

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

改質 Polysulfone/聚乙二醇摻合膜滲透蒸發之應用

Modified polysulfone/polyethylene glycol composite membrane applying for pervaporation

計畫編號：NSC 89-2216-E-041-002

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 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

本計畫利用 Polysulfone/聚乙二醇摻合製備成具有高選擇性及高透過率薄膜。本計畫摻合以不同分子量之聚乙二醇(PEG)於聚噻吩 (PSf) 薄膜中,製備出親疏水比例不同之聚噻吩 /聚乙二醇 (PSf/PEG) 複合薄膜,並利用小分量 PEG 對水分子增進擴散 (mobility enhanced)之效果,有效提升複合膜之分離性能,膨潤性因 PEG 添加而增加可使滲透蒸發透過率增加,而親水性效應,則可維持其擴散選擇性並增加水合之效果,因此本研究中 polysulfone/PEG 薄膜,滲透蒸發性能遠比 polysulfone 提升,本研究並探討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,以對最佳分離性能之影響。

關鍵詞: 聚噻吩, 聚乙二醇, 滲透蒸發, 薄膜

Abstract:

A high performance pervaporation membrane was prepared by blending polysulfone and polyethylene glycol (PEG). In this study, various molecular weight PEG was adding in polysulfone membrane to prepared a suitable hydrophilicity composite membrane. Utilizing low molecular weight polyethylene additive, the effect of water mobility enhancement was observed in polysulfone/PEG composite membrane. Therefore, a high performance pervaporation membrane could be obtained. The increase of swelling properties increased the water permeation rate and a higher hydrophilicity own a good separation properties of PSF/PEG

membrane. In this study, the operating condition was discussed for the best separation performance of composite membranes.

Keywords:

Polysulfone, PEG, Pervaporation, Membrane

二、緣由與目的

滲透蒸發薄膜分離基於省能源之優勢已逐漸傳統的分離程序分離共沸物,熱敏感混合物和沸點相近溶液,針對醇類水溶液及有機廢水的分離方面,各類有關新薄膜材質的開發及改質方的文獻報告不斷有學者提出。尤其是共沸物分離程序其優勢更為顯著,共沸物之分離應用以水酒精混合物為主,分離方式為(一)利用親酒精性薄膜處理低濃度酒精水溶液之去酒精(二)利用親水性薄膜處理高濃度酒精水溶液之去水,目前為止主要之研究發展以親水性薄膜佔大部份,而研究之內容著重在薄膜滲透率、選擇性、化學安定性、生物適應性、機械強度,薄膜使用期限及濃度極化等問題之改善。本計畫為達到製備具有高選擇性及高透過率薄膜的目的,因此採用一全新方法改善薄膜選擇性與透過率性質。為求容易改變薄膜之親疏水比例,本計畫擬摻合以不同分子量之聚乙二醇(PEG)於聚噻吩 (polysulfone),製備出親疏水比例不同之薄膜,利用PEG 對水分子類似液膜型式mobility enhanced。計劃中PEG之添加因膨潤性之增加而使滲透蒸發透過率增加,而親水效應則可維持其擴散選擇性並增加水合之效果,根據本研究室前兩年之研究成果已初步證實適量PEG添加可增進薄膜

膨潤程度並維持良好之成膜性質,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。

三、結果與討論

PEG添加量對滲透蒸發性能之影響

圖一為PEG(Mw=200)添加量對滲透蒸發性能之關係,如圖所示當PEG添加量增加則透過率隨之成正比,且分離係數亦隨添加增加而升高,當PEG添加量為複合膜組成10%時可達到最佳分離性能,其分離係數為330,且PSI值達最大,但當添加PEG量繼續增加時則透過率持續增加但卻迅速降低,一般而言,薄膜透過率之增加會伴隨分離係數之降低,此乃因薄膜孔隙之擴大造成較大分子間隙因而使透過物質容易通過,而間隙太大反而會喪失薄膜選擇性,PSF/PEG複合膜之透過性質與此通則不合,此一現象必須進一步了解其擴散與吸附特性方能作進一步解釋。

PEG添加量對薄膜膨潤度之影響

圖二為PEG添加量對薄膜膨潤度影響之關係圖,如圖所示薄膜之膨潤度與PEG添加量成正比,薄膜中可透過物質之間隙與薄膜之膨潤度有關,滲透蒸發過程中介質穿透薄膜之難易亦與膨潤度有關,膨潤度越高滲透蒸發過程中介質穿透薄膜越容易,由圖二之結果可知複合膜之PEG含量越高,其以乙醇水之穿透率必然會升高

PEG添加量對薄膜玻璃轉移溫度之影響

圖三為不同組成PEG/PSF複合膜中PEG組成對玻璃轉移溫度(Tg)之影響,由圖三可知PEG/PSF複合膜中PEG組成愈高,則複合膜之Tg愈低,由Tg點之證據顯示,當複合膜中PEG含量愈高則薄膜中高分子鏈之柔軟性(mobility)增加,因此可預知當薄膜中PEG增加將會有助於透過介質在薄膜中之擴散,唯因影響薄膜中分子穿透不只是擴散難易程度,更須考慮薄膜吸附透過介質之能力,因此瞭解複合膜之質傳機制對吸附特性

之了解是必須進行之實驗。

PEG/PSF 複合膜吸附乙醇水之關係

圖四為PEG/PSF複合膜於90%乙醇濃度時吸附乙醇水之關係圖,由圖四可知,當膜中PEG組成成分愈高則吸附溶液中水份含量則隨之降低,而乙醇濃度則隨之升高,此乃因PEG本身對乙醇之相容性遠比水來的,高且由溶解度參數之觀點而言,PEG與乙醇之溶解度參數差遠比PEG與水來的小,故複合膜中PEG含量愈高則易吸附因親合性之關係更多乙醇被吸附於複合膜,由此結果可知於90%乙醇溶液中複合膜中吸附溶入乙醇程度愈高,如欲瞭解PEG/PSF複合膜中影響分離性能之機制,則須以溶解-擴散之觀點來瞭解影響分離性能之主要原因,就溶解擴散觀點而言,透過率(permeation rate, P)可以視為擴散(diffusion, D)與溶解(sorption, S)兩種效應之加成結果,即 $P = D \times S$,因此分離係數等於擴散分離係數與溶解係數之乘積,由溶解特性可以瞭解PEG含量對分離係數之影響,利用已知透過率與溶解度即可求出擴散係數與PEG含量之關係,圖五即為PEG含量與擴散係數(D)之關係圖,由圖可知當複合膜中PEG之含量增加則乙醇之溶解係數增加,此乃因PEG於膜中含量愈高則愈不利於水分子之吸附,因此導致水分子之溶解度值隨膜中PEG組成增加而降低,由圖五中亦可看出當PEG含量愈高,則D值先升高而後降低,由圖二之膨潤特性可知當PEG值增加,且於適當膨潤下D是隨膨潤度而增加,由膨潤特性可知當PEG含10%時膨潤度只有由3.7%提升至7.8%,些微之膨潤度增加使得透過介質於薄膜中更易於穿透,但又因水分子大小比乙醇分子小,所以在分子間隙不太大時,有利於水分子擴散之趨勢遠大於乙醇分子於薄膜中之擴散,所以滲透蒸發薄膜適度之膨潤是有利於透過率之增加與選擇性之提升,而就溶解與擴散

因素而言，當 PEG 添加量上升則擴散效應對分離係數之貢獻亦隨之增大，但當膨潤度太大時薄膜即會因水及乙醇分子一起透過薄膜而喪失選擇性。

測試操作時間透過組成變化之關係

由於 PEG 分子易溶解於乙醇水溶液，因此為了解 PEG/PSF 複合膜之耐用性，將 PEG/PSF 複合膜連續操作下測其分離效果之變化，由圖六透過測試操作時間透過乙醇，水組成變化之關係，由圖可知於 10.5hrs 以內透過之乙醇與水之成分幾乎都變化不大，可見較低含量 PEG 複合膜於滲透蒸發過程並不會因 PEG 之溶出而喪失其分離效果

四、計劃成果自評

本計畫了解PSf/PEG複合薄膜控制質傳之主要模式，由物性與透過性質分析了解PSf/PEG複合薄膜中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. R. Y. M. Huang, "Pervaporation membrane separation process", Elsevier, (1991).
2. Y. Nagase, S. Mori, and K. Matsui, , J. Appl. Polym. Sci., 37, 1259 (1989).
3. Y. Nagase, K. Ishihara, and K. Matsui, J. Appl. Polym. Sci., 28, 377 (1990).
4. H. E. A. Bruschke, W. Schneider, and G. F. Tusel, European Workshop on Pervaporation , Nancy, September, 1982.
5. G. F. Tusel and H. E. A. Bruschke, Desalination, 53, 327 (1985).
6. T. Uragami and T. Morikawa, , Makromol. Chem., Rapid Commun., 10, 287 (1989).
7. T. Uragami, M. Saito, and K. Takigawa, , Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 361 (1988).
8. T. Uragami, T. Morikawa, and H. Okuno, Polymer, 30, 1117 (1989).
9. K. Okamoto, A. Butsuen, S. Tsuru, S. Nishioka, K. Tanaka, H. Kita, and S. Asakawa, , Polymer J., 19(6), 747 (1987).
10. R. Rautenbach and R. Albrecht, "On the behavior of asymmetric membrane in evaporation", J. Membr. Sci., 19, 1 (1984).

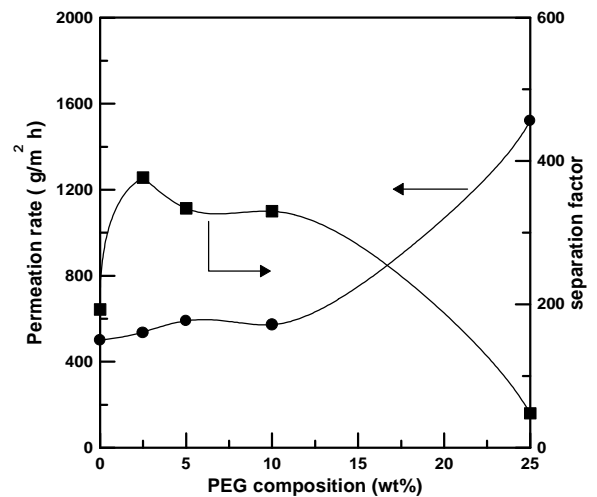


Figure 1. Effect of PEG content on pervaporation performance of PSF/PEG membrane

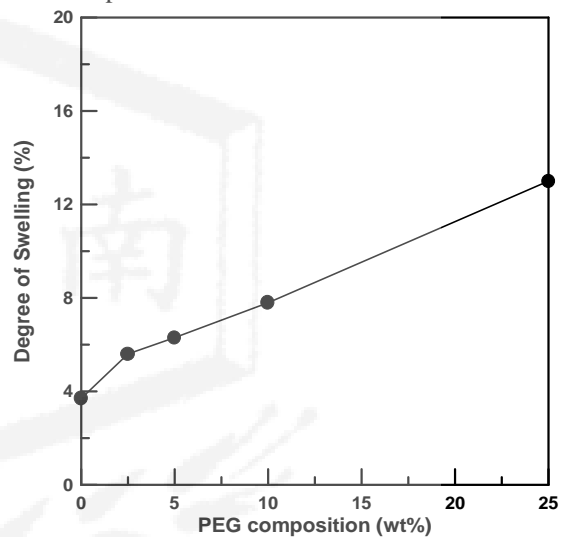


Figure 2. Effect of PEG content on Degree of swelling of PSF/PEG membrane

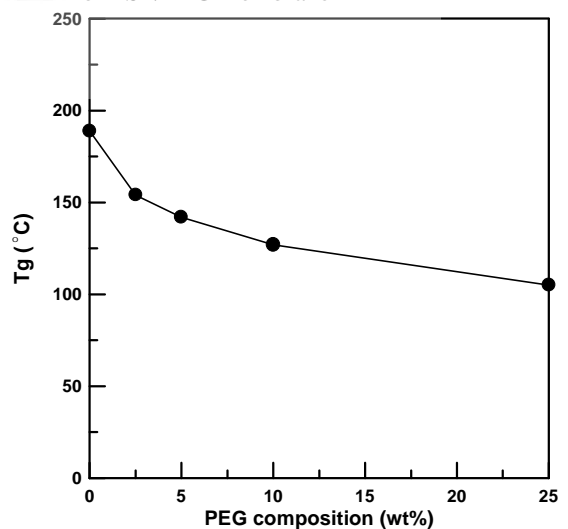


Figure 3. Effect of PEG content on glassy transition temperature swelling of PSF/PEG membrane

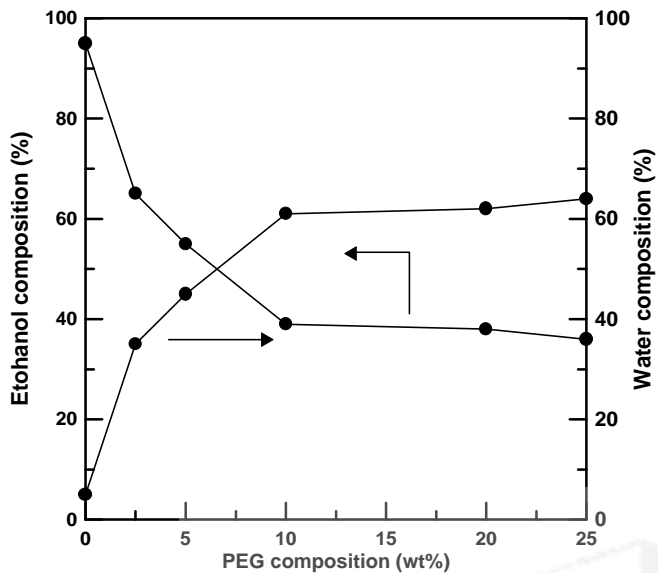


Figure 4. Effect of PEG content on water and ethanol content of PSF/PEG membrane

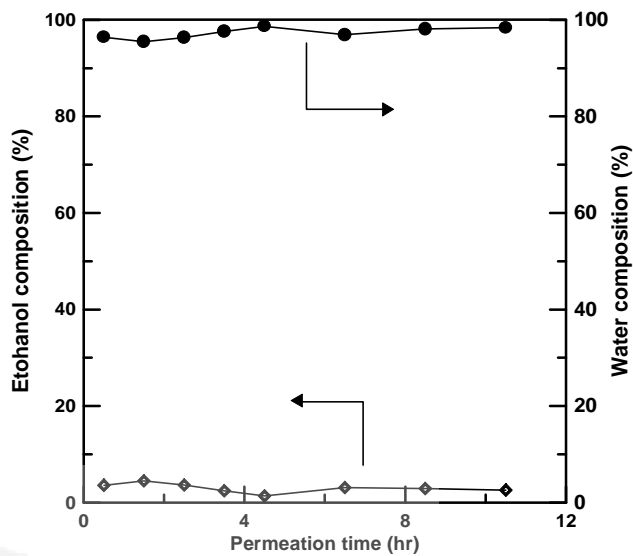


Figure 6. Effect of operating time on pervaporation performance of PSF/PEG membrane

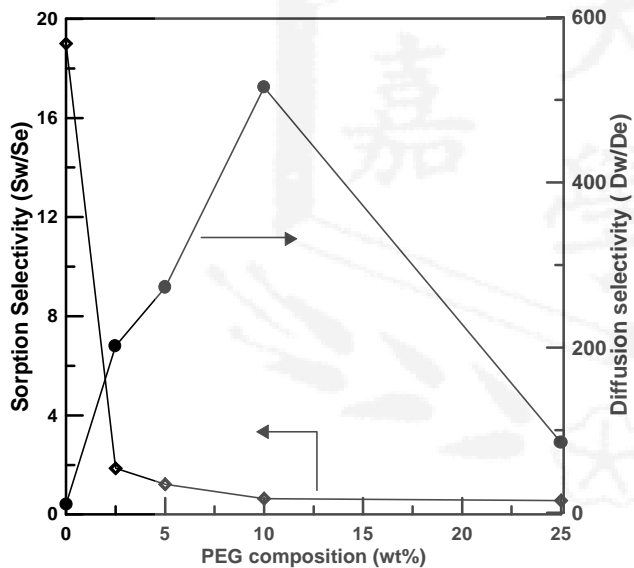


Figure 5. Effect of PEG content on diffusion selectivity and sorption selectivity of PSF/PEG membrane