

## 以甘油非溶劑調控聚醚砜薄膜孔隙結構於分離程序之應用

鄭廖平，蘇鎮芳 化學工程與材料工程研究所 教授  
陳柔安 化學工程與材料工程研究所碩士班 研究生

計畫編號：111-2221-E-032-003

### 一、前言

薄膜分離應用廣泛，具有許多優點，包括不會產生二次污染、易商業化、操作簡單、節省能源等，是一種高效節能的分離淨化技術，已廣泛應用於水淨化、廢水資源化處理、化工醫藥原料分離淨化等諸多工業領域。針對過濾的成分去選擇所使用薄膜的孔徑，過濾的物質、目的與裝置也相當多，操作方式千變萬化。

非溶劑誘導相分離法 (non-solvent induced phase separation, NIPS)<sup>1</sup> 是一種常見的薄膜製備技術，以 NIPS 製膜主要是將高分子、溶劑及添加劑所形成的製膜液塗佈基材上，然後浸入非溶劑沉澱槽中，使製膜液之溶劑與沉澱槽之非溶劑進行質傳交互作用，使製膜液因過飽和而產生相分離<sup>2</sup>，然後再將溶劑與非溶劑置換出來，並經過乾燥步驟，即形成多孔型薄膜。然而，以水作為非溶劑時，所形成薄膜之結構多數都有皮層緻密、巨孔或孔洞不互通之現象，而導致無通量或通量過小的缺點，因此大多採用添加成孔劑的方式幫助薄膜開孔，藉以提升通量。

本研究的主要目的是探討除了添加成孔劑外，額外添加少量甘油非溶劑對於薄膜結構和性質上的影響。研究對象聚醚砜 (polyethersulfone, PES) 薄膜在工業界已廣泛使用，聚醚砜為無定型高極性芳香烴聚合物，其擁有優異的機械強度、熱穩定性、耐化學性，並具備高玻璃轉移溫度<sup>3</sup>，加上聚醚砜可溶解於多種泛用溶劑中，故為製作多孔型薄膜之良好選擇；選用之溶劑皆為環保型溶劑，相較於其他製程來說簡單且友善環境，希冀透過甘油非溶劑的添加能夠製備出高通量、高分離效能及高穩定性的多孔性薄膜。

### 二、研究方法

將高分子 PES 與溶劑 GBL 以及成孔劑 PVP 和添加劑甘油依一定比例加入體積 20 ml 之玻璃試樣瓶中，栓上含鐵氟龍內襯瓶蓋，將其放置入 80°C 旋轉烘箱兩天使高分子完全溶解，溶解後靜置於室溫 (25°C) 中 1 至 2 小時，使製膜液降至室溫後並除去因旋轉所產生的氣泡，之後將刮刀 (250 μm) 與玻璃基板恆溫至室溫並利用非溶劑誘導相分離法，將適量製膜液塗佈於玻璃基板上，塗佈後迅速浸入室溫之純水沉澱槽中，使製膜液內溶劑與水進行質傳交換，等待高分子析出形成薄膜後，將薄膜放入蒸餾水中，利用震盪機在常溫下水洗兩天，每 12 小時換一次水，以便將殘留於薄膜中的溶劑置換出來，清洗完畢後，以濾紙吸乾薄膜水分並以厚玻璃板固定，放置抽風櫃中，在室溫下陰乾兩天，再放入 60°C 烘

箱烘乾，等待薄膜完全乾燥後，即可將薄膜取出，等待後續物性量測。本實驗製備了四種不同組成的薄膜，其甘油添加量分別為 0%、0.8%、1.1%、1.3% (表 1)。

表 1. 製備 PES 薄膜之製膜液組成

Code	PES (wt.%)	PVP (wt.%)	Glycerol (wt.%(phr)	GBL (wt.%)
G0	14	13	0	73
G0.8	14	13	0.8	73
G1.1	14	13	1.1	73
G1.3	14	13	1.3	73

### 三、 結果與討論

圖 1 為各薄膜純水通量測試之結果。由圖 1 可以觀察出當操作壓力增加時 (0.4~2 bar)，純水通量呈線性成長，說明此壓力範圍內薄膜表現正常並無孔洞崩壞現象。而隨著甘油添加量的增加，純水通量呈上升趨勢，推測隨著製膜液中甘油的含量上升，成膜後表面的孔洞也會較大且較多。

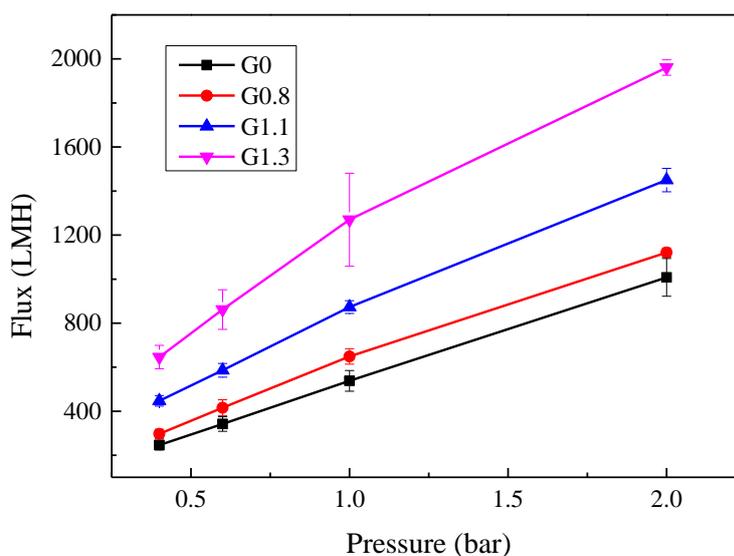


圖 1.不同甘油添加量下，純水通量對壓力作圖

另外將乾的薄膜依照 DIN EN ISO 527-3 標準啞鈴型之規格裁剪，以拉伸速度 5 mm/min 進行拉伸。圖 2 顯示在 G0 膜 (甘油 0%) 時有最大應力，隨著甘油量增加，最大應力跟著下降，甘油量加到 1.3% 時的最大應力降至 3.82 N/mm<sup>2</sup>，最大應力的下降同時也應證了薄膜孔洞增大的推測。而各薄膜之斷裂拉伸率相差不大，皆在 20%-30% 之間。

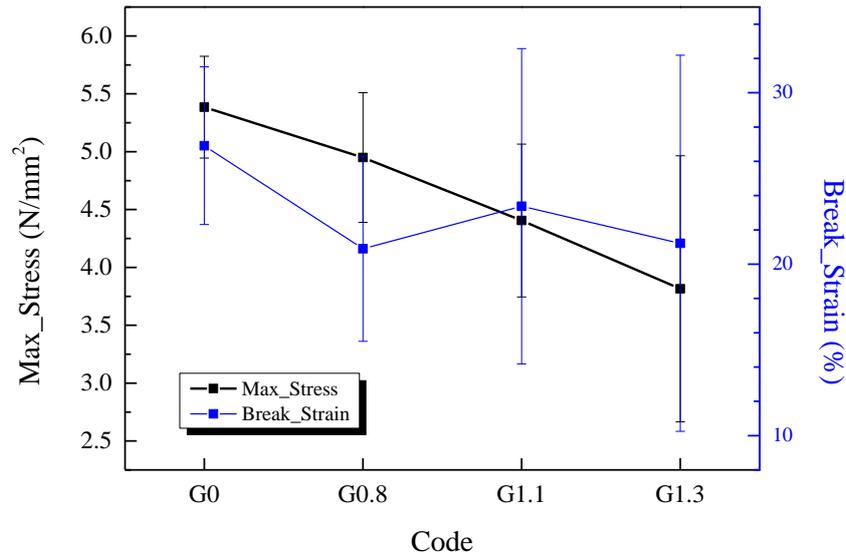


圖 2.不同甘油添加量下的最大應力以及斷裂應變

為了檢視薄膜的分離能力，本研究選用 Blue Dextran 作為過濾物，結果呈現於圖 3 及表 2。薄膜之截留率 (Rejection)<sup>4</sup>可由以下公式表示：

$$R \% = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100 \% \quad (1)$$

R 為截留率(Rejection, %)， $C_p$  為濾液濃度(ppm)， $C_f$  為初始溶液濃度(ppm)

結果顯示此次研究中 G0、G0.8、G1.1 的截流率皆可達到 96% 以上，只有當甘油添加到 1.3% 時 (G1.3)，截流率大幅降至 77.4%，推斷是孔徑大幅增加造成了分離效果下降。

表 2. PES 薄膜 Blue Dextran 過濾之回復率及截留率

Code	Average water flux (LMH)	Water flux (LMH)	Permeation flux of blue dextran solution (LMH)	Recovery (%)	Rejection (%)
G0	538	529	3.7	6	98.3
G0.8	649	614	11	28	98.8
G1.1	873	868	17	17	96.4
G1.3	1270	1312	23	13	77.4

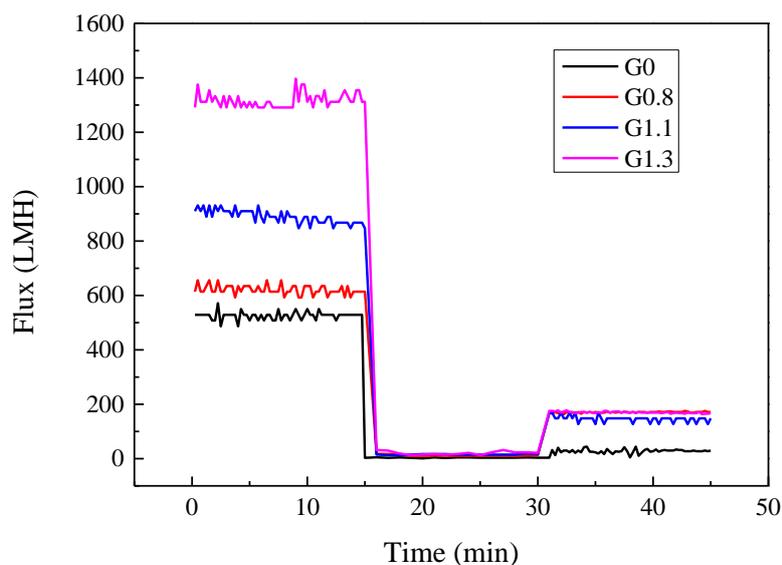


圖 3. PES 薄膜過濾 Blue Dextran 之通量隨時間變化圖

#### 四、結論

本研究利用非溶劑誘導相分離法，探討在 PES 製膜液中添加甘油非溶劑的效應，結果顯示，隨著甘油添加量上升，純水通量也有變大的趨勢，最大可達 1270 LMH，證實甘油的添加可有效增加和增大薄膜的孔洞。在分離能力的測試中，G0.8 被認為有最理想的性質，通量可維持在 650 LMH (1 bar)的同時，對於 Blue Dextran 的過濾效果高達 98.8%。

#### 參考文獻

1. H. H. Wang, J. T. Jung, J. F. Kim, S. Kim, E. Drioli, Y. M. Lee, A novel green solvent alternative for polymeric membrane preparation via nonsolvent-induced phase separation (NIPS), *J. Membr. Sci.*, 574, 2019, 44-54.
2. M. Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Netherlands, 1991.
3. T. D. Kusworo, N. Aryanti, R. A. Anggita, T. A. D. Setyorini, D. P. Utomo, Surface Modification and Performance Enhancement of Polyethersulfone(PES) Membrane Using Combination of Ultra Violet Irradiation and Thermal Annealing for Produced Water Treatment, *J. Environ. Sci.*, 10(1), 2017, 35-43.
4. A. Shockravi, V. Vatanpour, Z. Najjar, S. Bahadori, A. Javadi, A new high performance polyamide as an effective additive for modification of antifouling properties and morphology of asymmetric PES blend ultrafiltration membranes, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 246, 2017, 24-36.