

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 以光接枝聚合反應製備及改質滲透蒸發薄膜之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-041-003-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境資源管理系

計畫主持人：陳世雄

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，1年後可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 18 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 以光接枝聚合反應製備及改質滲透蒸發薄膜之研究

計畫編號：94-2216-E-041-003-

執行期限：94年8月1日至95年7月31日

主持人：陳世雄 嘉南藥理科技大學環境工程與科學系

### 摘要

本研究探討以親水性單體(丙烯酸)進行高分子光接枝聚合反應製備親水性超薄複合膜應用於滲透蒸發分離水/乙醇共沸混合物。本研究成功進行單階段光起始方式光聚合反應為製備出聚丙烯酸接枝膜俱高滲透蒸發分離性能，研究中探討進行丙烯酸高分子光聚合反應變數，光聚合反應對光聚合超薄膜之製備與特性、型態及其對滲透蒸發性能之影響，研究結果發現接枝薄膜表面會隨親水單體濃度愈高，薄膜會有破壞現象，單體丙烯酸(AA)濃度在20%時則會使薄膜表面會有裂縫使其對滲透蒸發性能降低，以丙烯酸利用UV光誘導接枝薄膜(PSF-AA)：丙烯酸濃度為15%時，穿透量為 $574\text{g/m}^2\text{hr}$ 、選擇性比為171、PSI值為 $9.8\times 10^4$ ，並以PSF-AA薄膜為基礎膜，進行各種離子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、二級胺、三級胺、四級胺)離子交換(Ion exchange)改質光接枝聚合高分子之親水與膨潤特性，研究中離子交換薄膜之交換離子顯著影響其對滲透蒸發之分離性能，結果發現以鈉離子交換具良好分離效果，研究結果顯示離子交換薄膜不會隨著交換離子價數愈高而影響其滲透蒸發之分離性能， $\text{Na}^+$ 離子化薄膜(PSF-AA-Na)：穿透量為 $619\text{g/m}^2\text{hr}$ 、選擇性比為350、PSI值為 $21.6\times 10^4$ ， $\text{Mg}^{2+}$ 離子化薄膜(PSF-AA-Mg)：穿透量為 $492\text{g/m}^2\text{hr}$ 、選擇性比為193、PSI值為 $9.4\times 10^4$ ， $\text{Al}^{3+}$ 離子化薄膜(PSF-AA- $\text{Al}^{3+}$ )時，穿透量為 $408\text{g/m}^2\text{hr}$ 、選擇性比為254、PSI值為 $10\times 10^4$ ；並在胺離子交換薄膜中，只有在二級胺其濃度為0.05M時有最佳滲透蒸發分離性能，顯示出在胺離子系列之離子交換膜也因胺離子種類而影響其滲透蒸發性能，胺離子化薄膜(PSF-AA-二級胺)：二甲胺濃度為0.05M時，穿透量為 $431\text{g/m}^2\text{hr}$ 、選擇性比為281、PSI值為 $12.1\times 10^4$ ，與文獻中滲透蒸發薄膜商業化潛力之基本要件上選擇性比為50，穿透量為 $500\text{g/m}^2\text{h}$ 及PSI值為25000相較，由以上改質後所得之滲透蒸發效能值已遠遠高於文獻上之數值得知本研究改質之薄膜深具商業化潛力。

關鍵字：滲透蒸發、光接枝、聚吡啶、離子交換、聚丙烯酸

### Abstract

The purpose of this investigation focus on the preparation of photografted hydrophilic composite membranes (PSF-AA) and their ion exchanged membranes applying for dehydration of ethanol/water mixtures. The polysulfone-polyacrylic acid photografted membranes were successfully prepared by one stage photografting method and own a well separation performance of pervaporation. The preparing conditions and their influences on the membrane characteristics and morphology were also investigated. It was found that the excess grafting monomer (e.g. over 20 wt %) concentration destructed the defect-free skin and lost their separation performance in grafting process. The optimum concentration of acrylic acid was 15% in grafting solution. The permeation rate, separation factor, and PSI value of those membranes were  $574\text{g/m}^2\text{hr}$ , 171 and  $9.8\times 10^4$ , respectively. The ion-exchanging membranes were processed by exchanged  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、secondary ammonia ion and tertiary ammonia ion with hydrogen ion on the acrylic acid group of PSF-AA membranes. The effect of exchanged ion on the swelling properties and hydrophilicity of PSF-AA membranes were investigated. It was found that the exchanged ions on the AA group of PSF-AA membranes strongly influence the pervaporation performance. The sodium ion exchanged membranes showed the best separation performance in this study. The PSI of those membranes shows the decay trend

with the exchanged ion valence. The PSI decreased with the exchanged ion valence in the serial, PSF-AA-Na > PSF-AA-Mg > PSF-AA-Al. on the other hand, the ammonia ion exchanged membranes showed a significantly affect on the exchanged ion size on the pervaporation performance of PSF-AA membranes. It was showed that the lower substitution of ion on acrylic acid and small ion size of those ammonia ion can be induced a good separation performance of PSF-AA membranes. Based on the investigation of this study, the PSI value of modified membranes were higher than the commercial critical PSI value (25000). This study showed that photografting technology and ion-exchanged modification were the effective method for the enhancement on separation pervaporation of polysulfone membrane.

Keywords: Pervaporation, photografting technology, polysulfone, ion exchanged, polyacrylic acid

## 前言

滲透蒸發 (pervaporation) 結合了滲透 (permeation) 和蒸發 (vaporization) 兩種不同的程序，其質量輸送程序依據溶解-擴散 (solution-diffusion) 模式，待分離溶液首先由進料側溶解入膜內，再擴散通過薄膜，最後由保持真空之下游表面 (downstream layer) 蒸發。基於溶解-擴散 (solution-diffusion) 模式，促進滲透蒸發性能可藉由促進溶質溶解與擴散速率著手，而增進溶質溶解性能，常藉由導入親水性官能基於進料側使薄膜中之溶質之溶解選擇性增加，而擴散性能增進常藉由導入易使基材膨潤度之物質或降低阻力層之厚度，改善溶質在薄膜中之擴散性能。滲透蒸發薄膜分離基於模組化設計與較少能源消耗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(1-5)。滲透蒸發分離可由穿透介質之質傳行為決定：(一)首要因素為穿透介質於薄膜非膨潤層中之活性梯度大小。通常活性梯度大小取決

於薄膜表層溶入穿透介質濃度之大小，一般而言薄膜表層較易溶入之穿透物質易建立較高之濃度梯度，此一梯度可藉由塑化效應及溶劑之耦合效應之影響而達到較高濃度梯度之建立。就一般高分子薄膜而言較易溶入薄膜之穿透介質在膜中質傳速度亦較快，因此大部分滲透蒸發分離膜皆選擇與欲選擇之穿透介質溶解性相似者。(二)第二個決定質傳行為之決定因素為薄膜非膨潤層中溶液成份之擴散行為差異，溶液成份於薄膜中之擴散行為決定於穿透分子與薄膜之相對大小及穿透分子與薄膜高分子官能基分子間之作用力，假使穿透分子與薄膜之作用力顯著則穿透分子之擴散行為則不受穿透分子與薄膜之相對大小影響，而由分子間作用力決定擴散係之差異。

滲透蒸發之操作過程通常下游皆處於低壓狀態，一旦溶液中各成份擴散至薄膜下游表面很快進行脫附離開薄膜下游表面，因此溶液中各成份於薄膜中之擴散行為顯然為滲透蒸發分離之速率控制步驟。

由此可見與薄膜中任一穿透介質之質傳行為決定於兩因素(6)：(一)首要因素為穿透介質於薄膜非膨潤層中之活性梯度大小(二)第二決定質傳行為之決定因素為薄膜非膨潤層中溶液成份之擴散行為差異。

基於上述之原因開發一適當之技術以非對稱薄膜為基礎進行薄膜表面缺陷修飾乃為一值得努力之方向，由於光聚合反應可由支撐基材表面反應聚合形成緻密超薄膜，因此許多文獻利用光聚合接枝親水性高分子法改善均相薄膜之親水特性，Wang et al.(7) 曾以 polyacrylonitrile 做為基材以光接枝法將 N,N-diethylamino dithiocarbamoyl methylstyrene (DTCS) 作為乘載 Theophylline (THO) 及 Caffeine(CAF)之載體，根據研究顯示以光聚合方式以有效將單體均勻接枝於支撐膜之表面上；Thom et al.(8)以 monomethoxyl-poly(ethylene glycol)(MPEG) 及  $\alpha$ -4-azidobenzoyl- $\omega$ -methoxypoly(ethylene glycol) 以光聚合方式，接枝於 polysulfone 支撐薄膜合成超過濾薄膜，用於分離 albumin(BSA)顯示出，接枝後薄膜因親合性差異造成 albumin 吸附降低之現象；另一方面有許多學者(9-14)亦利用光聚合法將許多特

殊性質單體接枝聚合於多孔性基材上以達成改善薄膜分離性能，以上之研究顯示出薄膜之光接枝層厚度太厚常易形成分離阻力層太高而造成透過率降低分離性能下降之現象，光接枝層厚度太薄則顯現表面缺覆蓋不全之現象，其分離選擇性因而無法有效提升，因此對於目前文獻所提及之光接枝分離膜而言仍需進一步改進，一般光接枝層(複合薄膜之皮層)厚度應小於 3 微米以下且最好能完整均勻覆蓋膜面(15)，並且考量接枝層厚度宜採取比較容易控制活化自由基之反應方式進行聚合反應。

基於上述理由，以本研究室所開發非對稱薄膜為基礎，以光接枝方法改善非對稱薄膜膜面缺陷乃為一值得努力之方向，有別於傳統文獻所採用之含浸聚合法，本計畫擬以單階段活化光起始劑之方式，探討光接枝反應之起始方式之差異對活化自由基與光聚合反應之影響，並以為控制光聚合反應層厚度之參考，待完成各項光聚合反應影響因子探討後本計畫擬以表面化學改質或單體改質方式進行特殊官能基單體之光聚合層之製備，以更進一步提升滲透蒸發分離性能，並探討此型薄膜應用於水/有機相、有機相/有機相滲透蒸發分離之可行性。

## 材料與方法

### 一、實驗藥品：

1. polysulfon (PSF)
2. 三氯甲烷(Merck, 99%)
3. 氯磺酸 (Merck, 99%)
4. 正丙醇 (Merck, 99%)
5.  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, 99%)
6.  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (Merck, 99%)
7. 乙醇(Merck, 99%)
8. 液態氮(雲山, 99.99%)
9. 氮氣(雲山, 99.99%)

### 二、薄膜之製備

將上述刮好乾燥之聚砜(PSF)膜，用玻璃板夾好放入 50°C 烘箱一天，取出後待薄膜溫度降低後，截成適合夾具之大小，並放入夾具上，將配好之接枝溶液淋上夾具，並將夾具多餘之接枝溶液倒出，此時立即放入 UV 照射箱中，並開始照射 UV，待所須照射時間完成後，將夾具取出並將接之好之薄膜取出，即完成接枝程序。

### 光誘導接枝薄膜之離子化

將上述完成光誘導接枝薄膜，裁成適合滲透蒸發滲透室 (cell) 之大小，配製所需濃度之氯化鈉、氣

化鎂及氯化鋁於燒杯中，溶解過程以磁力攪拌機充分攪拌，待完全溶解後，將裁好之薄膜浸泡於燒杯中 1 小時，再以去離子水將離子化完之薄膜沖洗乾淨，用濾紙將多餘水份吸乾，再放入去離子水中即完成。

### 三、滲透蒸發測試：

滲透蒸發實驗裝置如下圖，滲透室(cell)由二個直徑 3.5cm 的不銹鋼圓盤所組成，薄膜與進料溶液接觸並且以 2 號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 型環迫使薄膜在二室中保持完全緊密的狀態。操作壓力 3-5mmHg，進料溫度 25°C，進料器乙醇濃度為 90%、70%、50%、30%、10%，將待測膜安裝於二室中，開機穩定後約 30 分鐘後，正式取樣 30 分鐘，利用裝有液態氮(-196°C)之收集器(trap)以收集滲透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透過薄膜的重量和濃度，薄膜的透過率(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( $g/m^2 \times h$ )

W：物種透過薄膜的重量(g)

A：有效薄膜面積( $m^2$ )

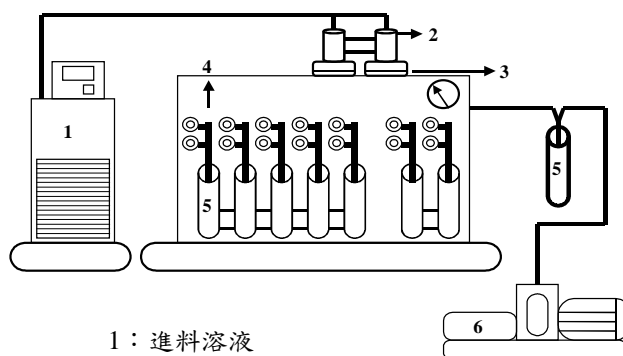
t：操作時間(hr)

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

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 為優先透過的物種



1：進料溶液

2：進料幫浦

3：滲透蒸發透過器

4：樣品收集器

5：真空幫浦

## 結果與討論

### 以丙烯酸 (Acrylic acid) UV 光誘導接枝聚噻吩薄膜對滲透蒸發性能之影響

本研究以親水單體丙烯酸 (Acrylic acid, AA)、及光啟始劑、接枝膜交聯劑, 利用 UV 光照射接枝聚噻吩薄膜, 使其對滲透蒸發性能之影響。圖 1 為以丙烯酸 (AA) 和接枝膜交聯劑-二乙烯苯 (Divinyl-benzene, DVB) 之比例, 對滲透蒸發性能之影響。接枝溶液除了丙烯酸和二乙烯苯 (DVB) 外, 再加入一定量 (相對 AA 5%) 先前製備之光啟始劑-二苯甲酮 (Benzophenone, BP) 和甲醇混合後做為接枝溶液, 以 21% PSF 高分子溶液所製備之非對稱膜做為基材膜, 塗佈丙烯酸和二乙烯苯 (DVB) 再以 UV 光照射 5min 即完成。由圖中可看出丙烯酸和二乙烯苯比例, 從 0.33、1、1.67、3 和 15 其選擇性為漸漸增高其中以 15 為最好。再以相同之光啟始劑-二苯甲酮 (BP) 和甲醇, 而固定接枝膜交聯劑-二乙烯苯為 1%, 變化其丙烯酸之量, 也以相同為基材膜, UV 光照射 5min, 以滲透蒸發時實驗觀察其性能之影響, 結果如圖 2 所示, 二乙烯苯固定在 1%, 而丙烯酸則由 5%、9%、11%、15% 及 20%, 由圖中可看出透過率會隨著丙烯酸濃度增加而降低, 而其選擇性則會隨之增加, 但到了丙烯酸濃度為 20% 時則又下降, 其結果可能是因接枝單體濃度太高造成接枝層被溶解而破壞所致, 其此結果可由圖 3 及圖 4 之 SEM 圖驗證。在圖 3 為接枝膜於電子顯微鏡 (SEM) 下放大 10,000 倍之切面圖, 當丙烯酸濃度在 20% 時其支撐層結構因丙烯酸濃度太高而被破壞, 在緻密層中則有裂縫出現; 再由圖 4 為電子顯微鏡 10,000 倍之平面圖, 當丙烯酸濃度增加時其表面則有呈現不平整的現象, 濃度愈高愈明顯, 但當丙烯酸濃度在 20% 時則表面會有裂縫出現, 因此在丙烯酸濃度在 20% 時其選擇性會降低則因其濃度太高而破壞緻密層及結構層而使表面產生裂縫, 使薄膜之選擇性降低, 因此本研究之結果顯示丙烯酸最佳接枝條件選定丙烯酸濃度 15%、接枝膜交聯劑-二乙烯苯 1%、光啟始劑-二苯甲酮對丙烯酸為 5% 及甲醇為接枝溶液, 及 UV 照射時間為 5min, 為往後實驗之最佳接枝膜製備條件。

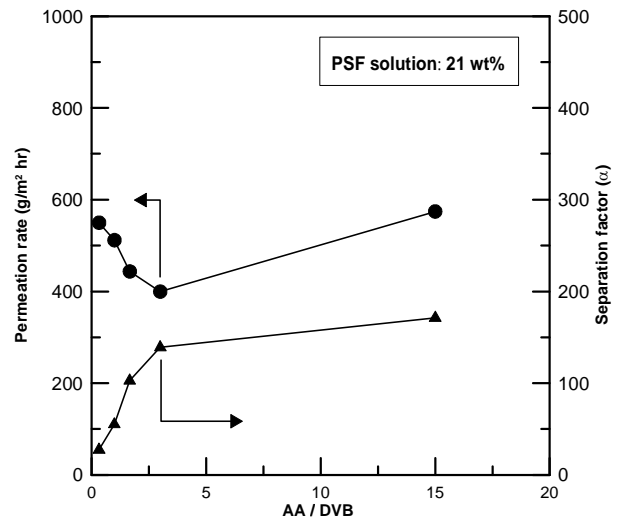


Figure 1 Effect of Polymer concentration on AA/DVB ratio on pervaporation performance of 21wt% PSF solution membrane for 90wt% ethanol solution in feed at 25°C.

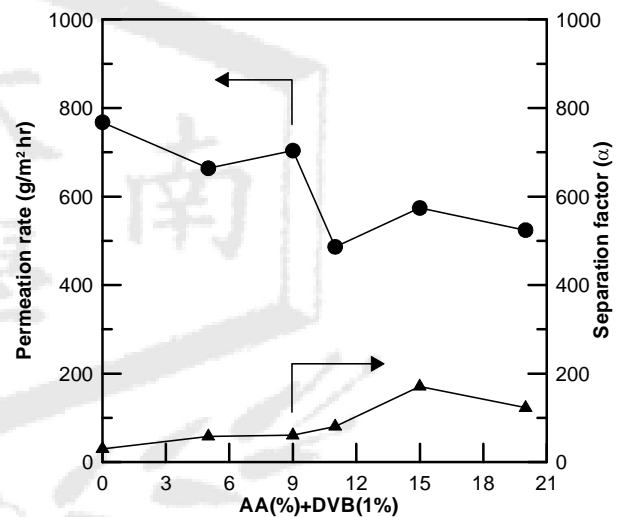


Figure 2 Effect of concentration of AA on pervaporation performance of membrane for 90wt% ethanol solution in feed at 25°C, casting by 21wt% PSF casting solution.

### 離子化質對光誘導接枝聚噻吩薄膜結構型態及滲透蒸發效能之影響

離子化薄膜的發展最早始於藻膠薄膜的研究 (16), 在其研究中利用鹽化藻膠 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{R}_s^+$  等) 中離子性的差異, 來探討其滲透蒸發性能之影響, 在結果中發現透過率之大小和離子的種類有密切的關係且水分子在此類型之薄膜中其擴散行為影響滲透蒸發之性能 (17-20)。此型薄膜雖具有良好之潛力成為良好滲透蒸發分離之膜材, 但因其薄膜水溶性太強且容易在滲透蒸發過程中產生水溶或高分子鏈鬆弛效果之缺點而影響其分離之性能, 因此須加以摻合或施加額外改質方式來克服上述之

缺點。就理想之滲透蒸發分離膜材，則需具有類似藻膠薄膜水合特性，但又須具一定機械強度之高分子薄膜。因此本研究以高機械強度聚噻吩薄膜為基礎，先以丙烯酸 UV 照射接枝聚噻吩薄膜，再利用適當濃度之氯化鈉溶液、氯化鎂溶液、氯化鋁溶液、二甲胺溶液、三甲胺溶液及氫氧化四甲基銨溶液，置換光誘導接枝薄膜中之質子，形成離子交換薄膜，探討其離子化後薄膜結構型態及對滲透蒸發性能之影響。

### 鈉離子式丙烯酸光誘導接枝聚噻吩薄膜

#### (PSF-AA-Na) 結構型態及滲透蒸發分離之性能

圖 5 為經不同濃度氯化鈉溶液離子化後之丙烯酸光誘導接枝聚噻吩薄膜運用於 25°C、90% 乙醇進料溶液之滲透蒸發分離性能之影響。由圖中可發現隨著氯化鈉溶液的濃度增加其離子化薄膜之透過率則無明顯的提升，可筆因於膨潤度雖有增加但其增幅有限，又其薄膜表面因離子化程度而異，所以造成透過率無明顯增加；雖在透過率無明顯的提升，但可由圖中發現其分離係數隨著氯化鈉濃度愈高其分離係數顯著增加，變化鈉離子濃度由低變化到 0.2M 時，可看出在當以 0.2M 交換時其分離係數為最好，其選擇性增加的原因主要是由離子交換後離子水合的情況使透過水分子遠多於乙醇分子。

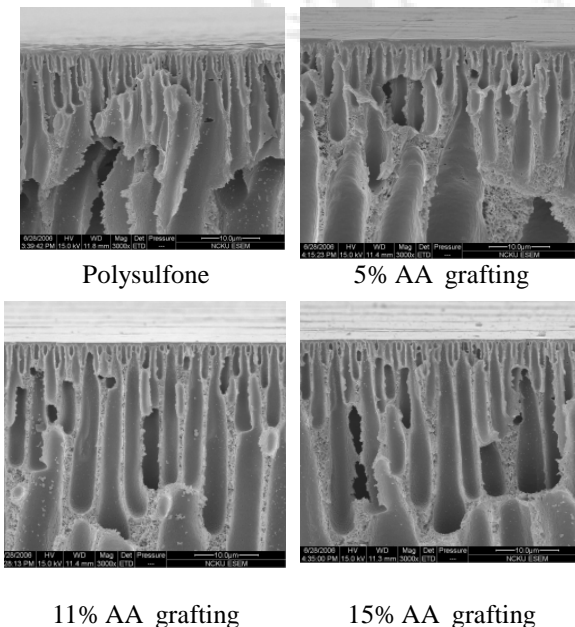


Figure 3 SEM of cross section of Acrylic acid photografting membranes.

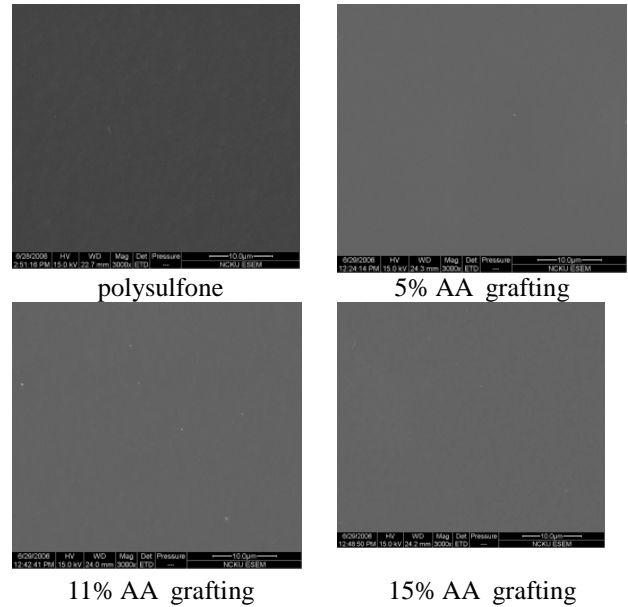


Figure 4 SEM of surface layer of Acrylic acid photografting membranes.

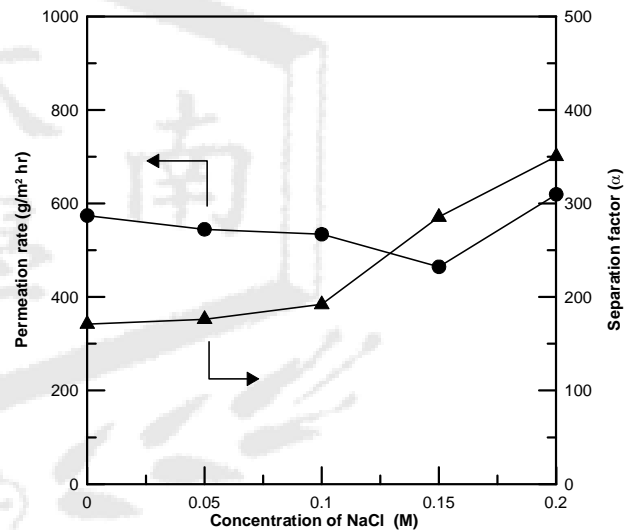


Figure 5. Effect of exchanged  $\text{Na}^+$  on permeation flux and separation factor of PSF-AA membrane for 90 wt% ethanol solution in feed at 25°C.

#### 進料濃度對鈉離子式以丙烯酸光誘導接枝聚噻吩薄膜滲透蒸發分離效能之影響

圖 6 為以 0.2M 之氯化鈉溶液離子化以丙烯酸誘導接枝聚噻吩薄膜，在不同進料乙醇濃度下 (10~90wt%) 之滲透蒸發性能之影響。由圖中可發現其透過率會隨著進料乙醇濃度增加而先下降，至 0.2M 時則微微增加，其可能原因為當進料乙醇濃度增加時水合作用會比較小，因此穿透薄膜時穿透能力會比較差，當到 90wt% 時其水合作用又變比較大所以會導致透過率先減後增；而在分離係數上，則會隨著進料乙醇濃度的增加而滲透蒸發之選擇性

會隨之提高，當進料乙醇濃度在 90 wt% 時則為明顯的增加，這是由於薄膜在適當進料乙醇濃度下，其乙醇和水的吸附量會因為離子化作用會得到一個明顯的區隔，而其親水特性與分子穿透時之擴散差異所造成之影響，使滲透蒸發之選擇性會隨之提高。

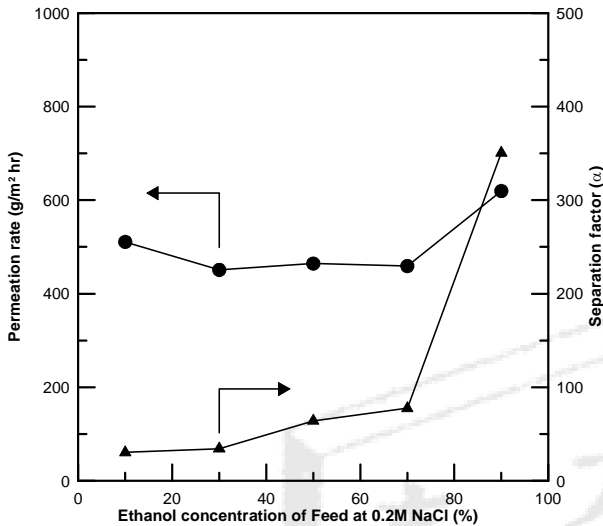


Figure 6 Effect of ethanol composition in feed on permeation flux and separation factor of PSF-AA -Na (exchanged 0.2M) at 25°C.

**進料溫度對鈉離子式以丙烯酸誘導接枝聚吡咯薄膜之滲透蒸發分離效能之影響**

圖 7 為以 0.2M 之氯化鈉溶液離子化以丙烯酸誘導接枝聚吡咯薄膜，在 90wt% 進料乙醇濃度而改變進料溶液溫度對滲透蒸發性能之影響。由圖可知進料溶液溫度變化由 15°C 增加到 55°C，而隨著溫度的上升，其透過率明顯的上升，而選擇係數則是明顯的下降，推測其可能原因為在高溫下其水合能力降低，所以抑制了薄膜與水分子之作用力，因此導致薄膜選擇係數下降、透過率增加，因此在高溫下水合作用力降低，對於乙醇/水之滲透蒸發之選擇性效果降低。

**(PSF-AA-Mg) 滲透蒸發分離效能之影響**

圖 8 為經不同濃度氯化鎂溶液離子化後之丙烯酸光誘導接枝聚吡咯薄膜運用於 25°C、90% 乙醇進料溶液之滲透蒸發分離性能之影響。由圖中可發現隨著氯化鎂溶液的濃度增加其離子化薄膜之選擇性也隨之增加，離子濃度由 0~0.2M 時以 0.2M 為最佳，選性增加的原因是由於離子交換後水合的情況使透過的水分子遠多於乙醇分子，使薄膜更加親

水，但可發現分離係數卻比 PSF-AA-Na 型之薄膜還低；而其透過率則會先減後緩緩增加，其增加原因是由於隨離子化程度的增加其膨潤度會隨之提高，使高分子鏈間的空隙變大，造成水分子與乙醇分子容易進入膨潤高分子中，使透過量會有增加的趨勢。

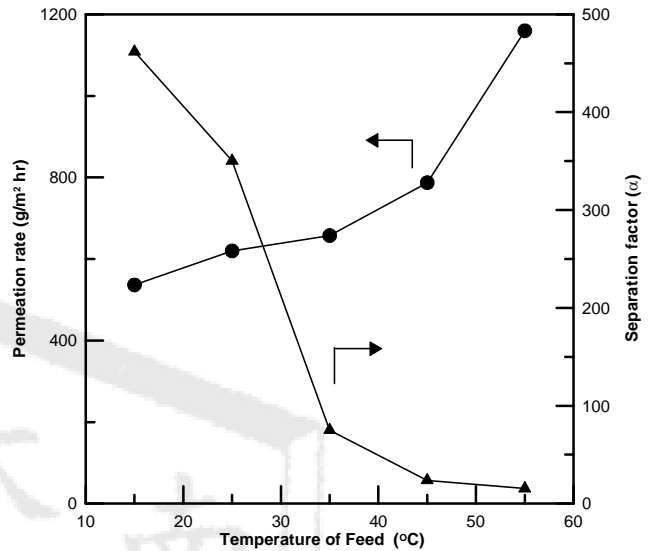


Figure 7 Effect of operating temperature on permeation flux and separation factor of PSF-AA-Na (exchanged 0.2M) for 90wt.% ethanol in feed.

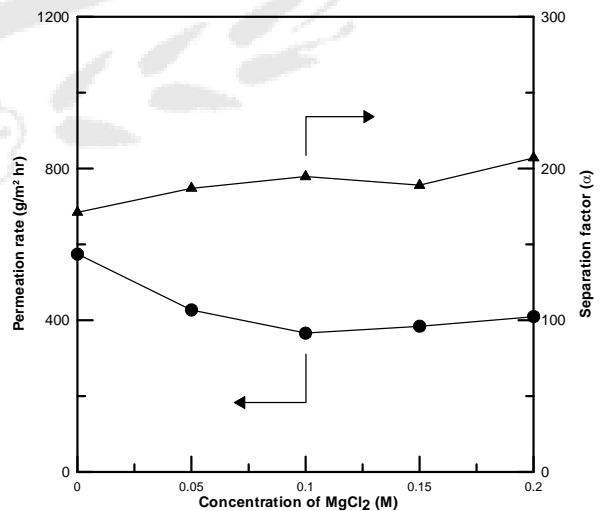


Figure 8 Effect of exchanged Mg<sup>2+</sup> on permeation flux and separation factor of PSF-AA membrane for 90 wt.% ethanol in feed at 25°C

**(PSF-AA-Al) 滲透蒸發分離效能之影響**

圖 9 為經不同濃度氯化鋁溶液離子化後之丙烯酸光誘導接枝聚吡咯薄膜運用於 25°C、90% 乙醇進料溶

液之滲透蒸發分離性能之影響。由圖中可發現隨著氯化鋁溶液的濃度增加其離子化薄膜之選擇性也隨之增加，在濃度 0~0.2M 時以 0.2M 為最佳，選性增加的原因是由於離子交換後水合的情況使透過的水分子遠多於乙醇分子，使薄膜更加親水，但可發現分離係數雖比 PSF-AA-Mg 型之薄膜高，不過也和 PSF-AA-Mg 型之薄膜一樣，比 PSF-AA-Na 型之薄膜低；而其透過率則會隨著氯化鋁的濃度增加而降低，其降低原因是由於隨離子化程度的增加其膨潤度會降低，使高分子鏈間的空隙變小，造成水分子與乙醇分子不容易進入膨潤高分子中，使透過量會有降低的趨勢。

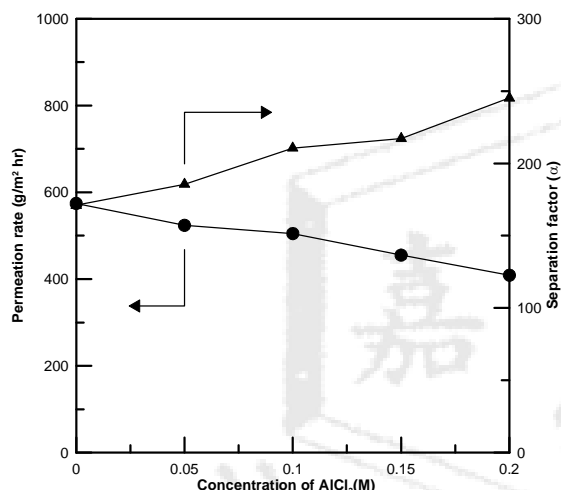


Figure 9 Effect of exchanged  $\text{Al}^{3+}$  on permeation flux and separation factor of PSF-AA membrane for 90 wt.% ethanol in feed at  $25^\circ\text{C}$ .

#### (PSF-AA-二級胺)滲透蒸發分離效能之影響

圖 10 為經不同濃度二甲胺溶液離子化後之丙烯酸光誘導接枝啞碲薄膜運用於  $25^\circ\text{C}$ 、90% 乙醇進料溶液之滲透蒸發分離性能之影響。由圖中可發現隨著二甲胺溶液的濃度增加其離子化薄膜之選擇性先在上升後下降，此結果與先前研究結果之鈉、鎂、鋁離子交換膜有很大的差異性，不會因濃度愈高而其選擇性愈好，反而以在 0.5M 時為最佳，其原因有可能二甲胺溶液對於 PSF-AA 薄膜之離子化程度隨著甲基數量愈高，使水合作用下降，乙醇吸收上升使分離係數下降；而其透過率則會隨著二甲胺的濃度增加而降低，其降低原因是因為水合作用降低，使膨潤度降度，使透過量會有降低的趨勢。

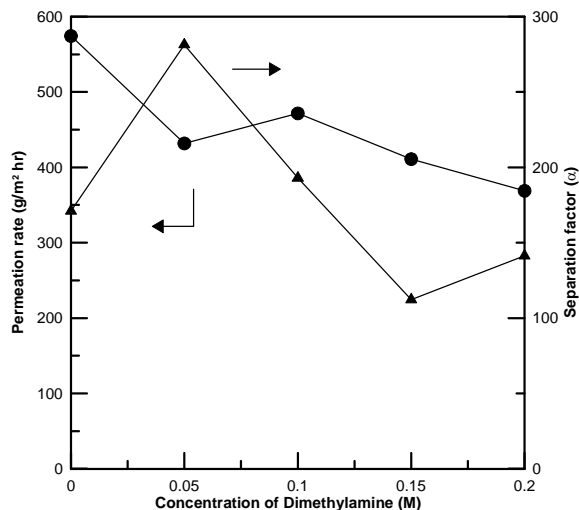


Figure 10 Effect of exchanged  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  on permeation flux and separation factor of PSF-AA membrane for 90 wt.% ethanol in feed at  $25^\circ\text{C}$ .

#### (PSF-AA-三級胺)滲透蒸發分離效能之影響

圖 11 為經不同濃度三甲胺溶液離子化後之丙烯酸光誘導接枝啞碲薄膜運用於  $25^\circ\text{C}$ 、90% 乙醇進料溶液之滲透蒸發分離係數之影響。由圖中可發現隨著三甲胺溶液的濃度增加其離子化薄膜之選擇性下降，而其透過率則會隨著三甲胺的濃度增加而降低，其原因為隨著甲基數量增加使水合作用下降，並讓乙醇吸收上升使分離係數下降；因水合作用的下降使膨潤下降使透過量也跟著下降，由此可看出其經過三甲胺溶液離子化後之薄膜對滲透蒸發之分離性能比原先 PSF-AA 未離子化薄膜還差，因此得知三甲胺溶液對於 PSF-AA 薄膜之離子化效能不大。

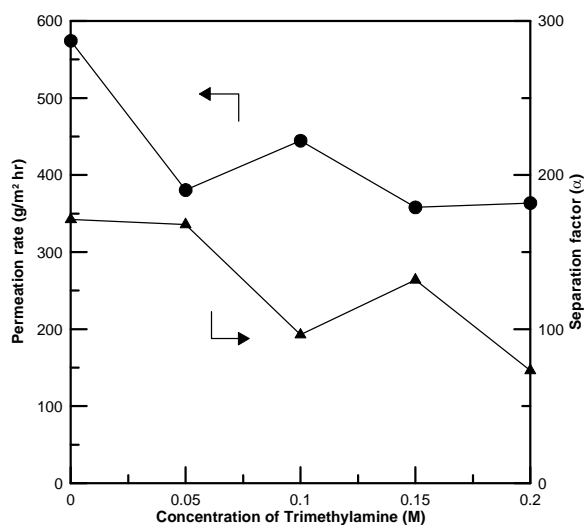


Figure 11 Effect of exchanged  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  on permeation flux and separation factor of PSF-AA membrane for 90 wt.% ethanol in feed at  $25^\circ\text{C}$ .



## 結論

本研究探討了離子交換聚矽膜滲透蒸發性能與交換離子水合特性相互間之關連，並說明離子交換聚矽膜中溶解與擴散機制對滲透蒸發性能之影響，由研究中可知經過離子交換後使其離子水合現象使其膨潤度會隨離子交換的量愈多其膨潤度會顯著提高，鎂離子交換薄膜，其親水性作用與交聯特性造成透過率先降後升之現象，而選擇性則因水合作用與離子交聯造成水分子優先透過而選擇性變大的現象。而鋁離子交換薄膜期透過率與選擇性大致維持與鎂離子交換薄膜相似之特性，但於高離子交換濃度時因水合離子一直維持膨潤度增加之情形，當離子親水性無法再綁住水分子時，水分子就從薄膜穿透出來，造成了鋁離子交換薄膜的選擇性下降的情況。高乙醇濃度下離子交換薄膜因聚矽膜裡面的聚矽鏈段的離子基團之水合及交聯作用使其水分子成為優先透過而具備高透過選擇性。

## 參考文獻:

1. R. Y. M. Huang and Y. F. Xu, , Eur. Polym. J., 24(10), 927 (1988).
2. G. C. Tealdo, P. Canepa and S. Munari, J. Membrane Sci., 9 (1981) 191.
3. K. Murata, Bull. Government Ind. Res. Inst., Osaka, 38 (1987) 24.
4. G. Ellinghorst, A. Niemoller, H. Scholz, M. Scholz and H. Steinhauser, Proc. 2<sup>nd</sup>. Int. Conf. Percaporation Process in the Chem. Ind. San Antonio, 1987, pp.79.
5. A. Niemoller, H. Scholz, Botz and G. Ellinghorst, J. membrane Sci., 36 (1988) 385.
6. R. Y. M. Huang, "Pervaporation membrane separation process", Elsevier, (1991).
7. Hong Ying Wang, Takaomi Kobayashi & Nobuyuki Fujii, J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997, 70, 355-362
8. Sergey A. Piletsky, Heike Matuschewski, Uwe Schedler, Andre´ Wilpert, Elena V. Piletska, Thomas A. Thiele, and Mathias Ulbricht, Macromolecules 2000, 33, 3092-3098
9. Stkphane BCqueta, Jean-Christophe Remigy, Jean-Christophe Roucha, Jean-Michel Espenanb, Michael Clifton, Philippe Aptel, Desalination 144 (2002) 9-14
10. Takashi Miyata, Hiroshi Yamada, and Tadashi Uragami, , Macromolecules 2001, 34, 8026-8033
11. Jörg Frahn, Günter Malsch, Heike Matuschewski, Uwe Schedler, Hans-Hartmut Schwarz, Journal of Membrane Science 234 (2004) 55-65
12. Volkmar Thom, Katja Jankova, Mathias Ulbricht, Jørgen Kops, Gunnar Jonsson, , Macromol. Chem. Phys. 199, 2723-2729 (1998)
13. Yi-Ming Sun, TungUing Huang, J. Membrane Sci., 110, 211-218 (1996)
14. J. M. Yang, M. C. Wang, Y. G. Hsu, C. H. Chang, , J. Membrane Sci., 128, 133-140 (1997)
15. T. Uragami, M. Satio, , Sep. Sci. Technol., 24, 541-554, (1989).
16. C. K. Yeom, J. G. Jegal, K. H. Lee, , J. Appl. Polym. Sci., 62, 1561-1576, (1996).
17. C. K. Yeom, K. H. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 67, 949-959, (1998).
18. Shi, X. Wang, G. Chen, J. Appl. Polym. Sci., 61, 1387-1394, (1996).
19. L. Zhang, D. Zhou, H. Wang, S. Cheng, , J. Membr. Sci., 124, 195-201, (1997).
20. M. Yalpani, Polysaccharides: Synthesis, Modifications and structure/Property Relations, Elsevier, Amsterdam, (1998).