

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

* *****
* 計畫名稱：相轉換法製備 SBA-15/PVDF/CAP 高分子複合薄膜及其
* 應用於有機廢水分離試驗之研究 *
* *****

執行計畫學生：蘇筠潔
學生計畫編號：NSC 99-2815-C-040-034-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20日

摘要

薄膜分離程序可有效地去除懸浮微粒、有機物、無機鹽及微生物，且具有低成本、製作簡單等特色，故已被廣泛地應用在淨水及廢汙水的處理程序上。但薄膜程序在淨水處理上，最大的瓶頸在於表面積垢。當薄膜表面積垢達到一定程度時，必須增加化學清洗之頻率，不僅減少產水量，同時會縮短薄膜之壽命、增加成本。因此，近年來學者嘗試以各種不同的改質方法進行薄膜孔洞及親疏水性的修正以提升薄膜的分離效率。

本研究使用濕式相轉換程序製備高分子複合薄膜，選用醋酸丙酸纖維素(CAP)與聚偏氟乙烯(PVDF)為高分子前驅物，並添加 SBA-15 改質劑，以改善 CAP 膜的機械強度、純水滲透通量與截留率。研究將探討 SBA-15 改質劑之孔洞結構對高分子複合膜之過濾效能的影響；此外，研究亦將藉由場發射掃描式電子顯微鏡(FESEM)、X 射線能量散射分析儀(EDS)、熱重分析儀(DSC)及全反射式傅立葉轉換紅外線顯微光譜 FI-TR 各別觀察薄膜的孔洞型態、熱穩定性與結晶度及化學組成，並建立 SBA-15 改質高分子薄膜之純水滲透通量、及孔隙大小等薄膜基本特性。

關鍵字：奈米複合材料、高分子薄膜、滲透流量、COD。

一、前言

1-1 研究緣起

近年來，由於科技發展日新月異及民眾對於飲用水品質的要求提升，各種工業技術蓬勃發展以滿足人類需求，但伴隨而來的科技污染卻嚴重破壞環境自然生態，例如：廢氣、廢水之排放，造成了人們生活品質急速惡化。加上相關法規標準的日趨嚴格，使得傳統的淨水程序已無法滿足民眾對於高品質飲用水的需求。因此如何有效運用高級淨水處理程序，改善日益惡化的水質，使其滿足排放標準，為目前迫切需要被重視的課題。

過去在廢汙水處理程序中，大多是經由前處理、一級處理、二級處理之物理、化學方法處理等後放流，如欲進一步的取得更良好的水質以利後續循環使用，則再放流前須進行三級處理(高級處理)。三級處理常見的方法有逆滲透(reverse osmosis)、超過濾(ultrafiltration)、微過濾(microfiltration)、透析(dialysis)、滲透蒸發(pervaporization)和蒸氣滲透(vapor permeation)系統等處理方法。而在這些三級處理中，均是用於薄膜技術。

在高級淨水處理上，薄膜程序一直是被廣泛應用的技術之一。科技的發展造成許多特殊工業的廢水並不適合利用傳統的分離技術(生物分解、沉澱-等等)加以處理，例如：電鍍廢水、生物不易分解之紙廠廢水、食品工業廢水及有機廢水。而薄膜程序在淨水處理上主要原因是可以去除懸浮微粒、有機物、無機鹽及微生物，與傳統物化處理程序比較，薄膜程序能有效提升水質、節省空間、節省化學藥劑及減少汙泥產生等優點。

1-2 研究目的

薄膜雖有去除水中污染物、製作簡單等特點，但仍有缺點須加以改質。薄膜程序在淨水處理上，最大的瓶頸在於表面積垢。當薄膜表面積垢達到一定程度時，必須增加化學清洗之頻率，不僅減少產水量，同時會縮短薄膜之壽命、增加成本。因此，近年來學者嘗試以各種不同的改質方法進行薄膜孔洞及親疏水性的修正以提升薄膜的分離效率。

常見的改質方法有添加奈米複合材料或摻雜不同之高分子。奈米材料用於添加改質聚合物材料，可以開發出各種新型的功能複合材料(functional composite material)，最常見的就是添加 SiO₂，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特性[1]。

而利用高分子複合的改質上，常見的高分子材料有醋酸纖維(CA)，其特性有易水解(只容許在 pH=4~7 間操作)、化學阻抗性差(只能在低於 5 ppm 下操作)、易受壓縮影響而降低通量、耐溫性裂(< 30 °C)、抗生物分解劣及親水性而易造成阻塞，但 CA 膜亦具有表面平滑(smooth)、抗氯性佳、低成本且容易製造等優點(工業廢水逆滲透處理，1993)。除 CA 膜之外尚有許多材料製成之薄膜兼具耐酸鹼、耐熱及抗氯性，如 PS 膜(Polyfuran)、PEI 膜(Polyethenimine)、PA 膜(Polyamide)及 PF 膜(Polyfuran)及 PVDF 膜(Polyvinylidene fluoride)。其中，常被廣泛的用來製造 MF 及 UF 膜的聚偏氟乙烯(PVDF)，PVDF 薄膜是以 -CH₂-CF₂- 為官能基所聚合而成的疏水性薄膜，其具有高化學穩定性、pH 忍受範圍為 1-14 之間、熱穩定、耐熱可達 75 °C、較高的耐壓性、增加聚合物表面孔隙度和均散性，且可經由化學作用來改變薄膜的親疏水性。

近年來改質薄膜，提高其截留效率，是近年來大眾討論的議題。本研究將使用纖維素乙酸酯丙酸酯(cellulose acetate propionate)與聚偏氟乙烯 Poly(vinylidene fluoride)製成高分

子複合薄膜，並添加多孔性材料 SBA-15 沸石作為改質劑。製備所得之薄膜並輔以 FESEM、TGA/DSC、FTIR 等特性分析，以觀察其表面形態、孔洞結構、熱穩定性、及表面官能基等特性；並將進行純水滲透量測試和含腐植酸廢水的分離性能試驗，進一步計算其薄膜的滲透率及截留率，藉由此判斷薄膜的好壞。

1-3 研究架構

本研究主要是以相轉換法製備 CAP/PVDF 高分子複合薄膜並添加中孔洞奈米材料 SBA-15 改質薄膜，且研究應用於純水滲透與有機廢水之分離試驗，期望能提高純水通量與截留率。研究架構主要為探討薄膜在不同的摻雜比例下和添加 SBA-15 後對腐質酸分離的影響。架構如圖 1-1 所示。

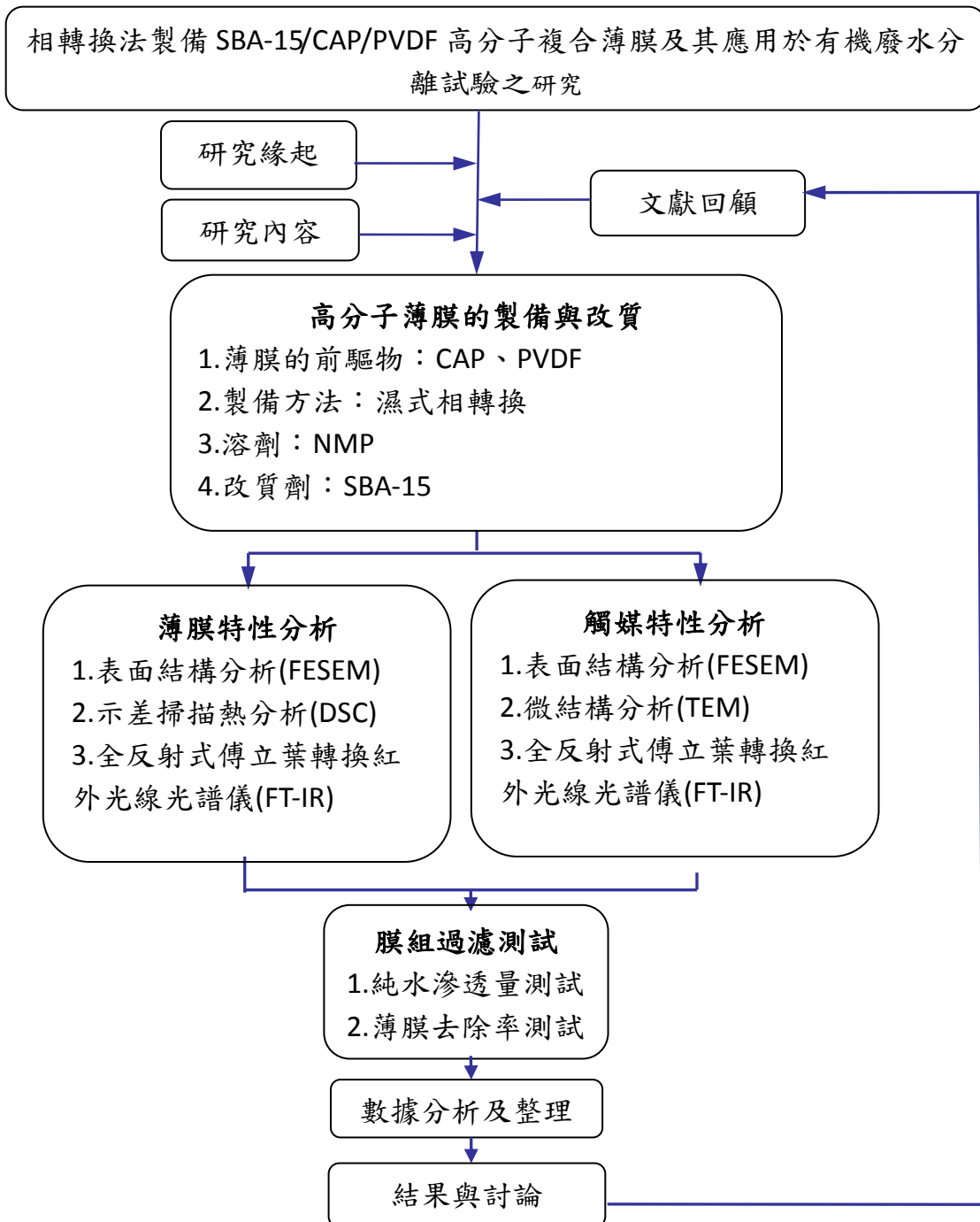


圖 1-1 研究架構圖

二、文獻回顧

本章首先對有機物質、薄膜種類、成膜機制、薄膜之薄膜積垢及其分離機制進行文獻回顧，並說明薄膜積垢之其評估方式，對薄膜程序所遭遇的操作問題、解決方法及改質薄膜進行回顧。

2-1 水中天然有機物之種類及其對水質之影響

2-1-1 水中天然有機物之特性與分類

水中天然有機物(natural organic matter, NOM)係指天然存在於水體中之有機物質，此天然有機物主要是水系統中的有機碳，它的成分極為複雜，含有難以被分離的大分子有機物。其來源為生物有機體消化和分解後的產物，具有多種官能基、廣泛的次結構以及大的分子量分布範圍。而傳統處理法並不能有效去除有機物質，必須使用如薄膜或活性碳等高級處理技術才能有效去除。

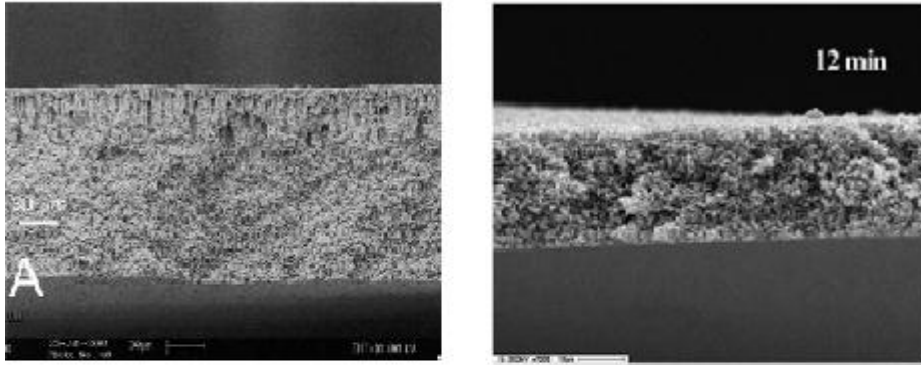
2-1-2 腐植酸之特性

腐植質是一包含多種官能基之複雜大分子有機物，而這些官能基會造成腐植質帶電性的不同，對腐植質於水中之溶解度、與金屬或其他有機物錯合鍵結能力以及對其分子結構大小都有影響。有許多的研究結果顯示腐植質中的不同官能基對於UF薄膜滲流率衰減有顯著的影響，其腐植質中之官能機大致包括有：carboxylic COOH，alcoholic OH，phenolic OH，quinonoid C=O，ketonic C=O等，其中疏水性腐植酸又以-COOH為主要且大量的含氧官能基，-COOH單價/雙價陽離子之錯合作用會減低腐植質分子之間之帶電性與電斥力，造成腐植質於薄膜表面的吸附沉積，且疏水性腐植酸會造成較大的流率衰減與薄膜表面出現不可逆積垢。

2-2 薄膜之定義

何謂薄膜?廣義的定義薄膜應該是指：一個具有選擇性的阻礙層介於兩相之間[2]。因此對於薄膜分離而言最主要是依照薄膜材質本身的特性作為區隔。薄膜材質可乙是天然或是合成的。根據親合性可以分為親水膜材或疏水膜材[3]。從薄膜之結構又可區分為緻密性薄膜、多孔性薄膜、以及複合膜。其中，多孔性薄膜又可細分為對稱性(Symmetric)薄膜與非對稱性(Asymmetric)薄膜[4]如圖 2-1。

Symmetric



Asymmetric

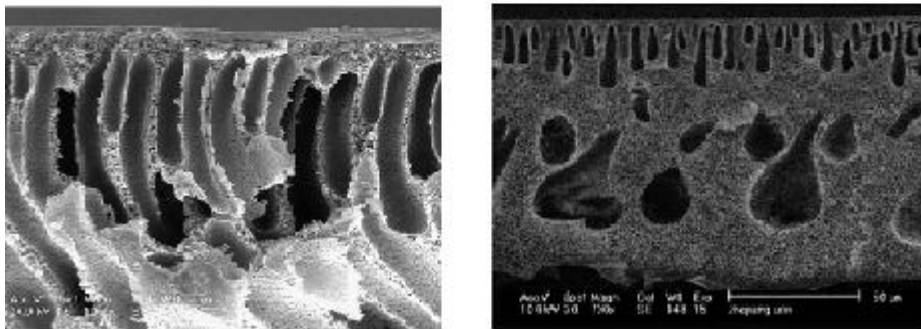


圖 2-1 對稱型和非對稱型之孔洞結構

2-3 薄膜種類

近年來，薄膜程序持續地被發展及探討其特性，由於能改善傳統的淨水程序、提升水資源之再利用，已是廣泛應用的技術之一。薄膜程序是利用不同種類的薄膜材料，藉由篩選、滲透等方式達到溶質與溶液分離的效果。目前薄膜程序被廣泛用在水及廢水處理上，國內外電子業、半導體業及汙水處理廠，均有廢水處理及回收之實利，與傳統物化處理程序比較，薄膜程序能有效提升水質、節省空間、節省化學藥劑及減少汙泥產生等優點。一般常用於水及廢水處理上之薄膜，其孔徑介於 $0.0001-2 \mu\text{m}$ 之間，薄膜種類又因其孔徑大小可分為，如圖 2-2。

- (1) 微濾 (microfiltration, MF)
- (2) 超過濾 (ultrafiltration, UF)
- (3) 奈濾 (nanofiltration, NF)
- (4) 逆滲透 (reverse osmosis, RO)

依照薄膜孔徑大小，其分離效果可等於分離的物種的平均分子量，稱為分離分子量 (molecular weight cut off, MWCO)[5]。MF 薄膜孔徑較大，能截留分子量較大之物質，主要是去除顆粒汙染物、懸浮固體、微生物等。而 UF 薄膜對於膠體 (colloids)、顆粒 (particulates) 及較大分子量之溶解性物質，可分別依照薄膜孔徑之大小加以去除 (Amy, 1987)，同時 UF 更能將大部分濁度物質加以去除，故多使用於工業廢水處理及二級處理水之回收再利用，但當 UF 膜之 MWCO 大於 10,000 時對於天然有機物質 (natural organic matter, NOM) 之去除

並不明顯。NF 及 RO 由於孔徑小，能去除大部份的溶解性鹽類及金屬離子，然而所需耗費的成本高，主要是用於海水淡化及家庭用淨水器較多。

若依處理對象之性質來分，薄膜可分為親水性與疏水性薄膜，藉此可因飼水性質而造成不同的過濾效果，進而影響薄膜操作效能。主要的有機薄膜材質有醋酸纖維(cellulose acetate, CA)、聚醯胺(polyamide, PA)、聚砜(thin-film composite, TFC)及聚篇二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)等[5]。

物質種類及其粒徑大小(μm)	離子	分子	巨分子	微粒子	巨粒子	
	0.001	0.01	0.1	1	100	1000
水體中污染物分佈範圍	水中溶解鹽	病毒		細菌		
	金屬離子	腐植酸		藻類		
			黏土	淤泥		砂粒
分離程序	RO	NF	UF	MF	傳統過濾	

圖 2-2 為不同薄膜孔徑對不同物質之分離範圍(Munir, 1998)

2-4 薄膜的材質

薄膜的材質有很多，主要為高分子的聚合物。市面上常見的有機薄膜材質有 polyvinylidene fluoride(PVDF)、cellulose acetate(CA)、polyamide(PA)、polysulfone(PS)、polyacrylonitrile(PAN) 及 thin-film composite(TFC)等。

醋酸纖維(CA)薄膜由纖維質、acetate anhydride、醋酸與硫酸反應而成，其特性如表 2-1，其有易水解(只容許在 pH=4~7 間操作)、化學抗性差(只能在低於 5 ppm 下操作)、易受壓縮影響而降低通量、耐溫性裂($< 30\text{ }^{\circ}\text{C}$)、抗生物分解劣及親水性而易水合並降低溶質的吸附而造成阻塞，屬於承受範圍較小的薄膜。但 CA 膜亦具有表面平滑(smooth)、抗氯性佳、低成本且容易製造等優點(工業廢水逆滲透處理, 1993)。除 CA 膜之外尚有許多材料製成之薄膜兼具耐酸鹼、耐熱及抗氯性，如 PS 膜(Polyfuran)、PEI 膜(Polyethenimine)、PA 膜(Polyamide)及 PF 膜(Polyfuran)及 PVDF 膜(Polyvinylidene fluoride)。其中，常被廣泛的用來製造 MF 及 UF 膜的聚偏氟乙烯(PVDF)，PVDF 薄膜是以 $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ 為官能基(如表 2-2)所聚合而成的疏水性薄膜，其具有高化學穩定性、pH 忍受範圍為 1-14 之間、熱穩定、耐熱可達 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、較高的耐壓性、增加聚合物表面孔隙度和均散性，且可經由化學作用來改變薄膜的親疏水性[6]。

表 2-1 薄膜材質之特性

	CA	PS	PA	TFC	PVDF
pH 操作範圍	4~7	2~13	4~11	2~11	1~11
耐溫性	劣(<30°C)	優(<75°C)	佳(<39°C)	優(<45°C)	優(<50°C)
抗氧性	佳	優	劣	劣	-
抗生物分解	劣	優	劣	優	優
表面性質	平滑	-	粗糙	-	平滑

表 2-2 高分子聚合物之結構式

cellulose acetate(CA)	
cellulose acetate propionate(CAP) $C_{76}H_{114}O_{49}$	
polyacrylonitrile(PAN) $(C_3H_3N)_n$	
polysulfone(PS) $[C_6H_4-4-C(CH_3)_2C_6H_4-4-OC_6H_4-4-SO_2C_6H_4-4-O]_n$	
Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) $(CH_2CF_2)_n$	
Polyethenimine(PEI) $H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$	

2-5 薄膜之成膜機制

對非對稱高分子而言，無論式平板膜亦是管狀膜，一般常以相轉換法之方式來製備[7]，其中濕式相轉換法是最常採用的方法之一[8]。在濕式相轉換法成膜過程中包含了兩個重要的因素，一是成膜系統(高分子-溶劑-非溶劑)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。若要完整地描述薄膜成膜機制，必須對成膜系統中的熱力學以及質傳動力學進行探討。

2-5-1 熱力學

高分子-溶劑-非溶劑三成份的熱力學研究，是探討成膜機制的基礎[2,9]。其熱力學三成份等溫平衡相圖之相關位置如圖四所示，圖2-3中包含binodal curve、spinodal curve、固化線(vitrification line)、膠化線(gelation line)及臨界點(critical point, CP)與Berghmans point(B)等相關位置，其定義與說明可由文獻[1]中得知。成膜過程中高分子容易由均相的溶液(如圖2-3之V區)，在高分子鑄造溶液與凝聚劑接觸後，會因溶劑與非溶劑間的質傳交換作用，發生相分離而形成高分子富相及高分子貧相(進入圖2-3之I、II、III及VI區)，其中高分子富相會經固化形成薄膜主體，而高分子貧相則會形成孔洞。若了解高分子-溶劑-非溶劑三成份的熱力學相圖相關位置，則可判斷所製得之薄膜結構型態。

高分子薄膜型態與熱力學關係，初期之研究大都是集中於binodal curve的求取，因為binodal curve在相圖中的位置，決定了相分離區的大小，一般而言，相分離區較大者，所製備出膜材之孔隙度亦較大[10,11]。

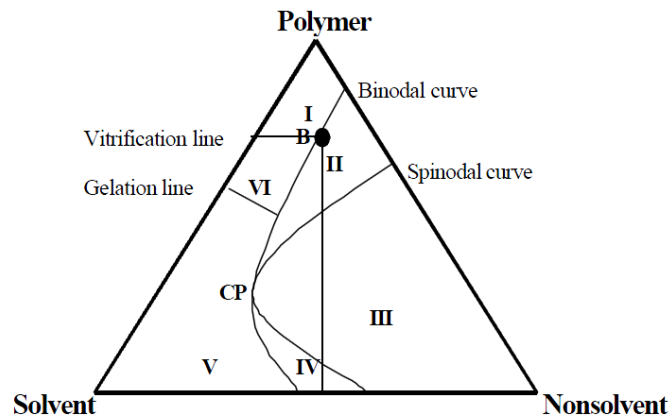


圖 2-3 聚合物/溶劑/非溶劑之三元相圖

2-5-2 質傳動力學

有許多的證據顯示，熱力學行為並不足以完全解釋成膜過程，而必須加質傳動力學的考量[12]。質傳動力學行為是指在成膜過程中，薄膜結構取決於溶劑-非溶劑間的交換速率，成膜示意圖如圖 2-4。在高分子鑄膜溶液侵入凝聚中成膜時，鑄造液中之溶劑與凝聚

劑彼此會擴散交換，凝聚劑滲透進入鑄模液的通量為 J_1 ，溶劑的流出通量為 J_2 。當 J_2/J_1 比值較小時，代表凝聚劑溶液進入鑄造液中，因此成膜路徑較易進入相分離區，鑄造液相分離程度也較大，薄膜孔隙度相對也較高。而 J_2/J_1 比值較大時，代表凝聚劑較不易進入鑄造液中，所以成膜路徑不易進入相分離區，薄膜孔隙度較小。

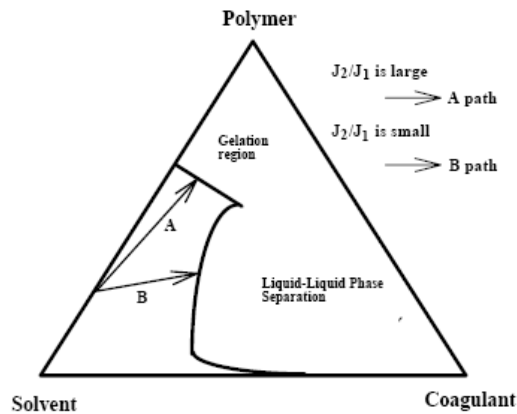


圖 2-4 成膜示意圖

探討鑄膜液在成膜時，相分離速率的快慢，可區分為立即式相分離(instantaneous demixing)及延遲式相分離(delay demixing)。當薄膜成形時微利及是相分離，則所製備之薄膜孔隙度較高，緻密皮層也較薄，同時此為巨形孔洞形成的必要條件。相反地，當薄膜成形時為延遲相分離，則所形成薄膜具有較厚的緻密皮層，孔隙度也較低[13]。

2-6 薄膜積垢及其分離機制

2-6-1 薄膜積垢種類

傳統淨水程序處理自然水源時，由於腐植質的存在會產生許多負面的影響，如(1)會與農藥及重金屬產生錯合吸附現象，使得這些物質難以經由淨水程序被有效去除；(2)提供細菌在配水管線內再滋生的機會；(3)造成污染物和微生物去除效率不佳；(4)造成難聞的臭味及飲用上口感的不適以及(5)消毒副產物的產生，如加氯消毒時會產生危害健康的總三鹵甲烷(total trihalomethanes, TTHMs)和含鹵乙酸(haloacetic acids, HAAs)、又如臭氧消毒產生的乙醛會造成細菌在配水管線內的滋生。因此去除腐植質以減少這些負面影響即顯得相當重要[14,15]。

不少的研究都指出薄膜淨水程序可有效的去除腐植酸，且與傳統淨水程序相較，薄膜程序還具有以下幾項優點：(1)有效提昇水質，(2)節省空間且可置於室內，不受氣候影響，(3)易於操作與維護，(4)易於擴充產能，具工程彈性，(5)節省化學藥劑用量及減少污泥產量。

針對薄膜程序而言，雖已廣泛的應用在水處理上，當薄膜隨著過濾時間增加，溶解態物種或顆粒累積在薄膜表面或孔隙內部，將伴隨著大分子吸附於薄膜表面，此種現象稱之為薄膜積垢。薄膜積垢可分為可逆(reversible)及不可逆(irreversible)兩種積垢。而薄膜積垢可經由反沖洗程序去除，而不能由反沖洗去除的則為不可逆積垢。無論是可逆的或不可

逆的因素，滲通量的衰減速度十分快速，當薄膜表面積垢達到一定程度時，滲通量的衰減變為極為緩慢，一但可逆積垢不能及時有效的去除，持續操作下去，將會使其轉變為不可逆積垢，滲流量無法回復，造成薄膜本身效能下降的結果，而積垢問題將會阻礙薄膜程序使用上的效率，薄膜積垢會造成滲透量的下降、薄膜更換頻率的提高及成本增加等問題。薄膜積垢種類包含溶解性無機鹽(如碳酸鈣、硫酸鋇等)造成的無機結垢(scaling)、有機物(如腐植酸)造成的有機積垢(fouling)、膠體(懸浮微粒)造成的膠體積垢、微生物所造成的生物積垢及懸浮固體物所造成的固體物積垢。

得知薄膜進行淨水處理時，會有滲流率衰減而使產水量減少的問題，而且積垢現象也會縮短薄膜使用壽命，降低薄膜程序的經濟效益。因此本研究之目的即透過不同摻雜比例之薄膜並添加奈米材料，研究薄膜滲流率隨時間而衰減的現象。

2-6-2 薄膜積垢機制

Wakewan(1996)將薄膜機制主要分為吸附(adsorption)與篩除(sieving)兩種，積垢機制隨水中物種不同而有所差異，對於較大顆粒而言，例如乳狀液滴、酵母菌、活性汙泥等，只要濾速維持在某個限值以下，積垢現象就不會發生，而對膠體和蛋白質而言，需藉著對濾速的控制，來減少薄膜積垢的發生，當初始濾速過高時，會形成更嚴重的積垢；此外，隨著過濾系統溫度的增加，會導致蛋白質本質改變，造成蛋白質凝結成更大的蛋白質膠凝物，沉積於薄膜表面上，造成薄膜孔隙阻塞。此外，為了確定積垢位置、積垢程度及積垢隨時間的變化，Bowen 等人藉由顆粒阻塞的位置將薄膜積垢分成以下四種型式(如圖 2-5):

(1)完全阻塞(complete blocking)

當顆粒粒徑大小與薄膜孔洞大小差不多時，顆粒將以減少孔洞數目的方式阻塞薄膜，孔洞減少的數目與通過薄膜之滲透體積減少量成正比。

(2)標準阻塞(standard blocking)

當顆粒大小比孔洞小時，顆粒會進入薄膜孔洞內吸附或沉積在上，造成孔徑隨著過濾時間的增加而減少。

(3)中間阻塞(intermediate blocking)

和完全阻塞類似，不過除了阻塞薄膜孔洞以外，也會在薄膜表面形成一薄粒子層。

(4)濾餅阻塞(cake blocking)

當顆粒皆比薄膜孔洞大時，顆粒直接被阻擋於薄膜表面，形成一濾餅層阻塞薄膜。

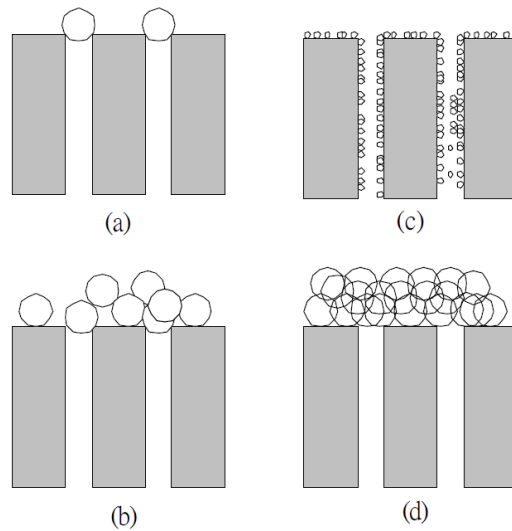


圖2-5 薄膜積垢示意圖：(a) 完全阻斷; (b) 標準阻塞; (c) 中間阻塞和 (d) 濾餅過濾。
(Bowen et al., 1995)

2-6-3 薄膜之分離機制

分離機制主要是利用薄膜特定的孔徑大小對溶質進行篩分作用欲以分離或回收，一般孔徑約分布在 $0.005\sim 0.1\mu\text{m}$ 間，操作壓力約在 $1\sim 5(\text{kg}/\text{cm}^2)$ ，對於膠體、顆粒或大分子物質等，可以使用不同孔徑的UF薄膜加以分離，同時UF薄膜還可以大幅將低溶液濁度，但對於天然有機物質的去除效果有限，過濾程序中容易被堵塞，必須配合適當前處理如表面過濾，以減緩有機物於薄膜表面的堆積[16]。而濃度極化與結垢現象是薄膜分離程序中普遍遇到的問題，因為被薄膜隔離的分子在薄膜表面累積的結果，此兩種現象的發生，分別敘述如下[14.15]：

濃度極化(Concentration polarization)

薄膜分離程序中，隨著溶劑透過薄膜，而溶質則被阻隔在薄膜表面上累積，當達穩定狀態時，溶質經對流被帶至薄膜表面的量，等於從薄膜表面藉由對流與擴散送回主體溶液處的量；在此情況下，溶質在表面附近的濃度臂高於主體溶液的濃度，這種現象稱為濃度極化[17]。由於超過濾薄膜通水量高，溶質在薄膜表面累積很快，因此超過濾程序中濃度極化現象更顯著。濃度極化對超過濾程序有以下不利影響[18]：

1. 薄膜表面上可能形成一層水膠，阻礙水透過薄膜，嚴重時，這層膠成為一附加的膜，以致透水量不再與超過濾薄膜結構有關。
2. 由於膠質附加薄膜表面，薄膜分離特性改變，會改變超過濾薄膜對不同分子量溶質阻隔率。
3. 高濃度溶質會增加溶質與薄膜間化學接觸的機率。

結垢(fouling)

薄膜結垢現象乃因物質在薄膜表面堆積所引起的，所以是濃度極化現象伴隨而來的，

而產生結構方式有[19]：

1. 由化學親和力(Affinity)，溶質分子在薄膜孔隙結垢內附著，稱為吸附。
2. 在高濃度下，由於分子間親和力或薄膜材料的催化作用，產生膠凝(Gelation)沉澱而發生結垢。
3. 溶質分子將薄膜孔隙結垢堵塞(Blockage)而產生結垢。

上述的結垢形成對於超過濾滲透量都有不利的影響，結垢形成中溶質吸附現象為不可逆反應，其膠質層是由化學鍵結所形成，無法由清水沖洗方式去除，而由濃度極化所形成之膠質層一般為可逆的，因此為減少結垢現象可由飼水的前處理、改變其pH值或改變薄膜材料性質著手。

此外，薄膜之過濾方式可區分為垂直式(Dead-end-filtration)與掃流式(Cross-flow-filtration)過濾[20]，如圖2-6所示。垂直式之水流方向與膜面成垂直方向，此方式雖然可使滲透回收率(permeate recovery)增加，但物質會在膜面快速累積，使通量大幅下降。而掃流式之水流方向與膜面呈平行，由此平行於薄膜的水流，可減緩膜面濃度極化與阻塞之現象。然而，隨著掃流速度增加，滲透液的回收率會降低，且Chang等人認為當掃流速率增加時，流在膜面的反而是較小之顆粒，而較小的顆粒會使薄膜空隙阻塞的機會增加，反而造成不利的影響，所以掃流速度也有一適當的範圍，並非越大越好。

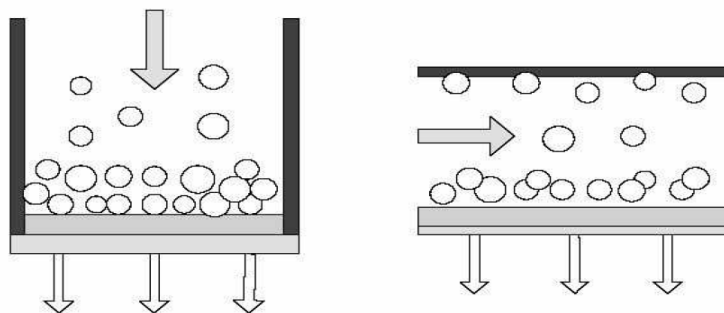


圖2-6 薄膜之過濾方式

2-6-4 薄膜積垢之評估方式

薄膜阻塞可利用阻力串聯模式來評估[21,22]，當以純水通過乾淨薄膜時，其滲透液通量與操作壓力之關係如式 2-1

$$J_i = P / (R_m \times \mu) \quad (2-1)$$

式中 J_i 為薄膜初始通量， R_m 為薄膜本身阻抗， μ 為通過薄膜之溶液黏度。

而當以溶液進行過濾時，薄膜滲透液通量會由於阻抗的增加而隨時間而下降，而所增加的阻抗除了薄膜本身阻抗外，尚包括薄膜因阻塞或溶質吸附孔洞所造成的阻抗，及薄膜因濾餅的產生所造成的阻抗。式2-2即為阻力串聯模式。

$$J = P / (R_t \times \mu) \quad (2-2)$$

$$R_t = R_m + R_p + R_c \quad (2-3)$$

$$J_w = P / [(R_m + R_p) \times \mu] \quad (2-4)$$

式中 R_t 為總阻抗， R_p 及 R_c 分別為薄膜因阻塞或溶質吸附孔洞所造成的阻抗，及薄膜因濾餅的產生所造成的阻抗， J_w 則為以純水反洗後之薄膜滲透液通量。然而有些學者認

為薄膜操作所產生的阻抗不單純只包括 R_p 及 R_c ，仍會和許多操作條件有關，Yeh和 Tsai(1998)更進一步以阻力串聯模式分析實驗數據，得出 R_p 及 R_c 與操作條件之關係式。

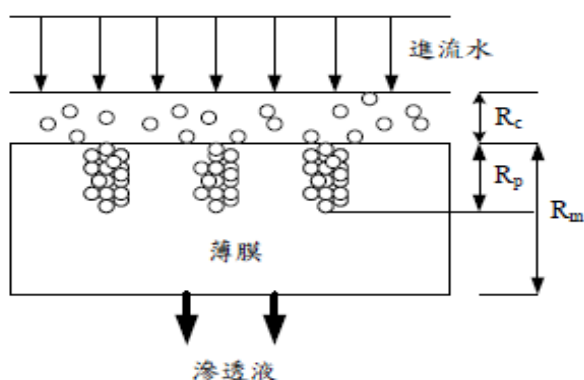


圖2-7 三種阻抗機制圖(Yeh and Tsai, 1998)

2-7 薄膜改質

隨著薄膜材質或表面性質不同，溶液中之溶質對薄膜之吸附程度也就不同。因此適當的選擇薄膜或對薄膜表面加以適當的處理，將有助於減輕薄膜積垢現象。常見的改質方法有將兩個不同高分子複合、添加不同濃度之添加劑和有機/無機混成材料(Organic/Inorganic hybrid materials)。

表 2-3 不同改質方法之研究成果

作者	主題	研究成果
Fang-Jing Wang a (2004)	研究 CA 膜藉由添加不同濃度之添加劑(PEG600)改質。	添加劑 PEG600 含量分別為 0%、10%、20%、30%、40%、50%(W/W)。PEG600 的增加使薄膜上的孔洞結構增加進而改善薄膜滲透量。
Yong-Hong Zhao (2007)	研究超支聚合物(HPG)作為添加劑而製備聚偏氟乙烯(PVDF)膜之特性。	隨著 HPG 含量增加，使 PVDF 膜孔隙度和滲通量增加。
陳秋萍 (2005)	探討 EVAL-ICPTEOS/PVDF 複合薄膜之特性。	此複合膜可得到較佳的分離效能和較佳的長時間穩定性。
黃立倫 (2009)	PEG 改質 PEI/PPSU 薄膜孔洞大小對有機廢水分離效率之研究。	固定添加劑 PEG200 15% 之濃度，而提高 PEI/PPSU 薄膜至濃度 40%，形成多孔性薄膜並備有較低的孔隙率與較小的孔徑，相對提高腐質酸的阻絕率[23]。
G.Arthanareeswaran (2008)	矽粒子對醋酸纖維素共混超濾膜的影響。	增加二氧化矽濃度在 CA 聚合物，增加薄膜本體的截留分子量，孔隙半徑，表面孔隙度、機械強度和熱穩定性外，還可以利用其有高空隙度、高比表面積及孔洞大小均一來改善對污水滲透效率和截留性能的影響。

在複合高分子方面，常見的醋酸纖維(CA)有化學穩定性差、易受壓縮影響而降低通量、抗生物分解劣及親水性而易造成阻塞，但 CA 膜具有表面平滑(smooth)、抗氯性佳、

低成本且容易製造等優點。另外，常被廣泛的用來製造 MF 及 UF 膜的聚偏氟乙烯(PVDF)，具有高化學穩定性、較高的耐壓性、對檸檬酸有較佳的抵抗性及增加聚合物表面孔隙度和均散性，且可經由化學作用來改變薄膜的親疏水性。

有機/無機混成材料(Organic/Inorganic hybrid materials) 是近年來工商業界蓬勃發展之高功能性的熱門新材料，對此奈米級複合材料之新名詞乃首見於 1982_1983 年間 Komarneni 與 Roy 所提出的，此定義是當無機材料分散於有機基材之粒徑大小在奈米(nanometer, 1 nm-100 nm)的範圍。此外，類似的名稱還有：分子混成材料(molecular hybrid)，分子複合材料(molecular composites)，ceramers，polycerams，ormocers，polymer hybrid 等等，在奈米材料的研究上，最常見到的以中孔徑材料與奈米級有機/無機混成材料最為普遍，前者以製成無機顆粒孔狀材料著名，而後一種材料是可表現出含有機及無機物質的相乘特性。

而多數研究依照製備方法，改變其中的條件，以得到不同特性之高分子複合薄膜。近年來，為能更有效提升薄膜滲透液通量級選擇率，薄膜的製備技術以逐漸朝向經由製孔劑已改善薄膜孔洞結構的趨勢。因此，本研究目的即藉由添加 SBA-15，來改質 CAP/PVDF 所製備出的高分子複合薄膜，預期將提升薄膜的滲透效果。

SBA-15 為一中孔洞的沸石，是由 Stucky 等學者於 1998 年所合成出來，其組成元素主要為矽，其孔徑大小大約為 46-300 Å，比表面積約為~800 m²/g，其具有高表面積、熱穩定性佳及孔洞大小具一致性的優點。以下為 SBA-15 沸石之特性[24]:

- (1)具有大的表面積及孔洞體積
- (2)內部孔洞分布緊密
- (3)孔徑較長
- (4)具有較好的機械強度

SBA-15 沸石本身內部之均勻中孔洞可改善薄膜之滲透液通量；沸石孔洞內部之微孔結構可改善薄膜選擇率之效果。

2-8 文獻總結及研究方向

在前述文獻中，提到在薄膜分離程序上，主要是因為積垢等現象造成水滲透量的降低、使用壽命減短。而在薄膜改質方面，奈米複合材料的有機/無機混成材料是目前工業界中相當熱門的材料，當在薄膜中添加無機奈米粒子，除了能夠增加薄膜本體的機械強度、熱穩定性外，還可以利用其有高空隙度、高比表面積及孔洞大小均一來改善對污水滲透效率和截留性能的影響。因此本實用採用中孔徑奈米材料SBA-15當作改質劑，添加在CAP/PVDF薄膜上，進而改善薄膜內部之微孔結構，並觀察對純水滲透量的影響

三、研究方法與設備

本研究將摻雜不同比例之 CAP/PVDF 並了解其滲透通量，再進一步添加 SBA-15 測試對腐植酸的去除效率。

3-1 研究架構

本研究架構如圖 3-1 所示：收集薄膜相關文獻，探討以 SBA-15 改質高分子薄膜孔洞型態時，是否改善薄膜滲透液通量及選擇濾、膜面之積垢程度及種類。製備所得之薄膜利用 FESEM、TGA/DSC 及 FITR 觀察薄膜的孔洞型態、熱穩定性及化學組成，並建立 SBA-15 改質高分子薄膜之初始通量、本身阻抗及孔隙大小等薄膜基本特性。

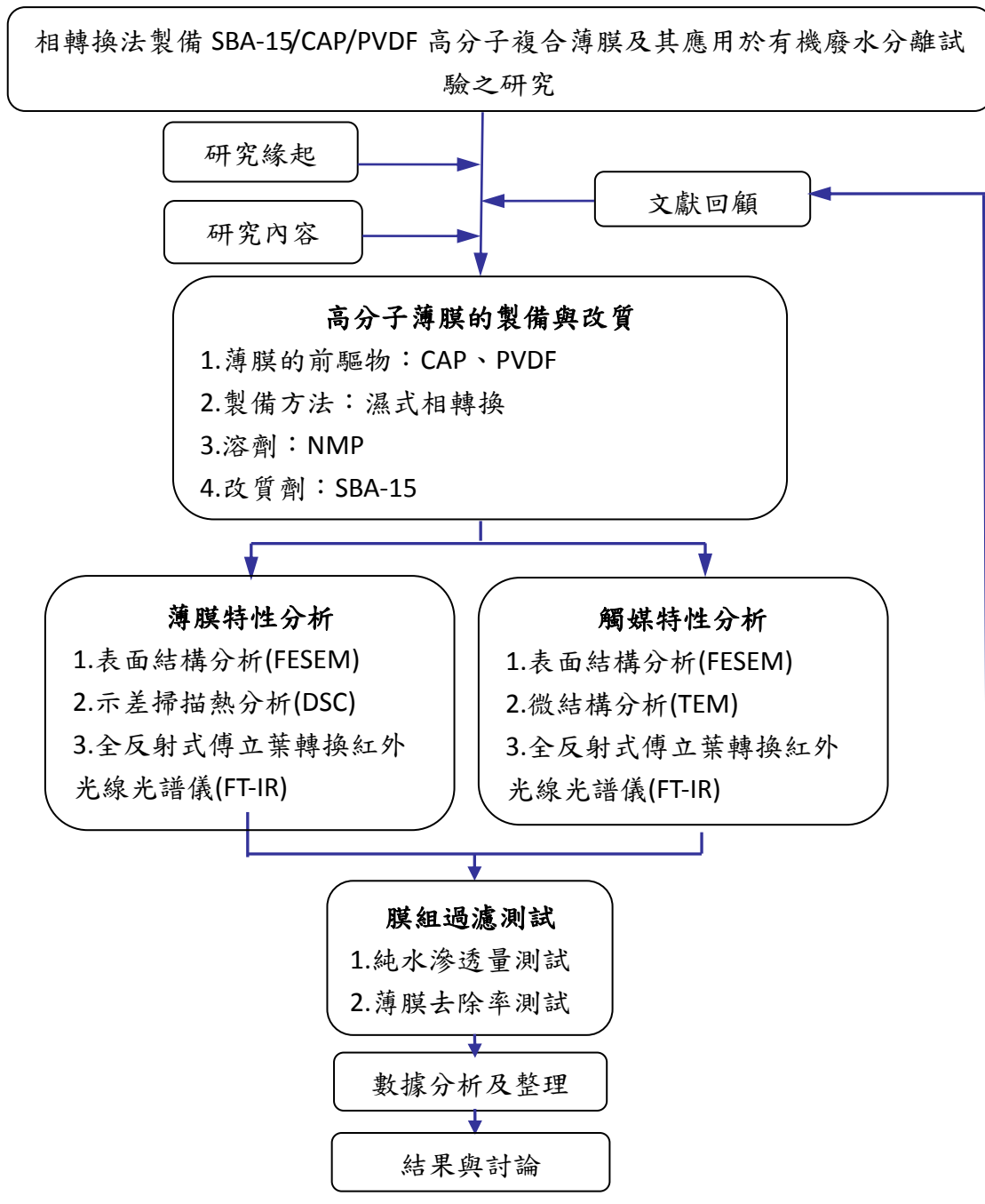


圖 3-1 高分子複合薄膜之製備流程

3-2 實驗藥品

(1)纖維素乙酸酯丙酸酯(cellulose acetate propionate), CAP: Sigma-aldrich, Mw75,000(GPC)。

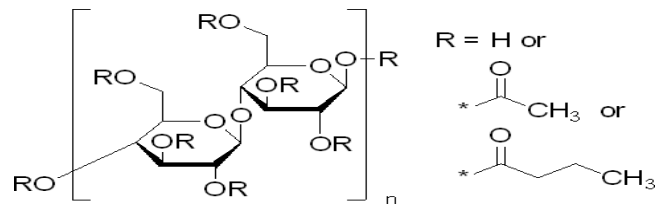


圖 3-2 CAP 分子結構

(2)聚偏氟乙烯 Poly(vinylidene fluoride), PVDF: Sigma-aldrich, Mw 534,000(GPC)。

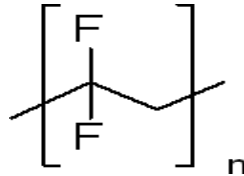


圖 3-3 PVDF 分子結構

(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)₂₀-block poly(propylene glycol)₇₀-block poly(ethylene glycol)₂₀), P123), Aldrich。

(5)矽酸四乙酯(Tetraethyl Orthosilicate, TEOS), Aldrich。

(6)鹽酸(Hydrochloric acid, HCl): Aldrich。

3-2 實驗設備與儀器

(1) pH meter

(2)電子天秤(electronic balance), GF-3000, A&D/日本

(3)加熱磁力攪拌器(magnetic stirrer/heater)

(4)塗膜刮刀

(5)塗膜玻璃板

(6)薄膜過濾系統裝置

(7)全反射式傅立葉轉換紅外線顯微光譜(ATR-FTIR)JASCO-4100

(8)同步式熱重熱示差分析儀 Perkin-Elmer, Model STA6000TGA/DTA

(9)場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM, JEOL JSM-6700F OXYORDINCA ENERGY 400, 中興大學貴儀中心)。

3-4 實驗流程

3-4-1 多孔性奈米材料 SBA15 製備

SBA-15 之合成乃以 P123 聚合物為模板，以 TEOS 為矽源進行水熱合成製備，製備步驟包含(如圖 3-4):

- (1)先將 P123 加入 HCl 溶液中，待攪拌溶解後加入矽源 TEOS;
 - (2)將混合液置於 100°C 下以進行水熱反應；加速其生成
 - (3)將反應後之產物以去離子水清洗過濾，再將其產物放入烘箱烘乾;
 - (4)將乾燥之產物以 500°C 鍛燒以移除模板
- 經由鍛燒移除膜板即得到粉末狀的 SBA-15。

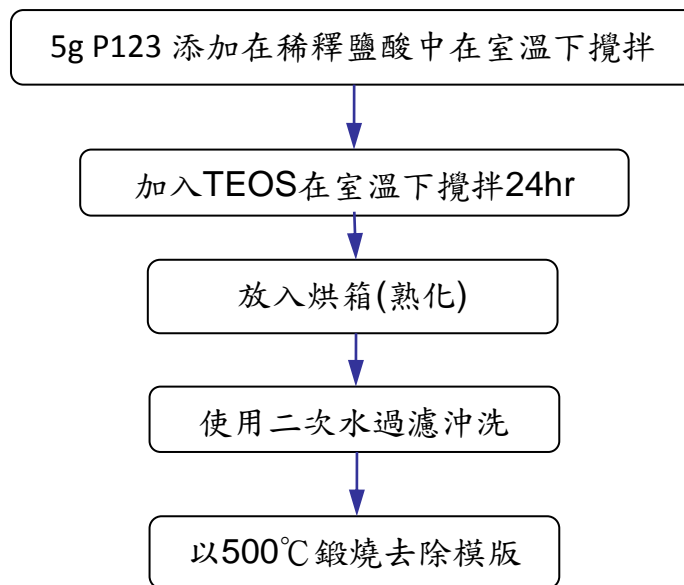


圖 3-4 SBA-15 製備流程

3-4-2 薄膜之製備

本研究利用相轉換法製備 CAP、PVDF 及 CAP/PVDF 等三種高分子薄膜，製備過程中探討高分子前趨物種類、摻雜比例、改質劑 SBA-15 之添加量等操作參數對高分子薄膜孔洞結構之影響，詳細之薄膜製備參數(即鑄膜液中各組成份百分比)如表 3-1 所示；所以有製備出之薄膜先進行 FE-SEM 特性分析，觀察薄膜表面與薄膜孔洞大小與分布情形。再利用垂直式平板膜組試驗裝置，觀察其純水通量之變化情形，及薄膜本身之阻抗值(R_m)，以了解不同的製備參數對薄膜孔洞結垢及阻抗之影響。最後，選擇適合於有機廢水分離之薄膜進行腐植酸的過濾實驗，並配合 TGA/DSC 及 FTIR 儀器所獲得之特性分析結果，建立不同製備參數與腐植酸阻絕率之關係。

表 3-1 薄膜製備參數

Code	高分子 (wt%)		Additive (wt%)	Solvent (wt%)
	CAP	PVDF		
1	2.5	2.5	-	95
2	5	5	-	90
3	7.5	7.5	-	85
4	9	9	-	82
5	10	10	-	80
Code	高分子 18 wt%		Additive (wt%)	Solvent (wt%)
6	100	0	-	82
7	75	25	-	82
8	50	50	-	82
9	25	75	-	82
10	0	100	-	82
11	100	0	0.5	81.5
12	75	25	0.5	81.5
13	50	50	0.5	81.5
14	25	75	0.5	81.5
15	0	100	0.5	81.5
16	100	0	1	81
17	75	25	1	81
18	50	50	1	81
19	25	75	1	81
20	0	100	1	81

依表 3-1 所示之製備條件將鑄膜液中各成份，依薄膜製備流程圖 3-5 所示，主要以高分子 Cellulose acetate propionate(CAP)、Poly(vinylidene fluoride)(PVDF)、改質劑 SBA-15 和 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)混合加熱製成不同濃度配比之鑄膜溶液。於溫度 60°C 下以磁石充分攪拌鑄膜液 1 小時至完全溶解，並靜置 30 分鐘以去除氣泡。隨後將事先放在烘箱預熱之厚度 2 mm 及面積 12×30 玻璃板放置於桌面上，再將靜置好之鑄膜液倒置玻璃片上並經由 120 μ m 刮膜刀均勻刮膜，接著使用濕式相轉換法，浸泡在水浴中脫膜並把溶劑(NMP)置換出來後，再放置烘箱烘乾使殘留於薄膜中的溶劑能完全的揮發，進行純水試驗前保存於酒精中備用。

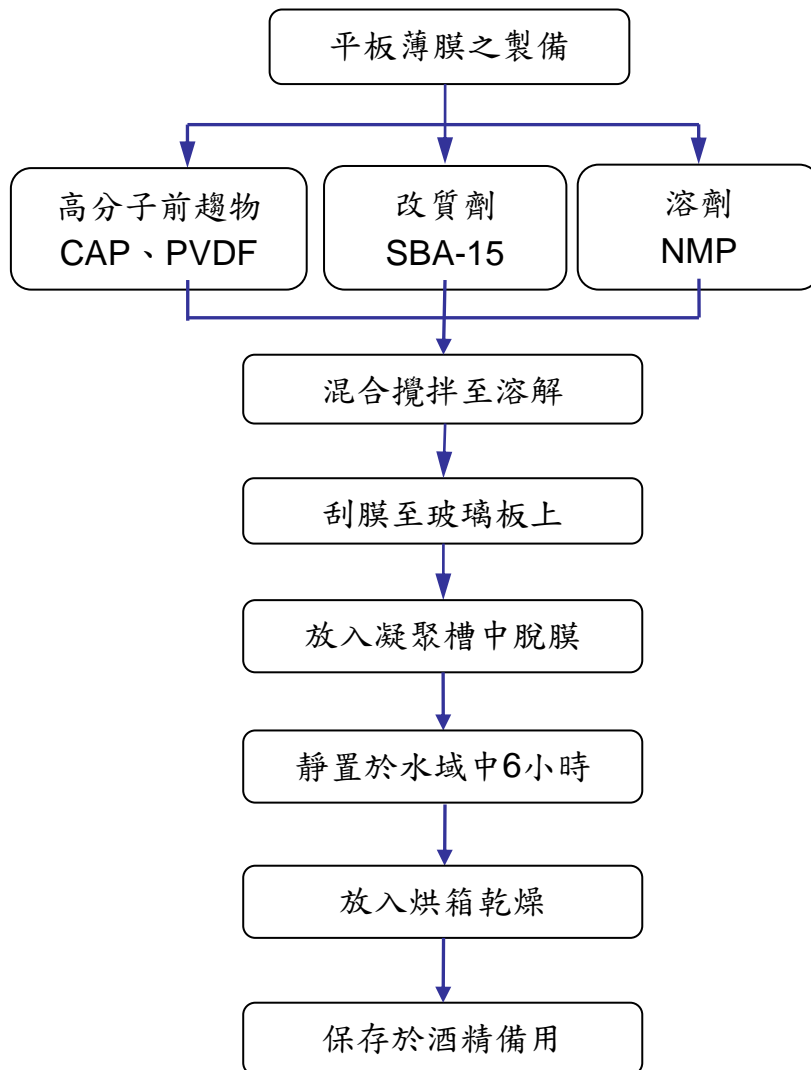


圖 3-5 高分子複合薄膜之製備流程

3-5 特性分析

3-5-1 觸媒之特性分析

(1). 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) :

先沾取一點點的碳膠塗在試片上，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。

(2). 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) :

先把觸媒分散於溶劑中，再將液體滴於銅網上，進行觀察。可觀察觸媒顆粒大小及觸媒表面上金屬顆粒的分佈。

(3). X射線繞射儀 (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。

3-5-2 薄膜之特性分析

(1). 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) :

將製備好之薄膜裁剪成面積 0.3×0.3 之大小並黏至在碳膠上進行觀察，可觀察到薄膜表面之型態、孔洞分布和大小。如欲進一步觀察薄膜截面，需先利用液態氮使薄膜斷裂，在截取斷裂面進行截面觀察。另外，還可使用EDS分析薄膜中的元素含量，進而證明SBA-15

存在於薄膜中。

(2). 同步式熱重熱示差分析儀(TGA/DSC)：

實驗時準備空的陶瓷樣品盤，將實驗樣品，重量約30-40 mg，放置於其中，接著對陶瓷樣品盤以每分鐘上升10 °C的速率，由40 °C加熱至300 °C後，再降溫回40 °C，並記錄溫度與熱量的變化畫成DSC圖譜。可根據波峰計算出Tg和Tm，瞭解薄膜之結晶性質。製備所得之薄膜在DSC測試過程中，所得之熔點(Tm)進一步得知薄膜之熱焓(ΔH_f)後，便可更進一步計算薄膜結晶度，所用之薄膜結晶度計算公式如下[29]：

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f / \phi}{\Delta H_f^*} \times 100 \dots\dots\dots(3-1)$$

式中 Xc 為薄膜結晶度(%)； ΔH_f 為薄膜經DSC測得之熱焓值； ΔH_f^* 為CAP高分子本身之熱焓值； ψ 為高分子CAP在CAP/PVDF複合薄膜中之重量比例。

(3). 全反射式傅立葉轉換紅外線顯微光譜(ATR-FTIR)：

特定官能基(functional group)於IR光譜圖中具有特定之吸收頻率，利用這些特定吸收峰，可鑑定不同分子結構之依據。

3-5 過濾膜組測試

實驗設備採垂直式平板膜組進行，操作流程如圖 3-6 所示。包刮有板框式過濾膜組、抽水馬達(最高承受壓力為 40 公斤)、球形流量控制閥、壓力錶及不鏽鋼管線等。

進行膜組過濾前，先將保存於酒精中的薄膜取出，放置在平板式膜組中並固定，打開 PUMP 開關後，藉由 PUMP 抽取飼水槽裡的原水，經由不鏽鋼管線透過平板式膜組，並利用控制閥控制壓力，當原水透過薄膜時，可分離出滲透端和濃縮端。最後，流量由電腦紀錄，以建立薄膜滲透通量。

製備所得之薄膜在測試過程中，進料端由68.950 kPa之壓力下進行純水通量測試。所使用之純水滲透量計算公式如下[21]：

$$J_w = Q/A \times \Delta T \dots\dots\dots(3-2)$$

式中 J_w 為薄膜之純水通量($l m^{-2} h^{-1}$)；Q 為滲透液流量(l)；A 為薄膜表面積(m^2)； ΔT 為進流溶液之時間(h)。

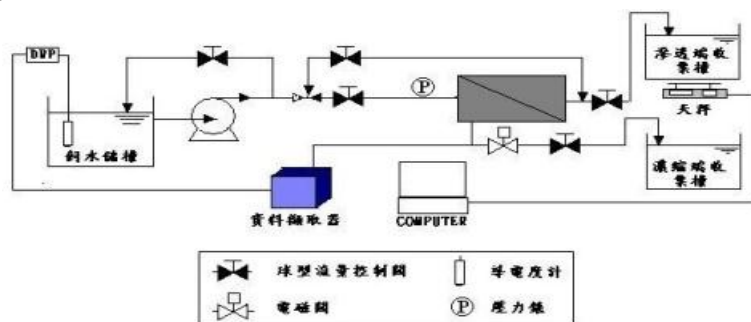


圖 3-6 研究設備操作流程示意圖

四、結果與討論

本研究主要是利用相轉換法來製備高分子薄膜，並探討製備過程中，高分子前驅物混合比 (blend ratio)、中孔矽結構 SBA-15 改質劑的添加及其濃度等因子，對 SBA-15/CAP/PVDF 複合膜之物化性質的影響，並將其應用於有機廢水之分離試驗。茲將研究結果討論如下：

4-1 決定高分子總濃度

本實驗以醋酸丙酸纖維素(CAP)與聚偏氟乙烯(PVDF)為高分子前驅物，表 4-1 顯示總濃度分別為 5 wt%、10 wt%、15 wt%、18 wt%、20 wt%，由結果得知總濃度在 5 wt%、10 wt%、15 wt% 無法成膜，由於高分子含量太少而使鑄膜液太稀。總濃度在 20 wt% 亦無法成膜，由於高分子含量太多，導致不好刮膜。故選擇高分子總濃度 18 wt%，且成功的形成薄膜。

表 4-1 不同高分子濃度對鑄膜液之影響

Code	高分子		Additive (wt%)	Solvent (wt%)	FLUX (L/m ² *hr)	註解
	CAP	PVDF				
1	2.5	2.5	-	95	-	太稀，無法成膜
2	5	5	-	90	-	太稀，無法成膜
3	7.5	7.5	-	85	-	太稀，無法成膜
4	9	9	-	82	71.3	
5	10	10	-	80	-	太濃稠，無法刮膜

決定高分子總濃度為 18 wt% 後，並改變摻雜比例如表 3-1，分別為 0% (純 CAP)、25%、50%、75%、100% (純 PVDF)。藉由水滲透試驗、FE-SEM、FT-IR、DSC 觀察薄膜滲透量、表面型態、相容性和結晶度。

4-2 SBA-15 的特性鑑定

圖 4-1 為 SBA-15 的 FE-SEM 表面形態(觀察倍率 20Kx)，以掃描式電子顯微鏡 10Kx、100Kx 觀察沸石粉末外觀，可得知其微觀是長條顆粒，但由於沸石本身內部孔洞很小，所以無法藉此看出；故本研究進一步以 TEM 觀察 SBA-15 之孔洞結構，圖 4-2 為 SBA-15 之 TEM 電顯圖(觀察倍率 6Kx)，可知其孔洞為六角型之結構且排列有序，平均孔徑約為 6.2 nm。此外，本研究亦利用 FTIR 觀察 SBA-15 特徵峰發現，自製的 SBA-15 亦具有文獻[24]中所指出的 1069 cm⁻¹ 和 800cm⁻¹ 特性之吸收峰(如圖 4-3)。

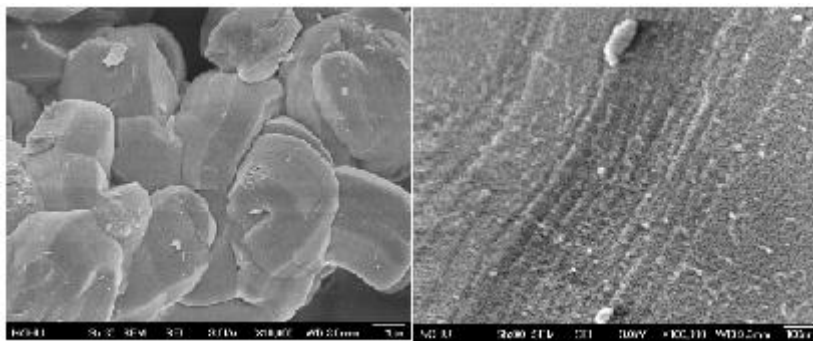


圖 4-1 SBA-15 之 FE-SEM 圖

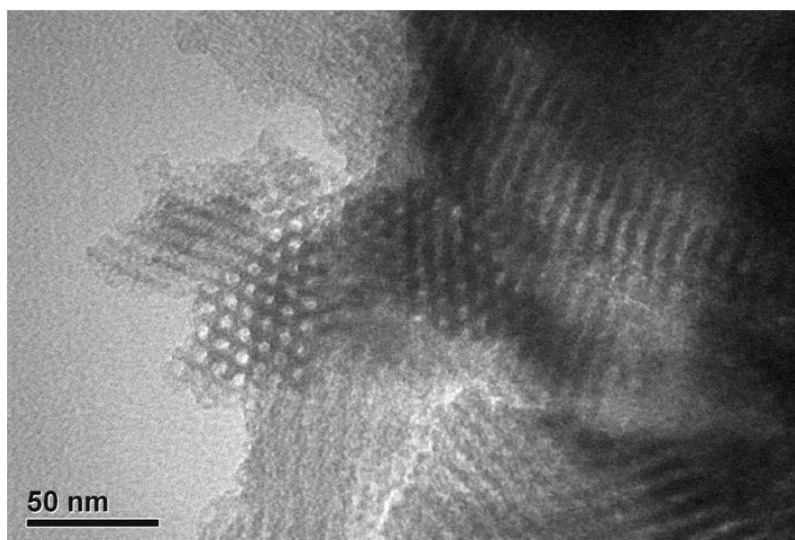


圖 4-2 SBA-15 之 TEM 電顯圖

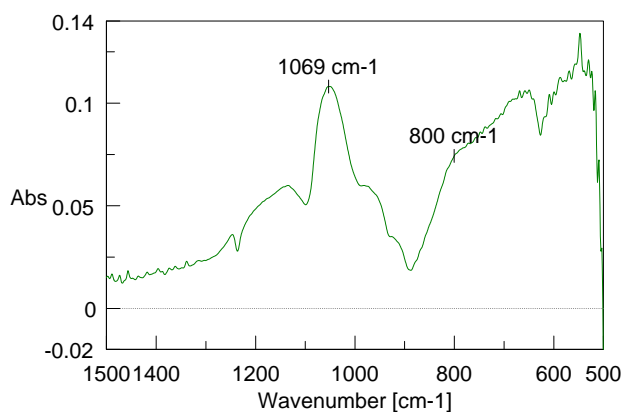


圖 4-3 SBA-15 之 FTIR 圖

4-3 高分子複合薄膜的特性分析

4-3-1 表面型態分析-FESEM

圖 4-4(a1-a5)分別為純 CAP、PVDF 與各摻雜比例之 CAP/PVDF 複合膜的 FE-SEM 表面形態（觀察倍率 20Kx）。如圖 4-4(a-1)所示，為純 CAP 薄膜，可看出薄膜表面相當平整且無孔洞形成，屬於緻密性結構，此結果與傳統的 CA 薄膜相似[25]。

圖 4-4(a-5)則為純 PVDF 薄膜，由(a-5)圖明顯可知，純 PVDF 薄膜表面具有無數白色小點，且在其周圍分別以環狀形式產生數十個微孔，而在其內部結構中則產生非常大尺寸之巨孔。此結果與 Zhao 等人的研究結果相似[26]，由於 PVDF 本身為結晶性高分子，所以在成膜時也會有結晶的形成，如 PVDF 薄膜表面上的白色小白點，但 PVDF 鑄造液和非溶劑進行相轉換之速率快，使高分子鍊來不及鍵結導致高分子周圍產生數十個微孔，表面形態示意圖如圖 4-5 所示。

此外，當 CAP 與 PVDF 分別以 (2) 75/25、(3) 50/50 及 (4) 25/75 等比例混合時，可明顯看出隨著 PVDF 的濃度增加，其薄膜表面之小孔隙增加。此可能由於含有 PVDF 之鑄造溶液經刮膜後，進入凝固浴中隨即固化成膜，屬於立即性的相分離，因而導致孔洞的增加；這些表面孔隙和截面孔洞的增加，將可提供水滲透之通道。

圖 4-4(b)~4-4(c)分別為不同比例 SBA-15 在純 CAP、PVDF 與各摻雜比例之 CAP/PVDF 複合膜的 FE-SEM 表面形態（觀察倍率 20Kx）。相較於未添加前(圖 a-1)，純 CAP 薄膜分別添加(b)0.5 wt%(c)1 wt% SBA-15 後(圖 b-1、c-1)，可明顯在其薄膜表面觀察到些許的白色顆粒，經 EDS 鑑定後推測其為 SBA-15 沸石顆粒(如圖 4-6 所示)。再進一步觀察後發現，當 SBA-15 添加至 CAP/PVDF 複合膜後，隨著 PVDF 濃度增加(圖 b1-b5、c1-c5)，其薄膜表面之孔洞尺寸較未添加 SBA-15 之 CAP/PVDF 複合薄膜明顯增大許多。

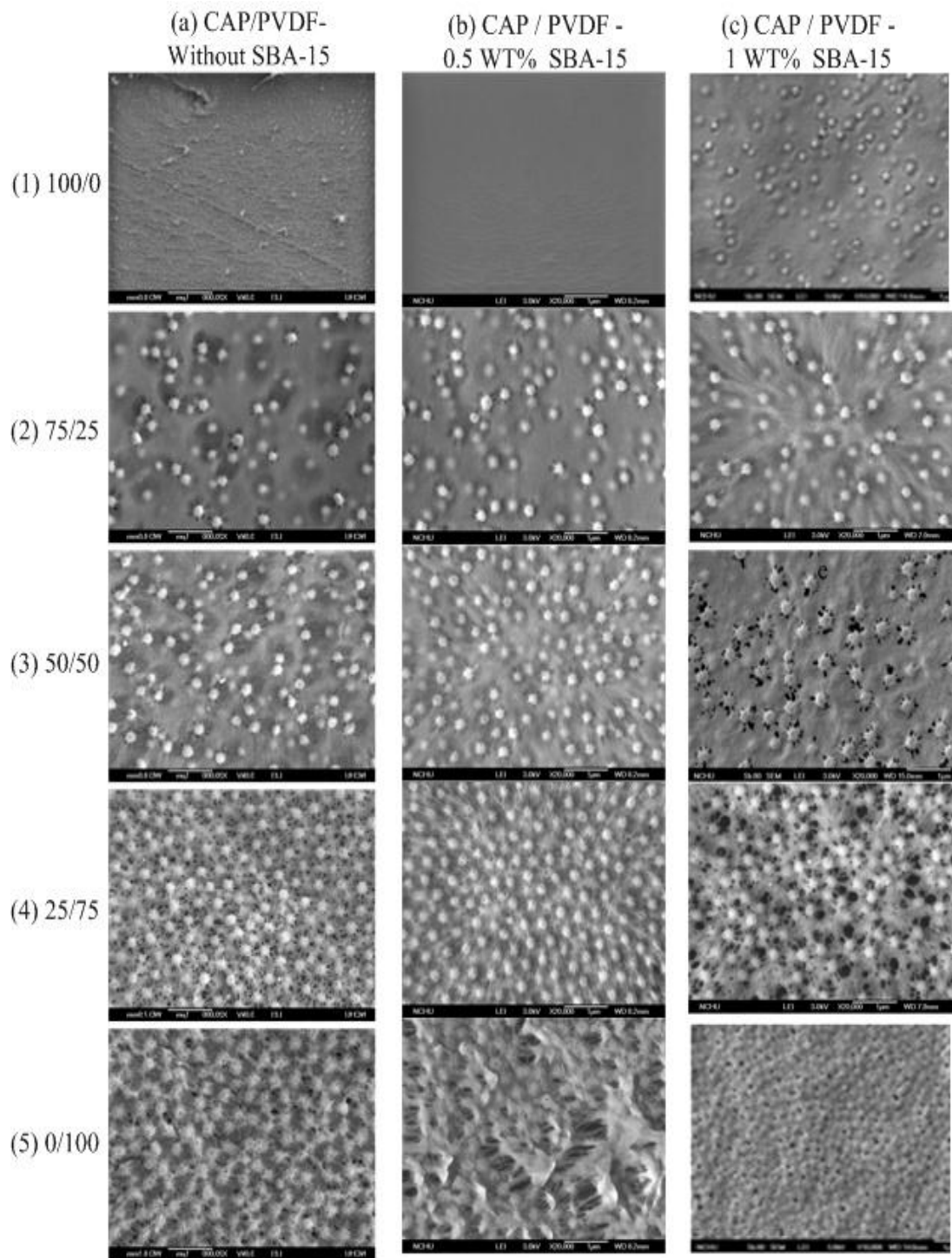


圖 4-4 添加不同比例之 SBA-15 在 CAP/PVDF 複合薄膜之 SEM 表面型態圖

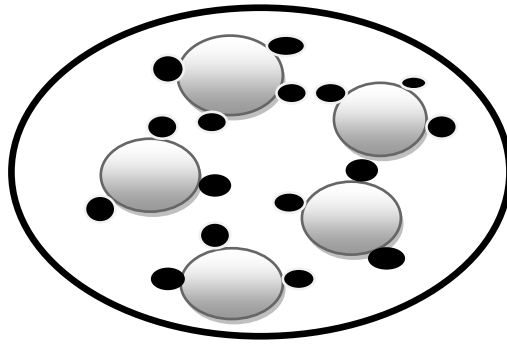


圖 4-5 孔洞示意圖

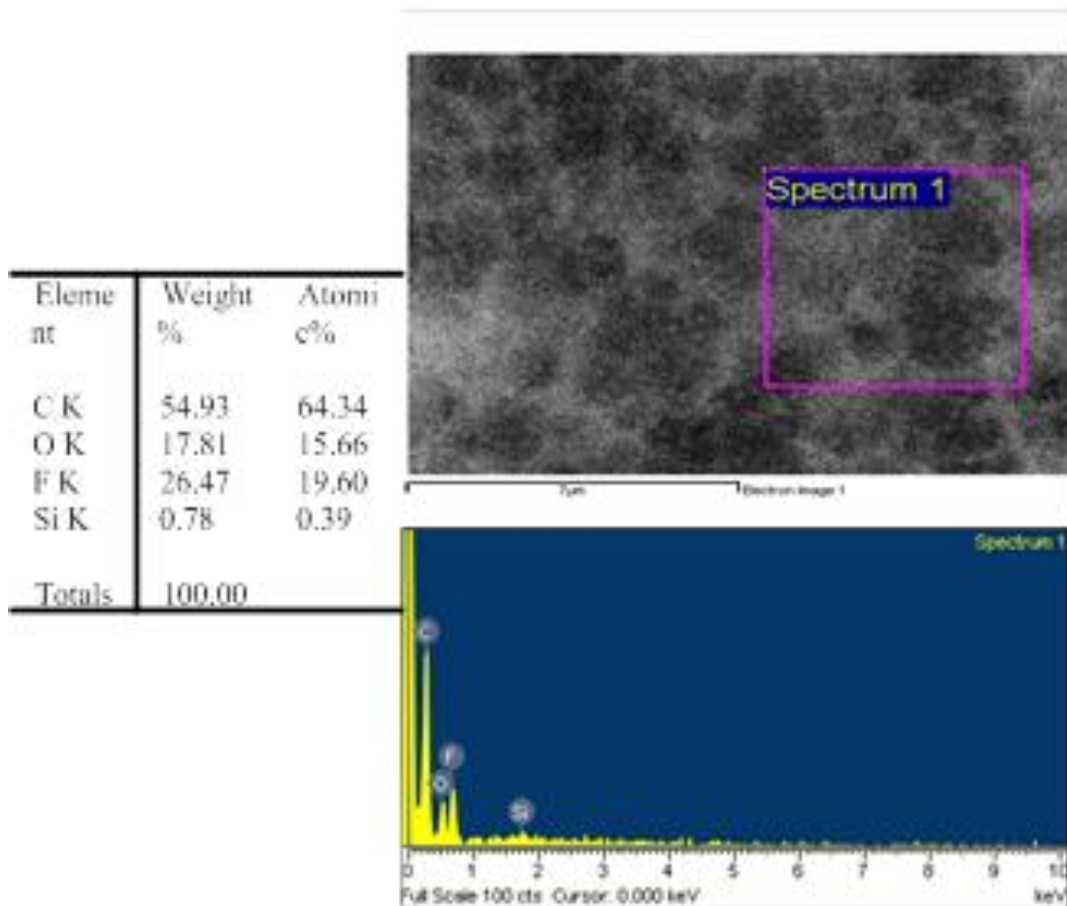


圖 4-6 CAP/PVDF 複合薄膜添加 SBA-15 後之 SEM-EDS 分析圖

4-3-2 截面型態分析-FESEM

圖 4-7(a)分別為純 CAP、PVDF 與各摻雜比例之 CAP/PVDF 複合膜的 FE-SEM 截面結構圖（觀察倍率 2Kx）。如圖 4-7(a-1)所示，為純 CAP 薄膜，可發現其截面結構圖，純 CAP 薄膜內部為海綿狀的孔洞結構，其孔徑大小約為 1.3×10^3 nm，此結果與傳統的 CA 薄膜大不相同，MuthusamySivakumar 等人[28]的研究指出，CA 的截面為手指狀結構之孔洞，其孔徑大小約為 7×10^3 nm，此結構之差異可能與相轉換速率的快慢有關[27]。

此外，當 CAP 與 PVDF 分別以 (2) 75/25、(3) 50/50 及 (4) 25/75 等比例混合時，可明顯看出隨著 PVDF 的濃度增加，其薄膜截面之孔洞隨著 PVDF 濃度增加而增加，此可

能由於含有 PVDF 之鑄造溶液經刮膜後，進入凝固浴中隨即固化成膜，屬於立即性的相分離，因而導致孔洞的增加；這些截面孔洞的增加，將可提供水滲透之通道。

圖 4-7(b)~4-7(c)分別為不同比例 SBA-15 在純 CAP、PVDF 與各摻雜比例之 CAP/PVDF 複合膜的 FE-SEM 截面結構圖（觀察倍率 2Kx）。進一步觀察後發現，由截面型態可看出，純 CAP 薄膜(圖 a-1)添加 SBA-15 後(圖 b-1、c-1)，SBA-15 添加量越多，越可明顯看出薄膜截面出現了水滴狀的孔洞結構。再進一步觀察隨著 PVDF 濃度增加之截面型態(圖 b1-b5、c1-c5)，其薄膜截面之緻密程度稍微增加，截面之孔洞相較於未添加 SBA-15 之薄膜截面小，且可觀察到 PVDF 比例多時，其薄膜截面可看到 SBA-15 在孔洞之中，由於兩種都是疏水性物質，故導致團聚現象。CAP/PVDF 複合薄膜添加 SBA-15 後，雖然薄膜表面孔隙增加，由於 SBA-15 之添加比例太高，使 SBA-15 在添加 PVDF 後產生團聚之現象而使截面壁厚之緻密度增加。

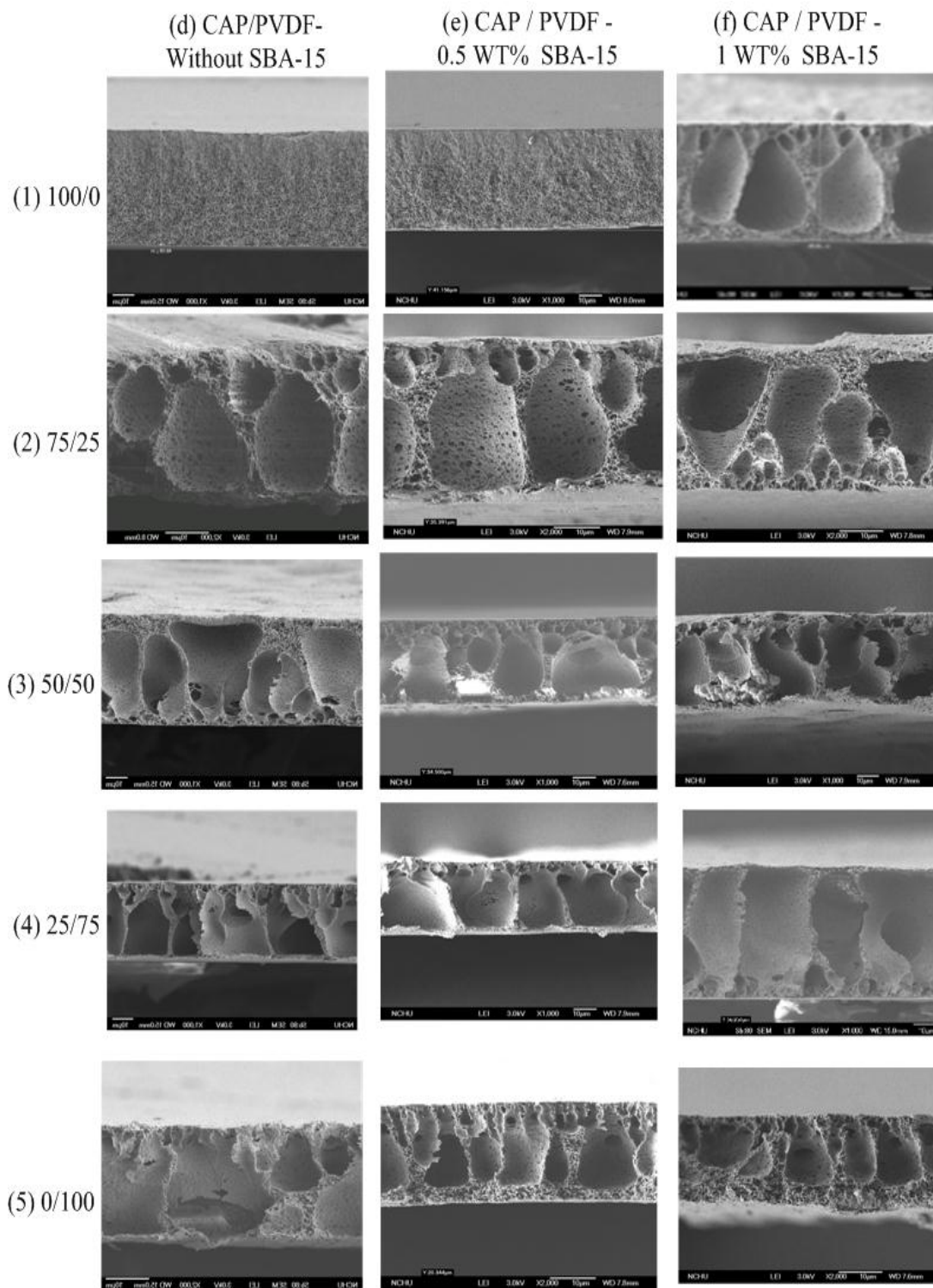


圖 4-7 添加不同比例之 SBA-15 在 CAP/PVDF 複合薄膜之 SEM 截面型態圖

4-3-3 表面官能基鑑定分析-FTIR

圖 4-8 為不同混配比例之 CAP/PVDF 複合膜的 FT-IR 吸收光譜，觀察圖(a)所示之純 CAP 膜的圖譜可以發現，純 CAP 膜在 2944 cm^{-1} 處及 1749 cm^{-1} 處，分別有 -CH 及酯類之 -C=O 基特性之吸收峰[6]。由 Zhou Yuan 等人的研究結果得知[28]，PVDF 在結晶過程中，會有 α 、 β 結晶型態，其中 α 型態在 FTIR-ATR 上會出現 766 、 795 、 976 cm^{-1} 的特徵峰；

而 β 型態則會出現 $840、1275\text{cm}^{-1}$ 的特徵峰[28]，圖(e)中於純PVDF均有 $\alpha、\beta$ 結晶型態，且隨著PVDF含量減少其 $\alpha、\beta$ 結晶型態之吸收峰漸漸減少。除了 $\alpha、\beta$ 結晶型態，純PVDF在 1182cm^{-1} 處還有 $=\text{CF}_2$ 鍵結之吸收峰，也隨著PVDF含量減少其 $=\text{CF}_2$ 之吸收峰漸漸減少。此外，進一步觀察圖(b)、(c)、(d)、(e)亦可發現該特徵峰的強度，皆隨著PVDF摻雜比例增加，即CAP含量的減少而使得該特徵峰的強度亦逐漸減少。

圖4-9所示為添加1 wt% SBA-15的複合高分子薄膜。由文獻指出SBA-15有 1069cm^{-1} 和 800cm^{-1} 特性之吸收峰，在圖4-9之結果可看出，和圖4-8之差別不大，且在 1069cm^{-1} 和 800cm^{-1} 處沒有SBA-15之吸收峰，由於SBA-15之添加比例很少，導致無法看到其特性之吸收峰。

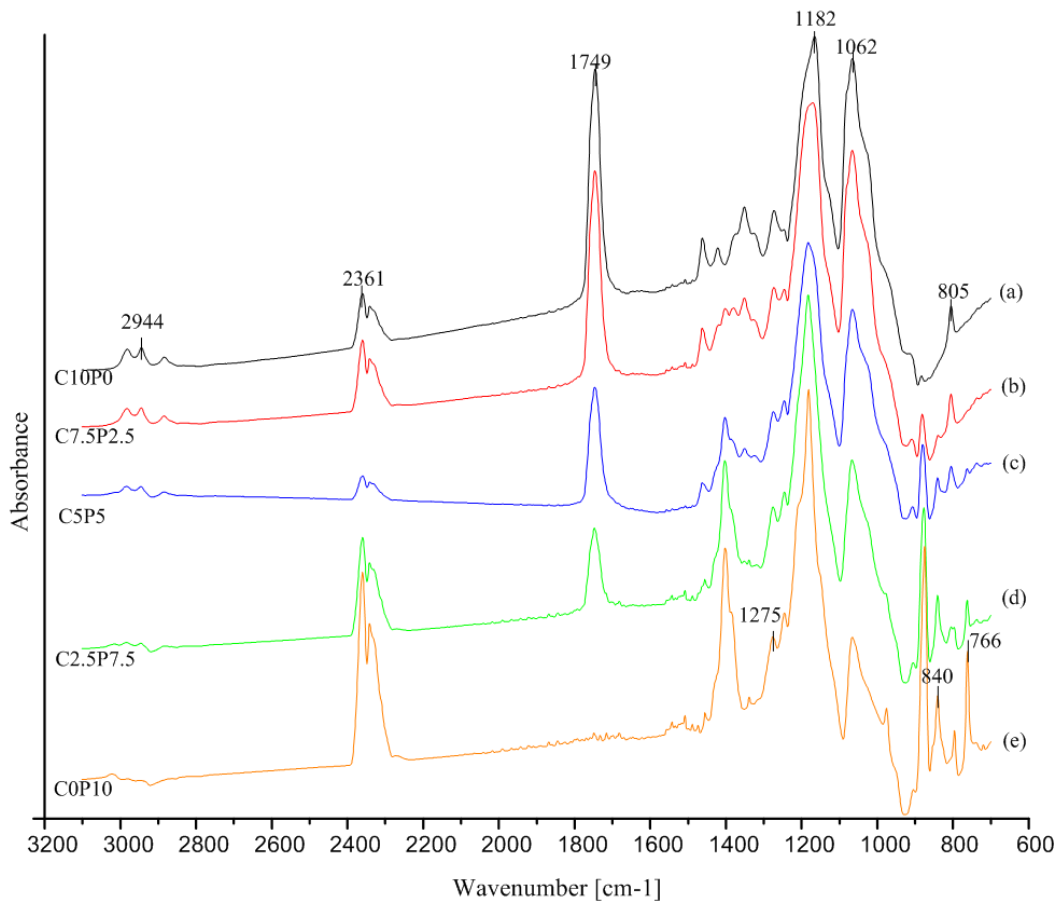


圖 4-8 CAP/PVDF 複合薄膜之 ATR-FTIR 比較

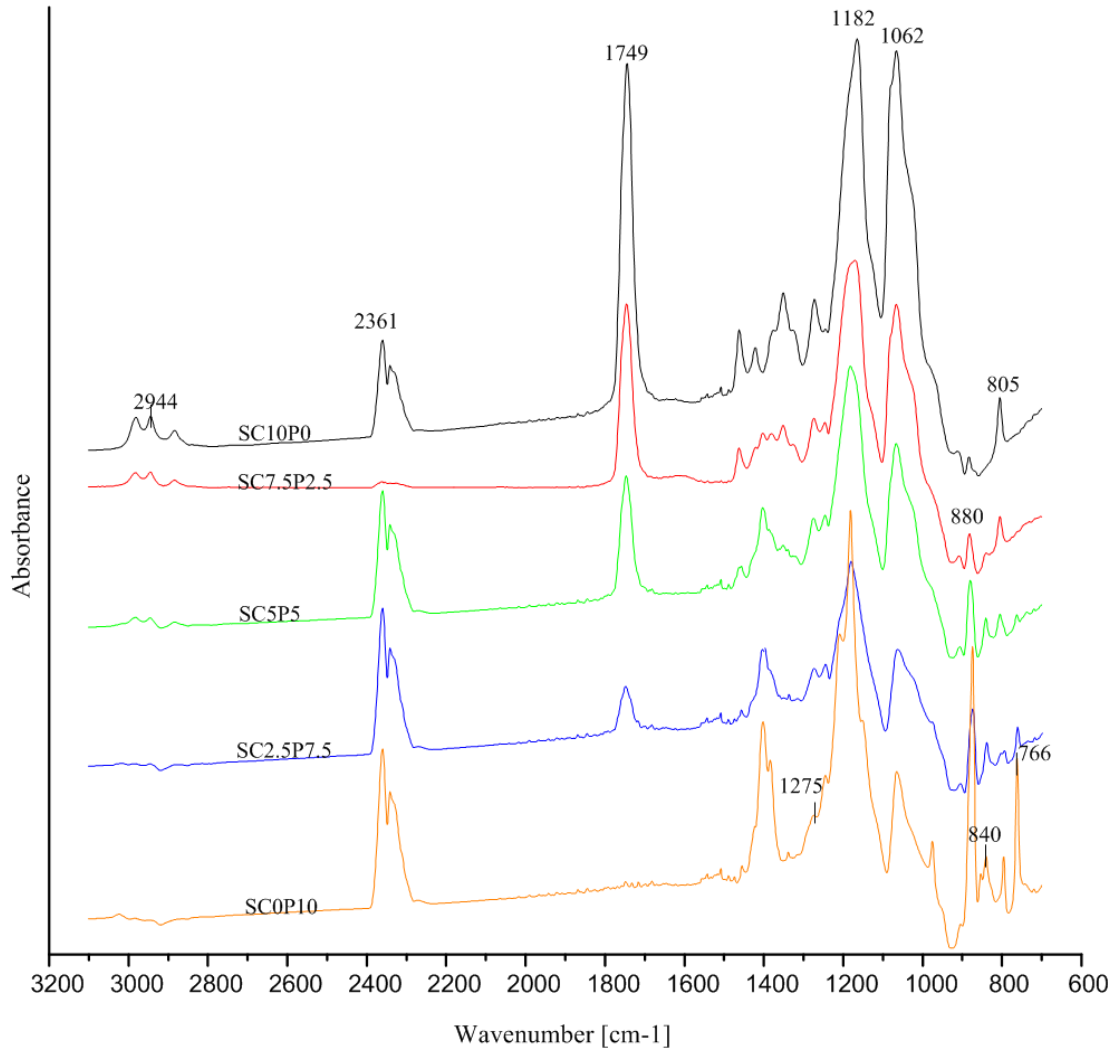


圖 4-9 SBA-15/CAP/PVDF 複合薄膜之 ATR-FTIR 比較

4-3-4 熱性質分析-DSC

據文獻指出[29]，由混合高分子的 T_m 點大小及其個數、熱焓值，亦可求得混合高分子膜的相容性及其結晶度，以做為判斷高分子鏈排列狀況的參考依據，故在本研究中，亦利用 DSC 來求得高分子的 T_m 點及其結晶度(如式 3-1)。

如圖 4-10 所示分別為純 CAP、PVDF 及不同混合比之 CAP/PVDF 複合膜之 DSC 圖，由圖可知，純 CAP(C10P0)、及純 PVDF(C0P10)薄膜之 T_m 點分別為 191.3、160.4°C，而 CAP 與 PVDF 混合後，有 C7.5P2.5、C5P5 和 C2.5P7.5，其 T_m 點分別為 187.7、156.5/181.9 和 158.1。由結果觀察到，如果薄膜其中有一高分子含量較多，則會出現其高分子之 T_m 點，例如 C7.5P2.5 和 C2.5P7.5。但在摻雜比例一半一半時(C5P5)，卻各出現了兩個高分子之 T_m 點，可知 CAP 和 PVDF 之相容性不好。

圖 4-11 所示為添加 1 wt% SBA-15 之 SBA-15/CAP/PVDF 複合膜的 DSC 圖，由圖可知，純 CAP(C10P0)、及純 PVDF(C0P10)薄膜之 T_m 點分別為 192.7、162.4°C，而 CAP 與 PVDF 混合後，有 C7.5P2.5、C5P5 和 C2.5P7.5，其 T_m 點分別為 188.9、157.3 和 157.9。發現添加 1 wt% SBA-15 的 T_m 值比未添加 SBA-15 的 T_m 點高，進而證明 SBA-15 有增加薄膜穩定性的特質[30]，由薄膜之 T_m 點進而量測各複合膜之熱焓 ΔH_f ，再利用相對結晶度的方式

求出結晶度的變化關係。用熱重分析儀(DSC)換算出薄膜之結晶度如表 4-2、表 4-3，分別為無添加 SBA-15 及有添加 SBA-15 之結果。對於無添加 SBA-15 薄膜，得知隨著 PVDF 的含量增加，結晶度亦相對減少；可知當 CAP 混合 PVDF 後，由於兩相(CAP 相與 PVDF 相)間的相容性不佳，而破壞了 CAP 高分子鏈的排列程度，因而使得結晶度減少。

至於添加 1 wt% SBA-15 後，如表 4-3 所示，純 CAP 薄膜添加 SBA-15 後，其結晶度減少了 30.1%，由於 SBA-15 與 CAP 之親和力好，進而破壞分子排列的規則性使通透量增加了 60.3 L/m²*hr。但當 SBA-15 添加於含有 PVDF 之高分子薄膜後，其結晶度相對增加了 18.2%，由於 SBA-15 與 PVDF 之親和力較 CAP 差，由 SEM 圖亦可看出(圖 4-7e、4-7f)有聚集現象，故使通透量減少。

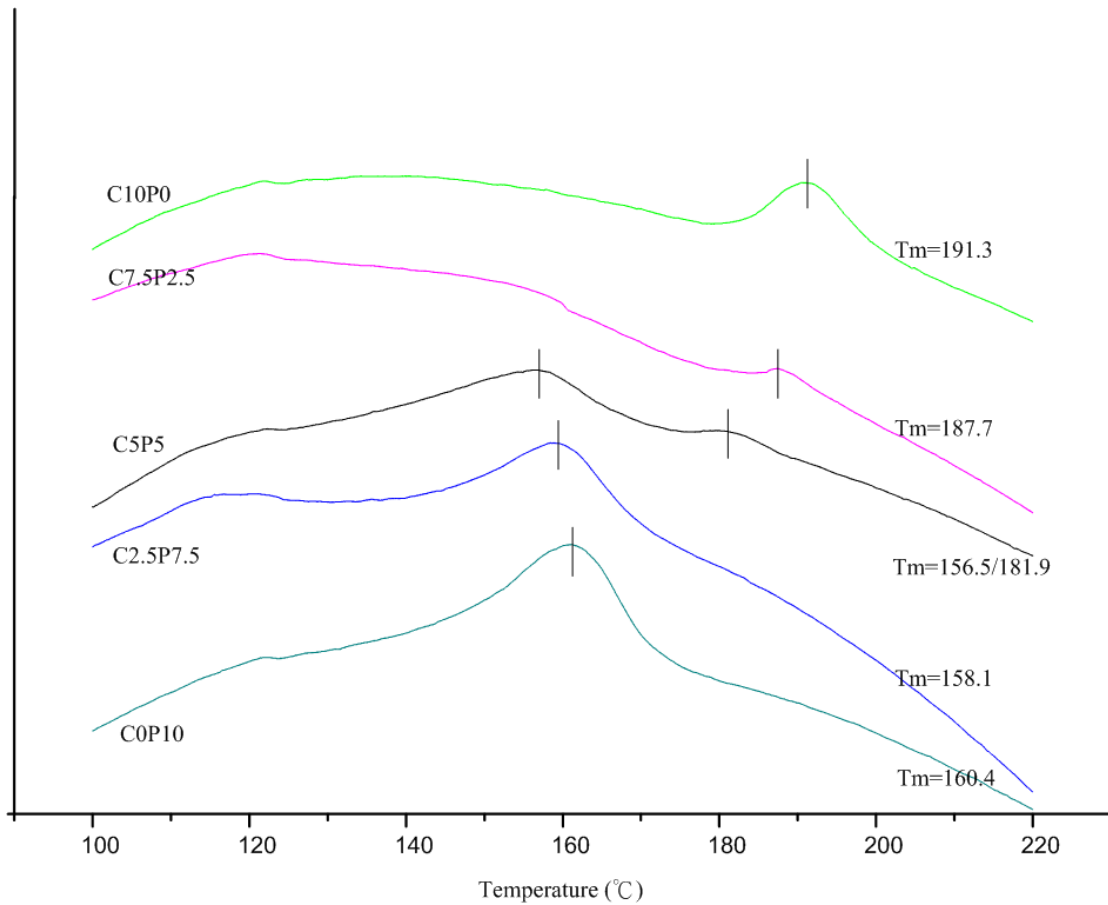


圖 4-10 CAP/PVDF 薄膜之 DSC 分析比較

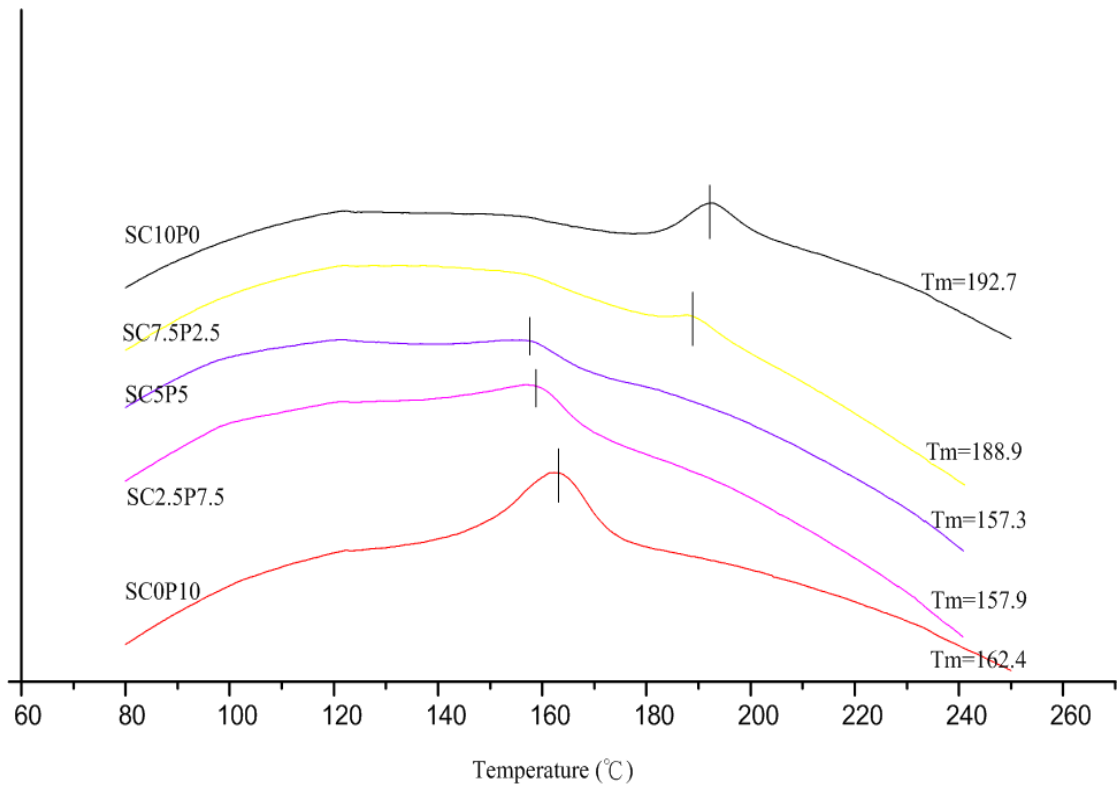


圖 4-11 SBA-15/CAP/PVDF 薄膜之 DSC 分析比較

表 4-2 CAP/PVDF 複合膜之熱分析結果和 PWF 比較

membranes	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	結晶度 (CAP) %	PWF (Lm ² h ⁻¹)
C10P0	191.3	9.75	99.5	15.5
C7.5P2.5	187.7	2.0	27.7	63.4
C5P5	156.5/181.9	20.5/0.9	1.8	71.3
C2.5P7.5	158.1	12.7	-	112.9
C0P10	160.4	31.8	-	85.7

表 4-3 添加 SBA-15 之 CAP/PVDF 複合膜之熱分析結果和 PWF 比較

membranes	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	結晶度 (CAP)%	PWF (Lm ² h ⁻¹)
SC10P0	192.7	6.12	69.4	75.8
SC7.5P2.5	188.9	3.06	45.9	69.9
SC5P5	157.3	4.4	-	52.8
SC2.5P7.5	157.9	10.36	-	51.3
SC0P10	162.4	22.07	-	62.9

4-4 高分子複合薄膜的純水通量測試

製備好的薄膜經由膜組進行水滲透試驗，帶入公式 $J_w = Q/(A \times \Delta T)$ 換算得到之薄膜滲透通量，結果如圖 4-12 薄膜之純水通量曲線圖，由圖 4-13 可知通量試驗 30 分鐘後，便趨於穩定，並取最後穩定之平均數據做為薄膜之滲透通量。如如表 4-4 所示，當 CAP/PVDF 之混合比為 100/0、75/25、50/50、25/75、0/100 時，其滲透量分別為 15.5、63.4、71.3、112.9 及 85.7 $L/m^2 \cdot hr$ ，通量隨著 PVDF 增加而增加，此結果可能與薄膜之熱性質及表面孔隙形態有關，如前 4-3 節所述，當添加 PVDF 至 CAP 膜時，由於兩高分子不相容的特性，破壞了原 CAP 或 PVDF 的規則排列，而使複合膜的結晶度減少；此外，兩相的界面層，亦使得該複合膜在相轉換後產生很多的孔隙，上述現象，皆可能導致複合膜的孔隙率增加，而提升了 CAP 膜的純水通量。

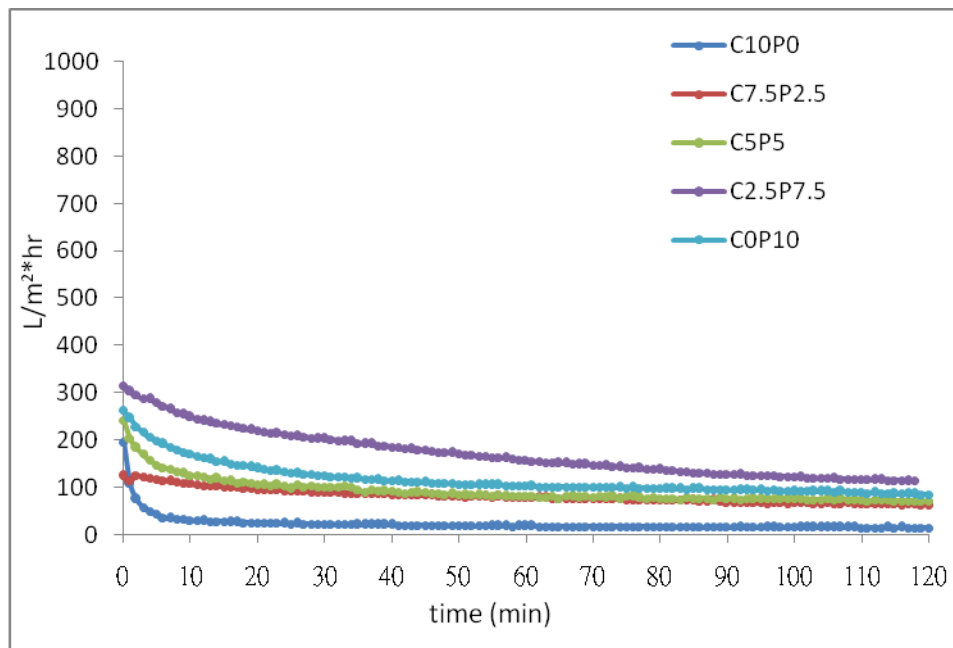


圖 4-12 各摻雜比例之 CAP/PVDF 薄膜之純水通量圖

表 4-4 不同配比之 CAP/PVDF 薄膜與滲透量之比較

Code	高分子 18 (wt%)		Additive(wt%)	Solvent(wt%)	FLUX ($L/m^2 \cdot hr$)
	CAP	PVDF			
6	100	0	-	82	15.5
7	75	25	-	82	63.4
8	50	50	-	82	71.3
9	25	75	-	82	112.9
10	0	100	-	82	85.7

添加 0.5 wt% SBA-15 之 CAP/PVDF 薄膜，其通量如圖 4-13 及表 4-5 所示，分別為 17.7、97.6、59.5、189.4 及 67.1 $L/m^2 \cdot hr$ 。由結果顯示發現添加 SBA-15 後均改善薄膜之通量，如純 CAP 添加後通量增加了 2.2 $L/m^2 \cdot hr$ ，由於添加量不足以使純 CAP 薄膜開孔，如圖

4-7(e-1)的 SEM 圖。而混合比為 75/25、25/75、之 CAP/PVDF 薄膜，添加 0.5 wt% SBA-15 後，其通量均分別增加了 34.2 及 76.5 L/m²*hr，由於 SBA-15 含有大量 O-H 基[30]，使薄膜親水性增加，進而改善滲透通量。

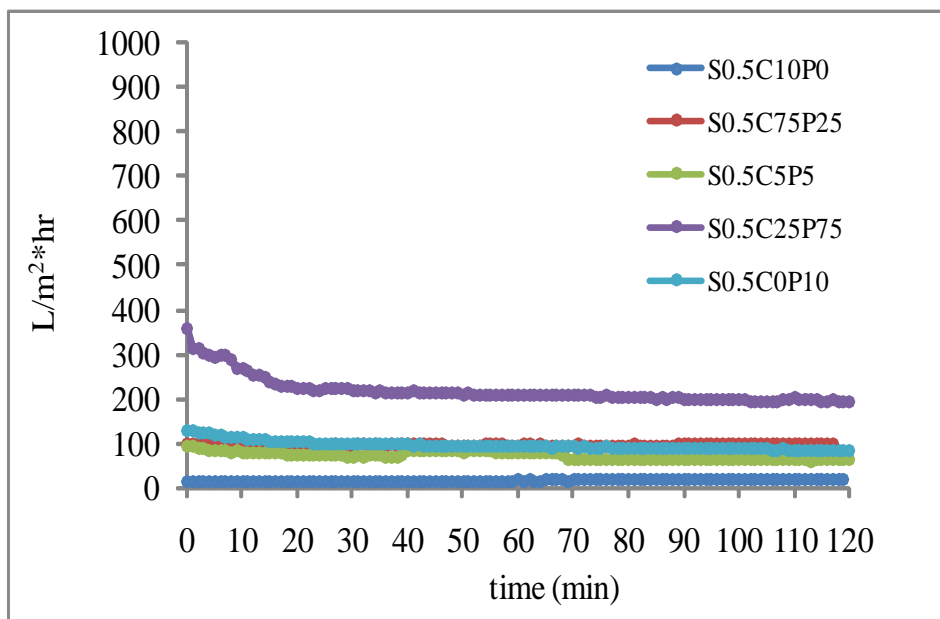


圖 4-13 添加 0.5 % SBA-15 之 SBA-15/CAP/PVDF 薄膜之純水通量曲線圖

表 4-5 添加 0.5 wt% SBA-15 之 CAP/PVDF 薄膜與通量之比較

Code	高分子 18 (wt%)		Additive(wt%) SBA-15	Solvent(wt%) NMP	FLUX (L/m ² *hr) PWF
	CAP	PVDF			
11	100	0	0.5	81.5	17.7
12	75	25	0.5	81.5	97.6
13	50	50	0.5	81.5	59.5
14	25	75	0.5	81.5	189.4
15	0	100	0.5	81.5	67.1

由結果得知添加 0.5 wt% SBA-15 明顯改善了 CAP/PVDF 薄膜之通量，故進一步增加 SBA-15 的添加量為 1 wt%。添加 1 wt% SBA-15 之 CAP/PVDF 薄膜，其通量如圖 4-14 及表 4-6 所示，分別為 75.8、69.9、52.8、51.3 及 62.9 L/m²*hr，SBA-15 改善薄膜之通量，如純 CAP 添加 SBA-15 後通量增加了 60.3 L/m²*hr，但純 PVDF 的通量則減少 22.8 L/m²*hr，SBA-15 本身含有 O-H 基之化學鍵，屬於親水性物質，應可改善 CAP/PVDF 高分子複合薄膜之通透量，但與添加 0.5 wt% SBA-15 之實驗結果顯示通量卻降低，推測摻雜 SBA-15 之比例可能太高又加上與 PVDF 之親和力不佳，使 SBA-15 團聚在薄膜截面，進而使薄膜之通透量下降。

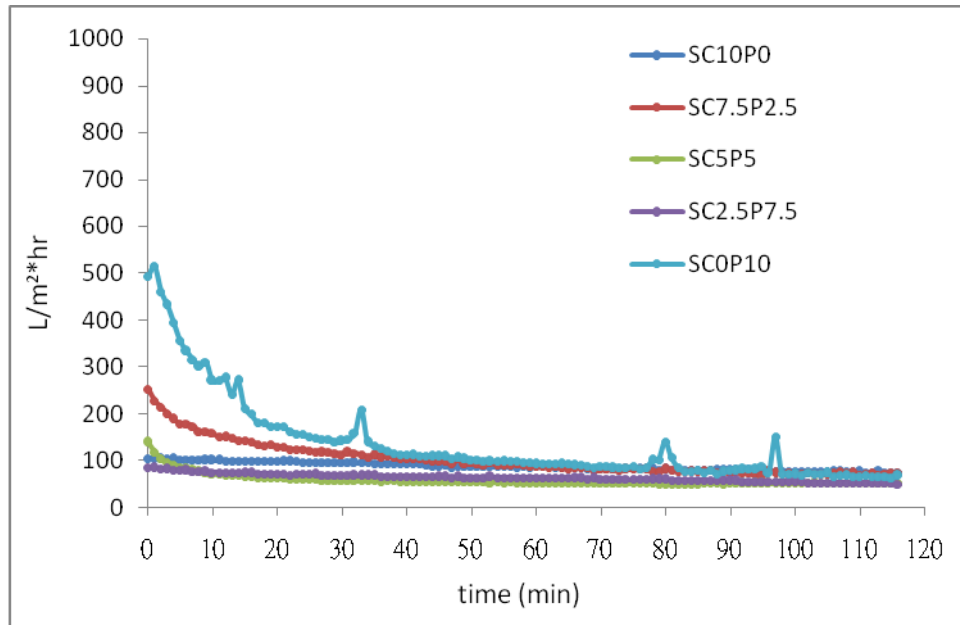


圖 4-14 添加 1 wt% SBA-15 之 SBA-15/CAP/PVDF 薄膜之純水通量曲線圖

表 4-6 添加 1 wt% SBA-15 之 CAP/PVDF 薄膜與通量之比較

Code	高分子 18 (wt%)		Additive(wt%) SBA-15	Solvent(wt%)		FLUX (L/m ² *hr)
	CAP	PVDF		NMP	PWF	
16	100	0	1	81	75.8	
17	75	25	1	81	69.9	
18	50	50	1	81	52.8	
19	25	75	1	81	51.3	
20	0	100	1	81	62.9	

圖 4-15 可明顯觀察出無添加 SBA-15 和添加不同含量之 SBA-15 後之高分子薄膜之變化。添加 0.5 wt% SBA-15 時，由圖 4-15 可發現，均有改善純 CAP/PVDF 複合薄膜通量的趨勢，由於含有大量 O-H 基的 SBA-15 增加了薄膜的親水性。而添加 1 wt% SBA-15 後之複合薄膜，其滲透量不隨混合比而有明顯差異，由於 1 wt% 之 SBA-15 添加量在薄膜中產生團聚現象，進而無法充分發揮 SBA-15 之親水特性，故整體而言，添加 1 wt% SBA-15 後，CAP/PVDF 複合膜的通量值約在 51.3~75.7 L/m²*hr 的範圍內。由此可推測，高分子膜的孔隙結構並不是影響純水通量的主要因素，SBA-15 的存在與否，才是決定純水通量值的主要因子。

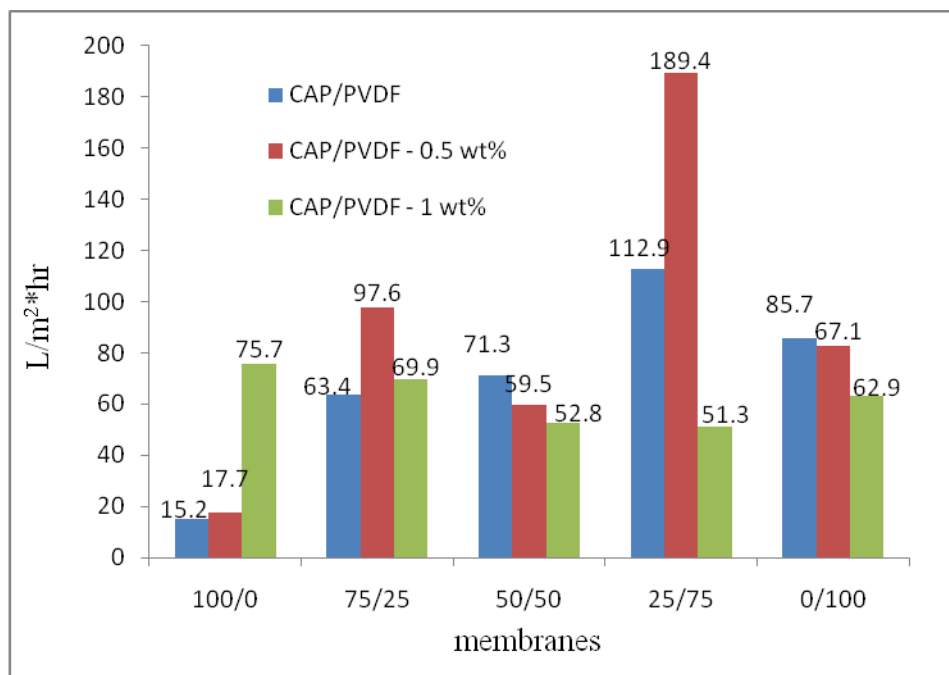


圖 4-15 有無添加 SBA-15 之 CAP/PVDF 薄膜之通量比較圖

4-5 高分子複合薄膜的腐植酸分離測試

本實驗所使用之有機廢水進流溶液係為含腐植酸之人工原水，探討自製的高分子複合薄膜對腐植酸分離效率，因此將過濾前、後之原水進行 COD 分析，並以 COD 的阻絕率來代表腐植酸的去除效率。操作壓力為 68.95 KPa。其結果如表 4-7 所示。

表 4-7 過濾前後含腐植酸人工原水水質變化

Code	高分子		Additive (wt%)	Solvent (wt%)	過濾後之滲透液 COD(mg/L)	COD rejection(%)
	CAP	PVDF				
	25	75	-	82	179	0
9	25	75	1	81	199	-
14	25	75	0.5	81.5	160	10.6

過濾前之原水 COD 為 179 mg/L

如表 4-7 所示，腐植酸原水濃度在過濾前為 179 mg/L，未添加 SBA-15 與添加 1 wt%、0.5 wt% SBA-15 之 CAP/PVDF(25/75)薄膜經過過濾後，COD 值分別為 179、199 和 160 mg/L，與薄膜之過濾前後腐植酸去除率比較，發現只有添加 0.5 wt% SBA-15 的高分子薄膜有去除效果，但腐植酸去除率只達 10.6%，此去除效果不佳，由於最初配製含腐植酸人工原水時，預先使其 pH 值達至 12，不易有懸浮性固體產生，因此懸浮固體積垢的可能性不大，其所產生的薄膜積垢主要仍是以溶解性有機物機垢為主。

第五章 結論

本研究使用濕式相轉換製備 CAP/PVDF 高分子複合薄膜，其混摻濃度在 18 wt% 時成功地被製備，且進一步改變摻雜比例與添加奈米材料 SBA-15 並觀察其薄膜結構、薄膜成分之分析、結晶度和滲透通量等特性。經由 FESEM，得知緻密性的 CAP 薄膜表面及截面之結構隨著添加 PVDF 而使結構之孔洞增加，故使滲透量隨著 PVDF 含量增加而增加。而添加奈米無機物時亦有很好的分散性且控制了高分子薄膜的截面孔洞形態。另外，膜成分之分析則使用 EDS 分析，證 SBA-15 確實存在於薄膜中。使用熱重分析儀(DSC)換算出薄膜之結晶度，對於無添加 SBA-15 薄膜，得知結晶度越小其通量越高。添加 0.5 wt% SBA-15 時，由圖 4-15 可發現，均有改善純 CAP/PVDF 複合薄膜通量的趨勢，由於含有大量 O-H 基的 SBA-15 增加了薄膜的親水性。對於添加 1 wt% SBA-15 之薄膜，由滲透量可看出其差異均不大，其滲透通量值約在 51.3~75.7 L/m²*hr 的範圍內。SBA-15 含有 O-H 基之化學鍵，屬於親水性物質，應可改善 CAP/PVDF 高分子複合薄膜之通透量，但由實驗結果顯示添加 SBA-15 後通量卻降低，推測摻雜 SBA-15 之比例可能太高又加上與 PVDF 之親和力不佳，使 SBA-15 團聚在薄膜截面且提高薄膜之結晶度，進而使薄膜之通透量下降。由此可推測，高分子膜的孔隙結構並不是影響純水通量的主要因素，SBA-15 的存在與否，才是決定純水通量值的主要因子。

第六章 參考文獻

- [1] G. Arthanareeswaran, "Effect of silica particles on cellulose acetate blend ultrafiltration membranes: Part I", PP. 38-47, 2008.
- [2] M. Mulder, "Basic principle of membrane technology", Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, (1997).
- [3] H. A. Tsai. et al, "Pervaporation of water/alcohol mixtures through chitosan/cellulose acetate composite hollow fiber membranes" J. Appl. Polym. Sci., 94(2004) 1562-1568.
- [4] S. P. Nunes, K. V. Peinemann, Membrane technology in the chemical industry, Wiley, Germany, (2003).
- [5] AWWA Membrane Technology Research Committee., "Committee Report: Membrane Process", J. AWWA, 1998.
- [6] 陳建同、周文立、楊銘乾“醋酸纖維素與聚偏二氟乙烯之混摻薄膜製備與物性探討”,第27屆高分子研討會論文專輯, (2004)。
- [7] Lai, J. Y., M. J. Liu and K. R. Lee, "Polycarbonate membrane prepared via a wet phase inversion method for oxygen enrichment form air", J. Membr. Sci., (1994) 86-103.
- [8] Juin-Yih Lai. et al, "Effect of surface on the structure of polymeric membranes", EUROMEMBRANE 1999, Leuven, Belgium, (Sep. 19-22, 1999).
- [9] F. W. Altena and C. A. Smolders. "Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of a polymer in a mixture of a solvent and a nonsolvent". Macromolecules, 15 (1982) 1491.
- [10] 吳添財, 蔡惠安, "探討溫度及界面活性劑對膠化、相分離和質傳之影響並控制薄膜結構", 中原大學化工系, 中原大學薄膜中心, 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告, 1999。
- [11] 陳秋萍"聚乙烯共乙烯醇/聚偏二氟乙烯複合膜於滲透蒸發與蒸氣滲透之探討", 2005。
- [12] R. M. Boom, T. V. Boomgaard, C. A. Smolders, "Mass transfer and Thermodynamics during immersion precipitation for two-polymer system : evaluation with the system PES-PVP-NMP-water", J. Membr. Sci. 90 (1994) 231~249.
- [13] 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)。
- [14] 李欣樺, 李公哲, (2004/11)"以外加電場改進薄膜淨水程序之積垢研究"第二十九屆廢水處理技術研討會。
- [15] 徐偉峻, "臭氧去除超濾薄膜積垢之研究", 國立中央大學環境工程研究所碩士論文, pp.14-15, 桃園, (2005)。
- [16] 郭文正, "薄膜分離", 高立圖書有限公司。
- [17] Michaels, A. S., "New separation technique for the CPI. Chemical Engineering Progress". 1968, vol.64(12), 31-35.
- [18] Matthiasson, E., Sivik, B. "Concentration polarization and fouling". Desalination, 1980, vol.35, 59-103.
- [19] Aimar, P. et al, "Concentration polarization build-up in hollow fibers : A method of

- measurement and its modeling in ultrafiltration". *Journal of Membrane Science*, 1991, vol.59, 81-99.
- [20] 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)。
- [21] Sakol, D. and K. Konieczny. "Application of Coagulation and Conventional filtration in Raw Water Pretreatment Before Microfiltration Membranes", *Desalination*, Vol.162, pp.61-73,2004.
- [22] 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, 台南。
- [23] 黃立綸, "PEG 改質 PEI/PPSU 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)。
- [24] Oscar A. et al," Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials", *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 184–190.
- [25] 陳建同, "CA/PVDF 混摻薄膜之物性與血液相容性之探討", 台灣科技大學高分子工程系, (2004)。
- [26] Yong-Hong Zhao. et al, "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.
- [27] Muthusamy Sivakumar. "Studies on cellulose acetate-polysulfone ultrafiltration membranes II. Effect of additive concentration" *Journal of Membrane Science* 268 (2006) 208–219.
- [28] Zhou Yuan. et al," Porous PVDF/TPU blends asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of hydrophilic additive PVP (K30)" *Desalination* 223 (2008) 438–447.
- [29] Dar-Jong Lin. et al," Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions" *European Polymer Journal* 42 (2006) 2407–2418.
- [30] Chanjuan Liao. et al," Synthesis. and characterization of SBA-15/poly (vinylidene fluoride) (PVDF)hybrid membrane" *Desalination* 260 (2010) 147–152