

小麦、水稻生长发育正常,浓度在0.5毫克/升时,对作物生长有一定刺激作用,产量有所增加。浓度为10毫克/升时,水稻开始受害,产量为对照的78.6%,小麦受害不甚明显。浓度为50毫克/升时,小麦、水稻都明显受害,但水稻受害更为严重,产量仅为对照的34.7%;小麦产量为对照的63%。水培时,氰含量为1毫克/升时,水稻生长发育开始受到影响,浓度10毫克/升时,水稻生长明显受抑制,产量比对照低50%;50毫克/升时,大部分受害致死,少数残存植株,已不能结实,这说明,因为没有土壤诸因子的影响,水培作物更易受害。

2. 用含氰量较低的污水(目前,工厂排放水的氰含量一般均在0.5毫克/升以下),污灌的小麦、水稻等主要作物,其种子含氰量极低,一般在几十个微克/公斤的范围内。井灌与污灌无明显差别。小麦的含氰量稍高些。随灌溉水中氰浓度的增高,作物体内氰的含量相应增加。植株的不同部位含氰量不同,一般根含量最高,茎叶次之,种子最低。

3. 应用 ^{14}CN 研究氰化物在作物、土壤中的残留量表明,风干植物地上部分氰占总灌溉量的千分之二左右,其中以 ^{14}CN 形态的残留量,仅占灌量的十万分之3—7,说明植物对氰有很强的分解代谢能力,含 ^{14}CN 水灌溉,经3,4个月后,仅有百分之3—4的氰残留在土壤中,其中以 ^{14}CN 形态残留的,仅占灌溉量的千分之7—8。灌溉水中氰化物浓度增加时,在植物体内氰残留量的增加幅度较土壤中为小。

参 考 资 料

- [1] 中国科学院植物研究所生态室环境保护组,环境科学, No. 1, 47 (1976).
- [2] Гродзинский, А. М., Аллелопатия в жизни растений и их сообществ, Киев Наукова Думка, 71—73. (1965).
- [3] Tshiersch, B., *Flora. Abt.*, (A) 156, 363 (1965).
- [4] Blumenthal-Goldschmidt, S., Butler, G. V. and Conn, E. E., *Nature*, 197, 718 (1963).
- [5] Strobel, G. A., *Soil Sci.*, 103, 299 (1967).
- [6] Hocht, R. M., Quastel, J. H., *Metabolic Inhibitors*, Vol. II, Academic Press p. 386—417, (1963).

聚双酚 A-4, 4'-双代二苯基砒树脂 超过滤膜的研制*

徐协卿 龚菊芳 吕一阳 陈秀芬
(上海市轻工业研究所) (上海新型发酵厂)

一、概 述

超过滤技术用于废水和生物化学领域中的分离、浓缩方面越来越多。因其使用范围各异,对超过滤膜的耐酸碱、耐温度及机械强度等提出了不同要求。

聚双酚 A-4, 4'-双代二苯基砒树脂(聚砒树脂的一种)的化学稳定性, pH 适应性及

抗氯等性能较好^{[1],[2]},可用于pH1—14和80℃的操作范围,据资料介绍:美国 Amicon 公司生产的 Diaflo 系列 PM-10 及 PM-30 超过滤膜,亦以聚砒类树脂制成。

西村正人等^[3]曾以 N-甲基-2 吡咯烷酮作溶剂探讨了聚砒类树脂超过滤膜的制备工

* 本工作承蒙我所资料室姜祝三同志大力帮助,特此表示感谢。

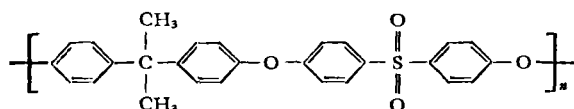
艺,制得了截留分子量 $\bar{M} = 20,000$ 的超过滤膜,但需要在 60°C 下,暴露于空气中 15 分钟。

本试验中,对聚双酚 A-4, 4'-双代二苯基砒树脂制备超过滤膜的工艺、配比进行了研究,试图获得一个不须空气暴露蒸发时间的制膜工艺,试验结果表明:乙二醇乙醚醋酸酯一二甲基甲酰胺—聚双酚 A-4, 4'-双代二苯基砒树脂的铸膜液组成,不须空气暴露蒸发时间,获得了一个各向异性结构的超过滤膜。全部操作均可在室温下进行。

二、材料和测试设备

材料

聚双酚 A-4, 4'-双代二苯基砒树脂(下称 PSO)



$n = 50-80$, 上海天山化工厂产品。

二甲基甲酰胺(下称 DMF) AR 上海试剂一厂产品。

二甲基乙酰胺(下称 DMAC) CP 上海试剂三厂产品。

二甲基亚砒(下称 DMSO) CP 金山化工厂产品。

N-甲基吡咯烷酮(下称 N-MP) ROTH 产品。

丙酮 AR 上海试剂一厂产品。

乙二醇乙醚醋酸酯(下称 EEA) CP 上海试剂三厂产品。

卵清白蛋白 $\bar{M} = 45,000$ BDH 产品。

细胞色素 C $\bar{M} = 12,400$ 上海酵母厂产品。

测试设备

CS-2 型微型超过滤器, 本所试制产品, 配以 681 型电磁加热搅拌器。

72 型分光光度计。

三、测试方法

超过滤膜的截留值及透水量测定:

1. 截留值: 对溶质截留值按

$$R = \left(1 - \frac{Cf}{CB}\right) \times 100\%,$$

式中: R 为截留百分率, Cf 为超过滤液中溶质浓度, CB 为原料溶液中溶质浓度。

2. 透水量: 室温、蒸馏水、氮气压力 3.5 公斤/厘米²。记录水的透过速度, 求平均值: 毫升/分钟/厘米²(CS-2 型微型超过滤器的有效膜面积为 5 厘米²)。

3. 蛋白含量的测定:

(1) 卵清白蛋白含量的测定: 福林法, 使用 72 型分光光度计, 在 680 微米处测定(具体方法从略)。

(2) 细胞色素 C 含量的测定: 用 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 使细胞色素 C 呈氧化型, 使用 72 型分光光度计, 在 550 微米处测定(具体方法从略)。

四、膜的制备

按配比称取聚双酚 A-4, 4'-双代二苯基砒树脂及溶剂, 60°C 全溶后, 于玻璃板上成型。室温 $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$, 沉淀浴为水, $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 。膜形成后呈白色不透明状。

五、成膜参数探讨

1. 铸膜料液的稳定性。不同溶剂配制成的铸膜料液的稳定性各异。

(1) 双组分(溶剂 + 树脂)料液: 铸膜的稳定性见表 1。

(2) 三组分(溶剂 + 添加剂 + 树脂)料液: 以丙酮作添加剂, 见表 2 所示。以乙二醇乙醚醋酸酯作添加剂, 见表 3 所示。

2. 铸膜的外形。不同溶剂配制的双组分铸膜液, 在成形时, 发生外形的变态, 直接影响质量, 表 4 是双组分铸膜液成膜后的形变情况。

表 1 双组分料液的稳定性

固形物含量 (W/W)	10%	15%	20%
DMF	稳 定	稳 定	数小时呈凝胶析出
DMAC	稳 定	稳 定	稳 定
DMSO	数小时呈凝胶析出	同 左	同 左
N-MP	稳 定	稳 定	稳 定

表 2 以丙酮作添加剂的料液稳定性

固形物含量 (W/W)	14%	15%	20%
DMF + 丙酮 (30%)	呈凝胶状析出	呈凝胶状析出	呈凝胶状析出
DMF + 丙酮 (15%)	呈凝胶状析出	呈凝胶状析出	呈凝胶状析出
DMF + 丙酮 (8%)	稳 定	稳 定	—

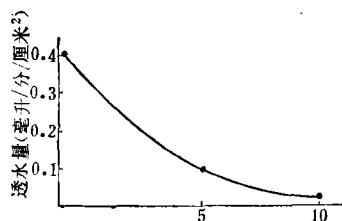
表 3 以乙二醇乙醚醋酸酯作添加剂的料液稳定性

固形物含量 (W/W)	15%	17%	20%
DMF + EEA(30%)	稳 定	稳 定	稳 定
DMF + EEA(20%)	稳 定	稳 定	稳 定
DMF + EEA(10%)	稳 定	稳 定	稳 定

表 4 不同溶剂的铸膜液在沉淀时的形变

组 分	DMF + PSO			DMAC + PSO			N-MP + PSO		
固形物 (W/W)	10%	15%	20%	10%	15%	20%	10%	15%	20%
膜的外形	成膜收缩, 并有白色粉状析出物	成膜平整	成膜平整	成膜收缩, 并有白色粉状析出物	成膜收缩, 较好, 无析出物	成膜平整	成膜收缩, 并有白色析出物	成膜收缩, 较好, 无析出物	成膜平整

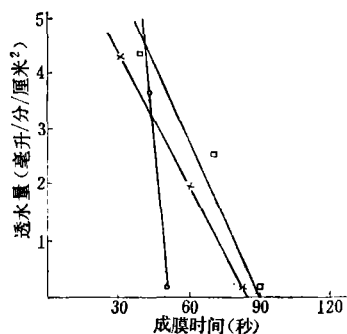
3. 沉淀浴添加剂的影响。在沉淀浴内, 添加了不同量的 DMF (当以 DMF 作溶剂时) 发现成膜后的透水量明显地下降, 如图 1 所示。



沉淀浴中 DMF 的添加量

图 1 沉淀浴添加剂对透水量的影响
(3.5 公斤/厘米² · N₂ 压, 蒸馏水)

性关系, 即成膜时间短, 膜的透水量高, 反之则相反, 如图 2 所示。

图 2 成膜时间与透水量的关系
(3.5 公斤/厘米² · N₂ 压, 蒸馏水)

□ N-MP + PSO × DMAC + PSO ○ DMF + PSO

4. 沉淀时间与透水量的关系。试验指出: 不同组分的铸膜溶液在沉淀浴中成膜时间 (脱离玻璃板的时间) 与透水量之间, 呈线

5. 不同固形物含量对透水量的影响。不同溶剂—固形物对透水量的变化是不一样

表 5 超过滤膜截留值

组 成		DMF + 丙酮 + PSO		DMF + EEA + PSO	
固形物含量(W/W)		14%	17%	15%	18%
截留百分率	卵清白蛋白*	95	95	95	95
(%)	细胞色素 C**	95	95	95	95

* $C_B = 1000r/ml$

** $C_B = 760r/ml$

的,如图 3,图 4 所示。

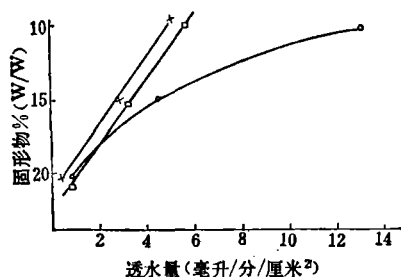


图 3 双组分不同溶剂——固形物与透水量的变化
(3.5 公斤/厘米² · N₂ 压, 蒸馏水)

×DMAC + PSO, □N-MP + PSO, ○DMF + PSO

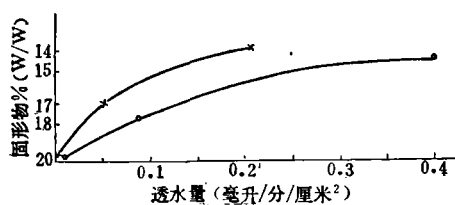


图 4 三组分的溶剂——固形物与透水量的变化
(3.5 公斤/厘米² · N₂ 压, 蒸馏水)

×DMF + 丙酮 + PSO ○DMF + EEA + PSO

6. 双组分膜在截留溶质时, 透水量的变化。双组分膜对含有溶质的测试液体(无论那种组成), 较无溶质(蒸馏水)的测试液的透水量, 大幅度降低, 如图 5 所示。

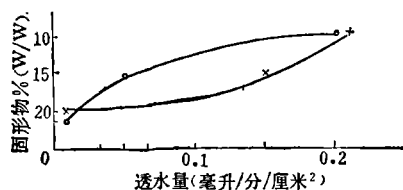


图 5 DMF + PSO 的双组分膜截留溶质时的透水量变化

×卵清白蛋白 1000r/ml ○细胞色素 C 760r/ml

7. 铸膜添加剂对截留值的影响。在铸膜溶液中, 以丙酮、乙二醇醚醋酸酯作添加剂, 按膜的制备所述, 制成的超过滤膜截留值如表 5 所示。

8. 空气暴露时间与透水量的关系。对三组分(DMF + EEA + PSO)的铸膜液进行了空气暴露时间的试验, 试验指出: 随着暴露时间的增加, 透水量明显地下降, 如图 6 所示。

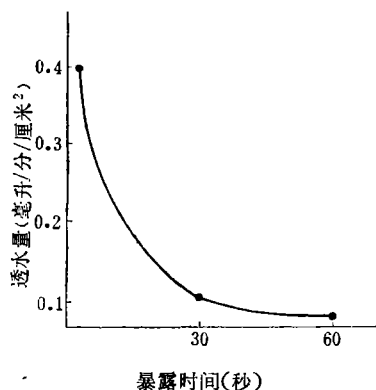


图 6 暴露时间与透水量的关系
(DMF + EEA + PSO, 蒸馏水, 20±3°C)
(3.5 公斤/厘米² N₂ 压, 蒸馏水)

六、小 结

1. 固形物以 15% 的浓度为宜。
2. 15% 固形物浓度的 DMF 溶液, 成膜后, 外形平整。
3. 成膜浴中, 溶剂的存在严重影响超过滤膜的透水性能。对电子显微镜的照片分析表明, 在含有溶剂的成膜浴中所制得的超过滤膜, 其支撑层的结构, 较不含溶剂所制得的膜支撑层为紧密, 因此, 严重影响膜的透水性能。

4. 以乙二醇乙醚醋酸酯作添加剂,二甲基甲酰胺作溶剂,15% 固形物浓度所制成的超过滤膜,透水量达 0.4 毫升/分钟/厘米². 其截留值表明,属于以蛋白分子分类的超过滤膜 $\bar{M}=10.000$ 的规格.

七、讨 论

1. 对不同溶剂的选择结果,认为 DMF 较为适宜. Einich, F. R 曾提出各种溶剂的溶解参数,对铸膜流量的影响^[5]. 在本试验中所选择的溶剂溶解参数分别为: DMAC 为 10.8, N-MP 为 11.3, DMSO 为 12.0, DMF 为 12.1. Einich, F. R 曾进行了溶解参数对醋酸纤维素膜的含水量及水透过量关系的试验. 在我们对聚双酚 A-4,4'-双代二苯基砜的探讨中,亦有类似规律.

2. 添加剂将改变膜的结构及透水性能,这个问题早已为人们熟知^[5],有关文献对醋酸纤维素的添加剂研究甚多. 据称,在醋酸纤维素中使用甲酰胺作添加剂可获得不需空气暴露时间的各向异性膜. 对于聚双酚 A-4,4'-双代二苯基砜树脂,仅见到以丙酮作添加

剂^[7]的报导,在我们工作中,认为乙二醇乙醚醋酸酯较佳.

3. 没有添加剂的铸膜,在无溶质和溶质的料液测试时,所表现出的透水量大幅度下降的情况,从此现象来看,可能是各向同性结构.

4. H. Strathmann 等人^[8]曾提到聚丙烯腈膜在形成时的成膜时间与透水量之间,呈某种线性关系. 在我们试验中,亦获得相似结果.

参 考 资 料

- [1] 上海人民出版社,工程塑料应用, p. 63 (1971).
- [2] Bailey, P. A., *Filtration and Separation*, **14**, 214 (1977).
- [3] 西村正人等, 高分子论文集(日), **34**, 713, (1977).
- [4] Cnoll, R. A., Strathmann, H., *An Introduction to Separation Science*, p. 415 (1973).
- [5] Einich, F. R. et al., *Polymer Letters Eocition*, **11**, 203 (1973).
- [6] Kesting, R. E., *Synthetic Polymer Membranes*, p. 127 (1971).
- [7] Fr. P., 2,005,334.
- [8] Strathmann, H. et al., *Desalination*, **16**, 179 (1975).

(上接 68 页)

- [4] 塚本辉嘉, *PPM*, **6**(2), 26 (1975).
- [5] 铃木、兼松, 实务表面技术, **6**, 234 (1975).
- [6] 奥田, 实务表面技术, **6**, 244 (1975).
- [7] *Chem. Engineering*, Dec. **22**, 29 (1975).
- [8] *Water and Waste Treatment*, June, 32 (1976).
- [9] Torpy, M. F. et al., *J. WPCF*, **48**, 1295 (1976).
- [10] EPA-67012-75-055 (1975).
- [11] Huang, C. P., Wu, M. H., *J. WPCF*, **47**, 2437 (1975).
- [12] Wu, M. H. et al., *Proc. Ind. Waste Conf.*, **31**, 409 (1976).
- [13] *Chem. Abs.*, **85**, 112412x (1976); 日本化学会志 **5**, 808 (1976).
- [14] Thiem, L. T., *Water and Sewage Works*, **123** (8), 71 (1976).
- [15] 王宝贞, 化学通报, 1978 年第 3 期.
- [16] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York, p. 588 (1973).
- [17] 同上, p. 540.
- [18] 远山一郎, *PPM*, **7**, 33 (1976).
- [19] 今井雄一, 产业公害, **12**, 615 (1976).
- [20] 产业公害 **12**, 1241 (1976).
- [21] *Chem. Abs.*, **85**, 25059u (1976); 用水と废水, **17**, 1521 (1975).
- [22] 日本特许公报, 昭 **51**, 62186 (1976, 3).
- [23] 日本特许公报昭, **51**, 69483 (1976, 6).