

# 水、甲醇和乙醇溶剂在 PVA 膜材料中 无限稀释扩散系数测定

姜 珍, 李继定, 曾楚怡, 陈 剑, 陈天泉, 陈翠仙  
(清华大学化工系膜技术工程研究中心, 北京 100084)

**摘要** 用气相色谱法研究小分子溶剂与聚合物材料之间的相互作用是一种快速、准确和方便的方法, 该方法可以测量多种小分子溶剂在聚合物中的溶解和扩散行为. 采用该方法测定了水、甲醇、乙醇在固定液 PVA 中的保留时间和半峰宽, 运用 van Deemter 模型进行数据处理, 得到了上述几种小分子在 PVA 膜材料中的无限稀释扩散系数, 获得了有意义的结果.

**关键词** 气相色谱; 水; 甲醇; 乙醇; PVA; 扩散系数

**中图分类号** O643      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2006)03-0502-04

渗透汽化是一种新型的膜分离技术, 适用于普通精馏难于分离或者不能分离的恒沸混合物、近沸点混合物以及同分异构体的分离; 对有机溶剂及混合溶剂中微量水的脱除在经济上和技术上具有明显优势. 渗透汽化是根据各组分在膜中的溶解度和扩散速度不同实现分离的, 基于这一点而提出的“溶解-扩散模型”是目前广泛认可的一种渗透汽化传质机理模型. 根据该模型, 渗透汽化过程可分为三步<sup>[1]</sup>: (1) 待分离组分溶解至膜的表面并达到溶解平衡; (2) 溶解进膜的组分依靠浓度差从膜的上游侧扩散到膜的下游侧; (3) 待分离组分在膜的下游侧解析到真空中; 其中(1)和(3)两步为溶解和解析过程, (2)步为扩散过程.

聚乙烯醇(PVA)是一种极性很强的亲水高聚物, 具有良好的强度、成膜性和耐污染性, 因此被广泛用作渗透汽化膜材料, 并用于醇水体系的分离, 但水和醇类在聚乙烯醇中的扩散系数数据至今仍未见文献报道.

早在 1969 年就已经开始用反相气相色谱法直接研究聚合物的物理性质及相互作用<sup>[2-4]</sup>, 即以聚合物为固定相, 惰性气体为流动相, 测定挥发性小分子在两相中的分配, 从而确定聚合物的各种性质以及聚合物与探针分子之间的相互作用, 如小分子在聚合物中的扩散系数、活度系数、聚合物的相转变、结晶和齐聚物相对分子量等<sup>[5]</sup>. 我们已经用该方法测定了烷烃类分子和芳烃类分子在低密度聚乙烯膜材料中的扩散系数<sup>[6,7]</sup>, 获得了有意义的结果. 本文用反相气相色谱法测定了不同温度下, 水、甲醇和乙醇在 PVA 中的扩散系数, 为建立 PVA、醇和水体系传质机理模型提供了实验依据.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

气相色谱仪(GC-14C 岛津公司); 高纯氢发生器(SGH-300, 北京东方精华苑科技有限公司); 旋片式真空泵(2XQ-2 型, 北京仪器厂); 微量进样器(上海医用激光仪器厂).

聚乙烯醇(北京有机化工厂, 醇解度 88%, 聚合度 1 750), 甲醇(一级色谱纯, 天津市四友生物医学技术有限公司), 无水乙醇(色谱纯, 天津市康科德科技有限公司), 去离子水; 硅烷化 102 担体(60~80 目, 上海试剂一厂).

收稿日期: 2005-04-19.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20276034)、国家“八六三”计划项目(批准号: 2003AA328020)和国家“九七三”计划项目(批准号: 2003CB615701)资助.

联系人简介: 李继定(1954 年出生), 男, 博士, 教授, 主要从事膜分离与分离膜研究. E-mail: lijiding@mail.tsinghua.edu.cn

## 1.2 固定相、色谱柱的制备和色谱实验

按常规方法制备固定相, 将 0.7 g 的聚乙烯醇涂敷在 9.304 9 g 的担体上, 计算得到聚乙烯醇在固定相中的质量分数为 7%. 将制备好的固定相放入色谱柱中, 色谱柱长 2.00 m, 内径 3 mm. 检漏, 然后在较低流速的载气和稍高于实验温度下老化 10 h 以上, 使聚合物在担体上分布均匀, 并排除杂质. 调节好柱温、检测室温度和其它检测条件, 分别用 1 和 50  $\mu\text{L}$  的注射器抽取 0.4  $\mu\text{L}$  的芳烃溶剂和 40  $\mu\text{L}$  的空气, 测量其保留时间和半峰宽. 分别进行不同温度下、不同载气流速的色谱实验. 在同一条件下重复实验 5~8 次, 取其平均值进行计算.

## 1.3 理论方法

应用 van Deemter<sup>[8]</sup> 模型计算无限稀释扩散系数  $D^\infty$ , 计算公式<sup>[4]</sup> 如下:

$$D^\infty = \frac{8d_p^2}{\pi^2 C} \cdot \frac{k}{(1+k)^2} \quad (1)$$

式中,  $k$  是保留因子;  $d_p$  是聚乙烯醇在载体上的包涂厚度, 分别用下式计算求出:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (2)$$

$$d_p = \frac{w_p \rho_d d_d}{6\rho_p w_d} \quad (3)$$

式中,  $t_R$  是保留时间,  $t_M$  是死时间;  $w_p$  是包涂在载体上的聚乙烯醇质量, 由包涂过程中聚合物与载体的比例计算得到;  $w_d$  是载体质量;  $\rho_p$  是聚乙烯醇的真实密度;  $d_d$  是载体的真实密度;  $\rho_d$  是载体的平均粒径. 根据塔板理论<sup>[8]</sup> 可知式(1)中的  $C$  是与探针分子在固定相中达到平衡所需时间有关的常数, 由以下公式得到:

$$H = A + B/v + Cv = L/n \quad (4)$$

$$n = 5.54(t_R/W_{1/2})^2 = 16(t_R/W_b)^2 \quad (5)$$

式中,  $H$  是理论塔板高度,  $A$  是与仪器的加宽效应有关的常数,  $B$  是与探针分子在气相中的分散有关的常数,  $L$  是色谱柱的长度,  $n$  是理论板数,  $W_{1/2}$  是半峰宽,  $W_b$  是峰底宽.

在一般意义上, 式(1)和式(4)中系数  $C$  应当包含小分子在流动相与固定相中的扩散行为, 但在塔板理论<sup>[8]</sup> 中经过适当的简化, 便可忽略气相传质, 认为系数  $C$  只包含小分子在固定相中的扩散行为. 通过式(4)可以看出, 当流速很大时,  $B/v$  趋近于零,  $H \sim v$  的函数关系近似变成直线, 则可由斜率得到  $C$  值, 进而得到无限稀释的扩散系数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 同一温度下不同小分子的无限稀释扩散系数比较

为了比较不同小分子的无限稀释扩散系数, 将色谱柱温度控制在 388.15 K. 根据不同载气流速下小分子的色谱溢出峰, 利用式(4)和式(5)计算出其理论塔板高度. 再以理论塔板高度  $H$  对不同载气流速  $v$  作图, 结果如图 1 所示.

由图 1 可以看出, 在水的载气流速大于 0.139  $\text{m}^3/\text{s}$ , 甲醇和乙醇的载气流速大于 0.096  $\text{m}^3/\text{s}$  时,  $H$  和  $v$  符合直线关系, 线性相关系数可达到 0.999 以上. 根据图 1 中直线斜率即可得到常数  $C$ , 再利用式(1)便可以计算出小分子在该温度下的扩散系数(表 1). 表 1 中  $F_g$  为载气的体积流量; 无限稀释扩散系数误差范围为  $\pm 0.05 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ . 从表 1 可以看出, 在同一温度下, 水、甲醇和乙醇三种小分子通过聚乙烯醇的扩散速率依次降低, 其中水在

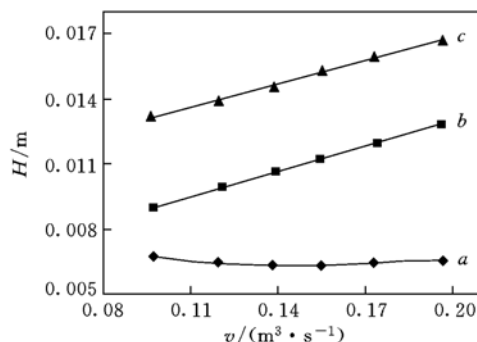


Fig. 1 Relationship between gas flow rate and plate heights of three small molecule solvents at the same temperature (388.15 K)  
a. Water; b. Methanol; c. Ethanol.

聚乙烯醇中的扩散速率最大,比甲醇和乙醇大 20 倍左右;与甲醇和乙醇相比,虽然水的极性很强,与聚乙烯醇的相互作用力很大,但由于水的分子量很小,导致水在聚乙烯醇中的扩散速率反而大于甲醇和乙醇.因此,聚乙烯醇膜作为优先透水膜广泛用于醇水分离.

**Table 1 The diffusion coefficients of three small molecule solvents at infinite dilutions in the PVA membrane material at 388.15 K**

Solvent	$F_g/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_R/\text{min}$	$W_{1/2}/\text{min}$	$T_M/\text{min}$	$v/(\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$H/\text{m}$	$C$	$10^{10}D^\infty/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Water	28.82	0.931	0.127 0	0.442	0.095 9	0.006 72	0.003 82	17.62
	37.29	0.763	0.102 0	0.358	0.118 9	0.006 45		
	45.34	0.659	0.087 0	0.308	0.138 7	0.006 29		
	52.59	0.588	0.078 0	0.275	0.154 4	0.006 35		
	61.18	0.525	0.070 0	0.242	0.172 7	0.006 42		
	72.33	0.469	0.063 0	0.217	0.196 6	0.006 51		
Methanol	28.82	0.539	0.084 0	0.442	0.095 9	0.008 80	0.039 27	1.00
	37.29	0.442	0.072 7	0.358	0.118 9	0.009 80		
	45.34	0.373	0.064 0	0.308	0.138 7	0.010 60		
	52.59	0.333	0.058 6	0.275	0.154 4	0.011 20		
	61.18	0.292	0.053 0	0.242	0.172 7	0.011 90		
	72.33	0.261	0.049 0	0.217	0.196 6	0.012 70		
Ethanol	28.82	0.506	0.096 4	0.442	0.095 9	0.013 10	0.035 89	0.78
	37.29	0.412	0.080 6	0.358	0.118 9	0.013 80		
	45.34	0.35	0.070 0	0.308	0.138 7	0.014 40		
	52.59	0.31	0.064 0	0.275	0.154 4	0.015 40		
	61.18	0.272	0.057 2	0.242	0.172 7	0.016 00		
	72.33	0.242	0.051 8	0.217	0.196 6	0.016 50		

## 2.2 温度对无限稀释扩散系数的影响

为了研究温度对无限稀释扩散系数的影响,分别在 5 个温度下测定了以上 3 种小分子在各个温度下的无限稀释扩散系数,结果见表 2.

从表 2 可以看出,对于以上三种小分子,随着温度升高,各小分子在聚乙烯醇膜材料中的扩散速率增大,其无限稀释扩散系数增大.

**Table 2 The diffusion coefficients of three small molecule solvents at infinite dilutions in the PVA membrane material at various temperatures**

$T/\text{K}$	$10^{10}D^\infty/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			$T/\text{K}$	$10^{10}D^\infty/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		
	Water	Methanol	Ethanol		Water	Methanol	Ethanol
373.15	2.399	0.413		393.15	39.082	1.107	0.787
378.15	4.760	0.499		398.15		2.054	0.793
383.15	8.678	0.693		403.15			0.801
388.15	17.635	1.001	0.780	408.15			0.805

## 2.3 $D_0$ 和 $\Delta E_D$ 的确定

根据表 2 中测得的扩散系数与温度数据,对  $\ln D^\infty \sim 1/T$  作图,可得到斜率为负的直线(见图 2),该直线符合 Arrhenius 方程:

$$D = D_0 e^{-\Delta E_D/(RT)} \quad (6)$$

式中,  $D$  为扩散系数,  $D_0$  是扩散常数,  $\Delta E_D$  是扩散活化能,  $R$  是理想气体常数,  $T$  是绝对温度.

利用直线拟合计算得到  $D_0$  和  $\Delta E_D$ , 结果见表 3.

从表 3 可以看出,水、甲醇和乙醇在聚乙烯醇中的扩散活化能依次减小,其中水的扩散活化能最大,这说明水的扩散速率受温度的影响最大.从图 2 可以看出,在温度较高的区域,水、甲醇和乙醇

**Table 3 The activation energy for diffusion and diffusion constant of three small molecule solvents in the PVA membrane material**

Solvent	$D_0/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\Delta E_D/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Water	$7.50 \times 10^{13}$	167.97
Methanol	1.60	75.90
Ethanol	$1.51 \times 10^{-10}$	2.13

的扩散速率相差较大, 表明扩散过程为传质控制步骤. 在温度较低的区域, 三者扩散速率相差较小, 溶解过程为传质控制步骤; 而在中间温度区域, 由溶解扩散共同控制.

综上所述, 对于醇和水/聚乙烯醇体系, 同温度下, 水在聚乙烯醇中的扩散系数远大于甲醇和乙醇; 水、甲醇和乙醇在聚乙烯醇膜材料中的无限稀释扩散系数都随着温度的升高而增大; 水、甲醇和乙醇在聚乙烯醇中的扩散活化能则依次减小.

正丙醇、正丁醇、正戊醇、异丙醇、异丁醇和异戊醇在 PVA 膜材料中的无限稀释扩散系数实验测定研究正在进行中.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] HAN Bin-Bing(韩宾兵), LI Ji-Ding(李继定), CHEN Cui-Xian(陈翠仙) *et al.*. Technology of Water Treatment(水处理技术)[J], 2000, **26**(5): 259—262
- [ 2 ] ZHONG Ming-Qiang(钟明强), ZHU Yong-Qun(朱永群). Chinese Journal of Chromatography(色 谱)[J], 1987, **5**(2): 81—85
- [ 3 ] HE Man-Jun(何曼君), ZHANG Zhong-Quan(张中权). Polymer Bulletin(高分子通报)[J], 1980, (1): 55—64
- [ 4 ] Smilsord O., Guillet J. E.. Macromolecules[J], 1969, **2**(3): 272—277
- [ 5 ] Berezkin V. G., Alishoyev V. R.. Gas Chromatography of Polymer[M], New York: Elsevier Science Pub. Co., 1977: 195—223
- [ 6 ] JIANG Zhen(姜 珍), LI Ji-Ding(李继定), ZHAO Zhi-Ping(赵之平) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(2): 273—276
- [ 7 ] JIANG Zhen(姜 珍), LI Ji-Ding(李继定), ZHAO Zhi-Ping(赵之平) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(11): 2069—2072
- [ 8 ] Van Deemter J. J., Zuiderweg F. J., Klinkenberg A.. Chem. Eng. Sci. [J], 1956, **5**: 271—289

## Measurement of Diffusion Coefficients of Water, Methanol and Ethanol Solvents at Infinite Dilution in the PVA Membrane Material

JIANG Zhen, LI Ji-Ding\*, ZENG Chu-Yi, CHEN Jian, CHEN Tian-Quan, CHEN Cui-Xian  
(Research Center of Membrane Technology and Engineering, Department of Chemical Engineering,  
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** Gas chromatography is a new, fast, accurate and convenient technique for studying the relationship between small molecule solvents and polymer membrane materials. Many parameters of dissolution and diffusing characters of a small molecule in a polymer can be measured by this method. The retention time and the peak widths at half-height of water, methanol and ethanol in the stationary phase of PVA were obtained in this work. The diffusion coefficients of the small molecule solvents at infinite dilution were calculated with van Deemter equation. The graphs plotted according to the results of the diffusion coefficients of the three small molecule solvents at infinite dilution *vs.* temperatures were in agreement with the Arrhenius equation. The variance in the diffusion coefficients at infinite dilution of three small molecule solvents was analyzed according to the differences in molecular size.

**Keywords** Gas chromatography; Water; Methanol; Ethanol; PVA; Diffusion coefficient

(Ed.: V, X)

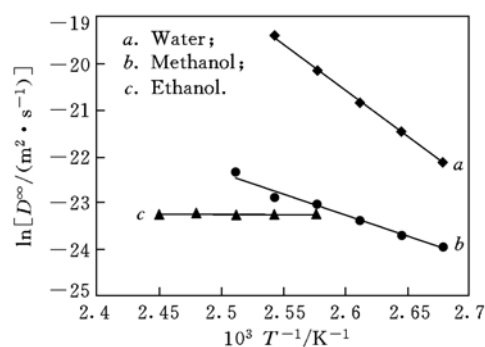


Fig. 2 Relationship between the diffusion coefficient at infinite dilution and temperatures of three small molecule solvents in the PVA membrane material