

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

以聚乙烯醇薄膜支撐液態薄膜萃取琥珀酸

Spearation of succinic acid through liquid membrane supported

by PVA film

研究生：洪洵誠 撰

中華民國 105 年 6 月

摘要

本研究主要目的為以液態薄膜自琥珀酸水溶液中提取目的產物琥珀酸；為了加強液態薄膜在操作上的穩定性，以支撐型液態薄膜為發想，使用聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)薄膜作為分隔板，除了將液態膜定型外，另一方面也確保液態薄膜與發酵液各自隔絕不互相影響。本研究大致分為三個部分：首先將進行縮甲醛反應以加強 PVA 薄膜耐用程度，調整不同甲醛溶液添加量來控制 PVA 縮甲醛程度，也對 PVA 薄膜在成膜過程、厚度、膨潤度、催化劑以及造孔進行討論。

第二部分則以不同含量載體三正辛胺(trioctylamine, TOA)的液態薄膜分別對不同濃度之琥珀酸溶液做靜態飽和萃取實驗，探討彼此相平衡關係。接下來則使用不同縮甲醛程度之 PVA 薄膜配合不同含量載體之液態薄膜對模擬發酵液進行提取實驗；並以有別於以往的夾持方式組合操作對於琥珀酸進料濃度及液態薄膜的厚度做改變，探討琥珀酸通量變化，藉由得到的平均總通量分析萃取琥珀酸時的阻力。

最後對液態薄膜搭配特定縮甲醛程度之 PVA 薄膜時有良好通量之特徵，以量測接觸角的方式探討液態薄膜與 PVA 薄膜間的親和性。

關鍵詞：琥珀酸、聚乙烯醇、甲醛、液態膜、三正辛胺

Abstract

The main purpose of this research is to extract the succinic acid by a liquid membrane from the aqueous solution. To strengthen the stability of the liquid membrane in operation, the system of supported liquid membrane is adopted. And crosslinked polyvinyl alcohol film is used as a separator plate to ensure that the liquid membrane is isolated from the aqueous solution.

This study is divided into three parts. The first part is focused on crosslinking of the PVA film by acid catalyzed formaldehyde to enhance the durability of the film. Different concentrations of formaldehyde solution were added to control the degree of crosslinking. Thickness, degree of swelling, the amount of catalyst addition and pore formation in the film forming process were discussed.

The second part is about the study of phase equilibrium of the extractant phase and water phase. Different concentrations of TOA in the octanol were used to extraction succinic acid from

its aqueous solution of different concentrations to explore that the distribution of the acid in the two PVA films of different degree of crosslinking were coupled with liquid membranes of different contents of the carrier to perform the extraction experiments. The effects of the concentration of feed phase and the thickness of liquid membrane on the succinic acid flux were explored. The analysis of average total flux analysis leading to the extraction resistance was discussed.

Finally measurements of contact angle for the drop of liquid membrane on PVA films were presented to elaborate the effect of the affinity between film and liquid membrane on the succinic flux.

Keyword: Succinic acid, Polyvinyl alcohol, Formaldehyde,
Liquid membrane, Trioctylamine.

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 緒論.....	1
第二章 簡介與文獻回顧.....	4
2-1 液態薄膜.....	4
2-1-1 液態薄膜發展簡史.....	4
2-1-2 液態薄膜的組成.....	5
2-1-3 液態薄膜應用型式.....	8
2-1-4 液態薄膜分離的質傳原理.....	11
2-2 聚乙烯醇(PVA).....	14
2-2-1 物理性質.....	19
2-2-2 化學性質.....	22
2-3 琥珀酸(succinic acid).....	28
2-3-1 琥珀酸之應用價值.....	28
2-3-2 琥珀酸之生產.....	29
2-3-3 琥珀酸之提取.....	31
第三章 實驗材料與方法.....	33

3-1 實驗藥品	33
3-1-1 薄膜備製之藥品.....	33
3-1-2 液態膜備製之藥品.....	34
3-1-3 進料相及滴定液備製之藥品	35
3-2 實驗儀器	36
3-3 實驗架構	37
3-4 實驗步驟	38
3-4-1 配製硫酸	38
3-4-2 甲醛為交聯劑備製縮醛薄膜	38
3-4-3 琥珀酸提取實驗.....	40
3-4-4 膨潤度測試	44
第四章 結果與討論.....	45
4-1 聚乙醇縮甲醛薄膜.....	45
4-1-1 聚乙烯醇縮甲醛薄膜之製作	45
4-1-2 聚乙烯醇縮甲醛之催化劑添加	48
4-1-3 聚乙烯醇縮甲醛薄膜掃描式電子顯微鏡觀察	49
4-1-4 聚乙烯醇縮甲醛薄膜膨潤度測試	52
4-1-5 聚乙烯醇縮甲醛薄膜造孔.....	53
4-2 液態薄膜測試	54

4-3 琥珀酸提取實驗	57
4-3-1 各載體濃度之液態薄膜配合各甲醛添加架橋聚乙烯醇 薄膜	57
4-3-2 改變進料相濃度.....	65
4-3-3 改變液態薄膜厚度.....	67
4-4 液態膜液與聚乙烯醇薄膜接觸角測試	79
第五章 結論與建議.....	86
參考文獻.....	88

圖目錄

圖 2-1 不同鏈長三級胺萃取琥珀酸效率變化	6
圖 2-2 各鏈長三級胺對琥珀酸提取效率	7
圖 2-3 乳狀液態膜示意圖	9
圖 2-4 支撐液態膜示意圖	9
圖 2-5 液態膜各操作方式示意圖	10
圖 2-6 選擇性滲透示意圖	11
圖 2-7 剝離相有化學反應示意圖	12
圖 2-8 偶合同向遷移示意圖	13
圖 2-9 三正辛胺(TOA)提取羧酸機制示意圖	13
圖 2-10 偶合逆向遷移示意圖	14
圖 2-11 聚乙烯醇與聚醋酸乙烯結構示意圖	15
圖 2-12 產琥珀酸代謝路徑圖	31
圖 3-1 琥珀酸提取實驗組合示意圖	42
圖 3-2 琥珀酸提取實驗裝置	42
圖 4-1 聚乙烯醇薄膜外觀樣貌	45
圖 4-2 聚乙烯醇縮甲醛薄膜乾燥過程中發生捲曲象	47
圖 4-3 純聚乙烯醇薄膜表面(5000X).....	50

圖 4-4 甲醛添加量 20 克之聚乙烯醇縮甲醛薄膜表面(5000X)	50
圖 4-5 純聚乙烯醇薄斷面(400X).....	51
圖 4-6 甲醛添加量 20 克之聚乙烯醇縮甲醛薄膜斷面(400X).....	51
圖 4-7 液態薄膜測試示意圖	55
圖 4-8 載體 TOA 2wt% , 進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) , 每小時間剝離相中琥珀酸克數變化	58
圖 4-9 載體 TOA 2wt% , 進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) , 琥珀酸平均總通量	58
圖 4-10 載體 TOA 4wt% , 進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) , 每小時間剝離相中琥珀酸克數變化	59
圖 4-11 載體 TOA 4wt% , 進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) , 琥珀酸平均總通量	59
圖 4-12 載體 TOA 6wt% , 進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) , 每小時間剝離相中琥珀酸克數變化	60
圖 4-13 載體 TOA 6wt% , 進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) , 琥珀酸平均總通量	60

圖 4-14 載體 TOA 8wt% ，進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) ，每小時間剝離相中琥珀酸克數變化	61
圖 4-15 載體 TOA 8wt% ，進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) ，琥珀酸平均總通量	61
圖 4-16 載體 TOA 10wt% ，進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) ，每小時間剝離相中琥珀酸克數變化	62
圖 4-17 載體 TOA 10wt% ，進料濃度 0.35M 與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) ，琥珀酸平均總通量	62
圖 4-18 固定 10 克甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) ，與不 同 TOA 濃度之液態薄膜進行酸提取實驗之琥珀酸平均總通量	65
圖 4-19 載體 TOA 6wt% ，10 克甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) ，進料相分別為 0.6M 及 0.35M 之琥珀酸溶液，剝離相中 琥珀酸克數變化	66
圖 4-20 載體 TOA 6wt% ，10 克甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μ m) ，進料相分別為 0.6M 及 0.35M 之琥珀酸溶液，琥珀酸平 均總通量	66

圖 4-21 載體 TOA 6wt%，10 克甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μm)，進料相濃度 0.35M，不同液態薄膜厚度進行酸提取實驗，每小時間剝離相中所含琥珀酸克數變化	68
圖 4-22 摺合式液態薄膜組及操作	71
圖 4-23 載體 TOA 6wt%，10 克甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μm)，進料相濃度 0.35M，不同液態薄膜厚度進行酸提取實驗，每小時間剝離相中所含琥珀酸克數變化	72
圖 4-24 載體 TOA 6wt%，10 克甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 150 μm)，進料相濃度 0.35M，不同液態薄膜厚度進行酸提取實驗，琥珀酸平均總通量	72
圖 4-25 提取琥珀酸過程所受阻力	74
圖 4-26 不同液態薄膜厚度下進行琥珀酸提取實驗所得阻力趨勢	75
圖 4-27 純 PVA 薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸通量造成阻力	77
圖 4-28 5 克甲醛添加架橋 PVA 薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸通量造成阻力	77
圖 4-29 10 克甲醛添加架橋 PVA 薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸通量造成阻力	78

圖 4-30 15 克甲醛添加架橋 PVA 薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸 通量造成阻力	78
圖 4-31 20 克甲醛添加架橋 PVA 薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸 通量造成阻力	79
圖 4-32 辛醇與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角	82
圖 4-33 辛醇與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角變化	82
圖 4-34 膜液 TOA 2wt% 與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角	83
圖 4-35 膜液 TOA 2wt% 與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角變化	83
圖 4-36 膜液 TOA 10wt% 與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角 ...	84
圖 4-37 膜液 TOA 10wt% 與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角變化	84
圖 4-38 10 克甲醛添加量之聚乙烯醇縮甲醛薄膜與各 TOA 濃度膜液接 觸角變化	85

表目錄

表 4-1 聚乙烯醇縮甲醛薄膜膨潤度	52
表 4-2 正辛醇中 TOA 含量對琥珀酸平衡吸收量之影響	56
表 4-3 琥珀酸在正辛醇中的溶解度	56
表 4-4 液態薄膜載體與琥珀酸結合率	57
表 4-5 各濃度載體 TOA 液態薄膜與各架橋程度聚乙烯醇薄膜之琥珀 酸總通量($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)	64

第一章 緒論

20 世紀 60 年代前所探究的薄膜分離技術普遍以固態膜為基礎，為了使穿透薄膜的擴散系數增大，常是由減少薄膜厚度來達到目的，到了 20 世紀的 60 年代，一項高效、快速、節能的新型分離技術受到矚目且蓬勃發展，它就是液態薄膜(liquid membrane)分離法^[1]。

和固體膜相比，液態薄膜具有選擇性高、傳質面積大、通量大以及傳質速率高等亮眼特色，因此，普遍受到國內外許多學者的關注，並且展開大量的研究工作^[10-16]。液態薄膜分離技術依照構型和操作方式的不同，主要可以分為厚體液態膜、乳狀液態膜和支撐液態膜，近年來，在廣泛且深入研究的基礎上，液膜分離技術在濕法冶金、石油化工、環境保護、氣體分離、有機物分離、生物製品分離與生物醫學等領域中，展現出廣闊的應用前景。

本研究是將液態薄膜分離技術應用於自發酵液中提取琥珀酸，琥珀酸(succinic acid)學名為丁二酸，無論在工業、食品業還是醫藥界皆有多方面的用途，富有高經濟價值。琥珀酸的傳統生產方法為採用石化法，但因石油資源危機、環境污染、生產過程繁複以及成本等因素，使得化學合成法受到限制。因此，近年來研究者逐漸將目標放在以生物技術來生產琥珀酸的方法上，尤其是以可再生的生物質資源

為原料的微生物發酵法。利用微生物發酵法產琥珀酸，具有成本低、污染少等優勢。不過當發酵液中琥珀酸濃度達到定值時，琥珀酸的生產將受到抑制^[34]，因此在發酵過程中需要不斷的移除琥珀酸，減少抑制效應，使生產率不隨時間下降甚至停止。

將琥珀酸從發酵液中分離的傳統方式大致有以下問題，以沉澱法的產物常伴隨副產物並影響琥珀酸品質^[35]，純化不易且過程繁複，間接提高其成本；而電化學還原法無論是設備或是運行的成本都很高；還有液液萃取的方式，但所使用的萃取溶劑對環境有害；而液態薄膜剛好能克服這些問題，具有高選擇性，不過液態薄膜在使用上有著回收使用需脫除來自發酵液的雜質或是發酵液受到被破壞的液態薄膜汙染等問題；本實驗著手改善其問題，以水膠材料將液態薄膜與發酵液隔絕有效避免直接接觸，確保發酵液與液態薄膜不會互相影響，還可以繼續進行有選擇的分離。

本研究以支撐型液態薄膜為概念^[15]，以聚乙烯醇(PVA)製成無孔洞薄膜作為隔板以穩定液態薄膜；聚乙烯醇具備優異的吸水性、生物相容性，而且不具毒性，又有生物可降解性，非常符合現今研究上所期待的綠色材料；研究中所使用的為高水解型聚合度 500 的聚乙烯醇，藉由縮甲醛反應提升強度使其能在長時間下操作。液態薄膜則是在兩片聚乙烯醇縮甲醛薄膜間，使液態薄膜能在空間中穩定及均勻分

布，經由控制聚乙烯醇縮甲醛程度、液態薄膜的載體濃度、進料相中琥珀酸濃度等等因素，來探討琥珀酸通量的變化。目前此操作方式較鮮有相關討論，本研究尚屬於一個較前期的研究，主要目的為建立一個方便日後延伸相關實驗觀察現象的程序。

第二章 簡介與文獻回顧

2-1 液態薄膜

2-1-1 液態薄膜發展簡史

液態膜這項分離技術在二十世紀 60 年代開始被廣泛研究，而有關液態膜較早期的資訊就要追溯到二十世紀初，生物學家們從事的工作。在二十世紀 30 年代，學者 Osterhout^[2] 用一種弱有機酸(quiacol) 作載體，發現了鈉與鉀透過含有該載體的液態膜有遷移的現象，根據溶質與“流動載體”(mobile carrier)之間的可逆化學反應，提出了促進傳遞(facilitated transport)概念，進入二十世紀 50 年代後，相關的研究^[3-5] 更進一步證實此傳遞現象。

鑑於生物學家們在液態膜方面的成就，也引起了化學工程師們的注意，在二十世紀 60 年代中期， Bloch 等學者^[6] 利用支撐液態膜(supported liquid membrane, SLM)研究了金屬提取過程；Ward 與 Robb^[7] 進行了以液態膜分離來 CO₂ 與 O₂ 的研究，他們將支撐液膜稱作固定化液態膜(immobilized liquid membrane)；黎念之則是在用 Du Nuoy 環法測定含表面活性劑水溶液與油溶液之間的界面張力時，發現到相當穩定的界面膜，也因此開啟了研究液體表面活性劑膜(liquid surfactant membrane)或乳化液態膜(emulsion liquid membrane,

ELM)的歷史^[8]，黎念之對於乳化液態膜的發明，引起全世界膜學界人士的高度興趣，由此推演出了促進傳遞膜的新概念，並引發了後來各式新型液態膜的發明。由於黎念之在膜科學等領域的卓越貢獻，美國化學會和美國化學工程師學會於1987年、1989年和2000年先後授予他“分離科學與技術獎”、“最高工程研究獎”和“珀金獎”(perkin medal)^[9]。

2-1-2 液態薄膜的組成

液態薄膜是兩個液相間的第三液相，它與被分隔液體的互溶度極低，液態膜液由稀釋劑(diluent)、載體(carrier)、表面活性劑(surfactant)、穩定劑(stabilizer)所組成。

稀釋劑是膜液相的基體，占液態薄膜總量的90%以上，選擇稀釋劑主要考慮膜的穩定性以及對被分離的溶質的溶解性。當進料相為水溶液時，用有機溶劑作液態薄膜，相反的，當進料相為有機溶劑時，則用水作為液態薄膜。在本研究中進料相為琥珀酸水溶液，因此選擇以有機溶劑作為液態薄膜；Yeon Ki Hong等學者^[10]利用不同級胺類搭配不同鏈長的稀釋劑製成液態薄膜，對萃取各類羧酸(carboxylic acids)的效率做討論，其中，一級胺太容易溶於水中，二級胺則是容易與羧酸反應造成產物，以上兩種皆會造成液態薄膜損失，於是選擇三級胺作為載體較為適當，而稀釋劑可分為活性稀釋劑(active

diluent), 如氯化烴、酮、醇、鹵代芳族, 具有有官能基團, 能溶劑化更多的酸胺複合物; 另外就是惰性稀釋劑 (inactive diluent), 像是鏈烷烴、苯、烷基取代芳族化合物。

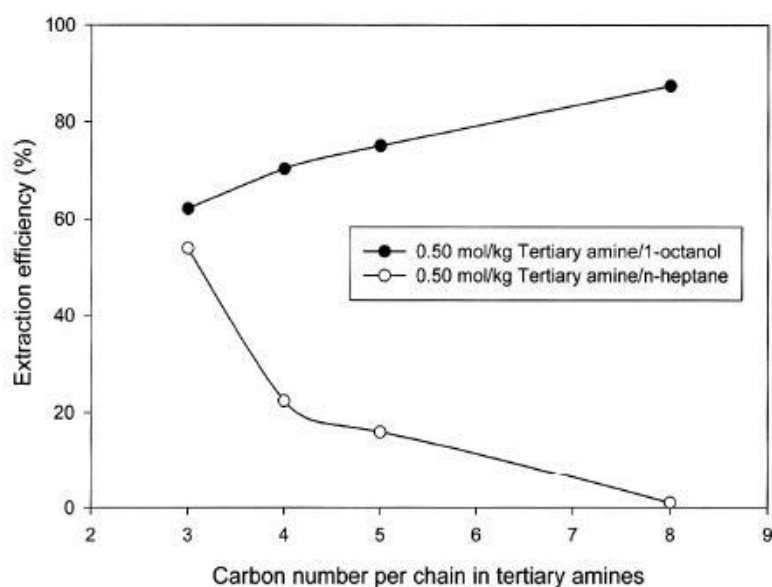


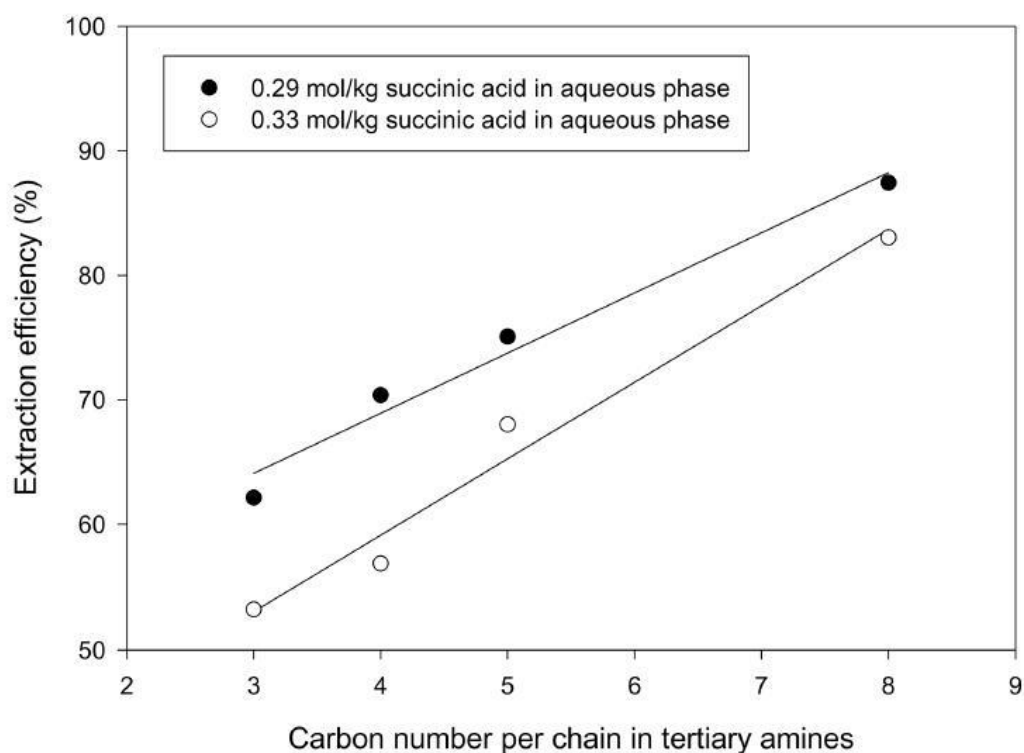
圖 2-1 不同鏈長三級胺萃取琥珀酸效率變化^[10]

在圖 2-1 中以正辛醇(1-octanol)為活性稀釋劑, 正庚烷(n-heptane)為惰性稀釋劑, 並以不同鏈長的三級胺為載體萃取琥珀酸, 可以發現三級胺在活性稀釋劑中, 鏈長越長效率越高, 反之在惰性稀釋劑中, 鏈長則越短提取效率越好。

載體是運載進料相中要被分離的溶質穿過液態膜的物質, 它能與被分離的溶質發生絡合作用。載體分為離子型和非離子型: 離子型載體透過離子交換方式與被溶質離子結合, 在液態薄膜中遷移; 非離子型載體與進料相中的金屬離子、陰離子形成錯合物, 以中性鹽的形式在液態薄膜中移動。流動的載體使指定的溶質或離子進行選擇性遷

移，也決定分離的選擇性與通量。在本研究中要提取的對象為琥珀酸，而琥珀酸為二元羧酸，而有多篇文獻^[10-16]指出胺類為提取羧酸之有效萃取劑，其中 Yeon Ki Hong 等學者^[11]以下列之各三級胺對琥珀酸溶液進行提取實驗，並以正辛醇為稀釋劑製作 0.5mol/kg 之液態膜。

Chemicals	Molecular weight	Structure	Density
Tripropylamine(TPA)	143.27	(CH ₃ (CH ₂) ₂) ₃ N	0.735
Tributylamine(TBA)	185.36	(CH ₃ (CH ₂) ₃) ₃ N	0.778
Tripentylamine(TPeA)	227.44	(CH ₃ (CH ₂) ₄) ₃ N	0.782
Trioctylamine(TOA)	353.66	(CH ₃ (CH ₂) ₇) ₃ N	0.809



Extraction efficiency of succinic acid with various tertiary amines in 1-octanol (0.5 mol/kg tertiary amine/1-octanol)

圖 2-2 各鏈長三級胺對琥珀酸提取效率^[11]

由圖 2-2 可以發現隨著三級胺的碳數增加，對琥珀酸的提取效率明顯增加，故選擇三正辛胺(tri-octylamine, TOA)作為本研究的載體。

表面活性劑則是有起乳化作用，表面活性劑含有親水與疏水基團，表面活性劑的分子定向排列在相界面上，藉此增強膜液。兩種基團的相對含量用親水親油平衡值(HLB)表示，HLB 愈大，則表面活性劑的親水性愈強，一般 HLB 為 3~6 的表面活性劑用於油膜，易形成油包水型乳液；HLB 為 8~15 的表面活性劑用於水膜，易形成水包油型乳液。表面活性劑是製作液態薄膜固定油水分界面的最重要成分，它直接影響膜的穩定性、滲透速度、分離效率及液態薄膜的重複使用性。

穩定劑能提高膜液的黏度，增加液態薄膜的穩定性，為了讓液態薄膜在分離操作過程中不過早破裂，以確保待分離的溶質在內相中聚集，而在破乳時又容易被破碎，便於內相與液態薄膜的分離。

2-1-3 液態薄膜應用型式

乳狀液態薄膜，以包裹層的形式處於兩液相之間。被包裹的稱為內相，在液態薄膜外的稱為外相。內相液在乳狀液態薄膜內分散成許多微液滴，懸浮在膜液相中形成乳狀液，微液滴直徑為 1~100 μm ，乳狀液液滴直徑為 0.5~2mm。當內相是水溶液，膜液相為有機溶液時，稱為油包水型(W/O)液滴，用於分離有機溶液。乳狀液態薄膜形成的

過程為，先將內相液分散到膜液相液中，形成乳狀液態薄膜；在分離過程中，外向的分離成分通過液態薄膜傳遞到內相進而達到分離的目的。乳狀液態薄膜穩定性良好，有較大比表面積，大大提升萃取速度。

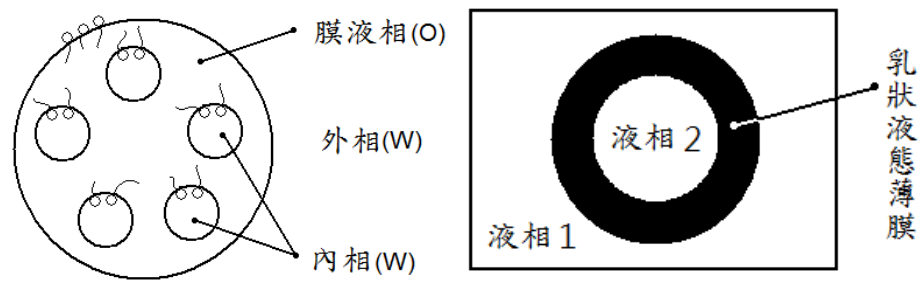


圖 2-3 乳狀液態膜示意圖

支撐液態薄膜，由已溶解載體的膜液，在表面張力作用下，藉著聚合凝膠層中的化學反應或帶電荷材料的靜電作用，含浸在多孔支撐體的微孔內而製成。由於膜液含浸在多孔支撐體上，能承受較大的壓力，且具有更高的選擇性。支撐液態膜的性能與支撐體材質、厚度以及微孔直徑大小關係極為密切。通常孔徑越小，液態薄膜越穩定，但孔徑過小會讓孔隙度下降，導致降低透過速度，使支撐液態膜使用壽命只有幾小時至幾個月，因此需採取適當措施來提高穩定性。

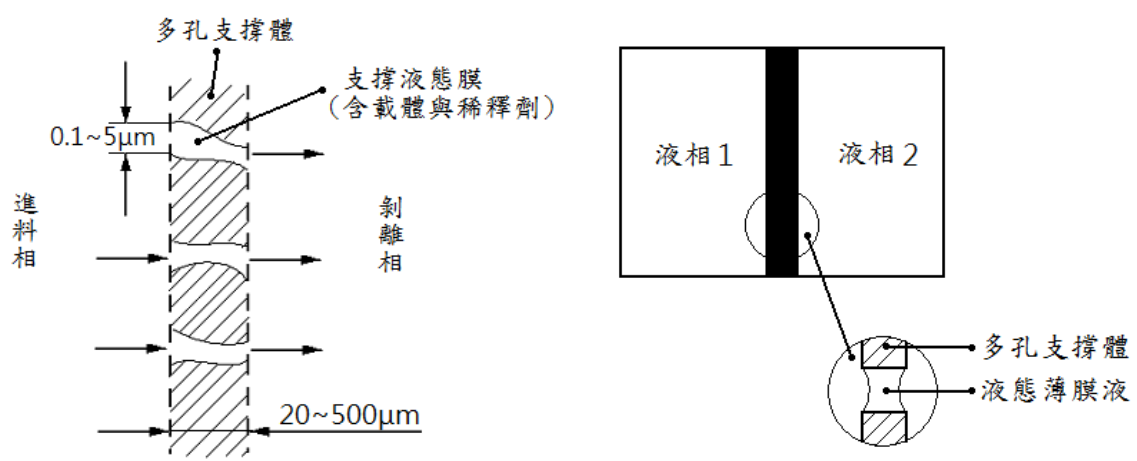


圖 2-4 支撐液態膜示意圖

在文獻^[1]中將目前液態膜的應用方式大致作以下分類：

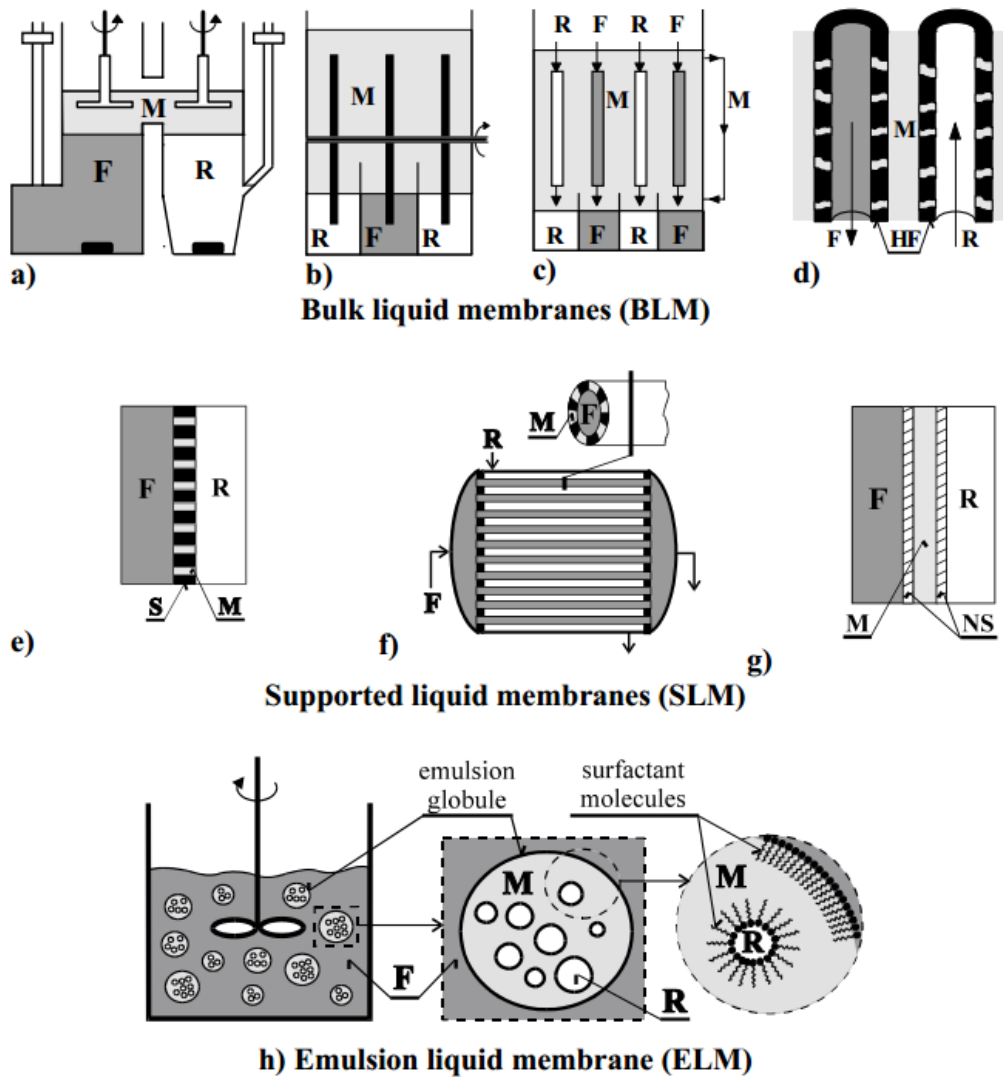


圖 2-5 液態膜各操作方式示意圖^[1]

其中 F 表示進料相、M 為膜液相而 R 則是代表剝離相；BLM 這組為塊體液態膜，四種型態主要分別是攪拌或進出料方式不同；SLM 組為支撐液態膜，膜液鑲嵌在不同形式的支架，接觸面積也不同，進而影響效率，其中較特別的是 g 組，它兩邊的支架為無孔的隔板 (NS)，較接近本研究所使用的系統，但在研究上並不普遍；最後一組 ELM 為乳狀液態膜擁有最大的接觸面積，應用上也較廣泛。

2-1-4 液態薄膜分離的質傳原理

液態膜分離過程可以視為從進料相到膜液相再從膜液相到剝離相的兩步萃取過程，而萃取方式則有物理萃取和化學萃取兩類，因此液態膜分離的質傳原理可分為下列四種類型。

第一種類型為選擇性滲透，液態膜液相不含載體。這種液態薄膜分離是靠待分離的不同成分在膜液相中的溶解度和擴散系數的不同導致透過膜的速度不同來達到分離的目的，如圖 2-6，進料相中含有溶質 A、B，其中溶質 A 易溶於液態薄膜，而溶質 B 反之，所以溶質 A 透過液態薄膜的速率會大於溶質 B，經過一段時間後，在剝離相中的溶質 A 濃度大於溶質 B，進料相中的溶質 B 濃度大於溶質 A，進而達成將溶質 A、B 分離之目的。但當分離過程進行到液態薄膜兩側被遷移的溶質濃度相等時，輸送便自動停止，因此不具有濃縮效果。

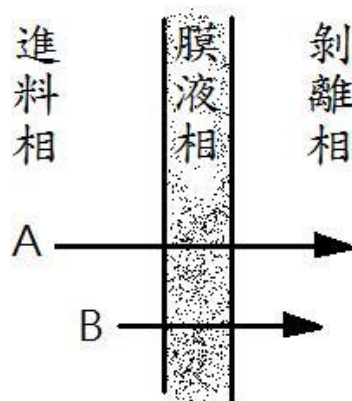


圖 2-6 選擇性滲透示意圖

第二種類型則在剝離相有化學反應，液態膜液相不含載體。如圖

2-7 剝離相中含有試劑 R，試劑 R 能與進料相中遷移的溶質 A 發生不可逆的化學反應，並生成一種不能逆擴散穿過液態薄膜的新產物 P，進而讓溶質 A 在剝離相中的濃度為零，直到剝離相中的試劑 R 被反應完全為止，也因為此機制間接維持了溶質 A 在剝離相與進料相中的最大濃度差，促進溶質 A 的傳遞；另外，若進料相中有另一溶質 B，由於溶質 B 不會與試劑 R 反應，即使溶質 B 也能滲透進入剝離相，但也很很快就達到滲透停止的濃度，進而達到溶質 A、B 分離的目標。

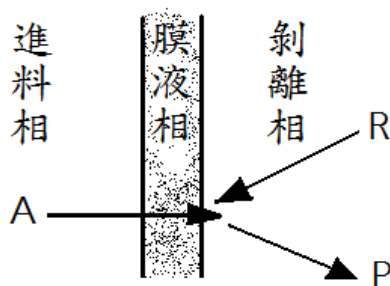


圖 2-7 剝離相有化學反應示意圖

第三種類型為偶合同向遷移，圖 2-8 中膜液相含有非離子型載體 S，載體 S 與進料相中的陰離子選擇性錯合的同時，又與陽離子錯合成離子對而一起遷移，稱為同向遷移。載體 S 在外相界面上與原料中的陽離子 A^+ 和陰離子 B^- 生成中性錯合物 $AB \cdot S$ 。而錯合物 $AB \cdot S$ 不溶於進料相而易溶於膜液相，並以濃度差為驅動力在膜內往內相邊界擴散。在內相邊界上，由於剝離相濃度低，錯合物 $AB \cdot S$ 解離，釋放出溶質離子 A^+ 和 B^- 。解離後的載體 S 留在膜相內，以擴散方式返回外相邊界。

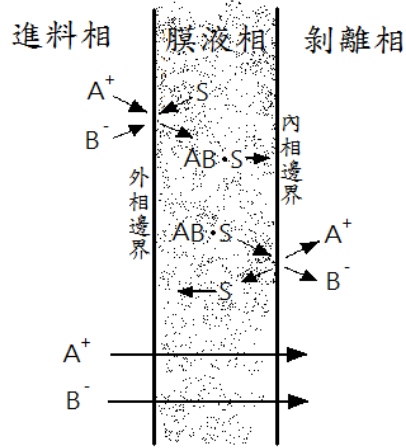


圖 2-8 偶合同向遷移示意圖

文獻^[16]中對三正辛胺(TOA)提取羧酸的機制列出下列反應式：

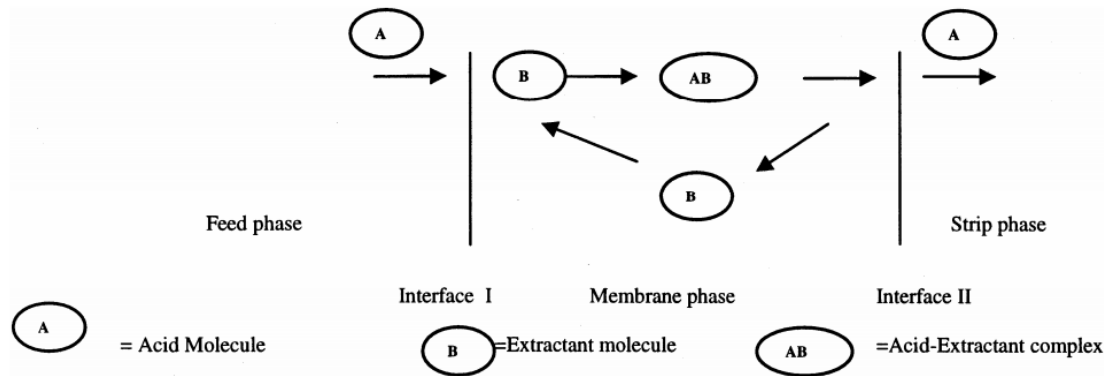
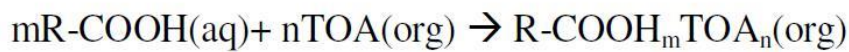


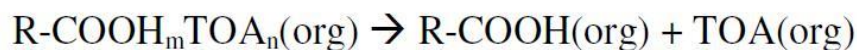
圖 2-9 三正辛胺(TOA)提取羧酸機制示意圖^[16]

羧酸(A)在介面 I 與 TOA(B)反應形成酸-胺絡合物(AB)

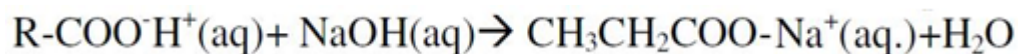


而酸-胺絡合物(AB)在膜相中擴散至介面 II 並斷裂連結，再回復成

TOA(B)留在膜液相



最後，羧酸(A)則與鈉離子反應，生成非擴散性化合物來到剝離相



第四種類型為耦合逆向遷移，膜液相中含有離子型載體時溶質的遷移過程。圖 2-10 中以酸性萃取劑 HR 作為金屬離子 M^+ 的載體，在外相界面上發生 M^+ 與 H^+ 的交換，生成的 MR 進入膜液相，並朝內相界面擴散，而交換下來的 M^+ 進入剝離相。由於 M^+ 在液態薄膜內溶解度極低，故不能返回。整個傳遞過程的結果是 M^+ 從進料相經過液態薄膜進入剝離相， H^+ 則從剝離相穿過液態薄膜進入進料相， M^+ 的遷移引發了 H^+ 的逆向遷移，所以稱為逆向遷移。

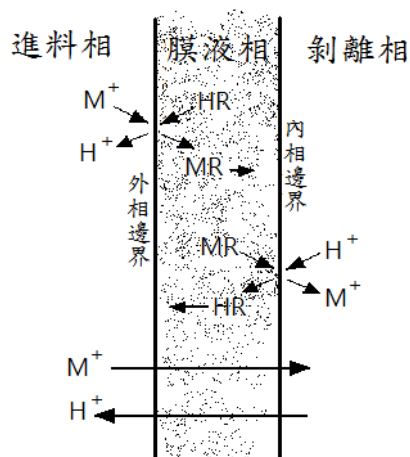


圖 2-10 耦合逆向遷移示意圖

2-2 聚乙烯醇(PVA)

聚乙烯醇 [poly(vinyl alcohol) , PVA 、 PVOH] , 乙烯醇的單體在自然界中並不穩定，因為羥基的活性比碳碳雙鍵還高，所以乙烯醇很容易因為變旋異構化 (tautomerism) 分子重排而轉換成乙醛 (acetaldehyde) 的形式，也無法從高濃度溶液中分離來獲得乙烯醇單體，也就是說聚乙烯醇是沒辦法由相同單體經由聚合來製備的^[18]。

西元 1924 年，德國科學家 W. O. Herrmann 與 W. Haehnel 將氫氧化鈉溶液加入溶於乙醇的聚醋酸乙烯酯(polyvinyl acetate)中，經鹼化作用後製得之白色粉末聚乙烯醇，至 1931 年聚乙烯醇製成纖維。1939 年日本 Sakurada 氏和助手利用濕式紡絲法製得聚乙烯醇纖維，經熱處理以及加入甲醛交聯，使纖維耐熱性提高^[19]。一般商業化的製造方式是由乙炔反應成醋酸乙烯單體(vinyl acetate)，再利用醋酸乙烯單體經聚合之後得到聚醋酸乙烯酯，再經轉酯化或水解而成聚乙烯醇^[20]。

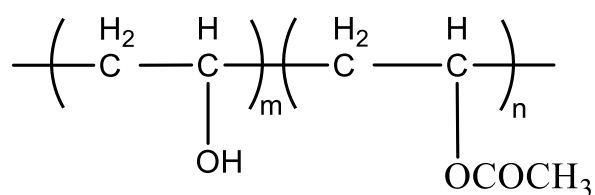
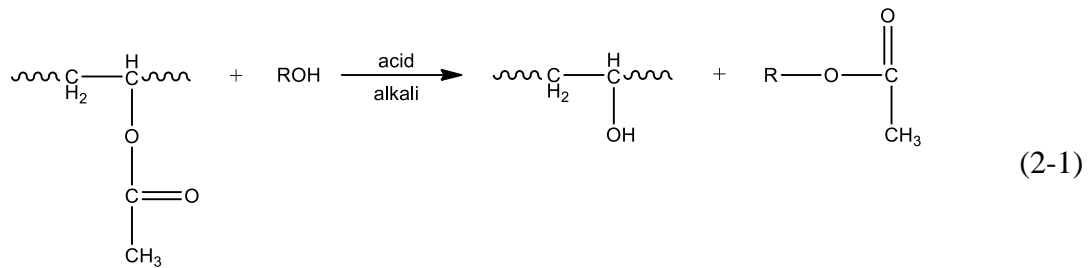


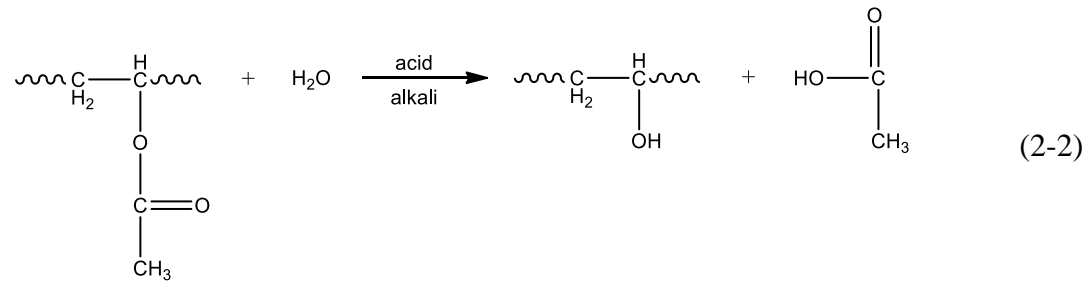
圖 2-11 聚乙烯醇與聚醋酸乙烯結構示意圖

由以上敘述可得知乙烯醇單體並不穩定，所以聚乙烯醇只能經由聚醋酸乙烯酯轉化而成，通常以聚醋酸乙烯酯製備聚乙烯醇的方法有以下三種：轉酯化反應、水解反應(hydrolysis)和胺解反應(aminolysis)，其化學反應方程式如下^[21]：

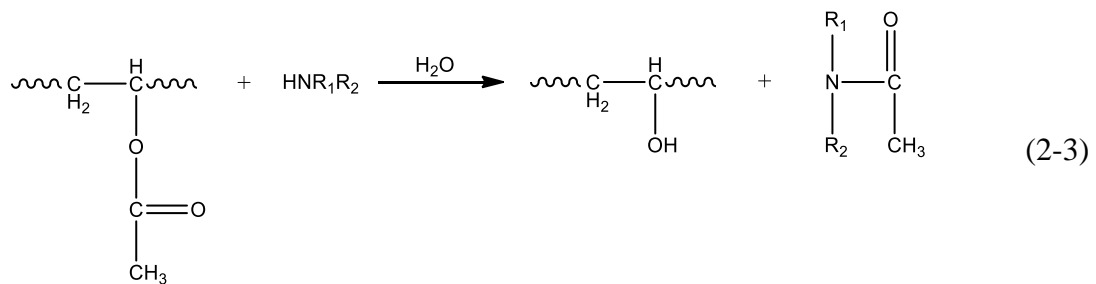
(1) 轉酯化反應：



(2) 水解反應：



(3) 胺解反應：



在目前工業化的製程中，以甲醇(methanol)為溶劑來溶解聚醋酸乙烯酯，並以轉酯化反應來製備聚乙烯醇。在反應過程中，隨乙酸甲酯(methyl acetate)濃度上升，高分子鏈中的醋酸基會以部分區塊式的型態被羥基取代，因為如此，除了聚合度和水解度之外，造成影響聚乙烯醇性質的變因^[22]。

在酯化反應中，聚醋酸乙烯酯與甲醇的混合時，溶液中水份含量是影響聚乙烯醇水解度的主因，若是溶液中水份含量不足 1%時，最

終得到的聚乙烯醇具有較高的水解度與純度。以甲醇來酯化聚醋酸乙烯酯所得到的聚乙烯醇產物，具有較高的氫鍵作用力與較慢的水解速率，也因為水解度較高，側鏈基團一致，所以分子排列呈獻為鋸齒狀(zigzag)^[20]的結構；相反之，若溶液中水份含量為 1~2%時，即可得到部分水解型的聚乙烯醇。

聚乙烯醇本身具有大量羥基，屬於一種親水性的高分子聚合物；是目前世界上產量最大的水溶性樹酯，具結晶性高、成膜性、耐衝擊性、抗鹼性、耐腐蝕及生物可降解性(biodegradable)，以及在主鏈(backbone)上以碳—碳形式所組成的高分子中，唯一可經由生物降解的高分子，屬於環保性的材料。

決定聚乙烯醇的性質有兩大主因：

(1) 聚合度(degree of polymerization , DP) ^[23]：

聚合度指的是高分子中結構單元重複的數目，當聚乙烯醇的聚合度和分子量增加時，聚乙烯醇的黏度、拉伸強度、撕裂強度、伸長率，會隨之增加。

通常可將聚乙烯醇的聚合度分為下列三類：聚合度 800 以下屬於低聚合度，聚合度 800~1400 屬於中聚合度，聚合度 1400 以上屬於高聚合度。而目前常見的聚乙烯醇產品的聚合度大約在 300~2600 之間。

(2) 水解度(degree of hydrolysis , DH) ^[24]:

水解度式表示聚醋酸乙烯酯的醋酸基在轉酯化過程中被親水性的羥基取代的程度，可由下列定義來表示：

$$\text{Degree of Hydrolysis} = \frac{x}{x + y} \times 100\%$$

其中， x 和 y 個別表示羥基與醋酸基在分子鏈中的莫耳分率。

而水解程度可以歸類為：

(1) 完全水解型，水解度範圍大約在 95~99.5%

完全水解型的聚乙烯醇因為被取代羥基(-OH)高達 95% 以上，比部分水解型與超低水解型高上許多，所以容易與親水性纖維結合，所以常常應用在紙的表面上膠、紡織物的經紗上漿增加經紗的服貼性與平滑性、安全玻璃中的複合薄層和生醫材料等用途 ^[25]。

(2) 部分水解型，水解度範圍大約在 85~89%

部分水解型的聚乙烯醇因為易溶解並具部分疏水基殘留之特性，可應用在再濕性黏著劑、縲縈絲和聚酯纖維的紡織物經紗上漿、包裝材料和食品防潮保護等用途；可用作乳膠懸濁的安定劑，具透明度佳、光澤度高和黏度適中等優點 ^[25]。

(3) 超低水解型，水解度範圍大約在 70~82%

超低水解型比起其它兩者具有最高的表面活性，造粒性

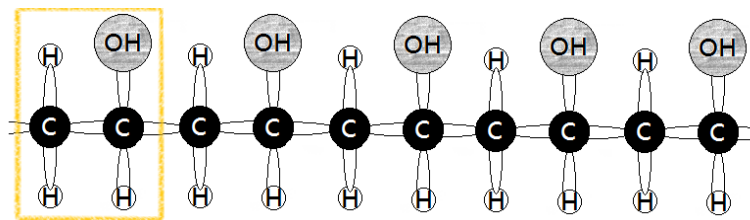
佳且具有多孔性，單體殘存容易脫除，特別對於可塑劑吸收性良好，可以應用於聚氯乙烯^[25]。

2-2-1 物理性質

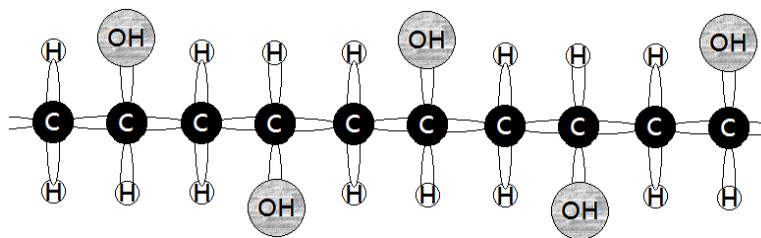
2-2-1-1 結晶性

聚乙烯醇高分子結構中的立體規正性(tacticity)，包含了間規聚合物(syndiotactic)、等規聚合物(isotactic)以及無規聚合物(atactic)的立體化學結構^[26]：

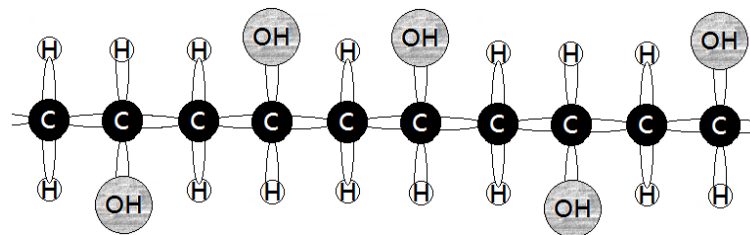
等規聚合物：重複的乙烯醇分子單元以同樣掌性(handedness)聚合。



間規聚合物：乙烯醇分子單元以鏡像方式交替排列聚合。



無規聚合物：乙烯醇分子單元無規律聚合。



而聚乙烯醇大部分的排列為無規則形排列，因此很難形成結晶結

構(如聚醋酸乙烯)，但聚乙烯醇具有大量羥基，而羥基官能基具較小的立體空間障礙，因此並不會影響晶格排列。所以聚乙烯醇中殘餘的醋酸乙烷基，是影響聚乙烯醇結晶度的主因。一般高水解型的聚乙烯醇，結晶度約 40~50%^[27]，而部分水解型的聚乙烯醇，因為具有較大的側鏈基團，導致結晶度下降，約 30~40%^[27]；也因為具有較大側鏈基團，致使部分水解型的聚乙烯醇有較佳的水溶解性。而其中結晶度的多寡，會影響聚乙烯醇溶解度、水的敏感性、拉伸強度和熱塑性等。

由於聚乙烯醇富含大量羥基，所以水分子溶液會與聚乙烯醇鏈中的羥基型成氫鍵，使得在乾燥時分子間堆疊緊密的聚乙烯醇得以放鬆，使其降低結晶性，所以水分子有如聚乙烯醇的可塑劑。所以聚乙烯醇在相對濕度較低時，呈現硬而脆的特性；而在相對濕度較高時呈現較為柔軟的性質。

2-2-1-2 熔點與玻璃轉移溫度

聚乙烯醇的熔點範圍約在 180~240°C，其水解度的高低影響了聚乙烯醇本身的結晶性，部分水解型的熔點約在 180°C，而完全水解型的結晶度較高，所以具有較高的熔點，大約在 220~240°C。

將聚乙烯醇進行加熱，溫度高於 100°C 時，會開始慢慢產生變色；溫度高於 150°C 時，顏色會慢慢持續變化至咖啡色；加熱至 180°C 時，聚乙烯醇開始產生裂解；主要是因為在化學結構中，分子中殘留的水

份會被移除，而側鏈的羥基和醋酸基也開始產生分離的現象，經由釋放出來的醋酸基會轉變為醋酸，會更加速催化裂解反應的進行，所以水解程度愈低的聚乙烯醇，因為具有較多的殘餘醋酸基，其裂解的情形會愈嚴重；當溫度高於 300°C 時，則會完全的分解^[28]。

2-2-1-3 溶解度

聚乙烯醇的溶解度，主要與聚合度和水解度有關，因為聚乙烯醇含有大量的羥基官能基，所以具有易於溶解在水中的特性，但是當達到完全水解的程度時，因為羥基的立體障礙較小，所以會在分子間形成很強的氫鍵，導致高結晶性，反而會阻礙聚乙烯醇於水中的溶解度，也就是說水解度越高，聚乙烯醇分子間與分子內的結晶性排列愈為明顯，因而導致低溫下水分子難以滲入聚乙烯醇分子間；因此完全水解型的聚乙烯醇必須要在溫度大於 80°C 的情形下，才会有較為明顯的溶解現象，若只是在低溫下，聚乙烯醇只會產生膨潤的情形^[25]。

若殘留少許疏水性的醋酸基在聚乙烯醇分子鏈中時，因為具有較大側鏈，可以減少結晶性與氫鍵的形成，水分子也較容易滲入聚乙烯醇分子間，進而增加在水中的溶解度；部分水解型的聚乙烯醇，其中的醋酸基屬於疏水性的官能基，可以降低鄰近分子的氫鍵，所以部分水解型的聚乙烯醇，可以於常溫之下溶解在水中，此時溶解度會隨著醋酸基的含量增加而提高^[25]；但是當水解度低於 85% 時，因為其醋

酸基過多反而會阻礙聚乙烯醇於水中的溶解度。

2-2-1-4 黏度

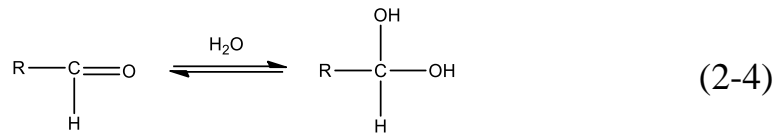
在相同聚乙烯醇濃度下，影響其黏度的主要因素和聚合度、水解度以及溶液溫度有關係，在相同的操作條件下，水解度提高會增加分子間羥基含量，也會增加聚乙烯醇與水分子間氫鍵的形成，而提高溶液的黏度；聚合度和濃度的提高會增加聚乙烯醇溶液分子與分子間的交互作用力，造成分子間相互纏繞的現象，而提高溶液的黏度；溫度上升會降低分子與分子間的交互作用力，以及高分子與水分子之間的氫鍵形成，而降低溶液的黏度^[29]。

2-2-2 化學性質

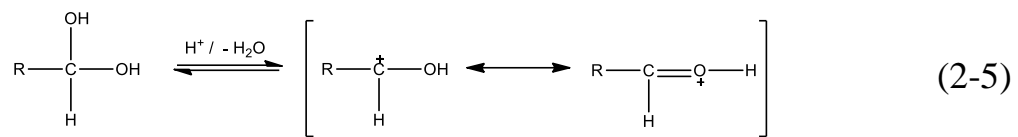
聚乙烯醇與低分子量的多元醇很相似，能與酸或酸酐反應生成酯，也能和醛或酮反應生成縮醛物，還可以環氧乙烷等反應生成醚，或是與二羥甲基素、二異氰酸鹽等發生交聯作用。然而商業化最主要的交聯方式為加入醛類(aldehyde)，進行縮醛化(acetalization)的反應，如聚乙烯醇縮甲醛(polyvinyl formal, PVF)與聚乙烯醇縮丁醛(polyvinyl butyral, PVB)等產品。

2-2-2-1 縮醛化反應^[30,31]

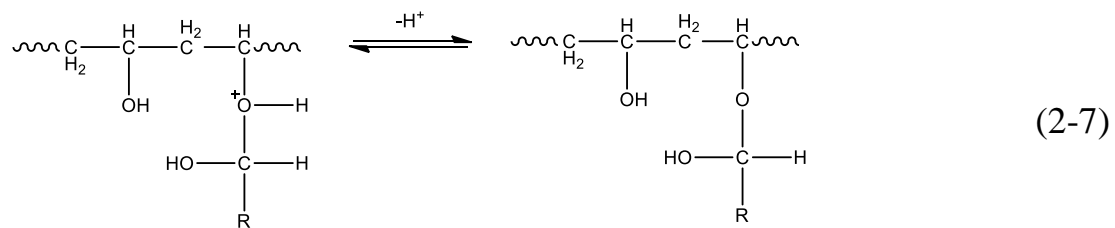
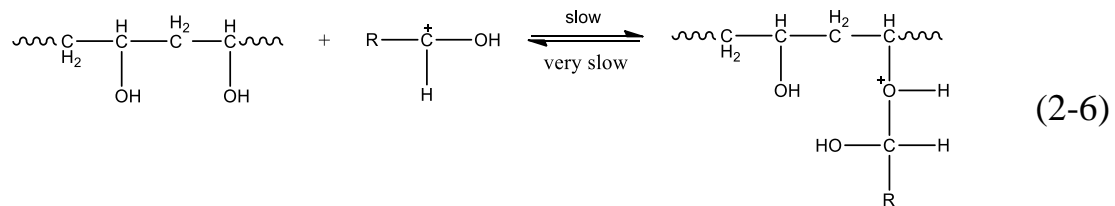
當醛類溶於水中時，會與水分子形成水合物(hydrate)，稱之醛類的水合狀態，化學反應方程式如下：



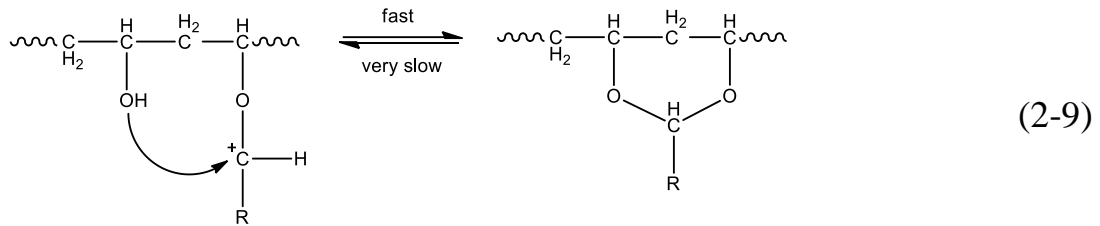
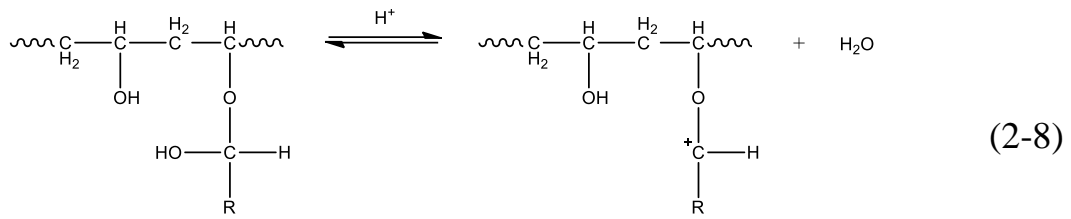
在加入酸之後，強酸會在水中解離出帶正電的質子(proton)，經由質子的攻擊以及脫水的步驟，可以產生醛類的共軛酸(conjugate acid)，化學反應方程式如下：



醛類的共軛酸與聚乙烯醇進行反應，會產生不穩定的半縮醛(hemiacetal)，化學反應方程式如下：



經由質子攻擊半縮醛的羥基之後，因為半縮醛的脫水而使得碳原子帶正電，所以會攻擊聚乙烯醇中鄰近的羥基，並且在脫氫之後形成環狀的縮醛結構，化學反應方程式如下：

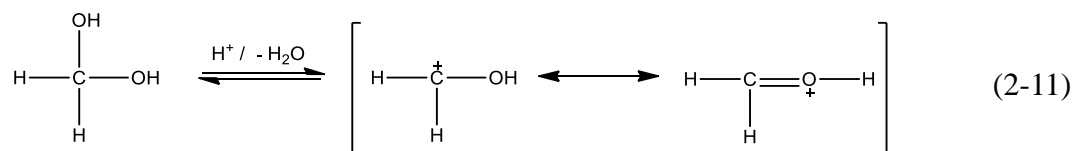


如同先前所提的聚乙醇縮醛機制，本研究選用完全水解型的聚乙醇進行縮醛反應。

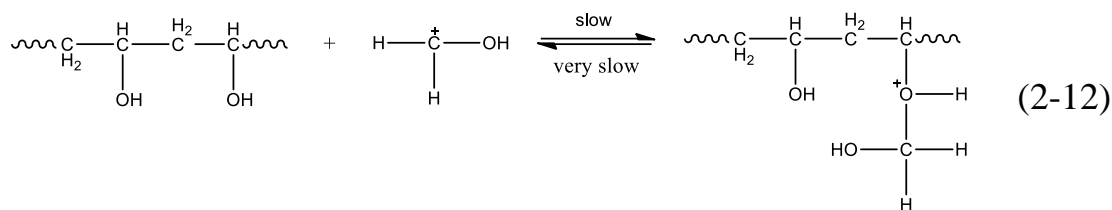
甲醛溶於水中時，會形成甲醛水合物，化學反應方程式如下：



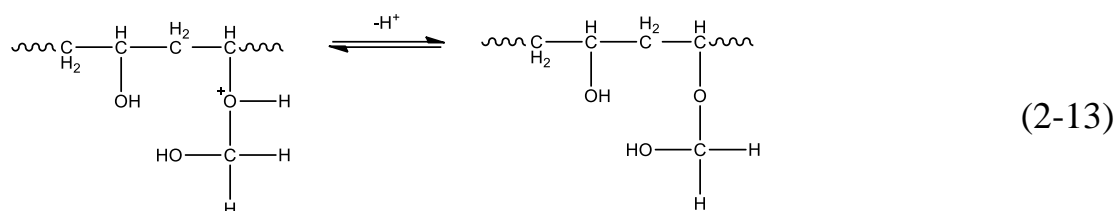
在加入酸之後，強酸會解離出帶正電的質子，經由質子的攻擊產生脫水，可以產生甲醛的共軛酸，化學反應方程式如下：



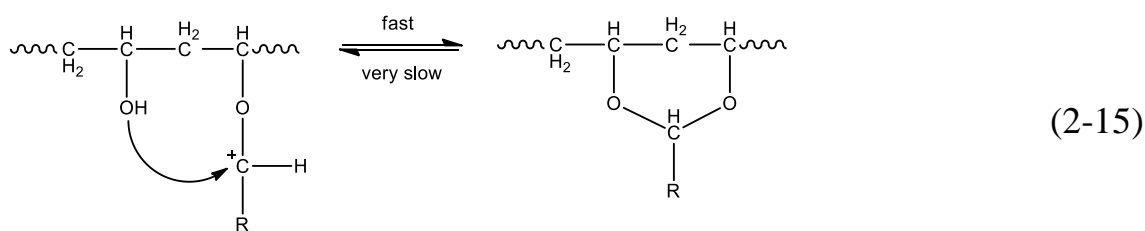
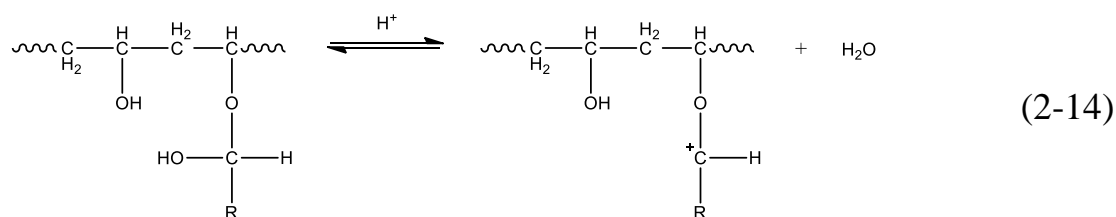
甲醛的共軛酸與聚乙醇進行反應，會產生不穩定的半縮醛，化學反應方程式如下：



半縮醛中的質子也會因帶正電的氧而離開，每個步驟都是可逆的。

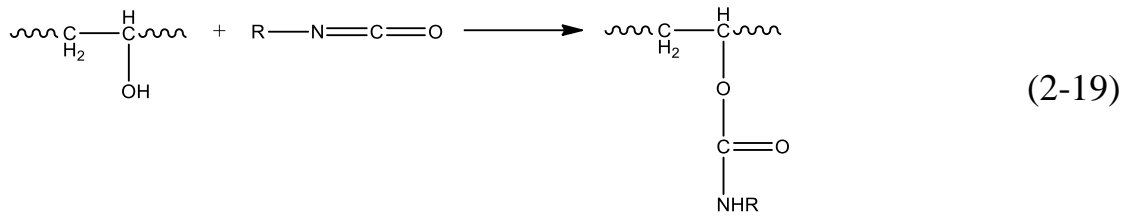


經由質子攻擊半縮醛的羥基之後，因為半縮醛的脫水而使得碳原子為多電子情況，所以會攻擊聚乙醇中鄰近的羥基，並且在脫氫之後形成環狀的縮醛結構，化學反應方程式如下：



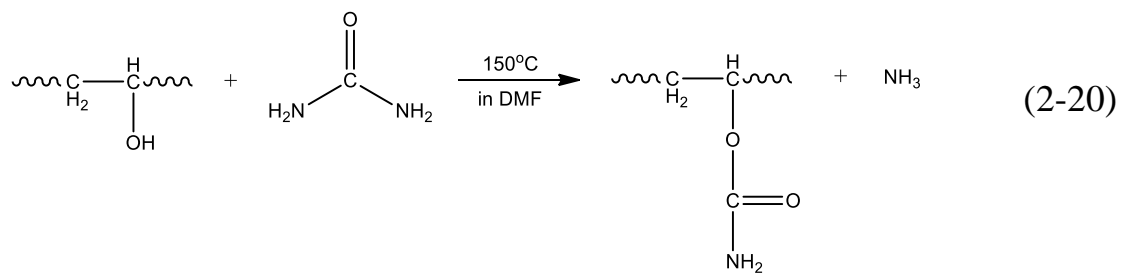
其中聚乙醇縮甲醛的反應機制中，因為聚乙醇溶液高子間纏繞現象，使得縮醛的方式有分子內的縮醛以及分子間的縮醛兩種，化學反應方程式如下：

(2-16)



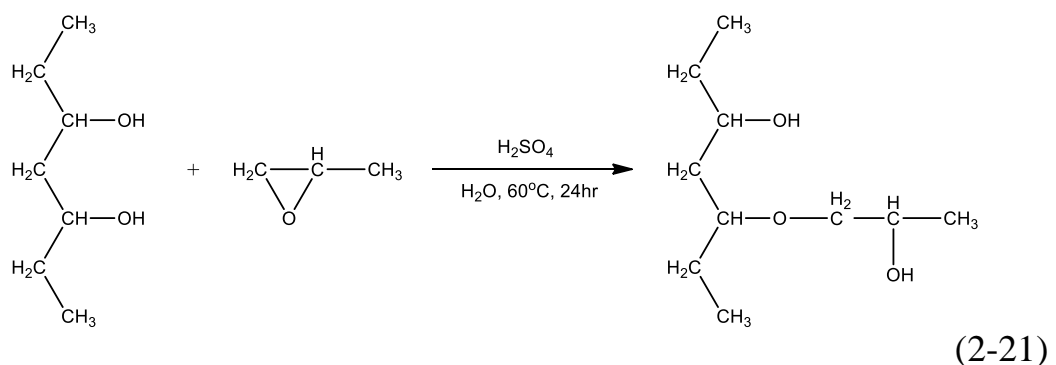
(3) 尿素(urea)

將聚乙烯醇溶於二甲基甲醯胺中，加入尿素之後，經由加熱會反應成為酯類的聚合物，化學反應方程式如下^[28]：

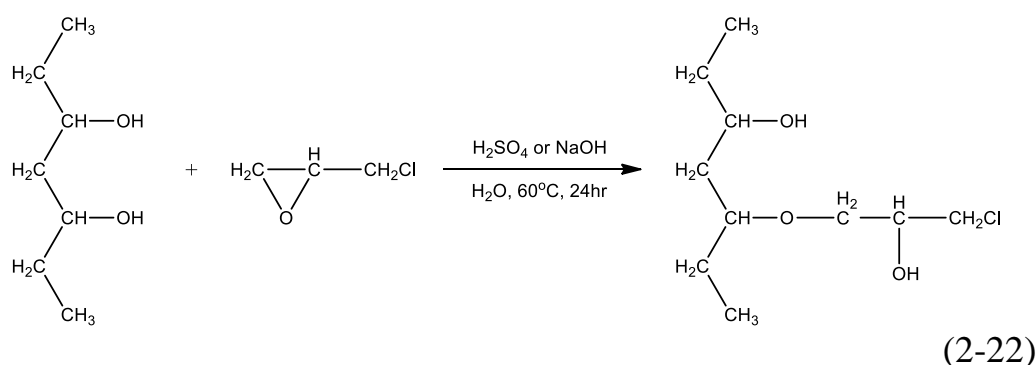


2-2-2-3 醚化反應

經由聚乙烯醇的羥基與環氧乙烷(ethylene oxide)、氯醋酸(chloroacetic acid)、環氧丙烷(propylene oxide)和環氧氯丙烷(epichlorohydrin)的醚化反應(etherification)，可以反應成為醚類的聚合物。以聚乙烯醇與環氧丙烷和環氧氯丙烷的反應機制為例，當聚乙烯醇與環氧丙烷反應，以硫酸為催化劑，反應方程式如下行機制：



若是加入氫氧化鈉為催化劑，化學反應方程式機制：



2-3 琥珀酸

琥珀酸學名為丁二酸，在 1546 年因德國科學家 Gerogious Agricola 從琥珀中分離發現而命名之。純淨的琥珀酸為無色晶體，無嗅味、有酸味、具可燃性，為一種二羧基四碳酸(C₄H₆O₄)，分子量為 118.09，能溶於水、乙醇、乙醚等溶劑。

2-3-1 琥珀酸之應用價值

在食品方面，琥珀酸可作為酸味劑、調味劑應用在飲料與糖食品，另外其鈉鹽也可用來改善豆醬、醬油等佐料的口味。在醫藥方面，琥珀酸用來合成鎮靜劑、pH 調節劑、 避孕藥、抗癌藥物、抗生素及維生素等。而在化學工業方面，用於生產染料、樹脂、工程塑料、酯類和農藥等；電鍍用的 pH 調節劑和助焊劑，錫膏的助焊酸；合成除鏽劑、去垢劑；還可用於潤滑劑、添加劑及彈性體紡織品中，在表面活性劑領域的應用尤為廣泛。

2-3-2 琥珀酸之生產

琥珀酸的生產方法主要分為化學合成法和生物發酵法兩大類，化學合成法對石化原料和電能消耗較大，同時會帶給環境較嚴重的污染，生物發酵法是利用微生物將可再生的生物質能源進行發酵，週期較長，對環境污染較小。

2-3-2-1 化學合成法

(1) 石蠟氧化法^[32]

石蠟在鈣、錳的催化下深度氧化，得到混合二元酸氧化石蠟，後者經過熱水蒸氣蒸餾，去除不穩定羥基油溶性酸和酯，琥珀酸會停留在水相中，乾燥後得到琥珀酸結晶。石蠟氧化法技術比較成熟，但收率和純度都不高，對石化原料消耗較大，污染較為嚴重。

(2) 催化加氫法^[32]

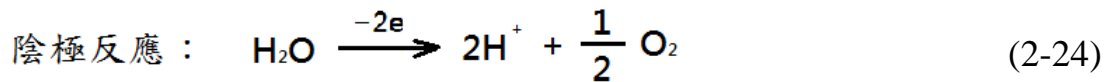
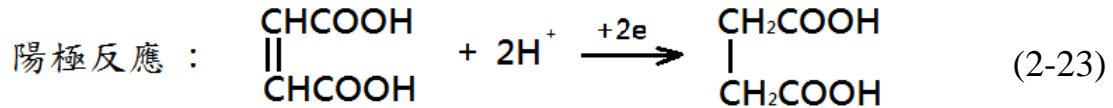
以順丁烯二酸或順丁烯二酸酐為原料，採用載有活性炭的鎳或貴金屬為催化劑，在 130°C ~ 140°C、2~30×10⁵Pa 條件下催化加氫得到。催化加氫法是目前世界上使用最廣泛的琥珀酸工業合成方法，其產率高，產物純度良好，無明顯副反應，但對操作條件要求比較嚴格，生產成本高，工序上也較複雜，生產中伴有重金屬和有機磷的污染。

(3) 電化學還原法

電化學還原法是一種較新穎的技術，以順丁烯二酸或順丁烯二酸

酞為原料，電解還原後得到琥珀酸，主要與電解槽和工作電極有關。

電解槽分有隔膜和無隔膜兩種，電極則有鉛、鉛合金、石墨、不銹鋼、銅、鈦、二氧化鈦等，其合成反應原理如下：



雖然對環境較無污染，但仍有電耗大、離子膜易破損、陽極消耗嚴重、製程及操作條件不佳等問題。

2-3-2-2 生物發酵法

琥珀酸為許多嚴格厭氧菌和兼性厭氧菌代謝的重要中間產物，而草食性反芻動物的瘤胃能預消化大分子糖類，其特殊微生態環境提供了充滿 CO_2 的環境的良好繁殖條件，尤其適合琥珀酸生成，因此大多數琥珀酸產生菌都是由反芻動物瘤胃中分離出。研究主要集中在大腸桿菌(*E. coli*)，曼海姆產琥珀酸菌(*mannheimia succiniciproduce*)，產琥珀酸厭氧螺菌(*anaerobiospirillutn succiniciproducens*)和產琥珀酸放線桿菌(*actinobacillus succinogenes*)，其中產琥珀酸放線桿菌能夠利用多種糖類進行發酵，並且可以耐受葡萄糖和琥珀酸的濃度分別高達 158g/L 和 104g/L ^[33]；該菌以其高產量、高耐受性等優勢，被認為最具發展前景的琥珀酸產生菌之一。

琥珀酸發酵生產的過程以葡萄糖為碳源，由圖 2-12 所表示的路

徑可以發現除了會產生琥珀酸外，在不同酶的作用下尚有甲酸、乙酸以及乳酸等副產物產生。菌株的篩選有助於提升琥珀酸的轉化率，在未篩選過的產琥珀酸放線桿菌情況下，其厭氧發酵產物中，琥珀酸/乙酸(w/w)比例約為 3.3 : 1^[34]。

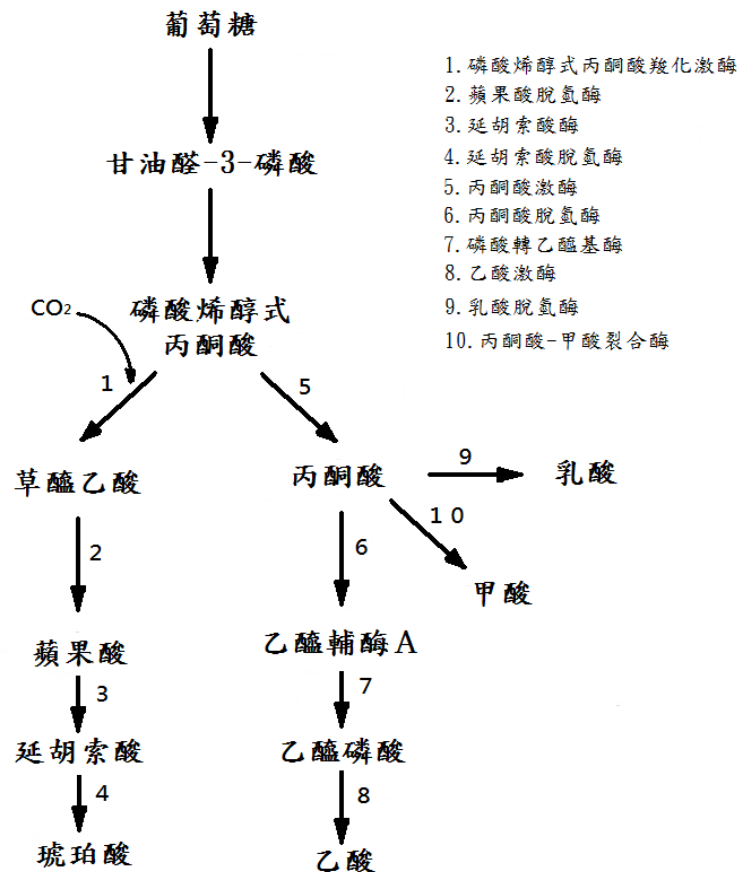


圖 2-12 產琥珀酸代謝路徑圖

2-3-3 琥珀酸之提取

液液萃取為提取琥珀酸較常見方法，此方法也已經有許多研究專利，而在文獻^[10]中證明三正辛胺為良好萃取劑，但三正辛胺毒性大，可能會影響琥珀酸的品質，而且溶劑的回收使用也存在脫除雜質的問題。再來是沉澱法，Dattarg^[35]等學者在發酵中加入了氫氧化鈣調節

pH 值，產生琥珀酸鈣沉澱，過濾後得到菌體、蛋白等不溶物和琥珀酸鈣沉澱的混合固體，這種方法雖然較簡單、節能，但沉澱物中混雜許多其他物質，不僅影響了琥珀酸的品質，而且在分離過程中加入的鈣鹽也無法再回收使用，造成了大量的浪費。另有一種回收方法是電滲透析法^[36]，發酵液的中和採用氫氧化鈉，生成的琥珀酸鈉經過具有離子選擇性的電滲透析膜，帶正電荷的膜允許琥珀酸離子通過，與電解水得到氫離子形成琥珀酸，最後蒸發後得到高純度產品，不過該提取方法在初期設備的投資和運行費用很高。

第三章 實驗材料與方法

本章節將介紹實驗中會使用到的藥品及設備，另外分別對聚乙烯醇縮甲醛薄膜的製作及液態薄膜的配製做解說，並對不同縮甲醛程度的聚乙烯醇薄膜做澎潤度測試，最後加上不同載體比例的液態薄膜做琥珀酸提取效率的測試，觀察其中變化。

3-1 實驗藥品

3-1-1 薄膜備製之藥品

(1) 聚乙烯醇 poly (vinyl alcohol)

供應廠商：長春石油化學公司 (Taiwan)

材料規格：BF05, 99.3wt%, DP:500, DH:98.5-99.2mol%

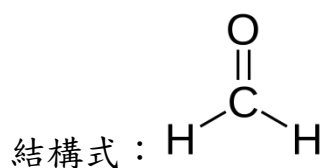
CAS No. : 9002-89-5

(2) 甲醛 (formaldehyde)

供應廠商：聯工化學廠有限公司 (Taiwan)

材料規格：88723，純度：24wt%

CAS No. : 50-0-0

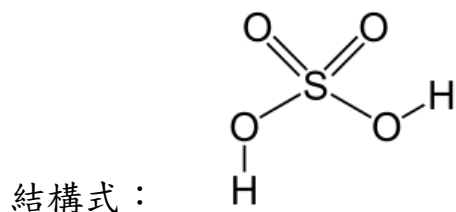


(3) 硫酸 (formaldehyde)

供應廠商：景明化工

規 格：EP 級(1 級)，純度：95%

CAS No. : 7664-93-9



3-1-2 液態膜備製之藥品

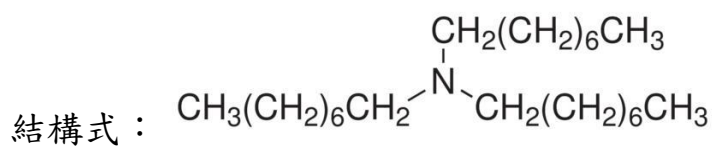
(1) 三正辛胺 (trioctylamine, TOA)

供應廠商：景明化工

規 格：I0362，純度：>98.2%

CAS No. : 1116-76-3

分 子 量：355.8g/mole



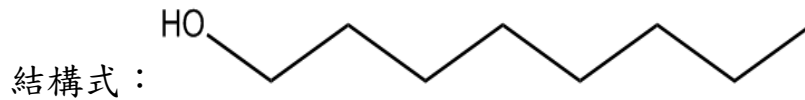
(2) 正辛醇 (octanol)

供應廠商：友和貿易股份有限公司

型 號：JT-9085-01

CAS No. : 111-87-5

分 子 量：130.23g/mole



3-1-3 進料相及滴定液備製之藥品

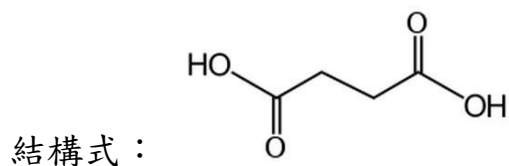
(1) 琥珀酸 (succinic acid)

供應廠商：景明化工

規 格：1968，純度：99%

CAS No. : 110-15-6

分 子 量：118.09g/mole



(2) 氫氧化鈉 (sodium hydroxide)

供應廠商：景明化工

規 格：221465，純度： $\geq 97.0\%$

CAS No. : 1310-73-2

分 子 量：39.997 g/mole

(3) 鄰苯二甲酸氫鉀 (potassium hydrogen phthalate)

供應廠商：景明化工

規 格：JT-2958-00，純度：99.99%

CAS No. : 877-24-7

分 子 量：204.2212 g/mole

3-2 實驗儀器

(1) 熱風循環烘箱

製造廠商：Risen

型號：Serial No.0261

(2) 真空烘箱

製造廠商：CHANNEL

型號：VO30

(3) 磁石加熱攪拌器

製造廠商：CORNING

型號：PC-420

(4) 數位式電動攪拌機

製造廠商：IKA (Germany)

型號：RW 20 digital

(5) 恆溫循環水槽

製造廠商：FIRSTEK

型號：B401L

(6) 厚度計

製造廠商：GOTECH

型號：GT-313-A

測定範圍：0.01~10 mm

(7) 滴定管

製造廠商：Witeg

型 號：AG3012103，AS 級

測定範圍：0.02~10 mL

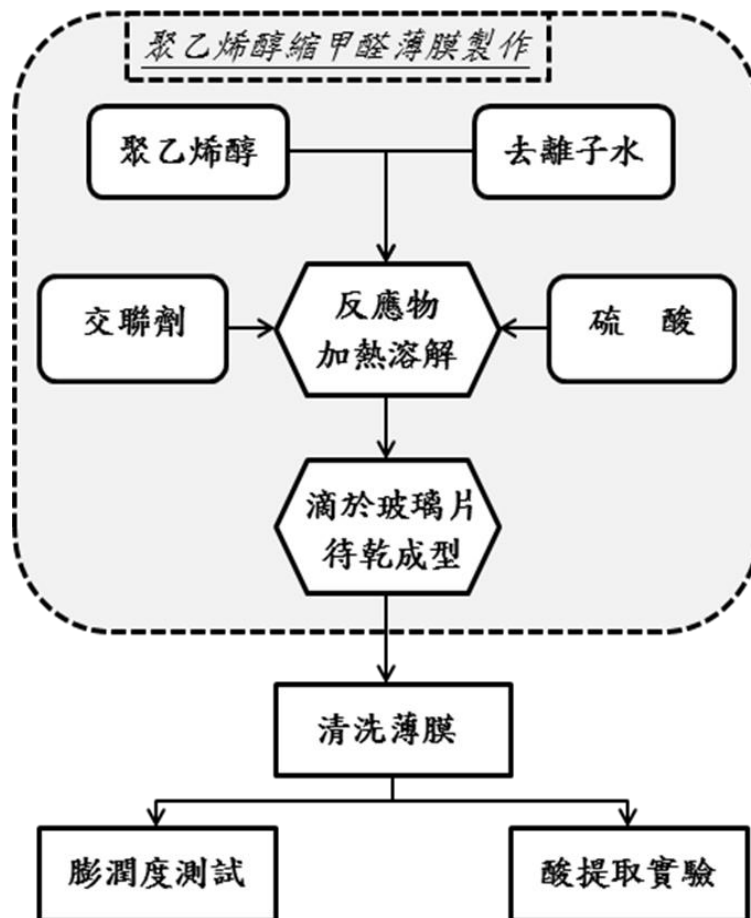
(8) 琥珀酸提取實驗反應盒

製造廠商：大東壓克力材料

規 格：90mm × 50mm × 95mm，5mm 板厚

3-3 實驗架構

本研究大致分成兩個部分，第一部分為聚乙烯醇縮甲醛薄膜的製作及其相關測試，第二部分為製作完成的聚乙烯醇縮甲醛薄膜清洗過後注入液態薄膜進行琥珀酸提取實驗。



3-4 實驗步驟

3-4-1 配製硫酸

在本研究中所使用的硫酸濃度則為 13wt%，因此需要將購入濃硫酸預先進行稀釋，而配製的方法如下：

- (1) 使用 200mL 的量筒，量取 180mL 的去離子水，置於 250mL 的血清瓶中備用。
- (2) 使用 50mL 的量筒，量取 20mL 的濃硫酸，緩慢加入步驟一的血清瓶中。
- (3) 當步驟二完成之後，將血清瓶靜置並自然冷卻至室溫。
- (4) 當步驟三完成之後，靜置一天。
- (5) 當步驟四完成之後，即可得到濃度 13wt% 的硫酸。

3-4-2 甲醛為交聯劑備製縮醛薄膜

本研究使用聚合度為 500 且完全水解型的聚乙烯醇作為反應物製作成濃度為 15wt% 的 PVA 水溶液，再將之混合甲醛溶液與硫酸進行縮醛反應，實驗方法如下所示：

- (1) 開啟恆溫循環水槽，將其預熱，溫度控制在 40°C。
- (2) 使用電子天秤，秤取 15 克聚乙烯醇固體粉末，置於雙層玻璃水浴槽中備用。
- (3) 使用 100ml 燒杯，量取扣除甲醛溶液及硫酸質量之去離子

水，加入雙層玻璃水浴槽中與聚乙烯醇固體粉末混合，最後目的為配製 15wt% 之聚乙烯醇縮甲醛溶液。

- (4) 將數位式電動攪拌機的轉速設定為 250rpm，攪拌步驟 3 的反應物。
- (5) 將恆溫循環水槽連接雙層玻璃水浴槽，並將溫度設定於 90°C。
- (6) 待聚乙烯醇固體粉末完全溶解，得到聚乙烯醇溶液，再將恆溫水槽溫度調整至 50°C，使聚乙烯醇溶液自然降溫至 50°C。
- (7) 使用 10ml 量筒，量取設定毫升量甲醛溶液，加入雙層玻璃水浴槽中，與聚乙烯醇溶液混合，攪拌時間為 10 分鐘。
- (8) 使用 10ml 量筒，量取 2ml 的 13wt% 硫酸溶液加入步驟 7 所得之聚乙烯醇溶液中均勻混合，攪拌時間設定為 1 分鐘，得到聚乙烯醇縮甲醛溶液。
- (9) 將雙層玻璃水浴槽中的聚乙烯醇縮甲醛溶液透過濾網倒入 250mL 燒杯中，再放進已預熱至 50°C 之真空烘箱，抽除氣泡。
- (10) 於電子天平秤取數克聚乙烯醇縮甲醛溶液，以塑膠滴管將其均勻滴滿在 15cm × 15cm 玻璃片上。
- (11) 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。薄膜厚度為 $150\mu\text{m}\pm 10\mu\text{m}$ 。

3-4-3 琥珀酸提取實驗

3-4-3-1 液態薄膜液製備

- (1) 將 20mL 樣本瓶置於電子天平上，並將讀數歸零，秤取 15.68 克正辛醇於樣本瓶內。
- (2) 再使電子天平讀數歸零，在原樣本瓶中秤取 0.32 克三正辛胺。
- (3) 放入小磁石，於磁石加熱攪拌器上 10 分鐘，混合均勻，完成 2wt% 之液態薄膜溶液。
- (4) 照此方法製備 4wt%、6wt%、8wt%、10wt% 之液態薄膜溶液。

3-4-3-2 滴定液製備與標定

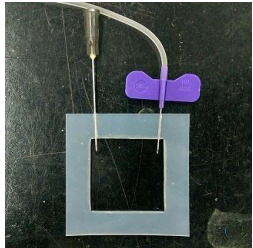
- (1) 將 250mL 燒杯置於電子天平上並將其讀數歸零，秤取 4 克氫氧化鈉於燒杯內。
- (2) 再加入 200mL 去離子水於燒杯，放至磁石加熱攪拌器攪拌，使氫氧化鈉溶解。
- (3) 再將步驟 2 之溶液倒入 1000mL 的定量瓶，再以去離子水稀釋至標線，上下翻轉使其混合均勻，存放於塑膠瓶中。
- (4) 於電子天平秤量 0.51 克的鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)，以適量去離子水溶解，再將此溶液倒入 25mL 的定量瓶，再加入去離子水稀釋至標線，上下翻轉使其混合均勻。

- (5) 取用適量步驟 3 之溶液，以其充分潤洗滴定管並排出活栓開關內的空氣。
- (6) 取 5mL 步驟 4 之溶液到錐形瓶內，加入兩滴酚酞指示劑，以步驟 3 之氫氧化鈉溶液滴定，完成以鄰苯二甲酸氫鉀標定氫氧化鈉溶液之步驟。

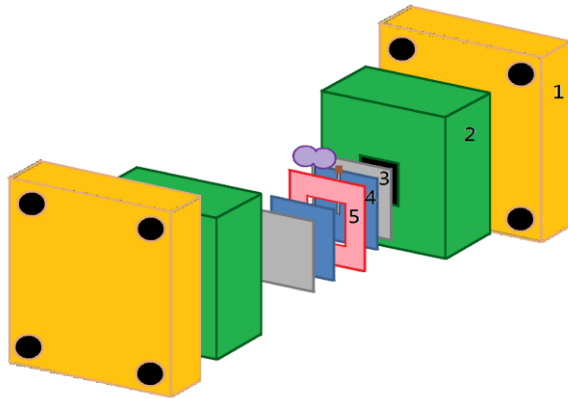
3-4-3-3 琥珀酸提取實驗反應盒

本酸提取裝置為兩個無加蓋容量為 300mL 之壓克力盒，將該條件聚乙烯醇縮甲醛薄膜及液態薄膜置於盒子之間，在兩個盒子外施加壓力使其緊密結合，以批次進料操作；進料槽中為 250mL 該濃度之琥珀酸溶液，剝離槽為 250mL 之去離子水，藉濃度差作驅動力，3cm×3cm 正方形孔為酸提取面積。

3-4-3-4 實驗操作

- (1) 將聚乙烯醇縮甲醛薄膜裁剪為 5cm×5cm 正方形，以大量清水沖洗，除去未反應物也使其充分膨潤。
- (2) 在該厚度之矽膠墊片上剪取 5cm×5cm 方形，在其中間開一個 3cm×3cm 方形孔，將頭皮針與針頭自矽膠墊片側邊插入至方孔。
- (3) 先將其一反應盒方孔朝上放置於木板上，再將細目鐵網放置

在盒子方孔上，在依序疊上聚乙烯醇縮甲醛薄膜、矽膠墊片、
聚乙烯醇縮甲醛薄膜、細目鐵網，再方孔朝下蓋上另一個盒
子，最後放上木板並將四個角落的螺絲鎖緊，對反應盒加壓。



1.鑽孔木板 2.酸提取實驗反應盒 3.細目鐵網
4.聚乙烯醇縮甲醛薄膜 5.矽膠墊片與針頭與頭皮針

圖 3-1 琥珀酸提取實驗組合示意圖



圖 3-2 琥珀酸提取實驗裝置

(4) 將步驟 3 之裝置擺正放置於磁石加熱攪拌器上，以針筒透過
針頭將聚乙烯醇縮甲醛薄膜與矽膠墊片方孔中的空氣抽掉，

再取另一個針筒將該條件之液態膜透過頭皮針填充於矽膠墊片方孔中。

- (5) 先行調配該濃度條件之琥珀酸溶液，與去離子水同時分別倒入兩個反應盒中，放入磁石，設定磁石加熱攪拌器為 60rpm，蓋上矽膠片於反應盒上方開口以防止溶液隨時間蒸散。
- (6) 間隔一個小時，以玻璃移液吸管於進料相、剝離相各取 5mL 溶液於錐形瓶中，進行滴定，紀錄其濃度變化。

在琥珀酸提取實驗中所得到的數據經由以下的方法計算；琥珀酸為二元縮酸，因此以氫氧化鈉溶液滴定琥珀酸溶液時，需在使用氫氧化鈉溶液滴定使用的體積乘以其莫耳濃度後除以2，才為當前琥珀酸正確的莫耳濃度，如下式(a)。

將得到的琥珀酸莫耳濃度乘以其取樣體積0.005公升再乘以其分子量，即為5毫升取樣中含有的琥珀酸公克數。將250毫升之實驗溶液以每5毫升為一份，每一小時取樣便自實驗溶液中扣除一份，將5毫升取樣中琥珀酸公克數依序乘上扣除取樣體積後的實驗溶液體積，即為五小時期間每個小時實驗溶液中所含琥珀酸克數如下式 (b)表示。

最後平均總通量運算方法則是將五個小時累積的琥珀酸克數平均除以5，再除以流通面積0.0009平方公尺，得到每小時每平方公尺通過的琥珀酸克數如下式 (c)。

- (a)琥珀酸濃度×琥珀酸體積 = (氫氧化鈉濃度×氫氧化鈉體積) ÷2
(b)琥珀酸公克數×(50、49、48、47、46) = 實驗溶液所含琥珀酸克數
(c)五小時後累積之琥珀酸克數 ÷ 5 ÷ 0.0009 = 平均總通量

3-4-4 膨潤度測試

分別將不同條件製得之聚乙烯醇薄膜置於真空烘箱 100°C 乾燥三小時後取出秤重得 W_d 。

將薄膜放入去離子水中 24 小時，再取出薄膜以濾紙將其表面吸乾，接著迅速移至電子天平秤重，在 30 秒後讀取第一個讀數，之後每隔 5 秒記錄一次讀數，約取 7 點後外插到時間為零得 W_s 。每個實驗做三次取平均值。

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_s 為聚乙烯醇薄膜吸濕後重； W_d 為聚乙烯醇薄膜絕乾重。

第四章 結果與討論

本章首先對聚乙烯醇縮甲醛薄膜在不同甲醛添加量下表表現的性質的結果做討論，接著敘述在液態薄膜不同載體濃度下對琥珀酸的提取效果，最後說明將聚乙烯醇縮甲醛薄膜以及液態薄膜結合後，執行琥珀酸提取的結果。

4-1 聚乙醇縮甲醛薄膜

4-1-1 聚乙烯醇縮甲醛薄膜之製作

本研究使用24wt%的甲醛溶液來製作聚乙烯醇縮甲醛薄膜，經由式4-1計算出；15克聚乙烯醇要完全與甲醛反應的話需要21.3克的甲醛溶液；不過若是聚乙烯醇完全形成縮甲醛結構，預計將不利於後續的琥珀酸提取實驗，於是本研究決定將使用甲醛溶液0g、5g、10g、15g及20g等組距進行接下來的實驗。

$$\frac{W_{PVA}}{W_{\text{甲醛}}} = \frac{1/(44 \times 2)}{\frac{1/30}{\text{(分子量)}}} \times \frac{100}{\frac{24}{\text{(百分比)}}} = \frac{1.136}{0.8} = 1.42 \quad (4-1)$$

$$W_{PVA} = 1.42W_{\text{甲醛}} \Rightarrow 15\text{克PVA} : 21.3\text{克甲醛}$$

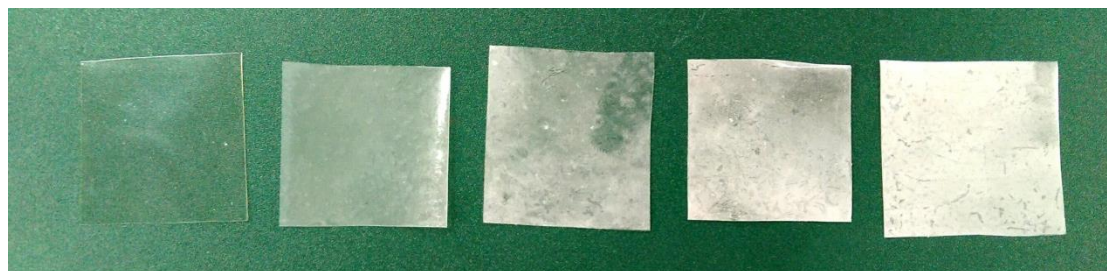


圖4-1 聚乙烯醇薄膜外觀樣貌

如圖4-1顯示，由左至右分別為0g、5g、10g、15g以及20g的24% 甲醛溶液添加量製成之薄膜；在乾燥後的薄膜，外觀上能粗略區分出不同甲醛使用量所造成的差異；薄膜的不透明程度隨著甲醛添加量提高而增加，薄膜觸感也由硬脆轉為柔韌。本研究在製作時經由固定單位面積質量之聚乙烯醇縮甲醛溶液來控制聚乙烯醇縮甲醛薄膜的厚度。在溶液披覆於玻璃片後，待水蒸發的過程中薄膜會自四周開始捲曲擠壓如圖4-2，使得未乾燥的溶液往中間聚集，造成薄膜厚度不均，甚至破裂；高分子薄膜在乾燥過程中，薄膜體積內會產生結晶、交聯、相分離、溶劑揮發等現象，進而造成薄膜體積的收縮，原本應該均勻收縮的薄膜卻因為薄膜與玻璃基材的黏著力妨礙了薄膜原本收縮，這種黏著力與薄膜體積收縮相抗衡就是高分子薄膜內應力的來源。薄膜捲曲的程度與總應力的大小呈正相關，當總應力越大其捲曲程度也越大，而因為總應力跟薄膜厚度是成正比的，所以越厚的乾膜會產生越大程度的捲曲。

另外，製做薄膜時所使用的基材也會對薄膜捲曲程度有一定程度影響，基材本身強度必須要能抗衡薄膜捲曲時所產生的向上應力，避免薄膜捲曲時帶動基材一起捲曲，失去基材對薄膜塑形的功能，所以，基材厚度越厚時其抗應變能力也越大，而這個力量會降低薄膜發

生捲曲時的應力，也就是說使用越厚的基材來製做薄膜，薄膜捲曲的程度會越低。

聚乙烯醇是水溶性的，所以環境中的水氣對成膜的影響相當大；當環境濕度越高時，水氣蒸發速率會降低、乾燥時間變長，使得捲曲程度降低；然而持續給予一個高濕度的環境，反而會無法成膜，或是溶液自玻璃片上溢散下來。反覆嘗試後發現，以厚紙盒加蓋於待乾之披覆聚乙烯醇縮甲醛的玻璃片上，並放上重物以防空氣自厚紙盒與玻璃間之縫隙滲入，如此使厚紙盒內成密閉環境之後，再利用厚紙盒適當吸收水氣與透水氣的能力，約72小時後可得到平整厚度之聚乙烯醇縮甲醛薄膜。



圖4-2 聚乙烯醇縮甲醛薄膜乾燥過程中發生捲曲現象

薄膜的厚度對薄膜性質和應用都有重要意義，薄膜厚度如果太薄，則強度低，局部容易形成缺陷，使用壽命短，而薄膜若是太厚，阻力大，操作壓力高，能耗也較大，在薄膜形成的過程中也容易發生捲曲的問題。所以，對於膜分離體系的整體可行性來說，適中的膜厚

是必要的。在本研究使用上述的薄膜工藝可製得乾燥狀態下的膜厚為200 μm 、150 μm 、100 μm 以及75 μm 的薄膜，但75 μm 的薄膜在水洗膨潤過程中即破裂，因此，僅將前3種厚度之薄膜進行琥珀酸提取實驗做比較。

乾膜厚度在200 μm 且尚未加入甲醛的情況下，薄膜在乾燥的過程中容易發生捲曲現象，且此現象隨著甲醛的添加提升而加劇；而乾膜厚度來到150 μm 時，甲醛添加量直到20克也沒有發生捲曲現象，且經過水洗膨潤後再進行琥珀酸提取實驗時，薄膜不會破碎，在連續5個小時的實驗操作後也未發現有液態薄膜滲漏的情況，甚至經過72小時後薄膜也未有損壞；當薄膜厚度降到100 μm ，進行琥珀酸提取實驗大約在第3、4小時，有時候液態薄膜會滲出。

4-1-2 聚乙烯醇縮甲醛之催化劑添加

在聚乙烯醇縮甲醛薄膜備製過程中，較難掌握的就是整體縮合的均勻度。硫酸在聚乙烯醇縮甲醛薄膜合成中是起催化作用的，原則上催化劑對整體反應並不會造成影響，所以本研究嘗試改變硫酸的加入量及提升其濃度，使整體溶液環境更快反應，目的是想讓加入的甲醛能更快速且確實完全與聚乙烯醇反應。

實驗結果發現：維持催化劑濃度在13wt%而添加量分別增加至10 ml及20ml所備製出來的聚乙烯縮甲醛薄膜與原本的聚乙烯縮甲醛薄

膜有很大差異；當進行清洗的步驟時，發現聚乙烯縮甲醛薄膜溶於水中後留下部分塊狀物，輕捏便破碎，無法進行接下來的琥珀酸提取實驗；而增加催化劑濃度分別為25wt%與50wt%且維持原添加量2ml所製作的薄膜除了在清洗中會溶解外，表面變得容易沾黏且略為黃化。有此現象的原因是：當聚乙烯縮甲醛溶液的酸度太低，縮合反應速度太慢，致使製得的聚乙烯縮甲醛薄膜無法達到預計的交聯度；聚乙烯縮甲醛溶液酸度太高，反應過於激烈，容易形成鏈段間的縮醛而得果凍狀凝膠；而在硫酸濃度較高時，硫酸至已經無法有效的電離，就會有硫酸以分子形式存在，在此狀態下氧化性會表現在+6價的S上，比起能完全電離成 H^+ 和 SO_4^{2-} 的稀硫酸氧化性強很多，進而造成薄膜黃化及結構脆弱。

4-1-3 聚乙烯醇縮甲醛薄膜掃描式電子顯微鏡觀察

為了確認聚乙烯醇薄膜在縮醛反應前後在結構上是否有所改變亦或有孔洞產生，基於要更容易能辨別出其差異，本研究選擇添加20克甲醛架橋聚乙烯醇縮甲醛薄膜以及未經縮醛反應的純聚乙烯醇薄膜兩個極端比例來做對照，並以掃描式電子顯微鏡(SEM)對其表面及斷面進行觀察。

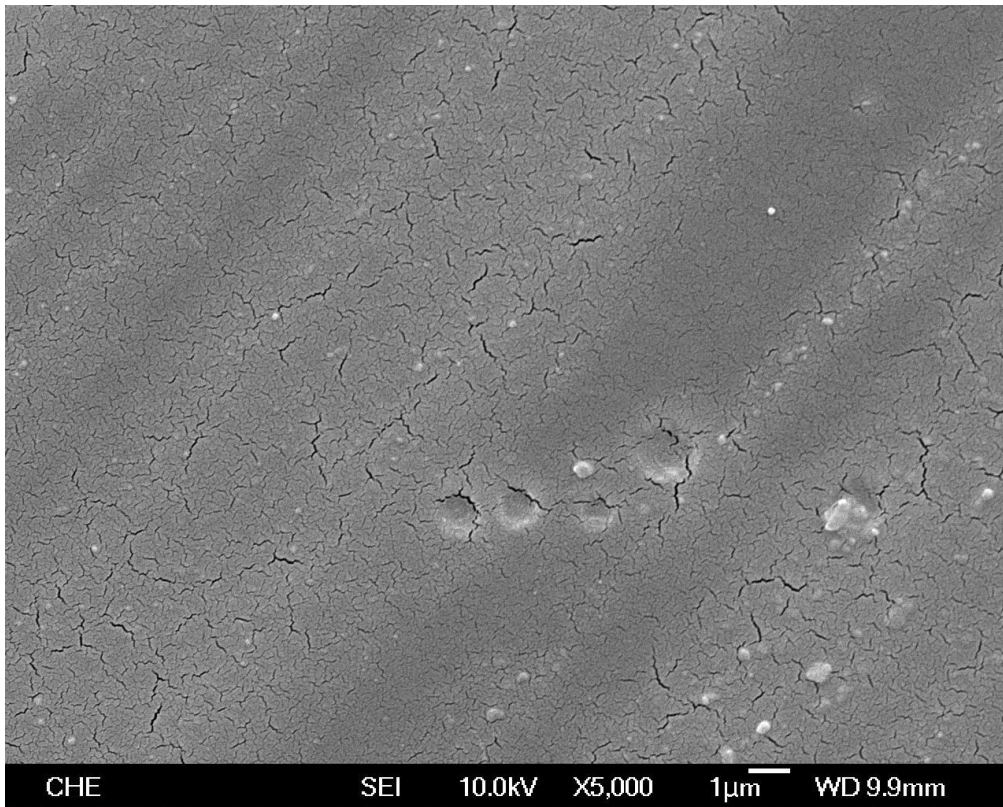


圖4-3純聚乙稀醇薄膜表面(5000X)

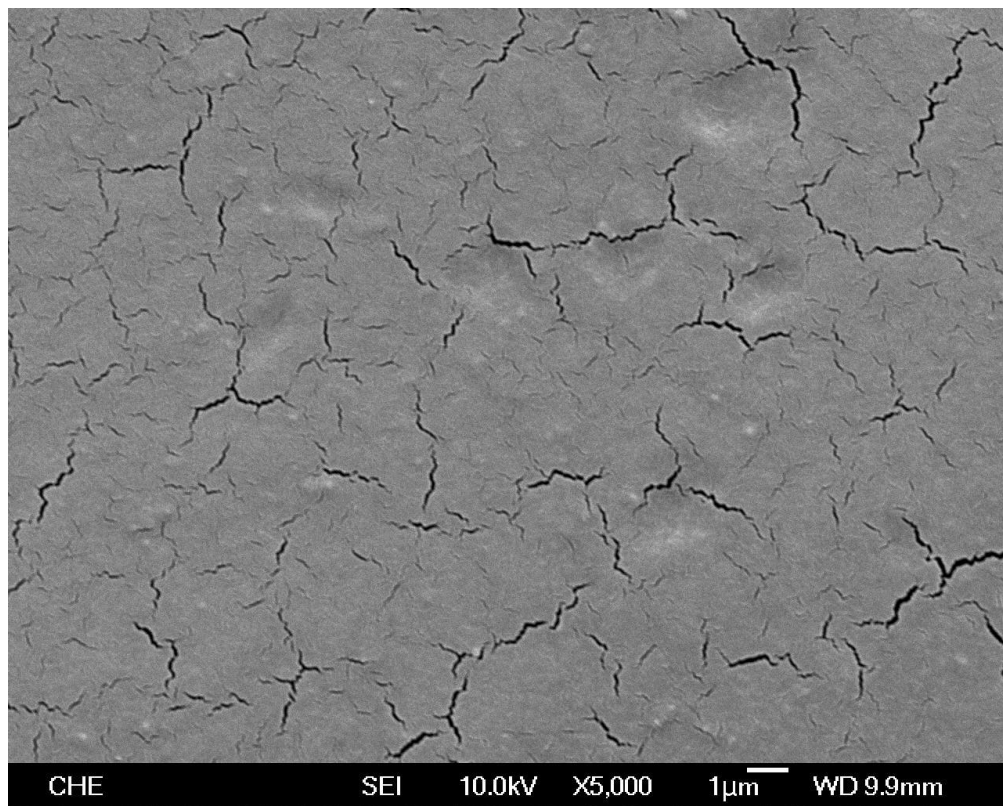


圖4-4甲醛添加量20克之聚乙稀醇縮甲醛薄膜表面(5000X)

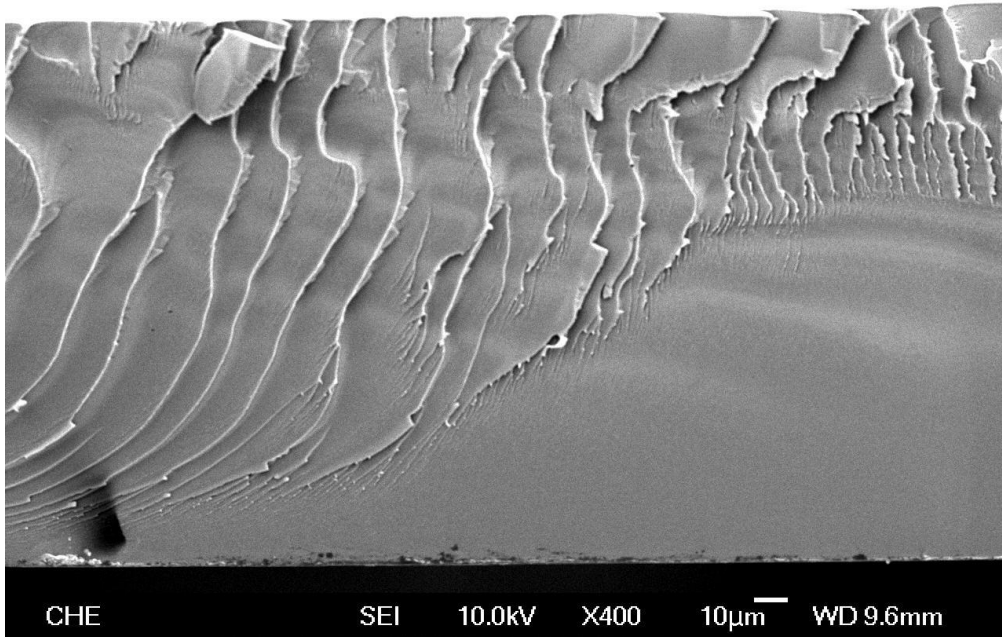


圖4-5純聚乙炔醇薄斷面(400X)

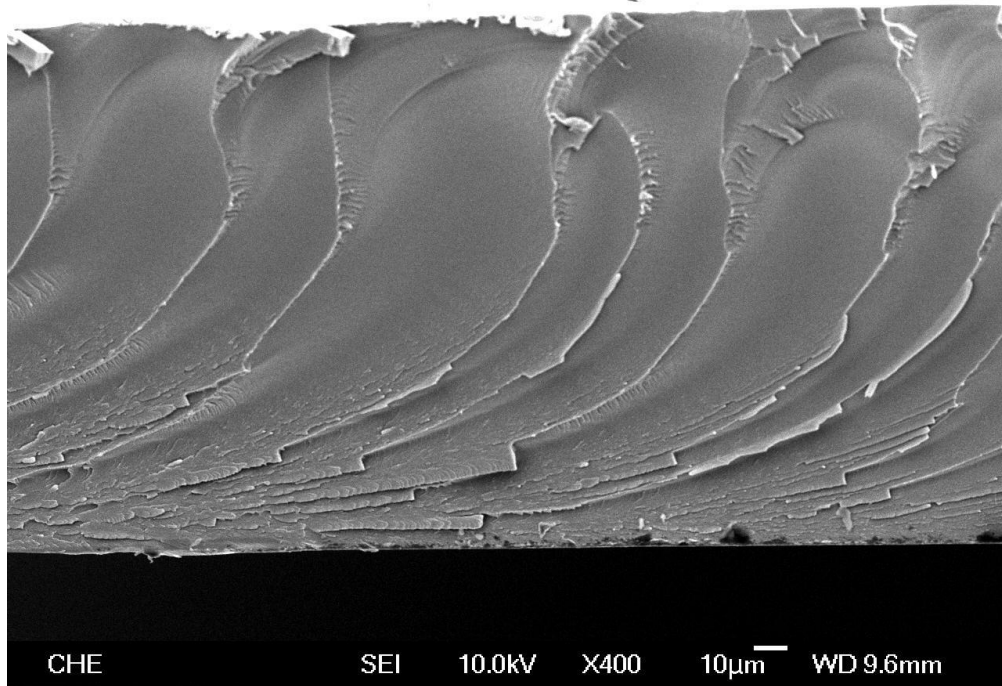


圖4-6甲醛添加量20克之聚乙炔醇縮甲醛薄膜斷面(400X)

圖4-3與圖4-4分別是純聚乙烯醇薄膜及縮醛後的聚乙烯醇薄膜在相同放大倍率下來觀察其表面，發現表面上有均勻裂紋分佈，推測為鍍白金時所產生的，在表面上也未發現孔洞且整體尚屬平整，而圖4-5及圖4-6的斷面，在其他部分為均勻平滑，無其他物質，並未發現在縮醛反應過程中，由於交聯速度大於水揮發速度下，水離開時所造成的孔洞。透過SEM觀察來比較縮醛後的聚乙烯醇薄膜以及純聚乙烯醇薄膜，尚未發現結構上有明顯的改變；薄膜在SEM觀察下有放大倍率的現制，因薄膜無法承受電子束溫度，在放大倍率的同時薄膜會有微融的情況，導致影像模糊無法觀察。

4-1-4 聚乙烯醇縮甲醛薄膜膨潤度測試

表4-1是對各條件的聚乙烯醇縮甲醛薄膜在室溫下浸泡去離子水24小時後，經秤重取得之膨潤度結果。從表可以發現，隨著甲醛添加量上升，薄膜的膨潤度是下降的，這與聚乙烯醇薄膜的交聯度有很大的關係；一般而言，吸水高分子的交聯度越高，各分子鏈所形成的三度空間網狀結構越緊密，因此分子結構空隙變小，吸住並保有水分的能力也因而降低。

表4-1 聚乙烯醇縮甲醛薄膜膨潤度

甲醛添加量	膨潤度
0g	500wt%
5g	401wt%
10g	378wt%
15g	282wt%
20g	262wt%

吸水性高分子的膨潤而不溶解的現象一般認為主要是依賴高分子鏈中的交聯或糾纏結構，如本研究所使用的聚乙烯醇交聯體，在吸水前呈緊密的固體狀態，它的高分子長鏈相互纏繞捲曲，鏈與鏈間形成立體網格狀的交聯結構，遇水後，交聯體上含有許多極性基團羥基，羥基與水有著相似性質，與水可形成氫鍵，水的填入便將高分子鏈充分擴展，就像是打開一個大網袋，立體網格擴大許多倍，而網格中飽含吸入的水，這樣的特點剛好符合本研究希望支撐支架與水相能親合的目的。

4-1-5 聚乙烯醇縮甲醛薄膜造孔

最直接能夠影響薄膜通量的因素不外乎是薄膜厚度以及孔洞的大小與數目。在前部分SEM的觀察下，發現聚乙烯醇薄膜在縮醛反應中沒有產生相分離現象也沒有形成孔洞。為了製造孔洞，本研究選擇在聚乙烯醇溶液中填充其他的高分子材料粉末，滴在玻璃片上自然陰乾成膜後再以特定溶劑將高分子顆粒溶解，薄膜上留有高分子顆粒原

本鑲嵌的位置，進而達到製造孔洞之目的。本研究高分子顆粒選擇使用聚苯乙烯(Polystyrene, PS)，溶劑則使用乙酸乙酯(ethyl ethanoate, EA)，PS顆粒易溶於EA，而聚乙烯醇則不溶於EA，此性質剛好符合實驗目的；PS顆粒碾碎後過篩選出0.2 mm的粉末，其用意是希望藉由高過薄膜厚度的粉末造出直通的孔洞，粉末粒徑過小反而會變成薄膜雜質埋入薄膜則會破壞薄膜，PS粉末添加量為聚乙烯醇溶液的5 wt%，在加入催化劑硫酸前分次倒入PS粉末並攪拌均勻，在依前部分實驗步驟一般滴於玻璃片上待乾成膜，不同的是要先將乾燥的薄膜浸泡於0.2M琥珀酸溶液20分鐘，目的是要適當去除包覆PS粉末表層的聚乙烯醇薄膜，使在浸泡EA時能夠讓PS粉末與EA接觸，可以溶出。如此做出的孔洞尺寸應該在0.2 mm左右，但因為聚乙烯醇於水中會膨潤，薄膜水洗完全膨潤後孔徑會遠小於0.2 mm；不過在後續的琥珀酸提取實驗中，多孔聚乙烯醇薄膜在操作上常發生破裂膜液外漏的情況，推估是聚乙烯醇薄膜的結構因孔洞而不夠緻密，實驗中磁石對溶液的擾動造成破壞，因此未來的討論都將以無孔聚乙烯醇薄膜為對象。

4-2 液態薄膜測試

為了初步了解液態膜的組成與琥珀酸提取率的關係，本研究參考文獻^[11]中的實驗方法作以下測試：液態薄膜之組成以正辛醇為主而

載體TOA濃度分別為6wt%、8wt%與10wt%等三種；而琥珀酸溶液則是配製0.2M、0.3M、0.4M以及0.5M四種濃度；將各組不同TOA濃度之液態薄膜液體與不同濃度的琥珀酸溶液各取10mL加入一個20mL樣品瓶內，兩液體於樣品瓶內分出上下兩層，以磁石於下層琥珀酸溶液內攪拌兩個小時後取下層琥珀酸水溶液以氫氧化鈉溶液滴定獲得琥珀酸溶液濃度，再將原本配製之琥珀酸溶液濃度扣除滴定值，藉此計算出琥珀酸被提取到液態薄膜的數量。

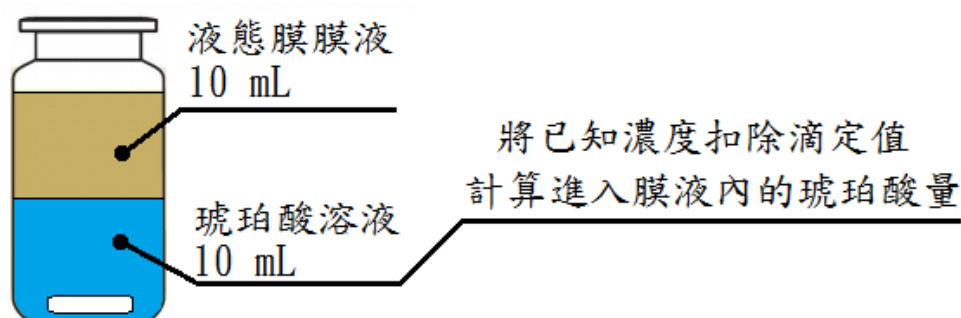


圖4-7液態薄膜測試示意圖

從表4-2以固定各琥珀酸溶液初始濃度的觀點來看，隨著琥珀酸初始濃度增加，液態膜液的琥珀酸提取量也隨之增加。此外，隨著載體TOA濃度的增加，液態膜液對琥珀酸提取量也會增加；當液態薄膜載體TOA濃度從6wt%提升至8wt%時，液態薄膜對琥珀酸提取的增加率升幅度較大，而TOA濃度自8wt%到10wt%時，液態薄膜對琥珀酸提取增加率就趨緩了。由於載體TOA為較昂貴之藥品，以加入最少量載體能達到理想提取效率為考量時，TOA 8wt%為最合適的濃度。

表4-2正辛醇中TOA含量對琥珀酸平衡吸收量之影響

液態膜TOA濃度 \ 初始琥珀酸濃度	0.2M	0.3M	0.4M	0.5M
6wt%	0.112M	0.139M	0.164M	0.179M
8wt%	0.143M	0.178M	0.210M	0.233M
10wt%	0.159M	0.207M	0.237M	0.267M

以相同實驗方式改用正辛醇而不加入載體TOA放入樣品瓶，對不同濃度琥珀酸溶液進行平衡吸收量觀察，得到的平衡濃度與分配係數如表4-3；分配係數為溶質在兩種不相溶的溶劑中達到分配平衡時在兩相中的濃度之比，用來表示該溶質對兩種溶劑的親和性差異。將前述含TOA之液態膜液在相平衡下的琥珀酸平衡濃度扣除此處琥珀酸在辛醇中的平衡濃度後，可將之視為被TOA捕捉的量，然後以此量與TOA的莫耳數相比，如此估算膜液中有多少比例的載體TOA會和琥珀酸結合，於是我們得到表4-4的關係。

表4-3琥珀酸在正辛醇中的溶解度

初始琥珀酸濃度	0.2M	0.3M	0.4M	0.5M
進入辛醇之琥珀酸濃度	0.037M	0.054M	0.077M	0.089M
剩餘之琥珀酸濃度	0.163M	0.246M	0.323M	0.411M
分配係數	0.227	0.220	0.238	0.217

從表4-4中本研究有以下的發現：載體TOA的結合率會隨初始琥珀酸濃度的增加而增加，而載體大約有一半被佔據；當TOA含量由

6wt%增加至8wt%時，TOA的結合率提升，顯示因為載體與琥珀酸結合的情況良好而獲得較高的萃取量，然而再提升TOA比率至10wt%時，發現TOA的結合率是下降，所以導致琥珀酸提取量雖有提升但幅度趨緩，因此，就結合率的考量下，8wt%的TOA在平衡飽和萃取下為較合適的載體濃度；在接下來的琥珀酸提取實驗將參照此濃度做出TOA濃度為2 wt%、4 wt%、6 wt%、8 wt%及10 wt%的液態薄膜進行。

表4-4液態薄膜載體與琥珀酸結合率

膜液中 TOA莫耳數		初始琥珀酸 濃度	0.2M	0.3M	0.4M	0.5M
TOA 6wt%	莫耳數	1.69E-03	7.50E-04	8.50E-04	8.70E-04	9.00E-04
	TOA被 佔比例	—	44%	50%	51%	53%
TOA 8wt%	莫耳數	2.25E-03	1.06E-03	1.24E-03	1.33E-03	1.44E-03
	TOA被 佔比例	—	47%	55%	59%	64%
TOA 10wt%	莫耳數	2.81E-03	1.22E-03	1.53E-03	1.60E-03	1.78E-03
	TOA被 佔比例	—	43%	54%	57%	63%

4-3 琥珀酸提取實驗

4-3-1 各載體濃度之液態薄膜配合各甲醛添加架橋聚乙烯醇薄膜

將不同甲醛添加量架橋聚乙烯醇縮甲醛薄膜經充分清洗膨潤後，依循第三章實驗步驟，注入不同載體TOA濃度的液態薄膜來進行琥珀酸提取實驗。每隔一小時從進料相與剝離相各取5毫升溶液，以氫氧化鈉溶液滴定並紀錄兩相當前琥珀酸莫耳濃度；以下數據呈現為不同操作條件下剝離相溶液中所含琥珀酸克數與操作時間的關係。

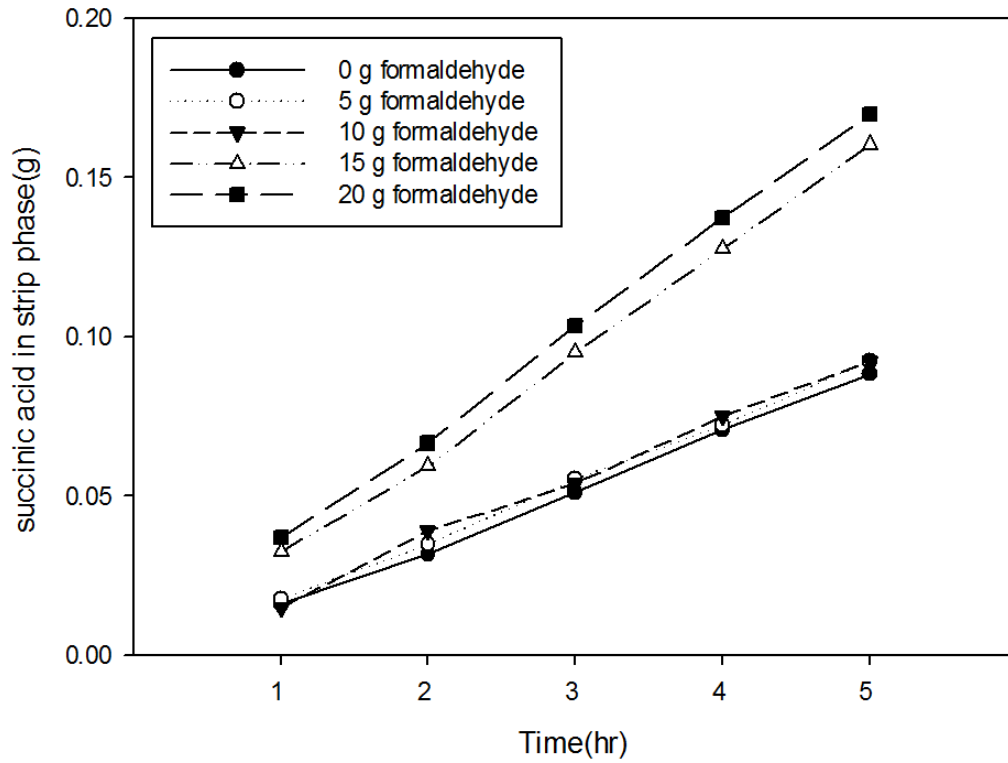


圖4-8 載體 TOA 2wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚150 μm)，每小時間剝離相中琥珀酸克數變化

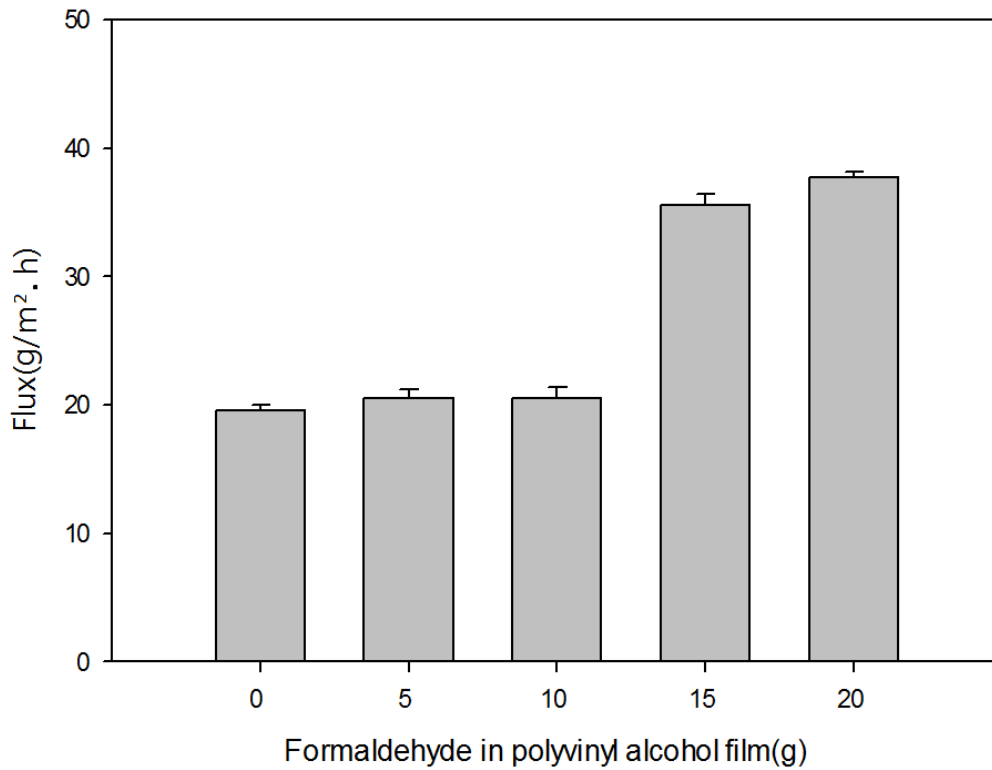


圖4-9 載體TOA 2wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚150 μm)，琥珀酸平均總通量

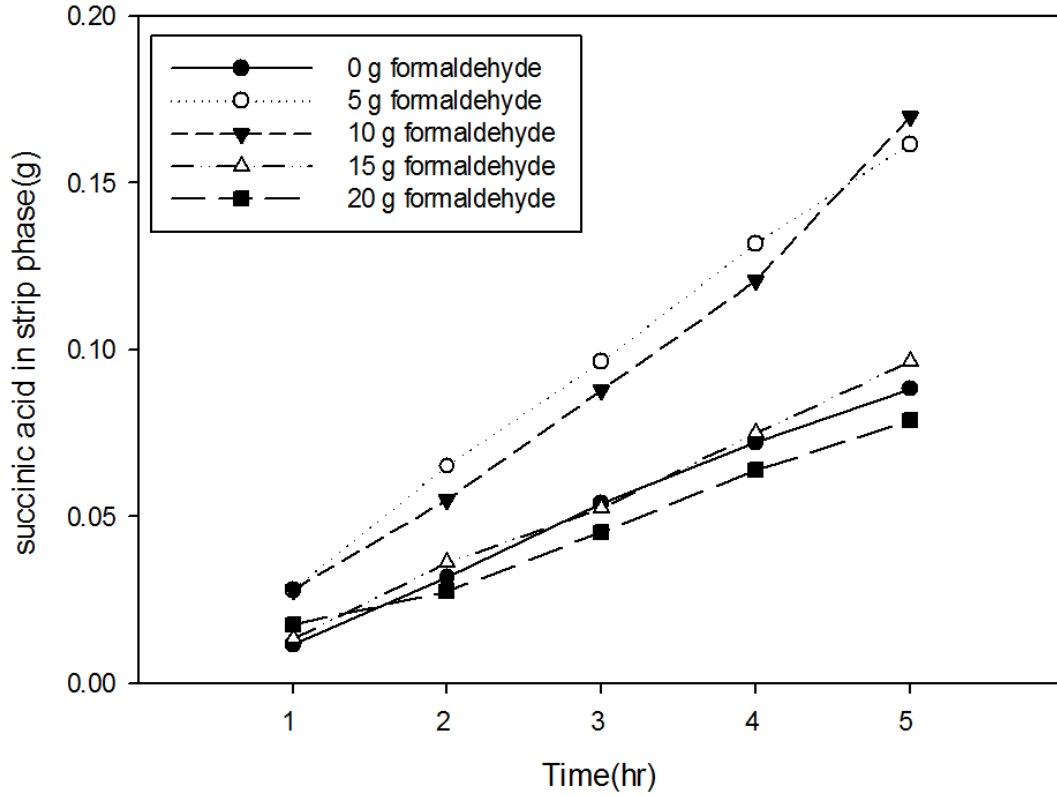


圖4-10 載體 TOA 4wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 $150\ \mu\text{m}$)，每小時間剝離相中琥珀酸克數變化

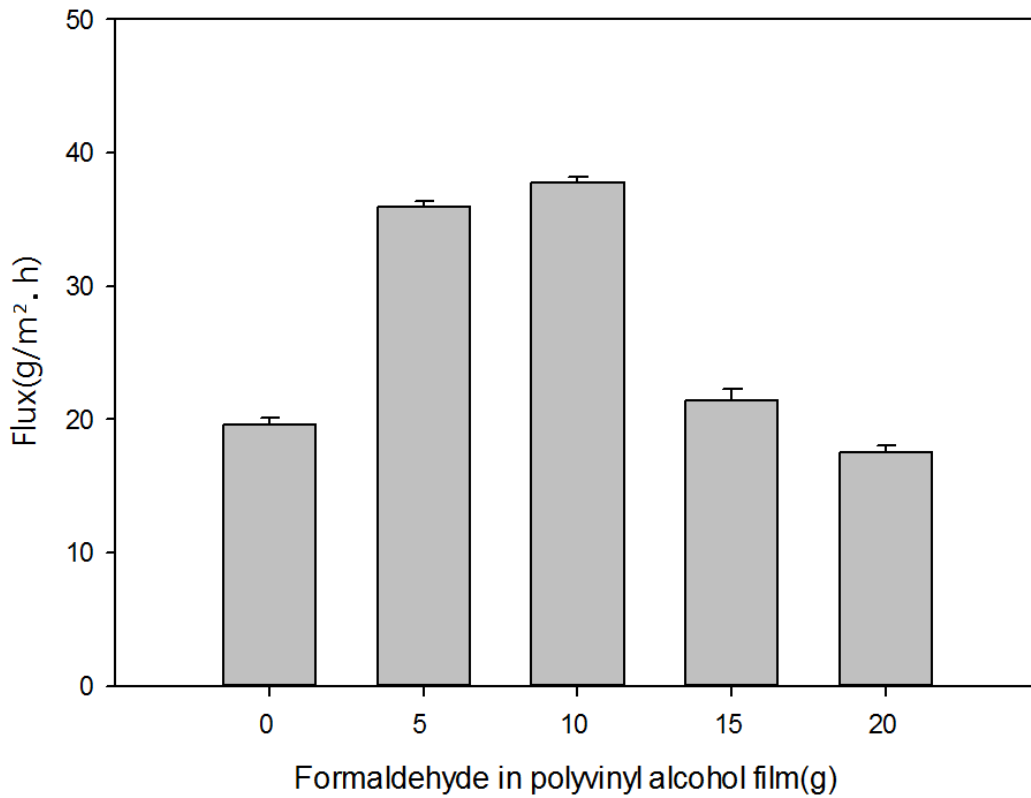


圖4-11 載體TOA 4wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 $150\ \mu\text{m}$)，琥珀酸平均總通量

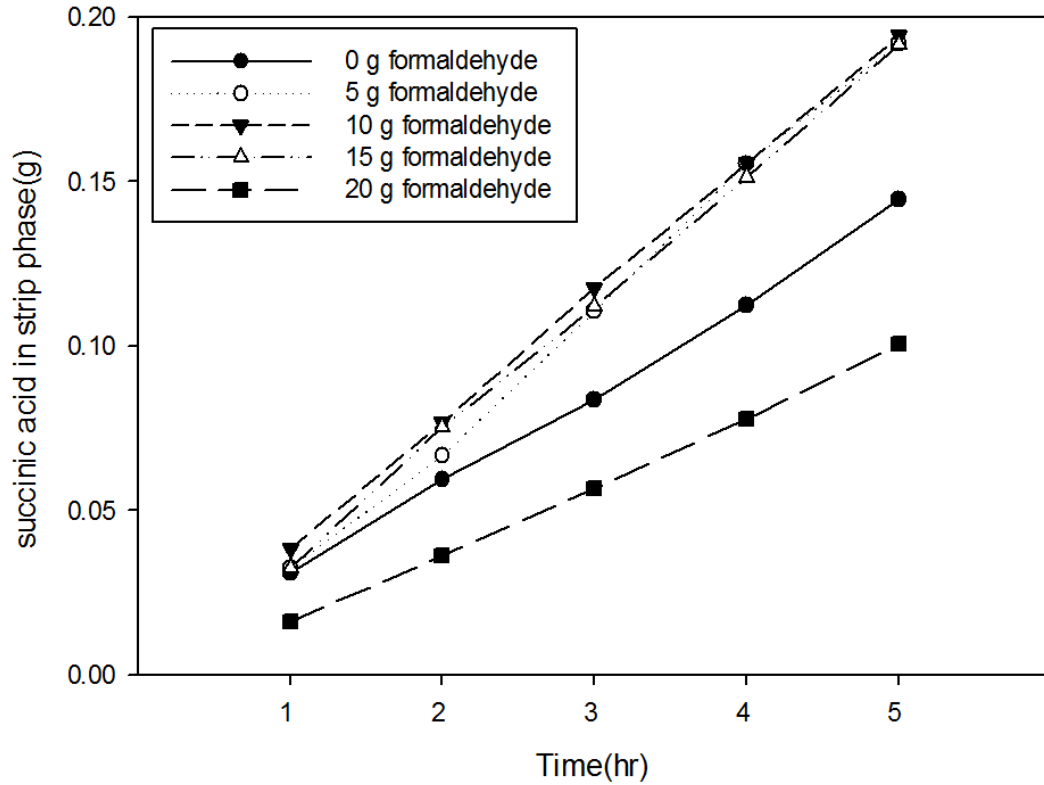


圖4-12 載體 TOA 6wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 $150\ \mu\text{m}$)，每小時間剝離相中琥珀酸克數變化

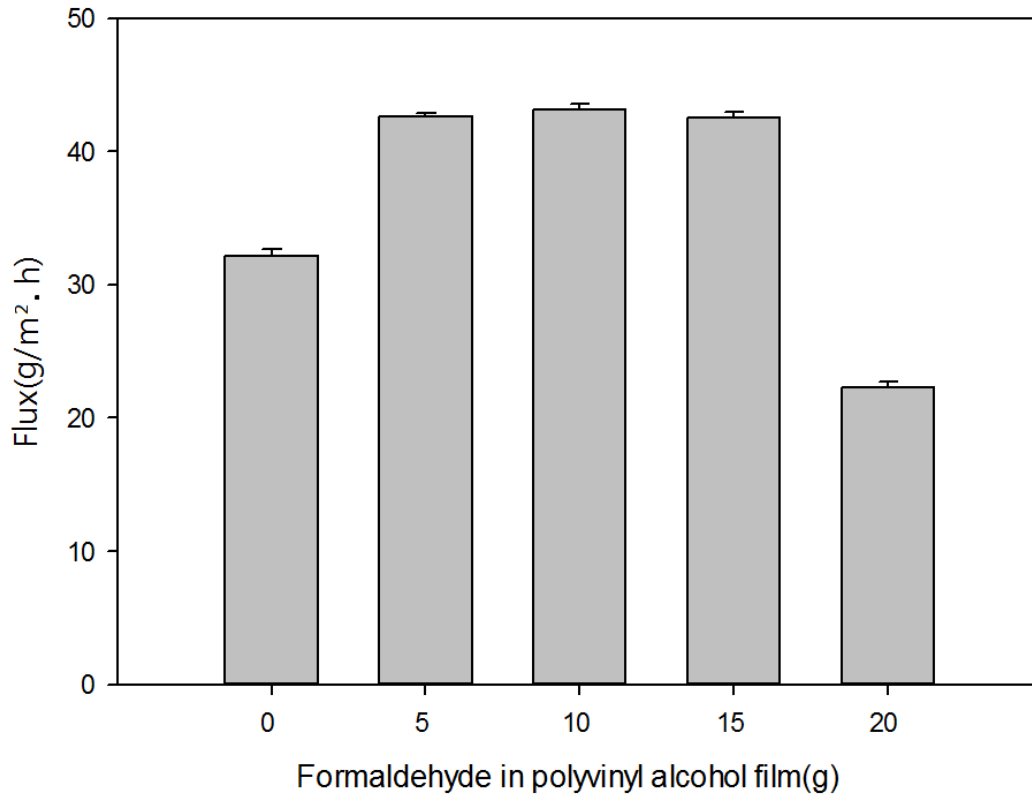


圖4-13 載體TOA 6wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚 $150\ \mu\text{m}$)，琥珀酸平均總通量

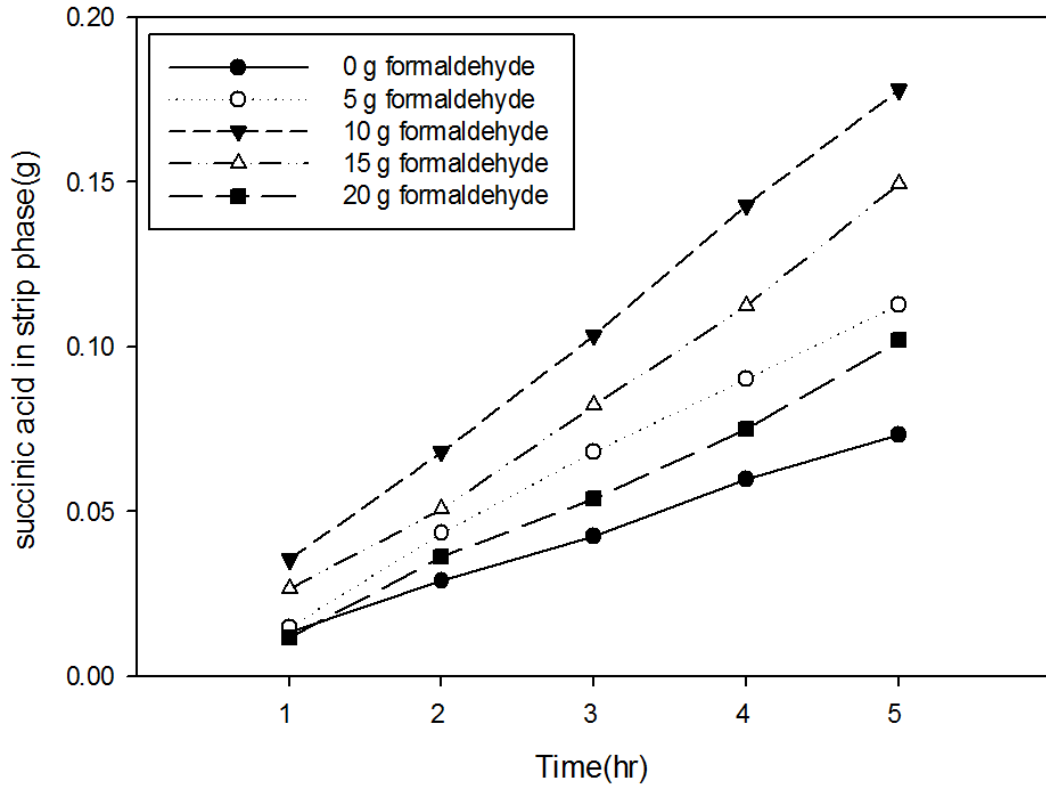


圖4-14 載體 TOA 8wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚150 μ m)，每小時間剝離相中琥珀酸克數變化

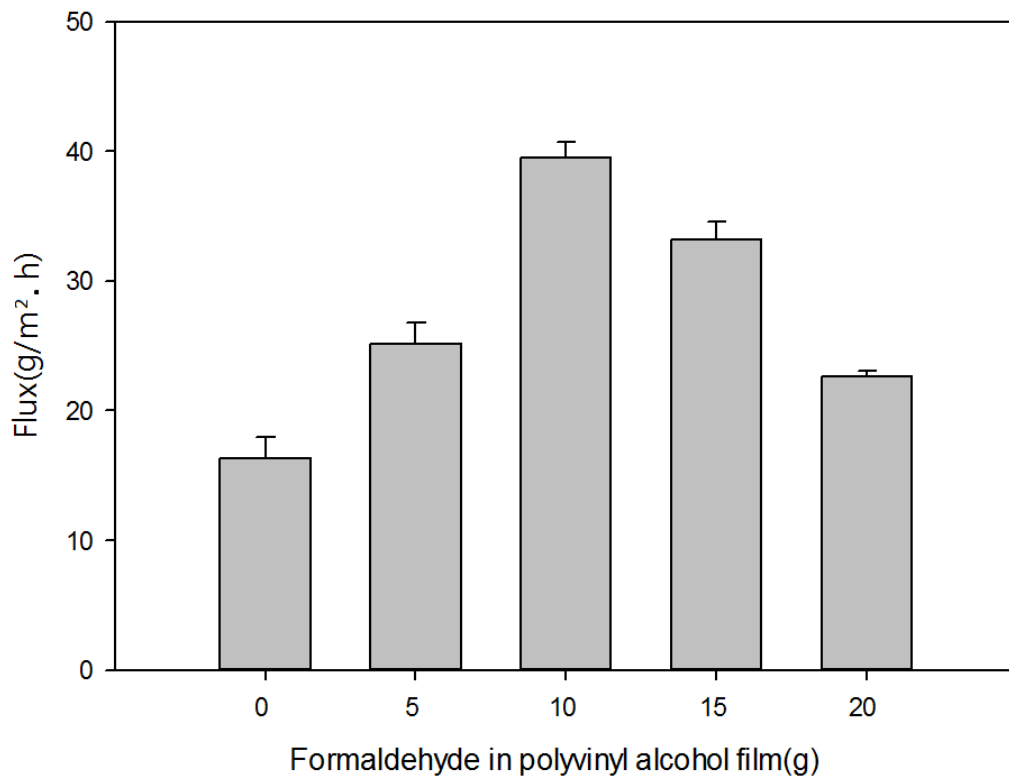


圖4-15 載體TOA 8wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之 PVA 薄膜(膜厚150 μ m)，琥珀酸平均總通量

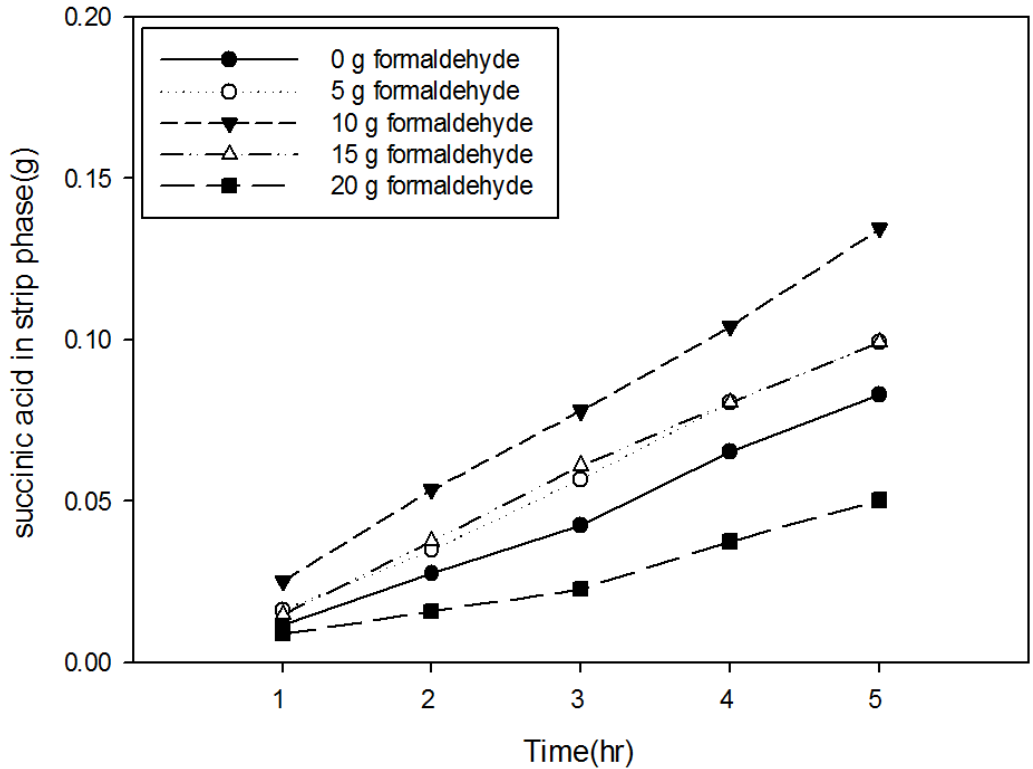


圖4-16 載體TOA 10wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚150 μ m)，每小時間剝離相中琥珀酸克數變化

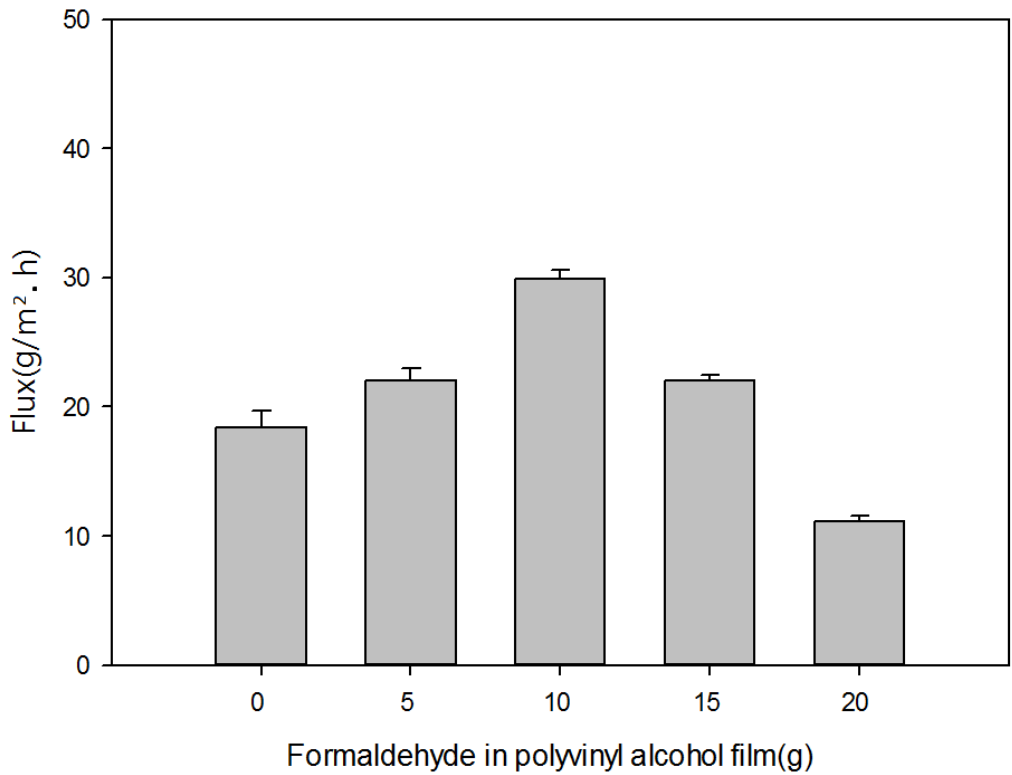


圖4-17 載體TOA 10wt%，進料濃度0.35M與不同甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚150 μ m)，琥珀酸平均總通量

液態薄膜載體濃度固定在2wt%，從圖4-8中可以觀察到，在甲醛添加量15克之前，琥珀酸的通量沒有太大差別，但甲醛添加量到了15克之後，由圖4-9可得知琥珀酸平均總通量自20.52 g/m².h提升至35.61 g/m².h。在圖4-10可以發現，在載體TOA濃度達到4wt%時，以10克甲醛添加量架橋的聚乙烯醇縮甲醛薄膜，琥珀酸通量達到最高值，不過接下來使用15及20克甲醛添加量架橋聚乙烯醇縮甲醛薄膜時，琥珀酸通量並未隨之上升，且與使用純聚乙烯醇薄膜時的通量相近；而使用20克甲醛添加量架橋之聚乙烯醇縮甲醛薄膜表現出最低通量。圖4-12顯示，TOA為6wt%時，相較於TOA含量為2 wt%與4 wt%者，琥珀酸的通量整體隨著載體濃度增加而提升；甲醛添加量在5、10及15克架橋薄膜，琥珀酸的通量很接近，其中甲醛添加量10克架橋薄膜時琥珀酸通量的最高值。TOA濃度來到8wt%時，圖4-15顯示整體琥珀酸通量與TOA 6wt%相較卻是下降的，其中甲醛添加量達10克架橋薄膜展現出該載體濃度下最高的琥珀酸通量。TOA為10wt%時，整體琥珀酸通量與TOA 8wt%比較下還是再下降，而以甲醛添加量20克架橋之聚乙烯醇縮甲醛薄膜時，顯現本提取實驗中琥珀酸通量的最小值。

在文獻^[14-16]中提到，載體添加為液態膜的5%時的傳輸量最為理想，而在本研究的操作方式下則得到在6wt%時會有較高的通量，與文獻接近；回顧先前在平衡飽和萃取下得到TOA 8wt%為較合適載體

濃度的結果，因為此為靜態封閉的萃取系統，而琥珀酸提取實驗為動態系統，因此需要較少濃度的載體便能獲得較佳通量，而此兩種濃度結果差距也不大。

由以上各組不同濃度TOA液態薄膜配合各縮醛程度聚乙烯醇薄膜所做的琥珀酸提取實驗標示在表4-5，可以發現，除了液態薄膜中TOA濃度為2%時，其它濃度TOA的液態薄膜實驗結果都在聚乙烯醇薄膜甲醛添加量為10克時，通量皆為該組的最大值。

表4-5各濃度載體TOA液態薄膜與各架橋程度聚乙烯醇薄膜之琥珀酸總通量(g/m².h)

PVA膜甲醛 液態膜 載體TOA含量	0克	5克	10克	15克	20克
TOA 2wt%	19.62	20.52	20.52	35.61	37.72
TOA 4wt%	19.62	35.91	37.72	21.43	17.50
TOA 6wt%	32.14	42.65	43.16	42.55	22.33
TOA 8wt%	16.30	25.05	39.53	33.20	22.63
TOA 10wt%	18.41	22.03	29.88	22.03	11.17

以圖4-18為例，可以看得更清楚將各組不同TOA濃度實驗中配合10克甲醛添加量之聚乙烯醇縮甲醛薄膜的平均總通量做比較，TOA濃度由2wt%增加到4wt%時，通量由20.52 g/m².h大幅增加至37.72 g/m².h，TOA 6wt%時通量持續增加到43.15 g/m².h，但在TOA 8wt%時通量下滑至39.53 g/m².h，最後TOA濃度為10wt%時通量再度下降至29.87 g/m².h。

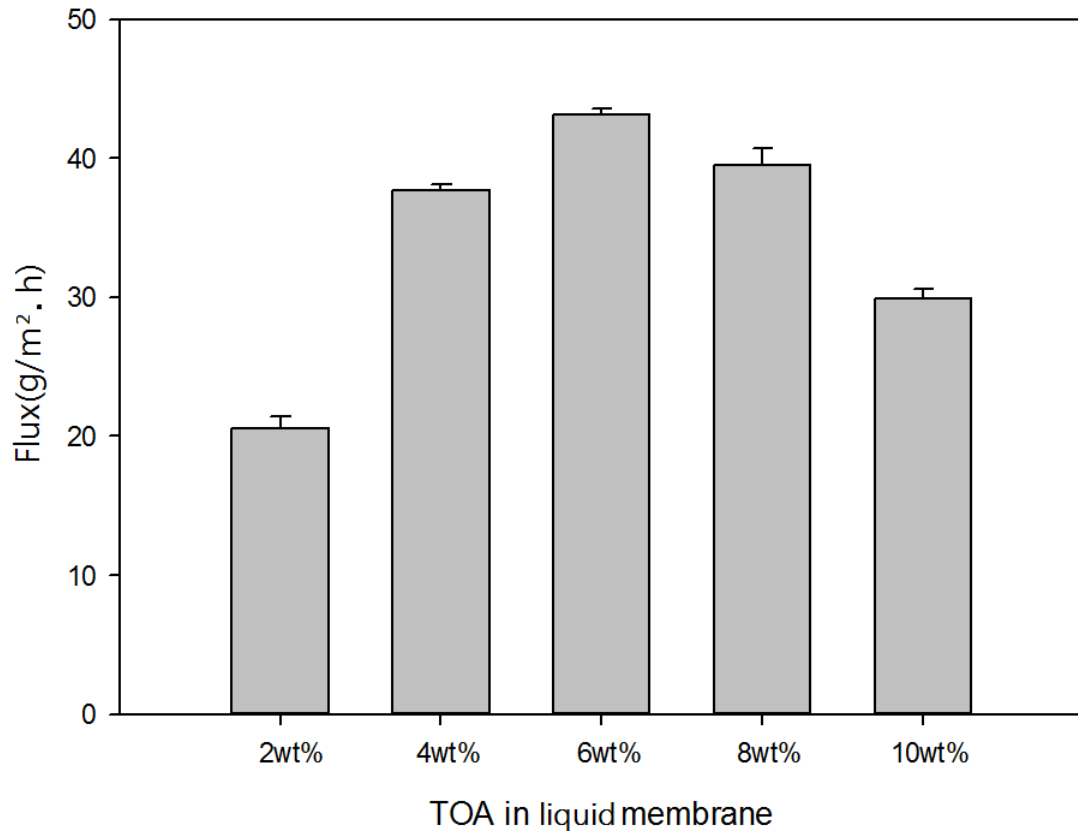


圖4-18 固定10克甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚150 μ m)，與不同TOA濃度之液態薄膜進行酸提取實驗之琥珀酸平均總通量

4-3-2 改變進料相濃度

參考文獻^[34]中可得知發酵液中琥珀酸的產量水平，其濃度落在40~50g/L(0.34~0.42M)，高過此濃度，琥珀酸的生產便開始受到抑制，因此上個部分實驗所使用之進料相琥珀酸溶液配製為0.35M。而在琥珀酸提取實驗中，驅動力來自於進料相溶液與剝離相溶液間的濃度差，再藉由通過液態薄膜進行有選擇性的分離。而改變進料相溶液濃度可以觀察驅動力與剝離相所蒐集琥珀酸速率間的關係；琥珀酸在冷水中的最大溶解度為1g溶於13 ml；以下實驗將進料相溶液的濃度則是參此最大溶解度，配製濃度0.6 M之琥珀酸溶液而進行提取實驗。

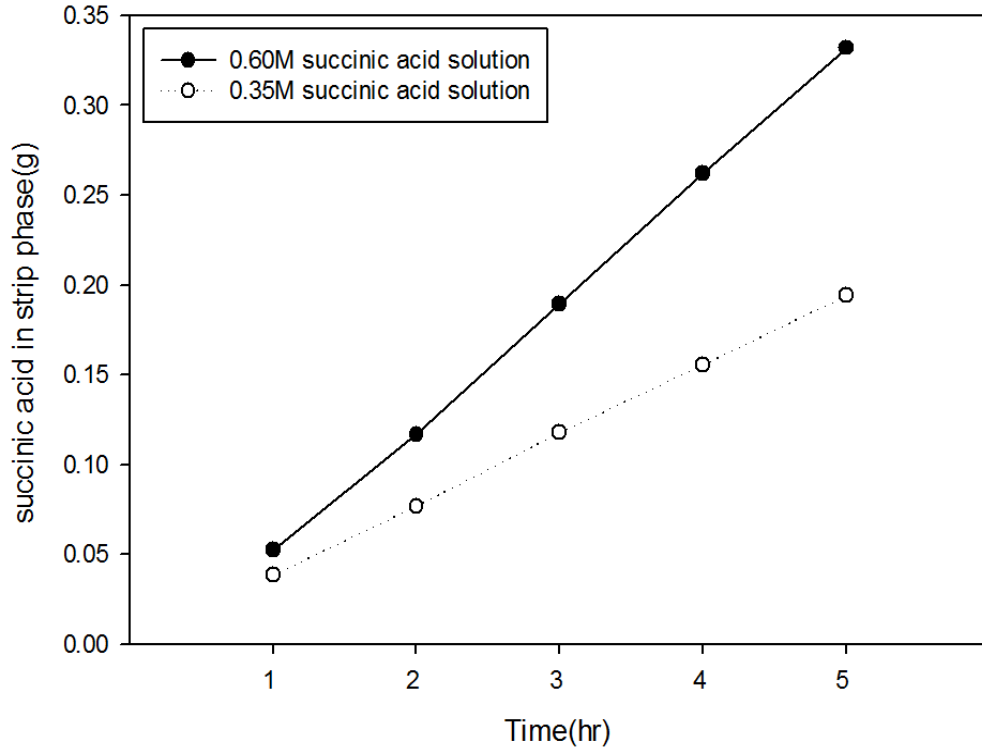


圖4-19 載體TOA 6wt%，10克甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚 $150\ \mu\text{m}$)，進料相分別為0.6M及0.35M之琥珀酸溶液，剝離相中琥珀酸克數變化

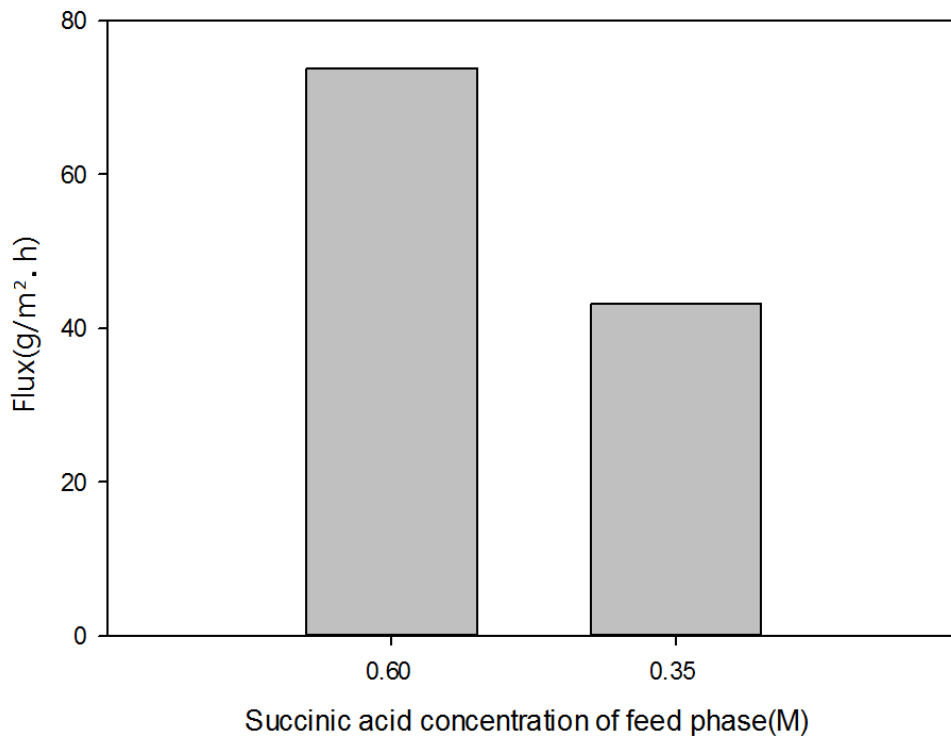


圖4-20 載體TOA 6wt%，10克甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚 $150\ \mu\text{m}$)，進料相分別為0.6M及0.35M之琥珀酸溶液，琥珀酸平均總通量

圖4-19記錄每一小時間剝離相中所累積的琥珀酸克數，在第一個小時過後兩組不同進料濃度分別在剝離相累積了0.038克與0.0523克的琥珀酸，數值相差不大，而在接續的幾個小時中，可以明顯發現兩組提取效率的不同，最後則分別累積了0.194克與0.332克；接下來的圖4-20則是將琥珀酸五小時後累積的克數轉換成每小時的平均通量做比較，0.35M進料相濃度的平均總通量為43.16 g/m².h，而0.6 M進料相濃度則造就了73.76 g/m².h的平均總通量，由此可以發現進料相濃度的增加而平均總通量也隨之增加，兩者有線性之正比關係。而實驗中將進料相濃度提升為原來的1.7倍左右，平均總通量也大約增加1.7倍，所以我們推論，提取琥珀酸的阻力不會因進料濃度之改變而改變。

4-3-3 改變液態薄膜厚度

琥珀酸酸提取裝置中的挖孔矽膠墊片，其作用為限制液態薄膜在兩片聚乙烯醇縮甲醛薄膜間能填充的空間，藉此來控制液態薄膜的厚度；接下來的研究採取以上一個實驗結果的最佳條件，即液態薄膜為TOA 6 wt%配合10克甲醛添加量架橋之聚乙烯醇縮甲醛薄膜進行探討液態膜厚度的效應。

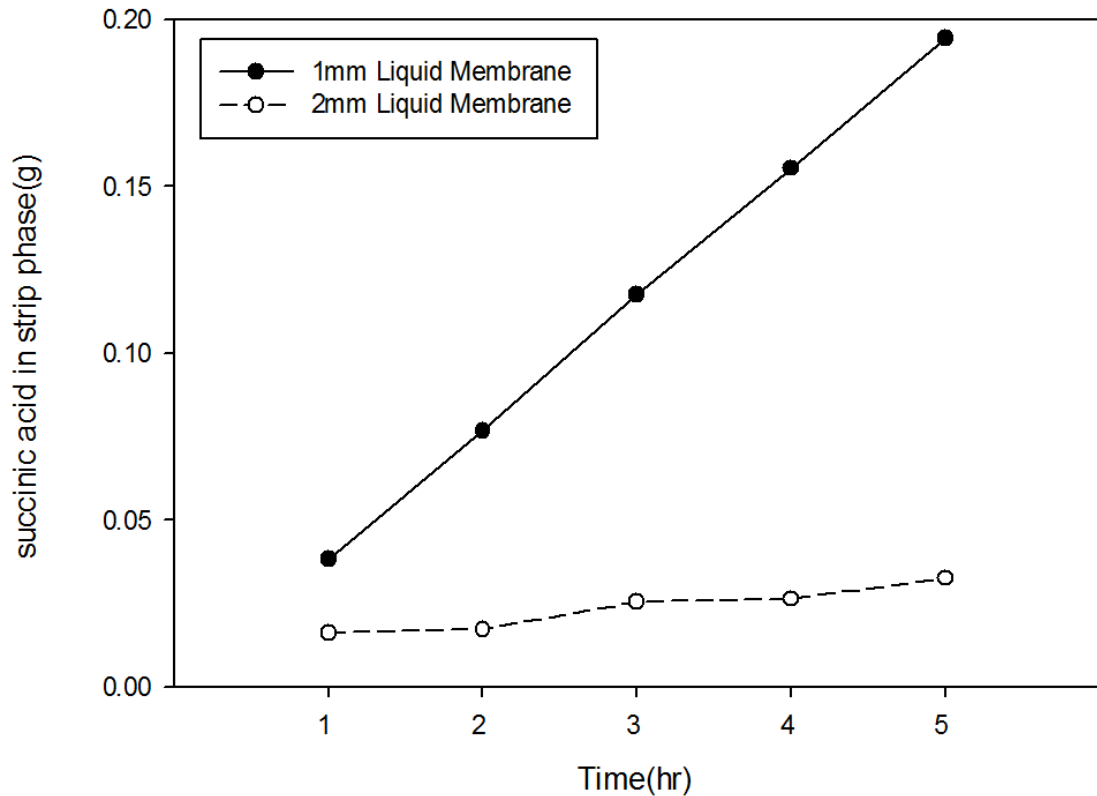


圖4-21 載體TOA 6wt%，10克甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚150 μm)，進料相濃度0.35M，不同液態薄膜厚度進行酸提取實驗，每小時間剝離相中所含琥珀酸克數變化

矽膠墊片厚度增加為2mm，因此液態薄膜能填充的空間也就增為原來的兩倍，其厚度也隨之增加；而圖4-21中則是使用10克甲醛架橋之聚乙烯醇縮甲醛薄膜以及TOA含量6wt%等條件的提取結果，從中可以發現使用2 mm的液態膜提取時，剝離相中琥珀酸累積的速度明顯與液態薄膜厚度為1 mm時大幅減少；從平均總通量來看，則由原來的43.16 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 降低到7.24 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ；這顯示膜厚所造成之阻力在這系統並非簡單的線性關係。

文獻^[17]對以正辛醇混合TOA萃取琥珀酸做了動力學分析，提到琥珀酸與液態薄膜間的酸胺絡合作用產生的阻力會大於在水層或是

有機層中的擴散，而酸胺結合的速度又比酸胺脫離的過程來的快，推估可能為造成此現象原因。

接下來將對減少液態薄膜厚度後對琥珀酸通量的影響作討論，在液態薄膜為1 mm及2 mm厚度的實驗條件下，是藉由現成的矽膠墊片單個或堆疊來控制，而矽膠墊片富有的彈性剛好能在聚乙烯醇縮甲醛薄膜及硬質細目鐵網間有緩衝作用，讓聚乙烯醇縮甲醛薄膜在提取盒夾持過程中不至於破碎。來注入膜液的頭皮針是由側邊插進矽膠墊片中，如此確保膜液注入時的路徑是密合的；皮針的管徑約為0.7mm，若矽膠墊片厚度低於此尺寸，頭皮針便無法順利穿過矽膠墊片，於是探討更薄的液態模提取效果實驗中，本研究採如下的填充膜液的方式以及替代矽膠墊片的材料。

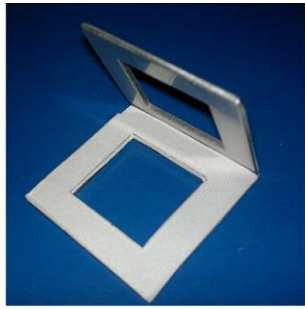
替代矽膠墊片的材料是由塑膠中心提供的熱性聚胺基甲酸酯(Thermoplastic Polyurethane, TPU)；它是以吹膜加工技術製成單層薄膜，薄膜厚度為0.05mm。TPU具有黏性與彈性、耐油、耐酸鹼且在長期壓縮下變形率低等特徵，這些性質與矽膠墊片所要求的性質十分相近；藉由多片TPU膜堆疊的方式可以達到指定厚度，上下再各以平整鐵板加壓後，平放至烘箱內以105°C持續烘烤一個小時後，可得TPU墊片，取出後再裁剪為實驗用的「口」字型狀。

膜液的填充方式則改用摺合的方式：以厚度1 mm平整不鏽鋼片製成，單邊相連加裝加壓簧片的夾持器，如圖4-22中的(a)；在夾持器內側上下各放上由乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(ethylene-vinyl acetate copolymer, EVA)製成的泡棉，如圖4-22 (b)所示。

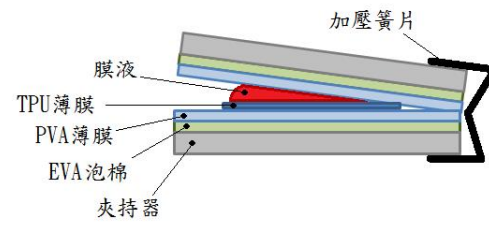
操作方法：使用L型的黑色圓棒卡在夾持器連結處使其保持撐開，於夾持器一側依序平放細目鐵網、聚乙烯醇縮甲醛薄膜及TPU墊片，用滴管吸取膜液滴進TPU墊片中「口」字型空間內，位置如圖4-22(c)，滴入的膜液量要略多於填充理論值讓膜液有些溢出，夾持器另一側上的EVA泡棉為乾燥狀況，可將已濕潤的聚乙烯醇縮甲醛薄膜及細目鐵網平貼於此表面，接著再移動L型的黑色圓棒如圖4-23(c)的箭頭方向使夾持器緩慢緊密合上，過程中會將多餘的膜液及空氣擠壓排出進而完整填充空隙圖4-22(b)，最後將夾持器連結處的對側固定即完成摺合式液態薄膜組。

如圖4-22(d)，在酸提取反應盒接合面兩面皆貼上1.5 mm的EVA泡棉，因此有足夠彈性空間可以容納整個摺合式液態薄膜組，摺合式液態薄膜組與酸提取反應和接觸的地方確實緊密貼合，實驗進行中溶液不會有外漏情況。

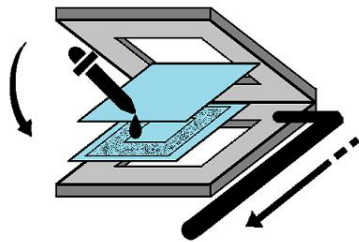
(a)



(b)



(c)



(d)

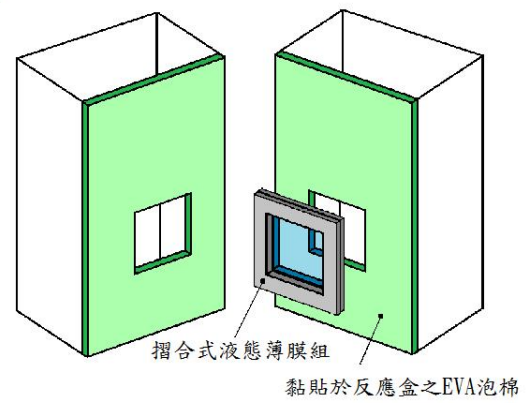


圖4-22摺合式液態薄膜組及操作

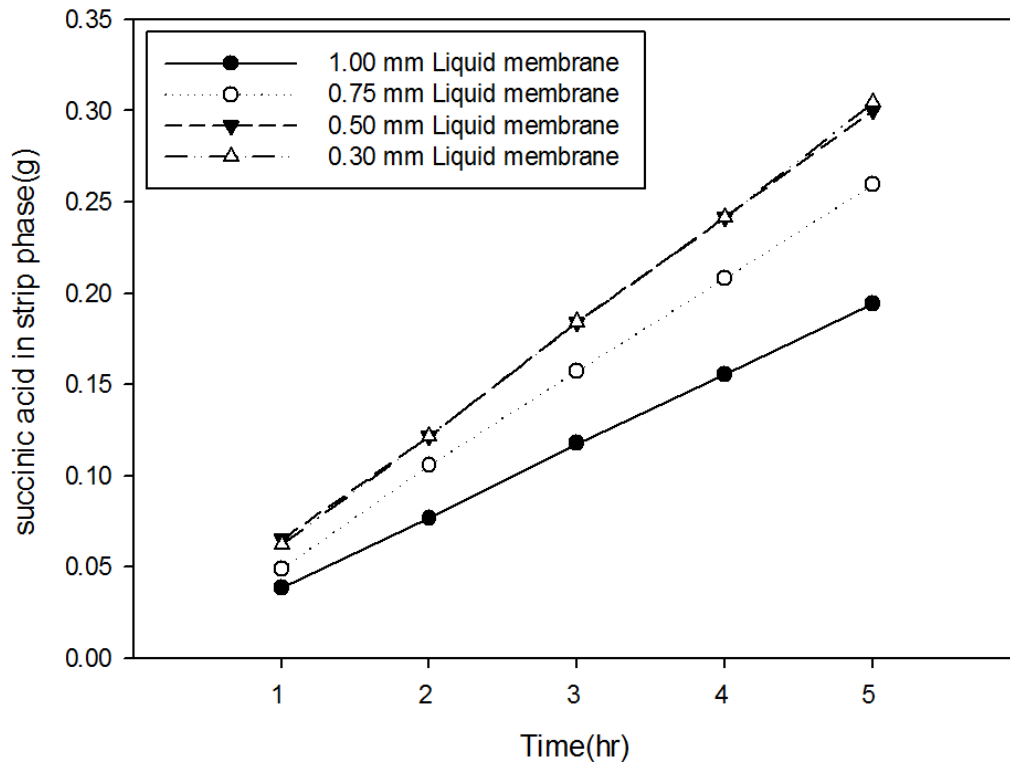


圖4-23 載體TOA 6wt%，10克甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚 150 μ m)，進料相濃度0.35M，不同液態薄膜厚度進行酸提取實驗，每小時間剝離相中所含琥珀酸克數變化

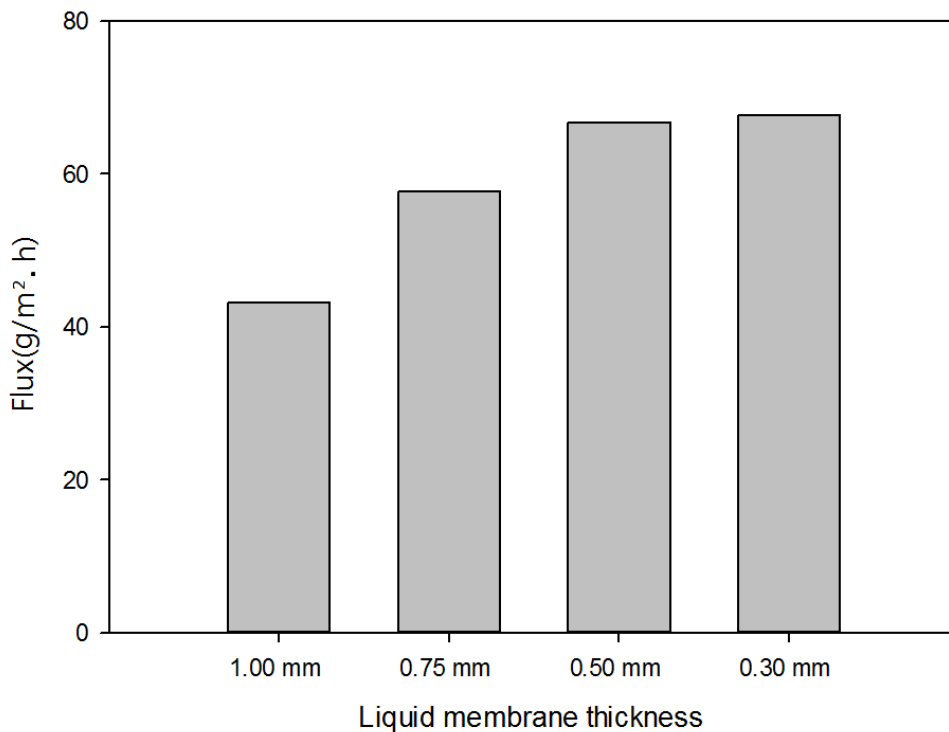


圖4-24 載體TOA 6wt%，10克甲醛添加量架橋之PVA薄膜(膜厚 150 μ m)，進料相濃度0.35M，不同液態薄膜厚度進行酸提取實驗，琥珀酸平均總通量

使用10克甲醛添加量架橋之聚乙烯醇縮甲醛薄膜以及含TOA 6wt%液態薄膜，在不同的液態薄膜厚度增減下進行琥珀酸提取實驗的結果呈現圖4-23，從中可以知道不同液態薄膜厚度下剝離相中每一小時所累積的琥珀酸克數變化；經過第一個小時後，可以發現隨著液態薄膜厚度減少，剝離相中所累積的琥珀酸克數是增加的，在接下來的第二到五小時，琥珀酸皆是以穩定的速度在各組剝離相中累積；觀察圖中各直線趨勢可以發現所呈現的斜率不同，斜率越高也代表琥珀酸提取速率越快；到第五個小時實驗終點時，1 mm厚度的液態薄膜組剝離相累積的琥珀酸量為0.194克，0.75 mm液態薄膜厚度組則是累積到0.259克，而液態薄膜厚度為0.5 mm與0.3 mm時琥珀酸累積量分別為0.3克及0.304克，這顯示在最後這兩個厚度下，提取效率並沒有再顯著的增加。圖4-24將剝離相中五小時後的琥珀酸累積量轉換成平均總通量來觀察，在液態薄膜厚度為1 mm時平均總通量為43.46 g/m².h，液態薄膜厚度減至0.75 mm時平均總通量增加到了57.64 g/m².h，比原來的還要增加了約三成的通量，而液態薄膜厚度減少至0.5 mm時平均總通量略再上升至66.69 g/m².h，與液態薄膜厚度為1 mm時的平均總通量相較則提升了五成，再將液態薄膜厚度減少到0.3 mm時平均總通量為67.6 g/m².h，與液態薄膜厚度0.5 mm時相較，雖略為上升但相差不多，因此推測當液態薄膜厚度到達0.5 mm時，降低

液態薄膜厚度對琥珀酸通量提取之提升幾乎是沒有幫助的。由於提取過程的阻力是PVA 膜加上液態薄膜的阻力之和，由此結果可以得知，在液態薄膜為0.5 mm時，PVA膜的阻力已經主控整個系統，再藉由減少液態薄膜的厚度來降低整個系統的阻力已經是功效極低。

藉由以上實驗我們可以透過式4-2中的總通量(J)與濃度變化(ΔC)之間的關係計算出提取過程所受的阻力(R)。在圖4-25示意將阻力分成通過PVA薄膜的 R_1 以及通過液態薄膜的 R_2 ，將以上四個不同液態薄膜厚度下所得的到通量計算其阻力後得到圖4-26。

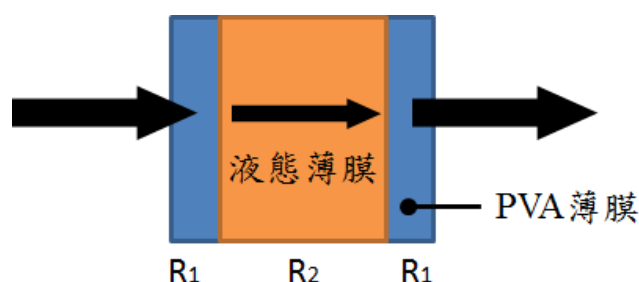


圖4-25提取琥珀酸過程所受阻力

$$J = \frac{1}{R} \Delta C \Rightarrow J = \frac{1}{2R_1 + R_2} \Delta C \quad (4-2)$$

圖4-26中縱軸表示的阻力隨著橫軸標示的液態薄膜厚度的增加而提升，將各點連結呈現向上曲線趨勢，並且得到此曲線之方程式，若把液態薄膜厚度不斷減少到趨近於零的話，我們可以由方程式得到剩下來的兩片 $150 \mu\text{m}$ 的 10g 甲醛架橋之PVA薄膜所造成的阻力，大約會落在 0.1448 s/cm 左右。

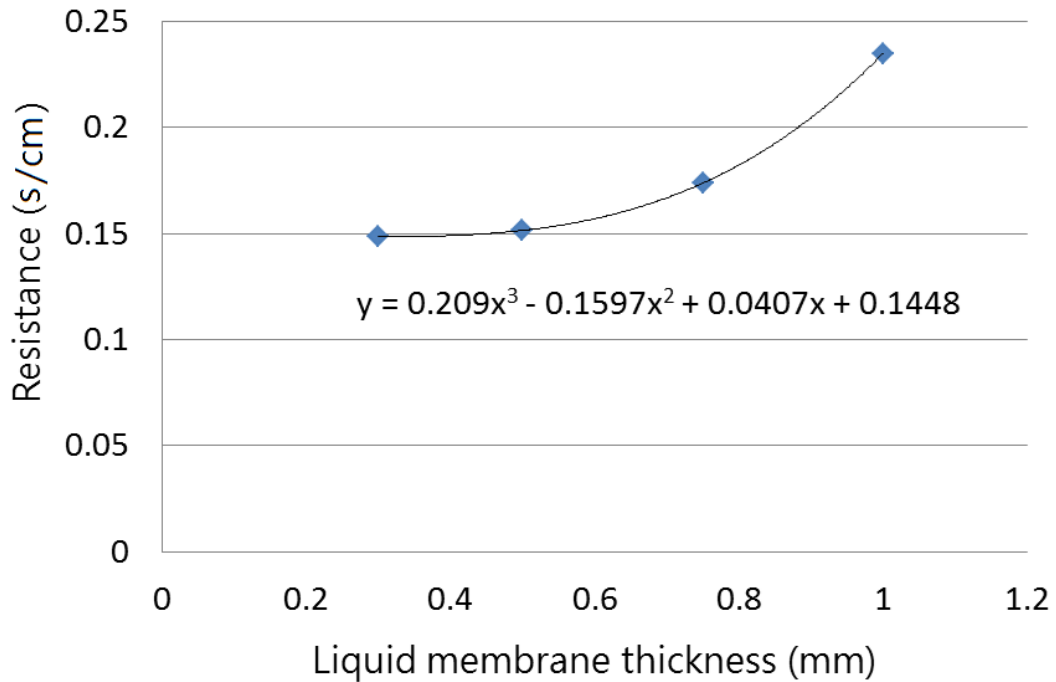


圖4-26不同液態薄膜厚度下進行琥珀酸提取實驗所得阻力趨勢

將圖4-19的增加進料相濃度實驗中所得到的平均總通量加以計算其阻力，使用濃度0.6M之進料相其受到膜阻力為0.236 s/cm，而使用0.35M時則為0.235 s/cm，發現在使用相同條件的液態薄膜和PVA薄膜下阻力是相同的，應證此計算方式結果的一致性。將此阻力扣除PVA薄膜阻力後可得厚度1 mm的液態膜之阻力為0.090 s/cm。

透過觀察阻力來回顧各載體濃度之液態薄膜配合各甲醛添加架橋聚乙醇醇薄膜得到的平均總通量，在使用相同甲醛添加架橋聚乙醇醇薄膜下琥珀酸通過所受的總阻力變化。針對10g架橋之PVA膜而言，可以再從總阻力扣除PVA膜的阻力後得液態膜的阻力。

圖4-27顯示尚未經過縮甲醛處理的PVA薄膜在使用TOA 8wt%時有較高的總阻力產生，在TOA 6wt%受到的總阻力最小，而其他濃度TOA

系統產生的總阻力則是差不多；而在使用5克甲醛添加架橋PVA薄膜下，圖4-28所顯示的圖形呼應平均總通量，是個開口向上的曲線趨勢，阻力越低得到的通量也就越大；從圖4-29可以發現10克甲醛添加架橋PVA薄膜所呈現的趨勢與5克甲醛添加架橋相近，其他不同甲醛使用量的系統其產生的總阻力又相對較低，呼應前面得到的結果在使用10克甲醛添加架橋PVA薄膜時能夠得到最好的通量表現，而圖中黑色長條部分為兩片PVA薄膜所造成的阻力，我們可以更方便觀察當液態薄膜中的TOA與正辛醇比例改變時，所造成的阻力變化。在文獻^[17]提到酸胺絡合的阻力會大於在水層或是有機層中的擴散，不過從圖4-29的數據觀察各條件的液態薄膜阻力是與文獻所說的有差異，也就是說TOA與琥珀酸結合的速率及琥珀酸在正辛醇中擴散的速度大約相當，而並不是像文獻所說得非常懸殊。從這圖仍可看出加入TOA的液態薄膜仍以6 wt%的提取阻力最小，此情況下液態薄膜的阻力為0.090 s/cm，正辛醇與TOA個別擔任傳輸責任，但這比率下達到最好的總傳輸條件，而再繼續往上增加TOA比例或是單純使用TOA，可以預估阻力值也會用來越高，反之若增加正辛醇比例亦是會有此趨勢且差異更劇。圖4-30與圖4-31則顯示甲醛使用量越大則整體的阻力隨著提升相對應著琥珀酸的通量越漸趨小，不過在TOA 2wt%時卻表現出較小的阻力。

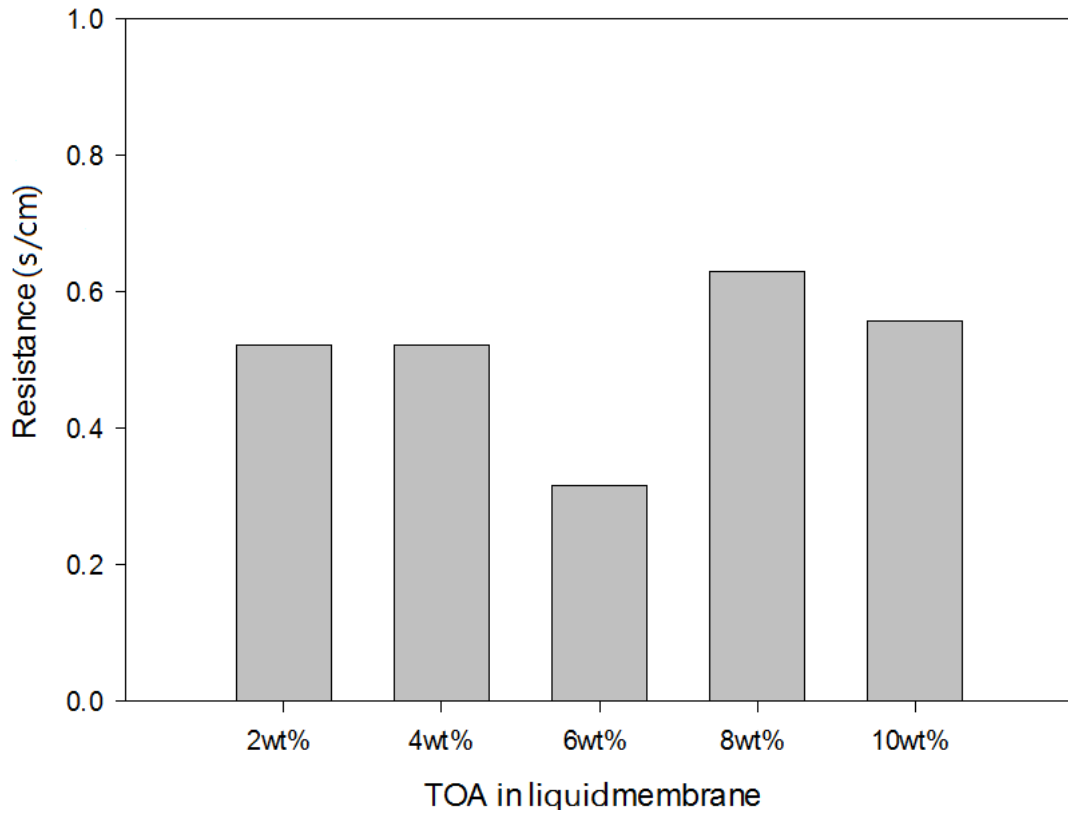


圖4-27 純PVA薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸通量造成阻力

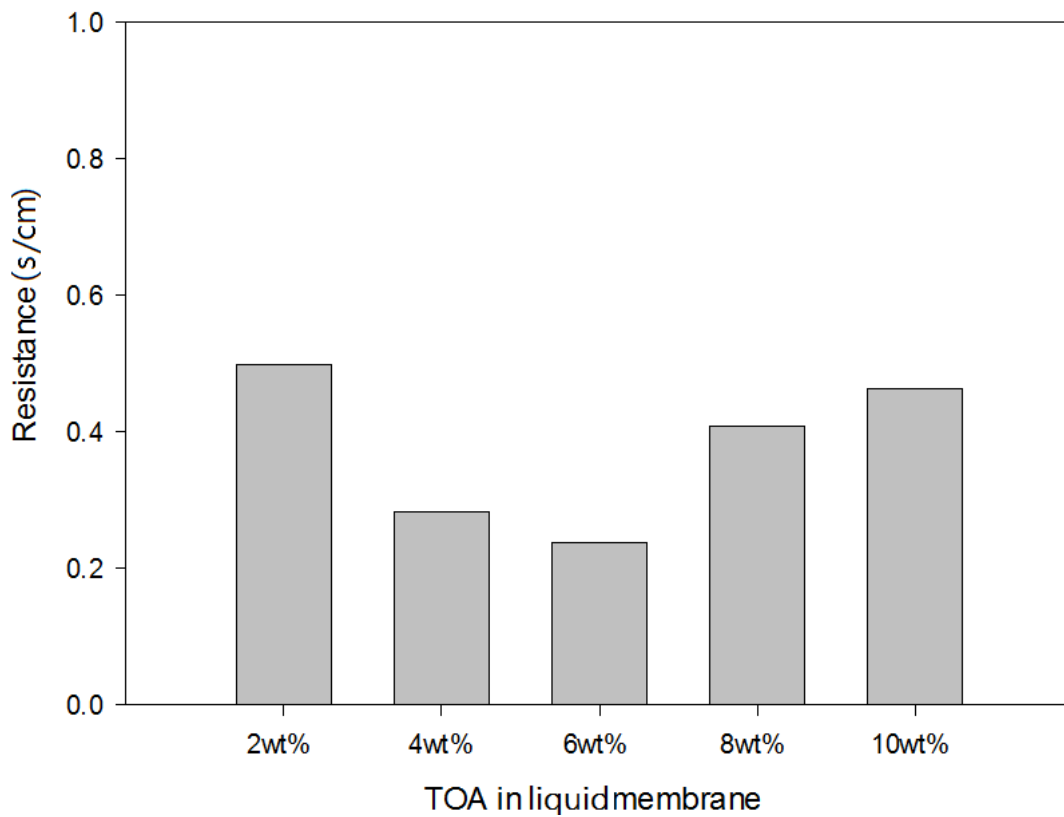


圖4-28 5克甲醛添加架橋PVA薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸通量造成阻力

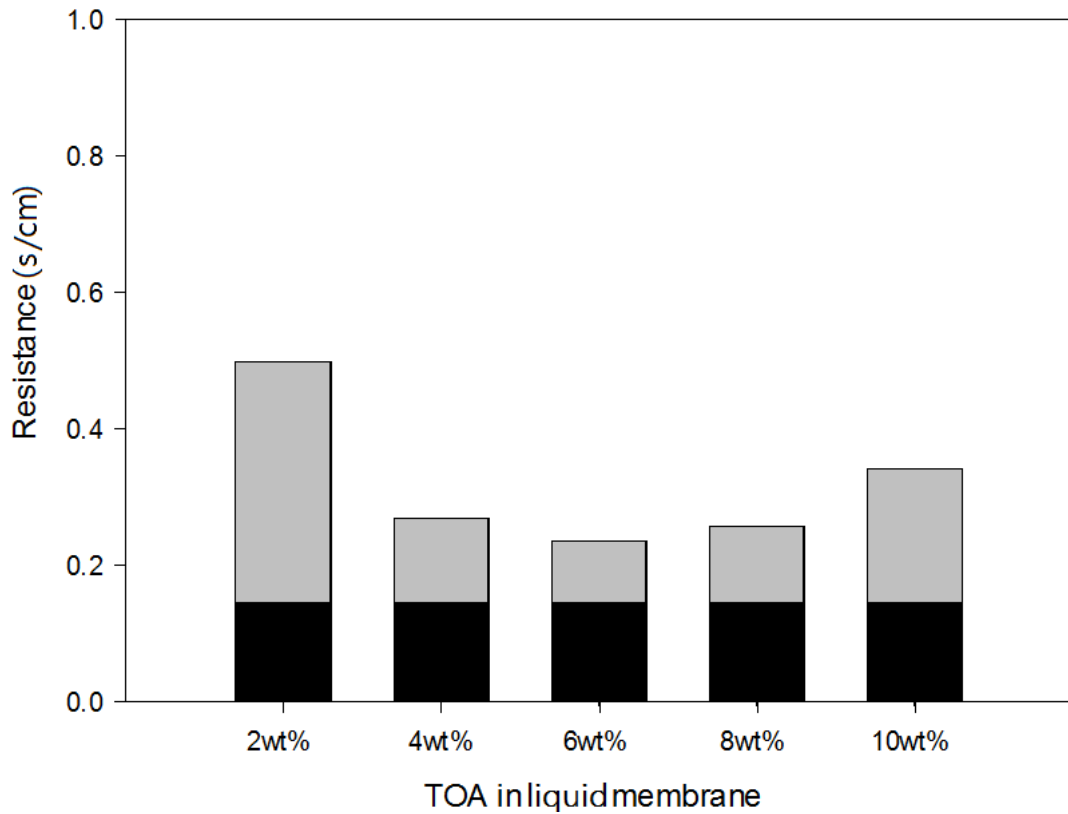


圖4-29 10克甲醛添加架橋PVA薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸通量造成阻力(黑色標示為PVA薄膜造成的阻力)

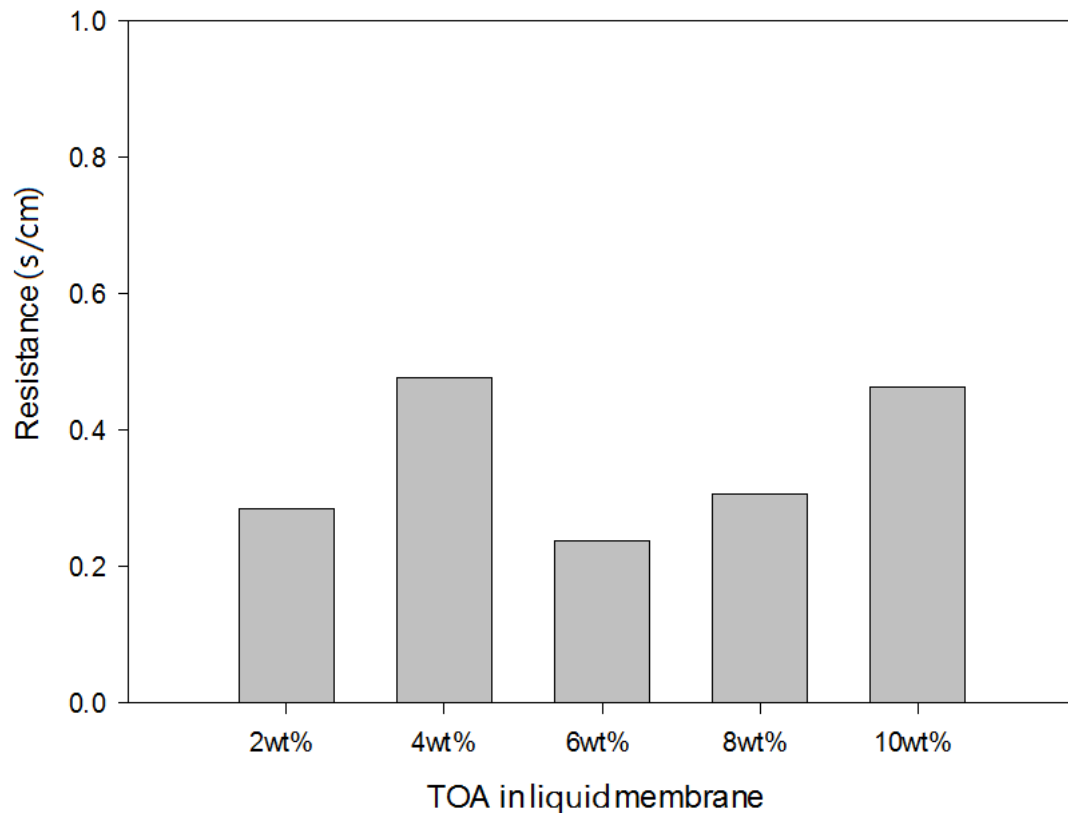


圖4-30 15克甲醛添加架橋PVA薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸通量造成阻力

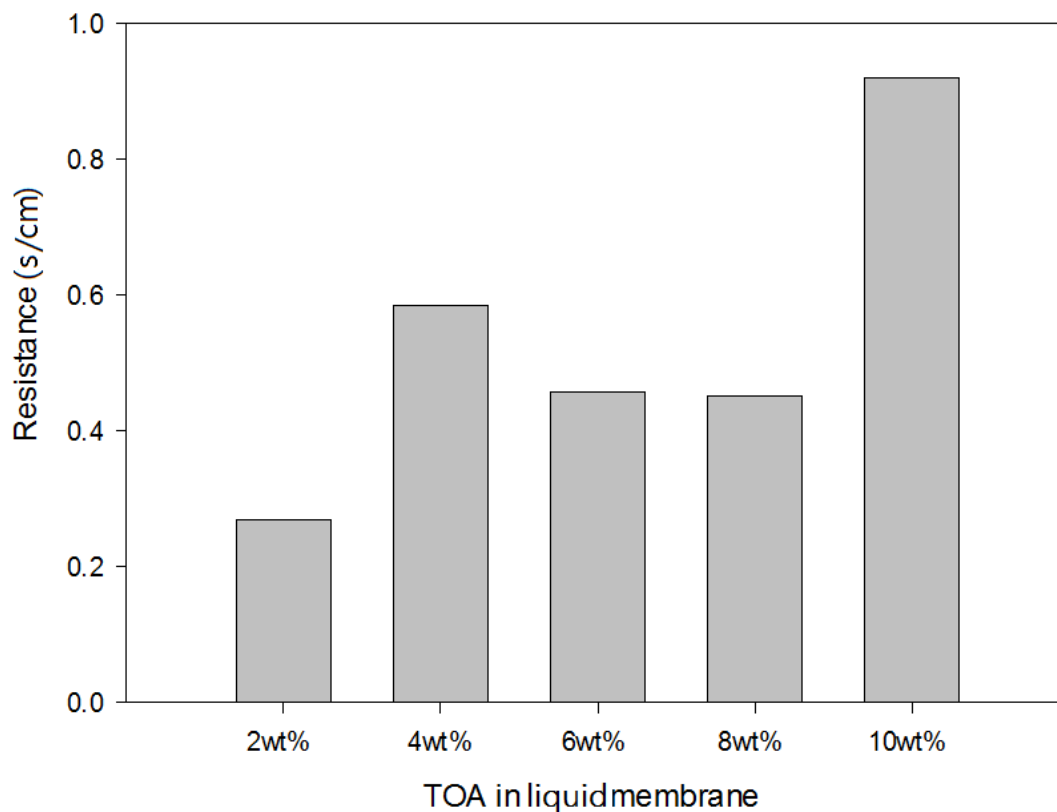


圖4-31 20克甲醛添加架橋PVA薄膜與各濃度載體之液態薄對琥珀酸通量造成阻力

4-4 液態膜液與聚乙烯醇薄膜接觸角測試

由以上琥珀酸提取實驗可以發現到，液態薄膜的厚度對於琥珀酸的通量有著很大的影響；而在液態薄膜的載體濃度與聚乙烯醇薄膜的縮甲醛程度間在前面的研究結果中顯現一種現象：在不同的TOA含量的液態薄膜下，使用10克甲醛添加量架橋的聚乙烯醇縮甲醛薄膜總能得到最大通量，這可能和聚乙烯醇縮甲醛薄膜和液態膜之間的親和力有關，於是藉由接觸角來觀察膜液與聚乙烯醇薄膜間的關係。

本實驗所使用表面接觸角量測方法是將已充分清洗膨潤的聚乙烯醇薄膜平貼在玻璃板上，並將薄膜表面水份輕拭，再將5 μ L的

TOA，正辛醇或液態膜液滴置於待測薄膜表面上，以攝影機近距拍照後以圖像分析軟體行量測靜態接觸角。每一待測薄膜表面都以此方法在不同區域取5點量測，並將所得到的表接觸角數據與以平均，即為此薄膜表面平均靜態接觸角。

我們首先單將TOA滴置於薄膜表面做測試，發現TOA液滴在任何配比聚乙烯醇縮甲醛薄膜表面上皆四處擴散無法凝聚成水滴以致無法量測接觸角。接下來測試在膜液中占多比例的稀釋劑正辛醇，得到的量測結果如圖4-32所顯示；當聚乙烯醇薄膜的甲醛添加量到5克時，接觸角略為下降，不過當薄膜中甲醛添加量再增加時，接觸角大幅度的增加，表示辛醇與聚乙烯醇縮甲醛薄膜間的親和性是下降的，由圖4-33更能輕易辨別出接觸角變化趨勢，雖然在20克甲醛添加的聚乙烯醇縮甲醛薄膜時，接觸角有略降，不過還是與0克及5克甲醛添加聚乙烯醇薄膜有大幅差距。辛醇對不同配比的聚乙烯醇薄膜在接觸角上有所差異，表示聚乙烯醇縮醛程度對薄膜與辛醇親和性是相關的。

接下來使用膜液TOA 2wt%來進行測試；圖4-34為接觸角測試時拍攝的照片，可以發現其中的(E)液珠明顯隆起，與薄膜的接觸的面積也略為縮小；由圖4-35中線段明顯發現，在聚乙烯醇薄膜甲醛添加量由15克進入到20克時趨勢變化最巨，而接觸角整體變化趨勢為「V」字形，最低點則是落在聚乙烯醇薄膜甲醛添加量為10克的時候。

而圖4-36是對膜液TOA 10wt%與聚乙烯醇薄膜進行接觸角觀察的照片，圖中(A)的接觸角就較膜液TOA 2wt%時還大，更容易與(B)、(C)間區分；由圖4-37的線段觀察，可以發現接觸角度數間的差異加大，「V」字形的趨勢越明顯，而在聚乙烯醇薄膜甲醛添加量10克的情況下為此組條件之最低點。

當甲醛添加量為10克時，皆為接觸角度數最低的條件，也就是說膜液與聚乙烯醇薄膜親和性更佳能夠貼合分佈得更好，這推論能夠呼應為什麼在琥珀酸溶液提取實驗中在搭配10克甲醛添加量的聚乙烯醇縮甲醛薄膜時，總能獲得該載體濃度組之最大通量。圖4-38以些微角度差距顯示出不同TOA含量膜液與聚乙烯醇薄膜親和性的差異。這些微差距代表使用10克甲醛溶液架橋的PVA膜時，進料液或提取液和PVA膜的親和性對此膜的提取阻力影響不大；而使用其他克數架橋的PVA膜時，就可能不是如此。

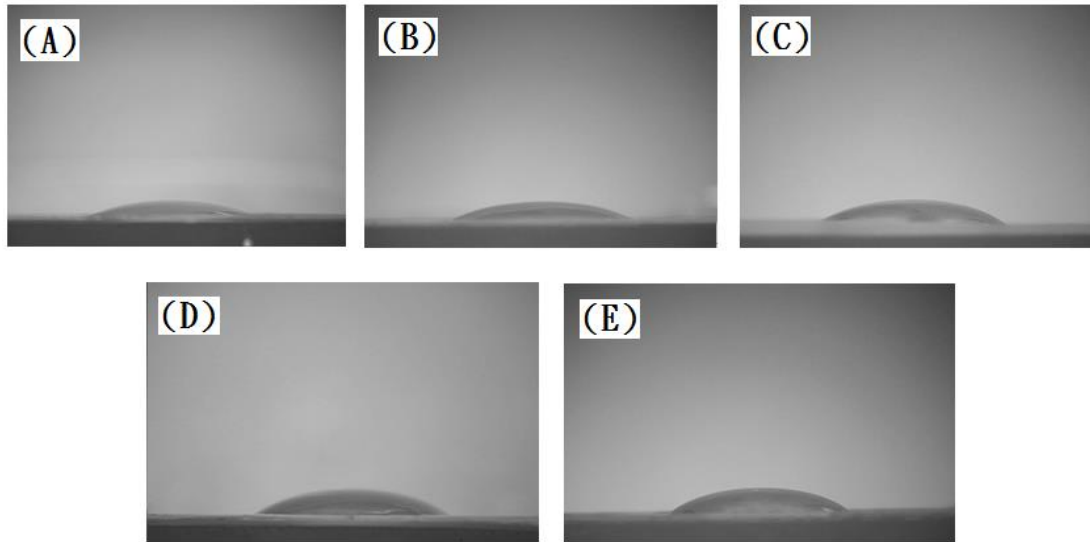


圖4-32 辛醇與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角

(A)0g 甲醛：22.5° (B)5g 甲醛：22.1°
 (C)10g 甲醛：27.5° (D)15g 甲醛：28.4° (E)20g 甲醛：27.4°

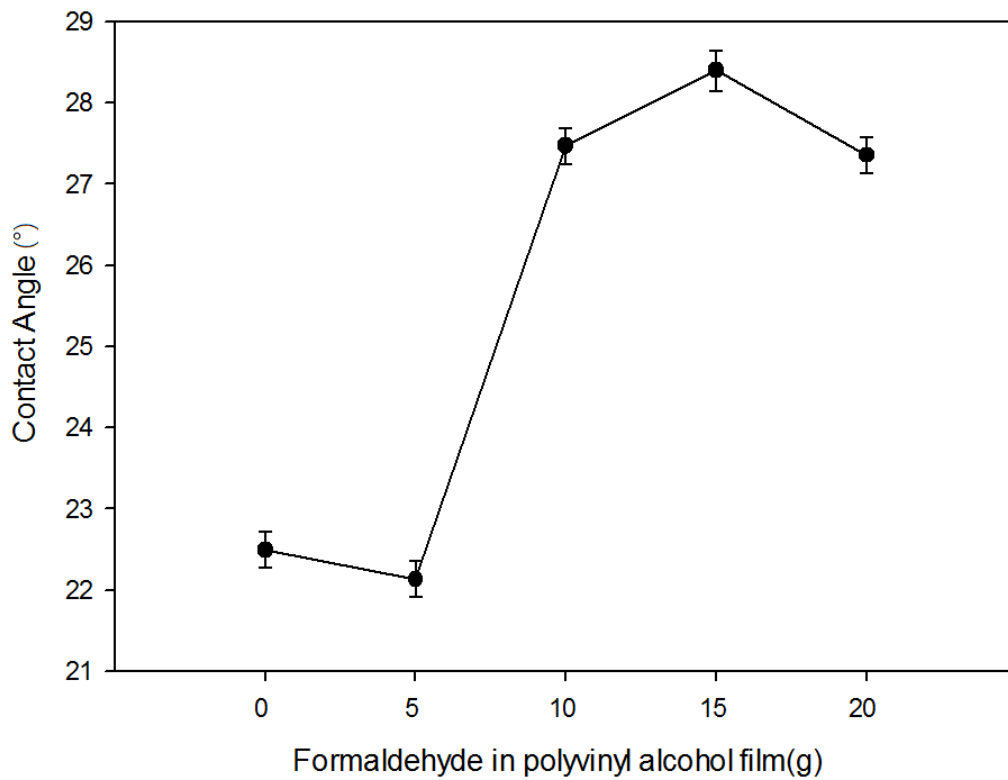


圖4-33 辛醇與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角變化

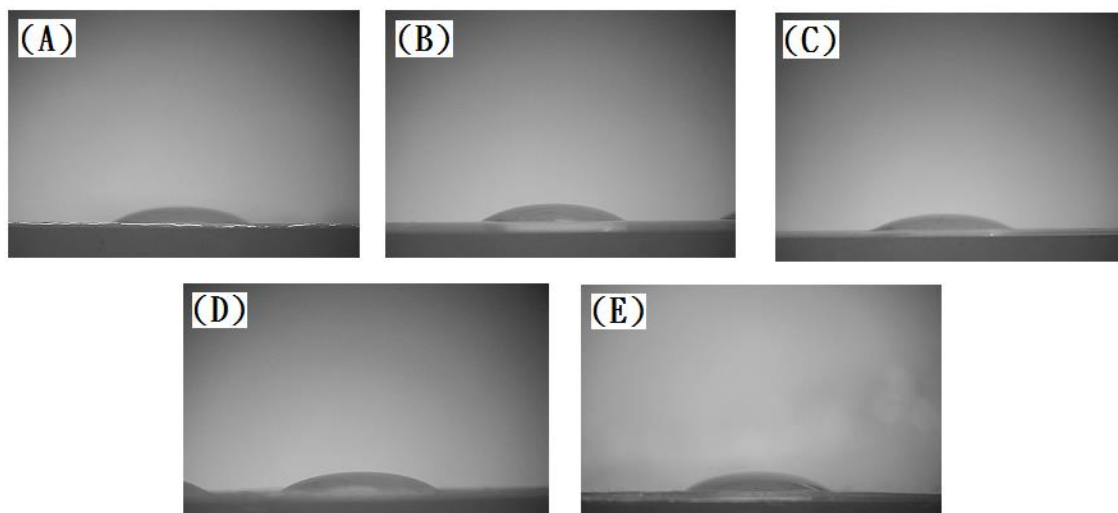


圖4-34 膜液TOA 2wt%與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角

(A)0g 甲醛：27° (B)5g 甲醛：25.5°
 (C)10g 甲醛：25.3° (D)15g 甲醛：25.7° (E)20g 甲醛：29.6°

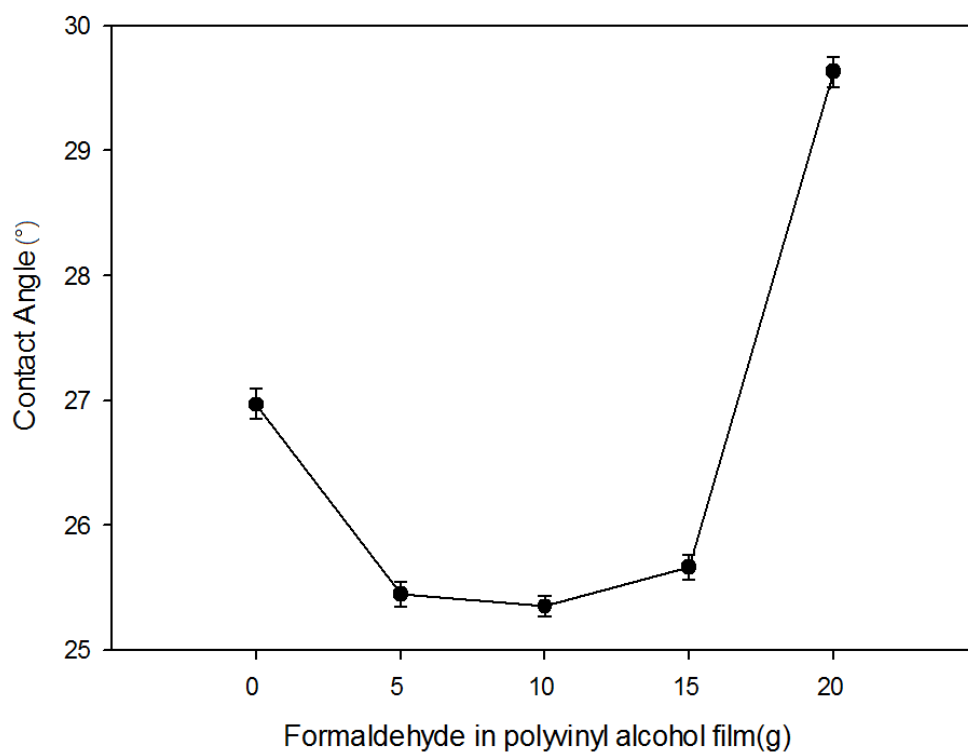


圖4-35 膜液TOA 2wt%與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角變化

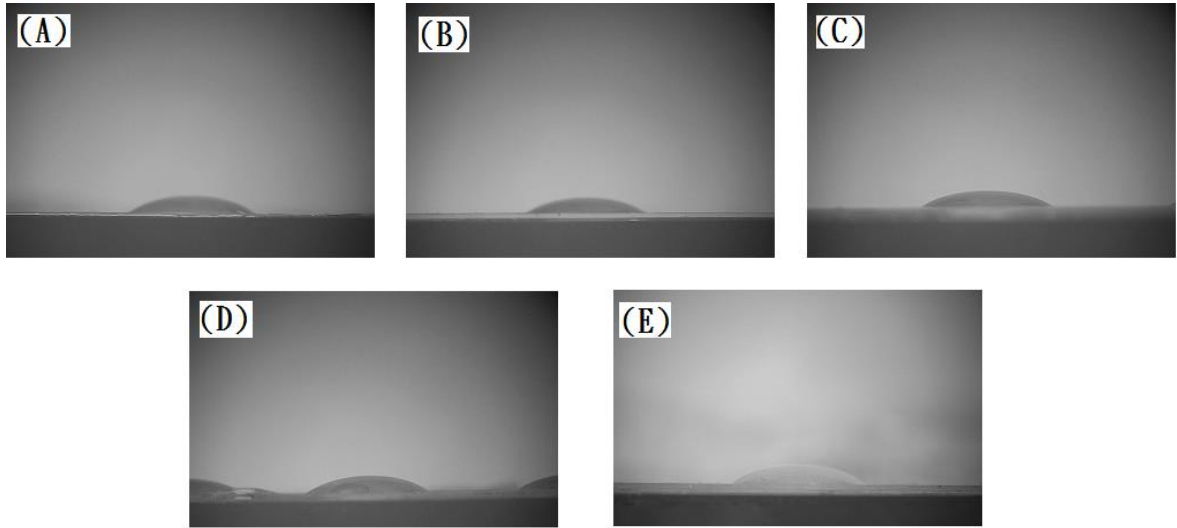


圖4-36 膜液TOA 10wt%與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角

(A)0g 甲醛：28.5° (B)5g 甲醛：25.8°
 (C)10g 甲醛：25.3° (D)15g 甲醛：28.1° (E)20g 甲醛：29.6°

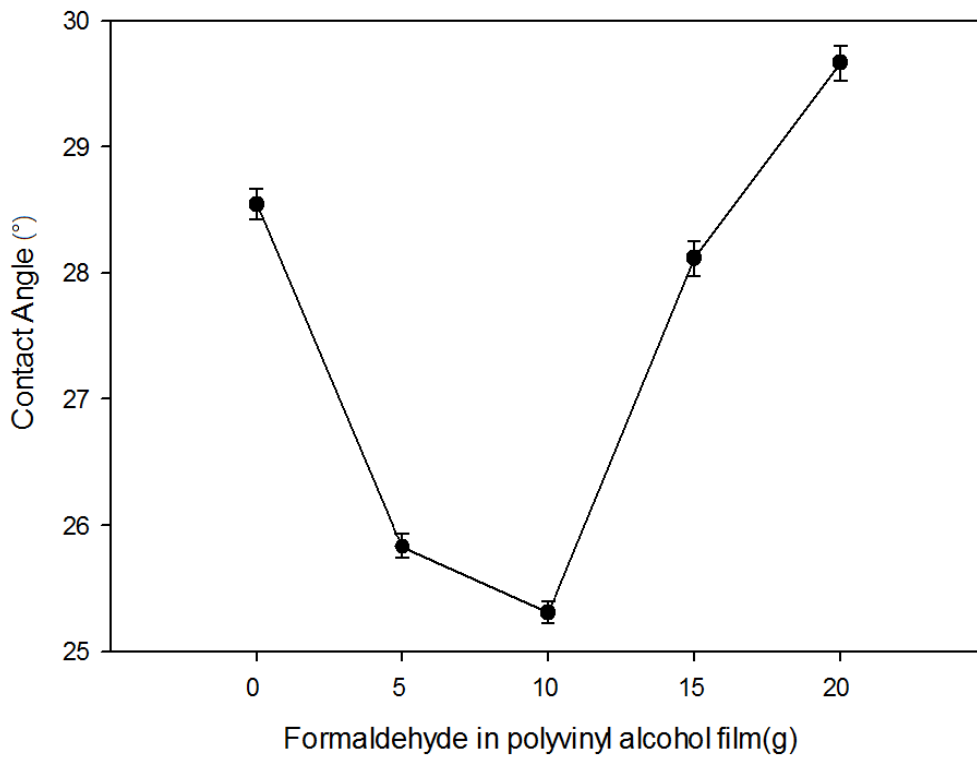


圖4-37 膜液TOA 10wt%與該甲醛添加量之聚乙烯醇薄膜接觸角變化

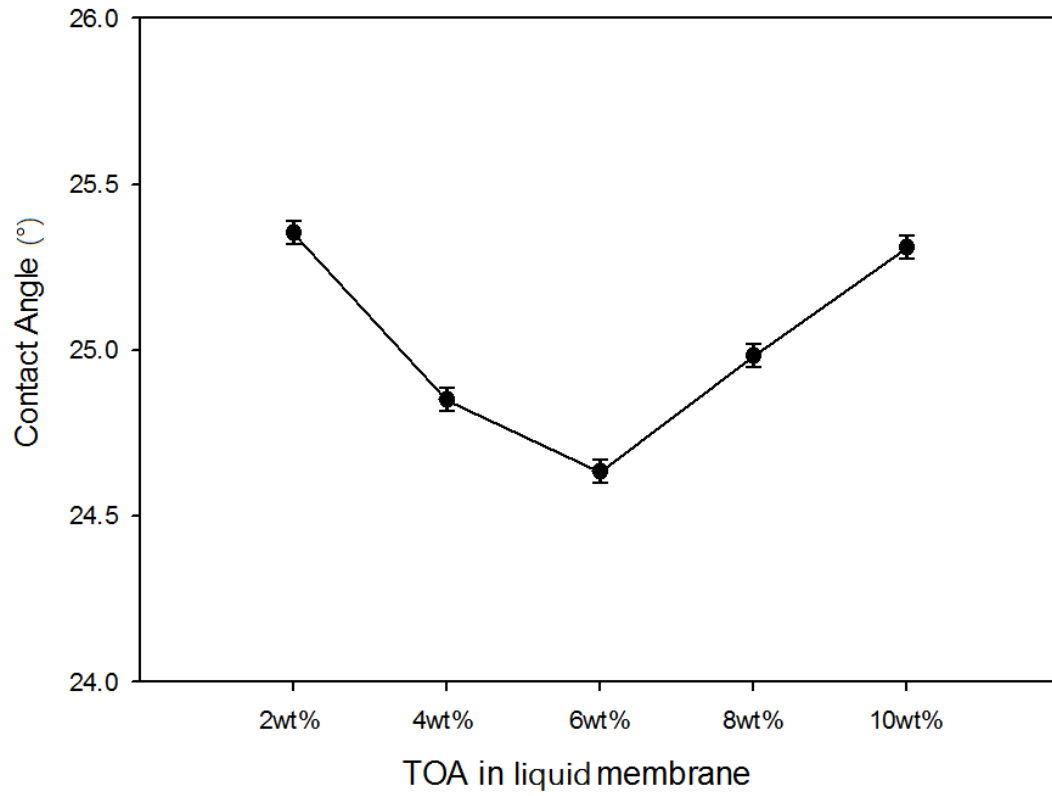


圖4-38 10克甲醛添加量之聚乙烯醇縮甲醛薄膜與各TOA濃度膜液接觸角變化，2wt%：25.3°，4wt%：24.8°，6wt%：24.6°，8wt%：24.9° 10wt%：25.3°

第五章 結論與建議

本研究主要目的是利用親水性材料聚乙烯醇製成薄膜作為隔板，隔絕液態薄膜與琥珀酸水溶液的直接接觸，以確保液態膜的形狀及避免兩者互相影響；為使聚乙烯醇薄膜能夠更耐用而進行不同架橋程度的縮甲醛反應，並探討架橋度對於琥珀酸提取通量之影響。本研究也對液態薄膜中的載體多寡與琥珀酸提取效果做相關測試，以下是本研究所得到的結論：

1. 由液態薄膜與琥珀酸溶液平衡吸收量測試發現，載體的添加與通量並非是直線性關係，趨緩原因為多添加進的載體並未有效與目的產物結合。
2. 透過琥珀酸提取實驗發現，在 10 克甲醛溶液添加架橋度之聚乙烯醇薄膜搭配 TOA 6wt%時，可獲得最大通量。
3. 在琥珀酸溶液 0.6M 前，液態薄膜組與聚乙烯醇薄膜不會因為進料琥珀酸溶液濃度增加而提取效率改變，其阻力一致。
4. 在改變液態薄膜厚度時發現通量明顯變化，證明在琥珀酸提取過程中部分的阻力發生在液態薄膜上，而琥珀酸與液態薄膜的 TOA 絡合作用產生的阻力大於在水層或是有機層中的擴散阻力相當。

5. 在接觸角觀察下可以發現液態膜液與聚乙烯醇薄膜之縮甲醛架橋程度有親合性的差異，膜液在甲醛溶液添加量為 10 克時親合性最佳，間接解釋在使用此條件之聚乙烯醇薄膜能獲得最大通量之原因。

本研究建立一個對與聚乙烯醇有相同特性的薄膜材料觀察其通量的方法，能夠對其他材料做測試，未來可以在進料相中放入其他物質使其更接近發酵液環境，或是在剝離相中加入鹼性物質使琥珀酸自液態膜更快進入剝離相，並使用液相層析儀分析剝離相，能夠更清楚且精準知道各個物質的濃度變化。另一方面，若能再改善 PVA 薄膜的製程進而減少薄膜厚度且顧及強度，可以再提升琥珀酸提取的效率。

參考文獻

1. Schlosser, S. and Martak J., *Separation of mixtures by pertraction or membrane-based solvent extraction and new extractants*. Membrany teoria I praktyka zeszy III Wyklady monograficzne I specjalistyczne torun 2009.
2. Osterhout W. J. V., *Some models of protoplasmic surface*. Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology, 1940. **8**: p. 51-56.
3. Widdas W. F., *Facilitated transfer of hexoses across the human erythrocyte membrane*. The Journal of Physiology, July 28 1954. **125**: p. 163-180.
4. Scholander, P. F., *Oxygen transport through hemoglobin solution*. Science. February 26 1960. **131**: p. 585-590.
5. Jonathan B. Wittenberg, *The Molecular Mechanism of Hemoglobin-facilitated Oxygen Diffusion*. The Journal of Biological Chemistry, January 10 1966. **241**: p. 104-110.
6. Bloch, R., Finkelstein, A., Kedem O., Vofsi, D., *Metal ion separation by dialysis through solvent membranes*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1967. **6**: p. 231-237.
7. William J. Ward III and Walter L. Robb., *Carbon dioxide-oxygen separation: facilitated transport of carbon dioxide across a liquid film*. Science 16, June 1967. **156**: p. 1481-1484.
8. Li Norman N., *Separating hydrocarbons with liquid membrane*. US Pat:3410794 A, 1968-11-12.
9. Mitch Jacoby. *Norman Li wins Perkin Medal*. Chemical & Engineering News, March 2000. **6**: p. 60-61.
10. Hong , Y.-K., Hong, W.-H. and Han, D.-H., *Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids*. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2001. **6**: p. 386-394.
11. Hong , Y.-K. and Hong, W.-H., *Influence of Chain Length of Tertiary Amines on Extractability and Chemical Interactions in Reactive Extraction of Succinic Acid*. Korean J. Chemical Engineering Journal, 2004. **21**(2): p. 488-493.
12. Juang, R.-H., Huang, R.-H. and Wu, R.-T., *Separation of citric and lactic acids in aqueous solutions by solvent extraction and liquid membrane processes*. Journal of Membrane Science, 1997. **136**: p. 89-99.
13. Hong, Y.-K., Han, D.-H. and Hong, W.-H., *Water Enhanced Solubilities of Succinic Acid in Reactive Extraction Using Tertiary Amines/Alcohols Systems*. Korean J. Chemical Engineering Journal, 2002. **19**(1): p. 83-86.

14. Caşcaval, D., Poştaru, M., Galaction, A.-I., Kloetzer, L. and Blaga, A. C., *Fractionation of Carboxylic Acids Mixture Obtained by P.acidipropionici Fermentation Using Pertraction with tri-n-Octylamine and 1-Octanol*. American Chemical Society. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**: p. 2685-2692.
15. 崔心水, 張建民, 郭昌梓, *支撐液膜法提取檸檬酸的研究*, 紡織高校基礎科學學報. 第 18 卷第 4 期 2005 年 12 月
16. Kaur, A. and Vohra, D. K., *Study of bulk liquid membrane as a separation technique to recover acetic and propionic acids from dilute solutions*. Indian Journal of Chemical Technology, March 2010. **17**: p. 133-138.
17. Jun, Y. S., Huh Y. S., Hong, W. H. and Hong, Y. K., *Kinetics of the Extraction of Succinic Acid with Tri-n-octylamine in 1-Octanol Solution*. Biotechnology Progress, 2005. **21**: p. 1673-1679.
18. Herrmann, W. O. and Haehnel, W., 1924.
19. 王耀鋒, *高效能熱轉換作用的聚乙烯醇/相轉變微膠囊複合薄膜之製備*, 2010 年
20. Hu De, *Polymer Physics and Mechanical Properties*, 1999.
21. Marten, F. L. and Zvanut, C. W., *Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol*. John Wiley & Sons Ltd, 1992.
22. Noro, K., *Emulsion polymerization of vinyl acetate in relation to the chemical structure of polyvinyl alcohol*. British Polymer Journal, 1970. **2**(2): p.128-134.
23. 長春石化有限公司, *聚乙烯醇 L 手冊*, 2003.
24. Briscoe, B., Luckham, P. and Zhu, S., *The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions*. Polymer, 2000. **41**: p. 3851-3860.
25. 杭春石化公司, *聚乙烯醇*, 2002.
26. Hallensleben, M. L., *Polyvinyl Compounds, Others*. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth ed.; Wiley-VCH: 2003. p. 1-18.
27. Goodship, V. and Jacobs, D., *Polyvinyl alcohol: materials, processing and applications; 191*, 2005. Smithers Rapra Press.
28. Kroschwitz, J. I., Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G. and Menges, G., Eds., *Vinyl Acetal Polymers*. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed, 1989. **17**: p. 167-198.
29. Liu, M., Cheng, R. and Qian, R., *Effect of solution concentration on the gelation of aqueous polyvinyl alcohol solution*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. **33**(12): p. 1731-1735.
30. Finch, C. A., *Chemical Reactions and Stereochemistry of Polyvinyl Alcohol*. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: 1992.

31. Kroschwitz, J. I., Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G. and Menges, G., Eds., *Vinyl Acetal Polymers*. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed, 1989. **17**: p. 136-167.
32. 章思規,精細化學品及中間體手冊, 2004-09-01
33. Lin, S. K. C., Du, C., Koutinas, A., Wang, R. and Webb, C., *Substrate and product inhibition kinetics in succinic acid production by Actinobacillus succinogenes*. Biochemical Engineering Journal, 2008. **41**: p. 128-135.
34. 劉宇鵬,朱蕾蕾,鄭璞,倪擘,孫志浩.琥珀酸發酵高產菌株的選育.工業微生物. 第 37 卷第 2 期 2007 年 4 月
35. Datta R., Glassner D. A., Jain MK.,et al., *Fermentation and purification process for succinic acid*. US 5168055[P].1992-12-01
36. Kurzrock, T., Weuster-Botz, D., *Recovery of succinic acid from fermentation broth[J]*. Biotechnol Letters,2010. **32**(3): p. 331-339.
37. Gunjan K. A., Niharika P., Nishith V., Prashant K. B., *Membrane contactor for reactive extraction of succinic acid from aqueous solution by tertiary amine*. chemical engineering research and design, 2014. **92**: p. 2705-2714.
38. Luciana S. M., Frederico A. K., Helen C. F., Alberto C. H., *Liquid-liquid extraction of succinic acid using a hollow fiber membrane contactor*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**: p.206-211.