

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

國合計畫：非溶劑蒸氣誘導式相分離之探討

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-002-020-

執行期間：92年02月01日至93年01月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：王大銘

共同主持人：賴君義

計畫參與人員：蘇西申,吳永旭

報告類型：精簡報告

報告附件：國際合作計畫研究心得報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 3 日

中文摘要

本計畫利用水蒸氣來誘導高分子鑄膜液進行相分離，進而成膜。研究中探討 poly(etherimide)(PEI)及 poly(methyl methacrylate)(PMMA)兩種高分子溶於 NMP 溶劑中，在相對濕度 70% 環境下的成膜過程。先利用重量量測來初步分析成膜過程中水蒸氣被吸入高分子溶液之過程，並進一步利用 confocal Raman spectroscopy(在法國進行)及 FT-IR microscopy(在台灣進行)來分析局部的濃度變化。結果顯示蒸氣誘導之成膜過程可描述如下：由於 NMP 與水蒸氣的高度親和性，NMP 會向界面移動並將水吸入薄膜；NMP 的移動會導致高分子濃度梯度產生(界面較低而底部較高)，故成膜後表面孔隙度會較膜底部大；在水進入鑄膜液中而導致相分離產生後，由於高分子富相的膠結作用，水吸至鑄膜液表面的速度會比進入鑄膜液為快，導致表面形成一層液體層。對 PEI 的系統，我們可成功定量分析成膜過程中高分子、溶劑及非溶劑的濃度變化，並可在相圖上定出成膜路徑，此成果在高分子成膜領域中，未曾有相關的文獻報導，係屬首創。

關鍵詞: 薄膜成型，蒸氣誘導式相分離，拉曼共焦光度計，FT-IR 顯微鏡，結構控制

ABSTRACT

PEI (polyetherimide) and PMMA (poly methyl methacrylate) membranes were prepared by coagulation in humid air with a relative humidity of about 70%. Gravimetric measurements were performed first to analyze the amount of water drawn into casting solution during the forming of membranes. To get insight into the local concentration change during membrane formation, two advanced instruments were used, confocal Raman spectroscopy (in France) and FTIR microscopy (in Taiwan). The results from membrane structure, confocal Raman, and FTIR microscopy suggest the membrane forming process be described as follows: NMP migrates to the surface of casting film and draws water to the casting film due to high affinity of NMP for water; the migration of NMP towards interface results in a polymer concentration gradient across the casting film, with lower concentration near the surface, which can well correlate with the pore size distribution across the membrane; the gelation of the polymer-rich phase after phase separation would reduce the water permeation rate through the casting film and generates a liquid layer on top of the casting film because the hold up of water. For the PEI system, we can analyze quantitatively the concentration of polymer, solvent and nonsolvent and determine the composition paths in the ternary phase diagram, which has never been reported before in the literature.

Key words: membrane formation, vapor induced phase separation, Raman confocal spectroscopy, FT-IR microscopy, morphology control

前言

膜分離技術，已被廣泛應用於各種產業中[1-6]。如在生化、醫藥產業方面，可利用膜來分離細胞、微生物、蛋白質等微小粒子；亦可利用膜來去除水中的鹽類或雜質，進行海水淡化、飲用水製造、廢水處理及製備電子工業所需的超純水；在食品工業方面，膜常被

用來進行果汁濃縮及乳製品純化等分離程序；膜亦常被用來進行氮氧分離、廢氣處理、氫氣回收等氣體分離程序；此外，膜分離技術可突破傳統分離技術的瓶頸，進行共沸物、異構物、熱敏感性及沸點相近混合物的分離。由於膜分離技術具有適用範圍廣、節省能源、操作方便等優點，與傳統的分離技術相較，競爭力越來越強，已成為化工單元操作中十分重要的一環。

能否製備出高分離效能的薄膜常是分離程序是否可成功商業化的主要關鍵，因此薄膜製備技術的探討受到相當大的重視[1,7-15]。要製備分離效能好的薄膜，除了薄膜材質(如親、疏水性，極性及特殊官能基等化學性質)的考量外，薄膜結構亦是考量的重點。不同的膜分離程式，所用薄膜的結構亦不同[16]，是以薄膜結構的控制事實上是薄膜製備的核心技術。高分子薄膜的製備方式有許多種[1](如拉伸，燒結，蝕刻…等)，其中最廣泛被使用的方法是相轉換法(phase inversion)，因為該方法可以製備出多種不同孔洞大小的薄膜，亦可製備出非對稱薄膜(asymmetric membrane)。相轉換法讓原本均勻的高分子鑄膜溶液產生相分離，形成高分子富相及高分子貧相兩相區，高分子貧相移除後所留下的空間是薄膜中的孔洞，高分子富相則在固化後成為孔壁。透過控制相分離的過程可以達到控制孔洞的大小及薄膜結構之目的[8]。

在相轉換法中，可用改變鑄膜溶液溫度的方式來產生相分離—熱誘導式相分離(thermally induced phase separation) [17]，或是加入非溶劑來產生相分離—非溶劑誘導式相分離[18](nonsolvent induced phase separation)，較常使用的是非溶劑法。非溶劑法又可分濕式法及乾式法兩種，濕式法將鑄膜液浸入非溶劑中，讓溶劑與非溶劑進行交換，產生相分離[8]，而乾式法則是讓鑄膜液揮發，於揮發過程中產生相分離。為了在揮發過程中讓鑄膜液產生相分離，一般會在鑄膜液中加入沸點較溶劑高的非溶劑，當溶劑揮發時，非溶劑濃度提高而產生相分離[19]；亦或是採用蒸氣型態的非溶劑，將非溶劑蒸氣吸入鑄膜液中來誘發相分離[20-22]。本計畫的主題是探討以水蒸氣作為非溶劑來製備薄膜的成膜過程。

研究目的

本研究之目的在於發展出量測蒸氣誘導相分離過程中各成分濃度變化的方法。首先利用重量量測方法來分析成膜過程中水蒸氣被吸入膜中之過程。但所量得的是整個鑄膜液整體重量之改變，無法區分鑄膜液中靠近液面、靠近底部或是中間部份其間質傳的差異，以及其與膜結構間的關聯性。為了解決上述的問題，在本計畫中，我們會以 FTIR microscope 來分析成膜過程中溶劑及非溶劑濃度變化的過程；而法國方面則發展以 confocal Raman spectroscopy 分析成膜過程中濃度變化的技術。藉由這些方法，來瞭解成膜過程中質傳現象與結構變化的關聯性。

研究方法

(一)重量量測(Gravimetric measurement)：

重量量測裝置是與我們共同合作的法國伙伴所開發來研究蒸氣誘導式相分離程序的設備。該設備使是以壓縮機將外界空氣吸入，通過商業化的乾燥劑模組後，使進入之空氣濕度減至~0%RH，如此便可導入低濕度的水氣非溶劑，另一方面可將已減濕過的乾空氣導入裝有水的 bubbling column 中，經由流量計調整空氣的流速，控制乾空氣於發泡管柱中的滯留時間，來調整空氣之含水量與流經鑄膜液表面空氣的流速。而法方用以控制空氣相對濕度的方式則為利用兩組恆溫裝置，其中一組控制發泡管柱中水的溫度，還有一組則為控制放有高分子鑄膜液之成膜室之溫度。將管柱中水溫控制得較低溫，成膜室中則為較高溫

的環境，假設減濕過的乾空氣在管柱吸收至飽和濕度，如此即可藉由蒸汽表(steam table)來計算理論的相對濕度值。在使用適當的空氣流速、管柱水溫以及成膜室溫度之下，成膜實驗所必須的溫濕度環境即可達到要求。進行重量量測之天平則設置於成膜室下方，在實驗開始前，先於與成膜室相通之手套箱中，以 $250\ \mu\text{m}$ 之不鏽鋼塗佈棒於玻璃板上刮好薄膜，再送入成膜室中，開啟水氣通道，進行蒸氣誘導式相分離成膜過程之重量量測與表面攝影。

(二)拉曼共焦光度計(Raman confocal spectroscopy):

拉曼共焦光度計為法方所擁有之分析儀器，拉曼散射效應的原理是由於入射光子和聲子之間的能量交換而產生了與入射光不同頻率之散射光，因此不同的化合物在拉曼分析下可得到其特性光譜，而共焦(confocal)則具有收集通過共軛焦點之光線特性，實驗時將光源聚焦在分子溶液的液面，可藉此獲得成膜過程中鑄膜液表層附近的化學物質組成。

(三)傅立葉轉換紅外光顯微鏡(Fourier Transform Infrared Ray, FTIR microscope):

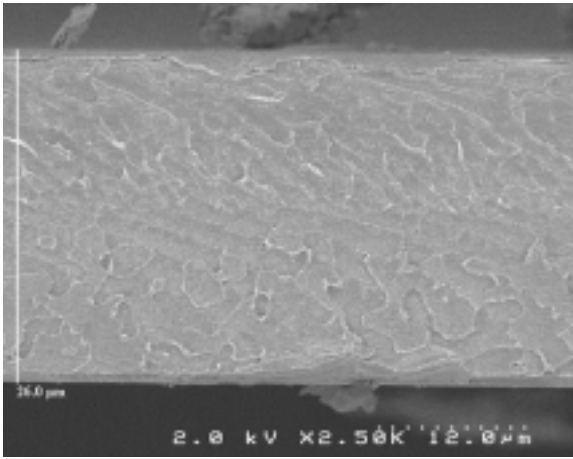
傅立葉轉換紅外光顯微鏡(Fourier Transform Infrared Ray, FTIR microscope)為我方所擁有之設備，其原理乃藉由不同波長中紅外光的吸收對應於不同官能基的震動能量，因此不同的官能基在 FT-IR 分析下於特定波數可得到其特性波峰，若可於成膜系統之三成分找到個別不互相干擾的特性波峰位置，即可藉以建立檢量線來加以定量。

結果與討論

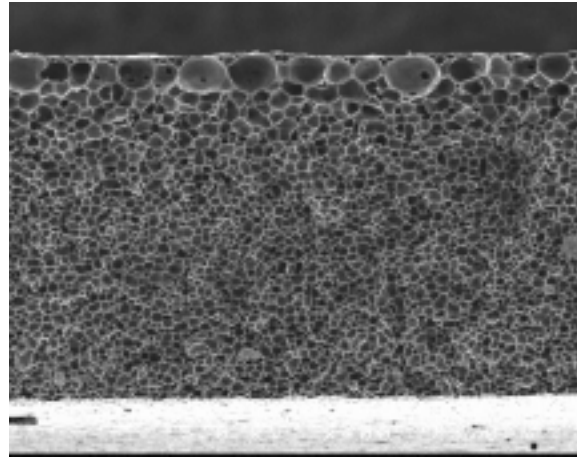
將 PEI(poly(etherimide))以及 PMMA(poly(methyl methacrylate))兩種高分子溶解於 NMP(N-methyl pyrrolidone)後，進行蒸氣誘導式相分離(Vapor-Induced Phase Separation, VIPS)進行成膜，實驗結果分項列述於下：

(一)以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electric Microscope, SEM)觀察膜結構：

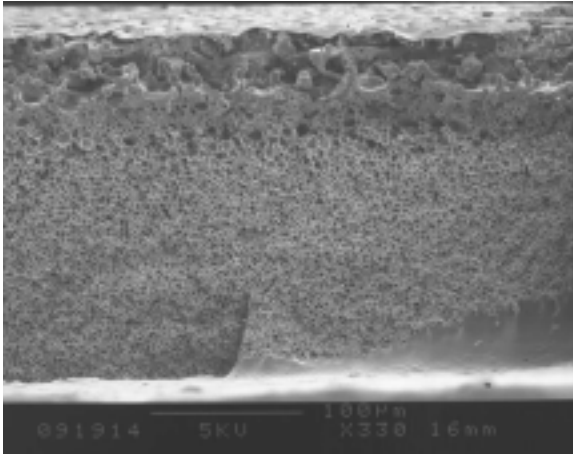
圖一為以掃描式電子顯微鏡觀察 PEI 及 PMMA 高分子以 NMP 為溶劑，進行蒸氣誘導式相分離成膜之膜結構。其中圖一(A)為 PEI/NMP 高分子溶液接觸乾空氣成膜之結構，可發現截面呈現緻密結構，由於在乾空氣的環境下，沒有非溶劑水氣進入鑄膜液，而只有溶劑 NMP 的揮發，因此高分子濃度會隨著溶劑的揮發而逐漸提升，高分子固化而形成緻密結構。圖一(B)為當濕度控制至 70% 相對濕度(Relative Humidity, RH)時的情況，由結構圖可發現水氣的進入使得高分子的孔洞結構形成不均勻分佈，上層孔洞較大，大小約可達 $10\ \mu\text{m}$ ，下層的孔洞則較小，約為 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 。圖一(C)則為高分子是 PMMA 時製得薄膜之結構，將上層部份局部放大後為圖一(D)，仔細觀察後可發現 PMMA/NMP 以蒸氣誘導式相分離法成膜時會得到三層結構：上層為厚度約 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 之緻密層，緻密層下則為高分子聚集之顆粒結構，大小約 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ ，再下層則為多孔之海綿(sponge)狀結構，孔洞大小則有 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 不等。因 PMMA 所形成之結構較 PEI 複雜，因此可合理推測在同樣的蒸氣誘導式相分離程序之下，PMMA/NMP/ Water vapor 所發生的現象較難釐清，因此本研究主要是以探討 PEI/NMP/Water vapor 之相分離機制為主，藉由瞭解其在質傳動力學與熱力學相圖等現象，找尋其在此成膜方式中的共通點，來對 PMMA/NMP/Water vapor 系統之結果進行合理的假設與推測。



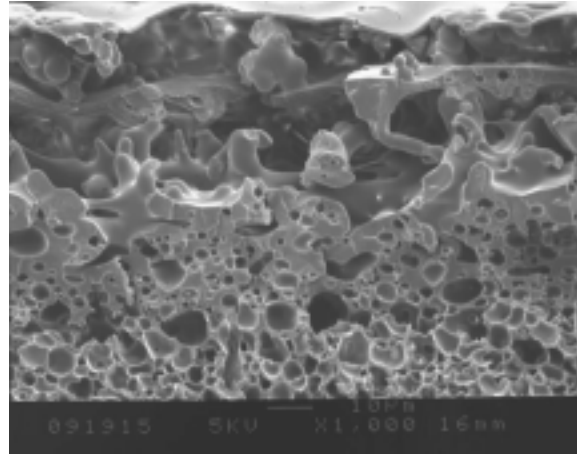
(A)



(B)



(C)



(D)

圖一：以掃描式電子顯微鏡觀察 PEI 及 PMMA 高分子之膜結構。

(A)PEI 於 40°C,0%RH,截面，(B)PEI 於 40°C,70%RH,截面，

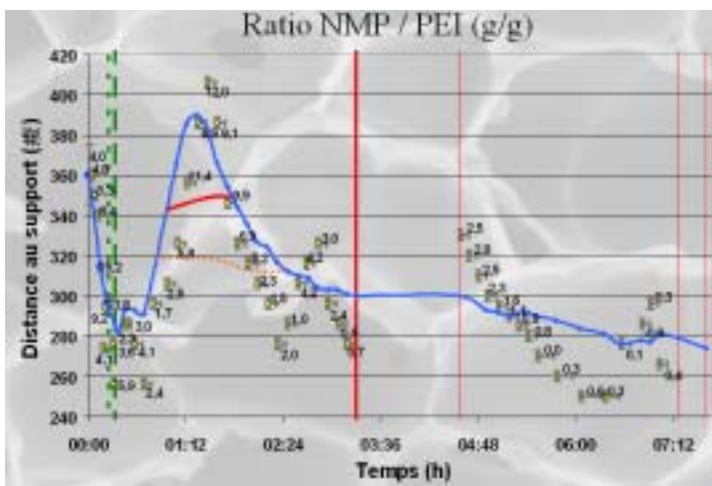
(C)PMMA 於 30°C,70%RH,截面，(D) PMMA 於 30°C,70%RH,截面上層放大

(二)以重量量測(Gravimetric measurement)分析蒸氣誘導式相分離程序中總重量之變化：

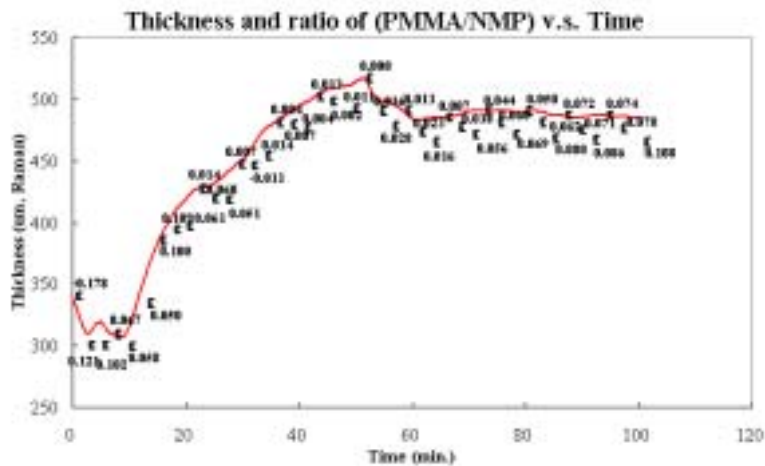
在蒸氣誘導式相分離成膜的程序中，重量變化之量測包括了溶劑 NMP 的揮發造成的重量減少，以及水氣吸收造成的重量增加，因此所測得之總重量變化包含了此兩項無法獨立之效應。PEI/NMP 溶液在 0%RH 之環境下，由於完全沒有水氣之吸收，因此可發現重量只會隨時間經過而逐漸減少。而在有水氣供應的情況下，因為 NMP 與水有相當好的親和性，重量變化會有先增後減之現象，初期高分子溶液中 NMP 含量較多，重量之增加顯示 NMP 吸收水氣之速率大於其揮發速率，後期則相反，當 NMP 持續揮發之後，吸收水氣之能力亦下降，因此後期重量只會逐漸減少，最後得到完全乾燥之 PEI 薄膜。PMMA/NMP 溶液在 70%RH 之環境下成膜之重量變化結果顯示：在實驗觀察期間，重量持續上升，可能原因為 PMMA 與 NMP 之交互作用力較強，使得 NMP 不易揮發，此現象可能與 PMMA/NMP 進行蒸氣誘導式相分離時，會形成三層不同型態之結構有關。

(三)以拉曼共焦光度計(Raman confocal spectroscopy)分析鑄膜液表層濃度變化：

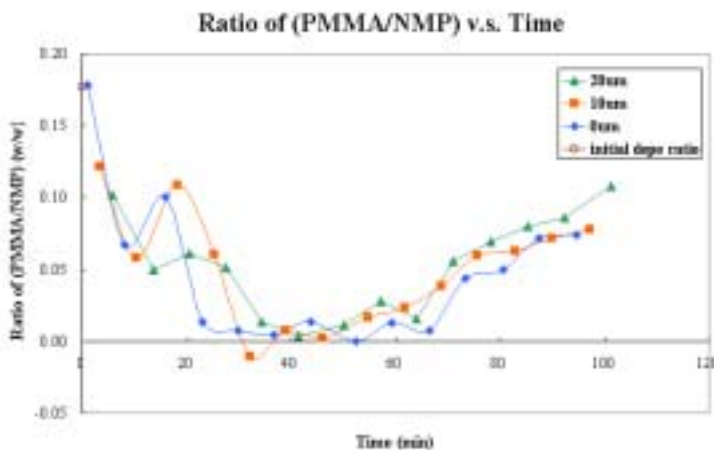
在本研究成膜系統系統中的三成分，水的拉曼光譜強度很弱，且位置在 3000cm^{-1} 以上，因此在分析時只能觀察到高分子 PEI 或 PMMA 以及溶劑 NMP 的散射圖譜，在經過檢量線的建立後，進行蒸氣誘導式相分離之表層分析結果如圖二所示。



(A)



(B)



(C)

圖二：以拉曼共焦光度計分析鑄膜液表面濃度變化

(A) PEI/NMP 之厚度與氣液界面附近之 NMP/PEI 比例隨時間變化

(B) PMMA/NMP 之厚度與氣液界面附近之 NMP/PEI 比例隨時間變化

(C) PMMA/NMP 界面附近之比例隨時間變化

圖二(A)為 PEI/NMP 系統之分析結果，拉曼共焦光度計聚焦在鑄膜液表面後，可由聚焦位置與玻璃板的高度差得到鑄膜液厚度，另外可由已建立的檢量線，於實驗光譜中相對應於 PEI 高分子與 NMP 溶劑之特性波峰比例得到 NMP 與 PEI 之重量比。在厚度變化方面，可發現在初期時厚度有先降低，而後升高，最後再降低的趨勢。初期的厚度降低乃因 NMP 會往膜面周圍移動，因此在整體膜面積增加，吸收水氣不多，總質量改變不大的情形下，

厚度降低。而中期厚度的增加是由於膜面積已經變化不大，而吸收水氣速率大於溶劑揮發速率所造成，最後厚度的減少則是表面累積的液體逐漸乾燥所導致。關於表面附近 NMP/PEI 的重量比，鑄膜液之濃度為 16w%PEI/NMP，因此起始的比值為 $84/16=5.25$ ，在初期厚度降低時，NMP 往周圍移動，比值約維持在 4 附近，由於水所佔有的成分比較少，因此顯示表面高分子濃度有略微提升；而當厚度增加時，NMP/PEI 比值則變化為 9~12，為高分子稀薄的情況，因此表層所含有的成分為由 NMP 與水所組成之液體層，而後期 NMP/PEI 的比值則降低為 2~0，此時可揮發的液體大部分皆已移除，殘留下幾乎已乾燥的固化高分子薄膜。

與上述類似的結果可在圖二(B)及(C)中發現，在厚度方面，初期與中期同樣地有先略降再提升的現象，關於表面附近 PMMA/NMP 的重量比，鑄膜液的配製為 15w%PMMA/NMP，因此起始的比值為 $15/85=0.1765$ 。在過程中表層附近同樣有較低濃度 PMMA 的液體層形成，與 PEI 比較後較不同的是在 PMMA/NMP 系統中，後來高分子濃度又會再度提高，可能與觀察膜結構時出現的薄緻密層有關。

在以拉曼共焦光度計分析之後，我們進一步的瞭解在蒸氣誘導式相分離程序中，隨著非溶劑水氣的吸收與溶劑 NMP 的移動，表層附近會有一高分子濃度稀薄的液體層形成。

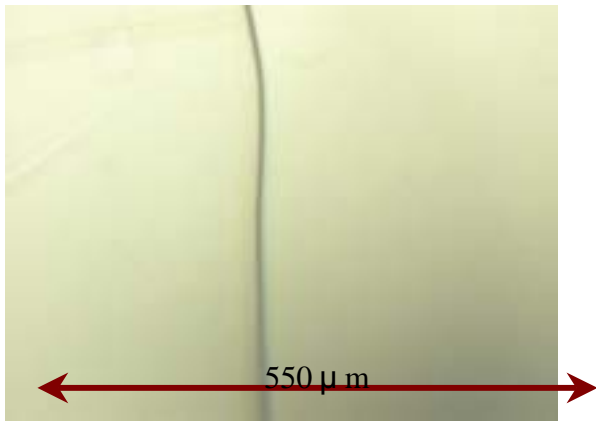
(四)以傅立葉轉換紅外光顯微鏡(FTIR microscope)來觀察蒸氣誘導式相分離程序：

在傅立葉轉換紅外光顯微鏡中，當光源使用可見光時可得到光學影像，可由光學影像觀察高分子溶液相分離的型態；使用紅外光時則可用以分析成分組成，以分析三成分在蒸氣誘導式相分離的變化。PEI/NMP/H₂O 系統中，PEI 之 -NO₂ 官能基特性波峰位置約在 1360cm^{-1} ，NMP 之 -N-C=O 官能基特性波峰位置約在 1400cm^{-1} ，而 H₂O 之 -OH 官能基特性波峰位置約在 3500cm^{-1} ，此三者不互相干擾，故可藉此決定三成分之比例。

圖三為 PEI/NMP/H₂O 系統之光學影像與分析結果。圖三中(A)、(B)、(C)為 PEI/NMP/H₂O 相分離之光學影像，(A)為實驗開始時之影像，圖中的黑線即為氣液之界面，右側為高分子溶液，左側則為空氣進口，隨著時間經過，可發現如圖(B)有相分離發生，且相分離的區域會逐漸向溶液深處推進，如圖(C)所示。此外在相分離發生時，於界面外長出了一透明液體層，厚度約有 $10\mu\text{m}$ ，與以拉曼共焦光度計分析觀察的結果吻合，該液體層中由於高分子濃度低，故沒有相分離發生。觀察本系統相分離的型態，可發現在界面內側有較大的孔洞，較深處則為較小的孔洞，與之前觀察到的膜結構一致。

至於三個成分在成膜過程中的濃度變化，本研究將紅外光之穿透區間大小限定為 $20\mu\text{m}\times 300\mu\text{m}$ ，由氣液界面往內於不同位置進行分析。在依各個位置分別計算 PMMA/NMP 與 H₂O/NMP 之特性波峰吸收度比值，假設該比值不受第三個成分所影響，以兩成分之校正曲線取得其重量比值。再以 NMP 做基準，分別計算 PEI 與 H₂O 的相對量，最後以比例分配將三成分之總和訂為 1，即可得到特定時間特定位置下三個成分的組成。

圖三(D)為 PEI 高分子在不同時間下，由界面往內 $320\mu\text{m}$ 的組成分佈，在傅立葉轉換紅外光顯微鏡的觀察中，使用的高分子濃度為 20w%，因此初始的組成為 PEI=0.2, NMP=0.8。由圖中可發現初期的 PEI 分佈較為均勻，約在 0.2 上下，但當相分離發生後，界面附近的 PEI 組成漸漸降低，相對的內部 PEI 組成則逐漸提高，顯示高分子 PEI 有往內部移動的趨勢，藉由傅立葉轉換紅外光顯微鏡分析得到的高分子濃度梯度，與觀察到的膜結構與拉曼共焦光度計實驗結果之特性不謀而合，具有表面高分子濃度低，內部高分子濃度高的趨勢。其他兩個成分之組成分佈如圖三(E)及(F)，其中 NMP 的組成隨時間降低，並無明顯的濃度梯度產生，而水則有清楚的濃度梯度，界面濃度高，內部濃度則較低，並且隨時間由外往內質傳。



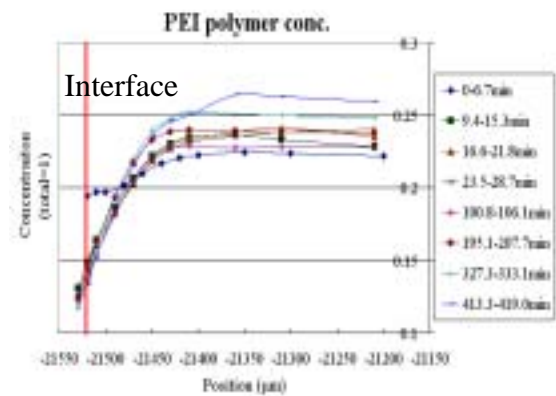
(A)



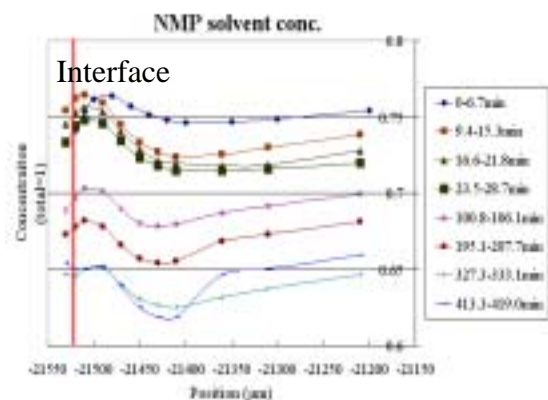
(B)



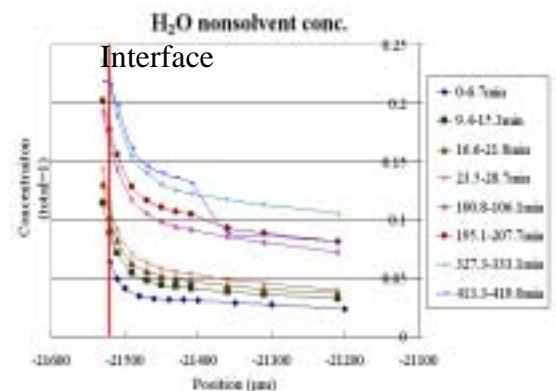
(C)



(D)



(E)



(F)

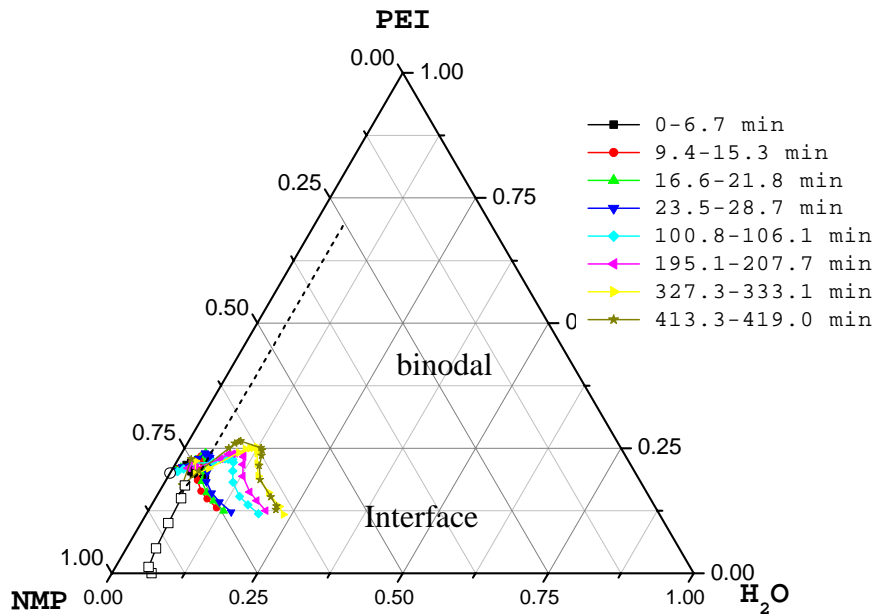
圖三：以傅立葉轉換紅外光顯微鏡觀察 PEI/NMP 之蒸氣誘導式相分離過程

(A)0 (B)8.5 (C)100.1 分鐘時的光學影像

(D)PEI (E)NMP (F)H₂O 經過計算之個別成分組成(三成分總合為 1)

由計算出的 PEI/NMP/H₂O 三個成分組成，將基準化使組成總和為 1 後，便可在熱力學相圖上畫出蒸氣誘導式相分離過程中成分組成的路徑圖，以瞭解該過程中三個成分的濃度變化趨勢，結果如圖四所示。PEI/NMP/H₂O 三成分相圖中，相分離線約在含水量 5w% 的位置，由組成路徑圖隨時間的變化，可見曲線形狀為凹向下，顯示界面的高分子濃度較低，因高分子往內移動，內部高分子濃度被提高，但是更深處的高分子濃度分佈則尚未受到影響，仍然可維持原先的濃度 20w%。隨著時間經過，可發現氣液界面上的高分子濃度組成在一水平線上，顯示此時高分子因固化而不再移動，界面附近的質傳只有溶劑 NMP 的移出及非溶劑 H₂O 的進入。另外一個重點則是分析出內部被提升的高分子濃度約達 25w%，對

於進行高分子固化的程序而言，這是一個很低的濃度，為了顧及取得光譜的解析度，觀察尺寸大小訂為 $20\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ ，因此所取得的數據乃是該範圍內總合貢獻的結果，實際上，高分子相分離時會依熱力學分成高分子富相以及高分子貧相兩種組成，由於我們觀察的尺寸遠較單一相分離組成的佔有的區域為大，因此觀察的結果應是兩者平均後的結果，同時包含兩種區域的貢獻，固化發生在其中高分子富相的部分，而高分子貧相則為提供 NMP 保持揮發與 H_2O 持續吸收的質傳管道。



圖四：PEI/NMP/H₂O 三成分組成隨時間變化之路徑圖

圖五則為 PMMA/NMP/H₂O 於傅立葉轉換紅外光顯微鏡觀察之光學影像，依時間順序可發現有三種不同的相分離型態漸漸形成，在界面附近先有顆粒狀的相分離形式出現，如圖五(B)，其後方則有一段不會有明顯相分離的區域，如圖五(C)，最後則為泡沫狀的相分離型態，如圖五(D)。至於成分分析的部分由於 PMMA 與 NMP 的特性波峰幾乎皆有重疊，仍無適當的分析方式，所以目前唯一仍分析的只有水氣吸收，由於結果與 PEI/NMP 系統相似，故在此不再贅述。

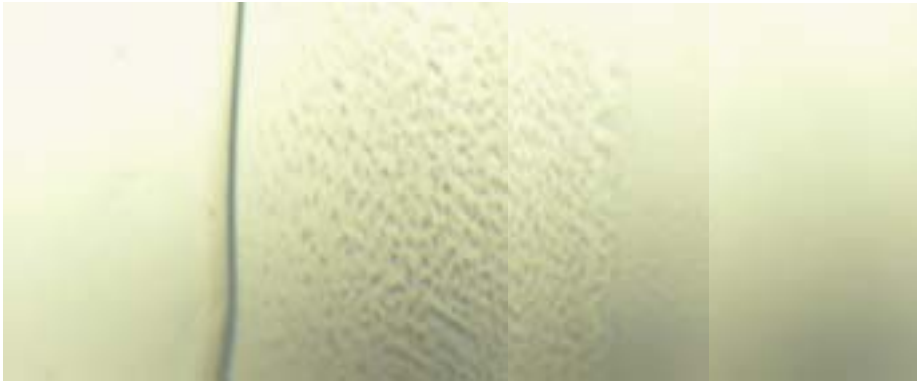
界面附近的顆粒狀相分離型態為一般所認知的高分子富相成核之結構，而最後的泡沫狀的相分離型態則為一般所認知的高分子貧相成核之結構，此兩層不同的型態恰可與觀察到的膜結構對比。由於在拉曼共焦光度計分析時可觀察到表層 PMMA 高分子濃度降低的過程，疏水高分子會往溶液內部移動應為此過程的共通現象，因此可合理推論在在表層附近，由於高分子往內移動，形成低濃度層，造成高分子富相成核的現象，產生上層的顆粒結構。而在較底下的位置，由於高分子移動至此，故形成高濃度層，造成高分子貧相成核的現象，產生下層的多孔海綿狀結構。但目前對於表層薄緻密層形成的原因仍無定論，有待進一步的研究。



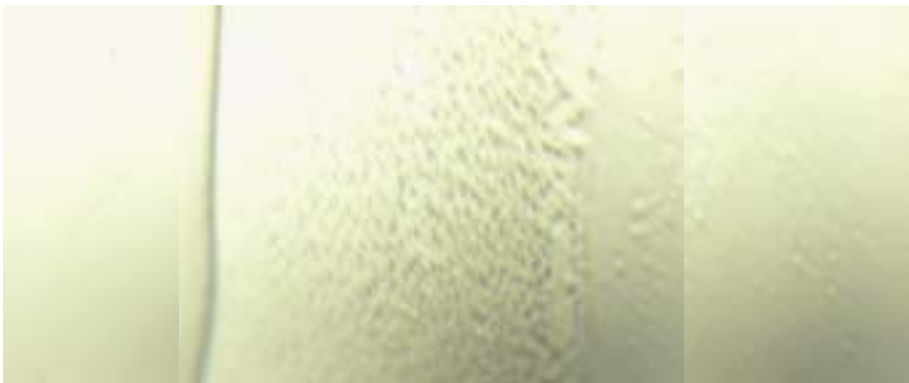
(A)



(B)



(C)



(D)

圖五：PMMA/NMP 之蒸氣誘導式相分離過程

(A)0 (B)301.2 (C)357.6~358 (D)478.9~479.3 分鐘時的光學影像

參考文獻

1. M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
2. W. S. Ho, and K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
3. R. W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley, H. Strathmann, *Membrane Separation Systems-Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Co., Park Ridge, 1991.
4. R. W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley, H. Strathmann, *Membrane Separation Systems-Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Co., Park Ridge, 1991.
5. 松本幹治, *實用膜分離技術*, 日刊工業新聞社, 日本東京, 1996.
6. R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, *Polymeric Gas Separation Membranes*, John Wiley, New York, 1993. B.J. Spalding, *Biotechnology*, 9 (1991), 229.

7. C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, and I. M. Wienk, *J. Membrane Sci.*, 73 (1992), 259.
8. A.J. Reuvers, *Membrane Formation: Diffusion Induced Demixing Process in Ternary Systems*, Ph. D. Thesis, Twente University, Netherlands, 1987.
9. Jao-Ming Cheng, Da-Ming Wang, Fung-Ching Lin and Juin. Yih. Lai, *J. Membrane Sci.*, 109 (1996), 93.
10. Fung-Ching Lin, Da-Ming Wang and J. Y. Lai, *J. Membrane Sci.*, 110 (1996), 25.
11. J. Y. Lai, Fung-Ching Lin, Cheng-Chuan Wang, and Da-Ming Wang, *J. Membrane Sci.*, 118 (1996), 49.
12. T.H. Young, D.T. Lin, L.Y. Chen, Y.H. Huang, and W.Y. Chiu, *Polymer*, 40(1999), 5257.
13. T.H. Young, L.P. Cheng, D.J. Lin, L. Fang, and W.Y. Chuang, *Polymer*, 40(1999), 5315.
14. L.P. Cheng, T.H. Young, W.M. You, *J. Membrane Sci.*, 145 (1998), 77.
15. L.P. Cheng, T.H. Young, L. Fang, and J.J. Gau, *Polymer*, 40(1999), 2395.
16. T. Matsuura, *Synthetic membranes and membrane separation processes*, CRC Press, Boca Raton, 1993.
17. D.R. Lloyd, J.W. Barlow, *AIChE. Symp. Ser.*, 84 (1988), 28.
18. R.E. Kesting, *Synthetic polymeric membranes*, McGraw Hill, New York, 1985.
19. R.E. Kesting, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 (1973), 171.
20. H. Strathman, K. Koch, P. Amar, R.W. Baker, *Desalination*, 16 (1975), 179.
21. M.J. Han, D. Bhattacharyya, *J. Membr. Sci.*, 98 (1995) 191.
H.C. Park, Y.P. Kim, H.Y. Kim, Y.S. Kang, *J. Membr. Sci.*, 156 (1999) 169.

計畫成果自評

本計畫成功地發展出以 FTIR microscope 來定量分析蒸氣誘導式相分離過程中高分子、溶劑、非溶劑的濃度變化，並在相圖中定出成膜路徑。而我們法國的研究夥伴也成功地發展出以 Raman confocal 來分析成膜過程中鑄膜液表面濃度變化的過程。結合二者，可以成功地解釋膜結構形成的原因。上述定量分析的技術，在高分子成膜領域中，未曾有相關的文獻報導，係屬首創。計劃成果已被接受在台灣的薄膜研討會及歐洲薄膜會議中發表，目前正在撰寫正式論文，相信很快會在國際期刊上發表。不過計劃執行過程中，由於擔心儀器會受高揮發度有機溶劑的破壞，而將 TPX/cyclohexane/acetic acid 的系統改為 PMMA/NMP 系統，與原先規劃不符，但仍獲得相當好的成果，相信是瑕不掩瑜。