

聚砜中空纤维膜的表面改性研究

吕欣,姜道年

(西北农林科技大学 机械与电子工程学院,陕西 杨陵 712100)

TS205

TS201.6

[摘要] 针对食品加工超滤过程中的膜污染问题,采用丙烯酸、Tween20 和十二烷基硫酸钠 3 种物质对聚砜中空纤维膜进行了表面改性的试验研究,通过回归方程得出了最优处理条件,优化工作条件下所得毛细上升质量及回归方程计算结果表明,对于用作果汁澄清处理的聚砜中空纤维膜,以十二烷基硫酸钠对其的改性效果最好。

[关键词] 膜污染;表面改性;中空纤维 聚砜中空纤维 食品加工

[中图分类号] TS262.5 **[文献标识码]** A

膜分离技术是指用天然或人工合成的高分子薄膜,以外界能量或化学位差为推动力,对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法。超滤技术是膜分离技术的一个重要组成部分。超滤的截留相对分子质量为 300~300 000,滤膜孔隙尺寸为 1.5~100 nm。在理论上,只有直径小于 0.002 μm 的粒子能通过超滤膜,而直径大于 0.1 μm 的粒子,如蛋白质、果胶、脂肪及所有的微生物,尤其是酵母及霉菌等不能通过超滤膜。

超滤作为一种新型的膜分离技术,因其具有一系列优点,而在食品、化工、环保、医药、电子等行业获得了广泛应用。但超滤膜的污染问题及其再生问题成为阻碍超滤获得大规模应用的主要原因。国内外学者就这一问题进行了大量的研究,取得了一些进展。但是,用于食品工业的膜污染再生多采用临界压力水冲洗、酸洗、碱洗、酶制剂清洗等物理方法,目前国内外将膜进行表面改性并用于食品加工的研究尚属空白^[1~4]。本文采用表面改性的方法改变聚砜超滤膜的表面性质,采用丙烯酸、Tween20 和十二烷基硫酸钠 3 种物质对适宜于果汁澄清的聚砜中空纤维膜进行了表面改性处理,达到使膜具有较好抗污染性质的目的。

1 材料与方 法

1.1 设备和材料

聚砜中空纤维膜(截留相对分子质量 40 000;江苏常州能源设备厂);丙烯酸(化学纯,天津市化学试剂二厂);Tween20(化学纯,浙江温州清明化工二厂);十二烷基硫酸钠(分析纯,西安化学试剂厂);电子天平(精确度 0.1 mg, SARTORIUS GMBH 1602 MP8-1 型);水浴锅(DZKW-4 型)。

- **[收稿日期]** 1999-07-16
- [基金项目]** 陕西省科委资助项目(97K05-G5)
- [作者简介]** 吕欣(1975-),男,在读硕士。

1.2 试验设计与安排

3 种试剂对聚砜膜的表面改性均采用 $U_{11}(11^{10})$ 表进行试验安排, 试验选取浓度、温度与时间作为影响因素, 每一因素选取 11 个水平^[5]。

丙烯酸 体积分数为 10%~60%, 间隔为 5%; 时间选取为 1~11 h, 间隔为 1 h。

Tween20 质量浓度选取为 1~11 g/L, 间隔为 1 g/L; 时间选取为 10~110 min, 间隔为 10 min。

十二烷基硫酸钠 质量浓度选取从 1~11 g/L, 间隔为 1 g/L; 时间选取从 10~110 min, 间隔为 10 min。

1.3 方法与步骤

本文采用的试验方法的理论依据为: 由于液体的表面张力而在毛细管中产生毛细现象, 毛细管中上升的液体高度与液体的表面张力、接触角、毛细管半径和液体密度有关; 当液体的物理性质一定时, 毛细上升高度仅是接触角的函数, 而接触角是反映固体表面性质的重要指标^[6]。由于中空纤维自身几何结构的限制, 不能直接测定接触角, 因而本试验采用间接的质量法来反映膜表面状况的变化, 具体试验方法如下。

①将中空纤维分割成约 8 cm 长的短管, 浸入保护液中备用(甲醛溶液); ②每次取出 10 根纤维管, 用蒸馏水洗涤 5 次, 洗去表面的保护液; ③根据试验安排进行表面改性; ④取出纤维管, 用蒸馏水洗涤 2 次; ⑤放入培养皿中, 在 60℃ 下干燥 1 h, 取出自然冷却; ⑥测定毛细上升的液体(水)质量并记录。

2 结果与讨论

2.1 对照样

按照试验步骤进行对照试验得毛细上升质量为 9.3 mg。

2.2 丙烯酸

丙烯酸表面改性均匀试验设计表及结果见表 1。

表 1 丙烯酸表面改性试验结果

水平	丙烯酸 体积分数/ %	时间/h	温度/℃	毛细 上升质量/ mg	水平	丙烯酸 体积分数/ %	时间/h	温度/℃	毛细 上升质量/ mg
1	10	10	32	12.15	7	40	7	28	14.30
2	15	4	24	13.50	8	45	1	20	14.35
3	20	9	38	14.03	9	50	6	34	11.57
4	25	3	30	14.18	10	55	11	26	14.05
5	30	8	22	14.55	11	60	5	40	14.55
6	35	2	36	14.20					

经回归后得:

$$Y = 14.9793 \times 10^{-5} + 1.4725 \times 10^{-2} x_1 + 0.2722 \times 10^{-3} x_2 - 2.9102 \times 10^{-4} x_3 - 0.1735 \times 10^{-1} x_1^2 - 0.0225 \times 10^{-3} x_2^2 + 0.4891 \times 10^{-3} x_3^2$$

式中, x_1 为丙烯酸体积分数; x_2 为时间; x_3 为温度; Y 为毛细上升质量。

回归方程的复相关系数为 0.958; 回归方程的 F 检验值为 7.607, $F_{0.05}(6, 4) = 6.16$ 。

$F_{\text{检}} > F_{0.05}(6,4)$, 所以, 回归方程在 $\alpha=0.05$ 水平上是显著的。由回归方程得丙烯酸的最优处理条件为体积分数 42.4%, 时间 6.05 h, 温度 29.75 °C。

2.3 十二烷基硫酸钠

十二烷基硫酸钠表面改性均匀试验设计表及结果见表 2。

表 2 十二烷基硫酸钠的表面改性试验结果

水平	质量浓度/ (g·L)	时间/min	温度/°C	毛细 上升质量/ mg	水平	质量浓度/ (g·L)	时间/min	温度/°C	毛细 上升质量/ mg
1	1	50	55	16.05	7	7	20	45	17.08
2	2	100	35	17.10	8	8	70	25	17.48
3	3	40	70	17.35	9	9	10	60	17.50
4	4	90	50	16.85	10	10	60	40	17.43
5	5	30	30	16.70	11	11	110	75	17.35
6	6	80	65	17.80					

经回归后得:

$$Y = 16.3174 \times 10^{-3} + 0.4032 \times 10^{-3} x_1 + 0.6030 \times 10^{-4} x_2 - 1.3006 \times 10^{-5} x_3 - 0.0246 \times 10^{-5} x_2^2 + 0.1507 \times 10^{-5} x_3^2 - 0.0475 \times 10^{-4} x_1 x_2$$

式中, x_1 为十二烷基硫酸钠质量浓度; x_2 为时间; x_3 为温度; Y 为毛细上升质量。

回归方程的复相关系数为 0.94; 回归方程的 F 检验值为 5.32, $F_{0.25}(6,4)=4.01$, 因为 $F_{\text{检}} > F_{0.25}(6,4)$, 所以回归方程在 $\alpha=0.25$ 水平上是显著的。由回归方程得十二烷基硫酸钠的最优处理条件为质量浓度 3.9 g/L, 时间 84.9 min, 温度 43.2 °C。

2.4 Tween20

Tween20 表面改性试验均匀设计表及结果见表 3。

表 3 Tween20 表面改性试验结果

水平	质量浓度/ (g·L)	时间/min	温度/°C	毛细 上升质量/ mg	水平	质量浓度/ (g·L)	时间/min	温度/°C	毛细 上升质量/ mg
1	1	30	55	9.90	7	7	110	45	11.20
2	2	80	35	11.20	8	8	50	25	11.10
3	3	20	70	11.16	9	9	100	60	11.20
4	4	70	50	11.00	10	10	40	40	10.60
5	5	10	30	11.43	11	11	90	75	12.03
6	6	60	65	10.80					

经回归后得:

$$Y = 12.7140 \times 10^{-3} + 0.9760 \times 10^{-3} x_1 - 0.1221 \times 10^{-4} x_2 - 0.12372 \times 10^{-4} x_3 - 0.1932 \times 10^{-3} x_1^2 + 0.016 \times 10^{-5} x_2^2 + 0.1127 \times 10^{-5} x_3^2 - 0.0115 \times 10^{-4} x_1 x_3 + 0.0104 \times 10^{-3} x_1^3$$

式中, x_1 为 Tween20 质量浓度; x_2 为时间; x_3 为温度; Y 为毛细上升质量。

回归方程的复相关系数为 0.99, 回归方程的 F 检验值为 13.301, $F_{0.1}(8,2)=9.37$, 因为 $F_{\text{检}} > F_{0.1}(8,2)$, 所以回归方程在 $\alpha=0.1$ 水平上是显著的。由回归方程得 Tween20 的最优处理条件为质量浓度 3.8 g/L, 时间 38.2 min, 温度 35.5 °C。

试验结果表明,3 种物质对聚砜中空纤维有较明显的改性作用,改善了聚砜中空纤维膜的表面亲水性。

3 小 结

本文采用丙烯酸、十二烷基硫酸钠、Tween20 3 种物质对聚砜中空纤维进行表面改性,结果表明,3 种物质均有较明显的改性效果,改善了聚砜中空纤维膜的表面亲水性,从在食品加工中的应用出发,改善聚砜膜的表面亲水性,也就使膜表面不易吸附与沉积大分子物质,如蛋白质、果胶等。从而在一定程度上解决膜污染问题,使膜的抗污染性能提高,提高了膜组件的工作效率。根据回归方程及最优处理条件所得毛细上升质量,在 3 种表面改性剂中,以十二烷基硫酸钠改性效果最好。但是目前由于试验条件及手段的限制,有关表面改性机理尚须做进一步的研究工作。

[参考文献]

- [1] 陆晓峰,陈仕意,李存珍,等.表面活性剂对超滤膜的表面改性的研究[J].膜科学与技术,1997,4(17):36—41.
- [2] 许晓鹏,郑领英.聚砜超滤膜的表面改性[J].水处理技术,1993,6(19):330—335.
- [3] Ann-Sofi J, Bengt J. The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultra-filtration membranes[J]. Journal of Membrane Science, 1991, 56: 49—76.
- [4] 高以炬,叶凌碧.膜分离技术基础[M].北京:科学出版社,1989.
- [5] 林维宣.试验设计方法[M].大连:大连海事大学出版社,1995.
- [6] 北京大学化学系胶体化学教研室.胶体与界面化学试验[M].北京:北京大学出版社,1993.

A study on surface modification of polysulphone hollow-fiber ultra-filtration membrane

LU Xin, JIANG Dao-nian

(College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest Science and Technology
University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Three kinds of surfactants (Acrylic acid, Tween20, S. D. S) were applied to modify the surface of polysulphone hollow-fiber membrane. The results indicated that these surfactants could improve hydrophilicity. The regression model was established and the capillary ascending quantity obtained under an optimum working condition. The result counted by a regression equation showed that the modified effect of surface of polysulphone hollow-fiber membrane, as a clearing treatment membrane to fruit juice. S. D. S was most effective.

Key words: membrane-fouling; surface-modification; hollow-fiber