

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

離子性非對稱薄膜親疏水特性對滲透蒸發分離操作之影響

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

本研究將製備一非對稱型之離子交換薄膜，將藉由交換離子之特性(Na^+ 等)針對自由體積討論交換離子之水合分子大小所增加之自由體積與薄膜親疏水特性對薄膜滲透蒸發行為與擴散選擇性之關係，並針對乙醇-水混合液中探討交換離子之特性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。

關鍵詞：離子交換薄膜、薄膜結構、滲透蒸發

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(1-6)。

本研究將離子交換薄膜製備成非對稱性(asymmetric membrane) 型式，由於非對稱性薄膜可以有效控制所製備薄膜之質傳阻力，所以藉由濕式相轉換法製備成非對稱膜，所製備出俱超薄皮層(ultra thin skin layer)之非對稱性薄膜。可利用鑄膜液濃度之高低使均勻一定厚度於適當基板上得到所欲製備之薄膜。製膜程序中變化凝聚液組成及考量和鑄膜液中溶劑進行交換速度可使高分子因溶解度降低進而固化成膜，因此以凝聚劑與高分子溶劑之交換速率控制成膜之結構。於濕式相轉換法程序中，往往須藉由調整鑄膜液組成，才可得到適當膜結構之交換離子膜，本研究針對乙醇-水混合液進行滲透蒸發分離，探討交換離子之特性對滲透蒸發性能之影響，並討論薄膜之結構與皮層特性對質傳阻力之影響，並將探濕式製程中鑄膜液中交換不同離子種類對非溶劑對凝聚劑與高分子溶劑之交換速率及膜結構之影響，並探討親疏水特性對薄膜滲透蒸發分離乙醇-水混合液之相互關係。薄膜之溼式成膜機制以不同溶劑之組成可在溶劑與凝聚槽非溶劑之交換速率以差異，因此影響高分子成膜與有效控制膜結構及與緻密皮層形成超薄皮層之目的，本計畫主要以控制鑄膜液中溶劑組合與凝聚槽非溶劑(水)之交換速率以形成所需之非對稱性皮層。以凝聚劑與高分子溶劑之交換速率控制成膜之結構，於此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，薄膜之結構與皮層特性將有不同之質傳阻力與穿透特性。

實驗方法

鑄膜溶液配置

首先將 Na-PSF 高分子秤重，分別置於血清瓶中，加入溶劑 NMP，其 Na-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。

掃描式電子顯微鏡 (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 400 Å），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描式電子顯微鏡 (SEM)。

薄膜中滲透蒸發透過測試

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°C，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） $\alpha_{A/B}$ 由下列公式計算

而得
$$P = \frac{W}{At}$$

其中 P 透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \times \text{h}$)

W 物種透過薄膜的重量 (g)

A 有效薄膜面積 (m^2)

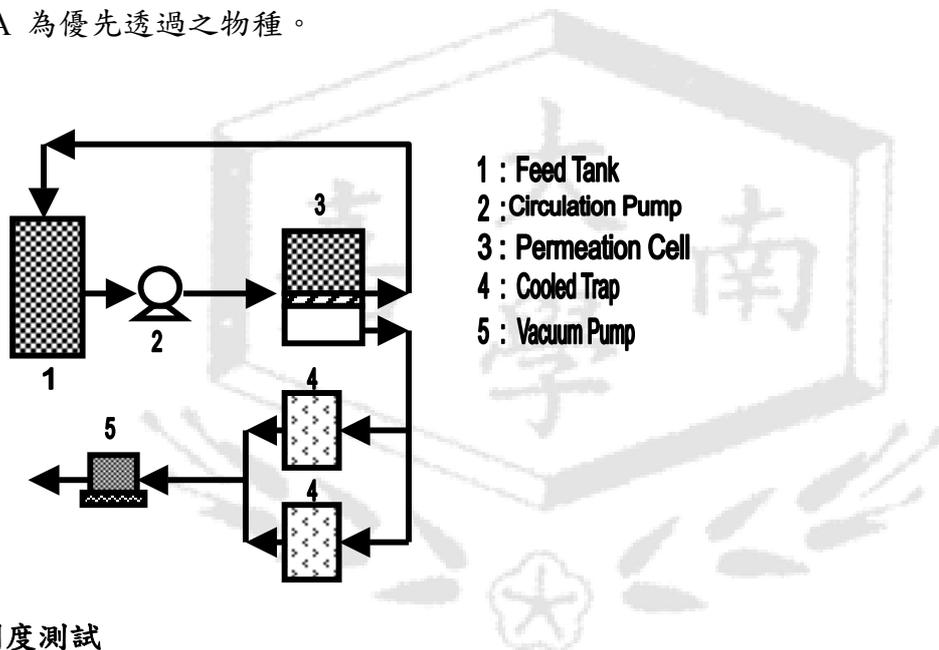
t 操作時間 (hr)

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

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 W_w 膨潤後薄膜吸附重量

W_d 乾燥薄膜重量

薄膜吸附測試

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

離子化薄膜最早的發展始於針對薄膠薄膜的研究，此研究中利用鹽化藻膠(Li^+ , Na^+ , K^+ , R_s^+ 等)中離子性差異，來探討其滲透蒸發性能之影響，其結果發現透過率之大小其離子種類有密切之關係且其水分子在此類型之薄膜中水分子擴散行為影響滲透蒸發之性能⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾，雖然此型之薄膜具有良好之潛力成為良好滲透蒸發分離膜材，但其薄膜水溶性太強且易於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性能，因此通常須加以摻合或施加額外改質方式來克服上述之缺點^(31, 71-73)，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吡嗪為基礎利用磺酸化技術與交換不同種類陽離子，製備成不同親水特性及交聯性之陽離子交換薄膜。

鈉離子式磺酸化 SPSF (SPSF-Na) 非對稱薄膜結構型態之影響

以濕式相轉換法，將不同程度 Na^+ 離子取代之PSF 高分子配置成25wt%之鑄膜溶液，並添加12 wt %丁醇，經刮膜後隨即進入凝聚槽中固化成膜，此時所製備之SPSF-Na非對稱離子化薄膜具有高孔隙度之指狀性巨型孔洞結構，其SEM截面圖如Fig. 1(A~E)所示。由圖中可以發現當 Na^+ 離子取代程度越高時，於底部支撐層的海綿結構幾乎已經都變成指狀性結構巨型孔洞，推測其原因為因PSF 高分子經 Na^+ 離子交換後，使得PSF 高分子變的更加親水性，於成膜過程中凝聚劑易因SPSF-Na而增加非溶劑與凝聚劑交換速率，其親水性可由接觸角試驗來證明之；Fig. 2為不同磺酸化程度且添加12 wt %丁醇之SPSF-Na薄膜接觸角試驗，可以發現當PSF 高分子經不同取代程度 Na^+ 離子交換後，薄膜對純水接觸角角度由 83° 降低到 60° 左右，由此可以證明PSF 高分子經 Na^+ 離子化後變的更加親水性。由於PSF 高分子變的更加親水性的因素，其所配置之鑄膜溶液於成膜過程時，因離子性強，進而影響到相分離(liquid-liquid demixing)速率，導致非溶劑較容易且快速的交換到 PSF 鑄膜溶液中而形成較大且巨型之指狀性結構。

Fig 3中將經不同Na離子化反應後PSF高分子，配製成25wt%鑄膜液，並添加12 wt % 丁醇製備之非對稱薄膜運用於90%乙醇進料溶液滲透蒸發分離效能；圖中可發現當Na⁺離子取代程度越高時透過率沒有增加反而呈現緩慢下降的趨勢；此一下降趨勢與預期相反，其透過率降低之因素大致可肇因於膨潤度雖有增加但增幅有限，又其成膜後之薄膜表層因離子化程度而異，因此造成透過量之降低；而在選擇性方面，也相較於未離子化薄膜也提升了將近一倍左右，且隨著Na⁺離子取代程度越高時，也有隨之增加的趨勢；選擇性升高主要是由於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；有趣的是在Na⁺離子取代程度為0.92時，選擇性開始降低，其原因可能是由於薄膜膨潤度增多之情況下，離子親水性以無法在將水分子束縛住，造成水分子與乙醇分子易從薄膜中穿透出來，使得選擇性下降。

由 Fig. 4 中可以發現薄膜經過 Na⁺離子交換後，其膨潤度會隨 Na⁺離子取代程度愈高其膨潤度會隨之提高，由 Fig. 4 可知當離子化程度提高則薄膜之膨潤度亦會隨之增加，因薄膜高分子鏈間膨潤現象而鬆動，就一般而言，膨潤度越高，使得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，所以透過量會有增加之趨勢，而滲透蒸發之分離係數可能會隨之降低。

為更進一步驗證上述滲透蒸發之選擇係數增加之現象，可由吸附試驗中驗證，Fig. 5 不同 Na⁺離子化程度反應後 PSF 高分子，配製成 25wt%鑄膜液，所形成之緻密性薄膜浸於 90%乙醇進料溶液中 24 小時，由吸附試驗測其薄膜之吸附性，由薄膜吸附試驗中發現隨 Na⁺離子取代程度愈高，薄膜對乙醇分子吸附的量會隨之減少；Na⁺離子化薄膜在 90%乙醇水溶液中的含水率大約維持在 50%~70%之間，因此可由吸附之實驗可證明薄膜因為交換 Na⁺離子而更加親水。

鈉離子式磺酸化SPSF (SPSF-Na) 非對稱薄膜對滲透蒸發分離效能之影響

為釐清水分子與乙醇分子於薄膜之吸附與擴散行為之變化，將不同離子化程度之薄膜進行吸附測試並計算出對水 / 乙醇溶液之吸附選擇性，並利用溶解擴散模式計算擴散選擇性($\alpha_p = \alpha_s \times \alpha_D$)，如由Fig. 6 鈉離子取代程度對溶解與擴散選擇性關係，如圖所示，當那離子取代程度越高則吸附水分子的力量增強(吸附乙醇分子百分率降低)，如圖Fig.6 所示，當Na⁺程度取代程度之增加，擴散選擇比下降。一般而言，擴散選擇比與薄膜結

構有關，對具備較緻密結構之薄膜而言，會具有較高之擴散選擇比。因此當進料溶液中為高乙醇含量時，由於乙醇之塑化效應使得乙醇較容易擴散通過薄膜，導致擴散選擇比會隨進料溶液中乙醇含量之增加而下降。

結論

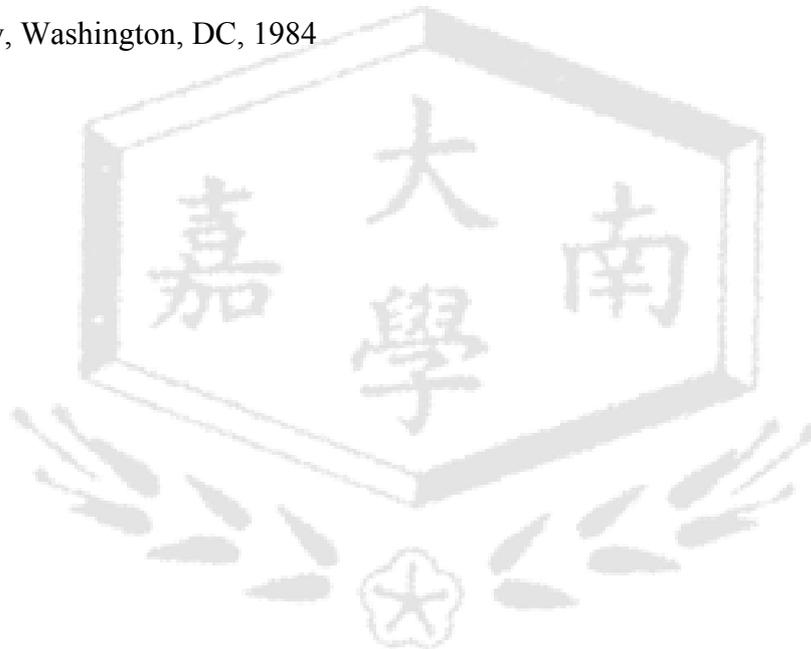
於 PSF/NMP/CHCl₃/H₂O 成膜系統中，提高 CHCl₃ 於鑄膜液之組成時，有助於單一相之鑄膜溶液提早進入凝膠區進而增加凝膠層厚度(gelation layer)，降低非對稱薄膜皮層之缺陷，而 PSF/NMP/CHCl₃/H₂O 成膜過程中 gelation 的現象增加時，使薄膜在結構上產生變化，薄膜緻密層變厚並且在結構上的 defect 減少，所以使的選擇性增加、透過率下降。當鑄膜液中的三氯甲烷添加量為 8wt% 時，因成膜過程溶劑與非溶劑交換速率形成薄膜結構崩塌之現象，因此三氯甲烷添加量過多形成結構破壞導致滲透蒸發分離性能下降。

參考文獻

1. M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
2. Hideto Matsuyama, Stephane Berghmans, Douglas R. Lloyd "Formation of anisotropic membranes via thermally induced phase separation" Polymer 40 (1999) 2289–2301
3. Paul M. Atkinson, Douglas R. Lloyd "Anisotropic flat sheet membrane formation via TIPS: atmospheric convection and polymer molecular weight effects" J. Membr. Sci 175 (2000) 225–238
4. M.-C. Yang, J.-S. Perng "Microporous polypropylene tubular membranes via thermally induced phase separation using a novel solvent — camphene" J. Membr. Sci 187 (2001) 13–22
5. Hideto Matsuyama, Myung-man Kim, Douglas R. Lloyd "Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation" J. Membr. Sci 204 (2002) 413–419
6. 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
7. Xianshe Feng, Robert Y. M. Huang "Preparation and performance of asymmetric polyetherimide membranes for isopropanol dehydration by pervaporation" J. Membr.

Sci 109 (1996) 165–172

8. C. K. Yeom, J. G. Jegal, K. H. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 62(1996)1561-1576.
9. C. K. Yeom, K. H. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 67(1998)949-959.
10. Shi, X. Wang, G. Chen, J. Appl. Polym. Sci., 61(1996)1387-1394.
11. L. Zhang, D. Zhou, H. Wang, S. Cheng, J. Membr. Sci., 124(1997)195-201.
12. M. Yalpani, Polysaccharides: Synthesis, Modifications and structure /Property Relations, Elsevier, Amsterdam, 1998.
13. H. Chen, R. M. Liou, C. S. Hsu, "Modified Polysulfone /polyethylene Glycol Composite Membrane Applied for Pervaporation" (2000).
14. J. E. Mark, Physical properties of polymer, American Chemical Society, Washington, DC, 1984



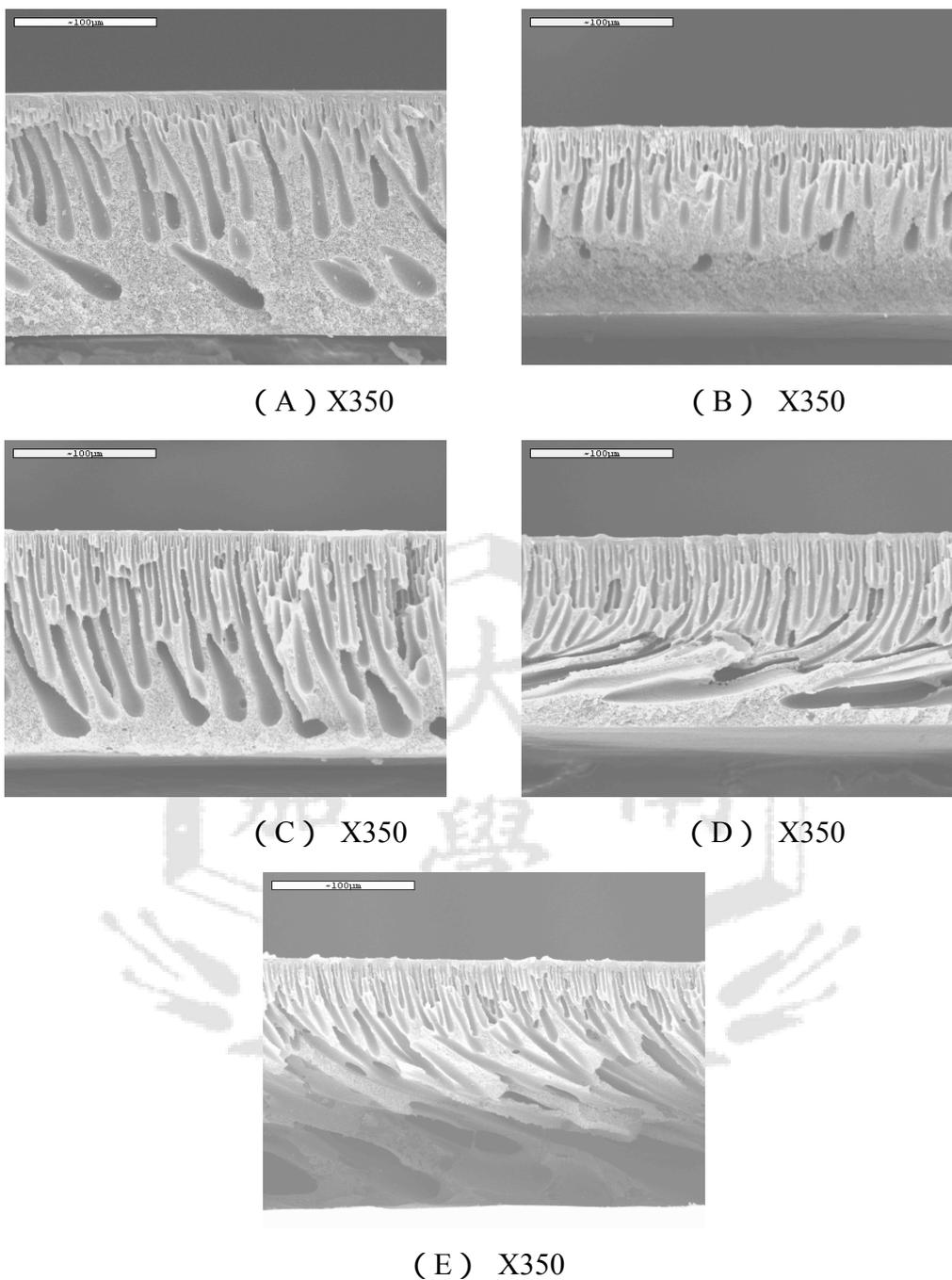


Fig. 1 Effect of degree of substitution on the sodium membrane morphology . Degree of substitution with sodium : (A) 0.25 (B) 0.42 (C) 0.58 (D) 0.75 (E) 0.92 In 12 vol % Butanol ; 25 wt % PSF/NMP. Coagulant : H₂O Temperature : 25

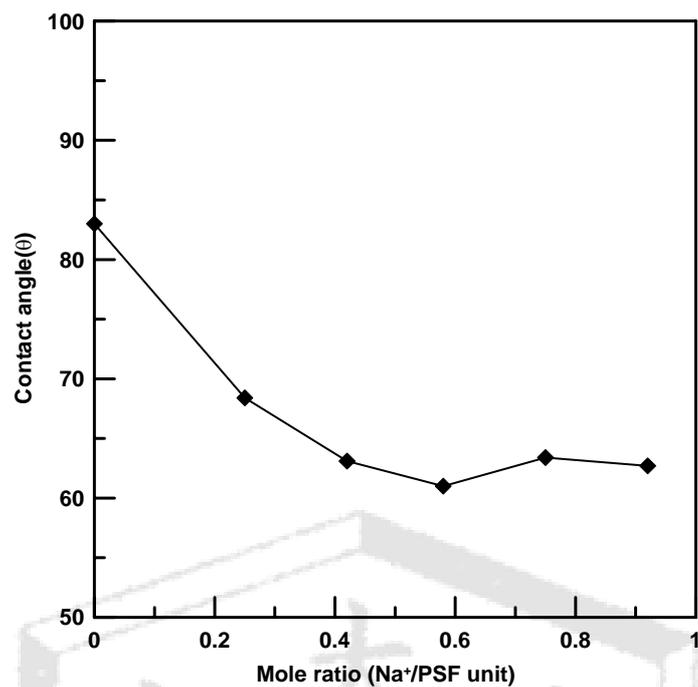


Fig. 2 The effect of sodium substitution on the water contact angle of sodium membrane

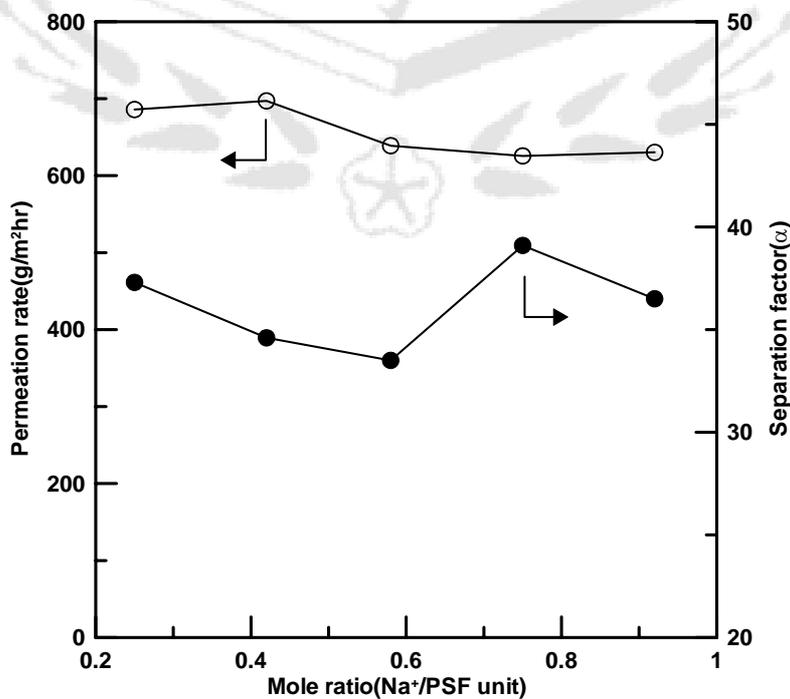


Fig.3 Effect of degree of sodium substitution on pervaporation performance of asymmetric sulfonated membrane for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25

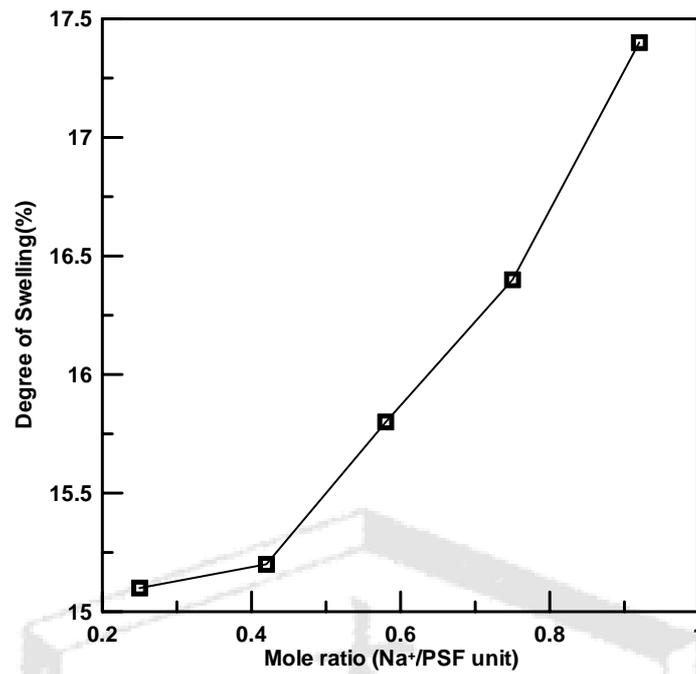


Fig. 4 Effect of sodium substitution on swelling property of sodium membrane for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25

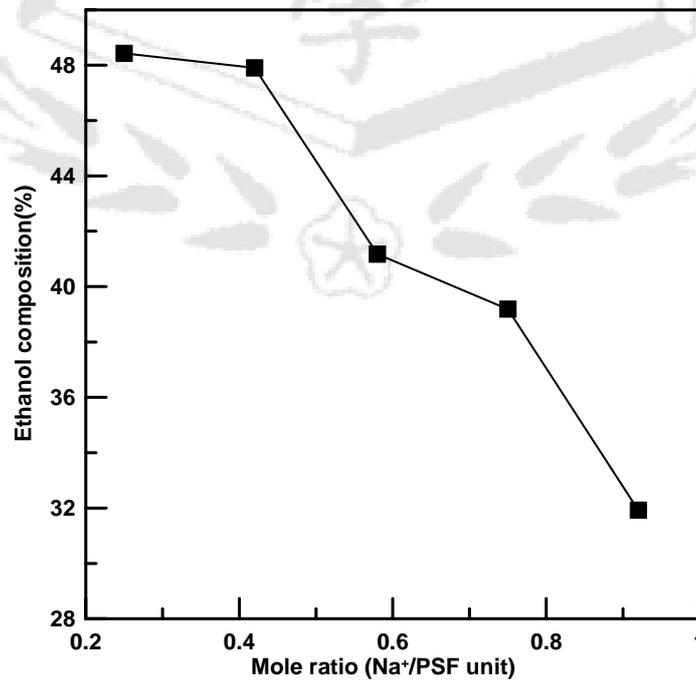


Fig. 5 Effect of degree of sodium substitution on sorption composition of sodium sulfonated membrane for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25

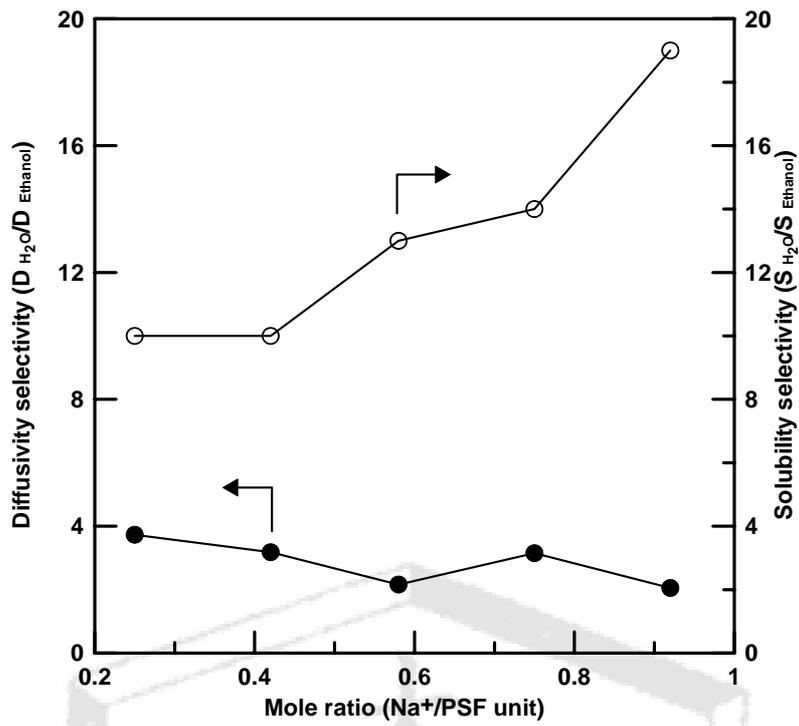


Fig.6 Effect of degree of sodium substitution on sorption and diffusion selectivity of asymmetric sodium substituted membrane for 90 wt.% ethanol solution in feed at 25