

PVA/ZSM-5 分子筛复合膜的制备与性能研究

朱雅桐, 黄震

(天津商业大学, 天津 300134)

摘要:目的 以聚乙烯醇(PVA)为基体材料,添加 ZSM-5 沸石分子筛和富马酸交联剂制备出一系列的复合膜,研究分子筛含量对复合膜性能的影响。方法 用流延法制备复合膜,进行 X 射线衍射分析和扫描电镜分析,测定复合膜的拉伸性能、耐水溶胀性、透光率与雾度。结果 经富马酸交联后 PVA 薄膜的拉伸强度和耐水溶性得到了明显改善,随着分子筛含量的增多,复合膜的拉伸强度逐渐减小,分子筛的加入对复合膜的溶胀度和透光性都有降低作用。结论 从综合测定结果来看,ZSM-5 分子筛质量分数为 5% 时的复合膜具有相对较好的性能。

关键词: 聚乙烯醇; ZSM-5 分子筛; 拉伸强度; 溶胀度

中图分类号: TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)05-0094-05

Fabrication and Property of PVA/ZSM-5 Zeolite Composite Membranes

ZHU Ya-tong, HUANG Zhen

(Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

ABSTRACT: A series of composite membranes were prepared with poly(vinyl alcohol) as substrate material and ZSM-5 zeolite particles and fumaric acid as crosslinking agents, and the effect of zeolite content on properties of composite membranes was studied. The composite membranes were fabricated by solution casting method, and examined by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscope analysis, determining the tensile properties, water swelling, simultaneous light transmittance and haze. After cross-linked with fumaric acid, the tensile strength and water resistance properties of the PVA membranes have obviously been modified but the membrane tensile strength gradually decreased as the zeolite content increased. The addition of ZSM-5 zeolites has reduced the degree of swelling and light transmittance of the membranes. The composite membrane with 5 wt% of ZSM-5 zeolite content had relatively better properties based on comprehensive measurement results.

KEY WORDS: poly(vinyl alcohol); ZSM-5 zeolite; tensile strength; degree of swelling

随着白色污染的日益严重,人们殷切希望绿色环保材料可以取代塑料,因此具有一定降解能力的材料受到了广泛关注,其中包括应用较广的材料——聚乙烯醇(PVA)。PVA 最早由德国的化学家 Herman 和 Hachanel 于 1924 年发现,是一种水溶性高分子聚合物^[1],它具有很强的微生物分解性能,能够被分解成二氧化碳和水,无污染,同时又具备其他优异性能,如气体阻隔性、透明性、强韧性、耐热性、耐有机溶剂性和

亲水性等较好^[2-3]。根据需要可以将 PVA 膜具有的这些特性应用在食品、药品、化工产品、日用品、玩具的包装上,也可以用于无线电元器件及整机、精密机械的封存上^[2]。PVA 在具有优质性能的同时,也具有吸湿性差、易溶胀、稳定性较差、强度低和不耐压等缺点^[4]。国内外的研究学者对这种材料进行了深入探讨,研究发现通过对 PVA 进行适当改性可以克服其性能上的缺点,进而满足产品需求^[5-6]。

收稿日期: 2015-07-12

作者简介: 朱雅桐(1989—),女,黑龙江人,天津商业大学硕士生,主攻高分子材料。

通讯作者: 黄震(1967—),男,安徽人,博士,天津商业大学教授,主要研究方向为可降解高分子材料和超临界流体萃取技术。

至今,PVA最常用的改性方法有共混改性、交联改性、接枝改性和杂化改性^[7],其中采用无机物来对聚合物材料进行共混改性和利用交联剂进行交联改性是获得所需性能的一个重要手段^[8]。利用交联和共混的方法,可以在一定程度上改善薄膜的相关性能,比如拉伸强度、溶胀性和透气性等。同时也有很多研究发现,添加分子筛可以赋予薄膜很好的渗透分离效果,根据分子筛对溶质的选择性不同从而达到对醇水体系和水-有机物体系进行分离的目的^[9-12]。选用ZSM-5分子筛作为无机填充剂,富马酸作为交联剂,利用流延法制备出一系列的新型复合膜,考察了该复合膜的相关性能^[13],以便应用于之后的渗透分离。

1 实验

1.1 材料与设备

实验材料:PVA(1750±50,天津光复精细化工研究所)、富马酸(天津光复精细化工研究所)、ZSM-5分子筛(硅铝原子数比为25,天津南化催化剂有限公司)。

实验设备:增力电动搅拌器,JJ-1,天津市华北实验室仪器有限公司;电热恒温水浴锅,HSY2-SP,北京市永光明医疗仪器厂;马弗炉,RWF 11/13,英国卡博莱特公司;X射线衍射,Rigaku D/max 2500v/PC,日本理学电机;扫描电子显微镜,SS-550,日本岛津;电子天平,FA2104S,上海精科天平;智能电子拉力试验机,XLW,济南兰光机电技术发展中心;高精度电动厚度仪,J-HDY25,四川长江造纸仪器有限责任公司;透光率/雾度测定仪,WGT-S,上海物理光学仪器厂。

1.2 PVA/ZSM-5复合膜的制备

薄膜的配方成分见表1,其制备过程如下:先将称量的ZSM-5沸石分子筛与蒸馏水加入圆底烧瓶中,放入温度为95℃的水浴锅中加热,以100 r/min的搅拌速度搅拌1 h。然后将6 g PVA和0.5 g富马酸加入烧瓶中以100 r/min搅拌4 h,再加入剩余6 g PVA,继续以同样速率搅拌6 h,以达到充分混合。随后将混合溶液静置在室温下排气12 h。接着,把混合溶液倾倒在玻璃板上,用刮膜器流延成膜。在自然条件下经过24 h晾干后,将膜揭下,放于温度为160℃的马弗炉中交联90 min。采用同样方法制备纯PVA薄膜和不添加分子筛的PVA薄膜,以便进行

比较。P为纯PVA,U为未交联PVA,C为交联PVA,Z-1,Z-2,Z-3,Z-4,Z-5,Z-6为ZSM-5质量分数分别约占干物质质量的5%,10%,15%,20%,25%和30%的薄膜。

表1 PVA/ZSM-5复合薄膜的样品组成
Tab.1 Compositions of PVA/ZSM-5 film samples

薄膜名称	组分质量/g			
	PVA	FA	ZSM-5	蒸馏水
P	12.0	0	0	88.0
C	12.0	0.5	0	87.5
Z-1	12.0	0.5	0.6	86.9
Z-2	12.0	0.5	1.3	86.2
Z-3	12.0	0.5	2.1	85.4
Z-4	12.0	0.5	3.0	84.5
Z-5	12.0	0.5	4.0	83.5
Z-6	12.0	0.5	5.1	82.4

1.3 性能分析与测试

1) X射线衍射(XRD)分析。利用X射线衍射仪来测定复合膜材料的结晶情况,衍射角度范围为3°~50°,扫描速度为4(°)/min。

2) 扫描电镜(SEM)分析。采用扫描电子显微镜,观察复合膜中沸石分子筛的分布情形。

3) 溶胀度。根据GB/T 14797.3—2008,每种薄膜都准备3个40 mm×40 mm的待测样品并做好标记,薄膜厚度为(0.05±0.005)mm。用电子天平称量薄膜的质量(m_1),称量后将薄膜完全浸没在蒸馏水中,放置在28℃的室温下浸泡24 h。然后用滤纸将薄膜表面的水分吸干,再称量薄膜质量(m_2)。根据 m_1 和 m_2 求得每个样品的溶胀度,进而对每种薄膜取平均值。溶胀度可按照公式进行计算: $D_s = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100\%$ 。

4) 抗张强度(σ)。根据GB/T 1040.3—2006,利用万能拉力试验机,测定薄膜的抗张强度,拉伸速度为25 mm/min,每种薄膜测定6个样品。薄膜的厚度利用厚度仪测量,精确至1 μm,薄膜厚度为(0.03±0.005)mm。

5) 透光率与雾度。根据GB/T 2410—2008,利用透光率/雾度测定仪,测定薄膜的透光率和雾度,每种薄膜测试5个样品(50 mm×50 mm),薄膜厚度为(0.03±0.005)mm。同时在纸条上写上字,将薄膜覆盖在纸条上,然后用相机拍下薄膜的透字效果。

2 结果与分析

2.1 X射线衍射分析

纯PVA(P)、交联PVA(C)、ZSM-5质量分数为10%(Z-2)和20%(Z-4)的PVA复合膜以及ZSM-5颗粒的XRD谱图见图1。3种改性薄膜在 $2\theta=20^\circ$ (101晶面)左右都出现PVA的最强特征衍射峰,显然交联没有影响PVA薄膜的结晶性质,说明富马酸加入引起的交联反应属于轻度交联。C、Z-2和Z-4这3种薄膜在 $2\theta=20^\circ$ 的衍射峰强度和半峰宽都没有多大的变化,但是与P薄膜相比衍射峰强度增强,半峰宽变窄,说明在交联程度较低的条件下,较高的交联温度和较长的交联时间比较有利于大分子结构的有序重排,进而使得薄膜的结晶度变高。另外,在 $2\theta=10^\circ$ (100晶面)和 $2\theta=23^\circ$ (200晶面)左右的衍射峰也因此显现出来。随着ZSM-5分子筛的加入及其添加量的增加,该衍射峰的强度逐渐减小。这可能是分子筛的添加降低了PVA的大分子结构的有序重排,因此降低了其结晶度。对于ZSM-5分子筛来说,在 $2\theta=8^\circ$ (011晶面), $2\theta=9^\circ$ (200晶面)和 $2\theta=23^\circ$ (051和033晶面)左右都出现了相应的特征峰,表明在复合膜中其结晶结构没有遭到破坏,而且衍射峰的强度随着ZSM-5颗粒含量的增加而更为显著。

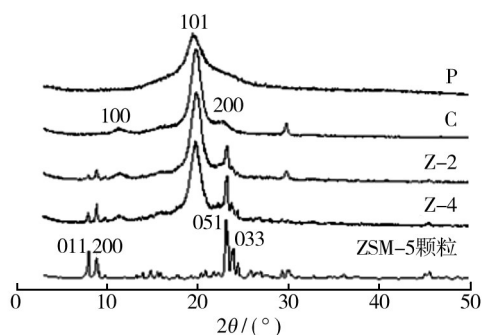


图1 交联PVA、Z-2和Z-4的X射线衍射图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns for the membranes of cross-linked PVA, Z-2 and Z-4

2.2 SEM分析

纯PVA和ZSM分子筛质量分数为10%和20%复合膜的表面扫描电镜结果见图2。通过比较,可以清楚地观察到纯PVA的表面是比较光滑的,而ZSM-2和ZSM-4复合膜的表面相对比较粗糙。随着分子筛含量的增加,薄膜表面粗糙度也有所增加。在图2b和图

2c中也观察到有一些颗粒团聚现象,这有可能使得复合膜的抗张强度得到一定程度的降低。

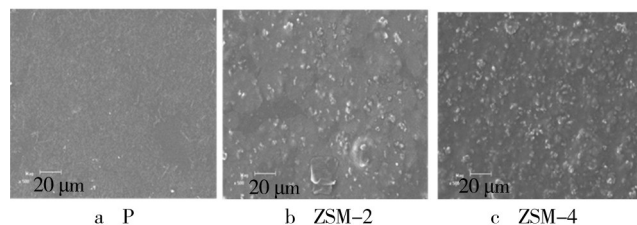


图2 复合膜表面的SEM图($\times 500$)

Fig.2 SEM images of composite membrane surfaces

实验观察可知,纯PVA与未交联PVA都比较容易吸水,在水中室温浸泡24 h后就变成胶糊状,因此必须进行交联以改善其耐水性。复合膜耐水性测定结果见图3,可以看出,轻度交联的PVA仍然具有最大的溶胀度,可能尚需要进一步提高其交联度。当ZSM-5分子筛质量分数达到5%后,薄膜的溶胀度下降了1/3;随着ZSM-5含量的增加,溶胀度进一步呈减小趋势。除降低基材含量外,薄膜溶胀度也与聚合物中的大分子结构和自由空间等因素有关^[14]。添加分子筛后,可能使PVA大分子间的物理交联作用有一定程度的增强,进而导致溶胀度减小;无机分子筛的加入可能占据基材中更多的自由体积,使PVA大分子中无法容纳更多的水分子,降低了薄膜溶胀度。同时,无机分子筛的溶胀度非常小,可能对降低复合物溶胀度有一定的促进作用。ZSM-5分子筛的硅铝原子数比为25,具有一定的疏水性,可使得溶胀度降低。复合膜作为包装材料使用时,需要避免包装产品因吸湿受潮而变质,同时结合薄膜其他性能来综合考虑以获得添加适量分子筛的复合膜。

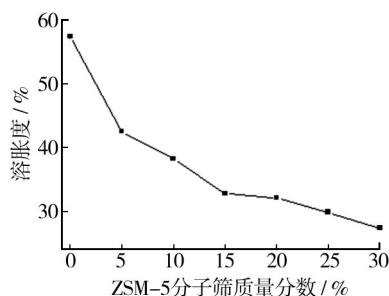


图3 PVA/ZSM-5分子筛的溶胀度

Fig.3 Degree of swelling of PVA/ZSM-5 zeolite composite membranes

2.3 抗张强度分析

PVA/ZSM-5分子筛复合膜的抗张强度测定结果

见图4。与纯PVA膜相比,交联PVA膜的抗张强度要高很多,达69 MPa左右,其原因在于交联作用增强了PVA大分子之间的作用力。添加ZSM-5分子筛之后,交联PVA膜的抗张强度逐渐下降,如Z-1复合膜(分子筛质量分数为5%)下降了20%左右。无机填料的加入,尽管可能产生物理交联,限制大分子的运动,但是会使得大分子间的距离增大,PVA大分子之间的极性结合强度(分子间作用力)会相应地得到减弱^[8]。随着分子筛量的增加,抗张强度逐渐降低。当ZSM-5质量分数为25%时其抗张强度降至23 MPa,膜的质感明显变脆。此时复合膜中的分子筛颗粒较多,分散性能变差,这些颗粒有可能会聚集在一起,导致材料微观网络结构变差,围绕团聚颗粒周围的空隙变大,进而形成应力集中点,导致其抗张强度下降。考虑到复合膜在应用过程中需要维持一定的力学性能,因此要综合考虑分子筛在复合膜中的用量。

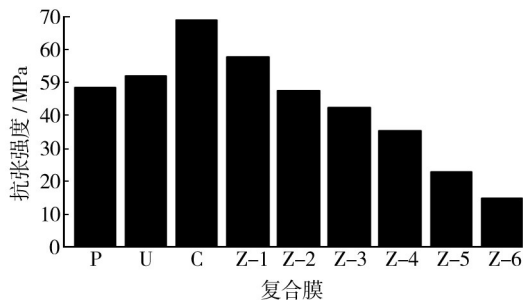


图4 PVA/ZSM-5分子筛复合膜的抗张强度
Fig.4 Tensile strength of PVA/ZSM-5 zeolite composite membranes

2.4 透光率与雾度分析

PVA/ZSM-5分子筛复合膜的透光率与雾度测定结果见图5。纯PVA的透光率最高,雾度最低,表明纯PVA薄膜一旦用于包装时将具有良好的内装物展示效果。加入交联剂富马酸小分子后,PVA基材的结构因此受到影响而使得透光性能有所下降,一旦发生酯化交联反应,PVA薄膜内部的大分子网状结构得以形成,进一步阻碍了光的透过^[15]。加入分子筛后,复合膜的透光率均呈下降趋势,同时雾度相应地变大了。基于XRD的分析可知,交联的发生影响了PVA大分子的结晶性,交联引起的结晶度上升可能导致了透光率的降低。而加入不透光的分子筛之后,复合膜的透光率下降更为明显,这是因为当光线照射到无机物颗粒上时,会发生漫反射、定向反射和散射等光学效应。当无机物含量增加时,颗粒易聚集成团,增强光的反射和散射作用,使得透过薄膜试样的光通量进一步减

少。分子筛对PVA大分子结晶性的影响也有可能降低了透光性。可以看到,随着分子筛含量的增加,复合膜的透光率逐渐下降,当分子筛质量分数达到30%(Z-6)时,其透光率为C膜的82%,雾度则由10%增加至90%。薄膜的透光性还可以通过透字的效果进行评价,见图6。可以看出,加入分子筛后薄膜颜色逐渐变黄,在一定程度上影响了视觉效果,这和透光性测定结果是一致的。然而,还是可以辨别出薄膜下面的字迹。

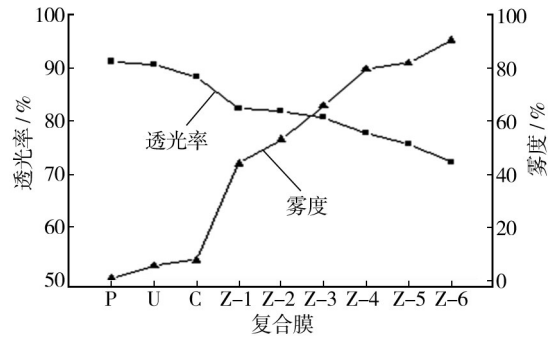


图5 PVA/ZSM-5分子筛复合膜的透光率与雾度
Fig.5 Light transmittance and haze of PVA/ZSM-5 zeolite composite membranes

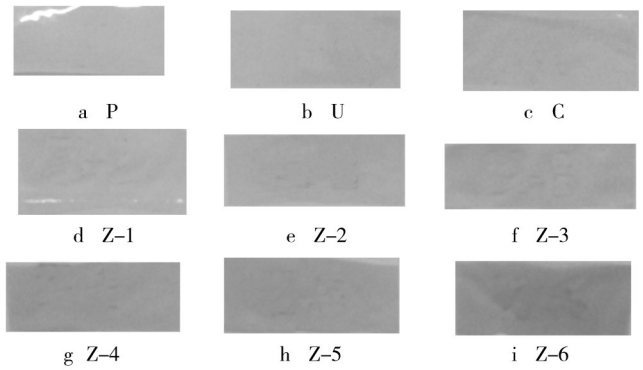


图6 各种薄膜的光学照片
Fig.6 Optical photos of all films

3 结语

通过添加不同含量的ZSM-5分子筛来制备了一系列PVA/ZSM-5分子筛复合膜,考察了这些薄膜的微观结构、耐水性、抗张强度和透光性能。XRD结果显示ZSM-5分子筛虽然对PVA的结晶性能有影响,但是两者的各自微观结晶结构得以保留。SEM结果表明,分子筛的添加影响了复合膜的微观结构,进而对其抗张强度有一定影响。随着分子筛含量的增加,复合膜

的溶胀度逐渐减小,复合膜的耐水性得到改善。分子筛的加入使得薄膜变脆,颜色发黄,降低了抗张强度和透光率。结合实验结果来看,ZSM-5分子筛质量分数为5%的复合膜具有比较优异的综合性能。

参考文献:

- [1] SAKURADA Y, SUEOKA A, KAWAHASHI M. Blood Purification Device Using Membranes Derived from Poly (Vinyl Alcohol), and Copolymer of Ethylene and Vinyl Alcohol[J]. Polymer Journal, 1987, 19(5): 501—513.
- [2] 王婧,苑会林,马沛岚. 聚乙烯醇薄膜的生产及应用现状与展望[J]. 塑料, 2005, 34(2): 12—17.
WANG Jing, YUAN Hui-lin, MA Pei-lan. Production, Applications and Development of PVA Film[J]. Plastics, 2005, 34(2): 12—17.
- [3] 顾瑾,李俊俊,孙余凭. 聚乙烯醇膜的改性及应用研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(5): 74—80.
GU Jin, LI Jun-jun, SUN Yu-ping. Progresses in the Modification and Application of Poly (Vinyl Alcohol) Membrane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(5): 74—80.
- [4] 陈丽. 聚乙烯醇复合膜材料的制备和性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
CHEN Li. Preparation and Performance of PVA Composite Films[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [5] JUAREZ C A, FAJARDO G, MONROY S, et al. Comparative Study between Natural and PVA Fibers to Reduce Plastic Shrinkage Cracking in Cement-Based Composite[J]. Construction and Building Materials, 2015(1): 164—170.
- [6] GUO G P, ZHANG C, DU Z J. Structure and Properties of Poly (Vinyl Alcohol)/Soy Protein Isolate Blend Film Fabricated through Melt Processing[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2015, 23(2): 183—189.
- [7] 吕玉彬,刘全校,许文才. 国内PVA薄膜材料改性研究进展[J]. 北京印刷学院学报, 2011, 19(4): 1—4.
LYU Yu-bin, LIU Quan-xiao, XU Wen-cai. Domestic Research Development of Modified PVA in Thin Film Materials [J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2011, 19(4): 1—4.
- [8] 彭春艳,黄震,赵晓燕. 填充型H-β分子筛-聚砜复合膜的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 28—30.
PENG Chun-yan, HUANG Zhen, ZHAO Xiao-yan. Preparation and Property Investigation of H-β Zeolite-Filled Polysulfone Composite Membranes[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 28—30.
- [9] AMNUAYPANICH S, PATTHANA J, PHINYOCHEEP P. Mixed Matrix Membranes Prepared from Natural Rubber/Poly (Vinyl Alcohol) Semi Interpenetrating Polymer Network (NR/PVA Semi IPN) Incorporating with Zeolite 4A for the Pervaporation Dehydration of Water-Ethanol Mixtures[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(23): 4908—4918.
- [10] HUANG Z, GUAN H M, WEE L T, et al. Pervaporation Study of Aqueous Ethanol Solution through Zeolite-Incorporated Multilayer Poly (Vinyl Alcohol) Membranes: Effect of Zeolites[J]. Journal of Membrane Science, 2006(6): 260—271.
- [11] VEERAPUR R S, PATIL M B, GUDASI K B, et al. Poly (Vinyl Alcohol)-Zeolite T Mixed Matrix Composite Membranes for Pervaporation Separation of Water+1, 4-Dioxane Mixtures [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58(3): 377—385.
- [12] KHOONSAP S, AMNUAYPANICH S. Mixed Matrix Membranes Prepared from Poly (Vinyl Alcohol) (PVA) Incorporated with Zeolite 4A-Graft-Poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate) (Zeolite-g-PHEMA) for the Pervaporation Dehydration of Water-Acetone Mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2011(2): 182—189.
- [13] HUNG Z, SHI Y, WEN R, et al. Multilayer Poly (Vinyl Alcohol)-zeolite 4A Composite Membranes for Ethanol Dehydration by Means of Pervaporation[J]. Separation and Purification Technology, 2006(1): 126—136.
- [14] KITTUR A A, KARIDURAGANAVAR M Y. Pervaporation Separation of Water-Isopropanol Mixtures Using ZSM-5 Zeolite Incorporated Poly (Vinyl Alcohol) Membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003(9): 441—448.
- [15] 石潇涵,黄震. 富马酸交联大豆分离蛋白/聚乙烯醇复合薄膜的制备与表征[J]. 包装工程, 2012, 33(21): 6—10.
SHI Xiao-han, HUANG Zhen. Preparation and Characterization of Soy Protein Isolate /Polyvinyl Alcohol Composite Films Cross-Linked with Fumaric Acid[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(21): 6—10.