

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

薄膜分離系統之開發及其環境污染與資源回收之應用(II)  
子計畫(三): 非對稱離子交換薄膜成形機構與表面形態之研究

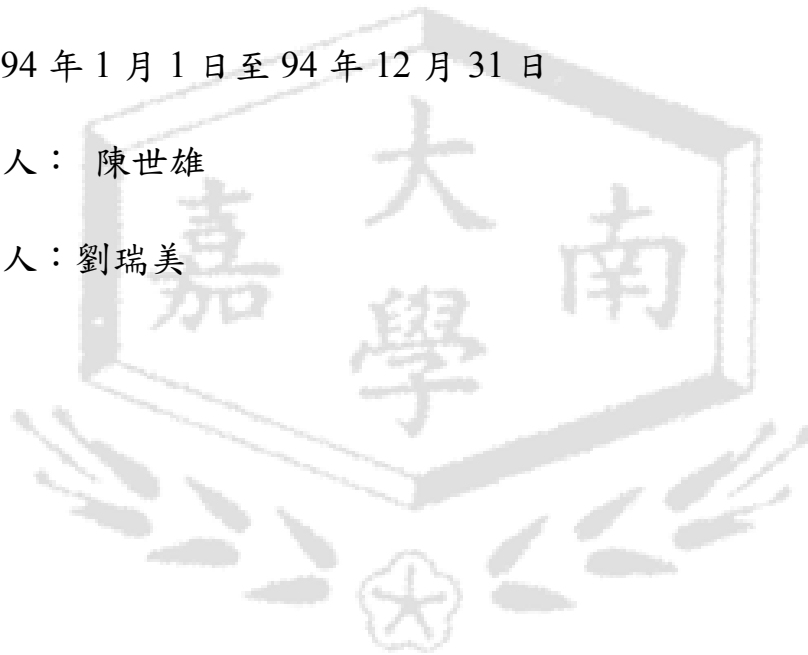
計畫類別：個別型計畫                      整合型計畫

計畫編號：CNEM94-01 子計畫 (三)

執行期間：94 年 1 月 1 日至 94 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：環境資源管理系

中華民國 95 年 1 月 7 日

## 嘉南藥理科技大學教師專題研究計畫成果報告

### 子計劃(三): 非對稱離子交換薄膜成形機構與表面形態之研究

#### The study of ionized asymmetric membranes formation and their morphological characteristic on membrane's surface

##### 中文摘要

本研究擬探討以濕式成膜法製備離子性非對稱薄膜之成型機制並觀察成膜機制差異對薄膜形態之變化。研究中分別將具離子交換能力之高分子溶液以相轉換法成膜，探討濕式成膜過程中因鑄膜液組成及其成形過程改變對非對稱薄膜型態及孔隙特性之影響。研究中考量溶劑組成變化與鑄膜液組成，探討離子非對稱薄膜之孔隙與皮層形成是否受其組成變化之影響，並且透過高分子濃度變化、溶劑組成變化、離子交換高分子組成變化及成型條件差異之變因探討本研究所形成非對稱薄膜之差異特性，本計畫預計將此型薄膜之研究成果應用於滲透蒸發、反滲透壓操作等分離程序，此一計畫結果將以三相圖之方式加以解釋與印證，並探討其薄膜形成之主要控制因子並嘗試以溶劑之添加使鑄膜液成膜時因成形路徑差異獲得所預期之結構。

##### 文獻回顧

以濕式相轉化法(wet phase inverse method)來製備非對稱性薄膜為當今極具商業前景之薄膜研究重點，薄膜結構之改變也可有效的提升分離效能，以濕式相轉化法改變薄膜結構可有下列方式：改變高分子濃度；改變高分子溶液之組成；溶劑/非溶劑系統之選擇；改變凝聚浴之組成。改變薄膜結構其中又以改變高分子溶液之組成較常被使用。文獻中已有許多利用常用高分子以利用乾/濕式相轉化法製備非對稱polyetherimide (PEI) 薄膜【1】分離異丙醇水溶液，利用於鑄膜溶液中添加不同之金屬鹽改變溶液之溶劑交換速度；結果發現隨著金屬鹽添加量增加，溶液之溶劑交換速度會上升導致成型薄膜之透過量會上升，然而分離係數會降低。文獻中另有學者【2】以濕式相轉化法製備非對稱TPX膜分離乙醇-水溶液，其研究之結果顯示非對稱TPX薄膜因薄膜結構改變可以提高透過率，但卻使得選擇性降低，其中因TPX非對稱膜緻密皮層會因乙醇會在的之表面膨潤出一些小洞，進料會以液體的形式透過這些洞，而使得選擇性降低，另外當上游壓力增加或進料乙醇濃度提高,均可發現非對稱TPX膜對水選擇比下降。另一方面有學者以非

對稱聚碳酸酯薄膜【3】應用在醋酸水溶液之分離結果中發現在不同溶劑與非溶劑之系統中可製備出非對稱膜，應用於處理低濃度醋酸水溶液時可完全排拒醋酸分子，獲得優異之選擇比。研究中亦發現鑄膜液中高分子濃度越高時薄膜表面易生成巨型孔洞，造成透過量明顯上升選擇比下降。2002年亦有以醃胺薄膜為基礎之論文發表【4】，以濕式相轉化法製備非對稱聚醃胺薄膜，並以不同碳數醇類溶液當沉澱液，實驗結果顯示當以高碳數醇類溶液當沉澱液時可以有效提升薄膜本身的楊氏係數和減低其孔隙率；並當以乙醇為沉澱液時所製備而成的非對稱聚醃胺薄膜運用於分離乙醇水溶液可得到分離係數21和透過量657g/m<sup>2</sup>h。2002年【5】利用濕式相轉化法製備非對稱聚丙烯腈薄膜，並以高溫鍛鍊，其結果可以有效降低PAN薄膜的孔隙率，其分離效能之選擇比較未鍛鍊之PAN薄膜佳。2002年Jie Yu【6,7】以戊二醛(GA)交聯非對稱聚乙烯基醇薄膜(PVA)分離異丙醇水溶液，結果顯示PVA分子量、PVA濃度、GA濃度均是影響的因素，當增加PVA分子量、PVA濃度、GA濃度時，均會使透過量減少。

因此本研究擬以利用本研究室先前所製備之離子交換高分子(磺酸化psf)為基礎探討其於溼式相轉換過程中薄膜與成形機制之關係，所以藉由濕式相轉換法製備非對稱膜，製備出俱超薄皮層(ultra thin skin layer)之非對稱性薄膜。將鑄膜液均勻一定厚度於適當基板上。然後使凝聚液和鑄膜液中溶劑進行交換，高分子因溶解度降低進而固化成膜，因此於濕式相轉換法程序中，往往須藉由調整鑄膜液組成，才可得到適當膜結構之交換離子膜，並針對乙醇-水混合液之滲透蒸發分離，探討交換離子之特性對滲透蒸發性能之影響，並討論薄膜之結構與皮層特性對質傳阻力之影響。

## 實驗方法

### 鑄膜溶液配置

首先將離子交換高分子秤重，分別置於血清瓶中，加入溶劑 NMP、非溶劑，其離子交換高分子皆配製成 15-25 wt%鑄膜溶液，並以磁力攪拌器充分攪拌 24 小時，靜置一天待鑄膜溶液中氣泡完全驅除。

### 離子交換高分子非對稱薄膜之製備

本研究以濕式相轉換法製備。刮膜前，先將平板玻璃用水洗淨並以 RO 水沖洗，烘乾後，將靜置完成之澄清鑄膜液適量倒置於玻璃板上，以刮刀塗佈一層均勻且不同厚度於支撐物（玻璃）上後，將其浸入凝聚劑（去離子水）中，高分子因溶劑和凝聚劑交換而固化成膜，是其脫離支撐物而懸浮於凝聚槽中，判定已經成膜。至於去離子水中靜置一天，已去除薄膜上多餘的溶劑，取出膜置於空氣中乾燥，完成一製膜程序，最後將薄膜置於真空烘箱中於室溫下乾燥 24 小時。

## 掃描式電子顯微鏡/X 射線能量分散分析儀(SEM/EDS)

以掃描式電子顯微鏡分析係為接收由物體表面的一小部分在經由外加高能電子束撞擊後所釋出的電子經由陰極射線管中被放大和呈像出來，且外加高能電子束可利用一組偏向線圈可移動照射整個樣品，使具景深的特性，因此對於用來觀察物體表面三度空間之微細結構，扮演了非常真實且方便的角色。現今 SEM 通常會附加一組 X 射線能量分散分析儀(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS)，EDS 這技術是利用在操作 SEM 時所打出 X 射線的電子束，讓樣品表面之不同原子層的光電子激發出來，在依據被激發出來的電子強度，畫出一能量分佈圖譜。更可依物體表面在電子撞擊後所釋出之 X 射線的圖譜依據軟體搜尋元素特定波峰值而分析樣品中元素成份種類與含量。本研究使用之 M-SEM 廠牌及型號為 JEOL-JXA-840，EDS 廠牌及型號為 LINKS-AN10000/85S。

### 實驗步驟

1. 將本研究所製備之薄膜經真空乾燥至重量不變。
2. 取適當的膜材置入液氮中使膜材變硬以利於切割，並同時可以防膜材結構經切割後變形。
3. 將切割後的膜材以雙面膠固定在載台上，先在真空抽氣系統中抽氣15分鐘以上讓薄膜內部多餘有機溶劑去除再以蒸鍍法鍍金約15分鐘於表面鍍上一層Pt/Pd 金屬後，使表面具備導電性，再由電子顯微鏡觀察薄膜結構，其放大倍率分別為350X、2000X。

### 滲透蒸發測試

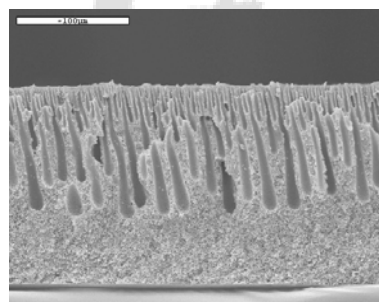
滲透蒸發實驗裝置，滲透室 (Cell) 由二個直徑3.5 cm 的不銹鋼圓盤所組成，較緻密的膜面與進料溶液接觸並且以 55mm濾紙和不銹鋼網支撐著將此滲透室隔成上下二室，並且以 O 形環迫使薄膜在二室中保持完全緊密的狀態。操作壓力為 3 - 5 mmHg，進料溫度及濃度視實驗而定，調節乙醇濃度於90%、70%、50%、30%、10% 的濃度範圍，溫度範圍15、25、35、45，待測薄膜安裝於二室中，開機穩定後約 30 分鐘，正式取樣 30 分鐘，利用裝有液態氮(-196)之收集器 (trap) 以收集滲透過薄膜之物質，待滲透液完全解凍下來，以重量法及氣體色層分析儀測出滲透過薄膜的重量和濃度，薄膜的滲透率 (Permeation Rate)  $P$  和選擇比 (Separation Factor)  $\alpha_{A/B}$

## 結果與討論

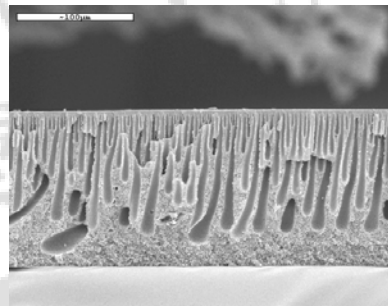
### 磺酸化改質對非對稱薄膜結構型態影響

本研究以不同磺酸化程度之 SPSF 以濕式成膜法製備非對稱薄膜，探討磺酸化對 PSF 親水特性與滲透蒸發分離性能之影響，Fig. 1 為不同程度磺酸化之 PSF 於 SPSF/NMP/H<sub>2</sub>O

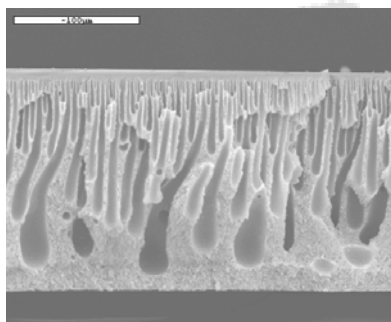
系統成膜後之 SEM 截面圖，此時所製備之薄膜仍具有高孔隙度之巨型孔洞結構；由圖中發現當磺酸化程度增加時，薄膜底層的海綿結構減少，而且當 SPSF/NMP/H<sub>2</sub>O 以丁醇作為添加非溶劑時所形成的薄膜結構多為開放型孔洞；當磺酸根取代程度為 0.92 時之高分子所形成的薄膜結構，於底部的海綿結構幾乎已經都變成指狀性結構巨型孔洞，為觀察磺酸取代程度差異對非對稱薄膜緻密層厚度之影響，將表面皮層放大 2000 倍觀察，在 Fig. 2 中在 SEM 下以高倍率(2000 倍)針對不同磺酸化程度薄膜緻密層觀察，其成膜條件為不同磺酸化反應 PSF 高分子配製成 25wt% 鑄膜液，並添加 12 vol % 丁醇後所得到薄膜之緻密層厚度為 3.3 $\mu$ m~5 $\mu$ m 的超薄緻密層(對照先前之研究未磺酸化之 PSF 高分子配製成 25wt% 鑄膜液，並添加 12wt% 丁醇後所得到薄膜之緻密層厚度為 3 $\mu$ m)。由 SEM 截面圖可以發現到當磺酸化反應程度增加時，薄膜緻密層厚度也有隨之增加的趨勢。由以上試驗與觀察發現 PSF 磺酸取代程度越高則其皮層厚度越厚，所以磺酸化結果有利於非均相成膜時提早進入膠凝區，因此磺酸化程度增加亦增加其緻密皮層之厚度，如圖三所示。



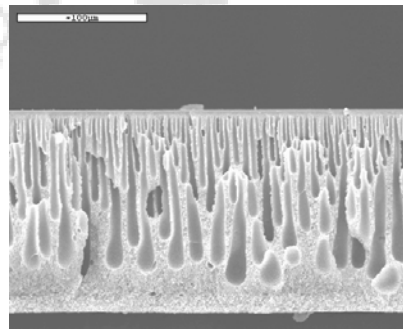
(A) X350



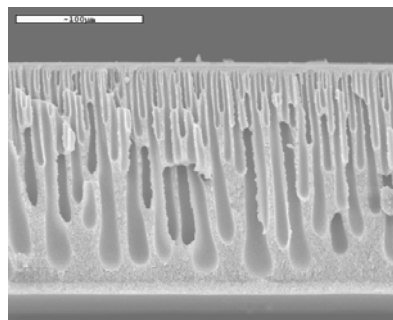
(B) X350



(C) X350



(D) X350



(E) X350

Fig.1 The cross section SEM of sulfonic substitution PSF membrane. Degree of substitution with  $\text{SO}_3\text{H}$ : (A) 0.25 (B) 0.42 (C) 0.58 (D) 0.75 (E) 0.92. In 12 wt % Butanol ; 25 wt% PSF/NMP. Coagulant :  $\text{H}_2\text{O}$  Temperature : 25

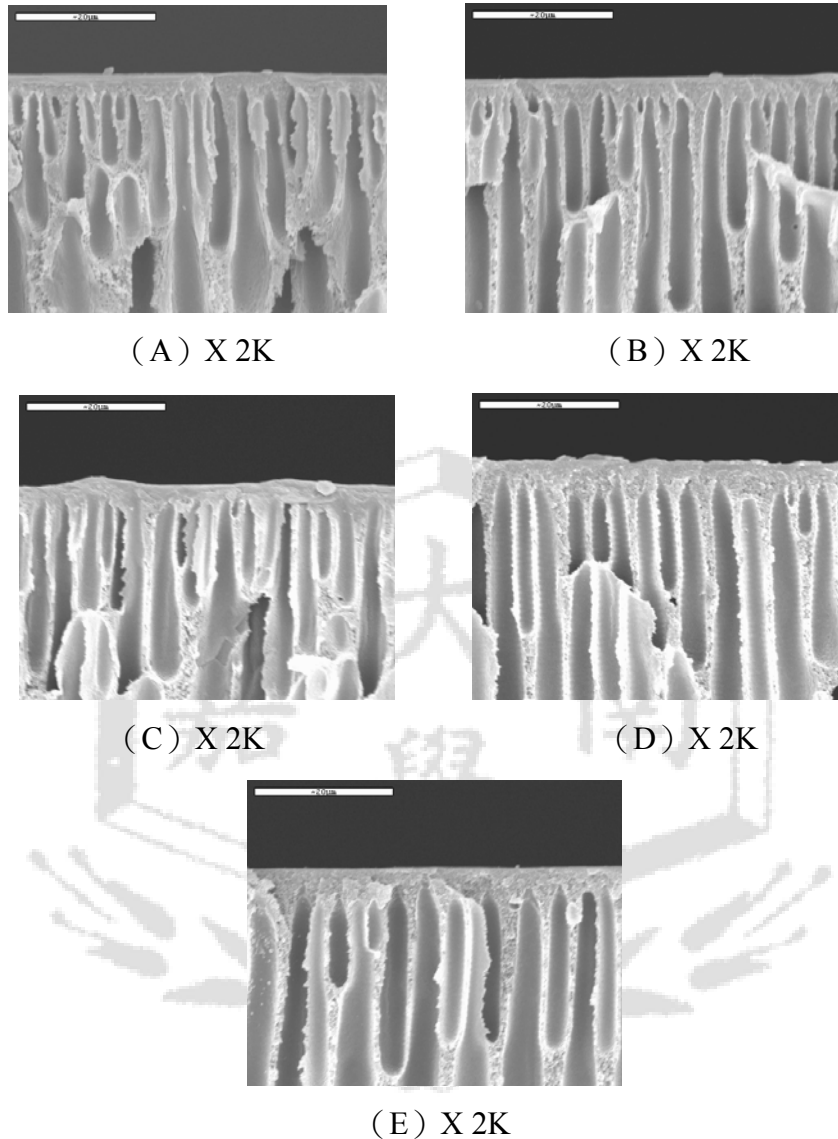


Fig 2 Effect of degree of sulfonic substitution on the sulfonated membrane morphology . Degree of substitution with  $\text{SO}_3\text{H}$ : (A) 0.25 (B) 0.42 (C) 0.58 (D) 0.75 (E) 0.92 In 12 wt % Butanol ; 25 wt% PSF/NMP. Coagulant :  $\text{H}_2\text{O}$  Temperature : 25

為證實磺酸化改質後，能增加薄膜親水性，可藉由接觸角試驗來證實之。接觸角試驗是以觀察膜材表面之親疏水性質，其接觸角度越大表示疏水性質越強；反之，則表示膜材較具親水性。Fig.4 為不同磺酸化反應PSF高分子配製成25wt%鑄膜液，並添加12 wt %丁醇後所製得薄膜，以去離子水為測試液，滴至薄膜表面上，觀察其接觸角。

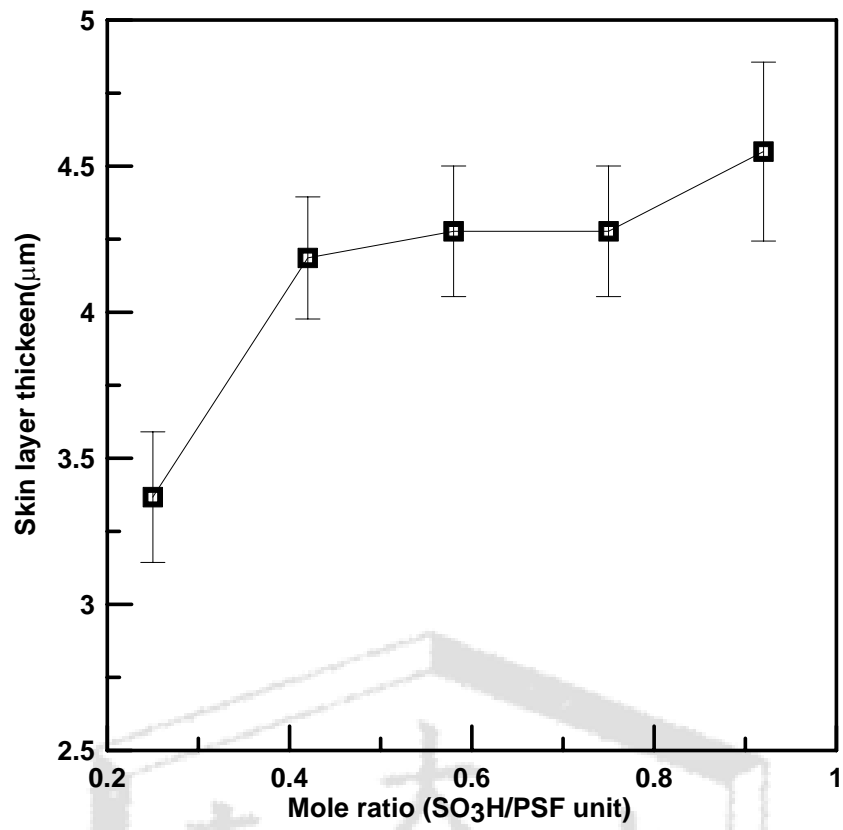
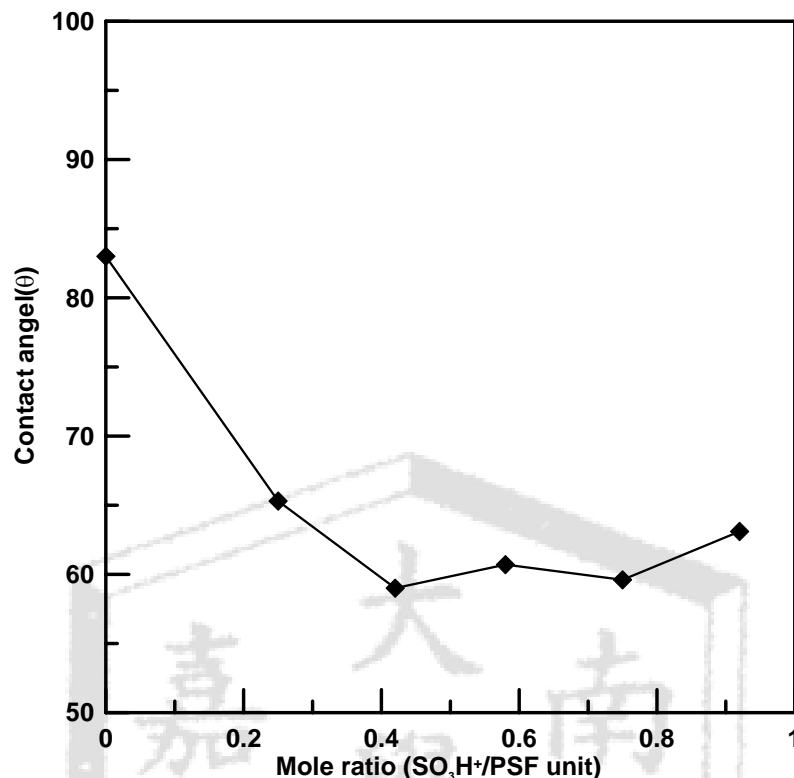


Fig. 3 Effect of degree of sulfonic substitution on the skin layer thickness of asymmetric PSF membranes. In 25 wt% PSF/NMP. Coagulant : H<sub>2</sub>O Temperature : 25

由圖中可以發現當磺酸化程度增加時，接觸角角度由83°減少到60°左右，由此可知經磺酸化改質後，以增加薄膜親水性。



**Fig. 4.** Effect of degree of sulfonic substitution on water contact angle of asymmetric PSF membranes.

#### 磺酸化改質對滲透蒸發分離效能影響

由以上SEM觀察結果得知，PSF磺酸化結果影響其相轉換之成膜型態，因此將磺酸化之PSF薄膜進行滲透蒸發分離測試，探討磺酸化對滲透蒸發分離性能之影響。Fig. 5為將經不同磺酸化反應後PSF高分子，配製成25wt%鑄膜液，所形成之緻密性薄膜浸於90%乙醇進料溶液中24小時，測其薄膜之膨潤度。一般而言，薄膜之膨潤度愈高，薄膜高分子的間隙會比較容易讓介質穿透，而具有較高的透過率。由圖中可以得知，膨潤度隨磺酸化程度增加時，有增加的趨勢。未磺酸化薄膜的膨潤度為5%，在經過磺酸化反應後發現其膨潤度會隨磺酸根的量愈多其膨潤度會顯著提高。由於膨潤現象乃肇因於溶質溶入高分子結構中，為了解乙醇/水對磺酸化薄膜之膨潤行為，所以將不同程度磺酸化薄膜進行吸附實驗以了解，磺酸化程度差異對吸附行為之影響，Fig.6為不同磺酸化薄膜中吸附乙醇/水之組成變化，如圖所示，當磺酸化程度增加時則乙醇吸附量呈微幅增加之情況，磺酸化結果對吸附而言，乙醇分子較水分子有利，然而就滲透蒸發而言其行為如何，必須以90%測試，其結果如Fig. 7所示，Fig. 7中將經不同磺酸化反應後PSF高分子，配製成25wt%鑄膜液，並添加12 vol %丁醇運用於90%乙醇進料溶液滲透增發分離效能，可以



發現其透過量相對於未磺酸化之薄膜有明顯的提升，透過量由 $457\text{g}/\text{m}^2\text{hr}$ 提升到約 $600\text{g}/\text{m}^2\text{hr}$ ；但是選擇性卻降低了；在選擇性方面，一般來說在水合過程裡面，磺酸化薄膜之親水特性，將磺酸化薄膜對吸附乙醇的測試，進料是90%乙醇水溶液；親水性增加過程使薄膜較容易讓水分子進入薄膜形成分子鏈伸張之現象，此一行為亦容易因分子間隙變大亦形成乙醇分子進入膨潤高分子之現象，因而造成其透過性質增加但其選擇性卻下降之現象。Fig. 6為將磺酸化薄膜對吸附乙醇的測試，進料是90%乙醇水溶液，由圖中可以看出當磺酸化程度增加時，薄膜所吸附的乙醇水分子也隨之增加，這是因為當磺酸化程度增加時，薄膜膨潤度也隨之增加，造成分子間隙變大，水分子及乙醇分子進入同時膨潤高分子中之現象。

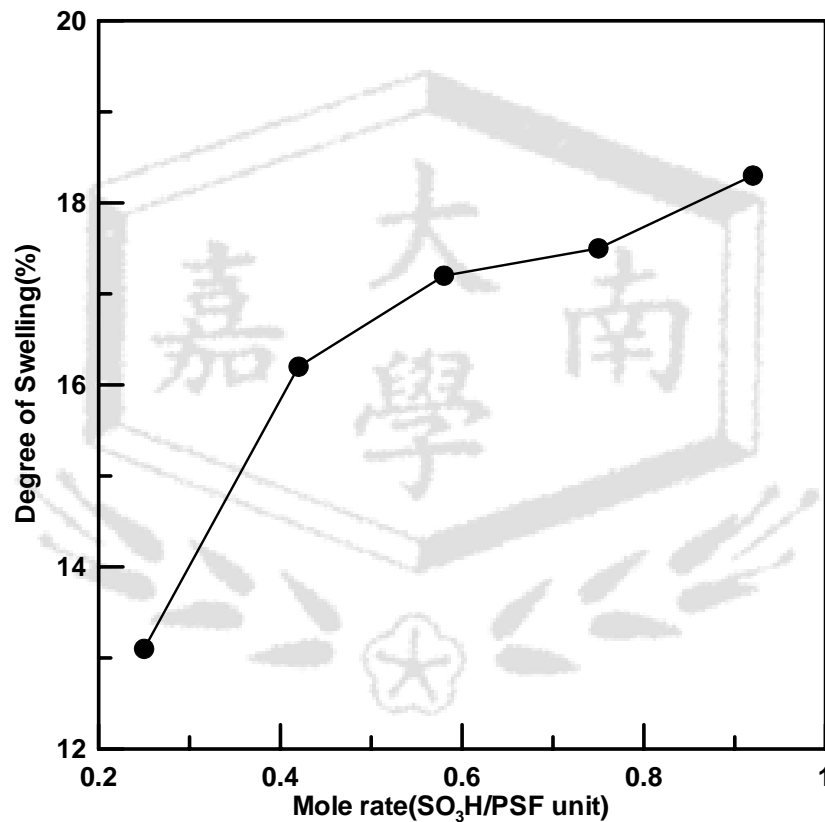


Fig. 5 Effect of degree of sulfonic substitution on swelling property of sulfonated membrane for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25 .

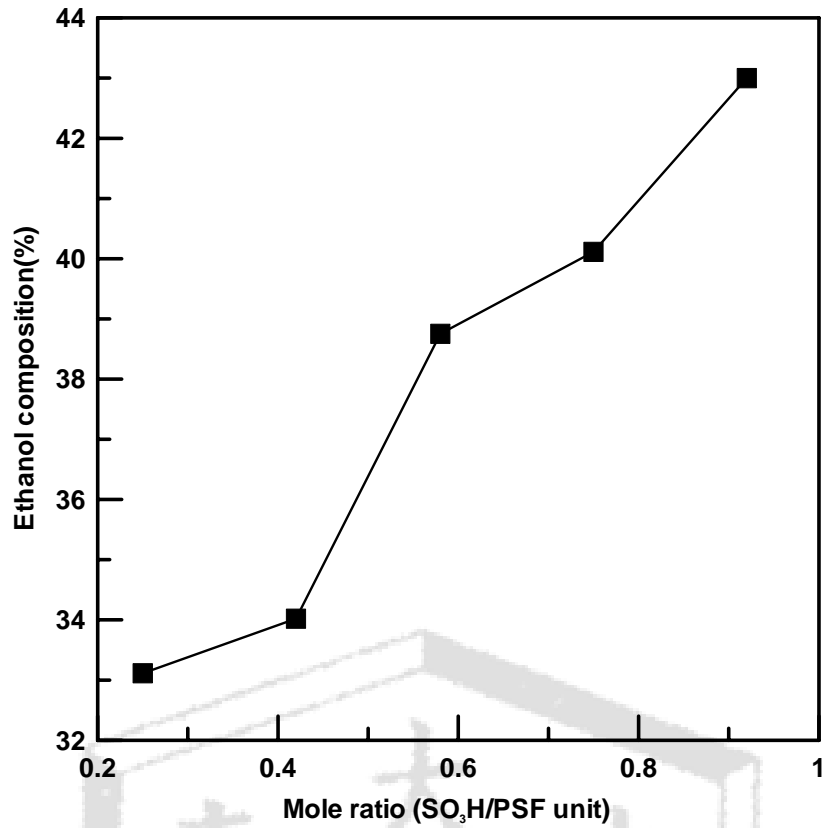


Fig. 6 Effect of degree of sulfonic substitution on sorption composition of sulfonated membrane for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25

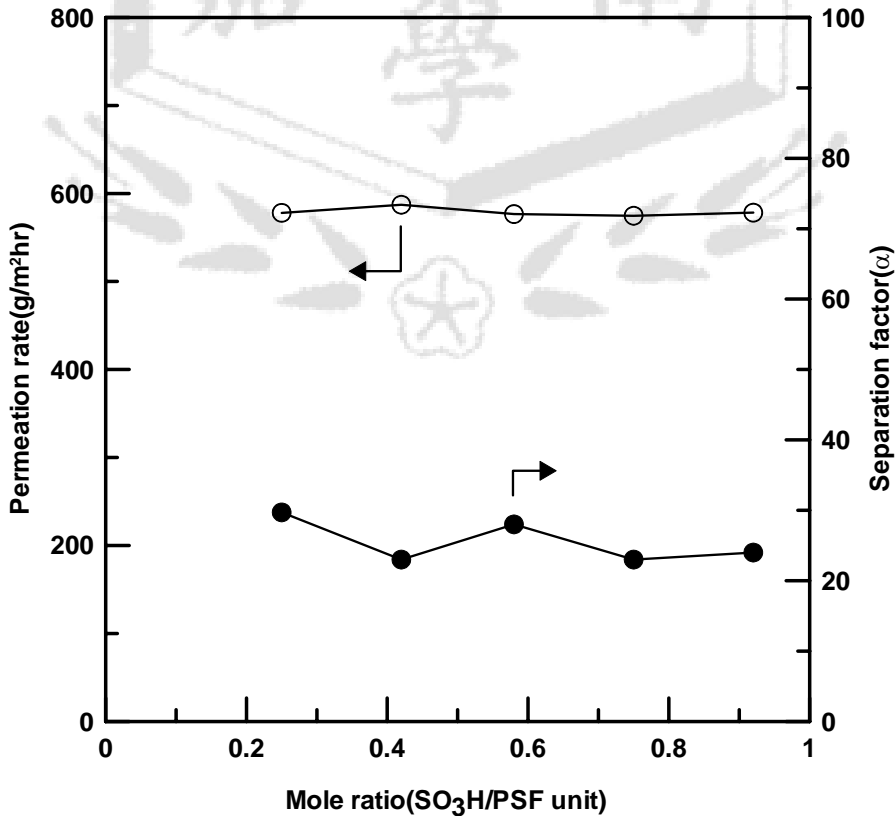


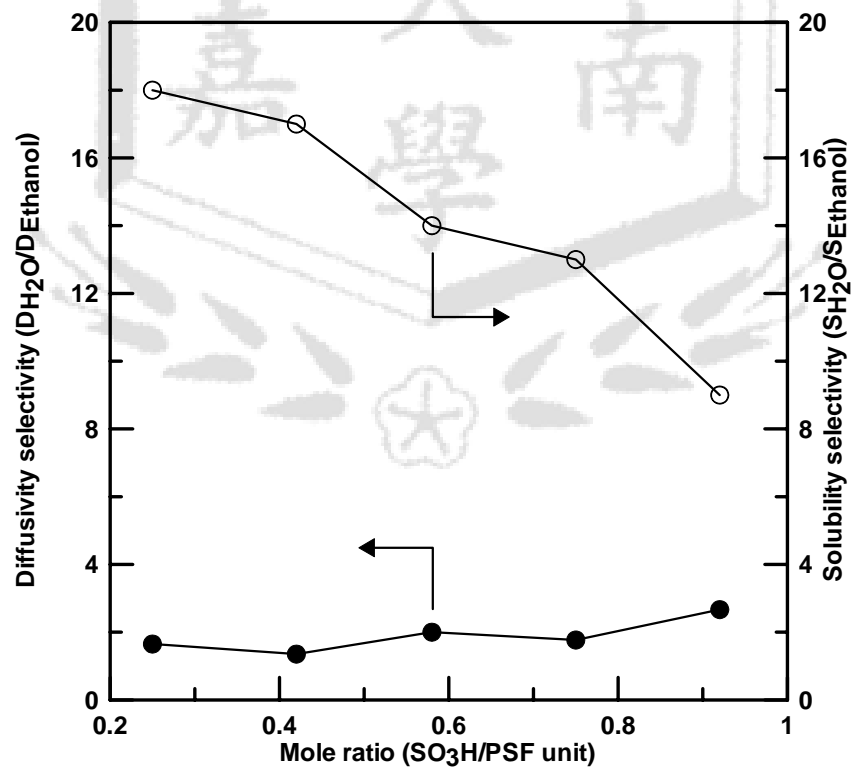
Fig. 7 Effect of degree of sulfonic substitution on pervaporation performance of asymmetric sulfonated membrane for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25

穿透介質與薄膜之作用力強弱與吸附選擇性有關，而薄膜中高分子堆積密度則會影響分子在薄膜中擴散行為，由於其中吸附選擇性在薄膜與進料溶液之作用力有關，與其

薄膜結構無關，本研究為避免非對稱膜孔隙吸附透過溶質形成吸附偏差，因此本論文之吸附性皆以緻密薄膜所得測量為準。一般而言，滲透蒸發行爲可以溶解與擴散模式加以描述。吸附實驗可以用來說明非對稱性薄膜之吸附選擇比 ( $\alpha_S$ )。對滲透蒸發而言，透過係數可以表示為溶解係數與擴散係數之乘積。因此滲透蒸發之分離係數  $\alpha_P$  也可以表示為吸附選擇比 ( $\alpha_S$ ) 與擴散選擇比 ( $\alpha_D$ ) 之乘積，即：

$$\alpha_P = \alpha_S \times \alpha_D$$

所得之滲透蒸發分離係數、吸附選擇比與擴散選擇比分別表示在Fig. 8。由圖顯示，隨著磺酸化程度之增加，擴散選擇比下降。一般而言，擴散選擇比與薄膜結構有關，對具備較緻密結構之薄膜而言，會具有較高之擴散選擇比。當磺酸化程度變高則因其薄膜膨潤度增加，因此薄膜由於乙醇之塑化效應使得乙醇較容易擴散通過薄膜，導致擴散選擇比會隨進料溶液中乙醇含量之增加而下降。另一方面，由Fig. 8中可以發現，隨著磺酸化程度之增加，吸附選擇比隨之增加。此現象可能是由於磺酸根與水分子間具親和性，導致薄膜結構較易受到膨潤，所以水分子較容易滲透進入膜中，使吸附選擇比增加。



**Fig. 8** Effect of degree of sulfonic substitution on sorption and diffusion selectivity of asymmetric sulfonated membrane for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25

## 結論

本研究針對PSF/NMP/H<sub>2</sub>O成膜系統之鑄膜液中添加非溶劑會形成巨型孔洞的結構，以抑制巨型孔洞的形成並探討其成膜機制、及滲透蒸發效能的影響；.於PSF/NMP/H<sub>2</sub>O 成膜系統中，由於提高提高磺酸化程度有助於單一相之鑄膜溶液提早進入凝膠區進而增加凝膠層厚度(gelation layer)，成膜過程中gelation的現象增加時，使薄膜在結構上產生變化，薄膜緻密層變厚並且在結構上減少薄膜表面之缺陷，所以使得磺酸化薄膜之選擇性增加、透過率下降。在添加非溶劑丁醇之PSF/NMP/H<sub>2</sub>O 成膜系統中，磺酸化的程度提昇，同時薄膜緻密層的厚度也會隨之增厚(3.3 $\mu$ m~4.5 $\mu$ m)，未磺酸化之添加12wt%丁醇非對稱薄膜緻密層的厚度為3.3 $\mu$ m

### 參考文獻:

- 【1】 Feng, Xianshe; Huang, Robert Y.M. “Preparation and performance of asymmetric polyetherimide membranes for isopropanol dehydration by pervaporation” , J. Membr. Sci. , 109 (1996)
- 【2】 Wang, Da-Ming; Lin, Fung-Ching; Wu, Tseng-Tsen; Lai, Juin-Yih “Pervaporation of water-ethanol mixtures through symmetric and asymmetric TPX membranes” J. Membr. Sci. ,123(1997)35-46
- 【3】 Huang, James; Tu, Meng-Ling; Wang, Yi-Chieh; Li, Chi-Lan; Lee, Kueir-Rarn Lai, Juin-Yih “Dehydration of acetic acid by pervaporation through an asymmetric polycarbonate membrane” , European Polymer Journal 37 (2001)
- 【4】 Fan, Shu-Chin; Wang, Yi-Chieh; Li, Chi-Lan; Lee, Kueir-Rarn; Liaw, Der-Jang; Huang, Hung-Ping; Lai, Juin-Yih “Effect of coagulation media on membrane formation and vapor permeation performance of novel aromatic polyamide membrane” J. Membr. Sci. ,204 (2002) 67-79
- 【5】 Kim, In-Chul; Yun, Hyung-Gu; Lee, Kew-Ho “Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process” J. Membr. Sci. ,199(2002)75-84
- 【6】 Yu, Jie; Lee, Chul Haeng; Hong, Won Hi “Performances of crosslinked asymmetric poly(vinyl alcohol) membranes for isopropanol dehydration by pervaporation”, Chemical Engineering and Processing 41(2002)
- 【7】 李魁然“滲透蒸發膜之研究” 中原大學化學工程學系博士學位論文(1992)