

乙二醇和不同相对分子质量聚乙二醇对聚氨酯多孔膜性能的影响

陈雪菲, 余向琪, 秦永瑞, 杨娟亚, 胡国樑

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 采用乙二醇和不同相对分子质量的聚乙二醇作为聚氨酯多孔膜的致孔剂, 通过对聚氨酯多孔膜的电镜图、透湿性、接触角以及拉伸性能的特征与分析, 探究乙二醇和不同分子量聚乙二醇的用量对聚氨酯微孔膜结构和性能的影响。结果表明: 采用乙二醇, 添加量在 50% 时, 透湿量达到 $2\,929\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 断裂强力与断裂伸长率分别在 5.77 MPa , 451.3% , 说明得到的聚氨酯多孔膜具有较高的透湿量、孔隙率以及较强的拉伸性。

关键词: 聚氨酯多孔膜; 乙二醇; 透湿量; 接触角

中图分类号: TB43

文献标志码: A

0 引言

聚氨酯材料因其高强度、耐磨、耐低温、耐化学品等优异的性能在微滤膜方面得到了不少的应用, 目前聚氨酯多孔膜制备中采用最多的是相转化法。其中采用溶剂-非溶剂法生产聚氨酯多孔膜简单易行, 其原理是: 聚氨酯溶剂 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)能与水无限混溶, 而聚氨酯不溶于水^[1], 将溶解于 DMF 的聚氨酯溶液浸入水中, DMF 与水发生传质交换, 使聚氨酯凝胶的同时产生微孔。

多孔性是分离用聚氨酯膜的重要特征, 为改善聚氨酯多孔膜的通透性, 常采用的方法是在聚氨酯预聚体中添加致孔剂或填料, 成膜时致孔剂或与非溶剂进行溶液置换, 或通过反应产生气体等方法^[2-4]在膜的表面和内部形成微孔。王全杰等^[5]选用尿素、木粉、改性纤维素和分子量(相对分子质量)均为 1 000 的聚乙二醇与聚乙烯吡咯烷酮做致孔剂, 对聚氨酯膜透湿性能和力学性能进行了探讨; 刘燕等^[6]用 NaHCO_3 、 NH_4HCO_3 和 CaCO_3 作为致孔剂, 将其添加至聚氨酯溶液中, 在盐酸中湿法成膜, 得到透湿性较好的聚氨酯多孔膜; 林玲等^[7]以 NaCl 为致孔剂, 制备了表面孔径为 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, 底面孔径为

$60\sim 100\text{ }\mu\text{m}$, 内部疏松多孔的均相聚聚氨酯薄膜。

本文在前人研究基础上, 选用小分子量的乙二醇以及分子量分别为 200、400 和 600 的聚乙二醇作为致孔剂, 探讨不同用量和不同分子量的致孔剂对聚氨酯多孔膜的透湿性能、透气性能、浸润性、孔隙率和拉伸性能的影响, 并筛选出较为合适的致孔剂及用量。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

试剂: 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI, 阿拉丁试剂); 聚四氢呋喃醚二醇(PTMG; $M_w = 2\,000$, 阿拉丁试剂); 1,4-丁二醇(BDO, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯, 天津市永达化学试剂有限公司); 乙二醇(EG, 分析纯, 杭州市高晶精细化工有限公司); 聚乙二醇(PEG; $M_w = 200, 400, 600$, 分析纯, 上海浦东高南化工厂); 37% 盐酸(分析纯, 杭州大方化学试剂厂); 甲苯(分析纯, 浙江三鹰化学试剂有限公司); 无水碳酸钠(分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司); 二正丁胺(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 溴甲酚氯(指示剂, 天津市科密欧化学试剂有限

公司);无水氯化钙(CaCl_2 ,分析纯,杭州市高晶精细化工有限公司);去离子水,自制。

仪器:FA2104 分析电子天平(上海良平仪器仪表有限公司),HH-S 数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司),JJ-1 精密增力电动搅拌器(常州普天仪器制造有限公司),DGG-9240B 电热恒温鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司),JGW-360A 接触角测试仪(承德市成惠试验机有限公司),YG601-I/II 电脑式织物透湿仪(宁波纺织仪器厂),Instorn3367 电子万能材料试验机(美国英斯特朗公司)。

1.2 样品制备

1.2.1 聚氨酯的合成

向 250 mL 的圆底三口烧瓶内加入计量的 PT-

MG,升温至 85°C 时,加入 MDI,搅拌保温反应 2~3 h 后,水浴温度降至 55°C ,再将计量的 BDO 溶于 DMF(DMF 初次稀释预聚体至质量分数 35%),混合均匀后,加入分液漏斗,滴加至预聚反应体系中扩链,继续反应 1.5~2 h。

1.2.2 聚氨酯多孔膜制备

取计量的乙二醇/聚乙二醇(百分比按占纯 PU 的质量计算)溶于 DMF 中(DMF 二次稀释预聚体至质量分数 30%),混合均匀后加入到聚氨酯溶液中。升温至 85°C ,用电动搅拌器混合 30 min 后,将铸膜液倾倒在 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}$ 的玻璃板上,用玻璃棒涂刮均匀,在空气中静止 5 min,再放入凝固浴中凝固 10 min,取出水洗二次,然后室内晾干备用。具体制备参数见表 1。

表 1 聚氨酯多孔膜制备参数

铸膜液的量比 $n(\text{PTMG}):n(\text{MDI}):n(\text{BDO})$	致孔剂质量 分数/%	凝固浴质量比 $w(\text{DMF}):w(\text{H}_2\text{O})$	一次水洗 温度/ $^\circ\text{C}$	二次水洗 温度/ $^\circ\text{C}$	铸膜高度/mm
1:4:3	20、30、40、50、60	3:7	60	90	0.25—0.27

1.3 测试与表征

1.3.1 二正丁胺-盐酸滴定法测定异氰酸酯基团含量^[8]

配制并标定盐酸/乙醇标准溶液(约为 0.5 mol/L),用盐酸/乙醇标准溶液对配制好的 1 mol/L 二正丁胺/甲苯溶液做空白滴定,得出 v_1 ,然后称取约 1.5 g 预聚体于锥形瓶中,加入 10 mL 甲苯溶液与 10 mL 1mol/L 二正丁胺/甲苯溶液,振荡锥形瓶直至预聚体充分溶解后静置 15 min 左右,再加入 50 mL 异丙醇、2~3 滴溴甲酚绿指示剂,用盐酸/乙醇标准溶液滴定至溶液由深蓝色变为淡黄色,淡黄色在 15 min 内不消失为终点,得出 v_2 。

异氰酸酯基团($-\text{NCO}$)含量的计算方法如下:

$$C_{\text{NCO}} = \frac{(v_1 - v_2) \times C_{\text{HCl}} \times 42}{m \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

其中, v_1 :空白滴定消耗盐酸/乙醇溶液用量(mL); v_2 :样品滴定消耗盐酸/乙醇溶液用量(mL); m :样品质量(g); C_{HCl} :盐酸/乙醇溶液中盐酸摩尔浓度(mol/L)。

1.3.2 SEM 测试

试样经液氮冷冻后脆断,真空镀金,用 JSM-5610LV 扫描电镜观察其表面和断面形貌,加速电压为 5 kV。

1.3.3 透湿性观察

参考 GB/T 12704.1—2009《纺织品 织物透湿性试验方法 第 1 部分:吸湿法》,采用吸湿法测量。实验条件为:温度 38°C ,相对湿度 $(90\pm 5)\%$ 。干燥剂为

氯化钙,试验前在 160°C 干燥箱内干燥 3 h。透湿量 W 由下式求得:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{s \times \Delta t} \times 24 \quad (2)$$

式中: m_1 和 m_2 分别为组合体吸湿前后的质量(g); Δt 透湿时间 h ; s 为试样面积(m^2)。

1.3.4 浸润性测试

用微量推进器将水滴在距聚氨酯薄膜表面上方约 2 mm 处形成,轻触聚氨酯薄膜表面,形成座滴,水滴体积为 $3\text{ }\mu\text{L}$,取 10 个座滴的接触角平均值。

1.3.5 拉伸性能测试

采用 Instorn3367 电子拉伸测试仪进行多孔膜的拉伸性能测试,试样规格为: $10\text{ mm}\times 100\text{ mm}$,拉伸间距为 50 mm,拉伸速度为 100 mm/min,每组取 5 个样品。

2 结果与讨论

2.1 异氰酸酯含量

表 2 为聚氨酯预聚体的异氰酸酯基团(NCO 值)测定结果,经实验测定,扩链后,聚氨酯预聚体溶液中的异氰酸酯基团已反应完全。从理论值可知,每 1 mol 的 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)含有 2 mol 的异氰酸酯基团,同样,每 1 mol 的聚四氢呋喃醚二醇(PTMG)和 1,4-丁二醇(BDO)也含有 2 mol 的羟基基团,参与反应的三者之间其摩尔比为 $n(\text{PTMG}):n(\text{MDI}):n(\text{BDO})=1:4:3$,即 PT-

MG 与 BDO 中羟基基团和 MDI 中的异氰酸酯基团恰好完全反应,由表 2 可说明,实际反应得到的产物中,无游离的异氰酸酯基团存在,与异氰酸酯的理论值相符。因此,加入致孔剂不会与聚氨酯预聚体发生反应,乙二醇和聚乙二醇只起到致孔作用。

表 2 聚氨酯预聚体 NCO 值测定

实验序号	v_1/mL	v_2/mL	$(m)/\text{g}$	$W_{\text{NCO}}/\%$
1	19.2	19.5	1.55	0
2	19.2	19.3	1.50	0
平均值	19.2	19.4	1.525	0

2.2 多孔膜的形态结构

图 1 为致孔剂乙二醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 400 和聚乙二醇 600 在质量分数分别为 50% 时,聚

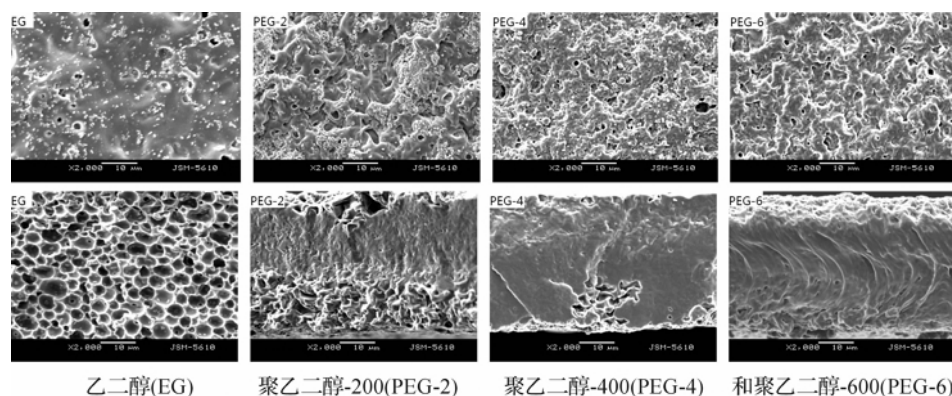


图 1 致孔剂用量为 50% 时聚氨酯多孔膜表面与截面扫描电镜图
(上层:表面图;下层:截面图)

从样品截面图中可以看到,乙二醇与聚乙二醇致孔下聚氨酯多孔膜的截面结构差异较大,乙二醇致孔截面成蜂窝状,孔隙率高,且孔与孔之间相互连通。聚乙二醇致孔截面微孔数量与孔隙率随着聚乙二醇分子量的增加而降低,这是因为不同分子量的致孔剂其在铸膜液分相成膜时双向传质速度不同,分子量大的致孔剂传质速度要慢于分子量小的致孔剂,导致大分子量的致孔剂不能完全迁出铸膜液内部,而膜的表层已形成了致密层,膜表面的孔隙率降低^[3],所以,大分子量聚乙二醇致孔下多孔膜的孔隙率均较小,乙二醇致孔的效果最好。

2.3 透湿性能

图 2 为 4 种致孔剂的用量对聚氨酯多孔膜的透湿性影响。图 2 可见,同一分子量情况下,随着致孔剂含量从 20% 到 50% 时,聚氨酯多孔膜的透湿量随着致孔剂的增加得到明显提升,如乙二醇致孔后,多孔膜透湿量从 $1320.5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 提升到 $2929.58 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,达到最大值。但当乙醇/聚乙二醇含量进一步增加时,透湿性有小幅度的下降。这是由于

氨酯多孔膜的表面与截面扫描电镜图。SEM 照片显示,小分子量的乙二醇致孔作用下,聚氨酯多孔膜表面较为平整,微孔较少,随着致孔剂分子量增大,聚乙二醇致孔得到的聚氨酯多孔膜表面越加粗糙,凹凸起伏较大,微孔数量逐渐增多,孔径也有所增大。这主要是由于相转化时,处于溶液中的致孔剂与水相容发生迁移运动的同时会携带聚氨酯一起迁移^[9],而长链的聚乙二醇与聚氨酯溶液之间相互的摩擦作用大于短链乙二醇,减慢了其传质速度,在膜表面形成波纹结构,故经两者致孔后聚氨酯多孔膜表面平滑度有很明显的差别。再者大分子量的致孔剂在聚氨酯溶液中迁移时的有效质量和有效体积都比较大,经水萃取后形成的孔径较大^[10]。

致孔剂的含量增大,改变了聚氨酯内部致密的结构,增加了聚合物聚集体的间隙空间,使聚结孔增大^[11-12],增加了水分传递通道,使膜透湿性增强。当致孔剂持续加入增至 60% 时,多孔膜的透湿量略有减弱,这是因为聚氨酯多孔膜自身具有微弱的吸湿性,限制了水蒸气的蒸发扩散^[14]。

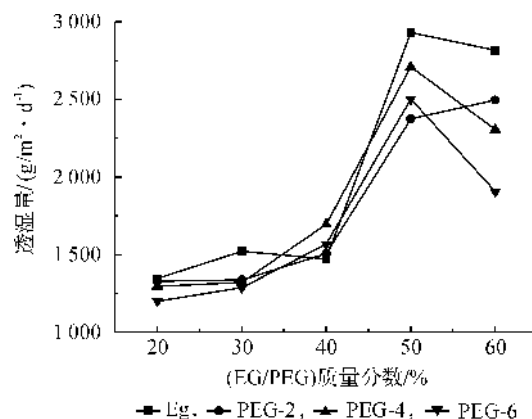


图 2 不同致孔剂用量下的膜透湿量

同一用量的情况下,分子量的减小,聚氨酯多孔膜的透湿性则略呈增大的趋势。从聚氨酯多孔膜电

镜图可知,聚乙二醇的加入能使多孔膜表面形成较大且多的微孔,利于水分子快速通过,但从其截面又可以明显看出聚乙二醇对多孔膜内部致孔效果不如乙二醇致孔得到的孔隙率高,故用量为50%时,乙二醇致孔得到的多孔膜透湿性最好。

2.4 润湿性

由图3可知,聚氨酯多孔膜表面与水的接触角均小于 90° ,说明多孔膜表面具有较强的润湿性。这是因为虽然聚氨酯多孔膜中硬段表面能较高,但是它的结晶微区分散于连续相聚醚之间,所以聚氨酯膜表面组成都是软段聚醚富集,降低了界面能^[13]。

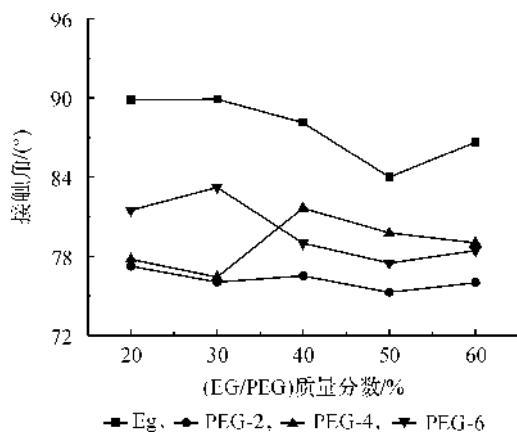


图3 不同致孔剂用量下的膜的接触角

随着致孔剂含量的增加以及分子量的增大,聚氨酯多孔膜表面与水的接触角逐渐减小,从 89.8° 减小到 76.5° 。正如电镜图中看到的,聚氨酯多孔膜表面有微孔存在,液体通过孔洞下渗,发生了微孔内浸润,减小了接触角。而致孔剂用量的增加以及分子量的增加使多孔膜表面孔径增大,微孔增多,因此聚乙二醇致孔下多孔膜的水接触角均小于乙二醇致孔下多孔膜的水接触角。

2.5 拉伸性能

聚氨酯多孔膜良好的强度和弹性可以使其分离表面具有良好的耐磨性以及较长的使用寿命,因此其力学性能是其在实际应用的一个重要指标。

图4和图5分别为不同致孔剂用量下膜的断裂强力与断裂伸长率。图4、图5可以看出,致孔剂的添加对聚氨酯多孔膜的力学性能有显著影响。聚氨酯微孔膜的断裂强力与断裂伸长率随质量分数的大体变化规律是:随着致孔剂添加量的增加,聚氨酯微孔膜的断裂强力与断裂伸长率逐渐降低。其中,加入乙二醇的聚氨酯多孔膜的断裂强力与断裂伸长率下降趋势显著,特别是乙二醇用量在50%与60%时,断裂强力与断裂伸长率出现了骤降的情况,断裂强力由

10.84 MPa 下降到 1.44 MPa,断裂伸长率由 502.13% 下降到 167%。这是由于:一方面,致孔剂的加入破坏了聚氨酯基体原有的连续结构,形成断裂强力集中点^[14],加入量越大,破坏作用越强,断裂强力的下降越大;另一方面高含量的致孔剂的加入可能成为了体系分散稀释剂,使得聚氨酯大分子链间的缠结减少,降低了铸膜液的粘度,对膜的强力起到了反作用。相比之下,聚乙二醇加入量的增加虽会降低聚氨酯多孔膜的断裂强力与断裂伸长率,但整体趋势均较缓和。

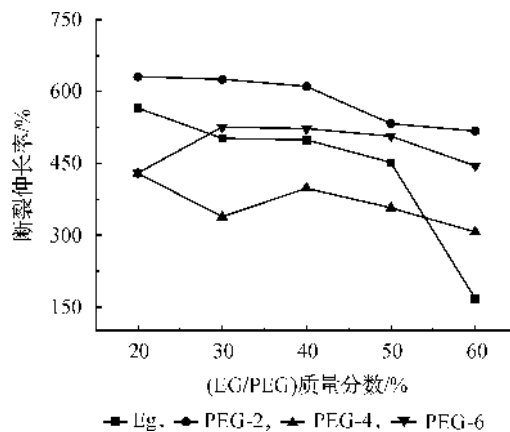


图4 不同致孔剂用量下的膜的断裂伸长率

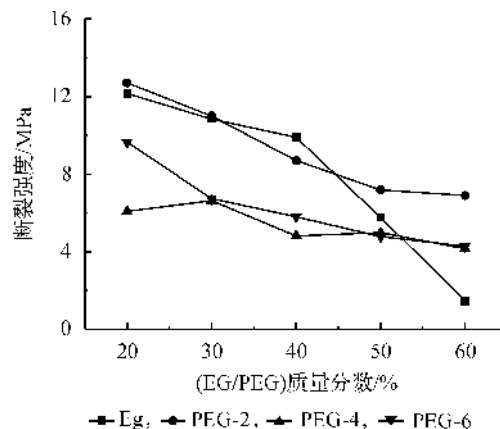


图5 不同致孔剂用量下的膜的断裂强力

对于不同分子量致孔剂之间的比较,当质量分数的范围在20%~40%的情况下,乙二醇和聚乙二醇-200致孔得到的多孔膜强力相对较好,当加入分子量为400的聚乙二醇时,膜的强度最低。结合断裂强力与断裂伸长率曲线,加入聚乙二醇-200的致孔剂对聚氨酯多孔膜的力学性能影响最小,但力学性能高的实验对应透湿性较低,孔隙率小,所以应当综合考虑各因素对透湿性和力学性能的影响,选择出能够兼顾聚氨酯多孔膜透湿性和力学性能的条件。

3 结论

通过 SEM 观察可知,加入致孔剂后,聚氨酯多

孔膜孔隙率得到不同程度的提高。当致孔剂含量为50%时,乙二醇的致孔效果最佳,孔隙率高。其聚氨酯多孔膜的水接触角为 84° ,浸润性良好,同时透湿量达到最高值 $2929\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。致孔后聚氨酯多孔膜的断裂强力与断裂伸长率分别在 5.77 MPa , 451.3% ,表明聚氨酯多孔膜仍然能够具备良好韧性和一定的力学强度。综上所述,用50%乙二醇致孔时,得到的聚氨酯多孔膜具备较高的透湿性、孔隙率、拉伸性以及良好的浸润性。

参考文献:

- [1] 吴磊,权衡,蔡璋喆,等. 丁酮对聚氨酯微孔膜性能的影响[J]. 化纤与纺织技术, 2006(1): 15-17.
- [2] Mondal S, Hu J L. Structural characterization and mass transfer properties of nonporous-segmented polyurethane membrane: influence of the hydrophilic segment content and soft segment melting temperature[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 276: 16-22.
- [3] 王松,宋俊,梁义,等. 致孔剂聚乙二醇对纤维素中空纤维膜结构与性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2011, 24(3): 308-313.
- [4] 陈忠祥,张瑞丰,陈珊妹. 聚乙二醇对聚醚砜微孔膜致孔作用的研究[J]. 高分子学报, 2005(4): 566-570.
- [5] 王全杰,张玉洲,杨畅,等. 不同致孔剂对聚氨酯微孔膜通透性能的影响[J]. 精细化工, 2010, 27(10): 1020-1025.
- [6] 刘燕,周虎,范浩军,等. 不同致孔剂对PU合成革涂层透湿性的影响[J]. 中国皮革, 2008, 37(19): 28-32.
- [7] 林玲,范生海. 均相聚氨酯多孔膜的制备及性能研究[J]. 科技导向, 2011(2): 55-56.
- [8] 许春磊. 涂料印花用聚氨酯改性丙烯酸酯粘合剂的制备及防塞网性能的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011.
- [9] 何曼君,张红东,陈维孝,等. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2011.
- [10] 穆艳霞,陈英,张大省. 聚氨酯膜的结构与性能[J]. 北京服装学院学报, 2000, 20(2): 10-14.
- [11] Nguyen T D, Matsuura T, Sourirajan S. Effect of iso and tere-phthaloyl content on the pore size and the pore size distribution of aromatic polyamide membranes[J]. Chemical Engineering Communications, 1990, 88: 91-104.
- [12] Nguyen T D, Matsuura T, Sourirajan S. Effect of the casting solution composition on pore size and pore size distribution of resulting aromatic polyamide membranes[J]. Chemical Engineering Communications, 1987, 57: 351-369.
- [13] 李品一,王建祺. 接触法研究医用聚醚聚氨酯材料表面自由能与界面自由能[J]. 高分子学报, 1991(3): 356-360.
- [14] 胡丹丹,章伟华,刘琳,等. 聚氨酯/丝胶蛋白复合膜的制备及其性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2012, 27(4): 469-473.

Effects of EG and PEG with Different Molecular Weight on Property of Polyurethane Porous Membrane

CHEN Xue-fei, YU Xiang-qi, QIN Yong-rui, YANG Juan-ya, HU Guo-liang

(School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, EG and PEG with different molecular weight were used as pore-foaming agent of polyurethane porous membrane. The influences of the dosage of EG and PEG with different molecular weight on micro-porous membrane structure of polyurethane were investigated through characterization and analysis of the SEM, moisture permeability, contact angle and tensile property of polyurethane porous membranes. The results showed that, when EG content was 50%, the moisture permeability reached $2929\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; the breaking strength and elongation at break were 5.77 MPa and 451.3% respectively. This indicates polyurethane porous membrane gained has high moisture permeability, porosity and stretchability.

Key words: polyurethane porous membranes; EG; moisture permeability; contact angle

(责任编辑: 张祖尧)