

FTIR Study of the Pervaporation Performance of Self-Assembled St-PIC Membranes

Ping-rui Meng, Sheng-huan Liu, Li-juan Yu, Yan-mei Zhang, Xiao-hui Wang, Hao-qiang Yu

School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan, China, 250022

Email: chm_mengpr@ujn.edu.cn, juprm@yahoo.com.cn

Abstract: Starch-grafting-Sodium polyacrylate(St-g-PSA) and starch-grafting-polyvinyl ammonium (St-g-PVAM) self-assembled into Starch based polyion complex (St-PIC). The pervaporation behavior of water in ethanol was observed with 2DFTIR. The results showed that two state water, free water and associating water, was formed during permeation by Coulomb force with polyion group in membranes. Free water first associated with polyion group in membranes following increase of water in ethanol, than associating water was formed in membranes. The result also showed that two state water, free water and associating water, during pervaporation in membranes at 2DFTIR, free water early was changed then associating water and free water first was desorbed with increase of temperature and was separated with ethanol. A simple and convenient method was set up for studying the dehydration process of ethanol by using St-PIC membranes. The biodegradable St-PIC composite membranes were prepared and applied in the dehydration process of 95wt%, ethanol at 75°C. The permeation flux of $600 \sim 1400 \text{ g}^{-1} \text{ m}^2 \times \text{h}$ and separation factor of 900~2000.

Keywords: Starch; Starch based polyion complex membrane; Dehydration of ethanol; 2DFTIR; Pervaporation

自组装 St-PIC 膜渗透汽化性能的 FTIR 研究*

孟平蕊^{*,}, 刘圣环, 于立娟, 张艳梅, 王晓慧, 于浩强

济南大学化学化工学院, 济南, 中国, 250022

Email: chm_mengpr@ujn.edu.cn, juprm@yahoo.com.cn

摘 要: 淀粉接枝聚丙烯酸钠(St-g-PSA)与淀粉接枝聚乙烯铵(St-g-PVAM)自组装淀粉基聚离子复合物(St-PIC)。利用二维相关红外光谱(2DFTIR)分析乙醇中水在St-PIC膜内的渗透汽化行为, 改变浓度的2DFTIR显示: 渗透过程形成两种状态的水, 游离水和缔合水, 随乙醇中水的增加游离水优先变化。游离水靠库仑力与膜内聚离子基优先缔合形成缔合水; 改变温度的2DFTIR显示, 汽化过程也存在两种状态的水, 游离水和缔合水。随温度升高, 游离水较缔合水优先挥发脱离膜与乙醇分离。为解释乙醇脱水的渗透汽化分离过程提供了一种简便的方法, 制备可生物降解的St-PIC复合膜用于95%乙醇脱水, 70°C, 分离因子 $\alpha=900 \sim 2000$ 、渗透通量 $J=600 \sim 1400 \text{ g}^{-1} \text{ m}^2 \times \text{h}$ 。

关键词: 淀粉; 淀粉基聚离子复合物膜; 乙醇脱水; 二维相关红外光谱; 渗透汽化

1 前言

淀粉是廉价易得的天然聚合物, 能生物降解和再生无污染。淀粉通过化学改性可显著改善其性能和价值^[1~2]。2DFTIR是研究分子内官能团和分子间相互作用的新方法。能提高光谱的分辨率, 可清晰的显示重叠峰或被掩盖的小峰, 还能反映受外界微扰, 分子内

结构、官能团等变化顺序。已成功用于结构研究、跟踪反应历程等^[3]。作者曾合成了聚乙烯醇基聚离子复合物膜, 用2DFTIR研究了复合物膜对乙醇脱水的渗透汽化性能^[4~5]。本次用2DFTIR研究了St-PIC膜对乙醇脱水的渗透汽化行为。

2 材料和方法

2.1 材料与仪器

St-g-PSA, St-g-PVA 按文献[6]、[7]方法自制; Spectrum One 型傅立叶变换红外光谱仪(美国

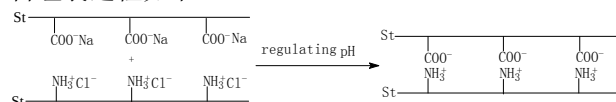
*基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973 计划”基金资助(2003CB615701)

** 联系人及第一作者: 孟平蕊(1957), 女, 河北巨鹿人, 济南大学化学与化工学院教授, 硕士生导师, 主要从事功能有机高分子材料研究, Email: chm_mengpr@ujn.edu.cn, juprm@yahoo.com.cn

PerkinElmer 公司)。

2.2 St-g-PSA/St-g-PVAM 复合物的自组装

St-PIC 由接枝率相近(20%左右)的 St-g-PSA 和 St-g-PVAM 等摩尔配成 7%(wt)%水溶液自组装而成, 自组装过程如下:



2.3 均质膜的红外光谱分析

分别将 St、St-g-PSA、St-g-PVAM 及其等摩尔的 St-PIC 配制成 7% (wt%) 水溶液, 静置脱泡, 于洁净水平的塑料板上刮膜, 自然风干, 制得厚度 10 μm 左右满足一定机械性能的均质膜, 测 4000cm^{-1} - 400cm^{-1} 红外光谱, 分辨率为 4cm^{-1} , 扫描次数 16 次。

2.4 复合物均质膜的 FTIR 测试过程

在不同浓度乙醇中浸泡试样膜, 用滤纸将膜表面的乙醇和水擦干, 用 Spectrum One 型光谱仪进行测定, 收集谱图; 在 95(wt)%乙醇中浸泡试样膜, 放入变温仪中, 温度梯度 20°C , 由 20°C 升至 120°C , 收集谱图。运用相关软件处理分析数据和谱图。

2.5 复合膜的渗透汽化性能测试

将 St-PIC 按文献[8]方法制备复合膜用于乙醇脱水, 并计算其渗透通量 J 和分离因子 α 。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱分析

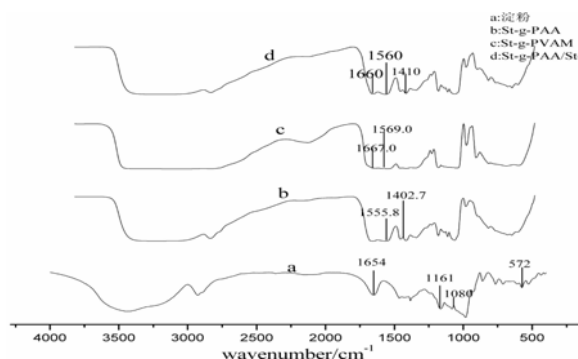


Figure 1. FTIR spectra of Starch、St-g-PSA、St-g-PVAM and St-PIC
图 1. St、St-g-PSA、St-g-PVAM 和 St-PIC 红外光谱图

图 1 为 St、St-g-PSA、St-g-PVAM 和 St-PIC 的 FTIR。与淀粉相比 St-g-PSA 在 1555.8cm^{-1} 处和 1402.7cm^{-1} 处出现 COO^- 的特征吸收; 在 1667.0cm^{-1} , 1569.0

cm^{-1} 为 St-g-PVAM 中“铵带”特征吸收; St-PIC 中“铵带”的吸收明显低移至 1660cm^{-1} 、 1560cm^{-1} , 说明 St-g-PVAM 和 St-g-PSA 自组装成 St-PIC。

3.2 均质膜渗透性测试结果

3.2.1 改变浓度的 1DFTIR 分析

图 2 改变浓度的一维红外 (1DFTIR) 表明, 随乙醇中水的增加水与膜中聚离子基缔合增强, 1660cm^{-1} 吸收显著增强并低移, 证明 1660cm^{-1} 为游离水非膜自身的吸收。 $>3000\text{cm}^{-1}$ 的吸收也显著低移, 说明水与膜内羟基也有缔合, 库仑力和氢键双重作用, 使水易扩散进膜。

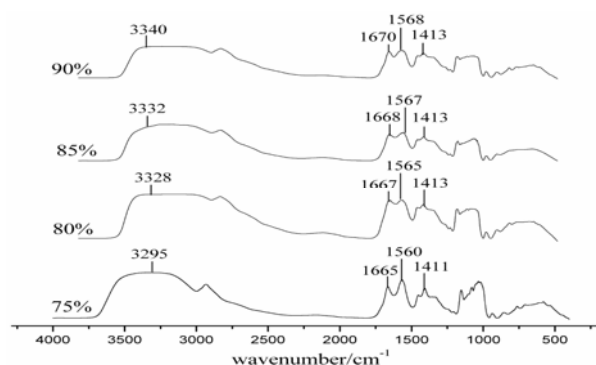


Figure 2. 1DFTIR of St-PIC membrane in ethanol/water with different concentration

图 2. St-PIC 膜随乙醇浓度变化的 1DFTIR

3.2.2 改变浓度的 2DFTIR 分析

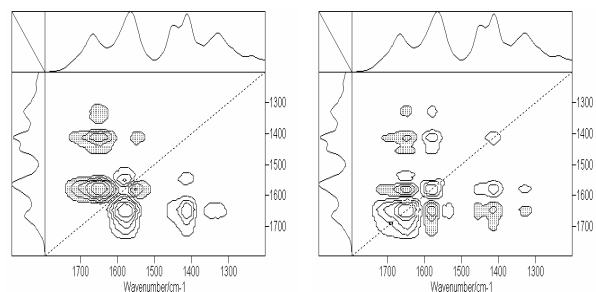


Figure 3. 2DFTIR of 1200-1800 cm^{-1} St-PIC membrane in ethanol/water with different concentration Synchronous(left) and Asynchronous(right)

图 3. St-PIC 膜在 $1200\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 改变乙醇/水浓度的 2DFTIR 同步图 (左), 异步图 (右)

图 3 同步图中对角线上 1660cm^{-1} 为水强的特征吸收, 1560cm^{-1} 、 1410cm^{-1} 为聚离子基弱的特征吸收。表明乙醇浓度的变化对两种吸收都有影响, 对水的吸

收影响更大。位于对角线之外的交叉峰 $\phi(1660,1560)<0$, $\phi(1660,1410)<0$, $\phi(1560,1410)>0$, 说明两种吸收同步变化。图3异步图反映了环境变化的影响。图中三个负交叉峰(带阴影的斑点) $\psi(1660,1560)<0$, $\psi(1660,1410)<0$, $\psi(1560,1410)<0$ 和正交叉峰(不带阴影的斑点) $\psi(1590,1560)>0$, 说明膜中有两种状态的水, 1660 cm^{-1} 为游离水, 1590 cm^{-1} 是与膜中聚离子基缔合的水。根据 Noda 理论[9], 说明变化顺序为: $1660, 1560, 1410\text{ cm}^{-1}$ 。即随乙醇中水的增加, 水向膜内渗透过程为: 游离水首先与膜中聚离子基靠库仑力生成缔合水而被吸附渗透到膜中直至达平衡。

3.3 均质膜汽化行为测试结果

3.3.1 改变温度的 1DFTIR 分析

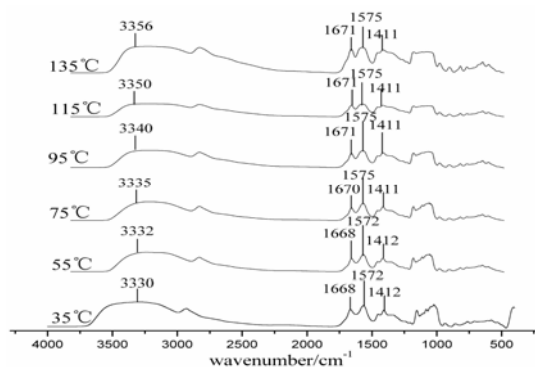


Figure 4. 1DIR spectrum of St-PIC membrane at change temperature

图 4. St-PIC 变温的 1DFTIR

图4变温的 1DFTIR 表明, $>3000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收随温度升高向高波数移动, 与水向膜内扩散过程相反, $1660, 1570\text{ cm}^{-1}$ 吸收也高移, 说明随温度升高, 膜内的水迅速释放, 水与聚离子基缔合程度减小, 最终被完全汽化成游离水。

3.3.2 改变温度的 2DFTIR 分析

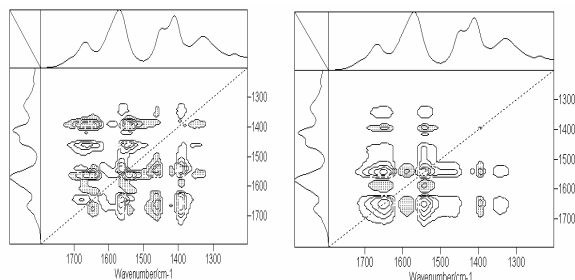


Figure 5. 2DFTIR of $1200\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ St-PIC membrane at change temperature Synchronous(left) and Asynchronous(right)

图 5. St-PIC 膜在 $1200\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 变温的 2DFTIR, 同步图(左), 异步图(右)

图5同步图中对角线上 $1660, 1590\text{ cm}^{-1}$ 同样说明膜中有两种形态的水, 游离水和缔合水。交叉峰 $\phi(1660,1590)<0$, $\phi(1660,1560)>0$, $\phi(1660,1410)<0$, $\phi(1590,1560)<0$, $\phi(1560,1410)<0$, 说明水与膜中聚离子基存在分子内或分子间的相互作用。图5异步图中, $\psi(1660,1590)<0$, $\psi(1660,1560)<0$, $\psi(1660,1410)<0$, $\psi(1590,1560)>0$, $\psi(1560,1410)<0$, 证明游离水与缔合水有相关性。根据 Noda 理论, 变化顺序为 $1660, 1560, 1410\text{ cm}^{-1}$, 即随温度升高, 游离水优先挥发, 缔合水被解吸为游离水才能挥发, 达到与乙醇分离的目的。

3.4 复合膜的渗透汽化性能

将 St-PIC 制备复合膜用于 $95(\text{v}\%)$ 乙醇脱水, 750°C , $\alpha=900\sim 2000$, $J=600\sim 1400\text{ g}^{-1}\text{ m}^2\times\text{h}$ 。进一步证明 St-PIC 膜对乙醇中水分离选择性高。说明膜与水之间的库仑力对强极性水产生强电荷诱导效应, 对弱极性乙醇产生强“盐析效应”。因而, 膜对水分子优先吸附、扩散和透过, J 值明显增加。反离子间的库仑力使膜的致密增加, 故 α 也显著提高。

4 结论

利用 2DFTIR 研究了 $1200\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ St-PIC 膜对乙醇脱水的渗透汽化行为: 膜内存在游离水和缔合水, 随乙醇中水的增加游离水明显增加, 游离水变化早于缔合水, 游离水靠库仑力与膜生成缔合水, 被优先选择吸附渗透进膜; 随温度升高, 游离水变化早于缔合水, 游离水优先挥发, 缔合水被解吸为游离水才挥发, 达到与乙醇分离的目的。为评价乙醇脱水膜的渗透汽化分离过程给予了一定的理论支持, 提供了一种简便的膜性能选择方法。作为可生物降解的 St-PIC 复合膜有望用于有机物脱水的渗透汽化分离。

References (参考文献)

- [1] Xiaoqin Shang, Zhangfa Tong, Dankui Liao, et al. Graft Co-polymerization of Acrylamide onto Starch in Inverse Emulsion[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*. 2006, 20(3): 460-463.
尚小琴, 童张法, 廖丹葵. 反相乳液法淀粉丙烯酰胺接枝共聚反应的研究[J]. *高校化学工程学报*[J], 2006, 20(3): 460-463.
- [2] Hui Song, Shu-Fen Zhang, Xi-Chen Ma, et al. Synthesis and application of starch-graft-poly(AM-co-AMPS) by using a complex initiation system of CS-APS. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69: 189-195.
- [3] Yun Peng, Peiyi Wu. A two dimensional infrared correlation spectroscopic study on the structure changes of PVDF during the melting process. *Polymer*, 2004, 45: 5295-5299.
- [4] Pingrui Meng, Zhihui Kang, Liangbo Li, et al. Pervaporation

- Performance of QAPVA/SMPVA Self-assembled Polyion Complex Membranes For Water In Ethanol. *Acta Polymerica Sinica*, 2008(12):1154-1159.
- 孟平蕊,康智慧,李良波. QPVAPSMPVA 自组装聚离子复合物膜对乙醇中水的渗透汽化性能研究[J]. 高分子学报,2008(12):1154-1159.
- [5] Pingrui Meng, Liangbo Li, Zhihui Kang, et al. Infrared Spectral Studies of Polyvinyl Alcohol Polyion Complex Membrane for Dehydrating Water of 95% Ethanol. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(12):1791-1794.
- 孟平蕊,李良波,康智慧. 聚乙烯醇聚离子复合物膜对 95%乙醇脱水的红外光谱研究[J]. 分析化学,2007, 35(12):1791-1794.
- [6] LliangboLi, Zhihui Kang, Pingrui Meng,. Synthesis of a novel polyanion membrane material PVA-g-PAC with high density chage, *Modern Chemical Industry*, 2008, 28 (4): 46-48
- 李良波, 康智慧, 孟平蕊. 新型高密度电荷聚阴离子 PVA-g-PAC 膜材料的合成[J]. 现代化工, 2008, 28 (4): 46-48
- [7] KANG Zhi-Hui; YU Li-Juan; LIU Sheng-huan, et al. Synthesis and Characterization of Graft Copolymer of Polyvinyl Alcohol and Polyvinyl Ammonium [J]. *JOURNAL OF UN IVERSITY OF J INAN (Sci. & Tech1)* :2009,23(1):30-33.
- 康智慧,于立娟,刘圣环等. PVA 接枝聚乙烯铵的合成及表征[J]. 济南大学学报(自然科学版),2009,23(1):30-33.
- [8] Pingrui Meng, Liangbo Li, Fengling Rong, et al. The synthesis and property of a novel polyanion electrolyte membrane material phosphate monoester PVA. *Journal of Functional Materials*, 2007, (8):1339.
- 孟平蕊,李良波, 荣凤玲. 新型磷酸单酯化PVA聚阴离子膜材料的合成及性能[J]. 功能材料,2007,(8):1339.
- [9] Isao Noda. Recent advancement in the field of two-dimensional correlation spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 883-884:2-26.