

私立東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：楊怡寬 博士

奈米碳管/聚醚聚醯胺嵌段共聚物複合膜應用於滲透蒸發分

離丁醇水溶液

CNT/PEBA hybrid membranes for pervaporation separation of

butanol aqueous solution

研究生：林思羽 撰

中華民國 103 年 7 月

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 林思羽 君所提供之論文

奈米碳管/聚醚聚醯胺嵌段共聚物複合膜應用於滲透蒸發分離丁醇水溶液

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：楊怡寬

日期：103年7月9日

(註：本頁可依個人意願是否貼附，可自行繕打後，列印出給指導老師、系主任簽名)

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 林思羽 君所提供之論文

奈米碳管/聚醚聚醯胺嵌段共聚物複合膜應用於滲透蒸發分離丁醇水溶液

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

楊怡寬
喬儲明

徐武軍

指導教授：楊怡寬

中華民國103年7月9日

致謝

整整三年的研究所生涯，終於走到盡頭，非常感謝指導教授 楊怡寬老師，在實驗與課業的悉心指導與鼓勵，以及在生活上的關懷。感謝口試委員 喬緒明老師與徐武軍老師對本論文進行審查，並在口試時給予寶貴的意見，使我的論文更加完善。

再來要感謝韓助教對我的幫助與照顧。感謝學長文騰、佳學、刺刺、金門、小郭，學姊潘潘、小花、郁雅，對我實驗上的教導和生活上的照顧。感謝同學魔神時常幫我修理儀器並給我實驗的建議。感謝同學鎮宇、昭勳、欣嶸、龍德在課業的幫助與生活的照顧。感謝學妹姿錦在課業與生活的幫助與陪伴，讓我在趕實驗時不感到孤單。感謝學弟游游、阿誠、小新、小哈、鬍渣、草草、胖達，學妹林廷時常帶給我歡笑，讓我的生活更多采多姿。感謝 203、118 實驗室曾經幫助過我的每個人。

最後要感謝我的家人與大學的好友，感謝你們對我的支持與鼓勵，讓我可以順利完成研究所的學業，衷心的謝謝你們。

摘要

本研究是在 PEBA 中加入 CNT，製備三種 CNT 含量不同的 CNT/PEBA 複合膜。由 SEM 觀察發現 CNT 均勻分散於薄膜中，且排列方向與表面平行。以 TGA 分析碳管含量，發現有大量高分子劣化後的殘留，是以無法測得 CNT 的真正含量。在膨潤度實驗中發現在純水中純 PEBA 膜的吸收量高於 CNT/PEBA 複合膜，當浸泡液中丁醇濃度或浸泡溫度增加時，三種薄膜的吸收量皆增加。

將 CNT/PEBA 複合膜應用於滲透蒸發分離丁醇/水溶液，探討進料丁醇濃度、操作溫度、薄膜厚度和 CNT 含量對分離性能的影響。結果顯示，當進料丁醇濃度增加時，水與丁醇通量均隨著提高，選擇性也隨之增加；當溫度增加時，水與丁醇通量也隨之增加且丁醇通量增加的比例比水通量多，因此分離係數隨之增加；薄膜厚度增加，選擇性增加，而水與丁醇通量減少；薄膜選擇性隨 CNT 含量增加而增加，水與丁醇通量則降低。

Abstract

In this study, the carbon nanotube (CNT) was blended with poly(ether block amide) (PEBA) to prepare carbon nanotube/ poly(ether block amide) (CNT/PEBA) composite membranes. SEM characterization of these membranes showed that CNT dispersed uniformly within the PEBA matrix and aligned parallel to the surface. The CNT contents were tested by TGA and found that the degrading polymer residues hindered the CNT content estimation. The swelling degree was found to decrease with the content of the CNT in the membrane, and increased with the increase in feed butanol concentration and the operating temperature.

These CNT/PEBA composite membranes were applied to the pervaporative separation of butanol/water mixtures. The effects of feed butanol concentration, operating temperature, membrane thickness and CNT content on the separation performance were studied. It was found that the butanol flux and water flux increased with increasing feed butanol concentration, and the selectivity increased also. Increase in separation temperature enhanced both the butanol and the water fluxes. The increase in butanol flux was more pronounced than the water flux, resulting in the increase in the selectivity. With the increase of the membrane thickness, the selectivity increased as the butanol flux and water flux decreased. The selectivity was found to increase with increasing CNT content in the membranes, while the butanol flux and water flux decreased.

目錄

| | |
|-------------------------------------|------|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 目錄..... | III |
| 圖目錄..... | VI |
| 表目錄..... | XIII |
| 第一章 緒論..... | 1 |
| 第二章 文獻回顧..... | 3 |
| 2-1 滲透蒸發..... | 3 |
| 2-1-1 發展歷史..... | 3 |
| 2-1-2 簡介..... | 3 |
| 2-1-3 原理..... | 4 |
| 2-1-4 薄膜簡介..... | 5 |
| 2-1-5 薄膜的選擇..... | 6 |
| 2-2 聚醚-聚醯胺嵌段共聚物(PEBA)..... | 8 |
| 2-3 奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)..... | 11 |
| 2-5 奈米碳管/高分子複合膜應用於滲透蒸發相關文獻..... | 14 |
| 第三章 實驗材料與方法..... | 15 |
| 3-1 實驗藥品..... | 15 |

| | |
|--|----|
| 3-2 實驗儀器..... | 16 |
| 3-2-1 薄膜製作設備 | 16 |
| 3-2-2 滲透蒸發設備 | 17 |
| 3-2-3 性質檢測設備 | 19 |
| 3-3 實驗架構..... | 21 |
| 3-4 實驗步驟..... | 22 |
| 3-4-1 PEBA 薄膜的製備..... | 22 |
| 3-4-2 PEBA/5wt%及 10wt%CNT 複合膜的製備 | 22 |
| 3-4-3 滲透蒸發實驗 | 23 |
| 3-4-4 膨潤度測試 | 25 |
| 第四章 結果與討論 | 26 |
| 4-1 微觀性質分析..... | 26 |
| 4-2 熱重分析 | 33 |
| 4-3 膨潤度測試 | 40 |
| 4-4 滲透蒸發測試..... | 45 |
| 4-4-1 總通量與滲透液丁醇濃度隨時間的變化 | 45 |
| 4-4-2 進料濃度對滲透蒸發之影響 | 46 |
| 4-4-3 進料溫度對滲透蒸發之影響 | 52 |
| 4-4-4 薄膜厚度對滲透蒸發之影響 | 60 |

| | |
|--------------------------------|----|
| 4-4-5 不同 CNT 添加量對滲透蒸發之影響 | 64 |
| 第五章 結論 | 66 |
| 參考文獻 | 68 |
| 附錄 | 71 |
| 附錄 A. 氣相層析儀檢量線 | 71 |
| 附錄 B. 不同薄膜之滲透液丁醇濃度與總通量隨時間的變化 . | 72 |
| 附錄 C. 膨潤度測試結果 | 84 |

圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 2-1 滲透蒸發分離機制示意圖..... | 4 |
| 圖 2-2 PEBA 分子式..... | 9 |
| 圖 2-3 (a)奈米碳管結構(b)單壁奈米碳管(c)多壁奈米碳管..... | 12 |
| 圖 2-4 奈米碳管結構示意圖..... | 12 |
| 圖 3-1 滲透蒸發裝置圖..... | 18 |
| 圖 3-2 滲透蒸發管路示意圖..... | 23 |
| 圖 3-3 滲透蒸發膜組示意圖..... | 24 |
| 圖 4-1 純 PEBA 膜 表面(5000X) | 27 |
| 圖 4-2 純 PEBA 膜 表面(10000X)..... | 27 |
| 圖 4-3 純 PEBA 膜 側面(5000X)..... | 28 |
| 圖 4-4 純 PEBA 膜 側面(10000X) | 28 |
| 圖 4-5 PEBA+5%CNT 膜 表面(5000X)..... | 29 |
| 圖 4-6 PEBA+5%CNT 膜 表面(10000X) | 29 |
| 圖 4-8 PEBA+5%CNT 膜 側面(10000X) | 30 |
| 圖 4-9 PEBA+10%CNT 膜 表面(5000X)..... | 31 |
| 圖 4-10 PEBA+10%CNT 膜 表面(10000X)..... | 31 |
| 圖 4-11 PEBA+10%CNT 膜 側面(5000X) | 32 |
| 圖 4-12 PEBA+10%CNT 膜 側面(10000X) | 32 |

| | |
|--|----|
| 圖 4-13 純 PEBA 膜 TGA 重量損失圖..... | 34 |
| 圖 4-14 奈米碳管 TGA 重量損失圖..... | 34 |
| 圖 4-15 5% CNT/PEBA 複合膜 TGA 重量損失圖..... | 35 |
| 圖 4-16 10% CNT/PEBA 複合膜 TGA 重量損失圖..... | 35 |
| 圖 4-17 測完 TGA 的 10wt% CNT 複合膜 灰色面(5000X)..... | 36 |
| 圖 4-18 測完 TGA 的 10wt% CNT 複合膜 灰色面(10000X)..... | 37 |
| 圖 4-19 測完 TGA 的 10wt% CNT 複合膜 黑色面(5000X)..... | 37 |
| 圖 4-20 測完 TGA 的 10wt% CNT 複合膜 黑色面(10000X)..... | 38 |
| 圖 4-21 測完 TGA 的 10wt% CNT 複合膜 側面(5000X)..... | 38 |
| 圖 4-22 測完 TGA 的 10wt% CNT 複合膜 側面(10000X)..... | 39 |
| 圖 4-23 厚度 55 μ m，溫度 40 $^{\circ}$ C，進料丁醇濃度 1wt%，不同碳管添加 量薄膜之滲透液丁醇濃度與總通量隨時間的變化..... | 45 |
| 圖 4-24 薄膜厚度 55 μ m、溫度 50 $^{\circ}$ C，進料丁醇濃度對滲透液丁醇濃 度的影響..... | 48 |
| 圖 4-25 薄膜厚度 35 μ m、溫度 50 $^{\circ}$ C，進料丁醇濃度對滲透液丁醇濃 度的影響..... | 48 |
| 圖 4-26 薄膜厚度 55 μ m、溫度 50 $^{\circ}$ C，進料丁醇濃度對丁醇通量的影 響..... | 49 |
| 圖 4-27 薄膜厚度 35 μ m、溫度 50 $^{\circ}$ C，進料丁醇濃度對丁醇通量的影 | |

| | |
|--|----|
| 響..... | 49 |
| 圖 4-28 薄膜厚度 55 μm 、溫度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，進料丁醇濃度對水通量的影 | |
| 響..... | 50 |
| 圖 4-29 薄膜厚度 35 μm 、溫度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，進料丁醇濃度對水通量的影 | |
| 響..... | 50 |
| 圖 4-30 薄膜厚度 55 μm 、溫度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，進料丁醇濃度對選擇性的影 | |
| 響..... | 51 |
| 圖 4-31 薄膜厚度 35 μm 、溫度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，進料丁醇濃度對選擇性的影 | |
| 響..... | 51 |
| 圖 4-32 薄膜厚度 55 μm 、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對丁醇通量的 | |
| 影響..... | 54 |
| 圖 4-33 薄膜厚度 35 μm 、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對丁醇通量的 | |
| 影響..... | 54 |
| 圖 4-34 薄膜厚度 55 μm 、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對水通量的影 | |
| 響..... | 55 |
| 圖 4-35 薄膜厚度 35 μm 、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對水通量的影 | |
| 響..... | 55 |
| 圖 4-36 薄膜厚度 55 μm 、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對選擇性的影 | |
| 響..... | 56 |

| | |
|---|----|
| 圖 4-37 薄膜厚度 35 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對選擇性的影響..... | 56 |
| 圖 4-38 薄膜厚度 55 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度倒數與丁醇通量的關係..... | 57 |
| 圖 4-39 薄膜厚度 35 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度倒數與丁醇通量的關係..... | 57 |
| 圖 4-40 薄膜厚度 55 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度倒數與水通量的關係..... | 58 |
| 圖 4-41 薄膜厚度 35 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度倒數與水通量的關係..... | 58 |
| 圖 4-42 進料丁醇濃度 1 wt%，純 PEBA 膜溫度對總通量的影響... | 62 |
| 圖 4-43 進料丁醇濃度 1 wt%，5wt% CNT 複合膜溫度對總通量的影響..... | 63 |
| 圖 4-44 進料丁醇濃度 1 wt%，10wt% CNT 複合膜溫度對總通量的影響..... | 63 |
| 圖 A-1 丁醇檢量線..... | 71 |
| 圖 B-1 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 35 μ m，純 PEBA 膜之時間與總通量的關係圖..... | 72 |
| 圖 B-2 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 35 μ m，純 PEBA 膜之時間與丁醇濃度的關 | |

| | |
|---|----|
| 係圖..... | 72 |
| 圖 B-3 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，純 PEBA 膜之時間與總通量的關係圖..... | 73 |
| 圖 B-4 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，純 PEBA 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 73 |
| 圖 B-5 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 55 μ m，純 PEBA 膜之時間與總通量的關係圖..... | 74 |
| 圖 B-6 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 55 μ m，純 PEBA 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 74 |
| 圖 B-7 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 55 μ m，純 PEBA 膜之時間與總通量的關係圖..... | 75 |
| 圖 B-8 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 55 μ m，純 PEBA 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 75 |
| 圖 B-9 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 35 μ m，5wt% CNT 膜之時間與總通量的關係圖..... | 76 |
| 圖 B-10 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 35 μ m，5wt% CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 76 |
| 圖 B-11 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，5wt% CNT 膜之時間與總通量的關係圖..... | 77 |

| | |
|---|----|
| 圖 B-12 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，5wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 77 |
| 圖 B-13 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 55 μ m，5wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖..... | 78 |
| 圖 B-14 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 55 μ m，5wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 78 |
| 圖 B-15 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 55 μ m，5wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖..... | 79 |
| 圖 B-16 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 55 μ m，5wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 79 |
| 圖 B-17 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 35 μ m，10wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖..... | 80 |
| 圖 B-18 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 35 μ m，10wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 80 |
| 圖 B-19 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，10wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖..... | 81 |
| 圖 B-20 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，10wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 81 |
| 圖 B-21 恆溫 50 $^{\circ}$ C，膜厚 55 μ m，10wt%CNT 膜之時間與總通量的 | |

| | |
|--|----|
| 關係圖..... | 82 |
| 圖 B-22 恆溫 50 °C，膜厚 55μm，10wt% CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 82 |
| 圖 B-23 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 55μm，10wt% CNT 膜之時間與總通量的關係圖..... | 83 |
| 圖 B-24 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 55μm，10wt% CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖..... | 83 |

表目錄

| | |
|--|----|
| 表 4-1 損失重量比較 | 36 |
| 表 4-2 溫度 50°C、膜厚 35 μ m 膨潤度測試結果..... | 42 |
| 表 4-3 溫度 50°C、膜厚 55 μ m 膨潤度測試結果..... | 42 |
| 表 4-4 溫度 50°C、膜厚 35 μ m 推測丁醇吸收量及水與丁醇的吸收量 重量分率比(水：丁醇)..... | 42 |
| 表 4-5 溫度 50°C、膜厚 55 μ m 推測丁醇吸收量及水與丁醇的吸收量 重量分率比(水：丁醇)..... | 43 |
| 表 4-6 不同溫度純水膨潤度測試結果 | 43 |
| 表 4-7 丁醇濃度 1wt% 不同溫度膨潤度測試結果..... | 44 |
| 表 4-8 丁醇濃度 1wt% 不同溫度推測丁醇吸收量..... | 44 |
| 表 4-9 厚度 55 μ m、PEBA/CNT 複合膜活化能結果 | 59 |
| 表 4-10 厚度 35 μ m、PEBA/CNT 複合膜活化能結果 | 59 |
| 表 4-11 溫度 40 °C，進料丁醇濃度 1wt%，純 PEBA 膜不同膜厚之 滲透液濃度、通量和選擇性的變化 | 61 |
| 表 4-12 溫度 40 °C，進料丁醇濃度 1wt%，5wt% CNT/PEBA 膜不同 膜厚之滲透液濃度、通量和選擇性的變化 | 61 |
| 表 4-13 溫度 40 °C，進料丁醇濃度 1wt%，10wt% CNT/PEBA 膜不同 膜厚之滲透液濃度、通量和選擇性的變化 | 62 |

| | |
|---|----|
| 表 4-14 薄膜厚度 $55\ \mu\text{m}$ ，溫度 $40\ ^\circ\text{C}$ ，進料丁醇濃度 1wt%， PEBA/CNT 複合膜之滲透液濃度、通量和選擇性的變化..... | 65 |
| 表 4-15 薄膜厚度 $35\ \mu\text{m}$ ，溫度 $40\ ^\circ\text{C}$ ，進料丁醇濃度 1wt%， PEBA/CNT 複合膜之滲透液濃度、通量和選擇性的變化..... | 65 |
| 表 C-1 溫度 $50\ ^\circ\text{C}$ 、膜厚 $35\ \mu\text{m}$ ，純 PEBA 膜膨潤度測試結果..... | 84 |
| 表 C-2 溫度 $50\ ^\circ\text{C}$ 、膜厚 $55\ \mu\text{m}$ ，純 PEBA 膜膨潤度測試結果..... | 84 |
| 表 C-3 溫度 $50\ ^\circ\text{C}$ 、膜厚 $35\ \mu\text{m}$ ，5wt% CNT 複合膜膨潤度測試結果 | 84 |
| 表 C-4 溫度 $50\ ^\circ\text{C}$ 、膜厚 $55\ \mu\text{m}$ ，5wt% CNT 複合膜膨潤度測試結果 | 84 |
| 表 C-5 溫度 $50\ ^\circ\text{C}$ 、膜厚 $35\ \mu\text{m}$ ，10wt% CNT 複合膜膨潤度測試結果 | 85 |
| 表 C-6 溫度 $50\ ^\circ\text{C}$ 、膜厚 $55\ \mu\text{m}$ ，10wt% CNT 複合膜膨潤度測試結果 | 85 |
| 表 C-7 溫度 $30\ ^\circ\text{C}$ ，純水膨潤度測試結果..... | 85 |
| 表 C-8 溫度 $40\ ^\circ\text{C}$ ，純水膨潤度測試結果..... | 85 |
| 表 C-9 溫度 $60\ ^\circ\text{C}$ ，純水膨潤度測試結果..... | 86 |
| 表 C-10 溫度 $30\ ^\circ\text{C}$ ，丁醇濃度 1wt% 膨潤度測試結果..... | 86 |
| 表 C-11 溫度 $40\ ^\circ\text{C}$ ，丁醇濃度 1wt% 膨潤度測試結果..... | 86 |
| 表 C-12 溫度 $60\ ^\circ\text{C}$ ，丁醇濃度 1wt% 膨潤度測試結果..... | 87 |

第一章 緒論

石油為非再生能源，近年來由於人口急遽膨脹加上科技的蓬勃發展，導致石油的蘊藏量日益枯竭，因此，研發新的能源變成重要的議題。生質能源的生產使用的材料為自然界可再生的材料，兼具永續經營與能源生產的雙重效益，因此生質能源成為最受矚目的新能源。

丁醇的碳數是乙醇的兩倍，每單位質量比乙醇多產生 25% 的能量，且因碳鏈較長，極性較低，性質更接近汽油；加上乙醇對現有引擎的腐蝕性高，能量密度比汽油低，換算下來乙醇比汽油貴，丁醇成為醇類混成汽油更佳的選擇。

最為人所熟知生產生質丁醇的發酵程序為 ABE 發酵，也就是利用厭氧菌 *Clostridium acetobutylicum* 產生丙酮(Acetone)、丁醇(Butanol)和乙醇(Ethanol)。由於產物本身具有嚴重的抑制效應，如丁醇的濃度只要有 1% 就會抑制細胞生長而影響發酵程序，因此需要在發酵過程中不斷的移除丁醇，減少抑制效應，使產率提高。移除丁醇的方法有很多，包括: gas stripping[1,2]、perstraction[3,4]、extraction[5,6]、adsorption[7,8]和 pervaporation[9,10]，本研究的目的是在使用 PEBA 與奈米碳管的混成膜於滲透蒸發設備中分離水溶液中的丁醇。滲透蒸發的優點為操作簡單、節省能源且對發酵程序不會有任何有害的影響。利用滲透蒸發從 ABE 發酵液和丁醇/水溶液中移除丁醇已有相關研究，

所使用的高分子膜材眾多包括: poly(dimethyl siloxane) (PDMS) [10,11]、poly(propylene) (PP) [12] 和 poly(ether block amide) (PEBA) [13,14]等，其中 PDMS 和 PEBA 被視為較適合移除丁醇的膜材。本研究希望藉由加入疏水性的 CNT 於 PEBA 中增加對丁醇的選擇性，另外，CNT 具有高機械強度可以增加薄膜的強度。

第二章 文獻回顧

2-1 滲透蒸發

2-1-1 發展歷史

滲透蒸發起源於 1917 年，Kobers[15]利用醋酸纖維膜分離甲苯/水溶液。1935 年 Farber[16]將滲透蒸發有效地應用在濃縮與分離；1960 年 Binning[17]開始評估滲透蒸發的可行性，但因沒有發展出具足夠通量及適度選擇性的膜，滲透蒸發無法真正商業化。1980 年德國 GFT 公司開發出 PVA(polyvinyl alcohol)/PAN(polyacrylnitrile)複合膜，成功生產無水酒精；1982 年在巴西建造 1500 升/日無水酒精工廠，奠定滲透蒸發商業化的基礎，之後在西歐和美國設立二十多座更大規模的工廠；1988 年在法國建立年產四萬噸無水酒精的工廠，是目前最大的滲透蒸發工廠；到 1991 年代中期，世界上約有 150 套大規模滲透蒸發裝置，目前為止，商業化的高分子膜材均為 GFT 公司的產品，近幾年日本的 Mitsui、美國的 Artisan 以及荷蘭的 Pervatech 開始生產無機材料的薄膜。

2-1-2 簡介

滲透蒸發(pervaporation)為結合滲透(permeation)和蒸發(vaporization)兩種程序的膜分離技術，比起傳統的蒸餾(distillation)、萃取(extraction)等方法更節省能源、設備較簡單、操作也較方便，且

可以有效分離傳統分餾方法無法分離的混合物:例如分離有共沸點、沸點相近、對溫度較敏感、和成分為具同分異構物之混合物等優點。此外滲透蒸發還可用來去除有機溶液中的微量水分、移除廢水中的揮發性有機污染物,亦可以與發酵槽和化學反應器連接,不斷移除產物,提高產率。因此滲透蒸發廣受學者和業界重視。

2-1-3 原理

滲透蒸發之進料以液體形式與膜材接觸,在膜之另一面利用抽氣降壓的方式提供驅動力,使進料透過膜材,以蒸氣形式離開系統。滲透蒸發利用混合物中的各組成物在膜材內溶解度及擴散速率的差異來達到分離。一般將滲透蒸發的分離機制分為三個步驟:吸附(sorption)、擴散(diffusion)、脫附(desorption),如圖 2-1 所示:

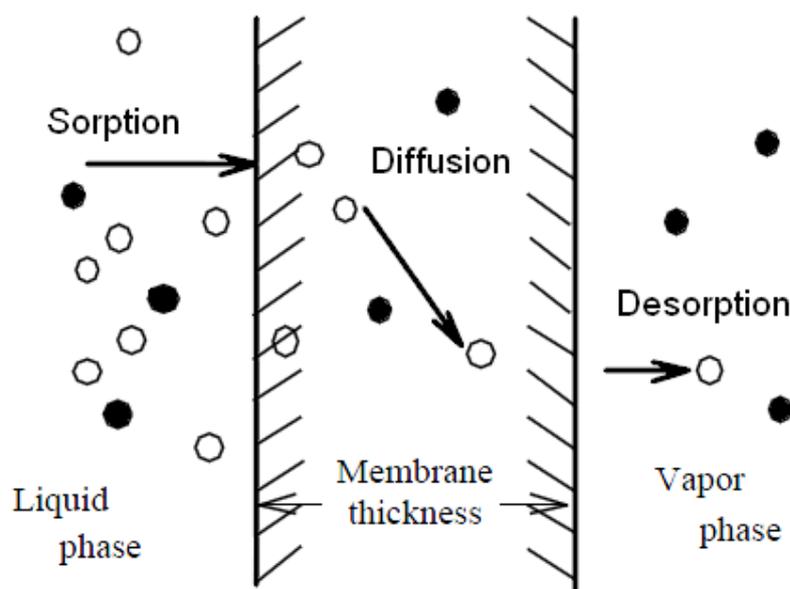


圖 2-1 滲透蒸發分離機制示意圖

- (1) 吸附：欲分離的溶液與薄膜表面接觸，各組成的分子溶解進入薄膜；依滲透分子的化學活性和對薄膜親和性不同，產生溶解度的差異。
- (2) 擴散：即滲透分子在薄膜內的擴散現象；依滲透分子的物理性質：如分子形狀、大小以及對薄膜的親和性的不同，產生擴散速率的差異。
- (3) 脫附：因系統之出料端維持在低壓的狀態，所以滲透物質會快速氣化而脫附。

2-1-4 薄膜簡介

薄膜若依結構與型態可分為對稱膜(symmetric)與非對稱膜(asymmetric)。對稱膜為一種均勻緻密的薄膜，薄膜兩側截面的結構與型態完全相同，又稱為均質膜，一般厚度約為 10~200 μm 之間，質傳阻力由膜厚控制，隨膜厚增加，通量下降選擇性增加。而工業界應用上只要維持一定的選擇性即可，但通量要高，所以膜材偏重於非對稱膜，因其具備緻密性薄膜的選擇性與孔性支撐層的低透過阻力與優異的機械強度。非對稱薄膜是由同一種材料製成，但膜的結構並非均一的，而是由 50~150 μm 之多孔性支撐層(porous support)與 0.1~0.5 μm 之緻密分離層(skin)所組成，而另一類非對稱複合膜可經由化學或各種不同的改質方法，在多孔性支撐層覆蓋另一層不同材質的緻密分離

層，將不同材料間不同的優點結合在一起，工業界以非對稱薄膜作為主流。

以分離的功能觀點來看，膜材又可分為親水性薄膜(hydrophilic membrane)與疏水性薄膜(hydrophobic membrane)。親水性薄膜通常用在除水的程序中，而玻璃態高分子的分子鏈在溶液中幾乎不會移動，導致高分子中沒有足夠的空間讓溶液分子通過。以擴散角度看，小分子較容易通過薄膜，水分子比有機溶劑分子小，水分子會優先通過薄膜，因此玻璃態高分子適合除水；疏水性薄膜則用在從水中移除有機物質，橡膠態高分子鏈會不斷的轉動和震動，使有機溶劑分子可以較易通過薄膜，因此橡膠態高分子適合除有機物質。

一般而言，單一材質的薄膜不能兼備機械強度佳、通量高、選擇性佳等特性，為了改善這方面的缺陷，因此會將無機材料加入高分子中製成有機/無機複合膜，通常加入的無機材料為二氧化矽、沸石、黏土、碳黑、玻璃、纖維、奈米碳管等等。

2-1-5 薄膜的選擇

滲透蒸發的效能好壞取決於薄膜，因此決定分離薄膜時，需考慮三個要點，即滲透通量、薄膜選擇性和薄膜穩定性。

(1) 滲透通量(Flux)

滲透通量為單位時間內，滲透過薄膜固定面積之物質的量，定義如下：

$$J = \frac{W}{At}$$

式中 J 為滲透通量($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)； W 為通過薄膜的滲透物之質量(g)； A 為與進料接觸的薄膜面積(m^2)； t 為收集時間(hr)。

(2) 薄膜選擇性

選擇性用來表示薄膜對不同組成分離效率的高低，而選擇性取決於進料的化學活性，也就是在操作條件的溫度下，欲被分離出來的分子必須是比較容易吸附於高分子薄膜上的。通常用分離係數用 α (selectivity) 表示，定義如下：

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B}$$

式中 x_A ， x_B 分別進料液中成分 A 與 B 的重量分率； y_A ， y_B 分別為滲透液中成分 A 與 B 的重量分率。

(3) 薄膜穩定性

薄膜在長時間使用下，其穩定性會間接影響分離效果，而薄膜表面浸泡在溶液中，必須注意會不會因溶液而產生結構脆化或是鍵結被破壞的情形。所謂薄膜的穩定性，即是指薄膜的化學、物理及熱性質之特性。

2-2 聚醚-聚醯胺嵌段共聚物(PEBA)

熱塑性橡膠(Thermo Plastic Rubber)，又稱為熱塑性彈性體(Thermo Plastic Elastomer)簡稱 TPE，是一類在常溫下具有橡膠的彈性，受熱時具有可塑性的高分子材料。它具有普通硫化橡膠的類似物性，但不需要硫化；與熱塑性樹脂一樣，可以用普通塑料加工方法成型，製品可以回收再加工而不失其基本性能。它打破橡膠和塑料間的傳統界限，在節能、省力和防止環境污染方面，更具經濟和社會效益。隨著對熱塑性彈性體的耐熱性、耐壓、耐化學性、機械強度和價格的要求不斷的增加，近年來，除了進行改性外，還不斷出現新品種。

1937 年德國法本拜耳公司成功製作出第一種熱塑性彈性體聚氨酯。1963 年 Phillips 石油公司生產出聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(SBS)，接著 1965 年 Shell 化學公司除生產 SBS 外，還生產聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物(SIS)。70 年代，Witsiepe 開發了聚醚酯類的熱塑性彈性體。80 年代，陶氏化學公司和 Atochem 進一步研發了聚醯胺類的熱塑性彈性體。

聚醯胺類的熱塑性彈性體有四種:聚醚醯胺(PEA)、聚醚酯醯胺(PEEA)、聚碳酸酯-酯醯胺(PCEA)和本實驗研究的材料聚醚-聚醯胺(PEBA) [18]。這些聚醯胺類熱塑性彈性體的使用溫度可以高達 175℃，並具有非常好的耐熱老化性和耐化學性。它們屬於多段型嵌段共聚物，

這類嵌段共聚物由多個嵌段交替組成，每個嵌段的分子量通常小於4000，一般用(-A-B-)_n表示。其中一種嵌段為硬段，它的玻璃轉化溫度(T_g)或熔點(T_m)較高；另外一種為軟段，它可以是無定型聚合物(T_g低於室溫)，也可以是結晶聚合物(T_m較低)。聚醯胺類熱塑性彈性體的硬段為聚醯胺，軟段為聚醚或/和聚酯，可以藉由調整軟段和硬段的組成達到理想的熱性能和機械性能。

PEBA 的硬段常使用尼龍 6(PA6)或尼龍 12(PA12)，其化學結構主要影響熔點、比重、抗化學性，而軟段可以由聚四亞甲基二醇(Polytetramethylene glycol, PTMG)或聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)組成，其化學結構主要影響玻璃轉化溫度、疏水性、抗靜電性，軟硬嵌段的重量比則影響硬度。在本研究所使用的 PEBA 硬段為 PA12，軟段為 PTMG。PEBA 的分子式如下：

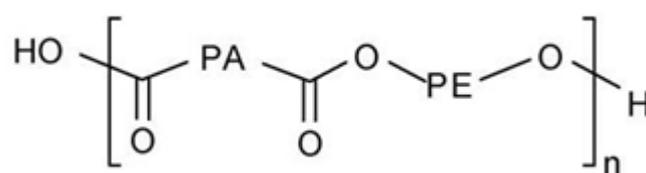


圖 2-2 PEBA 分子式

其中，PA 為聚醯胺嵌段(硬段)，PE 為聚醚嵌段(軟段)，各段的分子量通常不會超過 4000，隨聚醯胺的含量不同，它的顏色可以從幾乎透明狀變化到白色不透明狀，硬度可在邵氏(Shore)25D~70D 範圍內變化。當聚醯胺嵌段的含量增加時，PEBA 的硬度、拉伸強度、

抗彎模數也會跟著增加；當聚醯胺硬段的相對分子量增加時，熔點會增加，此時與軟段之間的相分離會更完全。

PEBA 可應用於多種用途，如運動鞋、各種醫療用管，通訊，精密設備、粉末塗料和汽車製品等等，在加入填料和改質劑後，PEBA 的應用範圍更廣。

2-3 奈米碳管(Carbon nanotube,CNT)

1980年，日本物理學家飯島澄男在分析碳膜的穿透式電子顯微鏡圖時發現同心圓結構，此為C₆₀的第一個電子顯微鏡圖[19]。1985年，英國化學家哈羅德·沃特爾·克羅托博士和美國科學家理察·斯莫利等人在氬氣流中以雷射汽化蒸發石墨實驗中首次製得C₆₀，並推測C₆₀為球狀結構，1991年，飯島澄男[20]使用高解析度穿透式電子顯微鏡觀察電弧法生產的碳纖維發現一些針狀物，此針狀物長約1μm，直徑為4~30nm，由2~50層石墨網狀結構捲曲成中空同心管，此針狀物稱為奈米碳管。奈米碳管上的碳原子以sp²混成，相互間以碳-碳σ鍵結合，形成六邊形的結構。奈米碳管可以被看成石墨層捲曲成的管狀中空結構，兩邊由C₆₀半球罩住，如圖2-3(a)。依構成的層數不同，可分為單壁奈米碳管(SWCNT)和多壁奈米碳管(MWCNT)，如圖2-3(b)、(c)。一般單壁奈米碳管的直徑在0.4~2 nm，多壁奈米碳管的直徑也不超過50 nm，長度則可達數微米至數毫米，因此具有很大的長徑比，是準一維結構。採用高解析電鏡技術對碳奈米管的結構研究證明多壁奈米碳管一般由幾個到幾十個單壁碳奈米管同軸構成，管間距為0.34nm左右。

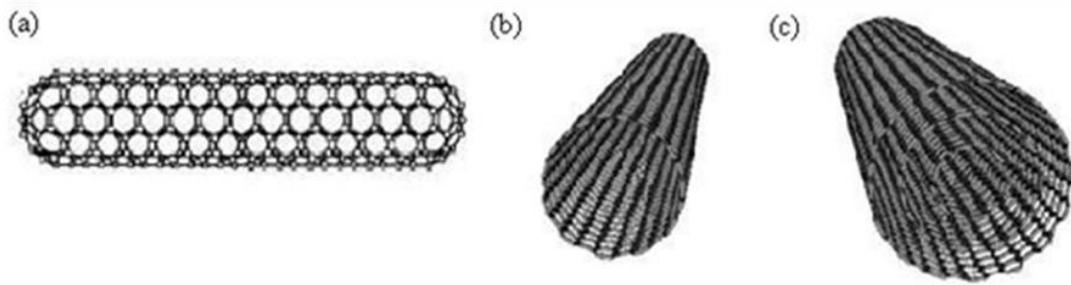


圖 2-3 (a)奈米碳管結構(b)單壁奈米碳管(c)多壁奈米碳管

單壁碳奈米管存在三種類型的結構，分別為(a)扶手椅型(b)鋸齒型(c)螺旋型，如圖 2-4 所示：

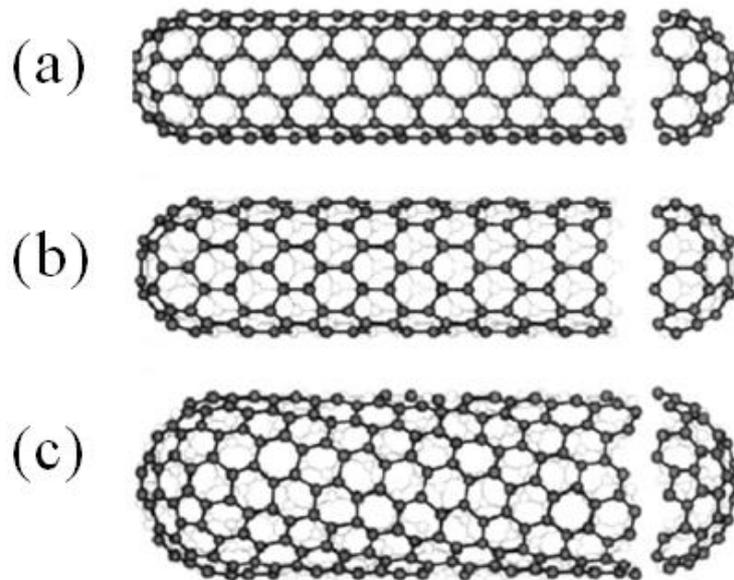


圖 2-4 奈米碳管結構示意圖

奈米碳管的優點為導電性、熱傳導性、強度佳、化學性穩定、高比表面積、優異的吸附性質等。此外，奈米碳管和活性碳皆由碳組成且都具有六角環狀結構，活性碳對有機物有優異的吸附特性且已被用在吸附丁醇上[7,8]。

2-4 滲透蒸發分離丁醇相關文獻

1992 年，Hickey 等人[10]用 PDMS 膜在 50°C 下分離 7g/l 丁醇水溶液，得到丁醇通量為 95.6g/m²·h，分離係數為 15；1996 年，Gapes 等人[12]用 PP 膜將連續式發酵產物移除，當 ABE 濃度為 3.5~14g/l，總通量為 1400~1600 g/m²·h，分離係數為 6.3；2001 年，Huang 和 Meagher 等人[21]使用多孔的 PEI 當支撐層、silicalite-1 當緻密層分離丁醇水溶液，在 70°C、進料濃度為 10g/l、緻密層厚度 19μm，得到丁醇通量 300g/m²·h，總通量 650-700g/m²·h，分離係數為 90-100；2005 年，Liu 和 Feng 等人[13]用 PEBA 當薄膜，在 23°C 下分離 1wt% 丁醇水溶液，得到丁醇通量 3.5g/m²·h，分離係數 13；2008 年，Fouad 等人[22]使用 PEBA 膜，在 60°C 下分離 4g/L 丁醇水溶液得到總通量 110 g/m²·h，分離係數 31；2010 年，Li 和 Srivastava 等人[11]使用雙支撐層的 PDMS/PE/Brass 複合膜分離丁醇，得到總通量為 47g/m²·h，分離係數為 52，使用 PDMS /Brass 膜得到總通量 26.2g/m²·h，分離係數 43.5，發現增加 PE 層使總通量和分離係數分別增加了 80%和 20%；2011 年，Liu 和 Wei 等人[23]用 PDMS/ceramic 薄膜，在 37°C 下分離 ABE 發酵液，得到 670 g/m²·h，丁醇分離係數 15.1；2014 年，Lee 等人[24]用 PPhS/PDMS/PVDF 在 30°C 下分離 1wt% 丁醇的 ABE 水溶液，得到總通量 261.4 g/m²·h，分離係數 46.82。

2-5 奈米碳管/高分子複合膜應用於滲透蒸發相關文獻

2007 年 Peng 和 Hu 等人[25]用 β -CD-CNT/PVA 複合膜分離 benzene/cyclohexane(50/50wt%)溶液，其中 β -CD 為分散劑， β -CD 與 CNT 比例為 30:1，當 β -CD-CNT 添加量為 6wt%時，總通量和苯的通量達最大值，此時的苯通量和分離係數分別為 $42.3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 和 36.4；

同年，Peng 和 Sun 等人[26]利用 chitosan 包覆 CNT 改善 CNT 的聚集現象，製備 PVA/CNT(CS)複合膜分離 benzene/cyclohexane(50/50wt%)溶液，得到純 PVA 膜的通量和分離係數分別為 $20.3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 和 9.6，當 CNT 含量為 2wt%時，有最佳的分離效果，通量和分離係數分別為 $65.9 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 和 53.4；2011 年，Ong 和 Tan 等人[27]用 PHB-MWCNT/chitosan 複合膜分離 1,4-dioxane 水溶液，當進料溶液 1,4-dioxane 濃度由 95wt% 降至 30wt%時，滲透通量由 $16.8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 增加至 $220.7 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ ，選擇性由 623.1 減少至 10.7；2014 年，Shen 和 Chu 等人[28]用 MWNTs-Ag⁺/chitosan 複合膜分離 benzene/cyclohexane(50/50wt%)溶液，發現分離效果比 MWNTs/chitosan 複合膜和純 chitosan 膜好，當 MWNTs-Ag⁺含量增加時，通量跟著增加，而選擇性先增加再減少，當 MWNTs-Ag⁺含量為 1.5%時，操作溫度為 20°C，通量和選擇性分別為 $357.96 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ 和 7.89。

第三章 實驗材料與方法

3-1 實驗藥品

在本研究中使用的藥品如下:

- (1) 聚醚-聚醯胺嵌段共聚物(Polyether block amides, PEBA)

商品名：Pebax[®] 2533

供應商：Atofina Inc.

- (2) 多壁奈米碳管(Multi-wall carbon nanotubes, MWCNTs)

商品名：FloTube 9000

供應商：Cnano

平均直徑，平均長度，表面積(BET)：11nm，10 μ m，230~280 m²/g

- (3) 丁醇(n-Butanol)

供應商：ECHO，工業級

3-2 實驗儀器

本章節中列出在實驗中所使用的儀器，並依目的將儀器分成三類，分別為薄膜製作設備、滲透蒸發設備與性質檢測設備。

3-2-1 薄膜製作設備

(1) 磁石加熱攪拌器

製造廠商：CORNING

型號：PC-420

(2) 恆溫循環水槽

製造廠商：FIRSTEK

型號：B401L

(3) 恆溫循環水槽

製造廠商：Thermo Haake

型號：C40P

(4) 球磨機

製造廠商：SHIN KWANG

型號：BM-052

球壺尺寸：5吋

轉速：120 RPM

(5) 熱風循環高溫烘箱

製造廠商：RISEN

型號：Serial 0261

(6) 真空烘箱

製造廠商：CHENG SANG

型號：CVO 30 L

(7) 厚度計

製造廠商：GOTECH

型號：GT-313-A

測定範圍：0.01~10 mm

3-2-2 滲透蒸發設備

(1) 活塞式無油真空泵浦

製造廠商：VACUTRONICS INC.

型號：DP-120H

真空度：20 Torr

(2) 蠕動泵浦

製造廠商：Cole-Parmer

型號：Masterflex L/S Drives 07553-75

(3) 滲透蒸發裝置

製造廠商：膜旺能源科技有限公司

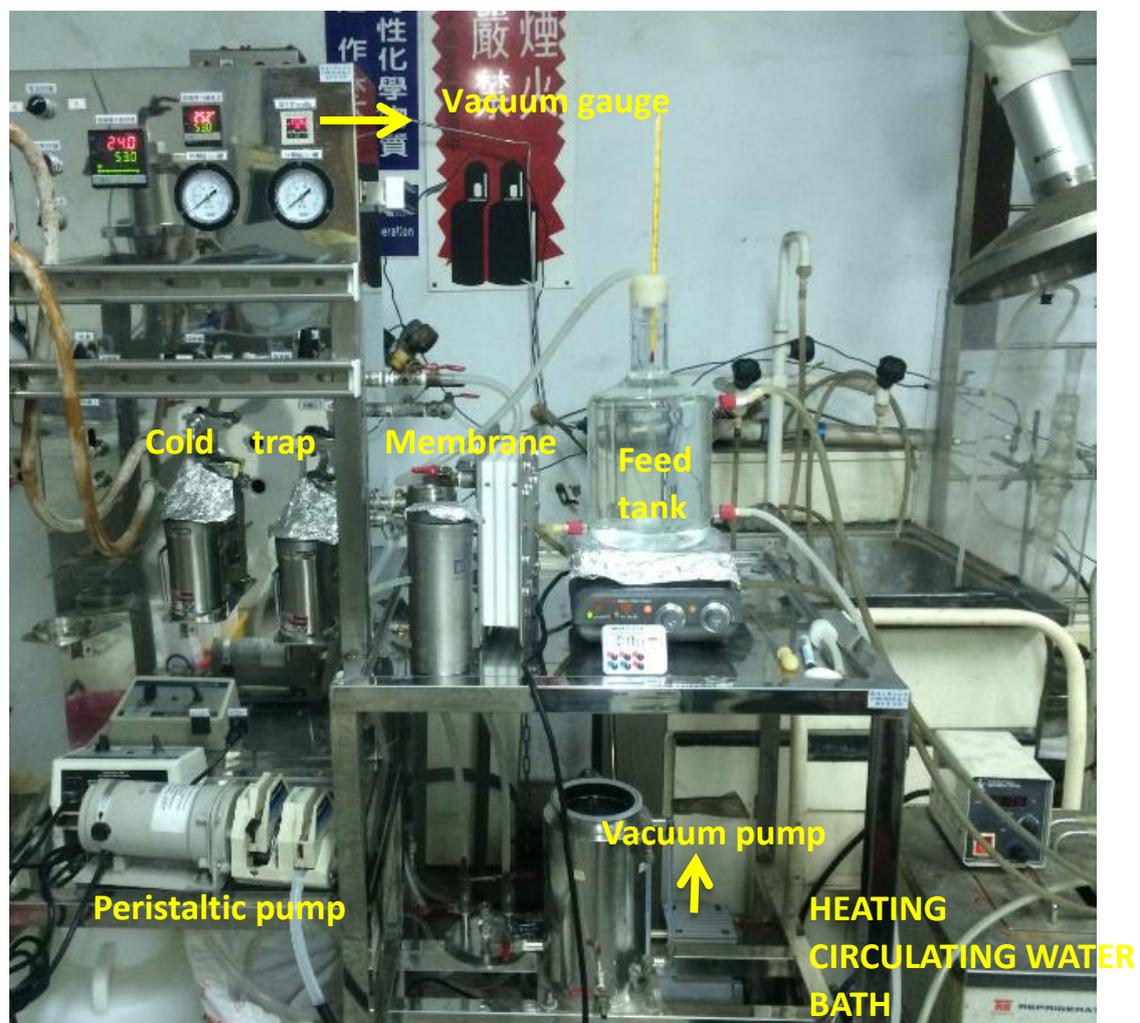


圖 3-1 滲透蒸發裝置圖

3-2-3 性質檢測設備

場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron
Microscopy, FESEM)

(1) 儀器設備

製造廠商：JEOL

型號：JSM-7000F

(2) 測試條件

將乾燥的薄膜浸於液態氮中，然後敲碎薄膜；接著把薄膜固定於銅柱上，在真空狀態下以10 mA、80s鍍上白金增加導電性，再以掃描式電子顯微鏡觀察薄膜的結構形態。

氣相層析儀(GC)

(1) 儀器設備

製造廠商：Thermo

型號：Focus GC

(2) 測試條件

先配製已知濃度的標準液，用波峰面積和濃度作圖即可獲得檢量線(附錄A)，再分析進料與滲透液的濃度。

Column temperature：120 °C

Injector temperature：200 °C

Detector temperature : 250 °C

Detector型式：火焰離子偵測器(FID)

Carrier gas：氮氣，流量25 ml/min

熱重分析儀場 (Thermal Gravimetric Analyzer，TGA)

(1) 儀器設備

製造廠商：TA Instruments

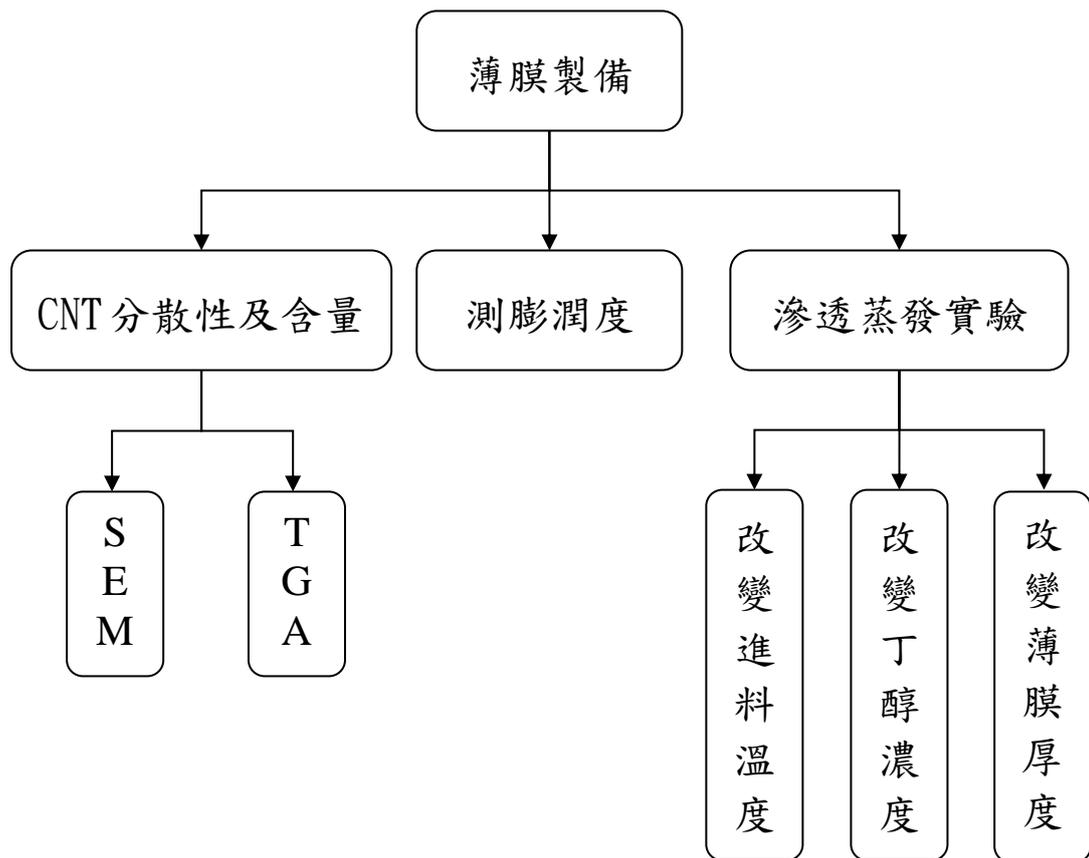
型號：Q50

(2) 測試條件

取樣品重量約15mg，加熱溫度為30°C-800°C，升溫速率為10°C/min，確認複材中所含碳管的重量百分比是否準確。

3-3 實驗架構

本研究主軸為將奈米碳管加入 PEBA 中製成薄膜，探討在不同進料溫度、不同進料丁醇濃度與不同薄膜厚度下滲透蒸發的變化情形，並藉由膨潤度測試薄膜的平衡吸附量。另外，利用 SEM 觀察 CNT 在薄膜中的分散情形，以及利用 TGA 分析薄膜碳管含量。



3-4 實驗步驟

3-4-1 PEBA 薄膜的製備

取 22.5 g 的 PEBA 和 202.5 g 的丁醇放入圓底瓶，在 80 °C 下迴流並攪拌待 PEBA 完全溶解；然後，取適量溶液倒在玻璃平板上，靜置於室溫下使溶劑揮發，將玻璃上的薄膜取下後，置於 50 °C 烘箱中乾燥一天。薄膜厚度約為 35 $\mu\text{m}\pm 5\mu\text{m}$ 和 55 $\mu\text{m}\pm 5\mu\text{m}$ 。

3-4-2 PEBA/5wt%及10wt%CNT複合膜的製備

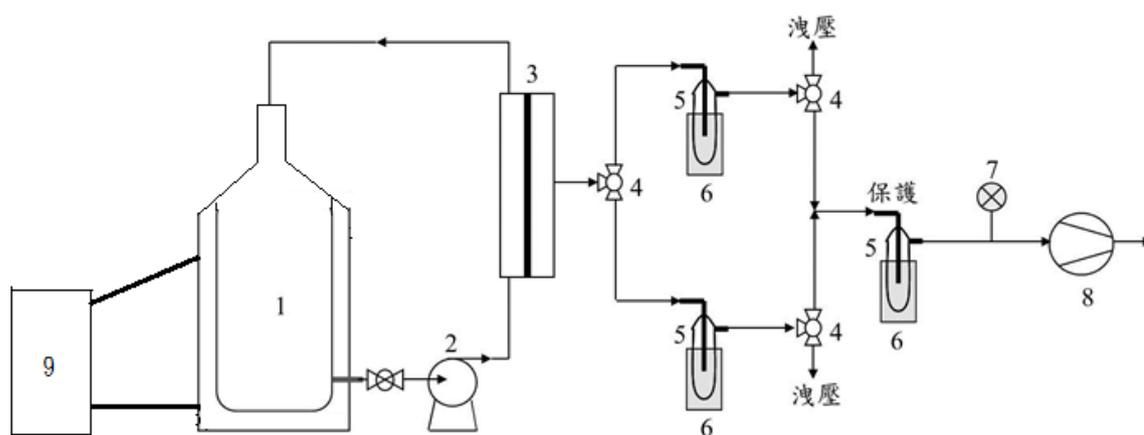
取 22.5 g 的 PEBA 和 250 g 的丁醇放入圓底三口瓶，在 80 °C 下迴流並攪拌；同時將 177.5 g 的丁醇與 1.19g (若製作 CNTwt10% 之薄膜則改用 2.5 g) 的 CNT 放入燒杯攪拌。待 PEBA 完全溶解後，倒入有 CNT 的丁醇溶液，攪拌 30 min 後，將溶液倒進球磨壺球磨，球磨時間為 28 天。

取適量球磨後的液體倒在玻璃平板上，於室溫下靜置使溶劑揮發，接著將玻璃上的薄膜取下，置於 50 °C 烘箱中乾燥一天，乾燥的薄膜厚度約為 35 $\mu\text{m}\pm 5\mu\text{m}$ 和 55 $\mu\text{m}\pm 5\mu\text{m}$ 。

3-4-3 滲透蒸發實驗

3-4-3.1 實驗裝置圖

圖 3-2 為滲透蒸發管路示意圖：本滲透蒸發裝置是以批次進料操作，進料槽中先裝進 2 升被分離液，用蠕動泵浦將溶液打進滲透蒸發膜組。從真空泵浦抽真空，真空度可由壓力計得知，進料透過膜材以氣體形式離開，在收集瓶以液態氮冷凝成液體，再使用氣相層析儀 (GC) 分析水和丁醇的含量。



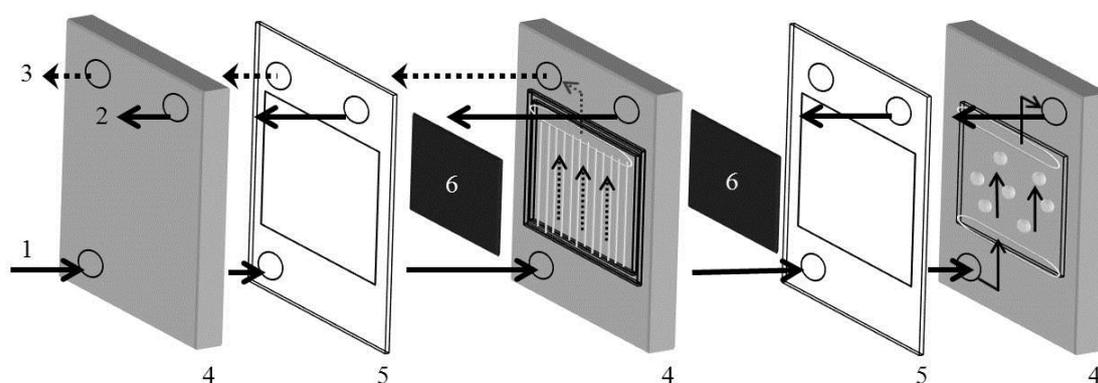
1.循環夾套槽體 2.蠕動泵浦 3.滲透蒸發膜組 4.三相閥

5.玻璃收集管 6.液態氮瓶 7.壓力計 8.真空泵浦 9.恆溫循環水槽

圖 3-2 滲透蒸發管路示意圖

3-4-3.2 滲透蒸發膜組

圖3-3為薄膜裝入膜組的示意圖：此膜組可同時使用二張薄膜(10 cm×10 cm)，圖中1為進料孔，待分離液由此進入膜組中；在流經板上溝槽後與薄膜接觸，滲餘液和滲透液分別由2、3流出，墊片則是讓板與板之間更容易密合。



1.進料孔 2.滲餘液 3.滲透液 4.板 5.墊片 6.薄膜

圖 3-3 滲透蒸發膜組示意圖

3-4-3.3 實驗操作

取薄膜裝於滲透蒸發膜組，其薄膜有效面積為 200 cm^2 ，配製2 L的丁醇水溶液倒入循環夾套槽體，設定所需的反應溫度，打開蠕動泵浦將進料從槽體導入滲透蒸發系統中循環，接著倒液態氮於收集管外的不鏽鋼瓶。當溫度到達設定值後，啟動真空泵浦(壓力約20~30 mmHg)並開始計時，每隔一小時需對收集管與槽體液取樣、記錄真空

度，等滲透液完全解凍呈液體後，秤重並取樣，以重量法和氣相層析儀測出滲透過薄膜的重量和濃度。很多時候滲透液中的丁醇含量超過室溫下溶解度而有分層的情況，所以要先用去離子水稀釋滲透液再進行組成分析。

在滲透蒸發過程中，槽體要定期補充丁醇以維持恆定濃度。每次滲透蒸發連續操作6小時。當滲透總通量和滲透濃度的值幾乎不變時可視為穩定狀態，而實驗的前一小時系統通常未達穩定(附錄B)。本論文中討論的數據皆在系統穩定下所取得，也就是第一小時的數據不列入。

3-4-4 膨潤度測試

將薄膜乾燥並秤重，之後，薄膜浸於不同濃度之丁醇水溶液且恆溫於50 °C，經48小時達完全吸附平衡後，由浸泡液中取出並用濾紙拭去表面殘餘溶液，迅速以電動天平秤重，在30秒後讀取第一個數據，以後每隔5秒讀取一次數據，約取7點後以時間和殘餘重量作圖，外插到時間為零點重量，求得吸附在膜內的真實吸附重量。膨潤度(Degree of swelling, D.S.)公式如下：

$$D.S.(%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100\%$$

其中 W_d 為乾燥薄膜重量； W_s 為膨潤後薄膜重量。

第四章 結果與討論

4-1 微觀性質分析

利用 SEM 觀察複合膜表面與冷凍剝裂面的截面，可得知 CNT 在複合膜內的分散情形。圖 4-1~4-4 為純 PEBA 之 SEM 圖，可以看出其結構非常緻密；圖 4-5~4-8 為添加 5% CNT 複合膜之 SEM 圖，在薄膜製備的過程中，長時間的球磨會使 CNT 的長度變短。從圖 4-5 與圖 4-6 看到表面的 CNT 含量不高，而是均勻分散於整個截面，如果碳管的排列方向與薄膜表面垂直，可以看到整根的碳管，從圖 4-7 與圖 4-8 看出大部分的碳管只有一個點，推測大部分的碳管不是垂直於薄膜表面而是以各種角度斜躺於薄膜中，角度越大碳管在這些 SEM 圖上的截面積越大，推測在溶液鑄造過程中，溶液的流動所導致碳管斜躺於薄膜中；圖 4-9~4-12 為添加 10% CNT 複合膜之 SEM 圖，雖然碳管的含量增加了，但沒有聚集的現象，分散性依然很好，且碳管也是斜躺於薄膜。由於碳管的側面管壁無法滲透，碳管和滲透方向垂直，因此分子在複合膜內擴散所需行走的路徑比純 PEBA 膜曲折。

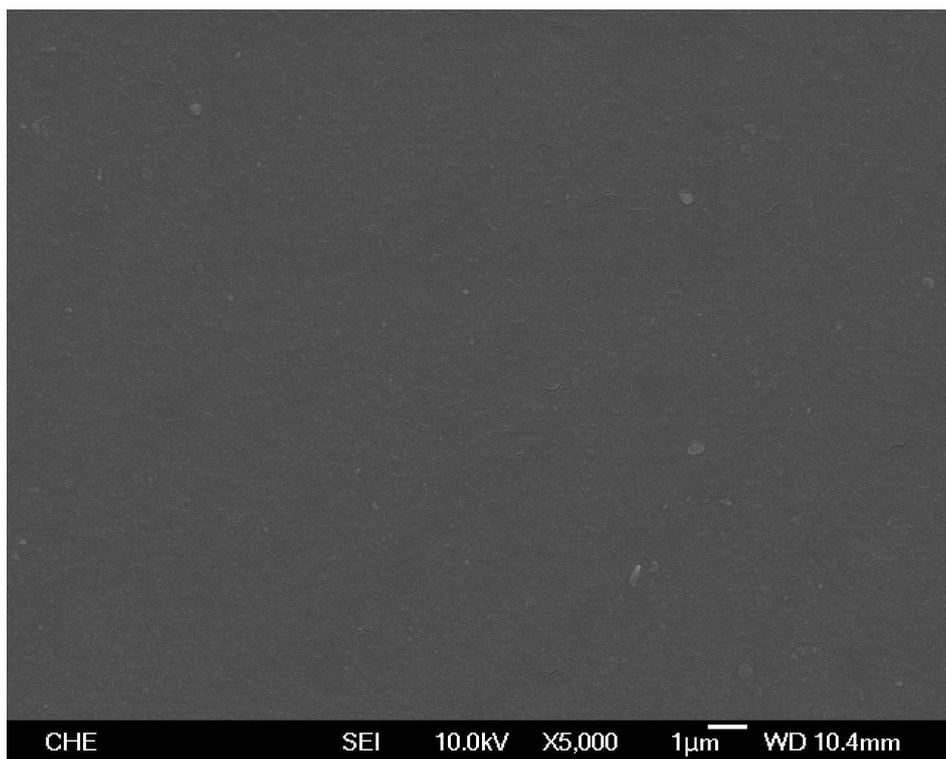


圖 4-1 純 PEBA 膜 表面(5000X)

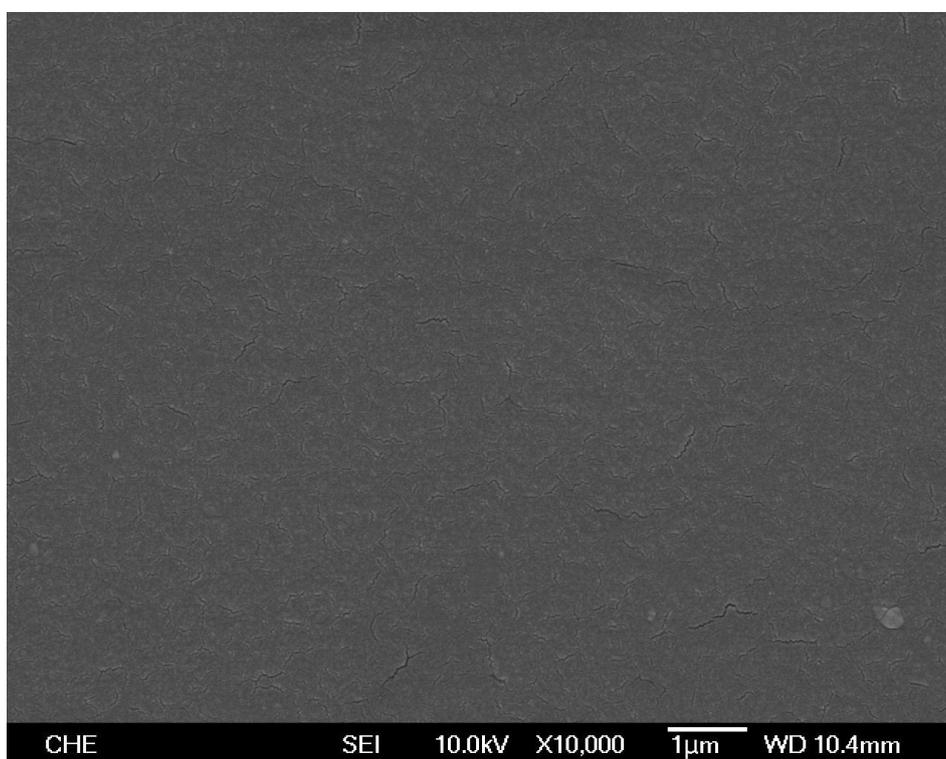


圖 4-2 純 PEBA 膜 表面(10000X)

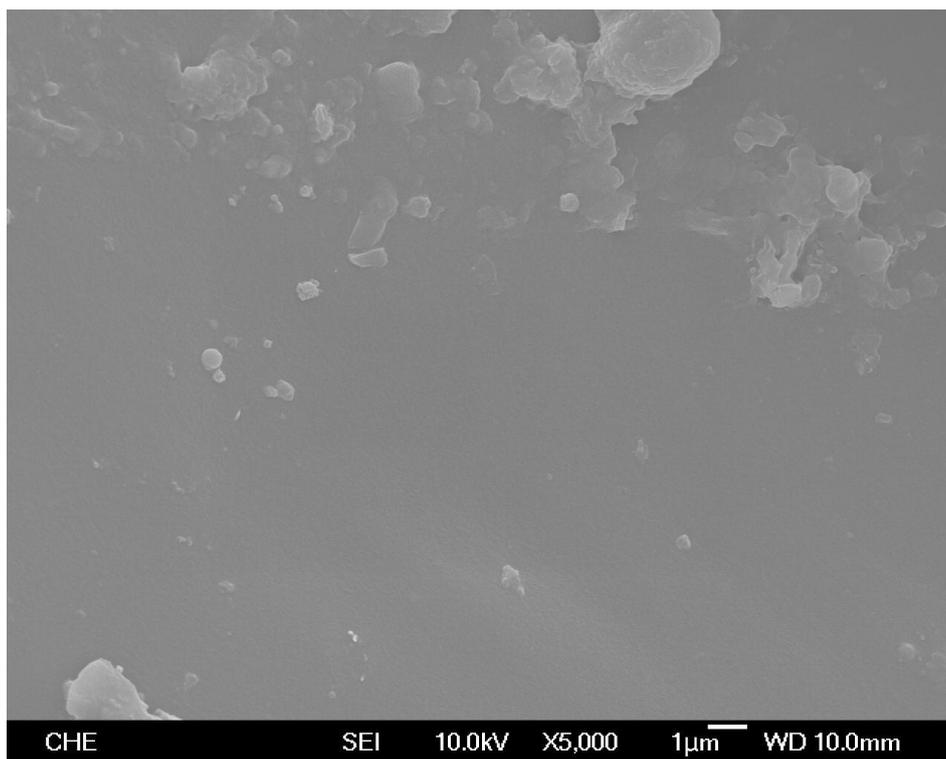


圖 4-3 純 PEBA 膜 側面(5000X)

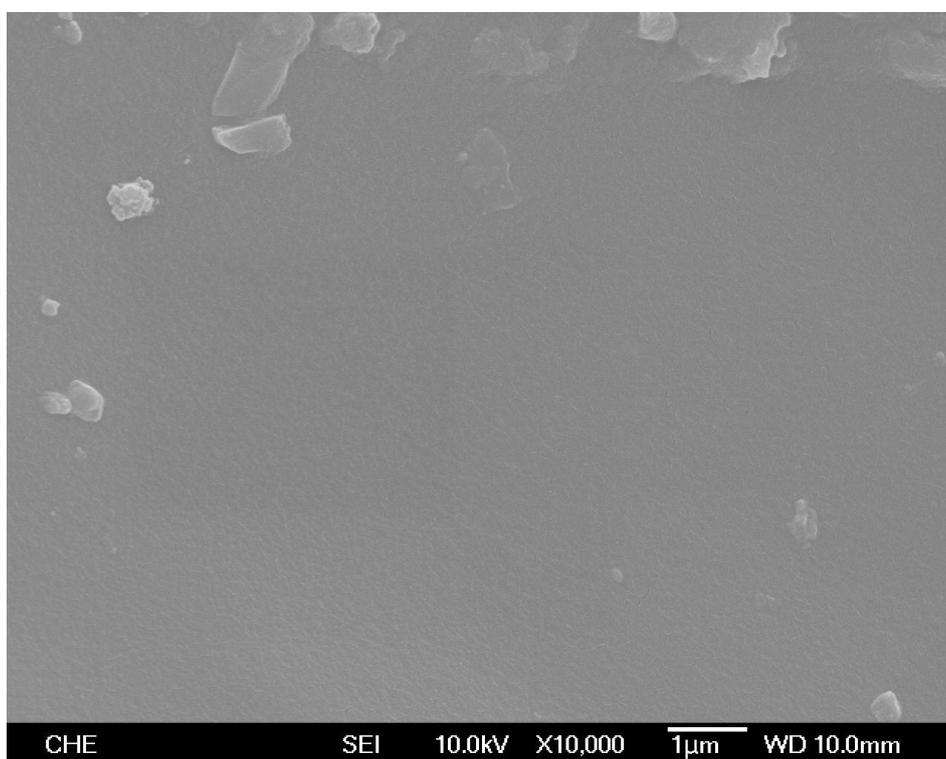


圖 4-4 純 PEBA 膜 側面(10000X)

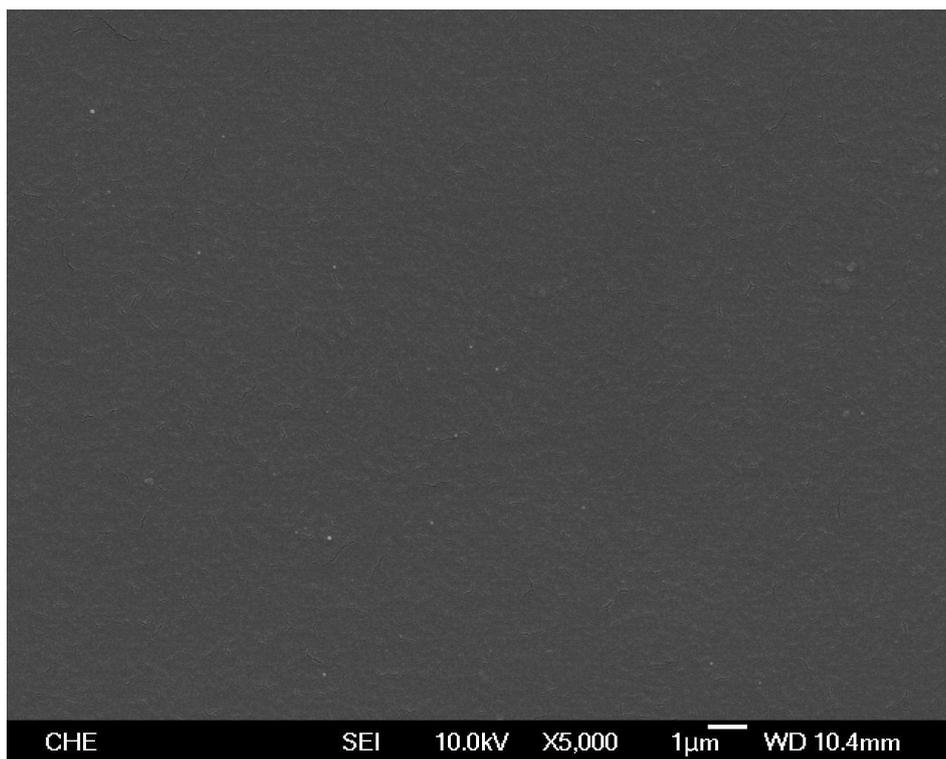


圖 4-5 PEBA+5%CNT 膜 表面(5000X)

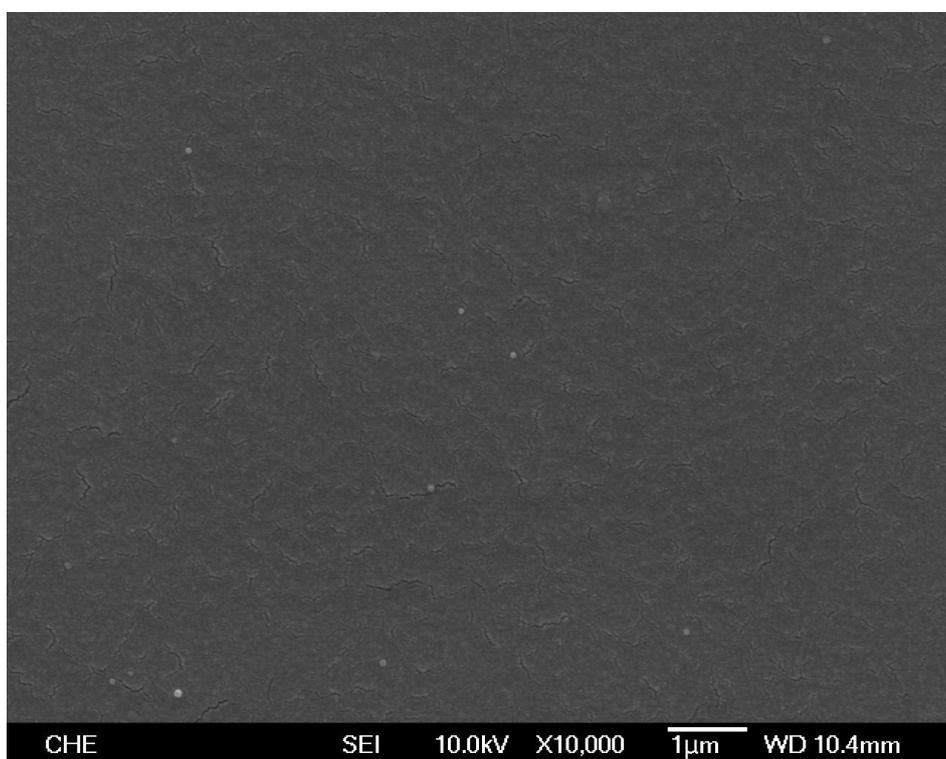


圖 4-6 PEBA+5%CNT 膜 表面(10000X)

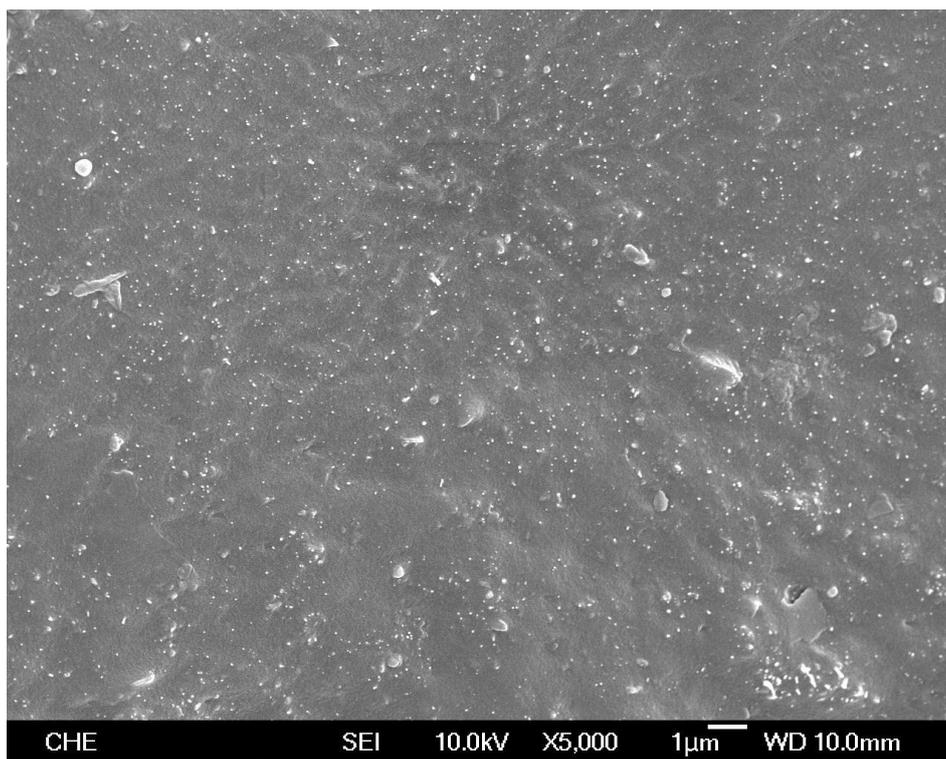


圖 4-7 PEBA+5%CNT 膜 側面(5000X)

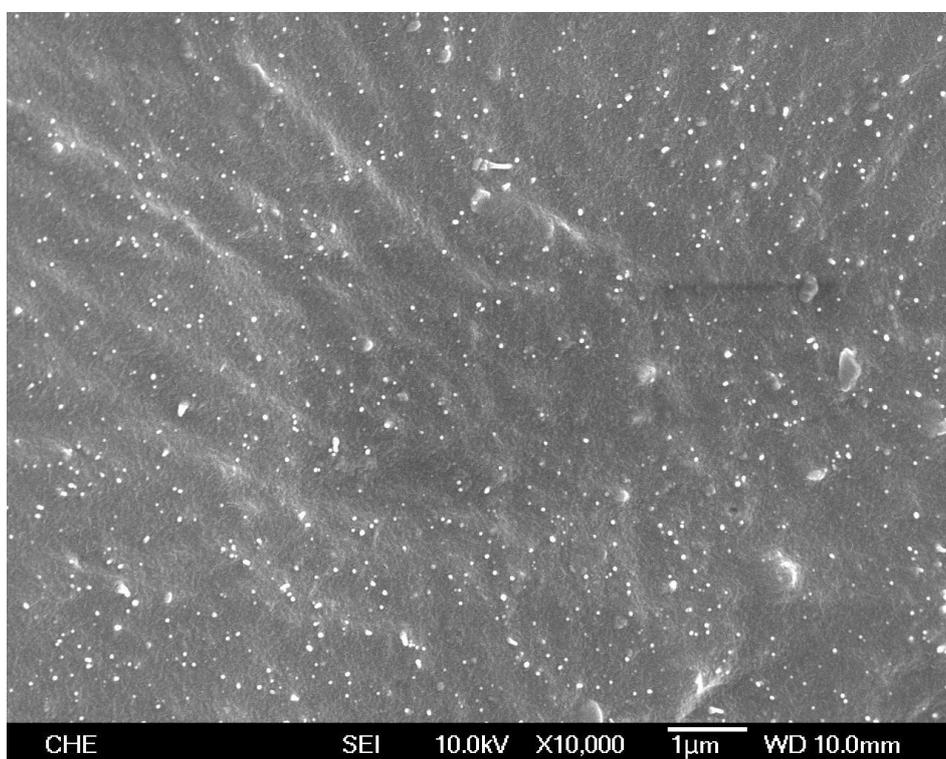


圖 4-8 PEBA+5%CNT 膜 側面(10000X)

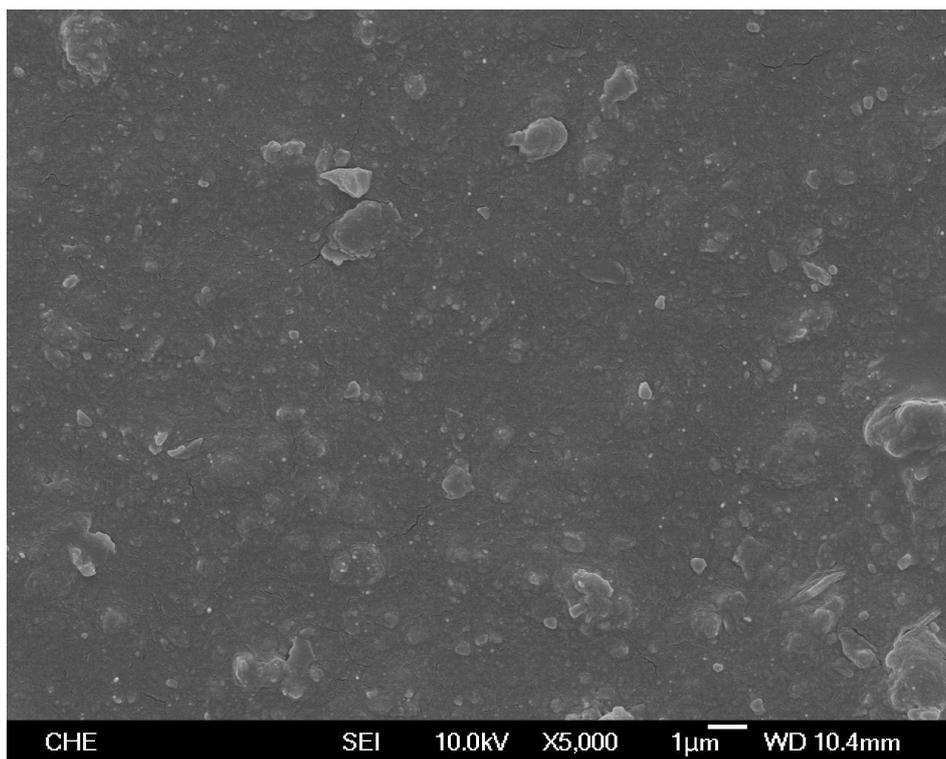


圖 4-9 PEBA+10%CNT 膜 表面(5000X)

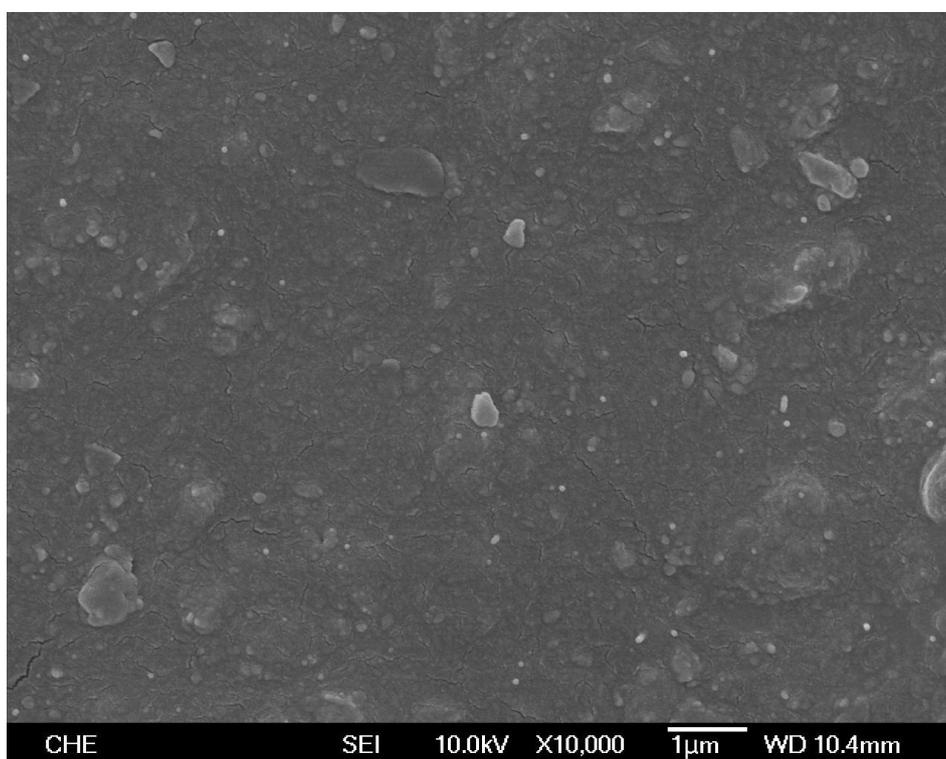


圖 4-10 PEBA+10%CNT 膜 表面(10000X)

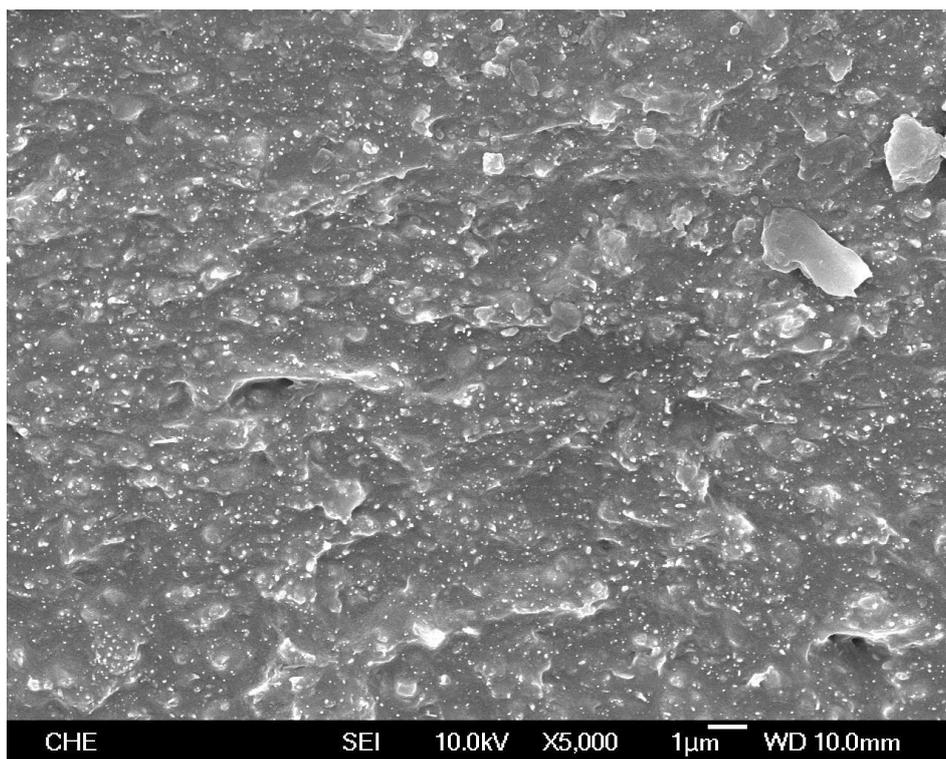


圖 4-11 PEBA+10%CNT 膜 側面(5000X)

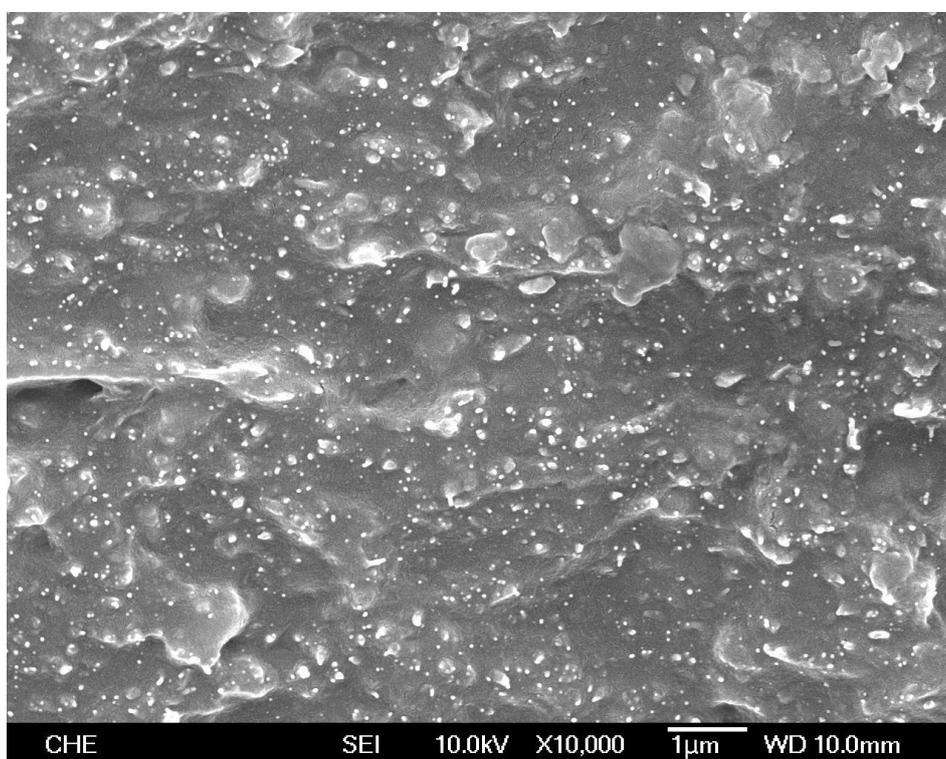


圖 4-12 PEBA+10%CNT 膜 側面(10000X)

4-2 熱重分析

圖 4-13~16 為 TGA 氮氣環境重量損失圖，從圖可以觀察到 PEBA 在溫度高於 400°C 會急速失重，而碳管則是在溫度高於 700°C 會有較顯著的失重。表 4-1 為損失重量，可以藉由奈米碳管、純 PEBA 膜與 CNT/PEBA 複合膜損失重量反推複合材料應有的碳管含量值，如下所示：

假設複合膜的碳管含量為 $X\text{wt}\%$ ，純奈米碳管的實測 TGA 熱重損失量為 C_1 ，純 PEBA 膜的實測熱重損失量為 C_2 ，則複合膜的實測熱重損失量 C_3 可以用假設為兩個原料熱重損失量的線性組合如下：

$$C_1X + C_2(1 - X) = C_3$$

由上式推算出的 5wt% 複合膜的碳管含量為 8.46wt%，而加入 10wt% CNT 所得的碳管含量為 40.27wt%，前者與原配製的用量相近，後者則比預期的複材中碳管含量高出很多。觀察測完 TGA 的複合膜樣品，發現在製膜過程中玻璃盤那面呈灰色，另一面呈黑色，因此將測完 TGA 的 10wt% CNT 複合膜的樣品做微觀性質分析，如圖 4-17~22，可以觀察到有很多的微米級的塊狀物殘留，尤其在灰色面上。因此熱重分析無法得到實際的碳管含量。

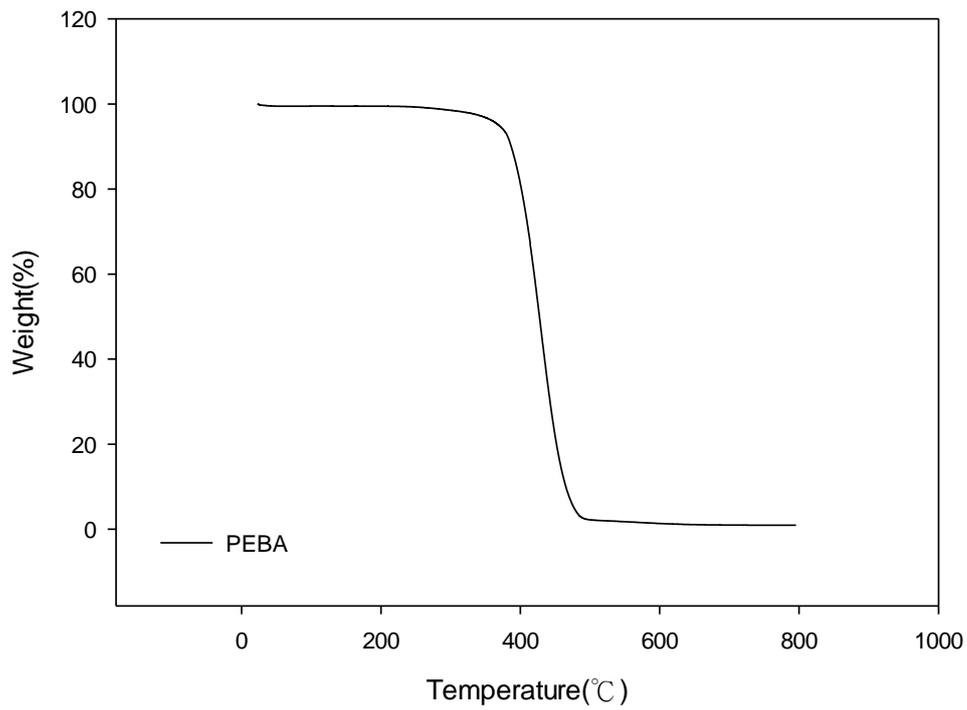


圖 4-13 純 PEBA 膜 TGA 重量損失圖

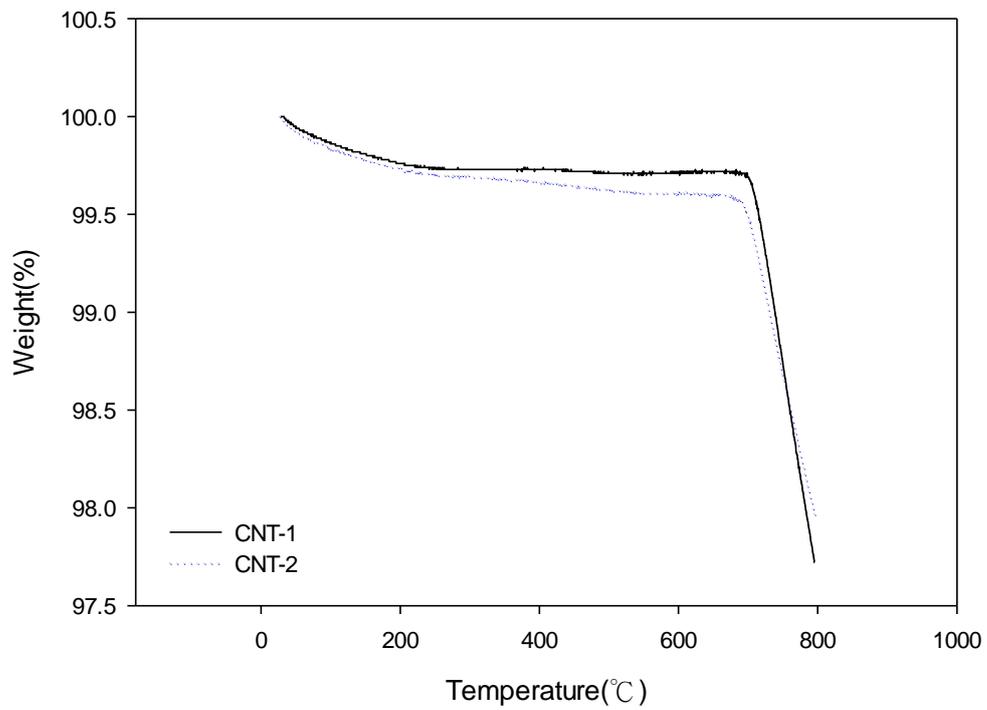


圖 4-14 奈米碳管 TGA 重量損失圖

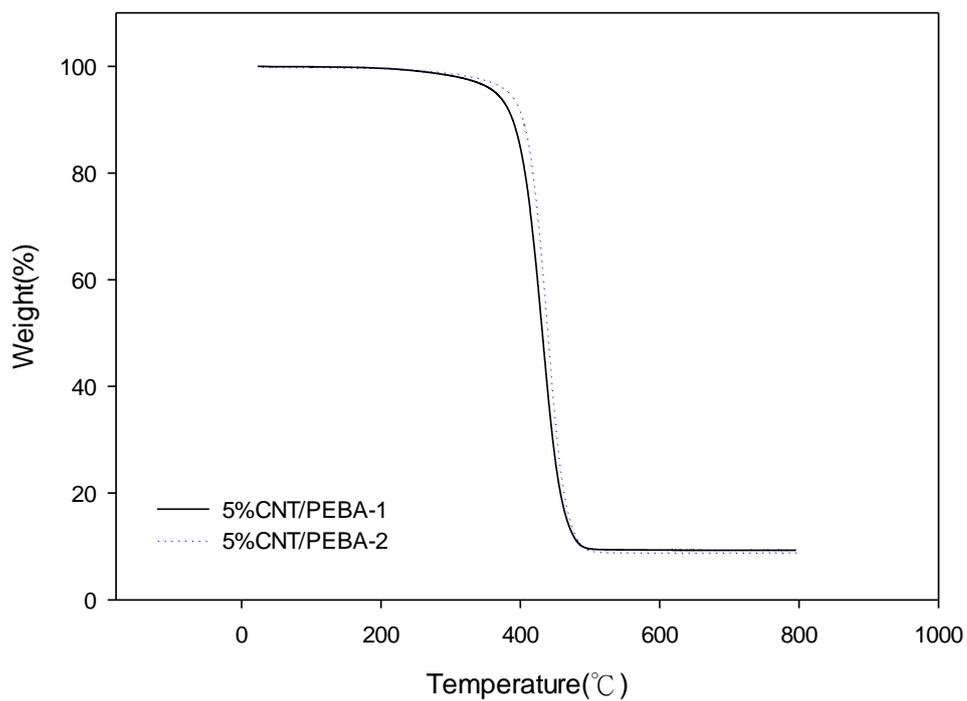


圖 4-15 5%CNT/PEBA 複合膜 TGA 重量損失圖

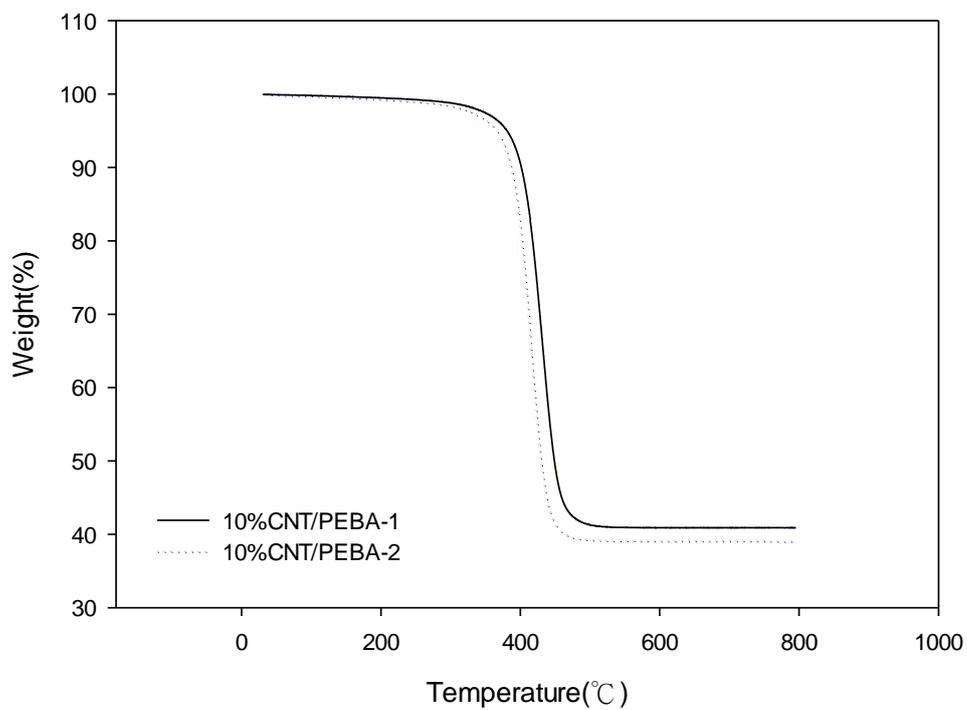


圖 4-16 10%CNT/PEBA 複合膜 TGA 重量損失圖

表 4-1 損失重量比較

| | 損失重量 (%) |
|------------------|------------|
| CNT | 2.16±0.12 |
| 純 PEBA 膜 | 99.05 |
| 5% CNT/PEBA 複合膜 | 90.85±0.17 |
| 10% CNT/PEBA 複合膜 | 60.03±0.91 |

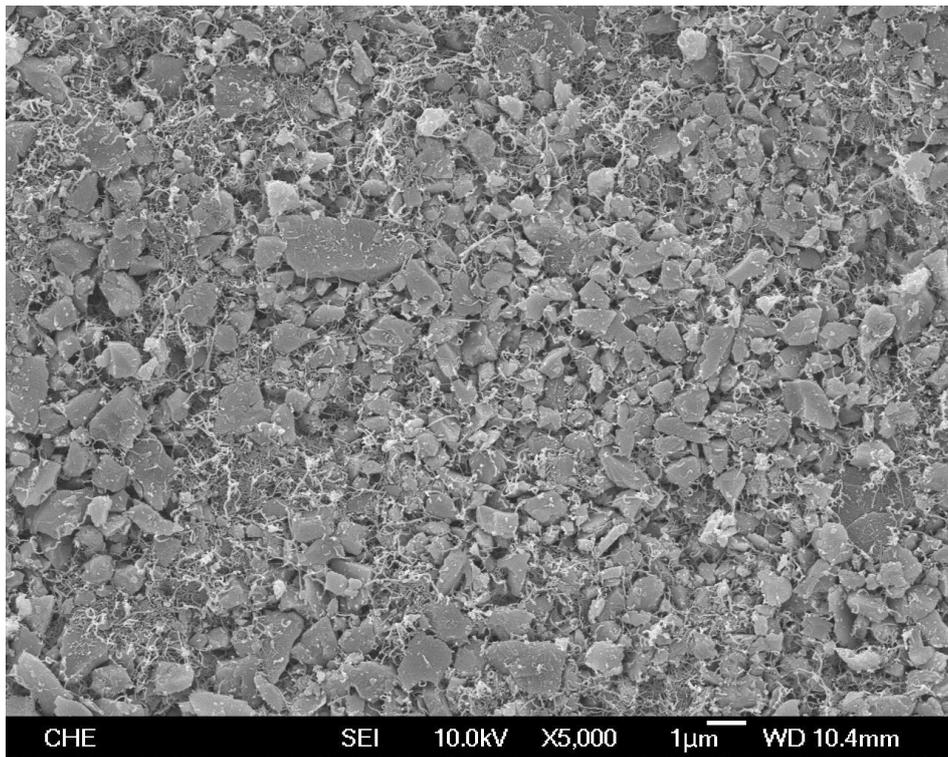


圖 4-17 測完 TGA 的 10wt% CNT 複合膜 灰色面(5000X)

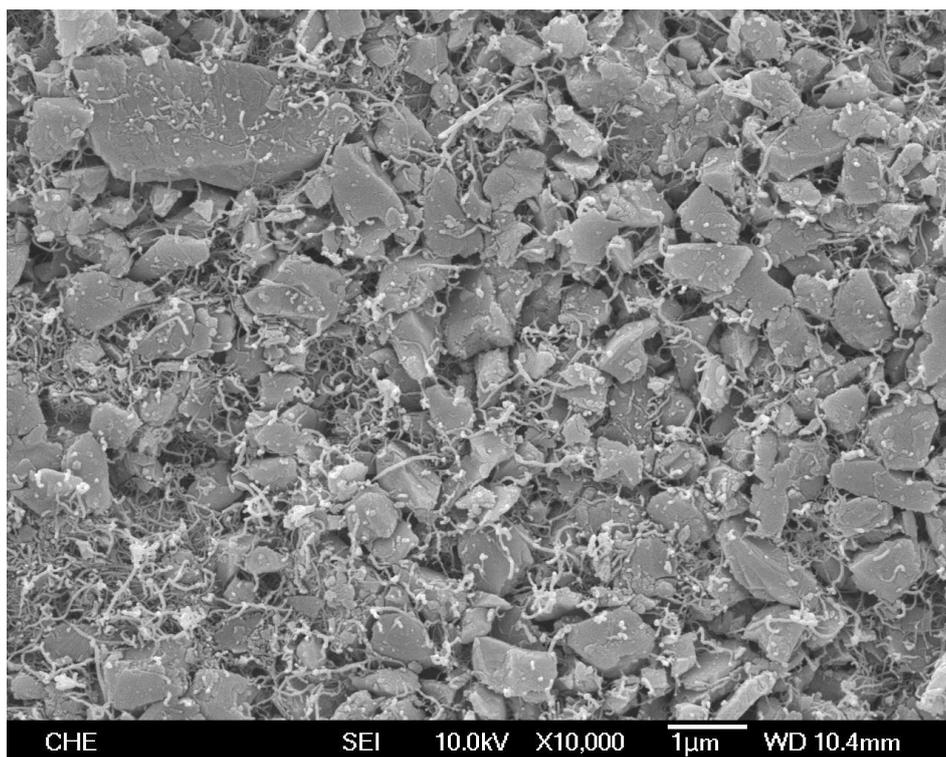


圖 4-18 測完 TGA 的 10wt%CNT 複合膜 灰色面(10000X)

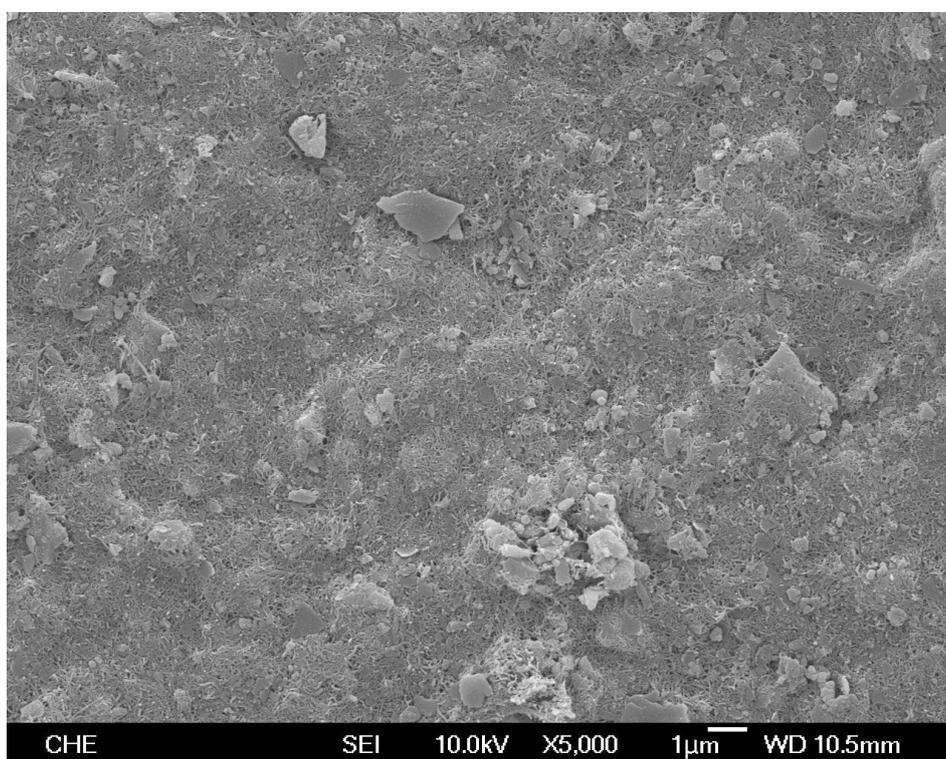


圖 4-19 測完 TGA 的 10wt%CNT 複合膜 黑色面(5000X)

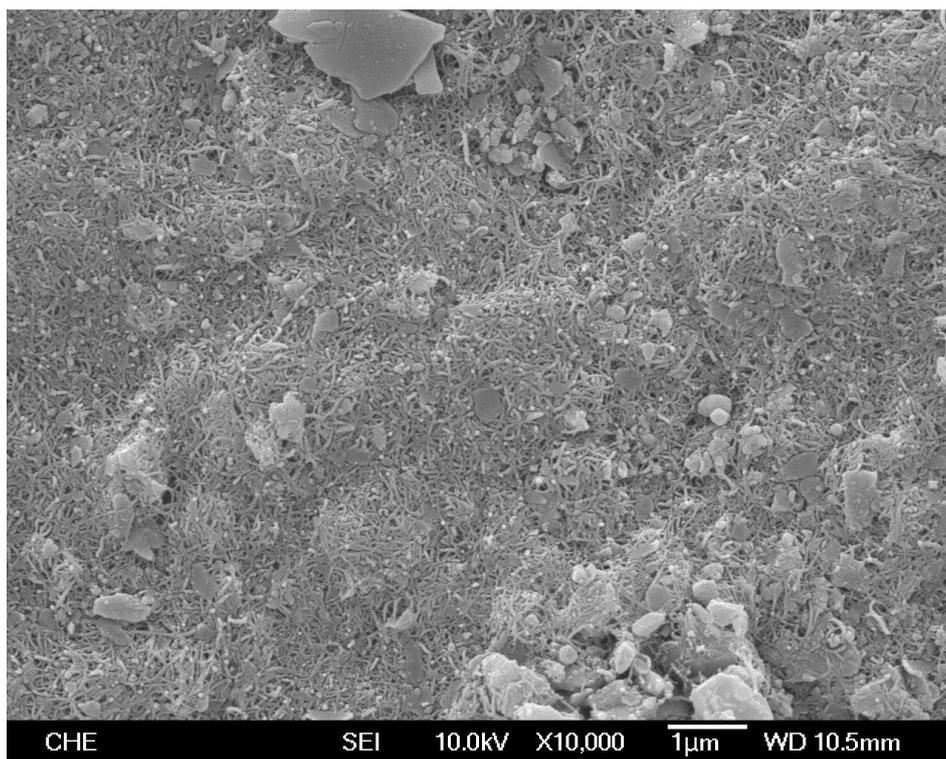


圖 4-20 測完 TGA 的 10wt%CNT 複合膜 黑色面(10000X)

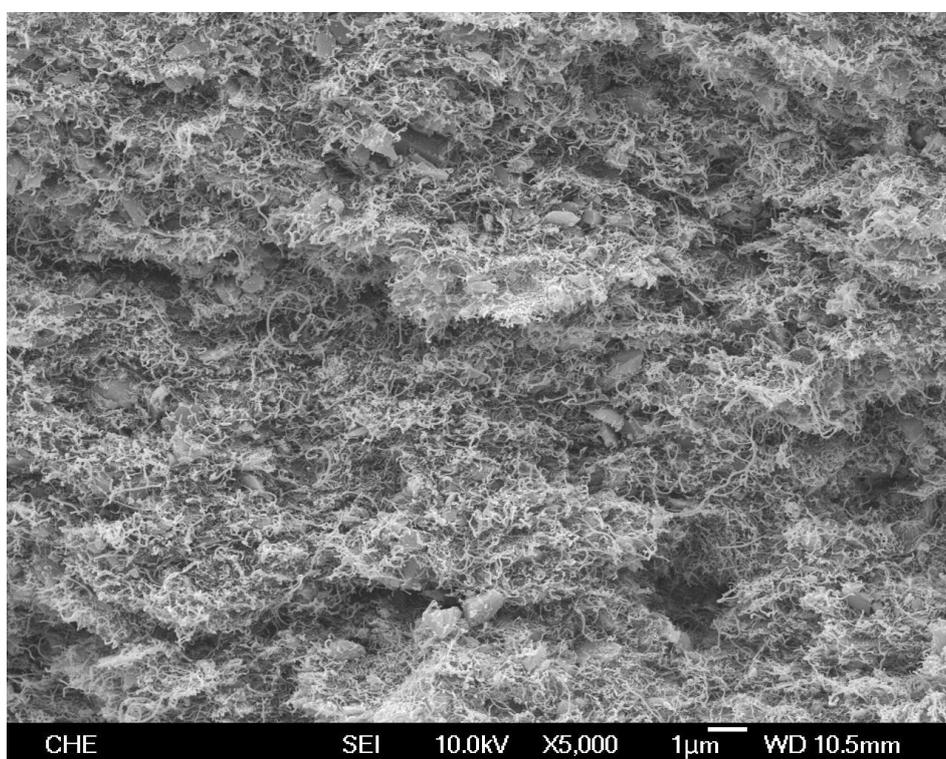


圖 4-21 測完 TGA 的 10wt%CNT 複合膜 側面(5000X)

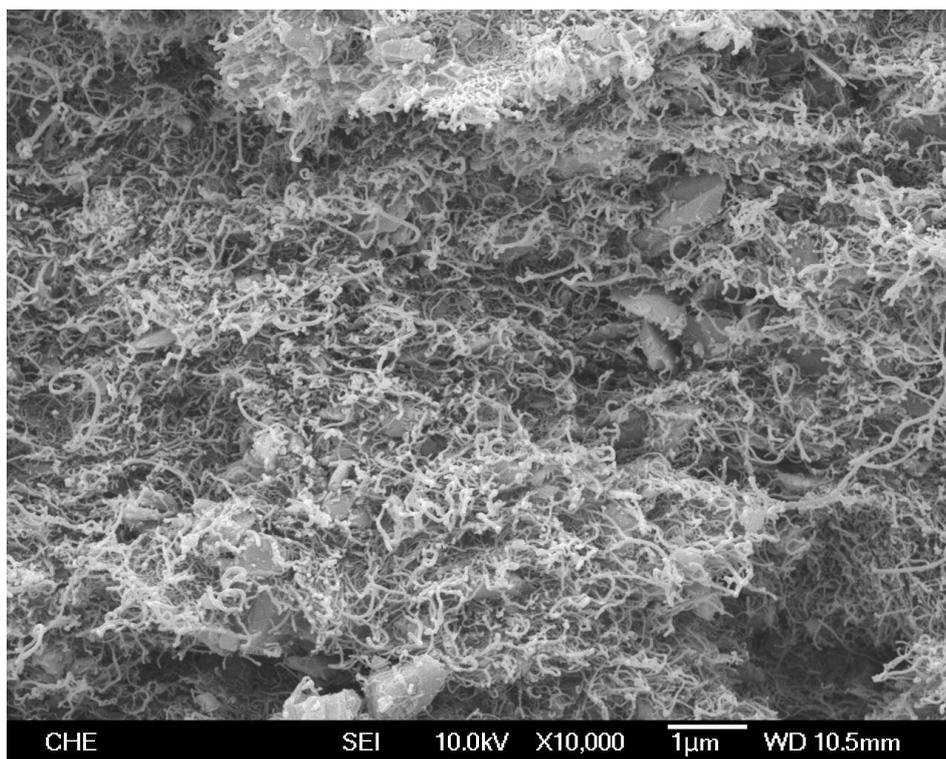


圖 4-22 測完 TGA 的 10wt% CNT 複合膜 側面(10000X)

4-3 膨潤度測試

藉由膨潤度測試可得到薄膜的平衡吸收量；此測試在溫度 50 °C 下進行。由於薄膜完全浸在丁醇溶液中，所以平衡達成後薄膜內並沒有濃度梯度，因此影響薄膜平衡吸附量的主要因素可認為是溶液在薄膜內的溶解度。

文獻指出 PEBA2533 在水中的膨潤度為 1.4wt% [29]，由表 4-2 得知純 PEBA 膜 35 μ m 浸於水中增加了 1.46wt%，與文獻結果相符，而添加 5wt% CNT 和 10wt% CNT 複合膜的水吸收量分別為 1.02wt% 和 0.69wt%，相較於純 PEBA 膜少，應該是 CNT 的疏水性不利水吸收，且 CNT 含量愈多，疏水的能力愈強。在 1wt% 和 2.5wt% 丁醇溶液中，三種薄膜的吸收量相較於在水中的吸收量皆有提升，應該是丁醇分子相較於水分子更容易被薄膜吸收。當丁醇溶液為 4 wt% 時，總吸收量最高可達 19wt%。由於這吸收量相當可觀，而薄膜也出現明顯的膨潤，這代表在使用這些薄膜於滲透蒸發過程來分離較高濃度之丁醇水溶液時，薄膜也應有明顯的膨潤現象。薄膜膨潤會增加聚合物的自由體積，讓進料分子的擴散更容易，因此通量會增加。另外，吸收量隨 CNT 含量增加而降低，可能是 CNT 堅硬溶液無法滲入，使得薄膜可以吸收溶液的量降低，這也說明 CNT/PEBA 複合膜應用於滲透蒸發時通量下降。表 4-3 為薄膜厚度 55 μ m 三種薄膜的吸收量，可以觀察

到吸收量與 $35\ \mu\text{m}$ 的有些許差異，理論上厚度不會影響吸收量，推測是實驗誤差所導致的。

由於吸收量很小，無法測得實際的吸收濃度，薄膜內溶液的質量分率可以用 $W_i = m_i / (m_i + m_M)$ 計算，其中 m_i 為吸收的溶液質量； m_M 為薄膜質量。假設丁醇吸收與水吸收彼此獨立互不影響，則可利用 $\alpha - b * (1 - x) =$ 推測丁醇吸收量，其中 α 為溶液吸收量之重量分率； b ：純水實驗所得吸收量之重量分率； x ：溶液中丁醇之重量分率，計算出丁醇吸收之重量分率如表 4-4、4-5。從此表中可以觀察到當丁醇濃度增加時，丁醇的吸收量增加，而且三種薄膜中的丁醇分率高於與之平衡的水溶液中的水分率，這表示這些薄膜都有濃縮丁醇的效果。這現象也與滲透蒸發進料丁醇濃度增加時丁醇通量增加相符。而添加 CNT 後丁醇吸收量降低，這部分解釋使用含 CNT 薄膜進行滲透蒸發會讓丁醇通量降低。此外，添加 CNT 後水吸收量減少的比例比丁醇吸收量減少的比例大，表示 CNT 對丁醇的親和性比水好。

表 4-6、表 4-7 為純水與丁醇濃度 1wt% 不同溫度下膨潤度測試結果，可以觀察到當溫度增加時，吸收量會有輕微的增加，表示溫度增加溶解度會跟著增加，表 4-8 為丁醇濃度 1wt%，不同溫度下推測丁醇吸收量，溫度增加時，丁醇吸收量增加，但有部分減少，可能是實驗誤差導致的。

表 4-2 溫度 50°C、膜厚 35 μ m 膨潤度測試結果

| 丁醇濃度 | 0wt% (Water) | 1wt% | 2.5wt% | 4wt% |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | |
| PEBA | 1.46 \pm 0.57 | 3.54 \pm 0.38 | 8.56 \pm 0.43 | 19.62 \pm 0.69 |
| PEBA/CNT(5%) | 1.02 \pm 0.24 | 2.39 \pm 0.76 | 4.74 \pm 0.7 | 11.88 \pm 1.49 |
| PEBA/CNT(10%) | 0.69 \pm 0.17 | 2.22 \pm 0.12 | 4.75 \pm 0.47 | 11.92 \pm 0.77 |

表 4-3 溫度 50°C、膜厚 55 μ m 膨潤度測試結果

| 丁醇濃度 | 0wt% (Water) | 1wt% | 2.5wt% | 4wt% |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | |
| PEBA | 1.16 \pm 0.13 | 3.57 \pm 0.28 | 8.14 \pm 1.15 | 20.12 \pm 1.39 |
| PEBA/CNT(5%) | 1.00 \pm 0.31 | 2.87 \pm 0.61 | 5.39 \pm 1.32 | 14.35 \pm 1.10 |
| PEBA/CNT(10%) | 0.75 \pm 0.07 | 2.68 \pm 0.61 | 5.14 \pm 0.10 | 12.51 \pm 0.14 |

表 4-4 溫度 50°C、膜厚 35 μ m 推測丁醇吸收量及水與丁醇的吸收量

重量分率比(水：丁醇)

| 丁醇濃度 | 0wt% (Water) | 1wt% | 2.5wt% | 4wt% | | | |
|---------------|-----------------|------|--------|------|--------|-------|--------|
| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | | | | |
| PEBA | 1.44 | 1.99 | 0.72:1 | 6.47 | 0.22:1 | 15.02 | 0.09:1 |
| PEBA/CNT(5%) | 1.02 | 1.34 | 0.75:1 | 3.54 | 0.28:1 | 9.64 | 0.10:1 |
| PEBA/CNT(10%) | 0.69 | 1.49 | 0.46:1 | 3.86 | 0.17:1 | 10.30 | 0.06:1 |

表 4-5 溫度 50°C、膜厚 55 μm 推測丁醇吸收量及水與丁醇的吸收量

重量分率比(水：丁醇)

| 丁醇濃度 | 0wt% (Water) | 1wt% | 2.5wt% | 4wt% | | | |
|---------------|-----------------|------|--------|------|--------|-------|--------|
| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | | | | |
| PEBA | 1.15 | 2.30 | 0.5:1 | 6.40 | 0.18:1 | 15.64 | 0.07:1 |
| PEBA/CNT(5%) | 0.99 | 1.81 | 0.54:1 | 4.04 | 0.24:1 | 11.60 | 0.08:1 |
| PEBA/CNT(10%) | 0.75 | 1.88 | 0.39:1 | 4.17 | 0.18:1 | 10.40 | 0.07:1 |

表 4-6 不同溫度純水膨潤度測試結果

| 溫度 | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | |
| PEBA35 μm | 1.31 \pm 0.42 | 1.42 \pm 0.25 | 1.46 \pm 0.57 | 1.57 \pm 0.25 |
| PEBA55 μm | 1.06 \pm 0.22 | 1.13 \pm 0.06 | 1.16 \pm 0.13 | 1.43 \pm 0.39 |
| PEBA/CNT(5%)35 μm | 0.86 \pm 0.10 | 1.00 \pm 0.21 | 1.02 \pm 0.24 | 1.10 \pm 0.23 |
| PEBA/CNT(5%)55 μm | 0.84 \pm 0.33 | 0.94 \pm 0.11 | 1.00 \pm 0.31 | 1.15 \pm 0.32 |
| PEBA/CNT(10%)35 μm | 0.65 \pm 0.05 | 0.66 \pm 0.25 | 0.69 \pm 0.17 | 0.79 \pm 0.26 |
| PEBA/CNT(10%)55 μm | 0.71 \pm 0.14 | 0.69 \pm 0.23 | 0.75 \pm 0.07 | 0.82 \pm 0.17 |

表 4-7 丁醇濃度 1wt% 不同溫度膨潤度測試結果

| 溫度 | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C |
|-------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | |
| PEBA35 μ m | 2.67 \pm 0.6 | 2.91 \pm 0.63 | 3.54 \pm 0.38 | 3.73 \pm 0.74 |
| PEBA55 μ m | 2.47 \pm 0.33 | 3.20 \pm 0.51 | 3.57 \pm 0.28 | 3.78 \pm 0.35 |
| PEBA/CNT(5%)35 μ m | 2.25 \pm 0.30 | 2.24 \pm 0.07 | 2.39 \pm 0.76 | 2.59 \pm 0.48 |
| PEBA/CNT(5%)55 μ m | 2.57 \pm 0.40 | 2.59 \pm 0.96 | 2.87 \pm 0.61 | 2.80 \pm 0.40 |
| PEBA/CNT(10%)35 μ m | 2.38 \pm 0.18 | 2.44 \pm 0.24 | 2.22 \pm 0.12 | 2.52 \pm 0.14 |
| PEBA/CNT(10%)55 μ m | 2.28 \pm 0.28 | 2.44 \pm 0.38 | 2.68 \pm 0.61 | 2.83 \pm 0.38 |

表 4-8 丁醇濃度 1wt% 不同溫度推測丁醇吸收量

| 溫度 | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C |
|-------------------------|----------|------|------|------|
| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | |
| PEBA35 μ m | 1.31 | 1.43 | 1.99 | 2.07 |
| PEBA55 μ m | 1.37 | 1.99 | 2.30 | 2.24 |
| PEBA/CNT(5%)35 μ m | 1.36 | 1.21 | 1.34 | 1.45 |
| PEBA/CNT(5%)55 μ m | 1.68 | 1.60 | 1.81 | 1.59 |
| PEBA/CNT(10%)35 μ m | 1.70 | 1.75 | 1.49 | 1.69 |
| PEBA/CNT(10%)55 μ m | 1.54 | 1.71 | 1.88 | 1.96 |

4-4 滲透蒸發測試

4-4-1 總通量與滲透液丁醇濃度隨時間的變化

本研究中每次滲透蒸發均連續操作 6 小時，每小時取樣分析一次。

圖 4-23 為典型的滲透液丁醇含量對時間的作圖。從這圖可以觀察到滲透液丁醇濃度與總通量從第 2 小時開始幾乎維持定值，表示系統已經達到穩定狀態。之後本論文所討論的數據皆是系統穩定下的 5 小時取樣的平均值，而第一個小時不列入計算。

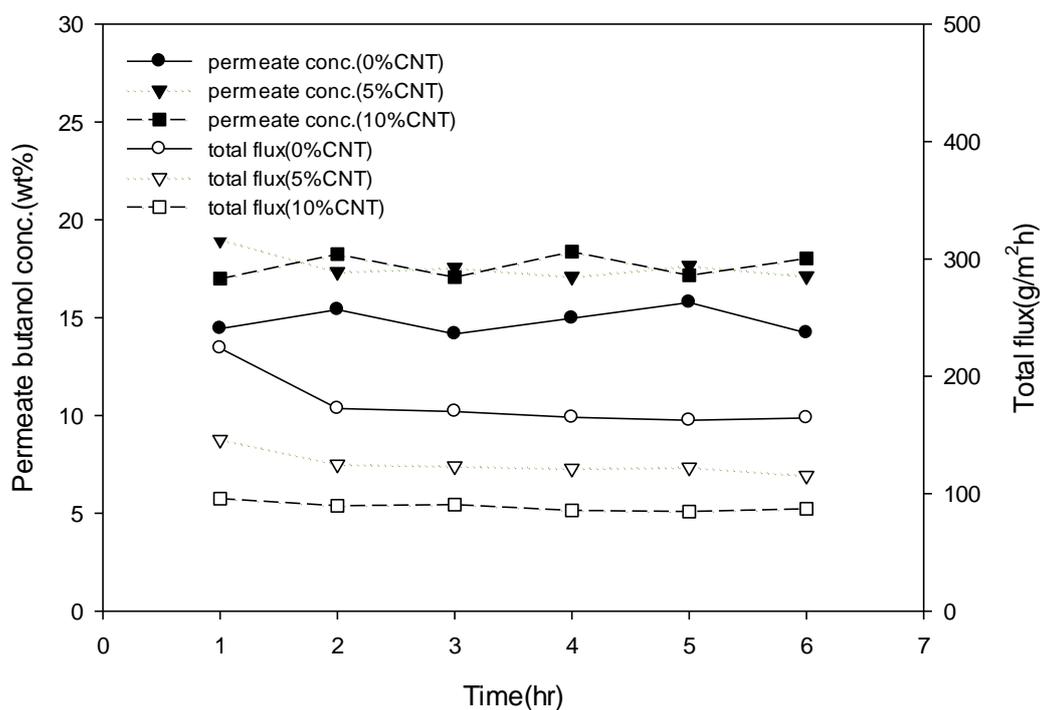


圖 4-23 厚度 55 μm ，溫度 40 $^{\circ}\text{C}$ ，進料丁醇濃度 1wt%，不同碳管添加量薄膜之滲透液丁醇濃度與總通量隨時間的變化

4-4-2 進料濃度對滲透蒸發之影響

本節探討操作溫度 50°C 與以不同濃度的丁醇溶液當進料對純 PEBA 膜、PEBA/CNT(5%)膜和 PEBA/CNT(10%)膜在滲透液濃度、通量和選擇性的影響。

圖 4-24、圖 4-25 顯示三種薄膜之滲透液丁醇濃度與進料丁醇濃度的關係。薄膜厚度 55 μ m，進料丁醇濃度為 1wt% 時，純 PEBA 膜的滲透液丁醇濃度為 16wt%，而 5% CNT 和 10% CNT 複合膜的滲透液丁醇濃度分別為 17wt% 和 19wt%，當進料丁醇濃度增加至 4wt% 時，三種薄膜的滲透液丁醇濃度分別為 54wt%、55wt% 和 62wt%，可以觀察到當進料丁醇濃度增加時滲透液丁醇濃度有明顯的增加；薄膜厚度 35 μ m 也有相同的趨勢。圖 4-26~ 29 分別為進料丁醇濃度個別對丁醇通量和水通量的影響。薄膜厚度無論 35 μ m 或 55 μ m 當進料丁醇濃度上升，三種薄膜的丁醇通量和水通量隨之上升。這可能是丁醇與薄膜的親和性好，產生膨潤效應導致的。由膨潤度測試可以知道進料丁醇濃度增加，薄膜的丁醇吸收量會增加，因此其膨潤度會上升，使 PEBA 的自由體積變大，降低滲透分子的擴散阻力，所以通量增加。此外，滲透通量可表示為 $J=D(dC/dX)$ ，其中 J 為摩爾通量；D 為擴散係數； dC/dX 為薄膜中的濃度梯度。與進料接觸的薄膜面上的丁醇濃度可以視為是薄膜吸收丁醇的飽和濃度，也就是 4.3 節中的丁醇吸收

濃度，此濃度越高，則薄膜中的濃度梯度也越高，滲透通量自然增加。

進料濃度增加時，丁醇通量增加的量比水通量增加的量多，從膨潤度推測丁醇吸收量可以觀察到當溶液濃度增加時，吸收到的丁醇量比水吸收量多很多，表示丁醇與薄膜的親和性很好，這也說明了進料液濃度增加選擇性會跟著增加，如圖 4-30、圖 4-31。

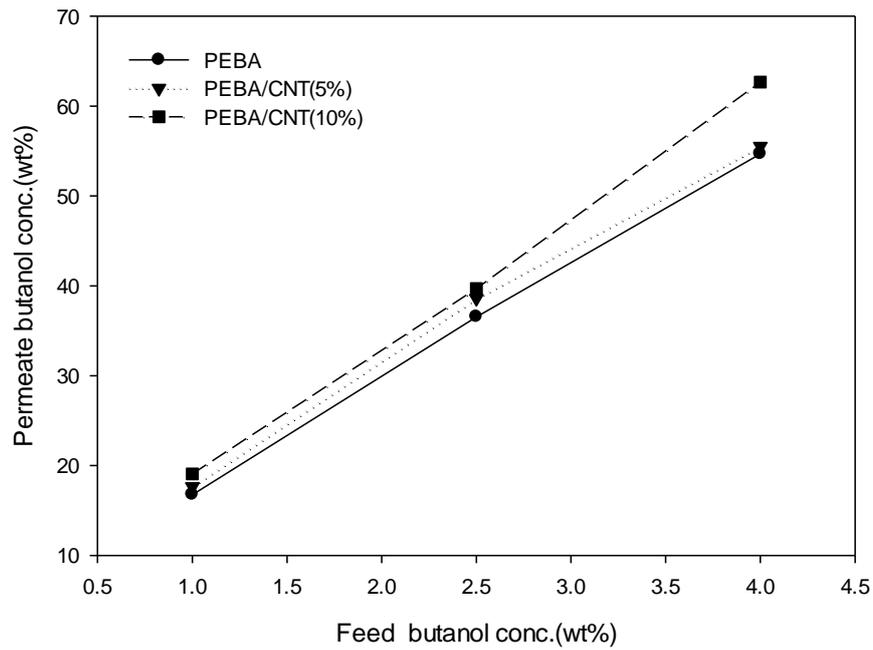


圖 4-24 薄膜厚度 55 μ m、溫度 50 °C，進料丁醇濃度對滲透液丁醇濃度的影響

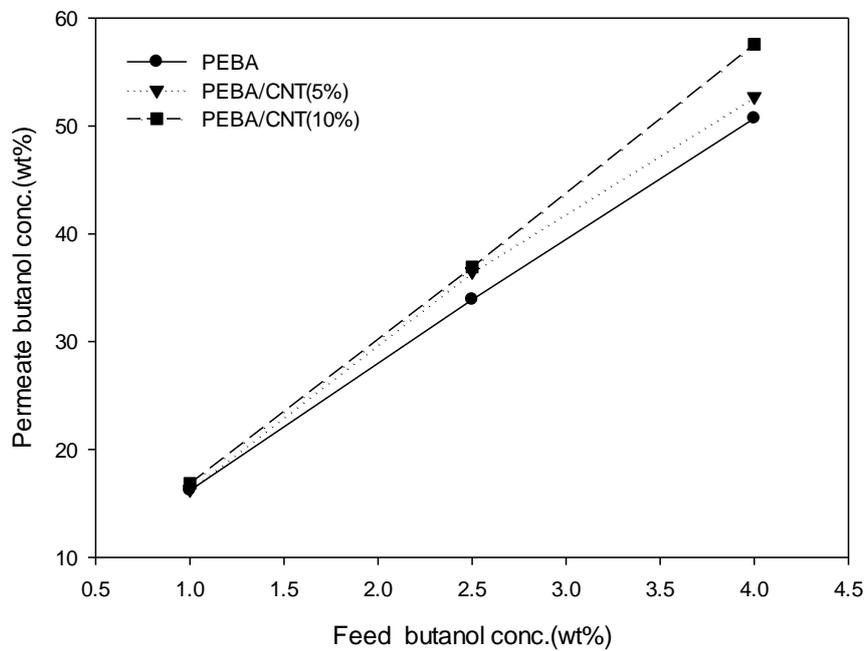


圖 4-25 薄膜厚度 35 μ m、溫度 50 °C，進料丁醇濃度對滲透液丁醇濃度的影響

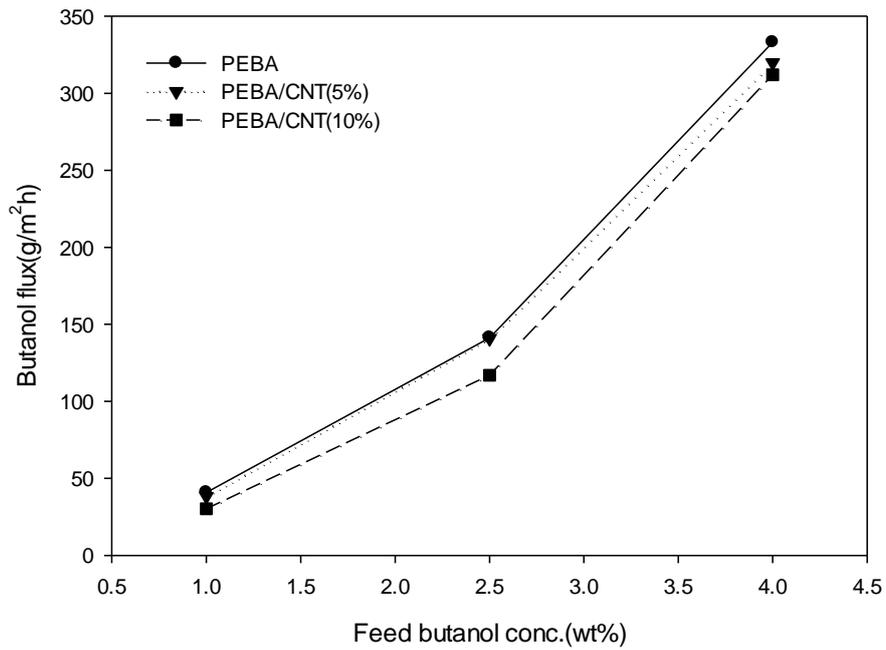


圖 4-26 薄膜厚度 55 μ m、溫度 50 °C，進料丁醇濃度對丁醇通量的影

響

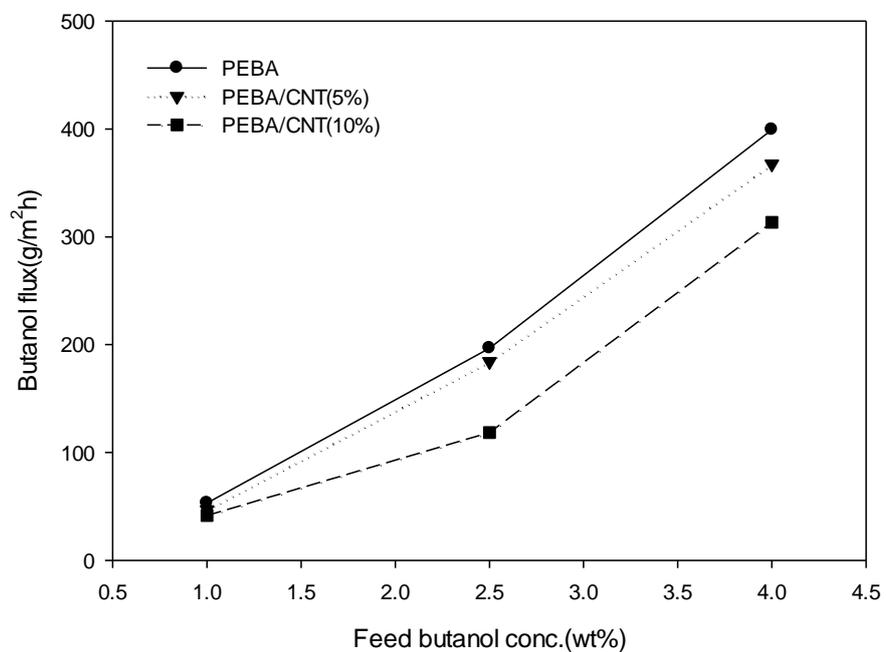


圖 4-27 薄膜厚度 35 μ m、溫度 50 °C，進料丁醇濃度對丁醇通量的

影響

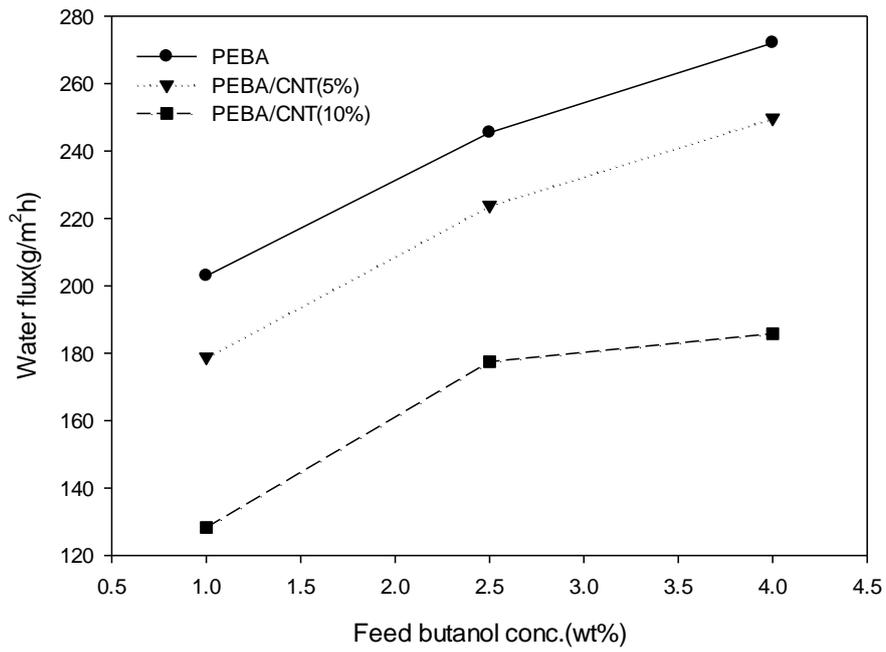


圖 4-28 薄膜厚度 55 μm 、溫度 50 °C，進料丁醇濃度對水通量的影響

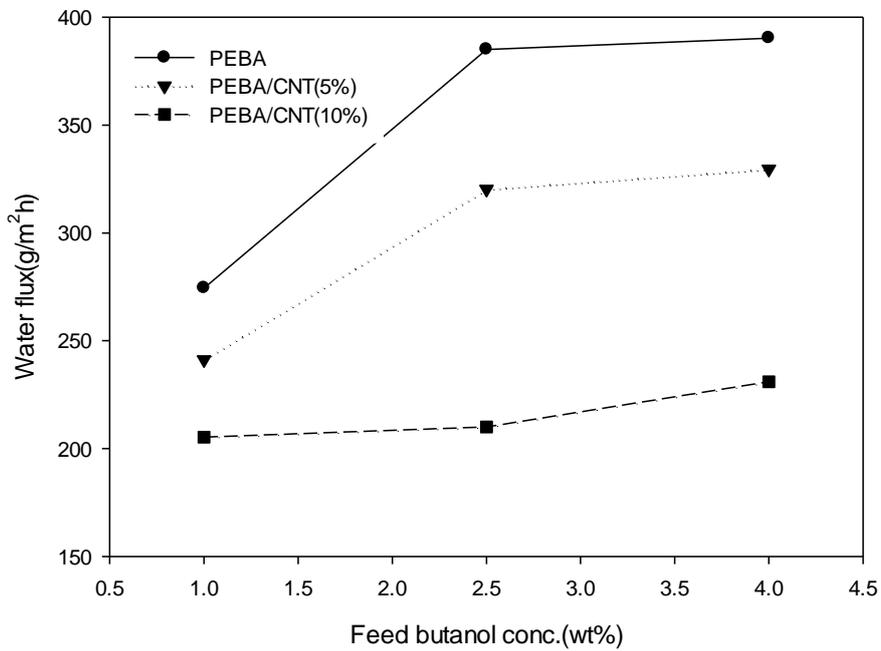


圖 4-29 薄膜厚度 35 μm 、溫度 50 °C，進料丁醇濃度對水通量的影

響

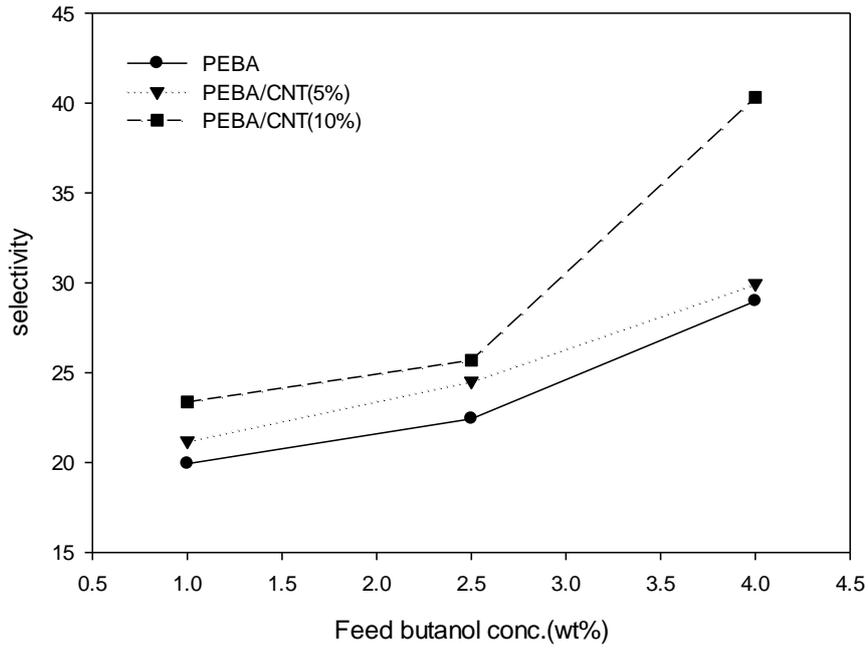


圖 4-30 薄膜厚度 55 μ m、溫度 50 °C，進料丁醇濃度對選擇性的影響

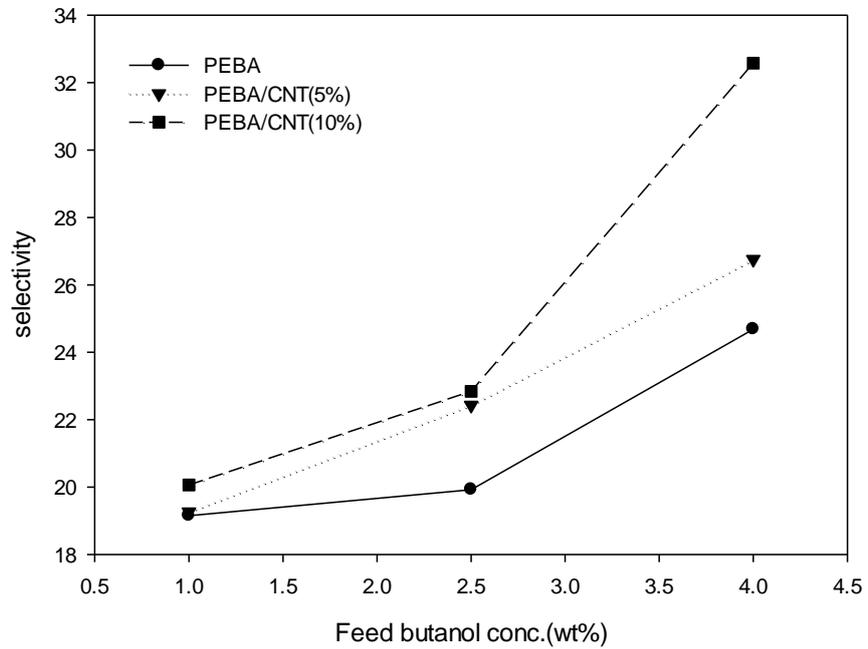


圖 4-31 薄膜厚度 35 μ m、溫度 50 °C，進料丁醇濃度對選擇性的影

響

4-4-3 進料溫度對滲透蒸發之影響

ABE 發酵中，丁醇的濃度只要有 1 wt% 就會抑制細胞生長，影響發酵程序，因此本實驗選擇用 1wt% 的丁醇水溶液當進料，改變操作溫度，探討三種薄膜之溫度變化對通量及選擇性的關係。

圖 4-32~35 分別為不同進料溫度對丁醇通量和水通量的影響，三種薄膜的丁醇與水通量隨溫度增加而增加，這是因為溫度上升，使得高分子鏈的振動頻率增加，導致高分子鏈之間的空隙體積增加，且溫度上升使進料分子的活性增加，因此各成分的滲透量增加。然而，水通量增加的量比丁醇通量多，因為丁醇分子比水分子大，本身有立體障礙，即使在高溫的塑化膜中也較難以穿過膜材，使丁醇的滲透量無法大量增加。所以溫度增加對大分子的丁醇滲透量增加的幅度影響較低。此外，當溫度增加 10°C 時，丁醇通量增加了 1 倍多，水通量卻只增加不到 1 倍，表示薄膜對丁醇的親和性比對水來的好，這也說明了選擇性隨溫度的增加而增加(圖 4-36、圖 4-37)。

活化能與滲透通量的關係可以用 Arrhenius 方程式加以說明：

$J = J_0 \exp(-E_J/RT)$ ，其中 J 為通量； E_J 為活化能； R 為理想氣體常數；

T 為絕對溫度。活化能可由滲透通量對數與溫度倒數之關係圖的線性回歸直線的斜率所求得。活化能列於表 4-9、表 4-10，從這兩表可以觀察到水的活化能低於丁醇的活化能，表示水通量對於溫度變化的敏

感性小於丁醇通量，這也說明了選擇性隨溫度的增加而增加(圖 4-36、圖 4-37)，文獻指出，當進料丁醇濃度由 0.03wt% 增加到 0.4wt% 時，厚度 35 μm 的純 PEBA 膜水活化能由 23.1 kJ/mol 緩慢增加到 25.8kJ/mol，而丁醇活化能由 35.6 kJ/mol 增加到 58.6 kJ/mol[22]，可以觀察到本實驗的丁醇活化能比文獻的低。

由表 4-9、表 4-10 可以觀察到加入 CNT 後丁醇活化能有些微的增加，而水活化能則有較明顯的增加；滲透通量活化能由擴散活化能和溶解活化能所組成。整個滲透蒸發程序中，滲透分子須穿過進料液到達進料液與薄膜之界面然後穿過薄膜，再從薄膜與低壓氣相的界面擴散到氣相之主體，因此擴散活化能應是這三種擴散機制的總括結果。這三種擴散機制的阻力大小不同，通常薄膜的擴散阻力最大。薄膜之擴散阻力與其厚度成正比，因此使用厚度較薄的薄膜時可能薄膜之擴散阻力不再主控整個擴散程序。分子在薄膜中滲透能力由分子大小和薄膜的高分子鏈的運動有關，因為 CNT 無法滲透，滲透分子只能通過高分子鏈振動所產生的空隙，因此丁醇和水不管是在純 PEBA 膜或 CNT 複合膜中的移動能力皆相同；溶解活化能則是在膜中的溶解熱，對丁醇或水而言，在不同 CNT 含量的膜中有不同的溶解度，因為 CNT 為疏水性，使水不易溶解於薄膜中，因此水須克服的能量越高，所以水活化能增加的比丁醇活化能多。

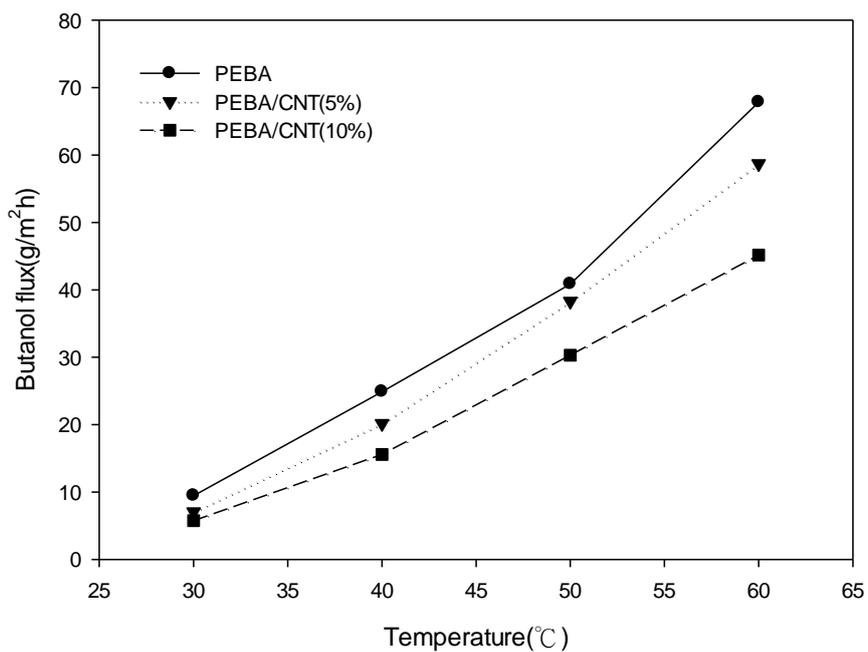


圖 4-32 薄膜厚度 55 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對丁醇通量的影響

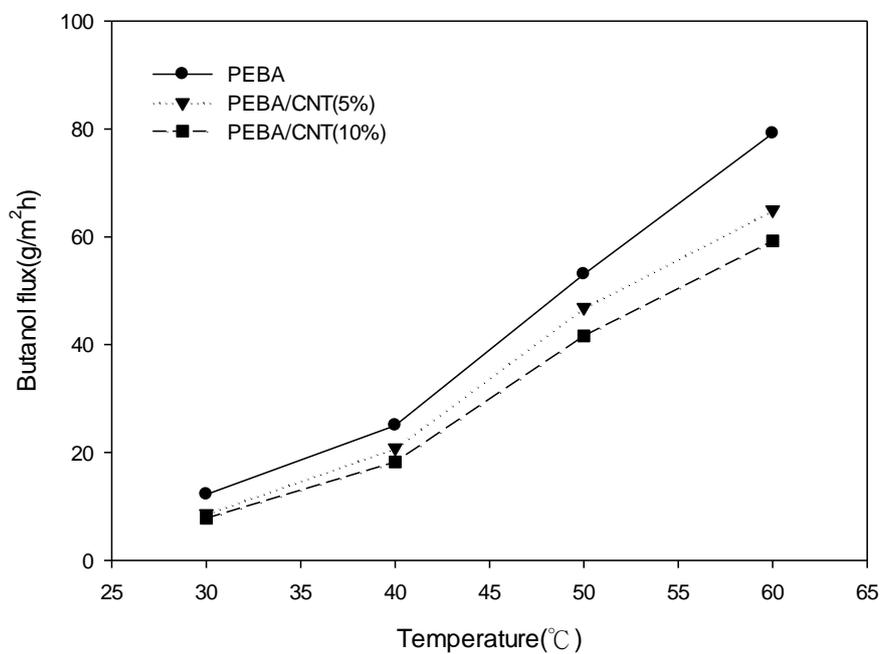


圖 4-33 薄膜厚度 35 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對丁醇通量的影響

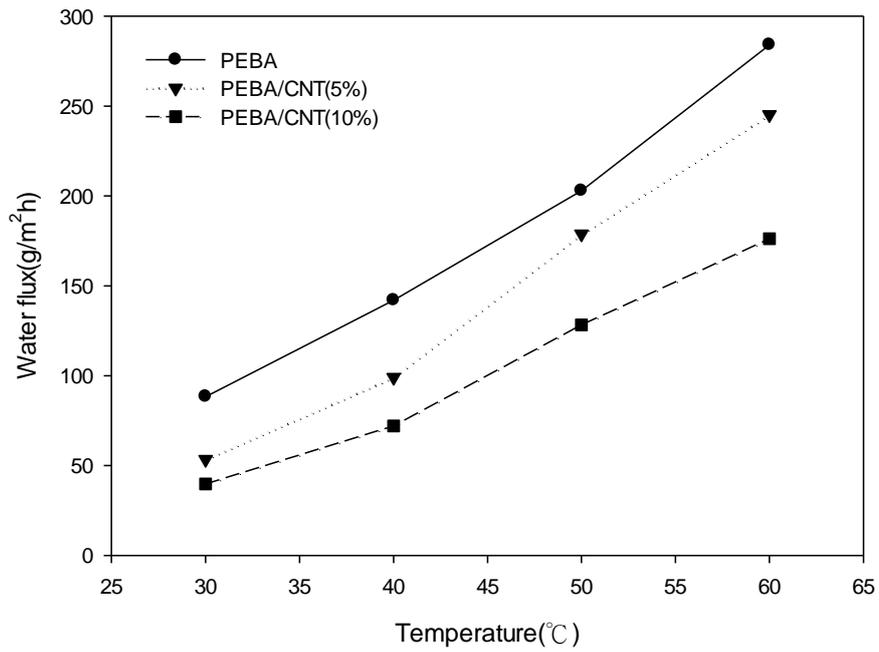


圖 4-34 薄膜厚度 55µm、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對水通量的影

響

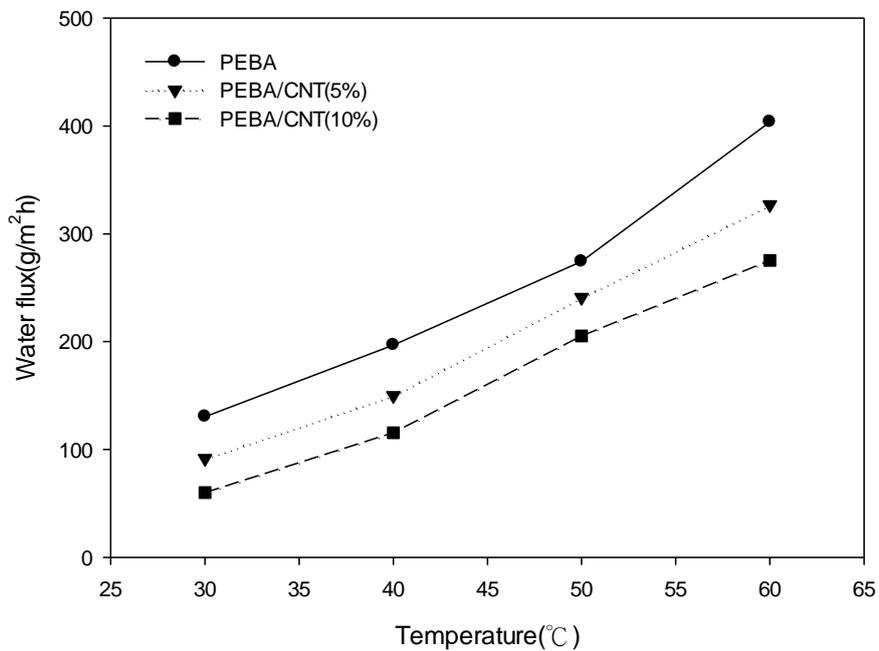


圖 4-35 薄膜厚度 35µm、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對水通量的影

響

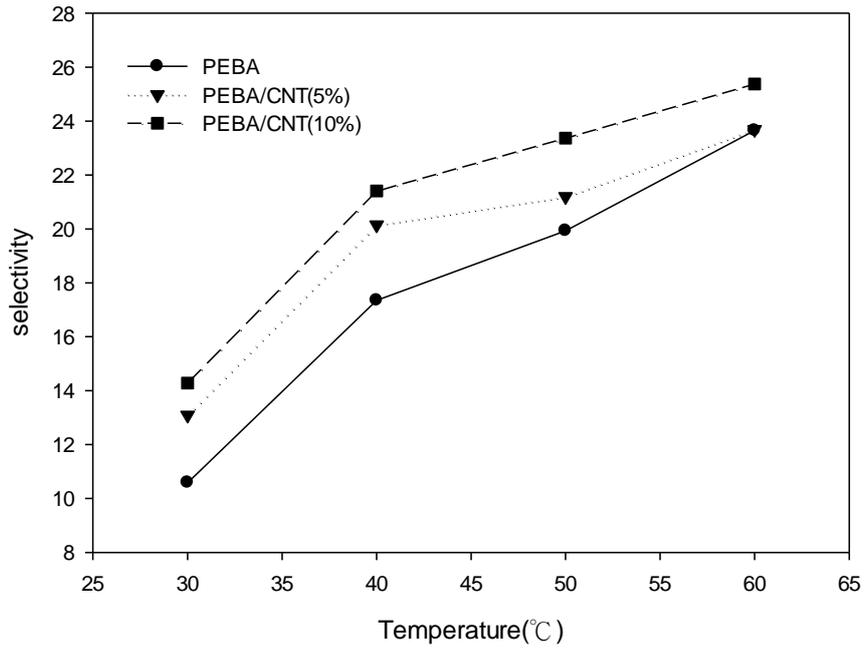


圖 4-36 薄膜厚度 55 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對選擇性的影

響

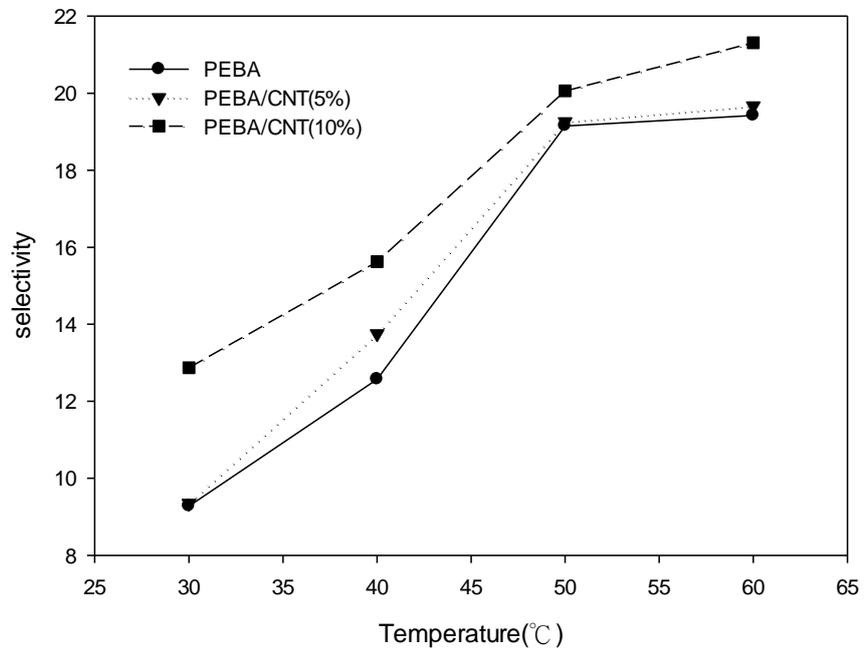


圖 4-37 薄膜厚度 35 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度對選擇性的影

響

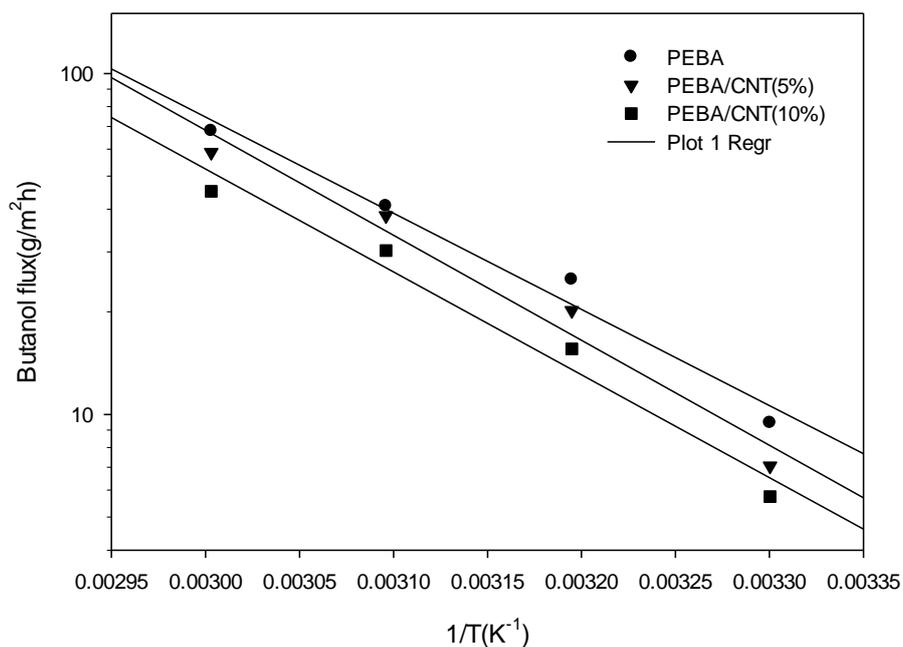


圖 4-38 薄膜厚度 55 μm 、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度倒數與丁醇通量的關係

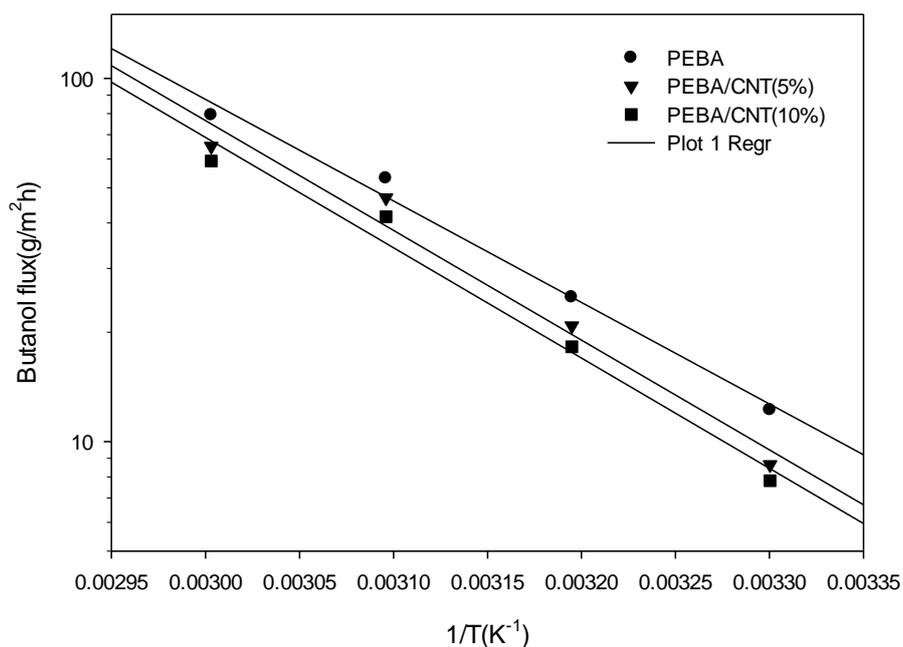


圖 4-39 薄膜厚度 35 μm 、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度倒數與丁醇通量的關係

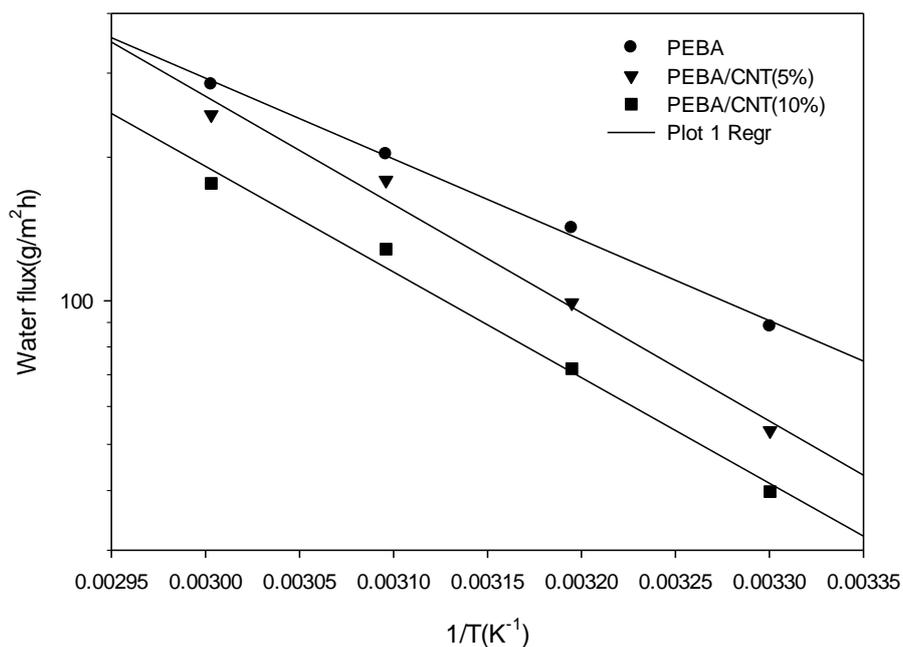


圖 4-40 薄膜厚度 55 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度倒數與水通量的關係

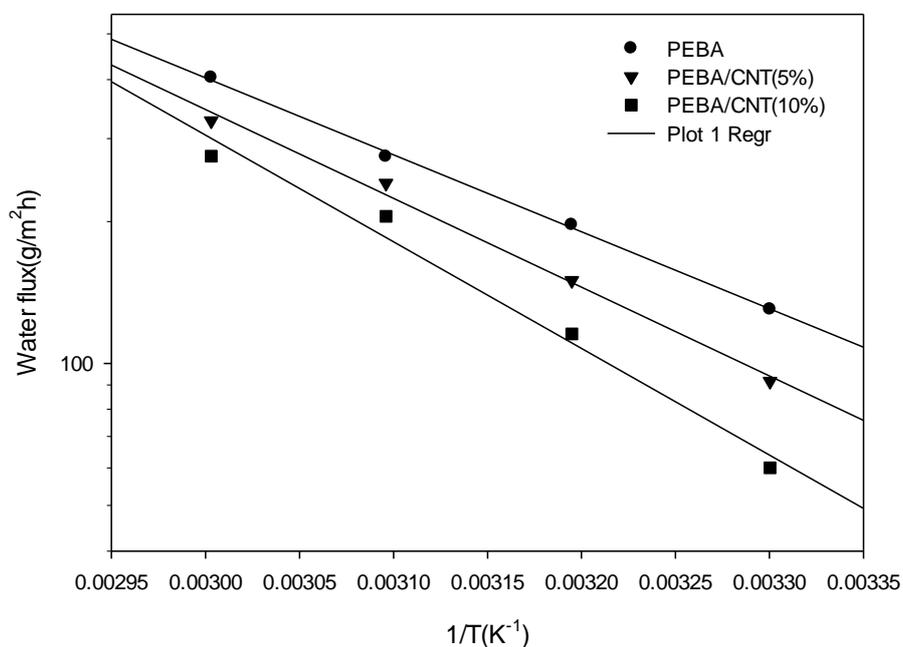


圖 4-41 薄膜厚度 35 μ m、進料丁醇濃度 1 wt%，溫度倒數與水通量的關係

表 4-9 厚度 55 μm 、PEBA/CNT 複合膜活化能結果

| 薄膜類型 | 丁醇活化能(kJ/mole) | 水活化能(kJ/mole) |
|---------------|----------------|---------------|
| PEBA | 54.24 | 32.44 |
| PEBA/CNT(5%) | 59.10 | 43.42 |
| PEBA/CNT(10%) | 57.66 | 42.40 |

表 4-10 厚度 35 μm 、PEBA/CNT 複合膜活化能結果

| 薄膜類型 | 丁醇活化能(kJ/mole) | 水活化能(kJ/mole) |
|---------------|----------------|---------------|
| PEBA | 53.49 | 31.19 |
| PEBA/CNT(5%) | 57.64 | 36.07 |
| PEBA/CNT(10%) | 58.28 | 43.45 |

4-4-4 薄膜厚度對滲透蒸發之影響

本節分別對純 PEBA、PEBA/CNT(5%)和 PEBA/CNT(10%)等三種薄膜探討膜厚對滲透液濃度、通量、選擇性和活化能的影響。

由表 4-9、4-10 可以觀察到三種薄膜厚度從 55 μm 降至 35 μm 時，活化能幾乎不變，表示水與丁醇的滲透蒸發機制在此兩種薄膜厚度下是相同的。

表 4-11~13 為溫度 40 $^{\circ}\text{C}$ ，進料丁醇濃度 1wt%，三種薄膜在不同厚度下的滲透液濃度、通量、選擇性的變化，可以觀察到三種薄膜在厚度較厚時，選擇性較高，滲透通量較低。但厚度對選擇性的影響比滲透通量小。

圖 4-42~44 為三種薄膜不同厚度下溫度對總通量的影響，可以觀察到當厚度增加 1.7 倍時，對純 PEBA 薄膜而言，水的滲透通量減為 0.72 倍，而對 CNT5wt% 與 10wt% 的薄膜而言，則分別為 0.66 與 0.62 倍。這與假設薄膜中的濃度梯度為線性的估計所得的 1.7^{-1} 或 0.59 倍較為接近。對丁醇通量而言，三種薄膜改變厚度對其影響甚微。如前所述滲透蒸發分為：吸附、擴散和脫附三個步驟，但因系統維持在低壓狀態，固可假設脫附速率相當快，所以速率決定步驟不會是脫附，而是在吸附或擴散，吸附效應主要受膜材與滲透分子之親和性和溫度影響，而擴散主要受溫度和厚度影響。然而本實驗的結果顯示，水在

此三種薄膜的滲透蒸發機制應是受到薄膜中的擴散主控，而丁醇之滲透蒸發應是被吸附與擴散兩者共同控制。

表 4-11 溫度 40 °C，進料丁醇濃度 1wt%，純 PEBA 膜不同膜厚之滲透液濃度、通量和選擇性的變化

| 薄膜類型 | 滲透液丁醇濃度 (%) | 總通量 (g/m ² h) | 丁醇通量 (g/m ² h) | 水通量 (g/m ² h) | 選擇性 |
|--------|-------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-------|
| 35μm | 11.27 | 221.71 | 24.98 | 196.73 | 12.57 |
| 55 μ m | 14.91 | 166.9 | 24.88 | 142.02 | 17.35 |

表 4-12 溫度 40 °C，進料丁醇濃度 1wt%，5wt% CNT/PEBA 膜不同膜厚之滲透液濃度、通量和選擇性的變化

| 薄膜類型 | 滲透液丁醇濃度 (%) | 總通量 (g/m ² h) | 丁醇通量 (g/m ² h) | 水通量 (g/m ² h) | 選擇性 |
|--------|-------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-------|
| 35μm | 12.2 | 170.79 | 20.83 | 149.96 | 13.75 |
| 55 μ m | 16.91 | 119.22 | 20.16 | 99.06 | 20.15 |

表 4-13 溫度 40 °C，進料丁醇濃度 1wt%，10wt% CNT/PEBA 膜不同

膜厚之滲透液濃度、通量和選擇性的變化

| 薄膜類型 | 滲透液丁醇濃度 (%) | 總通量 (g/m ² h) | 丁醇通量 (g/m ² h) | 水通量 (g/m ² h) | 選擇性 |
|------------|-------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-------|
| 35 μ m | 13.64 | 133.74 | 18.24 | 115.5 | 15.63 |
| 55 μ m | 17.78 | 87.59 | 15.57 | 72.02 | 21.41 |

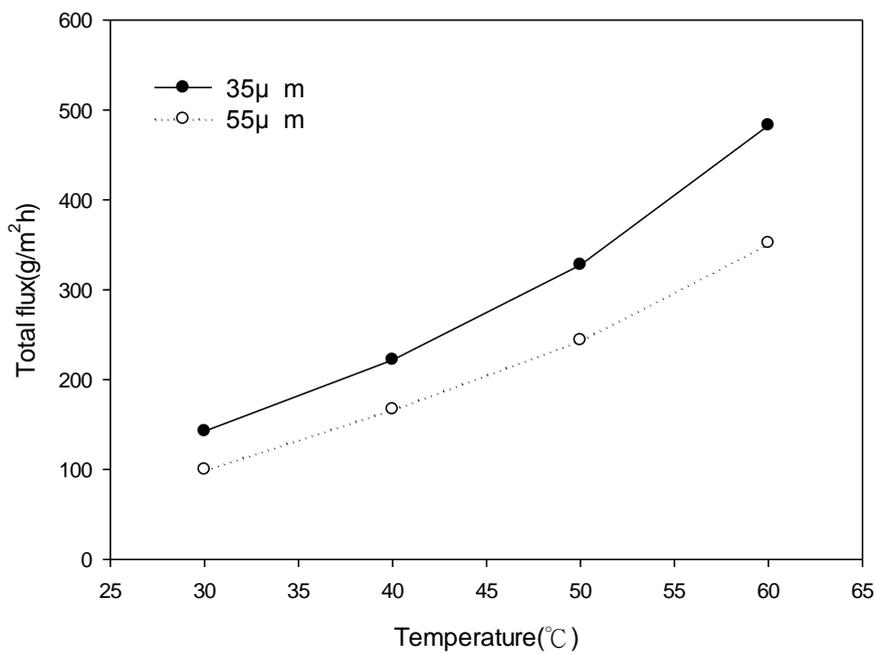


圖 4-42 進料丁醇濃度 1 wt%，純 PEBA 膜溫度對總通量的影響

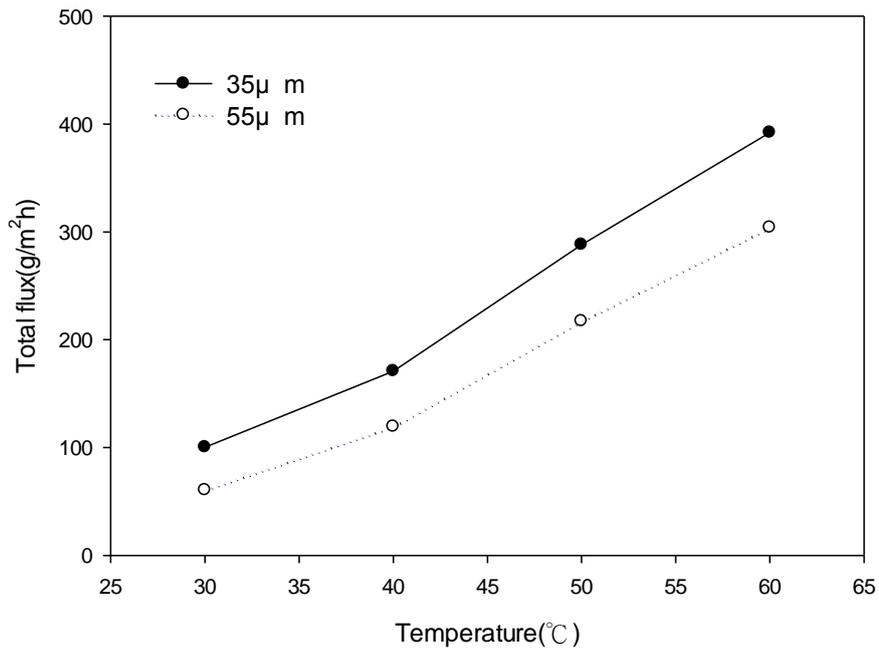


圖 4-43 進料丁醇濃度 1 wt%，5wt% CNT 複合膜溫度對總通量的影

響

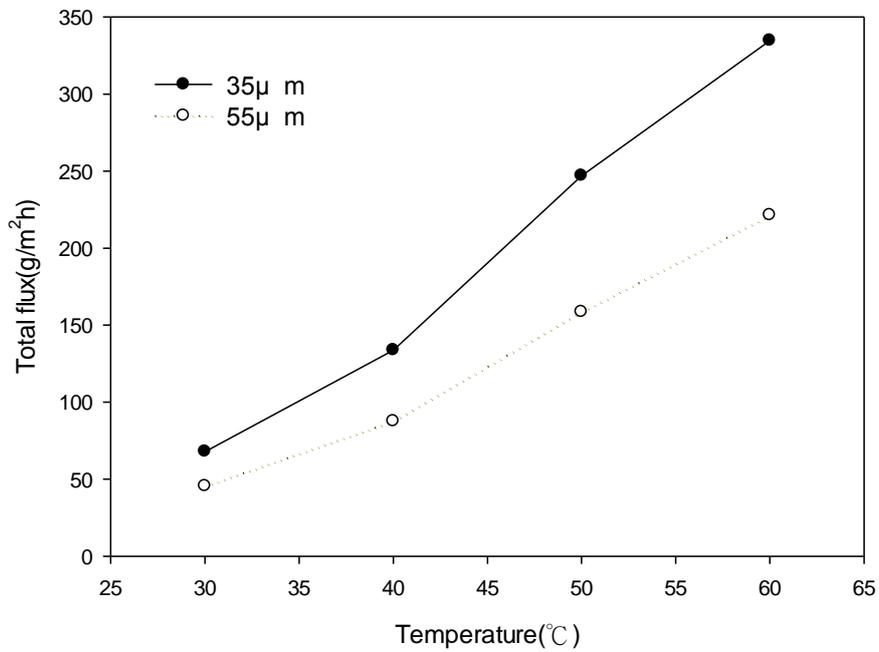


圖 4-44 進料丁醇濃度 1 wt%，10wt% CNT 複合膜溫度對總通量的影

響

4-4-5 不同 CNT 添加量對滲透蒸發之影響

本節探討在薄膜中加入不同含量的 CNT 對滲透液濃度、通量和選擇性的影響。

表 4-14、表 4-15 為不同 CNT 添加量對滲透液濃度、通量和選擇性的影響，可以觀察到當 CNT 含量增加時丁醇通量和水通量皆降低了。由溶解滲透模型知道：滲透能力與滲透分子在膜中的擴散和溶解度有關，擴散流量與滲透分子的移動能力和膜中可滲透的面積或體積成正比，而與滲透路徑的長度成反比。於薄膜中添加 CNT 將導致：滲透面積或體積減少和滲透路徑變曲折，使滲透通量帶來更大的阻力，因此丁醇通量和水通量皆降低了。但丁醇與薄膜的親和性較水好，所以丁醇通量減少的量比水通量小，因此選擇性隨 CNT 含量增加而增加。

表 4-14 薄膜厚度 $55\ \mu\text{m}$ ，溫度 $40\ ^\circ\text{C}$ ，進料丁醇濃度 1wt%，

PEBA/CNT 複合膜之滲透液濃度、通量和選擇性的變化

| 薄膜類型 | 滲透液 丁醇濃 度(%) | 總通量 ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) | 丁醇通 量 ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) | 水通量 ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) | 選擇性 |
|---------------|--------------------|--|---|--|-------|
| PEBA | 14.91 | 166.9 | 24.88 | 142.02 | 17.35 |
| PEBA/CNT(5%) | 16.91 | 119.22 | 20.16 | 99.06 | 20.15 |
| PEBA/CNT(10%) | 17.78 | 87.59 | 15.57 | 72.02 | 21.41 |

表 4-15 薄膜厚度 $35\ \mu\text{m}$ ，溫度 $40\ ^\circ\text{C}$ ，進料丁醇濃度 1wt%，

PEBA/CNT 複合膜之滲透液濃度、通量和選擇性的變化

| 薄膜類型 | 滲透液 丁醇濃 度(%) | 總通量 ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) | 丁醇通 量 ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) | 水通量 ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) | 選擇性 |
|---------------|--------------------|--|---|--|-------|
| PEBA | 11.27 | 221.71 | 24.98 | 196.73 | 12.57 |
| PEBA/CNT(5%) | 12.2 | 170.79 | 20.83 | 149.96 | 13.75 |
| PEBA/CNT(10%) | 13.64 | 133.74 | 18.24 | 115.5 | 15.63 |

第五章 結論

本研究成功製備出 PEBA/CNT 複合薄膜並應用於滲透蒸發分離丁醇水溶液並得到如下的結論：

1. 以 SEM 觀察薄膜，PEBA 膜的結構緻密，而 PEBA/CNT 複合膜可看到 CNT 均勻分散於 PEBA 中，且大部分碳管的排列方向與薄膜表面平行。
2. 以 TGA 分析薄膜碳管含量，發現測完 TGA 的樣品會有高分子殘留，因此無法測得真正的碳管含量。
3. 對 PEBA 薄膜與 PEBA/CNT 複合膜而言，在滲透蒸發實驗中進料丁醇濃度增加時，水與丁醇通量均隨著提高，這可歸諸於丁醇與薄膜親和性好，產生塑化效應，降低進料分子的擴散阻力。
4. 對 PEBA 薄膜與 PEBA/CNT 複合膜而言，在滲透蒸發實驗中升高溫度，丁醇與水之通量隨之增加；因為溫度上升，高分子鏈的振動頻率增加，導致高分子鏈之間的空隙體積增加，同時溫度上升能提升進料分子的活性，因此各成分的滲透量增加。此外，丁醇通量增加較水通量明顯，故丁醇選擇性也隨溫度的增加而增加。
5. 滲透蒸發實驗中的三種薄膜而言，當其厚度降低時，滲透液丁醇濃度隨之降低，通量則增加。
6. 丁醇通量和水通量隨薄膜之 CNT 含量增加而減少。但因為 CNT

本身的疏水性對丁醇的親和性較水好，所以丁醇通量減少的量比水通量小因而提高丁醇之選擇性。

7. 在添加 CNT 後，丁醇活化能和水活化能有增加的趨勢。厚度增加對丁醇活化能和水活化能沒有影響。

參考文獻

1. T.C. Ezeji, P.M. Karcher, N. Qureshi and H.P. Blaschek, Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from *Clostridium beijerinckii* fermentation, *Bioprocess Biosyst Eng*, 27 (2005) 207–214.
2. B.B.M. Ennis, C.T. Marshall, I.S. Maddox and A.H.H. Paterson, Continuous product recovery by in-situ gas stripping/condensation during solvent production from whey permeate using *Clostridium acetobutylicum*, *Biotechnol Lett*, 8 (10) (1986) 725–730.
3. R. Shukla, W. Kang and K.K. Sirka, Acetone- butanol-ethanol(ABE) production in novel hollow fiber fermentor-extractor, *Biotechnol. Bioeng.* 34 (1989) 1158-1166.
4. N. Qureshi and I.S. Maddox, Reduction in butanol inhibition by perstraction: utilization of concentrated lactose/whey permeate by *Clostridium acetobutylicum* to enhance butanol fermentation economics, *Food Bioprod Process*, 83 (2005) 43–52.
5. Q. Li, H. Cai, B. Hao, C. Zhang, Z. Yu, S. Zhou and C. Liu, Enhancing Clostridial Acetone-Butanol- Ethanol (ABE) Production and Improving Fuel Properties of ABE-enriched Biodiesel by Extractive Fermentation with Biodiesel, *Appl. Biochem Biotechnol.* 162 (2010) 2381–2386.
6. S.R. Roffler, H.W. Blanch and C.R. Wilke, In situ extractive fermentation of acetone and butanol, *Biotechnol Bioeng*, 31 (1988) 135–143.
7. C. Weizmann, E. Bergman, M. Sulzbacher and E.R. Pariser, Study in selective extraction and adsorption III. The adsorption of acetone, butyl alcohol and 2,3 butanediol from dilute solution, *J. Soc. Chem. Ind.* 67 (1948) 225-227.
8. W.J. Groot and K.Ch.A.M. Luyben, In situ product recovery by adsorption in the butanol/isopropanol batch fermentation, *Appl. Microbiol. & Botechnol.* 25 (1986) 29-31.
9. N. Qureshi, M.M. Meagher, J. Huang and R.W. Hutkins, Acetone butanol ethanol (ABE) recovery by pervaporation using silicalite–silicone composite membrane from fed-batch reactor of *Clostridium acetobutylicum*, *J. Membr. Sci.* 187 (2001) 93-102.
10. P.J. Hickey, F.P. Juricic and S. Slater, Effect of process parameters on the pervaporation of alcohols through organophilic membranes, *Sep. Sci. Technol.* 27 (1992) 843-861.
11. S.-Y. Li, R. Srivastava and R.S. Parnas, Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane, *J. Membr. Sci.* 363 (2010) 287-294.

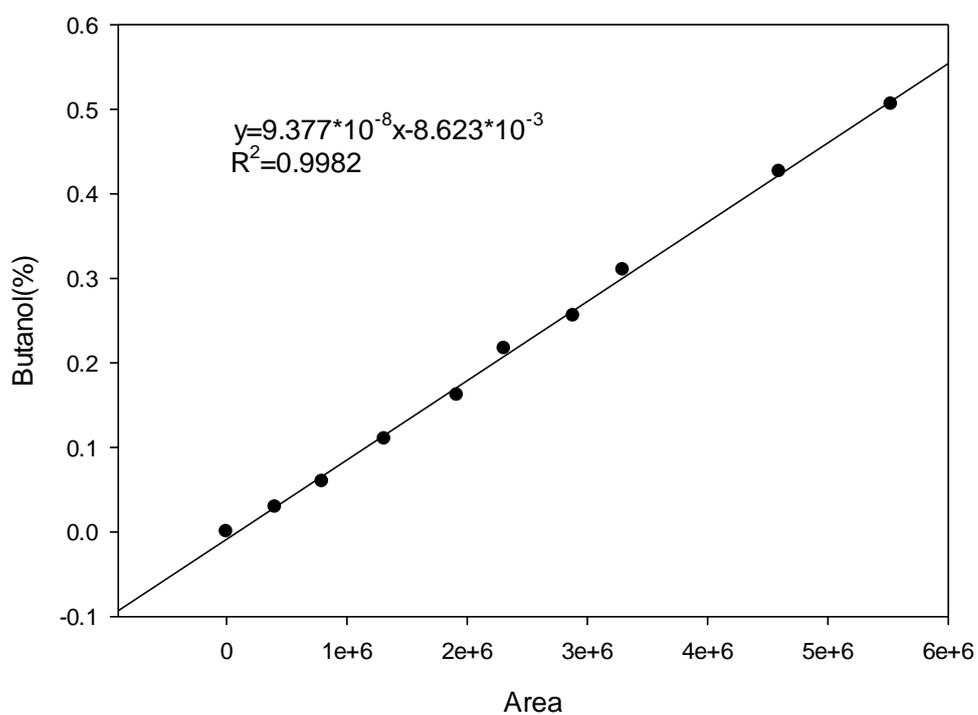
12. J.R. Gapes, D. Nimcevic and A. Friedl, Long-term continuous cultivation of *Clostridium beijerinckii* in a two-stage chemostat with on-line solvent removal, *Appl. Environ. Microbiol.* 62 (1996) 3210-3219.
13. F. Liu, L. Liu and X. Feng, Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation, *Sep. & Puri. Tech.*, 42 (2005) 273-282.
14. H.W. Yen, S.F. Lin and I.K. Yang, Use of poly(ether-block-amide) in pervaporation coupling with a fermenter to enhance butanol production in the cultivation of *Clostridium acetobutylicum*, *J Biosci Bioeng*, 113 (3) (2012) 372–377.
15. P.A. Kober, Pervaporation, perstillation and percrystallization, *J. Amer. Chem. Soc.* 39 (1917) 944-948.
16. L. Farber, Applications of pervaporation, *Science* 82 (1935) 158.
17. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings and E. C. Martin, "Separation of liquid mixtures by permeation," *Ind. Eng. Chem.*, 53(1961) 45.
18. G. Holden, 主編，傅志峰 譯，熱塑性彈性體，化學工業出版社，北京，1996.
19. S. Iijima, Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy, *Journal of Crystal Growth.* 50 (1980) 675.
20. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56-58.
21. J. Huang and M.M. Meagher, Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes, *J. Membr. Sci.* 192 (2001) 231–242.
22. E. A. Fouad, X. Feng, Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: Effects of operating conditions and concentration polarization, *J. Membr. Sci.* 323 (2008) 428-435.
23. G. Liu, W. Wei, H. Wu, X. Dong, M. Jiang and W. Jin, Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation–PV coupled process, *J. Membr. Sci.* 373 (2011) 121–129.
24. K. Y. Jee and Y. T. Lee, Preparation and characterization of siloxane composite membranes for n-butanol concentration from ABE solution by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 456(2014) 1–10.
25. F. Peng, C. Hu and Z. Jiang, Novel poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube hybrid membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures, *J. Membr. Sci.* 297 (2007) 236-242.
26. F. Peng, F. Pan, H. Sun, L. Lu and Z. Jiang, Novel nanocomposite pervaporation membranes composed of poly(vinyl alcohol) and chitosan-wrapped carbon nanotube, *J. Membr. Sci.* 300 (2007) 13-19.
27. Y. T. Ong, A. L. Ahmad, S. H. S. Zein, K. Sudesh, and S. H. Tan,

Poly(3-hydroxybutyrate)-functionalised multi-walled carbon nanotubes/chitosan green nanocomposite membranes and their application in pervaporation, *Sep. & Puri. Tech.* 76 (2011) 419–427.

28. J. N. Shen , Y. X. Chu and Y. X. Chu, Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through mixed matrix membranes of chitosan and Ag⁺/carbon nanotubes, *J. Membr. Sci.*462(2014) 160-169.
29. 劉琨，楊超，陳松，鄧昀，聚醚共聚醯胺(PEBA)膜的溶脹和滲透汽化行為研究，*高校化學工程學報*，24(1) (2010) 16-21.

附錄

附錄 A. 氣相層析儀檢量線



丁醇檢量線方程式：Concentration(%)= 9.377×10^{-8} *area- 8.623×10^{-3}

圖 A-1 丁醇檢量線

附錄 B. 不同薄膜之滲透液丁醇濃度與總通量隨時間的變化

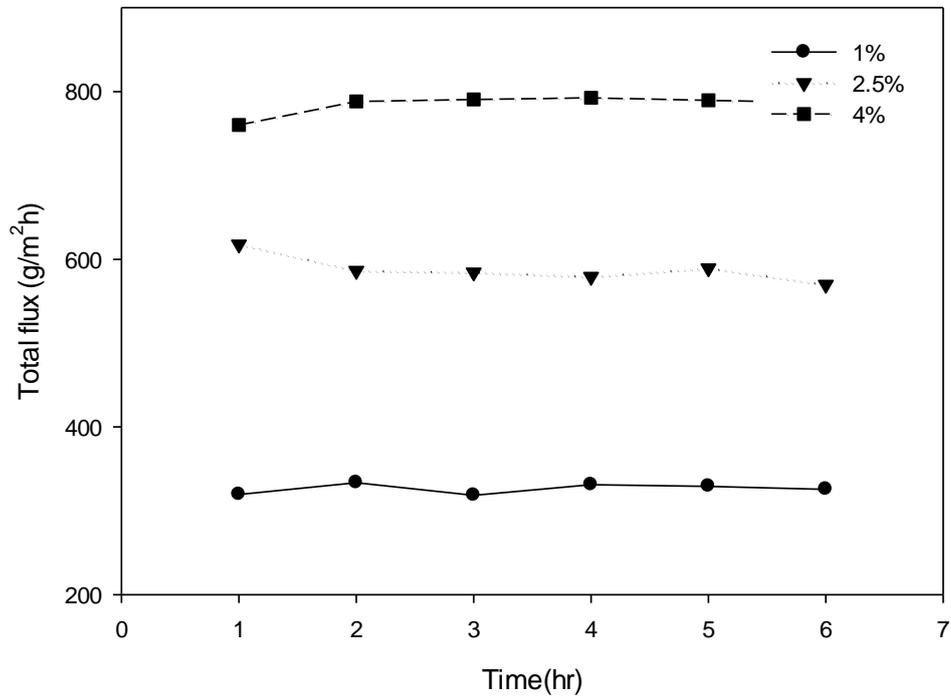


圖 B-1 恆溫 50 °C，膜厚 35 μ m，純 PEBA 膜之時間與總通量的關係圖

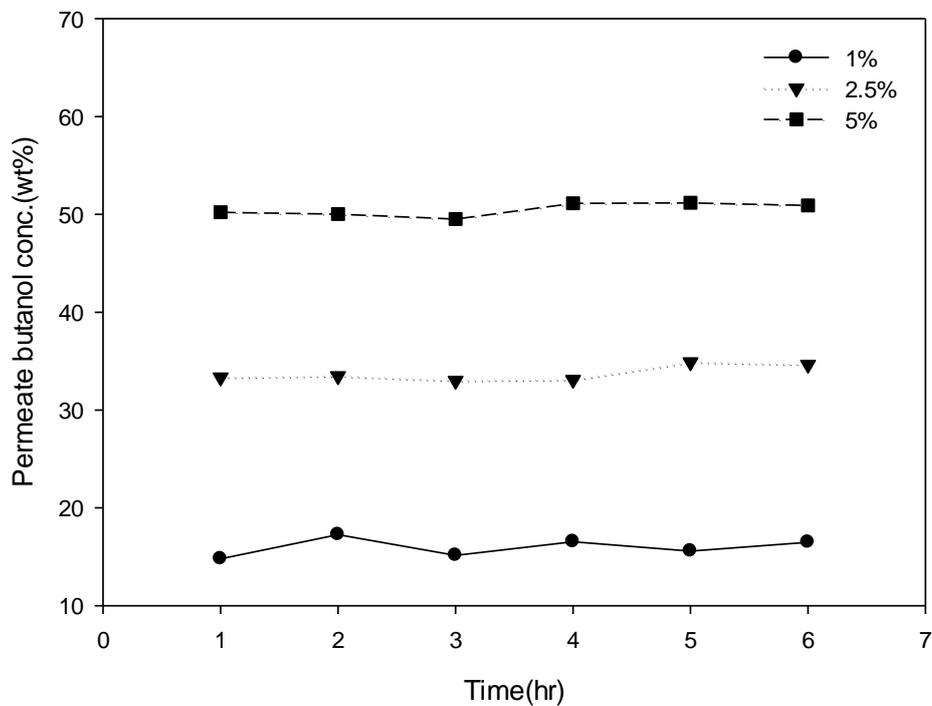


圖 B-2 恆溫 50 °C，膜厚 35 μ m，純 PEBA 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

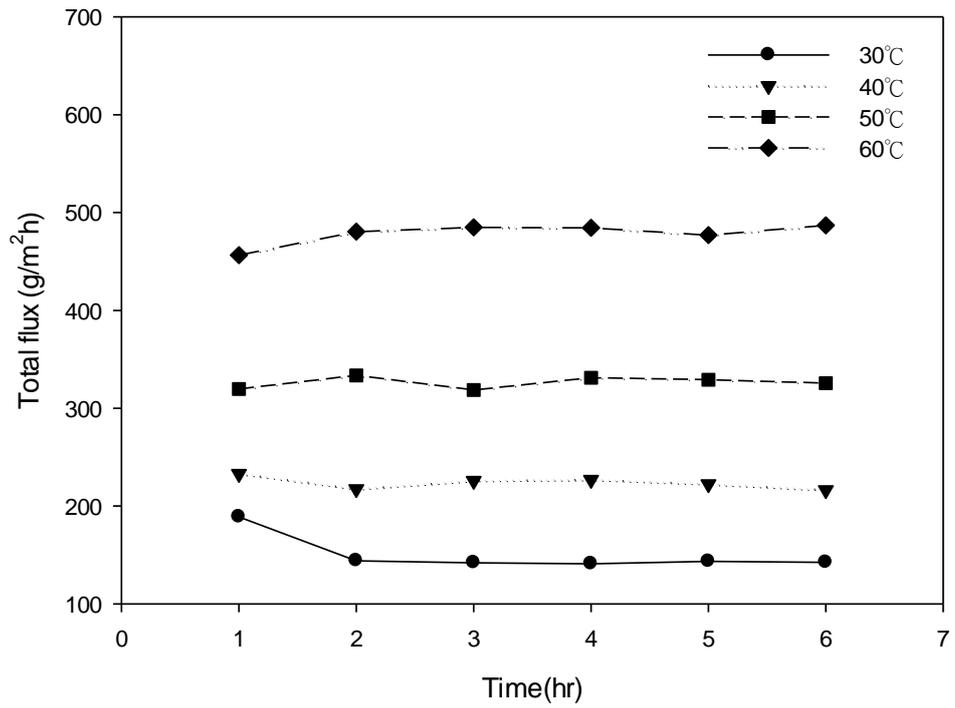


圖 B-3 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，純 PEBA 膜之時間與總通量的關係圖

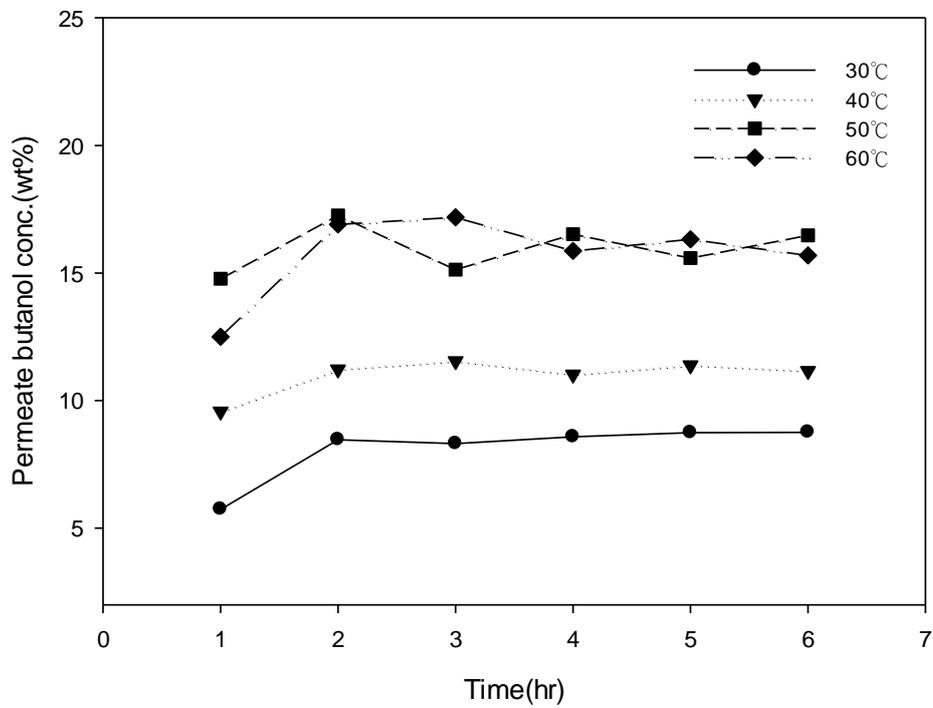


圖 B-4 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，純 PEBA 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

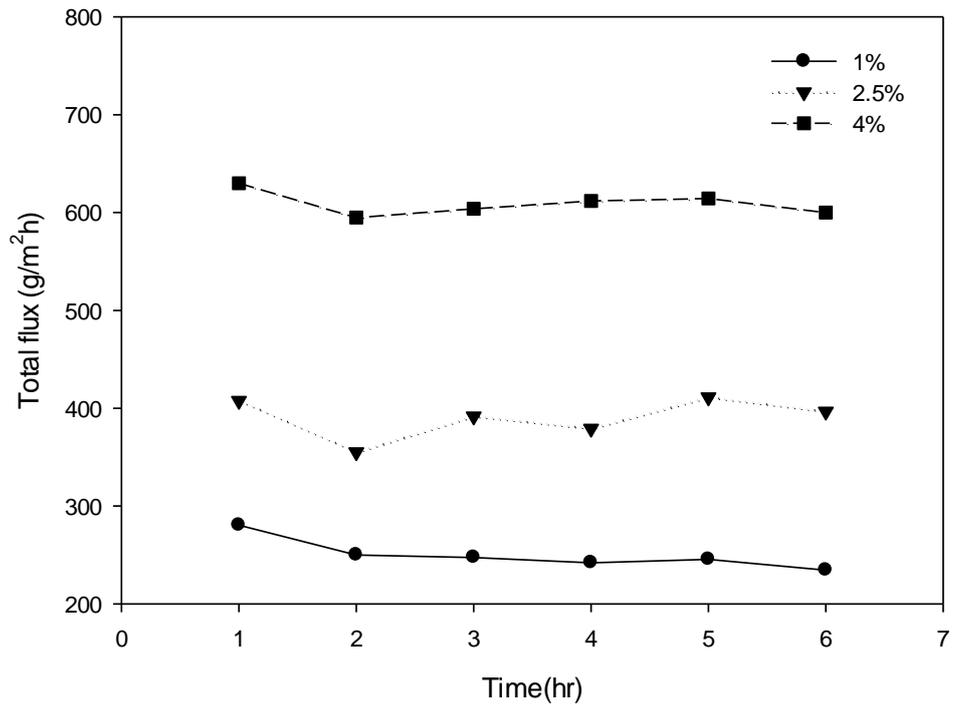


圖 B-5 恆溫 50 °C，膜厚 55 μ m，純 PEBA 膜之時間與總通量的關係圖

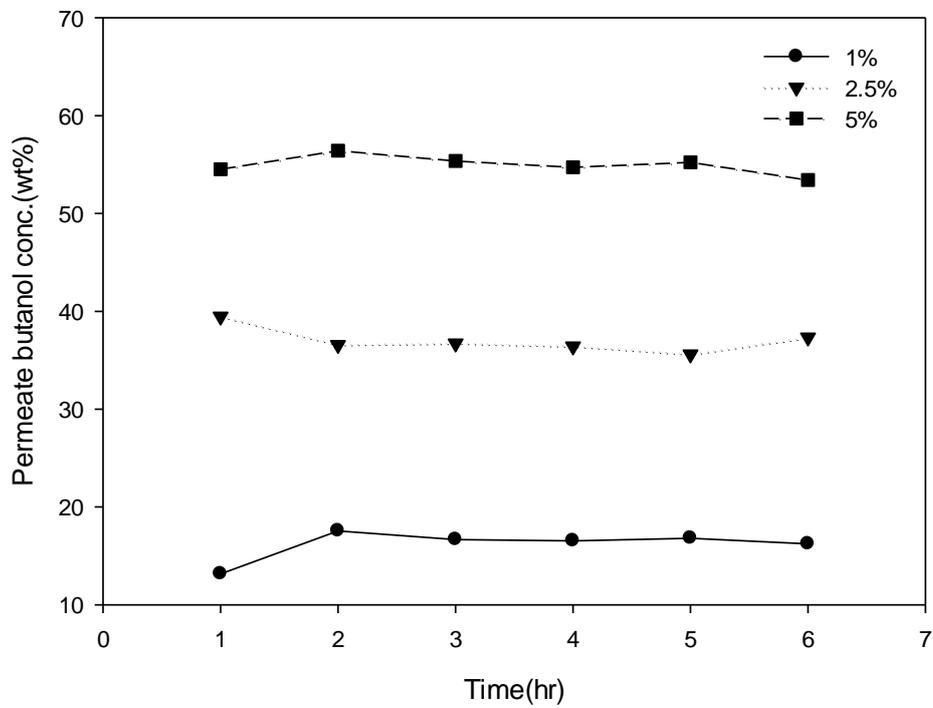


圖 B-6 恆溫 50 °C，膜厚 55 μ m，純 PEBA 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

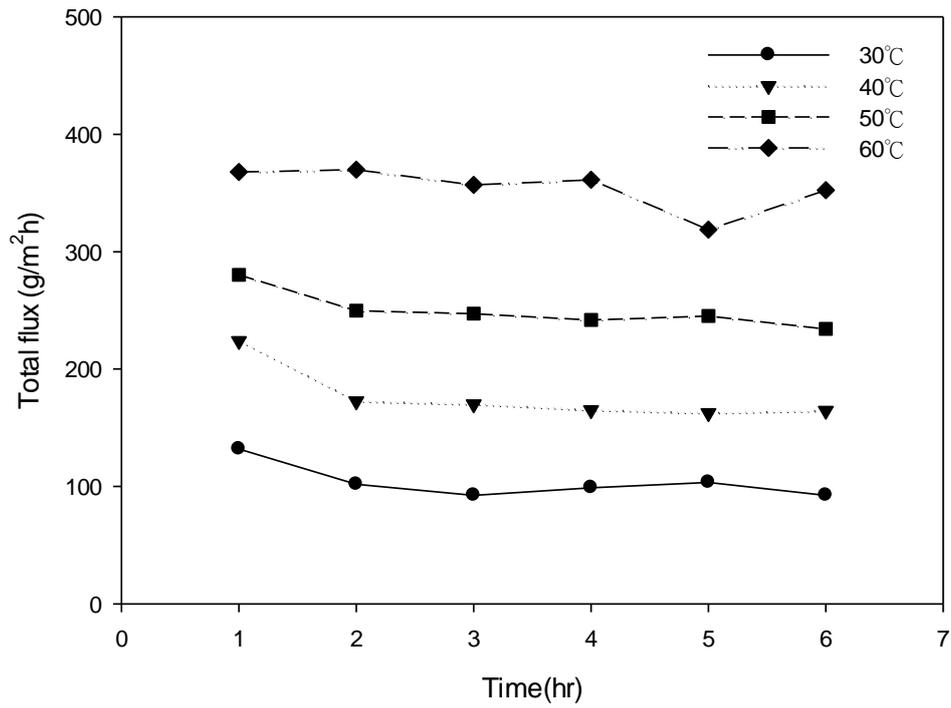


圖 B-7 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 55 μ m，純 PEBA 膜之時間與總通量的關係圖

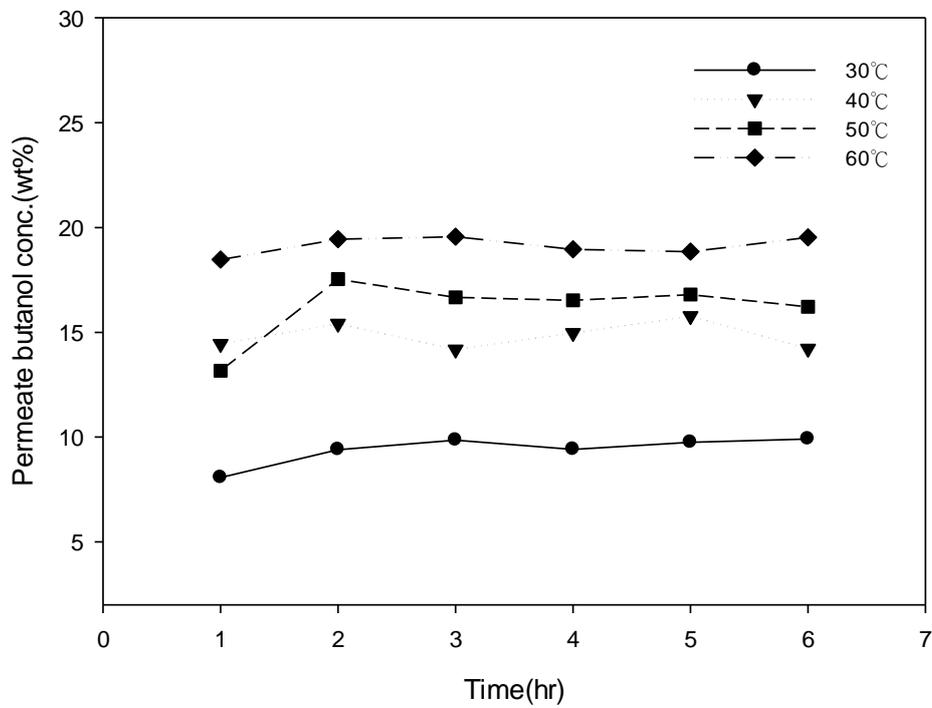


圖 B-8 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 55 μ m，純 PEBA 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

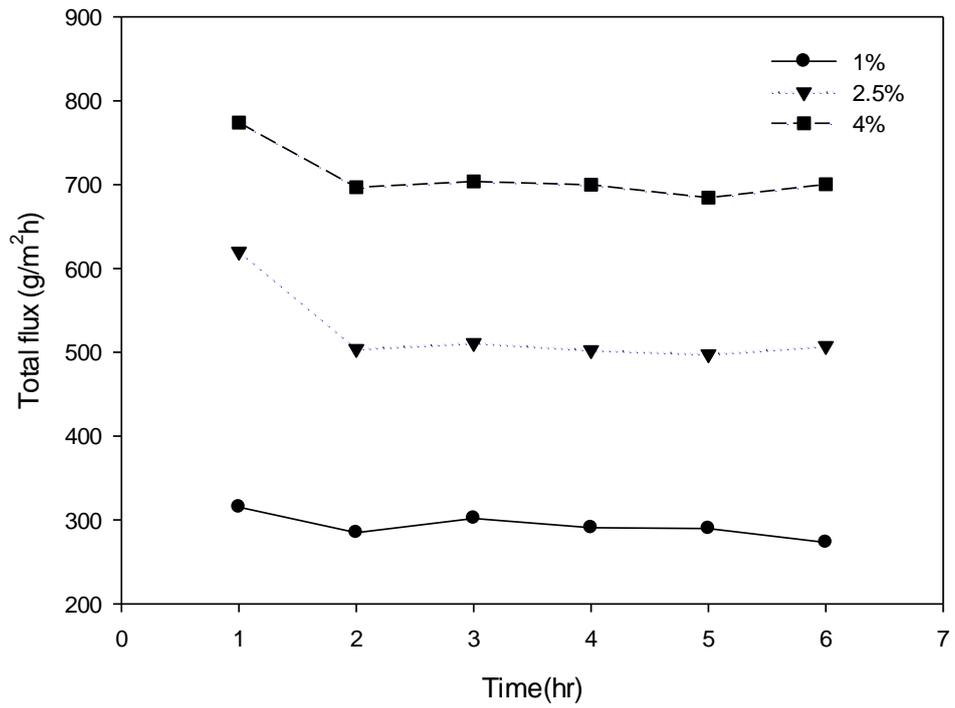


圖 B-9 恆溫 50 °C，膜厚 35 μ m，5wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖

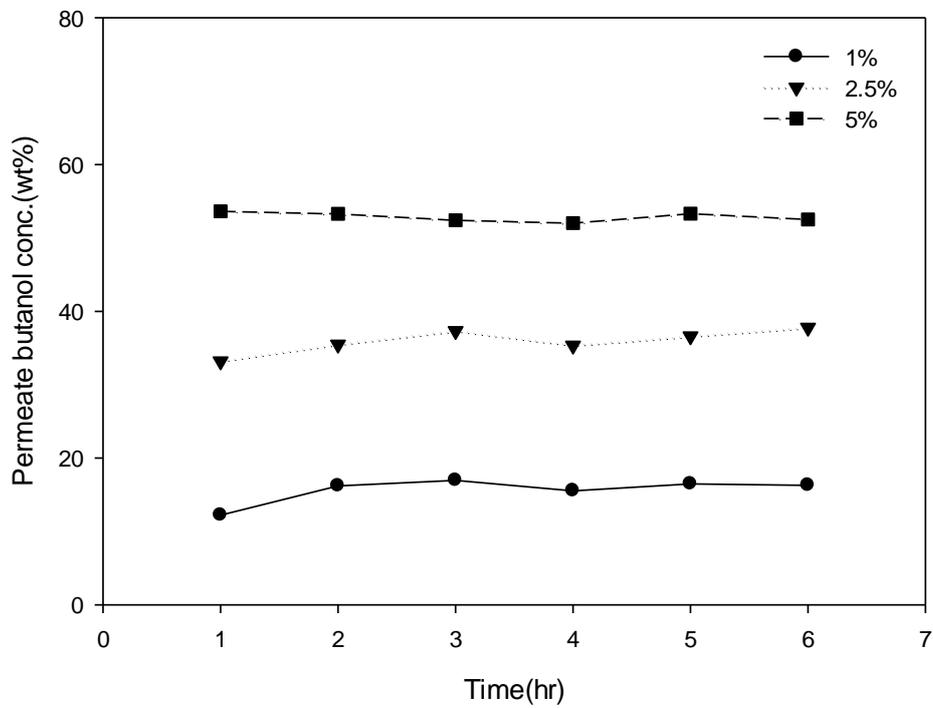


圖 B-10 恆溫 50 °C，膜厚 35 μ m，5wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

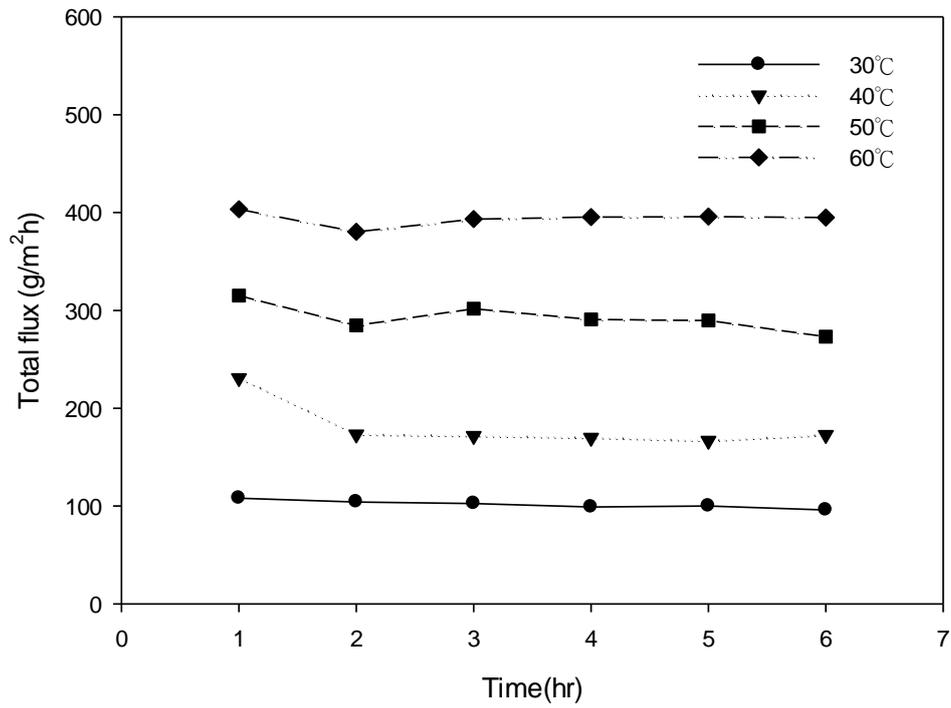


圖 B-11 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，5wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖

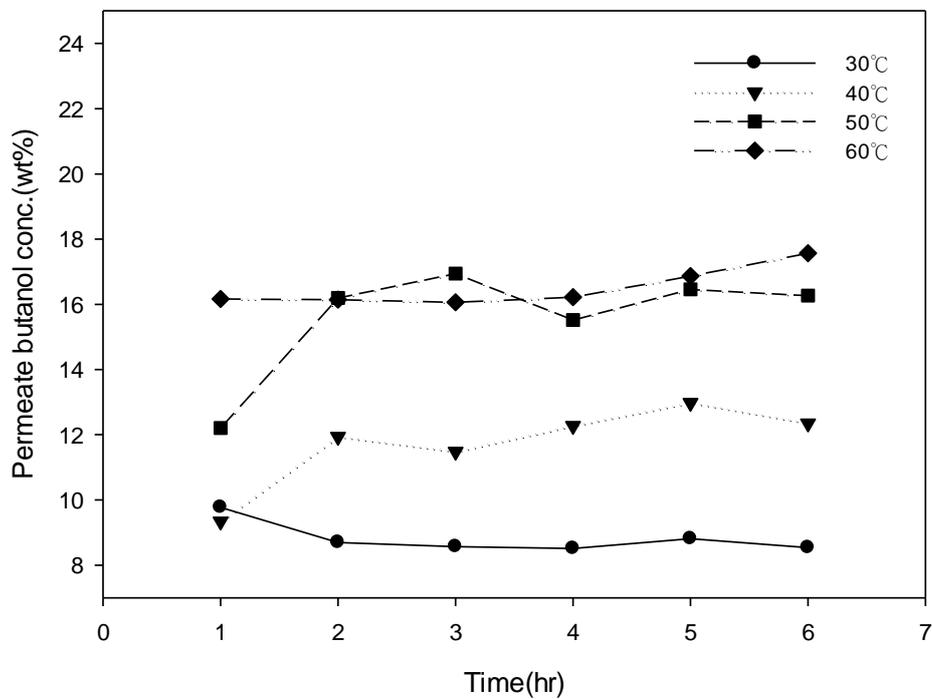


圖 B-12 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 35 μ m，5wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

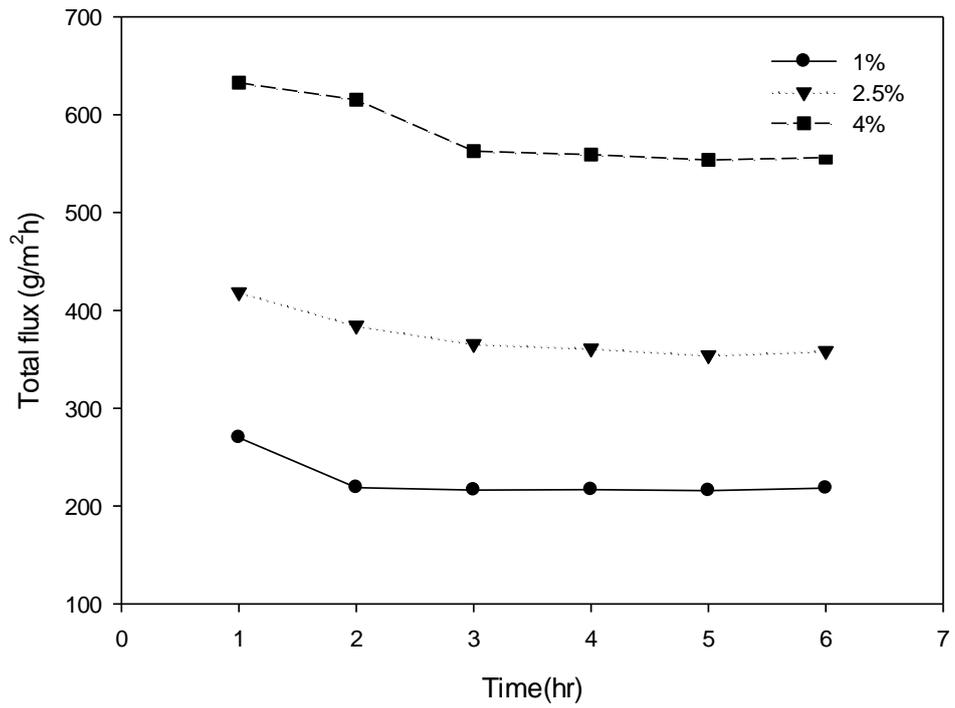


圖 B-13 恆溫 50 °C，膜厚 55 μ m，5wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖

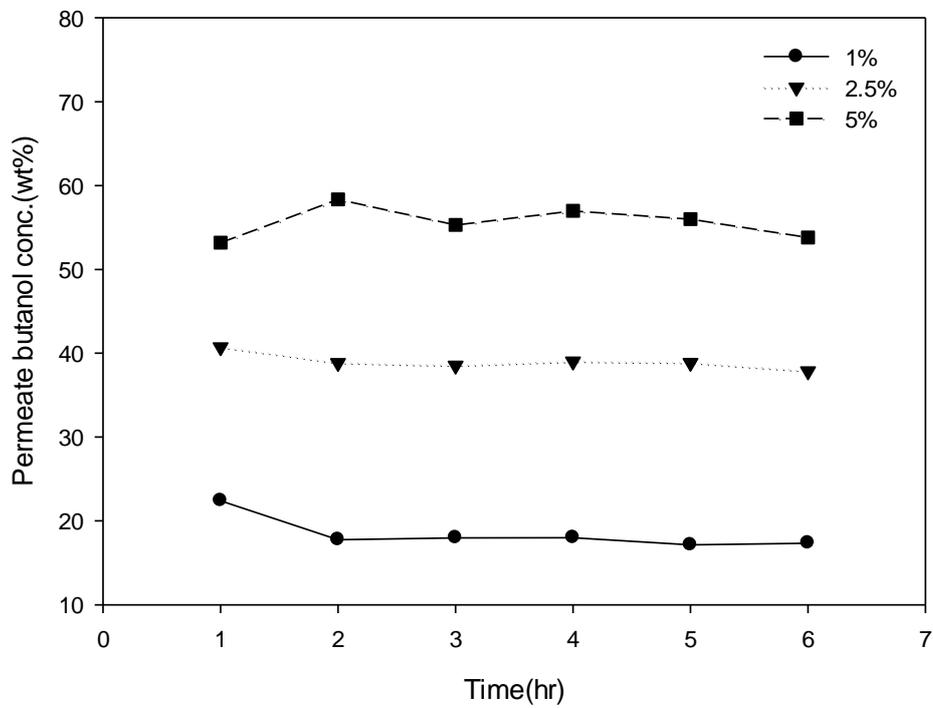


圖 B-14 恆溫 50 °C，膜厚 55 μ m，5wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

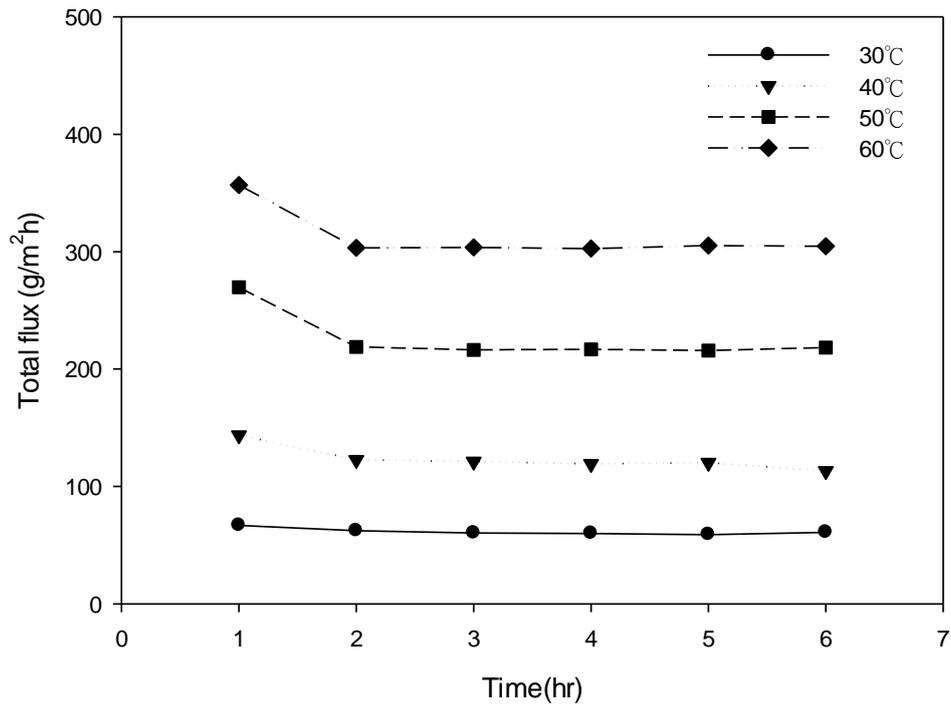


圖 B-15 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 $55 \mu\text{m}$ ，5wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖

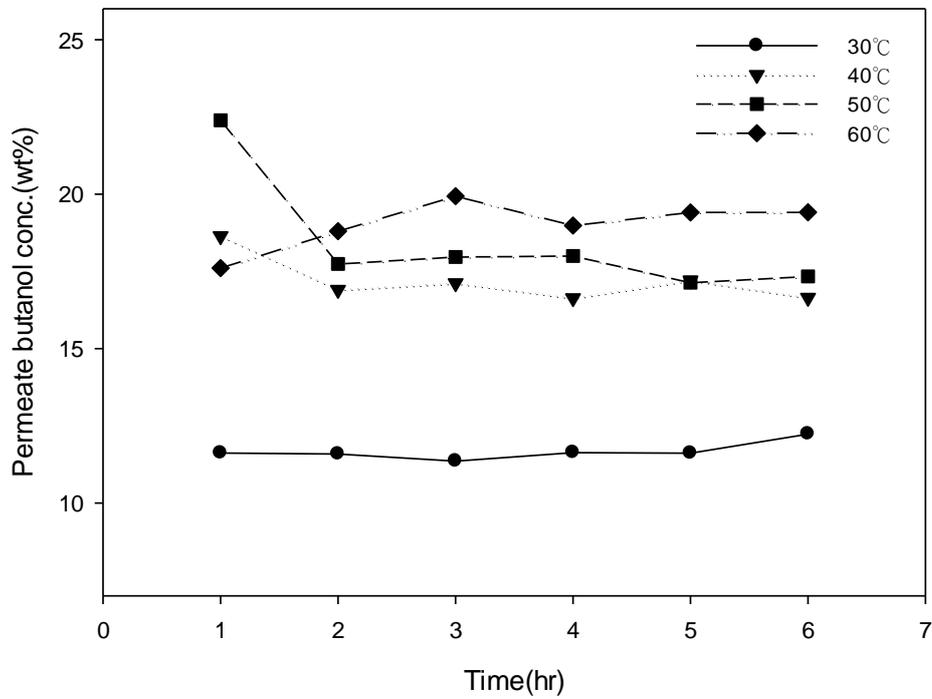


圖 B-16 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 $55 \mu\text{m}$ ，5wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

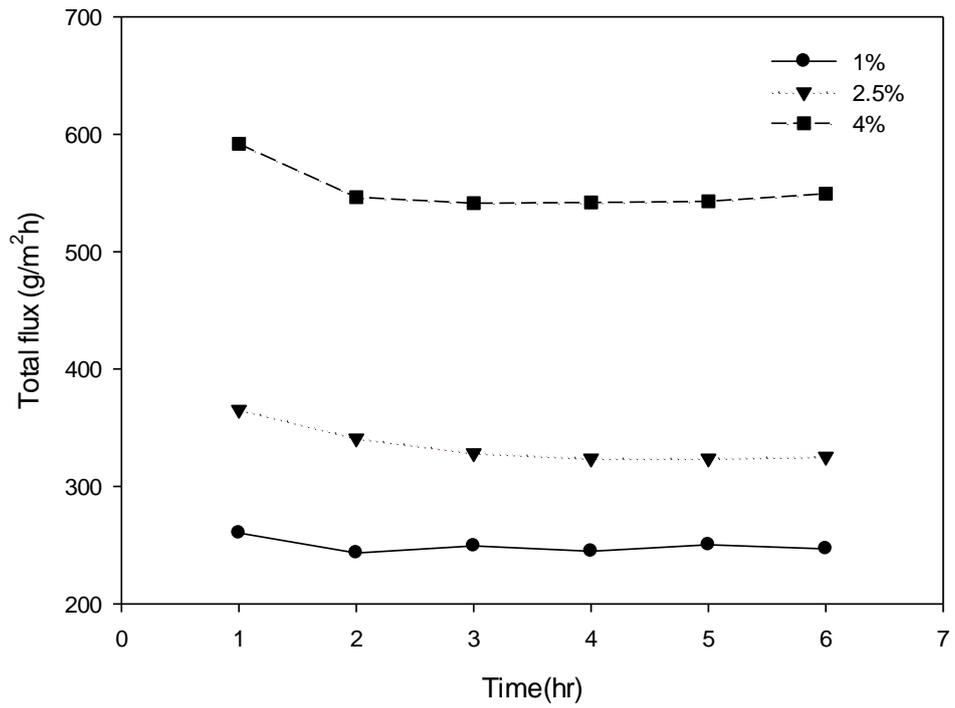


圖 B-17 恆溫 50 °C，膜厚 35 μ m，10wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖

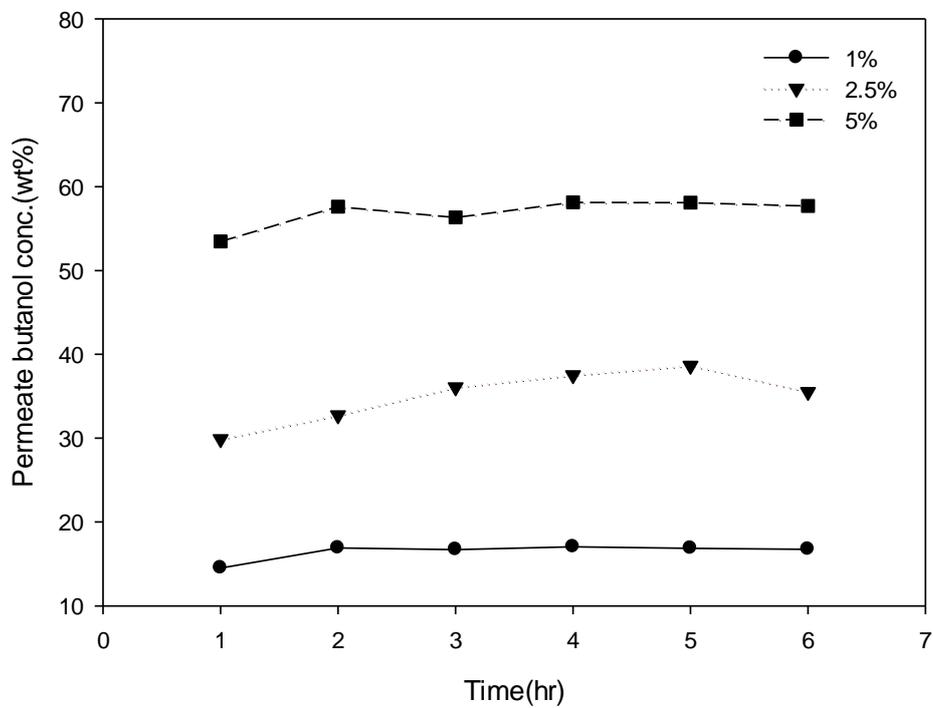


圖 B-18 恆溫 50 °C，膜厚 35 μ m，10wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

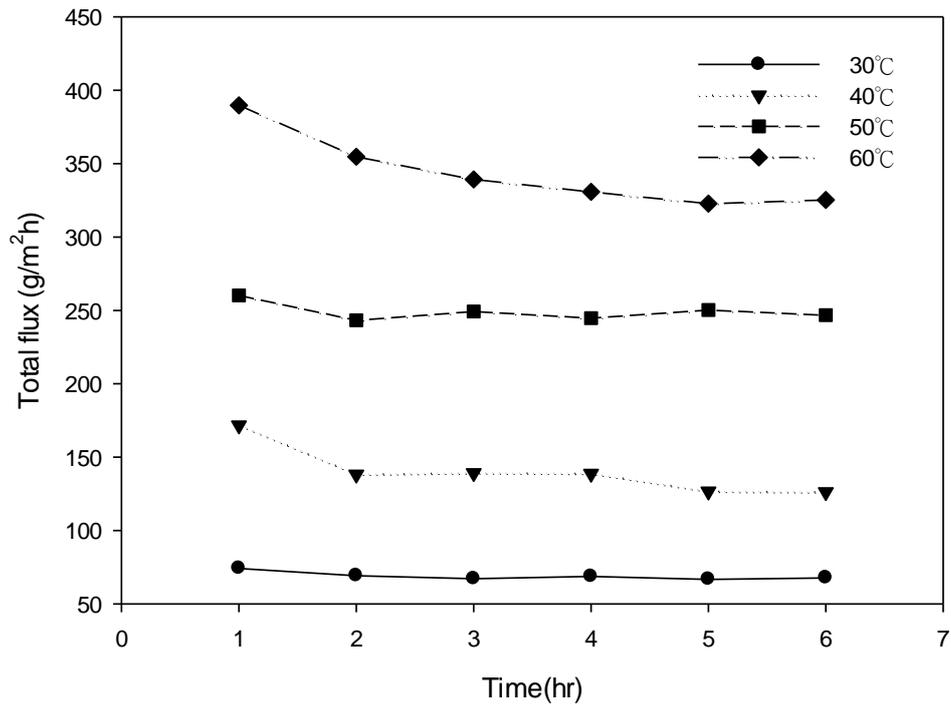


圖 B-19 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 $35 \mu\text{m}$ ，10wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖

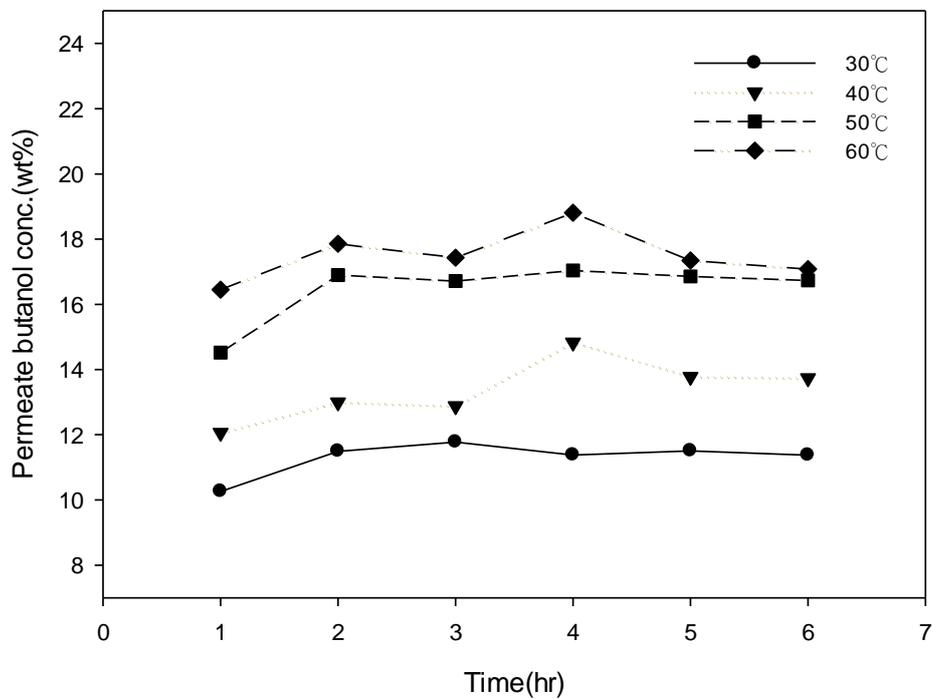


圖 B-20 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 $35 \mu\text{m}$ ，10wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

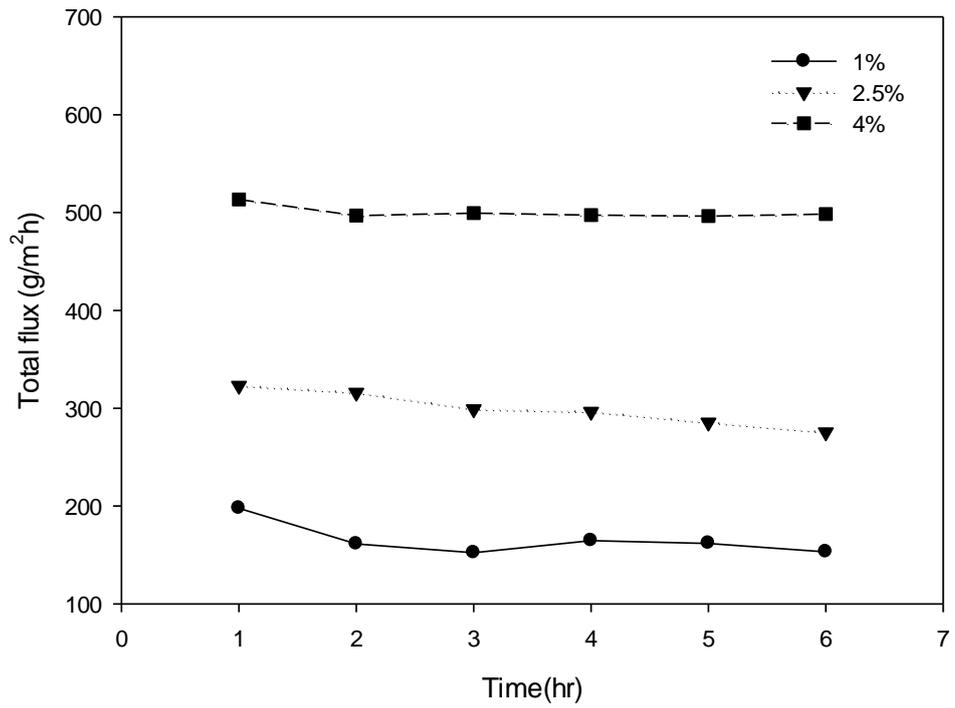


圖 B-21 恆溫 50 °C，膜厚 55 μ m，10wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖

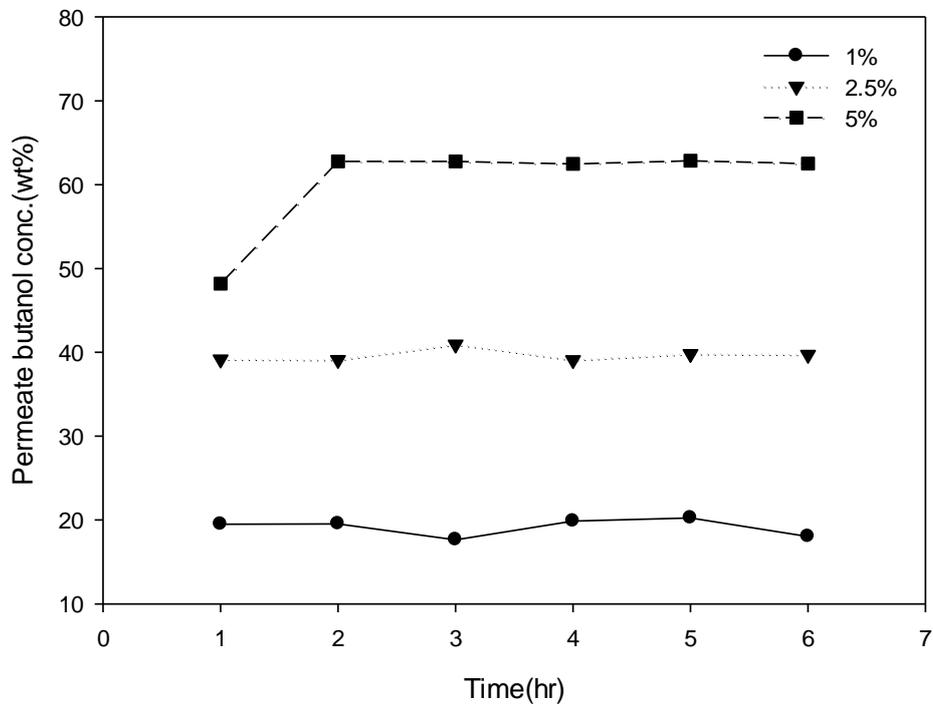


圖 B-22 恆溫 50 °C，膜厚 55 μ m，10wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

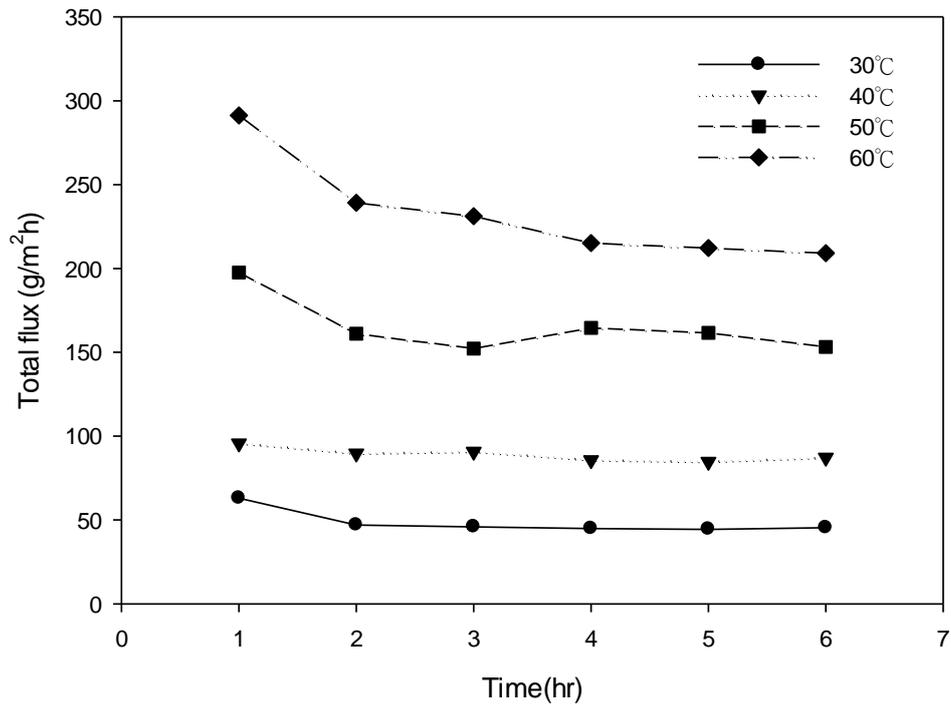


圖 B-23 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 $55 \mu\text{m}$ ，10wt%CNT 膜之時間與總通量的關係圖

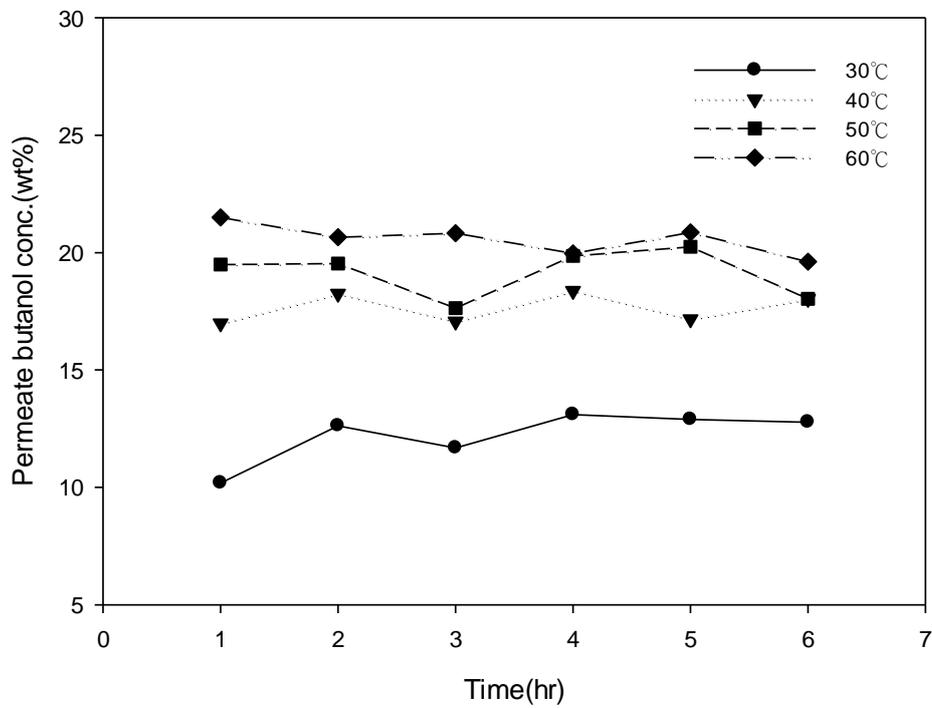


圖 B-24 進料丁醇濃度 1 wt%，膜厚 $55 \mu\text{m}$ ，10wt%CNT 膜之時間與丁醇濃度的關係圖

附錄 C. 膨潤度測試結果

表 C-1 溫度 50°C、膜厚 35 μm ，純 PEBA 膜膨潤度測試結果

| 丁醇濃度 | 吸收量(wt%) | | | |
|------|----------|-------|-------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 | 實驗 4 |
| 0% | 1.29 | 0.89 | 1.67 | 1.99 |
| 1% | 3.78 | 3.69 | 3.16 | |
| 2.5% | 8.98 | 8.13 | | |
| 4% | 19.74 | 20.19 | 18.93 | |

表 C-2 溫度 50°C、膜厚 55 μm ，純 PEBA 膜膨潤度測試結果

| 丁醇濃度 | 吸收量(wt%) | | | |
|------|----------|-------|-------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 | 實驗 4 |
| 0% | 1.28 | 1.03 | | |
| 1% | 3.85 | 3.55 | 3.3 | |
| 2.5% | 6.99 | 9.29 | | |
| 4% | 21.14 | 18.73 | 20.49 | |

表 C-3 溫度 50°C、膜厚 35 μm ，5wt%CNT 複合膜膨潤度測試結果

| 丁醇濃度 | 吸收量(wt%) | | | | |
|------|----------|-------|-------|------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 | 實驗 4 | 實驗 5 |
| 0% | 0.78 | 1.17 | 0.88 | 1.25 | |
| 1% | 2.08 | 3.15 | 2.05 | 2.3 | 2.41 |
| 2.5% | 4.04 | 5.44 | | | |
| 4% | 11.15 | 13.37 | 11.12 | | |

表 C-4 溫度 50°C、膜厚 55 μm ，5wt%CNT 複合膜膨潤度測試結果

| 丁醇濃度 | 吸收量(wt%) | | | | |
|------|----------|-------|-------|-------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 | 實驗 4 | 實驗 5 |
| 0% | 0.93 | 0.74 | 1.31 | 0.76 | 1.26 |
| 1% | 3.03 | 2.26 | 2.98 | 3.22 | |
| 2.5% | 4.07 | 6.7 | | | |
| 4% | 14.25 | 14.96 | 13.52 | 14.67 | |

表 C-5 溫度 50°C、膜厚 35 μm ，10wt%CNT 複合膜膨潤度測試結果

| 丁醇濃度 | 吸收量(wt%) | | | | |
|------|----------|-------|-------|------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 | 實驗 4 | 實驗 5 |
| 0% | 0.58 | 0.75 | 0.72 | 0.56 | 0.86 |
| 1% | 2.34 | 2.15 | 2.26 | 2.11 | |
| 2.5% | 4.28 | 5.22 | | | |
| 4% | 11.48 | 12.69 | 11.58 | | |

表 C-6 溫度 50°C、膜厚 55 μm ，10wt%CNT 複合膜膨潤度測試結果

| 丁醇濃度 | 吸收量(wt%) | | | | |
|------|----------|-------|------|------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 | 實驗 4 | 實驗 5 |
| 0% | 0.68 | 0.81 | | | |
| 1% | 2.85 | 2.07 | 2.94 | 2.66 | 2.88 |
| 2.5% | 5.24 | 5.04 | | | |
| 4% | 12.65 | 12.36 | | | |

表 C-7 溫度 30°C，純水膨潤度測試結果

| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | | |
|-------------------------------|----------|------|------|------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 | 實驗 4 | 實驗 5 |
| PEBA35 μm | 1.58 | 0.89 | 1.26 | 1.51 | 1.33 |
| PEBA55 μm | 1.02 | 0.84 | 1.17 | 1.19 | 1.07 |
| PEBA/CNT(5%)35 μm | 0.76 | 0.96 | 0.90 | 0.94 | 0.76 |
| PEBA/CNT(5%)55 μm | 0.51 | 1.05 | 0.65 | 1.16 | |
| PEBA/CNT(10%)35 μm | 0.60 | 0.69 | | | |
| PEBA/CNT(10%)55 μm | 0.81 | 0.73 | 0.57 | 0.60 | 0.85 |

表 C-8 溫度 40°C，純水膨潤度測試結果

| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | |
|-------------------------------|----------|------|------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 | 實驗 4 |
| PEBA35 μm | 1.67 | 1.33 | 1.27 | |
| PEBA55 μm | 1.14 | 1.07 | 1.19 | |
| PEBA/CNT(5%)35 μm | 0.79 | 1.12 | 1.09 | |
| PEBA/CNT(5%)55 μm | 0.85 | 0.99 | 1.05 | 0.86 |
| PEBA/CNT(10%)35 μm | 0.58 | 0.91 | 0.52 | 0.62 |
| PEBA/CNT(10%)55 μm | 0.54 | 0.71 | 0.57 | 0.92 |

表 C-9 溫度 60°C，純水膨潤度測試結果

| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | | | |
|-------------------------|----------|------|------|------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 | 實驗 4 | 實驗 5 |
| PEBA35 μ m | 1.74 | 1.66 | 1.32 | | |
| PEBA55 μ m | 1.36 | 1.82 | 1.19 | 1.42 | 1.36 |
| PEBA/CNT(5%)35 μ m | 0.88 | 1.18 | 1.02 | 1.33 | |
| PEBA/CNT(5%)55 μ m | 1.47 | 0.88 | 1.10 | | |
| PEBA/CNT(10%)35 μ m | 0.53 | 0.99 | 0.85 | | |
| PEBA/CNT(10%)55 μ m | 0.99 | 0.72 | 0.75 | | |

表 C-10 溫度 30°C，丁醇濃度 1wt%膨潤度測試結果

| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | |
|-------------------------|----------|------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 |
| PEBA35 μ m | 2.07 | 3.26 | |
| PEBA55 μ m | 2.14 | 2.79 | 2.49 |
| PEBA/CNT(5%)35 μ m | 1.95 | 2.54 | |
| PEBA/CNT(5%)55 μ m | 2.32 | 2.97 | 2.41 |
| PEBA/CNT(10%)35 μ m | 2.32 | 2.27 | 2.56 |
| PEBA/CNT(10%)55 μ m | 2.39 | 2.44 | 2.00 |

表 C-11 溫度 40°C，丁醇濃度 1wt%膨潤度測試結果

| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | |
|-------------------------|----------|------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 |
| PEBA35 μ m | 2.28 | 3.53 | |
| PEBA55 μ m | 3.50 | 2.69 | 3.42 |
| PEBA/CNT(5%)35 μ m | 2.31 | 2.17 | |
| PEBA/CNT(5%)55 μ m | 2.80 | 1.63 | 3.34 |
| PEBA/CNT(10%)35 μ m | 2.20 | 2.68 | |
| PEBA/CNT(10%)55 μ m | 2.06 | 2.82 | |

表 C-12 溫度 60°C，丁醇濃度 1wt%膨潤度測試結果

| 薄膜類型 | 吸收量(wt%) | | |
|-------------------------|----------|------|------|
| | 實驗 1 | 實驗 2 | 實驗 3 |
| PEBA35 μ m | 4.45 | 2.99 | 3.75 |
| PEBA55 μ m | 4.12 | 3.43 | |
| PEBA/CNT(5%)35 μ m | 2.96 | 2.71 | 2.11 |
| PEBA/CNT(5%)55 μ m | 2.84 | 2.40 | 3.16 |
| PEBA/CNT(10%)35 μ m | 2.38 | 2.66 | |
| PEBA/CNT(10%)55 μ m | 2.89 | 3.16 | 2.45 |