

## 温敏聚氨酯膜用于不同尺寸物质的选择性分离<sup>\*</sup>

周 建<sup>1</sup> 周 虎<sup>1</sup> 范浩军<sup>1,2\*\*</sup> 杨富凤<sup>1</sup> 袁继新<sup>2</sup> 刘若望<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>四川大学制革清洁技术国家工程实验室 成都 610065)

(<sup>2</sup>温州大学化学与材料工程学院 温州 325024)

**摘 要** 通过湿法转相技术制备了温敏聚氨酯 (thermal sensitive polyurethane, TSPU) 膜, 并用于氯化钠、甘氨酸和胶原蛋白等不同尺寸物质的选择性分离。示差扫描量热分析仪 (DSC) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析表明, TSPU 具有典型的嵌段结构 (即软段和硬段), 软段和硬段具有各自的结晶相及相态转变温度 (将软段的相转变温度定义为开关温度,  $T_s$ )。热台偏光显微镜观察表明, 当温度低于  $T_s$  时, TSPU 的软段具有较好的结晶形态, 且为球晶型; 但当温度超过  $T_s$  后, 软段的结晶逐渐熔融、消失。运用扫描电镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 对 TSPU 膜的形貌结构进行分析, 结果表明, TSPU 膜的表面 (层) 相对致密, 且具有细小的微孔结构; 截面为非对称的多孔结构, 这种形态结构对 TSPU 膜的选择渗透性起决定性作用。通过测定湿膜干燥后的质量损失来计算膜的孔隙率发现, 当温度从  $T_s - 10$  升高到  $T_s + 10$  时, 膜的孔隙率从 46.7% 上升到 65.3%, 表现出明显的温敏特性。将 TSPU 膜用于氯化钠、甘氨酸和胶原蛋白分离时发现, 尺寸较小的物质如钠离子和氯离子在低温下即可透过, 且透过通量随温度的升高而增大。而中等尺寸甘氨酸的透过通量则呈现明显的温度依赖性, 即低温时 ( $T < T_s$ ), 由于存在栅栏效应, 透过通量较小; 高温时 ( $T > T_s$ ), 甘氨酸的透过通量明显增大, 显示出了温敏特性。胶原蛋白由于分子尺寸大, 即使在开关温度以上, 也不能透过 TSPU 膜。因此, 利用 TSPU 膜的温敏特性, 可以实现胶原蛋白、氨基酸、氯化钠等不同尺寸物质的选择性分离。

**关键词** 温敏聚氨酯, 分离膜, 温敏特性, 选择性分离, 胶原蛋白, 氨基酸

近年来, 高分子多孔膜被广泛的应用于分离领域, 例如蛋白脱盐、氨基酸分离、蛋白质纯化等<sup>[1~5]</sup>。溶剂蒸发和湿法转相法是制备高分子多孔膜的传统方法<sup>[6~8]</sup>。通过这些传统技术人们已经成功的制备了纤维素、聚酰胺、聚砜等高分子膜<sup>[9~11]</sup>。但是, 由于这些膜一旦成形其微孔洞尺就不易改变, 因此, 对于含有不同分子尺寸溶质的溶液, 其溶质的选择性分离则呈现局限性<sup>[12]</sup>。高分子多孔膜的孔洞尺寸和结构决定其分离性能和选择性, 因此如何控制高分子多孔膜的孔洞尺寸和结构是实现可控分离的关键<sup>[13, 14]</sup>。

温敏聚氨酯 (thermal sensitive polyurethane, TSPU) 是一种新型智能膜材料。其特点是 TSPU 膜的孔洞尺寸会随着温度的变化而改变, 即其孔洞尺寸对温度的刺激显示出温敏特性<sup>[15]</sup>, 这种特性归因于 TSPU 的特殊结构。TSPU 一般由软段相和硬段相组成, 具有典型嵌段结构。其软段相和硬段相具有各自的结晶相及相态转变温度 (其中将

软段的相转变温度定义为开关温度,  $T_s$ )。通过调节软段相的种类、链长、以及软硬段的比例等, 可制得具有不同开关温度的 TSPU 材料。聚合物的相态转变通常会伴随着热、力学性能、机械性能、微孔尺寸等物理性质的显著变化。对于 TSPU 膜, 当温度超过开关温度时, 其孔洞尺寸会发生明显的变化, 这为高分子多孔膜孔洞尺寸和分离选择性的控制提供了可能性<sup>[15, 16]</sup>。

在本课题组的前期研究工作中, 通过溶剂蒸发技术 (干法) 制备了 TSPU 膜, 并研究了薄膜的微孔尺寸、透汽、透湿性随温度的变化规律。结果表明, TSPU 的自由体积孔洞尺寸、自由体积分数在开关温度前后发生了显著变化。当温度从  $T_s - 10$  升高到  $T_s + 10$  时, 自由体积分数由 1.6% 左右提高到 9% 以上, 自由体积空洞的平均半径由 0.23 nm 提高至 0.4 nm 以上, 水蒸汽的透过通量增加了 114%<sup>[17]</sup>。然而通过溶剂蒸发法制备的 TSPU 膜为纳滤膜, 表面相对较为致密, 只能

<sup>\*</sup> 2009-03-13 收稿, 2009-05-11 修稿; 国家新世纪优秀人才支持计划 (项目号 NCET-05-0782) 资助项目; <sup>\*\*</sup> 通讯联系人,

E-mail: fanhaojun@163.com

应用于气体分离或透析等领域,对包含不同分子尺寸溶质的溶液体系则不能进行有效的分离.我们将溶剂蒸发法制备的 TSPU 膜用于氯化钠、甘氨酸、胶原蛋白溶液体系的分离试验结果也证明了上述结论.所以,本试验通过湿法转相技术制备了 TSPU 多孔膜,并将其应用于不同分子尺寸物质如氯化钠、甘氨酸、胶原蛋白的分离.结果表明该膜在胶原蛋白的纯化过程中表现出明显的可控分离性.钠离子和氯离子(尺寸较小)在较低的温度下即能透过,而甘氨酸(分子尺寸稍大)的透过则表现了温度依赖性,即低温时由于栅栏效应透过通量小,高温时则透过通量大(尤其是温度超过开关温度后).胶原蛋白由于其分子尺寸大,即使在温度高于开关温度时也不能透过,仍残留于母液中.因此,通过温度控制就可实现不同尺寸物质的选择性分离.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

聚己内酯(PCL,  $M_w = 4000$ )由日本大赛璐公司提供,4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)由浙江闽锋公司提供,1,4-丁二醇(BDO)由成都科龙试剂厂提供, $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)由成都科

龙试剂厂提供.甘氨酸( $M_w = 74$ )、胶原蛋白( $M_w = 5 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ )上海康达氨基酸公司.茚三酮,上海试剂有限公司,福林酚试剂自制.

### 1.2 温敏聚氨酯的合成

温敏聚氨酯的合成采用两步法.首先,在装有搅拌器、氮气保护装置和温度计的三口烧瓶中加入计量的 MDI、PCL(两者摩尔比 2:1),适量的 DMF 溶剂,在 80 °C 下反应 2 h,形成软段相;然后加入计量的 BDO 和 MDI 在 80 °C 下反应 2 h 形成硬段,软硬段交替形成嵌段聚合物;聚合过程中,体系  $-NCO/OH$ (摩尔比)控制为 1:1,适时加入 DMF 以调节反应体系黏度,终端产物固含量控制为 30 wt%;合成反应式如图 1 所示.

### 1.3 温敏聚氨酯膜的制备

温敏聚氨酯膜的制备采用湿法转相技术,将适量温敏聚氨酯 DMF 溶液(固含量为 15%)涂敷于聚四氟乙烯成膜板上,然后将其浸入 12% 的 DMF 水溶液中;待成膜后,将膜取下放入 60 °C 烘箱中处理 12 h,再在 100 °C, 267 ~ 533 Pa 负压下继续脱水 10 h 通过调节涂敷温敏聚氨酯溶液的厚度和面积,确保最后制得样品为 10 cm × 10 cm × 0.1 mm(长 × 宽 × 厚)的薄膜.

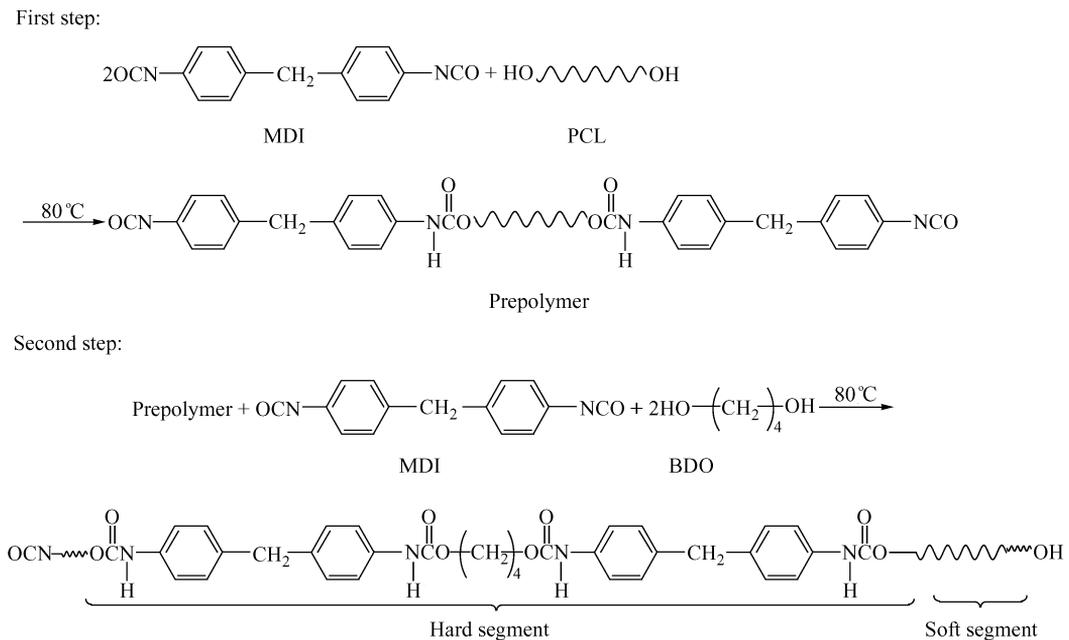


Fig 1 The reactions for the synthesis of TSPU

### 1.4 温敏聚氨酯相转变温度测试

温敏聚氨酯的嵌段结构和相转变温度采用 DuPont 公司 9900DSC 分析仪测试.氮气气氛,样

品重 5 ~ 10 mg,温度区间 - 50 ~ 250 °C,升温速率 10 K/min

### 1.5 温敏聚氨酯的 XRD 分析

温敏聚氨酯内部结晶采用 X 射线衍射仪 ((Philips X'pert XRD System)) 进行分析, 测试条件为 40 V, 40 mA, 射线波长为  $1.542 \times 10^{-10}$  m, 扫描范围为  $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ ; 扫描速度 0.03 ( $^\circ$ ) / min

### 1.6 温敏聚氨酯软段的结晶形态随温度的变化观察

温敏聚氨酯软段结晶形态随温度的变化, 采用 OLYMPUS 2BX51 型热台偏光显微镜 (POM) 进行观察. 将少许 TSPU 溶液均匀分散在两片盖玻片之间, 置于低温真空干燥箱中, 干燥 24 h 然后, 将上述制备好的样品置于热台上, 再以 1 K/min 的升温速率进行升温, 并于不同的温度下采集样品的偏光显微镜照片.

### 1.7 温敏聚氨酯膜的微观形貌结构观察

温敏聚氨酯膜的表面形态结构采用原子力显微镜 (AFM, SPM-600, 岛津公司, 日本) 进行分析, 工作模式为 DFM. 截面形态结构采用扫描电镜 (SEM, 日立公司, 日本) 进行分析, 其中截面分析时须用液氮将膜淬断.

### 1.8 不同温度下温敏聚氨酯膜孔隙率的测定

膜的孔隙率是通过湿膜烘干后的质量亏损进行计算的<sup>[18,19]</sup>. 将膜样品用纯水润湿完全后称重, 然后将样品进行真空干燥直至其质量不再发生变化. 孔隙率 ( $\epsilon$ ) 即膜的孔体积与几何体积之比:

$$\epsilon = \frac{(m_w - m_d) / \rho_w}{AL} \quad (1)$$

其中  $m_w$  是湿膜样品的重量,  $m_d$  是干燥后膜样品的重量.  $A$ ,  $L$ , 和  $\rho_w$  分别代表膜样品的面积, 厚度和纯水的密度. 不同温度下的  $\epsilon$  值根据相应的  $A$ ,  $L$ ,  $\rho_w$  值进行计算.

### 1.9 温敏聚氨酯膜应用于不同尺寸物质的选择性分离试验

为了研究温敏聚氨酯膜对于不同尺寸物质的选择性分离特性, 我们选用氯化钠、甘氨酸、胶原蛋白 3 种物质来进行测试分析. 具体测试装置如图 2 所示. 将氯化钠、甘氨酸、胶原蛋白溶液放入圆柱形容容器内 (杯口表面积为  $8 \text{ cm}^2$ ), 用温敏聚氨酯膜封口, 然后倒置于装有一定量纯水的大烧杯中, 在水浴振荡器 (120 r/min) 中振荡以控制测试温度并提高溶质的渗透速度. 在 20, 30, 40, 50, 60  $^\circ\text{C}$  下, 分别测试温敏聚氨酯膜对氯化钠、甘氨酸、

胶原蛋白的透过通量变化, 测试时间为 1 h 其中氯化钠浓度采用电导率法分析<sup>[20]</sup>, 甘氨酸浓度采用茚三酮显色法检测<sup>[21]</sup>, 胶原蛋白浓度采用福林酚法分析<sup>[22]</sup>. 透过率计算公式如下:

$$\text{透过率} (\%) = (V_2 c_2 / V_1 c_1) \times 100 \quad (2)$$

其中  $V_1$ ,  $c_1$  分别是圆柱形容器内溶液的初始体积和溶质的初始浓度,  $V_2$ ,  $c_2$  分别是 1 h 后圆柱形容器外的溶液体积和溶质浓度. 每个实验重复 3 次, 实验结果取平均值.

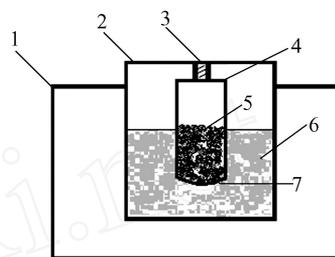


Fig 2 Apparatus diagram for permeation experiment

1) Oscillator, 2) Fflask, 3) Fix setting, 4) A columned cup enclosed with TSPU membrane; 5) Glycin (NaCl, collagen) water solution; 6) The fresh water; 7) The TSPU membrane

## 2 结果与讨论

### 2.1 温敏聚氨酯相转变温度分析

温敏聚氨酯具有典型的嵌段结构, 由两种不相容的链段组成, 即软段相和硬段相. 大多数情况下, 将软段的相转变温度 (结晶熔融温度或者玻璃化转变温度) 定义为开关温度  $T_s$ . 通过 DSC 分析, 在 PCL 的 DSC 曲线上 (图 3), 可以发现纯 PCL 的熔融温度为  $56.6^\circ\text{C}$ . 然而经过聚合形成 TSPU 之后, TSPU 在  $48.6^\circ\text{C}$  和  $217.4^\circ\text{C}$  显示出两个相转变温度, 分别对应于软段和硬段的相转变<sup>[23]</sup>, 其中  $48.6^\circ\text{C}$  为开关温度  $T_s$ . 不难看出, TSPU 具有典型嵌段结构, 其软段相和硬段相显示独立的相态以及相转变温度.

### 2.2 温敏聚氨酯的 XRD 分析

图 4 是 PCL 和 TSPU 的 XRD 分析图. 当 X 射线射到晶态膜上时, 由于入射电子束和周期性排列的原子之间的相互作用而产生衍射现象. 峰的位置和强度是衍射峰的重要参数<sup>[24]</sup>. 峰的位置取决于聚合物的形态结构, 而峰的强度则与聚合物的结晶度密切相关.

从 PCL 和 TSPU 的 XRD 图可以看出, 二者均在  $2\theta$  为  $21.4^\circ$ ;  $23.7^\circ$  有 2 个明显的主峰. 这就表明 TSPU 中软段 (PCL) 的结晶依然存在, 在聚合过程

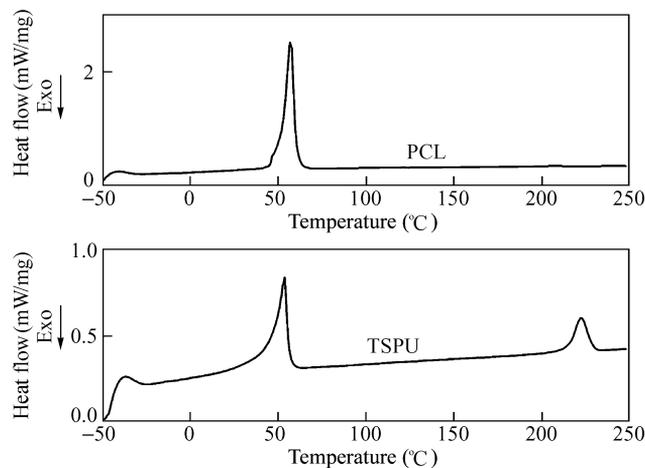


Fig 3 DSC curves of PCL and TSPU

中硬段相的存在并没有破坏软段的结晶形态.

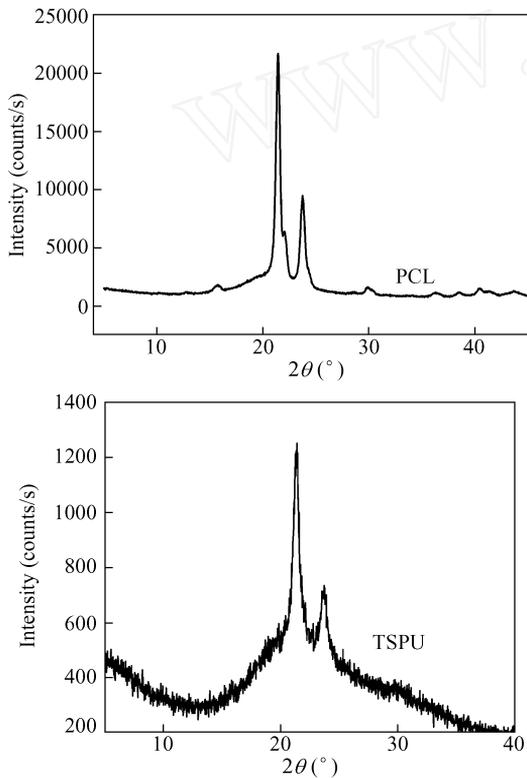


Fig 4 XRD graphs of PCL and TSPU membrane at 25

### 2.3 温敏聚氨酯软段的结晶形态随温度的变化分析

通过热台偏光显微镜能进一步具体地观察软段相在不同温度下的结晶变化情况. 由图 5 可以看出, 在低温时 (如 20, 30, 40 °), TSPU 的软段具有较明显的结晶形态, 并且为球晶型 (如图 a, b, c). 当温度升高至接近开关温度时 (如 45, 48 °), 软段的结晶开始开始熔融, 并慢慢减少 (如图 d,

e). 当温度超过开关温度 (如 55 °) 时, 软段的结晶完全熔融、消失. 此外, 根据图 5 的 (f) 图还可以看出, 在软段结晶熔融峰消失以后, 偏光图片上仍有一些结晶亮点存在, 可能为硬段的结晶. 这也说明 TSPU 的软段和硬段各具有独立的结晶形态, 两者兼容性较差.

### 2.4 温敏聚氨酯膜的微观形貌结构分析

SEM 和 AFM 经常用于观测膜表面和截面的结构形貌特征. 图 6 和图 7 是温敏聚氨酯膜的表面观察图. 由图 6 (SEM) 可以看出, 温敏聚氨酯膜的表面相对光滑且致密. 由于 SEM 的分辨率相对较低, 故无法观察到更精细的表观形貌. 图 7 为分辨率更高的 AFM 照片, 可以观察到 TSPU 膜的两个表面上都有一些尺寸在 20 ~ 30 nm 的微孔. 图 8 为 TSPU 膜的截面形貌图, 可以观察到, 膜致密表层的厚度相对较薄, 在相对致密的表层下存在许多尺寸大约在 0.3 ~ 0.7 μm 之间的孔洞, 并且这些孔洞的通路是弯曲且不均匀的. 很多研究人员也观察到这种在湿法转相成膜过程中形成的膜表面 (层) 和内部结构的差异现象<sup>[10, 25 ~ 27]</sup>, 这种现象产生的具体原因目前尚不是很清楚, 然而这种表面 (层) 相对致密、内部多孔的微观结构对其分离性和选择性起到决定性作用得到了一致的认同<sup>[28]</sup>. 由于这种相对致密的表面仅允许小分子尺寸的物质通过, 而膜的透过率主要取决于其表面或表层结构, 只有当表层的孔洞尺寸发生变化时透过率才会改变, 这就为 TSPU 膜应用于可控分离领域提供了可能性.

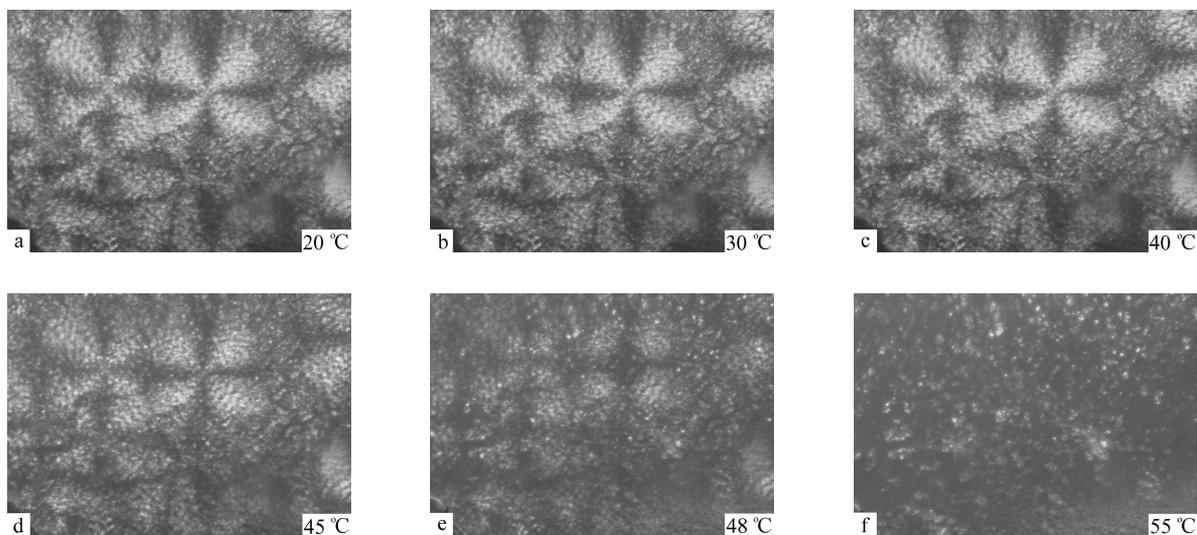


Fig 5 The POM images of TSPU with crystal soft segment at different temperatures

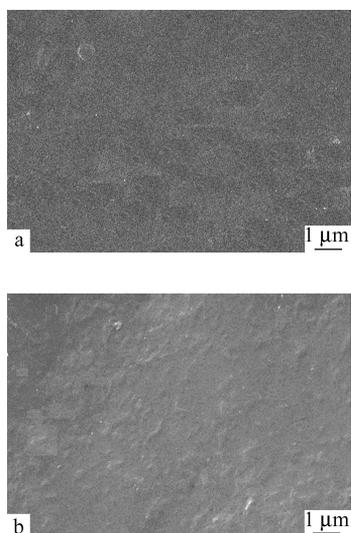


Fig 6 SEM photographs of the top (a) and bottom surface (b) of TSPU membrane at 20

## 2.5 温敏聚氨酯膜孔隙率的温敏特性

从 DSC、XRD 和 POM 分析,可以看出 TSPU 的软段相在  $T_s$  以下时(如 40)为结晶态,  $T_s$  以上时(如 50)为无定形态. 根据 Cohen 和 Turnbull 的自由体积理论<sup>[29]</sup>, 聚合物由结晶态向无定形态发生相转变时,其表层和内部的孔洞尺寸和孔隙率会发生明显的改变,而对于分离膜而言其透过性和选择性也会发生显著变化.

图 9 是 TSPU 膜的孔隙率( )随温度变化的变化情况. 随着温度的升高, TSPU 膜的孔隙率( )逐渐变大. 在低温时(  $T < T_s$  ), TSPU 的软段处于结晶态,故孔隙率呈现相对低的值. 当温度从 40 变化 50 时, TSPU 的软段由结晶态转变为无定形态,使膜的孔洞结构发生一定变化,膜孔洞

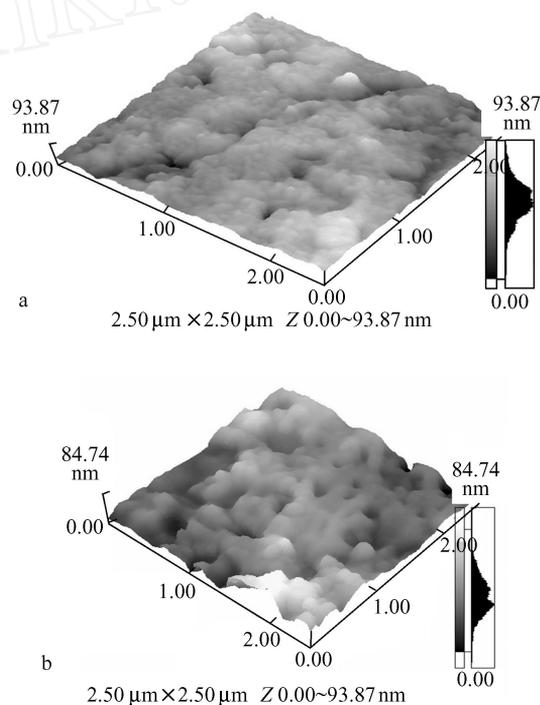


Fig 7 AIM photographs of the top (a) and bottom surface (b) of TSPU membrane at 20

尺寸增大,膜的孔隙率从 46.7% 提高到 65.3%, 显示了明显的温敏特性. 膜表面和内部孔隙率的温敏特性对于不同分子尺寸物质的选择性分离具有十分重要的意义. 在低温下(  $T < T_s$  ),膜表层相对致密,微孔只允许小分子透过;在较高温下(  $T > T_s$  ),由于孔洞尺寸及孔隙率的增大,分子尺寸相对较大的分子可以透过,从而可实现不同尺寸物质的选择性分离.

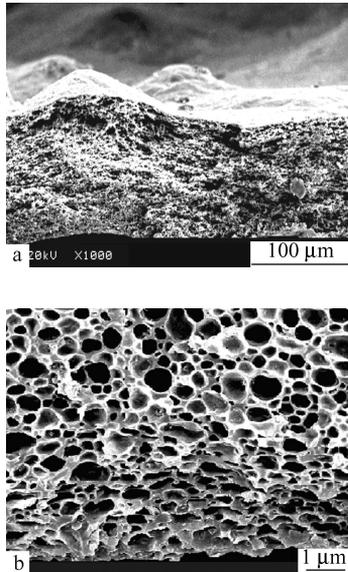


Fig 8 SEM photographs of the cross-section of TSPU membrane at 20

a) The whole images; b) The bottom skin layer of images

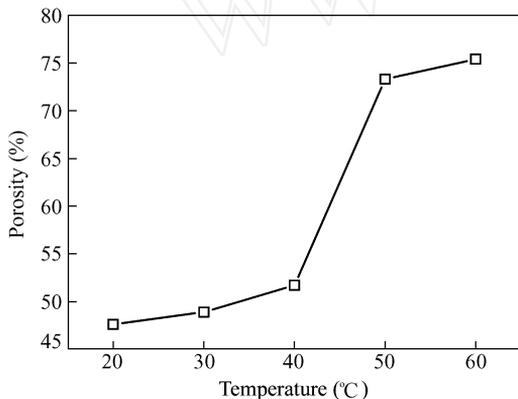


Fig 9 The porosity of TSPU membrane as a function of temperature

## 2.6 温敏聚氨酯膜应用于不同尺寸物质的选择性分离研究

图 10 为氯化钠、甘氨酸、胶原蛋白随着温度变化透过温敏聚氨酯膜的分析图。从图中可以看出,  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  即使在较低温度下 ( $T < T_s$ ) 也能透过 TSPU 膜, 而甘氨酸和胶原蛋白由于分子尺寸较大, 在低温下几乎不能透过, 这就意味着  $\text{NaCl}$  在低温下首先被从混合液中分离出来。接着, 当温度升高到接近  $T_s$  时 (如 40), 甘氨酸的透过率开始增大, 进一步提高温度到  $T_s$  以上, 甘氨酸的透过率从 40 时的 1.4% 快速增大到 50 时的 15.8%, 显示出温度敏感性。然而, 由于尺寸较大, 胶原蛋白在所有测试温度下均不能透过 TSPU 膜。因此, 通过控制温度, 可以对氯化钠、甘氨酸和

胶原蛋白进行有效的选择性分离。

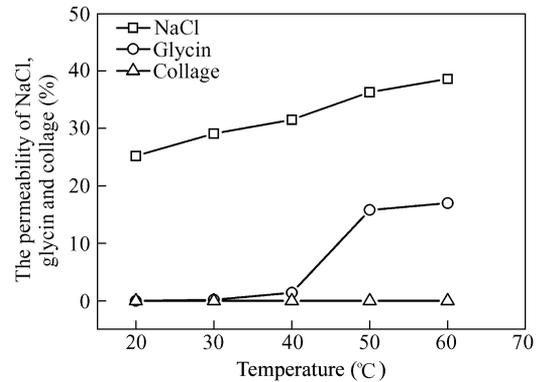


Fig 10 The permeability of NaCl, glycine and collagen changed with the temperature in 1 h

采用溶剂蒸发技术制备的 TSPU 膜应用于分离上述 3 种物质时情况则截然不同。图 11 为氯化钠和甘氨酸的透过率随温度的变化情况。在较低温度下 (如, 30), 氯化钠透过率较低, 而甘氨酸则不能透过 TSPU 膜, 当温度从 40 升高到 50 时, 由于软段相发生相态转变, 增大了 TSPU 膜的自由体积孔洞尺寸, 增大了  $\text{Na}^+$  ( $R = 0.095 \text{ nm}$ ) 和  $\text{Cl}^-$  ( $R = 0.181 \text{ nm}$ ) 透过速率, 显示出温敏特性。但是我们的前期研究工作表明, 这种膜的孔洞尺寸在开关温度前后的变化在 0.230 ~ 0.467 nm 之间<sup>[17]</sup>, 仍无法满足甘氨酸分子的透过, 因此采用溶剂蒸发技术制备的 TSPU 膜无法将氯化钠和甘氨酸从胶原蛋白溶液选择分离出来。

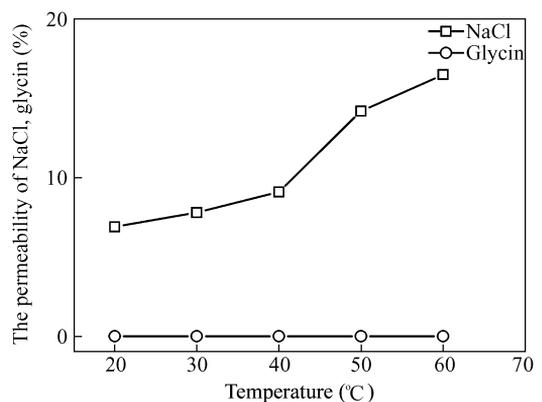


Fig 11 The permeability of NaCl and glycine (in 1 h) as a function of temperature

Dry film-forming TSPU membranes

## 2.7 温敏聚氨酯膜选择性分离的原理分析

由以上分析可以看出, 通过改变膜的制备方式可以使致密的 TSPU 膜变为一种多孔膜, 且膜表层的孔洞尺寸和形态结构决定温敏聚氨酯膜的

选择性和分离能力. 根据 DSC、XRD 和 POM 分析可以看出, 在开关温度以下, 膜的表层相对致密, 孔洞较小, 允许较小的分子 ( $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ) 自由透过, 但是会阻碍其它较大分子 (甘氨酸和胶原蛋白) 的透过; 在开关温度以上, 温敏聚氨酯的软段相由结晶态转变成无定形态, 膜的孔洞尺寸及孔隙率均变大, 使中等大小的分子 (甘氨酸) 也能快速地透过; 而胶原蛋白由于其分子尺寸过大, 即使在开关温度以上也不能透过而被留在母液里. 根据以上分析, TSPU 膜的选择分离机理可用图 12 直观描述.

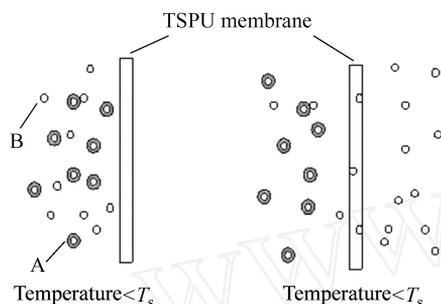


Fig 12 A possible model for separation of glycine from collagen solution

A: collagen; B: glycine

尽管膜的孔洞尺寸及其微观形态结构随温度变化而改变的规律以及不同分子的分离机理还有待进一步研究, 但通过湿法转相技术制备的 TSPU

膜其孔洞尺寸可以通过温度进行调控, 并显示温敏特性, 为不同分子尺寸物质的选择性分离提供了可能性, 在如氨基酸分离, 染料纯化以及蛋白质脱盐领域显示了广阔的应用前景.

### 3 结论

(1) 温敏聚氨酯具有典型的嵌段结构, 软段和硬段分别具有独立的相转变温度, 软段的相转变温度即开关温度为  $48.6^\circ\text{C}$ . 在开关温度以下时 (低于  $48^\circ\text{C}$ ), TSPU 的软段具有较明显的结晶形态; 当温度升高至接近  $T_s$  时, 软段的结晶开始开始熔融、减少; 当温度超过  $T_s$  时, 软段的结晶完全熔融、消失, 变为无定形态.

(2) TSPU 膜表层的孔洞尺寸决定其透过率, 当温度从  $T_s - 10^\circ\text{C}$  升高到  $T_s + 10^\circ\text{C}$  时, TSPU 膜的孔洞尺寸及孔隙率明显增大, 显示出显著的温敏特性.

(3) 将 TSPU 膜用于不同尺寸物质 (如氯化钠、甘氨酸、胶原蛋白) 的分离时, 尺寸较小的物质如  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  在低温下即可快速透过; 中等尺寸的物质如甘氨酸则呈现出温度的依赖性; 胶原蛋白由于其分子尺寸较大, 即使在开关温度以上也不能透过. 因此, 通过调节温度, 可以利用温敏聚氨酯膜实现对不同分子尺寸物质的选择性分离.

### REFERENCES

- Lewin M, Penhasi A. *Polym Adv Technol*, 1998, 9: 210 ~ 215
- Elyashevich G K, Olifirenko A S, Pimenov A V. *Desalination*, 2005, 184: 273 ~ 279
- Timmer J M K, Speelmans M P J, van der Horst H C. *Sep Purif Technol*, 1998, 14: 133 ~ 144
- Matsuyama H, Tamura T, Kitamura Y. *Sep Purif Technol*, 1999, 16: 181 ~ 187
- Shah T N, Foley H C, Zydney A L. *J Mem Sci*, 2007, 295: 40 ~ 49
- Prakash S S, Francis L F, Scriven L E. *J Mem Sci*, 2008, 313: 135 ~ 157
- Altinkaya S A. *Desalination*, 2006, 199: 459 ~ 460
- Jansen J C, Buonomenna M G, Figoli A, Drioli E. *Desalination*, 2006, 193: 58 ~ 65
- McDonough R M, Fell C J D, Fane A G. *J Mem Sci*, 1987, 31: 321 ~ 336
- Stoepnik C, Car A. *Desalination*, 2006, 199: 130 ~ 132
- Libotean D, Giralt J, Rallo R, Cohen Y, Giralt F, Ridgway H F, Rodriguez G, Phip D. *J Mem Sci*, 2008, 313: 23 ~ 43
- Ferreira S L C, dos Santos H C, Campos R C. *Talanta*, 2003, 61: 789 ~ 795
- Stassen I, Sloboda T, Hambitzer G. *Synthetic Metals*, 1995, 71: 2243 ~ 2244
- Fan H J, Li L, Fan X N, Shi B. *J Soc Leath Technol Chem*, 2005, 89: 121 ~ 125
- Jeong H M, Lee J B, Lee S Y, Kim B K. *J Mater Sci*, 2000, 35: 279 ~ 283
- Jeong H M, Ahn B K, Cho S M, Kim B K. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2000, 38: 3009 ~ 3017
- Chen Y, Liu Y, Fan H J, Li H, Shi B, Zhou H, Peng B Y. *J Mem Sci*, 2007, 287: 192 ~ 197
- Palacio L, Adanos P, Calvo J I, Andez A H. *Thin Solid Films*, 1999, 348: 22 ~ 29
- Xu J, Xu Z L. *J Mem Sci*, 2002, 208: 203 ~ 212
- Jung H H, Hwang S W, Hyun S H, Lee K H, Kim G T. *Desalination*, 2007, 216: 377 ~ 385

- 21 Wang X L, Ying A L, Wang W N. *J Mem Sci*, 2002, 196: 59 ~ 67
- 22 Kimura K, Miyoshi T, Naruse T, Yamato N, Ogyu R, Watanabe Y. *Desalination*, 2008, 231: 268 ~ 275
- 23 Stanciu A, Airinei A, Timpu D, Banid A, Ban C, Bulacovschi V. *Eur Polym J*, 1999, 35: 1959 ~ 1965
- 24 Alexander L E. *Materials Science and Engineering*, Vol 6, Issue 1. New York: Wiley-Interscience, 1969. 66 ~ 67
- 25 Nora 'aini A, Mohammad A W, Jusoh A, Hasan M R, Ghazali N, Kamanuzaman K. *Desalination*, 2005, 185: 317 ~ 326
- 26 Buonomenna M G, Macchi P, Davoli M, Drioli E. *Eur Polym J*, 2007, 43: 1557 ~ 1572
- 27 Young T H, Chen L W. *Desalination*, 1995, 103: 233 ~ 247
- 28 Stupnik C, Kaiser V. *Desalination*, 2002, 145: 1 ~ 10
- 29 Cohen M H, Tumbull D. *J Chem Phys*, 1959, 31: 1164 ~ 1169

## APPLICATION OF THERMAL SENSITIVE POLYURETHANE MEMBRANES FOR SELECTIVE SEPARATION OF SUBSTANCES WITH DIFFERENT SIZES

ZHOU Jian<sup>1</sup>, ZHOU Hu<sup>1</sup>, FAN Haojun<sup>1, 2</sup>, YANG Fufeng<sup>1</sup>, YUAN Jixin<sup>2</sup>, LU Ruowang<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> National Engineering Laboratory for Clean Technology of Leather Manufacture, Sichuan University, Chengdu 610065)

(<sup>2</sup> College of Chemistry and Materials, Wenzhou University, Wenzhou 325024)

**Abstract** Thermal sensitive polyurethane (TSPU) membranes were prepared by wet phase inversion technique, and used for selective separation of substances with different molecular sizes. According to differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) analysis, it was found that the TSPU showed segmented structure and separate phase transition temperatures of soft segment phase and hard segment phase (the phase transition temperature of the soft segment phase was defined as the switch temperature,  $T_s$ ). Polarizing optical microscope (POM) analysis showed that the soft segments of TSPU had a clear spherulite morphology at low temperatures ( $< T_s$ ). However, when the temperature exceeded  $T_s$ , the crystalline of soft segments melted gradually and disappeared. The morphological structure of membranes was observed by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM), the results indicated that the membrane showed relatively dense surfaces (or skin) and porous cross sections. The porosity of membranes measured by the mass loss of wet membranes after drying revealed that when the temperature increased from  $T_s - 10$  up to  $T_s + 10$ , the porosity of membranes increased from 46.7% to 65.3%, showing a significant feature of thermal stimulation. When this TSPU membrane was used for separation of substances with different molecular sizes, we found that the ions of  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  (with small size) could permeate the TSPU membrane at any temperature, and higher temperature resulted in higher penetration rate. Whilst the penetration of glycine (with moderate molecular size) relied on the temperature variation. To be specified, at lower temperatures ( $T < T_s$ ), the glycine permeation flux was very low, but when the temperature exceeded  $T_s$ , the permeation flux of glycine increased markedly, showing sensitivity to thermal stimuli. Collagen, due to its large molecular size, could not permeate the TSPU membrane in all temperature range. As a result, substances with different sizes could be selectively separated by the TSPU membrane under temperature controlling.

**Keywords** Thermal sensitive polyurethane, Membrane, Thermal sensitivity, Selective separation, Collagen, Amino acids