

PVA/PVP 共混交联膜对 2-甲基四氢呋喃溶液渗透汽化脱水的研究

刘艳花, 王娜, 王晓东*, 黄伟

(太原理工大学, 煤科学与技术教育部与山西省共建重点实验室, 山西太原 030024)

摘要:利用共混交联法将马来酸酐(MAH)加入聚乙烯醇(PVA)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)混合溶液中制备PVA/PVP膜。考察了膜的组成、料液中水质量分数和温度对渗透汽化分离性能的影响。结果表明,在 $V(\text{PVA}):V(\text{PVP})=8:2$ 、水质量分数为3.9%的2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)溶液和最佳温度为68℃条件下,渗透通量和分离因子分别可达 $431.64 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和272.96。PVA/PVP膜能有效分离2-MeTHF/水溶液。SEM、XRD、接触角、机械强度分析结果表明,交联后的PVA/PVP膜均匀致密,结晶度、水接触角明显降低,机械强度显著增强。

关键词:2-MeTHF; 渗透汽化; 脱水; PVA; PVP

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0183-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.035

PVA/PVP crosslinked blend membranes for pervaporation dehydration of 2-methyltetrahydrofuran solution

LIU Yan-hua, WANG Na, WANG Xiao-dong*, HUANG Wei

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: PVA/PVP crosslinked blend membranes are prepared by adding directly maleic anhydride (MAH) into a mixed solution of polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinylpyrrolidone (PVP). Effects of PVA content, PVP content, mass fraction of water in 2-MeTHF solution and operating temperature on membranes' pervaporation separation performance are studied. Results indicate that the permeation flux and separation factor of the membranes can reach $431.64 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and 272.96, respectively when $V(\text{PVA}):V(\text{PVP})=8:2$, 2-MeTHF solution contains 3.9 wt% of water, and the optimal temperature is at 68℃. It is verified that the prepared PVA/PVP membranes can separate 2-MeTHF/water solution effectively. Analysis through SEM, XRD, contact angle and mechanical strength shows that the crosslinked PVA/PVP membranes are uniform and dense, with significantly reduced crystallinity and water contact angle, as well as significantly enhanced mechanical strength.

Key words: 2-MeTHF; pervaporation; dehydration; PVA; PVP

2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)是一种重要的医药中间体和能从可再生资源中获得的环保溶剂^[1-2],可通过催化还原糠醛或乙酰丙酸从可再生的木质纤维素中获得^[3]。与THF相比,不仅有利于减少化学工业和制药业的废物产生,而且作为溶剂,具有沸点高(82℃,THF为66℃)、易于回收、稳定性好、无遗传毒性和致突变性等优点^[4-7]。2-MeTHF已成功应用到格氏反应、锂化反应、偶联反应、Reformatsky反应等有机金属反应中,可取代THF做溶剂^[4];在两相反应中,还是二氯甲烷的优良替代品,能提供绿色环保的有机-水相分离^[8]。

2-MeTHF价格较贵,从混溶性低的含水废液中

回收,不仅可实现循环利用,减少经济损失;而且可减少废物产生。另外,制备格氏试剂对水分的要求极为苛刻,回收2-MeTHF中少量水达到制备格氏试剂的要求非常有必要。目前,国内外对2-MeTHF脱水的研究较少,仅见陈学玺等^[9]采用传统的一次蒸馏-分子筛除水-二次蒸馏工艺对2-MeTHF溶液脱水。但这种方法工艺流程复杂、能耗高、易造成二次污染,且投资成本大。渗透汽化是一种新型的膜分离技术,经济高效、节能、环保、易于操作和与其他过程耦合,尤其对共沸或恒沸混合物的分离具有优越性^[10-15]。2-MeTHF与水易形成共沸物,因此,尝试使用渗透汽化法对2-MeTHF溶液脱水。

收稿日期:2020-03-21;修回日期:2020-12-15

基金项目:2014年度山西省煤基重点科技攻关项目(MH2014-10);山西省回国留学人员科研资助项目(2017-047);省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室项目(2017-K15)

作者简介:刘艳花(1993-),女,硕士研究生,研究方向为膜材料的制备及应用研究,1320724814@qq.com;王晓东(1973-),女,博士,教授,研究方向为分子筛膜的制备及应用研究,通讯联系人,wangxiaodong@tyut.edu.cn。

聚合物类型的渗透汽化膜成本低、易于加工,且具有良好的机械稳定性。其中,聚乙烯醇(PVA)常用作渗透汽化中溶剂脱水的膜材料,由于它的羟基可与分子内或分子间羟基形成氢键,对水具有高亲和力^[16];且具有良好的成膜能力、化学稳定性、生物相容性及无毒性^[17-18]。PVA膜通常渗透通量较高,但由于溶胀度高而分离选择性低,限制了它在渗透分离中的性能^[11],需要对其改性。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种亲水性非晶高聚物,能与PVA以任意比例混溶形成氢键^[19],增加PVP含量,可降低分子间相互作用力,从而增加膜中自由体积^[20],提高渗透性。但PVP含量过多,会使膜自由体积过大,水选择性降低。因此,需探索一个适宜的PVP含量,为进一步提高选择性,继续进行交联反应,在聚合物之间建立链接使膜结构致密^[21]。常见的交联方式有共混交联和成膜后交联。相比于成膜后交联,共混交联能使交联反应进行得更彻底,膜质地更均匀。

笔者以PVA为基质,向其中加入一定量的亲水性PVP和交联剂马来酸酐(MAH),通过共混交联法制备PVA/PVP膜。并将制备所得膜对2-MeTHF溶液渗透汽化脱水,考察了 $V(\text{PVA}):V(\text{PVP})$ 、2-MeTHF溶液中水质量分数以及操作温度对分离性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与装置

聚乙烯醇(PVA,醇解度为98.0%~99.0%,黏度为54.0~66.0 mPa·s)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子质量为1 300 000)、2-甲基四氢呋喃(99%,含150~400 μg/g BHT稳定剂),阿拉丁生产;顺丁烯二酸酐、无水乙醇、浓硫酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水。

渗透汽化装置是实验室自制的,如图1所示,膜面积为0.001 96 m²。

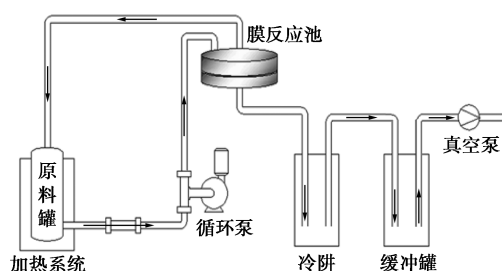


图1 渗透汽化装置示意图

1.2 膜的制备

称取一定量PVA加入去离子水中,在95℃下搅拌配制质量分数5% PVA溶液。将一定量PVP加入去离子水中,室温下超声配制质量分数5% PVP溶液。将上述2种溶液按照不同的体积比(10:0、9:1、8:2、7:3、6:4、5:5)混合后,向其中加入一定量交联剂马来酸酐[按照PVA膜的理论交联度为6%计算,如式(1)所示]和适量浓硫酸作催化剂,60℃下搅拌约5 h得到均一铸膜液,静置脱泡24 h后,将其浇铸到干净的玻璃板上刮制成膜,然后于110℃下热处理10 min备用。PVA-PVP-MAH之间的相互作用如图2所示。

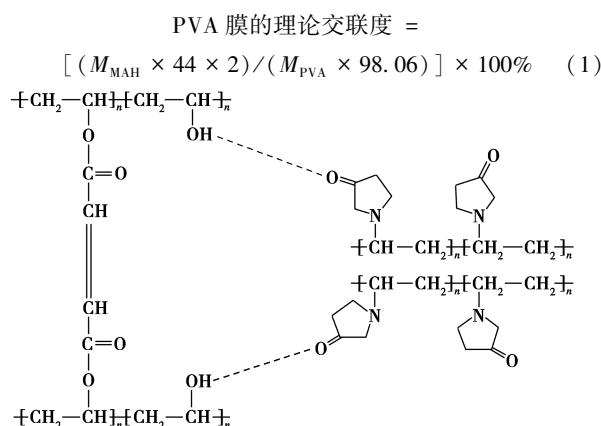


图2 PVA-PVP之间的相互作用以及PVA与马来酸的交联

1.3 膜的表征

利用日本JEOL公司生产的JSM-6010PLUS/L型扫描电子显微镜(SEM)测试膜表面和断面的微观形貌。利用丹东浩元仪器有限公司生产的DX-2700型X-射线衍射仪(XRD)测定膜的晶型。利用美国科诺公司生产的SL200KB型接触角测量仪测量膜的水接触角。利用吉林省金立实验技术有限公司生产的WDW-20型微机控制电子万能试验机测试膜的机械强度。

1.4 膜渗透汽化分离性能测试

将进料液2-MeTHF/水混合物倒入膜的上游侧,下游侧用真空泵维持压力小于10⁻² kPa,在膜两侧组分分压差推动下,组分选择性透过膜,将渗透物收集在液氮冷阱中,加热至室温称重以确定渗透通量,然后通过山东盛康电气有限公司生产的SCKF102型微量水分仪测定进料液和渗透液的水含量,计算膜的选择性(分离因子)。

渗透通量($J, \text{g/m}^2 \cdot \text{h}$)通过测量在渗透过程的稳态下渗透物质量来确定:

$$J = W/(A \times t) \quad (2)$$

其中: W 为渗透物总质量, kg; A 为膜面积, m^2 ; t 为时间, h。

分离因子 α 为渗透物中的浓度比除以进料物中的浓度比:

$$\alpha = (Y_{H_2O}/Y_{2-MeTHF})/(X_{H_2O}/X_{2-MeTHF}) \quad (3)$$

其中: Y_{H_2O} 和 $Y_{2-MeTHF}$ 分别为渗透液中水和 2-MeTHF 的质量分数; X_{H_2O} 和 $X_{2-MeTHF}$ 分别为进料液中水和 2-MeTHF 的质量分数。

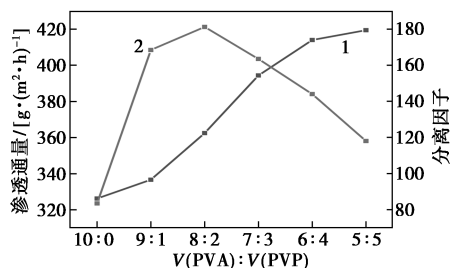
渗透汽化分离指数 (PSI) 用于描述膜的整体性能, 是所选进料混合物的通量和分离因子的乘积:

$$PSI = J \times (\alpha - 1) \quad (4)$$

2 结果与讨论

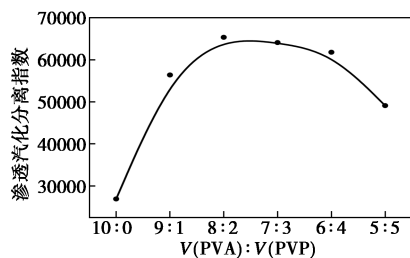
2.1 膜组成对渗透汽化性能的影响

为了研究 PVP 体积分数对膜性能的影响, 以不同体积分数的 PVP/PVA 膜为分离材料, 在 26°C 下通过渗透汽化过程分离 2-MeTHF/水混合物 (水质量分数为 3.9%), 结果如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出, 随着 PVP 在膜中体积分数的增加, 渗透通量先显著提高, 后趋于稳定。这是因为 PVA 与 PVP 共混形成氢键, 破坏了 PVA 的物理微晶结构, 膜结晶度降低, 亲水性和自由体积增加, 有利于水和 2-MeTHF 分子的吸附和扩散, 导致渗透性提高。另一方面, 在 PVP 的体积分数小于 $V(PVA):V(PVP)=8:2$ 时, 观察到分离因子增大, 由于水分子的动力学



1—渗透通量; 2—分离因子

(a) 对渗透通量和分离因子的影响



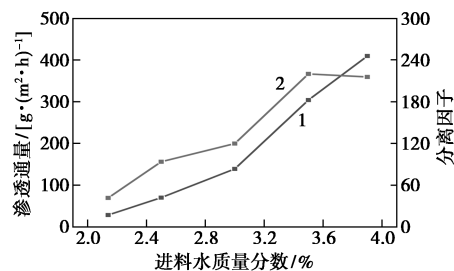
(b) 对渗透汽化分离指数的影响

图 3 PVA 与 PVP 体积比对渗透通量、分离因子和渗透汽化分离指数的影响

直径小于 2-MeTHF 分子 (水分子动力学直径为 0.27 nm, 2-MeTHF 分子动力学直径大于 THF 的 0.61 nm), 自由体积增加时, 水分子较 2-MeTHF 分子更易于通过。但是当 PVP 的体积分数超过 $V(PVA):V(PVP)=8:2$ 时, 分离因子逐渐降低, 这是因为共混膜中 PVP 质量分数过高, 使聚合物中有更多的无定形区域, 膜出现缺陷的可能性增大, 致使溶胀度不断增加, 2-MeTHF 分子透过膜的量也逐渐增加, 水选择性相应减少。由图 3(b) 可以看出, 渗透汽化分离指数先增加后降低, 充分说明膜整体分离性能先增加后减小。因此, 当膜中 $V(PVA):V(PVP)=8:2$ 时, 膜的分离效果最好, 渗透通量和分离因子分别为 $362.41 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 181.22。

2.2 进料水质量分数对渗透汽化性能的影响

向组成为 $V(PVA):V(PVP)=8:2$ 的铸膜液中加入交联剂马来酸酐, 通过共混交联法增强膜的选择性。膜在 26°C 下对不同水质量分数的 2-MeTHF 溶液分离效果如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 随着溶液中水质量分数从 2.1% 增加到 3.9%, 渗透通量和分离因子都呈现增加趋势。这是因为原料液中水质量分数增加, 水在膜材料中的吸附量会随之增加, 致使膜的溶胀度提高, 自由体积增加, 从而使渗透通量增加; 另一方面, 原料液中水质量分数增加, 使水分子通过膜的驱动力更强, 因此分离因子也逐渐增加。渗透通量和分离因子最大时分别为 $409.44 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 215.52。



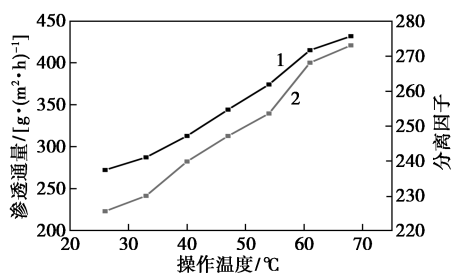
1—渗透通量; 2—分离因子

图 4 进料水质量分数对渗透通量和分离因子的影响

2.3 操作温度对渗透汽化性能的影响

在不同温度下, 用 PVA/PVP 共混交联膜对 2-MeTHF 溶液进行渗透汽化脱水, 结果如图 5 所示。为保证膜在高温下的稳定性, 将膜的厚度从上述实验中的 $30 \mu\text{m}$ 增大到 $60 \mu\text{m}$ 。由图 5 中可以看出, 当温度从 26°C 增加到 68°C (接近 2-MeTHF 与水的共沸点 71°C), 渗透通量和分离因子逐渐增加。当温度不断升高时, 膜内聚合物高分子链段运动加强,

自由体积增加,有利于渗透组分的扩散。另外,温度升高,膜上游侧溶液中组分的蒸汽分压上升,而下游侧为负压,膜两侧组分蒸汽压差增大,即传质推动力增大,导致渗透通量不断增大。与此同时,温度升高会同时加快水和 2-MeTHF 分子的渗透速率,但水分子相对较小,其渗透速率增加的更快,从而引起分离因子的不断升高。渗透通量和分离因子最大时分别为 431.64 g/(m²·h) 和 272.96。



1—渗透通量;2—分离因子

图 5 操作温度对渗透通量和分离因子的影响

2.4 扫描电镜(SEM)分析

纯 PVA 膜及 PVA/PVP 共混交联膜的表面和断面的扫描电镜图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,2 种膜的表面均光滑平整,没有缺陷。从断面图可以看出,膜材料各处均匀,未观察到任何缺陷或者微相分离,说明 PVA 与 PVP 之间具有良好的相容性,共混交联可形成均匀致密膜。

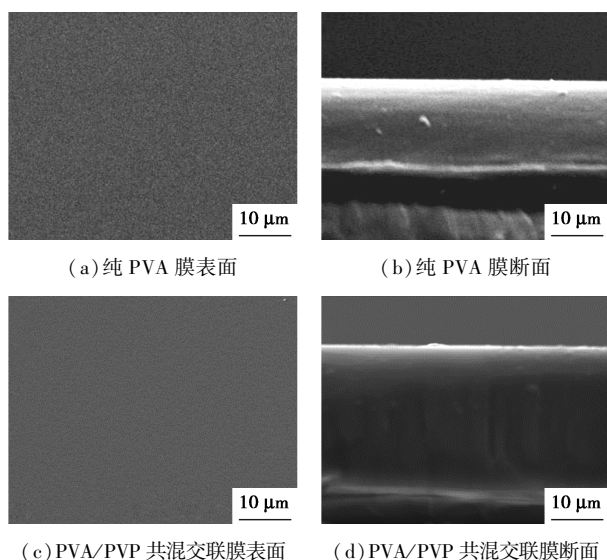
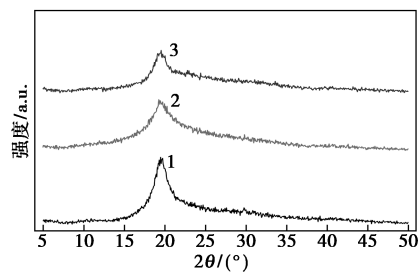


图 6 膜的扫描电镜图

2.5 X 射线衍射(XRD)分析

为研究 PVP 对膜结构的影响,对膜材料进行 X 射线衍射分析,结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,纯 PVA 膜、PVA/PVP 共混膜和 PVA/PVP 共混交联膜均在 $2\theta = 20^\circ$ 处出现 PVA 特征衍射峰。

PVA/PVP 共混交联膜的衍射峰强度稍低于 PVA/PVP 共混膜,但两者均显著低于纯 PVA 膜,说明添加 PVP 和交联剂都能降低膜的结晶度,提高渗透汽化分离性能。



1—纯 PVA 膜;2—PVA/PVP 共混膜;3—PVA/PVP 共混交联膜

图 7 膜的 XRD 图

2.6 接触角研究

接触角在膜材料中被广泛用于描述膜表面的亲/疏水性,接触角越小,膜的亲水性越强。纯 PVA 膜、PVA/PVP 共混膜和 PVA/PVP 共混交联膜的接触角照片如图 8 所示。由图 8 中可以看出,接触角都是 5 次测定的平均值,分别为 66.45、44.82、43.30°。纯 PVA 膜的平均接触角最大,其余二者相近。可见加入 PVP 使膜的接触角降低,亲水性增强,有利于改善渗透性。

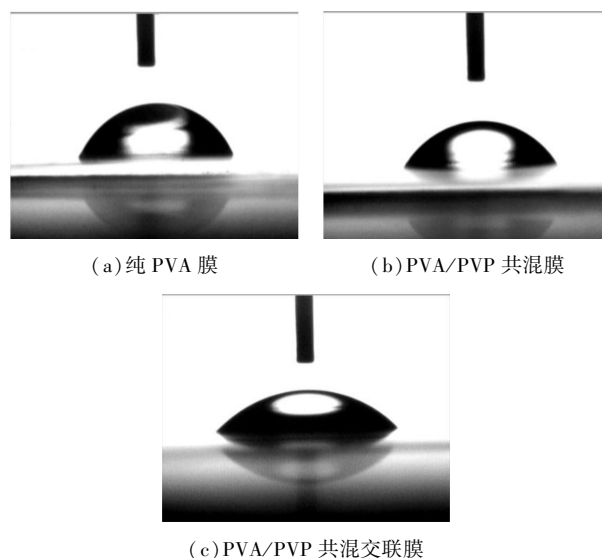
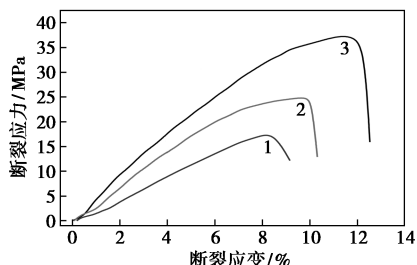


图 8 膜水接触角照片

2.7 机械性能分析

纯 PVA 膜、PVA/PVP 共混膜和 PVA/PVP 共混交联膜的应力变化情况如图 9 所示。由图 9 中可以看出,纯 PVA 膜断裂时应力最小,PVA/PVP 共混膜的应力有所增加,PVA/PVP 共混交联膜的应力最大。这是因为 PVP 与 PVA 分子之间形成氢键,使膜中分子之间的作用力增强,加入马来酸酐后,与

PVA分子脱水成键,形成了空间网状结构,分子间作用力进一步增加。表明通过交联掺入PVP可增强膜的机械性能。



1—纯PVA膜;2—PVA/PVP共混膜;3—PVA/PVP共混交联膜

图9 膜的应力-应变曲线

3 结论

采用马来酸酐直接交联制备PVA/PVP共混交联膜,渗透汽化脱除2-MeTHF溶液中的水,具有优良的分水性能。打破了2-MeTHF溶液脱水回收的传统分离方法。当膜中PVP体积分数逐渐增加时,渗透通量相应增大,分离因子先增大后减小,在 $V(\text{PVA}):V(\text{PVP})=8:2$ 时,共混交联法制备的PVA/PVP膜分离性能最佳。料液中水质量分数增加、操作温度升高都有利于渗透通量和分离因子的增加。但该膜在料液水质量分数较低时,分离性能较差,还有待进一步提高,如继续加入无机亲水粒子改性、与分子筛吸附耦合等。

参考文献

- [1] Al Musaimi O, Jad Y E, Kumar A, *et al.* Greening the solid-phase peptide synthesis process. 2-methyl for the incorporation of the first amino acid and precipitation of peptides after global deprotection [J]. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22 (12): 1809-1816.
- [2] Bisz E, Szostak M. 2-Methyltetrahydrofuran: A green solvent for iron-catalyzed cross-coupling reactions [J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(8): 1290-1294.
- [3] Pace V, Hoyos P, Castoldi L, *et al.* 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A biomass-derived solvent with broad application in organic chemistry [J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(8): 1369-1379.
- [4] Aycock D F. Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic and biphasic reactions [J]. *Organic Process Research & Development*, 2007, 11(1): 156-159.
- [5] Monticelli S, Castoldi L, Murgia I, *et al.* Recent advancements on the use of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic chemistry [J]. *Monatshefte Für Chemie-Chemical Monthly*, 2017, 148(1): 37-48.
- [6] Antonucci V, Coleman J, Ferry J B, *et al.* Toxicological assessment of 2-methyltetrahydrofuran and cyclopentyl methyl ether in support of their use in pharmaceutical chemical process development [J].

- Organic Process Research & Development*, 2011, 15(4): 939-941.
- [7] Wang Y, Shen J, Chen Q, *et al.* Nickel-catalysed CO bond reduction of 2,4,6-trialkoxy-1,3,5-triazines in 2-methyltetrahydrofuran [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(2): 409-412.
- [8] Ripin D H B, Vetelino M. 2-Methyltetrahydrofuran as an alternative to dichloromethane in 2-phase reactions [J]. *Synlett*, 2003, (15): 2353-2353.
- [9] 陈学玺, 于航. 2-甲基四氢呋喃的回收工艺研究 [J]. *精细石油化工进展*, 2010, 11(11): 30-33.
- [10] Penkova A V, Dmitrenko M E, Ermakov S S, *et al.* Novel green PVA-fullerenol mixed matrix supported membranes for separating water-THF mixtures by pervaporation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(21): 20354-20362.
- [11] Rachipudi P, Kariduraganavar M, Kittur A, *et al.* Synthesis and characterization of sulfonated-poly (vinyl alcohol) membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 383(1-2): 224-234.
- [12] Chapman P D, Oliveira T, Livingston A G, *et al.* Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 318(1-2): 5-37.
- [13] Tripathi B P, Kumar M, Saxena A, *et al.* Bifunctionalized organic-inorganic charged nanocomposite membrane for pervaporation dehydration of ethanol [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 346(1): 54-60.
- [14] Ong Y K, Shi G M, Le N L, *et al.* Recent membrane development for pervaporation processes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 57: 1-31.
- [15] Salehian P, Chua M L, Askari M, *et al.* In situ regulation of micro-pore to design high performance polyimide membranes for pervaporation dehydration of isopropanol [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 299-310.
- [16] Sun D, Yang P, Sun H L, *et al.* Preparation and characterization of cross-linked poly (vinyl alcohol)/hyperbranched polyester membrane for the pervaporation dehydration of ethylene glycol solution [J]. *European Polymer Journal*, 2015, 62: 155-166.
- [17] Yu J, Lee C H, Hong W H. Performances of crosslinked asymmetric poly (vinyl alcohol) membranes for isopropanol dehydration by pervaporation [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2002, 41(8): 693-698.
- [18] Alghazawi N, Şanlı O, Aras L, *et al.* Separation of acetic acid-water mixtures through acrylonitrile grafted poly (vinyl alcohol) membranes by pervaporation [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2005, 44(1): 51-58.
- [19] Magalad V T, Gokavi G S, Raju K, *et al.* Mixed matrix blend membranes of poly (vinyl alcohol)-poly (vinyl pyrrolidone) loaded with phosphomolybdic acid used in pervaporation dehydration of ethanol [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 354(1-2): 150-161.
- [20] Wei Q, Zhang Y, Wang Y, *et al.* Measurement and modeling of the effect of composition ratios on the properties of poly (vinyl alcohol)/poly (vinyl pyrrolidone) membranes [J]. *Materials & Design*, 2016, 103: 249-258.
- [21] Praptowidodo V S. Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 739(1-3): 207-212. ■