

TiO₂ /PVA杂化膜的渗透蒸发性能及结构表征

陈建华, 叶李艺, 张秀华, 刘庆林, 张秋根

(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: 通过纳米 TiO₂ 粒子填充改性制备了新型 TiO₂ /PVA杂化膜。红外光谱表明纳米 TiO₂ 表面的羟基与聚乙烯醇 (PVA)链上的羟基存在较强的氢键作用。扫描电镜显示当 TiO₂ 的质量分数低于 1.5%时, 在 PVA中分散均匀。X射线衍射显示纳米 TiO₂ 的加入降低了膜的结晶度。通过对含水质量分数低于 20%的水/乙醇体系的脱水研究了该杂化膜的渗透性能, 考察了 TiO₂ 粒子填充量、料液质量分数和温度与膜分离性能之间的关系。渗透通量 J 随着 TiO₂ 水质量分数和温度的升高而增加, 分离因子随着温度和水质量分数的升高而下降, 在 TiO₂ 质量分数为 1.5% 时分离因子达到最佳值。40℃下分离质量分数 85%的乙醇水溶液, 分离因子可达 1.590 渗透通量为 0.049 kg/(m²·h)。

关键词: TiO₂; 聚乙烯醇; 渗透蒸发; 杂化膜

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9954(2007)11-0029-04

Permeation and characterization of TiO₂ /PVA hybrid membranes

CHEN Jian-hua, YE Li-yi, ZHANG Xiu-hua, LIU Qing-lin, ZHANG Qiu-gen

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

Abstract: Novel nanometer sized TiO₂ filled polyvinyl alcohol (PVA) membranes were prepared. Fourier transform infrared (FTIR) indicates that there is a strong hydrogen bond interaction between PVA and TiO₂. Scanning electron microscope (SEM) shows that TiO₂ particles are well distributed in the membrane matrix when TiO₂ mass fraction is less than 1.5%. X-ray diffraction (XRD) reveals that the crystallinity of the hybrid membrane is lower than that of the PVA membrane. The permeation properties of the membrane was studied through the dehydration of water/ethanol system, of which water mass fraction is less than 20%, and the effects of TiO₂ mass fraction, feed water mass fraction and temperature on the permeation properties of the membrane were investigated. The results show that the permeation flux J increases with increasing TiO₂ mass fraction, feed water mass fraction and temperature. Meanwhile, the separation factor α decreases with increasing the feed water mass fraction and temperature. Separation factor arrives at an optimal value when TiO₂ mass fraction is 1.5%. The separation factor and permeation flux reach 1.590 and 0.049 kg/(m²·h) respectively for the separation of mass fraction 85% ethanol/water solution at 40℃.

Key words: TiO₂; polyvinyl alcohol; pervaporation; hybrid membranes

渗透汽化 (PV)是膜分离最活跃的研究领域之一。PV对共沸、近沸点混合物、同分异构体以及热敏性物质的分离具有特别的优势^[1-4]。膜分离过程的关键是膜,对膜进行改性是使膜性能优化的常用方法^[5-6]。其中填充改性方法以条件温和、简便易行的突出特点而得到了较为广泛的应用^[7]。

PVA是含有大量羟基、广泛应用的膜材料。PVA对水有较高的渗透选择性,但由于高度结晶性, PVA膜的通量较小。通常通过以下方式改良 PVA膜: ①对 PVA膜进行交联^[8]; ②与其他高分子材料共混^[9]; ③填充无机物,如 Xu等^[10]在 PVA膜中加入纳米尺度的 SiO₂,提高了 PVA膜的热稳定性

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50573063); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目

作者简介: 陈建华 (1973-), 博士研究生, 主要从事杂化膜的制备及光催化研究; 刘庆林 (1965-), 博士, 教授, 通讯联系人, 电话: (0592) 2188283 E-mail: qllin@xmu.edu.cn

和选择性。

纳米 TiO_2 的应用很广,目前主要应用在传感器材料、催化剂载体、光催化剂、水处理、防紫外线添加剂等领域^[11-12]。将纳米 TiO_2 粒子分散于聚合物中可制成纳米复合材料,性能优异。制备纳米复合材料是获得高性能复合材料的重要方法之一^[13]。由于纳米 TiO_2 粒子表面具有大量的 $-\text{OH}$ 可与 PVA 高分子链上 $-\text{OH}$ 形成氢键或脱水形成 $\text{T}^+ \text{O}^- \text{C}$ 化学键,有望极大地改善 PVA 膜的性能。基于以上原因,本文利用填充的方法制备了 TiO_2/PVA 杂化膜,对其结构进行表征,并对渗透蒸发性能进行研究。

1 实验部分

1.1 材料

PVA 聚合度为 1750 ± 50 国药集团化学试剂有限公司; 纳米 TiO_2 , 自制, 粒径在 40 nm 左右。

1.2 杂化膜的制备和表征

将一定量的 PVA 和去离子水加入到三口烧瓶中, 在 90°C 水浴中搅拌 5 h 至 PVA 完全溶解, 得到质量分数 6% 的 PVA 水溶液。称取一定量的纳米 TiO_2 倒入烧杯中, 加入一定量的去离子水, 在超声波中超声 6 h 然后倒入 6% 的 PVA 水溶液, 剧烈搅拌 24 h 后静置脱泡。将铸膜液在玻璃板上流延成膜, 在室温中干燥 24 h 80°C 下热处理 24 h 得到厚度为 $30 \mu\text{m}$ 左右的杂化膜。分别采用 FT-R740 SX 型傅立叶变换红外光谱仪 (美国尼高力仪器公司), 多晶粉末 X 射线衍射仪 Panalytical Xpert (荷兰, Panalytical 分析仪器公司) 和 LEO1530 扫描电镜 (德国里奥电镜有限公司) 对杂化膜的化学和物理结构进行分析。

1.3 溶胀实验

将干膜称取质量后, 记为 w_d , 放在乙醇/水混合液中恒温浸泡一定时间后, 取出用滤纸快速擦干表面液体, 称量后重新放入混合液中浸泡, 再称量, 直至质量变化不大, 取质量相近 3 次的平均值, 得湿膜质量, 记为 w_s 。膜的溶胀度 DS 通过下式计算:

$$DS = (w_s - w_d) / w_d \quad (1)$$

1.4 渗透蒸发实验

本实验采用德国 SULZER CHEMTECH 公司的 PERVAP2201 型的渗透蒸发装置, 有效渗透面积为 70.88 cm^2 , 透过侧压力为 $4 \times 100 \text{ Pa}$ 。表征渗透汽化的 2 个基本参数是渗透通量 J 和分离因子 α 。

$$J = \text{透过液的质量} / (\text{时间} \times \text{膜的有效面积}) \quad (2)$$

$$\alpha = \text{透过液中水与乙醇的质量比} / \text{料液中水与}$$

乙醇的质量比

(3)

2 实验结果与讨论

2.1 填充膜的表征

含不同 TiO_2 质量分数的 PVA 膜的红外谱图见图 1; 杂化膜在 3310 cm^{-1} 处有强的羟基振动吸收峰, 且随着纳米 TiO_2 的加入有增强现象, 加入量在质量分数 1.5% 时达到最大, 然后随着 TiO_2 的加入又有减弱的现象, 但与 PVA 膜相比有增强且向低波数偏移的现象。其原因是 TiO_2 的表面含有大量的羟基与 PVA 的羟基生成了氢键, 加强了羟基振动吸收峰的强度。但是当 TiO_2 的加入量超过 1.5% 时, 由于纳米 TiO_2 出现团聚现象, 使膜中羟基的数量相对减少, 因而吸收峰又有减弱的趋势。从上图中可看出在 1090 cm^{-1} 处的吸收峰有类似的变化情况, 原因是 PVA 链上的羟基与 TiO_2 的表面羟基发生化学反应产生的 $\text{T}^+ \text{O}^- \text{C}$ 键增强了 $\text{C}-\text{O}$ 键在 1090 cm^{-1} 处的吸收强度。

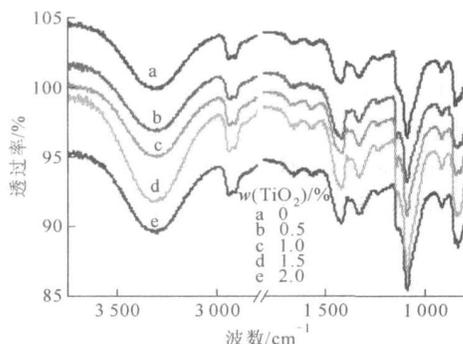


图 1 不同 TiO_2 质量分数的 TiO_2/PVA 杂化膜的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of TiO_2/PVA membranes with different TiO_2 mass fractions

图 2 为含不同 TiO_2 质量分数的杂化膜的 XRD 谱图, 从图中可看出, 杂化膜的结晶度均小于 PVA 膜。在填充量小于 1.5% 时, 随着 TiO_2 的加入, 杂化膜的结晶度逐渐减小; 在填充量为 1.5% 时达到最低点, 然后随着纳米 TiO_2 的加入, 结晶度又增大。原因是加入的 TiO_2 表面的羟基与 PVA 的羟基相互作用, 干扰了 PVA 分子链之间的结合力和它们的排列方式, 使它们的排列无序度增大, 从而降低了结晶度。同时由于纳米 TiO_2 的粒径较小, 表面积较大。当加入量超过 1.5% 会产生团聚现象, 使结晶度又稍微有点上升, 同时在 26° 处有 TiO_2 的晶体峰出现可证明纳米 TiO_2 颗粒存在团聚现象, 在膜内分布不均匀。

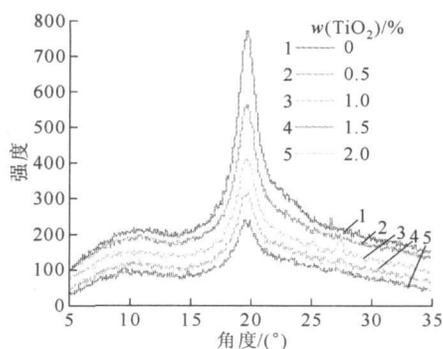
图 2 不同 TiO_2 质量分数的 TiO_2 /PVA 杂化膜的 XRD 谱图

Fig 2 XRD curves of TiO_2 /PVA membranes with different TiO_2 mass fractions

图 3 为含 TiO_2 质量分数为 1.5% 和 2.0% 时杂化膜的 SEM 图。当 TiO_2 质量分数为 1.5% 时, TiO_2 粒子均匀地分布在 PVA 中, 但当 TiO_2 质量分数为 2.0% 时, TiO_2 颗粒团聚比较严重, 有机相与无机相出现分离的现象。

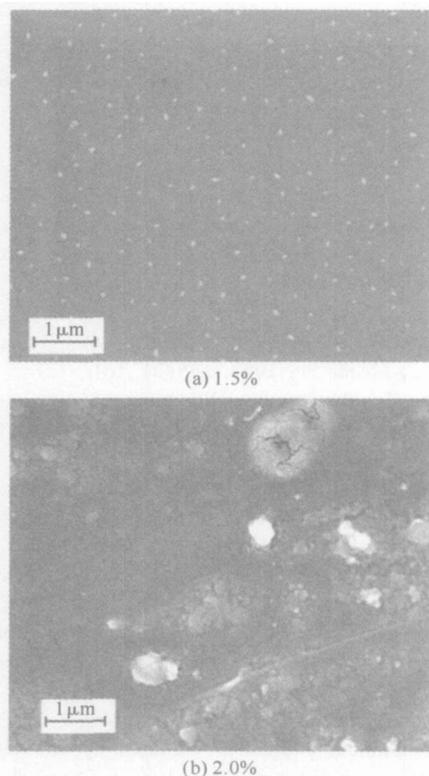


图 3 含 TiO_2 质量分数为 1.5% 和 2.0% 时的 SEM 图 ($\times 10\,000$)
Fig 3 SEM image of TiO_2 /PVA hybrid membranes with TiO_2 mass fraction 1.5% and 2.0% ($\times 10\,000$)

2.2 杂化膜的溶胀性能

图 4 为含不同 TiO_2 质量分数的杂化膜在 85% 的乙醇溶液中 (若无特别说明, 以下料液质量分数相同) 50°C 时的溶胀情况。随着 TiO_2 质量分数的增加, 膜的溶胀度先降低后又增加, 在质量分数为

1.5% 时达到最低值。其原因是 TiO_2 的表面含有大量的羟基与 PVA 链上的羟基生成氢键以及化学键, 有效地抑制了膜的溶胀。但是, 当填充量超过 1.5% 后, 溶胀度又有所上升, 其原因可能是加入的 TiO_2 因过量而部分团聚。

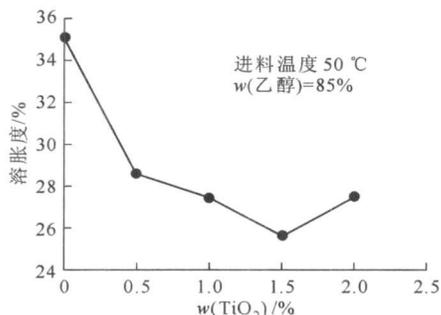
图 4 TiO_2 质量分数对膜在水-乙醇溶液中溶胀度的影响

Fig 4 Effects of TiO_2 mass fraction on the degree of swelling of the membranes in aqueous ethanol solution

2.3 杂化膜的渗透汽化性能

2.3.1 二氧化钛的质量分数对渗透汽化性能的影响

由图 5 可看出, 对不同进料质量分数, 随着 TiO_2 填充量的增加, 分离因子都先增加后下降, 在 1.5% 处达到最大值, 而通量则一直增加。

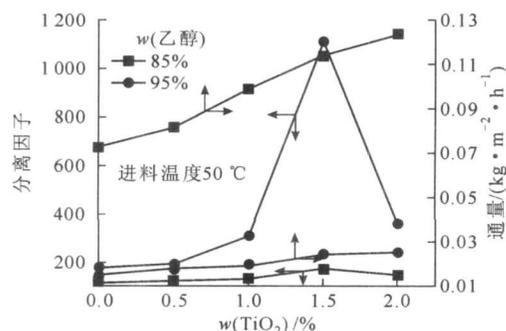
图 5 TiO_2 质量分数对膜的渗透蒸发性能的影响

Fig 5 Effects of TiO_2 mass fraction on the PV performance of the membranes

出现这种情况的原因是: 纳米 TiO_2 的表面含有大量的羟基, 具有很好的亲水性, 有利于水分子的吸附、扩散和透过, 因而杂化膜的分离因子比 PVA 膜的分离因子高, 且在填充量为 1.5% 时达到最大值, 超过 1.5% 时由于纳米颗粒在膜中开始出现聚集现象, 使乙醇更易从聚集的 TiO_2 团粒和 PVA 链所形成的较大的空间内通过, 结果使分离因子开始下降。另外, 在纳米 TiO_2 质量分数较少时, PVA 分子中的羟基与纳米 TiO_2 的相互作用使 PVA 分子内羟基与羟基的相互作用减弱, PVA 分子链间的距离拉大, 膜的通量随之增加。同时由于纳米 TiO_2 的加入干扰了 PVA 链的排列方式, 使之更趋于无序, 从而降

低了膜的结晶度,增加了无定型区,其结果是通量随着纳米颗粒填充量的增加而增加。

2.3.2 料液质量分数对渗透汽化性能的影响

从图 6可以看出,在进料温度为 50℃下,随着料液乙醇质量分数的升高,通量降低,但选择性却升高。这是因为随着水质量分数降低,溶解在膜中的水量变少,因而膜中可供分子通过的空间变小,其结果是:一方面通量降低;另一方面对分子体积较大的乙醇分子的扩散通过更不利,因而分离因子升高。

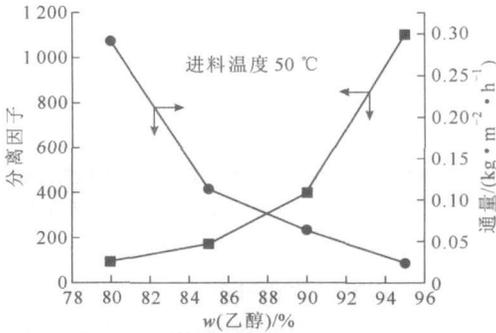


图 6 乙醇质量分数对通量和分离因子的影响

Fig 6 Effects of feed ethanol mass fraction on flux and separation factor

2.3.3 料液温度对渗透汽化性能的影响

由图 7可看出:通量随着温度的上升而增加,但选择性却下降。这是因为随着温度的升高,一方面聚合物链的活动性增大,自由体积增大,分子透过的空间变大,乙醇分子变得更易于通过,其结果是通量提高的同时选择性却下降了。另一方面,随着温度的提高,待分离混合物分子的运动加快,分子扩散通过膜的速率增大。最后,随着温度的升高,料液侧的蒸汽压升高,渗透物透过膜的推动力增大,扩散系数增加。这些因素共同作用的结果是通量提高的同时选择性却下降了。

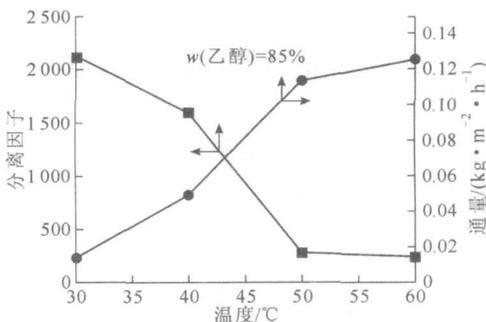


图 7 温度对通量和分离因子的影响

Fig 7 Effects of feed temperature on flux and separation factor

3 结论

采用填充法制备了 TiO_2/PVA 杂化膜,采用红

外光谱、扫描电镜和 X射线衍射对杂化膜进行表征。PVA链上的羟基与 TiO_2 表面上的羟基存在着强的氢键作用,同时有 Ti-O-C 键的生成。 TiO_2 的质量分数不大于 1.5%时在膜中均匀分布。纳米 TiO_2 的加入有效地降低了膜的结晶度和溶胀度。在渗透蒸发分离乙醇-水溶液时,纳米 TiO_2 的填充量为 1.5%时表现出良好的分离性能。

参考文献:

- [1] Uragami T, Katayama T, Miyata T, et al. Dehydration of an ethanol/water azeotrope by novel organic/inorganic hybrid membranes based on quaternized chitosan and tetraethoxysilane. *J. Biomacromolecules* 2004, 5(4): 1567-1574.
- [2] Jonquieres A, Clement R, Lochon P, et al. Industrial state of the art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J. J Membr Sci* 2002, 206(1-2): 87-117.
- [3] Upadhyay D J, Bhat N V. Separation of azeotropic mixture using modified PVA membrane. *J. J Membr Sci* 2005, 255: 181-186.
- [4] Huai Min Guan, Tai Shung Chung, Zhen Huang. Poly(vinyl alcohol) multilayer mixed matrix membranes for the dehydration of ethanol-water mixture. *J. J Membr Sci* 2006, 268: 113-122.
- [5] Zhen Huang, Huai Min Guan, Wee Lee Tan, et al. Pervaporation study of aqueous ethanol solution through zeolite incorporated multilayer poly(vinyl alcohol) membranes. Effect of zeolites. *J. J Membr Sci* 2006, 276(1-2): 260-271.
- [6] Sang Yong Nam, Young Moo Lee. Pervaporation and properties of chitosan-poly(acrylic acid) complex membranes. *J. J Membr Sci* 1997, 135(2): 161-171.
- [7] Peng He, An Chi Zhao. Nanometer composite technology and application in polymer modification. *J. Polymer Bulletin* 2001, 1(1): 74-81.
- [8] Vinita Dubey, Lkesh Kumar Pandey, Chhaya Saxena. Pervaporative separation of ethanol/water azeotrope using a novel chitosan impregnated bacterial cellulose membrane and chitosan-poly(vinyl alcohol) blends. *J. J Membr Sci* 2005, 251(1-2): 131-136.
- [9] Jen Ming Yang, Wen Yu Su, Te Lang Leu, et al. Evaluation of chitosan/PVA blended hydrogel membranes. *J. J Membr Sci* 2004, 236(1-2): 39-51.
- [10] Dong Mei Xu, Ke Da Zhang, Zhi Hong Fang, et al. PVA pervaporation membranes modified by nanometer sized SO_2 . *J. Science & Technology in Chemical Industry* 2003, 11(2): 25-27.
- [11] Li Ling Liao, Ji Ping Liu. New inorganic antibacterial agents. *J. Modern Chemical Industry* 2001, 21(7): 62-64.
- [12] Yan Feng Zhang, Yu Wei Wu, Rui Tao. Current development of preparation and application of nanotitanium powder. *J. Journal of Functional Materials* 2000, 31(4): 354-356.
- [13] Komameni. Nanocomposites. *J. JMater Chem* 1992, 2(12): 1219-1230.