

石油暨石化產業科技學術合作  
八十八年度期中報告

薄膜分離用含磷酯矽酮複合材料之開發

**Phosphate Esters Containing Silicone Composites for  
Membrane Application**

計劃編號：88-CPC-E-032-011

執行期限：民國 87 年 08 月 01 日至民國 88 年 07 月 31 日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：張正良

執行單位：淡江大學化學工程學系

中華民國八十八年五月三十一日

目

錄

一、	計劃目標	1
二、	研究方法及驟	2
三、	目前進度達成情形	21
四、	實驗結果	26
五、	結論與建議	34

## 一、 計劃目標

以矽酮聚合物為基材製成之薄膜在油水分離及氣體分離的應用上有良好的效果。分離選擇性及滲透量可經由改質矽酮樹脂得到重大的改善。改質的方法包括填充物添加、合成共聚物及製程複合薄膜等。

本研究室於 87 會計年度已完成第一階段之具乙烯官能基含磷酯矽酮聚合物的合成。由  $\text{POCl}_3$ 、HEMA 與矽醇反應可合成出具乙烯基之含磷酯矽氧聚合物；若使用不同分子量之矽醇，可得到懸掛不同比例官能基之含磷酯矽氧產物。進而將得到的產物以加成反應、縮合反應、或紫外光照射等方式交聯，可得一系列矽酮薄膜。

由於矽酮聚合物製成之薄膜機械強度通常不佳，無法直接運用於滲透蒸發實驗，所以通常以共聚合或複合之方式強化，本計劃取複合的方式來加強所合成出之矽酮薄膜強度，即將矽酮聚合物塗佈在機械強度較好的基材上，如 PVDF 或金屬氧化物等。此複合薄膜提供給執行“PVDF 薄膜之製備、改質及滲透蒸發程序”子計劃之研究群使用，測試其分離有機溶劑與水之混合溶液的效果。

## 二. 研究方法及步驟

### 2.1 薄膜簡介

薄膜主要用於分離，因為相較於其他程序，利用薄膜分離擁有多優點，如：不涉及相變化、省能源及低溫操作。以往膜分離所遭遇的兩個實際的問題：低傳送率及低選擇性。前者需以迴流 (recycle) 或多段程序 (multistage processing) 來達成分離效果，以致能源損耗量增加，而增加操作成本。近年來，隨著膜之使用量及重要性日益增加，膜之相關製造、程序等方面的知識及科技亦隨之提昇，如新的膜材，膜製造法，輸送現象，以及分離器之設計等，在在均顯示薄膜科技的發展已足可矯正此長期以來的問題。

分離薄膜之素材包括有機高分子薄膜及無機薄膜。有機高分子薄膜由於其選擇性頗佳，且易於製備，目前仍是薄膜分離市場之寵兒。無機薄膜主要包括陶瓷及金屬；後者屬於緻密型薄膜 (dense membrane)，大部分用在氣體分離上，但因其透過率低，故未被廣泛使用。至於陶瓷薄膜，屬於多孔質型，如氧化鋁、氧化矽、氧化鈦或其他複合物) 等，由於其品質均一，孔隙分佈狹窄之特性，頗引起注意，據估計全球陶瓷薄膜市場大約有 2000 萬美元。其擁有較有機薄膜優越之性能，包括：熱、機械及結構之穩定性，對化學品及微生物之抵抗力強，且易於清洗、再生、使用壽命長。

### 2.1.1 薄膜之分離性能

所謂薄膜之分離性能是指透過係數 (permeability)、選擇性 (selectivity) 及耐用性。後者關係薄膜之使用壽命，主要決定於薄膜之機械、結構強度，化學藥品與微生物之穩定性及熱性質。而透過係數之大小決定了流通量 (flux)，選擇性之大小則決定了分離效果；透過係數與選擇性常成反相變化，亦即高的透過係數，其選擇性常較差；選擇性良好，分離效果好者，其透過係數常較低，此兩者受膜材與透過物質之影響頗大。

分離膜之透過速率，與透過係數、膜透過面積與透過物之壓力差或溶度差成正比，而與膜厚成反比。透過係數可藉製膜技術或素材之選擇而提昇之，膜透過面積之增大，則與膜之幾何構造及填裝方式有關，例如多孔型集中空纖維型，其單位空間之膜面積為最高。至於膜之厚度，則是陶瓷薄膜製膜技術之一大突破，因為陶瓷本身之缺點為易脆，若無支撐載體 (約數mm) 之提供機械及結構強度，則光是分離層薄膜 (約數 $\mu\text{m}$ )，是無法承受任何壓力，亦無實用價值，此與高分子薄膜完全不同。

### 2.2 PVDF 複合薄膜

本計劃使用電漿法將 PVDF 表面先活化，再接上具乙烯基之矽烷類，利用矽烷上乙烯基與自行合成出之矽酮薄膜反應，製成一系列複合薄膜。

### 2.2.1 電漿改質

一般氣體分子屬電中性之絕緣狀態，然而在強大的能量及電場中，可將其激發而產生電子、離子、自由基等，稱之為電漿狀態，電漿的活性及能量比起一般物質的氣態還高。利用電漿法可將膜材之表面活化(生成自由基)，以便高分子接枝於薄膜表面。電漿聚合薄膜的應用十分廣泛，例如製作防蝕表面、親水表面、生醫膜材及用於各種分離程序之薄膜等，一般來說使用電漿改質薄膜具有以下優點：

1. 可生成一均勻無孔的超薄的膜覆蓋在基材的表面。
2. 對於基材附著良好，不會脫落。
3. 所形成的聚合物具有相當高的安定性。
4. 對基材而言僅對其表面加以改質，不會影響基材本身的性質及結構。

將電漿改質應用於滲透蒸發薄膜是相當新的技術，可以改變薄膜基材之親水性質，以提高滲透蒸發之效率。除此之外利用此方法還可以製成複合式薄膜，PVDF 的良好機械性質可以用來做為基材加強矽酮薄膜的強度，結合聚矽氧烷與 PVDF 的性質，成為一新型態的薄膜。

### 2.2.2 電漿改質的原理

物質解離成陰陽荷電離子、原子、電子、自由基、分子的形態都

稱為電漿(plasma)。大約在 1torr 以下，低壓輝光放電(glow discharge) 可有效激起與帶有自由基及中性原子。而電場加速的對象主要是荷電離子及電子，但荷電子質量大，加速不易，故電子為其主要加速的對象，而被加速的電子會快速的衝撞其它的原子、分子，而生成更多的電子、離子、自由基，使氣體急速成為高度的電解離狀態。

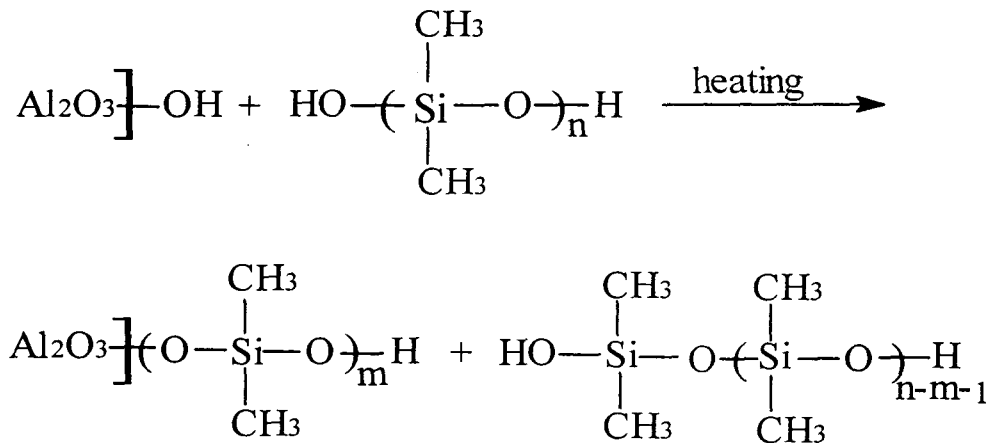
氣體電漿中，電子、中性分子、原子及自由基之生命週期(life time)較長，而陰陽離子則由於靜電力的吸引，使得離子的生命週期較中子、中性分子、原子及自由基的生命週期短，故以電漿活化物質表面時，主要是藉由自由基等中性根活化物質表面。

在電漿狀態，荷電粒子仍須遵守電中性的原則。由於電子濃度高，所以陰離子濃度遠低於陽離子濃度，故一般均不考慮陰離子的反應，主要反應乃是藉由陽離子及自由基來完成。

電漿處理是以非聚合性氣體產生電漿來處理基材表面，此方法廣泛應用於改進高分子基材表面之潤溼性。電漿處理會同時導致分子鏈斷裂、交聯和氧化作用，處理過後的高分子材料極易在基材表面生成含氧或氮之極性官能基，而且電漿聚合(plasma polymerization)中單體本身不一定需具有不飽和鍵或其它反應性官能基，且對基材物質具有良好的附著性，處理過程中不影響基材之整體性質，因此在高分子複合材料的製作上成為甚受矚目的新趨勢。

### 2.3 與金屬氧化物複合

除了與有機聚合物作複合材料外，還可以與無機薄膜結合，形成複合式薄膜，例如矽酮與金屬氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )複合式薄膜，利用氧化鋁表面殘存的 $-\text{OH}$ 基，與聚矽氧烷末端之 $-\text{OH}$ 基縮合接上形成一機械性質良好之矽酮氧化鋁複合薄膜，其反應機構如下所示：



利用多孔性氧化鋁薄膜的孔洞特性，將氧化鋁薄膜浸在矽氧烷中孔洞滲入氧化鋁繼而與之產生化學鍵結，形成一結構良好的複合式薄膜如下圖所示：

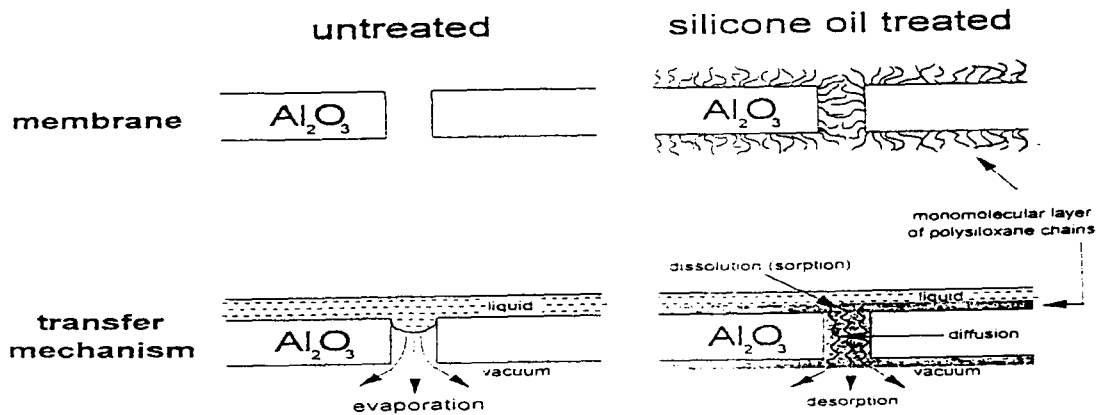


圖 2.1 氧化鋁薄膜與矽酮樹脂聚合機制與分離機構



由於矽酮高分子有了良好的載體後，可有效的提升其機械強度使之不會破裂，而矽酮高分子與基材間之結合化學鍵結的強度會比物理吸附高很多，所以由化學鍵結所做出來的矽酮氧化鋁複合式薄膜有較佳的機械性質，加上矽酮聚合物本身對於油水有良好的分離性，可有效的分離有機物與水，因此可得良好的油水分離複合式薄膜。

## 2.4 滲透蒸發之原理與應用

### 2.4.1 滲透蒸發之原理

滲透蒸發(pervaporation)結合了滲透(permeation)和蒸發(vaporization)兩種不同的程序，首是在 1917 年由 Kobers 所提出料混合首先溶解進入膜內，再擴散通過薄膜，最後於保持真空狀態的下游區域蒸發(vaporization)，如圖 2.2 所示；首先，上游液體因其對薄膜之親和性不同，以不同比例溶入薄膜表層，而使薄膜成為膨潤狀態；接著各成分在膨潤層中進行擴散，因分子大小及成分間之交互作用影響，各成分將以不同速率前進；最後，產物分子在薄膜內氣化、脫附離開薄膜。而一般滲透蒸發的裝置如圖 2.3 所示，原料溶液由進料端(上游)進入操作單元，透過具備選擇性之薄膜後以氣體形式由滲透端(下游)離開，再經過冷凝後成為液體或固體之滲透產物(permeate)，而另一部份未進入薄膜之溶液則成為所謂殘餘產物(retentate)，操作時下游處必需保持在低壓狀態，其壓力必需小於進料之飽和蒸氣壓，通常可由抽真空或使用攜帶氣體(carrier gas)等方式來達成。

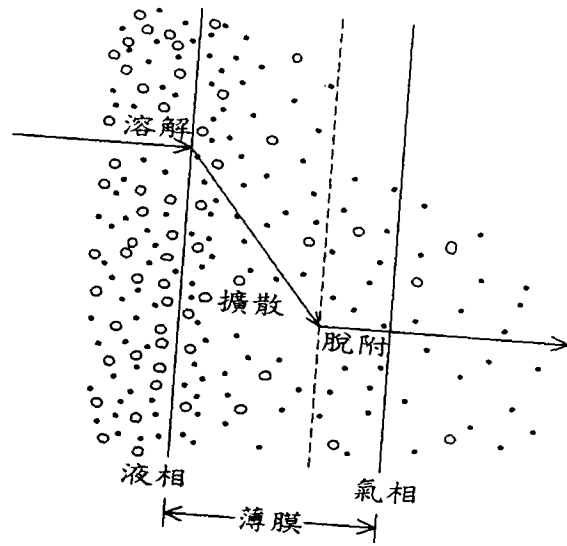


圖 2.2 滲透蒸發輸送機構示意圖。其中 ●、○ 為欲分離之分子。

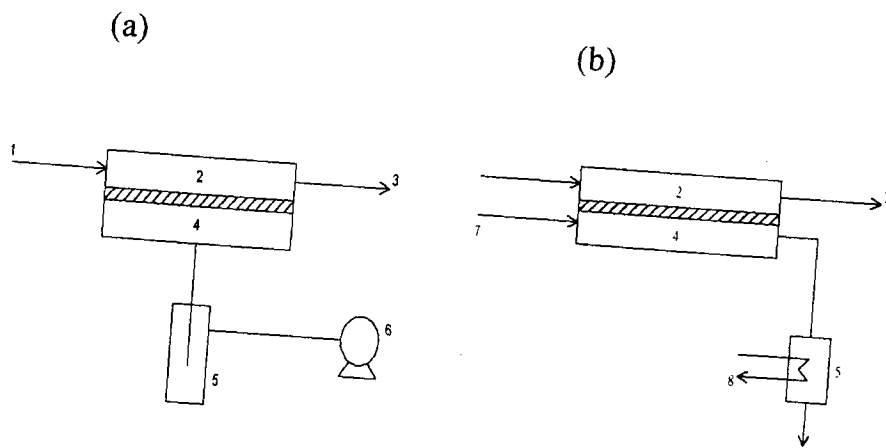


圖 2.3 滲透蒸發裝置示意圖。1: 進料、2: 滲透端、3: 殘餘產物、4: 滲透端、5: 冷凝器、6: 真空幫浦、7: 運送氣體。

基於節省能源及設備簡單的優點，利用薄膜來做滲透蒸發，在分離共沸物，熱敏感混合物和沸點相近溶液方面廣泛的被研究應用，尤

其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法都不斷在研究中。

## 2.4.2 矽酮薄膜在滲透蒸發之應用

### a. 乙醇水溶液

一般而言 PDMS 對乙醇有很好的選擇率，因此很多文獻均探討到 PDMS 在此方面的分離程序，茲概述如下：

#### I. 複合材料

所謂的複合型高分子是包含薄而緻密的表層(toplayer)及多孔洞的基層(sublayer)，可利用浸泡塗佈、界面聚合與電漿聚合等方式來製成。Gudernatsch 與 Mulder 以多孔性 PSF(polysulfone)為基材，PDMS 直接塗佈於表面所製出的薄膜，其分離效果可改良。因為這兩種材料的選擇率高，且 PSF 能增加機械強度，PDMS 可增加滲透通量。

Eustache 將 PDMS 塗佈於聚酯(polyester)上，用來探討薄膜的質量傳輸。Ishihara 以 PDMS 為基材，SFAA(Styrene-Fluoroalkyl Acrylate Graft Copolymer)為表層，與其他複合型薄膜比較，有較高的選擇率。但此材質的滲透通量則因塗佈 SFAA 而降低。

#### II. 填充物(filler)

由於填充物( $\text{SiO}_2$ )為疏水性材質，故加入後較容易分離有機物與

水，亦可增加薄膜的機械強度，使成膜厚度可以變薄。SiO<sub>2</sub> 的含量越多，滲透通量亦越大，故而分離效果也就越好。但是 SiO<sub>2</sub> 的吸附能力太低，而無法應付過大的處理量。

b. 其他有機水溶液

如下表所示之有機水溶液，皆可用 PDMS 類的薄膜做滲透蒸發。

有機水溶液	分 離 因 子	
	PDMS	LDPE
醋酸	3	—
乙醇	7	0.6
丙酮	50	6
乙醚	1600	450
氯仿	6800	1300
苯	11000	3800

Lee 以 PDMS 薄膜分離二氧己環與水，其薄膜是由 PDMS-co-Siloxane 製成。Nguyen 探討氯仿、二氯甲烷、溴乙烷、丙酮和乙醇溶液其之間的分離效果。

2.5 薄膜結構的影響

用於滲透蒸發之薄膜通常為非對稱性結構 (asymmetric structure)；