

热塑性聚氨酯导电无纺布改性壳聚糖 阴离子交换膜的制备及表征

石素宇 任家华 王利娜 谢肖开 辛长征*

(河南工程学院材料与化学工程学院, 郑州 450007)

摘 要 通过流延成膜法制备壳聚糖(CS)阴离子交换膜,并利用热塑性聚氨酯(TPU)导电无纺布进行修饰改性,制备了高性能 CS 阴离子交换膜。通过万能材料试验机、绝缘电阻测试仪、热重分析仪(TG)和扫描电子显微镜(SEM)对 CS 阴离子交换膜的性能和结构进行表征。结果表明:改性后,CS 膜表面光滑致密,无气泡,TPU 导电无纺布与 CS 间界面结合良好;TPU 导电无纺布的引入显著提高了 CS 阴离子交换膜的拉伸强度、模量和断裂韧性;与 CS 相比,TPU 导电无纺布改性 CS 膜的热稳定性和导电性能提高,膜电阻降低。

关键词 壳聚糖,离子交换膜,无纺布,热塑性聚氨酯

Preparation and characterization of CS anion-exchange membrane modified by TPU conductive nonwoven

Shi Suyu Ren Jiahua Wang Lina Xie Xiaokai Xin Changzheng

(School of Material and Chemical Engineering, Henan University of Engineering,
Zhengzhou 450007)

Abstract Chitosan (CS) anion-exchange membranes were prepared by a casting method and modified by thermoplastic polyurethane (TPU) conductive nonwovens to prepare high performance CS anion exchange membranes. The morphology and properties were analyzed by electronic universal testing machine, insulation resistance tester, thermogravimetric analyzer (TG) and scanning electron microscopy (SEM). The results were as follows: modified CS anion-exchange membrane exhibited smooth and compact surface with no bubbles. The interfacial adhesion between TPU nonwoven and CS was strong. The introduction of TPU conductive nonwoven significantly improved the tensile strength, modulus and toughness of CS. Both the thermal stability and electrical conductivity of CS membrane were all enhanced after modification.

Key words chitosan, ion-exchange membrane, nonwoven, thermoplastic polyurethane

离子交换膜是一种具备选择透过性的功能高分子膜,由骨架、活性功能基团及基团上可转移离子三部分构成。按照膜所带电荷分为阳离子交换膜和阴离子交换膜。离子交换膜分离技术具有分离效果好、能耗低、低污染等优点,被广泛应用于废水治理、重金属回收、生物医药等领域^[1-2]。

壳聚糖(CS)具有生物相容性好、成本低、无污染等优点,已成为离子交换膜领域的研究热点。孙洋^[3]探究了脱乙酰度、浓度和交联温度等条件对膜稳定性能的影响,确定了最佳工艺条件。许丽丽^[4]在制备差别化脱乙酰度 CS 膜的基础上,探讨了分

子量对离子交换膜透气性、结晶性及力学性能的影响。然而,膜在使用中也存在机械稳定性差、不耐高温、膜电阻高、能耗大等缺陷^[5]。鉴于此,人们采用化学改性法,如:Schiff 碱反应、酯化、水解、氧化以及其它接枝修饰等^[6-8],改善 CS 阴离子交换膜的热稳定性、结构稳定性、力学性能等,扩大其应用范围。张银^[9]提出将 CS 与其它高分子聚合物复合提高热稳定性及力学性能的设计。Zhou 等^[10]采用接枝改性法,将 CS 接枝到芳香聚酰胺反渗透复合膜表面,改性后膜的亲水性及通量恢复能力显著提高。张婷等^[11]采用高碘酸钠氧化改性法,使 CS 氧化自组装

基金项目:河南省教育厅重点科研项目(19A430010);河南工程学院博士基金(D2015018)

作者简介:石素宇(1982-),女,博士,讲师,主要研究方向为功能聚合物材料的制备及改性。

联系人:辛长征。

膜的力学性能及阻水性得到改善。但是,采用化学改性法,不仅工艺过程复杂,而且会用到一些有机试剂,不仅价格昂贵,也会带来环境污染。

本研究基于热塑性聚氨酯(TPU)无纺布比表面积大、机械性能优良的特性,利用羧基化多壁碳纳米管(cMWCNTs)修饰制得 TPU 导电无纺布,将 TPU 导电无纺布与 CS 离子铸膜液通过浸渍、涂覆法复合,制备出低成本,力学性能、电性能和热稳定性均显著提高的改性 CS 阴离子交换膜。

1 实验部分

1.1 原料

壳聚糖(CS,脱乙酰度 $\geq 95\%$),上海麦克林生化科技有限公司;羧基化多壁碳纳米管(cMWCNTs,直径 $8\sim 15\text{nm}$,长度 $50\mu\text{m}$),南京先丰纳米材料科技有限公司;热塑性聚氨酯(TPU)无纺布,实验室自制,厚度约 $100\mu\text{m}$,纤维平均直径 $6\mu\text{m}$;冰乙酸(分析纯),万华化工有限公司;二甲苯(化学纯),天津市永大化学试剂有限公司。

1.2 改性 CS 阴离子交换膜的制备

1.2.1 配制 CS 阴离子铸膜液

取 3g CS,用质量分数为 2.0% 的乙酸水溶液搅拌均匀,配制质量分数为 3.0% 的 CS-乙酸水溶液,磁力搅拌 4h ,静置脱泡,制得淡黄色透明膜液,即 CS 阴离子铸膜液。

1.2.2 TPU 导电无纺布修饰改性 CS 阴离子交换膜

配制 40mL 不同浓度(0.05mg/mL 、 0.10mg/mL 、 0.15mg/mL 和 0.20mg/mL) cMWCNTs 的二甲苯溶液,超声分散 1h ;将 TPU 无纺布分别置于上述不同 cMWCNTs 的分散液中,于 70°C 超声震荡 100s ,制备 TPU 导电无纺布;将 TPU 导电无纺布浸渍于 CS 阴离子铸膜液中,待膜液完全浸透无纺布后将导电无纺布取出,放于干净的培养皿中,室温干燥得 TPU 导电无纺布改性的 CS 阴离子交换膜。为了简便,TPU 导电无纺布改性的 CS 阴离子交换膜简化为 x-TPU/CS, x 代表 TPU 导电无纺布中 cMWCNTs 的含量,如:0.1-TPU/CS 指 cMWCNTs 浓度为 0.10mg/mL 的 TPU 导电无纺布修饰改性的 CS 阴离子交换膜。

1.3 测试与表征

将样品裁成 $4\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的样条,采用电子万能试验机(UTM2203 型)测试改性前后 CS 膜的力学性能。在 20°C ,湿度 65% 的条件下测试,拉伸速度为 5mm/min ,隔距为 10mm 。为了减小实验误差,

每组样品测试 5 个样条。

采用热失重分析仪(TG, Q50 型),在氮气保护下以 10°C/min 的升温速度从室温升温至 700°C ,测试 CS 阴离子交换膜的热稳定性能。

将样品裁成 $4\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的样条,采用绝缘电阻测试仪(TH2683 型)测试改性前后 CS 阴离子交换膜的膜电阻。每组样品选取 5 个样条进行测试,根据公式(1)计算电阻率。

$$\rho = RS/L \quad (1)$$

式中, ρ 为电阻率, $\Omega\cdot\text{m}$; R 为电阻, Ω ; S 为横截面积, m^2 ; L 为长度, m 。

将样品放于液氮中冷却脆断,采用场发射扫描电子显微镜(SEM, MERLIN Compact 型)观察膜的表面及脆断面形貌,测试前进行喷金处理(80s)。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

CS 阴离子交换膜改性前后典型的应力-应变曲线见图 1,基于应力-应变曲线得到相应的力学性能参数,如:拉伸强度、杨氏模量和应变能密度,列于表 1。由表可知,与 CS 离子交换膜相比,改性后 TPU/CS 膜的拉伸强度和模量均得到显著提高。以 0.10-TPU/CS 为例,膜的拉伸强度和模量与 CS 膜相比分别增加了 209.2% 和 251.4% 。cMWCNTs 具有较高的比强度和比模量,制备 TPU 导电无纺布时,在超声分散下均匀分散于 TPU 无纺布中,并且 cMWCNTs 的 $-\text{COOH}$ 与 TPU 中的 $-\text{NH}-$ 形成分子间氢键,碳纳米管和 TPU 无纺布间的界面结合力增强。此外,随着 TPU 导电无纺布中 cMWCNTs 含量的提高,膜的拉伸强度和模量呈先增大后减小的变化趋势,这是因为低浓度的 cMWCNTs 在 TPU 无纺布中均匀分散有利于 TPU/CS 膜拉伸强度和模量的提高,当 cMWCNTs 含量过高时,在 TPU 无纺布中发生部分团聚,从而使 TPU/CS 膜的拉伸强度和模量又有所降低。

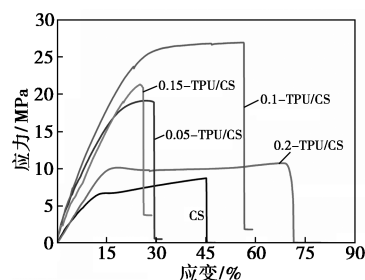


图1 CS 阴离子交换膜改性前后的应力-应变曲线图

表 1 CS 阴离子交换膜改性前后的拉伸性能

名称	拉伸强度/ MPa	杨氏模量/ MPa	断裂韧性/ (MJ·m ⁻³)
CS	8.7	62.3	3.1
0.05-TPU/CS	19.1	159.6	3.9
0.10-TPU/CS	26.9	218.9	12.2
0.15-TPU/CS	21.2	180.1	3.8
0.20-TPU/CS	12.9	56.2	8.2

此外,改性后 TPU/CS 膜的应变能密度增加,说明膜的韧性提高^[12]。主要原因在于 TPU 导电无纺布的引入,相当于在 CS 膜中引入了一张网络结构,TPU、cMWCNTs 和 CS 间形成分子间氢键,促进 TPU 无纺布与 CS 间应力传递。这也有利于改性 CS 膜结构稳定性增强,确保 CS 膜使用过程中保持形状稳定,延长使用寿命。

2.2 TG 分析

CS 膜改性前后的 TG 曲线见图 2,为了清楚观察改性前后 CS 膜在 100~300℃ 之间热稳定性的变化,将 TG 曲线进行局部放大,结果见图 2(b)。由图可知,与 CS 膜相比,TPU/CS 膜的 TG 曲线明显向高温方向移动,说明热稳定性显著提高。当温度升高至 250℃ 时,CS 膜的失重率为 70%,而 TPU/CS 膜的失重率均低于 25%。主要有两方面原因:TPU、CS 和 cMWCNTs 分子间氢键的形成有利于热稳定性的提高;另一方面,cMWCNTs 具有较高的导热系数,能迅速将 CS 膜中的热量传导、散发出去。TPU 导电无纺布改性 CS 离子交换膜热稳定性的提高,有利于其在电合成、废水处理中的应用。

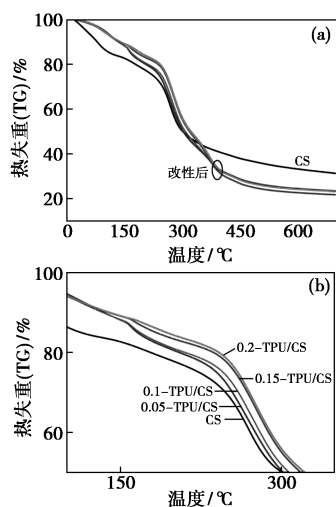


图 2 CS 阴离子交换膜改性前后的 TG 曲线图
(图 b 为图 a 局部放大图)

2.3 导电性能分析

CS 阴离子交换膜改性前后的电阻率曲线见图 3。由图可知,改性后离子交换膜的电阻率显著降低,膜电阻下降。与 CS 膜 ($7192.2\Omega\cdot\text{m}$) 相比,0.20-TPU/CS 膜的电阻率 ($41.6\Omega\cdot\text{m}$) 降低了两个数量级。这是由于利用 TPU 导电无纺布修饰改性时,将导电性能优异的 TPU 纤维网引入 CS 膜中,改善了膜的导电性能。随着 TPU 无纺布中 cMWCNTs 含量的增加,膜的电阻率逐渐降低,导电性能提高。此外,由电阻率曲线可知,0.15-TPU/CS 膜的电阻率下降明显,主要原因在于随着 cMWCNTs 含量增加,cMWCNTs 在 TPU 无纺布中形成连续的导电网络结构。改性后,CS 膜电阻的降低,有利于降低能耗,避免发生副反应。

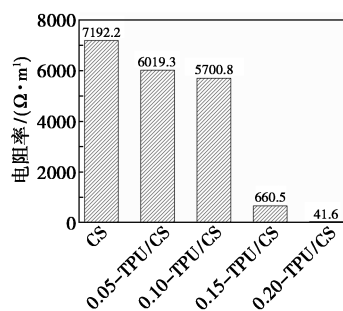


图 3 CS 阴离子交换膜改性前后的电阻率变化趋势图

2.4 形态结构分析

改性前后 CS 阴离子交换膜的 SEM 图见图 4。为了简便,只给出了 CS 和 0.20-TPU/CS 膜的 SEM 图。由图可知,CS 膜和 0.20-TPU/CS 膜的表面光滑且致密、无气泡。0.20-TPU/CS 膜脆断面的 SEM 图显示,TPU 导电无纺布的厚度约 $100\mu\text{m}$,0.20-TPU/CS 膜的厚度约为 $183\mu\text{m}$ 。CS 铸膜液渗

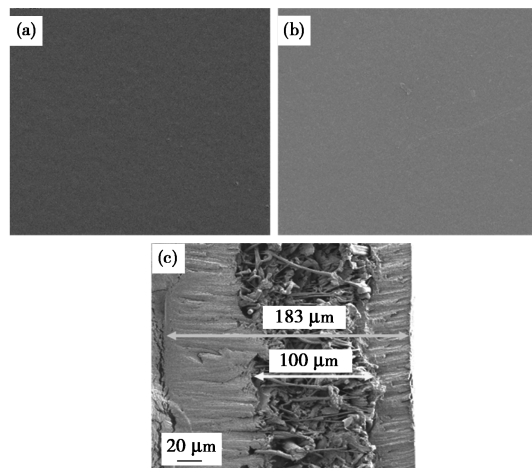


图 4 CS 和 0.20-TPU/CS 膜的 SEM 图

[(a)CS; (b)0.20-TPU/CS 表面; (c)0.20-TPU/CS 断面]

透进入 TPU 导电无纺布内部,且界面结合较为紧密。TPU 导电无纺布与 CS 间强的界面结合力有利于 TPU/CS 膜电阻的降低和力学性能的提高。

3 结论

基于 TPU 无纺布比表面积大、性能优良的特点,采用 cMWCNTs 进行导电修饰制备 TPU 导电无纺布,并与 CS 铸膜液复合,制备了高性能 TPU/CS 离子交换膜。改性后 CS 膜致密均匀、无气泡,TPU 导电无纺布与 CS 膜之间界面结合较强。TPU 导电无纺布改性后,CS 膜的拉伸强度、杨氏模量和韧性增大,有利于 CS 膜在使用过程中保持结构稳定性。与 CS 膜相比,TPU 导电无纺布的引入,显著地提高了 TPU/CS 离子交换膜的热稳定性,降低了膜电阻。

参考文献

- [1] Chen R Y, Chen Z, Zheng X, et al. Preparation and characterization of mSA/mCS bipolar membranes modified by CuTsPc and CuTAPc[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 355(1-2): 1-6.
- [2] Shi S Y, Pan Y M, Lu B, et al. Preparation and characterization of a bipolar membrane modified by copper phthalocyanine 16-carboxylic acid and acetyl ferrocene[J]. Journal of Macromolecular Science Part B: Phys, 2014, 53(8): 1431-1441.

- [3] 孙洋.壳聚糖离子交换介质的制备及应用[D].杭州:浙江工业大学,2011.
- [4] 许丽丽.壳聚糖制备及膜性能研究[D].南宁:广西大学,2001.
- [5] Schauer J, Llanos J, Zitka J, et al. Cation-exchange membranes; comparison of homopolymer, block copolymer, and heterogeneous membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(1): 66-72.
- [6] Hitoshi S, Norioki K, Atsuyoshi N, et al. Chemical modification of chitosan[J]. Carbohydrate Research, 2003, 338(6): 557-561.
- [7] Keisuke K. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin[J]. Journal of Polymer Science, 2001, 26(9): 1921-1971.
- [8] Sashiwa H, Kawasaki N, Nakayama A, et al. Chemical modification of chitosan[J]. Biomacromolecules, 2002, 3(5): 1126-1128.
- [9] 张银.静电纺丝制备壳聚糖复合纳米纤维[D].成都:成都理工大学,2014.
- [10] Zhou C M, Shi Y L, Sun C S, et al. Thin-film composite membranes formed by interfacial polymerization with natural material sericin and trimesoyl chloride for nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 471(6): 381-391.
- [11] 张婷,杨建红,梁凯,等.壳聚糖氧化自组装膜的制备及其性能[J].分析科学学报,2007,23(2):125-128.
- [12] Shi S Y, Pan Y, Lu B, et al. Realizing the simultaneously improved toughness and strength of ultra-thin LLDPE parts through annealing[J]. Polymer, 2013, 54(25): 6843-6852.

收稿日期:2018-10-11

(上接第 135 页)

备的聚苯胺包覆镍纤维的电导率具有的最大值为 $2.62 \times 10^3 \text{ S/cm}$,比未包覆的镍纤维电导率提升了 $1.54 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 。

参考文献

- [1] 武猛,晋传贵,段好伟,等.聚苯胺与金属镍粉复合导电填料的电磁屏蔽效能[J].安徽工业大学学报(自然科学版),2010,27(3):257-261.
- [2] Gong C H, Zhang Y, Yan C, et al. Electromagnetic shielding behavior of composites containing ultrafine Ni fibers[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(7): 1298-1301.
- [3] 杨晓,赵蔚,贾清秀,等.水泥基纤维复合材料研究进展[J].高分子通报,2013,12(4):21-29.
- [4] 陈杨如,熊国宣,张志宾.屏蔽介质在水泥基材料中的应用研究[J].新型建筑材料,2010,7(10):80-82.
- [5] Hou J X, Liu Z L, Li Y X. Polyaniline modified stainless steel fiber felt for high-performance microbial fuel cell anodes[J]. Journal of Clean Energy Technologies, 2015, 3(3): 165-169.
- [6] 盖新璐,洪晓斌,高宏景.聚苯胺的合成工艺优化及其性能表征[J].广州化工,2016,44(14):95-98.
- [7] 王香琴,辛斌杰,许鉴.导电聚苯胺的制备及其表征[J].材料导报:研究篇,2013,27(8):86-99.
- [8] Manesh F Y, Hasani H, Mortazavi S M. Analyzing the effect of yarn and fabrics parameters on electromagnetic shielding of metalized fabrics coated with polyaniline[J]. Journal of Industrial Textiles, 2014, 44(3): 434-446.

- [9] 顾哲明,张玲,李春忠.用化学方法制备聚吡咯包覆氧化石墨的复合材料[C].上海,亚洲化学大会,2008.
- [10] 喻冬秀,陈明涛,皮丕辉,等.聚苯胺包覆短碳纤维的制备及电磁性能研究[J].高校化学工程学报,2009,23(1):148-152.
- [11] Zhou L, Mao H, Yu A S. PANI-coated partially unzipped vapor-grown carbon fibers/sulfur microsphere composites for Li-S cathodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016, 761: 62-67.
- [12] Shelestova V A, Zhandarov S F, Danchenko S G, et al. Surface modification of carbon fiber by fluoropolymer in a low temperature plasma[J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2015, 6(3): 219-224.
- [13] Kuroki S, Hosaka Y, Yamauchi C. A solid-state NMR study of the carbonization of polyaniline[J]. Carbon, 2013, 55: 160-167.
- [14] Zoran D Z, Graham A B, Henry D T, et al. Solid-state NMR of polyaniline nanofibers[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(7-8): 710-714.
- [15] Wei Y S, Huang Z X, Du Z J, et al. Synthesis of BN coatings on carbon fiber by dip coating[J]. Surface and Interface Analysis, 2017, 49(3): 177-181.

收稿日期:2017-09-26

修稿日期:2017-11-14