

凝固浴处理对聚氨基葡萄糖超滤膜分离性能的影响

郎雪梅¹, 赵建青²

(1. 华南理工大学化工学院, 广东 广州 510640; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:采用凝固浴凝胶工艺处理聚氨基葡萄糖超滤膜, 实验结果表明, 经凝固浴处理后, 聚氨基葡萄糖超滤膜对酸性红 B 溶液的截留率提高了 83.7%; 凝固浴的温度、凝固剂的浓度、凝固时间等参数对聚氨基葡萄糖超滤膜的截留率、渗透通量和孔结构均有一定的影响, 选择适当的处理条件可提高膜的分离效率。

关键词:聚氨基葡萄糖膜; 凝固浴; 孔结构; 截留率; 渗透通量

中图分类号: TQ028.8

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2003)05-0442-05

1 前言

膜分离是 20 世纪 60 年代后迅速崛起的一门分离新技术, 是一种低能耗、低成本的单元操作, 已普遍应用于化工、电子、轻工、纺织、冶金、食品、医药、生物、石油化工等领域^[1-5], 因此在 1987 年国际膜会议上被认为是“20 世纪末到 21 世纪中期最有发展前途的高技术之一”。

壳聚糖为天然功能高分子膜材料, 具有与纤维素相似的分子结构, 壳聚糖膜耐碱和耐非酸性有机溶剂, 交联后耐酸、耐热性优于纤维素膜, 在膜分离领域中得到日益广泛的应用。国内外研究较多的是作为渗透汽化膜分离醇水溶液^[6,7]。冯冰凌等^[8]采用相转化法制备的聚氨基葡萄糖超滤膜具有良好的机械强度和分离效率。聚氨基葡萄糖超滤膜的制备研究中发现经凝固浴处理后膜的分离效率提高。本文重点探讨采用凝固浴凝胶工艺处理聚氨基葡萄糖超滤膜, 以获得良好的分离效率。

2 实验

2.1 原料

壳聚糖, 微黄色块状, 产于广东湛江, 脱乙酰度为 89.6%(摩尔分数); 酸性红 B, 工业级染料, 使用时配成浓度为 5×10^{-5} (ω , 下同) 的水溶液作为被分离物系; 二缩三乙二醇(TRG), 化学纯, 购于中国医药公司北京采购站; 氢氧化钠(凝固剂), 化学纯, 广州化学试剂厂生产。

2.2 聚氨基葡萄糖超滤膜的制备工艺

将壳聚糖溶解在 2%(ρ) 醋酸水溶液中, 浓度为 2% (ω), 充分溶解后, 过滤除去不溶物, 加入一定量的改性剂 TRG、交联剂戊二醛等, 搅拌均匀, 静置脱泡后, 流延成膜, 室温蒸发固化, 再经凝固浴处理后室温干燥, 最后得到聚氨基葡萄糖超滤膜成品。

凝固浴条件: 以 NaOH 为凝固剂, 用蒸馏水配制成一定浓度的溶液作为凝固浴, 聚氨基葡萄糖成膜后浸入不同浓度、不同温度的凝固浴中处理一定时间。

2.3 膜分离性能测试

将制备好的膜安装于自制的平板不锈钢膜分离器, 以酸性红 B 溶液为分离物系, 控制压力为 0.6~0.8 MPa 测定膜的分离性能。利用上海第三分析仪器厂生产的 721 型分光光度计测定原液和滤

液的吸光度,并由吸光度-浓度工作曲线查出对应的浓度,按照公式(1),(2)计算出截留率 R 和渗透通量 J .

$$R = (1 - C_1/C_0) \times 100\% . \quad (1)$$

$$J = V/(St) . \quad (2)$$

2.4 膜微观结构的测试

采用日本进口 HITACHIS-550 型扫描电子显微镜(SEM)对膜表面的微观结构进行观测.

3 结果与讨论

3.1 凝固浴对酸性红 B 溶液截留率的影响

不对称超滤膜的性能主要决定于铸膜液的配方和凝胶条件,这些条件决定了铸膜液中胶束聚集体的大小,因而决定了膜表面孔径的分布.在铸膜液配方一定的情况下,凝胶过程决定着超滤膜的性能.从表 1 可知,经凝固浴处理后的聚氨基葡萄糖超滤膜,对酸性红 B 溶液的截留率比未处理的聚氨基葡萄糖膜提高了 83.7%,这说明了凝固浴处理对分离膜的孔结构的调节起了很大的作用.

表 1 聚氨基葡萄糖膜经凝固浴处理前后效果对比

Table 1 The retention rate of chitosan membranes before and after precipitation treatment

Methods	Retention rate (%)	
	Methylene blue	Acid red B
Untreated	67.4	12.2
Treated by precipitation	91.5	95.9

Note: NaOH solution as the coagulation bath.

所谓凝胶固化是指高分子铸膜液通过流涎法制膜,并使膜中溶剂部分蒸发后,将膜浸渍在对高分子是不良溶剂的液体中(通常为水或溶液,也称凝固浴),其作用是使液相膜在水中(凝固浴中)凝胶固化,使膜表面得到一层相对致密的活化层,这个活化层决定了膜的分离效率.在相转化法制备非对称膜过程中,凝胶速度与生成的膜结构之间存在着密切的相关性,通过控制凝胶速度可控制膜孔结构.一般来说,凝胶速度快,则易生成疏松结构的膜(如指状孔结构);反之,凝胶速度慢,则易生成较为致密的膜(如海绵状结构)^[9].而凝胶速度的快慢又取决于流涎膜和凝胶介质界面上的溶剂-不良溶剂交换速率.当溶剂从聚合物溶液中进入凝固浴中时,其速率取决于溶剂和凝胶介质分子间的作用力大小;而当不良溶剂从凝固浴中进入聚合物溶液中时,其速率取决于聚合物与凝固介质之间的作用力大小.所以,凝胶固化速度大小取决于凝胶介质、聚合物及溶剂三者的性质.

聚氨基葡萄糖膜在凝固浴中凝固析出时,相转变是在很大的张力场内发生的,使壳聚糖分子在沉淀过程中得到一定的取向,大分子在溶液内的结构也进行重组,得到规整度较高的微观结构^[10],因此膜的分离效率提高.

3.2 凝固浴对聚氨基葡萄糖超滤膜分离性能的影响因素

凝胶介质的组成和凝胶温度对膜表层的孔结构有重大影响.本文在选定铸膜液配方、溶剂和凝固剂条件下,着重从凝固浴温度、凝固剂浓度和凝固浴处理时间等方面来研究讨论凝固浴处理对聚氨基葡萄糖膜孔结构何分离性能的影响.

3.2.1 凝固浴温度

用相同方法制备的聚氨基葡萄糖超滤膜分别在不同温度的凝固浴中进行处理,并测定其分离性能,结果如表 2.经 5°C 和 15°C 凝固浴处理的膜截留率较高,分离性能相近,而凝固浴温度为 20°C 处理的膜截留率显著降低,可见凝固浴温度对膜的分离性能有很大的影响.

表 2 凝固浴温度对分离性能的影响

Table 2 Effect of temperature of coagulation bath on separation properties			
Temperature of coagulation bath (°C)	5	15	20
Retention rate (%)	96.1	97.1	48.1
Flux [ml/(cm ² ·h)]	0.116	0.118	1.68

从聚氨基葡萄糖超滤膜的电镜照片中也发现,在 5°C 和 15°C 的凝固浴中处理的聚氨基葡萄糖超滤膜,其微观结构变化不大,但在凝固浴温度为 20°C 下处理的聚氨基葡萄糖超滤膜,其结构明显粗大和疏松(图 2),说明凝固浴温度对膜结构和透过性能有明显的影响。

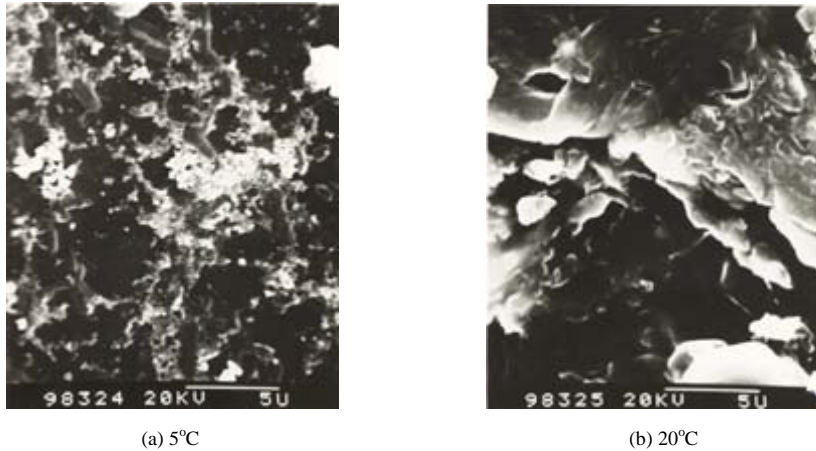


图 2 不同凝固浴处理温度的聚氨基葡萄糖膜扫描电镜照片

Fig.2 SEM photographs of chitosan membranes treated at different temperatures of coagulation bath

这种现象可从膜的结晶形成过程来解释.当凝固浴温度高时,分子有较强的热运动,晶核不易形成,而结晶生长的速度取决于分子链段向晶核扩散的速率,即温度越高,扩散越快,结晶生长加快.因此,凝固浴温度高时,会出现晶核形成慢而晶核生长速度快的现象,导致形成的晶粒数目少而尺寸大,结果膜表面形成孔径稍大的孔,使膜的透水率增加,截留率下降.相反,当温度低时,有利于晶核的形成,而分子链段向晶核扩散的速度较慢,导致晶核生长速度慢,在膜表面形成数量多、尺寸小的孔.

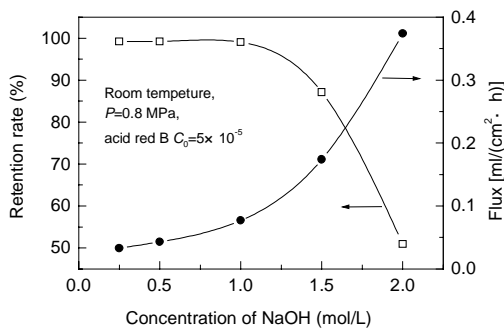


图 3 凝固剂浓度对膜的截留率及渗透通量的影响
Fig.3 Effect of gelating agents concentration on the retention rate and flux of chitosan membranes

3.2.2 凝固剂浓度

以 NaOH 为凝固剂,NaOH 水溶液作为凝固浴,考察不同凝固剂浓度对聚氨基葡萄糖超滤膜分离性能和微观结构的影响.

图 3 为不同凝固剂浓度处理的聚氨基葡萄糖膜在室温、压力为 0.8 MPa 的操作条件下,对酸性红 B 溶液的分选性能.随着 NaOH 浓度从 0.25 mol/L 增加到 2 mol/L,聚氨基葡萄糖膜的截留率下降,而渗透通量增加.这是因为随着 NaOH 浓度增大,凝固剂活度增大,进入膜的速度加快,使凝胶速度加快,容易生成疏松的孔结构,使聚氨基葡萄糖超滤膜截留率下降,通量增大.

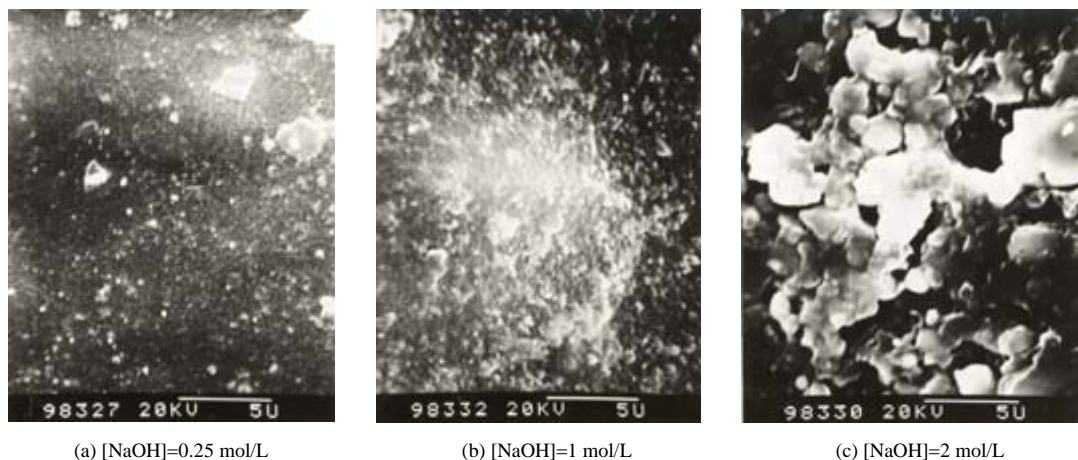


图 4 不同凝固剂浓度处理的聚氨基葡萄糖膜扫描电镜照片

Fig.4 SEM photographs of chitosan membranes treated by different concentrations of gelating agents

从聚氨基葡萄糖膜的电镜照片(图 4)也可看到,膜的微观结构随凝固浴中 NaOH 浓度的增加而变粗. 为了使膜获得良好的性能,凝固剂 NaOH 的浓度选择 0.25~1 mol/L 比较适宜.

3.2.3 凝固浴处理时间

相同条件下制备的聚氨基葡萄糖超滤膜,在相同条件的凝固浴中进行不同时间的处理. 图 5 为不同凝固浴处理时间得到的聚氨基葡萄糖膜在室温、压力为 0.8 MPa 的操作条件下,对酸性红 B 溶液的分离性能. 在处理时间小于 1.5 min 时,随着处理时间的延长,截留率和通量增加,但大于 1.5 min 以后,则随着凝固浴处理时间的增加,聚氨基葡萄糖超滤膜的截留率变化不大,但渗透通量下降,因此凝固浴处理时间以 1.5 min 左右比较适宜.

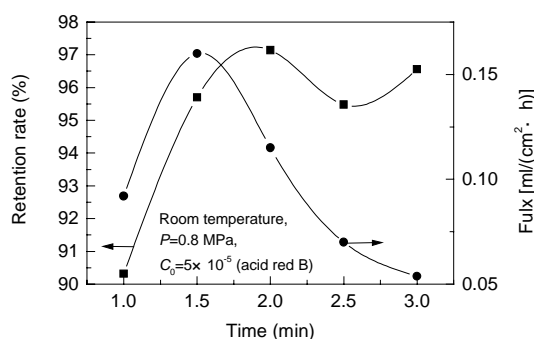


图 5 凝固浴处理时间对膜截留率及渗透通量的影响
Fig.5 Effect of time of immersion precipitation on the retention rate and flux of chitosan membranes

当浇铸的聚合物膜浸到凝固浴中处理时,立即发生溶剂从聚合物膜中移出、凝固剂进入膜中的双扩散过程. 由于膜沿厚度方向的凝胶固化速度不同,而在该方向上不断形成不同层次的孔结构. 在宏观上,膜表面聚合物化学位梯度非常大,因此,在垂直于膜表面上有聚合物的净运动,从而形成了致密层^[11]. 随着凝固处理时间的增加,双向扩散不断地沿表面垂直方向进行,导致膜表面致密皮层不断地变厚. 所以,滤液流过膜的阻力增加,使通量下降. 但由于聚合物铸膜液和凝固浴的组成和浓度均已确定,描述聚合物凝胶速度快慢的凝固值大小也相对确定,即凝胶速度确定,生成致密层结构也就确定,所成的膜孔结构也相对确定,膜的截留率不会再随凝固处理时间的延长而有太大的改变. 因此,理论上,当凝固浴处理达到一定时间后,即凝胶双扩散到达平衡时,膜便形成了稳定的表面致密层结构,这时再增加凝固处理时间只会影响非对称结构中致密层的厚度,不影响致密层结构,结果导致通量降低,而对截留率影响不大.

4 结论

(1) 用本凝固浴处理工艺后, 聚氨基葡糖超滤膜对酸性红 B 溶液的截留率比处理前提高了 83.7%.

(2) 采用浓度为 0.25~1 mol/L 的 NaOH 为凝固浴, 凝固浴的温度为 5~15°C, 凝固时间为 1.5 min 左右的凝固浴处理工艺, 可使聚氨基葡糖超滤膜获得良好的分离效率和孔结构.

符号表:

C_0 原液中酸性红 B 浓度 (质量分数)	C_1 滤液中酸性红 B 浓度 (质量分数)	J 渗透通量 [$\text{ml}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$]
R 截留率 (%)	S 膜的有效面积 (cm^2)	t 过滤时间 (h)
V 透过液的容积 (ml)		

参考文献:

- [1] 郑领英, 袁权. 展望 21 世纪的膜分离技术 [J]. 水处理技术, 1995, 21(3): 125-131.
- [2] Yeom C K, Lee S H, Lee J M. Effect of the Ionic Characteristics of Charged Membranes on the Permeation of Anionic Solutes in Reverse Osmosis [J]. J. Membr. Sci., 2000, 169(2): 237-247.
- [3] Pereira C C, Nobrega R, Borges C P. Membranes Obtained by Simultaneous Casting of Two Polymer Solutions [J]. J. Membr. Sci., 2001, 192(1-2): 11-26.
- [4] Termonia Y. Molecular Modeling of Phase-inversion Membranes: Effect of Additives in the Coagulant [J]. J. Membr. Sci., 1995, 104(1-2): 173-180.
- [5] Musale D A, Kumar A, Pleizier G. Formation and Characterization of Poly(acrylonitrile)/Chitosan Composite Ultrafiltration Membranes [J]. J. Membr. Sci., 1999, 154(2): 163-173.
- [6] Nawawi M G M, Huang R Y M. Pervaporation Dehydration of Isopropanol with Chitosan Membranes [J]. J. Membr. Sci., 1997, 124(1): 53-62.
- [7] 张富尧, 张一烽, 陈剑锋, 等. 壳聚糖醇水分离膜的研究 [J]. 水处理技术, 1993, 19(5): 259-263.
- [8] 冯冰凌, 郎雪梅, 叶菊招. 聚氨基葡糖的成膜及其应用基础理论研究 — I. 成膜因素及其对膜性能的影响 [J]. 广东化工, 1997, (4): 23-25.
- [9] 孙本惠, 孙斌. 非对称膜的凝胶速度及膜结构的影响因素 [J]. 水处理技术, 1995, 21(2): 67-72.
- [10] 彼列彼尔金. 化学纤维成型过程的物理化学基础 [M]. 华东纺织工学院化纤教研组译校. 北京: 纺织工业出版社, 1981. 173-203.
- [11] 斯特拉特曼 H. 相转化工艺制备微孔膜 [J]. 赵宝泉, 韩式荆, 译. 水处理技术, 1984, 10(6): 39-50.

Effects of Coagulation Bath Treatment on Separation Properties of Chitosan Ultrafiltration Membrane

LANG Xue-mei¹, ZHAO Jian-qing²

(1. Col. Chem. Eng., South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China;

2. Col. Mat. Sci. & Eng., South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: The separation property of membrane is related to the aperture structure of the membrane. In this paper, the chitosan ultrafiltration (UF) membrane was immersed into a coagulation bath with proper concentration and temperature and its aperture structure was modified. The results showed that the retention rate of chitosan membranes increased by 83.7% after being treated by precipitation. The retention rate, flux and aperture structure of chitosan membranes were affected by temperature of the coagulation bath, concentration of gelating agents and time of immersion precipitation. It is necessary to select appropriate parameters to enhance the separation property of chitosan UF membrane.

Key words: chitosan membrane; coagulation bath; aperture structure; retention rate; flux