

行政院國家科學委員會補助
大專學生研究計畫研究成果報告

* *****
* 計 畫 : CAP/PVDF 複合膜應用於蛋白質過濾與阻抗分析之研究 *
* 名 稱 : *
* *****

執行計畫學生： 陳亭君
學生計畫編號： NSC 101-2815-C-040-003-E
研究期間： 101年07月01日至102年02月28日止，計8個月
指導教授： 曾惠馨

處理方式： 本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

執行單位： 中山醫學大學職業安全衛生學系暨碩士班

中華民國 102年03月30日

摘要

薄膜因具有好的分離性能而廣被應於淨水處理程序中，以去除懸浮微粒、有機物、無機鹽類或微生物等。然而，在分離過程中往往易產生積垢行為而降低了薄膜的操作性能。因此，近年來學者利用不同高分子複合膜或添加奈米材料等方式對高分子薄膜進行改質，希望能藉由改變薄膜的孔洞結構及親疏水性等性質，提升薄膜的分離效能，增加抗積垢能力。

聚偏氟乙烯(PVDF)雖因結構穩定而被廣泛地應用於淨水程序中，但其疏水特性，則易導致積垢，而影響操作性能。因此，在本研究將以親水性醋酸纖維素(CAP)來改善聚偏氟乙烯的疏水性。本研究將以濕式相轉換程序來製備高分子複合薄膜，製備所得之薄膜將應用於蛋白質過濾，利用阻抗分析探討積垢的行為。最後利用SEM、接觸角、FTIR、AFM 等特性分析以觀察其薄膜親疏水性、官能基特性，做為探討影響 CAP/PVDF 複合膜分離效能之依據。

在實驗結果顯示，CAP/PVDF 複合膜在表面仍具有 PVDF 的結晶型態，增加表面粗糙度；斷面結構，隨著 CAP 的添加量使複合膜孔壁更緻密且保有 PVDF 的巨孔結構。除此之外，複合膜改善 PVDF 的疏水性，提升親水能力且純水通量及水通量可達至 113.32 L/m²-hr、32.17 L/m²-hr、阻絕率可達 90-95%。

關鍵字:高分子薄膜、濕式相轉換、蛋白質過濾、積垢行為、阻抗分析

第一章 前言

1-1 研究源起

水，在整個生態系雖然是簡單的物質，但水資源在人類生活中一直扮演著極重要的角色，維繫著所有生態體系運作所必備的物質。為提昇人類對水資源的關心，聯合國大會訂定每年 3 月 22 日為「世界水資源日」。以人類利用環境資源角度而言，水資源為一切用於人類產業活動或生活的地表與地下水源。

地球表面有 71% 被水覆蓋，水總儲量約為 $1.36 \times 10^{18} \text{m}^3$ ，但扣除海洋等鹹水資源外，只有 2.5% 為淡水。1996 年，世界氣象組織初步指出：日後缺水是全世界面臨的首要問題，估計到 2050 年，全球有 46% 的城市人口將面臨著缺水問題。隨著科學技術的發展，人們興修水利，因此形成了一些專門與水有關的研究領域，如水力學、水文科學、水處理等，進行海水淡化、純水淨化及廢水處理。

隨著都市化、工業發展發展也帶來廢水排放等問題。目前高科技產業包括：半導體、電子、航太、生物技術及通訊等產業，主要產生重金屬廢水、有機溶劑廢水及酸鹼廢液，而生物技術產業所排放的廢水特性與其他科技產業產生的廢水不同 [1]；生物技術產業是近年來的新興科技產業，部分製程、原料或產品多是以蛋白質、胺基酸形式組成，因此所排放的廢水具有高 BOD，且易造成環境臭味及生物傳染性的污染 [1]。

近年來，以薄膜技術進行汙水處理或飲用水純化，因具有高效率且節省能源等優點，而被視為是最快速且有效的處理回收程序。如表 1 薄膜常以孔徑大小作為分離的依據，例如：微濾 (microfiltration, MF, 孔徑 $0.1 \mu\text{m}$)、超濾 (ultrafiltration, UF, 孔徑 $0.01 \mu\text{m}$)、奈濾 (nanofiltration, NF, 孔徑 $0.001 \mu\text{m}$)、逆滲透 (reverse osmosis, RO, 孔徑 $0.0001 \mu\text{m}$) 等技術 [2]。

表 1 薄膜種類

薄膜種類	微濾 (microfiltration, MF)	超濾 (ultrafiltration, UF)	奈濾 (nanofiltration, NF)	逆滲透 (reverse osmosis, RO)
孔徑	0.1	0.01	0.001	0.0001
分子量	<100	<200	<2000	<500000
分離物質	細菌、懸浮固體物	細菌、懸浮固體物、 高分子有機物、膠體 物質	細菌、懸浮固體物、 高分子有機物、高 分子無機物	細菌、懸浮固體物、 有機物、離子

在生物分離技術上，目前研究發展主要以改善薄膜選擇性並提高通量。圖 1 薄膜是過濾分離的主要元件，可視為兩相之間具有穿透選擇性的屏障或是界面，對於薄膜的性能可以選擇性與流動性作為參數[3]。

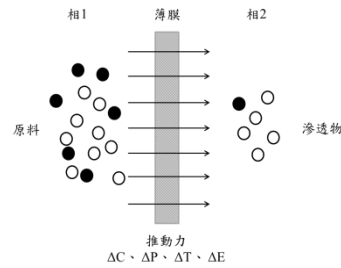


圖 1 薄膜過濾分離

過去 20 年，薄膜常以孔徑大小或電荷為依據進行蛋白質分離。其中，UF 膜能截留蛋白質及其他大分子，其應用包括過濾含有蛋白質，肽、胺基酸、鹽和其他含有生物性之溶液[2]。

以薄膜進行牛血清蛋白(bovine serum albumin, BSA)的過濾時，將會因薄膜的表面形態、孔洞結構、親疏水性等性質[4-6]而產生不同的過濾機制如：篩阻、吸附、布朗運動、截留、慣性碰撞等方式[7]，因此，當過濾污染物後在薄膜上所產生積垢，其機制包括:完全阻塞、標準阻塞、中間阻塞、濾餅阻塞[2, 7]等。

薄膜進行污染物過濾時會受薄膜本身之性質和污染物之粒徑大小、親疏水性、帶電性等影響，因此，薄膜材料的物化性質將會直接的影響水處理的效能。在眾多的薄膜材料中，PVDF 因具有好的耐化性、熱穩定性、機械性質[8, 9]而常被使用於水處理程序中，但因 PVDF 具有疏水性質，往往容易造成薄膜嚴重積垢、通量快速下降[8-10]等問題。因此，在本研究中，將摻雜親水性 CAP 對 PVDF 膜進行改質探討污染物過濾之情形，同時也將過濾後之薄膜進行反洗，並探討反洗後之回復率，並利用阻力串連模式進一步進行阻抗分析。

1-2 研究動機與目的

在所有高分子種類中，聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 具有高的機械強度、熱穩定性和耐化性[11]，但缺點疏水性質。而醋酸纖維(CA)是屬於親水性高分子材料或高吸水性高分子材料，其高分子材料多以澱粉、纖維素組成[12]，其分子中的親水性官能基與水產生鍵結，形成水合結構。且有文獻[13]指出，

cellulose/PVDF 複合膜間具有較佳的相容性，可藉由混合改善 PVDF 高分子的缺點。

因此，本研究以聚偏氟乙烯 (PVDF)、醋酸纖維素丙酸(CAP)高分子做為薄膜的前趨物，利用相轉法製備親水性高分子複合薄膜，並探討相轉換參數、混配比和親疏水性等因素，對薄膜純水通量值、蛋白質阻絕率及阻抗之影響。並將所製備之薄膜進行 FESEM、FTIR、接觸角等特性分析，以鑑定該薄膜之形態、表面粗糙度、官能基及熱穩定性等性質與純水通量值、蛋白質阻絕率之關係。

本研究所針對的目標為：

- a. 了解蛋白質之特性，並選擇適用於過濾蛋白質之薄膜種類並比較其特性。
- b. 獲得 CAP/PVDF 薄膜的最佳配比，在使用於過濾污染物上(孔徑大小、親疏水性等)，並達到所預期之薄膜之去除效率以及阻抗分析。
- c. 藉由蛋白質過濾，獲得薄膜與蛋白質之間的相互作用力對過濾效果的影響以及其影響因子。

1-3 研究架構

本研究架構如圖 2 所示，主要包括文獻資料收集、薄膜的基本特性、原理及利用薄膜的滲透試驗和特性分析來針對薄膜的操作效果和薄膜本身成份及特性做進一步探討，以下為上述內容分別說明：

(1) 文獻資料收集

尋找相關高分子薄膜製備程序的方法，以製備出高通量、抗積垢性之複合薄膜。再藉由文獻之相關研究，評估適用於蛋白質過濾之前驅物應用於蛋白質過濾及阻抗分析作為本研究的主題。

(2) 薄膜基本特性、原理資料建立-設計製備薄膜之參數條件及過濾條件，包含：

- a. 選擇高分子複合膜之配比及濃度。
- b. 找出製備時鑄模液溫度、凝固浴溫度。

- c. 建立滲透試驗之過水設備系統並找出試驗時的壓力條件和時間。
- d. 設計過濾蛋白質溶液之流程:緩衝溶液配置、蛋白質濃度、過濾時間、壓力條件等。

(3) 薄膜之特性分析

- a. 場發掃描式電子顯微鏡(FESEM)：觀察薄膜表面及側面結構。
- b. 全反射式傅立葉轉換紅外光線光譜儀(ATR-FTIR)：了解薄膜其官能基之變化。
- c. 接觸角量測(contact angle)：分析薄膜本身之親疏水性質。
- d. 黏滯度測量儀：可測得鑄模液本身黏滯度大小。
- e. 掃描式原子探測顯微鏡(AFM)：可評估薄膜表面之粗糙度以及孔洞分佈情形。
- f. X光繞射儀(XRD)：判定薄膜結晶狀況。
- g. 含水量(EWC)：分析薄膜孔隙率或水含量。

(4) 薄膜純水滲透試驗進行

將選用去離子水作為飼水端，並進行過濾滲透試驗，操作時間為 120 分鐘，觀察其滲透通量之變化及觀察複合膜不同配比之過濾時所受的膜本身阻抗之影響。

(5) 薄膜分離效能試驗:

將配置之蛋白質溶液，經由過濾、反洗重複循環，藉此了解薄膜本身通量、回復率，以及了解其對蛋白質阻絕率，判斷薄膜之親疏水性對分離效能的影響。

(6) 數據整理、效果評估及報告撰寫

以濕式相轉換法製備高分子薄膜，並藉由不同 CAP/PVDF 配比改質 PVDF 膜孔洞結構以及親疏水性，並且進行純水通量試驗及污染物過濾，判斷薄膜之分離效能，並以特性分析觀察其表面型態、孔洞結構、阻抗分析等特性對薄膜之分離效能和污染物去除效能之影響。

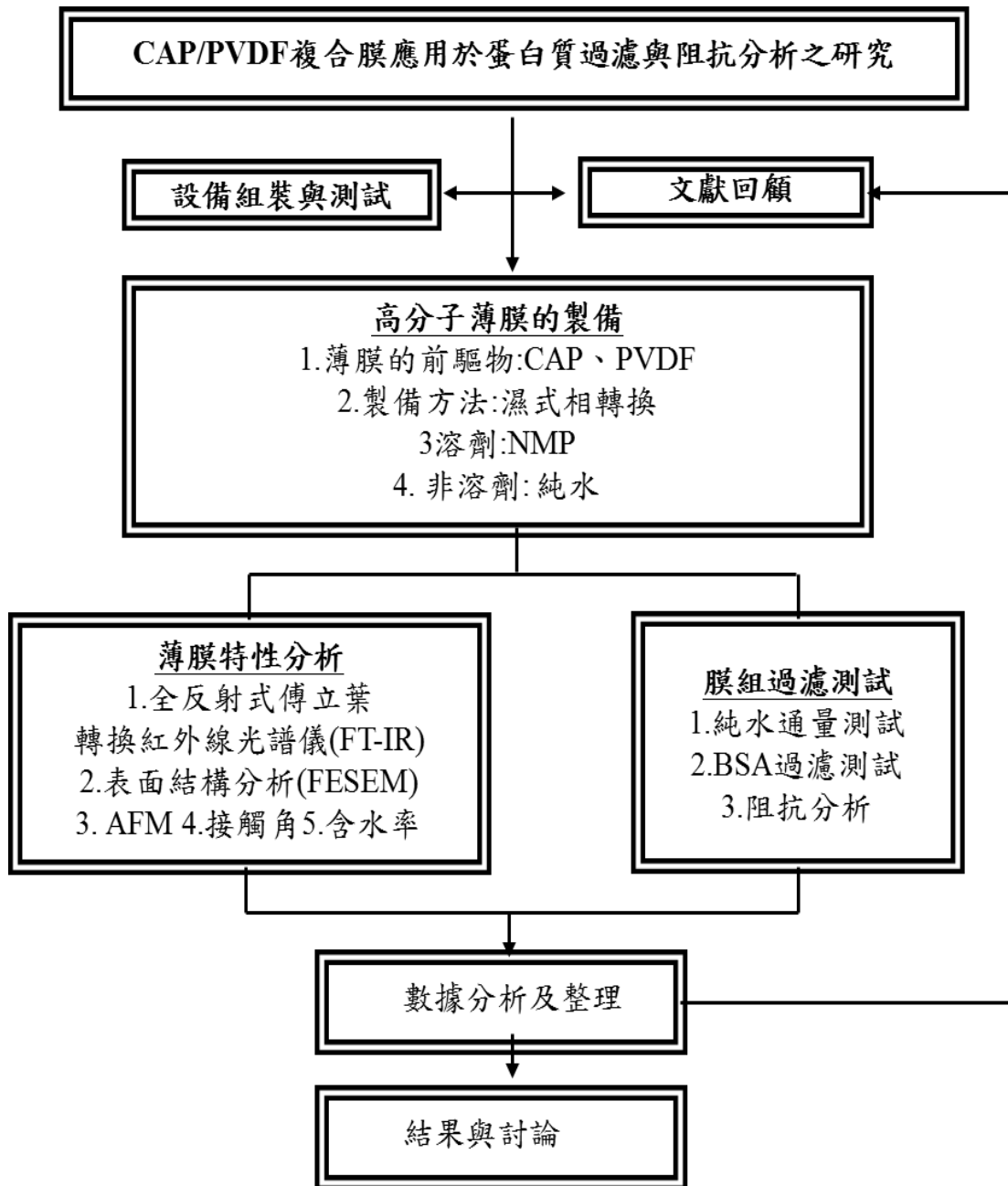


圖 2 實驗架構圖

第二章 文獻回顧

2-1 蛋白質基本特性

2-1-1 蛋白質結構

蛋白質是由一條或多條多肽鏈組成，其結構可依次分為四級，具有維持蛋白質持有結構的作用力，除了一級結構的肽鍵和三及結構中的雙硫鍵為共價鍵外，其餘二、三、四級結構的維持都是靠較弱的氫鍵、離子鍵、凡得瓦爾或疏水作用等非共價的作用力[14]。

2-1-2 蛋白質之酸鹼性質

因胺基酸具有酸鹼之性質，依照布忍司特-洛瑞(Bronsted-Lowry)的酸鹼學說，酸是質子的提供者，鹼是質子的受體，亦為兩性電解質(ampholytes)。蛋白質係由胺基酸所組成的大分子，所以也具有胺基酸的羧基和胺基，具有酸鹼之性質，亦為兩性電解質(ampholytes)[14]。

2-1-3 蛋白質之等電點

如圖3[15]因蛋白質為兩性離子，則溶液的pH值會因酸鹼性而使胺基或羧基解離形成帶正電之陽離子或帶負電之陰離子，若處於兩性離子狀態的蛋白質在電場中，其分子未產生移動，則此時溶液之pH值亦為該物質之等電點(Isoelectric point)即表示正、負電荷數相等[15]。

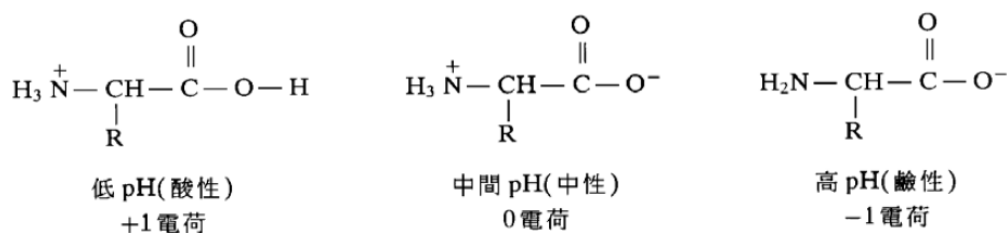


圖 3 蛋白質(胺基酸)的帶電性與不同酸鹼度之關係

2-2 過濾蛋白質之常用薄膜種類

藉由文獻回顧可知因為聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)本身具有好的耐化性、熱穩定性、機械性質[8, 9]。但PVDF為疏水性質，易造成薄膜嚴重積垢、

通量快速下降[8-10]。如表2所示，大部份文獻會經由Chitosan、SBA- 15、CAP等其他物質進行改質來提高PVDF表面塗層的親水性。其中高分子CAP有較多的酸基跟羰基，可增加PVDF薄膜的親水性，因此選用CAP/PVDF做為過濾污染物之薄膜材質[16]。

表2 比較過濾蛋白質之薄膜種類

文獻	薄膜種類	改善結果
[8]	PVDF/chitosan	可提高表面塗層的親水性
[9]	SBA-15/PVDF	SBA- 15 表面的顆粒具有高比表面積和大量的羥基 (-OH)，可增加親水性。
[10]	EVOH、PES、PVDF	EVOH 為親水性
[16]	PES/PVP/CAP	<ul style="list-style-type: none"> ◆ CAP 作為抗積垢劑且有較多的酸基跟羰基。 ◆ PES 有高的化學性和機械強度，但為疏水性。 ◆ 鄰苯二甲酸醋酸纖維素 (CAP) 為親水性聚合物，與 PES 混合能夠改善薄膜的疏水性。 ◆ 醋酸纖維素不適合腐蝕性清潔，因低氧化和化學抗性和機械強度較差。
[17]	PVDF、PC	僅探討未經改質之 PVDF、PC 薄膜，進行蛋白質過濾並探討阻抗行為、積垢機制與薄膜間的關係

2-3 成膜機制

學者普遍認為成膜系統(高分子-溶劑-非溶劑)中的熱力學性質(如 binodal curve、spinodal curve...等)是造成相分離行為之因素之一；另一則是溶劑-非溶劑間的之質傳交換速率與相分離後合併成長現象的動力學行為等因素，皆會影響成膜過程之形態[18]。

2-3-1 熱力學

高分子、溶劑、非溶劑三成分之間的熱力學理論，是探討成膜機制的基礎[19]。在任一系統中，不管是封閉還是開放系統，均可由狀態函數描述:內能(U)、焓(H)、熵(S)和自由焓(G)[20]。這些狀態函數是決定過程是平衡還是要發生變化。依定溫

度、壓力下平衡的標準自由焓(G)決定，其定義為： $G=H-TS$ 。

其中 ΔH 為混合焓， ΔS 為混合熵。對於聚合物體系，混合熵 ΔS 很小，因此溶解度會取決於 ΔH ，因此了解對於高分子熱力學行為，則必須對系統中之自由能有更進一步的了解[19-21]。

熱力學三成分等溫平衡相圖之相關位置如圖4[18]所示，圖4中包括binodal curve、Spinodal curve、固化曲線(vitrification line)、膠化曲線(gelation line)及臨界點(critical point, CP)與Berghmans point (B)等相關位置。成膜過程通常由勻相鑄膜液組成(圖4 V區)，藉由溶劑與非溶劑交換導致組成進入圖4的 I，II，III，IV，V，VI區域中而發生相分離固化成膜，其各區域所對應可能發生的結構如圖4。因此若藉由了解系統組成成分，則可透過相圖了解其可能發生的結構[18]。

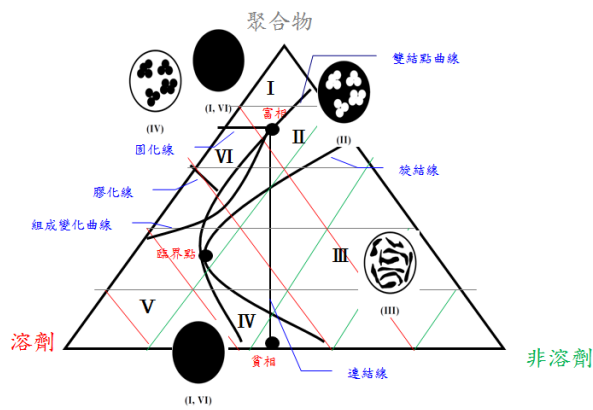


圖 4 聚合物富相(黑)和聚合物貧相(白) (A)緻密結構(Dense structure), (B)海綿結構(Sponge structure), (C)雙連續構造(Bi-continuous or lacy structure) (D) 未成核(Nodules)

2-3-2 動力學

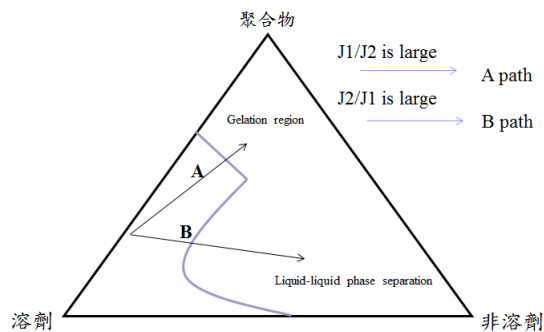


圖5 成膜的示意圖

探討三成分系統之成膜行為，主要可從兩方面切入，一為溶劑與非溶劑間質傳交換的現象，另一為相分離後結構成長之合併現象，此兩項動力學行為均會對薄膜型態有著重要影響[18, 19]。

質傳動力學:是指在成膜過程中，薄膜取決於溶劑-非溶劑間的交換速率[18, 19, 22]。若將凝聚劑滲透進入鑄膜液的通量為 J_1 ，溶劑的流出通量為 J_2 。則就定性方面而言， J_1 和 J_2 的比值可做為薄膜孔隙度高低的指標。如圖5[18]所示，當 J_2 / J_1 比值較小時，代表凝聚劑容易進入鑄膜液中，因此成膜路徑易進入相分離區，鑄膜液相分離程度也較大，薄膜孔隙度相對也較高。相對的， J_2 / J_1 比值較大時，代表凝聚劑不易進入鑄膜液中，因此成膜路徑不易進入相分離區，薄膜孔隙度較小。

合併成長行為動力學:主要探討的是三成分系統於相分離發生後之合併現象。根據在不同區域之溶液組成及不同的相分離機制，則相分離發生後的合併現象將有所不同[18]。

圖6[19]主要探討不同相分離路徑對薄膜結構的影響: 途徑A:表面因其高分子濃度較低，在相分離過程中進入Spinodal區域時，同時水為強非溶劑，可以快速固定相分離初期結構，而產生多孔通聯狀的花邊結構。途徑B:底層因高分子濃度提高，相對的黏度會跟著增加，使薄膜結構產生緻密層與孔洞較小的海綿結構[19]。

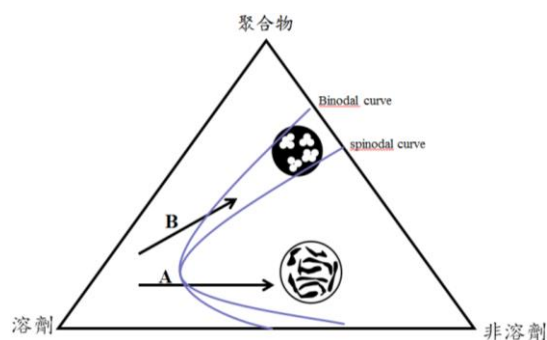


圖 6 比較不同相分離機制的薄膜結構

2-3-3 立即相分離和延遲相分離

圖7[18]立即式相分離和延遲式相分離:主要探討高分子溶液在成膜時，相分離速度的快慢。前者指進入非溶劑中立即成膜，後者指進入非溶劑後要經歷一段時間才能成膜 [20]。

當成膜時產生立即相分離，薄膜會形成較薄的表層，和巨孔底層，此時薄膜也會有較高的孔隙率；相反的，延遲相分離，會形成較厚的薄膜表層和海綿狀結構的底層[20]。

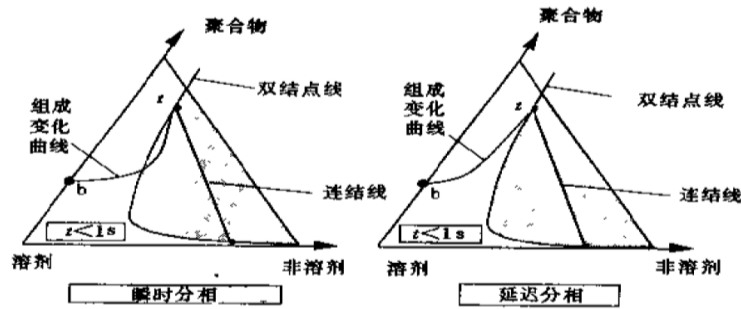


圖 7 立即式相分離和延遲式相分

2-4 成膜方法

- (a) 相轉換:亦即相轉換,指的是將均勻之液相高分子溶液轉變成固相之高分子薄膜。相轉換法是一常見的薄膜製備方法,其中以下兩種方法較為常見[11]:
- (1) 熱誘導式相轉換法(Thermally induced phase separation, TIPS):是鑄膜後控制其降溫速率及溫度變化,調整其相分離行為,藉此改變不同薄膜結構的形成[11, 23]。
 - (2) 浸沒沉澱(immersion precipitation, IP):將高分子溶液浸泡在非溶劑中,讓溶劑與非溶劑進行交換,利用非溶劑將高分子溶液中的溶劑萃取出來,同時非溶劑也進入高分子溶液中,導致高分子溶解度下降而發生相分離,最後固化成膜。以PVDF來說,在薄膜製備過程中PVDF的結晶度及結晶相等條件會受到溶劑、非溶劑、溶解溫度、沉澱溫度、凝固浴的介質影響[11, 24-26]。
- (b) 無機粒子:在膜鑄型存在分散的無機分子改善薄膜的性能和性質[11]。
- (c) 燒結法:將高分子粒子或粉末加熱到接近的高分子融點之溫度,使粒子軟化並互相連結,此時粒子與粒子間會形成微細孔隙且膜材呈現高孔隙度[11]。
- (d) 蝕刻軌跡:利用高能射線照射薄膜,會在薄膜上留下射線穿孔軌跡,同時穿孔軌跡附近的高分子會被打斷成小分子,此時將薄膜浸入蝕刻槽,將小分子溶出,以得均一孔洞之分佈[11]。

2-5 薄膜過濾機制

污染物進行過濾時，其污染物主要藉由薄膜孔徑及污染物粒徑大小之間關係產生不同物理運動，進而達到分離的目的[7]。

- (a) 篩阻(sieving) :水中污染物因受壓力過濾於薄膜，則將大於薄膜孔徑之污染物分子阻絕在薄膜表面，進行污染物過濾。
- (b) 吸附(absorption) :當進行污染物過濾時，小分子的污染物會吸附於薄膜孔洞內部，以吸附方式進行去除。
- (c) 布朗運動(Brownian diffusion) :當系統中的流速降低，其粒徑小的分子顆粒會互相互作用，增加粒子與薄膜孔洞接觸，進而被截留。
- (d) 截留(interception) :分離過程中，污染物粒徑大於薄膜孔洞其大分子顆粒可直接由薄膜孔洞直接補捉。
- (e) 慣性碰撞(inertial impaction) :當污染物分子進入薄膜孔洞後，因分子顆粒過大或過重，而偏離原本薄膜的流力線方向。

2-6 影響蛋白質過濾效率的主要因素

進行污染物過濾時，可能會影響的參數大致上可分為薄膜特性、飼水特性、流體力學[27, 28]。

2-6-1 薄膜特性

- (a) 薄膜的粗糙度: 當薄膜表面粗糙度大者，其初始通量會較大，但是通量衰減現象也會較嚴重。其初始通量時可能因薄膜表面粗糙度大，污染物積垢易沉積，因此粗糙度大者通量下降速度比平滑面快[11, 22]。
- (b) 親疏水性: 藉由接觸角量測來判斷薄膜其親疏水性，疏水性的薄膜其接觸角較大，通量快速衰減易造成薄膜嚴重積垢[27, 28]。
- (c) 孔徑大小: 薄膜孔徑和污染物質粒徑大小影響通量，而相對污染物粒徑為大孔徑的薄膜，初始通量較高但衰減也較嚴重[27, 28]。
- (d) 表面電荷: 大部分薄膜表面都帶負電，當薄膜與污染物皆帶相同電荷時會產生相

斥作用，則通量衰減現象較不嚴重[27, 28]。

2-6-2 飼水特性

- (a) PH值:改變PH值會影響電中性點和溶解性，甚至是進流液溶質的特性。蛋白質在電中性點時溶解性最低、產生積垢最少[27, 28]。
- (b) 溫度:當增加污染物溫度時通常會造成較高的通量，但也有例外[27, 28]。
- (c) 濃度:當污染物濃度增加，其通量會降低，且當污染物濃度改變時，相對於黏滯性、密度、擴散係數都會受影響[27, 28]。
- (d) 離子強度:高離子強度，會造成較嚴重的通量下降。是因減少靜電力所成的雙電層[27, 28]。
- (e) 二價陽離子:鈣和鎂離子對污染物積垢的影響，可藉由NaCl來調整離子強度[27, 28]。

2-6-3 流體力學

是指受滲透通量、掃流速度、壓力的影響[29]。雖然透膜壓增加，可使污染物中的粒子受到較強的驅動力，較容易沉積在薄膜表面上，而通過薄膜孔洞或累積在膜面上，會使濾餅孔隙度降低，阻力上升，濾速衰減嚴重[2, 30]。

如圖8[2, 30]依力平衡模型(force balance model)進行濾餅的探討、蛋白質分子的過濾運動、積垢分子間的相互作用及積垢對表面的相互作用力，包括凡得瓦爾力、靜電作用力、酸鹼相互作用力[2, 30]。

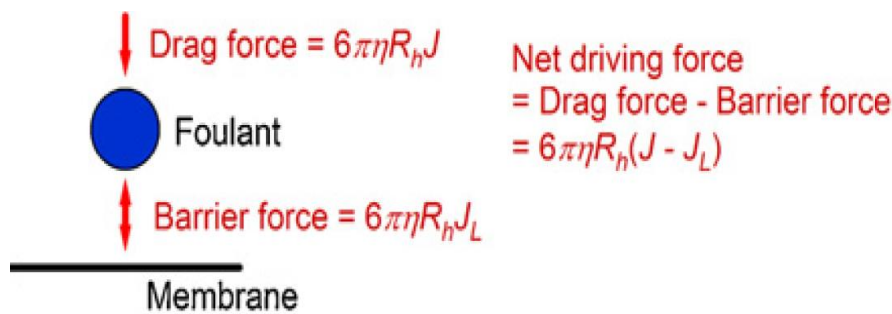


圖 8 薄膜-積垢間相互作用之概念模型

2-7 薄膜積垢機制

如圖9[2, 28]藉由顆粒阻塞的位置將薄膜積垢分成以下四種型式包括:完全阻塞(complete blocking)、標準阻塞(standard blocking)、中間阻塞(intermediate blocking)、濾餅阻塞(cake blocking)。則阻抗分析包括:薄膜本身的阻抗(R_m)、可逆與不可逆的阻抗以及總阻抗(R_t)。由此可進一步得知薄膜對污染物的去除率、阻抗分析以及積垢的現象再經由反洗之後求得恢復率[2, 28]。

- (a) 完全阻塞(complete blocking): 指污染物粒徑與薄膜孔徑差不多，當過濾時污染物粒子剛好堵塞住薄膜孔洞，使得污染物可以通過薄膜的孔洞數目變少，造成濾速降低。
- (b) 標準阻塞(standard blocking): 指污染物粒徑小於薄膜孔徑，使污染物粒子吸附、沉積在薄膜孔洞內部。
- (c) 中間阻塞(intermediate blocking): 與完全阻塞相似，但污染物粒除了堵塞薄膜孔洞外，也會在表面形成粒子層。
- (d) 濾餅阻塞(cake blocking): 指污染物粒徑大於薄膜孔徑，則污染物會累積在薄膜表面，形成一層濾餅層，使通量衰減。

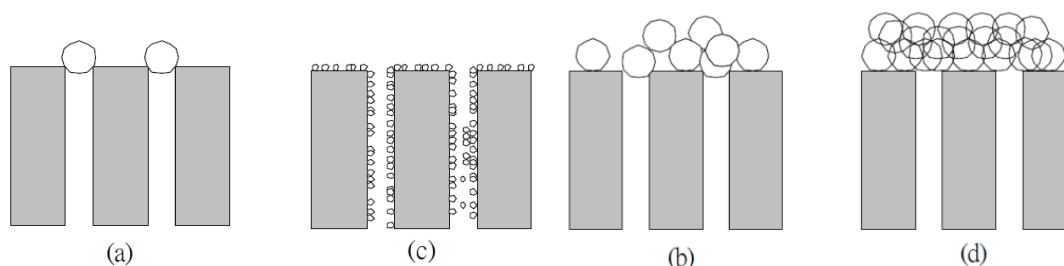


圖 9 薄膜積垢機制：(a)完全阻塞、(b)標準阻塞
、(c)中間阻塞、(d)濾餅阻塞

2-8 阻抗分析

薄膜進行污染物的過濾時，可利用阻力串聯模式來評估阻抗種類與大小，當以純水通過乾淨薄膜時，其純水滲透液通量(J_{iw})與操作壓力(ΔP)之關係式(1)[8, 9, 31]，並進一步求得薄膜本身阻抗值(R_m)計算如下式(2):

$$J_{iw} = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \dots\dots\dots(1)$$

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_{iw}} \dots\dots\dots(2)$$

接著進行污染物過濾實驗時，其污染物滲透液通量(J)與操作壓力(ΔP)之關係式(3)[9, 17, 31]，可求得總阻抗(R_t) 計算如下式(4):

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \dots\dots\dots(3)$$

$$R_t = \frac{\Delta P}{\mu J} \dots\dots\dots(4)$$

總阻抗(R_t)為薄膜本身的阻抗(R_m)及可逆與不可逆的阻抗(R_{ir} 、 R_r)，其關係式[9, 17, 31]如下:

$$R_t = R_m + R_{ir} + R_r$$

當薄膜進行反洗(J_{bw})後，可將可逆積垢(R_r)去除，則此時阻抗為不可逆阻抗(R_{ir})和薄膜本身之阻抗(R_m)，可經下列關係式(5)求出 R_{ir} [17, 32]:

$$R_{ir} = \frac{\Delta P}{\mu J_{iw}} - \frac{\Delta P}{\mu J_{bw}} \dots\dots\dots (5)$$

當污染物過濾通量(J)扣除薄膜進行反洗(J_{bw})後之通量，可求得可逆積垢之阻抗(R_r)，並經下列關係式求出 R_r (6)[17, 32]:

$$R_r = \frac{\Delta P}{\mu J} - \frac{\Delta P}{\mu J_{bw}} \dots\dots\dots(6)$$

當進行純水通量測試及污染物過濾後，可得知薄膜阻絕積垢的拒絕率及進行二次污染物過率之回復率[9, 32]。

第三章 實驗設備與方法

3-1 實驗藥品

- (1) 聚偏氟乙烯 Poly (vinylidene fluoride , PVDF) , Sigma-Aldrich , Mw 534,000(GPC)。
- (2) 纖維素乙酸酯丙酸酯(Cellulose acetate propionate , CAP) , Sigma-Aldrich , Mw75,000(GPC)。
- (3) N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP): Mallinckrodt Chemical Co. , USA 。
- (4) 牛血清蛋白(bovine serum albumin, BSA): Sigma-Aldrich , Mw67,000 , $\geq 98\%$
- (5) 磷酸氫二鈉($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$):J.T.Baker , Mw268.07
- (6) 磷酸二氫鈉($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$):Sigma-Aldrich , Mw119.98 , $\geq 98\%$
- (7) 去離子水

3-2 實驗器材及實驗設備

- (1) 加熱磁力攪拌器(magnetic stirrer/heater): Corning , PC-420D
- (2) 超音波振盪器:宏惇有限公司 , LEO-803S
- (3) 鑄膜刮刀:資商貿易有限公司 , D-58675
- (4) 塗膜玻璃片
- (5) 刮膜機:汎晨工業有限公司 , 7300CV
- (6) 玻璃水槽
- (7) 電子天平(electronic balance):AB104-S
- (8) 表面結構分析(FESEM)
- (9) 全反射式傅立葉轉換紅外光線光譜儀(ATR-FTIR)

- (10) 掃瞄式原子探測顯微鏡(AFM)
- (11) 黏滯度測量儀
- (12) 接觸角測定儀
- (13) 模組過濾設備
- (14) 紫外光-可見光分光光度計

3-3 實驗流程

3-3-1 高分子薄膜之製備

表 3 薄膜組成

Membrane Code	PVDF/CAP Blend ratio	Casting solution (wt%)		
		PVDF	CAP	NMP
PVDF	100:0	18	0	
P75C25	75:25	13.5	4.5	
P50C50	50:50	9	9	82
P25C75	25:75	4.5	13.5	
CAP	0:100	0	18	

配製含特定組成之 PVDF、CAP、NMP 之鑄造液，如表 3 所示。其製備複合膜流程如圖 10、11，先將配置之溶液隔水加熱至 75 °C 均勻攪拌 90 分鐘使鑄膜液成透明狀，由超音波震盪去除氣泡，再經刮膜機刮膜後，利用濕式相轉換程序，將薄膜放入非溶劑中(去離子水)進行相分離，成膜後會將其保存於二次水/酒精中靜待純水通量試驗及蛋白質過濾，並將欲特性分析之薄膜在室溫下乾燥。

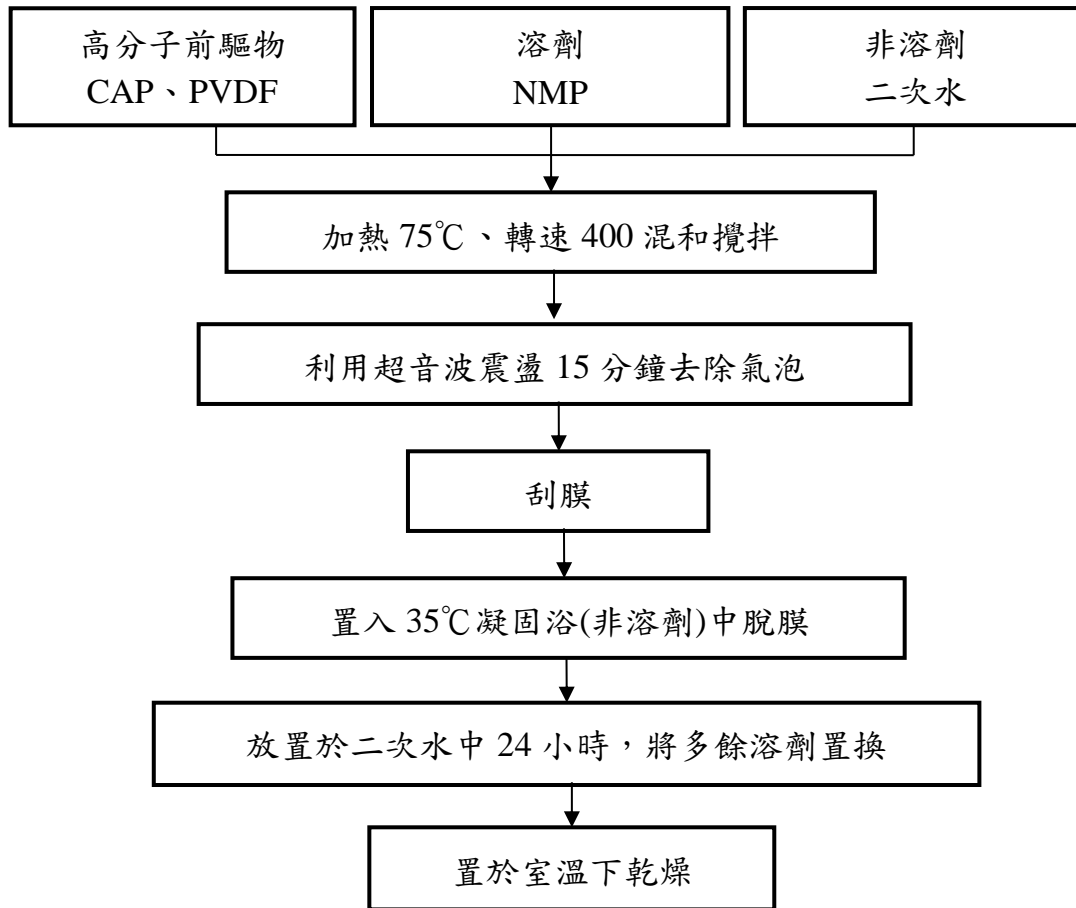


圖 10 薄膜製備流程

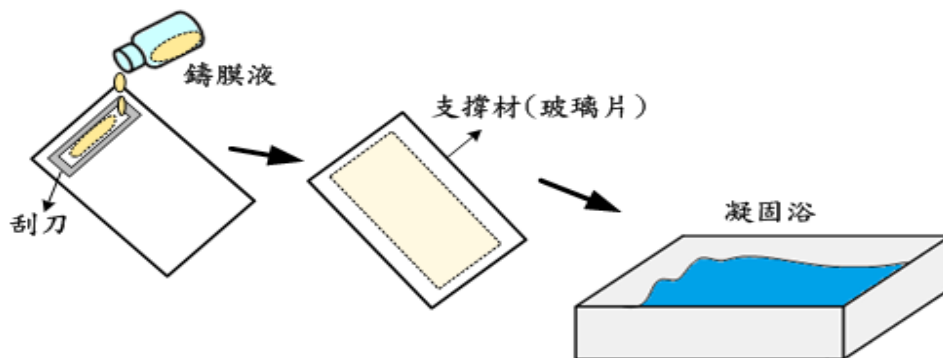


圖 11 薄膜製備示意圖

3-3-2 建立溶液中蛋白質濃度與紫外光譜儀吸收度之標準關係線

圖 12 為配置蛋白質檢量線流程(減量線配置結果於圖)，分別配置不同 pH 值之 BSA 溶液濃度分別為 1000、700、500、300、100ppm，並經由紫外光-分光光度計進行量測，其結果如圖 13。

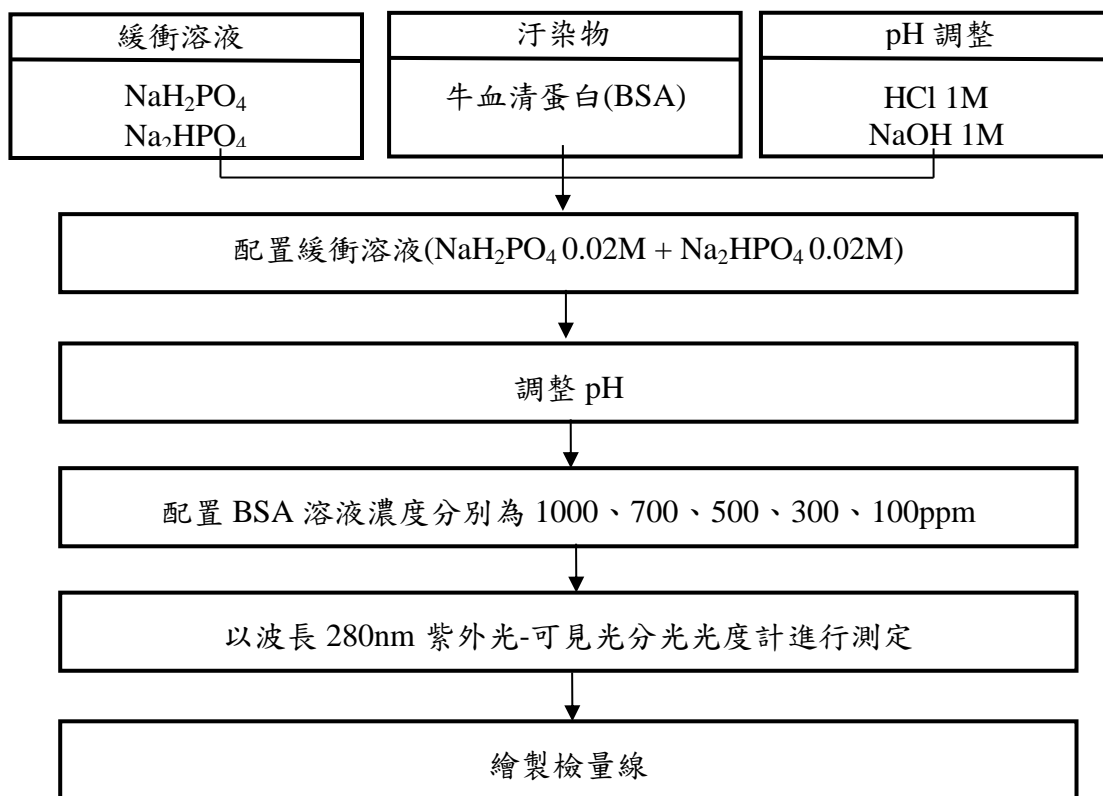


圖 12 配置蛋白質檢量線流程

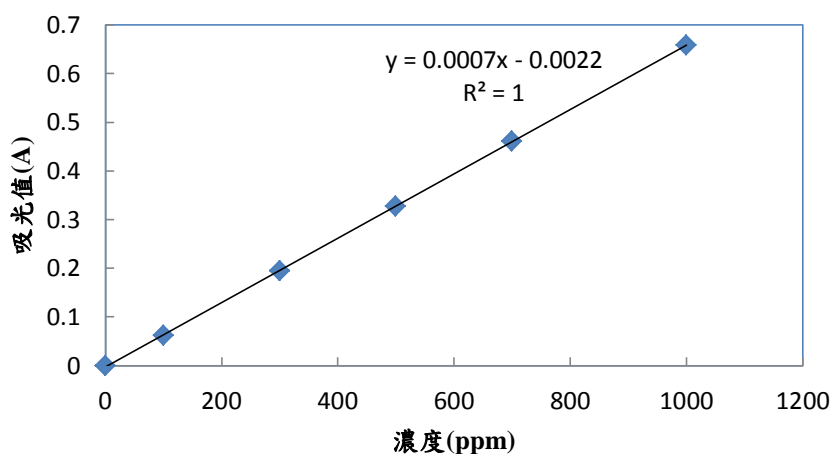


圖 13 蛋白質檢量線

3-3-3 蛋白質過濾與阻抗分析

本研究實驗設備採用板框式垂直流平板式單元模組進行純水通量測定及蛋白質過濾實驗。包含有板框式過濾模組、抽水幫浦、電子天平、壓力閥、壓力錶、不鏽鋼管線等。如下圖14所示。蛋白質過濾流程，將預過濾之薄膜放入膜組，先進行純水過濾，使薄膜與膜組充滿水，使通量至穩定後(q)，接著過濾BSA緩衝溶液(cp1)，使BSA緩衝溶液經由壓力驅動下通過薄膜，因薄膜與蛋白質粒徑之關係，會產生不同的過濾機制，最後取用過濾後之BSA緩衝溶液(cp2)，進而可推算薄膜之阻絕率。接著再經由二次水反洗，去除可逆之積垢，並重複經以上步驟，可得知恢復率及整個蛋白質過濾之通量變化。進行阻抗分析時，可利用阻力串聯模式來評估:詳細計算公式，請見3-8節。

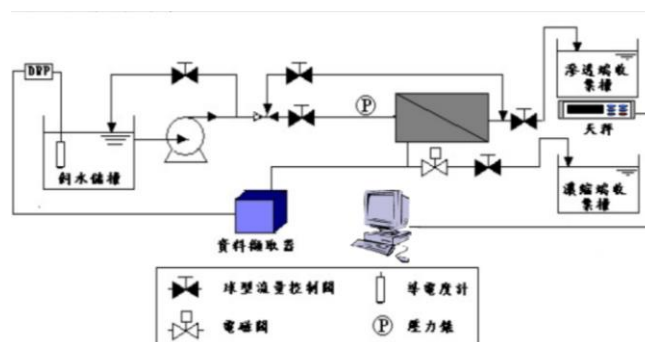


圖14 膜組過濾之設備裝置圖

3-4 薄膜特性分析

本研究所使用薄膜均放置乾燥箱中保存，以作為後續實驗及基本性質分析使用。各項的分析方法分別如下：

3-4-1 全反射式傅立葉轉換紅外光線光譜儀(ATR-FTIR)：

利用 IR 光譜圖來判定薄膜中的特定官能基(functional group)的特定吸收頻率。以辨識薄膜的組成。(型號：JASCO-4100)。

3-4-2 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)：

薄膜的表面結構及型態是利用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)來做觀察，其為中興大學貴儀中心之工學院的儀器，型號 JEOL JSM-6700F Field Emission Scanning Electron Microscope。先沾取一點點的碳膠塗在試片上，在取些許的薄膜塗抹在碳膠上，等碳膠乾後便能進行觀察。EDS 為電子顯微鏡附加之重要工具，

除了可以對物質進行定性外也可以定量,但其定量結果並不精準,只能當作參考。

3-4-3 掃描式原子探測顯微鏡(AFM)

薄膜的表面粗糙度型態將利用掃描式原子探測顯微鏡來做觀察。主要是觀察表面型態及高低差(以粗糙係數表示),原子力顯微鏡是利用特製微小探針,來偵測探針與樣品表面之間的相互作用力,然後使用一個具有三相位移的掃描器,使探針在樣品表面做左右前後掃描,此時兩者距離在數至數百 Å (1-10nm)之間,紀錄掃描樣品表面上每點的垂直微調距離,便能得到樣品的等交互作用圖像及表面粗糙係數。

3-4-4 接觸角分析(Contact angle):

接觸角的量測可以用來評估薄膜表面的親疏水性質,其角度即為薄膜表面和水滴表面張力向量間的接觸角度,當接觸角度愈大,就表示其性質是愈疏水的。

第四章 結果討論

本研究試程為表 4，將使用高分子前驅物為 PVDF 以及 CAP，分別調整以下不同配比，再加入 82% 溶劑 NMP 製備高分子複合薄膜，並以純水作為非溶劑，進行相轉換，最後進行純水通量試驗、蛋白質過濾，並藉由 SEM、AFM、FTIR、Contact angle (接觸角) 特性分析，探討其對於蛋白質過濾及阻抗分析之影響。

表 4 各薄膜成分組成

Membrane code	Casting solution			Viscosity (cp)
	PVDF (wt%)	CAP (wt%)	NMP (wt%)	
PVDF	18	0		21764.17
P75C25	13.5	4.5		27041.59
P50C50	9	9	82	33300.75
P25C75	4.5	13.5		35931.18
CAP	0	18		36291.57

4-1 FTIR 分析結果

圖 15 為 CAP/PVDF 複合膜的 FTIR 吸收光譜。由圖譜可觀察出，純 PVDF 在 612 cm^{-1} 、 766 cm^{-1} 、 976 cm^{-1} 分別為 α 相的結晶結構[33]，PVDF 在 878 cm^{-1} 、 1072 cm^{-1} 、 1404 cm^{-1} 處分別有 $-\text{CF}_2$ 鍵結之吸收峰，在 1172 cm^{-1} 有 CF 伸縮振動的鍵結之吸收峰[34]。CAP 為親水性高分子，具有酸性 ($\text{O}=\text{C}-\text{OH}$) 和羰基官能團 ($\text{C}=\text{O}$) 會影響薄膜結構及性能，故在 1190 cm^{-1} 處有羧酸 C-O 伸縮鍵、 1320 cm^{-1} 處有酯類 C-O 伸縮鍵、 1228 cm^{-1} 處有 C-O-C，及 1749 cm^{-1} 處有酯類之 C=O 基特性吸收峰[13, 35]。

複合膜 P75C25、P50C50、P25C75 將會同時具備 PVDF 和 CAP 之特徵峰，且複合膜的光譜幾乎沒有移位現象，頻譜個別獨立。因 CAP 和 PVDF 之間的相互作用較弱，表明 CAP 和 PVDF 之間的相容性差[34]。

在複合膜中發現，在波長 612 cm^{-1} 、 766 cm^{-1} 、 976 cm^{-1} 的 PVDF α 相晶結構，因 CAP 的添加而減弱， 878 cm^{-1} 、 1072 cm^{-1} 、 1404 cm^{-1} 的 $-\text{CF}_2$ 及 1172 cm^{-1} 有 CF 鍵結之吸收峰也隨著 CAP 的添加量越大而吸收峰強度減少。

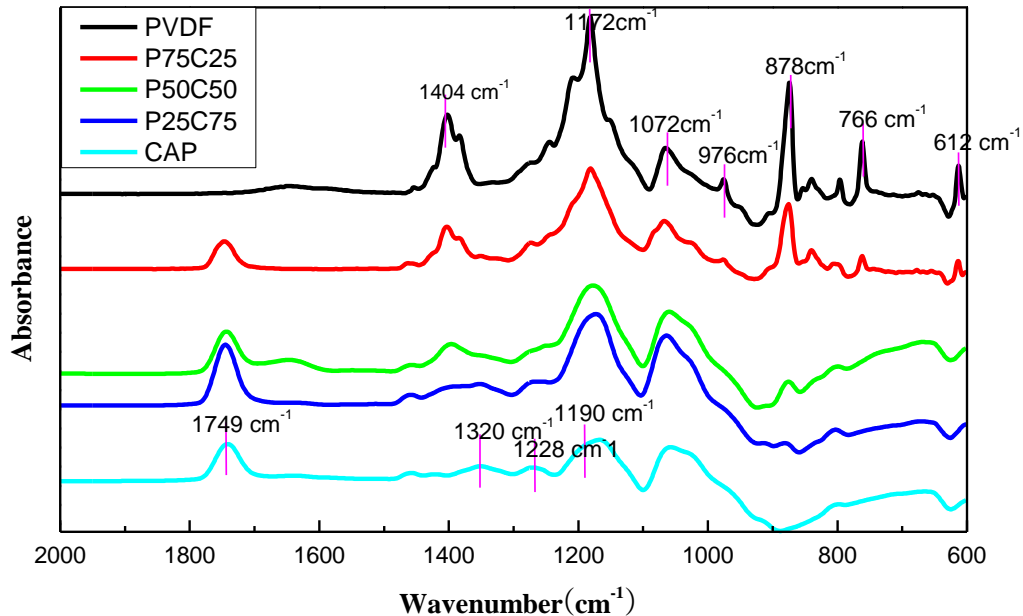


圖 15 CAP/PVDF 複合膜之 FTIR 分析結果

4-2 XRD 分析結果

PVDF 為半結晶性聚合，通常 PVDF 高分子其結晶度為 $35 \sim 70\%$ ，因為分子鏈的構形(conformation)不同而有四種結晶型態： α 、 β 、 γ 、 δ 四種結晶相，其中 α 與 β 相在室溫下較為穩定， γ 與 δ 相則較不穩定[11]。有文獻指出[36] PVDF 粉末由 XRD 分析結果可獲得五個主要的特徵峰分別為 $\alpha(020)$ 、 $\alpha(110)$ 、 $\alpha(120)$ 、 $\alpha(130)$ 、 $\alpha(200)$ 、 $\alpha(040)+(210)$ ，其對應的 2θ 角度分別為 18.3° 、 20.1° 、 26.6° 、 33.0° 、 35.5° 及 38.7° 。

由圖 16 PVDF/CAP 之複合膜 XRD 分析結果發現，PVDF 高分子薄膜在 2θ 角度分別為 18.3° 、 20.1° 、 26.6° 及 38.7° 時，所對應的特徵峰分別為 $\alpha(020)$ 、 $\alpha(110)$ 、 $\alpha(120)$ 、 $\alpha(040)+(210)$ ，但在複合膜中，隨著 CAP 添加量越多，則特徵峰 $\alpha(020)$ 、 $\alpha(110)$ 、 $\alpha(120)$ 、 $\alpha(040)+(210)$ 逐漸減弱。

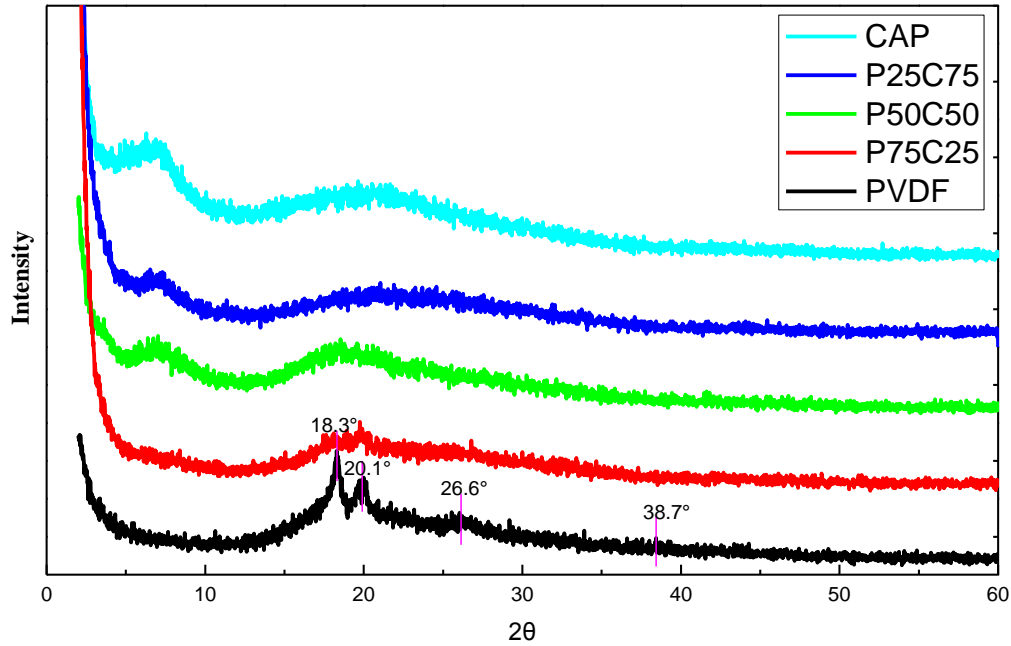


圖 16 PVDF/CAP 之複合膜 XRD 分析結果

4-3 薄膜結構型態

利用掃描式電子顯微鏡針對薄膜的表面(upper surface)及側面(cross-section)觀察不同配比之薄膜表面、側面結構型態。

PVDF 屬於半結晶聚合物，其 PVDF 鏈可形成四種不同之結晶形式，分別： α 、 β 、 γ 、 δ ，其中以 α 最為常見[11]。可由圖 17 5,000 和 100,000 倍率之 SEM 圖可以觀察到 PVDF(圖 12(a))及複合薄膜(圖 12(b、c、d))表面的結晶結構，其特點具有白點晶核，且球狀晶核周圍具有許多微小孔洞，複合膜也有類似的結構，且由圖 16 XRD 分析結果及 SEM 圖發現，其結晶結構隨著 CAP 添加量越多而強度變弱。有文獻[37, 38] 也發現類似的現象，在薄膜液液相分離後期時，結晶作用會發生在聚合物富相周圍，而形成微孔。

圖 a3 為 PVDF 斷面，其斷面除了不規則的巨孔之外還有海綿結構，則複合膜也有類似的結構，且隨著 CAP 添加量越多其複合膜巨孔之孔壁內部結構越緻密，除此之外，在複合膜斷面中，可發現在孔壁觀察到 PVDF 的球狀顆粒，這可表明相分離發生在複合膜中。在文獻[39]中也有類似的結果。

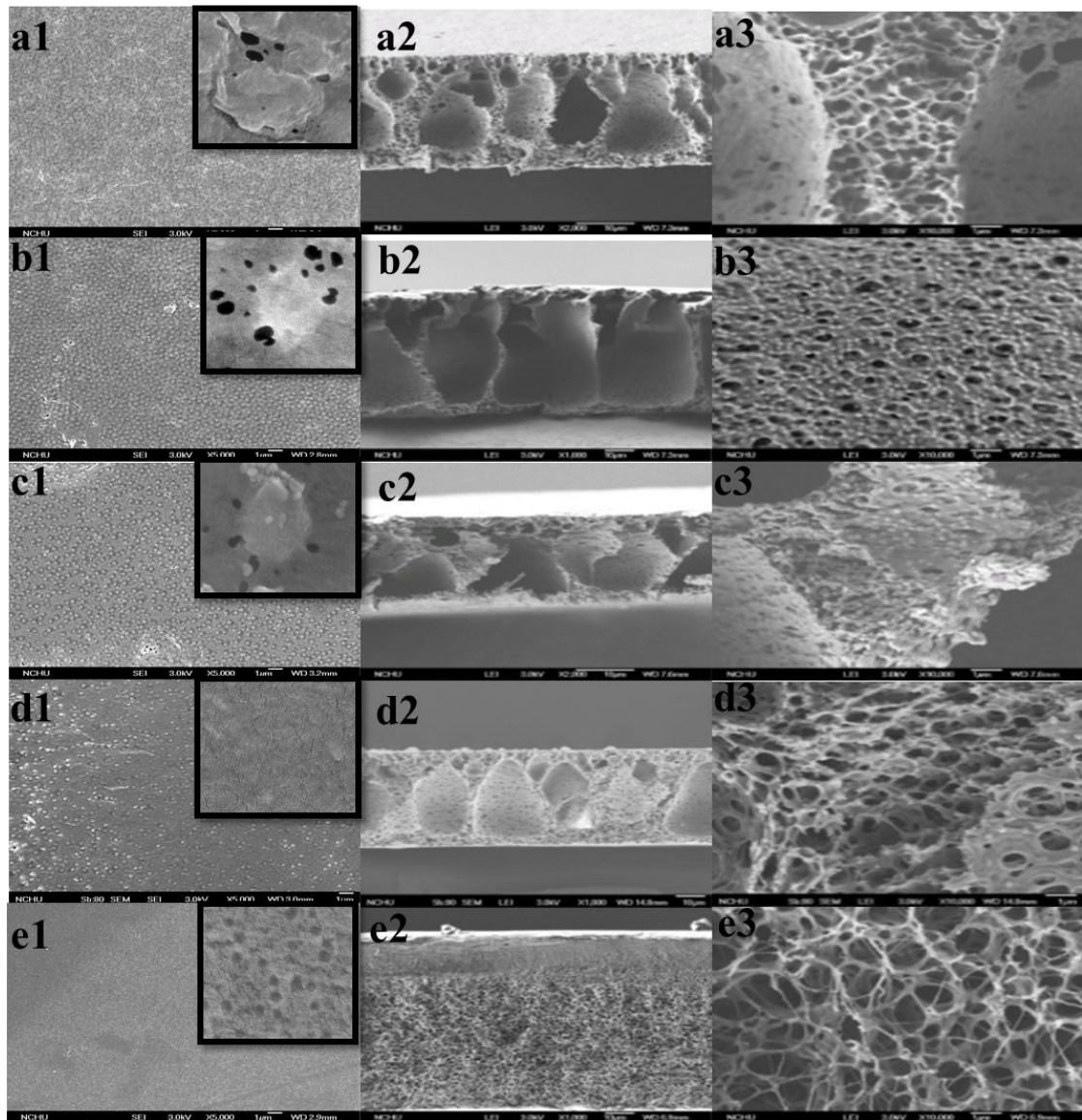


圖 17 CAP/PVDF 複合膜之表面(1)及斷面(3.4)形態 SEM 圖

(a) PVDF、(b)P75C25、(c)P50C50、(d)P25C75、(e)CAP

一般而言，薄膜孔洞結構的形成會取決於質傳動力學，也就是溶劑與非溶劑間的置換速度，且以非溶劑影響甚大，所以不同的非溶劑將是影響成膜速度快慢主要因素之一，且導致內部結構的差異。本研究所使用的非溶劑為純水，水在成膜系統中是屬於較強凝固劑，故在相轉換時成膜速度快，會導致巨大孔洞的形成[40]。

在 PVDF/NMP/Water 和 CAP/NMP/Water 三成分熱力學中，高分子/非溶劑、高分子/溶劑及溶劑/非溶劑間的相互作用力將會影響薄膜孔洞的結構，但在本研究中選用不同 CAP/PVDF 混合比例做為前驅物，而溶劑(NMP)及非溶劑(水)是固定之參數，因此溶劑/非溶劑間的相互作用力影響不列入考慮因素。

高分子/非溶劑間的相互作用力，因高分子種類不同也會間接影響薄膜孔洞的結構，雖然 PVDF 為疏水性，但是相轉換速度快，導致巨孔之結構；反之，CAP 較為親水，但相轉換速度慢，導致結構較為緻密。其原因為高分子與非溶劑間相溶解度(表 5)，因 PVDF 與水的溶解參數差($\delta_{\text{PVDF-Water}}=24.7$)低於 CAP 與水($\delta_{\text{CAP-Water}}=37.2$)，代表 PVDF 與水間的作用力大於 CAP 與水間的作用力[41]，導致 PVDF/NMP 液/液相分離區域變小，具有較短的途徑(圖 18)，能快速進入相分離區域中，使高分子固化形成富相(孔壁)和貧相(孔洞)，其中富相經由高分子的結晶形成高分子的孔壁結構。而 CAP/NMP 雙結點曲線相右移(往聚合物/非溶劑軸)，液/液相分離區域變大，相轉換速度慢，形成海綿結構。

表 5 PVDF、CAP、Water 之溶解參數

<i>polymer</i>	δd	δp	δh	δ
PVDF [33, 34, 38]	17.2	12.5	9.2	23.2
CAP [20]	7.9	3.5	6.3	10.7
Water [42]	15.5	16	42.4	47.9
NMP	18	12.3	7.2	23.1

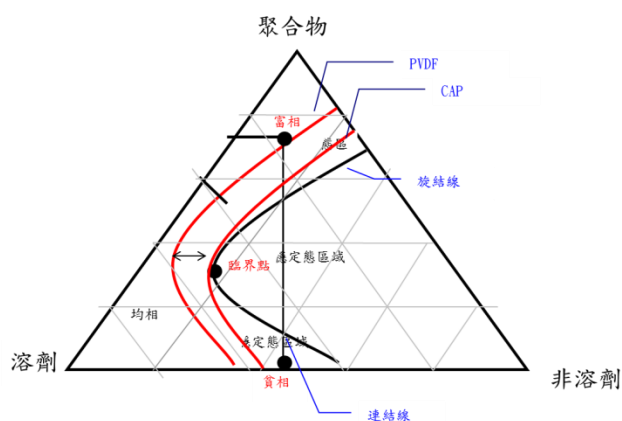


圖 18 PVDF/NMP/Water 和 CAP/NMP/Water 三相圖

除高分子/非溶劑間的溶解度影響外，高分子/溶劑間的作用力亦同時會影響相分離的區域，而高分子溶於溶劑中其相容性結果可由黏度表示[43]。由表 4 可知 PVDF 黏度(21764.17 cp)低於 CAP 黏度(36291.57 cp)，且有文獻指出[44]當鑄模液

黏度高其相轉換速度相對會下降，反之，黏度越低其相轉換速度越快；因此 PVDF 側面呈現不規則的巨孔結構，則 CAP 鑄模液黏度高，產生延遲相分離，導致側面形成海綿結構。

4-4 AFM

由圖 19 為薄膜原子力顯微鏡(AFM)分析圖，可藉此觀察到薄膜表面之孔洞分佈以及粗糙度，藉此判定其對薄膜積垢以及薄膜回復率之影響。

表 6 CAP/PVDF 複合膜之 AFM 分析

Roughness parameter	PVDF	P25C75	P50C50	P75C25	CAP
Rq(nm)	105	160	159	75.6	13.3
Ra(nm)	86.1	128	127	60.7	10.5
Rz(nm)	186	319	227	156	23.6

表 6 為以不同高分子配比之複合膜的表面粗糙度參數，其分為 Ra、Rq、Rz。其中 Roughness Average(Ra)為測量範圍內，其測量高度超過平均高度所有點之平均偏差；Root Mean Square Roughness (Rq)為測量範圍內，從平均線內所測得的高度偏差值；Average peak-to-valley profile roughness (Rz) 為範圍內其峰值和谷間各取五點相對平面的平均差，以上所述之數值愈大，亦代表表面高低差起伏較大，因此表面粗糙度也就愈大。

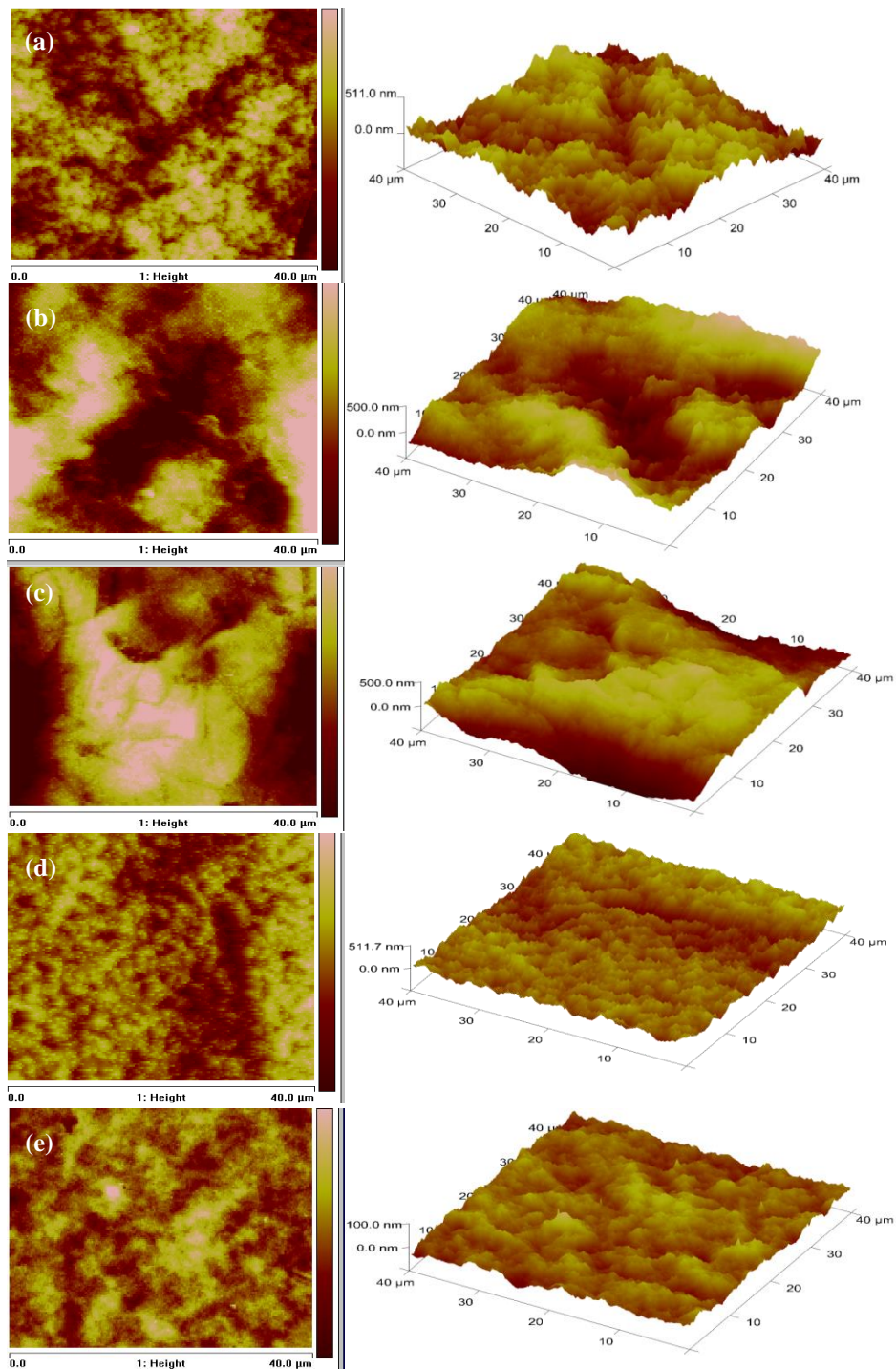


圖 19 CAP/PVDF 複合膜原子力顯微鏡(AFM)分析圖
 (a) PVDF、(b)P75C25、(c)P50C50、(d)P25C75、(e)CAP

圖 19 中可觀察到純 PVDF 粗糙度大為 105nm，其可由 SEM 圖觀察到因 PVDF 表面孔洞大及結晶結構，則造成薄膜表面粗糙度大；相對的 CAP 表面較為緻密，則粗糙度小為 13.3 nm。觀察其複合膜之粗糙度，由表 6 可知複合膜 P75C25、P50C50、P25C75 之粗糙度各為 160 nm、159 nm、75.6 nm，其粗糙度甚至大於 PVDF 粗糙度 105 nm。其原因可能為高分子 PVDF、CAP 相容性差，如表 7 相較於其他高分子，PVDF 和 CAP 溶解參數差大，表示其高分子相容性差，造成孔洞生成及具有 PVDF 本身之結晶結構，導致複合膜粗糙度大。

$$\Delta = [(\delta_{d,p} - \delta_{d,s})^2 + (\delta_{p,p} - \delta_{p,s})^2 + (\delta_{h,p} - \delta_{h,s})^2] \dots\dots\dots(5)$$

表 7 高分子之溶解參數比較

<i>polymer</i>	δd	δp	δh	δ
PVDF [33, 34, 38]	17.2	12.5	9.2	23.2
CAP [20]	7.9	3.5	6.3	10.7
PSF [20]	9.0	2.3	2.7	9.6
PAN [20]	8.9	7.9	3.3	12.3
Nylon 66 [20]	9.1	2.5	6.0	11.6
PE [20]	8.6	0	0	8.6

4-5 接觸角

由接觸角大小可以評估薄膜表面的親疏水性，當水滴與薄膜表面接觸的角度愈大，表示其表面傾向疏水特性，反之則愈偏向親水特性[27, 28]。本研究將每片薄膜任取三點量測接觸角並求其平均值，其結果如下表 8 所示，純 PVDF 薄膜的接觸角為 79.83°、純 CAP 薄膜的接觸角則為 63.90°，其純 PVDF 結果與文獻[45]相似。顯示 CAP 膜親水性著實優於 PVDF 膜；將 CAP 與 PVDF 以 1:1 的比例混合後，將使得接觸角下降至 69.05°，且隨著 CAP 添加量增加，則親水性也隨著增加。故添加親水性高分子確實可改善 PVDF 膜的疏水特性。

表 8 CAP/PVDF 複合膜之接觸角分析結果及結構型態


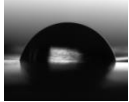
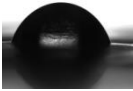
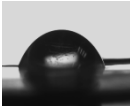

polymer	PVDF	P75C25	P50C50	P25C75	CAP
Contact angle(°)	79.83	76.77	69.05	64.47	63.90
					

圖 20 為 CAP/PVDF 複合膜任取三點量測 10 秒內水滴之薄膜之接觸角變化情形的關係圖。如圖所示，接觸角隨著時間並沒有明顯變化，其主要原因可能薄膜內部孔洞與表面的親疏水性較一致。

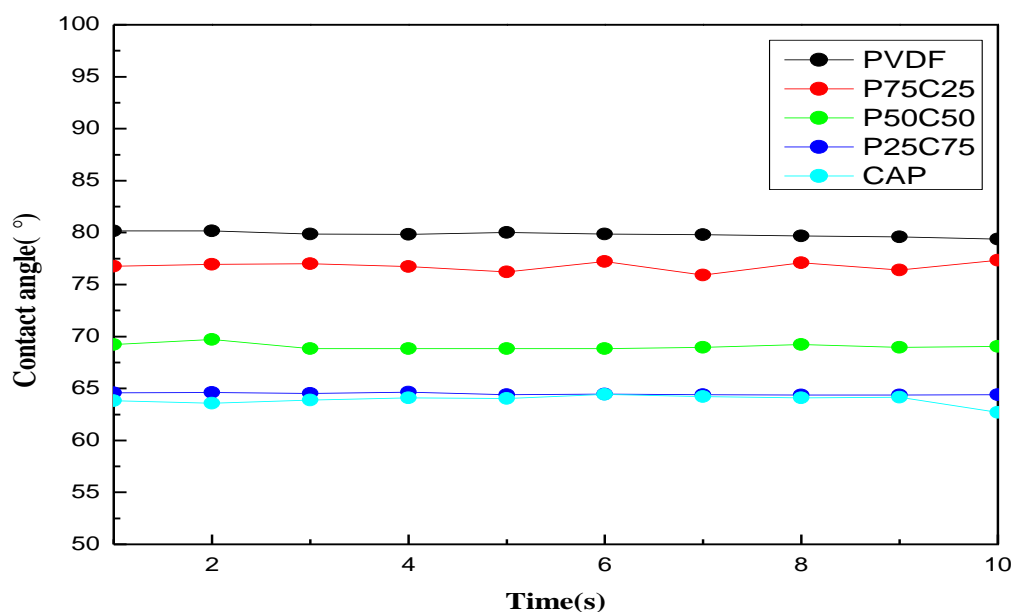


圖 20 CAP/PVDF 複合膜之接觸角隨時間變化曲線

4-6 含水率試驗

含水率(Equilibrium water content)是表示薄膜孔洞中水分子所佔的比率，通常含水率值越大，其孔隙率越多。

表 9 CAP/PVDF 複合膜之含水率數據

polymer	PVDF	P75C25	P5C5	P25C75	CAP
Equilibrium water content(%)	52.12	73.14	72.24	70.78	74.98

由表 9 發現其 CAP 含水率為 74.98% 明顯大於 PVDF 含水率 52.12%，因此，表示其 CAP 孔隙率大於 PVDF，且由 SEM 圖發現，CAP 表面具有許多為小孔洞且內部屬於海綿結構；PVDF 表面為結晶顆粒及微小孔洞且內部結構屬於巨孔。且由圖 21 觀察其含水率會隨著親水性增加而增加，其中也有文獻[46]有類似的結果，發現含水率確實會受到親水性 CA 高分子的影響。統整以上因素，故含水率與孔隙率、親水性有所關聯，因此無法準確了解造成含水率增加其因素。

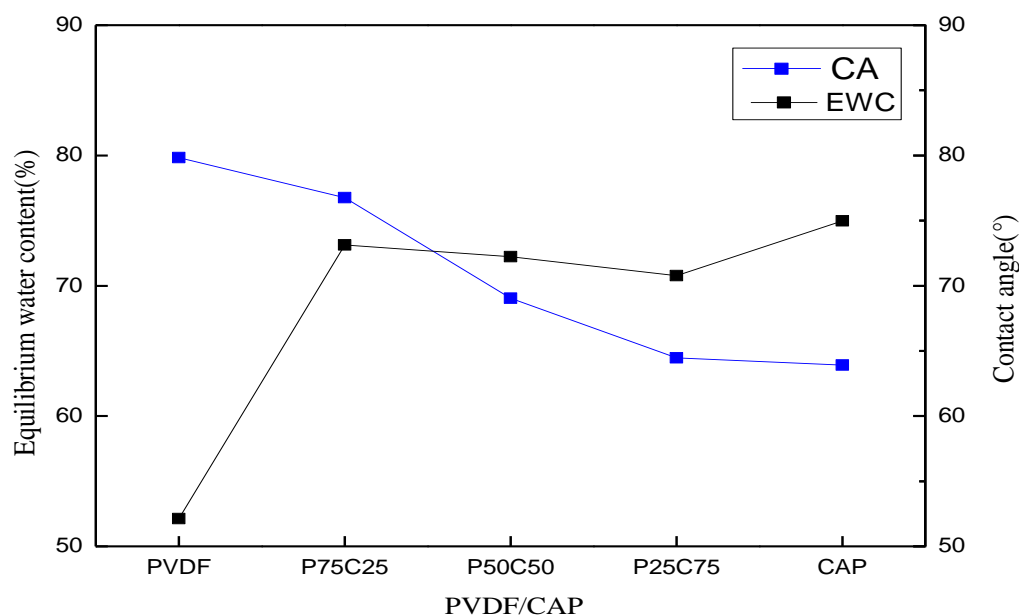


圖 21 CAP/PVDF 複合膜之含水率與接觸角關係圖

4-7 純水通量試驗

圖 22 為 CAP/PVDF 複合膜之純水通量曲線圖，由圖 9、表 6 可知 PVDF 通量為 61.55 L/m²-hr 低於 CAP 通量為 131.94 L/m²-hr，其原因可能為 CAP 為親水性薄膜(由接觸角可知 CAP 相較於 PVDF 較為親水)，導致純水通量高於 PVDF。

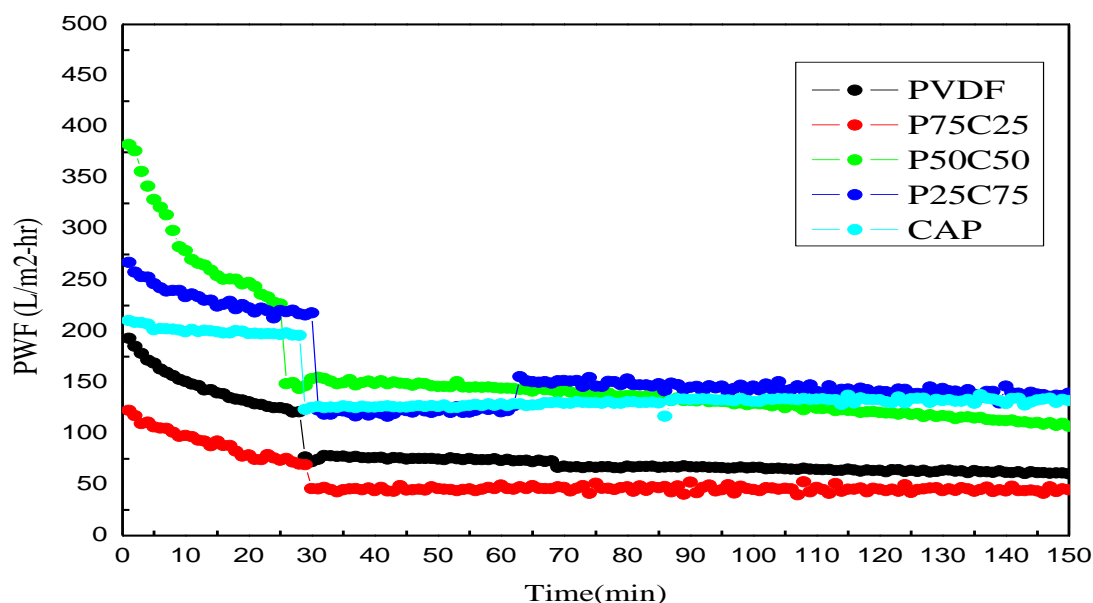


圖 22 CAP/PVDF 複合膜之純水通量

進一步觀察複合膜 P75C25、P50C50、P25C75 的純水通量可知，其通量大小依序為：CAP ~ P25C75 > P50C50 > PVDF > P75C25，整體而言，添加 CAP 後，可明顯提升 PVDF 膜的純水通量，且隨著 CAP 添加量愈多，純水通量愈高。然而，由圖中亦可發現 P75C25 複合膜的純水通量卻較原 PVDF 膜低，由於影響薄膜原因很多並非單只有親疏水性，其實還包括薄膜結構、孔隙率等，因此，P75C25 的純水通量較低可能與其表面及內部孔洞結構分佈有關。由 SEM 圖可觀察到 PVDF 膜的表面為多孔結構，而薄膜內部除巨孔外，孔壁則具有中孔或微孔結構；然而就 P75C25 而言，其雖然比 PVDF 較好的親水性，但內部孔壁較緻密，可能因此減少微孔隙率及純水流通的孔道，而導致通量下降；P50C50 相較於其他配比之複合膜有較好的親水性，但因薄膜內部孔洞除巨孔外，還有緻密的孔洞結構，導致通量低於 P25C75；P25C75 雖然比 P50C50 疏水，但是因為薄膜內部孔洞除巨孔外，是屬於海綿結構，導致通量高於 P50C50。

4-8 蛋白質過濾

蛋白質過濾的實驗結果如圖 23 所示，本實驗分為三階段共二循環，第一階段為純水過濾，第二階段為污染物過濾，可檢視不同薄膜的分離效能，第三階段為反洗，利用二次水去除可逆積垢，以上三階段為一循環，本實驗將依序以上述步驟重複兩次，並求得回復率。

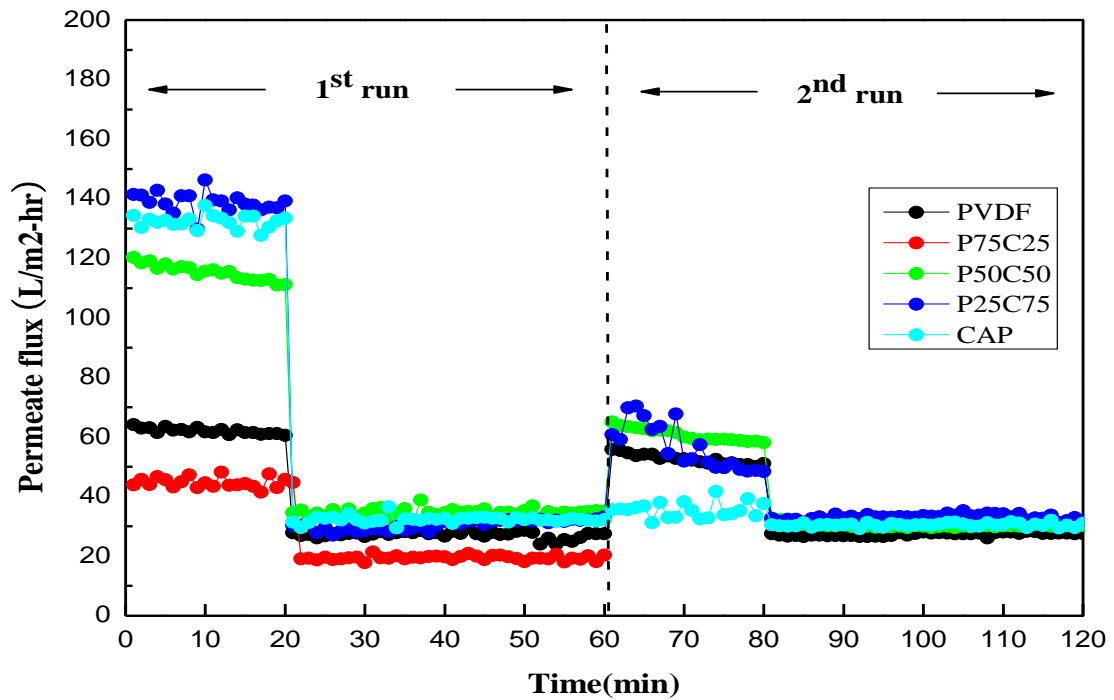


圖 23 CAP/PVDF 複合膜之蛋白質過濾

表 10 CAP/PVDF 複合膜之純水通量、水通量及阻絕率分析

<i>Membrane</i>	<i>Cycle</i>	<i>Pure water flux(L/m²-hr)</i>	<i>Water flux (L/m²-hr)</i>	<i>Rejection(%)</i>
PVDF	1	61.36	26.15	73.46
	2	51.21	27.81	76.89
P75C25	1	44.52	19.31	95.53
	-	-	-	-
P50C50	1	113.32	34.82	90.01
	2	58.94	30.30	75.55
P25C75	1	138.09	32.11	91.46
	2	50.71	32.70	64.68
CAP	1	132.11	32.17	99.23
	2	34.69	30.56	98.56

CAP/PVDF 複合膜，主要因親疏水性及孔洞結構影響純水通量及水通量，由表 10 觀察親水性 CAP 在第一循環的水通量、純水通量分別為大於 PVDF 可達 132.11 L/m²-hr、32.17 L/m²-hr，且 CAP 的阻絕能力可達 99.23%，但在第二循環純水通量降低至 34.69 L/m²-hr 小於 PVDF，其原因為 CAP 為海綿結構易造成不可逆積垢，導致回復率下降。

本研究藉此添加 CAP 改質 PVDF 膜，提升水通量、增加阻絕率。由複合膜 P75C25、P50C50、P25C75 可觀察，確實添加 CAP 可提升水通量及增加阻絕能力，但在第二循環由複合膜 P50C50、P25C75 分別下降至 75.55% 及 64.68%，其原因可能為 CAP 易受壓縮[47]而結構破壞導致阻絕率下降。

其中，複合膜 P75C25 第一循環後，結構嚴重受到破壞，如圖 24 所示巨孔變大導致結構無法承受高壓、長時間過濾，因此薄膜孔洞結構受損無法進行後續過濾分析。

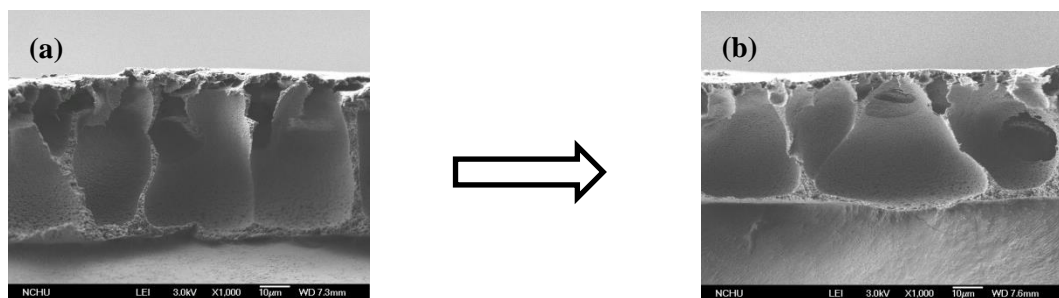


圖 24 為 P75C25 過濾前(a)、過濾後(b)之 SEM 圖

4-9 阻抗分析

根據表 11 積垢數據表示，純 PVDF 和純 CAP 總阻抗(Rt) 值分別為 14.60 和 11.83 ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)，而當 CAP 添加至 PVDF 膜，觀察複合膜 P50C50、P25C75，發現總阻抗(Rt) 值確實減少至 10.93 及 11.85($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)，此結果顯示，添加 CAP 至 PVDF 膜可使總阻抗(Rt)降低。進一步分析膜本身阻抗 (Rm)、可逆阻抗(Rr)與不可逆阻抗(Rir)等各阻抗所佔的比例可發現：CAP 薄膜 Rm 與 Rr 的大小與比例皆較 PVDF 膜低，但 Rir 的大小與比例則較純 PVDF 更高，其原因為不可逆阻抗(Rir)是受到薄膜內部結構的影響，且隨著 CAP 添加量增加，進而使薄膜孔洞內部之孔壁越緻密，導致薄膜不易反洗、產生不可逆積垢。此結果顯示了，添加 CAP 可減少可逆阻抗及膜本身阻抗，但卻提高了不可逆阻抗；因此，整體而言，經添加 CAP 後，雖然複合膜的總阻抗值減少，但不可逆阻抗值與比例卻大幅提升，此可能是導致複合膜回復率低的主要原因。

表 11 CAP/PVDF 複合膜之阻抗分析及回復率

<i>Membrane</i>	<i>Resistances</i> ($\times 10^{12} \text{ m}^{-1}$)				<i>Flux recovery ratio (%)</i>
	Rm	Rr	Rir	Rt	
PVDF	6.20(0.42)	7.16(0.49)	1.23(0.08)	14.59	83.41
P75C25	8.57(0.43)	-	-	19.74	-
P50C50	3.36(0.31)	4.48(0.41)	3.10(0.28)	10.93	52.01
P25C75	2.76(0.23)	4.33(0.37)	4.77(0.40)	11.85	36.72
CAP	2.88(0.24)	0.84(0.07)	8.11(0.69)	11.83	26.25

由此可推測得知，複合膜 P75C25、P50C50、P25C7 的親水性增加，可在其表面形成水膜層，所以不易有濾餅層形成；然而，不可逆阻抗增加，則可能與複合膜混合時之相轉換行為有關，並進行改變了薄膜表面的粗糙度與內部孔洞結構，因而導致有 BSA 沉積於薄膜內部結構中，不易被反洗去除。

第五章 結論

本研究中，主要利用濕式相轉換法製備 CAP/PVDF 複合膜，並探討 CAP 對 PVDF 的親水性、孔洞等影響，同時將複合膜進行蛋白質污染物的過濾實驗及阻抗分析。

1. 經由實驗結果可以發現到 PVDF 具有巨孔結構，則 CAP 為海綿狀結構，且複合膜隨著 CAP 添加量越多，則巨孔中的孔壁有較緻密的趨勢，因此影響後續蛋白質過濾之阻抗分析。
2. 以不同混配比之高分子，發現添加 CAP 確實提升 PVDF 之親水性，使複合膜之接觸角下降至 69.05° ，並且純水通量與含水率皆隨著親水性增加而增加，其中，以 P50C50 有較高的親水性及純水通量。
3. 分離效能試驗中，其影響回復率的主要因素:不可逆阻抗(R_{ir})。其中，
 - a. 薄膜:親疏水性、表面粗糙度、帶電性、以及薄膜本身的孔洞結構。
 - b. 污染物的分子大小、帶電性、親疏水性。
 - c. 薄膜與污染物之間的相互作用力及過濾機制。以上皆是影響不可逆積垢產生的必須考量因素。
4. 進行過濾試驗可發現到 PVDF 因孔洞結構影響，導致阻絕率只有 73.46%，則添加 CAP 後其蛋白質阻絕率皆可達到 95.53%，因添加 CAP 改善薄膜內部結構進而提升阻絕率。
5. 在本次實驗中，因回復率受到不可逆積垢之影響，故未達到較佳的結果，其可能是因為過濾試驗是以垂直流方式，因為壓力的關係導致薄膜的積垢較嚴重，使得反洗後污染物不易去除，因此建議以掃流方式的模組設備，降低積垢情形，提高薄膜回復率。

第六章 文獻

1. 顧洋, 高科技產業環保政策-產業現況問題分析與建議. 行政院研究發展考核委員, 2009.
2. Saxena, A., et al., *Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **145**(1-2): p. 1-22.
3. Barbari, T., *Basic principles of membrane technology : Marcel Mulder (Ed.)*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1991; hardbound, Dfl. 200, ISBN 0-7923-0978-2; paperback, Dfl. 70, ISBN 0-7923-0979-0; 400 pp. Journal of Membrane Science, 1992. **72**(3): p. 304-305.
4. Gu, M., J.E. Kilduff, and G. Belfort, *Searching for super protein-resistant synthetic membrane surfaces using high throughput: Solvent effects*. Journal of Membrane Science, 2011. **368**(1-2): p. 184-191.
5. Tung, K.-L., et al., *Performance and effects of polymeric membranes on the dead-end microfiltration of protein solution during filtration cycles*. Journal of Membrane Science, 2010. **352**(1-2): p. 143-152.
6. Hashino, M., et al., *Effect of kinds of membrane materials on membrane fouling with BSA*. Journal of Membrane Science, 2011. **384**(1-2): p. 157-165.
7. 阮文昌, 薄膜生物反應槽積垢特性之研究. 朝陽科技大學環境工程與管理系碩士論文, 2005.
8. Boributh, S., A. Chanachai, and R. Jiratananon, *Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling*. Journal of Membrane Science, 2009. **342**(1-2): p. 97-104.
9. Liao, C., et al., *Synthesis and characterization of SBA-15/poly (vinylidene fluoride) (PVDF) hybrid membrane*. Desalination, 2010. **260**(1-3): p. 147-152.
10. Xiao, K., et al., *Combined effect of membrane and foulant hydrophobicity and surface charge on adsorptive fouling during microfiltration*. Journal of Membrane Science, 2011. **373**(1-2): p. 140-151.
11. Liu, F., et al., *Progress in the production and modification of PVDF membranes*. Journal of Membrane Science, 2011. **375**(1-2): p. 1-27.
12. 蘇明德, 高吸水性高分子. 科學發展, 2010.
13. Zhang, X., et al., *Preparation and characterization of regenerated cellulose/poly (vinylidene fluoride) (PVDF) blend films*. Carbohydrate Polymers, 2012. **89**(1): p. 67-71.
14. 許清政, 蛋白質研究簡介. 國立中山大學 生物科學系.
15. 李培銘, 無機薄膜過濾蛋白質溶液中結垢現象與濾速回復之探討. 淡江大學化學工程與材料工程學系碩士班學位論文, 2006.
16. Rahimpour, A. and S.S. Madaeni, *Polyethersulfone (PES)/cellulose acetate*

- phthalate (CAP) blend ultrafiltration membranes: Preparation, morphology, performance and antifouling properties*. *Journal of Membrane Science*, 2007. **305**(1-2): p. 299-312.
17. Yao, M., K. Zhang, and L. Cui, *Characterization of protein-polysaccharide ratios on membrane fouling*. *Desalination*, 2010. **259**(1-3): p. 11-16.
 18. 蘇順良, 雙凝聚槽製備 PMMA 三層結構薄膜之成膜機制探討. 化學工程研究所碩士論文, 2006.
 19. 郭純因, 非溶劑誘導相分離製備具雙連續結構微孔膜及其成膜機制之研究. 中原大學化學工程研究所學位論文, 2008.
 20. 李琳、單德芳, 膜技術基本原理. 清華大學出版社, 第二版, 第 60-70 頁北京, 1999.
 21. 黃冠勛, 探討添加劑對巨型孔洞形成之影響. 中原大學化學工程研究所碩士論文, 2001.
 22. Bakeri, G., T. Matsuura, and A.F. Ismail, *The effect of phase inversion promoters on the structure and performance of polyetherimide hollow fiber membrane using in gas-liquid contacting process*. *Journal of Membrane Science*, 2011. **383**(1-2): p. 159-169.
 23. 林冠宇, 三成分系統熱誘導是相分離孔洞成長與合併之探討. 中原大學 化學工程學系 碩士論文, 2005.
 24. Munari, S., A. Bottino, and G. Capannelli, *Casting and performance of polyvinylidene fluoride based membranes*. *Journal of Membrane Science*, 1983. **16**(0): p. 181-193.
 25. Wang, D., K. Li, and W.K. Teo, *Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes*. *Journal of Membrane Science*, 1999. **163**(2): p. 211-220.
 26. Rajabzadeh, S., et al., *Preparation of PVDF hollow fiber membrane from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system via thermally induced phase separation (TIPS) method*. *Separation and Purification Technology*, 2008. **63**(2): p. 415-423.
 27. Wang, Y.-N. and C.Y. Tang, *Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes—The role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties*. *Journal of Membrane Science*, 2011. **376**(1-2): p. 275-282.
 28. 郭學文, 以阻力串聯模式分析腐植酸對超濾薄膜滲流率之衰減. 國立臺灣大學 環境工程學研究所.
 29. 夏明瑤, 複合超過濾理論與其蛋白質純化之應用. 國立成功大學 機械工程學系研究所, 2002.
 30. Tang, C.Y., Y.-N. Kwon, and J.O. Leckie, *The role of foulant-foulant*

- electrostatic interaction on limiting flux for RO and NF membranes during humic acid fouling—Theoretical basis, experimental evidence, and AFM interaction force measurement.* Journal of Membrane Science, 2009. **326**(2): p. 526-532.
31. Ma, X., et al., *Preparation of protein-adsorption-resistant polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface segregation of amphiphilic comb copolymer.* Journal of Membrane Science, 2007. **292**(1–2): p. 116-124.
 32. Hwang, L.-L., H.-H. Tseng, and J.-C. Chen, *Fabrication of polyphenylsulfone/polyetherimide blend membranes for ultrafiltration applications: The effects of blending ratio on membrane properties and humic acid removal performance.* Journal of Membrane Science, 2011. **384**(1–2): p. 72-81.
 33. Buonomenna, M.G., et al., *Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties.* European Polymer Journal, 2007. **43**(4): p. 1557-1572.
 34. Li, N., et al., *Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes.* Desalination, 2010. **250**(2): p. 530-537.
 35. Ghaemi, N., et al., *Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: Characterization and performance in rejection of pesticides.* Desalination, 2012. **290**: p. 99-106.
 36. 沈育仁, 複合高分子電解質結構與電性之研究. 國立中央大學化學研究所碩士論文, 2003.
 37. Tseng, H.-H., G.-L. Zhuang, and Y.-C. Su, *The effect of blending ratio on the compatibility, morphology, thermal behavior and pure water permeation of asymmetric CAP/PVDF membranes.* Desalination, 2012. **284**(0): p. 269-278.
 38. Lin, D.-J., et al., *Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions.* European Polymer Journal, 2006. **42**(10): p. 2407-2418.
 39. Yang, M., *The permeation performance of polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride blend membranes.* Journal of Membrane Science, 2003. **226**(1-2): p. 119-130.
 40. 邱昭諭, 醋酸纖維酯複合膜材之支撐層結構設計與滲透蒸發效能研究. 中原大學化學工程學系碩士學位論文, 2007.
 41. 李姿瑩, 聚二甲基矽氧烷/聚丙烯腈複合薄膜之製備及滲透蒸發分離乙二醇水溶液之研究. 中原大學化學工程學系碩士學位論文, 2007.
 42. Yuan, G.-L., Z.-L. Xu, and Y.-M. Wei, *Characterization of PVDF–PFSA hollow fiber UF blend membrane with low-molecular weight cut-off.* Separation and

- Purification Technology, 2009. **69**(2): p. 141-148.
43. Mehrdad, A., I. Talebi, and R. Akbarzadeh, *Effect of temperature on the intrinsic viscosity of poly(ethylene glycol)/poly(vinyl pyrrolidone) blends in aqueous solutions*. Fluid Phase Equilibria, 2009. **284**(2): p. 137-143.
 44. Saljoughi, E. and T. Mohammadi, *Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes: Preparation, morphology and performance*. Desalination, 2009. **249**(2): p. 850-854.
 45. Pezeshk, N. and R.M. Narbaitz, *More fouling resistant modified PVDF ultrafiltration membranes for water treatment*. Desalination, 2012. **287**(0): p. 247-254.
 46. Hosseini, S.M., et al., *Fabrication of (polyvinyl chloride/cellulose acetate) electro dialysis heterogeneous cation exchange membrane: Characterization and performance in desalination process*. Desalination, 2012. **306**(0): p. 51-59.
 47. 經濟部工業局, *廢水薄膜處理技術應用與推廣手冊*. 工業污染防治技術手冊, 1993.