

聚酯型聚氨酯膜的溶胀性能及膜分离性能研究^{*}

叶 宏, 王 静

(北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100048)

摘 要: 研究通过两步法反应, 制备了一系列聚酯型聚氨酯(包括环糊精嵌段), 并采用红外, 热分析等手段对其结构与性能进行了表征, 并且考察了链段中的环糊精对膜溶胀性能的影响以及膜对不同混合物体系的分离性能。结果表明, 链段中含环糊精的膜在有机混合物中有较大的溶胀度, 聚酯型聚氨酯对于苯-环己烷和水-乙醇体系均有较好的分离性能。

关键词: 膜分离; 环糊精; 聚氨酯

Study on Swelling Properties and Separation Performances of Polyester-based Polyurethane Membranes^{*}

YE Hong, WANG Jing

(College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract The polyester-based polyurethane (PU) membranes, including cyclodextrins as hard segments, were prepared by two-step polymerization. The structures and thermal properties of these membranes were characterized by FT-IR and DSC. The effects of cyclodextrin (CD) on swelling performances of PU membranes in xylene isomers were investigated. And the separation properties of these membranes to benzene-cyclohexane and water-ethanol were studied. The results showed that the addition of CD increased the swelling degree and PU membranes had good pervaporation separation performances.

Key words membrane separation; cyclodextrin; polyurethane

聚氨酯 (polyurethane, PU) 是一种软硬段结构交替构成的嵌段共聚物, 一般由两种或者两种以上的单体聚合而得到。其软段在室温下通常处于高弹态, 可以产生很大拉伸变形, 而硬段作为物理交联点, 使材料具有较高力学强度; 同时由于软硬段热力学不相容, 导致 PU 呈现不同程度的微相分离状态。特殊的结构赋予 PU 很多优异性能^[1], 近年来在膜分离领域也倍受关注, 成为研究的热点膜材料。目前研究主要集中于以聚烯烃^[2]或者聚酯^[3]为软段的 PU 膜。最近有研究发现, 聚酯为软段的 PU 膜通常具有更好的力学强度, 有望成为一种新型膜材料^[4], 但是目前国内外对于聚酯型 PU 及其改性膜的研究报道很少^[5]。

本文以聚酯为软段, 以两种二胺和环糊精为硬段制备了三种膜材料, 并考察了他们的结构、热性质、溶胀性以及膜分离性能, 对聚酯型聚氨酯分离膜的深入研究具有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

聚己二酸乙二醇酯 (PEGA), 工业级, 烟台华大化学工业有限公司, 使用前 110℃ 搅拌真空脱水 1h; 2,4-甲苯二异氰酸酯 (TDI 80% 2,4-TDI), 试剂纯, 天津市大茂化学试剂厂; 二胺基二苯甲烷 (MDA), 联苯二胺 (BPDA), 苯, 环己烷, 乙醇, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), beta-环糊精 (CD), 分析纯, 北京汇海科仪

公司; MDA 使用前高温真空干燥 12h; DMF 经减压蒸馏提纯后放分子筛 (4Å) 保存。

渗透汽化膜分离装置, 天津天大北洋有限公司。

1.2 PU 膜的制备

在装有氮气保护和机械搅拌的三口瓶中加入 10mL DMF 溶剂和 10g PEA 单体, 水浴加热至 70℃。在剧烈搅拌下, 滴加入定量的 TDI 进行 1h 的封端反应后, 滴加扩链剂的 DMF 溶液, 并升温至 85℃, 反应 2h 得到粘稠聚合物溶液。将得到的混合液流涎成膜, 随后放入 80℃ 烘箱中热处理 10h 后取下待用。

1.3 PU 膜的表征

红外 (FT-IR) 表征: 使用美国 Nicolet 公司 R560 型傅立叶变换红外光谱仪于室温下对膜进行表征。热性质表征: 玻璃化温度使用差示扫描量热仪 (DSC), N₂ 气氛, 升温速率为 10℃/min, 升温范围 -100℃ ~ 150℃ 测定。

溶胀性能表征: 将待测膜试样真空干燥至恒重, 称其质量 m_0 , 然后将其放入不同浓度的混合物中室温浸泡, 48h 后取出, 用滤纸快速拭干试样表面液体, 称重得到试样的湿重 m , 则可由下式计算试样的溶胀率:

$$SD = (m - m_0) / m_0 \times 100\%$$

渗透汽化实验: 膜的有效面积为 $2.7 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, 渗透汽化分离时下游侧所达到的真空压力小于 0.50kPa, 渗透物用液氮冷阱

^{*} 基金项目: 北京市优秀人才培养资助 (2009D005003000008); 北京工商大学青年教师科研启动基金。

作者简介: 叶宏 (1979-), 博士, 讲师, 从事膜分离材料的合成、改性及应用。E-mail: yehong@163.com

收集, 其质量用分析天平称量, 分离物组成用气相色谱分析。

膜的分离性能由渗透通量 $J(\text{kg} \cdot \mu\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ 及渗透分离因子 α 两个参数评估:

$$J = \frac{Q}{A \times T} \times l \quad \alpha = \frac{Y_A \times X_B}{X_A \times Y_B}$$

式中: Q ——渗透液的质量, kg
 A ——渗透蒸发膜的有效面积, m^2
 T ——取样间隔时间, h
 L ——膜厚, μm
 Y_A 和 Y_B ——渗透液中各组分的质量分数

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯的结构表征

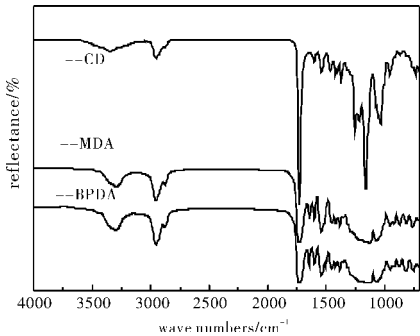


图 1 PU膜的红外光谱图

图 1 为三种聚氨酯红外光谱图, 从图中可以看到几种聚氨酯膜都表现出氨基甲酸酯基团的特征峰: 3300cm^{-1} (N-H 伸缩振动), 1720cm^{-1} (amide I), 1510cm^{-1} (amide II)。另外, 与 MDA 和 BPDA 扩链的 PU 相比, 在 CD 扩链的膜中, 3300cm^{-1} 附近波形变宽, 这是由于 CD 中 O-H 伸缩振动吸收与 N-H 伸缩振动峰重叠所致, 其中在 $1000\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 之间出现了新的峰为 CD 结构中引入的醚键峰。并且在 2270cm^{-1} (NCO) 没有峰出现, 说明二异氰酸根基团已经完全反应。红外光谱中对应特征峰的出现可以从一定程度上证明合成反应的成功。

2.2 聚氨酯膜的溶胀性能

研究采用不同浓度的对-邻二甲苯的混合液 (p- / o-xylene isomers) 测试了 CD 加入后, 膜溶胀度的变化, 即膜在浸泡前后增重的百分数, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 加入 CD 之后, 膜的溶胀度在全浓度范围内均大于 MDA 扩链的膜。而且总体来看, 随着对二甲苯的含量增加 (邻二甲苯的含量降低), 膜的溶胀度下降, 这一点在 CD 扩链的膜中表现得十分明显。可见, 两种 PU 膜均对邻二甲苯具有较大的亲和性。在表 1 的溶胀选择性数据中, 可以更直观的看出, 经过浸泡膜之后, 浸泡液的对二甲苯浓度提高, 即有部分邻二甲苯被膜材料所溶解, 进入到膜材料内部。通过浓度变化的大小 (即溶解富集因子) 比较, 可以初步得到膜材料对二甲苯异构体的吸附选择性。从总体上分析, 以 CD 作为扩链剂的膜对邻二甲苯的亲和性, 比同浓度混合液下的 MDA 扩链的膜对邻二甲苯的亲和性更大。这与环糊精所特有的中空圆台式结构有关, 因为其可能具有对邻二甲苯的分子识别作用。

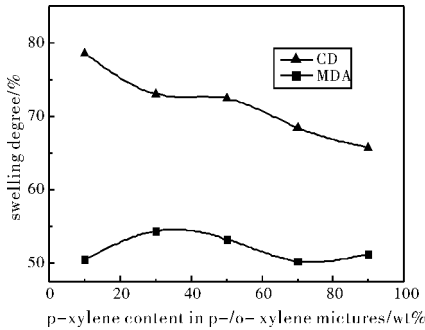


图 2 CD 含量对 PU 膜溶胀度的影响

表 1 CD 含量对 PU 膜溶胀选择性的影响

膜材料	料液浓度 $w_1 / w \%$	浸泡膜材料后浓度 $w_2 / w \%$	溶解富集因子 w_2 / w_1
CD 扩链	10. 19	11. 83	1. 161
	29. 97	31. 70	1. 058
	50. 06	50. 33	1. 005
	69. 84	70. 51	1. 005
	89. 92	90. 07	1. 002
MDA 扩链	10. 10	11. 04	1. 093
	30. 02	31. 66	1. 055
	50	50. 45	1. 009
	69. 80	70. 16	1. 005
	89. 91	89. 97	1. 001

2.3 聚氨酯膜的分离性能

研究采用两种典型的有机物混合体系和醇水混合体系考察 PU 膜的分离性能。其中 CD 扩链的膜测试体系为乙醇-水, MDA 和 BPDA 扩链的膜测试体系为苯-环己烷。如图 3 所示, 可见, 在测试温度范围内, 总体上看, CD 扩链的膜渗透通量大于以 BPDA 扩链和以 MDA 扩链的膜。其原因, 一方面是由于水和乙醇的分子尺寸均小于苯和环己烷, 这样有利于渗透通过膜, 另外, CD 分子的空腔结构为小分子的透过提供了更多的通道, 有利于通量的提高。另外, 三种膜的渗透通量均随温度升高而增加, 这是因为, 温度升高使聚氨酯膜软段自由体积增加, 膜的溶胀程度增大, 因此单位时间透过膜的小分子增加。

表 2 表示出 PU 膜的分离因子随温度的变化。从表中可以看出, 由 BPDA 和 MDA 扩链的膜, 能够优先分离苯分子, 并且随温度升高, 分离因子下降, 这与膜的溶胀度变大有关。而 CD 扩链的膜优先分离水分子, 且随温度升高, 分离因子升高, 且在 $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$, 透过膜的渗透物 100% 为水分子, 因此分离因子趋于无穷大。这可能是由于 CD 膜上含有大量羟基, 对水有很大亲和性, 随着温度增加, 单位时间通过膜的水分子也增加, 大量水分子聚集于环糊精链段附近, 使乙醇分子的透过比温度低的时候更加困难, 最终导致透过膜的小分子几乎全部为水分子。

(下转第 21 页)

relationships of polyimide membranes Applications to the separation of gas mixtures [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1989, 27(9): 1887- 1909

[10] Aitken C L, Koros W J, Paul D R. Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones [J]. Macromolecules 1992, 25 (13): 3424- 3434

[11] Powell C E, Qiao G G. Polymeric CO₂/N₂ gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 279: 1- 49

[12] Shekhwat D, Luebke D R, Pennline H W. A review of carbon dioxide selective membranes- A topical report [R]. National Energy Technology Laboratory, United States Department of Energy, 2003.

[13] Kusakabe K, Ichiki K, Hayashi J, Maeda H, Morooka S. Preparation and characterization of silica- polyimide composite membranes coated on porous tubes for CO₂ separation [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 115: 65- 75

[14] Kusakabe K, Kuroda T, Murata A, Morooka S. Formation of A- type zeolite membrane on a porous alumina tube for gas separation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36: 649- 655.

[15] Aoki K, Kusakabe K, Morooka S. Separation of gases with an A- type zeolite membrane [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2000, 39: 2245- 2251

[16] Dong J, Lin Y S. In situ synthesis of P- type zeolite membranes on porous α - alumina supports [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1998, 37: 2404- 2409

[17] Poshusta J C, Tuan V A, Pape E A, Noble R D, Falconer J L. Separation of light gas mixtures using SAPO- 34 membranes [J]. AIChE Journal 2000, 46(4): 779- 789

[18] Nomura M, Yamaguchi T, Nakao S I. Silicalite membranes modified by counterdiffusion CVD technique [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36: 4217- 4223

[19] Tantekin- Ersolmaz S B, Tatlier M, Endem- Senatalar A, Schomab B, Sterte J. Effect of zeolite particle size on the performance of polymer- zeolite mixed matrix membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 175: 285- 288.

[20] Vu D Q, Koros W J, Miller S J. Effect of condensable impurity in CO₂/CH₄ gas feeds on performance of mixed matrix membranes using carbon molecular sieves [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 221: 233- 239.

[21] Husain S, Koros W J. Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ- 13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 288: 195- 207.

[22] Wang Z, Li M, Cai Y L. Novel CO₂ selectively permeating membranes containing PETEDA dendrimer [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 290: 250- 258

[23] Matsuyama H, Tenda A, Nakagawa T. Facilitated transport of CO₂ through polyethylene in e/poly (vinyl alcohol) blend membrane [J]. Journal of Membrane Science, 1999, 163: 221- 227.

[24] Zhang Y, Wang Z, Wang S C. Selective permeation of CO₂ through new facilitated transport membranes [J]. Desalination, 2002, 145: 385- 388.

[25] Yi C, Wang Z, Li M. Facilitated transport of CO₂ through polyvinylamine/polyethylene glycol blend membranes [J]. Desalination, 2006, 193: 90- 96

[26] Trachtenberg M C, Ge J J, Cowan R M. CO₂ capture by means of an enzyme- based reactor [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2003, 984: 453- 469.

[27] Chakrabarti S, Bhattacharya S, Bhattacharya S K. Immobilization of D- Ribulose- 1, 5- biphosphate Carboxylase/Oxygenase: A step toward carbon dioxide fixation bioprocess [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003, 81(6): 705- 711

(上接第 11 页)

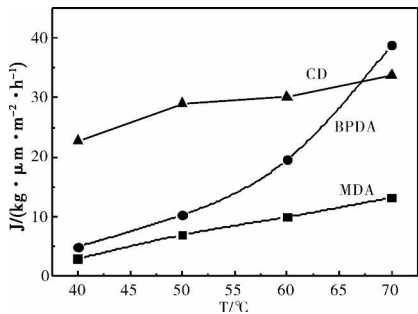


图 3 PU 膜的分离性能随温度的变化

表 2 PU 膜的分离因子随温度的变化

温度 /℃	BPDA 扩链	MDA 扩链	CD 扩链
40	6.44	9.52	32
50	4.59	8.75	∞
60	3.54	8.05	∞
70	2.84	7.36	∞

3 结 论

采用 PEGA 为软段,二胺与 CD 为硬段均可以两步法成功制得线性 PU 膜。其中以 CD 扩链的膜,在二甲苯异构体中表现出更大的溶胀性和对邻二甲苯的选择性。以二胺扩链的两种膜对有机混合物,以 CD 扩链的膜对醇水混合物均有良好的分离性能。随温度升高,三种膜渗透通量增加。

参考文献

[1] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1- 2

[2] Bai YX, Qian JW, Yin J et al. HTPB- based polyurethane urea membranes for recovery of aromatic compounds from aqueous solution by pervaporation [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104(1): 552- 559

[3] Roizard D, Nilly A, Lochon P. Preparation and study of crosslinked polyurethane films to fractionate toluene- n- heptane mixtures by pervaporation [J]. Sep Purif Technol, 2001, 22- 3(1- 3): 45- 52

[4] 叶宏, 李继定, 林阳政, 等. 聚氨酯脲和聚氨酯酰亚胺膜的制备与渗透汽化芳烃/烷烃分离性能研究 [J]. 膜科学与技术, 2009, 29(2): 40- 46.

[5] 叶宏, 王丹, 陈剑, 等. 改性聚氨酯膜的制备及渗透汽化苯/环己烷分离性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(10): 91- 93