

类脂/醋酸纤维素复合吸附材料的制备与性能

霍金仙, 刘会娟, 曲久辉*, 雷鹏举, 武荣成

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要:采用相转化法将类脂包埋到醋酸纤维素(CA)中,制备出了具有对水中低剂量亲脂性有机污染物高效吸附去除的平板膜.以扫描电子显微镜观察了复合材料的结构形貌和表面特征.利用机械搅拌方式和超声方式对类脂进行分散的实验表明,超声对类脂的均匀分散具有强化作用.同时考察了铸膜温度(室温,0℃)对类脂分散的效果,表明低温有助于形成小的脂滴.另外,通过复合膜的红外谱图证实,类脂和CA属于物理混合,不会改变类脂的分子结构,从而不会影响类脂对亲脂性有机污染物的吸附性能.通过荧光分析法分析复合膜在正己烷溶剂中的稳定情况,表明类脂已被完好地包埋到膜中,因而在去除有机污染物的过程中不会从复合膜中渗出.

关键词:类脂;醋酸纤维素(CA);超声辐射;包埋;亲脂性有机污染物

中图分类号:X703.3 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)04-0114-04

Preparation of Triolein Embedded CA Membrane and Its Characteristics

HUO Jin-xian, LIU Hui-juan, QU Jiu-hui, LEI Peng-ju, WU Rong-cheng

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract:Triolein is successfully embedded into cellulose acetate (CA) by phase inversion. This prepared flat membrane can effectively remove trace lipophilic organic pollutants from water. Structure of hybrid membrane is mainly observed by scanning electron microscope (SEM). Triolein dispersion by mechanical rabbling and ultrasound are investigated. Ultrasound can more effectively strengthen triolein dispersion than mechanical rabbling. Effect of casting membrane temperature (room temperature, 0℃) shows low temperature can help to forming smaller triolein droplets. In addition, interaction between triolein and CA belongs to physical mixing by the observation of FT-IR, accordingly triolein structure is not changed and adsorptive capacity for persistent organic pollutants is not affected. Triolein in hexane is analyzed by fluorometric measure. The results show that triolein is completely embedded into membrane, so it is impossible that triolein leaks into water in the process of the adsorption.

Key words: triolein; cellulose acetate (CA); ultrasound irradiation; embed; lipophilic organic pollutants

类脂对水体中的痕量疏水性有机污染物具有很高的富集能力($10^5 \sim 10^7$)^[1,2].醋酸纤维素是一种制备复合膜特别有用的聚合物,易于成形^[3],亲水性强,易将水体中溶解态疏水性有机污染物带到表面.包埋技术是一种将功能体材料物理包埋在聚合物内,反应条件温和,很少改变功能体材料结构的固定化方法,在制药、食品、生物等方面已获得了广泛的应用^[4-6].因此采用CA包埋类脂,使其作为介质水的通道,可将溶解态的疏水性有机污染物带到CA表面并迁移进入类脂里,以此达到去除目的.

王子健等利用相转化法已将类脂成功地包埋到CA中,制备成复合平板膜^[7],用于水环境中持久性有机污染物的监测^[8].已证明这种复合膜对水体中的痕量持久性有机污染物具有很好的长期吸附性能.但已有的制备工作均采用静置溶解分散,类脂不能在CA溶液中得到均匀分散,脂滴大小不均,大的类脂有可能泄漏,从而导致被包埋的类脂含量不高,吸附试验中采用的生物类脂添加量仅为1.5%(质

量分数)^[9].

本研究采用机械搅拌和超声的方法分散类脂,研究了类脂在CA中的分散性以及铸膜温度对类脂分散性的影响.由于固化成形后制成的平板膜上表面(膜成型时膜与空气接触的面)和下表面(膜成型时膜与玻璃面接触的面)结构的不同,所以对下表面用纯CA膜涂覆,保证了膜中类脂不发生泄漏.采用荧光分析法证明了类脂在CA膜中的稳定存在.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸纤维素系中国医药(集团)上海化学试剂公司生产,结合醋酸54.5%~56.0%,使用前烘箱烘

收稿日期:2004-10-10;修订日期:2005-01-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20337020);国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA649080);中国博士后科学基金

作者简介:霍金仙(1969-),女,博士生,副教授,主要研究方向为水体中有机污染物的高效去除技术.

* 通讯联系人, E-mail: jhqu@mail.rcees.ac.cn.

烤2h;丙酮(A. R.) 购自康德科技有限公司;二氧六环(A. R.) 系北京益利精细化学品有限公司生产;三油酸甘油酯系 Sigma 公司生产 (Approx. 99 %) .

超声发生器(Branson S3200 ,50kHz , 150 W) .

1.2 复合膜的制备

首先通氮气将丙酮中的氧除去,然后在 100 mL 的平底三口烧瓶中加入 25 g 丙酮,4.5 g 醋酸纤维素,添加剂二氧六环及不同类脂含量,恒温 35 ℃ 条件下溶解,然后采用机械搅拌及超声的方法处理 0.5 h,形成混合膜液,即可制膜.洁净室内以 L-S 相转化法制膜.蒸发时间 20 s ~ 60 s,冷浸液温度为 20 ℃ 左右.将制得的膜用流动的水冲洗掉残存的溶剂,蒸馏水中冷藏保存,备用.

1.3 结构表征及性能分析方法

(1) 复合膜微观结构测试 实验仪器采用 HITACHI S-450 扫描电子显微镜.样品经过冷冻干燥后,在液氮中脆断,得到自然断面,断口表面喷金后,观察形貌.

(2) 红外光谱测试 实验仪器采用 PERKIN ELMER 的 GX FT-IR 分析系统,扫描波数在 500 ~

4000 cm^{-1} .

(3) 类脂泄漏的测定 采用荧光分析法^[10]检测复合膜中类脂泄漏进入正己烷中的情况,荧光分析仪器为 HITACHI F-3000.

具体操作过程为,称取 0.2 g 含有不同类脂含量的复合膜,置于 5 mL 正己烷中,振荡 10 min,将膜取出,提取液用氮气吹干,然后用异丙醇进行溶剂置换,转移到 5 mL 容量瓶中.具体测定步骤如下:取 0.7 mL 置换后的提取液,加入 1.2 mL KOH 醇溶液,在 58 ℃ 恒温水浴中水解 40 min;往水解产物中加入 0.32 mL 乙酰丙酮试剂,继续在 58 ℃ 恒温条件下进行水解,时间为 20 min.在 405 nm 激发波长,505 nm 检测波长下分析上述合成产物.

2 结果与讨论

2.1 机械搅拌与超声对类脂分散的影响

采用机械搅拌和超声分别对膜液混合进行强化,研究不同类脂添加量时类脂在膜中的分散行为,结果见图 1 和图 2.由图可见,类脂是分散相,CA 是连续相,类脂含量低时,脂滴呈椭圆形,滴径小,随着

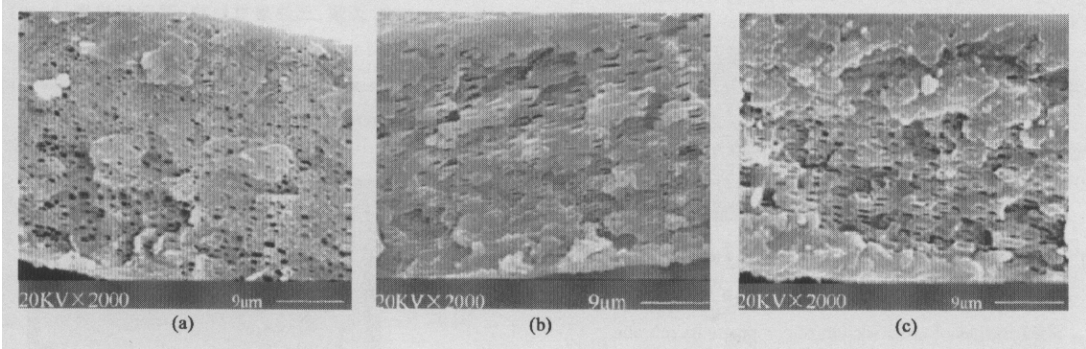


图 1 复合膜断面电镜照片[铸膜条件:机械混合,20 ℃ 铸膜,三油酸甘油酯/ 醋酸纤维素:(a)0.11,(b)0.17,(c)0.22]

Fig.1 DEM images of cross section of composite membrane with different triolein/ CA ratio

[casting condition : mechanical rabling , casting temperature 20 ℃ , Triolein/ CA ratio : (a) 0.11 , (b) 0.17 , (c) 0.22]

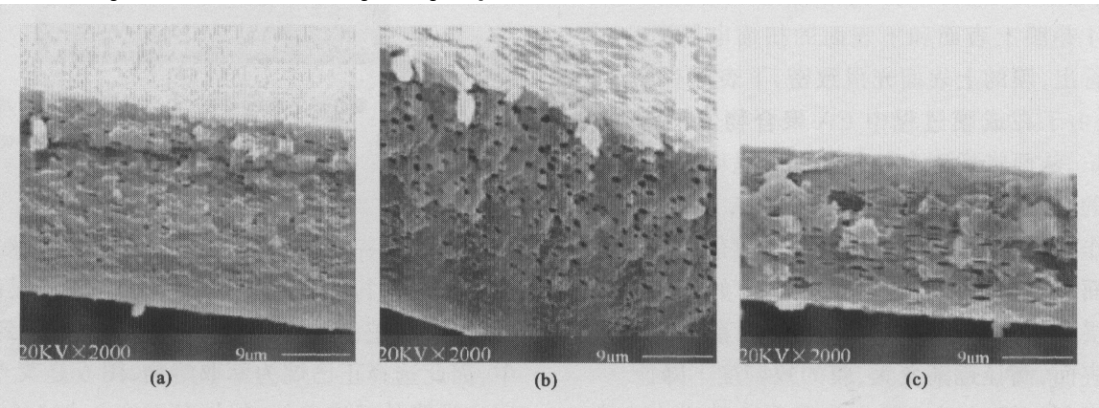


图 2 复合膜断面电镜照片[铸膜条件:超声混合,20 ℃ 铸膜,三油酸甘油酯/ 醋酸纤维素:(a)0.11,(b)0.17,(c)0.22]

Fig.2 SEM images of cross section of composite membrane with different triolein/ CA ratio

[casting condition : ultrasound , casting temperature 20 ℃ , Triolein/ CA ratio : (a) 0.11 , (b) 0.17 , (c) 0.22]

类脂添加量的增加,类脂滴径变大,变为指状.比较图 1 和图 2,发现超声对类脂的分散起到了强化作用,当类脂与 CA 的比例为 0.11 时,脂滴均呈椭圆形,滴径较小,而当类脂与 CA 的比例提高到 0.17 时,采用机械搅拌的方式,脂滴呈指状,滴径变大,采用超声的方式,脂滴仍呈椭圆形,滴径很小.

机械搅拌是在宏观上对混合膜液形成剪切应力,起到混合作用.超声作用于膜液的过程为:超声通过传递介质产生一系列压缩波和膨胀波,在足够高的能量下,发生空化效应,在混合物界面处产生扰动和混合作用,造成脂滴的碎化.由于超声可以在分子水平上发生作用,因此作用效果远比机械搅拌强.

2.2 铸膜温度对类脂分散的影响

据文献报道,通过控制铸膜温度,可以控制膜的形态.图 3 是在 0℃ 铸的膜,对比图 3 和图 2,可以观察到,在低温制膜,当类脂与 CA 的配比提高到了 0.28,脂滴仍呈椭圆形,滴径很小.这可能是在低温状态下,溶剂的挥发速度减慢,从而减慢了分层速度.

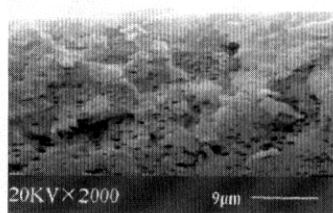


图 3 复合膜断面电镜照片(铸膜条件:超声混合, 0℃铸膜,三油酸甘油酯/醋酸纤维素:0.28)

Fig.3 SEM images of cross section of composite membrane (casting condition:ultrasound,casting temperature 0℃, Triolein/ CA ratio:0.28)

2.3 膜底面的 CA 涂覆及类脂泄漏的测定

图 4 是膜上表面和下表面的扫描电镜图片,从图中可看出,膜的上表面光滑致密,下表面有许多孔洞.这是由于在成膜过程中 CA 聚合物倾向于向空气中增长,从而将类脂自然包埋到了里面,表面形成了均一的 CA 层,而紧挨玻璃层的 CA 聚合物由于玻璃的作用无法向下增长,脂滴不能有效被包埋.从图 2 断面图中也可以看出类脂在膜中的分布状态,在上表层几微米内几乎看不到类脂的存在.从上表面向下表面,滴径逐渐变大,膜的致密度下降.

为了保证下表面裸露出的类脂不致进入水中,成膜后采用了 5% 的 CA 膜液对下表面进行了涂覆,图 5 是涂覆后的扫描电镜,由图中可以看出,膜表面

的孔消失,形成了一层很致密的表皮层.由此可见类脂已被完好地覆盖.

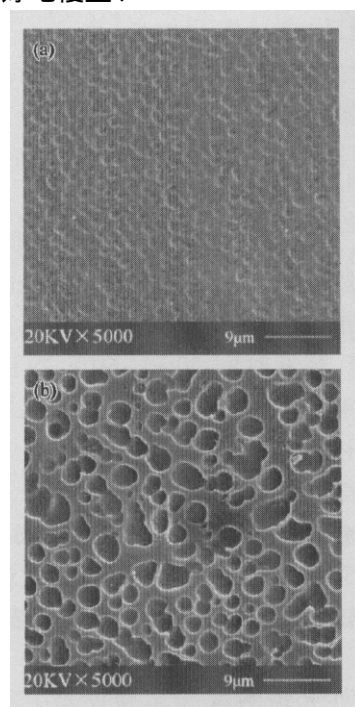


图 4 复合膜上表面及下表面电镜照片(铸膜条件:超声混合, 0℃铸膜,三油酸甘油酯/醋酸纤维素:0.28)

Fig.4 SEM image of top surface (air side) and bottom surface (glass side) [casting condition:ultrasound,casting temperature 0℃, Triolein/ CA ratio:0.28]

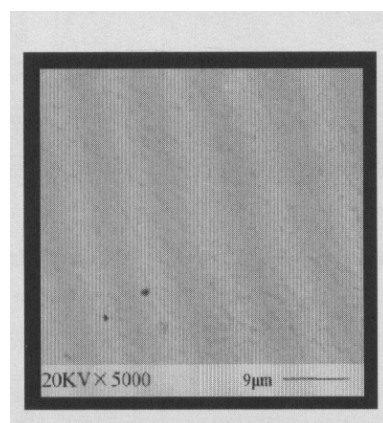


图 5 复合膜下表面涂覆 CA 薄膜后的电镜照片

Fig.5 SEM image of bottom surface after being covered a thin CA layer

为了进一步证明,类脂是否会泄露出来,采用荧光分析法进行了类脂的检测.类脂溶于正己烷,而 CA 不溶于正己烷,如有泄露,则类脂会溶到正己烷中,因此选择正己烷为萃取溶剂.图 6 是荧光分析法测定类脂的标准曲线,线性范围在 0.025 mmol/L ~ 0.15 mmol/L.曲线的绘制已经扣除了空白值.表 1 是分析结果.由表 1 可知,当类脂含量低时,类脂不

会发生泄漏,而当类脂/CA 提高到 0.17 后,有轻微的检出,但所有检出量低于类脂量的 0.5%,所以可以认为类脂没有发生泄漏.

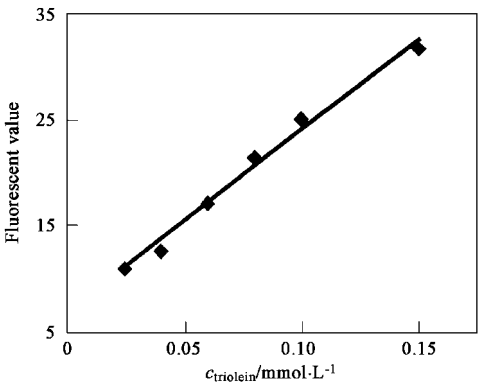


图 6 荧光分析类脂的标准曲线

Fig. 6 Standard curve of triolein analysis by fluorescence method

表 1 类脂泄漏的检测

Table 1 Detection of triolein leakage(n = 3)				
triolein/ CA(质量分数)	0.06	0.11	0.17	0.28
	nd	nd	0.0134	0.0181
检出量/ mg·g ⁻¹	nd	nd	0.0123	0.0165
	nd	nd	0.0132	0.0186

2.4 类脂和 CA 的作用方式

类脂由于其对疏水性有机污染物具有很高的富集倍数而受到关注,是否在制备过程中发生了结构的改变,从而改变了其富集能力,为此通过测定红外谱图进行了分析.结果表明类脂与 CA 是物理混合,没有发生结构上的变化.

3 结论

超声有助于强化类脂在 CA 中的分散,从而提高类脂在膜中的含量.这是由于相对于机械搅拌方式,超声是从微观上对分子起作用,作用力更强.

低温铸膜有助于脂滴在膜中的分散,这主要是通过控制 CA 聚合物固化过程中分层速度减慢从而对类脂起作用.下表面涂覆 CA 膜液能有效地将类脂包埋.

参考文献:

[1] Chiou C T. Partition Coefficients of Organic Compounds in Lipid-water Systems and Correlations with Fish Bioconcentration Factors[J]. Environ. Sci. Technol., 1985, 19(1): 57 ~ 62.

[2] Chiou C T, Freed V H. Partition Coefficient and Bioaccumulation of Selected Organic Chemicals[J]. Environ. Sci. Technol., 1977, 11: 475 ~ 478.

[3] Lazarin A M, Borgo C A. A Platinum Electrode Coated with a Copper (II) Aminopropyl Complex-Cellulose Acetate Membrane and its Use for Dissolved Oxygen Reduction[J]. J. Membr. Sci., 2003, 221: 175 ~ 184.

[4] 张所信,刘丽荣.壳聚糖微胶囊的制备[J].应用科技,2003,30(4):51 ~ 54.

[5] 雍国平,郭俊成,童红武.薄荷油的二次包埋技术研究[J].食品工业科技,2003,24(3):26 ~ 27.

[6] 李小明,杨朝晖,李海英.固定化厌氧微生物处理含五氯酚废水[J].湖南大学学报,2001,28(2):95 ~ 99.

[7] 王子健,吕怡兵,王静荣.生物类脂/醋酸纤维素复合膜的制备方法及应用[P].中国专利:1395983,2003-02-12.

[8] 许宜平,吕怡兵,李剑,马梅,王子健.新型醋酸纤维素复合膜的制备及其基本性能研究[J].高技术通讯,2004,14(1):89 ~ 94.

[9] 吕怡兵.新型生物模拟采样器及其对持久性有机污染物的富集性能研究[D].北京:中国科学院生态环境研究中心,2002.49.

[10] 陈国珍.荧光分析法[M].北京:科学出版社,1975.224.