

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

疏水性多孔膜之製備及其在滲透蒸發與膜蒸餾之應用

Preparation of hydrophobic porous membranes and their application to pervaporation and membrane distillation

計畫編號: NSC 90-2214-E-002-032

執行期間: 90年8月1日至91年7月31日

主持人: 王大銘 臺灣大學化工系

一、中文摘要

本研究將聚四甲基一戊烯(TPX)用於製備疏水性多孔膜,並探討所製得之薄膜在滲透蒸發與滲透蒸餾之應用。TPX為具有高結晶性之高分子,在成膜過程中需考慮固-液相分離之效果。藉由加入適當的非溶劑,例如丙醇,便可製備出具有良好的孔洞連接性之TPX顆粒膜。而經由調整凝聚劑組成,可改變所製備TPX薄膜之孔隙度。此外亦進行TPX薄膜在滲透蒸發及滲透蒸餾之效能評估,實驗結果顯示本研究所製備之TPX多孔膜具有與商業化鐵弗龍(PTFE)薄膜類似之分離效能。

關鍵詞: 聚四甲基一戊烯、疏水性、顆粒膜、滲透蒸發、滲透蒸餾。

Abstract

In the present work, poly(4-methyl-1-pentene) (TPX) was used to prepare hydrophobic microporous membranes, and the application of the prepared membranes to pervaporation and osmotic distillation was also investigated. Since TPX is a polymer with high degree of crystallinity, solid-liquid demixing should be taken into consideration during membrane formation. By using suitable coagulant, such as propanol, particulate TPX membranes with interconnected pores can thus be successfully fabricated. By adjusting the coagulation environment, the pore size of the porous TPX membrane can be tailored. Experiments were

performed to evaluate the performance of the prepared membranes in pervaporation and osmotic distillation. The results indicate that the performance of the microporous TPX membranes prepared in the present work is comparable to that of the commercial PTFE membranes.

Keywords: poly(4-methyl-1-pentene)、hydrophobic、particulate membrane、pervaporation、osmotic distillation.

二、計畫緣由與目的

具適當孔徑且不被水沾濕(wetting)之疏水多孔膜可應用於薄膜蒸餾[1]與薄膜萃取[2]等分離程序中。已商業化成功之疏水多孔膜包括鐵弗龍(PTFE)、聚丙烯(PP)等材料。本研究擬開發新的疏水多孔膜,所採用的材質為聚四甲基一戊烯(商業化名稱TPX)。TPX具有良好的機械性質、氣體透過性、強疏水性與高結晶性[3],曾被應用於氣體分離[4]與滲透蒸發[5]。文獻[6-10]中曾提出運用高結晶度之特性可製備顆粒膜,本研究亦會利用TPX的高結晶性來製備疏水多孔膜,並探討其在滲透蒸發與滲透蒸餾上之效能。

應用於滲透蒸發時,由於下游壓力為真空狀態,因此需控制薄膜孔洞大小,以維持穩定的溶液(進料側)-氣體(出料側)界面。同樣地,應用於滲透蒸餾時,進料側為蛋白質溶液而透過側為鹽水溶液。界於其中的薄膜

亦需有適當的孔徑來提供穩定的氣體通道，以利水蒸氣由高水蒸氣壓的進料側傳送至低水蒸氣壓的透過側，而達到濃縮蛋白質的效果。因此本研究亦會探討孔洞大小控制的方法。

三、研究方法

實驗藥品

本研究中使用的聚四甲基一戊烯有分子量約 500,000 的 Mitsui(MX-002)以及約 200,000 的 Aldrich(產品編號 190985)。使用的溶劑為環己烷，凝聚劑為甲醇、乙醇、正丙醇或正丁醇，皆為試藥級。

薄膜製備

將 TPX 溶於 50°C 之環己烷中，依刮膜黏度考量，將 Mitsui TPX 配製濃度訂為 5wt%；Aldrich TPX 則為 5wt%。溶解完全後在 50°C 烘箱中進行脫泡。刮膜厚度為 300 μ m，並在凝聚槽中浸泡 10min。為防止乾燥時薄膜收縮，繼續將薄膜於第二凝聚槽中靜置 12hr 以移除第一凝聚槽中之凝聚劑。第一凝聚槽中的凝聚劑為甲醇、乙醇、正丙醇或正丁醇；第二凝聚槽中之凝聚劑則為甲醇。

滲透蒸發

滲透蒸發之裝置請參照[5]，進料溶液為 6.5wt%、28°C 之乙醇水溶液。通量以秤重法量測；透過組成則以氣相層析儀(China, 8700T)量測。

滲透蒸餾

滲透蒸餾裝置請參照[11]。如前所述，水蒸氣會由進料端(牛血清蛋白溶液)質傳至透過端(CaCl₂ 飽和溶液)。以 UV(HP8453)在 280nm 之吸收度定量蛋白質之濃度增加量，可反推進料側水減少量，除以膜面積後即得水透過通量。

四、結果與討論

以濕式相轉換法製備 TPX 顆粒膜

以甲醇、乙醇、正丙醇或正丁醇作為凝聚劑製備之 TPX 薄膜如 Fig.1 所示，由圖中可看出只有丙醇及丁醇如預期般製備出多孔顆粒膜。以甲醇及乙醇無法製備出多孔顆粒膜之原因討論如下：TPX 高分子顆粒的生成需要時間，如果所採用的凝聚劑使 TPX 具有較快的固化速率，可能在顆粒尚未生成時，TPX 就固化完成，如此則無法形成顆粒膜；需要採用使 TPX 固化速率較慢的凝聚劑方能製備出顆粒膜。TPX 與各醇類之溶解度參數差顯示：對於 TPX，正丙醇及正丁醇具有較低的高分子固化速率，是較 soft 的凝聚劑；反之甲醇及乙醇則為較 harsh 之凝聚劑，高分子固化速率較快。因此使用正丙醇及正丁醇作凝聚劑時，鑄膜液有足夠的時間進行固-液相分離而形成顆粒膜；而以甲醇及乙醇為凝聚劑時，則因固化較快，無法形成多孔顆粒膜。

控制 TPX 多孔膜之孔徑

除了使用不同醇類作為凝聚劑外，藉由在丙醇中添加不同重量之環己烷或甲醇，亦可將凝聚環境變更得較為 soft 或 harsh。Fig.2 為凝聚環境改變時薄膜表面結構的變化，結果顯示薄膜表面孔徑可藉由改變凝聚環境來控制。在不同凝聚環境下製得 TPX 薄膜之孔徑及孔隙度整理於 Table 1 中。孔徑數據是根據透過法及泡點法[12]之原理，以孔隙儀(PMI Co., CFP-1500)量測之結果。在較 soft 之凝聚環境下，製得薄膜確實有較大的孔徑及較高的孔隙度。

TPX 多孔膜之應用

Table 1 為製得薄膜於滲透蒸發及滲透蒸餾之操作效能。在滲透蒸發程序中，當膜孔大於 0.6 μ m 時薄膜會被沾濕而失去效用，因此僅進行低於其孔徑之實驗。量測得到其選擇比為 5，通量為 9.5kg/m²-h，與商業化 PTFE 膜相比，有相似的选择比及

較高的通量。此外我們亦進行蒸氣透過之實驗，將進料改為蒸氣，以克服沾濕的問題。量測得到其選擇比為 6，通量約 $20\text{kg/m}^2\text{-h}$ 。由於進行滲透蒸餾實驗不需抽真空，試驗後發現薄膜不會被沾濕。當初期牛血清蛋白溶液濃度為 6000ppm 時，量測得到水通量約為 $3.7\text{kg/m}^2\text{-h}$ ，此效能相當於商業化 PTFE 薄膜。

五、計畫成果自評

本研究成功地製備出 TPX 疏水微孔膜，且也發展出孔洞控制技術，完全與計畫提出時之構想相符。所製備出的膜材與商業化 PTFE 膜相較，分離效能並不遜色，具有實用的潛力。但目前膜材十分易碎，仍須進一步改善其機械性質。

六、參考文獻

- [1] K.W. Lawson, D.R. Lloyd, *J. Membrane Sci.*, **1997**, 124, 1.
- [2] B.W. Reed, M.J. Semmens, E.J. Cussler, in: "Membrane Separation Technology Principles and Applications", R.D. Noble, S.A. Stern, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [3] J.E. Mark, "Polymer Data Handbook", Oxford University Press, New York, 1999.
- [4] F.C. Lin, D.M. Wang, J.Y. Lai, *J. Membrane Sci.*, **1996**, 110, 25.
- [5] D.M. Wang, F.C. Lin, T.T. Wu, J.Y. Lai, *J. Membrane Sci.*, **1997**, 123, 35.
- [6] A.M.W. Bulte, B. Folkers, M.H.V. Mulder, C.A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, 50, 13.
- [7] L.P. Cheng, T.H. Young, W.M. You, *J. Membrane Sci.*, **1998**, 145, 77.
- [8] L.P. Cheng, T.H. Young, L. Fang, J.J. Gau, *Polymer*, **1999**, 40, 2395.
- [9] T.H. Young, D.J. Lin, J.J. Gau, W.Y. Chuang, L.P. Cheng, *Polymer*, **1999**, 40, 5011.

[10] T.H. Young, L.P. Cheng, D.J. Lin, L.Fane, W.Y. Chuang, *Polymer*, **1999**, 40, 5315.

[11] D.M. Wang, C.Y. Wang, C.Y. Chu, H.M. Yeh, *AIChE J.*, **2000**, 46, 2383.

[12] M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.

七、圖表

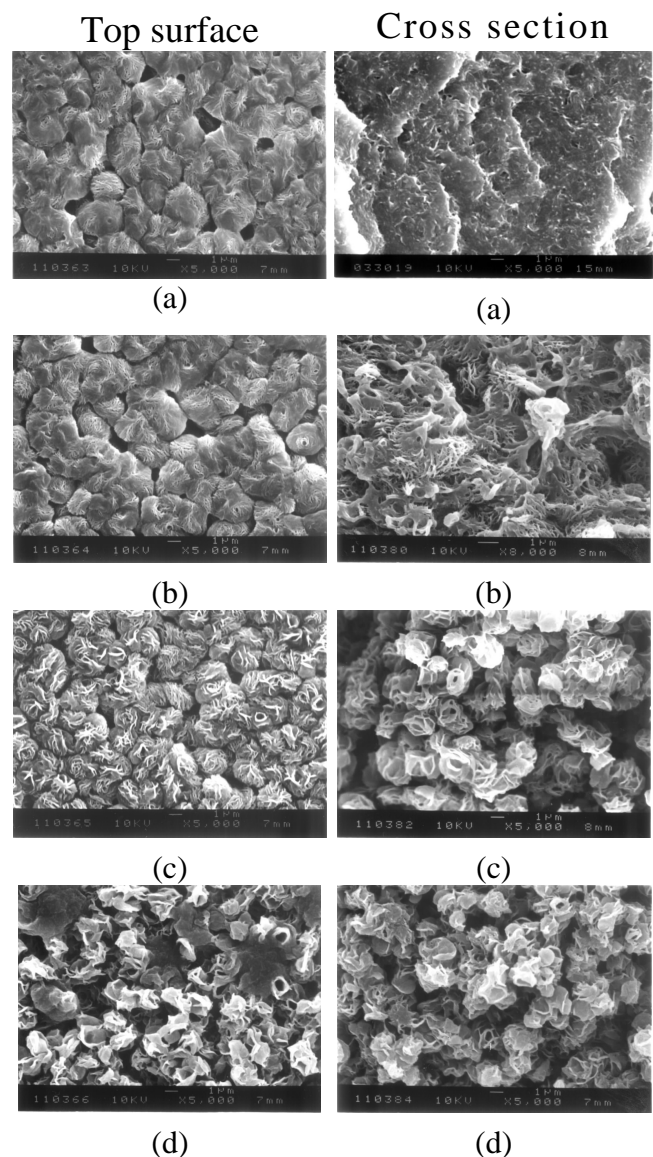


Fig. 1 SEM's of the membranes prepared by using different alcohols as coagulant

- (a) methanol, (b) ethanol,
(c) 1-propanol, (d) 1-butanol

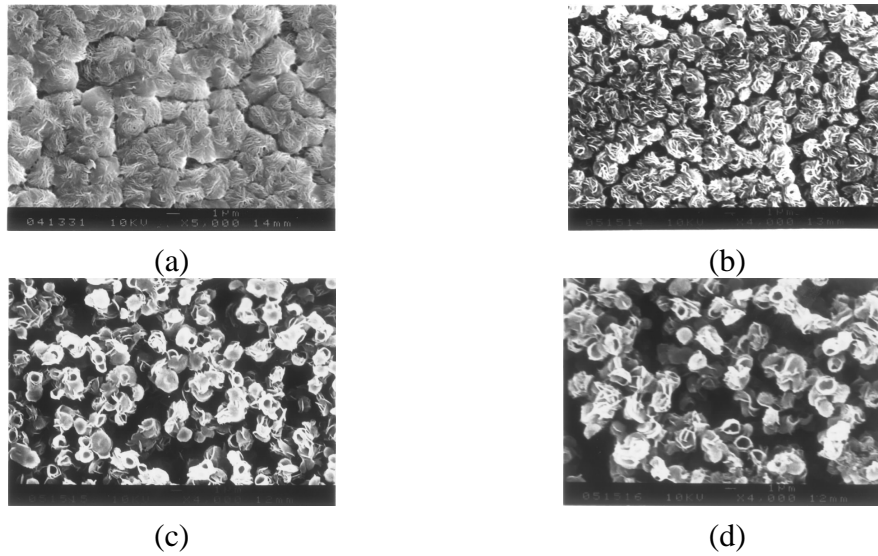


Fig. 2. Effect of coagulation environment on the morphology of membrane surface
 Coagulant: 1-propanol; additive: (a) 20wt% methanol, (b) 10wt% methanol,
 (c) none, (d) 20wt% cyclohexane

Table 1. Performance of TPX membrane in pervaporation and osmotic distillation

Coagulant ^(a) additive	average pore diameter (μm)	porosity (%)	pervaporation ^(b)		vapor ^(b) permeation		osmotic ^(c) distillation
			J ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)	α	J ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)	α	water flux ($\text{kg}/\text{m}^2\text{-hr}$)
^(L) 10wt% methanol	0.40	69	7.5	4.6	8.9	6.0	2.9
^(L) no additive	0.61	75	flow	0	15.5	5.8	2.6
^(L) 20wt% cyclohexane	1.06	80	flow	0	20.7	5.6	3.0
^(H) 20wt% cyclohexane	0.26	71	9.5	5.0	10.6	6.7	3.0
^(H) 50wt% cyclohexane	1.09	82	flow	0	21.6	6.1	3.7

^(a)coagulant: propanol ^(b)downstream pressure: 0.1 cm-Hg ^(c)salt:CaCl₂

^(H)high molecular weight TPX ^(L)low molecular weight TPX