

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102869490 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 09

(21) 申请号 201080037388. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 18

*B29C 47/88* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*B01D 67/00* (2006. 01)

61/219, 581 2009. 06. 23 US

*B29C 47/04* (2006. 01)

61/288, 042 2009. 12. 18 US

*B29D 7/01* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2010/000952 2010. 06. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02010/148492 EN 2010. 12. 29

(71) 申请人 波利威乐赞助有限公司

地址 加拿大魁北克

申请人 加拿大国家研究委员会

(72) 发明人 赛义德·赫萨莫德丁·塔巴塔贝

皮埃尔·卡雷奥 阿卜杜拉·阿吉

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 李丙林 刘书芝

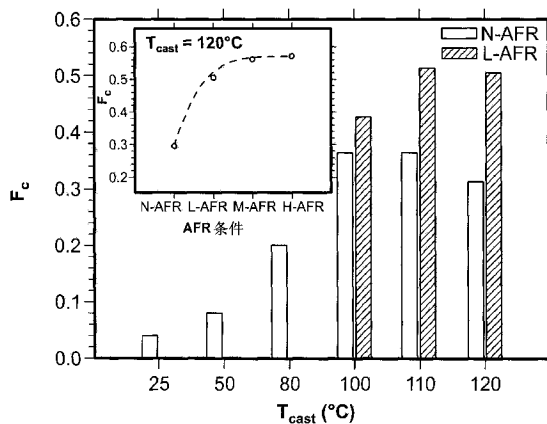
权利要求书 4 页 说明书 36 页 附图 50 页

(54) 发明名称

流延薄膜、微孔膜、以及它们的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了用于控制流延薄膜的形态的方法。该方法包括通过在薄膜上施加气体来控制流延薄膜的冷却速率而挤出流延薄膜，按照挤出物流速，气体冷却速率为每 kg/hr 至少约 0.4cm<sup>3</sup>/s。



1. 一种用于控制流延薄膜的形态的方法,所述方法包括通过在所述薄膜上施加气体来控制所述流延薄膜的冷却速率而挤出流延薄膜,其中按照挤出物流速,气体冷却速率为每 kg/hr 至少约  $0.4\text{cm}^3/\text{s}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述气体是空气。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,通过以至少 50 的拉伸比挤出所述薄膜来制备所述流延薄膜。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,通过以至少 60 的拉伸比挤出所述薄膜来制备所述流延薄膜。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,通过以至少 75 的拉伸比挤出所述薄膜来制备所述流延薄膜。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,通过以约 50 至约 100 的拉伸比挤出所述薄膜来制备所述流延薄膜。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,通过以约 60 至约 90 的拉伸比挤出所述薄膜来制备所述流延薄膜。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜具有约  $20\ \mu\text{m}$  至约  $60\ \mu\text{m}$  的厚度。

9. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜具有约  $30\ \mu\text{m}$  至约  $50\ \mu\text{m}$  的厚度。

10. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜具有约  $32\ \mu\text{m}$  至约  $45\ \mu\text{m}$  的厚度。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的方法,其中,借助于至少一个气刀将所述气体吹到所述薄膜上。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,按照挤出物流速,所述气体冷却速率为每 kg/hr 至少  $0.5\text{cm}^3/\text{s}$ 。

13. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,按照挤出物流速,所述气体冷却速率为每 kg/hr 至少  $1\text{cm}^3/\text{s}$ 。

14. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,按照挤出物流速,所述气体冷却速率为每 kg/hr 至少  $1.50\text{cm}^3/\text{s}$ 。

15. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,按照挤出物流速,所述气体冷却速率为每 kg/hr 至少  $3\text{cm}^3/\text{s}$ 。

16. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,按照挤出物流速,所述气体冷却速率为每 kg/hr 至少  $4.5\text{cm}^3/\text{s}$ 。

17. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,按照挤出物流速,所述气体冷却速率为每 kg/hr 至少  $8.5\text{cm}^3/\text{s}$ 。

18. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,按照挤出物流速,所述气体冷却速率为每 kg/hr 约  $0.5\text{cm}^3/\text{s}$  至约  $9\text{cm}^3/\text{s}$ 。

19. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,按照挤出物流速,所述气体冷却速率为每 kg/hr 约  $0.5\text{cm}^3/\text{s}$  至约  $5.5\text{cm}^3/\text{s}$ 。

20. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,按照挤出物流速,所述气体冷却

速率为每 kg/hr 约  $0.7\text{cm}^3/\text{s}$  至约  $4.5\text{cm}^3/\text{s}$ 。

21. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,所述气体冷却速率至少与所述挤出物流速的平方成正比。

22. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的方法,其中,所述气体冷却速率与挤出物薄膜宽度的倒数成正比。

23. 根据权利要求 1 至 22 中任一项所述的方法,其中,借助于模具挤出所述薄膜并卷起在至少一个冷却滚筒上。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,所述至少一个冷却滚筒具有约  $20^\circ\text{C}$  至约  $150^\circ\text{C}$  的温度。

25. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,所述至少一个冷却滚筒具有约  $40^\circ\text{C}$  至约  $140^\circ\text{C}$  的温度。

26. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,所述至少一个冷却滚筒具有约  $50^\circ\text{C}$  至约  $140^\circ\text{C}$  的温度。

27. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,所述至少一个冷却滚筒具有约  $75^\circ\text{C}$  至约  $140^\circ\text{C}$  的温度。

28. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,所述至少一个冷却滚筒具有约  $80^\circ\text{C}$  至约  $130^\circ\text{C}$  的温度。

29. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,所述至少一个冷却滚筒具有约  $85^\circ\text{C}$  至约  $115^\circ\text{C}$  的温度。

30. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,所述至少一个冷却滚筒具有约  $90^\circ\text{C}$  至约  $120^\circ\text{C}$  的温度。

31. 根据权利要求 23 所述的方法,其中,所述至少一个冷却滚筒具有约  $100^\circ\text{C}$  至约  $110^\circ\text{C}$  的温度。

32. 根据权利要求 1 至 31 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜具有层状晶体结构。

33. 根据权利要求 1 至 31 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜具有至少 40% 的结晶度。

34. 根据权利要求 1 至 31 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜具有至少 50% 的结晶度。

35. 根据权利要求 1 至 31 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜具有至少 60% 的结晶度。

36. 根据权利要求 1 至 31 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜具有至少 70% 的结晶度。

37. 根据权利要求 1 至 31 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜具有至少 80% 的结晶度。

38. 根据权利要求 1 至 37 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜包含聚丙烯。

39. 根据权利要求 1 至 37 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜包含线性聚丙烯。

40. 根据权利要求 1 至 37 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜包含聚乙烯。

41. 根据权利要求 1 至 37 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜包含高密度聚乙烯。

42. 根据权利要求 1 至 41 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜是单层薄膜。

43. 根据权利要求 1 至 41 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜是多层薄膜。
44. 根据权利要求 1 至 41 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜是双层薄膜。
45. 根据权利要求 1 至 41 中任一项所述的方法,其中,所述薄膜是三层薄膜。
46. 根据权利要求 1 至 37 中任一项所述的方法,其中,所述流延薄膜是三层薄膜,所述三层薄膜按下列顺序包括第一聚丙烯层、聚乙烯层、以及第二聚丙烯层。
47. 根据权利要求 1 至 37 中任一项所述的方法,其中,所述流延薄膜是三层薄膜,所述三层薄膜按下列顺序包括第一线性聚丙烯层、高密度聚乙烯层、以及第二线性聚丙烯层。
48. 一种用于制备微孔膜的方法,包括:如在权利要求 1 至 47 中任一项所述的通过控制流延薄膜的形态来制备所述流延薄膜,退火所述薄膜,以及拉伸所述薄膜。
49. 根据权利要求 48 所述的方法,其中,在低于熔融温度的温度下退火所述薄膜。
50. 根据权利要求 49 所述的方法,其中,在约 100℃至约 150℃下退火所述薄膜。
51. 根据权利要求 49 所述的方法,其中,在约 110℃至约 140℃下退火所述薄膜。
52. 根据权利要求 49 所述的方法,其中,在约 120℃至约 140℃下退火所述薄膜。
53. 根据权利要求 48 所述的方法,其中,在第一温度下拉伸所述薄膜以及在第二温度下拉伸所述薄膜。
54. 根据权利要求 53 所述的方法,其中,所述第一温度为约 10℃至约 50℃。
55. 根据权利要求 53 所述的方法,其中,所述第一温度为约 15℃至约 40℃。
56. 根据权利要求 53 所述的方法,其中,所述第一温度为约 20℃至约 30℃。
57. 根据权利要求 53 至 56 中任一项所述的方法,其中,所述第二温度为约 90℃至约 150℃。
58. 根据权利要求 53 至 56 中任一项所述的方法,其中,所述第二温度为约 100℃至约 140℃。
59. 根据权利要求 53 至 56 中任一项所述的方法,其中,所述第二温度为约 110℃至约 130℃。
60. 根据权利要求 53 至 59 中任一项所述的方法,其中,在所述第一温度下拉伸所述薄膜约 20%至约 75%以及在所述第二温度下拉伸所述薄膜约 40 至约 200%。
61. 根据权利要求 53 至 59 中任一项所述的方法,其中,在所述第一温度下拉伸所述薄膜约 30%至约 70%以及在所述第二温度下拉伸所述薄膜约 50 至约 175%。
62. 根据权利要求 53 至 59 中任一项所述的方法,其中,在所述第一温度下拉伸所述薄膜约 30%至约 40%以及在所述第二温度下拉伸所述薄膜约 50 至约 60%。
63. 根据权利要求 53 至 59 中任一项所述的方法,其中,在所述第一温度下拉伸所述薄膜约 50%至约 60%以及在所述第二温度下拉伸所述薄膜约 70 至约 80%。
64. 一种多层微孔膜,包括至少两个流延薄膜,其中所述至少两个流延薄膜是如在权利要求 1 至 41 中任一项所述的通过控制所述流延薄膜的形态来制备。
65. 根据权利要求 64 所述的多层微孔膜,其中,所述至少两个流延薄膜被退火和拉伸。
66. 根据权利要求 65 所述的方法,其中,在低于各薄膜的熔融温度的温度下退火所述至少两个流延薄膜。
67. 根据权利要求 66 所述的方法,其中,在约 100℃至约 130℃下退火所述至少两个流延薄膜。

68. 根据权利要求 66 所述的方法,其中,在约 110℃至约 130℃下退火所述薄膜。
69. 根据权利要求 66 所述的方法,其中,在约 120℃至约 130℃下退火所述薄膜。
70. 根据权利要求 65 所述的膜,其中,在第一温度下拉伸所述至少两个薄膜,然后在第二温度下拉伸所述至少两个薄膜。
71. 根据权利要求 70 所述的膜,其中,所述第一温度为约 10℃至约 50℃。
72. 根据权利要求 70 所述的膜,其中,所述第一温度为约 15℃至约 40℃。
73. 根据权利要求 70 所述的膜,其中,所述第一温度为约 20℃至约 30℃。
74. 根据权利要求 70 至 73 中任一项所述的膜,其中,所述第二温度为约 90℃至约 130℃。
75. 根据权利要求 70 至 73 中任一项所述的膜,其中,所述第二温度为约 100℃至约 130℃。
76. 根据权利要求 70 至 73 中任一项所述的膜,其中,所述第二温度为约 110℃至约 130℃。
77. 根据权利要求 70 至 76 中任一项所述的膜,其中,在所述第一温度下拉伸所述至少两个薄膜约 20%至约 75%以及在所述第二温度下拉伸所述至少两个薄膜约 40%至约 200%。
78. 根据权利要求 70 至 76 中任一项所述的膜,其中,在所述第一温度下拉伸所述至少两个薄膜约 30%至约 70%以及在所述第二温度下拉伸所述至少两个薄膜约 50%至约 175%。
79. 根据权利要求 70 至 76 中任一项所述的膜,其中,在所述第一温度下拉伸所述至少两个薄膜约 30%至约 40%以及在所述第二温度下拉伸所述至少两个薄膜约 50 至约 60%。
80. 根据权利要求 70 至 76 中任一项所述的膜,其中,在所述第一温度下拉伸所述至少两个薄膜约 50%至约 60%以及在所述第二温度下拉伸所述至少两个薄膜约 70 至约 80%。
81. 根据权利要求 64 至 80 中任一项所述的膜,其中,所述多层膜包括三个薄膜,所述多层膜按下列顺序包括第一线性聚丙烯层、高密度聚乙烯层、以及第二线性聚丙烯层。
82. 一种用于制备微孔膜的方法,包括:制备多层流延薄膜,退火所述薄膜,以及拉伸所述薄膜,其中所述多层流延薄膜按下列顺序包括第一聚丙烯层、聚乙烯层、以及第二聚丙烯层。
83. 一种用于制备微孔膜的方法,包括:制备多层流延薄膜,退火所述薄膜,以及拉伸所述薄膜,其中所述多层流延薄膜按下列顺序包括第一线性聚丙烯层、高密度聚乙烯层、以及第二线性聚丙烯层。

## 流延薄膜、微孔膜、以及它们的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及借助于流延薄膜(浇铸膜)(cast film)前体获得的微孔膜的领域。更具体地说,本发明涉及用于控制流延薄膜的形态的方法。

### 背景技术

[0002] 在各种各样的树脂中,聚丙烯(PP)是众所周知的半结晶聚合物,并且,和聚乙烯(PE)相比,PP具有更高的熔点、更低的密度、更高的耐化学性、以及更好的机械性能,其使得它可用于许多工业应用。

[0003] 在半结晶聚合物如聚丙烯中的结晶相取向可以增强许多它们的性能,尤其是机械性能、冲击性能、阻挡性能、以及光学特性[1]。对于许多工艺如薄膜吹制、纺丝、薄膜铸塑等来说,在PP中获得定向结构具有重大的益处。在这些工艺中,聚合物熔体经受剪切(在模具中)和拉伸(在模具出口)流动,并在流动的被接受期间或以后发生结晶。

[0004] 众所周知的是,在流动下的应变会大力加强结晶动力学并使得可以形成层状结构而不是球粒状结构。流动对结晶的影响称作流动诱导结晶(FIC),同时流动可以是剪切、拉伸流动或两者[2]。FIC分子模型表明,流动会诱导聚合物链的取向,从而导致成核速度的提高[2-4]。在流动下,可能发生两种主要类型的结晶,其取决于应力的大小[1]:低应力导致扭曲的层状结构,而高应力则产生串晶结构(shish-kebab structure),其中片晶(lamellae)快速生长在串晶(shish)上而没有扭曲[1]。

[0005] 类似于剪切流动,还已报道了,拉伸流动可以促进定向在流动方向的原纤样结构,其用于链折叠片晶垂直于应力方向的径向生长的成核作用[5]。

[0006] 已利用原位小角度X射线散射(SAXS)和/或大角度X射线衍射(WAXD)分析[6-8]研究了材料参数对PP的剪切诱导结晶过程的影响。Agarwal等[6]检查了长链分支对应力诱导结晶的影响。添加一定水平的分支可以改善晶胚的取向和结晶动力学,这是由于更长的弛豫时间和分子结构。Somani等[7]跟踪了在施加不同剪切速率以后的取向发展。他们发现,在一定剪切速率下,仅链长(分子量)高于临界值(临界取向分子量,  $M_c$ )的分子可以形成稳定的定向排核(串晶结构)。短链则在这些核部位上产生片晶。在另一项研究中, Somani等[8]比较了在剪切流动下具有相同数均分子量但具有不同分子量分布(MWD)的全同立构聚丙烯熔体(PP-A和PP-B)的定向微观结构。和在PP-A中相比,在PP-B中,高分子量物质的量更大。它们的结果表明,串晶结构更早地演变为PP-B,其具有更加突出的晶体取向和更快的结晶动力学。他们的结论是,甚至高分子量链浓度的少量增加也导致串晶结构或核部位形成的显著增加。在我们最近的研究[9]中,将高达10wt%的高分子量组分加入低分子量组分可以增强横列成核结构(row-nucleated structure)的形成,这可能是由于成核点的增加。

[0007] 工艺条件会显著影响半结晶聚合物的结晶行为。在静态等温结晶下,球晶尺寸、结晶度、以及动力学取决于温度,而在静态非等温条件下,温度和冷却速率均是影响因素[2]。

[0008] 许多研究主要集中于在不同加工条件下使用各种材料的PE和PP吹塑薄膜的结

构。然而,据申请人所知,还没有对流延薄膜过程进行实验研究,其中强调可以影响薄膜的形态的各种参数。

[0009] 微孔膜通常用于分离过程如电池隔膜和医疗应用来控制化学成分的渗透速率。由于范围广泛的化学结构、最佳物理性能、以及聚合物和共混聚合物的低成本,所以这些材料被称为用于制作微孔膜的最好候选物。

[0010] 用来开发高分子膜的两种主要技术是:溶液浇铸和挤出,接着拉伸。高成本和溶剂污染是溶液技术的主要缺点。在上世纪七十年代开发了在没有使用任何溶剂的情况下从聚合物制作多孔膜的技术,用于一些应用,但关于这些方法的大多数信息仍然是公司专有的并且不适用于科学界。上述技术的一种是基于拉伸包含横列成核层状结构(row-nucleated lamellar structure)的聚合物膜[29]。然后,进行三个连续阶段以获得多孔膜:(1)通过剪切和延伸诱导结晶的机制来产生具有横列成核层状结构的前体薄膜,(2)在接近树脂熔点的温度下退火前体薄膜,以除去在结晶相中的缺陷和增加片晶厚度,以及(3)分别在低温和高温下进行拉伸以产生和扩大孔[29,30]。实际上,在此方法中,材料变量以及施加的加工条件是参数,其控制制作的微孔膜的结构和最终性能[29]。材料变量包括聚合物的分子量、分子量分布、以及链型结构。在形成微孔膜的第一步骤中这些因素主要影响在前体薄膜中的横列成核结构。

[0011] 一些研究已研究了多孔膜的制作,其中通过拉伸层状形态并使用聚丙烯[35-37]。Sadeghi等[35,36]考虑了分子量对行成核层状结构的取向的影响。他们发现,分子量是控制结晶相的取向的主要材料参数。证明了,和具有低分子量的树脂相比,具有高分子量的树脂展示更大的取向和更厚的片晶。Sadeghi等[37]认识到,为获得层状结构,初始取向是需要的。在前体薄膜中的结晶取向取决于树脂的分子量和过程类型(即,流延薄膜或薄膜吹制)。结果表明,就产生具有适当的结晶取向的前体薄膜而言,流延薄膜过程比薄膜吹制更有效。

[0012] 虽然好几个作者已研究了用各种树脂来形成多孔膜,但仍然缺乏关于形态控制和膜性能的信息。

## 发明内容

[0013] 根据一个方面,提供了一种用于控制流延薄膜的形态的方法,该方法包括通过控制流延薄膜的冷却速率来挤出流延薄膜,其中通过以每 kg/hr 至少约  $0.4\text{cm}^3/\text{s}$  的气体冷却速率在薄膜上施加气体。

[0014] 根据一个方面,提供了一种用于控制流延薄膜的形态的方法,该方法包括通过控制流延薄膜的冷却速率来挤出流延薄膜,其中通过按照挤出物流速以每 kg/hr 至少约  $0.4\text{cm}^3/\text{s}$  的气体冷却速率在薄膜上施加气体。

[0015] 根据另一个方面,提供了一种用于制备微孔膜的方法,该方法包括:如在先前所述的方法中所描述的通过控制流延薄膜的形态来制备流延薄膜,退火薄膜,以及拉伸薄膜。

[0016] 根据另一个方面,提供了多层微孔膜,其包括如在前述的方法中所描述的通过控制流延薄膜的形态所制备的至少两个流延薄膜。

[0017] 根据另一个方面,提供了用于制备微孔膜的方法,该方法包括制备多层流延薄膜、退火薄膜、以及拉伸薄膜。

[0018] 根据另一个方面,提供了用于制备微孔膜的方法,该方法包括制备多层流延薄膜、退火薄膜、以及拉伸薄膜,其中多层流延薄膜按下列顺序包含第一聚丙烯层、聚乙烯层、以及第二聚丙烯层。

[0019] 根据另一个方面,提供了用于制备微孔膜的方法,该方法包括制备多层流延薄膜、退火薄膜、以及拉伸薄膜,其中多层流延薄膜按下列顺序包含第一线性聚丙烯层、高密度聚乙烯层、以及第二线性聚丙烯层。

#### 附图说明

[0020] 在显示本发明的各种实施例的附图中:

[0021] 图 1 表示根据本发明公开内容的一个实施例的辊温度为 120、110、以及 100°C 的流延薄膜的 DSC 扫描图,其中顶部曲线是在 N-AFR(没有空气流量)条件下制备的流延薄膜的热谱曲线(thermogram),而底部曲线是在 L-AFR(低空气流量)下制备的薄膜的热谱曲线; DR = 75(拉伸比 = 75);

[0022] 图 2 是图表,其示出根据本发明公开内容的实施例的结晶取向函数作为不同浇铸辊(cast roll)温度的函数,其中插图是在  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$  下结晶取向函数与空气流量条件的曲线图; DR = 75;

[0023] 图 3 是图表,其示出根据本发明公开内容的实施例的针对不同浇铸辊温度的非晶态取向函数,其中插图是在  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$  下非晶态取向函数与空气流量条件的曲线图; DR = 75;

[0024] 图 4 是曲线图,该图示出根据本发明公开内容的实施例的晶体取向函数,其是作为在拉伸比(DR)60、75、以及 90 下不同空气流量条件的函数;  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$ ;

[0025] 图 5 示出在不同空气冷却条件下在根据本发明公开内容的薄膜的实施例的 110 反射平面的  $2\theta$  下的 2D WAXD 图案和方位强度分布(azimuthal intensity profile);  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$  以及 DR = 75;

[0026] 图 6 表示根据本发明公开内容的实施例的极图(pole figure),其是在不同空气冷却条件下获得, a) N-AFR、b) L-AFR、以及 c) M-AFR(中等空气流量);  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$  以及 DR = 75,其中示意图显示呈现的晶体取向;

[0027] 图 7 示出取向特性,作为沿 MD、TD、以及 ND 的晶轴(a、b 和 c)的  $\cos^2(\varphi)$ ;根据本发明公开内容的  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$  和 DR = 75 的实施例,其中示意图示出薄膜生产轴和晶胚坐标(crystal block coordinate);

[0028] 图 8 示出在不同气流冷却条件下在根据本发明公开内容的实施例的子午线(经线)处的 2D SAXS 图案和方位强度分布;  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$  以及 DR = 75;

[0029] 图 9 示出根据本发明公开内容的并且在各种空气冷却条件下制备的实施例的洛伦兹校正的 SAXS 强度分布(Lorentz corrected SAXS intensity profiles);  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$  以及 DR = 75;

[0030] 图 10 示出根据本发明公开内容的表面的实施例的 SEM 显微照片,其中薄膜是在以下条件下获得:a) N-AFR 和  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$ , b) N-AFR 和  $T_{\text{cast}} = 110^\circ\text{C}$ , 以及 c) L-AFR 和  $T_{\text{cast}} = 120^\circ\text{C}$ , 其中右边图像示出对应于长方形的截面的高放大率显微照片; DR = 75, MD  $\uparrow$  和 TD  $\rightarrow$  1;

[0031] 图 11 示出根据本发明公开内容的实施例的典型的应力 - 应变行为曲线,其中薄膜是在 N-AFR 和 L-AFR 条件下并沿着 MD(顶部曲线)和 TD(底部曲线)加以制备; $T_{\text{cast}} = 120^{\circ}\text{C}$ 和  $DR = 75$ ;

[0032] 图 12A、12B、12C、和 12D 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)在各种空气流量条件下与沿着 MD 的薄膜的机械性能有关的曲线,其中薄膜是在  $T_{\text{cast}} = 120^{\circ}\text{C}$ 和  $DR = 757$  的条件下制得;

[0033] 图 13 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)在各种空气流量条件下沿着 TD 的薄膜的断裂伸长(顶部曲线)和屈服应力(底部曲线),其中薄膜是在  $T_{\text{cast}} = 120^{\circ}\text{C}$ 和  $DR = 757$  的条件下制得;

[0034] 图 14A 和 14B 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)分子结构的提出的象形图:没有空气冷却的流延薄膜(图 14A)和空气冷却的流延薄膜(图 14B)(实线表示沿着 MD 的撕裂路径以及虚线表示沿着 TD 的撕裂路径);

[0035] 图 15 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)在不同熔体温度下的加权弛豫谱(weighted relaxation spectra)(垂直虚线表示在实验中涵盖的频率范围);

[0036] 图 16A 和 16B 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)在 N-AFR(图 16A)和 L-AFR(图 16B)下获得的薄膜的表面的 SEM 显微照片,其中薄膜是在以下条件下制得: $T_{\text{cast}} = 120^{\circ}\text{C}$ 和  $DR = 75$ ,冷拉伸 35%,接着热拉伸 55%。MD ↑ 和 TD →;

[0037] 图 17 是图表,其示出(针对根据本发明公开内容的实施例)作为浇铸辊温度的函数的水蒸气传输速率(WVTR),其中插图是在  $T_{\text{cast}} = 120^{\circ}\text{C}$ 下作为空气流量条件的函数的 WVTR 的曲线图;

[0038] 图 18 示出曲线(针对根据本发明公开内容的实施例),其中复数粘度表示为角频率的函数( $T = 190^{\circ}\text{C}$ );

[0039] 图 19 示出曲线(针对根据本发明公开内容的实施例),其中在不同角频率下的复数粘度表示为 PP08 含量的函数( $T = 190^{\circ}\text{C}$ );

[0040] 图 20 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)净 PP(neat PP)以及所有掺合物的加权弛豫谱的曲线; $T = 190^{\circ}\text{C}$ (垂直虚线表示在实验中涵盖的频率范围);

[0041] 图 21 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)净 PP 以及所有掺合物的科尔 - 科尔图(Cole-Cole plot)( $T = 190^{\circ}\text{C}$ );

[0042] 图 22 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)结晶取向函数(获自 FTIR),其是作为前体薄膜的拉伸比的函数;

[0043] 图 23 是图表,其示出(针对根据本发明公开内容的实施例)在各种退火条件下薄膜的结晶度:(a)在  $140^{\circ}\text{C}$ 下退火,(b)在  $140^{\circ}\text{C}$ 和 5%伸长下退火,以及(c)在  $120^{\circ}\text{C}$ 下退火,其中进行退火 30 分钟; $DR = 70$ ,冷拉伸 35%,接着热拉伸 55%;

[0044] 图 24 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)作为 PP08 含量的函数的结晶和无定形取向参数,其中在  $140^{\circ}\text{C}$ 下进行退火 30 分钟( $DR = 70$ );

[0045] 图 25 是图表,其示出(针对根据本发明公开内容的实施例)作为 PP08 含量的函数的前体薄膜、退火薄膜以及膜的结晶度,其中在  $140^{\circ}\text{C}$ 下进行退火 30 分钟; $DR = 70$ ,冷拉伸 35%,接着热拉伸 55%;

[0046] 图 26A、26B、26C、26D、和 26E 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)用于前

体薄膜、退火样品、膜的 10wt% PP08 掺合物的 WAXD 图案,作为沿着 MD、TD、和 ND 的晶体的  $\cos^2$  的取向特点,以及借助于通过圆的积分 (integration) 的衍射光谱,其中在 140°C 下进行退火 30 分钟;DR = 70,冷拉伸 35%,接着热拉伸 55%;

[0047] 图 27 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)前体、退火、和拉伸 10wt% PP08 薄膜的 SAXS 强度分布,其中在 140°C 下进行退火 30 分钟;DR = 70,冷拉伸 35%,接着热拉伸 55%;

[0048] 图 28A 和 28B 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)前体薄膜的 SAXS 图案:PP28(图 28A)和 10wt% PP08(图 28B);DR = 70;

[0049] 图 29 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)作为 PP08 含量的函数的归一化最大贯穿力,其中在 140°C 下进行退火 30 分钟;DR = 70 以及应变速率 = 25mm/分钟;

[0050] 图 30 示出(针对根据本发明公开内容的实施例),沿着 MD 的作为 PP08 含量的函数的前体薄膜的断裂伸长(DR = 70 以及应变速率 = 25mm/分钟);

[0051] 图 31 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)PP28 和掺合物的前体薄膜的沿着 TD 的应力-应变曲线(DR = 70 和应变速率 = 25mm/分钟);

[0052] 图 32A、32B、32C 和 32D 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)退火薄膜 PP28(图 32A)、10wt% PP08 掺合物(图 32A)的 WAXD 图案、薄膜生产轴和晶胚坐标(图 32C 和 32D),其中在 140°C 下进行退火 30 分钟;DR = 70;

[0053] 图 33A1、33A2、33B1、33B2、33C1 和 33C2 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)微孔膜的表面(顶部图像)和横断面(底部图像)的 SEM 显微照片,其中微孔膜制备自:PP28(图 33A1 和 33A2)、5wt% PP08 掺合物(图 33B1 和 33B2)、以及 10wt% PP08 掺合物(图 33C1 和 33C2);DR = 70,冷拉伸 35%,接着热拉伸 55%;

[0054] 图 34 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)微孔 PP28、5wt% 掺合物、和 10wt% 掺合物膜的孔径分布(DR = 70,冷拉伸 35%,接着热拉伸 55%);

[0055] 图 35 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)在 25°C 和 45°C 的温度下的冷拉伸期间,10wt% PP08 掺合物膜的归一化水蒸气渗透率作为伸长的函数,DR = 70,热拉伸 55%,以及牵伸速度 = 50mm/分钟;

[0056] 图 36 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)在 140°C 和 120°C 的温度下的热拉伸期间,10wt% PP08 掺合物膜的归一化水蒸气渗透率作为伸长的函数,DR = 70,冷拉伸 35%,以及牵伸速度 = 50mm/分钟;

[0057] 图 37 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)作为角频率的函数的复数粘度( $T = 190^\circ\text{C}$ ),其中插图是树脂的加权弛豫谱(垂直虚线表示在实验中涵盖的频率范围);

[0058] 图 38 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)单层以及多层薄膜的 DSC 加热谱曲线(DR = 90 和 H-AFR);

[0059] 图 39 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)PP 和 HDPE 单层薄膜的归一化 2D WAXD 图案和衍射光谱,其中借助于通过圆的整合(DR = 90 和 H-AFR);

[0060] 图 40A、40B 和 40C 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)在不同的 DR、AFR、和退火下获得的薄膜的归一化 2D WAXD 图案和极图:PP 单层(图 40A)、PP 多层(图 40B)、以及 HDPE 单层(图 40C),其中在 120°C 下进行退火 30 分钟;

[0061] 图 41A、41B 和 41C 示出(针对根据本发明公开内容的实施例)在不同的 DR、AFR、

和退火下获得的薄膜的取向特性,作为沿着 MD、TD、和 ND 的晶轴 (a、b 和 c) 的  $\cos^2(\varphi)$ : c 轴 (图 41A)、a 轴 (图 41B)、以及 b 轴 (图 41C),其中在 120°C 下进行退火 30 分钟;

[0062] 图 42 示出 (针对根据本发明公开内容的实施例) 前体和退火 PP 以及 HDPE 薄膜的洛伦兹校正的 SAXS 强度分布,其中在 120°C 下进行退火 30 分钟, DR = 90 和 H-AFR;

[0063] 图 43 示出 (针对根据本发明公开内容的实施例) 蚀刻前体薄膜的表面的 SEM 显微照片:(a)PP 和 (b)HDPE,其中右边图像是左边图像的高放大率显微照片;DR = 90 和 H-AFR, MD ↑ 和 TD →;

[0064] 图 44 示出 (针对根据本发明公开内容的实施例) 在不同放大率下,蚀刻 PP/HDPE 多层薄膜的界面形态, DR = 90 和 H-AFR, MD ↑ 和 ND →;

[0065] 图 45 示出 (针对根据本发明公开内容的实施例) 微孔膜 (厚度为 20 μm) 的表面的 SEM 显微照片:(a)PP 和 (b)HDPE;DR = 90, H-AFR, 冷拉伸 55%,接着热拉伸 75%。MD ↑ 和 TD →;

[0066] 图 46 示出 (针对根据本发明公开内容的实施例) 在不同放大率下,三层微孔膜 (厚度为 20 μm) 的横断面的 SEM 显微照片;DR = 90, H-AFR, 冷拉伸 55%,接着热拉伸 75%;

[0067] 图 47 示出 (针对根据本发明公开内容的实施例) PP 和 HDPE 膜的归一化水蒸气渗透率,其是作为在 25°C 下的冷拉伸期间伸长的函数, DR = 90, H-AFR, 热拉伸 75%;

[0068] 图 48 示出 (针对根据本发明公开内容的实施例) 在冷拉伸步骤期间,退火 PP 和 HDPE 的应力-应变行为,其中在 120°C 下进行退火 30 分钟, DR = 90, H-AFR;

[0069] 图 49 示出 (针对根据本发明公开内容的实施例) 通过 BET 测得的 PP 和 HDPE 膜的氮吸附等温线 (77K), (DR = 90, H-AFR, 冷拉伸 35%,接着热拉伸 75%);

[0070] 图 50 示出 (针对根据本发明公开内容的实施例) 多层微孔膜的横断面的 SEM 显微照片;DR = 90, H-AFR, 冷拉伸 55%,接着热拉伸 175% (箭头表示 HDPE 层间微纤维与片晶的连接);

[0071] 图 51 是用于实施根据本发明公开内容的方法的一个实施例的装置的示意图,其中示出在模具出口和压料辊之间的距离,以及其中 AX 表示挤出机和浇铸辊 (冷却滚筒)  $T_{\text{cast}}$  之间的  $(T_d - T_c)$  温度差异,其中  $U_a$  和  $T_a$  表示气体冷却速率和气体的温度。

## 具体实施方式

[0072] 提供以下实施方式作为非限制性实施例。

[0073] 在先前提及的方法中,用来冷却薄膜的气体可以是空气。它还可以是市售的各种其它气体如氮气、氩气、氦气等。

[0074] 例如,可以通过以至少 50、55、60、65、70、75、或 80 的拉伸比 (DR) 挤出薄膜来制备流延薄膜。例如,拉伸比可以为约 50 至约 100 或约 60 至约 90。

[0075] 例如,薄膜可以具有约 20 μm 至约 60 μm、约 30 μm 至约 50 μm、或约 32 μm 至约 45 μm 的厚度。

[0076] 根据一种实施方式,可以借助于至少一个气刀将气体吹到薄膜上。

[0077] 例如,流延薄膜可以是单层薄膜或多层薄膜 (如具有 2 至 10 层、2 至 7 层、2 至 5 层、2 至 4 层、2 层或 3 层)。

[0078] 例如,按照挤出物流速,气体冷却速率可以为每 kg/hr 至少 0.5、0.6、0.7、0.8、

0.9、1.0、1.2、1.5、2.0、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5 或  $10\text{cm}^3/\text{s}$ 。可替换地,按照挤出物流速,气体冷却速率可以为每  $\text{kg}/\text{hr}$  约 0.5 至约 9.0、约 0.6 至约 5.5 或 0.7 至约  $4.5\text{cm}^3/\text{s}$ 。

[0079] 例如,气体冷却速率可以至少与挤出物流速的平方成正比或它可以与挤出物薄膜宽度的倒数成正比。

[0080] 根据一种实施方式,可以借助于模具来挤出薄膜并卷起在至少一个冷却滚筒上。

[0081] 例如,至少一个冷却滚筒的温度可以为约  $20^\circ\text{C}$  至约  $150^\circ\text{C}$ 、约  $40^\circ\text{C}$  至约  $140^\circ\text{C}$ 、约  $50^\circ\text{C}$  至约  $140^\circ\text{C}$ 、约  $75^\circ\text{C}$  至约  $140^\circ\text{C}$ 、约  $80^\circ\text{C}$  至约  $130^\circ\text{C}$ 、约  $85^\circ\text{C}$  至约  $115^\circ\text{C}$ 、约  $90^\circ\text{C}$  至约  $120^\circ\text{C}$ 、或约  $100^\circ\text{C}$  至约  $110^\circ\text{C}$ 。

[0082] 例如,薄膜可以包含聚丙烯、聚乙烯、或它们的混合物。

[0083] 例如,薄膜可以包含线性聚丙烯、高密度聚乙烯、或它们的混合物。

[0084] 例如,薄膜可以具有层状晶体结构。例如,薄膜可以具有至少 40%、50%、60%、70%、80%、或 90% 的结晶度。

[0085] 当通过使用按照如先前所描述的方法制备的流延薄膜来制备微孔膜时,可以在低于熔融温度的温度下退火薄膜。例如,还可以在约  $100^\circ\text{C}$  至约  $150^\circ\text{C}$ 、约  $110^\circ\text{C}$  至约  $140^\circ\text{C}$ 、或约  $120^\circ\text{C}$  至约  $140^\circ\text{C}$  的温度下退火薄膜。例如,可以在第一温度下拉伸薄膜以及可以在第二温度下拉伸薄膜。例如,第一温度可以为约  $10^\circ\text{C}$  至约  $50^\circ\text{C}$ 、约  $15^\circ\text{C}$  至约  $40^\circ\text{C}$ 、或  $20^\circ\text{C}$  至约  $30^\circ\text{C}$ 。例如,第二温度可以为约  $90^\circ\text{C}$  至约  $150^\circ\text{C}$ 、约  $100^\circ\text{C}$  至约  $140^\circ\text{C}$ 、或约  $110^\circ\text{C}$  至约  $130^\circ\text{C}$ 。

[0086] 例如,可以在第一温度下拉伸薄膜约 20% 至约 75% 以及可以在第二温度下拉伸薄膜约 40% 至约 200%。

[0087] 例如,可以在第一温度下拉伸薄膜约 30% 至约 70% 以及可以在第二温度下拉伸薄膜约 50% 至约 175%。

[0088] 例如,可以在第一温度下拉伸薄膜约 30% 至约 40% 以及可以在第二温度下拉伸薄膜约 50% 至约 60%。

[0089] 例如,可以在第一温度下拉伸薄膜约 50% 至约 60% 以及可以在第二温度下拉伸约 70% 至约 80%。

[0090] 当通过控制流延薄膜的形态(如在先前提及的方法中所描述的)来制备包含至少两个流延薄膜的多层微孔膜时,可以退火和拉伸该至少两个流延薄膜。例如,可以在低于各薄膜的熔融温度的温度下退火该至少两个流延薄膜。例如,可以在约  $100^\circ\text{C}$  至约  $130^\circ\text{C}$ 、约  $110^\circ\text{C}$  至约  $130^\circ\text{C}$ 、或约  $120^\circ\text{C}$  至约  $130^\circ\text{C}$  下退火该至少两个流延薄膜。

[0091] 例如,可以在第一温度下拉伸至少两个薄膜,然后可以在第二温度下拉伸至少两个薄膜。例如,第一温度可以为约  $10^\circ\text{C}$  至约  $50^\circ\text{C}$ 、约  $15^\circ\text{C}$  至约  $40^\circ\text{C}$ 、或约  $20^\circ\text{C}$  至约  $30^\circ\text{C}$ 。例如,第二温度可以为约  $90^\circ\text{C}$  至约  $130^\circ\text{C}$ 、约  $100^\circ\text{C}$  至约  $130^\circ\text{C}$ 、或约  $110^\circ\text{C}$  至约  $130^\circ\text{C}$ 。

[0092] 例如,可以在第一温度下拉伸至少两个薄膜约 20% 至约 75% 以及可以在第二温度下拉伸至少两个薄膜约 40% 至约 200%。

[0093] 例如,可以在第一温度下拉伸至少两个薄膜约 30% 至约 70% 以及可以在第二温度下拉伸至少两个薄膜约 50% 至约 175%。

[0094] 例如,其中,可以在第一温度下拉伸至少两个薄膜约 30% 至约 40% 以及可以在第

二温度下拉伸至少两个薄膜约 50% 至约 60%。

[0095] 例如,其中,可以在第一温度下拉伸至少两个薄膜约 50% 至约 60% 以及可以在第二温度下拉伸至少两个薄膜约 70% 至约 80%。

[0096] 例如,多层膜可以包括三个薄膜,多层膜按下列顺序包括第一线性聚丙烯层、高密度聚乙烯层、以及第二线性聚丙烯层。

[0097] 1- 加工对聚丙烯流延薄膜的结晶取向、形态、和机械性能、以及微孔膜形成的影响

[0098] 实验

[0099] 材料

[0100] 选择由 ExxonMobil Company 供给的商用线性聚丙烯 (PP5341)。它具有 0.8g/10min 的熔体流动速率 (MFR) 值 (在 230°C 和 2.16kg 的 ASTM 条件下)。根据零剪切粘度和分子量之间的关系 [10] 来估计它的分子量并且发现为约 772kg/mol。树脂显示 2.7 的多分散指数 (PDI), 如利用 GPC (Viscotek 模型 350) 在 140°C 下并使用 1,2,4-三氯苯 (TCB) 作为溶剂的条件下测得的。利用差示扫描量热法并在 10°C / 分钟的速率下获得的它的熔点  $T_m$  和结晶温度  $T_c$  分别为 161°C 和 118°C。

[0101] 薄膜和膜制备

[0102] 利用来自 Davis Standard Company (Pawcatuck, CT) 并配备有厚度为 2.8mm 和宽度为 122cm 的缝模 (slit die) 以及两个冷却滚筒的工业多层流延薄膜装置来制备流延薄膜。在 220°C 下进行挤出并且模具出口到压料辊 (nip roll) 的距离为 15cm。模具温度设定为 220°C 并施加 60、75、和 90 的拉伸比。靠近模具安装开口为 3mm 和宽度为 130cm 的气刀, 以向恰当地在模具出口的薄膜表面提供空气。感兴趣的变量是冷却辊温度、空气流量、以及拉伸比。在 120、110、100、80、50、以及 25°C 的冷却辊温度下产生薄膜。对于所有浇铸辊温度, 所使用的空气冷却速率为 0、1.2、7.0、以及 12L/s。这些空气冷却条件分别记为: 没有空气流量 (N-AFR)、低空气流量 (L-AFR)、中等空气流量 (M-AFR)、以及高空气流量 (H-AFR)。

[0103] 为了膜制作, 使用了厚度、宽度和长度分别为 35  $\mu$ m、46、和 64mm 的前体薄膜。在 140°C 下首次退火薄膜 30 分钟, 然后分别在 25°C 和 120°C 下进行冷和热拉伸。利用配备有环境模拟箱的英斯特朗机 (Instron machine) 进行退火和拉伸。在冷和热拉伸步骤期间施加 50mm/ 分钟的牵伸速度。关于微孔膜制作的细节可以参见别处 [9]。

[0104] 薄膜和膜制备

[0105] 傅里叶变换红外光谱 (FTIR): 为了 FTIR 测量, 使用了来自 Thermo Electron Corp. 的 Nicolet Magna 860FTIR 仪器 (DTGS 检测器, 分辨率  $2\text{cm}^{-1}$ , 累积 128 次扫描)。借助于来自 Thermo Electron Corp. 的 Spectra-Tech 硒化锌线栅起偏器来极化束。测量是基于在对应于存在于分子内的原子团的震动方式的某些频率下的红外光的吸收。另外, 如果特定的振动归因于特定相, 则可以确定在该相内的取向 [11]。如果薄膜被定向, 则通过在两个正交方向 (尤其是平行和垂直于参考轴 (MD)) 的振动, 平面偏振辐射的吸收应是不同的。上述两个吸收值的比被定义为二色性比,  $D$  [11]:

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (1)$$

[0107] 其中  $A_{\parallel}$  和  $A_{\perp}$  分别是平行于和垂直于特定参考轴的吸收。按照 [11] 获得这种振动的赫尔曼取向函数 (Herman orientation function):

$$[0108] \quad f = \frac{D-1}{D+2}$$

(2)

[0109] 对于聚丙烯,在波数  $998\text{cm}^{-1}$  处的吸收归因于结晶相 (c 轴),而在波数  $972\text{cm}^{-1}$  处的吸收则归因于晶相和非晶相的贡献。根据前者吸收,可以确定结晶相的取向,  $f_c$ ,而根据后者吸收则可以获得平均取向函数,  $f_{av}$ 。可以按照下式来计算非晶相的取向,  $f_{am}$  :

$$[0110] \quad f_{av} = X_c f_c + (1-X_c) f_{am} \quad (3)$$

[0111] 式中  $X_c$  是结晶度。利用 FTIR,可以确定整体取向、结晶取向以及非晶态取向。

[0112] X 射线衍射 :利用配备有 Hi-STAR 二维平面检测器的 Bruker AXS X 射线测角仪来进行 XRD 测量。发生器设定为 40kV 和 40mA,并且利用石墨晶体单色仪来选择铜 CuK $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.542\text{\AA}$ )。样品到检测器的距离固定为 9.2cm 供广角衍射分析以及 28.2cm 供小角度 X 射线散射分析。为了得到最大衍射强度,将若干薄膜层叠放在一起以获得约 2mm 的总厚度。

[0113] 大角度 X 射线衍射 (WAXD) 是基于单色 X 射线束的衍射,其中通过聚合物结晶相的晶面 (hkl)。利用极图附件,当相对于光束通过所有可能的球面角旋转样品时,测量对于给定 hkl 平面的衍射辐射的强度。这产生相对于样品方向垂直于 hkl 平面的取向的概率分布。

[0114] 通过 [12] 给出晶轴的赫尔曼取向函数 :

$$[0115] \quad f = \frac{(3\cos^2\phi - 1)}{2} \quad (4)$$

[0116] 式中  $\phi$  是晶胞轴 (a、b、以及 c) 和参考轴之间的角度。关于计算的细节可以参见别处 [12]。

[0117] 来自 WAXD 的取向因子主要归因于结晶部分,因此不能获得关于非晶相的取向的信息。小角度 X 射线散射 (SAXS) 用来比较不同样品的片晶 (lamellae) 形成的水平和估计片晶之间的长周期。

[0118] 热分析 :利用 TA 仪器示差扫描热量计 (DSC)Q1000 来分析样品的热性能。通过以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的加热速率从 50 加热到  $220^\circ\text{C}$  来获得薄膜的热行为。利用完全结晶聚丙烯 (PP) 的  $209\text{J/g}$  的熔化热来获得报道的结晶度结果 [13]。

[0119] 机械和撕裂分析 :利用配备有用于高温测试的环境模拟箱的英斯特朗 5500R (Instron 5500R) 机进行拉伸试验。所使用的程序是基于 D638-02aASTM 标准。基于 ASTM D1922 的用于塑料薄膜的抗撕裂性的标准试验方法用来获得 MD 和 TD 抗撕裂性。依据此标准,在撕裂中所需要的功是通过编码器的能量损失来测量,其中上述编码器测量在撕裂操作期间的摆锤的角位。

[0120] 形态 :为了清楚地观测 PP 流延薄膜的晶体排列,蚀刻方法用来除去非晶态部分。将 PP 薄膜溶解于在 35 体积%的正磷酸和 65 体积%的硫酸的混合物中的 0.7%高锰酸钾溶液中。在快速搅拌下,将高锰酸钾缓慢加入硫酸。在反应时间结束时,如在 Olley 和 Bassett [14] 中所描述的,洗涤样品。

[0121] 场发射扫描电子显微镜 (FESEM-Hitachi S4700) 用来观测蚀刻薄膜表面以及微孔膜。这种显微镜可以提供在 1kV 的低加速电压下的 2.5nm 的高分辨率以及在 15kV 下的

1.5nm 的高分辨率,其中放大率为 20x 至 500kx。

[0122] 水蒸气传输:在室温下,经由 MOCON PERMATRAN-W Model 101K 来测量水蒸气的渗透率。它由三个室构成:上室,其包含液态水并通过两个多孔薄膜与中心室分开。水蒸气扩散自第一薄膜以填充薄膜之间的空隙从而达到 100%相对湿度 (RH)。通过测试薄膜,将中心室和下室分开。用 N<sub>2</sub> 气体吹扫去除扩散蒸气到相对湿度 (RH) 传感器。

#### [0123] 流变特性

[0124] 利用 Rheometric Scientific SR5000 应力控制流变仪,在 180、195、210、和 225°C 的温度下并在氮气气氛下,进行动态流变测量,其中上述流变仪具有直径为 25mm 和间隙等于 1.5mm 的平行板几何形状。利用液压机,在 190°C 下,制备厚度为 2mm 和直径为 25mm 的模塑圆盘。在扫频测试以前,在 0.628rad/s 的频率和在不同温度下进行时间扫描测试两小时,以检查样品的热稳定性。在测试温度下并在扫频测量期间,没有观测到降解(小、于 3% 的变化)。以线性方式获得动态数据并用来估计样品的加权弛豫谱。

#### [0125] 结果与讨论

[0126] 首先示出清楚地表明工艺条件的影响的实验数据。更具体地说,空气冷却和滚筒温度对非晶相和结晶相的结晶、取向、以及撕裂和机械性能的影响。随后,提出了两个形态象形图来描述所观测到的实验数据并讨论了这些观测结果的原因。最后,呈现了微孔膜的结构和性能,其中微孔膜获自具有不同微结构的 PP 流延薄膜。

[0127] 利用差示扫描量热法 (DSC) 检查了浇铸辊温度 ( $T_{\text{cast}}$ ) 和空气冷却对薄膜的热行为的影响,并且结果示于图 1 中。在此图中的顶部曲线呈现在 100、110、和 120°C 的冷却辊温度下并在没有空气冷却的条件下制备的薄膜的热谱曲线。对于这些薄膜,分别观测到约 163、162、和 156°C 的熔融峰。然而,对于在 120°C 的滚筒温度下和没有空气流量条件 (N-AFR) 下获得的样品,观测到在 144°C 处的另外的峰。同样对于在 110°C 的浇铸辊温度下获得的样品,观测到在 156°C 处的小肩部。它们提示双峰晶体(片晶或球晶 (spherulite)) 大小分布有存在(这些样品的 WAXD 测量结果表明没有对应于  $\beta$  晶形的强度峰;因此,排除这种类型的晶体的存在)。当  $T_{\text{cast}}$  设定为 100°C 或更低时另外的峰和肩部均消失(未示出)。在不同  $T_{\text{cast}}$  下经受小空气流量的薄膜的热谱曲线(图 1 中的底部曲线)显示更窄的熔化曲线并且没有另外的峰或肩部。它们表明,在 L-AFR 条件下制备的薄膜具有更加均匀的晶体大小结构。

[0128] 在控制所制得薄膜的最终性能中,在流延薄膜中的晶体片晶的取向和排列是影响因素。图 2 和 3 分别示出获自 FTIR 的结晶相以及非晶相的赫尔曼取向函数 (Herman orientation function)。对于 N-AFR 条件,很明显,降低  $T_{\text{cast}}$  会减少晶相和非晶相的取向(图 2 和 3)。对于没有气流 (N-AFR) 和非常低  $T_{\text{cast}}$  来说,会发生聚合物薄膜的猝灭,因而可以预期球粒状晶体结构,其导致相当低的晶体定向 (crystal)。然而,通过增加滚筒温度,薄膜温度变得接近树脂的结晶点,  $T_c$ ;因而,分子有更多的机会以在高拉伸比下产生的伸直结构进行结晶。这导致薄膜具有更高的晶体取向。此外,和无空气冷却薄膜相比,当薄膜表面暴露于少量空气冷却时,观测到晶相和非晶相的取向的显著改善(图 2 和 3)。对于在空气冷却下并且在 80°C 和更低的滚筒温度下获得的样品,取向(未示出)接近在 100°C 的  $T_{\text{cast}}$  下的取向并将在下文说明原因。在图 2 和 3 中的插图分别显示在 120°C 的  $T_{\text{cast}}$  下和不同空气流量下获得的样品的晶相和非晶相的赫尔曼取向函数。很显然,施加小空气流量会显著

增强晶相和非晶相的取向,而气流的进一步增加则并不显著影响它们。

[0129] 最近已研究了 [7, 15-17], 在剪切或拉伸流动中, 施加应变的量对各种树脂的层状结构的影响。作者报告说, 随着应变水平的增加, 会产生更多伴有更好取向的片晶。还考虑了拉伸比对晶相和非晶相的取向的影响 [9, 17, 18]。报道了, 在 PP 的流延薄膜过程中, 在拉伸比和取向因子之间的几乎线性关系 [9, 18]。在低拉伸比下, 片晶并不很好地对准垂直于流动方向, 但在高拉伸比下, 片晶本身对准垂直于加工方向, 从而导致更高取向。在此研究中, 在有和没有使用气流的条件下, 针对 60、75、和 90 的拉伸比, 拉伸比对取向函数的影响示于图 4 中。显然, 和无空气冷却薄膜相比以及对于所有拉伸比, 通过使用低空气冷却, 可以观测到取向参数的跃变。此外, 拉伸比对经受空气冷却的薄膜的取向函数具有更强的影响。

[0130] 还利用 WAXD 来考虑空气冷却对结晶相的取向的影响, 如图 5 所示。在 WAXD 图案中, 第一和第二环分别表示 110 和 040 晶面的图案 [12]。看到无空气冷却薄膜的 110 晶面的衍射环, 这表明低结晶相取向。然而, 代替环, 对于空气冷却样品, 观测到更尖锐和更集中在中心的弧, 这意味着更多的定向。当作为方位角的函数对强度进行作图时, 可以更好地示出这种行为。方位角,  $\phi$ , 沿赤道为 0 或 180° 以及沿子午线为 90 或 270°。对于每个  $\phi$ , 在 110 面的  $2\theta$  ( $= 12.6^\circ \pm 0.17^\circ$ ) 处的平均强度获自 2D WAXD 图案并且在不同空气流量下制得的样品的结果作图在图 5 中。当施加少量吹气时观测到在方位角约 180° 以及约 90° 和 270° 处的明显跃变, 而空气流量的进一步增加并不显著影响方位强度分布。和无空气冷却薄膜相比, 空气冷却薄膜的更加尖锐的峰表明晶体片晶的更高定向。

[0131] 还可以根据 110 和 040 面的极图来定量分析结晶取向, 如图 6 所示。110 面的法线是 a 和 b 轴的平分线以及 040 面是沿着单晶胞的 b 轴 [12]。对于在没有空气冷却的条件下获得的薄膜, 分别在 MD 和 TD 检测到 110 和 040 面的稍微定向。然而, 对于在 L-AFR 下制得的薄膜, 沿 TD 观测到 110 面的显著定向, 以及 040 面 (b 轴) 的显著定向是在 TD 和 ND 上。在更高空气流量 (即, M-AFR 和 H-AFR) 下获得的样品的极图类似于 L-AFR 并具有稍微更高定向强度。图 6 中的示意图表示基于它们的极图的晶体定向。

[0132] 在图 7 的三角图中示出取向特点, 其是依据沿着 MD、TD、和 ND 的晶轴 (即, a、b、和 c (参见图 7 中的示意图)) 的  $\cos^2(\phi)$ , 其获自在 120°C 的冷却辊温度下铸塑的无空气冷却以及空气冷却薄膜的赫尔曼取向函数。很明显, 少量冷却会引起晶体的 c 轴向 MD 的较大位移, 而 a 轴和 b 轴则占据更接近 TD 和 ND 平面的位置。这清楚地表明, 按照 FTIR 数据, 空气冷却会增强薄膜的定向。应当提及的是, 利用 FTIR 获得的取向函数略大于来自 WAXD 极图的数值。测得的 c 轴定向的数值的差异可以归因于不同的因素如峰解卷积、非晶相的贡献等, 如在别处针对 PE 和 PP 所讨论的 [1, 19]。

[0133] 利用 WAXD 和 DSC 确定的样品的结晶度 ( $X_c$ ) 列在表 1 中。在 WAXD 中, 借助于  $2\theta$  衍射图案的峰拟合, 获得产生自晶态部分和非晶态部分的贡献。类似于 DSC 结果, 观测到, 冷却可以改善结晶度。然而, 获自 WAXD 的结晶度略高于获自 DSC 的结晶度。另外, 在 110 和 040 晶面方向的平均晶体宽度按以下公式 [20] 确定自去卷积衍射分布曲线的半峰全宽  $\Delta(2\theta)$  :

$$[0134] \quad D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (5)$$

[0135] 式中K是等于1的晶形系数以及 $\lambda$ 是X射线波长。虽然已知,此公式是不准确的,因为它忽略了归因于晶格畸变的加宽,但它可用于比较各种薄膜的晶体结构。表1还提供了对于在120°C下铸塑的薄膜, $D_{110}$ 和 $D_{040}$ 随空气冷却的变化。通过使用低空气冷却可以增强 $D_{110}$ 和 $D_{040}$ 然而通过气流的进一步增加则不会改变 $D_{110}$ 和 $D_{040}$ 。 $D_{040}$ 微晶尺寸对应于平行定向于薄膜平面的微晶的平均尺寸。因此, $D_{040}$ 的增加提示微晶尺寸在平行于b晶轴方向的增加。还估计了(这里未示出)浇铸辊温度对 $D_{040}$ 的影响并且没有发现显著的影响。

[0136] 表1 在不同空气冷却速率下获得的流延薄膜的晶体特性 ;DR = 75。

[0137]

	FWHM (110)	$D_{110}$ A°	FWHM (040)	$D_{040}$ A°	$X_c$ (XRD)	$X_c$ (DSC)
$T_{cast}=120^\circ\text{C}$ , N-AFR	1.24	72	1.06	84	42.2	42.2
$T_{cast}=120^\circ\text{C}$ , L-AFR	1.14	78	0.86	103	44.3	43.2
$T_{cast}=120^\circ\text{C}$ , M-AFR	1.13	79	0.87	102	45.7	44.4
$T_{cast}=120^\circ\text{C}$ , H-AFR	1.12	80	0.87	102	46.1	44.6

[0138] 图8示出在不同空气冷却速率下获得的薄膜的SAXS图案以及方位强度分布。在SAXS图案中的赤道条纹归因于串晶结构(shish)的形成,而子午线最大值(meridian maxima)则归因于侧向片晶(lateral lamellae)或串晶(kebabs)[6]。查看子午线强度(图案或方位分布),对于空气冷却样品来说,更多片晶的形成是明显的。此外,对于所有条件来说,很显然,串晶结构(shish)对结晶相的贡献远小于片晶的贡献,这实证了Somani等[21]关于PE和PP的结果。

[0139] 根据洛伦兹校正的强度最大值的位置来估计长周期距离, $L_p$ ,如图9所示( $L_p = 2\pi/q_{max}$ ,其中 $q$ 是强度矢量, $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ )。

[0140] 观测到:一级峰,其产生自平行片晶的堆积;以及二级峰,其表明片晶的周期性较高[22]。空气冷却将峰稍微移到更高数值,这表明长周期间隔的减小。无空气冷却以及空气冷却试样的长周期间隔结果还报道在图9中。经受空气冷却的薄膜的 $L_p$ 的值小于在没有施加空气冷却的条件下产生的薄膜的值( $L_p = 14.7\text{nm}$ ,相比与 $15.7\text{nm}$ )并随着增加AFR而减小。当在相同拉伸比下产生所有薄膜时, $L_p$ 的降低归因于更多片晶的形成,因而更加紧密的结构,其会减小片晶之间的距离。

[0141] 先前的结果表明,和无空气冷却薄膜的更少有序晶体结构相比,除冷却辊以外,还通过使用空气冷却,可以获得定向串晶结构(shish-kebab structure)。根据蚀刻薄膜(蚀刻除去非晶区)的SEM表面图像,可以清楚地可视化这些差异,如图10所示。图10a示出在没有采用空气冷却和在120°C的 $T_{cast}$ 下获得的薄膜的表面的显微照片。对于这样的条件,球晶、片晶的小行、和一些划格晶体结构(cross-hatched crystalline)共存。球晶的尺寸比片晶大得多,而片晶以某种方式垂直于MD加以定向。在图10a中的长方形示出球晶和片晶行的界面并且它的更高放大率图像示在右边。对于在110°C的 $T_{cast}$ 和没有使用空气冷却的条件下制备的薄膜观测到更多球晶和层状分支(图10b)。来自初级片晶的层状分支是通过归因于划格层状纹理的外延生长所产生,其是PP晶体结构的独特特点[1]。在图10b中

的长方形呈现球晶的侵入,其由在右边的它的更高放大率显微照片所清楚地表明。对于无空气冷却条件,当浇铸辊温度从 100℃变化到 25℃时,球晶的数目会增加并且划格形态变得更随机(平稳)(未示出)。这可以通过在远低于树脂的  $T_c$  的温度下浇铸辊的猝灭效应(因而低晶体取向)来说明。相比之下,对于经受低空气冷却的薄膜,观测到更加均匀和有序的堆叠层状结构(图 10c),这证实了 FTIR 和 WAXD 结果(参见图 2 和 7)。在图 10c 中,没有看到球晶,并且片晶的尺寸远大于图 10a 所示的片晶,其定性地与 XRD 结果良好一致(参见表 1)。图 10c 中的黑斑可能是由于存在非常小球晶或一些结晶部分(其已通过蚀刻被除去)。施加更高空气冷却速率会稍微提高片晶的定向和尺寸并且由于这个原因这里没有介绍结果。另外,对于 L-AFR 条件,认识到,低于 100℃的  $T_{cast}$  并不明显地影响空气冷却薄膜的结构,这表明在接触压料辊以前晶体结构已建立。换句话说,通过施加空气冷却,在挤出薄膜接触压料辊以前冰冻线已经形成。因此,正如退火的作用一样,高  $T_{cast}$ (即,  $T_{cast} = 120^\circ\text{C}$  或  $110^\circ\text{C}$ ) 会影响结构(即,除去结晶相中的缺陷并稍微增加晶体的大小和取向[8, 18, 23])。这就是在空气冷却和高  $T_{cast}$  下产生的薄膜比在低  $T_{cast}$ (即,  $T_{cast} = 100^\circ\text{C}$  或更低)下获得的薄膜显示稍微更高定向的原因。

[0142] 公认的是,晶相和非晶相的结构会强烈影响薄膜的机械性能和撕裂性能。换句话说,机械和撕裂行为密切相关于结构变化。Zhang 等 [24] 研究了 LLDPE、LDPE、和 HDPE 吹塑薄膜的微结构,并且表明定向结构的类型在很大程度上取决于聚乙烯的类型以及加工条件。研究表明,可以将这些结构差异转换成 MD 和 TD 撕裂和拉伸强度的不同比例 [24]。图 11a 和 11b 分别示出沿着 MD 和 TD 的典型的应力-应变行为(对于在没有和有空气冷却的条件下制备的样品)。无空气冷却样品沿着 MD 的应力-应变特性曲线呈现具有球粒状结构的薄膜的典型行为:在低变形下具有弹性响应;在中等变形下具有屈服和塑性行为;以及在高伸长率下具有应变硬化行为。相比之下,空气冷却试样沿着 MD 的应力-应变响应曲线显示具有层状结晶形态的薄膜的典型行为:在低变形下具有初始弹性响应,接着两个应变硬化区。关于这种行为的广泛讨论可参见 Samuels [25]。为了清楚了解空气冷却对所制得薄膜的机械性能的影响,测定了所有薄膜的杨氏模量、屈服应力、拉伸强度、拉伸韧性(沿 MD)、断裂伸长、和屈服应力(沿 TD),分别如图 12 和 13 所示。当薄膜经受低水平 AFR 时,沿 MD 的所有性能(图 12)会显著改善。这可以容易地通过归因于空气冷却的片晶的更好的对准来说明。另外,应该指出,AFR 的进一步增加并不明显地改变沿 MD 的机械性能,其是与它们的取向趋势一致的(参见图 2 和 7)。

[0143] 然而,沿 MD 的机械响应的增强(归因于冷却试样沿 MD 的高取向)伴随沿 TD 的断裂伸长的显著减小(图 13)。针对不同 PE 树脂也报道了沿 MD 和 TD 的拉伸性能的这种各向异性 [24] 并且结果表明,当取向水平增加时机械性能的各向异性会增加。图 13 还显示,当空气流量增加时,沿 TD 的屈服应力会增强。按照 Zhou 和 Wilkes [26],对于具有堆积层状结构的 HDPE,垂直于 MD 的拉伸引起晶体片晶分裂或破裂(通过链拉出)。在我们的例子中,认为施加空气冷却会在堆叠片晶之间形成更多连接链,其可能因为随增加空气流量而导致的屈服应力的增加。

[0144] 表 2 报道了,对于在 120、110、100℃的  $T_{cast}$  下并在 N-AFR 以及 L-AFR 条件下制备的薄膜沿 MD 和 TD 的机械性能。和无空气冷却薄膜相比,观测到,在所有滚筒温度下,低吹气对机械性能的显著影响。很显然,沿 MD 的杨氏模量、屈服应力、拉伸韧性、和拉伸强度随

$T_{\text{cast}}$  的降低而降低。这归因于在更高  $T_{\text{cast}}$  下更多片晶的形成（对于没有经受空气的薄膜）（参见图 10a 和 10b）以及在高  $T_{\text{cast}}$  下的退火效应（对于经受空气的薄膜）。

[0145] 表 2 流延薄膜沿 MD 和 TD 的机械性能（括号内的数字表示测量结果的标准偏差）；DR = 75。

[0146]

	沿 MD 的机械性能					沿 TD 的机械性能	
	杨氏模量 (MPa)	屈服应 力(MPa)	拉伸韧性 (MPa)	断裂应 变 (MPa)	拉伸强 度(MPa)	屈服应 力(MPa)	断裂应变 (MPa)
$T_{\text{cast}}=120^{\circ}\text{C}$ N-AFR	683.5(61.8)	14.5(2.7)	93.2(15.2)	5.5(0.0)	25.7(3.1)	20.0(1.6)	1.2(0.4)
$T_{\text{cast}}=120^{\circ}\text{C}$ L-AFR	967.0(157.0)	26.1(4.8)	122.7(25.3)	2.8(0.4)	53.0(7.2)	25.7(6.1)	0.05(0.01)
$T_{\text{cast}}=110^{\circ}\text{C}$ N-AFR	604.4(51.2)	12.2(2.0)	81.3(13.6)	6.2(0.4)	21.3(7.6)	17.5(1.3)	1.5(0.1)
$T_{\text{cast}}=110^{\circ}\text{C}$ L-AFR	890.2(98.3)	23.5(3.3)	106.0(15.6)	2.7(0.1)	49.2(2.4)	25.2(0.6)	0.05(0.01)
$T_{\text{cast}}=100^{\circ}\text{C}$ N-AFR	562.9(167.5)	10.8(3.1)	74.6(15.4)	6.7(0.1)	19.7(4.3)	15.9(0.8)	1.48(0.1)
$T_{\text{cast}}=100^{\circ}\text{C}$ L-AFR	853.8(19.8)	22.1(1.0)	97.8(1.8)	2.4(0.0)	46.9(0.8)	23.5(4.9)	0.05(0.01)

[0147] 很好理解的是，撕裂测量结果对结晶形态的类型和对准非常敏感 [24]。对于在  $T_{\text{cast}} = 120^{\circ}\text{C}$  下以及在 N-AFR、L-AFR、M-AFR、和 H-AFR 下获得的薄膜，沿着 MD，测得的抗撕裂性值分别为 0.178、0.154、0.146、和 0.121g/ $\mu\text{m}$ ；晶相和非晶相的取向越高，则沿 MD 的抗撕裂性越低。观测到，对于经受空气冷却的样品，沿 TD 的抗撕裂性的测量是不可能的，这是因为在大部分时间撕裂方向偏离到 MD。实际上，当和 MD 相比时，在 TD 存在高抗性，其引起在 MD 的开裂并产生这里未报道的不可重现的数据。这意味着，对于空气冷却薄膜，形成了串晶层状晶体结构，其中串晶结构 (shish) 对准于 MD。

[0148] 基于来自热分析、FTIR 结果、WAXD 和 SAXS 图案、显微镜、机械性能和撕裂性能的观测结果，提出了两个微观结构的象形图（一个用于没有空气冷却的流延薄膜以及另一个用于在使用空气冷却的条件下产生的流延薄膜），如图 14 所示。

[0149] 对于在高冷却辊温度和没有空气冷却的条件下产生的薄膜，FTIR 数据、WAXD 和 SAXS 图案提示存在层状晶体结构（片晶行和 / 或划格），其并不优先定向于 MD（参见图 2、7、和 8）。另外，沿着 TD 撕裂这些样品的可能性表明，串晶结构并不长。然而，对于这些样品，沿着 MD 和 TD 的应力 - 应变行为意味着还存在球粒状晶体结构。因此，如图 14a 所示，对于在没有空气冷却的条件下和在高  $T_{\text{cast}}$  下产生的薄膜，认为，球粒状、横列成核化、以及划格层状晶体结构共存，如由图 6.10a 和 b 的 SEM 显微照片所实证的。在图 14a 中，实线表示样品在 MD 撕裂的撕裂路径，而虚线则表示样品在 TD 撕裂的撕裂路径。可以容易沿着 MD 和 TD 撕裂具有这种混合结构的流延薄膜。在低浇铸辊温度下（即，在远低于树脂的  $T_c$  的温度下），确定了晶相和非晶相的低取向值（参见图 2 和 3），其表明更多球粒状和随机划格晶形的形成。

[0150] 相比之下，对于在空气冷却下产生的薄膜，FTIR 数据、SAXS 和 WAXD 图案提示存在堆积的层状晶体结构，其优先定向于 MD（参见图 2 和 7）。另外，沿着 TD 撕裂这些样品的不

可能性提示,和在 N-AFR 下铸塑的薄膜的串晶结构的尺寸相比,串晶结构的尺寸大得多。另外,对于经受空气冷却的薄膜,沿着 TD 的非常低的断裂伸长表明,球粒状晶体结构并不存在或存在的量非常小。这得到图 10c 所示 SEM 结果的证实。因而,如图 14b 所示,预期在空气冷却下产生的薄膜具有均匀的串晶结构。沿着 MD,可以容易撕裂具有这种结构的流延薄膜。然而,如图 14b 所示,由于长串晶结构的存在,所以沿 TD 的撕裂是不可能的并且撕裂方向总是偏离到 MD。如前所述,在空气冷却条件下, $T_{\text{cast}}$  的变化并不显著影响串晶结构。

[0151] 基于非晶相的取向的 FTIR 结果(参见图 3),在图 14a 和 14b 中的圆圈还分别显示在没有和有空气冷却的条件下制备的薄膜的非晶区的建议的结构。通过施加空气冷却,在模具出口处的挤出薄膜温度会降低,因而,对聚合物链施加的应力会增加。这导致在非晶相中产生若干局部组织,其负责它的更高定向。

[0152] 在下面的章节中,介绍了关于空气冷却和滚筒温度对最终晶体微结构的作用的合理性。认为,取向和形态差异源于流变特性和结晶动力学。众所周知,温度会影响聚合物链的弛豫时间以及影响结晶速率。为了考虑温度对施加的应力和分子的弛豫时间的影响,进行了线性动态流变测量。图 15 示出不同熔体温度的加权弛豫谱,其中使用 NLREG(非线性正则化)软件 [27](垂直虚线表示在实验中涵盖的频率范围)。认为,特征弛豫时间,  $\lambda_c$ , 对应于曲线的峰。按照图 15,当温度降低时,观测到更长弛豫时间(参见图中的图例)。假定在模具出口和浇铸辊夹之间的熔膜具有线性速度分布并且还假定在此区域中具有纯单轴流动,则基于形变速率张量的第二不变量的有效形变速率估计为约  $65\text{s}^{-1}$ 。在  $65\text{s}^{-1}$  下和对于不同温度的复数剪切粘度作为熔体粘度的估计值并且它们的数值示在图 15 的图例中。显然,温度越低,则粘度越大,因此施加的应力越高。因此,当使用空气冷却时,直接地在模具出口的熔体温度会降低,因而,施加的应力(或弛豫时间)大幅度上升。这会增进串晶结构或核部位的数目,从而明显增加通过低分子量链来形成片晶的概率。

[0153] 通常,首先通过成核作用,然后通过晶体的生长和堆积,来控制结晶速率 [28]。在我们的例子中,空气冷却引起挤出薄膜温度的较大降低,以致在形成冰冻线以前达到树脂的结晶温度。这会增加核部位的数目,从而导致快得多的结晶速率。此事实,连同对弛豫时间的内在的温度效果(正如上面所讨论的)决定了温度和流动之间的显著耦合,从而产生新颖的高度定向的层状结构。换句话说,在流延薄膜过程中,除冷却辊以外,空气冷却的使用有助于在更低温度下发生流动诱导结晶。这将明显增加串晶结构或核部位的数目,因此促进结晶动力学,从而导致很好定向的串晶结构。

[0154] 为了通过拉伸技术来产生微孔膜,需要具有适当取向和对准的晶体片晶的前体薄膜 [9, 18]。在这项研究中,研究了 PP 流延薄膜的微结构差异对微孔膜形态和水蒸气传输速率的影响。进行三个连续阶段以获得多孔膜:流延薄膜或前体薄膜形成;退火;以及拉伸,以两个步骤(冷和热)。在冷拉伸期间,产生孔,而在随后热拉伸中它们被扩大。WAXD 和 FTIR 测量结果清楚地表明,冷却会大大地增强在前体薄膜中晶体片晶的取向;因此,当使用空气冷却时,可以预期具有更大孔密度和更好曲率的微孔膜。

[0155] 图 16 是所制得膜的表面的 SEM 显微照片。对于获自无空气冷却薄膜的多孔膜,观测到非常厚的片晶、非均匀孔和少量的孔(图 16a)。然而,对于制备自经受小空气冷却速率的流延薄膜的膜,孔的数目明显增加并且还观测到更加均匀的孔径大小和更好的形态(图 16b)。注意,和前者相比,对于后者,出现更多和更薄的片晶,这支持前面的结果。

[0156] 图 17 示出所产生的微孔膜的水蒸气传输速率 (WVTR)。对于在不同浇铸辊温度下产生的无空气冷却样品,记录到小 WVTR。然而,有趣地,当薄膜表面经受低气流时,WVTR 增加 20 倍,其归因于更多孔的形成、更高孔隙率、和孔之间的更好互相连接。和在 L-AFR 下制备的样品相比,空气冷却速率的进一步增加(即,在 M-AFR 和 H-AFR 下)并不显著增加渗透率(参见图 17 的插图),这表明更多空气冷却并不显著影响层状结构,这与先前的结果一致(参见图 2 至 8)。

[0157] 鉴于上述,由此可以说:

[0158] • 在流延薄膜过程中,空气冷却和浇铸辊温度会影响晶相以及非晶相的取向。

[0159] • 增加拉伸比会增加晶体取向 ( $F_c$ ),并且通过施加空气冷却,观测到拉伸比对  $F_c$  的更强的影响。

[0160] • 低空气冷却速率的使用显著有助于结晶相的完整性,而空气冷却的进一步增加并不显著影响晶体结构。

[0161] • 当施加空气冷却时,观测到杨氏模量、屈服应力、拉伸强度、和拉伸韧性(沿着 MD)的显著增加,以及断裂伸长(沿着 TD)的急剧的减小。这些可以通过空气冷却的流延薄膜的更好的分子和晶体取向来说明。

[0162] • 对于在没有空气冷却和在高辊温度下产生的薄膜,观测到共存的片晶和球晶。相比之下,对于经受低空气冷却的薄膜,看到有序堆积的层状结构。

[0163] • 空气冷却薄膜的晶相和非晶相的更好取向归因于更大弛豫时间和更快流动诱导结晶。除使用浇铸辊以外还施加空气冷却会有助于在更低温度下发生流动诱导结晶。这会明显增加结晶动力学,从而导致很好定向的串晶结构。

[0164] • 通过利用空气冷却制备的流延薄膜的片晶分离来获得具有高孔密度、大孔隙率、和高水蒸气渗透率的微孔膜。

[0165] 2. 通过拉伸获自聚丙烯掺合物薄膜的微孔膜

[0166] 材料

[0167] 选用两种商用线性聚丙烯 (PP28、PP08)。两种 PP 均由 ExxonMobil Company 供给并且分别具有 2.8g/10min(在 230°C 和 2.16kg 的 ASTM 条件下)和 0.8g/10min 的 MFR 值。树脂的主要特点列于表 3 中。利用零剪切粘度和分子量之间的关系 [39] 来估计线性 PP 的分子量。利用差示扫描量热法来获得树脂的熔点,  $T_m$ 、和结晶温度,  $T_c$ 。为获得流变特性,利用双螺杆挤出机 (Leistritz Model ZSE 18HP 同向旋转双螺杆挤出机) 制备包含 2、5、10、30、50、和 70wt% PP08 的掺合物,接着水冷却和造粒。沿着机桶的温度分布设定为 160/180/190/200/200/200/200°C。在 80rpm 下进行挤出。在掺合期间,添加 3000ppm 稳定剂, Irganox B225,以避免聚合物的热降解。为了确保所有样品具有相同的热和机械历程,在相同条件下挤出未掺合成分。

[0168] 表 3 净聚合物的主要特点

[0169]

树脂代码	公司	MFR 230°C/2.16kg	专门名称	$\eta_0$ (Pa·s)	$M_w$ (kg/mol)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
PP4712	ExxonMobil	2.8	PP28	12500	543	160	115
PP5341	ExxonMobil	0.8	PP08	41600	772	160	117

**[0170] 流变特性**

[0171] 在 190°C 的温度下并在氮气气氛下,利用 Rheometric Scientific SR5000 应力控制流变仪进行动态流变测量,其中上述流变仪具有直径为 25mm 和间隙等于 1.5mm 的平行板几何形状。在 190°C 下利用液压机来制备厚度为 2mm 和直径为 25mm 的模塑圆盘。首先在 0.628rad/s 的频率下进行时间扫描测试两小时。在 0.01 至 500rad/s 的频率范围内确定在线性粘弹性区内的材料函数如复数粘度、弹性模量、和加权弛豫谱。为了获得更准确的数据,以四个顺序进行扫频测试,同时通过应力扫描测试确定在每个顺序中施加应力的量。

**[0172] 薄膜和膜制备**

[0173] 利用厚度为 1.9mm 和宽度为 200mm 的缝模,通过挤出来制备前体薄膜,其来自 PP28 和掺合物(包含 2、5、10、和 20wt% PP08)。将气刀安装在模具上以将空气供给到直接地在模具出口的薄膜表面。主要参数是模具温度、冷却速率、和拉伸比(辊速度与模具出口速度的比)[7]。在这项研究中,模具温度高性能定为 220°C 并且施加风扇的最大速度,因而仅有的变量是拉伸比。在 70、80、和 90 的拉伸比下制备薄膜样品。

[0174] 关于膜制备,使用了厚度、宽度和长度分别为 35 μm、46mm 和 64mm 的前体薄膜。利用配备有环境模拟箱的 Instron 机进行退火和拉伸。在冷和热拉伸步骤期间施加 50mm/分钟的牵伸速度。

**[0175] 薄膜和膜表征**

[0176] 傅里叶变换红外光谱 (FTIR):关于 FTIR 测量,使用了来自 Thermo Electron Corp. 的 Nicolet Magna 860FTIR 仪器 (DTGS 检测器,分辨率 4cm<sup>-1</sup>,累积 128 次扫描)。测量是基于在对应于存在于分子内的原子团的震动方式的一定频率下红外光的吸收。另外,如果特定的振动归因于特定相,则可以确定在该内的取向 [36]。如果薄膜被定向,则通过在两个正交方向,尤其是平行和垂直于参考轴 (MD),的振动的平面偏振辐射的吸收应是不相等的。上述两个吸收值的比定义为二色性比, D [40]:

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (6)$$

[0177] 式中, A<sub>∥</sub> 是平行于具体参考轴的吸收以及 A<sub>⊥</sub> 是垂直于具体参考轴的吸收。按照 [40] 获得振动的 Herman 取向函数:

$$f = \frac{D-1}{D+2} \quad (7)$$

[0180] 对于聚丙烯,在波长 998cm<sup>-1</sup> 处的吸收归因于结晶相 (c 轴),而在波长 972cm<sup>-1</sup> 处的吸收则归因于晶相和非晶相的贡献。根据前者吸收,可以确定结晶相的取向, f<sub>c</sub>,而根据后者,则可以获得平均取向函数, f<sub>av</sub>。可以按照以下公式来计算非晶相的取向, f<sub>am</sub>:

$$f_{av} = X_c f_c + (1-X_c) f_{am} \quad (8)$$

[0182] 式中 X<sub>c</sub> 是结晶度。利用 FTIR,可以确定整体取向、结晶取向和非晶态取向。

[0183] X 射线衍射:利用配备有 Hi-STAR 二维平面检测器的 Bruker AXS X 射线测角仪来进行 XRD 测量。发生器设定为 40kV 和 40mA 并且选用铜 Cu Kα 辐射 (λ = 1.542Å),其中使用石墨晶体单色仪。样品至检测器的距离固定为 9.2cm(用于广角衍射分析)和 28.2cm(用于小角度 X 射线散射分析)。为得到最大衍射强度,将若干薄膜层叠放在一起以

获得约 2mm 的总厚度。

[0184] 大角度 X 射线衍射 (WAXD) 是基于通过聚合物结晶相的晶面 (hk1) 的单色 X 射线束的衍射。利用极图附件, 当通过相对于光束的所有可能的球面角旋转样品时, 测量对于给定 hk1 平面的衍射辐射的强度。这产生相对于样品方向的 hk1 平面的法线的取向的概率分布。

[0185] 由 [35] 给出赫尔曼取向函数:

$$[0186] \quad f = \frac{(3 \cos^2 \phi - 1)}{2} \quad (9)$$

[0187] 式中  $\phi$  是晶胞轴 (a、b、和 c) 和参考轴之间的角度。关于计算的细节可以参见别处 [35]。

[0188] 来自 WAXD 的取向因素主要归因于结晶部分, 因而不能获得关于非晶相的取向的信息。小角度 X 射线散射 (SAXS) 用来估计片晶之间的长周期距离。

[0189] 热分析: 利用 TA 仪器示差扫描热量计 (DSC) Q 1000 来分析样品的热性能。以  $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$  的加热速率, 将样品从 50 加热到  $220^\circ\text{C}$ 。

[0190] BET 测量: 为了获得膜的表面积和孔径, 使用了 flowsorb Quantachrome 仪 BET ASI-MP-9。通过样品管 (其被保持在液氮温度下) 连续供给氮气和氮气混合物。在不同压力下, 测量吸附在表面上的氮气的总容积。为产生吸附的单分子层所需要的气体容积计算如下 [41]:

[0191]

$$\frac{P}{P^\circ \left[ v \left( 1 - \frac{P}{P^\circ} \right) \right]} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P^\circ} \quad (10)$$

[0192] 式中 P 是实验压力,  $P^\circ$  是饱和压力, v 是被吸附物的容积,  $v_m$  是为形成吸收的单分子层所需要的气体容积, 以及 c 是常数。用于按照 Eq. 5 来估计表面积的程序可以参见别处 [42]。

[0193] 水银孔率法: 还利用水银孔率测定计 (PoreMaster PM33) 来估计膜的平均孔径大小、孔径分布、和孔隙率。在样品管排空以后, 它用水银填充, 然后施加压力以迫使水银进入多孔样品。挤入的水银量与孔径大小和孔隙率有关。

[0194] 水蒸气传输: 在室温下, 借助于 MOCON PERMATRAN-W Model 101K 来测量对水蒸气的渗透率。它由三个室构成: 上室, 其包含液态水并通过两个多孔薄膜与中心室分开。水蒸气扩散自第一薄膜以填充薄膜之间的空隙, 从而达到 100% 相对湿度 (RH)。通过测试薄膜, 将中心室和下室分开。通过氮气, 将扩散蒸气吹扫到 RH 传感器。

[0195] 机械分析: 利用配备有用于在高温下运行测试的室的 Instron 5500R 机进行拉伸试验。所使用的程序是基于 D638-02a ASTM 标准。

[0196] 耐穿刺性: 利用用于拉伸试验的 Instron 机的 10N 测力传感器进行穿刺试验。半径为 0.5mm 的针状物用来刺穿样品。将薄膜紧紧地保持在具有 11.3mm 的中心孔的固定装置 (camping device) 中。相对于力 (牛顿) 记录薄膜的位移并且最大力报告为穿刺强度。

[0197] 结果与讨论

[0198] 流变特性

[0199] 作为纯 PP 以及掺合物的频率的函数的复数剪切粘度示于图 18 中。行为是线性聚合物熔体的典型行为并且掺合物的复数粘度遵循对数可加性规则,如针对可溶混组分所预期的。这示在图 19 中,其中作为 PP08 含量的函数,对在不同频率下的复数剪切粘度进行作图。对数可加性规则表示为 [43]:

$$[0200] \quad \log \eta^*(\omega) = \Phi_{\beta} \log(\eta^*(\omega))_1 + (1 - \Phi_{\beta}) \log(\eta^*(\omega))_2 \quad (11)$$

[0201] 式中  $\Phi_{\beta}$  是 PP08 含量。添加高分子量组分 (PP08) 会引起复数剪切粘度的单调增加,其归因于 PP08 的更大分子的存在。对于所有样品,可以观测到与对数混合规则的良好一致,这提示两种 PP 组分的溶混性。

[0202] 为了定量分析添加较大链对掺合物的熔体弛豫的作用,在图 20 中,对利用 NLREG(非线性正则化)软件 [44] 估计自动态模量 ( $G'$ ,  $G''$ ,  $\omega$ ) 的加权弛豫谱进行作图(垂直虚线表示在实验中涵盖的频率范围)。PP08 的添加会增加缠结的数目,其会阻止链沿着它们的主链的移动,因此,曲线中的最大值移向更长时间并且谱形状变得更宽。注意,对于掺合物,峰位置是在纯组分的峰位置的中间,这再次提示溶混性。曲线下的面积与零剪切粘度有关,并且,如预期的,随分子量而增加。

[0203] 剪切和 / 或延伸诱导结晶的主要机制是基于原纤或核部位的片晶的增长 [35, 36]。因为原纤大部分产生自长链 [32-34] 并且长链具有更大弛豫时间(图 20),所以,添加高分子量组分有利于具有适当片晶水平的前体薄膜的制备。

[0204] 还可以用科尔-科尔图示出弛豫特性,其是  $\eta''$  与  $\eta'$  的曲线图,如图 21 所示。对于掺合物,科尔-科尔图的半圆形是溶混性的另一个证据 [45, 46]。

[0205] 薄膜和膜表征

[0206] 将 70、80、和 90 的拉伸比施加于挤出薄膜,以研究伸长比对前体薄膜的取向的作用,如图 22 所示。很明显,对于所有掺合物,当拉伸比增加时,获自 FTIR 的结晶相的取向函数也增加。在低拉伸比下,片晶并不很好对准垂直于流动方向,但当拉伸比增加时,片晶本身对齐垂直于加工方向。另外,应当指出,掺合物前体薄膜呈现比纯 PP 前体更大的结晶取向值。这些结果一致于 Sadeghi 等 [35] 关于聚丙烯 (PP) 以及 Johnson 和 Wilkes [47] 关于聚甲醛 (POM) 的发现,其表明前体薄膜的结晶相的取向随树脂的分子量的增加而增加。

[0207] 为了确定将导致最大结晶度的最佳退火条件,在 140°C 和没有伸长下、在 140°C 和在 5% 伸长下、以及在 120°C 和没有伸长下,进行退火,然后在图 23 中对测得的结晶度值进行作图。结果发现,在 140°C 并在没有应变下的退火导致最大的结晶度含量。当在相对于初始长度伸长为 5% 下退火样品时,看到结晶度的较大降低。对于具有高水平的 PP08(即, 10wt% PP08 和 20wt% PP08) 的掺合物,这种降低是更加突出的。Johnson 和 Wilkes [48] 在不同水平的伸长下检查了聚甲醛 (POM) 退火薄膜的层状结构。他们的实验表明在大于 3% 的拉伸水平下退火的 POM 薄膜的层状形变。因而,它们的在没有拉伸下退火的 POM 微孔膜在拉伸以后导致高微孔薄膜。如后面将说明的,10wt% PP08 掺合物包含比纯树脂以及 2 和 5wt% PP08 的掺合物更多和更小的片晶。因此,预计在伸长下退火期间这种掺合物具有更大片晶变形,其可以解释和在没有伸长下退火的样品相比结晶度的显著变化。归因于对于具有长链的样品来说更大数目的成核点,当 PP08 的量增加时,结晶度的增强是明显的。

[0208] 图 24 示出前体和退火薄膜(对于所有掺合物)的结晶相以及非晶相的 Herman 取

向函数。很明显,添加高达 10wt% PP08 会增强晶相和非晶相的取向。另外,和非退火薄膜相比,对于退火试样,在整个组成范围内,观测到取向的显著改善。当在接近晶体结构中的流动性的开始的温度 ( $T_0$ ) 下进行退火时,推测,在退火期间,片晶扭转并定向垂直于加工方向。此外,可以发生小片晶的熔化和它们的具有更好取向的重结晶 [36]。非晶相的取向的改善可以归因于分子在非晶相中的轻微移动和若干有序区的形成。已报道,在退火期间轻微拉伸会增强取向 [49],但在我们的情况中没有观测到显著改善。

[0209] 利用差示扫描量热法 (DSC),检查了退火和拉伸对结晶度的影响并且结果示于图 25。归因于在接近样品熔点的温度下的链重排,退火可以改善所有掺合物的晶体含量。在拉伸以后,检测到结晶度的轻微变化。在熔化曲线(这里没有介绍)中,对于退火样品,观测到接近退火温度的小峰,其归因于双峰片晶厚度分布。这也由其它作者观测到 [36, 50]。还利用 WAXD 来考虑退火对结晶相的结晶和取向的影响,如图 26a-c 所示。在退火样品的中心,弧更尖锐和更集中,这提示更多取向。获自前体、退火、和拉伸薄膜的 Herman 取向函数的作为沿着 MD、TD、和 ND 的晶轴(即, a、b、和 c(参见图 29))的  $\cos^2(\varphi)$  的取向特点示于图 26d 的三角形图中。很明显,退火引起晶体的 c 轴移向 MD,而 a 轴和 b 轴则占据更接近 TD-ND 平面的位置。按照 FTIR 数据,这明显地表明,退火可以改善薄膜的取向。显然,拉伸并不显著影响晶胞的取向。在拉伸步骤期间,认为仅发生片晶分离,并且在晶胚中不会发生变化。样品的  $2\theta$  衍射强度图示于图 26e。在峰的去卷积以后并根据曲线下面积,来计算样品的结晶度,并且类似于 DSC 结果,发现,退火可以显著改善结晶度。然而,获自 WAXD 的结晶度略大于利用 DSC 获得的结晶度。

[0210] 进行 SAXS 测量以检查退火和拉伸对片晶间距的影响。根据强度最大值的位置来估计长周期距离,  $L_p$ , 如图 27 所示 ( $L_p = 2/q_{max}$ , 其中  $q$  是强度矢量,  $g = 4\pi \sin \theta / \lambda$ )。退火使峰移到更低值,这表明长间距的增加。对于包含 10wt% PP08 的掺合物,前体、退火、和拉伸薄膜的长间距结果还示于图 27。退火薄膜的  $L_p$  值远大于前体薄膜的  $L_p$  值 ( $L_p = 68\text{nm}$ , 相比于  $102\text{nm}$ )。因为在退火期间没有施加伸长,所以这种增加归因于片晶厚度的增加。与 WAXD 结果对比,观测到拉伸对 SAXS 强度分布的显著影响。如上所述, SAXS 可以检测片晶之间的距离,并且在拉伸期间片晶被分开并产生孔,所以在 SAXS 图案中观测到拉伸的剧烈影响。

[0211] 图 28 示出 PP28 和 10wt% PP08 掺合物薄膜的 2D SAXS 图案。在 SAXS 图案中的赤道条纹归因于串晶结构的形成,而子午畸峰则归因于片晶或串晶 (kebabs) [3]。查看子午线强度,对于包含 10wt% PP08 的掺合物,更多片晶的形成是显而易见的。

[0212] 已经表明,退火会显著影响薄膜的拉伸响应 [35]。按照 Sadeghi 等 [35],归因于退火样品的平面形态,和非退火薄膜相比,在小得多的应变下,发生退火薄膜的沿 MD 的断裂。进行穿刺试验以研究退火对样品的沿 ND 的机械性能的影响,并且结果示于图 29。每个点是 10 个以上测试的平均值。当添加 PP08 时,没有检测到显著变化。然而,归因于退火样品的更厚片晶,相比于前体薄膜,对于退火薄膜,观测到最大贯穿力的显著增加。

[0213] 掺合对前体薄膜沿 MD 和 TD 的机械性能的影响分别示于图 30 和 31。图 30 示出掺合会减小前体薄膜沿 MD 的断裂伸长,除 5wt% PP08 样品之外,其显示一个峰。对于 5wt% PP08,在断裂伸长中的峰的原因目前还不清楚。对于包含更多 PP08 的前体薄膜,断裂伸长的减小可能归因于这些样品的非晶相和结晶相的更多取向(参见图 24)。当 PP08 的水平增

加时,片晶之间的连接链被更多定向并且预期更多原纤。众所周知,沿 MD 的更好取向导致更小的断裂形变。对于横向,还观测到最大应力和断裂伸长量的减小(图 31)。这可以通过掺合物薄膜的更多原纤和更小片晶来解释。

[0214] 为了控制所产生膜的最终结构,需要获得具有晶体片晶的适当取向和对准的前体薄膜。进行 WAXD 测量以考虑掺合对取向水平的影响,如图 32 所示。极图的第一和第二环分别示出 110 和 040 晶面的图案 [51]。110 平面的法线是 a 和 b 轴的平分线,以及 040 则沿着单晶胞的 b 轴 [38]。对于掺合物样品,在子午线和赤道区中的更强烈的弧是明显的,这表明晶体片晶的更大取向 [51]。

[0215] 图 33 是对于 PP28 以及包含 5wt% PP08 和 10wt% PP08 的掺合物,所制得膜的表面和横截面的 SEM 显微照片。图 33a1 示出对于 PP28(即,低分子量组分)的非常厚的片晶和少量孔。然而,当添加 PP08(即,高分子量组分)时,孔的数目会增加并且还观测到更加均匀的孔径大小和更好的形态(图 33b1 和 33c1)。此行为可以解释如下。当高分子量组分的含量增加时,原纤或核部位的数目也会增加,从而导致更小片晶和更多孔。另外,如图 20 所示,长链具有更长弛豫时间,这会增加低分子量链在伸长的原纤上形成片晶的概率。应当指出,对于掺合物样品,多孔膜的表面 SEM 显微照片显示更大的片晶取向,这证实了 WAXD 结果。Yu [49] 研究了用低和高分子量树脂吹制的 PE 薄膜的层状结构。两种聚乙烯均呈现平面层状形态,但高  $M_w$  PE 显示伸直链核,而低  $M_w$  薄膜则没有明显的伸直链核。因此,对于低  $M_w$  PE 来说,侧向片晶尺寸更大。他们的发现跟图 33 所示的我们的结果一致。

[0216] 纯 PP28 膜包含在前体薄膜中的更厚片晶并具有更低取向,从而导致困难的片晶分离和更低的互连性(图 33a2)。10wt% PP08 掺合物膜的更多孔和更薄片晶导致孔的更好的互连性(图 33c2)。此外,和 PP28 膜相比,对于 10wt% PP08 掺合物膜来说,膜曲率,其定义为平均孔的长度与膜厚度 [52],似乎更小。当比较冷和热拉伸薄膜的表面的 SEM 显微照片时(未示出冷拉伸薄膜的 SEM 显微照片),发现热拉伸样品的孔数目更大。这证实了 Sadeghi 等的发现 [36] 并且它可以通过在热拉伸步骤中一些片晶的熔化和它们的重结晶(以互连桥的形式)来解释。

[0217] 制备自掺合物和它们的纯组分的膜的性能列于表 4。包含 5wt% PP08 和 10wt% PP08 的膜的孔密度分别是 PP28 膜的孔密度的约两倍和四倍。PP08 微孔膜显示远低于 10wt% PP08 膜的孔密度。该表还比较了通过 BET 和水银孔率法确定的膜的比表面积和平均孔径大小的结果。按照 BET 和水银孔率法获得的孔径是几乎相同的。比表面积为 5.9 至 26.2  $m^2/g$ ,其取决于 PP08 含量。当 10wt% PP08 掺合物微孔膜具有更小直径孔时,比表面积的最大值归因于它的更大的孔密度。对于 PP28、5wt% PP28 和 10wt% PP28 膜,确定了平均孔径为 0.12  $\mu m$ 。应当指出,和 10wt% PP08 微孔膜相比,纯 PP08 微孔膜显示低得多的表面积但更大的孔,并在以下段落讨论其原因。

[0218] 表 4. 微孔膜(厚度为 28  $\mu m$ )的性能。在 140°C 下进行退火 30 分钟;DR = 70,冷拉伸 35%,接着热拉伸 55%(数值是每个样品的 5 次测试的平均值)。

[0219]

	孔密度 (孔数目/ 平方微米)	比表面 积(m <sup>2</sup> /g)  BET 技 术	孔径 ( $\mu\text{m}$ )		水蒸气传输 速率(WVTR)  (g/m <sup>2</sup> ·天) ( $\pm 10\%$ 误差)	杨氏 模量  (GPa)
			BET 技术	水银 孔率 法		
PP28	19	5.9	0.13	0.11	3200	0.92
5wt% PP08	37	13.9	0.12	0.11	5300	1.01
10wt% PP08	77	26.2	0.11	0.12	9800	1.05
PP08	45	14.3	0.21	0.23	16700	1.10

[0220] 表 4 还提供了所获得的微孔膜的水蒸气传输速率。当将 10wt% PP08 加入 PP28 时渗透率增加 3 倍。高分子量组分的添加会增强渗透率,其归因于更多孔、更高孔隙率、以及掺合物样品(包含高达 10wt% PP08)的孔之间的更好的互相连接。除纯 PP08 微孔膜之外,通过 PP08 的进一步添加则没有观测到渗透率的显著增加。在掺合物中,添加 10wt% 以上的 PP08 可能会破坏层状形态,从而导致渗透率没有变化或甚至更低的渗透率。由纯 PP08 制成的微孔膜显示原纤结构,和 10wt% PP08 微孔掺合物相比,其具有更少数量的片晶(这里没有介绍)。这归因于在 PP08 中存在更大数目的长链。虽然 PP08 多孔膜的孔密度远不于 10wt% PP08 膜,但它的孔大得多,从而导致更好的孔互相连接和更大的 WVTR。虽然纯 PP08 膜的渗透率大于所有掺合物膜的渗透率,但此工作的目的(正如前面提到的)是利用聚合物掺合物来控制微孔膜的性能。

[0221] 同样如表 4 所示,当高  $M_w$  PP 的量增加时,膜的杨氏模量会稍微增加(表 4)。这可以通过和纯 PP28 相比掺合物薄膜的片晶的更好取向来解释。

[0222] 图 34 示出微孔纯 PP 以及包含 5wt% 和 10wt% PP08 的膜的孔径分布。很明显,掺并不显著影响在孔径分布曲线中的峰位置并且所有三种样品均显示在  $0.11 \mu\text{m}$  周围的峰。然而,添加 PP08 会显著提高曲线下面积,这表明孔隙率增加。对于 PP28、5wt% 掺合物、和 10wt% 掺合物膜,估计孔隙率值分别为 30、35、和 44%。纯 PP 膜的更低孔隙率归因于它的更厚片晶,因此,更耐片晶分离。Sadeghi 等 [38] 也报道了对于 2wt% 长链分支聚丙烯(LCB-PP)和线性聚丙烯(L-PP)的掺合物,孔隙率的改善。这可以通过掺合物样品的晶胚的更好取向来解释。

[0223] 在利用拉伸技术来制备多孔膜中,通过冷拉伸来核化空隙并通过随后热拉伸加以扩大 [1, 2]。按照 Johnson [2], 经由这种方法产生的微空隙形态是层间分离的结果,其在高于特定半结晶聚合物的  $T_g$  的温度下发生。这相反于非晶态聚合物,据报道,在低于它们各自的  $T_g$  的温度下发生形变以后,其形成空隙(即,裂纹,这种方法称作起裂纹)。Sadeghi 等 [8] 发现,获自具有不同  $M_w$  的 PP 树脂的冷拉伸薄膜的孔径大小并不显著不同。然而,观测到片晶厚度的差异。为发现最佳冷拉伸条件,在 25°C 和 45°C 下并在预定量伸长下进行冷拉伸,同时热拉伸的量保持不变。图 35 示出,对于 10wt% PP08 多孔膜,通过作为施加伸长的函数的膜厚度归一化(乘以)的水蒸气传输速率(WVTR)。很明显,在冷拉伸期间 20% 伸长并不足以引发孔形成。然而,当施加 30% 伸长时,观测到最大值,而进一步拉伸会降低归一化 WVTR。认为,在冷拉伸期间,高水平的伸长会引起原纤变得彼此更接近,从而导致孔的坍塌。Chu 和 Kimura [25] 研究了拉伸对通过双轴拉伸制备的微孔聚丙烯薄膜的孔隙率和渗透率的影响。按照我们的结果,他们的发现表明,随着拉伸比增加到高达最佳值,控制薄膜的

孔隙率和渗透率随之增加,而进一步的拉伸导致它们的减小。这可以通过孔坍塌和紧密堆积结构来解释,其中上述孔坍塌和紧密堆积结构归因于在较大拉伸比下的原纤增长。在我们的例子中,还发现,在 25°C 下的冷拉伸产生更大渗透率值。

[0224] 进行类似实验以研究热拉伸的影响。与冷拉伸对比,当拉伸薄膜至不同水平时,没有观测到最大值(图 36)。如前所述,在冷拉伸中产生的孔在热拉伸步骤中被扩大。在高温下片晶的更高柔韧性可以是在增加拉伸比的条件下孔径大小增加的原因。然而,和在 140°C 下的拉伸相比,在 120°C 下的热拉伸产生大得多的 WVTR 值。

[0225] 在这项工作中,已研究了制备自线性低和高分子量 PP 的掺合物的微孔膜的结构和性能。另外,检查了退火条件对结晶度和拉伸变量对水蒸气传输速率(WVTR)的影响。我们的发现可以总结如下:

[0226] •对于所有掺合物,观测到与复数粘度的对数混合规则的良好一致,这提示两种 PP 组分的溶混性。

[0227] •在 140°C 和没有伸长下的退火显著有助于结晶相完整性。另外,和在没有伸长的条件下退火的薄膜相比,在小量伸长下的退火导致结晶度的显著减小。

[0228] •当高分子量物质的量增加时,膜表面的 SEM 显微照片显示更均匀的孔和更好分布。

[0229] •当高  $M_w$ PP 的水平增加时,观测到孔的更高互连性。这可以通过掺合物膜的更多数目的孔和更薄片晶来解释。

[0230] •在热拉伸期间,通过增加施加的伸长,水蒸气传输速率会升高,而对于冷拉伸,效果则相反。

[0231] 利用穿刺试验,结果表明,高分子量物质的添加并不剧烈影响前体薄膜沿 ND 的机械性能。然而,拉伸试验显示沿 MD 和 TD 的机械性能的轻微减小。

[0232] 3- 通过拉伸获自 PP/HDPE 多层薄膜的微孔膜

[0233] 市售锂电池隔膜制备自聚烯烃如聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)。这些材料相容于电池化学性能并且可以用于许多周期而没有性能的显著降低[54]。如果意外过度充电,锂(Li)电池将产生热量。隔膜关闭是有用的安全特性,用于限制锂电池中的热反应[54,55]。在接近聚合物的熔融温度时发生关闭,从而导致孔坍塌并限制电流通过电池。PP 隔膜在约 160°C 下融化,而 PE 隔膜具有 120 至 130°C 的关闭温度。如果在电池中,热消散较慢(甚至在关闭以后),则在开始冷却以前电池温度可以继续增加[54]。最近,制造商已开始生产三层隔膜,其中多孔 PE 层被夹在两个多孔 PP 层之间。在这种情况下,PE 层具有更低关闭温度,而 PP 则提供在和高于关闭温度下的机械稳定性[54]。

[0234] 三种商业上适用的工艺用于制作微孔膜:溶液浇铸(还称作提取工艺)、颗粒拉伸、和干拉伸[56]。在提取工艺中,混合聚合物原料和加工油或增塑剂,挤出混合物,然后通过提取工艺除去增塑剂[57]。在颗粒拉伸工艺中,混合聚合物材料和颗粒,挤出混合物,然后在拉伸期间在聚合物和固体颗粒的界面形成孔[58]。昂贵的工艺、难以处理溶剂和颗粒污染是上述方法的主要缺点。然而,干拉伸工艺是基于包含行成核层状结构的聚合物膜的拉伸[59]。通过这种技术,进行三个连续阶段以获得多孔膜:1) 通过具有适当分子量和分子量分布的聚合物的剪切和延伸诱导结晶来产生具有行成核层状结构的前体薄膜,2) 在接近树脂熔点的温度下退火前体薄膜以除去结晶相中的缺陷和增加片晶厚度,以及 3) 在低

和高温下进行拉伸以分别产生和扩大孔 [59,60]。

[0235] 实际上,在这种工艺中,材料变量以及施加的加工条件是控制制作的微孔膜的结构和最终性能的参数 [59]。材料变量包括聚合物的分子量、分子量分布、以及链型结构。在形成微孔膜的第一步骤中,这些因素主要影响在前体薄膜中的横列成核结构。按照 Sadeghi 等 [61,62],分子量是控制行成核层状结构的取向的主要材料参数。和具有低分子量的树脂相比,具有高分子量的树脂会发展更大取向和更厚片晶。在我们最近的研究中 [63],向低分子量树脂添加高达 10wt% 的高分子量组分会增强横列成核结构的形成,其归因于成核点的增加。在 Sadeghi 等 [64] 中,通过将少量长链分支聚丙烯 (LCB-PP) 加入线性聚丙烯 (L-PP) 来获得优越的渗透率。Applicants [65] 已研究了工艺条件如拉伸比 (DR)、空气流量 (AFR)、和浇铸辊温度对 PP 流延薄膜和微孔膜的结构的影响。通过施加空气冷却和增加 DR,观测到取向的显著增强。对于经受低空气冷却的薄膜,看到有序堆叠层状结构,而在没有空气冷却的条件下产生的薄膜则显示球粒状结构。

[0236] 关于薄膜的生产,存在两种主要的工业工艺:薄膜吹制和流延薄膜挤出。众所周知,和流延薄膜相比,在吹塑薄膜中厚度变化大得多。为了制备多孔膜,强烈建议获得具有良好厚度均匀性的前体薄膜,因为任何非均匀性在以后的拉伸过程中会引起应力分布的不规则。另外,和薄膜吹制相比,流延薄膜过程在从两侧供给空气冷却方面具有更大灵活性,从而导致在两个表面均具有更加均匀的层状结构。

#### [0237] 材料

[0238] 选择商用线性聚丙烯 (PP) 和商用高密度聚乙烯 (HDPE)。PP5341E1 由 ExxonMobil 供给并具有 0.8g/10min 的熔体流动速率 (MFR) 值 (在 230°C 和 2.16kg 的 ASTM D1238 条件下)。HDPE 19A 由 NOVA Chemicals 提供并具有 0.72g/10min 的 MFR 值 (在 190°C 和 2.16kg 的 ASTM D1238 条件下)。树脂的主要特点列于表 5 中。HDPE 的分子量 ( $M_w$ ) 和多分散指数 (PDI) 由公司提供,而 PP 的分子量 ( $M_w$ ) 和多分散指数 (PDI) 则是在 140°C 的柱温度下利用 GPC (Viscotek 模型 350) 测得,其中使用 1,2,4-三氯苯 (TCB) 作为溶剂。获自差示扫描量热法 (以 10°C / 分钟的速率) 的树脂的熔点,  $T_m$ , 和结晶温度,  $T_c$ , 也列在表 5 中。

[0239] 表 5 纯聚合物的主要特点

[0240]

树脂代码	公司	MFR 230°C/2.16kg	$M_w$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
PP534E1	ExxonMobil	0.8 230°C/2.16kg	361	2.7	162	112
HDPE 19A	NOVA Chemicals	0.72 190°C/2.16kg	126	7.8	129	118

#### [0241] 流变特性

[0242] 在 190°C 的温度下和在氮气气氛下,利用 Rheometric Scientific SR5000 应力控制流变仪 (具有直径为 25mm 和间隙等于 1.5mm 的平行板几何形状),进行动态流变测量。在 190°C 下,利用液压机,制备厚度为 2mm 和直径为 25mm 的模塑圆盘。在扫频测试以前,在 0.628rad/s 的频率和 190°C 下进行时间扫描测试两小时,以检查试样的热稳定性。在扫频测量期间,没有观测到降解 (小于 3% 的变化)。在 0.01 至 500rad/s 的频率范围内,确定在线性粘弹性区中的复数粘度和加权弛豫谱。为了获得更准确的数据,以四个顺序进行扫

频测试,同时通过应力扫描测试来确定在每个顺序中施加应力的量。

#### [0243] 薄膜和膜制备

[0244] 利用来自 Davis Standard Company (Pawcatuck, CT) 的工业多层流延薄膜装置来制备流延薄膜,其中上述装置配备有 2.8mm 开口和 122cm 宽度缝模以及两个冷却滚筒。在 220℃ 下进行挤出并且模具出口和压料辊之间的距离为 15cm。模具温度设定为 220℃ 并且施加 60、75、以及 90 的拉伸比。将开口为 3mm 和宽度为 130cm 的气刀靠近安装于模具,以向直接地在模具出口的薄膜表面提供空气。感兴趣的变量是拉伸比和空气流量。在 50℃ 的冷却辊温度下产生薄膜。所使用的空气冷却速率为 1.2 和 12L/s。这些空气冷却条件分别记为:低空气流量 (L-AFR) 和高空气流量 (H-AFR)。

[0245] 为了膜制作,使用了厚度、宽度、和长度分别为 32 μm、46mm、和 64mm 的前体薄膜。在 120℃ 下首次退火薄膜 30 分钟,然后分别在 25℃ 和 120℃ 下进行冷和热拉伸。用配备有环境模拟箱的 Instron 拉伸机进行退火和拉伸。在冷和热拉伸步骤中分别施加 500mm/分钟和 25mm/分钟的牵伸速度。

#### [0246] 薄膜和膜表征

[0247] 热分析:利用 TA 仪器示差扫描热量计 (DSC) Q 1000 来分析试样的热性能。通过以 10℃ / 分钟的加热速率从 50 加热到 220℃ 来获得薄膜的热行为。利用完全结晶 PP 和 HDPE [66, 67] 的分别为 209 和 280J/g 的熔化热来获得所报道的结晶度结果。

[0248] 傅里叶变换红外光谱 (FTIR):为了 FTIR 测量,使用了来自 Thermo Electron Corp. 的 Nicolet Magna 860FTIR 仪器 (DTGS 检测器,分辨率 2cm<sup>-1</sup>,累积 128 次扫描)。借助于来自 Thermo Electron Corp. 的 Spectra-Tech 硒化锌线栅起偏器来极化光束。测量是基于在对应于存在于分子内的原子团的振动方式的一定频率下红外光的吸收。另外,如果特定的振动归因于特定相,则可以确定该相内的取向 [61]。如果薄膜被定向,则通过在两个正交方向,尤其是平行和垂直于参考轴 (MD) 的振动,平面偏振辐射的吸收应是不同的。上述两个吸收值的比定义为二色性比, D [61]:

$$[0249] \quad D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (12)$$

[0250] 式中, A<sub>∥</sub> 是平行于具体参考轴的吸收而 A<sub>⊥</sub> 则是垂直于具体参考轴的吸收。按照 [61] 来获得这种振动的 Herman 取向函数:

$$[0251] \quad F = \frac{D-1}{D+2} \quad (13)$$

[0252] 对于聚丙烯,在波数 998cm<sup>-1</sup> 下的吸收归因于结晶相 (c 轴),而在 972cm<sup>-1</sup> 下的吸收则归因于晶相和非晶相的贡献。根据前者吸收,可以确定结晶相的取向, F<sub>c</sub>, 而根据后者吸收则可以获得平均取向函数, F<sub>avg</sub>。然后可以按照下式来计算非晶相的取向, F<sub>a</sub>:

$$[0253] \quad F_{\text{avg}} = X_c F_c + (1-X_c) F_a \quad (14)$$

[0254] 式中 X<sub>c</sub> 是结晶度。

[0255] 对于聚乙烯,在波数 730cm<sup>-1</sup> 下的吸收归因于单晶胞的 a 轴,而在波数 720cm<sup>-1</sup> 下的吸收则归因于 b 轴。垂直 (N) 和横向 (T) 谱的相似性证实了取向大部分是单轴的 [68]。在这种情况下,没有必要使用倾斜薄膜技术。可以按照 Eq. 13 来获得 a 轴和 b 轴的取向函数,

同时可以按照以下正交方程来计算 c 轴定向的取向函数：

$$[0256] \quad F_a + F_b + F_c = 0 \quad (15)$$

[0257] X 射线衍射：利用配备有 Hi-STAR 二维平面检测器的 Bruker AXS X 射线测角仪来进行 XRD 测量。发生器设定为 40kV 和 40mA 并选用铜 CuK $\alpha$  辐射 ( $\lambda = 1.542\text{\AA}$ )，其中使用石墨晶体单色仪。样品到检测器的距离固定为 9.2cm (用于广角衍射分析) 和 28.2cm (用于小角度 X 射线散射分析)。为得到最大衍射强度，将若干薄膜层叠放在一起以获得约 2mm 的总厚度。

[0258] 大角度 X 射线衍射 (WAXD) 是基于通过聚合物结晶相的晶面 (hk1) 的单色 X 射线束的衍射。利用极图附件，当通过相对于光束的所有可能的球面角旋转样品时，测量对于给定 hk1 平面的衍射辐射的强度。这产生相对于样品方向的 hk1 平面的法线的取向的概率分布。

[0259] [69] 给出相对于参考轴 j，晶轴 i 的 Herman 取向函数  $F_{ij}$ ：

$$[0260] \quad F_{ij} = \frac{(3\cos^2\phi_{ij} - 1)}{2} \quad (16)$$

[0261] 式中， $\phi_{ij}$  是晶胞轴 i (a、b、或 c) 和参考轴 j 之间的角度。

[0262] 赫尔曼取向函数源自 110 和 040 极图 (对于 PP) 以及 110 和 200 极图 (对于 HDPE)。关于 PP 的计算的详情可以参见 Sadeghi 等 [61]。对于 HDPE，因为晶胞的 a 轴垂直于 200 平面，所以它的相对于加工方向的取向可以直接测量如下：

$$[0263] \quad F_a = F_{200} = \frac{3\cos^2\phi_{200} - 1}{2} \quad (17)$$

[0264] 在另一方面，相对于 MD 的  $F_c$  (c 轴的取向) 取决于 HDPE 的两个平面的数据的结合，其是 110 和 200 [69]：

$$[0265] \quad \cos^2\phi_c = 1 - 1.435\cos^2\phi_{110} - 0.565\cos^2\phi_{200} \quad (18)$$

[0266] b 轴的取向参数可以计算自以下正交关系：

$$[0267] \quad \cos^2\phi_b = 1 - \cos^2\phi_a - \cos^2\phi_c \quad (19)$$

[0268] 来自 WAXD 的取向因素主要归因于结晶部分，因而不能获得关于非晶相的取向的信息。小角度 X 射线散射 (SAXS) 用来比较不同样品的片晶形成的水平以及用来估计片晶之间的长周期。

[0269] 机械分析和耐穿刺性：利用配备有环境模拟箱 (用于在高温下的测试) 的 Instron 5500R 机进行拉伸试验。所使用的程序是基于 D638-02a ASTM 标准。利用 Instron 机 (用于拉伸试验) 的 10N 测力传感器来进行穿刺试验。半径为 0.5mm 的针状物用来穿刺样品。将薄膜紧紧地保持在具有 11.3mm 的中心孔的固定装置中。相对于力来记录薄膜的位移并将最大力报告为穿刺强度。在拉伸和穿刺试验中，分别采用 50mm/分钟和 25mm/分钟的应变速率。

[0270] 形态：为了清楚地观测前体薄膜的晶体排列，蚀刻方法用来除去非晶态部分。将薄膜溶解于在 35vol% 正磷酸和 65vol% 硫酸的混合物中的 0.7% 高锰酸钾溶液。在快速搅拌下，将高锰酸钾缓慢加入硫酸。在反应时间结束时，洗涤样品，如在 Olley 和 Bassett [70] 中所描述的。

[0271] 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM-Hitachi S4700) 用来观测蚀刻前体薄膜和微孔膜表面以及横断面。这种显微镜可以提供 2.5nm 的高分辨率 (在 1kV 的低加速电压下) 和 1.5nm 的高分辨率 (在 15kV 下), 其中放大率为 20x 至 500kx。

[0272] 水蒸气传输: 在室温下, 借助于 MOCON PERMATRAN-W Model 101K 来测量水蒸气的渗透率。它由三个室构成: 上室, 其包含液态水并通过两个多孔薄膜与中心室分开。水蒸气扩散自第一薄膜以填充薄膜之间的空隙, 从而达到 100% 相对湿度 (RH)。通过测试薄膜将中心室和下室分开。通过 N<sub>2</sub> 气体将扩散蒸气吹扫到相对湿度 (RH) 传感器。

[0273] BET 测量: 为了获得膜的表面积, 使用了 Micromeritics, BET Tristar3000。将氮气和氦气混合物连续供给通过样品管, 其被保持在液氮温度下。在不同压力下, 测量吸附在表面上的氮气的总容积。为产生吸附的单分子层所需要的气体容积计算如下 [71]:

[0274]

$$\frac{P}{P^0 \left[ V \left( 1 - \frac{P}{P^0} \right) \right]} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P^0} \quad (20)$$

[0275] 式中, P 是实验压力, P<sup>0</sup> 是饱和压力, V 是被吸附物的容积, V<sub>m</sub> 是为形成吸收的单分子层所需要的气体容积, 以及 c 是常数。用于按照 Eq. 20 来估计表面积的程序可以参见别处 [72]。

[0276] 流变和薄膜表征

[0277] 树脂的作为频率的函数的复数剪切粘度示于图 37 中。和在牛顿区 (低频率) 中的 HDPE 相比, PP 显示更大粘度, 同时数据跨幂律区 (power-law region) (高频率)。众所周知, 为了生产多层薄膜, 纯聚合物的粘度应彼此接近, 以防止在界面处的不稳定性而非均匀性。在我们的例子中, 在加工形变速率 (较大频率) 下, PP 和 HDPE 的粘度几乎相同。图 37 中的插图比较了树脂的加权弛豫谱, 其估计自动态模量 (G', G'', ω), 其中利用 NLREG (非线性正则化) 软件 [73] (垂直虚线表示在实验中涵盖的频率范围)。频谱曲线下面积表示熔体的零剪切粘度并且如预期的, 和 HDPE 相比, PP 的零剪切粘度更大。通过考虑对应于曲线的峰的特征弛豫时间, λ<sub>c</sub>, 可以看到, HDPE 呈现比 PP 稍微更大的弛豫时间。

[0278] 图 38 示出 PP 和 HDPE 单层薄膜以及它们的多层薄膜的 DSC 加热热谱曲线。PP 和 HDPE 呈现分别约 162°C 和 129°C 的熔融峰, 而多层薄膜在和单层相同的温度下则显示两个熔融峰。在 DR = 90 和 H-AFR 下制备的 PP 单层薄膜显示 44.2% 的结晶度以及在相同条件下制备的 HDPE 单层薄膜则具有 74.0% 的结晶度。在多层薄膜中成分的结晶度稍微低于针对单层薄膜测得的结晶度。

[0279] 为了通过拉伸技术来生产微孔膜, 需要具有晶体片晶的适当取向和对准的前体薄膜 [62, 63]。在前体中晶体对准越高, 则预计片晶分离越好, 因而, 微孔膜的孔隙率和渗透率越大。在这项研究中, 利用 WAXD 和 FTIR, 探讨了拉伸比 (DR)、冷却空气流量 (AFR)、和退火对单层薄膜的晶体对准以及多层薄膜中的成分的影响。

[0280] 按照文献, 在 PE 中, 可以发生两种主要类型的结晶, 其取决于流动应力的大小 [74]: 低应力产生扭曲带状物形式的串晶 (kebabs), 从而导致离轴 110 和子午线 200 衍射。相比之下, 高应力则产生扁平串晶 (kebabs) (平面晶体结构), 从而导致出现赤道 110 和 200 衍射。当流量大小居于中间时, 则形成中间排列, 从而导致离轴 200 和 110 衍射 [74]。

然而,在流动下的 PP 通常产生平面层状形态,其较少取决于流量大小 [65]。

[0281] 图 39 所示的 PP 和 HDPE 的 WAXD 图案以及衍射强度分布显示分别对应于指示晶面的四种和两种衍射。如先前所述,对于 PP,110 和 040 晶面,以及对于 HDPE,110 和 200 晶面用来获得单晶胞轴 (a、b、和 c) 相对于 MD、TD、和 ND 的取向。然而,归因于 PP 的 111 晶面与 HDPE 的 110 和 200 晶面的重叠,WAXD 不能用于多层薄膜中的 HDPE 相的取向测量。FTIR 可以弥补 WAXD 的此缺点,因为对于 PP 和 HDPE 的红外吸收峰是相当不同的。

[0282] 图 40 示出 AFR、DR、和退火对衍射图样的影响以及对 PP 和 HDPE 单层薄膜和三层薄膜中的 PP 的极图的影响。110 平面的法线是 a 轴和 b 轴的平分线以及 040 和 200 分别沿着单晶胞的 b 轴和 a 轴 [69]。根据 PP 单层的 WAXD 图案 (图 40a),很显然,通过增加 DR 和 AFR 或退火,弧变得更尖锐和更集中于中心,这意味着更多的定向。在 DR = 60 和 L-AFR 下获得的 PP 单层的极图显示 110 和 040 平面分别在 MD 和 ND 的稍微定向。在 DR = 60 和 H-AFR 下产生的 PP 前体显示 110 平面沿 TD 的显著定向。另外,增加 DR (即,DR = 90) 可以改善 110 平面沿 TD 的取向以及 040 平面 (b 轴) 的取向对准 TD 和 ND。此外,退火引起 110 平面在 TD 的更加对准。观测到 DR、AFR、和退火对三层薄膜中的 PP 组分的晶体对准的影响的类似趋势 (图 40b)。然而,在 DR = 60 和 H-AFR 下制作的多层中的 PP 的 110 平面还没有移动到 TD,这表明和在相同条件下产生的 PP 单层相比更少的取向。对于在高 DR (即,DR = 90) 产生的薄膜和对于退火薄膜,和在单层中的 PP 相比,观测到在多层中的 PP 的较少对准,并且这将在后面讨论。在图 40c 中,观测到 HDPE 的 110 平面的四个离轴弧,其是 PE 的扭转层状结构的典型行为,其中 a 轴围绕 b 轴旋转,从而导致 110 平面的倒易向量的旋转。在 DR = 60 和 L-AFR 下获得的 HDPE 单层的极图显示 200 平面 (a 轴) 沿 MD 的显著定向以及 110 平面沿 TD 和 ND 的显著定向。增加对薄膜表面的空气冷却 (即,H-AFR) 可以改善 110 平面沿 TD 的取向并且显著降低 200 平面沿 MD 的对准。另外,增加 DR 和退火会稍微提高 HDPE 单层的晶面的取向。如前所述,为了确定在多层薄膜中 HDPE 相的取向,使用了 FTIR 技术并在以下段落中讨论其结果。然而,在介绍结果以前,应当提及的是,利用 FTIR 获得的 HDPE 单层的取向函数略大于来自 WAXD 极图的取向函数。在测得的 c 轴取向的数值方面的这些差异可以归因于不同因素如峰解卷积、非晶相的贡献等,如在别处针对 PE 和 PP 所讨论的 [75, 76]。

[0283] 图 41 示出获自 PP 和 HDPE 单层以及多层薄膜中的成分的 Herman 取向函数的取向特点,其依据晶轴 (即,a、b、和 c) 沿 MD、TD、和 ND 的  $\cos^2(\varphi)$ 。如预期的,通过增加 AFR 和 DR 或通过退火,可以改善沿 MD 的 c 轴取向特性 (图 41a)。另外,按照图 40 所示的结果,显然,HDPE (在单层和多层中) 的 c 轴对准显著低于 PP 的 c 轴对准,并且在多层中 PP 和 HDPE 的沿 MD 的 c 轴定向低于在相同条件下制作的单层中 PP 和 HDPE 的沿 MD 的 c 轴定向。如上面报告的,和 PP 相比,HDPE 具有更高的结晶度和更大的熔化热,从而导致在它的结晶期间较大的热放出。这可以解释,和 PP 单层相比,在三层中 PP 组分的更低取向。查看 a 轴的取向特性 (图 41b),对于 HDPE,看到此轴沿 MD 的显著定向,而 PP 则显示低得多的数值,这证实了,和 PP 相比,在 HDPE 中存在不同的横列成核层状晶体形态 (row-nucleated lamellar crystal morphology)。如前文指出的,a 轴沿 MD 的较大对准是扭转层状形态的典型行为。然而,应当指出,通过增加 AFR 和 DR,可以显著降低 a 轴沿 MD 的取向。这意味着,对于 HDPE 来说,在扭转和扁平串晶 (kebabs) 之间存在中间结构,其得到在它们的 WAXD 图案以及极图

中出现离轴赤道 110 和 200 衍射的支持（参见图 40c）。对于 PP 和 HDPE 来说，b 轴沿 MD 的取向特性非常小（图 41c），并且并不随工艺条件而显著变化。

[0284] 图 42 示出在 DR = 90 和 H-AFR 下获得的 PP 和 HDPE 的前体和退火单层薄膜的 SAXS 图案以及洛伦兹校正的强度分布。在 SAXS 图案中的赤道条纹归因于串晶结构的形成，而子午峰则归因于侧向片晶或串晶 (kebabs) [77]。查看子午线强度，对于 HDPE 来说，更多片晶的形成是明显的。另外，很显然，串晶结构对结晶相的贡献远小于片晶的贡献，这证实了 Somani 等关于 PE 和 PP 的结果 [78]。长周期距离， $L_p$ ，估计自洛伦兹校正的强度最大值的位置，如图 42 所示 ( $L_p = 2\pi/q_{\max}$ ，其中  $q$  是强度矢量， $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ )。退火使 PP 前体的峰移向更低值，这表明长周期间隔的增加。然而，退火并不影响 HDPE 的峰位置，这表明  $L_p$  仍然主要保持不变。可以通过用晶体分数乘以  $L_p$  来计算片晶厚度， $l_c$ （参见图中的图例）。对于 PP 前体薄膜来说， $L_p$  和  $l_c$  的数值远小于 HDPE 的  $L_p$  和  $l_c$  的数值并随退火而增加。

[0285] 根据蚀刻薄膜（蚀刻除去非晶区）的 SEM 表面图像，可以清楚地可视化在前体薄膜的晶体结构和排列方面的差异，如图 42 所示。对于 PP 和 HDPE 薄膜，分别看到均匀和有序的堆叠层状结构以及均匀的扭转层状形态（更高放大率图像示于右边），这证实了图 40 和 41 的 XRD 结果。

[0286] 公认的是，结晶相的结构会强烈影响薄膜的机械性能。Zhang 等 [79] 研究了 LLDPE、LDPE、和 HDPE 吹塑薄膜的微结构并且表明定向结构的类型在很大程度上取决于聚乙烯的类型以及取决于加工条件。在我们以前的研究 [65] 中，对于经受空气冷却的聚丙烯流延薄膜，观测到杨氏模量、屈服应力、拉伸强度、拉伸韧性沿 MD 的显著增加以及断裂伸长沿 TD 的大幅减小。表 6 报道了在 DR = 60 和 90 的条件下薄膜沿 MD 和 TD 的机械性能的结果。随着增加 DR，沿 MD 的所有性能得到改善并且沿 TD 的断裂伸长减小，这归因于更好的晶体定向。另外，应当注意到，三层薄膜的机械性能是介于单层薄膜的机械性能之间。

[0287] 通常，已知 PP 和 HDPE 的掺合物是不溶混体系。图 44 示出蚀刻多层薄膜的界面形态。可以容易区分围绕界面的一些横结晶区；它们是核化在 PP 上的 PE 片晶。换句话说，在界面处 PE 的结晶过度生长。当在界面上形成大量核以致微晶被迫垂直于界面进行生长时以及当结晶温度存在更大差异时，则形成穿晶层 [79]，在 HDPE 和 PP 之间就是这种情况（参见表 5）。还应当指出，在界面处，HDPE 片晶渗入 PP 相。另外由 Zhang 和 Ajji [76] 观测到在 PP 和 LLDPE 的界面处的一些横结晶。然而，在这种情况下，LLDPE 片晶不能扩散进入 PP。这种行为被解释为归因于和 PP 的结晶温度（即，112°C）相比，LLDPE 的低得多结晶温度， $T_0$ （即，104°C）[79]，其可以防止 LLDPE 片晶渗入最初结晶的 PP 层。然而，在我们的例子中，HDPE 的  $T_0$ （即，118°C）高于 PP 的  $T_0$ （即，112°C），因此，HDPE 微晶可以在熔融 PP 层内扩散。

[0288] 表 6 流延薄膜沿 MD 和 TD 的机械性能（括号内的数字表示测量结果的标准偏差）；H-AFR。

[0289]

	沿 MD 的机械性能				沿 TD 的机械性能	
	杨氏模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	拉伸韧性 (MPa)	断裂应变 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂应变 (MPa)
PP-DR=60	898.0(35.5)	46.7(5.2)	106.7(3.3)	4.0(0.1)	16.2(1.9)	0.456(0.191)
PP-DR=90	956.5(34.2)	60.7(3.3)	154.0(16.8)	3.7(0.3)	16.6(1.4)	0.065(0.005)
HDPE-DR=60	973.7(90.0)	51.0(1.5)	88.6(4.2)	2.9(0.1)	16.5(1.6)	0.014(0.003)
HDPE-DR=90	1138.8(69.8)	51.7(2.3)	96.0(5.1)	3.2(0.2)	21.6(0.4)	0.021(0.002)
PP/HDPE/PP-DR=60	920.0(85.2)	55.0(5.1)	140.4(20.0)	5.2(0.4)	15.6(1.2)	0.024(0.003)
PP/HDPE/PP-DR=90	1037.3(126.0)	60.4(3.4)	164.5(18.9)	4.0(0.5)	18.7(3.0)	0.036(0.004)

[0290] 在进行冷和热拉伸以前,应在适当温度下退火所产生的前体薄膜。因为在高于在晶体结构中流动性的开始的温度 ( $T_c$ ) 下进行退火,所以推测,在退火期间,片晶扭转并定向垂直于加工方向。另外,可以发生小片晶的熔化和它们的重结晶(具有更好取向)[63]。我们以前的研究[63]表明,在 140°C 和没有伸长下的退火对于 PP 是最佳退火条件。然而,由于 HDPE 的  $T_m$  为约 129°C,所以三层薄膜的退火温度应低于 HDPE 熔点并高于 PP 的  $\alpha$  转变温度,  $T_c$  ( $T_{c,pp} = 110^\circ\text{C}$ , 获自动态力学热分析)。因此,我们选择 120°C 来退火三层薄膜。为了能够比较结果,在相同温度下退火单层前体薄膜。

#### [0291] 膜表征

[0292] 图 45 示出在冷和热拉伸伸长分别为 55% 和 75% 的的下制备的单层微孔膜的表面的 SEM 显微照片。以后将讨论最佳冷和热拉伸水平的细节。在前体薄膜中层间连接链的分布可以不是均匀的[80]。因此,认为,首先在具有少量连接链的区域中发展微孔。很显然,和 PP 膜相比,在 HDPE 微孔膜中的孔尺寸大得多。和 PP 多孔膜相比,在 HDPE 多孔膜中的更长层间微纤维(桥)被认为归因于在前者的前体薄膜中的更长的连接链。应当提及的是,PP/HDPE/PP 膜的表面形态(未示出)有点类似于图 45 所示的 PP 单层的表面结构。

[0293] 图 46 是多层多孔膜的横断面的 SEM 显微照片。在图 46a 中,很明显,多孔 HDPE 层已被夹在两个多孔 PP 层之间,同时三层具有几乎相同的厚度。图 46b 和 46c 示出在不同放大率下层之间的界面。类似于表面显微照片,清楚地认识到,HDPE 层具有比 PP 层大得多的孔。另外,看到在层之间合理的粘合,其可以通过在图 44 所示的三层前体薄膜的横断面图像中观测到的横结晶和 HDPE 片晶渗入 PP 层来解释。

[0294] 表 7 示出微孔膜的沿 MD 和 TD 的机械性能以及沿 ND 的耐穿刺性。显然,多孔膜在 MD 具有几乎类似的拉伸响应,并且,如预期的,沿 TD 的拉伸性能显著小于沿 MD 的拉伸性能。然而,和 HDPE 和多层膜相比,PP 微孔膜显示低得多的沿 TD 的断裂应变。另外,归因于在微孔膜中伸长的层间微纤维的存在,和前体薄膜相比,对于膜,观测到拉伸强度的显著增加和断裂伸长的大幅减小(参见表 6 和 7)。和前体薄膜相比,膜的模量的降低可能归因于在膜中片晶之间的更低的互相连接,这是由于在孔形成期间连接链被拉出。同样如表 7 所示,和 HDPE 膜相比,PP 膜的最大贯穿力显著更大,其可以通过前者的更小孔和更低孔隙率来解释。因此,可以得出结论,在 PP/HDPE/PP 膜中,侧边层(即,PP)可以显著改善耐穿刺性。

#### [0295] 冷和热拉伸的影响

[0296] 表 7 微孔膜(厚度为 20  $\mu\text{m}$ )的机械性能。在 120°C 下进行退火 30 分钟;DR = 70,冷拉伸 55%,接着热拉伸 75%(在括号内的数字表示测量结果的标准偏差)。

[0297]

	沿 MD 的机械性能			沿 TD 的机械性能		归一化最大贯穿力 (N/ $\mu\text{m}$ )
	杨氏模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂应变 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂应变 (MPa)	
PP	335.0(69.5)	119.0(25.1)	0.62(0.07)	10.9(1.5)	0.07(0.01)	0.14(0.02)
HDPE	315.8(39.9)	127.3(11.1)	0.79(0.14)	7.5(0.2)	2.70(0.36)	0.08(0.01)
PP/HDPE/PP	320.7(46.0)	121.7(21.5)	0.82(0.09)	11.1(1.0)	1.80(0.51)	0.12(0.01)

[0298] 在利用拉伸技术的多孔膜制备中,通过冷拉伸来产生空隙并通过随后热拉伸加以扩大 [59,60]。按照 Johnson [60],经由这种方法产生的微空隙形态是层间分离的结果,其发生在高于特定半结晶聚合物的  $T_g$  的温度下。Sadeghi 等 [62] 发现,获自具有不同  $M_w$  的 PP 树脂的冷拉伸薄膜的孔径大小并不显著不同。然而,观测到片晶厚度的差异。我们以前的研究 [63] 表明,随着拉伸比增加高达 30%,冷拉伸 PP 薄膜的水蒸气传输速率 (WVTR) 也增加,而进一步的拉伸则导致 WVTR 的降低。为了发现 PP 以及 HDPE 的最佳冷拉伸伸长,在预定伸长水平下进行冷拉伸,同时热拉伸的量保持不变。图 47 示出,对于 PP 和 HDPE 单层多孔膜,通过作为施加伸长的函数的膜厚度归一化 (乘以) 的 WVTR 值。很明显,对于 HDPE 和 PP,在冷拉伸期间 25% 伸长不足以引发孔形成。在冷拉伸期间,在进一步伸长以后,观测到 HDPE 膜的 WVTR 的单调增加。相比之下,当施加 30% 伸长时观测到 PP 膜的 WVTR 的显著增强,而进一步的拉伸则降低归一化 WVTR。另外,很显然,在 55% 冷拉伸下,PP 和 HDPE 具有几乎相同的渗透性。因此,发现 55% 是用于制作多层膜的最佳冷拉伸伸长。

[0299] 为了清楚了解在第一拉伸步骤中 PP 和 HDPE 的相反的伸长依赖性的原因,我们在图 48 中示出在冷拉伸期间沿 MD 的应力-应变特性曲线,以及示意图,其示出形态演变。PP 的应力-应变特性曲线在低变形下呈现弹性响应、在中等变形下呈现塑性行为、以及在高伸长率下呈现应变硬化。和 PP 相比,HDPE 呈现更宽的塑性变形区和应变硬化区 (具有低得多的斜率)。在弹性区中,伸长不足以引发孔形成,而在塑性区中,片晶则开始分离并且增加的伸长会扩大孔径大小 [67]。按照 Zue 等 [81],对于在低温下的 PP,由于链迁移率相对较低,所以在拉伸以后,来自缠结的连接链可以引发邻近晶体片晶的碎裂。实际上,在应变硬化区中,载荷被转移到连接链 [82],因此,应力的持续增加导致片晶碎裂 (参见在图 48 中的示意图)。在图 48 中,很明显,35% 伸长是 PP 的应变硬化的开始。因而,PP 的超过 35% 的冷拉伸会降低晶体定向,从而产生更低渗透率。然而,归因于 HDPE 的更宽的塑性区,可能归因于比 PP 更长的连接链,增加伸长的水平会单调促进片晶分离而没有断裂片晶,从而导致 WVTR 的增强并具有增加的伸长。为了证实这些结果,我们另外使用 BET 来确定经 35% 冷拉伸接着 75% 热拉伸获得的膜的孔容积和比表面积。结果示于图 49 中。显然,在实验压力的所有范围下,PP 膜吸附更多氮气,这表明,和 HDPE 膜相比,PP 膜具有更大孔隙率。对于 PP 和 HDPE 微孔膜,比表面积分别记录为 43.4 和 19.3  $\text{m}^2/\text{g}$ ,这支持在 35% 冷拉伸下制作的 PP 膜具有更好的孔隙率。

[0300] 进行类似实验 (数据未示出) 以研究热拉伸水平的影响。与 PP 的冷拉伸行为对比,当冷拉伸薄膜被拉伸到不同热拉伸水平时没有观测到最大值。在冷拉伸中产生的孔在热拉伸步骤期间被扩大,因此增强 WVTR。在高温下片晶的更高柔韧性可能是随着增加伸长比而孔径大小增加的原因。图 50 示出在冷拉伸 55% 接着热拉伸 175% 的条件下制备的多层薄膜膜的界面形态。和图 46 所示相比,这是 100% 更多总拉伸。看到非常大的孔,尤其是对于 HDPE,并且其可以解释通过增加热拉伸可以改善 WVTR。图 50 中的箭头示出在 HDPE 层

中在层间微纤维和片晶之间的连接。在这样的高水平伸长下,很显然,微纤维已被连接于由小嵌段束包围的片晶。按照 Yu[80],在高拉伸水平下,位于微纤维末端的片晶断裂成小嵌段并沿着拉伸方向倾斜。

[0301] 最后,下 55%冷伸长接着 75%热伸长下获得的三层微孔膜显示这样的 WVTR 值,和在相同条件下获得的单层 PP 和 HDPE 相比,其低约 30%。这可以归因于界面的存在以及和单层薄膜相比在多层薄膜中 PP 和 HDPE 成分的更低取向(参见图 40 和 41)。

[0302] 在这项工作中,已研究了制备自 PP 和 HDPE 的单层和三层薄膜的微孔膜的结构和性能。申请人的发现可以总结如下:

[0303] • 观测到冷却空气流量 (AFR)、拉伸比 (DR)、和退火对 PP 和 HDPE 单层薄膜以及在多层薄膜中的成分的晶体取向的显著影响。

[0304] • 在低 AFR 下,HDPE 显示扭转层状形态,而在高 AFR 下则检测到在扭转和扁平串晶 (kebabs) 之间的中间结构。

[0305] • 观测到在多层薄膜的界面处 HDPE 片晶渗入 PP 的横结晶作用并通过树脂结晶温度的差异来解释。

[0306] • 和在相同条件下制备的 PP 膜相比,在高冷拉伸伸长下,HDPE 膜的孔径大小和孔隙率大得多。这归因于和 PP 相比在 HDPE 膜中更长的连接链。

[0307] • 在多孔多层膜的界面处的良好粘合归因于在前体薄膜界面中观测到的横结晶。

[0308] • 和前体薄膜相比,对于膜,观测到拉伸强度的显著增加以及模量和断裂伸长的大幅减小(沿 MD)。

[0309] • 在冷拉伸期间通过增加施加的伸长,对于 HDPE,水蒸气传输速率 (WVTR) 单调上升,而对于 PP, WVTR 最初显著增加,然后下降。

[0310] • 三层微孔膜显示比单层膜更低的渗透率,这可能归因于界面的存在以及和单层薄膜相比在多层薄膜中的 PP 和 HDPE 成分的更低取向。

[0311] 参考文献

[0312] [1]Ajji A, Zhang X, Elkoun S. *Polymer* 2005 ;46 :3838-3846.

[0313] [2]Coppola S, Balzano L, Gioffredi E, Maffettone PL, Grizzuti N. *Polymer* 2004 ;45 :3249-3256.

[0314] [3]Doufas AK, Dairanich IS, Mchugh AJ. *J Rheol* 1999 ;43 :85-109.

[0315] [4]Doufas AK, Mchugh AJ. *J Non-Newtonian Fluid Mech* 2000 ;92 :81-103.

[0316] [5]Swartjes FHM. *Stress induced crystallization in elongational flow*, PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2001.

[0317] [6]Agarwal PK, Somani RH, Weng W, Mehta A, Yang L, Ran S, Liu L, Hsiao B. *Macromolecules* 2003 ;36 :5226-5235.

[0318] [7]Somani RH, Hsiao BS, Nogales A, Srinivas S, Tsou AH, Sics I, Balta-Calleja FJ, Ezquerra TA. *Macromolecules* 2000 ;33 :9385-9394.

[0319] [8]Somani RH, Yang L, Hsiao BS. *Polymer* 2006 ;47 :5657-5668.

[0320] [9]Tabatabaei SH, Carreau PJ, Ajji A. *J Membr Sci* 2008 ;325 :772-782.

[0321] [10]Fujiyama M, Inata H. *J Appl Polym Sci* 2002 ;84 :2157-2170.

[0322] [11]Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. *Polym Eng Sci* 2007 ;47 :1170-1178.

- [0323] [12]Alexander LE. X-ray diffraction methods in polymer science, Wiley Inter Science, New York, 1969.
- [0324] [13]Arroyo M, Lopez-Manchado MA. *Polymer* 1997 ;38 :5587-5593.
- [0325] [14]Olley RH, Bassett DC. *Polymer* 1982 ;23 :1707-1710.
- [0326] [15]Koerner H, Kelley JJ, Vaia RA. *Macromolecules* 2008 ;41 :4709-4716.
- [0327] [16]Kawakami D, Burger C, Ran S, Avila-Orta C, Sics I, Chu B, Chiao S, Hsiao BS, Kikutani T. *Macromolecules* 2008 ;41 :2859-2867.
- [0328] [17]Macro Y, Chevalier L, Chaouche M. *Polymer* 2002 ;43 :6569-6574.
- [0329] [18]Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. *J Membr Sci* 2007 ;292 :62-71.
- [0330] [19]Ajji A, Zhang X, Elkoun S. *Polymer* 2005 ;46 :3838-3846.
- [0331] [20]Klug HP, Alexander LE. X-ray diffraction procedures, John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [0332] [21]Somani RH, Yang L, Zhu L, Hsiao BS. *Polymer* 2005 ;46 :8587-8623.
- [0333] [22]Guinier A, Fournet G. Small-angle scattering of X-rays, New York : Wiley, 1955.
- [0334] [23]Hedesiú C, Demco DE, Kleppinger R, Buda AA, Blumich B, Remerie K, Litvinov VM. *Polymer* 2007 ;48 :763-777.
- [0335] [24]Zhang XM, Elkoun S, Ajji A, Huneault MA. *Polymer* 2004 ;45 :217-229.
- [0336] [25]Samuels RJ. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 1979 ;17 :535-568.
- [0337] [26]Zhou H, Wilkes GL. *J Mater Sci* 1998 ;33 :287-303.
- [0338] [27]Honerkamp J, Weese J. *Rheol Acta* 1993 ;32 :65-73.
- [0339] [28]Tian J, Yu W, Zhou C. *J Appl Polym Sci* 2007 ;104 :3592-3600.
- [0340] [29]F. Sadeghi, Developing of microporous polypropylene by stretching, Ph. D thesis, Ecole Polytechnique, Montreal, 2007.
- [0341] [30]M. B. Johnson, Investigations of the processing-structure-property relationship of selected semi crystalline polymers, Ph. D thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000.
- [0342] [31]P. K. Agarwal, R. H. Somani, W. Weng, A. Mehta, L. Yang, S. Ran, L. Liu, B. Hsiao, Shear-induced crystallization in novel long chain branched polypropylenes by in situ rheo-SAXS and-WAXD, *Macromolecules* 36 (2003) 5226.
- [0343] [32]R. H. Somani, B. S. Hsiao, A. Nogales, Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: in situ wide-angle X-ray diffraction study, *Macromolecules* 33 (2000) 9385.
- [0344] [33]R. H. Somani, L. Yang, B. S. Hsiao, Effects of molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene, *Polymer* 47 (2006) 5657.
- [0345] [34]M. Seki, D. W. Thurman, P. J. Oberhauser, J. A. Kornfield, Shear-mediated crystallization of isotactic polypropylene: the role of long chain-long chain overlap, *Macromolecules* 35 (2002) 2583.

- [0346] [35]F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Orientation analysis of row nucleated lamellar structure of polypropylene obtained from cast film, *Polym. Eng. Sci.* 47(2007)1170.
- [0347] [36]F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching, *J. Membr. Sci.* 292(2007)62.
- [0348] [37]F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Study of polypropylene morphology obtained from blown and cast film processes :initial morphology requirement for making porous membrane by stretching, *J. Plastic Film Sheet.* 21(2005)199.
- [0349] [38]F. Sadeghi, A. Ajji, P.J. Carreau, Microporous membranes obtained from polypropylene blends with superior permeability properties, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 46(2008)148.
- [0350] [39]M. Fujiyama, H. Inata, Rheological properties of metallocene isotactic polypropylenes, *J. Appl. Polym. Sci.* 84(2002)2157.
- [0351] [40]LM. Ward, P. D. Coates, M. M. Dumoulin, *Solid Phase Processing of Polymers*, Hanser, 2000.
- [0352] [41]S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60(1938)309.
- [0353] [42]J. Li, B. D. Favis, Characterizing co-continuous high density polyethylene/polystyrene blends, *Polymer* 42(2001)5047.
- [0354] [43]L. A. Utracki, B. Schlund, Linear low density polyethylene and their blends :Part 4shear flow of LLDPE blends with LLDPE and LDPE, *Polym. Eng. Sci.* 27(1987)1512.
- [0355] [44]J. Honerkamp, J. Weese, A non linear regularization method for the calculation of relaxation spectra, *Rheol. Acta* 32(1993)65.
- [0356] [45]H. Kwang, D. Rana, K. Cho, J. Rhee, T. Woo, B. H. Lee, S. Choe, Binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins :rheological and morphological properties, *Polym. Eng. Sci.* 40(2000)1672.
- [0357] [46]L. A. Utracki, in *Two Phase Polymer Systems*, Hanser Publisher, New York, 1991.
- [0358] [47]M. B. Johnson, G. L. Wilkes, Microporous membranes of polyoxymethylene from a melt-extrusion process :(I)Effects of resin variables and extrusion conditions, *J. Appl. Polym. Sci.* 81(2000)2944.
- [0359] [48]M. B. Johnson, G. L. Wilkes, Microporous membranes of polyoxymethylene from a melt-extrusion process :(II)Effects of thermal annealing and stretching on porosity, *J. Appl. Polym. Sci.* 84(2002)1762.
- [0360] [49]T. H. Yu, Processing and structure-property behavior of microporous polyethylene :From resin to final film, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996.
- [0361] [50]D. Ferrer-Balas, M. L. L. Maspoch, A. B. Martinez, O. O. Santana, Influence

of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films, *Polymer* 42(2001)1697.

[0362] [51]L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley Inter science, New York, 1969.

[0363] [52]W. B. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., JohnWiley & Sons, 2004.

[0364] [53]F. Chu, Y. Kimura, Structure and gas permeability of microporous film prepared by biaxial drawing of the beta-form polypropylene, *Polymer* 37(1996)573.

[0365] [54]Venugopal G, Moore J, Howard J, Pandalwar S. *J Power Sourc* 1998 ;77 : 34-41.

[0366] [55]Dahn JR, Fuller EW, Obrovac M, van Sacken U. *Solid State Ionics* 1994 ; 69 :265-270.

[0367] [56]Wei X, Haire C. 20070196638A1, 2007US Patent.

[0368] [57]Gozdz AS, Schmtz CN, Tarascon JM, Warren PC. 5607485, 1997US Patent.

[0369] [58]Okazaki MA, kuwana MI, Nagoya ST, Kasugai TI. 4921653, 1990US Patent.

[0370] [59]Sadeghi F. Developing of microporous polypropylene by stretching, Ph. D thesis, Ecole polytechnique de Montreal, 2007.

[0371] [60]Johnson MB. Ph. D thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000.

[0372] [61]Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. *Polym Eng Sci* 2007 ;47 :1170-1178.

[0373] [62]Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. *J Membr Sci* 2007 ;292 :62-71.

[0374] [63]Tabatabaei SH, Carreau PJ, Ajji A. *J Membr Sci* 2008 ;325 :772-782.

[0375] [64]Sadeghi F, Ajji A, Carreau PJ. *J Polym Sci Polym Phys* 2008 ;46 : 148-157.

[0376] [65]Tabatabaei SH, Carreau PJ, Ajji A. Submitted to *Polymer*.

[0377] [66]Arroyo M, Lopez-Manchado MA. *Polymer* 1997 ;38 :5587-5593.

[0378] [67]Ajji A, Sammut P, Huneault MA. *J Appl Polym Sci* 2003 ;88 :3070-3077.

[0379] [68]Ward IM, Coates PD, Dumoulin MM. *Solid Phase Processing of Polymers* 2000Hanser publisher.

[0380] [69]Alexander LE. *X-ray diffraction methods in polymer science*, Wiley Inter Science, New York, 1969.

[0381] [70]Olley RH, Bassett DC. *Polymer* 1982 ;23 :1707-1710.

[0382] [71]Brunauer S, Emmett PH, Teller E. *J Am Chem Soc* 1938 ;60 :309-319.

[0383] [72]Li J, Favis BD. *Polymer* 2001 ;42 :5047-5053.

[0384] [73]Honerkamp J, Weese J. *Rheol Acta* 1993 ;32 :65-73.

[0385] [74]Keum JK, Burger C, Zuo F, Hsiao BS. *Polymer* 2007 ;48 :4511-4519.

[0386] [75]Ajji A, Zhang X, Elkoun S. *Polymer* 2005 ;46 :3838-3846.

[0387] [76]Zhang X, Ajji A. *Polymer* 2005 ;46 :3885-3393.

[0388] [77]Agarwal PK, Somani RH, Weng W, Mehta A, Yang L, Ran S, Liu L, Hsiao B. *Macromolecules* 2003 ;36 :5226-5235.

[0389] [78]Somani RH, Yang L, Zhu L, Hsiao BS. *Polymer* 2005 ;46 :8587-8623.

[0390] [79]Zhang XM, Elkoun S, Ajji A, Huneault MA. *Polymer* 2004 ;45 :217-229.

[0391] [80]Yu TH. Ph.D thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996.

[0392] [81]Zuo F, Keum JK, Chen X, Hsiao BS, Chen H, Lai SY, Wevers R, Li J. *Polymer* ; 2007 :6867-6880.

[0393] [82]Samuels RJ. *J Polym Sci Polym Phys Ed* 2003 ;17 :435-568.

[0394] 所有参考文献的全部内容以引用方式结合于本文。

[0395] 已参照具体实施例描述了本发明。描述是用来有助于理解本发明，而不是用来限制它的范围。本领域技术人员应当明了，可以对本发明进行各种改进而不偏离如本文描述的本发明的范围，并且这样的改进由本文献涵盖。

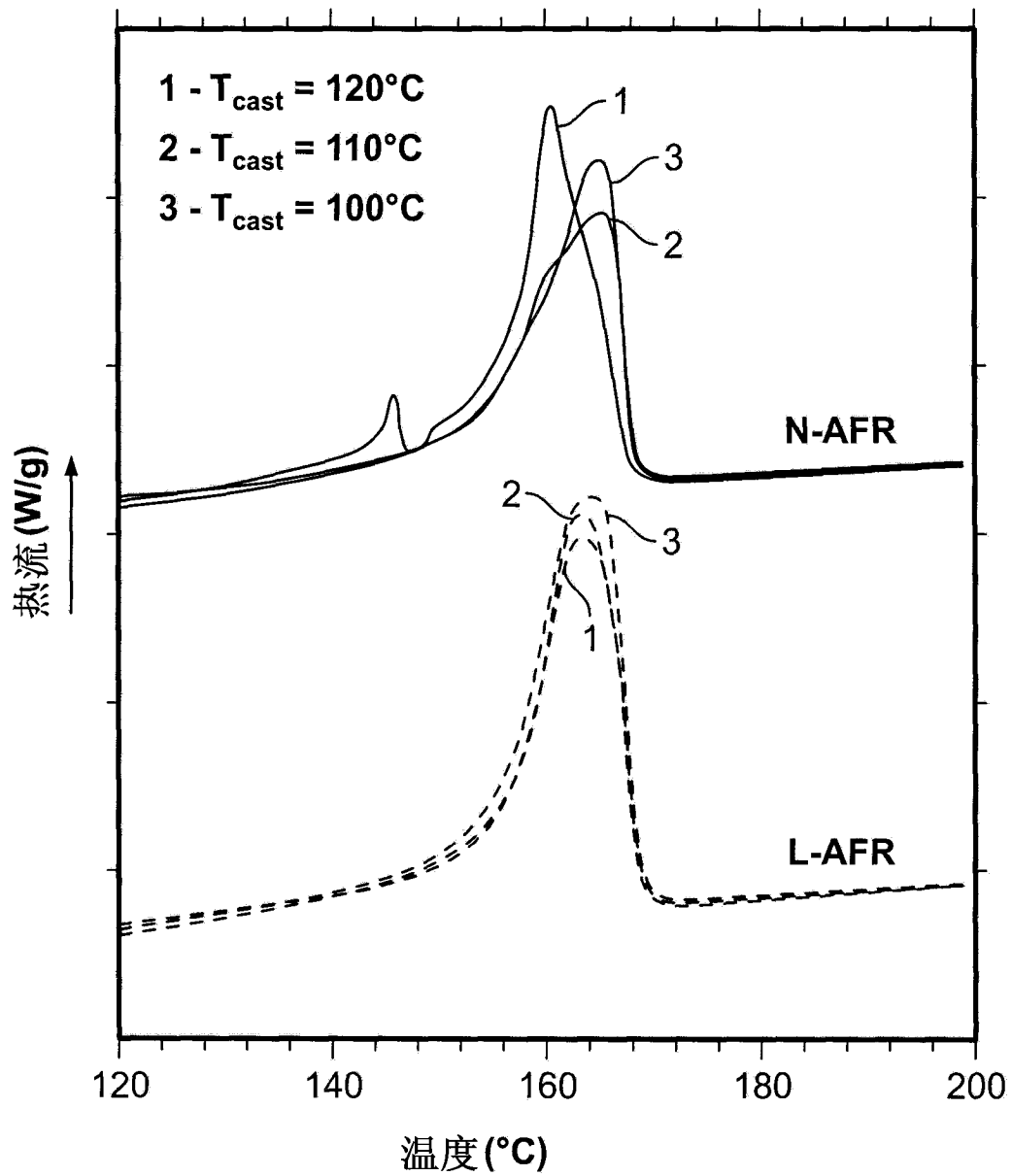


图 1

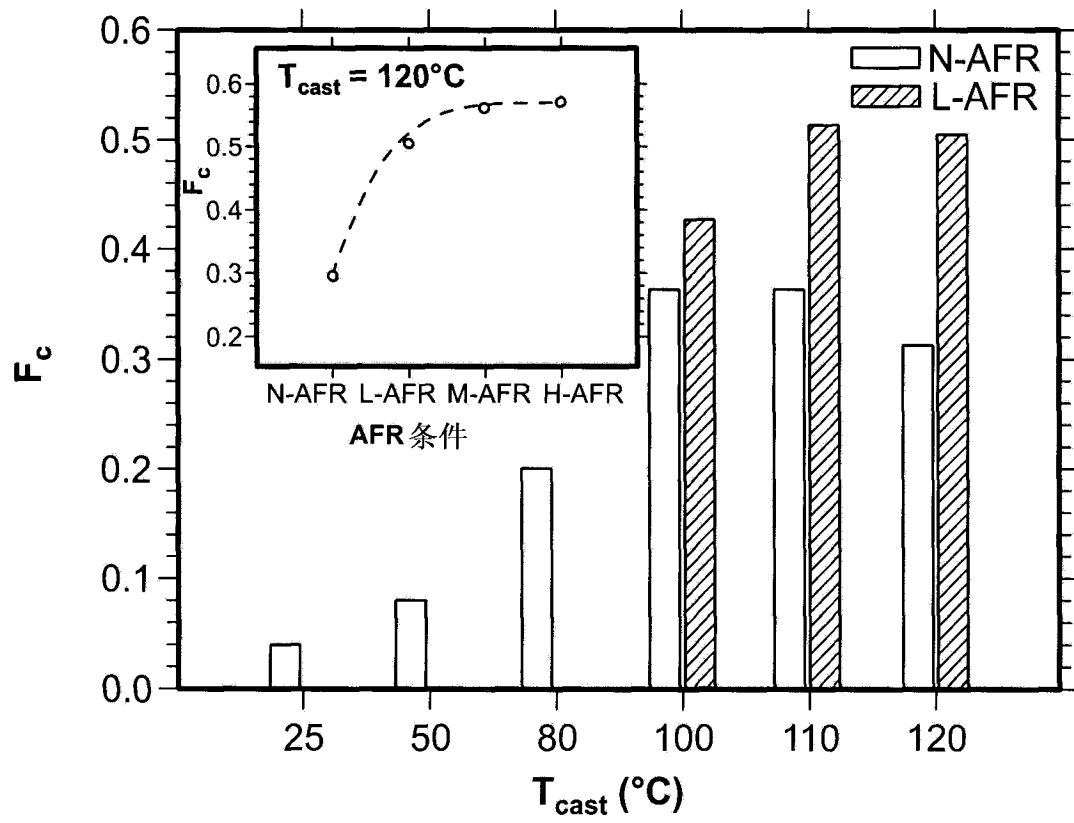


图 2

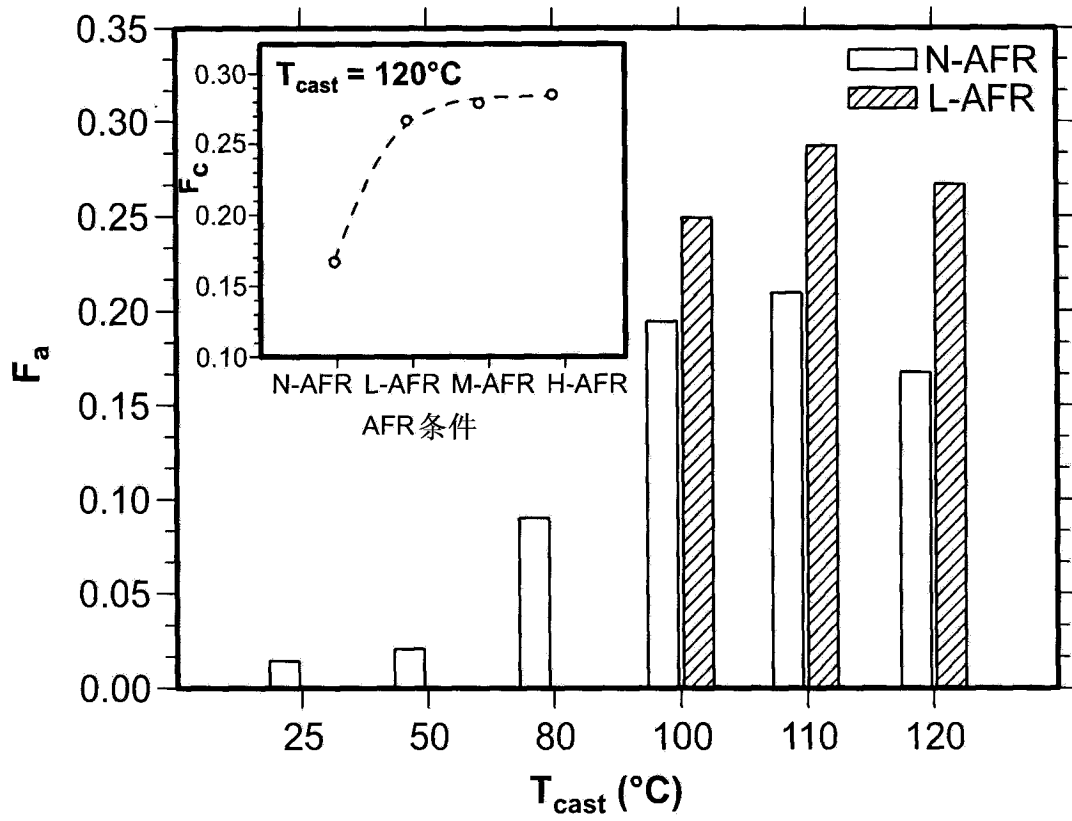


图 3

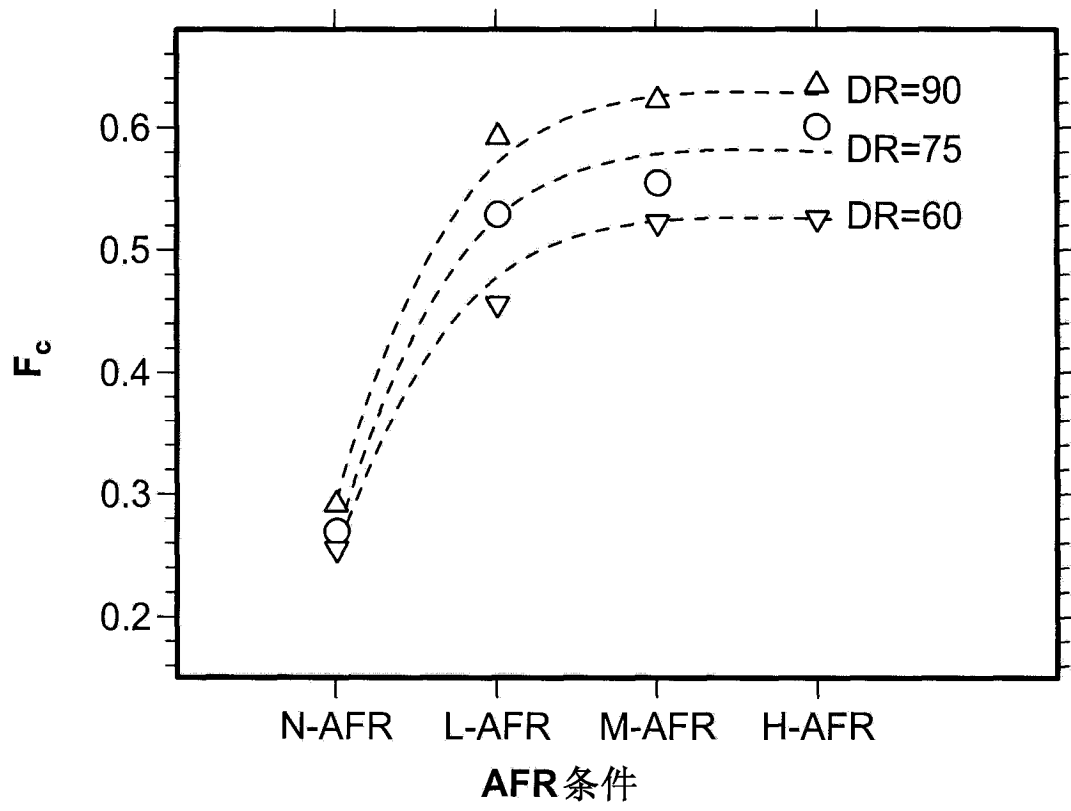


图 4

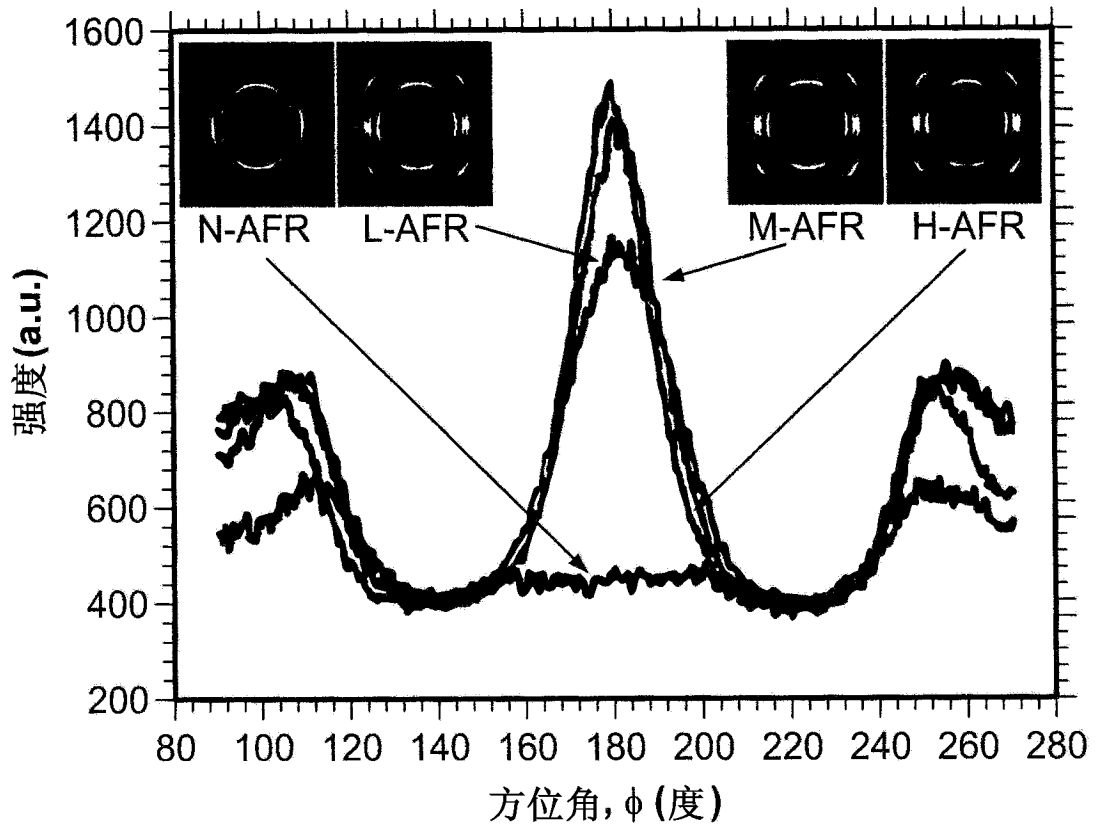


图 5

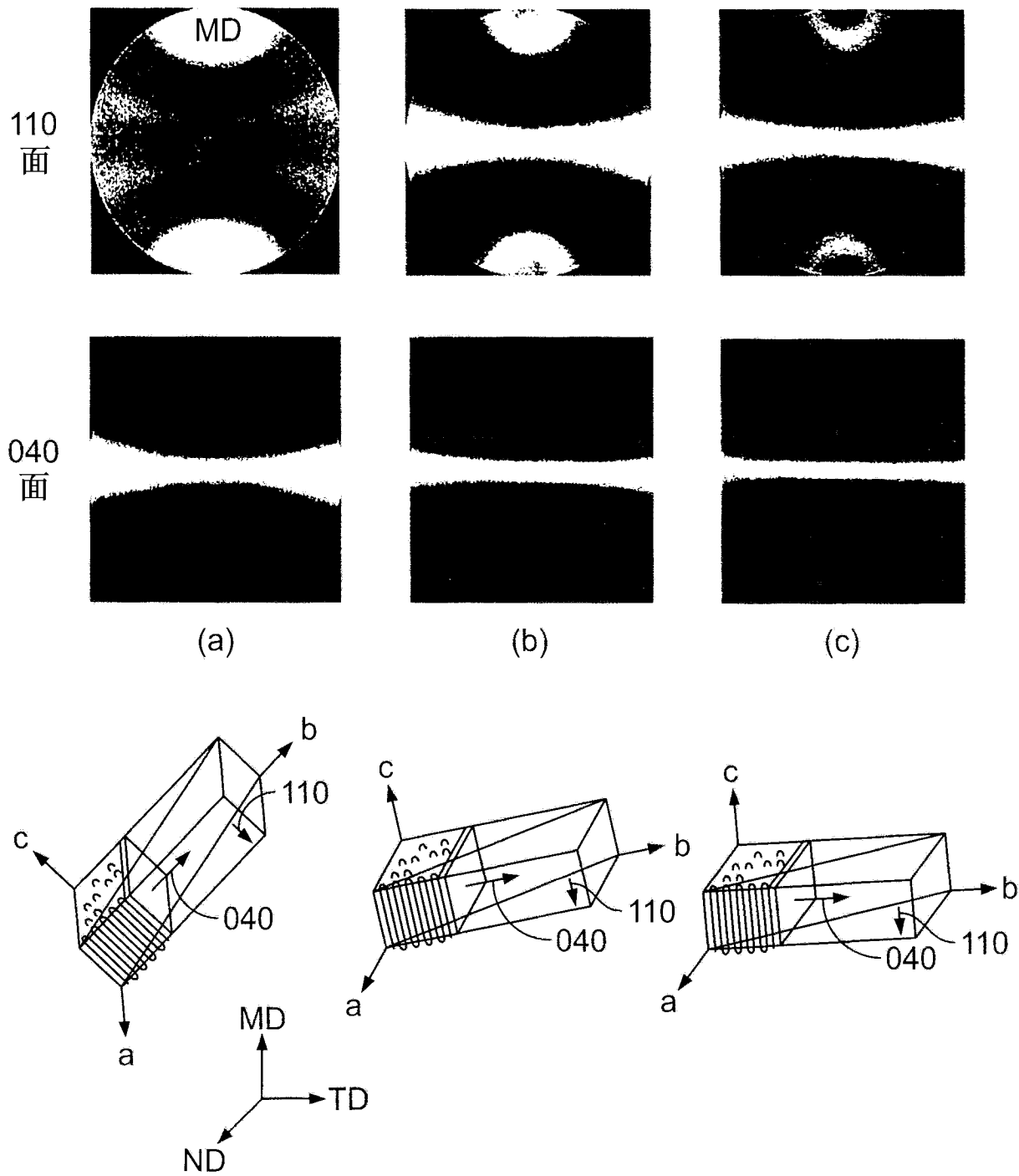


图 6

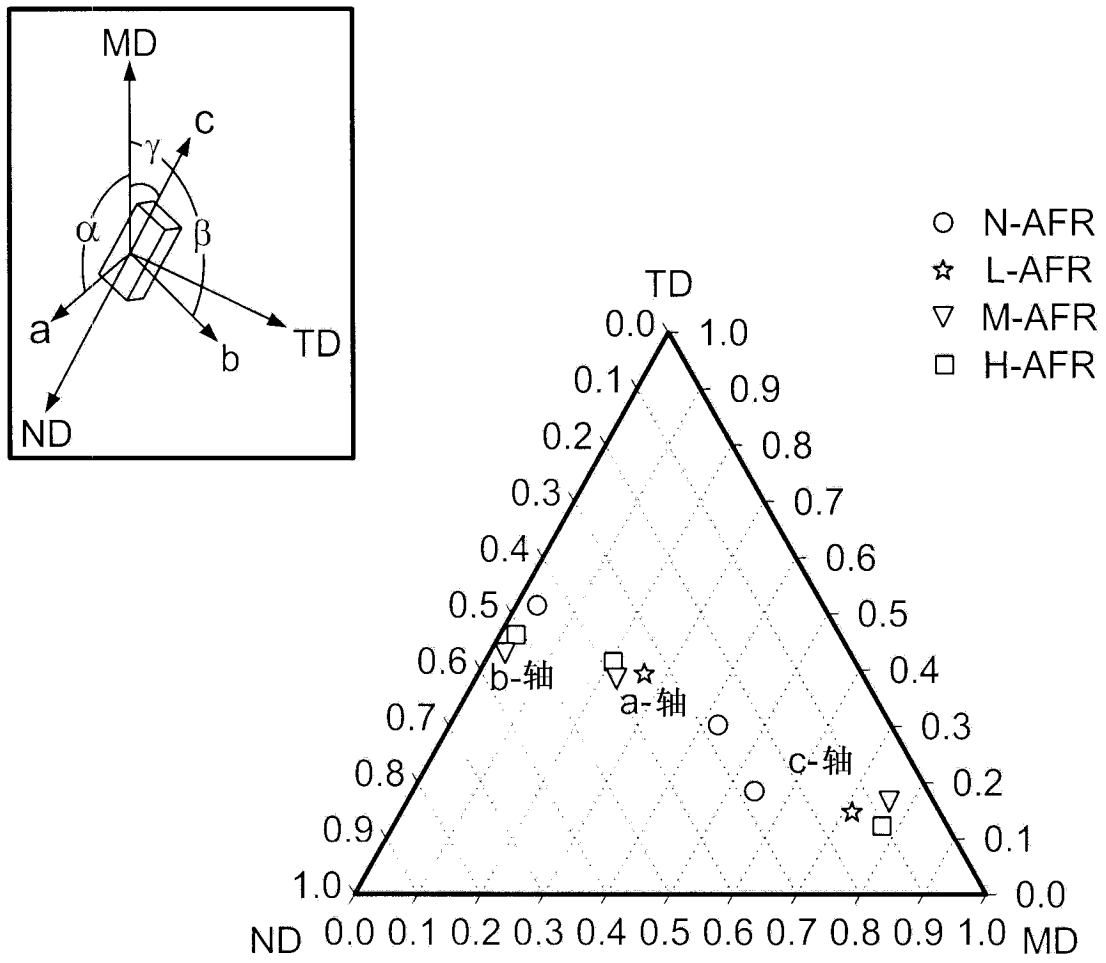


图 7

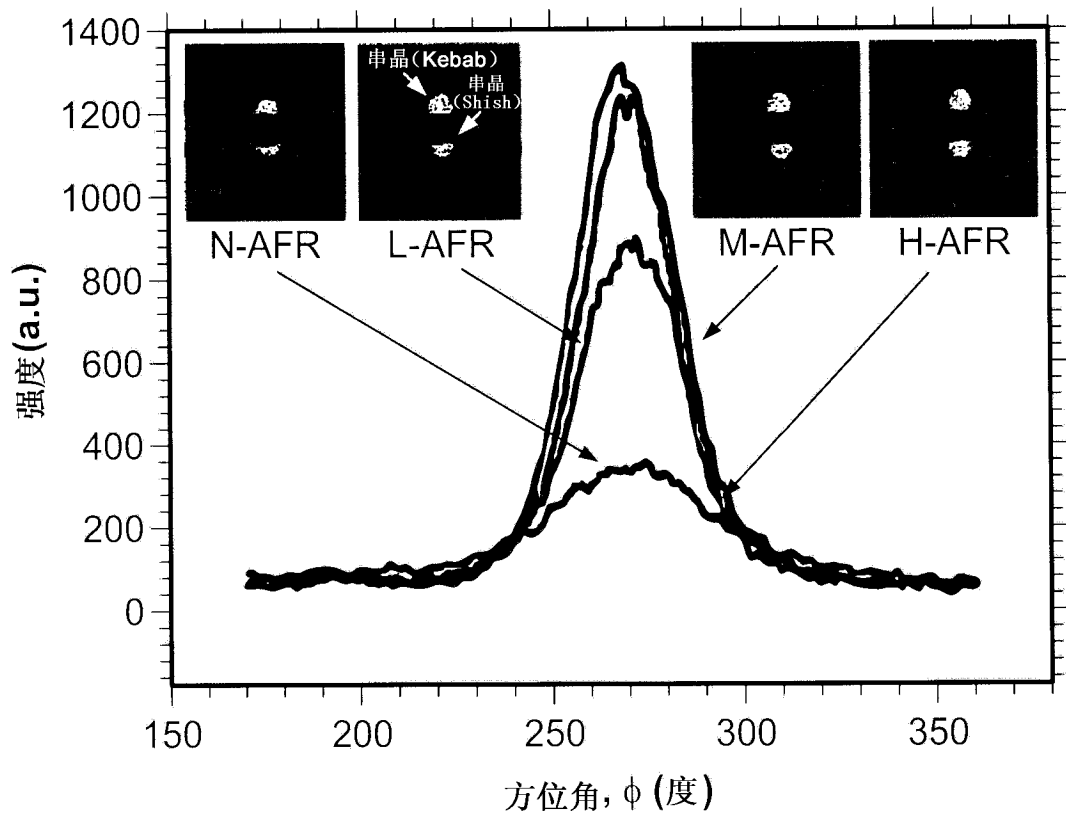


图 8

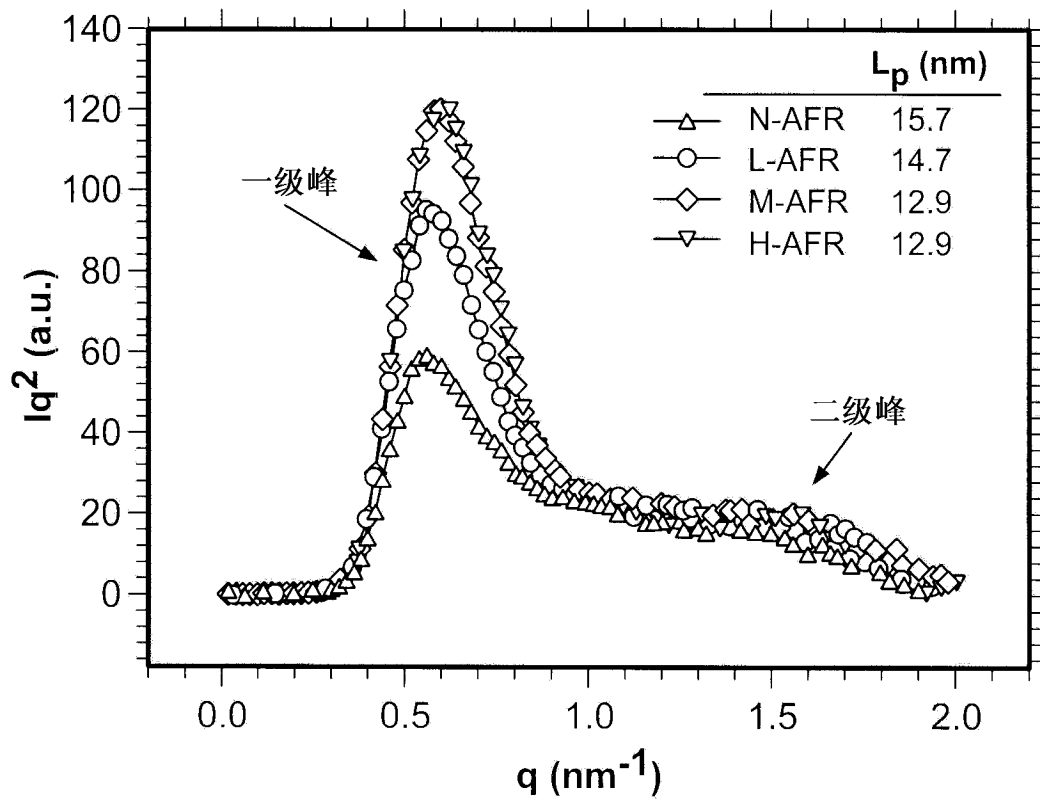


图 9

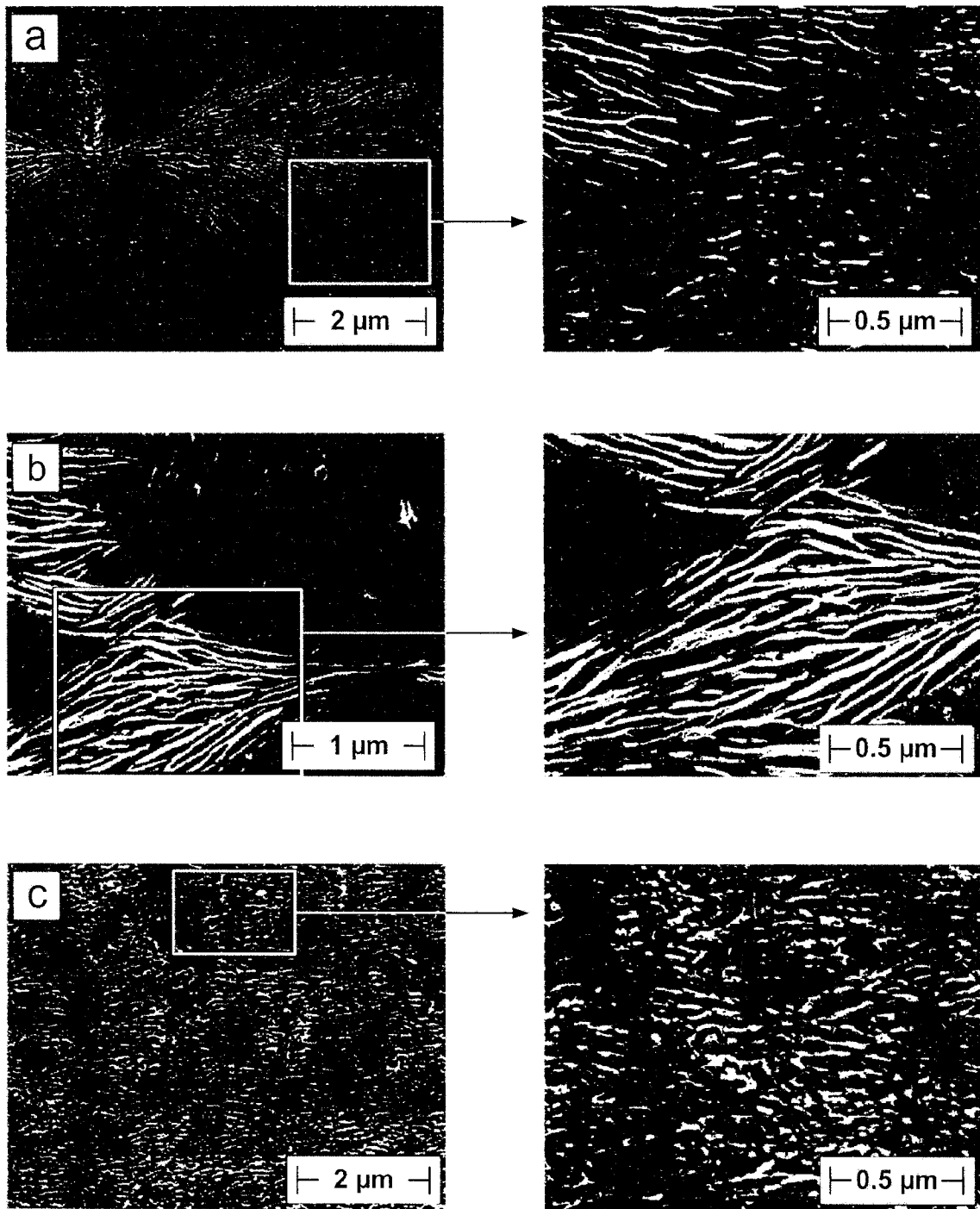


图 10

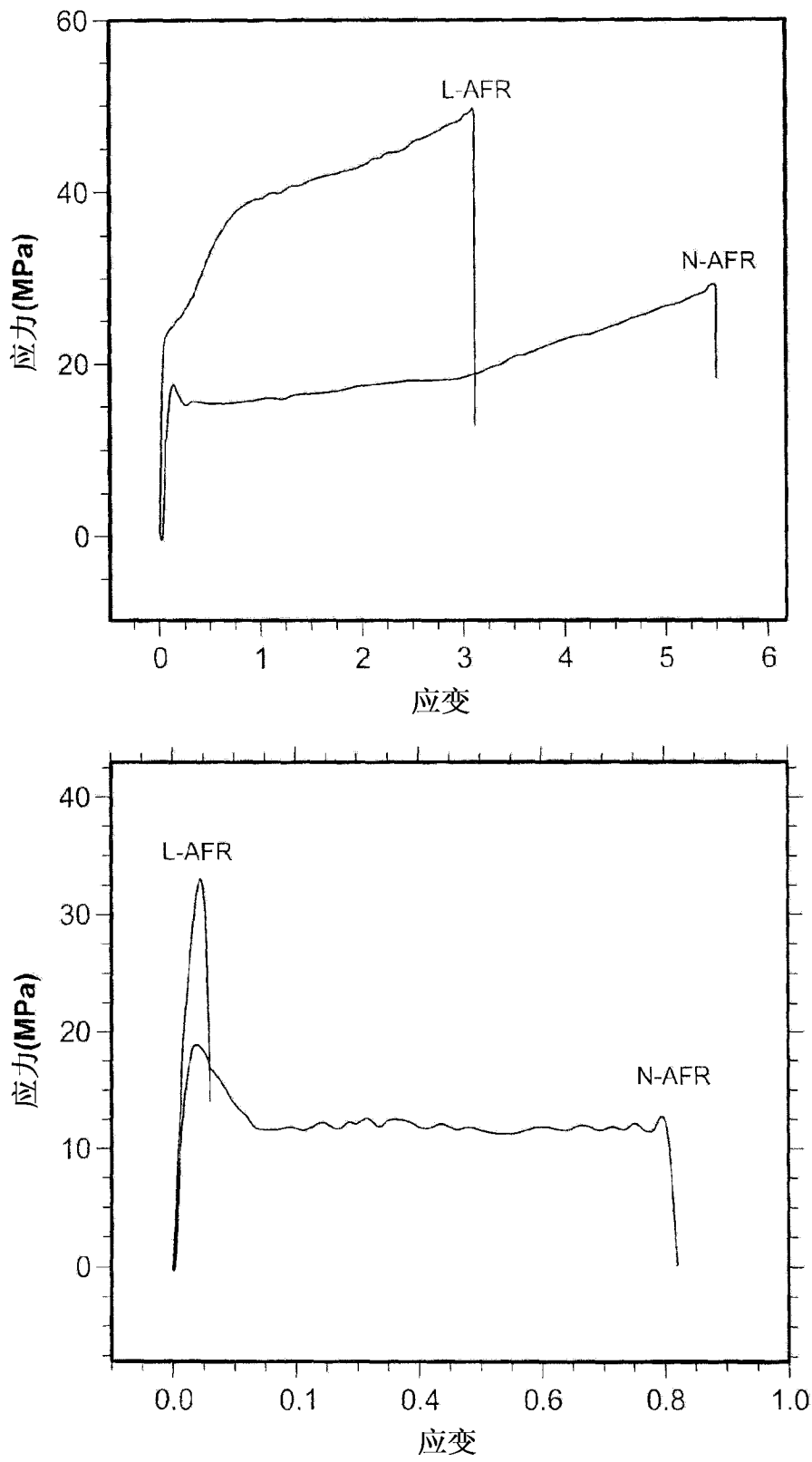


图 11

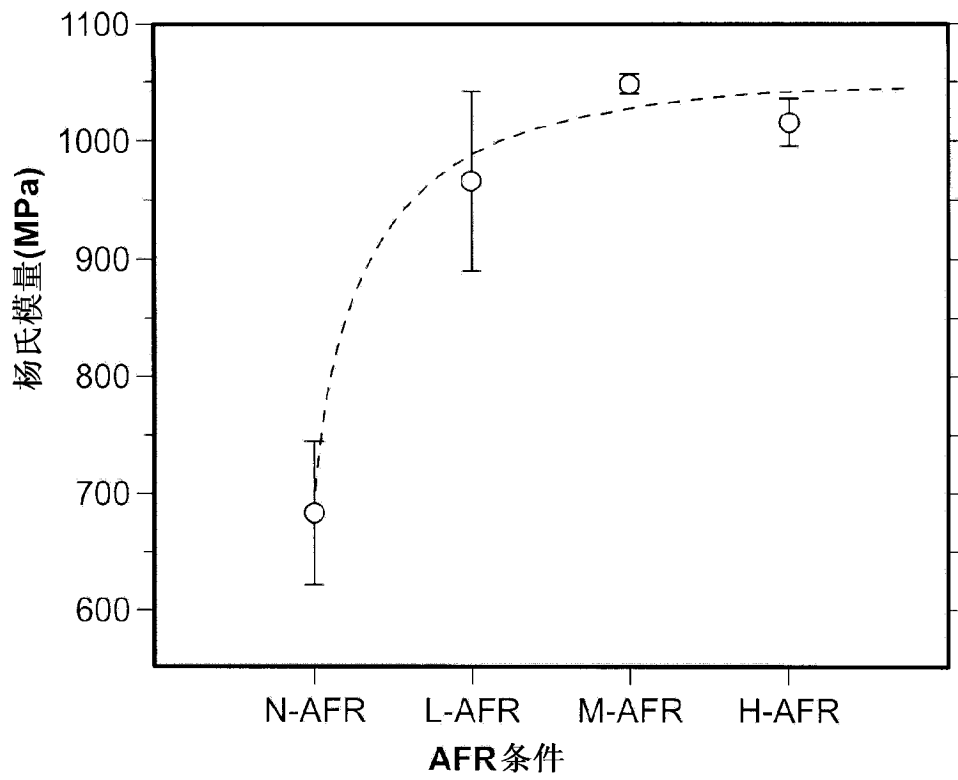


图 12A

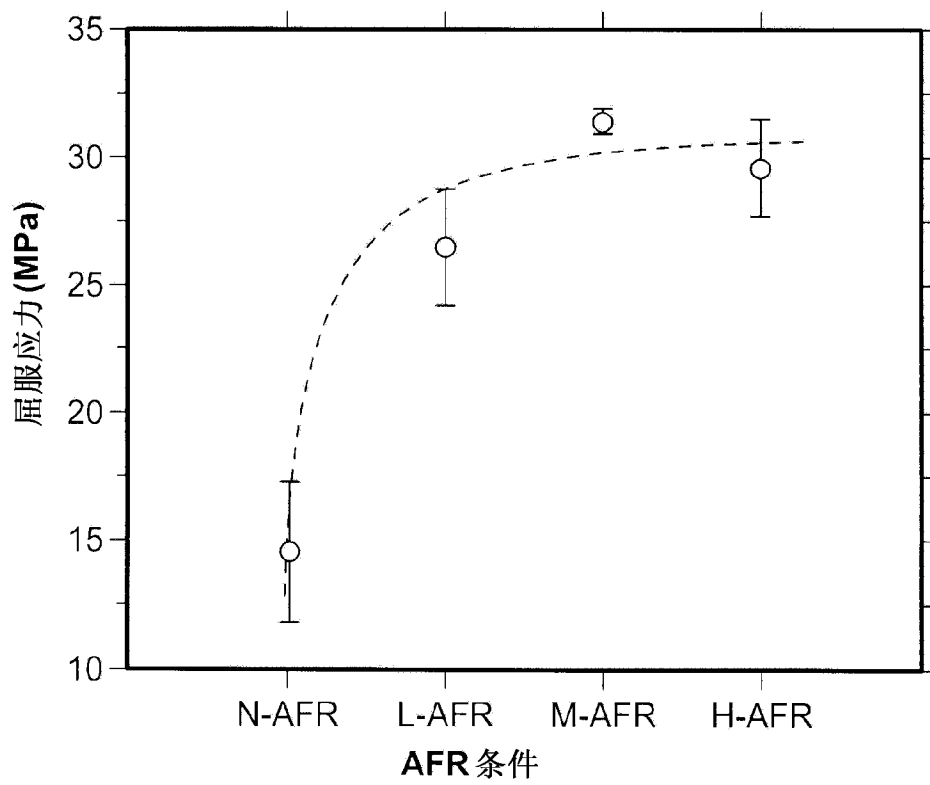


图 12B

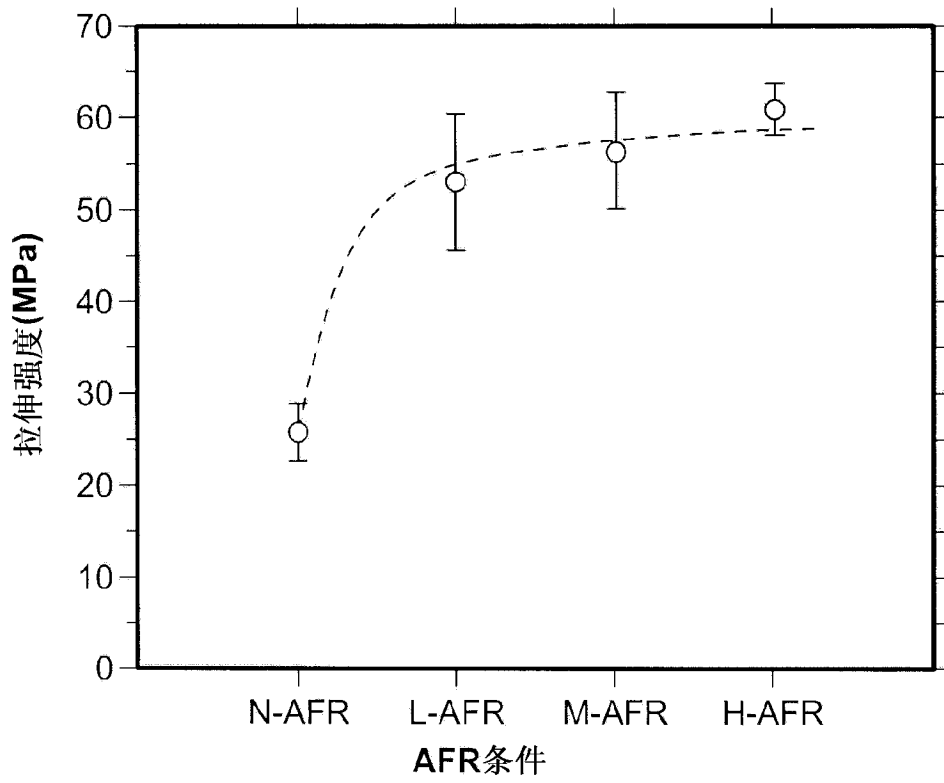


图 12C

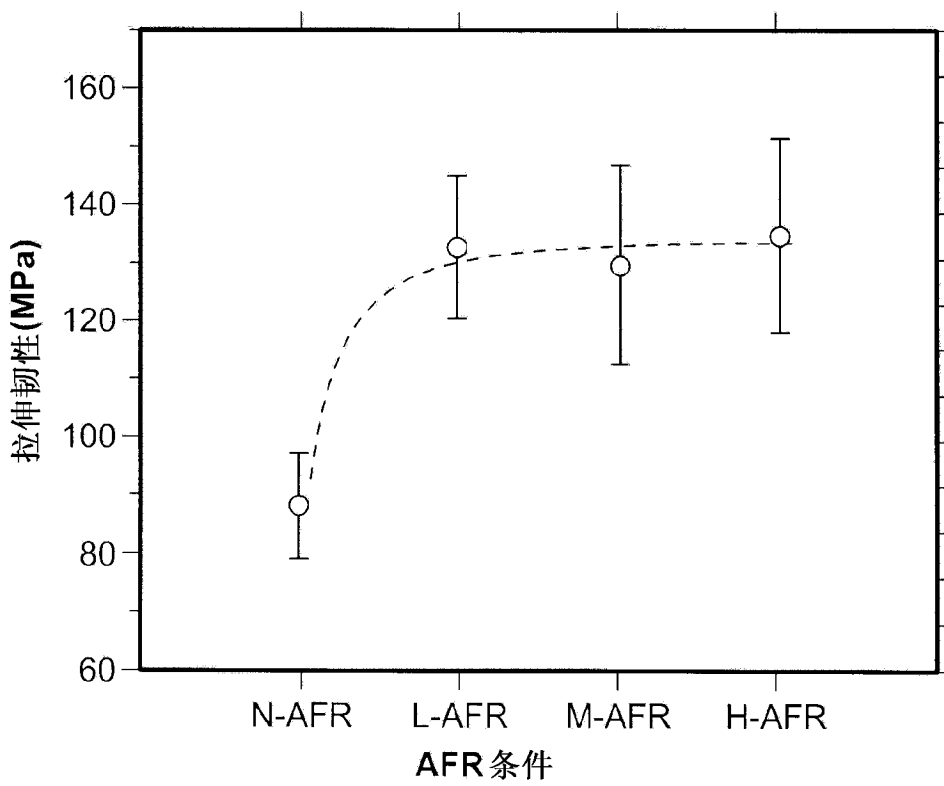


图 12D

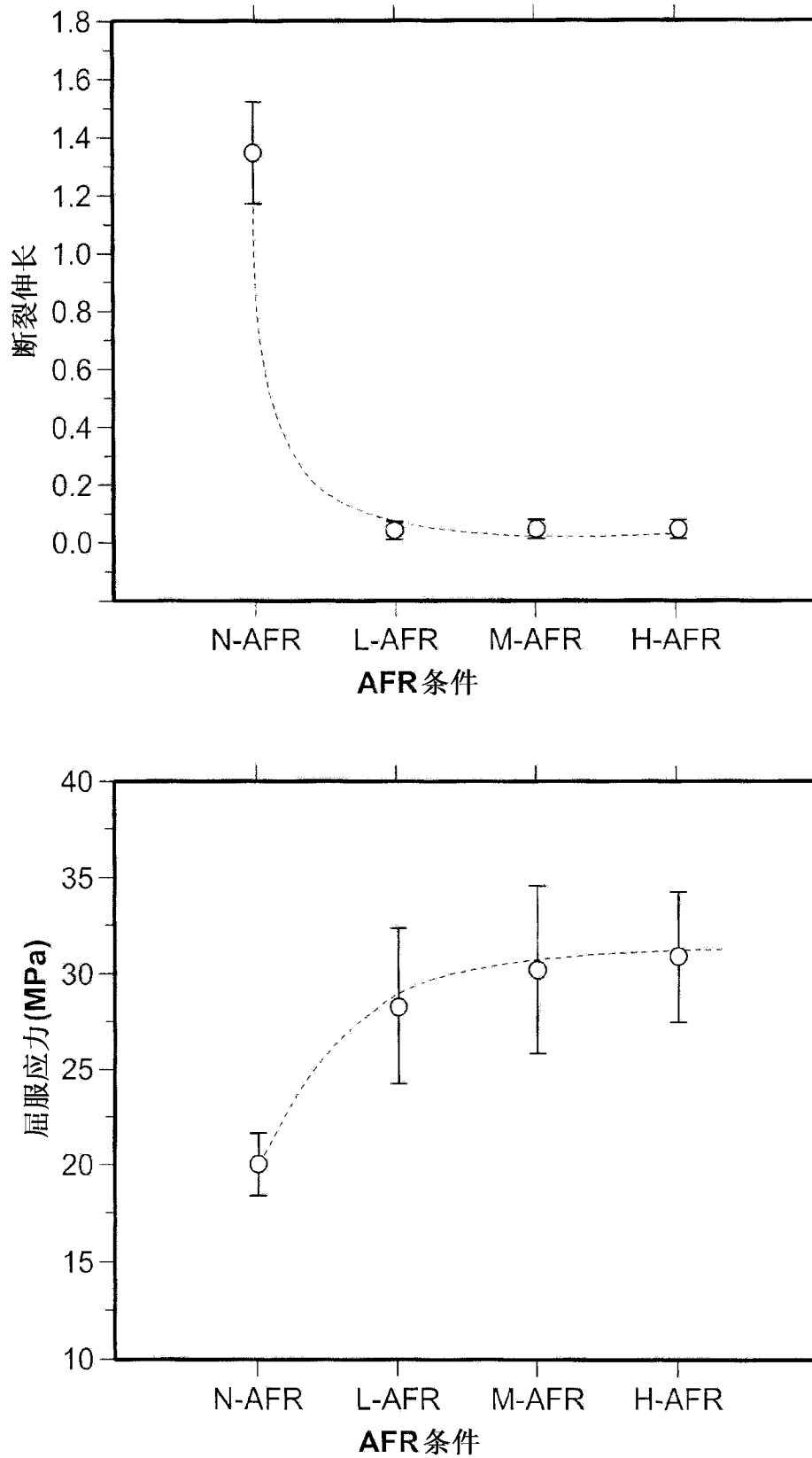


图 13

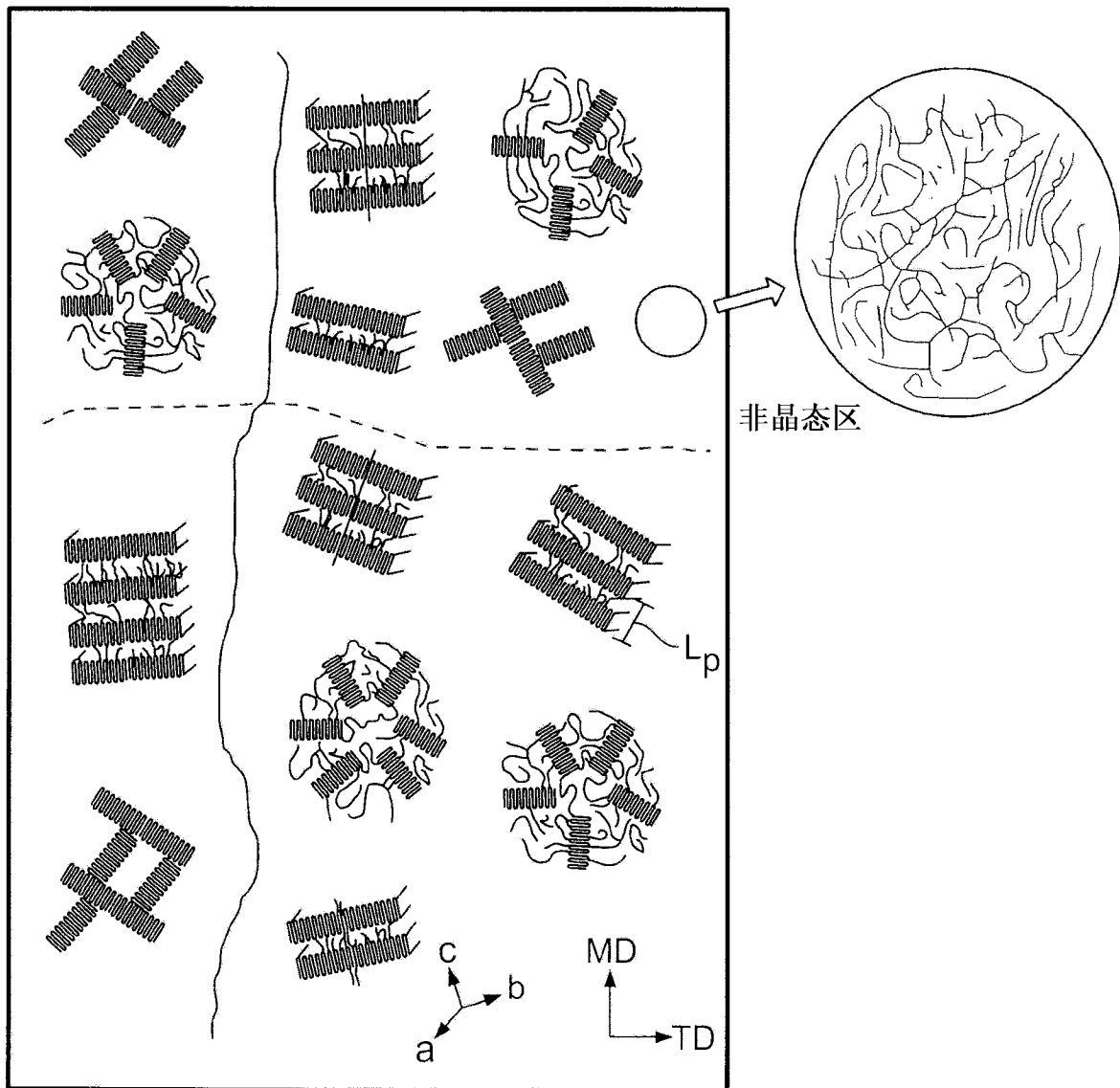


图 14A

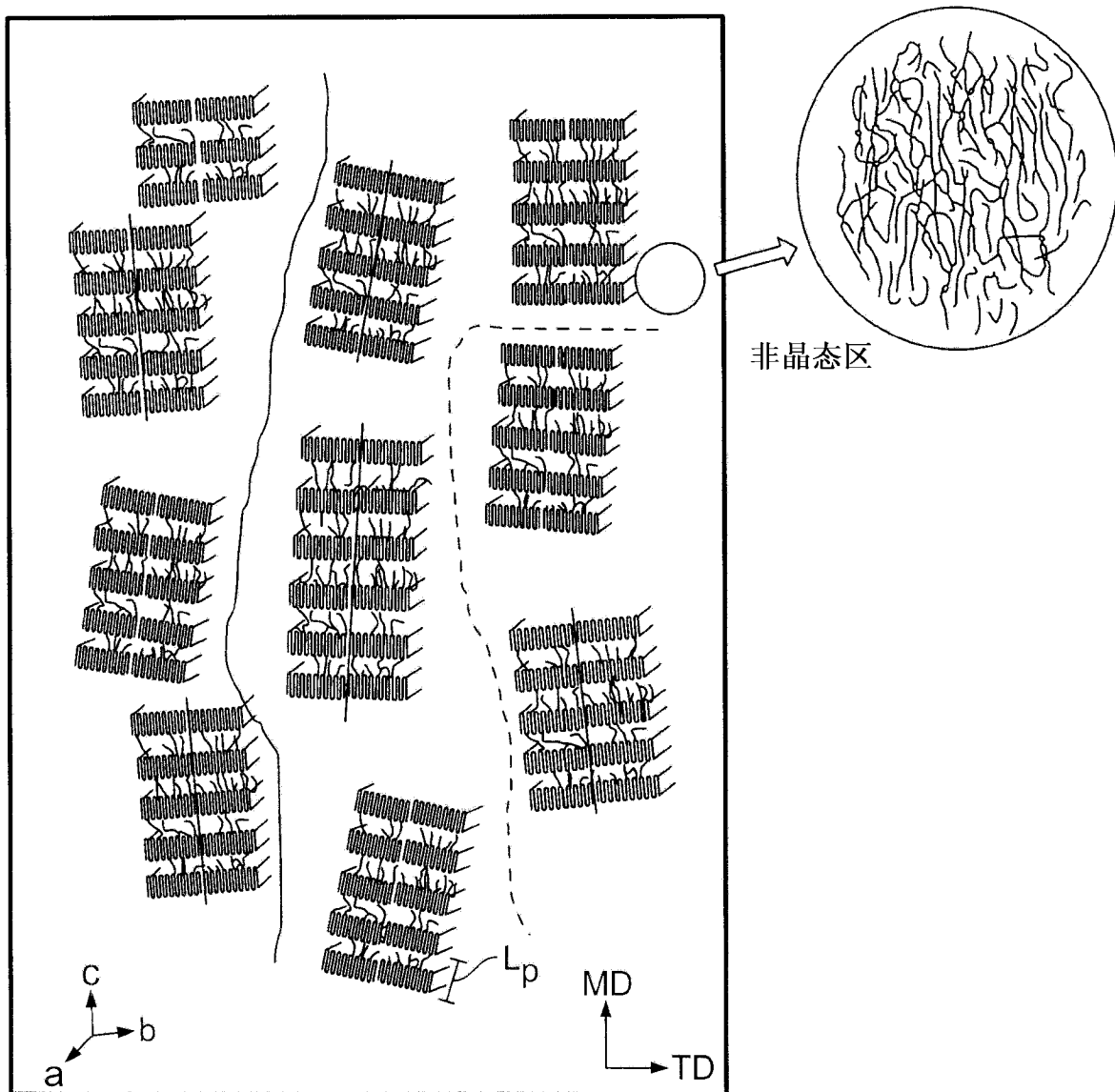


图 14B

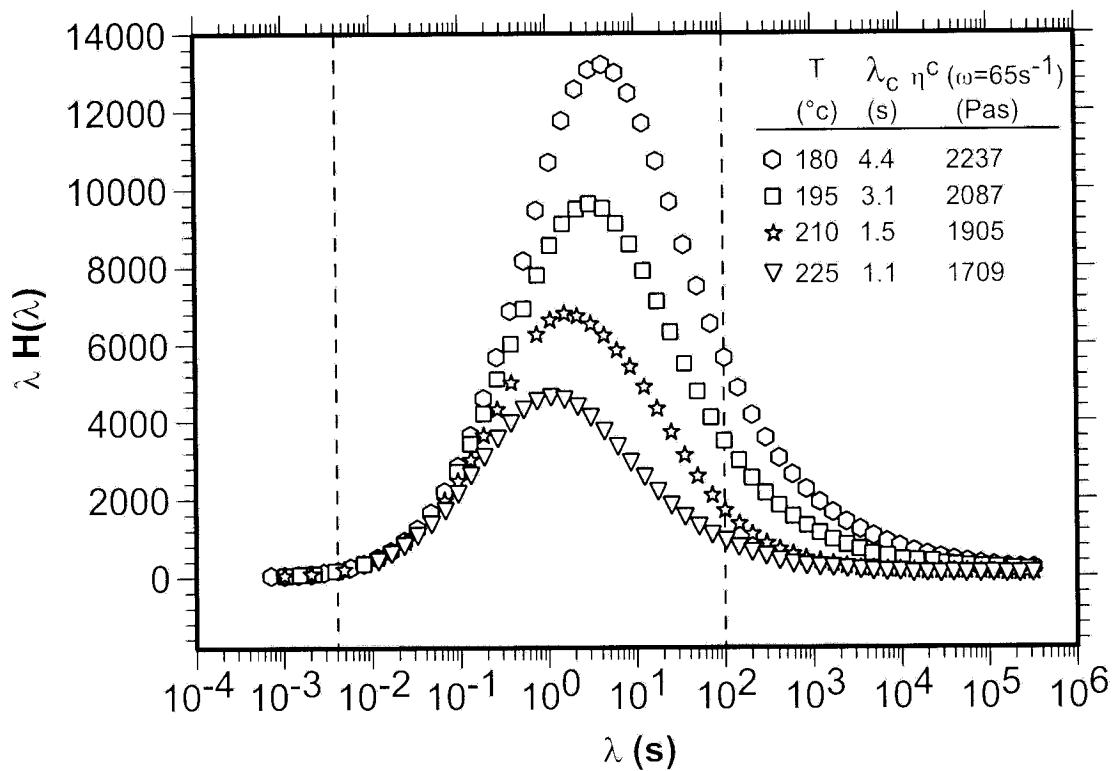


图 15

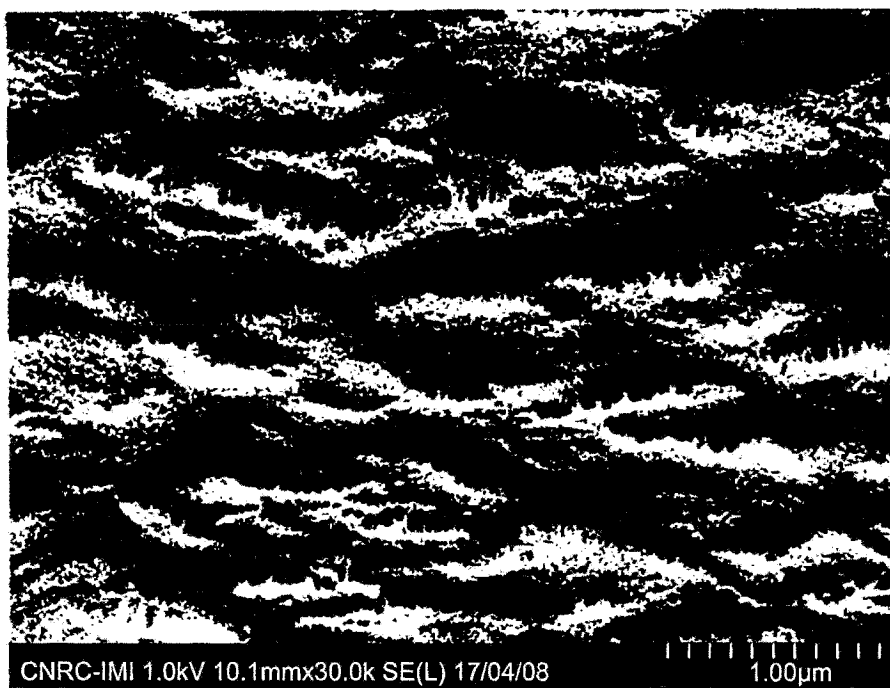


图 16A

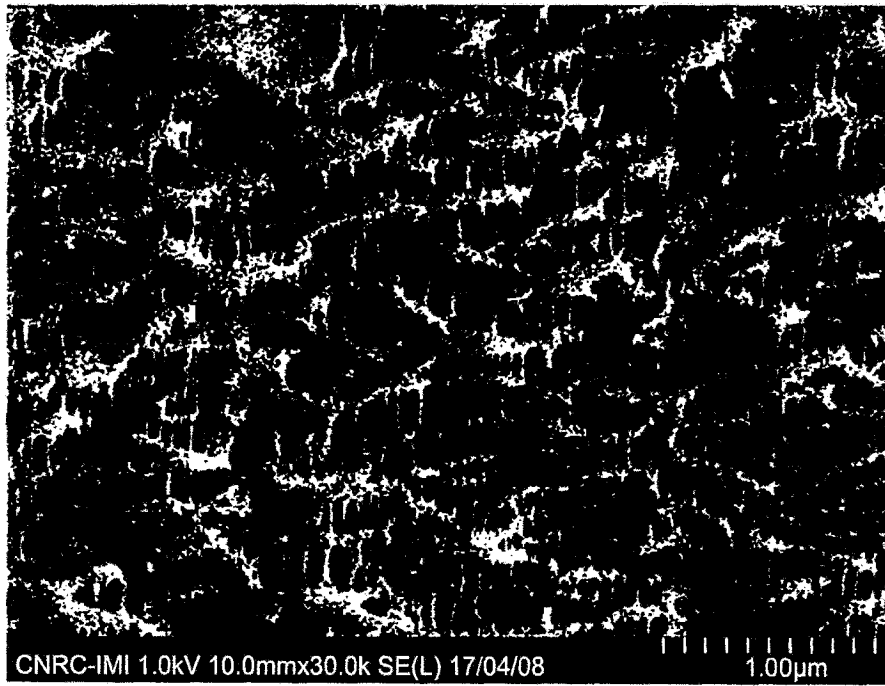


图 16B

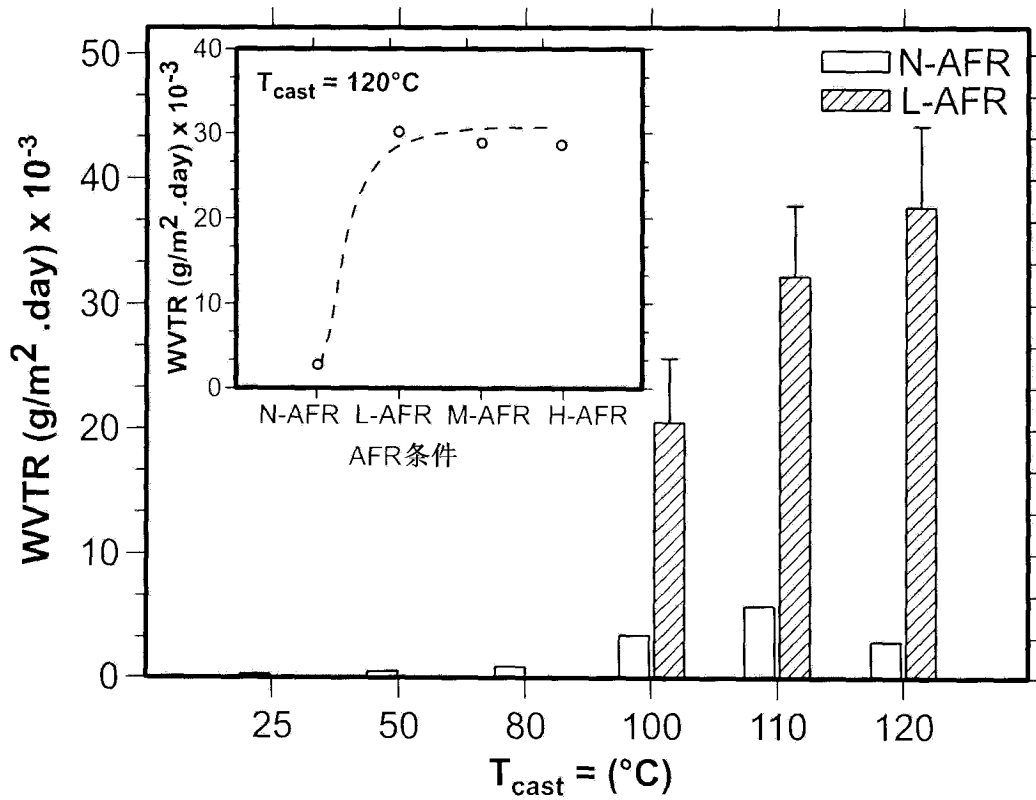


图 17

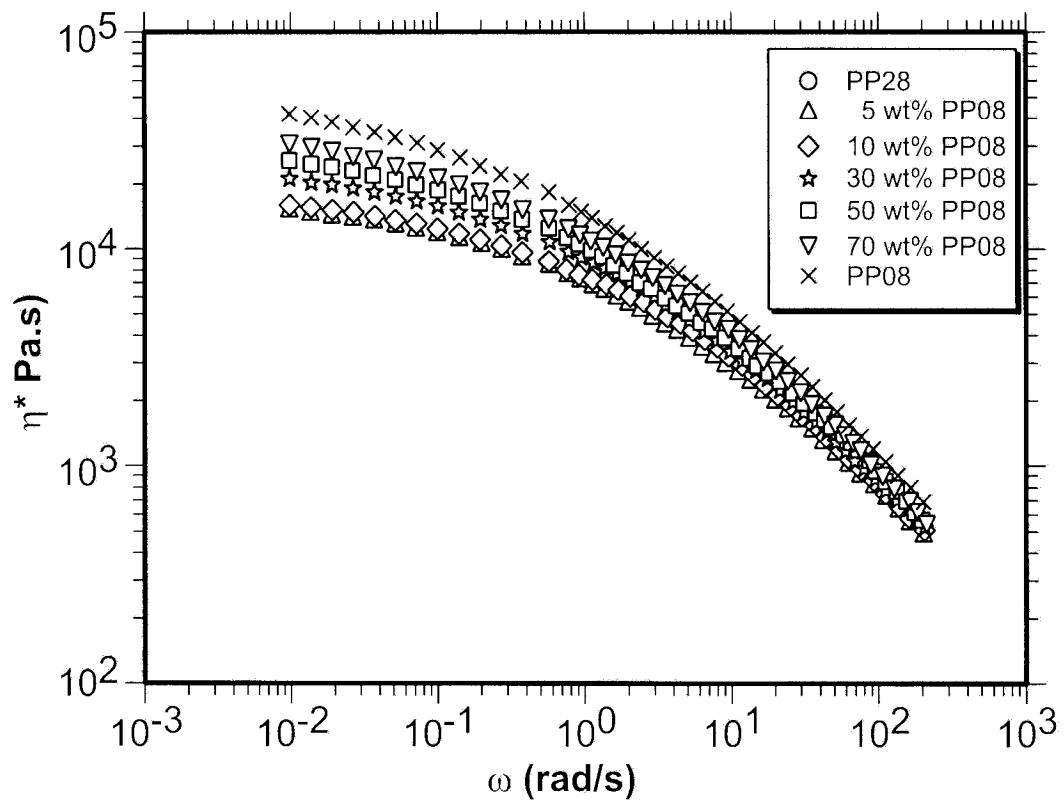


图 18

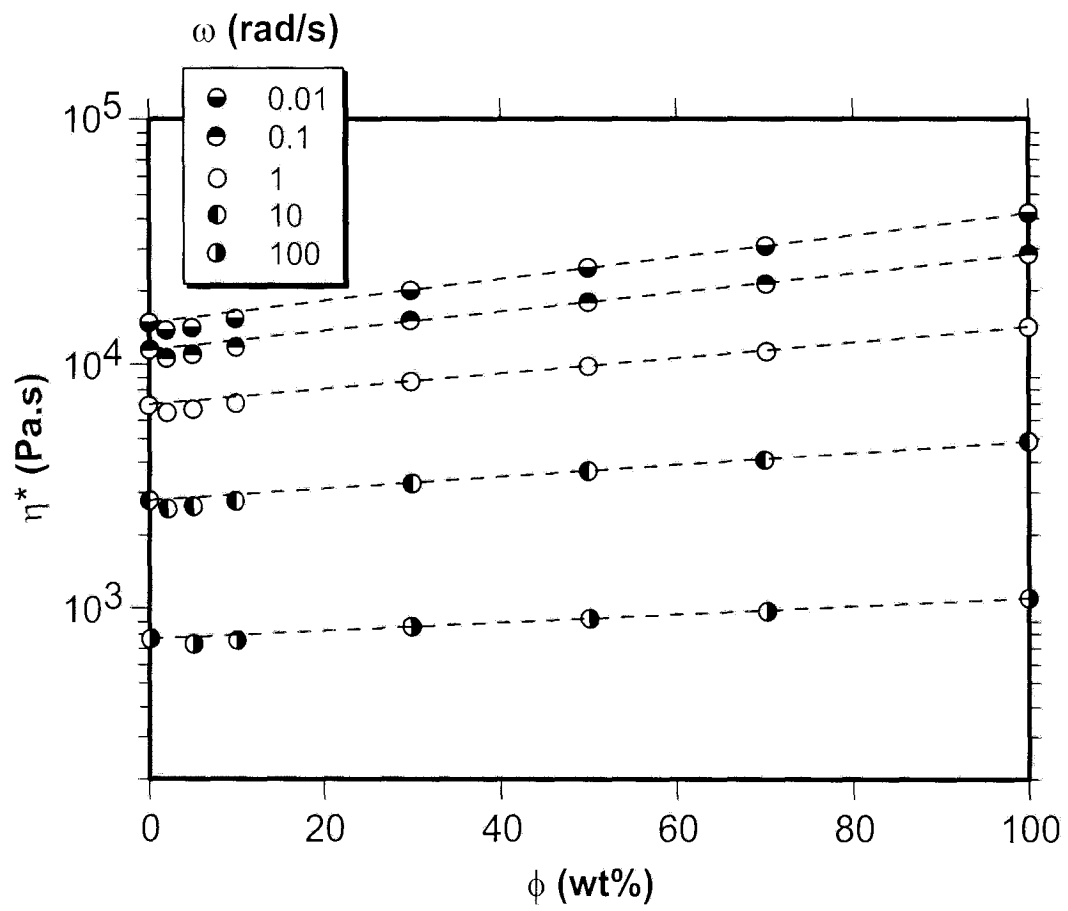


图 19

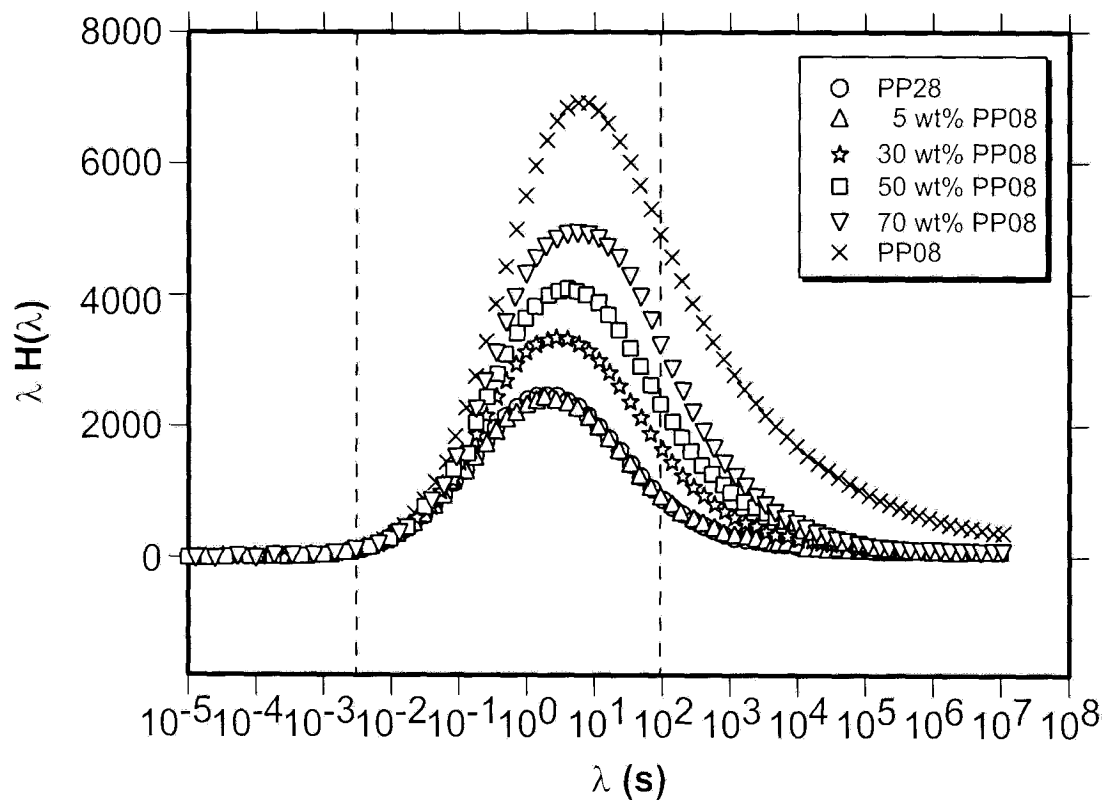


图 20

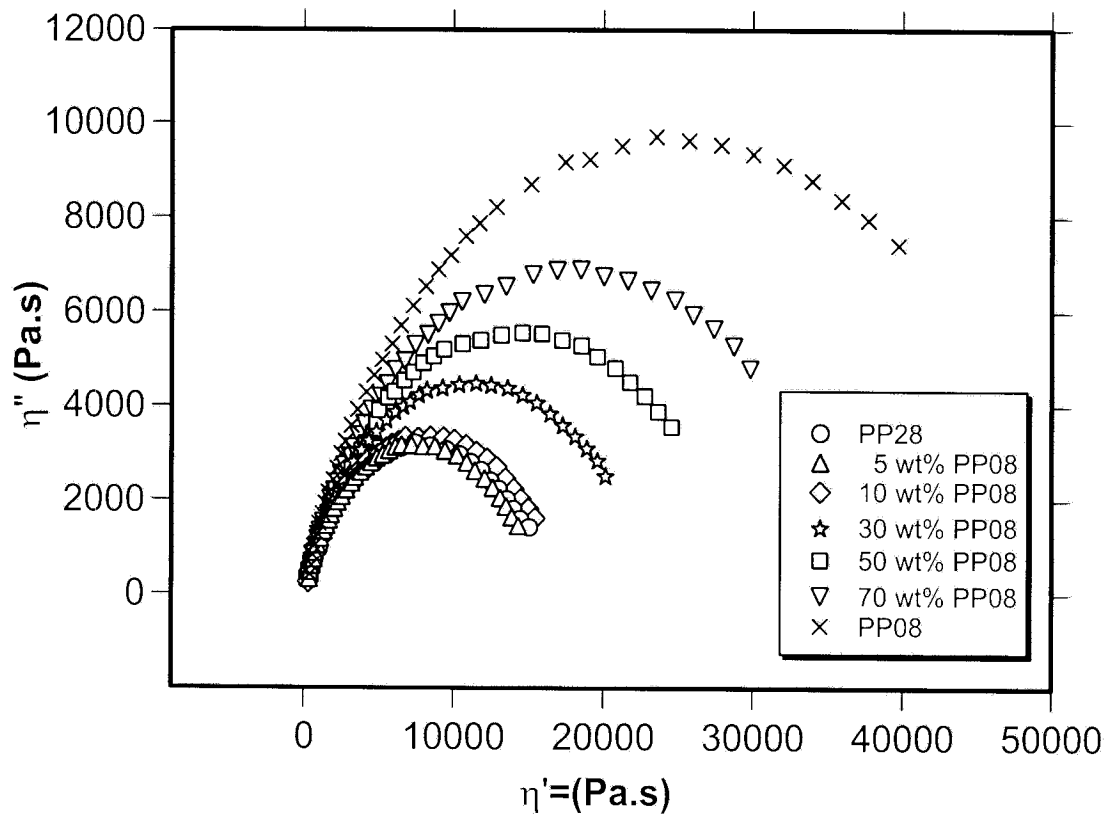


图 21

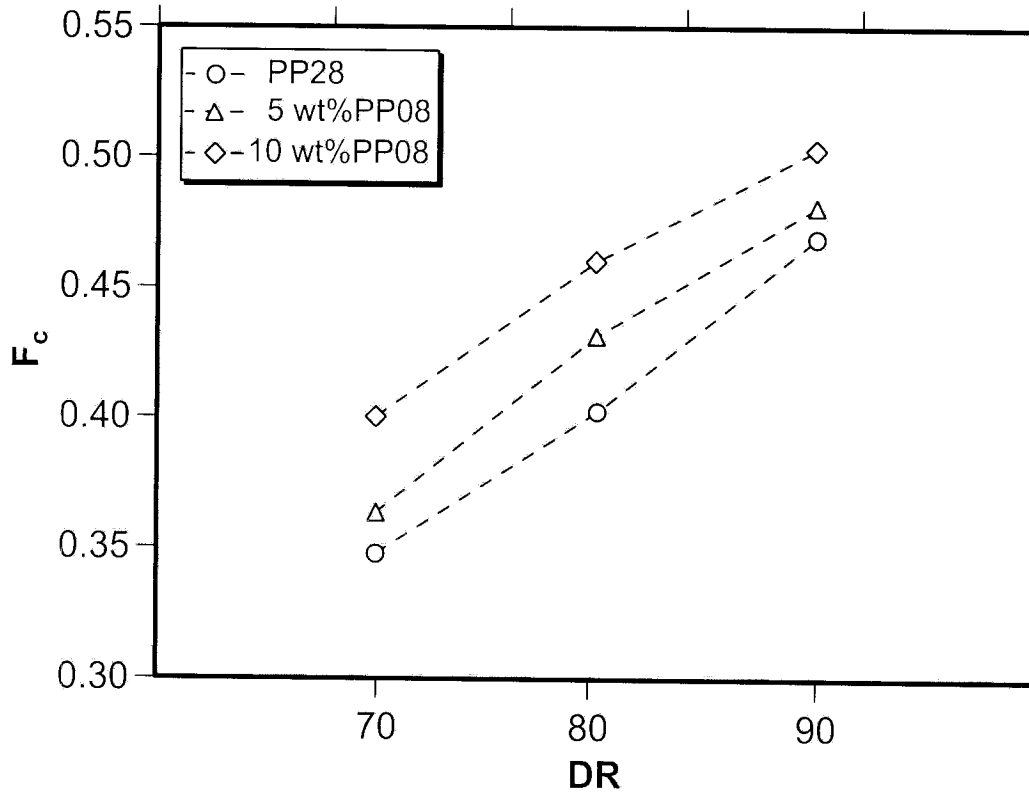


图 22

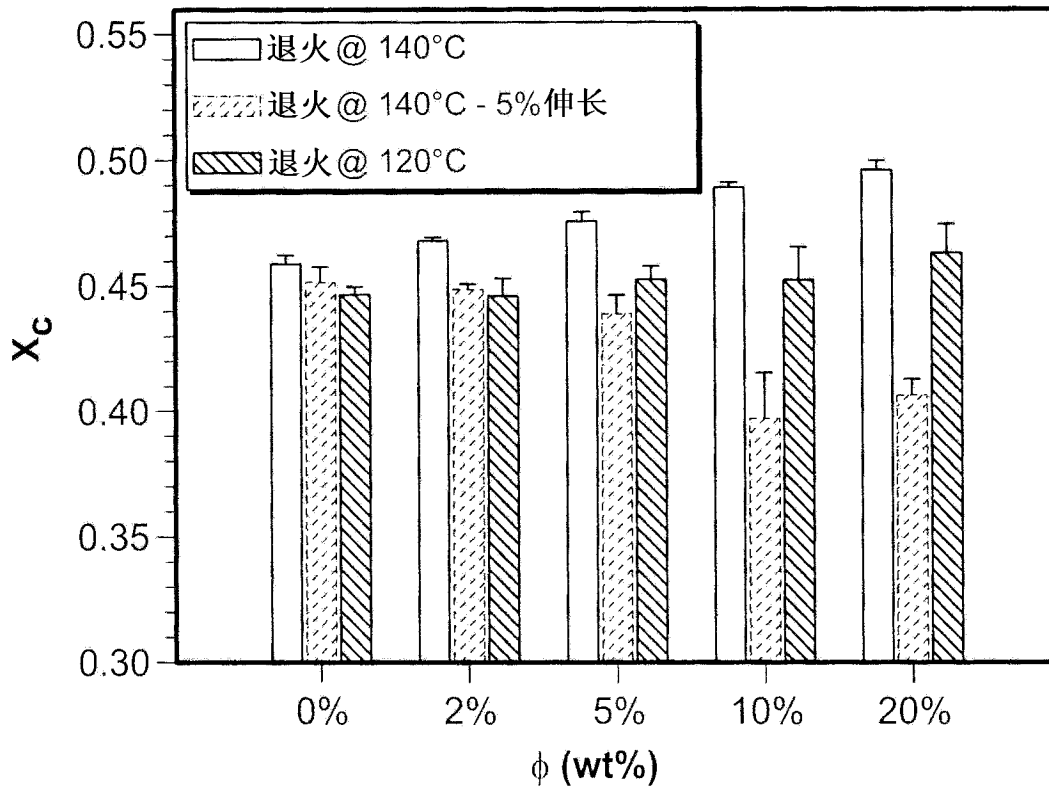


图 23

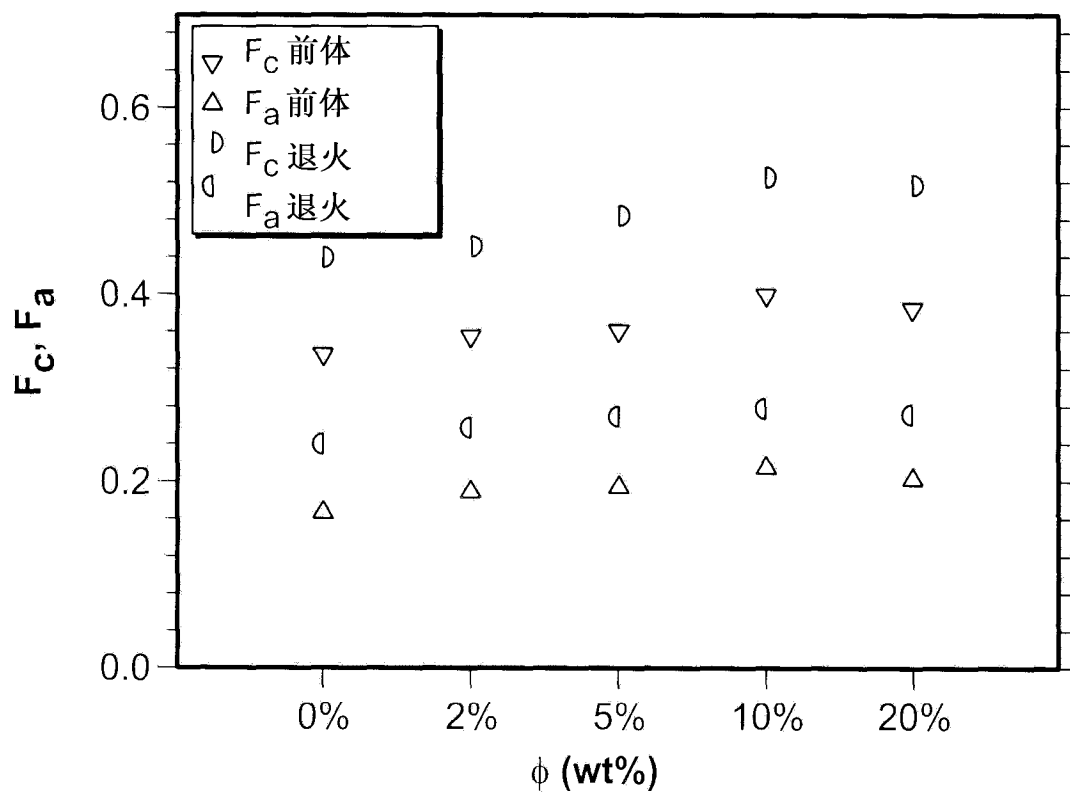


图 24

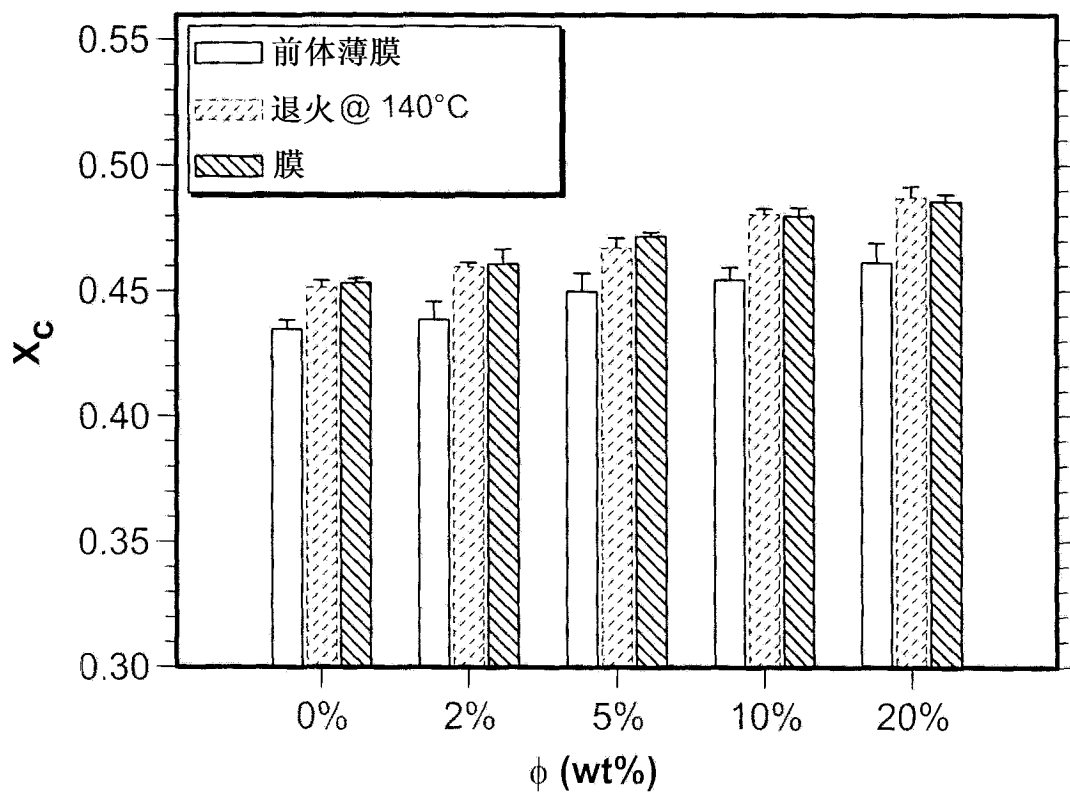


图 25

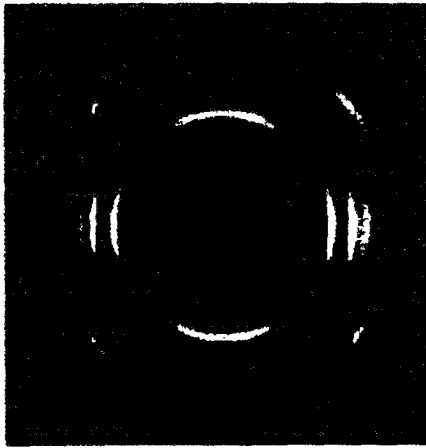


图 26A

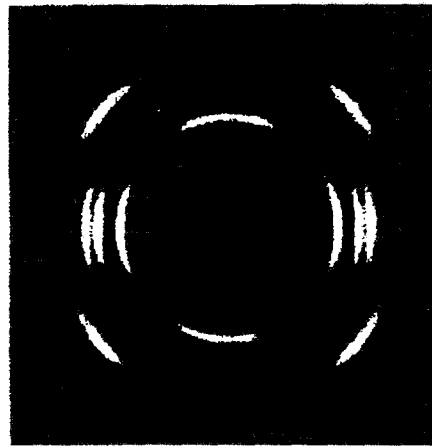


图 26B

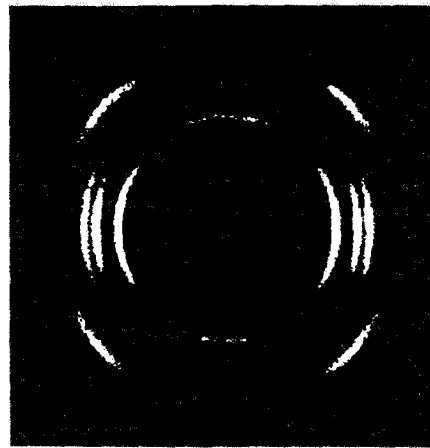


图 26C

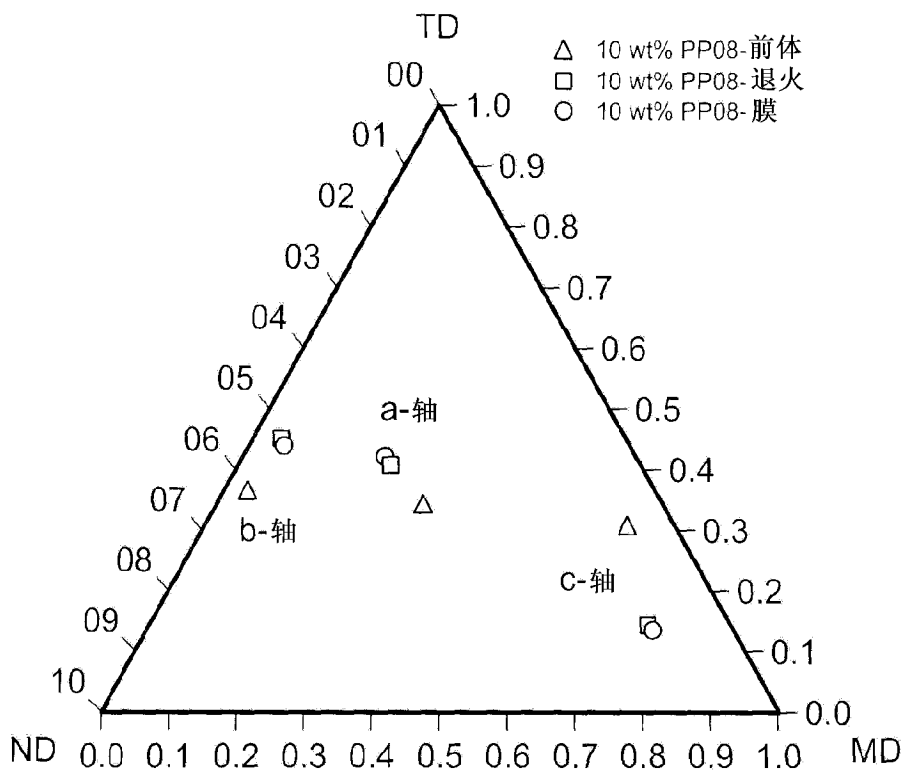


图 26D

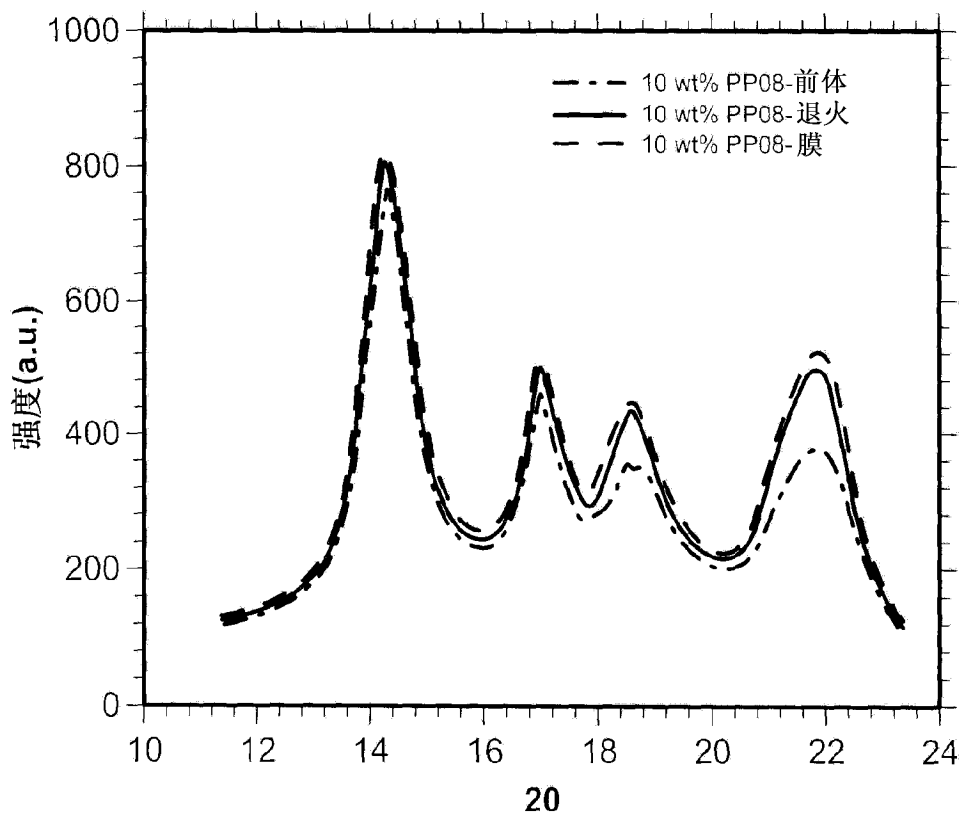


图 26E

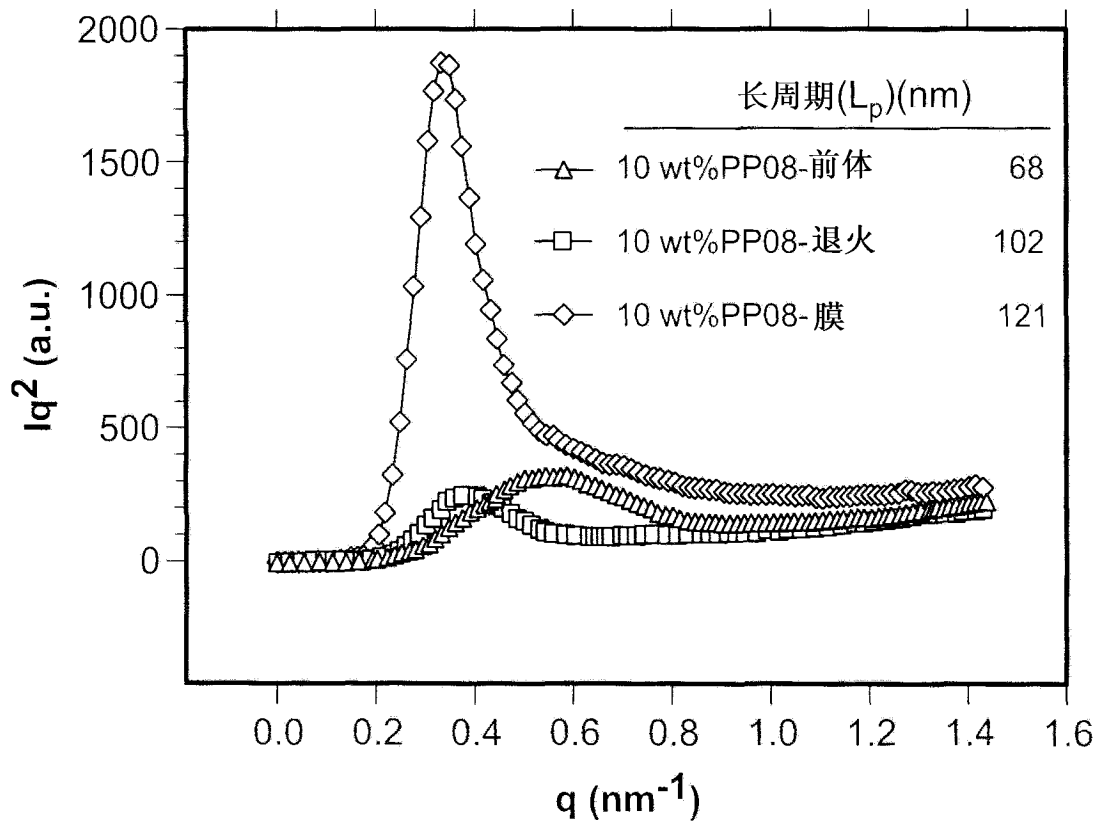


图 27

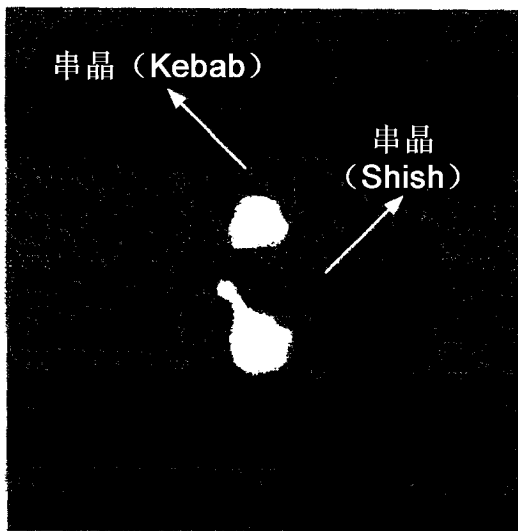


图 28A

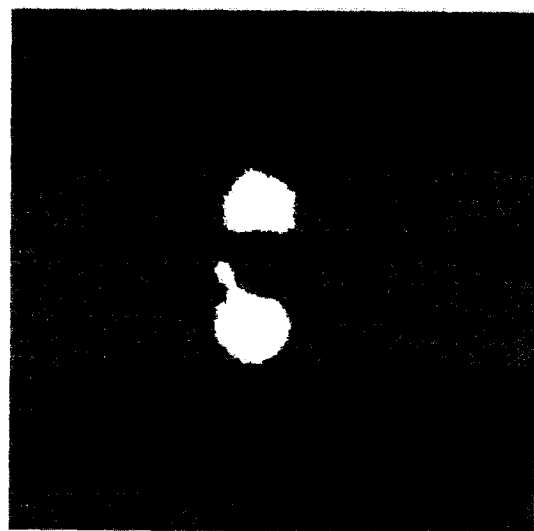


图 28B

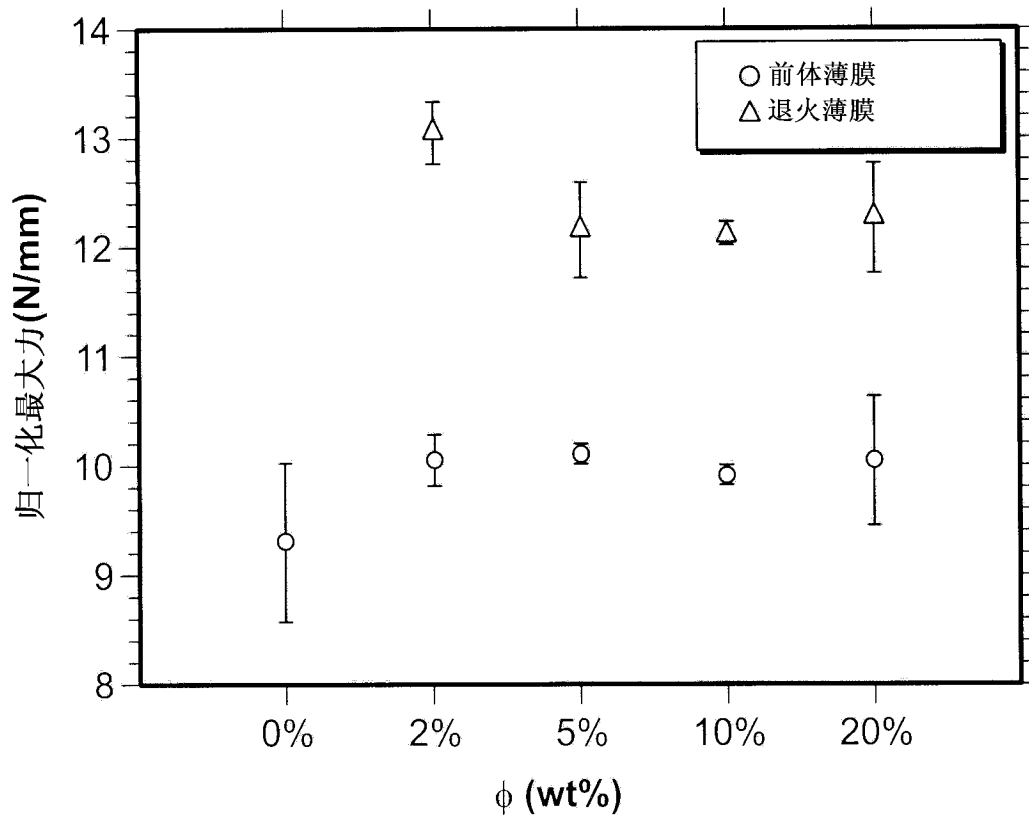


图 29

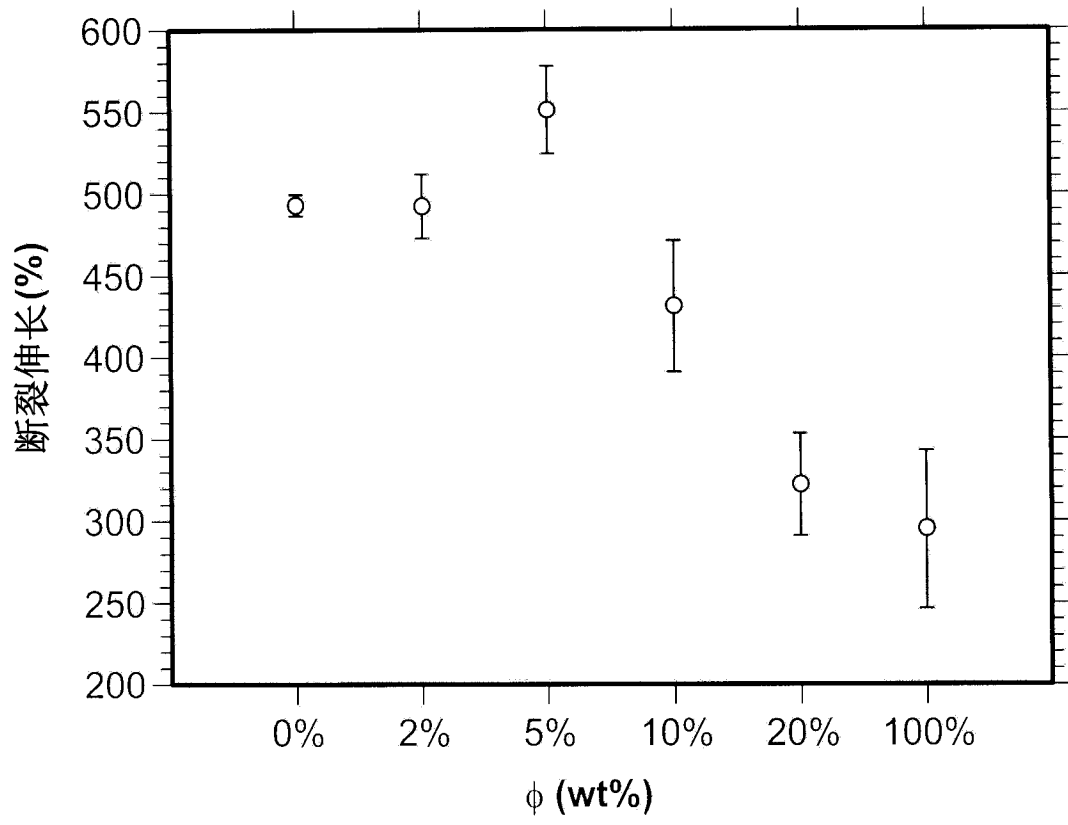


图 30

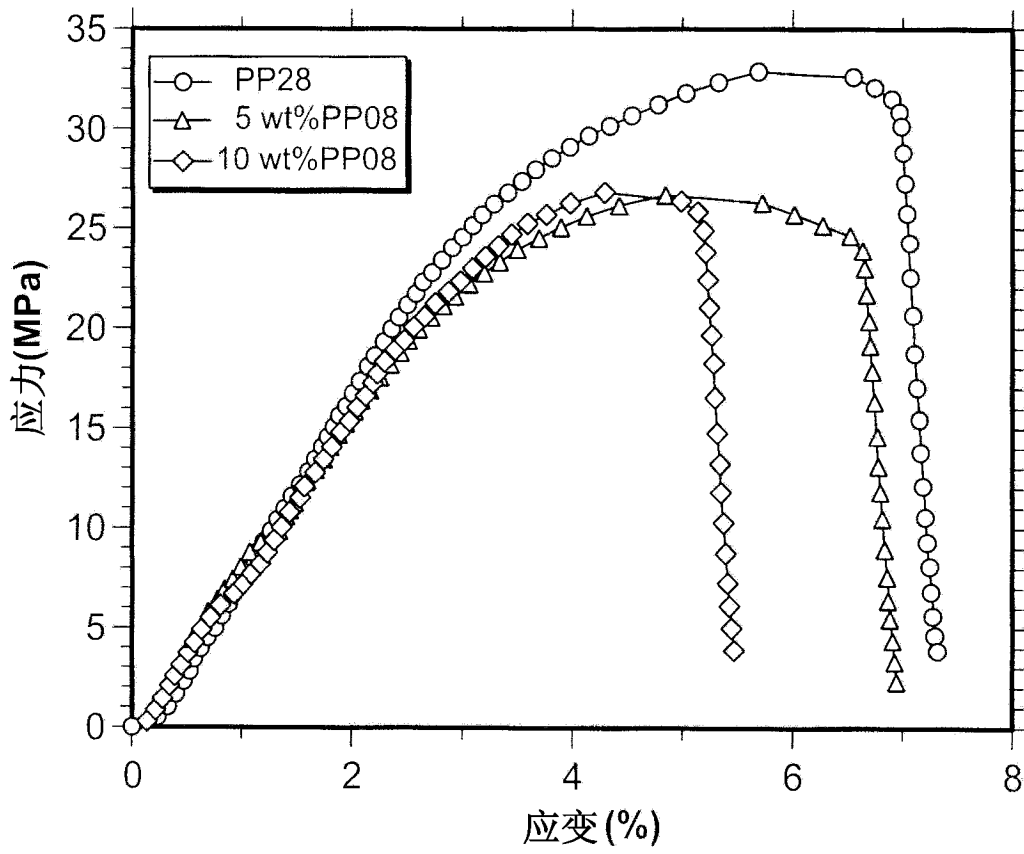


图 31

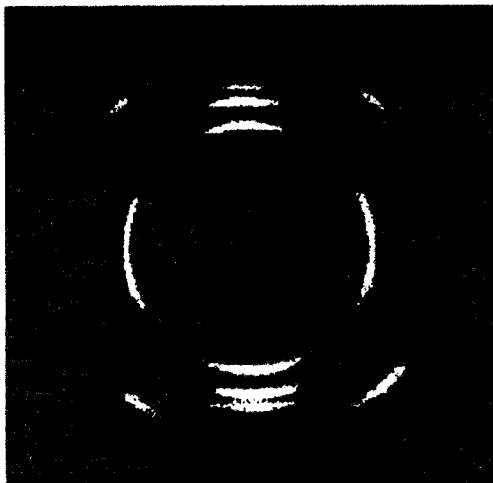


图 32A

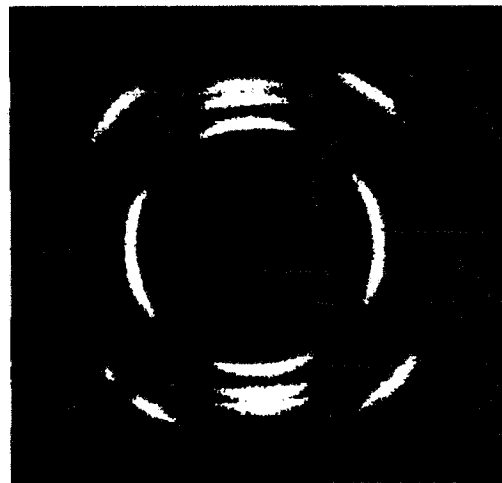


图 32B

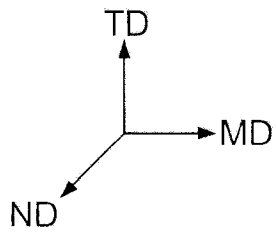


图 32C

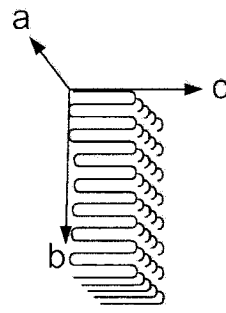


图 32D

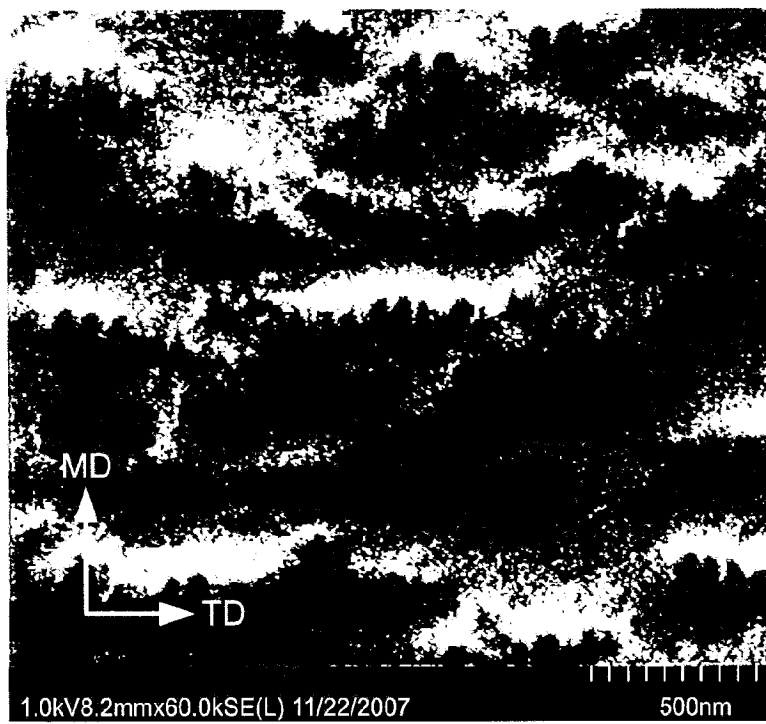


图 33A1

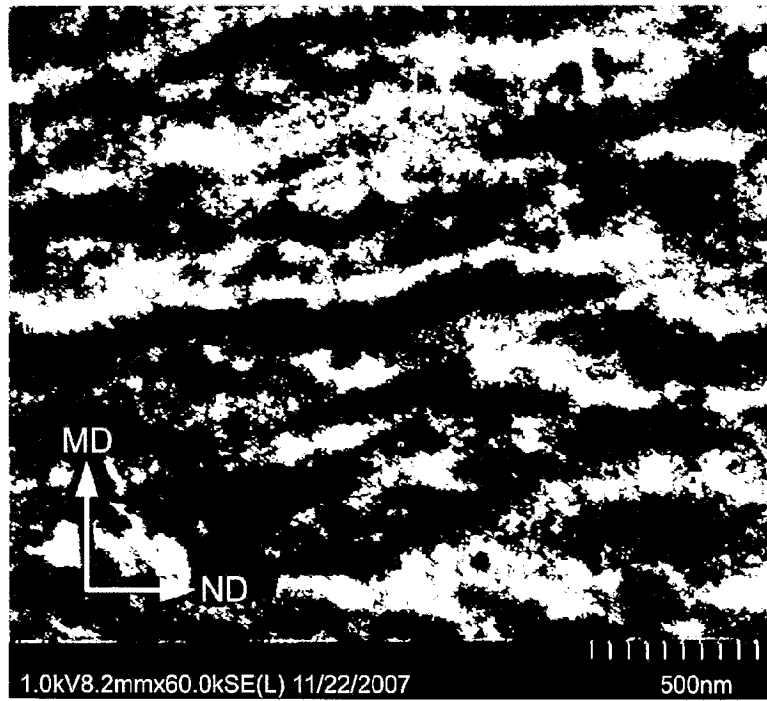


图 33A2

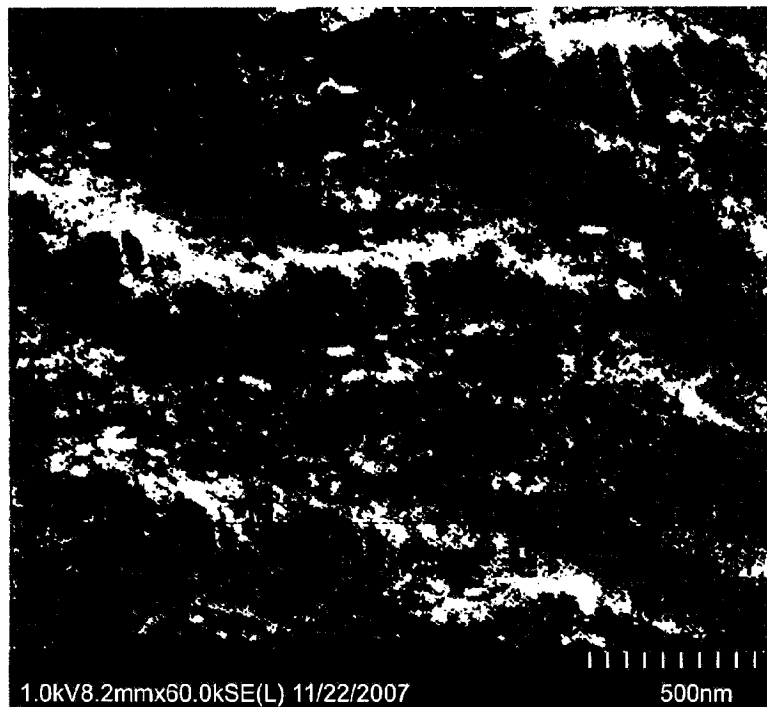


图 33B1

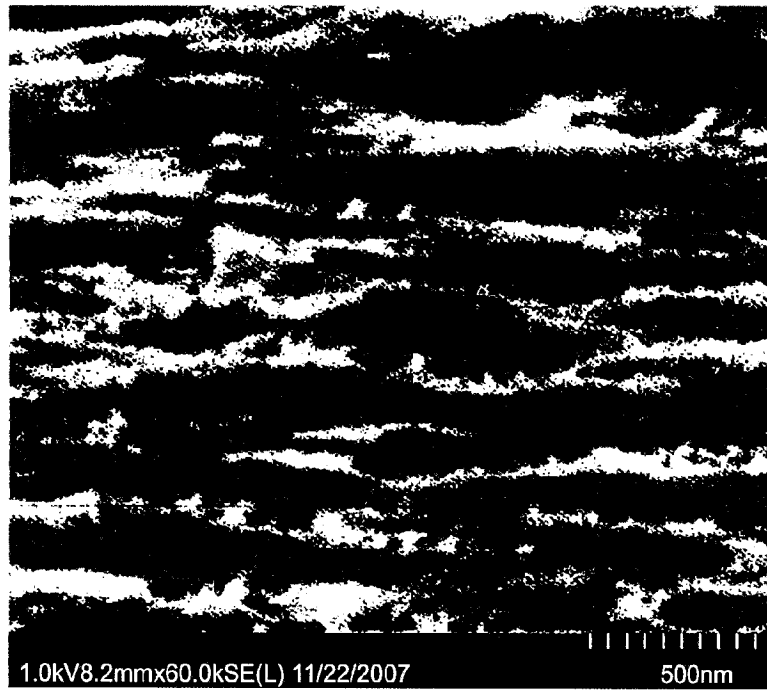


图 33B2

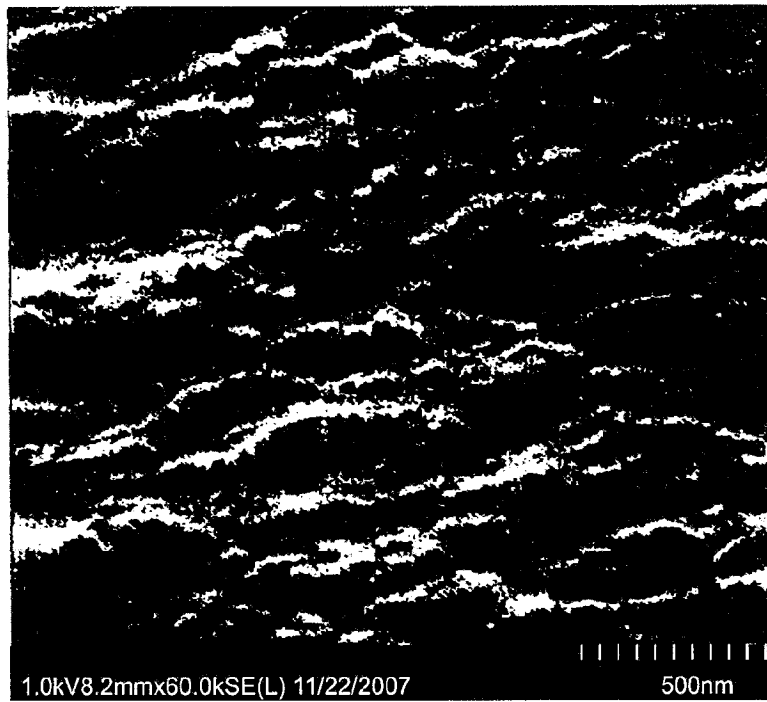


图 33C1

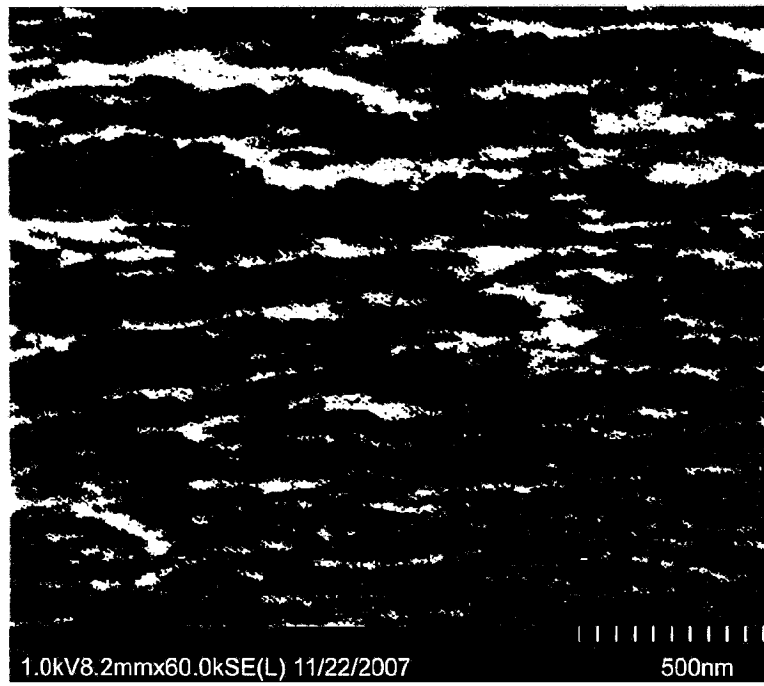


图 33C2

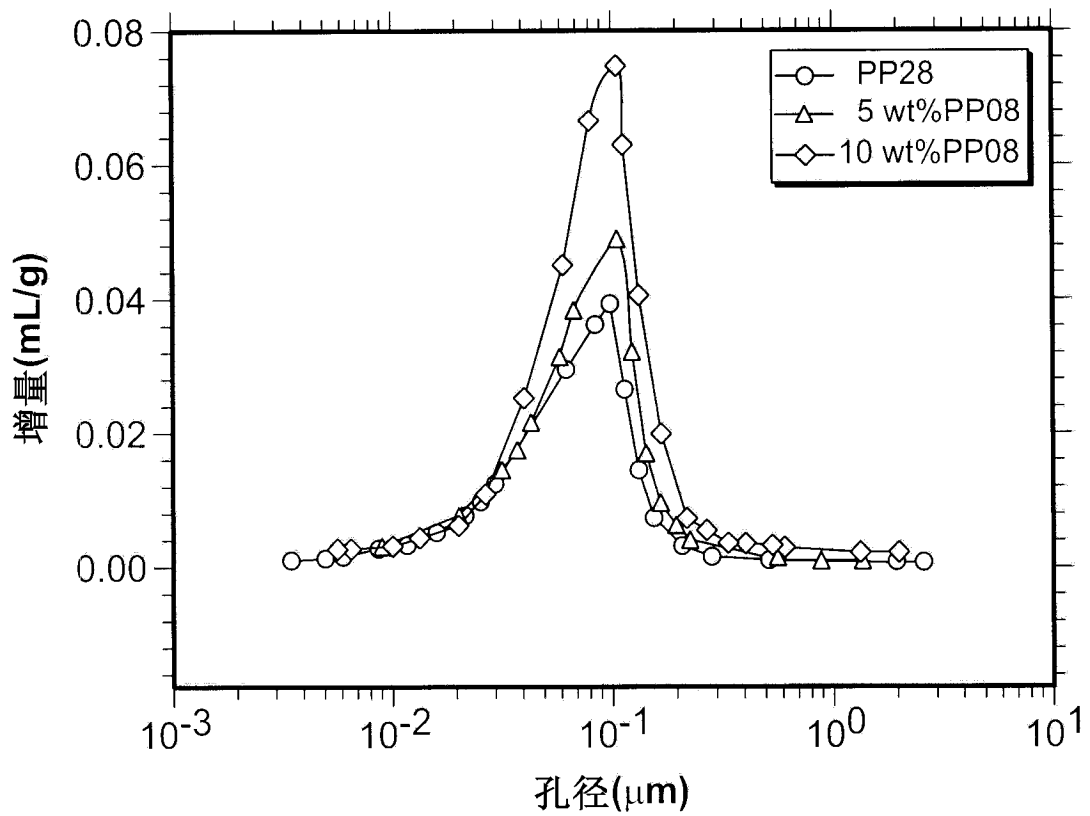


图 34

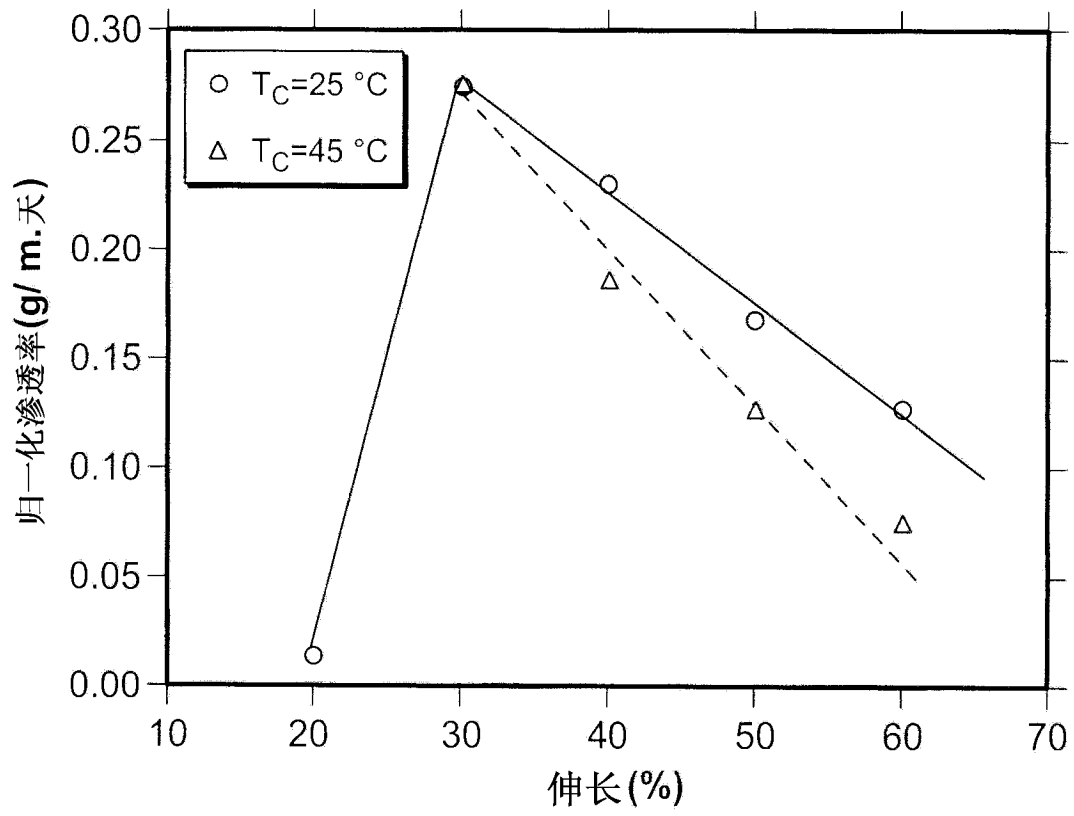


图 35

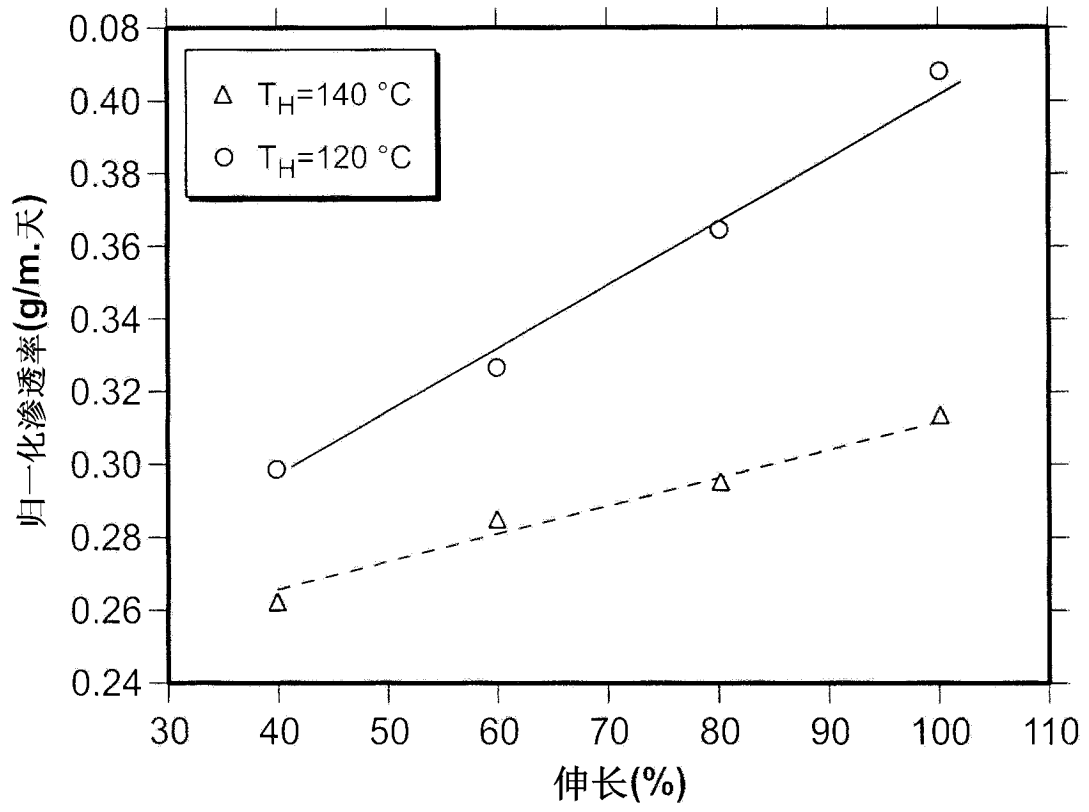


图 36

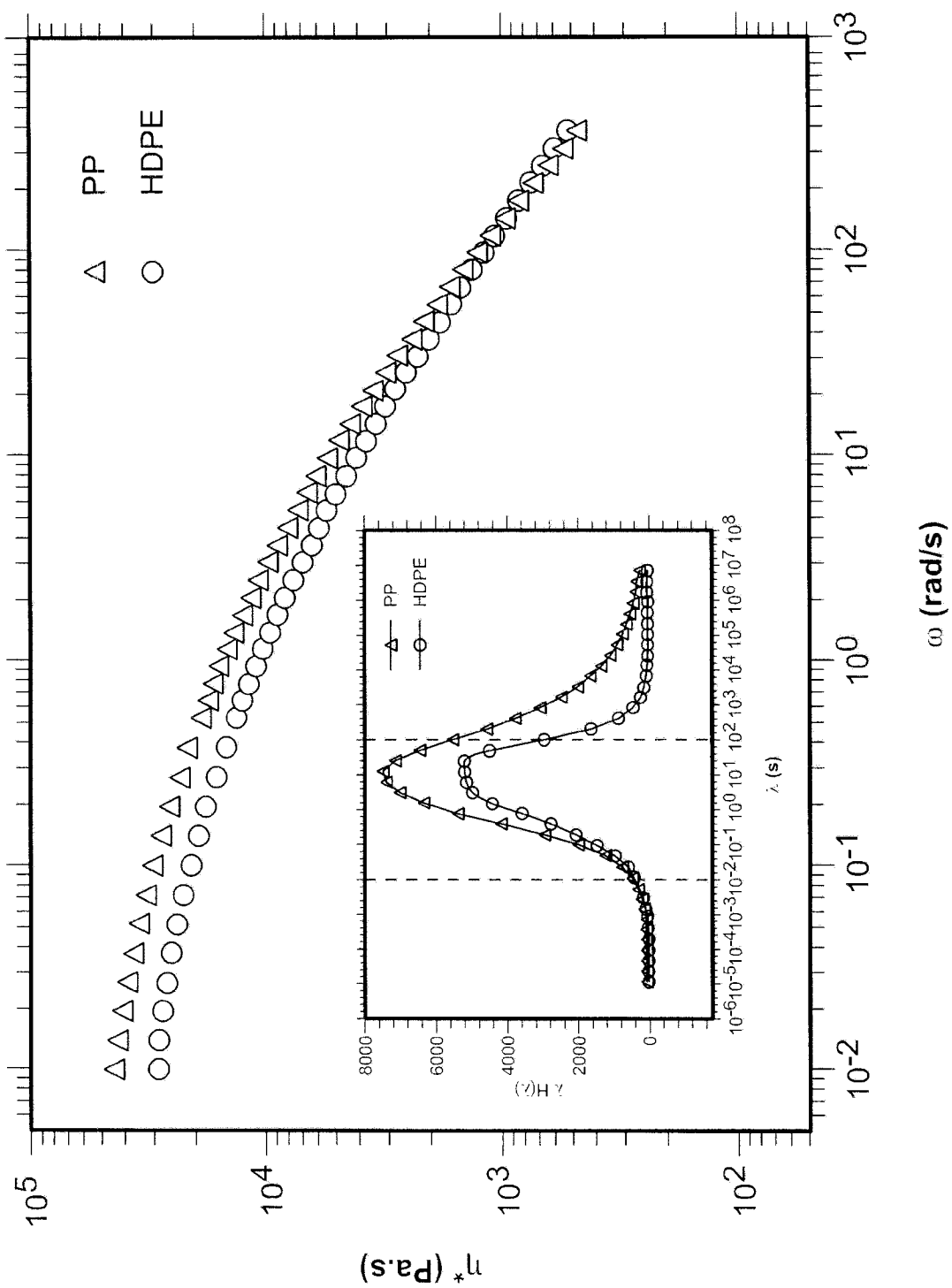


图 37

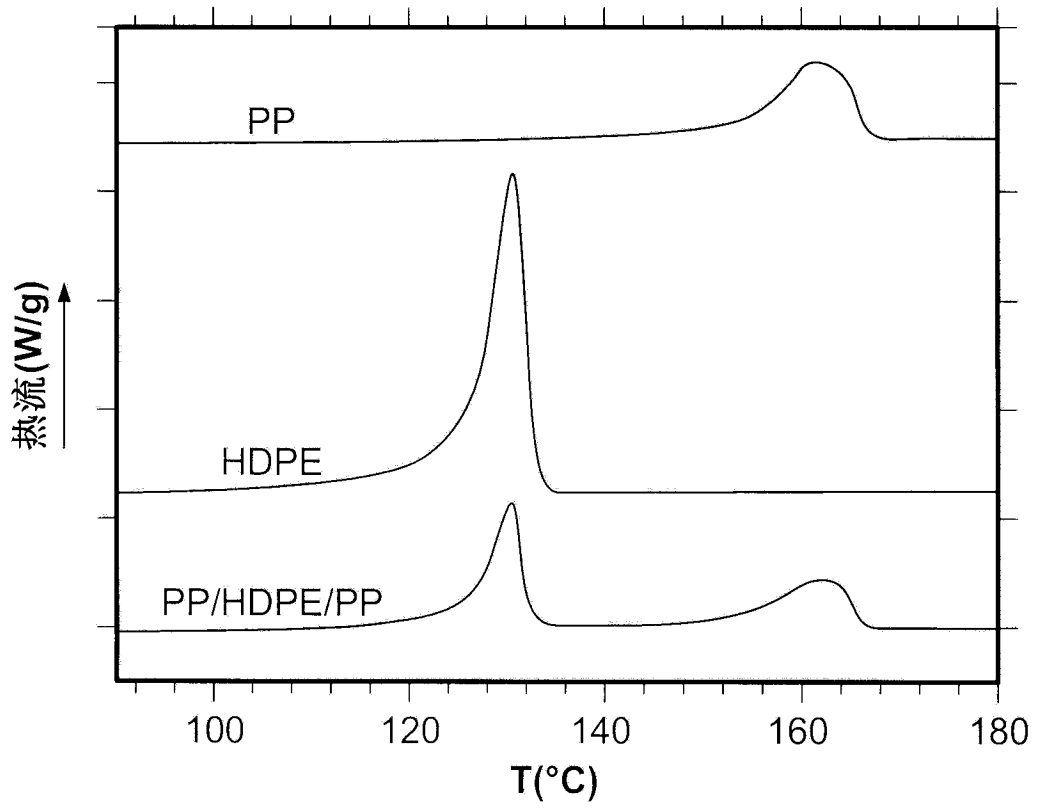


图 38

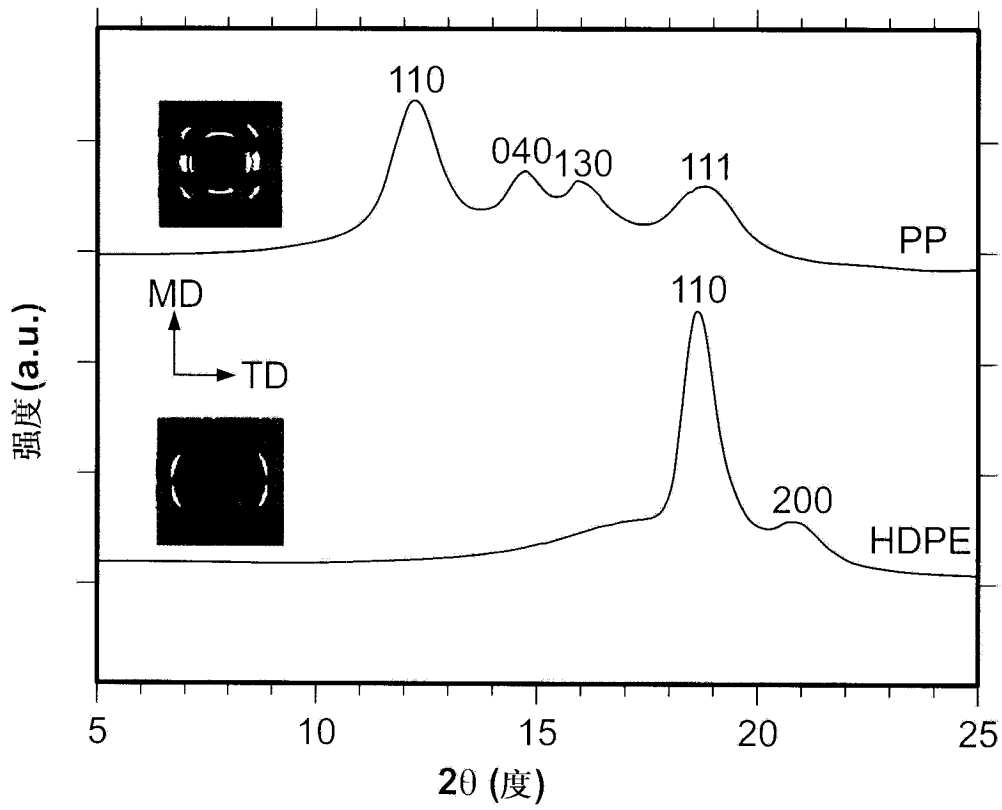


图 39

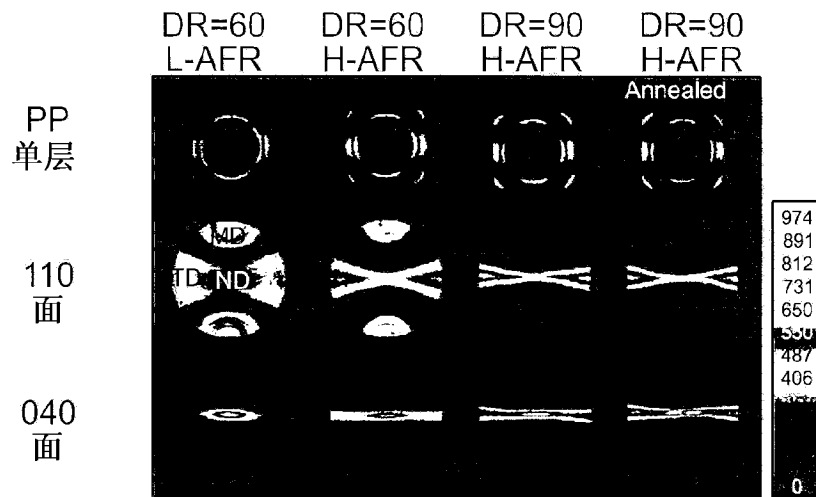


图 40A

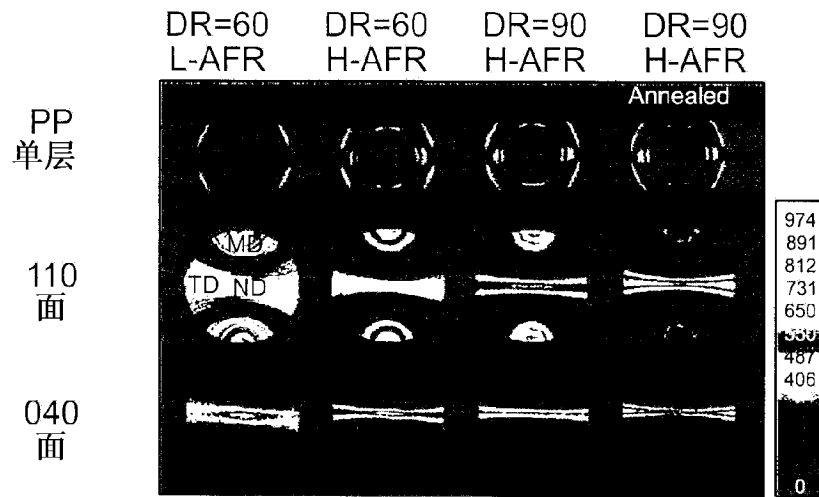


图 40B

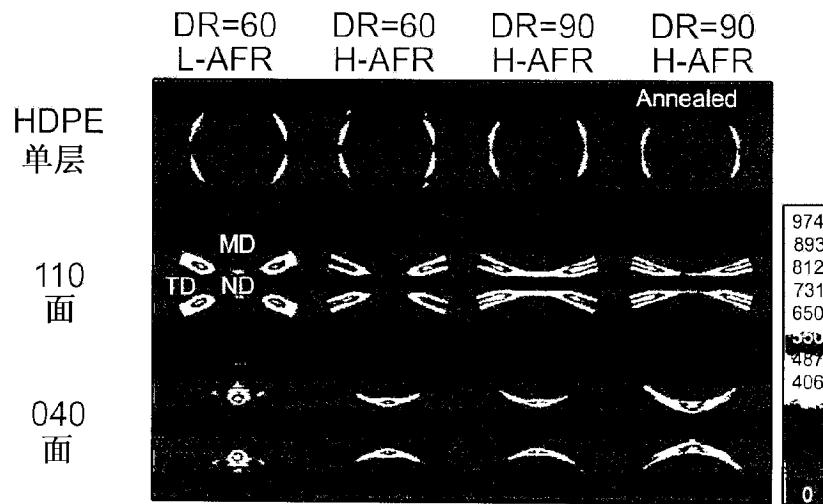


图 40C

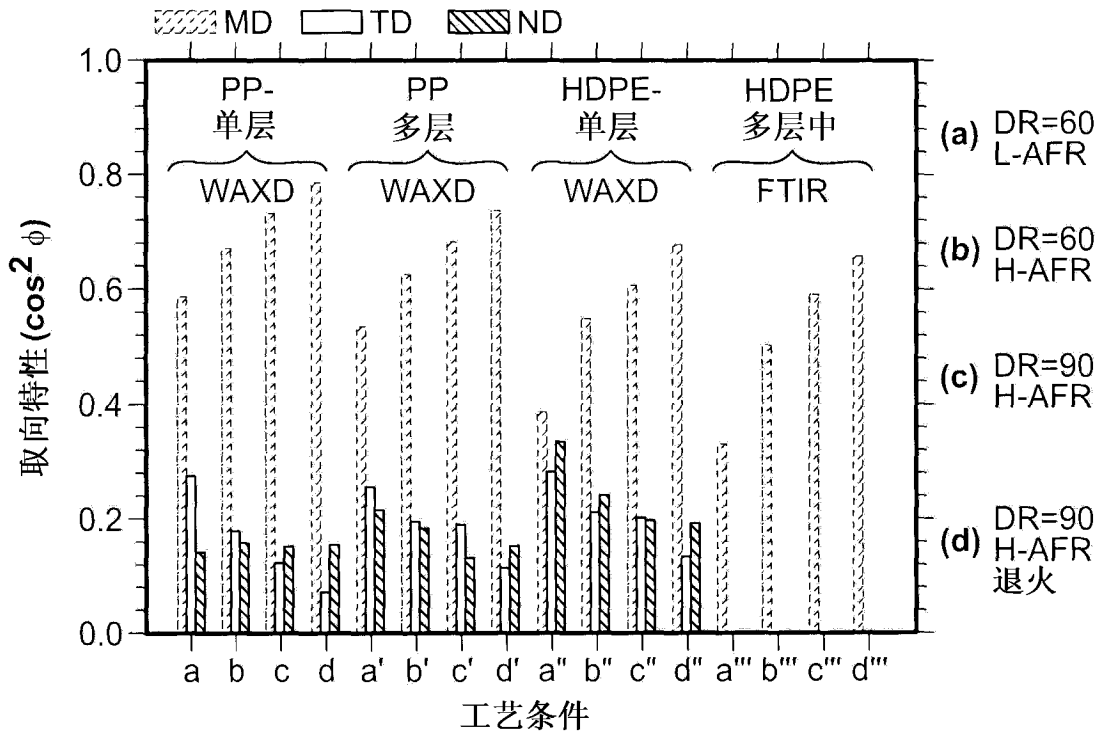


图 41A

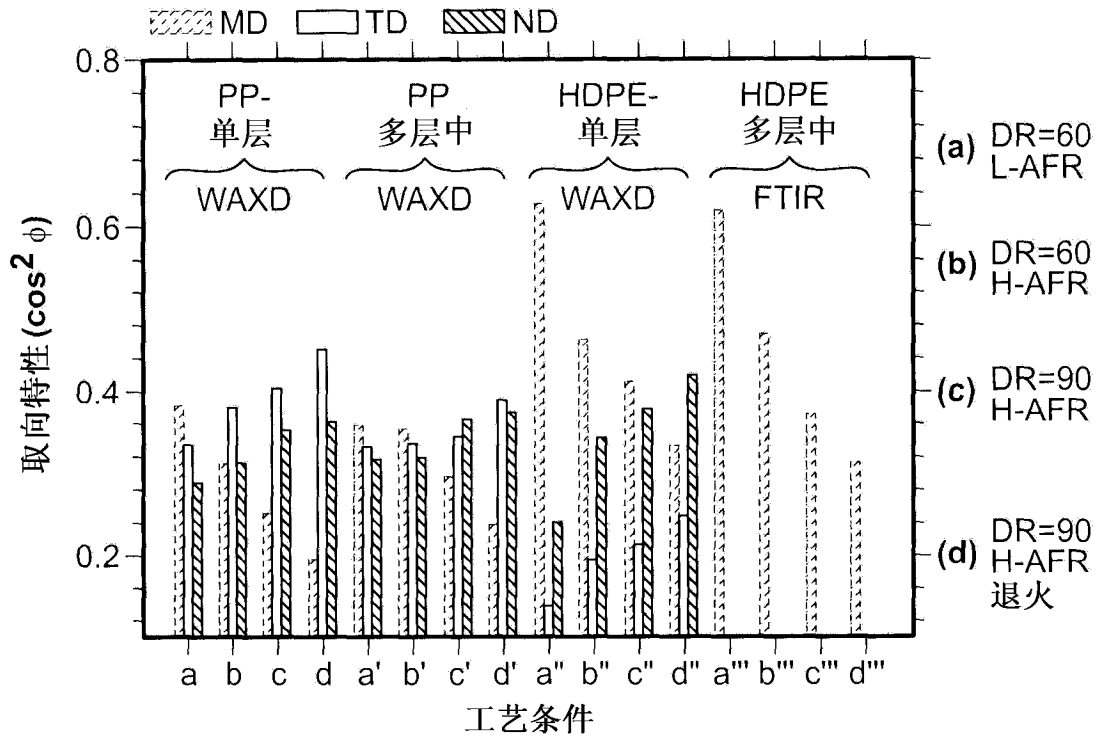


图 41B

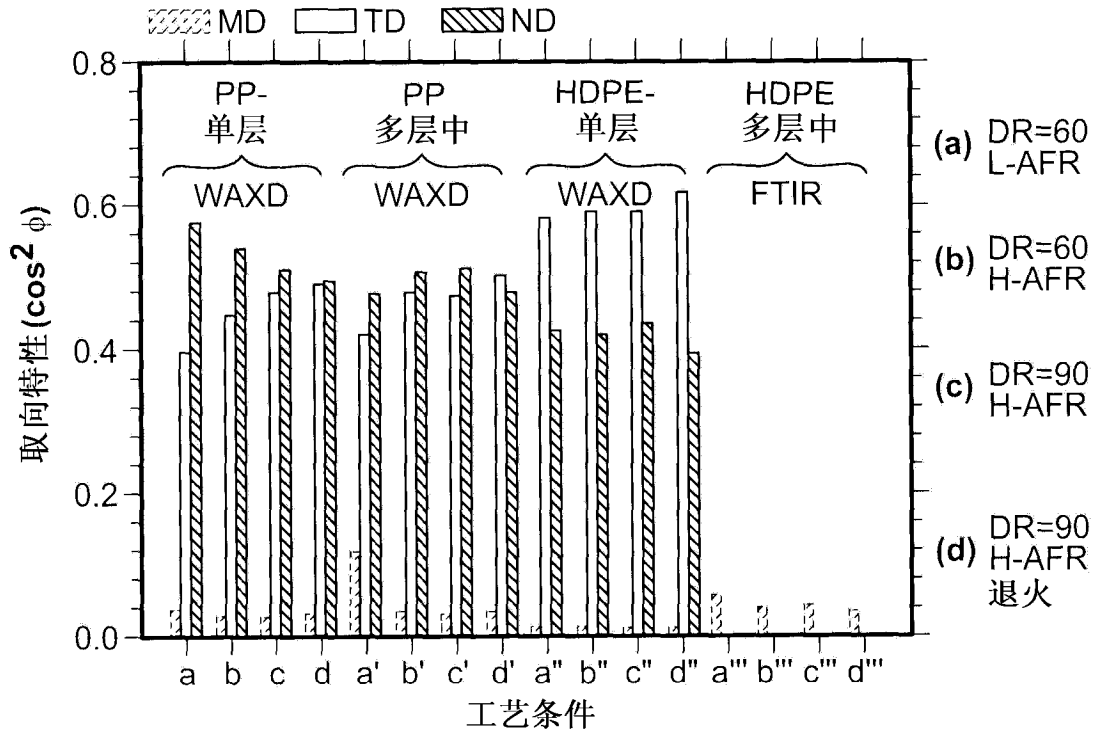


图 41C

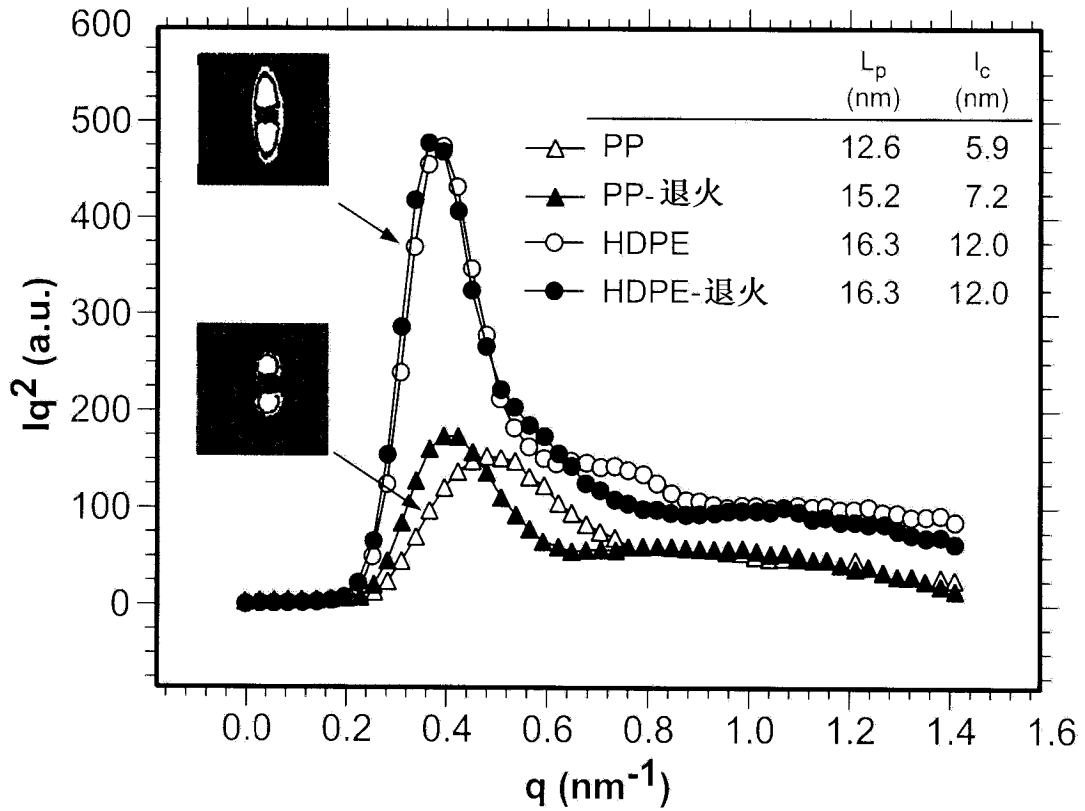


图 42

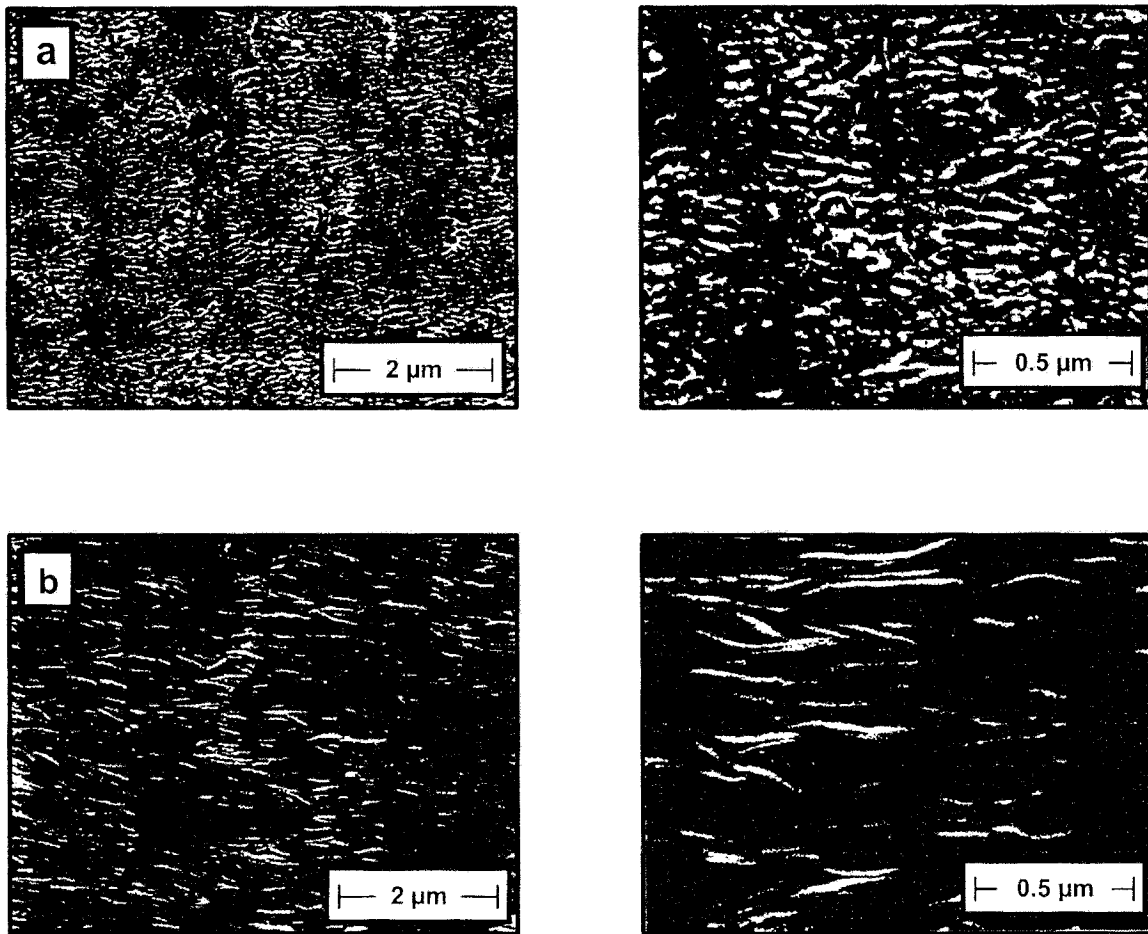


图 43

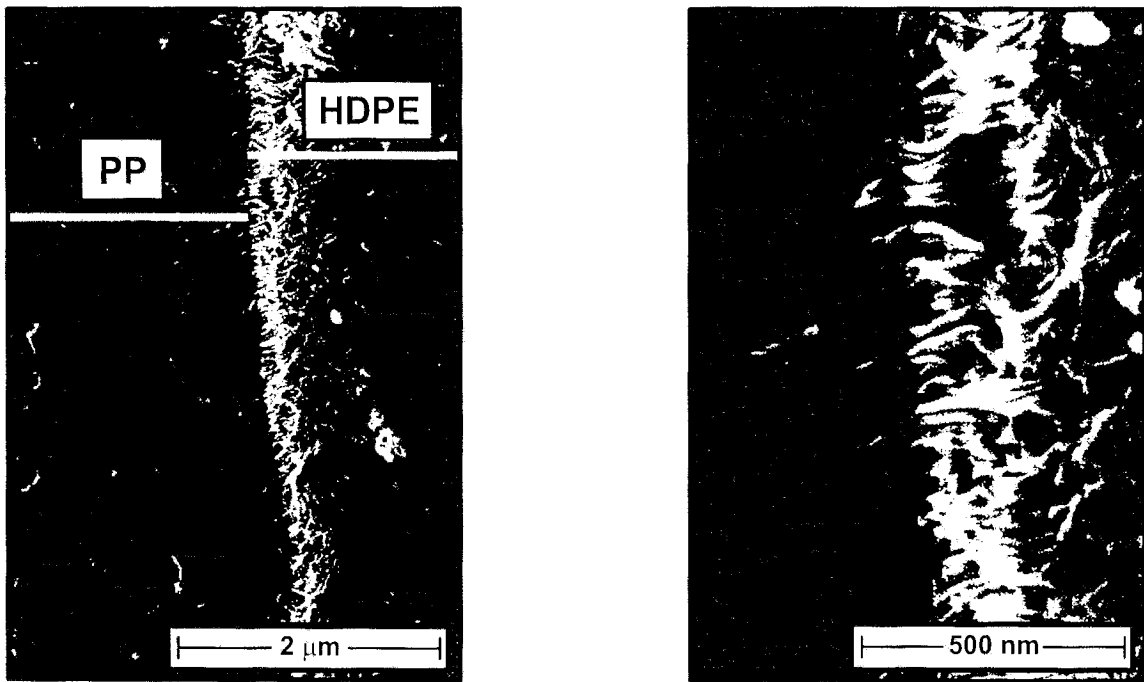


图 44

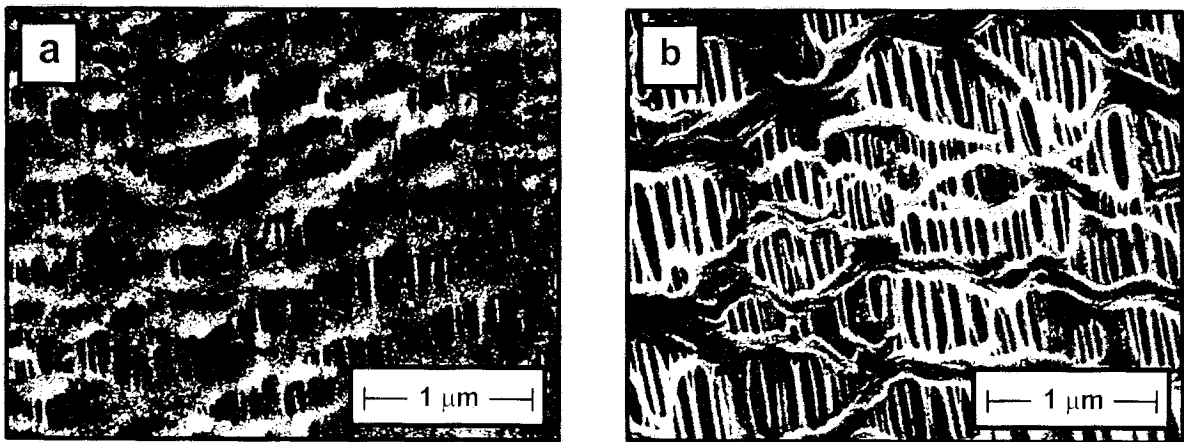


图 45

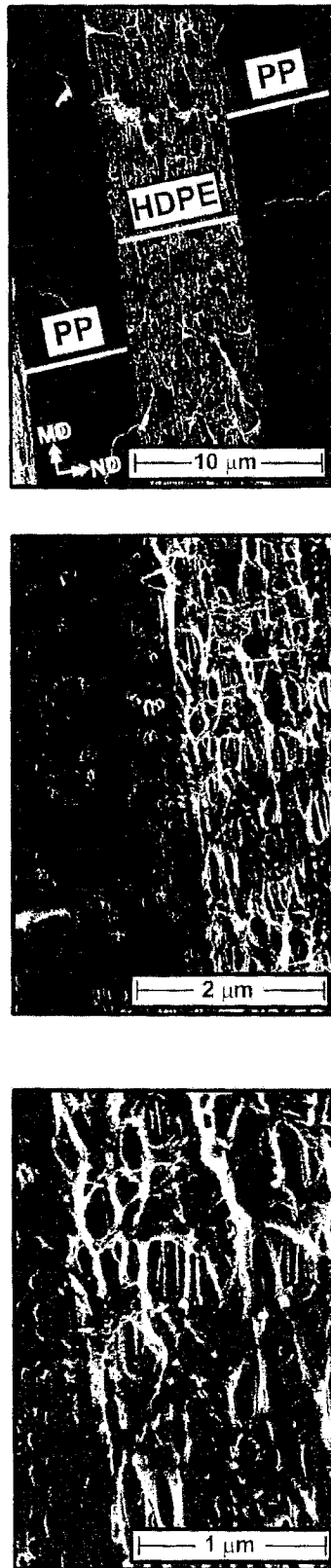


图 46

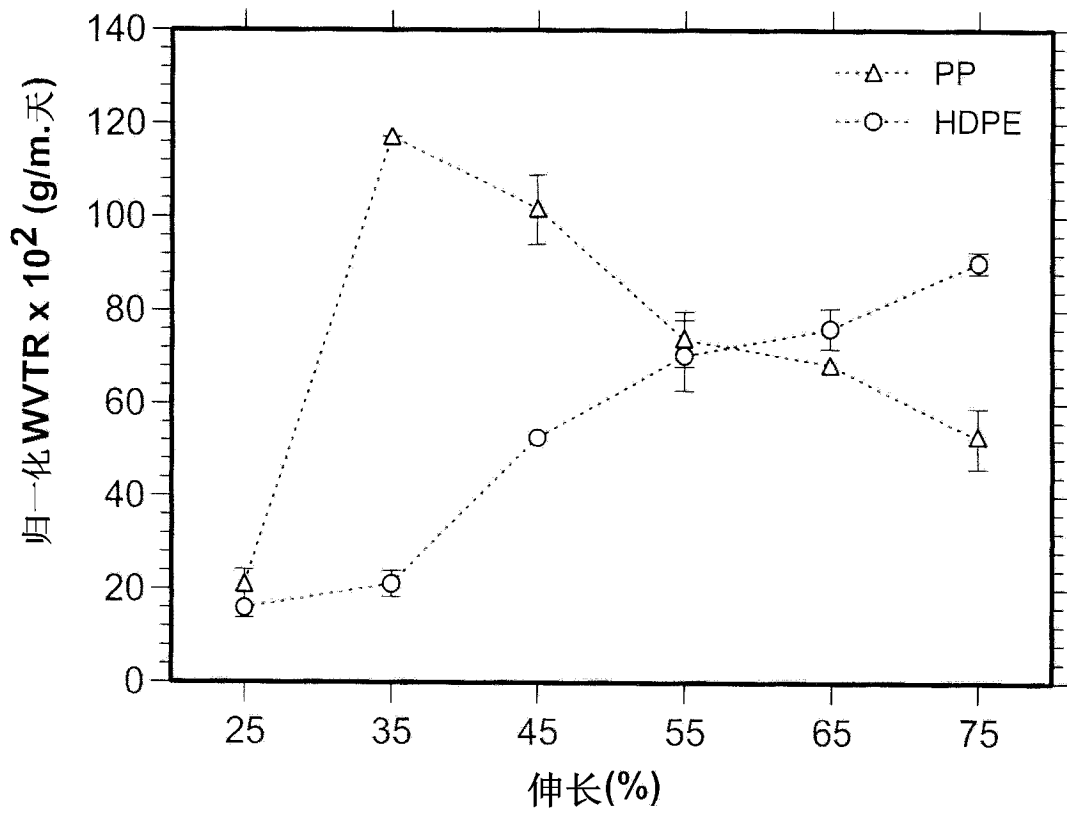


图 47

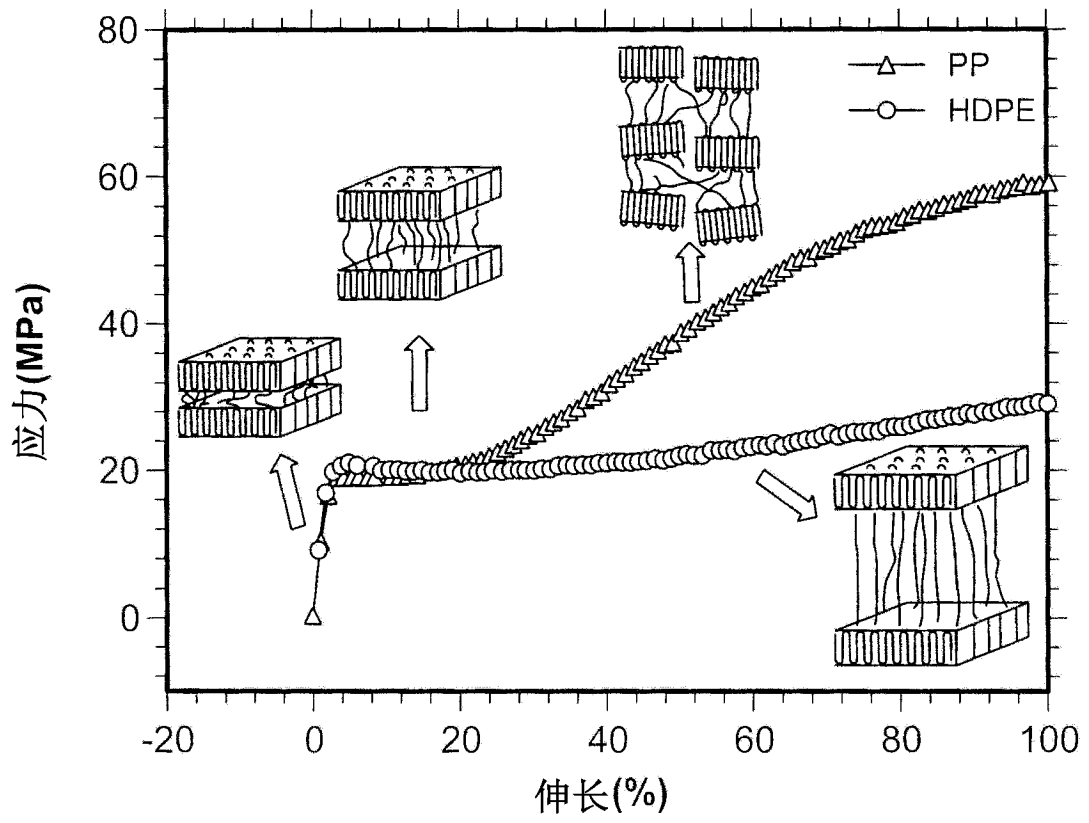


图 48

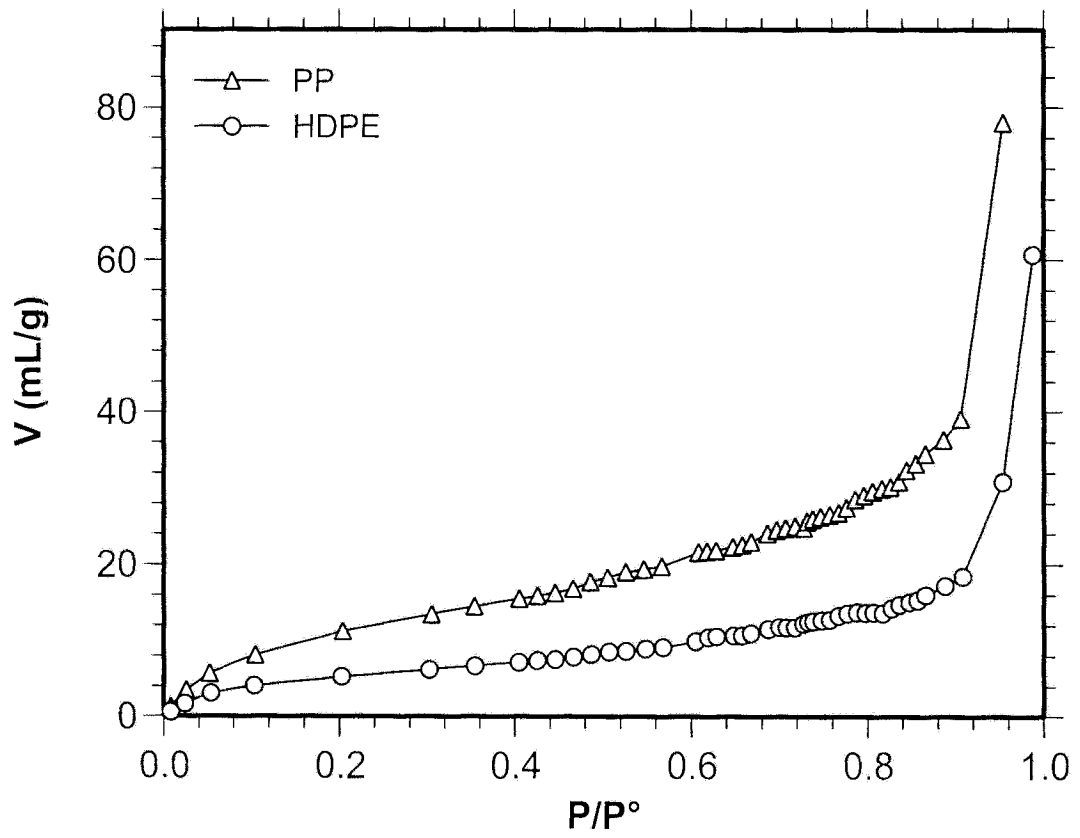


图 49

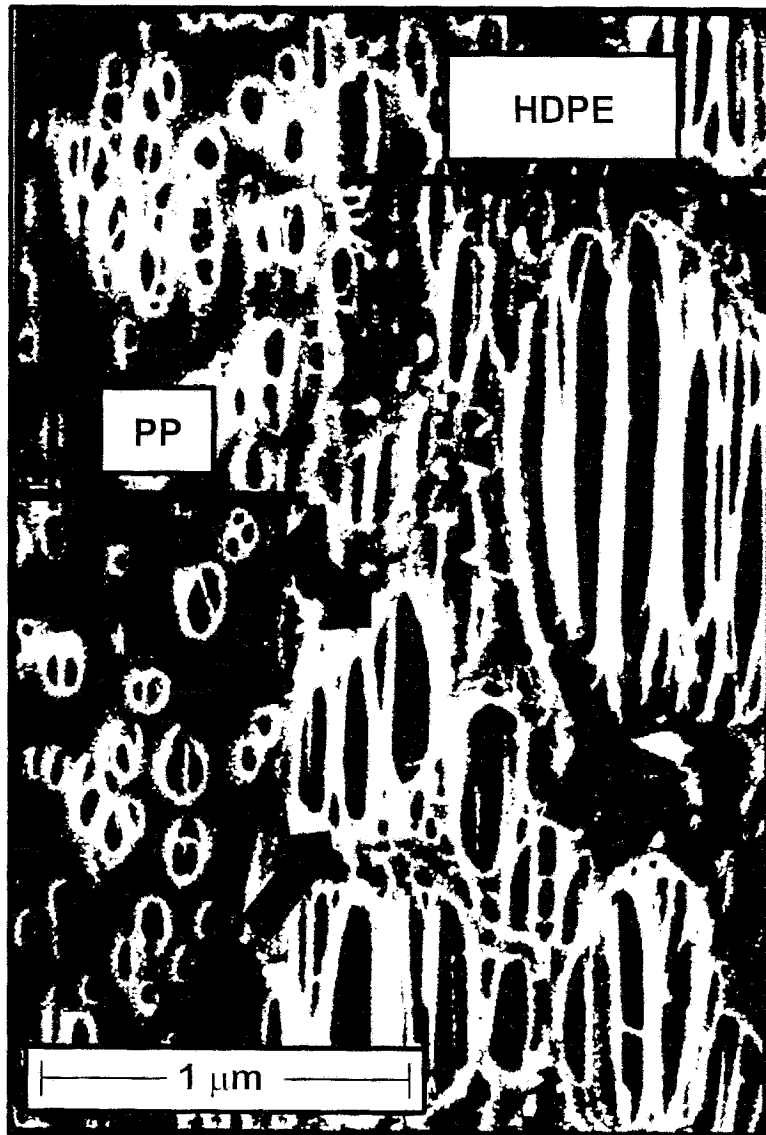


图 50

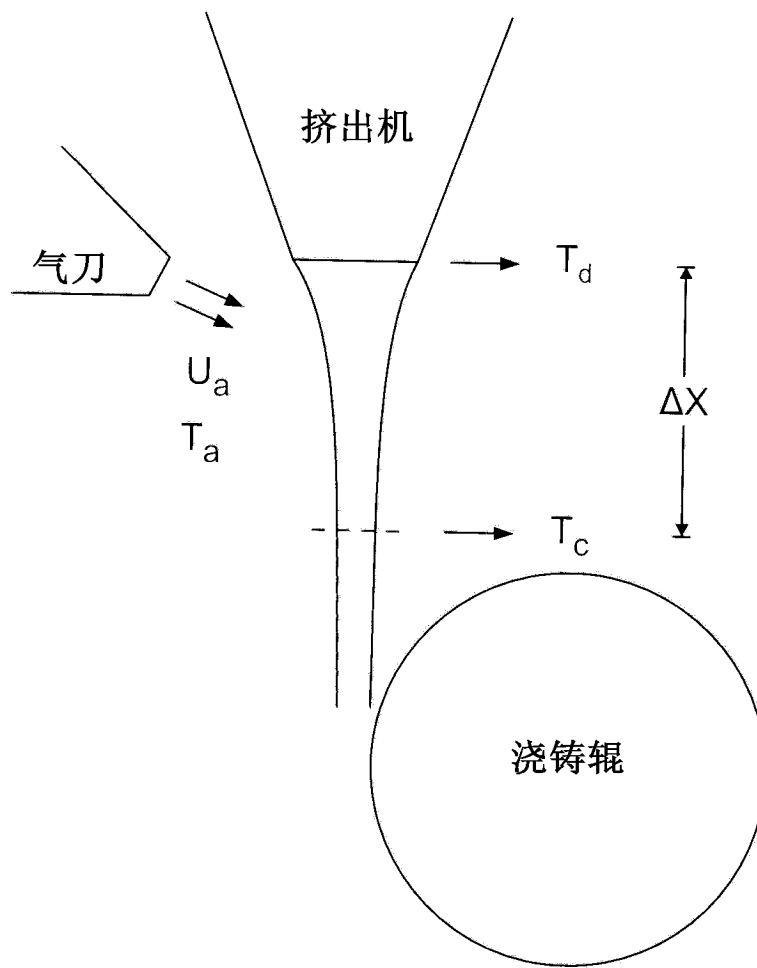


图 51