

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

改質聚噻 薄膜滲透蒸發之應用

Modified Polysulfone(PSf) membrane for Pervaporation

計畫編號：NSC 88-2216-E-041-003

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：陳世雄 嘉南藥理學院環境工程衛生系

一、中文摘要

本計畫以化學改質之方法製備聚噻 (PSf) 滲透蒸發薄膜, 以磺酸化, 鋰化反應可以製備適當親疏水比例之滲透蒸發薄膜。本計畫之化學改質之反應變數, 如反應物濃度、反應時間等對取代程度之影響, 取代程度將由元素分析(EA)加以定量, 藉薄膜之官能基取代比例調整其親疏水性質, 並瞭解官能基取代比例與滲透蒸發性能間之關係, 且探討滲透蒸發操作條件之變化, 如滲透蒸發操作之進料濃度與溫度條件等以獲得最佳之操作。並由溶解與擴散之觀點, 討論薄膜之化學構造與溶質在滲透蒸發薄膜中質傳行為之關係

關鍵詞：化學改質, 滲透蒸發, 薄膜, 磺酸化, 鋰化

Abstract:

Utilizing the chemical modification methods to prepare the PSf (polysulfone) pervaporation membranes, this project is to develop a new technique for synthesize a proper hydrophilic / hydrophobic balance criterion for pervaporation system. In this project the sulfonation and lithiation methods will be used to modify PSf membrane to improve the separation performance of pervaporation.

In this project the effect of various reaction conditions, such as reactant concentration and reaction time, on the degree of substitution of PSf were discussed. The ratio of hydrophilic / hydrophobic region in

the PSf membranes will be determinate by Elementary analysis. The relationship between degree of substitution of PSf and performance of pervaporation will be studied by pervaporation test. The optimum conditions will be obtained by operating condition tests. On the viewpoint of solution - diffusion model, the mass transport behavior will be discussed by the whole of chemical structure and physical properties.

Keywords: chemical modification, membrane, pervaporation, sulfonation, lithiation

二、緣由與目的

滲透蒸發程序分離共沸物有利於高濃度溶液之精製, 就節省能源之觀點而言較傳統蒸餾法更具經濟效益, 1917年Kobers (1) 首先提出, 滲透蒸發經由溶解(solution)和擴散(diffusion)程序。

一般而言, 薄膜之孔徑大小決定薄膜之透過率大小及擴散選擇性, 而薄膜材料之親疏水性質決定薄膜之溶解選擇性。薄膜透過率之大小決定於薄膜表面孔洞之大小及薄膜中自由體積之多寡, 因此發展了非對稱膜技術(2-3), 利用成膜過程中製備組成與高分子作用力之差異改變薄膜孔洞之大小與形狀, 另一擴大薄膜對溶質間溶解度之差異, 另一方面根據黃教授等(4)對滲透蒸發薄膜之研究, 滲透蒸發程序中滲透蒸發薄膜如要具備高選擇性, 則薄膜材質應該具備適當比例之親疏水性質, 為具備此一特性, 因此許多研究特別就薄膜親疏水性質提出各種改質

方法,如利用聚合物之摻合,接枝技術,共聚改質等方法來改變滲透分子在膜中溶解度之大小,薄膜之化學改質技術是其中既能合成俱備適當比例之親疏水性質卻又能將相分離現象降至最低之方法。

聚噻 Polysulfone (PSf)為一高強度之工程塑膠,並有良好之物理及化學安定性,其具有良好之成膜性,近年來對於聚噻之成膜技術已相當完備,無論是對稱膜及非對稱膜均有相當多之文獻報告,聚噻俱優良之成膜性,並且於許多文獻上已發展出數種化學改質技術(16-18),但有關於聚噻薄膜之化學改質與滲透蒸發之應用上尚無文獻之發表,故本計劃將以化學改質之方法改質聚噻薄膜,討論不同聚噻薄膜化學改質之方法及其對滲透蒸發行爲之影響,計劃本年度探討化學改質聚噻之親疏水性質及取代官能基比例與滲透蒸發性能間之影響,例如將聚噻以化學改質之方式將包括聚噻磺酸化(sulfonated)及鋰化反應(lithiated),藉以瞭解官能基取代比例與滲透蒸發性能間之關係,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。

三、結果與討論

氯磺酸濃度對反應取代度之影響

圖一為氯磺酸濃度對磺酸基反應取代程度之關係,如圖所示磺酸基反應取代程度與高分子溶液中氯磺酸濃度成正比,但氯磺酸濃度高於 mole%時,取代程度驅向於定值,所以氯磺酸與聚噻反應與其莫耳比例有關,但高分子溶液濃度無相關性。

氯磺酸反應時間對反應取代度之影響

圖二為氯磺酸濃度反應時間對磺酸基反應取代程度之關係,如圖所示磺酸基反應取代程度與反應時間成正比,但反應時間於氯磺酸加入二小時後磺酸基之取代程度即達一定值,因此可推論磺酸化取代反應應在二小

時內即可能已反應完畢,加入之氯磺酸為一過量試劑,因此聚噻高分子理論上應行完全取代即每單元聚噻至少取代二分子磺酸基,但由圖中之結果得知實際反應之取代度不到二分子,取代程度驅向於一飽合值,所以氯磺酸與聚噻反應不易達成100%取消,本實驗之結果顯示最大取代為每單元聚噻取代0.75分子磺酸基。

取代程度與滲透蒸發性能之關係

圖三為氯磺酸取代程度對滲透蒸發性能之關係,如圖所示隨磺酸基反應取代程度越高則薄膜之透過率與選擇性隨之上升,一般而言薄膜之透過率與選擇性成反比之關係,當薄膜之透過率高時必然會降低透過介質之選擇性,反之,當薄膜之透過率低時必然會提升透過介質之選擇性,此乃因介質透過薄膜之機制由薄膜孔隙擴散所控,由圖之結果可知,磺酸化薄膜必然另有其他機制影響磺酸化薄膜之質傳機制,就溶解擴散之觀點而言,當擴散效應影響變小擇溶解效應必然影響成度會增加。當取代成度為磺酸化薄膜之透過率為選擇性為,其PSI直為,改質後薄膜之滲透蒸發性能有大幅改善。

取代程度與膨潤度及吸附性質之關係

為了解薄膜之溶解效應對選擇性之影響,磺酸化薄膜進行透過液之膨潤及吸附實驗以了解透過介質在薄膜中親疏程度之差異,圖四為不同磺酸取代程度之薄膜與薄膜於90%乙醇膨潤性質之關係,由圖知當磺酸基取代程度增加時膨潤程度增加,此情況可推測因膨潤會造成透過速率之增加且選擇性應有降低之現象,但由圖三四之結果對照得知透過性能與膨潤特性發現並非如預期之結果,其透過率與膨潤性之趨勢相輔,但選擇性之上升再下降則無法解釋,所以進行吸附實驗分析吸附於薄膜內部溶液之組成將有助於現象之解釋。圖五為為不同磺酸取代程度之薄膜與薄膜於90%乙醇溶液吸附性質之關係,當磺酸化之程度提高則薄膜中吸附以醇濃

度提高,由此可知當磺酸組成增加則吸附則傾向有利於乙醇,所以欲解釋透過率上升再下降之現象,可能因吸附於薄膜中之水因分子小且與薄膜相對作用力之程度比乙醇小,所以雖然其吸附於薄膜之量較小但卻比乙醇更易透薄膜,故當適當膨潤所形成之較大擴散孔隙會有利於水分子通過但過度膨潤則因間隙太大而無法很有效分離乙醇水溶液造成選擇性下降。

取代程度與親水性之關係

圖六為磺酸基反應取代程度與薄膜親疏水性之關係,如圖所示磺酸基反應取代程度與親水性成正比,但磺酸基取代程度加藥與氣磺酸加入量有關。

進料濃度與滲透蒸發性能之關係

為了解薄膜於不同乙醇濃度下溶解效應對選擇性及透過率之影響,以取代度磺酸化薄膜進行不同乙醇濃度進料對透過性質及乙醇水選擇性之影響,圖七為以磺酸取代程度之薄膜以不同乙醇濃度進料對透過性質及乙醇水選擇性之關係,由圖知當磺酸基取代程度增加時則乙醇、水之透過率均增加,而選擇性則先上升而後下降,一般而言假使溶質透過薄膜以擴散方式進行則溶質之透過率增加必然導致選擇性之降低,所以由磺酸化薄膜之滲透蒸發性能測試可歸納出必然溶解作用一定扮演重要之角色,圖八為不同乙醇濃度下溶解效應膨潤性之影響,由圖得知磺酸化薄膜之膨潤度隨乙醇濃度之增加而增加,因此膨潤特性增加薄膜可供溶質擴散之空間,因此導致透過率之升高,但選擇性卻先上升而後下降,其可能原因為薄膜於以乙醇濃度升高時其水之溶解效應大於擴散效應,而當乙醇濃度持續增加時則擴散效應擇會大過溶解效應,因而使高進料濃度之滲透蒸發選擇性降低。

鋰化薄膜不同進料濃度與滲透蒸發性能之關係

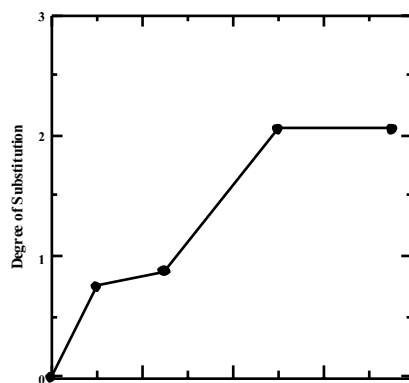
為了解於不同成度鋰化取代薄膜於不同乙醇濃度下溶解效應對選擇性及透過率之影響,以取代度鋰化取代薄膜進行不同乙醇濃度進料對透過性質及乙醇水選擇性之影響,圖九為以鋰化取代之薄膜以不同乙醇濃度進料對透過性質及乙醇水選擇性之關係,由圖知當鋰化取代基取代程度增加時則乙醇、水之透過率均降,而選擇性則先上升,一般而言假使溶質透過薄膜以擴散方式進行則溶質之透過率增加必然導致選擇性之降低,所以由鋰化取代薄膜之滲透蒸發性能測試可歸納出必然溶解擴散作用一定扮演重要之角色,此一現象與磺酸化薄膜結然不同,可見以不同取代基影響滲透蒸發行為是相當顯著。

四、計劃成果自評

本計畫了解PSf薄膜化學改質反應之模式,並比較化學改質反應之條件,並藉由取代基不同取代程度之條整薄膜之親疏水性關係,並歸納出,同一基材膜中適度親疏水比例對能有效提昇滲透蒸發分離性能,由物性與化性分析了解取代基種類與薄膜之自由體積對溶質溶解選擇性之關係,本計畫製備之薄膜PSI值均遠大於20000已俱備商品化之潛力。

五、參考文獻:

- 1.Rebert Y. M. Huang, "Pervaporation membrane separation processes", ELSEVIER Science Publishers B. V., 1991, Chapter 1.
- 2.L. Broens, F. W. Altena and C. A. Smolders, Desalination, 32, 33 (1980).
- 3.Revuers, F. W. Altena and C. A. Smolders, J. Polym. Sci., Polym. Phys. 24, 793(1986).
- 4.R. Y. M. Huang and Y. F. Xu, J. Membrane Sci., 43, 143-148 (1989).



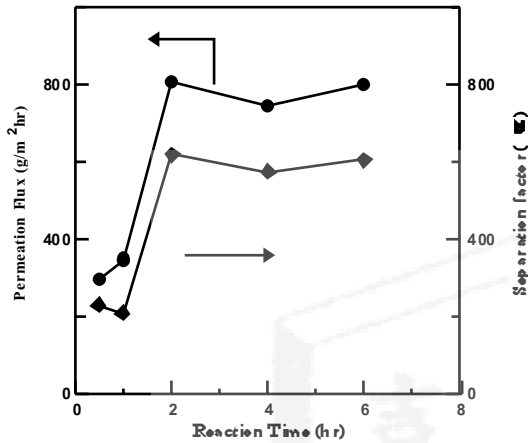


Figure 2 Effect of reaction on Pervaporation performance of sulfonated polysulfone membrane

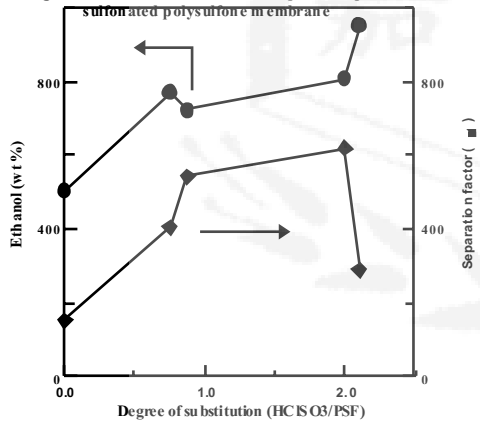


Figure 3 Effect of degree of substitution on pervaporation performance of sulfonated membrane

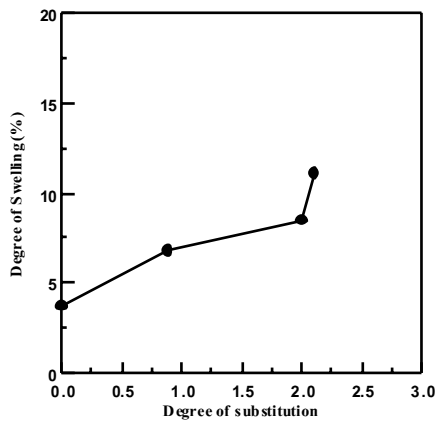


Figure 4 Effect of degree of substitution on degree of swelling of sulfonated polysulfone membrane

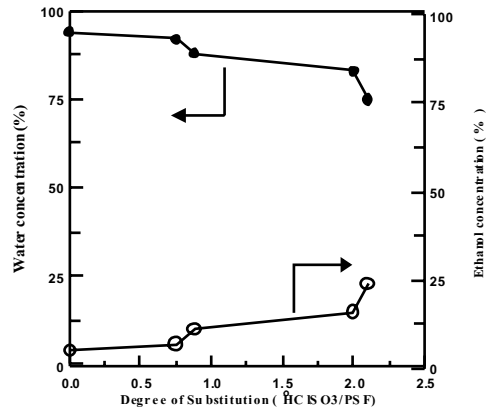


Figure 5 Effect of degree of substitution on sorption composition of sulfonated polysulfone membrane

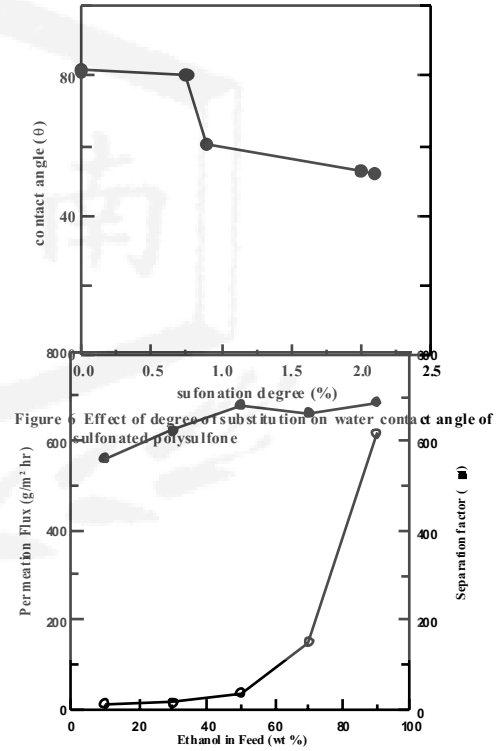


Figure 6 Effect of degree of substitution on water contact angle of sulfonated polysulfone

Figure 7 Effect of feed composition on permeation flux and separation factor of sulfonated polysulfone membrane

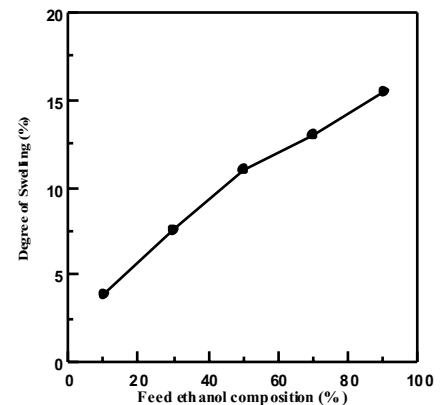


Figure 8 Effect of feed composition on degree of swelling of sulfonated polysulfone membrane

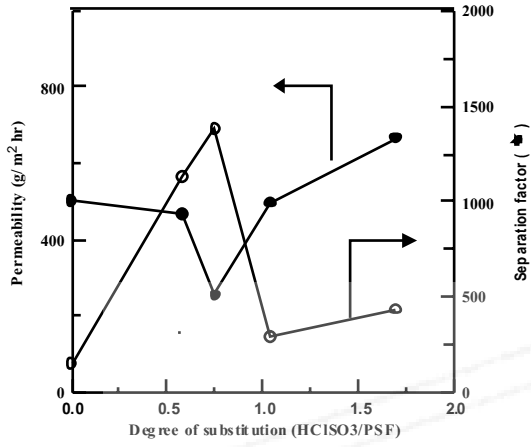


Figure 9 Effect of degree of substitution on pervaporation performance of lithiation membrane

