

PVA/EC 合金膜材料的制备及其界面性能表征

高素莲, 王小飞, 张秀真, 刘建新

(安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039)

摘要: 采用溶液共混和液-固相转变法制备出聚乙烯醇/乙基纤维素(PVA/EC)合金和 EC 均质膜材料作为高效液相色谱柱填料. 采用 HPLC 法探讨了合金化前后 PVA 膜材料的界面性能及亲水性变化, 并以粘度法、折光指数法、红外光谱法及热重分析法研究了 EC 与 PVA 的相容性和热稳定性. 实验结果表明, 两者之间具有很好的相容性; PVA/EC 合金对不溶解的极性有机物的分离性能优于 EC 均质膜材料.

关键词: 乙基纤维素; 聚乙烯醇; 溶液共混; 液-固相转变法; 相容性; 高效液相色谱; 界面性能

中图分类号: TQ028.8; O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2005)05-0572-04

1 前言

聚乙烯醇(PVA)分子具有严格的线型结构, 化学性质稳定, 亲水性强, 耐污染性及成膜性良好, 已用于制备亲水膜材料^[1,2]. 但纯 PVA 膜在水中易溶胀, 甚至溶解, 在膜分离科学领域里应用有局限性. 文献[3-5]已报道了用壳聚糖、聚乙烯、醋酸纤维素等对 PVA 改性, 制得气体渗透膜、超滤膜. 但以乙基纤维素(EC)对 PVA 改性, 制备 PVA/EC 合金膜材料和以高效液相色谱法(HPLC)研究合金化前后 PVA 膜材料性能的变化尚未见报道.

本研究通过溶液共混和液-固相转变法制备了 PVA/EC 合金膜材料, 并对其合金相容性和热稳定性进行了研究. 以 PVA/EC 合金膜材料作为色谱柱填料, 用 HPLC 实验数据表征合金化前后 PVA 膜材料亲水性及其界面性能的变化. 实验表明, PVA/EC 合金的亲水性和溶胀度比纯 PVA 膜均有所降低, 耐水性和热稳定性得到改善. 本工作为定向制膜和指导 PVA 改性提供了理论依据, 扩大了 PVA 的应用领域.

2 实验

2.1 仪器与试剂

HPLC 仪(VARIAN HPLC System), VARIAN RI Monitor(5.12×10^{-4} RI unit full scale); 傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nexus-870 型, 美国 Nicolet 公司); 热重分析仪(TG, Pyris-1 型, 美国 PE 公司); 阿贝折光仪(WZS-I 型, 上海); 旋转粘度计(L-90 流变仪, 同济大学机电厂); 乌氏粘度计(毛细管内径 0.5~0.6 mm, 上海申立玻璃仪器有限公司).

EC[粘度($8 \sim 10$) $\times 10^{-3}$ Pa·s, 取代度 2.13], PVA(聚合

度 124, 醇解度 98%).

NaCl, CaCl₂, FeCl₃ 及苯酚、苯、异丙醇、乙酸乙酯、乙醇、甲醇、甲醛、重水、D(+)-木糖、鼠李糖、乳糖均为分析纯, 购自上海试剂公司; 二次蒸馏水. 除重水不加稀释外, 无机物配成 0.02 mol/L 溶液; 苯酚、D(+)-木糖、鼠李糖、乳糖浓度均为 10 mg/mL, 其余有机物浓度为 10%(w).

2.2 PVA/EC 合金及色谱柱填料制备

采用溶液共混法制备 PVA/EC 系列合金溶液, 即将总浓度为 4 mg/mL 的 PVA 和 EC 分别溶于冰醋酸中, 取不同质量的 PVA 和 EC 溶液, 在搅拌下配制 PVA/EC 系列共混溶液, 其中 PVA 质量分数分别为 0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00.

用 L-S 相转变法制备出 PVA/EC 合金固膜材料, 即将均相制得的 PVA/EC 合金共混溶液加入沉淀剂(水), 使液相转变为固相, 制备出 PVA/EC 合金固体(1:1, 2:8), 经粉碎、过筛、水浮选法除去分布在高分子链节间的一些单体分子, 以提高膜分离能力, 获得合适粒度的 PVA/EC 合金固体膜材料, 50℃烘干后作为色谱柱填料. 纯 EC 经上述处理制得 EC 色谱柱填料.

2.3 粘度和折光指数的测定

在 25℃, 用乌氏粘度计测定 PVA/EC 系列共混溶液的特性粘数; 在超级恒温箱中用旋转粘度计测定不同温度、不同总浓度下 PVA/EC 溶液的绝对粘度.

用阿贝折光仪测定总浓度为 4 mg/mL 的 PVA/EC 溶液的折光指数.

2.4 FTIR 和 TG 法表征聚合物的相容性及热稳定性

用 FTIR 光谱仪(KBr 压片)测定 PVA/EC(2:8)合金膜材料及单一均质 PVA 和 EC 固膜材料的相容性; 用 TG 热谱仪(氮气保护, 20℃/min 升温速率)测定 PVA/EC(1:1,

2:8)和 EC 的热稳定性.

2.5 HPLC 法测定膜材料界面的性质

2.5.1 色谱条件

PVA/EC(2:8)和 EC 的色谱柱为 150 mm × 4 mm i.d., 流动相为二次蒸馏水, 流速 0.5 mL/min, 工作压力 15 MPa, 进样量 10 μL.

2.5.2 样品的 HPLC 测定

由实验获得各溶质的保留时间 t_R 和载流速度 F , 求得样品的保留体积 V_R 和平衡常数 K , 结果列于表 1.

表 1 PVA/EC 合金、EC 的 HPLC 实验数据 (30℃)

Table 1 Data of HPLC with PVA/EC alloy and EC at 30℃

| Solute | PVA/EC (2:8) | | EC | |
|-------------------|--------------|--------|------------|---------|
| | V_R (mL) | K | V_R (mL) | K |
| NaCl | 1.754 | 1.447 | 1.489 | 0.561 |
| CaCl ₂ | 1.679 | 1.205 | 1.473 | 0.452 |
| FeCl ₃ | 1.649 | 1.106 | 1.437 | 0.161 |
| Benzene | 11.476 | 33.067 | 10.273 | 71.419 |
| Phenol | 15.939 | 47.579 | 22.736 | 171.927 |
| Isopropanol | 2.182 | 2.839 | 1.767 | 2.822 |
| Ethyl acetate | 2.087 | 2.533 | 1.753 | 2.564 |
| Ethanol | 1.933 | 2.031 | 1.724 | 2.476 |
| Methanol | 1.834 | 1.707 | 1.699 | 2.274 |
| Formaldehyde | 1.750 | 1.436 | 1.529 | 0.903 |
| Heavy water | 1.616 | 1.000 | 1.541 | 1.000 |
| D(+)-xylose | 1.344 | 0.117 | 1.458 | 0.331 |
| Rhamnose | 1.508 | 0.650 | 1.444 | 0.218 |
| Lactose | 1.308 | 0.000 | 1.417 | 0.000 |

Note: The PVA/EC (2:8) and EC columns were packed with 0.5054 g and 0.9891 g of packing, respectively. The retention volume of lactose was used as V_{min} , the retention volume of D₂O was used as V_w .

3 结果与讨论

3.1 PVA/EC 共混体系的相容性

3.1.1 粘度法表征

用乌氏粘度计测得 PVA/EC 共混溶液的特征粘数 (η), 与溶液组成作图, 呈现良好的线性关系(图 1). 这与 Kulshreshtha 等^[6]提供的判断高分子溶液相容性理论一致, 说明 PVA/EC 的共混溶液有很好的相容性.

在不同温度和溶液浓度下, 以绝对粘度与相应的质量组成作图, 结果见图 2. 由图可见, 在 20℃、总浓度 4 mg/mL 和 50℃、总浓度 16 mg/mL 时, 绝对粘度(η)与质量组成几乎呈直线关系, 与文献[7]结果一致, 说明此条件下 PVA 与 EC 几乎达到分子水平的完全相容.

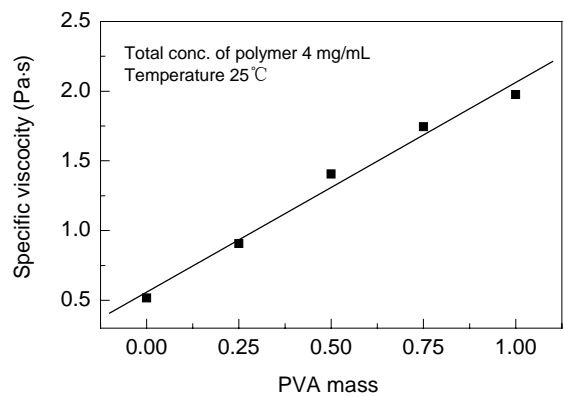


图 1 特性粘数与溶液质量组成的关系

Fig.1 Relationship between specific viscosity and mass percentage

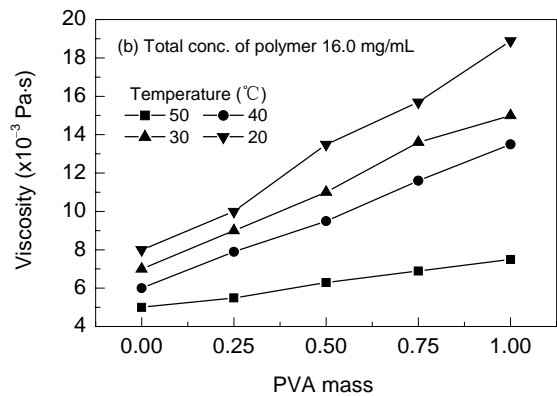
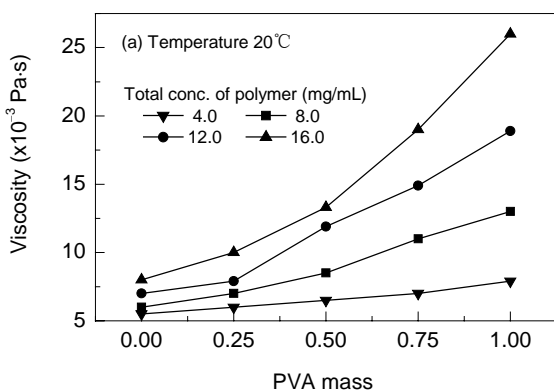


图 2 不同浓度、不同温度下绝对粘度与质量组成的关系

Fig.2 The relationship between absolute viscosity and mass percentage in different concentrations and different temperatures

3.1.2 折光指数分析

以 PVA/EC 共混溶液的折光指数与其质量组成的关系作图, 则呈现良好的线性关系(图略), 与粘度法测定的结果相同, 且与文献[8]结论也吻合.

3.1.3 红外光谱表征

PVA, EC 和 PVA/EC(2:8)共混固膜材料的红外光谱图见图 3, 图中 EC 的 $\nu_{C=O}$ 出现在 1793 cm^{-1} 处, PVA/EC(2:8)的 $\nu_{C=O}$ 出现在 1731 cm^{-1} 处. 由此可见, PVA/EC 共混体系中随着 PVA 含量增加, $\nu_{C=O}$ 的特征峰向较低频率迁移. 这说明了 EC 和 PVA 之间具有氢键一

类的特殊相互作用力存在,进一步证明 PVA/EC 合金固体是相容的。

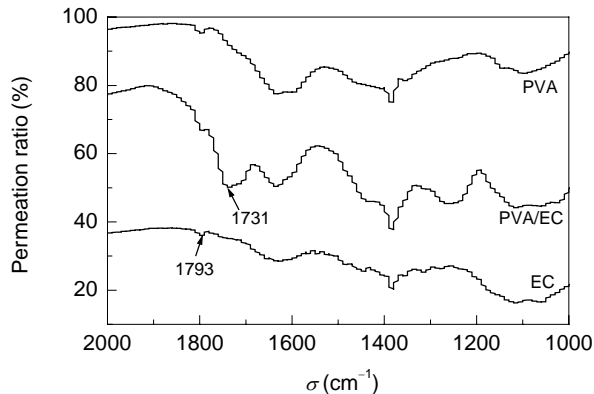


图3 PVA, EC 和 PVA/EC(2:8)共混固膜材料的红外光谱图
Fig.3 IR curves of PVA, EC and PVA/EC(2:8) alloy

3.2 热稳定性表征

用 TG 分析 PVA, EC, PVA/EC 的热分解温度,结果列于表 2。由表可见, PVA/EC 膜的热稳定性随着 EC 含量增大而增大,说明 EC 可改善 PVA 的热稳定性。

表 2 PVA, EC 及 PVA/EC 合金的热分解温度

Table 2 Decomposition temperature of PVA, EC and PVA/EC alloy

| Membrane | T^1 (°C) | T^2 (°C) | T^3 (°C) |
|-------------|------------|------------|------------|
| PVA | 303.22 | 152.84 | 272.52 |
| PVA/EC(1:1) | 363.92 | 238.10 | 284.01 |
| PVA/EC(2:8) | 379.33 | 240.80 | 294.91 |
| EC | 382.26 | 265.06 | 313.57 |

Note: 1) The maximum decomposition temperature; 2) The temperature of 5% weight loss; 3) The temperature of 10% weight loss.

3.3 聚合物膜材料的界面性能表征

3.3.1 亲水性能表征

由文献[9]提供的理论公式,结合本实验数据(表 1),可求得单位质量的界面水层体积, PVA/EC 为 0.6094 mL/g, EC 为 0.1254 mL/g,说明 PVA 可改善 EC 的亲水性能。

3.3.2 聚合物膜界面极性和非极性参数的确定

选择甲醇、乙醇、异丙醇为参考溶质,组成溶质对,由文献[9-11]提出的理论和公式,结合表 1 数据,可求得相对保留值(γ_1 , γ_2)、膜材料界面极性参数(α_p)和非极性参数(α_n),列于表 3。从表可见, PVA/EC 的 α_n 值高于 EC,说明 PVA/EC 合金膜材料对不溶解的极性有机溶质的分离效果优于均质 EC 膜材料。

3.3.3 β 参数的测定

β 参数值表征聚合物膜材料对非溶解的极性有机物的亲合性与对溶解的无机物的亲合性的差别。本实验选择乙酸乙酯、甲醛和氯化钠为参考溶质组成溶质对,由

表 1 中 K 值,结合文献[11]提供的理论和公式,求得 β , γ_3 , γ_4 列于表 3, $\gamma_3 = K_{\text{乙酸乙酯}}/K_{\text{NaCl}}$, $\gamma_4 = K_{\text{甲醛}}/K_{\text{NaCl}}$, $\beta = (\ln \gamma_3 + \ln \gamma_4)/2$ 。实验结果表明, EC 的 β 值远大于 PVA/EC 合金,进一步证明 PVA/EC 合金膜材料比 EC 均质膜材料对不溶解的极性有机物的分离效果好。

表 3 EC, PVA/EC 合金膜材料界面参数

Table 3 Interfacial parameters of EC and PVA/EC alloy

| Membrane | γ_1 | γ_2 | γ_3 | γ_4 | α_p | α_n | β |
|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|---------|
| EC | 1.089 | 1.140 | 4.570 | 1.610 | -0.037 | 0.122 | 1.270 |
| PVA/EC(2:8) | 1.190 | 1.398 | 1.750 | 0.992 | -0.209 | 0.383 | 0.276 |

Note: $x=0.232$ from Ref.[10], x is an unknown factor which can be assessed from solution parameters.

4 结论

(1) PVA 与 EC 有较好的相容性。EC 对 PVA 改性可有效地降低 PVA 的亲水性和溶胀性,并改善 PVA 的热稳定性; PVA/EC 合金膜材料对不溶解的极性有机物的分离性能优于 EC 均质膜材料。

(2) HPLC 实验数据与膜界面参数有一定关系,可定性地反映溶质与膜界面的相互作用力的性质和强弱,为定向制膜和指导 PVA 的改性提供了理论依据,进一步拓宽了 PVA 膜材料的应用领域。

参考文献:

- [1] 张玉忠, 张可达, 徐经平. 交联聚乙烯醇膜用于渗透气分离水-乙醇混合物 [J]. 膜科学与技术, 1988, 7(4): 8-13.
- [2] 李娜, 刘忠洲, 续曙光. 耐污染膜-聚乙烯醇膜的研究进展 [J]. 膜科学与技术, 1999, 19(3): 1-7.
- [3] 胡宗智, 张堃, 林木良, 等. 壳聚糖的改性膜材料的研究(1) [J]. 广州化工, 2002, 30(4): 5-7.
- [4] 袁誉洪, 陈栋华, 王利华, 等. 聚乙二醇改性聚乙烯醇超滤膜的性能 [J]. 中南民族学院学报(自然科学版), 1998, 17(2): 10-13.
- [5] 邱运仁, 张启修. 聚乙烯醇-醋酸纤维素共混超滤膜的制备与性能研究 [J]. 现代化工, 2001, 21(10): 28-31.
- [6] Kulshreshtha A K, Singh B P, Sharma Y N. Viscometric Determination of Compatibility in PVA/ABS Polyblends — I. Viscosity-Composition Plots [J]. Eur. Polym. J., 1988, 24: 29-31.
- [7] 陆小峰, 毛伟刚, 刘光全. 特种高分子合金的相容性及对合金超滤膜性能的影响 [J]. 水处理技术, 1993, 19(5): 253-257.
- [8] 高素莲, 陈均, 张秀真. 聚氯乙烯与醋酸纤维素共混体系相容性研究 [J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2004, 28(3): 55-59.
- [9] 陈均, 高素莲, 张秀真. 聚氯乙烯/醋酸纤维素合金纳滤膜材料的研制及其界面性能表征 [J]. 分析测试学报, 2004, 23(5): 89-92.
- [10] 索里拉金 S. 反渗透和超滤膜材料学 [J]. 刘廷惠, 译. 膜分离科学与技术, 1984, 4(2,3): 100-118.
- [11] Zhang X Z, Gao S L, Chen J. Determination of Interfacial Parameters of Copolyamide Membrane Material by HPLC [J]. 过程工程学报, 2003, 3(4): 323-327.

Preparation and Characterization of Interfacial Properties of PVA/EC Alloy Membrane Material

GAO Su-lian, WANG Xiao-fei, ZHANG Xiu-zhen, LIU Jian-xin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei, Anhui 230039, China)

Abstract: The polyvinyl alcohol/ethyl cellulose (PVA/EC) alloy was prepared by means of solution blending and liquid–solid phase inversion method. The HPLC method with PVA/EC alloy and EC as the column packing was employed to measure the retention values and equilibrium distribution coefficient of both inorganic solutes and organic solutes. The interfacial parameters and hydrophilicity were estimated from HPLC data, and the compatibility of alloy was also studied by means of viscometry, refractive index and IR. The experimental results show that PVA and EC have a good compatibility in PVA/EC alloy, and the alloy is superior to EC in separation efficiency for non-dissociable polar organic solutes.

Key words: ethyl cellulose; polyvinyl alcohol; solution blending; liquid–solid phase inversion method; compatibility; HPLC; interfacial parameters