射晶面的积分峰。而当拉伸温度大于  $80\ ^\circ\text{C}$  时, 拉伸得到的样品的一维散射强度积分曲线中  $2\theta=15.67^\circ$  处的积分峰不存在了, 又只有  $2\theta=17.36^\circ$  和  $19.34^\circ$  处两个积分峰存在。

一维散射强度积分曲线中无定型区和晶体的高斯峰拟合示意图如图 3.6 (c) 所示, 而根据公式 (1) 计算得到的结晶度如图 3.6 (d) 所示, 其中图中虚线表示的是初始 UHMWPE 微孔膜的结晶度。结果表明, 与初始 UHMWPE 微孔膜样品的结晶度  $59.8\%$  相比,  $60\ ^\circ\text{C}$  下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜样品 Y60 的结晶度下降至  $46.9\%$ 。而随着拉伸温度的升高, 拉伸得到的样品的结晶度逐渐增加。此外, 当拉伸温度高于  $120\ ^\circ\text{C}$  时, 拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜样品的结晶度高于初始 UHMWPE 微孔膜的结晶度, 这表明高温下的拉伸过程中有熔融重结晶的发生。图 3.6 (e) 展示的是根据公式 (2) 计算得到的 (110) 衍射晶面的晶粒尺寸  $L_{110}$  随拉伸温度的变化。结果表明, 拉伸后的 UHMWPE 多孔膜的  $L_{110}$  均小于初始 UHMWPE 微孔膜, 而随着拉伸温度由  $60\ ^\circ\text{C}$  升高至  $80\ ^\circ\text{C}$ ,  $L_{110}$  有所减小, 而当拉伸温度由  $80\ ^\circ\text{C}$  继续升高至  $130\ ^\circ\text{C}$  时,  $L_{110}$  由  $14.1\ \text{nm}$  增加至  $17.6\ \text{nm}$ 。

除了拉伸前后微观结构差异外, 还测试了拉伸前后 UHMWPE 多孔膜的孔隙率及透气性的变化情况, 结果如图 3.7 所示。如之前所陈述的类似, 图中虚线表示的是初始 UHMWPE 微孔膜相应的孔隙率及透气性的参数。如图 3.7(a) 所示,

随着拉伸温度的升高，拉伸后 UHMWPE 多孔膜的孔隙率一直增大至拉伸温度 120 °C，之后稍微下降。而在拉伸之后，由于 UHMWPE 多孔膜厚度变薄和孔隙率增大的共同作用，致使 UHMWPE 多孔膜 Gurley 值整体小于初始 UHMWPE 微孔膜，并随拉伸温度的升高先减小后稍微增大。透气性的好坏也反映了纤维层间孔的连通性好坏。结果表明，随着拉伸温度升高至 120 °C，UHMWPE 多孔膜的透气性变好，孔的连通性也变好，而当拉伸温度继续升高至 130 °C，UHMWPE 多孔膜透气性及孔的连通性又稍微变差。

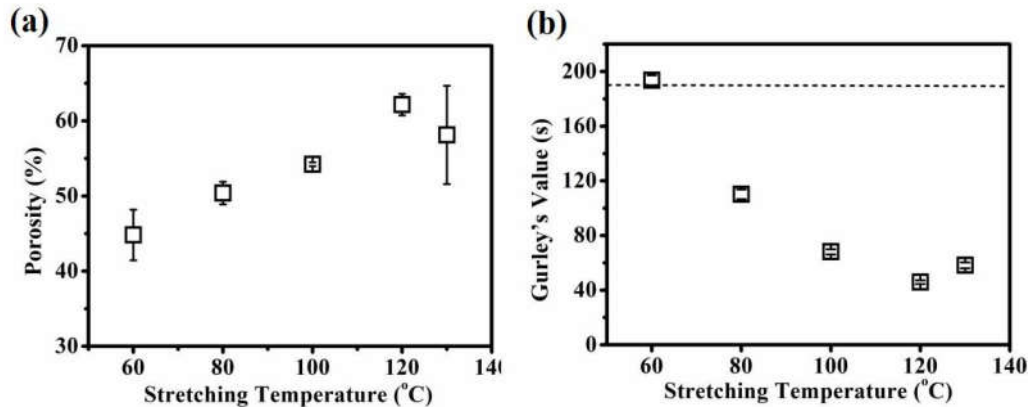


图 3.7. 孔隙率 (a) 及透气性 (b) 随拉伸温度演化。

### 3.4 讨论部分

本章研究了不同温度、二维拉伸外场作用下，UHMWPE 微孔膜的微观结构演化以及扩孔机理，旨在建立微观结构演化与宏观微孔形变之间的关系。从实验结果可以发现，UHMWPE 微孔膜从低温到高温存在三种不同的形变过程，即(1) 低温 60 °C 时，UHMWPE 微孔膜内部发生晶体的马氏体相变及无定型化，孔隙率几乎不变；(2) 中温 80 至 100 °C 下，UHMWPE 微孔膜在双向拉伸过程中在二维应力作用下发生晶体的滑移和撕裂，孔隙率有所增加；(3) 高温 120 至 130 °C 下，聚乙烯晶体在二维应力和热耦合作用下发生熔融重结晶形成新纤维，同时产生孔隙，孔隙率增加明显。下面就不同温度下扩孔机制以及微观结构演化机理来展开讨论。

#### 3.4.1 UHMWPE 多孔膜扩孔机制

UHMWPE 多孔膜宏观结构演化，即扩孔（孔隙率增加）主要通过以下四种机制：(1) 孔径增大；(2) 纤维变细（直径变小）；(3) 孔数量增多；(4) 纤维层间滑移（分离）。下面将讨论不同拉伸温度下四种机制对于扩孔的影响。首先，

利用 IPP 软件对于 SEM 图片进行处理 (如图 3.8 (a) 所示), 用于统计 UHMWPE 多孔膜的表面孔隙率  $P_{sur}$ , 其中红色区域代表的是微孔占据的空间。统计得到的表面孔隙率及多孔膜的真实孔隙率  $P_{mea}$  如图 3.8 (b) 所示。两者的差值 ( $\Delta P$ ) 如图 3.8 (c) 所示。图中相应的虚线表示的是初始 UHMWPE 微孔膜的相应表面孔隙率和真实孔隙率以及两者差值。真实孔隙率表示的是 UHMWPE 多孔膜的孔隙率, 表面孔隙率表示的是 UHMWPE 多孔膜表面单层纤维网络的孔隙率。从图中可以看出, 真实孔隙率均大于表面孔隙率, 这是因为纤维层与层之间也存在有孔隙, 如果纤维层之间发生滑移 (分离或者靠近), 则这一部分孔隙的变化对真实孔隙率有影响, 但对表面孔隙率没有影响。故通过  $\Delta P$  的变化可以反映出纤维层之间的滑移状态。从图 3.8 (c) 看出随着拉伸温度的升高,  $\Delta P$  先增加后减小, 但整体均大于初始 UHMWPE 微孔膜的  $\Delta P$  值, 说明各个温度下纤维层之间均存在滑移, 尤其是 100 和 120 °C 下, 纤维层之间的滑移或者分离更明显, 而 130 °C 下  $\Delta P$  值小于其他温度, 猜测是因为 130 °C 下发生了更大程度的熔融及重结晶, 使得层与层之间滑移或者分离受限。

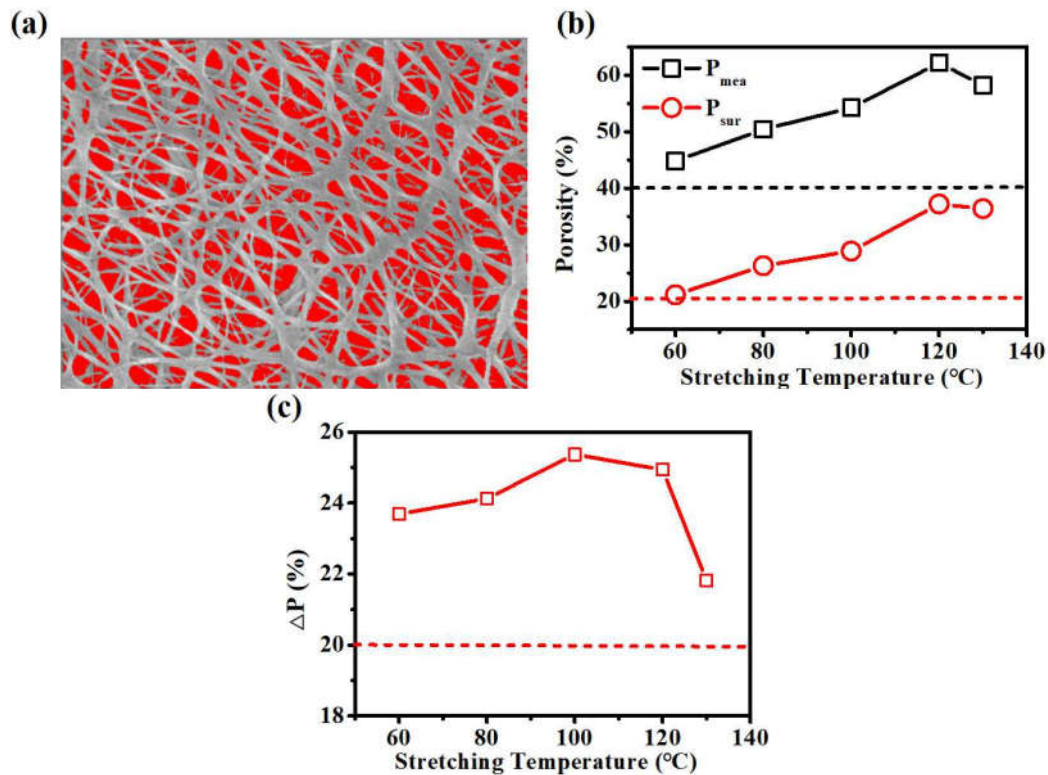


图 3.8. (a) IPP 软件处理后 SEM 图片; (b) 表面孔隙率及真实孔隙率对比; (c) 孔隙率差值随拉伸温度变化。

而表面单层纤维网络孔隙率的变化来自于三方面, 一是孔径的增大, 二是纤维直径的减小, 即纤维细化, 三是孔数量的增多。本文构建了微孔与周围纤维的



简易模型，如图 3.9 (a) 所示，同时根据公式 (3.4) 可以计算出单个微孔周围孔隙率的变化，即孔径增大和纤维直径减小对孔隙的影响。而表面孔隙率是单个孔孔隙率变化与孔数量变化耦合的结果，因此，表面孔隙率与单个孔周围孔隙率变化 ( $P_{theo}$ ) 的比值则说明了孔数量变化 ( $N_t/N_0$ ) 的结果，具体如图 3.9 (b) 所示，其表面孔隙率、单个孔孔隙率及其相对于初始 UHMWPE 多孔膜的变化值如表 2 所示。从中可以看出，孔数量随拉伸温度，先增加后减小。60℃ 下拉伸会导致少量孔的塌陷，故孔数量相对于初始 UHMWPE 多孔膜有微弱的减少。80-100℃ 下拉伸，孔数量有微弱的增加，而 120-130℃ 下拉伸，孔数量增多的明显，同时由于 130℃ 下发生更大程度的熔融重结晶，造成部分孔的合并与塌陷，故 130℃ 下孔数量增多的程度小于 120℃。

$$P_{theo} = \left[ \frac{D_{pore}}{(D_{pore} + D_{fiber})} \right]^2 \quad (3.4)$$

表 3.2. 样品表面及单个孔孔隙率的变化情况

样品	表面孔隙率 $P_{sur}$		单个孔孔隙率 $P_{theo}$		孔数量变化 $N_t/N_0$
	绝对值 (%)	相对变化值	绝对值 (%)	相对变化值	
Original	20.7	1.00	39.0	1.00	1
Y60	21.1	1.02	43.4	1.11	0.92
Y80	26.3	1.27	47.7	1.22	1.04
Y100	28.9	1.39	49.7	1.27	1.09
Y120	37.2	1.80	52.3	1.34	1.34
Y130	36.34	1.76	55.2	1.42	1.24

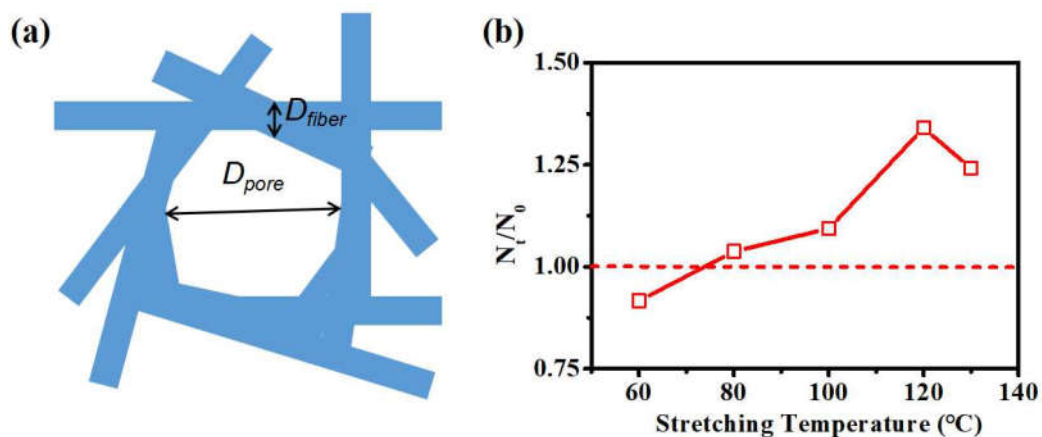


图 3.9. (a) 微孔与周围纤维的简易模型；(b) 计算得到的相对孔数量（相对于初始 UHMWPE 多孔膜来说）随拉伸温度的变化。

总之,不同温度下拉伸,四种扩孔机制作用各不相同,故不同温度下宏观结构演化过程如下:(1)60℃下拉伸,孔径几乎不变,孔数量与纤维直径变化较小,而纤维层间存在分离,使得孔隙率稍微增大;(2)80-100℃下,孔径稍微增加,纤维直径变细,孔数量稍微增多,同时纤维层间发生滑移分离的程度增加,使得最终孔隙率增大;(3)120℃下,孔径增大,纤维直径稍微减小,纤维层间存在明显滑移分离,孔数量增加明显,最终孔隙率明显增大。(4)130℃下,孔径明显增大,孔数量稍微增加,但纤维层间滑移分离程度要小于其他温度,孔隙率也得到提高。

### 3.4.2 不同温度下结构演化机理

UHMWPE 微孔膜之所以在 60℃以下不能实现 1.4\*1.8 的拉伸比,是因为聚乙烯为半结晶高分子材料,当拉伸温度低于  $T_g$  时,晶体中折叠分子链沿着分子链 c 轴方向上的伸展—扩散运动能力非常弱,即使在应力作用下,分子链也很难被从晶体中拉伸,造成晶体塑性形变程度较小,可拉伸性较差。而聚乙烯晶体的  $T_g$  温度在 50℃左右,故要想实现一定的拉伸比,则需要将拉伸温度设定在 50℃,甚至是 60℃以上。

当 UHMWPE 微孔膜拉伸温度为 60℃时,此时,聚乙烯晶体中折叠分子链具有一定的运动能力,在二维应力作用下,当剪切应变达到屈服应变之后,分子链会被从晶体中拉伸出来,而此时温度又不足以使分子链重新结晶形成新的晶体,故会造成晶体的无定型化<sup>[55]</sup>,使得 UHMWPE 多孔膜结晶度下降,晶粒尺寸减小。此外,该温度下还会发生聚乙烯晶体的马氏体相变<sup>[40-43]</sup>,部分聚乙烯正交晶系转变成单斜晶系,此转变由 60℃时 Y60 样品一维散射强度积分曲线中在  $2\theta=15.67^\circ$  处出现单斜晶系中 (001) 衍射晶面的积分峰可以证明。60℃下 UHMWPE 微孔膜纵向拉伸 1.4 倍(即纵向应变为 0.4),其中发生弹性形变 0.20,塑性形变 0.20,而横向拉伸比为 1.8 倍(即横向应变为 0.8),其中弹性形变 0.18,塑性形变 0.62。弹性形变用于晶体间无定型区分子链的拉伸,而塑性形变则用于晶体的无定型化及发生的马氏体相变所消耗,同时几乎没有孔径的扩大或新孔的形成,这说明晶体的无定型化及马氏体相变不利于表面孔隙率的提高。所以 60℃下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜表面形貌与初始 UHMWPE 微孔膜基本相同,孔隙率几乎不变。

当 UHMWPE 微孔膜拉伸温度在 80-100℃时,此时,随着拉伸温度的升高,晶体结构单元的热膨胀效应越来越强,同时片晶中折叠链分子间相互制约作用明显减弱,并且无定型区缠结分子链对晶体变形的限制能力也减弱,这有利于晶体中分子链运动能力的增强,使得晶体剪切滑移变得更加容易<sup>[45, 46, 49]</sup>。在双向拉

伸过程中,在二维应力作用下,晶体剪切滑移产生更小的晶粒,同时更多的晶粒从初始的晶体中分离出来形成更细的纤维晶,即 SEM 图中看到的细纤维。所以与 60 °C 样品结晶度 46.9%及晶粒尺寸 15.4 nm 相比,80-100 °C 下拉伸得到的样品的结晶度(55.3%)更高,但晶粒尺寸(14.1 nm)更小,这说明 80-100 °C 下更多发生的是晶体滑移,而 60 °C 下发生的更多的是晶体无定型化。在晶体发生滑移和撕裂的同时,在新产生的细纤维与初始粗微纤之间会形成新的孔隙,从而使孔隙率有所增大。孔隙率有所增大的另一个原因是整体微纤或纤维直径有所减小。此外,80-100 °C 下  $\Delta\varepsilon_{e,MD}$  及  $\Delta\varepsilon_{e,TD}$  要小于 60 °C,而  $\Delta\varepsilon_{p,MD}$  及  $\Delta\varepsilon_{p,TD}$  要大于 60 °C,这也说明了无定型区缠结分子链对晶体变形的限制能力减弱,使得晶体在更小的应变下就发生塑性形变。

当 UHMWPE 微孔膜拉伸温度大于等于 120°C 时,此时,晶体内分子链活动能力大大增强,在应力作用下,分子链更容易从晶体中被拉伸出来,产生应力诱导晶体熔融,随后发生局部重结晶过程,形成新的纤维晶或伸直链晶体<sup>[50-52]</sup>,所以高温下拉伸得到的 UHMWPE 多孔膜结晶度(60.1%和 66.4%)要大于初始 UHMWPE 微孔膜(59.8%)。由于熔融重结晶是局部发生的,这就保证了整张膜还是固态的及拉伸能够平稳进行。在异步双向拉伸过程中,在二维应力作用下,分子链被从晶体中拉伸出来形成新的纤维晶的同时,在初始微纤会变细,原有孔径会增大,同时原有微纤与新的纤维晶之间会形成新的孔隙。原有孔径增大、微纤或纤维直径减小伴随新的孔径的产生,同时纤维层间发生滑移分离使得 UHMWPE 多孔膜孔隙率增加。但当拉伸温度偏高时(130°C),熔融重结晶范围会扩大,此时相邻微纤或纤维间晶体会熔融在一起,产生如图 3.1 (f) 中的熔融点,使得部分孔隙消失,孔隙率稍微下降,透气性变差。

### 3.5 结论

在本章中,对不同温度、二维应力外场作用下,UHMWPE 微孔膜的力学行为、结构演化机理以及扩孔机制进行了研究。结果表明,UHMWPE 微孔膜扩孔机制有四个,即(a)孔径增大;(b)纤维直径减小,即纤维变细;(c)孔数量增多;(d)纤维层间滑移分离。从低温到高温存在三种不同的微观形变过程,四种扩孔机制所占主导各不相同。即(1)低温 60 °C 时,UHMWPE 微孔膜内部发生晶体的马氏体相变及无定型化,表面孔隙率几乎不变,真实孔隙率的稍微增加来自于纤维层间的滑移分离;(2)中温 80 至 100 °C 下,UHMWPE 微孔膜在双向拉伸过程中在二维应力作用下发生晶体的滑移和撕裂,纤维明显变细,孔径与孔数量稍微增大,纤维层间滑移明显,纤维的变细与纤维层间滑移对真实孔隙率

的增加起主导作用；(3) 高温 120 至 130℃下，聚乙烯晶体在二维应力和热耦合作用下发生熔融重结晶形成新纤维，孔径明显增大，孔数量明显增多，纤维层间也存在滑移分离，三者耦合使得真实孔隙率增加。本章研究内容为微孔膜定构加工提供依据，为工业中高孔隙率聚合物薄膜的制备提供新的思路。

## 参考文献

- [1] Bonyadi S, Chung T-S. Highly porous and macrovoid-free PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation by a solvent-dope solution co-extrusion approach[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 331: 66-74.
- [2] Devi S, Ray P, Singh K, et al. Preparation and characterization of highly micro-porous PVDF membranes for desalination of saline water through vacuum membrane distillation[J]. *Desalination*, 2014, 346: 9-18.
- [3] Leitch ME, Li C, Ikkala O, et al. Bacterial nanocellulose aerogel membranes: Novel high-porosity materials for membrane distillation[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2016, 3: 85-91.
- [4] Shao Y, Han M, Wang Y, et al. Superhydrophobic polypropylene membrane with fabricated antifouling interface for vacuum membrane distillation treating high concentration sodium/magnesium saline water[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 240-252.
- [5] Bae HS, Haider A, Selim KMK, et al. Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine[J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20: 158.
- [6] Fashandi H, Ghodsi A, Saghafi R, et al. CO<sub>2</sub> absorption using gas-liquid membrane contactors made of highly porous poly(vinyl chloride) hollow fiber membranes[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2016, 52: 13-23.
- [7] Liu C, Bai R. Adsorptive removal of copper ions with highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 284: 313-322.
- [8] Rabbani MG, El Kaderi HM. Template-Free Synthesis of a Highly Porous Benzimidazole-Linked Polymer for CO<sub>2</sub> Capture and H<sub>2</sub> Storage[J]. *Chemical Materials*, 2011, 23: 1650-1653.
- [9] Wang K, Ma Q, Wang S, et al. Electrospinning of silver nanoparticles loaded highly porous cellulose acetate nanofibrous membrane for treatment of dye wastewater[J]. *Applied Physics A*, 2016, 122.
- [10] Kim YS, Xie Y, Wen X, et al. Highly porous piezoelectric PVDF membrane as effective lithium ion transfer channels for enhanced self-charging power cell[J]. *Nano Energy*, 2015, 14: 77-86.
- [11] Zhang J, Chen S, Xie X, et al. Porous poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)

- polymer membrane with sandwich-like architecture for highly safe lithium ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 472: 133-140.
- [12] Zhu J, Chen C, Lu Y, et al. Highly porous polyacrylonitrile/graphene oxide membrane separator exhibiting excellent anti-self-discharge feature for high-performance lithium-sulfur batteries[J]. *Carbon*, 2016, 101: 272-280.
- [13] Pant HR, Neupane MP, Pant B, et al. Fabrication of highly porous poly(varepsilon-caprolactone) fibers for novel tissue scaffold via water-bath electrospinning[J]. *Colloids and surfaces B-Biointerfaces*, 2011, 88: 587-92.
- [14] Kim JF, Jung JT, Wang HH, et al. Microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS) and stretching methods[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 509: 94-104.
- [15] Li N, Xiao C, Mei S, et al. The multi-pore-structure of polymer-silicon hollow fiber membranes fabricated via thermally induced phase separation combining with stretching[J]. *Desalination*, 2011, 274: 284-291.
- [16] Nayani K, Katepalli H, Sharma CS, et al. Electrospinning combined with nonsolvent-induced phase separation to fabricate highly porous and hollow submicrometer polymer fibers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 51: 1761-1766.
- [17] Lin D, Chang C, Lee C, et al. Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42: 2407-2418.
- [18] Liu S, Zhou C, Yu W. Phase separation and structure control in ultra-high molecular weight polyethylene microporous membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 379: 268-278.
- [19] Liu S, Yu W, Zhou C. Tuning the water permeability of ultra-high molecular weight polyethylene microporous membrane by molecular self-assembly and flow field[J]. *Polymer*, 2014, 55: 2113-2124.
- [20] Kim JF, Kim JH, Lee YM, et al. Thermally induced phase separation and electrospinning methods for emerging membrane applications: A review[J]. *Aiche Journal*, 2016, 62: 461-490.
- [21] Ahmed FE, Lalia BS, Hashaikeh R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications[J]. *Desalination*, 2015, 356: 15-30.
- [22] Xiong J, Huo P, Ko FK. Fabrication of ultrafine fibrous polytetrafluoroethylene porous membranes by electrospinning[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 24: 2755-2761.
- [23] Zhu X, Cui W, Li X, et al. Electrospun fibrous mats with high porosity as potential scaffolds for skin tissue engineering[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 1795-1801.

- [24] Sheng J, Li Y, Wang X, et al. Thermal inter-fiber adhesion of the polyacrylonitrile/fluorinated polyurethane nanofibrous membranes with enhanced waterproof-breathable performance[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 158: 53-61.
- [25] Lalia BS, Guillen Burrieza E, Arafat HA, et al. Fabrication and characterization of polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) electrospun membranes for direct contact membrane distillation[J]. Journal Membrane Science, 2013, 428: 104-115.
- [26] Li R, Gao P. Nanoporous UHMWPE Membrane Separators for Safer and High-Power-Density Rechargeable Batteries[J]. Global Challenge, 2017, 1: 1700020.
- [27] Xie J, Xu R, Lei C. Uniaxial stretching induced pore nucleation and growth in row-nucleated crystalline hard-elastic polypropylene film: The effect of activation volume and stretching work[J]. Polymer, 2018, 158: 10-17.
- [28] Li X, Lin Y, Su F, et al. Mechanical energy and thermal effect controlled micropore nucleation and growth mechanism in oriented high density polyethylene[J]. Polymer, 2017, 133: 240-249.
- [29] Li X, Lin Y, Su F, et al. Stabilization mechanism of micropore in high-density polyethylene: A comparison between thermal and mechanical pathways[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2017, 302: 170-178.
- [30] Lu Y, Chen R, Zhao J, et al. Stretching temperature dependency of fibrillation process in isotactic polypropylene[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2017, 121: 6969-6978.
- [31] Ran S, Mao X. Studies on the pore formation mechanism of  $\beta$ -crystalline polypropylene under stretching[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2004, 22: 123-130.
- [32] Wu T, Xiang M, Cao Y, et al. Pore formation mechanism of  $\beta$  nucleated polypropylene stretched membranes[J]. RSC Advance, 2014, 4: 36689-36701.
- [33] Chu F, Kimura Y. Structure and gas permeability of microporous films prepared by biaxial drawing of  $\beta$ -form polypropylene[J]. Polymer, 1996, 37: 573-579.
- [34] Chu F, Yamaoka T, Ide H, et al. Microvoid formation process during the plastic deformation of  $\alpha$ -form polypropylene[J]. Polymer, 1994, 36: 3442-3448.
- [35] Shi G, Chu F, Zhou G, et al. Plastic deformation and solid - phase transformation in  $\beta$  - phase polypropylene[J]. Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry Physics, 1989, 190: 907-913.
- [36] Shen M, Hansen WN, Romo PC. Thermal expansion of the polyethylene unit cell[J]. The Journal of Chemical Physics, 1969, 51: 425-430.
- [37] Lv F, Chen X, Wan C, et al. Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: Crystal slip with or without melting[J]. Macromolecules, 2017, 50:

- 6385-6395.
- [38] Mano JF. Cooperativity in the crystalline  $\alpha$ -relaxation of polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 8825-8828.
- [39] Jo NJ, Takahara A, Kajiyama TJPJ. Effect of crystalline relaxation on fatigue behavior of the oriented high-density polyethylene based on nonlinear viscoelastic measurements[J]. *Polymer Journal*, 1994, 26: 1027-1036.
- [40] Allan P, Crellin EB, Bevis M. Stress-induced twinning and phase transformations in polyethylene single crystals[J]. *Philosophical Magazine*, 1973, 27: 127-145.
- [41] Burnay SG, Groves GW. Deformation mechanisms in oriented high density polyethylene[J]. *Journal Material Science*, 1978, 13: 639-646.
- [42] Butler MF, Donald AM, Bras W, et al. A real-time simultaneous small- and wide-angle x-ray scattering study of in situ deformation of isotropic polyethylene[J]. *Macromolecules*, 1995, 28.
- [43] Young RJ, Bowden PB. Twinning and martensitic transformations in oriented high-density polyethylene[J]. *Philosophical Magazine*, 1974, 29: 1061-1073.
- [44] Bowden PB, Young RJ. Deformation mechanisms in crystalline polymers[J]. *Journal of Materials Science*, 1974, 9: 2034-2051.
- [45] Bartzak Z, Galeski A, Argon AS, et al. On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers[J]. *Polymer*, 1996, 37: 2113-2123.
- [46] Dommelen JaWV, Parks DM, Boyce MC, et al. Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semi-crystalline polymers[J]. *J Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2003, 51: 519-541.
- [47] Baek W, Heo JM, Oh S, et al. Photoinduced reversible phase transition of azobenzene-containing polydiacetylene crystals[J]. *chemical communications*, 2016, 52: 14059-14062.
- [48] Reneker DH, Geil PH. Morphology of polymer single crystals[J]. *Journal of Applied Physics*, 1960, 31: 1916-1925.
- [49] Wecker SM, Davidson T, Baker DW. Preferred orientation of crystallites in uniaxially deformed polytetrafluoroethylene[J]. *Journal of Applied Physics*, 1972, 43: 4344-4348.
- [50] Li L. In Situ Synchrotron radiation techniques: Watching deformation-induced structural evolutions of polymers[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 1093-1102.
- [51] Seguela R. Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting-recrystallization[J]. *e-Polymers*, 2007, 32: 1-20.
- [52] Tian Y, Zhu C, Gong J, et al. Transition from shish-kebab to fibrillar crystals during



- ultra-high hot stretching of ultra-high molecular weight polyethylene fibers: In situ small and wide angle X-ray scattering studies[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 73: 127-136.
- [53] Jone AT, Aizlewood JM, Beckett DR. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1964, 75: 134-158.
- [54] Li X, Lin Y, Ji Y, et al. Strain and temperature dependence of deformation mechanism of lamellar stacks in HDPE and its guidance on microporous membrane preparation[J]. *Polymer*, 2016, 105: 264-275.
- [55] Vinogradov GV, Yanousky YG, Frenkin EI. A study of the dynamic properties, friction and structure of polyethylene with fillers[J]. *Rheologica Acta*, 1967, 7: 277-285.



## 第4章 双向拉伸法制备聚乙烯纳米纤维膜及性能表征

### 4.1 引言

纳米纤维膜由于其高孔隙率、大比表面积、孔径分布窄、孔内部相互连通等优点<sup>[1-3]</sup>，被广泛应用于药物提纯<sup>[4-7]</sup>、伤口敷料<sup>[8-11]</sup>、海水淡化<sup>[12-20]</sup>、压力驱动溶液分离<sup>[21-25]</sup>等领域。到目前为止，这种膜的制备在形貌控制和产品性能方面都存在挑战性。<sup>[26]</sup>在为数不多的制造纳米纤维膜的方法中，静电纺丝法因其制得的膜具有孔隙率高、比表面积大等优势，引起了工业和科学界的兴趣。然而，静电纺丝在控制纤维均一性（例如窄的纤维直径分布）等纳米纤维形貌方面存在一定问题，例如纤维中成珠或无珠的现象经常发生。<sup>[27]</sup>以往的研究表明，电纺纤维膜中纤维的均一性可以通过增加聚合物浓度来改善。然而，增大聚合物浓度也会带来纤维平均直径的增大，这将生产中的浓度可变量限制在了一个狭窄的加工窗口内。而且，纤维直径范围一般是在数百纳米的数量级，小于一百纳米的纤维直径很难得到，在一定程度上限制了比表面积的增大。另一方面，电纺纳米纤维膜的力学性能较差，拉伸强度只在几兆帕甚至十几兆帕<sup>[28]</sup>，这将大大制约其在对机械强度要求较高的高端领域的应用。为了提高其力学强度，人们采用了一些措施，例如对电纺纳米纤维膜进行热处理<sup>[29,30]</sup>，然而效果有限。

作为常见的聚合物，PE 可以通过干法<sup>[31-33]</sup>或者湿法<sup>[34]</sup>加工工艺而被制成微孔膜。对于湿法加工过程，首先是在高温下，利用双螺杆挤出机将聚乙烯与碳氢化合物溶剂混合形成均一溶液。其次将高温混合溶液挤出经冷却辊冷却后形成凝胶膜。然后是对凝胶膜进行双向拉伸及热处理，而后萃取掉溶剂。最终形成了具有相互贯通孔隙结构和良好力学性能的微孔膜，这种微孔膜目前被广泛用作锂电池中的电池隔膜。在整个加工过程中，最终薄膜的形貌由初始凝胶铸膜的晶体结构及拉伸条件所决定。受纳米级孔结构的启发，我们提出了以下猜想，即是否可以通过这种方法制备具有纳米纤维骨架的孔隙结构，而关于这种制备方法还未被报道过。

本章中，我们展示了通过双向拉伸方式得到聚乙烯纳米纤维膜的制备方法。为了保证最终薄膜微观结构的均匀性，也为了保证挤出时混合熔体的均一性，先将聚乙烯在溶剂中进行预溶胀，然后加入到挤出机中进行挤出流延。同样，为了得到结构均匀的凝胶铸膜，实验中采用了水冷单元对冷却辊进行冷却，以实现冷却辊温度的精准控制。为了促进纳米纤维的形成，与工业生产 UHMWPE 微孔膜

相比, 本实验提高了拉伸温度, 这将有利于薄膜中聚乙烯晶体的纤维化。本章对制备出的薄膜的结构形貌及力学和分离性能进行了系统的表征, 已验证利用这种方法制备纳米纤维膜的可行性。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验原料及薄膜的制备

实验中用到的聚乙烯的重均分子量为 60 万。作为溶剂和成孔剂的石蜡油来自于上虞市正源石化有限公司, 它的主要成分是链长约 19 个碳原子的脂肪族链烃。将含有质量分数 30% 聚乙烯和 70% 石蜡油的聚合物混合物, 在 100℃ 可控温度的定制搅拌槽中进行预热处理, 以便在进入挤出机前就能形成均匀的凝胶。而在工业生产中, 聚乙烯和石蜡油是各自直接加入挤出机中, 没有预混步骤。然后, 用模具温度为 220℃ 的双螺杆挤出机将凝胶挤出到辊温为 40℃ 的冷却辊上形成均匀的凝胶膜。采用水冷单元控制冷却辊温度, 使温度波动在 ±1℃ 以内。最终制备的薄膜厚度为 0.6 mm。

表 4.1. 样品列表

样品名称	$\lambda_{MD}$	$\lambda_{TD}$
N38	3	
N58	5	8
N88	8	
N53		3
N55	5	5
N58		8

随后, 为了拉伸, 将凝胶膜剪裁成尺寸为 130 mm\*130 mm 的正方形。通过气动夹具夹紧后, 采用自制双向拉伸装置<sup>[35]</sup>沿 MD 和 TD 两个相互垂直的方向对凝胶膜进行双向拉伸。与工业加工中沿 MD 拉伸的拉伸辊装置不同, 实验中沿 MD 的拉伸装置采用的是夹具装置, 与沿 TD 拉伸装置相同, 这样避免了拉伸辊与凝胶膜之间的滑移以实现均匀变形。而实验中的拉伸温度设置为 100℃, 稍低于聚乙烯凝胶膜的起始熔点 106℃, 但是比工业生产中的拉伸温度要高约 10℃。两个方向上的拉伸速率为 2 mm/s。异步双向拉伸结束后, 样品在 100℃ 的拉伸炉中保持 3 min 以进行热定型, 然后冷却至室温。最终, 用正己烷对拉伸后的样品

进行萃取并保存好以进行下一步的表征。将产品膜根据纵向拉伸比 ( $\lambda_{MD}$ ) 和横向拉伸比 ( $\lambda_{TD}$ ) 进行了命名, 见表 4.1。

## 4.2.2 表征方法

### 1. 薄膜结构

在室温下利用实验室内带有微束铜靶 X 射线源的宽角 X 射线衍射装置对聚乙烯油膜在不同纵向和横向拉伸比下的晶体结构进行测试, 关于该装置详细描述见文献<sup>[36]</sup>。入射 X 射线光束垂直于薄膜平面。由于薄膜厚度随拉伸比不同而有差异, 多层薄膜叠在一起以获得相同厚度来进行宽角 X 射线衍射的检测。

### 2. 薄膜形貌

萃取后 UHMWPE 微孔膜的表面形貌通过扫描电镜 (SEM) (NEON 40 EsB CrossBeam, ZEISS, 德国) 来表征。UHMWPE 微孔膜测试前需喷金 10 秒。之后测试电压为 3Kv。利用软件 Image-Pro Plus 6.0, 对 SEM 图像进行处理, 统计计算得到薄膜中纤维的直径。

### 3. 薄膜孔隙率及孔径分布

根据文献<sup>[37]</sup>中记录的方法, 利用毛细管流动孔隙度仪 (Porous Materials Inc., USA) 测定每张薄膜中的孔径大小及分布。采用一种名为 Galwick<sup>TM</sup> (Porous Materials Inc., USA) 的润湿液对聚乙烯膜中的孔隙进行自发填充。然后, 慢慢增加仪器中氮气的压力以排除孔隙内的液体致使气体可以透过膜。记录原始膜与润湿膜之间氮气压力和流量的差值, 然后通过 Young-Laplace 方程<sup>[38]</sup>来计算得到孔隙大小及分布:

$$R = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cos \theta \quad (4.1)$$

公式中  $R$  为孔隙的有效半径,  $\Delta P$  为气体压力的差值,  $\gamma$  为润湿液的表面张力 ( $\gamma=15.9 \times 10^{-5}$  N/cm), 及  $\theta$  为润湿角度。

所有薄膜的孔隙率通过如下公式<sup>[30]</sup>来计算得到:

$$Porosity = \left(1 - \frac{m}{t \times S \times \rho}\right) \times 100\% \quad (4.2)$$

其中  $m$ ,  $t$  和  $S$  分别为测试薄膜的质量、厚度和面积,  $\rho$  为聚合物原料的密度 (实验中聚乙烯的  $\rho=0.94$  g/cm<sup>3</sup>)。

### 4. 力学性能

在室温下采用实验室的拉伸试验机, 在拉伸速率为 0.2 mm/s 下, 对薄膜的力学性能进行了测试。测试前将薄膜裁成长、宽分别为 24 mm 和 10 mm 的长方形。为了保证数据的真实性, 每个样品测试了三次。

### 5. 分离性能

采用终端过滤单元对薄膜的分离性能进行了测试。实验压力设置为 40 bar，温度设定在 25℃。首先测定了纯水的水通量。为了估计薄膜对溶质的截留分子量，选择了分子量为 67 kDa 的牛血清蛋白（BSA）和分子量为 100 kDa 的聚乙二醇（PEG）。溶液中牛血清蛋白的浓度通过波长为 280 nm 的紫外-可见光谱仪（UV）来测定，而水溶液中聚乙二醇的浓度则通过总有机碳分析仪（TOC Analyser, Shimadzu®, TOCVCSH®）来分析。最后通过如下公式来计算截留率：

$$\text{Rejection (\%)} = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (4.3)$$

公式中  $C_f$  和  $C_p$  分别代表 BSA 或 PEG 在进入溶液和滤液中的浓度。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 聚乙烯纳米纤维膜的微观结构

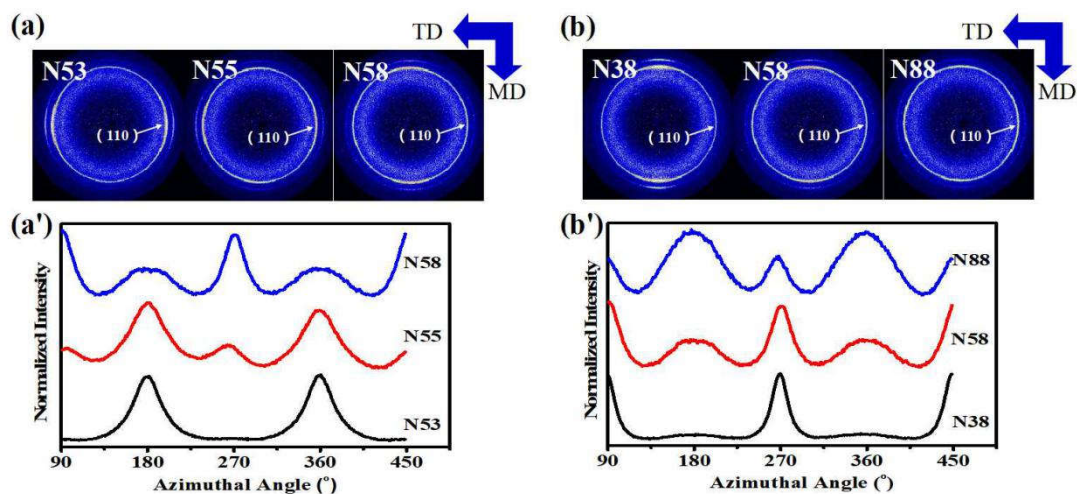


图 4.1. (a) 纵拉比为 5 ( $\lambda_{MD}=5$ ) 时，不同横拉比聚乙烯薄膜的宽角 X 射线衍射二维图及 (a') 为相应 (110) 衍射晶面的方位角积分强度；(b) 横拉比为 8 ( $\lambda_{TD}=8$ ) 时，不同纵拉比聚乙烯薄膜的宽角 X 射线衍射二维图及 (b') 为相应 (110) 衍射晶面的方位角积分强度。

图 4.1 (a) 展示了相同纵拉比为 5 时，不同横拉比下的聚乙烯薄膜宽角 X 射线二维散射花样。拉伸方向如图中箭头所示，即垂直方向和水平方向分别表示纵向和横向拉伸方向。相应的 (110) 衍射晶面的方位角积分如图 4.1 (a') 所示，其中 180° (或 360°) 和 270° (或 90°) 的方位角分别对应于二维图中的水平方向和垂直方向，即分别代表 MD 和 TD 的晶体衍射信号。对于样品 N53，它的宽角 X 射线二维散射花样是一对在水平方向的集中衍射信号，对应于沿 MD 方向取向

的纤维晶的衍射信号。当横拉比 ( $\lambda_{TD}$ ) 增大至 5 时, 垂直方向上出现了一个微弱的衍射峰, 而水平方向上的衍射峰依然很明显 (如图 4.1 (a') 所示), 这表明此时在横向方向上有少量的纤维晶生成。当纵拉比继续增大至 8 时, 也就是样品 N58, 它的二维散射花样在垂直方向上有明显的衍射峰, 这从图 4.1 (a') 中可以看出。相比来说, 水平方向上的衍射峰信号有所减弱, 表明了纤维晶在两个方向均有取向的同时, 在 TD 的取向占优势, 这源于 TD 的拉伸比要大于 MD。

对于横拉比相同 ( $\lambda_{TD}=8$ ), 纵拉比 ( $\lambda_{MD}$ ) 从 3 变至 8 时的样品宽角 X 射线二维散射花样及相应的方位角积分强度如图 1 (b) 和 (b') 所示。所有样品的方位角积分强度均在垂直方向上有明显的衍射峰存在, 证明了沿 TD 纤维晶的生成。当  $\lambda_{MD}$  从 3 增加至 8 时, 水平方向的衍射峰出现并且强度逐渐增强, 这说明随着纵拉比的增大, 沿 MD 的纤维晶生成并且含量逐渐增加。

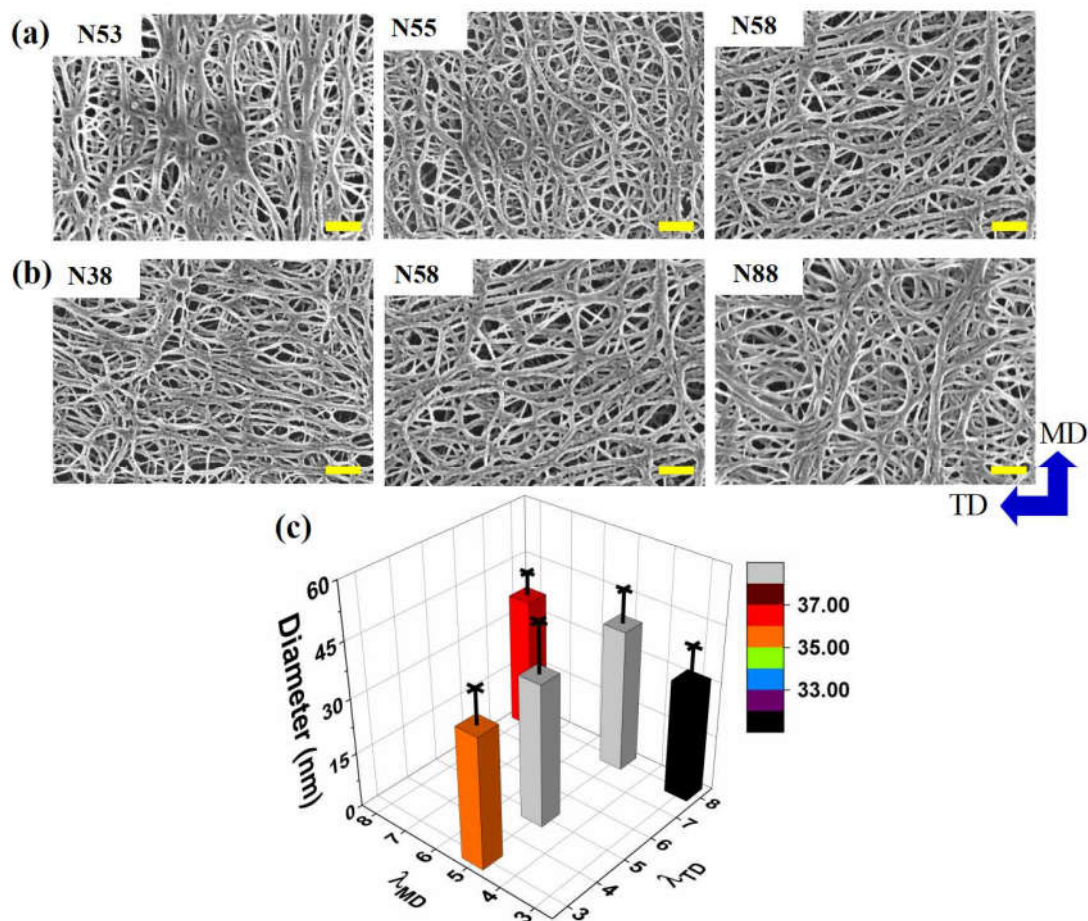


图 4.2. (a) 和 (b) 分别为不同横拉比 ( $\lambda_{TD}$ ) 和不同纵拉比 ( $\lambda_{MD}$ ) 的聚乙烯薄膜的扫描电镜 (SEM) 图像 (图中标尺代表 200 nm); (c) 从 SEM 图中统计得到的平均纤维直径在二维拉伸比下的变化趋势。

图 4.2 (a) 展示了不同  $\lambda_{TD}$  下聚乙烯薄膜的扫描电镜 (SEM) 图像, 而不同

$\lambda_{MD}$  下聚乙烯薄膜的扫描电镜 (SEM) 图像如图 4.2 (b) 所示。从图中可以看出, 所有薄膜样品均呈现出均匀的交联纤维的形态, 同时纳米孔分布在纤维网络之间。没有电纺纳米纤维膜中经常出现的“混珠”或者“海岛”结构出现, 表明了这种聚乙烯薄膜的形貌均一性, 这可能起因于凝胶铸膜的均匀性。同时, 现有聚乙烯薄膜的形貌具有纳米纤维骨架的特性, 这在商用微孔膜例如锂离子电池隔膜<sup>[39]</sup>中是没有发现过的。随着  $\lambda_{TD}$  从 3 增大至 8, 纤维的整体排列由在 MD 上转变为以 TD 上为主。而随着  $\lambda_{MD}$  的增大, 则变化趋势相反。纤维的取向演化结果与宽角 X 射线衍射结果一致, 可以相互验证。此外, 统计了所有样品的纤维直径, 结果如图 4.2 (c) 所示。有趣的是, 所有纤维的直径均在 30-40 nm 范围内, 表明通过双向拉伸方法可以成功制备出聚乙烯纳米纤维膜。这可能是因为在制备过程中的拉伸温度在聚乙烯凝胶膜的起始熔点附近, 有利于纤维的形成。与常规电纺纳米纤维膜相比, 双向拉伸法制备出的纳米纤维膜, 其纤维直径更小, 比表面积更大。

除了纤维结构, 还对薄膜中纤维间相互贯穿的孔隙结构进行了定量分析。图 4.3 (a) 和 (b) 分别展示了相同横拉比和相同纵拉比下的样品的孔径分布。可以看出, 对于  $\lambda_{MD}$  相同的三个样品, 随着  $\lambda_{TD}$  从 3 增加至 8, 样品平均孔径由 19 nm 缓慢增加至 23 nm。而对于  $\lambda_{TD}$  相同的三个样品, 随着  $\lambda_{MD}$  的增大, 平均孔径由 19 nm 增加至 26 nm。同时可以看出, 所有样品的孔径分布在 15~40 nm 之间。与电纺纳米纤维膜中孔径分布由数十纳米至几微米<sup>[40]</sup>相比, 显而易见, 聚乙烯薄膜具有更窄的孔径分布。

由于薄膜的孔隙结构是纵向 (MD) 和横向 (TD) 两方向拉伸比的耦合作用, 因此, 运用平面拉伸比 (PDR) 的概念来将孔结构与两方向拉伸比关联起来, 即平面拉伸比定义为  $\lambda_{MD}$  与  $\lambda_{TD}$  的乘积, 公式如下:

$$\text{Plane Draw Ratio (PDR)} = \lambda_{MD} \times \lambda_{TD} \quad (4.4)$$

为了定量分析孔径分布, 定义了最大孔径与平均孔径之间的差值为  $\Delta D$ , 并以此来表示孔径分布的差异, 该值越小说明孔径分布越窄, 结果如图 4.3 (c) 所示。随着 PDR 从 15 增加至 64,  $\Delta D$  值从 20 nm 降低至 12 nm, 由此说明了更大的平面拉伸比下薄膜具有更窄的孔径分布。在拉伸过程中, 相互交联的纤维和纳米孔隙是同时产生的。由于纤维网络的限制作用, 已经存在的孔隙不会随着拉伸比的增加而无限地扩张。相反, 拉伸会诱导薄膜其他区域纤维和孔隙的继续形成。最终的结果是更大的 PDR 会产生更加均匀的纤维结构和更窄的孔径分布。

图 4.3 (d) 展示的是孔隙率与 PDR 之间的关系。如图所示, 当平面拉伸比 (PDR) 由 15 增加至 40 时, 孔隙率由 43% 增加至 52%, 该值要高于商业膜中的 42%。继续增加 PDR 至 64, 则孔隙率不会继续增加, 而是稍微降低, 可能是由于过大的 PDR 会导致部分孔的坍塌, 这一点可以从图 4.2 (b) 中的 N58 和



N88 扫描电镜 (SEM) 图像中看出。

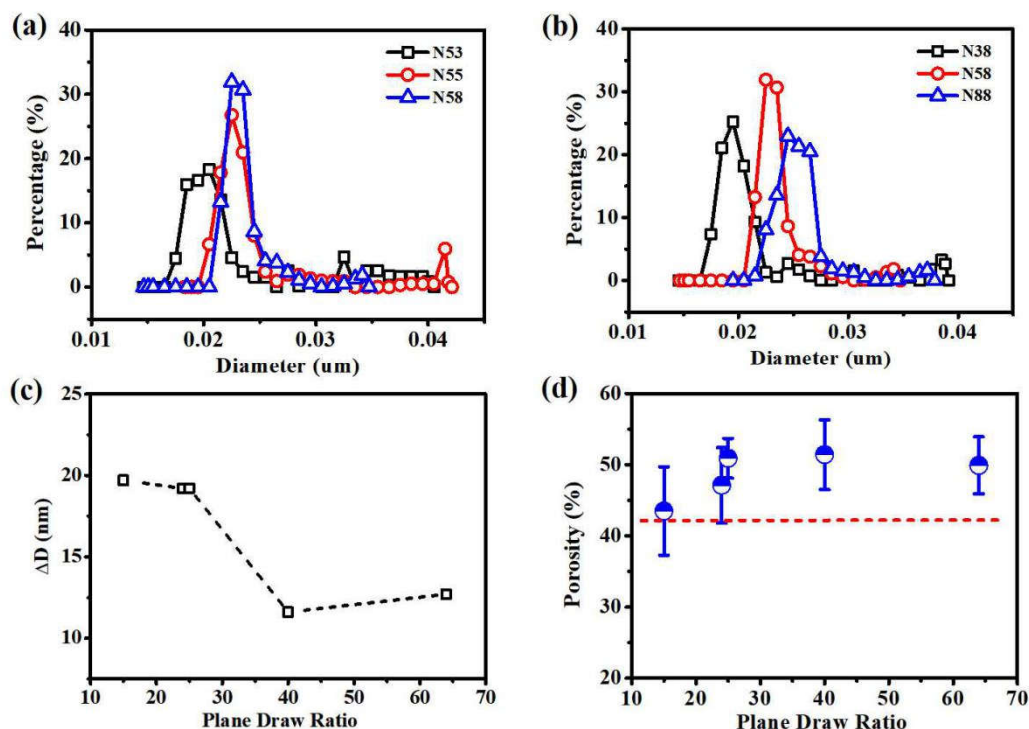


图 4.3. (a) 样品 N53、N55、N58 的孔径分布；(b) 样品 N38、N58、N88 的孔径分布；(c) 最大孔径与平均孔径之间的差值与平面拉伸比的关系；(d) 孔隙率与平面拉伸比的关系。

### 4.3.2 聚乙烯纳米纤维膜的力学性能

聚乙烯薄膜样品的制备工艺使得其在 MD 和 TD 方向上存在各向异性, 所以力学性能测试时分别对所有样品沿 MD 和 TD 的力学性能均进行了测试, 结果如图 4.4 所示。图 4.4 (a) 展示了纵拉比相同的三个样品 N53、N55、N58 沿 MD 的应力应变曲线, 其相应的沿 TD 的应力应变曲线如图 4.4 (a') 所示。而横拉比相同的三个样品 N38、N58、N88 沿纵向及横向方向的应力应变曲线分别如图 4.4 (b) 及 (b') 所示。

图 4.5 (a)、(b)、(c) 分别汇总了所有样品沿纵向及横向两方向的杨氏模量、断裂强度和断裂伸长率。从图 4.5 (a) 可以看出, 随着  $\lambda_{TD}$  的增大, 从样品 N53 到样品 N58 的 MD 的杨氏模量由 696 MPa 下降至 348 MPa, 而 TD 的杨氏模量由 112 MPa 增大至 233 MPa。对于横拉比相同的三个样品 N38、N58、N88, MD 的杨氏模量随着  $\lambda_{MD}$  的增加由 137 MPa 增大至 987 MPa, 而 TD 的杨氏模量由 1186 MPa 下降至 235 MPa。这表明, 在某特定方向上拉伸比越大, 该方向的杨氏模量越大, 而垂直方向上的杨氏模量则越小。原因为更大的拉伸比会导致更高取向的

晶体的形成及更多的纤维晶沿该方向排列<sup>[32]</sup>。值得注意的是，聚乙烯薄膜的最大杨氏模量可以达到 1186 MPa，该值为电纺聚丙烯腈（PAN）纳米纤维膜的 7 倍<sup>[41]</sup>，其中 PAN 纳米纤维膜作为一种常见的电纺纳米纤维膜，与其他膜相比具有优异的机械强度<sup>[42]</sup>。

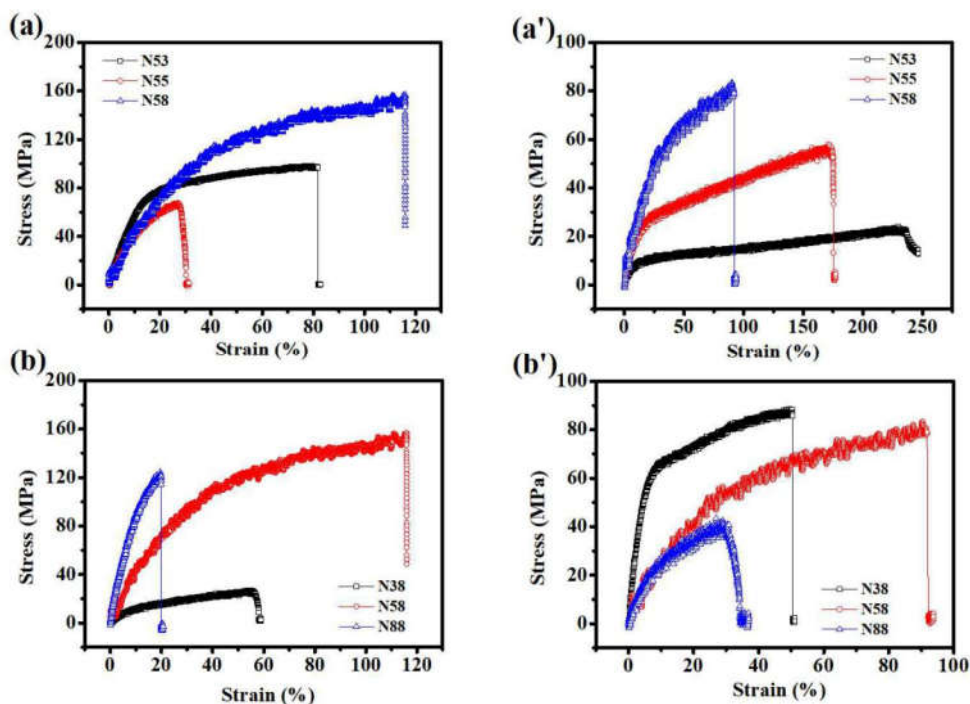


图 4.4. 纵拉比相同的三个样品 N53、N55、N58MD (a) 及 TD (a') 的应力应变曲线；横拉比相同的三个样品 N38、N58、N88MD (b) 及 TD (b') 的应力应变曲线。

如图 4.5 (b) 所示，对于  $\lambda_{MD}$  相同的样品 N53、N55、N58，随着  $\lambda_{TD}$  的增大，MD 的断裂强度呈现上升趋势。而 TD 的断裂强度随着  $\lambda_{TD}$  的增加由 23 MPa 增大至 79 MPa。而对于  $\lambda_{TD}$  相同的样品 N38、N58、N88，其 MD 的断裂强度在  $\lambda_{MD}=5$  处有一极大值 154 MPa，该值比聚丙烯（PP）微滤膜<sup>[43,44]</sup>的断裂强度 50 MPa 要大 2 倍，是改性后的 PAN 电纺纳米纤维膜<sup>[30,41,45]</sup>断裂强度的 12 倍，由此证明了我们制备的聚乙烯膜的优异的力学性能。而对于 TD 的断裂强度，它随着  $\lambda_{MD}$  的增大，由 88 MPa 降低至 39 MPa。除此以外，由于原材料与加工工艺的相似性，现有膜的力学性能与工业中聚乙烯薄膜的力学性能相当。

图 4.5 (c) 展示了具有不同  $\lambda_{MD}$  及  $\lambda_{TD}$  的所有样品的断裂伸长率。结果表明纵拉比相同，随着横向拉伸比的增大，纵向方向的断裂伸长率增大，横向方向上断裂伸长率减小。而横拉比相同时，不同纵拉比的三个样品纵横方向上的断裂伸长率相当。总之，所有样品的断裂伸长率与电纺纳米纤维膜的相当。例如，样品 N58 在 MD 的断裂伸长率为 115%，在 TD 上为 92%。而电纺纳米纤维膜的断裂

伸长率一般在 50%~150%<sup>[46]</sup>。

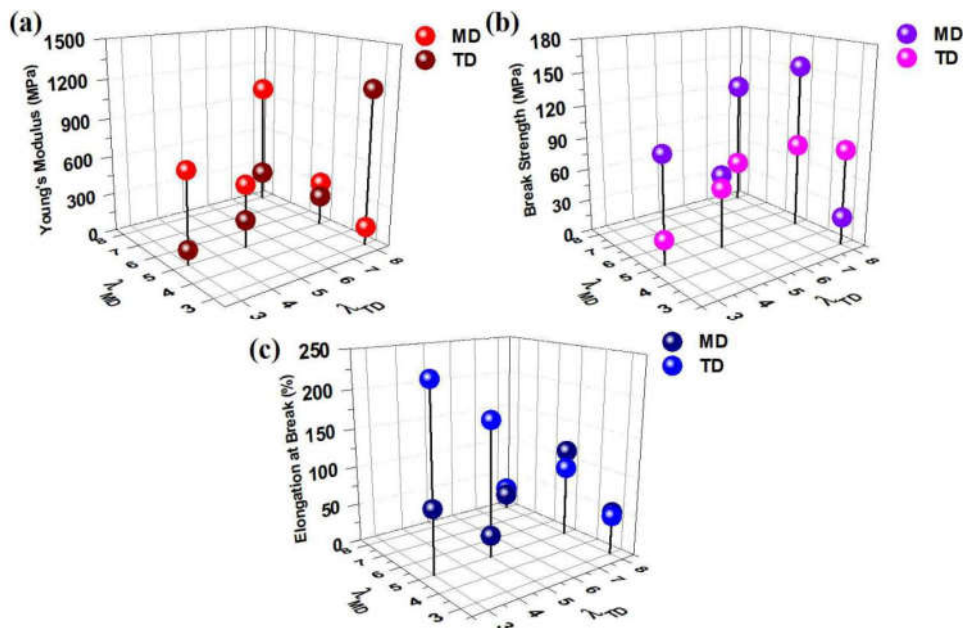


图 4.5. (a) 杨氏模量, (b) 断裂强度及 (c) 断裂伸长率以纵向 ( $\lambda_{MD}$ ) 及横向拉伸比 ( $\lambda_{TD}$ ) 的关系。

### 4.3.3 聚乙烯纳米纤维膜的分离性能

表 4.2. 聚乙烯纳米纤维膜的分离性能

样品	水通量 ( $L/m^2h$ )	BSA 截留率(%)	PEG 截留率 (%)
N53	—	—	—
N55	58	17	94
N58	181	3	93
N38	21	21	93
N88	52	1	89

聚乙烯纳米纤维膜的分离性能如表 4.2 所示。可以发现样品 N58 的水通量最大, 为  $181 L/m^2h$ , 而其他样品的水通量稍低。由于不同样品之间平均孔径及孔隙率的差别很小, 那水通量的差异有可能是孔径均匀性、孔之间连通性及膜厚不同造成的, 相对于其他样品, N58 及 N88 具有类似的较薄的厚度, 而由图 4.2 SEM 图可以看出, 相比于 N88, N58 具有更均匀的, 更连通的孔隙结构。由于聚乙烯纳米纤维膜的疏水性、更小的孔径及较低的孔隙率, 所以与电纺纳米纤维膜相比, 聚乙烯膜的水通量更小一些。关于分子截留能力, 所有聚乙烯纳米纤维膜对于分

子量为 67 kDa 的 BSA，截留率要小于 21%。而对于分子量为 100 kDa 的 PEG 来说，截留率可以达到 94%，显示了优异的截留性能。因此可以推测，聚乙烯纳米纤维膜可以有效截留住分子量大于等于 100 kDa 的大分子，具有用于微滤领域的潜力。

#### 4.4 结论

通过异步双向拉伸工艺，我们获得了一种聚乙烯纳米纤维膜。这种纤维膜中纤维直径在 30~40 nm 范围内，平均孔径在 19~26 nm 之间。出人意料的是，聚乙烯纳米纤维膜的力学性能，例如杨氏模量和断裂强度是传统电纺纳米纤维膜的 10 倍左右，这拓展了纳米纤维膜在对机械强度要求较高的高端领域的应用。分离试验表明聚乙烯纳米纤维膜可以有效截留住分子量大于等于 100 kDa 的大分子，展示了制备的薄膜在微滤领域的潜在应用。

## 参考文献

- [1] Prince JA, Singh G, Rana D, et al. Preparation and characterization of highly hydrophobic poly(vinylidene fluoride) – Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF–clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation[J]. *Journal Membrane Science*, 2012, 397-398: 80-86.
- [2] Tenjimbayashi M, Yoshikawa R, Park JY, et al. A new 'sticking' coating method for the in situ formation of nanofiber networks on micrometer to millimeter-sized surfaces[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 6277-6281.
- [3] Zhu Y, Chen D. Preparation and characterization of attapulgite-based nanofibrous membranes[J]. *Materials Design*, 2017, 113: 60-67.
- [4] Dai XY, Nie W, Wang YC, et al. Electrospun emodin polyvinylpyrrolidone blended nanofibrous membrane: a novel medicated biomaterial for drug delivery and accelerated wound healing[J]. *Journal Materials Science-Material Medicine*, 2012, 23: 2709-2716.
- [5] Fu Q, Wang X, Si Y, et al. Scalable fabrication of electrospun nanofibrous membranes functionalized with citric acid for high-performance protein adsorption[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2016, 8: 11819-11829.
- [6] Nie H, Li J, He A, et al. Carrier system of chemical drugs and isotope from gelatin electrospun nanofibrous membranes[J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 2190-2194.
- [7] Xu X, Zhong W, Zhou S, et al. Electrospun PEG-PLA nanofibrous membrane for sustained release of hydrophilic antibiotics[J]. *Journal Applied Polymer Science*, 2010, 118: 588-595.
- [8] Chen J, Chang G, Chen J. Electrospun collagen/chitosan nanofibrous membrane as wound dressing[J]. *Colloid Surface A*, 2008, 313-314: 183-188.
- [9] Khil MS, Cha DI, Kim HY, et al. Electrospun Nanofibrous Polyurethane Membrane as Wound Dressing[J]. *Journal Biomedical Materials Research*, 2003, 67B: 675-679.
- [10] Liu S, Kau Y, Chou C, et al. Electrospun PLGA/collagen nanofibrous membrane as early-stage wound dressing[J]. *Journal Membrane Science*, 2010, 355: 53-59.
- [11] Zhou Y, Yang D, Chen X, et al. Electrospun water-soluble carboxyethyl chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofibrous membrane as potential wound dressing for skin regeneration[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9: 349-354.
- [12] Bui NN, Lind ML, Hoek EMV, et al. Electrospun nanofiber supported thin film composite membranes for engineered osmosis[J]. *Journal Membrane Science*, 2011, 385-386: 10-19.

- [13] Hoover LA, Schiffman JD, Elimelech M. Nanofibers in thin-film composite membrane support layers: Enabling expanded application of forward and pressure retarded osmosis[J]. *Desalination*, 2013, 308: 73-81.
- [14] Huang L, Arena JT, Mccutcheon JR. Surface modified PVDF nanofiber supported thin film composite membranes for forward osmosis[J]. *Journal Membrane Science*, 2016, 499: 352-360.
- [15] Puguang JMC, Kim H-S, Lee K-J, et al. Low internal concentration polarization in forward osmosis membranes with hydrophilic crosslinked PVA nanofibers as porous support layer[J]. *Desalination*, 2014, 336: 24-31.
- [16] Bui NN, Mccutcheon JR. Nanoparticle-embedded nanofibers in highly permselective thin-film nanocomposite membranes for forward osmosis[J]. *Journal Membrane Science*, 2016, 518: 338-346.
- [17] Dabaghian Z, Rahimpour A. Carboxylated carbon nanofibers as hydrophilic porous material to modification of cellulosic membranes for forward osmosis desalination[J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2015, 104: 647-657.
- [18] Kaur S, Sundarrajan S, Rana D, et al. Influence of electrospun fiber size on the separation efficiency of thin film nanofiltration composite membrane[J]. *Journal Membrane Science*, 2012, 392-393: 101-111.
- [19] Obaid M, Ghouri ZK, Fadali OA, et al. Amorphous SiO<sub>2</sub> NP-incorporated poly(vinylidene fluoride) electrospun nanofiber membrane for high flux forward osmosis desalination[J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2016, 8: 4561-74.
- [20] Tian M, Wang Y, Wang R, et al. Synthesis and characterization of thin film nanocomposite forward osmosis membranes supported by silica nanoparticle incorporated nanofibrous substrate[J]. *Desalination*, 2017, 401: 142-150.
- [21] Gopal R, Kaur S, Ma Z, et al. Electrospun nanofibrous filtration membrane[J]. *Journal Membrane Science*, 2006, 281: 581-586.
- [22] Qiu W, Zhong Q, Du Y, et al. Enzyme-triggered coatings of tea catechins/chitosan for nanofiltration membranes with high performance[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 6205-6208.
- [23] Wang N, Si Y, Yu J, et al. Nano-fiber/net structured PVA membrane: Effects of formic acid as solvent and crosslinking agent on solution properties and membrane morphological structures[J]. *Materials Design*, 2017, 120: 135-143.
- [24] Yoon K, Kim K, Wang X, et al. High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating[J]. *Polymer*, 2006, 47: 2434-2441.
- [25] Zhao Z, Zheng J, Wang M, et al. High performance ultrafiltration membrane based on

- modified chitosan coating and electrospun nanofibrous PVDF scaffolds[J]. *Journal Membrane Science*, 2012, 394-395: 209-217.
- [26] Lawson KW, Lloyd DR. Membrane distillation[J]. *Journal Membrane Science*, 1997, 124: 1-25.
- [27] Huang Z, Zhang Y, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 2223-2253.
- [28] Sen R, Zhao B, Perea D, et al. Preparation of single-walled carbon nanotube reinforced polystyrene and polyurethane nanofibers and membranes by electrospinning[J]. *Nano Letter*, 2004, 4: 459-464.
- [29] Liang Y, Cheng S, Zhao J, et al. Heat treatment of electrospun polyvinylidene fluoride fibrous membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 240: 204-211.
- [30] Sheng J, Li Y, Wang X, et al. Thermal inter-fiber adhesion of the polyacrylonitrile/fluorinated polyurethane nanofibrous membranes with enhanced waterproof-breathable performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 158: 53-61.
- [31] Gerrits NJA, Lemstra PJ. Porous biaxially drawn ultra-high molecular weight polyethylene films[J]. *Polymer*, 1991, 32: 1770-1775.
- [32] Gerrits NSJA, Young RJ, Lemstra PJ. Tensile properties of biaxially drawn polyethylene[J]. *Polymer*, 1990, 31: 231-236.
- [33] Rastogi S, Yao Y, Ronca S, et al. Unprecedented High-Modulus High-Strength Tapes and Films of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene via Solvent-Free Route[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 5558-5568.
- [34] Ihma D, Nohb J, Kim J. Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery Microporous membranes obtained from polypropylene blend films by stretching[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 109: 388-393.
- [35] Meng L, Lin Y, Xu J, et al. A universal equipment for biaxial stretching of polymer films[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33: 754-762.
- [36] Cui K, Liu Y, Meng L, et al. A novel apparatus combining polymer extrusion processing and x-ray scattering[J]. *Polymer Testing*, 2014, 33: 40-47.
- [37] Renuga G, Satinderpal K, Chao Y, et al. Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 289: 210-219.
- [38] Jena A, Gupta K. Characterization of pore structure of filtration media[J]. *Fluid/Particle*

- Separation Journal, 2002, 14: 227-241.
- [39] Hipore™ flat-film membranes. Asahi Kasei's polyolefin flat-film membrane 2018.
- [40] Ejaz Ahmed F, Lalia BS, Hilal N, et al. Underwater superoleophobic cellulose/electrospun PVDF–HFP membranes for efficient oil/water separation[J]. Desalination, 2014, 344: 48-54.
- [41] Sheng J, Xu Y, Yu J, et al. Robust Fluorine-Free Superhydrophobic Amino-Silicone Oil/SiO<sub>2</sub> Modification of Electrospun Polyacrylonitrile Membranes for Waterproof-Breathable Application[J]. ACS Applied Material Interfaces, 2017, 9: 15139-15147.
- [42] Suja PS, Reshmi CR, Sagitha P, et al. Electrospun nanofibrous membranes for water purification[J]. Polymer Reviews, 2017, 57: 467-504.
- [43] Yan M, Liu L, Tang Z, et al. Plasma surface modification of polypropylene microfiltration membranes and fouling by BSA dispersion[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 145: 218-224.
- [44] Tabatabaei SH, Carreau PJ, Ajji A. Effect of processing on the crystalline orientation, morphology, and mechanical properties of polypropylene cast films and microporous membrane formation[J]. Polymer, 2009, 50: 4228-4240.
- [45] Huang L, Arena JT, Manickam SS, et al. Improved mechanical properties and hydrophilicity of electrospun nanofiber membranes for filtration applications by dopamine modification[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 460: 241-249.
- [46] Yang F, Li Y, Yu X, et al. Hydrophobic polyvinylidene fluoride fibrous membranes with simultaneously water/windproof and breathable performance[J]. RSC Advance, 2016, 6: 87820-87827.



## 第5章 丙烯酸改性 UHMWPE 多孔纤维及对铜离子的吸附动力学研究

### 5.1 引言

伴随着近现代工业及农业的迅猛发展,重金属污染逐渐成为了当今最严峻的环境污染问题之一。由于重金属在环境中的顽固性以及持久性,关于重金属的处理问题引起了人们的格外关注。近年来,研究发展了很多关于有效去除污水中重金属的方法,包括化学沉积法<sup>[1,2]</sup>、膜过滤法<sup>[3]</sup>、凝聚和絮凝法<sup>[4]</sup>、浮选法<sup>[5]</sup>、电化学处理法<sup>[6]</sup>和吸附法<sup>[7]</sup>等。其中,吸附法由于其在材料设计和操作上的灵活性、吸附剂的可再生性以及在很多情况下处理得到最终水的质量高等优势,被认为是目前最具有前景的重金属废水处理方法之一。<sup>[8]</sup>

到目前为止,作为去除重金属离子的合适候选材料,大量的吸附剂例如活性炭<sup>[9]</sup>、改性硅胶<sup>[10]</sup>、多壁碳纳米管(MWCNTs)<sup>[11]</sup>、聚合物<sup>[12]</sup>、吸附树脂<sup>[13]</sup>及生物衍生材料<sup>[7]</sup>被报道。和其他吸附剂相比,聚合物吸附剂具有较高的吸附能力、较强的机械性能和柔韧性、良好的热稳定性和与金属离子的良好相互作用。特别对于 UHMWPE 纤维来说,在凝胶纺丝过程中将初始纤维热拉伸至一定拉伸比条件下制成的 UHMWPE 纤维会形成一种特殊的多孔结构,可以在不牺牲机械强度的情况下,表现出较高的比表面积。

这一特性使得 UHMWPE 纤维作为吸附剂拥有潜在的应用前景,特别是在恶劣的环境中,例如海水和激流中。然而,由于 UHMWPE 纤维具有极强的疏水性,且纤维本身没有有效的吸附基团,所以在用于水处理之前,必须对其进行化学改性。辐照引发接枝共聚反应(RIGD)可以将极性或非极性单体接枝到现有聚合物分子链上,这为聚合物的改性提供了一种有效途径。<sup>[14]</sup>该方法不会引入其他物质,适用于所有的极性或非极性单体。因此,它被广泛用于 PE<sup>[15]</sup>、PP<sup>[16]</sup>、PET<sup>[17,18]</sup>等等。

在本章工作中,以经过两步拉伸方式制备的、具有高比表面积的 UHMWPE 多孔纤维为基体,利用丙烯酸对其进行辐照接枝改性得到具有高吸附能力的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维。通过动力学分析和 SEM 及 EDS 表征,对改性纤维对铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )的吸附能力进行了评估,并对改性纤维的吸附机理进行了研究。UHMWPE-g-PAA 改性纤维的高吸附能力归因于它的多孔性,即  $\text{Cu}^{2+}$ 既可以吸附在表面,又可以吸附在纤维内部的孔隙内。

## 5.2 实验部分

### 5.2.1 原料

UHMWPE 粉料由宁波工业技术学院提供，重均分子量约为 400 万。超高分子量聚乙烯多孔纤维的制备工艺如下：将 UHMWPE 粉料与石蜡油共混、熔融挤出、冷却形成凝胶纺丝，然后将凝胶纺丝在 110℃ 下进行热拉伸，拉伸比为 10，之后萃取掉石蜡油，最终形成 UHMWPE 多孔纤维。丙烯酸 (AAc) (>99%，GC) 来自于上海阿拉丁公司。甲醇来自于国药控股化学试剂有限公司。以上试剂均直接使用，未进行进一步纯化。CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 固体在使用前需放入 60℃ 烘箱进行干燥，以去除固体中的自由水分。

### 5.2.2 辐照接枝过程

表 5.1. UHMWPE-g-PAA 改性纤维命名列表

样品	辐照剂量/kGy	接枝率/%
UHMWPE <sup>a</sup>	—	—
UHMWPE-50 <sup>b</sup>	50	—
UHMWPE-100	100	—
PAA-50-50 <sup>c</sup>	50	50
PAA-50-84.4	50	84.4
PAA-50-115	50	115
PAA-100-38.7	100	38.7
PAA-100-83.4	100	83.4
PAA-100-105	100	105
PAA-100-169	100	169

注：a：UHMWPE 为初始的未经辐照和接枝的 UHMWPE 多孔纤维；

b：UHMWPE-50 代表经过 50 kGy 剂量的辐照，但未进行 PAA 接枝改性的 UHMWPE 多孔纤维；

c：PAA-50-50 代表辐照剂量为 50 kGy，PAA 接枝率为 50% 的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维。

采用 <sup>60</sup>Co 源的 γ 射线对 UHMWPE 多孔纤维进行了辐照。将纤维在空气气氛中辐照一定时间，以获得所需的辐照剂量。然后将辐照过后的纤维浸没在含体积分数 40%AAc 的甲醇溶液中，在室温下向溶液中不断通入氮气 40 min 以排除

空气。之后将溶液放入 70 °C 的恒温水浴锅中进行加热，使其在氮气氛围下进行聚合反应。然后将反应特定时间的纤维用大量去离子水洗涤并在热水中浸泡 24h 以去除纤维中的游离的均聚物和剩余单体。最后将纤维在 60°C 真空下干燥至恒重。改性纤维的接枝率 (DG, wt.%) 通过如下公式来计算：

$$DG = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\% \quad (5.1)$$

公式中  $W_1$ (g) 代表初始 UHMWPE 纤维的质量,  $W_2$ (g) 是经聚丙烯酸(PAA)接枝改性后 UHMWPE-g-PAA 纤维的质量。接枝率 (%) 为接枝到纤维上的丙烯酸与 UHMWPE 纤维质量之比。

对得到的具有不同辐照剂量和接枝率的 UHMWPE-g-PAA 纤维样品进行命名, 如表 1 所示。例如, UHMWPE 代表初始的未进行辐照和接枝的 UHMWPE 纤维, UHMWPE-100 代表辐照剂量为 100 kGy, 但未接枝的 UHMWPE 纤维, PAA-50-50 为辐照剂量为 50 kGy, PAA 接枝率为 50% 的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维, PAA-100-38.7 为辐照剂量为 100 kGy, PAA 接枝率为 38.7% 的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维, 以此类推。

### 5.2.3 表征方法

#### 1. 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试

利用 FTIR (Thermo Nicolet 8700) 对接枝前后 UHMWPE 纤维进行表征, 光谱分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描范围从  $600$  到  $4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

#### 2. 力学性能测试

利用实验室自制微型拉伸装置在室温下对 PAA 接枝改性前后的 UHMWPE 纤维进行力学性能测试。为了避免单根纤维间的可能误差, 每次测试时均测试一束纤维, 然后取平均值<sup>[19]</sup>。

#### 3. SEM/EDS 表征

将纤维在液氮环境中进行脆断以获得纤维的截面。然后利用扫描电子显微镜 (SEM) (SIRION 200) 对初始 UHMWPE 多孔纤维和接枝之后的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维截面的形貌进行表征, 并采用能谱仪 (EDS) 对截面的元素组成进行定性及半定量分析。

#### 4. UHMWPE-g-PAA 纤维对 $\text{Cu}^{2+}$ 的吸附动力学

具有不同辐照剂量和不同接枝率的 UHMWPE-g-PAA 纤维对铜离子的吸附试验在室温 30°C 进行。 $\text{CuCl}_2$  溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度为 100 ppm, pH 值约为 5.5。将 100 mg 的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维放入 200 ml  $\text{CuCl}_2$  溶液中。溶液在吸附

过程中连续搅拌 24 小时。自纤维放入开始每隔一段时间取出微量溶液，利用原子吸收光谱 (AAS) 对溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度进行检测，以时时跟踪吸附过程中溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的变化。吸附过程中取出溶液的各浓度值为三次测量的平均值，相对偏差小于 5%。在某个时间点  $t_i$  单位质量纤维吸收的铜离子的量  $q(t_i)$  (mg/g) 由以下质量平衡方程<sup>[20]</sup>计算：

$$q(t_i) = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{t_{i-1}} - C_{t_i}) * V_{t_{i-1}}}{m} \quad (5.2)$$

公式中  $C_{i0}$  ( $=C_0$ ) 和  $C_{ti}$  (mg/L) 分别代表  $\text{Cu}^{2+}$  的初始浓度和在某时刻  $t_i$  (h) 的浓度； $V_{ti}$  (L) 是在某时刻  $t_i$  为了测定浓度而取出来的溶液的体积； $m$  (g) 是加入到溶液中的纤维的质量，本实验中为 0.2 g。

利用准一级、准二级及粒内扩散模型对实验中得到的铜离子吸附动力学数据进行分析。其中拉格尔格伦 (Lagergren) 的准一级动力学模型表达式<sup>[21]</sup>为

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad (5.3)$$

其中  $q_e$  和  $q_t$  (mg/g) 分别是吸附达到平衡时以及某时间点  $t$  时吸附在改性纤维上的  $\text{Cu}^{2+}$  的含量， $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) 为准一级吸附速率常数，它的含义为体系内吸附达到平衡的快慢。 $k_1$  值越大，表示体系内吸附达到平衡所需要的时间越短。

准二级动力学模型表达式<sup>[22]</sup>如下：

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (5.4)$$

其中， $k_2$  (g/(mg.h)) 为准二级吸附速率常数，其意义与  $k_1$  相同，也是表示体系达到平衡的快慢。

而粒内扩散模型表达式<sup>[23]</sup>如下：

$$q_t = k_i * t^{0.5} + C \quad (5.5)$$

公式中  $q_t$  为某时刻  $t$  吸附在吸附剂上铜离子的含量， $k_i$  (mg/(g.h<sup>0.5</sup>)) 为粒内扩散速率常数， $C$  是一个常量。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 初始 UHMWPE 纤维特性

图 5.1 (a) 为 UHMWPE 多孔纤维基体的具有代表性的 SEM 图像。由图 5.1 中，特别是图 5.1 (b) 中可以看出纤维的多孔结构。UHMWPE 纤维的平均直径

约为  $65 \mu\text{m}$ ，将纤维看成实体圆柱体的话，依据如下公式 5.6 中的圆柱体模型来计算纤维比表面积的话，其比表面积约为  $0.07 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

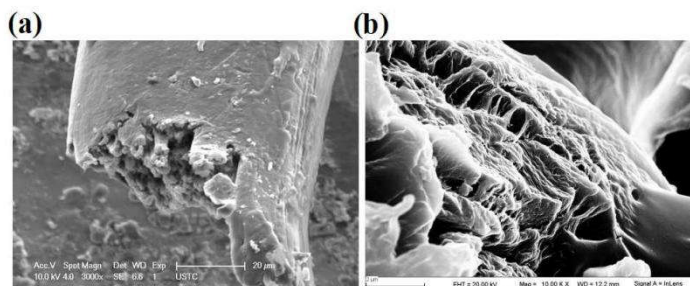


图 5.1. 辐照接枝前初始 UHMWPE 纤维表面 (a) 及断面 (b) SEM 图。

$$s = \frac{S}{m} = \frac{\pi D}{\rho \pi D^2 / 4} = \frac{4}{\rho D} \quad (5.6)$$

其中， $s$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) 为 UHMWPE 纤维的比表面积， $S$  ( $\text{m}^2$ ) 为单位长度纤维的侧面积， $m$  ( $\text{g}$ ) 为单位长度纤维的质量， $D$  ( $\text{m}$ ) 为纤维直径， $\rho$  ( $\text{g}/\text{m}^3$ ) ( $=0.97 \times 10^6 \text{ g}/\text{m}^3$ ) 为 UHMWPE 的真实密度。

而实际上 UHMWPE 纤维的 BET 比表面积高达  $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 。由此可以看出，实际纤维的比表面积要比计算出来的数值高两个数量级。纤维的大比表面积表明纤维中存在多孔结构，正如图 5.1 (b) 中所示。这种多孔结构和大比表面积有利于随后辐照接枝过程中可以在纤维上接枝更多的官能团。

### 5.3.2 接枝率 (DG) 与辐照剂量和反应时间的关系

$\gamma$  射线或电子束诱导接枝聚合反应是一种传统的对聚合物尤其是非极性聚合物 (例如 PE) 进行改性的方法。在空气或者水存在的条件下，经  $\gamma$  射线或者电子束辐照后，聚合物分子链上会生成过氧自由基或氢过氧化物。这些活性自由基会在接下来聚合反应中会作为引发剂，引发 AAc 的聚合<sup>[15]</sup>。AAc 在 UHMWPE 纤维上的接枝率 (DG) 主要依赖于辐照剂量、反应时间及单体浓度。在本实验中，只研究辐照剂量和反应时间对丙烯酸接枝率的影响。

图 5.2 (a) 为接枝率随反应时间的变化关系。可以看出，PAA 在 UHMWPE 纤维上的接枝率随时间缓慢增加，在 2 h 内达到了约 90%。之后，由于自由基的耗尽，聚合反应趋向于饱和。因此，在接下来接枝反应中，采用聚合时间为 2 h。

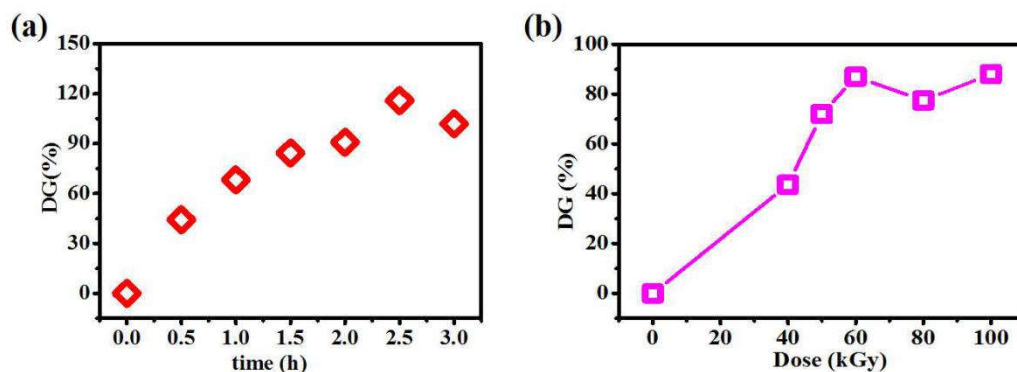


图 5.2. (a) 接枝率随反应时间的变化关系 (UHMWPE 纤维辐照剂量为 50 kGy, 聚合反应温度为 70 °C); (b) 辐照剂量与接枝率的关系 (聚合时间为 2 h, 反应温度为 70 °C)。

辐照剂量与 PAA 在 UHMWPE 纤维上的接枝率的关系如图 5.2 (b) 所示, 其中聚合反应时间均为 2 h。可以看到, 辐照剂量在小于等于 60 kGy 的情况下, 接枝率随辐照剂量增加而增大。之后, 辐照剂量进一步增加, 接枝率也几乎不再上升, 保持在 90%左右。原因可能是更高的辐照剂量会产生更多的自由基来作为引发剂, 因此分子链自由基之间相互碰撞而终止聚合的可能性也增加, 所以, 接枝率会在辐照剂量大于 60 kGy 之后达到饱和。

### 5.3.3 UHMWPE-g-PAA 改性纤维的性能

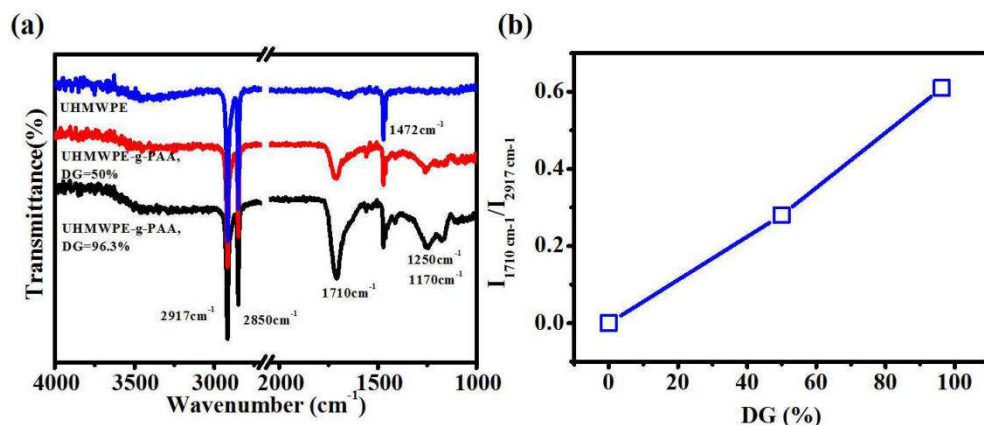


图 5.3. (a) 初始 UHMWPE 纤维及不同接枝率 UHMWPE-g-PAA 改性纤维的红外光谱 (FTIR) 图; (b)  $1710\text{ cm}^{-1}$  与  $2917\text{ cm}^{-1}$  处峰强比值与接枝率关系。

初始 UHMWPE 多孔纤维及两种不同接枝率的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维的 FTIR 结果如图 5.3 所示。图中所有样品在  $2917\text{ cm}^{-1}$  和  $2850\text{ cm}^{-1}$  处均有振动峰, 该峰对应于 UHMWPE 纤维中甲基和亚甲基基团的 C-H 伸缩振动。而对于

UHMWPE-g-PAA 改性纤维样品, 红外谱图在  $1710\text{ cm}^{-1}$  和  $1170\sim 1250\text{ cm}^{-1}$  处会有新的振动峰的出现, 分别对应于接枝上的 PAA 中羧基基团上 C=O 和 C-O 的伸缩振动。另外可以看出, 在  $2917\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强基本相同的情况下, PAA 接枝率为 105% 的样品红外谱图上  $1710\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强约为 PAA 接枝率 50% 样品的两倍, 半定量的说明了  $1710\text{ cm}^{-1}$  处峰强与 PAA 接枝率的关系。FTIR 测试结果表明 PAA 分子已成功接枝在 UHMWPE 纤维上。

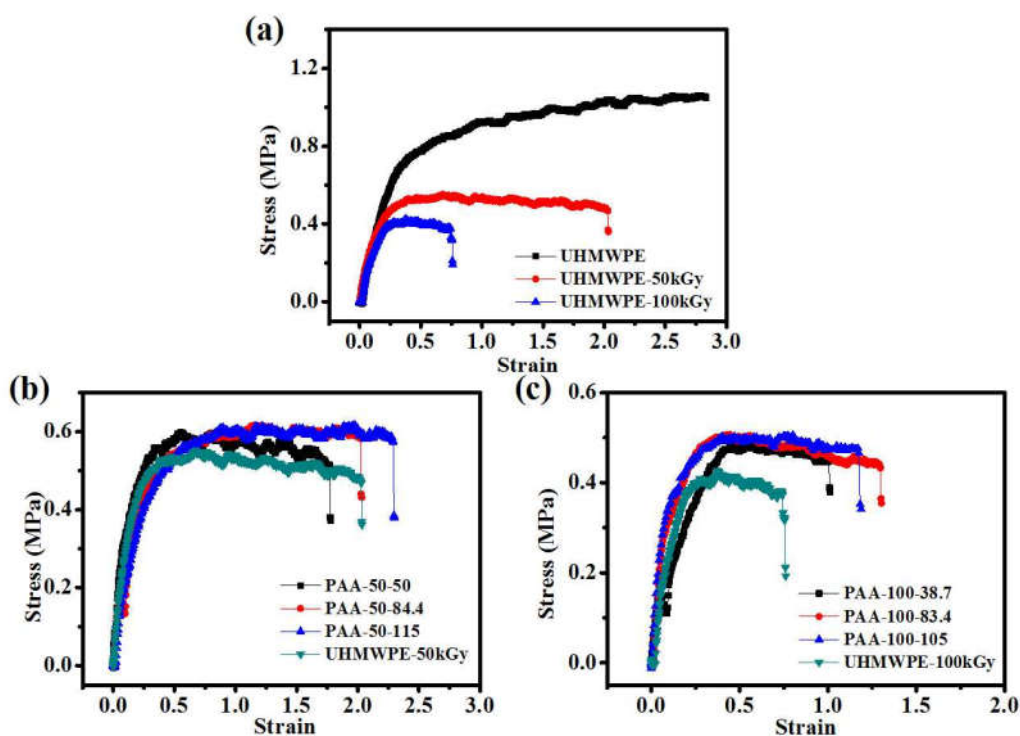


图 5.4. (a) 初始 UHMWPE 纤维与辐照剂量为 50 kGy 及 100 kGy 的 UHMWPE 纤维的力学曲线; (b) 辐照剂量为 50 kGy 时, 具有不同接枝率的 UHMWPE-g-PAA 纤维的力学曲线; (c) 辐照剂量为 100 kGy 时, 具有不同接枝率的 UHMWPE-g-PAA 纤维的力学曲线。

要将聚合物纤维应用在水处理中还需要对纤维进行必要的力学性能测试。因此测试了初始 UHMWPE 多孔纤维、辐照后 UHMWPE 纤维及接枝丙烯酸后 UHMWPE-g-PAA 改性纤维的力学性能, 结果如图 5.4 所示。图 5.4 (a) 显示的是辐照前后 UHMWPE 纤维的力学曲线, 由图中可以看出, 辐照导致了纤维拉伸强度的明显降低和断裂伸长率的减小, 原因为高能  $\gamma$  射线辐照会致使聚乙烯分子链降解<sup>[24]</sup>。初始 UHMWPE 纤维的拉伸强度约为 1.0 GPa 且断裂伸长率大于 250%。而对于辐照剂量为 50 和 100 kGy 的纤维, 拉伸强度分别下降至 0.48 GPa 和 0.4 GPa, 断裂伸长率分别下降至 200% 和 75%。而对于接枝后的 UHMWPE-g-PAA 纤维, 与辐照后但未接枝的纤维相比, 其拉伸强度有稍微的增

加。这种现象可以理解，因为接枝上去的 PAA 侧链会增加链之间的相互缠结，从而在一定程度上增加了拉伸过程中分子链发生滑移所需要的应力，但阻止不了分子链的断裂，所以其断裂伸长率几乎与 UHMWPE-g-PAA 改性纤维的接枝率无关。

### 5.3.4 UHMWPE-g-PAA 纤维对铜离子的吸附动力学

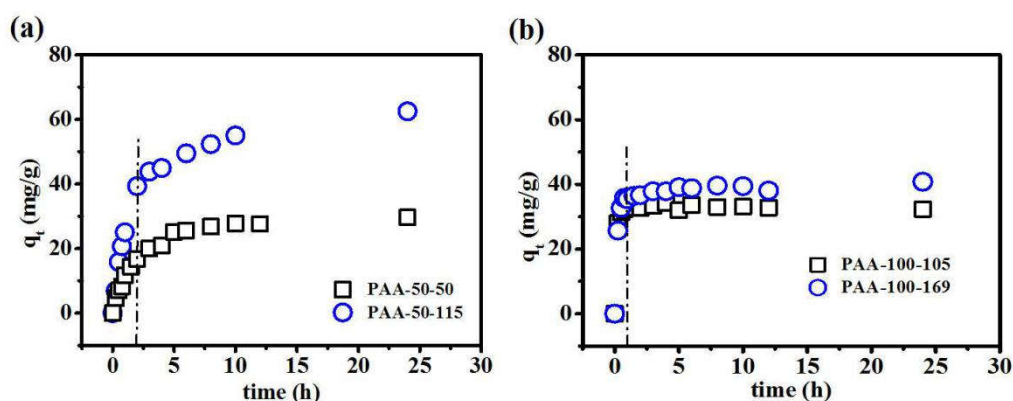


图 5.5. 铜离子的吸附动力学曲线: (a) 辐照计量为 50 kGy, 接枝率分别为 50% 和 115% 的两种 UHMWPE-g-PAA 纤维; (b) 辐照计量为 100kGy, 接枝率分别为 105% 和 169% 的两种 UHMWPE-g-PAA 纤维 (铜离子初始浓度为 100 ppm, 实验温度为 30 °C)。

室温下, 对两组不同辐照计量与接枝率的 UHMWPE-g-PAA 纤维对铜离子的吸附行为进行了测试分析, 其吸附动力学曲线分别如图 5.5 (a) 和 (b) 所示。从图 5.5 (a) 中可以看出, 样品 PAA-50-50 和 PAA-50-115 对铜离子的吸附行为表现出了两个吸附阶段, 即铜离子在纤维上的吸附量在开始的 2 小时内先快速增加, 然后在随后的 20 小时内缓慢增加, 直至趋于饱和。这表示这两种改性纤维样品先后经历了对铜离子的初始快速吸附和随后的相对缓慢吸附的两个阶段。PAA-50-115 样品的饱和吸附量为 63 mg/g, 而 PAA-50-50 样品的饱和吸附量约为 30 mg/g。很显然, 在吸附起始阶段, 样品 PAA-50-115 对铜离子有一个更大的吸附速率, 且最终吸附量 (即饱和吸附量) 为 PAA-50-50 样品的两倍, 原因为 PAA-50-115 纤维接枝率要大于 PAA-50-50 纤维。更高的 PAA 接枝率可以提供更多的羧基——铜离子有效吸附基团。这里值得注意的是, 在对样品进行  $\gamma$  射线辐照处理的过程中, 在引起聚乙烯分子链的降解的同时, 也会在分子链上产生羧基基团。但相对于接枝上去的 PAA 中的羧基含量, 辐照产生的羧基含量微乎其微<sup>[25]</sup>, 可以忽略不计其对铜离子的吸附贡献。

从图 5.5 (b) 可以看出, 辐照计量为 100 kGy 的两个样品 PAA-100-105 和



PAA-100-169 对铜离子的吸附行为与之前辐照计量为 50 kGy 的两个样品截然不同。这两个样品的吸附动力学表明,纤维对铜离子的吸附在吸附开始后近 1 小时内就快速达到了饱和状态。其最终吸附量分别为 35 和 40 mg/g。与辐照计量为 50 kGy 的两个 UHMWPE-g-PAA 改性纤维相比,辐照计量为 100 kGy 的样品显示出了更快的吸收效率,但也表现出了对铜离子更低的吸附量。

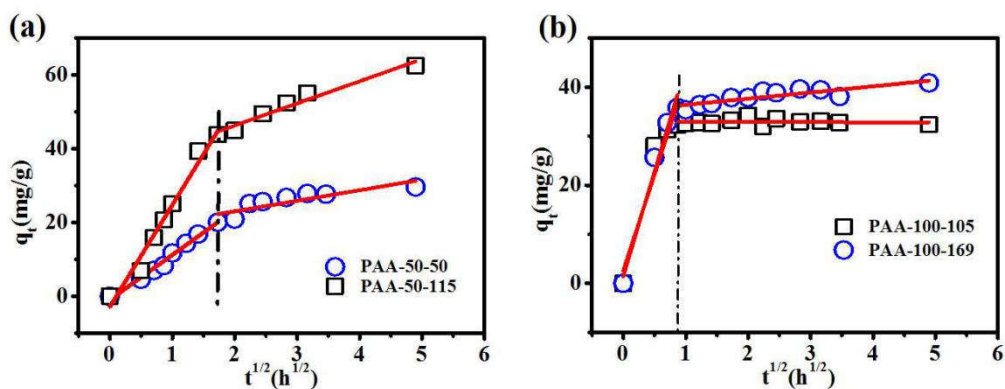


图 5.6.辐照计量为 50kGy (a) 及 100 kGy (b) 的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维吸附动力学的粒内扩散模型拟合曲线。

为了进一步理解 UHMWPE-g-PAA 改性纤维对铜离子的吸附行为,运用了若干动力学模型拟合了吸附动力学曲线,以解释其吸附动力学行为。如图 5.6 是粒内扩散模型<sup>[26]</sup>的拟合结果,拟合参数  $k_i$  和相关系数  $R^2$  如表 5.2 所示。从图 5.6(a) 中可以看出,两条斜率不同的拟合直线代表吸附过程中存在两种不同的吸附机理,恰好印证了之前提到的辐照计量为 50 kGy 的改性纤维样品在吸附过程中存在的两个吸附阶段。羧基对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附由两步组成,即  $\text{Cu}^{2+}$  先扩散至羧基周围,然后是羧基对  $\text{Cu}^{2+}$  的化学吸附。因为羧基对  $\text{Cu}^{2+}$  的化学吸附发生的很快,几乎对整个吸附过程的快慢不产生影响,所以铜离子在整个吸附过程的扩散是决定吸附速率的关键因素。在吸附过程第一阶段,铜离子的扩散过程是一个  $\text{Cu}^{2+}$  由溶液中向纤维表面的界面扩散<sup>[27]</sup>,是一个相对较慢的传质过程。在吸附过程第二阶段,由于渗透效应的存在,纤维表面的铜离子会经由纤维中的孔隙向纤维内部扩散,此时纤维孔隙内部的扩散过程成为了决定速度快慢的关键步骤<sup>[28]</sup>。在整个吸附过程中,溶液中的铜离子首先快速扩散至纤维表面,并与表面羧基基团结合,造成了铜离子在纤维表面的集聚,产生了表面与内部之间的浓度差,导致了铜离子由纤维表面向内部的渗透压,从而驱使了铜离子在多孔纤维内部的渗透扩散。而另一方面,集聚在纤维表面的铜离子会对溶液中的铜离子有一个静电排斥作用,在一定程度上产生负作用,影响铜离子的进一步吸附。对于 PAA-50-115 样品来说,更多的羧基基团会产生更大的吸附驱动力,故第一阶段粒内扩散速率( $k_i=27.6$ )

要高于样品 PAA-50-50。这也导致了纤维内外更大的渗透压，从而产生了较大的第二阶段粒内扩散速率 ( $k_i=6.0$ ) (相对于样品 PAA-50-50)。

表 5.2. 粒内扩散模型相关参数的线性拟合结果

样品	第一阶段		第二阶段		$q_e$ mg/g
	$k_i/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-0.5}$	$R^2$	$k_i/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-0.5}$	$R^{2*}$	
PAA-50-50	12.14	0.984	2.87	0.703	29.6
PAA-50-115	27.57	0.972	6.00	0.956	63.0
PAA-100-105	39.07	0.874	-0.01	-0.099	32.7
PAA-100-169	42.69	0.965	1.26	0.760	38.1

而对于辐照剂量为 100 kGy 的两个样品 PAA-100-105 和 PAA-100-169 来说，粒内扩散模型的拟合结果如图 5.6 (b) 所示。从图中可以看出，扩散过程只有界面扩散一个过程，纤维孔隙内部的扩散过程受到严重阻碍，可以忽略不计。这两个样品更高的粒内扩散速率源于纤维表面更多的羧基产生的更大的吸附驱动力。众所周知， $\text{Cu}^{2+}$  与羧基间化学络合作用会形成  $\text{CuO}_4$  四边形结构<sup>[29]</sup>，这表明一个  $\text{Cu}^{2+}$  需要结合周围的两个羧基基团，这由电荷守恒定律也可以得到。因此，更大的接枝率会增加羧基与  $\text{Cu}^{2+}$  协同配位的概率，这也是更多的羧基会产生更大的吸附驱动力的原因。忽略不计的纤维孔隙内部扩散过程消失的原因是由于更大剂量下，接枝上的过多 PAA 堵塞了纤维的孔隙。

辐照剂量为 50 kGy 和 100 kGy 的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附行为的差异由纤维断面处 EDS 所测到的  $\text{Cu}^{2+}$  分布情况来直接证明。具体结果如图 5.7 所示。图 5.7 (a)~(d) 分别展示了样品 PAA-50-115、PAA-50-50、PAA-100-169 及 PAA-100-105 的断面图像及  $\text{Cu}^{2+}$  分布情况。图像中的十字标记和数字分别代表了 EDS 测试位置及相应的  $\text{Cu}^{2+}$  的相对含量。经 50 kGy 剂量辐照过后的样品(如图 5.7 (a) 和 (b)) 在纤维中心部位显示出相对较多的  $\text{Cu}^{2+}$ 。而对于辐照剂量为 100 kGy 的样品 (如图 5.7 (c) 和 (d))，从纤维表面到中心部位， $\text{Cu}^{2+}$  含量均相对较低。这些结果有力地说明了在高剂量下接枝后纤维的孔隙被严重阻塞，阻碍了  $\text{Cu}^{2+}$  由纤维表面到纤维内部的扩散。这与前面提到的粒内扩散模型中，样品 PAA-100-169 及 PAA-100-105 对铜离子的单个吸附过程的结果相一致。

同样通过对吸附动力学进行准一级方程和准二级方程的参数拟合来进一步解释 UHMWPE-g-PAA 改性纤维对铜离子的吸附行为。 $\ln(q_e - q_t)$  与时间  $t$  之间的线性关系说明了准一级动力学模型对实验数据的适用性。文献中很多实例表明，Lagergren 一阶速率方程一般只对初始吸附过程拟合的很好<sup>[30]</sup>。如图 5.8 (a) 所

示, 本实验中, 利用准一级方程对 PAA-50-50 和 PAA-50-115 样品的吸附行为进行拟合, 可以拟合成两个线性部分。这表明, 样品中存在两个扩散过程, 即一个初始快速扩散过程和随后的较慢扩散过程<sup>[31]</sup>。而对于 PAA-100-105 和 PAA-100-169 样品来说, 只有初始一个小时内的吸附过程可以用准一级速率方程进行拟合, 如图 5.8 (b) 所示。此后, 由于  $\ln(q_e - q_t)$  数据的误差与  $q_e - q_t$  的差值成反比, 当  $q_t$  接近于  $q_e$  时, 实验上  $\ln(q_e - q_t)$  与时间  $t$  的数据离散性越明显<sup>[22]</sup>。这一性质与吸附过程中第一阶段快速吸附平衡, 没有后续孔隙内扩散的结果相一致。

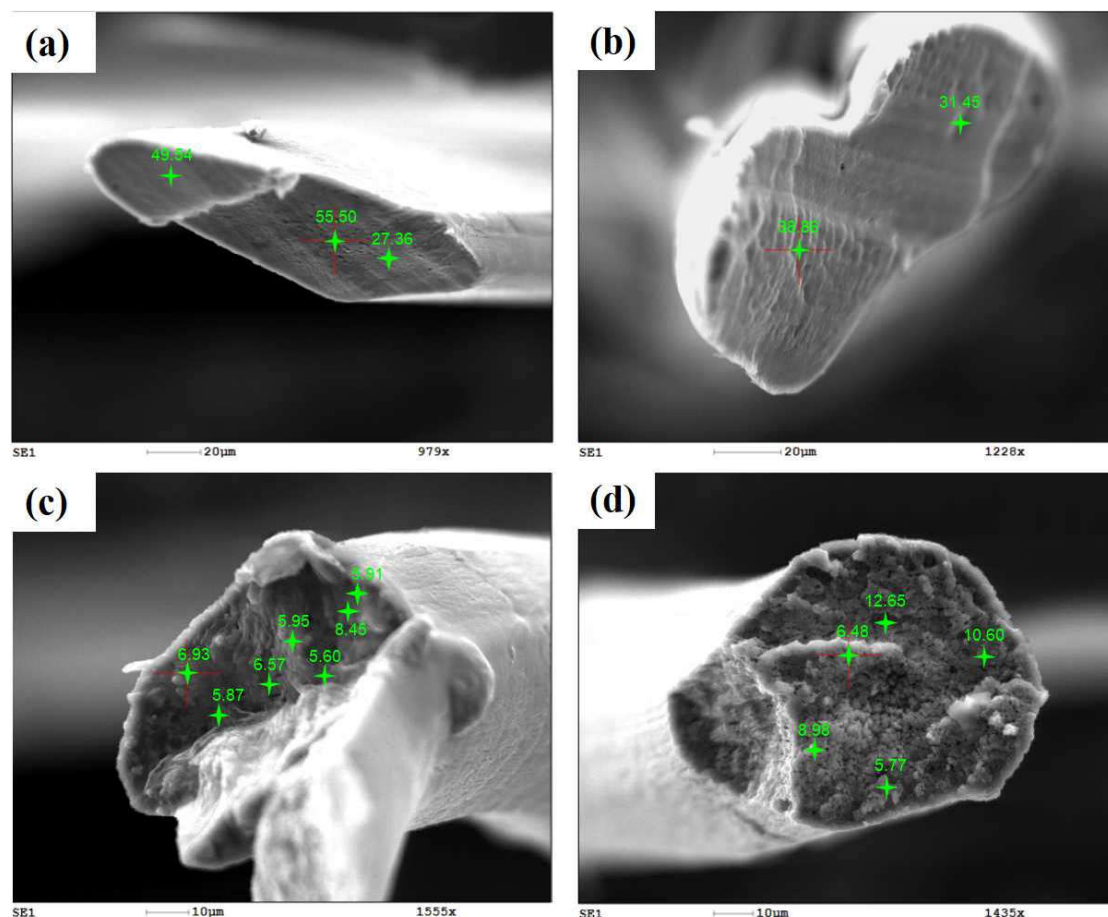


图 5.7. 吸附  $\text{Cu}^{2+}$  后 UHMWPE-g-PAA 改性纤维的断面 SEM 及 EDS: (a) PAA-50-115; (b) PAA-50-50; (c) PAA-100-169; (d) PAA-100-105。(图中十字标记及数字分别表示 EDS 探测点及相应位置处铜离子的质量含量。)

根据公式 5.3 所示, 线性拟合结果中的斜率和纵轴上的截距分别对应于 Lagergren 一级速率方程中的速率常数  $k_1$  和平衡吸附量  $q_e$ 。拟合得到的相应参数具体见表 5.2。可以看到, PAA-50-50 和 PAA-50-115 样品具有一个较大的  $k_1$  值(分别为 0.411 和 0.462) 和较小的  $k'_1$  值(分别 0.247 和 0.104), 分别对应于起始阶段的快速吸附过程和随后的较慢吸附过程。这和粒内扩散模型中所讨论的快速界

面扩散和慢速孔隙内扩散两过程相一致。而 PAA-100-169 和 PAA-100-105 样品在初始快速吸附阶段具有更大的  $k_1$  值 (3.74 和 2.75)。除此以外, 由准一级动力学模型拟合计算得到的  $q_e$  值和实验结果不一致, 这表明准一级动力学模型并不适合来预测吸附过程中的平衡吸附量。

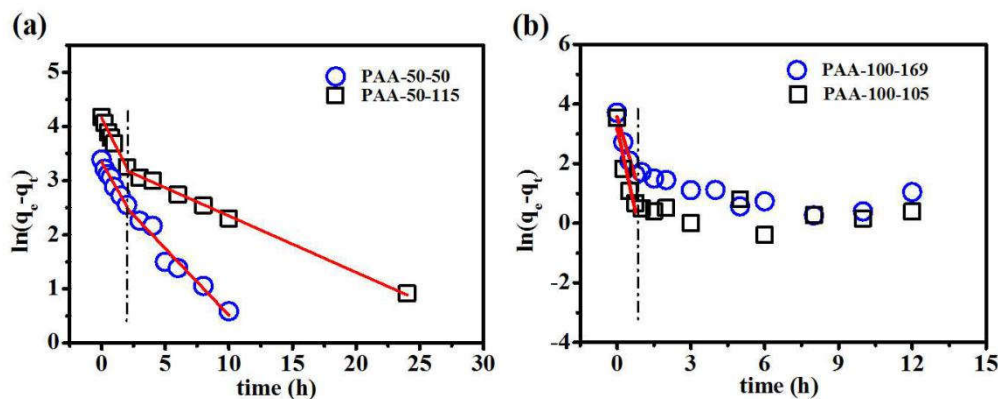


图 5.8. 辐照剂量为 50 kGy (a) 和 100 kGy (b) 样品的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附动力学的准一级动力学曲线。

表 5.3. 准一级动力学模型线性拟合得到的相应参数的结果

样品	第一阶段		第二阶段	
	$k_1/\text{h}^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k'_1/\text{h}^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
PAA-50-50	0.411	28.3	0.247	19.7
PAA-50-115	0.462	63.8	0.104	29.7
PAA-100-105	3.74	24.1	—	—
PAA-100-169	2.75	35.6	—	—

吸附动力学数据同样也利用准二级动力学模型 (公式 5.4) 进行了拟合, 如图 5.9 所示。由图中可以看到, 在整个吸附过程中, 所有实验数据均可以恰好拟合成  $t/q_t$  与时间  $t$  之间的线性关系。相应的拟合参数如表 5.4 所示。这表明, UHMWPE-g-PAA 改性纤维对铜离子的去除机理是化学吸附, 其中包含金属离子与羧基基团之间的配位<sup>[32]</sup>。四个样品的准二级动力学模型拟合的相关系数均非常接近于 1, 这说明了此模型的可适用性。拟合得到的  $q_e$  值也与实验真实值 (见表 5.2) 吻合较好。

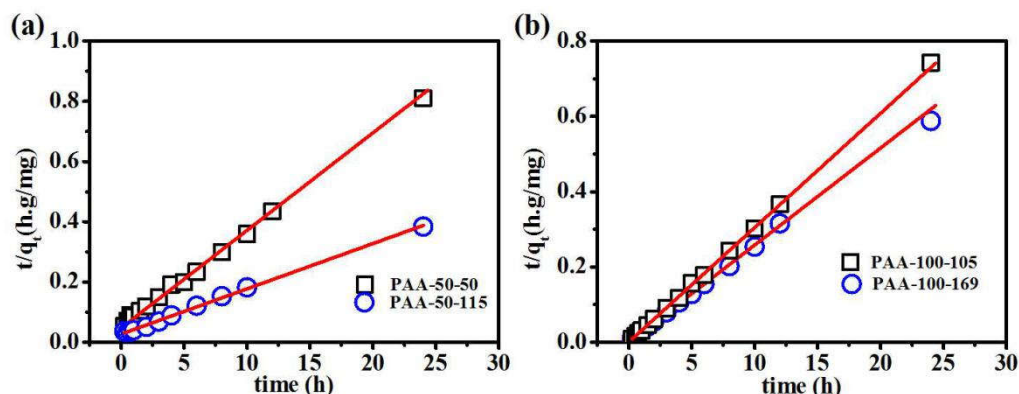


图 5.9.辐照剂量为 50 kGy (a) 和 100 kGy (b) 样品的  $\text{Cu}^{2+}$  吸附动力学的准二级动力学曲线。

表 5.4.准二级动力学模型线性拟合得到的相应参数的结果

样品	$k_2/\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$	$R^2$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
PAA-50-50	0.0218	0.9950	31.3
PAA-50-115	0.00831	0.9981	66.5
PAA-100-105	1.14	0.9997	32.9
PAA-100-169	2.52	0.9993	38.8

表 5.5.不同纤维对初始浓度为 100 ppm 的铜离子的吸附量对比

吸附材料	$\text{Cu}^{2+}$ 吸附量 (mg/g)	参考文献
PP-g-PAA with DG=120%	8	[33]
PET-g-PAA with DG=95%	20	[17]
PET-g-MAA with DG=47%	<20	[18]
UHMWPE-g-PAA with DG=115%	63	this work

为了说明本实验中改性纤维对铜离子的高效吸附性,将 UHMWPE-g-PAA 改性纤维与其他几种具有相似 PAA 或 MAA 接枝率的改性纤维进行了对比。同样对初始浓度为 100 ppm 的铜离子进行吸附,得到的最终吸附量如表 5.5 所示。由

表中可以看出, 本实验得到的 UHMWPE-g-PAA 改性纤维的最佳吸附量为 63 mg/g, 而其他改性纤维虽然具有类似的 PAA 或 MAA 的接枝率, 即具有含量相当的羧基基团, 但对铜离子的吸附量远小于 UHMWPE-g-PAA 改性纤维。这主要是因为 UHMWPE 纤维的多孔结构和高比表面积, 使得接枝上的 PAA 可以与污水进行充分接触, 能够更有效的利用接枝上去的羧基基团。结合 UHMWPE 纤维本身的力学强度高, 使得 UHMWPE-g-PAA 改性纤维作为一种重金属离子的吸附材料, 在污水处理方面具有很大的应用前景。

## 5.4 结论

本章中, 基于辐照接枝的方法, 利用丙烯酸对 UHMWPE 多孔纤维进行接枝改性, 制得了 UHMWPE-g-PAA 改性纤维。纤维基体中的多孔结构有利于提高比表面积和改善接枝上的官能团与溶液的接触情况。本实验考量了辐照剂量及接枝率对改性纤维在溶液中对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附行为的影响, 也考察了接枝时间及辐照剂量对纤维接枝率的影响。实验表明, 接枝率在辐照剂量为 60 kGy 及反应时间为 2 小时时达到饱和状态。吸附实验表明, 辐照剂量由 50 kGy 增大至 100 kGy 时, UHMWPE-g-PAA 改性纤维的吸附量并未增加反而减小。最高吸附量达到 63 mg/g, 对应的改性纤维样品为 PAA-50-115。利用粒内扩散模型来拟合吸附动力学曲线发现, 辐照剂量为 50 kGy 的两个样品吸附过程中存在两个扩散阶段, 即一个快速界面扩散过程和一个较慢的纤维孔隙内扩散过程。而对于辐照剂量为 100 kGy 的两个样品, 吸附过程只存在一个快速界面扩散过程。过高的辐照剂量和接枝率使得孔隙堵塞, 最终导致孔隙内的扩散过程受到抑制。同时, 吸附动力学曲线可以用伪二阶动力学模型拟合得很好, 说明铜离子在 UHMWPE-g-PAA 改性纤维上是一个化学吸附过程。此外, UHMWPE-g-PAA 改性纤维还具有较高的力学强度 ( $> 0.4\text{Gpa}$ )。UHMWPE-g-PAA 的多孔特性和高力学强度使其在水处理领域具有广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] Huisman JL, Schouten G, Schultz C. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 83: 106-113.
- [2] Ozverdi A, Erdem M.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137: 626-32.
- [3] Samper E, Rodríguez M, De La Rubia MA, et al. Removal of metal ions at low concentration by micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) using sodium dodecyl sulfate (SDS) and linear alkylbenzene sulfonate (LAS)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 65: 337-342.
- [4] Chang Q, Wang G. Study on the macromolecular coagulant PEX which traps heavy metals[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62: 4636-4643.
- [5] Yuan X, Meng Y, Zeng G, et al. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation[J]. *Colloid Surface A*, 2008, 317: 256-261.
- [6] Heidmann I, Calmano W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 934-41.
- [7] Çavuş S, Gürdağ G, Yaşar M, et al. The competitive heavy metal removal by hydroxyethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) copolymer and its sodium salt: The effect of copper content on the adsorption capacity[J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 57: 445-456.
- [8] Zhao X, Zhang G, Jia Q, et al. Adsorption of Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cd(II) from aqueous solution by poly(aryl ether ketone) containing pendant carboxyl groups (PEK-L): Equilibrium, kinetics, and thermodynamics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171: 152-158.
- [9] Kadirvelu K, Namasivayam C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7: 471-478.
- [10] Puanngam M, Unob F. Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg(II) ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154: 578-87.
- [11] Kandah MI, Meunier JL. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146: 283-8.
- [12] Çavuş S, Gürdağ G, Sözgen K, et al. The preparation and characterization of poly(acrylic

- acid-co-methacrylamide) gel and its use in the non-competitive heavy metal removal[J]. *Polymer Advanced Technology*, 2009, 20: 165-172.
- [13] Dinu MV, Dragan ES. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68: 1346-1354.
- [14] Nasef MM, Güven O. Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37: 1597-1656.
- [15] Phu DV, Quoc LA, Duy NN, et al. Study of incorporation of silver nanoparticles onto PE-g-PAAc nonwoven fabric by  $\gamma$ -irradiation for water treatment[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, 88: 90-94.
- [16] Lazo LM, Burillo G. Novel comb-type hydrogels of net-[PP-g-AAc]-g-4VP synthesized by gamma radiation, with possible application on  $\text{Cu}^{2+}$  immobilization[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, 79: 1-8.
- [17] Coşkun R, Soykan C, Saçak M. Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly(ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66: 599-608.
- [18] Coskun R, Yigitoglu M, Sacak M. Adsorption Behavior of Copper(II) Ion from Aqueous Solution on Methacrylic Acid-Grafted Poly(ethylene terephthalate) Fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 75: 766-772.
- [19] Chi Z, Chou T, Shen G. Determination of single fibre strength distribution from fibre bundle testings[J]. *Journal of Material Science*, 1984, 19: 3319-3324.
- [20] Li N, Bai R. Highly Enhanced Adsorption of lead ions on chitosan granules functionalized with poly(acrylic acid)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 2006, 45: 7897-7904.
- [21] Gerente C, Lee VKC, Cloirec PL, et al. Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption—Mechanisms and models review[J]. *Critical Review in Environmental Science and Technology*, 2007, 37: 41-127.
- [22] Plazinski W, Rudzinski W, Plazinska A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, 152: 2-13.
- [23] Jiang Z, Tang Y, Rieger J, et al. Structural evolution of tensile deformed high-density polyethylene at elevated temperatures: Scanning synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering studies[J]. *Polymer*, 2009, 50: 4101-4111.
- [24] Sugimoto M, Shimada A, Kudoh H, et al. Product analysis for polyethylene degradation by



- radiation and thermal ageing[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2013, 82: 69-73.
- [25] Gaston F, Dupuy N, Marque SRA, et al. One year monitoring by FTIR of  $\gamma$ -irradiated multilayer film PE/EVOH/PE[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, 125: 115-121.
- [26] Jiang L, Liu P. Design of magnetic attapulgite/fly ash/poly(acrylic acid) ternary nanocomposite hydrogels and performance evaluation as selective adsorbent for  $Pb^{2+}$  ion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2: 1785-1794.
- [27] Cheung WH, Szeto YS, McKay G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98: 2897-904.
- [28] Jiang L, Liu P. Novel magnetic fly ash/poly(acrylic acid) composite microgel for selective adsorption of  $Pb(II)$  ion: Synthesis and evaluation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 2924-2931.
- [29] Serap Kavlak, Hatice Kaplan Can, Güner A. Interaction of poly(maleic anhydride-alt-acrylic acid) with transition metal cations  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ : A study by UV-Vis spectroscopy and viscosimetry[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92: 2698-2705.
- [30] Ho YS, G.McKay. The sorption of lead(II) ions on peat[J]. *Water Research*, 1999, 33: 578-584.
- [31] J.Singh, Huang PM, Hammer UT, et al. Influence of citric acid and glycine on the adsorption of mercury by laonite under various pH conditions[J]. *Clay and Clay Minerals*, 1996, 44: 41-48.
- [32] Güçlü G, Al E, Emik S, et al. Removal of  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels[J]. *Polymer Bulletin*, 2009, 65: 333-346.
- [33] Lin W, Hsieh YL. Ionic absorption of polypropylene functionalized by surface grafting and reactions[J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 1997, 35: 631-642.



## 第 6 章 总结与展望

### 6.1 总结

UHMWPE 材料由于优异的机械强度、良好的耐腐蚀性及优良的耐低温性、价格相对较低等优点，被普遍应用于医疗、环保及能源等各个领域。作为一种 UHMWPE 多孔材料，由湿法工艺制备而成的 UHMWPE 微孔膜（即湿法隔膜）被用作锂电池隔膜。目前，国内湿法隔膜大多属于中低端产品，高端产品多依赖于进口，想要提升湿法隔膜品质，就必须深刻了解不同加工工艺下微观形变过程。UHMWPE 微孔膜和多孔纤维的制备过程包括凝胶挤出、单向或者双向拉伸、溶剂萃取、干燥等工艺。这其中涉及温度、拉伸等多个外场作用下多尺度结构演化过程。深入理解其拉伸过程中的微观结构演变机理，建立加工-结构-性能关系是微孔膜和纤维结构、性能的精准调控的关键。作为二维材料，微孔膜加工过程需经历纵向和横向二维应力场和温度场的耦合作用。UHMWPE 微孔膜在二维应力场及温度场共同作用下的微观结构演化过程研究至关重要。超高分子量聚乙烯多孔材料除了作为湿法隔膜外，还可以被用于其他领域，例如水处理和吸附重金属离子。而拓展 UHMWPE 多孔膜的用途对于改善多孔材料体系具有十分积极的作用。

**基于此，本论文主要研究成果如下：**

(1) 通过宽角 X 射线衍射 (WAXD) 和扫描电镜 (SEM) 研究了在熔点附近温度下，聚乙烯凝胶铸膜在二维应变空间内异步双向拉伸过程中的形变机理。结果表明，在纵向拉伸过程中，通过熔融重结晶，原始的堆叠片晶逐渐转变成了纤维晶。而在横向拉伸过程中，根据纵拉比不同，存在三种形变机理，即：(1) 在小的纵拉比下，沿 MD 微弱取向的堆叠片晶被拉伸经熔融重结晶生成了横向方向上的纤维晶；(2) 在中等纵拉比从 4 到 6 的情况下，初始的堆叠片晶继续被拉伸而熔融，同时沿 MD 取向的纤维晶被拉伸倾斜，伴随着 TD 上取向纤维晶的形成；(3) 在大拉伸比从 7 到 8 时，微纤被撕裂成更细的微纤或者纤维晶，而后被拉伸倾斜，横拉后期有少量 TD 纤维晶的生成。最后绘制了二维应变空间内的晶体形貌相图，为工业中制备具有理想结构和形貌的 UHMWPE 微孔膜的最佳加工窗口提供指导。

(2) 通过 WAXD 及 SEM 研究了温度、双向拉伸外场作用下 UHMWPE 微孔膜力学行为及微观结构演化机理。结果表明，UHMWPE 微孔膜扩孔机制有四

个, 即 (a) 孔径增大; (b) 纤维细化, 直径减小; (c) 孔数量增多; (d) 纤维层间滑移分离。从低温到高温存在三种不同的微观形变过程, 四种扩孔机制所占主导各不相同。即 (1) 低温 60 °C 时, UHMWPE 微孔膜内部发生晶体的马氏体相变及无定型化, 表面孔隙率几乎不变, 真实孔隙率的稍微增加来自于纤维层间的滑移分离; (2) 中温 80 至 100 °C 下, UHMWPE 微孔膜在双向拉伸过程中在二维应力作用下发生晶体的滑移和撕裂, 纤维明显变细, 孔径与孔数量稍微增大, 纤维层间滑移明显, 纤维的变细与纤维层间滑移对真实孔隙率的增加起主导作用; (3) 高温 120 至 130 °C 下, 聚乙烯晶体在二维应力和热耦合作用下发生熔融重结晶形成新纤维, 孔径明显增大, 孔数量明显增多, 纤维层间也存在滑移分离, 三者耦合使得真实孔隙率增加。本章研究内容为微孔膜定构加工提供依据, 为工业中高孔隙率聚合物薄膜的制备提供新的思路。

(3) 通过异步双向拉伸工艺, 我们获得了一种聚乙烯纳米纤维膜。这种纤维膜中纤维直径在 30~40 nm 范围内, 平均孔径在 19~26 nm 之间。聚乙烯纳米纤维膜的力学性能, 例如杨氏模量和断裂强度是传统电纺纳米纤维膜的 10 倍左右, 这拓展了纳米纤维膜在对机械强度要求较高的高端领域的应用。分离试验表明聚乙烯纳米纤维膜可以有效截留住分子量大于等于 100 kDa 的大分子, 展示了制备的薄膜在微滤领域的潜在应用。

(4) 通过辐照接枝的方法利用丙烯酸单体对 UHMWPE 多孔纤维进行接枝改性, 制得了 UHMWPE-g-PAA 改性纤维。纤维基体中的多孔结构有利于提高比表面积和改善接枝上的官能团与溶液的接触情况。实验中考量了辐照剂量及接枝率对改性纤维在溶液中对  $\text{Cu}^{2+}$  吸附行为的影响, 也考察了接枝时间及辐照剂量对纤维接枝率的影响。实验表明, 接枝率在辐照剂量为 60 kGy 及反应时间为 2 小时时达到饱和状态。吸附实验表明, 辐照剂量由 50 kGy 增大至 100 kGy 时, UHMWPE-g-PAA 改性纤维的吸附量并未增加反而减小。最高吸附量达到 63 mg/g, 对应的改性纤维样品为 PAA-50-115。利用粒内扩散模型来拟合吸附动力学曲线发现, 辐照剂量为 50 kGy 的两个样品吸附过程中存在两个扩散阶段, 即一个快速界面扩散过程和一个较慢的纤维孔隙内扩散过程。而对于辐照剂量为 100 kGy 的两个样品, 吸附过程只存在一个快速界面扩散过程。过高的辐照剂量和接枝率使得孔隙堵塞, 最终导致孔隙内的扩散过程受到抑制。同时, 吸附动力学曲线可以用伪二阶动力学模型拟合得很好, 说明铜离子在 UHMWPE-g-PAA 改性纤维上是一个化学吸附过程。此外, UHMWPE-g-PAA 改性纤维还具有较高的力学强度 ( $> 0.4\text{Gpa}$ )。UHMWPE-g-PAA 的多孔特性和高力学强度使其在水处理领域具有广阔的应用前景。

## 6.2 展望

基于本论文研究基础，作出如下展望：

根据第一部分工作，双向拉伸过程是由 MD 和 TD 拉伸过程耦合在一起的，作为前驱膜的流延铸片被依次沿着 MD 和 TD 方向进行拉伸，最终膜的形态与性能除了受两方向的拉伸比影响外，还与拉伸温度密切相关，因此拉伸温度对最终隔膜的微观结构与性能的影响同样值得研究。此外，对于流延铸片的微观结构与最终隔膜的结构及性能之间关系的研究也值得考虑。

根据第三部分工作，UHMWPE 多孔膜单纯作为过滤膜会受限于聚乙烯本身的疏水性，使得水通量及耐污染性受到影响，如何在此基础上对 UHMWPE 多孔膜进行进一步改性，使其能够顺利用于超滤膜值得考虑。

UHMWPE 多孔膜除了用于隔膜和水处理方面外，还能够用于其他哪些方面，以及怎样根据需求进行进一步的微观结构调控也是需要展开研究。



## 致 谢

时光飞逝，转眼间六年博士生涯即将结束。在博士论文即将完成之际，在此真诚地向支持我帮助我的老师、同学、朋友和家人表示感谢。没有你们的支持和帮助，本论文工作无法顺利完成。

首先感谢我的博士生导师李良彬研究员。本论文的完成离不开李老师的悉心指导。在科研工作中，从课题选择、实验设计、结果分析以及文章的构思、理论提升，李老师给予了非常细心的指导和帮助。在生活中，李老师平易近人、乐观豁达的处世态度给我们提供了良好的学习环境，同时给了我很多的耐心与帮助。李老师认真严谨、追求卓越的科研态度，敏锐独特的学术眼光，以及忘我的工作热情，都令我受益匪浅，是我终生学习的榜样。在此，谨向李老师表示最诚挚的感谢！

其次感谢孟令蒲老师在平时科研工作中提供了很大的帮助和建设性的意见。孟老师在文章组织架构、讨论部分写作以及文章用图选择上面给予了我非常细心和有效的指导和帮助。孟老师在非常繁忙的工作之际，也能不忘抽出时间一字一句指出和修改文章中的逻辑和语法错误，不厌其烦地指出科研实验及文章中的细微瑕疵。孟老师身上非常强的执行力、能够关注核心问题、合理兼顾其他细节和很高的工作效率使我深受启发，同时深刻影响着我。再次向孟老师表达衷心的感谢。

感谢课题组的其他诸位老师，包括戚泽明老师、张文华老师、陈亮老师、黄宁东老师、吴利徽老师、王道亮老师、陈威老师和詹玉华老师。感谢诸位师兄师姐师弟师妹，包括已经毕业的田楠、陈炜、刘艳萍、李海龙、崔昆朋、刘栋、陈明明、韦承莎、周伟明、周卫青、朱珊珊、陶娇娇、苏凤梅、纪又新、徐佳丽、刘红利、王震、李薛宇、魏升慧、宋丽贤、杨皓然、李静、卢杰、吴喜波、胡婷婷、张瑞、鞠见竹、林元菲、陈晓伟、吕飞、张前磊、赵景云、常家瑞、吕艳坤、杨俊升、曹田、Sarmad、李立夫、孙蕾、黄伟恒、解春等，即将毕业和在读的陈品章、唐孝良、田富成、许廷雨、Obaid、陈鑫、叶克、赵浩远、赵敬楠、张文文、严琦、安敏芳、冯盛尧、李亚慧、吴同、夏智杰、闫恒、余瑞、杨二杰、曾望、张梦楠、聂翠、陈军根、褚朝阳、Claude 等。很开心有机会与诸位师兄师姐师弟师妹们一起在软物质课题组学习和成长。祝愿大家科研越走越顺，生活越过越美满！

感谢四川大学李忠明老师课题组协助测试扫描电镜，感谢浙江工业大学周勇老师课题组给予的分离膜性能测试。

## 致 谢

---

感谢我的父母一直以来对我的关心和支持，你们永远是我强有力的后盾。感谢我的爱人解文健几年来对我所有的支持、关心与理解，谢谢你不断宽容我时不时的任性。感谢我的小宝贝解梓彧陪伴着我，你是我不懈前行的动力。

感谢在我的成长的道路上给我关心和帮助的所有人！

万彩霞  
2020年5月  
于中国科学技术大学



## 在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表论文:

- [1] **Caixia Wan**, Xiaowei Chen, Fei Lv, Xin Chen, Lingpu Meng, Liangbin Li. Biaxial stretch-induced structural evolution of polyethylene gel films: Crystal melting recrystallization and tilting. **Polymer**, 2019, 164: 59-66
- [2] **Caixia Wan**, Tian Cao, Xin Chen, Lingpu Meng, Liangbin Li. Fabrication of polyethylene nanofibrous membranes by biaxial stretching. **Materials Today Communications**, 2018, 17: 24-30
- [3] **Caixia Wan**, Tian Cao, Jing Li, Fei Lv, Wenhua Zhang, Liangbin Li. Modification of UHMWPE porous fibers by acrylic acid and its adsorption kinetics for Cu<sup>2+</sup> removal. **Polymer Bulletin**, 2017, 74(9): 3855-3870
- [4] Fei Lv, **Caixia Wan**, Xiaowei Chen, Lingpu Meng, Xin Chen, Daoliang Wang, Liangbin Li. Morphology diagram of PE gel films in wide range temperature-strain space: An in situ SAXS and WAXD study. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, 2019, 57(12): 748-757
- [5] Fei Lv, Xiaowei Chen, **Caixia Wan**, Fengmei Su, Youxin Ji, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Liangbin Li. Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: crystal slip with or without melting. **Macromolecules**, 2017, 50(17): 6385-6395
- [6] Tian Cao, Xiaowei Chen, Yuanfei Lin, Lingpu Meng, **Caixia Wan**, Fei Lv, Liangbin Li. Structural evolution of UHMWPE fibers during prestretching far and near melting temperature: An in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study. **Macromolecular Materials and Engineering**, 2018, 303(2): 8
- [7] Hongli Liu, Fei Lv, Jing Li, Tian Cao, **Caixia Wan**, Wenhua Zhang, Liangbin Li, Guoqiang Zheng, Changyu Shen. Two-stage drawing process to prepare high-strength and porous ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers: Cold drawing and hot drawing. **Journal of Applied Polymer Science**, 2015, 132(47): 10
- [8] Xiaowei Chen, Fei Lv, Fengmei Su, Youxin Ji, Lingpu Meng, **Caixia Wan**, Yuanfei Lin, Xueyu Li, Liangbin Li. Deformation mechanism of iPP under uniaxial stretching over a wide temperature range: An in-situ synchrotron

radiation SAXS/WAXD study. **Polymer**, 2017, 118: 12-21

- [9] Xiaowei Chen, Wenwen Zhang, Ke Ye, Lingpu Meng, Fei Lv, Tian Cao, **Caixia Wan**, Xin Chen, Liangbin Li. Stretch-induced melting and recrystallization of polyethylene-plasticizer film studied by in situ X-ray scattering: A thermodynamic point of view. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, 2018, 56(22): 1521-1528

### 专利

- [1] 李良彬, **万彩霞**, 孟令蒲, 张文华, 陈晓伟, 吕飞. 一种聚烯烃纳米纤维膜及其制备方法. 专利号: ZL201710154786.6 (发明, 授权)
- [2] 李良彬, **万彩霞**, 曹田, 张文华, 刘红利, 李静, 吕飞. 一种改性超高分子量聚乙烯纤维、其制备方法及应用. 专利号: ZL201610029809.6 (发明, 授权)
- [3] 李良彬, **万彩霞**, 孟令蒲, 王道亮, 陈晓伟. 一种聚乙烯防水透湿膜及其制备方法. 申请号: 201811346217.2 (发明, 申请中)
- [4] 李良彬, **万彩霞**, 孟令蒲, 王道亮, 陈晓伟, 吕飞. 一种高孔隙率、大比表面积聚烯烃多孔膜的制备方法. 申请号: 201910132223.6 (发明, 申请中)
- [5] 李良彬, 孟令蒲, **万彩霞**. 一种聚乙烯微孔隔膜及其制备方法. 申请号: ZL201710026103.9 (发明, 申请中)
- [6] 李良彬, 曹田, 刘红利, 李静, 吕飞, **万彩霞**. 一种超高分子量聚乙烯多孔纤维及其制备方法. 专利号: ZL201510160662.X (发明, 授权)