

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

不同分子量聚酯系列高分子塑合劑改善薄膜擴散選擇性之研究

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNEV-91-11

執行期間：91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：陳世雄

共同主持人：劉瑞美

計畫參與人員：洪睦雅、許菁珊

執行單位：環境工程衛生系

中華民國 92 年 2 月 7 日

摘要

本計畫目的為瞭解與改善滲透蒸發薄膜於分離過程中擴散控制機制，擬採用不同分子量聚酯系列高分子塑合劑以改善薄膜擴散選擇性與滲透蒸發薄膜之分離性能。本計畫擬摻合以不同分子量之聚酯系列高分子塑合劑於 Polysulfone (PSf)，期望以控制高分子塑合劑量與分子大小製備出不同高分子蠕動特性之 Polysulfone 複合薄膜，尋找出薄膜膨潤後之有效自由體積與擴散分離選擇性之關係。計劃構想中塑合劑之添加可改變薄膜自由體積且改變滲透蒸發之質傳行為，而藉由薄膜吸附與擴散性質分析可瞭解薄膜自由體積與擴散選擇性之關係，研究中將藉由 Tg 測試瞭解薄膜中高分子塑合劑改善薄膜自由體積之程度，並探討高分子蠕動特性與滲透蒸發性能之相互關係，且將討論不同水含量下之膨潤特性以瞭解高分子薄膜於滲透蒸發分離過程中可能之擴散機構，且以滲透蒸發操作條件之變化，如滲透蒸發之進料濃度、溫度變化等，以獲得最佳分離性能，且將深入探討滲透蒸發操作變化對滲透蒸發性能之影響。

Abstract

For purpose of improvement separation performance of polysulfone membrane and understanding the mass transport mechanism in pervaporation process. The various molecular weight of plasticizer additive was used to improve the membrane separation performance. The mobility of plasticizer/PSF membranes was significantly influence the permeate transport behavior in the dense membranes. It was found that the mass transport barrier in membrane was dominated by both of the plasticization effect of permeates and free volume change in blend membranes. The understanding of the above behaviors benefited the modification of pervaporation membranes. In this study, the Tg measurement was used to discuss the free volume change. The swelling properties of those blend membranes were also investigated with various feed concentrations. The effect of operating conditions, such as operating temperature, feed concentration on the separation performance was also discussed in this study.

前言

由文獻回顧(1-9)可知無論採取何種薄膜製備方法或改質方法滲透蒸發分離性能之決定仍在於透蒸發薄膜之上游端之吸附機制與下游端薄膜擴散控制機制，而且大部份文獻皆顯示高性能之滲透蒸發膜其分離性能主要仍決定於下游端薄膜擴散控制機，本計畫為達到製備具有高選擇性及高透過率薄膜的目的，因此採用塑化劑添加方法探討塑化劑改善薄膜高分子蠕動特性對下游端薄膜擴散控制機制之影響，並探討塑化劑改善薄膜選擇性與透過率性質之程度。為求容易改變薄膜中擴散之改變本計畫擬摻合以不同黏度之塑化劑(plasticiser)，其主要成份為聚己二酯類(adipic polyester, Ultramol®III, Bayer Company)，藉由塑化劑對聚噻一(polysulfone)分子鏈蠕動特性之影響，將可製備出不同滲透蒸發透擴散特性之薄膜，因此滲透蒸發透過程中薄膜下游端將形成不同程度擴散控制機制，此一特性

將更加有利於利用質傳分析尋找出有利於高選擇性及高透過率滲透蒸發製備之條件。計劃構想中摻合以不同黏度之塑化劑(plasticiser)增加而使滲透蒸發擴散程度增加，本研究室前兩年之研究成果已初步證實適量低分量 PEG 添加可增進薄膜膨潤程度並維持良好之成膜性質，同時亦發現可適度增加擴散選擇性與溶解選擇性，因此本研究中將藉由自由體積理論討論塑化劑(plasticiser)增加之自由體積與薄膜下游端擴散選擇性之關係，並探討塑化劑添加效應對滲透蒸發性能之影響，並將探討滲透蒸發操作條件之變化，如滲透蒸發之進料濃度與溫度等，以獲得最佳分離性能，並探討滲透蒸發操作壓力變化對滲透蒸發性能之影響，並以此型式之薄膜應用於醋酸-水等其他共沸物之分離。

實驗方法

聚吡一塑化劑添加薄膜之製備：

為製備最適當之塑化劑添加薄膜，將2g的PSf及17mL之氣仿置於50mL的血清瓶中，加入不同量與不同分子量大小之塑化劑，配製成鑄膜溶液，利用添加塑化劑量之變化改變薄膜之親疏水比例，並以不同分子量之塑化劑，討論塑化劑分子鏈段長度對溶質在薄膜中擴散現象之影響，溶解過程以磁力攪拌機充分攪拌24小時至完全溶解後，靜置於室溫中以去除氣泡。另一方面，先用清水將平板玻璃片洗淨、烘乾後，將靜置後之PSf/塑化劑溶液倒在玻璃板上，以塗膜刮刀塗膜，迅速移至50°C之烘箱，讓溶劑揮發5分鐘之後，再將烘箱溫度調至60°C熱處理24小時，然後將取下的薄膜於室溫下真空乾燥至少24小時，以去除水及殘餘溶劑。成膜後針對薄膜進行物理特性分析(a)微分示差熱分析儀(DSC)(b)廣角度x-ray繞射(c)掃描式電子顯微鏡(SEM)(d)薄膜滲透蒸發性能之分析(e)膨潤度和吸附測試。

結果與討論

滲透蒸發薄膜中透過介質之質傳行為皆以擴散行為差異達到分離之效果，就緻密型薄膜而言，薄膜本身孔隙性大小，將造成透過分子導致膜之擴散行為差異，而薄膜中孔隙之大小皆導因於滲透蒸發過程中薄膜之膨潤度差異，圖一為添加三種不同形式塑化劑對薄膜於90%乙醇溶液中膨潤行為之影響，由圖可知，當塑化劑於薄膜中之含量增加時，其膨潤度亦會隨之增加，無論塑化劑是ultramoll I、II、III其在膜中含量增加皆能有效提昇薄膜之膨潤度，但由於I、II型其在膜中相容含量較差，因此薄膜最高添加量為20%，且添加膜於90%乙醇溶液中之膨潤度大約為20%左右，但反觀ultramoll III型之薄膜，其塑化劑含量可達30%，膨潤度可達28%，但以最佳成膜條件考量以25%以下為較佳之添加量，以上塑化劑添加量之差異行為乃肇因於塑化劑分子之分子大小差異所導致，因大小分子之塑化劑於PSf結構中不易分散，容易造成相分離現象而無法成膜，因此由表一之塑化劑組成成分及特性關係可知，表中資料ultramoll I、II型其在50°C下之粘度值2500 mPa，而III型約為1250 mPa，通常高分子之分子量與其黏度所表現之行為有關，一般而言黏度值與分子之分子量成正比，因此由表一可知其

ultramoll I、II 型塑化劑分子量遠較 ultramoll III 型為高，又表中所述三種塑化劑之組成分子皆為 adipic polyester 系列，且密度皆為 1.1 左右，因此可知三種塑化劑其化學特性相似，其間差異僅為分子量之大小，因此添加量不同之差異在於塑化劑分子量大小之不同，而三種塑化劑添加皆可等量地增加薄膜之膨潤度。

Table I Characteristics of ultramoll[®] polymer plasticizer

Plasticizer	Viscosity (50 °C), mPa	Chemical structure	Density (g/cm ³)
Ultramoll [®] I	2500±500	Adipic polyester	1.080
Ultramoll [®] I	2500±500	Adipic polyester	1.11
Ultramoll [®] I	1150±150	Adipic polyester	1.105

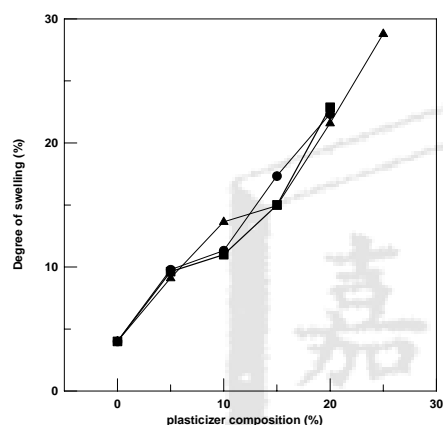


Figure 1 Effect of plasticizer content on degree of swelling at 90% ethanol solution

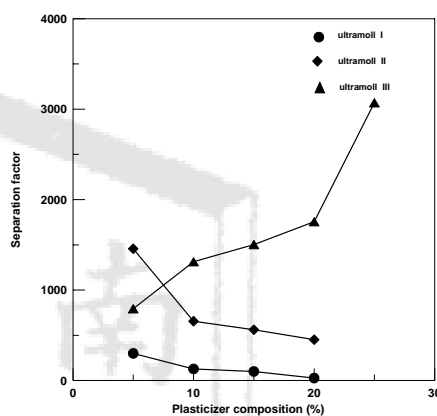


Figure 2 Effect of plasticizer content on permeation rate of membrane at 90% ethanol solution

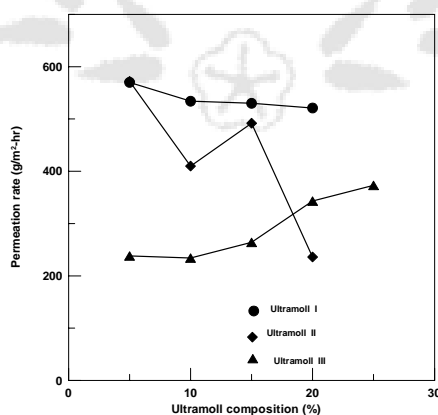


Figure 3 Effect of plasticizer content on separation factor of PSf membranes at 90% ethanol solution

由以上討論結果得知,薄膜於適當塑化劑存在下皆可有效增加其膨潤度，因此可預測薄膜中透過介質之透過率與介質之透過選擇性將因此受影響，圖二、三為膜中塑化劑組成變化對滲透蒸發行爲中透過率與選擇性之影響，由圖二可知，當塑化劑含量增加即 ultramoll I、II 型含量增多則薄膜透過率降低，但 ultramoll III 型則隨塑化劑含量增加而薄膜透之過率增加，另一方面如圖三所示，薄膜之透過

選擇性隨 ultramoll I、II 型塑化劑含量增加而降低，但 ultramoll III 型之選擇性卻隨膜中塑化劑含量增加而增加，由以上二圖之結果發現，同樣是 polyester 系列之塑化劑添加，添加入之後 PSf 膜卻產生出截然不同之影響，以上之行為可歸因於塑化劑分子之分子量差異導致薄膜成型時之均勻度不同所致，ultramoll I、II 型為高分子量型塑化劑，所以當添加入塑化劑時其微相分離之現象會愈加顯著（理由可由 Tg 測量印證，不在此討論），因此導致薄膜之擴散選擇性差異變小而喪失薄膜選擇性，而其透過行為則因相分離嚴重程度之差異會有不同程度之下降，而 ultramoll III 型塑化劑因分子較小，易完全互溶於薄膜中，其微相分離程度微小幾乎可以忽略，隨膜中塑化劑含量增加其分子蠕動特性亦隨之增加，而高分子鏈排列更加整齊，一成型之薄膜因為蠕動度增加可增加薄膜之透過行為，而分子鏈的整齊排列則有效增加了透過分子之擴散選擇性，所以塑化劑添加之行為需考量分子大小對成型薄膜相分離之，塑化劑分子需能相容於薄膜，又能促進薄膜之分子排列，則能有效促進薄膜之分離性能。

1. R. Y. M. Huang, "Pervaporation membrane separation process", Elsevier, (1991).
2. S. A. Stern and V. Saxena, Concentration dependent transport of gases and vapors in glass polymer, J. membrane Sci., 7, 47-59(1980); 12, 65-85 (1982).
3. S. Yamada and T. Nakagawa, Separation of alcohol/water solution with copolymer membranes. Proceedings of the second inter. Confer. On pervaporation process in the Chem. Ind. San Antonio, March 8-11, 1987.
4. H. Asai, T. Ishikawa, and M. Mirata, Kagaku Kogaku Symposium Series No. 14, The Society of Chem. Eng., Japan; Tokyo, 1987, pp.27.
5. R. Y. M. Huang and Y. F. Xu, "Pervaporation separation of ethanol-water mixtures using grafted poly(acrylic acid)-Nylon 6 membranes", Eur. Polym. J., 24(10), 927 (1988).
6. R. Y. M. Huang and J. W. Rhim, "Separation characteristics of pervaporation membrane separation processes using modified poly(vinyl alcohol) membranes", Polymer International, 30, 123 (1993).
7. J. Y. Lai, Rong-Yuh Chen, and Kueir-Rarn Lee, "Pervaporation of Ethanol-Water Mixture by Co^{60} \gamma-ray Irradiation Modified Nylon 4 Membrane", J. Appl. Polym. Sci., 47 1849 (1993).
8. J. Y. Lai, Rong-Yuh Chen, and Kueir-Rarn Lee, "Polyvinyl alcohol gamma-ray grafted Nylon 4 membrane for pervaporation and evaporation", Separ. Sci. Technol., 28, 1437(1993).
9. R. Y. M. Huang and Y. F. Xu, "Pervaporation separation of ethanol-water mixtures using grafted poly(acrylic acid)-Nylon 6 membranes", Eur. Polym. J., 24(10), 927 (1988).