

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

陈 均, 高素莲, 张秀真

(安徽大学 化学化工学院, 安徽 合肥 230039)

摘 要: 以聚氯乙烯(PVC)、醋酸纤维素(CA)为膜基材, 四氢呋喃为溶剂, 蒸馏水为沉淀剂, 采用溶液共混法制备出 PVC/CA 合金纳滤膜材料作为高效液相色谱(HPLC)柱填料。由 HPLC 实验给出的参考溶质的保留时间计算膜-液界面的溶质平衡分配系数 K 和界面水层体积 V_s , 探讨合金化前后聚氯乙烯膜材料界面性能及亲水性的变化, 并测定了 PVC/CA 合金的极性(α_p)和非极性(α_n)参数。

关键词: HPLC; 界面性能; 聚氯乙烯合金; 纳滤膜; 溶液共混

中图分类号: O657.72; TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2004)05-0089-04

Preparation and Characterization of Interfacial Properties of Poly(vinyl chloride) / Cellulose Acetate Alloy Nanofiltration Membrane Material

CHEN Jun, GAO Su-lian, ZHANG Xiu-zhen

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

Abstract: The preparation of poly(vinyl chloride) / cellulose acetate alloy nanofiltration membrane material was described. The PVC and CA were dissolved in tetrahydrofuran which was then added into a large amount of distilled water to form the membrane material. After packing the material in the HPLC column, the retention time of the reference solute obtained with HPLC was used to calculate the equilibrium distribution coefficient (K) for different solutes at the membrane - liquid interface and the volume of interfacial water (V_s). Similar data were also used to study the variation of the interfacial properties and hydrophilicity of poly(vinyl chloride) membrane material before and after alloying. The polar (α_p) and nonpolar (α_n) parameters of the PVC/CA alloy were also determined.

Key words: HPLC; Interfacial properties; Poly(vinyl chloride) alloy; Nanofiltration membrane material; Solution blend

高分子纳滤膜是近几年国内外竞相开发的新型分离膜, 其分离特性介于反渗透和超滤之间, 工作机理与反渗透相似。它的出现大大推动了膜技术及相关应用领域的发展, 并在水处理、食品加工、医药工业、生物化学等许多方面得到了日益广泛的应用。聚合物膜材料的某些物化参数和界面吸附特性能够指导选择某一特定应用的膜材料, 为定向制膜提供理论依据, 从而指导聚合物的合成和改性^[1]。液相色谱实验能够模拟膜分离过程中膜-液界面的平衡条件, 是表征聚合物膜材料界面性能的有效手段^[2~5]。Matsuura 等用液相色谱定义一种极性(α_p)和非极性(α_n)参数来表征聚合物-溶液界面上的膜材料特性, 并通过液相色谱实验数据获得表征聚合物界面性能的溶质平衡分配系数 K 和界面水层厚度 t_i ^[2,3]。

高分子商品化纳滤膜的材质主要是聚酰胺(PA)、聚乙烯醇(PVA)、磺化聚砜(SPS)、磺化聚醚砜(SPES)、醋酸纤维素(CA)等^[6]。聚氯乙烯(PVC)是产量仅次于聚乙烯(PE)的第二大合成树脂, 具有价格低廉、耐微生物浸蚀、耐酸碱、化学稳定性好等优点, 是一种值得推广的膜材料。目前对于 PVC 作为膜分离材料的研究多集中于微滤膜和超滤膜^[7~10], 而作为纳滤膜分离技术的应用研究未见报道。PVC 是疏水性材料, 为了提高 PVC 的亲水性, 扩大其应用范围, 本文用亲水性及渗透性能较好的醋酸纤维素(CA)通过溶液共混的方法对 PVC 进行改性, 制备了 PVC/CA 合金纳滤膜材料。以 PVC/CA 合金纳滤膜

收稿日期: 2003-09-17; 修回日期: 2004-06-10

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(00045212)

作者简介: 陈 均(1980-), 男, 安徽五河人, 硕士研究生; 高素莲, 联系人。

材料作为色谱柱填料,用 HPLC 实验数据表征合金化前后 PVC 膜材料亲水性及膜界面性能的变化。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

VARIAN HPLC 系统; VARIAN RI 检测器(5.12×10^{-4} RI 全量程); 美国 PERKIN-ELMER DSC 仪; 电子天平(METTLER TOLEDO, AB104-N); 粉碎机(DJ-04, 上海淀久中药机械制造有限公司)。

PVC, 江苏氯碱厂; CA, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 维生素 C 为生化试剂, 其余试剂皆为分析纯。

1.2 样品溶液配制

除重水不加稀释外,样品均用二次蒸馏水配制成溶液,其中苯酚,苯甲醇, β -苯乙醇,间苯二酚, D -甘露糖, $D(+)$ 木糖,鼠李糖,碳酸氢钠,乙二胺四乙酸二钠含量均为 10 g/L; 其余为 100 g/L 的溶液。

1.3 聚合物膜材料的制备

聚氯乙烯粉末,过筛,取筛分粒径在 31~56 μm 细粉,用乙醇漂洗,目的是除去分布在高分子链节间的一些单体分子和其他杂质,减少渗透阻力,以提高膜的分离性能。干燥后,采用湿法装柱。

聚氯乙烯与醋酸纤维素(质量比 3:1)溶于四氢呋喃中,连续搅拌至完全溶解后,将聚合物溶液缓慢滴加到快速搅动的蒸馏水中沉淀,沉淀物反复用蒸馏水清洗后再用乙醇清洗两次,室温下在真空烘箱中干燥至恒重,经粉碎机粉碎,过筛,取筛分粒径在 31~56 μm 膜材料,装填到色谱柱内。

1.4 玻璃化转变温度的测定

将 PVC、CA 及 PVC/CA 合金,在 DSC 仪上进行玻璃化转变温度的测定,以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率测试, N_2 保护。

1.5 色谱操作条件

色谱柱:长 15 cm、内径 0.4 cm 不锈钢管,用丙酮和蒸馏水洗净烘干,用湿法装柱;流动相:二次蒸馏水;流速:1 mL/min;压力:1 MPa(PVC 柱),3 MPa(PVC/CA 合金柱);柱温:30 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 DSC 测定结果分析

CA、PVC 膜材料及 PVC/CA 合金纳滤膜材料的 DSC 谱图见图 1。由图可见,PVC/CA 合金只出现 1 个玻璃化转变平台,玻璃化温度介于纯的 PVC 和纯的 CA 玻璃化温度之间,说明 PVC/CA 合金中 PVC 与 CA 有较好的相容性。

2.2 聚合物膜材料界面性能分析

在已选定的色谱条件下,分别进 10 μL 各样品溶液进行色谱分析。由保留时间 t_R 和载流速度 v_F 求得各样品的保留体积 V_R' 。每个数据重复测定 3 次,取算术平均值。由文献[2]得到公式:

$$K = (V_R' - [V_R']_{\text{水}}) / ([V_R']_{\text{水}} - [V_R']_{\text{min}}) \quad (1)$$

式中: V_R' 样品保留体积; $[V_R']_{\text{水}}$ 重水的保留体积; $[V_R']_{\text{min}}$ 最小保留体积(本文指维生素 C 的保留体积); K 溶质的平衡分配系数。

由公式(1)计算得到各溶质的 HPLC 实验数据列于表 1。

由公式(1)可以看出 K 反映了膜材料界面的平衡效应,这种效应与膜材料附近的优先吸附情况有关。当 $K < 1$ 时,水优先吸附在膜表面上;当 $K > 1$ 时,溶质优先吸附在膜表面上;当 $K \gg 1$,溶质被强烈地吸附在膜表面上。在给定温度下,各种溶质的 K 不仅与膜材料的化学性质有关,而且也与溶剂的化学性质有关。由此可以看出,液相色谱实验数据 K 可以表征膜材料的界面性质^[4]。

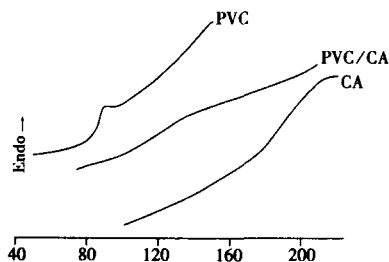


图 1 PVC、CA 及 PVC/CA 合金的 DSC 谱图

Fig. 1 DSC curves of PVC, CA and PVC/CA alloy

表 1 两种柱填料的 HPLC 实验数据
Table 1 HPLC results with PVC and PVC/ CA alloy as column packing

Solute	PVC(<i>m</i> = 0.990 2 g)		PVC/ CA alloy(<i>m</i> = 0.824 4 g)	
	<i>V_R</i> / mL	<i>K</i>	<i>V_R</i> / mL	<i>K</i>
Potassium chloride (氯化钾)	1.346	0.595	1.354	0.216
Potassium bromide (溴化钾)	1.346	0.595	1.379	0.441
Sodium chloride (氯化钠)	1.337	0.488	1.353	0.207
Sodium bicarbonate (碳酸氢钠)	1.335	0.464	1.366	0.324
Sodium acetate (乙酸钠)	1.331	0.417	1.354	0.216
Sodium - potassium tartrate (酒石酸钾钠)	1.313	0.202	1.340	0.090
Sodium ethylene diamine tetracetate (乙二胺四乙酸二钠)	1.315	0.226	1.340	0.090
Plumbous acetate (乙酸铅)	1.311	0.178	1.337	0.063
Calcium chloride (氯化钙)	1.325	0.345	1.353	0.207
Heavy water (重水)	1.380	1	1.441	1
Methanol (甲醇)	1.327	0.369	1.546	1.946
Ethanol (乙醇)	1.338	0.500	1.562	2.090
Acetone (丙酮)	1.343	0.560	1.655	2.928
Pyridine (吡啶)	1.332	0.428	1.854	4.721
Phenol (苯酚)	1.337	0.488	5.624	38.685
Resorcinol (间二苯酚)	1.313	0.202	3.706	21.405
D- Mannose (D- 甘露糖)	1.296	0	1.374	0.396
D(+) Xylose (D(+) 木糖)	1.298	0.024	1.372	0.378
Rhamnose (鼠李糖)	1.301	0.060	1.396	0.594
Ascorbic acid (维生素C)	1.296	0	1.330	0
Benzyl alcohol (苯甲醇)	-	-	2.622	11.640
β- Phenethyl alcohol (β- 苯乙醇)	-	-	2.811	13.342

由表 1 中 PVC 和 PVC/ CA 合金对无机物的 *K* 值可以看出, 无机溶质在膜 - 液界面受到较强的排斥, 水优先吸附在膜界面上。同种无机溶质在 PVC/ CA 合金膜 - 液界面的 *K* 值均小于在 PVC 膜 - 液界面的 *K* 值, 这表明 PVC/ CA 合金对无机溶质有更强的排斥力, 能够对无机溶质有更好的分离特性。有机溶质在 PVC 膜 - 液界面上的 *K* 值小于 1, 溶质受到较强的排斥力, 水优先吸附在膜界面, 其中糖类化合物, 受到强烈的排斥力。但在 PVC/ CA 合金膜 - 液界面, 不离解的单官能团极性有机溶质, 如甲醇、乙醇、丙酮的 *K* 值大于 1, 溶质在界面水相中富集, 即溶质在膜表面上优先吸附。含芳香环的溶质(如苯酚)强烈地吸附在膜表面上, 表现为 *K* ≫ 1。同种有机溶质在 PVC/ CA 合金膜 - 液界面的 *K* 值均大于在 PVC 膜界面上的 *K* 值, 表明了 PVC/ CA 合金对有机溶质的吸引力增强, 使有机溶质在界面水相中富集。可见, 由液相色谱测出的 *K* 值表征了溶质与膜界面的相互作用力的性质和强弱。同样, 溶质的保留时间 *t_R* 也可直接指出膜 - 液界面上相互作用力的性质和强弱。若溶质的保留时间 *t_R* 越长, 则聚合物对其亲合力越大; *t_R* 越短, 则亲和力越小。

2.3 聚合物膜材料亲水性表征

HPLC 柱内聚合物界面水层体积(*V_S*)反映了聚合物表面结合水的能力, 界面水层体积越大, 结合水的能力越强, 聚合物表面的亲水性越好。因此, 可以用单位质量的界面水层体积(*V_S*/ *m*)来表征聚合物膜材料表面亲水性的强弱。

由文献[5]得:

$$V_S / m = ([V_R]_{水} - [V_R]_{min}) / m \tag{2}$$

由表 1 中数据得:

$$[V_S / m]_{PVC} = (1.380 - 1.296) / 0.990\ 2 = 0.085(\text{mL} / \text{g})$$
$$[V_S / m]_{PVC/CA} = (1.441 - 1.330) / 0.824\ 4 = 0.135(\text{mL} / \text{g})$$

实验结果可见, PVC/ CA 合金的亲水性较 PVC 得到了一定程度的改善。

2.4 PVC/ CA 合金界面参数 α_p、α_n 的确定

溶解度参数 δ_{sp} 是表征聚合物物化特性的常用参数, 其分量 δ_h(氢键分量)和 δ_d(色散分量)只是表示聚合物膜材料本体的极性和非极性, 而 HPLC 实验给出的极性(α_p)和非极性参数(α_n)表征了聚合物 - 溶液界面上的极性和非极性。

计算公式由文献[3]得：

$$\gamma = (t_{S1} - t_{min}) / (t_{S2} - t_{min}) = K_{S1} / K_{S2}$$

$$\ln \gamma_1 = \alpha_p + \alpha_n$$

$$\ln \gamma_2 = X\alpha_p + \alpha_n$$

式中： γ . 两种溶质的保留时间之比； K_{S1} 、 K_{S2} . 溶质 1 和 2 在色谱柱中聚合物 - 溶液界面上的平衡分配系数； α_p . 聚合物 - 溶液界面上的极性参数； α_n . 聚合物 - 溶液界面上的非极性参数； X . - 0.232，由聚合物溶解度参数来估算^[3]。

选择苯酚、苯甲醇、 β -苯乙醇 3 种溶质作为参考溶质，公式(3)可写为：

$$\gamma_1 = (t_{\text{苯甲醇}} - t_{min}) / (t_{\text{苯酚}} - t_{min}) = K_{\text{苯甲醇}} / K_{\text{苯酚}}$$

$$\gamma_2 = (t_{\text{苯乙醇}} - t_{min}) / (t_{\text{苯甲醇}} - t_{min}) = K_{\text{苯乙醇}} / K_{\text{苯甲醇}}$$

由表 1 中 PVC/ CA 合金数据，用公式(6)、(7)求得： $\gamma_1 = 11.640 / 38.685 = 0.301$ ， $\gamma_2 = 13.342 / 11.640 = 1.146$ 。由公式(4)、(5)可得 $\alpha_p = -1.085$ ， $\alpha_n = -0.116$ 。PVC/ CA 合金的 α_p 、 α_n 值比醋酸丁酸纤维素($\alpha_p = -1.27$ ； $\alpha_n = -0.310$)的大，而 α_p 和 α_n 增大趋向于提高对不离解的极性有机物的分离率^[3]，这说明用 PVC/ CA 作为纳滤膜材料来分离有机物的效果比醋酸丁酸纤维素膜要好。

3 结 论

(1) PVC 与 CA 有较好的相容性，CA 可改善 PVC 的亲水性，获得具有良好分离性能的 PVC/ CA 合金纳滤膜，扩大 PVC 的应用领域。

(2) HPLC 实验数据与膜界面参数有一定关系，可定性地反映膜的界面性能，并可表征聚合物亲水性，为拓宽 PVC 膜材料的应用领域和指导 PVC 的改性提供理论依据。

参考文献：

[1] 刘廷惠. 用高效液体色谱选择膜材料[J]. 膜分离科学与技术, 1982, 2(4) : 1 - 12.

[2] MATSUURA T, SOURIRAJAN S. Properties of polymer - solution interfacial fluid from liquid chromatographic data[J]. J Colloid Interface Sci, 1978, 66: 589 - 592.

[3] MATSUURA T, BLAIS P, SOURIRAJAN S. Polar and nonpolar parameters for polymeric reverse osmosis membrane materials from liquid chromatographic data[J]. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 1515 - 1531.

[4] GAO S L, WANG X M, ZHOU N G. HPLC study of the physicochemical characteristics of reverse - osmosis separation on a polyamide membrane material[J]. Chromatographia, 2001, 54(1/ 2) : 21 - 23.

[5] MATSUURA T, TAKEKUNI Y, SOURIRAJAN S. Interfacial parameters governing reverse osmosis for different polymer material - solution systems through gas and liquid chromatography data[J]. J Colloid Interface Sci, 1983, 95: 10 - 22.

[6] 蒲 通, 曾作祥. 高分子纳滤膜的制备技术[J]. 高分子通报, 2001, (3) : 57 - 63.

[7] 叶 晓, 钱 英, 俞 军, 等. 聚氯乙烯膜分离材料改性研究进展[J]. 膜分离科学与技术, 2002, 22(4) : 71 - 74.

[8] 邢丹敏, 武冠英, 胡家俊, 等. 改性聚氯乙烯超滤膜的研究(I) [J]. 膜科学与技术, 1996, 16(1) : 49 - 55.

[9] ISLAM M A, STOICHEVA R N, DIMOV A. An investigation on the deformational properties of porous poly(vinyl chloride) and co-poly(butadiene-acrylonitrile) blend membranes[J]. J Membr Sci, 1996, 118: 9 - 15.

[10] 丁马太, 余乃梅, 何旭敏, 等. PVC/ PAN 共混超滤膜的研究(I) [J]. 水处理技术, 1991, 17(4) : 211 - 218.

英国《分析文摘》(AA) 2003 年收录中国期刊名单

Analytical Abstracts

资料来源：Lynda Barron, Acquisitions Services Officer, Royal society of Chemistry, E - mail 2003 - 11 - 26

分析测试学报	1004 - 4957	光谱学与光谱分析	1000 - 0593
分析化学	0253 - 3820	理化检验：化学分册	1001 - 4020
分析科学学报	1006 - 6144	色 谱	1000 - 8713
分析试验室	1000 - 0720	药物分析杂志	0254 - 1793