

聚乙烯吡咯烷酮/聚(乙烯-乙烯醇)共混膜的制备及其油水分离性能

白云翔, 吴国梁, 张春芳, 顾瑾, 孙余凭

(江南大学化学与材料工程学院, 江苏无锡 214122)

[摘要] 将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与聚(乙烯-乙烯醇)(EVAL)共混,采用浸没沉淀法制备了PVP/EVAL共混膜,并用于油水乳液分离过程。通过全反射红外光谱、扫描电子显微镜、拉伸试验、接触角测试等对膜的组成、结构形态、机械性能、亲水性进行了表征,并研究了PVP添加量对共混膜油水分离性能的影响。结果表明:添加PVP能较显著地改变EVAL膜的结构,且共混膜的机械强度和亲水性得到明显改善,当PVP添加量为10 wt%(PVP在铸膜液中的质量分数)时,其拉伸强度和断裂伸长率分别为纯EVAL膜的1.88倍和1.34倍。当PVP添加量为4 wt%时,油水分离稳定通量为纯EVAL膜的1.81倍,截留率为92.2%,比纯EVAL膜略高。PVP添加量为10 wt%的PVP/EVAL共混膜清洗后通量恢复率由纯EVAL膜的51%增至77.98%。

[关键词] 聚乙烯吡咯烷酮;聚(乙烯-乙烯醇);共混膜;油水分离;浸没沉淀

[中图分类号] TB383.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)07-0079-05

1 前言

含油污水是城市和工业生产中常见的污染源,对环境和生态平衡的危害极大。膜分离技术是对含油污水进行深度处理的有效方法,适用范围广泛。分离过程中,物料流量变化虽然会影响产量,但不影响分离的质量,油的回收相对容易;分离过程在常温下进行且无相变,装置小,能耗低,分离过程可高度自动化^[1]。通常用微滤膜和超滤膜进行含油污水的处理,由于疏水性膜材料如聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PYFE)等有很好的机械强度、化学和热力学稳定性,而且初始过滤通量也较高,所以最先用来进行油水分离^[2,3]。由于增加膜的亲水性可以提高膜的油水分离性能,所以研究者也考虑直接使用亲水性的膜材料来进行油水分离。常用的亲水性膜材料有聚乙烯醇(PVA)和纤维素等。但是疏水性

膜材料在进行油水分离时极易被污染,而亲水性膜材料易溶胀溶解,机械性能差,因此考虑使用两亲性膜材料来进行油水分离^[4]。聚(乙烯-乙烯醇)(EVAL)是由憎水性的乙烯链段和亲水性的乙烯醇链段组成的半结晶无规共聚物,由于聚合物链上带有一定比例的羟基,具有一定的亲水性^[5],因此在作为油水分离膜材料使用时其抗污染性能优异;而分子结构中的乙烯链段又赋予其优良的耐溶胀、耐热和耐酸碱等性能^[6],适用于含油污水处理过程。但是由于EVAL多孔膜的机械强度较差,尚难以满足油水分离过程的工业化要求,因此必须通过改性提高其综合性能。

本文将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)共混加入EVAL中,通过浸没沉淀法制得了PVP/EVAL共混膜并将其用于油水乳液分离,考察PVP的添加量对膜的结构、强度、亲水性及油水分离性能的影响,以期制备出油水分离性能和机械性能优良的膜。

[收稿日期] 2014-05-11

[基金项目] 国家自然科学基金项目(21106053)

[作者简介] 孙余凭,1955年出生,男,江苏泰州市人,教授,研究方向为分离膜材料的制备与应用;E-mail:sunyp2003@163.com

2 实验部分

2.1 实验材料

EVAl: 牌号为H171B, 乙烯含量38 mol%, 聚合度为1 000, 日本可乐丽公司; PVP: 牌号为K-30, M_n 为40 000, 国药集团化学试剂有限公司; 二甲基亚砜(DMSO): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 大豆油: 工业级, 益海(泰州)粮油工业; 十二烷基硫酸钠(SDS): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

2.2 PVP/EVAL 共混膜的制备

将EVAl和PVP加入DMSO中, 其中EVAl为铸膜液质量的15%, PVP分别为铸膜液质量的0%、2%、4%、6%、8%、10%, 在60℃下加热搅拌12 h充分溶解, 然后在60℃下真空脱泡30 min, 并继续静置6 h得到铸膜液。用刮刀将铸膜液在玻璃板上刮成约200 μm厚的液膜并迅速浸入25℃去离子水凝固浴中成膜。将膜取出用去离子水清洗24 h以彻底除去多余溶剂, 膜在测试前保存在去离子水中。

2.3 共混膜的表征

1) 红外光谱。用傅里叶转换红外光谱仪(FA-LA2000, ABB Corporation, 美国)测定共混膜的红外吸收光谱。

2) 表面和断面形貌。将干燥的膜在液氮中脆断, 样品用导电双面胶固定在试验台上, 喷金处理后用扫描电子显微镜(S4800, Hitachi, 日本)观察。

3) 力学性能。膜的力学性能在微机控制电子万能试验机(深圳市凯强利机械有限公司)上测试, 拉伸速度为10 mm/min。

4) 接触角。采用座滴法用接触角测量仪(OCA 40, Dataphysics, 德国)测试超纯水在共混膜表面的接触角, 通过微机摄像记录其静态和动态接触角。

2.4 共混膜的油水分离性能

含油水样自配, 油样采用大豆油, SDS为乳化剂, 油与乳化剂的比例为9:1, 用FJ200-S型数显高速分散均质机(上海标本模型厂)在6 000 r/min下均质30 min, 制得油相浓度为0.9 g/L的油水乳液。在自制动态循环型膜性能评价装置上进行油水分离试验, 油相浓度采用TU-1901双光束紫外可见分光光度计在531 nm处测定^[7], 跨膜压差为0.1 MPa, 操作温度为20℃。膜通量由式(1)计算

$$J = \frac{V}{A\Delta t} \quad (1)$$

式(1)中, V 为 Δt 时间内透过膜的溶液体积, L ; A 为膜的有效截留面积, m^2 。膜的截留率为

$$R = (1 - \frac{c_p}{c_f}) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, c_p 为过滤前油相浓度, c_f 为过滤后油相浓度。

为了考察膜的抗油污染能力, 在油水分离后将污染过的膜取出放在去离子水中清洗30 min, 然后测洗后膜的纯水通量至达到稳定值 J_{w2} 。用洗后通量恢复率 r_{FRR} 来评价膜的抗油污染能力, r_{FRR} 的计算方法为

$$r_{FRR} = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100\% \quad (3)$$

r_{FRR} 值越大说明膜在进行油水分离时的抗油污染能力越高。

3 结果与讨论

3.1 共混膜的表征

3.1.1 红外光谱

图1为纯EVAl膜、PVP含量为2 wt%、4 wt%、6 wt%、8 wt%和10 wt%的PVP/EVAL共混膜的FT-IR谱图。从图1上可以看到PVP/EVAL膜的羰基峰在1 645~1 655 cm^{-1} 出现, 并且随着PVP含量增加而增加, 这就表明在相转化后, PVP残余的量是和铸膜液中PVP添加量相关的。并且随PVP含量增加EVAl上的羰基峰向高波数方向移动, 说明PVP和EVAl之间有较强的相互作用, 进一步从PVP和EVAl的分子结构分析, 二者可以形成分子间氢键。

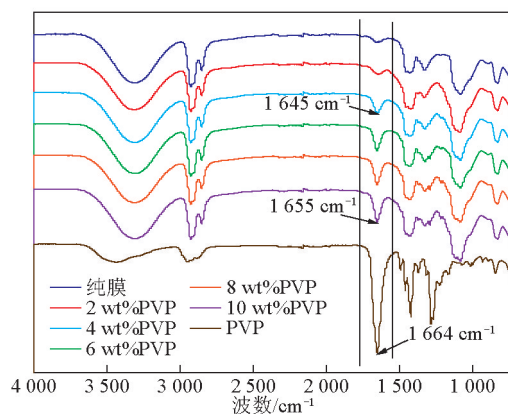


图1 纯EVAl膜、PVP/EVAL共混膜和PVP的FTIR-ATR谱图

Fig. 1 The FTIR-ATR spectra of pure EVAL membrane, PVP/EVAL blend membranes and PVP

FTIR-ATR表征结果表明, 由于PVP和EVAl分子间的缠结和氢键作用, 使得部分PVP保存在了EVAl膜基体里。

3.1.2 共混膜表面和断面形态

从图 2a 中纯 EVAL 膜和 PVP 含量为 4 wt%、10 wt% 的 PVP/EVAL 共混膜的表面形貌可以看出, PVP/EVAL 共混膜有着密集的孔结构。从图 2b 中纯 EVAL 膜和 PVP 含量为 4 wt%、10 wt% 的 PVP/EVAL 共混膜的断面形貌可以看出, 指状大孔数量变多, 但是到了 PVP 添加量为 10 wt% 时, 指状孔数

量又减少很多, 说明它的形成受到了抑制。从图 2c 中纯 EVAL 膜和 PVP 含量为 4 wt%、10 wt% 的 PVP/EVAL 共混膜的指状孔间断面形貌可以看出, 当 PVP 添加量为 4 wt% 和 10 wt% 时, 膜的支撑层出现了海绵状孔结构。图 2 充分说明了添加 PVP 能较显著地改变 EVAL 膜的结构。

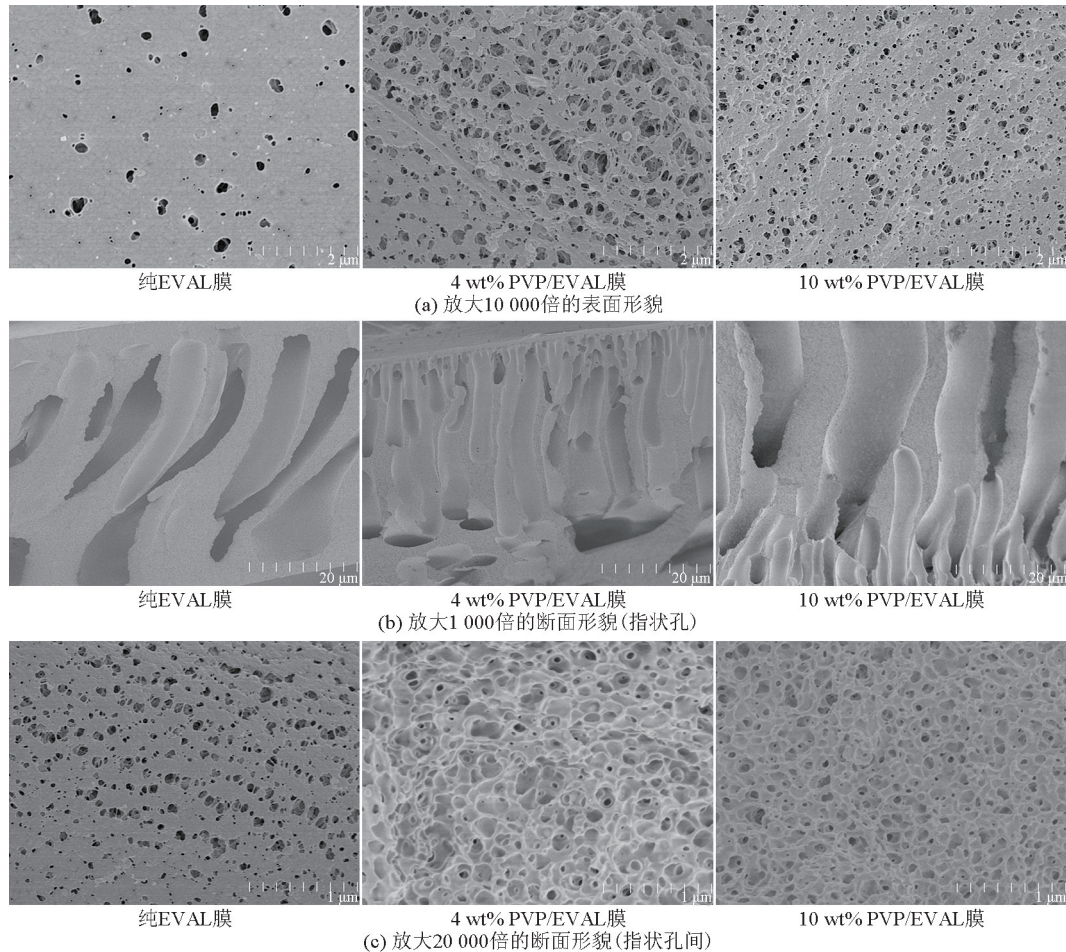


图 2 不同 PVP 含量 PVP/EVAL 共混膜的表面和断面形貌

Fig. 2 The surface and cross section morphology of PVP/EVAL blend membranes with different PVP contents

3.1.3 共混膜的力学性能

不同 PVP 含量 PVP/EVAL 共混膜的机械性能如图 3 所示。从图 3 可以看出, PVP/EVAL 共混膜的拉伸强度和断裂伸长率均随 PVP 含量的增加而增大。纯 EVAL 膜的拉伸强度与断裂伸长率分别为 1.07 MPa 和 2.74 %, 而 PVP 含量为 10 wt% 时 PVP/EVAL 共混膜的拉伸强度与断裂伸长率增至 2.01 MPa 和 3.67 %, 分别为纯 EVAL 膜的 1.88 倍和 1.34 倍。由 PVP/EVAL 共混膜的表面和断面形貌可

以看出, 随着 PVP 添加量的增加, 大孔的形成受到抑制, 膜结构更加致密, 因此拉伸强度和断裂伸长率得到提高。此外, 红外谱图显示, PVP/EVAL 共混膜中的 PVP 与 EVAL 之间存在分子间氢键, 氢键作为一种物理交联点, 使共混膜的分子间形成网状结构, 这种网状结构也可以提高膜的拉伸强度和断裂伸长率。总之, 共混添加 PVP 使得 EVAL 膜的机械强度有了较大的提高。

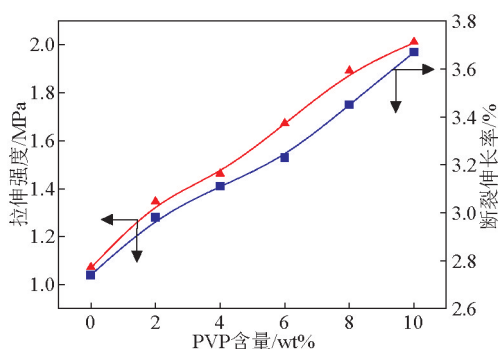


图3 不同PVP含量PVP/EVAL共混膜的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 3 Tensile strength and elongation at break of PVP/EVAL blend membranes with different PVP contents

3.1.4 共混膜的亲水性

图4为PVP/EVAL共混膜在不同时间间隔内测定的水接触角。随着高亲水性聚合物PVP的添加,接触角很明显地减小了,并且到了40 s时,接触角比2 s时又有所下降。根据扩散控制模型^[8,9],PVP/EVAL共混膜的水接触角随时间延长而减小的原因主要有两个方面:首先,添加PVP使EVAL膜表面的极性增强,水滴易于在膜表面铺展,使水接触角减小;其次,EVAL膜本体内特别是膜孔壁上的PVP使膜内部孔壁的润湿性增强,水滴在膜内部浸润渗透的速率加快,从而导致膜表面水接触角下降。

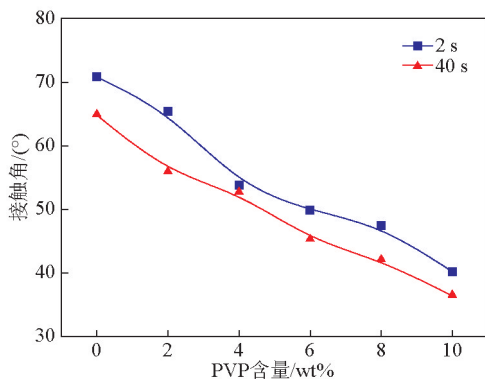


图4 不同PVP含量PVP/EVAL共混膜的水接触角

Fig. 4 Water contact angle of PVP/EVAL blend membranes with different PVP contents

3.2 共混膜的油水分离性能

用不同PVP含量的共混膜对油相浓度为0.9 g/L的油水乳液进行过滤,过滤通量随时间的变化如图5所示,截留率和洗后通量恢复率的变化如图6所示。由图5可以看出,添加PVP后,相对于纯

EVAL膜,PVP/EVAL共混膜的油水分离通量有所增加,当PVP含量为4 wt%时,油水分离通量由纯EVAL膜的25.2 L/(m²·h)增至45.5 L/(m²·h),为纯EVAL膜的1.81倍。而当PVP含量为10 wt%时,通量却比纯EVAL膜还要小。在油水分离初始阶段,PVP添加量大的膜油水分离通量会较大。随着过滤时间的增加,油滴逐渐在膜表面吸附形成富油相层,油水分离通量下降并随着富油相的稳定,油水分离通量达到稳定值 J_p 。此时,随着PVP添加量的增加,由于膜亲水性的增加,膜表面对油相的吸附作用降低,富油相层减薄, J_p 提高。由于PVP含量增加到一定程度,致使PVP/EVAL共混膜形成致密的膜表面,导致了通量的减小。

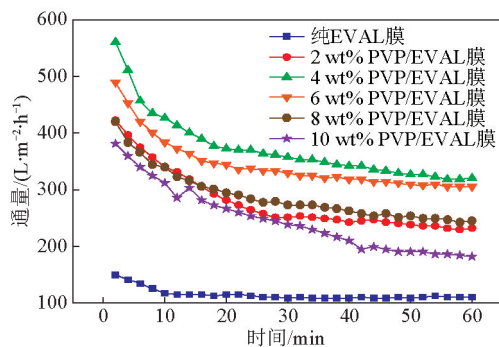


图5 不同PVP添加量PVP/EVAL共混膜的油水分离通量

Fig. 5 Oil/water flux of PVP/EVAL blend membranes with different PVP contents

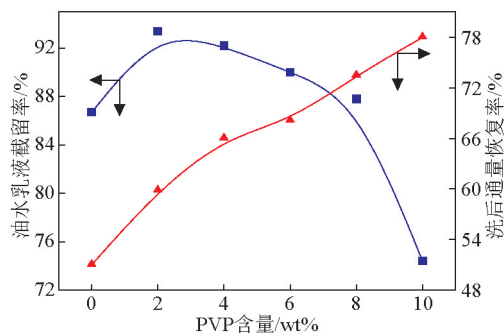


图6 不同PVP添加量PVP/EVAL共混膜的油水乳液截留率和洗后通量恢复率

Fig. 6 Rejection ratio of oil/water emulsion and flux recovery ratio after wash of PVP/EVAL blend membranes with different PVP contents

从图6中可以看出,当PVP含量为2 wt%时,截留率最高,达到了93.4%,并且截留率随着PVP添加量的增加而减小。根据膜的纯水稳定通量 J_{w1} 和

过滤油水乳液洗后的纯水通量 J_{w2} 计算得到膜洗后通量恢复率 r_{FFR} ,计算结果显示在图6中。从图6可以看出,随着PVP的添加,PVP/EVAL共混膜的洗后通量恢复率显著上升。纯EVAL膜的洗后通量恢复率为51%,而PVP含量为10 wt%的PVP/EVAL共混膜的洗后通量恢复率增至77.98%,这直观地反映了添加PVP起到了提高膜抗油污染能力的作用。由于共混添加PVP后,膜表面亲水性增加,对油相的吸附作用减弱,因此在洗涤过程中油相更易离开膜表面,使膜的洗后通量显著恢复,这对膜的工业化使用十分有利。

4 结语

1) PVP的加入可以较明显地改变EVAL膜的结构,而且由于PVP与EVAL间好的相容性以及分子间氢键的作用使PVP含量为10 wt%的PVP/EVAL共混膜的拉伸强度和断裂伸长率分别为纯EVAL膜的1.88倍和1.34倍。

2) 随PVP含量的增加,共混膜的亲水性增强。过滤油水乳液时,PVP含量为4 wt%时,截留率比纯EVAL膜略高,PVP/EVAL共混膜的稳定通量为纯EVAL膜的1.81倍。

3) 随着PVP的添加,PVP/EVAL共混膜的洗后通量恢复率显著上升。纯EVAL膜的洗后通量恢复率为51%,而PVP含量为10 wt%的PVP/EVAL共混

膜的洗后通量恢复率增至77.98%,共混膜抗污染性能更优。

参考文献

- [1] 王 枢, 褚良银, 陈文梅, 等. 油水分离膜的研究新进展[J]. 油田化学, 2003, 20(4): 387-390.
- [2] 李海波, 胡筱敏, 罗 茜. 含油废水的膜处理技术[J]. 过滤与分离, 2000, 10(4): 10-14.
- [3] Madaeni S S, Yeganeh M K. Microfiltration of emulsified oil wastewater [J]. Journal of Porous Materials, 2003, 10(2): 131-138.
- [4] 李永键, 王鸿儒. 有机超滤膜的制备及在工业废水处理中的应用进展 [J]. 水处理技术, 2009, 35(10): 27-32.
- [5] Matsuyama H, Kobayashi K, Maki T, et al. Effect of the ethylene content of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) on the formation of microporous membranes via thermally induced phase separation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(10): 2583-2589.
- [6] Avramescu M E, Sager W F C, Mulder M H V, et al. Preparation of ethylene vinylalcohol copolymer membranes suitable for ligand coupling in affinity separation [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 210(1): 155-173.
- [7] Chen Wenjuan, Peng Jinming, Su Yanlei, et al. Separation of oil/water emulsion using pluronic F127 modified polyethersulfone ultrafiltration membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 66(3): 591-597.
- [8] Matsuyama H, Nishiguchi M, Kitamura Y. Phase separation mechanism during membrane formation by dry-cast process [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(4): 776-782.
- [9] Fontananova E, Jansen J C, Cristiano A, et al. Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes [J]. Desalination, 2006, 192(1-3): 190-197.

Preparation of polyvinylpyrrolidone/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blend membranes and the oil/water separation performance

Bai Yunxiang, Wu Guoliang, Zhang Chunfang, Gu Jin, Sun Yuping

(School of Chemical and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

[Abstract] PVP/EVAL blend membranes were prepared by blending PVP with poly(ethylene-
(下转 88 页))