

# PVA、PVP和 $\beta$ -CD改性再生纤维素膜的制备及 渗透汽化分离己内酰胺水溶液

朱天容, 李忠铭, 刘继延, 王亮, 胡思前\*, 唐开

(江汉大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘要:** 己内酰胺(CPL)是重要的有机化工原料,对CPL脱水是除杂工艺中最后一步。然而,CPL是热敏性物质,为防止CPL高温分解,重点研究了渗透汽化膜分离技术对CPL脱水。以棉短绒为制膜原料,采用碱溶解方法,通过相转变制备了再生纤维素(RC)膜。研究了铸膜液浓度对膜结构的影响。铸膜液的最佳浓度为4 wt%,RC膜表面平滑、无孔,可作为渗透汽化膜,但纯RC膜的通量较小。因此,选取了聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)分别对RC膜共混改性,考察了改性膜的溶胀度、接触角和渗透汽化膜分离性能。RC-PVA膜的机械强度、通量和分离因子均优于纯RC膜。 $\beta$ -CD提高了膜的分离因子,对通量影响较小。

**关键词:** 渗透汽化;己内酰胺/水;再生纤维素膜;共混

中图分类号:TQ341 文献标志码:A 文章编号:1673-0143(2014)06-0027-08

## Preparation of PVA, PVP and $\beta$ -CD Modified Regenerated Cellulose Membrane and Pervaporation Separation of Caprolactam-Water Mixtures

ZHU Tianrong, LI Zhongming, LIU Jiyan, WANG Liang, HU Siqian\*, TANG Kai

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

**Abstract:** Caprolactam ( $C_6H_{11}NO$ ) is one of the most important material in the polymer industry, dehydration is the most important edulcoration technology in the final caprolactam purification. However, caprolactam is heat-sensitive substance, for prevention of degradation under high temperature, the dehydration of caprolactam with pervaporation (PVP) is studied. Cotton as membrane material and is firstly dissolved in the alkaline solution, then the regenerated cellulose (RC) is prepared by phase inversion method. The influence of concentration of casting solution on the membrane structure is investigated. The results show that the 4 wt % cellulose concentration is suitable to prepare the PV membrane. But the flux and separation factor of pure RC membrane are not ideal. Therefore, polyvinyl alcohol (PVA), Polyvinyl-Pyrrolidone (PVP) and  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) are selected to modify the RC membrane. The degree of swelling, contact angle and PV performance of the modified membranes are tested. RC-PVA has better properties and the strength, the flux and the separation factor are improved. With the addition of  $\beta$ -CD, the separation factor of membrane is enhanced, and it has a little influence on flux.

**Keywords:** pervaporation; caprolactam-water mixtures; regeneration cellulose membrane; blend

收稿日期: 2014-10-24

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划项目(B2014066); 江汉大学博士科研启动经费项目(2012021)

作者简介: 朱天容(1985—),女,讲师,博士,研究方向:高分子薄膜材料。

\*通讯作者: 胡思前(1963—),男,教授,研究方向:有机光电材料与有机合成。E-mail:huisiqian@126.com

渗透汽化膜是一种节能、高效的分离技术,特别是在分离近沸、恒沸混合物、同分异构体混合物和热敏性物质具有蒸馏、萃取无法比拟的优势,使得这项技术具有广阔的应用前景<sup>[1-2]</sup>。己内酰胺(CPL)是重要的有机化工原料之一,CPL粗产品含有65~70 wt %CPL,其余主要为铵盐和水。水的存在会抑制CPL聚合反应链增长,对CPL脱水是除杂工艺中最后一步<sup>[3-5]</sup>。然而,CPL是热敏性物质,为了防止CPL高温分解,重点研究了渗透汽化膜分离技术对CPL脱水。中国石化股份有限公司巴陵石化分公司和石家庄化纤有限责任公司采用三效蒸发CPL/水溶液中结晶析出CPL为背景,提出以三效蒸发/渗透汽化耦合(Hybrid process)或集成(Integration process)先进工艺来改进或替代CPL脱水工艺,克服原来采用三效蒸发工艺中中压蒸汽消耗大、热传质效率低、污染物转入第二相和操作费用高等缺点,进而对CPL装置节能改造发挥渗透汽化膜分离的优点,减少CPL生产过程中的能耗和环境污染,提高装置生产能力和产品质量,进行了有意义的探索和尝试。2006年ZHANG等<sup>[6]</sup>首次采用渗透汽化膜分离技术对CPL脱水,选用GA交联PVA膜,以PAN超滤为底膜,结果表明用渗透汽化膜分离技术对CPL脱水具有可行性,且复合膜的分离性能好。随后几年,ZHANG等<sup>[7]</sup>研究了不同复合膜中不同底膜(PAN和聚醚砜PES)对CPL脱水性能的影响。LI等<sup>[8]</sup>采用天然魔芋葡甘聚糖(KGM)为制膜材料,用于CPL水溶液的分选,其结果可见该膜的分离因子较高,达到3000,但是膜的通量较小。LIN等<sup>[9-10]</sup>以PVA为制膜主材料,分别用NaCl和纳米SiO<sub>2</sub>改性PVA膜用于CPL脱水,结果显示NaCl的引入增大膜内孔径,NaCl和纳米SiO<sub>2</sub>提高了PVA膜的总通量,分别达到3 200 g/(m<sup>2</sup>·h)和3 800 g/(m<sup>2</sup>·h),但是分离因子较小。

发展渗透汽化分离技术的关键是开发具有优良分离性能的材料,能够工业化应用的膜材料种类比较有限,通常用膜材料改性是获得新型膜材料的简单有效方法。纤维素(cellulose)是以D-葡萄糖基单元构成的链状高聚物,每个葡萄糖基上均含有3个羟基,具有非还原性末端和还原性末端,具有优良的亲水性和耐酸碱性,其结构式见图1。纤维素类是应用最早,也是目前应用最多的膜材料,纤维素的相对分子质量在50~200万,在溶解过程中降解,再生纤维素(RC)的相对分子质量约在几万到几十万。传统的RC有酮氨纤维素和黄原酸纤维素,是很好的透析膜材料,尤其是人工肾大量使用再生纤维素,抗蛋白质污塞的系列RC微滤膜和超滤膜已获得广泛应用。目前,RC膜除了应用于反渗透、超滤和微滤膜,还应用于气体分离和渗透汽化中。因此,纤维素是一类最具有开发潜力的膜材料之一。但由于纤维素分子链内和分子链间羟基有很强的氢键作用,纤维素难溶于一般的溶剂,只能溶于铜氨溶液<sup>[11]</sup>、N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)<sup>[12]</sup>等,这些溶剂难回收、有污染,抑或价格高。ZHENG等<sup>[13]</sup>提出了用NaOH/尿素或NaOH/硫脲水溶液溶解纤维素,显著增加了纤维素的溶解性,改善了纤维素的成膜性能。

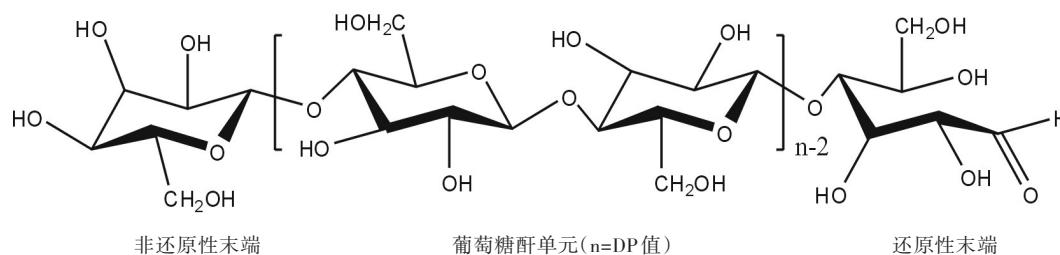


图1 纤维素的结构式

Fig. 1 Structure of cellulose

笔者以7 wt %NaOH/12 wt %尿素水溶液溶解纤维素,制备RC膜用于渗透汽化膜分离。通过SEM研究膜的形貌及其孔径,并考察纤维素溶液的浓度对膜形貌的影响,并测定RC的分离性能。为了提高RC膜的分离性能,分别选取不同亲疏水性的物质聚乙烯醇(PVA),聚乙烯吡咯烷酮(PVP),β-环糊精(β-CD)对RC改性,测定改性膜的分离性能。其中PVP为水溶性高分子,结构式中含有内酰胺(-NH-),为强极性基团。PVA为线性高分子,结晶度较高,在高温条件能完全溶于水中。β-CD结构特殊,为外部亲水内部疏水。

## 1 实验部分

### 1.1 主要材料与试剂

表1 主要材料和试剂的纯度和生产厂家

Tab. 1 Source and purities of experimental materials and reagents

试剂	级别	厂家
聚乙烯吡咯烷酮(PVP)	K30, MW=25 000~40 000	国药集团化学试剂有限公司
聚乙烯醇(PVA)	聚合度 1750 $\pm$ 50, $\geq$ 99%	国药集团化学试剂有限公司
棉短绒(Cotton linter)	化学纯 Mw $\approx$ 10.1 $\times$ 10 <sup>4</sup>	湖北襄樊化纤厂
盐酸(HCl)	分析纯, 36~38%	开封东大化工有限公司试剂厂
氢氧化钠(NaOH)	分析纯, $\geq$ 96.0%	天津化学试剂三厂
浓硫酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
$\beta$ -环糊精( $\beta$ CD)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇(EtOH)	分析纯, $\geq$ 99.7%	国药集团化学试剂有限公司
己内酰胺(Caprolactam)	化学纯	中国石化巴陵石化分公司
超纯水(Water)	电阻率=15 M $\Omega$	实验室自制

### 1.2 主要实验仪器及设备

表2 主要实验仪器型号和厂家

Tab. 2 Types and manufacturers of experimental instruments

仪器	型号	厂家
渗透汽化实验装置		天津大学化工实验中心制备
高效液相色谱仪	LC-10Avp Plus	日本岛津
扫描电子显微镜	FEI Quanta 200	荷兰FEI公司
原子力显微镜	SPM-9500J3	日本岛津
红外光谱仪	AVATAR360	美国 a Nicolet 公司
热重分析仪	SETSIS Evolution 16	法国 Setaram 公司
X-射线衍射仪	AXS D8Advance	德国 Bruker 公司
接触角仪	DSA100	德国 Kruss 公司

### 1.3 纯RC膜的制备

本研究运用相转化法制备RC平板渗透汽化膜。在一定条件下,将一定质量的已撕碎的棉短绒(分子量为 10.3 $\times$ 10<sup>4</sup>)加入已配置好的 7 wt % NaOH / 12 wt % 尿素水溶液中,机械搅拌至棉短绒初步溶解。然后置于-12 $^{\circ}$ C的冰箱里,12 h后取出快速搅拌至形成透明黏稠溶液,离心取出未溶解部分并脱气。离心后的所得溶液倒在干净的玻璃板上用刮膜板刮制一层一定厚度的液膜,将液膜连同玻璃板浸入 15  $^{\circ}$ C、5 wt % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中,待膜固化并自动剥离玻璃板,将新生膜用去离子水冲洗,并至膜为中性。然后将湿膜贴于有机玻璃板上晾干,待用。铸膜流程如图2所示。

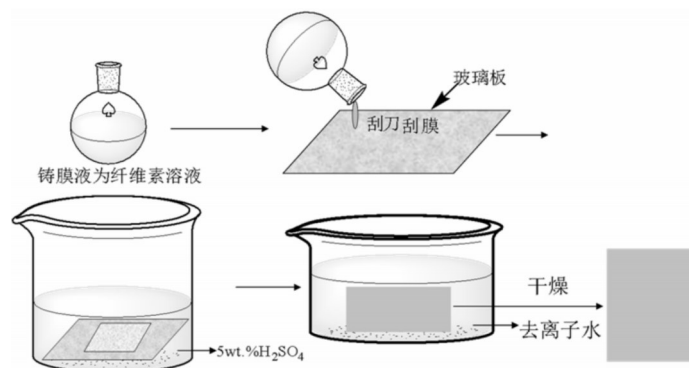


图2 RC渗透汽化膜的制备

Fig. 2 Preparation of regenerated cellulose pervaporation membrane

## 1.4 PVP、PVA和 $\beta$ -CD共混改性RC膜的制备

1.4.1 PVA铸膜液的制备 将一定质量聚合度为 $1750\pm 50$ 的PVA高分子粉末按照质量比为1:9加入适量的去离子水,搅拌溶解并移入三口烧瓶;沸水浴下搅拌6 h,得到10wt %PVA均相高分子溶液,静置脱泡待用。

1.4.2 PVP、PVA、 $\beta$ -CD与RC共混膜的制备 PVP、 $\beta$ -CD和PVA分别占纤维素的10wt %。在一定条件下,将一定质量的固体PVP、 $\beta$ -CD和10wt %PVA水溶液加入1.3制备好的纤维素溶液中,快速搅拌,离心脱泡,制膜过程同图2。

## 1.5 PVP、PVA和 $\beta$ -CD共混改性RC膜的特征

1.5.1 膜结构表征 用荷兰FEI Quanta 200扫描电子显微镜、Bruker AXS D8 Advance X-射线衍射仪( $2\theta: 2^\circ\sim 50^\circ$ )、法国SETSYS Evolution 16' SETARAM热重分析仪、接触角仪(DSA100, Germany, Kruss Company)等仪器对纯的RC、PVP, PVA和 $\beta$ -CD共混改性RC膜分别对表面和截面形貌、结晶度、热稳定、表面亲水性等结构进行了表征。

1.5.2 溶胀性能 为准确测定硅溶胶改性RC在己内酰胺水溶液中的溶胀度,将质量为 $W_d$ 的干膜浸泡在不同的己内酰胺水溶液中,在 $40^\circ\text{C}$ 下溶胀48 h后取出,迅速用滤纸擦去表面的溶剂,称湿膜的质量 $W_s$ 。膜的溶胀度(Degree of Swelling, DS)通过下式计算:

$$DS = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\% \quad (1)$$

## 1.6 渗透汽化实验

渗透汽化实验装置详见文献[14]。该装置为天津大学化工实验中心制造。原料液用己内酰胺和蒸馏水配制,用计量泵控制流量200L/h送入渗透池,料液与膜表面接触后返回料液瓶。采用平板式膜组件,膜的有效面积为 $51.35\text{ cm}^2$ ,渗透汽化器下室压力约为1 000 Pa,膜下游侧的汽化物用冷阱收集后,渗透液质量由电子天平测量,用称量法测膜通量,并用阿贝尔折光仪和气相色谱仪分别测原料液和渗透液的组成。

评价膜性能的主要参数为渗透通量 $J(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$ 和分离系数 $\alpha$ ,分别定义为:

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

$$\alpha = \frac{Y_{\text{water}} / Y_{\text{CPL}}}{X_{\text{water}} / X_{\text{CPL}}} \quad (3)$$

其中, $W$ 为渗透组分透过质量,g; $A$ 为有效膜分离面积, $\text{m}^2$ ; $t$ 为分离时间,h; $Y$ 为渗透侧料液质量组成; $X$ 为料液初始质量组成。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 最佳纤维素铸膜液的浓度

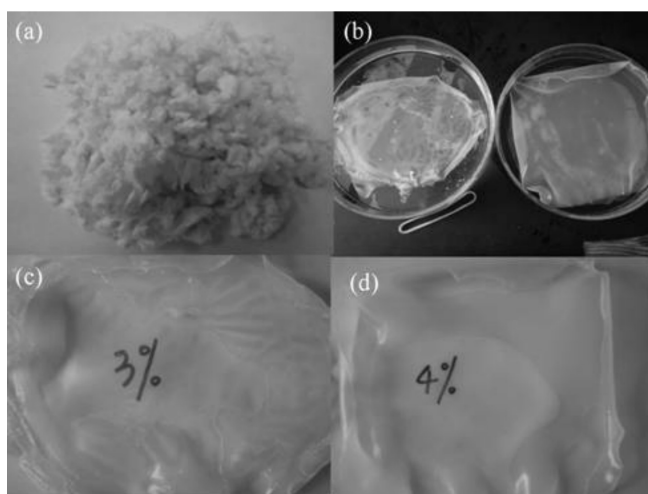
铸膜液浓度会影响膜的物理结构。一般而言,渗透汽化膜为无孔的致密膜。若将RC膜作为渗透汽化膜,则铸膜液的浓度就非常的重要。此外,铸膜液浓度还会影响最后得到的膜机械性能。因此,研究了纤维素铸膜液的浓度对膜性能的影响,结果见表3和图3。

表3 铸膜液浓度对膜形态的影响

Tab. 3 Effect of concentration of casting solutions on structure of regenerated cellulose membrane

铸膜液中的纤维素的浓度/wt %	流动性和成膜性	孔径	膜机械强度
2	流动性很好,成膜性差	较大	差
3	流动性好,成膜性较好	无	较好
4	流动性好,成膜性好	无	好
5	粘度较大,流动性差,膜较厚	无	好

由表3结果可见,纤维素膜的铸膜液浓度为4 wt %时综合成膜性能最好,无孔(见图3(d)),机械强度较好。铸膜液浓度低于4 wt %时,流动性太大,使得铸膜液在凝固浴中流动,膜液容易在玻璃板上



(a) 棉短绒 (b) RC湿膜 (c) 铸膜液浓度为 3 wt % RC膜 (d) 铸膜液浓度为 4 wt % RC膜

图3 对比不同纤维素浓度对膜相貌的影响

Fig. 3 Photograph comparison of regenerated cellulose of 3wt % with 4 wt % cellulose solution

流失,膜厚难以控制,而且得到的膜表面不平整,针孔多(见图3(c)),机械强度低。而纤维素浓度过高时,棉短绒在碱性溶液中的溶解度变差;其次,由于粘度太高,膜液难以在玻璃板上刮膜,铸膜难度大。

## 2.2 纯 RC 膜形貌

图4为RC膜的图片,图5为RC膜的SEM和AFM图谱,铸膜液为4wt%的纤维素溶液。从图4中可见,RC的湿膜和干膜均非常均匀,透明,表面光滑。从图5中的SEM可见,膜表面平整,无孔径。AFM结果显示膜表面的粗糙度(RMS)为32.74 nm。

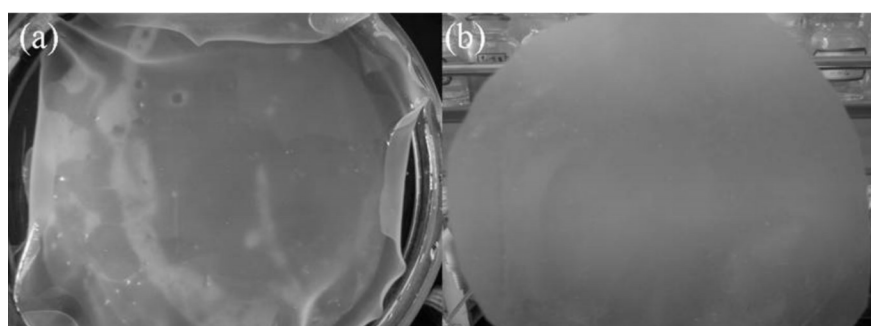


图4 RC膜(a)湿膜和(b)干膜的照片(铸膜液浓度4 wt %)

Fig. 4 Photograph of regenerated cellulose membranes (a) wet and (b) dry (4 wt %)

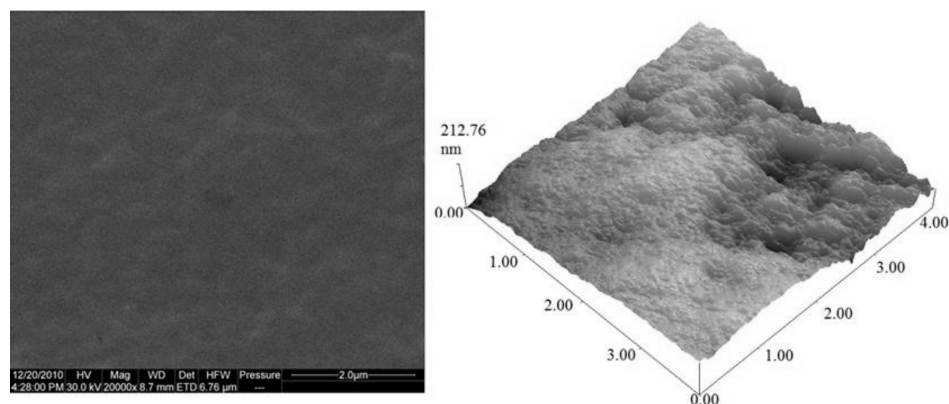


图5 RC膜的SEM和AFM图谱

Fig. 5 SEM and AFM of regenerated cellulose membranes (4 wt %)

### 2.3 PVP、 $\beta$ -CD和PVA改性RC膜结晶度

图6为RC-0、RC-PVP、RC-PVA和RC- $\beta$ CD膜的X-射线衍射图谱(XRD)。从图6中可见,纯纤维素膜的特征衍射峰位于 $2\theta=12.0^\circ$ 和 $22.5^\circ$ 附近。与RC-0相比,RC-PVP、RC-PVA和RC- $\beta$ CD膜的特征衍射峰位置没有变化,且强度变化较小,表明少量加入PVP、PVA和 $\beta$ CD对RC膜结晶度影响较小。

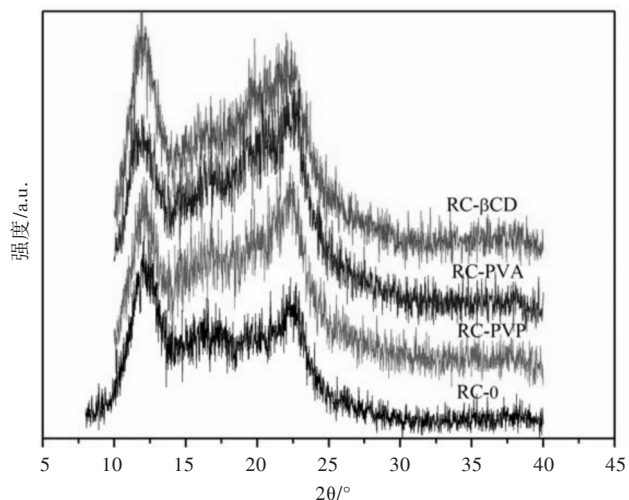


图6 纯RC膜、RC-PVP、RC-PVA和RC- $\beta$ CD共混膜的XRD图谱(含量为10wt%)

Fig. 6 XRD of pure RC, RC-PVP, RC-PVA and RC- $\beta$ CD blend membranes (content: 10wt %)

### 2.4 PVP、 $\beta$ -CD和PVA改性RC膜热稳定性

图7为纯PVA、纯PVP、RC-0、RC-PVP、RC-PVA、RC- $\beta$ CD膜的热分解曲线。从图7可以看出,对RC系列膜而言,整个T<sub>g</sub>曲线出现两个明显的失重阶段,第一步失重阶段是脱除膜吸附和结合的水分,发生在50~110℃;第二步失重温度约为260~400℃时,为膜内高分子链分解和降解步骤。RC-PVP和RC-PVA膜不管是第一步还是第二步失重阶段,热稳定性都提高,因为PVP热分解温度为440℃自身热稳定性较高,RC与PVP、PVA之间有氢键作用力。而RC- $\beta$ CD的热稳定性降低,是由于RC与 $\beta$ CD之间作用力较弱。

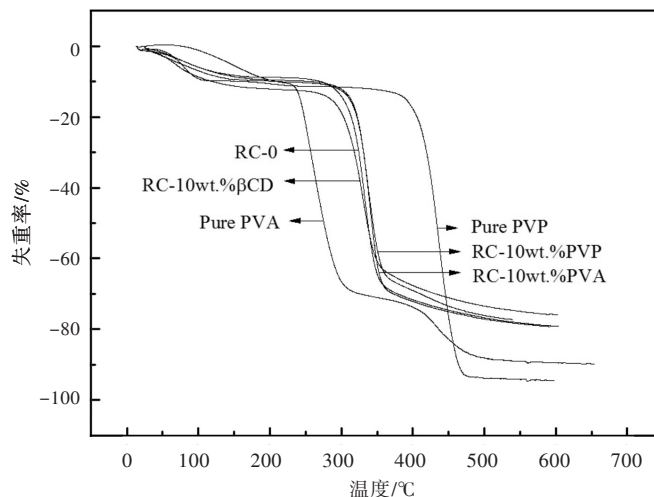


图7 纯RC膜、RC-PVP、RC-PVA和RC- $\beta$ CD共混膜的T<sub>g</sub>图谱

Fig. 7 T<sub>g</sub> of pure RC, RC-PVP, RC-PVA and RC- $\beta$ CD blend membranes

### 2.5 PVP、 $\beta$ -CD和PVA改性RC膜亲水性和溶胀性能

根据溶解-扩散传质机理,影响渗透汽化膜的分离性能主要为膜的溶解速率和扩散速率的大小。为了测定3种物质对膜的影响,试验测定了共混膜与水的接触角,以及在70 wt %CPL水溶液中的溶胀度,结果见表4。

表4 PVP、β-CD和PVA改性RC膜的接触角和溶胀度

Tab. 4 Contact angle and degree of swelling of PVP, β-CD and PVA modified regenerated cellulose membranes

膜	接触角/(°)	溶胀度 DS/%
纯 RC	80±2	50.96
RC-(10wt %)PVP	78±3	52.13
RC-(10wt %)PVA	74±2	58.10
RC-(10wt %)β-CD	85±2	45.54

由表4可见,与纯RC膜相比,添加PVP后对膜与水的接触角影响较小,PVA提高了膜表面的亲水性而添加β-CD降低了膜的亲水性。同时,膜的溶胀度与接触角具有相似的规律性。由于疏水性差异,PVP亲水性极强,在RC膜的形成过程中,溶解于再生液(5wt % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)中,其改性的膜的接触角和溶胀度与纯RC相近;其次为PVA线性亲水高分子,含有亲水基-OH,能提高RC膜的接触角和优先吸水性能;β-CD为外亲水内疏水结构,疏水基引入降低了膜的亲水性和溶胀度。

### 2.6 PVP、β-CD和PVA改性RC膜的渗透汽化分离性能

基于以上分析,选取了不同亲疏水性的物质分别对RC膜进行改性,以提高其分离性能。分别选取了PVP、β-CD和PVA对RC膜进行改性,渗透汽化分离结果见图8所示。

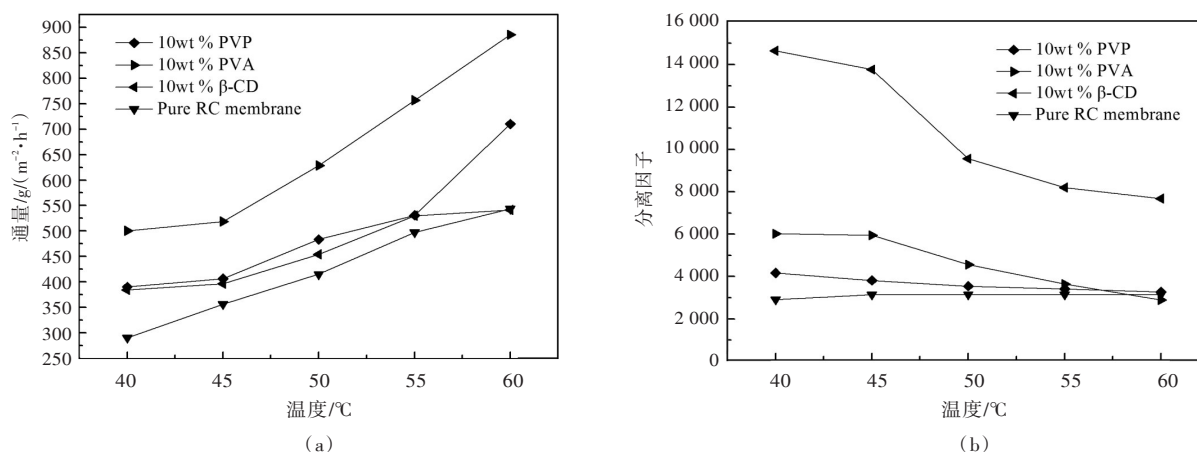


图8 PVA、PVP和β-CD改性RC膜渗透汽化分离己内酰胺(70wt %)-水溶液

Fig. 8 Separation performance of PVA, PVP and β-CD modified regenerated cellulose membranes on caprolactam(70wt %)-water solution

从图8可见,与纯的RC膜相比,3种改性剂中PVA提高了RC膜的总通量,且加入10 wt %PVA时,膜的总通量最大,其次为PVP,总通量最小的为β-CD。这主要是由于极性高分子PVA具有较好的亲水性和成膜性好,但是PVA在常温水溶液中不会溶解,不会在固化成膜过程中,从RC膜中流失,且能提高RC膜的亲水性和机械强度,能耐较大的压力。虽然PVP高分子的亲水性强于PVA,但是PVP在RC固化成膜过程中易流失,对RC膜的分离性能改善较小。而β-CD的结构非常特殊,呈中空圆台形,为外部亲水内部疏水,可进行分子识别(结构见图9)。从图8可见,β-CD改善了RC膜的分离因子,通

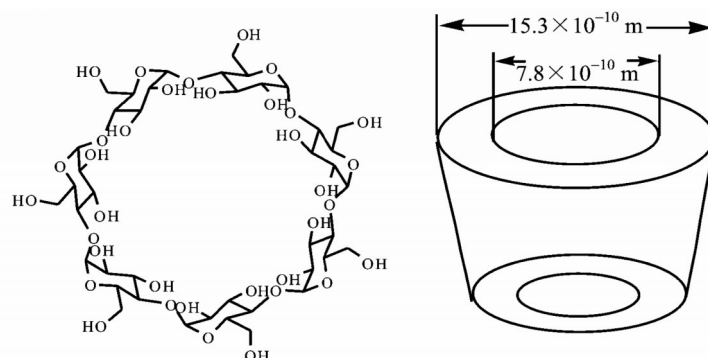


图9 β-环糊精的结构式<sup>[15]</sup>

Fig. 9 Structure of β-CD

量小于其他两种物质。这主要是 $\beta$ -CD中疏水基的结构部分降低了膜的溶解性能,吸附速率降低导致总通量减小,通量和分离因子之间存在trade-off现象。

### 3 结论

1)成功制备了RC膜,最佳铸膜液浓度为4 wt%,制备出的膜表面平整、均匀无孔。

2)RC干膜可作为渗透汽化膜,湿膜耐真空度较差易破裂,干膜的机械强度要优于湿膜。

3)纯RC膜,操作温度60℃,分离70 wt% CPL水溶液,总通量为543.19 g/(m<sup>2</sup>·h),分离因子为3 080.6。

4)与纯RC膜相比,RC-PVA膜的总通量提高,RC- $\beta$ -CD膜的分离因子提高。表明极性较强的物质有利于提高亲水膜的总通量,而极性较弱的物质能够提高亲水膜的分离因子。且通量和分离因子存在Trade-off现象。

### 参考文献(References)

- [1] 谷里鹏,李海荣. 异丙醇分离膜的研究[J]. 化工进展, 2010, 29(增): 248-253.
- [2] 朱天容,李玉磊,罗运柏,等. 硅溶胶填充再生纤维素膜渗透汽化分离己内酰胺水溶液[J]. 化工进展, 2011, 30(增): 249-253.
- [3] 戚行时,毛丽秋,尹笃林,等. VPO复合物催化环己烷亚硝化一步合成 $\epsilon$ -己内酰胺[J]. 化工进展, 2011, 30(2): 314-317.
- [4] MAO L Q, WU B H, YIN D L, et al. A novel approach for one-step forming  $\epsilon$ -caprolactam from cyclohexane nitroization catalyzed by transition metal salt [J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18 (3): 269-271.
- [5] RAGAINI V, GUAITA C, PIROLA C, et al. The beneficial influence of ultrasound in the polymerization of [epsilon]-caprolactam to polyamide-6 (Nylon 6)[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2007, 14(6): 689-694.
- [6] ZHANG L, YU P, LUO Y. Separation of caprolactam-water system by pervaporation through crosslinked PVA membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 52(1): 77-83.
- [7] ZHANG L, YU P, LUO Y. Comparative behavior of PVA/PAN and PVA/PES composite pervaporation membranes in the pervaporative dehydration of caprolactam [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(6): 4005-4011.
- [8] LI Q, YU P, LIN Y, et al. A novel membrane on pervaporation performance for dehydration of caprolactam solution [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(2): 604-610.
- [9] LIN W, LI Q, ZHU T. Study of solvent casting/particulate leaching technique membranes in pervaporation for dehydration of caprolactam [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(3): 941-947.
- [10] LIN W, ZHU T, LI Q, et al. Study of pervaporation for dehydration of caprolactam through PVA/nano silica composite membranes [J]. Desalination, 2012, 285: 39-45.
- [11] ABE Y, MOCHIZUKI A. Hemodialysis membrane prepared from cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide solution. II. Comparative studies on the permeation characteristics of membranes prepared from N-methylmorpholine-N-oxide and cuprammonium solutions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(2): 333-339.
- [12] DOGAN H, DURMAZ HILMIOGLU N. Chitosan coated zeolite filled regenerated cellulose membrane for dehydration of ethylene glycol/water mixtures by pervaporation [J]. Desalination, 2010, 258(1/2/3): 120-127.
- [13] ZHENG H, ZHOU J, DU Y, et al. Cellulose/chitin films blended in NaOH/urea aqueous solution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(7): 1679-1683.
- [14] ZHU T, LUO Y, LIN Y, et al. Study of pervaporation for dehydration of caprolactam through blend NaAlg-poly(vinyl pyrrolidone) membranes on PAN supports [J]. Separation and Purification Technology, 2010, 74(2): 242-252.
- [15] 周志军,蔡荣锡,柳能军,等. 含环糊精膜的制备与应用[J]. 化工进展, 2007, 19(9): 1436-1442.

(责任编辑:叶冰)