

文章编号: 1671-6833(2004)03-0018-04

荷电镶嵌膜的制备与优化

张浩勤, 刘金盾, 范国栋, 罗庆涛

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘要: 以聚醚砜中空纤维膜为支撑膜, 通过界面聚合方法制备了能有效传递电解质而截留低分子量有机物的复合荷电镶嵌膜. 将均匀设计用于界面聚合制备荷电镶嵌膜的过程中, 用SPSS软件进行数据处理, 得到了回归方程, 方程描述了各种因素对膜分离性能的影响. 在实验范围内, 酸接受剂浓度对膜分离因子的影响很小; 4-氯甲基苯酰氯浓度和表面活性剂浓度可取最大值; 聚乙烯亚胺浓度和界面聚合反应时间存在交互作用和最优值. 模型计算值与实验结果吻合良好, 表明该模型可用于指导成膜实践. 在优化条件下, 膜对无机盐的截留率不超过30%, 膜对蔗糖截留率大于90%, 对二甲酚橙的截留率可达96%, 说明该膜可用于无机盐与低分子量有机物的分离.

关键词: 界面聚合; 荷电镶嵌膜; 均匀设计; 回归分析

中图分类号: O 648.22 ; TQ 028.8 **文献标识码:** A

0 引言

荷电镶嵌膜含有一系列规则排列的阴离子和阳离子交换基团. 在压力和浓度梯度的推动下, 当电解质通过膜时, 其阴、阳离子分别通过各自对应的交换单元. 荷电镶嵌膜可同时传递阳离子和阴离子, 膜本身对离子的Donnan排斥可保持在很低的水平, 十分有利于电解质的传递, 而不带电的有机物则很难渗透过膜. 正因为如此, 荷电镶嵌膜是生化、食品、制药和工业有机物脱盐净化所需要的^[1]. 二十世纪八十年代以来, 荷电镶嵌膜的研究取得了长足的进展. 在分子物理化学理论的指导下, 多块共聚^[2,3]、接枝改性^[4,5]、共混^[6~8]等许多方法都用于制造荷电镶嵌膜. 就研究方法而言, 目前基本处于单因素优化的水平, 但面对众多的影响因素, 单因素优化难以反映实际的规律, 尤其是难以反映各个因素之间交互作用的影响等.

刘金盾等首次提出用界面聚合方法制备荷电镶嵌膜. 在前期的研究中, 我们通过界面聚合方法在中空纤维超滤膜支撑体上复合很薄的选择层; 同时引入阴离子和阳离子交换单元, 制备出性能良好的荷电镶嵌膜^[9]. 本文以Na₂SO₄-葡萄糖-水体系中Na₂SO₄与葡萄糖的分离为研究对象, 运用均匀设计方法^[10], 考察各种因素对荷电镶嵌膜分离性能的影响, 采用SPSS统计分析软件进行数

据处理^[11], 得到膜分离因子与各种因素之间的定性和定量关系, 理论分析与试验结果吻合良好. 在优化条件下制备的荷电镶嵌膜, 对无机盐与低分子量有机物有良好的分离能力.

1 实验设计

1.1 试剂、实验装置及仪器

均苯三甲酰氯、4-氯甲基苯酰氯、聚乙烯亚胺均由东京化成提供; 正十二烷、三甲胺由中国医药(集团)上海化学试剂公司提供; 2,5-二胺基苯磺酸, Fluka(Switzerland).

界面聚合和膜性能表征装置, 自制; DDS-12A电导率仪, 上海在中分析仪器厂; 72S分光光度计, 上海精密仪器有限公司.

1.2 界面聚合制膜工艺

以聚醚砜中空纤维膜为支撑膜, 首先将含有2,5-二胺基苯磺酸和聚乙烯亚胺(PEI)的水相溶液引入中空纤维膜的内腔, 保持一段时间后放出; 接着将含有均苯三甲酰氯和4-氯甲基苯酰氯的有机相溶液引入中空纤维膜的内腔, 在规定的时间内进行界面聚合反应; 在支撑膜表面形成复合层之后, 将膜组件浸入三甲胺溶液, 静置24h, 使膜选择层中的氯甲基基团转换成季胺基团, 制成荷电镶嵌膜.

1.3 膜性能评价

收稿日期: 2004-04-28; 修订日期: 2004-06-29

基金项目: 河南省高校杰出科研人才创新工程项目(2001KYCX006)

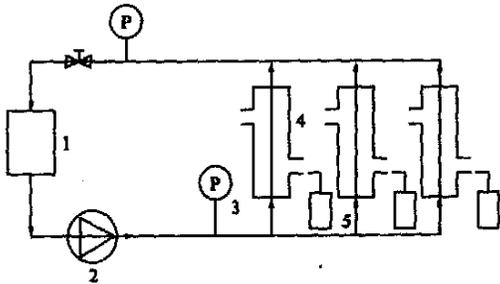
(作者简介: 张浩勤(1958-)男, 河南省偃师市人, 郑州大学副教授, 博士研究生. 主要从事分离工程方面的研究. www.cnki.net)

中空纤维膜性能表征实验流程如图1所示,该装置用于测定膜通量和膜对不同溶质的截留率.

对于盐-有机物-水混合体系,膜对盐和有机物的选择性通常以分离因子 α 表示.

$$\alpha = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{1-R_A}{1-R_B} \quad (1)$$

式中: y_A 和 y_B 分别为A和B在渗透物中的摩尔分数; x_A 和 x_B 为A和B在原料液中的摩尔分数, R_A 和 R_B 分别为膜对A、B的截留率. 对于混合体系, 分离因子 α 值越大, 说明过程选择性越高, 越容易实现分离.



1. 原料槽; 2. 泵; 3. 压力表; 4. 膜组件; 5. 渗透液槽

图1 膜性能表征实验流程

Fig. 1 Scheme of the experimental apparatus

1.4 实验设计

在界面聚合法制备荷电镍嵌膜的过程中, 界面聚合单体的组成, 添加剂的种类及用量, 界面聚合时间等均对膜性能有所影响. 前期的研究中, 已确定了界面聚合试剂2,5-二氨基苯磺酸和均苯三甲酰氯的适宜浓度, 本次主要考察界面聚合时间 x_1 、表面活性剂浓度 x_2 、酸接受剂浓度 x_3 、4-氯甲基苯酰氯浓度 x_4 和聚乙烯亚胺浓度 x_5 对膜分离性能影响.

实验需考察的因素有5个, 根据初步实验结果, 确定对每个因素各取5个水平, 采用 $U_{10}(10^8)$ 的均匀设计表. 按照使用表的要求, 将5个因素分别安排在1, 3, 4, 5, 7列.

2 实验结果及数据处理

表1为均匀设计方案和实验结果. 实验数据采用SPSS软件进行回归分析.

2.1 回归方程和参数估计

取分离因子的回归方程为

$$\alpha = b_0 + \sum_{i=1}^m b_{ix_i} + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m b_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

用逐步回归法(Backward)进行回归分析, 结果见表2和表3.

表1 均匀设计方案和实验结果

Tab. 1 The uniform design scheme and experiment results

序号	$x_1/$	$x_2/$	$x_3/$	$x_4/$	$x_5/$	α
	min	%	%	%	%	
1	2	0.10	0.40	1.50	1.7	1.700
2	2	0.15	0.50	2.5	1.4	2.340
3	5	0.25	0.35	1.0	1.1	3.330
4	5	0.05	0.45	2.5	0.8	2.800
5	8	0.10	0.55	1.0	0.5	2.500
6	8	0.20	0.35	2.0	1.7	3.340
7	11	0.25	0.45	0.5	1.4	3.260
8	11	0.05	0.55	2.0	1.1	2.240
9	14	0.15	0.40	0.5	0.8	1.400
10	14	0.20	0.50	1.5	0.5	1.300

表2 膜性能的方差分析

Tab. 2 Anova of Membrane

方差来源	平方和	自由度	均方	F	显著性
回归	4.844	6	0.807	343.862	0.000
残差	0.007	3	0.002		
总和	4.851	9			

表3 膜性能回归系数分析

Tab. 3 Coefficients of Membrane

变量	偏回归系数	标准偏回归系数	t	显著性
常数	2.363	12.900	3.000	0.001
x_1	0.168	1.024	5.238	0.014
x_5	-0.993	-0.605	-9.445	0.003
$x_1 x_1$	-0.024	-2.403	-18.465	0.000
$x_2 x_2$	15.845	0.493	18.190	0.000
$x_4 x_4$	0.054	0.169	5.937	0.010
$x_1 x_5$	0.149	1.025	12.624	0.001

表2方差分析表的F检验结果表明, 模型回归效果十分显著.

表3给出了回归方程的偏回归系数, t检验结果表明, 各系数的显著性水平很高. 由偏回归系数可得出模型方程式:

$$\alpha = 2.363 + 0.168x_1 - 0.02407x_1^2 + 15.845x_2^2 + 0.05434x_4^2 - 0.993x_5 + 0.149x_1x_5 \quad (3)$$

由标准偏回归系数可以判断各因素影响的相对大小.

2.2 最优条件确定

将方程式(3)对 x_1 和 x_5 求偏导数, 得

$$0.168 - 2 \times 0.02407x_1 + 0.149x_5 = 0 \quad (4)$$

$$-0.993 + 0.149x_1 = 0 \quad (5)$$

式中: $x_1 = 6.664$, $x_5 = 1.026$.

界面聚合反应时间与聚乙烯亚胺浓度之间存在明显的交互作用, 由方程式(4)和式(5)得到最

优值.我们认为,随界面聚合反应时间的增大,膜选择层的厚度增大^[13],膜孔径变小,但膜中荷电容量也会增加;孔径变小将提高物质的截留率,荷电容量增加会使盐的截留率减小;界面聚合反应时间变化对膜结构的影响较复杂;进而影响分离因子,故存在一个最大值.应当注意的是,界面聚合反应具有自抑制作用,反应后期膜选择层的厚度增大很少.为引入阴离子交换基团而加入聚乙烯亚胺,随着其浓度增大,会使膜中正电荷数量增大;当膜中正电荷数量与2,5-二胺基苯磺酸中带入的负电荷数量相当时应为最优条件.当膜中正电荷数量过小,则膜呈现明显的负电性;然而,过大又会使膜呈现明显的正电性.

由式(3)知,在实验范围内,表面活性剂浓度和4-氯甲基苯酰氯浓度应取最大值.表面活性剂主要用于改善两相的接触状况;4-氯甲基苯酰氯的作用则是为了引入阴离子交换基团.但是,因为4-氯甲基苯酰氯为单官能度的化合物,界面聚合过程中会产生“封端”现象,致使膜中聚合物

的链长变短,分子量减小,故4-氯甲基苯酰氯不宜加的太多.由方程式(3)知,酸接受剂浓度对膜分离因子的影响很小.但从反应机理分析,酸接受剂主要用于中和界面聚合反应中生成的HQ,对提高反应速率和缩聚产物的聚合度有重要作用,故取为0.45%.

2.3 实验验证

在优化条件下,进行了3次重复实验,分离因子的平均值为3.12,与预测值误差不大;纯水通量为 $63.4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.说明回归方程可用于荷电镶嵌膜分离性能的计算.

2.4 荷电镶嵌膜的分离性能

在0.4MPa,25℃下进行荷电镶嵌膜分离性能试验,结果见表4.结果表明,膜对无机盐的截留率随物质分子量的增大有所增大,但最大值不超过30%,膜对蔗糖截留率大于90%,对二甲酚橙的截留率可达96%,说明该膜可用于无机盐与低分子量有机物的分离.

表4 膜的渗透通量和截留率

Tab. 4 The flux and retentions of membranes

项目	H ₂ O	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	MgSO ₄	亚硝基-R-盐	二甲酚橙	蔗糖	葡萄糖
$J_v / (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	63.4	58.8	41.5	40.2	26.1	31.5	18.0	43.6	43.5
R/%	—	15.2	26.2	24.6	25.0	80.66	96.3	90.4	76.4

3 结论

在界面聚合制备荷电镶嵌膜过程中,由于影响因素很多,采用均匀设计安排实验,可以用相对较少的实验获得各因素的影响规律.SPSS软件的应用为数据处理提供了支持.根据界面聚合方法制备荷电镶嵌膜过程的特点,通过实验和回归分析,得出了回归方程,其计算值与实验值基本吻合,表明应用均匀设计优化界面聚合制备荷电镶嵌膜配方是可行的.在优化条件下,制备了荷电镶嵌膜,膜对无机盐的截留率随物质分子量的增大有所增大,但最大值不超过30%,膜对蔗糖截留率大于90%,对二甲酚橙的截留率可达96%,说明该膜可用于无机盐与低分子量有机物的分离.

参考文献:

[1] 张浩勤,刘金盾,范国栋,等.荷电镶嵌膜研究进展[J].华东理工大学学报,2003,29(6):569~574.
 [2] ISONO Y, HROSHI I, FUJIMOTO T, et al. Weak acid - strong base type charge - mosaic membrane: I. Carboxylic acid - quaternary amine system[J]. J Membr Sci, 1989, 43: 205~216.

[3] 程淑英,孙本惠,李文昌,等. ISI / IMS 共混型荷电镶嵌膜的研制[J].膜科学与技术,1998,18(4):34~37.
 [4] LIANG L, YING S K. Charge - mosaic membrane from gamma - irradiated poly(styrene - butadiene - 4 - vinyl - pyridine) triblock copolymer[J]. J Polym Sci, 1993, 31(9):1075~1081.
 [5] KAWATOH H, KAKIMOTO M, TANOKA A, et al. Charge - mosaic membrane from a polymer blend with a modulated structure[J]. Macromolecules, 1998, 21: 625~628.
 [6] LINDER C, ORA K. Asymmetric ion exchange mosaic membranes with unique selectivity[J]. J Membr Sci, 2001, 181: 39~56.
 [7] MA G H, NAGAI M, et al. Novel method to prepare charged mosaic membrane by using dipole - like microspheres: II. Preparation of dumbbell / egg - like microspheres[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 2002~2017.
 [8] TAKIZAWA M, SUQITO Y, OQUMA N, et al. Charge - mosaic membrane prepared from microspheres[J]. J Polym Sci (Part A): Polymer Chemistry, 2003, 41: 1251~1261.
 [9] LIU J D, ZHANG H Q. Preparation of charge mosaic composite membrane from interfacial polymerization[A].

- Membrane Science and Technology · The 2nd International Conference on Application of Membrane Technology [C] · Beijing: The Membrane Industry Association of China, 2002. 268~271.
- [10] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [11] 黄海, 罗友丰, 陈志英. Spss 10.0 for windows 统计分析 [M]. 北京: 人民邮电出版社, 2001.
- [12] 张浩勤, 刘金盾, 范国栋, 等. 界面聚合制备复合膜过程的数学模型 [J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(2): 146~151.

Optimization for and Preparation of the Charged Mosaic Membrane

ZHANG Hao-qin, LIU Jin-dun, FAN Guo-dong, LUO Qing-tao

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In this paper, the uniform design is applied to the preparation of the charged mosaic membrane and the experimental data is processed with the aid of SPSS software. The regression equation is established. The regression equation can describe the influence of many factors for the separation performance of membrane. In the experiment range, the influence of the acid acceptors concentration counts Less the 4-(chloromethyl) benzoyl chloride concentration and the surfactant concentration should take the maximum value. the polyethylenimine (PEI) concentration and the interfacial polymerization reaction time have the interaction and the optimization values respectively. The model is in good agreement with experimental data. The model can provide an important guide for the preparation of the charge mosaic membranes by interfacial polymerization. The charge mosaic membrane prepared in the optimal condition, can be permeable to salts but meanwhile not to low molecular weight non-electrolytes.

Key words: interfacial polymerization; charge mosaic membrane; uniform design; regression analysis