

延遲定型與紡絲條件對非對稱聚噻嗪中空纖維膜滲透蒸發分離效能之影響

陳世雄^{1*} 劉瑞美¹ 黃信翰¹ 賴振立¹ 洪睦雅¹ 施琦玉² 黃政賢¹

¹ 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系
² 正修科技大學化學工程學系

摘 要

本研究利用延遲定型方式於聚噻嗪紡絲液中加入非親水性溶劑(氯仿)形成共溶劑系統,利用紡絲條件(濕式紡絲及乾/濕式紡絲)變化增進延遲定型效果,製備出所需之中空纖維膜結構,研究中探討中空纖維膜結構型態對滲透蒸發分離乙醇/水溶液效能之影響。研究結果發現 Polysulfone/N-methyl-pyrrolidone (PSF/NMP)紡絲系統中添加氯仿,以濕式紡絲法成膜並以去離子水作為凝聚劑時,中空纖維膜因氯仿添加而延遲定型,使纖維膜中之巨型孔洞因溶劑添加而抑制,但其皮層緻密程度不足,因而促進滲透蒸發分離之選擇性上升不明顯,而當以乾/濕式並添加氯仿為共溶劑,於維持氣距(Air gap)條件下,促使外皮層高分子濃度有效增加形成高分子富相,中空纖維進入凝聚劑(去離子水)進行(溶劑/凝聚劑)相轉換時因延遲定型時,顯著增進外皮層之緻密性與連續性,中空纖維膜具有緻密性外皮層與孔隙性內皮層構造,由於外皮層巨孔明顯變小形成海綿性結構有利於選擇性提升,本研究有效利用延遲定型與紡絲條件可以製備出緻密之外皮層結構並有效提升滲透蒸發效能。

關鍵詞：非對稱中空纖維膜，滲透蒸發，延遲定型，氣距

*通訊作者: 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系。

Tel: +886-6-2660028

Fax: +886-6-2669090

E-mail: mshchen@mail.chna.edu.tw

壹、前言

薄膜分離技術具有操作簡便、節能、低成本之特色,且效能高於目前傳統分離程序。滲透蒸發分離技術為一種高效分離方法,特別是用於液體混合物的分離,如共沸物,沸點接近之異構體或熱敏感物質分離(Wang, 1999; Feng, 1997; Zhang, 2009),滲透蒸發(Pervaporation)主要運用滲透(Permeation)及蒸發(vaporization)兩種技術,其質量輸送程序主要以溶解-擴散(solution-diffusion)模式,混合物進料以液體形式與薄膜接觸,進料液溶入薄膜,擴散通過薄膜,最後因由保持真空狀態的下表面(downstream layer)蒸發,利用混合物在膜材內溶解度及擴散速率的差異來達到成分選擇的目的(Feng, 1997; Bungay, 1986)。

因此目前許多學者(Huang et.al.,2010; Fu et.al. 2008)皆致力於發展於薄膜改質技術用以增進薄膜分離性能。薄膜分離效能主要是決定於分離介質之透過量及對各待分離物種之選擇性,分離效能之優

劣在各種分離程序中扮演著決定分離成本之重要角色,換言之,好的薄膜具備優越之分離性能更經濟有效分離混合物,因此除了具有高滲透量以外亦同時須具備好的選擇性,但此兩者往往無法同時兼顧。

分離膜材可區分為管式膜、中空纖維膜、平板膜,就應用角度上而言,平板膜薄膜易於製備且具有高選擇性,卻也具備低滲透速率之缺點,特別是具備高選擇性之膜材,於有限空間下常無法提供較高之滲透量,此缺點可透過增加有效之薄膜作用面積或減少薄膜之厚度來克服低滲透量之問題,而中空纖維(Hollow fiber)在此則具有下述之優點,如單位體積能提供較大的作用面積,因此也能在有限的空間下提供最大的生產效能(增加膜堆積密度),同時由於自身的幾何形狀,擁有較高的機械強度及自我支撐之能力,使得在操作程序上具有較高的適應

性。遺憾的是目前將中空纖維應用於滲透蒸發系統並應用於有機溶劑脫水上之文獻則很少見。因此如何製備一具完美皮層、高通量、高選擇性之中空纖維將會是現今及未來許多學者研究重點之一(Qiu et.al., 2008; Li et.al., 2008)。

Khayet 等學者(2002)利用乾/濕紡絲法製備 PVDF 中空纖維膜，於紡絲液內添加非溶劑 1,2-ethanediol，以乙醇/水(50v/v)為外部凝聚劑或蕊液控制薄膜結構，研究結果顯示當以乙醇/水(50v/v)為外部凝聚劑或蕊液時發現有海綿結構之形成，而當添加非溶劑(1,2-ethanediol)於紡絲液內，由原子力顯微鏡(atomic force microscope, AFM)觀察中發現，內皮層孔徑大於外皮層之孔徑。Wang 等學者(1999)利用乾/濕式紡絲法及濕式紡絲法的方法製備 PVDF 中空纖維膜，於紡絲液(PVDF/DMAC)中添加不同分子量之(polyvinyl pyrrolidone, PVP)，以水作為外部凝聚劑，蕊液為水或乙醇，製備出不同結構之中空纖維膜，研究結果指出添加低分子量之 PVP 可得到良好之滲透量及截留率，添加高分子量 PVP 薄膜則具有低滲透量且當以乙醇為蕊液時，中空纖維膜之內皮層會形成多孔網格狀之膜結構。Shieh 等學者(1998)利用濕式紡絲法製備(Cellulose Acetate, CA)中空纖維膜，以 CA/(NMP/THF)/water 共溶劑系統，探討不同溶劑比例對薄膜結構、氣體分離、熱穩定性以及機械性質變化之影響。Wang 等學者(1999)以濕式紡絲法製備非對稱性 PVDF 中空纖維膜，於紡絲液中添加非溶劑(水、乙醇和正丙醇)及無機鹽(LiCl)，(DMAC)作為溶劑，水作為外部凝聚劑，而水、乙醇或乙醇/水溶液作為蕊液，研究結果指出當以 LiCl/正丙醇溶液作為添加劑具有高滲透性、良好的機械強度和良好之疏水性，而當 LiCl/水溶液作為添加劑時，則形成海綿狀之膜結構，而單獨添加非溶劑(乙醇、丙醇)時滲透性較低，主要因中空纖維膜的凝固速度非常緩慢具有較緻密之皮層，文獻更進一步指出於製作中空纖維使用水作為蕊液會導致中空纖維膜形成雙巨孔結構，具有高滲透性，而使用乙醇或乙醇/水溶液作為蕊液，中空纖維膜內皮層形成海綿狀結構。Tsai 等學者(2002)利用濕式紡絲法製備 PSF 中空纖維膜，探討 NMP/(Diethyleneglycol Dimethylether, DGDE)溶劑比例其對於纖維膜結構及滲透蒸發之影響，文獻中指出增加 DGDE 能夠使溶劑/非溶劑系統相轉換速率下降抑制巨孔結構形成，並增加其斷裂強度，以最佳比例 NMP/DGDE(8/2)所製備之 PSF 中空纖維膜分離 90wt%乙醇/水溶液，其滲透量和選擇性，分別為 172.7 g/m²hr 和 23.9。Tsai 等學者(2002)利用乾/濕式紡絲法製備 PSF 中空纖維膜，探討於紡絲液中添加疏水性界面活性劑 Span-80，對纖維膜結構及利用蒸氣滲透分離乙醇/水溶液之分離效能影響，文獻指出發現添加 Span-80 能夠有效抑制 PSF 中空纖維膜的巨型孔洞形成，且隨著 Span-80 添加量之增加，蒸氣滲透之透過率下降對水之選擇

比提高，實驗結果顯示添加 15wt% Span-80、氣距 30cm 得到最佳分離效能，其滲透量及選擇性分別為 75.6 g/m²h，54.3。Xu 等學者(2004)藉由利用濕式及乾/濕紡絲法製備 PES 中空纖維膜，探討於紡絲液內添加甲醇、乙醇、正丙醇、水，製備出不同孔隙度之 UF 膜，研究結果顯示能使薄膜成型速度減緩抑制指狀巨孔結構使其形成海綿狀結構。Yang 等學者(2006)以 ethylene glycol methyl ether (EGME)與 acetic acid (AA)為添加劑，NMP 為溶劑，PEEK 為高分子，利用乾/濕紡絲法製備無缺陷之奈米 poly(phthalazinone ether sulfone ketone, PPESK)中空纖維膜，研究結果發現使用 EGME，AA 或其組合當作添加劑能改變纖維膜結構，由指狀巨孔結構形成海綿狀結構，並提高滲透通量和截留率，PPESK 中空纖維膜滲透通量可達到 211 L/m²h，分離 PEG/水溶液時分子截留率可達 600 MW(96.1%)。

由上述文獻可知於紡絲液中添加添加劑並利用改變紡絲條件可有效提昇分離效能，本研究主要探討非親水性(油性)溶劑氯仿之添加對 PSF/NMP/H₂O 中空纖維結構與分離效能之影響，主要探討紡絲液中氯仿之添加與中空纖維膜紡製時的抽絲條件包括鑄膜壓力、氣距距離及熱穩定等對中空纖維結構及對滲透蒸發分離乙醇/水溶液之分離效能影響。

貳、材料與方法

一、實驗藥品：

1. 聚噁嗪(polysulfone, PSF)
2. 三氯甲烷(Chloroform, CHCl₃, Merck)
3. 乙醇(ethyl Alcohol, C₂H₅OH)
4. 液態氮(liquid nitrogen, LN₂, 雲海, 99.99%)
5. 氦氣(helium, He, 雲海, 99.99%)
6. N-甲基-2-吡咯酮(N-methyl-pyrrolidone, NMP, CH₃NCH₂CH₂CH₂CO)
7. 環氧樹脂(Epoxy adhesives): KS Bond EP231

二、鑄膜溶液配製：

將所需聚噁嗪(PSF)高分子秤重，分別置於血清瓶中，加入 25ml 吡咯酮(NMP)溶劑，配製成所需濃度之高分子紡絲溶液，並以磁力攪拌器充分攪拌 24 小時，靜置於室溫下，待紡絲溶液中氣泡完全去除。

三、聚噁嗪非對稱中空纖維膜之紡製：

本研究以濕式相轉換法製備中空纖維，製備中空纖維膜前，先將紡嘴用 RO 水洗淨並以水沖洗，烘乾後，將靜置完成之澄清紡絲液適量倒置於槽體中，PSF 中空纖維膜分別以濕式紡絲法(Dry/wet spinning process)或乾/濕式紡絲法(Wet spinning process)將鑄膜液由紡嘴擠出，並於沉澱槽中進行定型。

若為乾/濕式紡絲方式，則紡絲液與蕊液由紡嘴擠壓出，形成初紡中空纖維膜(nascent Hollow fiber membrane)後，先經過一段之氣距，再進入



凝聚劑中固化成膜。若為濕式紡絲方式，則紡絲液與蕊液由紡嘴擠壓出後隨即在凝聚劑中成膜。成型之中空纖維膜則置於去離子水中靜置三天，再浸泡甲醇 2hr，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。

五、中空纖維膜模組封裝：

中空纖維模組之封裝係將 5 根中空纖維膜集成一束，套在鋁製底座上之圓孔，將底座上之圓孔以及中空纖維膜之另一端以環氧樹脂 (Epoxy adhesives:KS Bond EP231) 密封後形成滲透蒸發之模組，每根中空纖維膜有效作用長度為 8cm。

六、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 3-5mmHg，調節進料濃度範圍，溫度範圍為 25℃，將待測之纖維膜模組安裝於二室中，開機穩定後約 30 分鐘，正式取樣 60 分鐘，操作時進料溶液直接接觸纖維膜，由中空纖維膜之外表面滲透進入膜內部中空部分，再由纖維膜開口端離開，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(GC)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) $\alpha_{A/B}$ ，由下列公式計算而得：

$$P = \frac{W}{At}$$

其中 P 透過率 (g / m²×h)

W 物種透過薄膜的重量 (g)

A 有效薄膜面積 (m²)

t 操作時間 (hr)

$$\alpha_{A/B} = (Y_A/Y_B)/(X_A/X_B)$$

其中 Y_A、Y_B 透過液中水、乙醇濃度

X_A、X_B 進料中水、乙醇濃度

而 A 為優先透過之物種。

參、結果與討論

本研究以濕式紡絲法進行中空纖維薄膜之製備，研究聚噻吩磺酮(polysulfone, PSF)及 N-甲基 2-四吡咯酮(NMP)所製備之紡絲溶液，並以溶劑氣仿為添加劑，探討於中空纖維製膜凝固成型時所產生之延

遲定型效應，對於中空纖維薄膜成型結構及滲透蒸發分離效能之影響，並進一步以乾/濕式紡絲法製備中空纖維薄膜，期能有效抑制外皮層巨孔結構形成海綿狀形態，並利用其延遲定型效應抑制外表面因與空氣接觸遭受破壞所形成之針孔，形成緻密性外皮層，並進一步以熱處理穩定薄膜之結構有效提升滲透蒸發分離之效能。

一、濕式紡絲法中紡絲液鑄膜壓力對中空纖維膜結構變化之影響

中空纖維膜成型過程中，提高紡絲液鑄膜壓力可使高分子溶液釋出量變大，於濕式成膜過程中對總膜厚度將產生影響，Fig.1.濕式紡絲法中紡絲液鑄膜壓力對中空纖維膜結構影響之 SEM 圖，其製備條件控制為 26 wt% PSF/NMP 紡絲溶液、以去離子水為蕊液、流速 0.5ml/min、外部凝聚劑為去離子水溶液，如圖所示，所製備之薄膜具有高孔隙度之雙指狀巨型孔洞結構之支撐層並具皮層結構，由圖中可以觀察到中空纖維膜明顯呈現雙指狀結構，當抽出壓力變大時，纖維膜之膜厚隨抽出壓力增加而微幅增加，其可能之原因為高分子鑄膜壓力增加亦增加紡絲液釋出量，因此整體膜厚微幅增加，纖維膜明顯呈現雙指狀結構之原因為蕊液與外部凝聚劑皆為水，因此當水溶液與紡絲液進行相轉換時具內/外皮層有相同之條件與速度，因此一旦溶液中聚噻吩磺酮高分子濃度變大且逐漸固化成型時，指狀性巨型孔洞便由水相往有機相方向生長而形成指狀巨孔結構。因此根據 SEM 圖可得知當高分子定型巨型孔洞下層逐漸生成海綿狀結構，使得所製備之薄膜中間層具有孔隙性海綿狀與雙指狀巨孔之現象，假如此多孔性結構為開放孔隙(open pore)則薄膜可能不具分離效果，但若結構為封閉型孔洞(close pore)則薄膜將具分離效果，然而由於電子顯微鏡解析度不足以觀察出孔隙之微小變化，因此有關開放型或封閉型孔洞可藉由滲透蒸發來得知其薄膜孔隙度之特性。

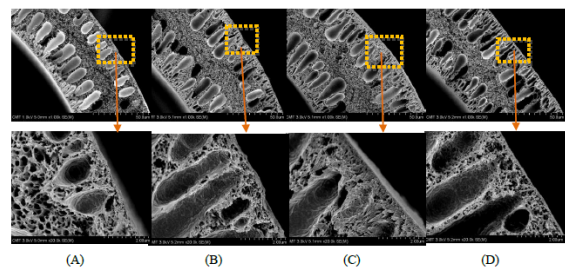


Fig.1.濕式紡絲法中紡絲液鑄膜壓力對中空纖維膜結構影響之 SEM 圖(A) 0.5 atm (B) 1.0 atm (C) 1.5 atm (D) 2.0 atm (膜外皮層型態:1000、20000 倍)

二、濕式紡絲法中紡絲液鑄膜壓力對中空纖維膜滲透蒸發分離效能之影響

Fig.2.顯示濕式紡絲法中紡絲液鑄膜壓力對中空纖維滲透蒸發分離 25℃、90wt%乙醇水溶液分離效能之影響，由圖可得知當鑄膜壓力(0.5-2.0 atm)

向上提升時其滲透量有下降之趨勢，可能原因為鑄膜時鑄模壓力增加，所製備之薄膜具有較厚之膜厚，另一為當鑄膜壓力增加於鑄膜過程中抽絲速度增快亦使高分子鏈更加排列整齊穩固，因而造成其滲透量有下降之趨勢，而就滲透蒸發選擇性方面由圖可得知並未有太大之改變，其主要原因為孔隙仍以開放孔隙為主，因此雖然其滲透量下降，但其選擇性並未有獲得顯著提升之效果。

根據 SEM 圖及滲透蒸發分析結果可得知，中空纖維薄膜之成膜過程中水相介面為指狀孔隙之生長點，增加鑄膜壓力造成之厚度並無改變成膜後薄膜孔隙之特性，而其中間多孔性海綿構造則與抽出中空纖維薄膜之壓力成正比，因此在研究條件範圍內且於 0cm 氣距條件下，不同抽出壓力下所製備之中空纖維膜都具相似之開放孔隙結構，在此情況下表面皮層無法保持連續緻密結構而導致喪失應有之選擇性，因此於中空纖維薄膜成膜過程中控制抽出壓力可以製備較厚但不具完美之表面皮層。為考量紡絲速率、纖維膜整體膜厚及表面皮層結構，則後續實驗以 1.0atm 壓力作為往後抽出中空纖維薄膜之壓力。

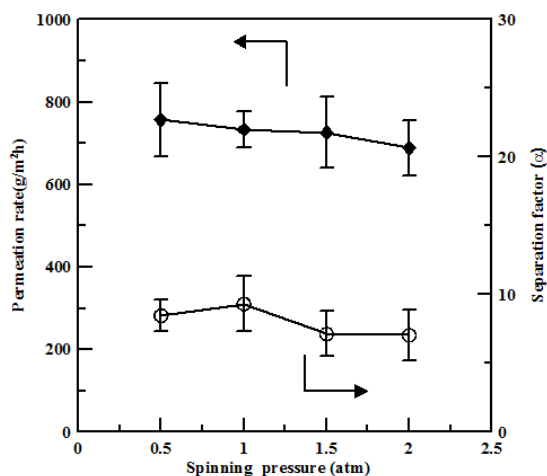


Fig.2.濕紡法中紡絲液鑄膜壓力對中空纖維膜滲透蒸發分離 25°C、90wt%乙醇/水溶液分離效能之影響

三、添加氯仿對中空纖維膜結構變化之影響

聚噻吩高分子濃度選定 26wt% PSF/NMP，1.9~7.4(vol%)氯仿當添加劑，配製成紡絲溶液，鑄膜壓力選定 1atm，以去離子水為蕊液、流速為 0.5ml/min，外部凝聚劑為去離子水，以濕紡法抽絲成膜後隨即置入凝聚槽(去離子水)中固化成膜，Fig.3.添加氯仿對中空纖維膜結構影響之 SEM 圖，由圖可得知，當添加氯仿之濃度由 1.9(vol%)提升至 7.4(vol%)時水相與氯仿相不易進行相轉換，因而產生延遲定型之效應，膜指狀巨型孔洞結構隨添加量增多而受抑制，與未添加氯仿做比較時發現其巨型孔洞結構雖受到抑制，卻無大幅度抑制

高分子固化速度，其主要原因為中空纖維膜於抽絲過程蕊液(去離子水)及外部凝聚劑(去離子水)與 NMP 相轉換速率快速導致高分子溶液迅速增濃而固化，膜成型較快速，因而造成添加氯仿雖有延遲定型之效能，但其膜結構依舊形成指狀巨型孔洞，而氯仿添加至 7.4(vol%)時，外皮層結構有崩塌現象，其皮層型態已不合於本實驗研究需求的指狀巨型孔洞支撐結構與緻密外表層結構之型態。因此為了解添加氯仿能夠抑制指狀巨型孔洞結構對於滲透蒸發分離效果之影響，藉由滲透蒸發之分離試驗來探討是否能夠有效提升分離效能。

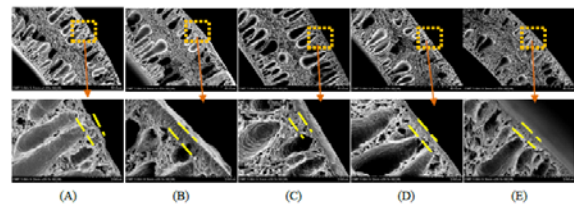


Fig.3.添加氯仿對中空纖維膜結構影響之 SEM 圖 (膜外皮層型態:1000、20000 倍)(A) 0 (vol%) (B) 1.9 (vol%) (C) 3.8 (vol%) (D) 5.6 (vol%) (E) 7.4 (vol%)

四、添加氯仿對中空纖維膜滲透蒸發分離效能之影響

Fig.4.為添加氯仿對中空纖維膜滲透蒸發分離 90wt%乙醇/水溶液分離效能之影響，由圖中可看到其滲透量並無明顯之變化，其原因為膜指狀巨型孔洞有受到抑制之效果，由 SEM 觀察得知其抑制效果並不明顯，而其滲透量並無明顯之變化，但就其對水之選擇性而言，其隨添加之氯仿 1.9~5.6 (vol%) 有上升之趨勢，對水選擇性增加乃是因為添加有氯仿影響其成膜交換速率，因而改善表層結構，所製備之非對稱聚噻吩薄膜結構型態中巨型孔洞受到抑制，且在成膜過程中於皮層形成一較緻密之結構，因而提高了對水的選擇比。而當鑄膜液中添加氯仿至 7.4(vol%)時，根據 SEM 圖其膜結構有明顯崩壞，導致分離性能下降。由此可得知加入氯仿時，因延遲定型效應會對薄膜本身結構產生影響，適量添加有利於指狀巨型孔洞受到抑制，並且增加皮層之緻密性，但其添加氯仿過量卻會形成皮層結構之崩壞現象。故本實驗以 26 wt% PSF / (溶劑 NMP / 溶劑 5.6 (vol%)氯仿/water 之系統為後續實驗之條件，進一步將此條件利用於乾/濕紡絲法之研究上。



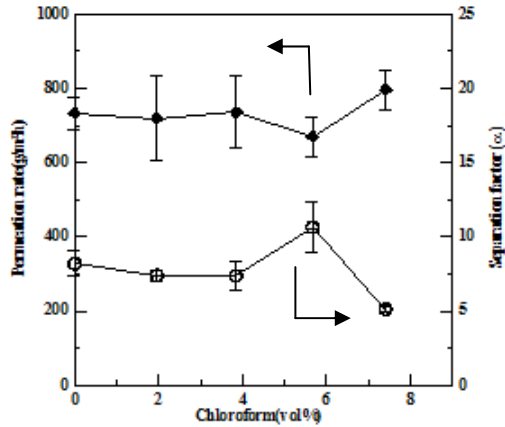


Fig.4.添加氯仿對中空纖維膜滲透蒸發分離 25°C、90wt%乙醇/水溶液分離效能之影響

整合上述之濕式紡絲法中最佳鑄膜條件為 26 wt% PSF/NMP 紡絲液、添加 5.6(vol%)氯仿、鑄膜壓力為 1.0atm、以去離子水為蕊液、流速 0.5ml/min、外部凝聚劑為去離子水，將此鑄膜條件應用於以乾/濕紡絲法製備中空纖維膜抽絲過程。乾/濕紡絲法，主要是將紡絲液與蕊液由紡嘴擠壓出，形成初紡中空纖維膜後先經過一段之氣距，再進入凝聚劑中固化成膜。

五、乾/濕紡絲製程中氣距變化對中空纖維膜結構及膜表面之影響

為了解氣距對於表面皮層生成之影響，本實驗以鑄膜條件為 26 wt% PSF/NMP 紡絲溶液、鑄膜壓力為 1.0atm、以去離子水為蕊液、流速 0.5ml/min、外部凝聚劑為去離子水，Fig.5.氣距變化對中空纖維膜結構影響之 SEM 圖。由圖可得知當氣距高度增加時，薄膜支撐層指狀巨型孔洞受到抑制，逐漸形成海綿型支撐層之微小孔洞結構。Fig.6.氣距變化對中空纖維膜外表面結構影響之 SEM 圖，由圖中可發現氣距超過 10cm 時，其表層之結構受到嚴重之破壞，表面產生許多針孔，且由 20000 倍觀察得知，隨氣距增加，其海綿性結構並無縮小之現象而形成緻密之表面孔隙，由上述 SEM 觀察可推測其氣距變化影響支撐層及膜外表面結構所形成的孔隙為開放性孔隙，薄膜形成開放性孔隙則不具分離效果，為此以滲透蒸發來測試此結構對滲透蒸發分離效能之影響。

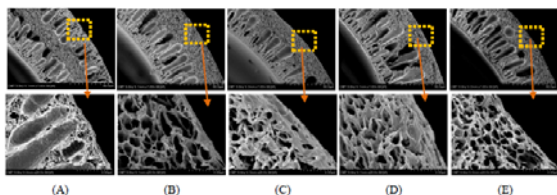


Fig.5.氣距變化對中空纖維膜結構影響之 SEM 圖 (膜外皮層型態:1000·20000 倍)(A) 0 cm (B) 10 cm (C) 15 cm (D) 20 cm (E) 25 cm

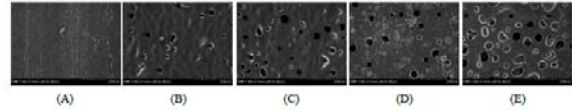


Fig.6.氣距變化對中空纖維膜外表面結構之 SEM 圖 (膜外表面型態: 20000 倍)(A) 0 cm (B) 10 cm (C) 15 cm (D) 20 cm (E) 25 cm

六、乾/濕紡絲製程中氣距變化對中空纖維膜滲透蒸發分離效能之影響

Fig.7.氣距變化對中空纖維膜滲透蒸發分離 25°C、90wt%乙醇/水溶液分離效能之影響。由圖中可得知隨氣距高度增加，其滲透量隨之增加而對水之選擇性下降，其原因可由 SEM 圖得知隨氣距高度增加，雖其巨型孔洞有受到抑制之情況並產生海綿狀支撐層結構，其因重力作用而導致膜成型時表面結構無法形成緊密與連續結構，並且隨氣距之增加表面針孔之現象越是明顯，因此形成隨氣距增加滲透量隨之增加 對水之選擇性下降之現象。

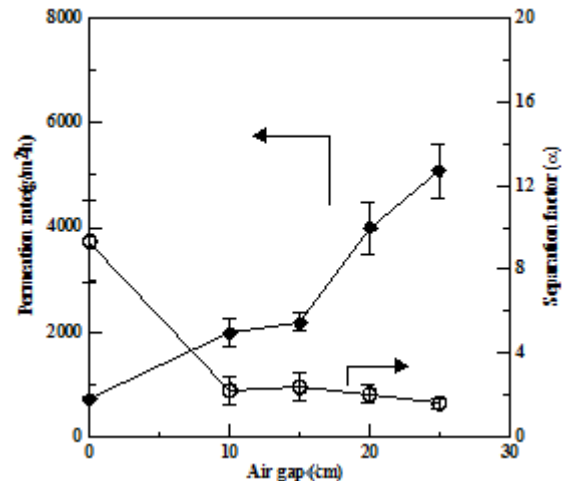


Fig.7.氣距變化對中空纖維膜滲透蒸發分離 25°C、90wt%乙醇/水溶液分離效能之影響

肆、結論

1. 由蕊液組成與氣距長度決定中空纖維膜之結構，以水為蕊液零氣距時，紡絲液同時於內外表面同時形成膜反應逐漸形成雙指狀巨孔結構(finger type)之型態之橫截面，而中空纖維膜之結構隨氣距變化逐漸形成內皮層單一巨孔結構之型態之橫截面。
2. 零氣距及使用水為蕊液並添加氯仿溶劑於鑄膜液時，所製備之非對稱聚砜薄膜結構型態中巨型孔洞雖有受到抑制，但其抑制效果並沒有比增加氣距時較明顯。

3. 當增加氣距未添加溶劑氣仿時，其表面結構與空氣接觸，造成其結構受到破壞，表面有許多針孔，隨氣距增加，其下皮層海綿性結構並無孔隙縮小之現象，因此形成非緻密而表面，導致滲透量隨氣距增加而上升，對水選擇性下降之現象。

伍、參考文獻

- Bungay, P. M., Lonsdale, H. K., De Ponho, M. N. (1986) Synthetic membrane: science, engineering and applications, D. Reidel Pub. Co. Holland.
- Chung, T.-S., Hu, X., (1997) Effect of air-gap distance on the morphology and thermal properties of polyethersulfone, *Journal of Membrane Science* 66 (6) 1067-1077.
- Feng, X., Huang, R. Y. M., (1997) Liquid Separation by Membrane Pervaporation : A Review, *Industrial Engineering Chemistry Research*. 36 (4) 1048-1066.
- Fu, Y.-J., Hu, C.-C., Qui, H.-z., Lee, K.-R., Lai, J.-Y. (2008) Effects of residual solvent on gas separation properties of polyimide membranes *Separation and Purification Technology* 62(1), 175-182.
- Huang, S.H., Hung, W.S., Liaw, D.J., Lo, C.H., Chao, W.C., Hu, C.C., Li, C.L., Lee, K.R., Lai, J.Y. (2010), Interfacially polymerized thin-film composite polyamide membranes: Effects of annealing processes on pervaporative dehydration of aqueous alcohol solutions *Separation and Purification Technology* 72(1), 40-47.
- Khayet, M., Feng, C.Y., Khulbe, K.C., Matsuura, T. (2002), Study on the effect of a non-solvent additive on the morphology and performance of ultrafiltration hollow-fiber membranes *Desalination* 148 (1-3) 321-327.
- Li, J. Zhang, Y., Hao, Y., Zhao, J., Sun, X., Wang, L., (2008) Synthesis of ordered mesoporous silica membrane on inorganic hollow fiber *Journal of Colloid And Interface Science*, 326(2), 439-444.
- Qiu, Y.-R., Rahman, N. A., Matsuyama, H. (2008) Preparation of hydrophilic poly(vinyl butyral)/Pluronic F127 blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation *Separation and Purification Technology*, 61(1), 1-8.
- Shieh, J., Chung, T.S. (1998) Effect of liquid-liquid demixing on the membrane morphology gas permeation, thermal and mechanical properties of cellulose acetate hollow fibers' *Journal of Membrane Science* 140 (1) 67-69.
- Tsai, H.A., Hong, M.J., Huang, G.S., Wang, Y.C., Li, C.L., Lee, K.R., Lai, J.Y., (2002) Effect of DGDE additive on the morphology and pervaporation performances of asymmetric PSf hollow fiber membranes, *Journal of Membrane Science* 208 (1-2) 233-245.
- Tsai, H.A., Huang, D.H., Fan, S.C., Wang, Y.C., Li, C.L., Lee, K.R., Lai, J.Y., (2002) Investigation of surfactant addition effect on the vapor permeation of aqueous ethanol mixtures through polysulfone hollow fiber membranes *Journal of Membrane Science* 198 (2) 245-258.
- Wang, D. Li, K. Teo, W.K. (2000) Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives *Journal of Membrane Science* 178 (1-2) 13-23.
- Wang, D., Li, K., Teo, W.K., (1999) Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes, *Journal of Membrane Science* 163 (2) 211-220.
- Wang, H., Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K., (1999) Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes, *Journal of Membrane Science* 154 (2) 221-228.
- Xu, Z., Qusay, F. A. (2004) Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution *Journal of Membrane Science* 233(1-2) 101-111.
- Yang, Y., Jian, X., Yang, D., Zhang, S., Zou, L., (2006) Poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) hollow fiber asymmetric nanofiltration membranes: Preparation morphologies and properties, *Journal of Membrane Science* 270 (1-2) 1-12.
- Zhang, X., Hu, X., Guan P., Liang G., (2009) Preparation and pore structure of porous membrane by supercritical fluid *The Journal of Supercritical Fluids* 49 (1) 111-116.



Effect of delay demixing and spinning condition on the morphology and separation performance of asymmetric hollow fiber polysulfone membrane

Shih Hsiung Chen^{1*} Rey May Liou¹ Suin Han Huang¹ Mu Ya Hung¹ C. Y. Shih²
Cheng Lee Lai¹ Cheng Hsien Huang¹

¹ Department of Environmental Engineering and Science,
Chia-Nan University of Pharmacy and Science,
Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.

² Department of Chemical Engineering, Chengshiu University, Kaohsiung, Taiwan

Abstract

The delay demixing behavior can be improved by hydrophobic solvent (chloroform) additive and suitable spinning conditions. The effects of membrane structure on separation performance of pervaporation membranes were investigated. The suitable morphology can be prepared by appreciate chloroform addition in the casting. It was found that the insufficient delay demixing behavior were caused by the chloroform in the case of wet phase inversion system and it is also found that the skin layer did not well formation during the phase inversion of casting solution and resulted a low selective membranes. The good skin layer formation is contributed by the effective increase in polymer rich phase during the membrane formation. With increasing the polymer concentration in the skin layer, the defects free and continuous polymer phase can be formed in the coagulant bath during the membrane formation. The skin layer and porous sublayer of asymmetric membrane were prepared with continuous changed the spinning conditions. It was found that the skin layer and suitable separation performance asymmetric polysulfone membrane can be prepared by using the delay demixing method and suitable spinning conditions in the membrane formation.

Key words: Asymmetric hollow fiber membrane, pervaporation, delay demixing, air gap

*Correspondence: Department of Environmental Engineering and Science, Chia-Nan University of Pharmacy and Science, Tainan, Taiwan 71710, R.O.C.

Tel: +886-6-2660028

Fax: +886-6-2669090

E-mail: mshchen@mail.chna.edu.tw

