

有机硅-聚氨酯互穿网络致密膜对氯烃污染物的分离

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.04.007

周琛凯 马梦旭
王洋洋 叶 鹏
夏 敏

浙江理工大学
化学化工学院
浙江 杭州 310018

摘 要: 油墨在材料包装中应用广泛,但溶剂型油墨在使用过程中存在着1,2-二氯乙烷(DCE)等挥发性有机化合物(VOCs)释放污染环境和损害人体健康的问题。在油墨生产过程中,使用分离膜可有效除去VOCs,以实现材料的绿色环保。以六甲基二硅氧烷(MM)作为封端剂, γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅氧烷(KH570)和正硅酸乙酯(TEOS)通过水解缩合得到有机硅树脂(MTQ);利用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、羟丙基聚二甲硅氧烷和丙烯酸羟乙酯(HEA)制备有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯(SiPUA);再通过紫外光固化合成了MTQ-SiPUA复合物,利用该复合物制备了新型互穿网络致密膜,并通过红外光谱、X射线衍射和热重分析对互穿网络致密膜的结构和性能进行了表征。结果发现,MTQ-SiPUA-32.5%互穿网络致密膜具有优异的热稳定性和力学性能,对1.33%二氯甲烷(DCM)、0.84% DCE和0.44% 1,1,2-三氯乙烷(TCE)具有稳定的渗透通量,分别为0.161, 0.140, 0.0715 kg/(m²·h),对应的选择性分别为952.5、2012.9和13 255.8。

关键词: 互穿网络; 渗透分离; 挥发性有机化合物; 分离膜; 光固化

中图分类号: TB334; TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)04-0043-12

引文格式: 周琛凯, 马梦旭, 王洋洋, 等. 有机硅-聚氨酯互穿网络致密膜对氯烃污染物的分离[J]. 包装学报, 2024, 16(4): 43-54.

1 研究背景

油墨在纸张、塑料、金属、纺织品等包装材料中有着广泛的应用。然而,随着人们安全意识和环保意识的日益提升,人们对印刷油墨的要求也随之提高。传统的溶剂型油墨中含有大量如醋酸酯类、甲苯、环己烷、1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane, DCE)等有机溶剂^[1],这些溶剂在油墨的干燥过程中

会挥发到空气中,从而成为挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)的来源。VOCs不仅对环境造成污染,还能对人类健康产生不利影响。

处理含有机物溶液的方法主要有混凝沉淀法^[2]、吸附法^[3]、膜分离法^[4-6]和高级氧化法^[7]等。其中膜分离法因为具有可在常温下进行,装置简单,操作方便且分离效率高等优势而备受瞩目^[8-9]。膜基渗透汽化^[10-11]是一种很有前途的工艺,能够利用疏水

收稿日期: 2024-01-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51473148, 21673208); 浙江省自然科学基金资助项目(LGG19E030009, NGF18B070005)

作者简介: 周琛凯(1998-), 男, 浙江台州人, 浙江理工大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料的功能化,

E-mail: 895231333@qq.com

通信作者: 叶 鹏(1977-), 男, 山东济南人, 浙江理工大学副教授, 博士, 主要从事表面薄膜的改性及性能研究,

E-mail: yepeng@zstu.edu.cn

屏障^[12-14]去除微量浓度的挥发性有机物。为了解决 VOCs 挥发的问题,在油墨生产过程中可以利用分离膜的高选择性和透过性除去油墨中的 VOCs,从而生产出更加绿色环保、更安全,符合材料印刷包装标准的油墨。

互穿聚合物网络(interpenetrating polymer network, IPN)结构是由两种或两种以上聚合物在分子水平上相互贯穿缠结而形成的一种特殊结构^[15-18]。与普通聚合共混物相比,两种聚合物材料在互穿网络中的相容性有了显著提升,并且这种网络结构有利于提高材料的尺寸稳定性^[19]。因此,互穿网络聚合物用来制备膜分离材料具有组成更均匀和力学稳定性高的特点。K. P. Ramaiah 等^[20]合成了聚氨酯-聚二甲基硅氧烷半互穿网络致密膜,对4种含氯有机物的水溶液均有较好的分离效果。Guo Y. Q. 等^[21]通过模拟植物根系处理油/水乳液,构建具有互穿网络结构的 PVDF-g-PEG 膜,脱油率在 99.3% 以上。Tian E. L. 等^[22]采用疏水/亲水互穿网络复合纳米纤维(HH-IPN-CNF)制备正向渗透膜,使其具有高渗透通量(47.2 L/(m²·h))和低盐漏水量(9.5 g/(m²·h))。

除此之外,通过紫外线(ultra violet, UV)照射聚合物基体诱发交联反应,可以简便快速地制造具有良好耐溶剂和热稳定性的交联膜^[23]。UV 固化技术是一种快速成型、能耗低、无溶剂且固化过程无副产物的绿色环保技术^[24-25]。Shen L. D. 等^[26]通过紫外固化制备了壳聚糖-聚乙烯环氧物-聚三乙二醇二甲基丙烯酸酯/聚丙烯腈纳滤膜,并用于阴离子染料分离,结果发现,优化后的纳滤膜渗透通量高达 117.5 L/(m²·h),在 0.2 MPa 的低压力下,其对红色 80 溶液的排斥率达到 99.9%。Tang Z. H. 等^[27]对涂层进行紫外固化制备了一种新型纳米纤维复合(TFNC)超滤膜,该超滤膜具有高渗透通量、高排斥性,对油水乳液具有良好的分离效果。

以 DCE 为主的氯烃污染物在地下水和废水中的溶解度太小,难以通过传统的化学方法^[17]经济地去除。利用膜分离技术是解决这一难题的有效途径。本研究以正硅酸乙酯(tetraethyl orthosilicate, TEOS)、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH570)和六甲基二硅氧烷(MM)为原料,通过水解缩合得到黏稠状有机硅树脂 MTQ;再利用羟丙基聚二甲基硅氧烷、异佛尔酮二异氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)和丙烯酸羟乙酯(2-hydroxyethyl acrylate,

HEA)催化聚合,得到有机硅改性聚氨酯丙烯酸酯(silicone modified polyurethane acrylate, SiPUA);向上述 MTQ 和 SiPUA 中分别加入相应光引发剂,通过 UV 光固化得到 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜,从而高渗透通量、高选择性地分离氯烃污染物。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

1) 试剂

无水乙醇, AR, 杭州双林化工试剂有限公司;浓盐酸、甲苯, 均为 AR, 浙江汉诺化工科技有限公司;稀盐酸标准溶液, 深圳市金益贸易有限公司;羟丙基聚二甲基硅氧烷, JHY-10, 建德市聚合新材料有限公司;IPDI, AR, 山东柏加河化工科技有限公司; γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷, KH570, 工业品, 东莞市康锦新材料科技有限公司;HEA, AR, 山东锐力环保科技有限公司;2-羟基-2-甲基苯基丙酮, UV1173, AR, 武汉拉那白医药化工有限公司;六甲基二硅氧烷(纯度为 99%)、TEOS、光引发剂(TPO-L)、二月硅酸二丁基锡(dibutyltin dilaurate, DBTDL)、二氯甲烷(dichloromethane, DCM)、1,2-二氯乙烷(1,2-dichloroethane, DCE)、1,1,2-三氯甲烷(1,1,2-trichloroethane, TCE), 均为 AR, 上海麦克林生化科技有限公司。

2) 仪器

X 射线粉末衍射仪(X-ray powder diffractometer, XRD), ARL EQUINOX 100 型, 赛默飞世尔科技有限公司;傅里叶红外转换光谱仪(Fourier infrared spectrometer, FTIR spectrometer), Nicolet 5700 型, 美国尼高力仪器公司;扫描量热及热重同步仪, TGA/DSC1 型, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;接触角测试仪, KM-FLP5050-B 型, 东莞科麦视觉科技有限公司。

2.2 实验方法

2.2.1 MTQ 的制备方法

在带有搅拌桨和温度计的 250 mL 三颈烧瓶中,加入 0.26 mol 无水乙醇、0.20 mol MM 封端剂,再加入原料总质量 5% 的稀 HCl 作为催化剂,升温至 60 °C、恒温 50 min 进行水解。用注射泵将 0.10 mol KH570、0.3 mol 正硅酸乙酯和 0.34 mol 的甲苯混合溶液在 30 min 内滴加至三颈烧瓶中,滴完后将温度升到 75 °C, 缩合反应 7 h。反应结束后,降至室温,

用乙醇和去离子水多次洗涤产物, 旋蒸除去溶剂及副产物, 得到透明黏稠的有机硅树脂 MTQ。MTQ 的合成路线如图 1 所示。

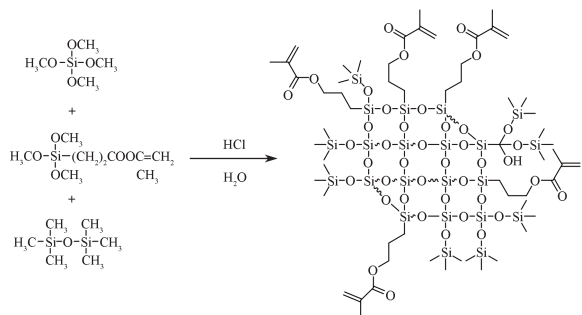


图 1 MTQ 树脂合成路线图

Fig. 1 MTQ resin synthesis roadmap

2.2.2 改性聚氨酯 SiPUA 的制备方法

在带有搅拌桨和温度计的 250 mL 三颈烧瓶中, 依次加入 8.00 g IPDI、92.78 g 羟丙基聚二甲基硅氧烷和 0.10 g 催化剂 DBTDL, 升温至 60 °C 反应 1 h, 监测反应中异氰酸酯基(—NCO)含量减少到一半后, 将温度降到 50 °C, 逐滴加入 HEA 1.53 g, 反应 1 h, 直至—NCO 反应完全。反应结束后, 冷却至室温, 得到黏稠透明的 SiPUA。SiPUA 的合成路线如图 2 所示。

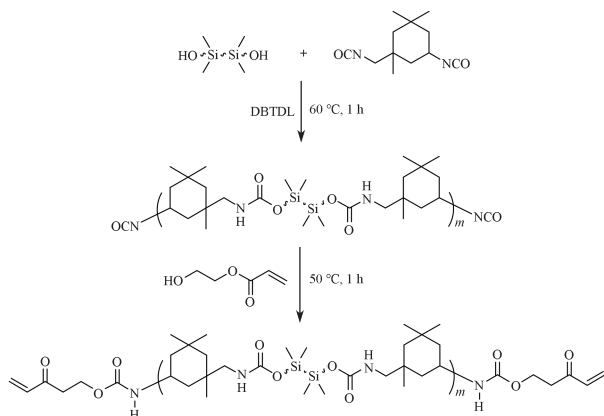


图 2 SiPUA 的合成路线图

Fig. 2 Synthesis roadmap of SiPUA

2.2.3 可光固化 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的制备方法

将上述制得的 MTQ 中加入质量分数 5% 的 UV1173 光引发剂, SiPUA 中加入质量分数 1.5% 的 TPO-L 光引发剂, 然后两者按一定质量比混合, 并以 MTQ 在混合物中所占质量分数为后缀, 分别命名为 MTQ-SiPUA-100%, MTQ-SiPUA-67.5%, MTQ-

SiPUA-50%, MTQ-SiPUA-32.5%, MTQ-SiPUA-0%。

以 0.1 μm 的 PVDF 膜为基底, 用涂膜器将上述混合物分别均匀涂覆在基底膜上, 厚度为 50 μm, 然后经紫外光固化机光照 20 s 快速固化, 即得到 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜。MTQ 硅树脂与 SiPUA 树脂的交联固化示意图如图 3 所示。

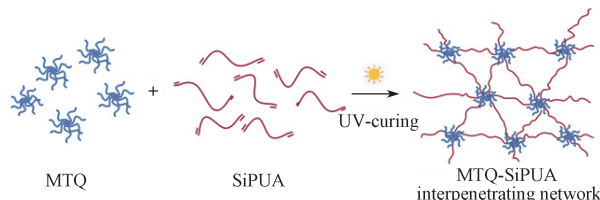


图 3 MTQ 硅树脂与 SiPUA 树脂的交联固化示意图

Fig. 3 Schematic of cross-linking curing of MTQ silicone resin with SiPUA resin

2.3 测试与表征

2.3.1 化学结构表征

1) FTIR。利用傅里叶红外转换光谱仪表征所制备的 MTQ 和 MTQ-SiPUA 中与官能团相关的化学结构, 光谱数据扫描的波数范围为 500~4000 cm^{-1} 。

2) XRD。利用 X 射线粉末衍射仪对膜的固体形态进行 XRD 表征, 衍射角度为 5°~65°, 分析交联和穿透前后聚合物链的结晶性质和节段间的变化。

3) TGA。利用扫描量热及热重同步仪对 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜进行热重分析。在 N_2 氛围下, 于 35~800 °C 范围进行热失重测试, 升温速率为 10 °C/min。

2.3.2 溶胀比

将不同交联程度的材料干燥完全确定干重, 再分别浸没在去离子水 (DI)、DCM、DCE 和 TCE 中直至达到平衡, 室温下 (25 °C) 仔细擦拭黏在膜上的多余液滴后, 使用电子天平 (精度为 10^{-4} g) 称重, 测定吸收的质量, 然后通过式 (1) 计算溶胀比 (q)^[20]。

$$q = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: m_s 为膨胀后材料的质量, g;

m_d 为干燥材料的质量, g。

2.3.3 水接触角

室温下, 利用接触角测试仪对互穿网络致密膜进行水接触角的表征。用注射器将约 1 μL 的水滴在膜表面, 待图像稳定后即可得出水接触角的数据和图像。每张膜取 5 个点测水接触角, 取平均值, 以保证数据的准确性。

2.3.4 膜分离性能

本研究测定了 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜对不同浓度氯烃溶液的分离性能。实验中,支撑膜是孔径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 的混合微孔聚醚砜膜,膜有效面积为 $12.56\ \text{cm}^2$,实验压力为 $0.1\ \text{MPa}$ 。渗透通量 (J , $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$) 由式 (2) 计算^[23]。

$$J = \frac{m_i}{A \times t}, \quad (2)$$

式中: m_i 表示渗透的 VOC 质量, kg ;

A 表示膜面积, m^2 ;

t 表示渗透时间, h 。

选择性分离因子 (α) 表示渗透液中 VOC 和水相对于进料的浓度比。 α 计算公式如式 (3) 所示^[23]。

$$\alpha = \frac{c_y(1-c_x)}{c_x(1-c_y)}, \quad (3)$$

式中: c_x 表示进料中 VOC 的浓度;

c_y 表示渗透液中 VOC 的浓度。

进料液分别为 1.33% DCM、0.84% DCE、0.44% TCE, 用气相色谱仪测定膜分离氯烃溶液后渗透液的浓度变化, 分别记录截留液和渗透液浓度。为了保证实验结果的准确性, 每组样品进行 3 次平行试验。

3 结果与讨论

3.1 FTIR

通过 UV 光固化制备了不同组成的 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜, 其红外谱图如图 4 所示。

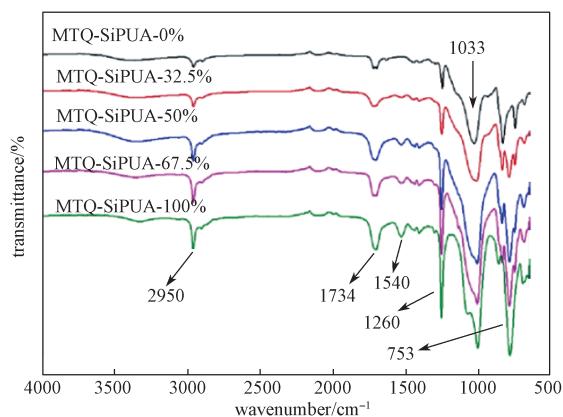


图 4 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes

由图 4 可知, $2950\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 C—H 的

伸缩振动峰; $1734\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1540\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别是 SiPUA 中—NCO 和—OH 反应生成的氨基甲酸酯基 (—NHCOO—) 中的—C=O 伸缩振动峰和 N—H 的弯曲振动峰, 为聚氨酯典型峰位; $1260\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 C—O 的伸缩振动峰; $753, 1033\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 Si—O 的弯曲振动峰和不对称伸缩振动峰。随着 MTQ 树脂的加入, 有机硅特征峰强度增强, 可以证实 MTQ-SiPUA 互穿网络结构的形成。这与 K. P. Ramaiah 等^[20]所报道的 PU-PDMS 共混物呈现相同的规律。

3.2 XRD

不同组成的 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜在 $5^\circ \sim 40^\circ$ 的 XRD 光谱如图 5 所示。由图可知, SiPUA (即 MTQ-SiPUA-0%) 膜的 XRD 光谱表现为非晶态性质, 在 $10^\circ \sim 20^\circ$ 之间有宽峰。当在 SiPUA 中增加 MTQ 的含量, MTQ 与 SiPUA 相互作用后在 13.9° 处出现了明显的峰强度变化, 特别是在 MTQ-SiPUA-67.5% 和 MTQ-SiPUA-100% 中, 峰强度增大明显, 这表明晶体域^[28]的产生。因此, 在 SiPUA 中加入 MTQ, 可以显著增强膜的结晶度。

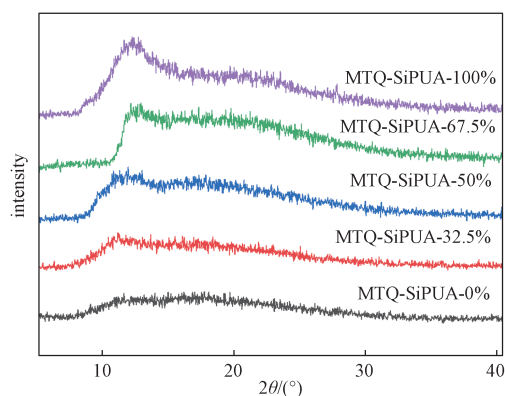


图 5 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的 XRD 光谱

Fig. 5 XRD spectra of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes

3.3 TGA

通过 TGA 分析 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的热稳定性及热分解过程, 得到的失重曲线如图 6 所示。由失重曲线得到 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜失重 5%、50% 时的具体温度和 800°C 热分解后的残余量, 结果如表 1 所示。通常将失重 5% 时对应的温度 ($T_{5\%}$) 用来评估聚合物的耐热稳定性, 即为聚合物的分解温度; 将失重 50% 时对应的温度 ($T_{50\%}$) 评估聚合物的耐高温性。

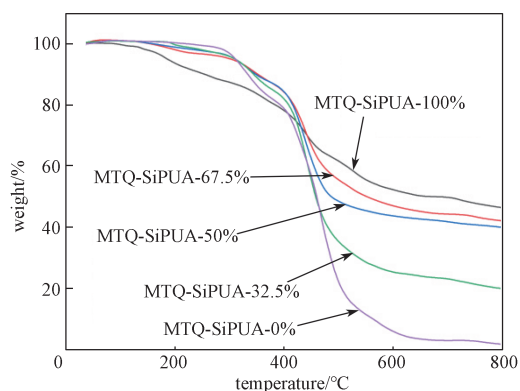


图 6 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes

表 1 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的 TGA 数据

Table 1 TGA data of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes

膜类型	$T_5\%/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$ 残余量 /%
MTQ-SiPUA-0%	310.5	459.3	1.66
MTQ-SiPUA-32.5%	312.2	455.6	26.52
MTQ-SiPUA-50%	320.3	485.0	34.92
MTQ-SiPUA-67.5%	303.4	552.0	42.11
MTQ-SiPUA-100%	185.9	684.8	46.42

由图 6 可知, 互穿网络致密膜的热分解过程分为两个阶段: 一是在 250~300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, —NHCOO— 的降解; 二是 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上时, 聚硅氧烷段的降解。结合表 1 可知, 随着互穿网络复合物中 MTQ 含量的增加, 第一阶段的热失重速率逐渐增大, 当 MTQ 质量分数为 100% 时, $T_{5\%}$ 最低。这是因为随着 MTQ 含量增加, 聚合物中硬段含量增加, 分解速度和失重率增加。第二阶段的分解在 330 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始, 随着 MTQ 含量增加, $T_{50\%}$ 增大, 耐高温性显著增强。这是因为随着 MTQ 含量增加, 样品中的聚硅氧烷含量增加, 硅氧键键能高, 使聚合物具有优异的耐高温性^[29-30]。互穿网络致密膜在 800 $^{\circ}\text{C}$ 热分解后的残余量随着 MTQ 含量增加而增大, 这与 $T_{50\%}$ 的表现一致, 进一步验证了 MTQ 可以显著增强 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的耐高温性。

3.4 水接触角

水接触角是评判树脂表面亲水性或疏水性直观有效的方式。图 7 展示了不同组成的 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的水接触角情况, 对应的水接触角变化曲线如图 8 所示。

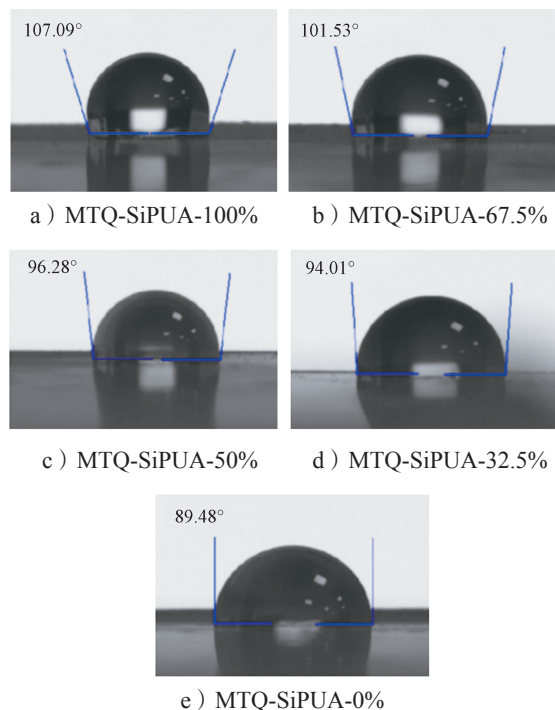


图 7 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的水接触角

Fig. 7 Contact angle of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes

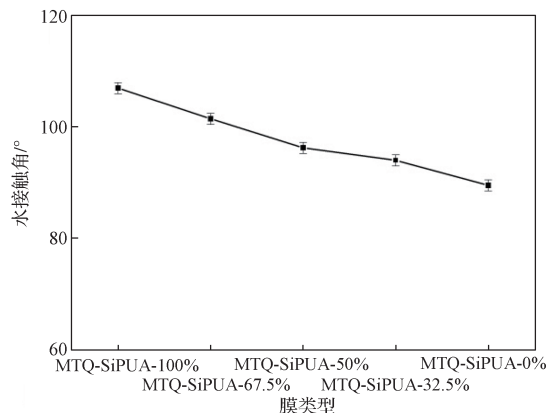


图 8 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的水接触角变化曲线

Fig. 8 Contact angle variation curves of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes

由图 7~8 可知, MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜水接触角的变化是随着 SiPUA 树脂加入量的增加而减小, 由 107.09 $^{\circ}$ 降低至 89.48 $^{\circ}$, 互穿网络致密膜的疏水性逐渐降低。这是由于聚氨酯具有较高的极性, 有利于水接触角的降低^[31-32]。SiPUA 树脂的增加, 使体系中的疏水性更高的聚硅氧烷链段所占比重减小, 材料表面的聚氨酯含量增加, 明显提高了互穿网络致密膜表面的极性。

吸水率是衡量材料使用范围和耐水性能的重要指标。不同组成的 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的吸水率如表 2 所示。

表 2 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的水接触角及吸水率数据

Table 2 Contact angle and water absorption data of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes

膜类型	水接触角 / (°)	吸水率 / %
MTQ-SiPUA-100%	107.09 ± 3	0.35 ± 0.1
MTQ-SiPUA-67.5%	101.53 ± 2	0.50 ± 0.1
MTQ-SiPUA-50%	96.28 ± 1	0.49 ± 0.1
MTQ-SiPUA-32.5%	94.01 ± 2	0.79 ± 0.2
MTQ-SiPUA-0%	89.48 ± 1	0.95 ± 0.2

由表 2 可知, 在加入 SiPUA 之后, 互穿网络致密膜的吸水率从 0.35% 增大到 0.95%。这是因为 SiPUA 树脂的增加, 使体系中 MTQ 的聚硅氧烷链段所占比例减小, 而聚硅氧烷链段可在树脂表面富集阻止水分子的进入, 聚硅氧烷链段的减少, 导致吸水率升高。这一结果与水接触角所得到的结果一致。

3.5 溶胀比

不同组成的 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜在不同溶剂 (DI、DCM、DCE、TCE) 中的溶胀比变化如图 9 所示。

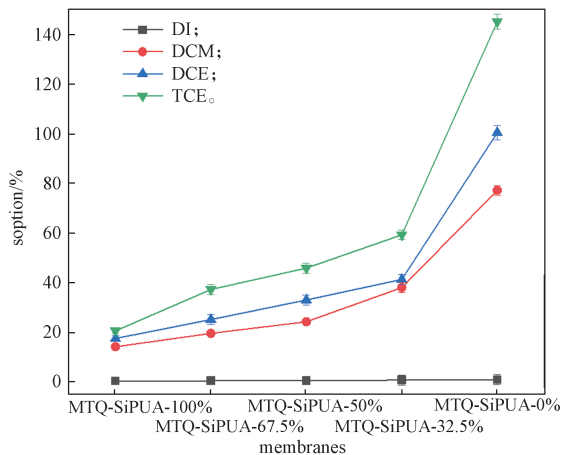


图 9 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜在溶剂中的溶胀比
Fig. 9 Swelling ratio of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes in solvents

由图 9 可知, 在各种溶剂中, 相同组成的互穿网络致密膜的溶胀比随着溶剂中有机物的分子量增大而增大; 随着互穿网络致密膜中 SiPUA 含量的增加, 溶胀比逐渐增大, SiPUA 膜 (即 MTQ-SiPUA-0%) 在所有溶剂中溶胀比最高。这是由于, 随着挥发性含

氯有机溶剂中氯原子和碳原子数量的增加, 其摩尔体积增加, 水溶性降低^[33]。因此, 具有更多氯或碳原子的有机溶剂变得更疏水, 对有机聚合物的吸附量增加。SiPUA 含有大量的有机硅, 因此也具有很好的疏水性。但与 MTQ 相比, SiPUA 还含有聚氨酯成分, 因此其极性比 MTQ 高, 这可以从 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的水接触角和吸水率看出 (见图 8 和表 2)。SiPUA 膜在所有有机溶剂中溶胀比最高, 这说明互穿网络致密膜的溶胀比不仅与有机物的极性相关, 而且也受交联度的影响^[34]。这是因为互穿网络致密膜的交联度直接决定了膜的致密性^[35-36]。分子链运动能力更好的 SiPUA 的加入降低了互穿网络致密膜的致密度, 这有助于增强膜与溶剂中有机物的相互作用, 从而提高互穿网络致密膜的溶胀比。相反, 若 MTQ 含量增多, 互穿网络致密膜的交联度提高, 膜中大分子运动能力降低, 不利于膜与溶剂中有机物的相互作用, 其溶胀比降低。

3.6 力学性能

膜分离试验需要在一定压力下进行, 且具有较高力学性能的膜才能更好地实现分离膜的高效分离。MTQ 的硬度大、韧性差, 因此在强压条件下易开裂, 导致分离效果不理想。SiPUA 具有优秀的断后伸长率, 但抗拉强度太低, 膜难以长时间在高压下进行分离试验, 同样不符合分离条件。将两种材料按一定比例复合, 改善复合材料的抗拉强度和断后伸长率等力学性能, 使膜能够满足高压分离的环境。

MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的应力-应变曲线如图 10 所示, 对应的抗拉强度和断后伸长率的具体数值如表 3 所示。

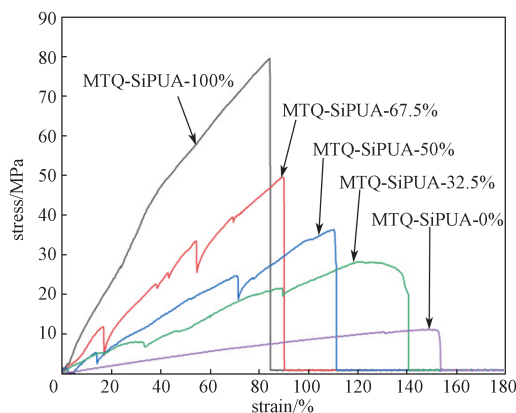


图 10 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的应力-应变曲线
Fig. 10 Stress-strain curves of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes

表 3 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的力学性能数据
Table 3 Mechanical property data of MTQ-SiPUA interpenetrating network dense membranes

膜类型	抗拉强度 /MPa	断后伸长率 /%
MTQ-SiPUA-100%	79.56 ± 4	84.30 ± 3
MTQ-SiPUA-67.5%	49.48 ± 3	89.40 ± 3
MTQ-SiPUA-50%	36.32 ± 3	110.30 ± 3
MTQ-SiPUA-32.5%	28.04 ± 2	140.20 ± 3
MTQ-SiPUA-0%	11.08 ± 1	153.80 ± 4

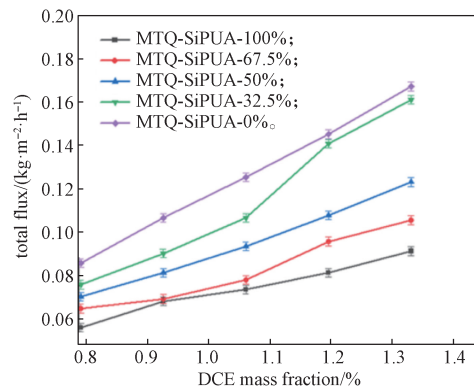
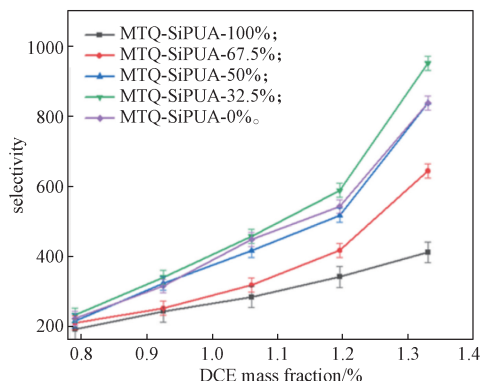
由图 10 及表 3 可知, 随着 SiPUA 含量的增加, 断后伸长率逐渐增大, 抗拉强度逐渐减小。这是由于, 随着 SiPUA 含量的增加, 体系中硬段含量减少, 固化后化学交联点减少; 软段的增加使膜在拉伸过程中能及时调整链段, 刚性减小, 韧性增大, 表现为抗拉强度减小, 断后伸长率增大^[16, 37-38]。此外, MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的应力-应变曲线出现了较大的波动, 这与李新亮^[39]对耐碱玻璃纤维织物增强混凝土进行的拉伸力学性能研究中所得到的结论一致。应力-应变曲线被分为 4 个典型的阶段: 第一阶段是弹性阶段, 应力随着应变的增加而线性增

加; 第二阶段是裂纹发展阶段, 应变增加过程中应力可能会出现较大波动; 第三阶段是强化阶段, 无新的裂纹产生, 应力随应变近似线性增长直至抗拉强度; 第四阶段是破坏阶段, 主裂纹处逐渐断裂拔出。MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜的应力-应变曲线出现的较大波动, 可能与光固化交联过程中 MTQ-SiPUA 与 PVDF 基底膜之间的黏结性有关, 处于裂纹的发展阶段。除此之外, 在动态拉伸作用下, 由冲击过程中激发的仪器振动也会引起应力-应变曲线的较大波动。

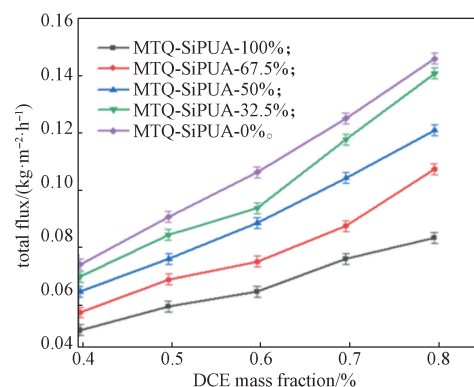
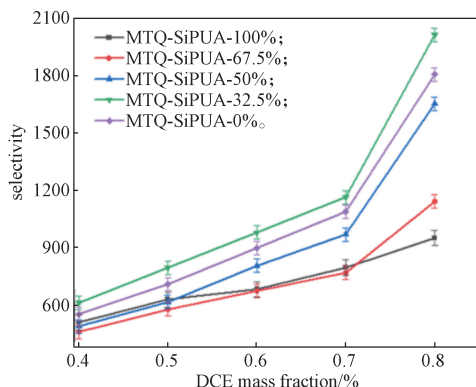
3.7 进料浓度对分离性能的影响

在 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜分离氯烃溶液 (DCM、DCE 和 TCE) 的过程中, 通过改变进料浓度探究其对互穿网络致密膜的选择性和渗透通量的影响, 结果如图 11 所示。

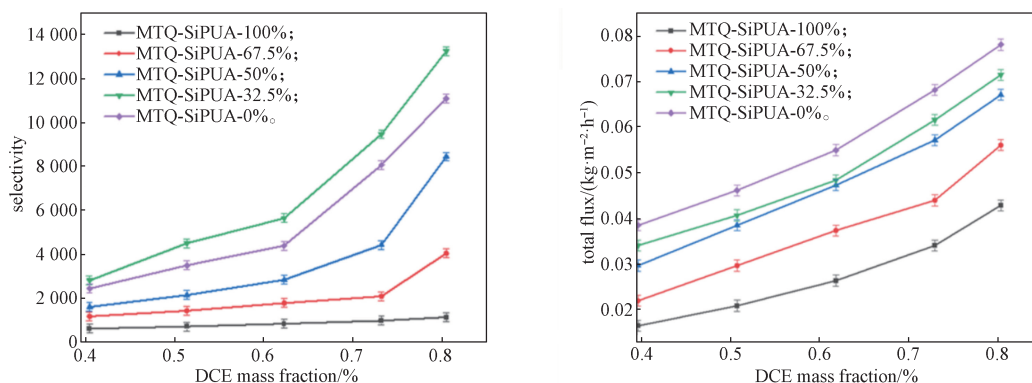
由图 11 可知, 氯烃溶液浓度的增加导致了互穿网络膜渗透通量和选择性的增强。这是由于在 MTQ 基体中加入了分子链运动能力更强的 SiPUA 组分, 增大了聚合物链的可活动范围。MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜对氯烃溶液的分离是通过溶解扩散机制。当



a) 对 DCM 的选择性和渗透通量



b) 对 DCE 的选择性和渗透通量



c) 对 TCE 的选择性和渗透通量

图 11 进料浓度对互穿网络致密膜选择性和渗透通量的影响

Fig. 11 Effects of feed concentration on selectivity and permeate flux of interpenetrating network dense membranes

进料浓度增加, 则该亲有机膜吸附更多的挥发性有机化合物 (DCM、DCE、TCE), 这导致挥发性有机化合物分子在膜表面附近的浓度增大, 水分子浓度降低, 从而提高膜分离的选择性。当溶液中挥发性有机化合物的浓度达到最大溶解度极限时, 所有溶液体系的渗透蒸发性能都达到了最大的选择性。因此, 在后续实验中, 选择了进料溶液中挥发性有机化合物

的最大溶解度进行膜分离试验。

3.8 致密膜组成对分离性能的影响

MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜分离氯烃溶液 (DCM、DCE 和 TCE) 的过程中, 在 30 ℃、恒定渗透压为 0.1 MPa 条件下, 通过改变互穿网络致密膜的组成探究其对渗透通量和选择性的影响, 结果如图 12 所示, 具体数值如表 4 所示。

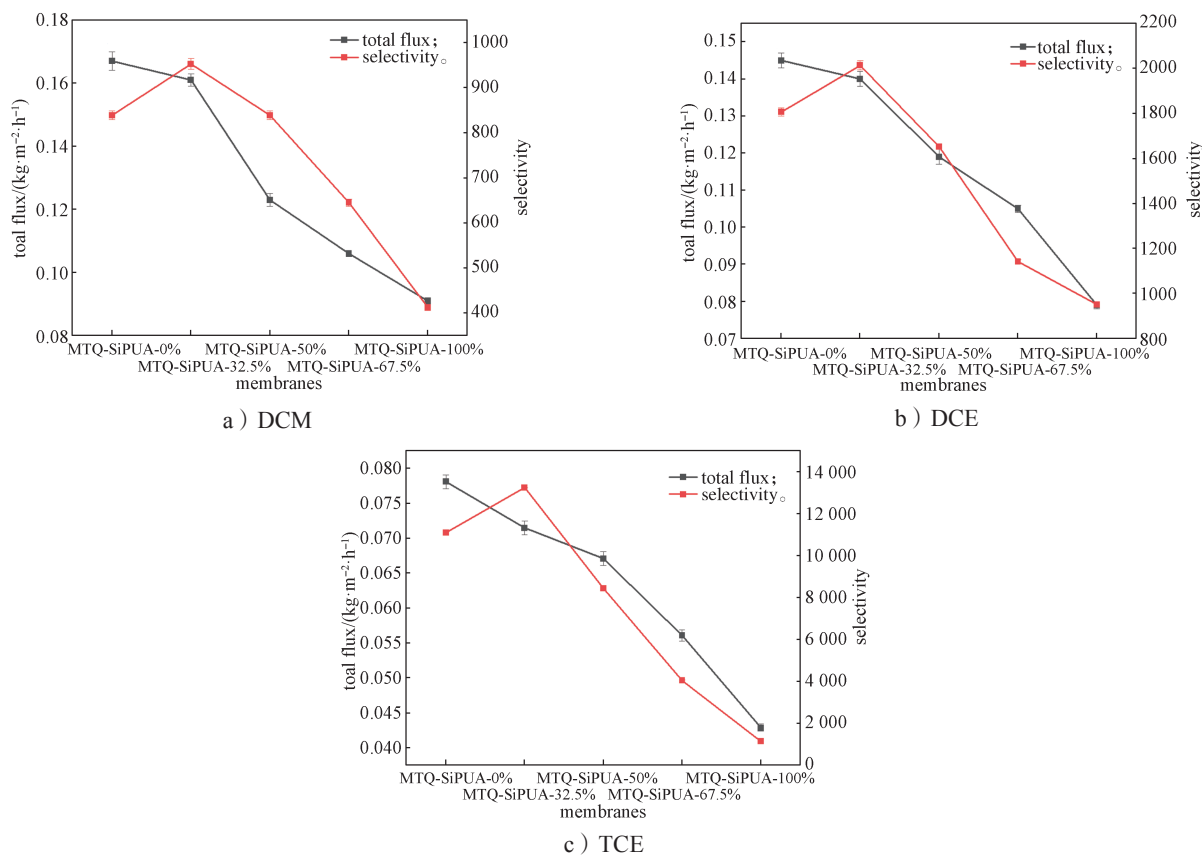


图 12 膜组成对互穿网络致密膜渗透通量和选择性的影响

Fig. 12 Effects of membrane composition on the permeate flux and selectivity of interpenetrating network dense membranes

表 4 膜组成对挥发性有机化合物渗透通量和选择性的影响

Table 4 Effects of membrane composition on the permeate flux and selectivity of volatile organic compounds

进料组成	膜类型	渗透通量 / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	选择性
DCM- 1.33%	MTQ-SiPUA-0%	0.167 ± 0.003	838.9 ± 10
	MTQ-SiPUA-32.5%	0.161 ± 0.002	952.5 ± 12
	MTQ-SiPUA-50%	0.123 ± 0.002	838.9 ± 10
	MTQ-SiPUA-67.5%	0.106 ± 0.001	645.2 ± 8
	MTQ-SiPUA-100%	0.091 ± 0.001	412.6 ± 7
DCE- 0.84%	MTQ-SiPUA-0%	0.145 ± 0.002	1805.7 ± 18
	MTQ-SiPUA-32.5%	0.140 ± 0.002	2012.9 ± 20
	MTQ-SiPUA-50%	0.119 ± 0.002	1652.7 ± 12
	MTQ-SiPUA-67.5%	0.105 ± 0.001	1142.0 ± 10
	MTQ-SiPUA-100%	0.079 ± 0.001	951.1 ± 10
TCE- 0.44%	MTQ-SiPUA-0%	0.0781 ± 0.001	$11\ 101.9 \pm 20$
	MTQ-SiPUA-32.5%	0.0715 ± 0.001	$13\ 255.8 \pm 20$
	MTQ-SiPUA-50%	0.0671 ± 0.001	8449.7 ± 15
	MTQ-SiPUA-67.5%	0.0561 ± 0.001	4047.8 ± 18
	MTQ-SiPUA-100%	0.0429 ± 0.001	1141.9 ± 10

由图 12 所示, 随着互穿网络致密膜中 MTQ 质量分数从 0% 增到 100%, 互穿网络致密膜对 DCM、DCE 和 TCE 的渗透通量均显著降低, 对挥发性有机化合物的选择性则先升高后降低。这是因为互穿网络致密膜的体系中掺杂亲有机物的 SiPUA 逐渐减少, 膜对挥发性有机化合物的溶胀比明显降低。MTQ-SiPUA-0 % 膜对 DCM、DCE 和 TCE 的溶胀比分别达到 77.27%、100.53%、145.25% (见图 9), 如此显著的溶胀比使膜的致密度降低, 分子之间的相互作用减弱。在进行膜分离试验时需要较高的压力, 这样对挥发性有机化合物渗透量增加的同时, 水分子也更加容易通过互穿网络致密膜, 从而降低了膜的选择性^[40-42]。因此, MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜需要具有适当的交联度才更有利于提高膜的选择性, MTQ-SiPUA-32.5 % 膜具有更好的渗透分离性能。

4 结语

在材料包装领域, 传统的溶剂型油墨在使用过程中存在着 DCE 等氯烃有机物挥发的问题, 这些挥发性有机化合物因为在水中的溶解度非常低, 难以通过

传统的化学方法经济地去除。利用互穿网络致密膜对氯烃污染物进行分离是解决这一难题的有效途径, 实现油墨的绿色环保。

本研究提出了将两种聚合物 MTQ 和 SiPUA 进行复合, 通过紫外光固化制备了 MTQ-SiPUA 互穿网络致密膜, 这种膜制备方法简便, 可以方便地调控交联体系中 MTQ 和 SiPUA 的比例, 从而对致密膜的力学性能和对有机溶剂的溶胀比进行调整。对互穿网络致密膜进行 FTIR、TGA、XRD 和水接触角的表征, 发现随着 MTQ 树脂含量的增加, FTIR 中互穿网络致密膜的有机硅特征峰强度增加; TGA 中 MTQ 树脂含量超过一定量后, $T_{5\%}$ 逐渐降低, $T_{50\%}$ 逐渐升高; XRD 中 13.9° 处峰强度逐渐增强; 水接触角逐渐增大。这些表征结果证明了 MTQ-SiPUA 互穿网络结构的形成。通过进行膜分离试验对致密膜进行分离性能测试, 结果发现膜的分离性能不仅与膜的溶胀比相关, 同时也受膜致密度的影响。采用 MTQ-SiPUA-32.5% 膜进行氯烃污染物分离时, 其分离效果最优。此时的互穿网络致密膜兼具高抗拉强度和高断后伸长率, 韧度和强度均能够满足高压下的渗透分离。高性能的互穿网络致密膜在水溶液去除氯烃污染物的应用中有良好前景。

参考文献:

- [1] 赵永信, 张 晶, 冯 靓, 等. 简易串联柱-气相色谱法测定溶剂型油墨中苯的含量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32(20): 2473-2475, 2487.
ZHAO Yongxin, ZHANG Jing, FENG Liang, et al. Determination of Benzene Residual in Solvent-Based Printing Inks by Simple Tandem Column-Gas Chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2022, 32(20): 2473-2475, 2487.
- [2] YANG R, LI H J, HUANG M, et al. A Review on Chitosan-Based Flocculants and Their Applications in Water Treatment[J]. Water Research, 2016, 95: 59-89.
- [3] WANG H F, LI Z C, YAHYA OUI S, et al. Effective Adsorption of Dyes on an Activated Carbon Prepared from Carboxymethyl Cellulose: Experiments, Characterization and Advanced Modelling[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 417: 128116.
- [4] PENDERGAST M M, HOEK E M V. A Review of Water Treatment Membrane Nanotechnologies[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(6): 1946-1971.

- [5] GARCIA-ZUÑIGA M A, TRISTAN F, LABRADA-DELGADO G J, et al. Self-Assembled Free-Standing Graphene Oxide Hybrid Films Modified by Silane Functionalized TiO₂ Nanotubes to Increase Their Final Young's Modulus[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 231: 114–120.
- [6] SUN D, ZHENG Z S, LIU M Q, et al. Structuring and Characterization of a Novel Microporous PVDF Membrane with Semi-Interpenetrating Polymer Networks for Vacuum Membrane Distillation[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2017, 57(12): 1311–1321.
- [7] ZUO C, LI L F, CHEN W Q, et al. Synergistic Effect on the Four-Electron ORR of the Electro-Fenton System to Remove Micropollutants Using an MOF-Derived Catalyst with Carbon Black[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 554: 149546.
- [8] RITT C L, WERBER J R, DESHMUKH A, et al. Monte Carlo Simulations of Framework Defects in Layered Two-Dimensional Nanomaterial Desalination Membranes: Implications for Permeability and Selectivity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(11): 6214–6224.
- [9] ROY P, DAS N. Synthesis of NaX Zeolite-Graphite Amine Fiber Composite Membrane: Role of Graphite Amine in Membrane Formation for H₂/CO₂ Separation[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 934–944.
- [10] LIU P, CHEN M M, MA Y Q, et al. A Hydrophobic Pervaporation Membrane with Hierarchical Microporosity for High-Efficient Dehydration of Alcohols[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 206: 489–498.
- [11] LI C Y, MECKLER S M, SMITH Z P, et al. Engineered Transport in Microporous Materials and Membranes for Clean Energy Technologies[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(8): 1704953.
- [12] HAN G L, GONG Y, ZHANG Q G, et al. Polyarylethersulfone with Cardo/Poly(Vinyl Pyrrolidone) Blend Membrane for Pervaporation of Methanol/Methyl Tert-Butyl Ether Mixtures[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 448: 55–61.
- [13] ARAKI S, IMASAKA S, TANAKA S, et al. Pervaporation of Organic/Water Mixtures with Hydrophobic Silica Membranes Functionalized by Phenyl Groups[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 380(1/2): 41–47.
- [14] ZHANG W, XU Y X, YU Z J, et al. Separation of Acetic Acid/Water Mixtures by Pervaporation with Composite Membranes of Sodium Alginate Active Layer and Microporous Polypropylene Substrate[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 451: 135–147.
- [15] EREN T, ÇOLAK S, KÜSEFOĞLU S H. Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks Based on Bromoacrylated Castor Oil Polyurethane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(4): 2947–2955.
- [16] CHEN S B, WANG Q H, PEI X Q, et al. Dynamic Mechanical Properties of Castor Oil-Based Polyurethane/Epoxy Graft Interpenetrating Polymer Network Composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(2): 1144–1151.
- [17] CHEN B, MEINERTZHAGEN I A, SHAW S R. Circadian Rhythms in Light-Evoked Responses of the Fly's Compound Eye, and the Effects of Neuromodulators 5-HT and the Peptide PDF[J]. *Journal of Comparative Physiology A*, 1999, 185(5): 393–404.
- [18] OLIVER URRUTIA C, ROSALES-IBÁÑEZ R, DOMINGUEZ GARCÍA M V, et al. Synthesis and Assessment of Poly(Acrylic Acid)/Polyvinylpyrrolidone Interpenetrating Network as a Matrix for Oral Mucosa Cells[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2020, 34(7): 998–1008.
- [19] XU Y F, GHAG O, REIMANN M, et al. Development of Visible-Light Responsive and Mechanically Enhanced “Smart” UCST Interpenetrating Network Hydrogels[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(1): 151–160.
- [20] RAMAIAH K P, MISHRA K, ATKAR A, et al. Pervaporation Separation of Chlorinated Environmental Pollutants from Aqueous Solutions by Castor Oil Based Composite Interpenetrating Network Membranes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124050.
- [21] GUO Y Q, LIU C, XU W, et al. Interpenetrating Network Nanoarchitectonics of Antifouling Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes for Oil-Water Separation[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(51): 31865–31876.
- [22] TIAN E L, ZHOU H, REN Y W, et al. Novel Design of Hydrophobic/Hydrophilic Interpenetrating Network Composite Nanofibers for the Support Layer of Forward Osmosis Membrane[J]. *Desalination*, 2014, 347: 207–214.
- [23] VAN DEN MOOTER P R, DAEMS N, VANKELECOM I F J. Preparation of Solvent Resistant Supports Through Formation of a Semi-Interpenetrating Polysulfone/Polyacrylate Network Using UV Cross-Linking - Part I: Selection of Optimal UV Curing Conditions[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 136: 189–197.
- [24] LEE J Y, HWANG S O, KIM H J, et al. Hydrosilylation-

- Based UV-Curable Polydimethylsiloxane Pervaporation Membranes for n-Butanol Recovery[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 209: 383-391.
- [25] TÜREL ERBAY B, SERHATLI İ E. Synthesis of Bis[(4-Hydroxyethoxy)Phenyl]Sulfone Containing Urethane Acrylates and Their Applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(1): 1-10.
- [26] SHEN L D, CHENG C, YU X F, et al. Low Pressure UV-Cured CS-PEO-PTEGDMA/PAN Thin Film Nanofibrous Composite Nanofiltration Membranes for Anionic Dye Separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(40): 15575-15588.
- [27] TANG Z H, WEI J, YUNG L, et al. UV-Cured Poly(Vinyl Alcohol) Ultrafiltration Nanofibrous Membrane Based on Electrospun Nanofiber Scaffolds[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 328(1/2): 1-5.
- [28] KARIMI M B, KHANBABAEI G, SADEGHI G M M. Vegetable Oil-Based Polyurethane Membrane for Gas Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 527: 198-206.
- [29] BOEHM P, MONDESHKI M, FREY H. Polysiloxane-Backbone Block Copolymers in a One-Pot Synthesis: A Silicone Platform for Facile Functionalization[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2012, 33(21): 1861-1867.
- [30] CHOJNOWSKI J, CYPRYK M, KURJATA J. Organic Polysilanes Interrupted by Heteroatoms[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(5): 691-728.
- [31] GÜNDÜZ G, KİSAKÜREK R R. Structure-Property Study of Waterborne Polyurethane Coatings with Different Hydrophilic Contents and Polyols[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2004, 25(2): 217-228.
- [32] KAPATEL P, PATEL R. Flame Retardant Waterborne Polyurethanes: Synthesis, Characterization, and Evaluation of Different Properties[J]. Biointerface Research in Applied Chemistry, 2021, 12(3): 3198-3214.
- [33] ZHAN X, LI J D, HUANG J Q, et al. Enhanced Pervaporation Performance of Multi-Layer PDMS/PVDF Composite Membrane for Ethanol Recovery from Aqueous Solution[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2010, 160(2): 632-642.
- [34] XU Z W, LI P, LI N, et al. Constructing Dense and Hydrophilic Forward Osmosis Membrane by Cross-Linking Reaction of Graphene Quantum Dots with Monomers for Enhanced Selectivity and Stability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 589: 486-499.
- [35] LEE J, KIM J S, MOON S Y, et al. Dimensionally-Controlled Densification in Crosslinked Thermally Rearranged (XTR) Hollow Fiber Membranes for CO₂ Capture[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117535.
- [36] KIM S J, AHN Y, KIM J F, et al. Comparison of Liquid-Phase and Methanol-Swelling Crosslinking Processes of Polyimide Dense Membrane for CO₂/CH₄ Separation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(7): 49860.
- [37] WANG W H, HOU G Y, ZHENG Z J, et al. Designing Polymer Nanocomposites with a Semi-Interpenetrating or Interpenetrating Network Structure: Toward Enhanced Mechanical Properties[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(24): 15808-15820.
- [38] AKARSU DULGAR C, ÇAKIR ÇANAK T, SERHATLI İ E. Effect of Boron Acrylate Monomer Content and Multi-Acrylate Functional Boron Methacrylate on Adhesive Performance for Water-Borne Acrylic Polymers[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76(5): 2499-2517.
- [39] 李新亮. 耐碱玻璃纤维织物增强混凝土拉伸力学性能研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2021.
- LI Xinliang. Study on Tensile Mechanical Properties of Alkali-Resistant Glass Fiber Fabric Reinforced Concrete[D]. Changsha: Hunan University, 2021.
- [40] PEIRIS R H, HALLÉ C, BUDMAN H, et al. Identifying Fouling Events in a Membrane-Based Drinking Water Treatment Process Using Principal Component Analysis of Fluorescence Excitation-Emission Matrices[J]. Water Research, 2010, 44(1): 185-194.
- [41] 孔令苹, 崔永珠. 互穿网络膜交联棉织物对活性染料的吸附研究 [J]. 针织工业, 2016(9): 61-64.
- KONG Lingping, CUI Yongzhu. Absorption of Interpenetrating Network Membrane Crosslinked Cotton on Reactive Dyes[J]. Knitting Industries, 2016(9): 61-64.
- [42] WANG S Y, CHEN Y F, ZHOU H, et al. Calcium Carbonate Scaling in Forward Osmosis for Textile Reverse Osmosis Concentrate Treatment[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 35: 101181.

(责任编辑: 李玉华)

Separation of Chlorine-Containing Organic Pollutants by Silicone-Polyurethane Interpenetrating Network Dense Membranes

ZHOU Chenkai, MA Mengxu, WANG Yangyang, YE Peng, XIA Min

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Inks are widely used in material packaging, but solvent-based inks have the problem of polluting the environment and damaging human health with the release of volatile organic compounds (VOCs), such as 1,2-dichloroethane (DCE) in the process of usage. The use of separation membranes in the ink production process could effectively remove VOCs to generate green materials. Hexamethyldisiloxane (MM) was used as a capping agent, with γ -methacryloxypropyltrimethoxysiloxane (KH570) and ethyl orthosilicate (TEOS) by hydrolytic condensation to obtain organosilicone resin (MTQ). Silicone modified polyurethane resin (SiPUA) was prepared by isophorone diisocyanate (IPDI), hydroxypropyl polydimethylsiloxane and 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), and then MTQ- SiPUA complex was synthesized by UV curing, and a novel interpenetrating network dense membranes was prepared using this complex. The structure and property of interpenetrating network dense membranes were characterized by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetry. The MTQ-SiPUA-32.5% interpenetrating network dense membranes has excellent thermal stability and mechanical properties, with stable permeate fluxes to 1.33% dichloromethane (DCM), 0.84% DCE, and 0.44% 1,1,2-trichloroethane (TCE), with 0.161, 0.140, and 0.0715 kg/(m²·h) respectively, corresponding to selectivity of 952.5, 2012.9 and 13 255.8 respectively.

Keywords: interpenetrating network; osmotic separation; volatile organic compound; separation membrane; light curing