

文章编号 1000-5013(2001) 01-070-06

最优试验设计理论在研制超滤膜中的应用

郑炳云¹ 董声雄^④ 杜邵龙^④

(¹ 福建师范大学福清分校应用化学系, 福清 350300; ^④ 福州大学化工系, 福州 350002)

摘要 运用 D -最优试验设计于超滤膜的制备研究, 提出一种研制超滤膜的实验方法的新试验设计方案. 采用 MATLAB 软件求得回归方程, 然后得出膜性能预测值与所研究的 4 个影响因素的组合关系. 统计检验的结果证明, 在超滤膜研制中应用 D -最优试验设计, 能较快找出最佳的工艺组合. 试验设计为新型超滤膜的研制, 提供一种缩短开发周期的新途径.

关键词 超滤膜制备, 最优试验设计, 聚偏氟乙烯

中图分类号 TQ 325.406; TQ 021.8

文献标识码 A

近几十年来, 随着计算机的普及, 最优试验设计理论及应用迅速发展, 从而产生了一个新的研究方向——在给定的因子区域上寻找最优试验设计, 获得回归方程. 1977 年, Draper 等人^[1]提出 D -最优试验设计. 该法继承了正交设计和旋转设计的优点, 对多因子问题的试验设计和回归优化, 能以最少的试验次数, 获得满意的试验效果, 因此很有应用价值. 聚偏氟乙烯(PVDF)超滤膜的性能受到许多制备因素的影响, 传统的工艺条件筛选试验点多, 耗时多. 本文选定对超滤膜性能影响较大的 4 个因素, 应用 D -最优试验设计于聚偏氟乙烯超滤膜的制备研究, 用 MATLAB 软件求得回归方程, 得到这 4 个因素对膜性能的影响规律. 同时, 采用微分极值原理, 得出膜性能预测极值与这 4 个因素的组合关系. 统计检验的结果证明, 在超滤膜研制中应用 D -最优试验设计, 能较快找出最佳的工艺组合. 这种试验设计为新型超滤膜的研制, 提供了一种缩短开发周期的新途径.

1 D -最优试验设计的基本原理^[1]

1.1 D -最优试验设计的定义

某一试验设计 ϵ 的回归模型为

$$y_{\alpha} = \sum_{i=1}^m b_i f_i(x_{\alpha}) + \epsilon_{\alpha}, \quad \alpha = 1, \dots, N, \quad (1)$$

其中回归系数 $b_i (i = 1, \dots, m)$ 的密集椭球体的体积 $V(\epsilon)$, 与该设计的信息矩阵 $A(\epsilon)$ 的行列式 $A(\epsilon)$, 其关系式为

$$V(\epsilon) = (m+2)^{m/2} \pi^{m/2} / \Gamma(\frac{m}{2} + 1) \sqrt{A(\epsilon)}. \quad (2)$$

D -最优试验设计定义为, 在给定的因子空间某一区域 X 上, 使回归系数 $b_i (i=1, \dots, m)$ 的密集椭球体的体积达到最小的那张试验设计, 称为因子区域 X 上的 D -最优试验设计.

1.2 构造 D -最优试验设计的数值方法

假设在因子区域 X 上的回归模型, 表示为 $E(y) = bf(x)$. 这时, 在 X 上的任一设计 ϵ 的信息矩阵 $A(\epsilon) = \sum_{i=1}^n P_i f(x_i) f(x_i)$, 相关矩阵 $C(\epsilon) = A^{-1}(\epsilon)$, 在 X 中任一点 x , 其回归值的方差 $d(x, \epsilon) = f(x) C(\epsilon) f(x)$.

引入函数

$$\mathcal{Q}_{x_0, \alpha} = \frac{A(\epsilon_1)}{A(\epsilon_0)} = (1 - \alpha)^m \left\{ 1 + \frac{\alpha}{1 - \alpha} d(x_0, \epsilon_0) \right\}. \quad (3)$$

$\mathcal{Q}_{x_0, \alpha}$ 是新老两张设计的信息矩阵行列式的比值, 它仅依赖于参数 α 和新增加的谱点 x_0 . 这样, 构造 D -最优试验设计的问题, 就转化为在某种条件下, 函数 $\mathcal{Q}_{x_0, \alpha}$ 一定大于 1, 以及当 x_0 和 α 各取某种值时, 能使 $\mathcal{Q}_{x_0, \alpha}$ 取得最大值. 因为

$$\frac{\partial \mathcal{Q}_{x_0, \alpha}}{\partial \alpha} \Big|_{\alpha=0} = d(x_0, \epsilon_0) - m. \quad (4)$$

为了使 $\mathcal{Q}_{x_0, \alpha}$ 在 $\alpha=0$ 附近是增函数, 就必须选择 x_0 , 使得

$$d(x_0, \epsilon_0) > m. \quad (5)$$

又由于对于 X 上的任一设计 ϵ , 都有 $\max_x d(x, \epsilon) \geq m$. 等号当且仅当 ϵ 为 D -最优试验设计时成立. 所以, 当 x_0 满足

$$d(x_0, \epsilon_0) = \max_x d(x, \epsilon_0) \quad (6)$$

时, 式(5)一定成立. 按式(6)选择 x_0 作为一点设计 $\epsilon(x_0)$, 并且选取适当小的 α 值 ($\alpha > 0$). 那么, 由此得到的线性组合设计 $\epsilon_1 = (1 - \alpha)\epsilon_0 + \alpha\epsilon(x_0)$, 必定有 $A(\epsilon_1) > A(\epsilon_0)$. 特别当 x_0 按式(6)选取, 且取

$$\alpha_0 = \frac{d(x_0, \epsilon_0) - m}{m[d(x_0, \epsilon_0) - 1]} \quad (7)$$

时, $A(\epsilon_1)$ 在所有线性组合设计中, 信息矩阵行列式的值最大.

如果上述的设计 ϵ_1 仍不是 D -最优设计, 可以按式(8)选择 α_1 和 x_1 , 使构成新的线性组合设计 $\epsilon_2 = (1 - \alpha_1)\epsilon_1 + \alpha_1\epsilon(x_1)$. 重复以上的步骤, 当在第 s 步得到的设计 ϵ_s 满足 $\max_x d(x, \epsilon_s) = m$ 时, ϵ_s 就是所求的 D -最优试验设计.

$$d(x_1, \epsilon_1) = \max_x d(x, \epsilon_1), \quad \alpha_1 = \frac{d(x_1, \epsilon_1) - m}{m[d(x_1, \epsilon_1) - 1]}. \quad (8)$$

1.3 饱和 D -最优试验设计

饱和试验设计是指设计中, 试验点的个数等于其所要确定的未知参数的个数. 对于二次饱和 D -最优试验设计, 已经有一个较好的设计^[1], 这也正是本文所采用的 D -最优试验设计.

2 实验部分

2.1 材料和仪器

聚偏氟乙烯(PVDF, 上海有机氟研究所), 二甲基甲酰胺(DMF, 上海化工厂), 二甲基乙酰胺

胺(DMAc, 上海化工厂). 其他试剂均为CP级.

7530G 型紫外/可见分光光度计(惠普上海分析仪器有限公司), SS-14A 型杯式超滤器(上海瑞丽分析仪器厂), DT-100 单盘天平(北京光学仪器厂).

2.2 膜的制备和性能测定

用相转化法制备 PVDF 超滤膜^[2-3]. 把 PVDF 和添加剂磷酸溶于 DMF 和 DMAc 混合溶剂中, 在 60℃ 下静置脱泡, 然后在玻璃板上刮膜. 初生态膜在 25℃、相对湿度为 60% 的空气中经过一定时间的蒸发后, 浸入 30℃ 的蒸馏水中固化成膜.

水通量(J)和膜截留率(R)的测定方法与文献[2]相同. 本试验是测定超滤膜样品对维生素 B₁₂(分子量为 1 350)的截留率.

3 试验设计与结果

本工作的目标是制备出小截留分子量(MWCO = 8 000)、化学稳定性强的亲水性超滤膜. 因此研制聚偏氟乙烯超滤膜的目标函数是水通量尽量大, 且对维生素 B₁₂的截留率大于 80%. 根据文献[4~5]和董声雄等人的制膜经验^[3], 选定对膜性能影响最大的 4 个因素(即制膜液中 PVDF 的量、添加剂磷酸的量、混合溶剂中两种溶剂占的比例和蒸发时间)在经验范围内调整, 而固定其他因素. 由于制膜液 4 个组分中, 只有 3 个的浓度可以独立变化, 所以本试验不能直接应用正交设计、组合设计、旋转设计等方案. 本工作将 4 个组分的量化成 3 个可以独立变化的比率, 即

$$K_1 = \frac{P}{H}, \quad K_2 = \frac{N}{M}, \quad K_3 = \frac{P}{M+N}, \quad (9)$$

式中 P, H, M, N 分别代表 PVDF, 添加剂, DMF 和 DMAc 的用量(质量分数). 这样可以用 K_1, K_2, K_3 和 K_4 (蒸发时间)4 个独立变量来进行 D-最优试验设计.

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= 0.3965K_1 - 2.2797; & x_2 &= 0.3404K_2 - 1.7190; \\ x_3 &= 33.7000K_3 - 6.4030; & x_4 &= 0.01820K_4 - 1.4920. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

用式(10)将 K_1, K_2, K_3 和 K_4 变换成文献[1]中的“416-A”设计 x 表中的编码记号 x_1, x_2, x_3 和 x_4 , 并列 D-最优试验设计的因子水平, 如表 1 所示.

表 1 D-最优设计因子水平表

x_1, x_2, x_3, x_4	1.784	1.685	0	-1.494	-1.685
K_1	-	10.00	5.75	-	1.50
K_2	-	10.00	5.05	-	0.10
K_3	-	0.24	0.19	-	0.14
K_4	180.00	-	82.00	0	-

各因子经过编码后, x_1, x_2, x_3 和 x_4 在特定区域上变化. 根据“416-A”表^[1]设计的试验点分布及相应的膜性能测定, 结果如表 2 所示. 根据实验结果的分析计算, 拟合出膜性能指标(y 为 J 或 R)和各影响因素的二次响应曲面回归方程^[1]. 即

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_1^2 + b_6x_2^2 + b_7x_3^2 + b_8x_4^2 +$$

表 2 D -最优设计试验点及实验结果

序号	P	H	M	N	K_4/s	$J/\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	$R/(\%)$
01	0.169 6	0.029 5	0.147 5	0.654 3	120.0	0.51	93.96
02	0.169 6	0.029 5	0.147 5	0.654 3	0	0.75	92.80
03	0.132 8	0.041 2	0.266 5	0.560 4	91.3	5.46	84.39
04	0.136 2	0.016 3	0.272 4	0.574 8	91.3	5.99	96.79
05	0.132 2	0.041 3	0.091 8	73.44	91.3	5.28	82.70
06	0.135 7	0.016 0	0.094 3	75.44	91.3	5.73	99.10
07	0.170 0	0.052 5	0.250 0	0.527 5	91.3	0.50	84.09
08	0.175 7	0.020 7	0.258 4	0.545 2	91.3	0.51	92.80
09	0.170 8	0.052 6	0.086 3	0.690 3	91.3	0.53	82.41
10	0.176 5	0.021 4	0.089 1	0.713 0	91.3	0.64	94.51
11	0.157 3	0.015 7	0.136 7	0.690 3	18.1	1.07	99.61
12	0.144 3	0.096 6	0.125 5	0.633 8	18.1	2.55	95.92
13	0.155 3	0.026 7	0.074 3	0.743 5	18.1	1.09	92.40
14	0.155 3	0.026 8	0.743 3	0.074 3	18.1	0.84	89.92
15	0.187 2	0.032 6	0.128 9	0.652 0	18.1	0.47	91.66
16	0.120 2	0.020 9	0.142 0	0.716 9	18.1	11.77	86.48

4 回归方程的求解与应用

4.1 回归方程的求解

根据表 2 和 D -最优试验设计的原理^[1], 以 Y 表示实验数据向量, 以 X 为设计矩阵, 则有信息矩阵 $A = X \cdot X$, 相关矩阵 $C = A^{-1} = (X \cdot X)^{-1}$, 常数项矩阵 $B = X \cdot Y$. 因此, 回归系数向量 $b = C \cdot B$. 本工作运用科技软件 MATLAB 进行回归分析运算, 求得 b 值, 得出相应的二次响应曲面回归方程. 即相应的水通量($J = y_1$)回归方程为

$$y_1 = 1.34 - 0.16x_1 + 0.03x_2 - 2.93x_3 - 0.003x_4 + 0.24x_1^2 - 0.05x_2^2 - 1.76x_3^2 - 0.26x_4^2 - 0.03x_1x_2 - 0.008x_1x_3 + 0.31x_1x_4 + 0.05x_2x_3 - 0.05x_2x_4 + 0.46x_3x_4;$$

(12)

相应的截留率($R = y_2$)回归方程为

$$y_2 = 81.23 + 4.08x_1 + 0.35x_2 - 1.06x_3 - 0.96x_4 + 4.20x_1^2 + 1.87x_2^2 + 1.03x_3^2 + 4.53x_4^2 - 0.92x_1x_2 - 1.00x_1x_3 + 3.29x_1x_4 - 0.07x_2x_3 - 0.42x_2x_4 - 1.61x_3x_4.$$

(13)

4.2 回归方程的检验

本文用剩余平方和贡献率(β)近似地替代失拟平方和贡献率, 用于检验回归方程的拟合优度^[1]. 从表 3 可以看出, 回归方程(12)

表 3 回归方程的拟合优度检验

项目	S	S_1	β
J	157.42	8.88	5.64
R	1.34×10^5	0	0

的 $\beta < 6\%$, 回归方程(13)的 $\beta = 0$. 同时从表 4 可以看出, 回归方程(12)和(13)的预测值与相应实验值的误差都很小. 也就是说, 两个回归方程都能够定量地反映所研究体系的真实情况. 所以, 运用 D -最优试验设计对超滤膜制备进行设计、预测、分析和调优是可行的. 表中, y_{1i}^* , y_{1i} 分别为水通量的预测值和实验值, y_{2i}^* , y_{2i} 分别为截留率的预测值和实验值, σ_1 , σ_2 分别为水通量和截留率的相对误差.

表 4 水通量和截留率回归方程的相对误差检验

序号	y_{1i}^*	y_{1i}	$y_{1i}^* - y_{1i}$	$\sigma_1 / (\%)$	y_{2i}^*	y_{2i}	$y_{2i}^* - y_{2i}$	$\sigma_2 / (\%)$
1	0.51	0.51	0	0	93.96	93.93	0.03	0.03
2	0.76	0.75	0.01	1.33	92.80	92.77	0.03	0.03
3	5.79	5.46	0.33	6.04	84.31	84.39	0.08	0.09
4	5.95	5.99	0.04	0.83	96.87	96.79	0.08	0.07
5	5.75	5.28	0.47	8.90	82.78	82.70	0.08	0.08
6	5.78	5.73	0.05	0.87	99.02	99.10	0.08	0.08
7	0.45	0.50	0.05	10	84.17	84.09	0.08	0.10
8	0.56	0.51	0.05	9.80	93.74	92.80	0.06	0.09
9	0.58	0.53	0.05	9.43	82.33	82.41	0.08	0.10
10	0.59	0.64	0.05	8.20	94.59	94.51	0.08	0.08
11	1.07	1.06	0.01	0.93	99.61	99.60	0.01	0.01
12	2.55	2.55	0.00	0.00	95.92	95.92	0.00	0.00
13	1.09	1.11	0.02	1.83	92.40	91.80	0.06	0.65
14	0.84	0.85	0.01	1.18	89.92	90.51	0.59	0.65
15	0.47	0.48	0.01	2.08	91.06	89.45	0.51	0.57
16	11.77	11.76	0.01	0.00	86.48	88.09	0.61	0.68

4.3 应用回归方程求最佳工艺条件组合

从表 2 可以看出, 各实验点超滤膜的截留率(R)都大于 82%, 可以达到本工作的目标, 而水通量(J)随条件变化很大. 所以在求解最佳工艺条件组合时, 只考虑水通量回归方程. 采用微分极值原理, 对方程(12)求偏导数, 并令偏导数为零. 解所得到的方程组, 可得

$$x_1 = 0.590\ 8, \quad x_2 = -\ 0.107\ 1, \quad x_3 = -\ 0.891\ 7, \quad x_4 = -\ 0.432\ 1, \quad (14)$$

将上式代入式(10), 可得

$$K_1 = 7.240, \quad K_2 = 4.735, \quad K_3 = 0.164, \quad K_4 = 58.2 \quad (15)$$

再将式(15)再代入式(9), 得到最佳工艺条件组合是 PVDF 质量分数为 0.138, 添加剂磷酸的质量分数为 0.019, DMF 的质量分数为 0.147, DMAc 的质量分数为 0.696, 蒸发时间为 58.2 s. 将这个最佳组合代入回归方程(12)和(13)中, 得到膜性能的最佳预测值水通量 $J = 2.60$ ($\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), 对维生素 B₁₂的截留率(R)为 87.1%.

5 结束语

方程, 得到对膜性能的影响规律. 同时, 采用微分极值原理, 得出膜性能预测极值与这 4 个因素的组合关系. 根据统计检验, 水通量和截留率的回归方程均不失拟, 都能够定量地反映所研究体系的内在关系. 所以, 运用 D -最优试验设计于超滤膜的制备研究是可行的. 这种新试验设计大大缩短了超滤膜的开发周期, 有较大的应用价值.

参 考 文 献

- 1 朱伟勇. 最优设计理论与应用[M]. 沈阳: 辽宁人民出版社, 1981. 370 ~ 458
- 2 董声雄, 洪俊明. 聚偏氟乙烯超滤膜的制备及亲水改性[J]. 福州大学学报(自然科学版), 1998, 26(6): 119 ~ 122
- 3 高以 , 叶凌碧. 膜分离技术基础[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 45 ~ 72
- 4 Nunes P, Peinemann V. Ultrafiltration membrane from PVDF/PMMA blends[J]. J. Membr. Sci., 1992, 73: 25 ~ 35
- 5 Radovanovic P. Formation of asymmetric polysulfone membrane by immersion precipitation[J]. J. Membr. Sci., 1992, 65: 213 ~ 229

Application of the Theory of Optimizedly Experimental Design to the Preparation of Ultrafiltration Membrane

Zheng Bingyun¹ Dong Shengxiong^④ Du Shaolong^④

(¹ Dept. of Appl. Chem., Branch Campus of Fujian Normal Univ., 350300, Fuqing;

^④ Dept. of Chem. Eng., Fuzhou Univ., 350002, Fuzhou)

Abstract A new plan of experimental design is advanced to prepare ultrafiltration membrane. Namely, D -optimizedly experimental design is applied to the preparation of ultrafiltration membrane from polyvinylidene fluoride. MATLAB software is used in solving regression equations; then, the relations between predicative values of membrane performance and 4 influencing factors are obtained. As proved by results of statistics and inspection, the application of D -optimal experimental design to the preparation of ultrafiltration membrane is able to find optimal technologies fairly fast. This experimental design provides the preparation of new type ultrafiltration membrane with a new route for shortening the period of development.

Keywords optimal experimental design, preparation of ultrafiltration membrane, polyvinylidene fluoride