

文章编号:2095-0411(2016)02-0001-07

i-PP/PPR 流延膜的取向片晶结构和拉伸成孔性

俞 强,杨兴成,陈 磊,沈 鹏,刘晶如

(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;江苏省光伏科学与工程协同创新中心,江苏 常州 213164)

摘要:将全同立构聚丙烯(i-PP)与无规共聚聚丙烯(PPR)熔融共混后在一定工艺条件下制备 i-PP/PPR 共混流延膜,经过热处理后施加单向拉伸形成微孔膜,使用示差扫描量热仪(DSC)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)和电子材料试验机表征流延膜的取向片晶结构和硬弹性能,通过扫描电镜(SEM)以及孔隙率、透气率测试表征微孔膜的孔结构,研究 PPR 含量对流延膜取向片晶结构以及拉伸成孔性的影响。结果表明,添加少量 PPR 可以促进流延膜中 PP 链段沿拉伸方向取向,从而在较低流延温度下形成完善的取向片晶结构,PPR 中乙烯含量较多时,效果更加明显。添加较多 PPR 时其对结晶的稀释作用以及对链段松弛的促进作用使得流延膜的结晶度、晶区及非晶区取向程度下降。含少量 PPR 流延膜在 120℃下热处理后的取向片晶结构与 i-PP 流延膜在 145℃下热处理后的取向片晶结构相当,其拉伸后形成的微孔膜具有较高的孔隙率和透气率。较高 PPR 含量下共混流延膜的拉伸成孔性变差,微孔膜的孔隙率和透气率下降。

关键词:聚丙烯流延膜;微孔膜;无规共聚聚丙烯;取向片晶结构;拉伸成孔性

中图分类号:TQ 325.1

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.02.001

Oriented Lamellar Structure of i-PP/PPR Precursor Film and Its Micropore-Forming Performance by Uniaxially Stretching

YU Qiang, YANG Xingcheng, CHEN Lei, SHEN Peng, LIU Jingru

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract: Isotactic polypropylene (i-PP) was blended with random copolymer of propylene and ethylene (PPR), and PP precursor films with different contents of PPR were prepared through a casting process, in order to investigate the influence of PP-R on the oriented lamellar structure of PP casting film and the performance of micropore formation by uniaxially stretching. The oriented lamellar structure of the precursor was characterized by DSC, FTIR and mechanical properties. The pore structure and morphology of the microporous membrane was characterized by SEM and measurements of porosity and permeability. The results show that lower contents of PPR in the precursor film could enhance movement of PP segment, and promote chain orientation along drawing direction, giving rise to more perfect oriented lamellar structure in precursor film. However, higher contents of PPR in the precursor film led to the decreased crystallinity and orientation in both crystalline and amorphous regions, due to its dilution effect to the crystalline molecules and the promotion to segment relaxation. The oriented lamellar structure in the precursor film with

收稿日期:2015-10-10。

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏学科办[2014]9);江苏省产学研前瞻项目(BY2012093)。

作者简介:俞强(1958—),男,江苏南京人,教授,主要从事聚合物材料功能化研究。

lower contents of PPR and annealed at 120°C was almost as perfect as in i-PP precursor film that was annealed at 145°C. The microporous membrane obtained by stretching precursor film with lower contents of PPR had higher porosity and permeability. However, porosity and permeability of microporous membrane decreased, as PPR contents in the precursor film increased.

Key words: polypropylene precursor film; microporous membrane; polypropylene random copolymer; oriented lamellar structure; micropore-formation by stretching

单向拉伸工艺是目前工业上制备聚烯烃锂离子电池微孔隔膜的主要方法^[1-2],其拉伸致孔前需要在流延膜中形成具有完善的取向片晶结构,而流延膜的取向片晶结构与树脂在流延过程中的冷却结晶行为以及热处理温度密切相关^[3-11]。目前制备具有取向片晶结构聚丙烯(i-PP)流延膜所需的流延辊温度和热处理温度明显高于制备具有取向片晶结构聚乙烯(PE)流延膜所需的流延辊温度和热处理温度。如果能够将具有取向片晶结构聚丙烯流延膜的制备条件调整到与具有取向片晶结构聚乙烯流延膜的制备条件相一致,则可以采用共挤流延的方式来制备聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三层复合微孔膜^[12-13]。无规共聚聚丙烯(PPR)是大量丙烯与少量乙烯的无规共聚物,其与 i-PP 具有很好的共混相容性,而且通过控制乙烯含量可以调节其链柔性及结晶行为。为此,本文采用 PPR 与 i-PP 进行共混来调节 PP 在拉伸应力场下的冷却结晶行为,考察 PPR 对 i-PP/PPR 流延膜取向片晶结构及拉伸成孔性的影响,期望在降低流延辊温度和热处理温度条件下制备出具有完善取向片晶结构的聚丙烯流延膜。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯(i-PP):F401,MFR=2.4g/10min;无规共聚聚丙烯(PPR):E02ES,乙烯含量3.5%,MFR=0.3g/10min,标记为PPR-1;C180,乙烯含量6.2%,MFR=0.3g/10min,标记为PPR-2。均为扬子石化有限公司产品。

1.2 仪器与设备

流延制膜机(PFC-200),广州普同实验分析仪器有限公司;带高低温箱电子材料试验机,CMT-4502,美斯特工业系统有限公司;示差扫描量热仪(DSC,8000型),美国PE公司;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR,Nicdet Avatar370型),美国尼高力公

司;透气率测定仪(4110型),美国Gurley公司;场发射扫描电镜(FESEM,SUPRA55型),德国蔡司。

1.3 流延膜制备、热处理及拉伸致孔

将 PPR 按照一定质量配比与 i-PP 混合后在双螺杆挤出机上挤出造粒,然后使用小型流延制膜机制备 PP 流延膜。挤出口模温度为 200°C,流延辊温度为 80°C,熔体牵伸比为 54,在口模与流延辊之间设置气刀对熔体表面进行冷却。将制备的流延膜置于一定温度的鼓风烘箱中热处理 30min,然后在配备有高低温箱的电子材料试验机上对流延膜先进行冷拉伸,再进行热拉伸,冷拉伸温度为室温,拉伸速率为 400%/min,拉伸比为 1.5;热拉伸温度为 120°C,拉伸速率为 100%/min,拉伸比为 1.9。

1.4 分析表征

1.4.1 流延膜的结晶度和片晶厚度

使用 DSC 测定流延膜的结晶度和片晶厚度。将 10mg 左右精确称量的样品置于 DSC 样品台,以 10°C/min 进行等速升温,记录流延膜的 DSC 结晶熔融曲线,根据 DSC 曲线上结晶熔融热焓计算流延膜的结晶度,根据结晶熔点由 Thomson-Gibbs 方程计算片晶厚度^[14]。

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

$$L = \frac{2\sigma_e}{\Delta h_m} \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} \times 10^9 \quad (2)$$

式中: X_c 为结晶度,%; ΔH 为样品结晶熔融热焓,J/g; ΔH_0 是 100%结晶 PP 样品的结晶熔融热焓,其值为 207J/g^[14]。 L 为片晶厚度,nm; σ_e 是 α 晶型聚丙烯的表面折叠能,J/m²; Δh_m 是单位质量 α 晶型聚丙烯的平衡熔融热焓,J/m³; T_m 是结晶熔点,K; T_m^0 是平衡熔点,K;对于 i-PP,根据文献^[14]值: $\sigma_e = 49.6 \times 10^{-3}$ J/m²; $\Delta h_m = 1.34 \times 10^8$ J/m³; $T_m^0 = 457$ K。

1.4.2 流延膜的取向程度

使用傅里叶变换红外光谱仪表征流延膜的晶区

取向程度 f_c 和非晶区取向程度 f_{am} , 该红外光谱仪带有硒化锌线栅起偏镜, 具体分析表征方法见文献 [13]。

1.4.3 流延膜的力学性能

使用电子材料试验机测定流延膜的拉伸应力—应变曲线和弹性回复率。将薄膜试样工作部分定为 100 mm, 以 200 mm/min 拉伸速率测定薄膜的应力—应变曲线, 从应力—应变曲线上依次得到屈服应力、起始部分弹性模量、应变硬化阶段弹性模量。测定弹性回复率的条件为: 先以 50 mm/min 的速度将薄膜试样拉长 50 mm, 再将夹具以同样速度退回, 取出试样, 测量其不可恢复的长度 l , 由式 (3) 计算弹性回复率 E_R 值。

$$E_R = \frac{100 - l}{100} \times 100\% \quad (3)$$

1.4.4 微孔膜的孔隙率与透气率

按照 ASTM D-2873 方法, 将微孔膜试样精确称重后放入正十六烷中浸泡, 1 h 后取出并用滤纸迅速擦干试样表面的正十六烷溶剂, 精确称量吸液后试样的质量, 由式 (4) 计算微孔膜的孔隙率

$$\theta = \frac{m_a / \rho_a}{m_a / \rho_a + m_b / \rho_b} \quad (4)$$

式中: m_b 是吸液前微孔膜的质量, m_a 是吸液后微孔膜中含有的正十六烷质量, ρ_a 是正十六烷的密度, ρ_b 是聚丙烯的密度。

使用透气率测定仪测定微孔膜的 Gurley 值。Gurley 值是指 100 mL 空气在 8.5 kPa 压力下通过 645.2 mm² 面积的微孔膜所需要的时间, Gurley 值越小, 透气率越高。

1.4.5 微孔膜的表面形貌

在微孔膜表面进行喷金处理, 然后使用场发射扫描电镜 (FESEM) 直接观察微孔膜的表面形貌和孔结构, 扫描电镜放大倍率为 30 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 PPR 含量对 PP 流延膜取向片晶结构的影响

在单向拉伸工艺制备 PP 微孔膜的过程中, 流延膜的取向片晶结构是决定其能否拉伸成孔及孔结构的关键, 而流延膜的取向片晶结构是由其结晶度、晶片厚度、晶区与非晶区取向程度等结构参数决定的。对于不同 PPR 含量的 PP 流延膜, 通过 DSC 和 FTIR 测定了其取向片晶结构参数, 见表 1。

从表 1 可以看出, 随着 PPR 含量增加, PP 流延膜的结晶度不断下降, 而晶片厚度变化不大。这是因为无规共聚 PP 分子链的规整性较差, 自身的结晶能力比较弱, 与 i-PP 共混后, PPR 对 i-PP 的结晶起到稀释作用, 导致流延膜的结晶度略有下降。但是另一方面, 由于 PPR 的存在使得流延膜中聚丙烯分子链的运动能力有所增强, 有利于分子链在取向晶核表面折叠排列和晶片生长, 因而使流延膜的晶片厚度没有受到太大影响。

表 1 不同 PPR 含量聚丙烯流延膜的取向片晶结构参数

Table 1 Oriented lamellar parameters of i-PP/PPR precursors

流延膜组成	结晶度/ %	片晶厚 度/nm	晶区取 向程度	非晶区取 向程度	
i-PP	47.2	20.8	0.476	0.180	
<i>m</i> (i-PP)/	97.5/2.5	47.1	20.7	0.495	0.185
	95.0/5.0	46.4	20.7	0.503	0.188
<i>m</i> (PPR-1)	92.5/7.5	45.2	20.7	0.453	0.180
	90.0/10	44.7	20.6	0.411	0.175
<i>m</i> (i-PP)/	97.5/2.5	47.0	20.8	0.512	0.186
	95.0/5.0	46.8	20.8	0.525	0.189
<i>m</i> (PPR-2)	92.5/7.5	45.0	20.7	0.448	0.181
	90.0/10	44.3	20.7	0.407	0.170

PPR 含量对流延膜取向片晶结构的影响更多体现在晶区和非晶区的取向上。在 i-PP 中加入少量 PPR 导致流延基膜的晶区与非晶区取向程度增大, 但是当 PPR 含量大于 5% 后, 进一步增加 PPR 含量会使晶区与非晶区取向程度下降。其原因是在 i-PP 中溶入少量 PPR 可以提高 PP 分子链的运动能力, 有利于分子链在熔体牵伸方向上的取向, 促进 i-PP 分子链沿熔体牵伸方向的折叠结晶, 同时也有利于片晶间无规连接链沿着牵伸方向排列, 从而导致晶区和非晶区取向程度提高。但是当有更多的 PPR 溶入 i-PP 时, 链段运动能力过强, 使得链段松弛时间较短, 取向了的分子链段容易较快松弛, 因而造成晶区与非晶区的取向程度呈现下降趋势。

比较表 1 中 2 种不同乙烯含量的 PPR 对流延基膜晶区和非晶区取向度的影响时可以发现, 尽管二者的影响趋势相同, 但是乙烯含量较高的 PPR-2 对流延基膜晶区和非晶区取向度的影响幅度更大。这是因为 PPR-2 中乙烯含量较高, 链柔性更好, 共混后其对 PP 分子链运动能力的促进作用更强, 因而更加有利于在熔体牵伸条件下实现分子链的取向。也正是因为 PPR-2 的链柔性更好, 导致在较高 PPR 含量下熔体中 PP 链段的松弛时间更短, 更容

易使取向分子松弛,因而导致流延膜中晶区取向与非晶区取向下降更快。

图 1 是不同 PPR 含量聚丙烯流延膜的拉伸应力-应变曲线,相关力学性能数据见表 2。可以看出,流延膜的力学性能与取向片晶结构密切相关。在拉伸的起始阶段,主要由流延膜中取向片晶之间的无规连接链来承载拉伸应力,由于含 PPR 流延基膜的结晶度有所降低,取向片晶之间的无规连接链浓度也得到稀释,因此导致起始弹性模量和屈服应力随着 PPR 含量的增加而下降;屈服后应力-应变曲线经过 AB 段短暂过渡进入应变硬化阶段(BC 段),此时流延膜中的取向片晶在拉伸作用下发生弯曲变形并且相互分离形成微孔,片晶间的无规连接链则以微纤形式在分离片晶之间形成“桥结构”,从而稳定住微孔结构^[2];从图 1 可以看出,该阶段流延膜的取向片晶结构对力学性能的影响更为明显。当 PPR 含量较低时,由于流延膜的取向片晶结构较为完善,要使片晶弯曲变形以及相互分离需要更高的

应力,因此该阶段的弹性模量(应变硬化弹性模量)明显增大;由于乙烯含量较高的 PPR-2 使流延膜的晶区与非晶区取向程度增加更多,导致其流延膜在应变硬化阶段的弹性模量也更大。可是当 PPR 含量较高时,流延膜的结晶度有较大幅度下降,晶区及非晶区取向程度也开始下降,由于流延膜取向片晶结构完善程度的下降,导致其应变硬化阶段的弹性模量明显下降。

弹性回复率的大小是流延膜内部取向片晶结构完善程度的外在表现,通常可作为反映流延膜硬性能的主要参数。从表 2 可以看出,较低 PPR 含量下流延膜的弹性回复率有所增加,特别是 PPR 中乙烯含量较多时,弹性回复率的增加幅度更加明显,但是在较高 PPR 含量下流延膜的弹性回复率下降。弹性回复率的这种变化趋势与前面流延膜的取向片晶结构参数随 PPR 含量增加表现出的变化趋势相吻合,从另一个角度展现了 PPR 含量对 PP 流延基膜取向片晶结构的影响。

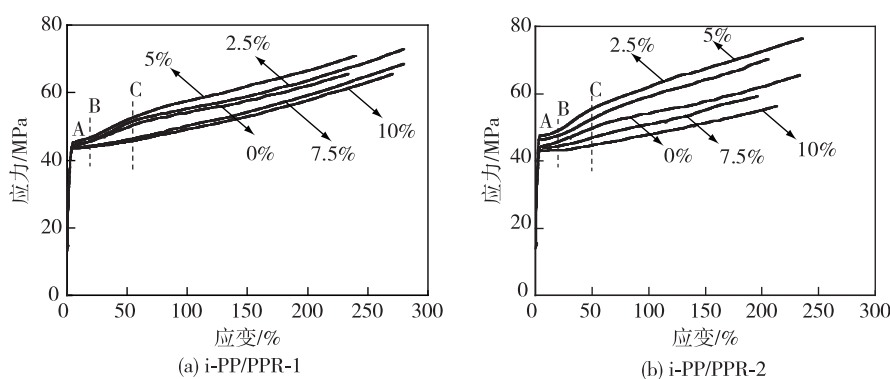


图 1 不同 PPR 含量聚丙烯流延膜的拉伸应力-应变曲线

Fig.1 Tensile stress-strain curves of PP precursors with different contents of PPR

表 2 不同 PPR 含量聚丙烯流延膜的力学性能

Table 2 Mechanical properties of PP precursors with different contents of PPR

流延膜组成	屈服应力/MPa	超始弹性模量 /MPa	应变硬化弹性模量/MPa	弹性回复率/%
i-PP	44.3	2442	15.5	84.2
$m(i-PP)/m(PPR-1)$	97.5/2.5	45.4	2305	17.2
	95.0/5.0	44.2	2213	18.5
	92.5/7.5	43.5	2139	7.0
	90.0/10	43.4	2106	6.8
$m(i-PP)/m(PPR-2)$	97.5/2.5	46.7	2375	18.6
	95.0/5.0	47.6	2254	22.3
	92.5/7.5	44.2	2167	8.8
	90.0/10	43.5	2066	6.2

2.2 i-PP/PPR 流延膜的热处理

流延膜热处理的目的是消除晶区缺陷,完善取向片晶结构。现有文献中 PP 流延膜和 PE 流延膜的最佳热处理温度分别为 145℃ 和 120℃^[2-5,11]。从共挤流延的角度,PP 流延膜的热处理条件应当与 PE 流延膜的热处理条件匹配。为此,将 i-PP/PPR 流延膜的热处理条件定为 120℃、30min,观察热处理后取向片晶结构和硬弹性的变化,并且与 i-PP 流延膜在 120℃ 和 145℃ 下热处理的效果进行比较。表 3 是不同 PPR 含量流延膜热处理后取向片晶结构参数和弹性回复率的数据。

比较表 1 与表 3 中相同流延膜样品的相关数据可看出,热处理后流延膜的结晶度、片晶厚度以及晶区与非晶区取向程度都有所提高,表明取向片晶结构更加改善。这是因为在退火过程中取向片晶之间的分子链可调整位置在片晶表面进行有序排列,从而在片晶周围形成亚稳相结构^[3,11],导致晶片厚度增加,结晶度增大。同时,分子链在片晶表面的有序排列也会诱导片晶沿牵伸方向调整位置,且带动片晶间无规连接链进行重排,使晶区与非晶区取向程度有所改善。热处理对流延膜取向片晶结构的完善作用带动了流延基膜弹性回复率的明显提高。

表 3 不同 PPR 含量聚丙烯流延膜热处理后的取向片晶结构参数与弹性回复率
Table 3 Oriented lamellar structure parameters and elastic recovery of PP/PPR precursors after annealing

流延膜组成		结晶度/%	片晶厚度/nm	晶区取向程度	非晶区取向程度	弹性回复率/%
i-PP ¹⁾		55.1	23.6	0.587	0.212	96.5
i-PP ²⁾		53.7	23.4	0.534	0.202	93.0
m(i-PP)/m(PPR-1)	97.5/2.5	53.4	23.4	0.561	0.210	95.8
	95.0/5.0	51.9	23.3	0.571	0.215	96.6
	92.5/7.5	49.6	23.4	0.516	0.192	92.9
	90.0/10	47.4	23.6	0.493	0.186	91.2
m(i-PP)/m(PPR-2)	97.5/2.5	53.2	23.6	0.581	0.211	96.8
	95.0/5.0	52.6	23.5	0.597	0.214	97.1
	92.5/7.5	49.2	23.5	0.529	0.189	94.2
	90.0/10	46.7	23.4	0.497	0.186	90.3

1)热处理温度为 145℃; 2)热处理温度为 120℃。

比较表 3 中 i-PP 流延膜在 145℃ 和 120℃ 下热处理后的取向片晶结构参数和弹性回复率可以发现,在 145℃ 下热处理的效果明显优于在 120℃ 下热处理的效果。对于 120℃ 下热处理的 i-PP/PPR 流延膜,其结晶度和晶区取向程度有所增加,但增加幅度随 PPR 含量不同而变化,总体上随着 PPR 含量增加,结晶度的增加幅度依次下降,而晶区取向程度的增加幅度依次增大,这可以从流延成膜和热处理 2 个过程中 PPR 所起的作用来解释。随着 PPR 含量增加,在流延成膜过程中 PP 链段的运动能力比较强,因而在牵伸冷却过程中结晶速度加快,晶片生长充分,结晶比较完善,以至于热处理对结晶度的提升空间不大;相反,在热处理过程中 PP 链段运动能力的增强有利于片晶沿牵伸方向的重排,使得晶区取向程度得到提高。此外,由于 PPR-2 中的乙烯含量较高,热处理过程中链段运动能力更强,在相同 PPR 含量下流延膜晶区取向程度的提高幅度更大。

值得注意的是,含有 5% PPR-2 的共混流延膜经过 120℃ 热处理后其晶区取向程度和弹性回复率明显优于 i-PP 流延膜在 145℃ 下热处理后的晶区取向程度和弹性回复率,表明共混流延膜在较低热处理温度下可以获得理想的取向片晶结构和硬弹性能。

2.3 i-PP/PPR 流延膜的拉伸致孔

将在 120℃ 下热处理的 i-PP/PPR 流延膜先进行冷拉伸再进行热拉伸,制得微孔膜,不同 PPR 含量微孔膜的孔隙率和透气率测试结果见表 4。表 4 也给出了 i-PP 流延膜分别在 145℃ 和在 120℃ 下热处理后拉伸制备的微孔膜的孔隙率和透气率。

从表 4 可以看出,i-PP 流延膜在 145℃ 下热处理后拉伸制备的微孔膜的孔隙率和透气率都比较高,明显优于在 120℃ 下热处理后拉伸制备的微孔膜的孔隙率和透气率,反映出流延膜取向片晶结构的完善会提升其拉伸成孔性,使孔隙率和透气率增

大。对于 i-PP/PPR 流延膜拉伸制备的微孔膜,其孔隙率和透气率随 PPR 含量增加呈现出的变化规律与流延膜取向片晶结构的完善程度随 PPR 含量增加而表现出的变化规律基本相同。值得注意的是,PPR-2 含量为 5% 的共混流延膜在 120℃ 下热处理 30min 后拉伸制备的微孔膜,孔隙率为 43.1%,Gurley 值是 216s,这两个数据均好于 i-PP 流延膜在 145℃ 下热处理 30min 后拉伸制备的微孔膜的数据,其他 3 个 PPR 含量在 5% 以下的共混流延膜在 120℃ 下热处理后拉伸制备的微孔膜,其孔隙率和 Gurley 值与 i-PP 流延膜在 145℃ 下热处理后拉伸制备的微孔膜的相应数据也非常接近。该结果说明,通过在 i-PP 中添加少量 PPR,可以在制备具有取向片晶结构聚乙烯流延膜的流延辊温度和热处理条件下制备出具有完善取向片晶结构及较好拉伸成孔性的聚丙烯流延膜。

图 2 是 PPR-2 含量为 0%(i-PP)、5% 和 10% 的流延基膜在 120℃ 下热处理后拉伸制备的微孔膜的 SEM 表面形貌图像,作为对比,也给出了 PPR-2 含量为 0%(i-PP)流延基膜在 145℃ 下热处理后拉伸制备的微孔膜的表面形貌图。可以看出,5% PPR-2

含量微孔膜的孔密度高于 i-PP 微孔膜,而且孔径大小和分布也比较均匀;10% PPR-2 含量的微孔膜其孔分布较为稀疏,孔径也较小;i-PP 流延基膜在 145℃ 下热处理后拉伸制备的微孔膜其孔径增大,但是孔密度仍然低于 5% PPR-2 含量微孔膜。SEM 观察结果表明 5% PPR-2 含量共混流延基膜在 120℃ 下热处理后拉伸制备的微孔膜微孔膜具有更好的孔结构,因此具有较好的孔隙率和透气性。

表 4 i-PP/PPR 微孔膜的孔隙率和透气率

Table 4 Porosity and permeability of i-PP/PPR microporous membranes

微孔膜组成	孔隙率 / %	Gurley 值 / s
i-PP ¹⁾	42.5	228
i-PP ²⁾	37.8	288
<i>m</i> (i-PP)/ <i>m</i> (PPR-1)	97.5/2.5	252
	95.0/5.0	241
	92.5/7.5	296
	90.0/10	315
<i>m</i> (i-PP)/ <i>m</i> (PPR-2)	97.5/2.5	233
	95.0/5.0	216
	92.5/7.5	301
	90.0/10	328

1) 热处理温度为 145℃; 2) 热处理温度为 120℃。

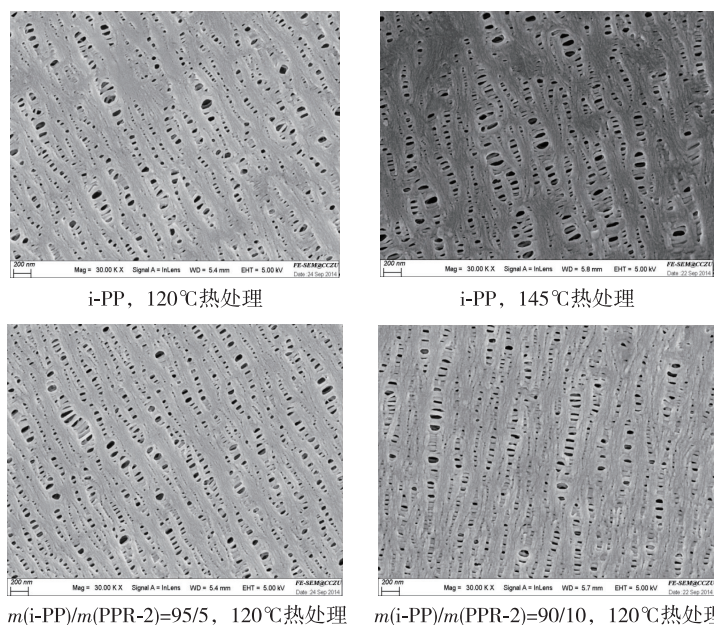


图 2 不同 PPR 含量 PP 微孔膜表面的 FESEM 照片

Fig.2 FESEM pictures of PP microporous membranes

3 结 论

含少量 PPR 的 i-PP/PPR 流延膜中 PP 链段的运动能力得到增强,促进了流延基膜冷却结晶过程中晶片的生长,提高了流延基膜中晶区和非晶区的

取向度,有利于形成更为完善的取向片晶结构。当 PPR 含量高于 5% 后,i-PP/PPR 流延膜取向片晶结构的完善程度下降。对于热处理 i-PP/PPR 流延膜,随 PPR 含量增加,结晶度增加幅度逐渐下降,晶区取向程度增加幅度逐渐上升。PPR 含量在 5% 及

以下时,120℃热处理 i-PP/PPR 流延膜的取向片晶结构参数和弹性回复率与 145℃热处理 i-PP 流延膜的取向片晶结构参数和弹性回复率非常接近,上述流延基膜拉伸制备的微孔膜形成了密集孔洞,孔径分布均匀,具有较高的孔隙率和透气率。PPR 含量大于 5%后,流延膜的拉伸成孔性变差。

参考文献:

- [1]TABATABAEI S H, CARREAU P J, AJJI A. Structure and properties of MDO stretched polypropylene[J]. Polymer, 2009, 50(16): 3981-3989.
- [2]LEE S Y, PARK S Y, SONG H S. Lamellar crystalline structure of hard elastic HDPE films and its influence on microporous membrane formation[J]. Polymer, 2006, 47(10): 3540-3547.
- [3]SAFFAR A, AJJI A, CARREAU P J, et al. The impact of new crystalline lamellae formation during annealing on the properties of polypropylene based films and membranes[J]. Polymer, 2014, 55(14): 3156-3167.
- [4]TABATABAEI S H, CARREAU P J, AJJI A. Microporous membranes obtained from polypropylene blend films by stretching[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(2): 772-782.
- [5]TABATABAEI S H, CARREAU P J, 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(17): 4228-4240.
- [6]XU R J, LEI C H, CAI Q, et al. Micropore formation process during stretching of polypropylene casting precursor film[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2014, 43(8): 257-263.
- [7]WU S Q, LEI C H, CAI Q, et al. Study of structure and properties of polypropylene microporous membrane by hot stretching[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(9): 2205-2217.
- [8]SADEGHI F, AJJI A, CARREAU P J. Analysis of row nucleated lamellar morphology of polypropylene obtained from the cast film process; effect of melt rheology and process conditions[J]. Polym Eng Sci, 2007, 47(7): 1170-1178.
- [9]刘葭,丁治天,刘正英,等.分子量对聚丙烯拉伸微孔膜结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 64-67.
- [10]刘葭,丁治天,刘正英,等.辊温辊速对高密度聚乙烯拉伸微孔膜及其片晶结构的影响[J]. 高分子学报, 2011, 27(11): 64-67.
- [11]谢洵,杨兴成,杨茜,等.聚丙烯流延基膜的硬弹性结构及拉伸成孔性[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(5): 109-112.
- [12]TABATABAEI S H, CARREAU P J, AJJI A, et al. Microporous membranes obtained from PP/HDPE multilayer films by stretching[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 345: 148-159.
- [13]杨兴成,沈鹏,俞强.无规立构聚丙烯对全同立构聚丙烯流延基膜取向片晶结构及拉伸成孔性的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6): 60-65.
- [14]HOFFMAN J D. Treatise on solid state chemistry[M]. New York: Plenum Press, 1976: 497-505.

(责任编辑:李艳)