

行政院國家科學委員會補助  
大專學生參與專題研究計畫研究成果報告

\* \*\*\*\*\* \*  
\* 計畫 : 功能性 A1-SBA-15/PVDF/CAP 高分子複合薄膜之製備、 \*  
\* 名稱 : 特性分析及分離效能之研究 \*  
\* \*\*\*\*\* \*

執行計畫學生： 莊國良  
學生計畫編號： NSC 99-2815-C-040-033-E  
研究期間： 99年07月01日至100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 100年03月28日

# 摘要

本研究使用溼式相轉換方式製備薄膜，選用醋酸纖維素丙酸(Cellulose acetate propionate, CAP)、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)和使用Al-SBA-15奈米材料當作改質劑，來製備多孔性混成有機/無機薄膜。研究主要探討：高分子前驅物種(PVDF、CAP)、改質劑(不同Si/Al之Al-SBA-15)、溶劑(NMP)等因子對薄膜結構的影響。各組成薄膜會進行熱穩定性、薄膜結構型態等量測，並進行水滲透試驗，比較各別的滲透效能。

在熱分析的結果中發現，PVDF的添加，有助於CAP熱穩定性，且發現PVDF在製備進行相轉換的過程中，CAP熔點會下降，其相對結晶度也隨之下降，係因為增加了系統的相轉換速率，所以隨者PVDF的添加配比增加，能夠使CAP原本緻密的表面增加許多微小孔洞，薄膜內部結構也逐漸形成大孔洞的結構，也導致薄膜的純水通量得以提升，確實改善了純水通量。

而本實驗製備不同Si/Al(50、30、10)的Al-SBA-15，發現當Si/Al愈低(Al含量愈高)時，其孔洞會變小、壁厚變大。並將其以直接添加在鑄造膜液中利用有機無機共混的方式製備出Al-SBA-15/CAP/PVDF混合薄膜。在Al-SBA-15添加後的薄膜，CAP高分子的結晶度會降低，而且在薄膜的結構型態上，會造成薄膜表面或內部的開孔或是擴大的情況，另外在不同添加量對薄膜結構型態影響與通量效能進行初步的探討，發現在少量的添加情況下，能夠改變薄膜孔洞結構，增加孔洞大小，使得薄膜厚度增加，故通量也能夠獲得改善。

並且針對Si/Al不同的探討發現，當Si/Al愈小，也就是在Al含量較高的情況下，CAP高分子的結晶度會獲得提升，而且Al-SBA-15本身的結構在不同Si/Al下的變化也都可能扮演了通量大小的影響因子。

關鍵字：醋酸纖維素丙酸、聚偏氟乙烯、高分子混合薄膜、結晶度、滲透量

# 第一章 前言

## 1-1 研究緣起

3月22日「世界水資源日」源自1992年12月22日於巴西里約熱內盧所舉行的聯合國環境與發展研討會所選定，提醒世人要好好珍惜水資源，提高環保意識。二十一世紀議程在此年被提出，將永續水資源發展列為未來各國發展之重要議題，並於水資源永續發展行動計畫綱領指出「水資源品質與供應的保護」的重要性，並建議應用整合式方法發展、經營、與使用水資源。而在2006年由24個聯合國機構以及水資源管理機構通力合作的產物《世界水資源開發報告》中提到，全球用水是急劇的增長，到2007年，全球一半人口將居住在城鎮，到2030年，城鎮人口會增加到近三分之二，從而造成城市用水需求激增。但是，管理不善、資源匱乏和環境變化使得全球約有五分之一的人口無法獲得安全的飲用水。

在台灣雖然受到夏季季風及颱風的影響帶來豐沛雨量，故降雨量相當豐富，平均年降雨量達2,510公釐，為世界平均值的2.6倍，卻因為地勢由中央山脈分隔，以山坡地和高山多於，造成地形陡峭、河川短促，所以水資源的規劃受到先天的限制，加上每年單位面積人口增長，每人每年平均飲水量也就日益減少，所以水資源是台灣必須要關心的課題。而永續水資源正是近年來國家著手研究的方向。主要可以針對農業用水、工業用水和生活用水等廢水上，以回收再利用的循環方式為最主要的項目，在97年我國也和日本進行「台日技術合作計」，發現日本針對污水回收再利用的技術研究已經逾20年之久，而且在實際應用上有頗佳的效果。

在近年來「環境保護」與「經濟成長」是現代社會相當重要的議題，也就是針對「低成本」、「高效率」、「無二次公害」以及「資源回收」等目標邁進。而薄膜分離程序(membrane separation process)即為具有上述目標發展潛能的一種廢水處理方法。是20世紀60年代後訊數崛起的一門分離新技術。故名思義，膜分離是利用一張特殊製程、具有選擇透過性能的薄膜。在廢汙水處理上，屬於三級處理，也就是高級處理過程。

薄膜分離處理之機制，主要為利用薄膜上不同大小孔徑過濾廢水中之顆粒及有機物，依照不同孔徑之薄膜而發展出超不同之技術，包和微濾(microfiltration, MF)、超濾(ultrafiltration, UF)、奈濾(nanofiltration, NF)、逆滲透(reverse osmosis, RO)、電透析(electrodialysis, ED)等技術。(環保技術e報-第30期)

薄膜分離程序特性包含分離、透過性能和物理化學性能兩方面。對於不同的薄膜分離程序所要的要求是不同的，薄膜的分離性能主要決定於膜材料的化學特性和薄膜的型態結構，也和膜分離程序的一些超作條件有關。而分離的能力並不是愈大愈好，和透過性能有相互關聯的，若是要有高的分離性能，是必要犧牲一部分通透量，相對也會提高操作的費用。通透性能除了膜材料本身的化學特性和型態結構，在操作條件上也有較大的影響，它隨著膜的分離程序中的勢位差(壓力差、濃度差、電位差等)變大而增加。當薄膜在長時間處在高壓下，會發生被壓密現象，使得通透量會隨者時間漸漸減少(視為一種不可逆的變化)。當膜使用在分離廢汙水等和混合物接觸後，表面會各樣的雜質所汙染，阻礙了膜的接觸表面，造成阻礙了混合物的直接接觸，也就是積垢的現象減少了有效面積。這些的產生會造成膜效能的減低，薄膜受汙染的問題阻礙了膜技術的廣泛使用。積垢造成嚴重通量下降，影響了水的產量(Global Markets Direct, 2004)。它可以透過清洗的方式，或是更換薄膜，但這都關係到使用花費的成本。這反過來又惡化膜的性能。這也是近年來許多學者研究針對減少在薄膜系統上的設置成本、操作費用及薄膜積垢產生的程度相當重要的課題。

## 1-2 研究動機與目的

造成薄膜效能下降是由於在膜過濾產生了污垢阻礙了膜分離過程。也就是有許多不利的污垢影響膜分離系統，包括通量下降，而增加了需要穿透薄膜的壓(tranmembranes pressure, TMP)(Flemming, 1997)。一般薄膜可以透過預處理來減緩積垢現象的發生，雖然增加了薄膜分離程序的時間，但滲透量仍然持續下降，因此也有部分學者針對壓力增加或是反沖洗的方式來恢復滲透量，不過因存在著不可逆的積垢因素，使得恢復效果仍然有限(李, 2004)。在於薄膜的清潔技術上，常見的有是用化學藥劑或物理方式做清潔，但仍不能夠完全恢復原有的通量，並且它所衍生的問題，包括在化學藥品上的花費成本、和使用後的廢棄物處置問題，並不合經濟和環保的概念，故以不加入化學藥品清洗及節省成本為重心，而在發展薄膜的改質對改善薄膜積垢現象上是一種新的研究趨勢。

有機/無機混成複合材料是目前學術界及產業界熱門的研究主題，是由於奈米粒子由於粒徑小、比表面積大、表面活性(surface activity)高而表現出多種特殊的功能特性。此種薄膜特徵主要是利用有機的高分子及無機的陶瓷材料(如層狀黏土或球狀之SiO<sub>2</sub>)二者之特性相乘而形成所謂的”奈米”複合材料，一般對於薄膜製備材料上，多以有機高分子膜材料為主，因為他們有較低的製造成本，且和非高分子膜材料相比的製程更具靈活性。

目前在一些使用的高分子聚合物，例如聚四氟乙烯(PTFE)，聚丙烯(PP)和聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)，它們的表面能低、良好的耐化學性以及良好的物理和熱穩定性，是目前較流行的疏水性膜材料。其中只有PVDF膜可以濕式相轉換過程製備，為一種方便及簡單的技術，因為PVDF可溶於一般的有機溶劑(Huo et al., 2009)。而醋酸纖維(CA)是一種無論在工業和研究都廣泛使用、探討的材料(Wang et al., 2002)。因其本身具有較好的通透性和理想的分離性，因此較常用來與其它材料混摻作為兩相分離與純水通量之探討(陳, 2004)。

因此，本研究主要使用聚偏氟乙烯 (PVDF)與醋酸纖維素丙酸(Cellulose acetate propionate, CAP)等高分子做為薄膜的前趨物，Al-SBA-15 為薄膜孔洞形成劑，利用相轉法製備奈米高分子複合薄膜，並探討相轉換參數、改質劑添加濃度及矽鋁比(Si/Al)等因素，對薄膜純水通量值之影響。研究所製備之薄膜亦將進行 FESEM、FTIR、TGA 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之關係。

本研究針對的目標為：

1. 使用濕室相轉換法來製備改質多孔型 PVDF/CAP 混合薄膜，並改變製膜條件(澆造液的濃度、鑄模液浸泡時間等)來獲的不同結構的薄膜做探討。
2. 利用不同矽鋁比(Si/Al)的 Al-SBA-15 觸媒當作改質劑，並改變不同濃度添加入薄膜內，探討對薄膜型態(表面型態、孔洞結構)、薄膜特性(親疏水性、熱穩定性、本身結構型態)影響。
3. 並將所製備的薄膜進行模組過濾試驗，觀察在不同鑄造液濃度、矽鋁比(Si/Al)及添加濃度不同下的純水通量、對污染物分離效果的表現。

### 1-3 研究內容及架構

本研究之架構流程如下圖 1-1 示主要包涵文獻資料收集、薄膜和觸媒的基本特性資料建立，並利用薄膜的滲透試驗和特性分析來針對膜的操作效果和薄膜本身成份及特性做進一步探討，以下就上述內容分別說明：

#### (1) 文獻資料收集

尋找相關高分子有機薄膜製備程序的分法，以製備出對水滲透有最佳效果之薄膜。再藉由文獻之相關研究，評估最佳前驅物及改質劑且配合適當的操作條件。使用 CAP/PVDF 作為前驅物並添加多孔性材料 Al-SBA-15 觸媒作為改質劑。以添加不同 Si/Al 的多孔性觸媒材料作為本研究的主題。

#### (2) 薄膜和觸媒基本特性資料建立

建立設計製備薄膜之參數條件，包涵：

- (a)改變 CAP/PVDF 在鑄造液內的濃度配比，以決定最佳的濃度配比。
- (b)改變不同 Si/Al 的 Al-SBA-15 製備出不同孔徑的多孔性材料改質高分子薄膜之影響。

評估 CAP/PVDF 不同濃度的配比的孔徑大小和膜結構與特性及不同 Si/Al 的 Al-SBA-15 觸媒孔徑大小和孔徑的分散程度，以及改質後的薄膜以平板式模組進行純水滲透和污水滲透的初始通量和阻絕率的分析做比較，比較不同 Si/Al 的 Al-SBA-15 的孔徑大小影響及對純水或污水滲透的比較。

#### (3) 觸媒與薄膜之特性分析

1. 場發掃描式電子顯微鏡 (FESEM)：觀察薄膜表面與側面結構型態。
2. 全反射式傅立葉轉換紅外光線光譜儀 (FT-IR)：了解薄膜的結構狀況。
3. 熱重分析儀 (TGA)：判定薄膜的熱穩定性。
4. X 光繞射儀 (XRD)：判定觸媒的結晶狀況(單位結晶長度、壁厚)。
5. 氮氣吸附脫附儀 ( $N_2$  physisorption)：可量測觸媒的比表面積 (BET)。
6. 接觸角量測：可以分析薄膜本身的親疏水特性。
7. 平衡水含量(EWC)。

#### (4) 薄膜水滲透試驗進行

以採集得到的水樣做為飼水進行過濾試驗，操作時間為 120 分鐘，觀察其滲透液的通透量之變化以及滲透水質與原飼水水質之差異，用來判斷薄膜之過濾效能。

#### (5) 數據整理、效果評估及報告撰寫

將上述針對觸媒與薄膜的特性分析和滲透試驗的結果，想互印證及比較，做一系列的統整。預計有觸媒的特性、薄膜結構變化、熱重損失以及水滲透後的通量和阻抗的變化。

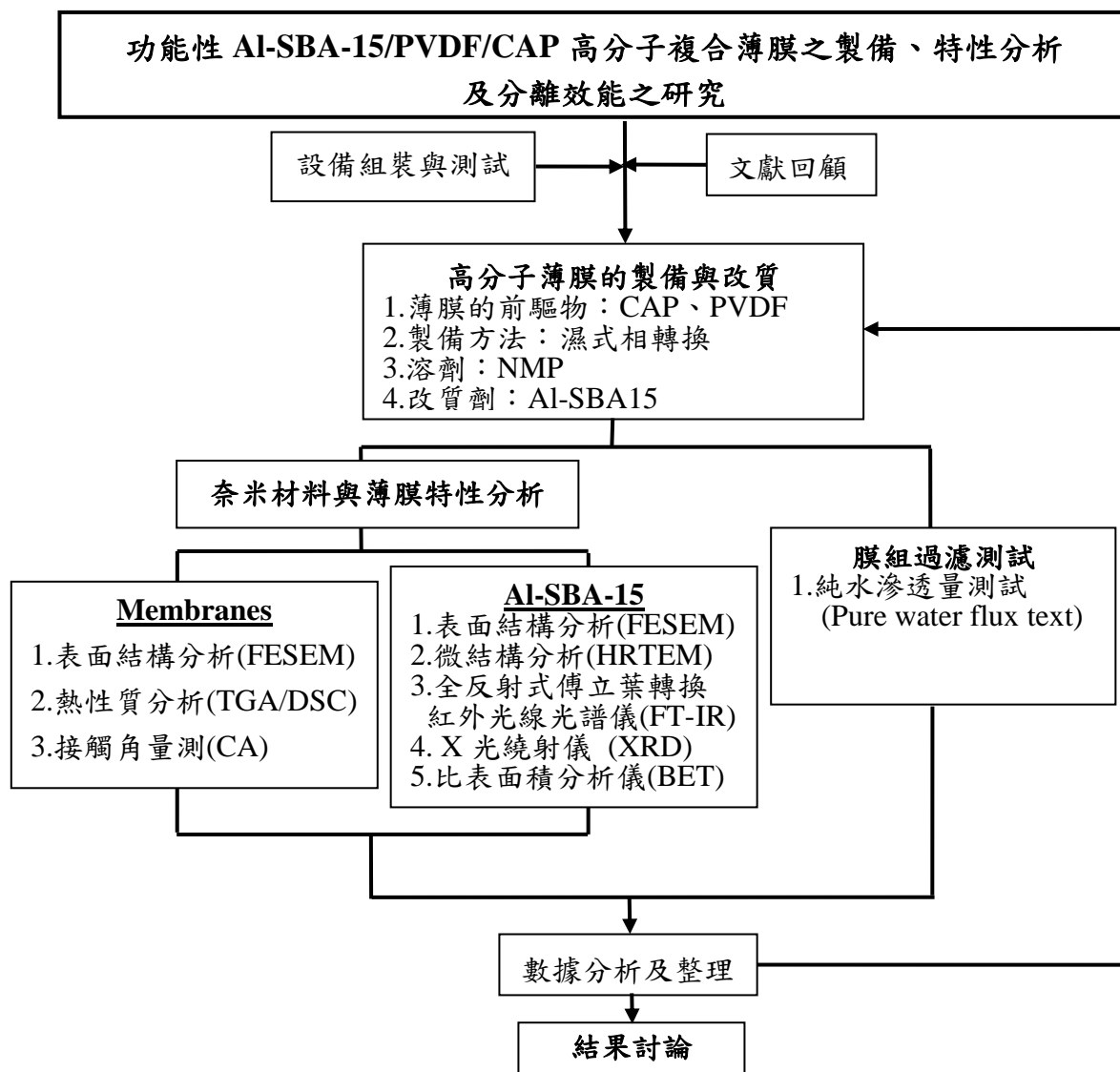


圖 1-1 研究之架構

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 薄膜分離程序

#### 2-1-1 薄膜的定義及分離原理

薄膜分離的定義，係指利用一張特殊材料、可於兩相中具有選擇性功能的屏障，並具有調節物質通過與否之能力。薄膜分離程序必須具有物質篩選的特性，在外力推動下可對混合物進行分離、提純及濃縮的一種分離新方法。膜可以是固相、液相或氣相，然而目前使用的分離膜絕大多數是固相膜[71]。膜分離現象在大自然中，特別是在生物體內是廣泛存在的。

表 2-1 主要膜分離過程工業發展進程[71]

過程	年代	廠商
微濾(Microfiltration)	1925	Sartorius
電滲析(Electro-dialysis)	1950	Ionics Inc
反滲透(Reverse osmosis)	1965	Hexens Industry
		General Atomics
透析(Dialysis)	1965	Enka(AKZO)
超濾(Ultrafiltration)	1970	Amicon Corp
控制釋放(Control release)	1975	Alza Corp
氣體分離(Gas separation)	1980	Permea(DOW)
滲透氣化(Pervaporation)	1990	GET Gmb H

膜分離技術之所以能在近半個世紀內得到迅速發展、脫穎而出，有以下三個方面的原因。首先，膜分離技術經過近 200 年的研究，已經形成了較為完整、並具有系統的基礎理論，在確實的基礎理論之上，他才能快速發展。其次，近代科學技術的發展為分離膜的研究和製造創造了良好的條件。上面已經提到過，高分子科學的發展為分離膜提供了具有各種分離特性的聚合物膜材料。

另外，電子顯微鏡等近代分析技術的開發則對分離膜之形態結構、分離性能和製造工藝之間關係提供了有效的工具。這些條件使分離膜能夠迅速地由均質膜發展到非對稱膜和超薄複合膜，不斷抵製造出適合於不同分離對象的各種性能優異的分離膜。

最後，現代工業迫切需要節能、原材料再利用和能消除環境污染的生產新技術。大部分膜分離過程是最節能的分離方法。水資源再生、低品位原材料的回收和再利用、環境工程中的污水和廢氣處理等，都與膜分離技術密切相關。所以，膜分離技術是應時代的需要而出現的，應該說這是促進膜分離技術最重要的因素，最強大的驅動力。

## 2-1-2 薄膜種類與型式

一般薄膜程序上可利用驅動壓力大小分類成微過濾（Microfiltration，簡稱MF）、超過濾（ultrafiltration，簡稱UF）、奈濾（Nanofiltration，簡稱NF）及逆滲透（Reverse Osmosis，簡稱RO），在工業上又以前四者，係以壓力驅動的薄膜程序（pressure-driven membrane process）較為廣泛地被應用，其適用的壓力、平均孔徑與主要去除的污染物如表2-2。

表 2-2 薄膜程序中主要之操作技術分類表[2、47]

薄膜程序	Micro Filtration (MF)	Ultra Filtration (UF)	Nano Filtration (NF)	Reverse Osmosis (RO)
驅動力	壓力	壓力	壓力	壓力
操作壓力 (kPa)	35~207	70~345	345~1034	2068~4134
平均孔徑 (μm)	0.1~5	0.002~0.05	<0.002	<0.001
主要去除污染物種	懸浮微粒、濁度、病原體	大分子物質、病毒、膠體和蛋白質	色度、溶解性有機物、農藥和金屬離子	可溶性固體、硝酸根和放射性核素
MWCO (Daltons)	—	<200~400	<103~105	<100

微過濾（microfiltration，簡稱MF）與超過濾（ultrafiltration，簡稱UF）是薄膜處理中運用最廣的技術，其分離機制是利用膜孔大小來篩選可通過的粒子與分子，比薄膜粒徑大的顆粒便會被阻擋於膜面。MF是最早出現的膜過濾程序，德國在1920年代就開始利用MF濾除水中細菌，但至1960年代才應用在工業程序中。MF膜依其粒徑大小，可用來阻擋粒徑在0.1~5微米間的粒子，通常操作壓力在0.5~2大氣壓就可獲得有效濾速。UF膜則用來分離粒徑較小的巨分子或所謂的膠體（colloids），其膜孔徑大約在2~50奈米，因可去除較大的有機分子，常以截留率來表示分離能力。

截留率在實際應用中多以能阻擋粒子的分子量（molecular weight cut off，MWCO）來表徵對不同分子量溶質的分離能力。一般取其截留率為90%時所對應的分子量為截留分子量。下圖2-1為不同薄膜程序之分離物質、粒徑之範圍，超過濾膜通常可攔截的分子，分子量約在0.5~50萬之間，施加的操作壓力則在1~10大氣壓之間。超過濾技術發展之初乃應用於移除水體中之粒子（particulates）或較大分子物種（macromolecular materials）；然而發展至今，超過濾程序之應用範圍包含化學製程（chemical processing）（如超純水）、食品製程（Food processing）（如cheese提煉或果汁濃縮）及生化科技（如酵素濃縮）。



在MF發展的同時，UF 膜也開始興起，但在工業應用上，UF膜卻遠落後於MF膜，主要原因是UF 的濾速很低，無法配合工業上大量生產的需求。後來經由非對稱UF 膜的製備並配合模組的開發，於1970 年代已有大規模的UF 處理系統回收汽車工業廢水中的塗料。膜過濾的應用範圍相當廣，在傳統的食品、醫藥、化工與環工等相關產業，到生醫、生物、電子等所謂高科技產業中都扮演重要的角色。雖然依產業的不同，MF與UF有不同的程序設計與操作，但依分離的目的，這些程序可大略歸類為濃縮、回收、澄清化、純化等操作。濃縮是指由一產物中脫除溶劑；回收是指從廢液或副產物中回收有價值成分進一步再處理利用；澄清化是由進料中濾除顆粒雜質以獲統澄清濾液；若於濃縮操作中設計濾除進料的小分子雜質，以獲統較高純度的濃縮液，或澄清化操作中濾除可溶性的大分子不純物，以獲統較高純度的濾液，則可歸為純化操作[72]。

薄膜程序於廢水回收主要面臨薄膜阻塞之問題，逆滲透被視為薄膜回收主要單元，根據國內外研究顯示，薄膜程序於水處理上主要阻塞物(foulants)包括微粒子、膠體物質、有機物、氧化物、微生物及無機鹽類，而工業廢水處理上，人工合成有機物、微生物、蛋白質及膠體粒子是造成阻塞的主要物種[60]。

Size $\mu\text{m}$	Ionic Range	Molecular Range	Macromolecular Range	Microparticle Range	Macroparticle Range		
	0.001	0.01	0.1	1.0	10	100	1,000
Approximate Molecular Weight	100 200	1,000 10,000 20,000	100,000 500,000				
Relative Size of Various Materials in Water	Aqueous salts Metal ions	Viruses Humic acids	Clays Asbestos fibers	Bacteria Algae Cysts Silt	Sand		
Separation Process	Reverse osmosis	Nanofiltration	Ultrafiltration	Microfiltration	Conventional filtration processes		

圖 2-1 不同薄膜程序之分離物質、粒徑之範圍[25]

### 2-1-3 薄膜的過濾方式

薄膜程序的操作方式如下圖 2-2 所示可區分為垂直式 (dead-end filtration) 與掃流式 (cross-flow filtration) 兩種[25]前者操作時，施加壓力於進料後，流體及伴隨粒子的運動方向與膜面垂直，被阻擋的粒子滯留於膜面，其餘通過濾膜成為濾液。隨著膜面粒子附著層的成長，流體流動阻力增加會導致固定壓力下操作流速明顯下降。而在掃流過程中，流動方向平行於膜面，部分通過濾膜成為濾液，另一部分則流出過濾室而濃度提高，因此稱為濃縮液。

由於掃流所誘發的濾面切線剪應力作用會掃除部分傳輸至膜面的粒子，因此粒子附著層成長至一定厚度時，就停止再成長，流速也就不再明顯降低[72]。

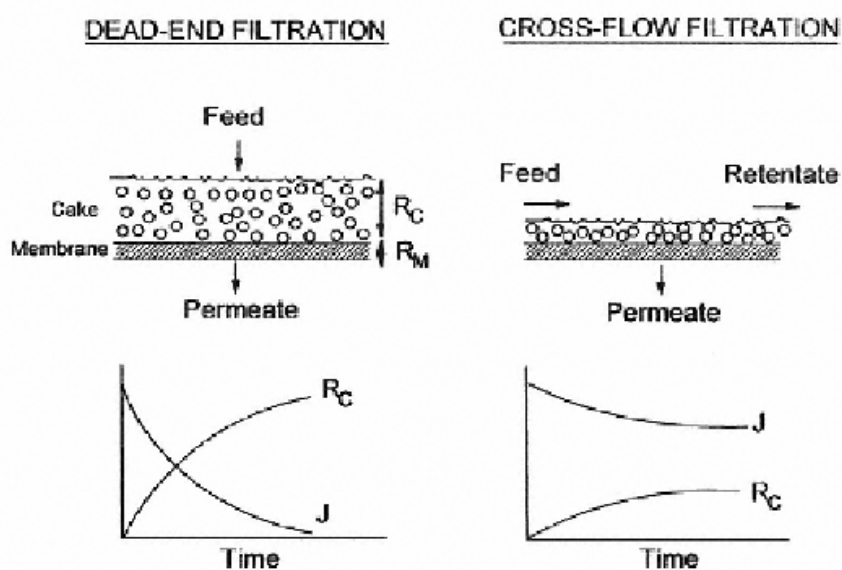


圖 2-2 垂直式 (dead-end filtration) 與掃流式 (cross-flow filtration) 示意圖[6]

### 2-1-4 薄膜過濾機制及原理

一般而言，薄膜之過濾機制大致可分為兩項，一為溶解擴散模式 (solution and diffusion)，一為篩除模式 (sieving)。如下圖 2-3 所示，所謂的溶解擴散模式係指當物質溶於水中會形成一濃度梯度，而不同之物質其在膜中之溶解度及擴散速率亦不盡相同，故可利用該原理來達到分離的效果；而篩除模式係屬壓力驅動模式，水中物質分子受壓力驅動而朝膜面方向移動，此時粒徑大於孔徑之大顆粒物質或分子量大於薄膜截流分子量之分子則無法通過，以此來達到分離之目的[9、44]。

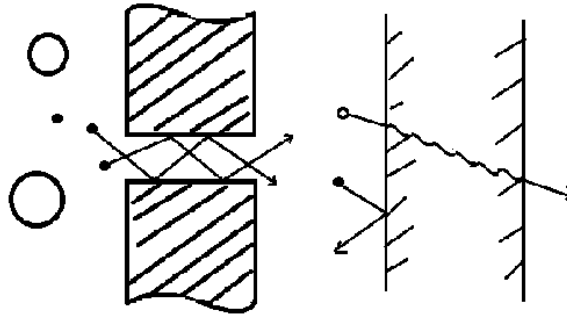


圖 2-3 分子穿過薄膜之機制示意圖[44]

薄膜之過濾機制相當複雜，故除上述兩項主要模式外，也有學者提出以下幾種型式[59]：

(1) 吸附(adsorption)

當進行過濾操作時，分子量較小之顆粒在通過薄膜孔洞時，附著於膜孔內壁之纖維上。

(2) 布朗運動(Brownian diffusion)

當進流飼水流速降低時，分子量較小之顆粒間會互相影響，而造成小分子顆粒的前進速度緩慢，進而提高其進入薄膜孔洞後與內壁纖維接觸之機會

(3) 截留(interception)

分離過程中，分子量小於薄膜可分離分子量之大分子顆粒直接由膜孔篩除，而於膜面形成積垢物的累積。

(4) 慣性碰撞(inertial impaction)

當小分子進入至薄膜孔洞後，由於顆粒粒徑過大或過重而偏離其通過膜孔之流線方向，進而被薄膜纖維攔阻。

而薄膜過濾機制並不可能單獨發生，其必有兩種以上之機制同時存在，故一般而言，大分子係由截留與慣性碰撞機制被薄膜去除，小分子則是以擴散機制為主。而如以薄膜孔徑大小加以區分其分離機制，則屬多孔性薄膜之 UF 及 MF 多為篩除模式為主，而 NF 及 RO 這類膜面較為製密且不可以孔洞視之薄膜，則應同時以篩除及溶解過散模式解釋之。

### 2-1-5 薄膜程序之操作限制及影響因子

操作條件係指操作壓力與掃流速度。不同的薄膜與不同廢水的性質，其薄膜程序之操作壓力與掃流速度有一適當的範圍。操作壓力的增加，雖然可使滲透液通量提高，以及污染物去除率增加，但是濃縮液的濃度會隨之提高，因而增加膜面阻塞的機會。另外，薄膜有其壓力適用的範圍，當超過容許之最大壓力時，薄膜結構會有緊壓 (compaction) 現象，影響滲透液通量與溶質的傳輸[60]。

薄膜程序雖然在工業廢水處理及飲用水淨水處理上有其較低的土地需求及良好的處理效果，但其操作效率極易因諸多限制及控制因子之影響而導致滲透一通量下降、清水回收率不佳、操作費用增加及薄膜使用壽命下降等情形發生。當這些膜通量下降，主要受到濃度極化 (concentration polarization) 及薄膜積垢 (membrane fouling) (污染物質的吸收、孔洞阻塞、膠層形成) 而改變其通量[6、7]。

#### (1) 濃度極化

濃度極化在薄膜分離操作上是一個無法忽視的變數，當膜表面上被溶質或其他被截留物質形成濃度極化時，膜的滲透量和分離性能均將迅速衰減，大大影響了膜分離程序的工作效能，使用壽命也就縮短。

此係現象的發生在膜分離裝置中，由於機械壓力的作用，迫使溶液中的溶質及溶劑都趨向穿過膜。其中溶劑基本上是暢通無阻，可以全部穿過。但是對溶質來說，由於膜的障壁作用，會在薄膜表面生成一層濃度邊界層 (concentration boundary layer)，在邊界層上的流速接近零，使其絕大部分無法透過而被截留在膜的高壓側表面上累積，造成由膜表面到主體流溶液之間的濃度梯度，此時傳輸機制只剩擴散作用，這種現象就叫做「濃度極化」如圖 2-4 所示[59、71]

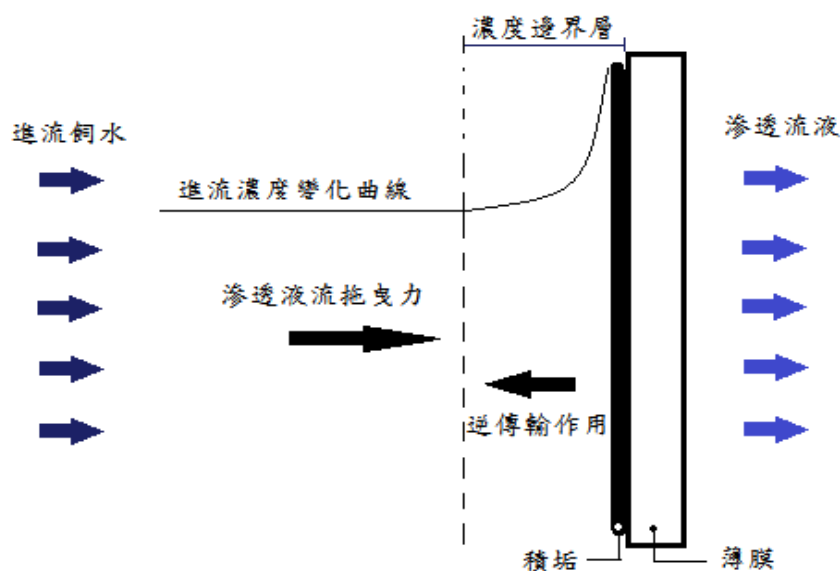


圖 2-4 膜面濃度極化機制示意圖[68]

## (2) 薄膜積垢

在膜分離程序時膜受到污染的一般特點是，通過滲透膜的通量減少，因此增加的阻力，由於毛孔阻塞，濃差極化和濾餅(cake)的形成[30、46]。其在每一種污染機制造成通量下降效果取決於各種因素，如膜孔徑，溶質負荷，粒子濃度分佈，膜材料等狀況[46]。

又如圖 2-5 所示，Bowen 等人(1995)由顆粒阻塞之情形位置的不同，將積垢形成之形式歸納為下數 4 種類型[48]：

### (A) 完全阻塞(complete blocking)

當飼水中之顆粒粒徑大於膜孔徑時，直接於膜面將膜孔完全阻塞，使薄膜孔隙數減少而導致滲透液通量驟減。

### (B) 標準阻塞(standard blocking)

當飼水中之顆粒粒徑小於膜孔徑時，會於分離過程中在經過膜孔時吸附於膜孔內壁或遭膜孔內纖維攔阻。

### (C) 中間阻塞(intermediate blocking)

其類似於完全阻塞，但除膜面孔動外之阻塞外，亦會於膜面形成一由微細顆粒所組成之粒子層。

### (D) 濾餅阻塞(cake blocking)

當顆粒粒徑遠大於膜孔徑時，會直接遭膜面截留，而於膜面行程一濾餅之結構層。

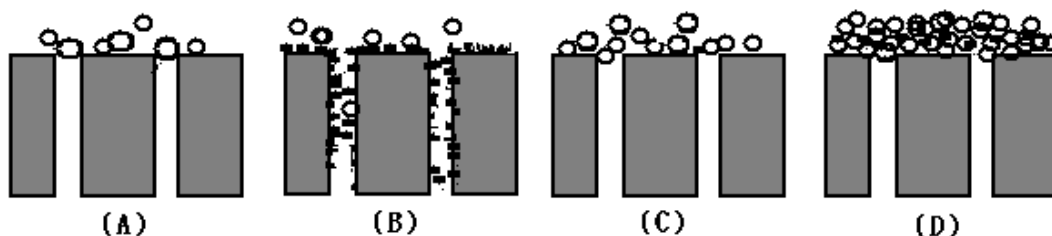


圖 2-5 薄膜積垢形式圖(A)完全阻塞(B)標準阻塞(C)中間阻塞(D)濾餅阻塞[48]

薄膜程序之處理效率，可直接由滲透液通量及其水質來加以判定，而影響其處理效率之因子可概分為薄膜特性、飼水特性及操作條件[63]，而其彼此間之影響情形及程度則須視不同飼水的水質特性及選用薄膜程序的不同和所採取操作方式、環境條件的不同而有所差異，亦即薄膜程序的選用及操作條件的控制，需視預處理之進流飼水特性的不同及對處理後水質之要求來選用最適當之薄膜程序。

表 2-2 影響薄膜程序操作效率之因子[63]

效率因子	
A. 薄膜特性	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 分子量截流率(molecular weight cut-off, MWCO)</li> <li>● 去鹽率(desalting degree)</li> <li>● 孔徑大小與分佈(pore size and distribution)</li> <li>● 表面型態(morphology)</li> <li>● 電性(charge)</li> <li>● 親疏水性(hydrophilic/hydrophobic)</li> </ul>
B. 飼水特性	<p>a. 溶質特性</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● 分子量(molecular weight)</li> <li>● 尺寸(size)</li> <li>● 幾何形狀(geometry)</li> <li>● 界達電位(zeta potential)</li> <li>● 親疏水性(hydrophilic/hydrophobic)</li> </ul> <p>b. 溶液特性</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● pH、濃度、溫度、離子強度</li> </ul>
C. 操作條件	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 操作壓力(driving pressure)</li> <li>● 掃流速度(cross flow velocity)</li> </ul>

### 2-1-7 薄膜的組件

一般工業使用之膜組形式，可分為平板式、管狀、螺捲式與中空纖維式等四種型式。平板式膜組由圓板狀或長方形之平面膜重疊而成，其組合方式類似板框壓濾機或板式熱交換器，多數膜板以1 mm前後之間隔重疊使用，滲透液由每一板間流出。管狀膜組之薄膜覆於一多孔細管表面，進流廢水由其中一端流入，濃縮液自管之另一端流出，而滲透液經薄膜後再自管壁流出。螺捲式膜組為將兩平面膜固定於多孔性支撐體，將此膜片捲繞集水層，兩層間以網狀布襯墊，具較高的填充密度，在低水流速度下便可發展成紊流，壓力亦較小。中空纖維式膜組為將內徑40~80 $\mu\text{m}$  之中空纖維成束裝入圓管狀容器，單位體積中之膜面積大，造水率高但易被阻塞[70]。

上述各種形式模組的優缺點比較列於表 2-3 中。從它們單位體積的產水量來看，螺旋捲式和中空纖維式模組的產水率最高，工業上的大型實用裝置基本上都是採用這兩種組件。不過，應當指出的是，從裝置的面膜清洗角度來說，管式裝置仍有它獨有的特點。另外如板框式模組，儘管他是最古老的一種形式，但由於他仍具有一定特色而受到產業界的重視，所以，迄今上佔有一定市場[71]。

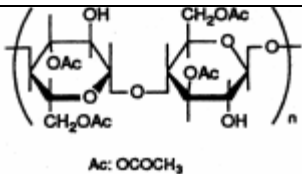
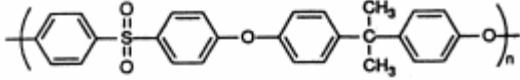
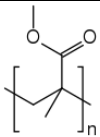
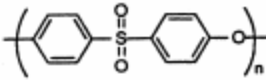
表 2-3 各種模組的優缺點比較[71]

類型	優點	缺點	使用狀況
板框式	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. 結構緊湊、簡單、牢固、能承受高壓</li> <li>b. 可使用強度較高的平板膜</li> <li>c. 性能穩定，工藝簡便</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. 裝置成本高，流動狀態不良，濃度極化嚴重</li> <li>b. 易阻塞，不易清洗，膜的堆積密度較小</li> </ul>	<p>適於 小容量規模； 已商業化</p>
管式	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. 膜容易清洗和更換</li> <li>b. 原水流動狀態好，壓力損失較小，耐較高壓力</li> <li>c. 能處理含有懸浮物的、黏度高的，或者能析出固體等易阻塞流水通道的溶液體系</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. 裝置成本高</li> <li>b. 管口密封較困難</li> <li>c. 膜的堆積密度較小</li> </ul>	<p>適於 中容量規模 ；已商業化</p>
螺旋捲式	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. 膜堆積密度大、結構緊湊</li> <li>b. 可使用強度好的平板膜</li> <li>c. 價格低廉</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. 製做工藝和技術較複雜，密封較困難</li> <li>b. 易堵塞，不易清洗</li> <li>c. 不宜在高壓下操作</li> </ul>	<p>適於 大容量規模 ；已商業化</p>
中空纖維式	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. 膜的堆積密度大</li> <li>b. 不需外加支撐材料</li> <li>c. 濃度極化可忽略</li> <li>d. 價格低廉</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>a. 製做工藝和技術複雜</li> <li>b. 易堵塞，不易清洗</li> </ul>	<p>適於 大容量規模 ；已商業化</p>

## 2-2 薄膜材料

自古以來就有將天然存在的高分子(如，纖維素)作為出過濾的材料。而在 1960 年 loeb 和 Sourirajan 製造出第一張具有高透量和高脫鹽率的醋酸纖維素非對稱反滲透膜，引起了工業界和學術界巨大興趣，大大促進了水溶液模分離技術之發展與應用。在目前使用的分離膜大多是聚合物膜(有機薄膜)，其材料種類非常多種，如圖 2-6 所示，聚偏氟乙烯(PVDF)、醋酸纖維素(CA)、聚醯胺(PA)、聚砜(PS)、聚丙烯腈(PAN)和甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等，用無機材料製成的分離膜仍屬少數。

表 2-4 薄膜相關材質

名稱	結構
醋酸纖維素(CA)	 Ac: OCOCH <sub>3</sub>
聚偏氟乙烯(PVDF)	$\left( \text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$
聚丙烯(PP)	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$
雙分 A 型聚砜(PSf)	
聚丙烯腈(PAN)	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$
甲基丙烯酸甲酯(PMMA)	
聚芳醚砜(PES)	

PVDF 薄膜式以 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 為官能基所聚合而成的疏水性薄膜。PVDF 系統的操作溫度可達  $75^\circ\text{C}$ ，具有較高的抗熱性和好的化學穩定性，其耐熱效果僅次於由陶瓷製成，承受溫度可達  $130^\circ\text{C}$  的陶瓷薄膜。在抗氯性上也比 PS 薄膜更高，pH 忍受範圍為 1-14 之間，故常被廣泛的用來製造 MF 及 UF 膜。PVDF 薄膜較特殊的地方是可經由化學作用來改變薄膜的親疏水性，因此常被用來當作分析和實驗使用[61、68]。近年來採用 PVDF 樹脂製作的多孔膜、凝膠、隔膜等，在鋰二次電池中應用，目前該用途成為 PVDF 需求增長最快的市場之一。



CA 薄膜由纖維質、acetate anhydride、醋酸與硫酸反應而成，操作溫度可達 25°C，pH 值在 3~8 之間，屬於承受範圍較小的薄膜。容易被生物分解，而且親水性，所以較容易水合並降低溶質的吸附。此膜具有平滑表面、抗氯性佳、低成本且容易製造的優點。

### 2-2-1 膜材結構之分類

當今製備薄膜的技術非常蓬勃，對於膜材上的結構和官能基的改變，使得結構種類繁多。對於其型態結構有下列幾種分類方式[66]：

- (1)若按其型態分可分成均質膜、非對稱膜；
- (2)按其孔可分成多孔膜(微孔介質、大孔膜)；非多孔洞膜(無機膜、聚合物膜)，此兩類也可以晶型分為結晶型和無定型；
- (3)按膜液製備方式可分為無固相支撐型(又呈乳化液膜)；有固相支撐型(又稱支撐液膜)。
- (4)按幾何形狀，可區分為緻密性薄膜(Dense membrane)、多孔性薄膜(Porous membrane)、以及複合膜(Composite membrane)。

緻密性薄膜的結構型態，由膜表面至薄膜本體內部均為一致密且不存在有任何孔洞之結構。對稱性之多孔性薄膜，則是指由膜面至薄膜本體內部，孔洞之大小與分部皆非常均勻一致。非對稱性之多孔性薄膜，則是指由膜面至薄膜本體內部，孔洞之大小與分布不均勻。至於複合膜，則是指在基材膜(一般為非對稱性之多孔性薄膜)上方再以另一種 polymer 塗佈，形成一層緻密層。薄膜結構亦可依照孔洞型態加依分類為海綿狀結構(Spongr-like structure)、顆粒狀結構(Nodular-like structure)、蕾絲狀結構(Lacy structure)、巨型孔洞(Macrovvoids)與細胞狀表面結構(Cellular surface structure)等。其巨型孔洞又有手指形孔洞(Finger-like structure)與淚滴狀孔洞結構(Teardrop-like structure)。[68]

### 2-2-2 無機薄膜

此種薄膜比高分子薄膜的滲透性高，雖然成本較高分子薄膜高，但由於無機薄膜的生命週期較長，即使在高溫、高壓及腐蝕環境下操作仍有長的生命週期。常見的無機薄膜有：金屬、沸石、陶瓷等。

在近年來無機膜的可用性，因為本身具有可承受高溫的特性，導致了廣泛的應用機會。就如在化學反應器中，無機膜可以增加轉換率、提高選擇性且操作條件較溫和，無機膜這些特性能夠促進使化學反應器建立在許多新的反應系統。建立了陶瓷、半導體和金屬電鍍等新興技術，如注漿、化學鍍、濺射和化學氣相沉積技術(CVD)，在實驗室中都成功表面出高滲透率和改善分離的因素。它應該很快就可以歸類為不同類型的膜技術反應。也有研究學者進一步對膜的表面做改質，使它們符合特定的催化和分離要求的多功能性將大大提高了膜的化學反應器和氣相分離器的未來。

### 2-2-3 奈米材料(nano plastic)

奈米聚合物材料是近幾年發展起來的新型材料。奈米粒子由於粒徑小、比表面積大、表面活性(surface activity)高而表現出多種特殊的功能特性。把奈米材料用於添加改性塑料，可以開發出各種新型的功能複合材料(functional composite material)。聚合物基奈米複合材料通常可分為三類：(1)有機／無機型奈米複合材料、(2)有機／無機混雜物型奈米複合材料、(3)有機／無機粒子型奈米複合材料。聚合物基奈米複合材料具有優異的力學性能。奈米材料做為增強劑使用時，即使添加量很少，也能使複合材料的力學性能與基體相比有先著提高。

奈米粒子對聚合物材料的增強效果與奈米粒子自身性質、表面性能、粒徑 (particle diameter)、添加量以及分散狀態等因素有關。奈米粒子與聚合物有一定的相容性(compatibility)，奈米粒子由於其粒徑小、表面缺陷多、表面活性高等優點，可能與聚合物的碳鏈(carbon chain)形成化學鍵合作，從而增強與積體間的結合力。在塑料中均勻分散無機奈米材料所製成的奈米塑料具有優異的物理力學性能，強度高、耐熱性好、密度較低。[58]

在奈米材料的研究上，中孔洞分子篩 SBA-15(Santa Barbara Amorphous-15)是最常見到的以中孔徑材料，在 1998 年由 Stucky 等人所發表[12]；其是由含矽的前驅物添加在含有介面活性劑及聚合物的酸液中利用水熱合成的方式來製備，其具有高表面積、高熱穩定性及孔洞大小具一致性等優點，如圖 2-6 表示。

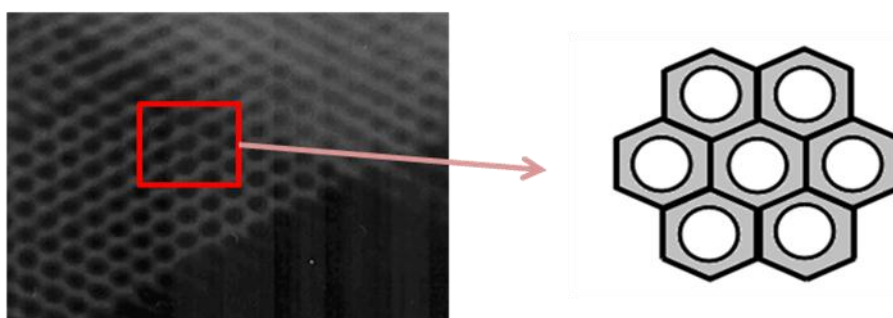


圖 2-6 SBA-15 TEM 微結構示意圖[49]

近年來，SBA-15 的改質與應用受到許多學者的討論和研究，主要有下列兩種方式：

#### (A) 附載金屬

一般會利用附載金屬或氧化金屬等能夠增加催化活性效果的物質來進行改質。

#### (B) 改變結構型態

常會在其製備條件上的調整來改變其結構型態，增加有效表面積和孔徑大小等方式，以提高其功能性。像是製備過程中的鍛燒溫度、熟化溫度或是合成溶液中的介面活性劑、膜板及矽鋁成分比等。

作者(年代)	影響因子	改質結果
Sami Habib et al(2007)[55]	不同鍛燒溫度 (200 ~ 500°C)	在 200°C 能夠完整去除 P123 有機物質，更有利於催化效能。
T. Ressler et al(2008)[42]	附載 MoO <sub>3</sub>	能夠增加反應的溫定性及催化效能。
R. van Grieken et al (2009)[89]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 添加不同金屬原子 (Al, Fe, B, Cr)</li> <li>• 改變合成酸液的 pH 值(1.5, 3, 5)</li> </ul>	Al 在 SBA-15 成分愈高，造成更多的混亂的中孔洞架構。隨者 pH 不同，會影響分子團的合成。
Xi Liang et al (2007)[49]	添加 Al 來源在 SBA-15	發現含 Al 的 SBA-15，有更厚的壁厚，也增加了 Lewis 酸性，對 NO 的催化效能增加。

表 2-5 SBA-15 改質中不同的影響因子與結果

### 2-3 成膜原理

對高分子薄膜而言，無論是平板膜液或是管狀膜，一般常以相轉換法(phase inversion method)之方式來製備，其中濕室相轉換法最常採用的方法之一[32]。如圖 2-7，主要成膜步驟是將均相(homogeneous)之高分子溶液以刮刀塗佈適當厚度於支撐物(substrate)上，形成初生薄膜(nascent membrane)或經過紡嘴的擠出，形成初紡纖維，然後浸入以非溶劑為主要成分的凝聚槽中。當高分子鑄模溶液與凝聚劑(coagulant)接觸後，會因溶劑與非溶劑間的質傳交換作用，發生相分離(phase separation)而形成高分子富相(polymer rich phase)及高分子貧相(polymer lean phase)。其中高分子富相會經固化(solidified)形成薄膜主體(matrix)，而高子貧相會形成孔洞(pore)。

在濕室相轉換法成膜過程中包涵了兩個十分重要的因素，一是成膜系統中高分子-溶劑-非溶劑三者間的熱力學性質(如 binodal curve、spinodal curve...等)所造成之相分離行為；另一則是溶劑-非溶劑間交換的質傳動力學行為。若是要完整描述薄膜成膜機制，就必須對成膜系統中的熱力學以及質傳動力學有全盤了解。[64]

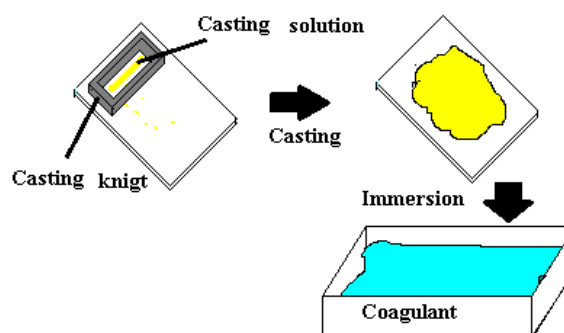


圖 2-7 濕式相轉換法製備過程示意圖

### 2-3-1 熱力學性質

成膜過程中，由於鑄膜液中各成份的熱力學性質不同，而導致相分離行為，高分子溶液在熱力學中相分離行為，主要探討相分離有高分子／溶劑／非溶劑 (polymer/solvent/nosolvent) 三成份的熱力學研究，是探討成膜機制的基礎[5、32、64]。

目前常見理論基礎以 Flory-Huggins Theory [16、29、64] 之三元相圖來描述高分子溶液之熱力學行為，如圖 2-8 所示。以 Flory-Huggins 理論計算成分膜系統之熱力學性質，並藉由理論計算獲得等溫下的液-液相分離邊界 (liquid-liquid phase separation gap) [64] 在相圖的相對位置，即所謂的 binodal curve，另外還有 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，在 Mulder 等學者的文獻中都有詳細的定義與說明。

在成膜的過程中，會先由均相鑄造溶液(圖 2-8 V 區)，當浸入非溶劑後，發生固液和液液相轉換，也就進入到圖 2-8 的 I, II, III, IV, V, VI 區域中，就會如圖 2-9 所表示，相分離情形造成不同的結果。另外除了溫度變化會造成相分離行為外，而在三成模式系統中添加第四成份添加劑(additive)亦會造成系統發生相分離行為。

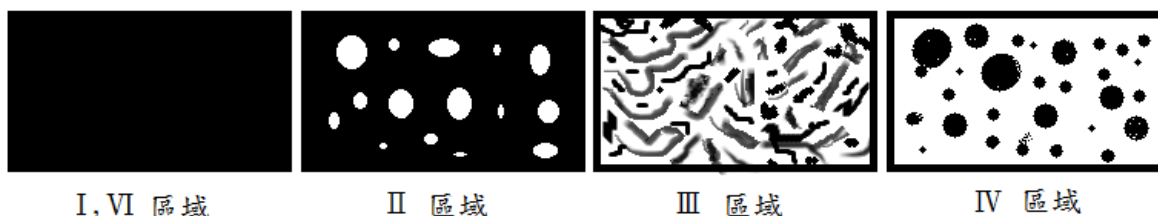
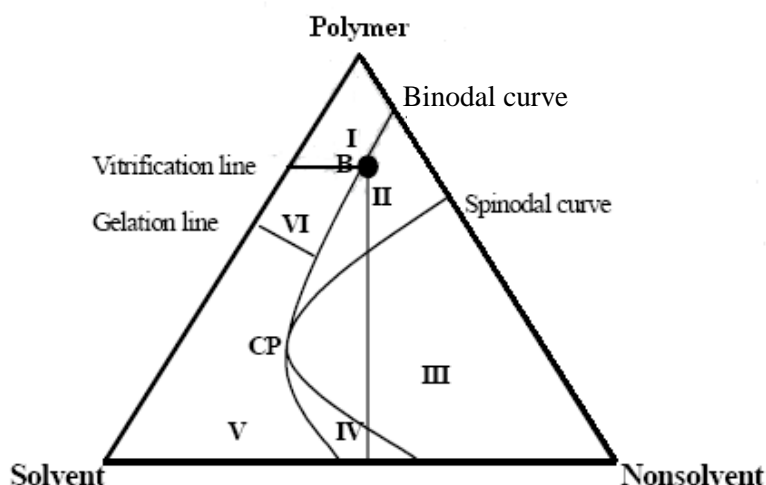


圖 2-8 高分子／溶劑／非溶劑三成份相圖(蘇，2006)

圖 2-9 (I, VI)緻密結構(Dense structure), (II)海綿結構(Sponge structure), (III)雙連續構造(Bi-continuous or lacy structure) (VI) 未成核(Nodules)。

### 2-3-2 動力學性質

如前所述，薄膜形成過程是結合熱力學和質傳動力學的結果，因此除了熱力學的探討外，質傳動力學的了解也是必須的，以溼式製程為例，當高分子溶液鑄模後，進入凝聚劑(亦為非溶劑，如純水)中成膜，其成膜是意圖如圖 2-10 所示。

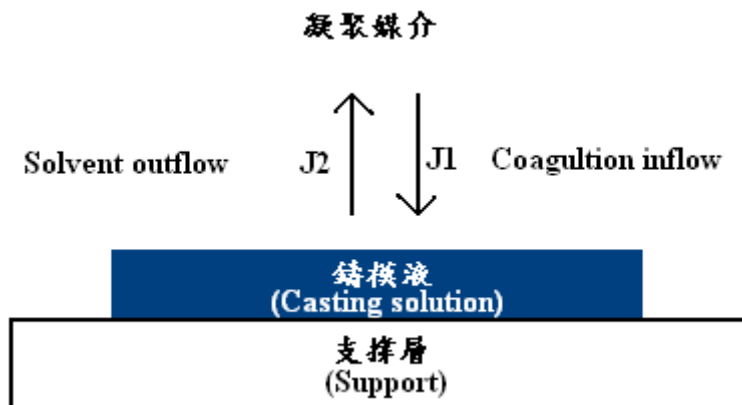


圖 2-10 鑄模液界面

鑄模液中之溶劑與凝聚劑彼此會擴散交換，鑄模液中的溶劑流出的通量為  $J_2$ ，就定性方面而言， $J_1$  和  $J_2$  的比值是薄膜孔隙度高低良好的指標，當  $J_2/J_1$  比值較小時，代表凝聚劑亦進入鑄模液中，因此如圖 2-11 成膜路徑所示，較易進入液-液相分離區，鑄膜液相分離成度也較大，薄膜空隙度相對也較高，相對地， $J_2/J_1$  比值較大時，代表凝聚劑較不易進入鑄模液中，所以成膜路徑不易進入液-液相分離區，反而進入固-液相分離區，薄膜孔隙度較小[65]。

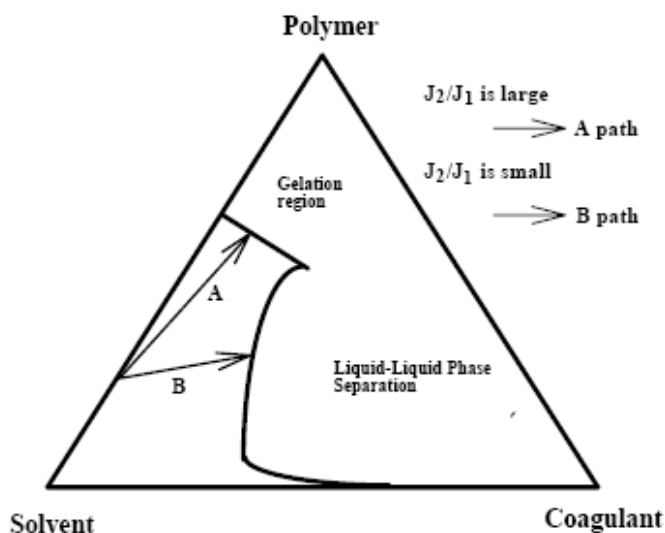


圖 2-11 成膜系統中的質傳動力學性質示意圖[65]

## 2-4 薄膜製備

以高分子聚合物製造分離膜的方法有很多，如燒結法（sintering method）、拉伸法（stretched method）、溶出法（leaching method）、塗佈法（casting method）、相轉換法（phase inversion method）等[32]。

其中又以相轉換法為製備膜材中較普遍的方式，而且所製備出的薄膜型態也最為多樣所謂相轉換法[66]，就是將均相的高分子溶液藉由外力變成兩相系統，一向為高分子濃度較高行成膜結構的固相，一相是高分子濃度較低形成孔洞的液相[45、46、50]，因此相分離程序是相轉換法的核心，而操作相分離的參數主要是由熱力學和動力學控制。熱力學是藉由平衡狀態下的相圖來預測向分離發生，而動力學可以推論成膜的速率[68]。以下針對幾中較常使用的相轉換法加以介紹：

### (1) 熱誘導式相轉換法(Thermal induced phase separation；TIPS)

其主要是藉由溫度的變化，讓均相高分子溶液之溶解度降低，來控制相分離行為的發生，可以促使高分子沉澱而行成凝膠(gel)，最後形成一層薄膜，再經由萃取(extraction)、揮發(evaporation)或冷凍乾燥(freeze drying)等方法，去除殘餘存在溶劑，最後乾燥成膜[1、24]。

### (2) 乾式相轉換法(Precipitation by solvent evaporation)

將高分子與揮發性溶劑配製成之鑄模溶液，在某固定溫度之下為均相的高分子溶液，在恆溫程序中溶劑逐漸揮發[29]。至完全揮發後，由於高分子溶液之溶解度降低，因此發生相分離而形成多孔性薄膜結構。

### (3) 濕式相轉換法(Wet-phase inversion)

此法常用以製造非對稱性薄膜[14、50、69]，其製造方法係將高分子溶液鑄模後進入凝聚劑(非溶劑)中，此時溶劑和凝聚劑間進行擴散交換作用，利用非溶劑將鑄膜液中之溶劑萃取出來，同時凝聚劑也可以進入鑄膜液中，導致高分子溶解度降低，使鑄模液固化成膜[14、24、50]。如此所製得之薄膜通常具有一多孔性結構型態，而膜結構具可變性即可調整性。

## 2-5 薄膜改質

在現今的研究中，薄膜的改質方法大致可分為(1)高分子混參、(2)表面塗佈、(3)化學嫁接、(4)添加無機材料等四大類，茲分別說明如下。

### (1) 高分子的混參

高分子摻混(polymer blend)為一重要的改質方式之一，高分子摻混或添加後結合了數個不同高分子的物理、化學性質形成新的高分子材料，以因應不同之需求。像是主要為薄膜本身的抗拉伸、抗壓強度等機械性質為物理上的改質。而化學性改質上，主要為薄膜本身的親疏水性、帶電荷強度

在高分子摻混系統已有許多相關研究，例如：聚偏氟乙烯/聚乙烯吡咯烷酮

(PVDF/PVP)[14]、醋酸纖維/聚乙二醇(CA/PEG)[17]、聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化矽(PMMA/SiO<sub>2</sub>)[31]。摻混之目的為提高和改善分子特性，所以高分子之間相容性為一重要議題。

## (2) 表面塗佈(Coating)

一般常見的高分子薄膜製備為使用刮刀將鑄造液均勻塗布在玻璃表面的支撐層上，再浸泡在非溶劑中進行相轉換程序。但為了使薄膜表面更為平及控制孔洞為均一的型態，可把支撐層改為多孔性的不織布(Non-woven fabric, NWF)，將鑄造在上面做塗層，以改質高分子薄膜型態，經由布織布製備而成的薄膜，其滲透率及選擇率也都相對提高，而且本身的機械強度也增加[8、96]。也有將高分子溶液在另一高分子膜上做塗層，改變薄膜表面的性質或增加對去除污染物質的能力[43]。

## (3) 化學嫁接(Grafting)

係利用膜材本身之官能基進行化學接枝，或利用電漿蝕刻及電漿接枝等技術進行薄膜表面修飾改質。像是Rahimpour等學者，將製備好的高分子薄膜利用UV光的照射使得薄膜和親水性單體接枝(例如:AA、HEMA)藉此提升薄膜的親水性以及提升其去汙的能力[4]。

## (4) 添加無機材料

即是添加無機材料於高分子膜材內，像是奈米複合物材料是近幾年發展起來的新型材料。奈米粒子由於粒徑小、比表面積大、表面活性(surface activity)高而表現出多種特殊的功能特性。把奈米材料用於添加改性塑料，可以開發出各種新型的功能複合材料(functional composite material)。對於聚合物基奈米複合材料通常可分為三類：

(a)有機/無機型奈米複合材料、(b)有機/無機混雜物型奈米複合材料、(c)有機/無機粒子型奈米複合材料。聚合物基奈米複合材料具有優異的力學性能。奈米材料做為增強劑使用時，即使添加量很少，也能使複合材料的力學性能與基體相比有顯著的提高。

有機/無機混成技術是在點(微粒)、線(高分子鏈)及面(分子層)間藉分子與分子間的作用力，克服傳統複合材料在巨觀上的相分離現象，以達到材料之高性能要求。

而對於有機/無機混成改質薄膜的製備，按製備程序不同，可分為下列幾種情況：

### (1)無機相形成於有機聚合物中：

Xiaojuan Liu 等人使用二甲基乙醯胺 (DMAc) 當作共溶劑(co-solvent)，先將聚偏氟乙烯 (PVDF)和聚乙炔吡咯烷酮(PVP)溶解，再加入矽酸乙酯(TEOS)水溶液相混合，經由水解縮合成含有聚合物質的凝膠(gel)，並在酸性水浴中相轉換後乾燥得到。所製備得到的有機聚合物通過 C—Si 鍵與無機成分相交聯。

### (2)有機單體在無機網路中聚合：

將甲基丙烯酸甲酯(MMA)單體(monomer)滲入多孔矽膠中再聚合成 PMMA-SiO<sub>2</sub>混成材料。也可用有機矽(organic silicon)前驅物(precursor)先在溶劑中聚合成矽網路，有機單體在網路中原位聚合。

### (3)無機顆粒滲入有機網路中：

G. Arthanareeswaran 等人將 SiO<sub>2</sub> 粉末和醋酸纖維(CA)高分子共同加入溶劑(二甲基甲酰胺，DMF)製備出超濾膜，為有機/無機粒子型奈米複合超濾膜。SiO<sub>2</sub> 的添加確實增加了薄膜的截留率(MWCO)和表面孔隙度(surface porosity)的增加[18、19]。

## 2-6 文獻總結與研究方向

透過上列文獻整理得知，薄膜應用在分離程序上，最常碰到滲透通量因為積垢累積等現象而造成損失，使得費用價格昂貴，因此近年來有許多學者利用改質薄膜技術，提高薄膜的使用壽命，以及增加其滲透性能。目前在使用無機奈米材料的添加，來製備有機/無機混合薄膜是受到許多討論的，因為無機奈米材料本身具有高孔隙度、高比表面積與孔洞大小均一的特性，而且加入薄膜後，能夠提高薄膜本身的機械強度與熱穩定性。因此本實驗探討主要探討 CAP/PVDF 混合薄膜之製備，以及使用中孔洞奈米材料 Al-SBA-15 當作改質劑，來添加在 CAP/PVDF 薄膜上，並改變奈米材料的矽鋁比(Si/Al)和添加量，來觀察對純水滲透量的影響。



### 第三章 實驗設備與方法

本研究使用商業化的高分子為製膜用的前驅物，進行高分子薄膜之製備及應用，探討不同的添加劑的改質對薄膜孔洞和薄膜特性的改變，及對純水通量的影響。

#### 3-1 實驗架構

本實驗的基本架構如圖五所示，以 Al-SBA-15 當作改質劑添加在 CAP/PVDF(薄膜前驅物)上，使用 NMP 當作溶劑透過濕式相轉換法製備有機/無機混成膜。而所製備出的薄膜利用 FESEM、TGA/DSC、接觸角量測、平衡水含量及孔隙率，來觀察薄膜的孔洞型態、熱穩定性及親疏水性，並同時對奈米材料以 XRD、FTIR、BET、HRTEM 來分析鑑定奈米材料的特性，而所製備的薄膜會進行對純水通量的測試，以比較不同奈米材料對薄膜純水滲透量的影響。-

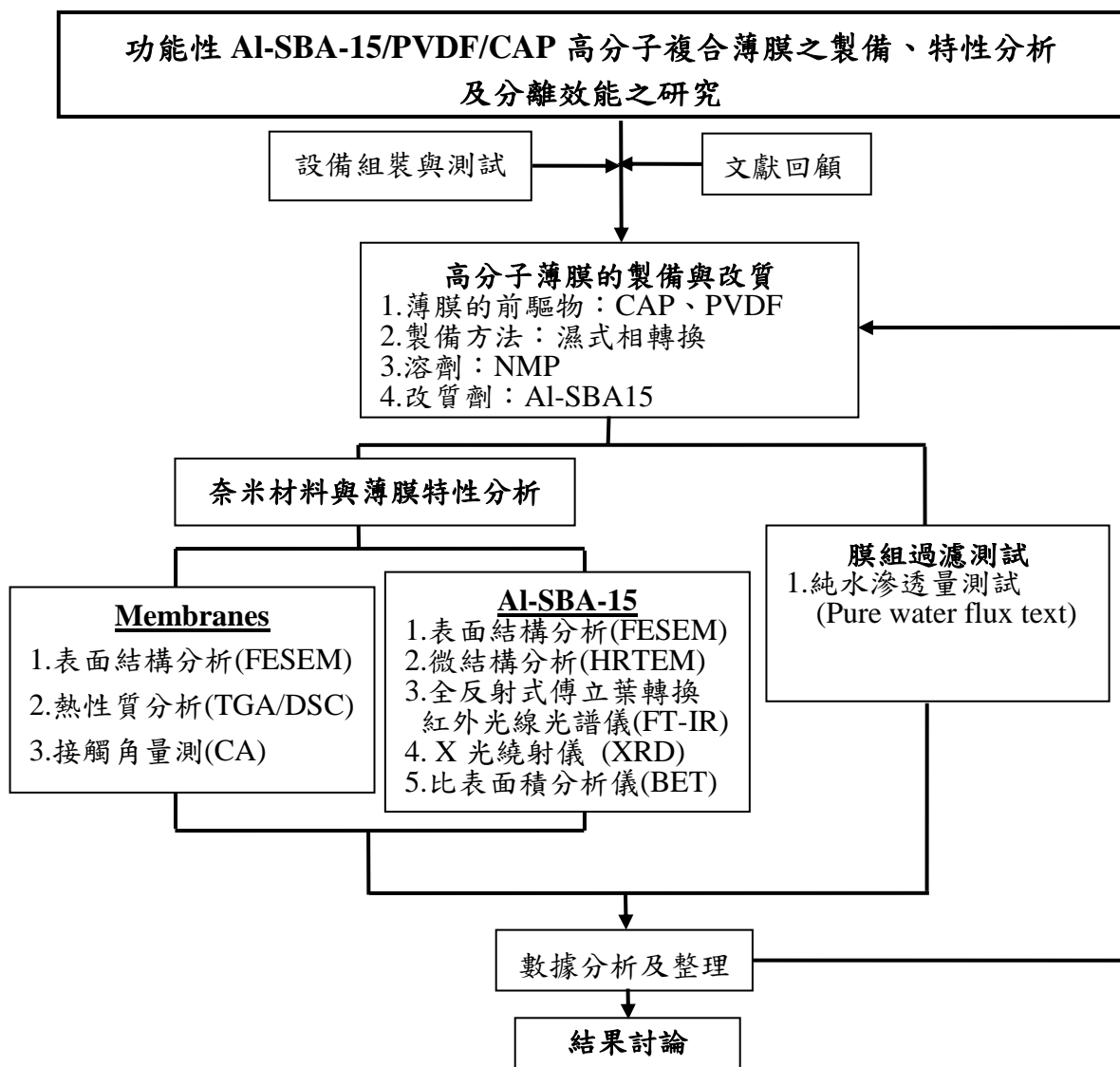


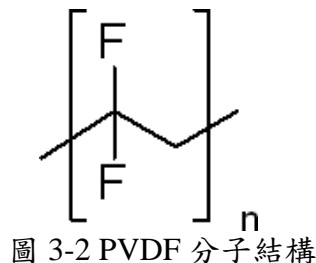
圖 3-1 實驗架構圖

本實驗主要目的討論 PVDF 添加在 CAP 高分子中的影響，並使用中孔洞奈米材料 Al-SBA-15 當作改質劑，改變觸媒的 Si/Al，進行對製備後的薄膜孔洞大小對純水通量的影響。

- (1) 探討 CAP 和 PVDF 不同共混配比下的結構型態對純水滲透量的影響。
- (2) 添加不同 Si/Al 的 Al-SBA15 所製備出的有機薄膜對水滲透量的變化情形。
- (3) 對於不同 CAP/PVDF 及 Si/Al 所製備薄膜，對其結構型態及物化特性進行分析。

### 3-2 實驗藥品

- (1) 聚偏氟乙烯 Poly (vinylidene fluoride, PVDF) Sigma-aldrich, Mw 534,000(GPC)。( $[-CF_2-CH_2-]_n$ )

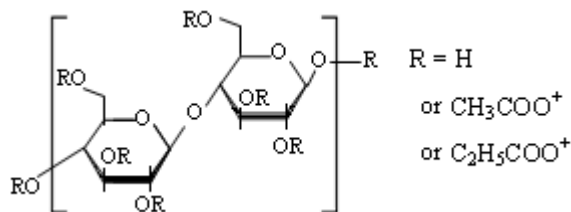


- (2) 纖維素乙酸酯丙酸酯 (Cellulose acetate propionate, CAP), Sigma-Aldrich, Mw75,000(GPC)



- (3) N-甲基吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP): Mallinckrodt Chemical Co., USA。

- (4) 聚醚多元醇 (Poly(ethylene glycol)<sub>20</sub>-block poly(propylene glycol)<sub>70</sub>-block poly(ethylene glycol)<sub>20</sub>), P123, Aldrich。



- (5) 矽酸四乙酯(Tetraethyl Orthosilicate, TEOS), 純度 98%, Aldrich。
- (6) 鹽酸(Hydrochloric acid, HCl), 純度 37%, Aldrich。
- (7) 異丙醇鋁(Aluminum Isopropoxide, AIP), 純度  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich。
- (8) 腐植酸(Humic Acid, HA),

### 3-3 實驗設備及儀器

1. 電子天平(electronic balance)
2. 加熱磁力攪拌器(magnetic stirrer/heater)
3. 烘箱
4. 乾燥箱
5. 玻璃水槽
6. 鑄模刮刀
7. 塗膜玻璃片
8. 場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM, JEOL JSM-6700F, OXFORD INCA ENERGY 400, 中興大學貴儀中心)
9. 同步式熱重熱示差分析儀 Perkin-Elmer, Model: STA6000 TG/DTA
10. 全反射式傅立葉轉換紅外光線光譜儀(ATR-IR) JASCO-4100
11. X 光繞射儀 (XRD), (貴重儀器中心)
12. 比表面積分析儀(BET)
13. 高分子穿透式電子顯微鏡(HRTEM), (貴重儀器中心)

### 3-4 實驗流程

#### 3-4-1 多孔性奈米材料 Al-SBA15 製備

先將 P123 溶解在稀釋鹽酸中，再加入 TEOS(矽的前驅物)和 AIP(鋁的前驅物)進行水解和縮合後，並放置烘箱熟化。取出後經過濾清洗在放置鍛燒爐鍛燒產生粉末狀的奈米中孔洞材料 Al-SBA-15，如圖八所示。

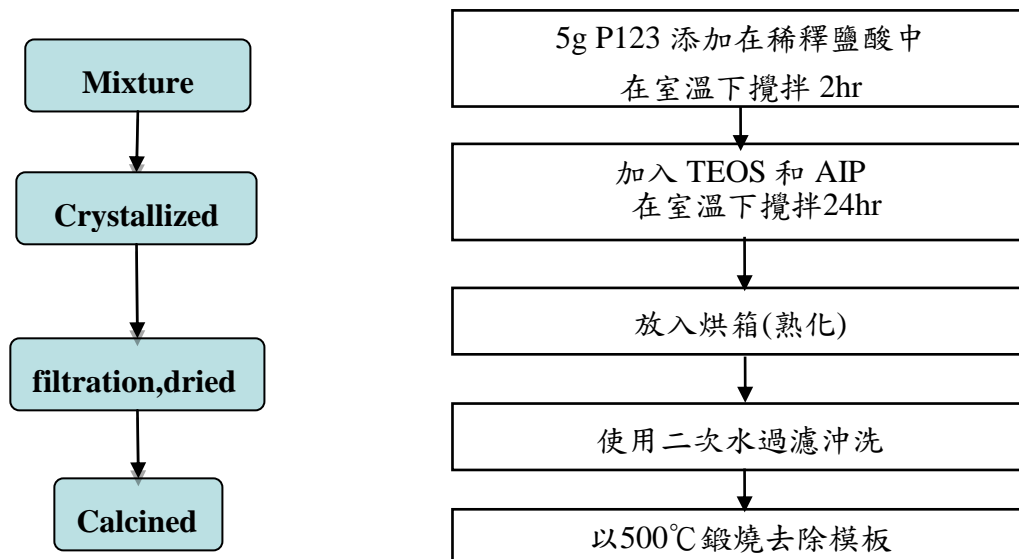
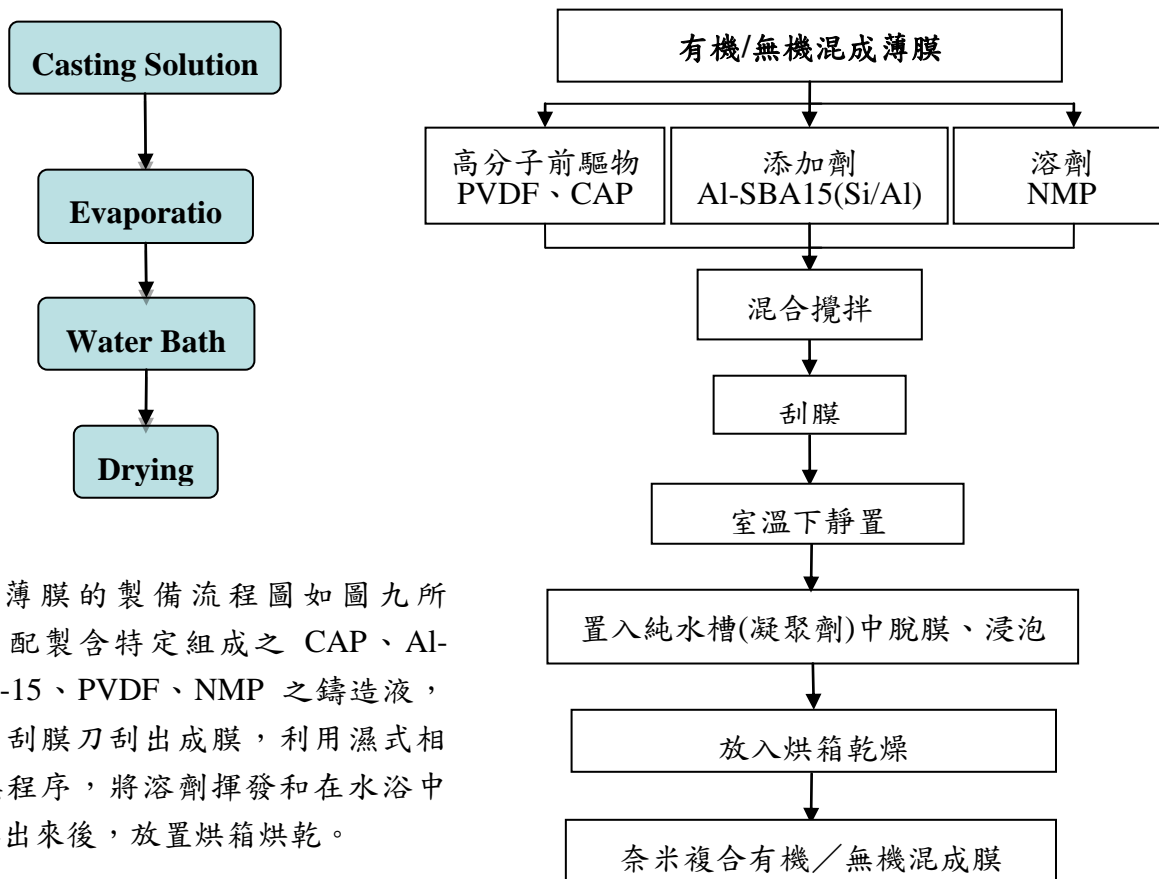


圖 3-4 Al-SBA-15 製備流程

#### 3-4-2 Al-SBA15 改質有機/無機混成薄膜之製備



薄膜的製備流程圖如圖九所示，配製含特定組成之 CAP、Al-SBA-15、PVDF、NMP 之鑄造液，經由刮膜刀刮出成膜，利用濕式相轉換程序，將溶劑揮發和在水浴中置換出來後，放置烘箱烘乾。

圖 3-5 混成膜製備流程

### 3-5 奈米材料和薄膜的特性分析

本研究所使用的奈米材料和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。各項的分析方法分述如下：

#### 3-5-1 外觀與結構型態分析：

薄膜與Al-SBA-15奈米材料的表面結構型態主要利用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)來觀察，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。分析步驟為：先沾取一點點的碳膠塗在膜片，在取些許的觸媒粉末顆粒塗抹在碳膠上，等碳膠乾後試片便完成，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。

另外會利用高分辨穿透式電子顯微鏡(HRTEM)來觀察對於奈米材料中的微結構型態，其分析步驟：先將奈米粉末加入裝有微量酒精的容器中並振動使其均勻分散，再吸取此含有微量樣本的酒精溶液滴入銅網片上，待乾燥後即可進行分析。

#### 3-5-2 熱性質分析 (TGA/DSC)：

此分析實驗係利用熱重熱示差同步分析儀(PerkinElmer ST6000)來作量測，可以對薄膜進行熱重損失分析(TGA)及微差掃描熱卡計分析(DSC)的量測。

##### (a.) 熱重損失分析試驗(TGA)：

係利用高分子隨著溫度的上升，重量會因部分受熱熔解氣化而造成損失，即為熱裂解行為，故以此觀察薄膜本進行熱重損失情形，來評估薄膜本身的熱穩定性。[77]

##### (b.) 微差掃描熱卡計試驗(DSC)：

用來分析高分子材料本身的熱性質，包含玻璃轉換溫度(*glass transition temperature*,  $T_g$ )、熔點( $T_m$ )及熱焓值(*enthalpy*,  $\Delta H_f$ )。又可以利用熱焓值來推算高分子成膜後的結晶度(*Crystallinity*)[57、80]，其公式如下：

$$\text{Crystallinity}(\%) = \frac{\Delta H_f(\text{membrane}) / \phi}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (3-1)$$

$\Delta H_f(\text{membrane})$ ：高分子成膜後的熱焓值。

$\Delta H_f^0$ ：高分子本身為粉狀或顆粒時的熱焓值。

$\phi$ ：為CAP高分子在薄膜所含比重( $W_{\text{CAP}}/W_{\text{membrane}}$ )。

#### 3-5-3 Al-SBA-15之特性分析與鑑定

本實驗針對Al-SBA-15進行下列三中特性分析來鑑定其為中孔洞奈米材料：

##### (a.) 全反射式傅立葉轉換紅外光線光譜儀(ATR-FTIR)：

此用來鑑定觸媒的組成，係利用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(型號：JASCO-4100)。如圖3-6表示，1069 $\text{cm}^{-1}$ 和800 $\text{cm}^{-1}$ 各代表Si-O-Al中的非對稱伸縮(*asymmetric stretching*)和對稱伸縮(*symmetric stretching*)，為Oscar A. Anunziata等人提出[35、36]。

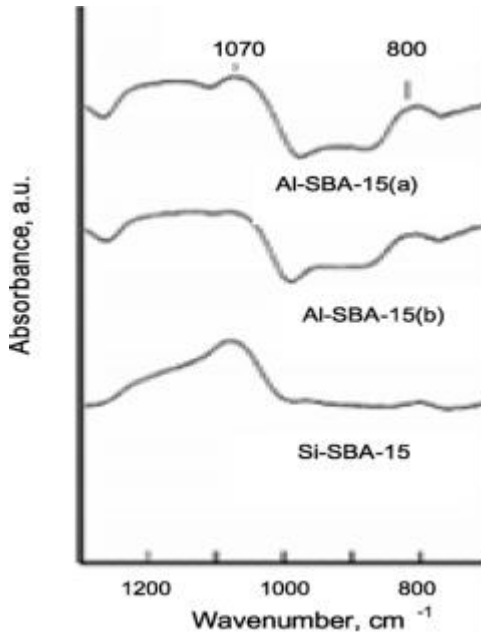


圖 3-6 SBA-15 的 FTIR 分析圖[35]

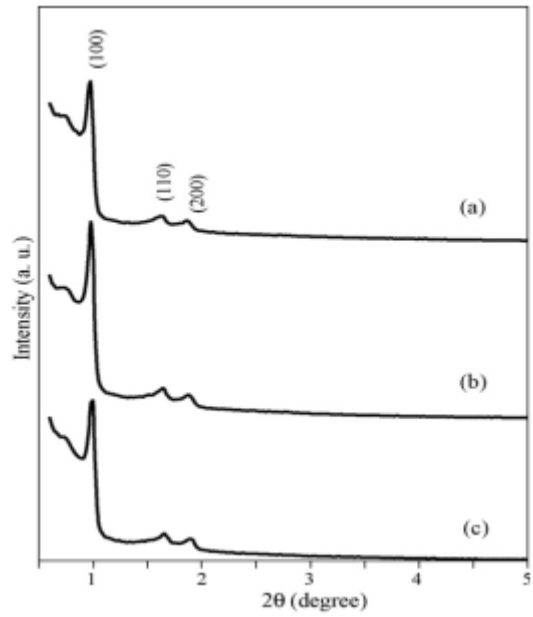


圖 3-7 SBA-15 的 XRD 分析圖[40]

(b.) X光繞射分析 (X-ray diffractometer, XRD) :

當有建設性干涉發生，可藉此偵測出物質表面的特殊晶格，判定物種及晶型結構。除了提供晶相鑑定、晶體構造解析、和材料成分的定性分析等主要功能外，亦可提供晶格優勢排列、晶體粒徑和晶格應變之資訊。

使用中興大學貴重儀器使用中心之X光粉末繞射儀 (MAC SCIENCE MXP-18)。而圖3-7即為SBA-15的XRD分析圖，因SBA-15為六角晶相結構，故會在(100)、(110)和(200)三面出現特徵峰[27]。

(c.) 比表面積分析儀 (BET) :

以N<sub>2</sub>在再77 K下進行物理吸附實驗所得到之等溫物理吸附曲線為基礎，可以用來量測奈米材料和薄膜的比表面積(specific surface area)、孔洞體積(Pore volume)與平均孔洞半徑(average pore radius)做一系列的量測。

#### 3-5-4 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(如圖3-8)，當接觸角度愈大，就表示其性質是愈疏水的。而本實驗是使用Kruss GH11 Mobicdrop儀器與軟體DSA2進行量測分析。

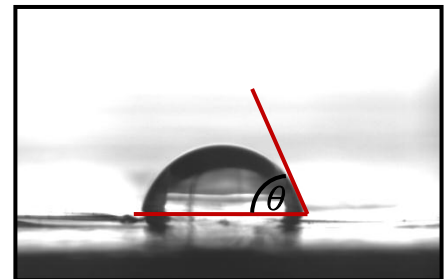


圖 3-8 接觸角示意圖

### 3-6 過濾模組測試

本研究實驗設備採用板框式垂直流平板式單元模組進行，其基本資料如表一所示，而操作流程如圖十所示。包含有板框式過濾模組、抽水馬達、電磁閥、壓力錶及不鏽鋼管線等。

表 3-1 平板式單元模組基本資料

超過濾板框	
材料	不銹鋼
過濾面積尺吋	3.14×4.5 mm×4.5 mm
壓力錶範圍	70 Kg/cm <sup>2</sup>

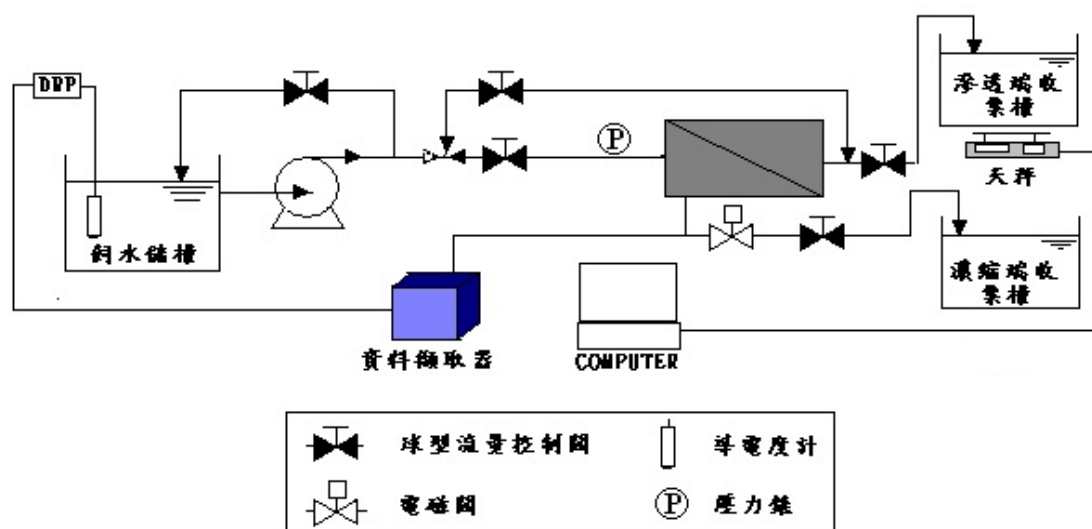


圖 3-9 研究設備操作流程示意圖

#### 3-6-1 薄膜的預處理與保存

薄膜在進行滲透試驗前會先將所製備之薄膜先浸泡在稀釋酒精溶液(50 %)中先潤濕薄膜，目的是為了避免未潤濕的薄膜受到瞬間水壓的衝擊而破壞，也進一步使薄膜內部充滿水分，以便於接下來的過濾試驗。

#### 3-6-2 滲透試驗

將薄膜放至膜組後，開啟幫浦送水，先將壓力調整在 101.32 kPa 下進行五分鐘，此為薄膜壓密試驗，為了確保管線與薄膜內部都充滿試驗水樣；再將壓力調整在 68.95 kPa 即為過濾操作壓力，每次純水通量試驗進行 120 分鐘，以每分鐘滲透端水量的改變換算得到通量  $J_w$  即為純水通量(pure water flux)。其計算公式如下：

$$J_w = \frac{\Delta Q}{A \times \Delta t} \quad (3-2)$$

$\Delta Q$ ：為水通量(L)  
 $A$ ：薄膜面積(m<sup>2</sup>)  
 $\Delta t$ ：時間(hr)

## 第四章 結果討論

### 4-1 決定高分子添加濃度

本實驗使用 CAP 和 PVDF 做為高分子前驅物、NMP 為溶劑來製備鑄膜液，其組成份如表 4-1 所示，在各鑄膜液中，CAP 與 PVDF 皆以一比一的比例做混合，並配製成高分子總濃度為 5、10、15、18 及 20 wt% 等五種濃度範圍的鑄膜液，經由是否容易成膜來決定後續實驗中配製鑄膜液之總濃度。

表 4-1 CAP/PVDF 混合薄膜各成分組成

Membrane Code	各成分組成(wt %)			結果
	CAP	PVDF	NMP	
5C5P5	2.5	2.5	95	鑄造液太稀， 無法成膜
10C5P5	5.0	5.0	90	
15C5P5	7.5	7.5	85	
18C5P5	9.0	9.0	82	成功
20C5P5	10.0	10.0	80	鑄造液濃稠， 不易製備

由上表可以看到，在總濃度為 5、10、15 wt% 時，薄膜在浸入凝聚浴後，會發生被非溶劑(純水)沖破而無法成膜的現象；當添加量在 20 % 時，鑄造液變得非常濃稠，而不利刮出完整的膜。所以最後決定以 18 % 做為後續製備 CAP/PVDF 混合薄膜中高分子的總濃度。

### 4-2 CAP/PVDF 混合薄膜的特性分析

下表為 CAP/PVDF 混合薄膜中 CAP/PVDF 的不同配比的組成，除了純的 CAP 和純的 PVDF 薄膜做為對照組外，另外有 80/20、75/25、66/34、50/50、34/66、25/75、20/80 等七種不同高分子配比的 CAP/PVDF 混合薄膜，當做本實驗研究 CAP 和 PVDF 混合時探討混配比例對薄膜型態及親疏水性之影響的重要參數。

表 4-2 CAP/PVDF 混合薄膜各成分組成

Membrane Code	各成分組成(wt %)		
	CAP	PVDF	NMP
18C10P0	18.0	0	82
18C8P2	14.4	3.6	
18C75P25	13.5	4.5	
18C66P34	12.0	6.0	
18C5P5	9.0	9.0	
18C34P66	6.0	12.0	
18C25P75	4.5	13.5	
18C2P8	3.6	14.4	
18C0P10	0	18	

#### 4-2-1 TGA/DSC -熱性質分析

利用熱重分析(TGA)與微差掃描熱卡計試驗來量測薄膜本身的熱穩定性與熱性質。在熱重分析的結果如表 4-1 所示，CAP 與 PVDF 的發生熱裂解的溫度( $T_d$ ，定義為發生 3 % 的重量損失時的溫度[11、51])分別為 349.5°C ( $T_{d1}$ )與 479.6 °C ( $T_{d2}$ )，可知 PVDF 較 CAP 有較佳熱穩定性，其值與[52、27、78]有類似結果。

表 4-3 CAP/PVDF 混合薄膜熱分析結果

Membrane Code	TGA Analysis	
	$T_{d1}$ (°C)	$T_{d2}$ (°C)
18C10P0	349.5	-
18C8P2	355.8	482.8
18C75P25	345.9	476.7
18C66P34	342.2	466.1
18C5P5	358.6	482.2
18C34P66	342.9	462.7
18C25P75	348.6	468.7
18C2P8	350.6	462.8
18C0P10	-	479.6

進一步由圖 4-1 觀察時亦可發現，當添加 PVDF 至 CAP 薄膜中，會發生兩次熱裂解的現象，此可能是 CAP 與 PVDF 無法有好的相容性所致，另外也可發現，PVDF 的添加，CAP 的熱裂解溫度都獲得提升，尤其 PVDF 含量佔 50%時(18C5P5)，CAP 的熱裂解溫度達最大值，而且 CAP/PVDF 混合薄膜在 550 °C 時的熱重損失，都相對較純 CAP 薄膜(ca.20%)來得高，故 CAP 因受到熱穩定性較高的 PVDF 混合，使得熱穩定性獲得提升。

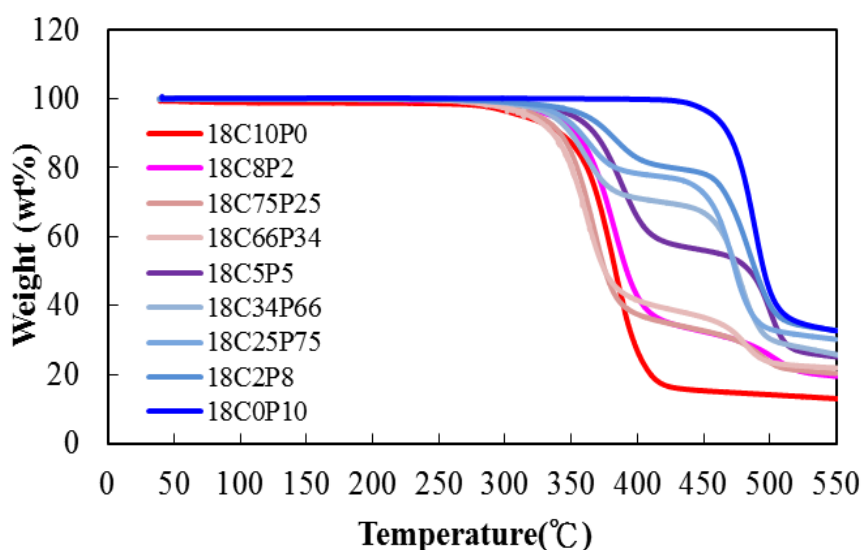


圖 4-1 熱重分析曲線圖。(CAP/PVDF 混合薄膜配比 10.0/0、8.0/2.0、7.5/2.5、6.6/3.4、5.0/5.0、3.4/6.6、2.5/7.5、2.0/8.0、0/10.0)



DSC 分析可以獲得薄膜的熔點( $T_m$ , The melting temperature)以及熱焓值( $\Delta H_f$ , The heat of fusion data), 並可以用來探討 CAP/PVDF 混合薄膜中 PVDF 添加對 CAP 的相對結晶度(The relative crystallinity)所造成的影響。

由圖 4-2 可以看到純 CAP 薄膜(a)其熔點約在  $191.3^\circ\text{C}$ , 在 PVDF 添加後, 會造成 CAP 熔點溫度的改變, 有向左偏的趨勢。當 CAP/PVDF 混合配比为 50/50 時(e), 其曲線出現了兩個放熱峰分別約在  $156.5^\circ\text{C}$  和  $181.9^\circ\text{C}$ , 而在純 PVDF 時, 其曲線只剩下一個放熱峰出現約在  $160.4^\circ\text{C}$ , 因此可以推測此溫度即為 PVDF 的熔點溫度。我們由熱裂解溫度和熔點可以看出, 此兩種高分子在鑄造時並未相互鍵結形成新的高分子鏈, 因此 CAP/PVDF 混合膜都有明顯出現兩種高分子的特徵。所以 CAP 高分子出現放熱峰的溫度約在  $181\sim 191^\circ\text{C}$ ; PVDF 高分子則約在  $157\sim 160^\circ\text{C}$  左右, 此結果在[11、37、57]等文獻也有相似的結果。所以 PVDF 的熔點溫度低於 CAP 知熔點溫度, 故表示 PVDF 相對較 CAP 較快固化結晶。

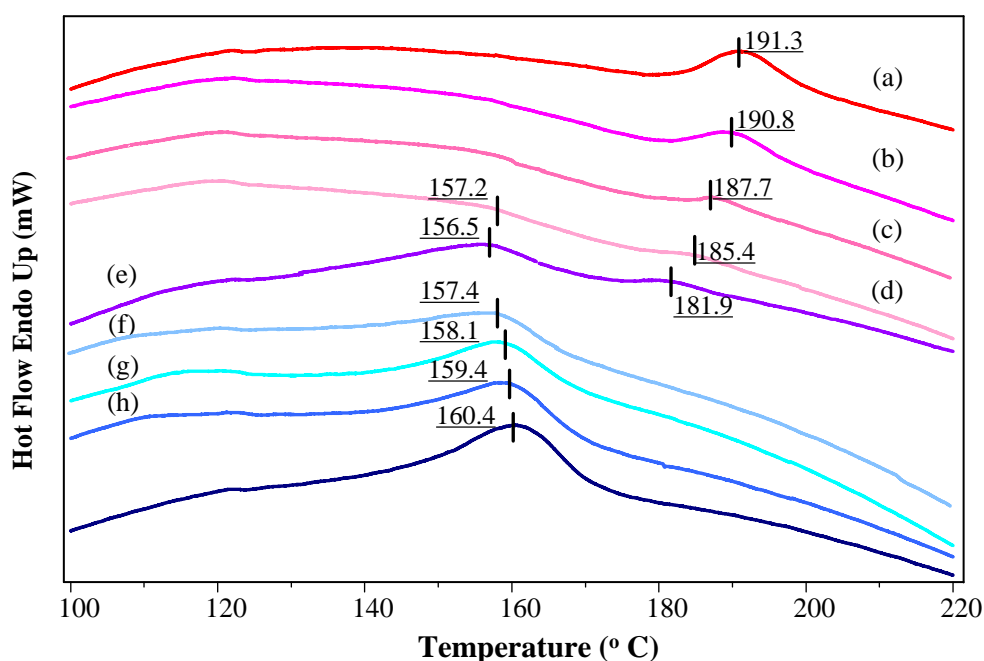


圖 4-2 DSC 分析結果-熱分析曲線圖(a~i 分別表示 the ratio of CAP/PVDF = 100/0、80/20、75/25、66/34、50/50、34/66、25/75、20/80、0/100)

另外利用高分子的放熱峰所求出的熱焓值( $\Delta H_f$ ), 即可計算出 CAP 和 PVDF 兩中高分子所製備的混合薄膜中, 其在不同配比下的相對的結晶度 (The relative crystallinity)。純 CAP、8.0/2.0、75/25、66/33 及 50/50 得到 CAP 的熱焓值各別約為 9.75、6.89、2.67、2.31 及 1.88 J/g 左右, 在和 CAP 粉末時的熱焓值( $\Delta H_f^0 = 9.80 \text{ J/g}$ ) 相除, 求得其相對的結晶程度, 如表 4-4 所示。

當 PVDF 添加量增加會導致 CAP 混合膜結晶度降低, 而且熔點( $T_m$ )亦有降低的情形, 在文獻[10]指出, 高分子鏈可能會受到結晶速率太快, 而造成不分高分子鏈段區域無法順利產生晶體, 而造成結晶度下降; 故很可能是因為 PVDF 結晶較快, 而先形成的 PVDF 晶核會加速 CAP 高分子的固化速率, 但因為固化速率太快, 導致 CAP 的高分子鏈無法完全結晶而降低了結晶的程度, 而且 PVDF 配比含量愈高, 影響愈明顯, 在文獻[57]中, 也獲得類似的結果。

表 4-4 DSC 分析結果

Membrane Code	DSC Analysis			
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_f(\text{membrane})$ (J/g)	$\Delta H_f(\text{CAP})$ (J/g)	Crystallinity* (CAP) (%)
18C10P0	191.3	9.75	9.75	99.59
18C8P2	190.8	5.51	6.89	70.23
18C75P25	187.7	2.0	2.67	27.21
18C66P34	157.2/185.4	1.35/1.53	2.31	23.48
18C5P5	156.5/181.9	20.5/0.94	1.88	19.18
18C34P66	157.4	24.4	-	-
18C25P75	158.1	12.75	-	-
18C2P8	159.4	19.4	-	-
18C0P10	160.4	31.8	-	-

\*: 各別為 CAP 的相對結晶度( $=\Delta H_f(\text{CAP}) / \Delta H_f^{\circ}(\text{powder})$ )。  
 (CAP 的  $\Delta H_f^{\circ}(\text{powder}) = 9.80 \text{ J/g}$ )

#### 4-2-2 結構型態鑑定

利用掃描式電子顯微鏡針對薄膜的表面和切斷面(側面)來觀察不同配比下的 CAP/PVDF 混合薄膜之結構型態的變化。

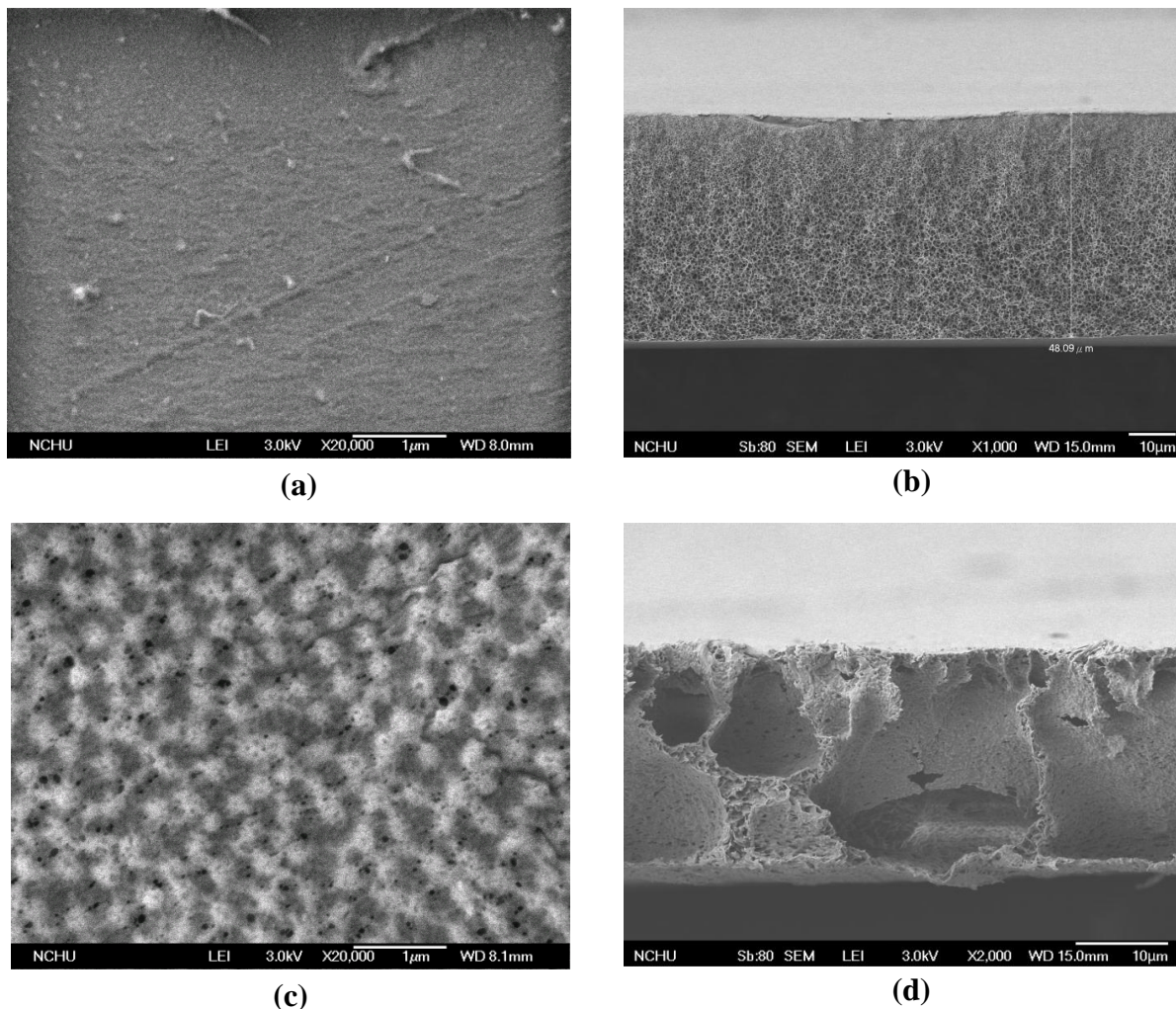


圖 4-3 SEM 圖：(a)、(b)分別為 18C10P0 薄膜之表面和側面；(c)、(d)分別為 18C10P0 薄膜之表面和側面

純 CAP 和純 PVDF 不管在表面及側面結構都有極大的差異。由圖 4-3(a)可以看到純 CAP 的表面為平滑緻密，且側面結構(圖 4-3(b))為海綿狀的結構型態，內部的孔道直徑大約在  $0.1\sim 1\mu\text{m}$  之間；相對在圖 4-3(c)中 PVDF 的表面有許多白點晶核，且球型晶核周圍有許多微小孔洞(如圖 4-4 所示)，在 Lin 等人也發現類似的現象[13]，而圖 4-3(d)可以看到側面結構為不規則的大孔洞結構。

Enrica 等人曾對相轉換速率對薄膜結構型態的影響研究結果指出，在相轉換速率較慢的情況，會造成薄膜出現海面狀結構的出現；相對在 PVDF 薄膜出現大孔洞，也就表示其相轉換的速率大於 CAP 成膜時相轉換的速率[14]。故可能因為 PVDF 在進入非溶劑時，先形成球狀晶核，加速鑄造溶液固化，也就導致相轉換速率增加。

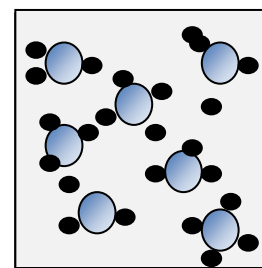


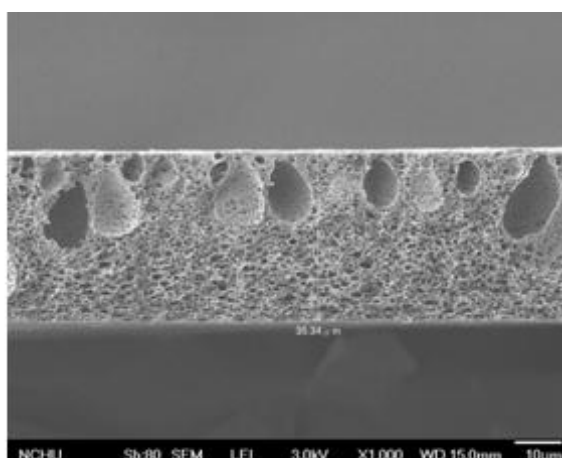
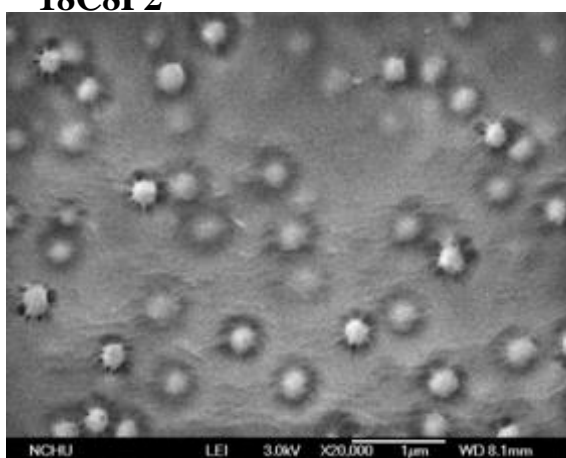
圖 4-4 孔洞示意圖

本研究進而對這兩種型態的高分子混合後，所製備出來的 CAP/PVDF 混合薄膜

(如圖 4-5)來做探討。透過 SEM 圖可以看到，當 PVDF 添加後，表面皆出現許多球型晶核及許多微小孔洞，類似 PVDF 薄膜表面型態，且伴隨著 PVDF 的添加比例愈高，白色晶核愈多且周圍的微小孔洞也愈多；而在側面的形態結構中亦發現，PVDF 的添加亦會造成大孔洞的出現；此外，進一步觀察側面結構圖時亦可發現，隨著 PVDF 的含量增加，側面結構中的巨孔逐漸由表層往下延伸至底部，大幅增加了巨孔洞的尺寸。造成此現象的原因，可能因為 PVDF 的添加，會增加鑄造溶液相轉換的速率，進而影響薄膜的結構。

此現象與 4-2-1 節的結果相呼應，由於 PVDF 熔點較低，所以較 CAP 快固化成膜，故 PVDF 相轉換的速率較快。另外當 PVDF 的添加後，PVDF 加速了 CAP 固化的速率，但因為 CAP 的高分子鏈無法完全結晶，導致無法形成原本緻密的表面與海綿狀的側面結構，也就造成大孔洞結構的出現。

### 18C8P2



### 18C75P25

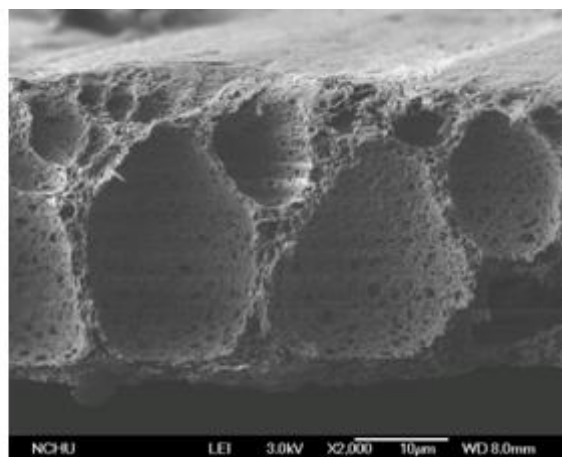
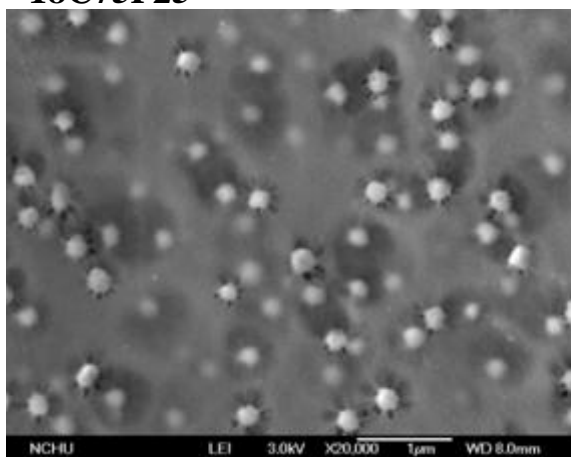
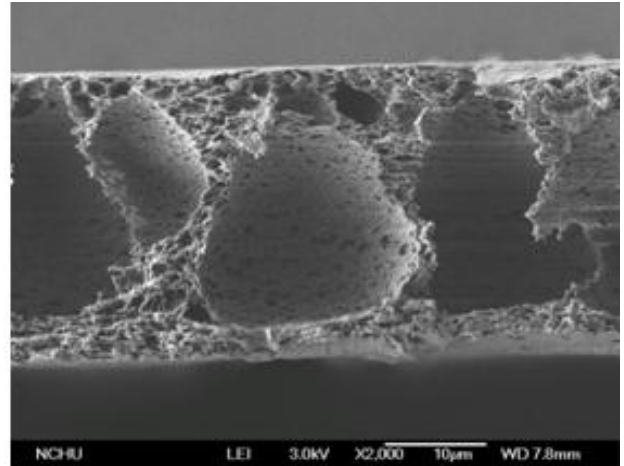
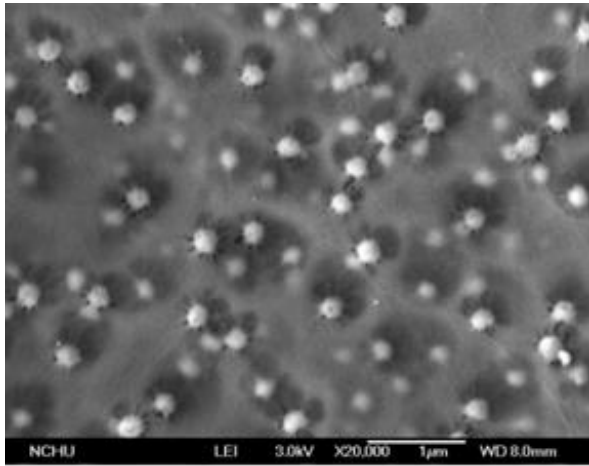
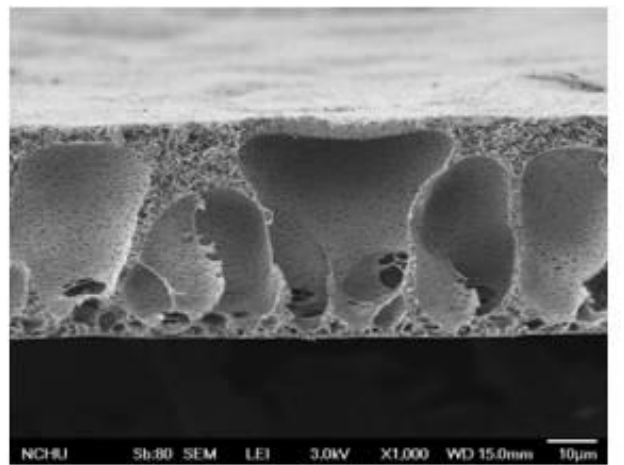
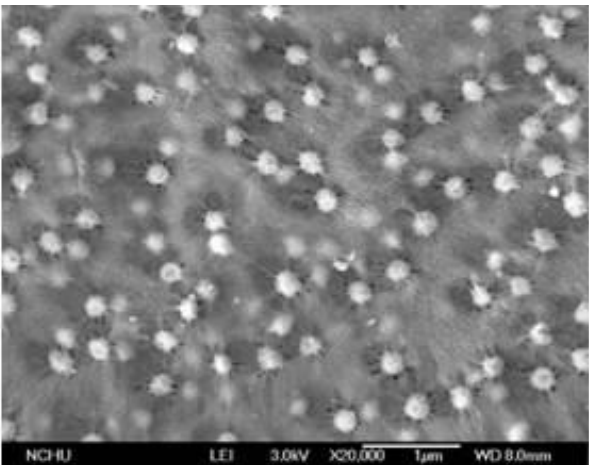


圖 4-5 不同 CAP/PVDF 比重組成之薄膜表面及側面 SEM 顯微圖。

**18C66P34**



**18C5.0P5.0**



**18C3.3P6.6**

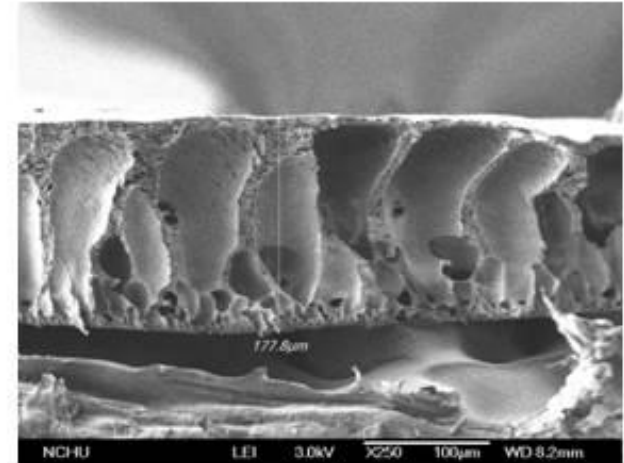
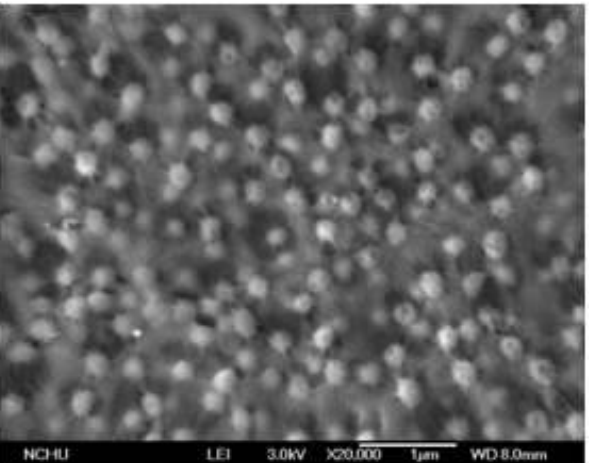
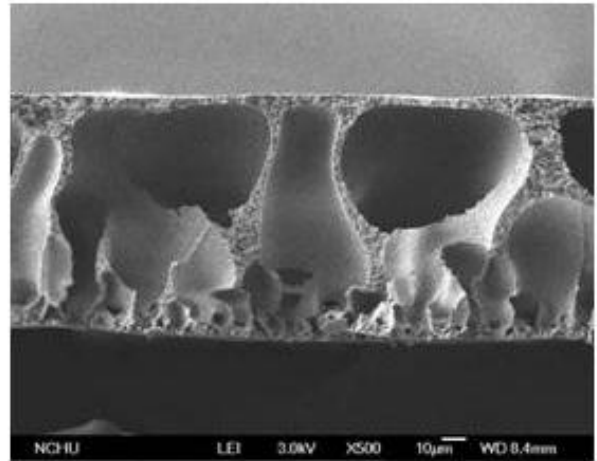
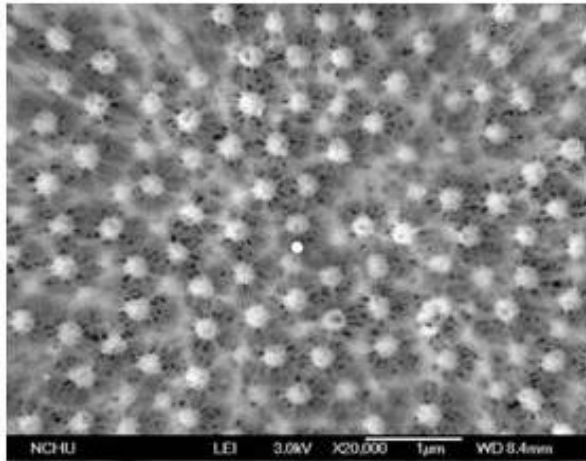


圖 4-5(續) 不同 CAP/PVDF 比重組成之薄膜表面及側面 SEM 顯微圖。

**18C2.5P7.5**



**18C2.0P8.0**

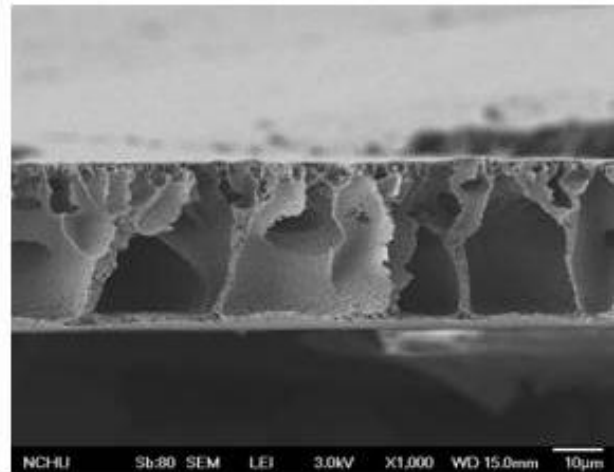
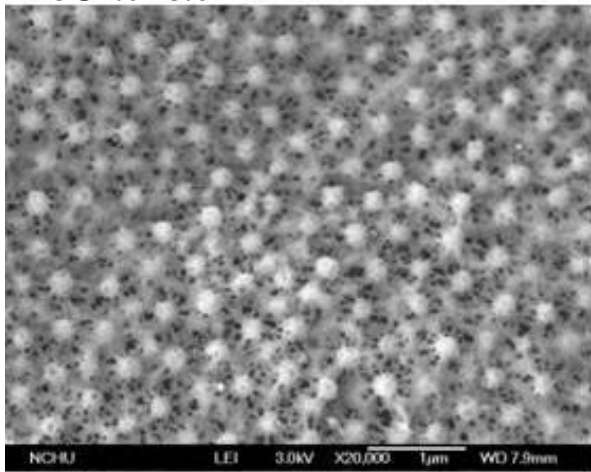


圖 4-5(續) 不同 CAP/PVDF 比重組成之薄膜表面及側面 SEM 顯微圖。

### 4-2-3 接觸角量測結果

接觸角(Contact angle)的量測，可以評估薄膜表面的親疏水性，當角度愈小，表示其表面偏向親水特性，故反之則愈偏向疏水特性。從圖 4-6 的結果，純 CAP 薄膜的接觸角低於 70 °，但 PVDF 的添加，使得接觸角皆獲得提升（大於 70 °），故 PVDF 高分子是相對較 CAP 高分子疏水的特性，在文獻[15]和[33]也有類似的結果。

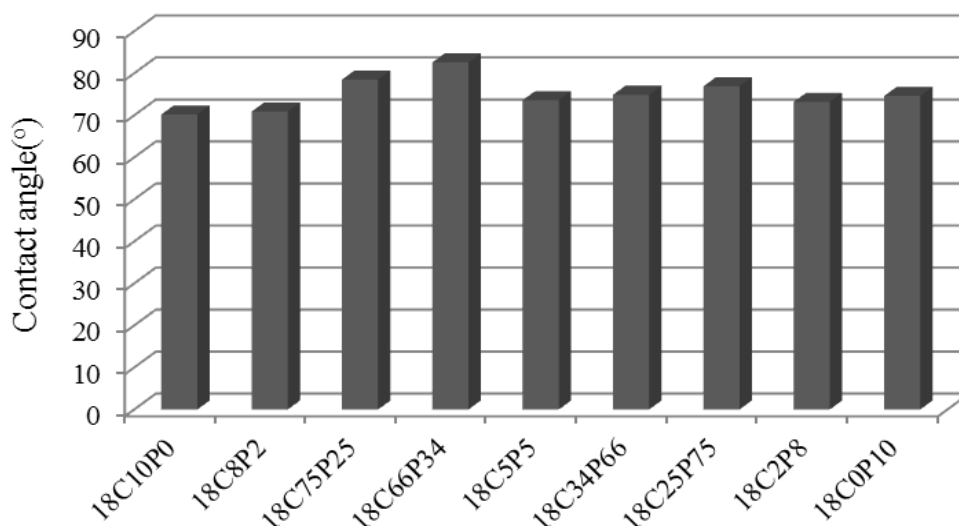


圖 4-6 CAP/PVDF 混合薄膜之接觸角量測結果

### 4-2-4 純水通量與特性分析結果之關係探討

表 4-5 CAP/PVDF 混合薄膜純水通量試驗與接觸角分析結果

Membrane Code	Contact angle (°)	$J_w$ (L/m <sup>2</sup> -hr)	Membrane Code	Contact angle (°)	$J_w$ (L/m <sup>2</sup> -hr)
18C10P0	70.2	15.28	18C34P66	74.9	45.48
18C8P2	70.9	172.12	18C25P75	76.9	112.91
18C75P25	78.5	63.40	18C2P8	73.2	181.21
18C66P34	82.6	45.5	18C0P10	74.6	85.39
18C5P5	73.6	71.30			

表 4-5 為 CAP/PVDF 混合薄膜進行純水通量試驗之結果。利用圖 4-6 長條圖比較在不同配比下之通量結果，可以看到以看到添加 PVDF 後，其純水通量皆明顯大於純 CAP 的純水通量。造成此結果的主要原因，可由其 SEM 圖來解釋(4-2-2 節)，因為 PVDF 的添加，改善了原本 CAP 緻密的表面與海面狀的側面結構，而導致通量獲得提升。

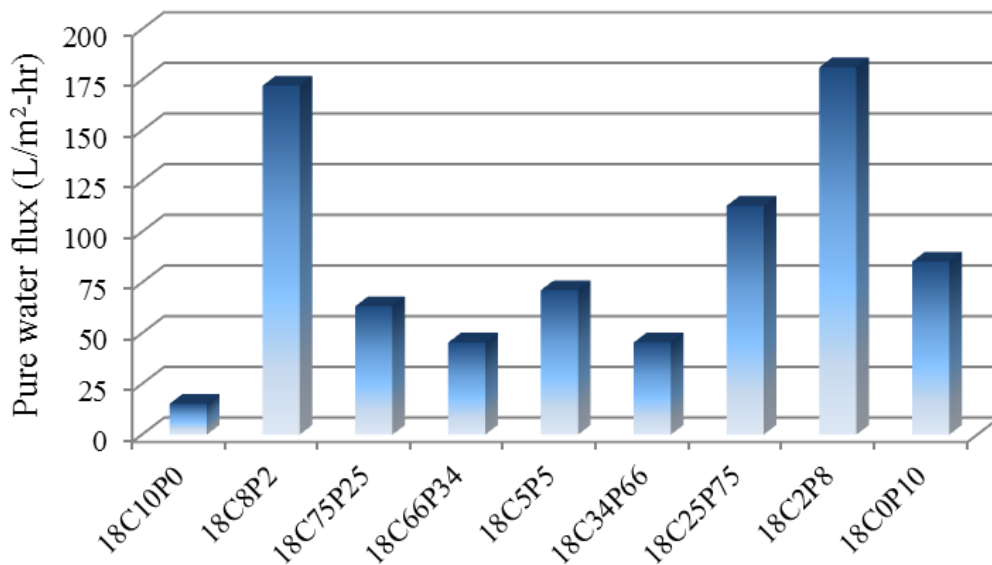


圖 4-7 CAP/PVDF 混合薄膜之純水通量試驗結果

另外在接觸角與純水通量的關係，一般來說，薄膜愈親水(接觸角愈小)，其純水通量愈大，反之則通量愈小[34、52]。故在圖 4-7 中，除了純 CAP 薄膜是因為本身結構導致低純水通量的情形外，其他不同配比的純水通量變化，皆可能和其薄膜本身的親疏水性值皆些微的相關性。例如在配比 80/20 到 66/34 之間，其純水通量逐漸遞減，相對其接觸角也發生愈高的趨勢，表示隨著 PVDF 添加量增加，薄膜偏向較疏水之性質，而導致其通量降低，當到了配比为 50/50 時，接觸角突然降低，偏向親水性質，故其純水通量得以回升。

而在配比为 34/66 到純 PVDF 時，其接觸角並未有明顯的變化(約在 73~76 ° 左右)，但其純水通量卻有極大的變化情況，這很可能是因為受到其薄膜結構的影響，而造成其結果。由圖 4-7 可以看到配比为 34/66 的純水通量皆低於其他配比的通量，這就更可以表示，在 4-2-2 與 4-2-3 節中，觀察到 18C34P66 的結構，因為受到 CAP 的結晶度提升，使得原本大孔洞的結構受到抑制，形成手指狀結構之結果，故間接地影響其通量的大小；而配比为 25/75 到 20/80，在圖 4-55 中可以看到，因為其表面孔隙受到 PVDF 增加了相轉換的速率而得到提升，故使得純水通量得到提升，同樣在 Yang 等人針對 PVDF 的添加在 PAN 中，有相同的結果[33]。



### 4-3 Al-SBA-15 分析鑑定

本實驗製備三種不同矽和鋁的莫耳比( Si/Al molar ratio )的 Al-SBA-15 觸媒，以 Al-SB-15(X)的方式來命名，其 X 即為矽鋁比( Si/Al= 10, 30 和 50 )，並分析鑑定其內部結構與特性。

故在此節主要利用 X 光繞射儀(XRD)、傅立葉轉換紅外光線光譜(FT-IR)、等溫氮氣吸附脫附(BET)來分析 Al-SBA-15 本身特性，以及利用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察其內部結構，並討論 Si/Al 不同時的差異。

#### 4-3-1 本身結構之鑑定與分析

SBA-15 的結構型態普遍都會以 XRD 和 FT-IR 來鑑定，利用特徵峰來辨識製備出的產物是否為 SBA-15 的六角孔洞結構以及原子間的鍵結。圖 4-8 即是 XRD 針對不同矽鋁比下的 Al-SBA-15 的分析結果，在 Grieken 等人的文獻中指出，Al-SBA-15 透過 XRD 低角度的晶格繞射結果，會出現三個容易辨識的衍射峰(diffraction peak)，其中一個主要的約出現在  $0.9^\circ$ ，另外兩個則約出現在  $1.4^\circ$  和  $1.6^\circ$  [39]，故本實驗所製備的 Al-SBA-15 也得到相同的結果。而此三個衍射峰分別表示出現在晶格方向(h k l)為 (1 0 0)、(1 1 0)及(2 0 0)，即是 SBA-15 中孔洞型態典型的六角對稱結構(P6mm hexagonal symmetry)出現的特徵峰[36、40、53、78]，也表示添加鋁後，並未破壞 SBA-15 原本的結構。

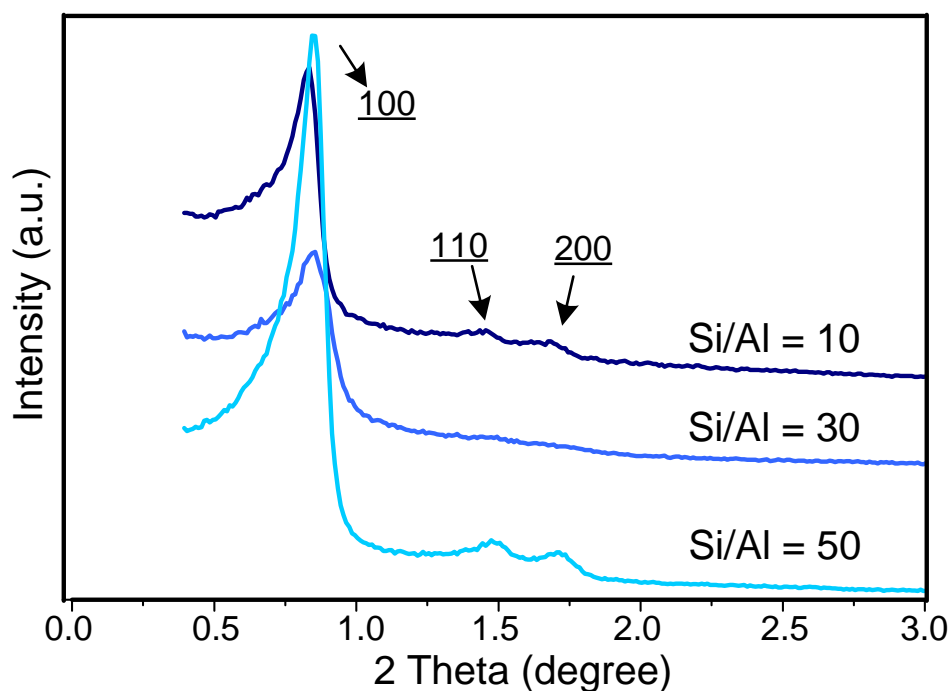


圖 4-8 Al-SBA-15(50, 30, 10) XRD 分析結果

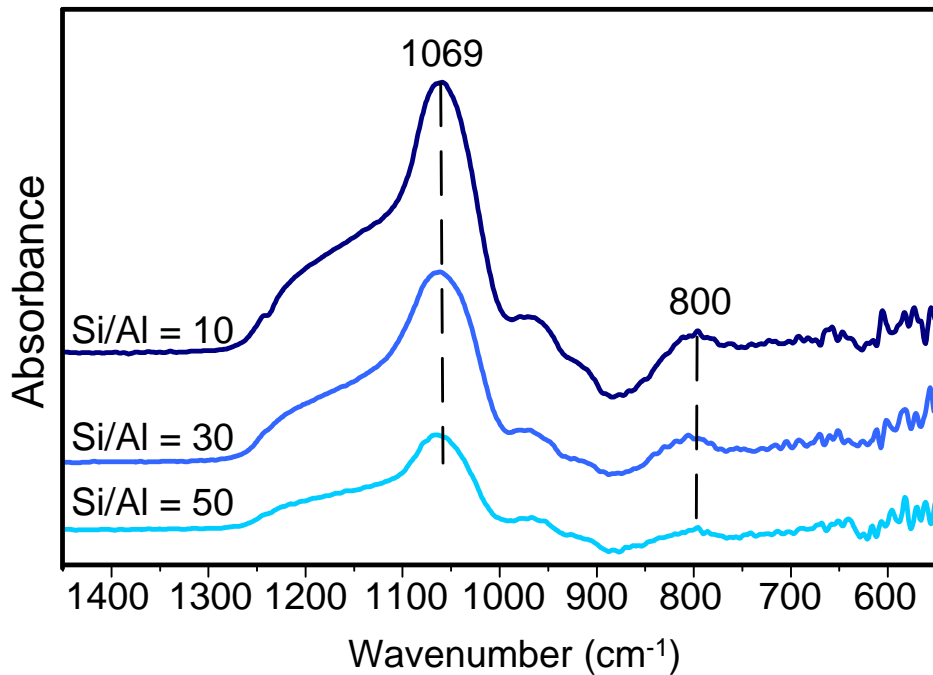


圖 4-9 Al-SBA-15(50, 30, 10) FTIR 分析結果

另外由圖4-9的FT-IR分析圖中，可以發現在波數為 $1069\text{ cm}^{-1}$  和 $800\text{ cm}^{-1}$ 的出現兩個明顯的特徵峰。而在Anunziata等人曾討論過SBA-15中 $\text{TO}_4$ 分子振動結構( $\text{T} = \text{Si}$ )的特徵峰，其會在 $1080\text{ cm}^{-1}$  和 $1227\text{ cm}^{-1}$ 出現 T-O 非對稱伸縮( asymmetric stretching )以及 $800\text{ cm}^{-1}$  為T-O鍵結的對稱伸縮( symmetric stretching )，而當Al的添加，會造其特徵峰出現變化，主要是因為有 $\text{TO}_4$ 分子振動的關係( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ )，分佈在Al-O-Si分子結構間，這就表明了Al 在SBA-15分子結構間的鍵結[36、36]。

表 4-6 Al-SBA-15(X)的成分與孔洞結構分析結果

Sample	Si/Al in gels	$d_{100}^2$ (nm)	$a_0^3$ (nm)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{pore}}$ (cc/g)	Pore diameter (nm) <sup>4</sup>	Wall Thickness (nm) <sup>5</sup>
Al-SBA-15(10)	10	10.52	12.14	720.39	0.79	4.38	7.76
Al-SBA-15(30)	30	10.28	11.86	834.10	0.92	4.42	7.44
Al-SBA-15(50)	50	10.39	11.99	725.00	0.93	5.13	6.86

1. 利用 ICP-AES 分析 Al-SBA-15 中 Si/Al 的真實比值
2. 由 Bragg equation ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ )計算出(100)晶格面距離
3. 晶格單位長度( $a_0 = 2 \times d_{100}/\sqrt{3}$ )
4. 利用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)方法計算孔徑
5. 孔道壁厚  $W_{\text{pore}} = d_{\text{pore}} - a_0$

另外利用XRD與等溫吸附脫附(BET)的分析可以獲得Al-SBA-15本身的結構特性，包含有孔洞體積( $V_{\text{pore}}$ , pore volume)、孔洞半徑( $d_p$ , pore diameter)、孔洞壁厚(pore wall thickness)與比表面積(specific surface area)等性質，其結果如表4-6所示。

由XRD的結果，透過經驗公式 $a_0 = 2 \times d_{100} / \sqrt{3}$ 計算出晶格長度( $a_0$ ) [20]，另外再以等溫吸附脫附分析得到孔洞半徑( $d_p$ )後，再減去晶格長度，即可得到其壁厚[75]，各值之代表特性如圖4-10所示。

由表4-6可以發現，在鋁的添加含量不同情況下， $d_{100}$ 之並沒有明顯的改變，而其壁厚卻會隨著含鋁量愈多，而有增加的趨勢( 6.86到 7.76 nm)，另外在孔洞體積則是隨著含鋁量愈多而變小( 0.93到 0.79 cc/g)，與[38、40、76]等文獻中也有類似的結果，文獻[38]有初步提到鋁的添加，在合成的過程中，鋁會進入孔壁與微孔的結構中，表示鋁的添加可能造成SBA-15中的分子結構更緊密。

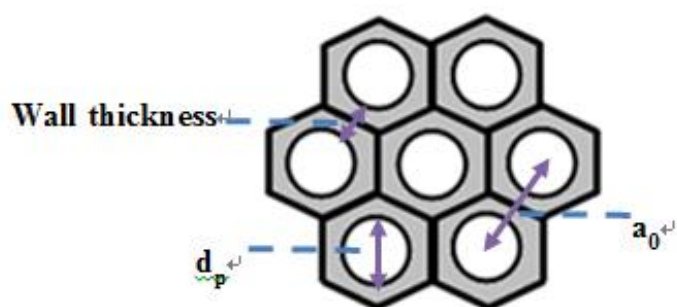


圖 4-10 SBA-15 中孔洞結構特性示意圖

### 4-3-2 結構型態鑑定

透過穿透式電子顯微鏡(TEM)來觀察 Al-SBA-15(X)在不同矽鋁比下，其個別的結構型態。圖 4-11 即為 TEM 的分析圖，可以看到有與 SBA-15 一樣具有明顯的整齊的六角中孔洞結構，而孔徑大小約在 4.3~5.1 (nm) 之間。

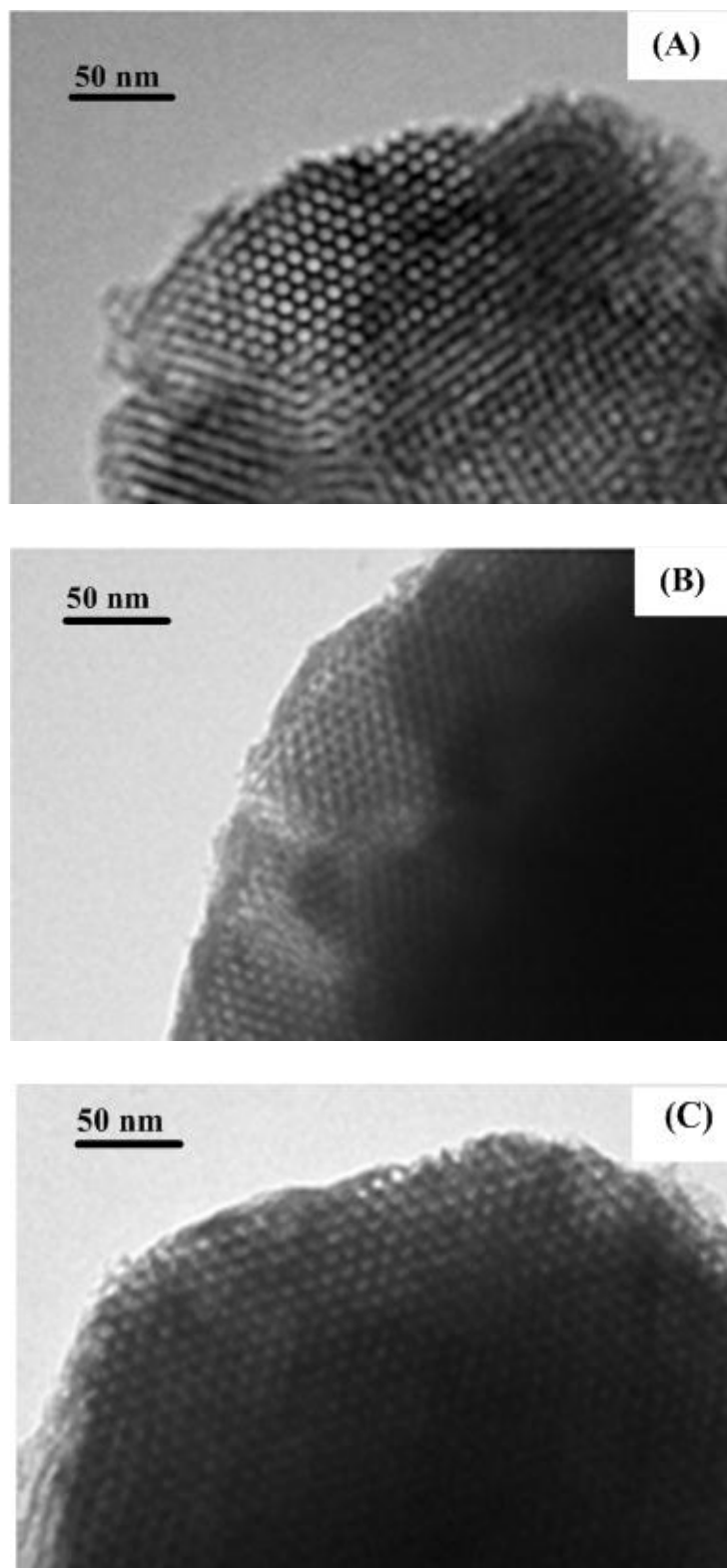


圖 4-11 Al-SBA-15(X) TEM 圖(A)~(C)分別表示 Si/Al=50, 30, 10.

#### 4-4 Al-SBA-15 添加對 CAP/PVDF 混合薄膜之影響

本研究選擇五種 CAP/PVDF 配比(10/0、8/2、5/5、2/8、0/10)的混合薄膜來添加三種矽鋁比(Si/Al= 50、30、10)的 Al-SBA-15(如表 4-7)，來探討不同矽鋁比的 Al-SBA-15 添加後，對薄膜結構型態造成的影響、以及薄膜特性的改變。

表 4-7 Al-SBA-15(X)/CAP/PVDF 混合薄膜組成

Membrane Code	各成分組成(wt %)			
	CAP	PVDF	Al-SBA-15(X*)	NMP
18C10P0	18.0	0	-	82
18C10P0-50	18.0	0	1(50)	81
18C10P0-30	18.0	0	1(30)	
18C10P0-10	18.0	0	1(10)	
18C8P2	14.4	3.6	-	82
18C8P2-50	14.4	3.6	1(50)	81
18C8P2-30	14.4	3.6	1(30)	
18C8P2-10	14.4	3.6	1(10)	
18C5P5	9.0	9.0	-	82
18C5P5-50	9.0	9.0	1(50)	81
18C5P5-30	9.0	9.0	1(30)	
18C5P5-10	9.0	9.0	1(10)	
18C2P8	3.6	14.4	-	82
18C2P8-50	3.6	14.4	1(50)	81
18C2P8-30	3.6	14.4	1(30)	
18C2P8-10	3.6	14.4	1(10)	
18C0P10	0	18.0	-	82
18C0P10-50	0	18.0	1(50)	81
18C0P10-30	0	18.0	1(30)	
18C0P10-10	0	18.0	1(10)	

\*: X 即為 Al-SBA-15 中的矽鋁比值(Si/Al= 50, 30, 10)

#### 4-4-1 熱性質分析結果

表 4-8 為添加 Al-SBA-15 的 CAP/PVDF 混合薄膜進行 DSC 熱分析的結果，可以看到在 Al-SBA-15 添加後，熔點( $T_m$ )和結晶度(Crystallinity)都有明顯下降，這現象可能就是因為在相轉換的過程中，Al-SBA-15 當做晶種，增加高分子固化成核的速率，但速率過快有部分無法完整結晶，導致結晶度降低的結果，Wu 等人也有類似的情形 [10]，並且指出添加後，會使得部分高分子鏈進入孔洞內，因而當溫度達到結晶速率最高峰時，高分子鏈被限制在孔洞內而無法移動去有規則地排列成結晶。另外 Otsuka 等人利用  $ZrO_2$  添加至 PVDF 高分子膜中，同樣也之趨勢。而在不同矽鋁比下比較來看，CAP 含量比較的薄膜(18C10P0、18C8P2)添加 Si/Al= 50 的 Al-SBA-15 時，其結晶度相對於 Si/Al= 30, 10 時來得小，也就是鋁的含量愈多，會增加其高分子鏈在晶種上的連結聚合，故提高了 CAP 高分子的結晶度，而趨緩了薄膜因為添加 Al-SBA-15 所造成結晶度降低的程度。

表 4-8 Al-SBA-15(X)/CAP/PVDF 混合膜熱分析結果

Membrane Code	DSC Analysis			
	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_f(\text{membrane})$ (J/g)	$\Delta H_f(\text{CAP})$ (J/g)	Crystallinity* (CAP) (%)
18C10P0	191.3	9.75	9.75	99.59
18C10P0-50	190.4	4.90	4.90	50.00
18C10P0-30	190.6	7.34	7.34	74.90
18C10P0-10	191.2	6.65	6.65	67.86
18C8P2	190.8	5.51	6.89	70.23
18C8P2-50	187.8	2.9	3.63	37.04
18C8P2-30	187.3	10.38	12.98	>100
18C8P2-10	188.8	4.24	5.3	54.08
18C5P5	156.5/181.9	20.5/0.94	1.88	19.18
18C5P5-50	157.6/180.5	7.72/0.44	0.88	8.98
18C5P5-30	156.2/183.0	4.97/0.34	0.68	6.94
18C5P5-10	156.3/181.1	5.48/0.4	0.80	8.16
18C2P8	159.4	19.4	-	-
18C2P8-50	159.2	15.8	-	-
18C2P8-30	159	14.73	-	-
18C2P8-10	159.6	15.16	-	-
18C0P10	160.4	31.8	-	-
18C0P10-50	161.9	30.62	-	-
18C0P10-30	161.5	22.69	-	-
18C0P10-10	161.7	25.54	-	-

\*: 各別為 CAP 的相對結晶度( $=\Delta H_f(\text{CAP})/\Delta H_f^{\circ}(\text{powder})$ )。  
(CAP 的  $\Delta H_f^{\circ}(\text{powder}) = 9.80 \text{ J/g}$ )

#### 4-4-2 薄膜型態結構鑑定

利用 SEM 來觀察 Al-SBA-15/CAP/PVDF 混合薄膜的結構型態，如圖 4-12(A~E) 所示。從薄膜的表面型態來觀察 Al-SBA-15 的添加所造成之影響，可以發現在添加後的薄膜表面，皆有造成開孔的現象，但在 CAP 含量較多時(18C10P0 和 18C8P2)並沒有明顯的改變，而當 CAP/PVDF 配比在 50/50 以上時，表面的孔洞大小卻有較明顯改變，比未添加 Al-SBA-15 時還來得大，這可能表示 PVDF 高分子的結晶過程可能受到 Al-SBA-15 的影響較 CAP 來得大，影響了 PVDF 高分子的固化速率，導致在濕式相轉換的過程中，加速了固-液相分離的速率，而造成表面有大孔洞的產生。

再觀察添加 Al-SBA-15 後的薄膜側面結構，純的 CAP 薄膜(18C10P0)側面原是海綿狀結構(圖 4-12A)，而添加後有水滴狀的大孔洞的產生，18C8P2 (圖 4-12B)膜在添加後，大孔洞有向下延伸的情況，表示添加後，確實會提升薄膜相轉換速率，而造成其孔洞有明顯的改變；另外在 CAP/PVDF 配比 50/50 時(18C5P5)，原本的結構為大孔洞延伸整個截面，但 Al-SBA-15 的添加，卻造成大孔洞產生了改變，發現其截面的大孔洞變小，且有手指狀孔道的出現，而在 18C2P8(圖 4-12D)和 18C0P10(圖 4-12E)出現了分層的現象，大孔洞只占整個截面的 2/3，而在底部 1/3 則是較緻密的一層。這樣的結果表示 Al-SBA-15 的添加，會影響薄膜固-液相轉換與液-液相分離的程序，使成膜的速率增加，而在 CAP 高分子含量較少的時候，會減少 CAP 因部分無法結晶，而降低固化結晶的程度，因而使得薄膜結構有此變化。

另外以 18C8P2 觀察添加不同矽鋁比的 Al-SBA-15 後，造成薄膜內部孔洞的影響可以由圖 4-13 來觀察，在 1k 的倍率下，Al-SBA-15 的添加未有明顯的改變，但在放大到 10k 的倍率來看，發現在未添加時，薄膜內部有很多的微小孔洞( ca.0.5~ 1  $\mu\text{m}$ ) 互相貫通相連的，但在添加後，孔洞間的高分子壁厚有變厚的趨勢，表示 Al 的含量增加，可能會造成高分子鏈增加其相聯性，增加高分子鏈緊密的排列聚合，因而增加其孔壁增厚的現象。

18C10P0

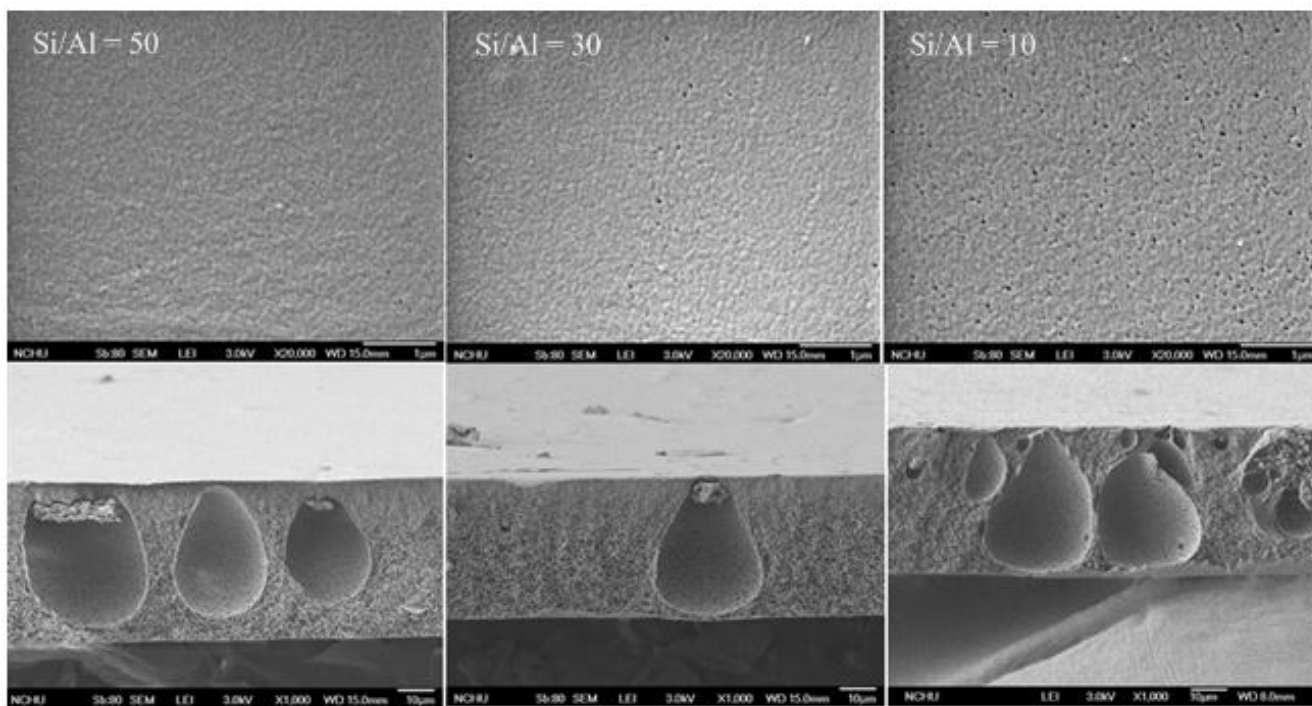
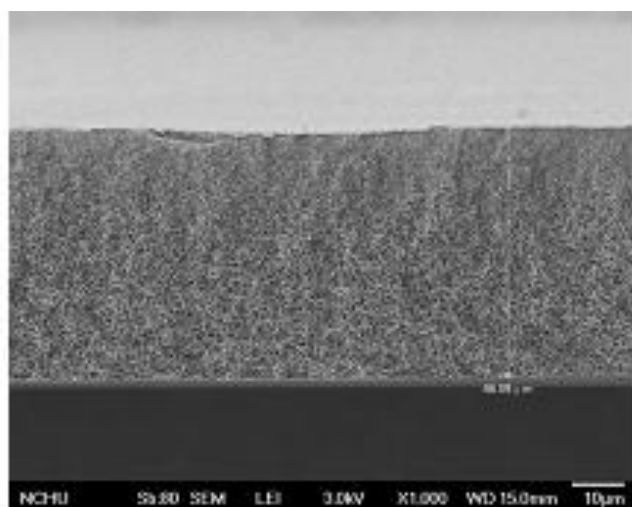
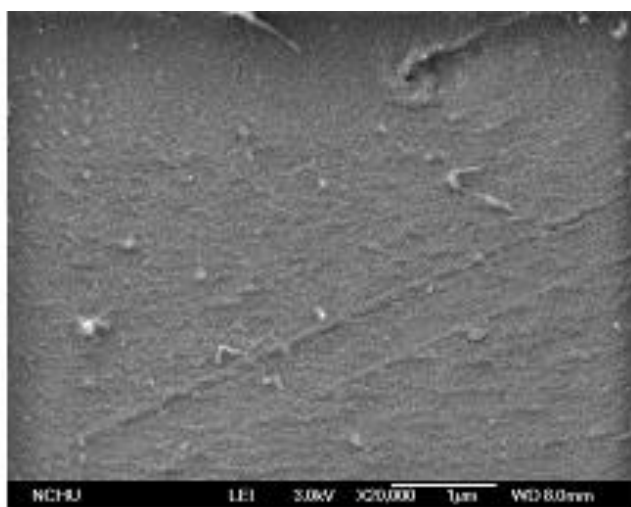


圖 4-12(A) SEM 圖：1810C P0 薄膜(CAP/PVDF= 100/0)添加不同 Si/Al 之 Al-SBA-15(X)。



### 18C8P2

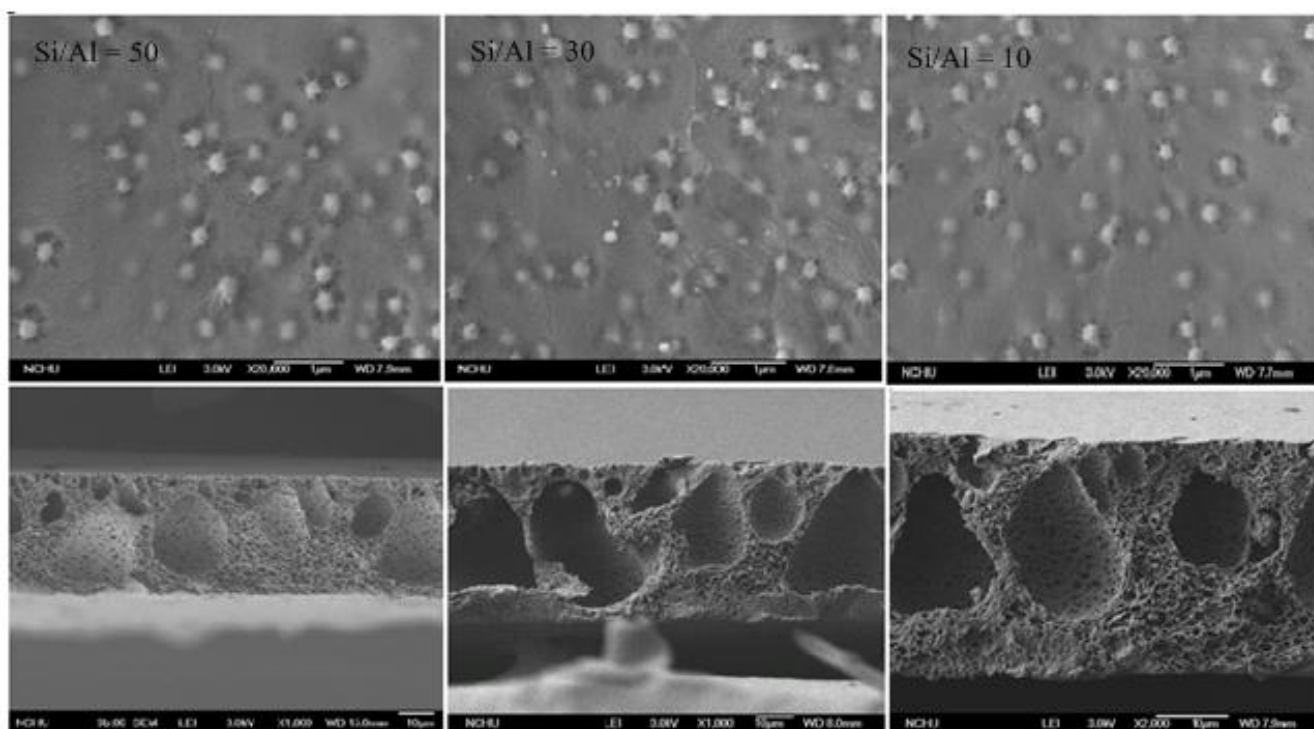
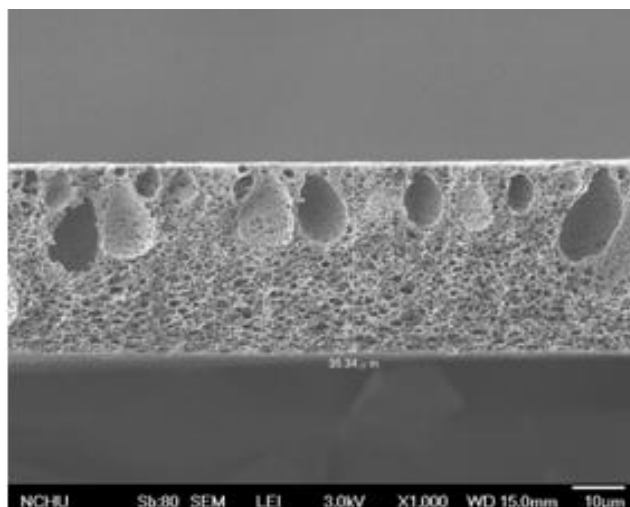
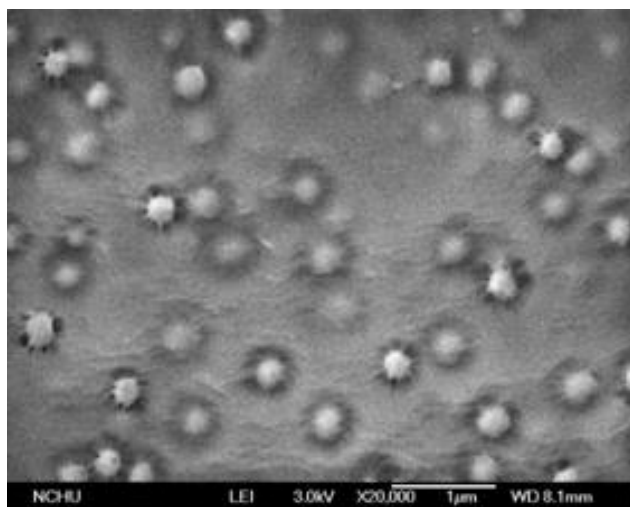


圖 4-12(B) SEM 圖：18C8P2 薄膜(CAP/PVDF= 80/20)添加不同 Si/Al 之 Al-SBA-15(X)。

18C5P5

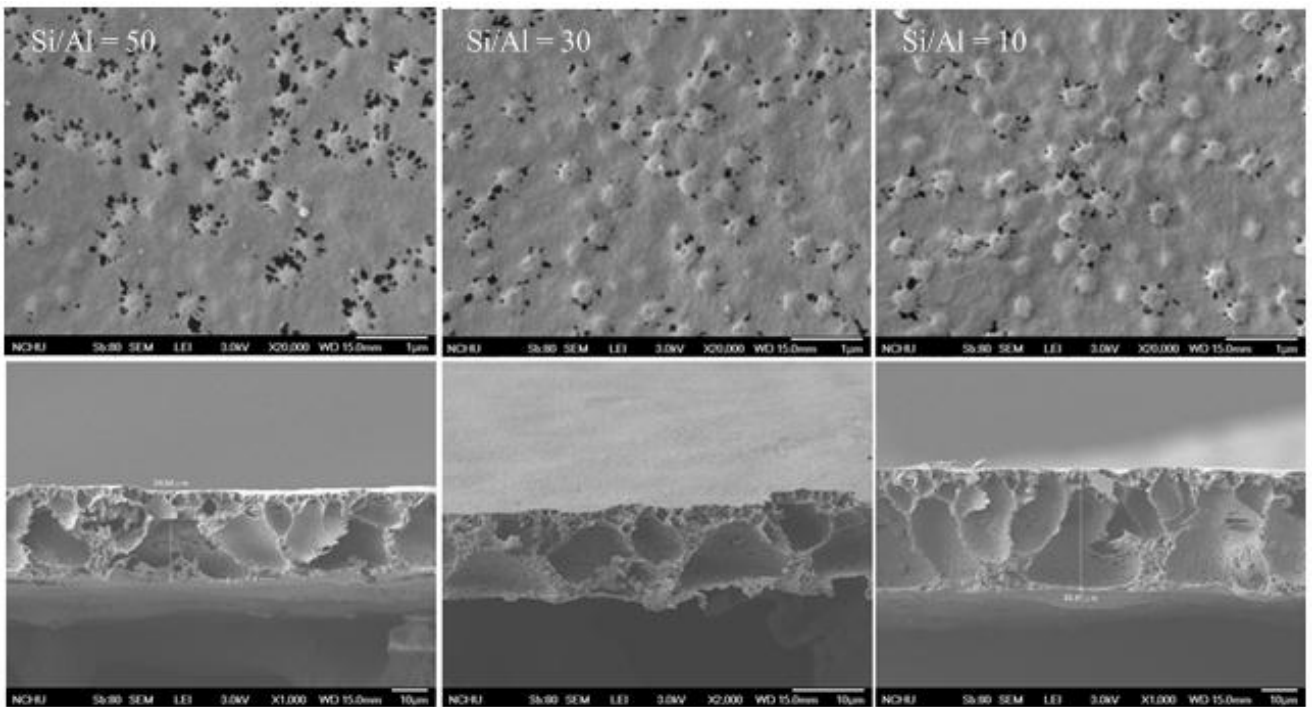
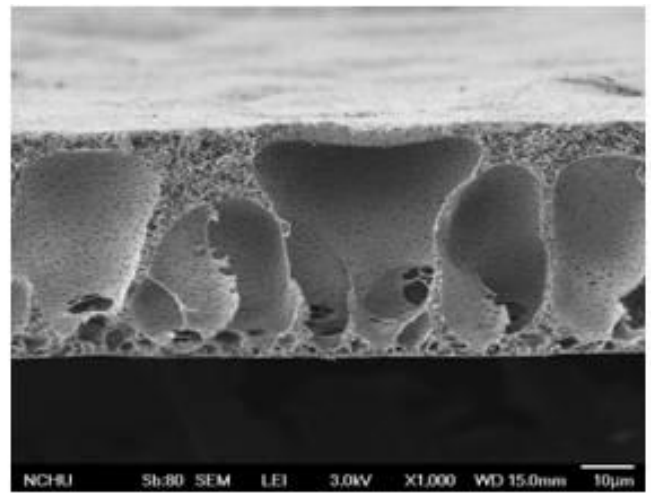
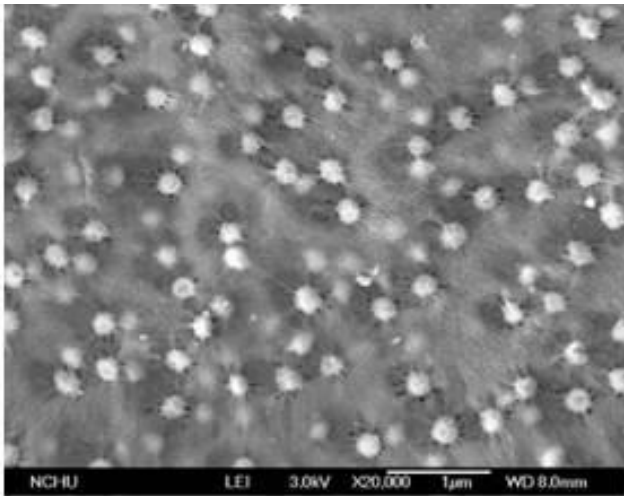


圖 4-12(C) SEM 圖：18C5P5 薄膜(CAP/PVDF= 50/50)添加不同 Si/Al 之 Al-SBA-15(X)。

18C2P8

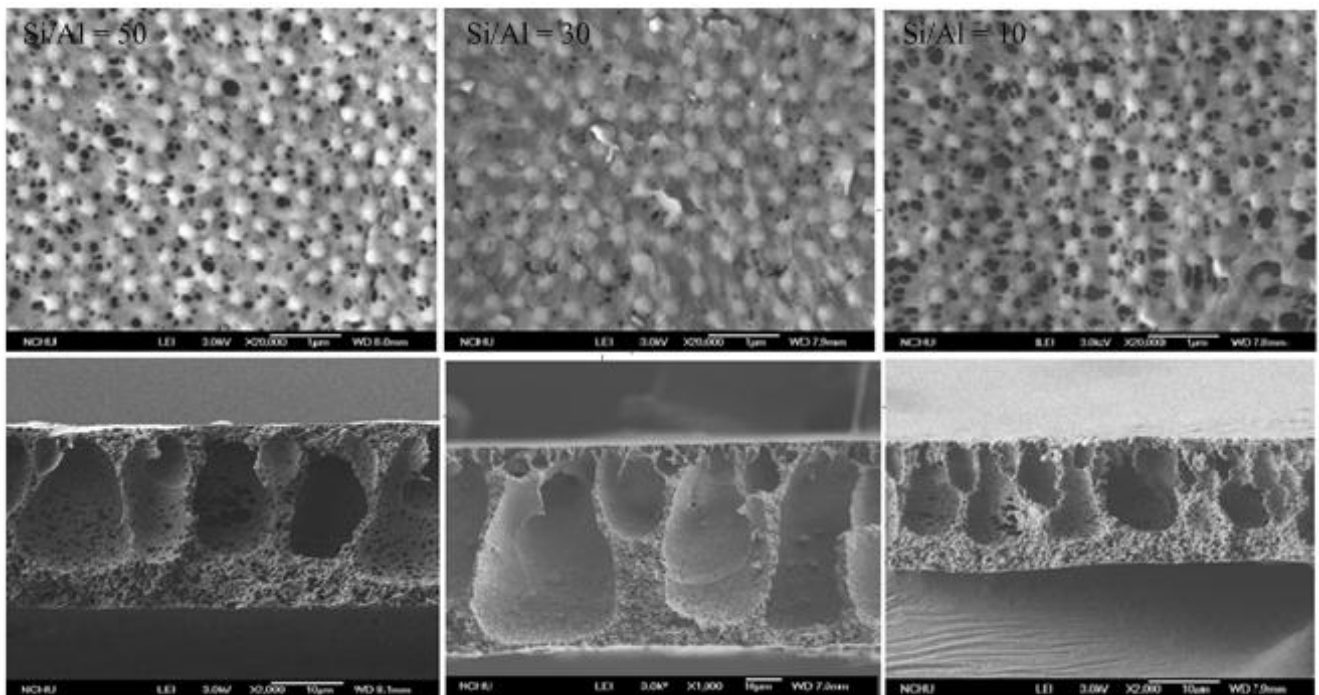
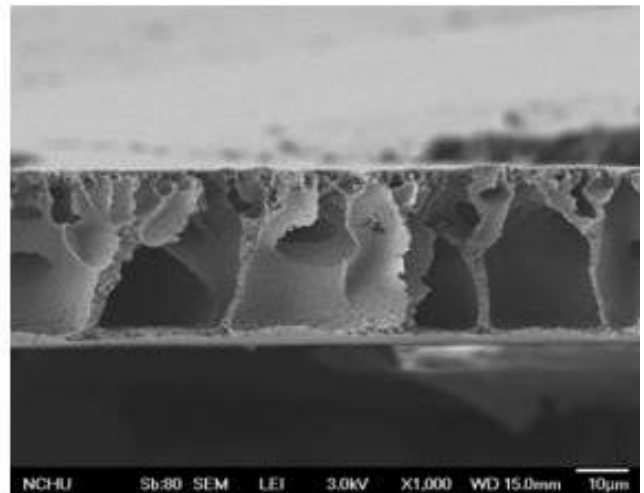
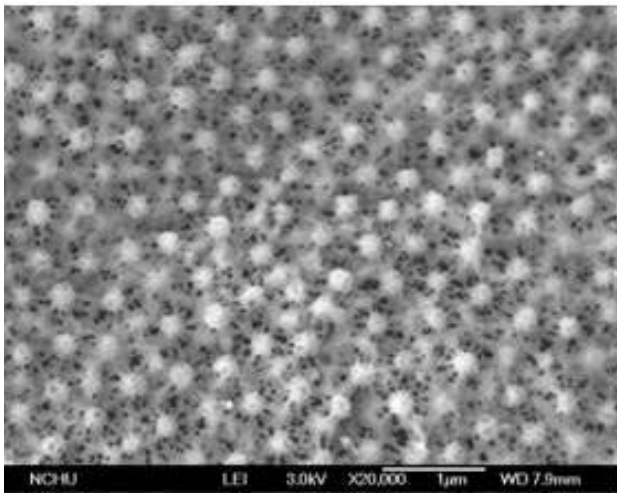


圖 4-12(D) SEM 圖：18C2P8 薄膜(CAP/PVDF= 20/80)添加不同 Si/Al 之 Al-SBA-15(X)。

18C0P10

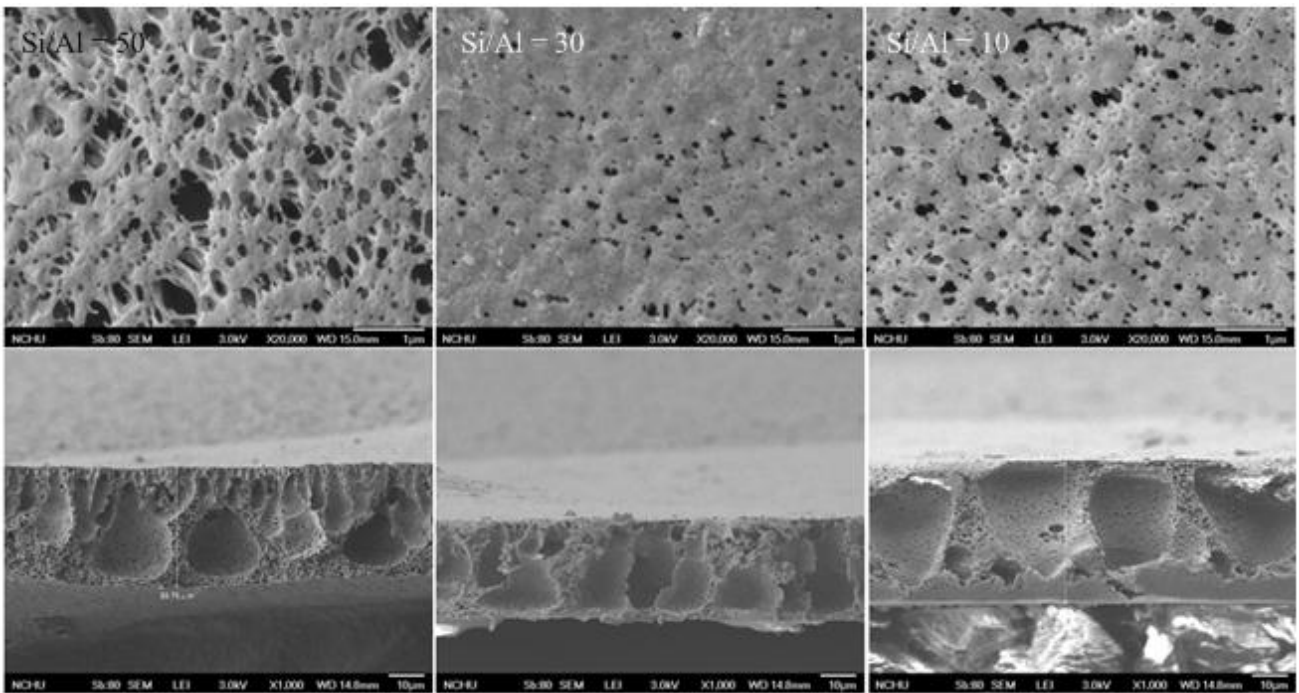
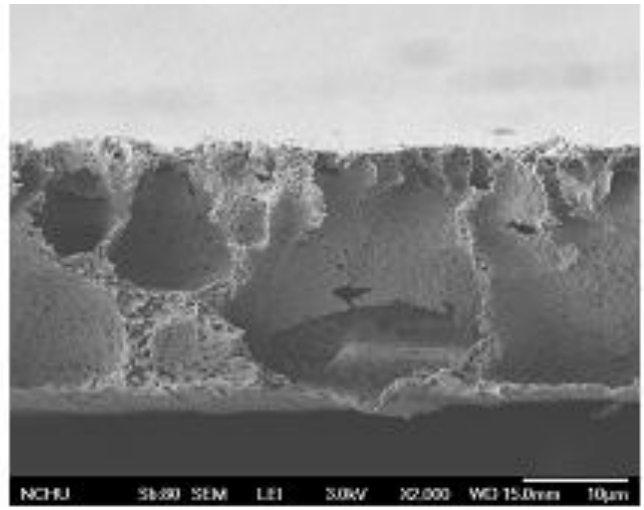
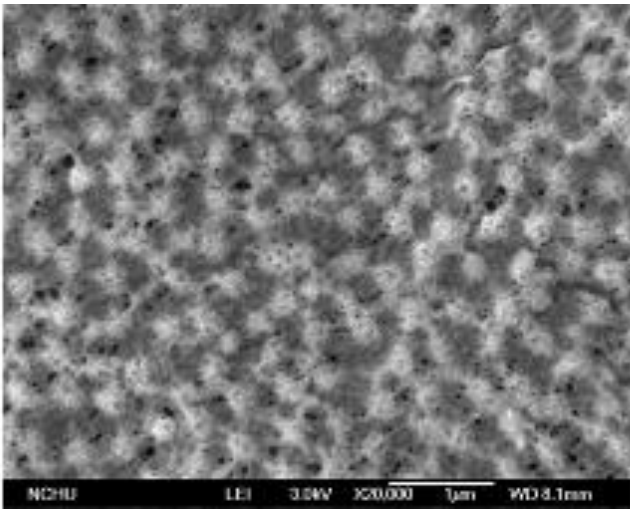


圖 4-12(E) SEM 圖：18C0P10 薄膜(CAP/PVDF= 0/100)添加不同 Si/Al 之 Al-SBA-15(X)。

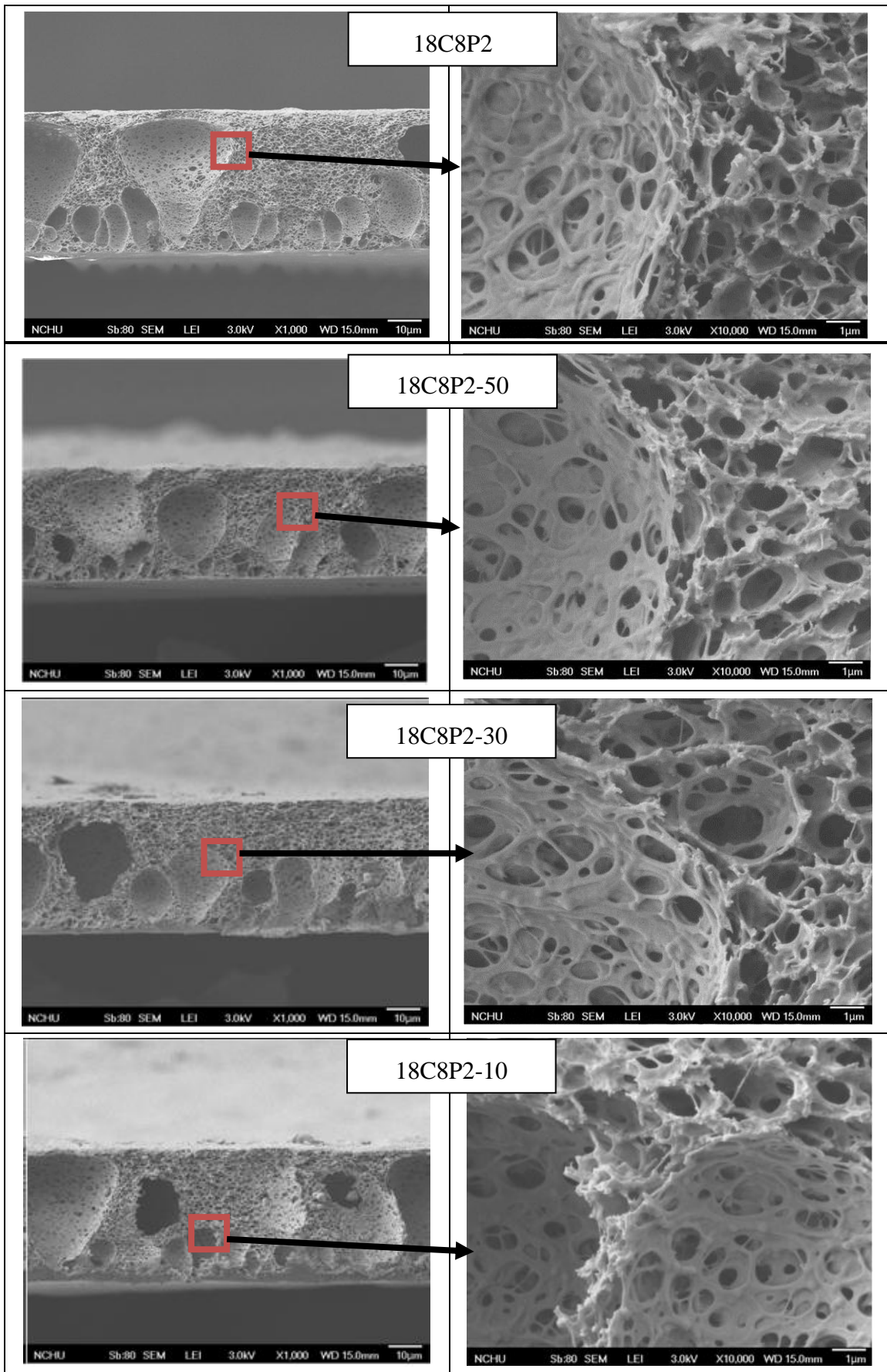


圖 4-13 SEM 圖：在倍率為 1k 與 10k 時 18C8.0P2.0-(X) 的側面結構 (50、30、10 各表示其 Si/Al)

#### 4-4-3 接觸角量測與純水通量試驗結果比較

本實驗對 Al-SBA-15/CAP/PVDF 混合薄膜進行純水通量試驗(PWF)、接觸角(Contact angle)量測的結果，如表 4-9 所示。

添加 Al-SBA-15 後的純水通量表現可由圖 4-13 觀察得知，除了純 CAP 薄膜在添加後有升高的趨勢，其他的混合薄膜通量則都降低，造成此現象的主要原因可能和其結構有相關性，由 4-4-2 節的結果得知，Al-SBA-15 的添加，在純 CAP 薄膜時，使原本緻密的表面產生了微小孔洞，且其截面也有大孔洞的出現，也就導致其通量因此而獲得提升；但在 CAP/PVDF 混合薄膜的情況下，原本截面的打孔洞受到抑制，故其通量相對也受到減少。

但將各配比添加 Al-SBA-15 後的通量相互比較來看，其在不同的矽鋁比下都有各自穩定的通量，且隨著 Al 含量增加，通量有遞減的趨勢；Si/Al=50, 30, 10 時純水通量的比較結果：PWF50(ca.79~64 L/m<sup>2</sup>-hr) > PWF30(ca.71~29 L/m<sup>2</sup>-hr) > PWF10(ca.55~16 L/m<sup>2</sup>-hr)，這也就如 4-4-1 節所討論的結果，Al 的含量越多，使混合膜中的 PVDF 高分子鏈更容易聚合排列，使得其孔洞變得較緊密，因而影響了通量的大小。另外也可利用 4-3 節得知，Si/Al 比愈小(Al 含量愈多)的情況下，其孔徑愈小且壁厚增加，即可進一步說明 Al-SBA-15 的孔徑也可能和其純水通量的結果有相關性，也就是隨著 Al-SBA-15 的孔徑愈小，純水通量就愈低。

表 4-9 Al-SBA-15(X)/CAP/PVDF 混合薄膜純水通量試驗與接觸角分析結果

Membrane Code	Contact angle (°)	Jw (L/m <sup>2</sup> -hr)	Membrane Code	Contact angle (°)	Jw (L/m <sup>2</sup> -hr)
18C10P0	70.2	15.28	18C2P8	73.2	181.21
18C10P0-50	78.2	79.17	18C2P8-50	78.2	62.56
18C10P0-30	69.9	45.48	18C2P8-30	77.9	39.82
18C10P0-10	68.5	41.05	18C2P8-10	72.5	39.92
18C8P2	70.9	172.12	18C0P10	74.6	85.39
18C8P2-50	74.5	74.13	18C0P10-50	65.0	64.83
18C8P2-30	71.6	70.21	18C0P10-30	64.3	59.73
18C8P2-10	67.7	55.86	18C0P10-10	73.3	53.50
18C5P5	73.6	71.30			
18C5P5-50	77.8	75.11			
18C5P5-30	76.4	71.90			
18C5P5-10	73.4	55.86			

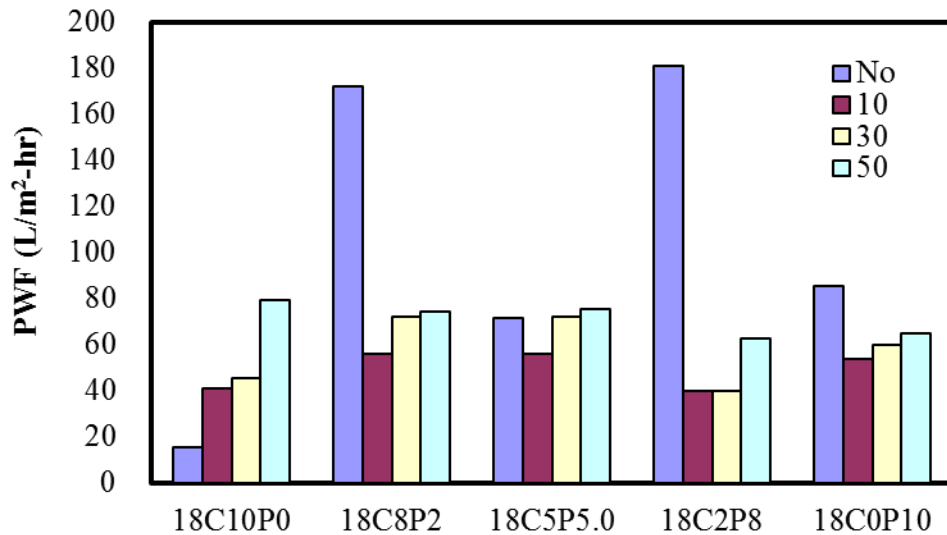


圖 4-14 Al-SBA-15(X)/CAP/PVDF 混合薄膜純水試驗之比較  
(X= Si/Al= 50, 30, 10)

而不同矽鋁比的 Al-SBA-15 添加後造成混合膜本身親疏水性影響如圖 4-15 所示。可以看出添加 Al-SBA-15 後，其接觸角有些微的變化，並可以發現，在 Al 含量較多的情況下(Si/Al=10)，會使接觸角降低，但在 Al 含量愈少的情況(Si/Al=30、50)，其結果卻與之相反，表示含有 Al 的 SBA-15 會間接地影響薄膜表面的親疏水性質。

另外對於添加 Al-SBA-15 後的混合薄膜，對於接觸角的结果與純水通量的關係，卻與 4-2-4 節與文獻[11、23]所得到的結論相反，Al 含量愈多接觸角愈小(愈親水)，但其通量並未因此而增加。由結果得知，親疏水性的變化並不是影響其通量的主要原因。

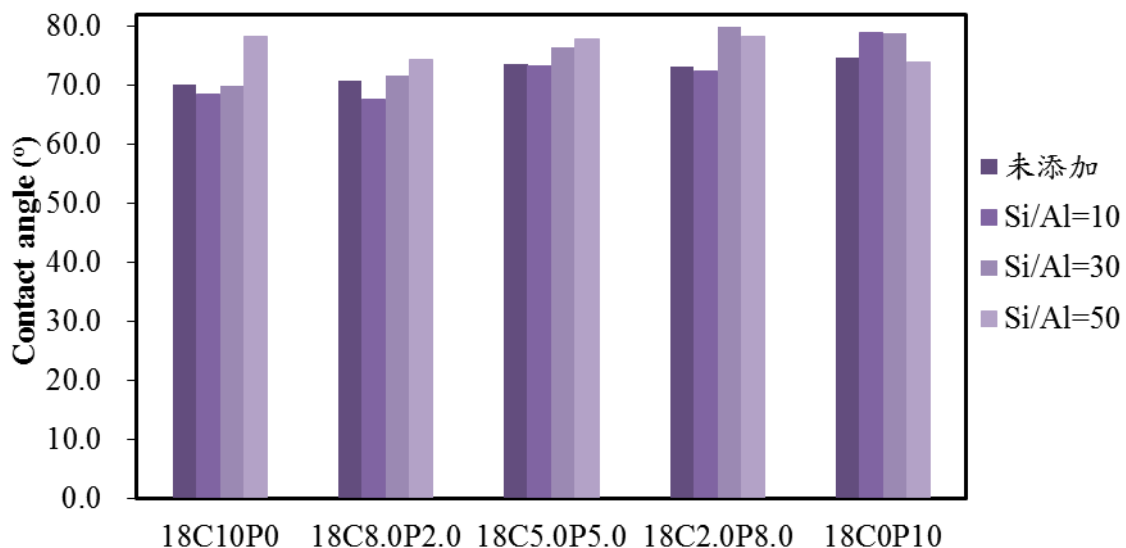


圖 4-15 Al-SBA-15(X)/CAP/PVDF 混合薄膜接觸角量測結果之比較  
(X=Si/Al= 50, 30, 10)

#### 4-5 Al-SBA-15 不同的添加量對薄膜之影響

在 4-4 節討論了不同矽鋁比(Si/Al)的 Al-SBA-15 對薄膜本身特性和通量等影響，另外也選擇 CAP/PVDF 為 8/2 之薄膜添加 Si/Al 為 50 (18C8P2-50)時，探討在 Al-SBA-15 不同添加量下對薄膜結構型態與通量之影響(如表 4-10)。

表 4-10 Al-SBA-15(50)/CAP/PVDF 混合薄膜組成

Membrane Code	各成分組成(wt %)			
	CAP	PVDF	Al-SBA-15(50)	NMP
18C8P2-(50)x	14.4	3.6	0.3	81.7
18C8P2-(50)y			0.6	81.4
18C8P2-(50)z			1	81.0

##### 4-5-1 不同添加量對薄膜結之影響

利用 SEM 觀察 Al-SBA-15(50)不同添加量下，對薄膜表面及側面結構所造成之影響，在未添加 Al-SBA-15 時的 18C8P2 的薄膜結構，已在 4-2-1 節做了初步的描述，CAP/PVDF 混薄合膜的結構型態(如圖 4-16)，表面有出現許多白色晶核及許多為小孔洞出現，類似 PVDF 的表面有許多白色晶核，且晶核周圍有許多微小孔洞；而在切面結構則是有不規則的大孔結構出現，分佈於薄膜上層，屬於非對稱結構。

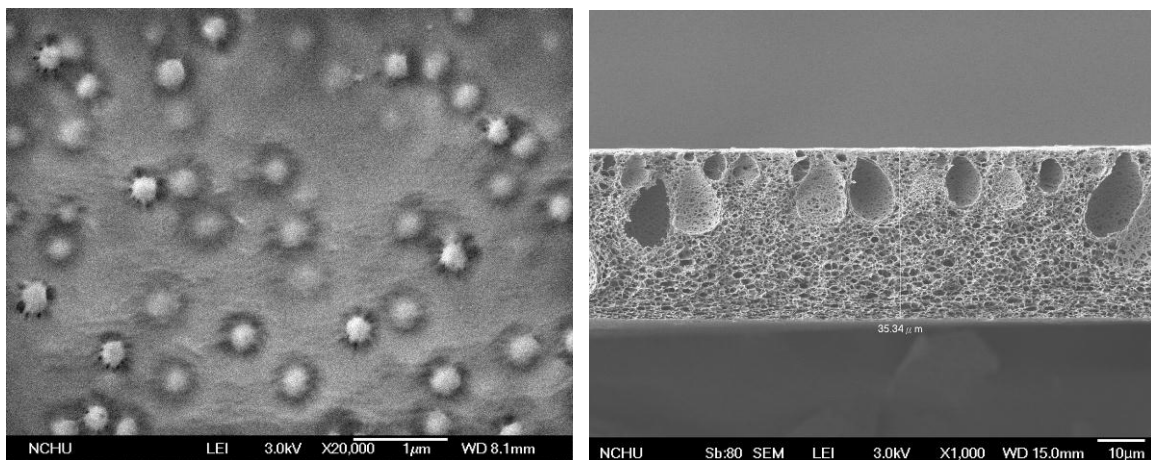


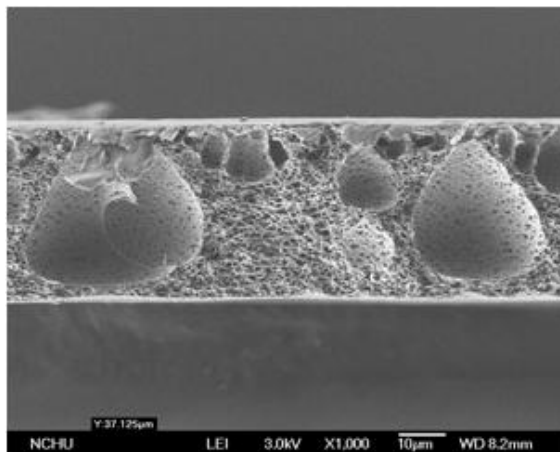
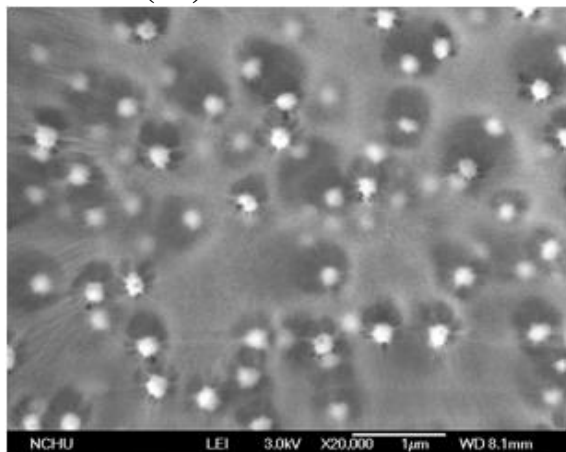
圖 4-16 SEM 圖：18C8.0P2.0 (CAP/PVDF = 8/2)混合薄膜之表面與截面結構型態

當添加 Al-SBA-15(50)後的薄膜結構變化影響，如圖 4-17 所呈現，當少量添加 (0.3 wt%)後的薄膜表面，原本白點晶核周圍的黑色區域有擴大的現象，並且在側面結構可以看到原先占據上層的大孔結構也有擴大的趨勢。但添加量增加(大於 0.3 wt%)後，表面原本擴大的黑色區域開始縮小變甚至接近消失；而側面的原本擴張的大孔結構，在添加量為 0.6 wt%時，雖然有大孔數量增加，但卻有開始緊縮的趨勢，到了添加量為 1.0 wt%時，表面的微小孔洞與結面的大孔洞結構都有明顯減少之現象。

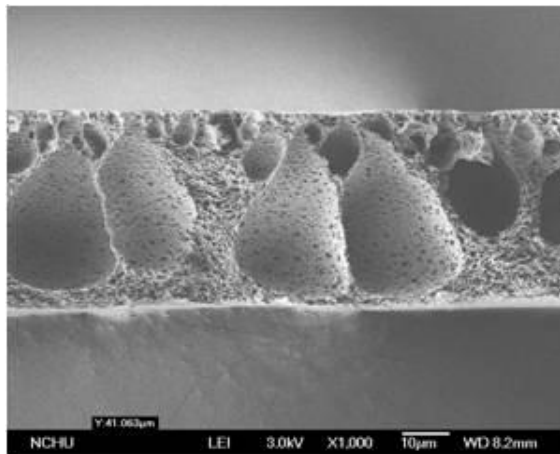
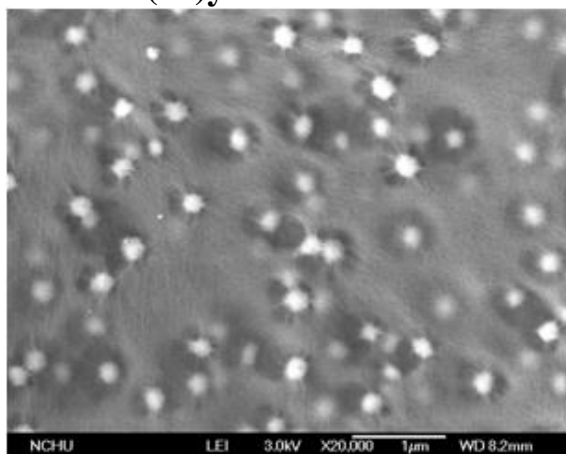


由此結果所示，無機的奈米顆粒 Al-SBA-15(50)在少量添加情況下，有助於提高相轉換之速率，也就是和 PVDF 添加在 CAP 薄膜的作用一樣，能夠提高薄膜成膜之速率，造成表面多孔與截面能有大孔洞之型態。但隨著添加量增加，對薄膜表面結構型態之影響卻沒有加強的趨勢，這很可能是因為當添加量增加，無機奈米顆粒會有部分團聚的現象以及，當粉末顆粒濃度增加，也會造成薄膜鑄造液黏滯度增加，故可能會導致成膜時，相轉換之速率變慢，也就延遲了相分離的程度，導致薄膜表面與截面的結果未有少量添加時的影響來得明顯。

### 18C8P2-(50)x



### 18C8P2-(50)y



### 18C8P2-(50)z

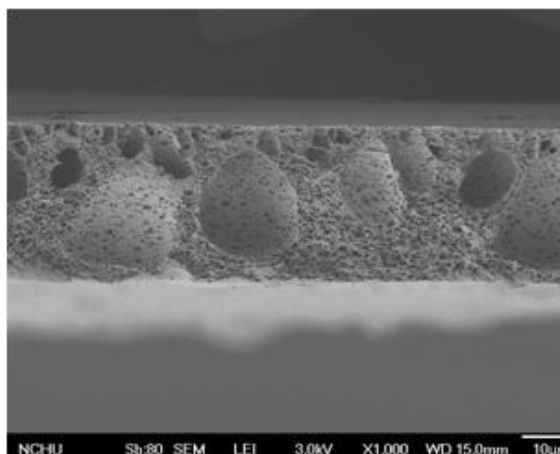
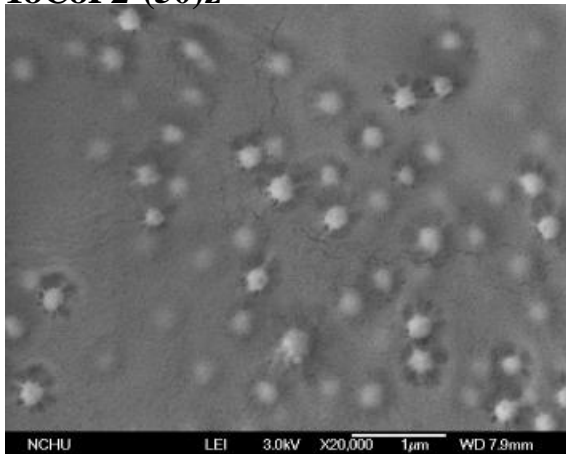


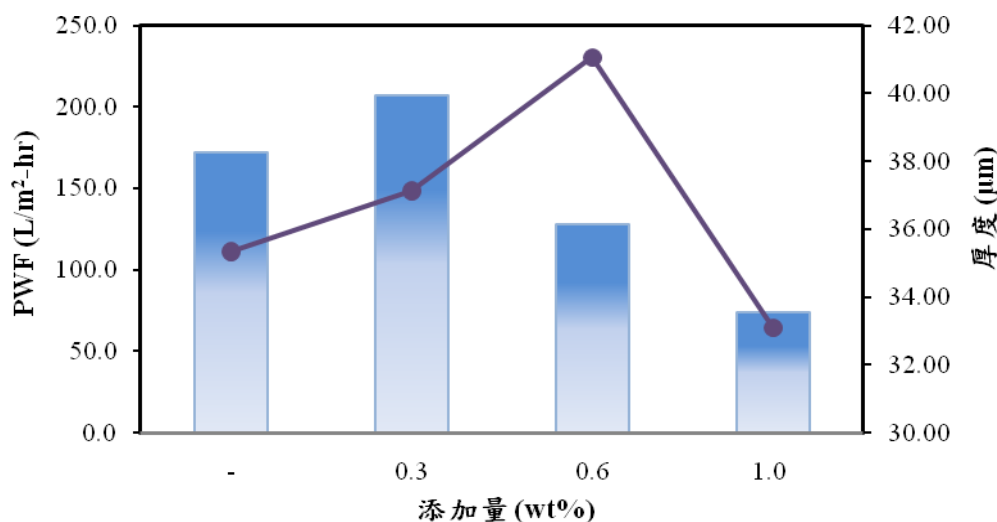
圖 4-17 18C8P2 混合薄膜在 Al-SBA-15(50)不同的添加濃度之表面與截面型態結構(x~y：添加濃分別為 0.3、0.6、1.0 wt%)

#### 4-5-2 不同添加量對純水通量之影響

利用表 4-11 和圖 4-18 將厚度與通量相比較，可以發現當添加量逐漸增加，厚度也隨之增加，但 0.3 wt% 時通量卻未受到厚度增加而減少，表示孔洞擴大使得薄膜整體膨脹的效果，此時通量有上升之趨勢；而在 0.6 wt% 時，雖然截面的大孔洞相對較 0.3 wt% 多，所以厚度也相對提高，但表面的孔洞卻開始縮小，因而使通量降低，所以在添加量增加到 1.0 時，厚度雖然降低至 33.09  $\mu\text{m}$ ，比未添加時還低，通量卻降至 74.13  $\text{L}/\text{m}^2\text{-hr}$ ，從此可以說明上節得到的結果，表面的孔洞大小與數量，可能影響了通量的大小。

表 4-11 18C8P2 混合薄膜在 Al-SBA-15(50) 不同添加濃度之純水通量與厚度比表圖

添加量(wt%)	-	0.3	0.6	1.0
PWF(L/m <sup>2</sup> -hr)	172.0	207.3	128.2	74.13
厚度( $\mu\text{m}$ )	35.34	37.12	41.06	33.09



圖

4-18 18C8P2 混合薄膜在 Al-SBA-15(50) 不同添加濃度之純水通量與厚度比表圖

透過圖 4-19 可以觀察 18C8P2 在添加不同濃度的 Al-SBA-15(50)時所呈現的純水通量曲線。在少量添加時(0.3wt%)，純水通量有稍微提升，而且通量的衰減程度相對於未添加時有明顯的減少，而隨著添加量增加，通量卻逐漸遞減。由此結果顯示，可以和上一節討論添加量對薄膜型態影響的結果相符合。在添加量為 0.3 wt%時，表面和截面孔洞擴大，所以通量隨之增加；當添加量大於 0.3 wt%後，孔洞開始縮小，也就導致純水通量遞減的結果。

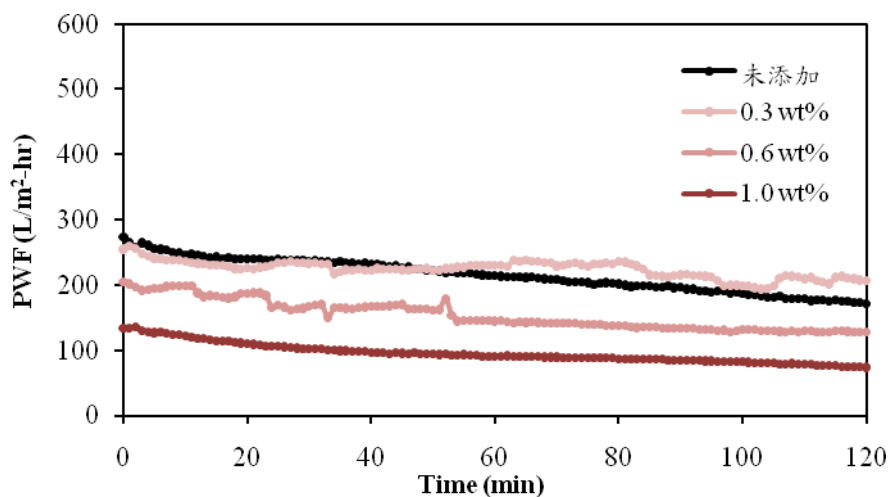


圖 4-19 18C8P2 混合薄膜在 Al-SBA-15(50)不同添加濃度之純水通量曲線圖

## 第五章 結論

### 5-1 CAP/PVDF 混合薄膜

本研究成功利用溶液混摻以相轉換法製備出 CAP/PVDF 混合薄膜，討論不同高分子的混配比例，對其結構的影響，也使用熱分析方式討論其相容性和熱力學行為，並進行純水通量的滲透試驗。

在熱分析的結果中發現，CAP/PVDF 混合薄膜都有出現個別的熱裂解溫度，表示 CAP 和 PVDF 兩個高分子並非一個相容的系統，但 PVDF 的添加有增加 CAP 熱穩定性的趨勢；而從個別的熔點來看，PVDF 的熔點相對於 CAP 來得低，所以 PVDF 在製備行相轉換的過程中，會較快結晶成核，也就是會增加系統的相轉換速率，所以隨者 PVDF 的添加配比增加，能夠使 CAP 原本緻密的表面增加許多微小孔洞，薄膜內部結構也逐漸形成大孔洞的結構，也就導致薄膜的純水通量會隨之改變，能使原本通量為 15.3 ( L/m<sup>2</sup>-hr ) 提升到 45.5~181.2 ( L/m<sup>2</sup>-hr ) 左右，所以 PVDF 的混摻，確實改善了純水通量。

另外也發現能夠使用 CAP 的相對結晶度來解釋 PVDF 對 CAP 造成的影響，當 PVDF 添加量增加，CAP 熔點會下降，其相對結晶度也隨之下降，表示因為 PVDF 增加了相轉換速率，而導致 CAP 高分子鏈有部分無法完全結晶。而當結晶度愈低純水通量有增加的趨勢，所以相對結晶度也能當作初步評估純水通量的依據。

### 5-2 添加 Al-SBA-15 對 CAP/PVDF 混合薄膜之影響

本研究添加自製的 Al-SBA-15，以直接添加在鑄造膜液中利用有機無機共混的方式製備出 Al-SBA-15/CAP/PVDF 混合薄膜。在 Al-SBA-15 添加後的薄膜，CAP 高分子的結晶度會降低，而且在薄膜的結構型態上，會造成薄膜表面或內部的開孔或是擴大的情況，這大致可以表示 Al-SBA-15 的添加會加速相轉換的速率。並且針對 Si/Al 不同的探討發現，當矽鋁比愈小，也就是在 Al 含量較高的情況下，CAP 高分子的結晶度會獲得提升，而且 Al-SBA-15 在 Al 含量愈高時，其孔洞會變小、壁厚變大，如此可以初步推論可能是 Al-SBA-15 的孔洞大小扮演了通量大小的主要影響因子。

另外也針對不同添加量對薄膜結構型態影響與通量效能進行初步的探討，發現在少量的添加情況下，能夠改變薄膜孔洞結構，增加孔洞大小，使得薄膜厚度增加，故通量也能夠獲得改善；但在添加量變大時，會使得鑄造液黏滯變大，使得相分離速率降低，導致薄膜表面孔洞變小，因而影響了純水的通透量。由此可以初步推論，通量的大小和表面孔洞大小有相對的關係。

## 參考文獻

- [1] Aihua Cui, Zhen Liu, Changfa Xiao, Yufeng Zhang, “Effect of micro-sized SiO<sub>2</sub>-particle on the performance of PVDF blend membranes via TIPS”, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 259 – 264.
- [2] AWWA Membrane Technology Research Committee., “Committee Report : Membrane Process”, *J. AWWA*(1998)
- [3] AWWA. ( 2003 ) . “Membrane Processes ” Chapter 15 in *Water Treatment : American Water Works Association.*
- [4] A. ahimpour, S.S. Madaeni, S. Zereshki, Y. Mansourpanah, “Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using UV photo-grafting”, *Applied Surface Science* 255 (2009) 7455 – 7461.
- [5] Boom, R. M., T. V. Boomgaard and C. A. Samolders, “Mass transfer and Thermodynamics during immersion precipitation for two-polymer system : evaluation with the system PES/PVP/NMP/water”,*J. Membr. Sci.* Vol.60,pp.231-249(1994).
- [6] Bourgeois, G., and K. Karlheinz, “Ultrafiltration of Wsatewater : Effect of Particle, Mode of Operation, and Backwash Effectiveness”, *Wat.Res.*, Vol.35,No31,77-90, (2000).
- [7] B. Tansel, W. Y. Bao, I. N. Tansel, “Characterization of fouling kinetics in ultrafiltration systems by resistances in series model”, *Desalination*, Volume 129, Issue 1, 10 June 2000, Pages 7-14.
- [8] Chanchan Wang, Fenglin Yang, Fangang Meng, Hanmin Zhang, Yuan Xue, Gang Fu” High flux and antifouling filtration membrane based on non-woven fabric with chitosan coating for membrane bioreactors” , *Bioresource Technology* 101 (2010) 5469 – 547.
- [9] Cheryan , M.. “Ultrafiltration and microfiltration handbook Lancaster, Pennsylvania : Technomic Publishing” , ( 1998 ) .
- [10] Chien-Shun Wu, Peter P.J.Chu, “Mesoporous Structure SiO<sub>2</sub> and PVdF-HFP Composite Solid Polymer Electrolyte For Firect Methanol Fuel Cell”, NSC91-2113-M008-014, 國立中央大學化學所光電高分子實驗室。
- [11] Chanjuan Liao, Jianquan Zhao, Ping Yu, Hua Tong, Yunbai Luo, “Synthesis and characterization of SBA-15/poly (vinylidene fluoride) (PVDF) hybrid membrane”, *Desalination* 260 (2010) 147 – 152.
- [12] Dongyuan Zhao, Peidong Yang, Qisheng Huo, Bradley F Chmelka and Gale; D Stucky, “Topological construction of mesoporous materials”, *Current Opinion in Solid State & Material Science* 1998, pp.111-121.
- [13] Dar-Jong Lin, Chi-Lin Chang, Chih-Kang Lee, Liao-Ping Cheng, “Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions”, *European Polymer Journal* 42 (2006) 2407 – 2418

- [14] Enrica Fontananova , “Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes” (2006) 190–197.
- [15] Ehsan Saljoughi, “ Cellulose acetate (CA)/polyvinylpyrrolidone (PVP) blend asymmetric membranes:Preparation, morphology and performance”, *Desalination* 249 (2009) 850 – 854.
- [16] Flory, P. J., “Principles of polymer chemistry”, Cornell University Press. New York, (1953) .
- [17] Fang-Jing Wang , Yi-Yan Yang, Xian-Zheng Zhang, Xiao Zhu, Tai-shung Chung, Shabbir Moochhala, “Cellulose acetate membranes for transdermal delivery of scopolamine base”, *Materials Science and Engineering C* 20 (2002) 93– 100.
- [18] G. Arthanareeswaran, P. Thanikaivelan, K. Srinivasn, D. Mohan, M. Rajendran, “Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive”, *European Polymer Journal* 40 (2004) 2153 – 2159
- [19] G. Arthanareeswaran et al , “ Effect of silica particles on cellulose acetate Blendultrafiltration membranes: Part I” (2008) , pp. 38–47.
- [20] G. Muthu Kumaran, Shelu Garg, Kapil Soni, Manoj Kumar, J.K. Gupta, L.D. Sharma, K.S. Rama Rao, G. Murali Dhar, “Synthesis and characterization of acidic properties of Al-SBA-15 materials with varying Si/Al ratios”, *Microporous and Mesoporous Materials* 114 (2008) 103 – 109.
- [21] H.H. Hahn (Eds.), “Proceedings of the Fifth Gothenburg Symposium on Chemical Water and Wastewater Treatment II”, Nice, France, Springer, New York, 1992, pp. 20–40.
- [22] Huang W. J. and Yeh H.H. “Reaction of chlorine with NOM adsorbed on powdered activated carbon”, *Wat. Res.*, Vol .112, (1996).
- [23] Heru Susanto, Mathias Ulbricht, “Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives”, *Journal of Membrane Science* 327 (2009) 125 – 135.
- [24] I. Juhn Roh, Senthilkumar Ramaswamy, William B. Krantz, Alan R. Greenberg, “Poly(ethylene chlorotrifluoroethylene) membrane formation via thermally induced phase separation (TIPS)”, *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 211 – 220.
- [25] Jacangelo, J.G., Laine, J., Cummings, E.W., Adham, S.S., “ UF with pretreatment for removing DBP precursors. Am,”*Water Works Assoc. J.* 87 (3), 100 – 112.1995.
- [26] Jagannadh, S.N. and H. S.Muralidhara, “Ele ctrokinetic Methods to Control Membrane Foiling”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol.35, pp.1133-1140, (1996)
- [27] Juan Shen, Jingyu Xi, Wentao Zhu, Liquan Chen, Xiping Qiu, “A nanocomposite proton exchange membrane based on PVDF, poly(2-acrylamido-2-methyl propylene sulfonic acid), and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources* 159 (2006) 894–899.
- [28] Kamide, K., “PThermodynamics of polymer solutions”, Elsevier Science Publishers B.

- V., Amsterdam, The Netherlands, (1990).
- [29] L. Zeman and T. Fraser, Formation of air-cast cellulose acetate membrane, Part I. Study the macrovoid formation, *J. Membr. Sci.*, 84(1993) 93-106.
- [30] M.R. Wiesner, S. Veerapaneni, D. Brejchova, "Improvement in microfiltration using coagulation pretreatment", in: R. Klute.
- [31] Muhammad Ali Zulfikar, "Preparation and characterization of novel porous PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid membranes", (2006) 262–270.
- [32] Marcel Mulder, "膜技術基本原理", 清華大學出版社, 1999, 31-32.
- [33] Ming-Chien Yang, Ting-Yu Liu, "The permeation performance of polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride blend membranes", *Journal of Membrane Science* 226 (2003) 119–130.
- [34] N. Awanis Hashim, Fu Liu, K. Li, "A simplified method for preparation of hydrophilic PVDF membranes from an amphiphilic graft copolymer", *Journal of Membrane Science* 345 (2009) 134 – 141.
- [35] Oscar A. Anunziata, Andrea R. Beltramone, Maria L. Martínez, Lizandra López Belon "Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials", *Journal of Colloid and Interface Science* 315(2007) 184–190.
- [36] Oscar A. Anunziata \*, Maria L. Martínez and Andrea R. Beltramone, "Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 Nano-Composites: Preparation, Characterization and Applications", *Materials* 2009, 2, 1508-1519.
- [37] Qipeng Guo, "Complete Miscible Ternary Blends-III. Poly(vinylidene Fluoride)-Poly(methyl methacrylate)-Poly(vinyl acetate)", *European Polymer Journal* (1996) 1409-1413
- [38] Qiang Li, Zhangxiong Wu, Bo Tu, Sung Soo Park, Chang-Sik Ha, Dongyuan Zhao, "Highly hydrothermal stability of ordered mesoporous aluminosilicates Al-SBA-15 with high Si/Al ratio", *Microporous and Mesoporous Materials* 135 (2010) 95 – 104.
- [39] R. van Grieken, J.M. Escola, J. Moreno, R. Rodriguez, "Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M= Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization", *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 442 – 450.
- [40] Tatiana Klimova \*, Javier Reyes, Oliver Gutierrez, Lilia Lizama, "Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio", *Applied Catalysis A: General* 335 (2008) 159–171.
- [41] Takizawa, S. et al., (1996) "Membrane Fouling Decrease by Microfiltration with Ozone Scrubbing", *Desalination* vol. 106, pp. 423-426.
- [42] T. Ressler a, A. Walter a, Z.-D. Huang b, W. Benschb, "Structure and properties of a supported MoO<sub>3</sub>-SBA-15 catalyst for selective oxidation of propene", *Journal of Catalysis* 254 (2008) 170–179.
- [43] T. He, M. Frank, M.H.V. Mulder, M. Wessling, "Preparation and characterization of nanofiltration membranes by coating polyethersulfone hollow fibers with sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)", *Journal of Membrane Science* 307 (2008) 62–72.

- [44] Richard, W. B., "Membrane technology and applications", John Wiley & Son, New York, (2004).
- [45] Ruiting Huo, Zhenya Gu, Kaijie Zuo, Guangming Zhao, "Preparation and Humic Acid Fouling Resistance of Poly(vinylidene fluoride) – Fabric Composite Membranes for Membrane Distillation", *Journal of Applied Polymer Science* 117 (2010) p3651–3658.
- [46] R.B. Bai, H.F. Leow, "Microfiltration of activated sludge wastewater—the effect of system operation parameters", *Sep. Purif.*
- [47] Weber, J. W. J. and LeBoeuf E. J., "Processes for advanced treatment of water," *Water Science and Technology*, Vol. 40, pp. 11-19(1999).
- [48] W.R. Bowen, J.I. Calvo, A. Hermindez, "Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration", *J. Membr. Sci.* 101 (1995) 153-165.
- [49] Xi Liang, Junhua Li, Qichun Lin, Keqin Sun, "Synthesis and characterization of mesoporous Mn/Al-SBA-15 and its catalytic activity for NO reduction with ammonia", *Catalysis Communications* 8 (2007) 1901 – 1904.
- [50] Xiaojuan Liu, "A new method to prepare organic–inorganic hybrid membranes", (2008) 376–382.
- [51] Yong Wei, Hua-Qiang Chu, Bing-Zhi Dong, Xuan Li, Sheng-Ji Xia, Zhi-Min Qiang, "Effect of TiO<sub>2</sub> nanowire addition on PVDF ultrafiltration membrane performance", *Desalination* 272 (2011) 90 – 97.
- [52] Yong-Hong Zhao, Yan-Ling Qian, Bao-Ku Zhu, You-Yi Xu, "Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymers with different structures in phase inversion process", *Journal of Membrane Science* 310 (2008) 567–576.
- [53] Ying Li · Qihua Yang · Jie Yang · Can Li, "Synthesis of mesoporous aluminosilicates with low Si/Al ratios using a single-source molecular precursor under acidic conditions", *J Porous Mater* (2006) 13: 187–193.
- [54] Shanfu Lu et al, "Homogeneous blend membrane made from poly(ether sulphone) and poly(vinylpyrrolidone) and its application to water electrolysis" *J of Membrane Science* 300 (2007) pp.205–210.
- [55] Sami Habib, Petra Salamé, Franck Launay, Virginie Semmer-Herledan, Olivier Marie, Wei Zhao, Nataša Novak Tušar, Antoine Gédéon, *Chemical* 271 (2007) 117–125
- [56] Zhen-Yu Cui, "Preparation of PVDF/PEO-PPO-PEO blend microporous membranes for lithium ion batteries via thermally induced phase separation process", *Journal of Membrane Science* 325 (2008) pp. 957 – 963.
- [57] Zhou Yuan, Xi Dan-Li, "Porous PVDF/TPU blends asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of hydrophilic additive PVP (K30)", *Desalination* 223 (2008) 438–447.
- [58] 朱屯,王福明, "奈米材料技術", 五南圖書出版公司, ISBN 957-11-3450-3, 2003.



- [59] 阮文昌, “薄膜生物反應槽積垢特性之研” 究, 碩士論文, 朝洋科技大學環境工程與管理系, 臺中, (2005)。
- [60] 李佩玲, “極微薄膜技術處理染料水溶液之研究”, 國立台灣科技大學化學工程學系碩士論文, (2003)。
- [61] 王偉修, “MF 薄膜阻塞現象之探討”, 國立成功大學環境工程學系碩士論文, (2003)。
- [62] 莊連春、曾迪華、林何印, “UF 與 RO 薄膜程序處理及回收染整廠廢水之研究”, 第三十屆廢水處理技術研討會論文集, pp.43-51 桃園, (2005)。
- [63] 林何印, “超率與逆滲透薄膜程序處理及回收工業廢水之研究”, 國立中央大學化學工程學系碩士論文, 中壢, (2005)。
- [64] 蔡惠安, “添加劑對 polysulfone 非對稱性薄膜型態與滲透蒸發之影響平板膜與管狀膜”, 中原大學化學工程學系博士學位論文, 中壢。
- [65] 范舒晴, “聚醯胺與聚醯亞胺膜於滲透蒸發與蒸汽揮發之研究”, 中原大學 化學工程學系博士學位論文, 中壢。
- [66] 郭文正, “薄膜分離”, 高麗圖書有限公司, 1988。
- [67] 黃冠勛, “探討添加劑對巨型孔洞行程之影響”, 中原大學化學工程學系碩士學位論文, 中壢, (2001)。
- [68] 黃立綸, “PEG 改質 PEIPPSU 薄膜孔洞大小對有機廢水分離效率之研究”, 國立中興大學環境工程研究所碩士論文, (2009)。
- [69] 黃啟彰, “薄膜組合程序處理淨水場濾池反洗廢水之研究”, 國立中央大學環境工程研究所碩士論文, (2010)。
- [70] 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)。
- [71] 鄭領英、王學松, “膜的高科技應用”, 五南圖書出版社, (2003)。
- [72] 莊清榮、游勝傑 “流體中的最佳守門員—微過濾與超過濾”, 科學發展(2008)9 月第 429 期。
- [73] 蘇順良, “雙凝聚槽製備 PMMA 三層結構薄膜之成膜機制探討”, 中原大學化學工程學系碩士論文, (2006)。
- [74] 洪鈴雅, “Synthesis, analysis and characterization of nano titania particles-coated mesoporous silica”, 國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文, (2007)
- [75] 葉奕琪, “Study on Synthesis of Mesoporous Silica Templated with Ternary Surfactant System”, 國立成功大學化學系碩士班論文, (2006)。
- [76] 丁君強, “Characterization and Catalytic Activity of Aluminum-containing Mesoporous Silica: A Comparative Study of Direct Synthesis and Post-synthesis methods”, 國立中央大學化學系碩士論文, (2003)。

- [77] 王芳玉、陳澄河, “Chitosan / PVA /Gelatin 三成分摻合膜之機械性質與熱分析之探討”, 南台科技大學化工所。
- [78] 王中衛, “Preparation and characterization of PVDF/SiO<sub>2</sub>-based organic/inorganic hybrid material as proton conducting membranes for fuel cell applications”, 國立雲林科技大學化學工程系碩士論文, (2007)。
- [79] A. Bottino \*, G. Capannelli, V. D’Asti, P. Piaggio, “Preparation and properties of novel organic-inorganic porous membranes”, Separation and Purification Technology 22-23 (2001) 269-275.
- [80] Takeshi Otsuka, Yoshiki Chujo, “Synthesis of transparent poly(vinylidene fluoride) (PVdF)/zirconium oxide hybrids without crystallization of PVdF chains”, Polymer 50 (2009) 3174 - 3181