

科研与开发

4A 沸石填充聚氨酯杂化膜的制备及气体分离性能

白云翔, 邹超, 张春芳, 顾瑾, 孙余凭

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 两步法制备了 4A 沸石填充的端羟基聚丁二烯基聚氨酯膜 HTPB-PU/4A, 并研究了 CO₂、H₂、O₂、N₂ 的气体透过性能。结果表明: 沸石与膜的相容性较好, 添加 4A 沸石后, 膜的热稳定性明显提高, O₂ 渗透性及 O₂/N₂ 选择性显著改善; 随沸石添加时间的增加, 膜对各种气体体系的选择性先增加后减小, 而渗透性则先增加后趋于稳定; 随硬段含量的增加, 气体渗透性均下降, CO₂/N₂、O₂/N₂、H₂/N₂ 的选择性先升后降; 随沸石添加量的增加, O₂ 渗透性一直上升, 而 O₂/N₂ 的选择性先上升后下降, 最大选择性达到 7.11。

关键词: 有机-无机杂化膜; 聚氨酯; 4A 沸石; 气体分离性能; 微相分离

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)09-0032-03

Preparation of zeolite 4A filled polyurethaneurea membranes and their gas separation performance

BAI Yun-xiang, ZOU Chao, ZHANG Chun-fang, GU Jin, SUN Yu-ping

(School of Chemical and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Zeolite 4A-filled hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB)-based polyurethaneurea (PU) membranes, HTPB-PU/4A, are prepared by a two-step polymerization process to investigate the permeability of CO₂, H₂, O₂ and N₂. The results show that zeolite 4A particles are compatible with the PU segments and the incorporation of the zeolite 4A particles can apparently improve the thermal stability, permeability of O₂ and selectivity of O₂/N₂ of the membranes. With the adding time of zeolite 4A increasing, the selectivity of the various gas systems increases initially and then decreases, while the permeability increases initially and then levels off. Increasing the content of hard segment in HTPB-PU, the permeability of various gas system in this study all decrease. However, the selectivity of CO₂/N₂, O₂/N₂, H₂/N₂ increases initially and then decreases. As the amount of zeolite 4A increases, O₂ permeability continuously increases while the selectivity of O₂/N₂ increases at first and decrease afterwards. The highest selectivity can reach 7.11.

Key words: organic-inorganic hybrid membranes; polyurethaneurea; Zeolite 4A; gas separation performance; microphase separation

有机/无机杂化气体分离膜结合了聚合物膜的韧性和无机膜的高选择性及耐热性好等优点。但其不足在于: 二者之间的不相容性使高分子链和无机粒子之间形成无选择性的孔穴, 使膜性能劣化。而对无机粒子进行表面改性不仅繁琐, 还造成无机粒子分子孔道的堵塞。因此, 应选择与无机粒子相容性好的聚合物。两亲性聚氨酯是理想的聚合物材料, 已经有报道其对 O₂/N₂、CO₂/N₂、H₂/N₂ 等具有一定的选择性^[1-5]。4A 沸石为低硅铝比的亲水性分子筛, 作为无机填充组分可以明显改善聚合物膜 O₂/N₂ 的选择性^[6]。

笔者通过两步法合成了 4A 沸石填充端羟基聚丁二烯基聚氨酯杂化膜。研究了沸石添加量、添加时间、软硬段比对膜结构及气体分离性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 苏州明大高分子科技材料有限公司; 端羟基聚丁二烯 (HTPB), 齐鲁石化有限责任公司; 二丁基锡二月桂酸酯 (DBTDL), 杭州化学试剂厂; 3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷 (MOCA), 盐城市星光化工有限公司; 4A 沸石, Sigma-Aldrich 公司。

1.2 膜的制备

将 HTPB、IPDI 和催化剂 DBTDL 用四氢呋喃溶解, 30℃ 反应 1 h, 然后加入 MOCA 进行扩链, 一定时间后加入 4A 沸石, 搅拌并脱泡后倒入模具中, 在空气中成膜。沸石含量 (质量分数) 为 1%、3%、

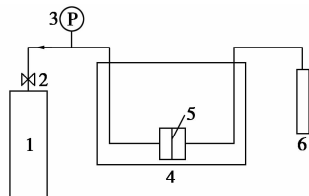
5%、10%、30%的杂化膜分别表示为 HTPB-PU/4A-1、HTPB-PU/4A-3、HTPB-PU/4A-5、HTPB-PU/4A-10 和 HTPB-PU/4A-30。

1.3 膜的表征

采用 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪测量杂化膜的红外光谱图。采用日本日立公司 S4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 对 4A 沸石和 HTPB-PU/4A 膜进行扫描电镜分析。利用 METTLER TGA/DSC 1/1100SF 型热重分析仪 (TGA) 进行热性能分析,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.4 气体渗透性能

在 25°C 下,采用图 1 的装置测定气体透过杂化膜的渗透速率(测试压力为 0.1 MPa)。



1—供气钢瓶;2—减压阀;3—压力表;4—膜池;
5—膜;6—皂泡流量计

图 1 气体渗透性测定装置

气体渗透系数和选择性的计算如式(1)和式(2)。

$$P = qL/(A \cdot t \cdot \Delta p) \quad (1)$$

$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B \quad (2)$$

式中, P 为渗透系数(Barrer) [$1\text{ Barrer} = 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ (STP) cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$]; q 为气体透过量(cm^3); L 为膜厚(cm); A 为膜面积(cm^2); t 为时间(s); ΔP 为膜两侧的压力差(kPa); P_A 为A组分气体的渗透性(Barrer); P_B 为B组分气体的渗透性(Barrer)。

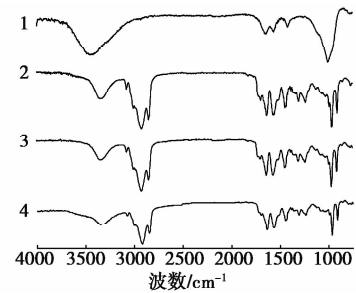
2 结果与讨论

2.1 膜的表征

2.1.1 红外光谱分析

图 2 是 4A 沸石、HTPB-PU/4A-30、HTPB-PU/4A-10、HTPB-PU 膜的红外光谱图。其中:在 3400 cm^{-1} 为 O—H 键伸缩振动峰, 1100 cm^{-1} 是 Si—O 键伸缩振动峰, 800 cm^{-1} 为 Al—O 键伸缩振动峰。结合图 2(b)、图 2(c) 和图 2(d) 可以看出:HTPB-PU、HTPB-PU/4A-10 和 HTPB-PU/4A-30 均存在 1738 cm^{-1} 的 C=O 峰和 1531 cm^{-1} 的 N—C 键的伸缩振动峰,表明氨基甲酸酯基形成,而

在 2270 cm^{-1} 的—NCO 键伸缩振动峰消失,表明反应较完全。随着 4A 沸石添加量的增加, 1000 cm^{-1} 的 Si—O 键伸缩振动峰逐渐加强。



1—4A 沸石;2—HTPB-PU/4A-30;
3—HTPB-PU/4A-10;4—HTPB-PU

图 2 红外光谱图

2.1.2 SEM 分析

图 3(a)、图 3(b)、图 3(c) 和图 3(d) 分别为 4A 沸石及 HTPB-PU、HTPB-PU/4A-10 和 HTPB-PU/4A-30 膜的断面电镜图。从图 3(a) 中可以看出,4A 沸石呈立方体状粒子,单晶粒径在 $4\sim 6\text{ }\mu\text{m}$,从图 3(b)、图 3(c) 和图 3(d) 可以看出,膜为无缺陷的致密膜,4A 沸石粒子的单晶被聚氨酯本体所包裹,其周围几乎没有空隙,说明 4A 沸石与 PU 材料有较好的相互作用,而在 HTPB-PU/4A-30 膜中发现 4A 沸石有较明显的团聚现象。

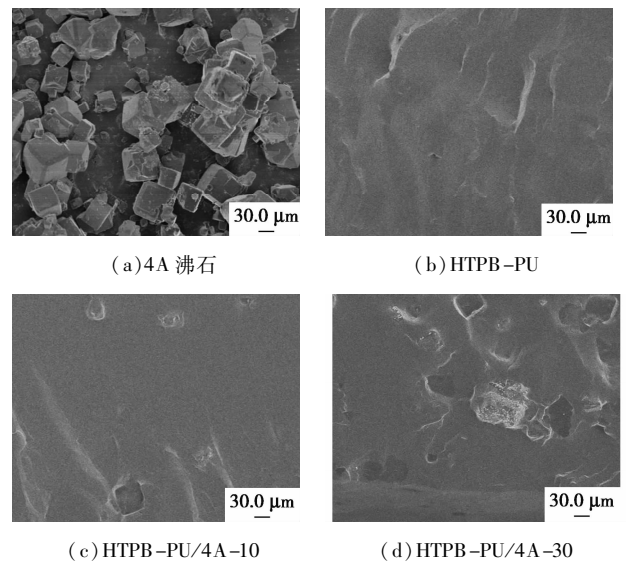


图 3 扫描电镜图

2.1.3 TGA 分析

图 4 为 4A 沸石的热分解曲线。从 225°C 到 800°C ,4A 沸石的总失重在 2.8% 左右,表明 4A 沸石在高温下非常稳定。图 5 为 HTPB-PU、HTPB-PU/4A-10 和 HTPB-PU/4A-30 的热分解曲线。

随着 4A 沸石添加量的增加,PU 膜的热分解温度明显升高,且总的热失重率下降,所以添加沸石后,膜的热稳定性提高。

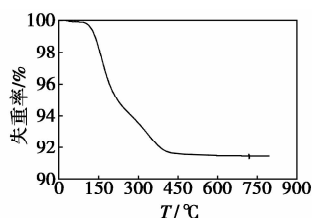
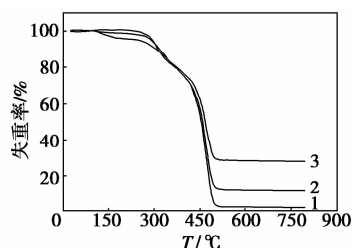


图 4 4A 沸石的 TGA 曲线



1—HTPB-PU;2—HTPB-PU/4A-10;3—HTPB-PU/4A-30

图 5 HTPB-PU、HTPB-PU/4A-10 和 HTPB-PU/4A-30 的 TGA 曲线

2.2 HTPB-PU/4A 膜的气体分离性能

2.2.1 沸石添加时间的影响

由于 4A 沸石表面存在大量羟基,可以和预聚体上的异氰酸酯基反应,因此,如果在沸石加入时,铸膜液中存在未反应完的异氰酸酯基,将形成沸石与扩链剂间的竞争反应,将延缓扩链反应的进行,从而影响膜的微观结构和分离性能,因此,笔者考察了不同沸石添加时间对膜气体渗透性能的影响,其结果如表 1。与纯 PU 膜相比,沸石/HTPB-PU 杂化膜具有更高选择性,但气体渗透性降低,这是因为,4A 沸石的加入使分子链运动受到限制的缘故。气体分子在膜内的渗透系数大小顺序依次为 $H_2 > CO_2 > O_2 > N_2$,与分子动力学直径大小规律呈反相关,即

表 1 沸石添加时间对 HTPB-PU/4A 杂化膜的气体渗透性能的影响

沸石添加 的质量分 数/%	沸石添 加时间/ min	渗透性/Barrer				选择性			
		CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂ / N ₂	O ₂ / N ₂	H ₂ / CO ₂	H ₂ / N ₂
5	5	7.12	1.08	0.205	13.55	34.73	5.27	1.90	66.10
5	10	7.65	1.17	0.218	14.38	35.09	5.37	1.88	65.96
5	15	9.35	1.32	0.223	14.90	41.93	5.92	1.59	66.82
5	20	8.89	1.27	0.221	14.74	40.23	5.75	1.66	66.26
5	25	8.14	1.21	0.216	14.37	37.68	5.60	1.76	66.53

$H_2 (2.89\text{Å}) < CO_2 (3.30\text{Å}) < O_2 (3.46\text{Å}) < N_2 (3.64\text{Å})$ [7]。另外,随 4A 沸石添加时间的增加,各种气体渗透性都先增加后趋于稳定,这是因为,沸石加入时间较早时,扩链反应未完成,4A 沸石上的羟基与异氰酸酯基反应,减少了扩链剂上羟基与异氰酸酯基反应几率,且沸石上部分羟基与异氰酸酯基反应后形成交联,使膜交联点间分子质量降低,膜的致密程度增加,因此沸石添加越早,渗透性越小。

2.2.2 硬段含量的影响

由于 HTPB-PU 膜的软硬段间的极性相差较大,软硬段组成的变化将影响其与 4A 沸石的相容性,从而影响 HTPB-PU/4A 杂化膜的气体分离性能,因此笔者考察不同软硬段比对气体渗透性能的影响,其结果如表 2 所示。随硬段含量的增加,所有气体的渗透性都下降,这是因为硬段含量增加,膜的链段活性下降,使气体分子的透过受到阻碍。另外,随硬段含量增加, O_2/N_2 的分离选择性先增大后减小,这是由于对 O_2 具有吸附作用的 4A 沸石在膜中的分散决定了膜的分离选择性,硬段含量较小时,由于软段与沸石的相容性较差,沸石在膜中的团聚较严重。而当硬段含量较大时,软硬段发生较严重的微相分离,由于沸石与硬段相容性较好,因此其在膜中也不易较好地分散。所以,硬段的质量分数为 24.97% 时, O_2/N_2 的分离选择性最高是因为沸石在膜中分散性能最佳。

表 2 硬段含量对 HTPB-PU/4A 膜的气体渗透性能的影响

硬段的 质量分 数/%	渗透性/Barrer				选择性			
	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂ / N ₂	O ₂ / N ₂	H ₂ / CO ₂	H ₂ / N ₂
17.34	9.51	1.37	0.253	16.2	37.59	5.41	1.70	64.03
24.97	9.35	1.32	0.223	14.9	41.93	5.92	1.59	66.82
28.06	8.42	1.20	0.211	13.2	39.91	5.69	1.57	62.56
33.18	7.38	1.09	0.192	11.3	38.43	5.67	1.53	58.85

2.2.3 沸石含量的影响

表 3 为沸石含量对 HTPB-PU/4A 杂化膜的气体渗透性能的影响。可以看出, H_2 、 CO_2 和 N_2 的渗透性随着 4A 沸石含量的提高而下降,而 O_2 渗透性一直升高。 CO_2/N_2 、 O_2/N_2 和 H_2/N_2 的选择性先升高后下降,当沸石质量分数为 10% 时, CO_2/N_2 、 O_2/N_2 和 H_2/N_2 的选择性都达到最大值,分别为

(下转第 36 页)

Nicolet 公司 NICOLET NEXUS 470 傅里叶红外光谱仪;美国 DIONEX 公司高效液相色谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 麦草的常压甘油预处理

称取 10 g 干麦草,放入带搅拌的 1 L 三孔烧瓶中,然后加入一定量甘油溶液,放在数显恒温加热套上进行加热升温,达到设定温度后进行保温蒸煮。蒸煮结束后,停止加热冷却约 10 min 后加入 100 mL 质量分数 40% 的甘油溶液,快速搅拌使纤维充分分离,趁热用砂芯漏斗抽滤洗涤,用开水洗涤 3~5 次,即获得常压甘油自催化预处理麦草纤维。

1.2.2 预处理后麦草的酶解

精确称取上述麦草干料 0.5 g 放入 150 mL 的三角瓶中,加入一定量 pH 4.8 柠檬酸缓冲液,使底物质量分数为 2%,充分振荡使物料混匀后按 5 FPU/g 底物加入纤维素酶,在转速 150 r/min 和 50℃ 进行酶解。定时取样进行葡萄糖含量分析测定。

1.3 分析测定方法

麦草主要组成:麦草用自来水清洗,沥水后于 105℃ 下烘至恒重,按改进的连续重量法测得麦草三大组分含量(质量分数 44.5% 纤维素,质量分数 32.1% 半纤维素和质量分数 17.2% 木质素)。

(上接第 34 页)

42.61、7.11 和 70.14。而 4A 沸石含量继续提高,CO₂/N₂、O₂/N₂ 和 H₂/N₂ 的选择性下降,这是因为 4A 沸石含量过高,团聚作用加强,使选择性降低。

表 3 沸石含量对 HTPB-PU/4A 杂化膜的气体渗透性能的影响

沸石添加 的质量分 数/%	渗透性/Barrer				选择性			
	CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂ / N ₂	O ₂ / N ₂	H ₂ / CO ₂	H ₂ / N ₂
0	9.62	1.07	0.242	15.6	39.75	4.42	1.62	64.46
3	9.36	1.17	0.231	15.1	40.52	5.06	1.61	65.37
5	9.35	1.32	0.223	14.9	41.93	5.92	1.59	66.82
10	8.99	1.50	0.211	14.8	42.61	7.11	1.64	70.14
30	10.93	1.83	0.283	18.4	38.63	6.46	1.68	65.02

3 结语

两步法制备了 4A 沸石填充 HTPB-PU 杂化膜。添加 4A 沸石后,膜的热稳定性明显提高,且沸石与膜的相容性较好。该膜对 CO₂/N₂、O₂/N₂ 和 H₂/N₂ 有较高的选择性,加入 4A 沸石可显著改善膜的 O₂

葡萄糖含量测定:酶解结束后,取样放入沸水浴煮沸 10 min,冷却至室温,然后膜过滤,利用高效液相色谱仪测糖,流动相为 5 mmol/L 稀硫酸溶液,流速为 0.6 mL/min,柱温 60℃。

纤维素转化率的计算见式(1)。

$$\text{纤维素转化率} = (\text{葡萄糖产量} \times 0.9) / (\text{物料中纤维素质量} \times 100\%) \quad (1)$$

预处理前后麦草的电镜观察:取少量烘干麦草,在真空条件下进行镀膜处理,待其表面形成一层导电膜后,用扫描电子显微镜在不同放大倍数下进行观察。

预处理前后麦草的红外光谱分析:将少量麦草粉末加入适量 KBr 中,干燥条件下混合均匀压片,然后用傅里叶红外光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 甘油浓度对麦草酶解的影响

本实验中首选考察了甘油浓度对预处理麦草可酶解性的影响。由图 1 可以看出,在确定预处理条件(蒸煮温度 230℃、液固比 20 和蒸煮时间 1 h)下,在甘油浓度较低时预处理选择性不高,导致纤维素保留率和木质素脱除均较低;随着甘油浓度升高,纤维素保留率和木质素脱除均增大,纤维素转化率

渗透性及 O₂/N₂ 选择性,最大选择性达到 7.11。

参考文献

- [1] 张秋根,陈建华,周国波,等.填充型有机:无机杂化分离膜研究进展[J].现代化工,2006,26(7):22-26.
- [2] Wolińska-Grabczyk A, Jankowski A. Gas transport properties of segmented polyurethanes varying in the kind of soft segments[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 57(3):413-417.
- [3] Patrício P S O, de Sales J A, Silva G G, et al. Effect of blend composition on microstructure, morphology and gas permeability in PU/PMMA blends[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 271(1/2):177-185.
- [4] Park H B, Kim C K, Lee Y M. Gas separation properties of polysiloxane-polyether mixed soft segment urethane-urea membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 204(1/2):257-269.
- [5] Jiang X, Ding J F, Kumar A. Polyurethane-poly(vinylidene fluoride) (PU-PVDF) thin film composite membranes for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 323(2):371-378.
- [6] Yong H H, Park H C, Kang Y S, et al. Zeolite filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 188:151-163.
- [7] 王楠,王同华,李琳,等. Y 型沸石/炭杂化膜的制备及其气体分离性能[J]. 高校化学工程学报, 2009, (1):126-130. ■