

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.001

HTPB 基聚氨酯膜的制备及渗透汽化脱酚性能研究^{*}

叶宏^{1,2}, 王玉¹, 李璐¹, 石胜鹏³, 丁羽翎¹

(1. 北京工商大学北京市食品添加剂工程技术研究中心, 北京 100048; 2. 北京工商大学食品添加剂与配料北京高校工程研究中心, 北京 100048; 3. 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要: 采用端羟基聚丁二烯 (HTPB)、端羟基聚丁二烯-苯乙烯共聚物 (HTBS) 和端羟基聚丁二烯-丙烯腈共聚物 (HTBN) 三种软段制备了聚氨酯 (PUR) 膜, 利用红外光谱仪、差示扫描量热分析仪、热重分析仪表征了膜的结构和热性能; 并以苯酚水溶液为目标体系, 考察了三种膜的溶胀性以及渗透汽化分离性能。结果表明, HTPB-PUR 膜具有最大的微相分离程度和耐热性; 软段中的氰基会增大膜的溶胀度; HTBS-PUR 膜具有最高的渗透性, 而 HTPB-PUR 膜选择性最好; 三种膜的总渗透通量、分离因子和渗透汽化分离指数均随进料温度升高而增加。

关键词: 聚氨酯; 渗透汽化; 分离膜

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)10-0001-06

Preparation of HTPB-based Polyurethane Membrane and Its Pervaporation Performances for Phenol Aqueous Solution

Ye Hong^{1,2}, Wang Yu¹, Li Rong¹, Shi Shengpeng³, Ding Yuling¹

(1. Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Technology & Business University, Beijing 100048, China; 2. Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing Technology & Business University, Beijing 100048, China; 3. SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract: Three kinds of polyurethane (PUR) membranes were prepared with hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB), hydroxyl-terminated polybutadiene-acrylonitrile copolymer (HTBN) and hydroxyl-terminated polybutadiene-polystyrene copolymer (HTBS) as soft segments. Their structures and thermal properties were characterized by FTIR, DSC and TGA. The swelling properties and pervaporation performances were investigated with the mixture of phenol and water. The results showed that HTPB-PUR membrane demonstrates the highest degree of microphase separation and thermal stability. The nitrile-group in soft segment increases the swelling degree of PUR membrane. HTBS-PUR membrane shows the highest flux, while HTPB-PUR membrane possesses the best selectivity. The total fluxes, separation factor and pervaporation separation indexes of all membranes increase with increasing of feed temperature.

Keywords: polyurethane; pervaporation; separation membrane

聚氨酯 (PUR) 是一种应用极为广泛的高分子材料, 目前在化工、汽车、电子、纺织等诸多工业领域占有非常重要的地位, 被誉为“第五大塑料”^[1]。PUR 特有的微相分离结构, 以及其良好的柔韧性、热稳定性和力学性能, 均赋予其作为膜分离材料的潜力。

近年来, PUR 在渗透汽化膜分离领域的应用备受关注, 尤其是以端羟基聚丁二烯 (HTPB) 为软段的 PUR 对有机物具有良好的选择性^[2], 对于分离水中苯酚^[3]、氯酚^[4]、乙酸乙酯^[5]和糠醛^[6]的渗透汽化过程, 分离因子高达几百到一千^[4]; 但渗透性过低, 尤其是 PUR 脱酚膜渗透通量一般很低^[4], 难以

具有工业应用的潜力。引入体积较大的侧基能够增大分子间距, 提高聚合物膜的渗透性^[7]; 如果该侧基与有机物分子具有优先亲和性, 则有望得到综合分离性能良好的膜。

基于以上思路, 笔者采用 HTPB、端羟基聚丁二烯-苯乙烯共聚物 (HTBS) 和端羟基聚丁二烯-丙烯腈共聚物 (HTBN) 为软段, 制备了三种 PUR 膜;

^{*} 国家自然科学基金项目 (20906001), 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目 (CIT&TCD201404032), 北京市自然科学基金委员会-北京市科学技术研究院联合项目 (L140009)

联系人: 叶宏, 博士, 副教授, 主要从事膜材料的制备和改性工作

收稿日期: 2014-07-12

进行了结构和热性能的表征,并以苯酚水溶液为目标体系,考察了三种膜的溶胀性和渗透汽化分离性能。从多个角度讨论了膜微观结构与宏观分离性能之间的关系,为 PUR 膜的进一步改性和应用提供研究基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

HTPB: 分子量 2 600, 山东齐龙化工有限公司;

HTBN: 丙烯腈含量 14.24%, 分子量 3 160, 山东齐龙化工有限公司;

HTBS: 苯乙烯含量 18%, 分子量 3 450, 山东齐龙化工有限公司;

氢化二苯甲烷二异氰酸酯(氢化 MDI): 分析纯, 氢化率大于 90%, 上海梯希爱化成工业发展有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc): 分析纯, 使用前减压蒸馏提纯, 北京汇海科仪科技有限公司;

1,4-丁二醇: 分析纯, 使用前分子筛脱水, 北京汇海科仪科技有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL): 分析纯, 北京汇海科仪科技有限公司。

1.2 主要仪器设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: IR560 型, 美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪: DSC6200 型, 日本精工株式会社;

热重(TG)分析仪: 美国 TGA-2050 型, 美国 TA 公司;

渗透汽化性能测试装置: 结构如图 1 所示, 天津天大北洋有限公司。

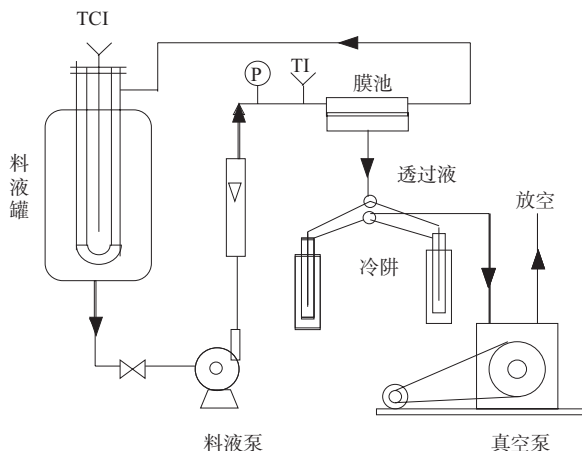


图 1 渗透汽化膜分离装置

1.3 试样制备

HTPB, HTBN 和 HTBS 三种液态原料使用前均在 110℃ 搅拌真空脱水 1 h。PUR 材料合成采用两步法: (1) 预聚。在装有 N₂ 保护和机械搅拌的三口瓶中加入提纯后的 DMAc 和软段单体, 水浴加热形成均匀溶液; 加入与羟基等物质的量的氢化 MDI 和少量催化剂进行封端预聚反应 1 h。(2) 扩链。加入物质的量为氢化 MDI 0.5 倍的丁二醇进行扩链, 控制体系固含量为 30%, 得到粘稠聚合物膜液。

将上述膜液在聚四氟乙烯板上流延成膜, 并置于 80℃ 烘箱中处理 10 h 备用。以 HTPB, HTBS, HTBN 为软段制备的 PUR 膜分别记为 HTPB-PUR 膜, HTBS-PUR 膜, HTBN-PUR 膜。

1.4 表征方法

FTIR 分析: 室温下对膜表面进行表征, 扫描光谱范围为 500 ~ 4 000 cm⁻¹。

DSC 分析: N₂ 气氛, 升温速率为 10℃/min, 温度范围为 -90 ~ 200℃。

TG 分析: N₂ 气氛, 升温速率为 10℃/min, 温度范围为 30 ~ 600℃。

溶胀性表征: 取适量膜片样品作为溶胀试样, 其质量记为 m_0 , 将其放入不同苯酚浓度的水溶液中, 室温下浸泡 72 h 后取出, 用滤纸快速拭干试样表面液体, 称其质量记为 m , 则可依式 (1) 计算膜的溶胀度(DS)。

$$DS = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

渗透汽化性能测试: 膜的有效面积为 0.002 7 m², 渗透汽化分离时膜下游侧所达到的真空压力小于 0.50 kPa, 用液氮冷阱收集渗透液。用电子天平称量出渗透液的质量, 并用气相色谱仪分析其组成。膜分离性能由渗透通量(J)、分离因子(α)和渗透汽化分离指数(PSI)三个参数衡量, 按式 (2) ~ (4) 计算。

$$J = \frac{Q}{AT}l \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{Y_a X_b}{X_a Y_b} \quad (3)$$

$$PSI = J(\alpha - 1) \quad (4)$$

式中: Q, A, T —— T 时间内透过有效膜面积 A 的渗透液质量;

l ——膜厚度;

Y_a, Y_b ——渗透液中苯酚和水的质量分数;

X_a, X_b ——料液中苯酚和水的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 PUR 膜的 FTIR 表征

软段和硬段的微相分离是 PUR 材料的显著特点之一,也是影响渗透汽化膜分离性能的重要因素。红外光谱可以通过羰基峰的位置及强度,反映其与硬段中的亚胺基(—NH—)之间的氢键作用情况,从而揭示微相分离的程度。图 2 为三种 PUR 膜的 FTIR 谱图。从图 2 可以看出,1690~1700 cm^{-1} 和 1720~1730 cm^{-1} 两组峰分别归属于键合和游离的 C=O^[8-9]。每种 PUR 游离和氢键合的 C=O 峰高各有不同,HTPB-PUR 的键合 C=O 峰明显高于游离峰,即硬段间具有较多氢键合,微相分离程度较大^[10];而 HTBN-PUR 的氢键合 C=O 含量则比游离 C=O 少很多。从结构角度来看,HTPB 为聚烯烃软段,不能提供氢键形成所需的强电负性元素,氢键只能在硬段间形成^[11],这使得软段不易混入硬段区域中,对微相分离有利;而 HTBS 中苯乙烯结构内旋位垒较大^[12],使分子链运动能力下降,从而影响软段和硬段的聚集;HTBN 中含有丙烯腈结构,其氰基(—CN)可以作为质子受体与硬段中的—NH—形成氢键,使更多 C=O 游离,软硬段相混溶,从而表现出最低的微相分离程度。

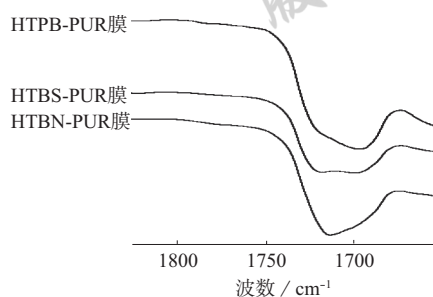


图 2 三种 PUR 膜的 FTIR 谱图

2.2 PUR 膜的热性质表征

表 1 为 DSC 测试得到的纯软段玻璃化转变温度(T_{g0})和 PUR 中软段的玻璃化转变温度(T_{g1})。三种 PUR 膜均表现出一个 T_g ,并未出现硬段 T_g 或结晶熔融峰。PUR 存在微相分离却只有一个 T_g 的现象在其他文献^[13-14]中已有所报道,这是由于 PUR 的软段含量较大时,硬段微区将以分散相形式存在于软段区域中,当硬段微区的长度小于 50 nm 时,则不易在 DSC 表征结果中出现^[13]。但是,微相分离形态依然存在,可用 T_{g1} 与 T_{g0} 的差值表征,差值

越小,表明软段相内掺杂的硬段越少,微相分离程度越高^[10]。

表 1 纯软段与 PUR 软段的 T_g /℃

膜种类	T_{g0}	T_{g1}	$T_{g1}-T_{g0}$
HTPB-PUR	-81.7	-75.3	6.4
HTBS-PUR	-72.9	-66.0	6.9
HTBN-PUR	-61.8	-53.4	8.4

从表 1 可见,HTBN-PUR 膜的 $T_{g1}-T_{g0}$ 差值最大,微相分离程度最低。三种 PUR 膜硬段结构(MDI-BDO)相同,采用纯硬段的 T_{g2} (110℃)^[15]和表 1 中所测的 T_{g0} 和 T_{g1} ,代入式(5)的 FOX 方程,可计算得到纯软段在软段相中的含量(W_s),进一步表征微相分离程度。

$$1/T_{g1} = W_s/T_{g0} + (1-W_s)/T_{g2} \quad (5)$$

经计算,HTBN-PUR, HTBS-PUR 和 HTPB-PUR 的 W_s 分别为 91%,93% 和 94%,三种材料的微相分离程度亦依此顺序逐渐增加,与红外表征中得到的结论一致。

三种 PUR 膜的热稳定性由 TG 分析仪表征,结果如表 2 所示。由表 2 可看出,三种 PUR 膜均表现两阶段失重。第一阶段失重一般发生在 280~350℃,为硬段中—NHCOO—的分解;第二阶段则为软段的热分解^[16]。从表 2 的第一阶段硬段失重温度来看,耐热性为 HTPB-PUR > HTBS-PUR > HTBN-PUR,与微相分离程度的排序一致,可见更多的硬段聚集会产生更强的分子内氢键力,从而延迟分解^[17]。总的来看,三种 PUR 膜的热分解温度均比常规渗透汽化脱酚膜操作温度(100℃)高很多,因此具有作为脱酚膜材料的应用潜力。

表 2 PUR 膜的热分解温度 /℃

膜种类	第一阶段失重温度	第二阶段失重温度
HTPB-PUR	310.8	453.9
HTBS-PUR	305.9	451.2
HTBN-PUR	294.7	452.6

2.3 PUR 膜的溶胀性能

图 3 为三种 PUR 膜的溶胀度比较。由图 3 可见,在纯水(即苯酚浓度为 0%)中,膜几乎均无溶胀;随着苯酚浓度增加,膜的溶胀度增大,其中 HTBN-PUR 膜具有最大的溶胀度。三种膜的硬段结构相同,软段结构有所差别:HTPB-PUR 采用纯 HTPB 软段;HTBN-PUR 软段除了含有 HTPB 外还含有丙烯腈结构;HTBS-PUR 除了含有 HTPB 外还包含苯乙烯结构。由溶解度参数原则可知,聚合物和溶剂的溶解度参数(δ)越接近,相容性越好,亲和性越强。

如表3所示,苯酚与聚丙烯腈的 δ 最接近,从“相似相溶”角度出发,含丙烯腈结构的HTBN-PUR膜在苯酚水溶液中最易溶胀,与图3结果一致。而含有苯乙烯结构的HTBS-PUR膜的溶胀度小于HTPB-PUR膜,则可能由于其刚硬的苯环结构影响了分子链的运动性,从而抑制了溶胀发生。

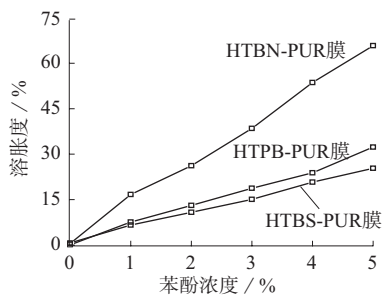


图3 苯酚浓度对PUR膜溶胀度的影响

表3 不同物质的 $\delta^{[18]}$ ($\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$

项目	聚丁二烯	聚苯乙烯	聚丙烯腈	苯酚	水
δ	8.32	9.11	15.40	14.50	23.40

2.4 PUR的渗透汽化苯酚/水分离性能

图4、图5和图6分别为苯酚浓度0.5%时,不同进料温度下PUR膜的渗透通量 J 、分离因子 α 和渗透汽化分离指数PSI。由图可见,三种软段的PUR膜均可用于水中脱除苯酚,但是分离性能不同。

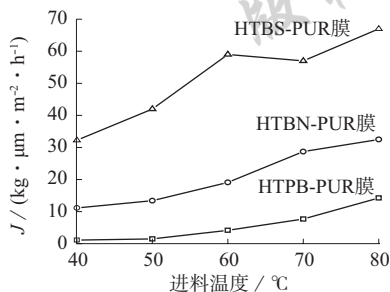


图4 进料温度对PUR膜渗透通量 J 的影响

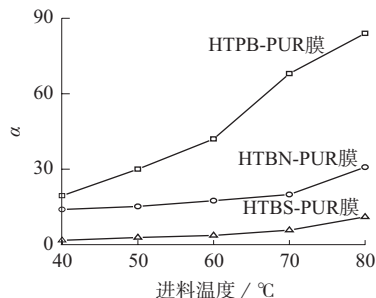


图5 进料温度对PUR膜分离因子 α 的影响

从图4可以看出,同一温度下渗透通量的大小顺序为HTBS-PUR膜>HTBN-PUR膜>HTPB-PUR膜。

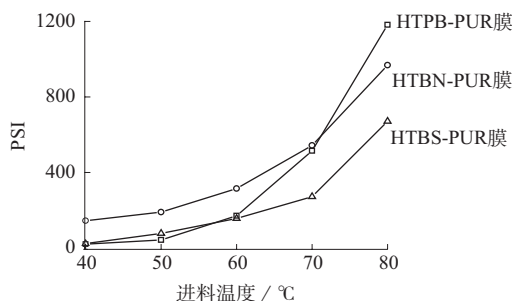


图6 进料温度对PUR膜渗透汽化分离指数PSI的影响

PUR膜,此顺序与图3中溶胀度的排序有所不同,即HTBS-PUR膜在溶胀实验中表现了最好的耐受性,却在图4中表现出最大的渗透通量。这是由于渗透汽化测试与溶胀测试条件不同,导致PUR的微相分离结构发生变化造成的。

在PUR材料中,软硬段发生微相分离,硬段聚集且彼此形成氢键,构成PUR膜材料的物理交联点。随温度升高,分子内能增加,链段热运动加剧,形成氢键的质子供体和受体的能量分布发生改变^[19],导致50℃左右氢键即有明显解离^[20]。本研究中渗透汽化的测试温度为40~80℃,随进料温度升高,三种膜均会由于链段热运动加快和氢键解离,使渗透通量增加(如图4所示)。

HTBS中苯环的摩尔体积为 $71.4 \text{ cm}^3/\text{mol}^{[21]}$,大于HTBN中氰基的摩尔体积 $24.0 \text{ cm}^3/\text{mol}^{[21]}$,而HTPB中则无任何侧基。当PUR失去了物理交联点的束缚,侧基体积大,则聚合物链间距增加,导致渗透通量提高^[7],因此PUR膜的渗透通量依HTBS-PUR膜、HTBN-PUR膜、HTPB-PUR膜的顺序依次减小。更大的扩散空间会使水分子由于“体积效应”更快透过膜,因此PUR膜的分离因子与渗透通量的大小顺序相反(如图5所示)。在80℃进料温度下,HTBS-PUR膜的渗透通量最高,为 $67.0 \text{ kg} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,HTPB-PUR膜的分离因子最高,为84.0。

由此可见,与纯线性和化学交联的膜材料相比,PUR这类热塑性弹性体作为膜分离材料使用,其性能的影响因素更为复杂,除了分子结构、微相分离程度的影响,还需考虑测试过程中膜材料微相态的变化,这是以往PUR渗透汽化膜研究中未曾涉及和讨论的因素。

从图4和图5还可发现,随着进料温度提高,渗透通量和分离因子同时增加,这对膜分离操作十分有利,而且与多数报道中渗透性和选择性负相关

的规律不同。白云翔等^[22]和 T. Gupta 等^[3]在采用 HTPB-PUR 膜(硬段与本研究不同)分离水中的酯类和苯酚时,也发现了类似的现象;而其他脱酚膜材料则未有此现象。这可能源于 HTPB 软段中的双键与苯酚的苯环电子云有较强的相互作用,从而抑制了体积效应的影响。

为了综合考察膜的渗透性和选择性,笔者引入渗透汽化分离指数衡量膜的分选性能^[23-24],渗透汽化分离指数也是指导膜材料设计的重要参数^[25]。如图 6 所示,随着温度提高,三种 PUR 膜的渗透汽化分离指数增加,即综合分离性能提高,这是由于渗透通量和分离因子均随温度同时增加的原因。总的来看,在 70℃以下,HTBN-PUR 膜具有最好的综合分离性能,而 70℃以上,则 HTPB-PUR 膜具有最佳综合分离性能。如果结合耐溶胀性考虑,HTPB-PUR 是比较合适的渗透汽化脱酚膜材料,具有工业化的应用潜力。

3 结论

(1) 三种膜中 HTPB-PUR 膜具有最大的微相分离程度和耐热性。

(2) PUR 膜的溶胀度随苯酚浓度增加而增加,软段中的氰基会增大膜的溶胀度。

(3) PUR 膜的总渗透通量、分离因子和渗透汽化分离指数均随进料温度增加而增加。

(4) HTBS-PUR 膜具有最高的渗透性,而 HTPB-PUR 膜选择性最好。在苯酚浓度 0.5% 时,80℃进料温度下 HTBS-PUR 膜的渗透通量为 $67.0 \text{ kg} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,HTPB-PUR 膜的分离因子为 84.0。

参考文献

- [1] 陈德海. 聚氨酯水凝胶和自交联聚氨酯分散体的合成与表征[D]. 广州:华南理工大学,2013:1-2.
Chen Dehai. The synthesis and characterization of polyurethane hydrogel and self crosslinking polyurethane dispersion[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2013:1-2.
- [2] 叶宏,冯旭东,王静,等. 聚氨酯渗透汽化膜的研究进展[J]. 化工进展,2010,29(8):1399-1405.
Ye Hong, Feng Xudong, Wang Jing, et al. Progress in polyurethane pervaporation membranes[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(8):1399-1405.
- [3] Gupta T, Pradhan N C, Adhikari A. Separation of phenol from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based polyurethaneurea membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 217(1-2):43-53.
- [4] Das S, Banthia A K, Adhikari B. Porous polyurethane urea membranes for pervaporation separation of phenol and chlorophenols from water[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138(1-3):215-223.
- [5] Bai Yunxiang, Qian Jinwen, Zhang Chunfang, et al. Cross-linked HTPB-based polyurethaneurea membranes for recovery of ethyl acetate from aqueous solution by pervaporation[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(2):932-939.
- [6] Ghosh U K, Pradhan N C, Adhikari B. Separation of furfural from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based hydrophobic polyurethaneurea membranes[J]. Desalination, 2007, 208(1):146-158.
- [7] Ye Hong, Li Jidong, Lin Yangzheng, et al. Pervaporation separation for toluene/n-heptane mixture by polyimide membranes containing fluorine[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2008(6):705-712.
- [8] 宋晓艳,张玉清,张杰,等. 聚氨酯弹性体/蒙脱土纳米复合材料的合成与性能[J]. 高分子学报,2004(5):640-644.
Song Xiaoyan, Zhang Yuqing, Zhang Jie, et al. Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane/montmorillonite nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004(5):640-644.
- [9] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2000, 41(4):1345-1353.
- [10] 杨宇润,陈永林,王得宁,等. 丁苯,丁腈基聚氨酯的形态与性能[J]. 高分子学报,2002,1(6):795-801.
Yang Yurun, Chen Yonglin, Wang Dening, et al. Morphology and properties of polybutadiene/styrene, polybutadiene/acrylonitrile based polyurethane[J]. Acta Polymerica Sinica, 2002, 1(6):795-801.
- [11] 赵孝彬,杜磊,张小,等. 聚氨酯弹性体及其微相分离[J]. 高分子材料科学与工程,2002,18(2):16-20.
Zhao Xiaobin, Du Lei, Zhang Xiao, et al. Polyurethane elastomers and microphase separation[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18(2):16-20.
- [12] 姜丽,许甜甜,叶锦刚,等. 新型磺酸型水性聚氨酯的合成与研究[J]. 涂料工业,2012,42(11):4-7.
Jing Li, Xu Tiantian, Ye Jingang, et al. Synthesis and research of novel sulfonate-based waterborne polyurethane[J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 42(11):4-7.
- [13] Seymour R W, Cooper S L. Thermal analysis of polyurethane block polymers[J]. Macromolecules, 1973, 6(1):48-53.
- [14] 李昊,陈广美,陈炜,等. 大分子不饱和单体法合成具有核壳结构的丙烯酸酯/聚氨酯乳液及表征[J]. 应用化学,2011, 28(10):1135-1142.
Li Hao, Chen Guangmei, Chen Wei, et al. Synthesis and characterization of core-shell acrylic/polyurethane emulsion with unsaturated macromolecule monomer method[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2011, 28(10):1135-1142.

- [15] Pongkitwitoon S. Temperature dependent microphase mixing of model polyurethanes[D]. The Pennsylvania State:The Pennsylvania State University, 2010:40-41.
- [16] 王磊,赖小娟,马少云. 葡萄糖改性聚氨酯微乳液的制备及其膜性能的研究[J]. 石油化工, 2013, 42(9):979-983.
Wang Lei, Lai Xiaojuan, Ma Shaoyun. Preparation and properties of waterborne polyurethane microemulsions modified by glucose and their films[J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(9):979-983.
- [17] 瞿金清,罗春晖,陈焕钦. 水性聚氨酯-丙烯酸酯的交联改性及涂膜性能[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2009, 37(6):54-57.
Qu Jinjing, Luo Chunhui, Chen Huanqin. Crosslinking modification and film properties of waterborne polyurethane-acrylate[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2009, 37(6):54-57.
- [18] 柳玉堂. 溶解度参数[J]. 武汉化工, 1994(3):1-21.
Liu Yutang. Solubility parameters [J]. Wuhan Chemical Engineering, 1994(3):1-21.
- [19] 赵培仲,王源升,朱金华,等. 聚氨酯弹性体的高弹模量对温度的依赖性[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4):89-92.
Zhao Peizhong, Wang Yuansheng, Zhu Jinhua, et al. Temperature dependence of plateau modulus of polyurethane elastomer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(4):89-92.
- [20] 徐恒志,王煥,鲍俊杰,等. 水性聚氨酯硬段含量对其氢键相互作用及性能的影响[J]. 应用化学, 2011, 28(7):771-776.
Xu Hengzhi, Wang Huan, Bao Junjie, et al. Effect of the content of hard segment on the hydrogen bonding interactions and properties of waterborne polyurethanes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2011, 28(7):771-776.
- [21] Barton A F M. Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters[M]. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., 1983.
- [22] 白云翔,杨乐,顾瑾,等. ZSM-5沸石填充聚氨酯膜的制备及渗透汽化分离水中乙酸异丙酯[J]. 化工进展, 2011, 30(9):1919-1925.
Bai Yunxiang, Yang Le, Gu Jin, et al. ZSM-5-filled HTPB-based polyurethane membranes for pervaporation separation of isopropyl acetate / water mixtures [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(9):1919-1925.
- [23] 张玲,孙元,邓新华,等. 分离甲醇水溶液复合渗透汽化膜的制备与研究[J]. 天津工业大学学报, 2010, 29(2):1-4.
Zhang Ling, Sun Yuan, Deng Xinhua, et al. Preparation and investigation of composite pervaporation membrane for separating methanol-water solution[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2010, 29(2):1-4.
- [24] Iravaninia M, Mirfendereski M, Mohammadi T. Pervaporation separation of toluene / n-heptane mixtures using a MSE-modified membrane: Effects of operating conditions[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(3):397-408.
- [25] Chen Jianhuo, Liu Qinglin, Zhu Aimei, et al. Dehydration of acetic acid by pervaporation using SPEK-C / PVA blend membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1):416-422.

美国 Nordson 新封口增强系统可解决聚合物厚边问题

日前,美国 Nordson Extrusion Dies Industries 公司为挤出涂覆(淋膜)模头和内堵式幅宽调节装置开发出了增强系统,使加工者能够在涂覆低熔体强度聚合物的情况下缩减厚边,并同时保持均匀涂覆量,有效改善挤出涂覆的生产效率和盈利能力。

据悉,传统的具有厚边缩减功能的标准内堵式幅宽调节可有效缩减高熔体强度的树脂厚边,如 PE-LLD 和 PP,但对于线性聚合物和成本较高的特殊用途共聚物如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)、乙烯-丙烯酸酯共聚物(EAA)和丙烯酸甲酯共聚物(EMA)来说,则没有那么有效,由于与基材结合之后的聚合物涂层不能重新使用,会造成高成本的材料浪费。

此次开发出的增强系统可有效解决这一问题,并已在纽约州凤凰城的 SAM North America's Extrusion Technology Center 得到验证。

模唇定型区大大小于行业标准的模头。模唇定型区是通往模头出口流道的最后部分。在标准模头设计中,较长的

模唇定型区在保持均匀涂布量方面发挥着重要的作用,但也更可能会导致熔体横向流动,产生厚边。Nordson Extrusion Dies Industries 公司的研究表明,如果适当地缩短定型区,涂层的厚度分布可以得到有效控制。

尺寸适合各种聚合物的成套辅助歧管封堵片,可用于不同宽度的涂覆。内堵式幅宽调节由三个可独立调节的部分组成(位于模头的两端),可用于对聚合物脱模时的边缘厚度进行精细调节,从而最大限度减少厚边的形成。调节工作通过改变辅助歧管封堵片相对于主歧管堵块的相对位置来完成,同时还要考虑唇口封堵片及封堵铜条之间的位置关系。除了这种改变封堵片的相对偏置尺寸对边厚的影响之外, Nordson Extrusion Dies Industries 公司的研究还表明,辅助歧管封堵片的半径尺寸是另一个关键决定因素,短半径对 PE-LD 有效,但较长的半径能够更好地稳定具有较低熔体强度的聚合物边缘附近的厚度分布。

Nordson Extrusion Dies Industries 公司设计的“微型封堵条”半径只有标准半径的一半,能减少熔体的横向流动,从而减少厚边形成。
(雅氏橡塑网)