



聚氨酯杂化膜微孔结构形态的研究

沈惠玲¹, 肖长发², 高留意¹

(1. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457;
2. 天津工业大学材料科学与化学工程学院, 天津 300160)

摘要: 采用添加 SiO₂ 的 PU/溶剂铸膜液体系, 通过热致相分离 (TIPS) 方法, 制备了性能较好的 PU 杂化膜, 测试了膜试样的水通量, 并利用 SEM 观察了膜试样表面的微孔形态结构, 使用分形数学方法对 PU 杂化膜表面的微孔结构进行了量化表征. 结果表明: SiO₂ 在 PU 杂化膜体系中的骨架材料作用明显, 并且随着体系中 SiO₂ 用量的增加, 分形维数变小, 提高了膜表面微孔的分布均匀性; 同时, 增加了 PU 杂化膜的微孔数量、微孔之间的连通性及 PU 杂化膜的水通量.

关键词: PU 杂化膜; 热致相分离; 微孔; 分形

中图分类号: TB324; TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2008) 02-0018-04

Study on the Morphology Structure of PU Hybrid Microporous Membrane

SHEN Hui-ling¹, XIAO Chang-fa², GAO Liu-yi¹

(1. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. School of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: By using thermally induced phase separation (TIPS) method, mixing SiO₂ into the PU/solvent solution, the microporous of PU hybrid membranes with better performance were successfully prepared. The pure water flux of PU hybrid membrane was tested and micro structure of membrane surface was investigated via SEM. By means of fractal analysis method, the surface microstructure of PU hybrid membrane was evaluated in quantification. The results show that SiO₂ can be as framework and uniform the pore distribution, fractal dimension decrease. In addition, the pore size of PU membrane surface indicates a little bit enlarger, and pure water flux increases. The quantities and connectivity of microporous of PU/SiO₂ hybrid membrane are enhanced.

Keywords: PU membrane; TIPS; microporous; fractal

为了拓展聚氨酯 (PU) 膜的应用领域, 在 PU/溶剂体系中添加二氧化硅 (SiO₂), 采用热致相分离方法 (TIPS), 制备出了性能较好的 PU 杂化膜. TIPS 过程实质上是利用了一种对 PU 而言的潜在溶剂, 即其在高温时是溶剂而低温时又是非溶剂. 将热能作为相分离的驱动力, 失去热能使溶剂丧失了对 PU 的溶剂化作用, 而呈现出了分相的不相容体系. 由于选用的潜在溶剂属于非挥发性, 需要采用对于潜在溶剂是溶剂、对于聚合物是非溶剂的一种

液态萃取剂将其从成品中萃取出来, 从而形成 PU 体系中的微孔结构^[1-3].

在聚合物添加无机粒子 SiO₂, 对聚合物的力学及结晶性能^[4]具有影响, 本文将其应用于 PU 膜中, 可使该膜变为多相结构. 利用 SiO₂ 自身的多孔性质和在两相之间界面形成的界面微孔, 能够增加 PU 杂化膜的微孔数量和微孔间的连通性; 另外, SiO₂ 表面存在许多 Si—OH 基团, 增加了 PU 杂化膜的亲水能力, 渗透性提高, 从而可增加 PU 杂化膜的水通量.

收稿日期: 2007-05-10; 修回日期: 2007-11-12

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金资助项目 (20030422)

作者简介: 沈惠玲 (1964—), 女, 天津人, 副教授.

1 实验部分

1.1 原料

聚醚型聚氨酯 (PU); 二氧六环; 三氯乙烯; SiO₂ (平均粒径: 1 μm, 比表面积: 300~350 m²/g)。

1.2 样品制备与测试

1.2.1 样品制备

按照配方, 将 PU、SiO₂ 与溶剂二氧六环混合成均匀的铸膜液, 然后流延成膜, 在一定的温度下冷却使体系产生相分离; 去除溶剂 (一般采用萃取方法) 形成微孔膜试样。

1.2.2 性能测试

(1) 水通量

在 0.15 MPa 压力下, 测定蒸馏水在单位时间内透过单位面积膜试样的水量, 其计算公式如下:

$$J=V/(A \cdot t) \quad (1)$$

式中: J 为水通量, L/m²·h; V 为透过液体积, L; A 为膜试样的有效工作面积, m²; t 为收集透过液所需时间, h。

(2) 扫描电子显微镜 (SEM) 观察

待测膜试样在 50%丙三醇溶液中浸泡 48 h 后取出晾干, 然后用液氮处理低温脆断, 并将表面喷金。将制备的膜试样依次置于 Philips-XL-3 型 SEM 中观察并拍照。

(3) 分形维数计算

使用计算机图像处理技术, 依次对 SEM 照片进行处理, 用分形几何数学分别计算膜试样的分形维数。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂对 PU 杂化膜水通量的影响

表 1 是不同 PU/SiO₂ 体系杂化膜的水通量。由表中数据可见, 纯 PU 膜测试不到水通量。在 SiO₂ 用量为 5% 时, 水通量仍然较小, 少量的 SiO₂ 尚不足以形成完善的微孔网络结构。

表 1 不同 SiO₂ 用量的 PU 杂化膜水通量

Tab. 1 Pure water flux of PU hybrid membrane with different SiO₂ content

SiO ₂ 用量/%	水通量/L·(m ⁻² ·h ⁻¹)
5	2.4
10	43.2
15	46.3

随着体系中 SiO₂ 用量的增加, 基体 PU 分子链包覆 SiO₂ 粒子界面面积增大, 界面微孔和 SiO₂ 粒子自身微孔使膜的结构发生了改变, 增加了其微孔数量和微孔间的连通性, 使 PU 杂化膜的水通量增大。在 SiO₂ 含量为 10%~15% 时, 杂化膜的水通量较高且趋于稳定, 表明该配方体系形成的 PU 杂化膜的微孔结构在界面孔增加的同时微孔间的连通性也较好。

2.2 膜微孔结构的分形研究

分形理论是研究复杂几何表面和曲面自相似性的重要工具。分形这一概念最初是由 Mandelbrot^[5] 发表于 1967 年美国《科学》杂志的文章“英国的海岸线有多长”中提到的, 在 1975 年正式提出了 Fractal 这个词。最初是指在形态和结构上具有自相似性的几何对象, 目前人们一般把在形态 (结构)、功能和信息等方面具有自相似性的研究对象通称为分形, 也称之为“广义分形”。膜结构本身具有随机性和自相似性, 因此, 可引入分形几何理论来表征微孔膜膜的形态结构。

依据二次电子灰度阴影法原理, 可以对 SEM 照片上的微孔结构进行分形测量。SEM 二次电子形貌图像主要反映的是固体表面的三维形貌特征, 表面二次电子发射量 I_s 与电子束强度 I_p 的关系, 可以通过下式表达^[6]:

$$I_s = C \times I_p / \cos \theta \quad (2)$$

式中: C 为常数; θ 为固体物的起伏面和入射电子束间的夹角。

如果待测固体物的表面存在不同程度的凹凸起伏, 则固体物表面各处所发射的二次电子量也不相同, 利用二次电子成像的方法可以得到和待测固体物的表面形态一致的照片。因此, 基于分形的两个基本性质: 自相似性和标度不变性。将 SEM 处理成相同分辨率的灰度图, 可以在一定的标度内, 利用统计意义上的自相似性, 计算 SEM 图片各自的分形维数。

图 1 为 PU 杂化膜上下表面的 SEM 照片。图 1 中 (a)、(b)、(c)、(d) 分别为不同 PU/SiO₂ 配方体系的 SEM 照片, 可观测到 PU 杂化膜上下表面具有不同的微孔结构。

从图中不同 PU/SiO₂ 配比的 PU 杂化膜 SEM 照片可见, 其微孔尺寸均大于纯 PU 膜, 而随着体系中的 SiO₂ 用量提高, PU 杂化膜的微孔数量增加、孔径增大。所有 PU 杂化膜试样的上表面孔径均较细小, 而下表面的微孔尺寸较大, 这源于制膜过程中的冷却速率。

在烘箱中刮制液膜, 铸膜液与玻璃的温度是一致

的,膜上下表面的温度基本上是一致的,而当其放入冰柜后,与玻璃接触的下表面由于没有与空气直接接触,因此,虽也处于低温环境,但相对于直接与空气接触的上表面,冷却速率较慢.上表面直接暴露在低温环境中,降温速率很快.降温速率越快,粗化时间短,形成的微孔小,因此就形成了膜上表面的微孔较小,而膜下表面的微孔较大^[7].

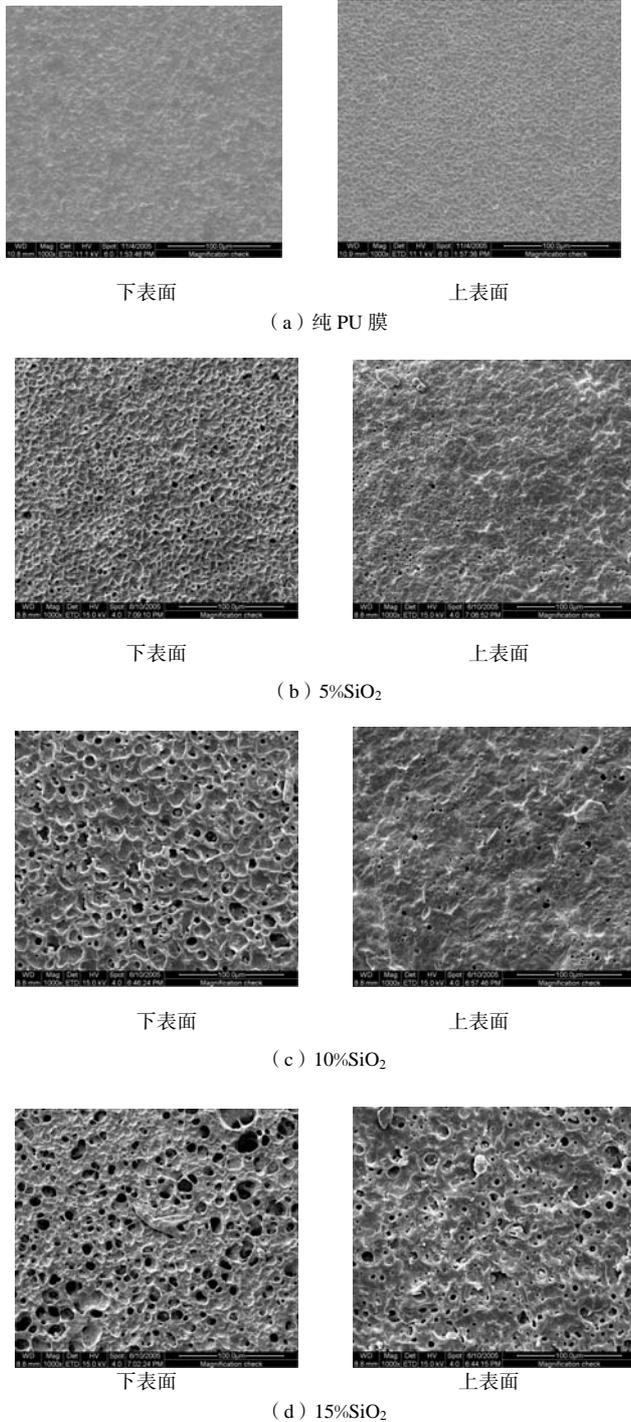


图1 PU杂化膜表面SEM照片

Fig. 1 SEM surface photos of PU hybrid membrane

将图1中扫描电镜图像处理成256×256×8bit的灰度分布图并读取其灰度值,该值反映了每片膜微孔的结构,用Matlab软件读取图像的灰度并绘出灰度分布图.

本文采用盒子维法测量不同PU杂化膜微孔的分形维数.取256×256×8bit的灰度图像的灰度级作为第三维信息,建立256×256×256的立方体(盒子),统计覆盖的盒子数和每个盒子所含灰度的级数,并计算分形值^[8].

$$D = \frac{\ln \sum_{i=0}^{255} \sum_{j=0}^{255} B_{ij}}{\ln 255} \quad (3)$$

式中: B 为每个像素点的灰度; D 为分形维数.

按照上述方法进行计算得到的分形维数列于表2中,由表2可见,纯PU膜表面微孔极小,膜表面均匀,分形维数较大,由于分形维数反映的是膜表面微孔的数量多少和尺寸大小两者之间的综合结果,加入SiO₂的PU杂化膜表面微孔尺寸变大,均匀程度减小,因此分形维数较小.

表2 PU杂化膜的分形维数

Tab. 2 Fractal dimension value of PU hybrid membrane

SiO ₂ 用量/%	分形维数	
	上表面	下表面
0	2.893	2.894
5	2.849	2.849
10	2.830	2.845
15	2.851	2.848

3 结论

(1) SiO₂可以改善PU杂化膜的微孔结构,起到增加微孔连通性的作用,随着SiO₂用量的增加,PU杂化膜的水通量增加.

(2) 与纯PU相比, SiO₂的加入使PU杂化膜表面微孔变大且数量较多,分形维数较小.

(3) 分形维数作为一个无标度的分形特征参数,可用于研究各种尺度下的表面形貌,而分形维数作为表征自相似结构或系统的定量参数,并不因此而变化.分形维数计算结果与膜试样微孔结构特性相一致,分形理论可以将膜微孔结构形态进行量化表征.

参 考 文 献:

[1] 侯文贵,李凭力,张翠兰.热致相分离制备聚丙烯微孔膜微观结构的研究[J].膜科学与技术,2003,23(2):27—31.
 [2] Shan M X, Matsuyama H, Teramoto M, et al. Effect

of diluent on poly (ethylene-co-vinyl alcohol) hollow-fiber membraneformation via thermally induced phase separation [J].*Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95 (2): 219—225.

- [3] Douglas R L. Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. II: Liquid-liquid phase separation [J].*Mem Sci*, 1991, 64 (4): 1—11.
- [4] 江盛玲, 华幼卿. 纳米二氧化硅填充线性低密度聚乙烯的等温结晶动力学 [J]. *北京化工大学学报*, 2004, 31 (2): 49—56.

- [5] 陈云, 王洪艳. 分形理论及其在分子科学中的应用 [J]. *高分子通报*, 2002 (4): 41—47.
- [6] 纪红兵, 林维明. 分形在催化剂筛选和活性考察中的应用 [J]. *化工学报*, 1997, 48 (4): 453—456.
- [7] 高长友, 胡小红, 管建均, 等. 淬冷速度对聚氨酯多孔膜形态结构的影响 [J]. *材料研究学报*, 2002, 16 (1): 77—82.
- [8] 杨庆峰, 丁洁, 沈自求. CaCO_3 阻垢剂的分形评价 [J]. *高等化学工程学报*, 1996, 53 (3): 273—276.

(上接第 17 页)

右、浆料 pH 为中性或偏碱性、混合时间为 15 min, 有利于荧光增白剂在高得率浆内使用效能的发挥. 另外, 填料在一定程度上能够帮助荧光增白剂抑制高得率浆的光致返黄.

参 考 文 献:

- [1] 周亚军, 张栋基, 李甘霖. 漂白高得率化学机械浆综述 [J]. *中国造纸*, 2005, 24 (5): 51—60.
- [2] Connell E, Cockram R. The future of BCTMP [J]. *Pulp and Paper*, 2000, 74 (5): 61—76.
- [3] 陆燕华. 高得率制浆技术的发展与应用 [J]. *黑龙江造纸*, 2006 (2): 38—40.
- [4] 房桂干, 沈兆邦, 黄德裕. 发展高得率浆生产是保证我国造纸工业可持续发展的重要途径之一 [J]. *林产化工通讯*, 2000, 34 (4): 29.
- [5] 林本平, 王双飞. 影响高得率浆返黄的几种因素 [J]. *西南造纸*, 2006, 35 (2): 9—11.
- [6] Lee J, Balatinez J. The optical properties of eight Canadian wood species IV: brightness stability [C]. *International Symposium of Wood Pulping Chemistry Proceedings*. Atlanta: TAPPI Press, 1989: 529—535.
- [7] Authur J Ragauskas. Photoyellowing of mechanical pulp [J]. *Tappi Journal*, 1993, 76 (12): 153.
- [8] Paulsson M, Ragauskas A J. Chemical modification of lignin-rich paper VII: photostabilizing high-brightness aspen CTMP by combining various classes of additives and acetylation [J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1998, 13 (2): 124—131.

- [9] 赵玉林, 房桂干, 吴定新, 等. 助剂处理抑制杨木 APMP 纸浆返黄的初步研究 [J]. *中国造纸*, 2001, 20 (2): 13—16.
- [10] 赵玉林, 房桂干, 吴定新. 不同助剂组合对黑杨 APMP 浆白度稳定性的影响 [J]. *中国造纸学报*, 2001, 16 (1): 32—39.
- [11] 蒲俊文, 赵玉林, 房桂干. 抑制杨木 APMP 纸浆返黄技术的研究 (I)—助剂处理对黑杨 APMP 纸浆返黄的抑制作用 [J]. *北京林业大学学报*, 2001, 23 (5): 57—60.
- [12] 蒲俊文, 赵玉林, 房桂干. 抑制杨木 APMP 纸浆返黄技术的研究 (II)—助剂协同处理的研究 [J]. *北京林业大学学报*, 2001, 23 (6): 38—41.
- [13] Pan X, Harvey L C, Raqauskas A J. Brightness reversion of mechanical pulps VI: cooperative photo-stabilization approaches for high-yield pulps [J]. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1996, 22 (4): 135—140.
- [14] Bourgoing S, Leclerc E, Martin P, Robert S. Use of fluorescent whitening agents to inhibit light-induced colour reversion of unbleached mechanical pulps [J]. *Journal of Pulp and Paper Science*, 2001, 27 (7): 240—244.
- [15] Ragauskas A J, Allison L, Lucia L A, et al. Brightness reversion of mechanical pulps XIV: application of FWAs for high-brightness, high-yield pulps [J]. *Tappi Journal*, 2001, 84 (11): 55.
- [16] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 128.