

國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis

藉由雙面揮發高分子液膜製備巨孔穿透薄膜

Perforated Macroporous Membranes Cast through
Double-Sided Evaporation of Polymer Liquid Films

高嘉榮

Chia-Jung Kao

指導教授：童世煌 博士

Advisor: Shih-Huang Tung, Ph.D.

中華民國 113 年 7 月

July, 2024



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

藉由雙面揮發高分子液膜製備巨孔穿透薄膜

Perforated Macroporous Membranes Cast through
Double-Sided Evaporation of Polymer Liquid Films

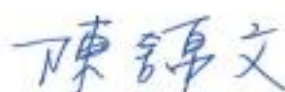
本論文係高嘉榮君（學號 R11549004）在國立臺灣大學高分子科學與工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 113 年 7 月 15 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

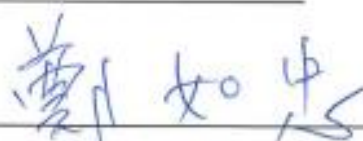


（簽名）

（指導教授）



系主任、所長



（簽名）

謝辭



我能順利完成論文有許多需要感謝的人，首先感謝我的指導教授童世煌老師，每周的開會都與我積極討論實驗的結果，並能適時地提供我方向，讓我少走了許多歪路，同時培養我獨立思考與解決問題的能力，訓練我們實驗中許多的問題或儀器盡量都靠自己解決，成為獨當一面的工程師。也感謝我的口試委員邱有道教授、胡蓓傑教授、陳錦文教授在口試時給予我許多實驗的建議與思路，使我的論文更加完善。

研究室裡的氣氛很影響我做實驗的動力，很感謝我同屆的夥伴政豪、祐賢、閔煊，在實驗室中時常製造歡樂的氣氛讓實驗變得有趣起來，接著學弟妹閔捷、子翔、昱愷的加入更增添了實驗室的色彩，我們幾個人時常一起吃飯、出去玩，滿滿開心的回憶填滿我的兩年碩士生涯，是我一輩子難忘的回憶。感謝師傅小廖、芳庭的教導，讓我能順利接手相關的實驗，也謝謝其他實驗室的夥伴獅子、俞合學姊、竹淋學長，我們就像一個大家庭，是除了家以外的第二個避風港。

最後要感謝我的家人，無條件的支持我在求學生涯中任何的選擇，讓我除了念書及實驗以外沒有其他需要擔心的事情，在低潮或做錯事時不是責罵，而是給予我鼓勵，讓我有動力繼續往下個目標邁進，很慶幸能在一個幸福美滿的家庭，

高嘉榮 謹誌

2024.07.23

中文摘要



呼吸圖法 (Breath Figure, BF) 是一種在固體基材上製備有序等孔薄膜的方法，然而一般 BF 法的薄膜其孔洞僅存在於表面，無法形成穿孔，要依賴特殊的基材才能達成穿孔，例如水或冰，來增強基材的親水性，但這也增加了製備的難度，且薄膜的厚度至多為 1~2 μm ，缺乏足夠的機械性質，需要將薄膜轉移至另外的多孔支撐物方可進行過濾應用，額外轉移步驟對薄膜難免會造成破損。

本研究引入新的相分離機制-水溶性溶劑輔助呼吸圖法 (Water Miscible Solvent-assistant Breath Figure, WMSBF)，使用苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN)，混合氯苯 (CB)、氯仿 (CF) 與二甲基亞砷 (DMSO) 為高分子溶液，將無基板線圈浸泡至溶液後拉出形成液膜，透過 WMSBF 機制，雙面揮發的過程中孔洞會在液膜兩表面成核並深入成長，最終合併形成巨孔穿透薄膜。我們有系統地研究影響成膜的條件，也探討實驗變因，例如：高分子濃度、溶劑比例、環境濕度、氣流速度等，如何影響薄膜的孔徑、孔隙率、厚度及穿孔性等，最後成功製備平均孔徑約 2.2 μm 之高分子穿孔薄膜，厚度可以達到 4 μm ，具優異的機械強度，並可輕易地從線圈取下成為獨立膜，能直接進行過濾應用。透水性實驗中該薄膜在重力條件的壓力下，水通量為 120 $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ，在酵母過濾實驗中，就算在高壓力下過濾薄膜也不會破損，酵母攔截率幾乎為 100 %。

關鍵詞：呼吸圖法、相分離法、分離膜、多孔材料、穿孔高分子薄膜、獨立式薄膜、酵母過濾

英文摘要



Breath Figure (BF) is a method for preparing ordered isoporous membranes on solid substrates. However, by the BF method, pores generally only exist on the surface and cannot penetrate. For the perforation of the pores, it requires a special substrate, such as water or ice, to greatly enhance the hydrophilicity of the substrate, which adds the fabrication complication and difficulty. Furthermore, the thickness of the resulting membranes is at most 1~2 μm , lacking of sufficient mechanical properties. Therefore, the thin membranes are usually necessary to be transferred to another porous supports for filtration application. Additional transfer steps inevitably cause damage to the membrane.

In this study, we introduce a new phase separation mechanism - water miscible solvent-assisted Breath Figure (WMSBF) for preparing styrene-acrylonitrile copolymer (SAN) porous membranes using chlorobenzene (CB), chloroform (CF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) as solvents. The membranes are cast through double-sided evaporation of polymer liquid films formed on a wire loop that is dipped up from the polymer solutions. Through the WMSBF mechanism, the pores are nucleated on the two surfaces of the liquid films during evaporation, then grow into the films, and eventually merge to form the perforated macroporous membrane. We systematically studied the conditions that affect membrane formation and investigated how the experimental parameters, such as polymer concentration, solvent ratio, relative humidity, and air flow rate, affect the pore size, porosity, thickness, and perforation of the film. Polymer perforated membranes with an average pore diameter of approximately 2.2 μm and a thickness above 4 μm were successfully prepared. The membranes are mechanically robust and can be easily removed from the wire loop in a free-standing form, capable of

direct usage for filtration applications. In the water permeability experiment, the membrane has a water flux of $120 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in a pressure under gravity conditions. In the yeast removal tests, the filtration can be conducted at elevated pressure without damaging the membrane and the yeast rejection rate is almost 100%.

Key words: Breath Figure, Phase separation method, Separation membranes, Porous materials, Perforation polymer membranes, Free-standing membranes, Filtration of yeast cells

目次



口試委員會審定書.....	i
謝辭.....	ii
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	iv
圖次.....	ix
表次.....	xv
第一章 緒論.....	1
1.1 前言及研究動機.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
2.1 相分離成孔機制-呼吸圖法.....	2
2.1.1 概述.....	2
2.1.2 製備方法.....	2
2.1.2.1 滴鑄 (Drop casting).....	2
2.1.2.2 旋轉塗佈 (Spin Coating).....	3
2.1.2.3 浸鍍 (Dip coating).....	4
2.1.3 原理.....	4
2.1.4 影響參數.....	7
2.2 其他相分離機制.....	9
2.2.1 蒸氣誘導相分離法 (VIPS).....	9
2.2.2 非溶劑誘導相分離法 (NIPS).....	11
2.2.3 熱誘導相分離法 (TIPS).....	13
2.2.4 水溶性溶劑輔助呼吸圖法 (WMSBF).....	14
2.3 穿孔薄膜.....	17
2.3.1 製備方法.....	17

2.3.2 應用	21
第三章 實驗內容	23
3.1 實驗材料	23
3.1.1 高分子	23
3.1.2 溶劑	23
3.1.3 基材	25
3.2 浸鑄設備	25
3.3 過濾設備	26
3.4 實驗儀器及原理	26
3.4.1 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)	27
3.4.2 白金濺鍍機	28
3.4.3 粒徑分析儀 (DLS)	29
3.4.4 紫外-可見光光譜儀 (UV-VIS)	29
3.5 實驗步驟	30
3.5.1 製備高分子溶液	31
3.5.2 浸鑄條件設定	31
3.5.3 製備高分子薄膜	31
3.5.4 觀測薄膜結構	31
3.5.5 純水通量測試 (重力)	32
3.5.6 酵母過濾測試	33
3.5.7 酵母殘留測定	33
第四章 實驗結果與討論	35
4.1 穿孔薄膜製備	35
4.1.1 實驗樣品命名	36
4.1.2 溶劑測試	37
4.2 尋找穿孔最佳條件	38

4.2.1 溶劑組合及比例	38
4.2.2 氣流速度	44
4.2.3 高分子濃度	46
4.2.4 環境濕度	51
4.2.5 外加水的影響	55
4.3 改善孔洞均一性	60
4.3.1 吹水氣方式	61
4.3.2 水氣氣流速度	63
4.3.3 Blowing distance 影響	70
4.3.4 Working distance 影響	73
4.4 過濾	77
4.4.1 薄膜命名	77
4.4.2 酵母過濾	79
第五章 結論	84
參考文獻	86
附錄	93
一、溶劑組合及比例	93
二、成膜性	102
三、孔徑分布	109

圖次



圖 2-1 靜態與動態 BF 過程之示意圖 ²⁰	3
圖 2-2 旋轉塗佈示意圖 ²⁰	3
圖 2-3 浸鑄製程示意圖 ²⁰	4
圖 2-4 呼吸圖法製備多孔膜示意圖	5
圖 2-5 水滴在液/氣界面的示意圖 ²⁹	6
圖 2-6 對流引起之水滴排列示意圖 ³⁰	7
圖 2-7 單層、雙層及三層 BF 膜之 SEM 圖 ³³	7
圖 2-8 高分子/溶劑/非溶劑之三相圖	10
圖 2-9 不同類型之緻密孔洞示意圖 (a)對稱細胞結構 (b)非對稱細胞結構 (c)對稱. 10	
圖 2-10 定溫下的高分子/溶劑/非溶劑的相圖與相分離過程路徑示意圖 ⁵⁵	11
圖 2-11 浸漬沉澱過程示意圖 ⁵⁰	12
圖 2-12 預混入非溶劑後揮發之示意圖 ⁵⁰	12
圖 2-13 18wt% PSf-82wt% DMF 之海綿狀薄膜 SEM 示意圖 ⁵⁶	12
圖 2-14 18wt% PSf-82wt% NMP 之指狀薄膜 SEM 示意圖 ⁵⁶	12
圖 2-15 TIPS 製程典型相圖 ⁶⁰	13
圖 2-16 iPP/DPE 在不同冷卻速率下截面之 SEM 圖 ⁶⁰	13
圖 2-17 WMSBF 機制圖 ¹²	15
圖 2-18 不同環境濕度下利用 WMSBF 製備之巨孔纖維 ¹² (a) 40 % (b) 60 % (c) 80 %	15
圖 2-19 不同溶劑比例下利用 WMSBF 製備之巨孔纖維 ¹²	16
圖 2-20 1.5 mg/mL PS- b -PDMAEMA/CS ₂ 在玻璃基材上之 SEM 截面圖 ⁶⁹	18
圖 2-21 特殊 BF 製程示意圖 ⁷⁰	18
圖 2-22 水上 BF 法示意圖 ¹¹	19

圖 2-23 AuNPs 在界面處作為穩定劑示意圖 ⁷²	19
圖 2-24 冰上 BF 法免轉移製程示意圖 ⁷⁴	20
圖 2-25 P123/PSU 之薄膜 SEM 圖 ²⁶	21
圖 2-26 酵母菌過濾前後示意圖 ⁷⁴	22
圖 3-1 鐵絲.....	25
圖 3-2 本研究使用之 SEM	27
圖 3-3 本研究使用之白金濺鍍機	28
圖 3-4 實驗流程	30
圖 3-5 有孔膠帶	32
圖 3-6 純水通量實驗裝置.....	32
圖 3-7 酵母濃度與穿透度之關係	34
圖 4-1 水溶性溶劑輔助之呼吸圖法機制示意圖	36
圖 4-2 浸鑄製程配合小型風扇施加風速 3 m/s 之示意圖	38
圖 4-3 (a) SAN300CF9EtOH1、(b) SAN300CF9DMSO1.....	39
圖 4-4 (a) SAN300CF9DMSO1、(b) SAN300BZ9DMSO1、(c) SAN300CB9DMSO1	40
圖 4-5 薄膜外觀 (a) SAN300CB9DMSO1、(b) SAN300CB8DMSO2、(c) SAN300CB7DMSO3、(d) SAN300CB6DMSO4	41
圖 4-6 (a) SAN300CB9DMSO1、(b) SAN300CB8DMSO2、.....	42
圖 4-7 薄膜外觀 (a) SAN300CB7DMSO3、(b) SAN300CB6CF1DMSO3	43
圖 4-8 (a) SAN300CB7DMSO3、(b) SAN300CB6CF1DMSO3	43
圖 4-9 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同流速下之薄膜外觀 (a) 0 m/s、(b) 3 m/s、(c) 5 m/s	45
圖 4-10 SAN300CB6CF1DMSO3 - (a) 0 m/s、(b) 3 m/s、(c) 5m/s	45
圖 4-11 0 m/s 下之 SAN300CB6CF1DMSO3 (a) 正面 (b) 反面.....	46
圖 4-12 靜態製程下 CB6CF1DMSO3 在不同 SAN 濃度之薄膜外觀 (a) SAN300、	

(b) SAN350、(c) SAN400	47
圖 4-13 (a) SAN300CB6CF1DMSO ₃ 、(b) SAN350CB6CF1DMSO ₃ 、(c) SAN400CB6CF1DMSO ₃	48
圖 4-14 不同高分子濃度之孔徑分布	49
圖 4-15 不同高分子濃度下孔徑變化	50
圖 4-16 不同高分子濃度下孔隙率變化	50
圖 4-17 SAN300CB6CF1DMSO ₃ 在不同濕度下之薄膜外觀 (a) 50 %、(b) 75 %、(c) 90 %.....	52
圖 4-18 SAN300CB6CF1DMSO ₃ – (a) 50%RH、(b) 75%RH、(b) 90%RH	52
圖 4-19 SAN300CB6CF1DMSO ₃ – (a) 50%RH、(b) 75%RH、(b) 90%RH 之孔徑分 布	53
圖 4-20 不同濕度下之孔徑.....	54
圖 4-21 不同濕度下之孔隙率	54
圖 4-22 SAN300CB6CF1DMSO ₃ 加入不同水量之薄膜外觀 (a) W = 0.25 %、(b) W = 0.75 %、(c) W = 1.25 %、(d) W = 1.75 %	56
圖 4-23 孔徑與厚度之關係圖	57
圖 4-24 SAN300CB6CF1DMSO ₃ - (a) W = 0 %、(b) W = 0.25 %、(c) W = 0.75 %、 (d) W = 1.25 %、(e) W = 1.75 %	57
圖 4-25 SAN300CB6CF1DMSO ₃ 加入不同水量之孔徑分布	58
圖 4-26 水量與孔徑關係.....	59
圖 4-27 水量與孔隙率關係.....	59
圖 4-28 施加潮濕微弱氣流示意圖	60
圖 4-29 不同噴氣方式之薄膜外觀 (a) 無氣流、(b) 單管側吹、(c) 單管正吹、(d) 雙 管側吹、(e) 雙管正吹.....	61
圖 4-30 製備 SAN300CB6CF1DMSO ₃ (a) 無氣流、(b) 單管側吹、(c) 單管正吹、 (d) 雙管側吹、(e) 雙管正吹	62

圖 4-31 吹氣距離 (BD)及工作距離 (WD)之示意圖	63
圖 4-32 SAN300CB6CF1DMSO3 - (a) 0 m/s 、(b) < 0.01 m/s 、(c) 0.05 m/s 、(d) 0.15 m/s 、(e) 0.25 m/s.....	64
圖 4-33 BD 為 6~8 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75- (a) 0 m/s 、(b) < 0.01 m/s 、(c) 0.05 m/s 、(d) 0.15 m/s 、(e) 0.25 m/s.....	66
圖 4-34 SAN300CB6CF1DMSO3W1.25 - (a) 0 m/s 、(b) < 0.01 m/s 、(c) 0.05 m/s 、(d) 0.15 m/s 、(e) 0.25 m/s.....	67
圖 4-35 氣流速度與孔徑關係	68
圖 4-36 氣流速度與孔隙率關係	68
圖 4-37 氣流速度與厚度關係	69
圖 4-38 不同 BD 下之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 (a) BD = 2~3 mm 、(b) BD = 6~8 mm.....	71
圖 4-39 不同 BD 對孔徑影響	72
圖 4-40 不同 BD 對孔隙率影響	72
圖 4-41 Flow rate = 0.05 m/s 、BD 為 2~3 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 - (a) W=1.5 cm 、(b) W=1.75 cm 、(c) W=2 cm 、(d) W=2.1 cm 、(e) W=2.2 cm.....	74
圖 4-42 水氣氣流改善後的最佳薄膜.....	75
圖 4-43 潮濕微弱氣流改善孔洞均一性前後示意圖	76
圖 4-44 不同形貌之過濾測試用薄膜 (a) W0-F0H50 、(b) W0.75-F5B2w2.1 、(c) W0-F1B6w2	78
圖 4-45 不同形貌之過濾測試用薄膜之 SEM 圖	78
圖 4-46 不同濕度下製備之薄膜與酵母殘留率之關係	79
圖 4-47 酵母粒徑圖	79
圖 4-48 不同薄膜過濾之濾液酵母殘留率.....	80
圖 4-49 不同薄膜之過濾通量	81
圖 4-50 不同薄膜之薄膜耐受力	82

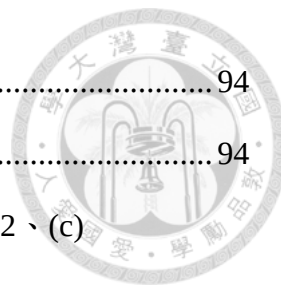


圖 S-1 薄膜外觀 (a) SAN300CF9EtOH1、(b) SAN300CF7EtOH3.....	94
圖 S-2 (a) SAN300CF9EtOH1、(b) SAN300CF7EtOH3.....	94
圖 S-3 薄膜外觀 (a) SAN300CF9DMSO1、(b) SAN300CF8DMSO2、(c) SAN300CF7DMSO3	96
圖 S-4 (a) SAN300CF9DMSO1、(b) SAN300CF8DMSO2、(c) SAN300CF7DMSO3	96
圖 S-5 薄膜外觀 (a) SAN300BZ9DMSO1、(b) SAN300BZ7DMSO3.....	97
圖 S-6 (a) SAN300BZ9DMSO1、(b) SAN300BZ7DMSO3	97
圖 S-7 薄膜外觀 (a) SAN320CB7DMSO3、(b) SAN300CB6CF1DMSO3、(c) SAN300CB5CF2DMSO3、(d) SAN300CB4CF3DMSO3.....	99
圖 S-8 (a) SAN320CB7DMSO3、(b) SAN300CB6CF1DMSO3、(c) SAN300CB5CF2DMSO3、(d) SAN300CB4CF3DMSO3.....	99
圖 S-9 不同 CB/CF/DMSO 比例之孔徑分布	100
圖 S-10 不同 CF 比例下孔徑變化	101
圖 S-11 不同 CF 比例下孔隙率變化.....	101
圖 S-12 薄膜形成過程 (a) 成膜、(b) 固化、(c) 乾燥.....	102
圖 S-13 成膜外觀 (a) SAN320CB7DMSO3、(b) SAN350CB7DMSO3	104
圖 S-14 成膜外觀 (a) SAN300CB6CF1DMSO3、(b) SAN320CB6CF1DMSO3、.	104
圖 S-15 氣流速度為 0 m/s 下成膜外觀 (a) SAN300CB6CF1DMSO3、	105
圖 S-16 氣流速度為 0 m/s 下成膜外觀 (a) SAN280CB5CF2DMSO3、	105
圖 S-17 SAN300CB7DMSO3 在不同濕度下成膜外觀 (a) 75 %、(b) 90 %.....	108
圖 S-18 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同濕度下成膜外觀 (a) 50 %、(b) 75 %、(c) 90 %.....	108
圖 S-19 SAN270CB6CF1DMSO3 在不同濕度下成膜外觀 (a) 75 %、(b) 90 %	108
圖 S-20 BD 為 6~8 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同風速下之孔徑分布	109
圖 S-21 BD 為 6~8 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 在不同風速下之孔徑分布	

.....	110
圖 S-22 BD 為 6~8 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W1.25 在不同風速下之孔徑分布	
.....	111
圖 S-23 BD 為 2~3 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 在不同風速下之孔徑分布	
.....	112
圖 S-24 Flow rate = 0.05 m/s、BD 為 2~3 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 在 不同 WD 下之孔徑分布	113

表次



表 3-1 溶劑.....	23
表 3-2 浸鑄設備	25
表 3-3 過濾設備	26
表 3-4 實驗儀器	26
表 4-1 實驗樣品命名	36
表 4-2 溶劑性質與 SAN 溶解度	37
表 4-3 SAN300CB6CF1DMSO3 溶水性測試	55
表 4-4 過濾測試用薄膜命名表	77
表 4-5 過濾後之 SEM、通量、濾液相對散射強度、酵母殘留率及膜可承受壓力	83
表 S-1 CB7DMSO3 在不同高分子濃度下之溶液黏度	104
表 S-2 CB6CF1DMSO3 在不同高分子濃度下之溶液黏度	104
表 S-3 SAN 濃度為 300 mg/mL 在不同溶劑比例下之溶液黏度	105
表 S-4 SAN 濃度為 280 mg/mL 在不同溶劑比例下之溶液黏度	106
表 S-5 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同濕度下成膜到固化所需時間.....	108



第一章 緒論

1.1 前言及研究動機

多孔膜廣泛應用於超疏水表面¹、過濾^{2,3}、感測器^{4,5}及組織工程^{6,7}等，製備此薄膜的方法可利用共聚物的微相分離、光刻與呼吸圖法 (Breath figure, BF)，其中 BF 法以空氣中的水氣凝結成水滴後將高分子當作模板，並發生自組裝排列，可以在各種有機、無機材料上形成，做出多種圖案的孔洞⁸，相較其他方法具有簡單、省時、節能及低成本等優點，是近期最受歡迎製備有序孔洞薄膜的方法。

薄膜具有窄尺寸分布的孔洞非常適合用在過濾領域，可以透過尺寸選擇性，從液體或氣體中將雜質分離出來，例如：釀酒的酵母細胞⁹、製藥過程的細菌¹⁰及空氣中的微粒，然而在潮濕的氣流或環境中透過 BF 法雖可製備出有序等孔薄膜，但由於基材的存在，薄膜底部通常是無法穿孔的，就算達成穿孔，薄膜在與基材分離過程中難免會受到損害，就有團隊使用特殊的基材，像是在水面¹¹或冰上²製備穿孔薄膜，雖然可以避免薄膜轉移的損害，但製備出的薄膜厚度僅 1~2 μm ，機械性質並不佳，尚需要轉移到其他支撐物上，無法作為獨立膜使用，故開發出一步驟且免轉移的方法來製備穿孔高分子薄膜是非常有挑戰性的研究。

本實驗室於 2022 年提出新的相分離機制-水溶性溶劑輔助之呼吸圖法 (Water Miscible Solvent-assistant Breath Figure, WMSBF)，利用雙良溶劑系統-中沸點不溶水溶劑與高沸點親水溶劑，成功在靜電紡絲中製備巨孔纖維，結果顯示巨孔的深入程度與親水性溶劑的親水性有關¹²。因此本研究將上述的原理進行延伸，套用在薄膜的製備上，使用無基板線圈與浸鑄 (dip-casting) 製程，類似於吹泡泡原理，並以 BF 法為基礎，使兩面皆有孔洞產生，孔洞會透過親水性溶劑的幫助深入至薄膜內部，製備獨立式 (free-standing) 穿孔薄膜，可以得到比 BF 法更厚之薄膜且一樣能穿孔，再將薄膜進行過濾應用。

第二章 文獻回顧



2.1 相分離成孔機制-呼吸圖法

2.1.1 概述

呼吸圖法(Breath Figure, BF)最早是在 1895 年由 Aitken 研究並在 1911 年提出^{13, 14}，是日常生活或自然界的一種現象，例如：將鐵鋁罐從冰箱取出時外面產生的白霧與清晨時在葉子上的露水¹⁵，這都是 BF 的概念，它描述空氣中的水氣遇冷的表面 (可以是固體或液體)凝結成小水珠聚集在表面上的現象，甚至我們對鏡子哈氣時表面會出現一層白霧，同樣屬於 BF 也是呼吸圖命名的由來。一開始 BF 只被用來檢測玻璃表面的油污¹⁶，沒有實際應用在研究，直到 1994 年 François 等人¹⁷最早將 BF 法引入至實驗，透過星形聚苯乙烯 (PS)或其共聚物與二硫化碳 (CS₂)配置成高分子溶液後在潮濕氣流下揮發，成功製備具有微米尺寸的等孔且規整排列成六邊形之薄膜，形狀極似蜂窩，可應用於有序結構的模具或是藥物釋放，這種簡單、省時及低成本的方法在過去 30 年間已在實驗室成為一種製備多孔材料便利的策略，也因此吸引許多不同領域的團隊投入相關研究。

2.1.2 製備方法

2.1.2.1 滴鑄 (Drop casting)

是最常見的 BF 製程，將溶液以液滴的方式滴在固體基材上，液滴會自行在基材上鋪平，根據製備的環境可分為兩種：靜態與動態，其示意圖如圖 2-1。

靜態是指滴鑄、揮發、乾燥皆在密閉空間下完成，沒有外界氣流的干擾。動態則是在開放式空間同時輔以一定的氣流，幫助溶液揮發。一般來說，同樣的溶液利用靜態與動態的製程結果可能會不一樣，例如聚苯乙烯 (PS)在動態 BF 中¹⁸，需要特定條件才能製備出有序孔洞薄膜，而在靜態 BF 中¹⁹，反而較動態有更廣的條件能製備出有序孔洞薄膜，像是較大的分子量、高分子濃度範圍，是因為



靜態 BF 少了氣流因素影響，過程較穩定。

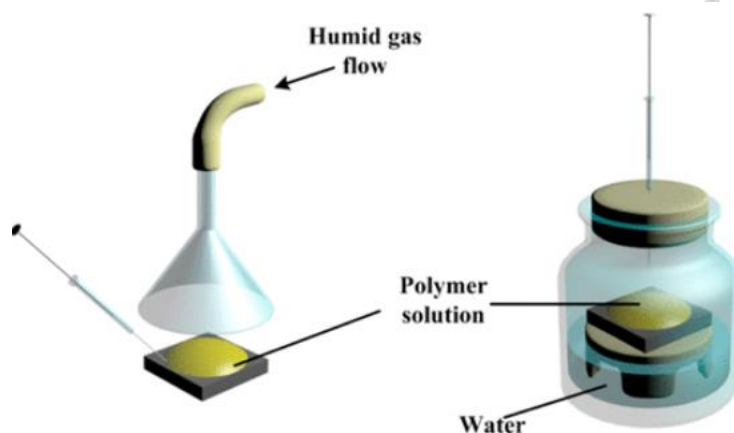


圖 2-1 靜態與動態 BF 過程之示意圖²⁰

2.1.2.2 旋轉塗佈 (Spin Coating)

旋轉塗佈是將液滴滴在固體基材上後利用高速旋轉產生的離心力將多餘的溶液甩出，裝置如圖 2-2 所示，此方法最有優勢的地方在於能大面積製造具有均勻厚度的薄膜。儘管一些研究指出使用與水混溶的四氫呋喃 (THF) 當作溶劑會無法得到多孔薄膜或較無序的孔洞^{21, 22}，然而 Park 等人²³利用乙酸丁酸纖維素 (CAB) 與 THF 配合旋轉塗佈成功製備有序孔洞薄膜，是因為高速旋轉導致溶劑快速揮發，水滴來不及與 THF 混溶，此外水滴表面附近的高分子會快速析出，也有助於水滴的穩定。

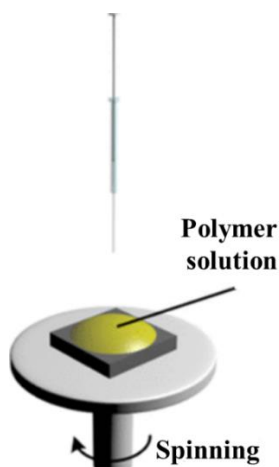


圖 2-2 旋轉塗佈示意圖²⁰



2.1.2.3 浸鍍 (Dip coating)

浸鍍透過將基材浸泡至溶液中隨後以一定速度拉出，待溶劑揮發後即可在表面得到一層薄膜，其厚度可利用拉出速度調節，優點是可以在形狀特殊的表面上進行大面積鍍膜，與上述兩種方法相比基材的選擇可以更多元，像是非平面基材甚至中空的材料都適用此方法，Hoang 等人²⁴使用 4-乙基吡啶-苯乙烯共聚物 (PS-b-P4VP)配合浸鍍方法，討論呼吸圖法及共聚物自組裝如何影響孔徑及 BCP 結構變化。Vargas-Alfredo 等人²⁵使用 3D 列印支架浸至多種高分子溶液中，使其表面具有滅菌能力，對於組織工程領域極有貢獻。另外 Mansouri 等人²⁶利用尼龍網 (nylon mesh)浸至聚磺 (polysulfone)溶液中，並配合 BF 法，成功在網上形成一層有序且穿孔的薄膜，最後進行酵母的過濾應用，本研究受其使用具中空孔洞的網子當作基材啟發，將利用相似製程進行實驗。

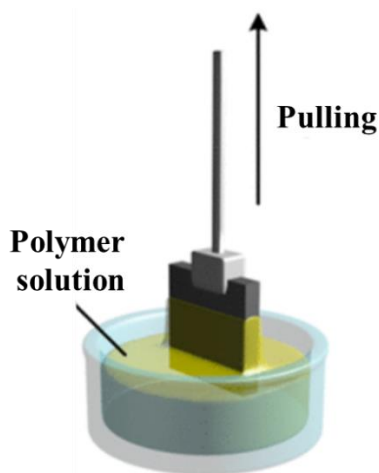


圖 2-3 浸鍍製程示意圖²⁰

2.1.3 原理

如圖 2-4 所示，固體基材透過 BF 法製備的多孔薄膜會經過下列幾個階段：

- (1)將不溶水溶劑與高分子配置成溶液滴在固體基材上。
- (2)溶劑在潮濕環境快速蒸發，液體表面溫度降低，空氣中的水氣凝結至溶液上。
- (3)水滴的成長、沉降及自組裝排列。
- (4)水滴及溶劑蒸發後在膜上形成有序的孔洞。

在階段二中，水滴會在溶液上凝結是因為液面溫度遠低於空氣中的露點溫度，冷溶液表面的形成是透過快速蒸發溶劑，因此通常 BF 法都選用具有高揮發性的低沸點溶劑，例如：氯仿 (CF)、二硫化碳 (CS₂)等，實驗指出^{27, 28}，使用上述兩種溶劑其表面溫度最低可分別降至 0°C及-6°C。另外，水滴的成核機制有均質成核 (homogeneous nucleation)與異質成核 (heterogeneous nucleation)，根據 Nepomnyashchy 等人²⁹的研究，示意圖如圖 2-5 所示，水滴成核在液/氣界面具有最低的自由能障，屬於異質成核，其能障 (ΔE)可由下列公式計算：

$$\Delta E = -(P' - P)V + \sigma_{13}A_{13} + \sigma_{12}A_{12} - \sigma_{23}\pi R^2$$

$P'-P$ 為核 (nucleus)與體相 (bulk phase)的壓力差， V 為核的體積， σ_{13} 為水相與氣相之表面張力 (1, 2, 3 分別代表水、溶液、氣相)， A_{12} 為水相與氣相的接觸面積， R 為核的半徑。

由此可知成核的難易程度在於溶液的表面張力，與溶液中的高分子濃度有關，若溶液的表面張力太低，能障 (ΔE)會變大，較不易成核。

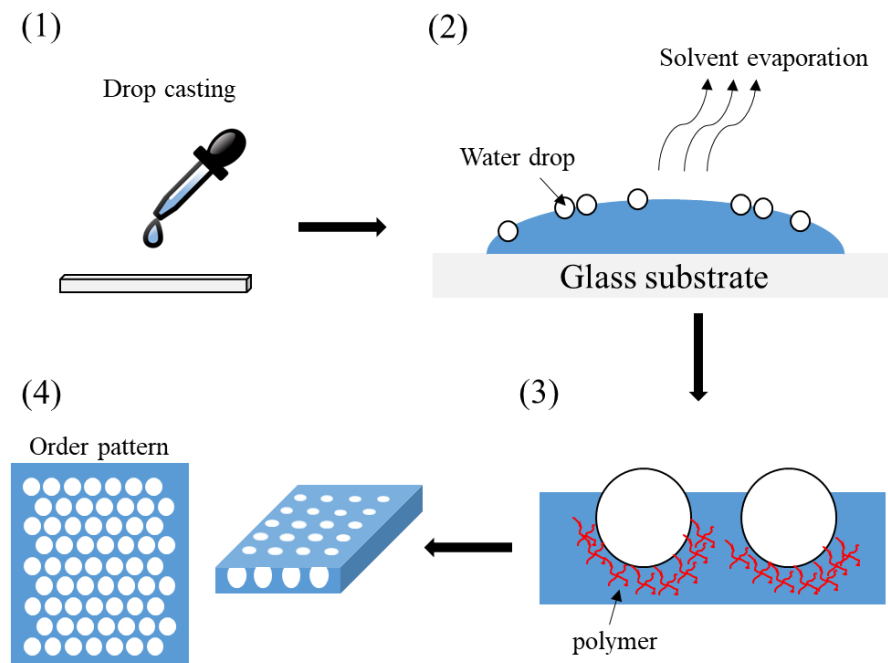


圖 2-4 呼吸圖法製備多孔膜示意圖

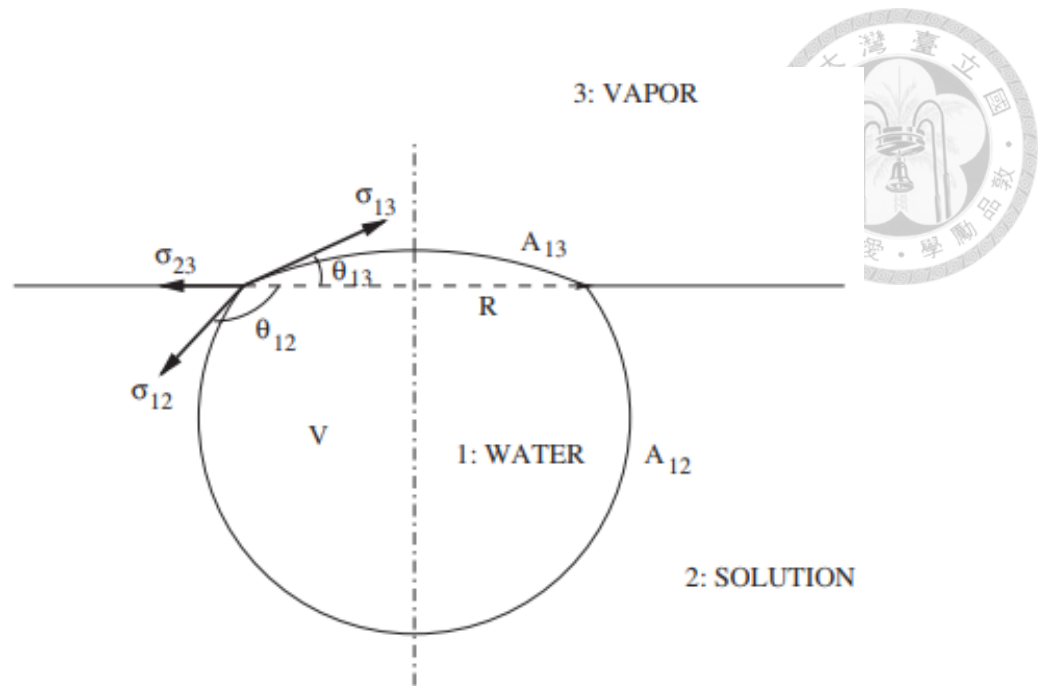


圖 2-5 水滴在液/氣界面的示意圖²⁹

在階段三中，水滴成核在液面上是隨機分布的，此時水滴會漂浮在液面上發生有序的自組裝排列，自組裝的驅動力一般被認為主要是由馬蘭戈尼對流 (Marangoni convection) 又稱熱毛細對流 (thermo-capillary convection) 所引起的，對流過程如圖 2-6 所示，由於液滴邊界與其中心揮發速率的差異，導致液滴表面上產生溫度梯度，又表面張力與溫度有關，進而產生表面張力梯度，引發馬蘭戈尼對流³⁰，使水滴能夠運動排列、沉降，除了形成單層的 BF 膜，在一定的厚度與時間下，還能形成多層的 BF 膜，如圖 2-7 所示。然而水滴是否在運動過程中聚集，其穩定性受到許多團隊的討論，由於其機制複雜尚未有定論，目前有兩種較多團隊提出的假設，第一種為溫度梯度引起的馬蘭戈尼對流速度很快，即使水滴在運動過程中接觸也只是一瞬間，並不會馬上混合³¹，且水滴附近的空氣也會受對流影響而被拖拉至水滴之間的縫隙形成一潤滑層³²，防止水滴聚集。第二種則是由於水為高分子的非溶劑，水滴凝結在液體上時附近的高分子將析出形成一層薄的保護層，是較被大家廣為接受的說法。

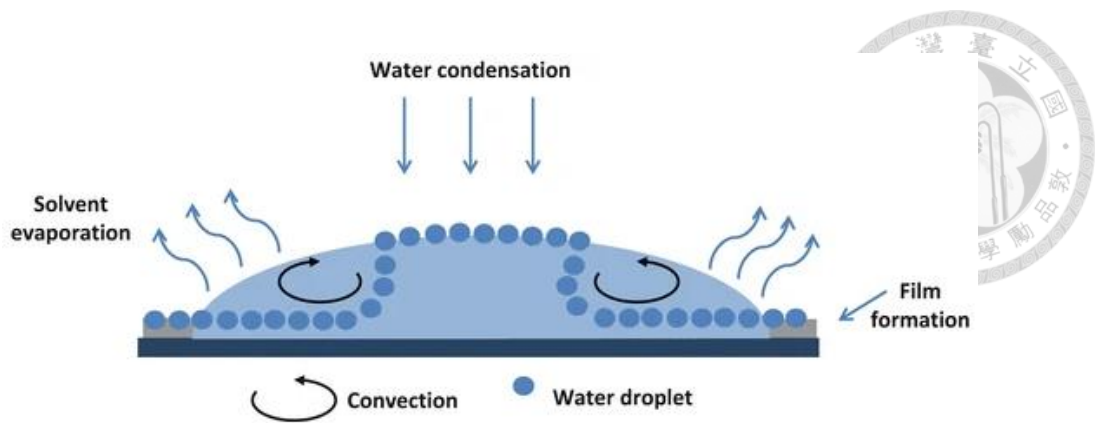


圖 2-6 對流引起之水滴排列示意圖³⁰

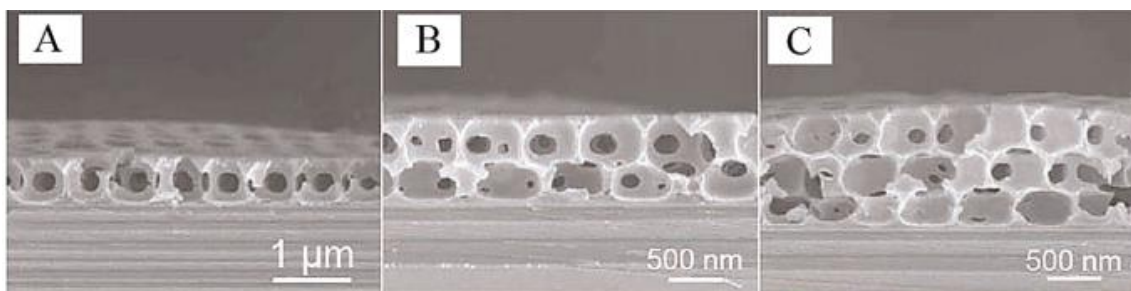


圖 2-7 單層、雙層及三層 BF 膜之 SEM 圖³³

2.1.4 影響參數

不同製程將有不同的影響條件，以下討論將以滴鑄在固體基材上的製程為主，大致可分為高分子溶液、基材、濕度及氣流速度，深刻影響著多孔薄膜厚度與孔洞大小、形狀、排列等等。

1. 高分子溶液

(1) 高分子結構

高分子結構決定親疏水性以及析出的難易程度，進而影響水滴的穩定性，導致不同結構的高分子能製備出不同性質的多孔薄膜，若高分子親水性太強則會使水滴與溶液界面崩塌，產生無序甚至無孔的薄膜，一般認為只要具有能穩定水滴的材料皆適用 BF 法，目前已有許多結構的高分子材料被用在 BF 製程上，例如：星狀高分子¹⁷、樹枝狀高分子³⁴、環狀高分子³⁵、線性高分子¹⁸及雙親性共聚物³⁶等等。較常見的為線性高分子聚苯乙烯 (PS)，在 BF 製程上是否能形成有序多

孔薄膜頗具爭議，能確定的是在特定溶劑配方或有極性基的情況下是可行的³⁷。雙親性共聚物則是被認為最能穩定水滴的選擇，由於其親水基會在水滴附近聚集排列進行自組裝，作用類似界面活性劑。

(2) 溶液濃度

孔洞大小與水滴的尺寸有關，而一溶液的溶質多寡會影響溶劑的揮發行為、黏度及水滴生長，根據亨利定律 (Henry's law)：

$$P = P_0(1 - X_B)$$

P 為溶劑的蒸氣壓， P_0 為純溶劑的蒸氣壓， X_B 為溶質的莫耳分率³⁸。由上可知，當高分子濃度提高，溶劑的蒸氣壓越低，揮發速率越慢，溶劑蒸發前後的表面溫度 ΔT 下降，然而揮發速率降低雖然使水滴有更長的時間成長，孔洞尺寸變大，但溶液濃度越高黏度也越大，水滴生長、排列可能會受阻礙，且 ΔT 的下降在動力學來說不利於水滴生長^{20, 39}，因此濃度雖影響著孔洞大小，但最終結果還是要與其他條件做綜合考量。

(3) 溶劑

溶劑的親水性、揮發程度及與高分子的溶解度影響整個膜的形貌。若親水性太強，則會無法有效穩定水滴，故一般都使用不溶水的溶劑，而高揮發性是產生有序孔洞的先決條件，另外溶劑對高分子的溶解行為是形成 BF 膜之重要因素⁴⁰，兩者溶解度參數越近代表為良溶劑，高分子能在水滴周圍析出，保持水滴的穩定。

2. 基材

常見的基材有玻璃、矽及雲母等等，其親水性影響薄膜孔徑，一般來說孔洞尺寸會隨親水性增加而變大，因為水滴越容易被吸附在基材上⁴¹，然而基材與溶液的潤濕性還有待研究，目前沒有一個正確的預測理論，只能確定對於孔洞大小有影響。另外基材本身的熱傳導性及比熱會影響溶液的溫度梯度，造成更大或更小的馬蘭戈尼對流，進而影響孔洞的有序性。

基材的溫度會影響水滴的冷凝及溶液黏度導致不同的孔洞形貌，一般基材溫

度低會使溶液揮發速率下降，水滴有較多時間生長，孔徑較大，而隨著溫度升高，除了孔徑減小，孔洞深度也較淺，但溫度太高會形成無孔薄膜^{42,43}。

3. 濕度

許多研究都證明相對濕度越高，在動力學來看會使水滴有更高的生長速率，因此孔徑會越大^{38,41}，但相對濕度太高通常會導致水量過多並使水滴聚集，產生無孔或寬分布的孔徑，而相對溼度太低的話水滴成核動力不足會使薄膜無法產生有序孔洞，故相對濕度必須控制在一定的範圍¹⁸。

4. 氣流速度

在動態 BF 過程中常會使用來輔助揮發，氣流速度越快，溶劑揮發速率越高，溫度梯度變大，可以增強馬蘭戈尼對流，有助於水滴在溶液上的運動排列，形成更有序的孔洞，但水滴生長時間減小，孔徑變小⁴⁴。另外氣流噴射的方向、距離不同也會使水滴受力而改變孔洞的形狀，變形方向則與氣流平行⁴⁵。

2.2 其他相分離機制

除了上述的呼吸圖法以外，其他相分離機制用於製備孔洞的方法有：蒸氣誘導相分離法 (vapor induced phase separation, VIPS)、非溶劑誘導相分離法 (nonsolvent induced phase separation, NIPS)、熱誘導相分離法 (thermally induced phase separation, TIPS)及本實驗室提出的水溶性溶劑輔助呼吸圖法 (water-miscible solvent-assistant breath figure, WMSBF)，有趣的是，他們都是藉由不同性質的溶劑配合機制，產生多樣的孔洞。

2.2.1 蒸氣誘導相分離法 (VIPS)

蒸氣誘導相分離法是靠長時間吸收空氣中的水蒸氣，故必須選用疏水性的高分子，與呼吸圖法 (BF)是相同原理，不同的是水氣可以深入至薄膜內部且溶劑需為親水的溶劑，由於水氣/溶液兩相之間的質傳需要較長的時間，故低揮發性也是必備條件，常見的有 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲醯胺 (DMF)⁴⁶ 等等，其相

分離的組成變化如圖 2-8 所示，隨著非溶劑的進入改變溶液組成而發生相分離，高分子固化後可以得到不同形貌的緻密孔洞，一般常見的孔洞型態如圖 2-9 所示⁴⁶⁻⁴⁹，可以透過調節暴露在潮濕環境下的時間、相對溼度及溶劑來形成不同類型的孔洞。

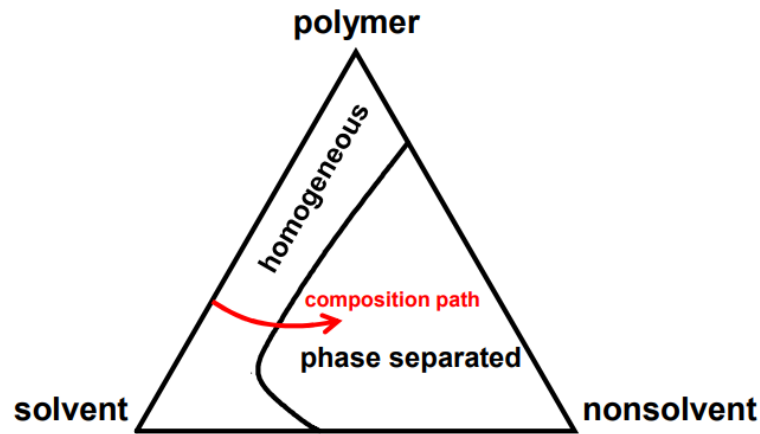


圖 2-8 高分子/溶劑/非溶劑之三相圖

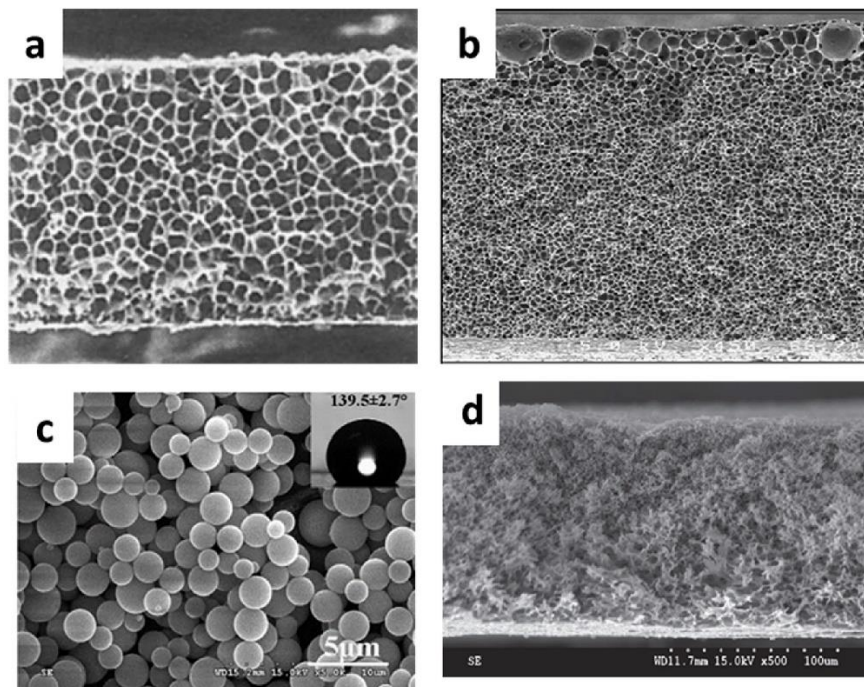


圖 2-9 不同類型之緻密孔洞示意圖 (a)對稱細胞結構 (b)非對稱細胞結構 (c)對稱結節狀結構 (d)對稱雙連續結構



2.2.2 非溶劑誘導相分離法 (NIPS)

非溶劑誘導相分離法 (NIPS) 過程中主要利用良溶劑/非溶劑的比例變化來達成相分離，相分離過程如圖 2-10 所示，依照非溶劑的引入方式可分為兩種⁵⁰ 其核心概念都是透過提高非溶劑的比例來達到相分離的目的⁵¹。

第一種稱為浸漬沉澱 (immersion precipitation)⁵²，製程如圖 2-11，直接將高分子溶液快速浸泡至大量非溶劑當中，非溶劑必須與良溶劑混溶，此時非溶劑與高分子溶液開始發生質傳，非溶劑的比例逐漸提高使組成發生變化進入相分離區。根據不同溶劑與高分子間有不同作用力^{53, 54}，可以製備出多種樣貌的孔洞，如圖 2-13、2-14。

第二種為直接將少量非溶劑 (或不良溶劑)預混入，形成高分子/溶劑/非溶劑三元均勻溶液，製程如圖 2-12，利用良溶劑與非溶劑揮發性的差異，良溶劑必須沸點較低才能在揮發過程中使良溶劑比例減少非溶劑比例增加，內部將分為高分子富相區及非溶劑富相區，乾燥後可得到多孔高分子薄膜。

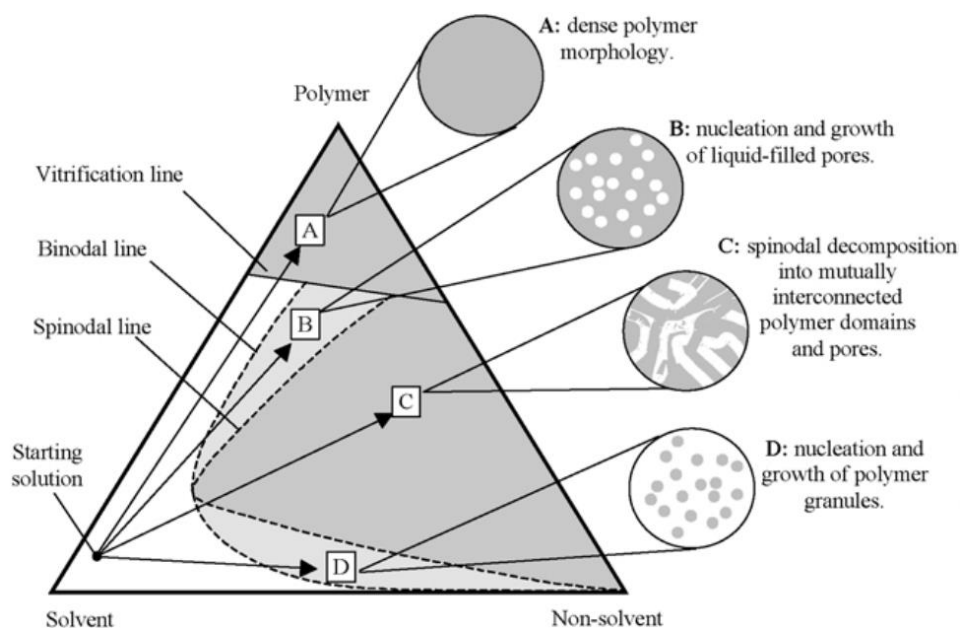
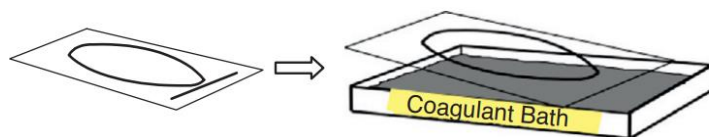
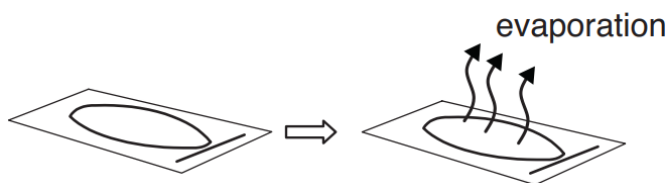


圖 2-10 定溫下的高分子/溶劑/非溶劑的相圖與相分離過程路徑示意圖⁵⁵



Wet method

圖 2-11 浸漬沉澱過程示意圖⁵⁰



Dry method

圖 2-12 預混入非溶劑後揮發之示意圖⁵⁰

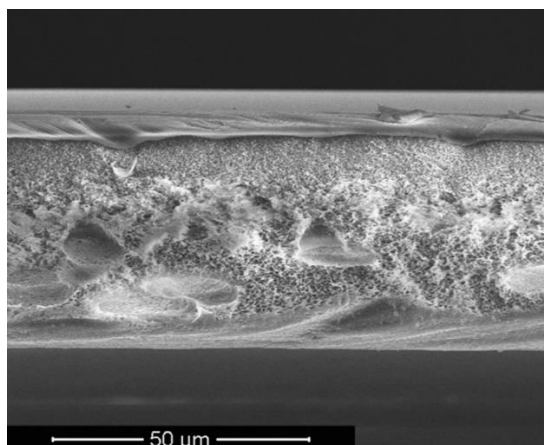


圖 2-13 18wt% PSf-82wt% DMF 之海綿狀薄膜 SEM 示意圖⁵⁶

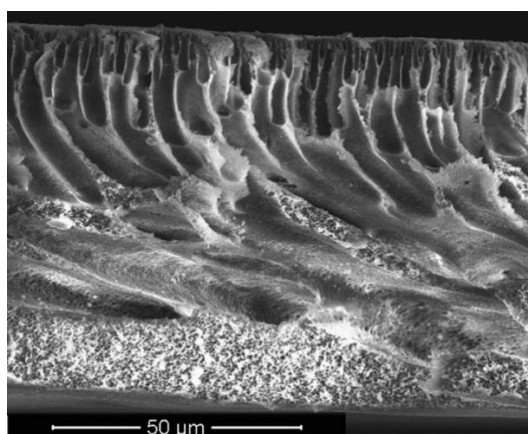


圖 2-14 18wt% PSf-82wt% NMP 之指狀薄膜 SEM 示意圖⁵⁶



2.2.3 熱誘導相分離法 (TIPS)

熱誘導相分離法是透過高分子與高沸點溶劑在高溫下配置一高分子均相溶液，利用快速冷卻的方式使其從均相進入到兩相區，最後再用萃取或冷凍乾燥的方法去除剩餘溶劑得到多孔膜⁵⁷⁻⁵⁹，相分離過程如圖 2-15，當冷卻速率越快，相分離到高分子固化 (A 段) 的時間就越短，代表相分離過程很快使兩相之間來不及發生交換，液滴生長受限，故會產生更緻密小孔，如圖 2-16 所示。

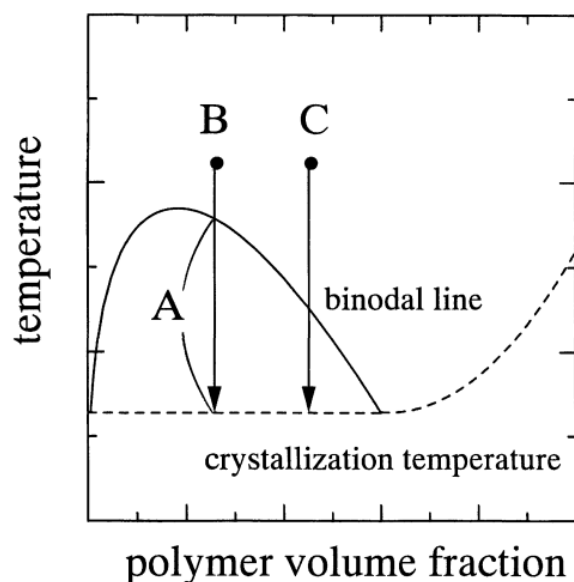


圖 2-15 TIPS 製程典型相圖⁶⁰

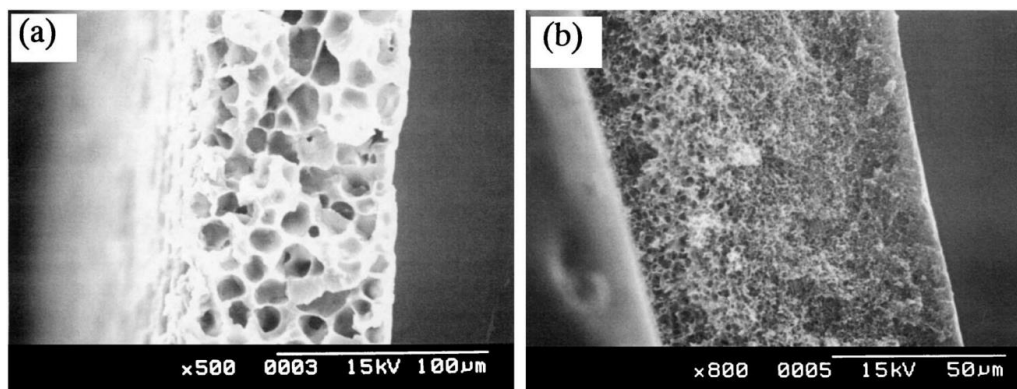


圖 2-16 iPP/DPE 在不同冷卻速率下載面之 SEM 圖⁶⁰



2.2.4 水溶性溶劑輔助呼吸圖法 (WMSBF)

水溶性溶劑輔助呼吸圖法為本實驗室於 2022 年提出¹²，應用在靜電紡絲，將苯乙烯-丙烯腈共聚物 (Poly(styrene-co-acrylonitrile), SAN) 混合較低沸點不溶水溶劑與較高沸點親水性溶劑，利用溶劑獨特的揮發性及親水性，在特定條件下製備巨孔纖維，實驗結果指出，氯苯 (CB) / 二甲基亞砷 (DMSO) 為 7/3 時是產生大孔的最佳條件。WMSBF 機制如圖 2-17 所示，首先利用 BF 法的機制，當沸點較低的溶劑先揮發時，溶液表面溫度會下降，讓空氣中水氣凝結至高分子溶液上，表面水滴可以作為孔洞生長的成核點，再利用蒸氣誘導相分離法 (VIPS) 的機制，內部的親水性溶劑因為與水有高度親和力，所以會傾向擴散到水滴中，又水為高分子的非溶劑，水與親水性溶劑混溶後會誘導溶液相分離，形成富高分子相及富溶劑相，隨著親水性溶劑的不斷擴散，富溶劑相能延伸至內部，直到富高分子相中的高分子析出固化後才停止生長，待富溶劑相中的溶劑與水揮發變能在表面及內部留下巨孔，故 WMSBF 是以 BF 法為基礎，同時結合 VIPS 的機制所發展出來的。

由於 SAN 的雙親性，不溶水的 CB、親水的 DMSO 都為 SAN 之良溶劑，證明了 WMSBF 不必透過非溶劑也能誘導相分離製備巨孔纖維，只要較低沸點溶劑為不溶水、較高沸點溶劑為溶水的共溶劑系統就可以，因此與一般非溶劑誘導相分離法 (NIPS) 使用良溶劑/非溶劑的組合不同。WMSBF 中水是從環境中凝結並作為引發相分離的角色，因此環境濕度是影響巨孔的關鍵因素，不同濕度下的 SAN 纖維如圖 2-18 所示。另外，孔洞尺寸會與富溶劑相的大小有關，因此親水性溶劑與水的親和程度、溶劑比例甚至揮發性都會影響孔洞的樣貌，如圖 2-19 所示。

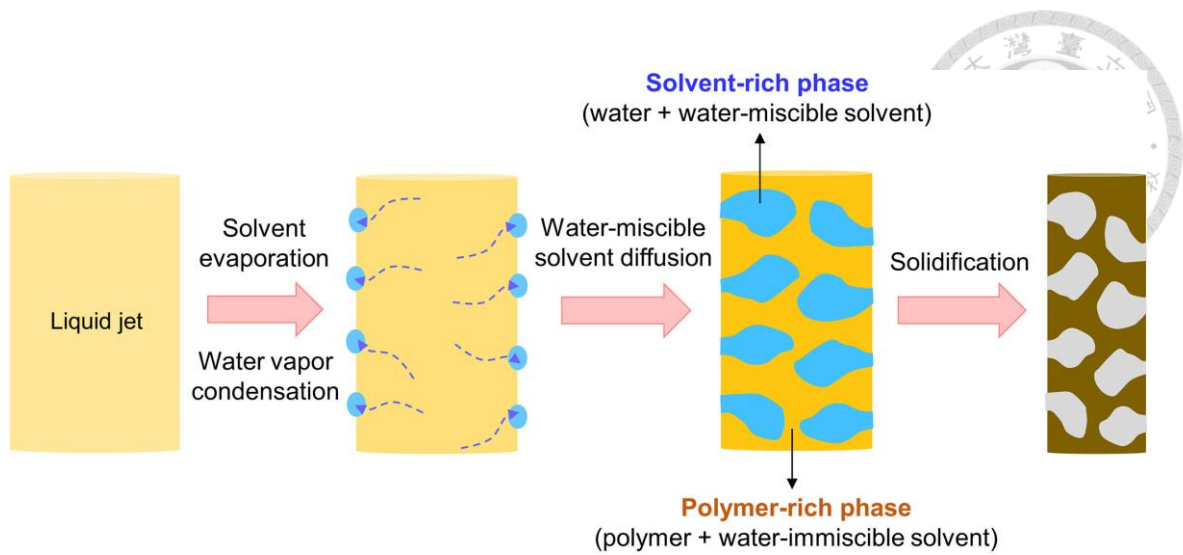


圖 2-17 WMSBF 機制圖¹²

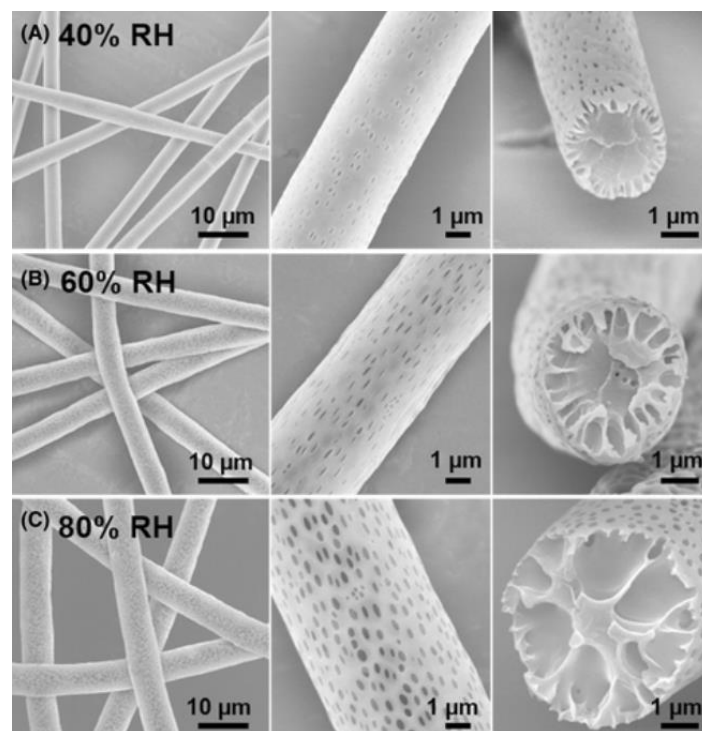


圖 2-18 不同環境濕度下利用 WMSBF 製備之巨孔纖維¹² (a) 40 % (b) 60 % (c) 80

%

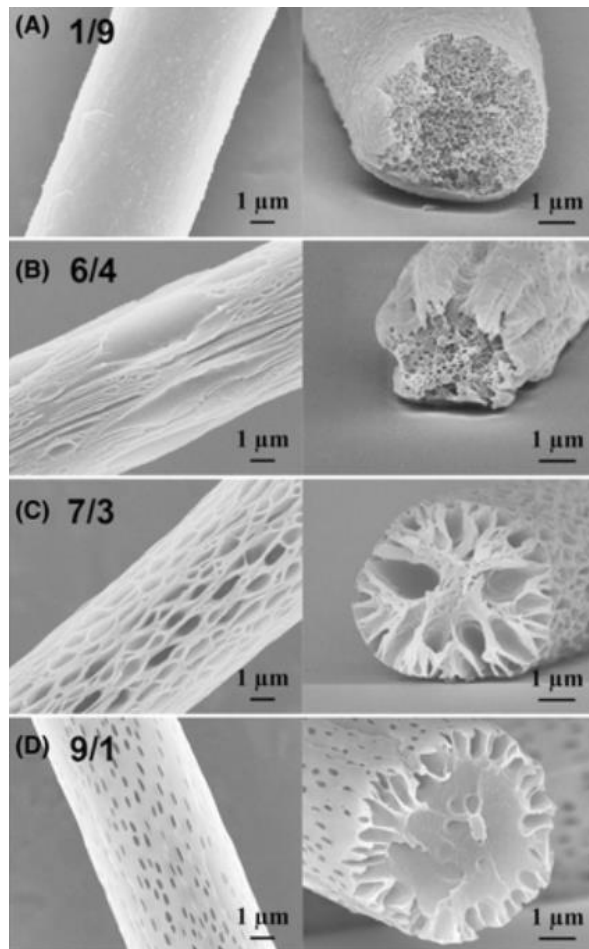


圖 2-19 不同溶劑比例下利用 WSMBF 製備之巨孔纖維¹²



2.3 穿孔薄膜

薄膜具有有序穿孔孔洞及窄尺寸分布能夠達到高精度分離與高通量的特性，非常適合作為分離膜使用，在環保、生物、食品與醫藥領域中占有重要地位，透過尺寸選擇性可應用在細胞分離⁶¹、水處理⁶²等等。至今為止製備穿孔膜的方法有徑跡蝕刻 (track etching)⁶³、微相分離模具 (Phase separation micromolding)⁶⁴、共聚物自組裝⁶⁵⁻⁶⁷與陽極氧化 (anodization)⁶⁸，但受限於孔隙率低、高成本及製程複雜等缺點，一種新興的替代方案為章節 2.1 提及的呼吸圖法 (BF)能夠在潮濕環境利用簡單又低成本的設備和高效率製程，只需幾分鐘的時間並乾燥後即可於材料表面上創造出上千個有序且尺寸相近的孔洞，還能改變製程條件使孔徑在幾百奈米到數十微米變化。不過傳統的 BF 法是透過在固體基材上製備的，在一般的 PET、玻璃、矽等基材上通常孔洞只能出現在表面，水滴無法接觸到基材導致孔洞無法貫穿，目前有許多團隊已經透過改良 BF 製程及更換基材種類來得到穿孔薄膜。

2.3.1 製備方法

1. 改良傳統 BF 製程

一般想在固體基材上製備穿孔薄膜的核心概念就是使水滴的尺寸大於薄膜的厚度，目前主要有兩種做法，分別是降低高分子溶液濃度及在過程中減少溶液的量。Wu 等人⁶⁹發現太高的溶液濃度會使黏度太高阻止水滴往下發展，而使用相對較低濃度的高分子溶液 (1~2 mg/mL)可以在親水性基材上形成厚約 1 μm 的穿孔薄膜，如圖 2-17，因為親水性基材與水滴之間的親和力導致孔洞貫穿，另外他們也想透過這種概念拓展到更多元的基板上，利用旋塗法將親水性材料 (PAA)覆蓋在 PET 基材當作中間層，同樣能製備穿孔薄膜。Du 等人⁷⁰使用 3 mg/mL 之 SIS/CS₂ 滴鑄在玻璃基材上，等到水滴凝結至溶液上使其混濁後再利用微量注射器從邊緣將高分子溶液吸出，此時水滴會隨著溶液降低而沉降接觸到基材，流程圖



如圖 2-18，最終製備出厚約 2 μm 之穿孔薄膜。

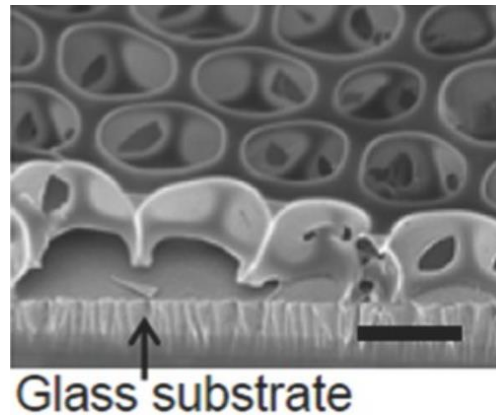


圖 2-20 1.5 mg/mL PS- b -PDMAEMA/ CS_2 在玻璃基材上之 SEM 截面圖 ⁶⁹

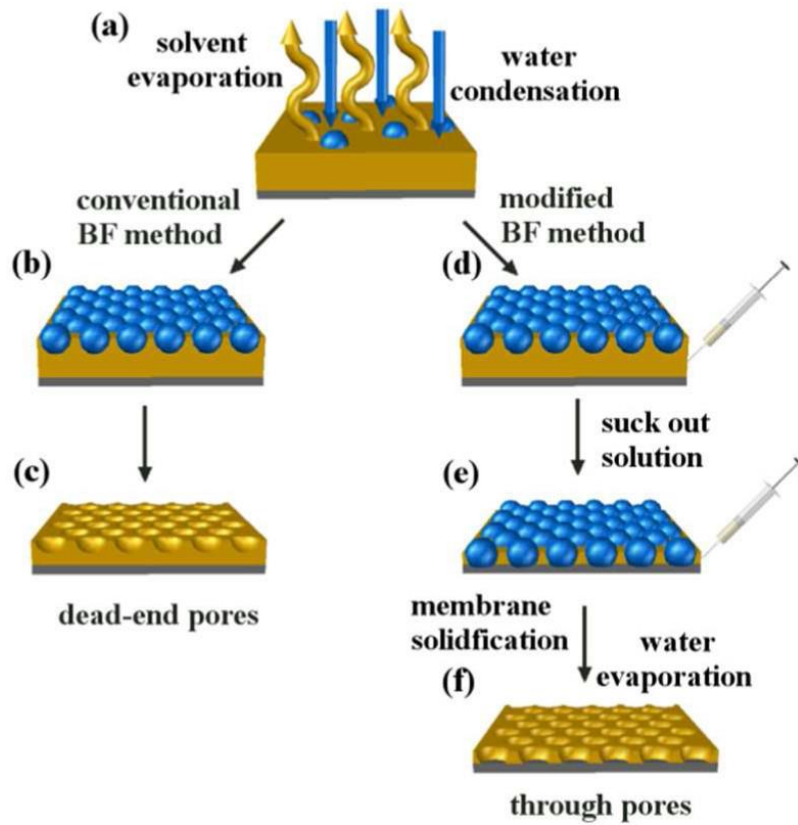


圖 2-21 特殊 BF 製程示意圖 ⁷⁰

2. 水基材

高分子溶液可以在空氣/水界面上鋪平，製備非常薄的高分子薄膜，因此水當作基材的優點除了能夠使孔洞穿透以外還可以將膜輕鬆地轉移到任何基材上，過程如圖 2-19，Nishikawa 等人¹¹ 使用兩親性高分子研究不同的水溫及滴鑄體積如何影響孔徑大小、薄膜厚度及面積。Ma 等人^{71, 72} 研究在水上製備有序穿孔膜並使用金奈米粒子 (AuNPs) 當作穩定劑，如圖 2-20。

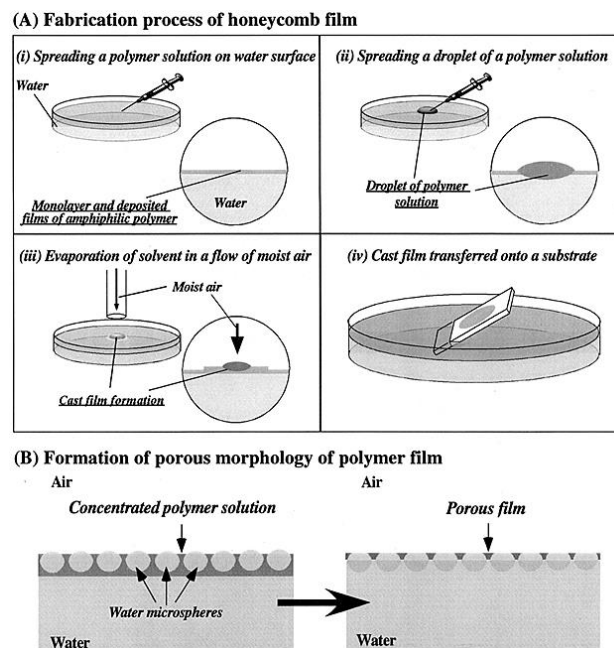


圖 2-22 水上 BF 法示意圖¹¹

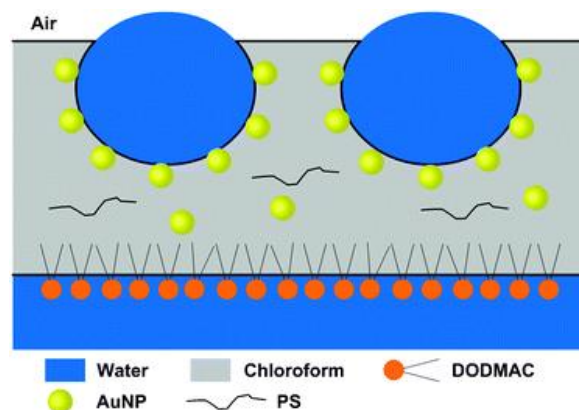


圖 2-23 AuNPs 在界面處作為穩定劑示意圖⁷²

3. 冰基材

Wan 等人⁷³ 研究使用冰當作基材可以產生相當大的溫度梯度，且減緩溶劑揮發速度，增加水滴排列時間，因此孔洞會比在水上製備時來的更規整，且在冰上高分子溶液會更容易鋪展，可以做出更大面積的膜，他們也提出了理論計算造成穿孔所需的臨界壓力，證明基材的表面張力對於穿孔的形成有很大的影響。另外只要將冰層當作中間層，待其融化後就能輕鬆的轉移薄膜至任何基材上⁷⁴，過程如圖 2-21。

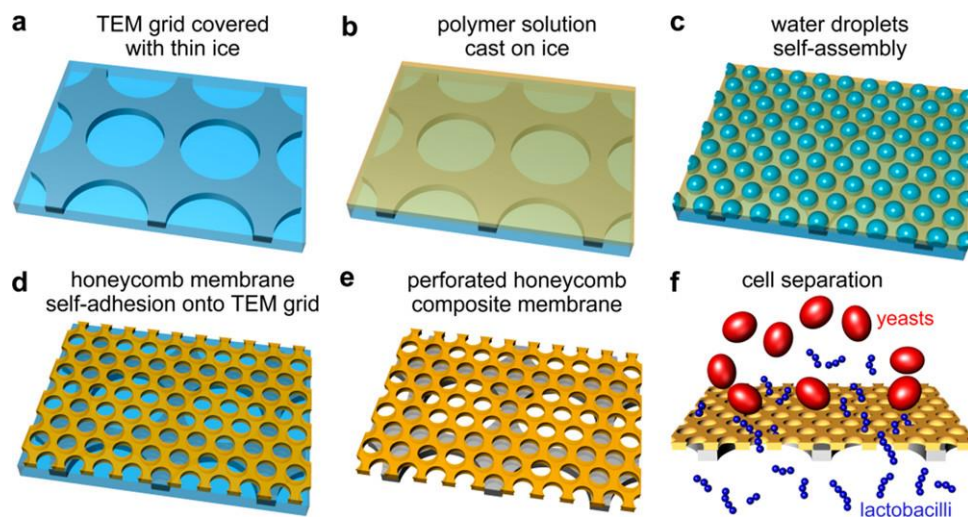


圖 2-24 冰上 BF 法免轉移製程示意圖⁷⁴

4. 網狀基材

Jun 等人⁷⁵ 將高分子溶液滴鑄在 PET 網狀基材上，於每個網格內形成穿孔薄膜，網狀結構有助於提升高分子薄膜的機械性質，有助於過濾應用。Mansouri 等人²⁶ 利用 BF 法配合浸鑄製程，使用尼龍網 (nylon mesh) 作為基材，浸至聚砜 (polysulfone) 溶液，並加入界面活性劑 P123 來穩定水滴，測試了不同的拉出速度、溶液組成等等如何影響孔徑、孔密度及穿孔率，最後成功使用穿孔薄膜對酵母菌進行過濾，薄膜外觀如圖 2-22。

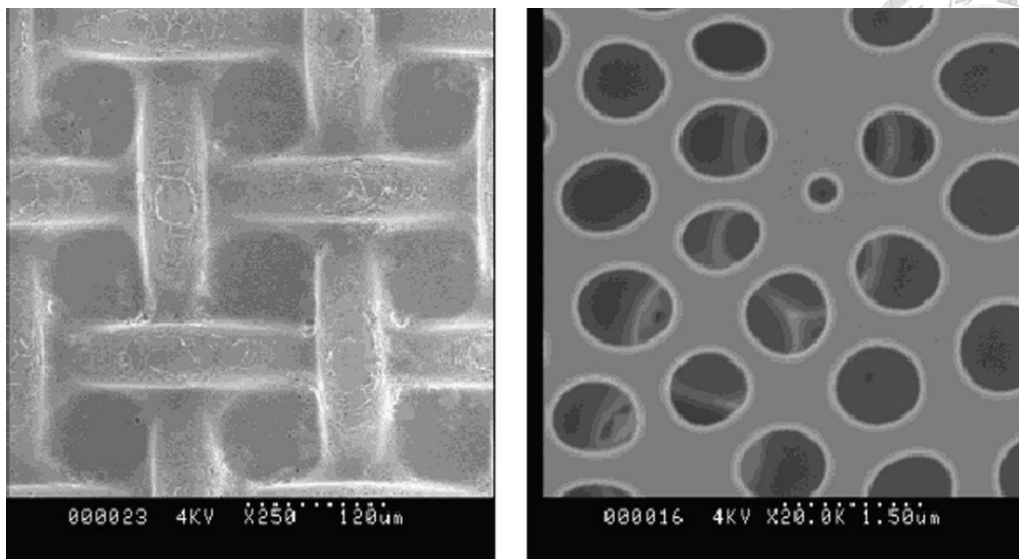


圖 2-25 P123/PSU 之薄膜 SEM 圖 ²⁶

2.3.2 應用

高分子多孔薄膜 (polymeric porous membranes, PPMs) 的功能性取決於它的孔隙率、孔徑、膜厚及孔連通性等等，而具有高通量、低操作壓力及低孔洞曲折率的垂直穿孔膜 (vertically-penetrative-pores, PPMVs) 作為最完美的分離理論模型 ⁷⁶，在隨著基礎理論及製程成熟發展，成功製備似乎不是這麼困難，BF 法就是目前最有前瞻性的方法之一，也使得穿孔薄膜的應用越來越受關注。

薄膜分離是以物理方法在氣相或液相中分離雜質，根據不同分離尺寸可分為：微米過濾 (Microfiltration, MF)、超過濾 (Ultrafiltration, UF)、奈米過濾 (nanofiltration, NF) 及逆滲透 (Reverse osmosis, RO)，其中 MF 的孔洞尺寸介於 0.1~10 μm ，可以過濾大部分微生物，例如：酵母菌、細菌等等，在水處理、細胞分離中極為重要，長期應用在民生、生技、醫藥及食品工業，而傳統的分離膜通常需要高的操作壓力 (0.1MPa)，然而微生物會因為受到高壓而在過濾時變形，有可能穿過比本身尺寸還小的孔洞 ⁷⁷，因此需要開發出一種低壓就能操作的薄膜。BF 法可以製備孔徑 0.2~20 μm 之窄尺寸分布且有序孔洞薄膜，並配合特殊製程或基材能使孔洞貫穿，已有許多團隊成功將其應用在污水過濾 ⁷⁸、顆粒 ^{70, 73, 79} 及細

胞分離^{69, 74, 80}，就算在極低的操作壓力甚至單靠重力的情況下也展現了良好的過濾效果，結果如圖 2-23 所示，除了能夠精確地將不同尺寸的微粒分離，通量的大小決定了過濾效率，通量可根據 Hagen–Poiseuille equation 進行預測⁸¹：

$$Q = N \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \mu L}$$
$$N = \frac{S \beta}{\pi r^2}$$

Q 為通量， r 為圓薄膜半徑， ΔP 為薄膜兩側壓力差， μ 為動黏度， L 為薄膜厚度， N 為單位面積的孔洞數量， S 為薄膜表面積， β 為孔密度。此公式假設流體是不可壓縮且為牛頓流體，並以層流(laminar flow)流動。

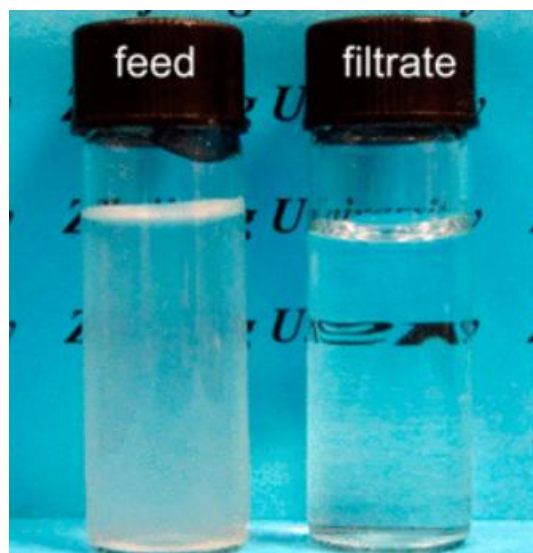


圖 2-26 酵母菌過濾前後示意圖⁷⁴

第三章 實驗內容



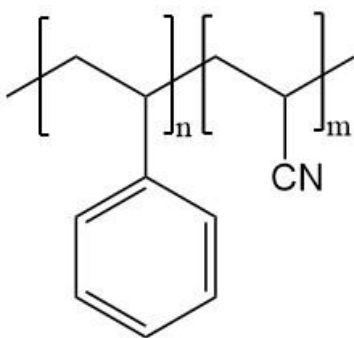
3.1 實驗材料

3.1.1 高分子

(1) 苯乙烯-丙烯腈共聚物 (Poly(styrene-co-acrylonitrile), SAN)

Sigma-Aldrich, $M_w \sim 165,000$ g/mol

Acrylonitrile 25 wt. %

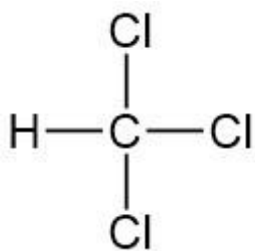


3.1.2 溶劑

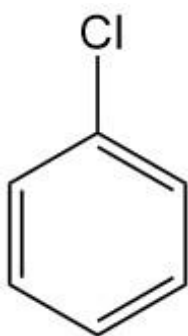
表 3-1 溶劑

名稱	簡稱	規格	製造廠商
Ethanol	EtOH	99.8 %	Sigma-Aldrich
Benzene	BZ	99.8 %	Sigma-Aldrich
Chloroform	CF	99.8 %	Macron
Chlorobenzene	CB	99.5 %	J.T. Baker
Dimethyl sulfoxide	DMSO	99.9 %	J.T. Baker

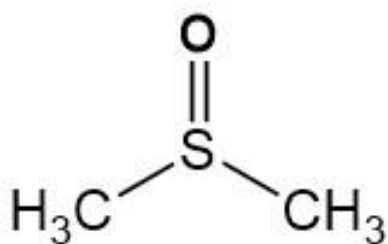
氯仿 (Chloroform, CF) :



氯苯 (Chlorobenzene, CB) :



二甲基亞砜 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) :





3.1.3 基材

(1) 鐵絲 (Iron wire)

規格: 直徑 0.3 mm

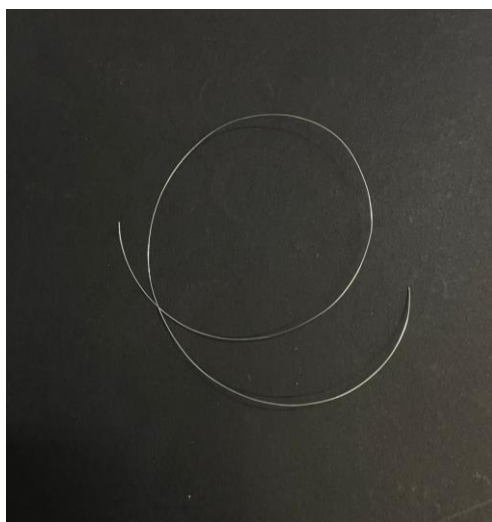


圖 3-1 鐵絲

3.2 浸鑄設備

表 3-2 浸鑄設備

設備名稱	製造廠商	型號/規格
3NM 步進馬達	台灣電驛科技有限公司	-
驅動器	台灣電驛科技有限公司	MM-20MR-6MT-450-FX-A
電源供應器	台灣電驛科技有限公司	LRS-100-24V
滑台	台灣電驛科技有限公司	CBX-1610-100MM



3.3 過濾設備

表 3-3 過濾設備

設備名稱	製造廠商	型號
StarTech 13mm 可拆式過濾器	鈺泰研究創新有限公司	Holder-13

3.4 實驗儀器及原理

表 3-4 實驗儀器

設備名稱	製造廠商	型號
場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)	JEOL	JSM-6700F
白金濺鍍機	JEOL	JFC-1600
粒徑分析儀 (DLS)	BI	90Plus
紫外-可見光光譜儀(UV-VIS)	JASCO	V-650

3.4.1 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)

電子顯微鏡的原理是由電子槍 (electron gun)產生電子發射，電子束打在樣品上產生交互作用再經由檢測器 (detector)及放大器 (amplifier)蒐集不同的電子訊號，最後送至顯像管上成像，一般常見的電子訊號有：二次電子 (secondary electrons)、背向散射電子 (backscattered electrons)、歐傑電子 (auger electrons)及 X 射線 (X-rays)等。

由於電子的波長遠小於光的波長，因此電子顯微鏡會比光學顯微鏡有更好的倍率及解析度，可以觀察到奈米尺寸的材料，是研究物質表面結構重要的工具，例如：材料的斷面、複合材料中添加物的分布、塗層的規整性等。

本研究使用之場發射掃描式電子顯微鏡型號為 JSM-6700F，在 10 kV 的電壓及 10 mA 之電流下使用，SEM 外觀如圖 3-2 所示。



圖 3-2 本研究使用之 SEM

3.4.2 白金濺鍍機

電子顯微鏡的原理需要電子與樣品表面有交互作用後能夠產生電子訊號，如果樣品本身導電性較差或是幾乎不導電的話，打在樣品上的電子將會累積在表面影響樣品的 SEM 觀測，為了避免此情況發生，通常會在使用 SEM 前將樣品濺鍍上一層白金，增加表面導電性。

漸鍍的操作其腔室必須要在真空環境下，將通入的氬氣 (Ar) 使用高電壓解離成電漿 (plasma)，對靶材進行撞擊，靶材的表面原子被擊出沉降在樣品上。影響漸鍍效果的參數最重要的是電流以及時間，電流會影響漸鍍顆粒大小，時間則會影響鍍層厚度，一般鍍層厚度約為 10 nm 有較好的導電效果，若太厚會影響表面觀測。本研究使用的漸鍍條件為電流 20 mA、漸鍍時間 80 秒，儀器外觀如圖 3-3 所示。



圖 3-3 本研究使用之白金濺鍍機



3.4.3 粒徑分析儀 (DLS)

動態光散射 (DLS)使用雷射光射入具有顆粒的溶液中，雷射光會因為撞擊到粒子而產生散射光，量測散射光隨時間變化再計算出粒子的粒徑分布。原理為溶液中的粒子會根據不同大小進行不同程度的布朗運動 (Brownian motion)，布朗運動是指粒子會在溶液中無規律的運動，小粒子布朗運動較快，量測到的散射光強度變動會較劇烈，大粒子布朗運動較慢，散射光強度則緩慢變化，再將這些變化值利用 Einstein-Stokes equation 就可以回推粒徑大小，其特點為測量簡單，適合分析奈米尺寸的顆粒，只需要知道溶劑本身的折射率與黏度即可，但若粒子粒徑太大 ($> 10 \mu\text{m}$ 以上)就會發生沉降影響布朗運動結果。

本研究使用的溶液為水，粒子為酵母顆粒，雷射光的波長為 660 nm。

3.4.4 紫外-可見光光譜儀(UV-VIS)

UV-VIS 可以分析材料的穿透、吸收、反射率，適用於光電、化工、材料等領域，其原理為光電效應 (Photoelectric Effect)，以紫外-可見光區域之電磁波當作光源照射到樣品時，物質分子或官能基會吸收特定波長的光源產生躍遷，得到吸收強度對波長的光譜，即為吸收曲線，可以確定化合物的結構或性質。

比爾定律 (Beer's Law)描述了光通過溶液的情形，當一平行單色光束照射溶液時，一部分光會被溶液吸收，另一部分被反射，其餘的光則穿透過溶液。將穿透後之光強度(I_t)與入射光強度(I_0)的比值定義為穿透率(Transmittance, %T)。溶液對光的吸收程度用吸收度 (Absorbance, A)表示。吸收度 A 定義為穿透率的負對數，即 $A = -\log T$ ，可以用此公式將 y 軸的數值互相轉換，得到吸收光譜或是穿透光譜。

3.5 實驗步驟

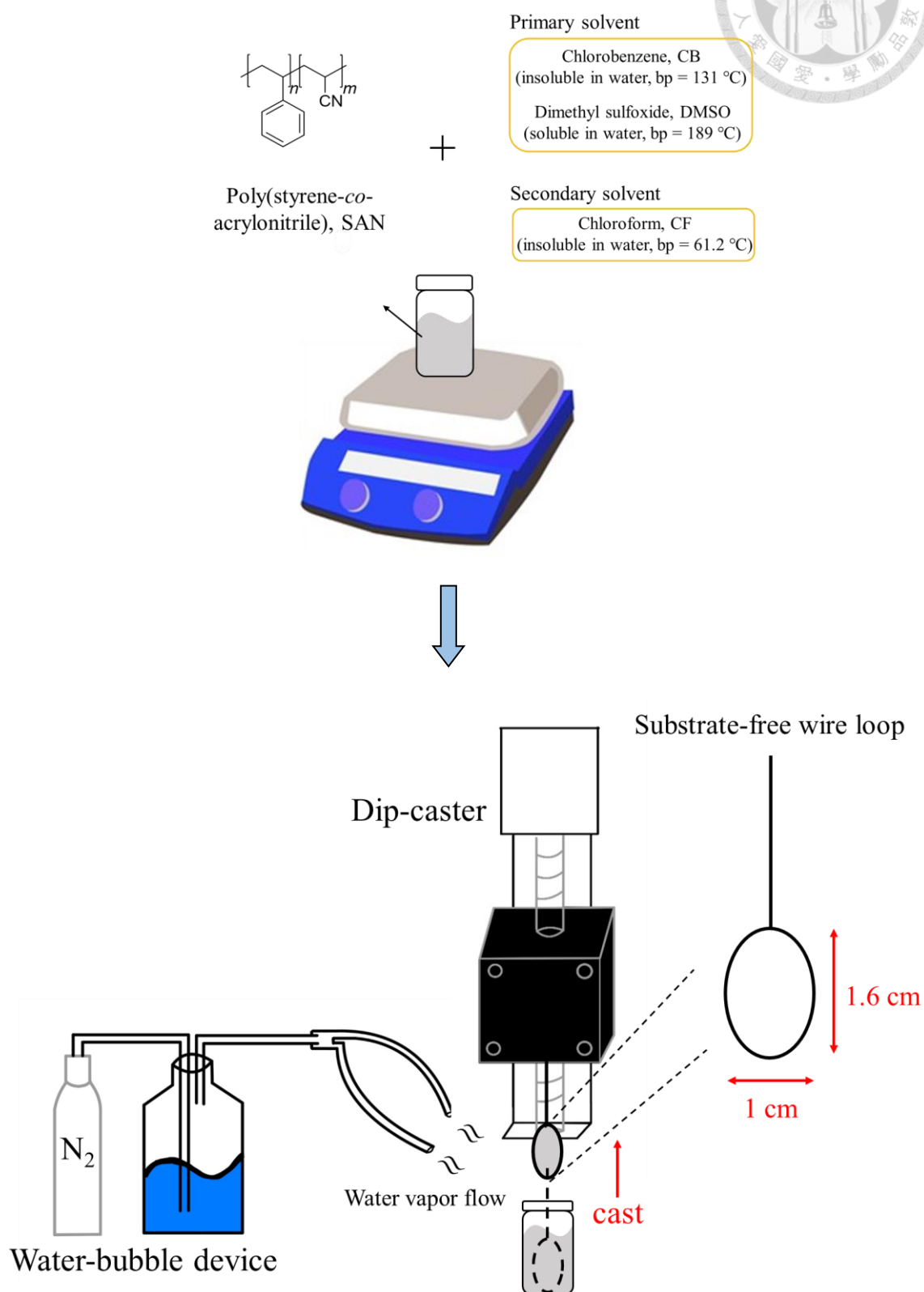


圖 3-4 實驗流程



3.5.1 製備高分子溶液

- (1) 將溶劑與高分子以特定比例配置。
- (2) 溶液中加入磁石，置於加熱攪拌器上，設定轉速為 300 rpm 攪拌 12 h 以上，獲得澄清的高分子溶液。
- (3) 將溶液放置防潮箱中保存以防 DMSO 吸收水氣，需要進行實驗時再拿出。

3.5.2 浸鑄條件設定

- (1) 線圈浸鑄速度若未特別註明，則固定為 5 cm/s。
- (2) 線圈底部至溶液表面的距離定義為工作距離 (work distance, WD)，若未特別註明，則固定為 2 cm。
- (3) 溫度未特別註明則固定在 23~26 °C。
- (4) 環境濕度若未特別註明則控制在 50 %RH。

3.5.3 製備高分子薄膜

- (1) 將鐵絲折為長 1.6 cm、寬 1 cm 之線圈，固定在黑色滑台上。
- (2) 溶液放至線圈下方，控制滑台以一定速度將線圈浸沒至溶液中 3 秒，再以一定速率拉出，溶液會殘留在線圈上。
- (3) 若使用靜態製程，線圈拉出後靜置乾燥一天。若使用動態製程，線圈拉出後馬上將氣流噴口根據不同氣流條件對準線圈，移除氣流後再靜置乾燥一天。

3.5.4 觀測薄膜結構

- (1) 製備薄膜 SEM 樣品

將線圈剪開並從薄膜上剪下要拍攝 SEM 之區域，截面則是使用鑷子將薄膜撕下，取得斷面。



(2) 孔徑及孔隙率測量

利用軟體 Image J，匯入表面孔洞之 SEM 圖，使用 Threshold 功能調整對比，將孔洞區域反白，即可算得每個孔洞直徑及孔隙率。

3.5.5 純水通量測試(重力)

- (1) 撕一條透明膠帶，用 3 mm 之打洞機在中間打孔，再將其剪成直徑為 13 mm。
- (2) 將薄膜上要過濾之區域從線圈取下，貼至膠帶並覆蓋 3 mm 孔洞。
- (3) 將過濾薄膜放至可拆式過濾器中。
- (4) 將針筒與過濾器連接，針筒內注滿高 11 cm 之水，僅靠重力進行通量實驗。
- (5) 等待水從過濾器流出後，維持 11 cm 之水柱壓力，收集每 10 分鐘流出之水量，換算為體積，即可得到通量。

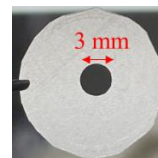
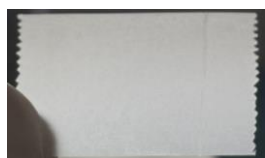


圖 3-5 有孔膠帶

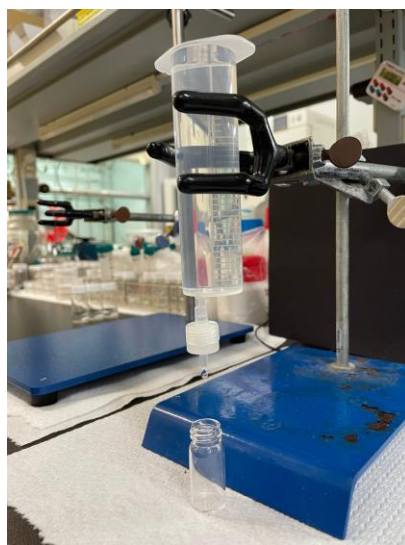


圖 3-6 純水通量實驗裝置



3.5.6 酵母過濾測試

- (1) 按照 3.5.5 步驟 1、2、3 得到過濾薄膜。
- (2) 配置濃度為 0.15 mg/mL 之酵母溶液，溶液成混濁狀。
- (3) 使用 5 mL 針筒吸取酵母溶液，並將針筒與過濾器結合。
- (4) 使用 5 N 定力推動針筒進行過濾。
- (5) 過濾期間，每 10 秒收集一次濾液並秤重，換算為體積可得過濾時的通量。

3.5.7 酵母殘留測定

(1) 粒徑分析儀 (DLS)

收集完約 3~4 mL 濾液後，將濾液與未過濾前之酵母溶液進行 DLS 測定，測得散射強度，定義未過濾前酵母液之散射強度為 I_0 ，濾液之散射強度為 I ，即可得相對散射強度(I/I_0)。

(2) 紫外-可見光光譜儀 (UV-VIS)

收集完約 3~4 mL 濾液後，將濾液進行 UV-VIS 測定，測得波長為 660 nm 之溶液穿透率 (T)。配置 0.15、0.1、0.05、0.01、0.005 mg/mL 之酵母溶液，分別進行 UV-VIS 測定，可得到 5 組在波長為 660 nm 之溶液穿透率，利用酵母溶液濃度對穿透率作圖即可得檢量線，如圖 3-7 所示，進行 fitting 後將濾液之穿透率代入即可得濾液中酵母殘留濃度。

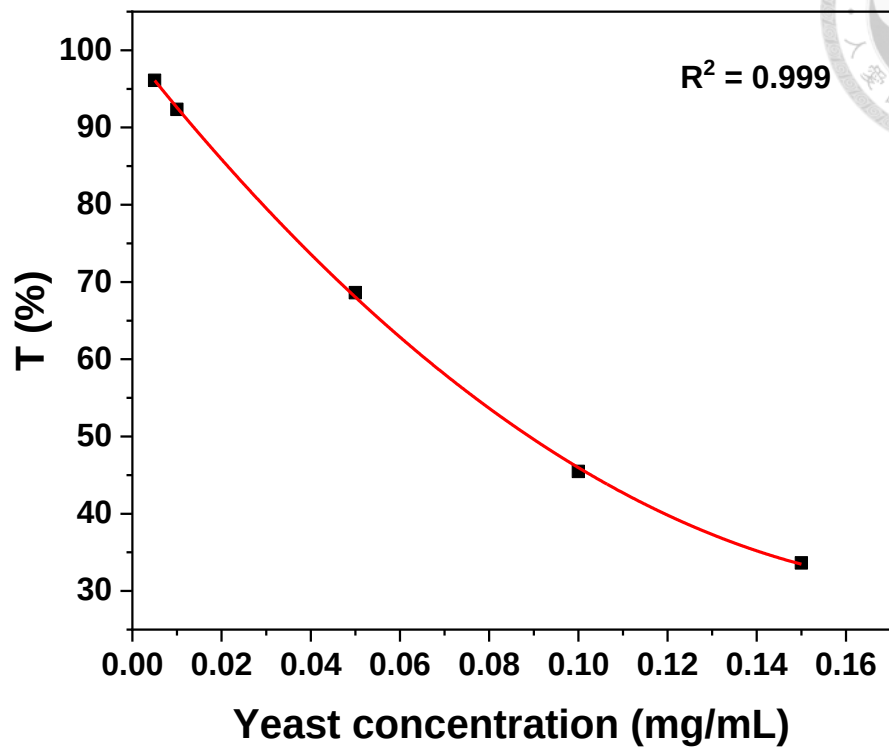


圖 3-7 酵母濃度與穿透度之關係

第四章 實驗結果與討論



4.1 穿孔薄膜製備

BF 法配合特殊基材製備的穿孔薄膜底部都需要支撐且厚度僅 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ，所以我們的目標是要製備獨立式 (不需支撐基板) 的穿孔薄膜，並能進行過濾應用，孔洞尺寸能越均一、孔隙率越高越好，以提升過濾效率，而本實驗室先前在靜電紡絲中使用水溶性溶劑輔助呼吸圖法 (WMSBF) 製備巨孔纖維¹²，WMSBF 機制已在章節 2.2.4 中討論過，我們認為可以將此原理套用在穿孔薄膜的製備上，本研究同樣延續使用 SAN 高分子為主要研究系統，考量到傳統 BF 法都是利用滴鑄高分子溶液在固體基材上製備薄膜，因為單面揮發的緣故，只有一邊會有孔洞產生，我們想出新的替代基材與製程，將鐵絲摺成橢圓線圈使其可以順利進入樣品瓶，製程為浸鑄 (dip-casting) 方式，當線圈浸泡至高分子溶液中拉起後，溶液會殘留在鐵絲線圈中，類似吹泡泡的過程，非常簡易，如此一來薄膜可當作獨立膜且溶液兩面都能接觸到空氣並揮發，避免只有一端產生孔洞，再藉由 WMSBF 機制穿孔，當較低沸點溶劑先揮發後，水滴凝結在表面，內部的親水性溶劑會進入到水滴中幫助其成長並發生相分離，形成溶劑富相與高分子富相，溶劑富相隨溶水溶劑不斷擴散成長，最終形成穿孔，過程如圖 4-1。

後續的討論中，我們將嘗試不同實驗條件，例如：溶劑組合、溶劑比例、氣流速度、環境濕度、高分子濃度等等，研究上述變因對薄膜孔徑、孔隙率、厚度甚至穿孔性的影響，找出最適合的製備條件。本文中的孔隙率 (porosity) 代表表面上每單位面積的孔洞面積占比，與內部的孔無關。

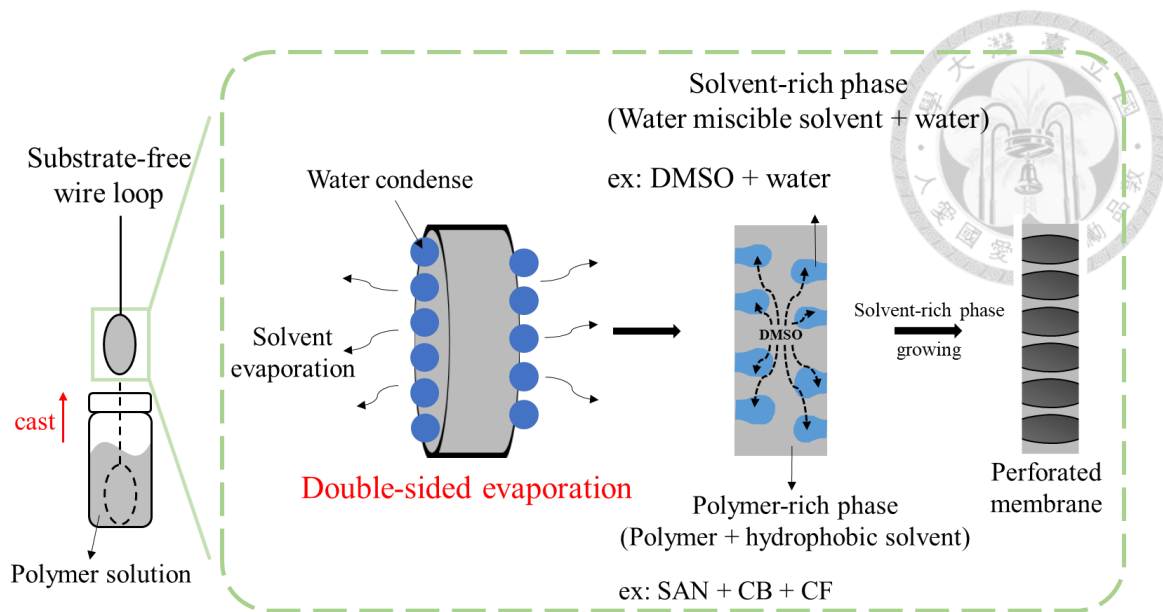


圖 4-1 水溶性溶劑輔助之呼吸圖法機制示意圖

4.1.1 實驗樣品命名

本小節使用不同溶劑及比例，為了方便說明，用代號將樣品命名，命名規則由下表 4-1 所示。以 SAN 高分子濃度 300 mg/mL、溶劑比例 CB/CF/DMSO = 6/1/3 (v/v)、添加 1.25 %水為例，表示為 SAN300CB6CF1DMSO3W1.25，SAN 後面數字代表高分子濃度 (mg/mL)，CB、CF、DMSO 為使用之溶劑，溶劑後面數字分別為溶劑體積比，添加水用 W 表示，W 後面數字為額外添加水量占原溶液多少體積百分比。

表 4-1 實驗樣品命名

Sample name	Polymer		Solvent	Solvent ratio (v/v)	Water content (%)
	Polymer	concentration (mg/mL)			
SAN300CF9DMSO1	SAN	300	CF/DMSO	9/1	0
SAN300CB7DMSO3	SAN	300	CB/DMSO	7/3	0
SAN300CB6CF1DMSO3	SAN	300	CB/CF/DMSO	6/1/3	0
SAN300CB6CF1DMSO3W1.25	SAN	300	CB/CF/DMSO	6/1/3	1.25



4.1.2 溶劑測試

因為水溶性溶劑輔助之呼吸圖法 (WMSBF) 需要使用較低沸點不溶水溶劑及高沸點溶水溶劑，故需挑選適當的溶劑，本章節針對不同溶劑對 SAN 的溶解程度以及溶劑的水溶性做測試。將 1 mL 溶劑中添加 300 mg 高分子，用磁石在室溫攪拌 12 小時，溶液呈現澄清透明代表此溶劑為該高分子的良溶劑，溶液若呈現混濁狀，再以加熱的方式繼續攪拌，還未溶解的話則將此溶劑視為非溶劑，測試結果如表 4-2。

表 4-2 溶劑性質與 SAN 溶解度

Solvent	Boiling point (°C)	ϵ , Dielectric constant	Water	SAN
CF	61.2	4.81	8 g/L	++ ^a
Benzene	78.3	2.27	1.8 g/L	++
EtOH	78.4	22.4	miscible	- ^b
CB	131	5.62	0.5 g/L	++
DMSO	189	46.6	miscible	++

^a++, soluble at room temperature

^b-, insoluble at heat



4.2 尋找穿孔最佳條件

4.2.1 溶劑組合及比例

本實驗室先前利用靜電紡絲配合 WMSBF 法製備巨孔纖維時，CB/DMSO 的溶劑組合為最佳的，但因為抽絲過程絲為微米等級的，溶劑揮發速度極快可以使其凝聚水滴並產生巨大孔洞，然而我們不確定此溶劑系統能否直接套用在雙面揮發的線圈浸鑄製程上，因此本小節選用 CB/DMSO 以外，還選用不同的溶劑組合，探討高分子 SAN 在不同溶劑及比例對於穿孔孔洞形成的可行性，找出最佳的溶劑組合及比例。由於溶劑沸點需一高一低，所以我們歸類了低、中、高三種沸點溶劑，低沸點選用 CF, EtOH 及 BZ，中沸點選用 CB，高沸點則是 DMSO，將依照低低、低高、中高及低中高沸點的溶劑搭配，較高沸點溶劑必須要是親水性，探討的溶劑組合分別有 CF/EtOH、CF/DMSO、BZ/DMSO、CB/DMSO、CB/CF/DMSO 共五組，並將 SAN 濃度固定為 300 mg/mL，環境濕度 RH 為 60%，線圈的拉起速度為 5 cm/s，為避免成膜失敗，我們採用氣流輔助（動態製程），線圈拉起後以小型電風扇施加風速 3 m/s 使其加速揮發，以確保穩定的成膜，製程如圖 4-2。

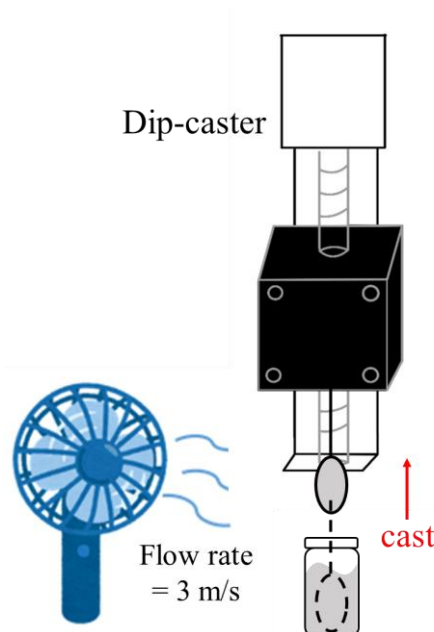


圖 4-2 浸鑄製程配合小型風扇施加風速 3 m/s 之示意圖

(1) 較高沸點親水性溶劑之選擇

首先我們先透過比較 CF/EtOH 及 CF/DMSO 來選擇較合適的親水性溶劑，更詳細的溶劑比例實驗結果可參考附錄一 (圖 S-2、圖 S-4)，這裡只用溶劑比為 9/1 進行討論，氯仿 (CF) 為 SAN 之良溶劑，具有不溶水、低沸點 (61.2 °C) 且揮發性極強，是 BF 法常用的溶劑之一，乙醇 (EtOH) 為 SAN 之非溶劑，能與水混溶，其沸點 (78.4 °C) 略高於氯仿，DMSO 為高沸點親水性溶劑，沸點為 189 °C，是 SAN 良溶劑。SEM 如圖 4-3，觀察 SAN300CF9EtOH1 (圖 4-3-(a))，薄膜厚度為 20 μm 以上，線圈上的液膜兩側受到風的影響，沸點較低的 CF 會先揮發，使溶液表面溫度快速下降至露點溫度，空氣中的水氣會凝結至兩面液膜上，待乾燥後在薄膜表面上留下孔洞，然而截面圖顯示兩側雖有孔洞產生，但並沒有深入成長，僅表面有孔洞，與 BF 法類似，我們認為是 CF 及 EtOH 揮發性高導致液膜太快固化，孔洞無法往內生長。觀察 SAN300CF9DMSO1 (圖 4-3-(b))，發現孔洞有往內生長的趨勢，是因為 DMSO 的揮發性較弱，液膜內部並不會這麼快固化，此時 DMSO 有時間進入到水滴中幫助往內生長，所以我們認為 DMSO 是較好的親水性溶劑選擇，但較低沸點溶劑 CF 因為易揮發的特性，可能會使液膜太快固化，影響孔洞的發展，因此繼續嘗試其他溶劑組合。

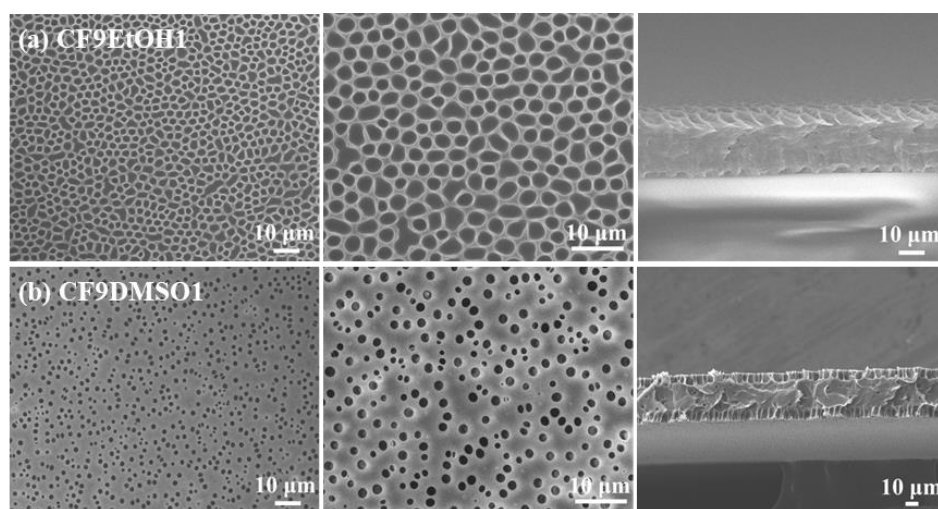


圖 4-3 (a) SAN300CF9EtOH1、(b) SAN300CF9DMSO1

(2) 較低沸點不溶水溶劑之選擇

前面已經得知 DMSO 為較佳的親水性溶劑選擇，再來我們將探討 CF/DMSO、BZ/DMSO、CB/DMSO 來選擇最佳的較低沸點不溶水溶劑，更詳細的溶劑比例實驗結果可參考附錄一 (圖 S-4、圖 S-6)，這裡只先討論溶劑比為 9/1，CF、BZ、CB 沸點分別為 61.2、78.3、131 °C，皆為 SAN 良溶劑，SEM 如圖 4-4，可以發現隨較低沸點溶劑的沸點上升，表面孔洞數量變少，孔隙率下降，是因為溶劑沸點提高，揮發性變差，導致空氣中水氣凝結至液膜上的驅動力降低，而每個水滴可視為孔洞的成核點，所以水滴數量降低的話表面孔隙率也會下降。截面圖可看出隨溶劑沸點提高，厚度下降，薄膜(a)、(b)、(c)厚度分別為 35.2、17.1、4.5 μm ，這是因為相分離後富高分子相中的溶劑揮發較慢，減緩高分子析出固化的速度，線圈上的液膜在固化前有更多的時間受到重力影響向下流動，導致厚度下降，雖然三者的孔洞在 DMSO 的幫助下皆有往內延伸，但 CF/DMSO 及 BZ/DMSO 系統因為厚度太厚，兩側的孔洞離得太遠，穿孔性不佳，由上述結果我們認為 CB/DMSO 是最具有穿孔潛力的溶劑組合，接下來我們將詳細探討 CB/DMSO 溶劑比例對薄膜型態的影響。

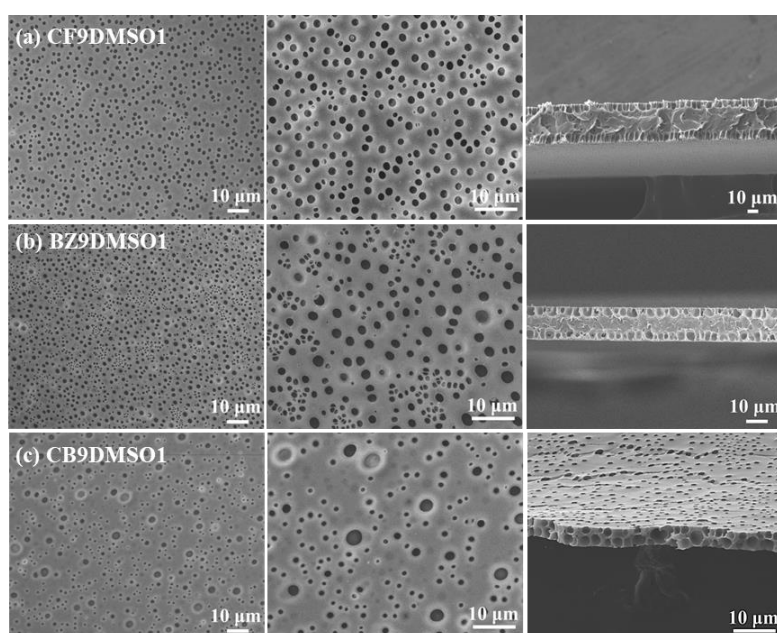


圖 4-4 (a) SAN300CF9DMSO1、(b) SAN300BZ9DMSO1、(c) SAN300CB9DMSO1

(3) CB/DMSO 溶劑比例影響

我們已經找出 CB/DMSO 是最佳的溶劑組合，從 WMSBF 法可知 (圖 4-1)，深入的孔洞是由富溶劑相 (DMSO + 水) 揮發後所產生的，所以溶劑的量勢必影響孔洞樣貌，在此我們將探討不同比例之 CB/DMSO，分別為 9/1、8/2、7/3、6/4。薄膜外觀如圖 4-5，皆為不透光薄膜，SEM 如圖 4-6 所示，薄膜厚度皆在 10 μm 以內，觀察 SAN300CB9DMSO1 (圖 4-6-(a))，發現表面雖然有孔洞，但較稀疏，截面圖顯示孔洞雖然有深入，但不足以穿孔，我們認為是 DMSO 的比例太少使水滴深入成長受限。觀察 SAN300CB8DMSO2、SAN300CB7DMSO3 (圖 4-6-(b)(c))，發現 DMSO 影響孔隙率，其比例上升時孔隙率變高，可能是 DMSO 與水之間的吸引力強，可以誘導更多水氣凝結，每個水滴可視為孔洞的成核點，所以孔隙率上升，更多的 DMSO 也能形成更大的富溶劑區，造成孔洞更深入，但可惜的是兩側孔洞中間仍隔著一層高分子。觀察 SAN300CB6DMSO4 (圖 4-6-(d))，當 DMSO 比例太高時，孔洞間的界線變得不明顯，不再是獨立的孔洞，所有孔洞像隧道一樣連通，是因為水滴在發展過程中有聚集的趨勢，截面中間則出現密集小孔，屬於 VIPS 的現象。我們認為 CB/DMSO 系統中，因為 6/4 時 DMSO 比例太高導致孔洞合併，對於要利用尺寸選擇性來分離顆粒的薄膜來說是不適合的，所以 7/3 的比例是最佳的。

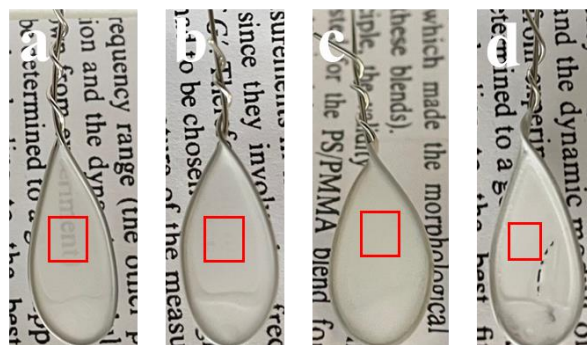


圖 4-5 薄膜外觀 (a) SAN300CB9DMSO1、(b) SAN300CB8DMSO2、(c) SAN300CB7DMSO3、(d) SAN300CB6DMSO4

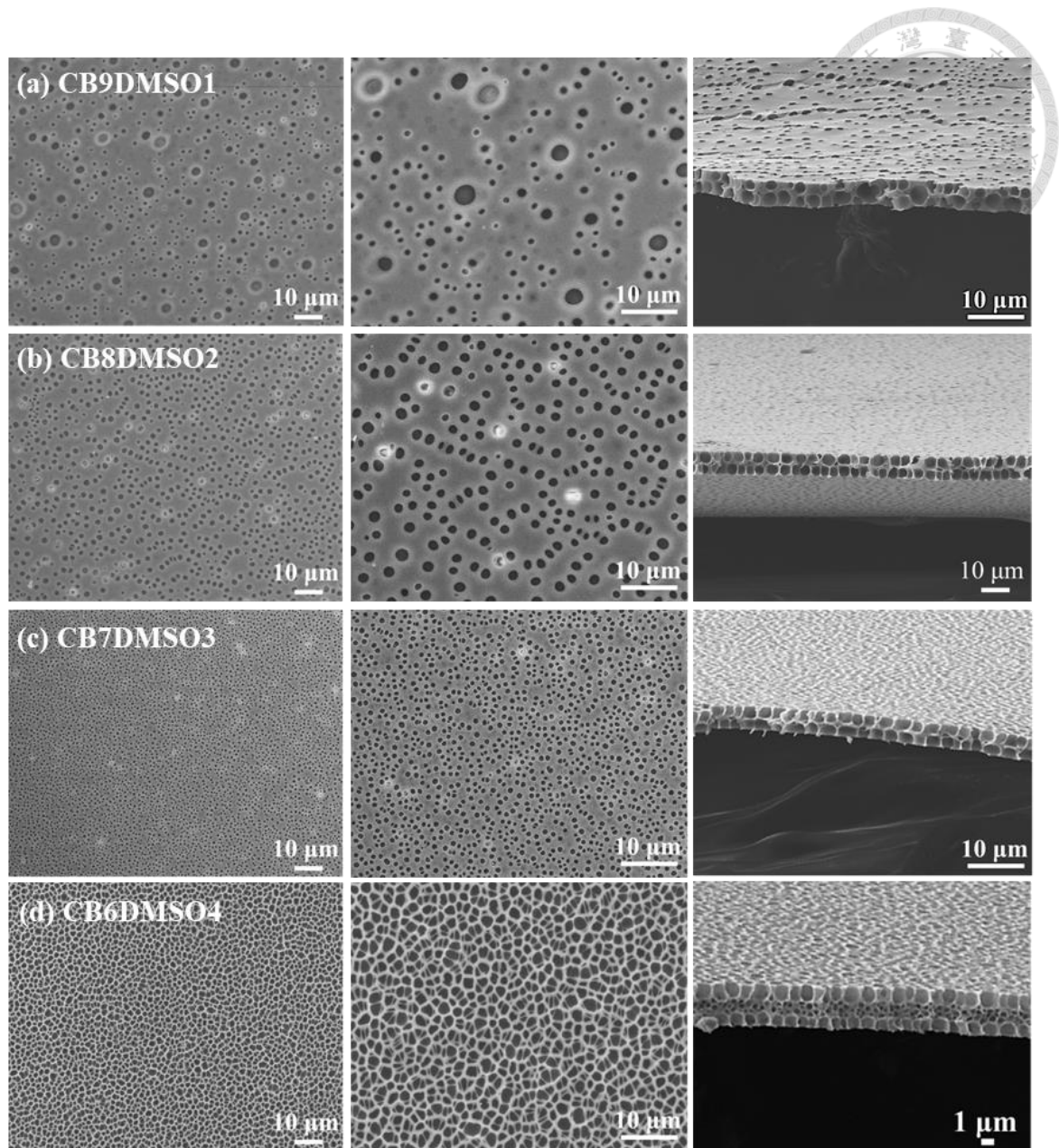


圖 4-6 (a) SAN300CB9DMSO1 、(b) SAN300CB8DMSO2 、
(c) SAN300CB7DMSO3 、(d) SAN300CB6DMSO4

(4) 加入 CF 溶劑影響

在 CB/DMSO 的系統中 (圖 4-6)，已經知道 DMSO 影響孔隙率，並以 7/3 為最佳比例，然而其表面孔洞排列及密集度並沒有達到像 BF 法一樣規整，我們認為可能是 CB 及 DMSO 的揮發性太低，因此我們嘗試在 CB/DMSO 系統中加入少量 BF 法常用的高揮發性溶劑 CF，最佳比例為加入 10%，並減少 10 %之 CB，其餘比例於附錄一中探討，設法增加一點揮發性，如果表面溫度低於露點溫度越多，水滴成核會更多，或許水滴密集到一定程度後會發生自組裝排列，變得密集且排列整齊。薄膜外觀如圖 4-7，薄膜都不透光，SEM 如圖 4-8，加入 CF 後因為揮發性提升，孔洞排列與密集度有明顯改善，但仍無法穿孔，我們認為是高氣流 3 m/s 下溶液的快速揮發導致孔洞無法深入成長，故後續將會使用 CB6CF1DMSO3 的溶液系統討論不同流速對薄膜型態影響。

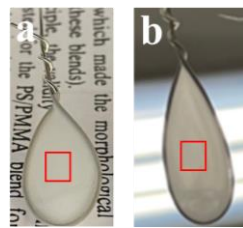


圖 4-7 薄膜外觀 (a) SAN300CB7DMSO3、(b) SAN300CB6CF1DMSO3

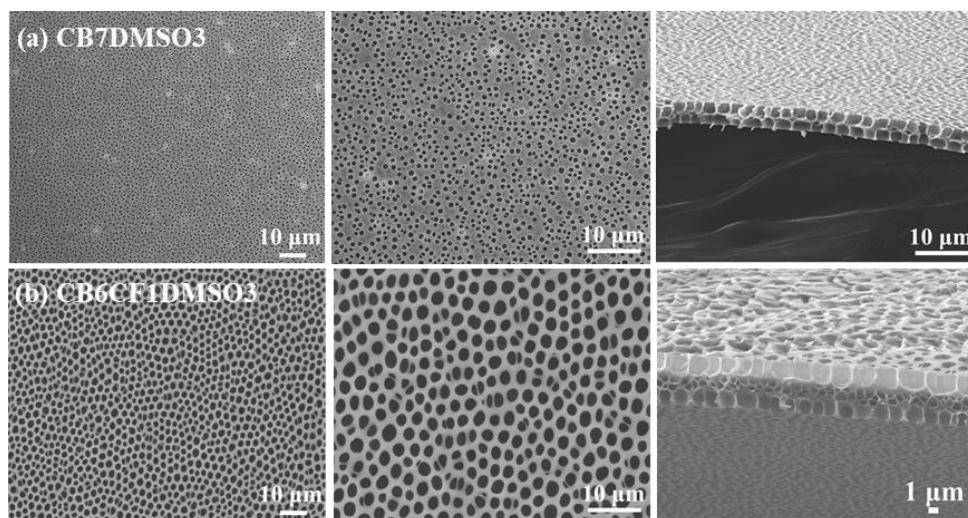


圖 4-8 (a) SAN300CB7DMSO3、(b) SAN300CB6CF1DMSO3



4.2.2 氣流速度

在上一小節選擇較低沸點不溶水溶劑時 (圖 4-4)，我們發現溶劑的揮發性很大程度影響薄膜的孔洞、厚度甚至影響穿孔的可行性，而氣流速度是影響溶劑揮發性很重要的因素，少了氣流影響將會大幅降低溶劑揮發性，或許能夠製備出穿透的孔洞，還能簡化製程，因此將在本章節中比較有無氣流對薄膜形貌的差異。

我們選用 SAN300CB6CF1DMSO3 作為溶液系統並改變氣流速度為 0、3、5 m/s 比較孔洞形貌。薄膜外觀如圖 4-9，選取紅框的區域拍攝 SEM，SEM 如圖 4-10，首先在流速為 0 m/s 時 (圖 4-10-(a))，展現極佳的穿孔且厚度達到 4 μm ，並確認了薄膜兩面的孔洞，如圖 4-11，兩面孔洞幾乎一樣，但表面孔隙率不高，因為揮發性減低使水氣更難凝結至液膜上，而光線在孔洞中行進時會受到干擾，因此外觀有部分區域呈現彩虹色 (圖 4-9-(a))。隨流速提升至 3、5 m/s (圖 4-10-(b)(c))，孔洞越密集且越整齊，是因為氣流會幫助溶劑揮發，使表面溫度降得更低，水氣凝結越多至液面上，形成密集小孔，然而流速越大薄膜厚度越厚，孔洞並沒有貫穿，因為揮發速率增加也代表液膜固化很快，水滴受到限制較難向內生長，而線圈上的液膜還來不及往下流就已經幾乎固化，導致有大量溶液停留在線圈上使薄膜變厚，讓兩側水滴更難接觸，影響光線的行進，無法穿透薄膜，因此外觀是不透光的 (圖 4-9-(b)(c))。總結以上，無氣流 0 m/s 是製備穿孔薄膜的重要條件，若給予太強烈的氣流使溶劑劇烈揮發，雖然孔洞很均一但薄膜會無法穿孔，在這裡我們已經能透過無氣流環境配合簡單的雙面溶液揮發浸鑄方法，經過幾秒鐘的製程就能一步製備厚度可達 4 μm 的獨立式穿孔薄膜，但表面孔隙率沒有有氣流輔助時來的高，因此將在後續章節中持續尋找最好的製備條件。

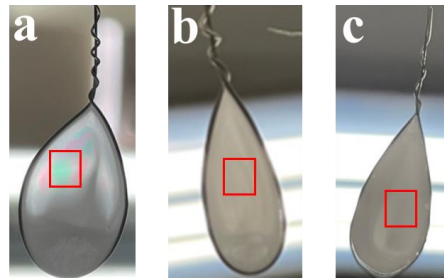


圖 4-9 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同流速下之薄膜外觀 (a) 0 m/s、(b) 3 m/s、(c) 5 m/s

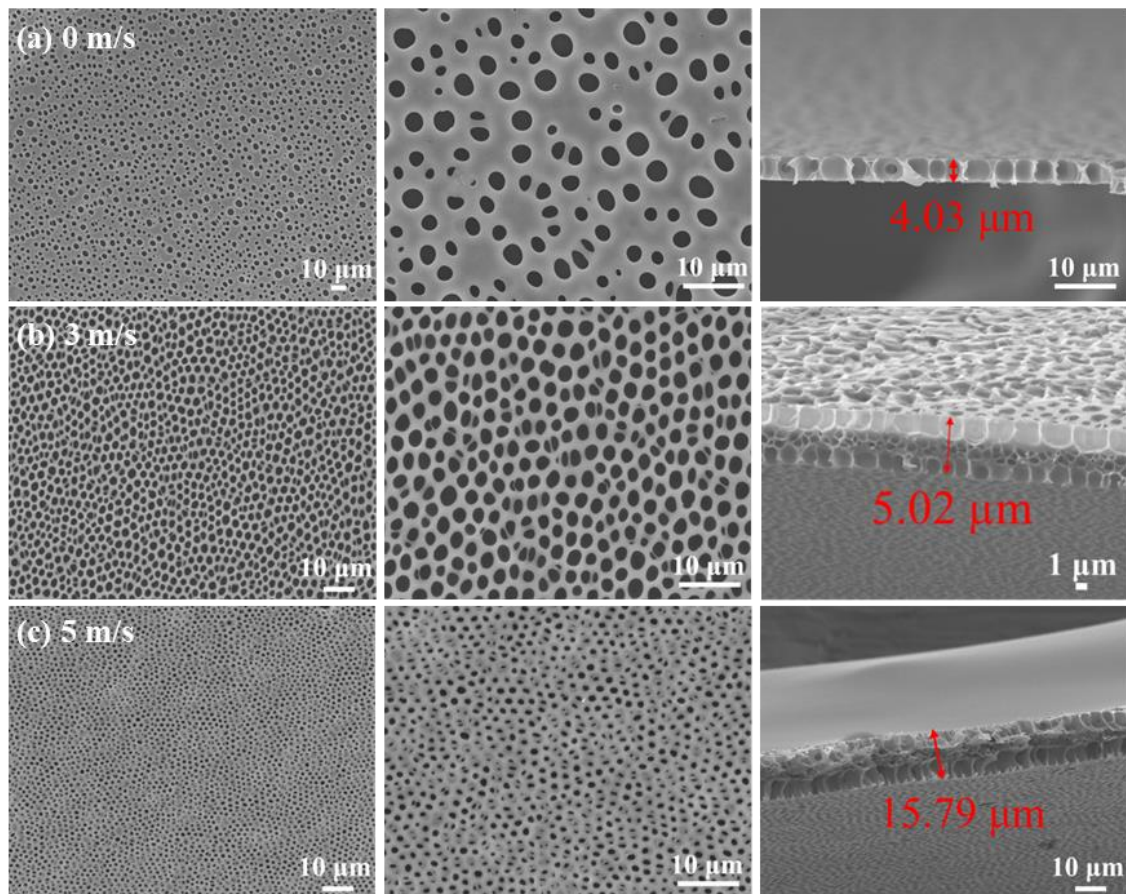


圖 4-10 SAN300CB6CF1DMSO3 - (a) 0 m/s、(b) 3 m/s、(c) 5m/s

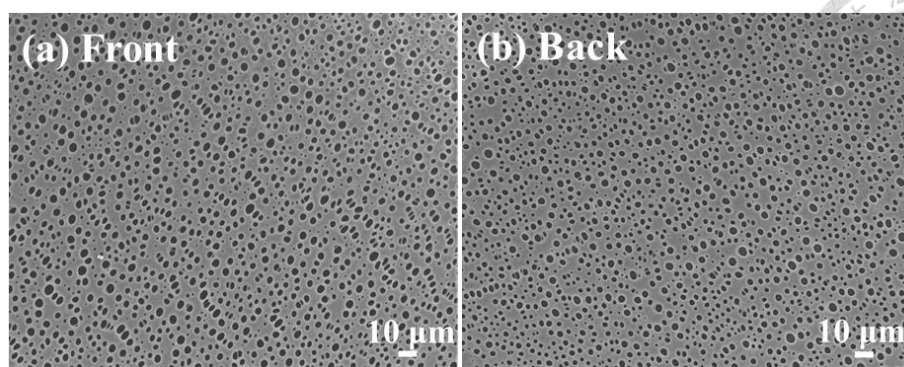


圖 4-11 0 m/s 下之 SAN300CB6CF1DMSO3 (a) 正面 (b)反面

4.2.3 高分子濃度

我們已經能在環境濕度 50%、無氣流下利用 SAN300CB6CF1DMSO3 製備出厚度為 4 μm 之穿孔薄膜，一般用 BF 法製備之薄膜厚度最多僅有 2 μm ，極為脆弱且下方需要支撐物，而厚度越厚的薄膜能有較好的機械性質，越有可能作為獨立膜使用，若使用高流速輔助成膜，造成的高揮發性可能會蓋過濃度的影響，甚至影響穿孔的判斷，因此我們將在無氣流下探討改變 SAN 濃度製備出更厚的薄膜能否一樣有穿孔的特性，並觀察孔徑及孔隙率變化，溶劑使用 CB/CF/DMSO 為 6/1/3，由於 CB6CF1DMSO3 系統在無氣流下 SAN 最低的成膜濃度須為 300 mg/mL，SAN 濃度為 250 mg/mL 時溶液因為黏度太低無法穩定成膜，有關黏度影響成膜性的探討可參考附錄二，因此我們探討的 SAN 濃度分別為 300、350、400 mg/mL。

薄膜外觀、SEM、孔徑分布如圖 4-12、圖 4-13、圖 4-14，SAN 濃度與孔徑、孔隙率關係如圖 4-15、圖 4-16。觀察 SAN350CB6CF1DMSO3 (圖 4-13-(b))，發現濃度提升後孔徑減小，薄膜厚度變厚，穿孔性變差，但仍有部分穿孔。觀察 SAN400CB6CF1DMSO3 (圖 4-13-(c))，發現孔徑又變更小，薄膜厚度更厚，但完全沒有穿孔。最後由孔徑分布圖 (圖 4-14)可看出分布隨濃度上升由寬變窄，也往左偏移，因此歸納出隨 SAN 濃度提高孔徑下降，均一性變好，趨勢

與提升環境濕度類似，雖然根據亨利定律 (Henry's law)可知溶質濃度提高會降低溶劑揮發速率，使水滴生長時間變長，有利水滴尺寸成長，但我們認為在高濃度的系統中高分子析出固化的快慢才是主導水滴成長的關鍵因素，高濃度的 SAN 在水進入系統後會比低濃度還快析出而相分離，會較快固化使水滴的生長受限，因此孔徑變小。雖然提升 SAN 濃度其薄膜厚度從原本的 4 μm 變為 7 μm ，讓孔徑變小且較均一，但穿孔性逐漸變差，所以最佳的 SAN 濃度仍是 300 mg/mL。

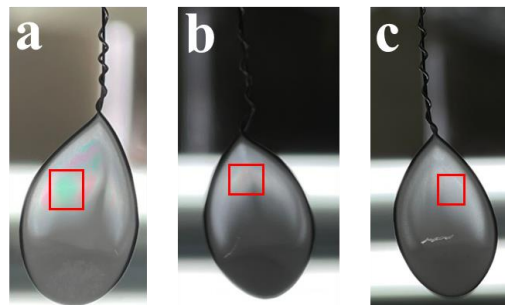


圖 4-12 靜態製程下 CB6CF1DMSO3 在不同 SAN 濃度之薄膜外觀 (a) SAN300、
(b) SAN350、(c) SAN400

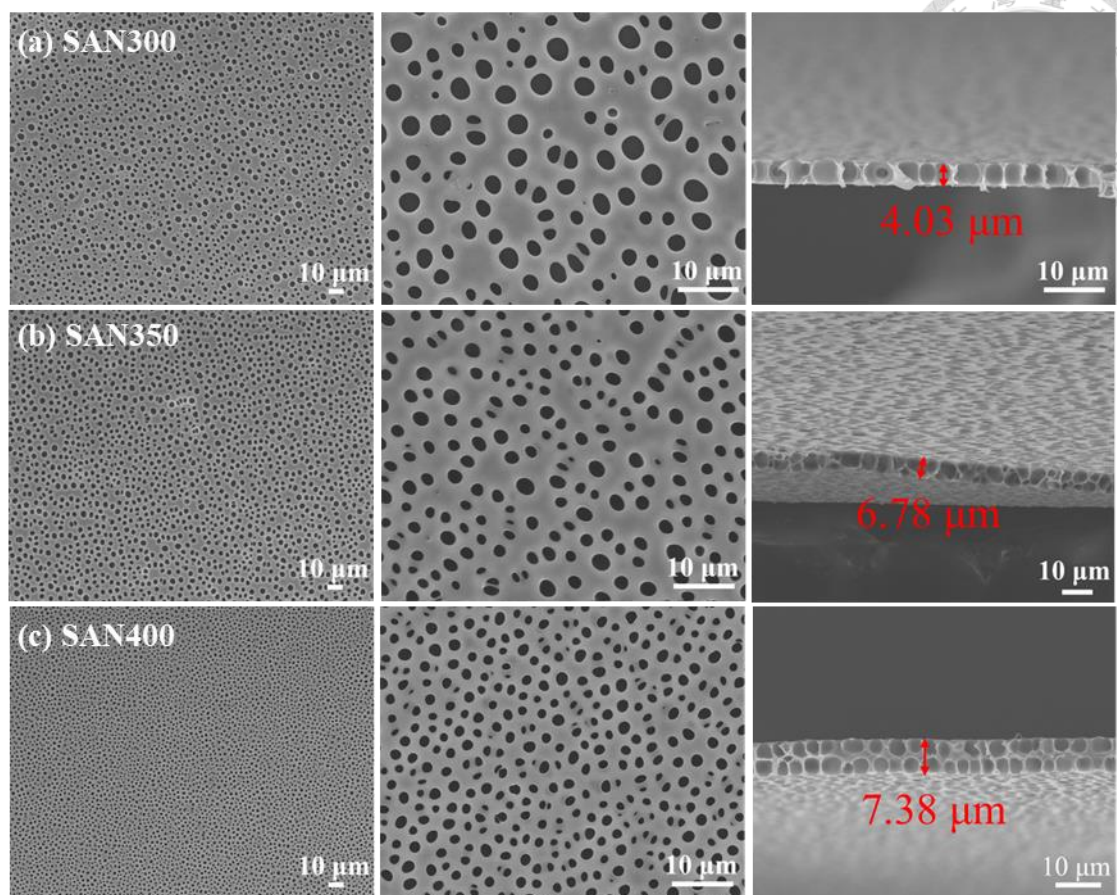
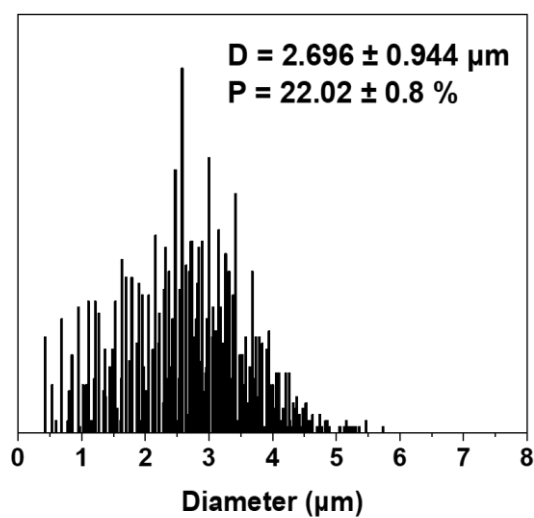


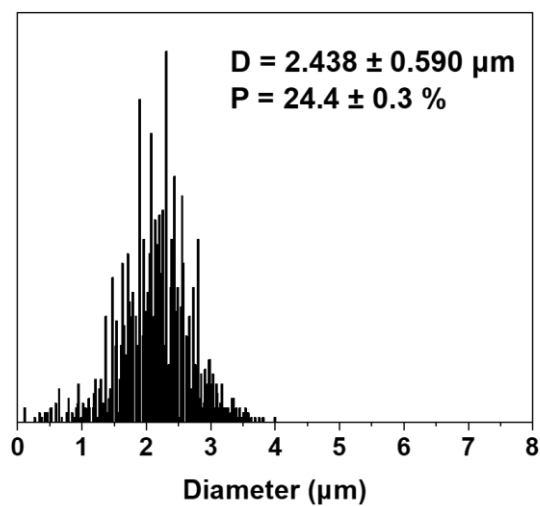
圖 4-13 (a) SAN300CB6CF1DMSO3、(b) SAN350CB6CF1DMSO3、(c) SAN400CB6CF1DMSO3



(a) SAN300



(b) SAN350



(c) SAN400

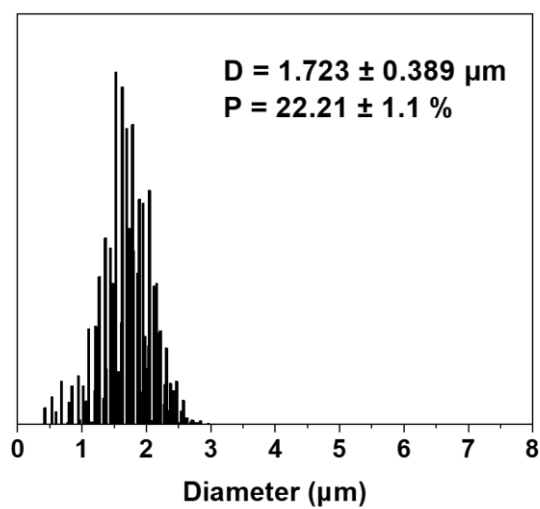


圖 4-14 不同高分子濃度之孔徑分布

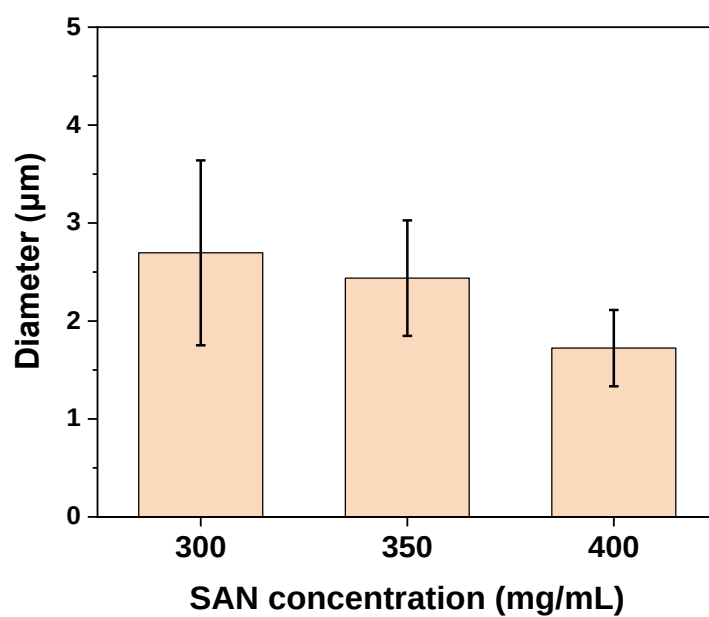


圖 4-15 不同高分子濃度下孔徑變化

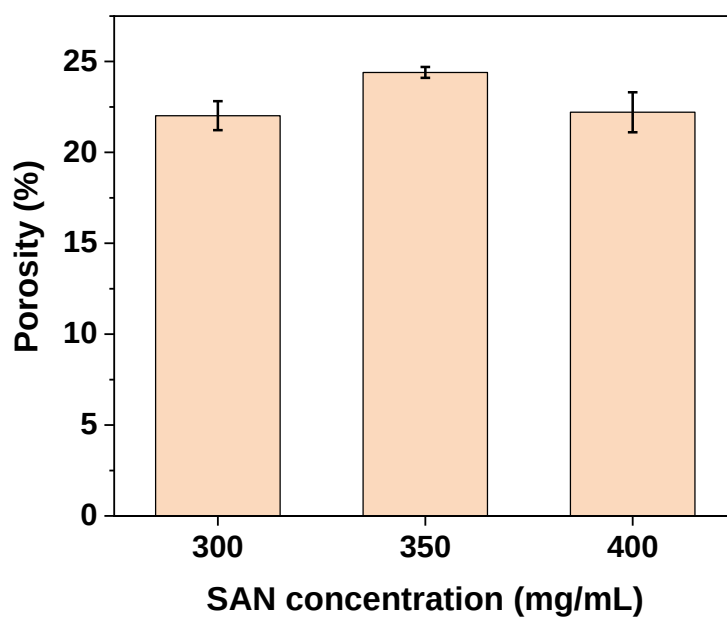


圖 4-16 不同高分子濃度下孔隙率變化



4.2.4 環境濕度

在成膜過程，溶液中較低沸點溶劑先行揮發，使溶液表面降至露點溫度以下，環境中水氣開始凝結成水滴至表面，內部之親水性溶劑 DMSO 會進入水滴混合，由於水為 SAN 高分子之非溶劑，是引發系統相分離的關鍵，而水滴又是由環境中的水氣凝結，所以環境溼度是影響薄膜型態的重要因素，本章節探討 SAN300CB6CF1DMSO3 在無氣流下，環境濕度為 50、75 及 90%RH 對於薄膜孔徑、孔隙率的影響。

在一般實驗室環境中為 60~70%RH，我們透過冷氣機及除濕機調節可以創造 50%RH 環境，75、90%RH 則是以 100℃ 熱水放入密閉壓克力箱中，待達到該濕度後將熱水移出。

圖 4-17 為薄膜外觀，可以發現隨溼度上升薄膜外觀的彩虹色漸漸消失，圖 4-18、圖 4-19 為 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同濕度下之 SEM 及孔徑分布圖，孔徑後面的標準差代表孔洞的均一性，數字越小代表每個孔徑越相近，從孔徑分布來看隨環境濕度越高分布越窄，代表均一性越好，而孔徑隨濕度提升而下降，但以 BF 法的理論來說孔徑應要隨濕度上升而變大，我們知道水滴的生長除了與濕度有關，高分子析出造成的固化也是重要因素，前者傾向使水滴變大，後者則阻礙水滴成長，一般 BF 法之樣品濃度大約為 0.1~30 mg/mL，我們的溶液濃度相對很大，高分子析出的快慢也會不同，故在此系統我們認為水滴生長主要由液膜固化的快慢主導，因此較高的溼度會有較多水進入系統造成高分子較快析出固化，阻礙水滴生長使孔徑變小，孔隙率也降低。

圖 4-20、圖 4-21 為系統在不同濕度下的孔徑及孔隙率比較，可以很明顯看出隨溼度上升，孔徑與孔隙率皆下降，我們認為環境濕度 50 %是較佳製程的條件，雖然濕度 90 %時的孔徑較均一，但同時孔隙率也最小，對於分離膜的通量來說是不利的，且如果要量產時維持高濕度的環境其成本更高又費力。

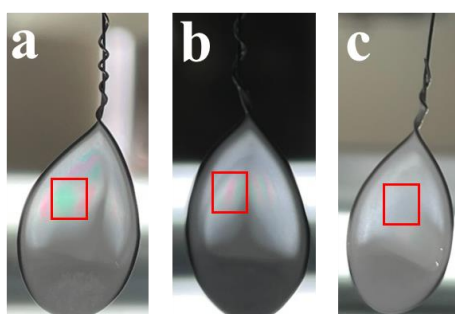


圖 4-17 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同濕度下之薄膜外觀 (a) 50 %、(b) 75 %、(c) 90 %

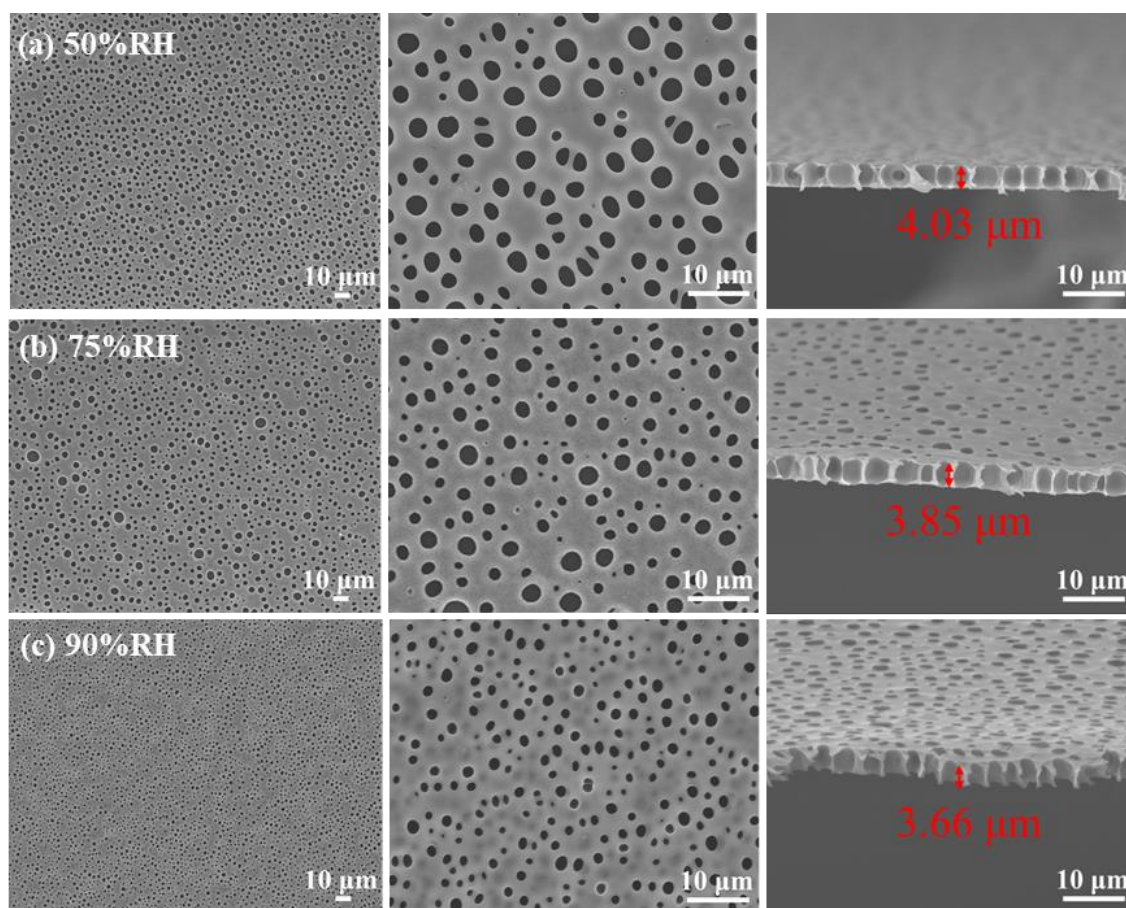
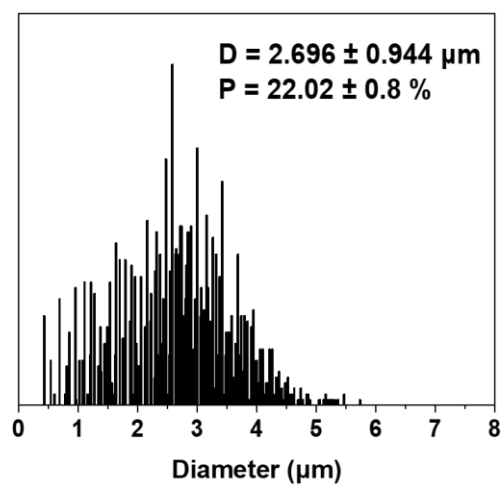


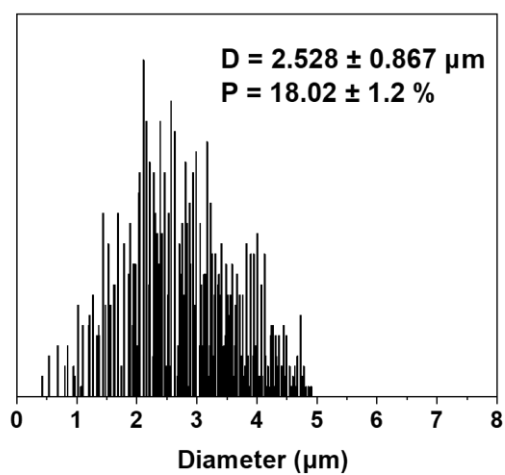
圖 4-18 SAN300CB6CF1DMSO3 – (a) 50%RH、(b) 75%RH、(c) 90%RH



(a) 50%RH



(b) 75%RH



(c) 90%RH

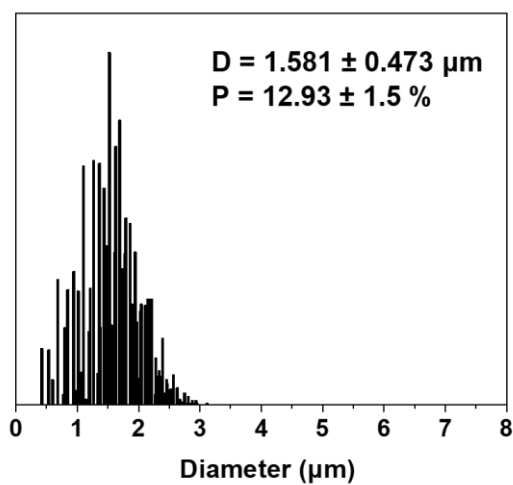


圖 4-19 SAN300CB6CF1DMSO3 – (a) 50%RH、(b) 75%RH、(b) 90%RH 之孔徑分布

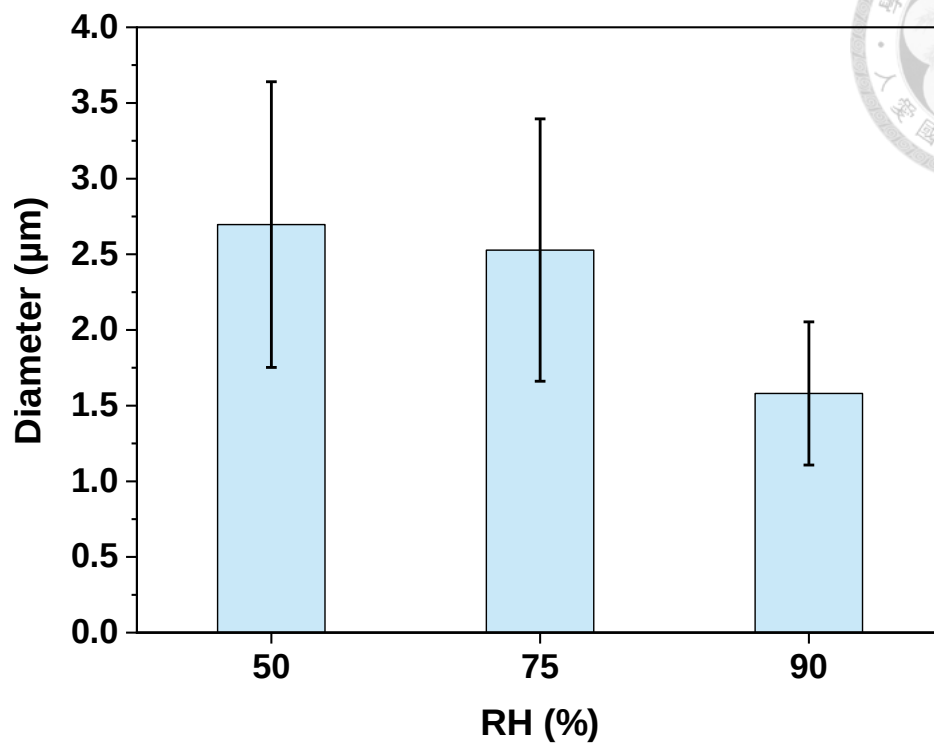


圖 4-20 不同濕度下之孔徑

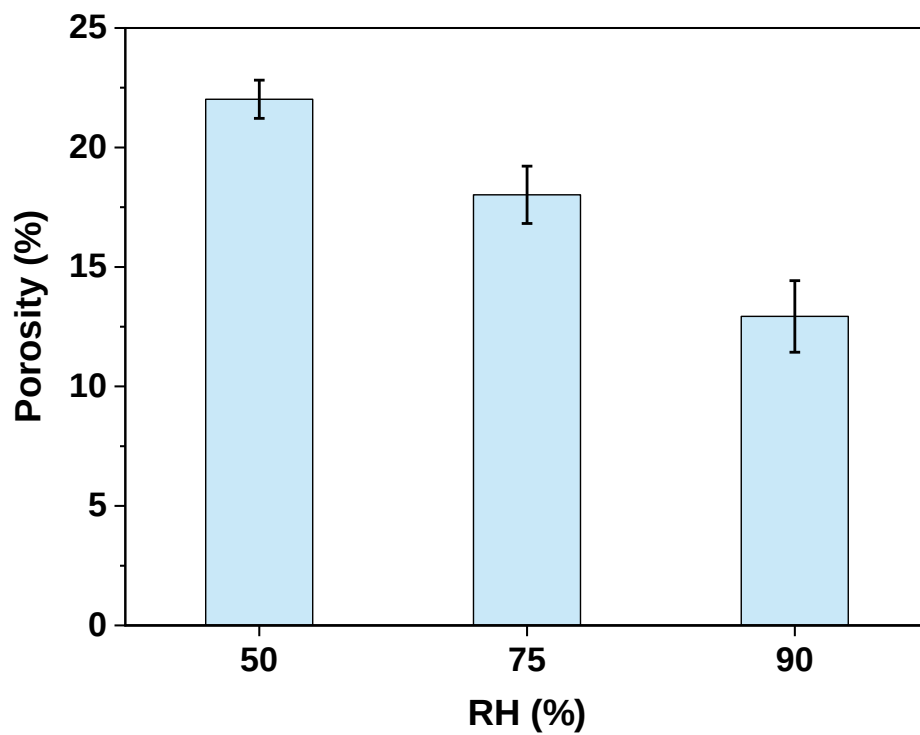


圖 4-21 不同濕度下之孔隙率



4.2.5 外加水的影響

有研究團隊使用旋塗製程並配合 BF 法，預先在高分子溶液中加入不同比例的水，使用的溶劑為 THF 能與水混溶，結果顯示薄膜表面孔洞會隨水量增加孔洞尺寸變大且排列變規整，而我們的系統中水是相分離的關鍵，孔洞的大小也與富溶劑相 (DMSO + 水) 的大小有關，所以預先在高分子溶液中加入水或許會有意外的效果，本章節將探討在 SAN300CB6CF1DMSO3 系統中加入不同水量探討形貌差異。

水對於我們的系統屬於非溶劑，而溶水溶劑 DMSO 也只占 30%，因此我們需先進行溶解性測試，在 4 mL 高分子溶液中額外加入不同量之水，在室溫下攪拌一天，溶液完全澄清透明代表水成功進入系統，若溶液呈現混濁狀則表示 SAN 高分子析出，溶液已達飽和狀態。結果如表 4-3，我們發現系統最多能額外加入的水為原溶液體積之 1.75 %，而當水加入為原體積之 2 % 時，溶液則呈現混濁。

表 4-3 SAN300CB6CF1DMSO3 溶水性測試

Water (vol %)	Solubility
0.25 %	++ ^a
0.75 %	++
1.25 %	++
1.75 %	++
2%	- ^b

^a++, soluble at room temperature

^b-, insoluble

實驗使用靜態製程，環境濕度為 50 %，薄膜外觀、SEM、孔徑分布如圖 4-22、圖 4-24、圖 4-25，水量與孔徑、孔隙率關係如圖 4-26、圖 4-27，可以觀察到隨水量越多薄膜越厚 (圖 4-24)，驚人的是，當水加至 1.75 % 時，厚度達到 9 μm 也還能保持穿孔 (圖 4-24-(e))，水作為引發系統相分離的角色，溶液在沒有水存在時只能靠凝結外界的水氣來相分離，而預加入水能更快引發系統相分離，使得液膜較快固化，薄膜因此變厚。然而孔徑隨水量增加而變大，孔徑分布越來越廣 (圖 4-25)，均一性變差，不利於過濾的應用，大孔產生是因為預混入水能產生更大的富溶劑區 (DMSO + 水)，甚至是許多富溶劑區的合併所造成的，所以即使厚度很厚的薄膜也能達到穿孔。孔隙率則隨水量上升而下降 (圖 4-27)，我們認為是水滴合併造成的結果，假設兩個體積相同的球狀水滴合併，合併後的水滴半徑僅是原來的 1.26 倍，因此孔隙率下降。

我們也得出了在穿孔薄膜中表面孔洞與截面孔洞的關係，根據圖 4-23，將表面圖進行切面，發現表面孔洞的數量與側面孔洞的數量幾乎一樣，代表表面孔洞越大，截面的孔洞也會越大，薄膜厚度也越厚且能穿孔。水的加入雖然能增加厚度，但會使孔徑變大且均一性變差，後續我們將利用加水後能增加膜厚及穿孔性的優勢，配合吹水氣的技術，製備出孔洞均一且有一定厚度的穿孔薄膜。

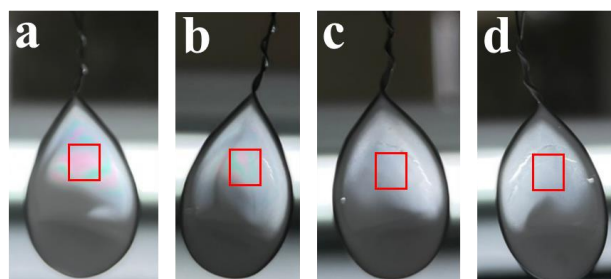


圖 4-22 SAN300CB6CF1DMSO3 加入不同水量之薄膜外觀 (a) $W = 0.25\%$ 、(b) $W = 0.75\%$ 、(c) $W = 1.25\%$ 、(d) $W = 1.75\%$

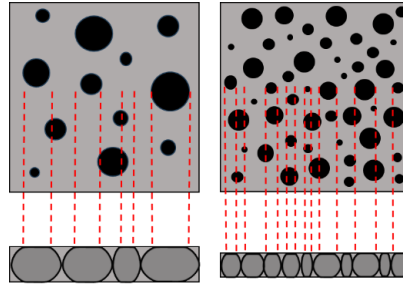


圖 4-23 孔徑與厚度之關係圖

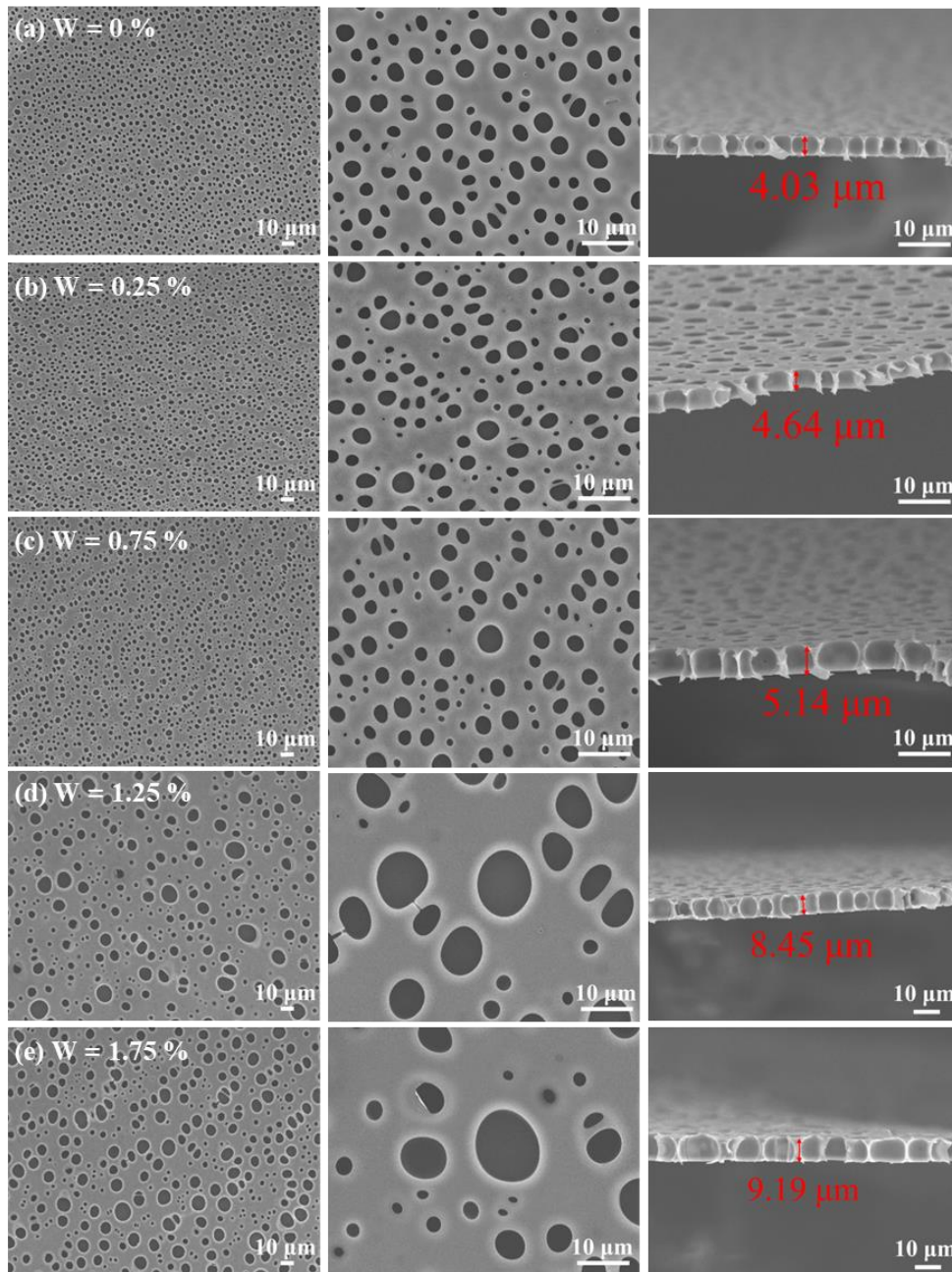
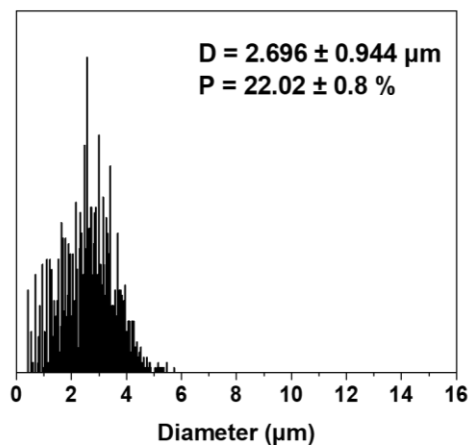
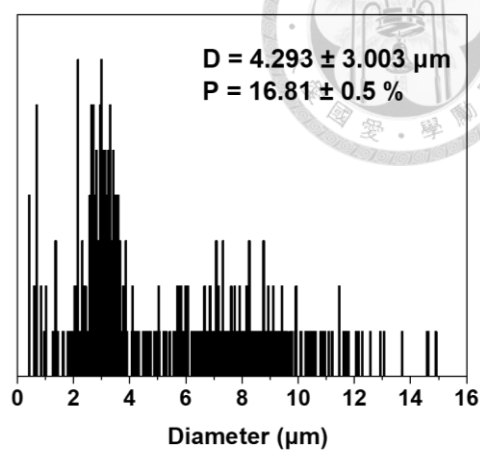


圖 4-24 SAN300CB6CF1DMSO3 - (a) $W = 0\%$ 、(b) $W = 0.25\%$ 、(c) $W = 0.75\%$ 、
(d) $W = 1.25\%$ 、(e) $W = 1.75\%$

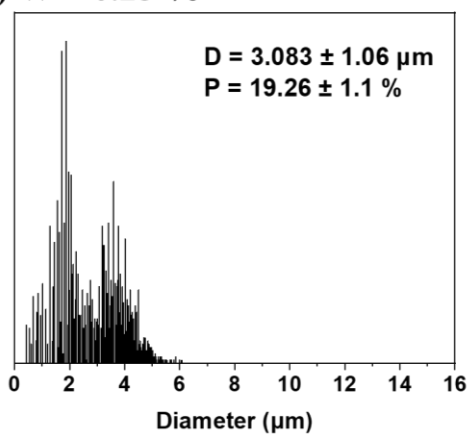
(a) W = 0 %



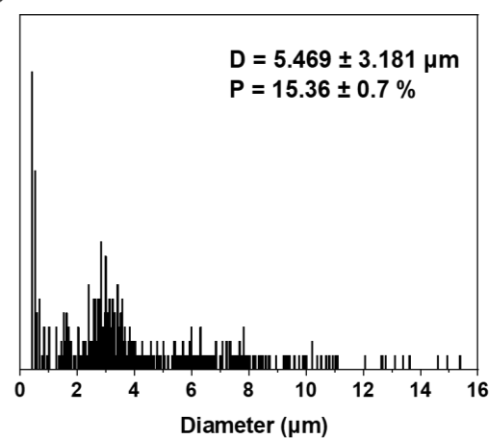
(d) W = 1.25 %



(b) W = 0.25 %



(e) W = 1.75 %



(c) W = 0.75 %

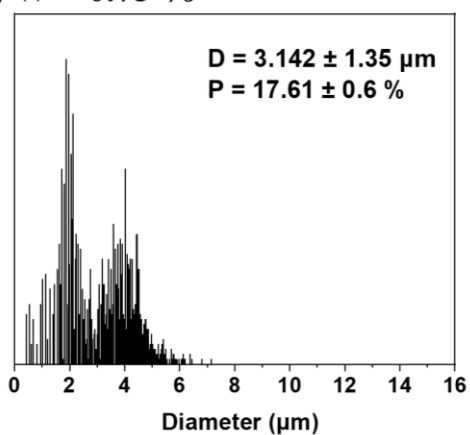


圖 4-25 SAN300CB6CF1DMSO3 加入不同水量之孔徑分布

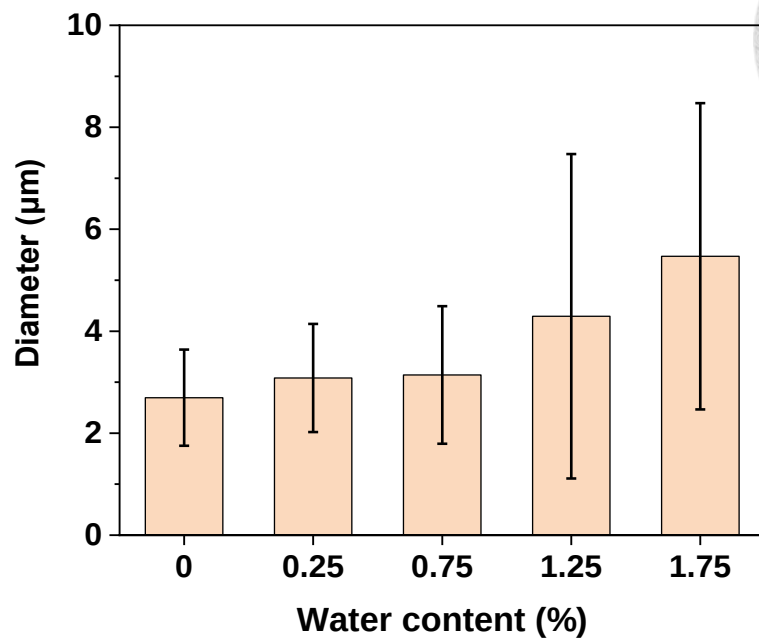


圖 4-26 水量與孔徑關係

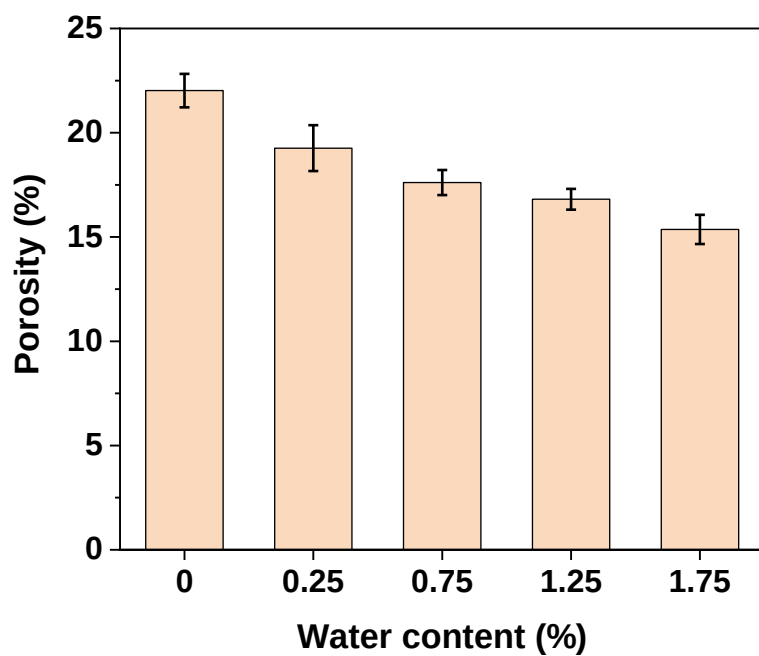


圖 4-27 水量與孔隙率關係



4.3 改善孔洞均一性

上個章節已確定無加水之 SAN300CB6CF1DMSO3 在相對濕度 50 %、無氣流環境下是最佳的製備條件，雖然薄膜厚度已達 4 μm 且穿孔，但平均孔徑為 $2.7 \pm 0.94 \mu\text{m}$ （圖 4-24(a)），標準差越大代表孔徑越不均一，而加水之 SAN300CB6CF1DMSO3 雖能製備更厚的薄膜，但加水也讓孔徑變更大，均一性更差，我們希望孔洞越均一越好，以提升分離的精度，所以需要進一步改善。

在章節 4.2.2 時探討過氣流對孔洞的影響，有氣流輔助會使孔徑變得更均一，但過強的風速會導致溶液揮發太快，液膜較快固化，薄膜因此變厚且孔洞無法貫穿。同樣的在章節 4.2.4 討論環境濕度的影響時，透過濕度上升可以調節孔洞變得更均一，因此我們打算結合流速及濕度兩個條件，在線圈被拉出溶液後，馬上施加一微弱潮濕氣流，嘗試改善孔洞均一性。

氣流裝置如圖 4-28 所示，從氮氣鋼瓶輸出乾燥 N_2 至裝有常溫水之洗氣瓶中， N_2 進入水中使水面產生氣泡，潮濕氣流由另一側玻璃管流出並經過分流，最後由內徑為 12 mm 之圓形軟管噴出，根據風速計及濕度計測量，兩條軟管具有相同氣體流速以及 80 % 相對溼度，氣體流速可由鋼瓶氣閥控制。

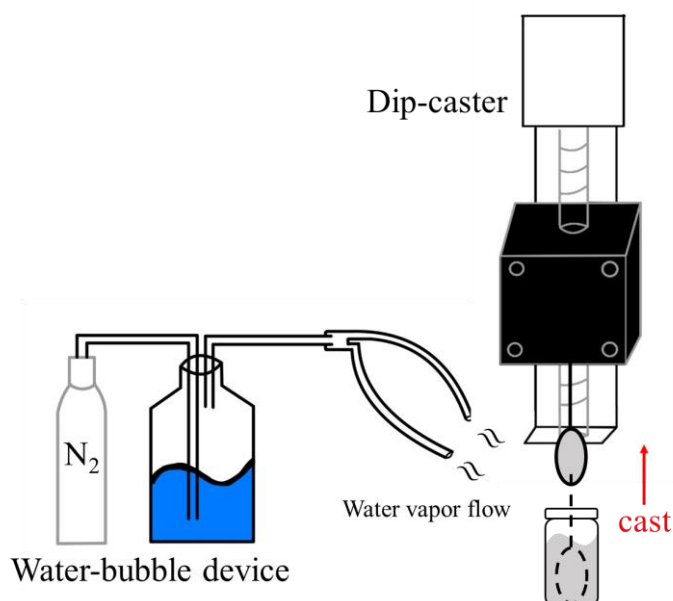


圖 4-28 施加潮濕微弱氣流示意圖



4.3.1 吹水氣方式

氣流的位向會直接影響液膜表面受風情況，噴氣示意圖如圖 4-30，我們將噴氣分為 (a) 無氣流，(b)、(c)分別為單管側面、單管正面吹拂，(d)、(e)為雙管側面、雙管正面吹拂，氣流速度先固定為 0.05 m/s、吹氣時間為 60 s，薄膜外觀如圖 4-29，發現吹水氣後的薄膜彩虹色區域都變的黯淡。SEM 結果如圖 4-30，首先吹氣前後的差別在於孔徑會變小且均一，證明潮濕氣流對改善均一性是有效的，因為氣流會使溶劑更易揮發，水滴較易凝結並能在同一時間一起生長，避免大小孔產生，同時水滴的成長時間也會縮短，造成孔洞變小，但吹氣後厚度均小於 4 μm ，我們認為吹氣的風壓會使受風地方產生一個較薄的區域，多餘的溶液被推擠到外側，所以薄膜會變薄。

接著觀察側面與正面吹拂之差異，可以發現正面吹拂（圖 4-30-(c)(e)）的表面孔洞孔隙率都較高且有規整排列的趨勢，側面吹拂（圖 4-30-(b)(d)）的孔洞反而孔隙率較低，因此正面吹拂的方式是比較適合的。

最後比較正面吹拂在單管及雙管的差別（圖 4-30-(c)(e)），兩者主要在截面型態有差異，可以看出只用單管吹拂時(c)的截面僅有一邊有孔洞深入，沒有吹風的一側則幾乎沒有孔洞產生，中間有一層高分子阻止其穿孔，雙管吹拂時(e)的截面可看出兩側均有孔洞產生且都有向內生長，是最有機會達到表面孔洞均一、排列規整及穿孔的效果，所以後續的討論都將使用雙管正面吹拂 (e)的方法。

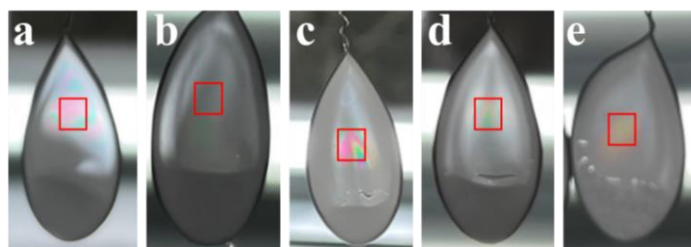


圖 4-29 不同噴氣方式之薄膜外觀 (a) 無氣流、(b) 單管側吹、(c) 單管正吹、(d) 雙管側吹、(e) 雙管正吹

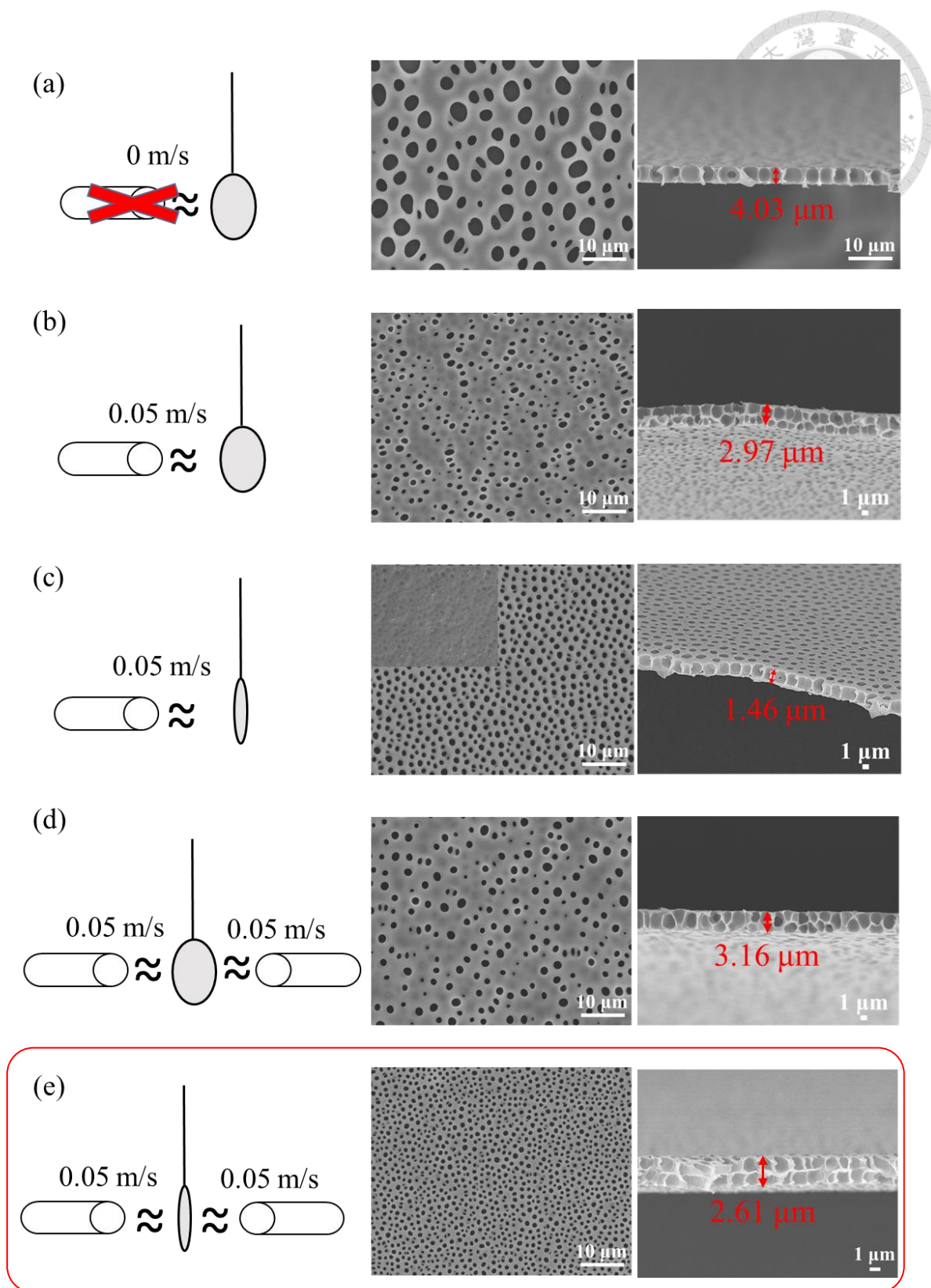


圖 4-30 製備 SAN300CB6CF1DMSO3 (a) 無氣流、(b) 單管側吹、(c) 單管正吹、
(d) 雙管側吹、(e) 雙管正吹

確定噴氣方式後，接下來將討論不同的吹水氣條件，我們定義圓管噴口至線圈之距離為吹氣距離 (Blowing distance, BD)，液面至線圈之距離為工作距離 (Work distance, WD)，如圖 4-31 所示，探討水氣氣流速度、BD、WD 對孔洞改善的影響，尋找可以改善孔洞均一性的最佳條件。

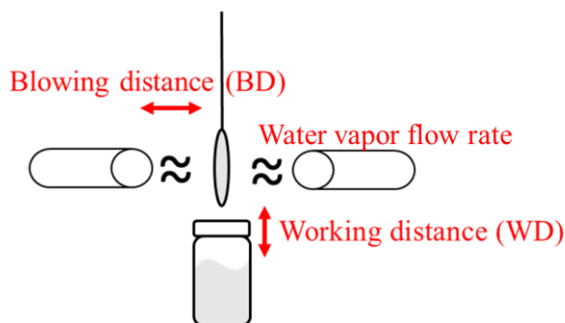


圖 4-31 吹氣距離 (BD)及工作距離 (WD)之示意圖

4.3.2 水氣氣流速度

1. 無加水系統

我們利用無加水之 SAN300CB6CF1DMSO3 配合兩側潮濕氣流輔助，分別在 < 0.01 、 0.05 、 0.15 及 0.25 m/s 之條件下噴氣 60 秒，圓管噴口至線圈之距離 BD 固定為 6~8 mm，液面至線圈之距離 WD 固定為 2 cm。SEM 結果及孔徑分布如圖 4-32、圖 S-20，流速與孔徑、孔徑率關係如圖 4-35、圖 4-36，首先觀察圖 4-32、圖 4-35 可看出隨氣流速度提高孔徑減小、均一性越好。圖 4-36 看出孔隙率則隨氣流速度上升而變大，可能是水滴較少合併現象發生導致的。觀察截面 SEM 可得知氣流速度越快膜厚越厚 (圖 4-32)，但吹氣後僅 (b) 氣流速度 < 0.01 m/s 之條件下才有穿孔，其餘不穿孔是因為我們在章節 4.2.6 有提過表面孔洞與截面孔洞有一定的關聯，氣流太強，幾乎都是生成小孔，且液膜會瞬間固化，導致向內生長的孔洞也不會多大，這時如果薄膜厚度大於兩側孔洞可深入的極限，則孔洞不會合併並穿孔，所以無加水系統經過吹水氣改善孔洞均一性是不理想的，能讓薄膜穿孔的條件其氣流速度範圍太小且厚度均低於 $4\text{ }\mu\text{m}$ 。

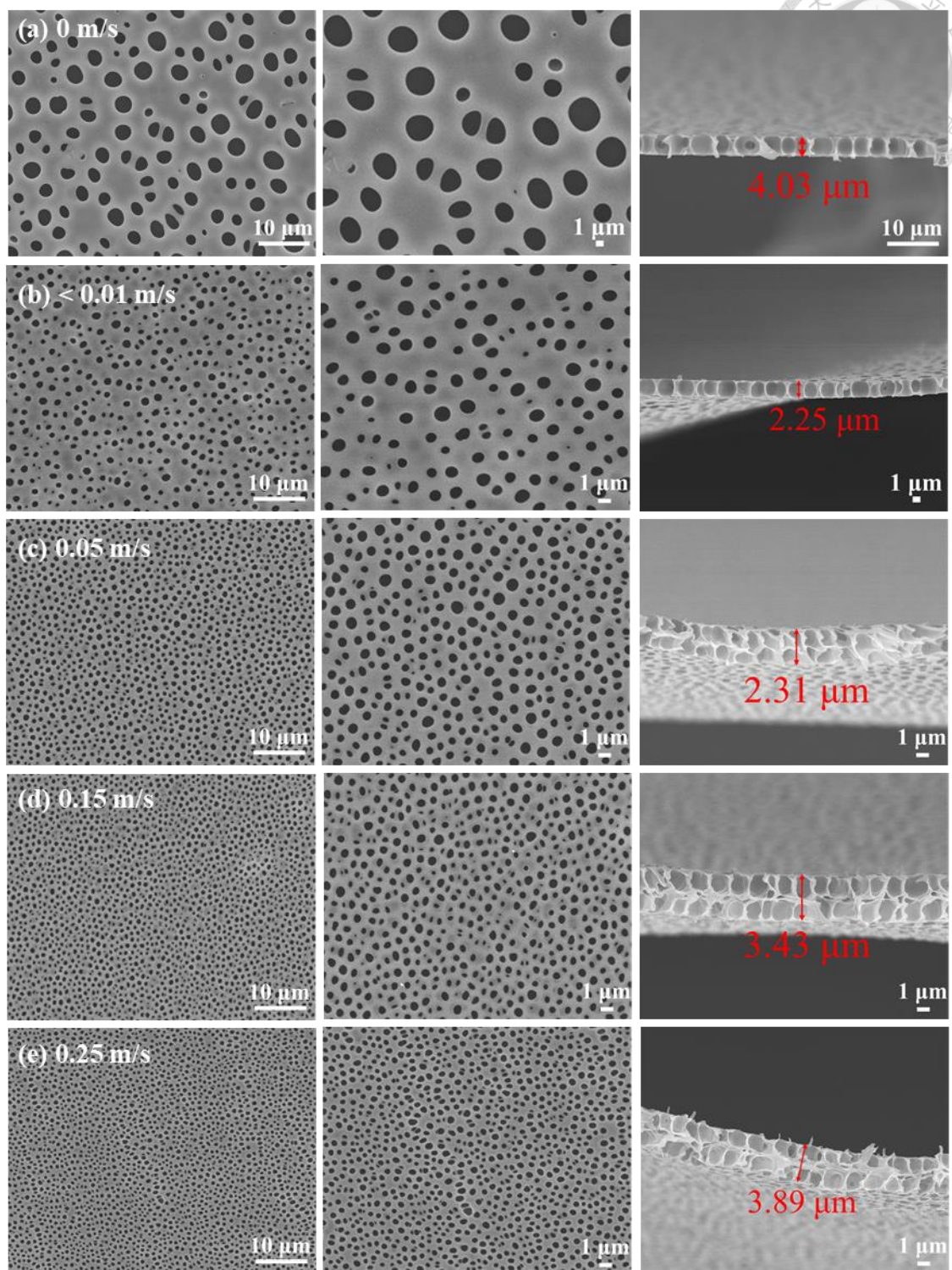


圖 4-32 SAN300CB6CF1DMSO3 - (a) 0 m/s 、(b) < 0.01 m/s 、(c) 0.05 m/s 、(d) 0.15 m/s 、(e) 0.25 m/s



2. 加水系統

無加水之 SAN300CB6CF1DMSO3 只在氣流速度為 < 0.01 m/s 時有穿孔 (圖 4-32-(b))，且厚度僅 $2\text{ }\mu\text{m}$ ，對於獨立膜的過濾是不利的，從章節 4.2.6 我們發現預先加水進入溶液可以使製備出的薄膜增厚，因此我們透過加水的高分子溶液系統配合微弱潮濕氣流輔助進行實驗，試圖做出更厚的薄膜，在 SAN300CB6CF1DMSO3 中分別加入 $W = 0.75$ 、 1.25 %之水，探討其厚度及孔洞的變化，SEM 如圖 4-33、圖 4-34，孔徑分布如圖 S-21、圖 S-22，各比例的水量下流速與孔徑、孔隙率、厚度之關係如圖 4-35、圖 4-36、圖 4-37。

首先觀察圖 4-35、圖 4-36 發現相同流速下孔徑皆隨水量增加而變大，孔隙率隨水量增加而降低。觀察圖 4-37 可以發現同流速下不同水量之厚度差別，以氣流速度 0.05 m/s 為例，發現系統水量為 $W = 0$ 、 0.75 、 1.25 %之薄膜厚度分別為 2.31 、 2.99 、 $5.94\text{ }\mu\text{m}$ ，趨勢與章節 4.2.6 討論的結果一致，加入水確實能提升薄膜厚度，但會使孔洞均一性降低。

我們也研究水的加入對穿孔性的影響，在 SAN300CB6CF1DMSO3 無加水的系統中，氣流速度在 0.05 m/s 以上時薄膜均不會穿孔 (圖 4-32-(b))，加入 $W = 0.75$ %之水後，氣流速度提升到 0.15 m/s 時才開始不穿孔 (圖 4-33-(d))，加入 $W = 1.25$ %之水後，氣流速度提升到 0.25 m/s 才會開始不穿孔 (圖 4-34-(e))，我們認為是越多的水量會導致富溶劑區的擴大，產生更大的孔使孔洞能夠貫穿。

總結來說，加水的系統比較適合配合微弱潮濕氣流來改善孔洞均一性，因為能在比較大範圍的氣流速度條件下穿孔，加入水雖然可以彌補厚度不足及增加穿孔性，但若水量太多會讓孔徑越不均一且孔隙率降低，對於過濾效率是不利的，因此 $W = 0.75$ %是較適當的比例，並挑選氣流速度 0.05 m/s 為最佳條件，因為在有穿孔的薄膜中，該條件下的薄膜有最大的厚度為 $2.99\text{ }\mu\text{m}$ (圖 4-33-(c))，接下來我們將在下面章節討論其他條件像是：blowing distance (BD)及 work distance (WD)對薄膜型態的影響。

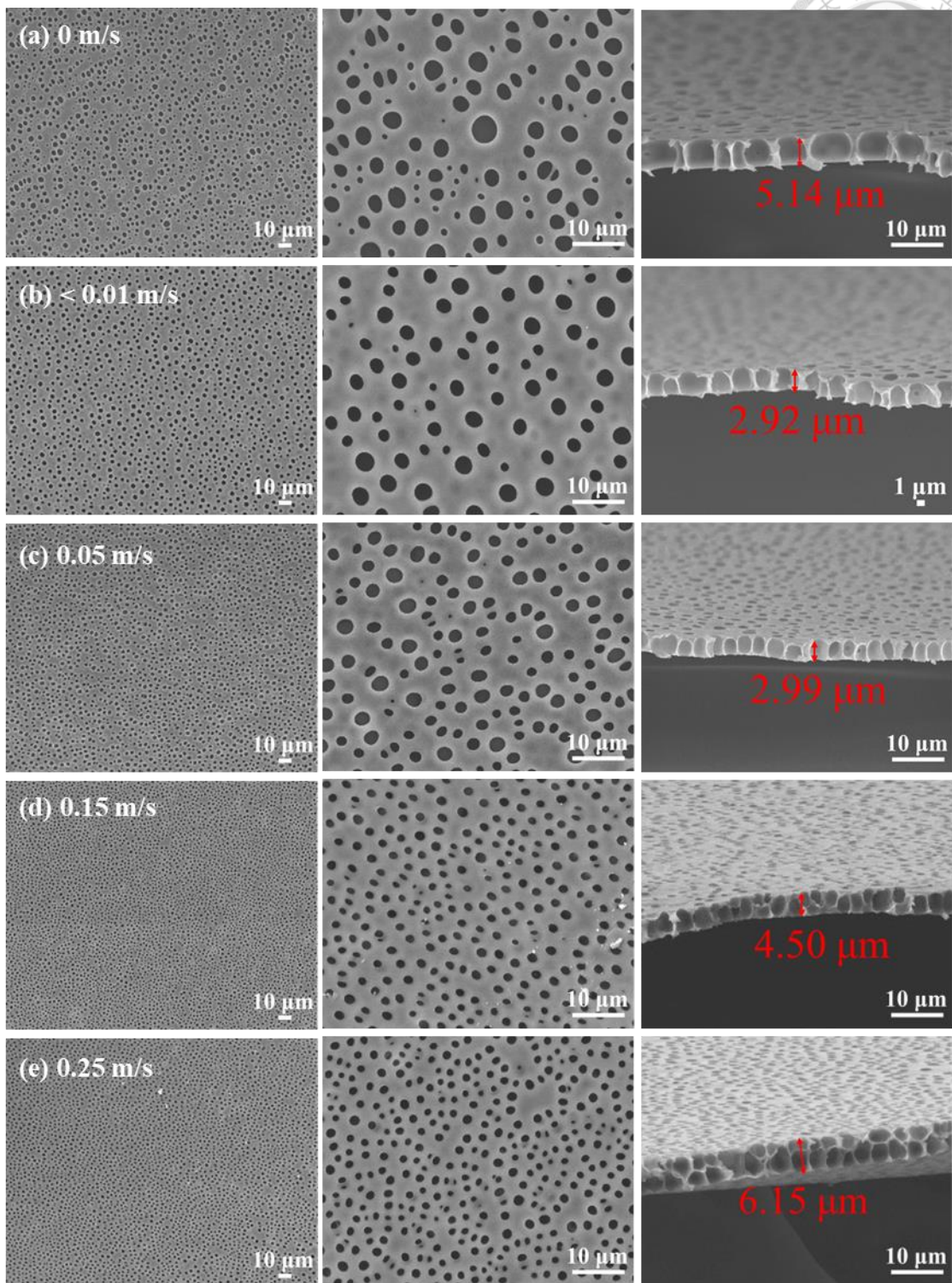


圖 4-33 BD 為 6~8 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75- (a) 0 m/s 、 (b) < 0.01 m/s 、 (c) 0.05 m/s 、 (d) 0.15 m/s 、 (e) 0.25 m/s

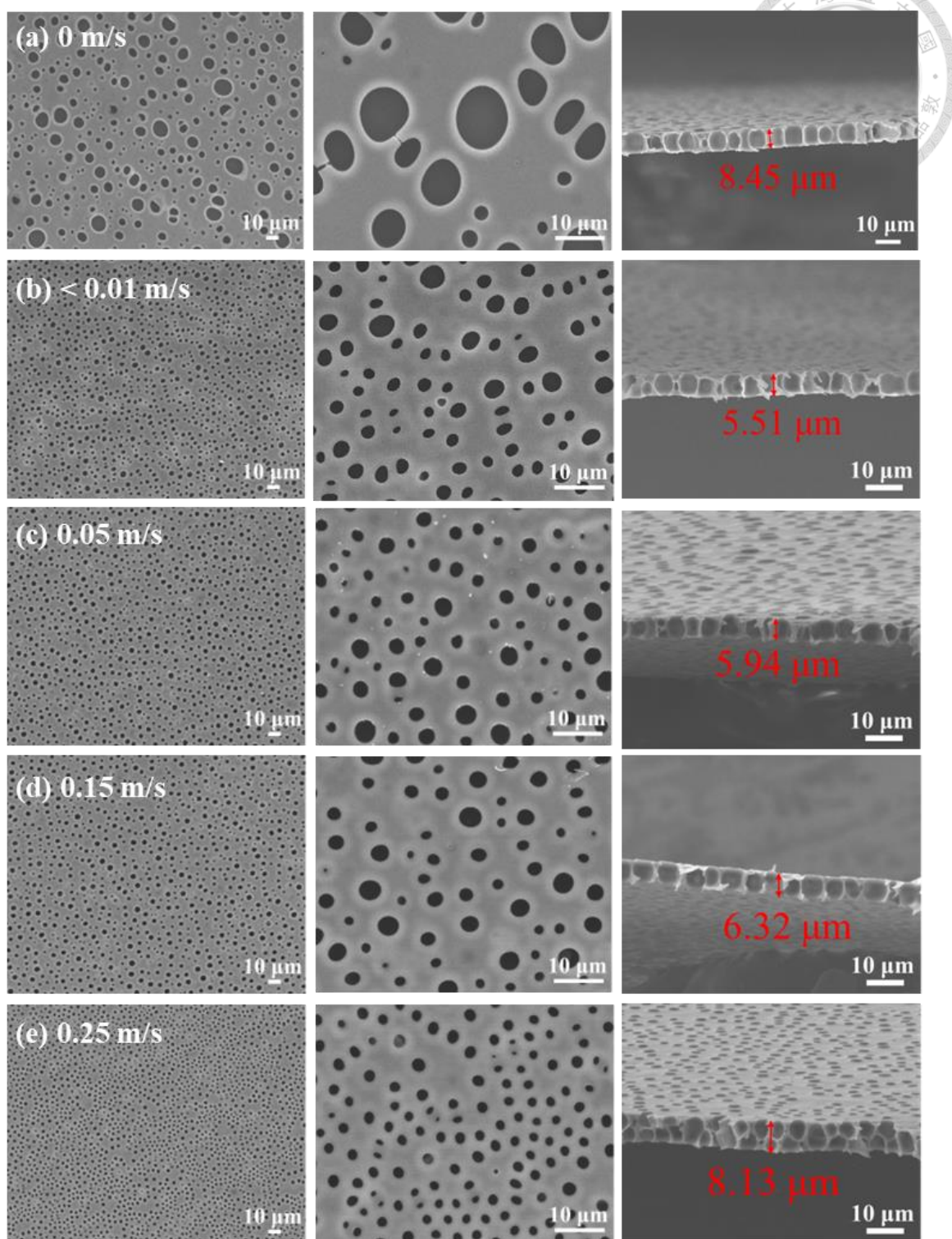


圖 4-34 SAN300CB6CF1DMSO3W1.25 - (a) 0 m/s 、(b) < 0.01 m/s 、(c) 0.05 m/s 、
(d) 0.15 m/s 、(e) 0.25 m/s

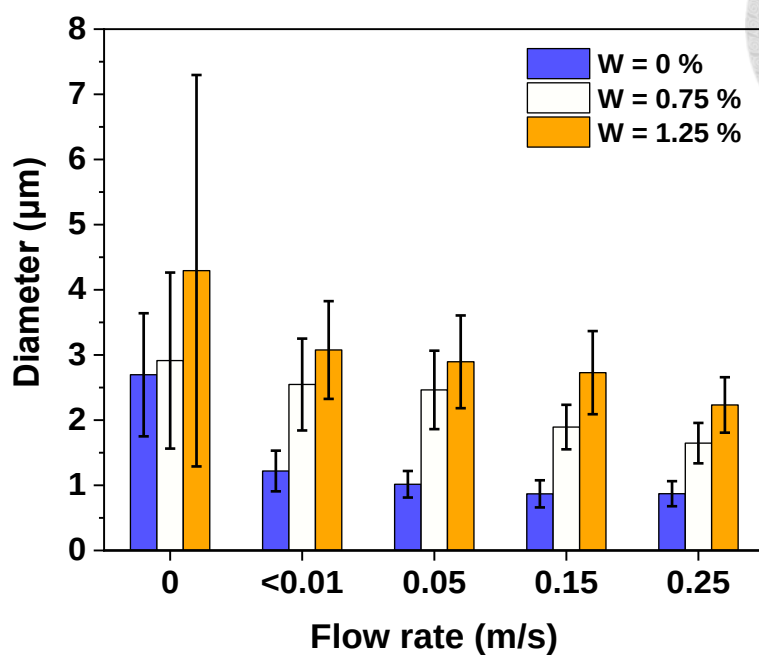
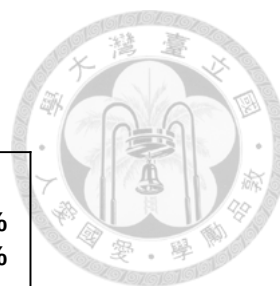


圖 4-35 氣流速度與孔徑關係

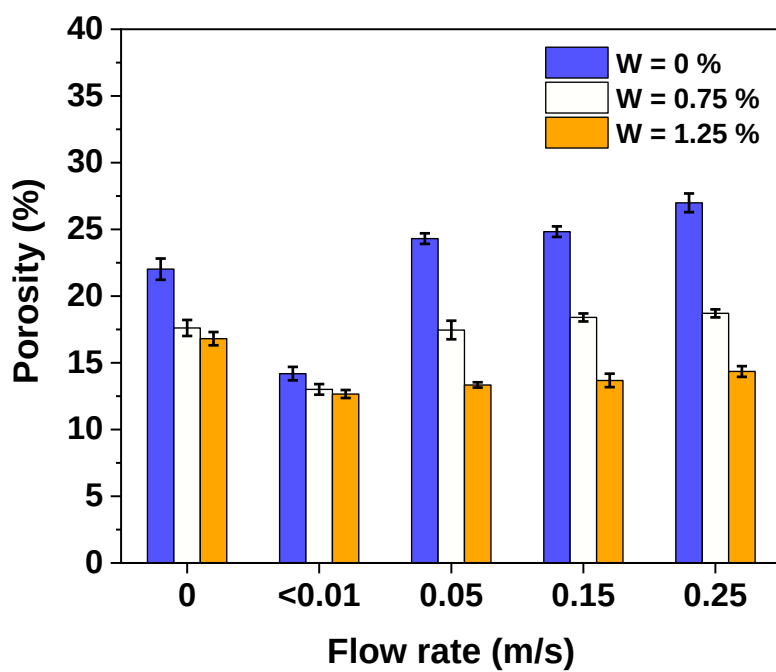


圖 4-36 氣流速度與孔隙率關係

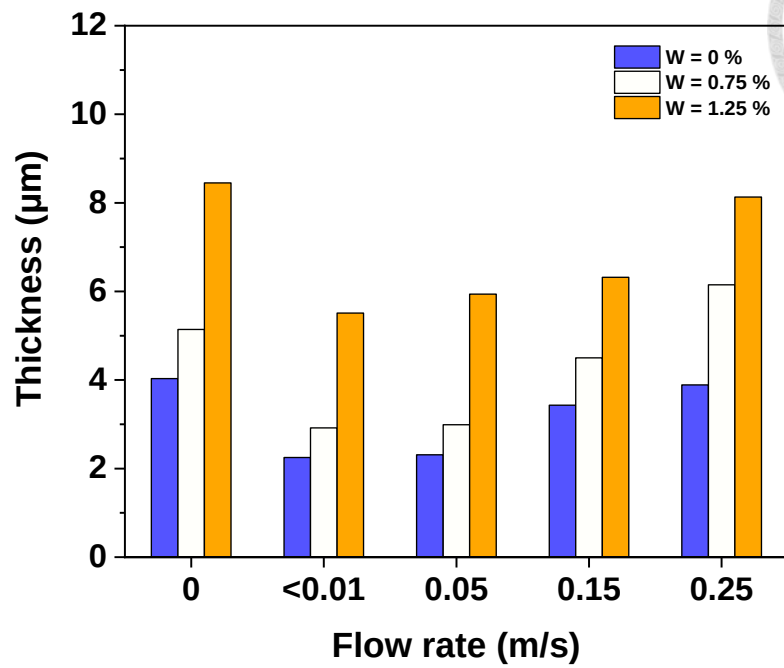


圖 4-37 氣流速度與厚度關係



4.3.3 Blowing distance 影響

我們定義 Blowing distance (BD) 為圓管噴口至線圈之距離，先前的章節我們都是設定 BD 為 6~8 mm 之條件進行吹氣，在本章節我們將利用加水系統 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 將 BD 調為 2~3 mm，探討 BD 對於薄膜厚度或孔洞的影響，固定氣流速度為 0.05 m/s 進行實驗，SEM 結果及孔徑分布如圖 4-38、圖 S-23，BD 與孔徑、孔隙率的關係如圖 4-39、圖 4-40。

首先探討不同 BD 對於厚度之影響，比較圖 4-38 之(a)、(b)的截面圖，發現降低 BD 會讓薄膜厚度變厚，厚度從 2.99 增加到 4.88 μm ，是因為風口離線圈更近能讓液膜更快且較完整的受到氣流影響，溶液揮發較快，液膜較快固化，溶液在線圈上較難向下流，形成較厚的薄膜。

再來觀察圖 4-39、圖 4-40 可發現 BD 較小會使孔徑有些微下降，孔隙率幾乎不變，因為受到較完整的氣流影響，液膜固化較快會限制孔洞的生長，所以孔徑變小，然而依照我們提出的論點，薄膜厚度大於兩側孔洞可深入的極限，則兩側孔洞不會合併並穿孔，可深入極限會與表面孔徑有關，孔徑越小深入越淺，較厚的薄膜卻有較小的孔徑，這樣的結果是不利於兩側孔洞的結合，所以可看出圖 4-38-(a)截面上有一些未貫穿的孔，雖然穿孔性較差，但觀察表面孔洞則有較好的排列且均一性高，只需要再對厚度進行調整就有機會做出孔洞均一性好且穿孔的薄膜，因此選擇 BD 為 2~3 mm 當作最佳條件。

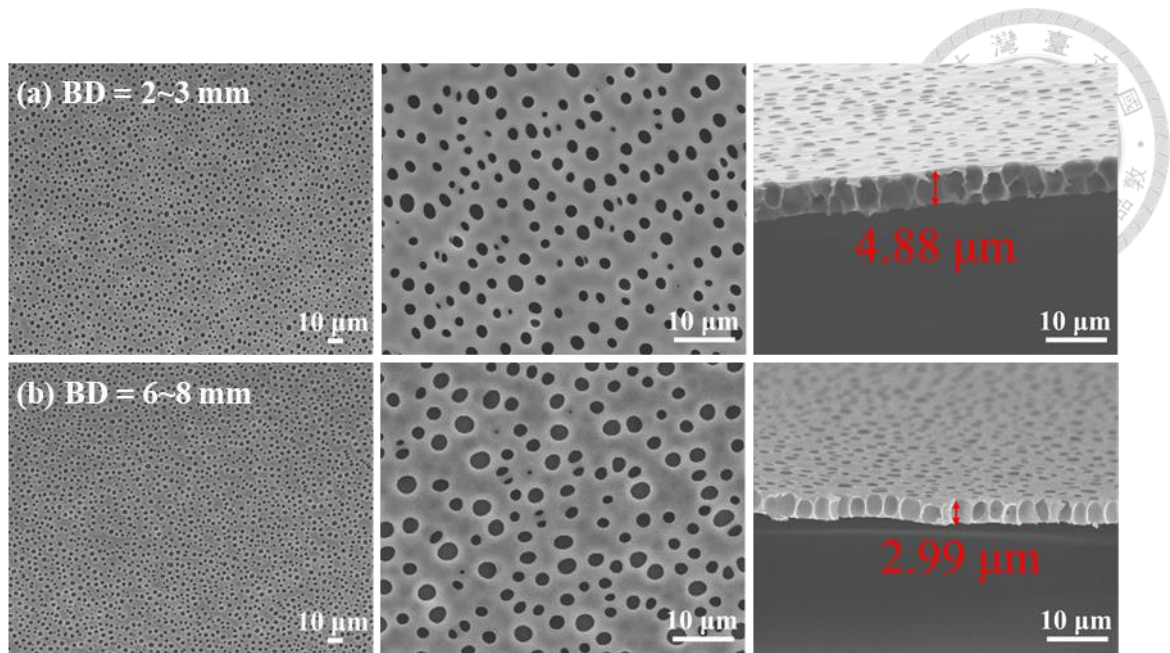


圖 4-38 不同 BD 下之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 (a) BD = 2~3 mm 、(b) BD = 6~8 mm

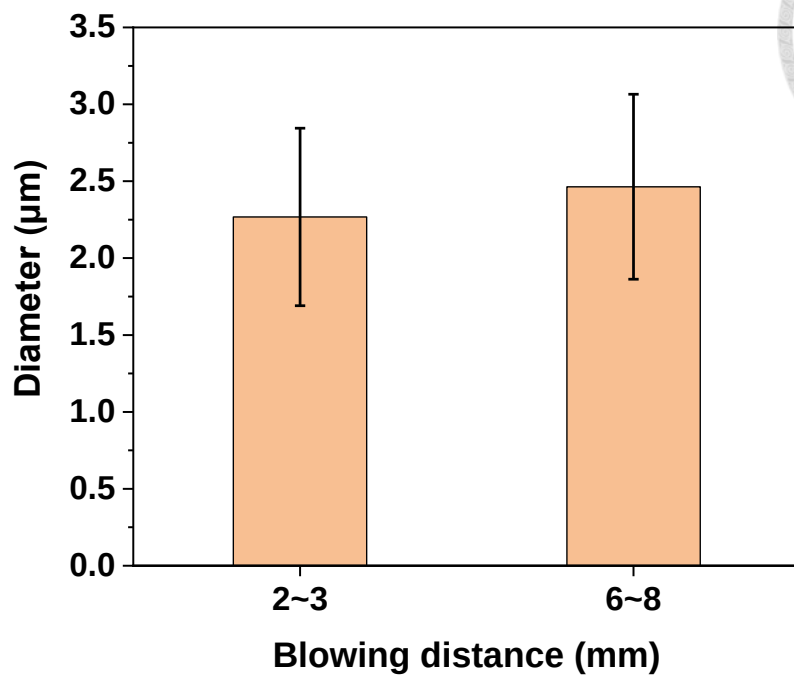


圖 4-39 不同 BD 對孔徑影響

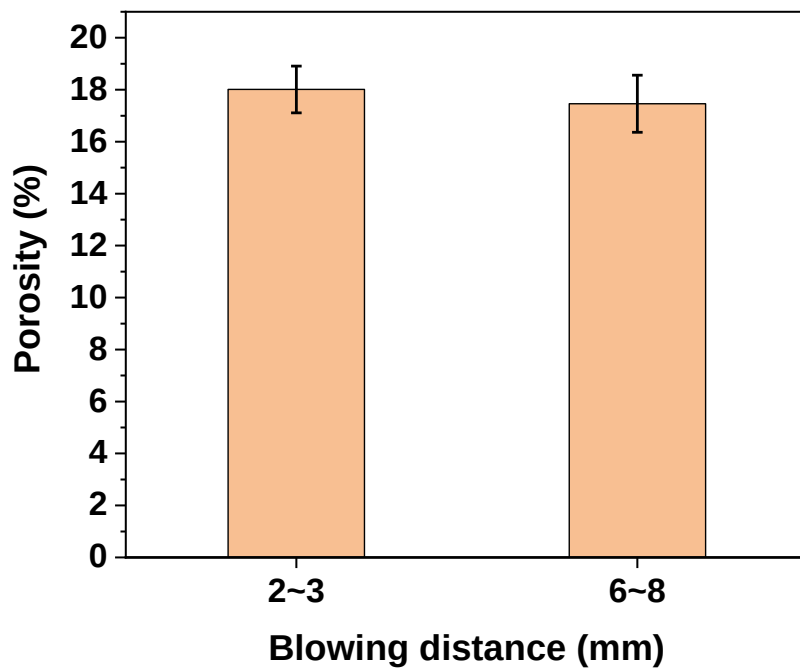


圖 4-40 不同 BD 對孔隙率影響



4.3.4 Working distance 影響

在線圈以一定速度離開液面直到受到氣流影響的行徑距離，定義為工作距離 (WD)，我們認為在無氣流下，行經這段距離的期間液膜會因為重力而使線圈上的溶液向下流直到穩定，因此 WD 並不太會影響薄膜型態，然而使用氣流輔助時，液膜一旦受到氣流影響就會使液膜揮發性改變，對薄膜形態產生很大變化，若在線圈移動速度都一樣的情況下，改變不同的 WD，液膜開始受到氣流影響的時間將會不一樣，因此 WD 在動態製程中是影響薄膜型態很重要的參數。我們使用 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 並固定流速為 0.05 m/s、線圈抽取速度為 5 cm/s、BD 為 2~3 mm，探討改變 WD 為 1.5、1.75、2、2.1、2.2 cm 之薄膜變化，SEM 結果、孔徑分布如圖 4-41、圖 S-24，首先觀察圖 4-41 (a)~(e)之截面 SEM，可以發現厚度隨著 WD 上升而下降，是因為液膜受到氣流影響後溶劑會快速揮發，液膜開始固化後在線圈上會難以流動，所以 WD 越長，代表液膜在受到氣流影響前有更多時間向下流，厚度較薄，反之則較厚。再來觀察穿孔性可以看出(a)、(b)、(c)厚度皆太厚使孔洞無法貫穿，(d)、(e)的厚度則不會太厚並呈現穿孔，但(e)的厚度太薄，僅 1.35 μm ，並不適合拿來做過濾獨立膜使用，最後我們選擇 (d) WD = 2.1 cm 為最佳的條件，該薄膜除了有好的孔洞均一性，厚度也達到 4 μm 並能穿孔。

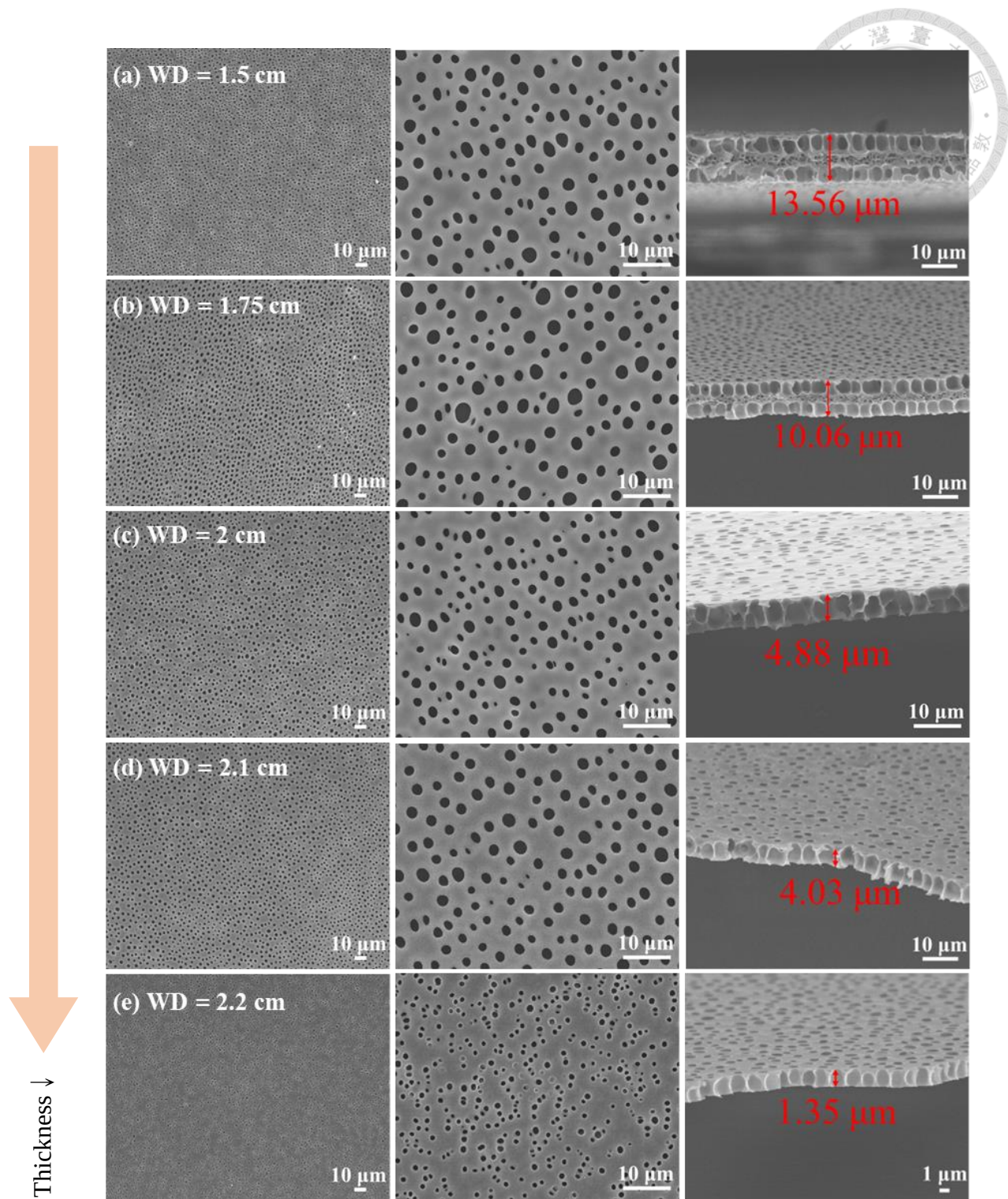


圖 4-41 Flow rate = 0.05 m/s 、BD 為 2~3 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 - (a) W=1.5 cm 、(b) W=1.75 cm 、(c) W=2 cm 、(d) W=2.1 cm 、(e) W=2.2 cm

經過上面不同流速、吹氣距離 (BD)、工作距離 (WD) 的討論，我們最後利用加水溶液 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75，搭配雙面微弱潮濕氣流輔助，在水氣氣流為 0.05 m/s、BD = 2~3 mm、WD = 2.1 cm 的條件下成功得到改善後的最佳薄膜，如圖 4-42，其具有較好的孔洞均一性、孔徑分布較窄且厚度可以達到 4 μm ，同時確認薄膜正反兩面的孔洞幾乎一樣。

接著討論水氣氣流改善前後的差異，如圖 4-43，改善前是使用無加水高分子溶液在無氣流下製備，改善後是以加水的高分子溶液在特定的噴氣條件下製備，截面圖顯示兩薄膜厚度同樣為 4 μm 並能穿孔，表面孔洞則有一定的差異，以更小倍率之 SEM 能明顯看出噴水氣後孔徑均一性有明顯改善，孔徑標準差從 0.94 變為 0.46 μm ，分布由寬變窄，證明了透過水氣氣流，我們除了可以讓薄膜維持與改善前一樣的薄膜厚度及穿孔性以外，還能進一步改善孔徑均一性，後續將進行過濾應用。

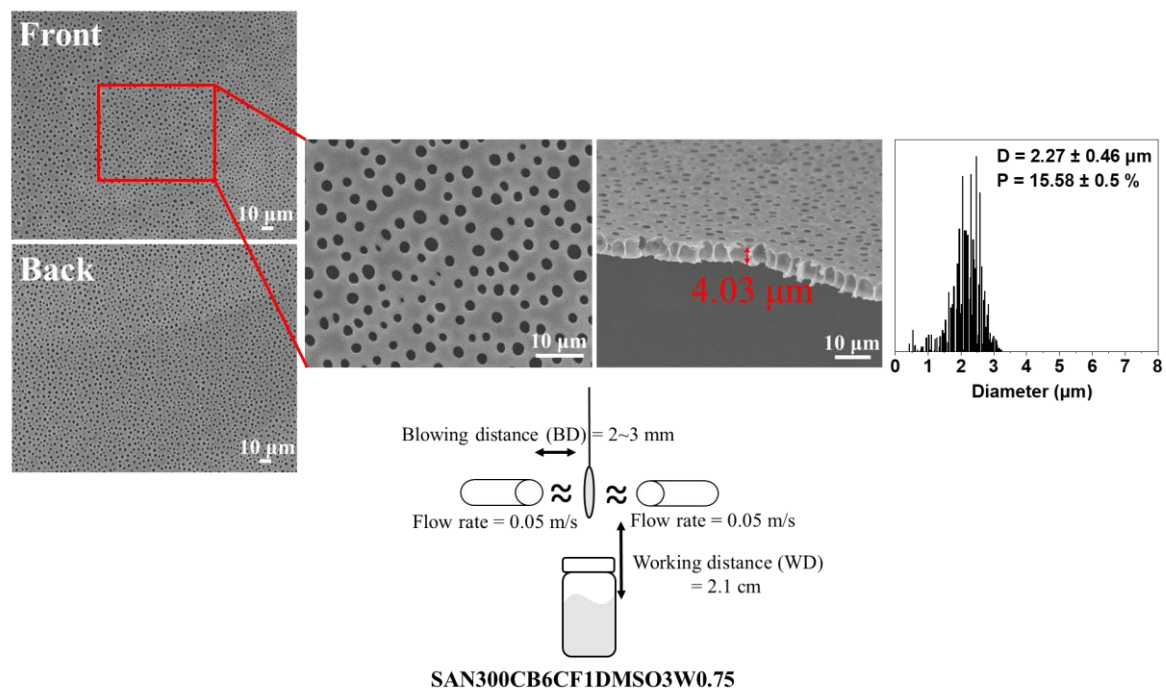


圖 4-42 水氣氣流改善後的最佳薄膜

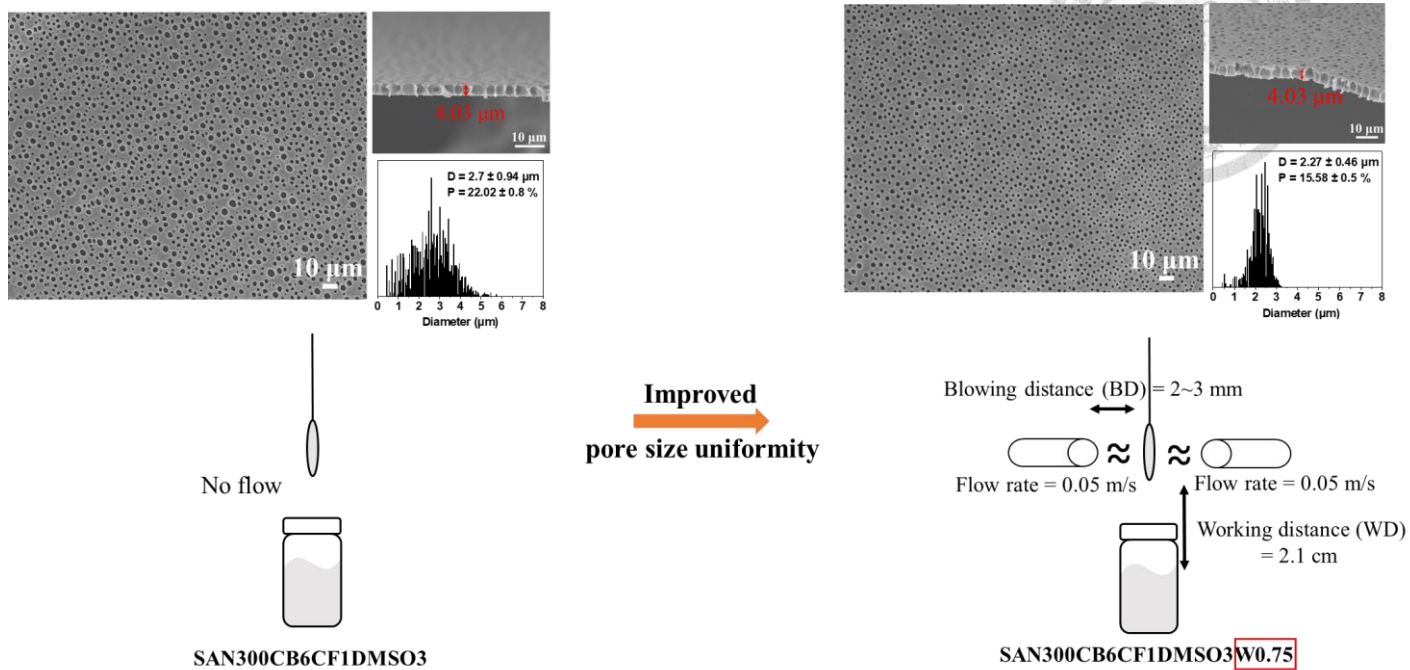


圖 4-43 潮濕微弱氣流改善孔洞均一性前後示意圖



4.4 過濾

4.4.1 薄膜命名

從前面章節我們可以透過調整製程條件，製備不同樣貌的薄膜，這裡我們選取三種不同孔徑、孔隙率、孔徑均一性及厚度的薄膜進行過濾實驗，如表 4-4 所示，薄膜因為具有一定機械性質，所以可以輕易地從線圈上取下成為獨立膜，探討不同的孔徑、孔隙率甚至厚度如何影響薄膜過濾效果，孔徑、孔隙率分別由大到小，孔徑均一性由差到好，薄膜外觀如圖 4-44，SEM 如圖 4-45，為了方便討論，重新命名樣品名稱，因為配方 SAN300CB6CF1DMSO3 都一樣，故直接省略，樣品名稱 W 代表水量，F 代表氣流速度，H 代表相對濕度，B 代表 blowing distance (BD)，w 代表 working distance (WD)。

表 4-4 過濾測試用薄膜命名表

樣品名稱	配方	孔徑 (μm)	孔隙率 (%)
W0-F0H50	SAN300CB6CF1DMSO3W0		
	Flow rate = 0 m/s	2.70 $\pm$ 0.94	22.02
	50RH%		
W0.75-F5B2w2.1	SAN300CB6CF1DMSO3W0.75		
	Flow rate = 0.05 m/s	2.27 $\pm$ 0.46	15.58
	BD = 2~3 mm, WD = 2.1 cm		
W0-F1B6w2	SAN300CB6CF1DMSO3W0		
	Flow rate = < 0.01 m/s	1.22 $\pm$ 0.31	14.19
	BD = 6~8 mm, WD = 2 cm		

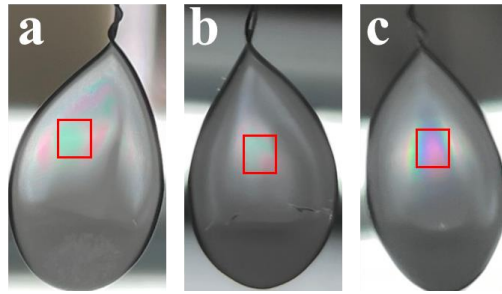


圖 4-44 不同形貌之過濾測試用薄膜 (a) W0-F0H50、(b) W0.75-F5B2w2.1、(c) W0-F1B6w2

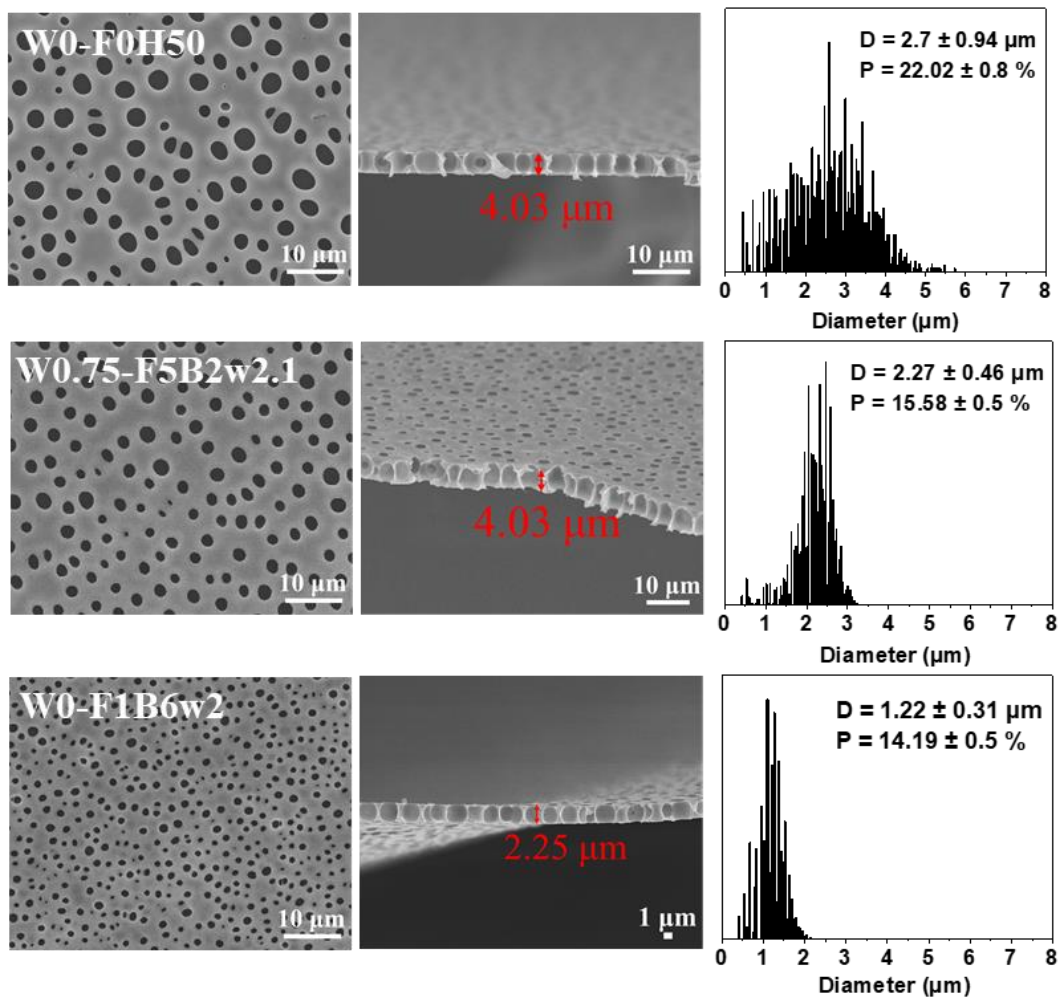


圖 4-45 不同形貌之過濾測試用薄膜之 SEM 圖



4.4.2 酵母過濾

(1) 過濾裝置

圖 4-46 為過濾裝置圖，使用的過濾顆粒為酵母，粒徑為 $3.13 \pm 0.28 \mu\text{m}$ ，其分布如圖 4-47，將酵母溶液放入針筒中，薄膜放入過濾器中，並以 0.04 MPa 的壓力進行過濾得到濾液，再測量濾液中的酵母殘留率衡量薄膜的過濾效果。

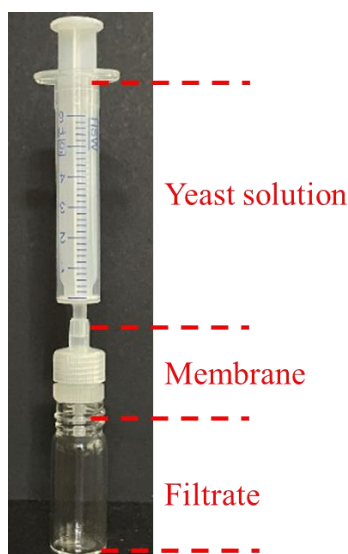


圖 4-46 不同濕度下製備之薄膜與酵母殘留率之關係

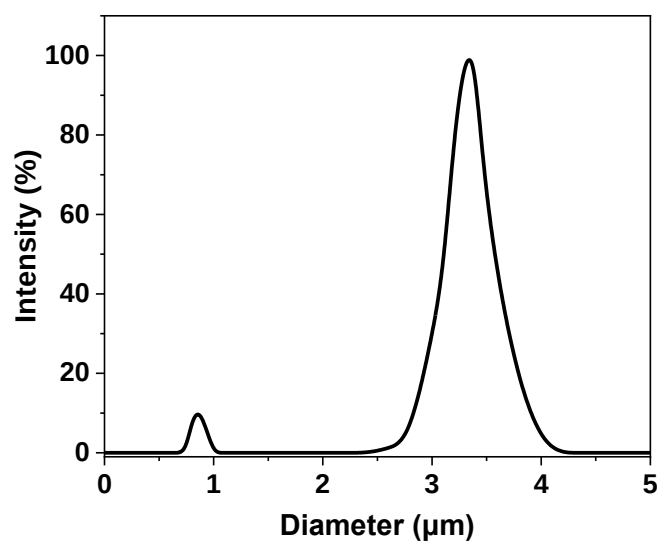


圖 4-47 酵母粒徑圖

(2) 酵母殘留率

酵母殘留率的多寡與選用的顆粒粒徑以及薄膜孔洞尺寸有關，如果孔徑大於顆粒粒徑，則濾液中的幾乎無酵母殘留率，若孔徑小於顆粒粒徑，則顆粒能通過，造成高的酵母殘留。各薄膜過濾結果如圖 4-48，可以觀察整體趨勢是隨孔徑變小，濾液中酵母殘留越低，過濾效果越好，W0-F0H50 與 W0.75-F5B2w2.1 分別為水氣氣流改善前的薄膜及水氣氣流改善後的最佳薄膜，W0-F0H50 雖然平均孔徑小於酵母的 $3\ \mu\text{m}$ ，但因為其孔徑分布很廣，與酵母的孔徑有所重疊，故濾液中仍有 5.9 %之酵母殘留。W0.75-F5B2w2.1 擁有較小的孔徑及較好的孔徑均一性，所以酵母殘留率大幅降低，酵母幾乎都被薄膜所阻擋，證明了薄膜經過水氣氣流改善後是能進一步提升過濾精度。W0-F1B6w2 具有最小的孔徑及最佳的孔徑均一性，所以有最低的酵母殘留率，過濾效果佳。

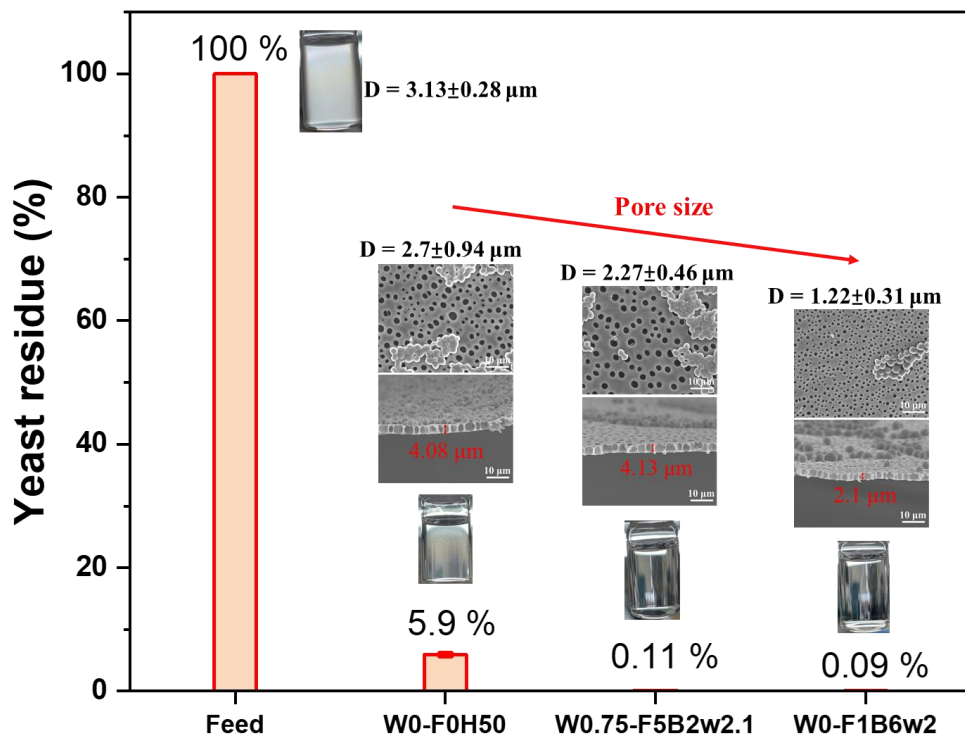


圖 4-48 不同薄膜過濾之濾液酵母殘留率

(3) 通量及薄膜耐受力

首先討論薄膜在重力壓力下 (0.001MPa) 之純水通量及在一定壓力下 (0.04MPa) 之酵母溶液通量，如圖 4-49，由於在不同操作壓力下進行，酵母溶液的通量會大於純水通量，由圖可知隨薄膜的孔徑、孔隙率降低，通量會下降。薄膜的耐受力則與薄膜的厚度及孔隙率有關，如圖 4-50，如果薄膜越厚或孔隙率越低，耐受力越強，W0-F0H50、W0.75-F5B2w2.1 之膜厚為 4 μm ，W0-F1B6w2 為 2 μm ，所以 W0-F1B6w2 的耐受力最差，W0.75-F5B2w2.1 則因為孔隙率較低，薄膜具有較好的機械性質，所以有最高的耐受力。表 4-5 為薄膜過濾性能統整表，雖然 W0-F0H50 擁有最高的通量，但因為孔徑分布較廣，過濾效果並不佳，W0.75-F5B2w2.1 雖然因為孔徑及孔隙率較低導致通量下降，不過它具有幾乎 100 % 的酵母攔截率及最高的薄膜耐受力，為最佳的過濾薄膜，同時也是經過水氣氣流改善孔徑均一性之最佳薄膜。

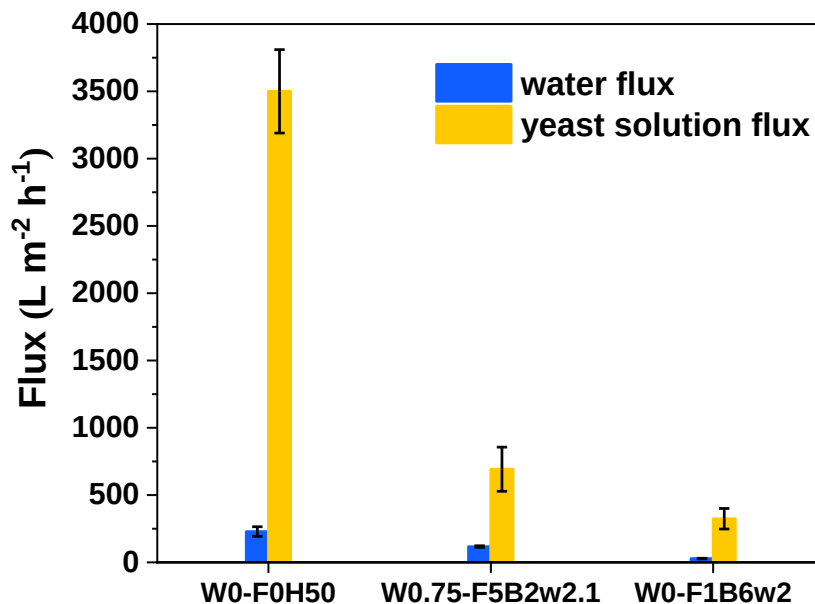


圖 4-49 不同薄膜之過濾通量

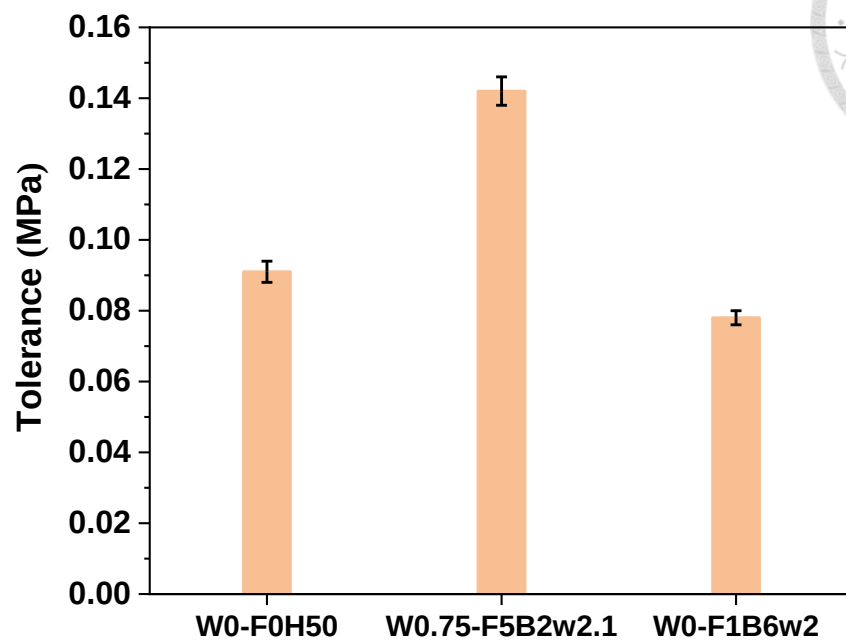


圖 4-50 不同薄膜之薄膜耐受力

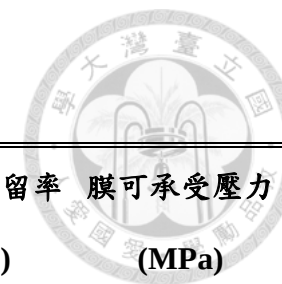
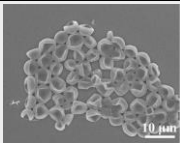
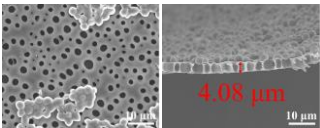
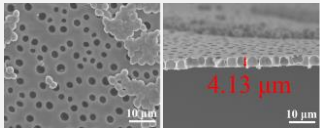
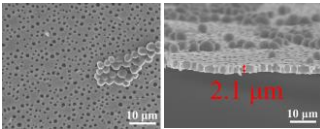


表 4-5 過濾後之 SEM、通量、濾液相對散射強度、酵母殘留率及膜可承受壓力

樣品	SEM	濾液	純水通量 ^a (L m ⁻² h ⁻¹)	過濾通量 ^b (L m ⁻² h ⁻¹)	相對散射強度 (I/I ₀)	酵母殘留率 (%)	膜可承受壓力 (MPa)
Feed	 D = 3.132±0.276 μm		-	-	1	100	-
W0-F0H50	 D = 2.696±0.944 μm, P = 22.02 %		229±36	3500±310	0.065	5.9±0.31	0.091±0.003
W0.75-F5B2w2.1	 D = 2.273±0.468 μm, P = 15.54 %		117±6	692±164	0.038	0.11±0.02	0.142±0.004
W0-F1B6w2	 D = 1.22±0.312 μm, P = 14.19 %		28±2	324±76	0.031	0.09±0.04	0.078±0.002

^a 在重力條件下進行純水通量測試，壓力為 0.001 MPa

^b 施加 0.04 MPa 壓力進行酵母過濾時測得之通量

第五章 結論



本研究對穿孔薄膜的製備提出新的相分離方法，結合了呼吸圖法 (BF)及蒸氣誘導相分離法 (VIPS)，我們取名為水溶性溶劑輔助之呼吸圖法 (Water Miscible Solvent-assistant Breath Figure, WMSBF)，使用高分子苯乙烯-丙烯腈共聚物 (Poly(styrene-co-acrylonitrile), SAN) 作為材料，以 CB/CF/DMSO 作為三元溶劑系統，搭配簡單的無基板線圈浸鑄製程，雙面揮發高分子溶液，成功製備獨立式 (free-standing) 穿孔高分子薄膜。我們可以透過改變高分子溶液條件，例如：溶劑比例、高分子濃度、水量多寡等，控制孔隙率、孔徑及厚度，還可以透過改變外在條件，例如：環境濕度、氣流速度、噴氣距離等，進一步控制薄膜的型態。

實驗結果顯示，孔洞要往內生長且穿孔有一定的條件，與溶液揮發性有關，揮發的快慢會影響液膜中的溶劑比例，由於相分離時 SAN、CF、CB 會形成富高分子相，DMSO、水形成富溶劑相，又 CF 及 CB 會先揮發，造成富高分子相中的高分子析出並逐漸固化，若揮發太劇烈會使液膜固化太快，限制富溶劑區的生長，同時導致薄膜太厚而沒有穿孔，所以影響穿孔性重要的因素為 1. 較低沸點溶劑的沸點 2. 氣流速度。經過實驗得知，中沸點溶劑 CB 是最佳的選擇，氣流速度則影響揮發性，無氣流時最容易達成穿孔。親水性溶劑 DMSO 的多寡則影響孔隙率，因為 DMSO 與水的親和力會讓水氣更想凝結至液膜上，所以 DMSO 越多孔隙率越高，在 CB/CF/DMSO 系統中，DMSO 為 30 %是最佳的。我們也透過非溶劑 (水)的預引入，製備厚度為 4~9 μm 的穿孔薄膜，發現穿孔薄膜的厚度與孔徑呈正相關。最後透過施加微弱潮濕氣流，調整吹氣距離、工作距離及氣流速度，改善了孔洞均一性，獲得孔洞較均一、平均孔徑約為 2.2 μm 、孔隙率為 16.5 %、厚度 4 μm 之穿孔薄膜。

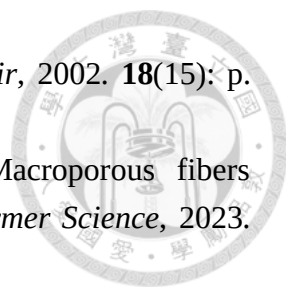
將不同條件下製備之穿孔薄膜進行透水性及酵母過濾實驗，由於薄膜是獨立式的，可以很輕易的取下放入過濾器中進行實驗，綜觀薄膜的純水通量以及酵母

過濾能力，透過水氣流改善孔洞均一性的薄膜有最好的過濾性能，該薄膜在極低壓力下 (0.001MPa) 純水通量為 $120 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ，更有幾乎 100 % 的酵母攔截能力。總結以上，比起呼吸法的穿孔薄膜需要用特殊基材製備且底部需要支撐，我們用簡單的無基板線圈浸鑄製程，藉由雙面揮發溶液的概念，配合新的相分離法，製備了更厚的獨立式穿孔薄膜，也具有好的過濾能力，在薄膜領域極具發展潛力。

參考文獻

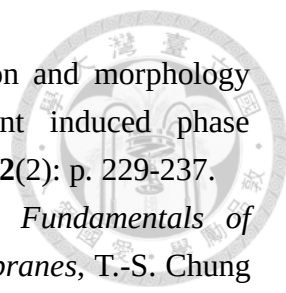


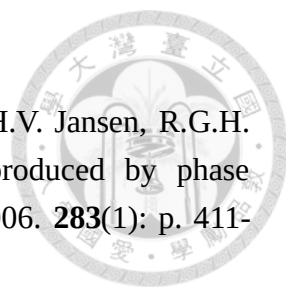
1. Farbod, F., B. Pourabbas, and M. Sharif, Direct breath figure formation on PMMA and superhydrophobic surface using in situ perfluoro-modified silica nanoparticles. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013. **51**(6): p. 441-451.
2. Wan, L.S., J.W. Li, B.B. Ke, and Z.K. Xu, Ordered microporous membranes templated by breath figures for size-selective separation. *J Am Chem Soc*, 2012. **134**(1): p. 95-8.
3. Zhang, X., G. Sun, H. Liu, and X. Zhang, Fabrication of porous polymer coating layers with selective wettability on filter papers via the breath figure method and their applications in oil/water separation. *RSC advances*, 2021. **11**(24): p. 14276-14284.
4. Dai, J., H. Zhao, X. Lin, S. Liu, T. Fei, and T. Zhang, Humidity Sensors Based on 3D Porous Polyelectrolytes via Breath Figure Method. *Advanced Electronic Materials*, 2019. **6**(1).
5. Kong, L., R. Dong, H. Ma, and J. Hao, Au NP honeycomb-patterned films with controllable pore size and their surface-enhanced Raman scattering. *Langmuir*, 2013. **29**(13): p. 4235-41.
6. Wu, X. and S. Wang, Regulating MC3T3-E1 cells on deformable poly(epsilon-caprolactone) honeycomb films prepared using a surfactant-free breath figure method in a water-miscible solvent. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012. **4**(9): p. 4966-75.
7. Huang, C., X. Shen, X. Liu, Z. Chen, B. Shu, L. Wan, H. Liu, and J. He, Hybrid breath figure method: A new insight in Petri dishes for cell culture. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019. **541**: p. 114-122.
8. Cao, T.T., H. Yabu, and D.S. Huh, Flower-like ordered porous array by combination of breath figure and layer-by-layer technique. *Polymer*, 2021. **233**: p. 124206.
9. Kuiper, S., C. van Rijn, W. Nijdam, O. Raspe, H. van Wolferen, G. Krijnen, and M. Elwenspoek, Filtration of lager beer with microsieves: flux, permeate haze and in-line microscope observations. *Journal of Membrane Science*, 2002. **196**(2): p. 159-170.
10. van Reis, R. and A. Zydney, Membrane separations in biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*, 2001. **12**(2): p. 208-211.
11. Nishikawa, T., R. Ookura, J. Nishida, K. Arai, J. Hayashi, N. Kurono, T. Sawadaishi, M. Hara, and M. Shimomura, Fabrication of honeycomb film of an

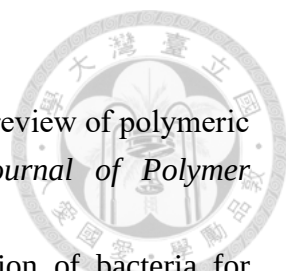
- 
- amphiphilic copolymer at the air– water interface. *Langmuir*, 2002. **18**(15): p. 5734-5740.
12. Chen, F.T., K.P. Chang, Y.C. Liao, and S.H. Tung, Macroporous fibers electrospun from dual-good solvent system. *Journal of Polymer Science*, 2023. **61**(20): p. 2539-2548.
 13. Aitken, J., Breath Figures. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 1895. **20**: p. 94-97.
 14. Aitkek, J., Breath Figures. *Nature*, 1911. **86**(2172): p. 516-517.
 15. Beysens, D., The formation of dew. *Atmospheric research*, 1995. **39**(1-3): p. 215-237.
 16. Spurr, R.T. and J.G. Butlin, Breath Figures. *Nature*, 1957. **179**(4571): p. 1187-1187.
 17. Widawski, G., M. Rawiso, and B. François, Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films. *Nature*, 1994. **369**(6479): p. 387-389.
 18. Peng, J., Y. Han, Y. Yang, and B. Li, The influencing factors on the macroporous formation in polymer films by water droplet templating. *Polymer*, 2004. **45**(2): p. 447-452.
 19. Li, L., Y. Zhong, J. Li, C. Chen, A. Zhang, J. Xu, and Z. Ma, Thermally stable and solvent resistant honeycomb structured polystyrene films via photochemical cross-linking. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. **19**(39): p. 7222-7227.
 20. Zhang, A., H. Bai, and L. Li, Breath Figure: A Nature-Inspired Preparation Method for Ordered Porous Films. *Chem Rev*, 2015. **115**(18): p. 9801-68.
 21. Zhao, B., J. Zhang, H. Wu, X. Wang, and C. Li, Fabrication of honeycomb ordered polycarbonate films using water droplets as template. *Thin Solid Films*, 2007. **515**(7): p. 3629-3634.
 22. Ferrari, E., P. Fabbri, and F. Pilati, Solvent and Substrate Contributions to the Formation of Breath Figure Patterns in Polystyrene Films. *Langmuir*, 2011. **27**(5): p. 1874-1881.
 23. Park, M.S. and J.K. Kim, Breath Figure Patterns Prepared by Spin Coating in a Dry Environment. *Langmuir*, 2004. **20**(13): p. 5347-5352.
 24. Nguyen, H.M., A.V. Mader, S. De, F. Basarir, and J. Vapaavuori, Controlling the Self-Assembly of Hierarchical PS-b-P4VP Structures Prepared by Dip-Coating and Emulsion Breath Figure Techniques. *ChemistrySelect*, 2023. **8**(13): p. e202300797.
 25. Vargas-Alfredo, N., A. Dorronsoro, A.L. Cortajarena, and J. Rodríguez-Hernández, Antimicrobial 3D Porous Scaffolds Prepared by Additive Manufacturing and Breath Figures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017.

- 9(42): p. 37454-37462.
26. Mansouri, J., E. Yapit, and V. Chen, Polysulfone filtration membranes with isoporous structures prepared by a combination of dip-coating and breath figure approach. *Journal of Membrane Science*, 2013. **444**: p. 237-251.
 27. Chiu, Y.-C., C.-C. Kuo, C.-J. Lin, and W.-C. Chen, Highly ordered luminescent microporous films prepared from crystalline conjugated rod-coil diblock copolymers of PF-b-PSA and their superhydrophobic characteristics. *Soft Matter*, 2011. **7**(19): p. 9350-9358.
 28. de Boer, B., U. Stalmach, H. Nijland, and G. Hadzioannou, Microporous honeycomb-structured films of semiconducting block copolymers and their use as patterned templates. *Advanced Materials*, 2000. **12**(21): p. 1581-1583.
 29. Nepomnyashchy, A., A. Golovin, A. Tikhomirova, and V. Volpert, Nucleation and growth of droplets at a liquid-gas interface. *Physical Review E*, 2006. **74**(2): p. 021605.
 30. Maruyama, N., T. Koito, J. Nishida, T. Sawadaishi, X. Cieren, K. Ijio, O. Karthaus, and M. Shimomura, Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates. *Thin Solid Films*, 1998. **327-329**: p. 854-856.
 31. Dell'Aversana, P., J.R. Banavar, and J. Koplik, Suppression of coalescence by shear and temperature gradients. *Physics of Fluids*, 1996. **8**(1): p. 15-28.
 32. Dell'Aversana, P., V. Tontodonato, and L. Carotenuto, Suppression of coalescence and of wetting: The shape of the interstitial film. *Physics of Fluids*, 1997. **9**(9): p. 2475-2485.
 33. Dong, R., J. Yan, H. Ma, Y. Fang, and J. Hao, Dimensional Architecture of Ferrocenyl-Based Oligomer Honeycomb-Patterned Films: From Monolayer to Multilayer. *Langmuir*, 2011. **27**(14): p. 9052-9056.
 34. Ting, W.-H., C.-C. Chen, S.A. Dai, S.-Y. Suen, I.-K. Yang, Y.-L. Liu, F.M. Chen, and R.-J. Jeng, Superhydrophobic waxy-dendron-grafted polymer films via nanostructure manipulation. *Journal of Materials Chemistry*, 2009. **19**(27): p. 4819-4828.
 35. Wu, B.-H., L.-W. Wu, K. Gao, S.-H. Chen, Z.-K. Xu, and L.-S. Wan, Self-Assembly of Patterned Porous Films from Cyclic Polystyrenes via the Breath Figure Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. **122**(7): p. 3926-3933.
 36. Nishikawa, T., J. Nishida, R. Ookura, S.-I. Nishimura, S. Wada, T. Karino, and M. Shimomura, Honeycomb-patterned thin films of amphiphilic polymers as cell culture substrates. *Materials Science and Engineering: C*, 1999. **8-9**: p. 495-500.
 37. Zhu, L.-W., Y. Ou, L.-S. Wan, and Z.-K. Xu, Polystyrenes with Hydrophilic End

- Groups: Synthesis, Characterization, and Effects on the Self-Assembly of Breath Figure Arrays. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2014. **118**(3): p. 845-854.
38. Xu, Y., B. Zhu, and Y. Xu, A study on formation of regular honeycomb pattern in polysulfone film. *Polymer*, 2005. **46**(3): p. 713-717.
39. Beysens, D., A. Steyer, P. Guenoun, D. Fritter, and C. Knobler, How does dew form? *Phase Transitions*, 1991. **31**(1-4): p. 219-246.
40. Tian, Y., Q. Jiao, H. Ding, Y. Shi, and B. Liu, The formation of honeycomb structure in polyphenylene oxide films. *Polymer*, 2006. **47**(11): p. 3866-3873.
41. Cheng, C.X., Y. Tian, Y.Q. Shi, R.P. Tang, and F. Xi, Porous Polymer Films and Honeycomb Structures Based on Amphiphilic Dendronized Block Copolymers. *Langmuir*, 2005. **21**(14): p. 6576-6581.
42. Zhao, X., Q. Cai, G. Shi, Y. Shi, and G. Chen, Formation of ordered microporous films with water as templates from poly (d, l-lactic-co-glycolic acid) solution. *Journal of applied polymer science*, 2003. **90**(7): p. 1846-1850.
43. Govor, L.V., I.A. Bashmakov, R. Kiebooms, V. Dyakonov, and J. Parisi, Self-Organized Networks Based on Conjugated Polymers. *Advanced Materials*, 2001. **13**(8): p. 588-591.
44. Tian, Y., S. Liu, H. Ding, L. Wang, B. Liu, and Y. Shi, Formation of deformed honeycomb-patterned films from fluorinated polyimide. *Polymer*, 2007. **48**(8): p. 2338-2344.
45. Li, J., J. Peng, W. Huang, Y. Wu, J. Fu, Y. Cong, L. Xue, and Y. Han, Ordered honeycomb-structured gold nanoparticle films with changeable pore morphology: From circle to ellipse. *Langmuir*, 2005. **21**(5): p. 2017-2021.
46. Chae Park, H., Y. Po Kim, H. Yong Kim, and Y. Soo Kang, Membrane formation by water vapor induced phase inversion. *Journal of Membrane Science*, 1999. **156**(2): p. 169-178.
47. Menut, P., Y.S. Su, W. Chinpa, C. Pochat-Bohatier, A. Deratani, D.M. Wang, P. Huguët, C.Y. Kuo, J.Y. Lai, and C. Dupuy, A top surface liquid layer during membrane formation using vapor-induced phase separation (VIPS)—Evidence and mechanism of formation. *Journal of Membrane Science*, 2008. **310**(1): p. 278-288.
48. Zhao, N., Q. Xie, L. Weng, S. Wang, X. Zhang, and J. Xu, Superhydrophobic Surface from Vapor-Induced Phase Separation of Copolymer Micellar Solution. *Macromolecules*, 2005. **38**(22): p. 8996-8999.
49. Peng, Y., Y. Dong, H. Fan, P. Chen, Z. Li, and Q. Jiang, Preparation of polysulfone membranes via vapor-induced phase separation and simulation of direct-contact membrane distillation by measuring hydrophobic layer thickness. *Desalination*, 2013. **316**: p. 53-66.

- 
50. Wang, D.-M. and J.-Y. Lai, Recent advances in preparation and morphology control of polymeric membranes formed by nonsolvent induced phase separation. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2013. **2**(2): p. 229-237.
51. Wang, D.-M., A. Venault, and J.-Y. Lai, *Chapter 2 - Fundamentals of nonsolvent-induced phase separation*, in *Hollow Fiber Membranes*, T.-S. Chung and Y. Feng, Editors. 2021, Elsevier. p. 13-56.
52. Kuo, C.-Y., H.-N. Lin, H.-A. Tsai, D.-M. Wang, and J.-Y. Lai, Fabrication of a high hydrophobic PVDF membrane via nonsolvent induced phase separation. *Desalination*, 2008. **233**(1): p. 40-47.
53. Hansen, C.M., *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. 2007: CRC press.
54. Guillen, G.R., Y. Pan, M. Li, and E.M.V. Hoek, Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. **50**(7): p. 3798-3817.
55. Laity, P.R., P.M. Glover, and J.N. Hay, Composition and phase changes observed by magnetic resonance imaging during non-solvent induced coagulation of cellulose. *Polymer*, 2002. **43**(22): p. 5827-5837.
56. Guillen, G.R., G.Z. Ramon, H.P. Kavehpour, R.B. Kaner, and E.M.V. Hoek, Direct microscopic observation of membrane formation by nonsolvent induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, 2013. **431**: p. 212-220.
57. Matsuyama, H., M. Teramoto, S. Kudari, and Y. Kitamura, Effect of diluents on membrane formation via thermally induced phase separation. *Journal of applied polymer science*, 2001. **82**(1): p. 169-177.
58. Matsuyama, H., Y. Takida, T. Maki, and M. Teramoto, Preparation of porous membrane by combined use of thermally induced phase separation and immersion precipitation. *Polymer*, 2002. **43**(19): p. 5243-5248.
59. Funk, C.V., P.L. Hanks, K.J. Kaczorowski, and D.R. Lloyd, Diluent crystal alignment in the formation of membranes via liquid–solid thermally induced phase separation. *Journal of Porous Materials*, 2009. **16**: p. 453-458.
60. Matsuyama, H., M. Yuasa, Y. Kitamura, M. Teramoto, and D.R. Lloyd, Structure control of anisotropic and asymmetric polypropylene membrane prepared by thermally induced phase separation. *Journal of Membrane Science*, 2000. **179**(1): p. 91-100.
61. *Microfiltration*, in *Membrane Technology and Applications*. 2004. p. 275-300.
62. Warkiani, M.E., L. Chen, C.-P. Lou, H.-B. Liu, R. Zhang, and H.-Q. Gong, Capturing and recovering of *Cryptosporidium parvum* oocysts with polymeric micro-fabricated filter. *Journal of Membrane Science*, 2011. **369**(1): p. 560-568.
63. Apel, P., Track etching technique in membrane technology. *Radiation*

- 
- Measurements*, 2001. **34**(1): p. 559-566.
64. Gironès, M., I.J. Akbarsyah, W. Nijdam, C.J.M. van Rijn, H.V. Jansen, R.G.H. Lammertink, and M. Wessling, Polymeric microsieves produced by phase separation micromolding. *Journal of Membrane Science*, 2006. **283**(1): p. 411-424.
65. Peinemann, K.-V., V. Abetz, and P.F.W. Simon, Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation. *Nature Materials*, 2007. **6**(12): p. 992-996.
66. Phillip, W.A., B. O'Neill, M. Rodwogin, M.A. Hillmyer, and E.L. Cussler, Self-Assembled Block Copolymer Thin Films as Water Filtration Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010. **2**(3): p. 847-853.
67. Aynard, A., L. Pessoni, and L. Billon, Directed self-assembly in “breath figure” templating of block copolymers followed by soft hydrolysis-condensation: One step towards synthetic bio-inspired silica diatoms exoskeleton. *Polymer*, 2020. **210**: p. 123047.
68. Poinern, G.E.J., N. Ali, and D. Fawcett, Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. *Materials*, 2011. **4**(3): p. 487-526.
69. Wu, L.W., L.S. Wan, Y. Ou, L.W. Zhu, and Z.K. Xu, Fabrication of transferable perforated isoporous membranes on versatile solid substrates via the breath figure method. *Advanced Materials Interfaces*, 2015. **2**(16): p. 1500285.
70. Du, C., A. Zhang, H. Bai, and L. Li, Robust Microsieves with Excellent Solvent Resistance: Cross-Linkage of Perforated Polymer Films with Honeycomb Structure. *ACS Macro Letters*, 2013. **2**(1): p. 27-30.
71. Ma, H. and J. Hao, Evaporation-Induced Ordered Honeycomb Structures of Gold Nanoparticles at the Air/Water Interface. *Chemistry—A European Journal*, 2010. **16**(2): p. 655-660.
72. Ma, H., J. Cui, A. Song, and J. Hao, Fabrication of freestanding honeycomb films with through-pore structures via air/water interfacial self-assembly. *Chemical Communications*, 2011. **47**(4): p. 1154-1156.
73. Wan, L.-S., J.-W. Li, B.-B. Ke, and Z.-K. Xu, Ordered Microporous Membranes Templated by Breath Figures for Size-Selective Separation. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(1): p. 95-98.
74. Ou, Y., C.-J. Lv, W. Yu, Z.-W. Mao, L.-S. Wan, and Z.-K. Xu, Fabrication of Perforated Isoporous Membranes via a Transfer-Free Strategy: Enabling High-Resolution Separation of Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014. **6**(24): p. 22400-22407.
75. Kamei, J. and H. Yabu, One step fabrication of mesh-reinforced hierarchic perforated microporous honeycomb films with tunable filtering property. *Soft*

- 
- Matter*, 2017. **13**(43): p. 7834-7839.
76. Yang, Y.B., W. Chai, L. Zhang, J. Wang, and J. You, A mini-review of polymeric porous membranes with vertically penetrative pores. *Journal of Polymer Science*, 2024. **62**(3): p. 492-507.
77. Nnadozie, C.F., J. Lin, and R. Govinden, Selective isolation of bacteria for metagenomic analysis: impact of membrane characteristics on bacterial filterability. *Biotechnology Progress*, 2015. **31**(4): p. 853-866.
78. Yu, B., H. Cong, Z. Li, H. Yuan, Q. Peng, M. Chi, S. Yang, R. Yang, S. Ranil Wickramasinghe, and J. Tang, Fabrication of highly ordered porous membranes of cellulose triacetate on ice substrates using breath figure method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2015. **53**(8): p. 552-558.
79. Zhang, C., X. Wang, K. Min, D. Lee, C. Wei, H. Schulhauser, and H. Gao, Developing porous honeycomb films using miktoarm star copolymers and exploring their application in particle separation. *Macromolecular rapid communications*, 2014. **35**(2): p. 221-227.
80. Ou, Y., D. Zhou, Z.-K. Xu, and L.-S. Wan, Surface modification of self-assembled isoporous polymer membranes for pressure-dependent high-resolution separation. *Polymer Chemistry*, 2019. **10**(23): p. 3201-3209.
81. Cong, H., J. Wang, B. Yu, and J. Tang, Preparation of a highly permeable ordered porous microfiltration membrane of brominated poly (phenylene oxide) on an ice substrate by the breath figure method. *Soft Matter*, 2012. **8**(34): p. 8835-8839.

附錄



一、溶劑組合及比例

(1) CF/EtOH

氯仿 (CF) 為 SAN 之良溶劑，具有不溶水、低沸點 (61.2 °C) 且揮發性極強，是 BF 法常用的溶劑之一，乙醇 (EtOH) 為 SAN 之非溶劑，能與水混溶，其沸點 (78.4 °C) 略高於氯仿，以 3 m/s 流速輔助成膜，CF/EtOH 在不同比例下之薄膜外觀、SEM 如圖 S-1、圖 S-2，觀察 SAN300CF9EtOH1 (圖 S-2-(a)) 其厚度為 20 μm 以上，線圈上的液膜受到風的影響，沸點較低的 CF 會先揮發，使溶液表面溫度快速下降低至露點溫度，空氣中的水氣會凝結至液膜上，待乾燥後在薄膜表面上留下孔洞，然而截面圖顯示孔洞並沒有深入成長，僅有表面有孔洞，與 BF 法類似，我們認為是親水性溶劑比例太少且 CF 揮發的太快導致液膜太快固化，孔洞無法往內生長。觀察 SAN300CF7EtOH3 (圖 S-2-(b))，相比於 SAN300CF9EtOH1，表面雖無孔洞產生，但是有水滴造成的孔洞痕跡，代表有水滴凝結但是沒有深入生長，可能是因為 CF 的高揮發性及 EtOH 的親水性會幫助水滴凝結，但水滴一下太多導致聚集，表面高分子因碰到大量的水快速析出固化，水滴無法透過親水性溶劑進入液膜，故僅在表面留下痕跡。殘留在內部的乙醇本身是 SAN 的非溶劑，會在內部相分離形成緻密小孔，屬於 NIPS 機制。接著比較圖 S-1 薄膜外觀，CF9EtOH1 與 CF7EtOH3 分別呈現乳白色不透光及透明，從 SEM 結果推斷薄膜表面孔洞會影響光的行進，不透光是因為光線受到孔洞干擾導致。

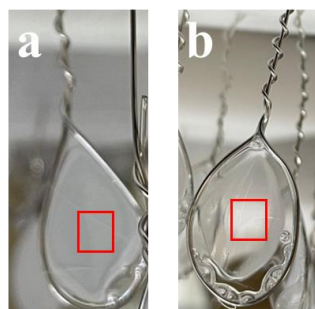


圖 S-1 薄膜外觀 (a) SAN300CF9EtOH1 、(b) SAN300CF7EtOH3

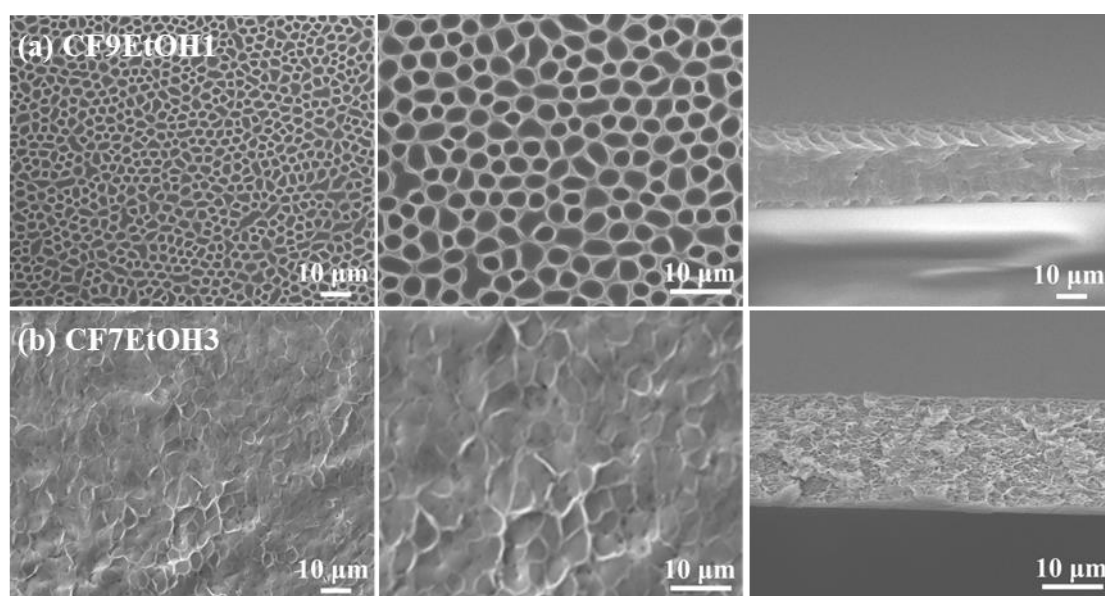


圖 S-2 (a) SAN300CF9EtOH1 、(b) SAN300CF7EtOH3

(2) CF/DMSO

DMSO 為高沸點親水性溶劑，沸點為 189 °C，與 CF 相差甚大，是 SAN 的良好溶劑，以 3 m/s 流速輔助成膜，圖 S-3 為薄膜外觀，可以觀察到在不同比例下都是不透光的，代表表面有孔洞產生。圖 S-4 為 SEM 結果示意圖，(a)、(b)、(c)之薄膜厚度皆為 20 μm 以上，觀察 SAN300CF9DMSO1 (圖 S-4(a))，由於 DMSO 比例偏少，整體還是偏向由 BF 法主導，僅頂部有孔洞產生，但因為 DMSO 的高沸點且親水性更強，與 SAN300CF9EtOH1 相比 (圖 S-2-(a))，溶液揮發較慢，水滴有辦法在液膜完全固化以前繼續往內生長，孔洞約深入 6 μm 。

觀察 SAN300CF8DMSO2 (圖 S-4-(b))，發現 DMSO 變多孔洞能更深入成長，深入約 8.5 μm ，且表面孔洞變多，孔隙率上升，我們認為 DMSO 與水之間的吸引力強，可以誘導更多水氣凝結，所以孔隙率上升，更多的 DMSO 也能形成更大的富溶劑區，造成孔洞更深入。另外在截面中心的地方發現開始有小孔產生，這是 DMSO 殘留吸收水氣發生相分離所導致的，可以預期 DMSO 的量越多，孔洞內部會開始轉變為 VIPS 機制主導。

觀察 SAN300CF7DMSO3 (圖 S-4-(c))，表面沒有大孔產生，但可以發現表面因為孔洞的痕跡而變得不平坦也有小孔產生，不像 SAN300CF7EtOH3 (圖 S-2-(b)) 表面完全是平坦且無孔的，推測是 DMSO 與 EtOH 揮發性不同造成的差異，DMSO 因為揮發性較差，溶液完全固化前還保有一點可塑性，水滴能在表面造成明顯的痕跡。表面僅有水滴痕跡而無大孔產生是因為水是非溶劑，同時越多的親水性溶劑會使水滴凝結更多，導致表層高分子快速析出，故只在表面留下水滴的痕跡。而內部則有 DMSO 殘留，可以從大氣中吸收水氣在內部相分離，形成緻密小孔，為典型的 VIPS 機制。

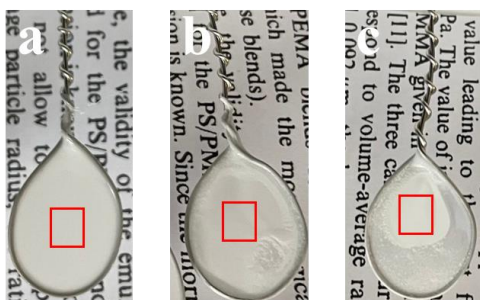


圖 S-3 薄膜外觀 (a) SAN300CF9DMSO1、(b) SAN300CF8DMSO2、(c) SAN300CF7DMSO3

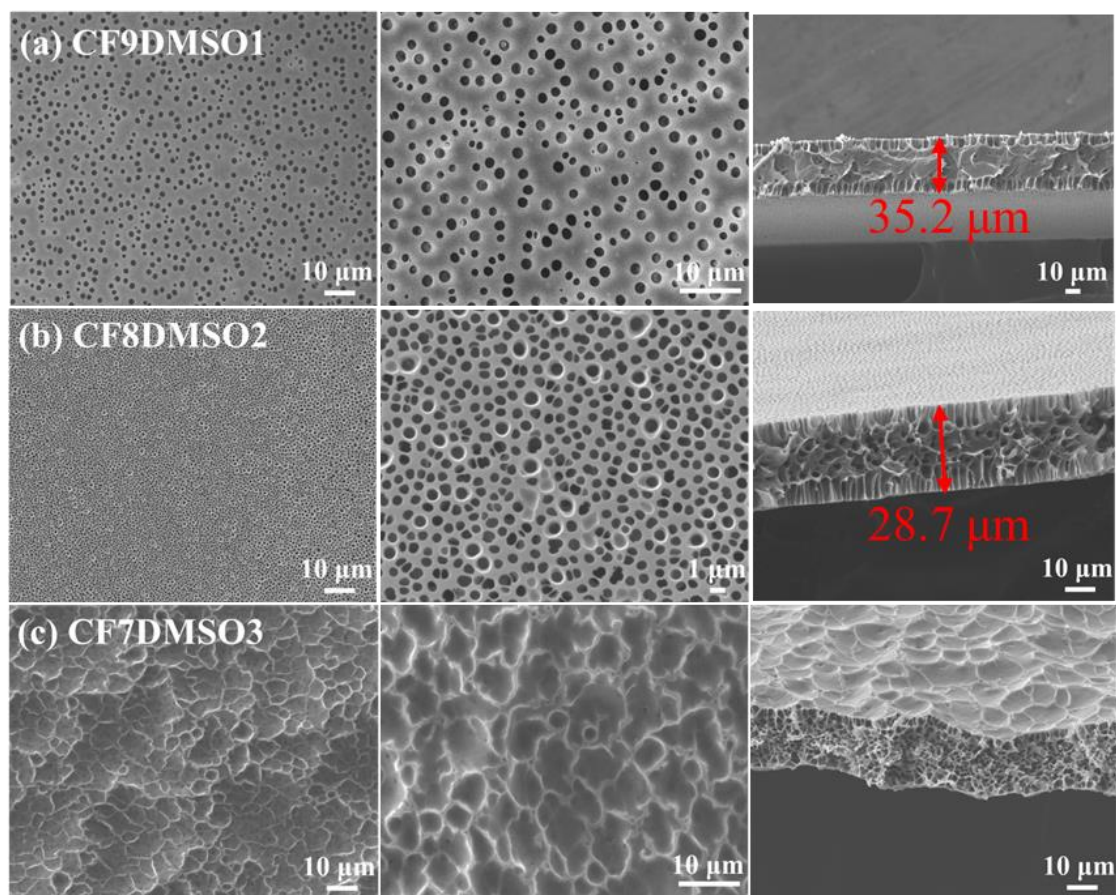


圖 S-4 (a) SAN300CF9DMSO1、(b) SAN300CF8DMSO2、(c) SAN300CF7DMSO3

(3) Benzene/DMSO

Benzene 的沸點為 78.3 °C，略高於 CF，是 SAN 的良溶劑，以 3 m/s 流速輔助成膜，薄膜外觀如圖 S-5，薄膜是不透光的，SEM 如圖 S-6，我們發現與 CF/DMSO 相比 (圖 S-4)，薄膜厚度變薄，下降至 10~20 μm ，可能是因為 benzene 揮發性較 CF 差，在線圈上的溶液在固化前有更多的時間受到重力影響流動至底部，使厚度下降。觀察 SAN300BZ9DMSO1 (圖 S-6(a))，我們認為是 DMSO 量太少，水氣凝結的驅動力較不夠，且無法與水形成太多的富溶劑區，因此表面孔洞較稀少，截面則觀察到孔洞有深入的趨勢。觀察 SAN300BZ7DMSO3 (圖 S-6(b))，與 SAN300CF7DMSO3 相比 (圖 S-4(c))，表面不再是無孔的，反而出現密集孔洞，是因為揮發性降低，液膜不會這麼快固化，水滴可以透過 DMSO 進入系統形成富溶劑區，溶劑揮發後留下孔洞。

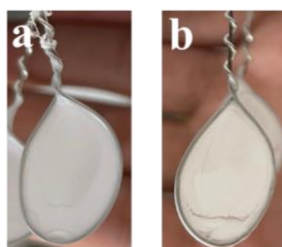


圖 S-5 薄膜外觀 (a) SAN300BZ9DMSO1、(b) SAN300BZ7DMSO3

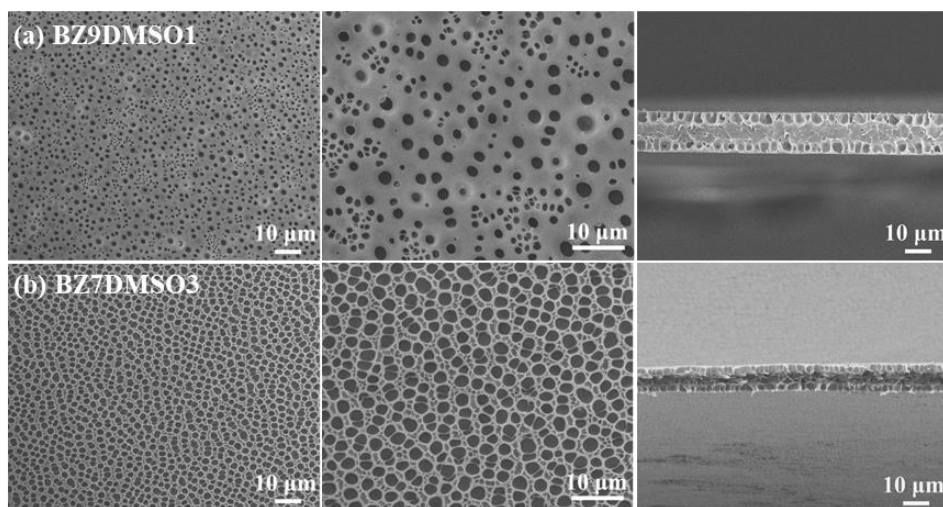


圖 S-6 (a) SAN300BZ9DMSO1、(b) SAN300BZ7DMSO3



(4) 無氣流下 CF 溶劑比例影響

探討在無氣流輔助下，不同比例的 CF 對薄膜型態之影響，將環境濕度固定為 50%，薄膜外觀如圖 S-7，SEM、孔徑分布如圖 S-8、圖 S-9，CF 比例與孔徑、孔隙率關係如圖 S-10、圖 S-11。首先比較 SAN320CB7DMSO3 及 SAN300CB6CF1DMSO3 (圖 S-8-(a)(b))，發現減少 CB 加入 CF 能明顯增加表面孔隙率，是因為 CF 會最先從溶液中揮發，幫助降低溶液表面溫度使水氣更易凝結來產生更多孔洞，截面則都呈現穿孔，厚度約 4~5 μm 。接著觀察 SAN300CB5CF2DMSO3 (圖 S-8-(c))，發現孔徑減小可能是揮發性提升，在揮發過程中高分子析出固化較快，水滴生長時間受限。觀察 SAN300CB4CF3DMSO3 為緻密孔洞 (圖 S-8-(d))，孔隙率大幅增加，雖然 CF 提升有助於水滴凝結，但凝結太多導致水滴間有聚集趨勢，孔洞邊界變得模糊，截面則因為溶液揮發變快使高分子較易析出而固化，越多溶液停留在線圈上讓薄膜增厚，但也因此沒有穿孔。

總結來說，我們認為系統中引入 CF 是正向影響，CB/CF/DMSO 為 6/1/3 是最佳比例，撇除 4/3/3 的比例，6/1/3 有較高的孔隙率且能穿孔，孔隙率的提升有助於過濾應用，且加入 CF 後 SAN 可以在無氣流下以更低濃度成膜 (附錄二)，是因為 CF 較快揮發使液膜更快固化，能有較大範圍的濃度測試條件，受限較少，因此不管在製程或是薄膜型態上都具有優勢，故後續討論會以 CB/CF/DMSO 系統為主。

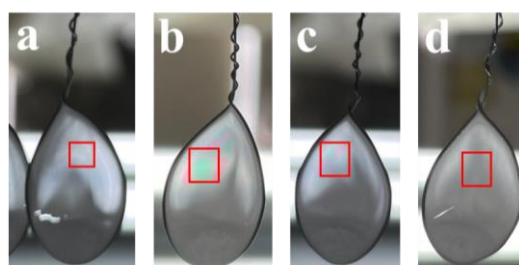


圖 S-7 薄膜外觀 (a) SAN320CB7DMSO₃、(b) SAN300CB6CF1DMSO₃、(c) SAN300CB5CF2DMSO₃、(d) SAN300CB4CF3DMSO₃

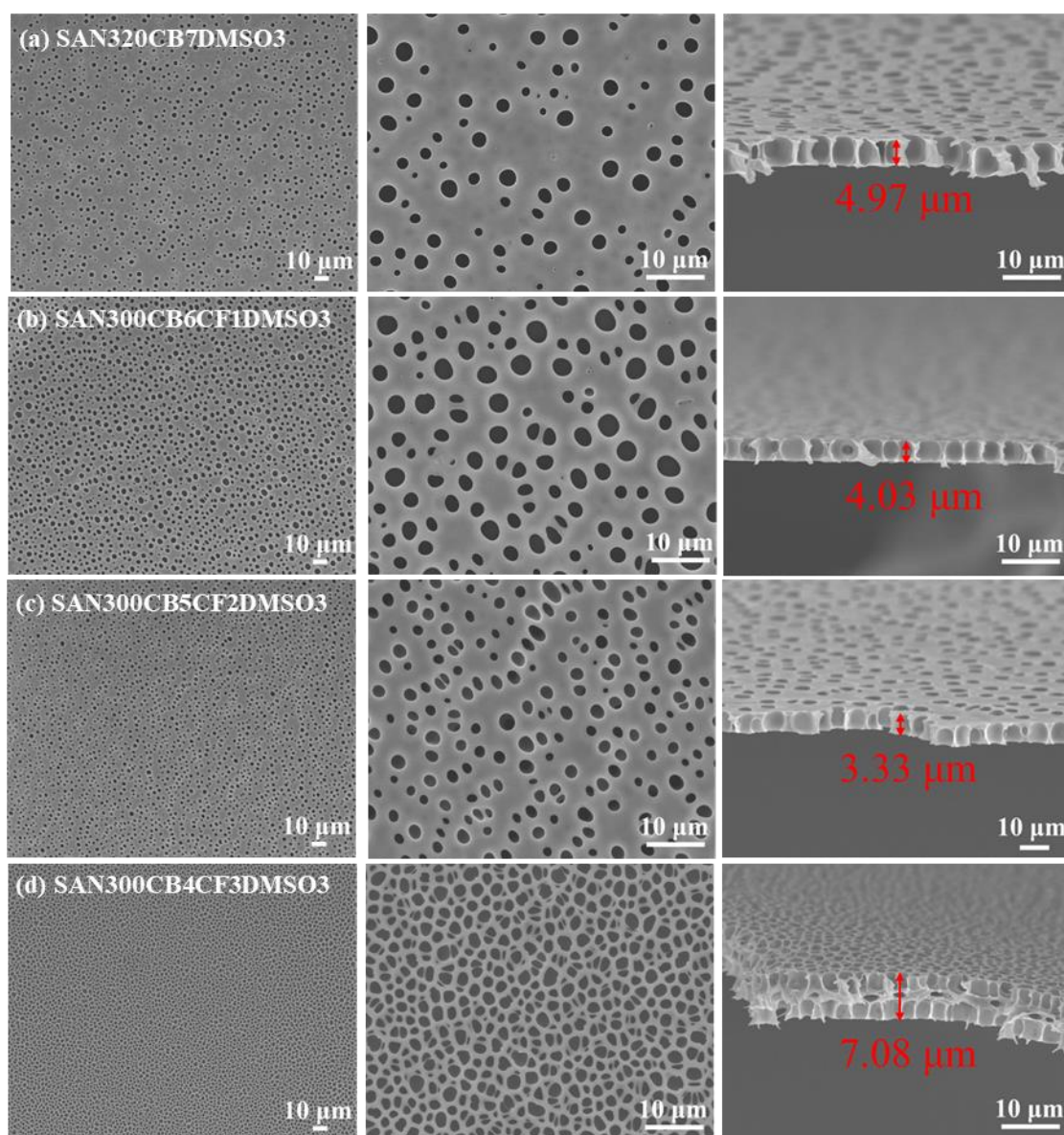
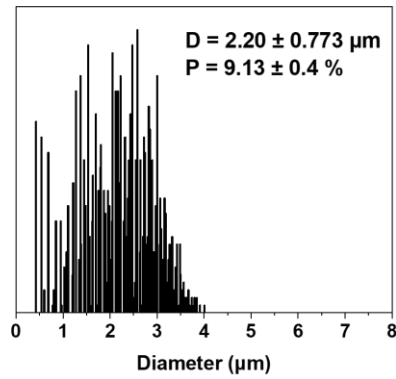


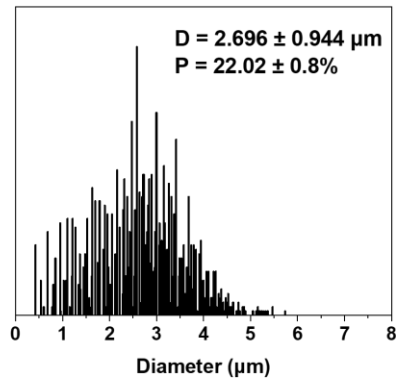
圖 S-8 (a) SAN320CB7DMSO₃、(b) SAN300CB6CF1DMSO₃、(c) SAN300CB5CF2DMSO₃、(d) SAN300CB4CF3DMSO₃



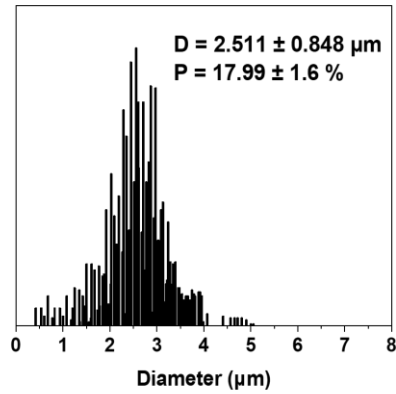
(a) SAN320CB7DMSO3



(b) SAN300CB6CF1DMSO3



(c) SAN300CB5CF2DMSO3



(d) SAN300CB4CF3DMSO3

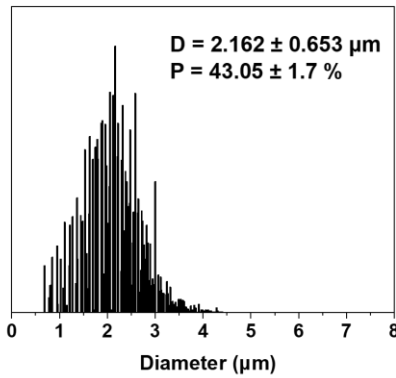


圖 S-9 不同 CB/CF/DMSO 比例之孔徑分布

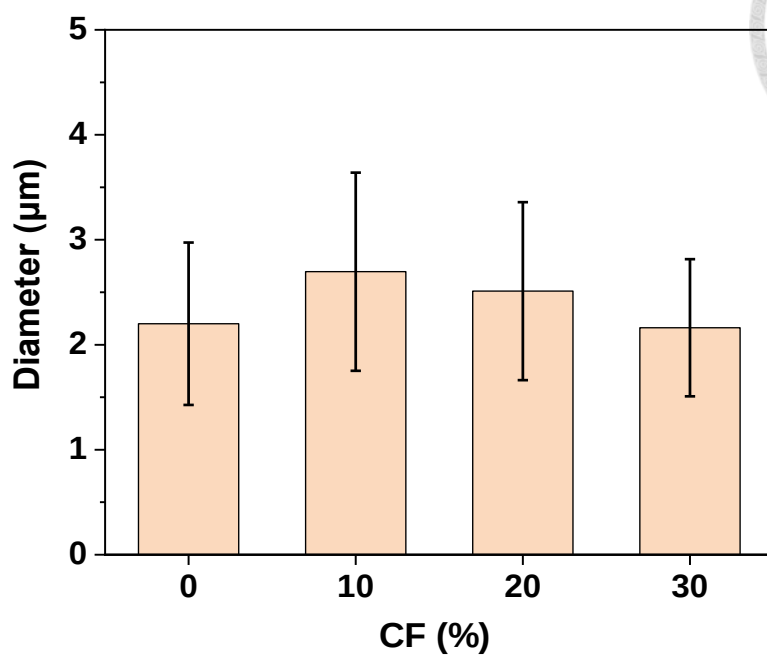


圖 S-10 不同 CF 比例下孔徑變化

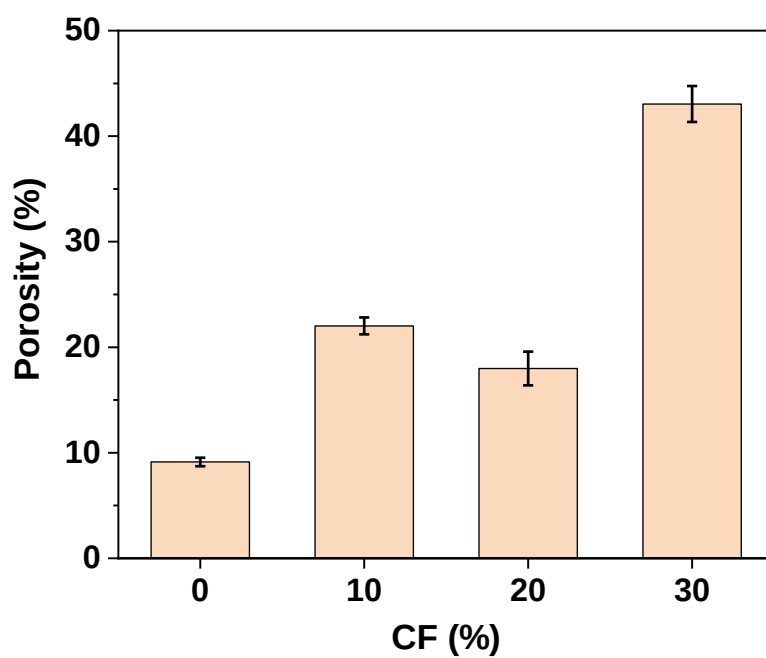


圖 S-11 不同 CF 比例下孔隙率變化



二、成膜性

我們發現在特定溶劑組合及比例時，氣流速度為 0 m/s 會使液膜無法順利在線圈上成膜，是因為少了氣流會使溶液揮發速率下降，溶液在揮發過程中因固化程度不夠受到重力往下流而破裂，故找出能穩定成膜的條件除了能增加實驗效率，甚至能更進一步了解成膜機制，另外，薄膜少了風速的擾動，或許能夠製備出不同樣貌的孔洞，因此有必要探討無氣流(靜態製程)下之成膜性。

線圈上的液膜成膜一般需要經過 3 個步驟：成膜、固化及乾燥，過程如圖 S-12。在成膜階段溶液本身的黏度不能太低，否則會在進入固化階段前液膜就崩塌。固化階段液膜會開始從透明無色變成乳白色混濁，代表溶劑揮發後空氣中水氣凝結至液膜上並透過親水性溶劑的輔助進入系統中引發相分離，富高分子相中的高分子析出。乾燥階段基本上薄膜已穩定成形，待富溶劑區中殘餘溶劑及水滴揮發後便在膜上留下孔洞。故影響成膜的條件大致可分為黏度、溶液揮發性及環境濕度，將逐一進行討論。

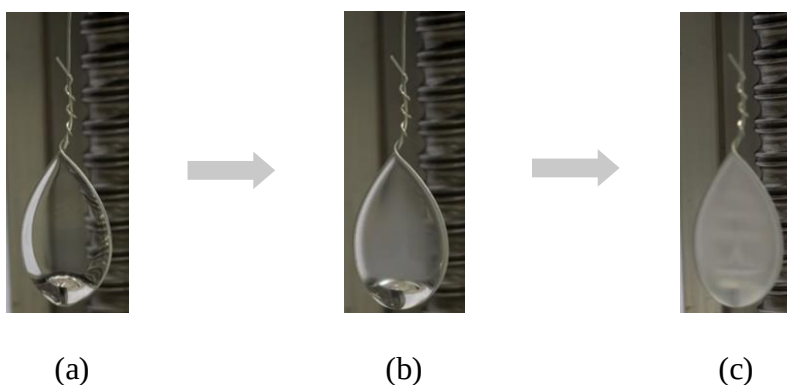


圖 S-12 薄膜形成過程 (a) 成膜、(b) 固化、(c) 乾燥



1. 黏度

黏度與流體流動性有關，黏度大流動性差，黏度小則易流動，若在線圈上的溶液有一定的流動性，則有可能會因為來不及固化而破裂，而黏度主要由溶液濃度控制，所以我們配置不同濃度的 SAN 高分子溶液，分別為：270、300、320 及 350 mg/mL，並固定 DMSO 比例為 30 %，在環境濕度為 50RH%時利用密閉壓力箱進行靜態製程實驗。分別探討 CB/DMSO 及 CB/CF/DMSO 系統之黏度對成膜性的影響。

(1) CB/DMSO

固定 CB/DMSO 為 7/3，在室溫 25 °C 下，利用黏度計測試不同濃度下溶液的黏度如表 S-1，分別為 832、1246、1655 及 2765 cP，有成功成膜的外觀如圖 S-13，發現在 CB/DMSO 為 7/3 且氣流速度為 0 m/s 之系統中，SAN 濃度為 270、300 mg/mL 時在無氣流下無法順利成膜，最低可成膜的 SAN 濃度為 320 mg/mL，表示成膜的最低黏度需要在 1300~1600 cP 之間。

(2) CB/CF/DMSO

固定 CB/CF/DMSO 為 6/1/3，在室溫 25 °C 下，不同濃度下溶液的黏度如表 S-2，分別為 844、1238、1637 及 2691 cP，有成功成膜的外觀如圖 S-14，發現發現在 CB/CF/DMSO 為 6/1/3 且氣流速度為 0 m/s 之系統中，SAN 濃度為 270 mg/mL 時在無氣流下無法順利成膜，在進入固化階段前液膜就已經受到重力流動而崩塌，最低可成膜的 SAN 濃度為 300 mg/mL，成膜最低黏度至少需要 900~1200 cP。

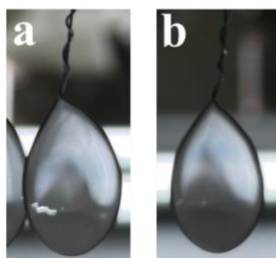


圖 S-13 成膜外觀 (a) SAN320CB7DMSO3、(b) SAN350CB7DMSO3

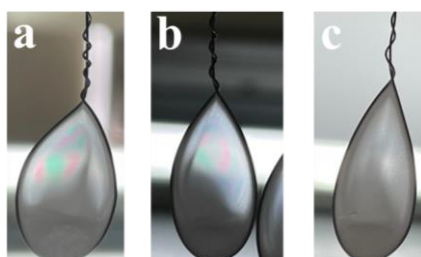


圖 S-14 成膜外觀 (a) SAN300CB6CF1DMSO3、(b) SAN320CB6CF1DMSO3、
(c) SAN350CB6CF1DMSO3

表 S-1 CB7DMSO3 在不同高分子濃度下之溶液黏度

CB7DMSO3				
SAN concentration	270	300	320	350
Viscosity	832 cP	1246 cP	1655 cP	2765 cP

表 S-2 CB6CF1DMSO3 在不同高分子濃度下之溶液黏度

CB6CF1DMSO3				
SAN concentration	270	300	320	350
Viscosity	844 cP	1238 cP	1637 cP	2691 cP

2. 溶劑揮發性

前面討論不同溶劑系統其黏度對成膜性的影響，這邊則探討在相同黏度下，加入 CF 減少 CB 改變溶液揮發性是否對成膜性有影響，首先我們先確認了在相同 SAN 濃度為 300 mg/mL 下，CB/DMSO 及 CB/CF/DMSO 系統的黏度無太大差異，成膜外觀及溶液黏度如圖 S-15、表 S-3，黏度皆在 1220~1260 cP，故排除黏度影響，我們發現加入 CF 減少 CB 後使原本無法成膜之系統變得能穩定成膜，接著再逐漸增加 CF 比例同樣也能夠成膜 (圖 S-15)。我們再將高分子濃度降低為 280 mg/mL，測試引入 CF 是否能让更低黏度的溶液成膜，成膜外觀及溶液黏度如圖 S-16、表 S-4，發現 CB/CF/DMSO 為 6/1/3 時無法成膜，但提高 CF 比例為 5/2/3 及 4/3/3 都能成膜，表示提高溶液揮發性就能用更低的溶液黏度成膜，因為在富高分子相中溶劑若揮發較快，高分子會更快析出固化，有利於成膜。

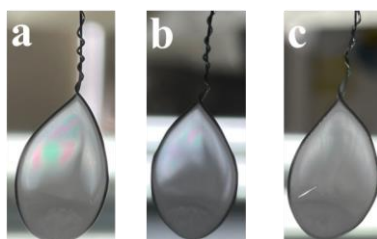


圖 S-15 氣流速度為 0 m/s 下成膜外觀 (a) SAN300CB6CF1DMSO3、
(b) SAN300CB5CF2DMSO3、(c) SAN300CB4CF3DMSO3

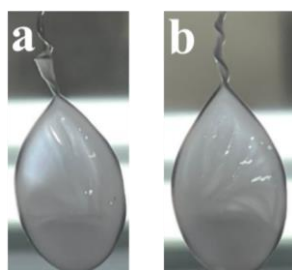


圖 S-16 氣流速度為 0 m/s 下成膜外觀 (a) SAN280CB5CF2DMSO3、
(b) SAN280CB4CF3DMSO3

表 S-3 SAN 濃度為 300 mg/mL 在不同溶劑比例下之溶液黏度

SAN concentration: 300 mg/mL				
CB/CF/DMSO	7/0/3	6/1/3	5/2/3	4/3/3
Viscosity	1246 cP	1238 cP	1226 cP	1255 cP

表 S-4 SAN 濃度為 280 mg/mL 在不同溶劑比例下之溶液黏度

SAN concentration: 280 mg/mL			
CB/CF/DMSO	6/1/3	5/2/3	4/3/3
Viscosity	981 cP	985 cP	977 cP



3. 環境濕度

在成膜階段的成膜性是由黏度所主導，當系統中溶劑逐漸揮發及非溶劑（水）比例提升到一定程度後，高分子將會析出，此時液膜會進入第二個階段：固化，液膜外觀開始變混濁，代表系統正在相分離。我們知道水氣凝結到液膜上的機制是靠溶液中溶劑揮發後使表面溫度降低至露點溫度以下，若表面溫度與露點溫度差距越大，水滴生長速率越快，假設都在相同溫度下改變環境濕度，濕度越高露點溫度也越高，將影響表面與露點溫度的差值，同時環境中的水氣也會藉由 DMSO 進入到系統，因此我們認為環境濕度是重要的影響參數。我們利用 SAN300CB7DMSO3、SAN270CB6CF1DMSO3、SAN300CB6CF1DMSO3 分別在相對溼度為 50、75 及 90 %之條件下進行靜態製程實驗，探討環境濕度對於成膜性的影響。

成膜結果如圖 S-17，SAN300CB7DMSO3 在 RH 為 50%時，液膜在進入固化前會崩塌，然而提升濕度至 75 及 90 %時能穩定成膜，我們認為是環境中更多的水氣會引起液膜更快進入固化階段，也就是縮短了成膜到固化階段所需的時間，因此為了印證此假說，我們測試 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同濕度下之成膜性及成膜到固化所需時間，結果如圖 S-18、表 S-5，發現隨著相對濕度提升，液膜從原本透明無色變成乳白色的所需時間變短，代表低沸點溶劑揮發瞬間，有更多水氣能凝結，DMSO 也可以從環境吸收更多水氣，非溶劑的比例突然升高導致高分子較快析出並固化。接著我們測試 SAN270CB6CF1DMSO3，成膜結果如圖 S-19，一樣在 RH 為 50 %時無法成膜，提升至 75 %後，發現液膜能勉強成膜，雖然液膜能更快固化，但推測是因為黏度太低，在固化過程仍會破裂，僅在線圈上留下部分薄膜，當 RH 提高至 90%時，能夠穩定成膜。因此提高相對濕度可以讓原本無法成膜的成功成膜，使黏度的影響降低，在高濕度下能以更低的黏度製備薄膜。

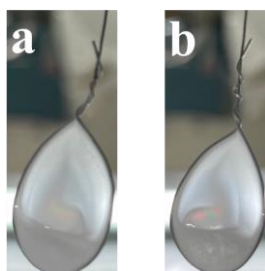


圖 S-17 SAN300CB7DMSO3 在不同濕度下成膜外觀 (a) 75 %、(b) 90 %

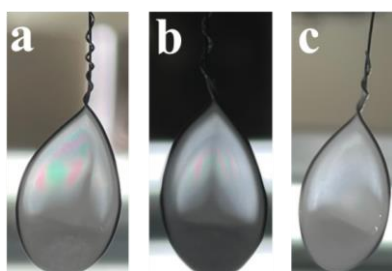


圖 S-18 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同濕度下成膜外觀 (a) 50 %、(b) 75 %、(c) 90 %

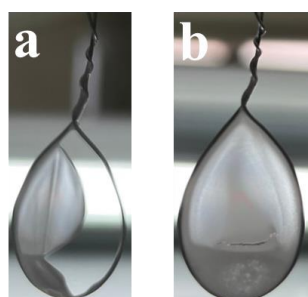


圖 S-19 SAN270CB6CF1DMSO3 在不同濕度下成膜外觀 (a) 75 %、(b) 90 %

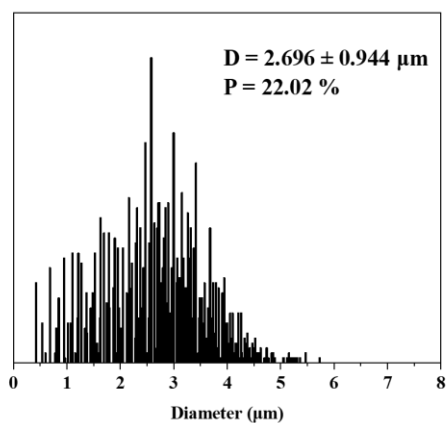
表 S-5 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同濕度下成膜到固化所需時間

SAN300CB6CF1DMSO3			
RH (%)	50	75	90
成膜到固化所需 時間 (s)	5	3	1

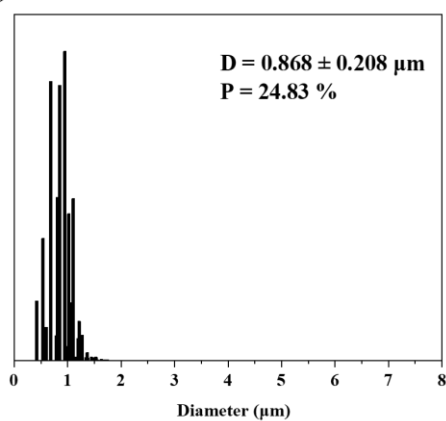


三、孔徑分布

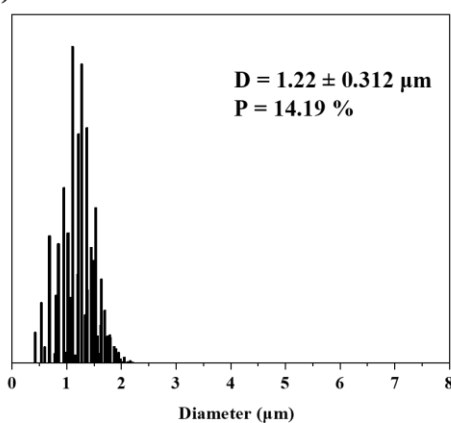
(a) 0 m/s



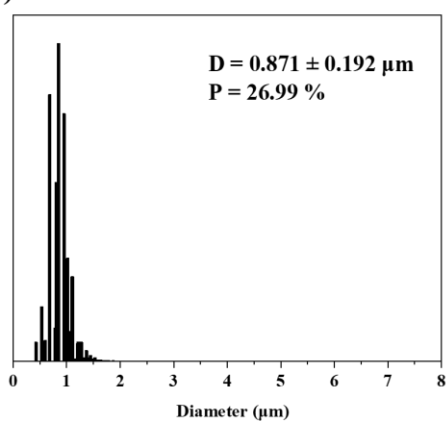
(d) 0.15 m/s



(b) < 0.01 m/s



(e) 0.25 m/s



(c) 0.05 m/s

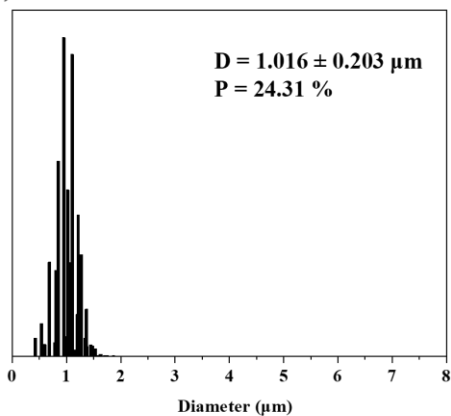
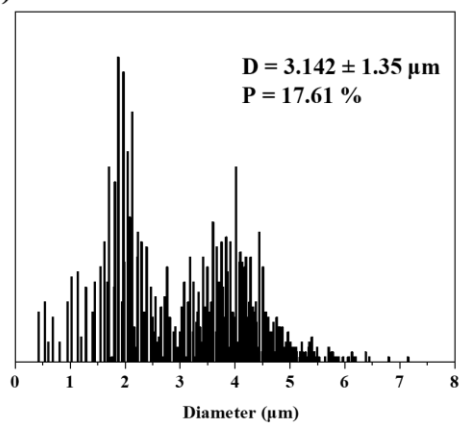
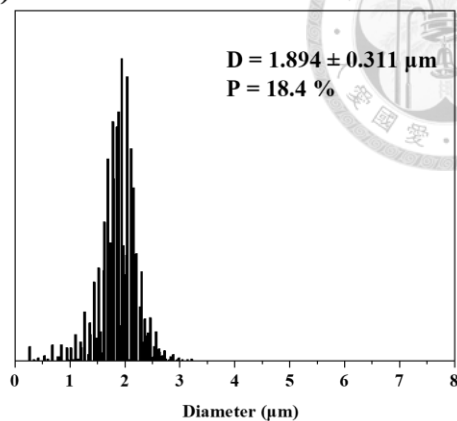


圖 S-20 BD 為 6~8 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3 在不同風速下之孔徑分布

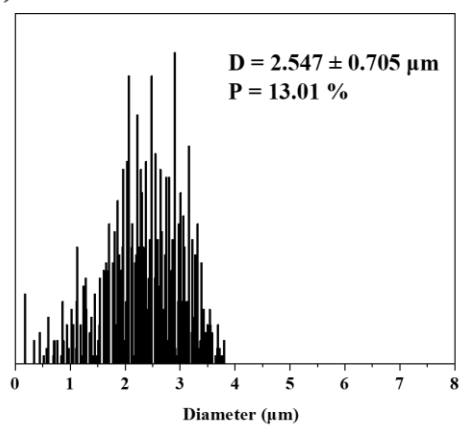
(a) 0 m/s



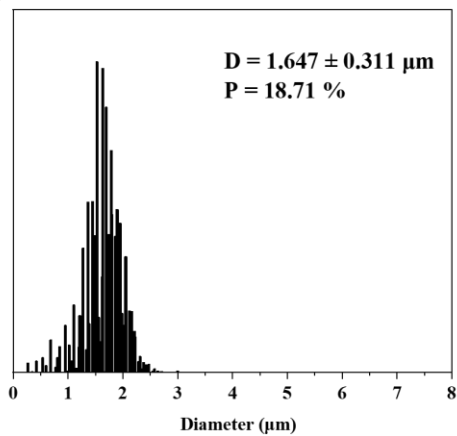
(d) 0.15 m/s



(b) < 0.01 m/s



(e) 0.25 m/s



(c) 0.05 m/s

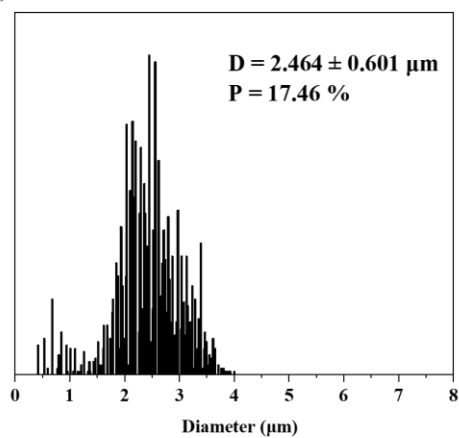
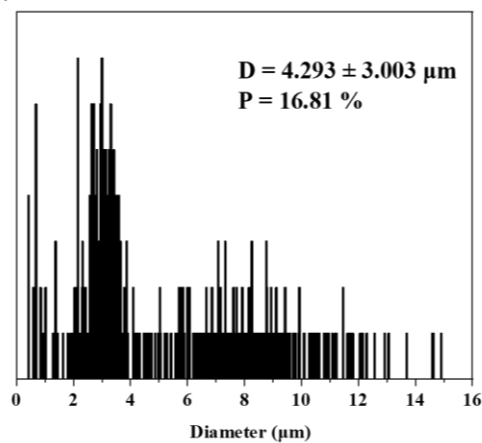
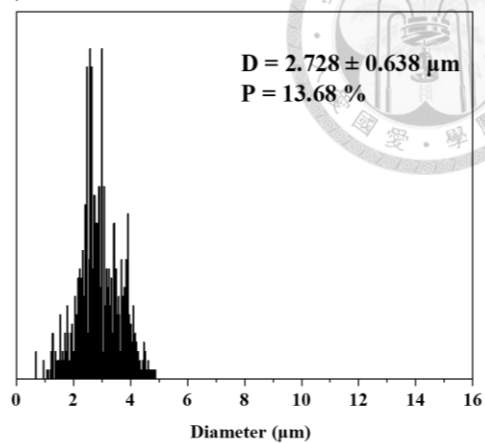


圖 S-21 BD 為 6~8 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 在不同風速下之孔徑分布

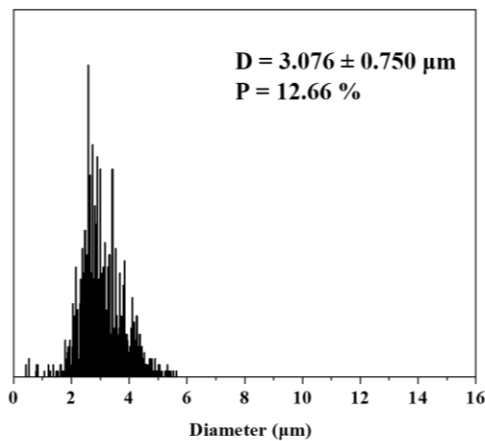
(a) 0 m/s



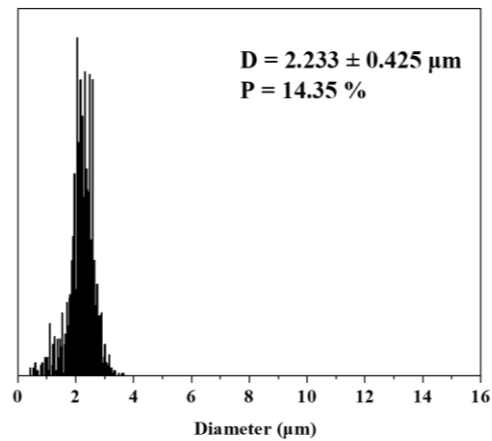
(d) 0.15 m/s



(b) < 0.01 m/s



(e) 0.25 m/s



(c) 0.05 m/s

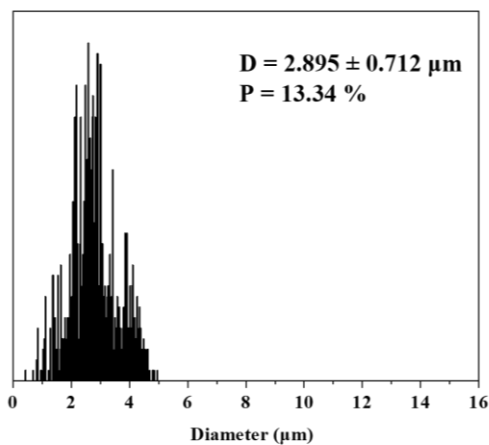
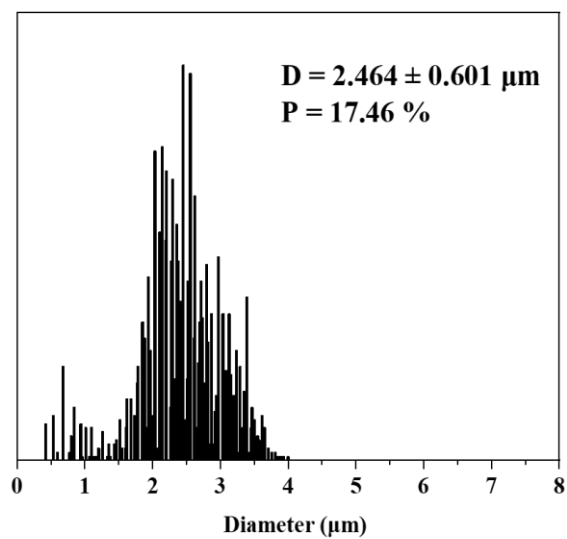


圖 S-22 BD 為 6~8 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W1.25 在不同風速下之孔徑分布



(a) BD = 6~8 mm



(b) BD = 2~3 mm

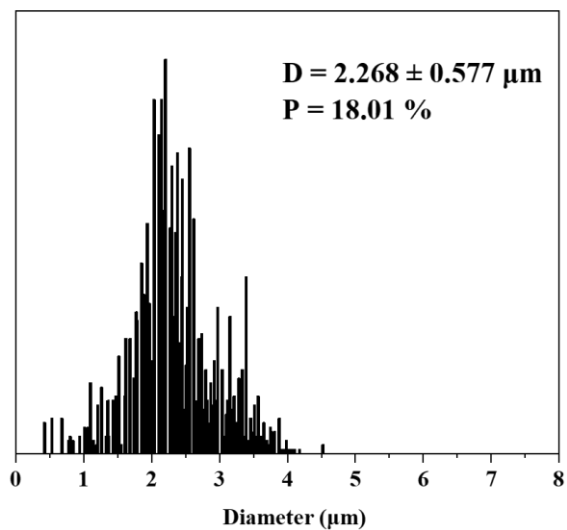
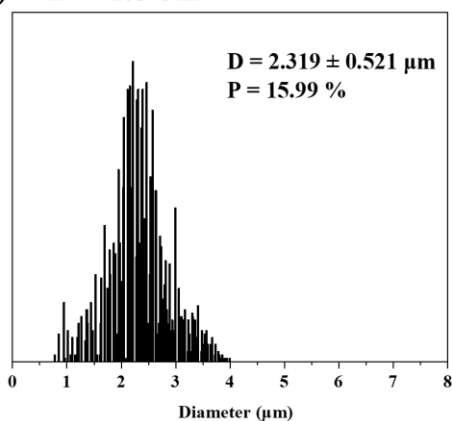
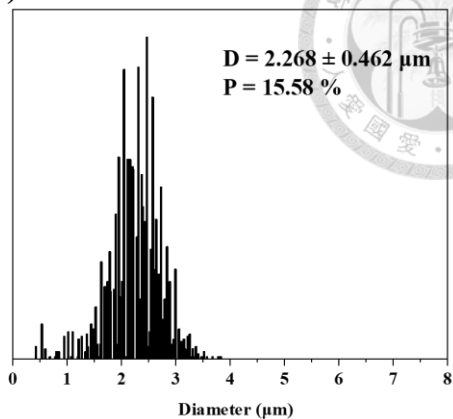


圖 S-23 BD 為 2~3 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 在不同風速下之孔徑分布

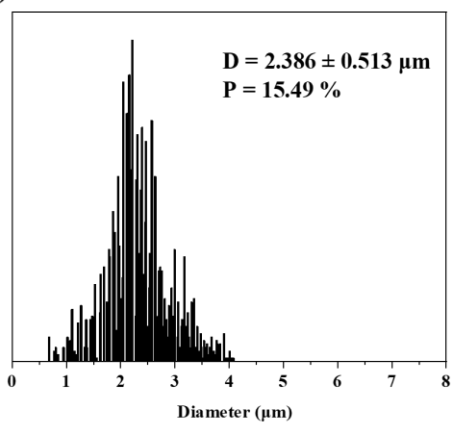
(a) WD = 1.5 cm



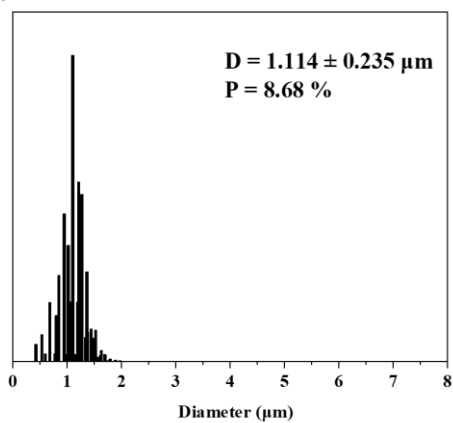
(d) WD = 2.1 cm



(b) WD = 1.75 cm



(e) WD = 2.2 cm



(c) WD = 2 cm

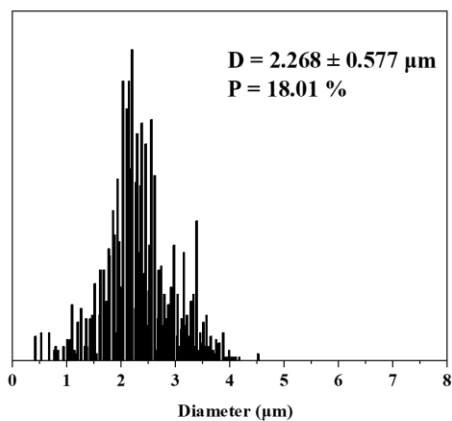


圖 S-24 Flow rate = 0.05 m/s、BD 為 2~3 mm 之 SAN300CB6CF1DMSO3W0.75 在

不同 WD 下之孔徑分布