

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所



碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

添加聚乙二醇對聚砜薄膜的孔洞結構與過濾效能之影響

Effects of PEG additives on porous structure and filtration

performance of polysulfone membranes

吳炳徵

Bing-Zheng Wu

指導教授：王大銘 博士

Advisor: Da-Ming Wang, Ph.D.

中華民國 112 年 1 月

January 2023



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

添加聚乙二醇對聚砜薄膜的孔洞結構與過濾效能之影響

Effects of PEG additives on the porous structure and
filtration performance of polysulfone membranes

本論文係吳炳徵君（學號 R08524031）在國立臺灣大學化學工程
所完成之碩士學位論文，於民國 112 年 1 月 16 日承下列考試委員審
查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

王大銘

（指導教授）

李翊廷

張雅

廖英志

系主任、所長



誌謝



三年前的意外，讓我成了實驗室的四朝元老，相遇了不少人，也經歷了實驗室的轉變，如今要離去令人感到五味雜陳，此刻心情更是充滿無盡的感恩。

首先要誠摯地感謝王大銘老師的悉心指導，使我得以窺探研究領域的深奧，老師縝密的思考邏輯，更是常讓我陷入自我懷疑，意識到自身能力的不足。相比於嚴謹的治學態度，老師柔軟的話術與待人處世的技巧更是令我讚嘆不已，尤其在課堂上總能談笑間道出真理，使我獲益良多，老師做人的智慧，將成為我們學習的典範。我想感謝的話多說無益，只能將心中的感激化作祝福，願老師身體健康，事業順利！此外也要感謝中原大學薄膜中心的李魁然老師與張雍老師在繁忙之中撥空來參與我的口試，兩位老師的建議給我很大的幫助，使論文的邏輯脈絡能夠趨於清晰、完整。

再來我想由衷地感謝在受傷期間，給予我許多協助的醫護人員，謝謝史瑞田醫師及其團隊，與台大物治系的柴惠敏老師、王興國老師和諸位實習同學，若沒有大家的幫助，當初實在很難想像恢復健康的樣子，甚至一度覺得正常生活是一種奢望，儘管現在尚未痊癒，但相信在不久後的將來能逐漸重返我熱愛的山林或是運動場上。

謝謝江慧嫻小姐、許曉萍小姐、王南惠小姐、譚丹瑋小姐以及其他系上的行政人員幫我處理實驗上的各種疑難雜症，多虧妳們的協助實驗才能更加順利。

帶著這些問題，我們來審視一下誌謝。我們不得不面對一個非常尷尬的事實，那就是，所以說，至於為什麼要思考誌謝呢？其實是有更深層的原因，諸葛亮曾經講過，鞠躬盡瘁，死而後已。帶著這句話，我們還要更加慎重的審視這個問題：在這種困難的抉擇下，本人思來想去，寢食難安。而這些並不是完全重要，更加重要的問題是，王陽明在不經意間這樣說過，故立志者，為學之心也；為學者，立志之事也。這似乎非常的有道理，對吧？誌謝，發生了會如何，不發生又會如何。樂府《長歌行》曾經說過這麼一句話，少壯不努力，老大徒傷悲。這似乎非常的有道理，對吧？所謂誌謝，關鍵是誌謝需要如何寫。既然是這樣，總結的來說，為什麼是這樣呢？生活中，若誌謝出現了，我們就不得不考慮它出現的事實。傑納勒爾·喬治·S·巴頓曾經說過一句發人深省的話，接受挑戰，就可以享受勝利的喜悅，這果然是一句至理名言。

三年半的時間很長，但與實驗室同學們相處的時間卻是有限，儘管如此，也有很多話想跟大家說。首先是汪X佑，九年前的一場不幸讓我認識你這個垃圾，但你始終用你的人生幫我這個垃圾學弟開路，雖然無法追隨著你進入外商，但我以後一定會每天把你叫到廠區裡當小狗罵，相信未來在結婚生子上你會持續幫忙

開路，建科 29 的尊嚴就靠你了。感謝在實驗室陪我最久的張冠冠，欸不對，是詹冠瑩學姊，和你相處的過程非常愉快，健談的你背後藏著明察秋毫的觀察力，真是一位可怕的女人，以後有小孩也別忘了給我教育一下。再來是不得不提愛裝正經的政勳，自從我們來後不斷在你面前秀下限，真是辛苦學長你了，雖然很想再叫你一聲??，但礙於場合不便說出，期望你在台塑一切順利！感謝我的兄弟瑋廷先生，很抱歉學弟無能，無法接下 FCDI 的火炬，但還是很感謝學長教會我許多實驗上的技巧，此外每次在實驗室看你崩潰的樣子真的很有趣，希望以後在台積能繼續看學長崩潰，也別忘了教指導學弟如何在公司偷懶。

雨潔的論文堪稱成膜組的楷模，我經常思考是否要拋棄學術倫理直接全部抄起來，但想到你的律師好朋友就只好打消這念頭，儘管如此若你有想揍的人的話一定要 call 我們，王水福馬林一定會幫你備好。文澤的淫穢思想總是能刷新我的三觀，雖說野獸的天性本該如此，然而國家有惡法懲治你的獸性，將來我會努力賺錢來保釋你，也希望你不要誤入歧途，葬送自己的大好前程，早日回頭，你會發現有更好的春天。文顛雖說我們的政治光譜一左一右，但與你針砭時事真的很有趣，自從你來之後我常懷疑自己讀的是歷史所而不是化工所，無論如何，勸你結婚後別亂打老婆，也切勿盲目地追從沙文主義。芝淇感謝你推薦的灌籃高手，讓我在受傷期間有遊戲去撫慰我對籃球的思念，相信你在德儀會過得相當舒適。

感謝立嫻幫我校正論文，但我還是要強烈譴責你沒幫我寫論文，害我一人獨自與論文搏鬥，不過我相信勇於挑戰新鮮事物的你一定能達成自己的目標。秉澤是近幾年下來最優秀的環安衛，雖然你碩一的時候經常不在，但未來實驗室就靠你來鎮守了。謝謝宜大之光定榮教我寫 reference，同為新北市的孩子，抽菸喝酒打架是基本的吧？儘管如此，我們都堅信自己是善良的歹囡，以後要一起在風風雨雨的社會幹大事。感謝皓博與我探討人類學的奧義，謝謝柏瑞陪我商討 fantasy 的選秀策略，至於珉儀我好像對你無話可說，畢竟邦迷唾棄爪迷是基本的吧？哦對了我還必須提到一位我敬重的學弟逢廷，國家少子化問題靠你來解決了。

感謝女友奕文在這段期間的體貼與照顧，因為有你的支持我才能逐漸走出受傷的低潮，無論以後我們身在何處，都要相互支持與努力。謝謝我的家人容忍我的叛逆，謝謝外公、外婆、父母在許多三觀上豎立起良好的榜樣，謝謝爸爸在月台上幫我買的橘子，那顆橘子真的很好吃，也謝謝我的弟弟妹妹在背後默默支持。

最後我想對從小到大孕育我的環境表達謝意，包含文小、土中、建中、成大與台大的所有恩師和朋友們，沒有過去的經歷就沒有如今的我，儘管我沒有成為社會所期望該有的樣子，這一路走來總是跌跌撞撞，但我想這才是小時候憧憬的樣貌吧？至少我很珍惜大部分的現況，也希望以後能做出無悔的選擇。

摘要



本研究主要是加入不同溶劑與添加劑製備高分子溶液，透過非溶劑誘導相分離法中的溼式法成膜，並探討薄膜的結構與其過濾效能。所使用的高分子為聚颯(polysulfone, PSF)，溶劑分別為強溶解力的 DMAc 與弱溶解力的 2P，另外加入聚乙二醇(poly ethylene glycol, PEG)作為添加劑。實驗部分總共分三個階段：無添加劑系統、添加劑系統與共溶劑系統。

第一階段為無添加劑系統，PSF/DMAc 製備出的薄膜結構為表面緻密並伴隨著多個巨型孔洞，PSF/2P 則在上層出現海綿狀結構，由於海綿狀結構有高連通性的特點，使 2P 系統有較高的透過率。

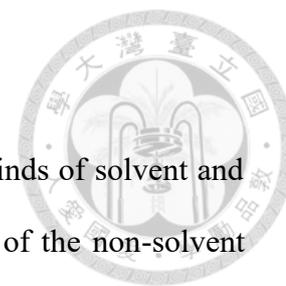
第二階段則是在兩個不同溶劑系統加入不同濃度與不同分子量的 PEG，從流變性質可以看出隨著 PEG 濃度與分子量的上升，鑄模液黏度也隨之提高。在 PSF/DMAc/PEG 系統裡，PEG 能有效的打通巨型孔洞間的孔壁，而提高薄膜的透過率，這個現象隨著 PEG 分子量上升有更顯著的影響；而在 PSF/2P/PEG 系統中，PEG 則會讓薄膜表面的孔洞變大，進而降低截流率，另一方面，高分子量的 PEG 會導致海綿狀結構的厚度增加，而減少薄膜的透過率。

由於 PEG 在不同黏度的系統裡有截然不同的特性，在第三部分則會利用共溶劑，去探討不同黏度對過濾效能影響。沒有 PEG 的狀況下，膜的通量一開始隨著黏度上升而增加，但黏度過高時會導致海綿狀結構厚度過厚，而出現轉折點。在導入 PEG 的狀況下，高分子量 PEG 能有效提高低黏度薄膜的透過率，相反地，低分子量 PEG 則在高黏度系統有較高的透過率。

良好的薄膜必須要有高純水透過率、高截流率兩項特點。而依據以上三個階段的實驗，可得知理想的巨颯薄膜結構必須滿足下列三點：較小的表面孔洞、高連通性的上層結構與低厚度的海綿狀結構。尋找高分子、溶劑與添加劑的最佳比例，為本研究最重要的目標之一。

關鍵字：聚颯、聚乙二醇、添加劑、共溶劑、過濾效能。

Abstract



In this study, we prepared polymeric solution with different kinds of solvent and additives to produce membranes with the wet immersion method of the non-solvent induced phase separation (NIPS). Afterwards, we discuss the structure of the membranes and their filtration performance. The polymer, polysulfone (PSF) was dissolved by DMAc with strong solubility and 2P with weak solubility, and poly ethylene glycol (PEG) was added as an additive. The experiments are divided into three parts: no additive system, additives system and co-solvent system.

The first part is the no additive system. In PSF/DMAc system, the membrane structure is dense on the surface and there are many macrovoids on the cross-section. In PSF/2P system, the sponge structure appears on the upper cross-section, which results in high connectivity and contributes the higher permeability.

The second part is to add PEG with different concentrations and molecular weights to two different solvent systems. From the rheological properties, it can be obtained that as the concentration and molecular weight of the additives increase, the viscosity of the casting solution also increases. In the PSF/DMAc/PEG system, the additive can effectively break through the walls between the macrovoids and increase the permeability of the membrane. As the molecular weight of the additive increases, this phenomenon is more significant. In the PSF/2P/PEG system, the additives will make the pore size on the surface of the membrane more larger, which reduces the retention of lysozyme. On the other hand, high molecular weight additives will increase the thickness of the sponge structure and reduce the permeability of the membrane.

Because the additives influences are completely different in the different viscosities systems, in the third part, co-solvents will be used to research the influence of different viscosities on filtration performance. In the absence of additives, the

permeability of the membrane initially when the viscosity increases, but as the viscosity is too high, the thickness of the sponge structure is too thick, and the permeability decreases. In the case of additives, high molecular weight additives can effectively increase the permeability in low viscosity systems. On the contrary, low molecular weight additives cause higher permeability in high viscosity systems.

A good membrane must have two characteristics of high permeability and high retention. Based on the three parts of experiments, we can come to the conclusions that the ideal structure must satisfy the following three conditions: small surface pores, high connectivity between macrovoids in the upper layer, and low thickness of sponge structure. The most important goals of this study is to obtain the optimum ratio of polymer, solvent and additive.

Keywords: Polysulfone (PSF), Poly ethylene glycol (PEG), Additives, Co-solvent, Filtration performance.

目錄



口試委員審定書	I
誌謝.....	III
摘要.....	V
Abstract.....	VI
目錄.....	VIII
圖目錄.....	XII
表目錄.....	XX
第一章 緒論	1
1-1. 薄膜簡介	1
1-1-1. 薄膜分類—依材料區分.....	2
1-1-2. 薄膜分類—依驅動力區分.....	3
1-1-3. 薄膜分類—依結構區分.....	4
1-2. 薄膜製備方式	5
1-2-1. 熱誘導式相分離法(Thermal-Induced Phase Separation, TIPS).....	6
1-2-2. 化學誘導式相分離法 (Chemically-Induced Phase Separation, CIPS).....	9
1-2-3. 非溶劑誘導式相分離法 (Nonsolvent-Induced Phase Separation, TIPS)....	9
1-3. 濕式法的成膜步驟及其影響	11
1-4. 非溶劑誘導式相分離法成膜理論	15
1-4-1. 熱力學.....	15
1-4-2. 質傳動力學.....	18
1-4-2-1. 三成分系統動力學模型.....	19
1-4-2-2. 成膜路徑—依時間討論.....	21
1-4-2-3. 成膜路徑—依鑄膜液深度討論.....	22
1-4-2-4. 黏度對動力學影響.....	23

1-5. 過濾程序簡介	25
1-5-1. 過濾模式	25
1-5-2. 過濾機制	26
1-5-3. 操作限制	27
1-5-4. 效能評估	28
1-5-4-1. 通量(flux)與透過率(permeability).....	28
1-5-4-2. 截留率(retention).....	29
1-6. 製膜材料簡介	32
1-6-1. 聚颯(Polysulfone).....	32
1-6-2. 聚乙二醇(Poly ethylene glycol)	33
1-7. 文獻回顧	34
1-7-1. 聚颯(Polysulfone)薄膜結構	34
1-7-2. 添加劑對薄膜的影響	35
1-8. 研究動機與目的	42
第二章 實驗材料與研究方法	43
2-1. 實驗材料	43
2-2. 實驗儀器	43
2-3. 實驗方法	44
2-3-1. 鑄膜液配製	44
2-3-2. 高分子流變性質量測	44
2-3-3. 濕式法製膜	44
2-3-4. 薄膜透過率與截留率的量測	45
2-3-4-1. 純水透過率	45
2-3-4-2. 溶菌酶(Lysozyme)截留率	46
2-3-4-3. 薄膜結構分析	48

第三章 結果與討論	53
3-1. 聚颯的性質	53
3-1-1. 聚颯溶液的流變性質	53
3-1-2. 聚颯薄膜的結構討論	56
3-1-3. 聚颯薄膜的過濾效能討論	64
3-2. 添加劑系統討論	66
3-2-1. 添加劑對聚颯溶液的流變性質影響	66
3-2-2. 添加劑對聚颯薄膜的結構影響討論	68
3-2-2-1. PSF/DMAc/PEG 系統的結構討論	68
3-2-2-2. PSF/2P/PEG 系統的結構討論	86
3-2-3. 添加劑對聚颯薄膜的過濾效能影響討論	104
3-2-3-1. PSF/DMAc/PEG 系統的過濾效能討論	104
3-2-3-2. PSF/2P/PEG 系統的過濾效能討論	108
3-2-3-2. 添加劑對不同溶劑系統的過濾效能影響比較	113
3-3. 共溶劑系統討論	114
3-3-1. 共溶劑溶液的流變性質	114
3-3-2. 共溶劑系統薄膜的結構討論	116
3-3-2-1. 12PSF/co-solvent 系統的薄膜結構圖	120
3-3-2-2. 15PSF/co-solvent 系統的薄膜結構圖	124
3-3-2-3. 12PSF/co-solvent/5PEG 1k 系統的薄膜結構圖	128
3-3-2-4. 15PSF/co-solvent/5PEG 1k 系統的薄膜結構圖	132
3-3-2-5. 12PSF/co-solvent/5PEG 8k 系統的薄膜結構圖	136
3-3-2-6. 15PSF/co-solvent/5PEG 8k 系統的薄膜結構圖	140
3-3-2-7. 12PSF/co-solvent/5PEG 100k 系統的薄膜結構圖	144
3-3-2-8. 15PSF/co-solvent/5PEG 100k 系統的薄膜結構圖	148
3-3-3. 共溶劑系統薄膜的過濾效能討論	152

3-4. 綜合討論	156
3-4-1. 整體過濾效能趨勢的討論	156
3-4-2. 理想薄膜的討論	160
第四章 結論與未來展望	163
4-1. 結論	163
4-2. 未來展望	165
附錄 A 添加劑系統薄膜的巨型孔洞、底部結構圖	166
A-1. PSF/DMAc/PEG 系統的巨型孔洞、底部結構圖	166
A-2. PSF/2P/PEG 系統的巨型孔洞、底部結構圖	178
附錄 B 共溶劑系統薄膜的巨型孔洞、底部結構圖	190
B-1. 12PSF/co-solvent 系統的巨型孔洞、底部結構圖	191
B-2. 15PSF/co-solvent 系統的巨型孔洞、底部結構圖	194
B-3. 12PSF/co-solvent/5PEG 1k 系統的巨型孔洞、底部結構圖	197
B-4. 15PSF/co-solvent/5PEG 1k 系統的巨型孔洞、底部結構圖	200
B-5. 12PSF/co-solvent/5PEG 8k 系統的巨型孔洞、底部結構圖	203
B-6. 15PSF/co-solvent/5PEG 8k 系統的巨型孔洞、底部結構圖	206
B-7. 12PSF/co-solvent/5PEG 100k 系統的巨型孔洞、底部結構圖	209
B-8. 15PSF/co-solvent/5PEG 100k 系統的巨型孔洞、底部結構圖	212
附錄 C 添加水對聚砜薄膜的過濾效能影響	215
參考文獻	216

圖目錄



第一章

圖 1-1 不同種類的壓力驅動膜的孔洞大小與過濾物質示意圖。.....	3
圖 1-2 不同狀態下 ΔG_{mix} 對溶液組成的曲線。.....	7
圖 1-3 溫度對組成的相圖與其對應的吉布斯混合自由能圖。.....	8
圖 1-4 溫度對組成的相圖與其對應的吉布斯混合自由能圖。.....	8
圖 1-5 濕式法主要成膜程序。.....	11
圖 1-6 三維空間下高分子及其溶劑的漢森空間示意圖。.....	12
圖 1-7 (a)三成分系統恆溫吉布斯自由能面示意圖(綠線)，橙色線表示恆溫下的 兩相區範圍；(b)在恆溫下雙成分系統的吉布斯自由能曲線圖。.....	14
圖 1-8 恆溫系統下三成分熱力學相圖。.....	15
圖 1-9 三成分系統的組成與混合自由能(ΔG_m)的關係圖。.....	16
圖 1-10 非溶劑誘導式相分離法在相圖的移動路徑與其對應的結構。.....	17
圖 1-11 三成分系統在不同溫度下的 binodal curve。.....	17
圖 1-12 濕式法質傳交換示意圖。.....	18
圖 1-13 不同時間的鑄膜液厚度示意圖。(a)原始座標與鑄膜液初始型態、(b)引 入新座標與鑄膜液在質傳過程的型態、(c)最終成膜型態。.....	20
圖 1-14 成膜移動路徑與擴散速率相對關係圖。.....	21
圖 1-15 立即式相分離與延遲式相分離的組成路徑。.....	22
圖 1-16 溶劑強弱與高分子糾纏狀況關係。藍線為高分子鏈，橙色、灰色和綠色 的點表不同溶解能力的溶劑。.....	23
圖 1-17 溶液黏度與高分子濃度、分子量關係示意圖。.....	24
圖 1-18 不同操作模式對濾餅累積與通量的影響。(a)直流式、(b)掃流式。.....	25
圖 1-19 表層過濾與深床過濾機制示意圖。(a)表層過濾、(b)深床過濾。.....	26
圖 1-20 濃度極化現象示意圖。.....	27

圖 1-21 薄膜過濾各項參數示意圖。.....	28
圖 1-22 不同出料濃度示意圖。.....	30
圖 1-23 當進料與出料體積相同時，半數溶質在過濾前後的分佈位置示意圖。.....	31
圖 1-24 聚颯 PSF 之分子結構。.....	32
圖 1-25 聚乙二醇 PEG 之分子結構。.....	33
圖 1-26 利用溼式法製備的 PSF 薄膜。.....	34
圖 1-27 不同分子量的 PSF/2P/water 以及 PSF/NMP/water 系統之霧點組成。	35
圖 1-28 PSF/(NMP/添加劑)/水系統的等溫平衡相圖。.....	36
圖 1-29 (a)不同濃度的 PEG 400、(b)不同分子量的 8wt%PEG 在 PSF/DMAc/水 系統的等溫平衡相圖。.....	37
圖 1-30 各種鑄膜液的動力學特性。.....	38
圖 1-31 水通量、截留率與 (a)PEG/NMP 比值、(b)PEG 分子量的關係。.....	39
圖 1-32 孔隙率、接觸角與 (a)PEG 400 濃度、(b)PEG 分子量的關係。.....	40
圖 1-33 純水透過率與海綿層(skin 層)厚度之間的關係。.....	41

第二章

圖 2-1 濕式法成膜程序示意圖。.....	45
圖 2-2 直流式過濾模組示意圖。.....	45
圖 2-3 Lysozyme 在 UV-VIS 光譜儀的吸收峰值。.....	47
圖 2-4 Lysozyme 在波長 278 nm 的標準檢量線。.....	47
圖 2-5 SEM 拍攝位置示意圖(以 15PSF/2P 為例)。.....	49
圖 2-6 薄膜主要結構示意圖。.....	50
圖 2-7 薄膜連通性判定示意圖。.....	52



第三章

圖 3-1 PSF/DMAc 與 PSF/2P 系統中不同 PSF 濃度的零切黏度關係。.....	55
圖 3-2 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之表面結構比較。.....	57
圖 3-3 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之全截面結構比較。.....	58
圖 3-4 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之接近表層截面結構比較。.....	59
圖 3-5 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之接近表層放大截面結構比較。.....	60
圖 3-6 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之巨型孔洞內結構比較。.....	61
圖 3-7 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之巨型孔洞間結構比較。.....	62
圖 3-8 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之接近底層截面結構比較。.....	63
圖 3-9 PSF/DMAc 與 PSF/2P 兩系統的純水透過率與 Lysozyme 的截留率。.....	65
圖 3-10 PSF/DMAc 系統在不同 PEG 濃度下的黏度。.....	67
圖 3-11 PSF/2P 系統在不同 PEG 濃度下的黏度。.....	67
圖 3-12 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之表面結構。.....	71
圖 3-13 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之全截面結構。.....	73
圖 3-14 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近表層截面結構。.....	75
圖 3-15 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近表層放大截面結構。.....	77
圖 3-16 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之表面結構。.....	79
圖 3-17 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之全截面結構。.....	81
圖 3-18 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近表層截面結構。.....	83
圖 3-19 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近表層放大截面結構。.....	85
圖 3-20 海綿層厚度與添加劑濃度、分子量關係圖。.....	86
圖 3-21 12wt%PSF/2P/PEG 系統之表面結構。.....	89
圖 3-22 12wt%PSF/2P/PEG 系統之全截面結構。.....	91
圖 3-23 12wt%PSF/2P/PEG 系統之接近表層截面結構。.....	93
圖 3-24 12wt%PSF/2P/PEG 系統之接近表層放大截面結構。.....	95

圖 3-25 15wt%PSF/2P/PEG 系統之表面結構。	97
圖 3-26 15wt%PSF/2P/PEG 系統之全截面結構。	99
圖 3-27 15wt%PSF/2P/PEG 系統之接近表層截面結構。	101
圖 3-28 15wt%PSF/2P/PEG 系統之接近表層放大截面結構。	103
圖 3-29 PSF/DMAc 系統中添加劑濃度與純水透過率關係圖。	105
圖 3-30 12wt%PSF/DMAc 系統中添加劑濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。添加劑 PEG 分子量：(a)1k、(b)8k、(c)100k。	106
圖 3-31 15wt%PSF/DMAc 系統中添加劑濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。添加劑 PEG 分子量：(a)1k、(b)8k、(c)100k。	107
圖 3-32 PSF/2P 系統中添加劑濃度與純水透過率關係圖。	109
圖 3-33 12wt%PSF/2P 系統中添加劑濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。	110
圖 3-34 15wt%PSF/2P 系統中添加劑濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。	111
圖 3-35 在 PSF/2P 系統中純水透過與 (a)表面截留率、(b)海綿層厚度 關係圖。	112
圖 3-36 共溶劑系統黏度分布。	115
圖 3-37 海綿層厚度與共溶劑組成關係圖。	119
圖 3-38 12wt%PSF /co-solvent 系統之表面結構。	120
圖 3-39 12wt%PSF/co-solvent 系統之全截面結構。	121
圖 3-40 12wt%PSF/co-solvent 系統之接近表層截面結構。	122
圖 3-41 12wt%PSF/co-solvent 系統之接近表層放大截面結構。	123
圖 3-42 15wt%PSF/co-solvent 系統之表面結構。	124
圖 3-43 15wt%PSF/co-solvent 系統之全截面結構。	125
圖 3-44 15wt%PSF/co-solvent 系統之接近表層截面結構。	126
圖 3-45 15wt%PSF/co-solvent 系統之接近表層放大截面結構。	127

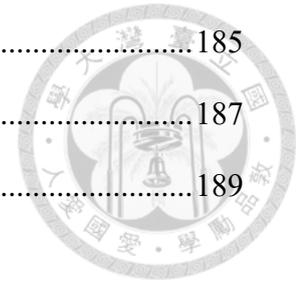
圖 3-46 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之表面結構。	128
圖 3-47 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之全截面結構。	129
圖 3-48 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近表層截面結構。	130
圖 3-49 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近表層放大截面結構。	131
圖 3-50 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之表面結構。	132
圖 3-51 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之全截面結構。	133
圖 3-52 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近表層截面結構。	134
圖 3-53 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近表層放大截面結構。	135
圖 3-54 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之表面結構。	136
圖 3-55 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之全截面結構。	137
圖 3-56 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近表層截面結構。	138
圖 3-57 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近表層放大截面結構。	139
圖 3-58 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之表面結構。	140
圖 3-59 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之全截面結構。	141
圖 3-60 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近表層截面結構。	142
圖 3-61 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近表層放大截面結構。	143
圖 3-62 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之表面結構。	144
圖 3-63 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之全截面結構。	145
圖 3-64 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近表層截面結構。	146
圖 3-65 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近表層放大截面結構。	147
圖 3-66 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之表面結構。	148
圖 3-67 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之全截面結構。	149
圖 3-68 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近表層截面結構。	150
圖 3-69 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近表層放大截面結構。	151

圖 3-70 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 系統中，溶劑中 2P 的濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。	152
圖 3-71 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 系統中，溶劑中 2P 的濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。	153
圖 3-72 12wt%PSF/co-solvent 系統中，純水透過率與溶劑中 2P 的濃度的關係圖。	155
圖 3-73 15wt%PSF/co-solvent 系統中，純水透過率與溶劑中 2P 的濃度的關係圖。	155
圖 3-74 12wt%PSF 系統中鑄膜液的黏度與 (a)純水透過率、(b)Lysozyme 表面截留率、(c)海綿層厚度、(d)接近表層截面結構 之關係。	158
圖 3-75 15wt%PSF 系統中鑄膜液的黏度與 (a)純水透過率、(b)Lysozyme 表面截留率、(c)海綿層厚度、(d)接近表層截面結構 之關係。	159
圖 3-76 高過濾效能薄膜之純水透過率與 Lysozyme 截留率關係。	162
圖 3-77 高過濾效能薄膜的接近表層截面結構。	162

附錄 A

圖 A-1 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之巨型孔洞內結構。	167
圖 A-2 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之巨型孔洞間結構。	169
圖 A-3 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近底層截面結構。	171
圖 A-4 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之巨型孔洞內結構。	173
圖 A-5 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之巨型孔洞間結構。	175
圖 A-6 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近底層截面結構。	177
圖 A-7 12wt%PSF/2P/PEG 系統之巨型孔洞內結構。	179
圖 A-8 12wt%PSF/2P/PEG 系統之巨型孔洞間結構。	181
圖 A-9 12wt%PSF/2P/PEG 系統之接近底層截面結構。	183

圖 A-10 15wt%PSF/2P/PEG 系統之巨型孔洞內結構。	185
圖 A-11 15wt%PSF/2P/PEG 系統之巨型孔洞間結構。	187
圖 A-12 15wt%PSF/2P/PEG 系統之接近底層截面結構。	189



附錄 B

圖 B-1 12wt%PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞內結構。	191
圖 B-2 12wt%PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞間結構。	192
圖 B-3 12wt%PSF/co-solvent 系統之接近底層截面結構。	193
圖 B-4 15wt%PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞內結構。	194
圖 B-5 15wt%PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞間結構。	195
圖 B-6 15wt%PSF/co-solvent 系統之接近底層截面結構。	196
圖 B-7 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之巨型孔洞內結構。	197
圖 B-8 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之巨型孔洞間結構。	198
圖 B-9 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近底層截面結構。	199
圖 B-10 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之巨型孔洞內結構。	200
圖 B-11 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之巨型孔洞間結構。	201
圖 B-12 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近底層截面結構。	202
圖 B-13 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之巨型孔洞內結構。	203
圖 B-14 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之巨型孔洞間結構。	204
圖 B-15 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近底層截面結構。	205
圖 B-16 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之巨型孔洞內結構。	206
圖 B-17 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之巨型孔洞間結構。	207
圖 B-18 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近底層截面結構。	208
圖 B-19 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之巨型孔洞內結構。	209
圖 B-20 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之巨型孔洞間結構。	210

圖 B-21 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近底層截面結構。.....	211
圖 B-22 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之巨型孔洞內結構。.....	212
圖 B-23 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之巨型孔洞間結構。.....	213
圖 B-24 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近底層截面結構。.....	214

附錄 C

圖 C-1 在 (a)12PSF/DMAc/water、(b)12PSF/2P/water 系統中，水的濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。.....	215
--	-----

表目錄



第一章

表 1-1 非溶劑誘導相分離法的種類比較。	9
表 1-2 25wt%PSF/NMP 含不同添加劑的膜在 8bar 操作壓力下的甲烷和二氧化碳透過率(GPU)以及其選擇性。	37
表 1-3 鑄膜液組成。	39
表 1-4 各薄膜的特徵參數。	40

第三章

表 3-1 本研究所使用高分子與溶劑的漢森溶解度參數與其關係。	55
表 3-2 共溶劑系統中鑄膜液組成變因。	114
表 3-3 PSF/co-solvent/5wt%PEG 系統 SEM 圖的標號。	116
表 3-4 共溶劑系統中各片薄膜接近表層截面連通性狀態。	117
表 3-5 高過濾效能薄膜的鑄膜液組成與其過濾表現。	161

附錄 B

表 B-1 PSF/co-solvent/5wt%PEG 系統的巨型孔洞、底部結構圖之標號。	190
--	-----

第一章 緒論



1-1. 薄膜簡介

淡水是地球上生命賴以為生的重要資源，也是許多關鍵工業技術中不可或缺的原料。地球被 70% 的水覆蓋，但全球只有 3% 的水是淡水，三分之二是冰凍的冰川和極地冰層而無法利用。人類獲取淡水的途徑有限，世界上約有 11 億人無法獲得水，總共有 27 億人一年中至少有一個月缺水^[1]。由於純淨水是維持生命健康的基本要素，同時也對國家經濟與工業發展至關重要。自二次世界大戰以來，許多發展中國家積極推動工業化發展經濟，加上面臨人口爆炸性的增長，根據聯合國發布的「2022 年世界人口展望」報告中所述，在 2022 年 11 月 15 日，世界的人口已突破 80 億人的大關，表示無論在民生亦或是工業用水，人類對純淨水的需求會不斷攀升^[2]。若沒有乾淨的水，經濟發展和人類健康就會受到影響，工業運營將中斷，食品的供應將受到威脅。

為了解決用水需求問題，加上近年來環保意識抬頭，人們更重視水資源的重新利用並創造循環，廢水淨化程序吸引工程師們的注意，以避免造成不可逆的汙染，同時回收工業中重要的原料。而台灣大學化學工程學系膜分離實驗室致力於發展多相分離技術，為地球環保盡一份心力，其中薄膜分離淨化水程序扮演非常重要的角色。

薄膜為具有選擇性的材料，由於其材料的特殊物理或化學性質，可以阻擋特定物質並讓其他物質通過，而完成分離的效果。而良好的薄膜具有以下優點：高通量、高選擇性和截留率、良好的機械性質、高化學惰性、低生產成本和大規模生產。而如今膜分離技術已廣泛應用於諸多領域，除了水處理（飲用水和廢水處理）之外，還應用於生技產業、食品工業、以及再生能源電池系統...等等。依據薄膜不同的特性，而有不同的分類方式，以下會依據膜材料、驅動力與結構去做分類並介紹。



1-1-1. 薄膜分類—依材料區分

一般而言薄膜材料可分成無機膜與有機膜，其中無機膜又可再分類成金屬膜與陶瓷膜^[3]。金屬膜多由燒結(sintering)金屬粉末（例如鎢、鈮或不銹鋼）製成，然後將它們沉積在多孔基材上。金屬膜的主要用途是用於氫氣分離，材料的選擇主要是鈮及其合金，金屬膜的一個主要缺點是表面毒化效應。陶瓷膜由金屬（鋁或鈦）和非金屬（氧化物、氮化物或碳化物）組成。由於惰性，它們通常用於強酸性或鹼性環境。陶瓷膜的缺點是對溫度非常敏感，容易導致膜裂開，其中沸石膜具有高度均勻的孔徑，因此常用於高選擇性氣體分離。其材料還具有催化特性，有利於催化膜反應器應用。沸石膜的缺點包括相對較低的氣體通量和較厚的厚度以防止裂縫和針孔。與有機膜相比，無機膜具有高熱穩定性和化學穩定性、不易被微生物降解以及污染後易於清洗等優點。然而，由於承受壓降差異所需的特定厚度要求，無機膜往往具有更高的投資成本。

有機膜被廣泛應用於工業上，其組成為合成高分子或天然聚合物。合成高分子的包括聚砜(polysulfone)、醋酸纖維素(cellulose acetate)和聚偏二氟乙烯 (PVDF)等，而天然聚合物包括橡膠、羊毛和纖維素。

合成高分子是通過一種單體的聚合或兩種單體的共聚合成的。高分子有 3 種構型：直鏈如聚乙烯、支鏈如聚砜和交聯結構如苯酚-甲醛。直鏈型高分子更易溶於有機溶劑。它們隨著溫度升高變得更柔韌或具可塑性，又被稱為熱塑性聚合物。另一方面，交聯聚合物幾乎不溶於有機溶劑。它們不會隨著溫度升高而軟化，被稱為熱固性聚合物。

高分子的選擇必須基於製膜技術和其用途。例如，高分子需對過濾物具有低親和力，而在長操作下形成濾餅，而面臨膜垢產生進而降低過濾效能問題。在高分子選擇和有機膜製造中也需考慮鏈相互作用、鏈剛性、官能基極性和立體異構現象等性質。



1-1-2. 薄膜分類—依驅動力區分

當在膜的兩側施加驅動力(driving force)時，流動性分子或離子會被薄膜分子阻擋，而造成流動速率的不同，進而讓物質分離。依據不同的驅動力而將膜分類成以下四種：濃度差驅動膜(如血液透析, hemodialysis)、溫度差驅動膜(如薄膜蒸餾, MD)、電壓差驅動膜(如電容去離子技術, MCDI)，最後一種為壓力差驅動膜，因為其具有操作便利、穩定性高、成本低廉等優勢，而成為最被廣泛應用的驅動力^[4]。依不同的孔洞大小，壓力差驅動膜共分類為以下四種過濾系統：微過濾(microfiltration, MF)、超過濾(ultrafiltration, UF)、奈米過濾(nanofiltration, NF)和逆滲透(reverse osmosis, RO)，如圖 1-1 所示。

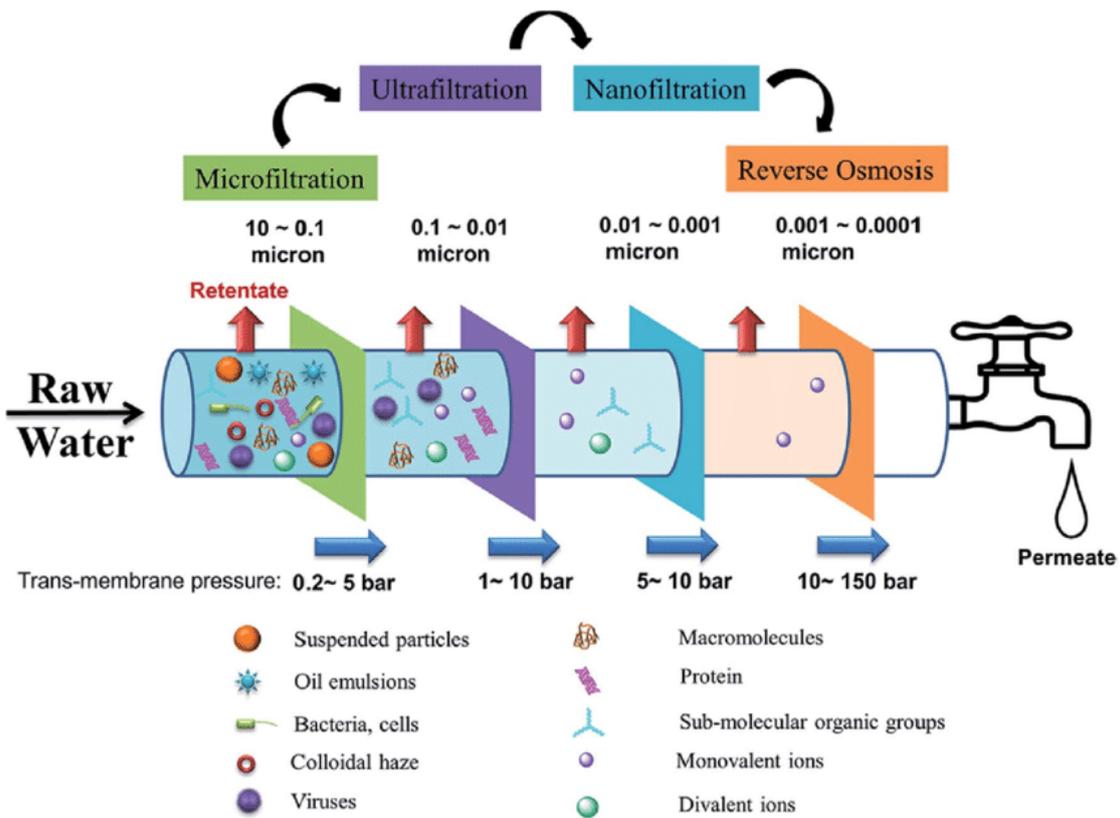


圖 1-1 不同種類的壓力驅動膜的孔洞大小與過濾物質示意圖^[5]。

微過濾程序主要去除粒徑大於 0.1 微米的顆粒。一般來說，懸浮微粒和大型膠體被阻擋，而大分子和其他易溶解的固體會通過為 MF 膜。超過濾可去除 0.1 至 0.01 微米的大分子。所有鹽類與更小的分子都穿過膜。被膜過濾的粒子包括膠體、蛋白質、微生物污染物和大的有機分子。奈米過濾是更為微小的薄膜，它可以過濾的分子大小在 1 至 10 奈米左右的顆粒，主要被阻擋物質的分子量大約為 200-400 Da 的有機分子。此外，UF 薄膜對鹽類的截留率介於 20%~98%，主要應用為去除二價離子(如水質軟化)，若是要去除更微小的衣架梨子，通常採用逆滲透過濾程序，RO 膜可其最主要的應用為海水淡化，全世界每天約有十億加侖的純水是用 RO 膜來製備。但隨著薄膜孔徑的大小減少，操作壓力差也會越大，過濾程序也就更加耗能、薄膜機械強度的條件也會更高^[6]。

1-1-3. 薄膜分類—依結構區分

依據薄膜結構，可分成無孔膜與多孔膜，多孔膜可依截面結構再細分成對稱膜與不對稱膜。多孔膜主要用於微過濾和超過濾使用，分離基於顆粒大小。為了實現高選擇性，膜上的孔徑需要比過濾物的顆粒還小。多孔膜的一個缺點是膜垢會導致通量隨時間下降，尤其當膜垢卡在膜內部時，清洗難度會增加許多。化學和熱穩定性也是選擇多孔材料時要考慮的重要因素，因為溫度和濃度會影響膜的選擇性和通量。

無孔膜主要用於逆滲透、奈米過濾或氣相中的分子分離。膜是緻密的薄膜，滲透物透過壓力、濃度或電壓梯度擴散通過。無孔膜的缺點是通量低；因此，無孔膜通常做得非常薄，並以不對稱薄膜做為基材。



1-2. 薄膜製備方式

高分子膜製造技術的選擇取決於高分子種類和所需的膜結構。通常用於製備高分子膜的技術包含以下幾種^[7]：

(1) 燒結法(sintering)：

此方法是從有機材料和無機材料中獲得多孔膜。將具有一定尺寸顆粒的粉末壓製成薄膜或板材，並在剛好低於材料熔點的溫度下燒結。粉體的粒徑是決定膜孔徑大小的主要參數。這種製膜手法主要是應用在溶解力低的高分子，如熱固性聚合物等。

(2) 拉伸法(stretching)：

在拉伸技術中，聚合物粉末在接近其熔點的溫度下被擠出，並伴隨著快速拉伸。退火冷卻後，擠出的薄膜垂直於拉伸方向進行拉伸。這會導致薄膜部分斷裂，並獲得相對均勻的孔隙。此方法多製備出對稱膜，用於易結晶高分子材料。

(3) 軌跡蝕刻法(track etching)：

是讓無孔高分子薄膜被高能重離子照射，導致在被照射的高分子薄膜上形成線性損壞的軌跡。然後將薄膜浸入酸或鹼浴中，聚合物沿著軌跡被蝕刻掉，形成均勻分佈窄的圓柱形孔隙。

(4) 模板浸出法(template leaching)：

適用於不溶於一般有機溶劑的聚合物，可製備出多孔膜，也適用於玻璃、金屬、陶瓷等。在該技術中，由膜材料基質和可浸出物的混合物製備均質膜。可浸出物可以是具可溶性的低分子量固體和液體，甚至是聚合物材料。薄膜製備完成後，透過適當的化學處理去除可浸出物。

(5) 相轉換法(phase inversion process)：

此方法是將勻相(homogeneous)的高分子溶液，改變外部條件使其在熱力學狀態上變得不穩定，並轉化成兩相，其中一相高分子濃度較高的高分子富相(polymer-rich phase)與高分子濃度低的高分子貧相(polymer-poor phase)，前者會形成薄膜結構的支架，而後者則會形成孔洞。這種製程由於操作便利且成本低廉，如今已被廣泛應用商業膜上，此技術可以獲得多種形態的膜，從具有非常多孔結構的微過濾膜，到更緻密的逆滲透膜，再到具有完全無缺陷結構的氣體分離和滲透蒸發膜，均有其蹤影。依據誘導相分離的驅動力形式，相轉換法可分為以下三種：

1-2-1. 熱誘導式相分離法(Thermal-Induced Phase Separation, TIPS)

由於高分子在不同的溫度狀況下有不同的溶解度，當溫度改變的過程中，高分子會因為溶解度下降而分相，進而形成相分離，這種方法稱作為熱誘導式相分離法。這種現象可以用吉布斯混合自由能(Gibbs free energy of mixing, ΔG_{mix})來解釋，混合自由能公式如下：

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad \text{式 1-1}$$

其中 ΔH_{mix} 為混合焓(enthalpy of mixing)， ΔS_{mix} 為混合熵(entropy of mixing)，以熱力學的角度來說，當 $\Delta G_{mix} < 0$ 時則溶液混合會自發性地發生，從圖 1-2 可看到 ΔG_{mix} 的值會因狀態不一樣而有所不同，當溶液達到(d)狀態($\Delta H_{mix} > 0$ 且低溫)時， ΔG_{mix} 會在特定比例下會呈現正值，表示系統處於不穩定狀態。

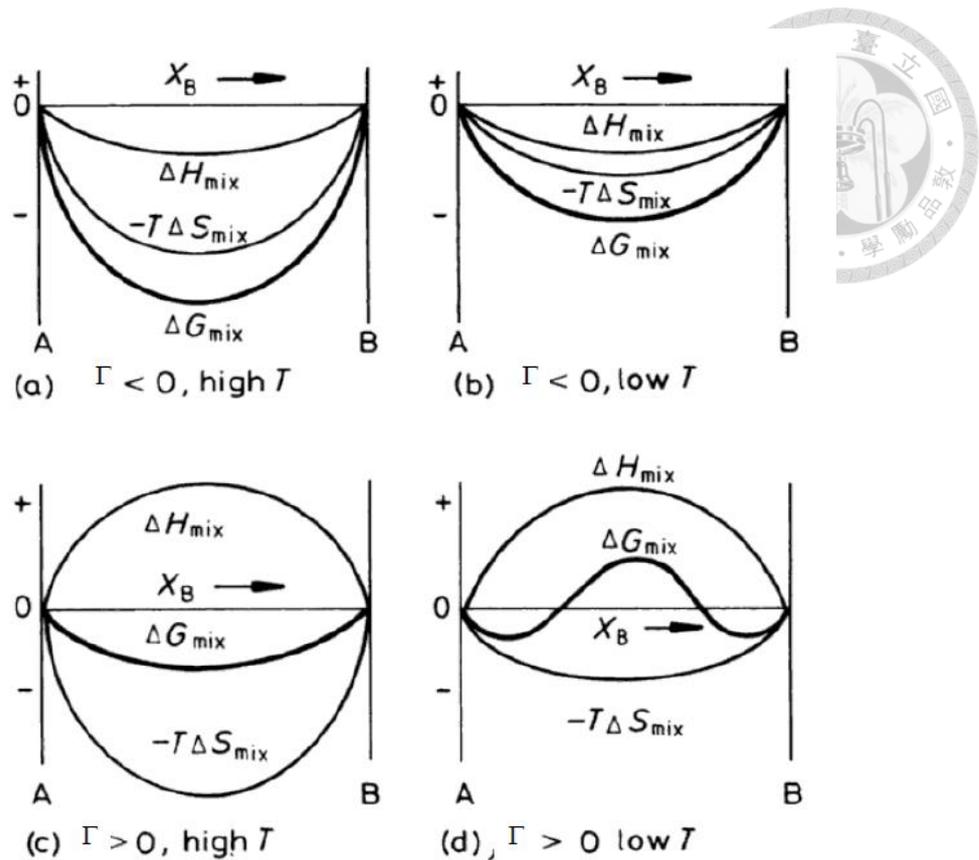


圖 1-2 不同狀態下 ΔG_{mix} 對溶液組成的曲線^[8]。

我們可以將 ΔG_{mix} 對組成分別進行一次、二次為分，根據其正負值將系統化分為介穩區(meta-stable region)與非穩區(unstable region)，再將不同溫度下的的介穩區與非穩區畫出溫度對組成的相圖，如圖 1-3 所示。而從相圖的臨界點狀態可再細分為 UCST(upper critical solution temperature)與 LCST(lower critical solution temperature)，如圖 1-4 所示。UCST 的臨界點在高溫處，表高分子溶解度會隨著溫度的提高而增加，相反地，LCST 的臨界點則在低溫處。熱誘導相分離法便是參考此相圖，透過改變溫度(通常是降溫)讓高分子的溶解度下降，使其從單相區進入到多相區，而形成相分離，從圖 1-3 下方可以看出此系統為 UCST，另外在不同的溫度與高分子濃度均會產生不一樣的結構，故在熱誘導相分離法中，溫度、濃度為十分重要的參數之一。

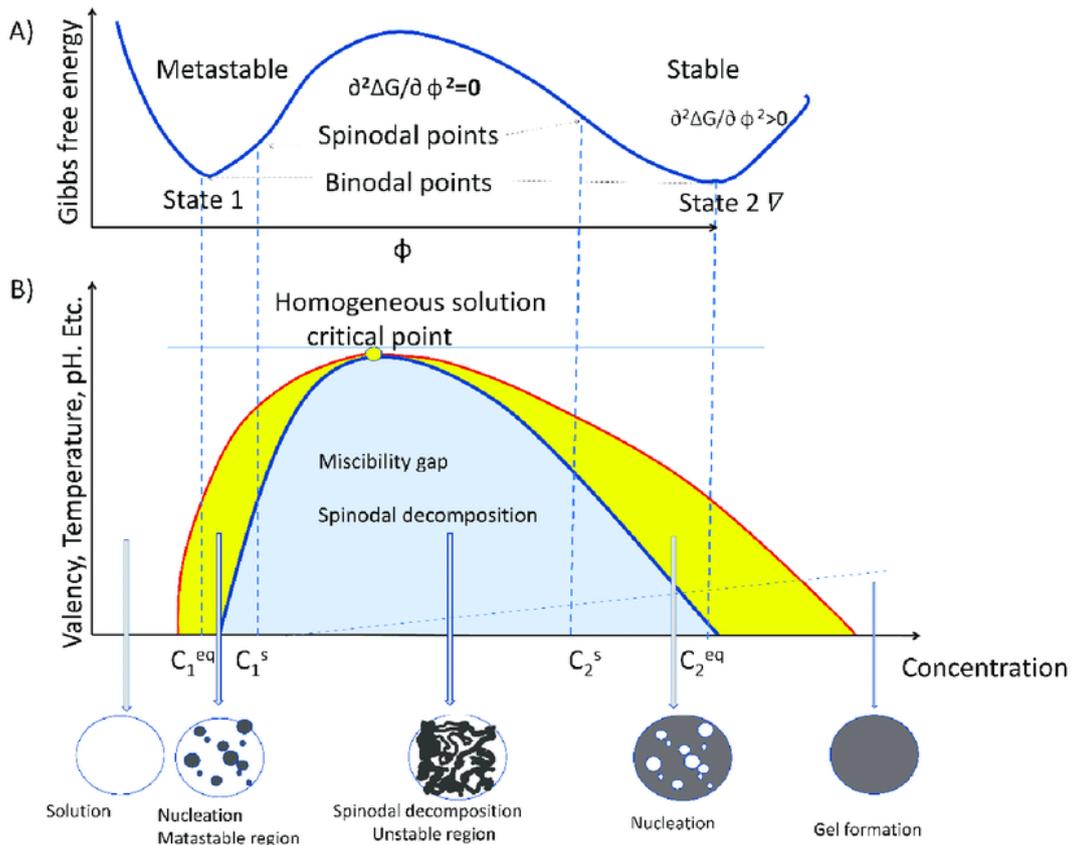


圖 1-3 溫度對組成的相圖與其對應的吉布斯混合自由能圖^[9]。

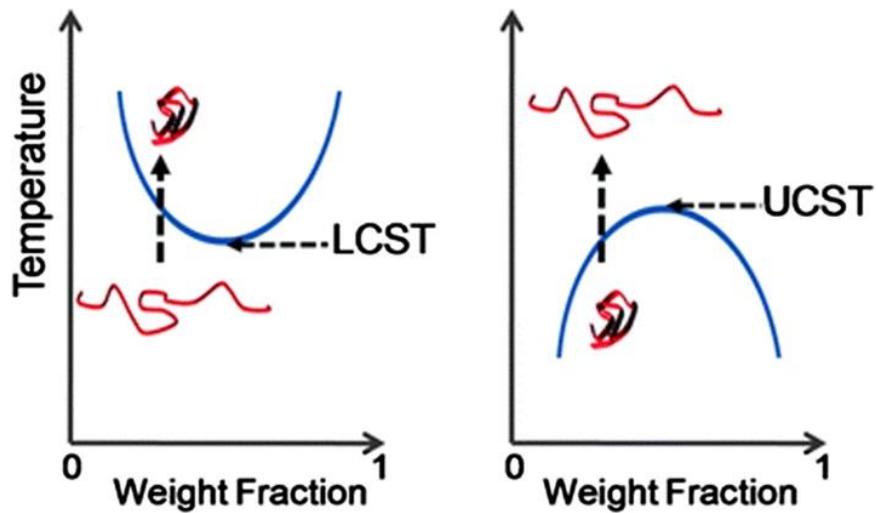


圖 1-4 溫度對組成的相圖與其對應的吉布斯混合自由能圖^[10]。



1-2-2. 化學誘導式相分離法 (Chemically-Induced Phase Separation, CIPS)

相較於熱誘導式相分離法是透過改變溫度來影響吉布斯自由能，化學誘導式相分離法則是改變熵使溶液進入不穩定狀態，而產生相分離。化學誘導式相分離法又稱聚合誘導式相分離法(Polymerization-Induced Phase Separation,PIPS)或是反應誘導式相分離法(Reaction-Induced Phase Separation,RIPS)，其最初為均勻的單體溶液，藉由溶液內部發生聚合反應，使高分子的分子量逐漸增加，混合熵也隨著分子數減少而降低，最後整個系統進入熱力學不穩定區，而發生相分離然後固化成膜。這類製程可藉由調整反應速率或是單體種類等參數來控制其結構，另外高分子的玻璃化轉變溫度也會影響其最終結果。而考慮到膜的熱穩定性、化學穩定性或機械穩定性，聚合而成的高分子多為熱固性材料(例如環氧樹脂等)，然而，熱固性聚合物同時也有易脆、易斷裂等缺點^[11]。

1-2-3. 非溶劑誘導式相分離法 (Nonsolvent-Induced Phase Separation, TIPS)

除了溫度變化外，添加第三種物質(非溶劑)引起的組成變化也會導致相分離，而這種方式又稱為非溶劑誘導相分離法。此製程主要是讓無法溶解高分子的非溶劑進入系統中，使非溶劑被萃取出來，在整個組成變化的過程中，由於溶劑逐漸被抽離使整個系統高分子濃度上升，溶解度降低，進而導致系統進入不穩定狀況，而形成相分離。非溶劑誘導相分離法可根據非溶劑的差異分為以下三者：乾式法、濕式法與蒸氣誘導式相分離法^[12]，三者的差異如下表 1-1 所示。

表 1-1 非溶劑誘導相分離法的種類比較。

	乾式法	濕式法	蒸氣誘導相分離法
非溶劑種類	空氣或惰性氣體	液態非溶劑	蒸氣
質傳速率	慢	快	中
膜孔大小	小	大	中

乾式法(dry method)為最簡單的成膜方式，主要是將高分子溶解於易揮發溶劑中，再將溶液靜置於空氣或惰性氣體之中，使溶劑揮發。通常可以藉由改變環境溫度來調整質傳速率，而改變膜的結構。乾式法的特點是質傳速率較為緩慢，形成孔洞較小、結構較緻密的膜，因此大部分的氣體分離膜均使用此方法製膜。

濕式法(wet method)，又被稱做 immersion precipitation 或是 liquid-induced phase separation(LIPS)，大多數市售膜都是通過濕式法製備而成的，做法是將高分子溶液倒入在合適的平板上，並泡入含有液態非溶劑(通常為水)的凝聚槽中，使溶劑快速的離開高分子溶液中，而產生相分離。由於濕式法的質傳速率非常快，製備出來的膜孔洞也較大，此法可以透過調整多項參數來控制薄膜結構，包括溶劑與非溶劑的選擇、凝聚槽溫度、添加劑濃度與種類等等，也因此這類製程應用較為廣泛。

蒸氣誘導相分離法(vapor-induced phase separation, VIPS)過程中，高分子溶液的相分離是由非溶劑蒸汽滲透到鑄膜液中引起的。其製程步驟是一開始將高分子溶液暴露於非溶劑蒸氣(通常為水蒸氣)一段時間，讓溶液吸收蒸氣以改變其組成，隨後將鑄膜液泡如非溶劑中，使其完全固化成膜。此種方法可以透過控制空氣的溫度、濕氣、溶劑蒸氣壓、暴露空氣的時間等參數，來控制質傳速率、時間，以調整薄膜結構。由於蒸氣誘導相分離法結合了乾、濕式法，也因此其質傳速率與膜的孔洞大小介於兩者之間。

不同於只有雙成分相的熱誘導相分離法，加入非溶劑使非溶劑誘導相分離法的系統更為複雜，形成有一個由高分子、溶劑與非溶劑組成的系統。綜觀來說，所有的非溶劑誘導相分離法都基於相同的熱力學原理，最主要是由溶劑的質傳速率來影響其成膜結構，使用者可依據欲分離物質種類來決定開發材料與製程。而乾式法與蒸氣誘導相分離法因為牽涉到溶劑揮發的情形，加上許多易揮發的強溶劑伴隨著較高的毒性，因此容易導致環境的污染。為此工業上多利用濕式法來製膜，而本研究便是利用此法製備出聚砜薄膜，詳細製膜步驟會在下一個章節做進一步的介紹。



1-3. 濕式法的成膜步驟及其影響

濕式法的成膜步驟可分成六個步驟，示意圖如下圖 1-5。而以下會針對每一個步驟加以說明：

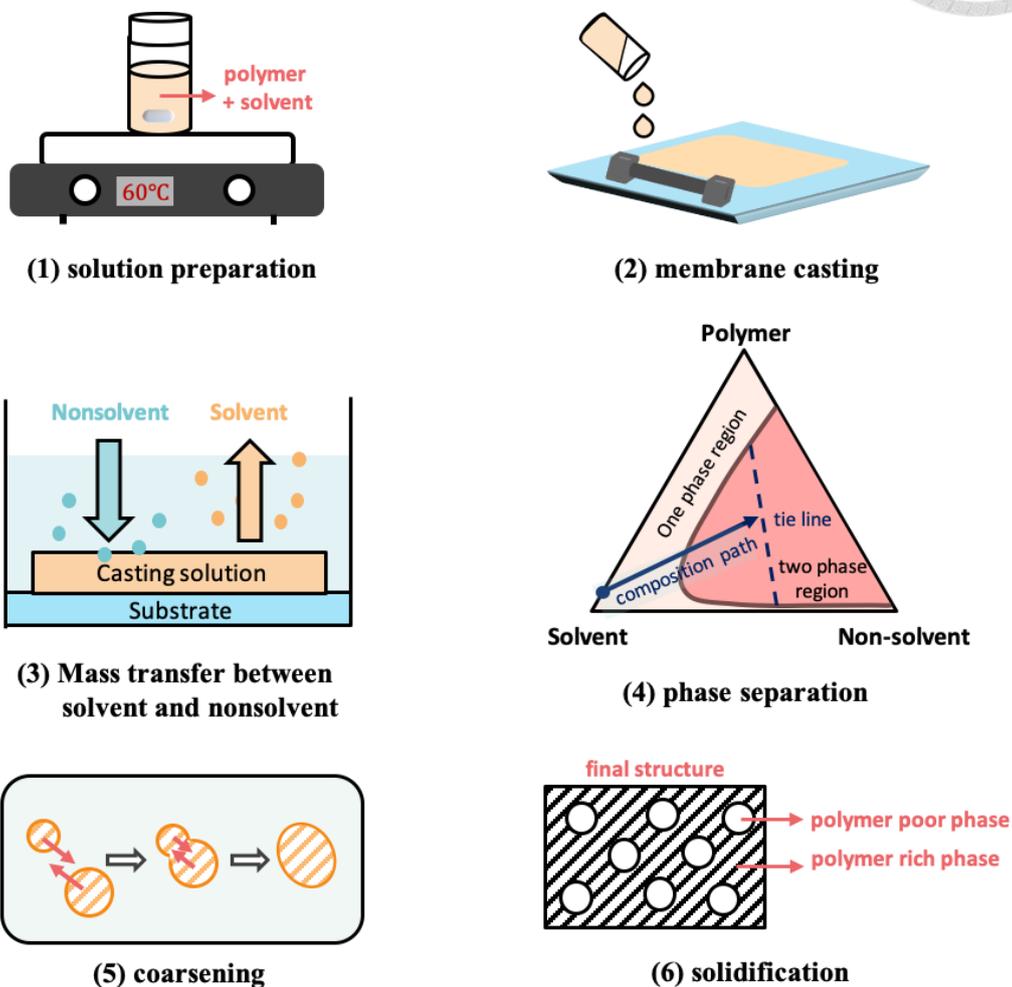


圖 1-5 濕式法主要成膜程序^[13]。

(1) 配製高分子溶液(solution preparation)

配製高分子溶液前，高分子與溶劑的種類與比例以及其外在環境需要審慎思考，最主要目的是為了使高分子完全溶解於溶劑。

鑄膜液(casting solution)中的物質（如高分子、溶劑、添加劑等）之間的相互作用可以影響高分子在溶液中的溶解度，為了預測他們的互溶性質，因此我們引入漢森溶解度參數(Hansen solubility parameter, HSP)^[14]來做參考，其關係式如下：

$$\Delta\delta^2 = \Delta\delta_d^2 + \Delta\delta_p^2 + \Delta\delta_h^2$$

式 1-2

其中 $\Delta\delta$ 為溶解度參數差值(solubility parameter difference)，而 $\Delta\delta_d$ 、 $\Delta\delta_p$ 、 $\Delta\delta_h$ 分別為分散力、偶極力與氫鍵造成兩者之間作用力的能量差。 $\Delta\delta$ 越小，表分子間作用力越強，互溶性也就越好，而溶劑越接近 good solvent，反之 $\Delta\delta$ 越大，表示分子間作用力越弱，也就不易互溶，因此溶劑也越接近 poor solvent。

另外這三個參數可被視為三個維度（也稱為漢森空間）中的一個點的坐標，如圖 1-6 所示。在這個三維空間中，兩個分子距離越近，它們就越有可能相互溶解。為了確定兩個分子（通常是高分子和溶劑）的參數是否在範圍內，需要找出高分子相互作用半徑 R_0 (interaction radius)的值。這個值決定了漢森空間的球體半徑，它的圓心就是三個漢森參數。為了計算漢森空間中漢森參數之間的距離 R_a (distance between Hansen parameters)，使用以下公式：

$$R_a^2 = 4(\Delta\delta_d)^2 + \Delta\delta_p^2 + \Delta\delta_h^2$$

式 1-3

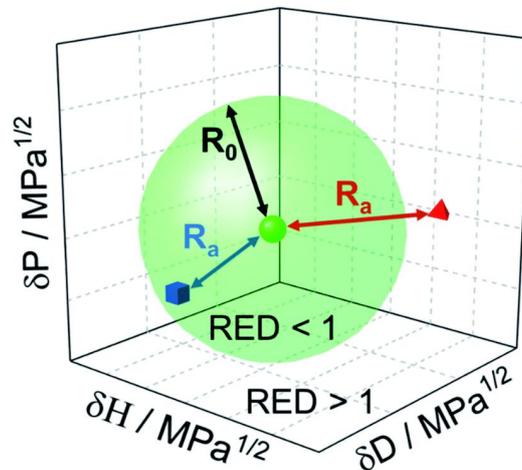


圖 1-6 三維空間下高分子及其溶劑的漢森空間示意圖^[15]。

而兩者相除可得相對能量差(relative energy difference, RED)：

$$RED = \frac{R_a}{R_0}$$

式 1-4

RED < 1時分子可互溶，RED = 1表示可部分溶解，RED > 1則不互溶。

(2) 刮製成膜(membrane casting)

將配製完的鑄膜液倒在平面基材(substrate)上，基材可以依需求選擇不織布、玻璃板或鐵氟龍板等材料，接著利用刮刀(一般厚度介於 50-500 μm 之間)將鑄膜液刮成薄膜，而其黏度同時會影響刮膜難度，黏度太高會導致刮膜的阻力太強，然而黏度太低卻可能使刮膜速度太快，使後續成膜過程會產生收縮的問題。過低或過高的黏度會增加刮膜的難度，同時也會影響後續的質傳速率。綜合來說，刮膜速度要隨著黏度變化而調整，部分實驗室會使用自動刮膜機以避免人為誤差。

(3) 溶劑與非溶劑的質傳交換(mass transfer between solvent and nonsolvent)

在 1-2-3 章節有提到，非溶劑誘導相分離法中非溶劑的選擇會影響溶劑與非溶劑的質傳交換速率，進而影響薄膜的結構。同樣的邏輯，在濕式法中，溶劑與非溶劑的種類也會影響其質傳速率，由於在此步驟需要將鑄膜液放入大量的非溶劑中，因此非溶劑多選擇成本較低的水或是乙醇，在研究部分多選擇改變溶劑的種類來改變其質傳速率。當質傳發生的同時，溶劑會漸漸地被抽離系統當中，而使其組成發生改變，這種變化途徑可從高分子、溶劑、非溶劑的三相圖來看，在後面的章節對相圖做更深入的介紹。

(4) 相分離(phase separation)

隨著溶劑離開與非溶劑進入整個系統，溶液從單相區進入兩相區，在這個階段溶液處於熱力學不穩定的狀態，依據熱力學的理論，系統會傾相向往能量低的狀態移動，故當系統組成在圖 1-7(a)中 A、B 兩點之間的時候，由於吉布斯自由能處於相對高點，為使整體能量降低，系統會沿著 tie line 發生相分離，形成高分子富相(A)與高分子貧相(B)。而質傳速率會影響系統組成在兩相區的位置，進而影響其結構，整個相分離過程牽涉到複雜的熱力學與動力學的理論，而這部分

會在後面詳加說明。

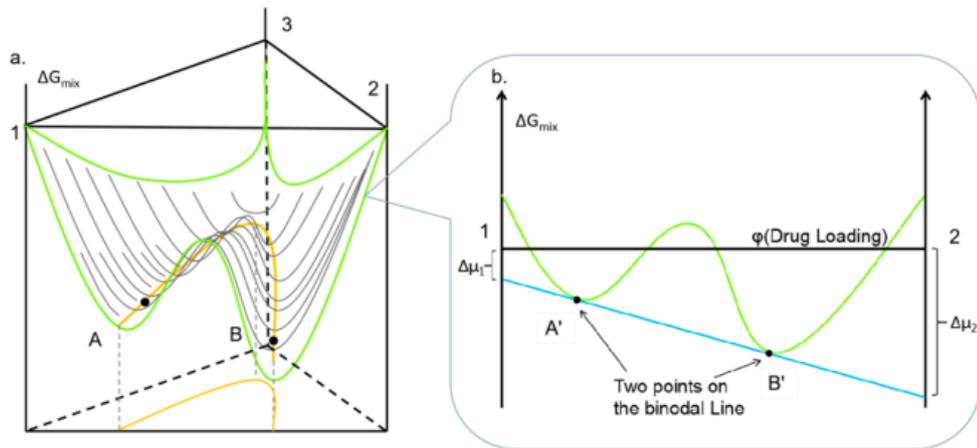


圖 1-7 (a)三成分系統恆溫吉布斯自由能面示意圖(綠線)，橙色線表示恆溫下的兩相區範圍；(b)在恆溫下雙成分系統的吉布斯自由能曲線圖^[16]。

(5) 合併(coarsening)

發生相分離之後，若高分子富相與貧相彼此的界面能(interfacial energy)過高，且富相仍具有移動能力時，兩相會相互靠攏合併以降低接觸面積，並降低系統的界面能。合併速率會和界面能成正比，與溶液黏度成反比^[17,18]，因此高分子濃度、添加劑分子量、溶劑強弱均會對合併程序產生影響。而合併的過程也會增加薄膜孔洞大小，同時降低膜孔的連通性。

(6) 高分子固化(solidification)

相分離之後高分子富相的溶劑會持續地被抽離系統，導致高分子濃度持續攀升，整體黏度也持續增加，高分子移動能力也隨之下降。而當高分子濃度高於膠化濃度(gelation concentration)時，高分子會完全喪失移動能力，最終固化成膜，而當固化的行為也會伴隨著合併現象的終止^[19]。



1-4. 非溶劑誘導式相分離法成膜理論

非溶劑誘導相分離法的成膜理論可以從兩個層面去作探討：熱力學與質傳動力學，兩者對薄膜最終結構有相當程度的影響，以下會分別為此加以介紹。

1-4-1. 熱力學

當談到非溶劑誘導相分離時，必須先從高分子、溶劑、非溶劑三者的恆溫狀態下相圖開始介紹，如圖 1-8 所示。

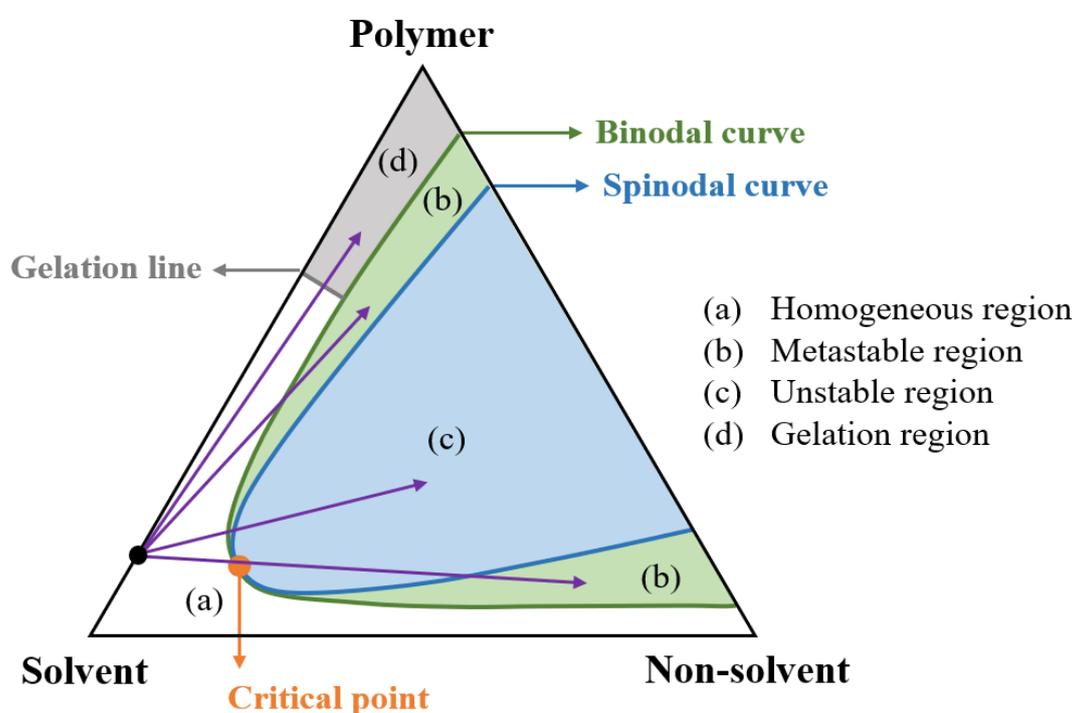


圖 1-8 恆溫系統下三成分熱力學相圖。

從上圖中三角形的角代表高分子、溶劑或非溶劑的純物質，位於三角形的邊表示由雙成分的混合物，三角形內的任何一點為這三種成分的混合物。在該區域中可以觀察到膠化線(gelation line)與液—液相分離線(binodal curve)，兩條線將整個相圖劃分為三個區域，分別是：單相區(homogeneous region, 圖 1-8(a))、兩相區(圖 1-8(b).(c))、圖 1-8(b))與膠化區(gelation region, 圖 1-8(d))。從下圖 1-9 中可以看到各成分的吉布斯混和自由能，可以依據每一條 tie line，將自由能對其組成做一

次微分，其值為零的區域畫成一條 binodal curve，做二次微分為零則可得到 spinodal curve，這兩條線會交會於一點臨界點(critical point)，其數學意義代表三次為分為零。而 binodal curve 與 spinodal curve 可將兩相區劃分成介穩區 (metastable region, 圖 1-8(b))與非穩區(unstable region, 圖 1-8(c))，介穩區的物理意義是其相分離速率不會太快，相反地，在非穩區相分離會快速地發生，這會導致兩者形成截然不同的結構。

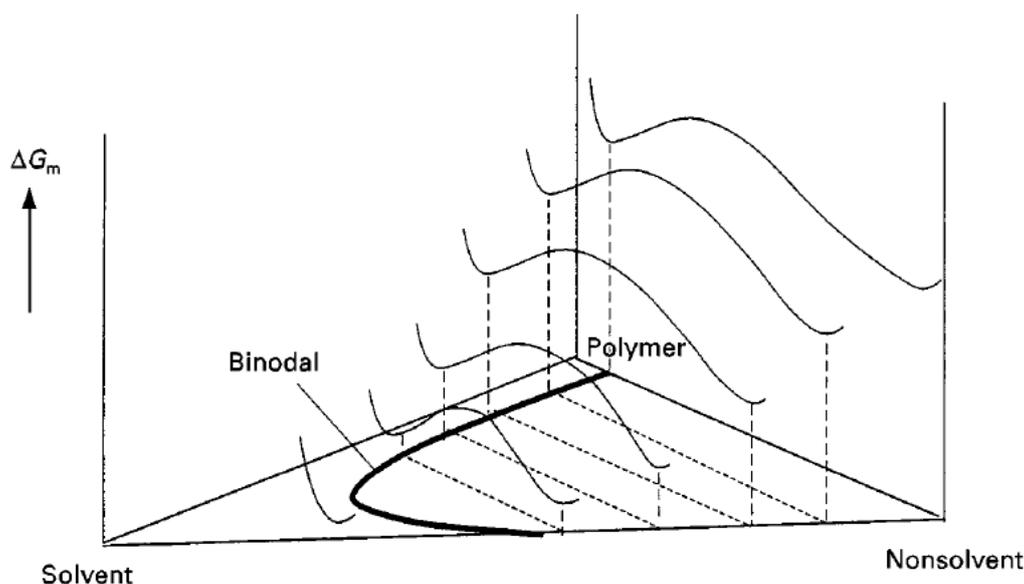


圖 1-9 三成分系統的組成與混合自由能(ΔG_m)的關係圖^[20]。

非溶劑誘導式相分離法通常是從高分子與溶劑軸上的一點開始，當然也有研究^[21]把非溶劑當作添加劑來促使系統更快進入兩相區，而其起始位置就不在軸上。當移動到不同區域會形成不同的結構，如下圖 1-10 所示。當系統依 A 路徑進入膠化區，高分子濃度會快速地提升，而形成緻密的結構；若沿著 B 路徑進入上左上方的介穩區，則形成高分子富相連續、貧相不連續的細胞狀(cellular)結構；若是走 C 路徑進入非穩區，會導致高分子富相、貧相均有高度連通性，呈現雙連續(bi-continuous)結構；若是依 D 路徑載右下方的介穩區發生相分離，會形成顆粒狀(nodular)結構。使用者可依其目的選擇適當的路徑來製膜，其路徑取決於溶劑與非溶劑的質傳交換速率，這部分會在下一章的動力學做介紹。

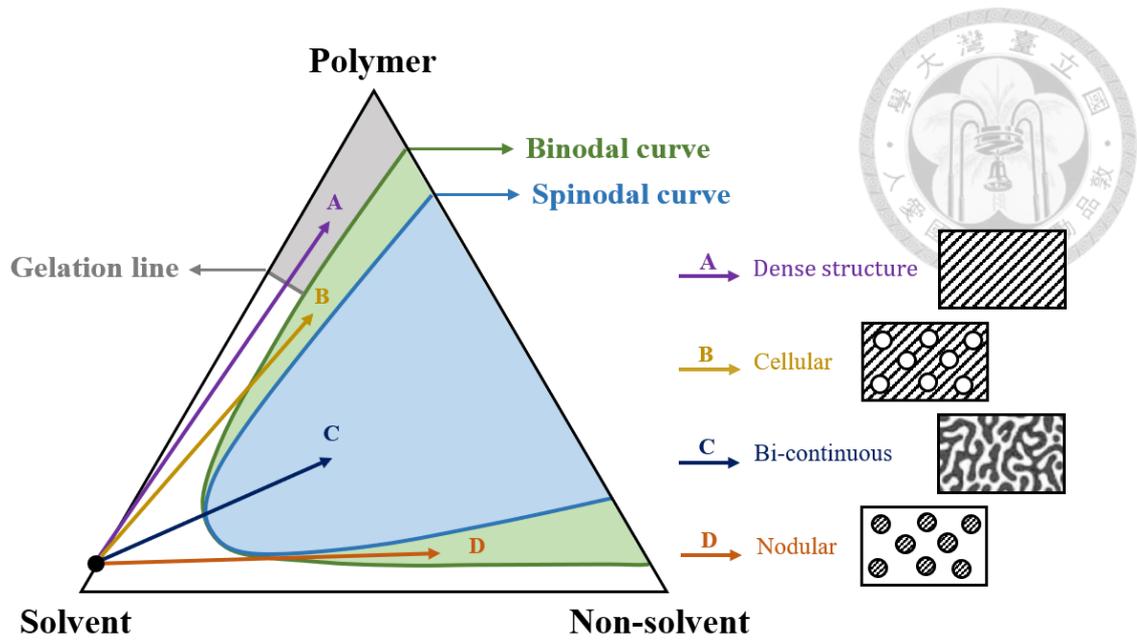


圖 1-10 非溶劑誘導式相分離法在相圖的移動路徑與其對應的結構。

除了改變路徑可以改變其最終結構以外，也可以改變系統的熱力學性質，有研究提到加入添加劑能有效地改變 binodal curve 與 spinodal curve 的位置^[22]。另外工業上也經常在低溫環境進行製膜的程序^[23]，根據吉布斯混和自由能公式 $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ ，溫度越低則混和自由能會越大，讓系統更容易進入相分離區，如圖 1-2 所示。而從下圖 1-11 可見隨著溫度的提升，兩相區的範圍會隨之減小。

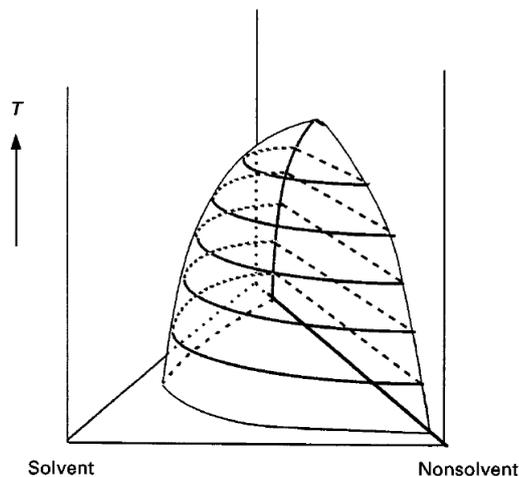


圖 1-11 三成分系統在不同溫度下的 binodal curve^[20]。



1-4-2. 質傳動力學

通過非溶劑誘導相分離法製備薄膜，不能僅用熱力學來描述，還必須考慮動力學，因為在成膜過程中並非一直處於平衡狀態。因此在這個章節，會以微觀的角度去了解系統在做質傳交換時的動態行為。

在談到膜形成的熱力學概念須根據三個成分進行討論：高分子、溶劑與非溶劑。濕式法的成膜過程中，高分子溶液會先倒在基材上，並浸入非溶劑當中。此時會立即發生質傳現象，溶劑會被移除到系統外，擴散至非溶劑中(J_S)，而非溶劑將擴散至系統(J_{NS})中，如圖 1-12 所示。在質傳交換一段時間段之後，溶劑和非溶劑的交換已經進行到兩相區使其熱力學性質不穩定並且發生相分離。

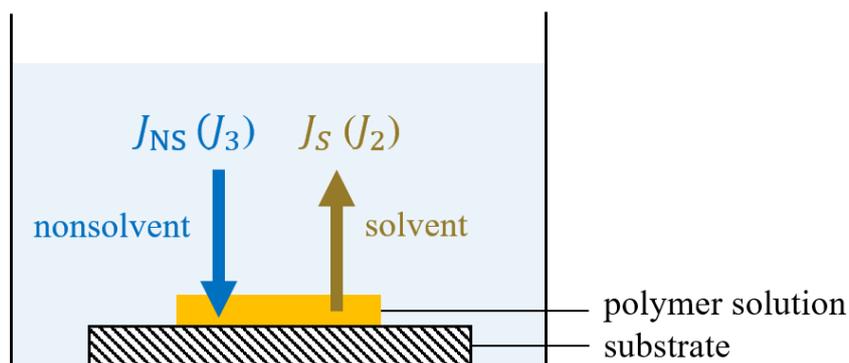


圖 1-12 濕式法質傳交換式意圖。

由於不同深度的質傳速率會有所不同，使高分子在各點濃度也不盡相同，因此最終結構會形成不對稱薄膜。然而不太可能非常準確地測量質傳過程中各成分隨時間的變化，因為薄膜厚度只有幾微米的數量級，且膜形成有時會瞬間發生，所有成分變化都必須在非常短的時間內對位置和時間進行測量。因此若是能膜組化各成分的組成比例，則可以更容易去了解各種參數對膜結構和性能的影響。



1-4-2-1. 三成分系統動力學模型

學者科恩及其團隊^[23]以理論模擬非溶劑誘導式相分離的質傳現象，從那時起，模型已被修正多次，以更好地描述非理想的複雜多組成質傳系統。三成分系統由高分子(1)、溶劑(2)與非溶劑(3)所組成，組成的變化是由溶劑 (J_2) 和非溶劑 (J_3) (參見圖 1-12) 在系統中的擴散所引起，系統中任何一點的擴散可以用下式表示：

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} \frac{\partial \mu_i}{\partial z} = -L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial z} \quad (i = 2,3) \quad \text{式 1-5}$$

其中 D_i 是擴散係數(diffusion coefficient)， R 為氣體常數(gas constant)， T 為絕對溫度， L_i 為滲透係數(permeability coefficient)， $\partial \mu_i / \partial x$ 為化學勢(chemical potential)梯度，是系統中任一點組成 i 的傳質驅動力。從上述方程式可以看出，高分子、溶劑、非溶劑系統中由作為驅動力的化學勢梯度決定，這意味需要化學勢的資訊，這部份 Flory-Huggins 理論給出了吉布斯自由混合能的表達式，對於三成分系統（高分子、溶劑、非溶劑），其式子如下：

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3) \quad \text{式 1-6}$$

其中分子 i 的莫爾數和體積分率分別為 n_i 和 ϕ_i ， χ_{ij} 為 Flory-Huggins 交互作用參數(the Flory-Huggins interaction parameter)。在三成分系統中，存在三個相互作用參數： χ_{12} （高分子/溶劑）、 χ_{13} （高分子/非溶劑）和 χ_{23} （溶劑/非溶劑），而這些參數可從文獻或是實驗中獲得。

而在大多數情況下，鑄膜液厚度和膜最終厚度存在著巨大差異。這意味著在形成過程中，非溶劑與鑄膜液的邊界會移動，如下圖 1-13。在濕式法過程從時間 $t=0$ 開始，接著溶劑將會擴散出系統，而非溶劑將擴散進入鑄膜液。如果溶劑擴散速率大於非溶劑擴散速率 ($J_2 > J_3$)，則界面會向下偏移，即厚度減小。這個過程將持續到達到平衡（在時間 $t=\infty$ ），並且膜已經形成。

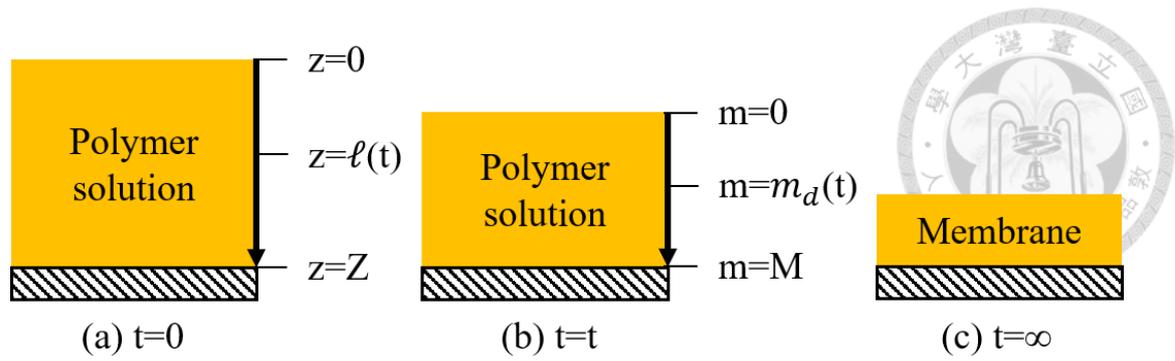


圖 1-13 不同時間的鑄膜液厚度示意圖。(a)原始座標與鑄膜液初始型態、(b)引入新座標與鑄膜液在質傳過程的型態、(c)最終成膜型態。

為了充分描述涉及移動邊界的擴散過程，必須定義新的位置坐標 m (圖 1-13(b))，其物理意義為在 z 位置上，單位面積高分子的體積， $m=0$ 的位置將永遠在鑄膜液與非溶劑的界面，不會隨時間而變：

$$m(z, t) = \int_{surface}^z \phi_1(z, t) dz \quad \text{式 1-6}$$

若不考慮時間因子，則可推導下式 1-8：

$$(dm)_t = \phi_1(dz)_t \quad \text{式 1-7}$$

在 m 座標中：

$$\frac{\partial(\phi_i/\phi_1)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial m} \quad (i = 2,3) \quad \text{式 1-8}$$

將式 1-5、1-8、1-9 三者做結合，則可得：

$$\frac{\partial(\phi_i/\phi_1)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial m} = \frac{1}{RT} \frac{\partial}{\partial m} \left(D_i \phi_i \frac{\partial \mu_i}{\partial m} \right) \quad (i = 2,3) \quad \text{式 1-9}$$

搭配其初始與邊界條件：

$$\begin{aligned} \phi_i(m, 0) &= \phi_i^{(I)} \\ \phi_i(0, t) &= \phi_i^{(S)} \\ J_i(M, t) &= 0 \end{aligned} \quad \text{式 1-10}$$

其中 $\phi_i^{(I)}$ 為成分 i 初始體積分率， $\phi_i^{(S)}$ 為成分 i 在界面上的體積分率。

從上一章節提到決定相分離的狀態取決於系統在相圖的位置，及各成分的濃度比例。式 1-10 可以計算這些三成分各自的濃度與時間的關係，因此，在系統中的任何時間和任何位置，都可以計算發生的相分離時的成分組成。但是此模型中涉及許多假設和簡化，包括其不考慮熱效應、結晶發生和相對分子質量分佈。儘管如此，該模型可用於初步估計系統相分離的狀態以及其質傳路徑。

1-4-2-2. 成膜路徑—依時間討論

在 1-4-1 的章節有提到，不同的移動路徑可能會產生不同的結構，而成膜路徑可依時間與鑄膜液深度兩項變數做分類。本節將探討隨時間的變化，其組成的移動路徑方向；而下一章節則會討論不同深度對其組成所畫出的合成路徑圖。在 1-4-2-1 的章節有推導各時間、位置的組成，目的是為了成膜過程中的組成變化以外，從式 1-10 中也能再進一步推導出非溶劑與溶劑擴散速率的比值^[24]，其值圍成膜路徑的重要參數，如下圖 1-14 所示。

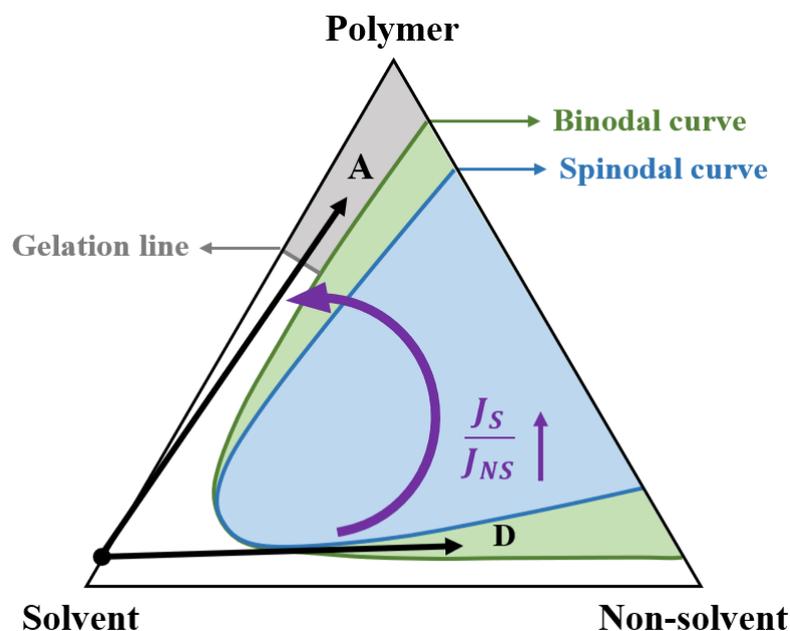


圖 1-14 成膜移動路徑與擴散速率相對關係圖。



1-4-2-3. 成膜路徑—依鑄膜液深度討論

本節將區分導致兩種不同類型的成膜形態與相分離過程，在系統進入液—液相分離區時，可分為立即式相分離 (instantaneous demixing) 與延遲式相分離 (delayed demixing)。

圖 1-15 為鑄膜液在浸入非溶劑的瞬間時 (在 $t < 1s$ 時)，鑄膜液深度與該深度組成的關係，不同時間點會有不同的組成路徑。由於質傳現象從鑄膜液頂層的界面開始，所以在頂層的組成會先發生變化，從圖的組成路徑也可以觀察到這種變化。點 1 表示為鑄膜液底部的組成，點 2 維為鑄膜液頂部的組成，兩點間的虛線則是個深度的組成。頂層(點 2)由系統界面處的各成分平衡濃度決定，而底層(點 1)則假設其組成仍然是初始濃度。

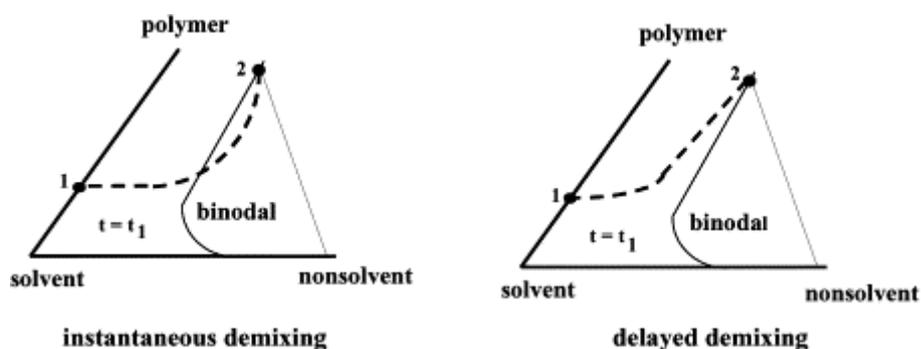


圖 1-15 立即式相分離與延遲式相分離的組成路徑^[25]。

在圖 1-15 左圖中，鑄膜液頂層下方的位置已經進入兩相區，表示在該位置已經發生相分離，而造成頂層的结构較多孔洞。相比之下，在 1-15 右圖顯示在頂層下方的組成仍處於單相區，這意味著在浸入非溶劑後不會立即發生相分離，經過較長時間後，頂層下方的成分才會跨過 binodal curve，而開始發生相分離，因此延遲式相分離的頂層結構相對緻密。因此兩個明顯不同的相分離速率，產生的膜形態也完全不同。在這兩種情況下，頂層的厚度取決於各種成膜參數 (即高分子濃度、合併程序、添加劑等)^[26]。



1-4-2-4. 黏度對動力學影響

於前述章節有提及，擴散速率對成膜的相分離有相當大的影響，而其值也與鑄膜液黏度呈負相關^[27]。黏度受到多個參數影響，包含溫度、溶劑種類、高分子濃度、分子量、結構與特性等等。

以溶劑而言，根據溶劑的強弱，高分子鏈的形狀會有所不同，進而影響高分子溶液的黏度，如下圖 1-16 所示。在 good solvent 中，高分子鏈與溶劑親和力高，使其傾向被溶劑分子包圍；而在 poor solvent 中，高分子會盡量減少與溶劑分子的接觸面積，導致高分子鏈會相互糾纏，使分子間摩擦力增加，而造成黏度的增加^[28]。

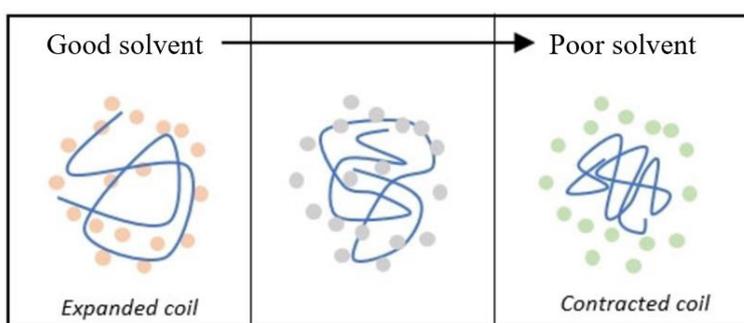


圖 1-16 溶劑強弱與高分子糾纏狀況關係。藍線為高分子鏈，橙色、灰色和綠色的點表不同溶解能力的溶劑^[29]。

除了溶劑因素以外，高分子濃度、分子量也會對黏度造成影響，分別將黏度、濃度、分子量三個參數取其對數，並以黏度為縱軸，濃度、分子量為橫軸作圖，其關係如下圖 1-17 所示。

從圖 1-17 左圖可以發現黏度對濃度的圖共被分為三個區域，分別為：稀釋區、未糾纏的半稀釋區與糾纏的半稀釋區。在稀釋區的溶液中，高分子鏈為孤立的狀態，彼此之間幾乎不會相互纏繞，濃度對黏度的影響較小；半稀釋區域可細分為未糾纏的半稀釋和糾纏的半稀釋區域，在未糾纏的半稀釋狀態下，高分子鏈

堆積得更緊密，並且彼此接觸，但沒有明顯的糾纏，此時濃度對黏度影響逐漸加劇，因而斜率上升；隨著濃度增加到糾纏濃度(C^*)時，高分子溶液進入糾纏的半稀釋區，此時高分子鏈開始相互糾纏，黏度上升的幅度更加劇烈。

高分子量的分子也有類似的特性，如圖 1-17 右圖所示。高分子與黏度的對數會呈現線性關係，但當高分子的分子量提高到臨界分子量(M_{cr})時，也就是高分子鏈的長度長到可以相互糾纏的狀態時，黏度會受到纏繞作用影響，而使其數值增加更為明顯。相反地，在臨界分子量以下，則糾纏對流動行為沒有明顯影響^[30]。

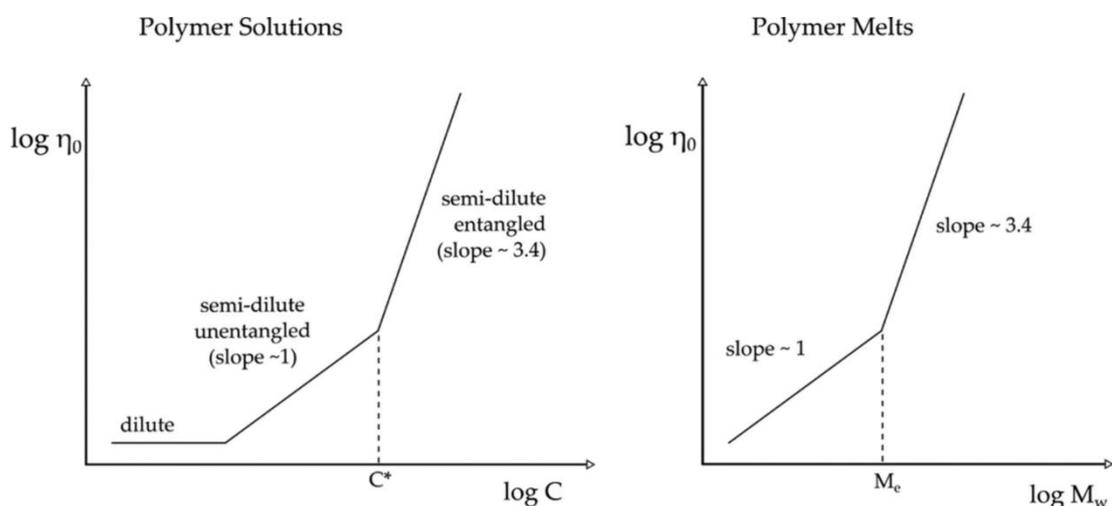


圖 1-17 溶液黏度與高分子濃度、分子量關係示意圖^[29]。

除了以上的變因以外，還有其他因素，如高分子支鏈的多寡、長度，或是其官能基等等，皆與黏度有一定的關係。整體而言，在成膜的過程中，黏度並非維持一個定值，原因是黏度受高分子濃度，而高分子濃度又是位置與時間的函數，然而了解鑄膜液初始的黏度，能夠幫助我們大致推估其成膜的質傳行為，同時解釋薄膜最終型態與結構。



1-5. 過濾程序簡介

本研究主要是用不同溶劑溶解聚砜並以聚乙二醇作為添加劑，以濕式法製備出孔洞大小約 1nm~100nm 的薄膜，屬於奈米過濾與超過濾膜，此類薄膜可阻擋多數蛋白質與有機巨型分子，且操作壓力差不需要太大(<5bar)。以下會針對薄膜的過濾模式、過濾機制、操作限制與效能評估做細部說明。

1-5-1. 過濾模式

依據過濾溶液流動方向與薄膜表面的關係，可將過濾程序分為垂直式(dead-end filtration)與掃流式(cross-flow filtration)過濾。前者流體流動的方向垂直於薄膜表面，而後者則是平行，如下圖 1-18 所示。

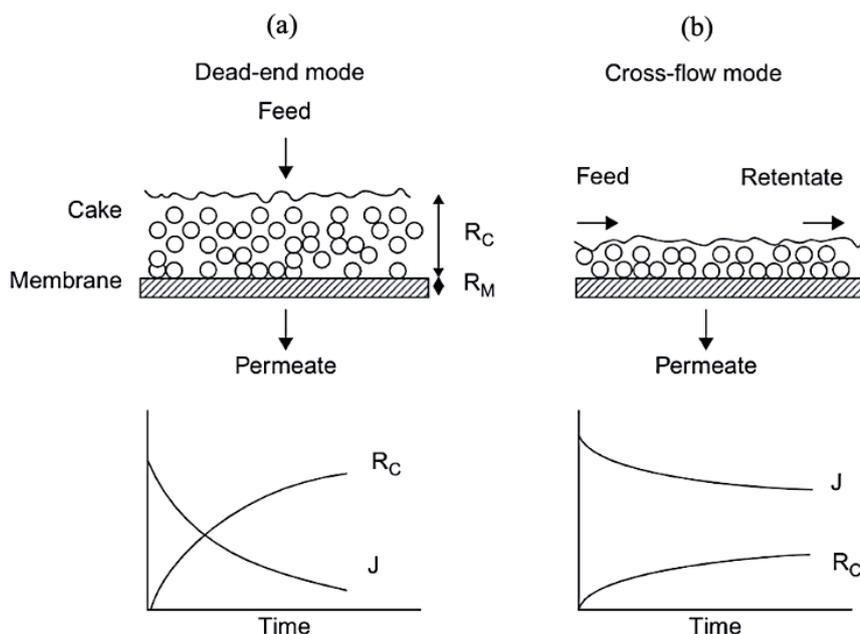


圖 1-18 不同操作模式對濾餅累積與通量的影響^[31]。(a)直流式、(b)掃流式。

在垂直式過濾中，進料通過施加的壓力被迫通過過濾器表面。垂直式過濾有較好的過濾效果，然而當水流過時，被過濾物質被阻擋在膜表面而形成濾餅(cake layer)，濾餅堆積會使水通過膜時的阻力(R_C)更大，導致通量(J)降低^[32,33]。

為了解決濾餅帶來的問題，學者們提出掃流式過濾。流體沿著膜表面流動可防止物質在膜表面堆積，同時在膜兩端施加壓力差驅動水通過膜，而被膜阻擋的顆粒繼續沿膜表面流動。這種過濾方式不會讓過濾阻力(R_c)上升太快，主要應用在過濾物濃度高的溶液，流體水平流動有助於膜表面保持清潔且不會快速堆積，因此膜可以在不頻繁清洗的情況下繼續運行^[34]。

1-5-2. 過濾機制

依據薄膜阻擋顆粒的方式，可將過濾機制分為以下兩者：表層過濾(surface filtration)或深床過濾(deep-bed filtration)，如下圖 1-19。

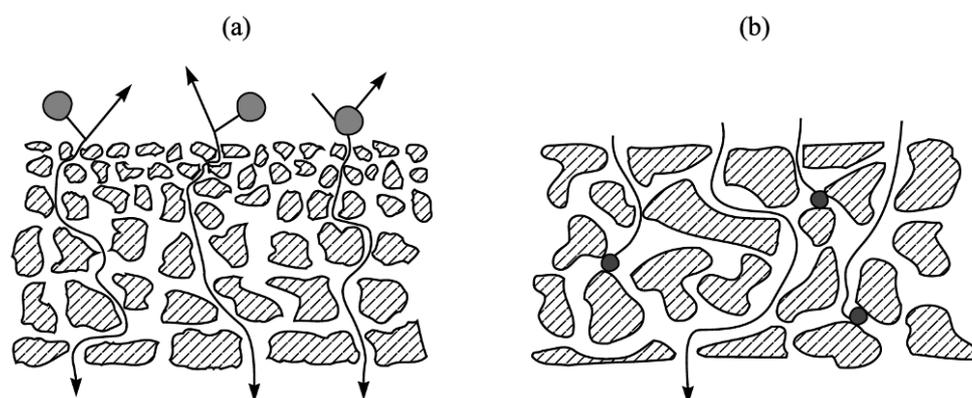


圖 1-19 表層過濾與深床過濾機制示意圖^[35]。(a)表層過濾、(b)深床過濾。

表層過濾主要是將顆粒阻擋在膜表面，膜的孔徑通常要小於顆粒，才能有效地擋住欲過濾物質。被阻擋的顆粒會在膜上面形成一層濾餅，這有助於提高過濾效率，然而，濾餅同時會沉積在表面堵塞孔洞，而對過濾速率造成阻礙，使水通量逐漸降低。此時需要停止過濾，並適當清洗膜表面來去除表面物質。

深床過濾透過高曲折度的膜孔，來增加顆粒在膜內流動路徑，藉此來吸附欲過濾物質。通常深床過濾效果取決於流動路徑長短，因此薄膜的厚度、曲折度變成很重要的指標。隨著薄膜內部的顆粒持續增加，膜的孔洞會逐漸堵塞，而造成

通量降低。此時若利用反向流動可排出部分卡在膜內的物質，然而要完全清洗有相當程度的難度，因此此類薄膜多不具有重複利用性價值。

以實務的角度來看，表層過濾和深床過濾的效果非常接近。表層過濾的優點在於清洗方便，但膜孔容易堵塞使其可操作時間比深床過濾低；而深床過濾雖然操作時間較長，但由於不易清洗緣故，使其通常為一次性使用。因此操作者須考量到使用次數、換膜容易程度、製膜與清洗成本等因素，來選擇最佳過濾機制。

1-5-3. 操作限制

隨著過濾程序的進行，薄膜會產生一些阻力來影響薄膜的表現，以下會分別介紹兩個降低膜通量的現象：濃度極化現象(concentration polarization)與垢化(fouling)，此兩者並非相互獨立的機制，經常會相互伴隨發生來降低薄膜的過濾效能^[36]。

濃度極化現象是指當在過濾過程中向膜的進料端施加壓力時，部分溶質會被阻擋在膜表面上，而溶劑則通過薄膜，如下圖 1-20 所示。因此膜面上的溶質濃度遠高於進料溶液(bulk feed)的濃度，溶質從膜表面的反擴散回進料溶液。濃差極化現象可能帶來的負面影響包括：(1)膜面滲透壓增加而導致水通量降低；(2)溶質在膜上的濃度梯度增加，使溶質通過膜的通量增加；(3)如果表面濃度超過其溶解度極限，則溶質沉澱，導致膜結垢或形成膠層(gel layer)並降低水通量；(4)進料中的顆粒或膠體物質加劇了污染，阻塞了膜表面並降低了水通量^[37,38]。

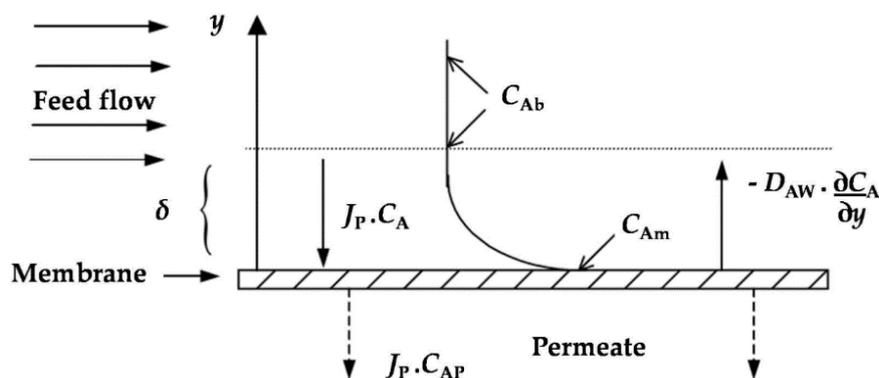


圖 1-20 濃度極化現象示意圖^[39]。

另外，物質吸附、沉積、孔隙堵塞、膠化層形成會導致垢化，除了膜與溶質或顆粒間存在交互作用，被吸附物質可能會再吸附其他物質，若吸附量程度取決於濃度，則溶液在濃縮過程會加劇吸附量，從而產生額外的阻力。除此之外，部份顆粒在膜孔堵塞會導致水無法通過而通量降低，一般而言，膜垢沈積在膜表面或膜孔中的不易溶解物質有關。要減少垢化對薄膜的影響，必須定期清洗薄膜以去除污垢，然而若垢化現象為不可逆，則只能用換膜的方式來維持製程穩定^[40]。

1-5-4. 效能評估

評估薄膜的過濾效能主要是參考以下兩個重要參數：通量(flux)與透過率(permeability)、截留率(retention)，兩者的計算均須用到圖 1-21 的各項參數。

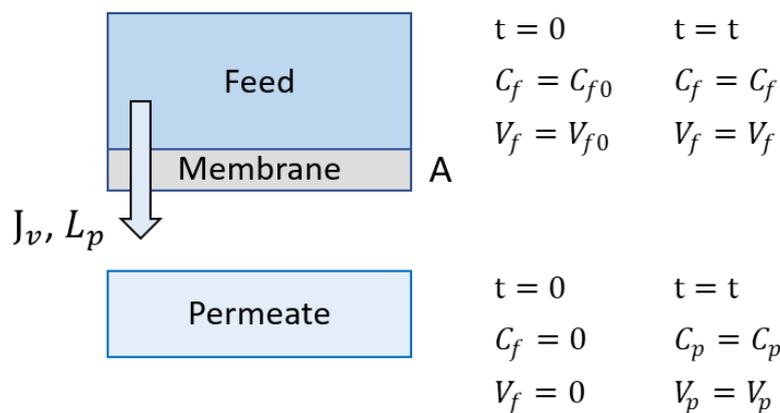


圖 1-21 薄膜過濾各項參數示意圖。

1-5-4-1. 通量(flux)與透過率(permeability)

在實驗上，通量的定義為單位面積、單位時間下通過薄膜的液體體積，如下式 1-12：

$$J_v = \frac{V}{A \cdot \Delta T} \quad \text{式 1-11}$$

其中， J_v 為通量 $[L/(m^2 \cdot hr)$ ，LMH]， V 為透過液體積(L)， A 為膜面積(m^2)， ΔT 為操作時間(s)。然而通量並不能全然地呈現水通過薄膜的難易程度，因為它同時還考慮到薄膜兩端的驅動力，包含壓力差、滲透壓差等，一般情況下，通量的理論方程式如下：

$$J_v = L_P(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad \text{式 1-12}$$

其中 L_P 為透過率 $[L/(m^2 \cdot hr \cdot bar)$ ，LMH/bar]， σ 為反射係數(reflection coefficient)， ΔP 、 $\Delta \pi$ 分別為膜兩端的壓力差、滲透壓差。 L_P 能更準確地表示薄膜的透水程度，因為它排除掉影響通量的外在驅動力。一般過濾低濃度或高分子量的溶質時，壓力差($\Delta \pi$)可以忽略，在此條件下我們可以將式 1-11、式 1-13 做結合，可得實驗上的透過率，如下式 1-14：

$$L_P = \left(\frac{J_v}{\Delta P}\right)_{\Delta \pi=0} = \frac{V}{A \cdot \Delta T \cdot \Delta P} \quad \text{式 1-13}$$

本研究以上式來估算薄膜的透過率，主要是薄膜分子對水的親和力與膜本身的結構與所主導。其中結構影響因素包括膜孔大小、數目、孔洞間的連通性、緻密層厚度等。在後續的實驗結果中，會針對各項結構與透過率的關係去做討論。

1-5-4-2. 截留率(retention)

截留率的物理意義為膜可阻擋多少百分比的溶質，其物理定義如式 1-15：

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad \text{式 1-14}$$

其中， C_f 是進料端濃度， C_p 則是出料端濃度。截留率越高則代表薄膜擋住溶質的效果越好，若溶質完全被被薄膜阻擋，表示出料端沒有溶質($C_p = 0$)，截留率為100%；但若溶質完全通過薄膜，則進料端與出料端濃度相同($C_f = C_p$)，截留率為0%，表示薄膜對溶質毫無阻擋能力。

在 1-5-2 章節有提到，過濾機制分為表層過濾與深床過濾，為了能更加了解薄膜過濾的機制，我們可以取不同的出料端濃度代入式 1-15，來獲得不同的截留率，其中出料端濃度分為表面出料濃度($C_{p,s}$)與整體出料濃度(C_p)，如下圖 1-22。

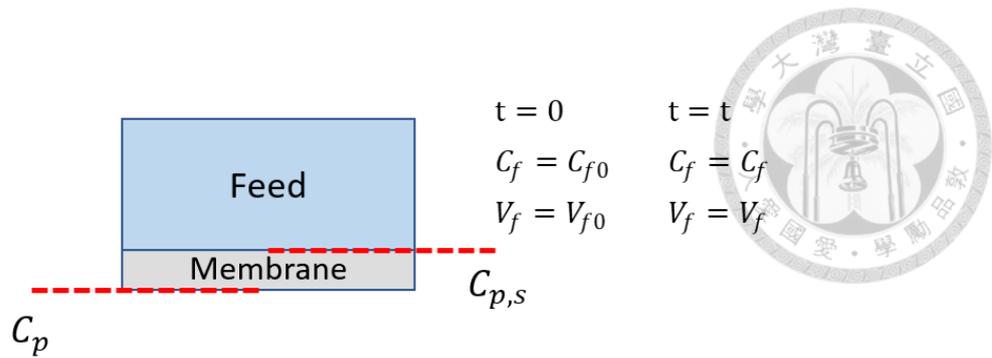


圖 1-22 不同出料濃度示意圖。

在實驗中，整體出料濃度非常好取得，因此可以直接代入式 1-15 來得到整體節流率(total retention)：

$$R_t = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad \text{式 1-15}$$

另一方面，表面出料濃度難以從實驗中直接獲得，因此必須透過數學計算去推導，因此我們對圖 1-22 的進料端分別做整體、溶質的質量平衡，如式 1-17、式 1-18：

$$\frac{dV_f}{dt} = -A J_V \quad \text{式 1-16}$$

$$\frac{d(V_f C_f)}{dt} = -A J_V C_{p,s} \quad \text{式 1-17}$$

將式 1-17、式 1-18 兩者結合，可得：

$$d(V_f C_f) = C_{p,s} dV_f \quad \text{式 1-18}$$

從式 1-15 中，改寫成：

$$C_{p,s} = C_f(1 - R_{sur}) \quad \text{式 1-19}$$

把式 1-20 代入式 1-19，可將 $C_{p,s}$ 消除掉，並將式子加以簡化，最終得到表面截留率(surface retention)：

$$R_s = -\frac{\ln(C_f/C_{f0})}{\ln(V_f/V_{f0})} \quad \text{式 1-20}$$

表面截留率為膜薄表面對溶質的阻擋能力，主要和表層過濾機制有關，其值與表面孔洞的大小、數目成反比，而整體截留率則同涵蓋了表層過濾、深床

過濾兩種機制。整體截留率與表面截留率的差值代表深床過濾的效果，因此其值受薄膜內部流道的曲折度、孔洞間的連通性、薄膜厚度等因素影響。透過截留率的計算，可以讓我們更有效地了解薄膜過濾的機制。

以數學的關係來說，溶液通入薄膜內部之後，當進料體積與出料體積相同時($V_f = V_p$)，有一半的溶質分佈如下圖 1-23：留在進料端的溶質約占總溶質質量的 R_s ，留在膜內部的為 $(R_t - R_s)$ ，最後通過再出料端的比例為 $(1 - R_t)$ 。

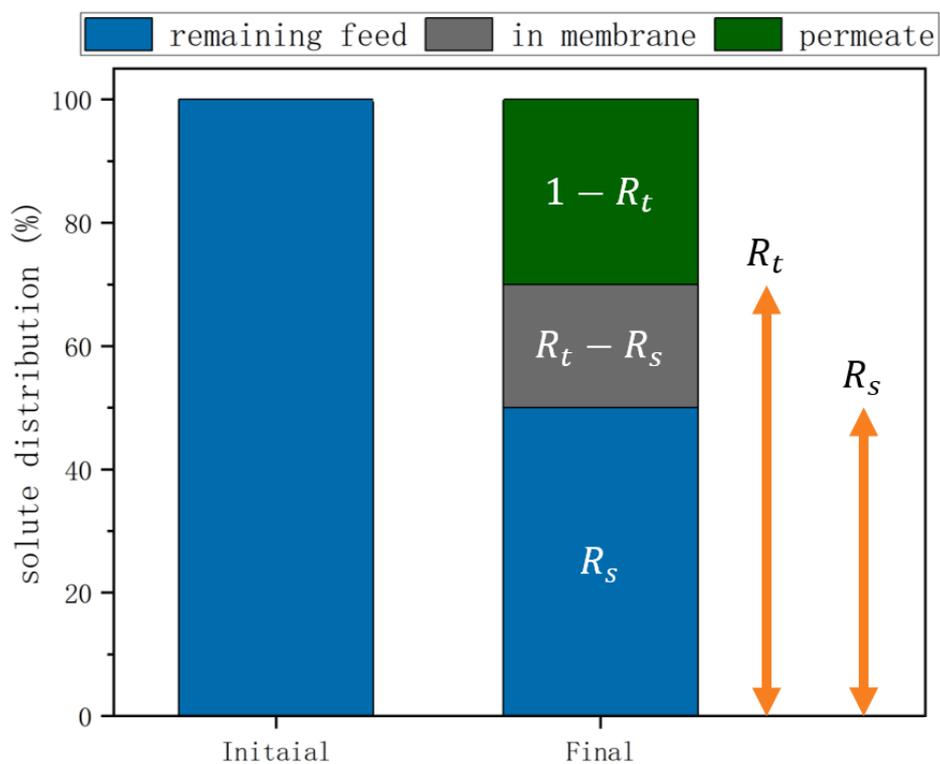


圖 1-23 當進料與出料體積相同時，半數溶質在過濾前後的分佈位置示意圖。



1-6. 製膜材料簡介

本研究主要是添加不同分子量的聚乙二醇至聚砜溶液中並製備成膜，為了了解此兩種高分子的特性，以下會針對此兩種高分子的性質做介紹。

1-6-1. 聚砜(Polysulfone)

聚砜(Polysulfone, PSF)是製膜工業中最重要的高分子之一，工業上，PSF 是由對苯二酚鈉和 4,4'-二氯二苯基砜進行縮合反應並脫去氯化鈉製備而成^[41]，PSF 結構如下圖 1-24。

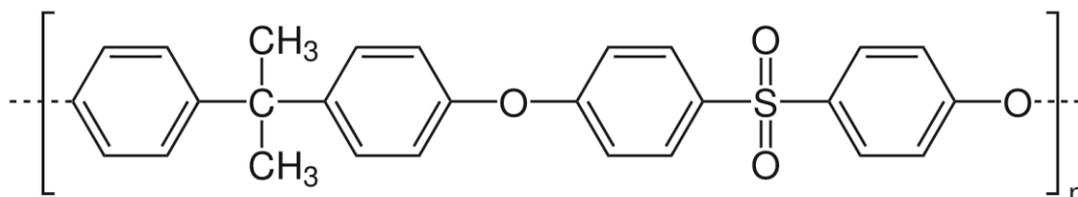


圖 1-24 聚砜 PSF 之分子結構。

PSF 的磺酰基(硫處於最高的氧化態)從相鄰的苯環吸引電子，導致缺電子，因此可以阻止電子損失，而使它具有高抗氧化性的特點。PSF 是非結晶性高分子材料，可以在-100°C至 150°C維持穩定的化學性質、機械與熱性能，眾多優點使其被廣泛的應用^[41]

在製膜工業上，PSF 不但可用於微過濾與超過濾，也可用作複合膜的支撐層，這些應用需要具有孔洞的結構。除此之外還可以做成具有緻密無孔頂層的非對稱膜，可用於預蒸發或氣體分離。PSF 最大的缺點在於其疏水性，針對此特性人們利用親水的官能基對 PSF 進行改質或是直接添加於鑄膜液中，例如羥基(-OH)、疊氮基 (-N₃)、氨基(-NH₂)、羧基(-COOH) 和磺酸基(-SO₃H)等基團^[42,43]。本研究便是選擇含有羥基的聚乙二醇作為添加劑，以改變 PSF 薄膜的結構。



1-6-2. 聚乙二醇(Poly ethylene glycol)

聚乙二醇(Poly ethylene glycol, PEG)是一種聚醚化合物，具有良好的水溶性，結構如下圖 1-25。其製備方式是將環氧乙烷、乙二醇與水在酸性或鹼性的催化劑相互作用下而成。PEG 也被稱為聚環氧乙烷 (PEO) 或聚氧乙烯(POE)，其命名是取決於分子量，但結構上基本無太大差異^[44]。

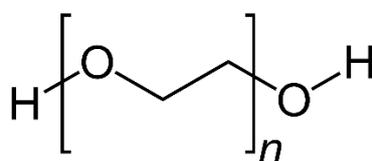


圖 1-25 聚乙二醇 PEG 之分子結構。

由於 PEG 具有無刺激性、高親水性、高生物相容性等特點，並與許多有機物有良好的相溶性，因此眾多產業均能看到其蹤跡。PEG 的型態會因分子量而有所不同，在常溫下，分子量在 600 以下的 PEG 為無色液態，隨著分子量上升 PEG 的黏度會隨之提升；當分子量達到 800 至 1500 時，其形態會變成白色蠟狀固體；PEG 的分子量在 2000 以上則會呈現抹末狀固態。不同分子量的 PEG 有不同的物理性質和應用，然而，PEG 分子量基本上對其化學性質無顯著的影響。

在製膜工業上，PEG 因具有高度化學修飾性，加上其親水性，因此不少研究人員以 PEG 來對高分子膜的進行改質，根據研究，聚乙二醇修飾的高分子膜可以有效緩解膜污染問題^[45]。另一方面，也有部分研究將 PEG 作為添加劑來改變薄膜的過濾行為，直至今日，添加劑對薄膜的影響仍眾說紛紜，故在接下來的章節會針對這些研究進行討論。



1-7. 文獻回顧

1-7-1. 聚颯(Polysulfone)薄膜結構

Chung 學者^[46]提出當高分子濃度等於或高於臨界濃度(critical concentration)時，當非溶劑流入到鑄膜液中會使高分子鏈快速地收縮和產生高程度的糾纏，導致非溶劑無法直接流入鑄膜液深處來起始巨形孔洞；而當鑄膜液濃度小於臨界濃度時，巨形孔洞會從表面開始出現，部分學者模擬計算質傳擴散來觀察鑄膜液與非溶劑接觸界面上的組成路徑變化^[47]，溶劑總是往高分子濃度更高的方向走，故溼式法製備的膜表面形成一層非常薄的緻密層。

本實驗室的 Hung 學者^[48]過去以 NMP、2P 作為溶劑來溶解 PSF 製備鑄膜液，並以非溶劑誘導相分離法製膜，再透過光學顯微鏡與傅立葉轉換紅外線顯微光譜儀分析質傳過程的結構變化，來探討 PSF/NMP 與 PSF/2P 兩系統的結構形成機制。論文提到 2P 屬於溶解力較差的溶劑，故 PSF/2P 的臨界濃度相對低，因此其巨型孔洞從較深處開始起始，如下圖 1-26(b)。相較之下，NMP 為 strong solvent，使 PSF/NMP 的臨界濃度較高，導致其薄膜接近表面位置就出現巨型孔洞，如下圖 1-26(a)。

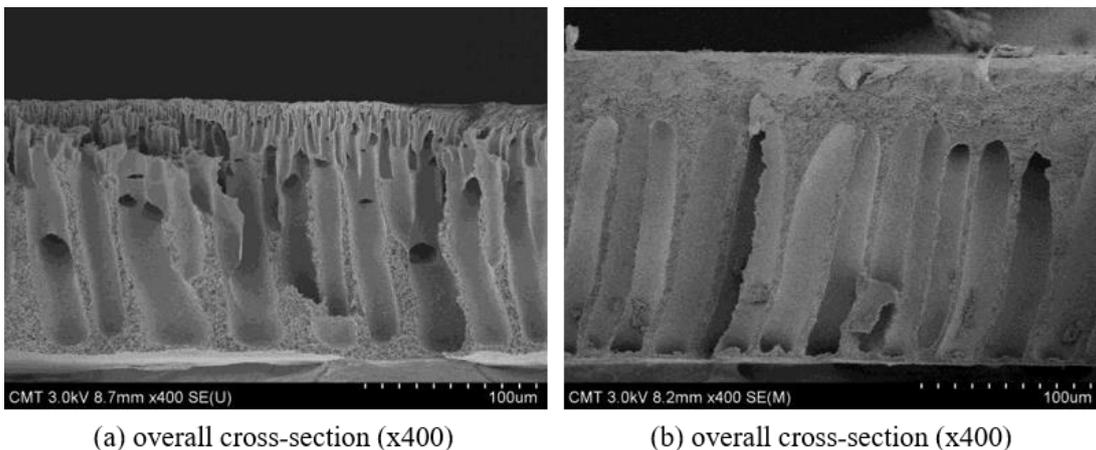


圖 1-26 利用溼式法製備的 PSF 薄膜^[48]。

(a)15wt%PSF/NMP 膜截面、(b)15wt%PSF/2P 膜截面結構。(T：25°C)

此外，Hung 學者也以不同分子量(30500、50800Da)的 PSF 繪製其平衡三相圖，如下圖 1-27，由於 2P 有較差的溶解度，因此 PSF/2P 系統的單相區更狹小，而圖中也顯示 PSF 分子量與相圖無太大關聯。

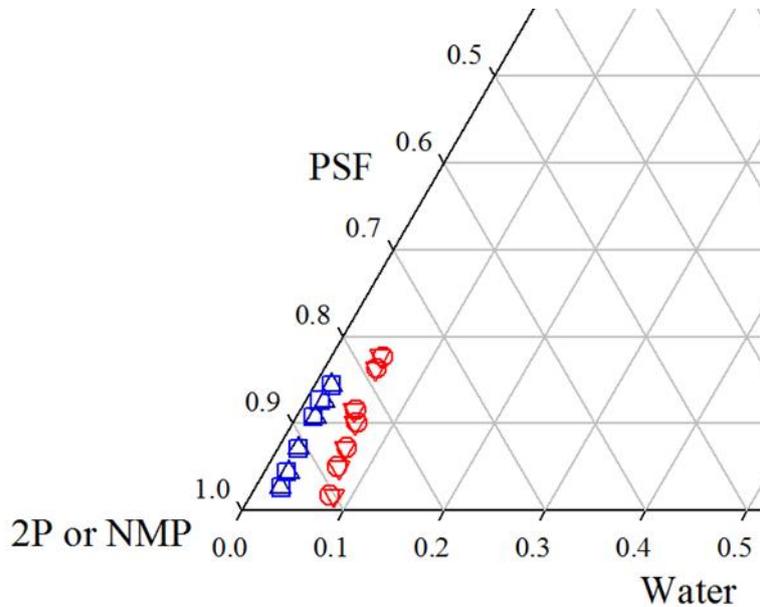


圖 1-27 不同分子量的 PSF/2P/water 以及 PSF/NMP/water 系統之霧點組成^[48]。

□：PSF30500/2P/water、△：PSF50800/2P/water、○：PSF30500/NMP/water、▽：PSF50800/NMP/water 系統。

1-7-2. 添加劑對薄膜的影響

薄膜的結構可透過改變鑄膜液的組成來影響成膜過程的動力學與熱力學性質，進而改變薄膜的結構^[49]。一般來說除了改變高分子、溶劑、非溶劑的種類以外，加入添加劑於鑄膜液之中也是常使用的方法之一，常用的添加劑可分為以下幾類^[50]：溶劑類、小分子類、與高分子類添加劑。

其中溶劑類又分為弱共溶劑(乙醇、丙酮)、弱非溶劑(甘油、乙二醇)、強非溶劑(水)等等；而小分子類有鹽類(氯化鋰)、無機酸類(乙酸和磷酸)、有機酸(丙酸)等等；高分子添加劑主要以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)與聚乙二醇(PEG)為主。

一般來說，添加非溶劑類添加劑主要是要改變成膜路徑，過去有諸多研究藉由添加水以驅使溶液能更快速地進入相分離區，進而形成造孔的效果^[51]。而在高分子添加劑方面，最常使用的有 PVP 與 PEG，原因在於其高親水性，能使薄膜產生親水的膜表面，此外 PVP 和 PEG 還會改變鑄膜液的黏度，進而影響溶液在相分離時的質傳交換速率^[52]。過去諸多學者針對此進行了各種研究，討論不同濃度和分子量的 PVP 和 PEG 對膜結構和過濾性能的影響，以了解它們對成膜過程的影響。

Aroon 等學者^[53]嘗試將各種類的添加劑(乙醇、甘油、PEG400、PVPK15)導入 25wt%PSF/NMP 系統中，並以霧點測定法量測其霧點並繪製其相圖，如下圖 1-28，從三相圖中可以觀察到加入添加劑能使液—液相分離線向右偏移而縮小單相區的範圍，主要原因是加入添加劑會降低溶解力，從而增加高分子之間的相互作用。因此，加入添加劑的系統僅需較少之非溶劑進入鑄膜液即可產生相分離現象^[54]。從下表 1-2 也能看見加入添加劑能有效提高氣體的透過率與選擇性，其中添加 PEG400 有極高的透過率，顯示 PEG 有好的造孔效果，然而添加 PVPK15 滲透率卻非常低，造成此現象是因為 PVPK15 有較高的分子量(約 50kDa)，使其具有高分子的特性，也就是說，添加 PVPK15 會增加高分子(PSF+PVP)含量，兩種分子皆被視為高分子，因此又稱做準三元系統^[55]。

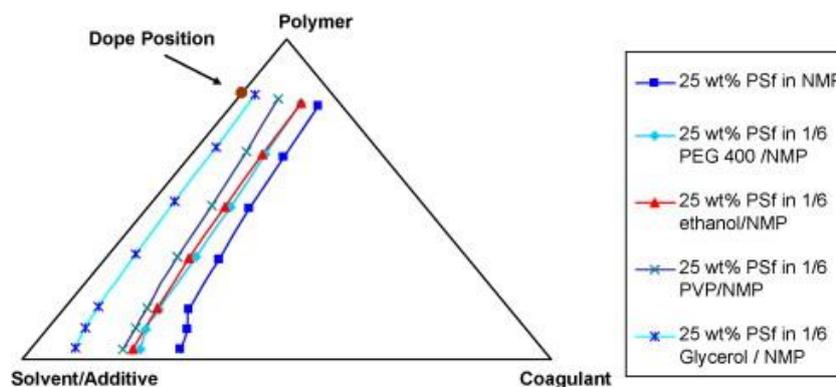


圖 1-28 PSF/(NMP/添加劑)/水系統的等溫平衡相圖^[53]。

表 1-2 25wt%PSF/NMP 含不同添加劑的膜在 8bar 操作壓力下的甲烷和二氧化碳透過率(GPU)以及其選擇性^[53]。

Sample	CO ₂ permeance (GPU)	CH ₄ permeance (GPU)	CO ₂ /CH ₄ selectivity
25 wt.% PSF in NMP (25% PSF and 75% NMP)	9.64	4.02	2.39
25 wt.% PSF in 1/6 PEG 400/NMP (25% PSF, 10.7% PEG and 64.3% NMP)	58.70	12.59	4.66
25 wt.% PSF in 1/6 ethanol/NMP (25% PSF, 10.7% EtOH and 64.3% NMP)	16.95	3.33	5.09
25 wt.% PSF in 1/6 PVP/NMP (25% PSF, 10.7% PVP and 64.3% NMP)	10.53	1.45	7.26
25 wt.% PSF in 1/6 glycerol/NMP (25% PSF, 10.7% glycerol and 64.3% NMP)	78.44	7.66	10.24

Ma 學者等人^[56]以 PEG 為鑄膜液的添加劑，導入 PSF/DMAc 系統中，同樣透過霧點測定方法繪製其組成相圖。作者認為，鑄膜液中的 PEG 有兩個作用：一是 PEG 的溶解消耗部分的溶劑，導致高分子濃度較高，使鑄膜液黏度較高；二是鑄膜液在添加 PEG 後熱力學上變得不穩定，當其浸入非溶劑時會導致快速的相分離。其中第二點能從作者繪製的相圖看出，下圖 1-29(a)、(b)分別為添加不同濃度的 PEG 400、不同分子量的 8wt%PEG 於 PSF/DMAc 系統中相圖變化的情形。從圖中可以注意到隨著 PEG 400 的濃度越高，或是 PEG 分子量越大，相圖的相分離區會擴大。因此無論質傳路徑如何，都會縮短溶液組成抵達雙相區的路徑，並加速相分離過程，而快速相分離可形成較多孔洞的結構^[57]。

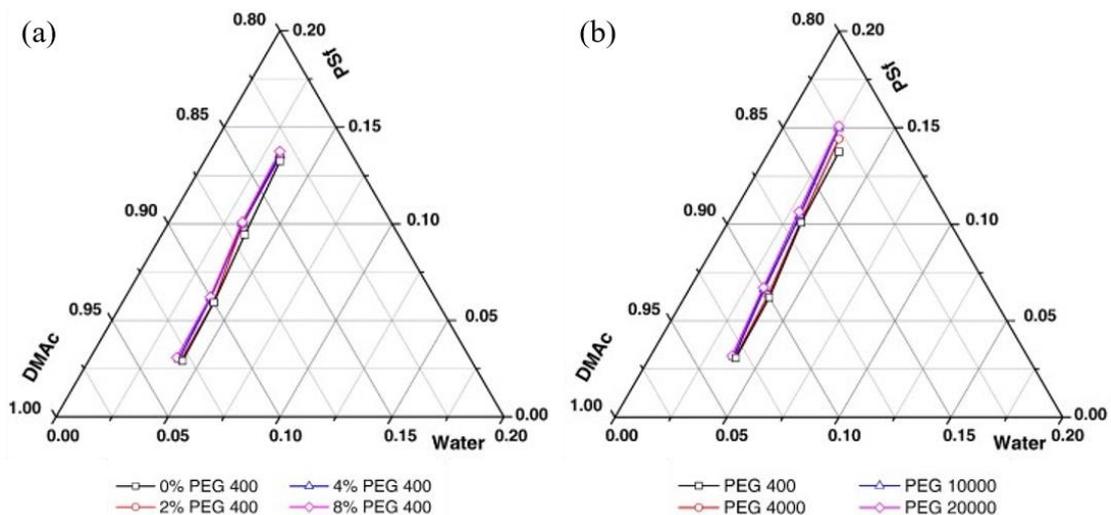


圖 1-29 (a)不同濃度的 PEG 400、(b)不同分子量的 8wt%PEG 在 PSF/DMAc/水系統的等溫平衡相圖^[56]。

Sadrzadeh 等學者^[52]將各種分子量的 PVP、PEG 添加於 15wt%PES/NMP 系統中，並以動力學角度去測量凝聚槽內溶劑和添加劑的相對濃度(C_t/C_∞)，如下圖 1-30 所示。其中 C_t 和 C_∞ 分別表示時間 t 和無限時間下凝聚槽內溶劑與添加劑的濃度。從圖中可以看出溶劑、添加劑的擴散速率會隨著添加劑的分子量增加而下降，主因是高分子量的添加劑會使溶液的黏度上升，而增加溶液中的分子擴散到非溶劑中的阻力。無論鑄膜液組成為何，質傳過程初期擴散速率非常快，隨著溶劑擴散和添加劑被萃取，高分子層和凝聚槽之間的溶劑、添加劑的濃度梯度降低，導致驅動力減少進而降低質傳速率。

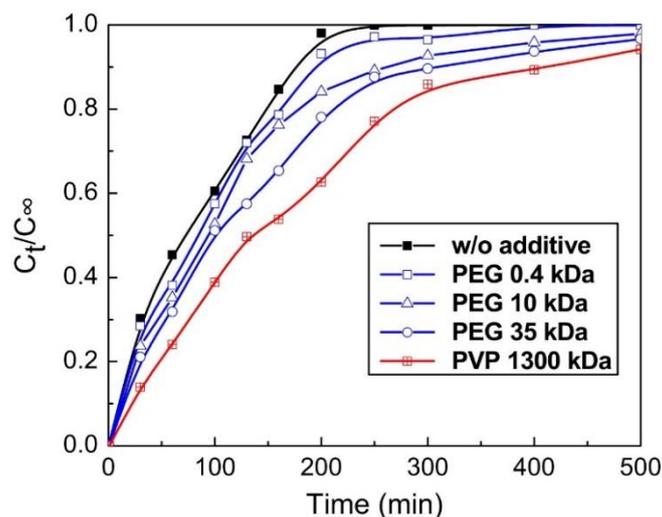


圖 1-30 各種鑄膜液的動力學特性^[52]。

Kim 與 Lee 學者^[58]於研究中提到，在 15wt%PSF/NMP 的系統中，隨著溶液中 PEG 600 的比例增加，或 PEG 的分子量(600、2000、6000 和 12000 Da)上升，鑄膜液的热力學穩定性降低，上層形成沒有巨型孔洞的多孔海綿層，而增加其孔隙率，進而導致膜的水通量(pure water flux)增加，對溶質(PEG)的排斥力也下降，造成截留率也會降低，如下圖 1-31(a)、(b)所示。

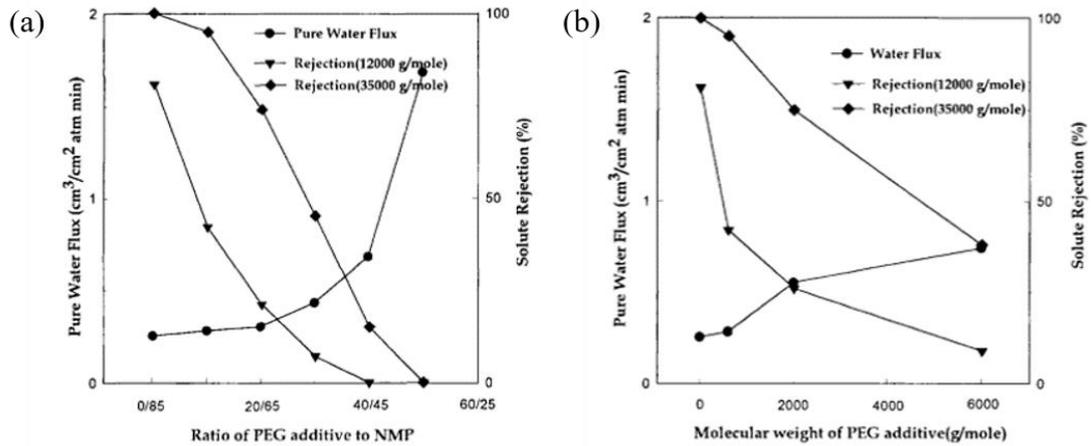


圖 1-31 水通量、截留率與 (a)PEG/NMP 比值、(b)PEG 分子量的關係^[58]。

Chakrabarty 等人^[59]研究在 12wt%PSF/NMP、12wt%PSF/DMAc 系統中添加三種不同分子量(400、6000 和 20000 Da)的 PEG，鑄膜液組成如下表 1-3，並針對各組成的薄膜去測量其平衡水含量(Equilibrium water content, EWC)、孔隙率(Porosity)與純水透過率(Permeability)，其數值如下表 1-4。其中，EWC 與孔隙率有關，同時也間接表示膜的親水性或疏水性程度^[60]，數據顯示，隨著 PEG 分子量增加，EWC 數值也會上升，證實薄膜的孔隙率上升或是更加親水，進而導致透過率上升。而作者也引述 Young 等人提出的理論^[24]，黏度的上升會增加非溶劑流入與溶劑流出的比率，產生更多孔的膜。因此，PEG 20000 膜孔隙率的增加可能是由於加入添加劑後降低鑄膜液與水的混溶性，造成系統熱穩定性降低而加速相分離現象產生。

表 1-3 鑄膜液組成^[59]。

Membranes	Additives (wt%)			Solvent (wt%)	
	PEG 400	PEG 6000	PEG 20000	NMP	DMAc
PSF1	5	—	—	83	—
PSF2	—	5	—	83	—
PSF3	—	—	5	83	—
PSF4	5	—	—	—	83
PSF5	—	5	—	—	83
PSF6	—	—	5	—	83

PSF: 12wt%

表 1-4 各薄膜的特徵參數^[59]。

Membranes	PSF1	PSF2	PSF3	PSF4	PSF5	PSF6
Water content (%)	56.8	68.2	78.8	58.6	69.1	76.4
Porosity	0.38	0.38	0.59	0.39	0.39	0.58
Permeability (L m ⁻² h ⁻¹ kPa ⁻¹)	0.094	2.2	17.6	0.14	2.5	3.66

Ma 學者等人^[56]則是以接觸角(Contact angle, CA)來判斷薄膜表面的親水性。一般來說，膜的親水性越高，接觸角越小。下圖 1-32(a)、(b)分別為不同 PEG 400 濃度和不同 PEG 分子量的膜與接觸角、孔隙率的關係。從(a)圖可以看出，隨著 PEG 400 用量的增加，接觸角減小，孔隙率增加。而(b)圖顯示隨著 PEG 分子量的增加，接觸角減小而孔隙率增加。這主要是由於高分子量添加劑在凝聚槽中的流動性較低，因此大部分被殘留在膜內，從而提高了膜的親水性。另一方面，殘留在膜中的 PEG 因具有親水性可以促進非溶劑的流入而增加膜的孔隙率。

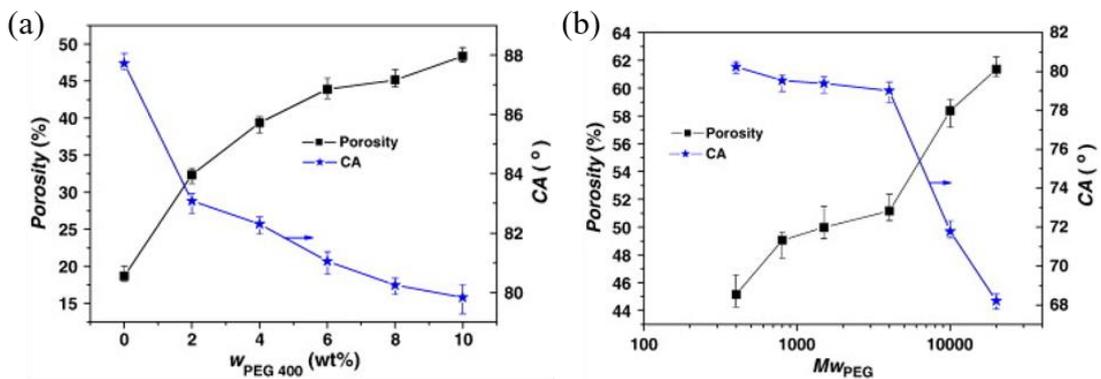


圖 1-32 孔隙率、接觸角與 (a)PEG 400 濃度、(b)PEG 分子量的關係。

Wang 學者^[61]是膜分離實驗室的製膜專家，為了探討添加劑對成膜的影響，將分子量 50k 的 PVP 添加於聚颯(PSF)、聚醚颯(PES)溶液中，進行了諸多的實驗驗證，可說是鞠躬盡瘁，竭盡全力地為後人鋪路，並負有承先啟後的重責。做為先驅者，建立一套完整的高分子/溶劑/添加劑系統，以釐清 PVP 對鑄膜液黏度、薄膜結構與過濾效能的影響。王學者以 PSF、PES 做為高分子，DMAc、2P 為溶劑，並於系統加入 PVP，發現鑄膜液黏度會隨著 PVP 添加量的增加而上升。在低黏度系統(溶劑為 DMAc)中，PVP 被萃取後留下的空間會形成孔洞，使薄膜截面的連通性增加，導致純水透過率上升。而在高黏度系統(溶劑為 2P)中，添加 PVP 會使薄膜海綿層厚度增加，造成液體透過薄膜的阻力上升，讓純水透過率不升反降，如下圖 1-33 所示。

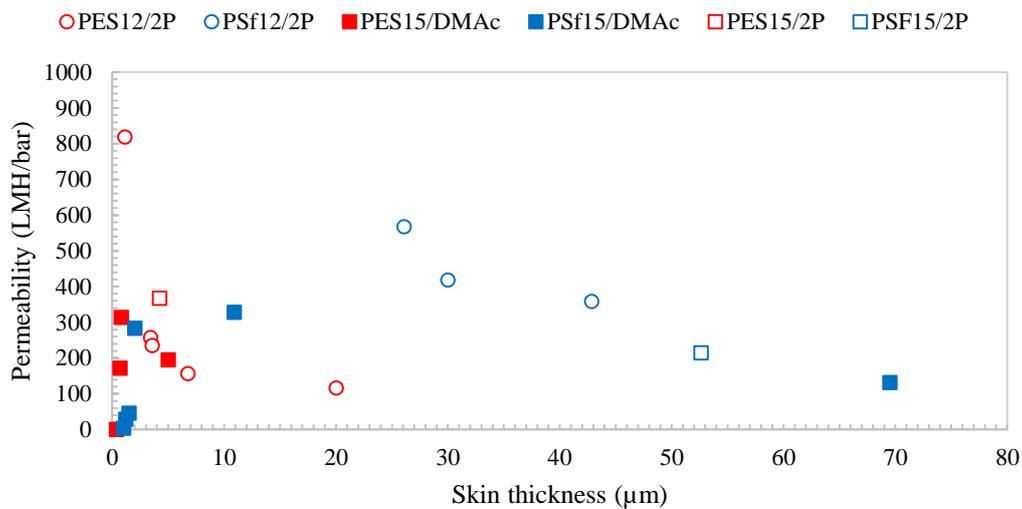


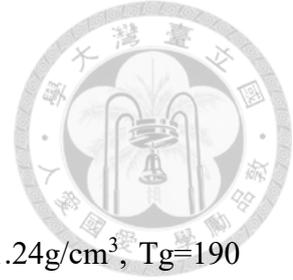
圖 1-33 純水透過率與海綿層(skin 層)厚度之間的關係。

1-8. 研究動機與目的

為了提高 PSF 薄膜的過濾性能，加入添加劑於鑄膜液是非常重要的技術之一，然 截然不同的行為，為了釐清 PEG 對 PSF 薄膜的影響，本研究選用三個數量級分子量的 PEG 作為添加劑，分別為 1k、8k、100k 莫爾質量，加入至分別為強溶劑的 DMAc 與弱溶劑的 2P 系統，觀察添加劑與溶劑之間的關係。

本研究共分為三個階段，第一階段會單純探討無添加劑系統中的薄膜結構與過濾行為，同時比較 PSF/DMAc 與 PSF/2P 兩者之間的差異。接著將不同分子量的 PEG 導入兩個溶劑系統當中，觀察添加劑在兩系統的作用。而在最後會把共溶劑放入溶劑系統裡，以求用更全面的角度檢視添加劑的角色。每一階段均會以水和溶菌酶(Lysozyme)通過薄膜來研究了膜的過濾性能，並搭配掃描式電子顯微鏡(SEM)分析每個膜的結構。藉由膜過濾行為與其型態的分析，以宏觀的視角去檢視這些現象，並找出適當的機制去統整所有的結果。

第二章 實驗材料與研究方法



2-1. 實驗材料

1. 聚磺 Polysulfone (PSF, Udel P-3500, $M_w=50800\text{g/mol}$, $d=1.24\text{g/cm}^3$, $T_g=190^\circ\text{C}$): Amoco Performance Products Inc. (Ridgefield, CT, USA)
2. 聚乙二醇 Poly ethylene glycol (PEG 1k, $M_w=1000\text{g/mol}$): Aldrich Co., Ltd.
3. 聚乙二醇 Poly ethylene glycol (PEG 8k, $M_w=8000\text{g/mol}$): Aldrich Co., Ltd.
4. 聚乙二醇 Poly ethylene glycol (PEG 100k, $M_w=100000\text{g/mol}$): Aldrich Co., Ltd.
5. N,N-二甲基乙醯胺 N,N-Dimethyl Acetamide (DMAc, $d=0.94\text{g/cm}^3$): Aldrich Co., Ltd.
6. 2-吡咯酮 2-pyrrolidone (2P, $d=1.12\text{g/cm}^3$): Aldrich Co., Ltd.
7. 溶菌酶 Lysozyme (From chicken egg white, $M_w=14400\text{g/mol}$): Sigma-Aldrich
8. 去離子水 Deionized water: 國立台灣大學化學工程學系粉粒體實驗室。
9. 液態氮 Liquid nitrogen: 豐明興業有限公司。

2-2. 實驗儀器

1. 電子天秤 (Electronic balance) : A&D HR 120, capacity : $1\times 10^{-4}\sim 120\text{g}$ 。
2. 精密式電磁加熱攪拌器 (Magnetic stirring/ heating) : CORNING PC-420 , 溫控探針: 6795PR。
3. 流變儀 (Rheometer) : Anton Paar MCR 302, spindle: CP25-1 : 國立台北科技大學化學工程學系。
4. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope) : NovaTM NanoSEM230 , 國立台灣大學化學工程學系。
5. 紫外光/可見光光譜儀 (Ultraviolet/Visible spectrophotometer, UV/VIS) : CARY 300nc, Agilent Technologies, Malaysia, 台灣安捷倫科技公司代理。
6. 直流式攪拌過濾模組 (Stirred cell, 50mL) : Amicon, UFSC05001。



2-3. 實驗方法

2-3-1. 鑄膜液配製

依重量百分濃度把適當比例的高分子(PSF)、溶劑(DMAc/2P/co-solvent)與添加劑(PEG)置入裝有磁攪拌子的樣品瓶中，再將止洩帶纏繞於瓶口並以瓶蓋密封，接著以 parafilm 封住瓶蓋與樣品瓶的交界處，確保空氣中的水氣不會進入瓶中。最後將樣品瓶置入在 60°C 的油浴鍋內加熱攪拌，等溶液達到勻相後再取出降溫，達到室溫後便可進行後續的兩項實驗：流變性質量測與濕式法製膜，分別會在以下 2-3-2、2-3-3 兩個章節進行介紹。

2-3-2. 高分子流變性質量測

本研究主要是用 cone and plate 形式的流變儀，轉子(cone)型號為 CP25-1，直徑為 24.983mm，錐度為 1.001°。量測前須進行一連串的預備程序，包括空壓機排水、無轉子的空轉校正、馬達校正、轉子校正等等，並將溫度設定為 25°C，最後將量測模式設定為靜態。準備步驟完成後，將少量的鑄膜液倒入鋁盤上進行量測，儀器的剪切速率(shear rate)會在 60 秒內從 0.1s⁻¹增加至 150s⁻¹，最後得到黏度與剪切速率的遞減曲線，取多個相鄰的點畫出趨勢線，並以其截距，也就是剪切速率為 0 的黏度，作為零切黏度(zero shear viscosity)。

2-3-3. 濕式法製膜

準備裝有大量去離子水的凝聚槽，並確保水溫在 25°C 左右，以防水溫影響溶液的熱力學表現。將鑄膜液倒入基材(玻璃板)上，並以 300 微米的不鏽鋼固定式刮刀順著玻璃板將溶液刮製成膜，接著將刮完的鑄膜液放入凝聚槽中，靜置足夠的時間以確保鑄膜液的溶劑與凝聚槽的非溶劑充分的完成質傳交換，最後可將

製備完的薄膜取出並進行過濾效能的量測，整個流程如圖 2-1。

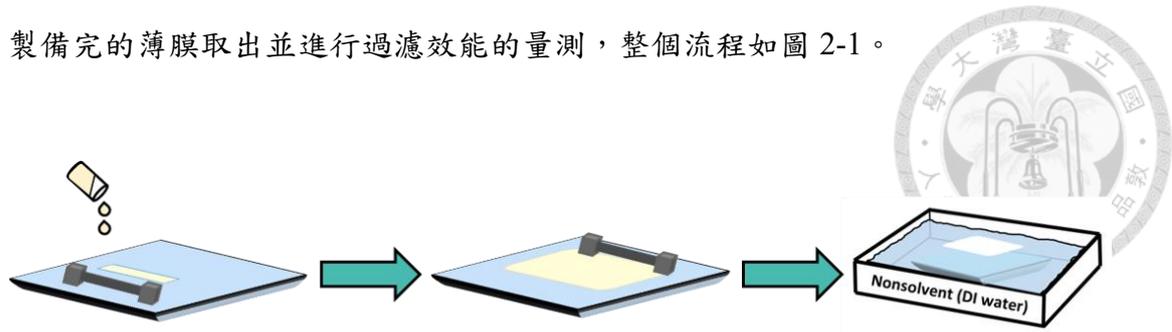


圖 2-1 濕式法成膜程序示意圖。

2-3-4. 薄膜透過率與截留率的量測

如 1-5-4 章節提到，本研究主要是以透過率與截留率來判定薄膜的過濾效能。量測的儀器為 Amicon 的直流式攪拌過濾模組，其示意圖如下圖 2-2。

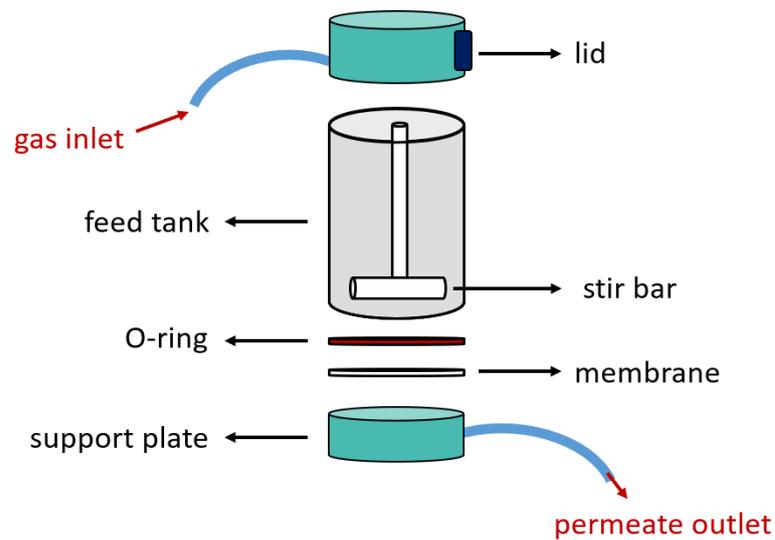


圖 2-2 直流式過濾模組示意圖^[13]。

2-3-4-1. 純水透過率

將製備完的薄膜裁切成直徑約 4.2 公分的圓，裝入上述的模組並以 O-ring 將其固定住，裝入去離子，最後將蓋子鎖緊扣住，完成組裝的作業。為確保薄膜本

身處於平衡狀態，在測量前會開啟氮氣鋼瓶的氣閥以施加壓力於進料端，使水透過薄膜一陣子，同時觀察薄膜的大致透過率，來決定之後量測的操作壓力。結束後洩壓，並正式進入量測階段。

確定薄膜與水達成平衡後，重新裝入約 40ml 的去離子水，打開氣閥施加固定壓力(ΔP)，其值在 1~4 bar 之間，此時水會以特定速率流出，以量筒承接透過液並開始計時，待量筒收集一定量的液體後即停止計時，並記錄該操作時間(ΔT)下獲得的透過液體積(V)。將量測到的數值代入式 1-14，即可得到薄膜的透過率。

$$L_P = \frac{V}{A \cdot \Delta T \cdot \Delta P} \quad \text{式 1-21}$$

2-3-4-2. 溶菌酶(Lysozyme)截留率

溶菌酶(Lysozyme)為分子量約 14.4 k Da 的蛋白質，根據過去的研究^[62]可大致得知濃度 0.1g/L 的 Lysozyme 平均分子大小在 3.5~3.8 nm 之間。本研究主要是利用以此濃度的溶菌酶做過濾實驗，以獲得其截留率，來了解薄膜對此大小分子的阻擋能力。

進行截留率實驗之前，先將薄膜安裝於模組內並通純水使薄膜與水達平衡，這些前置作業其實與透過率實驗的預備工作一樣。接著模組內裝入約 40ml 的 Lysozyme 溶液，並開啟磁攪拌器以減少膜表面結垢的影響。之後施加 1.5 bar 的氣壓進行過濾實驗，取樣部分會取出料端前 10ml、後 10ml 的透過液與進料端剩餘的約 20ml 溶液作為樣品。

接著利用紫外光/可見光光譜儀(UV-VIS 光譜儀)測樣品中 Lysozyme 的濃度，儀器波長設定為 Lysozyme 的吸收峰值(278nm)，而 Lysozyme 的吸收峰與標準檢量線如下圖 2-3、圖 2-4，最後將量測到的濃度代入到式 1-16 與式 1-21 中，即可獲得整體截留率與表面截留率。

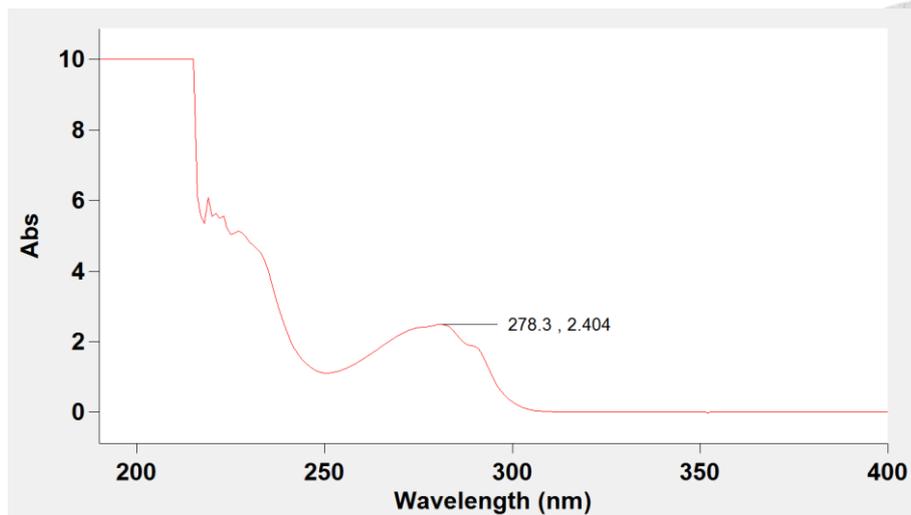


圖 2-3 Lysozyme 在 UV-VIS 光譜儀的吸收峰值。

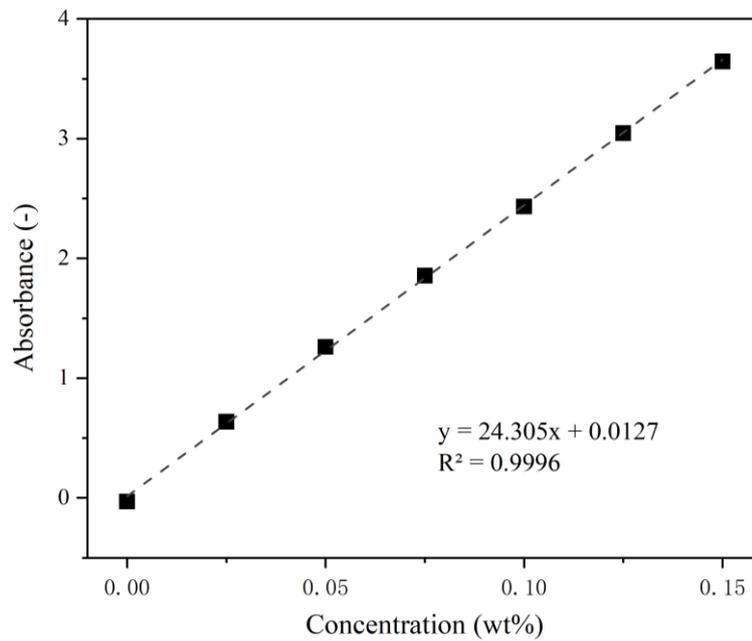


圖 2-4 Lysozyme 在波長 278 nm 的標準檢量線。

整體截留率：

$$R_t = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%$$

式 1-22

表面截留率：

$$R_s = -\frac{\ln(C_f/C_{f0})}{\ln(V_f/V_{f0})}$$

式 1-23



2-3-4-3. 薄膜結構分析

為了探討薄膜的結構，本研究使用場發射掃描電子顯微鏡(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)在高倍率下觀察高分子薄膜的微孔結構，每片薄膜均會拍其表面與截面的型態。兩者的取樣的方法有些微的不同，以表面而言，只需以裁膜刀將薄膜切成合適的大小。

而膜截面若使用裁膜刀切割，其結構會因為應力而產生延性破裂(ductile fracture)，此種破裂模式容易產生形變，若材料溫度下降，會使衝擊能量(impact energy)瞬間降低，而經歷延性到脆性之轉移(ductile-to-brittle transition)，此時施加外力會產生脆性破裂(brittle fracture)，破裂的平面會較為平整而無形變^[63]。因此膜截面取樣時，會先將膜泡入液態氮中一段時間，再將其取出用拉伸的方式將其脆斷，以確保截面不會形變。

完成薄膜的取樣之後，將樣品貼於有碳膠帶的載台上，接著把載台放入真空箱內，開啟抽氣幫浦使環境趨於真空，收離樣品內部剩餘水分，以避免水干擾 SEM 的拍攝效果。抽完氣後再以濺鍍機將樣品鍍上一層白金，使樣品導電，最後將載台放入 SEM 機台內進行分析。

本研究針對每一個樣品拍攝 7 張不同位置的結構圖，分別為：1 張膜表面(x120000)與 6 張膜截面，其中截面包括全截面(x1000)、接近表層(x2500 或 x5000)、接近表層放大(x30000)、巨型孔洞內(x30000)、巨型孔洞間(x30000)與膜接近底層(x30000)，位置示意圖如下圖 2-4。在 1-4-2 的章節有提到，由於在成膜過程會發生溶劑及向上質傳的現象，會帶動部分高分子移動到膜上層，因此以薄膜的高分子位置分布來說，上層高分子的密度會比下層高許多，導致薄膜的過濾的阻力主要受表面與接近表層結構主導(如下圖星號位置)，因此在後續的討論中會以這兩個方向為主軸而加以探討。

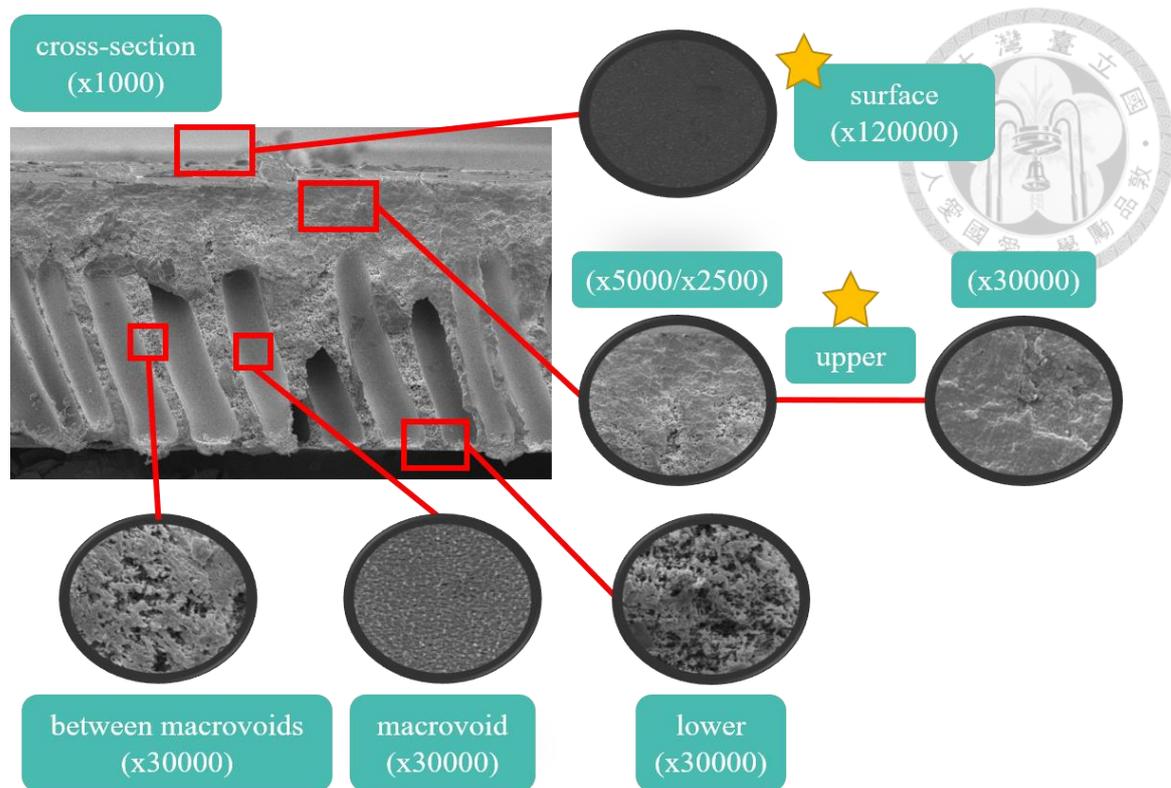


圖 2-5 SEM 拍攝位置示意圖(以 15PSF/2P 為例)。

本實驗所製備的薄膜混有多個的結構，以巨觀結構來看，可以觀察到薄膜有巨型孔洞(macrovoid)、海綿層(sponge layer)。其形狀為手指狀(finger-like)或水滴狀，如圖 2-6(a)所示；海綿層為膜頂部至巨型孔洞頂部之間的結構，該結構有時較緻密，有時孔洞間彼此連通，其示意圖如 2-6(b)。計算海綿層的厚度為探討純水透過率的重要參數之一，為了準確計算其值，會根據不同的厚度以不同倍率(x1000~x30000 的)SEM 圖來估算。

若觀察膜細部的結構，在 1-4-1 章節有提到，鑄膜液會依其組成路徑變化而決定其最終結構。若組成直接進入膠化區，則溶液不會發生相分離而形成無明顯孔洞的緻密結構，如圖 2-6(c)；若鑄膜液在介穩區發生相分離，則形成富相連續、貧相不連續的細胞狀結構，孔洞處於封閉型態，而孔壁會較為緻密，形狀會類似蜂窩狀的細胞狀結構，如圖 2-6(d)；若組成於非穩區發生相分離，則會形成富相與貧相皆為連續相的雙連續結構，此時高分子會呈現條狀或絲狀，而孔洞會彼此連通，如圖 2-6(e)所示。

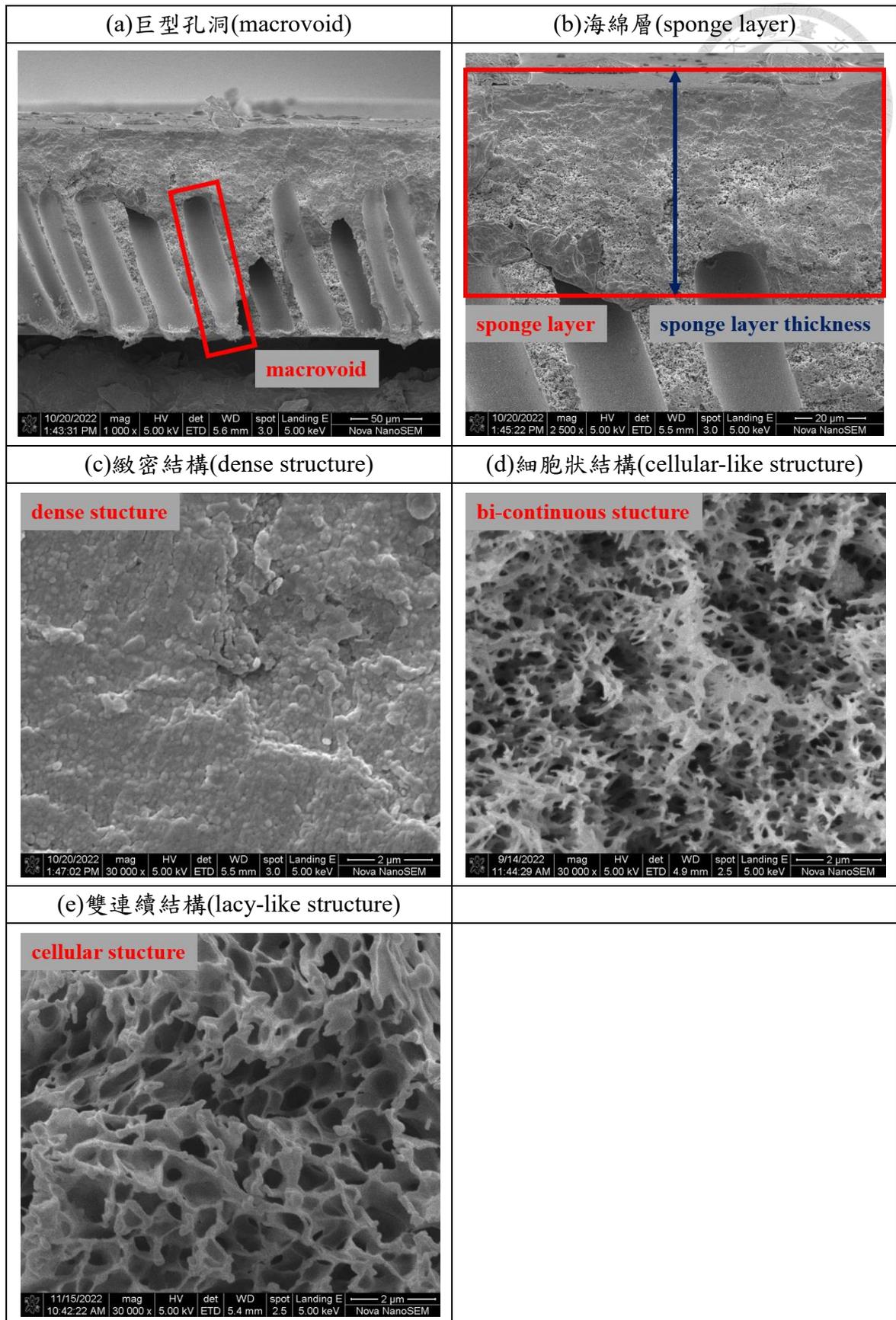


圖 2-6 薄膜主要結構示意圖。

此外，膜的連通性也會對純水透過率有一定程度的影響力，因此可以透過接近表層的結構，來判定該結構的連通性。若接近表層的結構無明顯的海綿層，且巨型孔洞之間的孔壁無明顯孔洞，可判定其為不連通孔壁(non-connected walls)，如圖 2-7(a)；若孔壁間出現孔洞，則判定為連通孔壁(connected walls)，如圖 2-7(c)；若上層結構現海綿層，且海綿層內的孔洞連通性高，則可視為連通海綿層(connected sponge layer)，如圖 2-7(d)；若海綿層內密度較高，則稱作緻密海綿層(dense sponge layer)，如圖 2-7(e)；若上層出現極薄的海綿層，且出現微小但不易判定的孔洞，則可視為半連通孔壁(semi-connected walls)，如圖 2-7(b)。

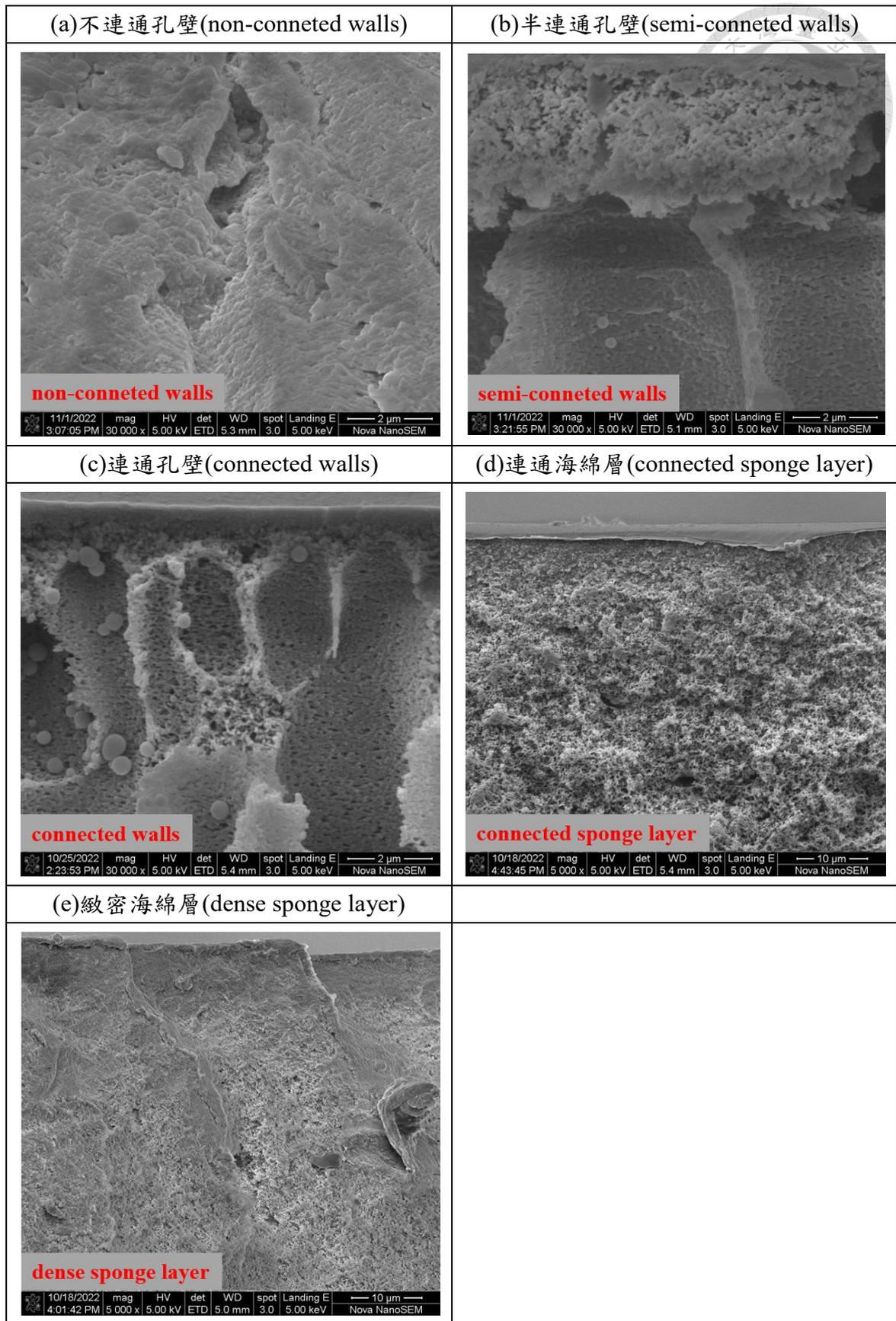


圖 2-7 薄膜連通性判定示意圖。

第三章 結果與討論



本研究將 PSF 聚颯高分子分別溶解於具有強溶解力的 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)、弱溶解力的 2-吡咯酮(2P)與兩者混合的共溶劑(co-solvent)，並探討加入不同分子量與濃度的添加劑 PEG 對薄膜結構及過濾效能的影響。

本章節共分為三大階段，每一階段會分別探討各系統的流變性質、薄膜結構與過濾效能，其中第一階段為高分子/純溶劑系統，探討沒有添加劑的薄膜性質；第二階段會導入添加劑於系統中，觀察高分子/純溶劑/添加劑的表現，同時討論各分子量的添加劑對 PSF 薄膜的影響；最後一階段會將使用共溶劑配製高分子溶液，以宏觀的角度去看所有系統的趨勢，來了解溶劑、添加劑在 PSF 薄膜製程中的所扮演的角色。

3-1. 聚颯的性質

3-1-1. 聚颯溶液的流變性質

為了選擇合適的鑄膜液黏度，同時了解不同溶劑系統的流變性質，我們將 PSF 以不同的比例溶解於 DMAc、2P 中，以流變儀測量其黏度，並將 PSF 濃度與其零切黏度的關係繪製成下圖 3-1。從圖中可以發現在相同的高分子濃度下，2P 系統有較高的黏度，且兩溶劑系統呈現對數的關係，其中 DMAc 系統於約 18.63wt% 發生次方數的轉折，而 2P 系統則無任何轉折。

以物理意義的角度來說，次方數的轉折會發生在高分子濃度大於糾纏濃度的時候^[30]，而文獻中也有提到，當溶液中的高分子鏈未發生糾纏時，溶液黏度與高分子濃度會呈現 2 次方的關係，一旦發生糾纏行為，則會轉變成 4~7 次方的關係^[64]。而我們在 PSF/DMAc 溶液的研究結果也與文獻相符，PSF/DMAc 的糾纏濃

度發生在 18.63wt% 附近，過了這個濃度之後，溶液黏度與濃度的關係會從原本的 1.9492 次方關係變成 6.9973 次方。值得注意的是 PSF/2P 溶液並未出現此轉折，這可能是在 2P 系統中高分子在 5wt% 就已超過其糾纏濃度，使的我們並未觀察到轉折的現象。

這些現象要從高分子與溶劑之間的作用力來解釋，為了確認高分子與溶劑之間的親和力，我們可以參考下表 3-1 中的漢森溶解度參數，來判斷高分子溶劑間作用力大小。若總溶解度參數(δ_t)的差距或是溶解度參數差值(δ_{S-NS})較小，則代表分子間作用力較強，溶劑為 strong solvent，則高分子容易與溶劑分子接觸，而不易糾纏，若差值大則分子間作用力弱，高分子鏈傾向糾纏，而溶劑則為 poor solvent。

透過這些參數的比較，可以確立 DMAc 視為 strong solvent，而 2P 則是 poor solvent。而這兩者之間的差異會影響成膜時溶劑與非溶劑之間的質傳行為，進而改變膜的結構，連帶著影響薄膜的過濾表現。同時考量到合適的刮膜黏度，我們分別以 12、15wt% 的高分子比例將 PSF 溶於 DMAc、2P 之中，並以溼式法將鑄膜液刮製成膜，下一個章節我們會針對兩溶劑系統的薄膜結構進行討論，探討兩者之間差異。

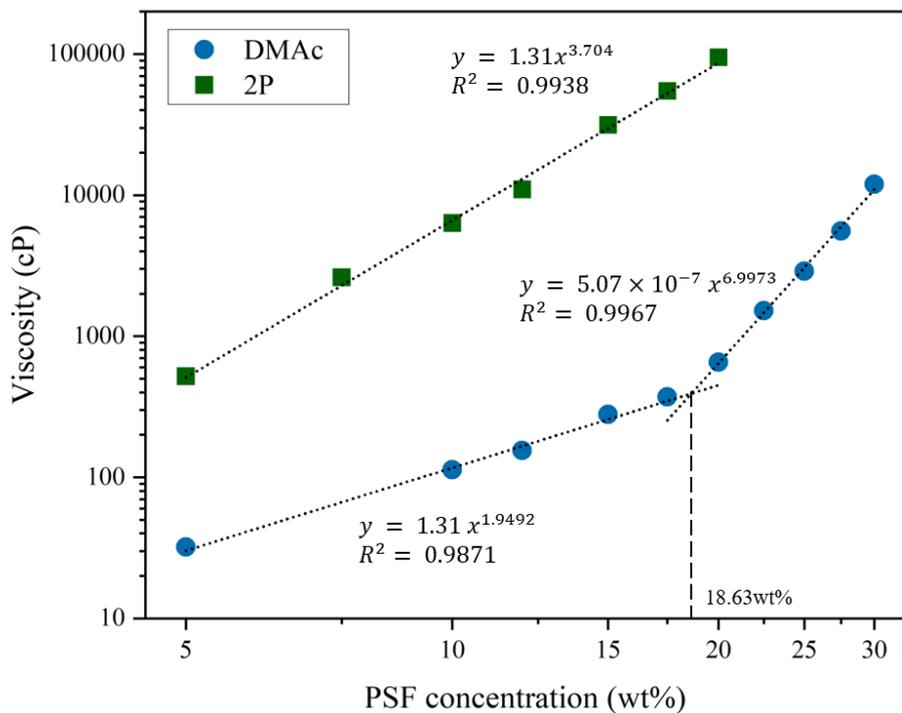


圖 3-1 PSF/DMAc 與 PSF/2P 系統中不同 PSF 濃度的零切黏度關係。

表 3-1 本研究所使用高分子與溶劑的漢森溶解度參數與其關係^[65]。

	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	δ_{S-NS}
PSF	17.4	6.3	6.1	19.5	---
DMAc	16.8	11.5	10.2	22.7	6.65
2P	19.4	17.4	11.3	28.4	12.42

註： $\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{0.5}$ ；

$$\delta_{S-NS} = [(\delta_{d,S} - \delta_{d,N})^2 + (\delta_{p,S} - \delta_{p,N})^2 + (\delta_{h,S} - \delta_{h,N})^2]^{0.5}。$$



3-1-2. 聚颯薄膜的結構討論

PSF/DMAc、PSF/2P 兩系統的薄膜結構如下圖 3-2 至 3-8 所示。可以看出不同溶劑系統會出現顯著的差異。首先在圖 3-3 的全截面結構來看，兩者系統均會出現巨型孔洞結構，然而在 2P 系統中，表面與巨型孔洞間會有海綿狀的結構，若將接近表層的截面結構放大，如圖 3-3、3-4 所示，可以看到在 12PSF/2P 的海綿層會有許多孔洞，但若是濃度提高至 15wt%，則結構較顯得緻密，且海綿層厚度較高。另一方面，DMAc 的巨型孔洞從表面開始起始，而巨型孔洞間的壁幾乎完全緻密，沒有明顯孔洞。以表面結構來說，兩種溶劑系統均沒有明顯的孔洞出現。

其結構的形成必須從成膜動力學說起，從圖 3-1 中可以看出，DMAc 系統的黏度較低，導致其擴散係數較大，因此在進行濕式法的質傳過程中，溶劑的擴散速率較快，在溶劑移動的過程中，會帶動高分子往表面方向移動，因此表面的高分子濃度會比較高，使其表層結構較為緻密。相反地，2P 系統因黏度高，溶劑、高分子擴散速率較慢，許多高分子還沒移動到表層時，薄膜就已經開始固化，因此可以看到有許多高分子殘留於接近表層的地方，而形成海綿狀結構。這個現象也能從接近底層的結構來看，從圖 3-8 來看，DMAc 系統的高分子密度明顯比 2P 系統來的低，可能是許多高分子在發生質傳交換過程中被溶劑帶到上層，使其下層高分子濃度較低，進而導致其孔洞較大。

影響黏度的因素除了溶劑，還有高分子的濃度。以這個角度來看，在 2P 系統中，15PSF 的海綿狀結構明顯比 12PSF 還要厚且緻密，除了因為黏度上升使高分子不易向上質傳，系統較多的高分子殘留也是一個重要因素。而在 DMAc 系統裡，接近表層的結構本身就很緻密，因此提高 PSF 濃度並無看出太大的變化。

從以上的比較可以看出兩種溶劑系統有著截然不同的質傳現象，而導致不同的結構。下一章節會以過濾的實驗，去探討薄膜結構與過濾效能的關係。

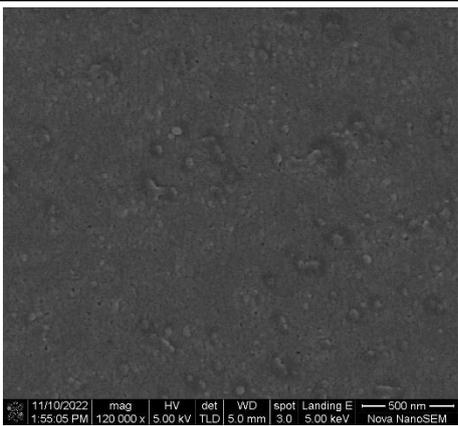
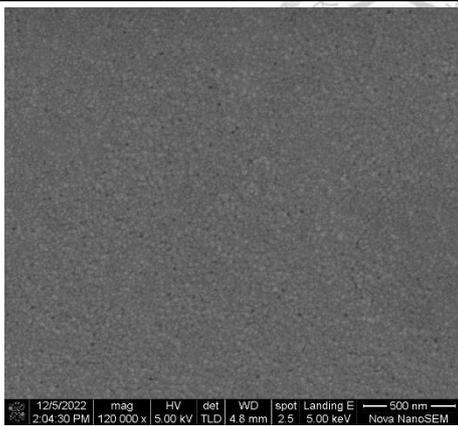
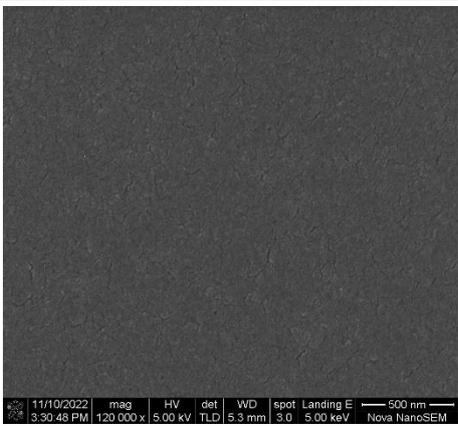
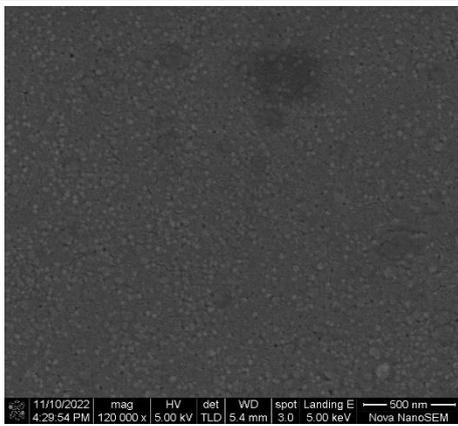
	DMAc	2P
12wt% PSF	 <p>surface (x120000)</p>	 <p>surface (x120000)</p>
15wt% PSF	 <p>surface (x120000)</p>	 <p>surface (x120000)</p>

圖 3-2 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之表面結構比較。

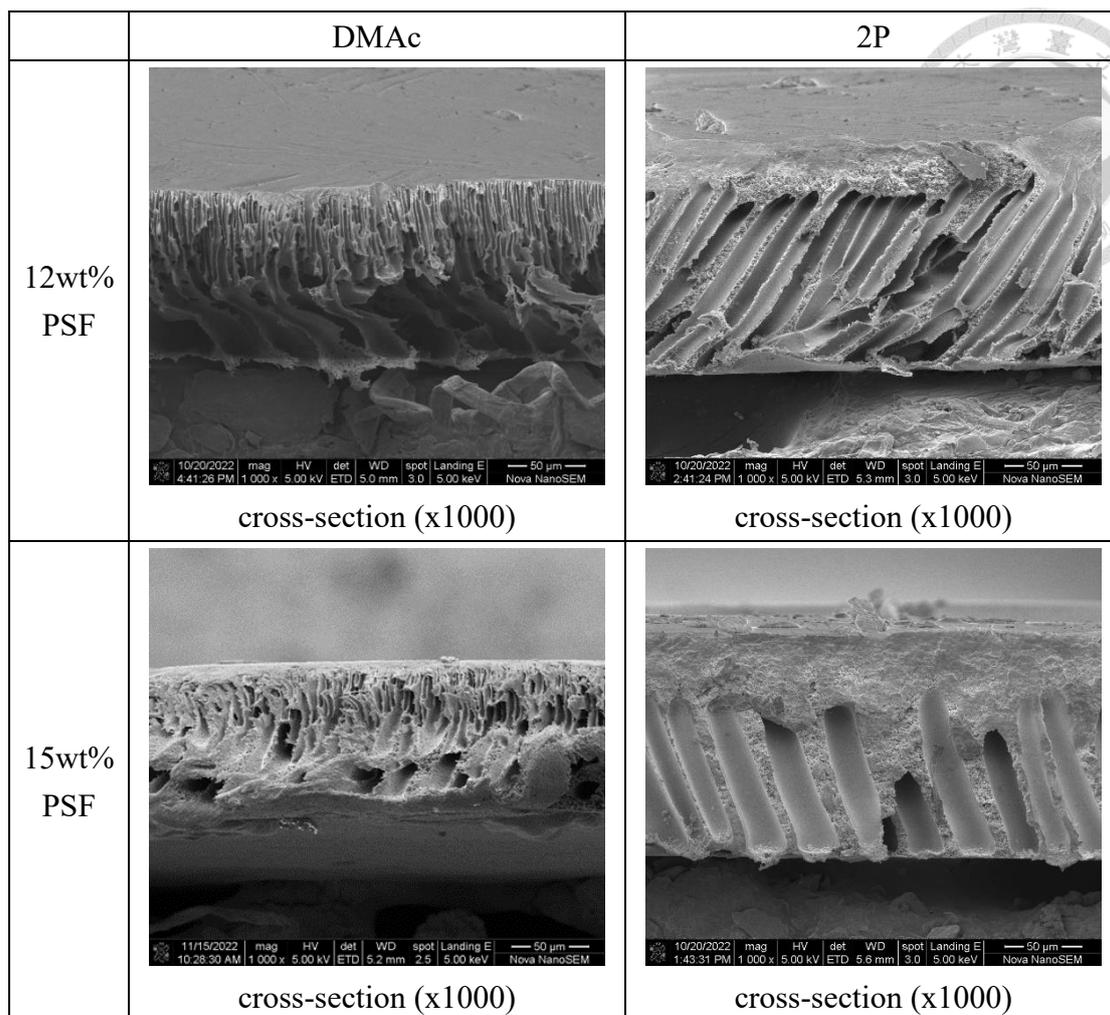


圖 3-3 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之全截面結構比較。

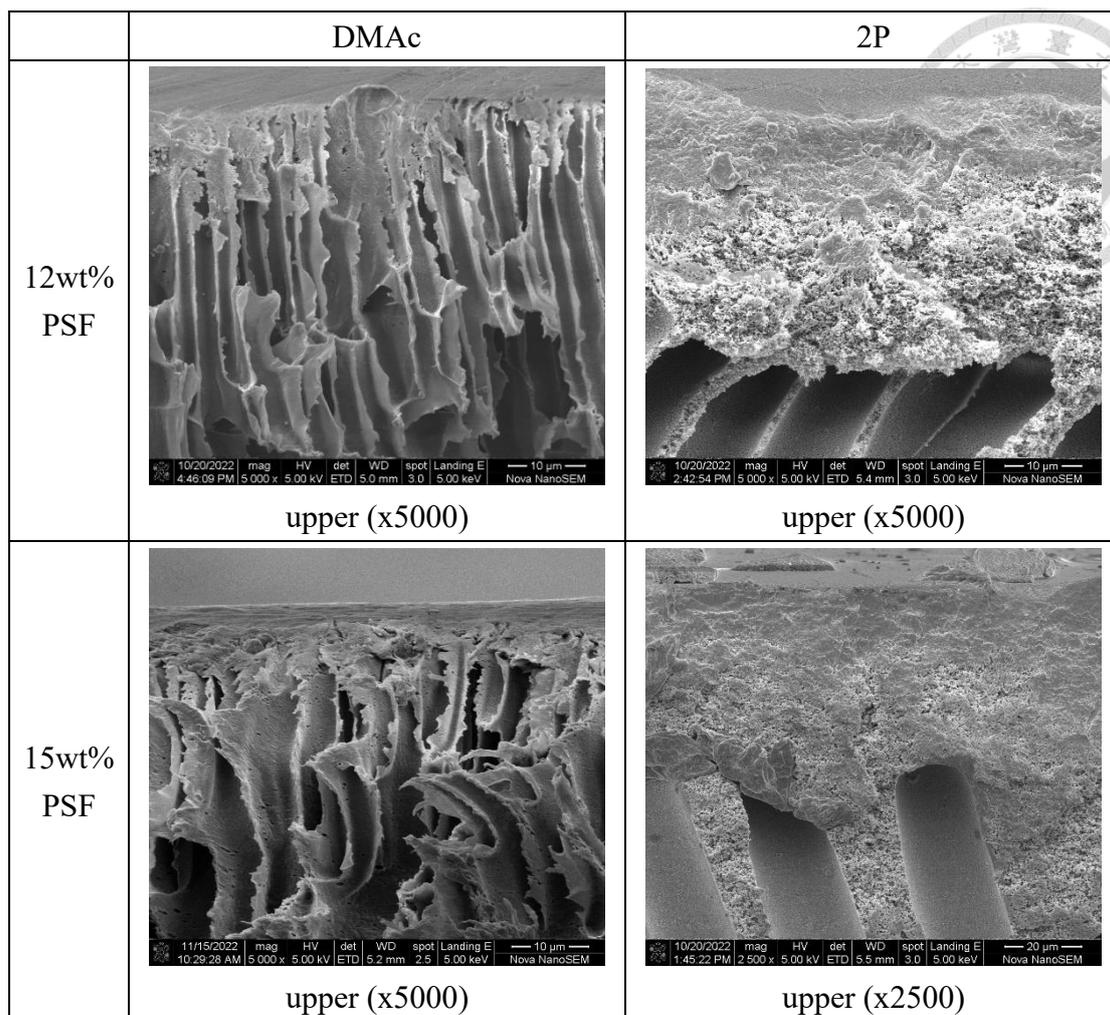


圖 3-4 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之接近表層截面結構比較。

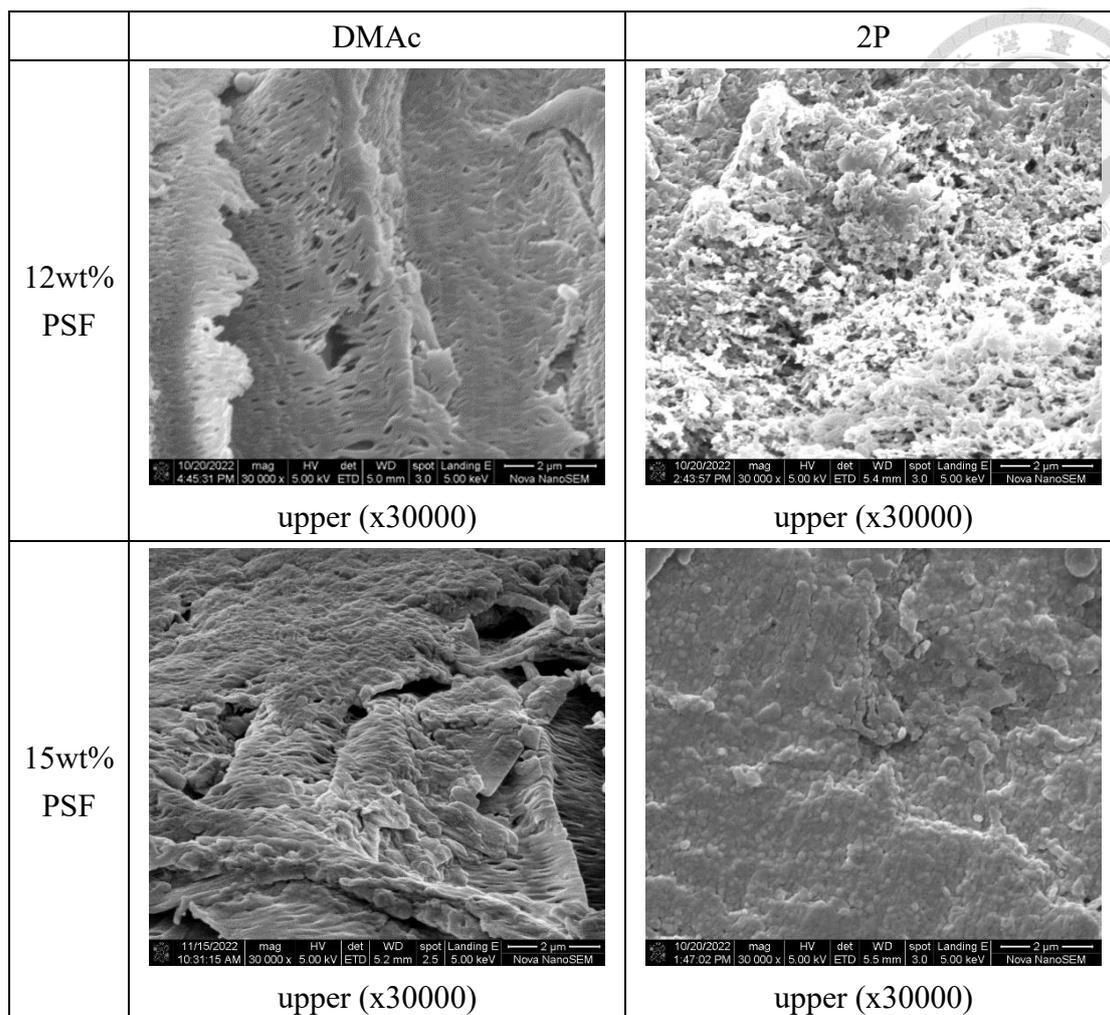


圖 3-5 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之接近表層放大截面結構比較。

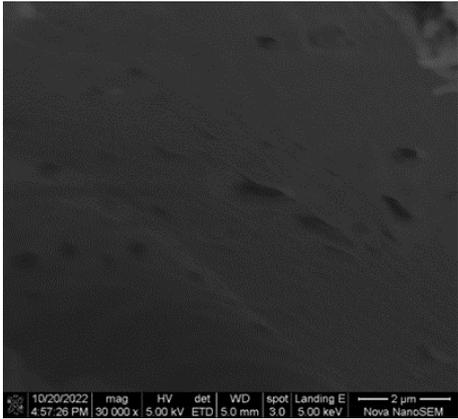
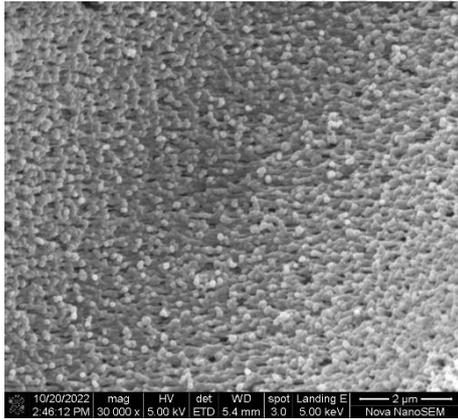
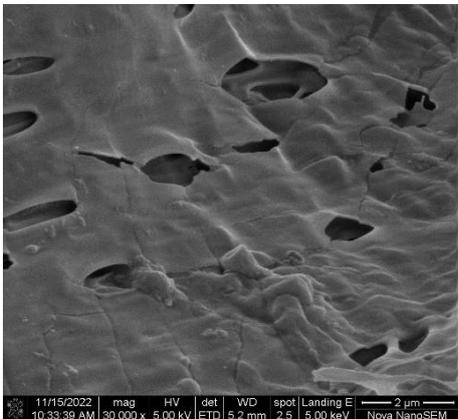
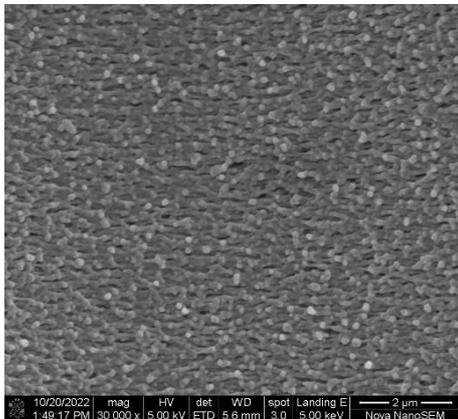
	DMAc	2P
12wt% PSF	 <p>macrovoid (x30000)</p>	 <p>macrovoid (x30000)</p>
15wt% PSF	 <p>macrovoid (x30000)</p>	 <p>macrovoid (x30000)</p>

圖 3-6 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之巨型孔洞內結構比較。

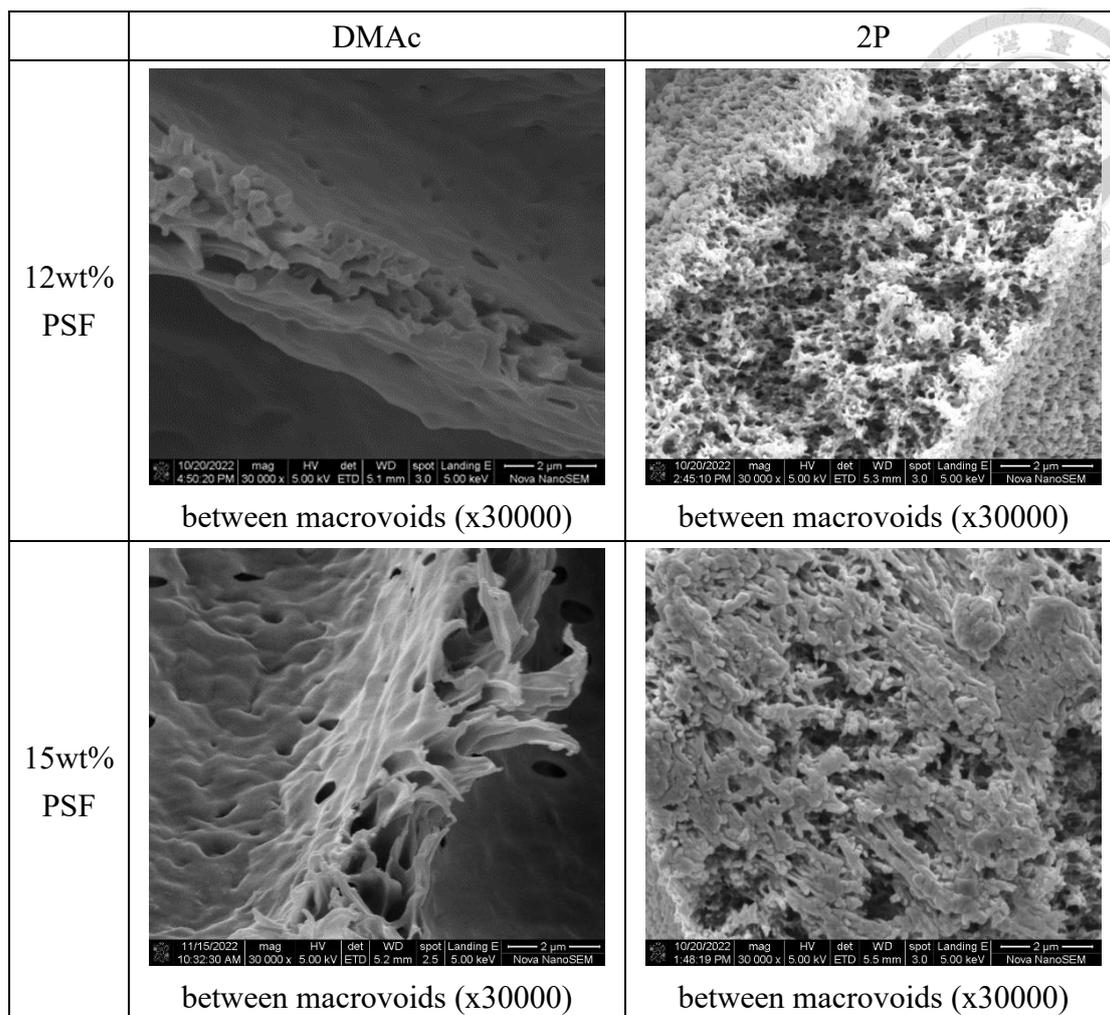


圖 3-7 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之巨型孔洞間結構比較。

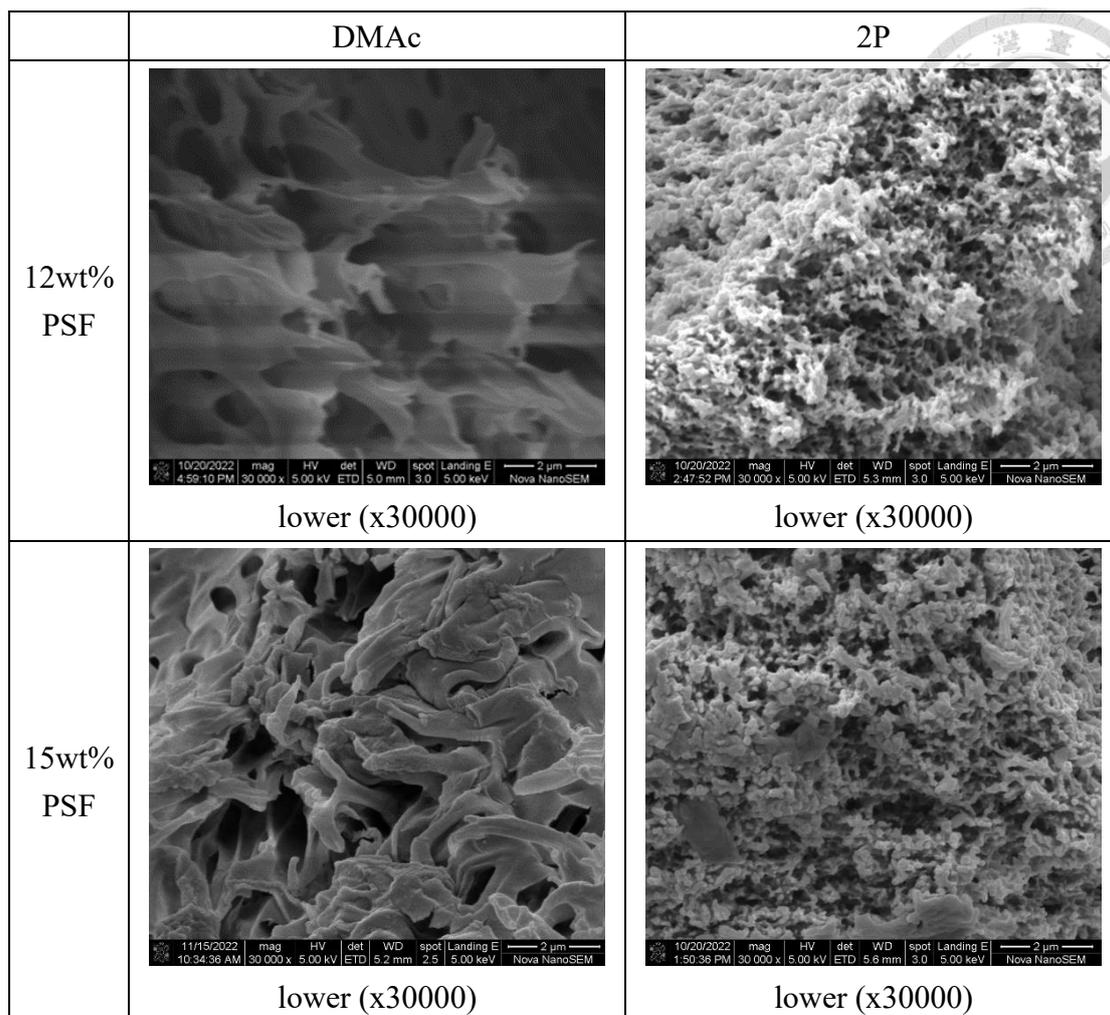


圖 3-8 PSF 在 DMAc 與 2P 兩溶劑系統之接近底層截面結構比較。



3-1-3. 聚颯薄膜的過濾效能討論

由於成膜過程中，高分子幾乎是向上擴散，使薄膜形成不對稱結構，上層的高分子密度遠高於下層，在此前提下，我們假設薄膜過濾主要的阻力是在上層結構。因此接下來的討論中，也會著重於膜上層結構與過濾效能之間的關係。

承上一章節，我們將兩溶劑系統製備出的薄膜去做純水透過率與截留率的實驗，得到的結果如下圖 3-9。比較兩個不同的溶劑系統，從圖中可以看出兩系統的截留率變化不大，其中表面截留率的數值幾乎達 90% 以上，與圖 3-2 表面結構相互映證，顯示這四片薄膜的表面都較為緻密，使 Lysozyme 不易通過，而有較高的截留率。另一方面，2P 系統的純水透過率明顯比 DMAc 系統高，以 12PSF 系統為例，12PSF/DMAc 薄膜的透過率為 217.91 LMH/Bar，12PSF/2P 薄膜則為 440.481 LMH/Bar，兩者薄膜的透過率相差兩倍以上，而 15PSF/DMAc 薄膜的透過率更是只有 4.57 LMH/Bar，幾乎趨近於零。這現象可能要從圖 3-5 截面放大圖來解釋，由於 2P 系統的薄膜具有結構較鬆散的海綿層，使孔洞間的聯通性高，而降低水透過的阻力。相較之下，雖然 DMAc 系統的巨型孔洞直接從表層開始起始，但由於表層結構過於緻密，加上孔壁結構幾乎互不連通，水不容易通過，導致透過率較低。

以濃度的角度來做觀察，無論在 DMAc 或是 2P 的系統裡，隨著高分子濃度的提高，薄膜的透過率下降，而截留率上升。這個結果較容易理解，因為高分子濃度會與最終的薄膜密度呈正相關，以接近表層截面結構圖來看，薄膜結構確實較為緻密。而表面結構在 SEM 圖由於孔洞非常小，無法看出其差異，但從表面截留率的數據可以推估，增加高分子濃度會使表面孔洞縮小，造成表面阻力增加，使阻擋蛋白質的效果變好，卻也導致純水透過率變低。

綜合上述的結果來看，高黏度的 2P 系統透過率表現會比低黏度的 DMAc 系統還具有更優異的透過率表現。為了進一步提高薄膜的過濾效能，接下來的實驗會將具有親水性的添加劑導入系統中，並討論其對薄膜結構與過濾效果的影響。

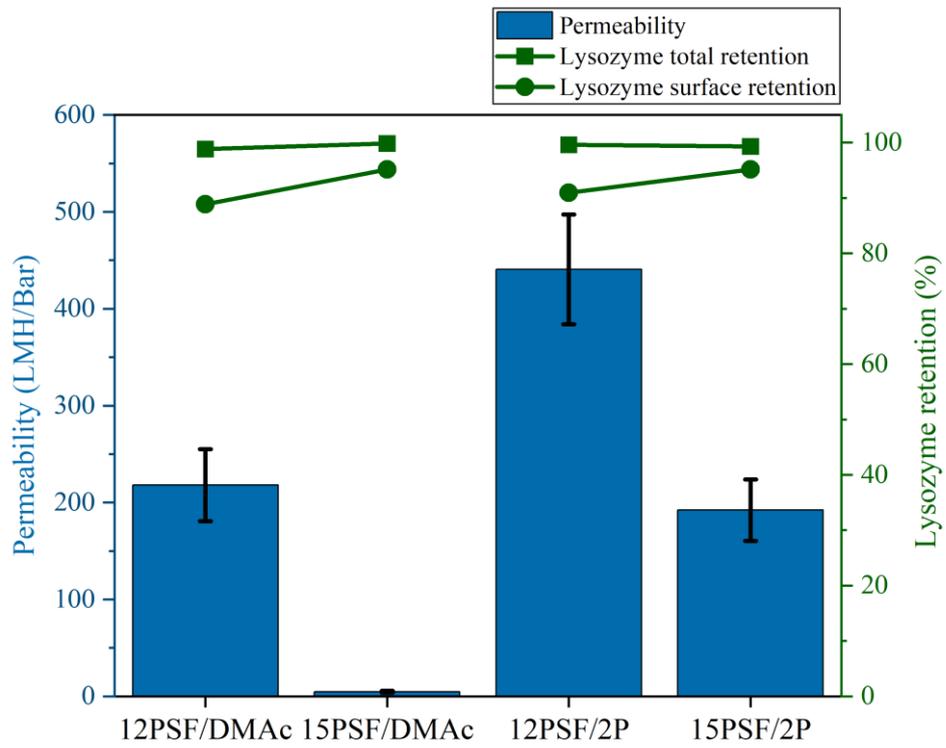


圖 3-9 PSF/DMAc 與 PSF/2P 兩系統的純水透過率與 Lysozyme 的截留率。



3-2. 添加劑系統討論

根據文獻指出，加入親水的添加劑可以提高薄膜的親水性，因此我們選用親水的聚乙二醇 PEG 作為添加劑，希望在進行濕式法的過程中，添加劑被水(非溶劑)溶解而離開薄膜，使原本添加劑分子所佔據的空間形成孔洞，而達成造孔的效果；而另一個目的是希望殘留於薄膜的添加劑，透過其親水的特性，來增加膜的純水透過率^[56]。考量到不同分子量對黏度的影響與對水的溶解度不同，我們選用分子量差距各接近一個數量級的 PEG，分別為 1k、8k、100k Da，導入 3-1 章節的四個系統中，並比較三者對系統的影響。

3-2-1. 添加劑對聚矽溶液的流變性質影響

PSF/DMAc 與 PSF/2P 兩系統在添加 PEG 後其黏度變化分別如圖 3-10、3-11 所示，從圖中可以看出溶劑是影響黏度的主要因素，2P 系統的黏度幾乎是 DMAc 系統的 1000 至 10000 倍，相較之下高分子與添加劑的濃度對黏度影響就沒溶劑來的顯著。

即便如此，添加劑對黏度還是有相當程度的影響，從圖中可以看出，無論是 DMAc 或是 2P 系統，提高添加劑的濃度或是使用更高分子量的 PEG 皆會使鑄膜液黏度增加，兩個溶劑系統都有相同的趨勢。以濃度而言，添加劑分子數目的增加讓高分子鏈越有機會相互纏繞，而使其黏度上升。若以分子量角度來看，當添加劑分子量提高時，表示分子鏈變長，由於大分子容易糾纏與膨脹，而造成黏度增加。此外分子尺寸過大其運動也就越慢，這些情況使高分子不易移動，而使溶液更黏稠。從下圖中可以清楚看出，添加分子量 100k 的 PEG 會使黏度上升最為明顯，而含有 1k、8k 添加劑的溶液，其黏度增加的幅度就沒有這麼大。

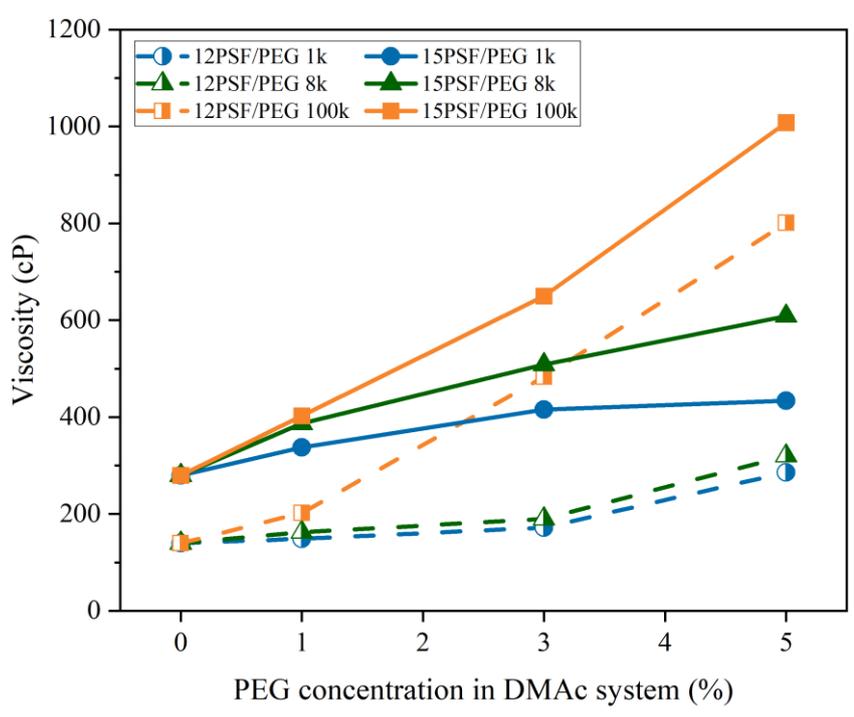


圖 3-10 PSF/DMAc 系統在不同 PEG 濃度下的黏度。

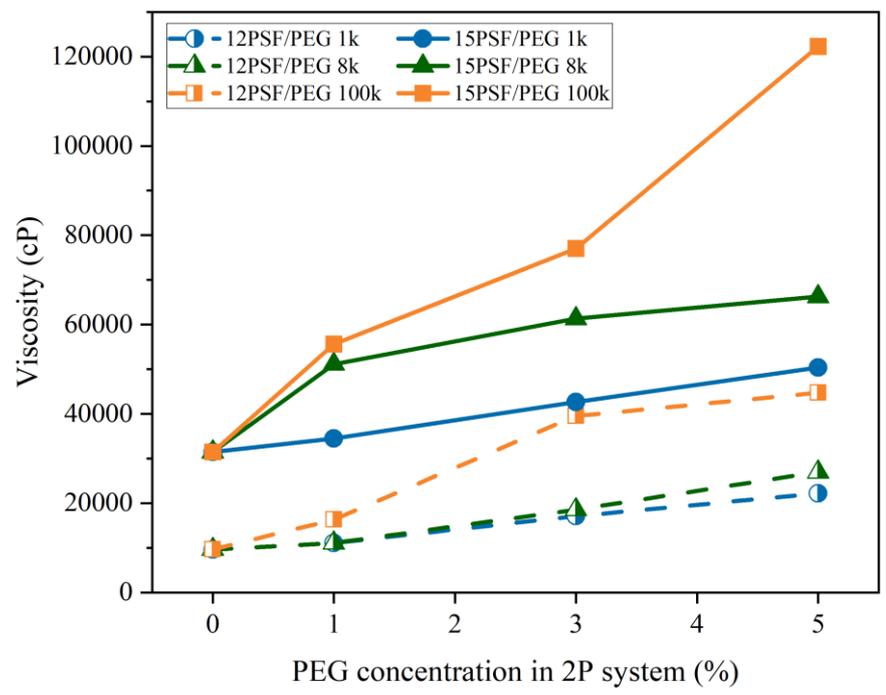


圖 3-11 PSF/2P 系統在不同 PEG 濃度下的黏度。



3-2-2. 添加劑對聚矽薄膜的結構影響討論

在 3-1-2 章節有對 PSF/DMAc、PSF/2P 無添加劑系統的薄膜結構做討論，而本章節會於兩系統加入不同濃度與分子量的 PEG，觀察添加劑的濃度與分子量對膜結構的影響。本節會分為兩部分，以不同的溶劑系統各別討論。

3-2-2-1. PSF/DMAc/PEG 系統的結構討論

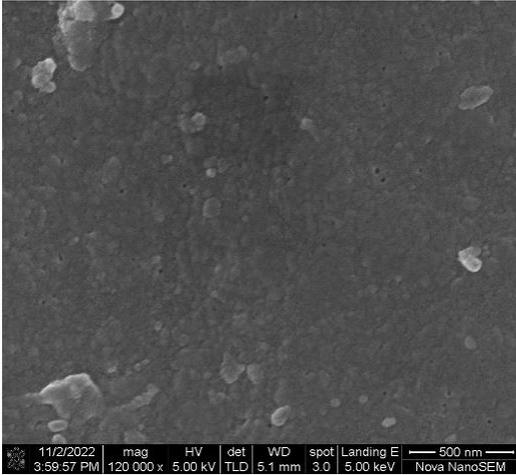
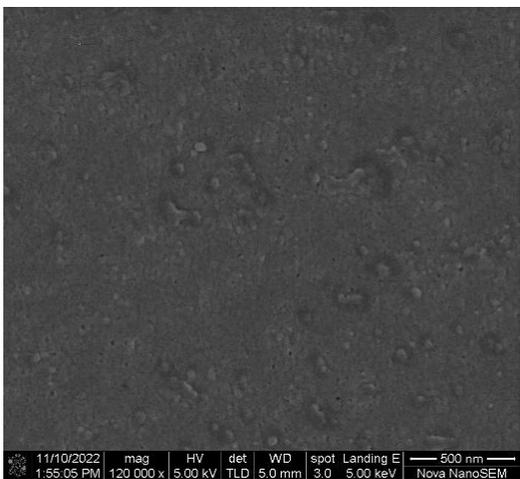
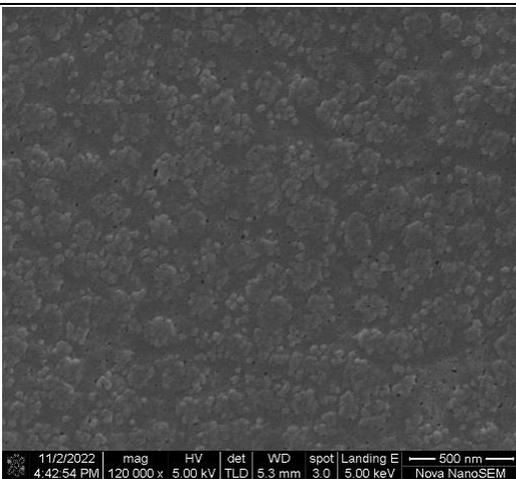
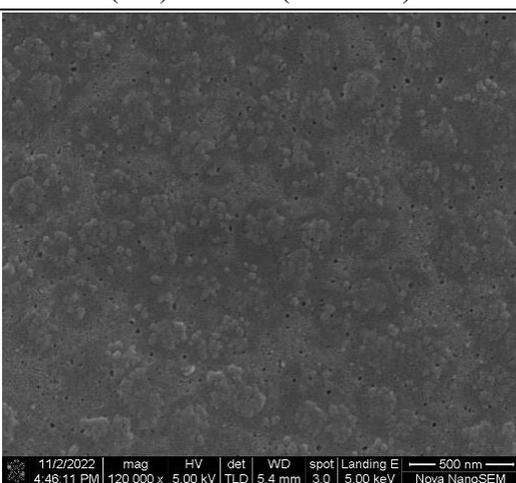
PSF/DMAc/PEG 系統的薄膜結構如下圖 3-12 至 3-19 所示，其中圖 3-12 至 3-15 的 PSF 濃度為 12wt%，而圖 3-16 至 3-19 則是 15wt%。從圖 3-12、3-16 可以看到，添加 PEG 對表面結構並沒有明顯的影響，其表面皆未出現明顯的孔洞，當然這有可能是因為孔洞的尺寸過小，儀器無法拍到。出現比較大變化的是接近頂層的截面結構，圖 3-15、3-19 顯示了添加 PEG 1k 能對孔壁結構影響甚微，反而是加入 PEG 8k、PEG 100k 能打通原先緻密的孔壁，而隨著添加的濃度逐漸升高，上層開始出現海綿層的結構，且厚度會越來越厚，這個現象在添加分子量高的 PEG 100k 狀況下尤為顯著。

在 3-1-2 的討論中，我們認為海綿層結構與黏度有關，圖 3-10、3-11 確實也顯示出添加高分子量的 PEG 具有比較高的黏度，然而從 12PSF/DMAc/5PEG 的系統來看，PEG 分子量為 1k、8k 的溶液黏度分別是 286、320cP，差距並沒有想像中大，也許黏度是其中一個因素之一，但其背後可能還有其他的機制。以原先對添加劑的假設來看，在鑄膜液發生質傳過程中，添加劑離開系統會留下空間，而其體積會隨著添加劑分子量增加而變大，也因此高分子量的 PEG 能造出可能有更好的造孔效果。然而考量在 DMAc 系統中，鑄膜液黏度較低，其合併的現象會更顯著，可能會限制添加劑造孔的作用，因此造孔作用可能不是主因。

熱力學的相圖或許也可以解釋這現象，過去有人量測過添加劑分子量與溶液霧點位置的關係^[53,56]，如圖 1-28、1-29 所示。當添加劑分子量越高時，添加劑的

特性會越接近高分子，導致高分子混溶效果越差，溶液易處於不穩定狀態，使相圖的兩相區範圍擴大^[55]。而在圖 3-10 能看到在 DMAc 系統中，添加劑對黏度影響有限，因此我們可以假設不同分子量的添加劑系統裡，其成膜路徑接近，在此前提下，高分子量的添加劑因有較大的雙相區，使其更快進入雙相區發生相分離，因此結構上會有較連通的孔壁。

綜觀來說，添加劑會分別會對黏度、霧點位置產生影響，此外添加劑的離開系統留下的空間會形成孔洞，但此機制又與合併作用相互競爭。將不同分子量的系統各別討論，添加 PEG 1k 並無法打通薄膜孔壁，原因在於其分子量太小，加上 DMAc 溶液黏度非常低，使添加劑分子在質傳離開系統時，其他的高分子會流動到此空間填補空隙，此外，低分子量的添加劑對相圖影響不明顯，在熱力學與動力學性質接近的情況下，其膜結構並無太大改變。反而是較高分子量的添加劑，如 8k、100k 的 PEG，由於其對霧點的影響較大，因此容易進入相分離區，而把孔壁打通。但當添加劑分子數目持續增加時，黏度的作用會開始明顯，而出現越來越厚的海綿層結構。

12wt%PSF/DMAc/no additive	12wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="919 725 1230 763">(b-1) surface (x120000)</p>
 <p data-bbox="378 1256 657 1294">(a) surface (x120000)</p>	 <p data-bbox="919 1256 1230 1294">(c-1) surface (x120000)</p>
	 <p data-bbox="919 1783 1230 1821">(d-1) surface (x120000)</p>

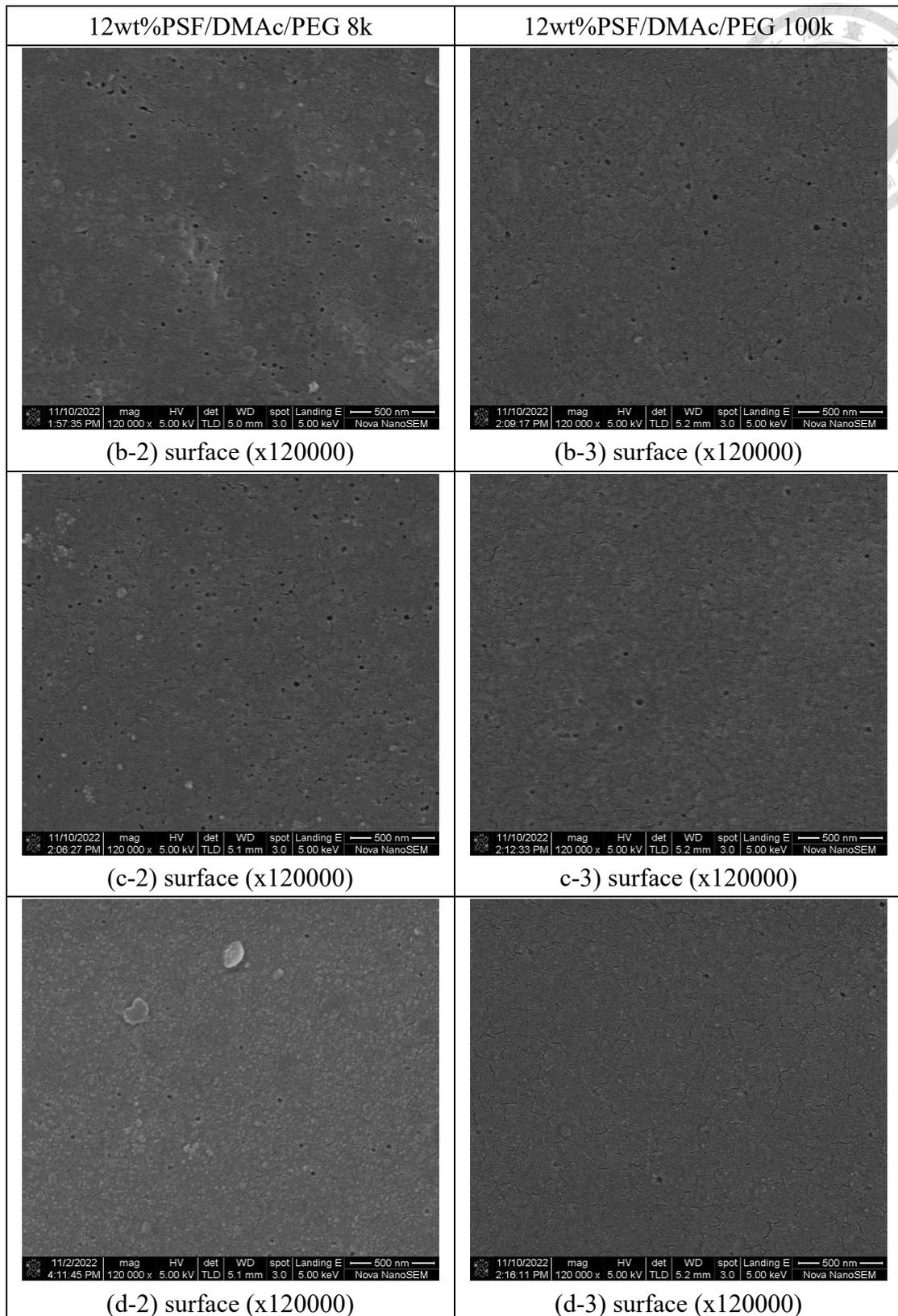
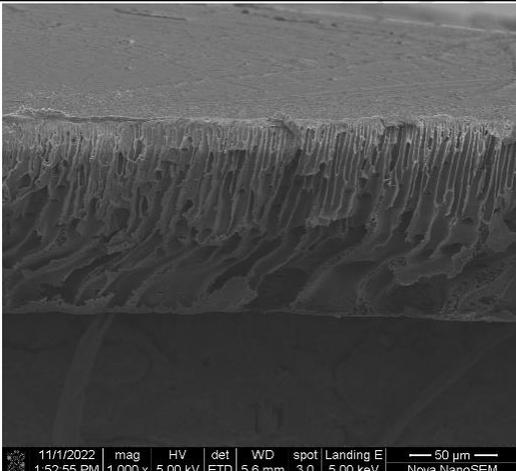
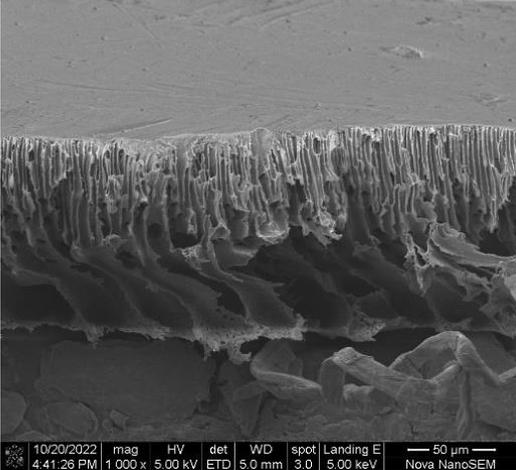
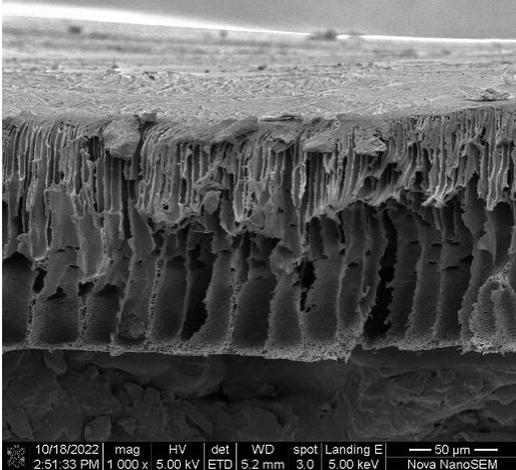
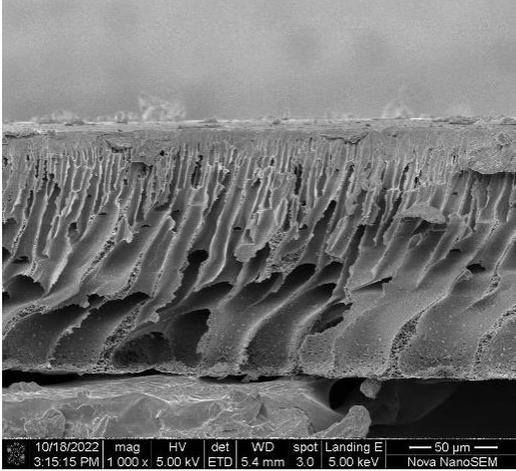


圖 3-12 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之表面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/DMAc/no additive	12wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="815 689 1331 719">11/1/2022 mag HV det WD spot Landing E 50 μm 1:52:55 PM 1 000 x 5.00 kV ETD 5.6 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="895 725 1251 763">(b-1) cross-section (x1000)</p>
 <p data-bbox="261 1223 777 1252">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing E 50 μm 4:41:26 PM 1 000 x 5.00 kV ETD 5.0 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="357 1258 681 1296">(a) cross-section (x1000)</p>	 <p data-bbox="815 1223 1331 1252">10/18/2022 mag HV det WD spot Landing E 50 μm 2:51:33 PM 1 000 x 5.00 kV ETD 5.2 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="895 1258 1251 1296">(c-1) cross-section (x1000)</p>
	 <p data-bbox="815 1753 1331 1783">10/18/2022 mag HV det WD spot Landing E 50 μm 3:15:15 PM 1 000 x 5.00 kV ETD 5.4 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="895 1789 1251 1827">(d-1) cross-section (x1000)</p>

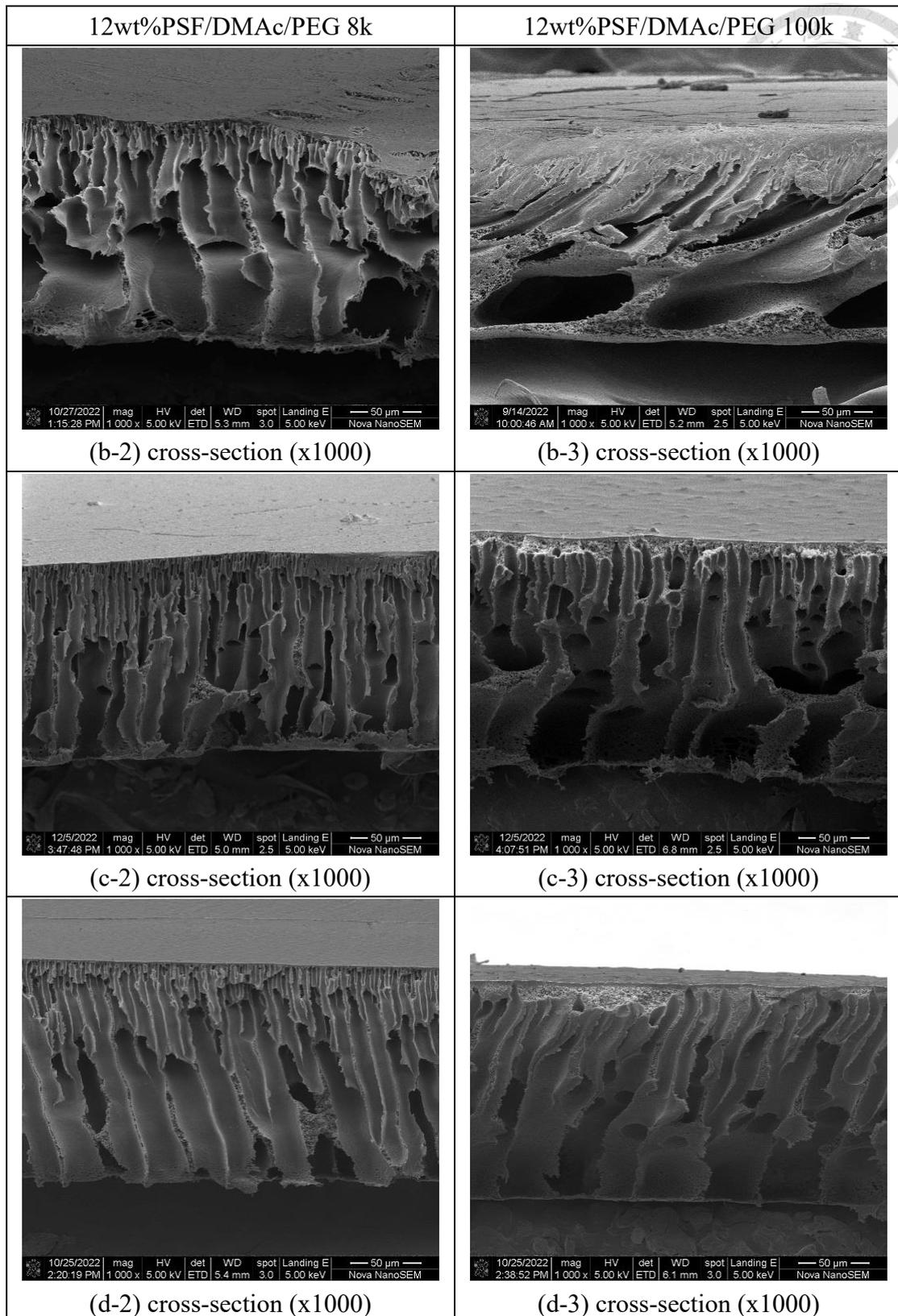
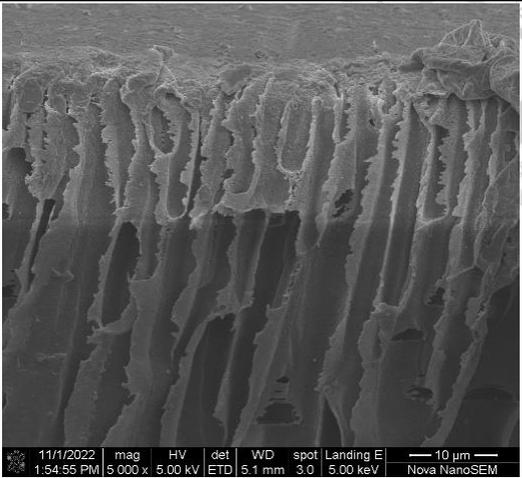
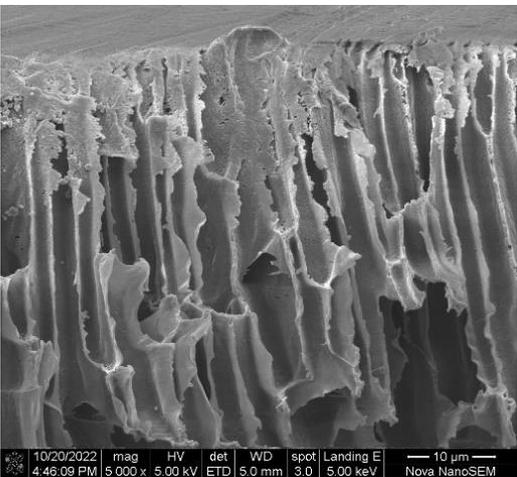
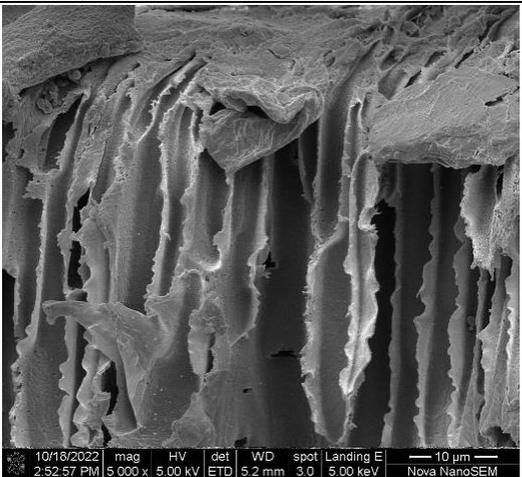
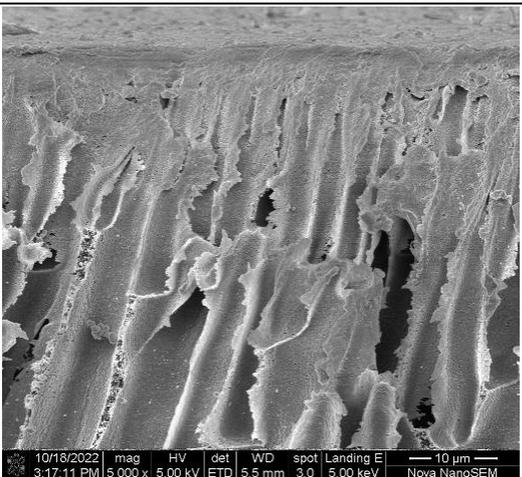


圖 3-13 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之全截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/DMAc/no additive	12wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="948 725 1203 763">(b-1) upper (x5000)</p>
 <p data-bbox="405 1256 628 1294">(a) upper (x5000)</p>	 <p data-bbox="948 1256 1203 1294">(c-1) upper (x5000)</p>
	 <p data-bbox="948 1783 1203 1821">(d-1) upper (x5000)</p>

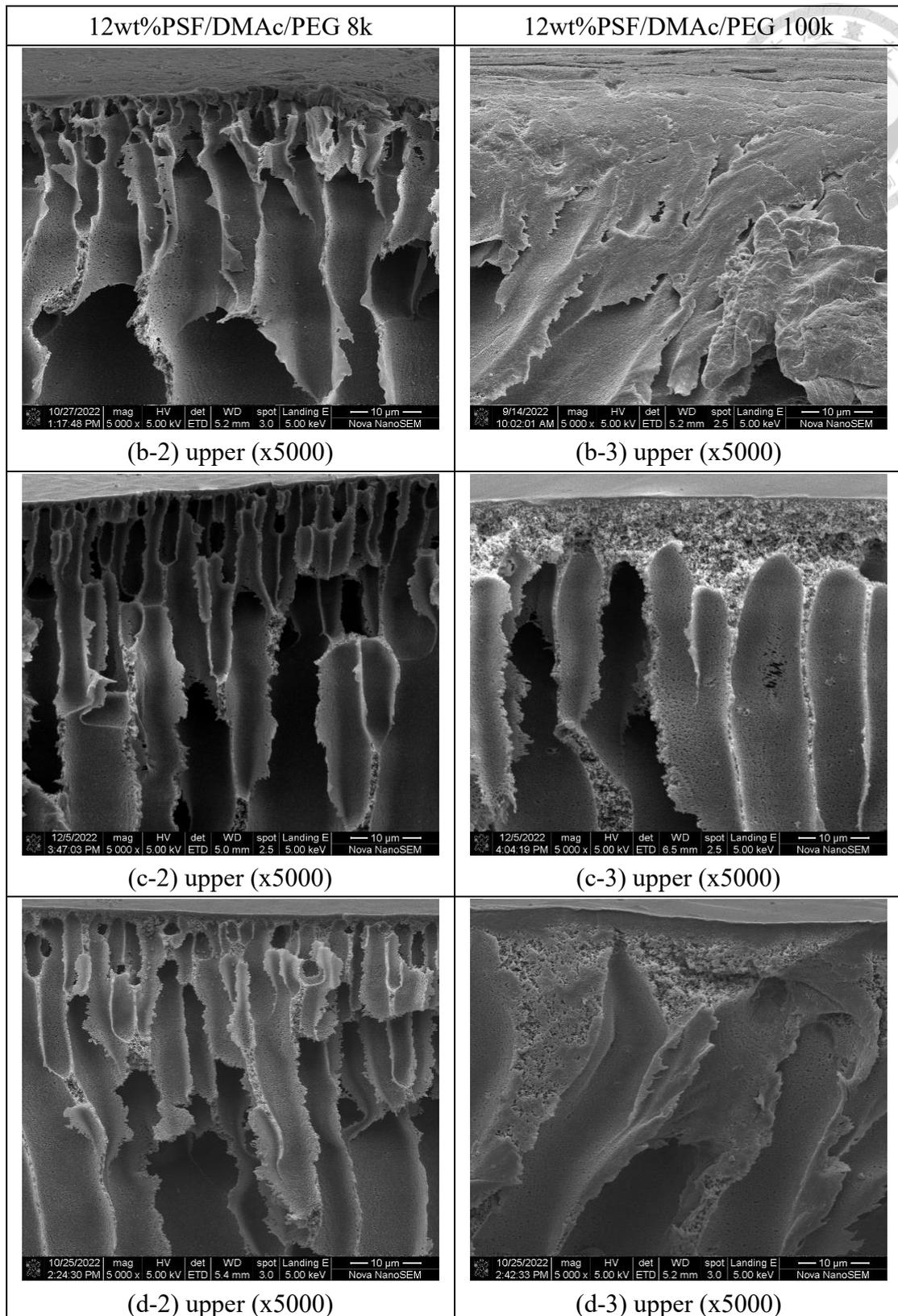
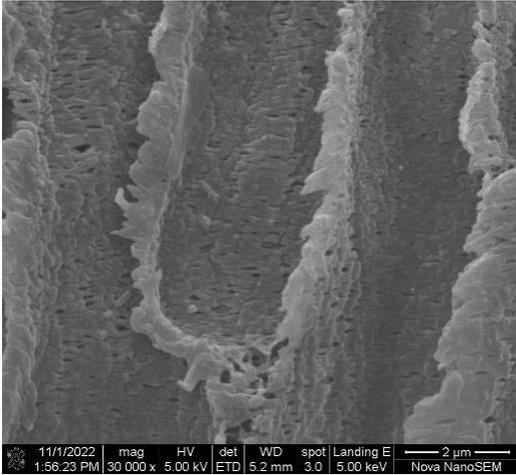
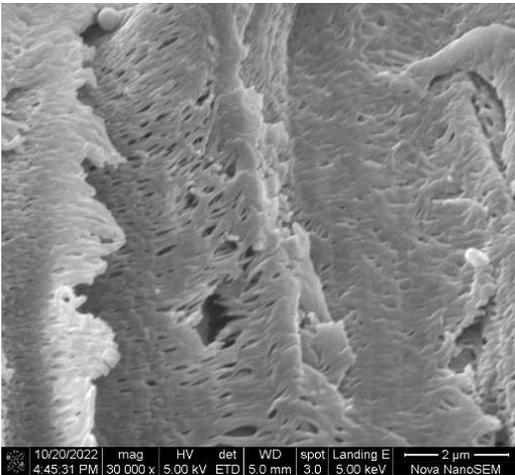
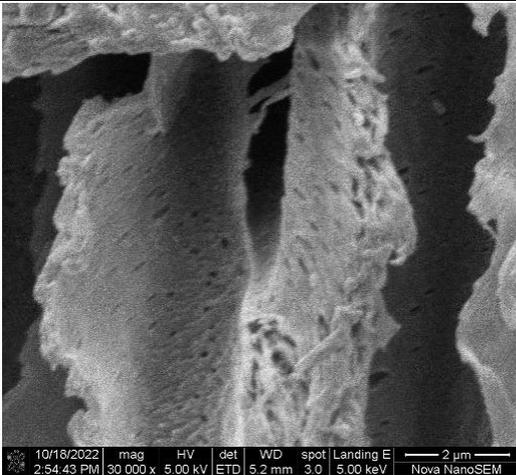
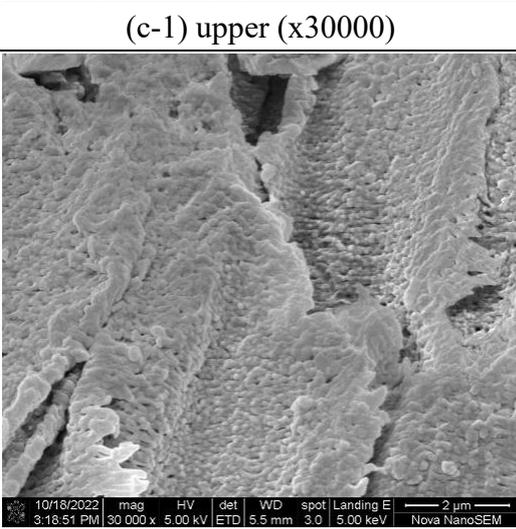


圖 3-14 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近表層截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/DMAc/no additive	12wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="938 725 1209 768">(b-1) upper (x30000)</p>
 <p data-bbox="395 1254 639 1296">(a) upper (x30000)</p>	 <p data-bbox="938 1254 1209 1296">(c-1) upper (x30000)</p>
	 <p data-bbox="938 1783 1209 1825">(d-1) upper (x30000)</p>

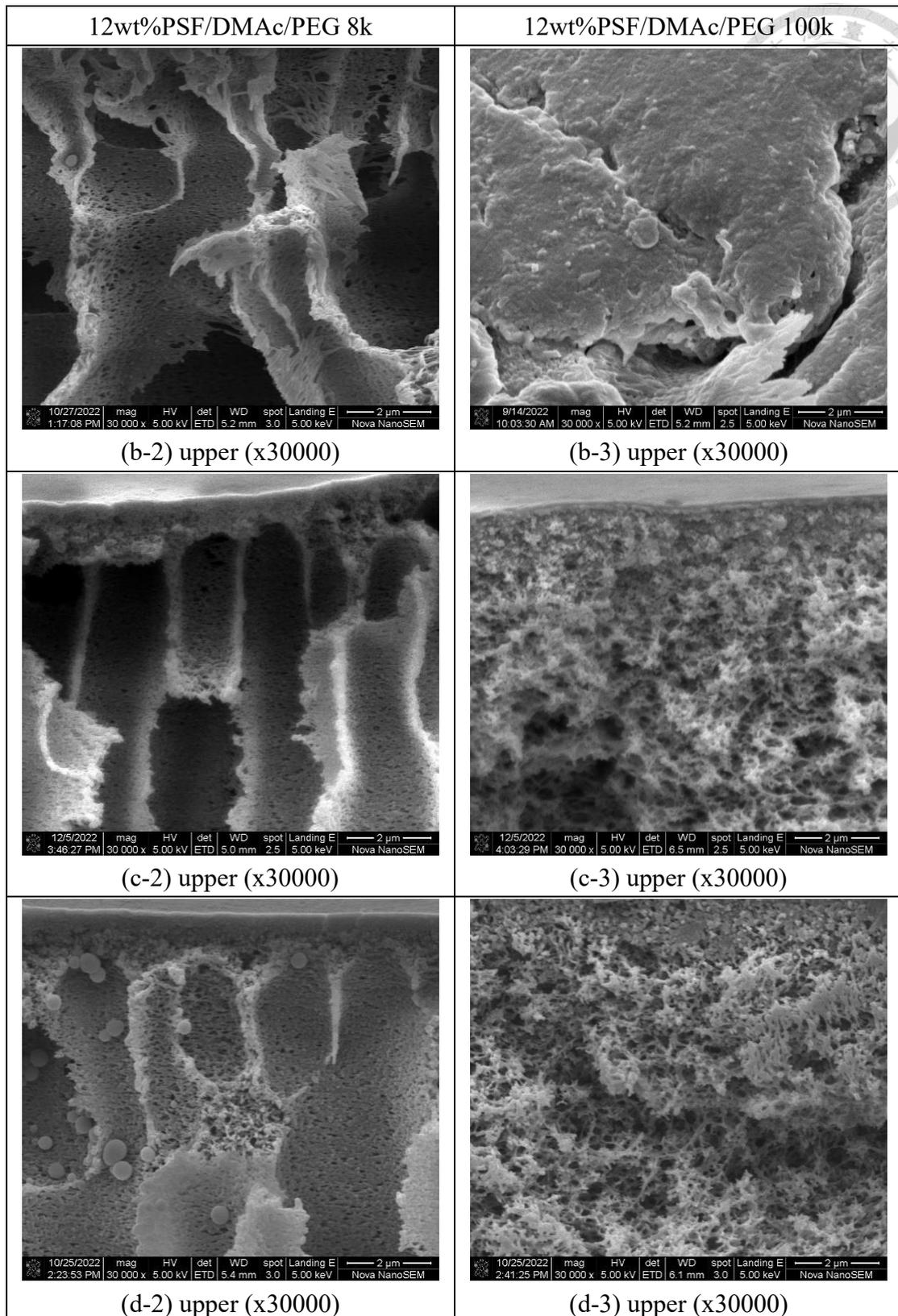
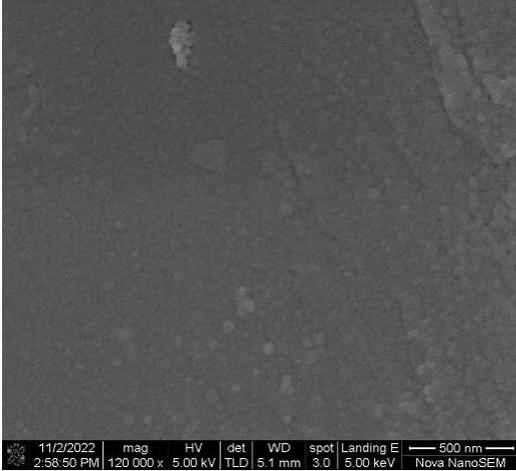
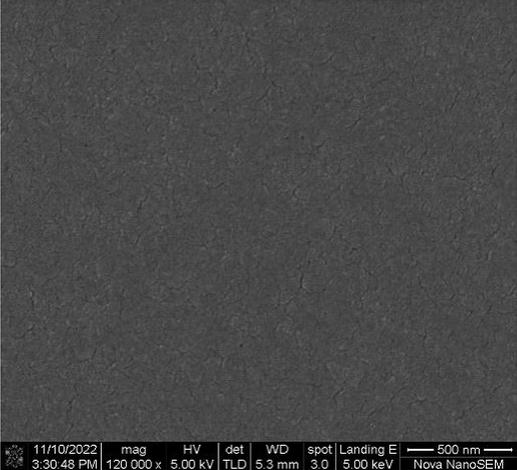
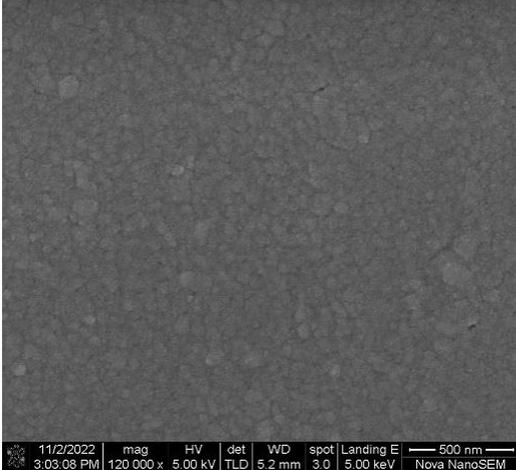
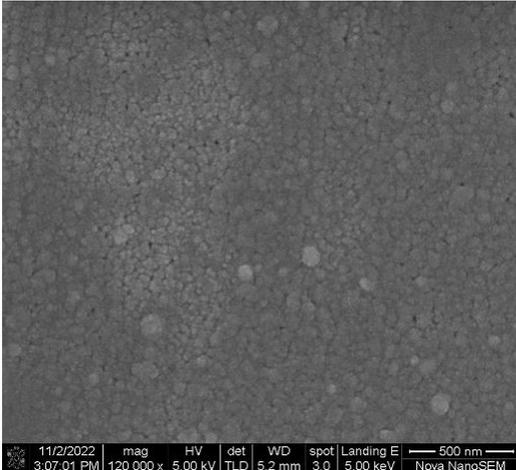


圖 3-15 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近表層放大截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/DMAc/no additive	15wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="919 725 1230 763">(b-1) surface (x120000)</p>
 <p data-bbox="379 1256 660 1294">(a) surface (x120000)</p>	 <p data-bbox="919 1256 1230 1294">(c-1) surface (x120000)</p>
	 <p data-bbox="919 1778 1230 1816">(d-1) surface (x120000)</p>

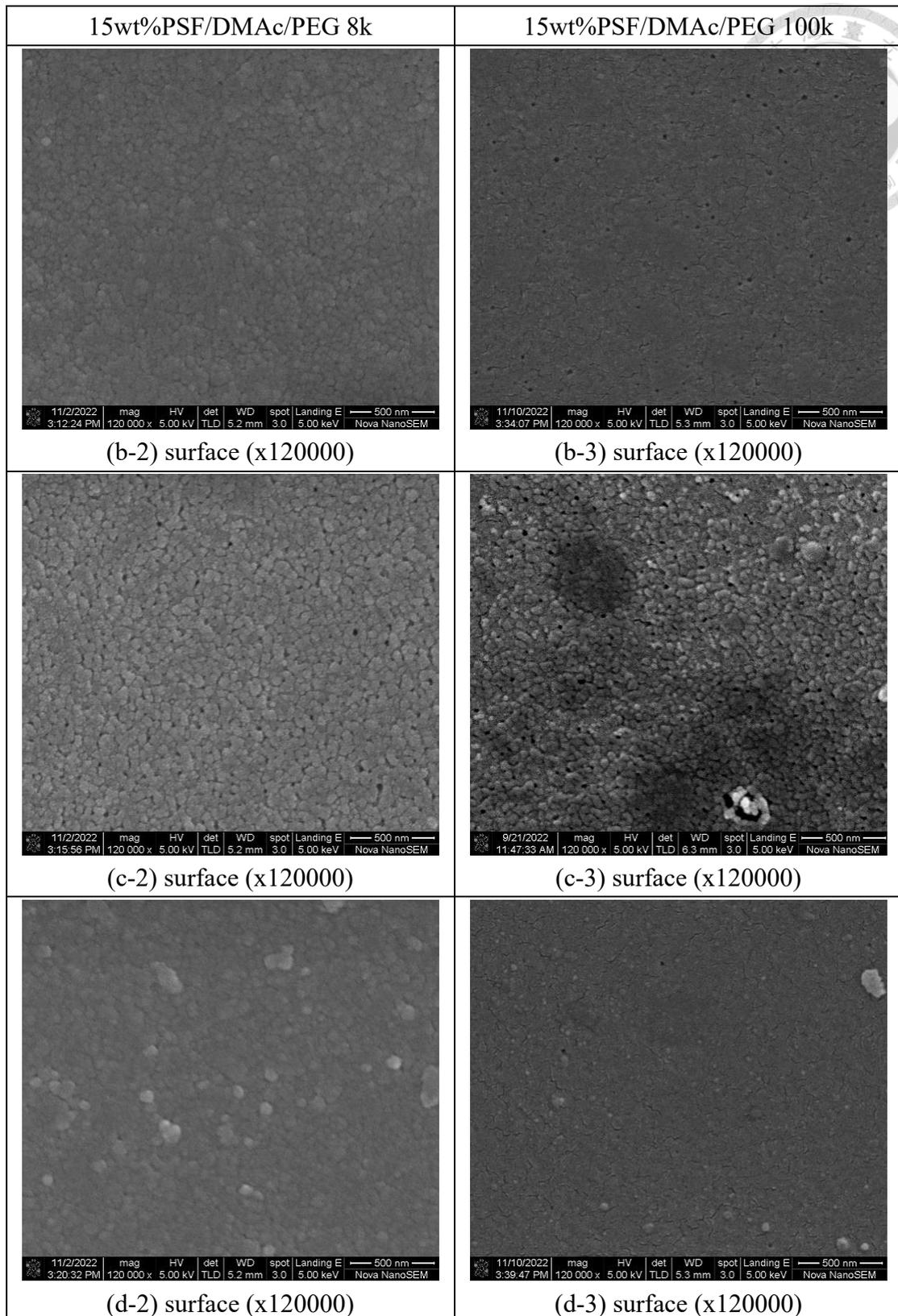
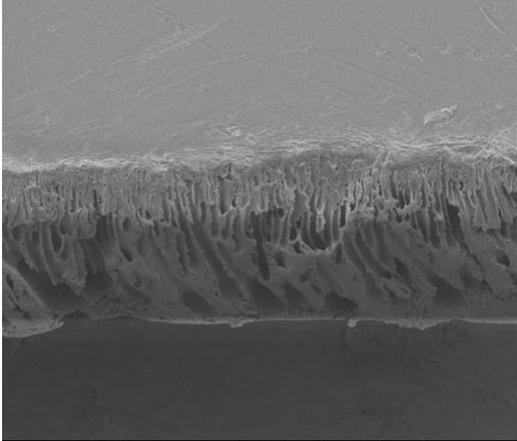
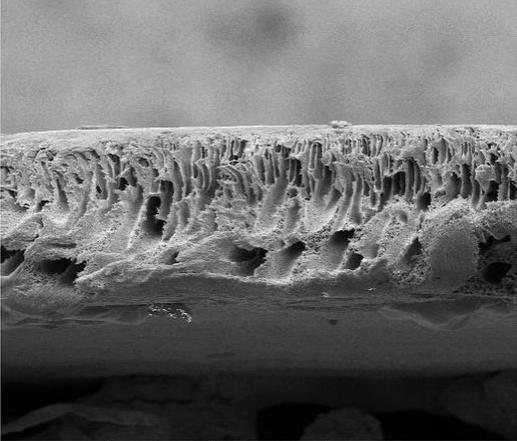
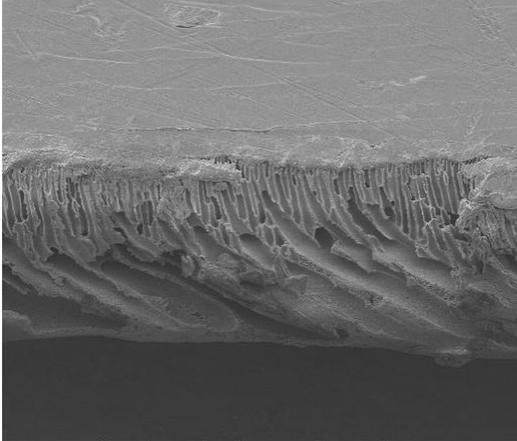
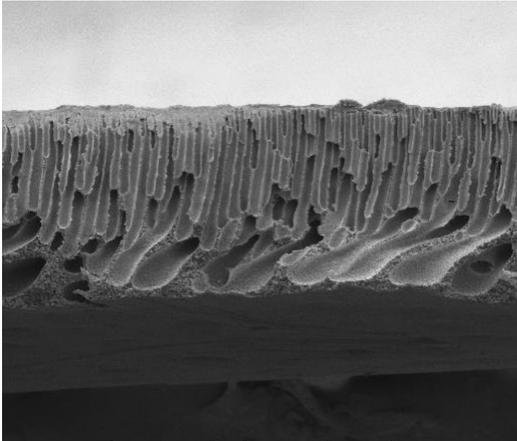


圖 3-16 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之表面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/DMAc/no additive	15wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="815 689 1332 723">10/27/2022 mag HV det WD spot Landing E 50 μm 2:44:10 PM 1 000 x 5.00 kV ETD 5.8 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="895 723 1252 768">(b-1) cross-section (x1000)</p>
 <p data-bbox="261 1216 778 1249">11/15/2022 mag HV det WD spot Landing E 50 μm 10:28:30 AM 1 000 x 5.00 kV ETD 5.2 mm 2.5 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="357 1249 683 1294">(a) cross-section (x1000)</p>	 <p data-bbox="815 1216 1332 1249">10/27/2022 mag HV det WD spot Landing E 50 μm 2:51:43 PM 1 000 x 5.00 kV ETD 5.7 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="895 1249 1252 1294">(c-1) cross-section (x1000)</p>
	 <p data-bbox="815 1742 1332 1776">11/15/2022 mag HV det WD spot Landing E 50 μm 10:38:12 AM 1 000 x 5.00 kV ETD 5.3 mm 2.5 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="895 1776 1252 1821">(d-1) cross-section (x1000)</p>

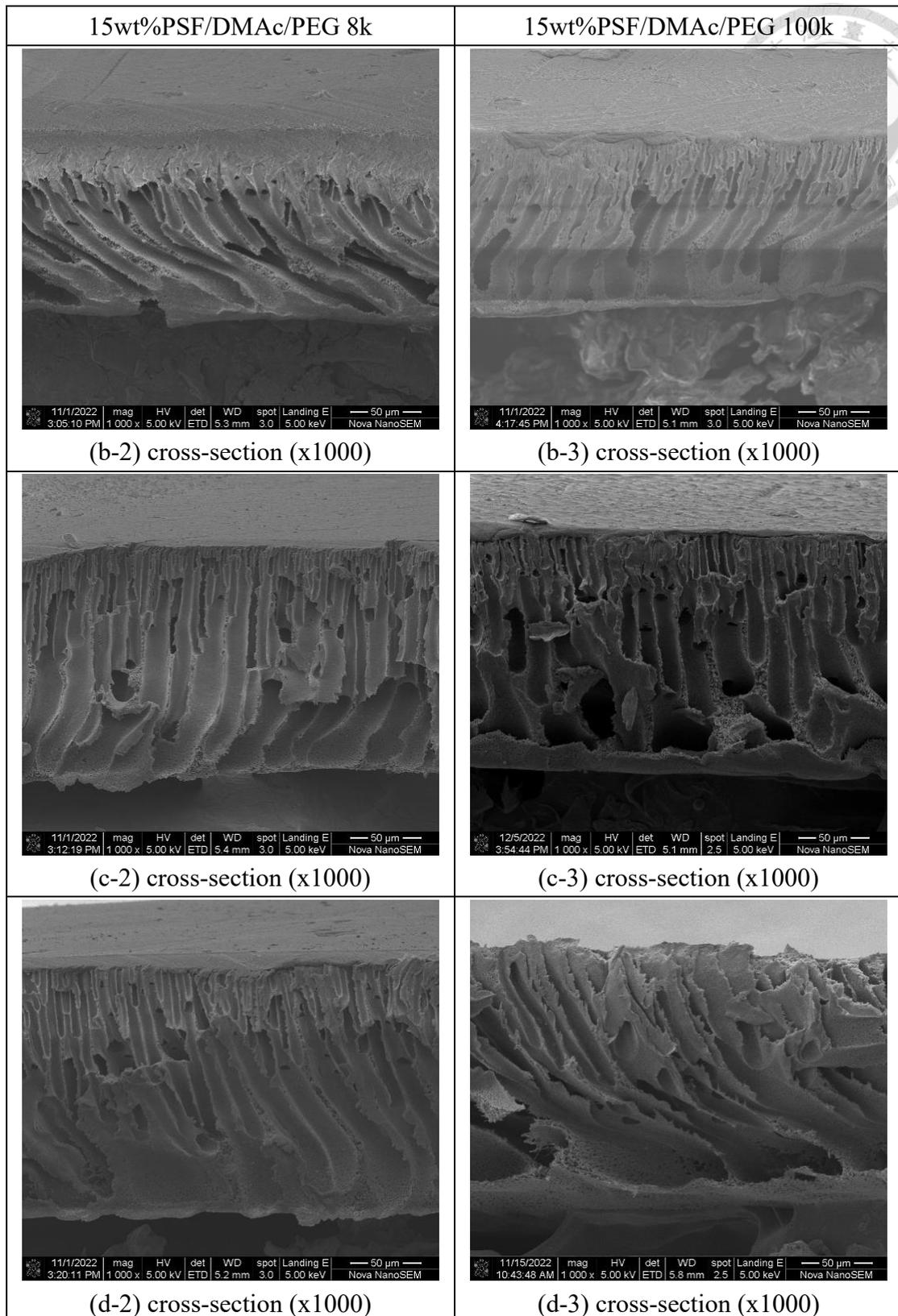
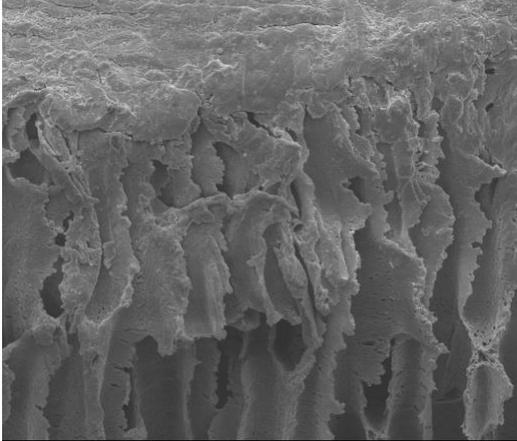
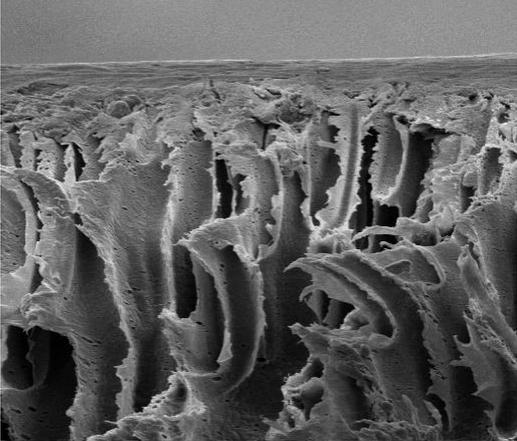
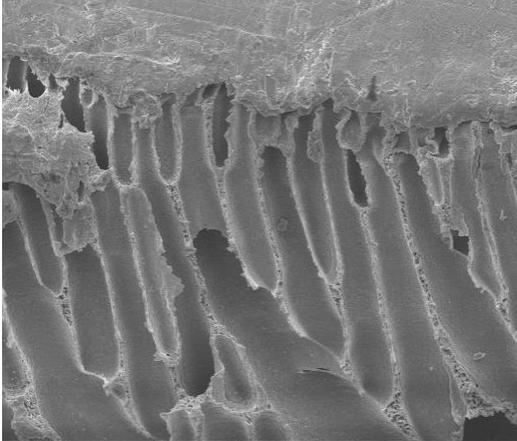
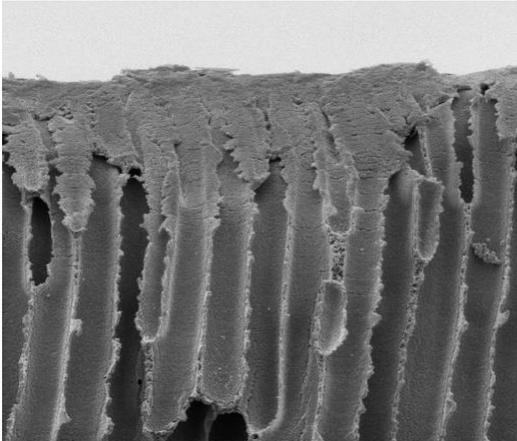


圖 3-17 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之全截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/DMAc/no additive	15wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="815 689 1332 719">10/27/2022 mag HV det WD spot Landing E 10 μm 2:46:20 PM 5 000 x 5.00 kV ETD 5.9 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="943 725 1203 763">(b-1) upper (x5000)</p>
 <p data-bbox="261 1216 778 1245">11/15/2022 mag HV det WD spot Landing E 10 μm 10:29:28 AM 5 000 x 5.00 kV ETD 5.2 mm 2.5 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="405 1252 632 1290">(a) upper (x5000)</p>	 <p data-bbox="815 1216 1332 1245">10/27/2022 mag HV det WD spot Landing E 10 μm 2:53:26 PM 5 000 x 5.00 kV ETD 5.8 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="943 1252 1203 1290">(c-1) upper (x5000)</p>
	 <p data-bbox="815 1742 1332 1771">11/15/2022 mag HV det WD spot Landing E 10 μm 10:38:58 AM 5 000 x 5.00 kV ETD 5.4 mm 2.5 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="943 1778 1203 1816">(d-1) upper (x5000)</p>

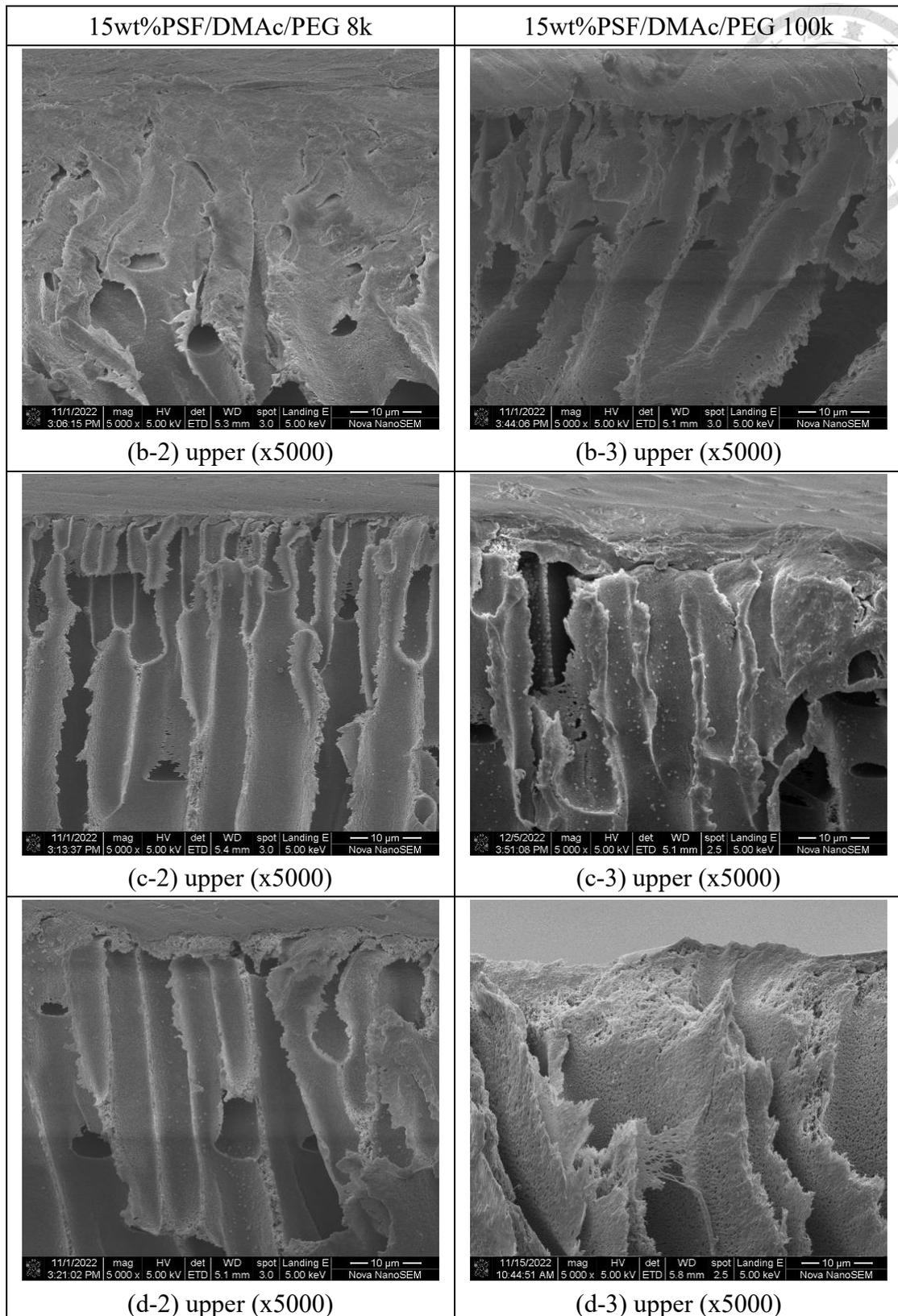
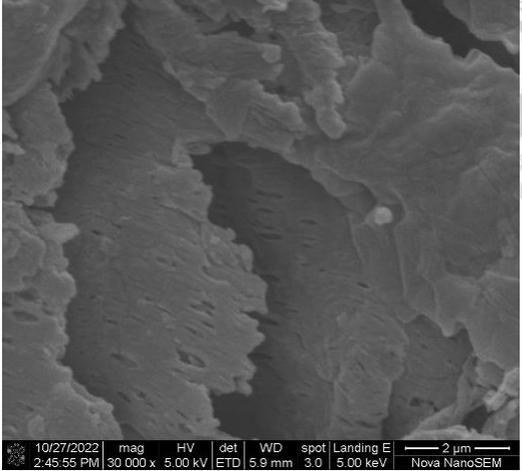
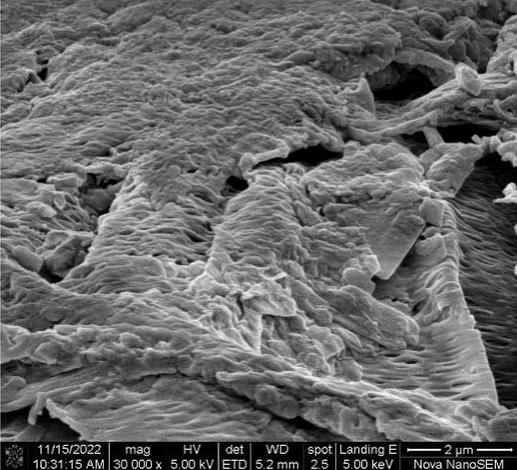
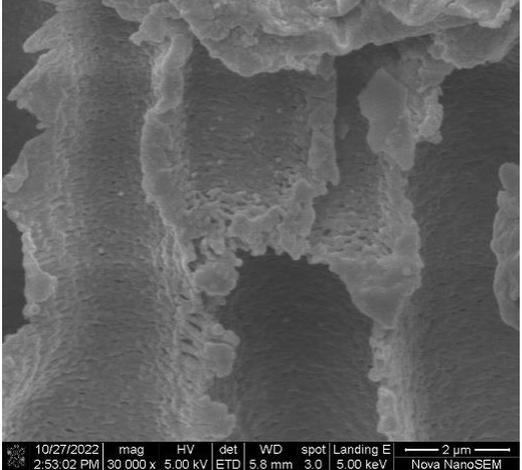
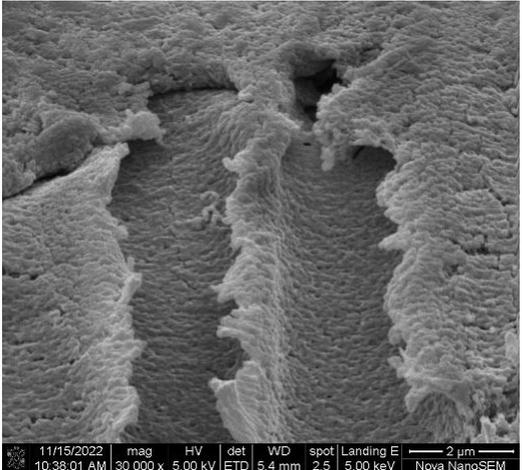


圖 3-18 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近表層截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/DMAc/no additive	15wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="938 725 1214 763">(b-1) upper (x30000)</p>
 <p data-bbox="395 1256 639 1294">(a) upper (x30000)</p>	 <p data-bbox="938 1256 1214 1294">(c-1) upper (x30000)</p>
	 <p data-bbox="938 1783 1214 1821">(d-1) upper (x30000)</p>

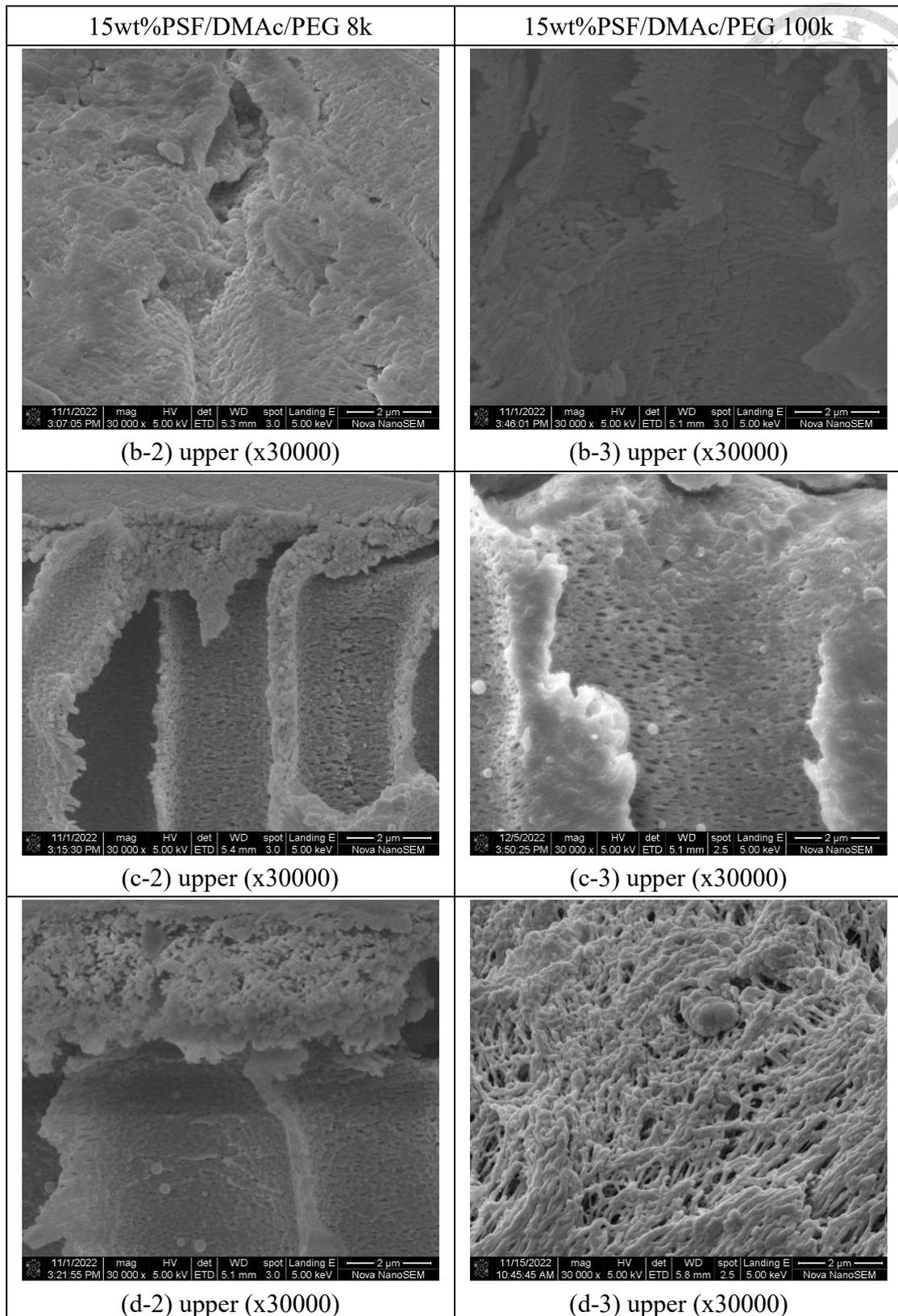


圖 3-19 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近表層放大截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。



3-2-2-2. PSF/2P/PEG 系統的結構討論

將 PEG 添加至 PSF/2P 系統中，其薄膜結構如圖 3-21 至 3-28 所示。其中圖 3-21 至 3-24 與圖 3-25 至 3-28 分別為濃度 12、15wt%PSF 系統。相比於 DMAc 系統，添加 PEG 於 2P 系統中對表面孔洞的大小有顯著的提升，如圖 3-21、3-25 所示。而從截面結構來看(圖 3-22、3-26)，添加劑會提高海綿層厚度，其值會隨著高分子與添加劑濃度、分子量而增加，如圖 3-20 所示。其中添加 PEG 100k 時此現象更為明顯，尤其在圖 3-24(d-3)、圖 3-38(c-3)、(d-3)可以看到，整個巨型孔洞被完全抑制住而消失。

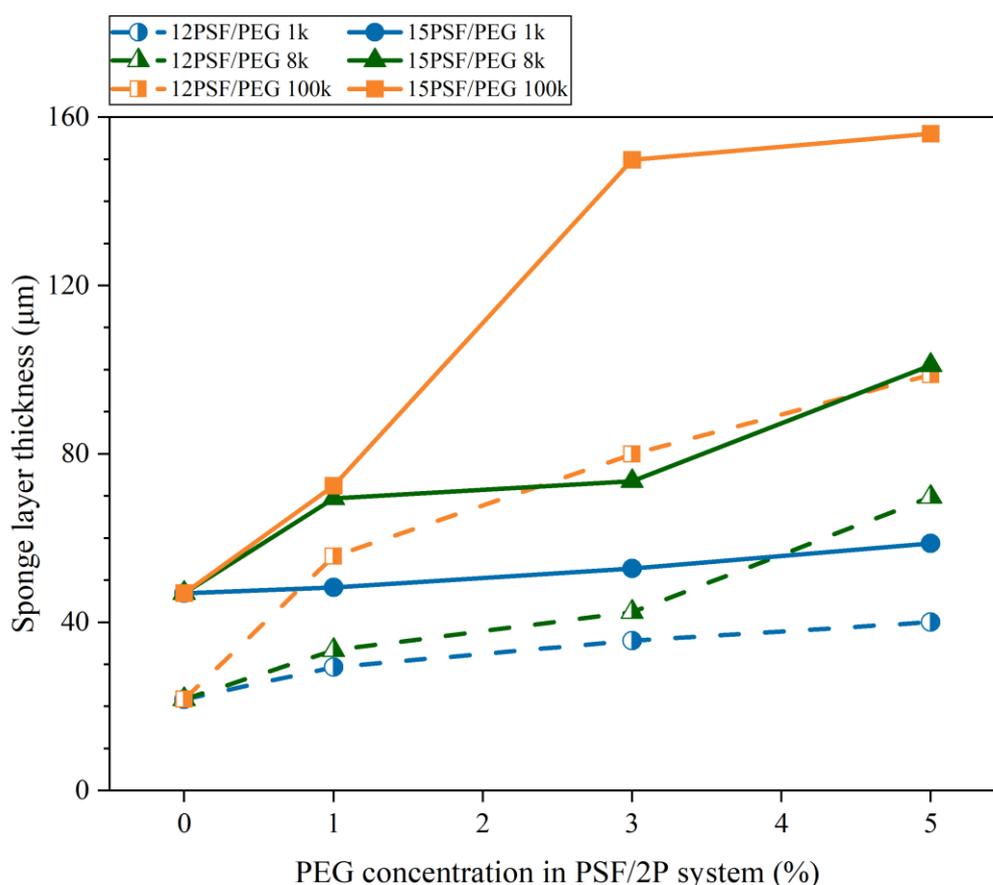
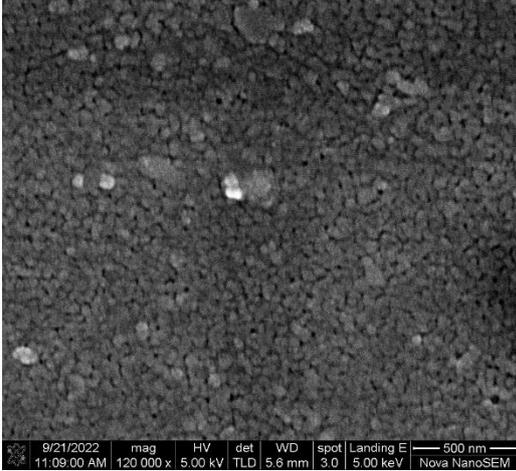
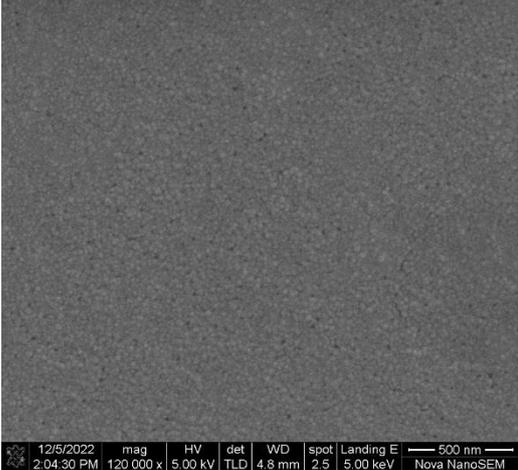
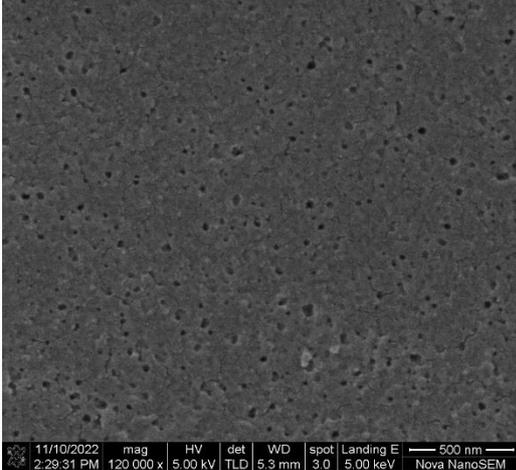
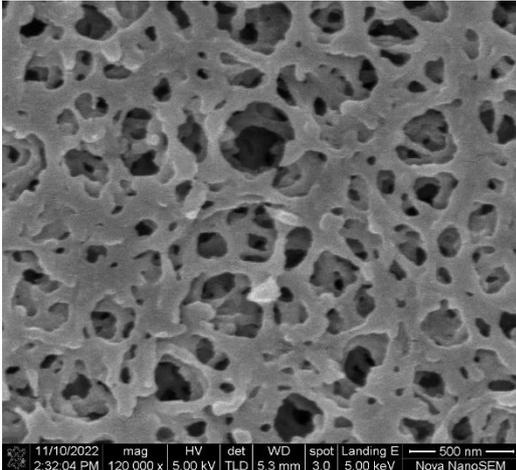


圖 3-20 海綿層厚度與添加劑濃度、分子量關係圖。

影響表面孔洞大小與海綿層厚度的主因可能是黏度，從圖 3-11 顯示添加劑對 PSF/2P 系統黏度的影響非常大。以表面而言，位於溶劑、非溶劑界面附近的 PEG 因其親水性，容易被水分子帶走，形成新的空隙。而在 2P 系統中因整體溶液黏度較大，高分子鏈擴散速率較慢，導致高分子填補孔洞速率跟不上添加劑被抽離速率，而形成較大的表面孔洞。

位在表層的添加劑因與非溶劑接觸面積較大，容易被萃取出系統，但若要移除底層的 PEG，就要看黏度的情形。從圖 3-11 可以看到添加劑分子量越大，黏度也就越高，這會影響到溶液的流動速率，同時其巨大的分子鏈會本身移動速率就比較緩慢。另一方面，PEG 的分子量越大，對水的溶解度就越低，因此提高分子量會使其不易被萃取出來。此外當黏度提高時，膜的固化速率也就越快^[19]，一旦固化現象發生，添加劑就會殘留在膜內而無法離開。綜合上述現象，可以發現提高添加劑分子量會不利於 PEG 的萃取，當 PEG 殘留於膜內時，會使其海綿層變得更厚、更緻密，這現象在添加高分子量的 PEG 100k 狀態下非常明顯，如圖 3-22、3-27 的(a)、(b-3)、(c-3)、(d-3)所示。

整體而言，添加劑在 PSF/2P 系統主要影響為：增加表面孔洞大小與海綿層厚度、緻密程度，而這些現象會影響薄膜的過濾效能，在下一章節中，我們會對這之間的關係進行討論，找出薄膜結構與過濾效能的關聯。

12wt%PSF/2P/no additive	12wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="919 725 1230 763">(b-1) surface (x120000)</p>
 <p data-bbox="379 1256 659 1294">(a) surface (x120000)</p>	 <p data-bbox="919 1256 1230 1294">(c-1) surface (x120000)</p>
	 <p data-bbox="919 1783 1230 1821">(d-1) surface (x120000)</p>

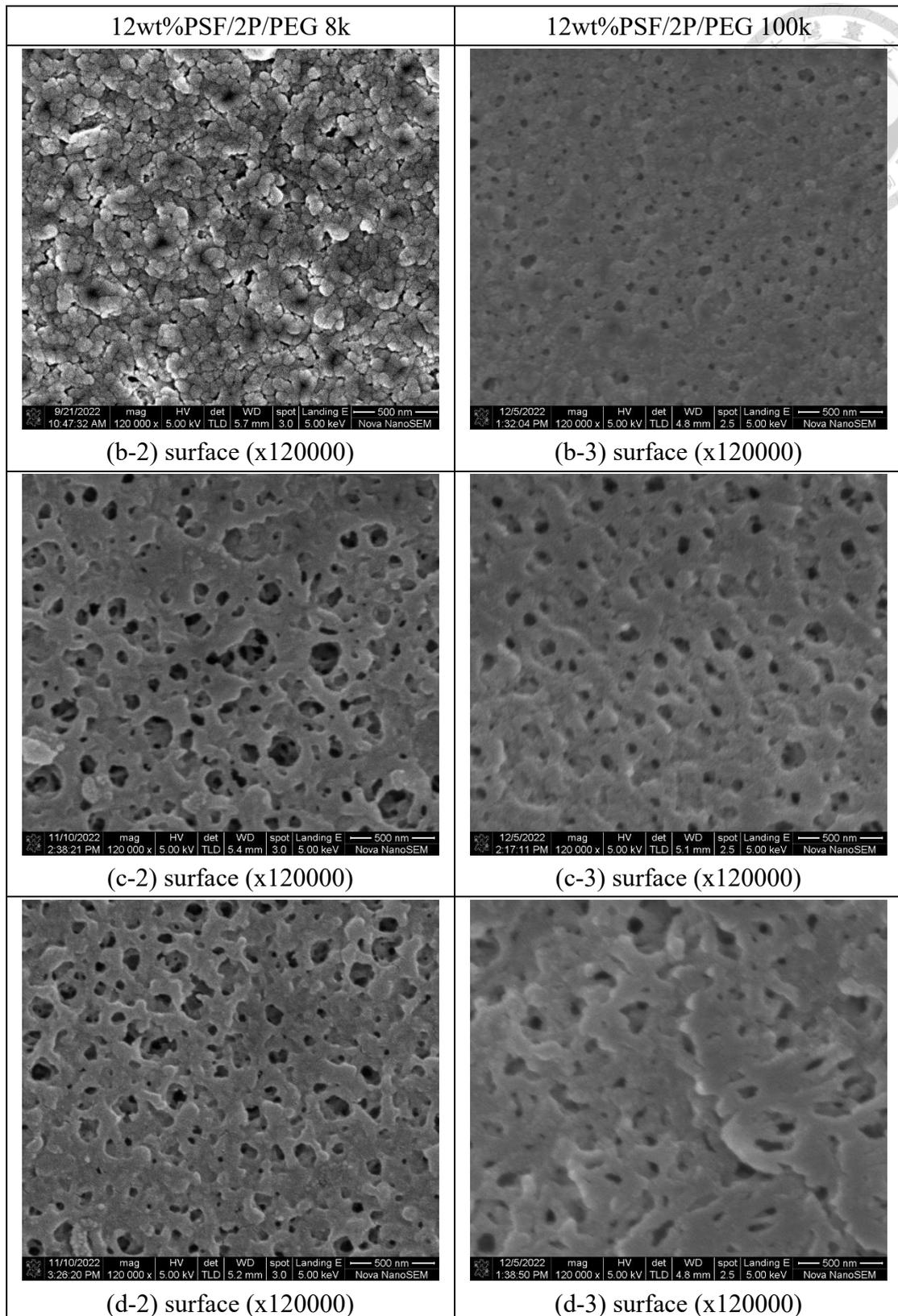
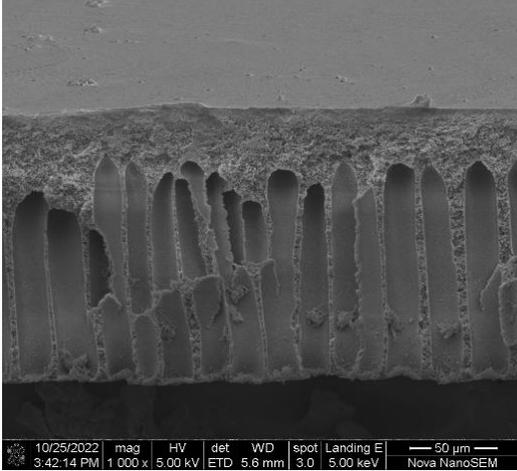
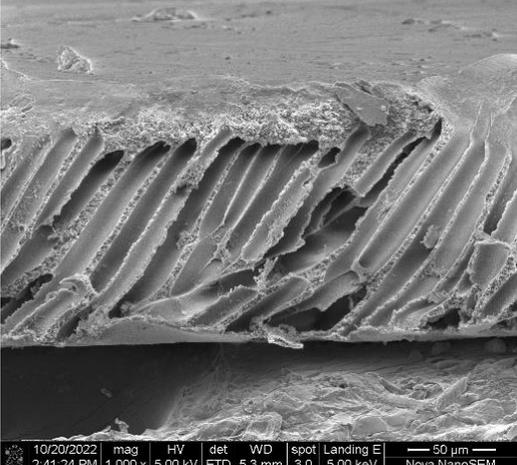
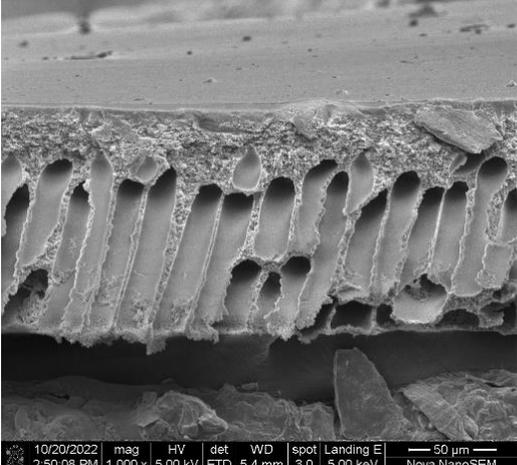
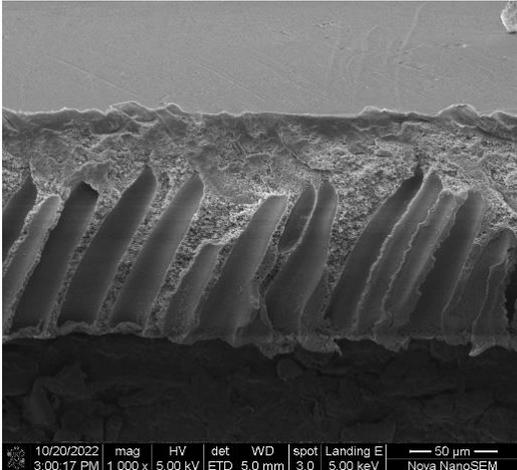


圖 3-21 12wt%PSF/2P/PEG 系統之表面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/2P/no additive	12wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="900 725 1251 763">(b-1) cross-section (x1000)</p>
 <p data-bbox="357 1256 676 1294">(a) cross-section (x1000)</p>	 <p data-bbox="900 1256 1251 1294">(c-1) cross-section (x1000)</p>
	 <p data-bbox="900 1778 1251 1816">(d-1) cross-section (x1000)</p>

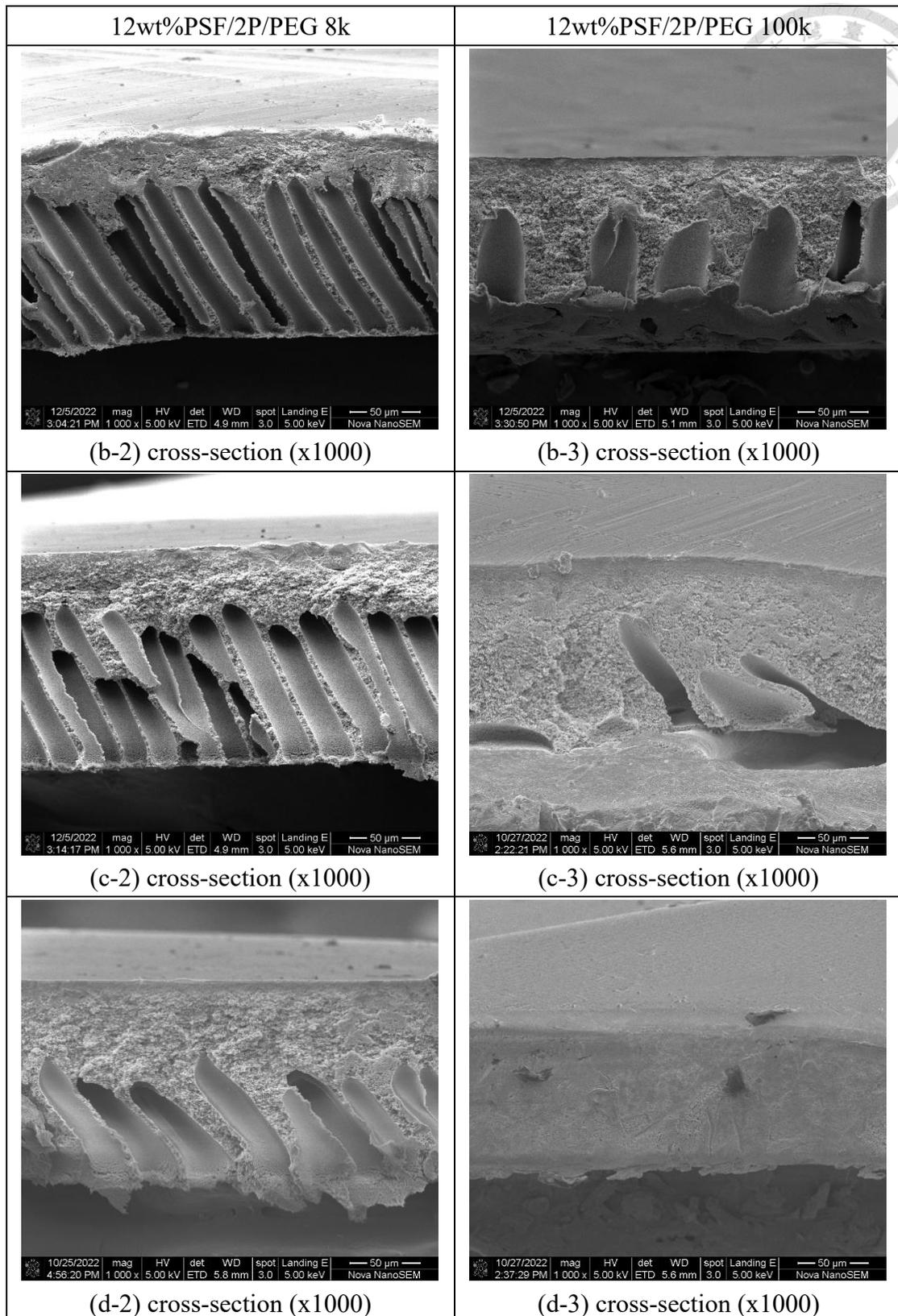
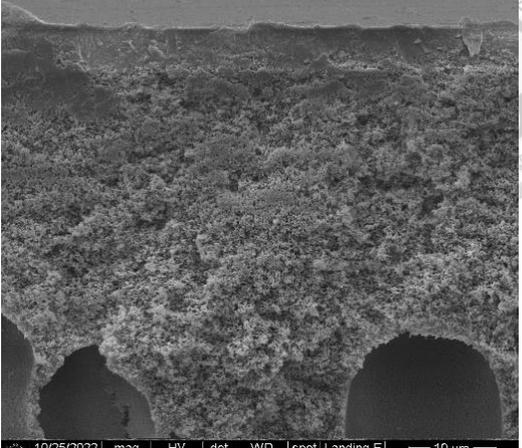
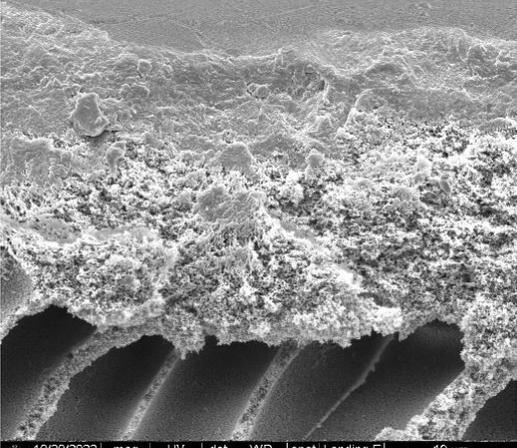
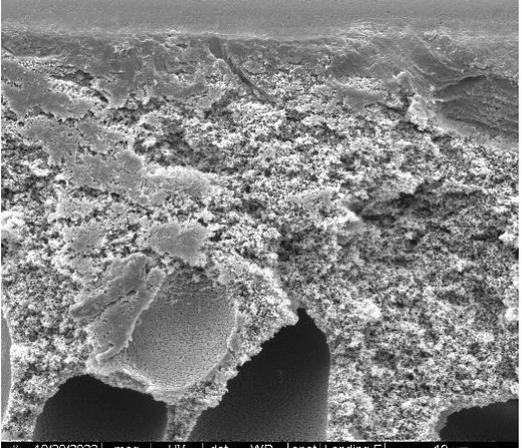
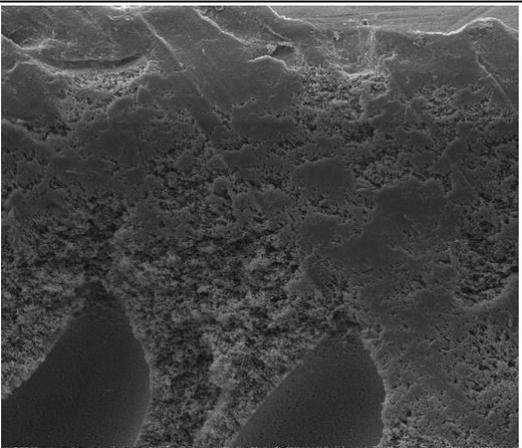


圖 3-22 12wt%PSF/2P/PEG 系統之全截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/2P/no additive	12wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="815 689 1337 719">10/25/2022 mag HV det WD spot Landing E 10 μm 3:44:27 PM 5 000 x 5.00 kV ETD 5.5 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="948 725 1203 763">(b-1) upper (x5000)</p>
 <p data-bbox="261 1216 778 1245">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing E 10 μm 2:42:54 PM 5 000 x 5.00 kV ETD 5.4 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="405 1256 635 1294">(a) upper (x5000)</p>	 <p data-bbox="815 1216 1337 1245">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing E 10 μm 2:53:19 PM 5 000 x 5.00 kV ETD 5.3 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="948 1256 1203 1294">(c-1) upper (x5000)</p>
	 <p data-bbox="815 1738 1337 1767">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing E 10 μm 3:04:25 PM 5 000 x 5.00 kV ETD 5.1 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="948 1778 1203 1816">(d-1) upper (x5000)</p>

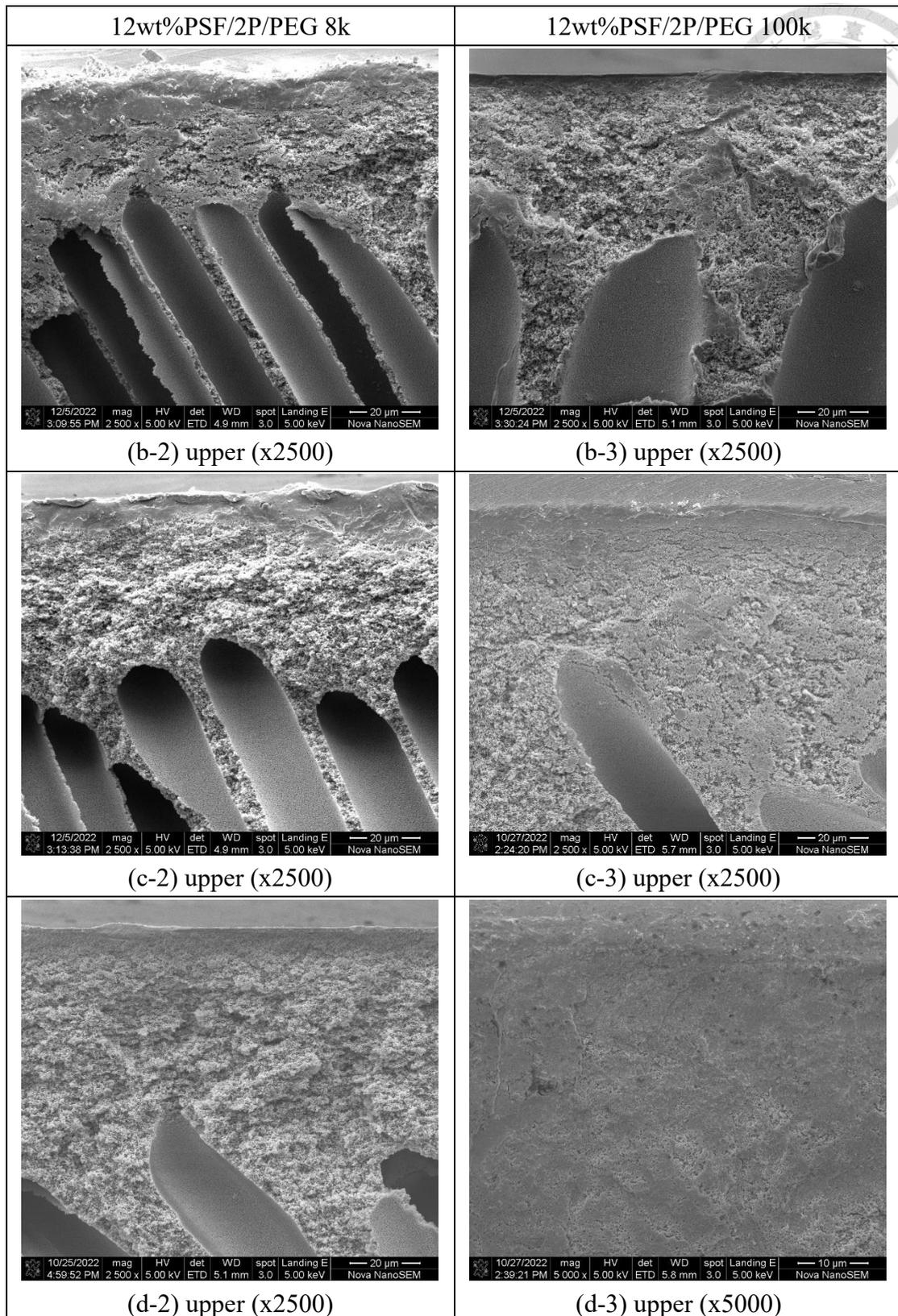
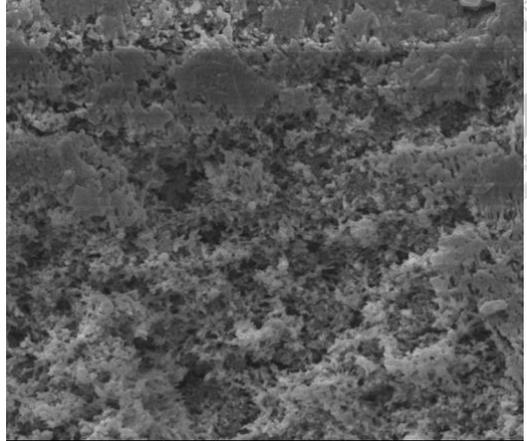
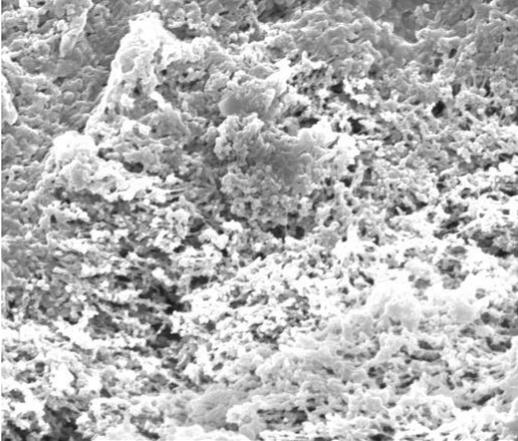
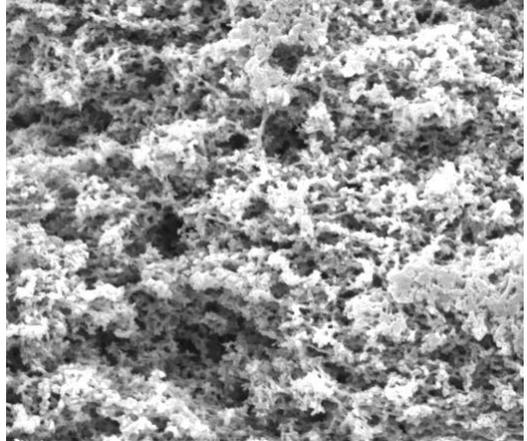
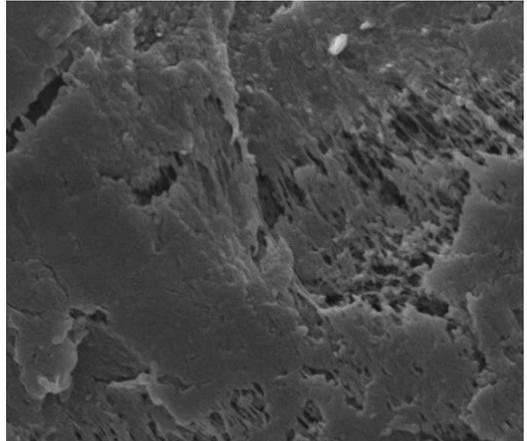


圖 3-23 12wt%PSF/2P/PEG 系統之接近表層截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/2P/no additive	12wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="815 689 1332 719">10/25/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 3:43:43 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.5 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="938 728 1214 763">(b-1) upper (x30000)</p>
 <p data-bbox="264 1216 774 1245">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 2:43:57 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.4 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="395 1254 643 1290">(a) upper (x30000)</p>	 <p data-bbox="815 1216 1332 1245">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 2:52:36 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.3 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="938 1254 1214 1290">(c-1) upper (x30000)</p>
	 <p data-bbox="815 1742 1332 1771">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 3:03:03 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.1 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="938 1780 1214 1816">(d-1) upper (x30000)</p>

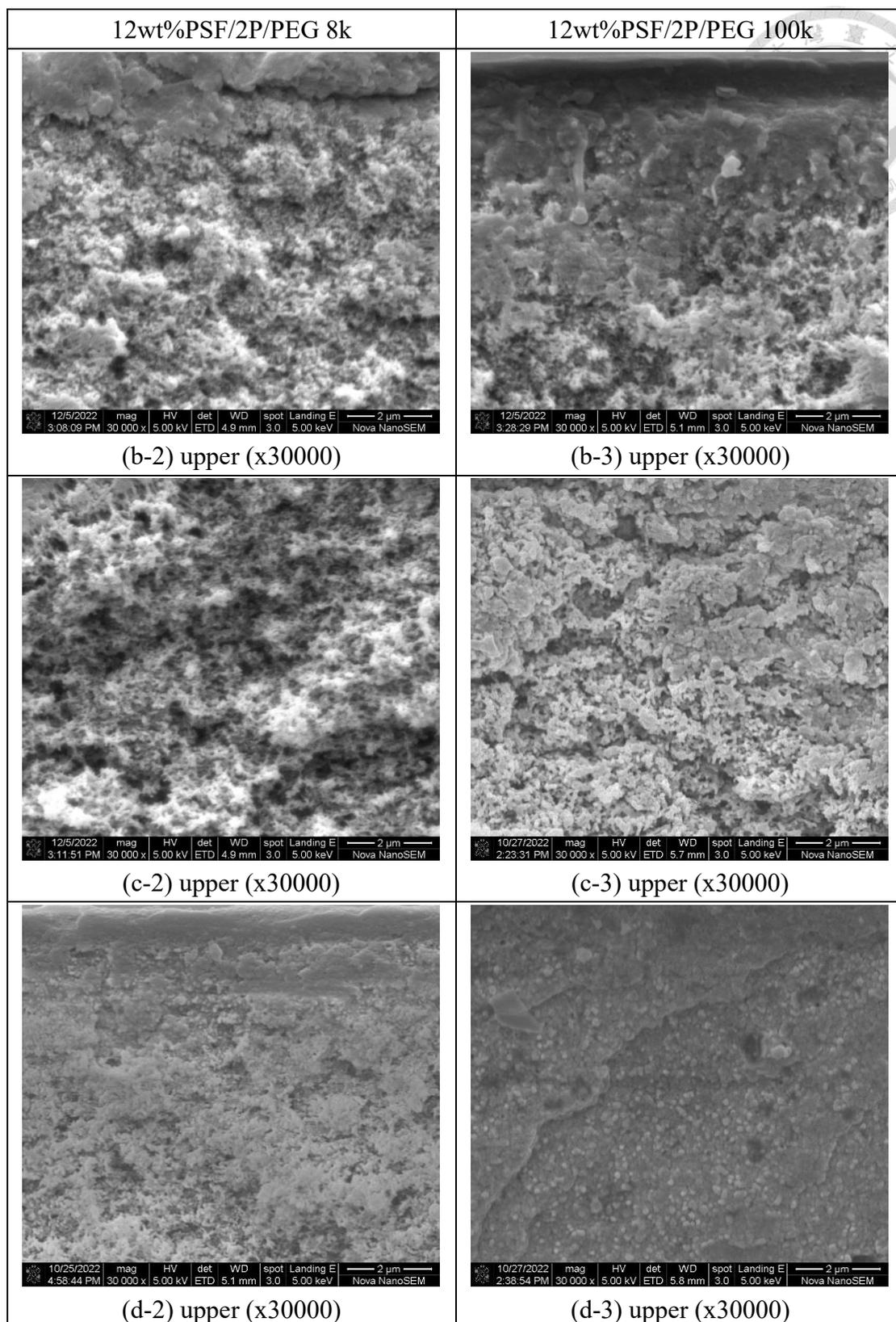
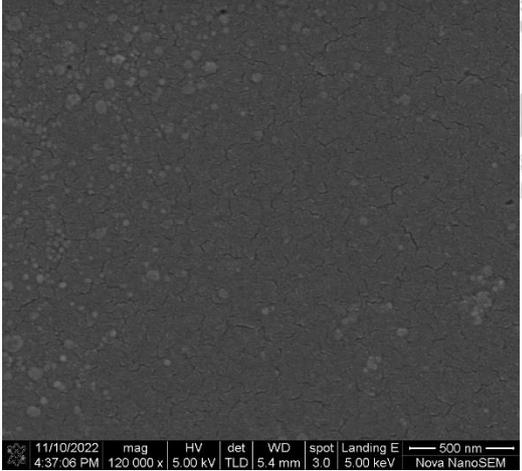
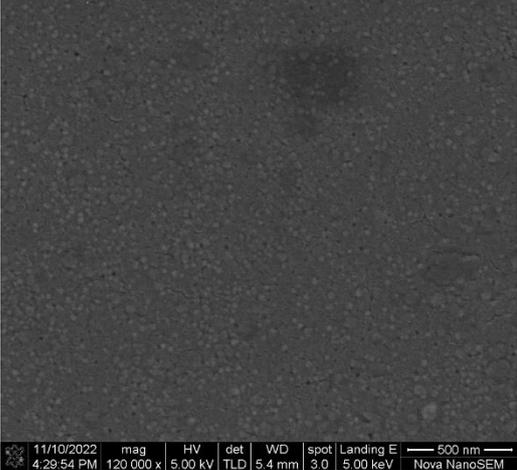
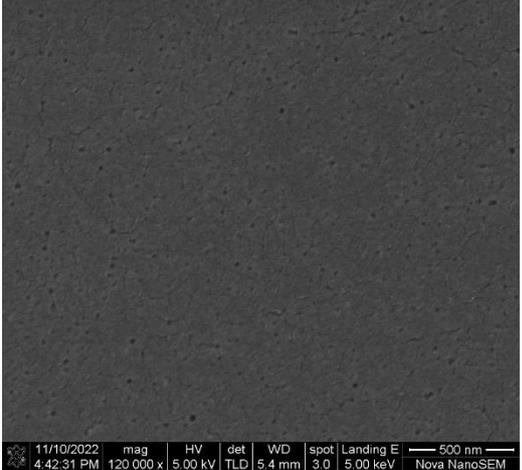
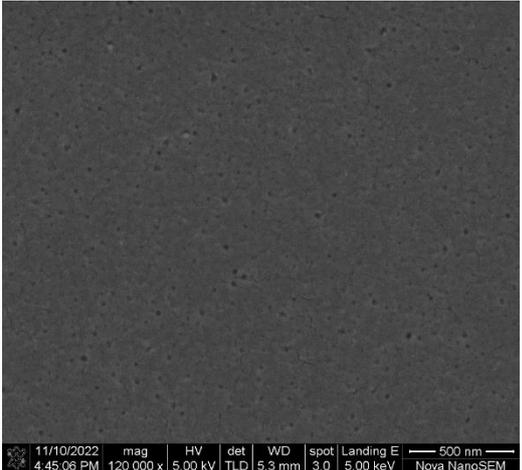


圖 3-24 12wt%PSF/2P/PEG 系統之接近表層放大截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/2P/no additive	15wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="919 725 1230 763">(b-1) surface (x120000)</p>
 <p data-bbox="379 1256 659 1294">(a) surface (x120000)</p>	 <p data-bbox="919 1256 1230 1294">(c-1) surface (x120000)</p>
	 <p data-bbox="919 1783 1230 1821">(d-1) surface (x120000)</p>

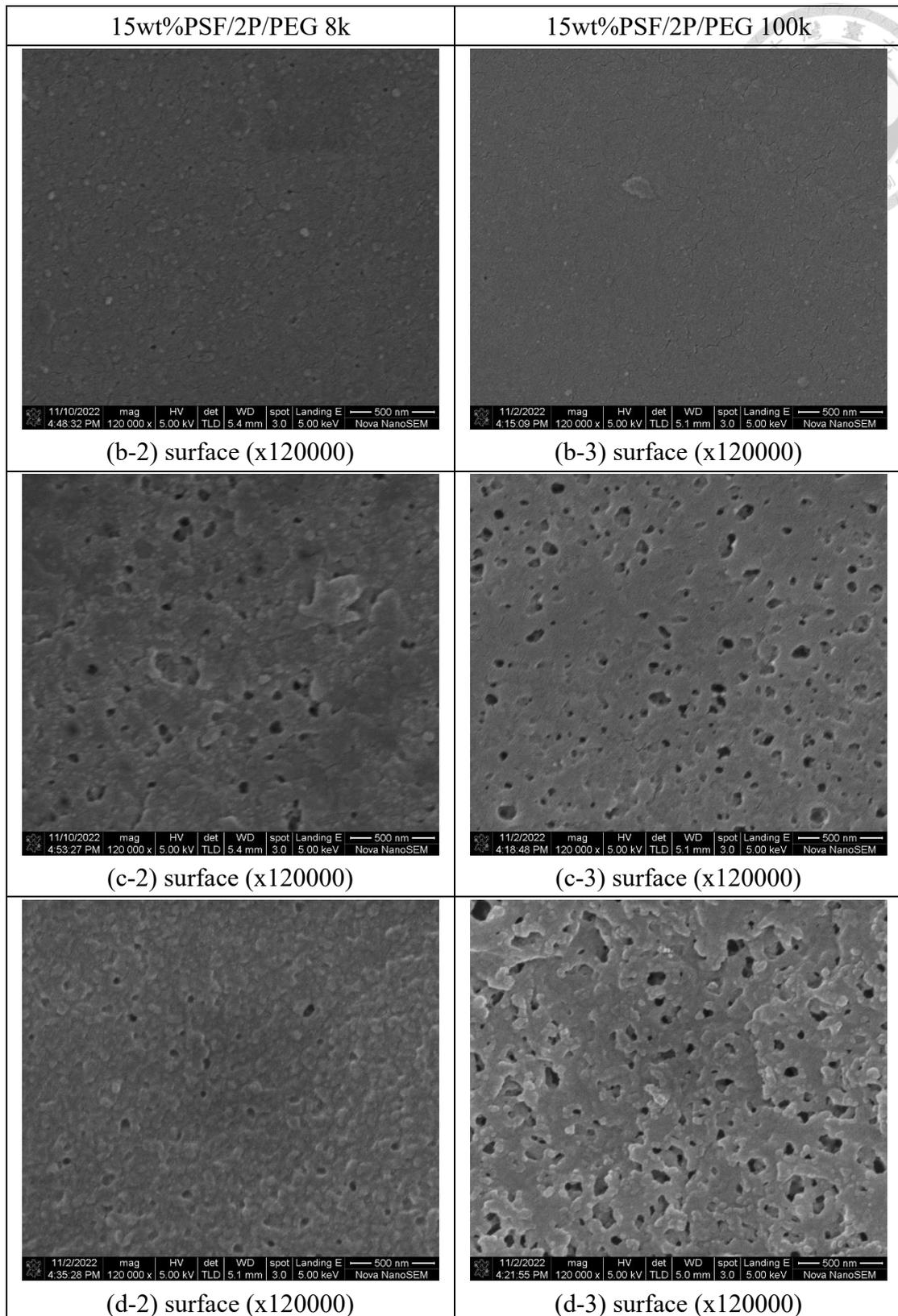
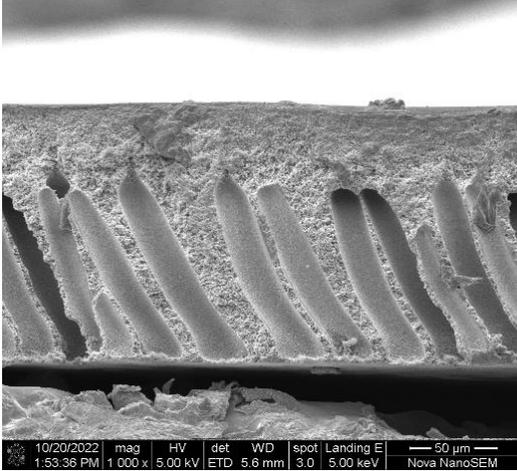
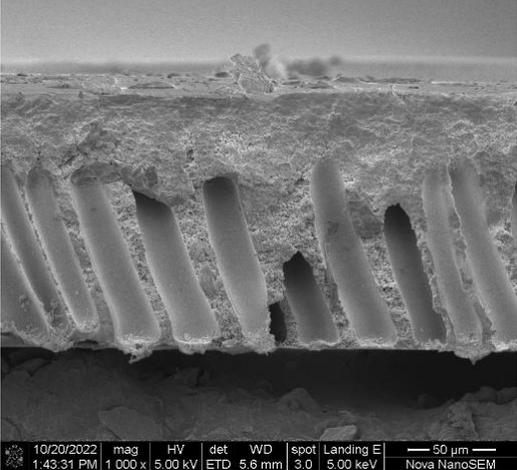
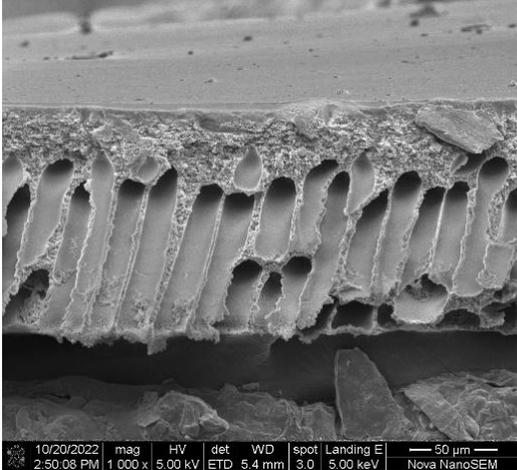
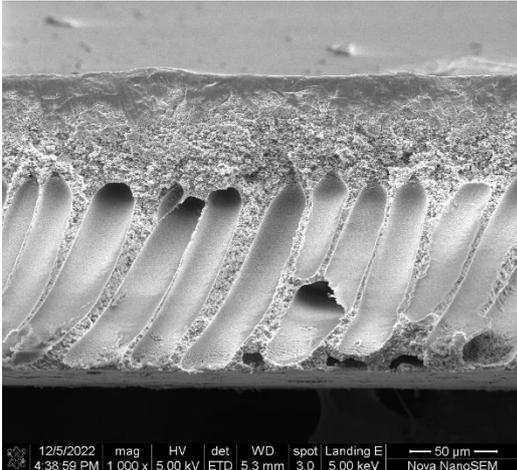


圖 3-25 15wt%PSF/2P/PEG 系統之表面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/2P/no additive	15wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="900 725 1251 763">(b-1) cross-section (x1000)</p>
 <p data-bbox="357 1256 676 1294">(a) cross-section (x1000)</p>	 <p data-bbox="900 1256 1251 1294">(c-1) cross-section (x1000)</p>
	 <p data-bbox="900 1783 1251 1821">(d-1) cross-section (x1000)</p>

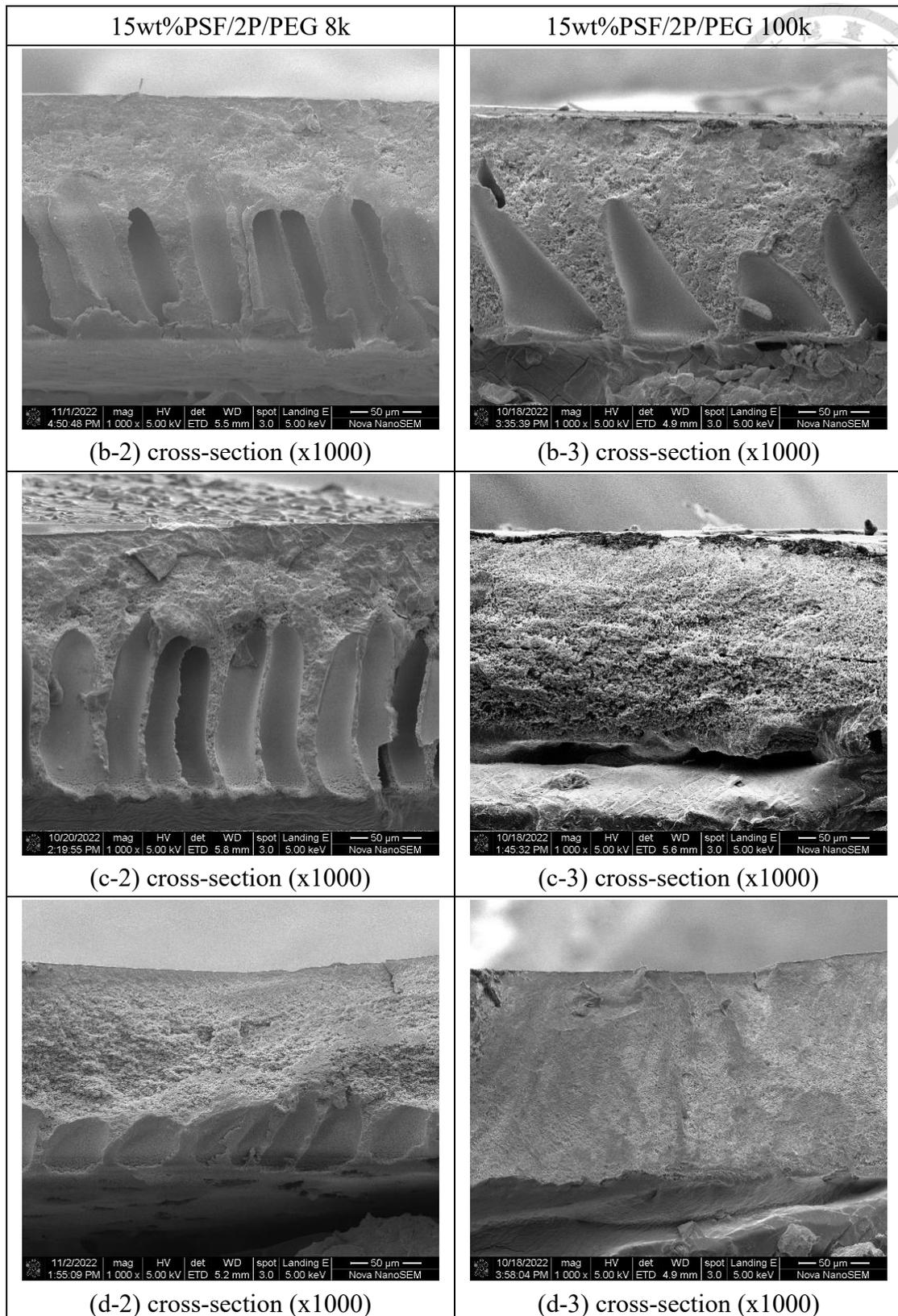
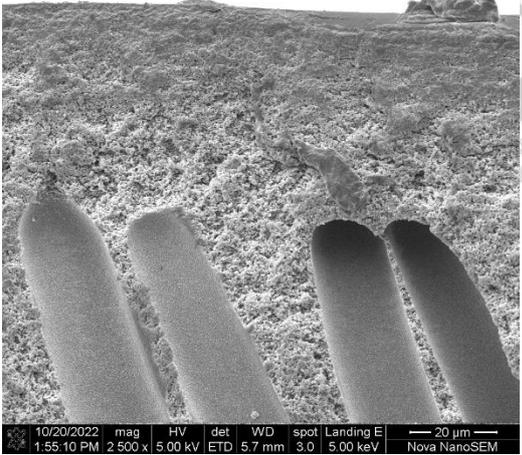
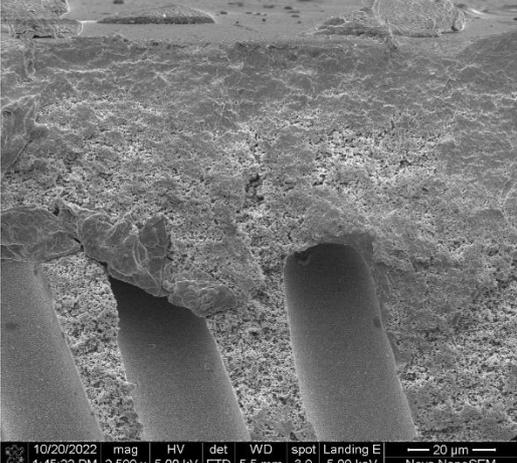
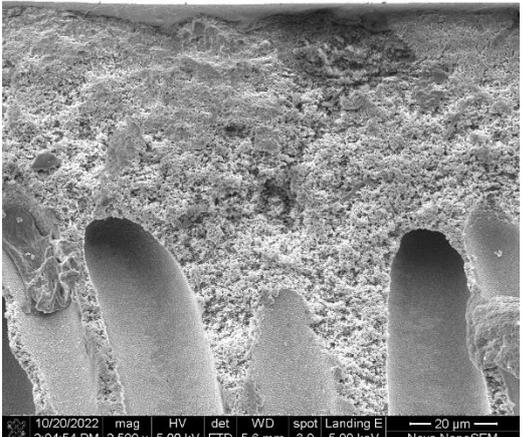
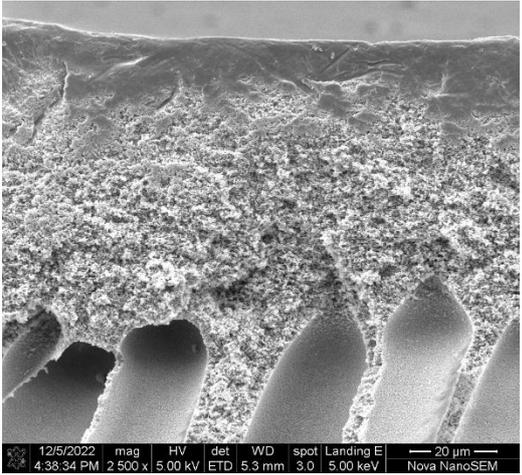


圖 3-26 15wt%PSF/2P/PEG 系統之全截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/2P/no additive	15wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="943 725 1203 763">(b-1) upper (x2500)</p>
 <p data-bbox="405 1254 632 1292">(a) upper (x2500)</p>	 <p data-bbox="943 1254 1203 1292">(c-1) upper (x2500)</p>
	 <p data-bbox="943 1783 1203 1821">(d-1) upper (x2500)</p>

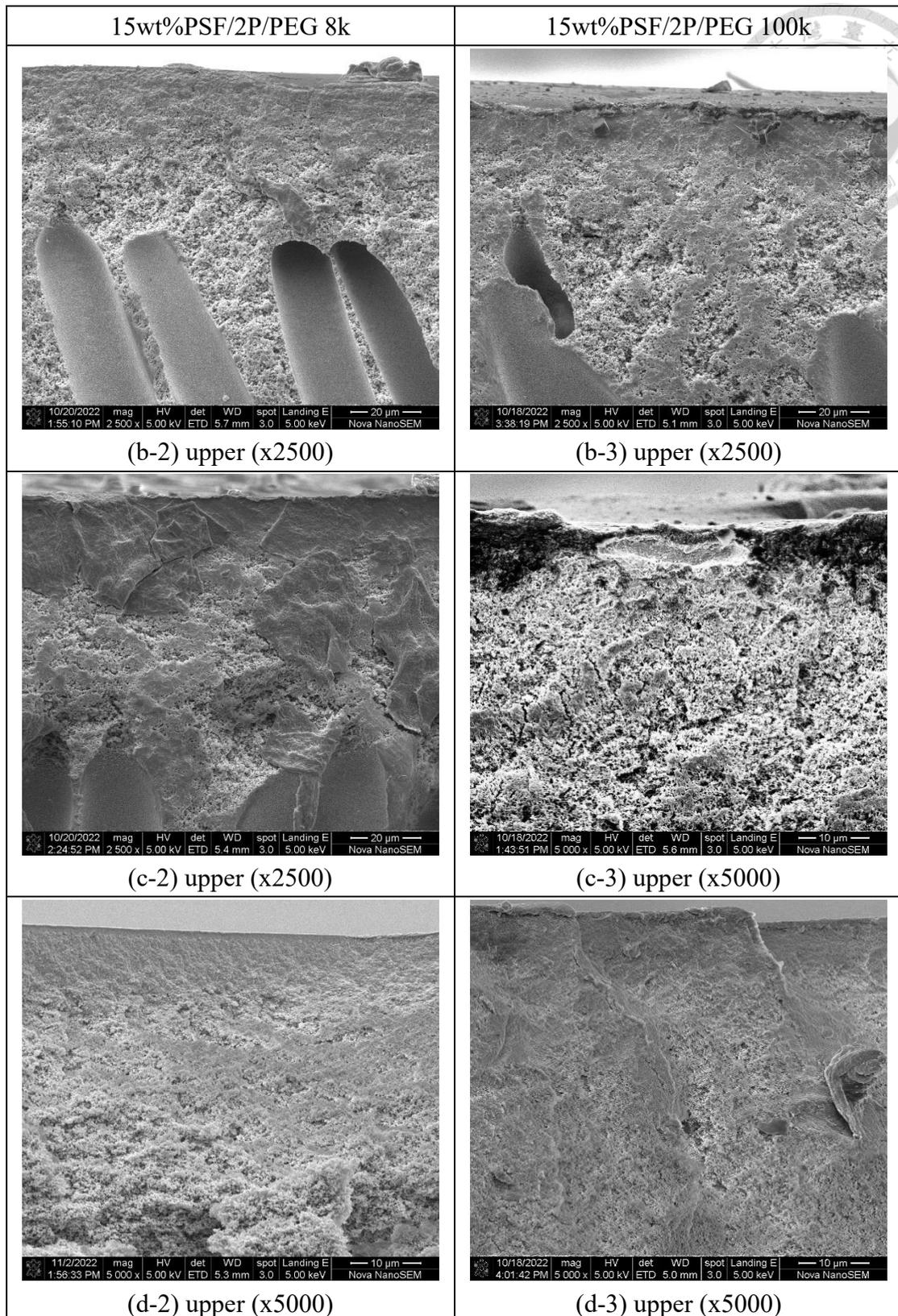
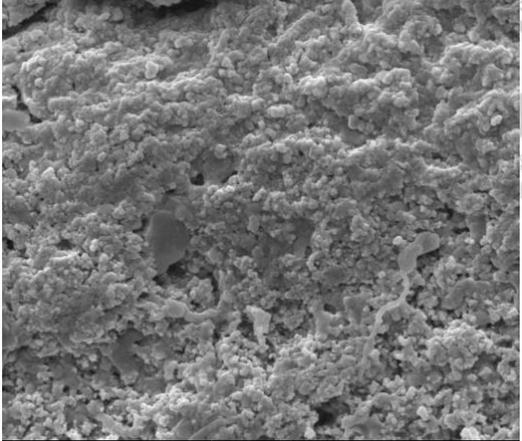
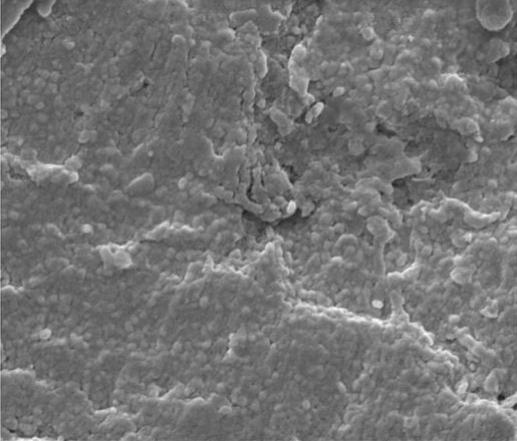
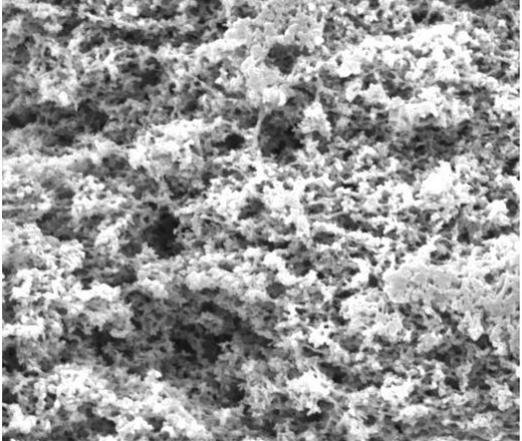
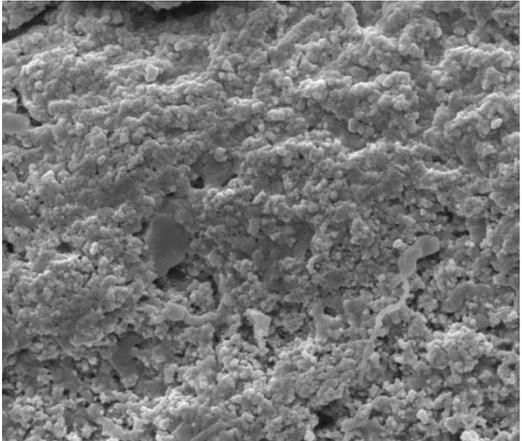


圖 3-27 15wt%PSF/2P/PEG 系統之接近表層截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/2P/no additive	15wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="815 689 1337 723">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing EI 2 μm 1:58:35 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.6 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="938 723 1214 768">(b-1) upper (x30000)</p>
 <p data-bbox="261 1216 778 1249">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing EI 2 μm 1:47:02 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.5 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="395 1249 644 1294">(a) upper (x30000)</p>	 <p data-bbox="815 1216 1337 1249">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing EI 2 μm 2:52:36 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.3 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="938 1249 1214 1294">(c-1) upper (x30000)</p>
	 <p data-bbox="815 1742 1337 1776">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing EI 2 μm 1:58:35 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.6 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="938 1776 1214 1821">(d-1) upper (x30000)</p>

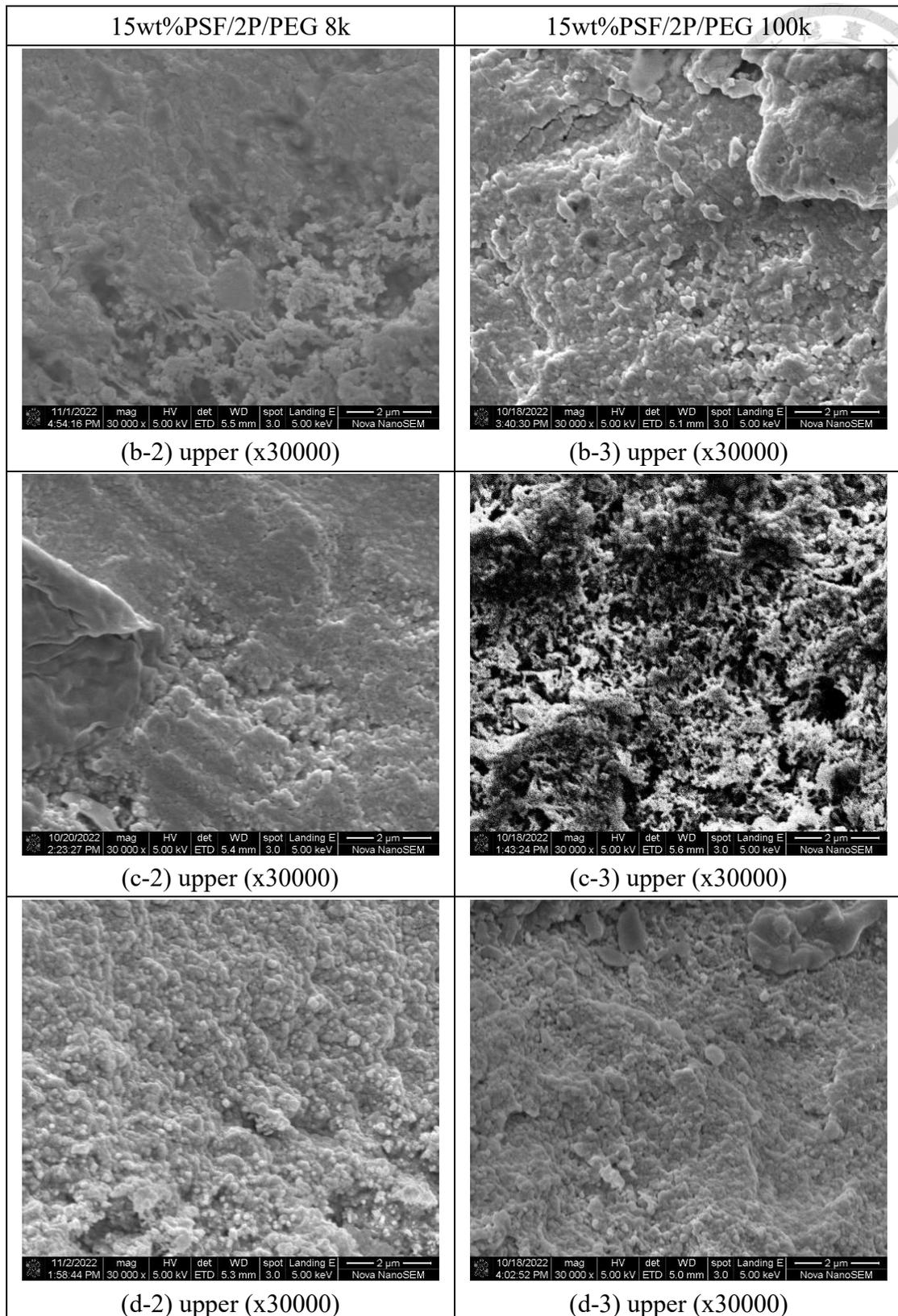


圖 3-28 15wt%PSF/2P/PEG 系統之接近表層放大截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。



3-2-3. 添加劑對聚砜薄膜的過濾效能影響討論

3-2-3-1. PSF/DMAc/PEG 系統的過濾效能討論

圖 3-29 為 PSF/DMAc/PEG 系統的純水透過率分布，從圖中可以看到添加低分子量的 PEG 1k 對透過率沒有顯著的影響，而添加較高分子量的 PEG 反而可以增加其值。以 12PSF/DMAc/PEG 系統為例，原本無添加劑系統的透過率為 217.91 LMH/Bar，添加分子量 1k 的 PEG，其值最高僅 239.6 LMH/Bar，然而提高分子量至 100k 時，透過率最高可達 1103.88 LMH/Bar，幾乎是五倍的量，而添加 3wt% 的 PEG 8k 時，透過率也增加了幾乎三倍左右，顯示在此系統狀態下添加劑分子量越高透過率也就越大，然而我們也注意到當添加劑濃度達到 5wt% 時，透過率反而有下降的趨勢。

我們進一步觀察薄膜的截留率，從表面截留率可以大致推估表面孔洞大小與數目。從圖 3-30、3-31 來看，在溶劑為 DMAc 時，薄膜的表面截留率非常高，幾乎可達 80% 以上，表示膜表面結構可能較為緻密，這部分可以從圖 3-12、3-16 的 SEM 圖加以佐證。而當添加 PEG 1k、PEG 8k 時並沒有明顯的表面孔洞生成，反而在添加 3wt% 的 PEG 100k 時，表面截留率有下降的趨勢，顯示可能有孔洞變大或是變多的情形。

從 3-2-2-1 的章節有提到，高分子量的添加劑能有效打通孔壁之間的結構，這或許能解釋為何 8k、100k 的 PEG 有較高的純水透過率，而添加 PEG 1k 卻沒有明顯的提升。值得注意的是，12PSF/DMAc/3PEG 100k 薄膜的表面截留率為 68.8%，顯示在這點除了孔壁的連通性影響以外，還有表面孔洞擴大，因此此條件具有最高的透過率 1103.88 LMH/Bar。整體而言我們可以發現孔壁間的連通性與純水透過率有高度相關，添加高分子量的添加劑能打通孔壁，然而，當添加劑濃度持續提高時，開始有海綿層變厚的趨勢，如圖 3-14、3-15 所示，使其純水透過率下降。

在 15PSF 系統裡，其透過率明顯比 12PSF 系統還要小，最大原因可能是薄膜高分子的密度較高，這也使其孔壁不易打通，即使是連通性增加，也會面臨流道狹窄的問題。以 PSF/DMAc/5PEG 100k 為例，從圖 3-14(d-3)、3-18(d-3)相互比較，可以發現兩者都出現海綿狀結構，表示孔壁有被打通，然而其密度明顯不同，因此在 15PSF 系統裡的透過率較低。

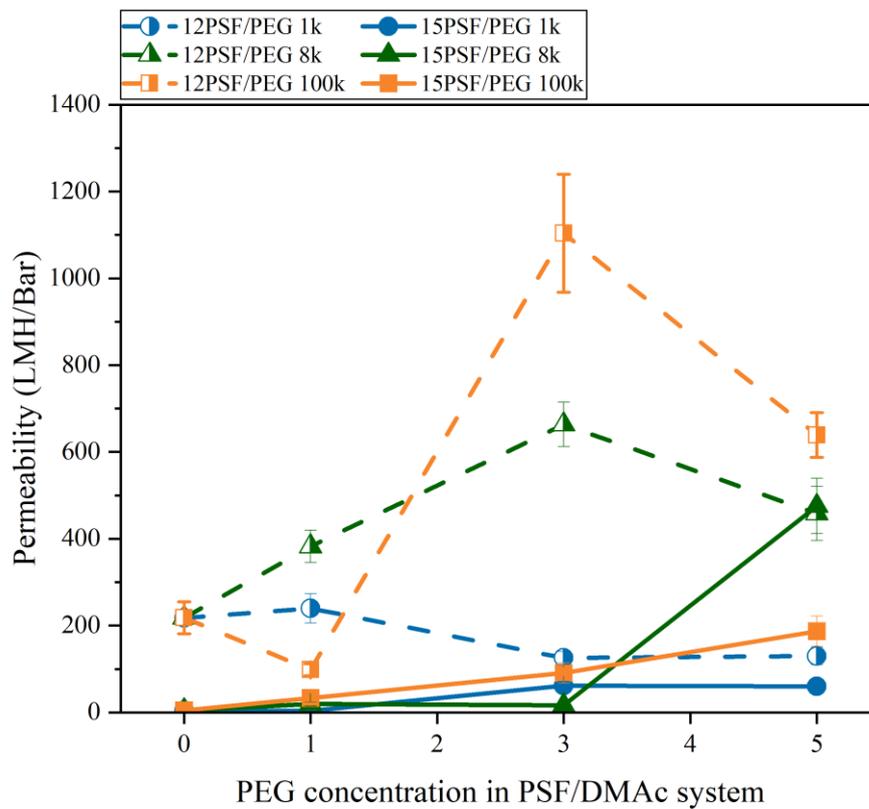


圖 3-29 PSF/DMAc 系統中添加劑濃度與純水透過率關係圖。

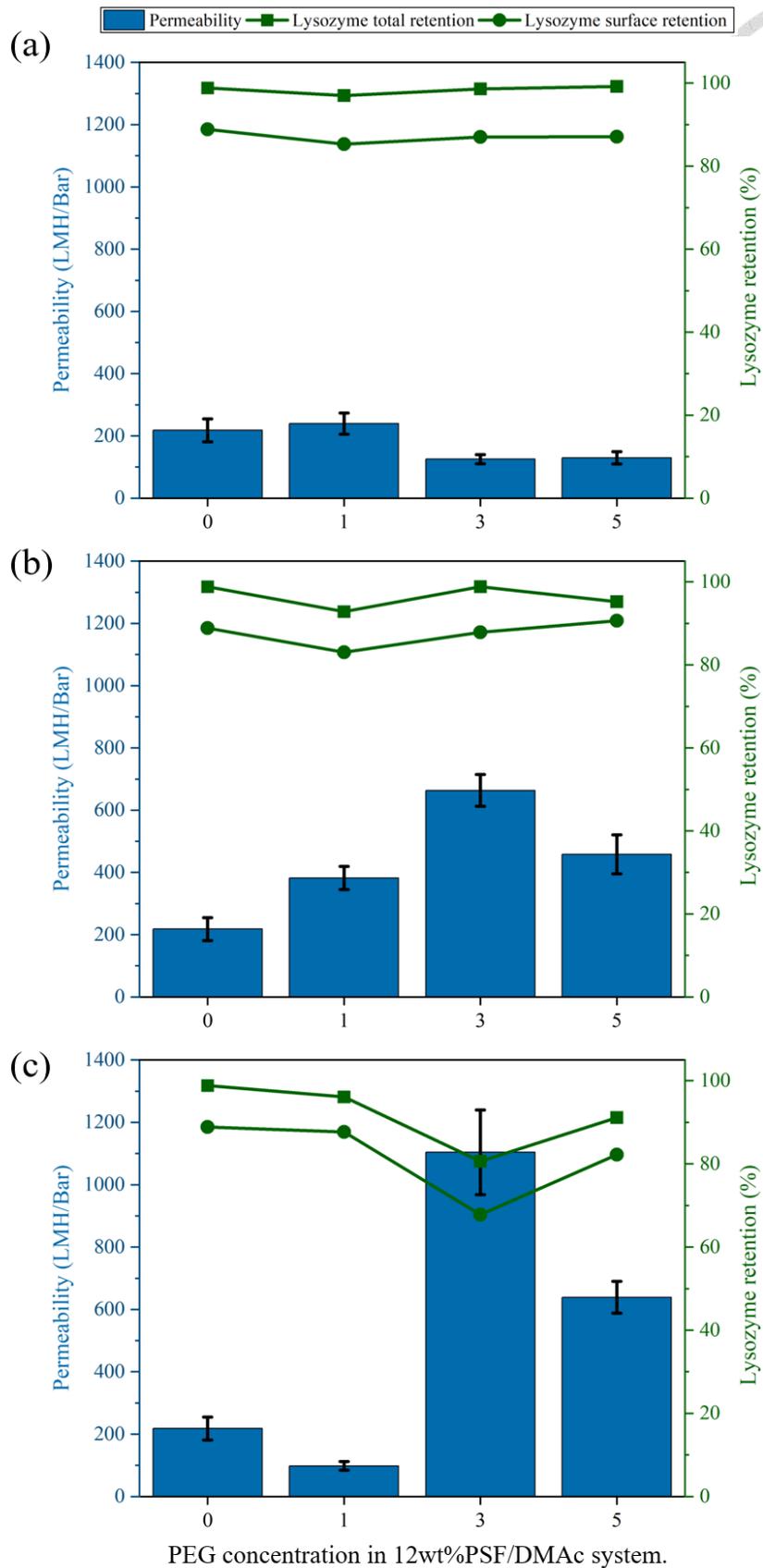


圖 3-30 12wt%PSF/DMAc 系統中添加劑濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。添加劑 PEG 分子量：(a)1k、(b)8k、(c)100k。

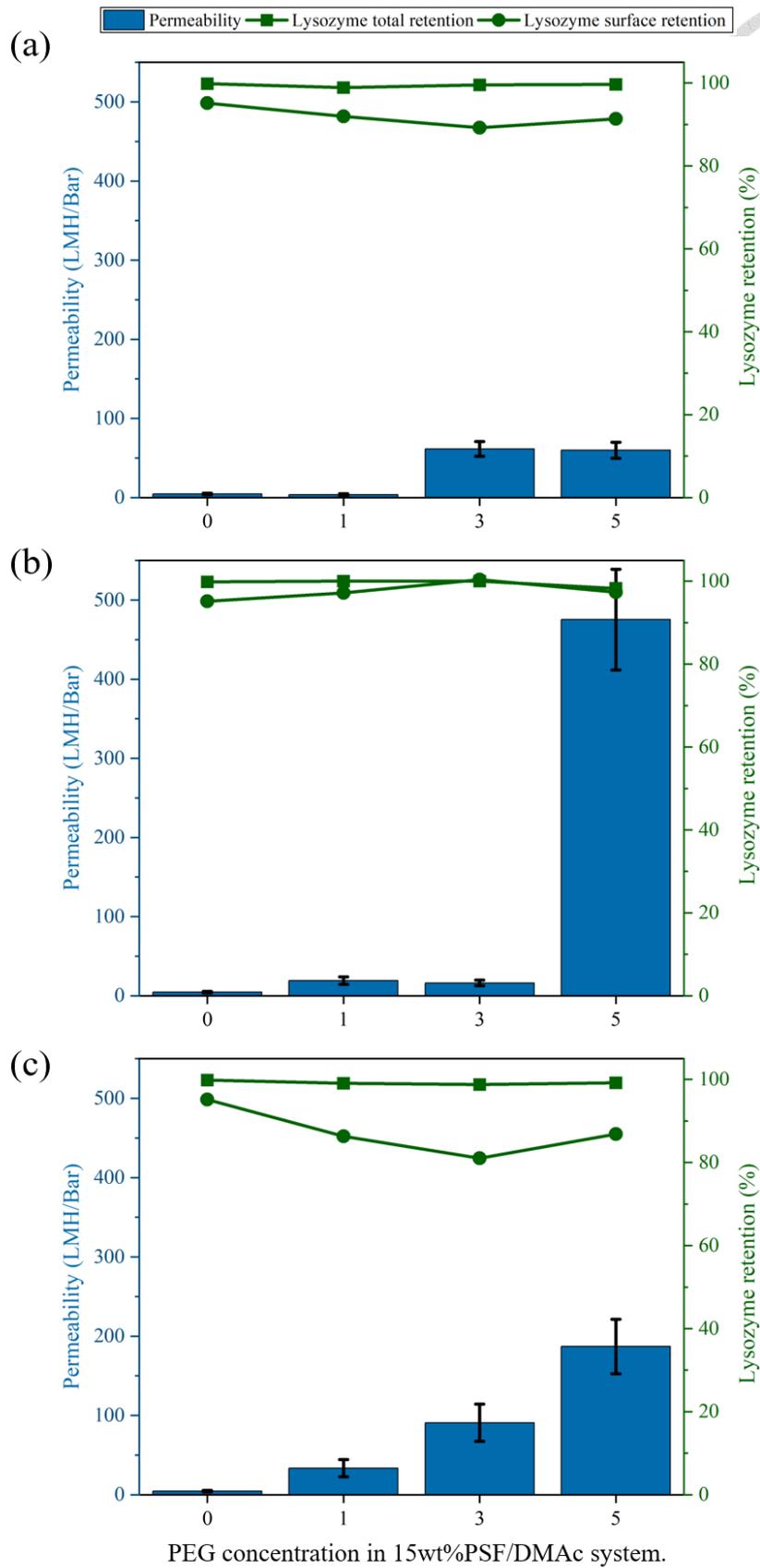


圖 3-31 15wt%PSF/DMAc 系統中添加劑濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。添加劑 PEG 分子量：(a)1k、(b)8k、(c)100k。



3-2-3-2. PSF/2P/PEG 系統的過濾效能討論

PSF/2P 系統在沒有添加劑的情況，因有較高的黏度使其出現海綿層結構，使其孔洞連通性較好，因此可以看到其他因子在過濾效能上扮演更重要的角色。在 3-2-2-2 章節有針對 PSF/2P 系統的薄膜結構做討論中，我們發現添加劑主要影響的是表面孔洞結構與海綿層的厚度。而這兩項因子皆可以從數據中做粗略的量化，其中表面截留率受表面孔洞大小、數量多寡所影響，而海綿層厚度可從 SEM 依其比例尺加以估算。

下圖 3-32 為 PSF/2P/PEG 系統中純水透過率的情形，數據上顯示，低分子量的 PEG 提升透過率的效果最好，以 12PSF 系統為例，添加 5wt% 的 1k 之 PEG 可使薄膜透過率從原本的 440.48 LMH/Bar 提高到 1216.07 LMH/Bar，接近三倍的數值，然而添加 100k 的 PEG 卻呈現先升後降的趨勢，甚至當添加過多時，反而會出現抑制水通過的情形。

我們進一步從圖 3-33、3-34 觀察其截留率與透過率的關係，可以看到無論 PSF 的濃度為何，加入添加劑均有使截留率下降的趨勢，而這部份我們也可以從圖 3-21、3-25 的 SEM 圖看出添加劑在表面確實有造孔的效果，且高分子量的 PEG 造孔效果稍微好一些。此外，多數情況下載留率與透過率呈現反比，惟有添加 100k 的 PEG 趨勢相反。先從分子量 1k、8k 的 PEG 說起，表面截留率下降時，表示薄膜孔洞變大或是變多，因此水通過薄膜的阻力變小，導致透過率上升。

值得注意的是，在過去莊學者^[13]的研究中提到，在 Polyimide/2P 的高黏度系統中，因海綿層厚度較厚的緣故，使深床過濾主導過濾行為。然而我們從整體截留率與表面截留率的差值來評估深床過濾的作用，可以發現任何一種薄膜的截留率差值幾乎不超過 15%，顯示深床過濾的效果不大，這部分可能是因為 PSF 薄膜流道孔徑較大、曲折度較小，或是 PSF 和 Lysozyme 作用力過小等因素所致。這要驗證這些行為，可能要量測薄膜的其他參數，如孔隙度與曲折度等。

此外，在添加劑高濃度、高分子量的情況下，加入 PEG 會有抑制透過率的

情形，這部分可能要從海綿層厚度來解釋，圖 3-20 顯示了當 12PSF 系統加入 1k、8k、100k 的 PEG 後，薄膜的海綿層厚度分別提高約 1、3.5、4.5 倍，厚度增加可能導致薄膜阻力變大，進而導致純水透過率下降。

為了驗證表面截留率、海綿層厚度與透過率的關係，我們分別做了其關係圖來觀察其趨勢，如 3-35 所示。從圖 3-35(a)可以大致看出表面截留率與透過率成反比，然而在高分子量的 PEG 濃度達到 3 至 5wt%時，其透過率開始有偏離趨勢線的情形。我們進一步比對這些點，可以發現它們的海綿狀厚度與透過率呈現反比，表示海綿層厚度確實有降低透過率的行為。而在低分子量的系統裡，因表面孔洞變大，加上其海綿層厚度增加不大，使其透過率主要由表面孔洞所主導，而導致添加劑濃度與透過率呈現正比的情形。

簡言之，在 PSF/2P 系統裡，表面孔洞與海綿層厚度、緻密程度發生相互競爭的行為，使低分子量與高分子量的添加劑對透過率有不一樣的影響，然而以表面截留率來看，此三種 PEG 對薄膜表面均有造孔的要果。

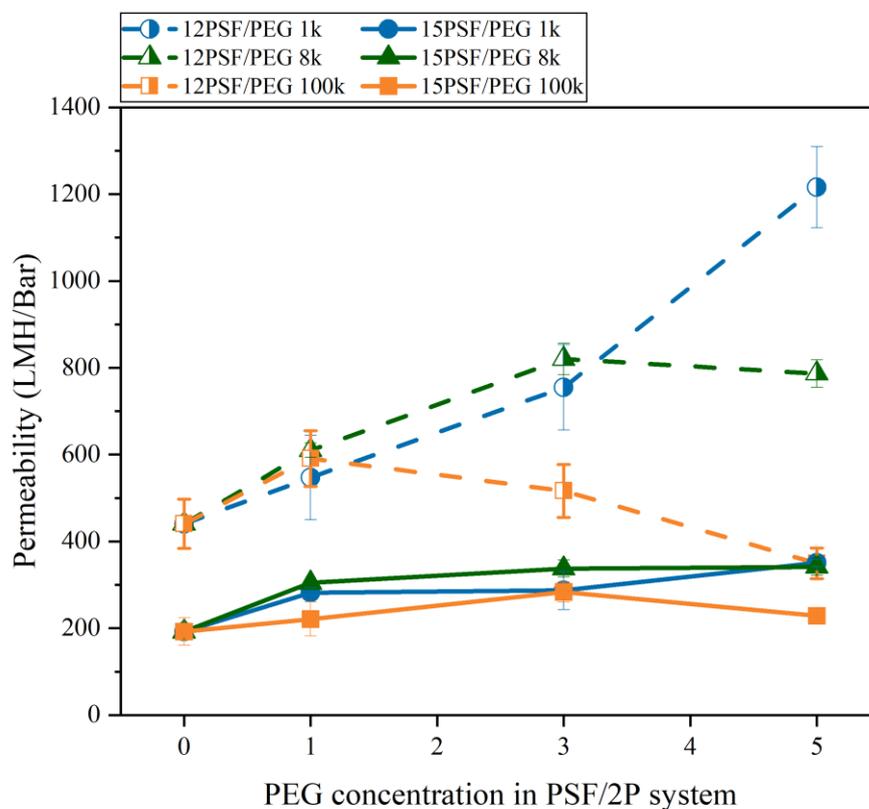


圖 3-32 PSF/2P 系統中添加劑濃度與純水透過率關係圖。

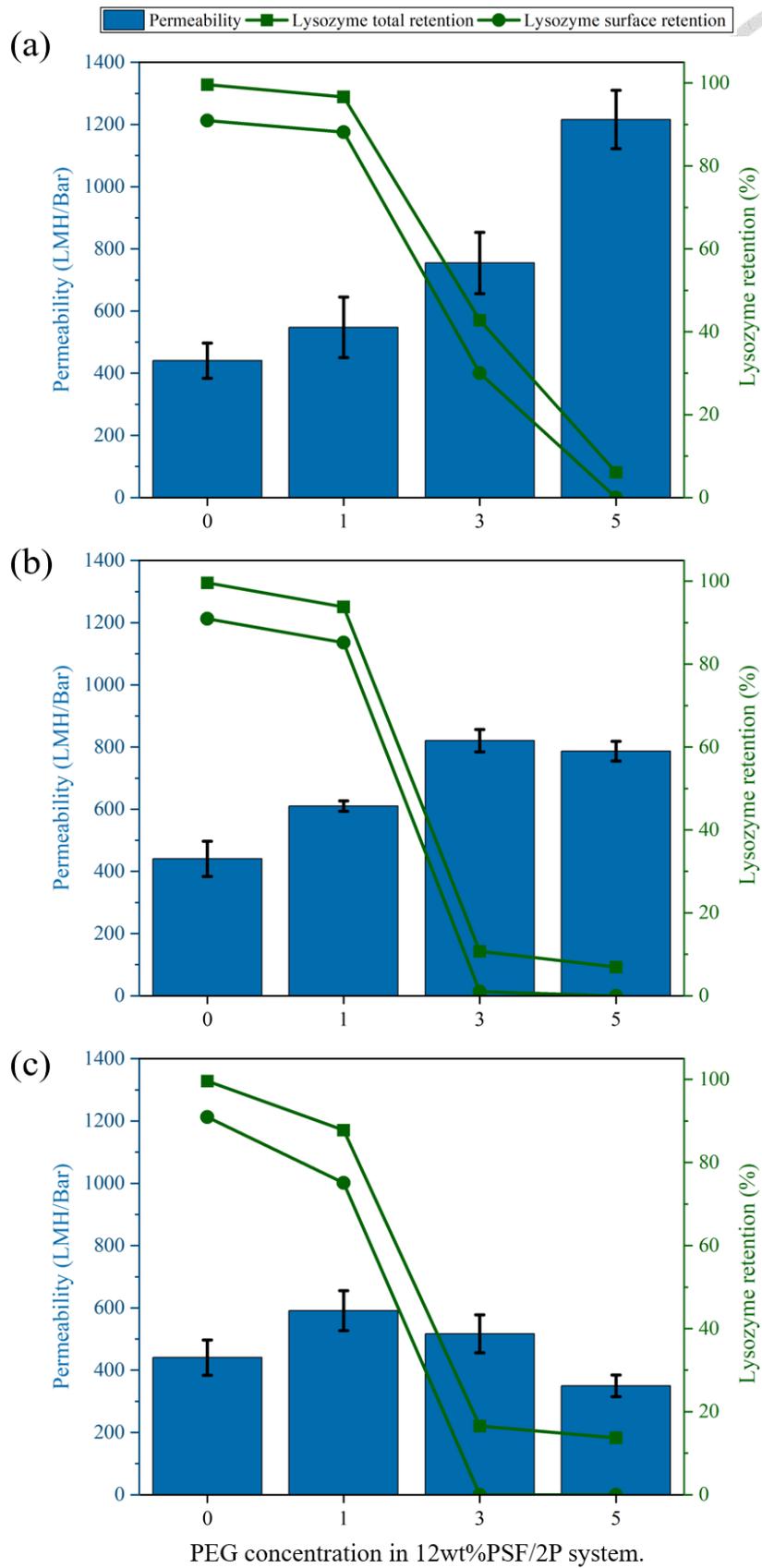


圖 3-33 12wt%PSF/2P 系統中添加劑濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。

添加劑 PEG 分子量：(a)1k、(b)8k、(c)100k。

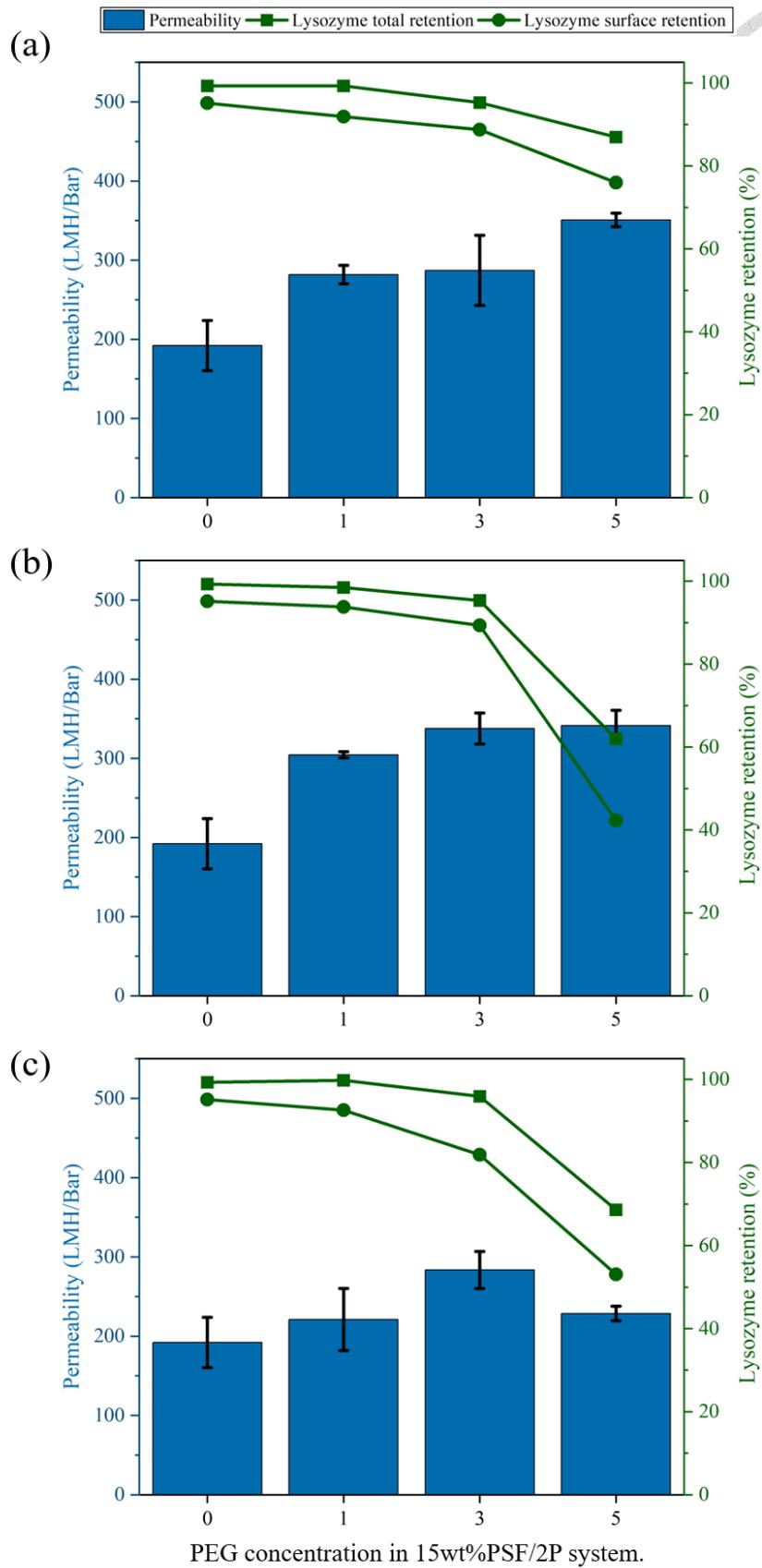


圖 3-34 15wt%PSF/2P 系統中添加劑濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。

添加劑 PEG 分子量：(a)1k、(b)8k、(c)100k。

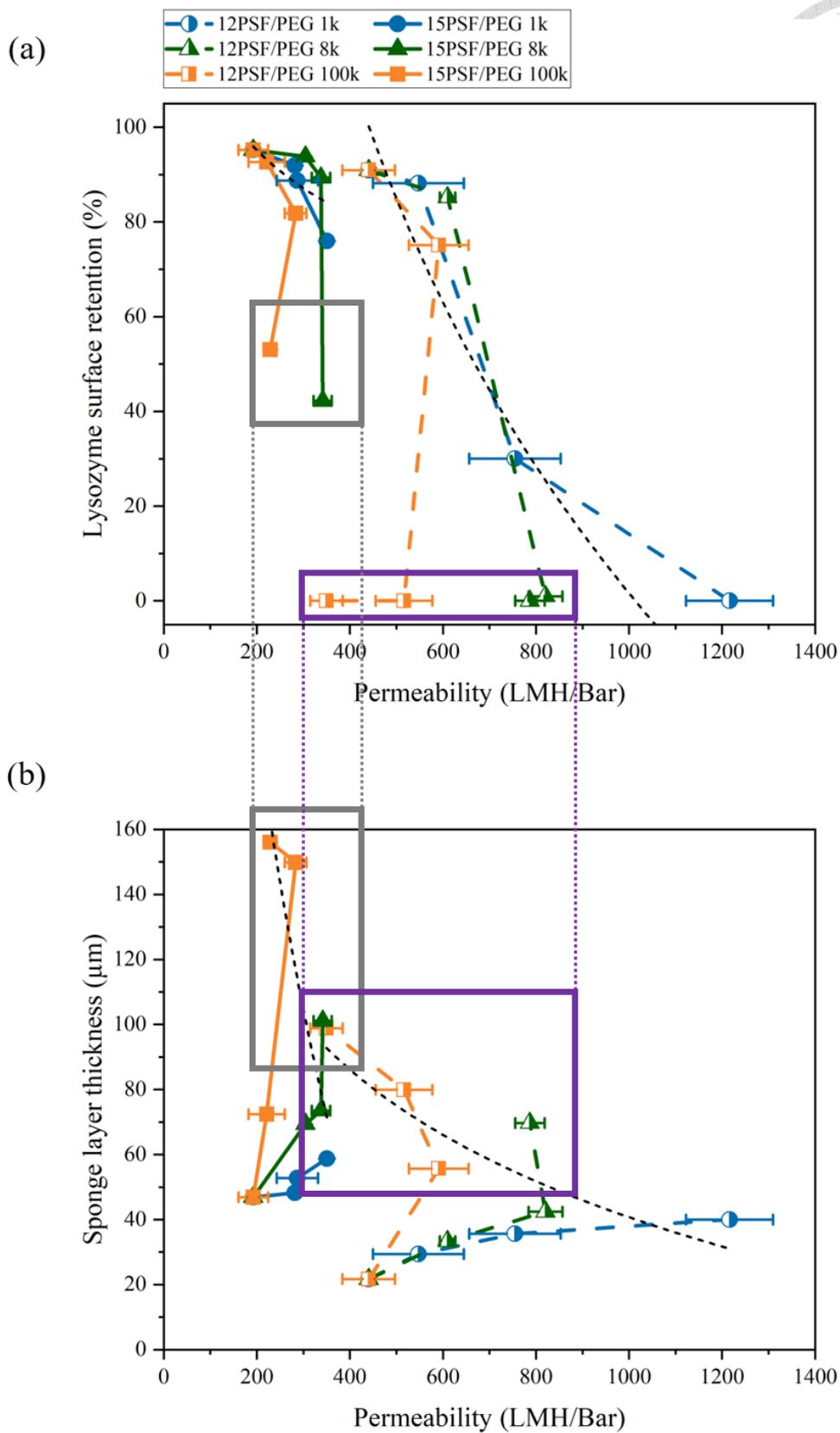
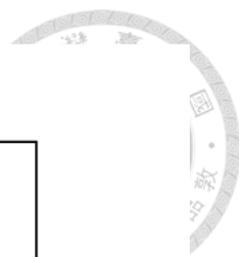


圖 3-35 在 PSF/2P 系統中純水透過與 (a)表面截留率、(b)海綿層厚度 關係圖。



3-2-3-2. 添加劑對不同溶劑系統的過濾效能影響比較

綜合以上討論，可以發現在添加劑對 DMAc 與 2P 系統有著截然不同的影響，以 DMAc 系統而言，其透過率主要是受到上層結構的連通性影響，而連通性又深受添加劑的分子量、濃度所控制，因此我們可以發現在添加高分子量(8k、100k)的 PEG 時，薄膜有較高的透過率。當添加劑濃度達到一定的值後，透過率會因海綿層變厚而降低。

而 2P 系統的透過率主要受幾項變因所影響：表面孔洞大小與海綿層厚度、緻密程度。理論上，孔洞越大、海綿層厚度越薄，透過率會越高。就 SEM 來看，添加劑會同時增加表面孔洞大小與海綿層厚度，在這兩者機制相互競爭的情況下，可以發現低分子量的添加劑由於有較薄的海綿層，同時亦與高分子量添加劑同樣具有優異的造孔能力，使添加低分子量的 PEG 即能擁有特別高的透過率，在這方面的趨勢與低黏度的 DMAc 系統完全相反。

綜合這兩個溶劑系統，可得知影響薄膜過濾機制的表現主要有三個要素：表面孔洞大小、上層結構的連通性與海綿層厚度。由於兩系統在黏度上有極大差異，使添加劑對兩者的影響不盡相同，因此在接下來的章節中，我們會導入共溶劑系統，看溶液黏度介於兩者之間的狀況下，其結構與過濾效能的表現，並將系統維度放大，以宏觀的角度去了解各分子量的添加劑所扮演的角色。



3-3. 共溶劑系統討論

上一章節分別就低黏度的 PSF/DMAc 與高黏度的 PSF/2P 兩個黏度較極端的系統做討論，本節會配製共溶劑，也就以 DMAc、2P 混合溶液作為溶劑，其中 2P 在共溶劑的濃度分別為 0、25、50、75、100wt%。而每一種共溶劑會各配製八組溶液，其中 PSF 的濃度為 12、15wt%，並分別配製一組無添加劑與三組有添加劑(5wt%PEG，其中 PEG 分子量為 1k、8k、100k Da)的溶液，總共 40 組，鑄膜液的組成如下表 3-2，希望藉由共溶劑，找出添加劑與各黏度系統的關係趨勢。

表 3-2 共溶劑系統中鑄膜液組成變因。

Polymer	Solvent	Additives
12wt% PSF	DMAc	without additive
15wt% PSF	25wt%2P/75wt%DMAc	5wt% PEG 1k
	50wt%2P/50wt%DMAc	5wt% PEG 8k
	75wt%2P/25wt%DMAc	5wt% PEG 100k
	2P	

3-3-1. 共溶劑溶液的流變性質

導入共溶劑會使溶液變成三元系統，若再加入添加劑則變成四元系統，情況會更為複雜。一般來說，高分子與溶劑的親和力會直接影響其流變性質，從下圖 3-36 中可以清楚看到，溶液的黏度會隨著 2P 濃度的增加而上升，由於 2P 本身屬於 poor solvent，一旦 2P 濃度上升，高分子鏈會傾向減少與溶劑的接觸面積，

並發生分子內收縮，使分子間摩擦力增加，而造成黏度上升。

另一方面，無論共溶劑中的 2P 濃度為何，皆能看到黏度與添加劑分子量呈正相關，尤其在相同高分子濃度、相同溶劑的狀況下，幾乎是添加分子量 100k 的 PEG 有最高的黏度，這部分和分子間作用力有關，高分子量會增加分子間的接觸面積，且長鏈結構也易發生糾纏現象，故其黏度值也就最高。

綜觀黏度的表現，其實不外乎以下幾種變因：高分子濃度、添加劑濃度與分子量、溶劑中 poor solvent 的比例，這些參數若數值越高，則溶液的黏度也會增加。

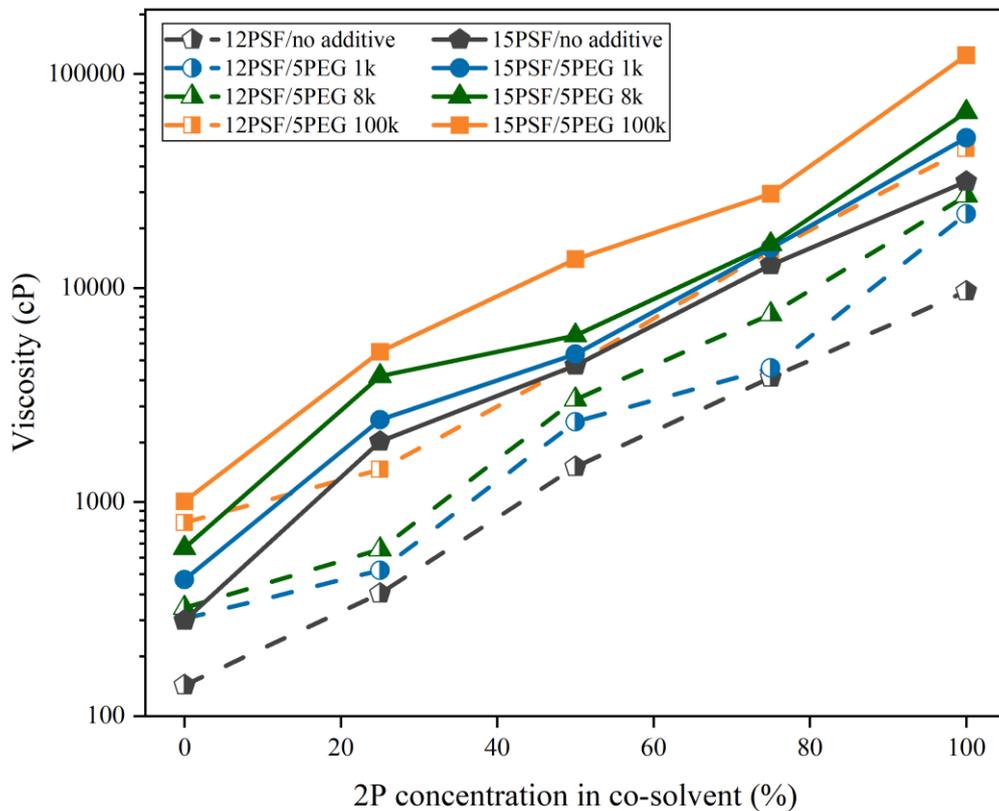


圖 3-36 共溶劑系統黏度分布。



3-3-2. 共溶劑系統薄膜的結構討論

共溶劑系統的薄膜結構如圖 3-38 至 3-69，各張 SEM 圖的標號如下表 3-3。

表 3-3 PSF/co-solvent/5wt%PEG 系統 SEM 圖的標號。

PSF Conc. (wt%)	PEG M.W. (Da)	surface (x120000)	cross-section (x1000)	upper (x2500/5000)	upper (x30000)
12wt%	no additive	3-38	3-39	3-40	3-41
	1k	3-46	3-47	3-48	3-49
	8k	3-54	3-55	3-56	3-57
	100k	3-62	3-63	3-64	3-65
15wt%	no additive	3-42	3-43	3-44	3-45
	1k	3-50	3-51	3-52	3-53
	8k	3-58	3-59	3-60	3-61
	100k	3-66	3-67	3-68	3-69

從 3-2-3-2 章節的結論我們得知表面孔洞、上層結構的連通性、海綿層厚度會影響薄膜的純水透過率，故以下會針對這三個部份去做討論。

從圖 3-38、3-42 可以看到無論 2P 濃度為何，其表面結構較緻密，幾乎沒有孔洞，唯有在加入添加劑且溶劑為純 2P 的狀態下表面才有明顯孔洞結構，如圖 3-49、3-53、3-57、3-61、3-65、3-69(e)所示。表面孔洞除了可以透過 SEM 圖去做觀察以外，也能利用表面截留率去量化，來了解孔洞的大致大小與數目，這會在下個章節做進一步討論。

相較於表面孔洞可以透過表面截留率去做量化分析，上層結構的連通性就比較難量化，因此只能從 SEM 的接近表層結構圖去做判定，雖然判斷上較為主觀，但這有助於我們做後續的分析以及了解其趨勢。下表 3-4 為各種薄膜連通性狀態，可以看到在不同 PSF 濃度與不同添加劑的情形下連通性會有些差距，但基本上與 2P 濃度有一個大致的趨勢，在 2P 低濃度的狀態下，上層連通性較差，隨著加入添加劑或提高 2P 的濃度，會漸漸出現海綿狀結構，而孔壁也被打通。當 2P 濃度提高到一定的值之後，海綿狀結構會漸漸趨於緻密。而我們可以透過結構發生明顯轉折的區域畫出其界線，也就是表中的紅線，並從這些紅線位置來討論其大致趨勢。

表 3-4 共溶劑系統中各片薄膜接近表層截面連通性狀態。

PSF Conc.	PEG MW	2P concentration in co-solvent				
		0	25	50	75	100
12wt%	No PEG	×	×	○	○	□
	1k	×	×	○	○	○
	8k	○	○	○	○	○
	100k	○	○	○	□	□
15wt%	No PEG	×	○	○	□	□
	1k	×	○	○	○	□
	8k	△	△	○	□	□
	100k	△	○	○	□	□

註：×為不連通；△為半連通；○為完全連通；□為緻密海綿層。

在這裡我們可以將整個系統分成兩個部份去做討論。從 2P 低濃度的系統來看(表 3-4 左半邊)，在未添加在狀態下上層幾乎呈現不連通的狀態，而添加低分子量的 PEG 1k 也無法提高其連通性，但當加入高分子量的 PEG 8k、PEG 100k 之後，孔壁會被打通。若是要提高無添加劑或低分子量添加劑系統的連通性，則

要提高黏度，也就是 PSF 或 2P 的濃度，使其上層結構開始出現雙連續的海綿層結構，其孔壁才會完全連通。因此從表 3-4 的低濃度 2P 的區域來看，可以看出在無添加劑、添加 PEG 1k 的系統裡，轉折位置(紅線)會出現表中較右邊的區域，也就是 2P 濃度較高的情形下孔壁才會被打通。而在 PEG 分子量為 8k、100k 的情形下，即使溶劑為純 DMAc(2P 濃度為 0wt%)，孔壁基本上已呈現半連通或完全連通的狀態。

以表 3-4 的右半邊來做觀察，也就是 2P 高濃度(或是高黏度)的情形下，在未添加任何添加劑的情形下，12wt%PSF 系統會在 2P 濃度達 100wt%時上層結構轉為緻密，而 15wt%PSF 系統因高分子濃度較高，使其 2P 濃度達 75wt%時就發生轉折。從表中可以加入添加劑會有兩種不同的變化，當加入低分子量(1k、8k)添加劑時，轉折位置會往右移，也就是 2P 濃度要更高才有辦法產生緻密層結構，顯示分子量 1k、8k 的添加劑對上層截面結構有造孔的效果，讓緻密層變成雙連續的結構。然而當分子量提高到 100k 時，其發生轉折的位置會往左移，表示高分子量添加劑會促進緻密結構的產生，這與 3-2-3-2 章節所提到的相呼應，過高的黏度會使高分子量的 PEG 容易留在系統，而導致薄膜密度增加、孔洞減少。

最後則從海綿層厚度去觀察其結構變化，下圖 3-37 顯示各種薄膜的海綿層厚度關係，從圖中可以看到 PSF 與 2P 濃度越高、添加劑分子量越大，則海綿層厚度會越厚。其中 PEG 100k 對厚度的影響遠比 PEG 1k、PEG 8k 還大許多，即使是在黏度極低(800cP)的 12PSF/DMAc/5 PEG 100k 組成下，其海綿層厚度就已接近 20 微米，這部分可能是因為大分子量的 PEG 會使促三相途中的 spinodal curve 向外偏移^[53,56]，使溶液組成易進入相分離區，而產生雙連續的海綿狀結構。整體而言，海綿層厚度就如同 3-2-2-2 章節所述，深受黏度、高分子濃度、添加劑分子量等眾多因素影響，隨著這些參數的提升而有更厚的海綿層結構。

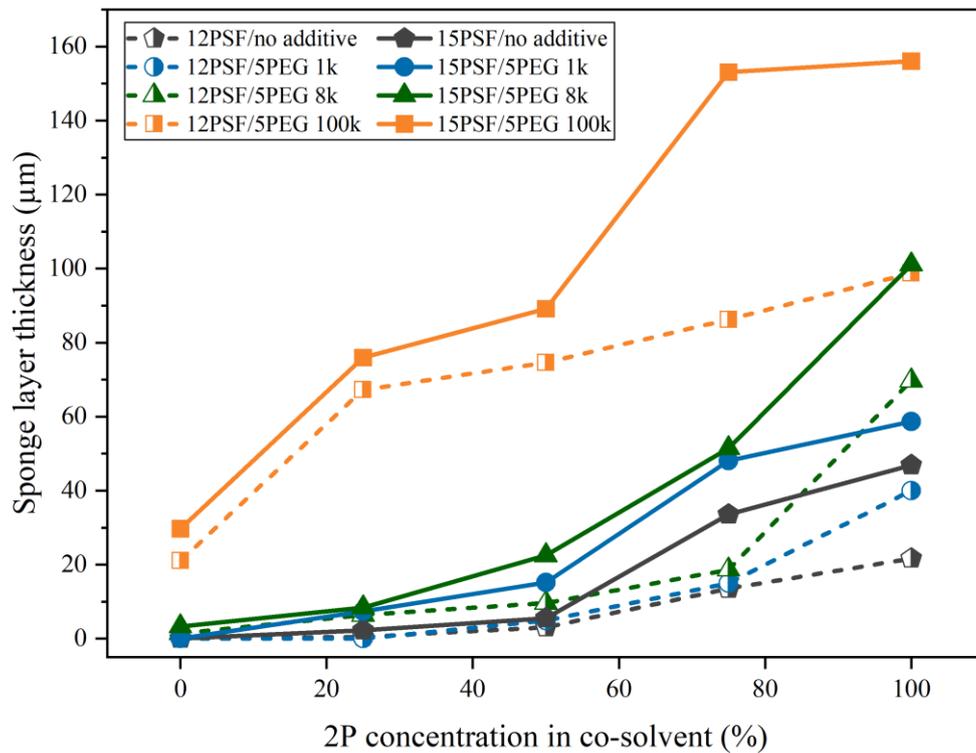


圖 3-37 海綿層厚度與共溶劑組成關係圖。

3-3-2-1. 12PSF/co-solvent 系統的薄膜結構圖

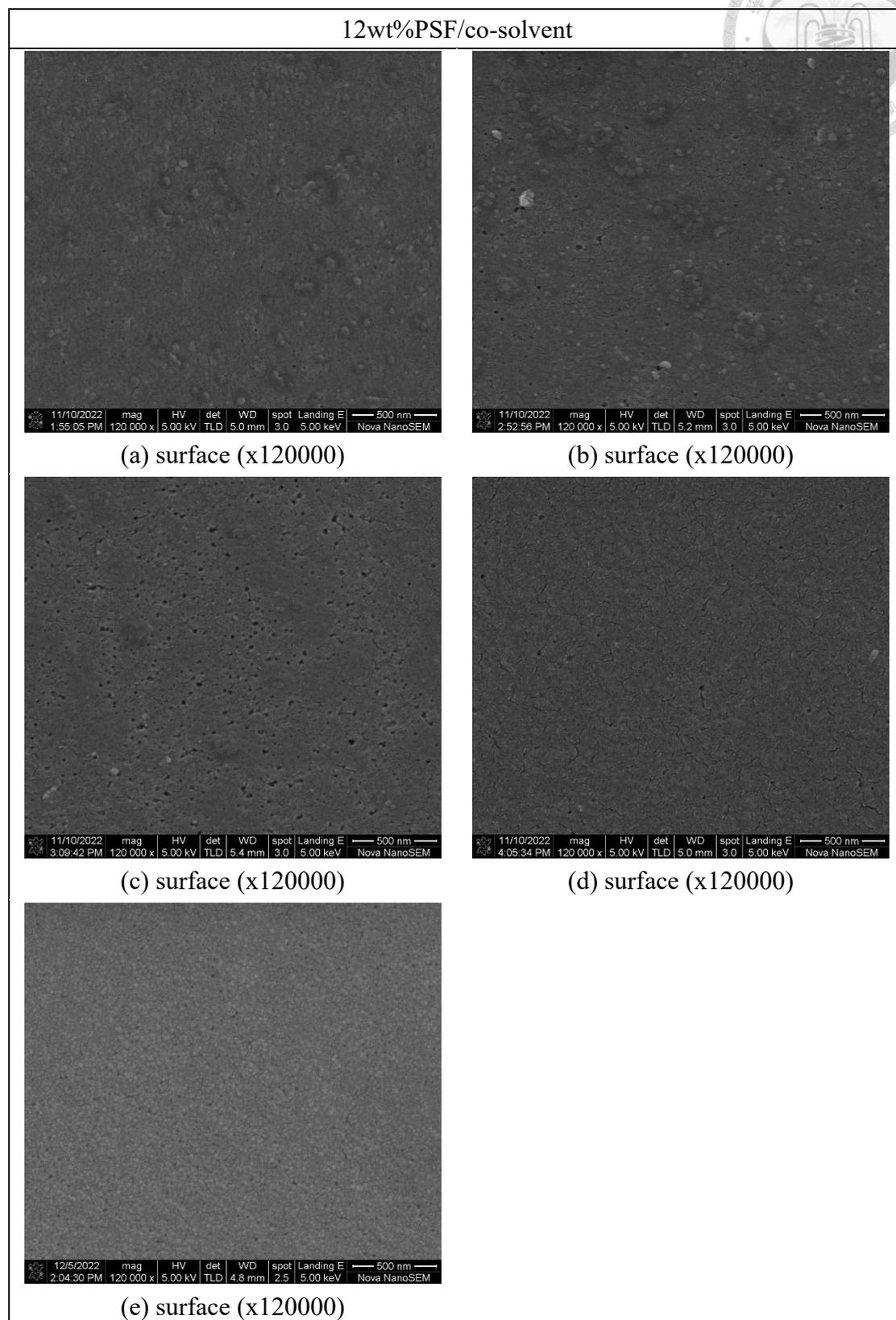


圖 3-38 12wt%PSF /co-solvent 系統之表面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

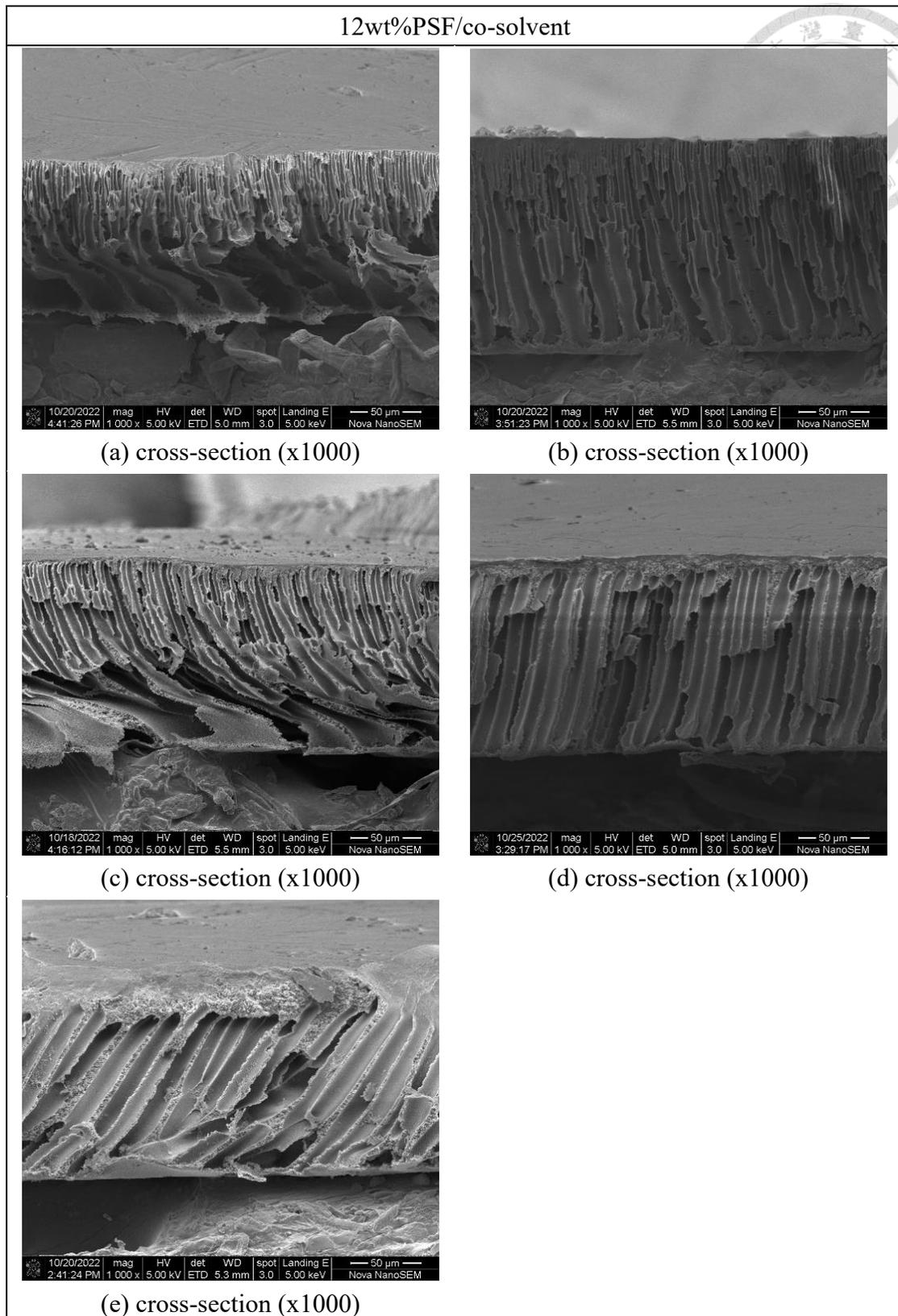


圖 3-39 12wt%PSF/co-solvent 系統之全截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

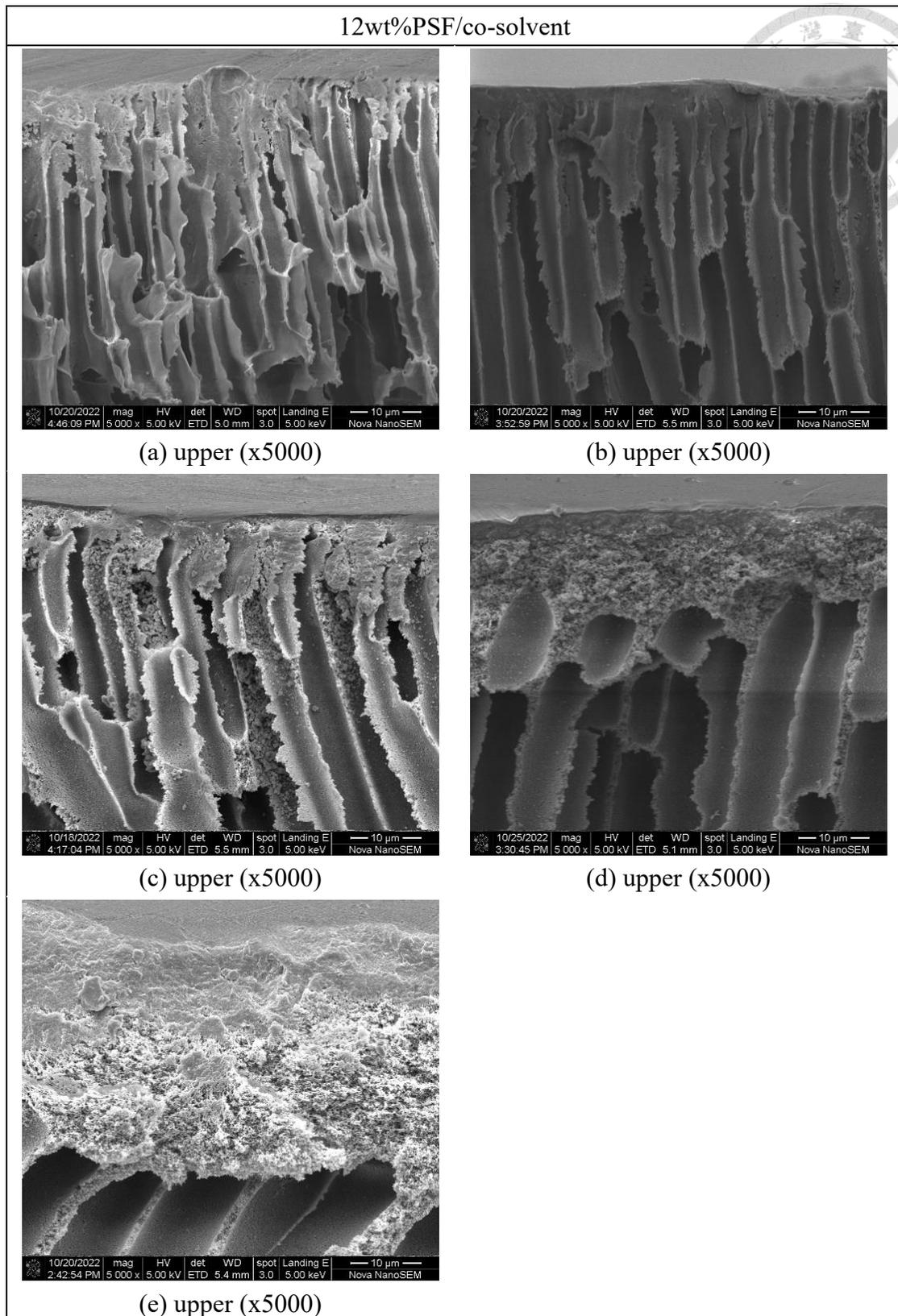


圖 3-40 12wt%PSF/co-solvent 系統之接近表層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

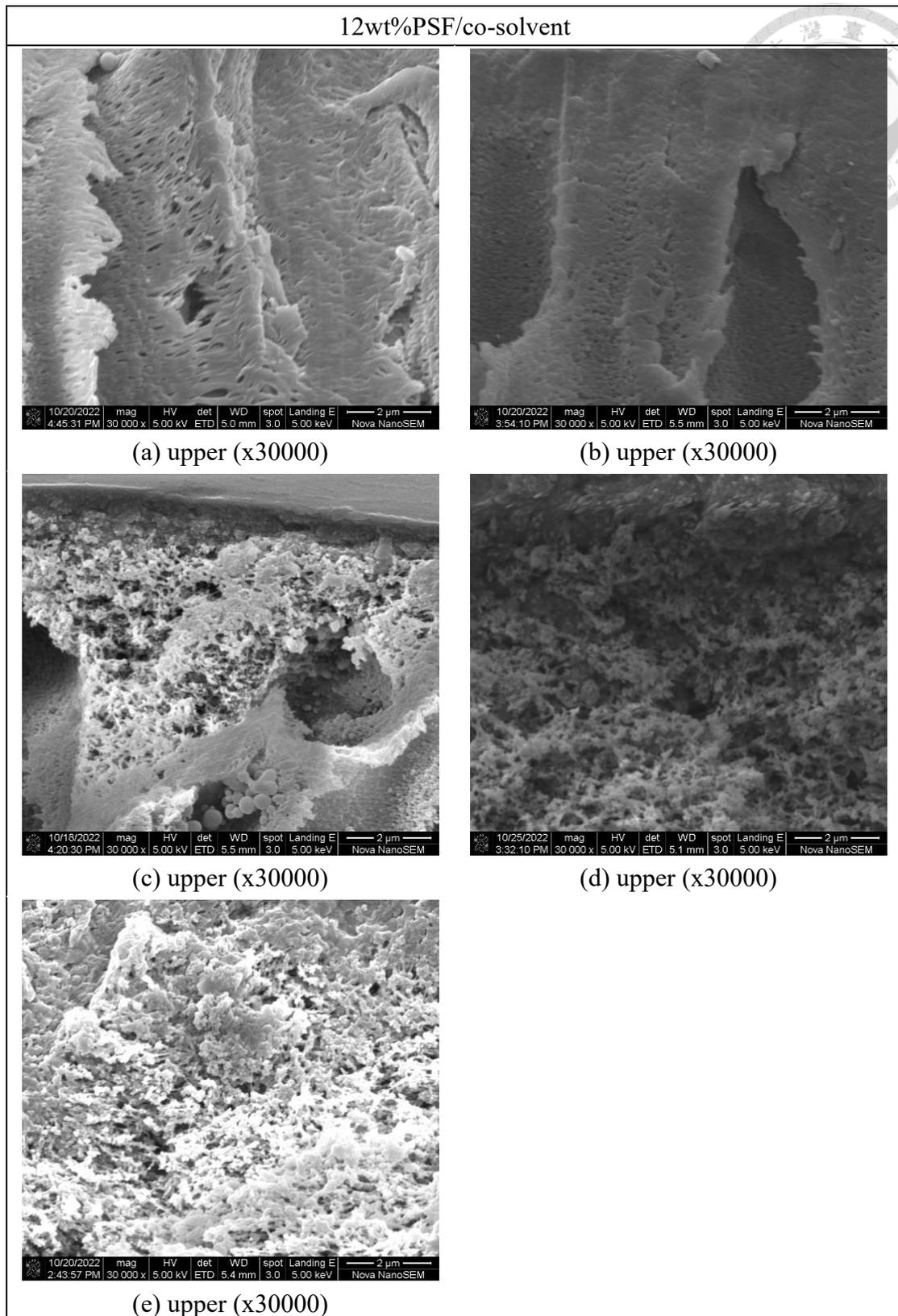


圖 3-41 12wt%PSF/co-solvent 系統之接近表層放大截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

3-3-2-2. 15PSF/co-solvent 系統的薄膜結構圖

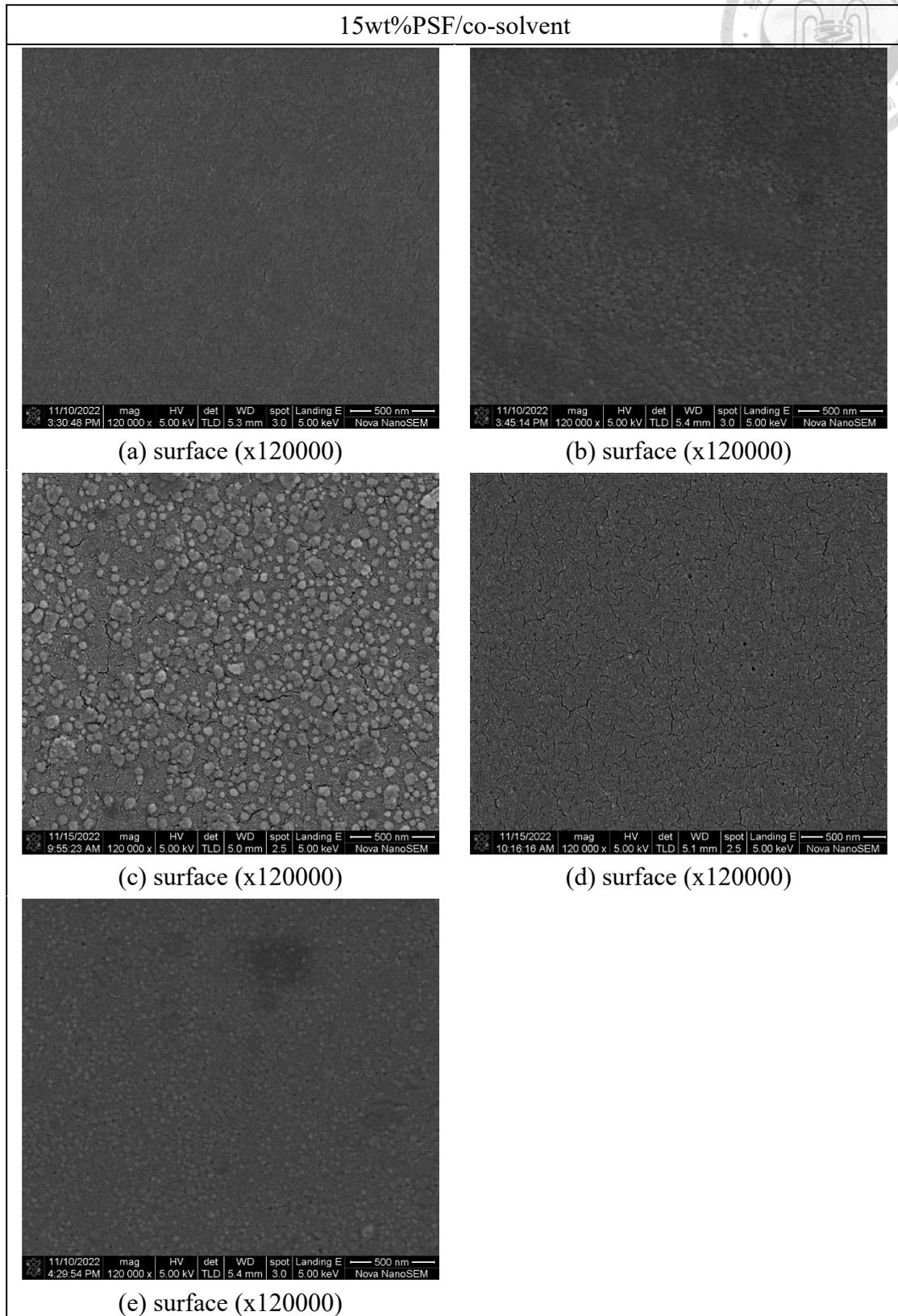


圖 3-42 15wt%PSF/co-solvent 系統之表面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

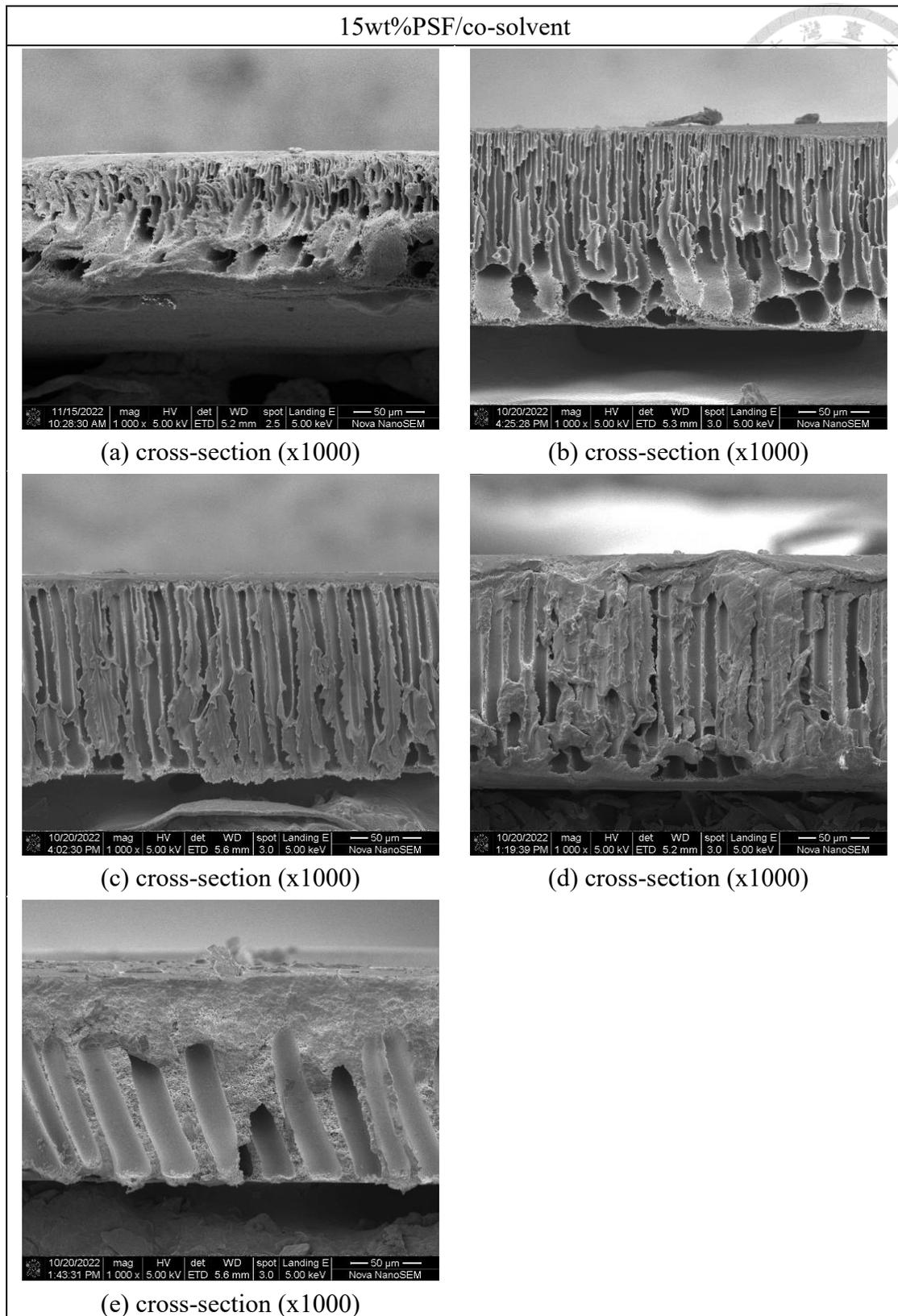


圖 3-43 15wt%PSF/co-solvent 系統之全截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

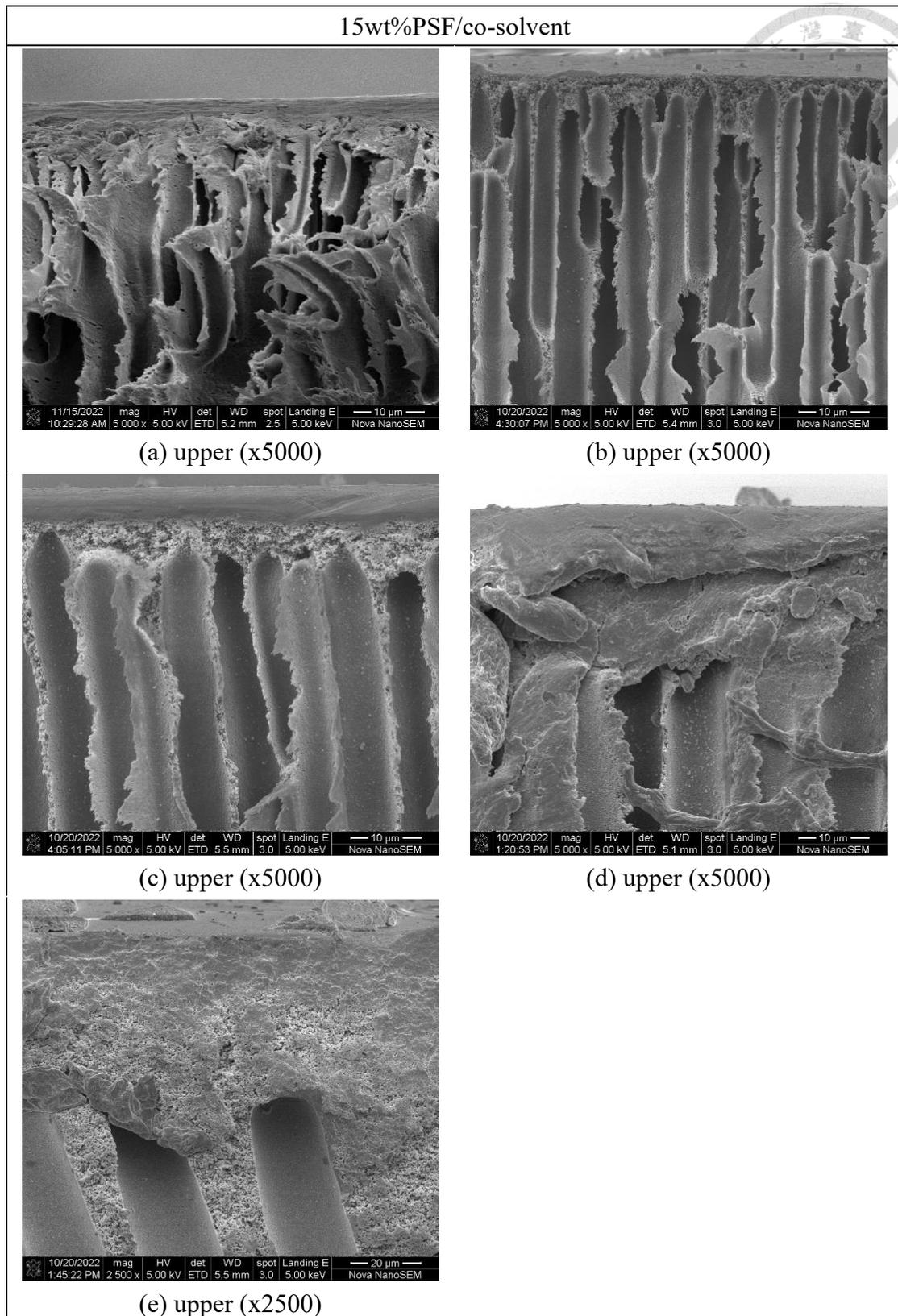


圖 3-44 15wt%PSF/co-solvent 系統之接近表層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

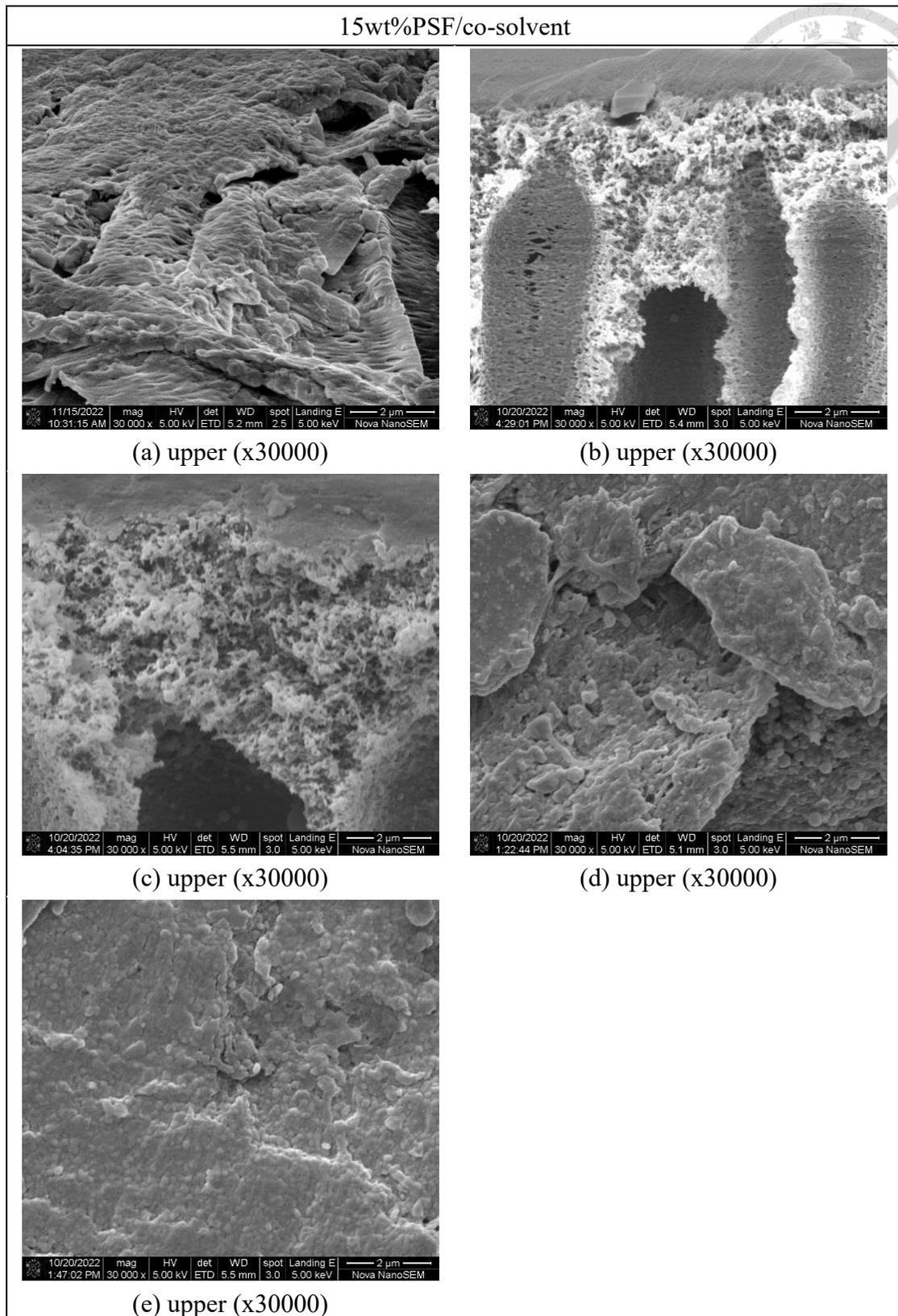


圖 3-45 15wt%PSF/co-solvent 系統之接近表層放大截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

3-3-2-3. 12PSF/co-solvent/5PEG 1k 系統的薄膜結構圖

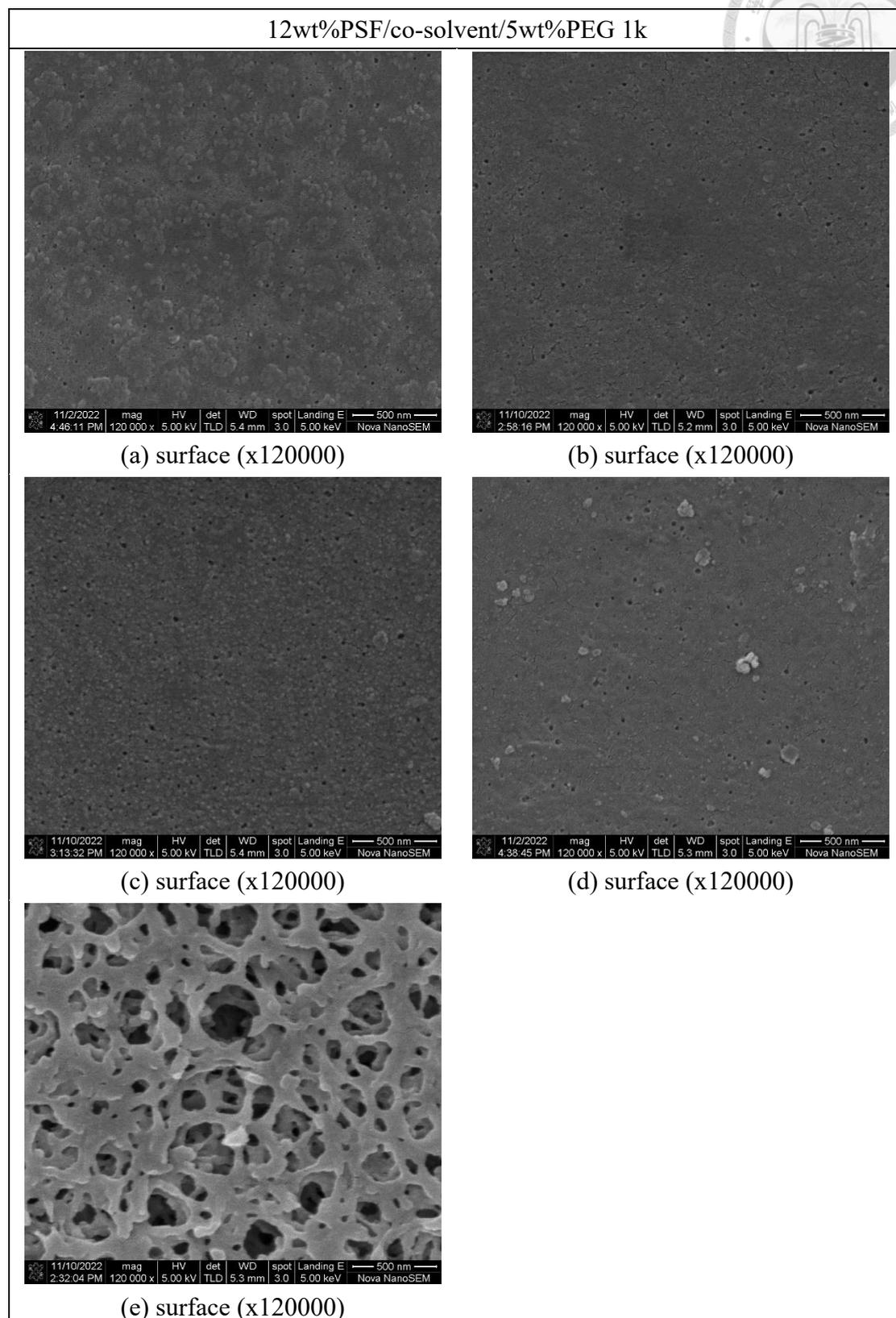
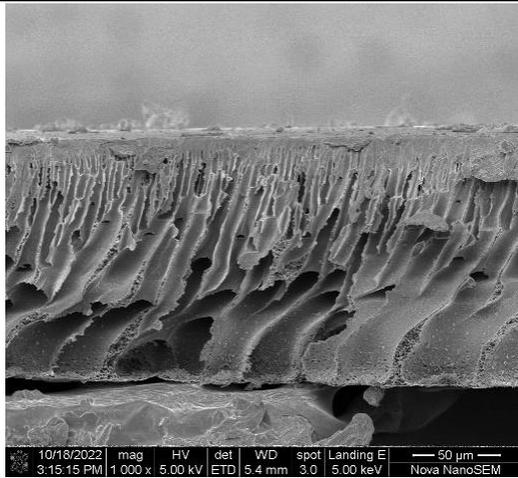


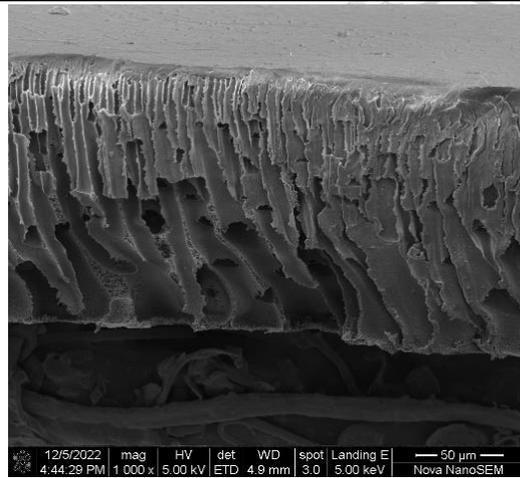
圖 3-46 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之表面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

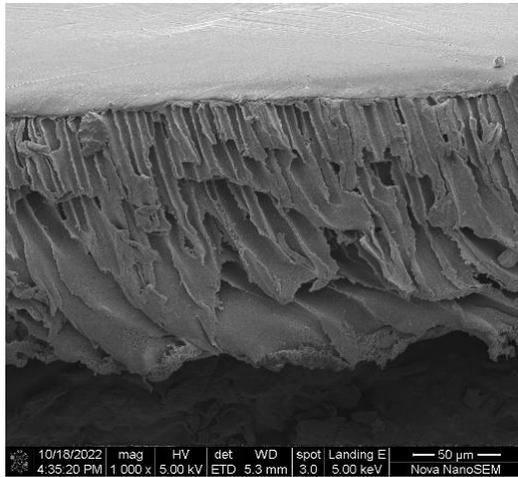
12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k



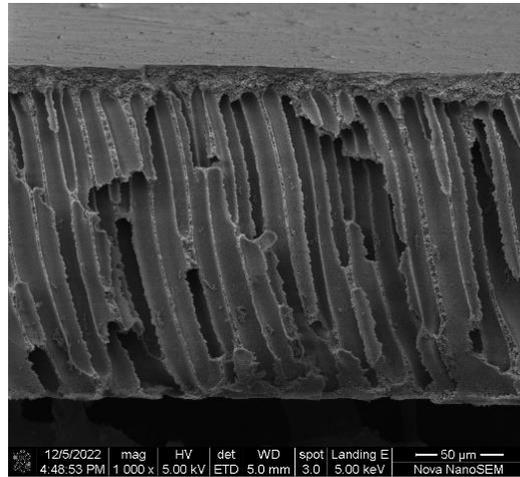
(a) cross-section (x1000)



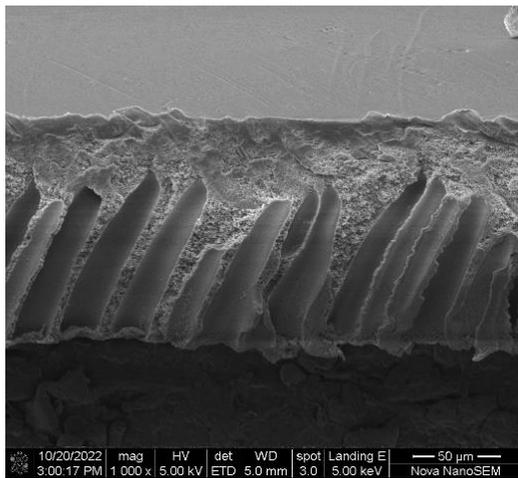
(b) cross-section (x1000)



(c) cross-section (x1000)



(d) cross-section (x1000)



(e) cross-section (x1000)

圖 3-47 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之全截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

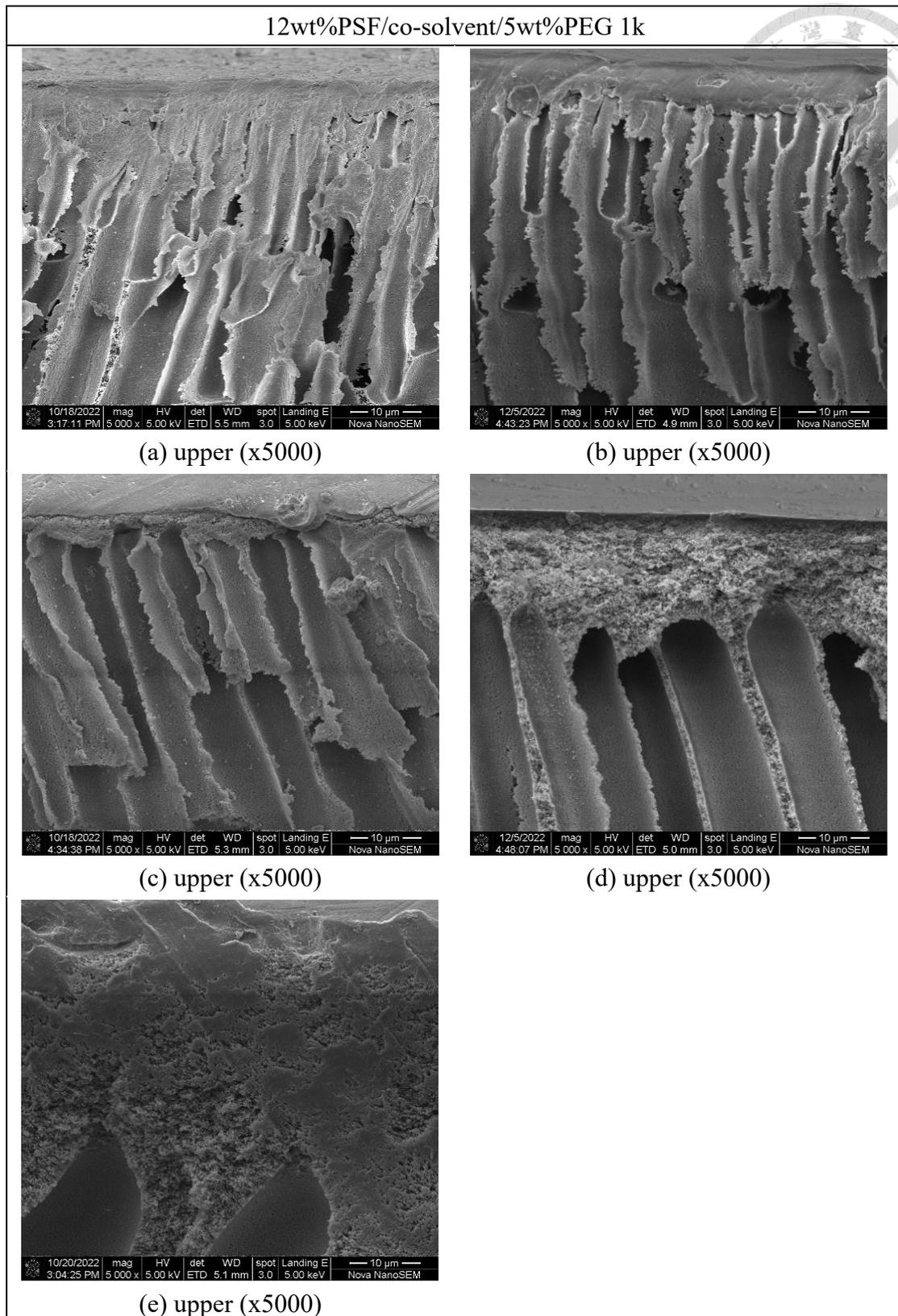


圖 3-48 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近表層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

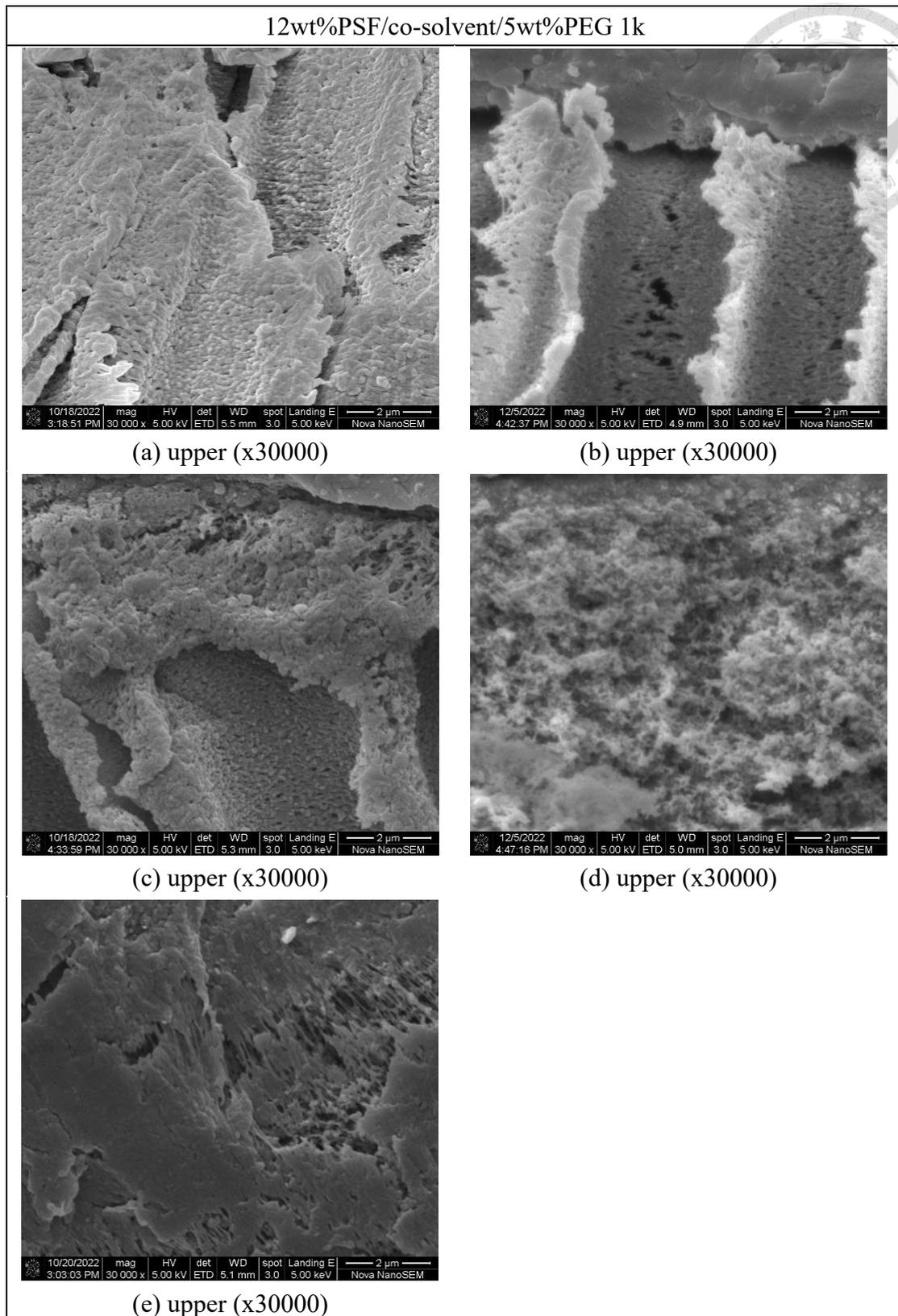


圖 3-49 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近表層放大截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

3-3-2-4. 15PSF/co-solvent/5PEG 1k 系統的薄膜結構圖

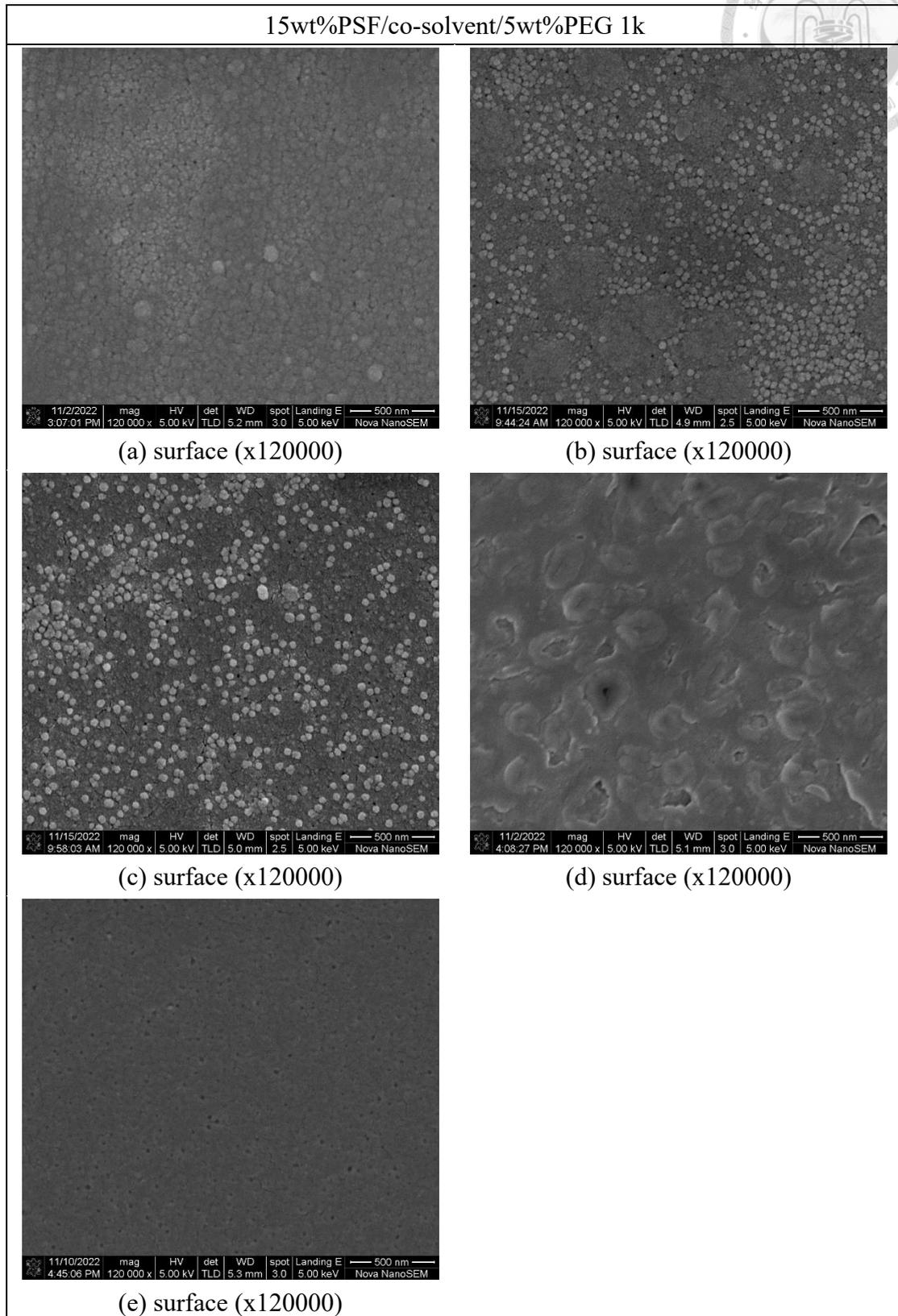


圖 3-50 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之表面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

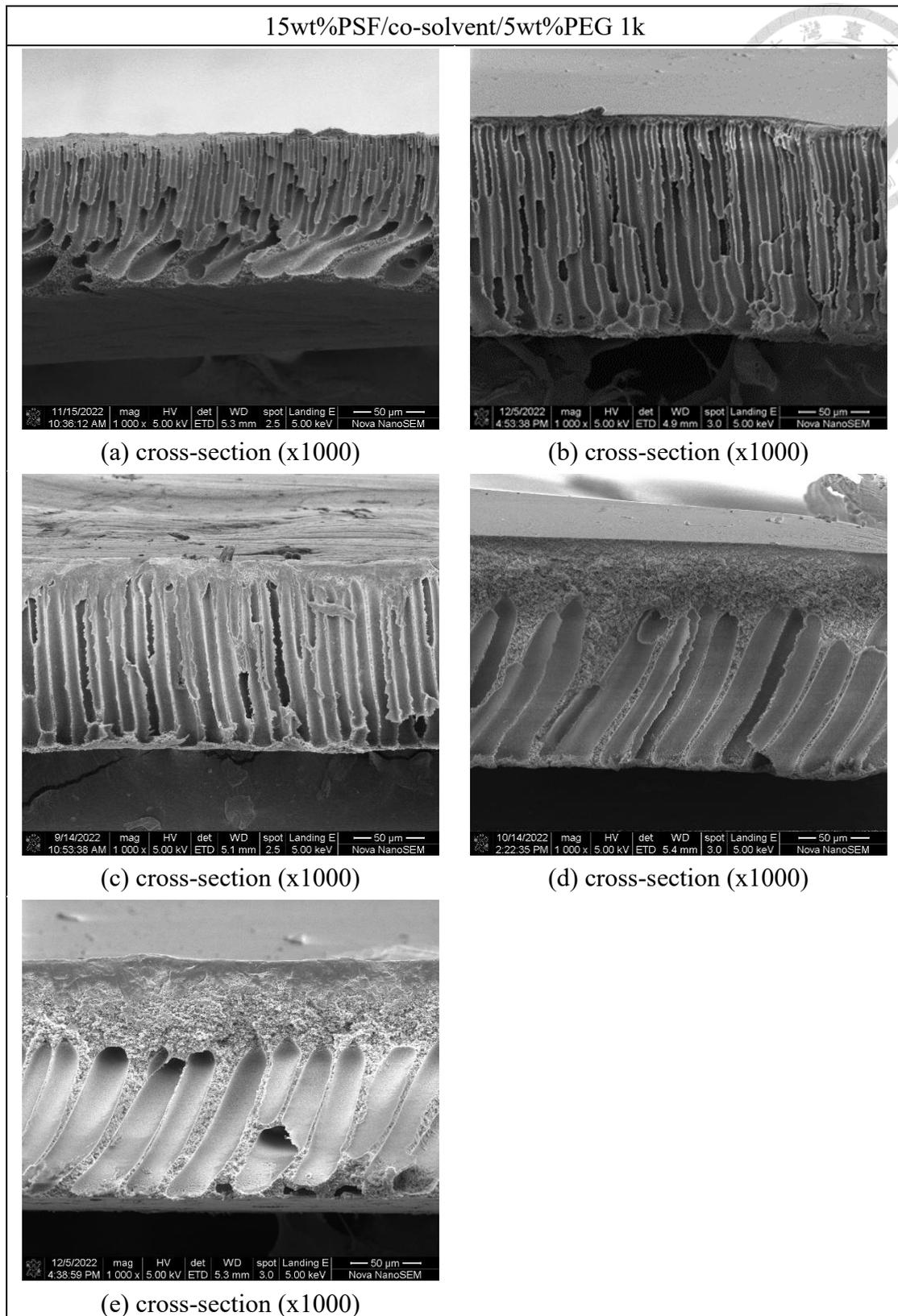


圖 3-51 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之全截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

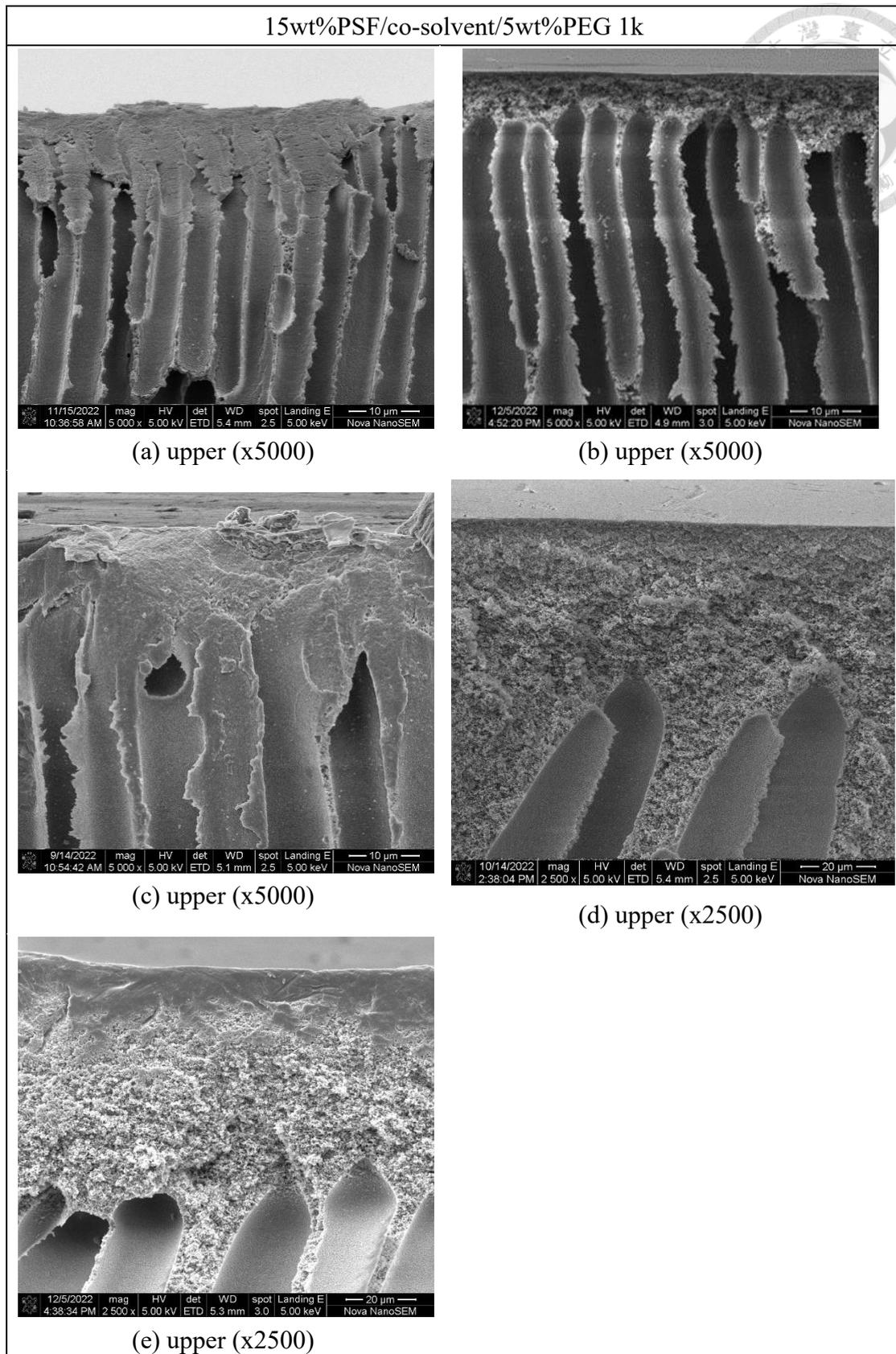


圖 3-52 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近表層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

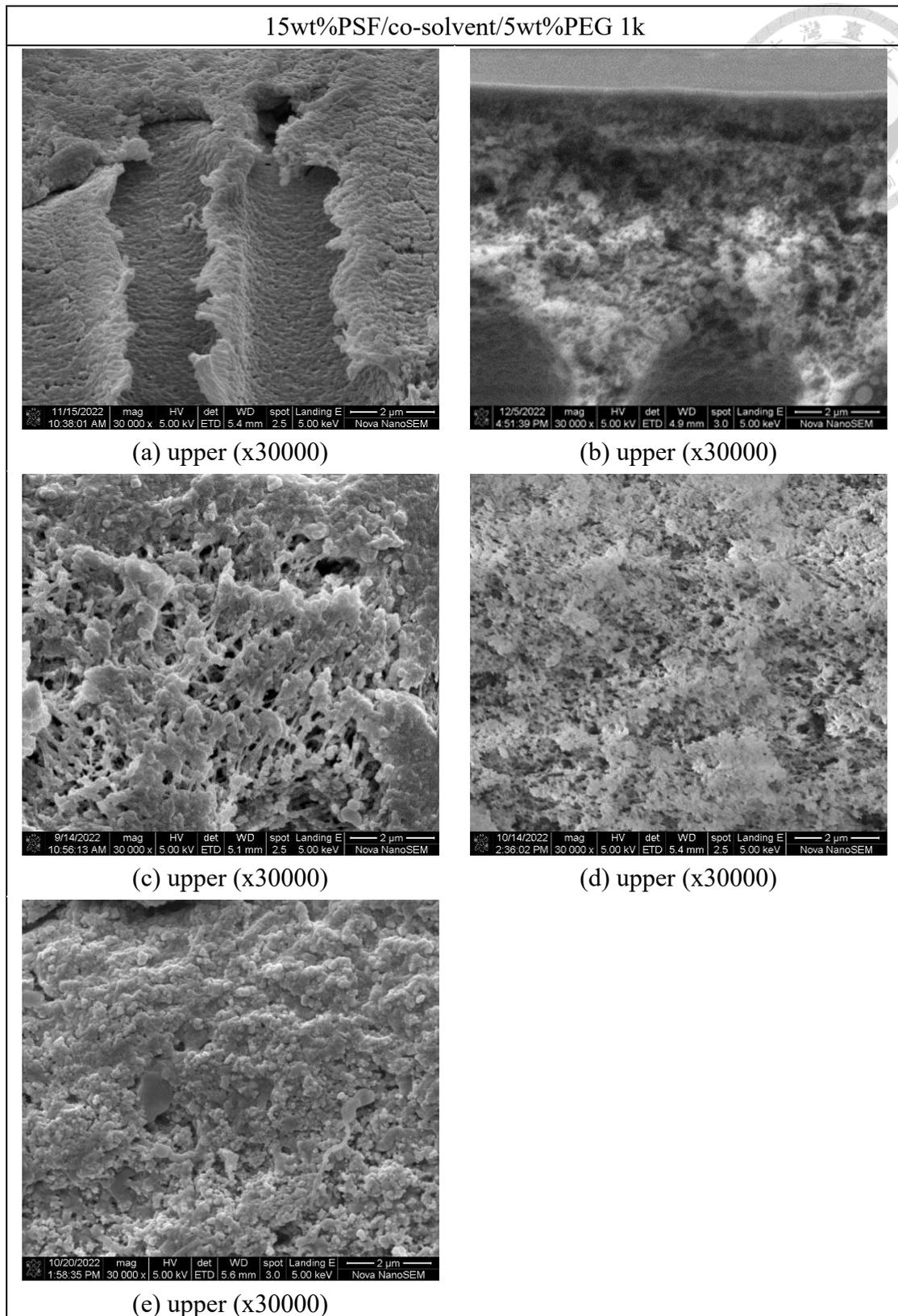


圖 3-53 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近表層放大截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

3-3-2-5. 12PSF/co-solvent/5PEG 8k 系統的薄膜結構圖

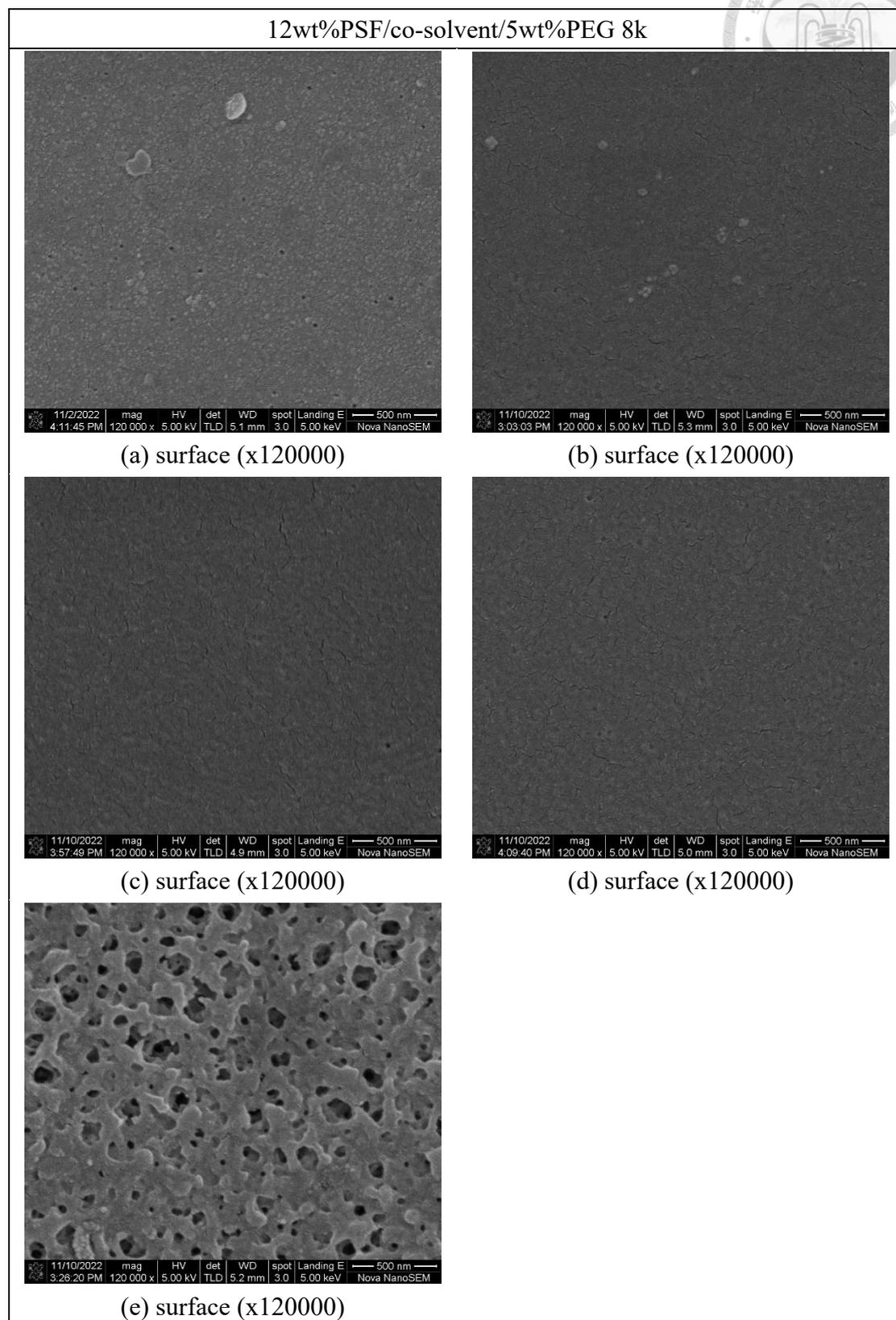
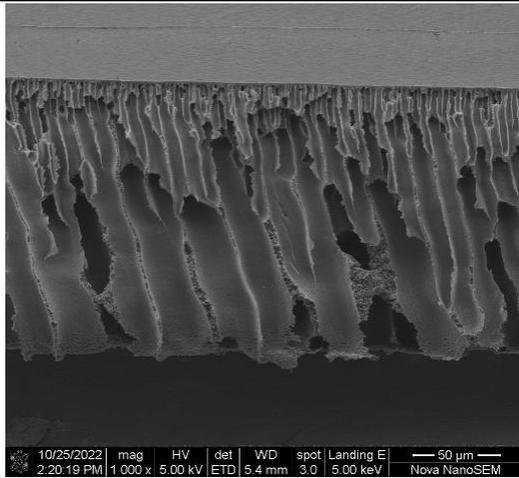


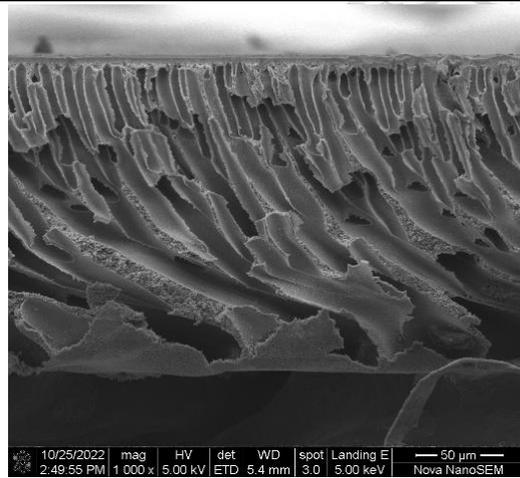
圖 3-54 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之表面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

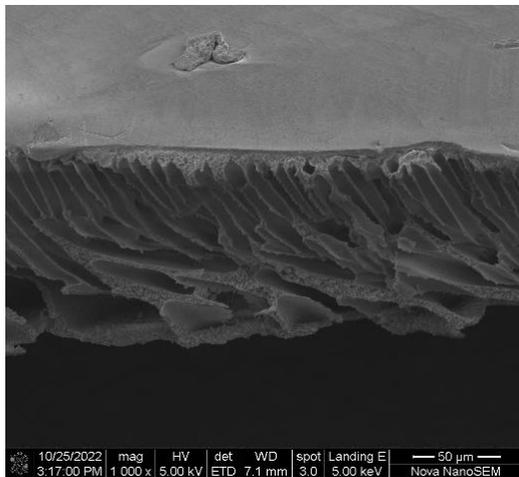
12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k



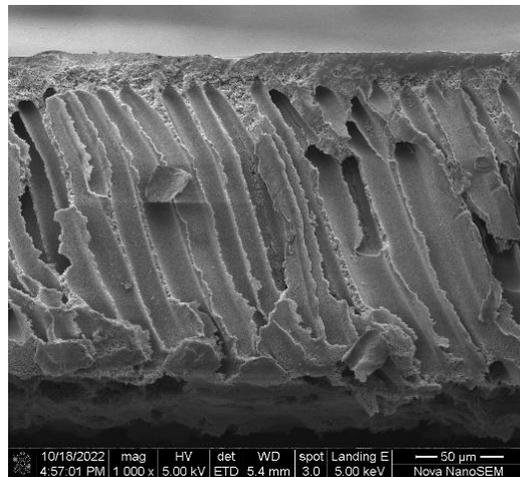
(a) cross-section (x1000)



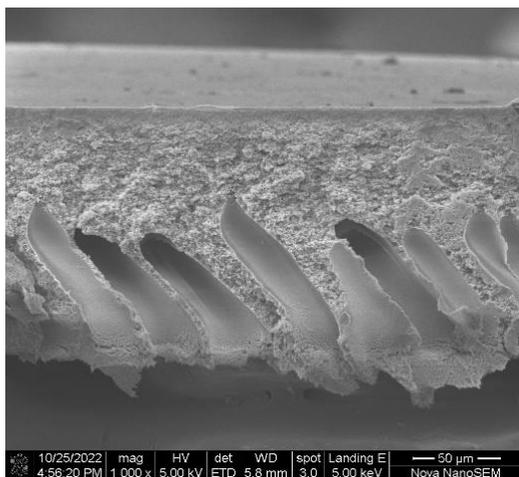
(b) cross-section (x1000)



(c) cross-section (x1000)



(d) cross-section (x1000)



(e) cross-section (x1000)

圖 3-55 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之全截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

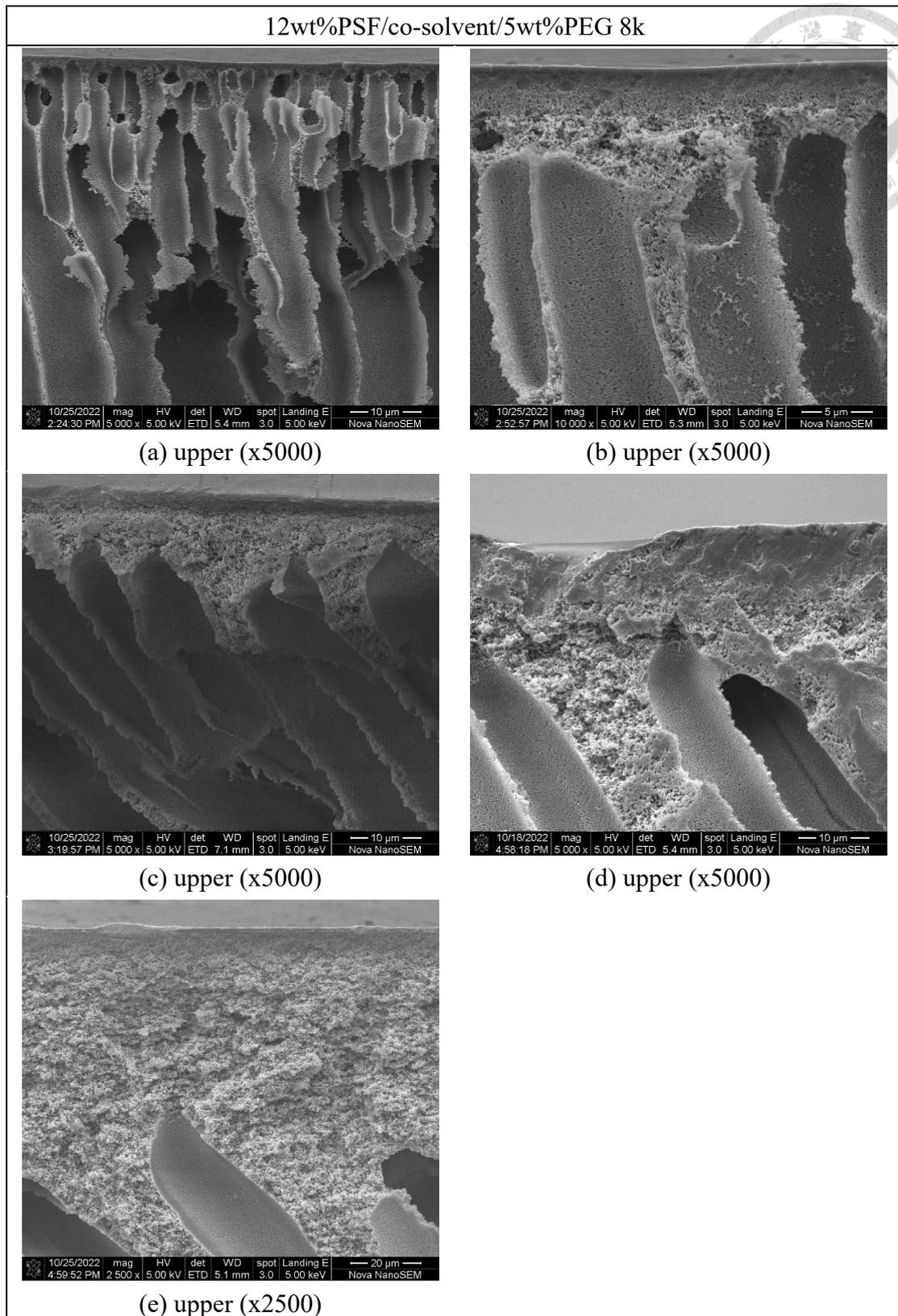


圖 3-56 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近表層截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

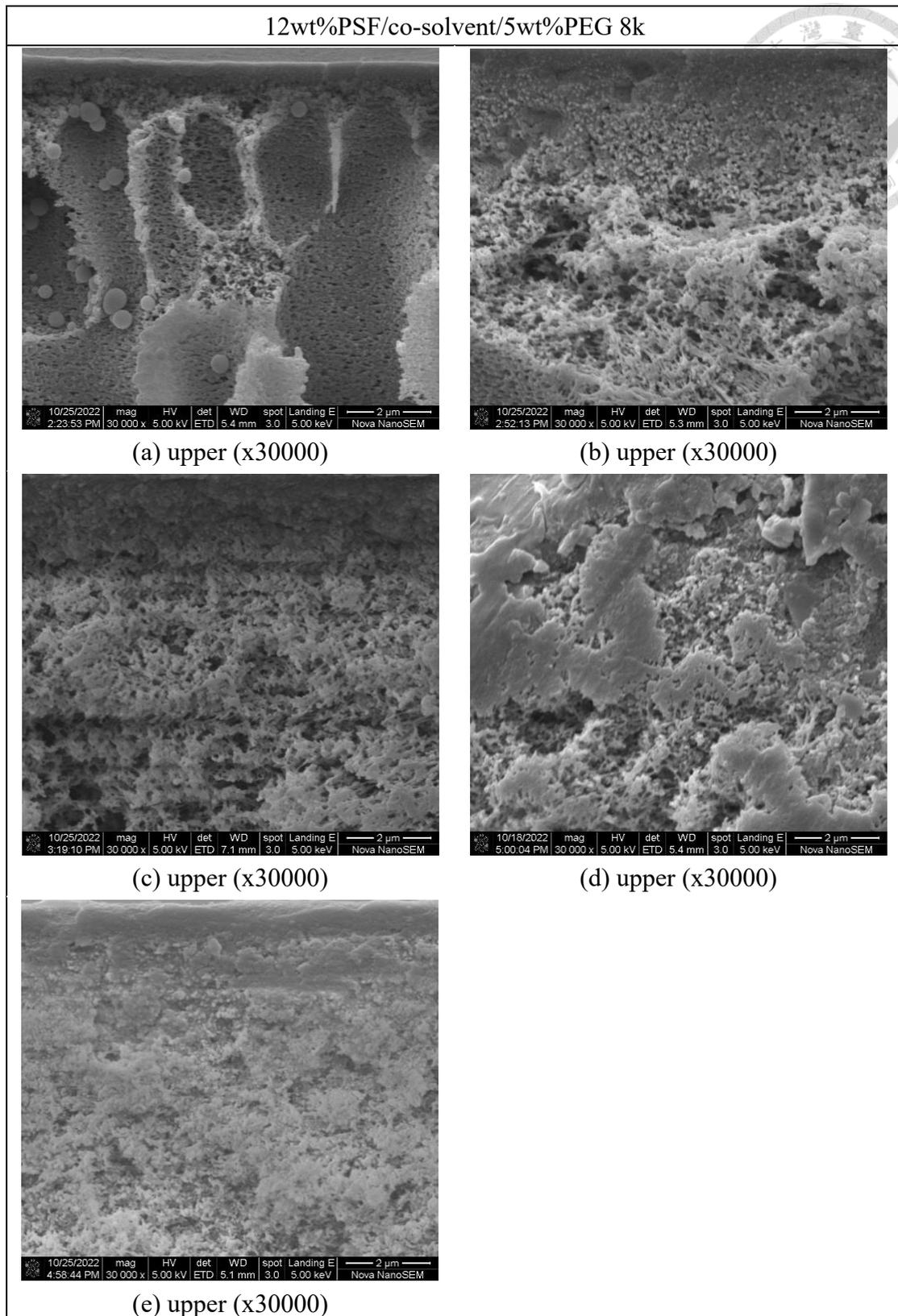


圖 3-57 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近表層放大截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

3-3-2-6. 15PSF/co-solvent/5PEG 8k 系統的薄膜結構圖

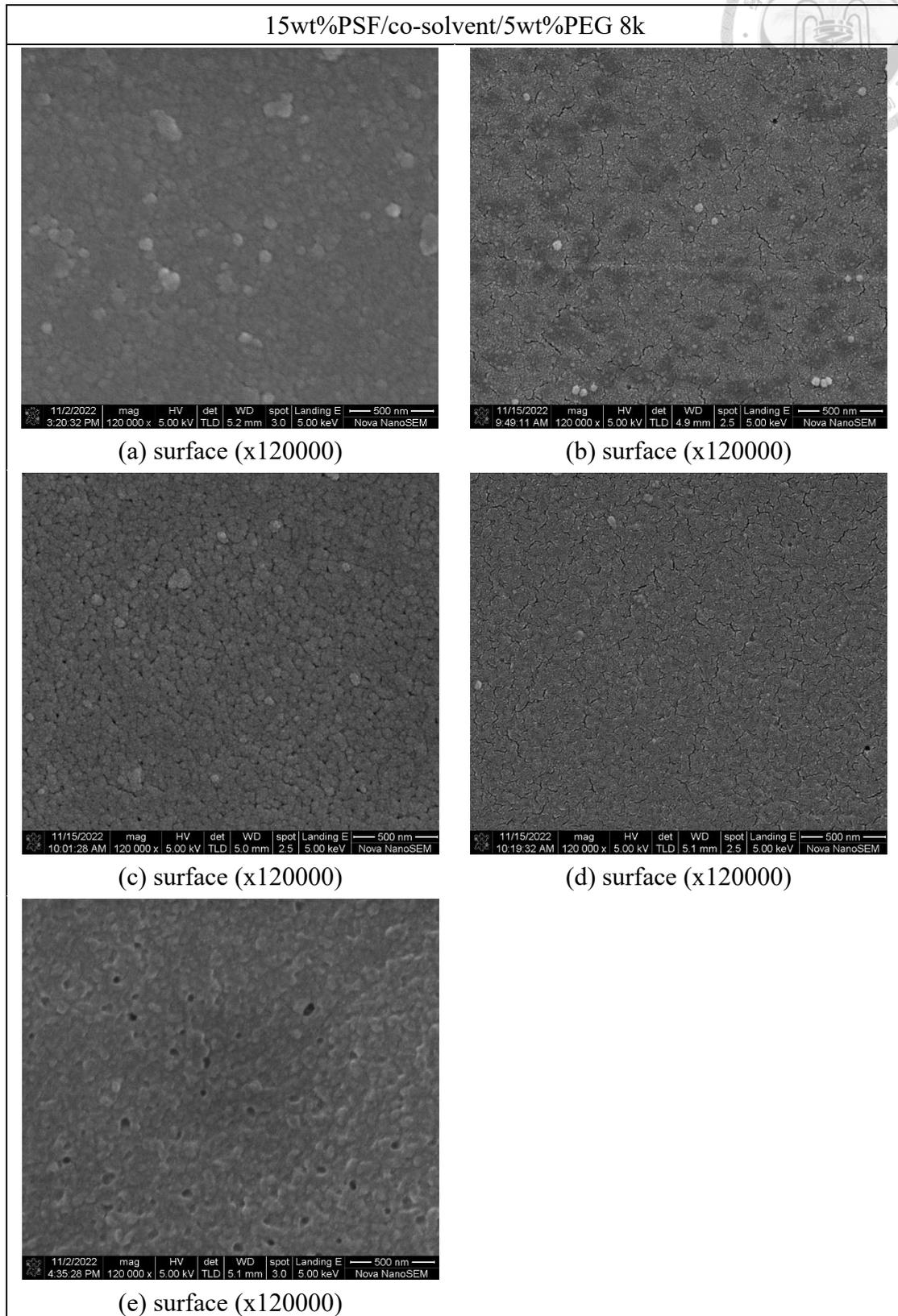
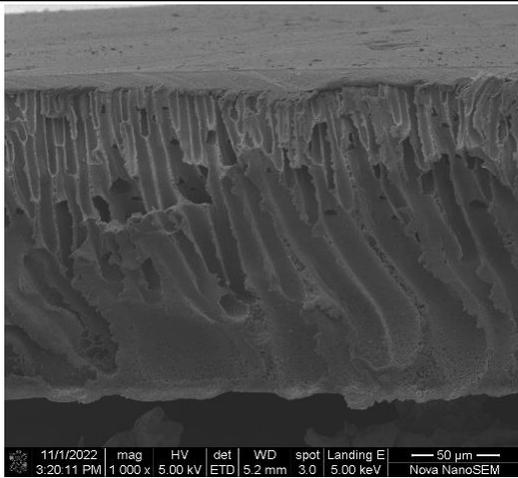


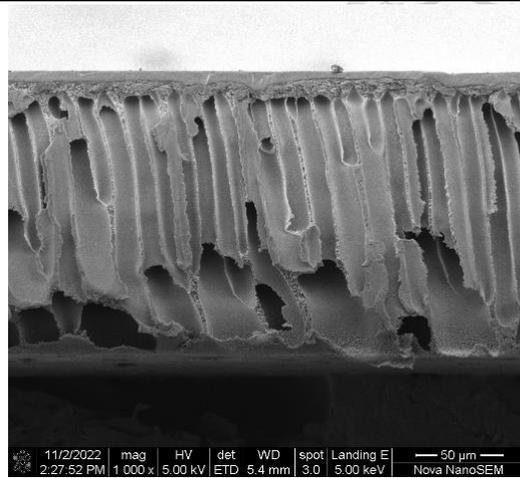
圖 3-58 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之表面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

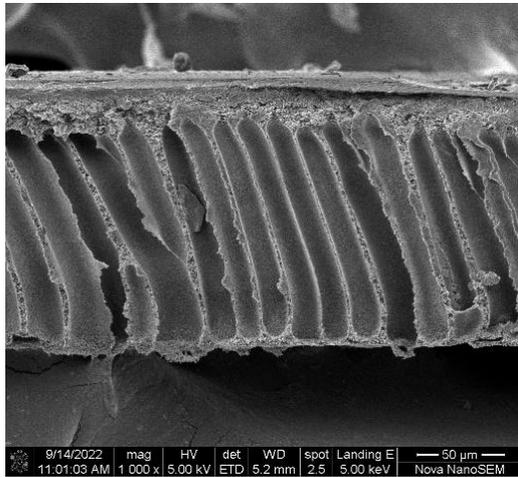
15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k



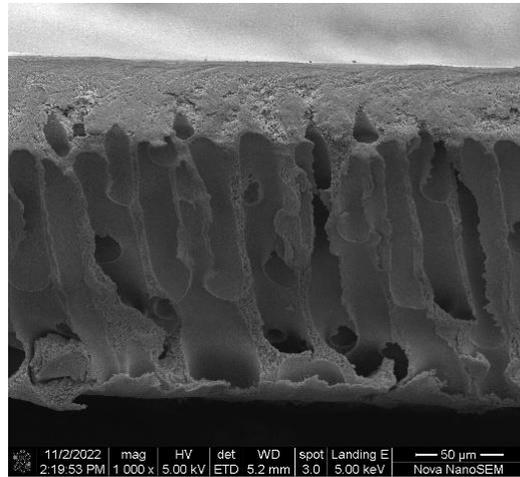
(a) cross-section (x1000)



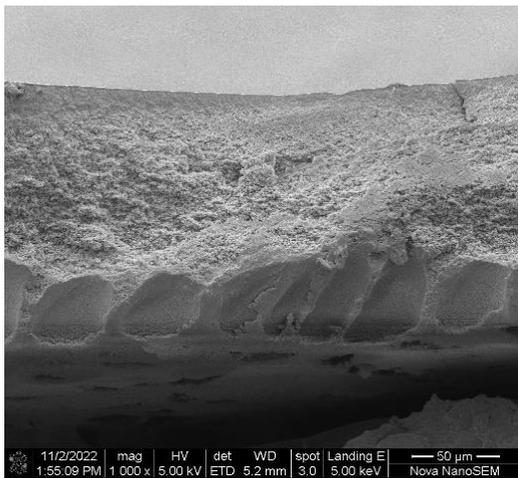
(b) cross-section (x1000)



(c) cross-section (x1000)



(d) cross-section (x1000)

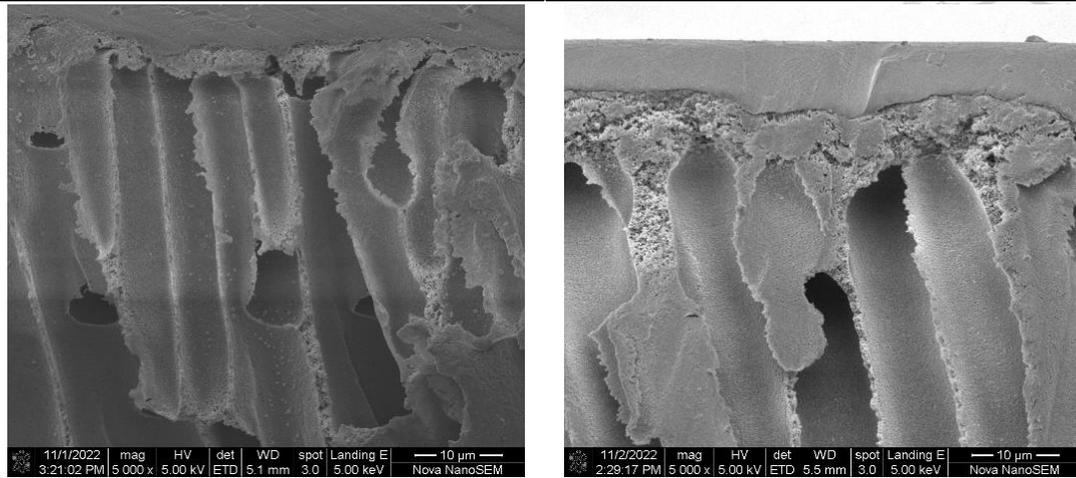


(e) cross-section (x1000)

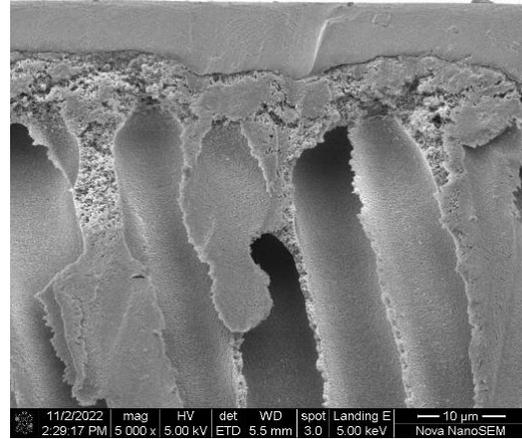
圖 3-59 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之全截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

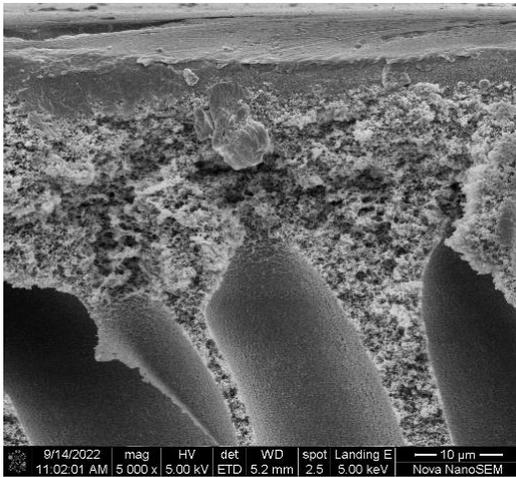
15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k



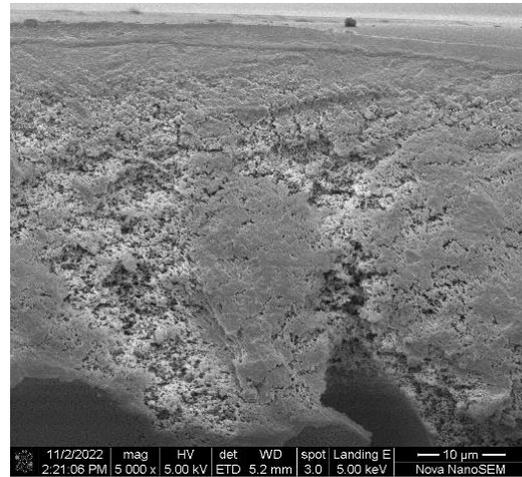
(a) upper (x5000)



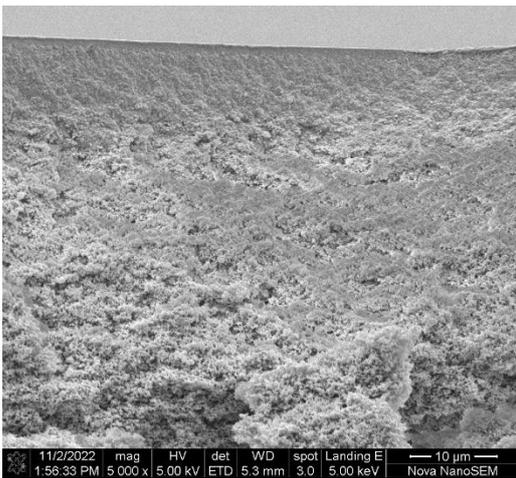
(b) upper (x5000)



(c) upper (x5000)



(d) upper (x5000)



(e) upper (x5000)

圖 3-60 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近表層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

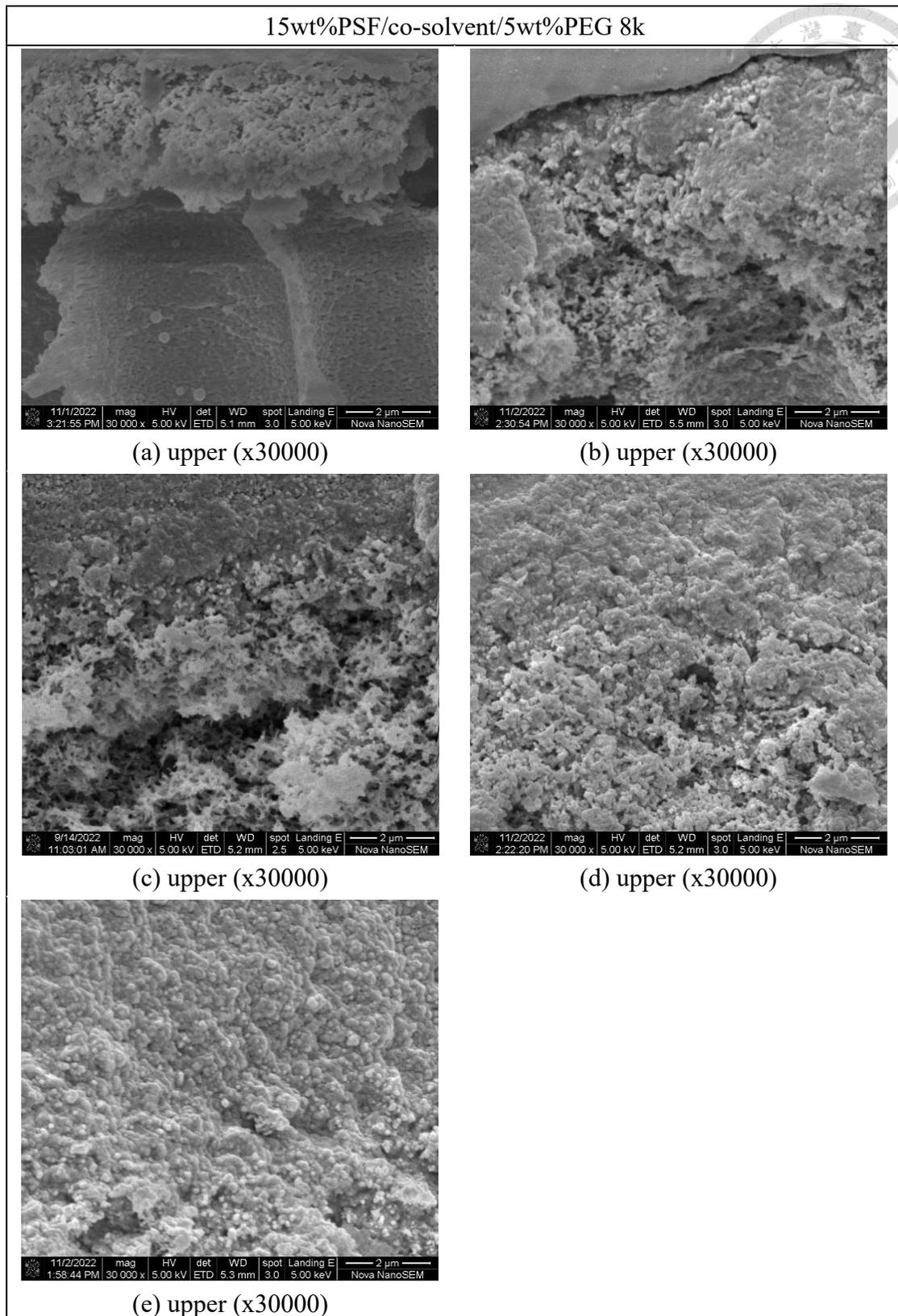


圖 3-61 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近表層放大截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

3-3-2-7. 12PSF/co-solvent/5PEG 100k 系統的薄膜結構圖

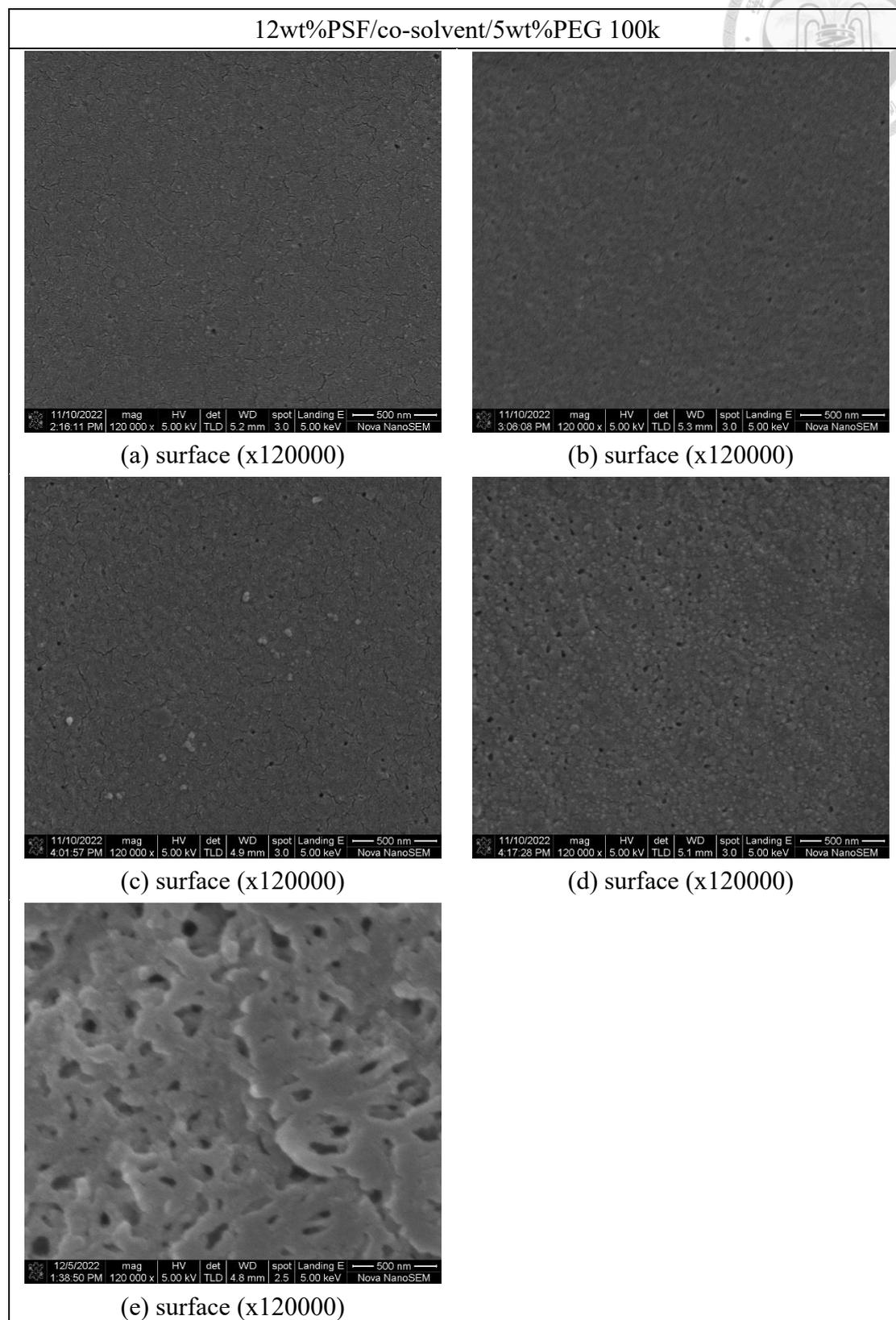
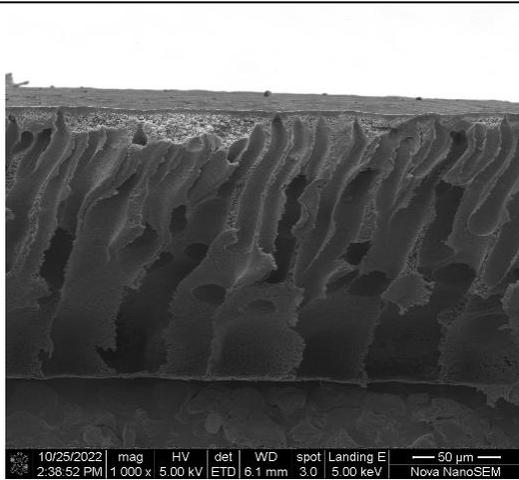


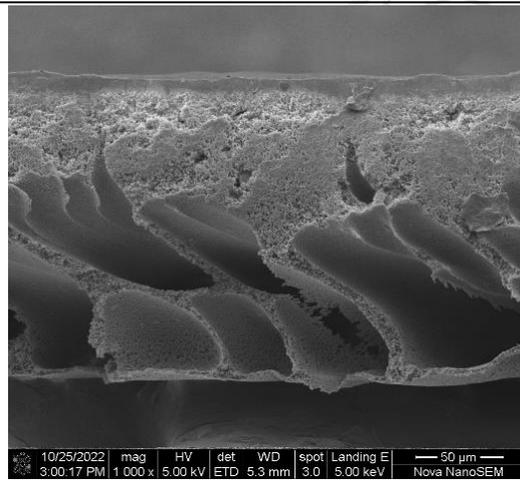
圖 3-62 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之表面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

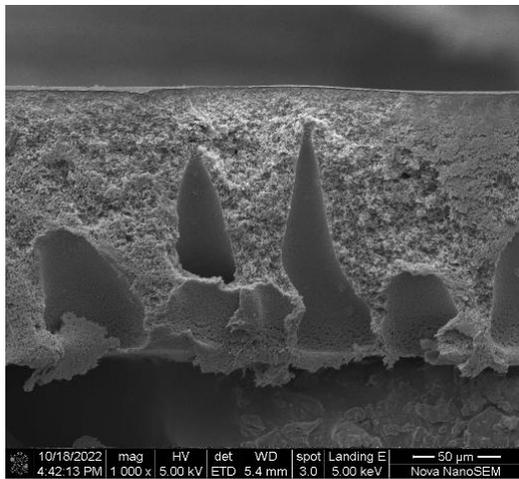
12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k



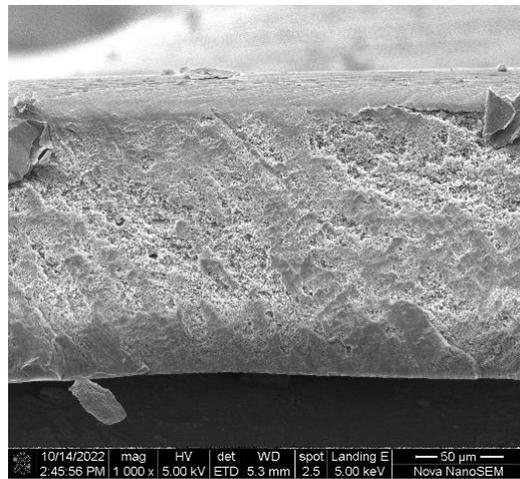
(a) cross-section (x1000)



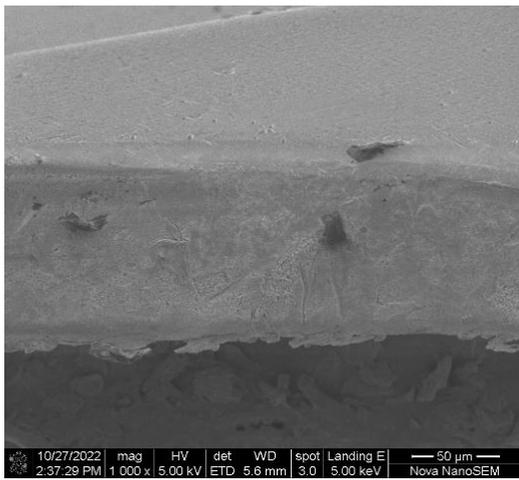
(b) cross-section (x1000)



(c) cross-section (x1000)



(d) cross-section (x1000)



(e) cross-section (x1000)

圖 3-63 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之全截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

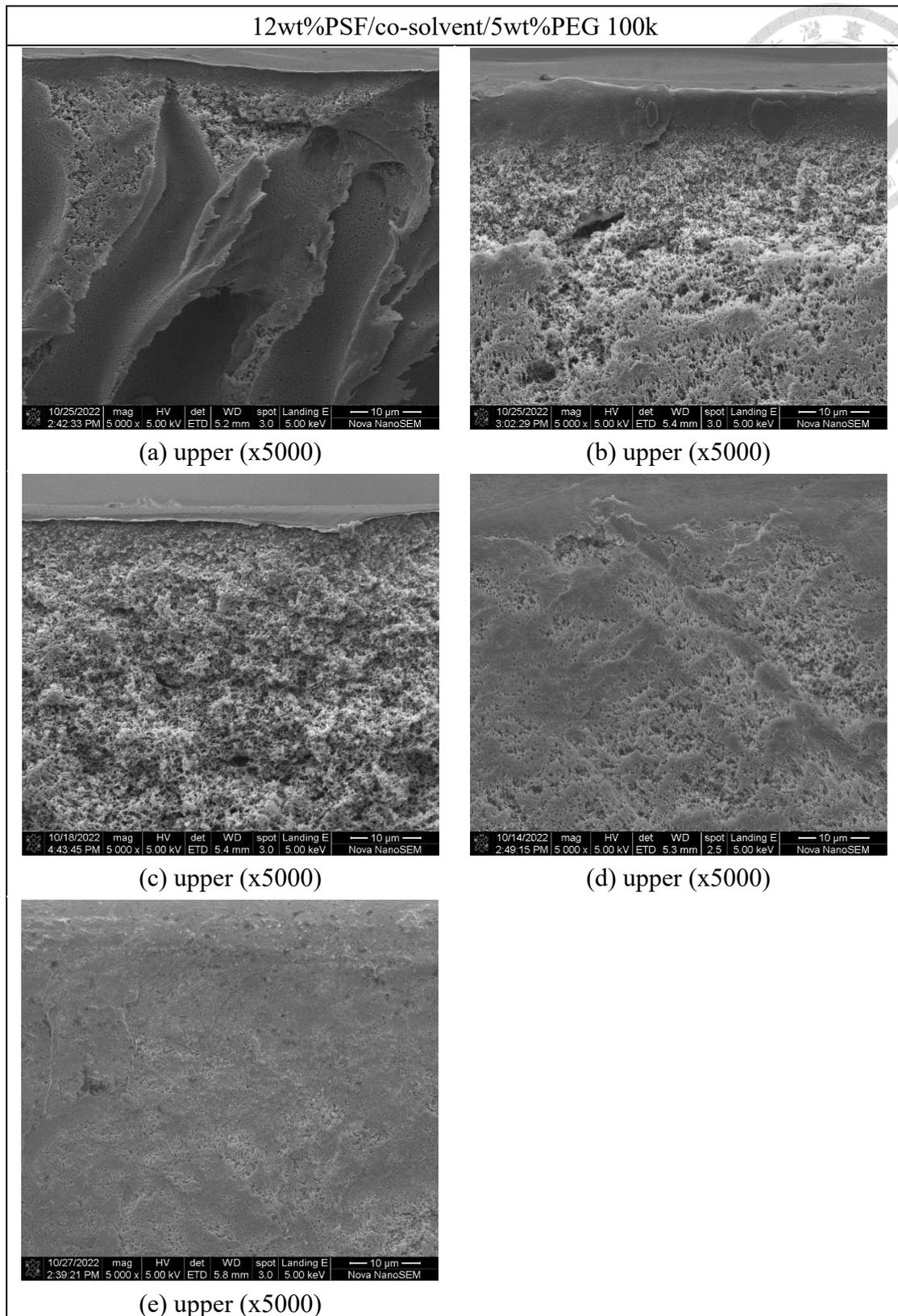


圖 3-64 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近表層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

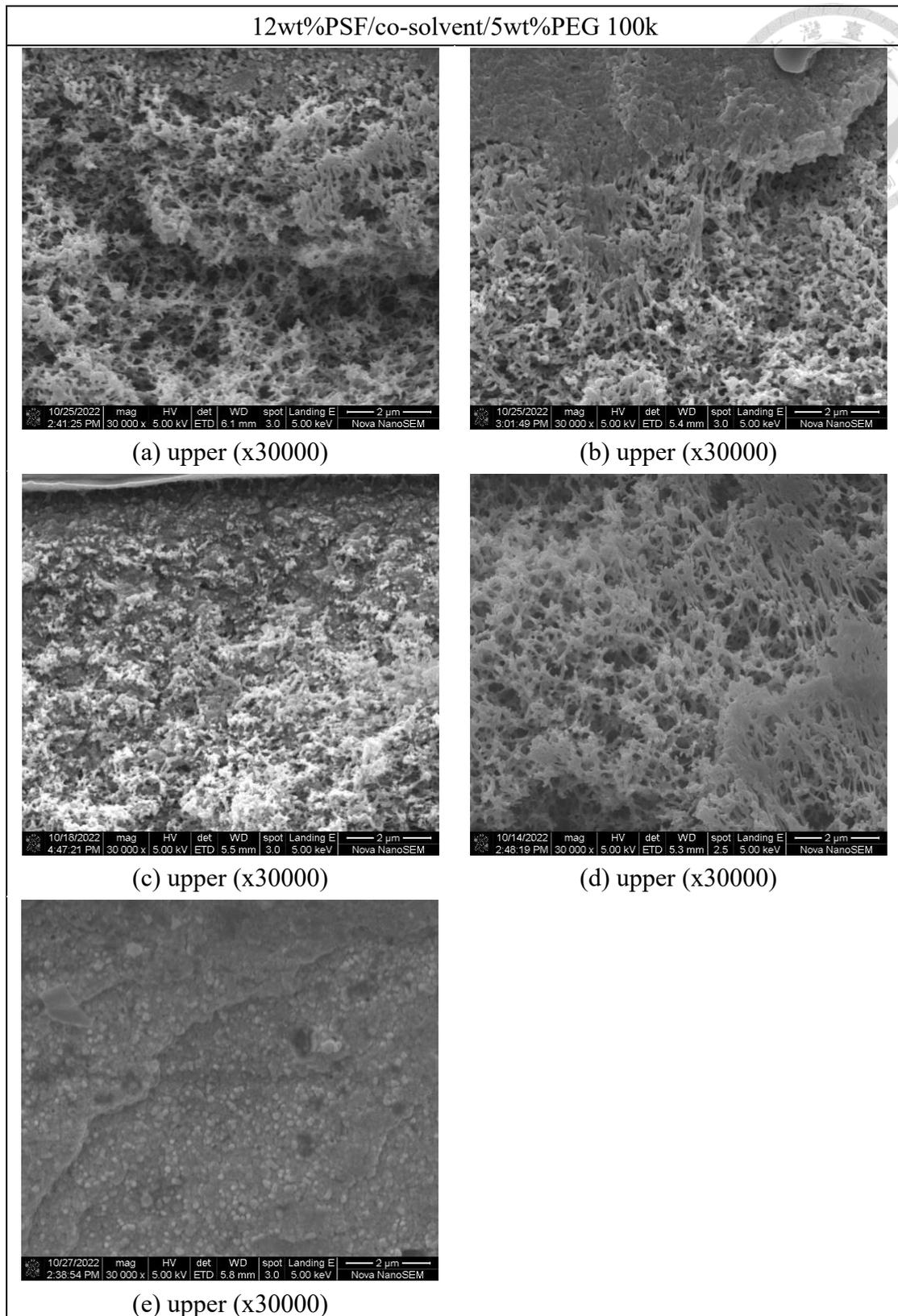


圖 3-65 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近表層放大截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

3-3-2-8. 15PSF/co-solvent/5PEG 100k 系統的薄膜結構圖

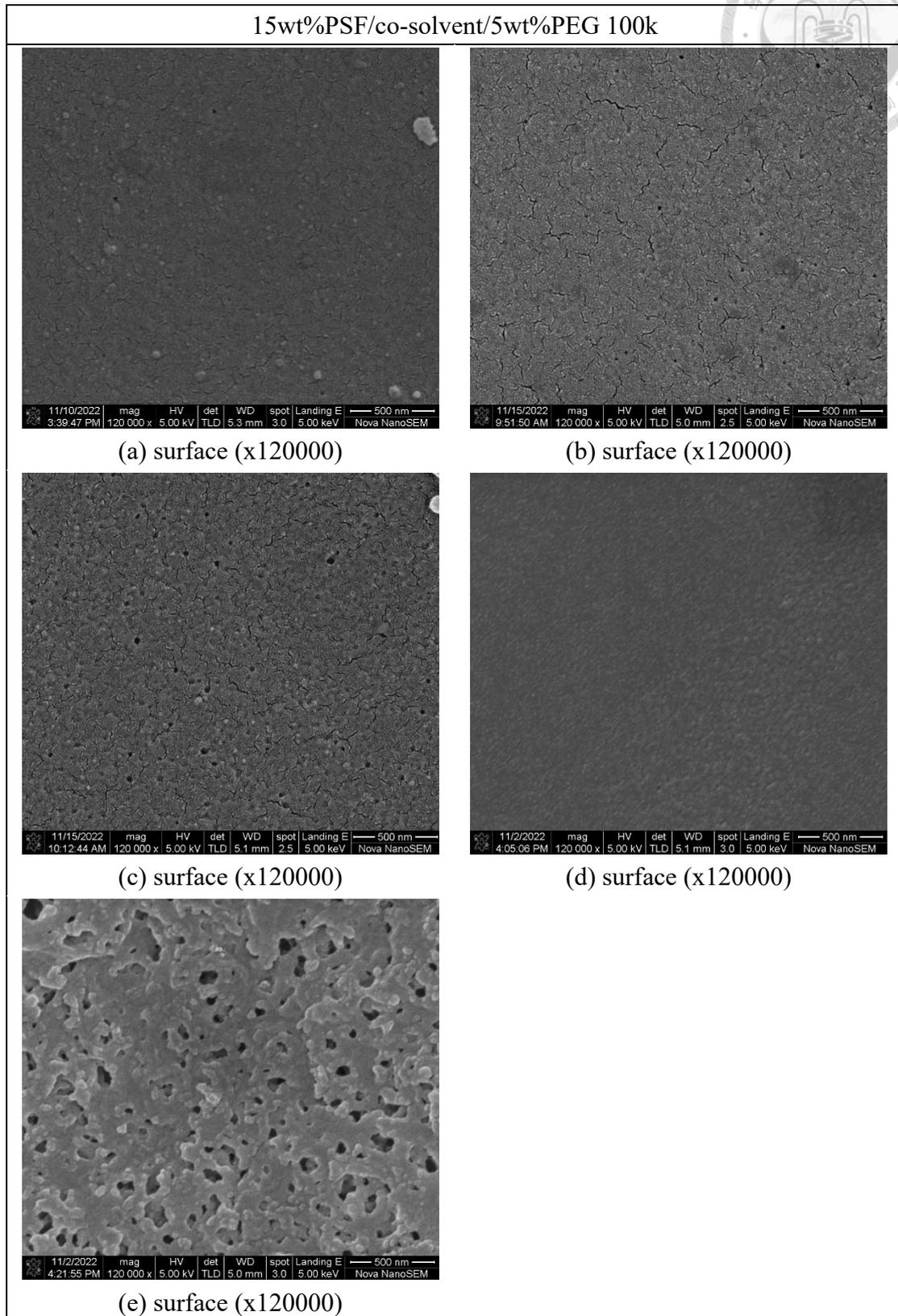
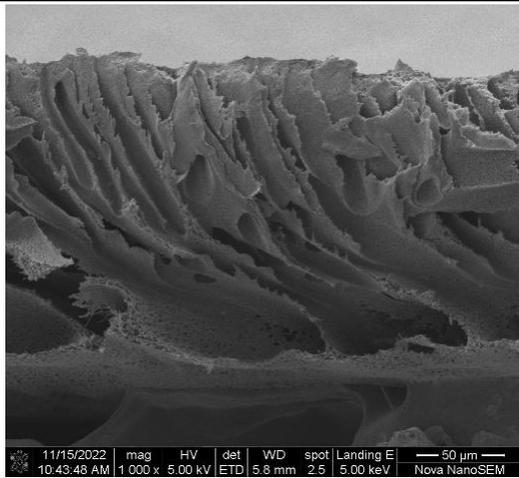


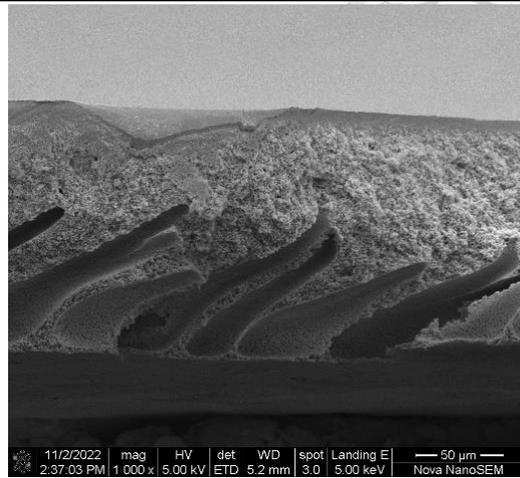
圖 3-66 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之表面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

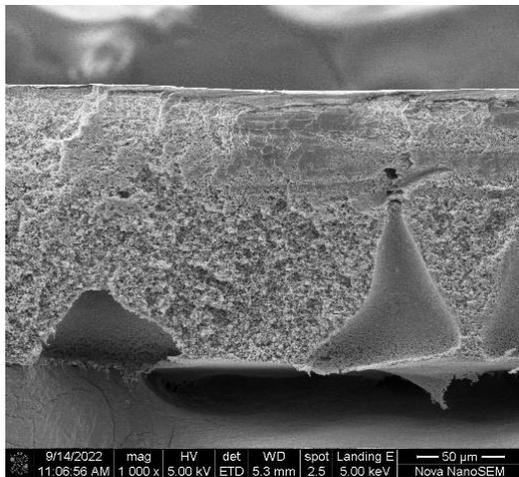
15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k



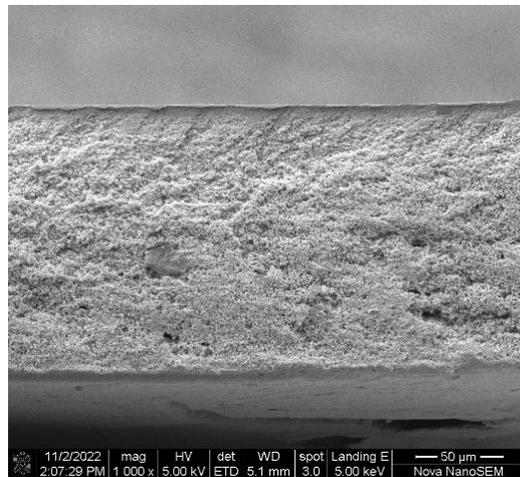
(a) cross-section (x1000)



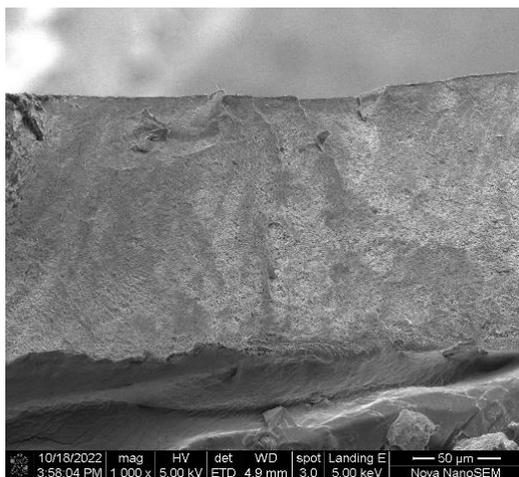
(b) cross-section (x1000)



(c) cross-section (x1000)



(d) cross-section (x1000)

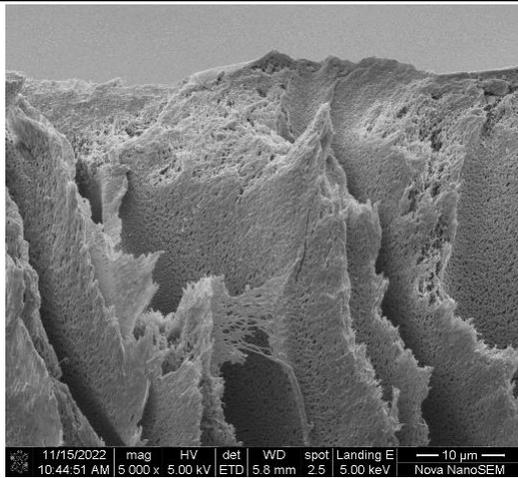


(e) cross-section (x1000)

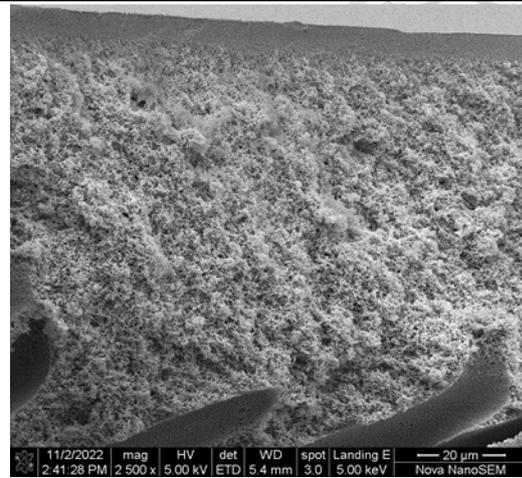
圖 3-67 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之全截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

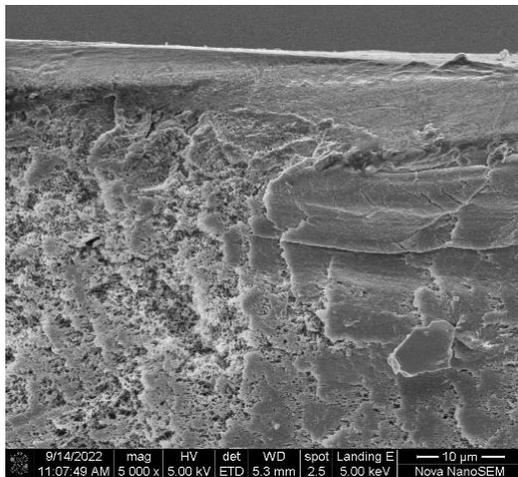
15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k



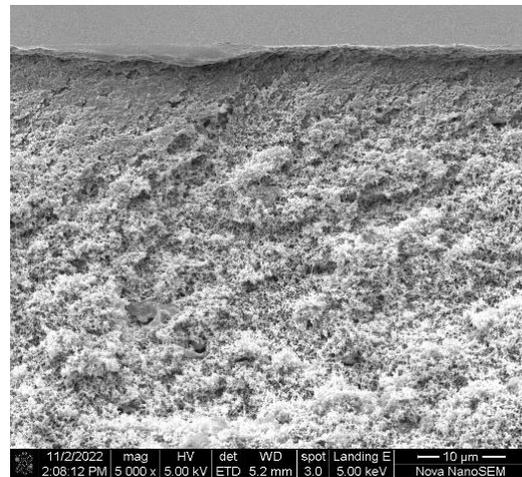
(a) upper (x5000)



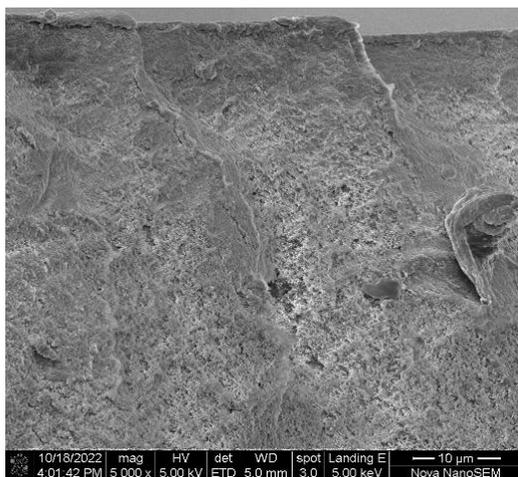
(b) upper (x2500)



(c) upper (x5000)



(d) upper (x5000)

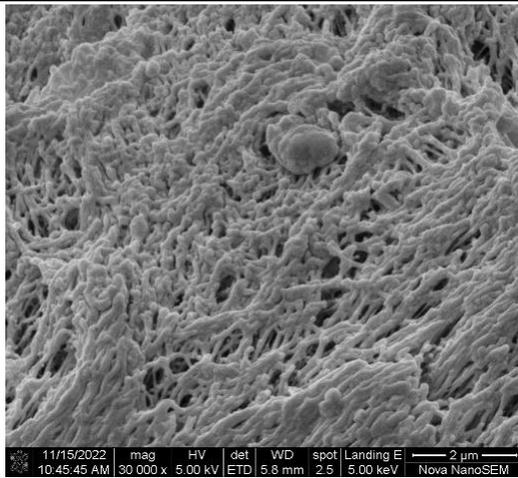


(e) upper (x5000)

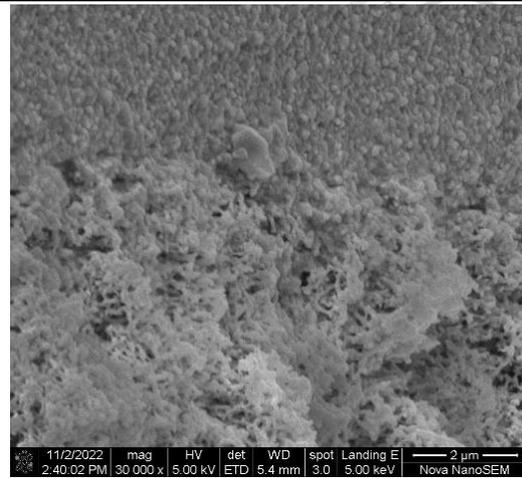
圖 3-68 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近表層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

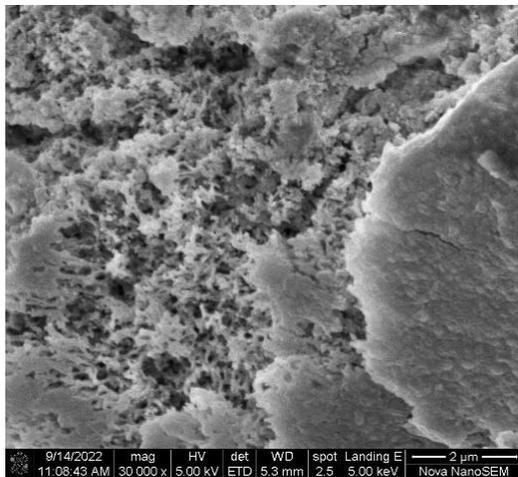
15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k



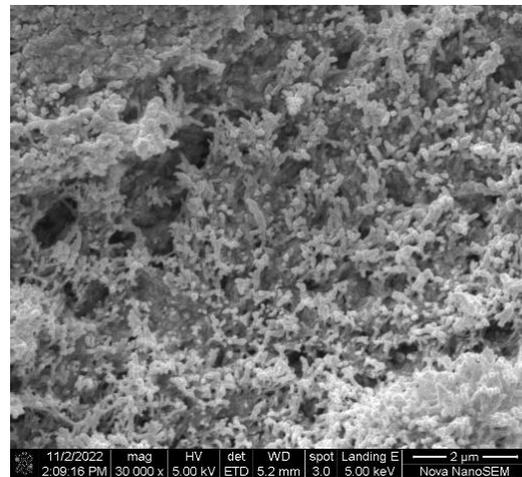
(a) upper (x30000)



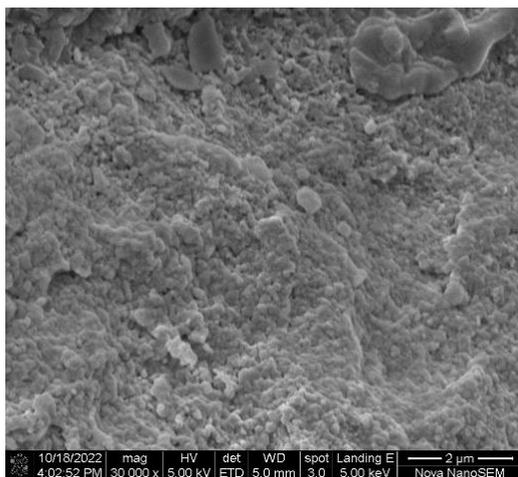
(b) upper (x30000)



(c) upper (x30000)



(d) upper (x30000)



(e) upper (x30000)

圖 3-69 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近表層放大截面結構。
共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。



3-3-3. 共溶劑系統薄膜的過濾效能討論

在上個章節中，我們從 SEM 圖觀察到在有添加劑且溶劑為純 2P 的情況下才會出現明顯的表面孔洞結構，然而，我們下圖 3-70 可以看到，在 12PSF/5PEG 系統下，當溶劑中 2P 濃度到 75% 時，其表面截留率就已經低於 80%，甚至在添加 100k 的 PEG 系統中，2P 濃度在 50% 時表面截留率僅 66%，如圖 3-70(d) 所示。這些現象顯示出 2P 濃度在 50 至 75% 的時候就有比 Lysozyme 直徑(約 3.5 至 3.8 nm)還要大的表面孔洞生成，只是孔洞可能過小，無法從 SEM 圖上觀察。

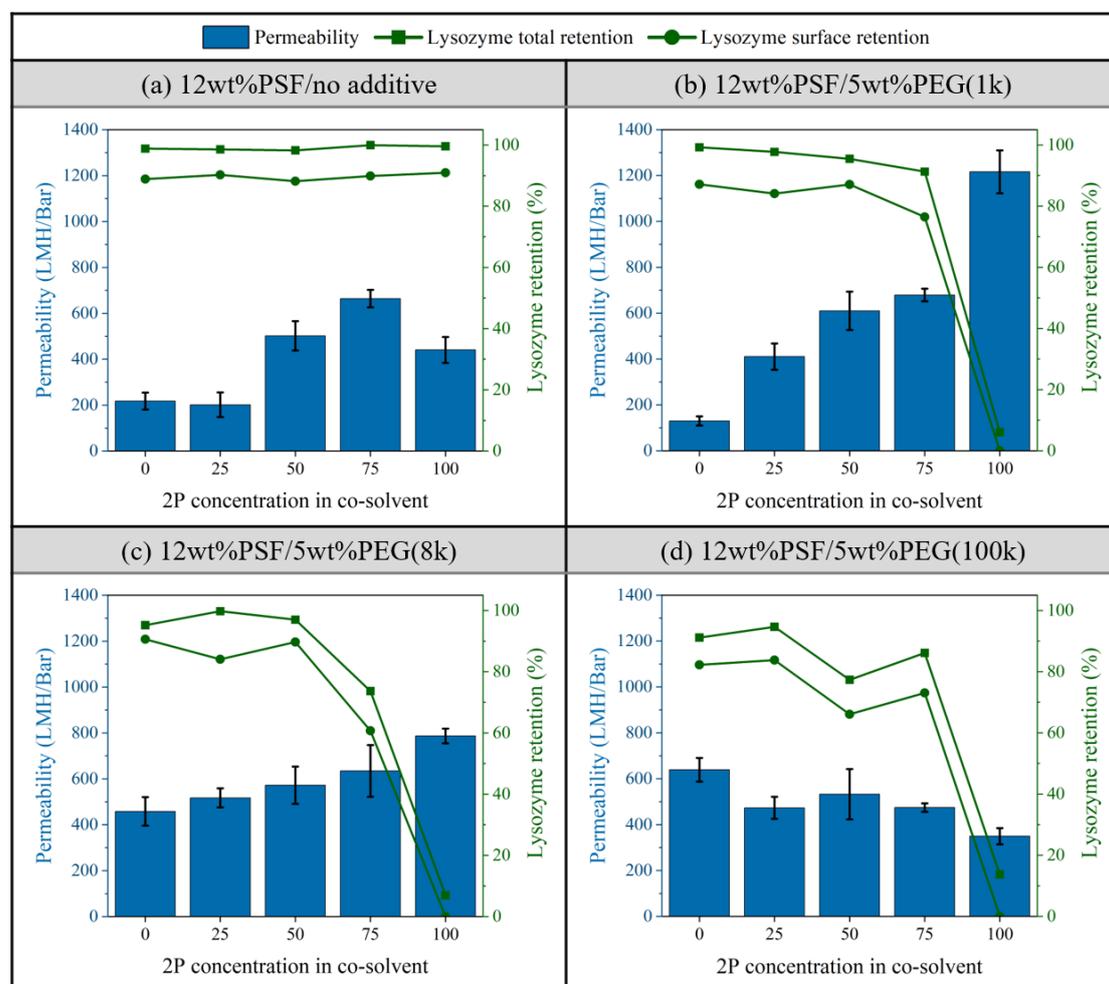


圖 3-70 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 系統中，溶劑中 2P 的濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。添加劑分子量：(a)無添加劑、(b)1k、(c)8k、(d) 100k。

而 15PSF/5PEG 系統(圖 3-71)的高分子濃度較高，整體結構會比較緻密，因此表面截留率會比 12PSF5/PEG 系統高一些，出現截留率轉折也幾乎出現在 2P 濃度為 100%的時候。從整體、表面截留率的表現來看，會發現兩者的差值都小於 20%，顯示即使導入添加劑系統，Lysozyme 的透過的阻力還是以表面為主，深床過濾的效果反而有限。

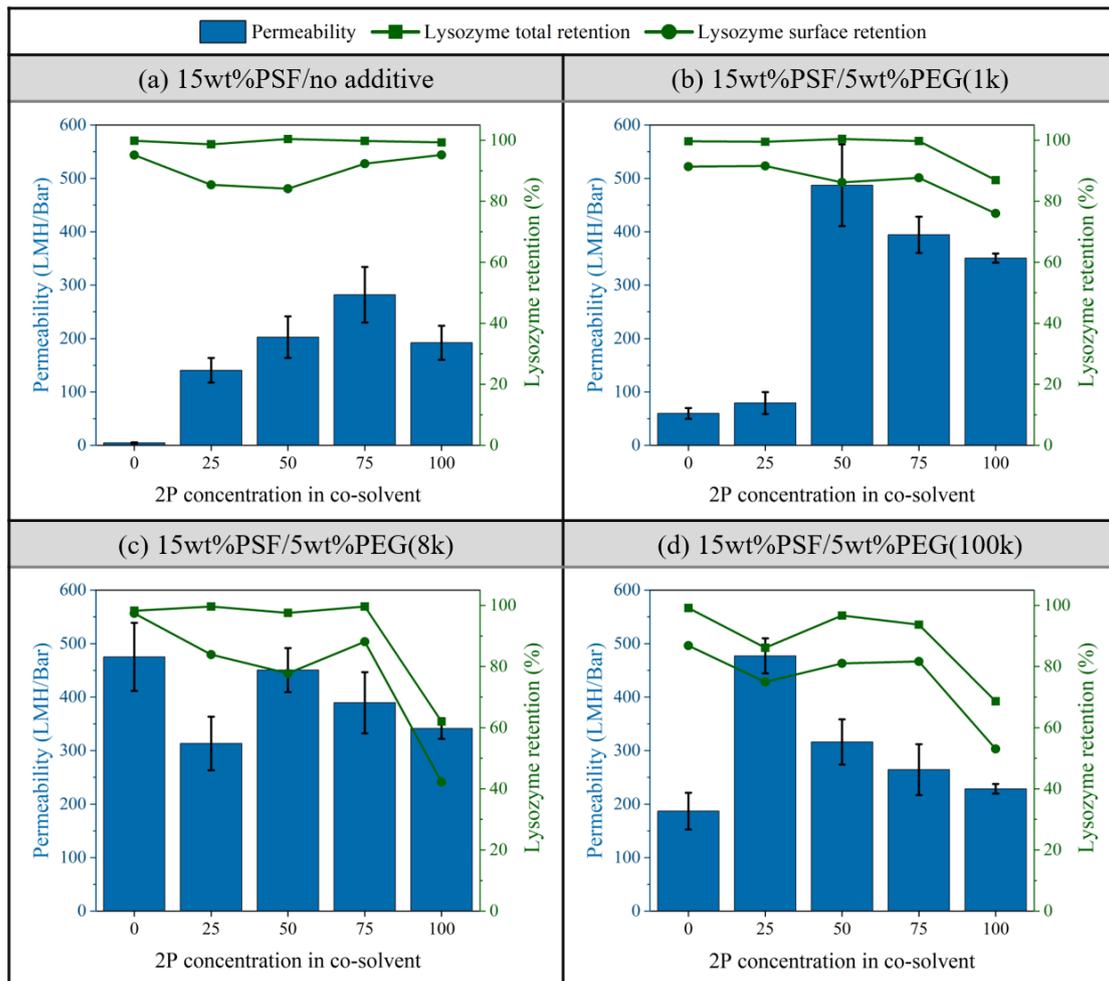


圖 3-71 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 系統中，溶劑中 2P 的濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。添加劑分子量：(a)無添加劑、(b)1k、(c)8k、(d) 100k。

下圖 3-72、3-73 為共溶劑系統的純水透過率表現，由於溶劑中 2P 濃度會主導溶液的黏度，因此在進行個別討論前須了解成膜過程中黏度所扮演的角色。根據過去的研究，在聚合物濃度相同且無添加劑的狀況下，透過率與黏度呈正相關^[13]。原因是因為溶液在高黏度的狀態下有較高的穩定性，使其不易跨越能量障礙而發生相發離，因此有較高的機會在介穩區保持穩定，而在非穩區分相，產生高連通性的雙連續結構^[66]。而另一方面，黏度受溶劑主導，在 poor solvent 中會有較大的兩相區^[48]，因此溶液能更快的到達非穩區，由於有更長的時間待在該區域，使溶液易在非穩區跨越能量障礙，形成雙連續結構。其他理論基礎還包括高黏度系統會使合併現象不完全，而使薄膜結構維持高連通性。綜合上述因素，可以發現在無添加系統中，純水透過率基本上會隨著 2P 濃度上升而遞增，如圖 3-70(a)、3-71(a)，然而當 2P 濃度達 75wt%時，其透過率會達到最大值然後下降，這可能是因為薄膜結構會轉為緻密(見表 3-4)，加上海綿層厚度增加，使薄膜阻力增加而降低透過率。

而我們也能從 12PSF 系統中看到當添加分子量 1k、8k 的 PEG 時，透過率會與 2P 濃度成正比，主要是因為此兩種添加劑對薄膜有造孔的效果，使薄膜在溶劑為純 2P 時不會產生緻密層，加上海綿層厚度不大，而不會造成透過率下降的問題。然而當 PSF 濃度提高到 15wt%時，添加 1k、8k 的 PEG 系統裡，透過率會在 2P 濃度達 50wt%時達到最大值，可能是因為高濃度的 2P 容易使薄膜產生緻密層結構，加上有更厚的海綿層，讓整體透過率開始下降。

值得注意的是，當添加 PEG 的分子量為 100k 時，薄膜透過率反而與 2P 濃度成反比，這可能是因為黏度越高 PEG 越容易殘留於薄膜內有關。若以結構來看，當溶劑為純 DMAc 時，100k 的 PEG 系統裡就已出現海綿層結構，孔壁已連通，因此其結構不會因黏度上升而產生更多的連通孔洞，反而會產生更厚的海綿層結構，而從表 3-4 也能看出，在 100k 的 PEG 系統裡上層結構會在 2P 濃度為 75%時就轉為緻密，顯示黏度增加反而更會降低其透過率。

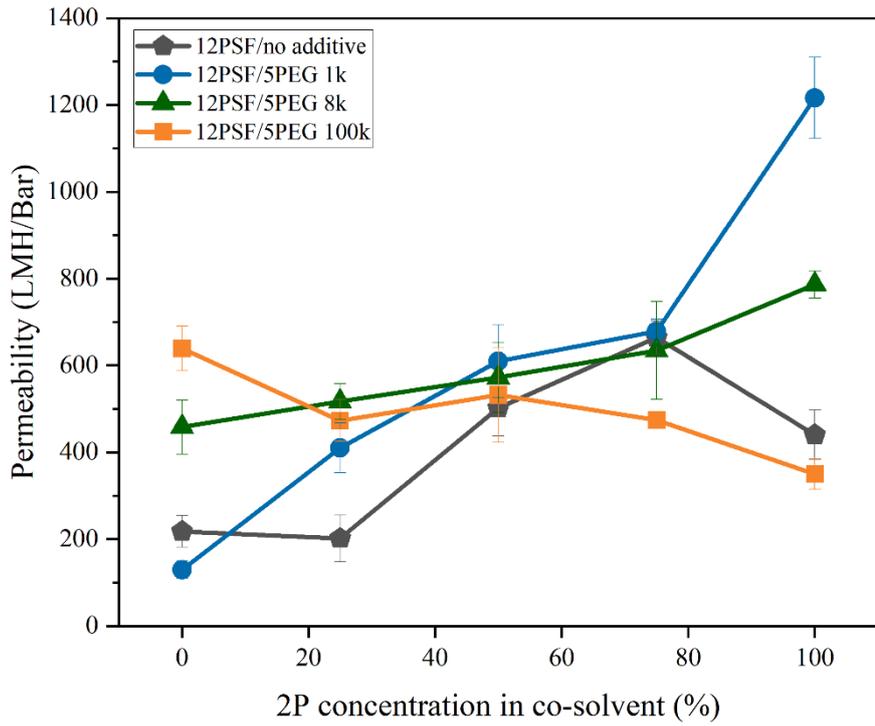


圖 3-72 12wt%PSF/co-solvent 系統中，純水透過率與溶劑中 2P 的濃度的關係圖。

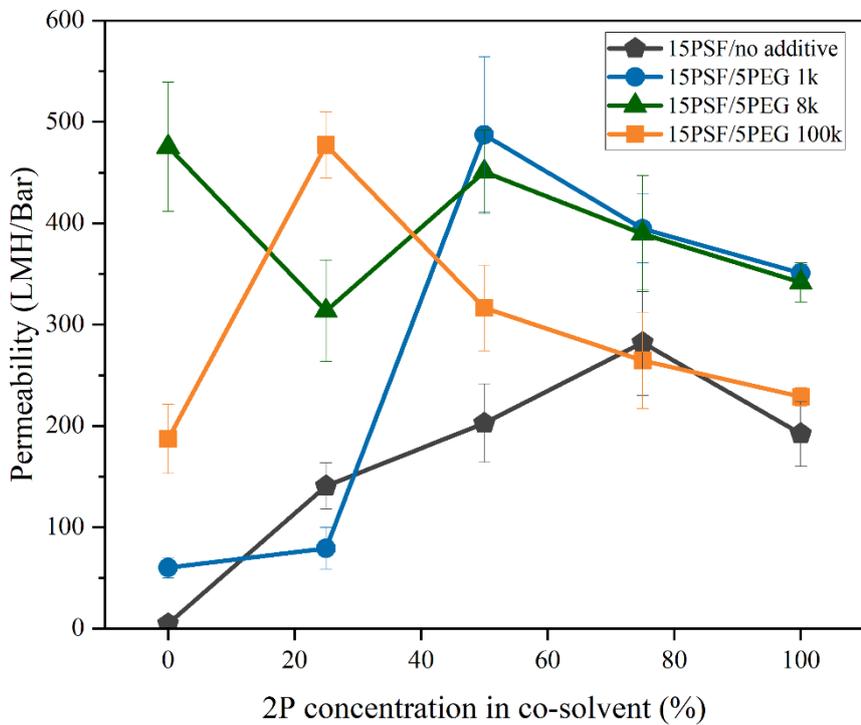


圖 3-73 15wt%PSF/co-solvent 系統中，純水透過率與溶劑中 2P 的濃度的關係圖。



3-4. 綜合討論

本實驗透過三階段的實驗，建立一套完整的添加劑系統，但之前的討論是針對特定的系統去做討論，而本章節會綜合以上的所有系統，希望用全面性的角度去觀察薄膜過濾效能的表現，用一套理論解釋透過率與結構之間的關係，並從整個系統中找出理想的薄膜結構與其鑄模液的組成。

3-4-1. 整體過濾效能趨勢的討論

從前面的討論得知影響薄膜過濾的三大因素：表面孔洞大小、上層結構的連通性與海綿層厚度，其中表面孔洞可由 Lysozyme 的截留率去做量化，上層結構則是透過 SEM 圖去做判定，海綿層厚度則從 SEM 圖依其比例尺去做估算。而從之前的討論中得知，這些結構又深受鑄膜液的黏度影響，因此我們以黏度為橫軸，並分別以透過率、Lysozyme 表面截留率、海綿層厚度、接近表層截面結構為縱軸，繪製其關係圖，下圖 3-74、3-75 分別為 12PSF 與 15PSF 系統。其中相同的 PEG 分子量與濃度、不同溶劑組成的點用直線連在一起；而相同的 PEG 分子量、溶劑組成、不同 PEG 濃度的點則是透過虛線連接，來識別點與點之間的關係。圖 3-74(a)、3-75(a)分別做一條透過率與黏度的趨勢線，如圖中的酒紅色虛線，可以看出透過率大致與黏度成正比，而以下我們會針對偏離趨勢線的點加以討論。

在 12PSF 系統(圖 3-74)中，可以看到在低黏度區偏離趨勢線的點主要是因為添加 PEG 8k、PEG 100k，如圖中灰色方框處，這些點主要是因為上層孔洞之間的結構被打通，而使薄膜的透過率增加，其中在紫色圓圈處的點透過率特別高，此點的溶液組成為 12PSF/DMAc/3PEG 100k，這點除了有高連通性的孔壁以外，較低的表面截留率(67.8%)也顯示其表面也有較大的孔洞，因此純水透過率高達 1103.88 LMH/Bar。而在高黏度區中，主要偏離趨勢線有三處，首先是褐色圓圈內為 12PSF/2P 的薄膜，其透過率約 440.48 LMH/Bar，主因是有高達 91%的表面

截留率，表示該點沒有因為高黏度而出現明顯的表面孔洞，加上該處的海綿層變為緻密，使該薄膜對水透過的阻力較高。而在深黃色方框處的點也位於趨勢線之下，這部分在添加 PEG 100k 之後表面截留率雖然開始下降，但因為有較厚的海綿層且上層結構趨於緻密，因此透過率較低。最後是深藍色圓圈處的 12PSF/2P/5PEG 1k 薄膜，該點的純水透過率高達 1216.07 LMH/Bar，主因是有低截留率、較薄的海綿層與高連通的上層結構等多項特點，而從圖 3-27(d-1)可以看到其表面孔洞特別大，因此純水透過率非常高。

此外從圖 3-74(a)中褐色菱形的點可以看出天加水能夠大幅提升薄膜的純水透過率，這可能是因為加入水後鑄膜液在三相圖的起始位置比較接近 binodal curve，使溶液組成能快速地進入相分離區，讓薄膜產生較多或較大的孔洞。

在 15PSF 系統(圖 3-75)中也有類似的趨勢，在黏度較低的區域有較低的透過率，當孔壁的結構開始連通之後，會出現比較高的純水透過率，如圖中灰色方框處。而在高黏度區的褐色圓圈處為 15PSF/2P 的薄膜，由於表面孔洞尚未被打通，而使其透過率偏低。在深黃色方框處同樣為添加 PEG 100k 的薄膜，該處同樣因為過厚的海綿層使其有較低的透過率而偏離趨勢線。

整體而言，薄膜的透過率會隨著黏度上升而增加，但在一些特殊的狀況下會產生一些特別的結果。在低黏度系統中，主要是看上層孔壁的結構是否連通，一旦連通之後會有較高的透過率；而在高黏度系統中，則有多項參數去做競爭，若表面孔洞變大，透過率也隨之上升，然而黏度升高可能會面臨海綿層趨於緻密或是厚度增加的問題。如果透過率變化由後者主導，則會面臨黏度增加透過率反而下降的情形。

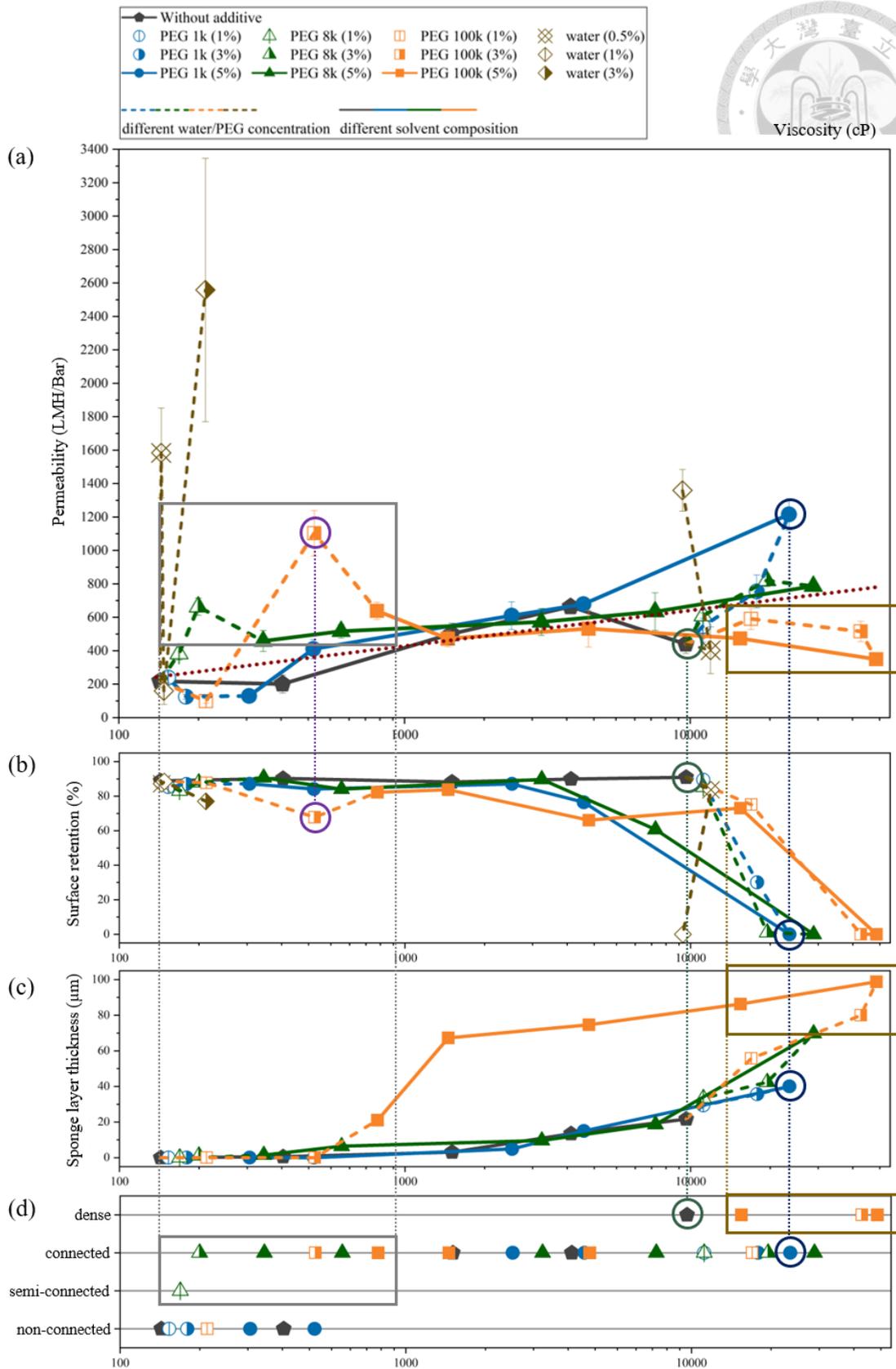


圖 3-74 12wt%PSF 系統中鑄膜液的黏度與 (a)純水透過率、(b)Lysozyme 表面截留率、(c)海綿層厚度、(d)接近表層截面結構 之關係。

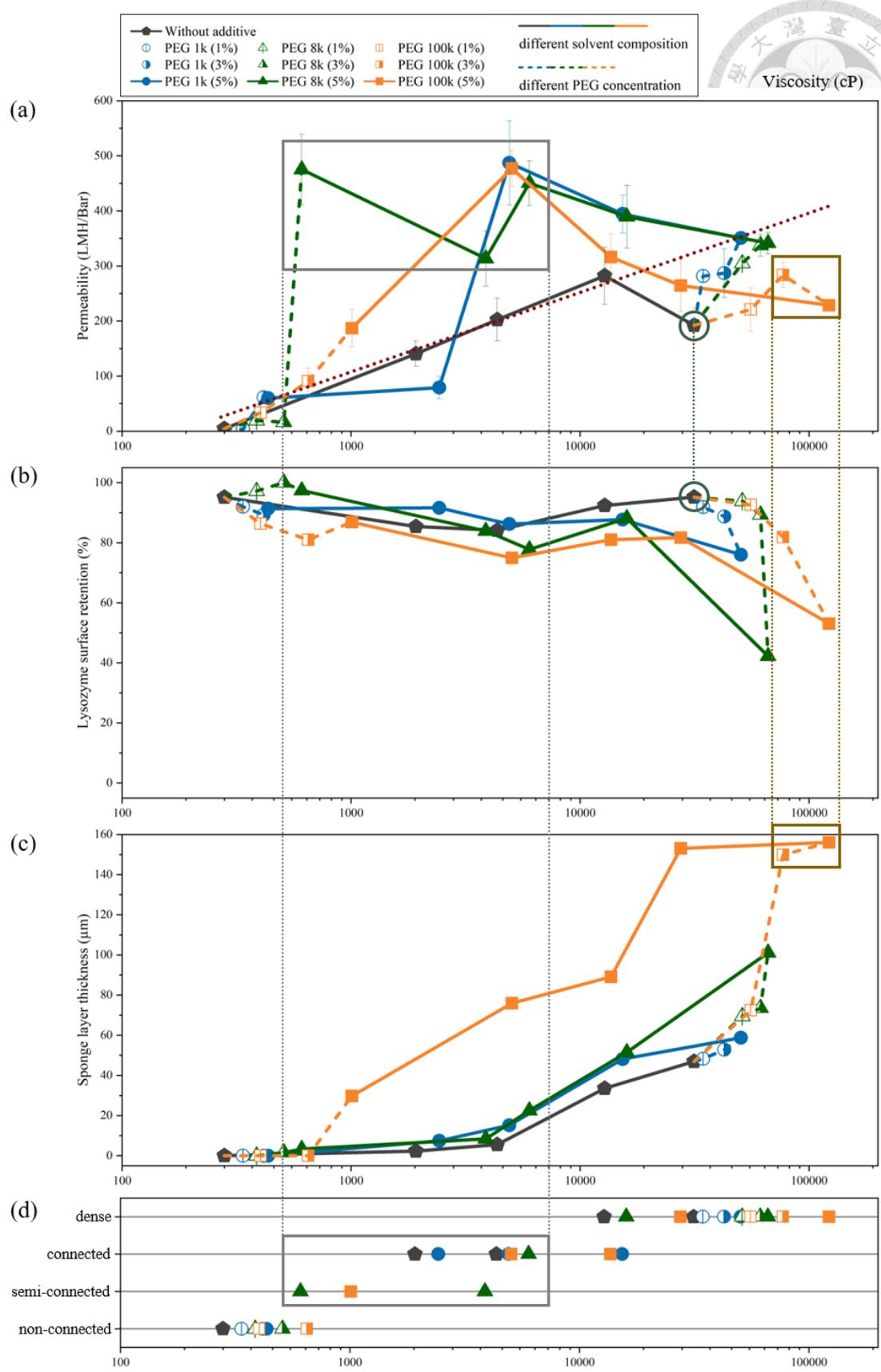


圖 3-75 15wt%PSF 系統中鑄膜液的黏度與 (a)純水透過率、(b)Lysozyme 表面截留率、(c)海綿層厚度、(d)接近表層截面結構 之關係。



3-4-2. 理想薄膜的討論

從過去的討論我們得知主導純水透過率大小的三項因素：表面孔洞大小、上層孔壁的連通性與海綿層厚度。而調配多種組成的鑄膜液的目的，除了建立一套完整的系統來解釋薄膜的結構與過濾表現之間的關係以外，也希望從整個系統之中能找到最理想的薄膜型態與其組成。

基本上良好的薄膜必須符合兩大條件：高純水透過率與高截留率，其中截留率主要受表面與截面結構影響，兩者分別象徵表層過濾與深床過濾的表現。考量到膜的清洗成本問題，工業上會傾向由表層過濾主導整個過濾行為，因此會希望能有緻密的薄膜表面，也就是較高的表面截留率。然而緻密的表面可能伴隨著較低的純水透過率，故需要提高孔壁的連通性與較薄的海綿層來增加透過率。透過這些推論，我們可以得知理想的薄膜結構應符合下列三大條件：緻密的表面、高連通性的上層結構與薄的海綿層。而從量化的角度而言，高純水透過率與高表面截留率會更接近一個理想的薄膜，因此我們從整個系統中找出純水透過率高於 600 LMH/Bar、表面截留率大於 80% 的薄膜，如下圖 3-76 紅色方框內的點，其鑄膜液組成如下表 3-5。

儘管這些薄膜具有類似的過濾表現，然而截面結構上卻有極大的差異，如下圖 3-77 所示。從圖中(b)、(d)、(e)可以看到薄膜有明顯的海綿層結構，而在(a)、(c)則無海綿層。海綿層結構可能可以增加薄膜的機械性質，而這部分要透過後續的實驗加以驗證。理想的薄膜除了要有良好的過濾效能以外，其親水性、機械性質、結垢程度、長時間操作的穩定性等等，也是需要考量的點，因此還需測試薄膜的其他性能，來尋求理想的薄膜組成。

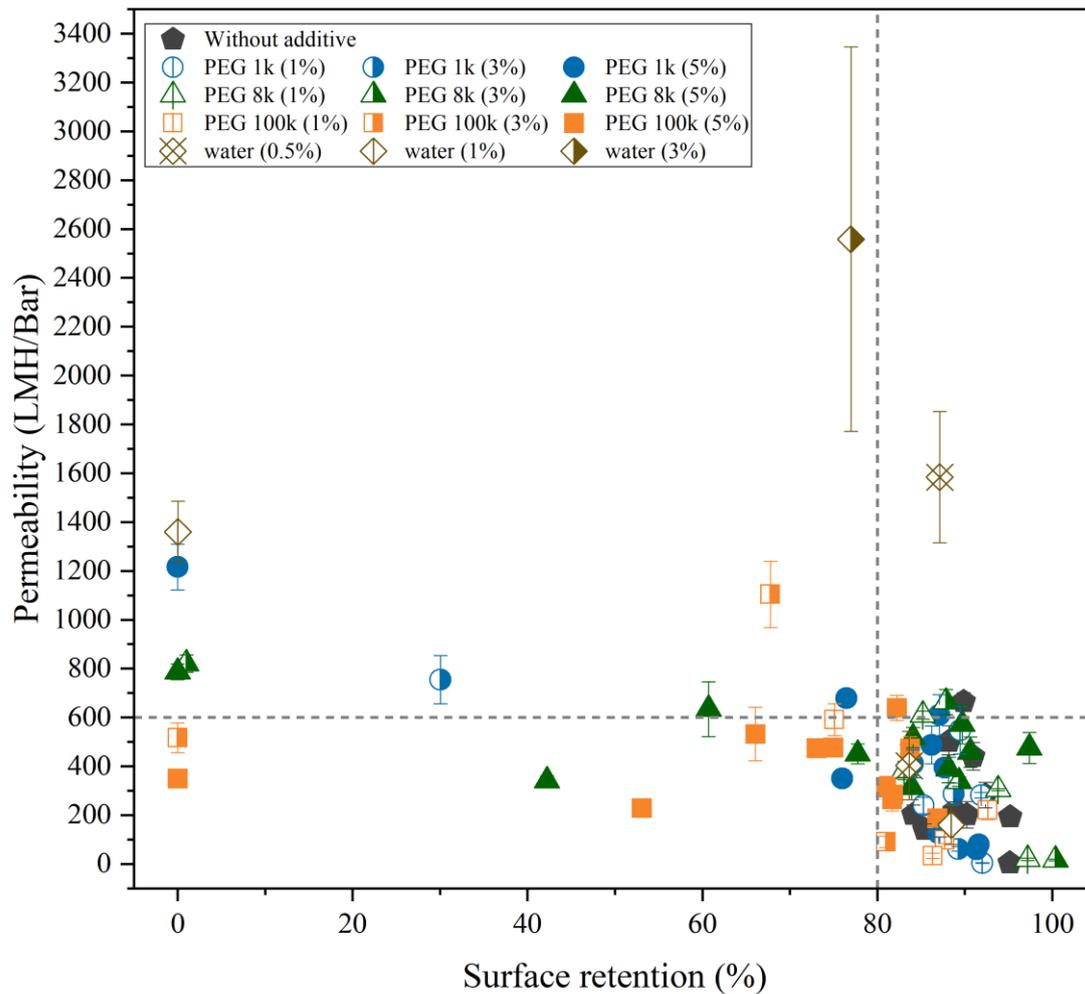


圖 3-76 高過濾效能薄膜之純水透過率與 Lysozyme 截留率關係。

表 3-5 高過濾效能薄膜的鑄膜液組成與其過濾表現。

Solution composition			Permeability (LMH/Bar)		Retention
Polymer	Solvent	Additives	Average	Standard	(%)
12wt% PSF	DMAc	3wt% PEG 8k	663.35	50.97	87.856
		5wt% PEG 100k	639.04	51.38	82.235
	50wt%DMAc	5wt% PEG 1k	610.23	83.61	87.087
	25wt%DMAc 75wt%2P	no additive	664.23	38.16	89.852
		1wt% PEG 8k	609.98	16.71	85.207

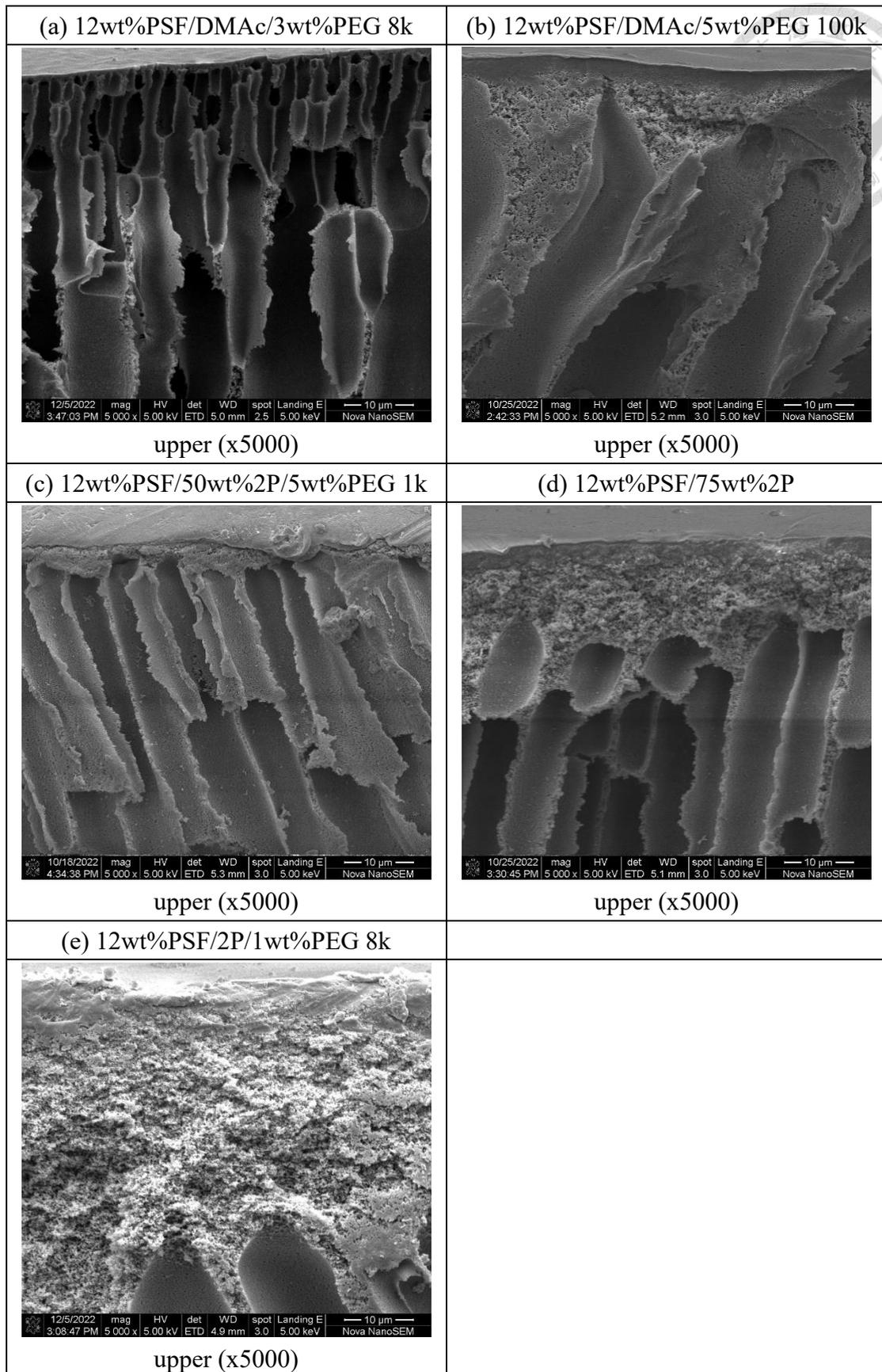


圖 3-77 高過濾效能薄膜的接近表層截面結構。

第四章 結論與未來展望



4-1. 結論

本研究將藉由 PSF 濃度、PEG 濃度與分子量、溶劑組成等多項參數的調整，來建立一套完整的高分子/溶劑/添加劑的系統，並以濕式法製備薄膜，觀察其表面、截面的結構、純水透過率與 Lysozyme 的截留率。透過各系統之實驗結果的交互比對與分析，來釐清這些參數如何相互影響薄膜的結構與過濾效能，綜合以上可做出以下結論：

- (1) 薄膜黏度受 PSF 濃度、溶劑溶解力強弱、PEG 濃度與種類所影響，理論上，PSF、PEG 濃度越高、溶劑的溶解力越差(共溶劑中 2P 比例越高)、PEG 分子量越大，高分子鏈越容易糾纏，使鑄膜液黏度上升。
- (2) 薄膜結構會影響純水透過率的表現，以 PSF 薄膜而言，表面孔洞越大、上層截面的連通性越好、海綿層厚度越薄，則薄膜的純水透過率越高。儘管有眾多因素影響純水透過率，但大致上來說，純水透過率與黏度呈現正相關。
- (3) 黏度大小會對薄膜結構產生影響，以 PSF/co-solvent/no additive 系統為例，在低黏度系統易產生表面緻密且截面佈滿巨型孔洞的結構，上層的巨型孔洞之間的連通也較差，導致透過率低且截留率高。隨著黏度上升，上層截面會逐漸出現海綿層結構，使連通性逐漸增加且其透過率上升，最後海綿層結構會逐漸變厚且趨於緻密，造成透過率出現轉折而下降。
- (4) 於低黏度系統中添加低分子量(1k)的 PEG 對 PSF 薄膜結構無太大影響，但添加高分子量(8、100k)的 PEG 則能有效打通上層的孔壁結構，甚至出現淺薄的海綿層結構，進而增加純水透過率。
- (5) 在高黏度系統裡，添加各分子量的 PEG 能都增加表面孔洞大小同時降低 Lysozyme 截留率，其中分子量較低(1k、8k)的 PEG 會使海綿層出現明顯的孔洞，因此透過率會增加；而高分子量(100k)的 PEG 則會大幅增加海綿層厚度，同時使海綿層變得更緻密，導致純水透過率下降。

(6) 理想的薄膜應要有以下的結構：緻密的表面、高連通性的孔壁與較薄的海綿層。而從過濾效能的角度來說，則須符合兩項特點：高純水透過率、高表面截留率。從各組成的過濾效能分析，能找出五個高效能(純水透過率大於600LMH/Bar、Lysozyme 表面截留率大於80%)薄膜，其鑄膜液組成分別為：12PSF/DMAc/3PEG 8k、12PSF/DMAc/5PEG 100k、12PSF/50wt%2P/5PEG 1k、12PSF/75wt%2P 與 12PSF/2P/1PEG 8k。

4-2. 未來展望

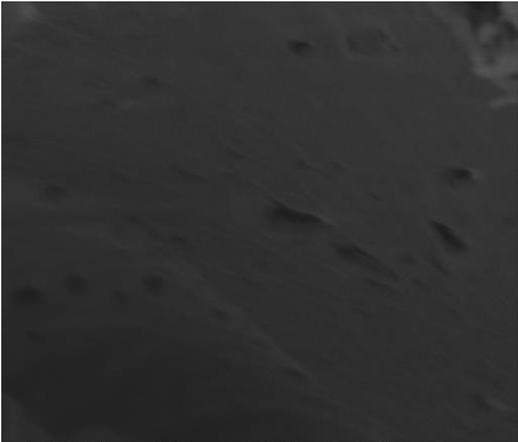
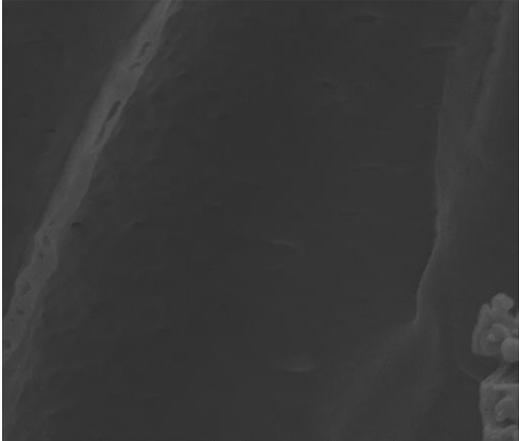
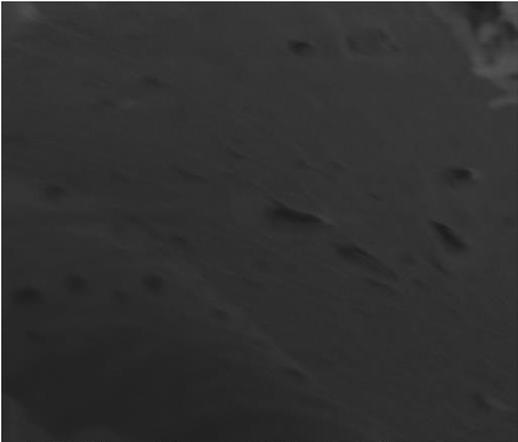
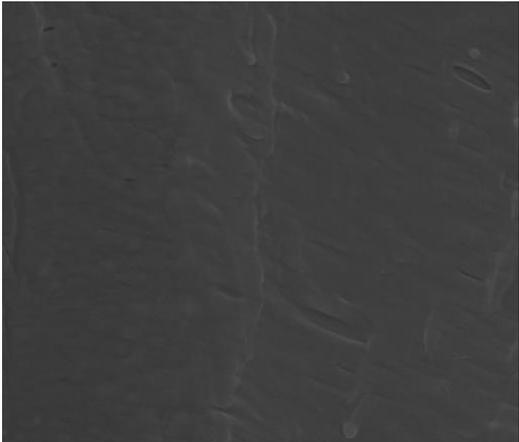
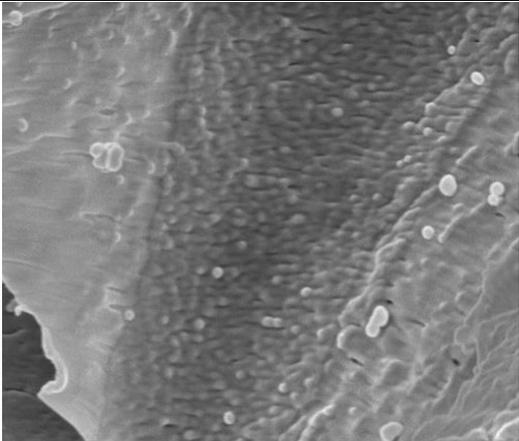
- (1) 本實驗所製備的薄膜表面結構都較為緻密，以 Lysozyme 的表面截留率無法看到明顯的差異，故可能要以更小的分子做過濾實驗，來觀察各薄膜的表面截留率關係。
- (2) 為了解添加劑在膜內部的殘留狀況，可在進行濕式法之前量測鑄膜液的重量與薄膜乾燥後的重量，並藉由質量平衡計算出被膜內殘留 PEG 的數量。
- (3) 目前 PEG 對 PSF 溶液的熱力學相圖影響研究非常少，故可藉由霧點測試的實驗並搭配理論基礎，繪製 PSF/DMAc/PEG 與 PSF/2P/PEG 兩系統的相圖。
- (4) 最終找出五種高過濾效能的薄膜，可針對這些薄膜進行其他性質的量測與比較，找出高機械性、高親水性、高穩定性的薄膜。
- (5) 以目前的實驗，5wt% 的 PEG 1k 並無法有效提高 PSF/DMAc 系統的純水透過率，因此可以試著提高 PEG 1k 的添加量，並觀察其造孔的效果。



附錄 A 添加劑系統薄膜的巨型孔洞、底部結構圖



A-1. PSF/DMAc/PEG 系統的巨型孔洞、底部結構圖

12wt%PSF/DMAc/no additive	12wt%PSF/DMAc/PEG 1k
 <p data-bbox="260 1431 778 1462">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 4:57:26 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.0 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="363 1471 673 1507">(a) macrovoid (x30000)</p>	 <p data-bbox="815 904 1334 936">11/1/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 1:59:56 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.2 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="906 945 1241 981">(b-1) macrovoid (x30000)</p>
 <p data-bbox="260 1431 778 1462">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 4:57:26 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.0 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="363 1471 673 1507">(a) macrovoid (x30000)</p>	 <p data-bbox="815 1431 1334 1462">11/1/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 1:33:44 PM 29 885 x 5.00 kV ETD 5.3 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="906 1471 1241 1507">(c-1) macrovoid (x30000)</p>
 <p data-bbox="260 1957 778 1989">10/18/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 3:23:23 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.5 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="906 1998 1241 2033">(d-1) macrovoid (x30000)</p>	 <p data-bbox="815 1957 1334 1989">10/18/2022 mag HV det WD spot Landing E 2 μm 3:23:23 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.5 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="906 1998 1241 2033">(d-1) macrovoid (x30000)</p>

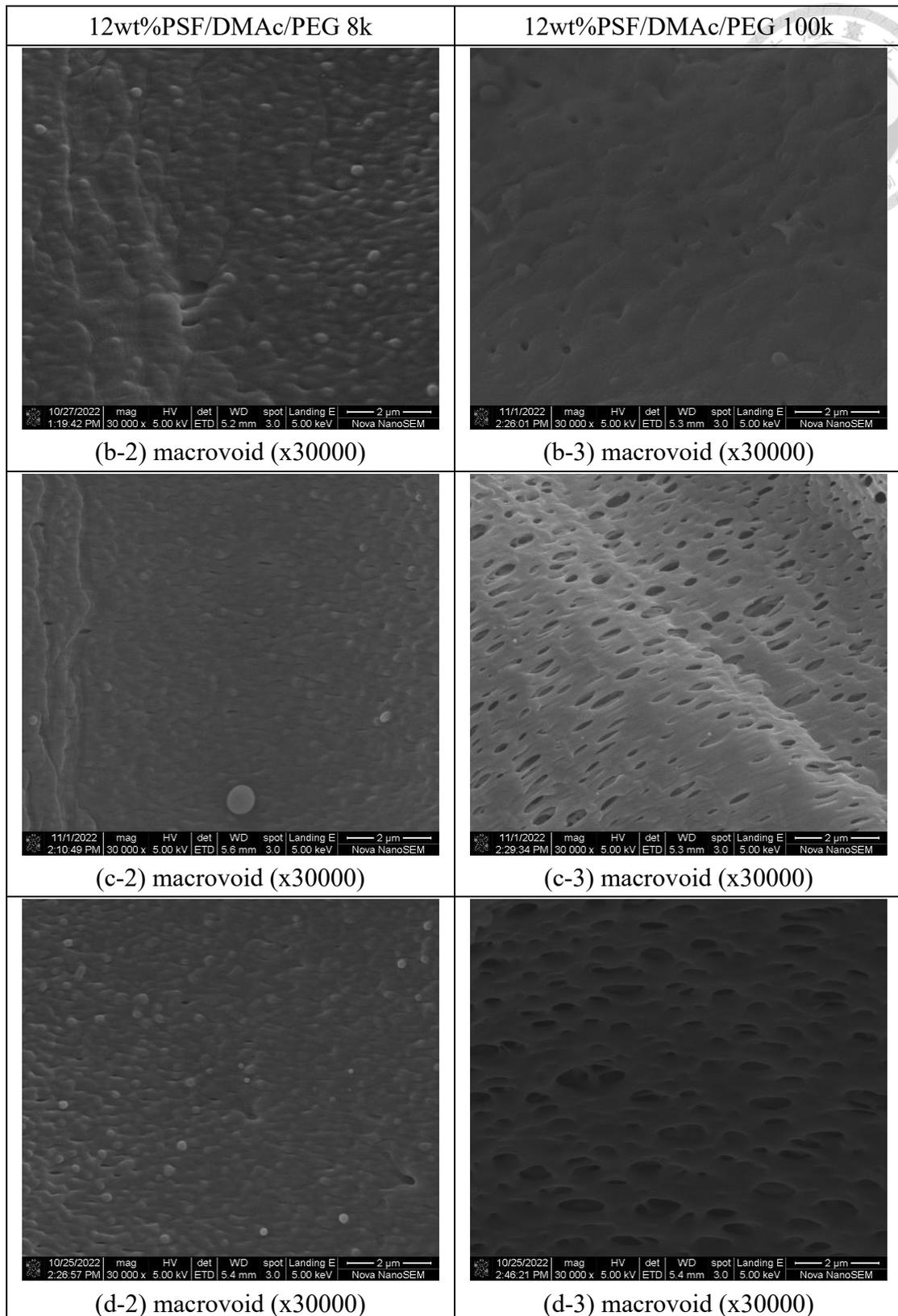
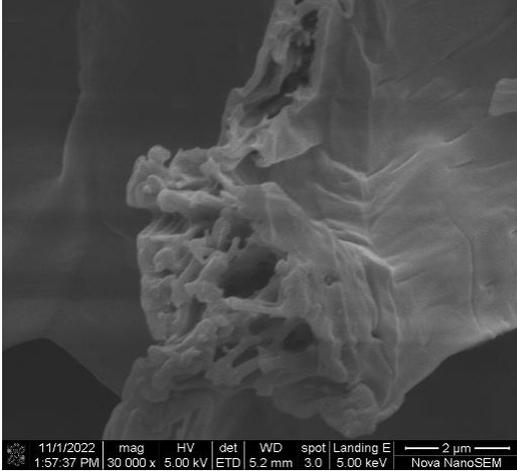
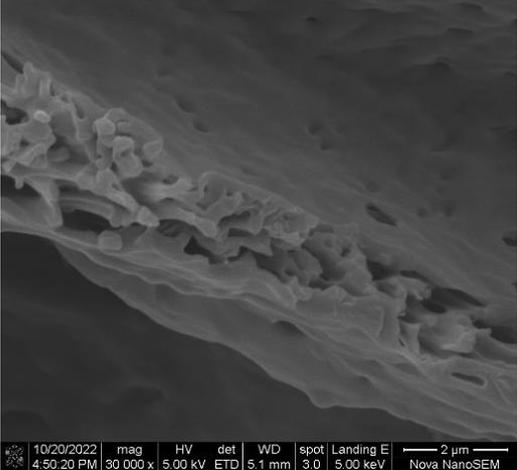
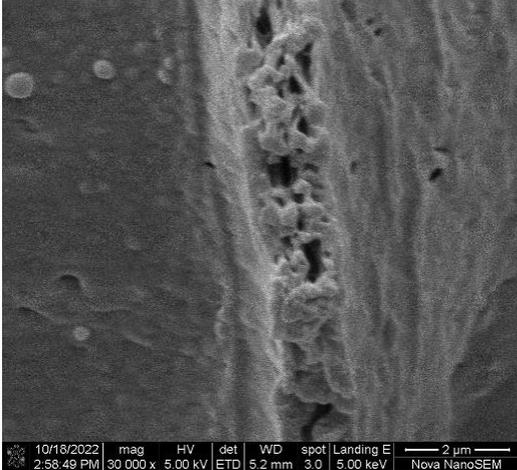
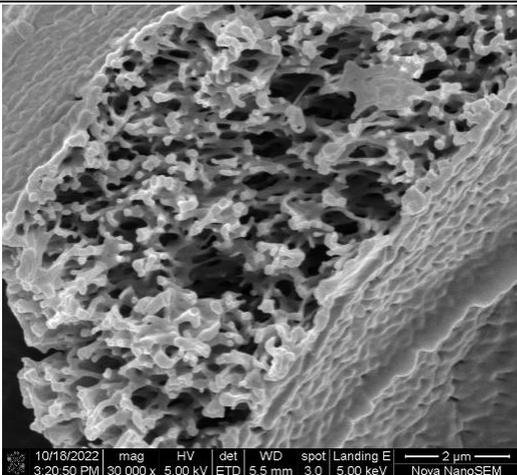


圖 A-1 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之巨型孔洞內結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/DMAc/no additive	12wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="842 725 1305 763">(b-1) between macrovoids (x30000)</p>
 <p data-bbox="300 1256 740 1294">(a) between macrovoids (x30000)</p>	 <p data-bbox="842 1256 1305 1294">(c-1) between macrovoids (x30000)</p>
	 <p data-bbox="842 1783 1305 1821">(d-1) between macrovoids (x30000)</p>

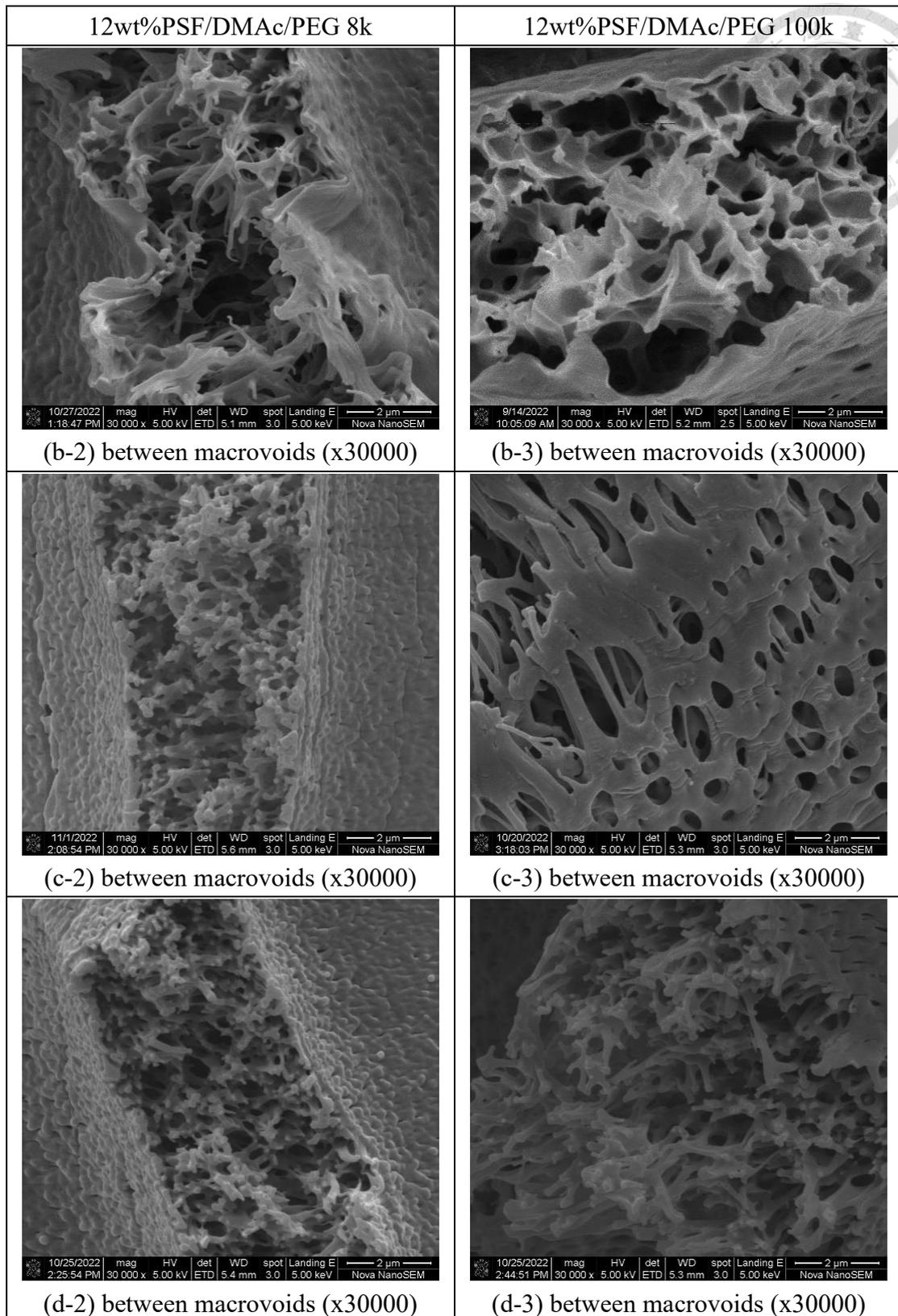
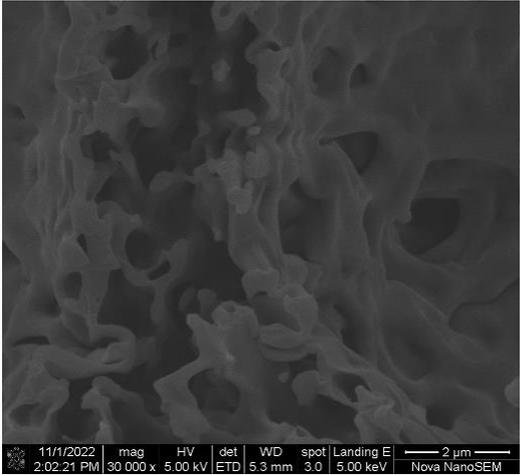
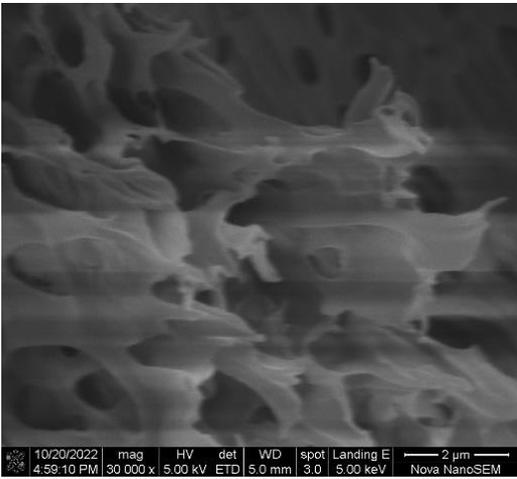
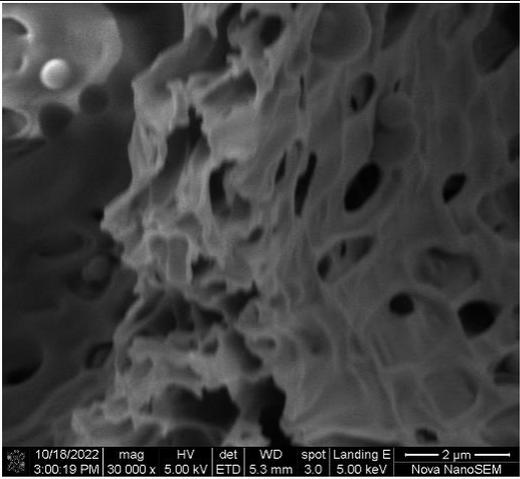
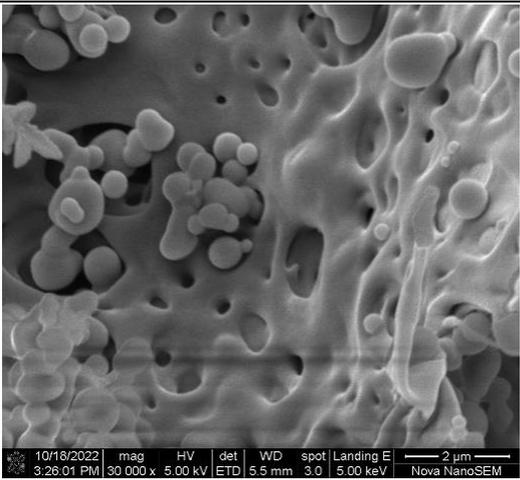


圖 A-2 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之巨型孔洞間結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/DMAc/no additive	12wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="938 725 1214 768">(b-1) lower (x30000)</p>
 <p data-bbox="395 1256 641 1299">(a) lower (x30000)</p>	 <p data-bbox="938 1256 1214 1299">(c-1) lower (x30000)</p>
	 <p data-bbox="938 1783 1214 1825">(d-1) lower (x30000)</p>

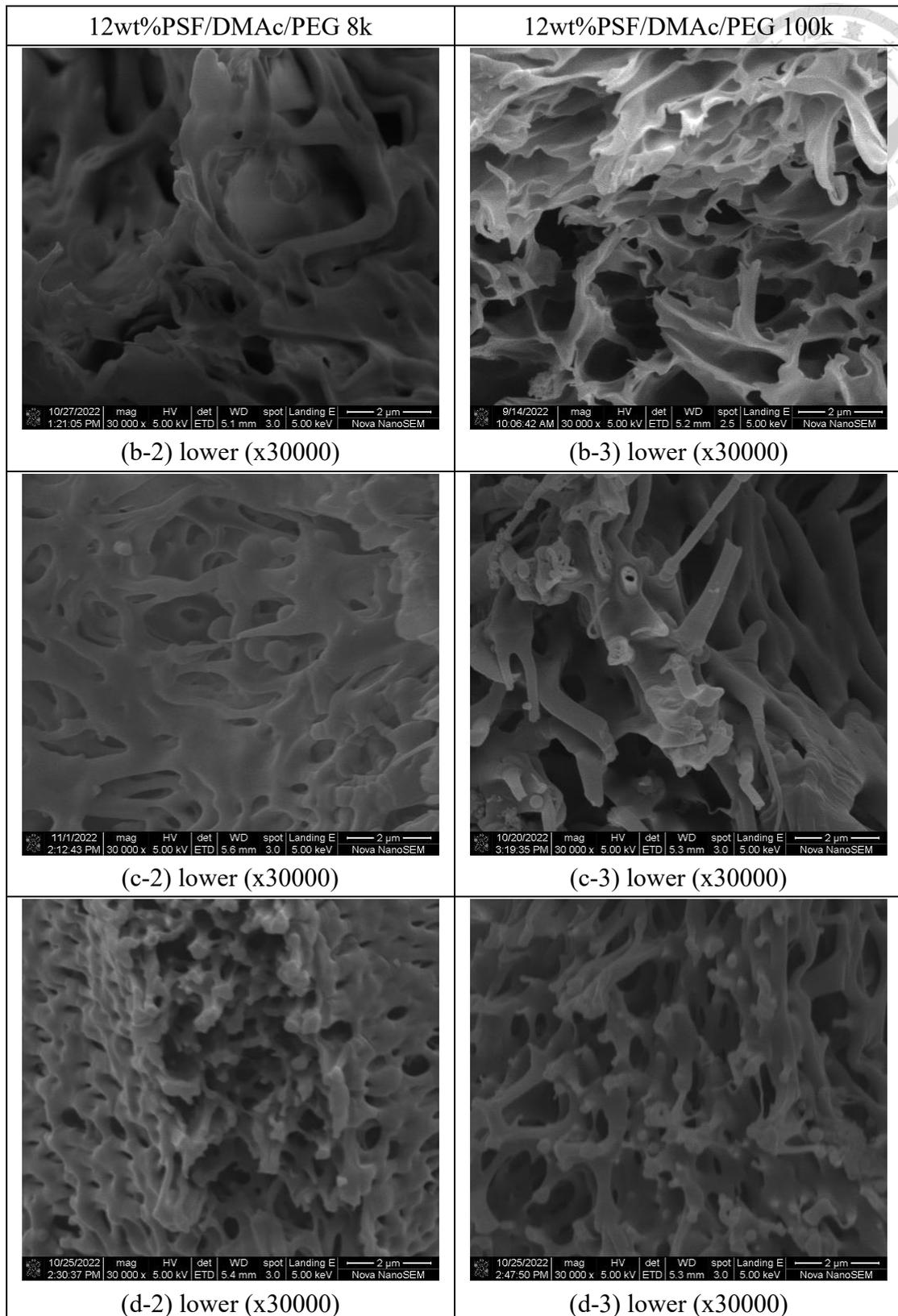
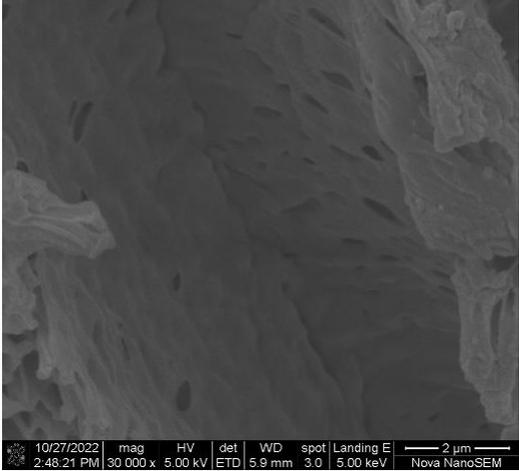
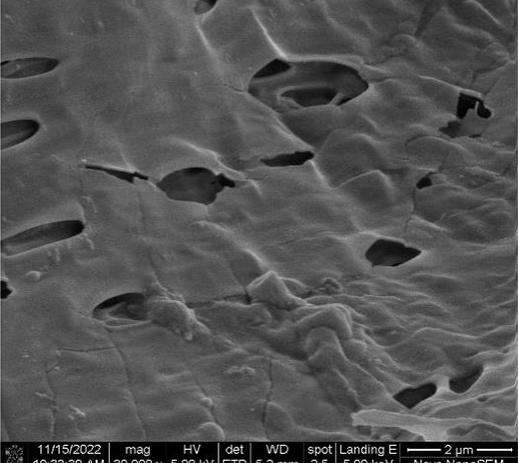
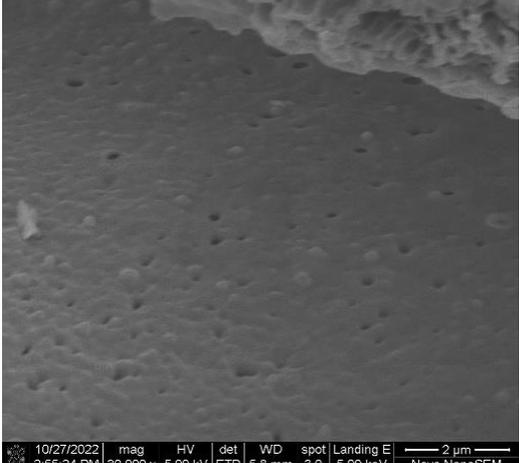
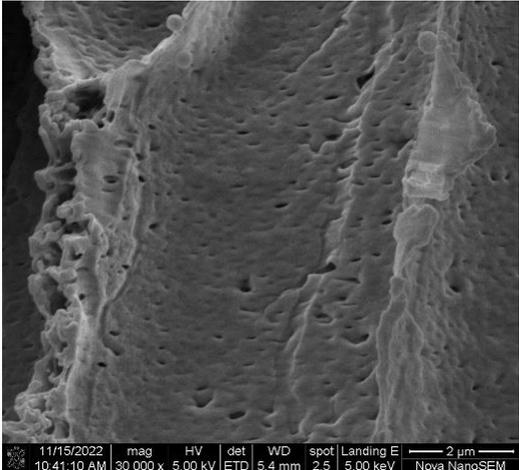


圖 A-3 12wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近底層截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/DMAc/no additive	15wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="906 725 1241 763">(b-1) macrovoid (x30000)</p>
 <p data-bbox="363 1256 673 1294">(a) macrovoid (x30000)</p>	 <p data-bbox="906 1256 1241 1294">(c-1) macrovoid (x30000)</p>
	 <p data-bbox="906 1783 1241 1821">(d-1) macrovoid (x30000)</p>

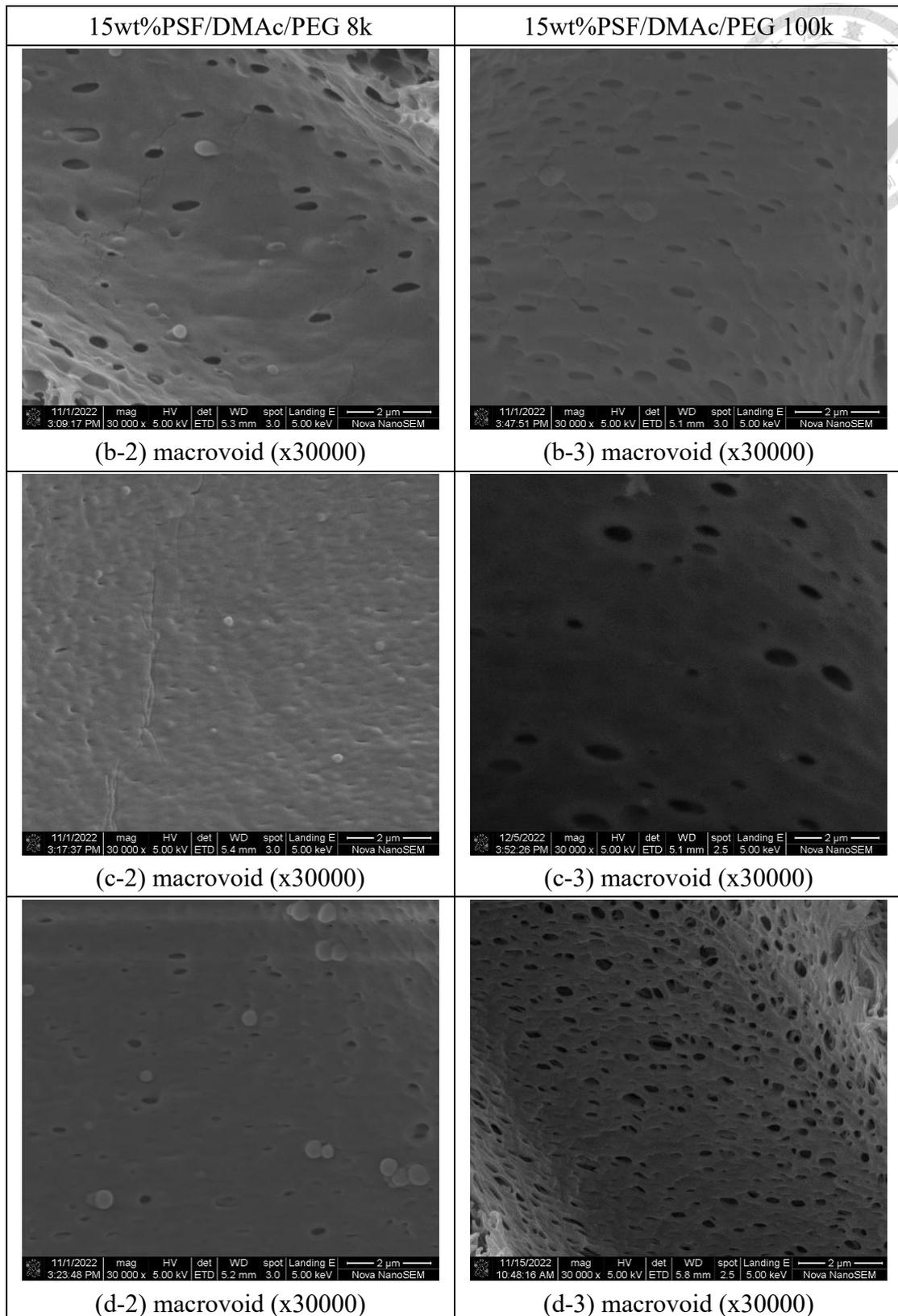
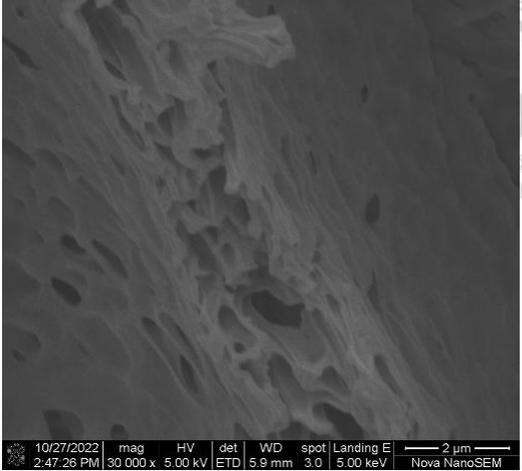
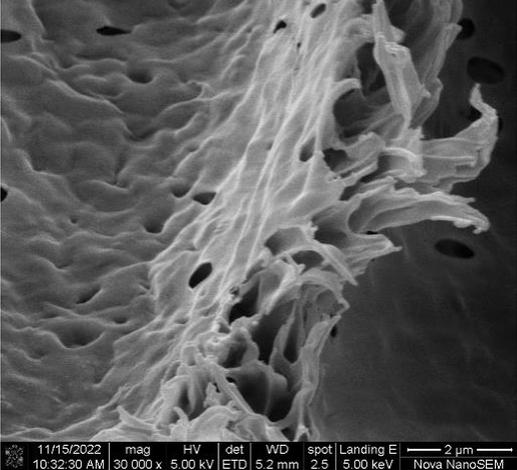
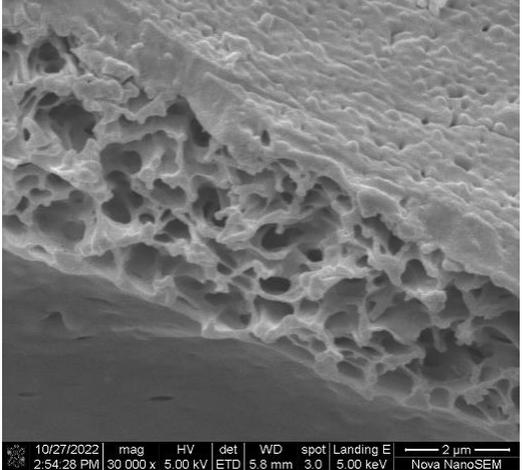
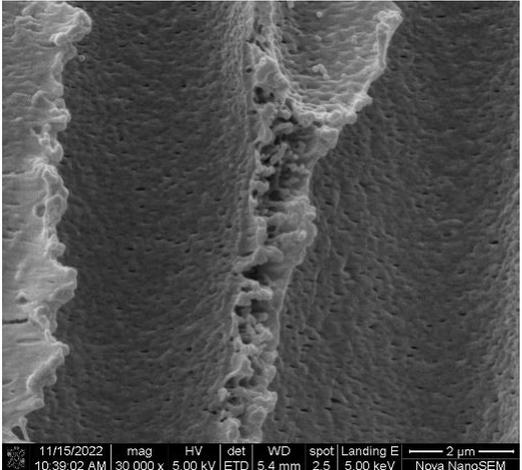


圖 A-4 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之巨型孔洞內結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/DMAc/no additive	15wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="842 728 1310 763">(b-1) between macrovoids (x30000)</p>
 <p data-bbox="300 1256 740 1292">(a) between macrovoids (x30000)</p>	 <p data-bbox="842 1256 1310 1292">(c-1) between macrovoids (x30000)</p>
	 <p data-bbox="842 1780 1310 1816">(d-1) between macrovoids (x30000)</p>

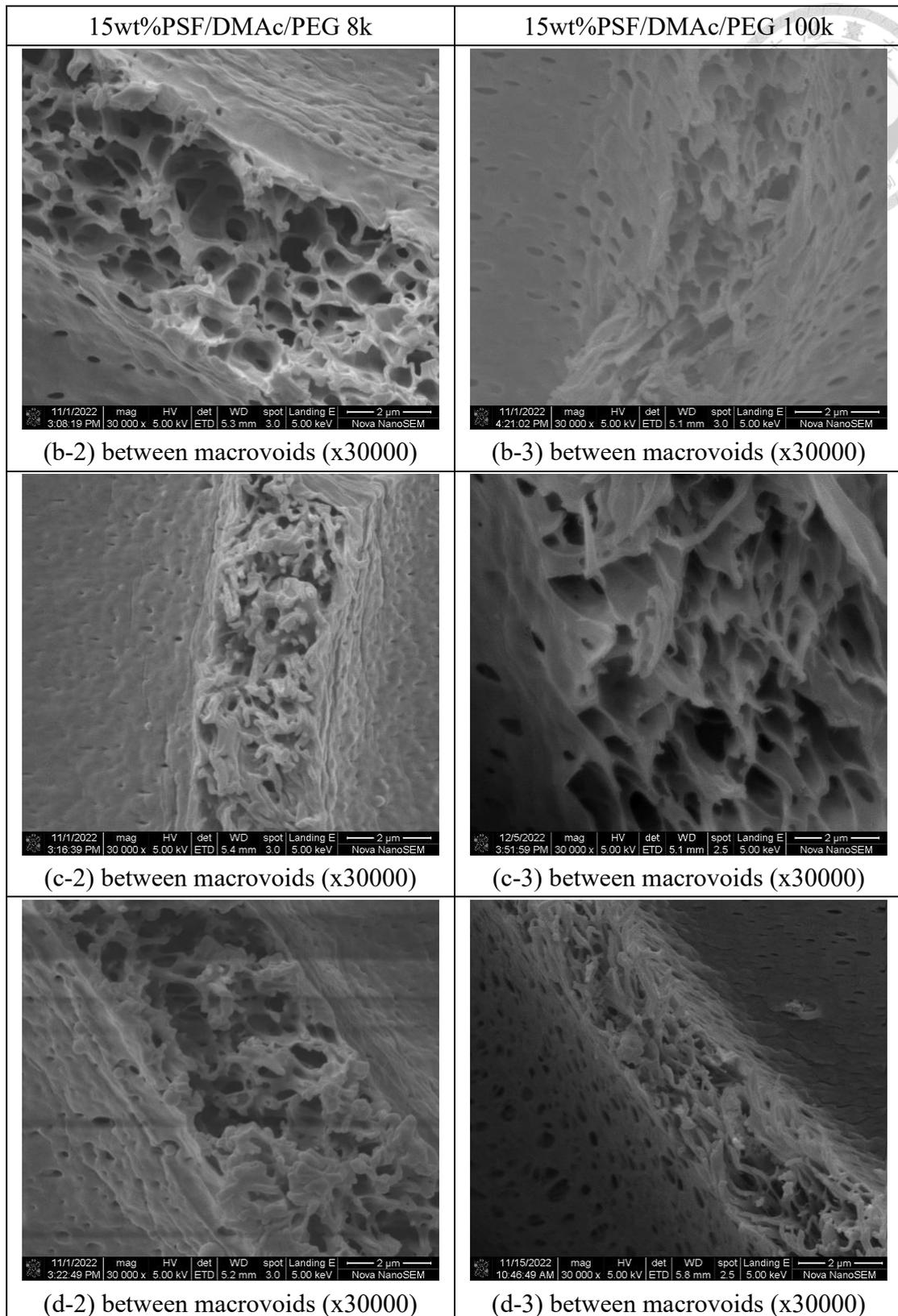
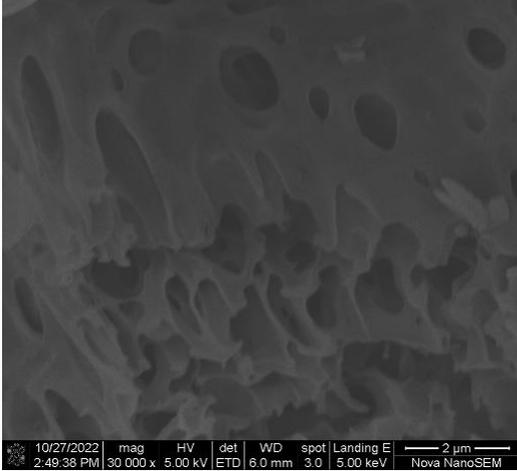
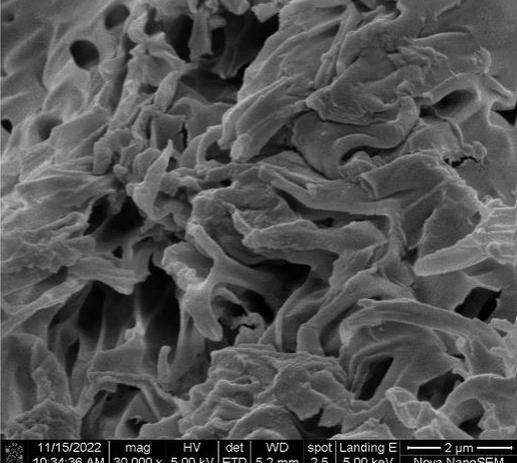
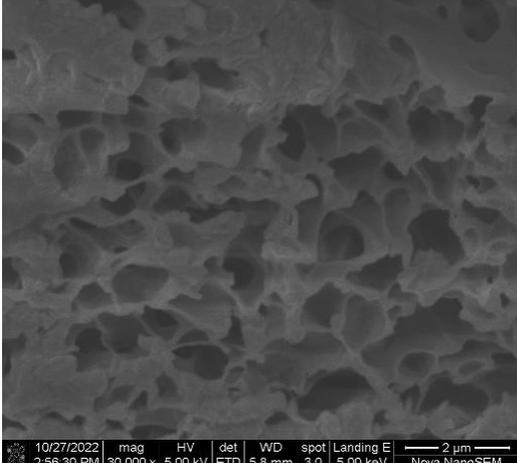
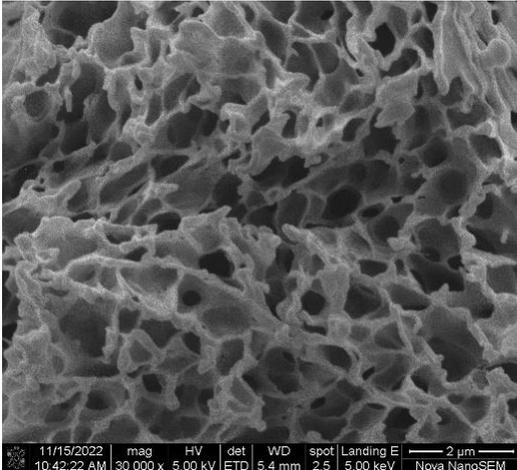


圖 A-5 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之巨型孔洞間結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/DMAc/no additive	15wt%PSF/DMAc/PEG 1k
	 <p data-bbox="938 725 1214 763">(b-1) lower (x30000)</p>
 <p data-bbox="395 1256 644 1294">(a) lower (x30000)</p>	 <p data-bbox="938 1256 1214 1294">(c-1) lower (x30000)</p>
	 <p data-bbox="938 1778 1214 1816">(d-1) lower (x30000)</p>

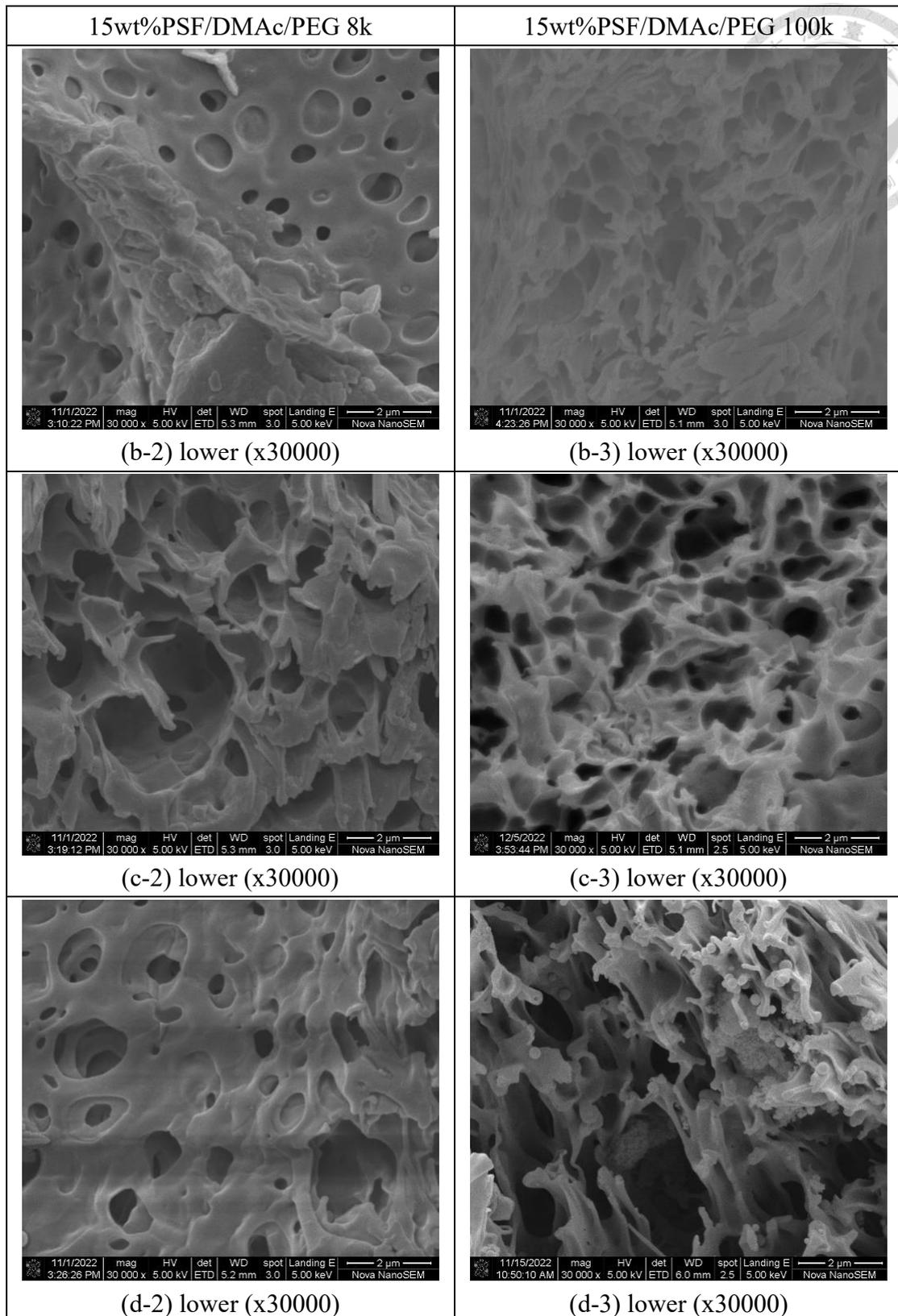
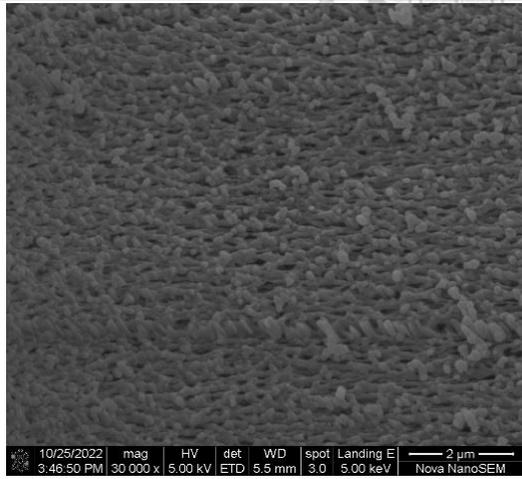
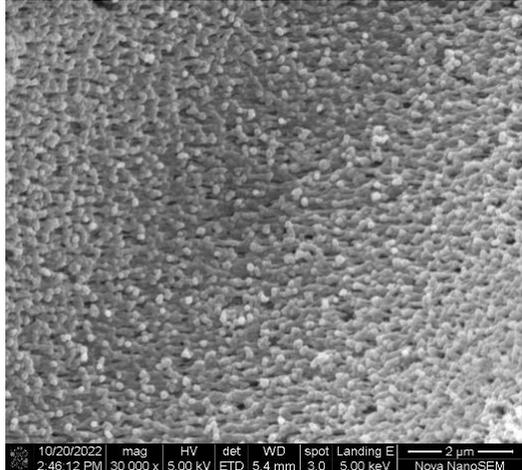
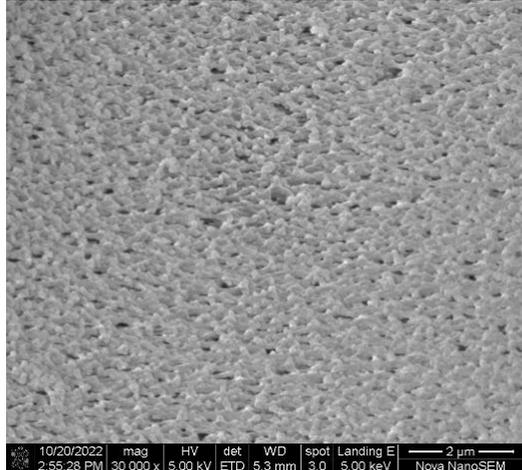
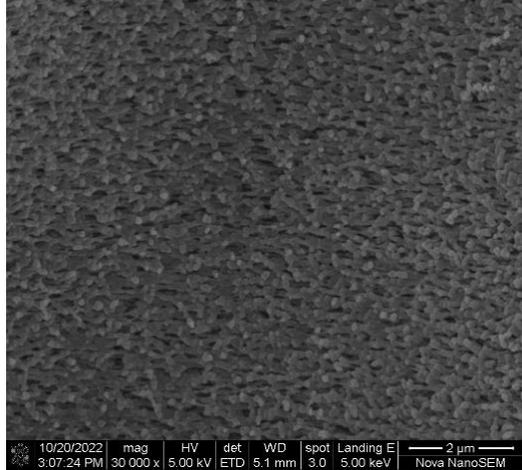


圖 A-6 15wt%PSF/DMAc/PEG 系統之接近底層截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

A-2. PSF/2P/PEG 系統的巨型孔洞、底部結構圖



12wt%PSF/2P/no additive	12wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="906 824 1241 862">(b-1) macrovoid (x30000)</p>
 <p data-bbox="363 1346 671 1384">(a) macrovoid (x30000)</p>	 <p data-bbox="906 1346 1241 1384">(c-1) macrovoid (x30000)</p>
	 <p data-bbox="906 1877 1241 1915">(d-1) macrovoid (x30000)</p>

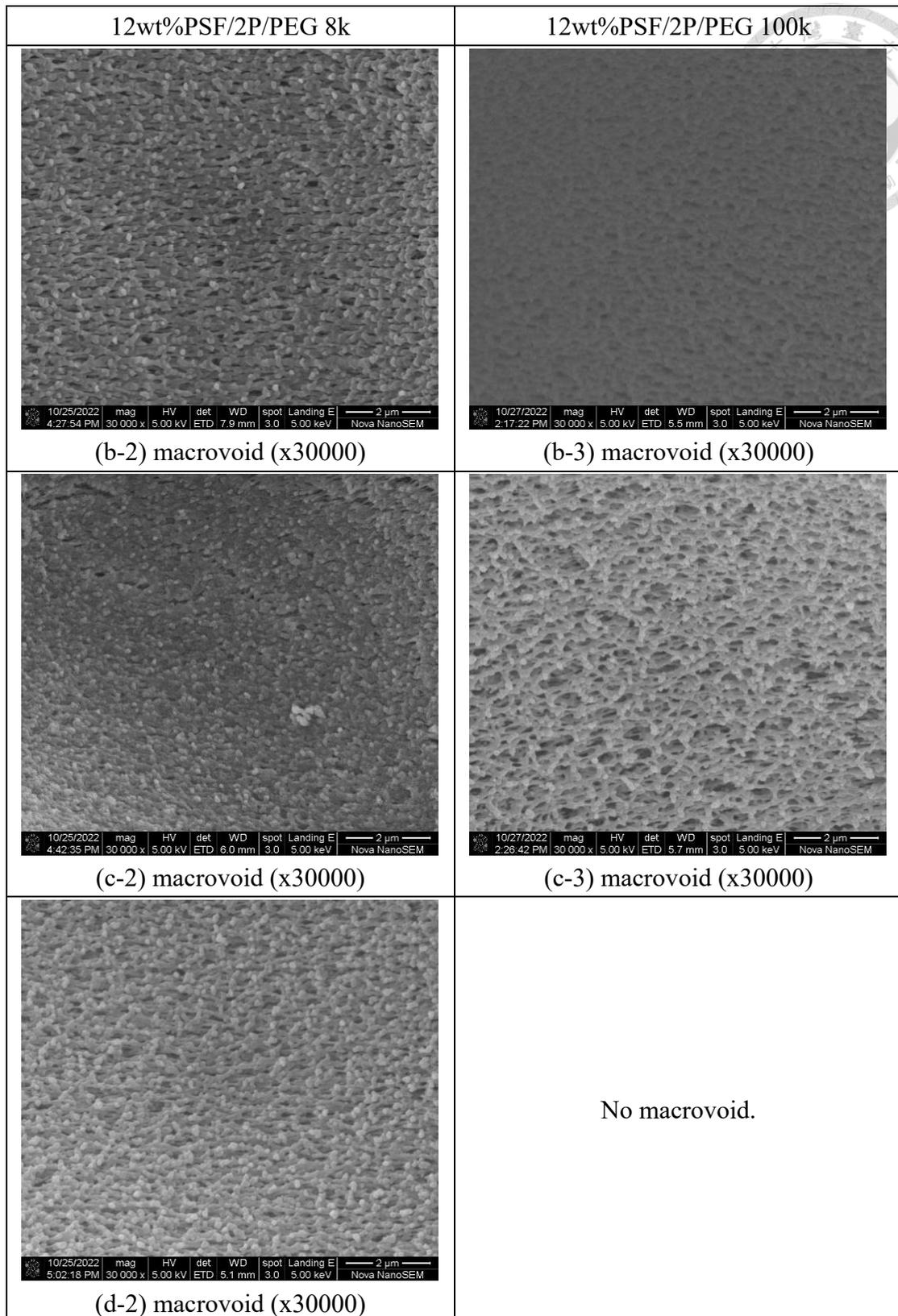
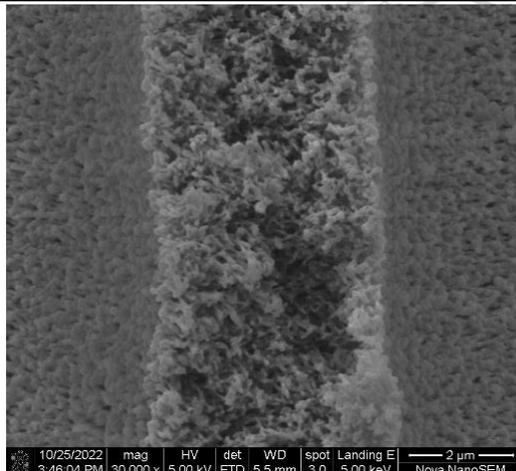
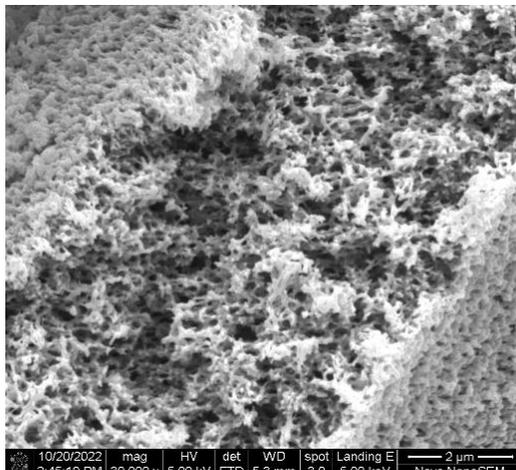
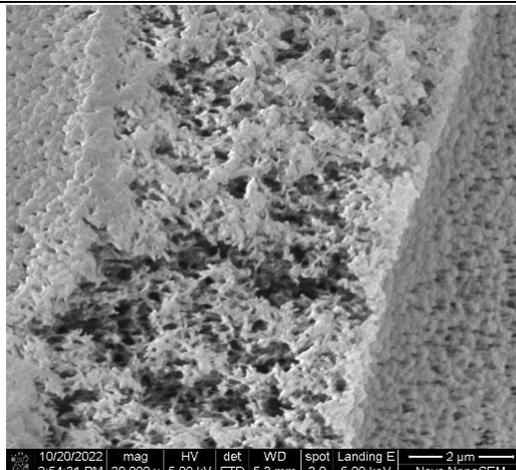
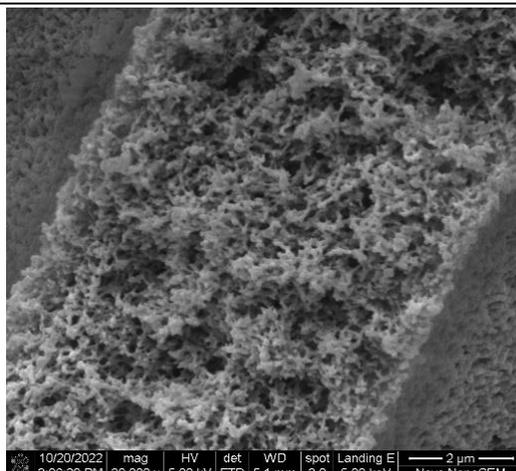


圖 A-7 12wt%PSF/2P/PEG 系統之巨型孔洞內結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/2P/no additive	12wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="842 725 1294 768">(b-1) between macrovoids (x30000)</p>
 <p data-bbox="288 1256 735 1299">(a) between macrovoids (x30000)</p>	 <p data-bbox="842 1256 1294 1299">(c-1) between macrovoids (x30000)</p>
	 <p data-bbox="842 1783 1294 1825">(d-1) between macrovoids (x30000)</p>

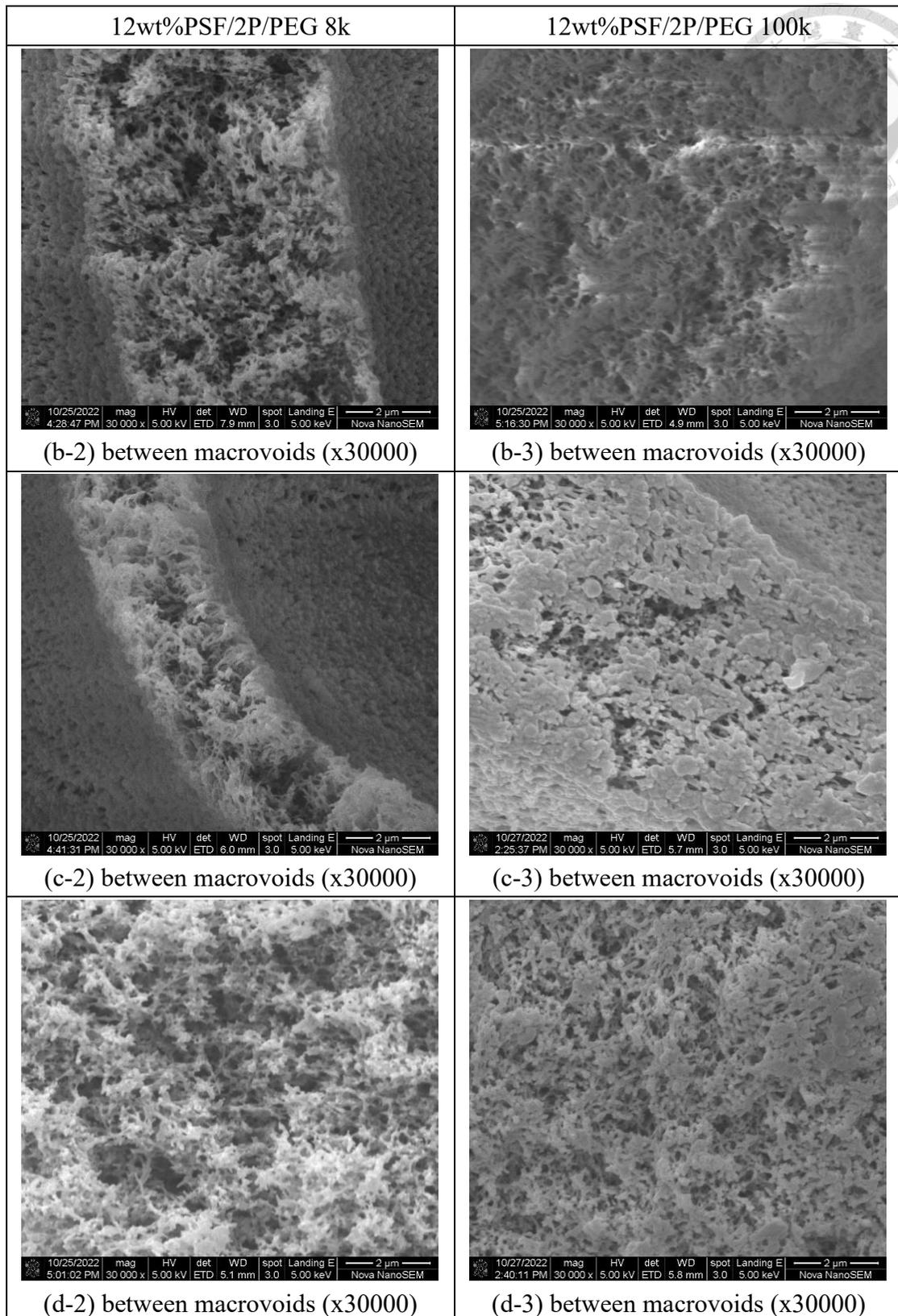
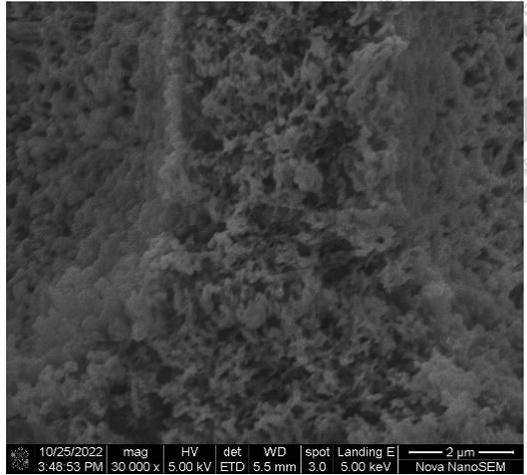
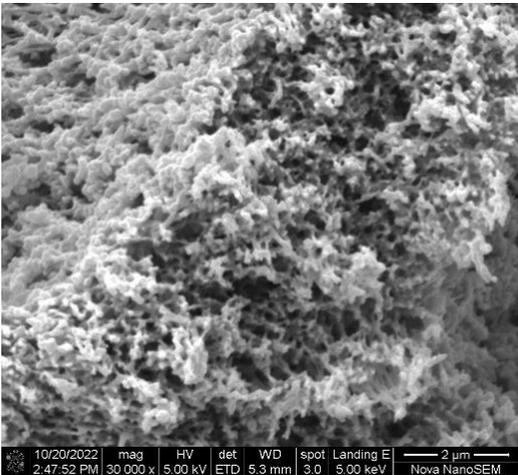
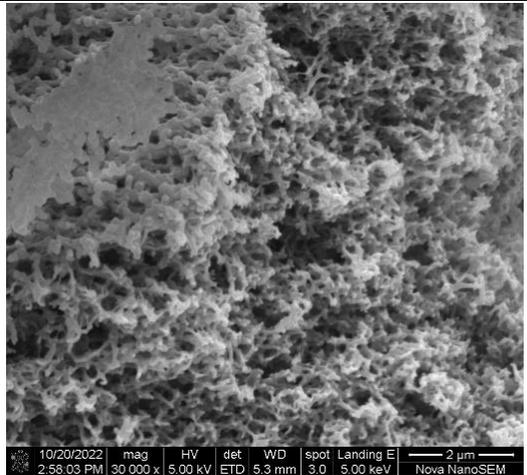
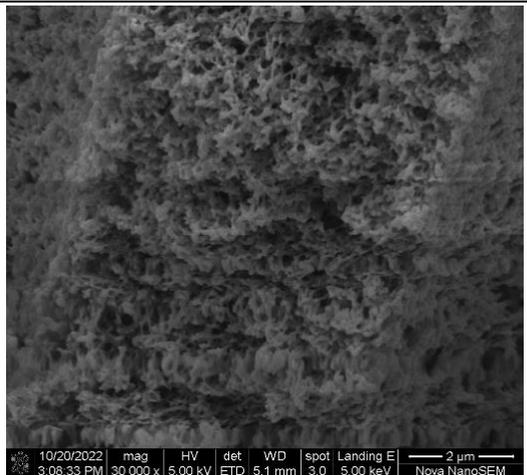


圖 A-8 12wt%PSF/2P/PEG 系統之巨型孔洞間結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

12wt%PSF/2P/no additive	12wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="938 725 1214 763">(b-1) lower (x30000)</p>
 <p data-bbox="395 1256 639 1294">(a) lower (x30000)</p>	 <p data-bbox="938 1256 1214 1294">(c-1) lower (x30000)</p>
	 <p data-bbox="938 1778 1214 1816">(d-1) lower (x30000)</p>

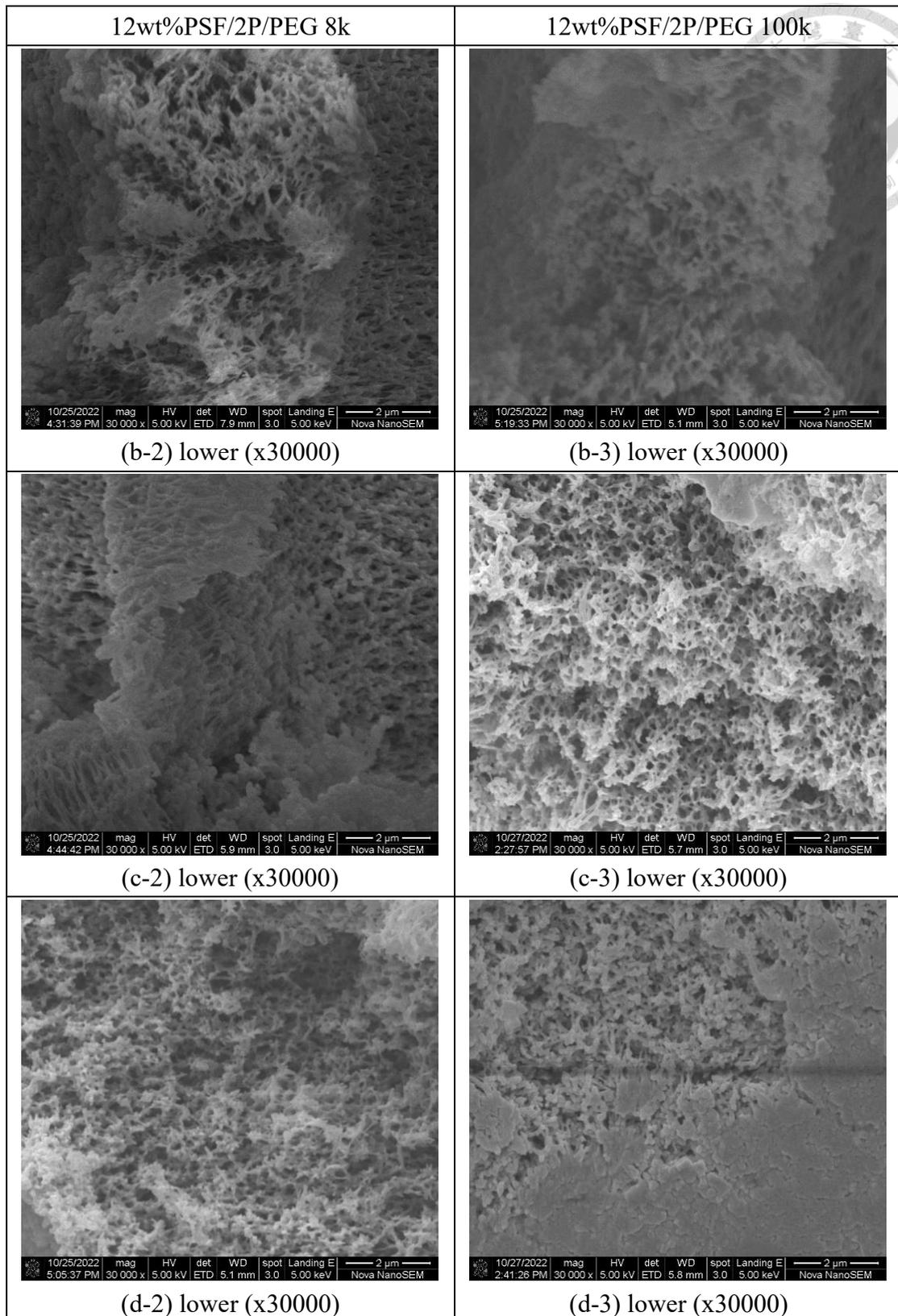
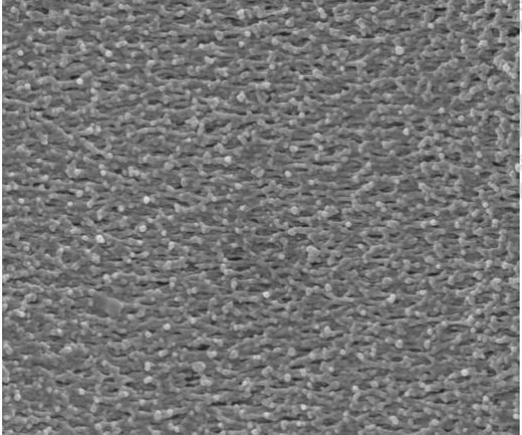
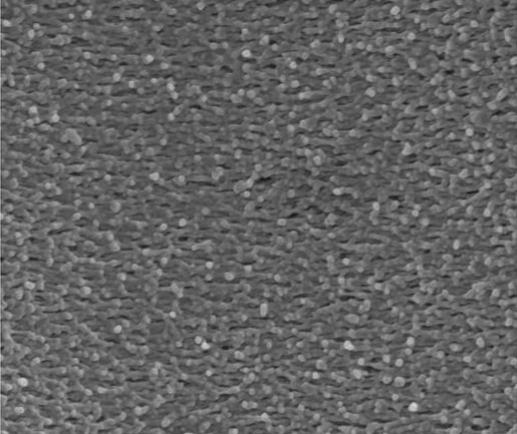
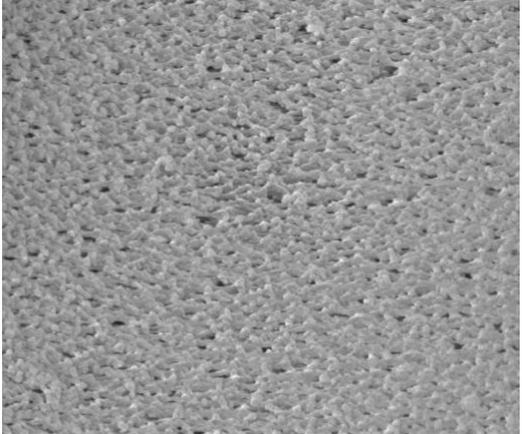
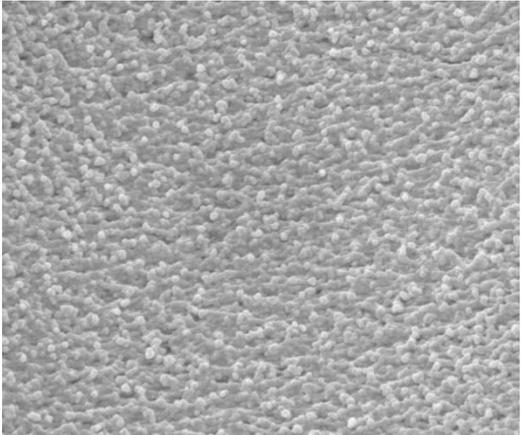


圖 A-9 12wt%PSF/2P/PEG 系統之接近底層截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/2P/no additive	15wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="815 689 1337 719">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing El 2 μm 1:59:54 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.6 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="906 725 1246 763">(b-1) macrovoid (x30000)</p>
 <p data-bbox="261 1216 778 1245">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing El 2 μm 1:49:17 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.6 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="363 1256 675 1294">(a) macrovoid (x30000)</p>	 <p data-bbox="815 1216 1337 1245">10/20/2022 mag HV det WD spot Landing El 2 μm 2:55:28 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.3 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="906 1256 1246 1294">(c-1) macrovoid (x30000)</p>
	 <p data-bbox="815 1742 1337 1771">11/1/2022 mag HV det WD spot Landing El 2 μm 4:42:00 PM 30 000 x 5.00 kV ETD 5.8 mm 3.0 5.00 keV Nova NanoSEM</p> <p data-bbox="906 1783 1246 1821">(d-1) macrovoid (x30000)</p>

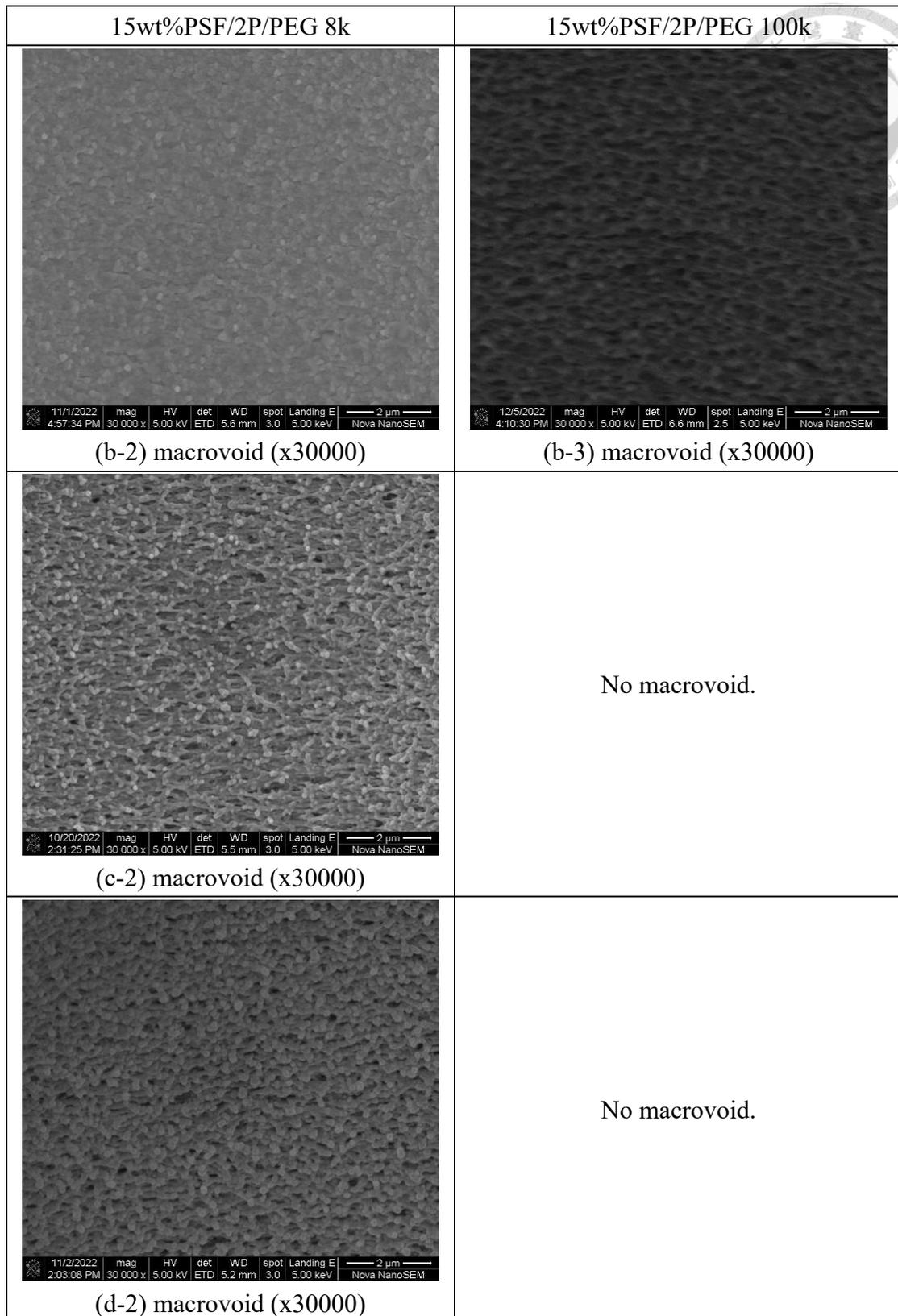
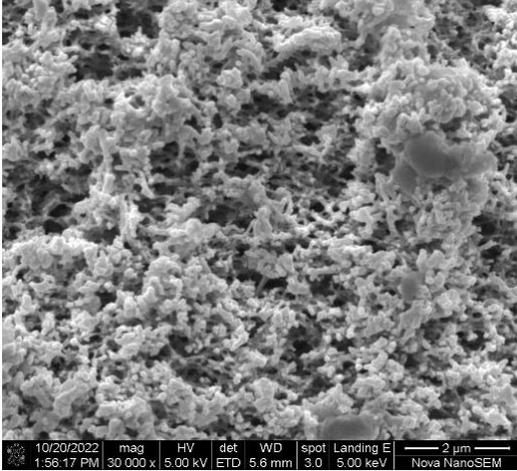
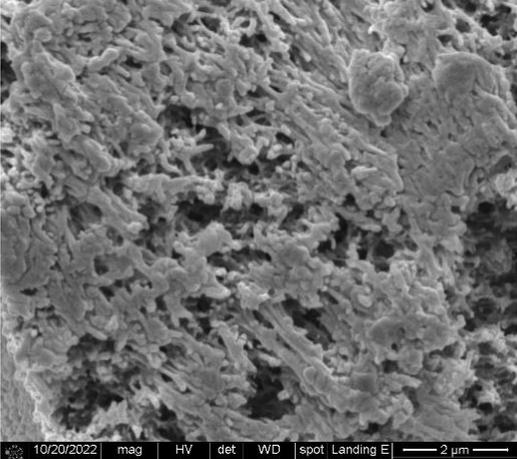
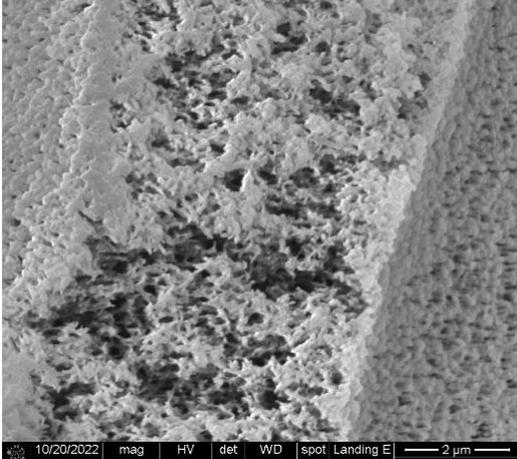
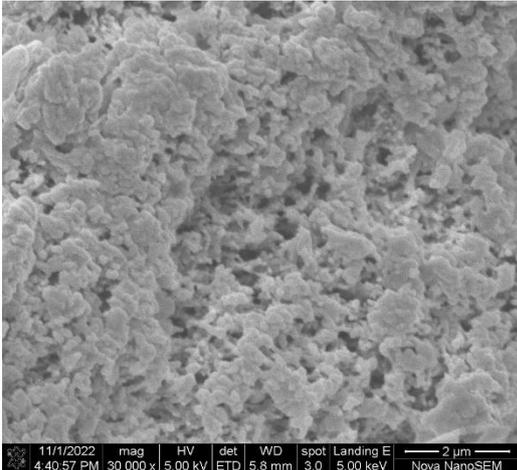


圖 A-10 15wt%PSF/2P/PEG 系統之巨型孔洞內結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/2P/no additive	15wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="842 725 1305 763">(b-1) between macrovoids (x30000)</p>
 <p data-bbox="300 1256 740 1294">(a) between macrovoids (x30000)</p>	 <p data-bbox="842 1256 1305 1294">(c-1) between macrovoids (x30000)</p>
	 <p data-bbox="842 1783 1305 1821">(d-1) between macrovoids (x30000)</p>

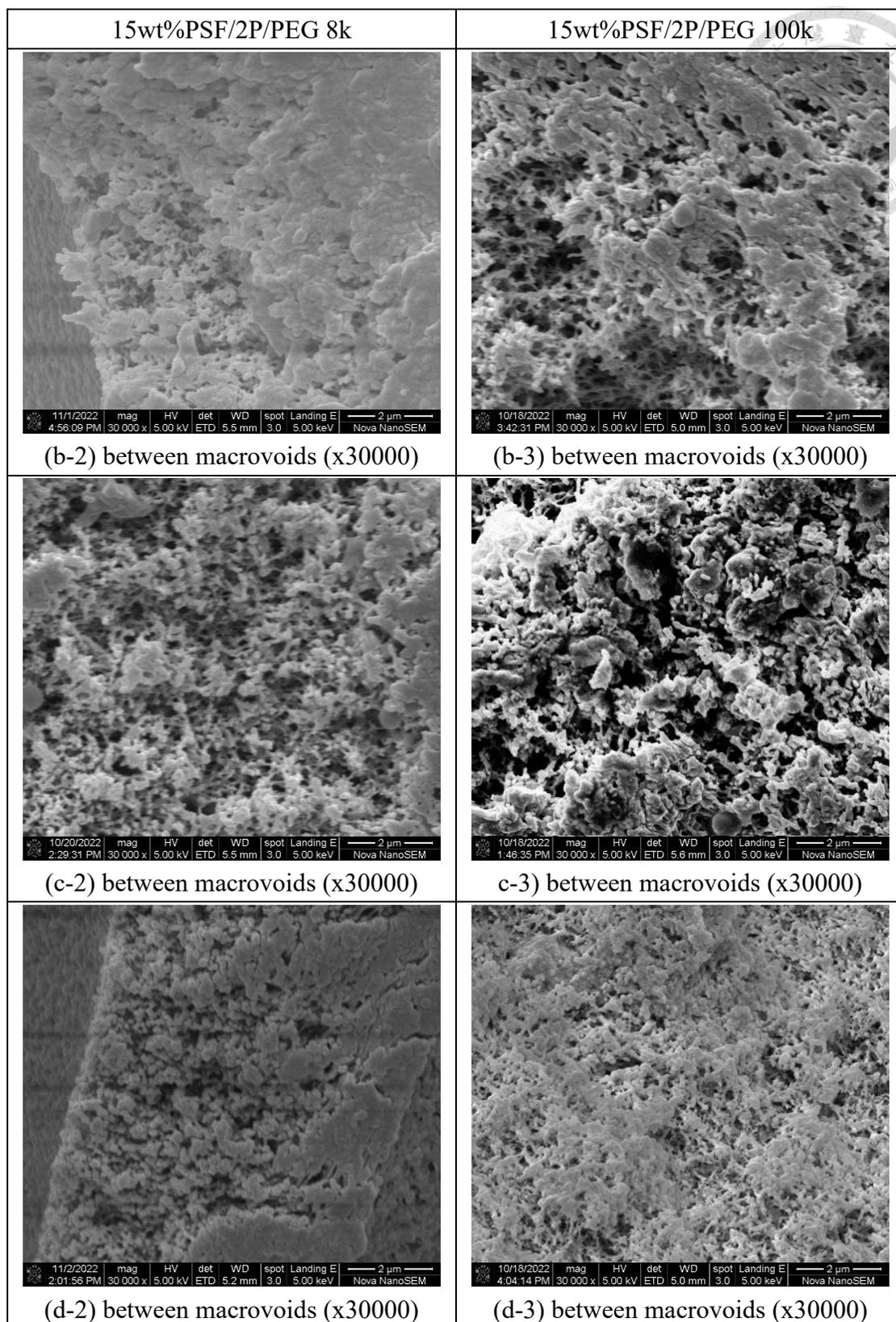
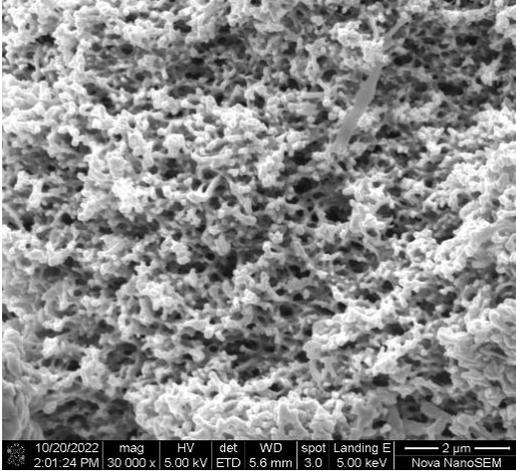
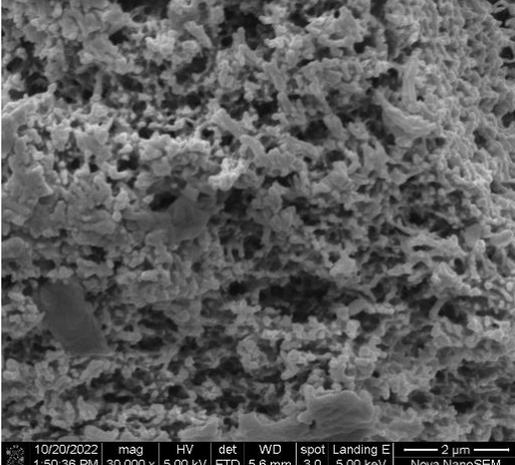
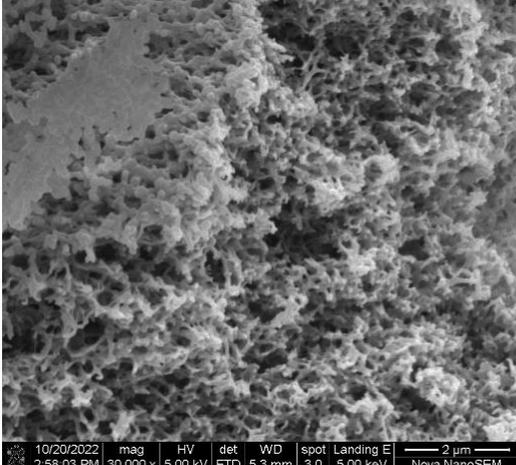
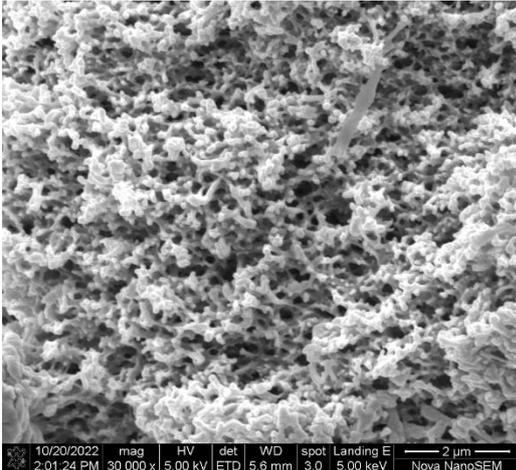


圖 A-11 15wt%PSF/2P/PEG 系統之巨型孔洞間結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

15wt%PSF/2P/no additive	15wt%PSF/2P/PEG 1k
	 <p data-bbox="938 725 1209 763">(b-1) lower (x30000)</p>
 <p data-bbox="395 1256 639 1294">(a) lower (x30000)</p>	 <p data-bbox="938 1256 1209 1294">(c-1) lower (x30000)</p>
	 <p data-bbox="938 1778 1209 1816">(d-1) lower (x30000)</p>

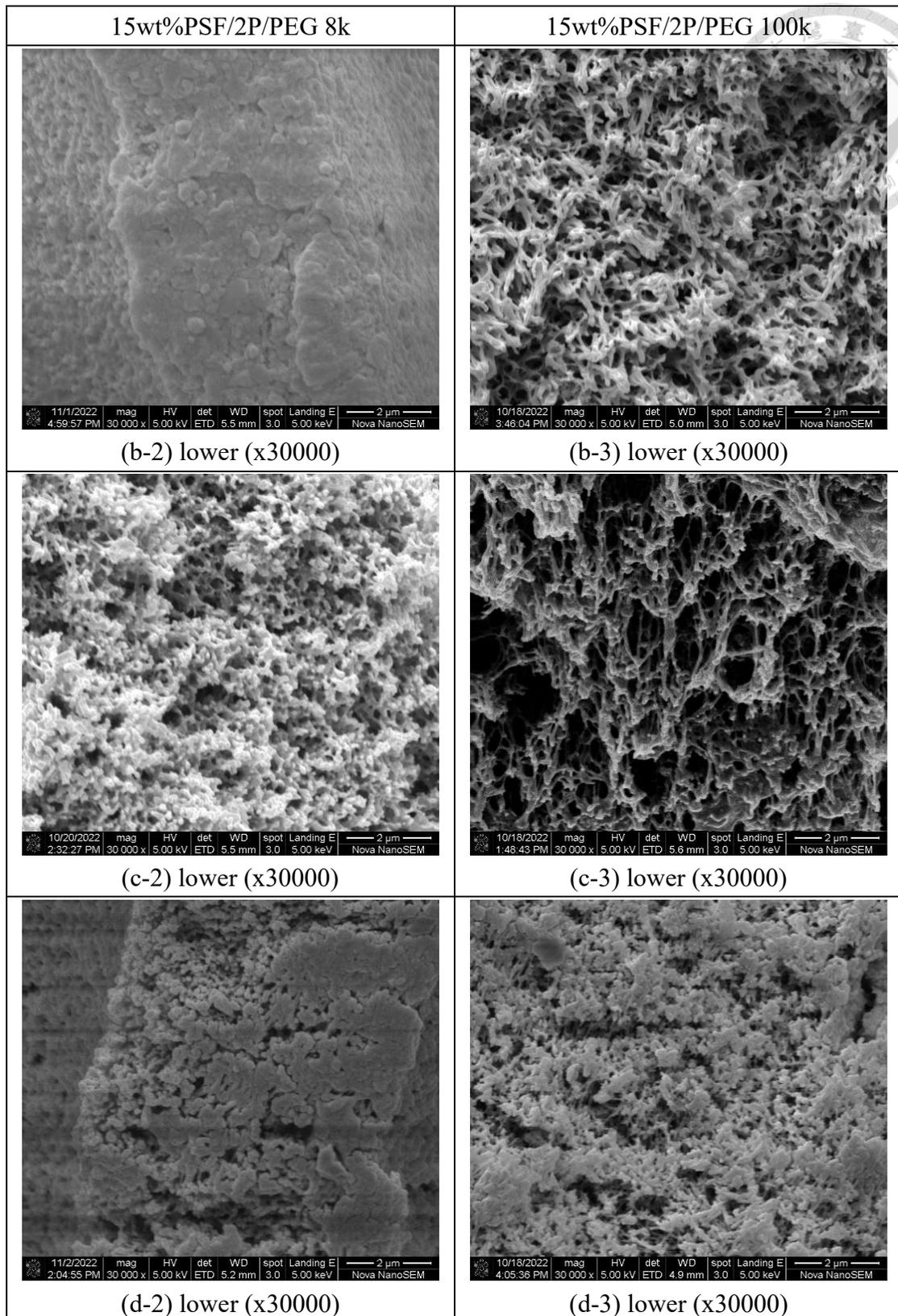


圖 A-12 15wt%PSF/2P/PEG 系統之接近底層截面結構。

PEG 濃度：(a)0wt%、(b)1wt%、(c)3wt%、(d)5wt%。

附錄 B 共溶劑系統薄膜的巨型孔洞、底部結構圖

共溶劑系統的薄膜結構如圖 B-1 至 B-，各張 SEM 圖的標號如下表 B-3。

表 B-1 PSF/co-solvent/5wt%PEG 系統的巨型孔洞、底部結構圖之標號。

PSF Conc. (wt%)	PEG M.W. (Da)	macrovoid (x30000)	between macrovoid (x30000)	lower (x30000)
12wt%	no additive	B-1	B-2	B-3
	1k	B-7	B-8	B-9
	8k	B-13	B-14	B-15
	100k	B-19	B-20	B-21
15wt%	no additive	B-4	B-5	B-6
	1k	B-10	B-11	B-12
	8k	B-16	B-17	B-18
	100k	B-22	B-23	B-24

B-1. 12PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞、底部結構圖

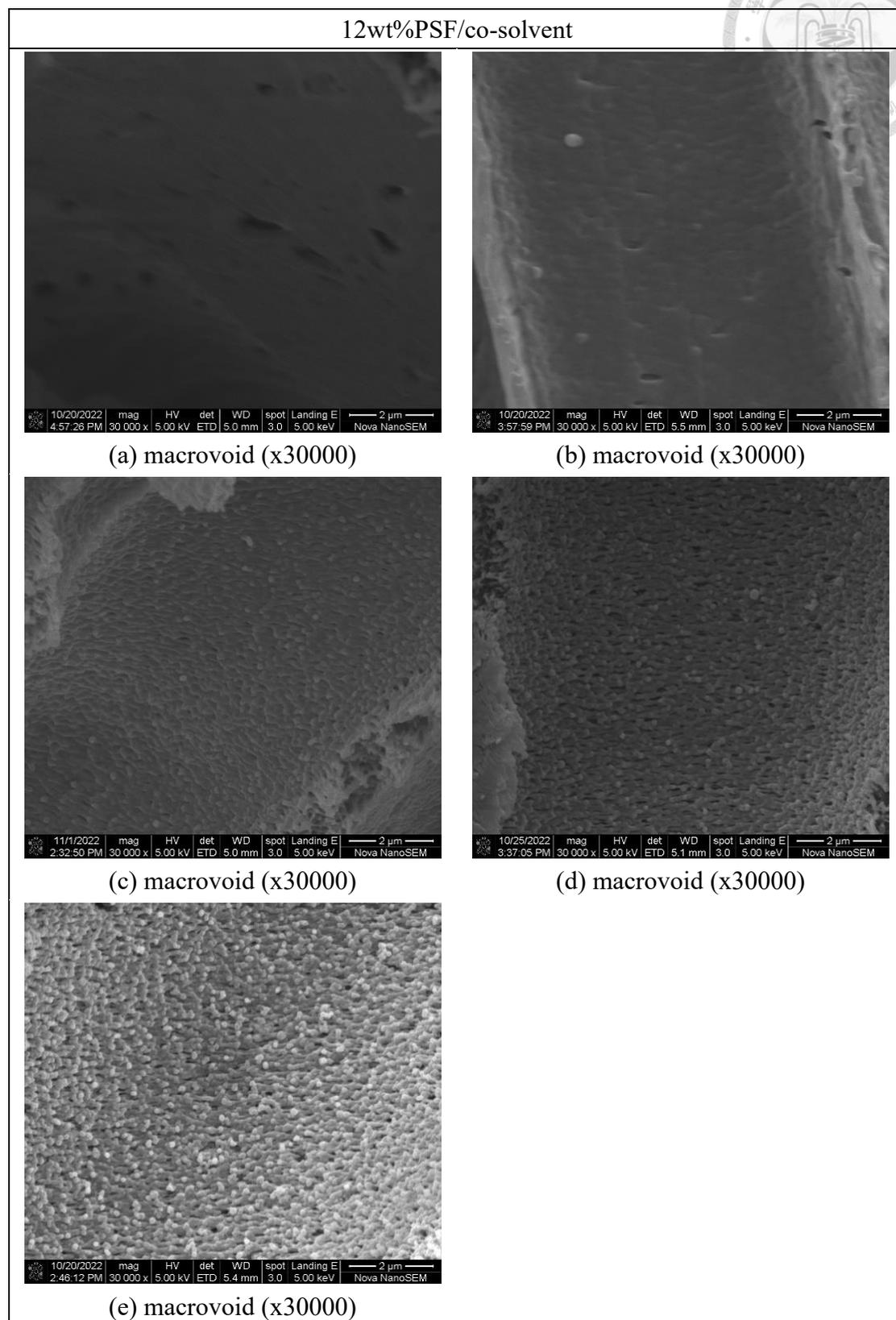


圖 B-1 12wt%PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞內結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

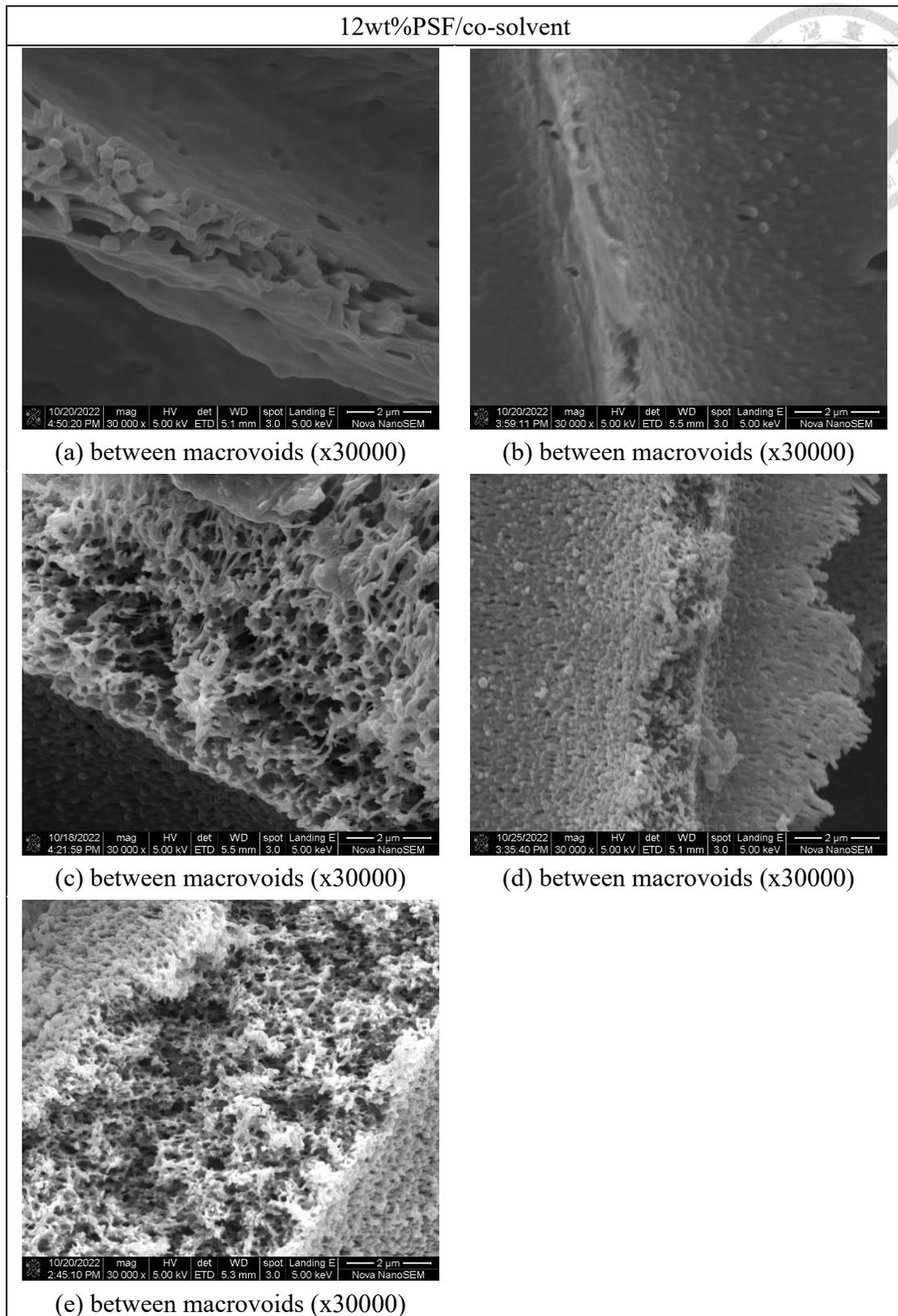


圖 B-2 12wt%PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞間結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

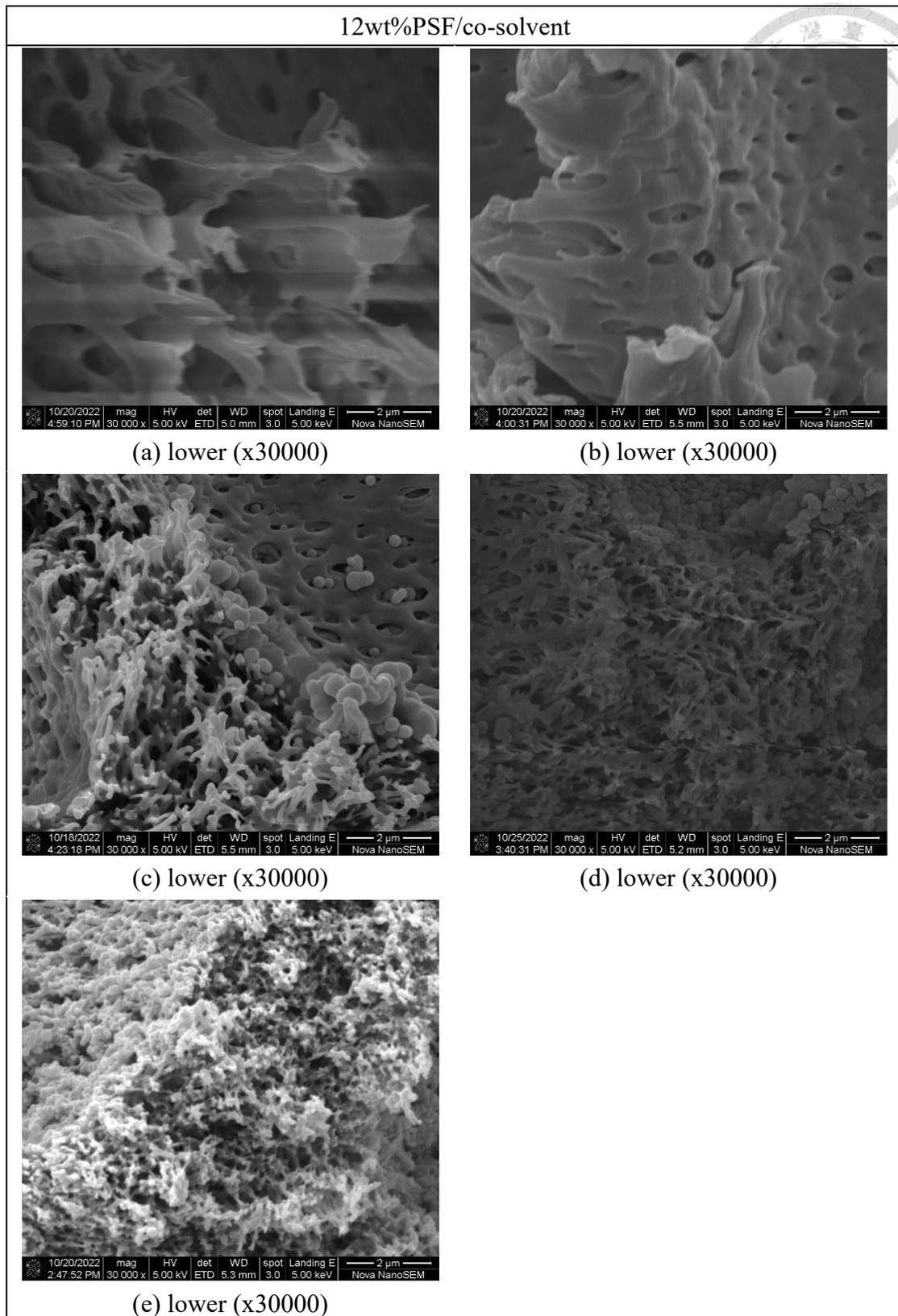


圖 B-3 12wt%PSF/co-solvent 系統之接近底層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

B-2. 15PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞、底部結構圖

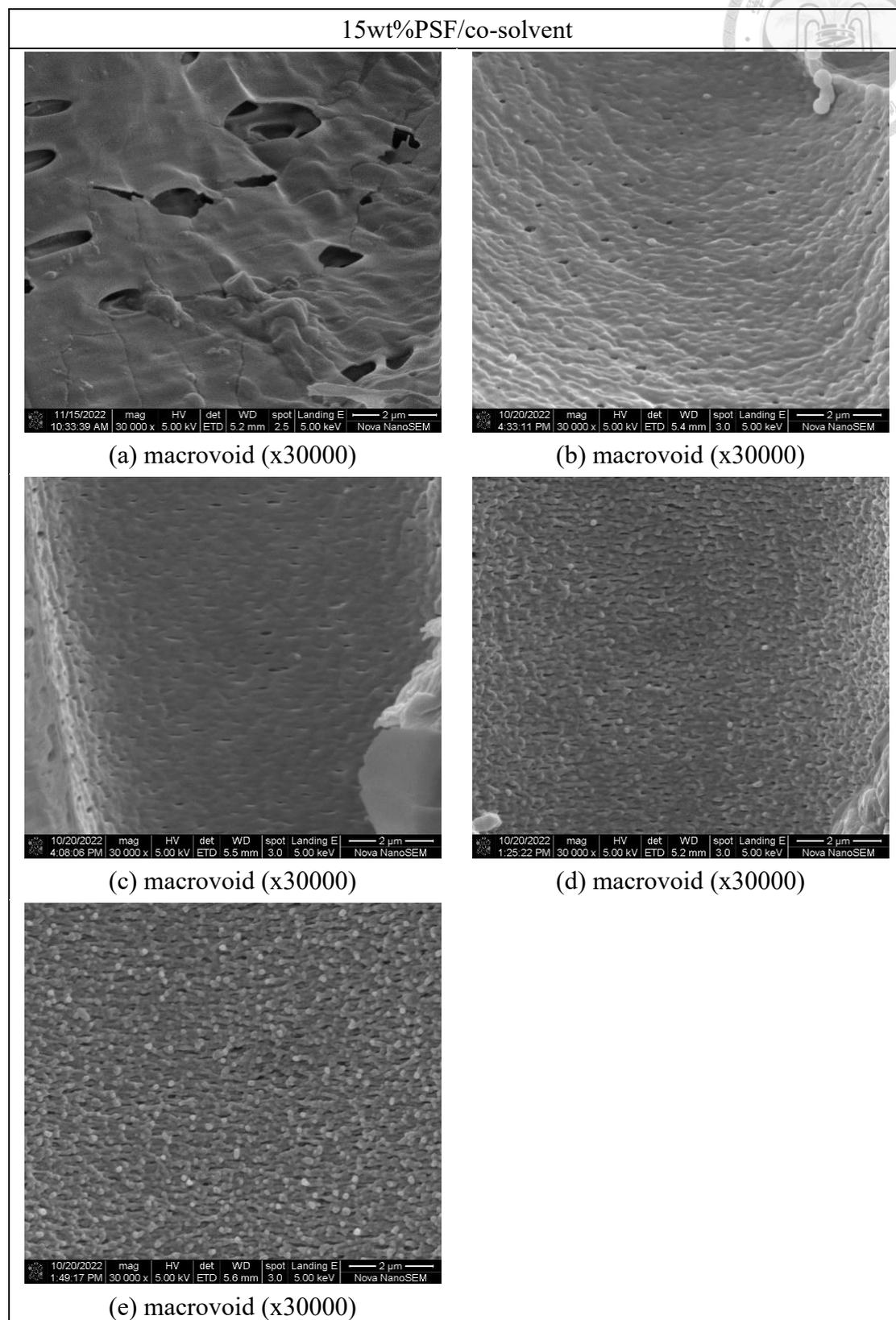


圖 B-4 15wt%PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞內結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

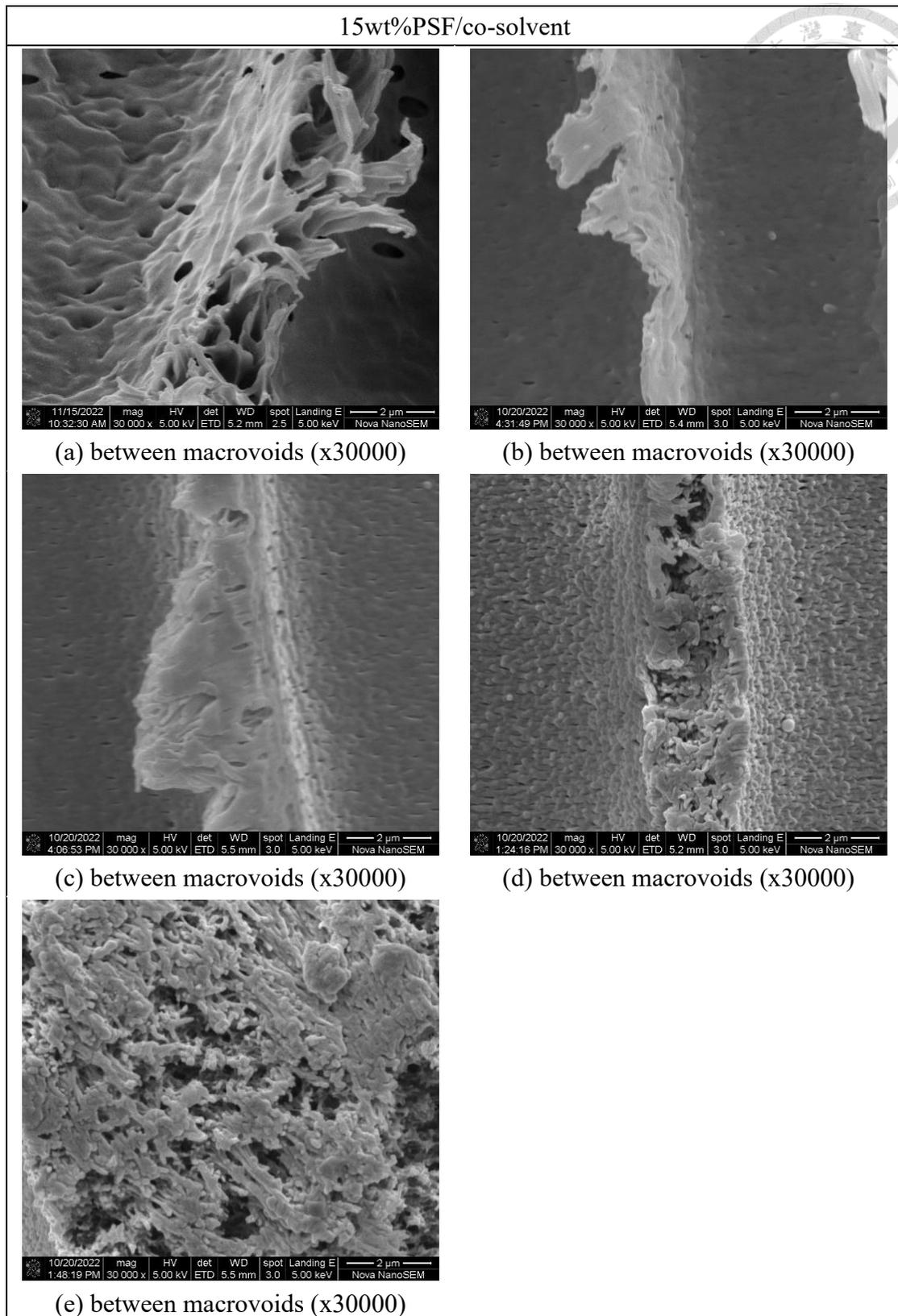


圖 B-5 15wt%PSF/co-solvent 系統之巨型孔洞間結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

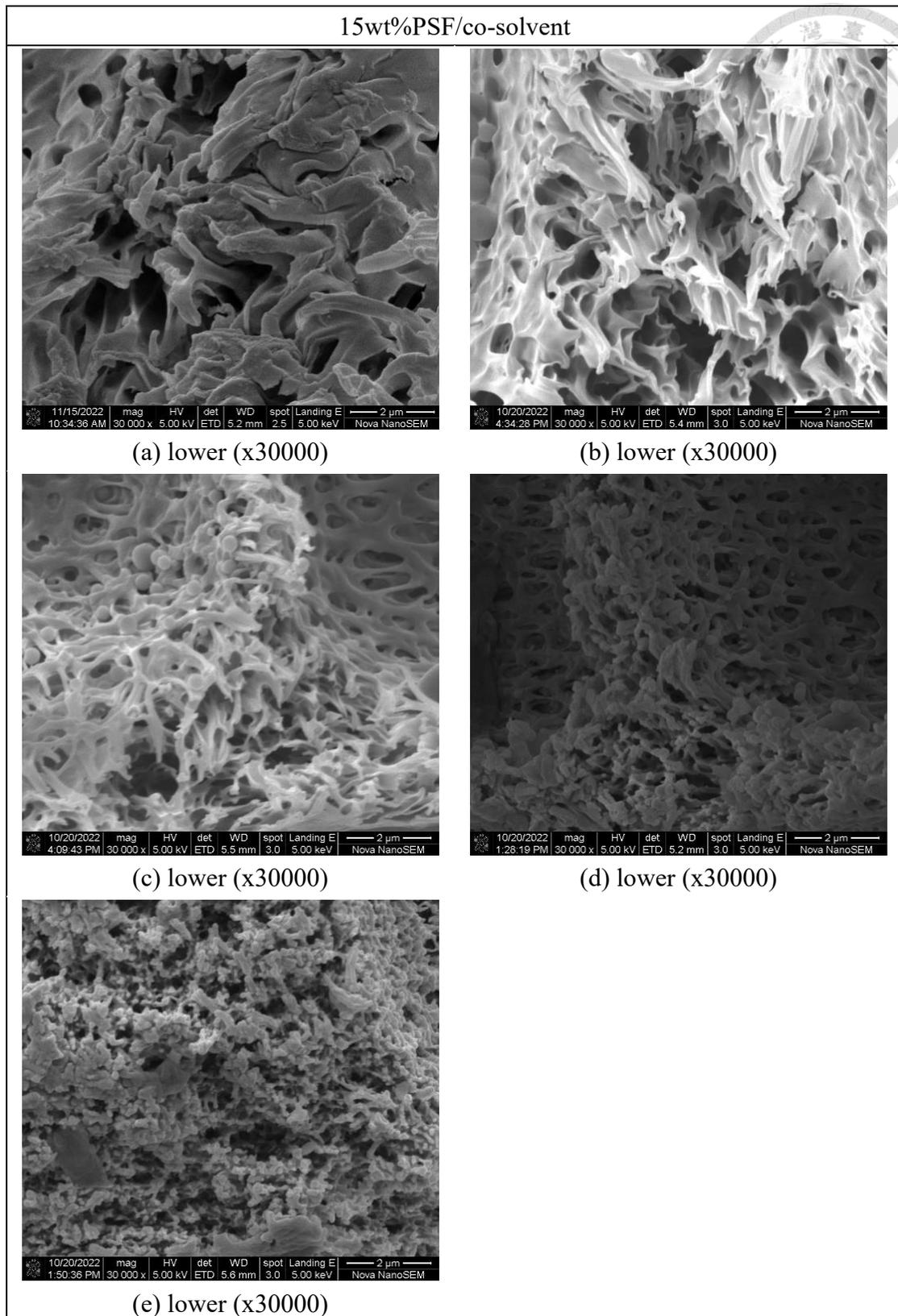


圖 B-6 15wt%PSF/co-solvent 系統之接近底層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

B-3. 12PSF/co-solvent/5PEG 1k 系統的巨型孔洞、底部結構圖

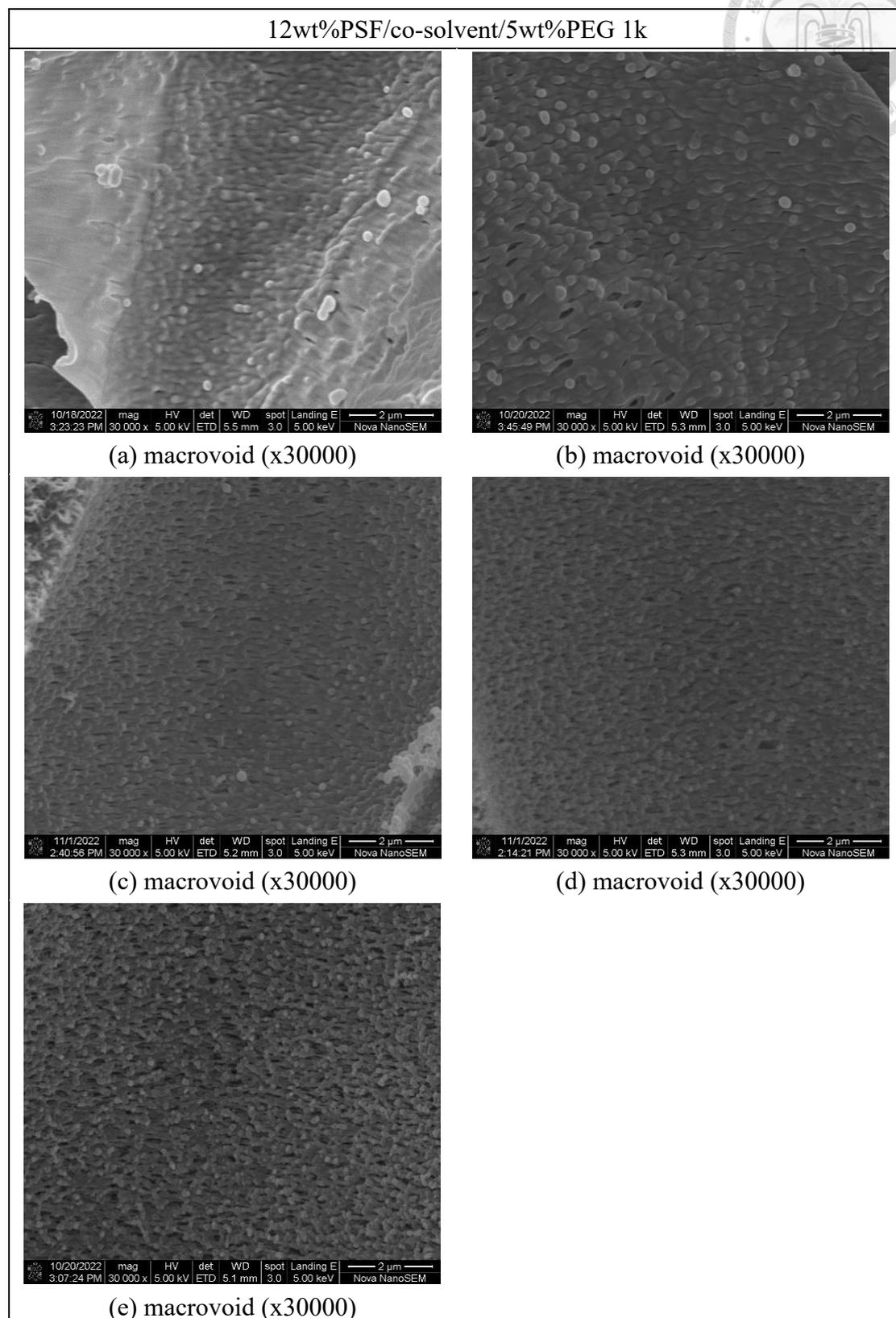
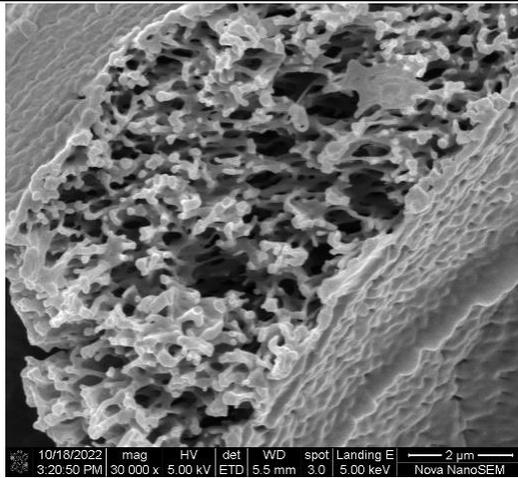


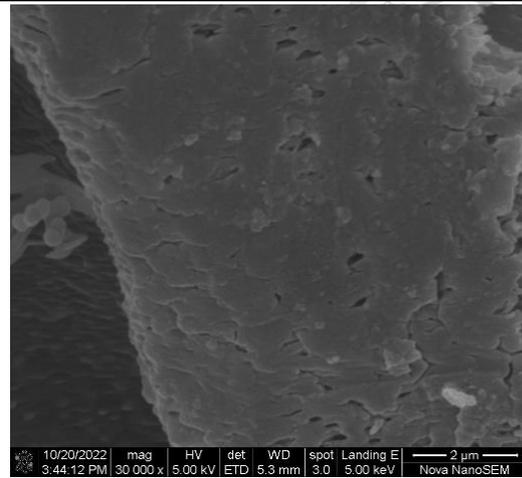
圖 B-7 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之巨型孔洞內結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

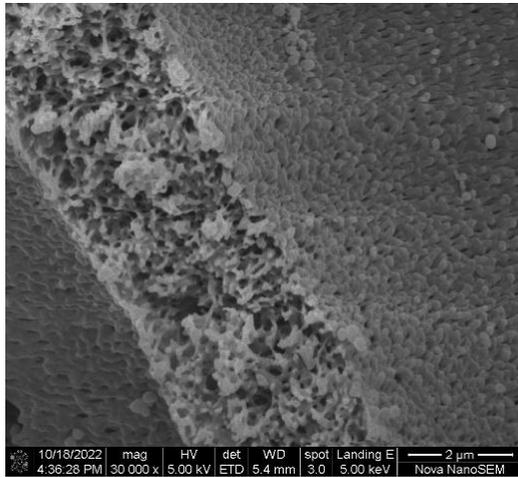
12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k



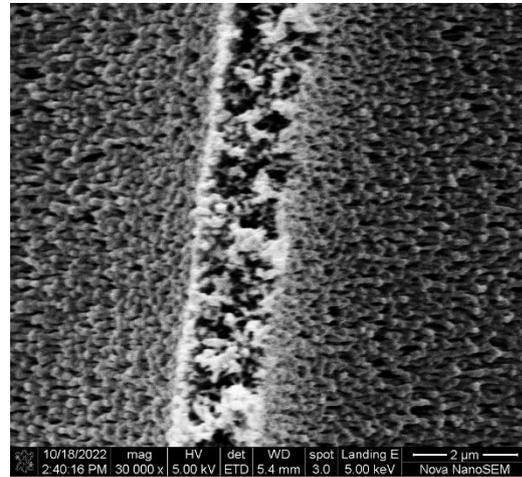
(a) between macrovoids (x30000)



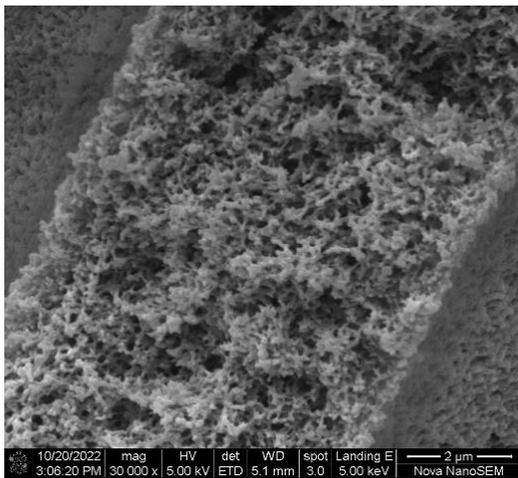
(b) between macrovoids (x30000)



(c) between macrovoids (x30000)



(d) between macrovoids (x30000)



(e) between macrovoids (x30000)

圖 B-8 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之巨型孔洞間結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

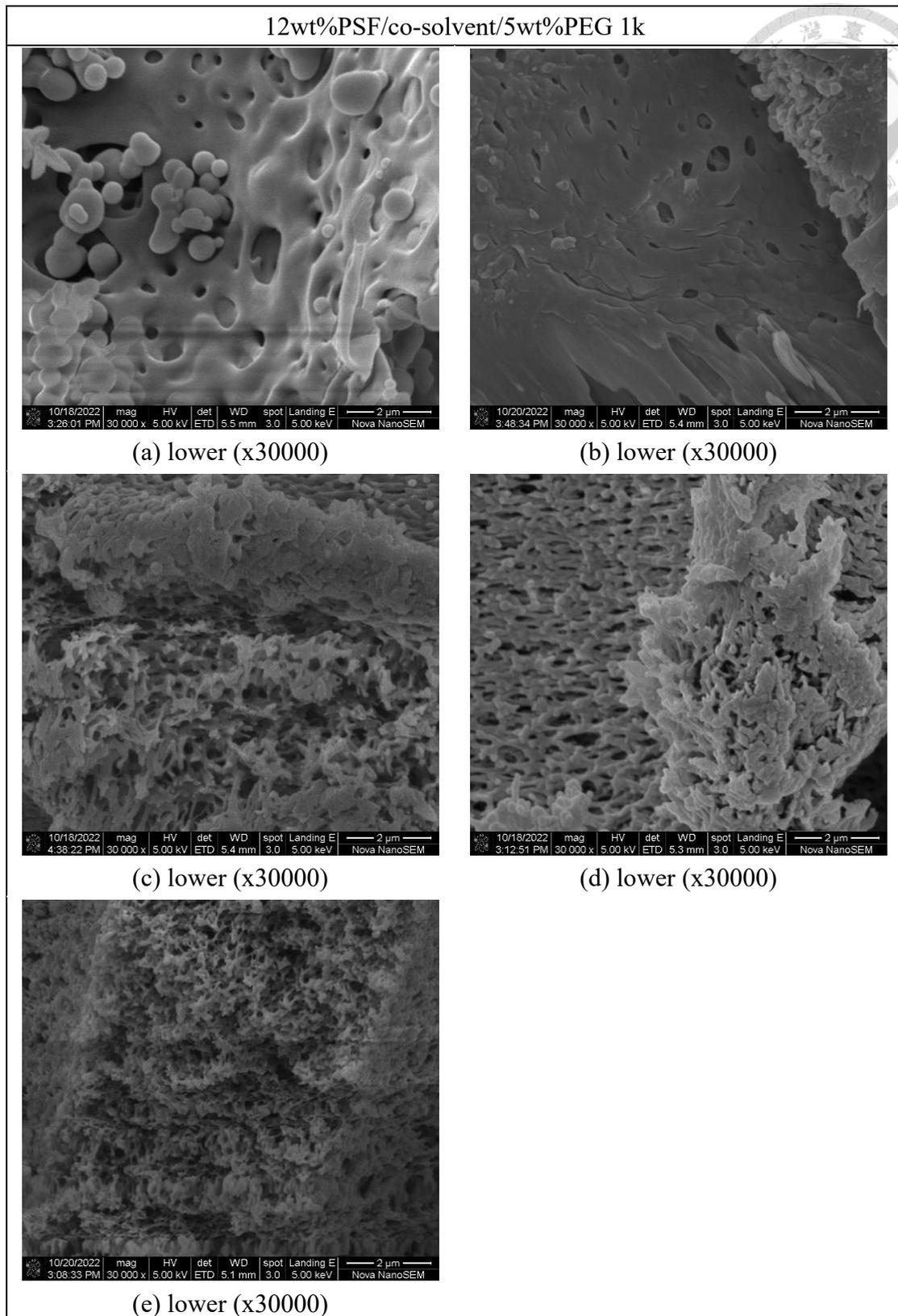


圖 B-9 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近底層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

B-4. 15PSF/co-solvent/5PEG 1k 系統的巨型孔洞、底部結構圖

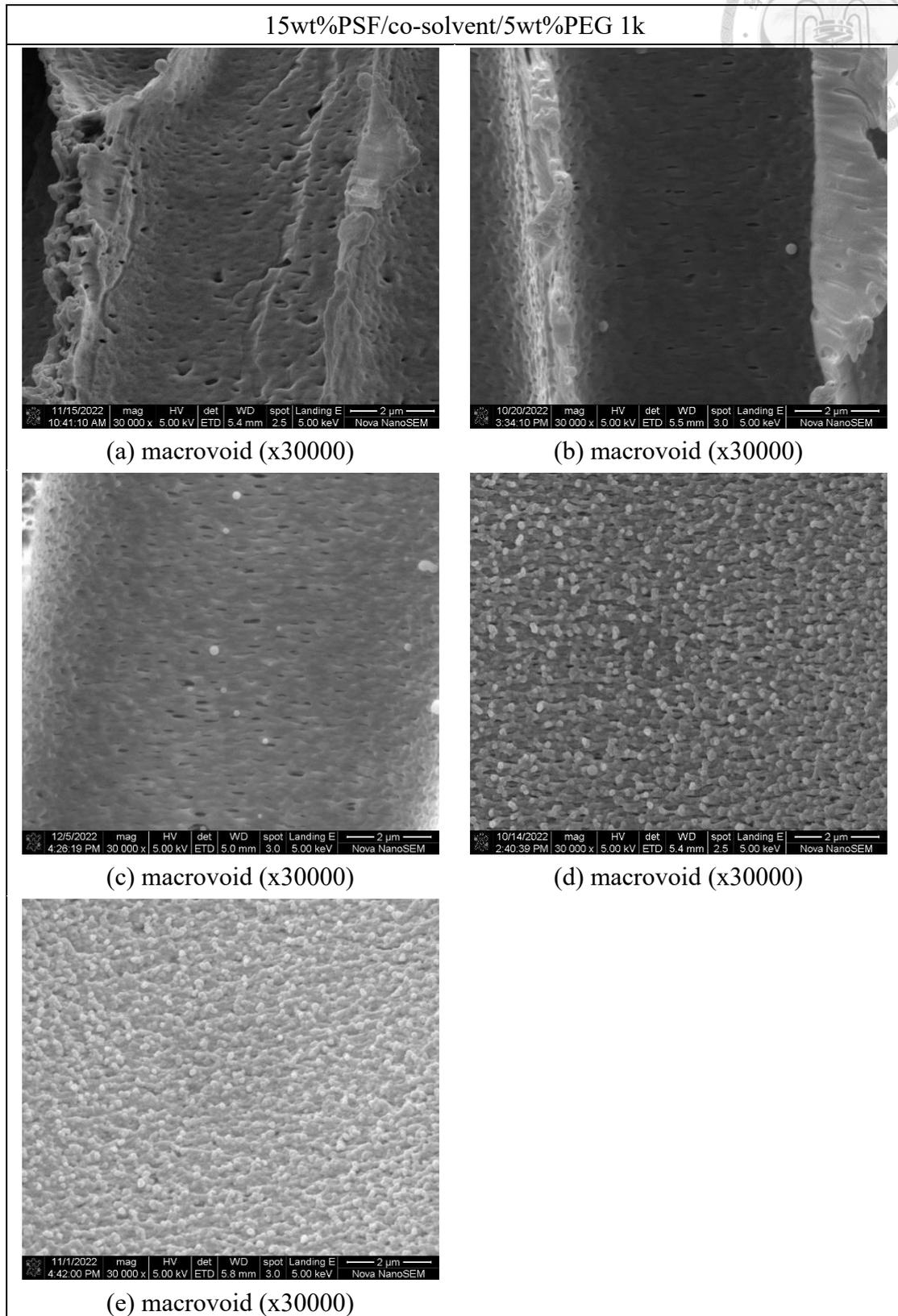


圖 B-10 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之巨型孔洞內結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

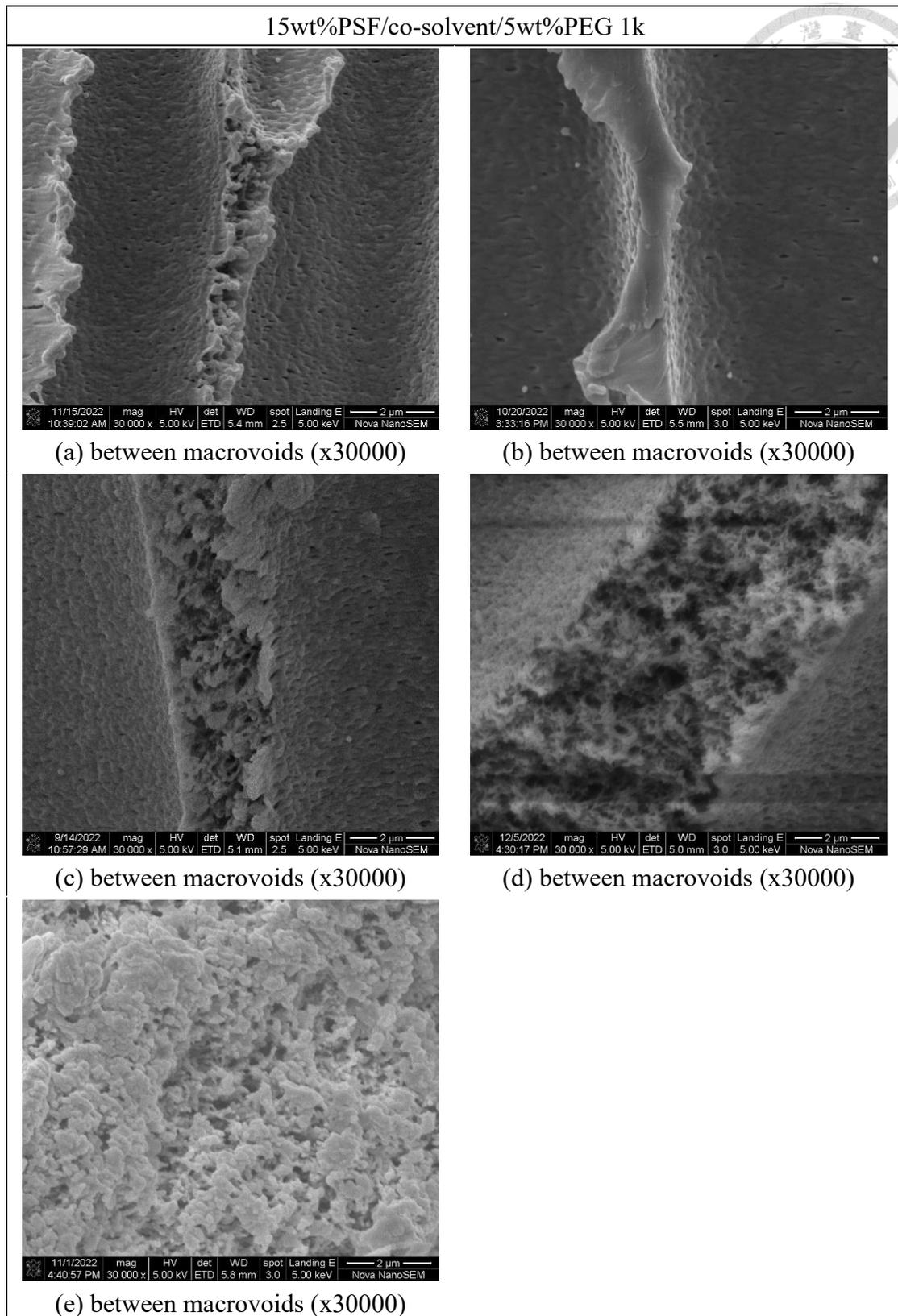


圖 B-11 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之巨型孔洞間結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

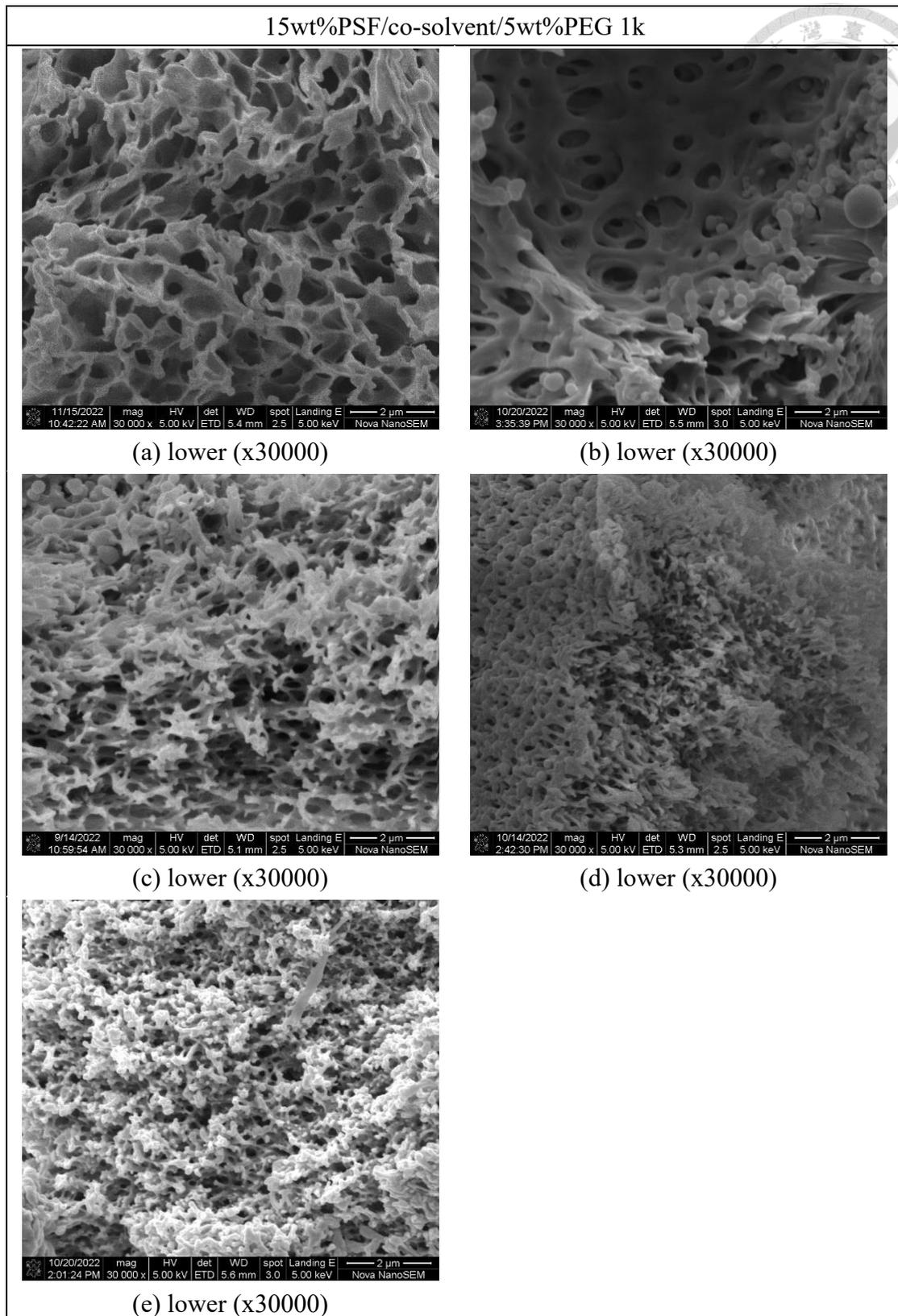


圖 B-12 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 1k 系統之接近底層截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

B-5. 12PSF/co-solvent/5PEG 8k 系統的巨型孔洞、底部結構圖

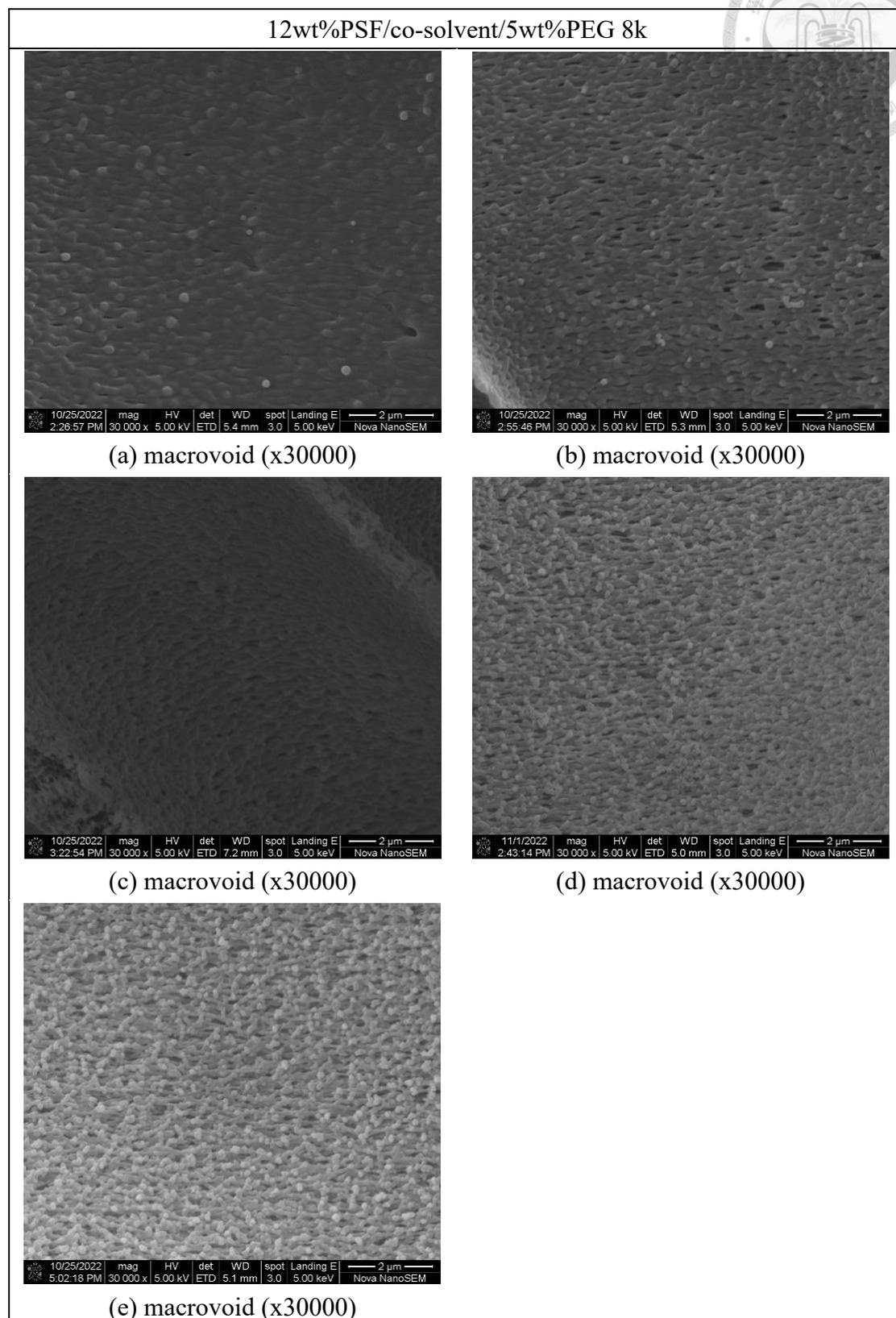


圖 B-13 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之巨型孔洞內結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

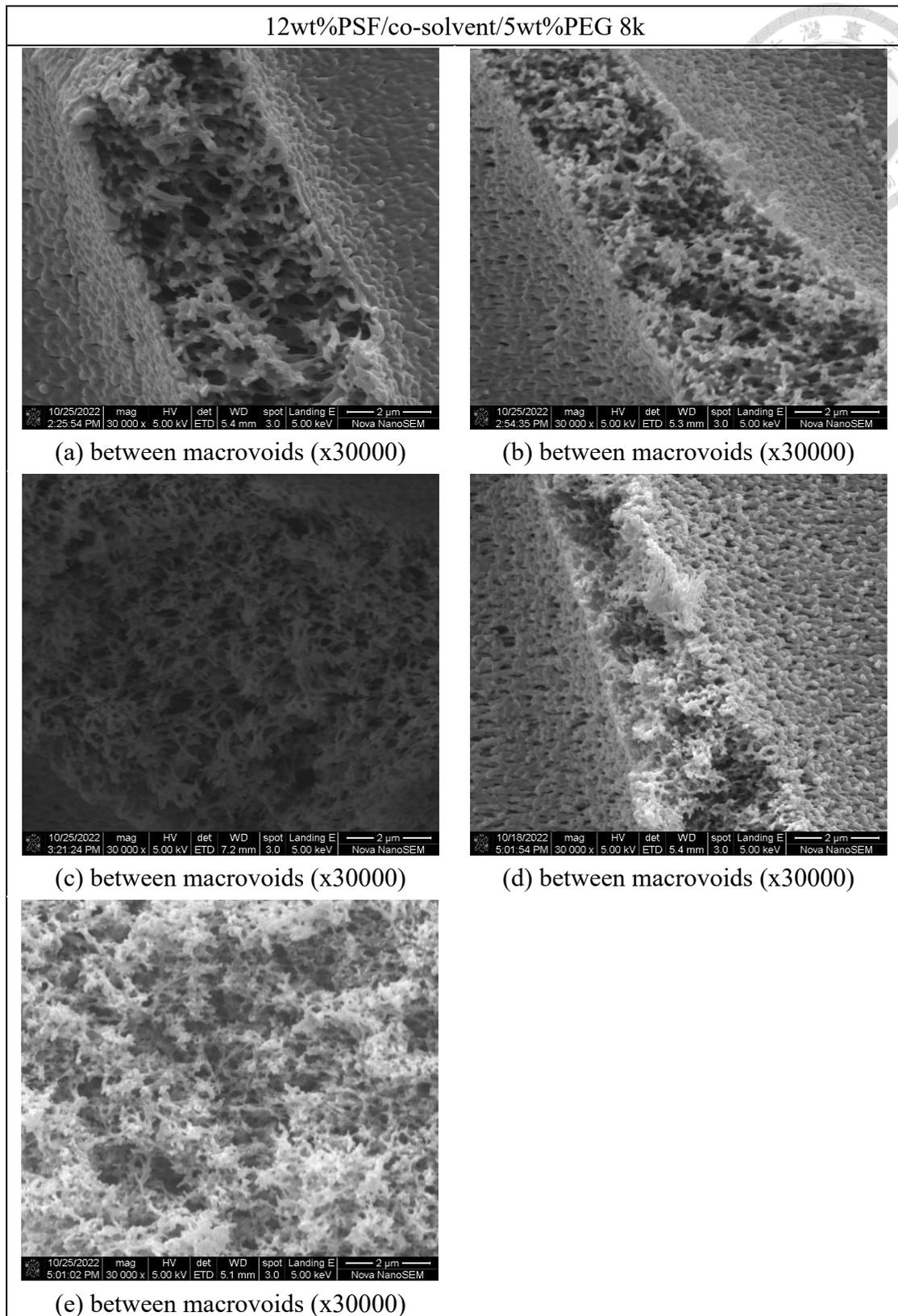


圖 B-14 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之巨型孔洞間結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

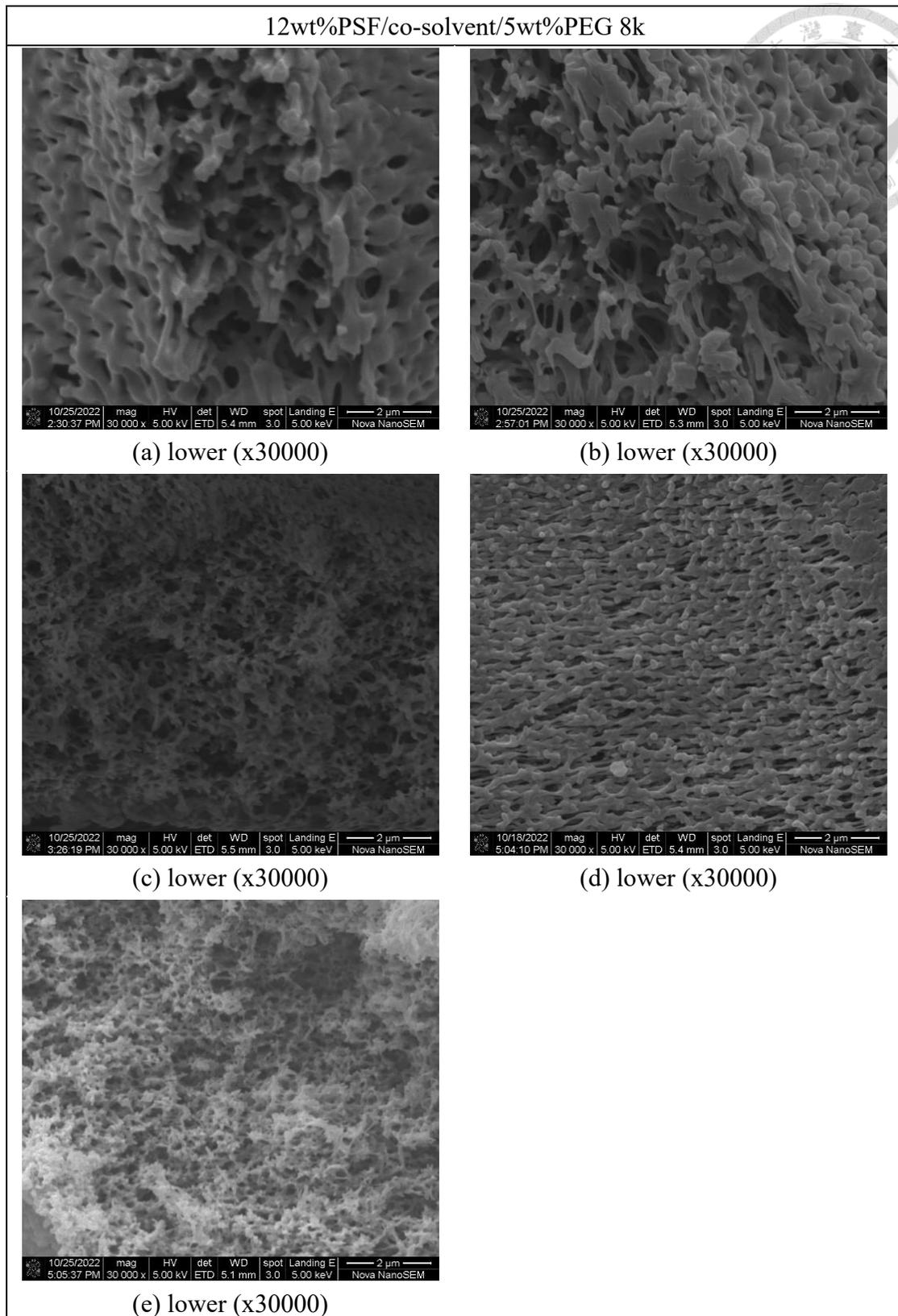


圖 B-15 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近底層截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

B-6. 15PSF/co-solvent/5PEG 8k 系統的巨型孔洞、底部結構圖

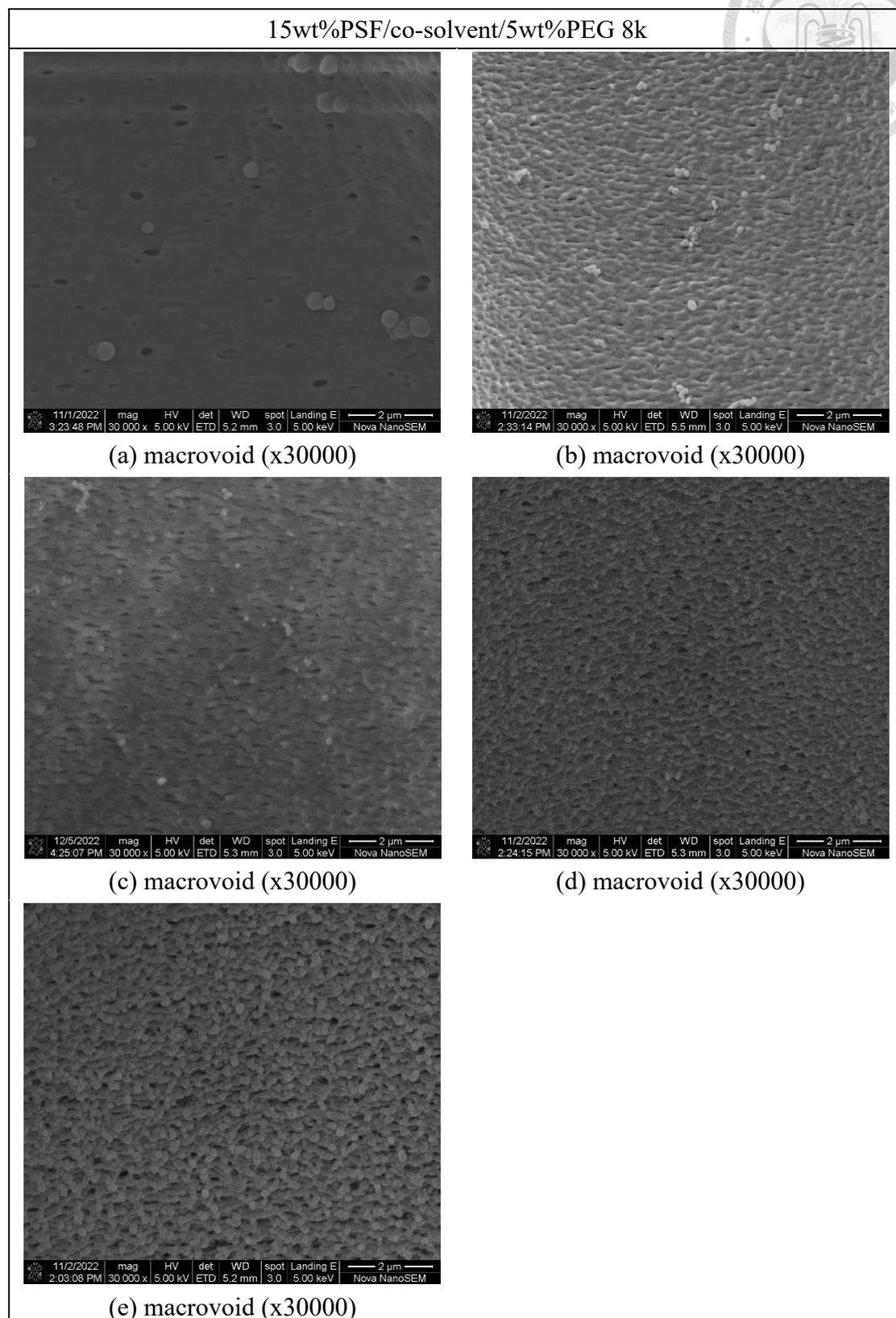


圖 B-16 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之巨型孔洞內結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

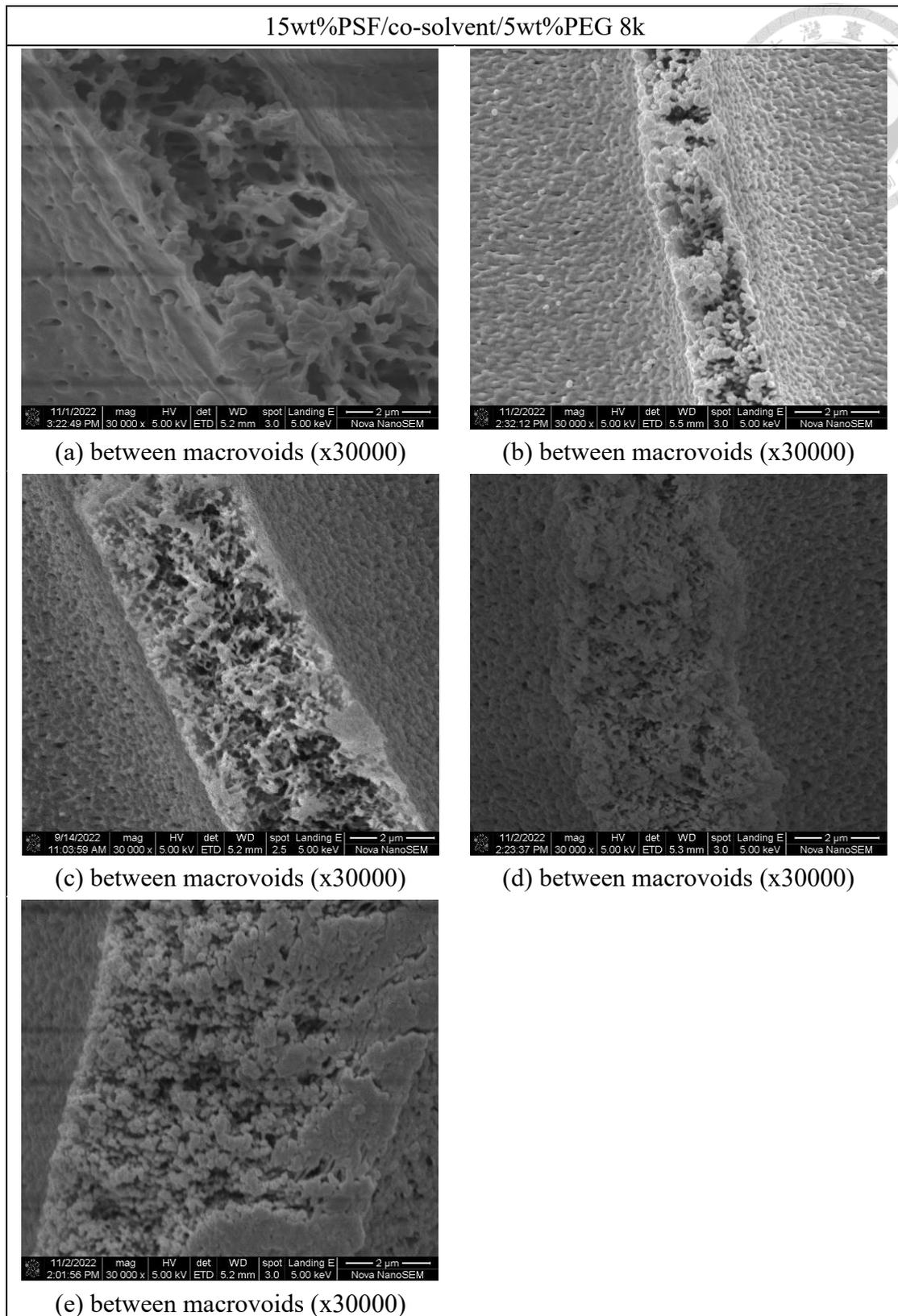


圖 B-17 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之巨型孔洞間結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

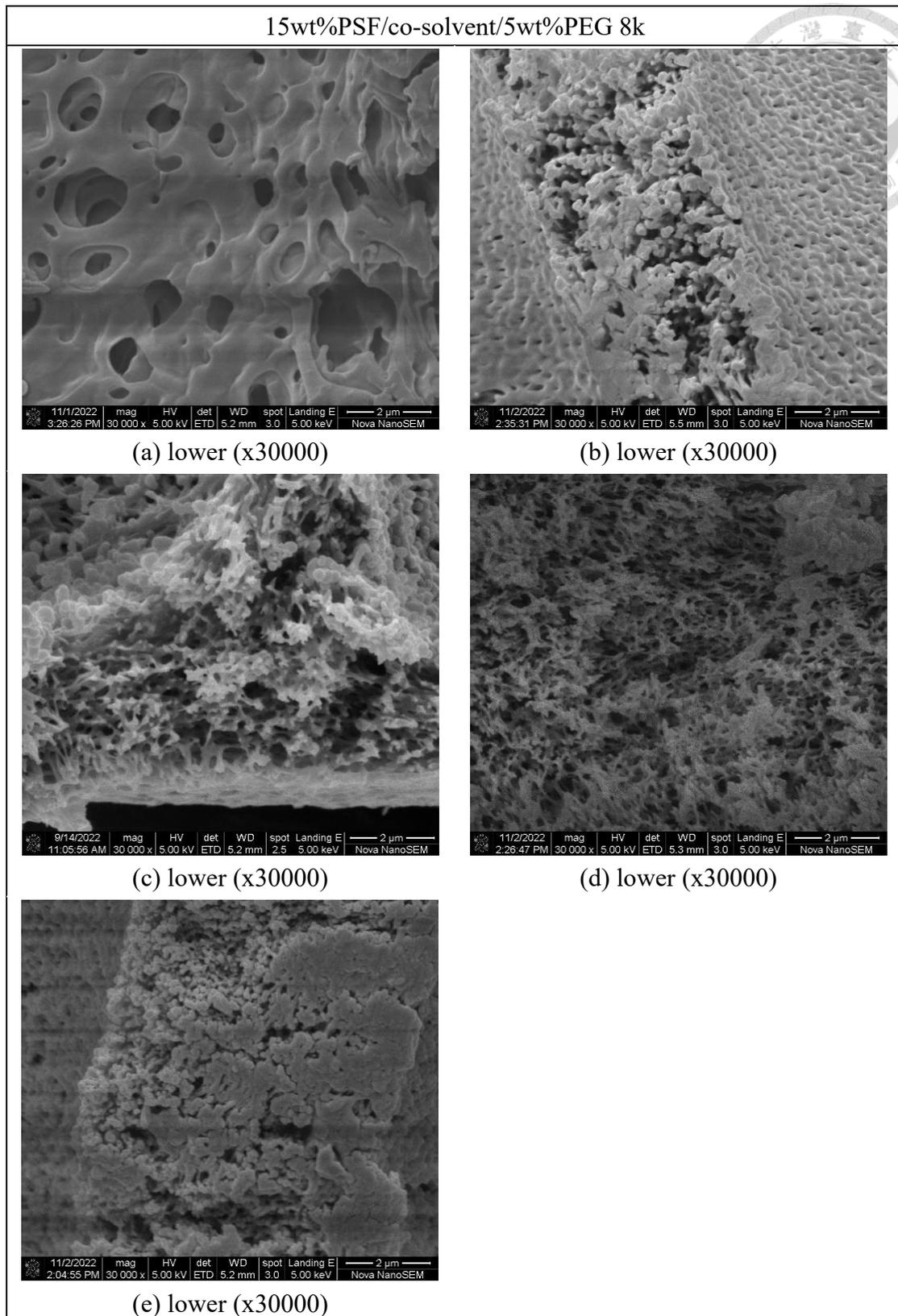


圖 B-18 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 8k 系統之接近底層截面結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

B-7. 12PSF/co-solvent/5PEG 100k 系統的巨型孔洞、底部結構圖

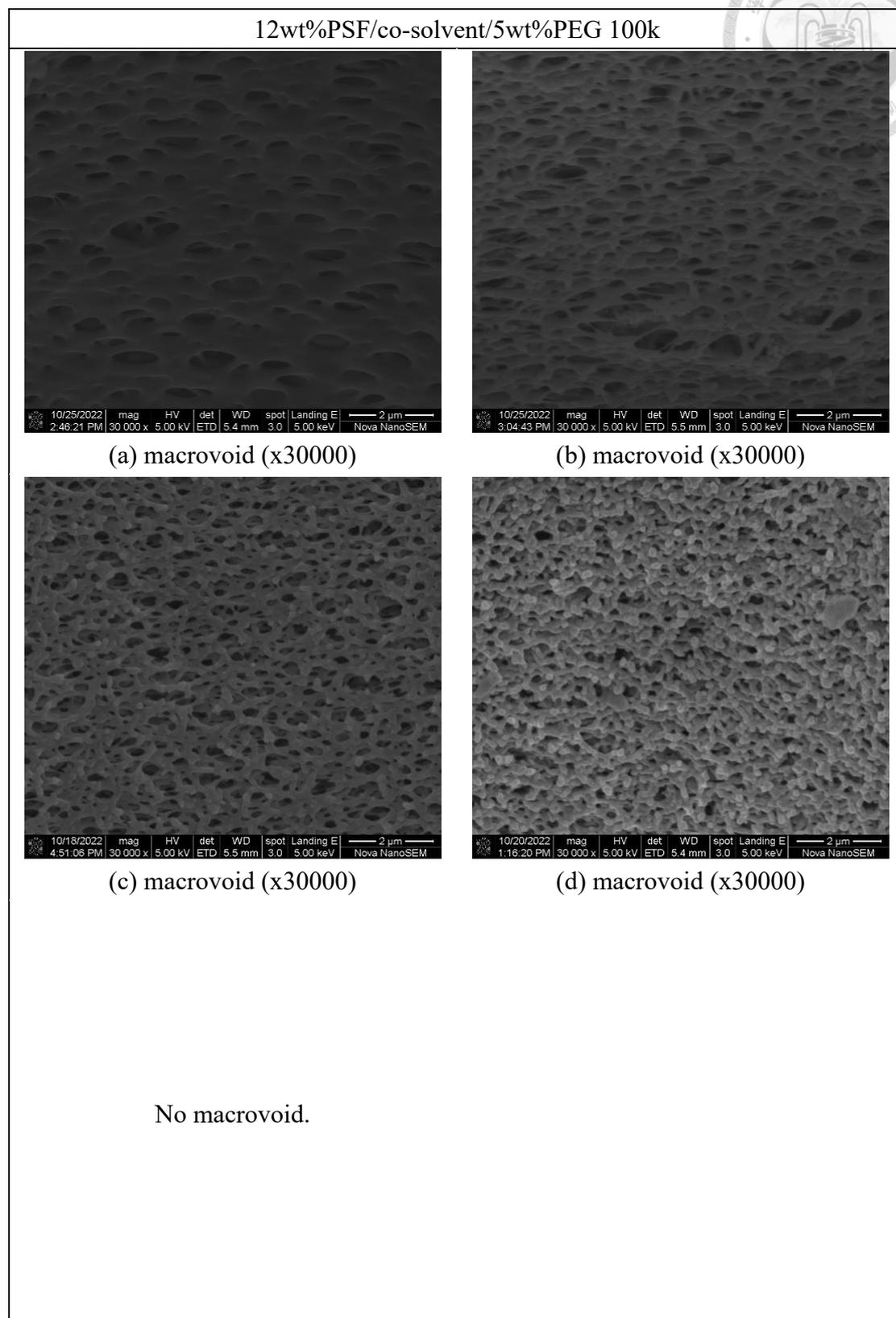


圖 B-19 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之巨型孔洞內結構。
共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

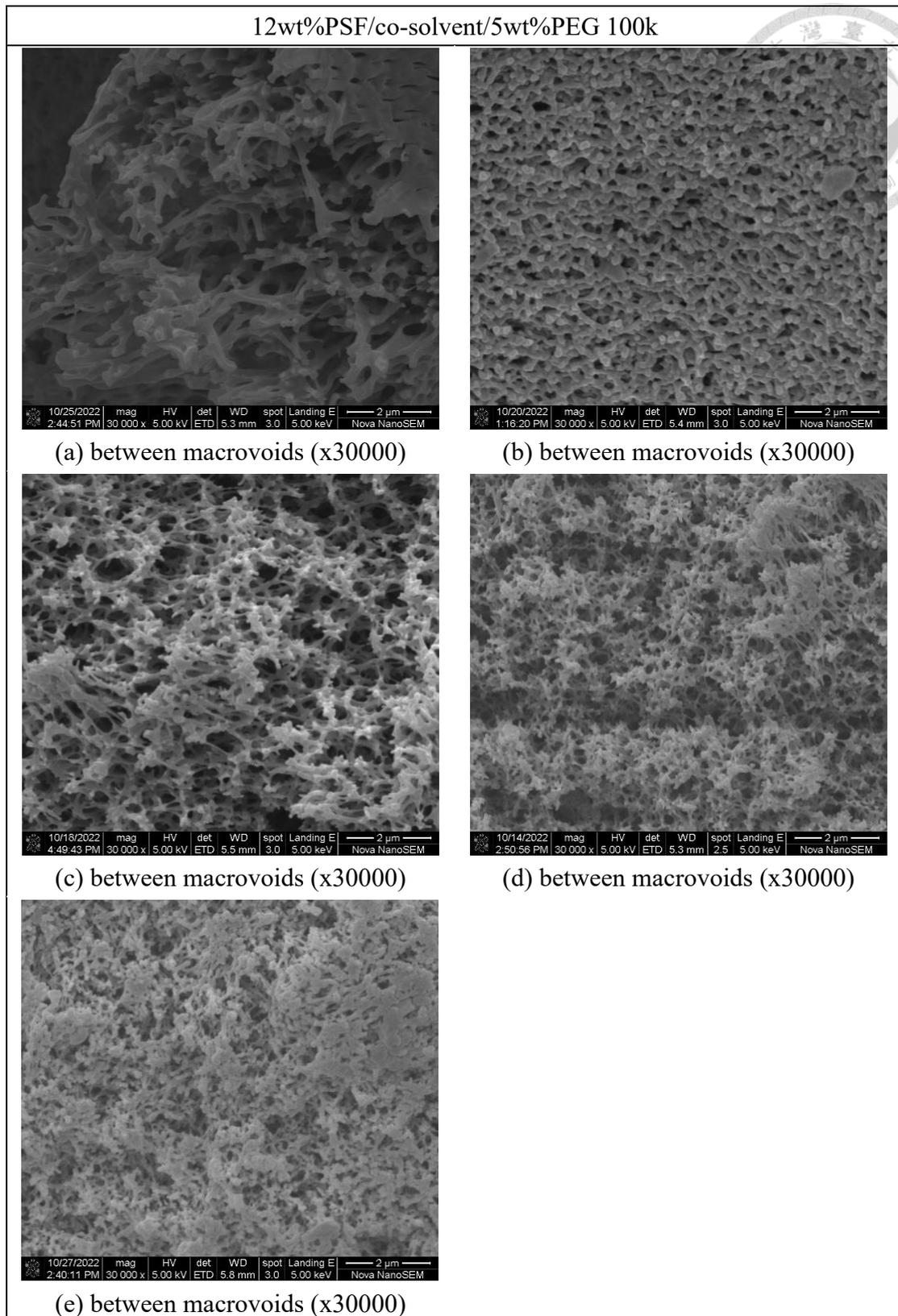


圖 B-20 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之巨型孔洞間結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

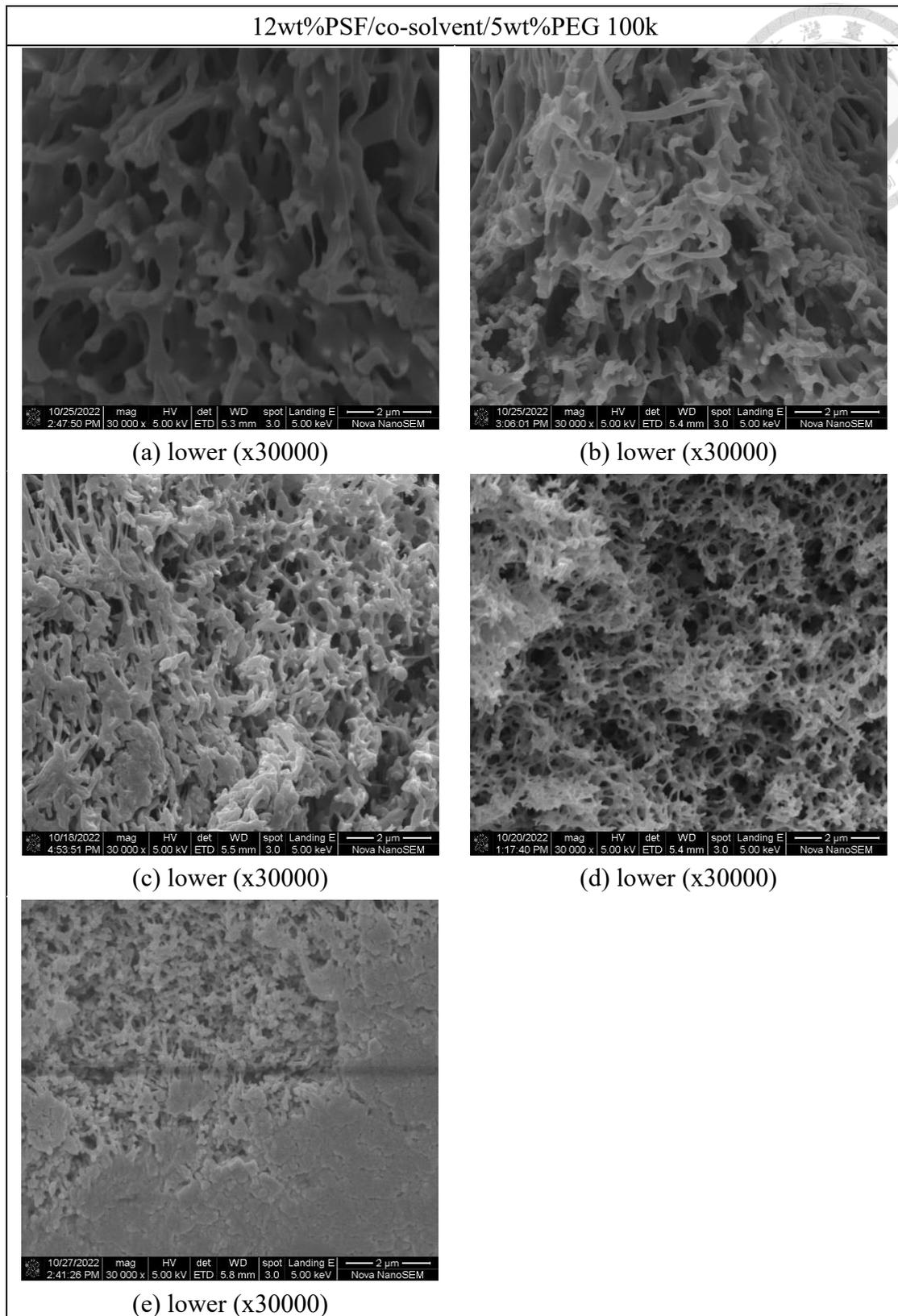


圖 B-21 12wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近底層截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

B-8. 15PSF/co-solvent/5PEG 100k 系統的巨型孔洞、底部結構圖

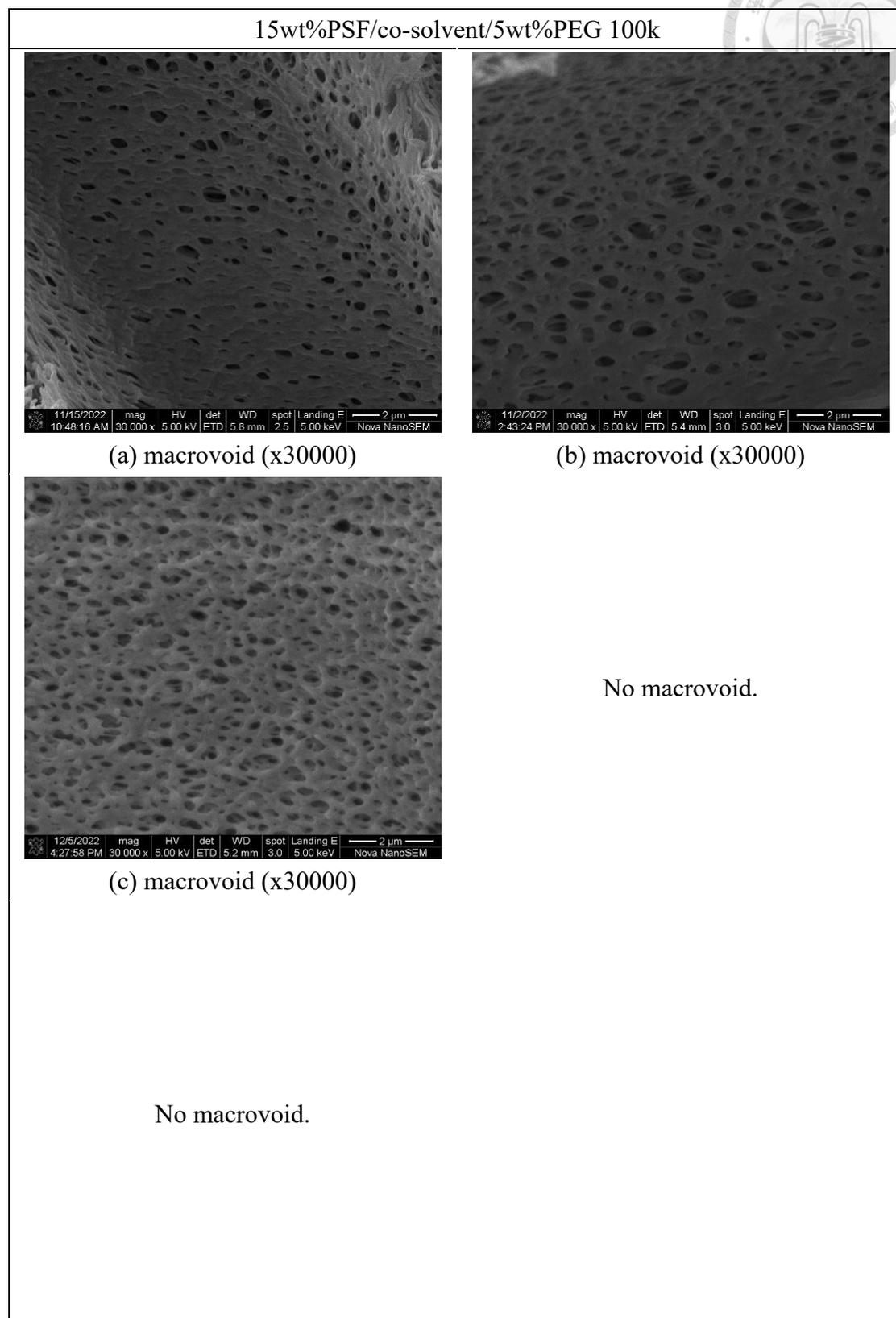


圖 B-22 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之巨型孔洞內結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

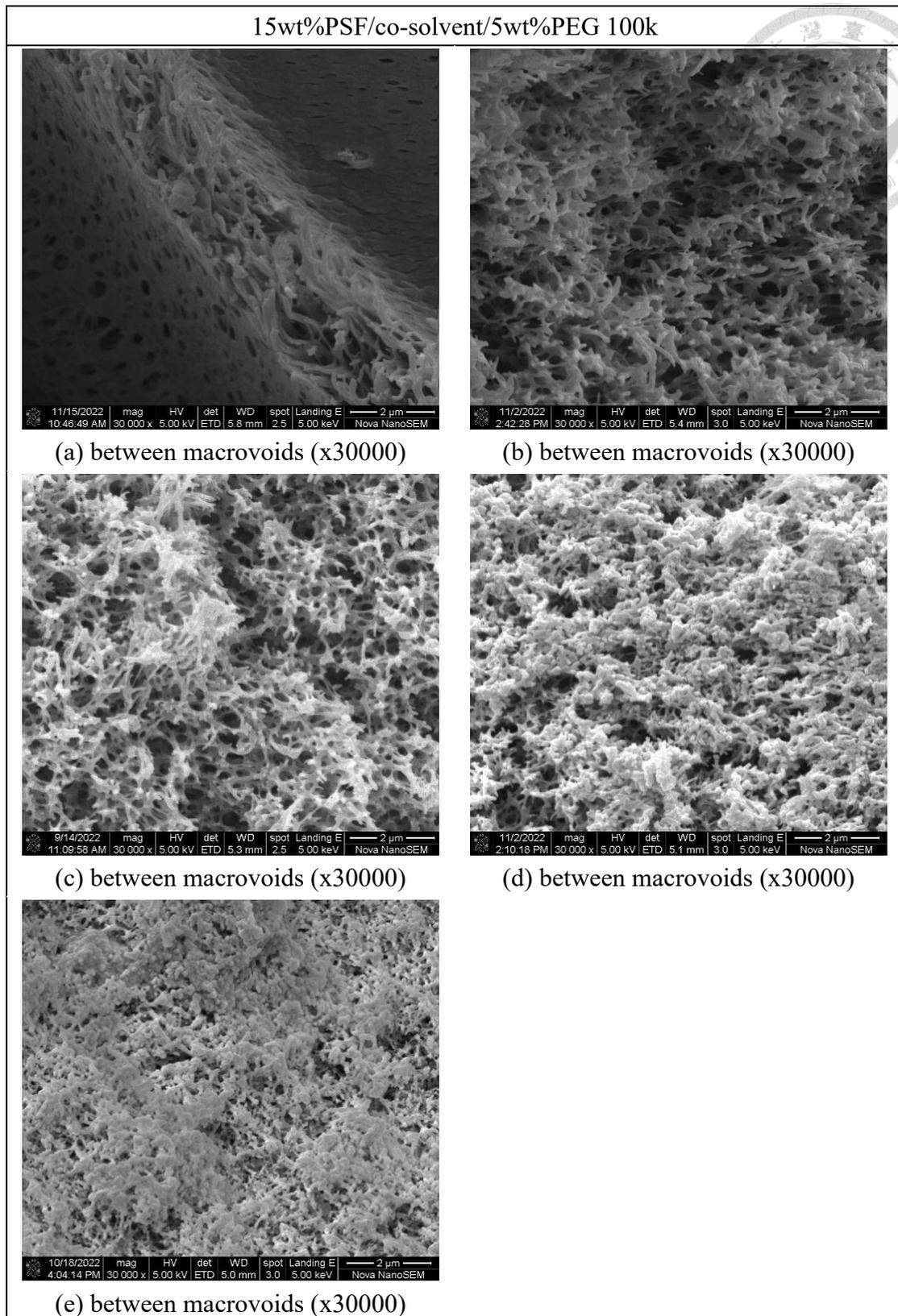


圖 B-23 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之巨型孔洞間結構。

共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

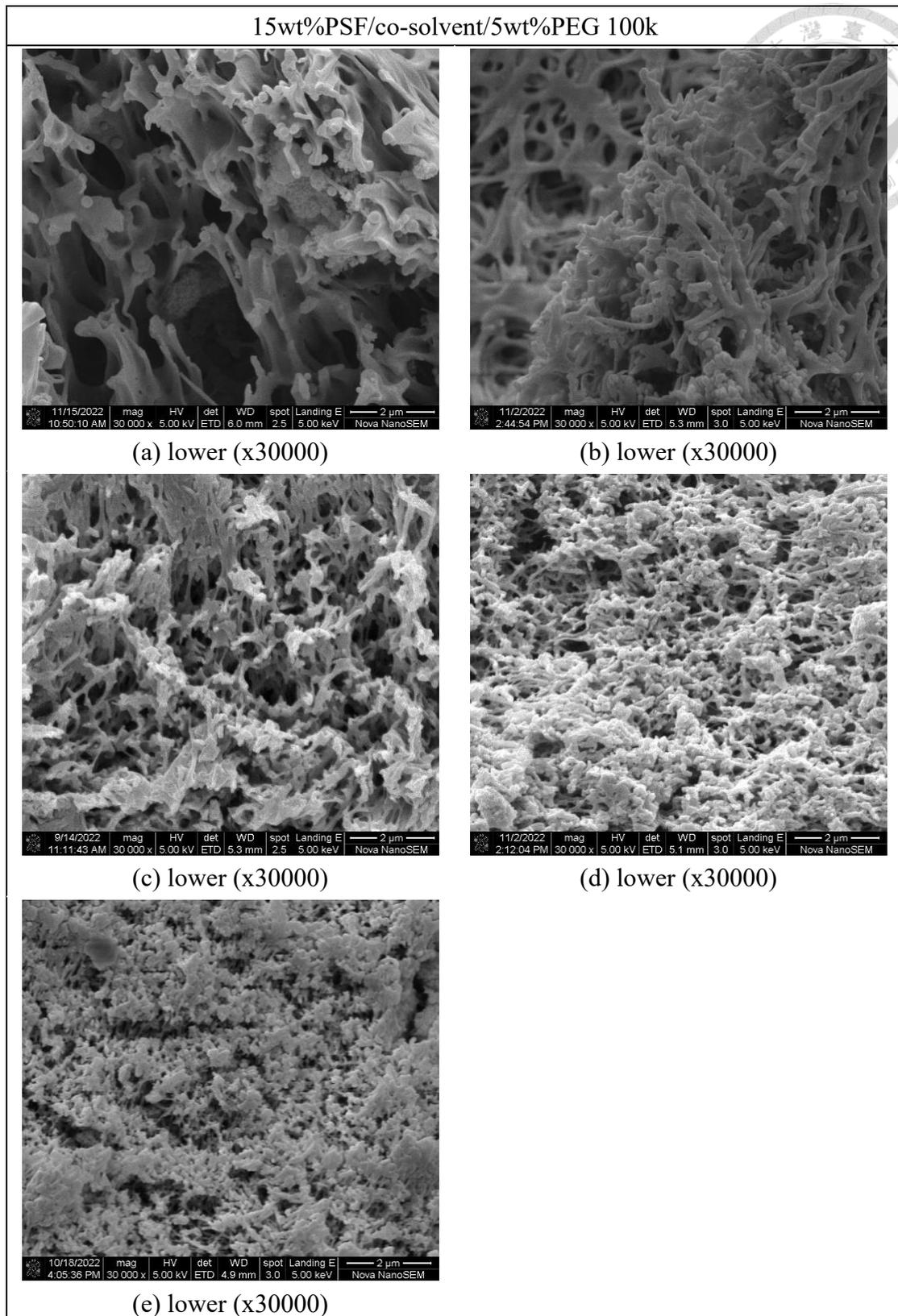


圖 B-24 15wt%PSF/co-solvent/5wt%PEG 100k 系統之接近底層截面結構。
 共溶劑中 2P 的濃度：(a)0wt%、(b)25wt%、(c)50wt%、(d)75wt%、(e)100wt%。

附錄 C 添加水對聚颯薄膜的過濾效能影響

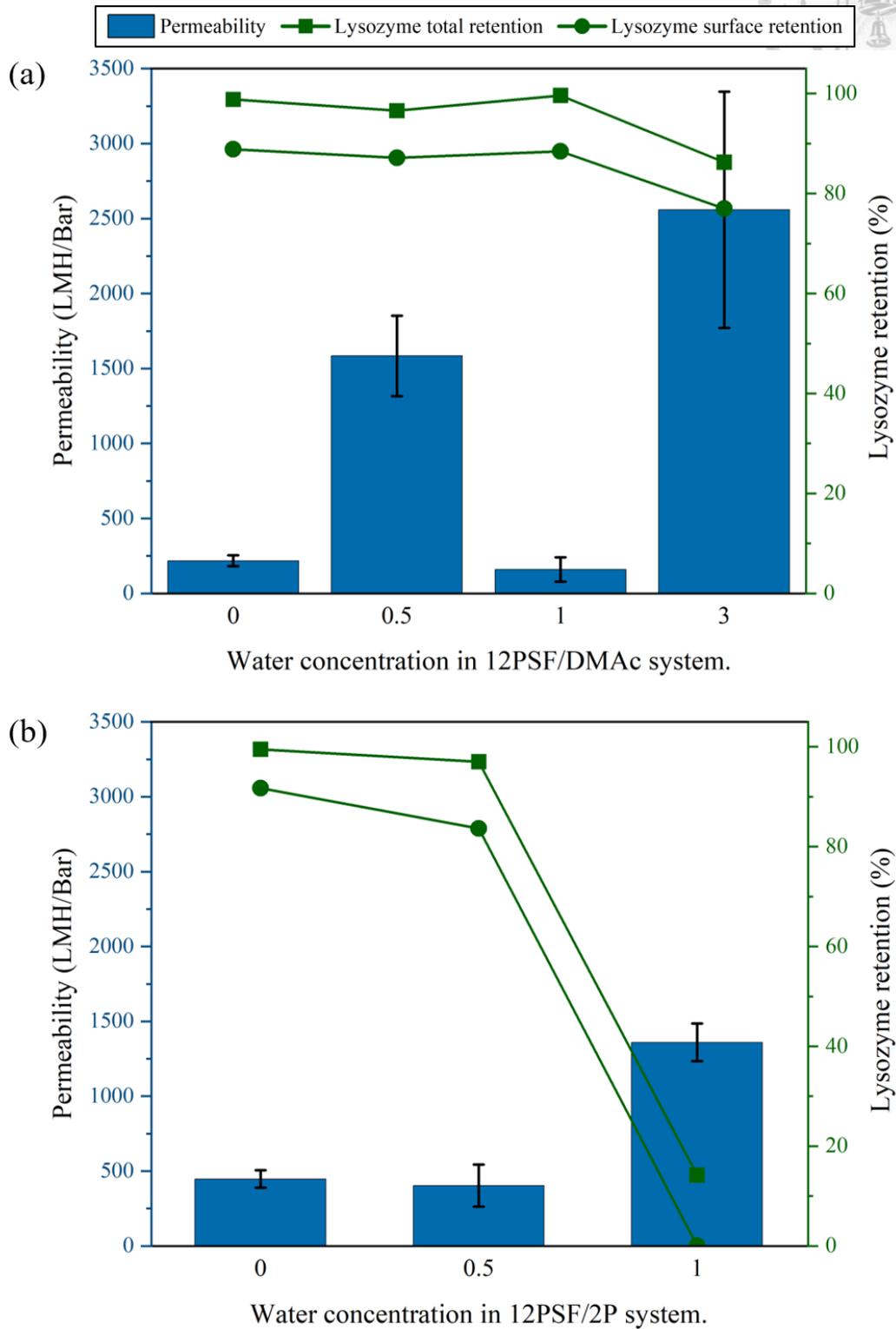
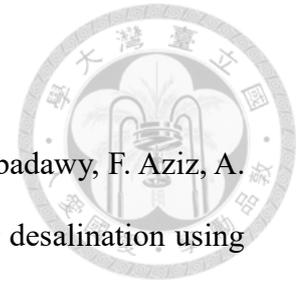


圖 C-1 在 (a)12wt%PSF/DMAc/water、(b)12 wt%PSF/2P/water 系統中，水的濃度與純水透過率、Lysozyme 截留率關係圖。

參考文獻



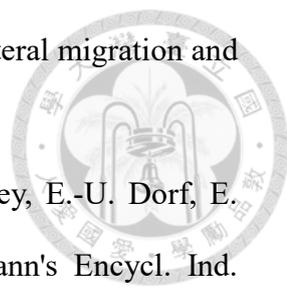
1. J. Ravi, M. H. D. Othman, T. Matsuura, M. R. Bilad, T.H. El-badawy, F. Aziz, A. F. Ismail, M. A. Rahman, J. Jaafar, Polymeric membranes for desalination using membrane distillation: A Review, *Desalination*, 490(2020)114530.
2. United Nations. (n.d.). World population to reach 8 billion on 15 November 2022. United Nations. 2022, from <https://www.un.org/en/desa/-world-population-reach-8-billion-15-november-2022>.
3. A. Lee, J. W. Elam, S. B. Darling, Membrane materials for water purification: Design, development, and application, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2(2016)17-42.
4. M. G. Buonomenna, G. Golemme, E. Perrotta, Membrane operations for industrial applications, *Adv. Chem. Eng.*, 1(2012)543-564.
5. M. K. Selatile, S. S. Ray, V. Ojijo, R. Sadiku, Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination. *RSC Advances*, 8(2018)37915–37938.
6. L. J. Zeman, A. L. Zydney, *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and applications*, CRC Press, New York, 1996.
7. T. Uragami, *Science and technology of separation membranes*. Wiley Blackwell, 2017.
8. M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1996.
9. F. Guillen-Chable, A. Bayona, L. C. Rodríguez-Zapata, E. Castano, Phase separation of intrinsically disordered nucleolar proteins relate to localization and function, *Int. J. Mol. Sci.*, 22(2021)13095.
10. M. I. Gibson, R. K. O'Reilly, To aggregate, or not to aggregate? considerations in

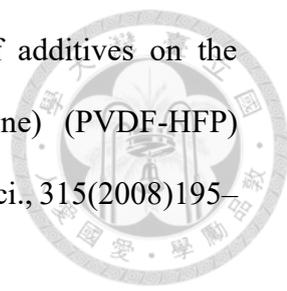
the design and application of polymeric thermally-responsive nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, 42(2013)7204–7213.

11. S. C. Leguizamón, J. Powers, J. Ahn, S. Dickens, S. Lee, B. H. Jones, Polymerization-induced phase separation in rubber-toughened amine-cured epoxy resins: Tuning morphology from the nano- to Macro-scale, *Macromolecules*, 54(2021)7796-7807.
12. S. Altinkaya, Modeling of asymmetric membrane formation by dry-casting method, *J. Membr. Sci.*, 230(2004)71–89.
13. 莊雨潔，聚醯亞胺薄膜的製備與其過濾機制和效能之探討，國立臺灣大學化學工程學研究所博士論文，2021。
14. C. M. Hansen, The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient: Their importance in surface coating formulation, Danish Technical Press, 1967.
15. S. Bapat, S. O. Kilian, H. Wiggers, D. Segets, Towards a framework for evaluating and reporting Hansen solubility parameters: Applications to particle dispersions, *Nanoscale Adv.*, 3(2021)4400–4410.
16. Y. Tian, K. Qian, E. Jacobs, E. Amstad, D. S. Jones, L. Stella, G. P. Andrews, The investigation of Flory–Huggins interaction parameters for amorphous solid dispersion across the entire temperature and composition range, *Pharmaceutics*, 11(2019)420.
17. 蔡榮贊，蒸氣誘導式相分離過程之蕾絲結構生成與合併探討，國立臺灣大學化學工程學研究所博士論文，2010。
18. D. G. A. L. Aarts, R. P. A. Dullens, H. N. W. Lekkerkerker, Interfacial dynamics in demixing systems with Ultralow interfacial tension, *New J. Phys.*, 7(2005)40.
19. T. Ishigami, K. Nakatsuka, Y. Ohmukai, E. Kamio, T. Maruyama, H. Matsuyama, Solidification characteristics of polymer solution during polyvinylidene fluoride

- membrane preparation by nonsolvent-induced phase separation, *J. Membr. Sci.*, 438(2013)77–82.
20. M. Mulder, Membrane preparation | phase inversion membranes, *Encyclopedia of Separation Science*, Ian D. Wilson, (2000)3331-3346.
21. M. L. Yeow, Y. T. Liu, K. Li, Morphological study of poly(vinylidene fluoride) asymmetric membranes: Effects of the solvent, additive, and Dope Temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92(2004)1782–1789.
22. M. Börjesson, G. Richardson, G. Westman, UV radiation of cellulose fibers and acrylic acid modified cellulose fibers for improved stiffness in paper, *BioRes*, 10(2015)3056-3069.
23. C. Cohen, G. B. Tanny, S. Prager, Diffusion-controlled formation of porous structures in ternary polymer systems, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 17(1979)477–489.
24. T.-H. Young, L.-W. Chen, A diffusion-controlled model for wet-casting membrane formation, *J. Membr. Sci.*, 59(1991)169–181.
25. C. C. Pereira, R. Nobrega, C. P. Borges, Membranes obtained by simultaneous casting of two polymer solutions, *J. Membr. Sci.*, 192(2001),11–26.
26. G. R. Guillen, Y. Pan, M. Li, E. M. V. Hoek, Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50(2011)3798–3817.
27. L. Cai, J. Lu, Z. Gao, Z. Cai, Dynamic analysis model for the diffusion coefficient in high-viscosity polymer solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(2018)15924–15934.
28. K. S. Gandhi, M. C. Williams, Solvent effects on the viscosity of moderately concentrated polymer solutions, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, 35(2007)211–234.
29. R. Kol, T. De Somer, D. R. D'hooge, F. Knappich, K. Ragaert, D. S. Achilias, S.

- De Meester, State-of-the-art quantification of Polymer Solution viscosity for plastic waste recycling, *ChemSusChem*, 14(2021)4071–4102.
30. J. J. Rogalski, L. Botto, C. W. M. Bastiaansen, T. Peijs, A study of rheological limitations in rotary jet spinning of polymer nanofibers through modeling and experimentation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 137(2020)48963.
31. Z. F. Cui, Y. Jiang, R. W. Field, Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes, *Membrane Technology*, (2010)1–18.
32. R. Singh, Hybrid membrane systems for water purification, Elsevier, 2005
33. R. Liang, A. Hu, M. Hatat, N. Zhou, Fundamentals on adsorption, membrane filtration, and advanced oxidation processes for water treatment, *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*, (2014)10–21
34. S. Chellam, M. R. Wiesner, Evaluation of crossflow filtration models based on shear-induced diffusion and particle adhesion: Complications induced by feed suspension polydispersivity, *J. Membr. Sci.*, 138(1998)83–97.
35. R. W. Baker, *Membrane Technology and applications*, John Wiley, 2004.
36. P. Aimar, M. Meireles, P. Bacchin, V. Sanchez, Fouling and concentration polarisation in ultrafiltration and microfiltration, *Membrane Processes in Separation and Purification*, (1994)27–57.
37. R. Bian, K. Yamamoto, Y. Watanabe, The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling, *Desalination*, 131(2000), 225–236.
38. R. W. Field, J. J. Wu, Permeate flux in ultrafiltration processes—understandings and misunderstandings, *Membranes*, 12(2022)187.
39. A. Giacobbo, A. M. Bernardes, M. J. F. Rosa, M. N. de Pinho, Concentration polarization in ultrafiltration/nanofiltration for the recovery of polyphenols from winery wastewaters, *Membranes*, 8(2018)46.

- 
40. G. Green, G. Belfort, Fouling of ultrafiltration membranes: Lateral migration and the particle trajectory model, *Desalination*, 35(1980)129–147.
 41. D. Parker, J. Bussink, H. T. van de Grampel, G. W. Wheatley, E.-U. Dorf, E. Ostlinning, K. Reinking, *Polymers, high-temperature*, Ullmann's *Encycl. Ind. Chem.*,(2012)15-18
 42. X. Tao, Y. Xie, R. Wang, M.-B. Wu, S.-D. Sun, C.-S. Zhao, Facile chemical modification of polysulfone membrane with improved hydrophilicity and blood compatibility, *Mater. Lett.*, 137(2014)192-195
 43. O. S. Serbanescu, S. I. Voicu, V. K. Thakur, Polysulfone functionalized membranes: Properties and challenges, *Mater. Today Chem.*, 17(2020)100302
 44. F. E. Bailey, J. V. Koleske, *Polyoxyalkylenes*, Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
 45. W.-Y. Wang, J.-Y. Shi, J.-L. Wang, Y.-L. Li, N.-N. Gao, Z.-X. Liu, W.-T. Lian, Preparation and characterization of PEG-g-mwcnts/PSF nano-hybrid membranes with hydrophilicity and antifouling properties, *RSC Advances*, 5(2015)84746–84753.
 46. T. S. Chung, S. K. Teoh, X. Hu, Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, 133(1997)161–175.
 47. H. Lee, W. B. Krantz, S.-T. Hwang, A model for wet-casting polymeric membranes incorporating nonequilibrium interfacial dynamics, vitrification and convection, *J. Membr. Sci.*, 354(2010)74–85.
 48. 洪偉倫，非溶劑誘導式相分離過程之膜結構生成探討，國立臺灣大學化學工程學研究所博士論文，2016。
 49. C. Kahrs, J. Schwellenbach, Membrane formation via non-solvent induced phase separation using sustainable solvents: A comparative study, *Polymer*, 186(2020)122071.

- 
50. L. Shi, R. Wang, Y. Cao, D. T. Liang, J. H. Tay, Effect of additives on the fabrication of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, 315(2008)195–204.
51. D. Wang, W. K. Teo, K. Li, Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fibre gas separation membranes, *J. Membr. Sci.*, 204(2002), 247–256.
52. M. Sadrzadeh, S. Bhattacharjee, Rational design of phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives, *J. Membr. Sci.*, 441(2013)31–44.
53. M. A. Aroon, A. F. Ismail, M. M. Montazer-Rahmati, T. Matsuura, Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: Effects of non-solvent additives and co-solvent. *Separation and Purification Technology*, 72(2010)194–202.
54. R.M. Boom, I.M. Wienk, T. van den Boomgaard, C.A. Smolders, Microstructures in phase inversion membranes. *J. Membr. Sci.*, 73(1992) 277.
55. P. S. T. Machado, A. C. Habert, C. P. Borges, Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: Flat and hollow fiber polysulfone membranes, *J. Membr. Sci.*, 155(1999)171–183.
56. Y. Ma, F. Shi, J. Ma, M. Wu, J. Zhang, C. Gao, Effect of peg additive on the morphology and performance of polysulfone ultrafiltration membranes, *Desalination*, 272(2011)51–58.
57. K.-W. Lee, B.-K. Seo, S.-T. Nam, M.-J. Han, Trade-off between thermodynamic enhancement and kinetic hindrance during phase inversion in the preparation of polysulfone membranes, *Desalination*, 159(2003)289–296.
58. J.-H. Kim, K.-H. Lee, Effect of peg additive on membrane formation by phase

inversion, *J. Membr. Sci.*, 138(1998)153–163.

59. B. Chakrabarty, A. K. Ghoshal, M. K. Purkait, Effect of molecular weight of peg on membrane morphology and transport properties, *J. Membr. Sci.*, 309(2008)209–221.
60. G. Arthanareeswaran, C. S. Latha, D. Mohan, M. Raajenthiren, K. Srinivasan, Studies on cellulose acetate/low cyclic dimmer polysulfone blend ultrafiltration membranes and their applications, *Sep. Sci. Technol.*, 41(2006)2895–2912.
61. 王芝淇，添加劑對聚醚砜/聚砜薄膜結構與過濾效能的影響，國立臺灣大學化學工程學研究所碩士論文，2022。
62. D. F. Nicoli, G. B. Benedek, Study of thermal denaturation of lysozyme and other globular proteins by light-scattering spectroscopy, *Biopolymers*, 15(1976)2421–2437.
63. W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: An introduction*, Wiley, 2018
64. M. Essalhi, M. Khayet, Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nano-fibers: Effects of polymer concentration and desalination by direct contact membrane distillation, *J. Membr. Sci.* 454., 454(2014)133–143.
65. A. F. Barton, *CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters*, CRC Press, 1991.
66. A. Vázquez, A. J. Rojas, H. E. Adabbo, J. Borrajo, R. J. J. Williams, Rubber-modified thermosets: Prediction of the particle size distribution of dispersed domains, *Polymer*, 28(1987)1156–1164.

