嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

非溶劑添加對非對稱薄膜孔隙特性之影響

計畫類別:■個別型計畫 □整合型計畫

計畫編號: CNEM93-04

執行期間:93年1月1日至93年12月31日

計畫主持人:陳世雄 教授

共同主持人:劉瑞美 副教授

計畫參與人員: 邱盈憲,林炎逸

執行單位:嘉南藥理科技大學 環境資源管理系

中華民國九十三年十二月二十三日

中文摘要

本研究進行非對稱性PSF薄膜(asymmetric polysulfone membrane)之製備,製備出 俱超薄皮層(ultra thin skin layer)之非對稱性薄膜。由於PSF薄膜之溼式成膜機制中有許多 方式可達到將製備出俱超薄皮層之目的,本計畫主要以醇類添加方式控制鑄膜液中溶劑 與凝聚槽非溶劑之交換速率以形成所需之非對稱性皮層。本將以凝聚劑與高分子溶劑之 交換速率控制成膜之結構討論於濕式相轉換法程序中,藉由調整鑄膜液組成,所得到適 當膜結構與孔隙型態,並討論薄膜之結構與皮層特性對質傳阻力之影響。

關鍵詞:非對稱性PSF薄膜、薄膜之結構、皮層

文獻回顧

薄膜技術發展所追求的目標為分離程序中得高產率高選擇性之產物,追求高產率之 同時亦必然降低薄膜之厚度以使透過介質於穿透過程中之阻力降至最小以獲取最大之 透過量,但以目前薄膜之製備技術而言,降低膜厚必然因表面缺陷增多而喪失原有之選 擇性,以相轉換法形成所需之非對稱性皮層為一有效且經濟之方式。

一般常以相轉換法 (phase inversion method) 之方式來製備,其中濕式相轉換法是 最常採用的方法之一⁽¹⁻⁸⁾。主要成膜步驟是將均相 (homogeneous) 之高分子溶液以刮刀 塗佈適當厚度於支撐物 (substrate)上,然後浸入以非溶劑 (nonsolvent) 為主要成分 的凝聚槽中。對於膜結構中孔洞的形成,Mulder 等人⁽¹⁾曾提出,當鑄膜液浸入沉澱槽後, 由於溶劑和沉澱媒介分子互相擴散交換,使鑄膜液高分子濃度降低,產生相分離,形成 高分子富相 (Polymer rich phase) 及高分子貧相 (Polymer poor phase),其中高分子貧相 形成膜結構中的孔洞,其並且定義沉澱媒介擴散進入鑄膜液中的通量為 J1,溶劑分子由 鑄膜液中擴散出的通量為 J2, J1 與 J2 的比值 (J1/J2) 要小,將使薄膜結構較為緻密, 不同薄膜結構形成因素,可由熱力學及動力學因素兩方面來討論,熱力學探討鑄膜液在 不同組成下之溶解狀況,可用相圖表示。動力學探討由化學能 (Chemical potential) 梯 度所造成的質傳現象,當濕式膜成膜速度慢,即溶劑與沉澱媒介的交換速度慢,薄膜結 構為海棉狀結構,當成膜速率快時薄膜將出現手指狀結構。

本研究探討濕式製程中研究中也在鑄膜液中添加不同碳數之醇類非溶劑對凝聚 劑與高分子溶劑之交換速率及薄膜結構之影響,並深入探討非溶劑對凝聚劑與高分子溶 劑之交換速率對薄膜孔隙度的影響,孔隙度與醇類碳數之相互關係,並將此一薄膜進行

2

型態與膜結構之觀察,討論以不同添加組成對薄膜之孔隙性與對滲透蒸發性能之相關影響,並討論滲透蒸發操作條件之變化,以獲得最佳分離性能。

實驗方法

鑄膜溶液配置

首先將 PSF 高分子秤重,分別置於血清瓶中,加入溶劑 NMP,其 PSF 高分子皆配 製成 17.5~25 wt%鑄膜溶液,並以磁力攪拌器充分攪拌 24 小時,靜置一天待鑄膜溶液 中氣泡完全驅除。

PSF非對稱薄膜之製備

本研究以濕式相轉換法製備。刮膜前,先將平板玻璃用水洗淨並以RO水沖洗,烘 乾後,將靜置完成之澄清鑄膜液適量倒置於玻璃板上,以刮刀塗佈一層均勻且不同厚度 於支撐物(玻璃)上後,將其浸入凝聚劑(去離子水)中,高分子因溶劑和凝聚劑交換 而固化成膜,是其脫離支撐物而懸浮於凝聚槽中,判定已經成膜。置於去離子水中靜置 一天,已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。

薄膜孔隙之量测

為了瞭解所製備而成之薄膜其孔隙之關係,一般可藉由孔隙之量測來加以瞭 解。且由真實密度(True density)之定義可知真實密度是以薄膜總重量除以薄膜中含聚合 物體積的密度。而此部份之密度量測,就是利用密度測試計(AccuPyc-1330)量測薄膜的 真實密度。其步驟為:實驗時,先將預測量之薄膜經真空抽器處理並剪成碎片,目的是 為了方便將測量物放入Cell中,秤取薄膜碎片,記錄其正確重量;將此薄膜碎片放入密 度計中利用氦氣及理想氣體方程式,即可測出薄膜之體積,再利用先前介紹之計算方 法,將可推算出薄膜中聚合體之密度。

掃瞄式電子顯微鏡(SEM)

將乾燥之薄膜剪成一小片,以銀膠固定後,真空下蒸鍍一層金(厚約400Å),使 試片成為電導體,然後進行電子顯微鏡的表面掃描觀測複合膜表面與切面之結構。使用 國科會台南貴儀中心掃瞄式電子顯微鏡(SEM)。 薄膜中渗透蒸發透過測試

滲透蒸發實驗裝置如圖,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 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 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 - 5 mmHg,進料溫度及濃度視實驗而定,調節乙醇濃度於 10-90 wt% 的濃度範圍,溫度範圍15-45℃,待測薄膜浸泡 12 小時達平衡狀態後,安裝於二室中,開機穩定後約 1 小時,正式取樣 30 分鐘,利用裝有液態氮之收集器(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)α_{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 YA、 YB 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。





膨潤度測試

將薄膜浸置於不同濃度之乙醇水溶液中,經 24 小時達完全吸附平衡後,由浸泡 液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液,迅速以電動天平稱重,在 40 秒後讀取第一個數 據,以後每隔 2 秒讀取一次數據,約取 6 點後以時間和殘餘之重量作圖,外插到時間 為零點重量,求得吸附在膜內的真實吸附重量。 膨潤度計算公式如下:

$$D.S. = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\%$$

. . .

. . .

其中 Ww 膨潤後薄膜吸附重量

Wd 乾噪薄膜重量

薄膜吸附测試

將上述已達完全吸附平衡的薄膜,由浸泡液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液,迅速放入吸附裝置內,如附圖所示,以液態氮急速冷凍被吸附於膜內的溶液,抽真空達 10⁻³-10⁻⁴ mmHg 的真空度後,將薄膜解凍,並且在另一端以液態氮收集被吸附在膜內的成份,以 G.C. 分析該成份濃度。

結果與討論

鑄膜液濃度變化對非對稱薄膜結構及滲透蒸發效能影響

濕式製膜中高分子鑄膜液之濃度及凝聚劑組成等因素,將對高分子成膜機制上造 成影響,使高分子動力學及熱力學性質影響相圖上成膜路徑因而製備出不同結構之膜 材,進而影響薄膜分離效能,所以本研究中首先針對探討溼式相轉化法中不同之高分子 鑄膜液濃度對成膜結構變化及滲透蒸發效能之影響。

研究中分別以17.5、20、22.5與25wt% PSF聚劑一高分子鑄膜液以濕式相轉化法製備 非對稱薄膜,藉以探討鑄膜液中高分子濃度對濕式成膜結構之影響並探討成膜後對滲透 蒸發之效能。將以濕式成膜法製備後的非對稱薄膜應用在滲透蒸發程序分離90wt% 乙醇 水溶液之滲透蒸發效能,其結果如 Fig1 所示,圖中顯示當鑄膜溶液中PSF高分子濃度 由17.5wt% 增加到25wt%,對水之選擇性增加而透過率下降。此現象乃因當鑄膜溶液中 PSF高分子濃度增加時,所製備之薄膜具有較緻密之結構,因此在滲透蒸發程序分離操 作時,對水之選擇性增加而透過率下降。由滲透蒸發之結果發現當鑄膜溶液濃度改變影 響成膜後之PSF之分離性能,其中最主要影響因子可能是相轉過程中成膜路徑因高分子



Fig.1 Effect of Concentration of casting solution on pervaporation performance of asymmetric PSF membrane.

曾有學者提出高分子濃度提高有助於單一相之鑄膜溶液提早進入凝膠區進而增加 凝膠層厚度(gelation layer),然而當凝膠的現象增加時,有可能薄膜緻密層變厚並且在結 構上的缺陷減少,所以導致薄膜選擇性增加、透過率下降。本研究實驗中隨鑄膜溶液中 聚嘲一高分子濃度增加,則有選擇性增加、透過率下降之趨勢現象,亦可能肇因於此一 現象,如 Fig.2 中 PSF/NMP/H₂O 系統三相圖中所示高分子濃度(A、B、C),高濃度 A 相較於低濃度 C,A 點進入到相圖中的 binodal curve 與 spinodal curve 區域發生相分離, 且因提早進入凝膠區,所以凝膠作用時間比 C 點久,所以凝膠層厚度(gelation layer)較 厚,因此當高濃度鑄膜液製備非對稱薄膜成形後其薄膜緻密表層則隨凝膠層厚度增加而 增厚,亦因此會導致薄膜孔隙(porosity)下降,因而選擇性增加、透過率下降。Mulder 等學者⁽⁷²⁾曾利用 PSF / DMAc / isopropanol 成膜系統製備非對稱薄膜分離乙醇水溶液亦 得類似之結果;以上結果亦將由 SEM 圖來做進一步的驗證,將 17.5 wt%、20 wt%、 22.5 wt%、25 wt% PSF/NMP 之鑄膜溶液所製備之薄膜進行 SEM 之觀察,如圖所示所製 備之薄膜具有高孔隙度並具指狀性巨型孔洞結構,其薄膜截面之 SEM 圖如 Fig. 3 所示。 由圖中可以觀察到當鑄膜溶液中 PSF 高分子濃度由 17.5 wt% 到 25 wt% 時,可以看見指 狀性巨型孔洞生長有受到抑制之現象,而底層的海綿狀結構開始生成並且變厚,使得所 製備之薄膜具有孔隙性與指狀性巨孔變小現象,因此導致滲透蒸發分離測試操作時,選 擇比增加而透過量下降。一般來說,薄膜本身結構若為多孔性結構如為開放孔隙(open pore)則薄膜不具分離效果,但若結構為封閉型孔洞(close pore)則薄膜將具分離效果;但 通常非對稱薄膜其海綿狀巨孔很難形成封閉型孔洞(close pore)則薄膜將具分離效果;但 通常非對稱薄膜其海綿狀巨孔很難形成封閉型孔洞,其分離之效果大多由於表層緻密結 構所導致,因此觀察表層緻密皮層之厚薄將是薄膜是否具有分離效果之重要指標。由 Fig. 3-5 中發現當鑄膜溶液中的 PSF 高分子濃度由 17.5 wt% 增加到 25 wt% 時,亦可觀 察到薄膜緻密層有些微增厚的趨勢。由以上結果得知當以 25 wt% 聚劑一高分子鑄膜液 所製備之滲透蒸發薄膜,其機碱性質較佳且具有 Pervaporation separation index, PSI 值; 故本論文以 25 wt% 聚劑一鑄膜液做為往後製備基材膜之濃度。



Fig. 2 Schematic representation of a ternary phase digram



Fig.3 Effect of concentration of casting solution on asymmetric PSF membranes' morphology.



(A) 17.5 wt% PSF (×2000)



(B) 20 wt% PSF (×2000)



(C) 22.5 wt% PSF (×2000)



(D) 25 wt% PSF (×2000)

Fig. 4 Effect of concentration of casting solution on skin layer of asymmetric PSF membranes

不同碳數醇類添加對非對稱薄膜結構型態影響

利用添加劑 (additives) 來改變薄膜的結構,文獻上也相當多學者在探討,一般而 言,於鑄膜液中加入非溶劑添加物後,會使鑄膜液中高分子溶解力降低,也就是在成膜 過程中,鑄膜液較易產生相分離,因此所形成薄膜之結構孔隙度會較高。本實驗中選擇 不同碳數的醇類,作為鑄膜溶液中非溶劑的添加,以濕式相轉化法,將25 wt% 聚嗍一之 NMP 溶液分別加入12 wt % Ethanol、Propanol 、Butanol、Pentanol等不同碳數醇類之鑄 膜溶液經成膜後,隨即置入凝聚槽(去離子水)中固化成膜,此時所製備而成的非對稱薄 膜具有有高孔隙度之巨型孔洞結構,其薄膜截面之SEM圖如Fig.5 (A~D)中所示。由 Fig.5可以發現當鑄膜液中加入12 wt% 不同碳數的醇類後,相較於未添加非溶劑之純聚 嗍一非對稱薄膜結構,可以明顯發現薄膜支撐層之指狀性巨型孔洞明顯受到抑制,部分 指狀性巨型孔洞區轉變成海綿狀結構,使得所製備之薄膜具有較緻密的結構,因此可預 期在滲透蒸發分離操作時,對水的選擇性增加而透過量下降之現象。



(A) 0% alcohol X350



(D) 12%Butanol X350

(E) 12%Pentanol ((X350)

Fig. 5 Effect of alcohol additive on the asymmetric membranes' morphology in PSF/NMP/Water casting system. Cross-section view of SEM photography: Alcohols : (A) 0% alcohol (B) 12% Ethanol \ (C) 12% Propanol \ (D) 12% Butanol \ (E) 12%Pentanol



Fig. 6 Effect of various alcohols additive (12 wt%) on the porosity of asymmetric membrane in PSF/NMP/Water casting system.

為探討碳數不同之醇類添加所引起之孔隙變化,將先前所製備之薄膜進行孔隙性量 測,其實驗結果如Fig.6所示,由Fig.6中可以得知當加入不同碳數醇類添加劑於鑄膜 溶液中,發現隨著所加入之非溶劑醇類碳數增加時,其薄膜孔隙率會先微降後升;另一 方面,可以發現在當加入戊醇時,薄膜底層海綿狀結構區域廣大變厚之現象,但由於孔 隙性隨添加醇類之碳數增加而增加,因此可由此推測醇類添加薄膜其海綿狀結構區域可 能都成為開放性孔隙結構,導致薄膜不具有質傳阻力之作用,所以滲透蒸發之透過行為 主要來自於表面緻密層所控制。

結論

於 PSF/NMP/H₂O 成膜系統中,提高 PSF 高分子濃度時,有助於單一相之鑄膜 溶液提早進入凝膠區進而增加凝膠層厚度(gelation layer),然而當 PSF/NMP/H₂O 成膜過 程中 gelation 的現象增加時,使薄膜在結構上產生變化,薄膜緻密層變厚並且在結構上 的 defect 減少,所以使的選擇性增加、透過率下降。在 PSF/NMP/H₂O 成膜系統中,於 鑄膜液中添加不同碳數之醇類非溶劑,探討對薄膜孔隙度的影響,結果發現孔隙度會隨 醇類碳數的增加而有一先減後增的現象。,

參考文獻

- M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- Hideto Matsuyama. Taisuke Maki, Masaaki Teramoto, Kouichi Asano "Effect of polypropylene molecular weight on porous membrane formation by thermally induced phase separation" J. Membr. Sci 204 (2002) 323–328
- Dar-Jong Lin, Cheng-Liang Chang, Fane-Ming Huang, Liao-Ping Cheng "Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO4/Water/DMF/PVDF system "Polymer 44 (2003) 413–422
- Tai-Horng Young, Dong-Tsamn Lin, Li-Yen Chen, Yao-Huei Huang, Wen-Yen Chiu "Membranes with a particulate morphology prepared by a dry-wet casting process" Polymer 40 (1999) 5257–5264
- A.F. Ismail, P.Y. Lai "Effects of phase inversion and rheological factors on formation of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric polysulfone membranes for gas separation" Separation and Purification Technology 33 (2003) 127 143
- 6. R. J. Ray, W. B. Krantz, and R. L. Sani, "Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes", J. Membrane Sci., 23(1985)155.
- 7. A. J. Reuvers, "Membrane formation : Diffusion induced demixing processes in ternary systems", Ph. D. Thesis, Twente University of Technology, The Netherlands, 1987.
- Hideto Matsuyama, Myung-man Kim, Douglas R. Lloyd "Effect of extraction and drying on the structure of microporouspolyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation" J. Membr. Sci 204 (2002) 413–419