

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

水資源回收及處理系統之開發與研究(I)  
：親疏性混合單體對光接枝法之製備滲與透蒸發薄膜之研究

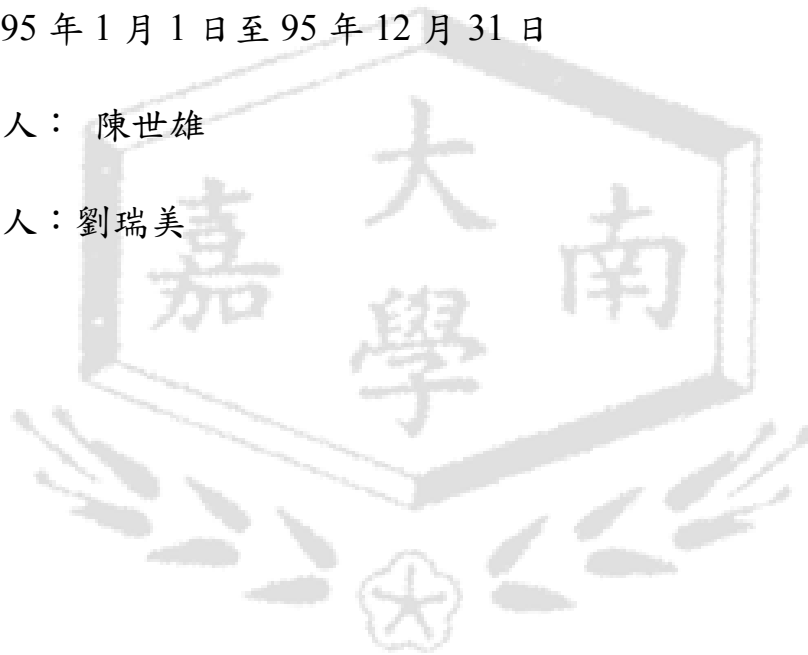
計畫類別：個別型計畫                      整合型計畫

計畫編號：CNEM95-10

執行期間：95年1月1日至95年12月31日

計畫總主持人：陳世雄

子計畫主持人：劉瑞美



執行單位：環境科學與工程系

中華民國 96 年 1 月 7 日

子計劃(六): 親疏性混合單體對光接枝法之製備滲透蒸發薄膜之研究  
**Hydrophilic/hydrophobic monomer photo grafted membrane for pervaporation**

**摘要**

本研究將進行以混合親疏水單體進行光聚合反應，探討不同親疏水單體合成之光聚合表層對滲透蒸發性能之影響。將疏水單體(Divenyl benzene)、親水單體(Acryl acid)單體以一定比例混合，以光反應方式將改質單體接枝於支稱膜面上，以不同比例之親疏水單體將可有效掌握合成膜面之親水程度，不同程度之化學反應則可控制膜表面之不同比例親疏水性亦可有效掌握合成膜面之與親水程度。基於本研究之成果將深入討論滲透蒸發水透過率之大小與表面緻密層中水分子擴散行為，並探討薄膜水溶性太強且易於滲透蒸發過程中產生水溶或高分子鏈鬆弛效果而影響其分離性能

**文獻回顧**

滲透蒸發結合了滲透和蒸發兩種不同的程序，其質量輸送程序依據溶解-擴散(solution-diffusion)模式，待分離溶液首先由進料側溶解入膜內，再擴散通過薄膜，最後由保持真空之下游表面蒸發。基於溶解-擴散模式，促進滲透蒸發性能可藉由促進溶質溶解與擴散速率著手，而增進溶質溶解性能，常藉由導入親水性官能基於進料側使薄膜中之溶質之溶解選擇性增加，而擴散性能增進常藉由導入易使基材澎潤度之物質或降低阻力層之厚度，改善溶質在薄膜中之擴散性能。

滲透蒸發之操作過程通常下游皆處於低壓狀態，一旦溶液中各成份擴散至薄膜下游表面很快進行脫附離開薄膜下游表面，因此溶液中各成份於薄膜中之擴散行為顯然為滲透蒸發分離之速率控制步驟。滲透蒸發分離可由穿透介質之質傳行為決定：(一)首要因素為穿透介質於薄膜非澎潤層中之活性梯度大小。(二)第二個決定質傳行為之決定因素為薄膜非澎潤層中溶液成份之擴散行為差異。

由於先前之研究成果與經驗得知，對於穿透分子與薄膜之作用力而言，其穿透分子之擴

散行為仍可能影響分子透過薄膜選擇性之最主要之原因(1-3)，因此選擇一有效之薄膜表面修飾技術(通常以高分子接枝聚合方法)改善非對稱薄膜表面缺陷為一非常值得努力之方向。接枝聚合方法為高分子材料的化性、物性改良方法中最常被應用的，接枝的反應為將高分子主鏈結合上不同長度之單體聚合物。因此接枝的產生必先形成自由基(free radical)，自由基以游離基狀態活化高分子主鏈與而單體聚合物而發生接枝聚合。

但由於以目前**化學接枝法**之薄膜接枝改質技術有以下之缺點：化學接枝法須於適當單體溶液下進行化學起始反應常常受限於水汽反應溫度與單體濃度等使得接枝反應進行須於缺氧下進行且濃度需要一定值以上其接枝之高分子是任意分布於被接枝膜之膜面上因此接枝後化學接枝之接枝層厚度通常遠大於 $1\mu\text{m}$ 且分佈不均。

因此基於上述之原因開發一適當之技術以非對稱薄膜為基礎進行薄膜表面缺陷修飾乃為一值得努力之方向，由於光聚合反應可由支撐基材表面反應聚合成緻密超薄膜，因此許多文獻利用光聚合接枝親水性高分子法改善均相薄膜之親水特性(12-14) 因此本研究擬以光聚合法為基礎進行以光聚合超薄膜探討系統中親水性單體(Acrylic acid、Acrylamide、HEMA等)進行高分子聚合反應法，並以非對稱型式之UF薄膜做為支撐層，探討光聚合反應起始方式對光聚合超薄膜之製備與特性、型態及其對滲透蒸發性能之影響。

#### (四)研究方法與步驟

##### (1) 親疏水單體進行光聚合反應

以親疏水單體進行光聚合反應接枝或進行光聚合反應化學改質作為本研究重點，並探討接枝薄膜對其表面化學特性對滲透蒸發分離性能之影響，因此本研究大致以不同單體比例製備接枝膜必以下列之測試驗證其分離性能。

##### (2)滲透蒸發測試：

以滲透蒸發裝置，在操作壓力為 3 - 5 mmHg，進料溫度及濃度視實驗而定，調節乙醇濃度於 10 - 90 wt% 的濃度範圍，溫度範圍 $15-45^{\circ}\text{C}$ ，待測薄膜浸泡 12 小時達平衡狀態後，安裝於二室中，開機穩定後約 1 小時，正式取樣 30 分鐘，利用裝有液態氮之收集器(trap)以收集滲透過薄膜之物質，待滲透液完全解凍下來，以重量法及氣體色層分析儀測出滲透過薄膜的重量和濃度，而得到薄膜的滲透率及選擇比。

##### (3)膨潤度測試：

將薄膜浸置於不同濃度之乙醇水溶液中，經 24 小時達完全吸附平衡後，由浸泡液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液，迅速以電動天平稱重，在 40 秒後讀取第一個數據，以後每隔 2 秒讀取一次數據，約取 6 點後以時間和殘餘之重量作圖，外插到時間為零點重量，求得吸附在膜內的真實吸附重量。

#### (4) 薄膜吸附測試：

將上述已達完全吸附平衡的薄膜，由浸泡液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液，迅速放入吸附裝置內，以液態氮急速冷凍被吸附於膜內的溶液，抽真空達  $10^{-3} - 10^{-4}$  mmHg 的真空度後，將薄膜解凍，並且在另一端以液態氮收集被吸附在膜內的成份，以 G.C. 分析該成份濃度。

#### (5) 接觸角(Contact angle) 測試

將薄膜剪裁成  $1 \times 3 \text{ cm}^2$ ，置於接觸角測量儀上，以去離子水為測試液，滴至薄膜表面上，觀察其接觸角以了解離子交換膜薄膜之親疏水程度。

#### (6) 霍氏轉換紅外光譜 (FTIR) 之測試

將薄膜裁成 1 平方公分之測試片，置於霍氏轉換紅外光譜儀中測試，觀察水合離子對磺酸根(或磺酸鹽) 吸收強度與水分子與乙醇分子之氫鍵鍵結與無氫鍵鍵結之磺酸根(或磺酸鹽) 吸收強度及水合前後薄膜吸收峰之改變可得知水合之官能基變化情形。

### 結果與討論

#### 鑄膜溶液濃度變化對非對稱聚吡咯薄膜結構及滲透蒸發效能之影響

本研究以濕式相轉化法製備非對稱薄膜，其高分子鑄膜液之濃度及凝聚劑組成等因素，將對高分子成膜機制上造成影響，濃度太高會使薄膜之海綿層結構太厚，指狀性巨孔變小，使在滲透蒸發分離測試時，分離係數增加，但透過率減小。相反的，若濃度太低會使薄膜之海綿結構太薄，指狀性巨孔變大，使在滲透蒸發分離測試時，分離係數減少，而透過率卻增加。因此本研究先以 18、20、21 及 22.5wt% 聚吡咯 (PSF) 高分子鑄膜溶液，以濕式相轉化法製備非對稱薄膜，藉以探討鑄膜溶液中高分子濃度對濕式成膜的結構之影響並探對滲透蒸發之效能。先將以濕式成膜法製備後的非對稱膜應用在滲透蒸發程序分離 90wt% 乙醇水溶液之滲透蒸發之效能，其結果如圖 1 所示，當鑄膜溶液中聚吡咯高分子濃度由 18 增加到 22.5wt% 時，對水之選擇性增加而其透過率下降，此現象是由於當鑄膜溶液中聚吡咯高分子濃度增加時，其薄膜會具有較緻密之結構，而影響成膜後之非對稱聚吡咯薄膜之分離性能，其最主要影響因子是在相的轉換過程中成膜路徑因高分子濃度變化所致。在林<sup>(27)</sup>等學者利用 PSF/NMP/

丁醇製備非對稱薄膜分離乙醇水溶液亦得類似之結果；將 18、20、21 及 22.5wt% PSF/NMP 之鑄膜溶液所製備之薄膜進行 SEM 之觀察，圖 2 為 500 倍之 SEM，由圖中可觀察到當鑄膜溶液中聚吡嗪高分子濃度由 18 到 22.5wt%時，可發現指狀性巨型孔洞生長有受到抑制之現象，而底層的海綿狀結構變厚，使薄膜具有孔隙性與指狀性巨孔變小現象，使在滲透蒸發分離測試操作時，選擇比增加而透過量下降。

一般來說，薄膜本身結構若為多孔性結構如為開放孔隙 (open pore) 則薄膜不具分離效果，但若結構為封閉型孔洞 (close pore) 則薄膜將具分離效果；但在非對稱薄膜其海綿狀巨孔通常很難形成封閉型孔洞，其分離之效果大多由於表層緻密結構所致，因此觀察表層之緻密層之厚薄將是薄膜是否具有分離效果之重要指標。在圖 3 為 10,000 倍之 SEM 圖，由圖中可發現當鑄膜溶液由 18wt%增加到 22.5wt%時，亦可觀察到薄膜緻密層有些微增厚的趨勢。再由圖 4 為鑄膜溶液 18 到 22.5wt%之滲透蒸發分離指標 (Pervaporation separation index, PSI) 值，可發現當以 21wt%之聚吡嗪高分子鑄膜溶液所製備之滲透蒸發薄膜之滲透蒸發分離指標 (PSI) 為最好。由以上結果得知以 21wt%聚吡嗪聚吡嗪高分子鑄膜溶液所製備之薄膜，其機械性質較佳且具有較高的滲透蒸發分離指標值，故本研究以 21wt%聚吡嗪鑄膜溶液做為往後製備基材膜之濃度。

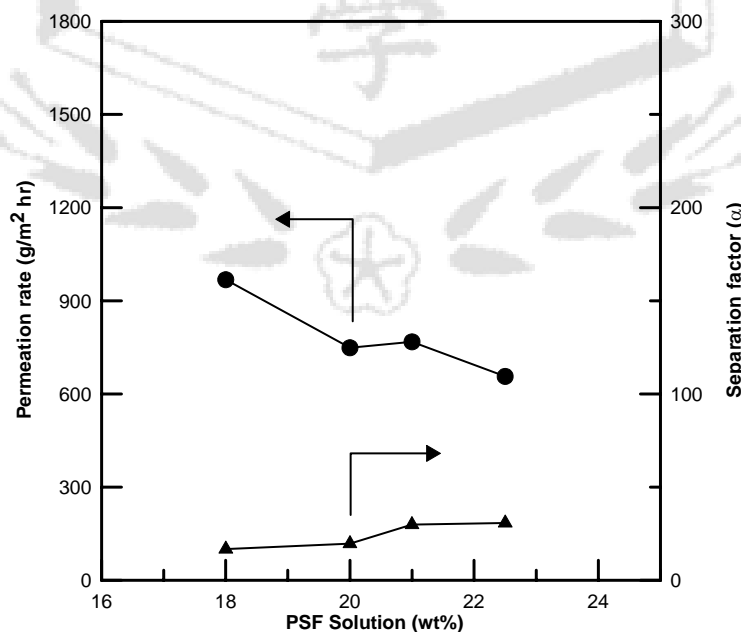
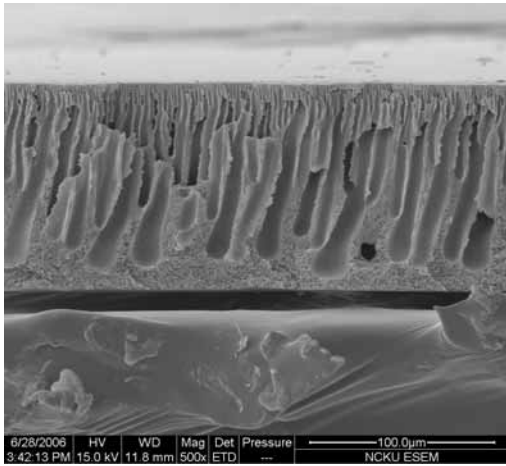
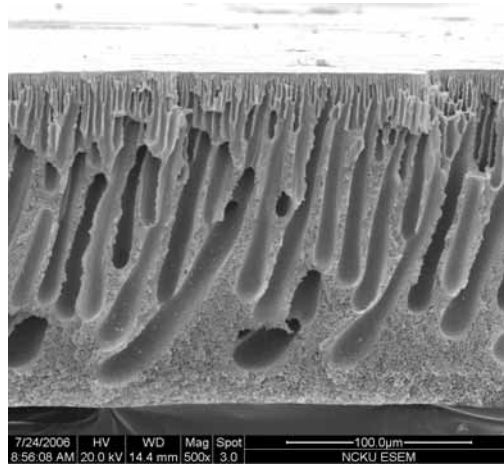


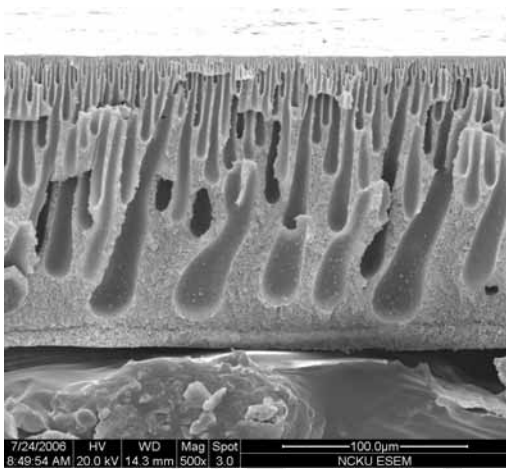
圖 1 Effect of Polymer concentration on pervaporation performance of asymmetric PSF membrane for 90wt% ethanol solution in feed at 25 .



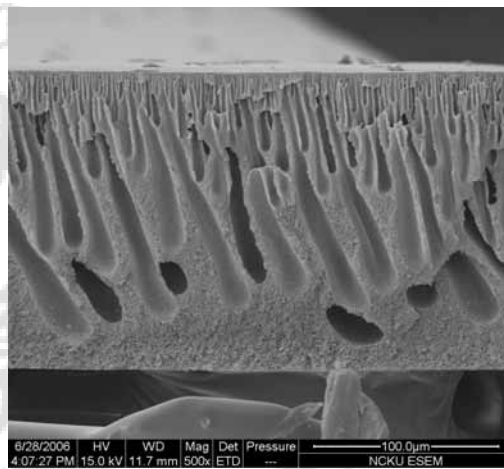
(A) 18wt% PSF solution (500



(B) 20wt% PSF solution (500

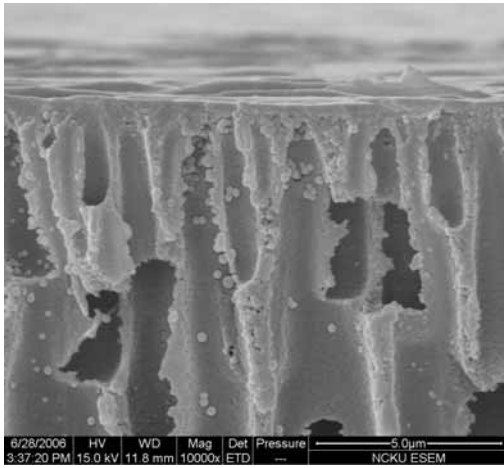


(C) 21 wt% solution PSF (500

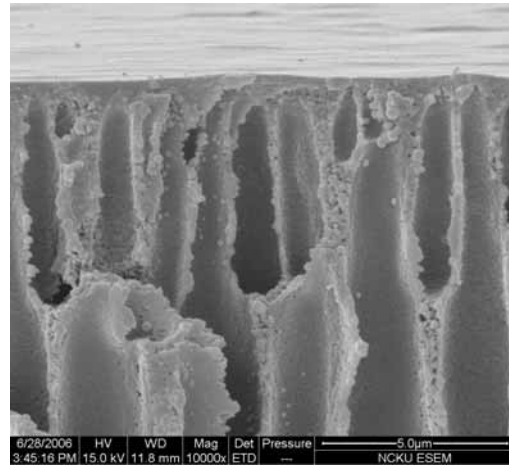


(D) 22.5wt% PSF solution (500

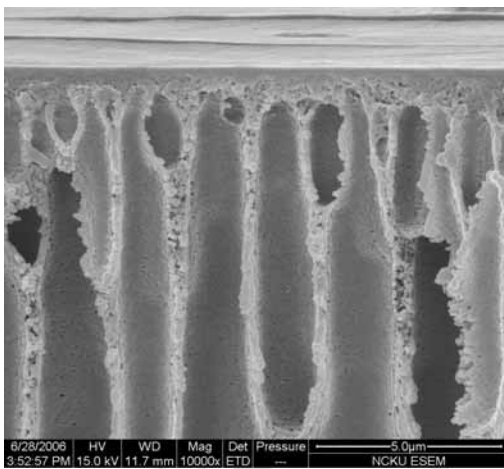
圖 2 Effect of Polymer concentration on skin layer of asymmetric PSF membranes.



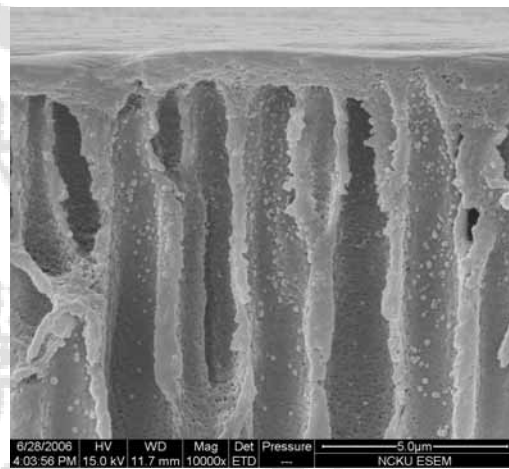
(A) 18wt% PSF solution (10K



(B) 20wt% PSF solution (10K



(C) 21 wt% solution PSF



(D) 22.5wt% PSF solution (10K

Figure 3 Effect of Polymer concentration on skin layer of asymmetric PSF membranes.

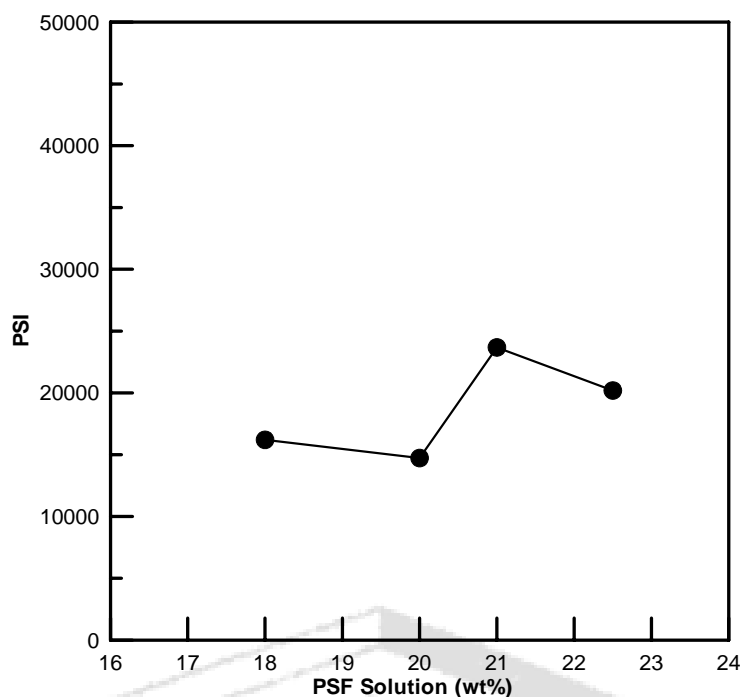


圖 4 PSI of Polymer concentration of asymmetric PSF membrane.

### 3-2 以丙烯酸 (Acrylic acid, AA) 利用 UV 光誘導接枝聚噻

#### 以丙烯酸 (Acrylic acid, AA) 利用 UV 光誘導接枝聚噻

##### 砒薄膜對滲透蒸發性能之影響

本研究以親水單體丙烯酸 (Acrylic acid, AA)、及光啟始劑、接枝膜交聯劑，利用 UV 光照射接枝聚噻砒薄膜，使其對滲透蒸發性能之影響。圖 5 為以丙烯酸 (AA) 和接枝膜交聯劑-二乙烯苯 (Divinyl-benzene, DVB) 之比例，對滲透蒸發性能之影響。接枝溶液除了丙烯酸和二乙烯苯 (DVB) 外，再加入一定量之 (相對 AA 5%) 先前製備之光啟始劑-二苯甲酮 (Benzophenone, BP) 和甲醇混合後做為接枝溶液，以 21% PSF solution 非對稱膜做為基材膜，再以 UV 光照射 5min 即完成。由圖中可看出丙烯酸和二乙烯苯比例，從 0.33、1、1.67、3 和 15 其選擇性為漸漸增高其中以 15 為最好。再以相同之光啟始劑-二苯甲酮 (BP) 和甲醇，而固定接枝膜交聯劑-二乙烯苯為 1%，變化其丙烯酸的量，也以相同為基材膜，UV 光照射 5min，去做滲透蒸發並觀察其性能之影響，結果如圖 6 所示，二乙烯苯固定在 1%，而丙烯酸則由 5%、9%、11%、15% 及 20%，由圖中可看出透過率會隨著丙烯酸濃度增加而降低，而其選擇性則會隨之增加，但到了丙烯酸濃度為 20% 時則又下降，其結果可能是因接枝單體濃度太高造成接枝層被溶解而破壞所致，其此結果可由圖 7 及圖 8 可驗證。在圖 7 為接枝膜於電子顯微鏡 (SEM) 下放大 10,000 倍之切面圖，當丙烯酸濃度在 20% 時其支撐層結構因丙烯酸濃度太高而被破壞，在緻密層中則有裂縫出現；再由圖 3-8 為電子顯微鏡 10,000 倍之平面圖，當丙烯酸濃度增加時其表面則有呈現不平整的現象，濃度愈高愈明顯，但當丙烯酸濃度在 20%



時則表面會有裂縫出現，因此在丙烯酸濃度在 20%時其選擇性會降低則因其濃度太高而破壞緻密層及結構層而使表面產生裂縫，使薄膜之選擇性降低。

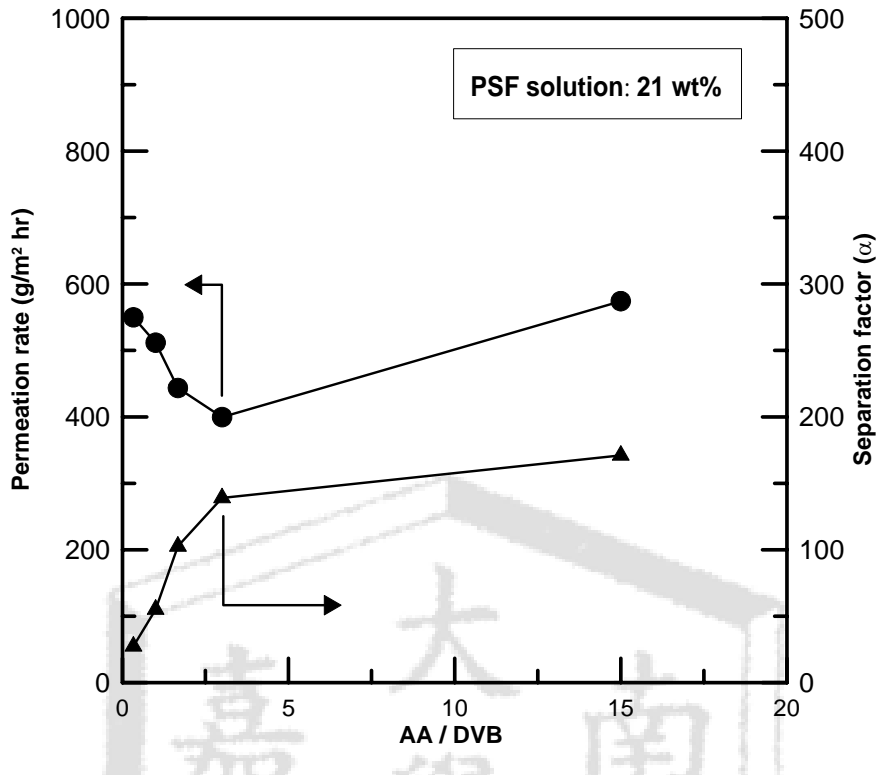


圖 5 Effect of Polymer concentration on AA/DVB ratio on pervaporation performance of 21wt% PSF solution membrane for 90wt% ethanol solution in feed at 25 °C.

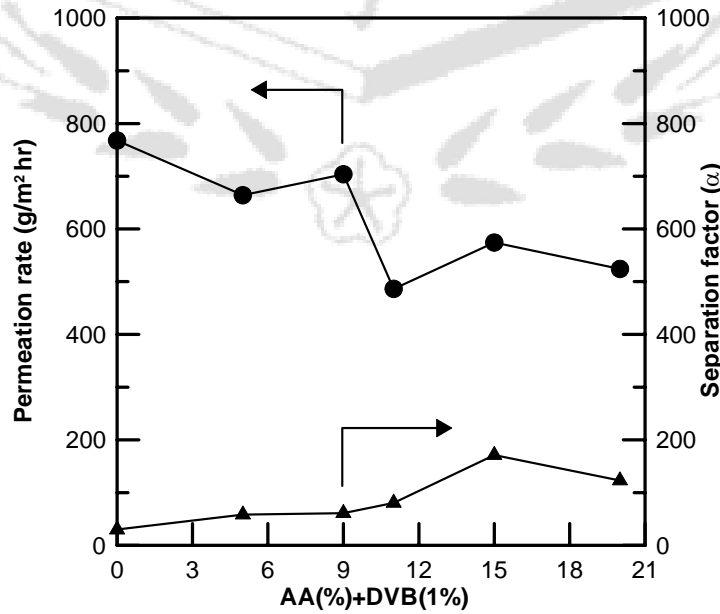
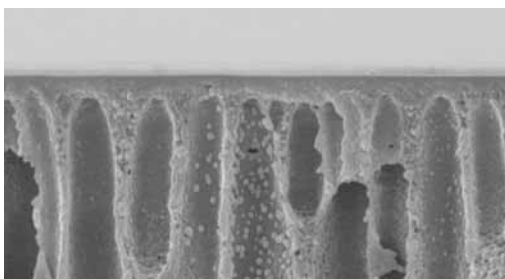
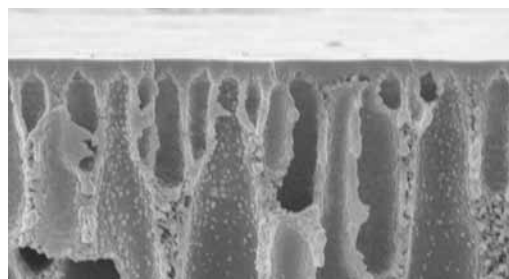


圖 3-6 Effect of concentration of AA on pervaporation performance of membrane for 90wt% ethanol solution in feed at 25 °C. casting by 21wt% PSF casting solutin.



9







結論:

本諸上述研究成果達成的工作項目及成果如下：

- 1.成功合成各項光聚合反應單體。
- 2.改質單體光反應參數之了解與影響因子之確立。
- 3.成功改質單體光聚合超薄膜特性、型態鑑定方法。

4. 成功改質單體光聚合超並增加薄膜滲透蒸發分離性能。

#### 參考文獻

1. Mu-Ya Hung, Shih-Hsiung Chen\*, Rey-May Liou, Chin-Shan Hsu, and Juin-Yih Lai, "Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixture by Sodium Sulfonate Polysulfone Membrane", *J. Appl. Polym Sci.* 90, 3374-3383 (2003).
2. Shih-Hsiung Chen\*, Kuang-Chang Yu, Shioh-Shyung Lin, Dong-Jang Chang, and Rey May Liou, Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixture by Sulfonated Polysulfone Membrane, *J. Membrane Sci.*, 183, 29-36 (2001)
3. Shih-Hsiung Chen\*, Rey May Liou, Ching-Shan Hsu and Kuang-Chang Yu, Pervaporation Separation Water/Ethanol Mixture through Lithiated Polysulfone Membrane, *J. Membrane Sci.*, 193, 59-67 (2001)
4. J. Y. Lai, M. H. Chen, C. Y. Shih, and K. Y. Hsu, "Acrylic Acid  $\gamma$ -ray Irradiation-Grafted Nylon 4 Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1197-1203 (1993).
5. J. Y. Lai, R. Y. Chen, and K. R. Lee, "Polyvinyl Alcohol  $\gamma$ -ray Grafted Nylon 4 Membrane for Pervaporation and Evapomeation", *Separ. Sci. Technol.*, 28 (7), 1437-1452 (1993).
6. S. H. Chen, and J. Y. Lai, "Chemical Grafted 4-Vinylpyridine onto Polycarbonate Membranes for Pervaporation", *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 1353-1359(1995).
7. A. A. Wang, K. R. Lee, T. N. Hsu, D. M. Wang and J. Y. Lai, "2, 3-(Epoxypropyl)-Methacrylate Chemical Modified Polyurethane Membrane for Pervaporation", *Eur. Polym. J.* 34 (8), 1105-1111 (1998)
8. K. R. Lee, S. J. Yu, S. L. Huang, D. M. Wang, J. Y. Lai, "Pervaporation of Water-Ethanol Mixtures through Plasma Graft Polymerization of Polar Monomer onto Crosslinked Polyurethane Membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 67 (8), 1789-1798 (1998).
9. Yi-Chieh Wang, Kueir-Rarn Lee, and J. Y. Lai, " Pervaporation of Aqueous Alcohol Mixtures through a Chemically Grafted Glycidyl Methacrylate onto Poly(4-Methyl-1-Pentene)

Membrane ", Eur. Polym. J., 32(4) 493-499 (1996).

- 10 C. P. Ho and H. Yasuda, "Coatings and Surface Modification By Methane Plasma Polymerization", J. Appl. Polym. Sci., 39, 1541 (1990).
- 11 H. Yasuda, "Glow Discharge Polymerization", J. Polym. Sci., Macromol. Rev., 16, 199 (1981).
12. Hong Ying Wang, Takaomi Kobayashi & Nobuyuki Fujii , Surface Molecular Imprinting on Photosensitive Dithiocarbamoyl Polyacrylonitrile Membranes Using Photograft Polymerization J. Chem. T ech. Biotechnol. 1997, 70, 355-362
13. Sergey A. Piletsky, Heike Matuschewski, Uwe Schedler, Andre' Wilpert, Elena V. Piletska, Thomas A. Thiele, and Mathias Ulbricht, Surface Functionalization of Porous Polypropylene Membranes with Molecularly Imprinted Polymers by Photograft Copolymerization in Water, Macromolecules 2000, 33, 3092-3098

