

石油暨石化產業科技學術合作
八十八年度期中報告

PVDF 薄膜之製備、改質及在滲透蒸發程序之應用

**PVDF membranes formation, modification and
application in pervaporation separation process**

計劃編號：NSC88-CPC-E-032-014

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：鄭 廖 平

執行單位：淡江大學化學工程學系

中華民國八十八年五月

目錄

一、計劃目標	1
二、研究方法及步驟	2
三、目前實驗進度	13
四、結果與討論	21
五、結論與建議	29

一、計劃目標

本研究的主要目標，在於克服一般分離酒精-水溶液時所遭遇的共沸問題，以傳統的蒸餾方式，吾人無法獲得高純度酒精，因此我們使用薄

膜滲透蒸發程序，以突破共沸點之障礙。而一般使用濕式法或乾式法所製之薄膜，在滲透蒸發上的表現往往是無法同時兼顧到選擇度與通量，於是本研究利用 PVDF 多孔型薄膜為基材，經過電漿法改質在薄膜的表面上接上一層親水的聚壓克力酸，借此得到一高通量且高分離度之滲透蒸發薄膜，使更滿足工業應用之經濟成本。

二、研究方法及步驟

2.1 薄膜基材的製備

工業上最常用的製膜方式為相轉換法，通常藉由控制高分子溶液的濃度、溫度與沉澱液的濃度等條件，製備各種孔隙結構之薄膜，以適應不同的需求。相轉換法又可以細分為乾式(dry)、濕式(wet)、乾濕式(dry/wet)、熱相轉換(thermal phase inversion)等方法[1-4]，其中乾式法是將高分子與溶劑混合成製膜液，藉由溶劑的揮發使得高分子緩慢的成膜。濕式法是將高分子製膜液浸漬於非溶劑中，將製膜液中的溶劑萃取出來，引發製膜液之相分離，而使高分子從溶液中沈澱析出，然後將低分子成分萃出以形成孔隙結構。若將製膜液先在空氣中揮發一段時間後，再浸入沉澱槽中則稱為乾濕式法。熱相轉換法係將高溫下之製膜液驟冷至低溫狀態，使其發生液-液相分離或 spinodal decomposition[3,4]，高分子和溶劑因而分離形成薄膜。本研究中我們將採用濕式相轉換法來製備多孔型 PVDF 薄膜，並將其改質、增加親水性，以提升滲透蒸發之流量。薄膜改質之方法主要有下列幾種[5-13]: 摻合(blending)、化學接枝高分子、放射線接枝、交聯、共聚合、電漿聚合(plasma polymerization)改質等，其中我們選擇電漿改質從事薄膜之改質。

2.2 電漿改質

一般氣體分子為電中性之絕緣狀態，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氣態物質高，利用電漿吾人可將膜材之表面活化(生成自由基)，而使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的優點[14,15]：

- (a)可生成一均勻無孔的薄膜覆蓋在基材的表面。
- (b)對於基材附著良好，不會脫落。
- (c)所形成的聚合物具有相當高的安定性，不會溶解。
- (d)對於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。

將電漿改質技術應用於滲透蒸發薄膜之製作是相當新的領域，其主要目的是改變薄膜基材之親水性，以提高滲透蒸發之效率[16]。本研究預計將聚壓克力酸(poly(acrylic acid))接枝於疏水的 PVDF 薄膜表面。壓克力酸之單體具碳、碳雙鍵，因此有利於電漿之自由基聚和反應，其反應機構示於圖 2.1。

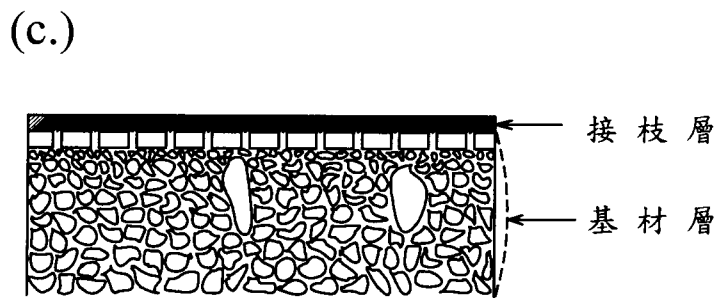
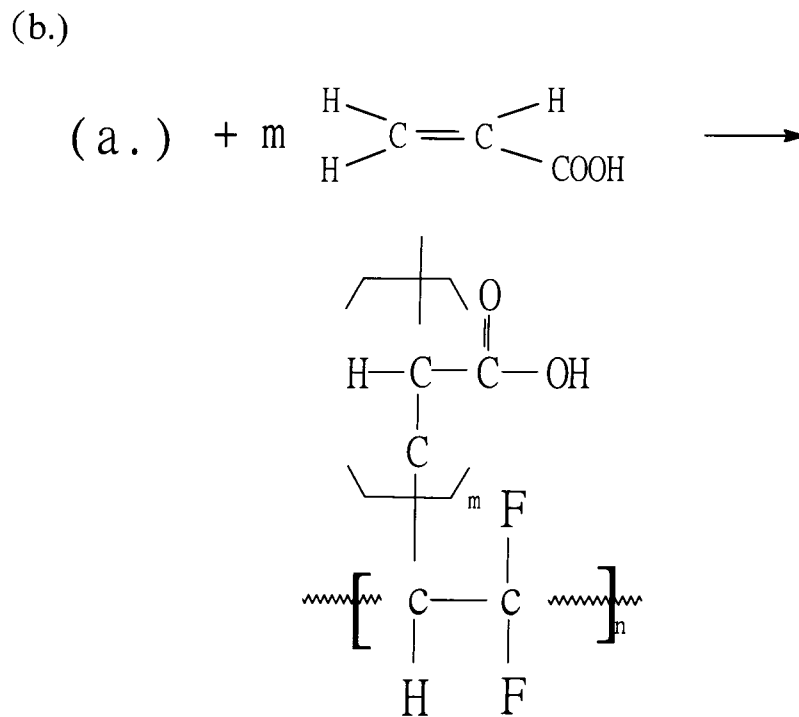
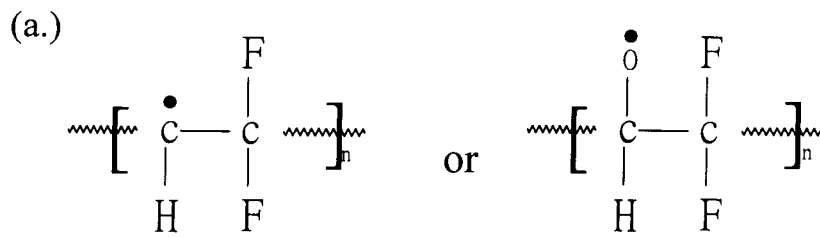


圖 2.1 (a.) PVDF 高分子照射電漿後帶有自由基
(b.) PVDF 高分子接枝上壓克力酸
(c.) PVDF 薄膜接枝之式意圖

2.3 滲透蒸發

滲透蒸發(pervaporation)結合了滲透(permeation)和蒸發(vaporization)兩種不同的程序，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上游產物 (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。

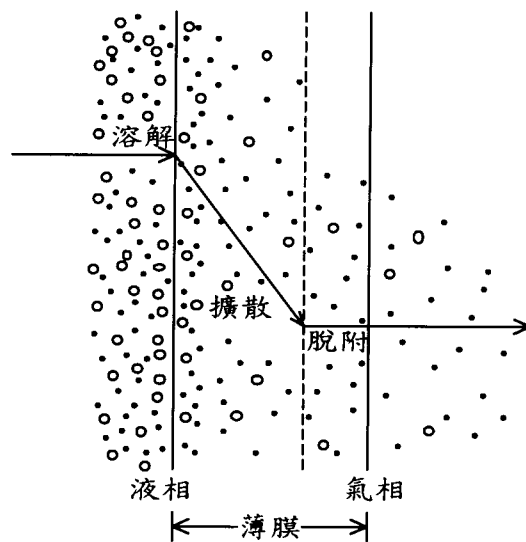


圖 2.2 滲透蒸發輸送機構示意圖。其中 ●、○ 為欲分離之分子。

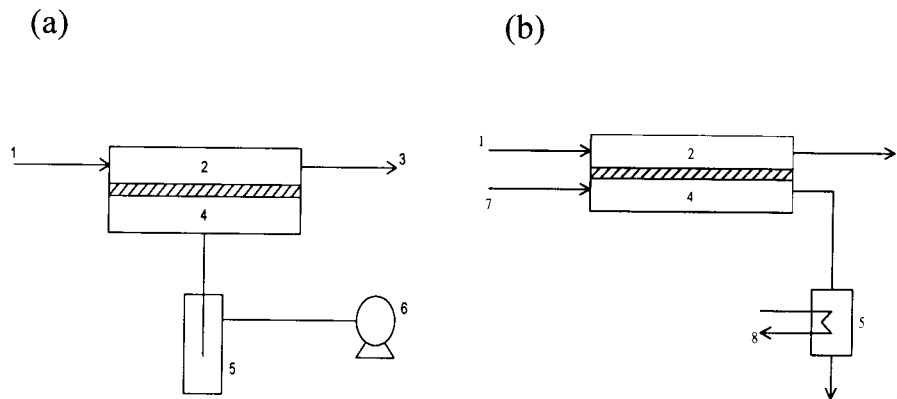


圖 2.3 滲透蒸發裝置示意圖。1：進料、2：進料槽、3：殘餘產物、
4：滲透端、5、8：冷凝器、6：真空幫浦、7：運送氣體。

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已被廣泛的應用，於工業界尤其針對醇類水溶液及有機廢水的分離方面，新薄膜材質的開發及改質都研究中。

2.4 滲透蒸發薄膜

用於滲透蒸發之薄膜通常為非對稱性結構 (asymmetric structure)；其上表面為很薄的緻密皮層，皮層以下則由多孔結構組成。薄膜之選擇性大部分取決於皮層之性質，多孔層則作為支撐物，其孔隙多半互相連通以使阻力降低。非對稱型薄膜可用相逆轉法來製備，此方法主要將高分子溶液與非溶劑接觸，而引發相分離來形成薄膜，其結構乃屬一次成形。工業上則廣泛使用複合薄膜，此類型薄膜是在微孔型薄膜上沈積一或多層具選擇性之緻密層；其方法主要有浸漬—塗佈(dip-coating)、電漿聚合(plasma polymerization)、介面聚合(interfacial polymerization)等[17-20]。緻密層與多孔層通常為不同材質，其典型之結構示於圖 2.4。

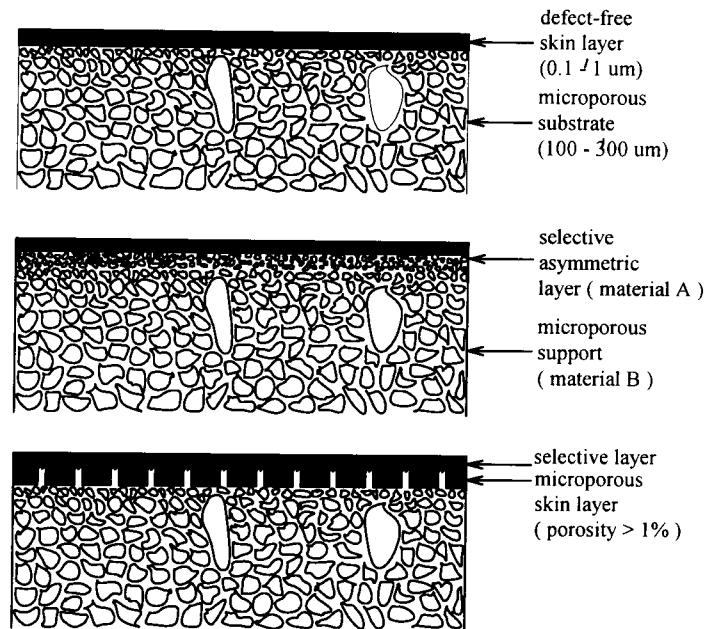


圖 2.4 複合薄膜之結構示意圖。

2.5 實驗材料及裝置

1. 聚偏二氟乙烯 (Poly(vinylidene fluoride), 簡稱 PVDF): AUSIMONT USA. INC., HYLAR 5000 HP。
2. 正己烷 (Hexane): 益和, 95 wt. %, 工業級, 分子量 86.18, 沸點 69 °C, 密度 0.659 g/ml。
3. 異丙醇 (2-propanol): 益和, 95 wt. %, 工業級, 分子量 60.1, 沸點 82.4 °C, 密度 0.785 g/ml。

4. 乙醇 (Ethanol absolut) : Riedel-de Haen, 99.8 wt. %, 試藥級, 分子量 33, 沸點 78-79 °C, 密度 0.79-0.791 g/ml。
5. NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) : Acros, 99 %, 試藥級, 密度 1.02 g/ml。
6. 壓克力酸 (Acrylic acid) : Acros, 99.5 %, 試藥級, 密度 1.051。

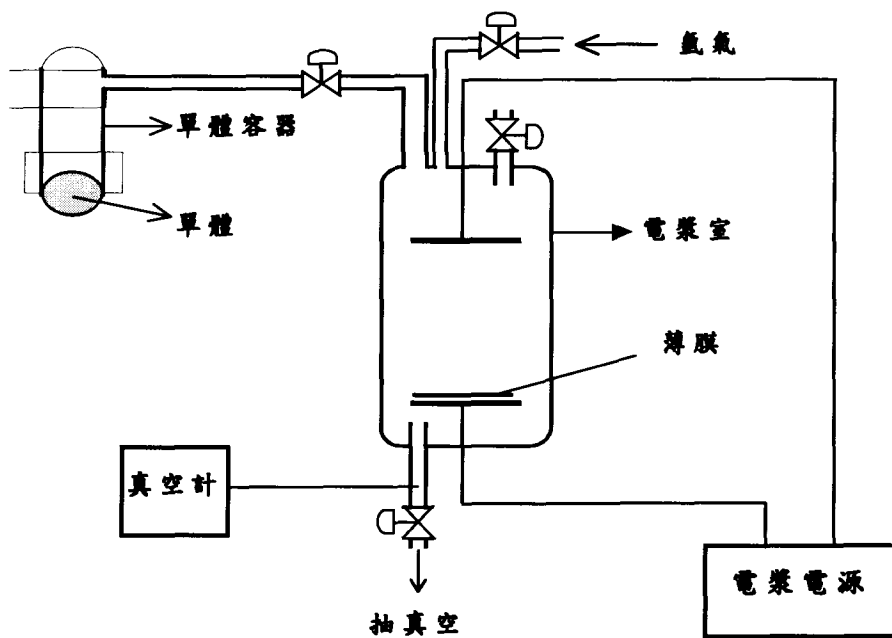


圖 2.5 電漿反應器裝置圖

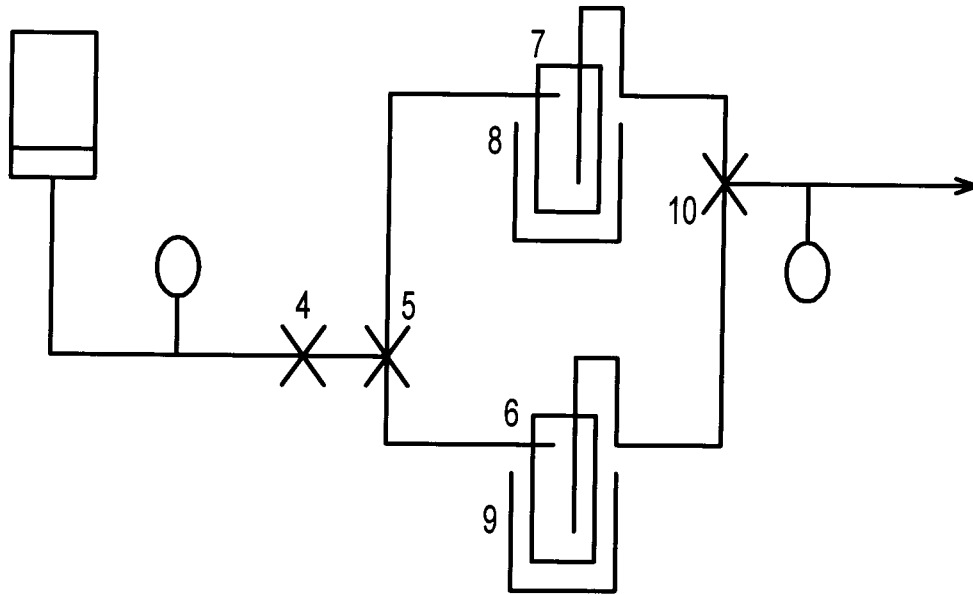


圖 2.6 滲透蒸發裝置圖。1：進料容器，2：薄膜模組，3、11：壓力指示計，
4、5、10：開關閥，6、7：冷凝器，8、9：液態氮筒，12：真空幫浦。

2.6 實驗方法

薄膜製備

首先配製製膜溶液（20% PVDF，80% NMP），置於 50°C 旋轉烘箱中攪拌溶解 6 小時，拿出製膜液置於室溫下 6 小時備用，將適量的製膜液倒在乾淨的玻璃上，以刮刀刮平，將玻璃板迅速、平順浸入水中，待薄膜成形後取出，浸於異丙醇中 24 小時，再置於正己烷中浸泡 24 小時以萃取出溶劑，取出乾燥後置於 25°C 的真空烘箱中抽出殘餘的溶劑約 30 分鐘。SEM 結構圖示於圖 4.2。

薄膜改質

薄膜以電漿接枝改質，電漿反應器之結構示於圖 2.5。首先將薄膜置於甲醇中 24 小時以去除薄膜表面上之雜質，取出烘乾備用。將薄膜放入

電漿器中，抽真空至 0.00001 torr 以下除氧二十分鐘，通入 Ar 氣並保持在 0.4 torr 下，打開電漿 60 秒使薄膜的表面產生自由基，將薄膜曝於空氣中 10 分鐘使薄膜表面的自由基轉換為過氧化基，將薄膜放入單體水溶液之中進行接枝反應。本次實驗所用之單體濃度為 15%、20%、25%、30%、35%、40% wt AA (此反應單體溶液事先已經過除氧的步驟)，溶液中並加入 $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ 以抑止溶液單體自身聚合，反應溫度為 80°C ，反應時間為 1 小時~10 小時，反應結束後，取出薄膜以去離子水清洗 24 小時，烘乾備用。

滲透蒸發

滲透蒸發裝置於圖 2.6。將乾燥的薄膜置於進料容器底部薄膜夾具中，倒入欲分離溶液靜置 8 小時使薄膜膨潤備用；進行滲透蒸發實驗時將滲透蒸發系統抽真空至 0.1 torr，並且在冷凝器中(圖 6、6)倒入液態氮加以冷凝，將進料容器與系統以連接鈎環連接，打開進料閥，經過 60 分鐘系統達穩定後，在收集器(圖 6、7)中放入液態氮開始收集並且計時，經過一段時間後將收集器的液態氮移除，讓系統與大氣相通回復成一大氣壓，取出收集器並且測量其收集溶液之重量，利用折射儀或氣相層析儀測量溶液的濃度。

2.7 參考文獻

1. M. Mulder, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1991)
2. R. E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes," John Wiley & Sons, NY, (1985)
3. J. S. Huang, W. I. Goldberg, and A. W. Bjerkaas, Physical Review Letters, 32, (1974) 921
4. F. J. Tsai and J. M. Torkelson, Macromolecules, 23 (1990) 775
5. R. Y. M. Huang, A. Moreira, R. Notarfonzo and Y. F. Xu, J. Appl. Polym. Sci., 359 (1988) 1191-1200.
6. Y. F. Xu and R. Y. M. Huang, J. Appl. Polym. Sci. 36 (1988) 1121-1128.
7. N. Tsubokawa and T. Oyanagi, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 31 (1993) 1633-1637.
8. 朱立行, "放射線高分子化學", 國立編譯館(1973).
9. Z. Yuzhong, Z. Keda and X. Jiping, J. Membr. Sci. 80 (1993) 297-308.
10. Y. S. Kang, S. W. Lee, U. Y. Kim and J. S. Shim, J. Membr. Sci., 51 (1990) 215.
11. R. Y. M. Huang and C. K. Yeom, J. Membr. Sci., 62 (1991) 59-73.
12. A. K. Sharma, F. Millich and E. W. Hellmuth, J. Appl. Polym. Sci., 4 (1985) 21.

13. I. H. Coopes and K. J. Gifkin, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A17 (2) (1982) 217.
14. C. P. Ho and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39 (1990) 1541
15. H. Yasuda, *J. Polym. Sci.*, 16, (1981) 199.
16. Y. M. Lee and J. K. Shim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (1996) 1245-1250.
17. M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology," Ch3, p. 65~70
18. T. Hirotus, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34 (1987) 1159.
19. T. Hirotus, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 1287
20. T. Hirotus and S. Nakajima, *J. Membr. Sci.*, in press