纤维素衍生物反渗透膜铸膜溶液的研究

杨克萱* 何文杰 毛润生 伍凤莲 黄继才 齐庆蕙
(中国科学院广州化学研究所,510650 广州)

摘 要 本文采用IR、粘度测量及Huggins方程和McAllister方程表征和研究了醋酸纤维素、氰乙基醋酸纤维素、钛醋酸纤维素、羟丙基醋酸纤维素等反渗透膜材料的铸膜溶液. 结果表明,铸膜溶液中的添加剂磷酸、甲酰胺等与溶剂丙酮有一定的相容性或部分相容性,与纤维素衍生物有一定的氢键、亲核相互作用. 添加剂可影响纤维素衍生物大分子之间的相互作用.

关键词 纤维素衍生物,磷酸,甲酰胺,铸膜溶液,甘油,正丙醇,添加剂,粘度

醋酸纤维素及其改性膜材料[1~4]广泛用于反渗透. Bunst[5]认为磷酸可与醋酸纤维素形成三维网络结构,当磷酸含量为14wt%时,所成膜具有最佳的反渗透性能. 亦有以甲酰胺作添加剂的研究报道[6,7]. 本文研究磷酸、甲酰胺、甘油、正丙醇等对醋酸纤维素衍生物-丙酮溶液结构与性质的影响.

实 验 部 分

1 原 料

醋酸纤维素CA系上海群力塑料厂产品;氰乙基醋酸纤维素CECA、钛醋酸纤维素TiCA和羟丙基醋酸纤维素HPCA自制,合成方法按文献[2~4],各种试样的取代基和取代度见表1.

2 IR光谱和粘度

将纤维素衍生物溶于丙酮,加入添加剂,将其涂于NaCl晶片上,待丙酮自然蒸发,得到纤维素衍生物与添加剂的共混薄膜,以Analect RFX-65型红外光谱仪测绘红外光谱,傅里埃变换迭加64次.

表1 各种纤维素衍生物的取代基和取代度

试样	乙酰基取代度	第二取代基,取代度	基环上平均剩余羟基数
CA	2.422		0.578
CECA	2.502	氰乙基,0.371	0.127
HPCA	2.663	羟丙基,0.199	0.138
TiCA	2.50	钛, 0.01	0.49

在22±0.05℃以乌氏粘度计测定粘度. 丙酮-添加剂混合溶液粘度μ_b以McAllister[8]方程表征,以计算机拟合非线性方程组求解方程参数μ_{12}和μ_{21}(分别表示添加剂分散于丙酮和丙酮分散于添加剂之中时的相互作用粘度). 纤维素衍生物-丙酮-添加剂溶液特性粘度$[\eta]$采用Huggins方程,一元线性回归法求解,并计算Huggins常数k',回归系数$r>0.996$.

结果与讨论

1 丙酮-添加剂相互作用

丙酮与添加剂混合溶液的粘度总是高于(正偏差)或低于(负偏差)两种单组分粘度的线性组合,反映了混合溶液的相容性或相互作用. 在丙酮(1)-添加剂(2)混合溶液中,相互作用粘

1992-03-14收稿;1992-08-04修回.

度 μ_{12}是影响溶液相容性的主要因素，μ_{12}大则添加剂受丙酮的作用力大；添加剂粘度 μ_2大则添加剂本身分子间相互作用力强，不易分散. 因此，μ_{12}/μ_2比值可反映溶液的相容性，22℃时当添加剂为水、甲酰胺、磷酸时相容性参数为 0.455、0.209、0.169. 丙酮-水混合溶液粘度 μ_b为正偏差，μ_{12}/μ_2值最大，其余体系 μ_b为负偏差，μ_{12}/μ_2值越小则负偏差的程度越大.

2 纤维素衍生物-添加剂相互作用

表 2 列出了 CA 与甲酰胺或甘油共混时的基团振动频率，在很宽的添加剂与 CA 脱水葡萄糖单元(AGU)摩尔比范围内 $\nu_{C=O}$保持不变，即添加剂与乙酰基相互作用的数目是一定的，这是因为 CA 取代基团的空间效应限制了添加剂小分子的介入，甲酰胺是强亲核试剂，其与 AGU 比值小时 $\nu_{C=O}$值大，当亲核相互作用达到饱和后，继续增加的甲酰胺分子与乙酰基形成氢键，使 $\nu_{C=O}$值向低频方向移动. 羟基振动频率 ν_{OH}随添加剂比例改变无明显规律性的变化. 但当甲酰胺/AGU 摩尔比为 8.4 时其 ν_{OH}比甲酰胺的 ν_{NH}和 CA 的 ν_{OH}都高，即两者间有氢键解缔效应，而当甘油/AGU 摩尔比为 1.2 时其 ν_{OH}较 CA 和甘油的 ν_{OH}都低，即两者共存时强化了氢键效应.

表 2 甲酰胺/CA 及甘油/CA 共混薄膜的基团振动频率

甲酰胺/AGU(摩尔比)	0.0198	0.08196	0.2928	0.4161	8.4	(甲酰胺)
$\nu_{C=O}$,cm^{-1}	1751.05	1751.05	1749.12	1749.12	1749.12	
ν_{OH},cm^{-1}	3478.96	3473.17	3467.39	3463.53	3513.67	ν_{NH}(3336)
甘油/AGU(摩尔比)	0.1792	0.6384	1.2073		(CA)	(甘油)
$\nu_{C=O}$,cm^{-1}	1747.19	1747.19	1747.19		1747.19	
ν_{OH},cm^{-1}	3467.39	3353.61	3349.75		3477.03	3360

表 3 列出了各种纤维素衍生物及其与添加剂共存时乙酰基振动频率 $\nu_{C=O}$. 纤维素衍生物的 $\nu_{C=O}$与大分子中羟基数目有关，羟基越多 $\nu_{C=O}$越小，即形成的氢键越多.

表 3 添加剂/纤维素衍生物共混薄膜的 $\nu_{C=O}$值，cm^{-1}

样品，$\nu_{C=O}$	CA，1747.19	CECA，1752.98	TiCA，1749.12	HPCA，1751.05
磷酸/AGU，$\nu_{C=O}$	1.0，1737.55	1.59，1743.34	1.05，1745.26	1.12，1745.26
甲酰胺/AGU，$\nu_{C=O}$	8.4，1749.12	9.63，1756.0	8.47，1749.12	9.05，1751.05
甘油/AGU，$\nu_{C=O}$	0.6，1749.12		0.64，1747.19	
正丙醇/AGU，$\nu_{C=O}$	1.7，1749.12		1.75，1749.12	

磷酸的氢键效应使 $\nu_{C=O}$减小. 磷酸与乙酰基相互作用的数目受到大分子链空间效应的制约，对于空间障碍较小的 CA 和 CECA，磷酸与乙酰基相互作用的数目多；TiCA 的交联结构和 HPCA 的旁基效应使 $\nu_{C=O}$位移较小. 甲酰胺与纤维素衍生物有亲核和氢键作用，亲核的位阻大于氢键，所以对于空间位阻较小的 CA 和 CECA，$\nu_{C=O}$略有增加，而对于空间效应较大的 TiCA 和 HPCA $\nu_{C=O}$不变. 甘油和正丙醇都含有富电子的氧原子和电子接受体氢原子，它们可分别与乙酰基形成亲核与氢键，庞大的甘油分子与 CA 作用时 $\nu_{C=O}$较高，而与空间效应较大的 TiCA 作用时 $\nu_{C=O}$较小；较小的正丙醇分子与 CA 和 TiCA 作用的 $\nu_{C=O}$相同.

3 纤维素衍生物-丙酮-添加剂三元混合溶液

图 1 是磷酸和甲酰胺对各种纤维素衍生物-丙酮溶液特性粘数[η]和 Huggins 常数 k' 的影响. 随添加剂与纤维素衍生物脱水葡萄糖单元(AGU)摩尔比增加，[η]的变化可分为 3 个区域，即低浓度区、中浓度区和高浓度区. 在中浓度区[η]几乎随添加剂量增加成线性增长.

在低浓度区，添加剂一方面是纤维素衍生物的非溶剂或弱溶剂，使大分子链卷曲收缩，[η]下降，(图 1-*a*、*b*、*e*、*h*)；另一方面添加剂是强极性化合物，与大分子有较强的相互作用. 对于刚性较强、分子链较为伸展的大分子如 CECA，HPCA 等随着聚合物浓度变稀，添加剂的“牵拽

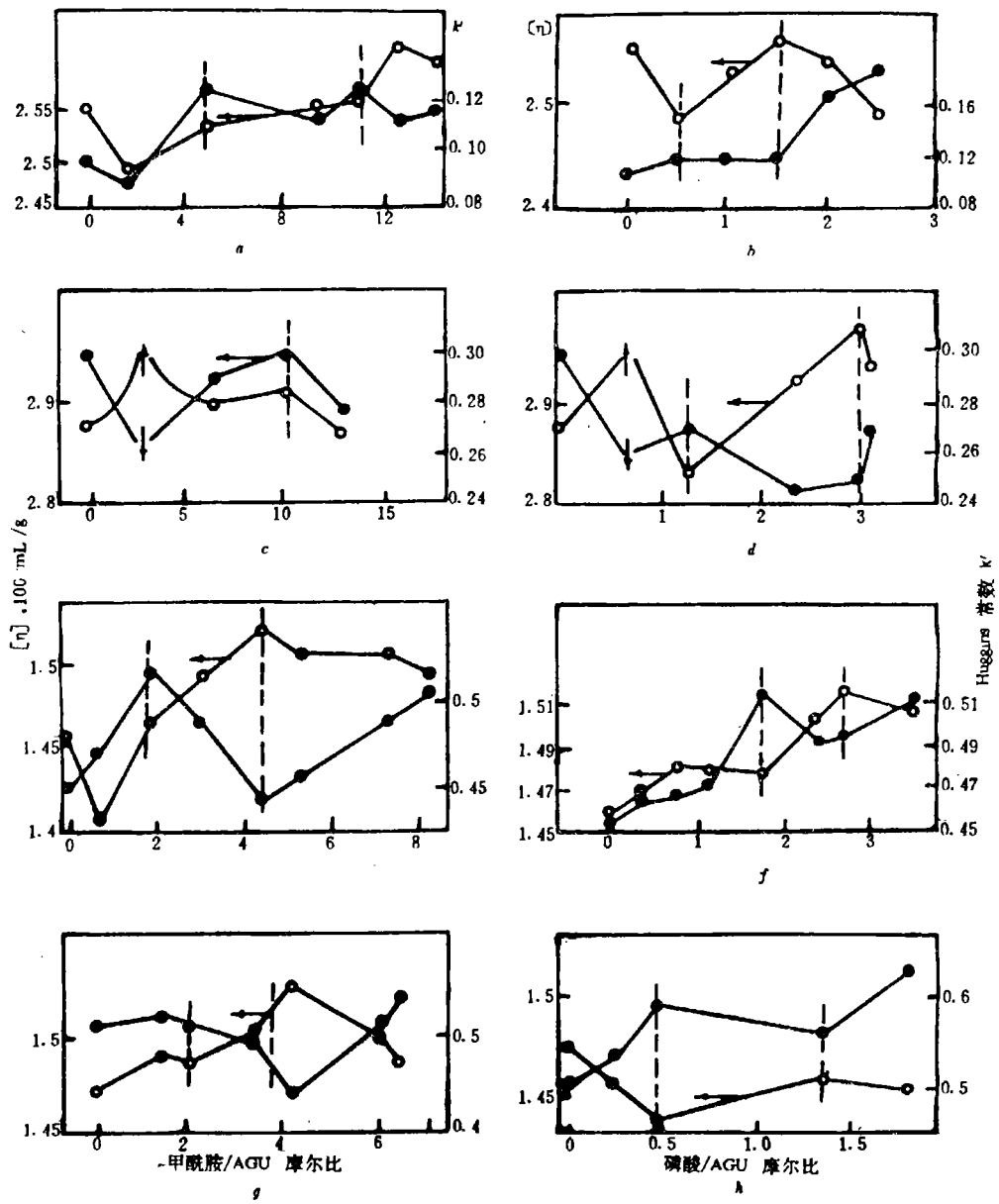


图 1　添加剂与纤维素衍生物脱水葡萄糖单元(AGU)摩尔比对溶液特性粘度和 Huggins 常数的影响(22°±0.05℃)

纤维素衍生物为:a、b—CA;　c、d—CECA;　e、f—HPCA;　g、h—TiCA

拉伸"作用使分子链进一步伸长[9],[η]增大(图 1-f),甚至可使[η]→∞、k'→∞(图 1-c、d),TiCA 为交联结构溶解性差,充分稀释后可看到未完全溶解的微粒,低浓度的甲酰胺使[η]有所提高可能与甲酰胺体积小、渗透力强、可增加未溶部分的溶胀度有关.

在添加剂中浓度区,添加剂与纤维素衍生物相互作用的数目逐步增加,分子链刚性增加,

[η]稳定地几乎成线性地增长. 添加剂与丙酮和纤维素衍生物的相互作用存在着下式平衡:

$$\text{添加剂(丙酮)} \rightleftharpoons \text{添加剂(纤维素衍生物)} \quad (1)$$

甲酰胺与丙酮的相容性比磷酸好,故甲酰胺与纤维素衍生物相互作用的数目较少,引起大分子形态变化程度小,[η]线性增长范围广且范围边界值大. 添加剂与纤维素衍生物之间的相互作用也影响(1)式平衡,磷酸体积庞大,与 CECA 支链上 CN 基和 HPCA 支链上 OH 基成氢键位阻较小,故磷酸对于 CECA 和 HPCA 有较大的区域边界值. 甲酰胺与纤维素衍生物有氢键和亲核作用,但亲核的位阻大于氢键,对于位阻较大的 HPCA 有较弱的亲核作用,而对于位阻较小的 CA 和 CECA 有较强的亲核作用,因此甲酰胺与 CA 和 CECA 有较好的相容性,其[η]线性增长范围广且边界值大. TiCA 溶解性差,[η]线性增长范围最窄,边界值最小.

高浓度添加剂可与未成氢键的游离官能团相互作用,还可破坏大分子自身官能团之间的氢键,并与之形成新的相互作用,这时大分子链的线团结构被打开,形态结构伸展,[η]有增加的趋势,但同时添加剂的氢键缔合作用又使[η]下降,这就是图 1-*a* 高浓度甲酰胺存在时,[η]先增加后又降低的缘故. 磷酸氢键缔合力强,高浓度存在时只能引起[η]降低.

参 考 文 献

1 Sourirajan S 著,刘延惠译. 膜分离科学与技术,1984,**4**(2,3):88

2 黄继才,伍凤莲,齐庆蕙等. 水处理技术,1990,**16**(1):1

3 Qi Q H,Chen L K,Guo Y F. *Cellul Chem Technol*,1987,**21**:359

4 黄继才,毛润生,伍凤莲等. 1990 纤维素化学讨论会预印集,广州,1990:38

5 Kunst B,*et al*. *ACS Symp Ser*(*Am Chem Soc*),1981,**153**:235

6 Sirkan K K,Agarwal N K,Rangaiah G P. *J Appl Polym Sci*,1978,**22**:1919

7 Hicke H-G,Schwarg H-H,Paul D,*et al*. *Acta Polymerica*,1979,**30**(5):313

8 Mcallister R A. *A I Ch E Journal*,1960,**6**(3):427

9 杨克萱,齐庆蕙,黄继才等. 1990 纤维素化学讨论会预印集,广州,1990:26

CASTING SOLUTIONS FROM CELLULOSE DERIVATIVES FOR RÉVERSE OSMOSIS MEMBRANE

Yang Kexuan*, He Wenjie, Mao Runsheng, Wu Fenglian, Huang Jicai, and Qi Qinghui

(*Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica*, 510650 *Guangzhou*)

Abstract Casting Solutions from cellulose acetate, cyanoethyl acetyl cellulose, hydroxypropyl acetyl cellulose and titanium cellulose acetate have been studied with IR and viscosity methods. McAllister equation and Huggins equation are used to describe the viscosity behavior of acetone-additive solutions and cellulose derivative-acetone-additive solutions, respectively. Phosphoric acid, formamide, *n*-propanol and glycerine were used as additives. It is found that additives used showed a certain effect on the interaction among macromolecules of cellulose derivatives and on their morphological structures.

Keywords cellulose derivative, casting solution, additive