

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

添加劑對聚醚砜/聚砜薄膜結構與過濾效能的影響

Effects of Additives on the Morphology and Filtration

Performance of PES/PSF Membrane

王芝淇

Chih-Chi Wang

指導教授：王大銘 博士

Advisor: Da-Ming Wang, Ph.D.

中華民國 111 年 9 月

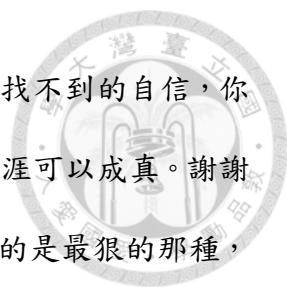
September 2022

致謝



衷心感謝指導教授王大銘老師在我碩士班期間，不厭其煩地給予我許多研究上的建議，也同時教了我許多做人處事的眉角，令我受益良多。老師在學術上的熱忱與嚴謹、待人接物上的不拘小節與瀟灑，都令我相當佩服，將來我會銘記著老師的教誨，投入產業界，期許自己能繳出好的表現，無愧於膜分離實驗室。感謝中原大學薄膜中心的費安東老師與張雍老師，於每一次會議給予我研究上的指教。感謝所有口試委員撥空參加我的碩士論文口試並給予許多寶貴意見，使我的論文愈趨完整。

謝謝膜分離實驗室所有成員的陪伴，碩士班生涯中有你們真的非常幸運。感謝政勳，在我當初尋覓實驗室的時候給予建議、讓我認識 MSL，也很慶幸最後加入這個大家庭。感謝瑋廷，在我甫進入實驗室手足無措時，耐心地給了我一些選擇研究主題的建議，海線的女生真的很有個性，相信妳的毅力與行動力會讓妳一步步躋身更高的舞台。感謝詩芸，在 PES 的研究上分享了許多經驗談，祝妳在成為 SEM 大師的路上順利，也希望妳駕馭好爸爸車的過程中能持續獲得樂趣。感謝鴻佑，我們都是愛好自由的性情中人，雖然一開始相見的頻率偏低，但非常重要的是，你讓我認識了稍飽美食，我相信你一定能在貴司發展的很好，別忘了若我殞落了要溫暖的接住我。謝謝雨潔，教導我幾乎一切成膜組的實驗以及其他雜事，學弟不學好，我深感抱歉，但學姊也是無法卸責，祝福妳能找到工作的樂趣，找回開朗，找回笑容。謝謝文澤，當時輪流擔任實驗室開門員的日子歷歷在目，早晨即是我倆的獨處時光，祝你工作順利，期待雨過天青後的景色。謝謝任傑，在雨潔登出後與我一起同甘共苦，在美國飛黃騰達後勿忘提攜。謝謝敏傑，雖然已斷了聯繫，但過去前往中原的路途上有你不孤單。



接著要感謝炳徵，我們是打灌籃高手的好夥伴，在現實球場找不到的自信，你帶領著我在虛擬世界中找到了，祝你快速畢業，理想中的浪人職涯可以成真。謝謝冠瑩，雖然妳常說我是大哥，但論輩份我肯定要尊稱一聲姊，真的是最狠的那種，希望妳能永遠抱持樂觀、率真，好事多磨，不如意的事終將煙消雲散。謝謝同梯文顥，與你討論研究總是能激盪出新的想法，雖然一直被指責帶壞你，但老實說你也樂在其中對吧？謝謝立嫻，專責實驗室整潔維護，也做了許多實驗輔助我的論文，相信妳的未來規劃都能成功。謝謝秉澤，未來的內帳與環安衛就交給你了，也祝福你橫跨液膜與成膜的大業發展順利。

最後要感謝我親愛的家人與四方兄弟姊妹，因為有你們的幫忙、陪伴、支持，我才能順利完成學業，我會不辜負你們的期待往更好的自己邁進。

摘要



在製膜實務上，除了高分子、溶劑、非溶劑三成分外，常會加入添加劑以調整薄膜結構與分離效能，在添加量不多的情況下，濾膜結構與分離效能卻有很明顯的變化。此四成分的系統十分複雜，故文獻上對於添加劑所扮演之角色及其功能尚未有深入且全面的了解。本研究將聚醚砜、聚砜以 DMAc 及 2P 兩種溶解力不同的溶劑溶解，並加入不同濃度之 PVP 添加劑，以濕式法製膜，透過建立與分析系統釐清了添加劑對製膜參數、薄膜結構、過濾效能的影響。

加入 PVP 會使鑄膜液黏度提高，也會對薄膜結構之皮層厚度造成影響，皮層隨著添加量增加而增厚，但在低黏度與高黏度系統呈現不同的趨勢，在高黏度系統由於高分子鏈糾纏劇烈，系統穩定度升高至足以抵擋非溶劑直接流入，皮層增厚幅度大。此外，在低黏度系統，PVP 可以發揮造孔劑的功能，增加薄膜連通性，讓純水透過率大幅提升，然而，在高黏度系統，皮層增厚帶來的阻力遠超越連通性變化的影響，純水透過率反而降低。根據蛋白質之截留率實驗結果，顯示添加 PVP 對於薄膜結構的影響主要在截面而非表面，仍維持優秀阻擋物質的能力。

綜合比較與評估各系統，本研究發現高純水透過率薄膜的製備是與孔洞連通性提升、皮層增厚的競爭關係高度相關，此準則可望適用於不同高分子/溶劑/添加劑系統，作為配方設計的參考。

關鍵字：聚醚砜、聚砜、添加劑、濕式法、過濾效能

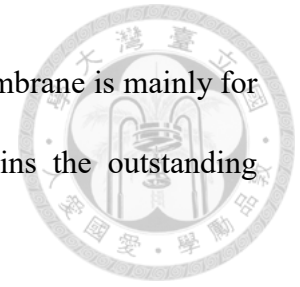
Abstract



In the practice of membrane fabrication, in addition to the basic three components which are polymer, solvent and non-solvent, additives are often added to modify the structure and separation efficiency of the membrane. Even only with small amount of addition, the membrane structure and separation efficiency can have obvious changes. The four-component-system is quite complex, so there are no thorough understandings of the functions of the additives and what role they play in the literature. In this study, polyethersulfone and polysulfone are dissolved in DMAc and 2P, which are two kinds of solvent with different solvency, and different concentrations of PVP are added to the system to fabricate membranes via wet immersion method. By establishing and analyzing the systems, we clarify the additive effects on casting conditions, membrane structure and filtration performance.

The addition of PVP would make the casting solution viscosity higher and also affect the skin thickness of the membrane. The more PVP is added, the thicker the skin becomes. But there shows a different trend in the low viscosity system and the high viscosity system. Due to the strong entanglement of polymer chains in the high viscosity system, the stability of the system is high enough to resist the direct inflow of non-solvent, so the skin thickness increases significantly. Furthermore, PVP can play the role of pore-forming agent in the low viscosity system, which enhances the connectivity and boosts the water permeability. However, in the high viscosity system, the resistance caused by skin thickening far exceeds the positive effect on connectivity, which makes water permeability decrease. According to the experimental results of protein retention, it is

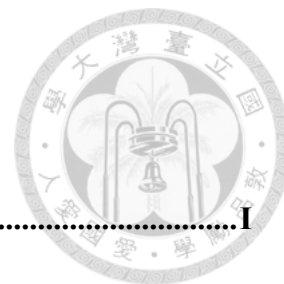
shown that the influence of PVP addition on the structure of the membrane is mainly for the cross-section area rather than the top surface, which maintains the outstanding capability to block particles.



After comparing and normalizing each system, our research finds that fabricating membrane of high permeability is highly related to the competitive relationship between pore connectivity enhancement and skin thickening. This principle is potentially applicable to different polymer/solvent/additive systems, as a reference for formulation design.

Keywords: Polyethersulfone, Polysulfone, Additive, Wet immersion method, Filtration performance

目錄



致謝	I
摘要	III
Abstract	IV
目錄	VI
圖目錄	IX
表目錄	XIII
第一章 緒論	1
1-1. 薄膜簡介	1
1-2. 高分子薄膜製備方式	2
1-2-1. 熱誘導式相分離法(Thermal-Induced Phase Separation, TIPS)	3
1-2-2. 乾式法(Dry Method)	4
1-2-3. 濕式法(Wet Method)	4
1-2-4. 蒸氣誘導式相分離法(Vapor-Induced Phase Separation, VIPS)	5
1-3. 非溶劑誘導式相分離成膜步驟	5
1-4. 非溶劑誘導式相分離法成膜理論	9
1-4-1. 熱力學	9
1-4-1-1. 單相區(homogeneous region)	9
1-4-1-2. 液-液相分離(liquid-liquid demixing)	10
1-4-1-3. 膠化 (gelation)	10
1-4-2. 質傳動力學	10
1-5. 聚砜(Polysulfone)、聚醚砜 (Polyethersulfone)性質介紹	13



1-6. 文獻回顧.....	14
1-7. 研究動機與目的.....	25
第二章 實驗材料與研究方法.....	26
2-1. 實驗材料.....	26
2-2. 實驗儀器.....	26
2-3. 實驗方法.....	27
2-3-1. 鑄膜液配製.....	27
2-3-2. 濕式法成膜.....	27
2-3-3. 薄膜結構分析.....	27
2-3-3-1. 巨型孔洞結構與皮層結構判定.....	28
2-3-3-2. 雙連續結構判定.....	29
2-3-3-3. 細胞狀結構判定.....	30
2-3-4. 高分子溶液流變性質量測.....	31
2-3-5. 薄膜透過率與截留率的量測.....	31
2-3-5-1. 純水透過率.....	32
2-3-5-2. 溶菌酶(Lysozyme)截留率.....	34
第三章 結果與討論.....	36
3-1. 高分子溶液之流變性質.....	36
3-2. 聚醚砜、聚砜之薄膜結構.....	38
3-3. 添加劑對聚醚砜、聚砜薄膜 Skin 層厚度之影響.....	65
3-4. 聚醚砜、聚砜薄膜過濾效能.....	67
3-4-1. 添加劑對純水透過率之影響.....	67
3-4-2. 添加劑對溶菌酶截留率之影響.....	70

第四章 結論與未來展望	73
4-1. 結論	73
4-2. 未來展望	74
參考文獻	75



圖目錄



圖 1-1. 各薄膜分離程序應用範圍	2
圖 1-2. 軌跡蝕刻法製程示意圖	3
圖 1-3. 熱誘導式相分離法機制	4
圖 1-4. 各式非溶劑誘導式相分離法薄膜製程	6
圖 1-5. 非溶劑誘導式相分離法成膜步驟	8
圖 1-6. 恆溫系統之三成分熱力學相圖	9
圖 1-7. 溼式法質傳交換示意圖	11
圖 1-8. 不同質傳情形造成之不同成膜路徑示意圖	11
圖 1-9. 不同成膜路徑所造成之相異薄膜結構	12
圖 1-10. PSF 之分子結構	13
圖 1-11. PES 之分子結構	13
圖 1-12. PES/NMP/PVP 系統添加水之薄膜結構變化	15
圖 1-13. PES/NMP/PVP、PES/2P/PVP 系統添加水之黏度變化	16
圖 1-14. PES/NMP/PVP、PES/2P/PVP 系統添加水之過濾效能變化	16
圖 1-15. 各系統添加不同含量 PVP 之黏度變化	17
圖 1-16. 各系統未添加 PVP 與添加 PVP 結構比較圖	18
圖 1-17. 各系統添加不同含量 PVP 之薄膜通量變化	19
圖 1-18. 各系統添加不同含量 PVP 之薄膜截留率變化	19
圖 1-19. 巨型孔洞起始位置與標準化高分子濃度的關係	21
圖 1-20. PES 與 PSF 系統黏度與高分子濃度之關係	22
圖 1-21. (a)表層過濾(b)澄清過濾之機制示意圖	23



圖 1-22. 各系統黏度與通量之關係.....	23
圖 1-23. 各系統黏度與 BSA 截留率之關係.....	24
圖 2-1. 濕式法成膜程序示意圖.....	28
圖 2-2. 巨型孔洞結構.....	29
圖 2-3. 皮層結構.....	29
圖 2-4. 雙連續結構.....	30
圖 2-5. 細胞狀結構.....	30
圖 2-6. 直流式操作.....	32
圖 2-7. Amicon® 過濾模組示意圖.....	33
圖 2-8. Lysozyme 在 278nm 紫外光吸收下的標準檢量線.....	35
圖 3-1. 各系統在不同 PVP 添加量下的黏度.....	37
圖 3-2. 非溶劑凝聚槽收集之水樣(a)低黏度添加(b)高黏度添加.....	39
圖 3-3. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構 (a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%.....	40
圖 3-4. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構 (a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%.....	41
圖 3-5. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構 (e)7wt% (f)10wt% (g)15wt%.....	42
圖 3-6. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構 (a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%.....	43
圖 3-7. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構 (a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%.....	44
圖 3-8. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構	



(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%..... 45

圖 3-9. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%..... 46

圖 3-10. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構

(e)7wt% (f)10wt% (g)15wt% 47

圖 3-11. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%..... 48

圖 3-12. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%..... 49

圖 3-13. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%..... 50

圖 3-14. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%..... 51

圖 3-15. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

(e)7wt% (f)10wt% (g)15wt% 52

圖 3-16. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%..... 53

圖 3-17. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%..... 54

圖 3-18. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%..... 55

圖 3-19. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%..... 56



圖 3-20. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構	
(e)7wt% (f)10wt% (g)15wt%	57
圖 3-21. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構	
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%.....	58
圖 3-22. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構	
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%.....	59
圖 3-23. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之表面結構	
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%.....	60
圖 3-24. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之表面結構	
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%.....	61
圖 3-25. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之表面結構	
(e)7wt% (f)10wt% (g)15wt%	62
圖 3-26. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之表面結構	
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%.....	63
圖 3-27. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之表面結構	
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%.....	64
圖 3-28. 各系統在不同 PVP 添加量下的 skin 層厚度.....	66
圖 3-29. Skin 層厚度與溶液黏度之間的關係	66
圖 3-30. 純水透過率與溶液黏度之間的關係(無添加配方).....	69
圖 3-31. 純水透過率與 skin 層厚度之間的關係	69
圖 3-32. 純水透過率與溶液黏度之間的關係.....	70
圖 3-33. 溶菌酶截留率與 PVP 添加量的關係	71
圖 3-34. 溶菌酶截留率與溶液黏度之間的關係.....	72



表目錄

表 1-1. 高分子 PSF 及溶劑 NMP、2P 之溶解度參數	20
表 3-1. 本研究所使用的高分子和溶劑之溶解度參數.....	37

第一章 緒論



1-1. 薄膜簡介

薄膜廣義來說可以描述為: a selective barrier between two phases，而其選擇性可以源自薄膜本身或是薄膜程序。早在 18 世紀中期，薄膜的發展就已躍上檯面，至今薄膜分離技術已經廣泛地應用於各領域。薄膜分離程序相較於其他分離程序，具備了許多優點，包括節省能源、操作簡單、易於放大...等，而最重要的是可以突破傳統程序受熱力學限制的瓶頸，有效分離共沸物或是沸點相近的混合物^[1]。

現代常見的膜分離程序包括微過濾 (microfiltration, MF)、超過濾 (ultrafiltration, UF)、奈米過濾 (nanofiltration, NF)、逆滲透 (reverse osmosis, RO) 及滲透蒸發 (pervaporation, PV) 等等，如圖 1-1 所呈現。不同的膜分離程序，倚靠不同的驅動力；不同的應用，薄膜的結構與孔洞大小也大相逕庭^[2-3]。因此若是能了解薄膜的形成機制，將有助於調控各薄膜製程參數，達成高選擇性、高效率之薄膜性能目標。

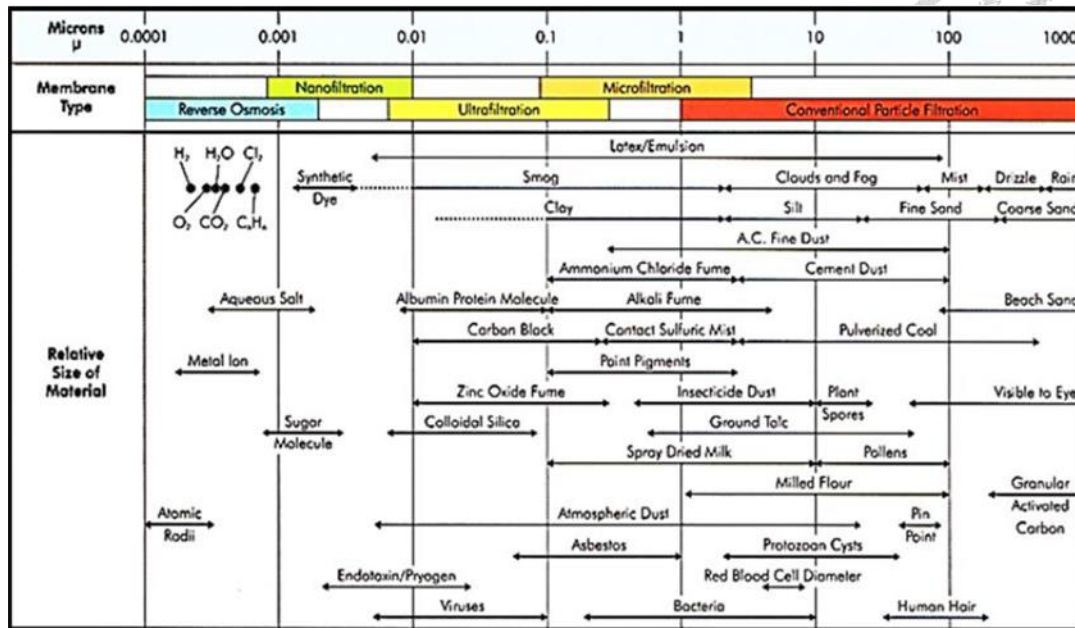


圖 1-1. 各薄膜分離程序應用範圍^[4]

1-2. 高分子薄膜製備方式

目前高分子薄膜的製備方式主要有^[1]：(1)燒結法(sintering)，此法適用於在一般條件下無法以適當溶劑溶解的高分子材料，例如：PP、PE。將材料加熱至軟化，互相連結後形成多孔薄膜。(2)拉伸法(stretching)，將高分子加熱至玻璃轉移溫度，並給予橫向或縱向的拉伸應力，高分子將有序排列形成薄膜，孔徑範圍落於 0.1~3 微米。(3)軌跡蝕刻法(track etching)是使用高能量射線照射高分子薄膜，高分子鏈會斷裂成小片段，而後將其浸入強酸或強鹼蝕刻液後，將得到有較為均一孔徑分布的薄膜，圖 1-2 為此程序簡單示意圖。(4)相轉換法(phase inversion)，或稱相分離法，是最主流的商業化薄膜製備程序，此法使均勻的高分子液相溶液分離成兩相，一為高分子富相(polymer-rich phase)，一為高分子貧相(polymer-poor phase)，前者形成薄膜主要結構支架，後者則形成孔洞。以下針對各種相轉換法進行詳細介紹。

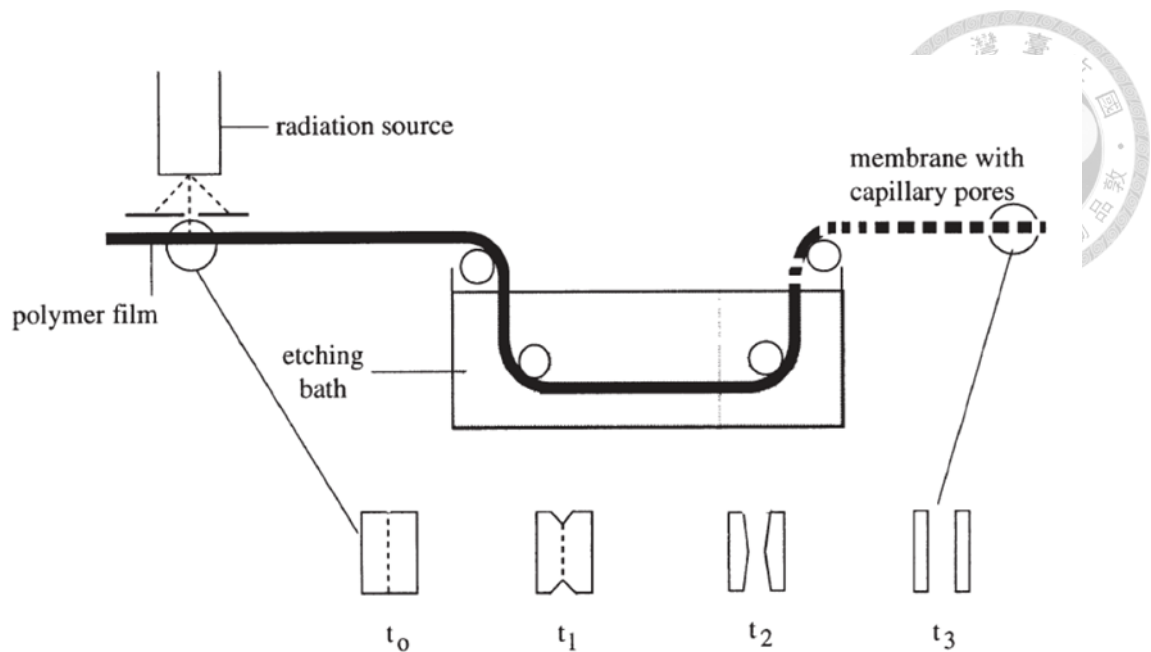


圖 1-2. 軌跡蝕刻法製程示意圖^[1]

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

顧名思義，熱誘導式相分離是一種利用溫度的不同而使高分子溶液相分離的方法。一般來說，高溫時溶劑對於高分子有較強的溶解力，隨著溫度的降低，溶解程度逐漸變弱，進而相分離產生薄膜，機制如圖 1-3 所示。可以透過調整降溫速率讓系統停留在介穩區(meta-stable region)的時間不一以形成不同結構。若將降溫速率控制在 $8\sim1350^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，屬於較慢的程序，容易生成細胞狀(cellular)結構；而若快速的降溫(速率大於 $2000^{\circ}\text{C}/\text{min}$)，則有機會以 spinodal decomposition 的相分離機制生成雙連續(bi-continuous)的結構。

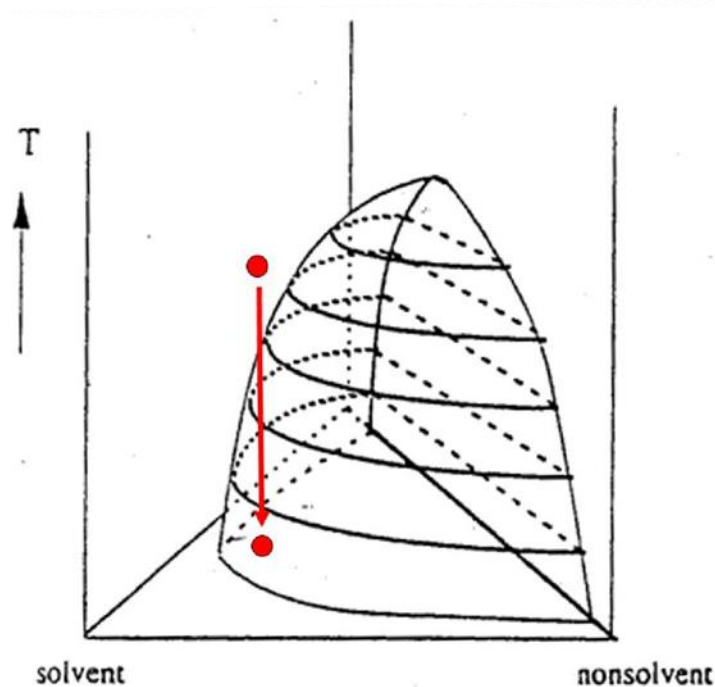


圖 1-3. 熱誘導式相分離法機制^[5]

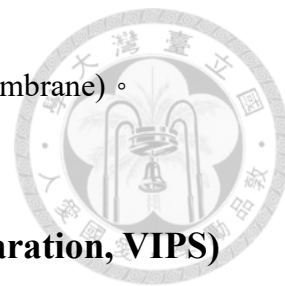
1-2-2. 乾式法(Dry Method)

乾式法的原理為將刮製完的高分子溶液置於充滿惰性氣體(如氮氣)的環境中，此舉目的為不讓水氣進入，高分子溶液中的溶劑揮發後即形成薄膜。薄膜結構會受到所選取之溶劑影響，高揮發性溶劑通常可以製備出緻密膜，反之使用低揮發性溶劑容易得到多孔薄膜。

1-2-3. 濕式法(Wet Method)

濕式法亦稱 Liquid-Induced Phase Separation (LIPS)，目前是商業化製膜最常使用的程序。其具備操作簡單與快速之優點，僅需將高分子溶液刮製於基材後，立即浸入非溶劑非溶劑凝聚槽，此時溶劑與非溶劑將進行質傳交換，而後相分離成高分子富相與高分子貧相，經過合併、固化等步驟最終形成薄膜。通常用濕式法製備出

的薄膜為表層緻密，下方結構多孔的非對稱薄膜(asymmetric membrane)。



1-2-4. 蒸氣誘導式相分離法(Vapor-Induced Phase Separation, VIPS)

此法與濕式法最大的差異是其所使用的非溶劑為氣態，最早由 Zsigmondy 學者於 20 世紀初期提出，需要將高分子溶液暴露在一個充滿非溶劑蒸氣與飽和溶劑蒸氣的環境，暴露一段時間後，再將其浸入凝聚槽使其固化成膜。蒸氣誘導式相分離法的質傳交換速率較慢，容易製出多孔的薄膜，透過調控環境溫、濕度與暴露時間，可以改變薄膜結構與孔洞大小^[6]。

1-3. 非溶劑誘導式相分離法成膜步驟

非溶劑誘導式相分離法(Nonsolvent-Induced Phase Separation, NIPS)是透過非溶劑的介入促使相分離的發生^[7]，上一節提及的濕式法、蒸氣誘導式相分離法都在此範疇，如圖 1-4 所示。而非溶劑誘導式相分離法，如圖 1-5 所示，主要可以分為以下六個步驟：

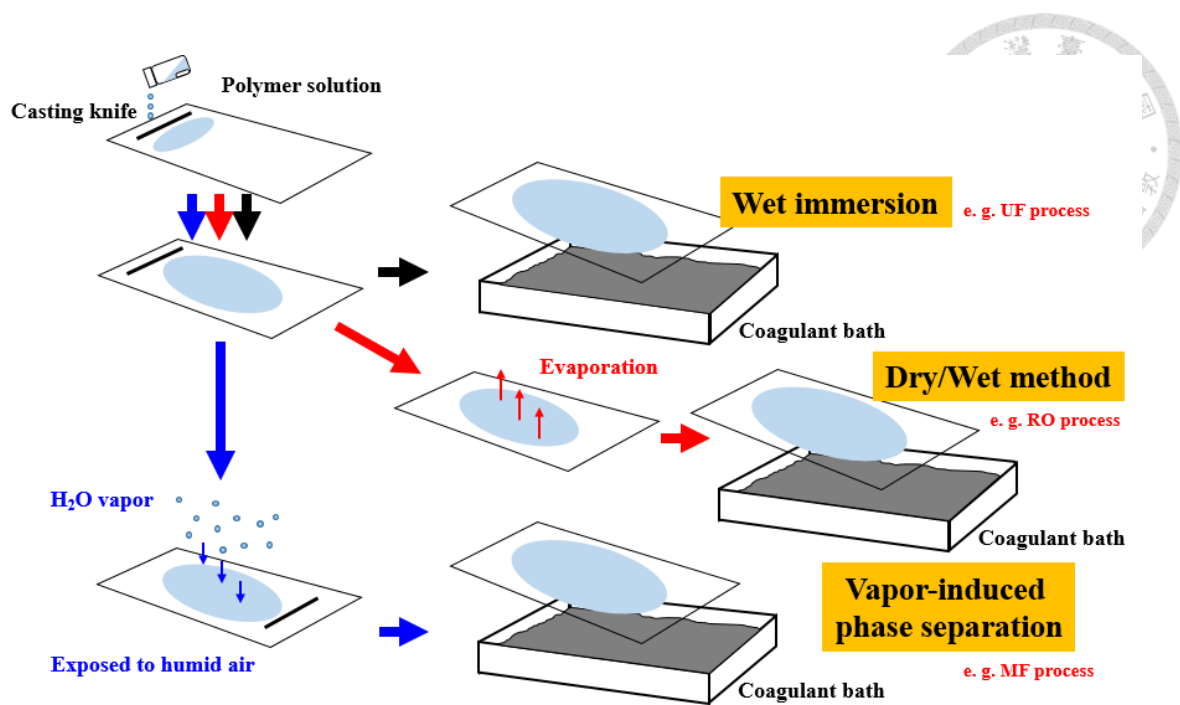


圖 1-4. 各式非溶劑誘導式相分離法薄膜製程

(1) 高分子溶液的配製(solution preparation)

利用相似相溶(like dissolves like)的原理^[8]，並參考高分子與溶劑的溶解度參數(solubility parameter)，挑選合適的高分子—溶劑配對，經由加熱攪拌使其成為勻相溶液。一般來說，兩者之間的溶解度參數愈靠近(差值愈小)，代表兩者分子間的作用力愈接近，兩者的互溶性愈佳。配製完成的溶液稱為鑄膜液(casting solution)。

(2) 刮製成膜(membrane casting)

將鑄膜液倒至基材上，基材的種類包含了不織布、鐵氟龍板、玻璃板等，而後使用一定厚度的刮刀刮製薄膜。一般刮膜的厚度在 50-500 微米間。根據操作經驗，手法應保持力道、速度均一，但須根據鑄膜液的黏度做調整，整體而言快速的刮製是原則，避免鑄膜液過度接觸空氣而提早相分離^[9]。

(3) 溶劑與非溶劑的質傳交換(exchange of solvent and nonsolvent)

在非溶劑誘導式相分離程序中，高分子溶液均會與非溶劑接觸，而非溶劑的相態可能不同。濕式法中非溶劑為液態，蒸氣誘導式相分離法則是使用氣態非溶劑。質傳的交換開始意味著高分子溶液的組成開始出現變化，因為溶劑從中被移除。組成的變化對應熱力學相圖則能描繪出組成路徑^[10]，不同非溶劑的選用、溫溼度均能影響此步驟的快慢，可以藉此調控薄膜結構。

(4) 相分離(phase separation)

根據熱力學理論^[11]，系統會傾向以吉布斯自由能最低的形式存在。當非溶劑進入後會造成系統能量升高而不穩定，而此時藉由相分離可以將系統分相成具有相同化學勢能的高分子富相與高分子貧相，不同的相分離機制可以導致不同薄膜結構。

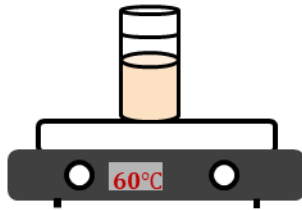
(5) 合併(coarsening)

相分離發生後，若高分子富相仍具有移動能力，則會因為兩相間的界面能量太高而各自傾向靠攏進而降低界面能，此現象稱為合併。合併一般來說會使薄膜從連通型態轉變成實心的孔洞結構。

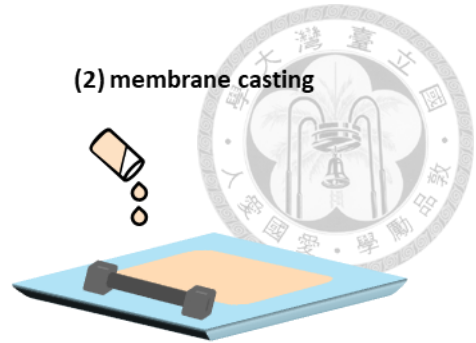
(6) 固化(solidification)

相分離後，溶劑的移除仍持續發生，當高分子富相的濃度上升超越膠固化濃度，富相即失去移動能力，合併的行為止於固化的發生，固化發生後薄膜結構即定型。固化的速率可以透過調整溶劑與非溶劑間的親和性來控制^[12]。

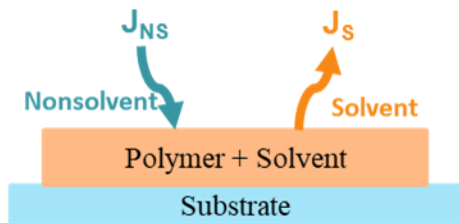
(1) solution preparation



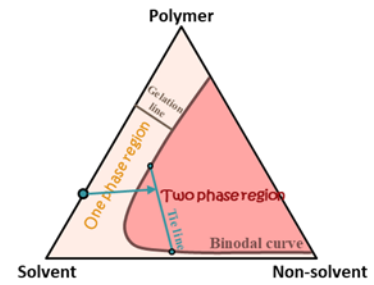
(2) membrane casting



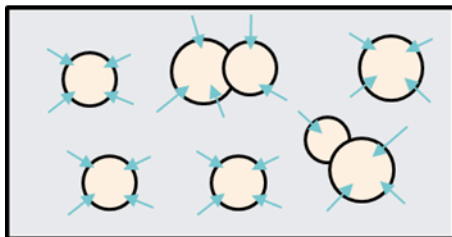
(3) exchange of solvent and nonsolvent



(4) phase separation



(5) coarsening



(6) solidification

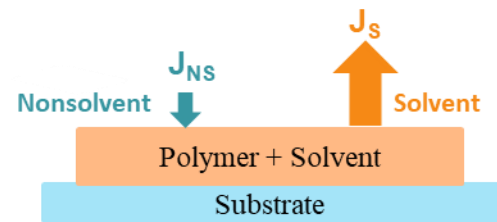


圖 1-5. 非溶劑誘導式相分離法成膜步驟



1-4. 非溶劑誘導式相分離法成膜理論

在非溶劑誘導式相分離的程序中，可以藉由兩大參數來解釋相關行為，一是熱力學，二則是質傳動力學，兩大參數的交互作用會影響到最終生成的薄膜結構。

1-4-1. 熱力學

恆溫之高分子系統三成分相圖如圖 1-6，是由高分子、溶劑、非溶劑組成，主要會被 bimodal curve(液-液分離線)與 gelation line (膠化線)劃分成 homogeneous region (單相區)、兩相區及 gelation region (膠化區)，其中兩相區又會被 spinodal curve 分為 metastable region (介穩區)與 unstable region (非穩區)。

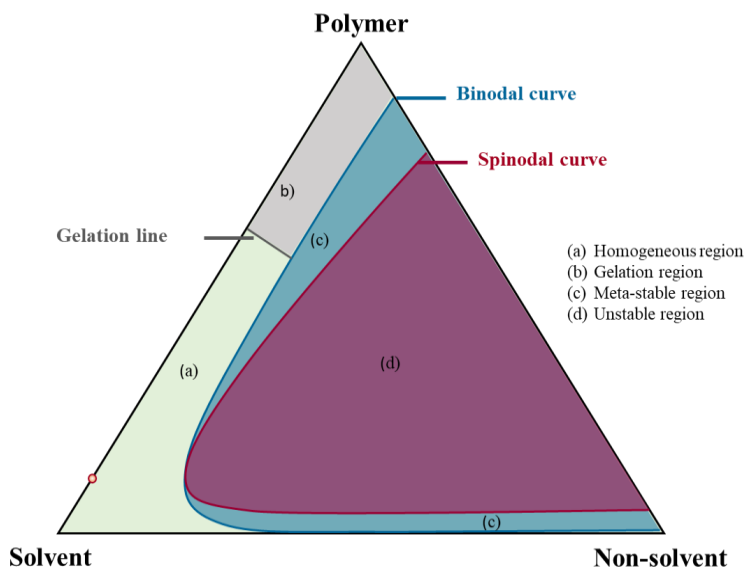


圖 1-6. 恆溫系統之三成分熱力學相圖

1-4-1-1. 單相區(homogenous region)

此時高分子溶液系統狀態為穩定均勻相，鑄膜液的初始組成會坐落在此區。



1-4-1-2. 液-液相分離(liquid-liquid demixing)

當發生液-液相分離時，代表系統能量狀態趨於不穩定，此時組成跨過了 binodal curve，沿著 tie line 分離成具有相同高分子勢能的高分子富相與貧相來降低自由能。而此區又可被 spinodal curve 細分成介穩區與非穩區^[13]，兩區有不同的相分離機制，會於下一章節做更進一步的介紹。

1-4-1-3. 膠化(gelation)

當系統跨越膠化線，會發生膠化現象，此時由於高分子濃度急遽上升，溶液具備高黏度而難以流動，膠化現象是指高分子鏈間發生交聯(cross-linking)，形成三維網狀結構的過程^[14]，其中交聯又可分為物理性交聯與化學性交聯，一般在成膜程序中的行為屬物理性交聯。對於非結晶性高分子來說，可以藉由添加非溶劑或是提升高分子濃度來改變系統以促成膠化現象^[15-16]。

對於膠化的判斷，文獻上有許多不同的標準。有文獻指出當溶液黏度達 10^6 cP，即代表發生膠化現象^[17]。另一種判定方法是從溶液的黏彈性質切入，儲存模數(storage modulus, G')代表的是固態或彈性性質，損失模數(loss modulus, G'')代表的則是液態或黏性性質，定義膠化發生於 $G'=G''$ 處^[18]。

1-4-2. 質傳動力學

於上一節介紹了熱力學與組成路徑的關聯，而溶劑與非溶劑的質傳交換為一動態過程，質傳速率、系統能量障礙也屬動力學的課題。

在濕式法的製程中，當刮製完的鑄膜液浸入非溶劑凝聚槽後，溶劑與非溶劑隨即開始質傳交換。定性上，可以將非溶劑進入鑄膜液的通量定為 J_{NS} ，而溶劑從鑄

膜液移除的通量定為 J_s ，當 J_{NS}/J_s 較小，如圖 1-8 路徑 A，意味著溶劑被大量移除，高分子濃度急升而不易發生相分離，結構不易成長，容易得到低孔隙度或是緻密薄膜；反之，若是 J_{NS}/J_s 較大，如圖 1-8 路徑 B，代表大量的非溶劑進入鑄膜液，溶液組成容易進入相分離區，形成高孔隙度或是多孔薄膜^[19]。

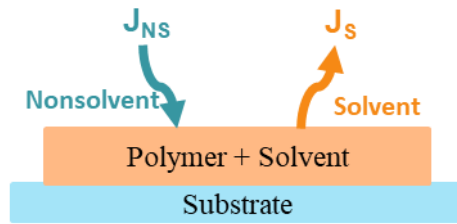


圖 1-7. 溼式法質傳交換示意圖

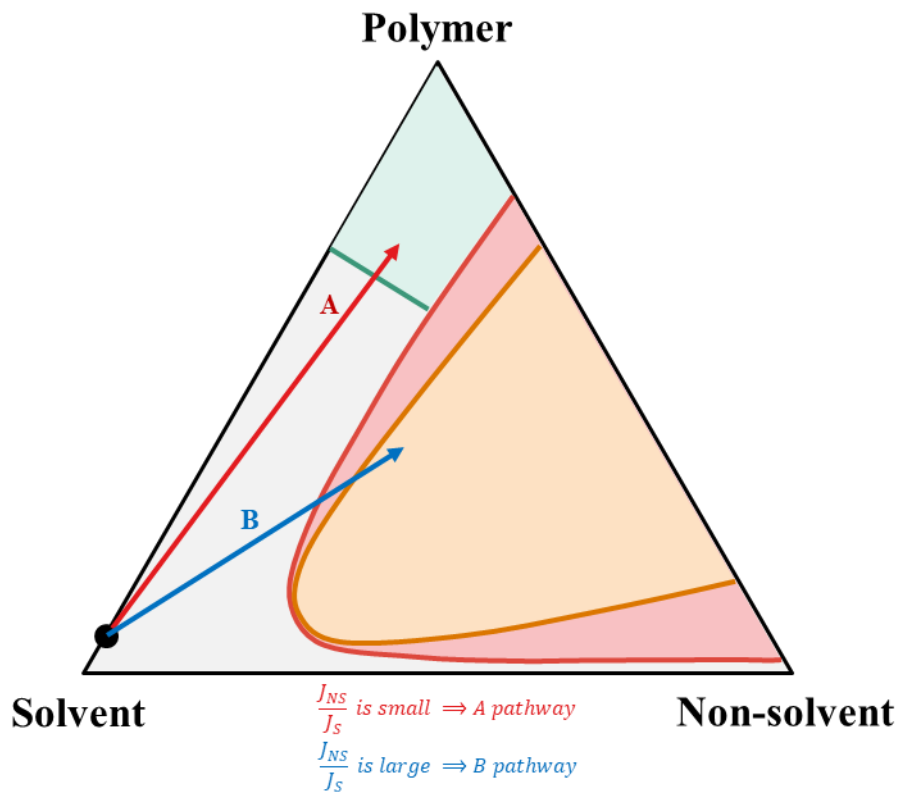


圖 1-8. 不同質傳情形造成之不同成膜路徑示意圖

溶劑與非溶劑質傳交換開始後，溶液的組成即開始產生變化，不同的組成路徑可以導致相異的膜結構，一般來說組成路徑可分為以下四種。路徑(1):組成在沒有相分離的情況下直接進入膠化區，形成緻密的膜結構。路徑(2):組成在高於臨界點(critical point)的介穩區發生成核成長相分離，以高分子貧相為核胞，會生成高分子富相為連續，高分子貧相為不連續的細胞狀結構(cellular)。路徑(3):組成若穩定度高則通過介穩區，直至非穩區才發生 spinodal decomposition 相分離，生成高分子富相、貧相皆連續的雙連續結構(bi-continuous)。路徑(4):組成在低於臨界點的介穩區發生成核成長相分離，此時以高分子富相為核胞，會生成高分子富相為不連續，高分子貧相為連續的顆粒(nodule)結構。

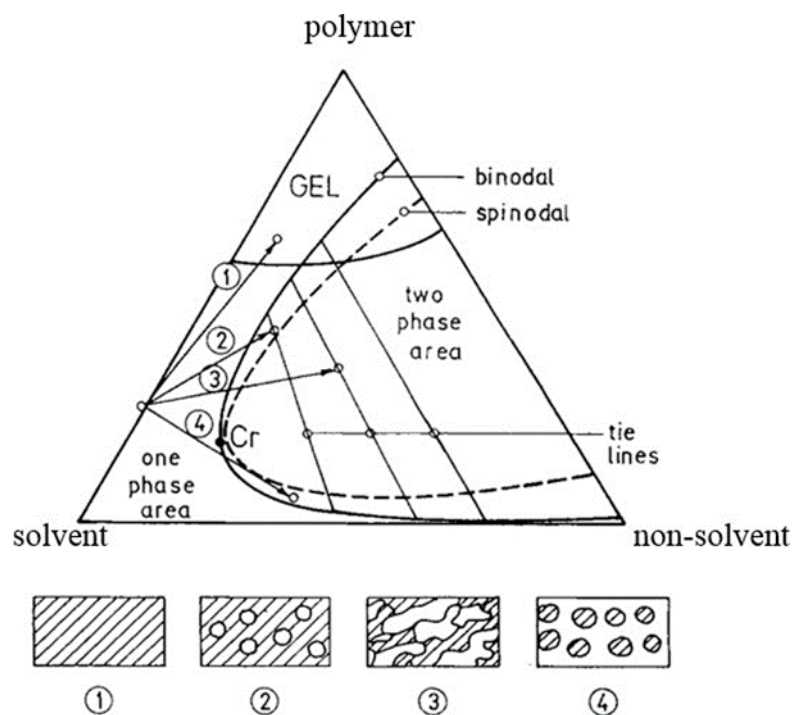


圖 1-9. 不同成膜路徑所造成之相異薄膜結構^[20]

1-5. 聚砜(Polysulfone, PSF)、聚醚砜 (Polyethersulfone)性質介紹

聚砜(Polysulfone, PSF)、聚醚砜(Polyethersulfone, PES)均是非結晶性高分子材料，前者可由雙酚 A 與 4,4'-二氯二苯砜聚縮合成，後者的合成原料則是雙酚 S 與 4,4'-雙磺醯氯二苯醚。兩者的型態通常是透明略帶琥珀色固體，前者的玻璃轉換溫度約為 185°C，後者則是約 225°C。它們有著良好的耐化性、熱穩定性，其機械強度佳，同時也具備好的抗氧化性，故已在許多領域被廣泛應用。

在電子、機械工業，PSF、PES 可以作為絕緣材料。其他如汽車元件範疇的燈具反射鏡、線圈骨架也能查找到許多以其作為成分的產品。在醫療器材領域，優異的耐熱、耐化性更是獲得重視，在經過各式滅菌程序後，材料的結構與效能仍不受影響，加上其具有高生物相容性，可用於製備血液透析器中的濾膜^[21]。

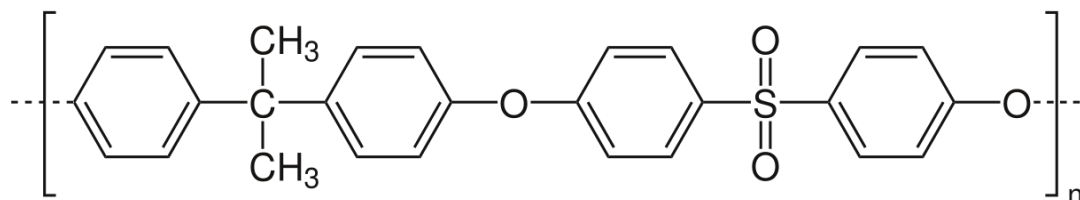


圖 1-10. PSF 之分子結構

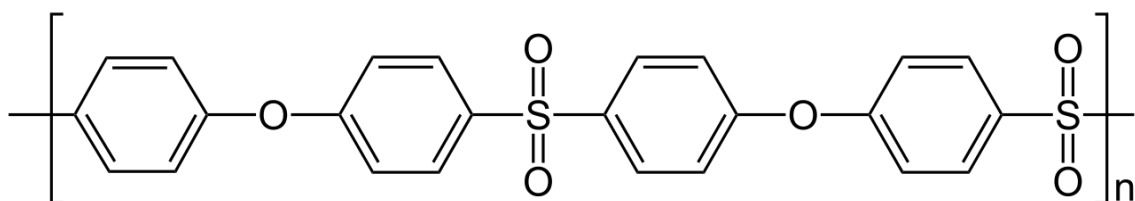
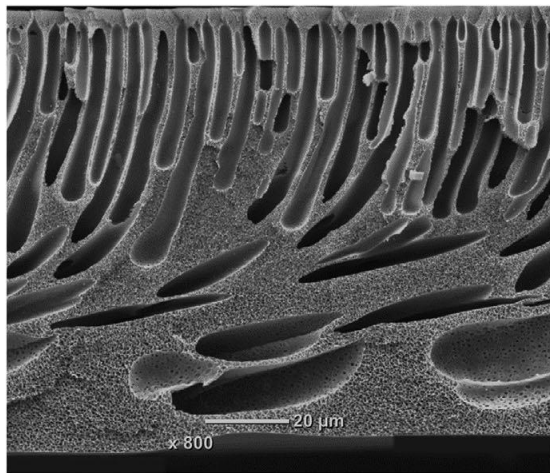


圖 1-11. PES 之分子結構

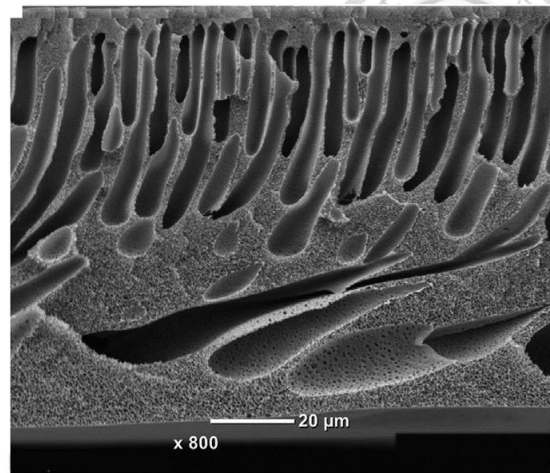


1-6. 文獻回顧

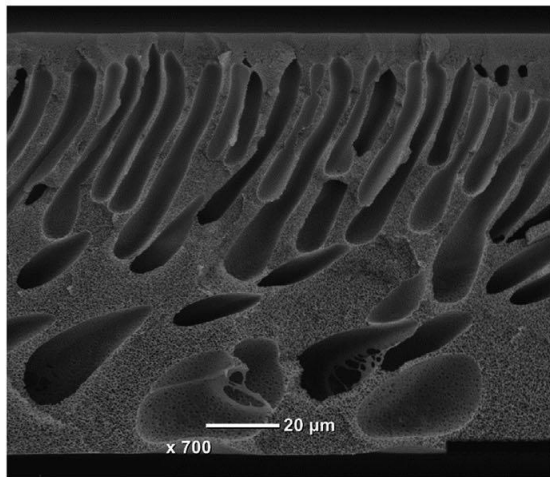
Kahrs 使用非溶劑誘導式相分離法製膜，探討以非溶劑水作為添加劑及改變高分子濃度對薄膜結構及過濾效能的影響^[22]。作者所使用的高分子為 PES，溶劑則是選用 NMP 與 2P，在鑄膜液中也有添加定量 PVP。使用 NMP 作為溶劑會製出細胞狀的結構，而 2P 系統則會製出雙連續結構，加入非溶劑水於結構可以觀察到巨型孔洞被抑制，隨著添加量的增加，被抑制的程度愈高，如圖 1-12，且比較兩系統，2P 系統更容易有抑制現象的發生，此與溶液黏度有關，當黏度提高，孔洞形成的速率隨之降低，而水的加入將促進分子間氫鍵的形成而增強交互作用力造成黏度上升，如圖 1-13，因此能有效抑制巨型孔洞。在過濾效能部分，作者量測純水透過率與 lysozyme 蛋白質截留率，NMP 系統的純水透過率會隨著添加水量的增加，升至極值後下降，截留率的變化趨勢則與之相反。2P 系統的純水透過率未因添加非溶劑水而有明顯變化，截留率卻隨著添加量增加而下降，如圖 1-14。



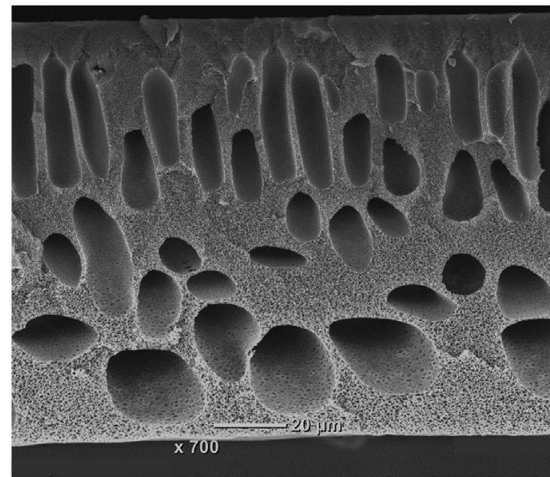
7.5 wt.% Water



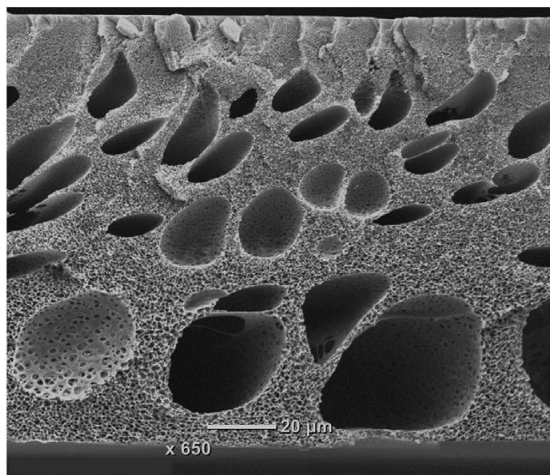
8.0 wt.% Water



8.5 wt.% Water



9.0 wt.% Water



9.25 wt.% Water

圖 1-12. PES/NMP/PVP 系統添加水之薄膜結構變化^[22]

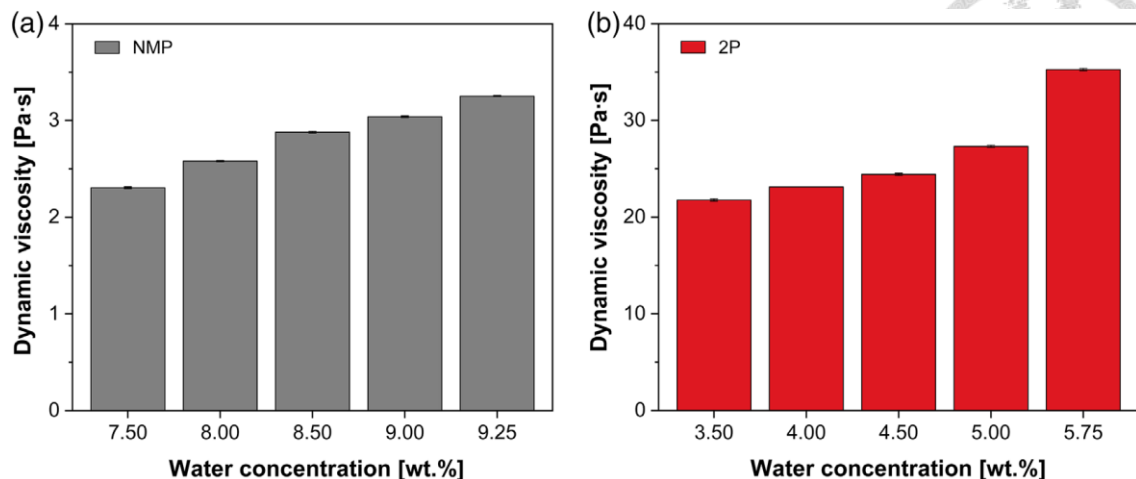


圖 1-13. PES/NMP/PVP、PES/2P/PVP 系統添加水之黏度變化^[22]

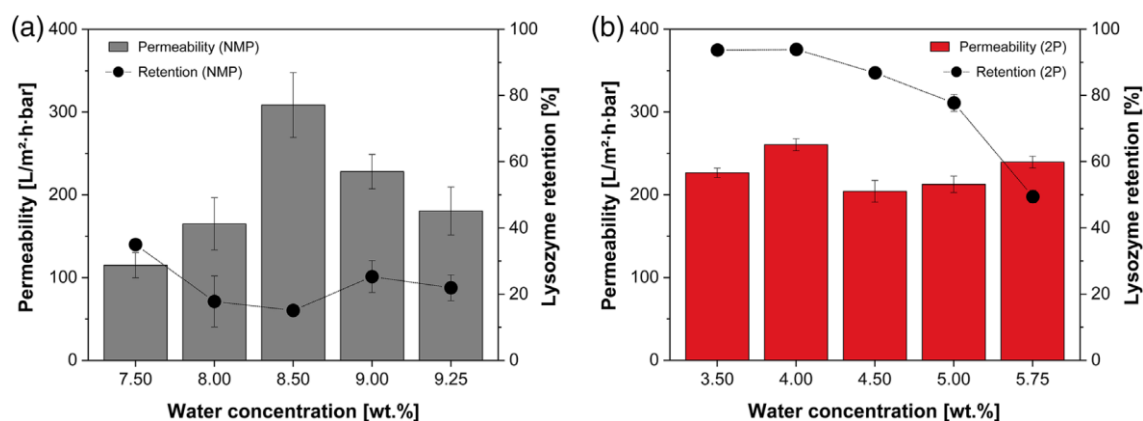


圖 1-14. PES/NMP/PVP、PES/2P/PVP 系統添加水之過濾效能變化^[22]

Jan 針對固定高分子濃度的 PES，選取四種溶劑: NMP、DMAc、2P、DML 以及不同分子量的 PVP、PEG 添加劑建立系統，欲釐清各個參數對薄膜結構、過濾表現造成何影響以及其背後的機制^[23]。以黏度來說，2P 系統與 DML 系統對比 DMAc 系統與 NMP 系統明顯有較高黏度，加入 PVP 等同增加高分子數目，會讓彼此作用力更強而使黏度上升，如圖 1-15。

作者利用 SEM 拍攝薄膜加入 PVP 後的結構變化，如圖 1-16，發現屬低黏度

的 NMP、DMAc 系統之頂層結構厚度仍薄，約略是幾百個奈米，但屬高黏度的 2P、DML 系統的頂層厚度則有數十微米，作者認為此與高黏度使質傳變慢有關，而此層(作者稱之為 sponge-like layer)的增厚將使液體流經阻力上升，進而對過濾效能造成影響。

在過濾表現的部分，首先是純水透過率方面，可以觀察到，加入 PVP 後的行為模式依據使用溶劑的不同可分為兩種。在 2P 與 DML 系統，透過率隨著 PVP 添加量增加而降低；然而在 DMAc 與 NMP 系統，添加 PVP 將使通量上升到一最高值，若再添加更多則通量下降，如圖 1-17 所示。作者認為在低黏度系統，PVP 的造孔功能顯著而引發通量上升，然而當添加量過多，使系統跨越一極限黏度範圍時，coalescence (合併)受阻礙對孔洞的影響將大於造孔效應，故通量反降。在高黏度系統，由於數值均在極限黏度範圍之上，故 coalescence 受阻礙對孔洞的影響總是大於造孔效應，通量因而降低。至於蛋白質截留的表現，如圖 1-18 所示，在 NMP 系統加入 PVP 會使截留率下降，來自薄膜親水性上升後使得吸附蛋白質的能力變弱，而在 DML 系統觀察到加入較高比例的 PVP 後，截留率上升，可與通量下降進行連結，推測是膜表面變得緻密所致。

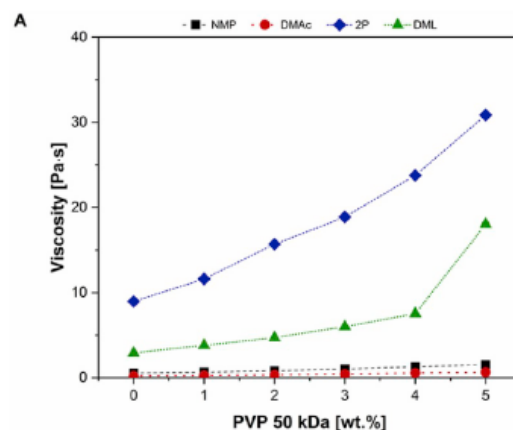


圖 1-15. 各系統添加不同含量 PVP 之黏度變化^[23]

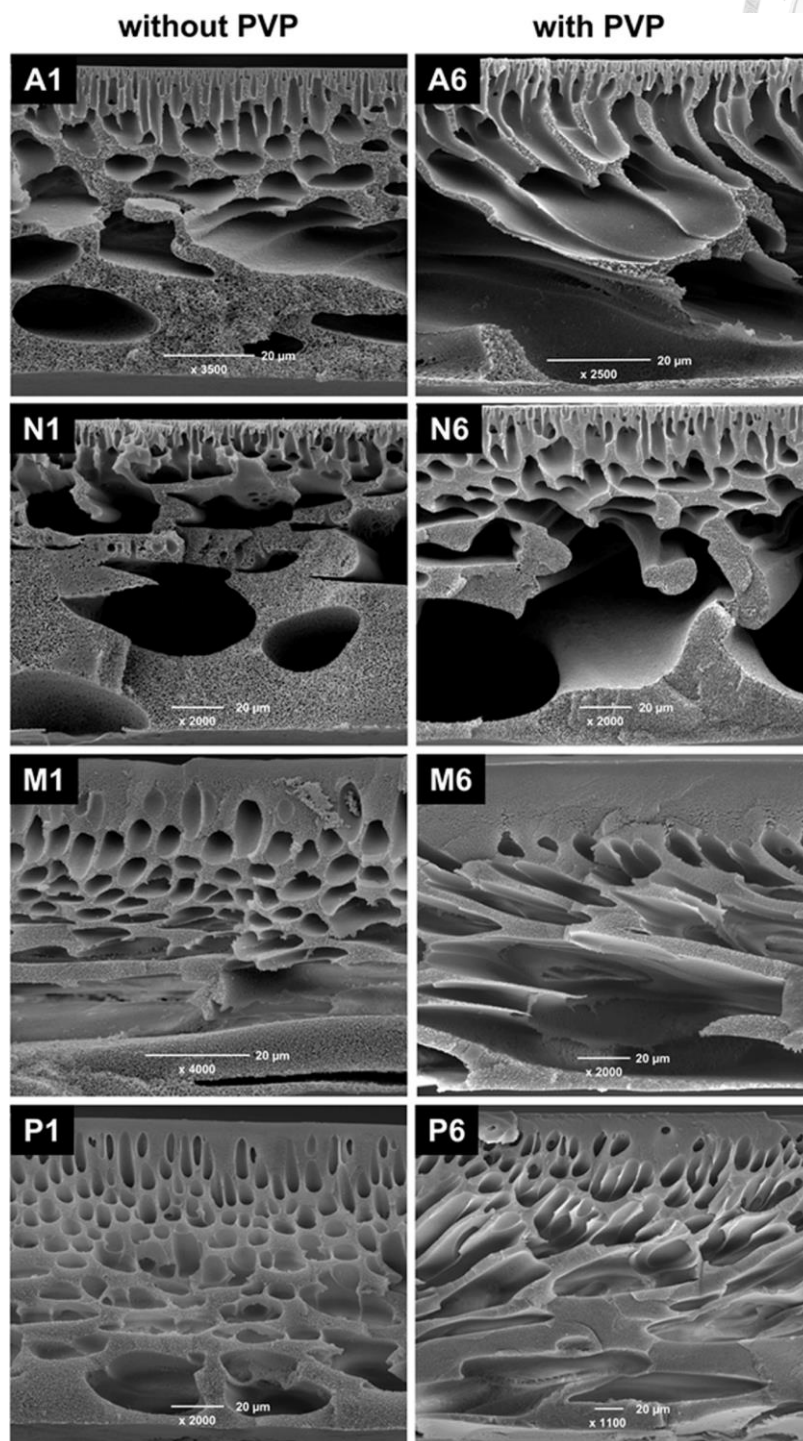


圖 1-16. 各系統未添加 PVP 與添加 PVP 結構比較圖^[23]

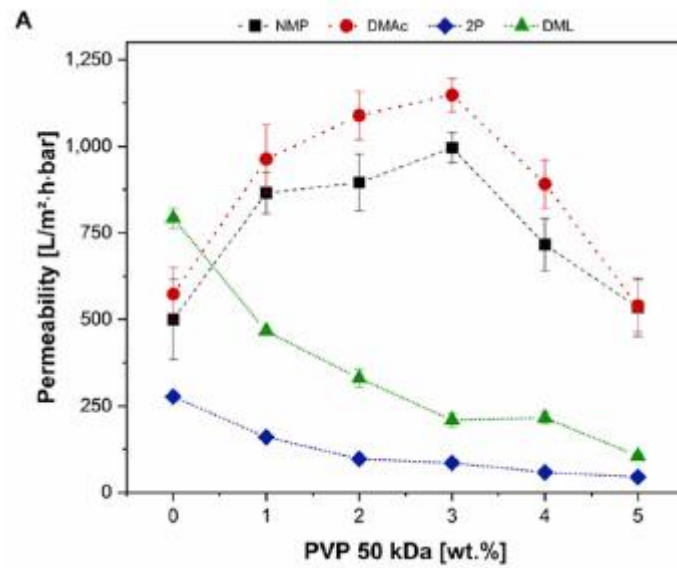


圖 1-17. 各系統添加不同含量 PVP 之薄膜通量變化^[23]

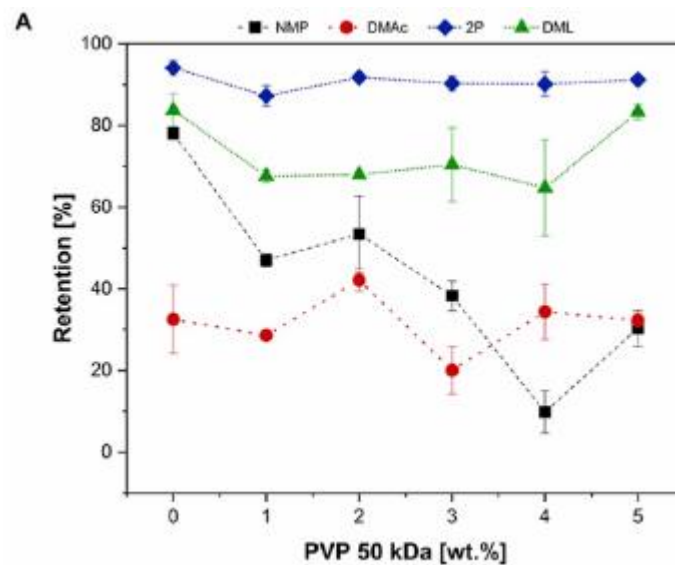


圖 1-18. 各系統添加不同含量 PVP 之薄膜截留率變化^[23]

本實驗室在過去亦對相關的高分子/溶劑系統進行多面向的研究。蔡^[24]使用 PSF、PES 高分子，搭配 NMP、2P 溶劑以蒸氣誘導式相分離法製備薄膜，可以發現在 2P 系統中，膜結構的連通性較佳，而其鑄膜液黏度也高於 NMP 系統，這樣

更趨近於膠化的狀態愈能抑制合併的發生，故能保持膜結構的連通。2P 系統容易膠化的原因與其對高分子的溶解力有關，2P 與 NMP 相比，對於 PSF、PES 是溶解力較差的溶劑，造成高分子鏈間的作用力增強而不易移動，增加糾纏形成三維立體網狀結構的機會，以水作為添加劑加入系統也有顯著的效果。

洪^[25]以非溶劑誘導式相分離法製膜，探討 PSF/NMP、PSF/2P 系統微孔與巨型孔洞生成的機制。透過表 1-1 比較 2P 與 NMP 的溶解度參數與 PSF 的差距，可以發現前者較大，代表了溶解力較差。而這樣較差的溶解力會傾向使 PSF 高分子展現出高度的聚集與糾纏行為，導致系統易膠化的特性，而此特性將讓溶液組成在介穩區有相對高的穩定性，容易進入非穩區進行 spinodal decomposition 相分離而產生雙連續結構，另一方面，PSF/NMP 系統則傾向在介穩區進行 nucleation and growth 相分離產生細胞狀結構。在巨型孔洞的生長部分，作者認為可利用鑄膜液黏度預測巨型孔洞是否從表面起始，提出了巨型孔洞起始模型，如圖 1-19，不同系統有相異的臨界黏度並可對應高分子臨界濃度，當系統低於此濃度時，較難阻擋非溶劑的進入，故巨型孔洞會從表面直接生成；反之，當系統高於此濃度時，可以有效阻擋非溶劑的直接進入，巨型孔洞之起始位置將在較深處。

表 1-1. 高分子 PSF 及溶劑 NMP、2P 之溶解度參數[24]

	$\delta_d(\text{Mpa}^{1/2})$	$\delta_p(\text{Mpa}^{1/2})$	$\delta_h(\text{Mpa}^{1/2})$
NMP	18.0	12.3	7.2
2P	19.4	17.4	11.3
PSf	17.4	6.3	6.1

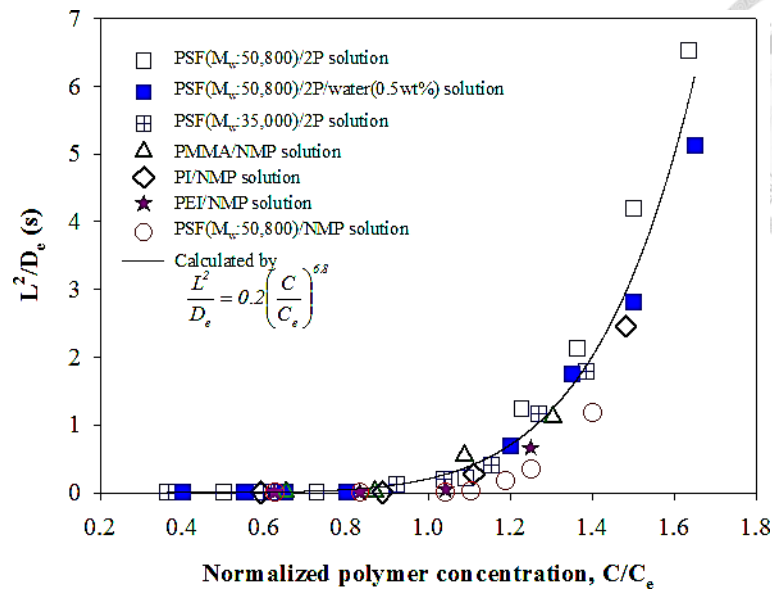


圖 1-19. 巨型孔洞起始位置與標準化高分子濃度的關係^[25]

蘇^[26]則建立 PES/2P、PES/DMAc 系統，以濕式法製備薄膜，探討膜結構的生成機制。選取的溶劑不同，會造成系統的穩定度不同，2P 是溶解力較低的溶劑，會促成較高的黏度，2P 系統主要皆為雙連續結構，DMAc 系統則是細胞狀結構。而 PES 與 PSF 比較，在使用 2P 為溶劑時，PES 系統更容易形成雙連續結構，根據圖 1-20 呈現之不同高分子系統黏度數據，PSF 系統黏度較大，引發了較大的質傳阻力與較慢的質傳交換速率。除了黏度上的差異外，從分子結構切入，PES 較能自由運動，進而提升質傳速率。

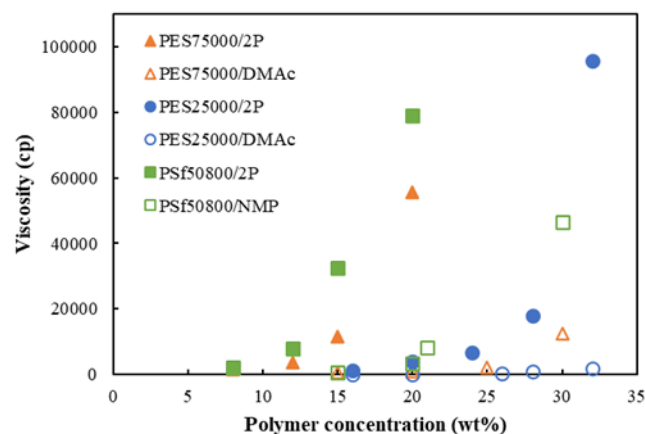


圖 1-20. PES 與 PSF 系統黏度與高分子濃度之關係^[26]

莊^[27]深入研究 Matrimid/NMP、Matrimid/2P 系統，探討薄膜結構與過濾機制及效能的關聯。Matrimid/NMP 薄膜具有緻密的表層與佈滿巨型孔洞的截面；Matrimid/2P 薄膜則具有孔洞較大的表層與無巨孔的截面。而不同的結構會引發不同的過濾機制與效能，前者能以表層過濾分離溶質與溶劑，後者則以澄清過濾捕捉溶質，簡單示意圖如圖 1-21，澄清過濾能在高透過率的情形下高效阻擋分子量 8000 的物質。此外，作者透過不同高分子系統及流變性質的分析，由圖 1-22 發現透過率與黏度的關係在不同溶劑系統截然不同，NMP 系統透過率隨黏度上升而上升，2P 系統反而下降，黏度的上升理應造成表面孔洞大小增加使透過率上升，但由於黏度上升同時會使巨型孔洞被抑制，此阻力主導了透過率下降的部分。截留率則是依循隨著黏度上升而降低的趨勢，如圖 1-23 所示，可歸納出愈容易膠化的系統愈容易形成較大表面孔洞的結論。

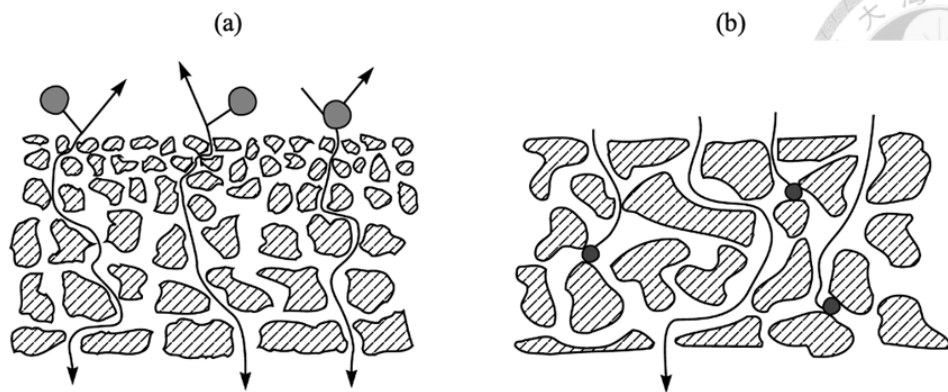


圖 1-21. (a)表層過濾(b)澄清過濾之機制示意圖^[27]

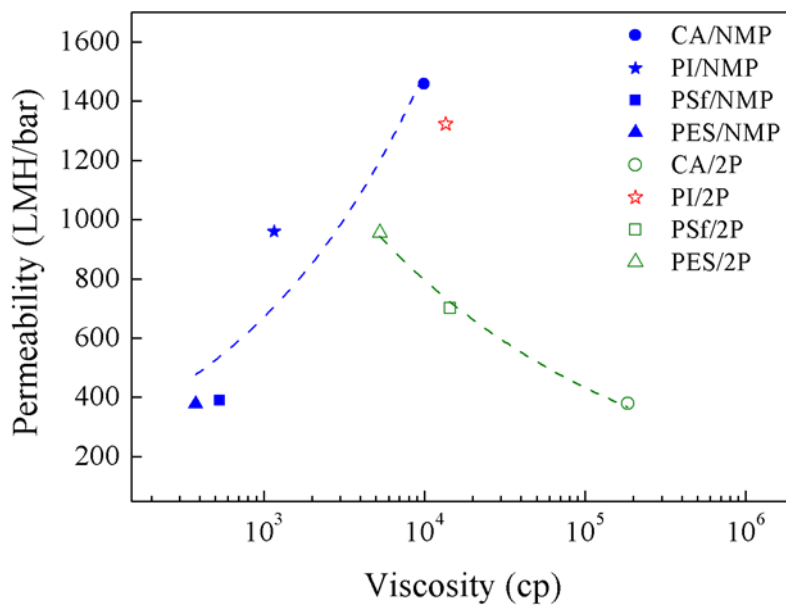


圖 1-22. 各系統黏度與通量之關係^[27]

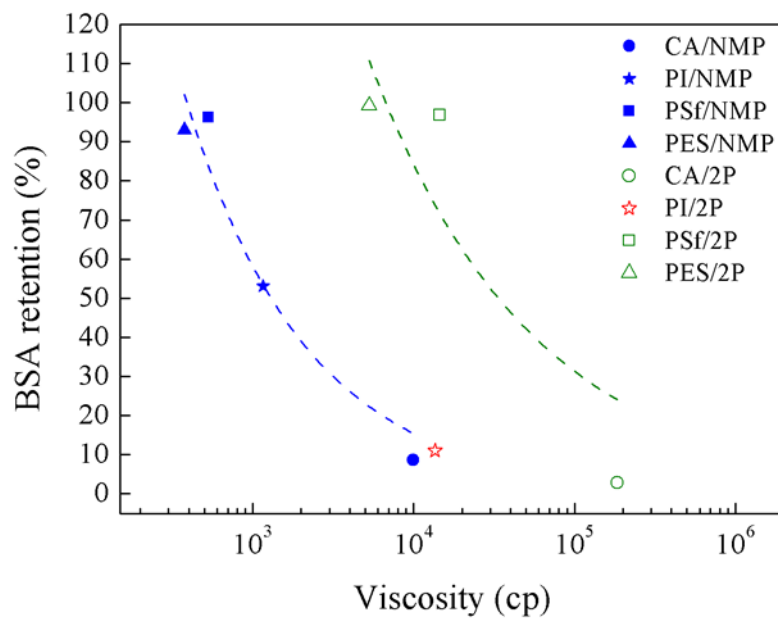


圖 1-23. 各系統黏度與 BSA 截留率之關係^[27]



1-7. 研究動機與目的

在工業界製膜實務上，除了基本的高分子、溶劑與非溶劑三成分外，也時常在系統中加入添加劑以調整薄膜結構與分離效能。雖然添加劑量通常於系統重量占比極低，但濾膜結構與過濾效能即有明顯的變化^[28]。一般推測添加劑可在成膜程序之相分離步驟後被非溶劑帶出，而其空出的位置成為孔洞，故添加劑扮演的是造孔劑的角色^[29]。然而，真實的機制遠比上述複雜得多。在有些文獻中呈現了不同的觀察結果，添加劑可能在成膜程序完成後仍被保留在膜內，此時則認為其具備縮孔的功能^[30]。至今，文獻中對於添加劑的效用尚未有統一的見解，業界雖然已採用加入添加劑的製程多年，也對添加劑所扮演的角色和其對成膜過程的影響未有深入且全面的了解。

本研究目標是透過四個高分子/溶劑/添加劑系統的建立，深入分析鑄膜液中添加劑所扮演的角色和其對成膜過程的影響，希望能釐清添加劑改變濾膜結構和過濾效能的機制，作為鑄膜液配方設計的參考。

第二章 實驗材料與研究方法



2-1. 實驗材料

1. 聚砜 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. 聚醚砜 Polyethersulfone (PES, $M_w=75000\text{g/mol}$, $d=1.37\text{g/cm}^3$, $T_g=225^\circ\text{C}$) :
BASF Ultrason E6020.
3. 聚乙烯吡咯烷酮 Polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_w=50000$) : BASF
4. N,N-二甲基乙醯胺 N,N-Dimethyl Acetamide (DMAc, $d=0.94\text{ g/cm}^3$) : Aldrich Co., Ltd.
5. 2-吡咯酮 2-pyrrolidone (2P, $d=1.12\text{ g/cm}^3$) : Aldrich Co., Ltd.
6. 溶菌酶 Lysozyme (From chicken egg white, $M_w=14400$) : Sigma-Aldrich
7. 去離子水 Deionized water : 國立台灣大學化學工程學系單操實驗室
8. 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. 直流式攪拌過濾模組 (Stirred cell, 50mL) : Amicon, UFSC05001。

5. 手持式膜厚計 (thickness gauge) : TECLOCK, SM-1201
6. 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。
7. 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。



2-3. 實驗方法

2-3-1. 鑄膜液配製

選取適當的樣品瓶，置入攪拌子，並以止洩帶纏繞瓶口防止水氣進入，接著以電子天秤秤取特定配方的高分子、溶劑、添加劑加入樣品瓶內妥善密封(以 parafilm 纏繞瓶口)。接著將樣品瓶置於油浴鍋在 60°C 的環境下加熱攪拌至溶液成勻相後，取出降溫至室溫以進行後續之成膜程序或是溶液的流變性質量測。

2-3-2. 濕式法成膜

本研究是採取濕式法製備薄膜，將冷卻至室溫之勻相鑄膜液倒至玻璃板上，以 300 μ m 固定式刮刀手動刮製。而後立即將刮製完的鑄膜液連同基材浸入非溶劑(水)凝聚槽內進行質傳交換以固化成膜，一般來說會將其擺放至少一日確保溶劑與非溶劑交換完全，再取出進行過濾效能測試，若要用於後續薄膜結構分析，則需取出置於空氣中乾燥至少一日。

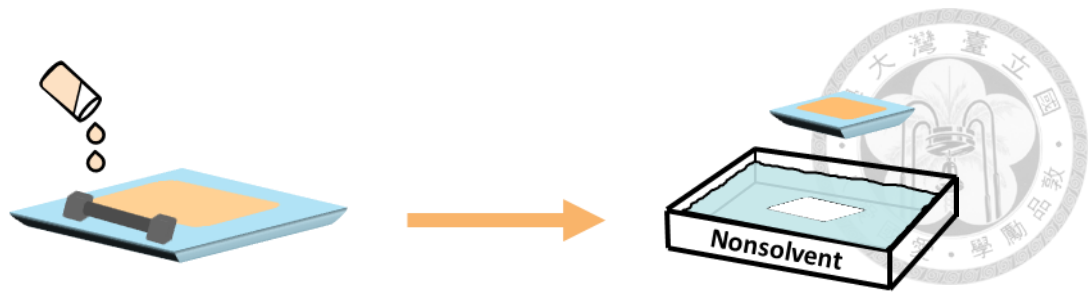


圖 2-1. 濕式法成膜程序示意圖

2-3-3. 薄膜結構分析

本研究以場發射掃描式電子顯微鏡進行薄膜表面與截面結構型態的觀察。待薄膜於室溫下乾燥完全後，即可進行樣品製備。若欲製備表面樣品，需使用裁膜刀裁切適當大小的矩形並平貼於碳膠載台上；若欲製備截面樣品，則由於若使用裁剪的方式容易破壞膜結構，需先將薄膜浸入液態氮使薄膜溫度降至其玻璃轉移溫度以下，再對它施以應力，此脆斷法可以確保截面結構的完整、不失真。由於機台運作環境為高度真空，為避免雜訊干擾，將樣品妥善黏貼於碳膠載台後，需以真空幫浦抽氣數小時以去除膜內多餘水分，最後使用蒸鍍機使樣品導電，即可置入機台。

2-3-3-1. 巨型孔洞結構與皮層結構判定

簡單地說，於可以看到整個膜截面的放大倍率下，若發現有延伸分布於整個膜截面的大尺度孔洞(數十至數百微米)，形狀多為水滴狀或稱手指狀，即可判定為巨型孔洞，如圖 2-2 所示。皮層(skin)結構則定義為巨型孔洞頂端至膜表面間的層狀部分，一般較為緻密。皮層(skin)厚度為表面至巨型孔洞起始處之距離，本研究在巨型孔洞生長情形較為一致的視野中，選取表面至巨型孔洞起始位置最短距離作為 skin 層厚度，如圖 2-3 所示。

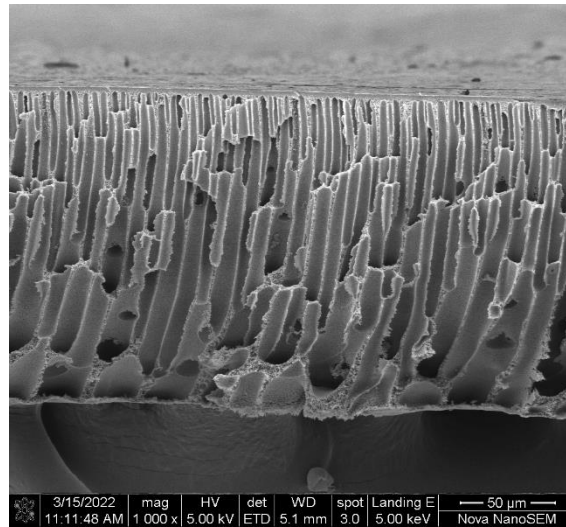


圖 2-2. 巨型孔洞結構

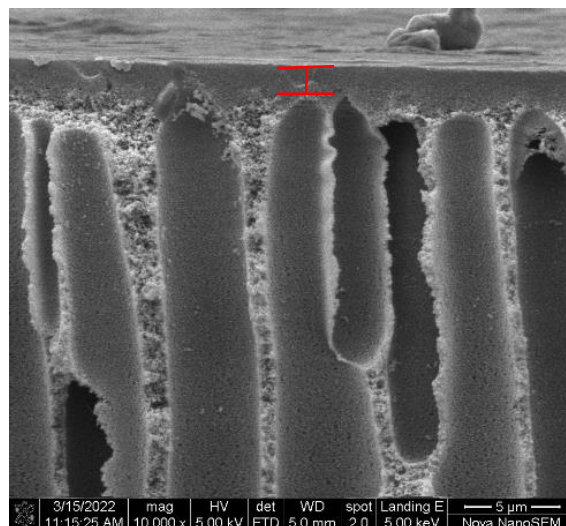


圖 2-3. 皮層結構

2-3-3-2. 雙連續結構判定

從前述熱力學理論得知，當系統組成進入三成分相圖中的非穩區時，會進行 spinodal decomposition 相分離，形成高分子富相與貧相皆為連續相的雙連續結構。富相為條狀或絲狀的高分子支架，而貧相為連通的孔洞，而可從孔洞看見後方結構者，可判定為雙連續結構，如圖 2-4 所示。

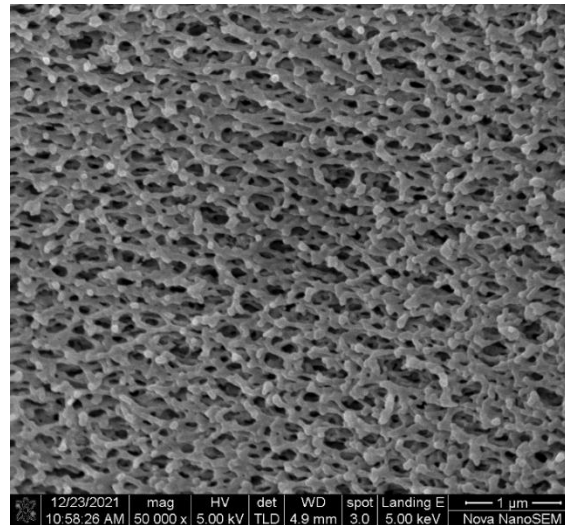


圖 2-4. 雙連續結構

2-3-3-3. 細胞狀結構判定

若系統組成在高於臨界點之介穩區進行以高分子貧相為核之 nucleation and growth 相分離，會形成高分子富相為連續相、高分子貧相為不連續相的細胞狀結構。若孔洞大都是不連通而內壁呈現實心封閉型態，即可判定為細胞狀結構，如圖 2-5 所示。

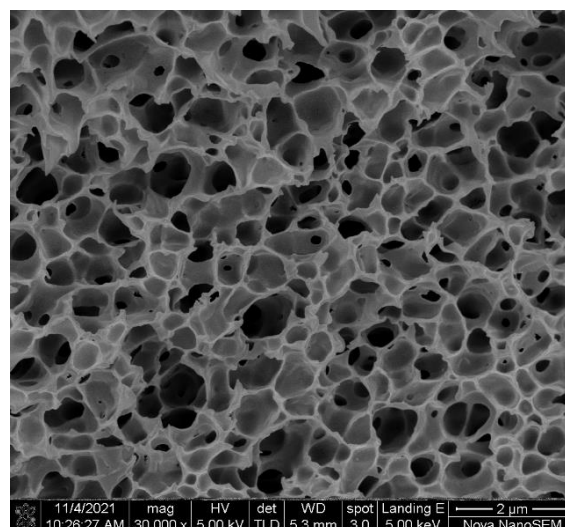


圖 2-5. 細胞狀結構



2-3-4. 高分子溶液流變性質量測

本研究中使用的是 cone and plate 型式之流變儀，轉子型號為 CP25-1，直徑為 24.983mm，錐度為 1.001° 。在進行量測前須進行一系列的校正程序，包含了空轉校正、馬達校正、轉子校正，校正完後即可開始取適量之高分子溶液置於鋁盤上並操作機台進行量測，量測之溫度設定在 25°C 。量測模式分為靜態與動態，兩者運行參數有所不同。靜態模式是將剪切速率在 60 秒內由 0.1s^{-1} 增加至 150s^{-1} ，得到不同剪切速率下的黏度，後續的數據處理可由外插法得到剪切速率為 0 時的黏度，即零切黏度。動態模式則是在固定應變的情況下，掃描角頻率由 0.1rad/s 至 628rad/s 得到儲存模數與損失模數的變化。

2-3-5. 薄膜透過率與截留率的量測

本研究衡量薄膜分離效能的指標有二，即純水的透過率(pure water permeability)以及對特定分子的截留率(retention)。而本研究所使用的是 Amicon 的過濾模組，其為一直流式且批次操作(batch operation)的裝置，最大容許體積為 50mL，其模組附有磁力攪拌棒套件可避免濃度極化現象或是積垢(fouling)的發生而影響到濾膜分離效能的判斷。以下將分別介紹量測透過率與截留率的方法。

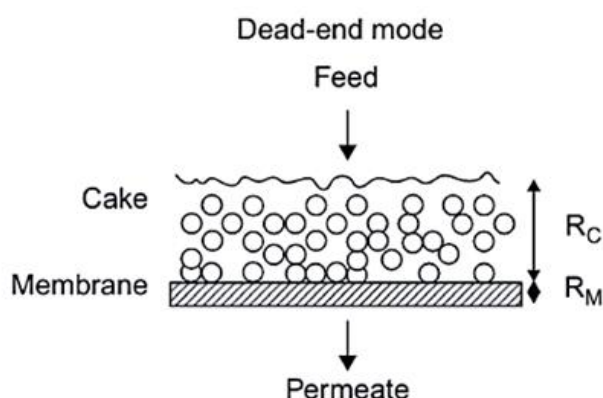


圖 2-6. 直流式操作

2-3-5-1. 純水透過率

量測的是在濕潤狀況下薄膜的過濾表現，故刮製完成後不從凝聚槽取出晾乾。首先須將薄膜裁剪成直徑約 4.2 公分的圓，選擇之裁剪位置應以平整無缺陷為原則，將其以正面朝上放置於底盤並使用 O 形環加以固定。接著將進料槽與底盤結合並旋緊後，充填約 30mL 的去離子水，最後將上蓋轉入並扣緊後即完成測量的前置作業。第一步為 compaction (開孔、壓實)，一般使用 1.5 bar 壓力使液體透過薄膜流出，完成後再重新充填約 50ml 的去離子水，施以 1 bar 壓力使液體透過薄膜流出，計時收集一定體積之液體所花費的時間，可利用式 2-1 代入操作壓力 Δp (bar)、收集之液體體積 V (L)、所費時間 Δt (hr)，以及有效膜面積 A (模組提供之資訊, m^2)，計算出純水透過率 J_m ($L/(h \cdot m^2 \cdot bar)$, LMH/bar)。

$$J_m = \frac{V}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad \text{式 2-1}$$

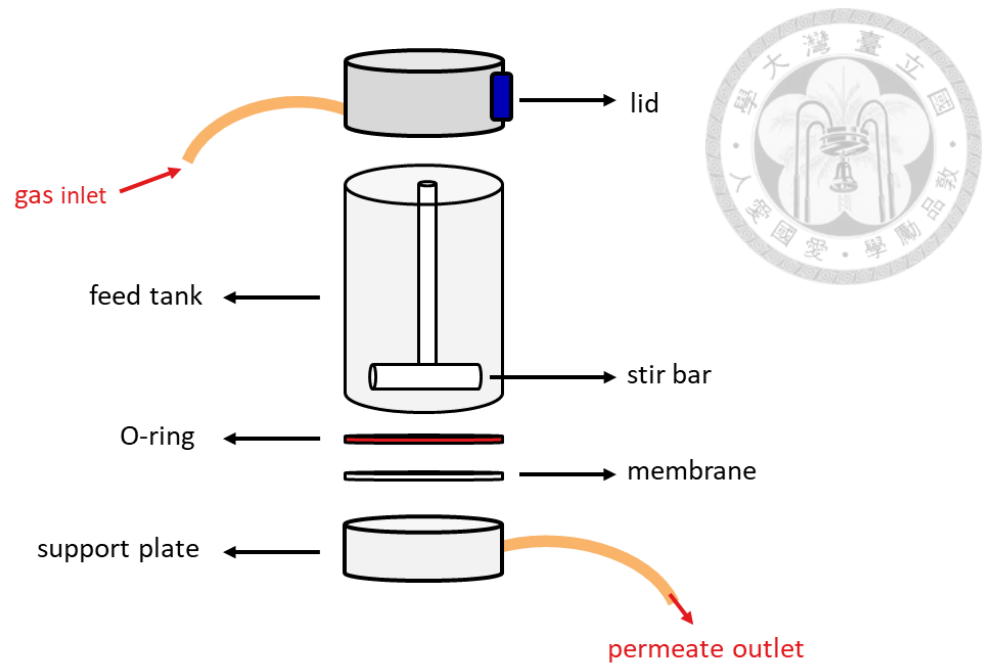


圖 2-7. Amicon® 過濾模組示意圖



2-3-5-2. 溶菌酶(Lysozyme)截留率

本研究使用 Lysozyme(分子量 14.4 kDa)作為截留率測試中薄膜的目標分離物質，在截留率的計算上，需要得知進料端與出料端的濃度，而在紫外光/可見光光譜儀的分析中，Lysozyme 恰好有特定波長(278nm)的吸收峰值，故能定量 Lysozyme 溶液的濃度。

截留率與透過率的前置作業操作方法與步驟大致相同，而進料的部分由去離子水置換為 40mL 的 Lysozyme 溶液，又由於截留率的測試較容易發生 fouling，故會開啟電磁攪拌以 1100 rpm 運轉。將模組組裝完成並施加一定壓力後，即可從透過端收集經薄膜過濾後的溶液。首段流出的 10 mL、第二段流出的 10 mL、模組內剩餘的 20 mL 各自進行後續的濃度分析。

欲透過 UV-VIS 光譜儀量測 Lysozyme 溶液的濃度，須建立一條檢量線。配製 0.2、0.1、0.05、0.025 wt % 的溶液。接著測量此四個標準品在 278nm 下的吸收值，便可建立一條 Lysozyme 吸收值對濃度的標準檢量線，如圖 2-8 所示。只要將欲分析的溶液在 278nm 下進行吸收值的測定，便可代入檢量線得到其濃度。截留率可細分為總體截留率與表面截留率兩種，兩者有不同的計算方式。總體截留率 R_T 可由式 2-2 計算，其中 C_p 為透過端濃度， C_f 為剩餘之進料端濃度；表面截留率 R_s 可由式 2-3 計算，其中 C_f 為剩餘之進料端濃度， C_{f0} 為初始進料濃度， V_f 為剩餘之進料端體積， V_{f0} 為初始進料體積。

$$R_T = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad \text{式 2-2}$$

$$\frac{C_f}{C_{f0}} = \left(\frac{V_f}{V_{f0}}\right)^{-R_s} \quad \text{式 2-3}$$

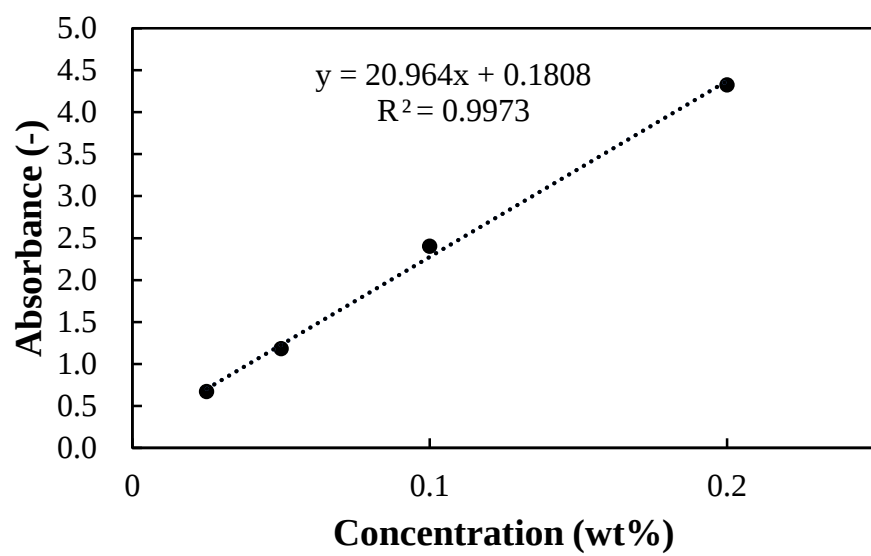


圖 2-8. Lysozyme 在 278nm 紫外光吸收下的標準檢量線

第三章 結果與討論



本研究將聚醚砜(PES)、聚砜(PSF)高分子溶於 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)與 2-吡咯酮(2P)兩種不同的溶劑，並加入添加劑聚乙烯吡咯烷酮(PVP)探討不同高分子/溶劑/添加劑系統下膜結構的差異及過濾表現的殊異，同時進行流變性質的分析與討論。本章會綜合剖析使用添加劑對高分子溶液黏度、薄膜結構、薄膜過濾效能的影響並詳細探究添加劑 PVP 的行為模式與機制。

3-1. 高分子溶液之流變性質

比較表 3-1 中之溶解度參數並計算差值後，可以發現 DMAc 相較於 2P 來說對於 PES、PSF 是溶解力較佳的溶劑，不論是在分散、極性、氫鍵或是總溶解度參數差距均比較小。溶解度參數愈相近，代表兩者作用力愈相近，互溶的狀況愈理想。而溶解力較差的溶劑會使高分子有緊縮的情形，造成高分子鏈間作用力上升，因此我們預測 2P 系統會具有較高的黏度，而在同一溶劑系統，PSF 系統會具有較高的黏度，本實驗室先前的研究^[24]也提出 2P 溶劑得以和 PSF 形成氫鍵，質傳交換後，當非溶劑(水)進入鑄膜液後，可以擔任架橋角色形成類膠聯的三維立體網狀結構，造成較高的黏度。使用流變儀測量靜態黏度並處理數據，獲得的零切黏度如圖 3-1 所示，實驗結果確實符合預期，2P 系統的黏度明顯地比 DMAc 系統來的高，而比較相同高分子濃度各系統未加入 PVP 的初始黏度，PSF/2P 系統為最高。圖 3-1 也顯示了加入 PVP 後各系統鑄膜液黏度上升，添加量變多，黏度也隨之上升。此行為是由於高分子鏈的數量上升，鏈與鏈愈不容易移動而交互作用力變強造成糾纏(entanglement)。

由於 DMAc 與 2P 溶劑對於本研究所使用的高分子 PES、PSF 親和性差異甚

大，引發了系統黏度的巨大差異，而在不同系統加入 PVP 造成的黏度上升幅度的不同可能對後續成膜過程的行為產生不同程度的影響，為薄膜結構與過濾效能帶來不同的變化，故在接下來的章節會將黏度作為一重要指標進行相關作圖。

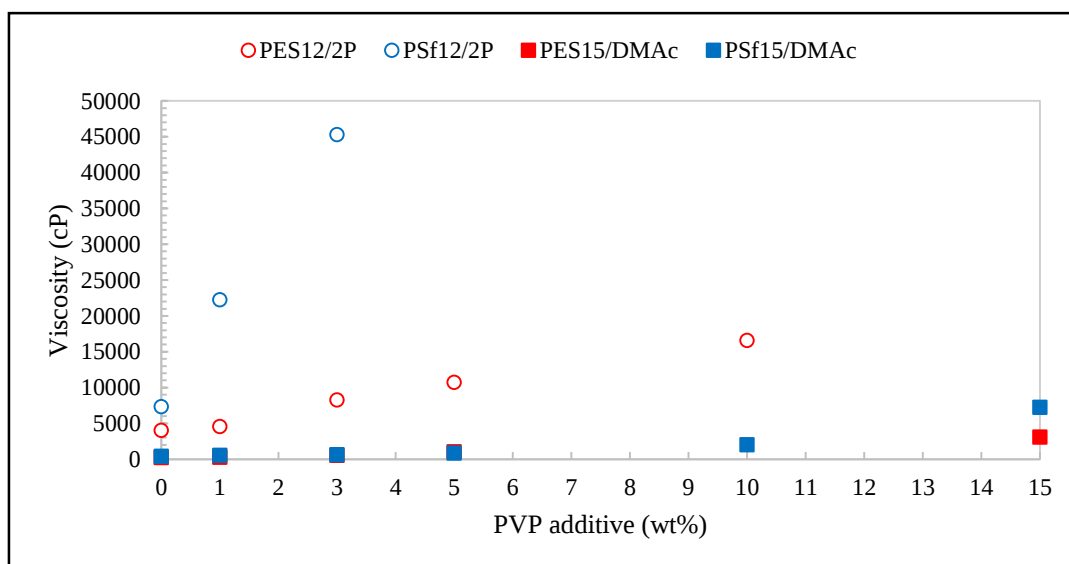


圖 3-1. 各系統在不同 PVP 添加量下的黏度

表 3-1. 本研究所使用的高分子和溶劑之溶解度參數

	Dispersion δ_D	Polar δ_P	H-bonding δ_H	Total δ_T
PES	17.6	10.4	7.8	21.9
PSF	17.4	6.3	6.1	19.5
DMAc	16.8	11.5	10.2	22.7
2P	19.4	17.4	11.3	28.4



3-2. 聚醚砜、聚砜之薄膜結構

分析尚未加入 PVP 的系統之截面結構圖，利用相同的濕式法製程成膜，利用 DMAc 溶劑與 2P 溶劑製出的薄膜存在著巨大的差異。由圖 3-3(a)、3-4(a)、3-6(a)、3-6(a)來看，雖然在各個系統整體截面圖均看到明顯的巨型孔洞，但以較高倍率進行細部結構鑑定，可以發現在 PES/DMAc 系統，巨型孔洞的壁為封閉不連通狀，如圖 3-13(a)，且此溶劑系統組成容易跨越能量障礙進行成核成長相分離而形成細胞狀結構，如圖 3-18(a)。PSF/DMAc 系統也能觀察到封閉不連通的巨型孔洞壁如圖 3-13(a)，也得到了細胞狀結構，如圖 3-19(a)。在 PES/2P 系統因其較高的黏度增加了溶液穩定性，組成有愈長的時間待在介穩區^[31]，而會到非穩區才進行 spinodal decomposition 相分離生成連通的壁孔與雙連續之蕾絲結構，如圖 3-16(a)與 3-21(a)。PSF/2P 系統根據上節黏度分析結果，也具備較高的黏度，高穩定性也使鑄膜液不易在介穩區跨越能量障礙，傾向至非穩區才相分離形成連通的壁孔與雙連續之蕾絲結構，如圖 3-16(a)與 3-21(a)。比較表面結構的部分，在 80k 的倍率下各系統仍無法看見明顯的孔洞，如圖 3-23(a)、3-24(a)、3-26(a)、3-27(a)，均屬緻密的表層。

加入 PVP 後，可以看到各系統的細部結構產生了不一的變化。在 PES/DMAc、PSF/DMAc 系統加入 PVP，在上部巨型孔洞原先封閉的壁面開始出現孔洞，如圖 3-13 至 3-15，而隨著 PVP 添加量的增加至 15wt%，鑄膜液黏度大幅上升後，可以觀察出下部的微孔結構有轉變成雙連續結構的情形，如圖 3-18(e)與 3-20(g)，表面結構的部分，如圖 3-23 至 3-25 則未看出添加前後有明顯的改變，同屬緻密的表層。關於巨型孔洞的生成位置，可以發現隨添加量的增加而往下方移動，如圖 3-8 至 3-10，在添加量低時下移幅度低，然而添加量多時變化幅度大。在 PES/2P、PSF/2P 加入 PVP，原先高度連通的上部截面結構仍然存在，如圖 3-16、3-17，下部也仍維

持是雙連續結構，如圖 3-21、3-22。但在巨型孔洞生成位置部分則能觀察出明顯差異，隨著添加量增加，巨型孔洞起始位置明顯下移，即便是少量的添加即產生大幅度的變化，如圖 3-11、3-12 所示。

一般來說，倘若有足夠的膠化程度(黏度夠高)，將能抑制界面的不穩定流動而抑制巨型孔洞的生成，此為系統加入 PVP 後對流變性質的影響進而改變了薄膜型態。而根據實驗過程的觀察，推測在 PES/DMAc、PSF/DMAc 低黏度系統的結構連通性變化則主要與 PVP leaching out 的行為有關，在刮製薄膜的過程中，將已塗佈鑄膜液的基材置入非溶劑凝聚槽後，可以看到成膜後有白色物質噴出漂浮，收集到之水樣如圖 3-2(a)，這是在未添加的系統中無法觀察到的現象。此現象十分有可能反映出在相分離之後，於合併階段高分子富相仍具有移動能力，PVP 由於與非溶劑高度親和，此時會傾向被萃出而產生孔洞。而當添加至鑄膜液屬高黏度系統時，主導連通性提高的原因已從添加劑 leaching out 變換成相分離機制的轉變，一方面此系統在實驗中無法看到成膜後有白色物質噴出漂浮，另一方面上段提及之細孔構造從細胞狀結構轉變成雙連續結構也顯示了 spinodal decomposition 可能取代了成核成長成為相分離主要機制。

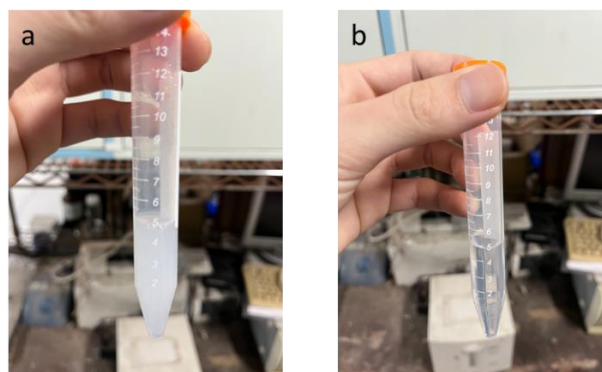
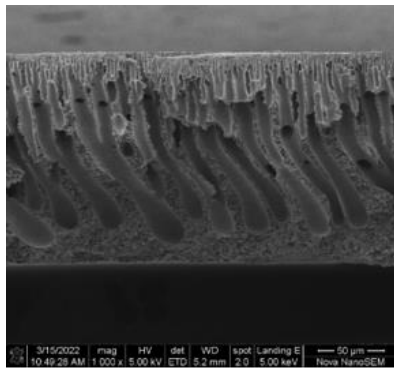
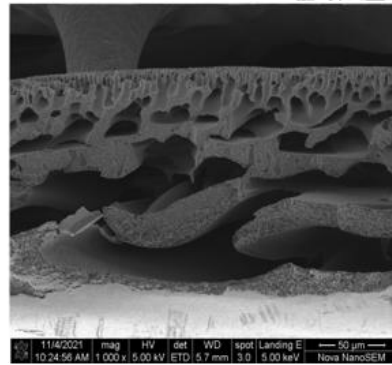


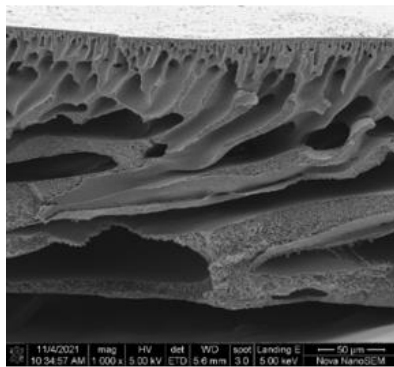
圖 3-2. 非溶劑凝聚槽收集之水樣(a)低黏度添加(b)高黏度添加



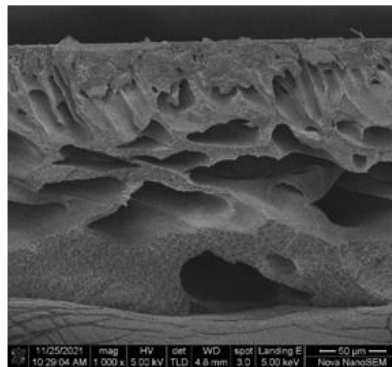
(a) cross-section (x1000)



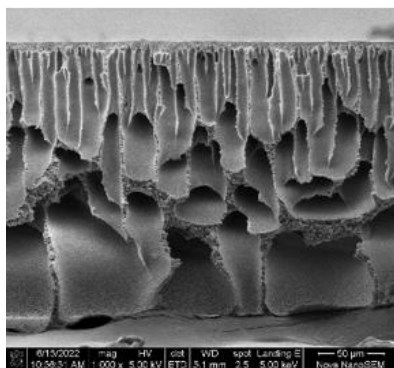
(b) cross-section (x1000)



(c) cross-section (x1000)



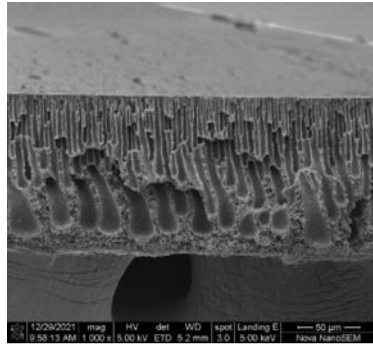
(d) cross-section (x1000)



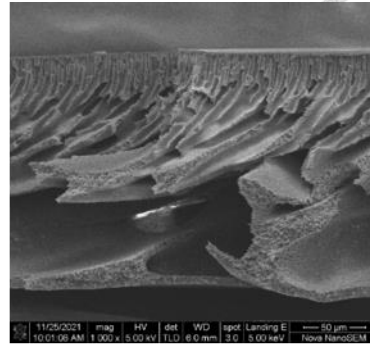
(e) cross-section (x1000)

圖 3-3. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構

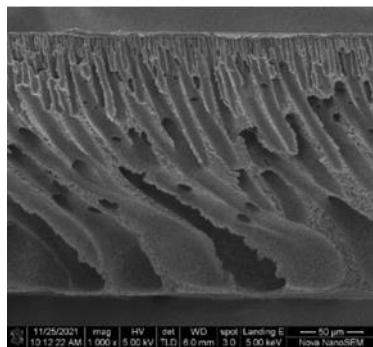
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%



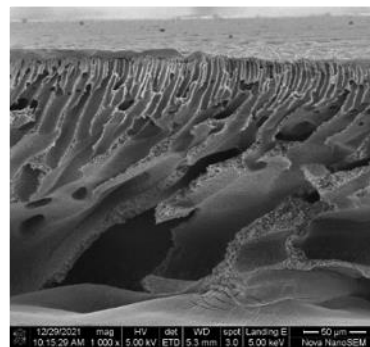
(a) cross-section (x1000)



(b) cross-section (x1000)



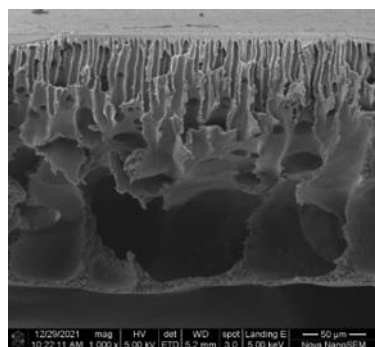
(c) cross-section (x1000)



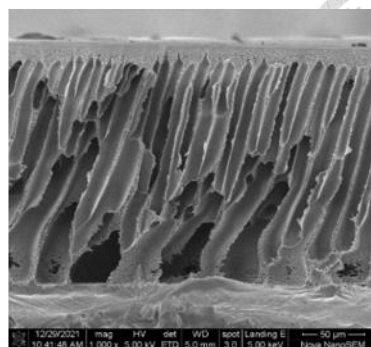
(d) cross-section (x1000)

圖 3-4. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構

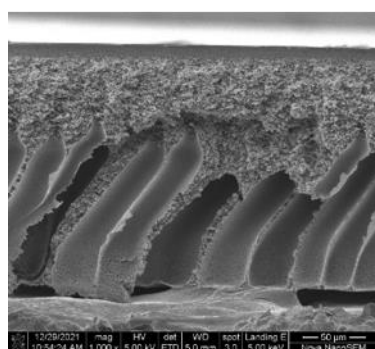
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%



(e) cross-section (x1000)



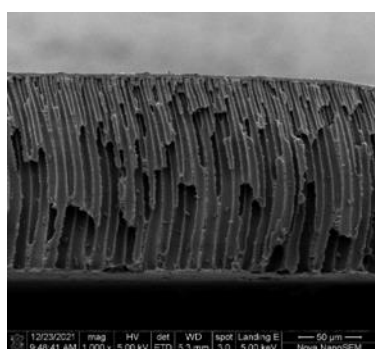
(f) cross-section (x1000)



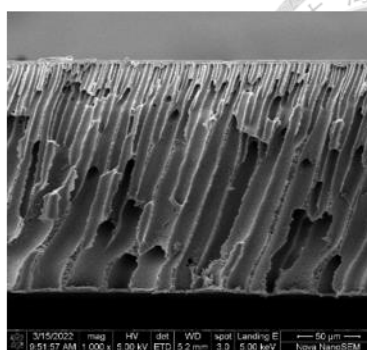
(g) cross-section (x1000)

圖 3-5. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構

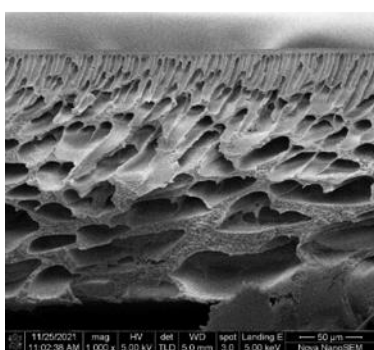
(e)7wt% (f)10wt% (g)15wt%



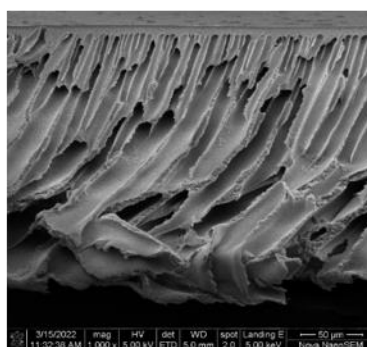
(a) cross-section (x1000)



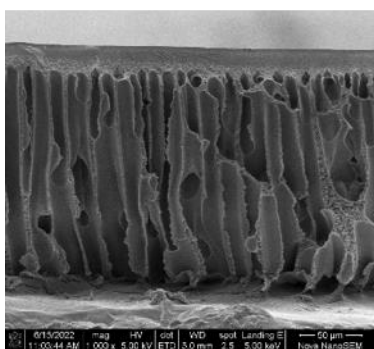
(b) cross-section (x1000)



(c) cross-section (x1000)



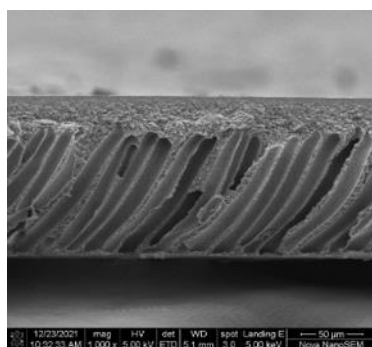
(d) cross-section (x1000)



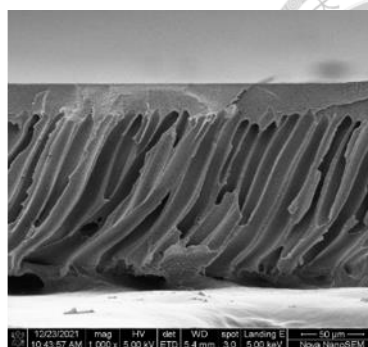
(e) cross-section (x1000)

圖 3-6. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構

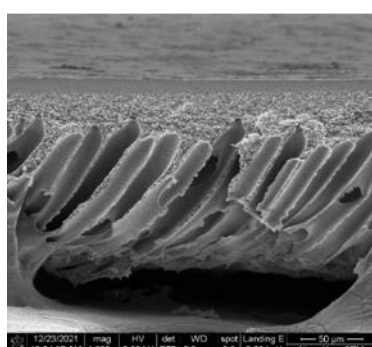
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%



(a) cross-section (x1000)



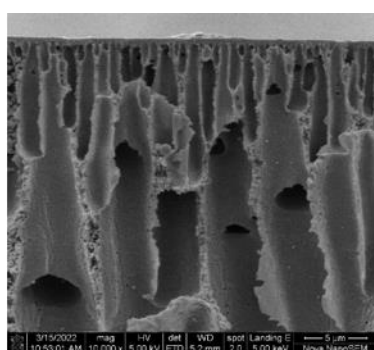
(b) cross-section (x1000)



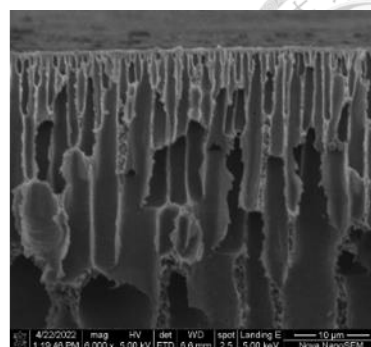
(c) cross-section (x1000)

圖 3-7. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之膜整體截面結構

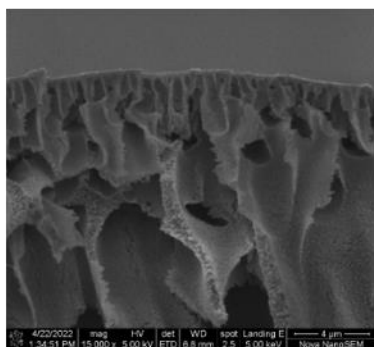
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%



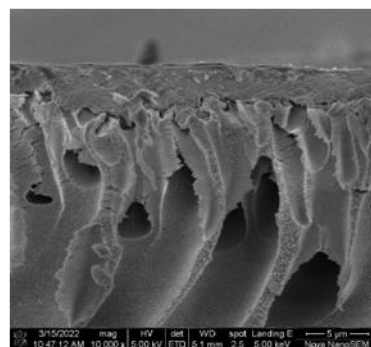
(a) cross-section (skin x10k)



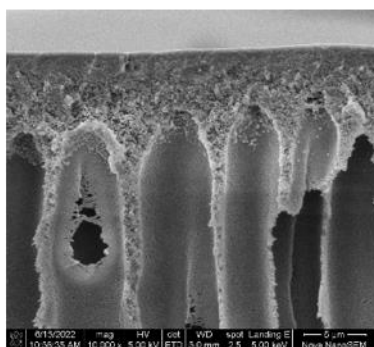
(b) cross-section (skin x6000)



(c) cross-section (skin x15k)



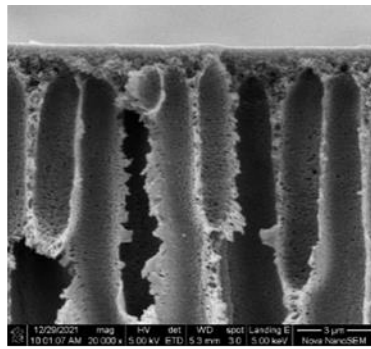
(d) cross-section (skin x10k)



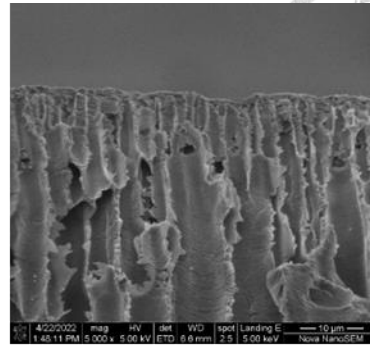
(e) cross-section (skin x10k)

圖 3-8. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構

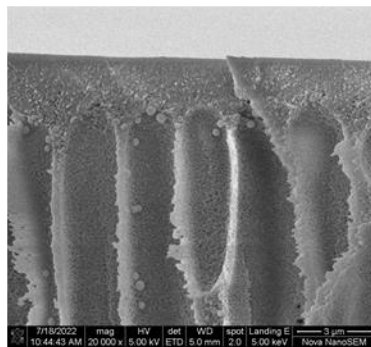
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%



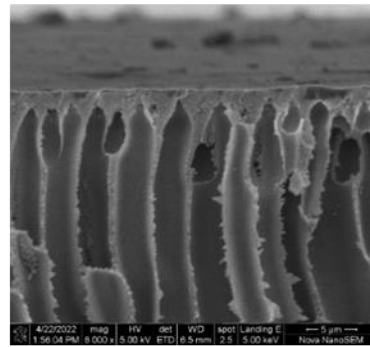
(a) cross-section (skin x10k)



(b) cross-section (skin x5000)



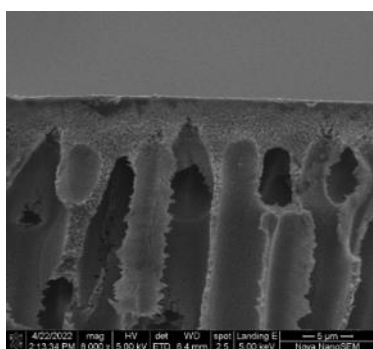
(c) cross-section (skin x10k)



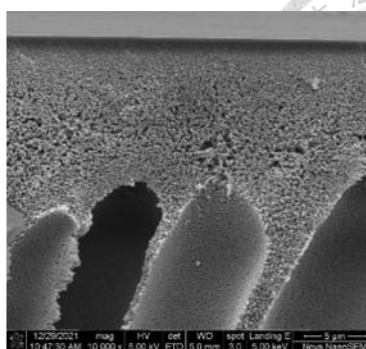
(d) cross-section (skin
x8000)

圖 3-9. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構

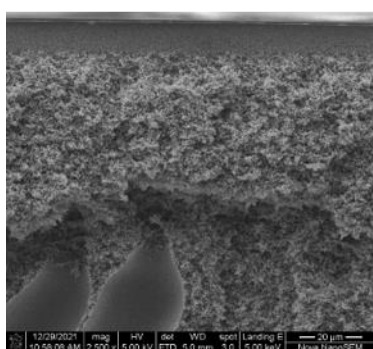
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%



(e) cross-section (skin x8000)



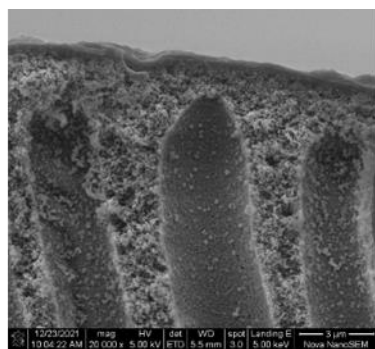
(f) cross-section (skin x10k)



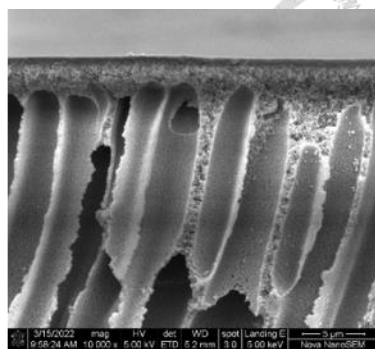
(g) cross-section (skin x2500)

圖 3-10. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構

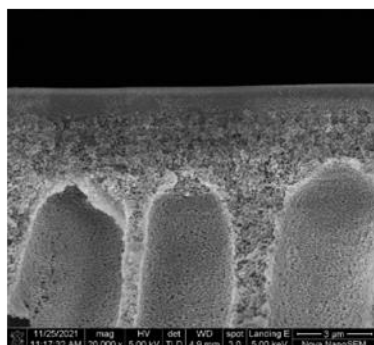
(e)7wt% (f)10wt% (g)15wt%



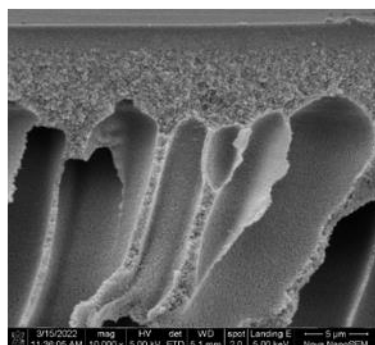
(a) cross-section (skin x20k)



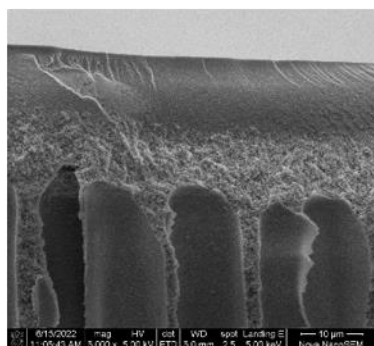
(b) cross-section (skin x10k)



(c) cross-section (skin x20k)



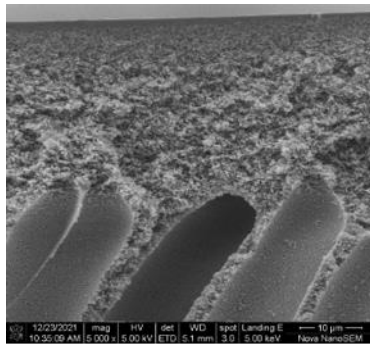
(d) cross-section (skin x10k)



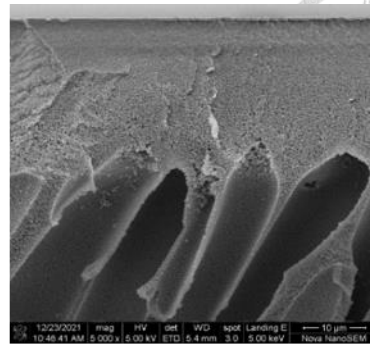
(e) cross-section (skin x5000)

圖 3-11. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構

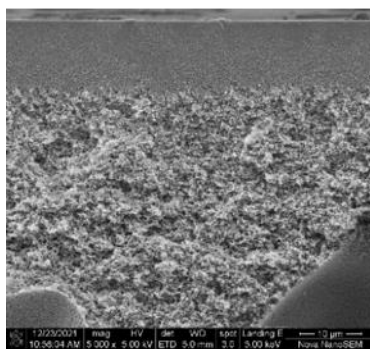
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%



(a) cross-section (skin x5000)



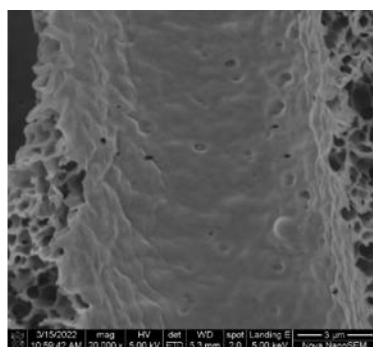
(b) cross-section (skin x5000)



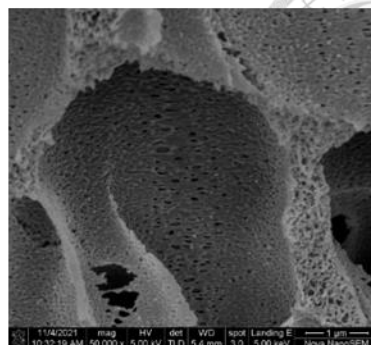
(c) cross-section (skin x5000)

圖 3-12. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之皮層放大膜結構

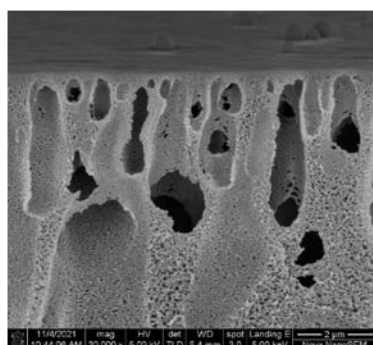
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%



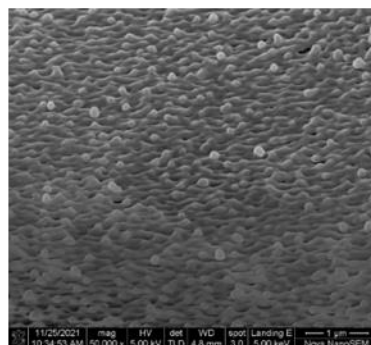
(a) cross-section (upper x20k)



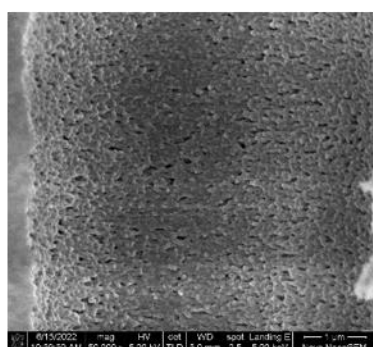
(b) cross-section (upper x50k)



(c) cross-section (upper x30k)



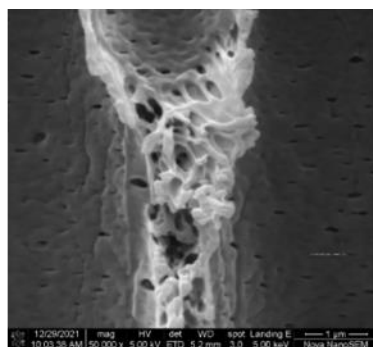
(d) cross-section (upper x50k)



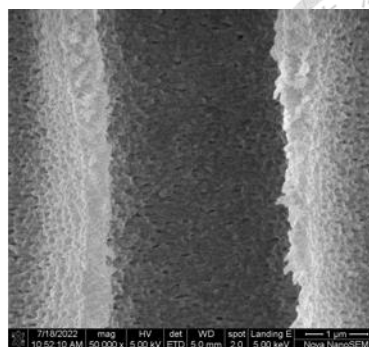
(e) cross-section (upper x50k)

圖 3-13. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

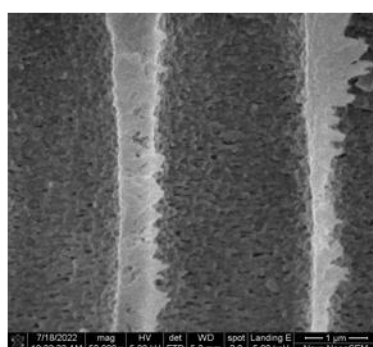
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%



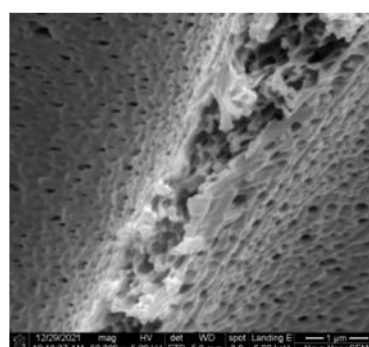
(a) cross-section (upper x50k)



(b) cross-section (upper x50k)



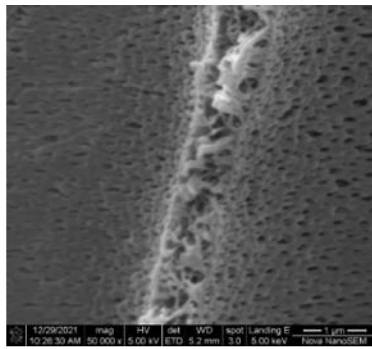
(c) cross-section (upper x50k)



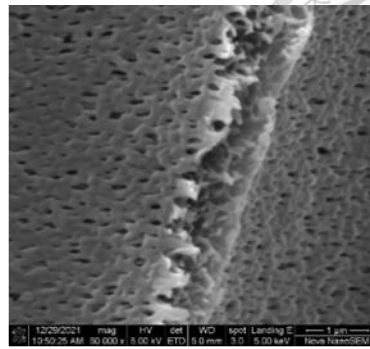
(d) cross-section (upper x50k)

圖 3-14. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

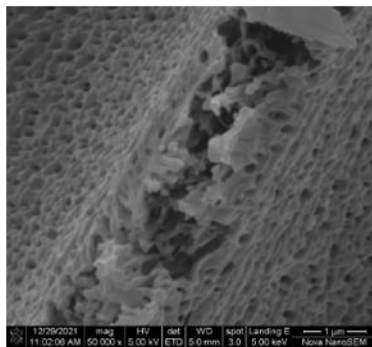
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%



(e) cross-section (upper x50k)



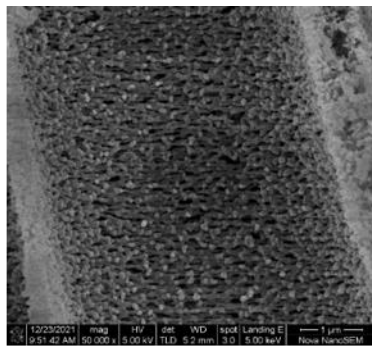
(f) cross-section (upper x50k)



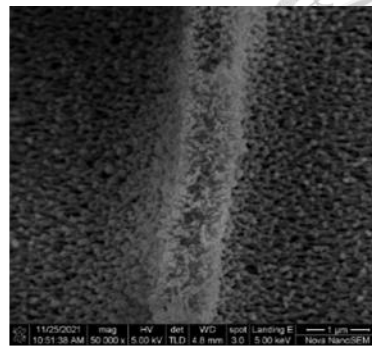
(g) cross-section (upper x50k)

圖 3-15. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

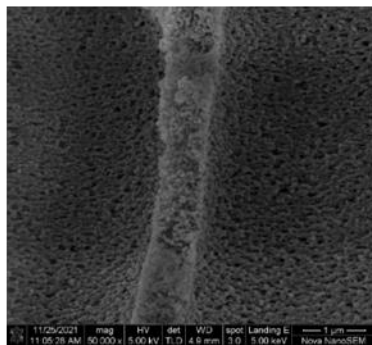
(e)7wt% (f)10wt% (g)15wt%



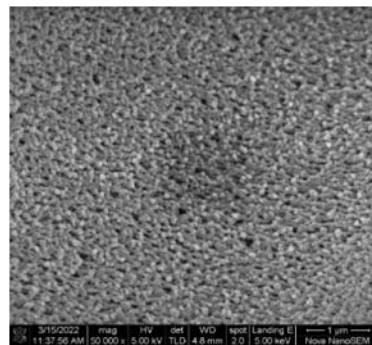
(a) cross-section (upper x50k)



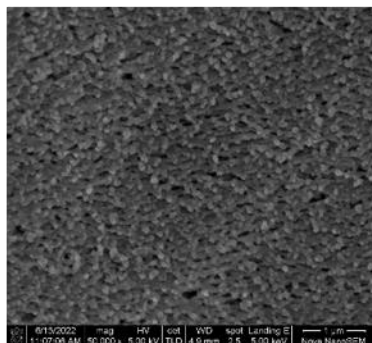
(b) cross-section (upper x50k)



(c) cross-section (upper x50k)



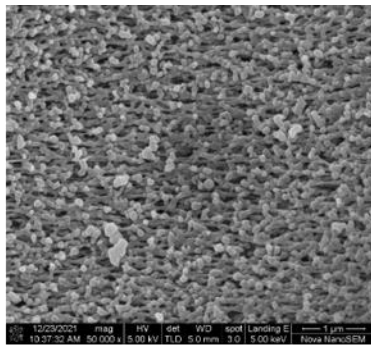
(d) cross-section (upper x50k)



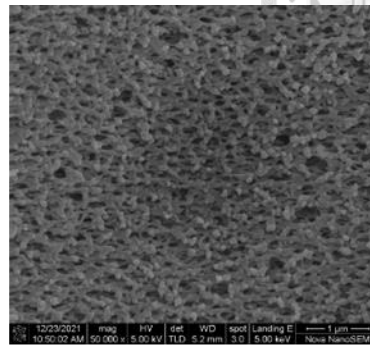
(e) cross-section (upper x50k)

圖 3-16. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

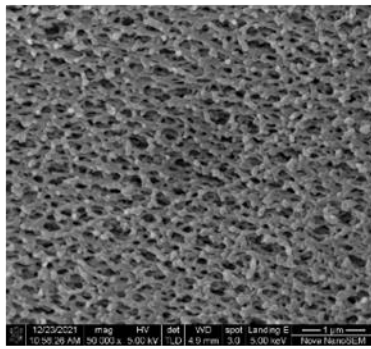
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%



(a) cross-section (upper x50k)



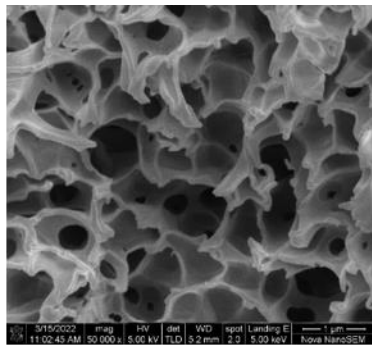
(b) cross-section (upper x50k)



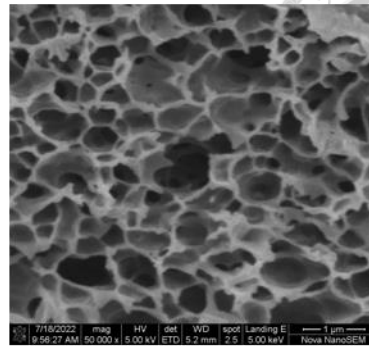
(c) cross-section (upper x50k)

圖 3-17. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之上部放大膜結構

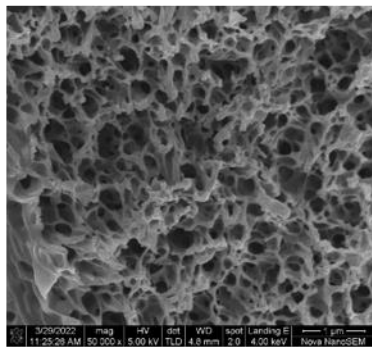
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%



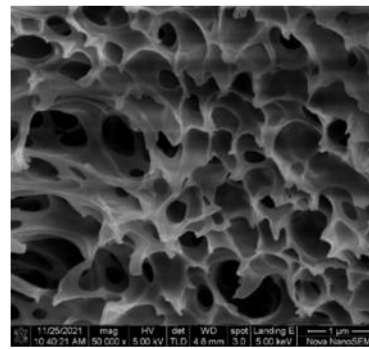
(a) cross-section (lower x50k)



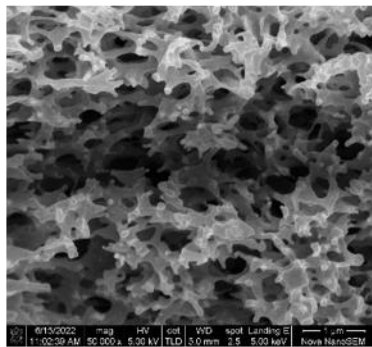
(b) cross-section (lower x50k)



(c) cross-section (lower x50k)



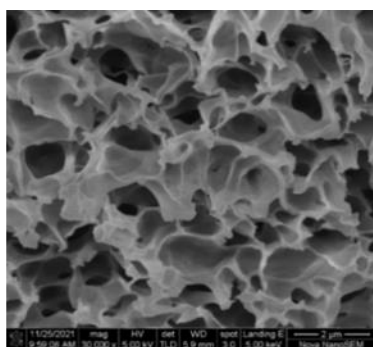
(d) cross-section (lower x50k)



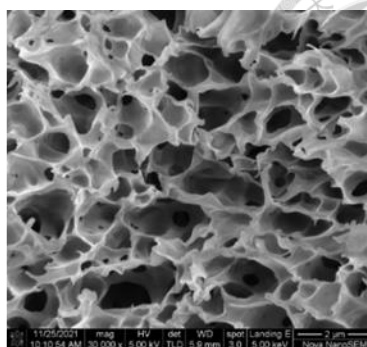
(e) cross-section (lower x50k)

圖 3-18. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構

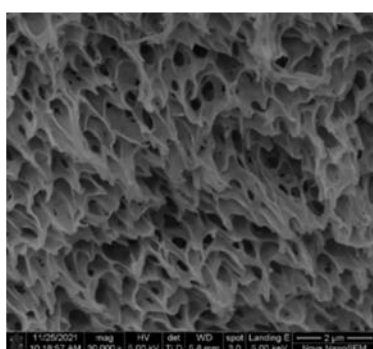
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%



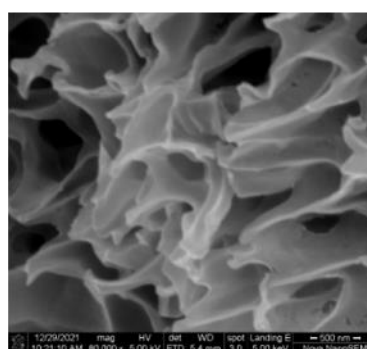
(a) cross-section (lower x30k)



(b) cross-section (lower x30k)



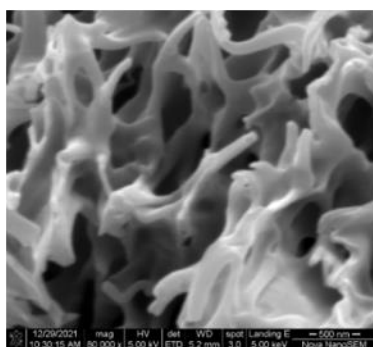
(c) cross-section (lower x30k)



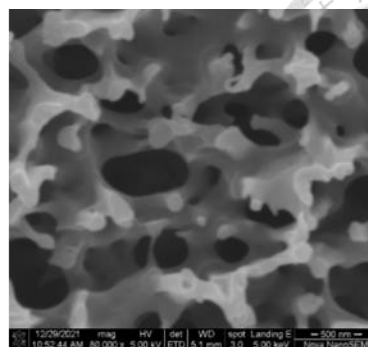
(d) cross-section (lower x80k)

圖 3-19. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構

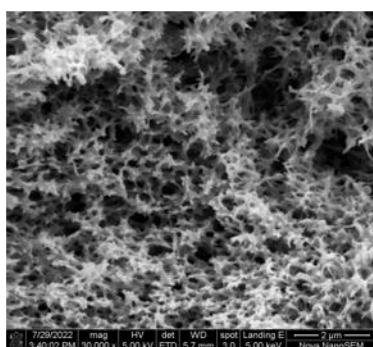
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%



(e) cross-section (lower x80k)



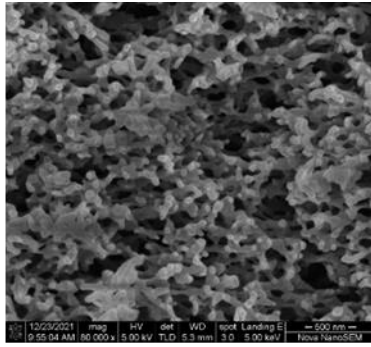
(f) cross-section (lower x80k)



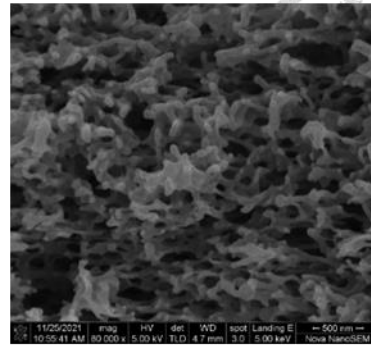
(g) cross-section (lower x30k)

圖 3-20. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構

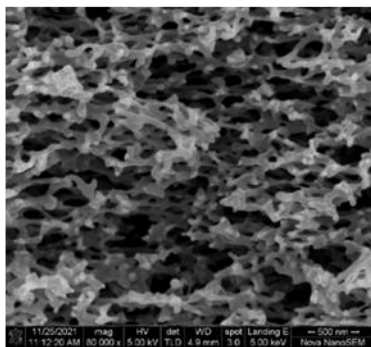
(e)7wt% (f)10wt% (g)15wt%



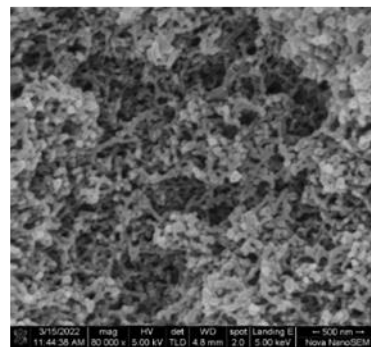
(a) cross-section (lower x80k)



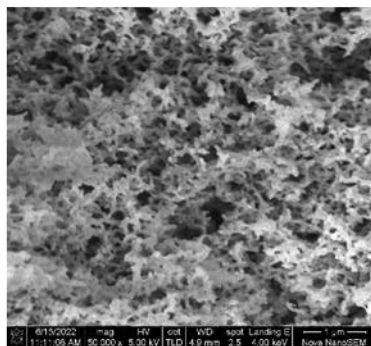
(b) cross-section (lower x80k)



(c) cross-section (lower x80k)



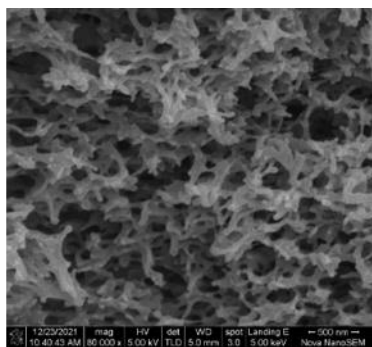
(d) cross-section (lower x80k)



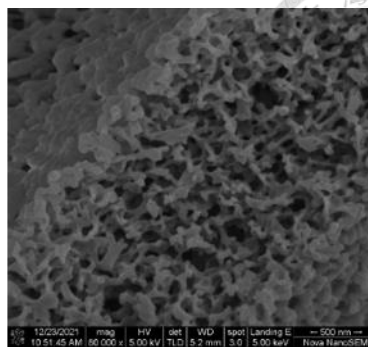
(e) cross-section (lower x80k)

圖 3-21. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構

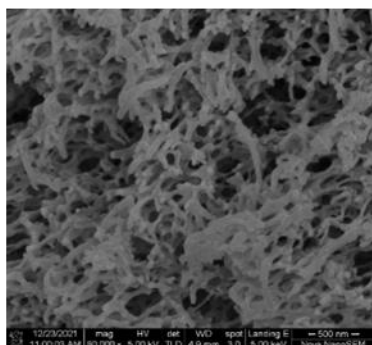
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%



(a) cross-section (lower x80k)



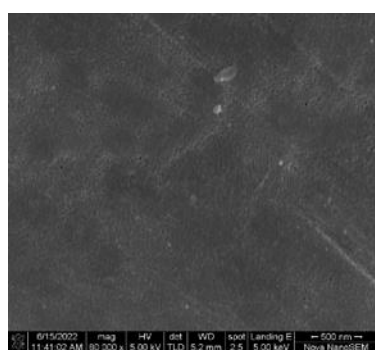
(b) cross-section (lower x80k)



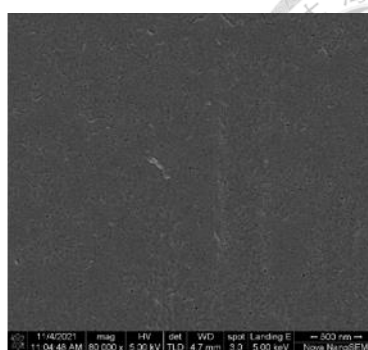
(c) cross-section (lower x80k)

圖 3-22. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之下部放大膜結構

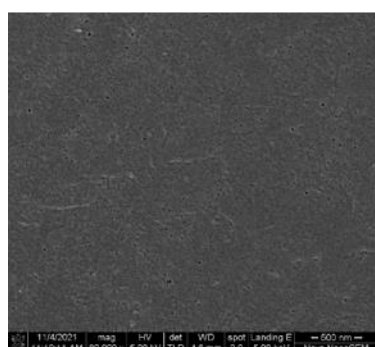
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%



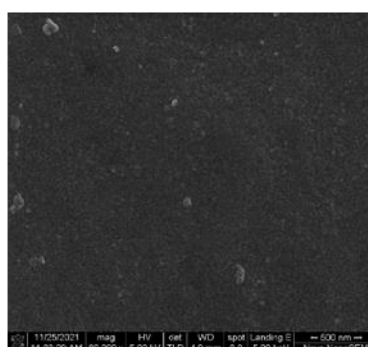
(a) top surface (x80k)



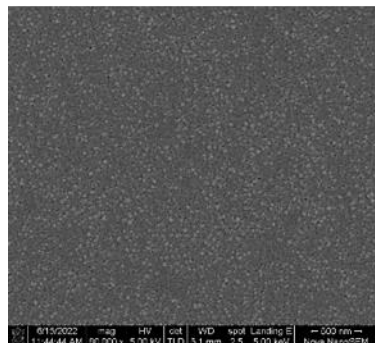
(b) top surface (x80k)



(c) top surface (x80k)



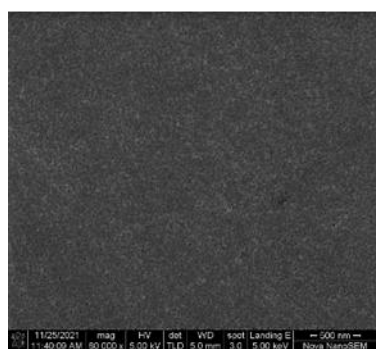
(d) top surface (x80k)



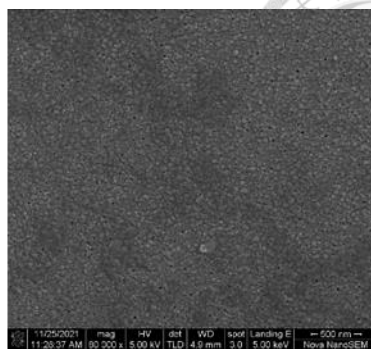
(e) top surface (x80k)

圖 3-23. 15wt%PES/DMAc/PVP 系統之不同添加量之表面結構

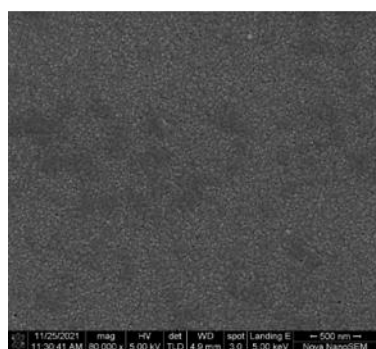
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)15wt%



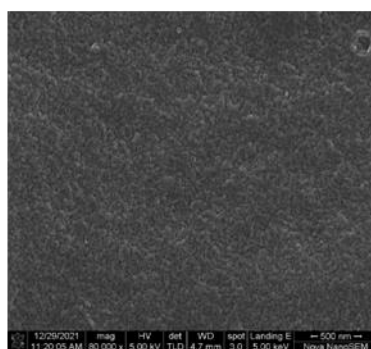
(a) top surface (x80k)



(b) top surface (x80k)



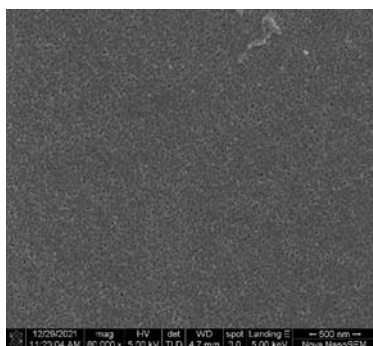
(c) top surface (x80k)



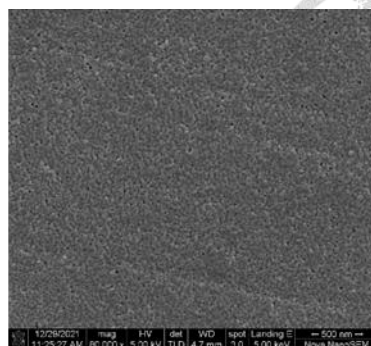
(d) top surface (x80k)

圖 3-24. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之表面結構

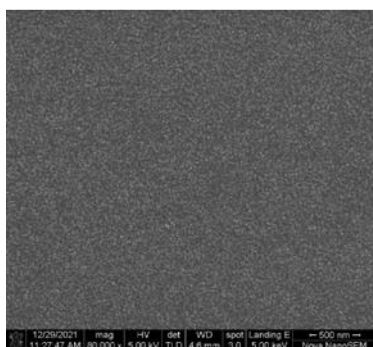
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt%



(e) top surface (x80k)



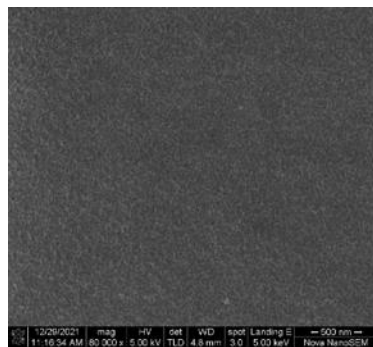
(f) top surface (x80k)



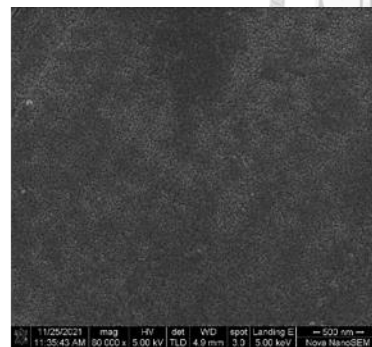
(g) top surface (x80k)

圖 3-25. 15wt%PSF/DMAc/PVP 系統之不同添加量之表面結構

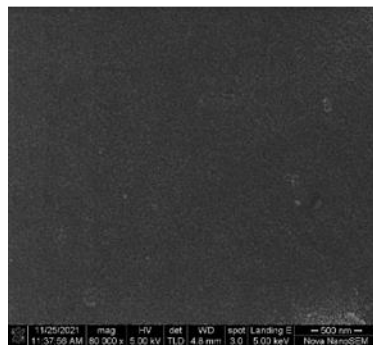
(e)7wt% (f)10wt% (g)15wt%



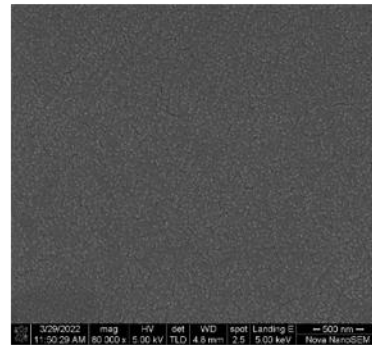
(a) top surface (x80k)



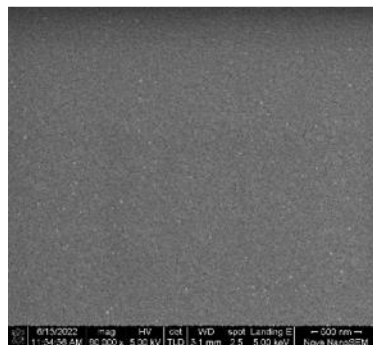
(b) top surface (x80k)



(c) top surface (x80k)



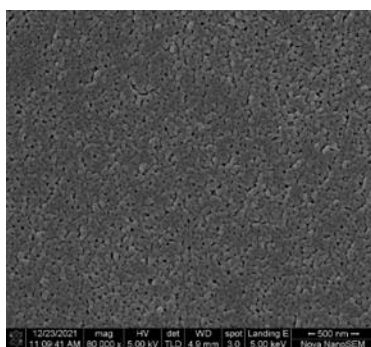
(d) top surface (x80k)



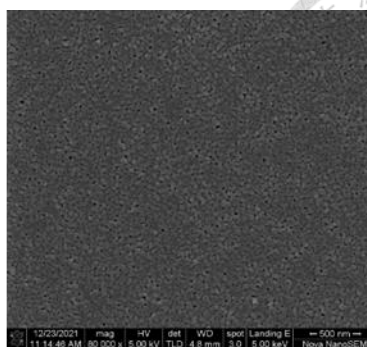
(e) top surface (x80k)

圖 3-26. 12wt%PES/2P/PVP 系統之不同添加量之表面結構

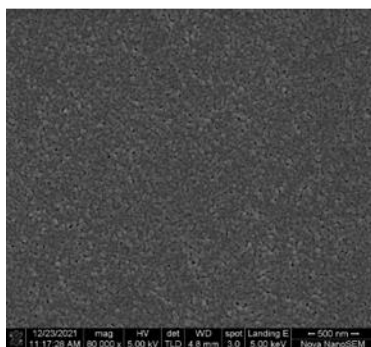
(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt% (d)5wt% (e)10wt%



(a) top surface (x80k)



(b) top surface (x80k)



(c) top surface (x80k)

圖 3-27. 12wt%PSF/2P/PVP 系統之不同添加量之表面結構

(a)0wt% (b)1wt% (c)3wt%

3-3. 添加劑對聚醚砜、聚砜薄膜 Skin 層厚度之影響

透過比較圖 3-28 尚未加入添加劑的組別，在相同高分子濃度(15%)下，PES/DMAc、PSF/DMAc 系統有較薄的 skin 層，PES/2P、PSF/2P 系統則有較厚的 skin 層，而與 3-1 小節的流變性質連結，發現有著較厚 skin 層的薄膜其鑄膜液具備較高的黏度，故預測鑄膜液黏度與薄膜的 skin 層厚度有關，而在 3-1 小節我們得到了一重要資訊為 PVP 的添加會改變系統黏度，推測 skin 層厚度亦會隨之產生變化。

透過分析 SEM 中的膜結構影像，如圖 3-8 至 3-12，證實了加入 PVP 後影響了薄膜結構之 skin 厚度，加入的 PVP 愈多，skin 層隨之變厚，厚度量測數值如圖 3-28 所示。然而，將 skin 層厚度對黏度作圖，如圖 3-29，可以觀察到在低黏度與高黏度系統，添加劑造成的 skin 層變化有著不同的趨勢。在低黏度系統，skin 層變厚幅度低，因此時的高分子糾纏仍不是很劇烈，界面的不穩定流動尚未被有效阻擋，巨型孔洞仍能於幾近表面起始；在高黏度系統，巨型孔洞的起始位置有明顯向下位移的趨勢，即 skin 層明顯加厚，此歸因於高分子鏈的糾纏行為顯著，系統穩定度提高至足以阻擋非溶劑的直接流入。以添加的行為切入，即當添加量增多，如 PSF/DMAc 系統加入 15wt% PVP，使系統跨越至高黏度系統時，skin 層將顯著增厚，從未添加的約 1 微米增厚至約 70 微米，抑或是若尚未添加時系統初始黏度已位於高黏度區域，如 PSF12/2P 系統，即便是加入少量 PVP 仍可觀察到 skin 層即明顯增生，未添加之薄膜 skin 層厚度為約 26 微米，加入 3wt% PVP 後 skin 層即變厚至 46 微米。

本實驗室過去對巨型孔洞抑制的研究中，認為若有足夠的糾纏程度，將有機會提高系統的穩定度以抑制界面不穩定流動產生的巨型孔洞，而鑄膜液的黏度可

以作為衡量糾纏程度的重要依據，本研究所得到的結果確實與之相符。

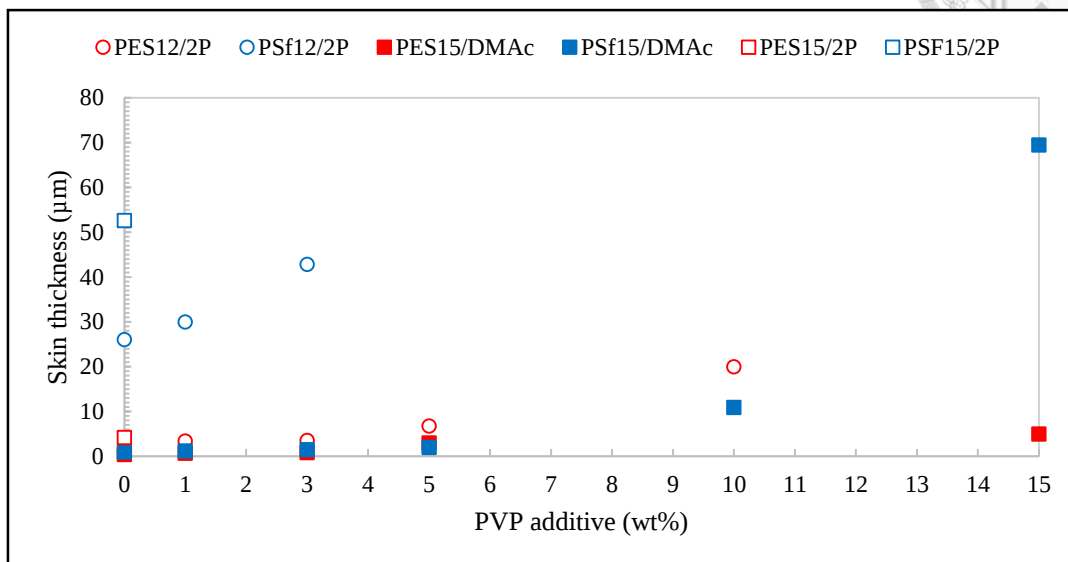


圖 3-28. 各系統在不同 PVP 添加量下的 skin 層厚度

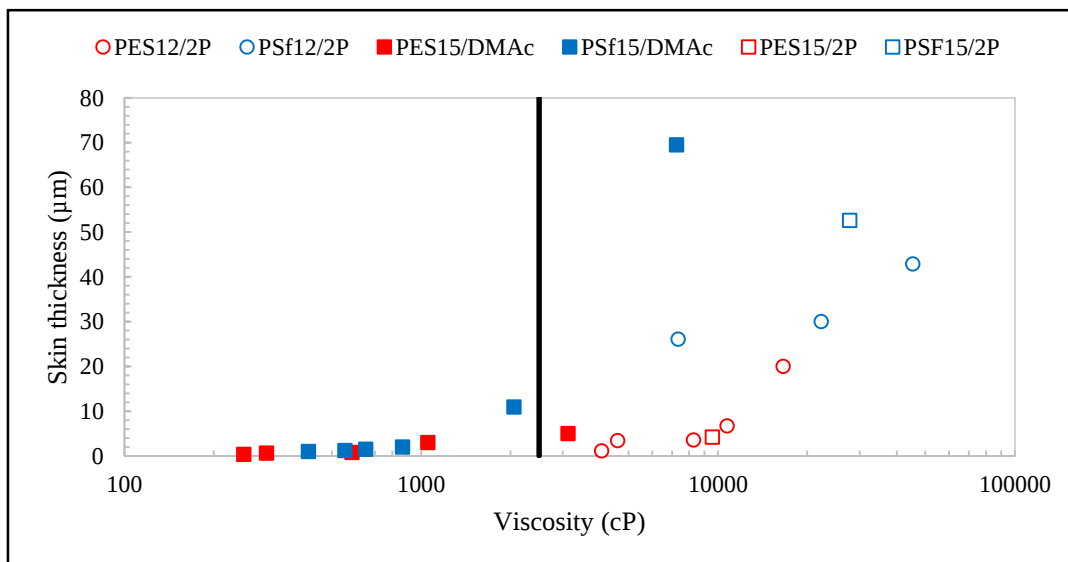


圖 3-29. Skin 層厚度與溶液黏度之間的關係



3-4. 聚醚砜、聚砜薄膜過濾效能

3-4-1. 添加劑對純水透過率之影響

首先分析未加入 PVP 的原始系統的純水透過率隨黏度的變化，結果如圖 3-30 所示，可以發現 PES/DMAc、PSF/DMAc 系統黏度低，有著極低的純水透過率；PES/2P、PSF/2P 系統黏度高，具備高純水透過率特性，高純水透過率的原因來自孔洞連通的雙連續結構，高黏度提升了溶液的穩定性，讓溶液不易在介穩區跨越能量障礙，而到非穩區才進行 spinodal decomposition 相分離；低純水透過率則與 nucleation and growth 相分離機制產生之封閉孔洞的細胞狀結構有關。在高黏度系統，愈高的黏度卻造成純水透過率降低，由 3-3 之 skin 層厚度分析得知，PSF/2P 系統具有較厚的 skin 層，推測是其純水透過率不及 PES/2P 系統的主因，由此可歸納出薄膜孔洞連通性與 skin 層厚薄，對於純水透過率有關鍵的影響。

我們將純水透過率對 skin 層厚度作圖，由圖 3-31 可以發現在 DMAc 與 2P 系統呈現兩種不同的關聯，DMAc 系統之純水透過率隨著 skin 層厚度有先升後降的趨勢，而 2P 系統之純水透過率則是隨著 skin 層厚度下降，一般來說，skin 層會增加液體流經薄膜的阻力，在 2P 系統呈現出很典型的影響，但在 DMAc 系統存在之純水透過率升高區段，代表著有另一結構變化，更顯著降低液體流經薄膜的阻力，此即是薄膜孔洞連通性的上升，以下將連結黏度並提出 PVP 的添加造成兩因素(薄膜孔洞連通性、skin 層厚薄)影響之消長機制。

綜合比對圖 3-31、3-32，可以發現於低黏度系統加入 PVP，系統黏度升高，但 skin 層的厚度變化不大，故對純水透過率的負面影響十分有限，此時主導的是 PVP 因相分離後由於與非溶劑(水)的親和性很高，leaching out 所造成孔洞使膜截面連通性增加，引發純水透過率上升。然而，當添加量變多使系統跨入高黏度區，或是原



先即是高黏度鑄膜液(2P 系統)，PVP 加入後將傾向被保留在系統內，即便有些許 PVP 可以 leaching out，對原始已是高度連通的膜截面無法更進一步地造孔，主導的反而是顯著增厚的 skin 層而引發純水透過率下降。透過加入適量的 PVP 可以在低黏度的情況下對純水透過率產生非常顯著之正面影響，在 PES15/DMAc 系統加入 3wt% 的 PVP，將使純水透過率從低於 1 LMH/bar 提升至超過 300 LMH/bar，同樣地，在 PSF15/DMAc 系統加入 5wt% 的 PVP，也能使純水透過率從約 3 LMH/bar 提升至將近 300 LMH/bar，分別與 PES15/2P、PSF15/2P 比較，添加行為所帶來的通量上升已能消弭選用不同溶劑的初始差異。另外，值得注意的部分是，在 PES15/DMAc 系統、PSF15/DMAc 系統加入 15wt% 之 PVP，使系統跨越至高黏度區，雖小於低黏度區存在的純水透過率極大值，但與未添加組別相比仍是明顯上升的，推測此上升現象主要源自相分離機制轉變引發的截面連通性上升，而非 PVP leaching out 引發的截面連通性上升。

此外，從圖 3-31 可以觀察到 PES/2P 系統相較於 PSF/2P 系統增生單位厚度 skin 層對純水透過率的影響較大，推測是因為前者生成的結構較為緻密，此與相分離後高分子鏈的移動能力(mobility)有關，PSF 的分子鏈較為剛硬，彌補溶劑之空缺能力較差，結構固化後形成較多孔的結構。

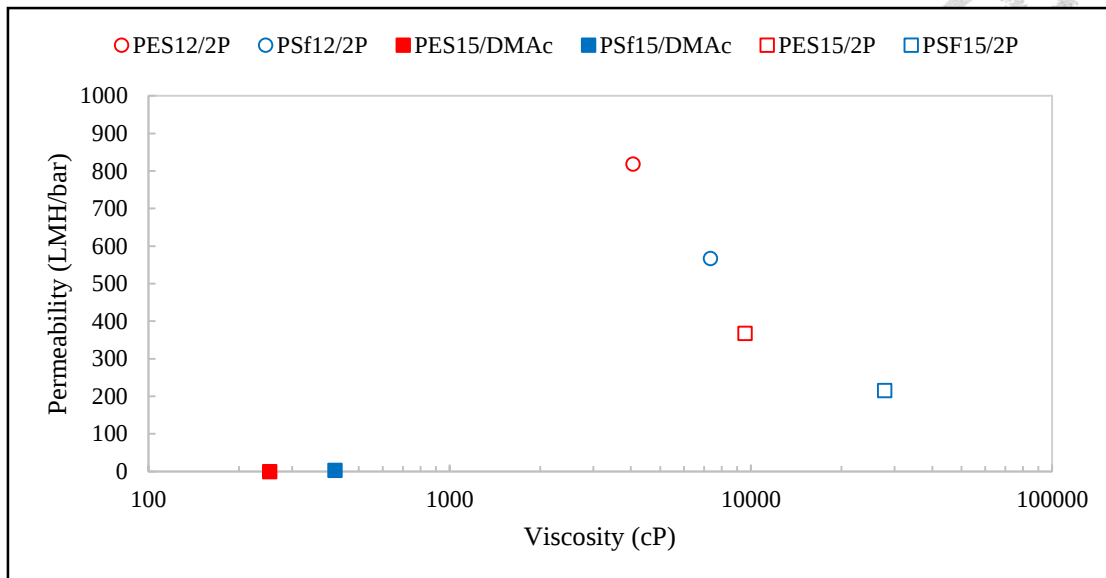


圖 3-30. 純水透過率與溶液黏度之間的關係(無添加配方)

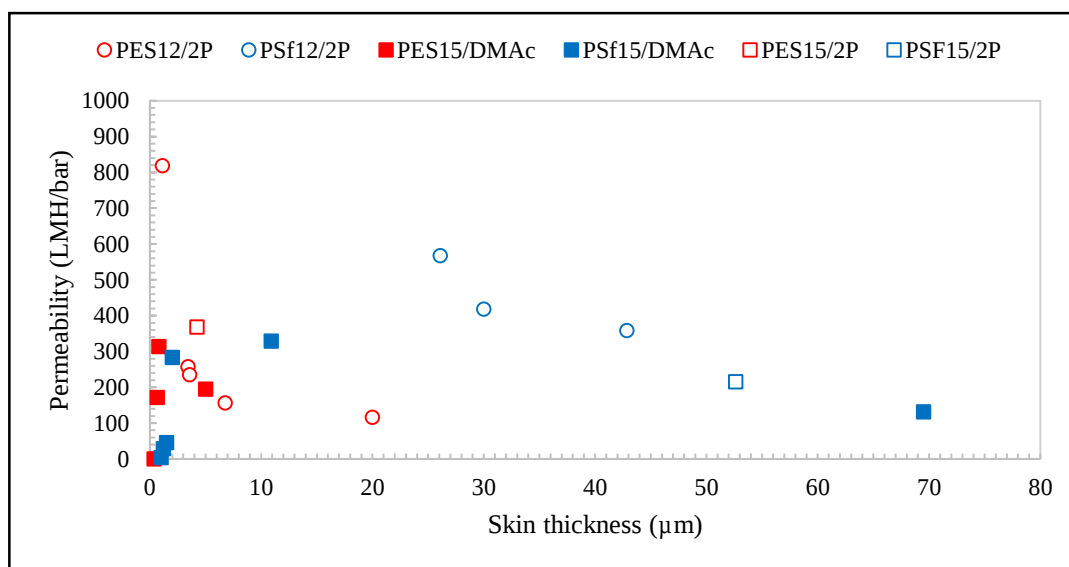


圖 3-31. 純水透過率與 skin 層厚度之間的關係

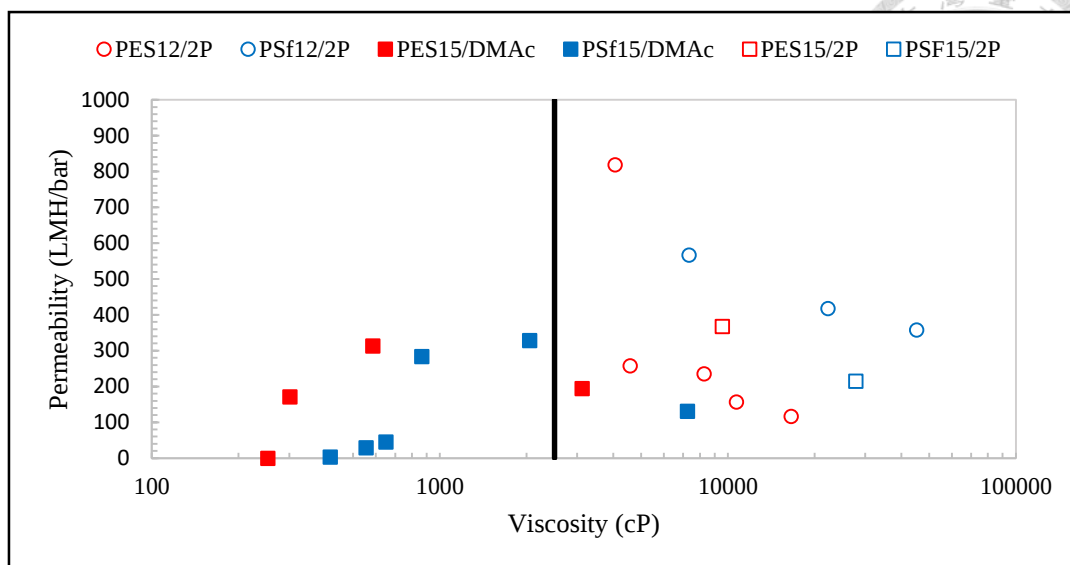


圖 3-32. 純水透過率與溶液黏度之間的關係

3-4-2. 添加劑對溶菌酶截留率之影響

本研究所聚焦的截留率為表面截留率，分析此過濾效能得以衡量薄膜以表面阻擋物質的能力，反映出表面孔洞的大小、數量變化，當選取了適當的過濾物質，使用截留率評估表面差異將比 SEM 分析來的精準。圖 3-33 為溶菌酶截留率與 PVP 添加量的關係，先比較尚未添加的組別，不論是使用 DMAc 或是 2P 溶劑，以 PES 高分子製成的薄膜溶菌酶表面截留率較以 PSF 高分子製成的薄膜來的高，此與前面提及的高分子鏈的移動性有關，在成膜過程中，PSF 比起 PES 更難以移動去補充溶劑離開的空缺，造成結構固化後形成較大、較多的孔洞而有著較差的表面阻擋能力。然而，不論是哪一個系統，溶菌酶的截留率均達 80% 以上，代表均是緻密的表層，3-1 小節表現出的加入 PVP 後之鑄膜液黏度上升、甚至是 PVP leaching out 的造孔行為是否會影響表層緻密程度進而影響薄膜分離能力是本節進行截留率測試欲解答的問題。

在各系統加入 PVP 後，對於溶菌酶截留率的影響不明顯，最大的變化發生於

PES15/DMAc 系統加入 15wt% PVP 與未添加之組別比較，截留率下降了約 20%。而於 PSf15/DMAc 系統加入 PVP，截留率之變化幅度在 10%以內，如圖 3-32 所示。連結前段落探討純水透過率變化，推論上述兩系統透過添加劑在相分離後被非溶劑萃出而產生孔洞的造孔效應，主要發生於膜截面而非膜表面，原因可能是利用濕式法製膜，在成膜步驟中溶劑與非溶劑的質傳交換快速，高分子濃度瞬間上升即形成緻密封閉表層，較不易成為 PVP leaching out 的路徑。此外，非提升高分子濃度引發之鑄膜液黏度升高或是膠化程度上升，容易造成質傳阻力變大而使溶劑移除變慢，理應造成表面孔洞變得相對不緻密，然而圖 3-34 顯示 2P 系統加入 PVP 後黏度升高幅度大卻未見截留率有明顯改變，推測是 PVP 在高黏度系統會傾向被保留在系統中，等同變相提高高分子濃度，兩效應互相抵消所致。

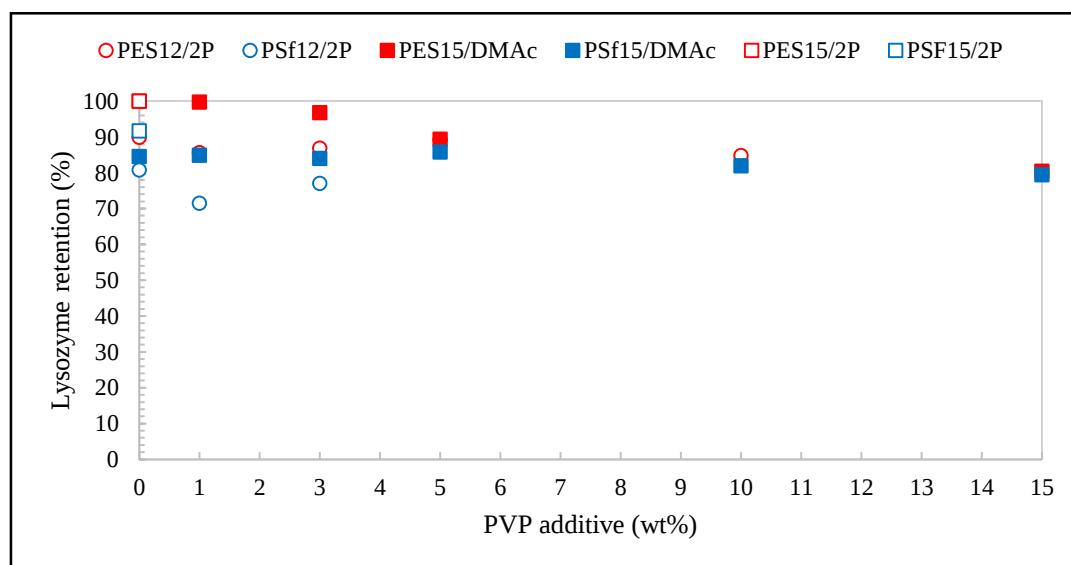


圖 3-33. 溶菌酶截留率與 PVP 添加量的關係

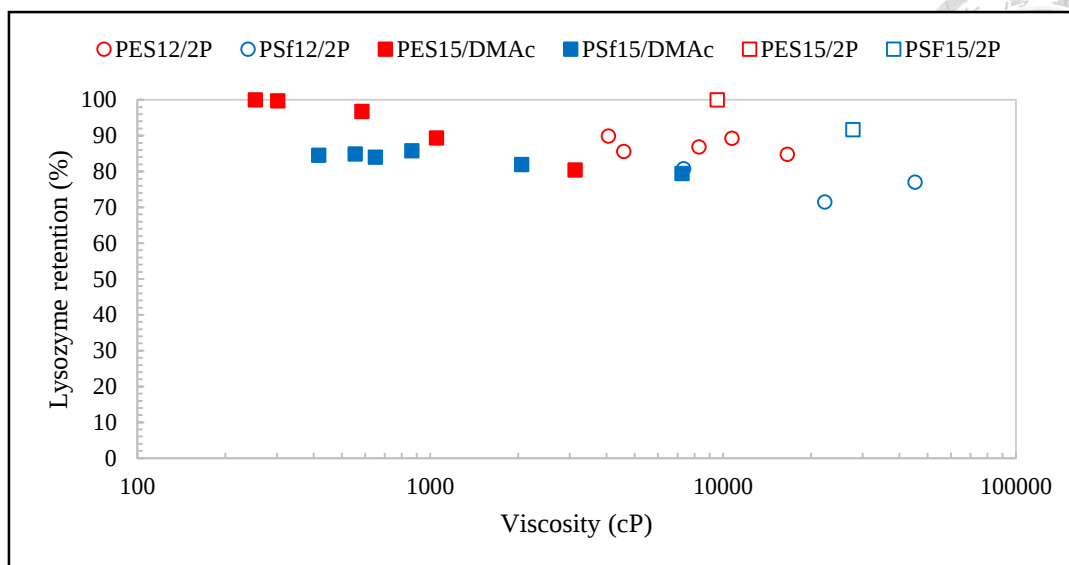


圖 3-34. 溶菌酶截留率與溶液黏度之間的關係

第四章 結論與未來展望



4-1. 結論

本研究將 PSF、PES 高分子溶於 DMAc 及 2P 兩種溶劑中，並加入 PVP 添加劑以濕式法製備薄膜，觀察 PVP 的添加對不同溶劑系統之流變性質的影響及分析薄膜結構的變化，此外也利用直流式的模組進行純水透過率以及截留率的測試，探討 PVP 的加入與薄膜過濾效能的關係。綜合不同系統之結果與分析，釐清了 PVP 添加劑是如何對製膜參數、薄膜結構、過濾效能造成影響，歸納出以下結論。

- (1) 在系統加入 PVP，會使鑄膜液黏度上升，PVP 添加的量愈多，系統黏度也隨之升高。2P 相較於 DMAc 對於 PSF、PES 高分子來說是溶解力較差的溶劑，因此 2P 系統初始即有較高的黏度，代表高分子鏈間的作用力較強。加入 PVP 等同使高分子鏈數量上升，造成鏈與鏈更不容易移動而交互作用力增強進而引發糾纏，比較不同系統黏度上升幅度，PVP 的加入會於不同系統引發不同程度的糾纏。
- (2) 於系統加入 PVP 使黏度上升，會對薄膜結構之 skin 層厚度造成影響，skin 層隨著 PVP 之添加量增加而增厚。然而，在低黏度系統與高黏度系統會呈現出迥異的變化趨勢。在低黏度系統，由於高分子糾纏程度仍低，界面的不穩定流動尚未被有效阻擋，skin 層的變厚幅度低；在高黏度系統，高分子鏈的糾纏行為劇烈，系統穩定度提高至足以阻擋非溶劑的直接流入，故巨型孔洞的起始位置明顯下移，即 skin 層增厚幅度高。
- (3) 在低黏度系統加入 PVP，PVP 在相分離後傾向被非溶劑萃出而留下的空間成為孔洞，增加膜截面連通性，而微幅增厚的 skin 層對於液體流經阻力影響微乎其微，故純水通過率得以大幅提升；在高黏度系統加入 PVP，PVP 在相分



離後較不容易被萃出且其截面已屬高度連通結構，對於截面連通性影響薄弱，此時劇烈增厚的 skin 層使液體穿過薄膜之阻力上升，故純水通過率不升反降。透過溶菌酶截留率的檢測，則可以反映出 PVP 的添加對薄膜表面分離物質的能力影響不大，意即添加的行為主要影響的是膜截面結構而非膜表面結構。

- (4) 透過比較不同系統中 PVP 的行為模式與角色，我們發現添加行為存在最適量，於此條件下，截面連通性得以因 PVP 被萃出而顯著上升，高分子糾纏尚未劇烈，故 skin 層仍未大幅增厚，是具有高純水通過率之薄膜的兩大特徵，又同時維持良好的物質阻擋能力，可作為不同高分子/溶劑/添加劑系統配方設計之參考準則。

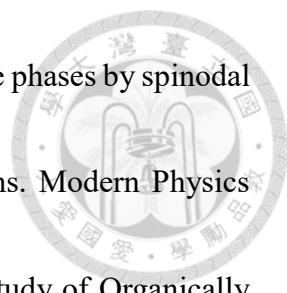
4-2. 未來展望

- (1) PVP 添加劑有不同分子量(10k, 24k, 55k, 360k...)，本研究使用的為 50k，若採用低分子量的 PVP，預測其最適添加量會提高，在成膜過程若能 leaching out 更多 PVP，造孔功能有望提升而讓薄膜通量再躍進。
- (2) 於 2P 系統加入 PVP 看似對於過濾效能均無助益，然而加入此類親水性高分子添加劑有另一目的為提高薄膜的親水性而強化抗沾黏(anti-fouling)特性，可進行長時間過濾實驗檢驗。

參考文獻



1. Mulder, J., *Basic principles of membrane technology*. 2012: Springer Science & Business Media.
2. Baker, R.W., *Membrane technology and applications*. 2012: John Wiley & Sons.
3. W. McGowan, *Water Processing Third Edition (Residential, Commercial, Light-Industrial)*.
4. Ismail, A.F., Khulbe, K.C., Matsuura, T. (2015). Membrane Fabrication/Manufacturing Techniques. In: Gas Separation Membranes. Springer, Cham. 5. Pinnau, I. and B. Freeman, *Formation and modification of polymeric membranes: overview*. 2000.
6. Roxana A. Milescu, C. Robert McElroy, Thomas J. Farmer, Paul M. Williams, Matthew J. Walters, James H. Clark, "Fabrication of PES/PVP Water Filtration Membranes Using Cyrene®, a Safer Bio-Based Polar Aprotic Solvent", *Advances in Polymer Technology*, vol. 2019, Article ID 9692859, 15 pages, 2019.
7. Jun Tae Jung, Jeong F. Kim, Ho Hyun Wang, Emanuele di Nicolo, Enrico Drioli, Young Moo Lee, Understanding the non-solvent induced phase separation (NIPS) effect during the fabrication of microporous PVDF membranes via thermally induced phase separation (TIPS), *Journal of Membrane Science*, Volume 514, 2016, Pages 250-263,
8. Alexandre C. Dimian, Costin S. Bildea, Anton A. Kiss, Chapter 12 - Chemical Product Design, Editor(s): Alexandre C. Dimian, Costin S. Bildea, Anton A. Kiss, *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, Volume 35, 2014, Pages 489-523,
9. G. ten Brinke, 1.11 - Phase Segregation/Polymer Blends/Microphase Separation, Editor(s): Krzysztof Matyjaszewski, Martin Möller, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, Pages 287-313,
10. Karimi, Mohammad. (2011). Diffusion in Polymer Solids and Solutions.
11. D. Kuckling, A. Doering, F. Krah, K.-F. Arndt, 8.15 - Stimuli-Responsive Polymer Systems, Editor(s): Krzysztof Matyjaszewski, Martin Möller, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, Pages 377-413,
12. Ishigami T, Nii Y, Ohmukai Y, Rajabzadeh S, Matsuyama H. Solidification Behavior of Polymer Solution during Membrane Preparation by Thermally Induced Phase Separation. *Membranes*. 2014; 4(1):113-122.

- 
13. Alert, R., Tierno, P. & Casademunt, J. Formation of metastable phases by spinodal decomposition. *Nat Commun* 7, 13067 (2016).
 14. Pekcan, Önder & Kara, Selim. (2012). Gelation Mechanisms. *Modern Physics Letters B*.
 15. Yadav, Upendra & Mahto, Vikas. (2014). In Situ Gelation Study of Organically Crosslinked Polymer Gel System for Profile Modification Jobs. *ARABIAN JOURNAL FOR SCIENCE AND ENGINEERING*.
 16. Collini H, Mohr M, Luckham P, Shan J, Russell A. The effects of polymer concentration, shear rate and temperature on the gelation time of aqueous Silica-Poly(ethylene-oxide) "Shake-gels". *J Colloid Interface Sci.* 2018 May 1;517:1-8.
 17. Zeman, L. and Fraser, T., Formation of air-cast cellulose acetate membranes. Part I. Study of macrovoid formation. *Journal of membrane science*, 1993. 84(1-2): p. 93-106.
 18. Park, Soo-Jin & Seo, Min-Kang & Lee, Jae-Rock. (2001). Relationship between viscoelastic properties and gelation in the epoxy/phenol-novolac blend system with N-benzylpyrazinium salt as a latent thermal catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*. 79. 2299 - 2308.
 19. N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grande, C. Larchet, L. Dammak, M. Fomenko, Yu. Volkovich, Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volume 246, 2017, Pages 196-216
 20. Stropnik, Č.; Musil, V.; Brumen, M., Polymeric membrane formation by wet-phase separation; turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes. *Polymer* **2000**, 41 (26), 9227-9237.
 21. Muhammad Irfan, Ani Idris, Overview of PES biocompatible/hemodialysis membranes: PES–blood interactions and modification techniques, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 56, 2015, Pages 574-592
 22. Kahrs, C., Gühlstorf, T., and Schwellenbach, J., Influences of different preparation variables on polymeric membrane formation via nonsolvent induced phase separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020. **137**(28): p. 48852.
 23. Catharina Kahrs, Jan Schwellenbach, Membrane formation via non-solvent induced phase separation using sustainable solvents: A comparative study, *Polymer*, Volume 186, 2020, 122071
 24. 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. 臺灣大學化



- 學工程學研究所學位論文, 2010
25. 洪偉倫, 非溶劑誘導式相分離過程之膜結構生成探討. 台灣大學化學工程學研究所博士論文, 2016.
 26. 蘇詩芸, 利用傅立葉轉換紅外光顯微鏡探討聚醚砜薄膜之成膜機制. 台灣大學化學工程研究所碩士論文, 2020.
 27. 莊雨潔, 聚醯亞胺薄膜的製備與其過濾機制和效能之探討. 台灣大學化學工程研究所碩士論文, 2021.
 28. Otitoju, Tunmise & Ahmad, Abdul Latif & Ooi, Boon. (2018). Recent advances in hydrophilic modification and performance of polyethersulfone (PES) membrane via additive blending. RSC Advances.
 29. Chao-Chuan Ho, Jenn Fang Su, Boosting permeation and separation characteristics of polyethersulfone ultrafiltration membranes by structure modification via dual-PVP pore formers, Polymer, Volume 241, 2022, 124560.
 30. Güneş Durak, Sevgi & Ormanci Acar, Turkan & Tufekci, Nese. (2018). Effect of PVP content and polymer concentration on PEI and PAN based ultrafiltration membrane fabrication and characterization. Water Science and Technology. 2017.
 31. 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.