

新型动态膜预涂剂交联聚乙烯醇微球的制备及表征

崔霞, 张捍民*, 叶茂盛, 杨凤林

(大连理工大学环境与生命学院工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 提出用乳液聚合法制备交联聚乙烯醇(PVA)微球, 使其吸附在膜表面实现膜的改性. 通过聚乙烯醇(PVA)与戊二醛(GA)的乳化交联试验制备 PVA 微球粉末, 并考察了 W/O 型乳状液内相的浓度、内外相体积比、乳化剂的性质和含量对形成稳定乳状液的影响. 结果表明, 当内相 PVA 水溶液浓度为 2.7%、内外相体积比为 40:60、交联剂司盘-80 的浓度为 1.30 g/dL 时, 乳状液的稳定性好, 形成的交联 PVA 微球满足需要. 在乳化剂浓度足够的前提下, 提高乳化机转速, 制备的微球的粒径减小. 随着理论交联度的提高, 微球粒径有变小的趋势, 而对 Zeta 电位影响不大. 对制备的微球进行接触角、SEM 和 FTIR 表征, 考察了微球的亲水性、表面形态和交联反应对微球官能团的影响.

关键词: 聚乙烯醇微球; 膜改性; 乳状液稳定性; 交联度; 接触角; 傅立叶红外变换

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0960-06

Preparation and Characterization of Cross-linked Polyvinyl Alcohol Microspheres as a Novel Precoating Reagent in Dynamic Membrane

CUI Xia, ZHANG Han-min, YE Mao-sheng, YANG Feng-lin

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental & Biological Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: In order to modify the membrane surface by adsorbing a precoated layer, cross-linked polyvinyl alcohol microspheres were prepared via an emulsion polymerization that PVA cross linked with glutaraldehyde which was extracted by anhydrous aether. Effects of concentration of PVA solution, the volume ratio of aqueous phase to oil phase, the selection of surface active agent (SAA) and its concentration on the stabilization of emulsion were studied. When the concentration of PVA solution was 2.7%, the volume ratio of PVA solution/n-heptane was 40:60 and the concentration of span-80 was 1.30 g/dL, the prepared microspheres contented our needs. The size of microspheres diminished with the stirring speed increasing under the condition of enough span-80. It became smaller with the accretion of an aimed cross-linking degree which has little affection on surface charge. The contact angle of PVA microspheres with distilled water showed that these microspheres were hydrophilic. Morphology of PVA microspheres were observed by SEM. The FTIR results suggested that functional groups varied with the change of aimed cross-linking degrees.

Key words: PVA microspheres; membrane modification; stabilization of emulsion; cross-linking degree; contact angle; FTIR

近年来膜技术在水处理中的应用取得迅速发展, 但膜污染导致膜的使用效率降低, 频繁的清洗降低了膜的使用寿命并提高了运行费用与操作难度, 限制了其进一步推广应用^[1]. 膜生物反应器中膜污染物质来源于活性污泥混合液, EPS 是膜污染的优先污染物, 蛋白质是 EPS 的主要组成部分, 对膜污染贡献最大^[2,3]. 增强膜的亲水性和电负性, 能够减少膜表面与截留物质的接触及非定向结合, 弱化膜和溶质之间的物理化学作用, 从而减少污染物质, 尤其是生物污染物的吸附^[4]. 聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 具有高度亲水性、良好的耐污染性^[5]及成膜性而被广泛应用于膜的亲水化改性中^[6,7]. 由于 PVA 与水有相近的溶解度参数而易于在水中溶解, 为了实现 PVA 的诸多优越性质, 需要对 PVA 进行改性, 如加入 CdS^[8]、碳纳米管^[9]、二氧化硅^[10]、黏土^[11]等纳米颗粒提高膜的机械强度, 与醛^[12]、马来

酸^[13]等发生脂化交联形成网状结构等. 本研究提出制备一种交联聚乙烯醇微球, 吸附在膜表面实现膜的改性, 分析在 W/O 型乳状液中, 通过聚乙烯醇 (PVA) 与戊二醛 (GA) 的乳化交联实验制备 PVA 微球, 考察了实验条件对形成微球的影响.

1 乳状液稳定性研究

乳状液是一种热力学不稳定的分散体系, 液珠有自动聚结的趋势. 乳状液中液珠的大小及均匀性对形成交联微球的粒径分布有很大影响^[14], 液珠的界面强度也是影响因素.

W/O 型乳状液中的液珠是由粘弹性膜包围, 液

收稿日期: 2007-04-14; 修订日期: 2007-07-10

基金项目: 中国博士后科学基金项目 (2004036390)

作者简介: 崔霞 (1983~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高分子微球材料作为预涂剂的开发.

* 通讯联系人, E-mail: zhanghm@dl.cn

用 NDJ-7 型旋转式粘度计,上海天平仪器厂测定 PVA 水溶液的动力学粘度.用光学显微镜, XSP-2XD 型,上海尚光显微镜有限公司,配套使用相机 Nikon COOLPIX 4500 型观察乳状液内相液珠形态变化.用激光粒度仪(LASENTEC D600-C22-K 型, METTLER TOLEDO 公司)分析 PVA 微球的粒径分布,样品以去离子水为分散介质,样品超声分散 5min 后进行测定.用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, KYKY-2800B 型,北京中科科仪)观察 PVA 微球的外观形态.用 Zeta 电位测定仪(ZETASIZER Nano-series Nano-ZS90 型,英国 Malvern 仪器公司)测定 PVA 微球在水溶液中的 Zeta 电位.用接触角测定仪(JY-82,承德试验机厂)测定固体压片的 PVA 微球的亲水接触角.用傅立叶变换红外光谱仪(Prestige-21 SHIMADU 型,日本岛津公司,测定范围用 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 40)表征交联 PVA 微球官能团变化.

4 结果与讨论

4.1 PVA 水溶液的动力学粘度测量

配制一系列不同浓度的 PVA 水溶液:0.0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0%、4.0%,在室温下用粘度计测粘度.试验过程中发现 2.0%~3.0% 的粘度值变化较大,又插入 2.3%、2.7%、2.8%、2.9%.结果见图 1, PVA 水溶液的粘度随浓度增大有上升的趋势,2.4%~2.7% 的粘度值基本不变,而从 2.8% 开始粘度的斜率变化增大.故本试验选 PVA 水溶液的浓度为 2.7%.

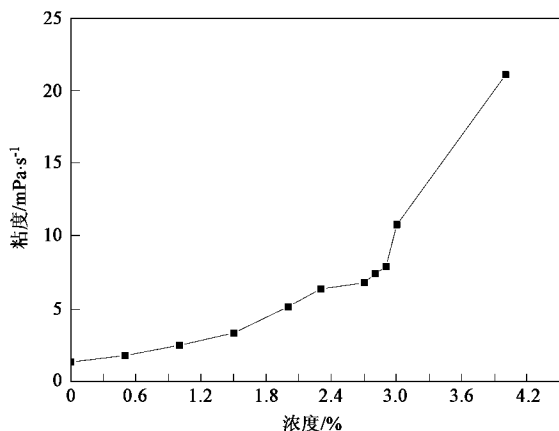


图 1 PVA 水溶液的粘度随浓度的变化

Fig.1 Viscosity of PVA solution changed with concentration

4.2 相体积比的确定

对 100 mL 的体系改变水油体积比, 50:50:40:

60:30:70, 加入 1.00 g 司盘-80, 观察形成乳状液的稳定性.在这 3 个体积比下都能形成 W/O 型乳状液,静置 3h,发现 3 个体系均有沉降现象,但是相比之下,30:70 体系最稳定.原因是:1.00 g/dL 司盘-80 的乳化剂浓度对于 50:50:40:60 体系不足,使乳状液不稳定,说明随着水油体积比的增大,乳化剂浓度需要增大,为了提高工艺效率,本试验选水油体积比为 40:60,这个体积比下所需的最佳表面活性剂量在下文中讨论.

4.3 最佳乳化剂浓度的测定

本试验选用司盘-80 作为乳化剂,其在体系中主要有 2 种作用^[17]:第一,减小油水界面的表面张力;第二,吸附于内水相液滴表面提供物理保护层以防止液滴凝聚,同时控制交联剂从油相向内水相的扩散速度,从而有效固化生成微球.对 100 mL 的体系(60 mL 正庚烷,40 mL 2.7% 的 PVA 水溶液,100% 理论交联度,转速 7 000 r/min,乳化 10 min)含有 0.70、1.00、1.30、1.60、1.90 和 2.20 g 乳化剂司盘-80 制备微球.用激光粒度仪测定粒径,结果见图 2.随乳化剂浓度增加,PVA 微球的粒径分布由单峰变为双峰,即在乳化剂浓度 $> 1.30\text{ g/dL}$,出现了较多的小粒径微球.大粒径微球的粒径随着乳化剂浓度的增大而减小,而在加入乳化剂的量 $> 1.30\text{ g}$ 后,大粒径微球的粒径变化不大.分析认为:乳化剂浓度较低时,界面膜上的吸附分子较少且排列松散,界面膜的强度较差,所形成的乳状液的稳定性较差,液滴之间碰撞聚集使微球的粒径变大;当乳化剂的浓度增高至一定浓度,乳化剂分子在界面上排列形成一个紧密的界面膜,膜的强度较高,液珠之间的凝聚所受到的阻力较大,而且,乳化剂增大了外相的粘度,减小液滴的聚集速度,形成的乳状液稳定性较好.但是当乳化剂浓度继续增加时,体系会产生更小尺寸的乳液液滴,从而形成较多的小粒径微球,导致单分散性变差,而且由于界面张力达到一个限定值后,不再明显降低,多余的乳化剂游离在油相中,会影响交联剂戊二醛向内水相的扩散速度.对于制备用于膜改性的 PVA 微球,加入的乳化剂浓度需使乳化液稳定,在考虑到制备成本则不需要加入过量.

试验表明,对 100 mL 的体系(60 mL 正庚烷,40 mL 2.7% 的 PVA 水溶液,100% 理论交联度,转速 7 000 r/min,乳化 10 min),司盘-80 浓度达到 1.30 g/dL ,乳化效果较好,相同条件下,形成的微球粒径最小.

4.4 转速对乳化效果的影响

室温下,对 100 mL 的体系(60 mL 正庚烷,40 mL

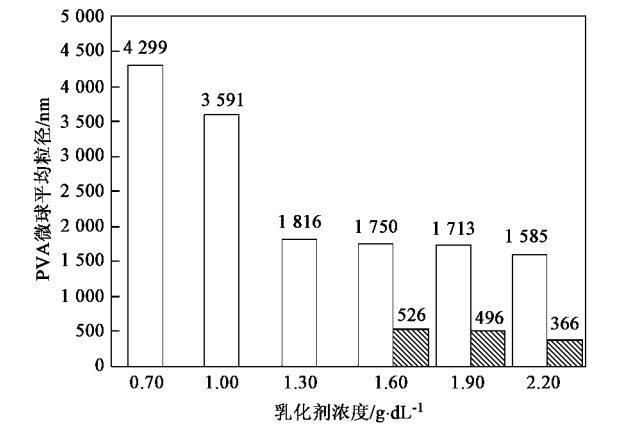


图 2 乳化剂用量不同对 PVA 微球平均粒径的影响
Fig.2 Size change of PVA microspheres with different SAA concentration

2.7%的 PVA 水溶液, 1.30 g 司盘-80, 100% 理论交联度, 乳化 10 min) 改变乳化转速, 考察转速对形成 PVA 微球粒径的影响, 用激光粒度仪测定平均粒径, 结果见图 3. 随着转速提高, 微球的粒径逐渐减小, 但是转速 > 20 000 r/min 后粒径的变化不大. 由此可见, 通过改变转速能够制备一系列不同粒径分布的 PVA 微球, 可用于不同孔径的多孔底膜表面形成动态膜, 有效防止膜表面及内部污染.

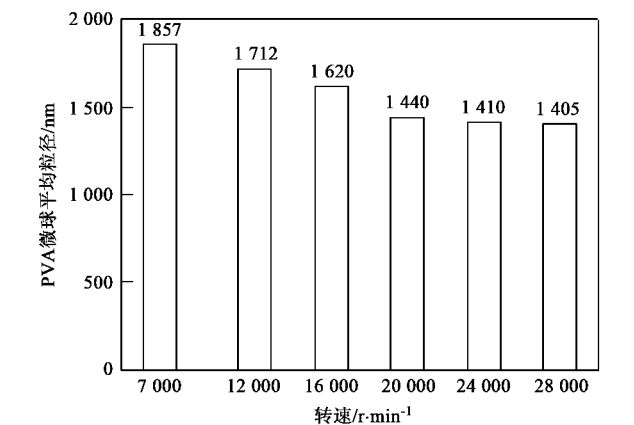


图 3 乳化剂浓度 1.30 g/dL 时转速对 PVA 微球平均粒径的影响

Fig.3 Size change of PVA microspheres with different stirring speeds ($c_{SAA} = 1.30$ g/dL)

高速乳化机增大的界面只有在乳化剂足量的前提下才能形成, 否则形成的小尺寸液滴只是短暂的, 界面强度不高, 液滴之间凝结成粒径较大的聚集体. 在显微镜下(10×10)观察液滴变化过程(60 mL 正庚烷, 40 mL 2.7% 的 PVA 水溶液, 0.70 g 司盘-80, 转速 7 000 r/min, 乳化 10 min), 见图 4, 可见乳化剂的浓度是乳状液稳定性的主要影响因素.

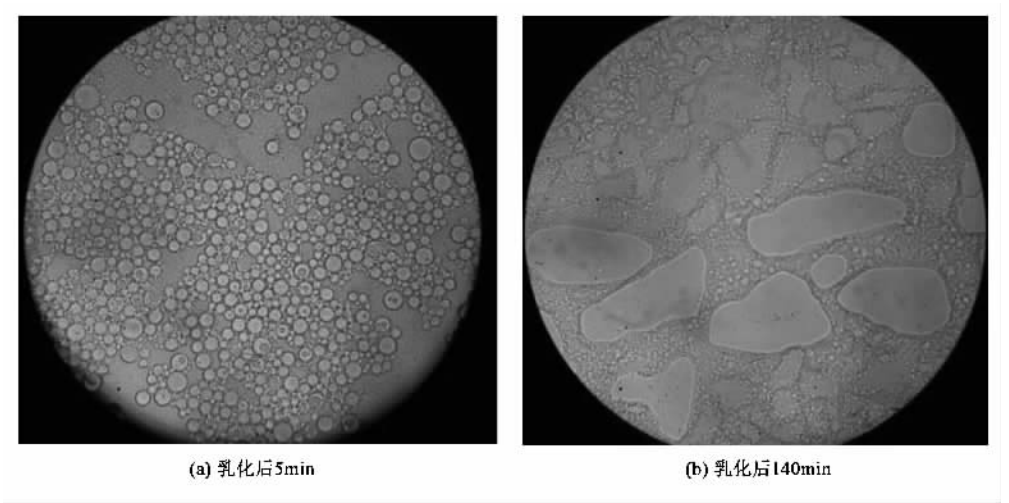


图 4 乳状液液滴粒径变化示意
Fig.4 Size change of emulsion with insufficient SAA

4.5 理论交联度对 PVA 微球粒径及亲水性的影响

4.5.1 紫外分光光度法测定乙醚中戊二醛浓度

对戊二醛的标准溶液进行紫外全波长扫描(190 ~ 400 nm), 得水相中戊二醛分子最大吸收峰出现在 234 nm 和 276 nm, 见图 5, 标准曲线吸光度选用 234 nm 处测定. 标准曲线为: $A = 0.5348x$, $R = 0.9986$.

对戊二醛的乙醚溶液进行紫外全波长扫描(190 ~ 400 nm), 得油相中戊二醛分子最大吸收峰出现在 224 nm 和 288 nm, 见图 5. 油相中戊二醛分子的特征吸收波长向低波数移动, 原因是: 乙醚是极性溶液, 戊二醛在极性溶液中的特征吸收波长发生蓝移. 选用在 224 nm 处测定吸光度, $A = 2.591$. 代入上面的标准曲线, 得到 50% 的戊二醛水溶液和无水乙醚以

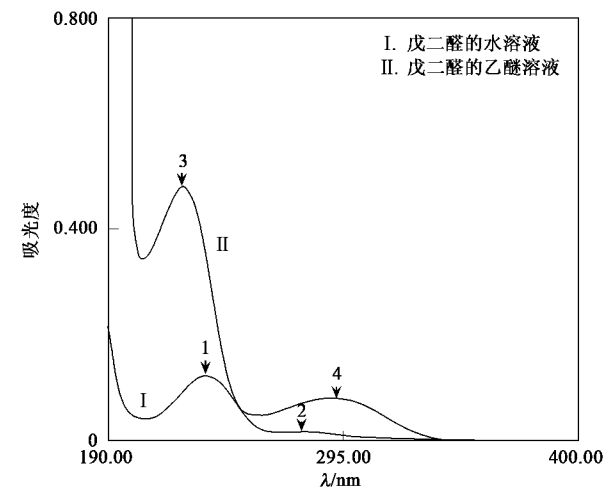


图 5 戊二醛的水溶液和戊二醛的乙醚溶液的紫外全波长扫描图

Fig.5 UV spectrum of glutaraldehyde standards and glutaraldehyde in diethyl ether standards

体积比 1:1 混合萃取的戊二醛的浓度为 48.448 mg/mL.

对 50%的戊二醛水溶液和无水乙醚分别以体积比 1.2:1、1.4:1、1.6:1 混合得到的上层油相,用同样的方法测定戊二醛的乙醚溶液在 224 nm 的吸光度(表 1),说明 50%的戊二醛水溶液和乙醚以体积比 >1 混合后,测得吸光度与体积比为 1 时差别不大,可以认为,50%的戊二醛水溶液和乙醚的体积比大于和等于 1 时,乙醚萃取戊二醛已经达到饱和.

表 1 戊二醛水溶液和无水乙醚的体积比对萃取的戊二醛浓度的影响

Table 1 Concentration of glutaraldehyde in diethyl ether effected by volume ration of glutaraldehyde solution and diethyl ether				
体积比	1:1	1.2:1	1.4:1	1.6:1
戊二醛的乙醚溶液的吸光度	2.596	2.613	2.635	2.598

4.5.2 交联剂浓度对微球粒径、电位和亲水性的影响

改变交联剂浓度制备一系列理论交联度不同(40%、60%、70%、90%、100%)的 PVA 微球(60 mL 正庚烷, 40 mL 2.7%的 PVA 水溶液, 1.30 g 的司盘-80, 转速7 000 r/min, 乳化 10 min),考察交联剂浓度对微球粒径的影响,结果见图 6,微球的粒径随理论交联度的增加而减小.原因可能是:少量戊二醛分子加入体系,2 个醛基被大量羟基争夺,首先发生 PVA 分子间交联,随着戊二醛投加量的增大,可能只有 1 个醛基参加缩醛反应,由于空间位阻,PVA 分子上相邻的羟基更易与醛基反应,发生 PVA 分子内交联,使 PVA 长链进一步收缩,从而微球粒径有变小的趋势.

然而交联剂浓度对 Zeta 电位的影响不大,分析原因可能是其测定在水相中进行,微球表面形成水化膜造成干扰.用接触角测定仪分析微球的亲水接触角,接触角分别为: 16.1°、16.7°、17.2°、17.6°、18.2°.微球与水的接触角 16°~19°,亲水性较强,随着理论交联度的增加接触角变大,伴随着亲水性的降低.

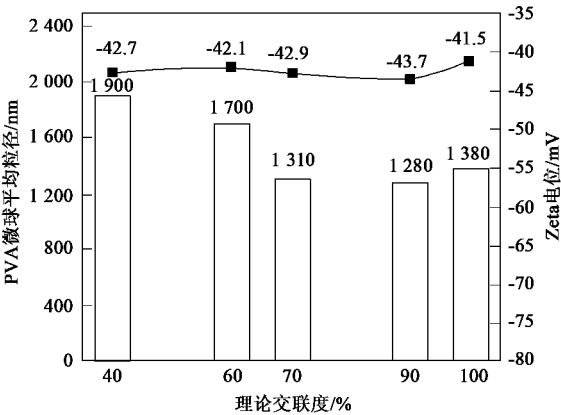


图 6 理论交联度对 PVA 微球平均粒径和 Zeta 电位的影响

Fig.6 Size and zeta potential change of PVA microspheres with different aimed cross-linking degrees

4.6 微球形态分析

扫描电子显微镜表征 PVA 微球(60 mL 正庚烷, 40 mL 2.7%的 PVA 水溶液, 1.30 g 司盘-80, 100%理论交联度, 转速7 000 r/min, 乳化 10 min)的形态.由图 7 可见,PVA 微球的成球形好、表面光滑.SEM 的粒径在 500~2 300 nm 的范围内,与激光粒度仪的测定范围(见图 8)基本相符,说明 PVA 微球在水溶液中的溶胀不明显.

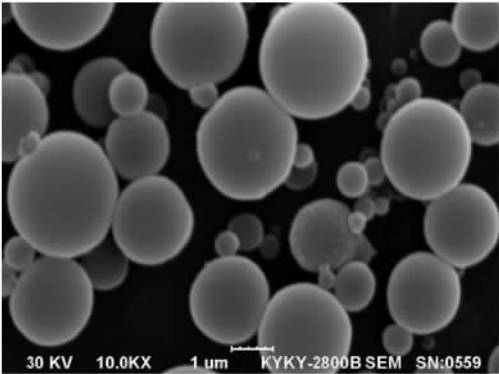


图 7 PVA 微球的扫描电镜

Fig.7 SEM of PVA microspheres

4.7 红外分析

对理论交联度为 40% (I)、100% (II) 的 PVA

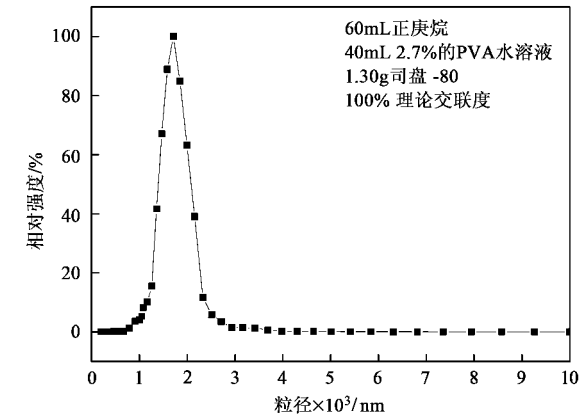


图8 交联 PVA 微球的粒径分布

Fig.8 Size distribution of PVA cross-linked

微球做傅立叶红外表征,见图9.交联反应的结果是引入了环醚基团($990\sim1\,130\text{ cm}^{-1}$), $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近是羟基伸缩振动峰,是聚乙烯醇链段的羟基吸收.随着理论交联度的提高,醚基峰强度增强,羟基峰强度降低,亚甲基的强度增强,说明与单位PVA交联的戊二醛增多,羟基含量有所降低,伴随着亲水性的降低.理论交联度为100%时,羟基峰仍然比较强,说明试验条件下缩醛反应进行的程度不完全.

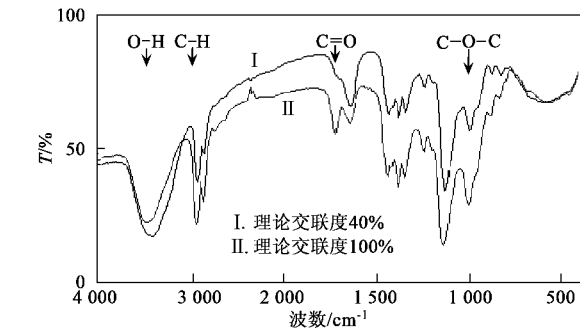


图9 理论交联度为40%、100% PVA微球的红外谱图

Fig.9 FTIR of PVA microspheres with aimed cross-linking degrees of 40% and 100%

5 结论

(1) 乳状液内相PVA水溶液浓度为2.7%,内外相体积比为40:60,乳化剂司盘-80的浓度为1.30 g/dL,转速7 000 r/min,乳化10 min条件下,乳状液的稳定性好,50℃水浴加热磁力搅拌3 h,洗涤烘干得到单分散性良好的PVA微球,粒径($1\,850\pm100$) nm.

(2) 当乳化剂足量的前提下,提高乳化转速,微球的粒径减小;随理论交联度增大,微球与水的接触角变大,亲水性有所降低;FTIR表征随着理论交联

度的提高,醚基峰增强,羟基强度减弱,理论交联度为100%时,羟基峰依然比较强,说明试验条件下,缩醛反应进行的程度不完全.

(3) 精确测定萃取的乙醚中戊二醛的饱和浓度为48.448 mg/mL,实现了理论交联度的量化.

(4) 制备的交联PVA微球Zeta电位 $-44\sim-41\text{ mV}$,亲水接触角 $16^\circ\sim19^\circ$,微球的亲水性强、电负性高,通过吸附在微孔膜上有望实现膜的表面改性.

参考文献:

[1] 杨宗政,顾平.膜生物反应器运行中的膜污染及其控制[J].膜科学与技术,2005,25(2):80-84.

[2] Hernandez-Rojas M E, Van Kaam R, Schetrite S, et al. Role and variations of supernatant compounds in submerged membrane bioreactor fouling [J]. Desalination, 2005, 179(1-3): 95-107.

[3] Lee W, Kang S, Shin H. Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 216(1-2): 217-227.

[4] 李娜,刘忠洲,续曙光.耐污染膜-聚乙烯醇膜的研究进展[J].膜科学与技术,1999,19(3):1-7.

[5] 叶茂盛,张捍民,崔霞,等.动态膜-生物反应器中新型预涂剂的抗污染特性研究[J].环境科学,2007,28(11):2494-2499.

[6] Wang S, Chu L Y, Chen W M. Fouling-resistant composite membrane for separation of oil-in-water microemulsions [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(1): 37-45.

[7] Lang K, Sourirajan S, Matsuura T, et al. A study on the preparation of polyvinyl alcohol thin-film composite membranes and reverse osmosis testing [J]. Desalination, 1996, 104(3): 185-196.

[8] El-Tantawy F, Abdel-Kade K M, Kaneko F, et al. Physical properties of CdS-poly(vinyl alcohol) nanoconducting composite synthesized by organosol techniques and novel application potential [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(2): 415-430.

[9] Lin Y, Zhou B, Shiral-Fernando K A, et al. Polymeric carbon nanocomposites from carbon nanotubes functionalized with matrix polymer [J]. Macromolecules, 2003, 36(19): 7199-7204.

[10] Zheng P, Ling X K, Si D L. Dynamic mechanical analysis of polyvinylalcohol /silica nanocomposite [J]. Synthetics Metals, 2005, 152(1-3): 25-28.

[11] Chang J H, Jang T G, Ihn K J, et al. Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites with Different Clays: Pristine Clays and Organoclays [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(12): 3208-3214.

[12] Li N, Liu Z Z, Xu S G. Dynamically formed poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membranes with good anti-fouling characteristics [J]. Journal of Membrane Science, 2000, 169(1): 17-28.

[13] 金喆民,秦培勇,陈翠仙,等.交联聚乙烯醇膜材料结构与性能的相关性(I)交联膜的红外分析[J].膜科学与技术,2003,23(4):16-19.

[14] 陆扬.明胶微球的研究进展[J].明胶科学与技术,2006,26(2):57-68.

[15] 蒋庆哲,宋昭铮,赵惠福,等.表面活性剂科学与应用[M].北京:中国石化出版社,2006.168-196.

[16] 赵大庆,谭金权.聚乙烯醇的制备与研究[J].中国新药杂志,2005,14(2):181-184.

[17] 奚平,林苗. W/O/W 法制备甲基膦酸二甲脂微胶囊[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2004, 30(4): 56-59.