

# PVA /PEG /TEOS杂化膜制备及性能研究

周国波, 蔡煜宇, 陈建华, 刘庆林

(厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 以聚乙烯醇 (PVA)与聚乙二醇 (PEG)共混, 并与正硅酸乙酯 (TEOS)进行交联反应制备杂化膜。FTIR证实杂化溶胶液发生交联反应形成共价键 Si-O-C, WAXRD 观察表明加入 TEOS改变了膜结晶度, 加入 PEG 提高了 PVA 膜对乙醇/水溶液的渗透通量, 但分离因子下降, 随着 TEOS 的加入, 膜的分离因子提高。在 TEOS 质量分数为 10% 时, 杂化膜的分离因子达到最大。提高退火温度可以提高膜的分离因子, 但通量下降。在 100 °C 下退火 12 h 的杂化膜对乙醇质量分数为 85% 的乙醇/水溶液的分选性能最佳。

**关键词:** 渗透蒸发; 乙醇/水; 聚乙烯醇; 正硅酸乙酯; 杂化膜

**中图分类号:** TQ 028.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1005-9954(2007)05-0040-04

## Preparation and permeation characteristics of PVA /PEG /TEOS hybrid membranes

ZHOU Guo-bo CAI Yu-yu, CHEN Jian-hua, LIU Qing-lin

(Department of Chemical and Biochemical Engineering College of Chemistry & Chemical Engineering Xiamen University Xiamen 361005, Fujian Province, China)

**Abstract** Poly(vinyl alcohol) (PVA) was mixed with poly(ethylene glycol) (PEG) and then cross-linked by tetraethoxysilane (TEOS) to prepare organic-inorganic hybrid membranes. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) proved that covalent bond Si-O-C was formed in the hybrid membranes. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) was used to observe the effect of TEOS and annealing on crystallinity. The hybrid membranes were tested in separation ethanol/water mixture by pervaporation. The effect of PEG, TEOS content and annealing temperature on the PVA hybrid membrane performance was discussed. The addition of PEG increased the PVA membrane flux, but its selectivity decreased. Water permselectivity increased with the addition of TEOS into the PVA/PEG membrane. The hybrid membrane exhibited the highest water permselectivity when TEOS mass fraction was 10%. Water permselectivity increased by increasing the annealing temperature, but permeation flux decreased at the same time. The hybrid membrane separation performance was best for pervaporation of water/ethanol (85% mass fraction of ethanol) mixture when annealing at 100 °C for 12 h.

**Key words** pervaporation; ethanol/water; poly(vinyl alcohol); tetraethoxysilane; hybrid membrane

PVA 是一种半晶型亲水性聚合物, 化学稳定性和成膜性好, 但在水溶液中易溶胀而影响其稳定性, 因此很多研究都是围绕如何控制 PVA 在水中的溶胀以提高其对有机水溶液的分选性能。许多学者尝试各种方法来改进膜用于分离乙醇/水, 包括: 在疏水性基质中引入亲水性聚合物<sup>[1-2]</sup>; 在膜中引进功能团加强膜与渗透分子的相互作用<sup>[3-4]</sup>; 与对同一组分具有高通量和高选择性的聚合物共混<sup>[3-5]</sup>; 沸

石填充膜<sup>[6]</sup>。不少研究通过共混改性来提高 PVA 膜的渗透性<sup>[7-8]</sup>, 但大多数都以损失膜的选择性为代价。有机-无机杂化改性 PVA 膜不但能控制 PVA 的溶胀, 同时还综合无机和有机膜的优点并克服各自的缺点, 显示了优良的性能。PVA 作为亲水质基质的杂化膜用来作为有机溶剂脱水的主要是均质膜, 如 Urgan 等制备的 PVA/TEOS 杂化膜<sup>[9]</sup>, 虽然膜具有很高的选择性, 但是膜厚一般有 20—30 μm, 膜

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50573063); 高等学校博士点专项基金资助项目 (20050384013)

作者简介: 周国波 (1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事有机-无机杂化膜的制备与应用研究; 刘庆林, 通讯联系人, 电话: 13599515612

E-mail: qlin@xmu.edu.cn

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

的通量低,只有  $5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

本文在多孔醋酸纤维素微滤膜上附上一层薄的活性分离层 ( $1\text{--}3 \mu\text{m}$ )以提高膜通量,同时引入与 PVA 具有相同羟基的 PEG 进行共混,加上 TEOS 的交联改性,提高膜对乙醇/水的分离因子和渗透通量。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

聚乙烯醇 (PVA 1750 国药集团化学试剂有限公司),聚乙二醇 (PEG 6000 上海化学试剂采购供应站),正硅酸乙酯 (TEOS 上海化学试剂公司),醋酸纤维素微滤膜 (上海新亚净化器件厂,孔径  $0.45 \mu\text{m}$ )。

### 1.2 PVA/PEG/TEOS (PPT) 杂化膜的制备和表征

PVA 和 PEG 以一定比例在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  水中溶解制成含聚合物质量分数为 10% 的 PVA/PEG 溶胶液,然后加入一定量 TEOS 和盐酸,在  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  下搅拌使其发生 sol-gel 反应制成 PPT 杂化溶胶液,静置 2—3 d,调好匀胶机 (KW-4A 型,中国科学院微电子所) 的转速,在醋酸纤维素微滤膜上制备  $1\text{--}3 \mu\text{m}$  厚度分离层。将涂覆好的 PPT 杂化膜自然干燥 1 d 再在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 24 h,最后分别在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  下退火 12 h,用 FTIR (FT-R 740SX, 美国尼高力仪器公司) 对杂化膜表面做红外表征,在载玻片上涂膜,干燥退火后用 XRD 衍射仪 Panalytical Xpert (荷兰 Panalytical 分析仪器公司) 测杂化膜在  $5^\circ\text{--}35^\circ$  范围内的 WXR 衍射图。

### 1.3 PPT 杂化膜在乙醇/水溶液中的渗透蒸发

用渗透蒸发装置 (Sulzer 公司) 测杂化膜对乙醇/水溶液的渗透蒸发分离性能,测试条件:温度  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,料液流速  $30 \text{ L/h}$  进料侧为常压,透过侧压力  $2\text{--}3 \text{ kPa}$ 。

## 2 结果与讨论

PVA 与 PEG 在水溶液中共混时,当后者超过 20% 时,膜液呈相分离状况,在 PVA 与 PEG 以质量比 9:1 混溶时,膜液呈透明均相态。共混液与 TEOS 在酸性条件下进行 sol-gel 反应时,随着 TEOS 质量分数的增加,有机相与无机相的反应越来越不完全,当 TEOS 质量分数达到 25% 时,溶胶液呈现浑浊,出现相分离。

### 2.1 杂化膜的分离性能

#### 2.1.1 PEG 的影响

以乙醇质量分数为 85% 的乙醇/水溶液在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$

下进行渗透蒸发实验,以下若没有特别说明也用同样条件。PVA 膜的分离因子  $\alpha$  和渗透通量  $J$  分别为 23.51 和  $0.289 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,而 PVA/PEG (质量比 9:1) 共混膜的  $\alpha = 17.45$ ,  $J = 0.508 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。说明 PVA 与 PEG 共混使得膜的通量提高,但选择性下降,这是由于加入 PEG 后引入更多的羟基使膜的亲水性加强,溶胀度增大,分离因子降低。

#### 2.1.2 TEOS 的影响

图 1 表明随着 TEOS 加入,杂化膜对乙醇/水混合溶液的分离因子先增大后减小,在 TEOS 质量分数为 10% 时达最大值。这是由于在酸性条件下 TEOS 水解产生羟基,与 PVA 和 PEG 中的羟基发生交联反应形成氢键和共价键 (FTIR 给予了证实),降低了膜的结晶度,使得杂化膜的溶胀度下降,分离因子提高。当 TEOS 质量分数大于 10% 时,有机组分与无机组分交联反应不完全。在 TEOS 质量分数为 15% 的时候结晶度有所提高,分离因子下降,通量上升。当 TEOS 继续增加到 25%,由于 TEOS 自我交联加强,此时羟基峰最宽,羟基峰面积最小,且 Si-O-C 峰变弱,说明有机和无机二相交联反应最不完全,同时无机相团聚增多 (膜表面形态观察给予了证实),膜的亲水性和渗透通量下降。

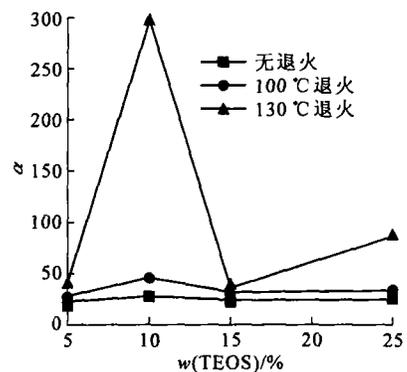


图 1 退火温度对分离因子  $\alpha$  的影响

Fig 1 Effect of annealing temperature on separation factor  $\alpha$

#### 2.1.3 退火温度的影响

图 1 和图 2 表明退火温度升高,杂化膜分离因子提高,渗透通量下降。与未退火的膜相比,退火的杂化膜随着 TEOS 的变化,分离因子的变化较大,说明退火对杂化膜交联反应起到很大的作用。且退火温度越高,杂化膜的缩水聚合增强,杂化膜的交联度越大,这点可由红外谱图看出。在 TEOS 质量分数为 10% 时,退火温度对杂化膜影响比较大,特别在  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  下退火,分离因子提高得很快,但此时渗透通量偏低,说明交联度增大提高膜的分离因子。但交

联度太大也会同时降低膜的渗透通量。综合 2 种因素,可以看到杂化膜在 100 °C 下退火交联度适中,膜的分离因子和渗透通量相对都较好。

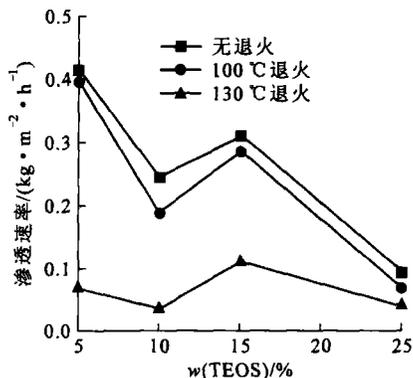


图 2 退火温度对渗透速率的影响

Fig 2 Effect of annealing temperature on permeation flux

## 2 2 杂化膜的结构表征

### 2 2 1 杂化膜的 FTIR 图

由图 3和图 4红外谱图可以看出,加入 PEG 引入羟基使得在 3 400 cm<sup>-1</sup>处附近的羟基峰值变宽,羟基峰面积减小。

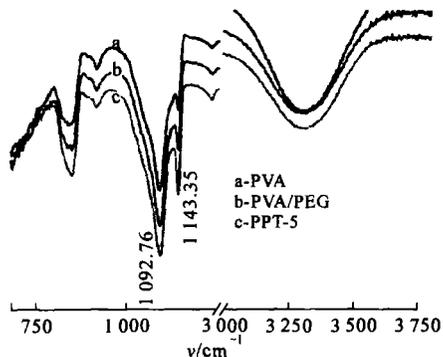


图 3 PVA, PVA/PE + G 和 PPT-5 膜的 FTIR 谱图

Fig.3 FTIR spectra of PVA, PVA/PEG and PPT-5 membranes

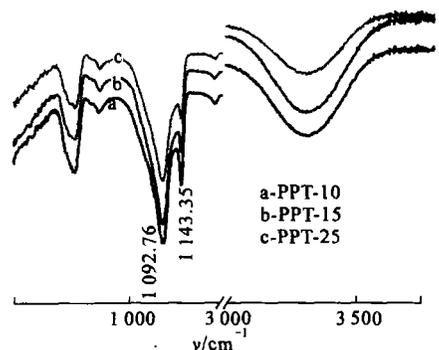


图 4 不同 TEOS 质量分数的 PPT 膜的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectra of PPT membranes at different TEOS mass fractions

随着 TEOS 加入,羟基峰值变窄,峰面积增大,同时在 1 092.76 cm<sup>-1</sup>与 1 143.35 cm<sup>-1</sup>处峰值增

强,说明 TEOS 与有机组分中的羟基发生交联反应形成共价键 Si-O-C 与原来的 C-O 键重合。当 TEOS 质量分数大于 10%,由于交联反应不完全使得羟基峰值又变宽,同时由于 TEOS 自我交联反应生成 Si-O-Si 使得在 Si-O-C 峰减弱。同时图 5 显示升高退火温度使杂化膜的羟基峰变窄, Si-O-C 峰值增强,说明杂化膜的交联度增大,这也进一步说明退火对膜分离性能的影响。

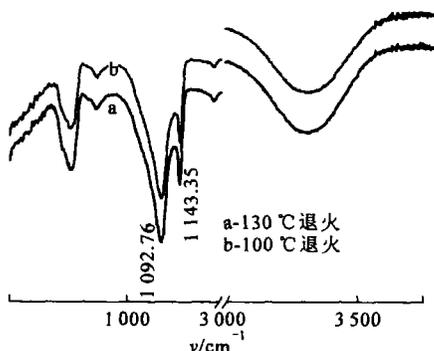


图 5 不同退火温度的 PPT 膜的 FTIR 谱图

Fig 5 FTIR spectra of PPT membrane at different annealing temperatures

由图 3和图 4红外谱图积分得出不同膜 PVA, PVA /PEG, PPT-5, PPT-10, PPT-15 和 PPT-25 的羟基峰面积分别为 2 256.833, 2 055.384, 2 069.599, 2 295.154, 1 959.394, 1 310.77。由图 5 积分得不同退火温度 130 °C 和 100 °C 下膜的羟基峰面积分别为 2 295.15 和 1 876.89。这些数据与前面分析一致。

### 2 2 2 杂化膜的 WXR D 和 SEM 图

由图 6和图 7的 WXR D 图及对应的数据可以看出引入有机组分 PEG 使膜的结晶度下降,加入 TEOS 使膜结晶度又有所增加。说明加入 TEOS 后,TEOS 先与 PEG 发生交联反应,使得原有 PVA 膜的结晶度有所提高。随着 TEOS 的增加,TEOS 与 2 种有机组分都发生交联反应,交联度的增加使膜的结晶度下降。当 TEOS 质量分数大于 10%,由于 TEOS 与有机组分反应不完全开始发生自身交联反应,使得杂化膜的结晶度又有所回升。在质量分数为 25% 时,杂化膜的自身交联反应严重,破坏有机膜中的晶型结构,杂化膜的结晶度下降。同时图 8 表明退火温度越高使得膜的结晶度增大,反映出杂化膜的分离因子提高,渗透通量下降。由图 6 得到 PVA, PVA /PEG 和 PPT-5 膜的峰位置分别为 20.091°, 19.790° 和 19.793°; 对应得峰净高度分别为 222.2, 149.0, 210.4 而 PPT-10, PPT-15 和 PPT-25 膜的峰位置分别为 19.916°, 19.804° 和 19.759°; 对应得峰净高度分别为 200.4, 212.5

151.2。这些也与前面分析一致。

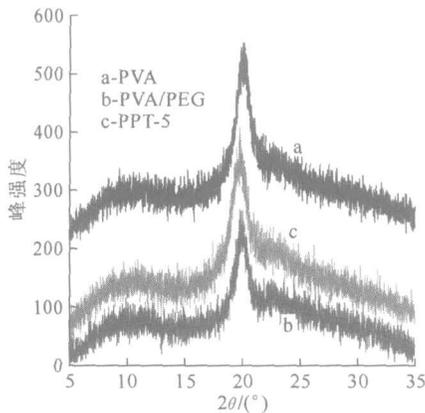


图6 PVA, PVA/PEG 和 PPT-5 膜的 WXR D 谱图

Fig. 6 WXR D spectra of PVA, PVA/PEG and PPT-5 membranes

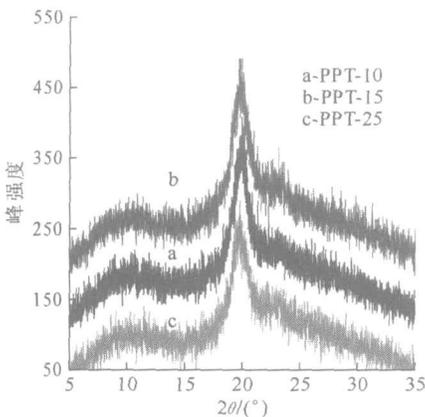


图7 不同 TEOS 质量分数的 PPT 膜的 WXR D 谱图

Fig. 7 WXR D spectra of the PPT membrane at different TEOS mass fractions

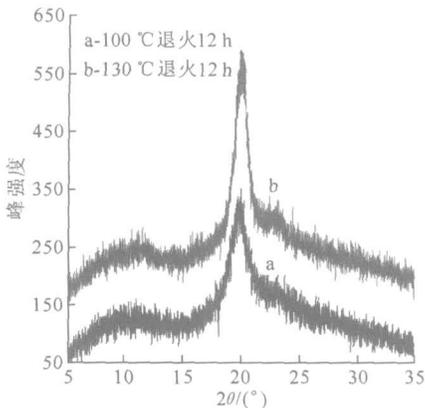


图8 不同退火温度的 PPT 膜的 WXR D 谱图

Fig. 8 WXR D spectra of PPT membrane at different annealing temperatures

温度使杂化膜的分离因子提高,渗透通量下降。在 TEOS 质量分数为 10%、100 °C 下退火 12 h 杂化膜的分离因子和渗透通量相对较高。对杂化膜进行 FTIR 表征发现有机组分与 TEOS 发生交联反应形成共价键 Si-O-C, 由杂化膜的 WXR D 衍射图可以看出在 TEOS 质量分数 10% 时,杂化膜结晶度适中,说明此时无机组分与有机组分的交联度达到相对饱和状态,膜分离性能最好。

### 参考文献:

- [1] Kang Y S, Lee S W, Kim U Y, et al. Pervaporation of water-ethanol mixtures through crosslinked and surface-modified poly(vinyl alcohol) membranes [J]. *J Membr Sci* 1990, 51(2): 215-226.
- [2] Hu C M, Chiang W Y. Separation of liquid mixtures by using polymer membranes. III. Water-alcohol separation by pervaporation through modified PAN membrane [J]. *J Appl Polym Sci* 1991, 42(7): 1829-1833.
- [3] Xu Y F, Huang R Y M. Pervaporation separation of ethanol-water mixtures using ionically crosslinked blended polyacrylic acid (PAA)-N-vinyl-6 membrane [J]. *J Appl Polym Sci* 1988, 36(5): 1121-1128.
- [4] Ishihara K, Matsui K. Pervaporation of ethanol-water mixture through composite membranes composed of styrene-fluoroalkyl acrylate graft copolymers and crosslinked polydimethylsiloxane membrane [J]. *J Appl Polym Sci* 1987, 34(1): 437-440.
- [5] Nguyen Q T, Blanc L L, Neel J. Preparation of membranes from polyacrylonitrile-polyvinyl pyrrolidone blends and the study of their behaviour in the pervaporation of water-organic liquid mixtures [J]. *J Membr Sci* 1985, 22(3): 245-255.
- [6] Kulprathipanja S, Noursil R W, Li N N. Separation of fluids by means of mixed matrix membranes in gas permeation [P]. USP. 4740219, 1988-04-26.
- [7] 胡晓华, 平郑骅, 朱青, 等. PVA/PVP 共混交联膜的渗透蒸发分离性质 [J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19(4): 647-651.
- [8] Vauclair C, Tarjus H, Schaezel P. Permselective properties of PVA-PAA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation [J]. *J Membr Sci* 1997, 125(2): 293-301.
- [9] Urgan iT, Okazaki K, Matsugi H, et al. Structure and permeation characteristics of an aqueous ethanol solution of organic-inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and tetraethoxysilane [J]. *Macromolecules* 2002, 35(24): 9156-9163.

### 3 结论

PEG 加入使得 PVA 共混膜渗透通量提高, 分离因子下降。而 TEOS 加入使得杂化膜的分离因子升高, 从而改进了杂化膜的分离性能。同时提高退火