

第一章 前言

1.1 研究背景

為防止垃圾掩埋場之滲出水污染地下水，掩埋場中最重要的設施為其阻水系統(Lining System)，其為利用高分子聚合材料之不透水布或滾壓之夯實黏土。而美國環保署 1970 年代末期研究發現，夯實黏土經有機液體滲流後導水度將大幅增加(Brown and Anderson 1980, Brown and Anderson 1983, U.S. EPA 1988)，因此目前垃圾掩埋場大多傾向於使用「不透水布」或稱「土工止水膜」(Geomembrane, GM)做為阻水設施。

我國「一般廢棄物貯存清除處理辦法及設施標準」規定，土工止水膜為達到阻隔垃圾滲出水造成污染，其導水度要求應在 10^{-7} cm/sec 以下。而國外研究指出，垃圾滲出水可能含有三氯乙烯、二氯甲烷、氯仿及 1,2-二氯乙烷等氯化碳氫化合物與苯、甲苯、乙基苯和苯乙烯等芳香族碳氫化合物，另外更有重金屬污染物，組成成分相當複雜(Rowe 1995; Sangam and Rowe 2001; Park et al. 1996)。當長時間接觸土工止水膜，可能與所鋪設之土工止水膜產生化學作用，因壓力或濃度梯度產生分子擴散浸透土工止水膜。尤其國內許多事業廢棄物亦利用掩埋方式處理，其滲出水中之有機溶劑對於土工止水膜化學浸透性影響將不容忽視。

國外對於不透水布之抗化學性研究，目前大多利用浸入(Immersion)實驗的方法(Aminabhav and Naik 1999; Britton et al. 1989; Park et al. 1996)，浸入實驗可以簡單快速測試HDPE之化學阻抗性，乃將不透水布完全浸泡於有機溶劑中，進而觀察其變化，不需要氣相層析儀(Gas Chromatography, GC)等貴重儀器。ASTM F739標準方法(Standard Test Method for Resistance Clothing Materials to Permeation by Liquids or Gases under Conditions of Continuous Contact)用於測試防護衣物之浸透性，在ASTM D5886 (Standard

Guide for Selection of Test Methods to Determine Rate of Fluid Permeation through Geomembranes for specific Applications)針對地工止水膜之流體浸透性的測試方法中，提出ASTM F739可用以決定化學物質對地工止水膜之浸透性。物質浸入與浸透聚合物薄膜之質傳過程可以Fick's Law來描述，而化學物質浸透單位面積聚合物薄膜之穩定浸透速率(steady-state permeation rate)將決定化學物質在聚合物內之擴散係數(diffusion coefficient)及溶解度係數(solubility coefficient)，然而過去文獻中未曾探討浸入與浸透之擴散係數、溶解度係數及穩定浸透速率等參數之相關性。

現今所使用的地工止水膜厚度大多是 1.5 mm，厚度對擴散係數是否會造成影響仍是一項值得探討的議題；另外，Aminabhavi 及 Naik (1999)研究發現溫度會對芳香族及脂肪族碳氫化合物浸入地工止水膜的擴散係數、溶解度係數造成影響，然而其對浸透實驗之影響及其活化能的探討更是不可忽略。

1.2 研究目的

本研究參考 ASTM F739 防護衣物浸透測試標準方法及 ASTM D5322 土工合成材料對化學液體阻抗性之浸入試驗標準方法(Standard Practice for Immersion Procedures for Evaluating the Chemical Resistance of Geosynthetics to Liquids)，探討有機溶劑於不同溫度時浸透及浸入不同厚度之高密度聚乙烯土工止水膜行為；經由實驗及質傳理論，利用 Fick's Law 分別得到其擴散係數、溶解度係數及穩定浸透速率，比較其相關性並模擬實驗結果，最後利用 Arrhenius equation 及 Van't Hoff equation 探討溫度的影響。本研究不探討土工止水膜於浸透及浸入實驗後之物理、機械及耐久性質之變化

本論文之主要研究目的包括：

- 探討有機溶劑對 HDPE 土工止水膜之浸透性及浸入性；
- 利用 Fick's Law 推導有機溶劑浸透或浸入 HDPE 之擴散係數、溶解度係數及穩定浸透速率；
- 探討浸入與浸透試驗結果之相關性；
- 探討厚度及溫度對有機溶劑浸透及浸入 HDPE 之影響。

第二章 文獻探討

2.1 土工止水膜之特性及應用

土工止水膜為一透水性非常低之非極性合成薄膜，最常用的聚合物原料有高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, HDPE)、聚氯乙烯(Polyvinyl Chloride, PVC)、聚丙烯(Polypropylene, PP)等等。掩埋場的工程設計和選用的材料相關，兩方面必須相互配合，國內絕大部分新設掩埋場採用高密度聚乙烯材料的土工止水膜做為單一阻水襯砌(單信瑜，1999)。此外 HDPE 尚可用於隧道、儲存槽、蓄水池、灌溉渠道、礦冶工程等。

土工合成材料之檢測法依其特性大致上可分為物理性質(Physical)、機械性質(Mechanical)、水力性質(Hydraulic)、耐久性質(Endurance)、衰變性質(Degradation)等，目前具備較完整之土工止水膜規範之國家包括美國、德國、英國及日本，其中又以美國材料協會 ASTM 規範最為普遍被採用(謝啟萬，1999)。我國已將垃圾掩埋場高密度聚乙烯不透水布檢驗法彙整於 CNS-12494(中央標準局，1989)，測試項目包括厚度、外觀、比重、抗壓強度及伸長率、撕裂強度、掩埋、透水率及接縫試驗等。

ASTM F739 方法如圖 2.1 所示，將待測的土工止水膜夾於標準測試腔之兩腔室中間，右側腔室注入待測之化學物質的液體，而左側則為氣體或液體採集介質。採集介質不可與待測化學物質產生變化，且可完全將其溶解或吸收，並在化學分析時不產生干擾。當測試腔右側之化學物質開始浸透至左側採集介質中，持續採集分析近透過之化學物質濃度，並計算其穩定浸透速率，以評估土工止水膜對化學物質的阻抗能力。

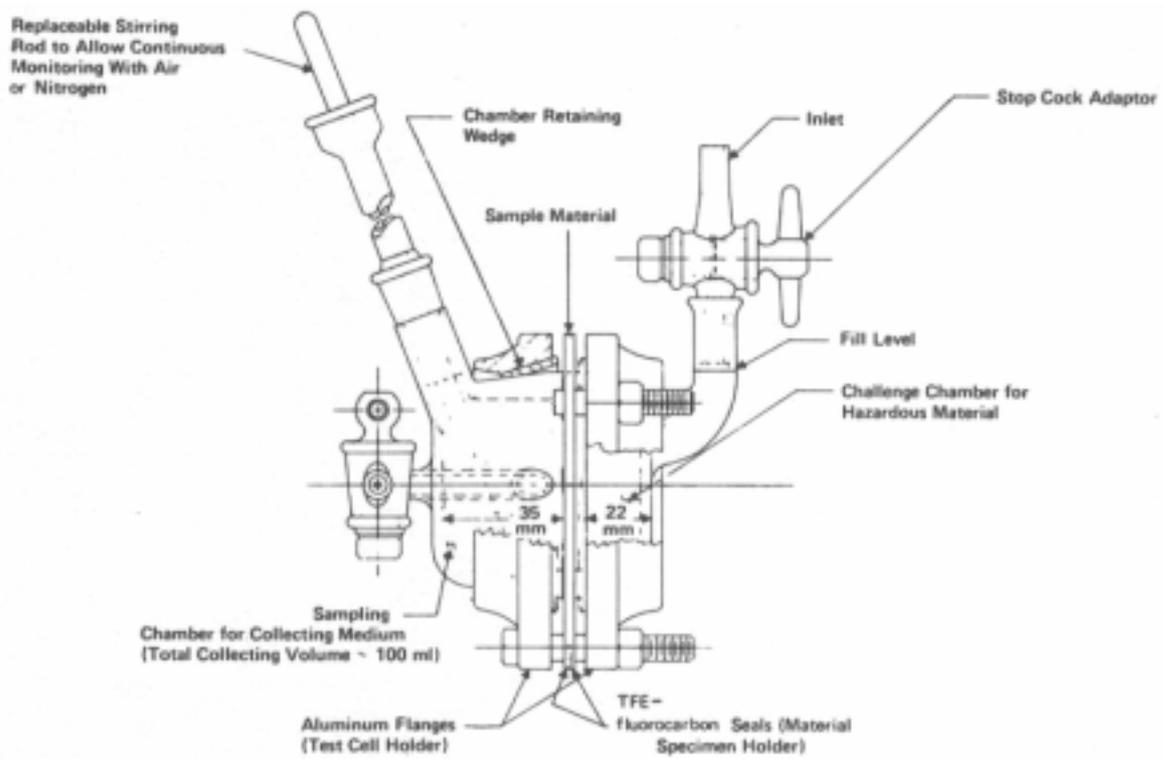


圖 2.1 ASTM F739 浸透測試腔

2.2 浸透實驗(permeation experiment)

2.2.1 化學物質於高分子聚合物之浸透機制

有機溶劑以分子型式浸透不透水布(Ortego et al. 1995)，浸透過程如圖 2.2 所示，包括吸附(sorption)、擴散(diffusion)及脫附(desorption)三個質傳機制。有機溶劑與不透水布因分子間的吸引力使有機溶劑溶解於不透水布表面，此為吸附作用，而有機溶劑因不透水布兩側濃度梯度而擴散，此外有機溶劑將從不透水布另一面脫附(Sangam and Rowe 2001; Haxo and Lahey 1988; Park et al. 1996; Park and Nibras 1993; Vergnaud 1991)，許多研究指出擴散為整個浸透過程中主要的控制機制(Chao et al. 2003; Zeller 1993)。

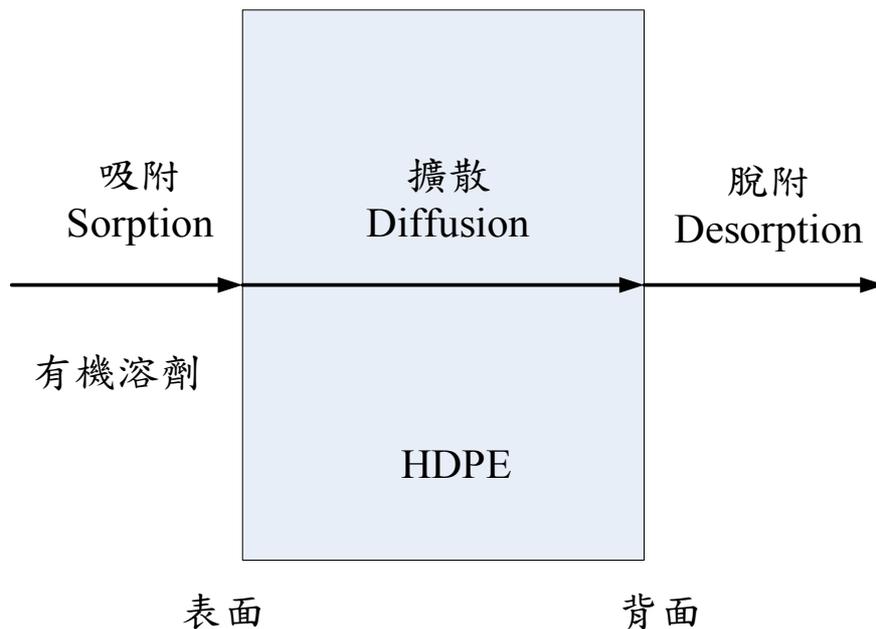


圖 2.2 有機溶劑浸透地工止水膜之質傳機制

2.2.2 有機溶劑浸透聚合物薄膜之擴散係數及穩定浸透速率

有機溶劑因分子間之吸引力溶入聚合物，薄膜內濃度梯度使有機溶劑在聚合物中擴散，其浸透單位面積聚合物薄膜之質傳速率 J ($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$) 可以 Fick's first law 表示(Chao et al. 2003; Sangam and Rowe 2001; Vahdat and Sullivan 2001; Britton et al. 1989; Crank 1975)：

$$J = -D \frac{dC_z}{dz} \quad \text{Eq.2.2.1}$$

式中 D 為有機溶劑於聚合物薄膜中之擴散係數(L^2T^{-1})， C_z 為有機溶劑在聚合物薄膜中之濃度(ML^{-3})， Z 為擴散路徑之距離(L)。同時聚合物薄膜中有機溶劑濃度 C_z 在厚度方向 Z 之一維擴散微分方程式如下：

$$\frac{\partial C_z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_z}{\partial Z^2} \quad \text{Eq.2.2.2}$$

Crank (1975) 利用隔膜測試腔(diaphragm cell)探討 VOC 蒸氣(vapor) 浸透聚合物薄膜之擴散係數 D_p ，如圖 2.3，聚合物薄膜至於兩腔室中間，有機溶劑置於下方腔室，並測量上方密閉腔室之壓力變化。

Crank 依據實驗狀況假設之邊界條件如下：

- 浸透現象未發生前，厚度 L 之薄膜中有機溶劑濃度為零 ($t=0$, all Z , $C_z=0$)；
- 當有機溶劑蒸氣浸入薄膜時，薄膜表面有機溶劑之濃度 $C_{z=0}$ 為一定值 C_0 ，其一般定義為 VOC 蒸氣在薄膜中的溶解度 S (ML^{-3})

●任何時間薄膜背面之有機溶劑濃度為零($t>0$ ， $C_{Z=L}=0$)。

隔膜測試腔下方之 VOC 蒸氣擴散至薄膜後，上方腔室中累積質量(M)將增加，因此建立以上方腔室為控制體積之質量平衡式如下：

$$\frac{dM}{dt} = -AD_p \frac{\partial C_z}{\partial Z} \Big|_{z=L} \quad \text{Eq.2.2.3}$$

式中 A 為隔膜測試腔中接觸 VOC 蒸氣之薄膜面積。依據實驗條件，上方密閉腔室中初始 VOC 質量為零，因此由 Eq.2.2.2 及 2.2.3，在其邊界條件下可積分得到上方密閉腔室於浸透過程中 VOC 之質量：

$$M = \frac{AS}{L} \left[D_p t + \frac{2L^2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n^2} (1 - \text{EXP}(-D_p n^2 \pi^2 t / L^2)) \right] \quad \text{Eq.2.2.4}$$

聚合物薄膜於長時間浸透狀況下($t \rightarrow \infty$)，上式中指數項太小而忽略不計，因此可簡化如下式：

$$M = \frac{AS}{L} \left(D_p t - \frac{L^2}{6} \right) \quad \text{Eq.2.2.5}$$

由上式可知當聚合物薄膜於長時間浸透 VOC 時，測試腔上方所累積之 VOC 質量 M 與時間 t 將成線性正比關係；此時，VOC 在薄膜中之擴散亦達到穩定狀態。因此當 $M=0$ ，Eq.2.2.5 可化為下式：

$$D_p = \frac{L^2}{6t_1} \quad \text{Eq.2.2.6}$$

式中 t_1 為圖 2.3 累積滲透量隨時間變化曲線經其線性部分外插交於 X 軸之時間，一般定義為延滯時間(lag time)。 D_p 則為 VOC 蒸氣於聚合物薄膜中穩定狀態之擴散係數。

當有機溶劑浸透聚合物薄膜達穩定狀態，若聚合物薄膜厚度為 L ，則 Eq.2.2.1 可化為下式：

$$J_s = D_p \frac{C_{Z=0} - C_{Z=L}}{L} \quad \text{Eq.2.2.7}$$

假設任何時間，有機溶劑背面濃度 $C_{Z=L}$ 為零，則 Eq.2.2.7 可表示如下 (Chao et al. 2003; Sangam and Rowe 2001; Park and Nibras 1993; Crank 1975)：

$$J_s = D_p \frac{C_{Z=0}}{L} = \frac{D_p S}{L} \quad \text{Eq.2.2.8}$$

許多研究利用浸入實驗得到有機溶劑在聚合物薄膜中的溶解度 S (Vahdat and Sullivan 2001; Zeller 1993; Vahdat 1991)，再根據 Eq.2.2.8 求得擴散係數 D_p 。

當聚合物薄膜長時間接觸有機溶劑而達穩定狀態時，此時有機溶劑在薄膜內濃度為 S (ML^{-3})，符合 Nerst distribution function 並可建立關係式 (Aminabhavi and Naik 1998; Sangam and Rowe 2001)：

$$S = KC_f \quad \text{Eq.2.2.9}$$

式中 K 為溶解度係數(solubility coefficient)， C_f 則為浸透之有機溶劑濃度 (ML^{-3})。

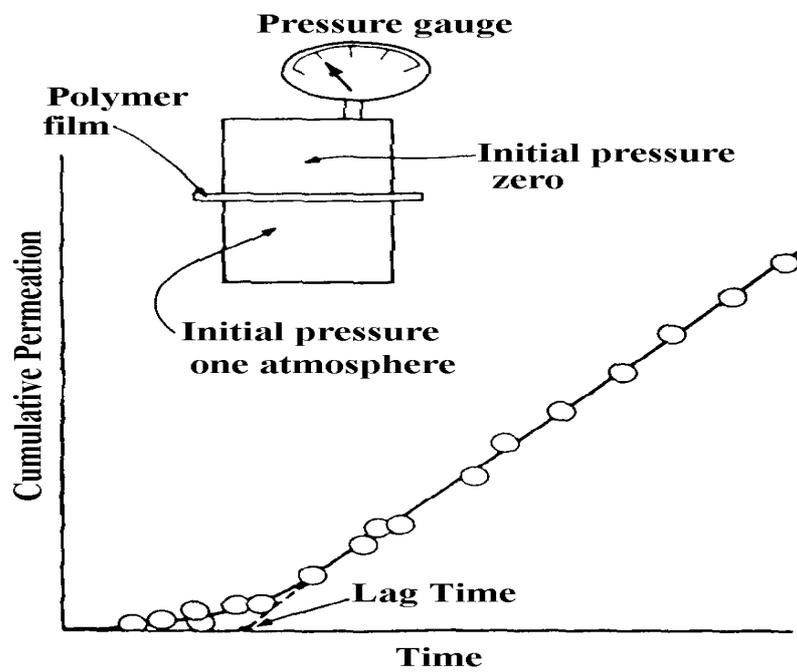


圖 2.3 有機溶劑累積浸透曲線(Crank 1975)

2.3 有機溶劑浸入聚合物薄膜之擴散係數及溶解度

國外對於不透水布之抗化學性研究，目前大多利用浸入實驗的方法，根據 ASTM D5322 實驗室鑑定地工合成材料對液體的化學阻抗性之浸入試驗之標準方法，浸入實驗主要將聚合物完全浸入在有機溶劑中，不透水布兩面均接觸有機溶劑，藉由濃度梯度擴散入於聚合物內。許多研究利用聚合物吸收有機溶劑而增加之重量，得到吸附曲線後，再藉由 Fick's Law 得到溶解度與擴散係數(Sangam and Rowe 2001; Aminabhavi 1999; Park and Nibras 1993; Britton et al. 1989)。

在固定吸附蒸氣壓下，隨吸附時間的增加，有機物分子持續進入高分子結構中，Crank (1975)根據浸入實驗狀況所假設之邊界條件及初始條件如下：

- 浸入現象未發生前，厚度 L 之薄膜中有機溶劑濃度為零($t=0$, all Z , $C_z=0$)；
- 當有機溶劑蒸氣浸入薄膜時，薄膜表面有機溶劑之濃度 $C_{Z=0}$ 或 $C_{Z=L}$ 為一定值 S ，亦即聚合物薄膜平衡時之濃度 C_∞ 。

因此 Eq.2.2.2 在此邊界條件下，可積分得到其吸附動力式如下：

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{-D_i \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right\} \cos \frac{(2n+1)\pi Z}{L} \quad \text{Eq.2.3.1}$$

當聚合物薄膜於長時間浸入下，Eq.2.3.1 可表示如下式：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-D_i \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right\} \quad \text{Eq.2.3.2}$$

式中 M_t 及 M_∞ 為聚合物薄膜時間 t 及平衡時之吸附量(M)，分別定義如下：

$$\begin{cases} M_t = W_t - W_0 \\ M_\infty = W_\infty - W_0 \end{cases}$$

式中 W_t 為時間 t 之聚合物薄膜重(M)， W_0 為薄膜之初始重量(M)，而 W_∞ 為平衡時之薄膜重(M)。利用 Initial rate method，當 $0 \leq M_t/M_\infty \leq 0.6$ 時，可簡化 Eq.2.3.2 如下：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_i t}{L^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{16D_i}{\pi L^2} \right)^{1/2} (t)^{1/2} \quad \text{Eq.2.3.3}$$

因此於 M_t/M_∞ V.S. $(t)^{1/2}$ 圖中，得到 $0 \leq M_t/M_\infty \leq 0.6$ 之斜率 θ ：

$$\theta = \left(\frac{16D_i}{\pi L^2} \right)^{1/2} \quad \text{Eq.2.3.4}$$

最後 Eq.2.3.4 可化簡如下式，而得到浸入之擴散係數 D_i ：

$$D_i = \pi \left(\frac{L\theta}{4} \right)^2 \quad \text{Eq.2.3.5}$$

許多研究亦利用浸入實驗，以下式計算聚合物薄膜的溶解度 S (Chao et

al. 2003, Vahdat and Sullivan 2001; Zeller 1993; Vahdat 1991) :

$$S_i = \frac{W_\infty - W_0}{V} \quad \text{Eq.2.3.6}$$

式中 V 為高分子聚合膜浸入前之體積(L^3)。

2.4 吸附動力學

在浸入實驗中，聚合物薄膜吸附有機物達穩定前之吸附量可表示如下(劉逸安，2001)：

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad \text{Eq. 2.4.1}$$

依據 Eq. 2.4.1 之 n 值，可將吸附現象分為下列三種模式：

- Case I Sorption ($n=0.5$)

亦稱為Fickian diffusion，其特徵為滲透物的吸附行為不受高分子鬆弛現象所影響，完全可用Fick's Law描述，參照圖2.4(a)。

- Case II Sorption ($n=1$)

滲透物的吸附完全受制於高分子鏈段的鬆弛過程，經常見於高活性之有機蒸氣擴散進入玻璃態高分子，參照圖2.4(b)。

- Case III Sorption ($0.5 < n < 1$)

一般稱為Anomalous or non-Fickian sorption，滲透物的移動性與高分子鏈段的鬆弛速度相近，此又分為pseudo-Fickian、Sigmoidal及two-stage三種吸附模式，參照圖2.5。

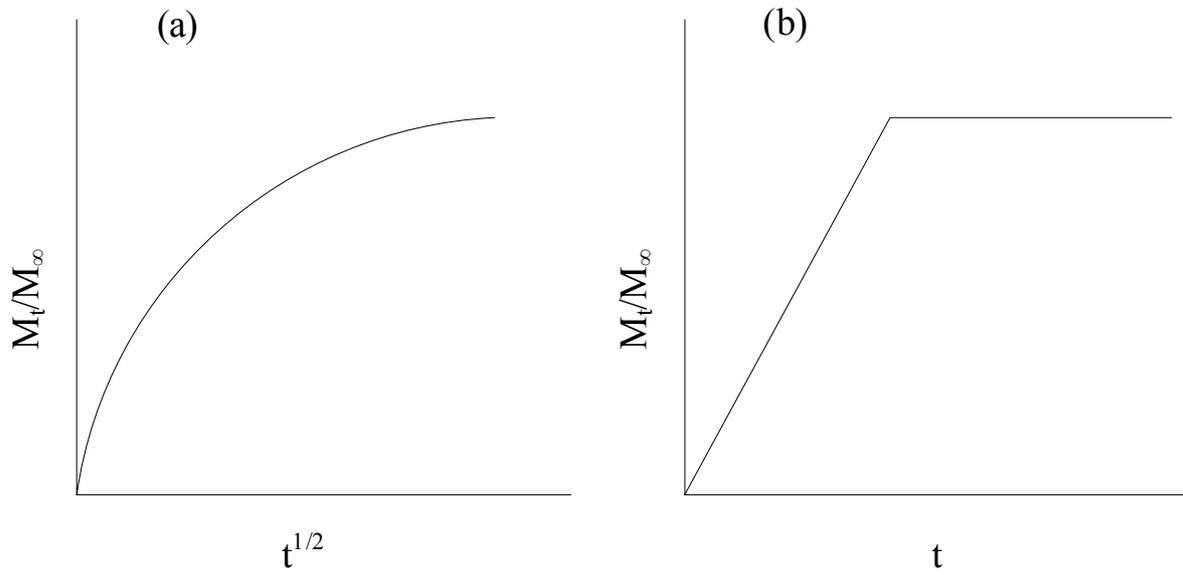


圖 2.4 (a) Case I Sorption (b) Case II Sorption

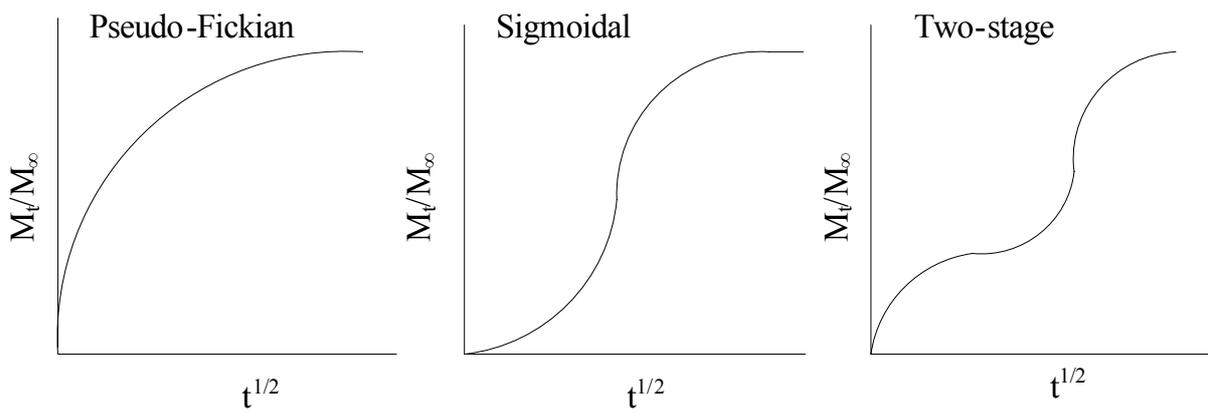


圖 2.5 Case III Sorption

第三章 材料與方法

3.1 實驗材料

本研究所使用的有機溶劑包括氯化碳氫化合物二氯甲烷(Dichloromethane)、1,2-二氯乙烷(1,2-Dichloroethane)、三氯甲烷(Chloroform)、三氯乙烯(Trichloroethylene)及芳香族碳氫化合物苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙基苯(Ethyl benzene)、苯乙烯(Styrene)。根據文獻指出其均為垃圾掩埋場滲出水中常見物質(Rowe 1995; Sangam and Rowe 2001; Park et al. 1996)；其物質特性列於表 3.1；實驗使用之地工止水膜為國內惠光化學股份有限公司所生產的平滑型高密度聚乙烯不透水布，厚度分別為 0.5 mm (Huitex[®]HD050)、1 mm (Huitex[®]HD100)及 2 mm (Huitex[®]HD200)三種，其特性列於表 3.2。實驗溫度分別為 25°C、35°C 及 45°C，因 Dichloromethane 之沸點為 37.8°C，加熱至 35°C 產生沸騰現象，其蒸氣壓變大而有爆炸危險，故無法進行高溫之浸入及浸透實驗。

表 3.1 實驗之有機溶劑物化性質

Chemicals	Grade	Mw	Density	VIS	MV	DM	WS	Log K _{ow}	H	BP	MDL
<i>Chlorinated Hydrocarbon</i>											
Dichloromethane	LC Grade (99.9%, Merck)	84.93	1.327	0.43	63.98	1.59	20,000	1.25	0.085	37.8	1.68
1,2-Dichloroethane	GR Grade (99.5%, Merck)	98.97	1.253	0.69	79.01	1.90	8,690	1.45	0.063	83.5	0.40
Chloroform	GR Grade (99.4%, Merck)	119.38	1.484	0.55	80.86	1.15	8,000	1.97	0.147	61.2	1.01
Trichloroethylene	GR Grade (99.5%, Merck)	131.79	1.464	0.58	89.75	0.77	1,100	2.53	0.397	87	3.70
<i>Aromatic hydrocarbon</i>											
Benzene	ACS Grade (99%, Merck)	78.11	0.877	0.73	89.05	0	1,780	2.13	0.232	80	
Toluene	ACS Grade (99%, Merck)	92.14	0.867	0.55	106.23	0.38	515	2.79	0.273	110.6	
Styrene	GC Grade (99.5%, Fluka)	104.15	0.906	0.72	115.01	0.13	300	2.95	0.105	145.2	
Ethyl benzene	GC Grade (98%, Fluka)	106.17	0.867	0.6	122.49	0.59	152	3.13	0.344	136.3	

*Properties are @ 25°C and abbreviations are as follows.

Mw, molecular weight (g/mole); Density (g/cm³); VIS, viscosity in centipoises (Lide 1994); MV, molar volume (cm³)=(Mw/density); DM, dipole moment (debye) (Lide 1994); WS, water solubility (mg/L) @20°C (LaGrega 1994); K_{ow}, octanol-water partition coefficient (LaGrega 1994); H, Henry's constant (LaGrega 1994); BP, boiling point (°C); MDL, method detection level (mg/L)

表 3.2 實驗之 HDPE 地工止水膜特性

Property	Test Method	Nominal Values		
Thickness, mm	ASTM D5199	0.50	1.00	2.00
Density, g/cm ³	ASTM 1505/D792	0.94	0.94	0.94
Tensile Properties (each direction)	ASTM D638			
1.Strength at Yield, kN/m width	Type IV specimen	10	21	38
2.Strength at Break, kN/m width	@ 50 mm/min	18	36	70
3.Elongation at Yield, %	G.L. 33 mm	17	17	17
4.Elongation at Break, %	G.L. 51 mm	800	800	800
Tear Resistance, N	ASTM D1004	87	160	330
Puncture Resistance, N	ASTM D4833	245	490	850
Carbon Black Content, %	ASTM D1603	2.5	2.5	2.5
Carbon Black Dispersion	ASTM D5596	Cat.1	Cat.1	Cat.1
Dimensional Stability, %	ASTM D1204 (100°C; 1 hour)	±1	±1	±1
Low Temperature Brittleness, °C	ASTM D746	<-77	<-77	<-77
Stress Crack Resistance, hrs	ASTM 5397	>400	>400	>400

Data from Hui-Kwang Chemical Inc. (Taiwan)

3.2 實驗儀器設備

本研究所使用的儀器設備包括：

電子天平(AY220, Shimadzu, Japan)；

厚薄計(SM-112, Teclock, Japan)；

ASTM F739 浸透測試腔(Pesce Laboratories, Kennett Square, PA, USA)；

扭力扳手(Onpin, No. 5063797, USA)；

面積式浮子流量計(MS-10, FJW-121714-F，欣原精機)；

蠕動幫浦(CZ-77912-00, Cole-Parmer, USA)；

氣密式注射針(gas-tight syringe, Hamilton, Cat. No.21000-U, Supelco, USA)；

固相微萃取纖維(SPME fiber, 57300-U PDMS, Supelco, USA)；

氣相層析儀(GC, AutoSystem XL, Perkin Elmer, USA)；

低溫培養箱(Low Temperature Incubator, LE-509, YIH DER, Taiwan)；

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, JSM-5400, JEOL, Japan)。

3.3 浸透測試實驗模型

本實驗乃採用 ASTM F739 浸透測試腔 (參見圖 2.1) 進行浸透測試，其由兩個直徑 51mm 的腔室所組成。測試腔的右側為盛裝 75 mL 的待測有機溶劑，而左側則流通去離子水採集介質 690 mL，並以面積式浮子流量計及蠕動幫浦控制流量在 100 mL/min (ASTM 建議流量 50~150 mL/min)，再將裁好的 HDPE 不透水布以鐵氟龍三角板固定於兩腔室之間。採集介質由左側測試腔流出至 500 mL 鐵氟龍瓶經磁石攪拌均勻後再連接流量計，經由 T 形採樣口最後連接蠕動幫浦送回測試腔。整個密閉循環系統置於恆溫箱中，系統如圖 3.1。

固定間隔時間於 T 字型採樣口以氣密式注射針採樣 4.5 mL 至旋蓋式樣品瓶密封後，將固相微萃取纖維浸入水樣中吸附 20 min，再以氣相層析儀(GC)與火焰離子偵測器(flame ionization detector)熱脫附分析有機溶劑濃度。氣相層析儀之分析管柱(DB-5, J&W, USA)內徑 0.53 mm，長度 30 m，溫度在 170°C 恆溫七分鐘。GC 注入口溫度 200°C，偵測器溫度 250°C，載流氣體氮氣的流速為 30 mL/min。樣本之 GC 檢量線 R^2 值均大於 0.995，並依據美國 ASTM 標準方法，測定各有機溶劑之偵測極限。

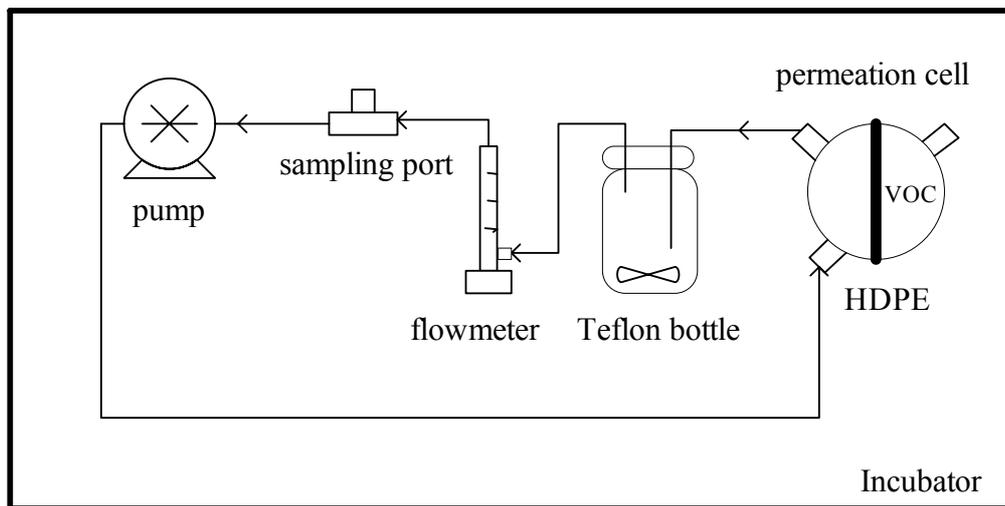


圖 3.1 密閉式迴路浸透實驗流程

3.4 浸透測試實驗步驟

1. 將 HDPE 裁成半徑 40 mm 適合測試腔大小，再以去離子水沖洗 HDPE 表面拭乾後，置於溫度 25°C 溼度 50±20% 的恆溫恆溼箱 24 小時。
2. 以電子天平秤重 3 次(精確至 0.0001g)、厚薄計量測 5 點厚度(精確至 0.01 mm)得 HDPE 重量及厚度的平均值。
3. F739 測試腔用中性洗滌劑以超音波震盪洗淨後置於 40°C 烘箱烘乾。
4. 將裁好的 HDPE 不透水布以鐵氟龍三角板固定於兩腔室之間，並用扭力扳手以 25 磅力量組裝。
5. 測試腔的左側為 75 mL 的待測有機溶劑，右側流通 690 mL 去離子水採集介質，由 500 mL 鐵氟龍瓶以磁石攪拌均勻後再連接流量計經由 T 形採樣口最後連接蠕動幫浦送回測試腔。蠕動幫浦控制流量在 100 mL/min，整個循環管路均以鐵氟龍管連接。
6. 將整個密閉循環系統置於恆溫箱中。每隔固定時間，用 10 mL 氣密式注射針由 T 字型採樣口取水樣至 4.5 mL 旋蓋式玻璃採樣瓶，隨後由 T 字型採樣口補充 4.5mL 的去離子水。
7. 以固相微萃取(SPME)吸附上述步驟之 4.5 mL 水樣 20 min，再至 GC-FID 脫附 7 min 分析水溶液中待測有機溶劑濃度，連續採樣直至浸透速率達穩定。
8. 取出 HDPE 不透水布拭乾後立即量測重量及厚度變化。
9. 分別於 25±1°C、35±1°C 或 45±1°C 條件下重複上述步驟 2 遍。

3.5 浸入測試實驗步驟

浸入實驗乃將 HDPE 完全浸泡於有機溶劑中，秤量化學物質浸入 HDPE 所增加之重量，其步驟詳述如下：

1. 將 HDPE 裁成 50 mm×40 mm 大小，再以去離子水沖洗 HDPE 表面拭乾後，置於溫度 25°C 溼度 50±20% 的恆溫恆溼箱 24 小時。
2. 以電子天平秤重 3 次(精確至 0.0001g)、厚薄計量測 5 點厚度(精確至 0.01mm)得 HDPE 重量及厚度的平均值。
3. 將 300 mL 旋蓋式血清瓶用中性洗滌劑以超音波震盪洗淨後置於 40°C 烘箱烘乾。
4. 將待測溶劑盛裝於上述血清瓶，HDPE 完全浸泡其中，將血清瓶置於恆溫箱中(參照圖 3.2)。
5. 每隔一段時間將 HDPE 取出，將其表面殘留之溶劑拭乾後，以電子天平秤重，直至重量不再增加，並且以厚薄計量測厚度變化。
6. 分別於 25±1°C、35±1°C 及 45±1°C 條件下重複上述步驟 3 遍。

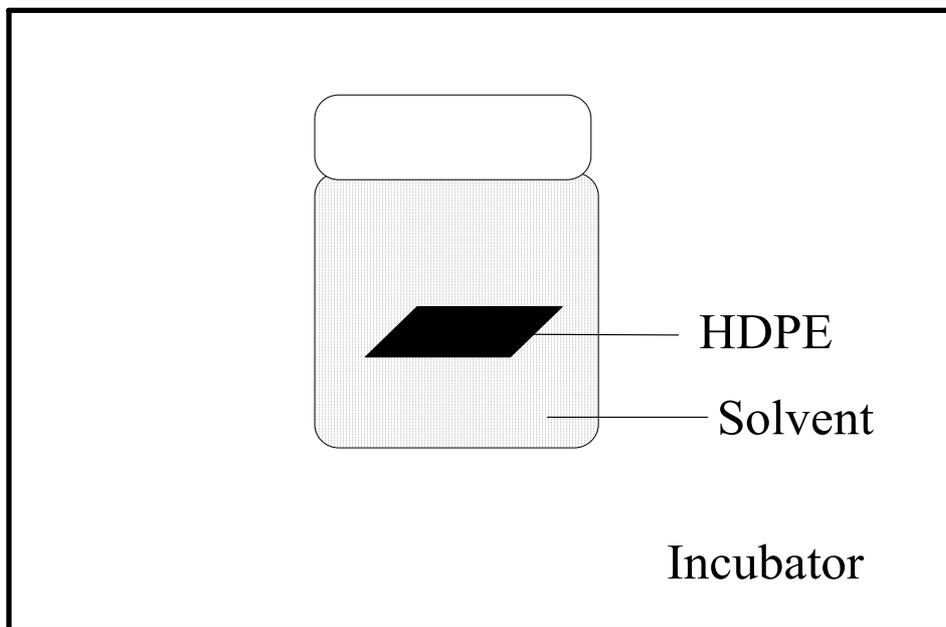


圖 3.2 浸入測試實驗圖

第四章 結果與討論

4.1 有機溶劑浸透 HDPE 聚合物

浸透實驗使用 0.5 mm、1 mm 及 2 mm 三種厚度之高密度聚乙烯材質不透水布，實驗結束後檢視不透水布外觀，並無破損、變形或變質現象，厚度增加均在 8% 以下，因此可忽略膨脹的影響。

圖 4.1 及圖 4.2 為有機溶劑於 25°C 浸透 0.5 mm HDPE 不透水布之結果，有機溶劑接觸不透水布發生破出現象後，採集介質中的濃度隨時間增加，而後濃度呈線性增加而達到穩定浸透狀態。經由其線性部分向下外插交於時間 t_i (延滯時間)，代入 Eq.2.2.6 可得到有機溶劑於聚合物薄膜中穩定狀態之擴散係數 D_p 。

根據 ASTM F739 密閉式測試系統建立採集介質中化學物質濃度對時間關係圖，則化學物質浸透地工止水膜單位面積之穩定浸透速率 $J_{s,p}$ ($ML^{-2}T^{-1}$) 可以下式計算：

$$J_{s,p} = \frac{\alpha V}{A} \quad \text{Eq.4.1.1}$$

式中 α 為化學物質濃度隨時間變化曲線，在直線部分之斜率 ($ML^{-3}T^{-1}$)， V 為採集介質總體積 (L^3)， A 則為地工止水膜接觸到測試化學物質之面積 (L^2)。將 D_p 及 $J_{s,p}$ 代入 Eq. 2.2.8 即求得溶解度 S_p ，本研究之有機溶劑濃度 C_f 為其密度，因此利用 Eq. 2.2.9 可求得溶解度係數 K_p 。

表 4.1 為浸透實驗之平均擴散係數、溶解度係數及穩定浸透速率，擴散係數 D_p 大小依序為三氯乙烯 > 二氯甲烷 > 甲苯 > 三氯甲烷 > 苯 > 苯乙烯 > 1,2-二氯乙烷 > 乙基苯，而溶解度係數 K_p 大小依序為三氯乙烯 > 三氯甲烷

>乙基苯>甲苯>苯>二氯甲烷>苯乙烯>1,2-二氯乙烷，穩定浸透速率 $J_{s,p}$ 大小依序則為三氯乙烯>三氯甲烷>二氯甲烷>甲苯>苯乙烯>苯>乙基苯>1,2-二氯乙烷。由 $J_{s,p}$ 可知，HDPE 對 1,2-二氯乙烷的阻隔效果最好，而對三氯乙烯的阻隔效果最差。

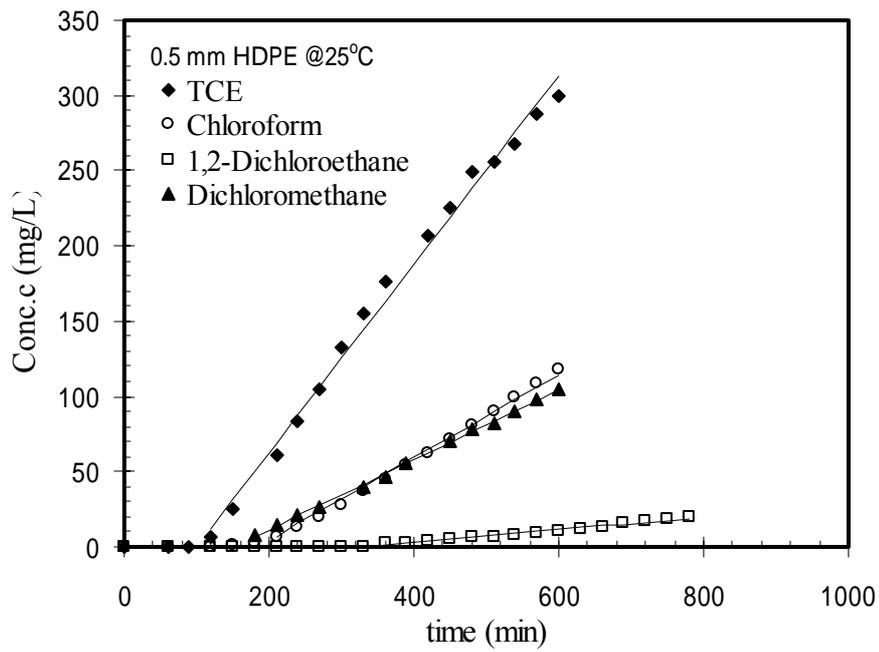


圖 4.1 氯化碳氫化合物在採集介質中之濃度變化

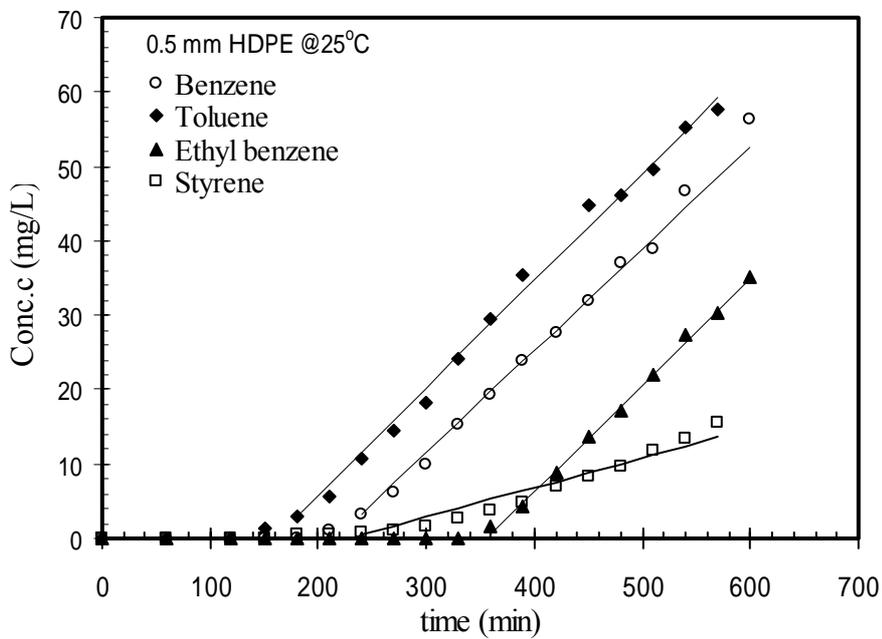


圖 4.2 芳香族碳氫化合物在採集介質中之濃度變化

表 4.1 實驗之平均擴散係數、溶解度及穩定浸透速率

Organic Solvent	Immersion Test					Permeation Experiment		
	D_i	K_i	$J_{s,i}$	M_∞	n	D_p	K_p	$J_{s,p}$
<i>Aromatic Hydrocarbon</i>								
Benzene	0.53	9.69	5.32	8.73	0.67	0.32	18.93	6.03
Toluene	0.61	10.35	6.26	9.42	0.67	0.42	19.49	7.76
Styrene	0.57	8.83	5.35	8.22	0.66	0.27	7.91	2.17
Ethyl benzene	0.45	10.20	4.59	9.29	0.78	0.21	26.99	5.69
<i>Chlorinated Hydrocarbon</i>								
Trichloroethylene	1.18	11.99	23.08	18.88	0.83	0.79	21.65	27.3
Chloroform	0.51	9.61	8.03	15.34	0.98	0.34	20.96	12
1,2-Dichloroethane	0.27	3.81	1.43	5.11	0.66	0.24	4.74	1.64
Dichloromethane	0.87	6.10	7.96	8.56	0.75	0.45	11.38	8.96

D: Diffusion coefficient (10^{-7} cm²/s) , K: Solubility coefficient(10^{-2}) , J_s : Steady state permeation rate ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$) ,

M_∞ : the maximum weight gain of HDPE geomembrane for equilibrium sorption (10^{-2}) ,

n: Sorption kinetic

Data for 0.5 mm HDPE @ 25°C

Permeation Experiment Data from Lin (2004)

4.2 有機溶劑浸入聚合物

浸入實驗採用 0.5 mm、1 mm 及 2 mm 三種厚度之高密度聚乙烯材質不透水布，實驗結束後未有變形或變質現象。此外，除了浸入於 TCE 的 0.5 mm HDPE 厚度增加 9% 以外，其餘的厚度增加均在 3% 以下，因此膨脹的影響可以忽略。

圖 4.3 及 4.4 為典型的浸入測試結果，當有機溶劑浸入 HDPE 不透水布以後，重量隨時間而增加，直至吸附量達到飽和而呈現穩定狀態。對於氯化碳氫化合物，TCE 及 Dichloromethane 達穩定的時間小於 Chloroform 與 1,2-Dichloroethane，而芳香族碳氫化合物達穩定時間大致相同。於吸附量 $M_t/M_\infty - \sqrt{t}$ 圖中，利用最小平方法求得吸附達平衡前之斜率 θ ，代入 Eq.2.3.5 計算有機溶劑浸入 HDPE 不透水布之擴散係數 D_i ；利用 Eq.2.3.6 得到溶解度 S_i ，再將 S_i 代入 Eq.2.2.9 求得溶解度係數 K_i 。本研究將浸入實驗之擴散係數 D_i 及溶解度 S_i ，代入 Eq. 2.2.8 得到浸入實驗之穩定浸透速率 $J_{s,i}$ 。而吸附動力模式之 n 值則由 Eq.2.4.1，以 $\text{Log } C_t \text{ V.S. } \text{Log } t$ 曲線，利用最小平方法求得。

由表 4.1 所示，有機溶劑吸附動力模式之 n 值均介於 0.5 至 1，由圖 4.3 及 4.4 參照圖 2.5，可推斷本研究之浸入實驗結果屬於 Anomalous or non-Fickian sorption 的 Sigmoidal 模式。表 4.2 為 Aminabhavi and Naik (1998) 得到 1,2-Dichloroethane、Dichloromethane、Benzene 及 Toluene 浸入 1.5 mm HDPE 之擴散係數 D_i 及溶解度係數 K_i ，與本研究之結果非常近似。

擴散係數 D_i 大小依序三氯乙烯 > 二氯甲烷 > 甲苯 > 苯乙烯 > 苯 > 三氯甲烷 > 乙基苯 > 1,2-二氯乙烷，而溶解度係數 K_i 三氯乙烯 > 三氯甲烷 > 甲苯 > 乙基苯 > 苯 > 二氯甲烷 > 苯乙烯 > 1,2-二氯乙烷。

穩定浸透速率 $J_{s,i}$ 大小依序為三氯乙烯>三氯甲烷>二氯甲烷>甲苯>苯>乙基苯>苯乙烯>1,2-二氯乙烷;另外 HDPE 對有機溶劑之平衡吸附量 M_{∞} 與穩定浸透速率 $J_{s,i}$ 有良好的正相關性($R^2=0.777$, $p=0.004$)。因此 HDPE 對有機溶劑之平衡吸附量 M_{∞} 越大, $J_{s,i}$ 也隨之增加;換言之,HDPE 重量增加越多,則其對有機溶劑之阻隔效果越差。

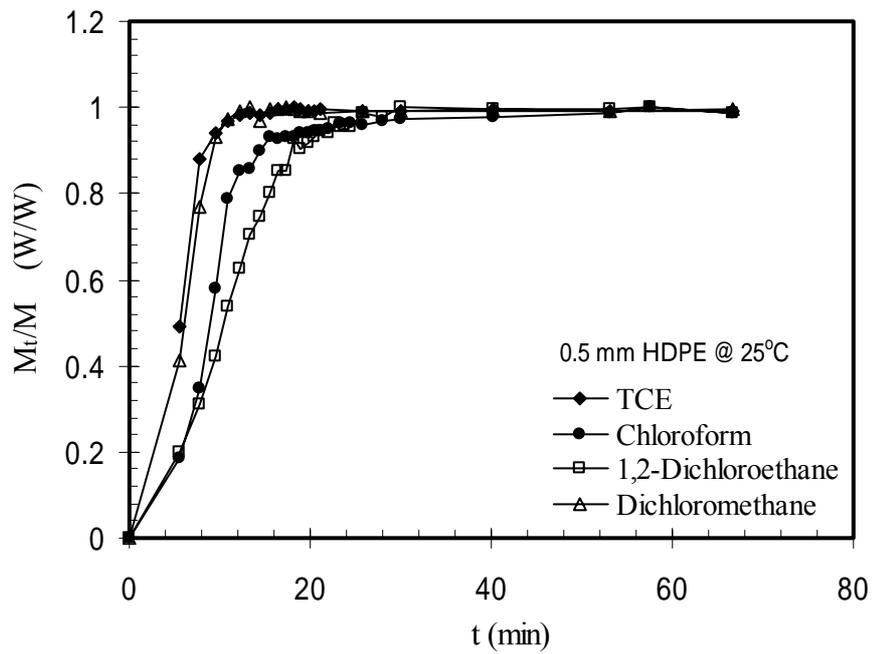


圖 4.3 氯化碳氫化合物浸入 HDPE 之 M_t/M_∞ 變化

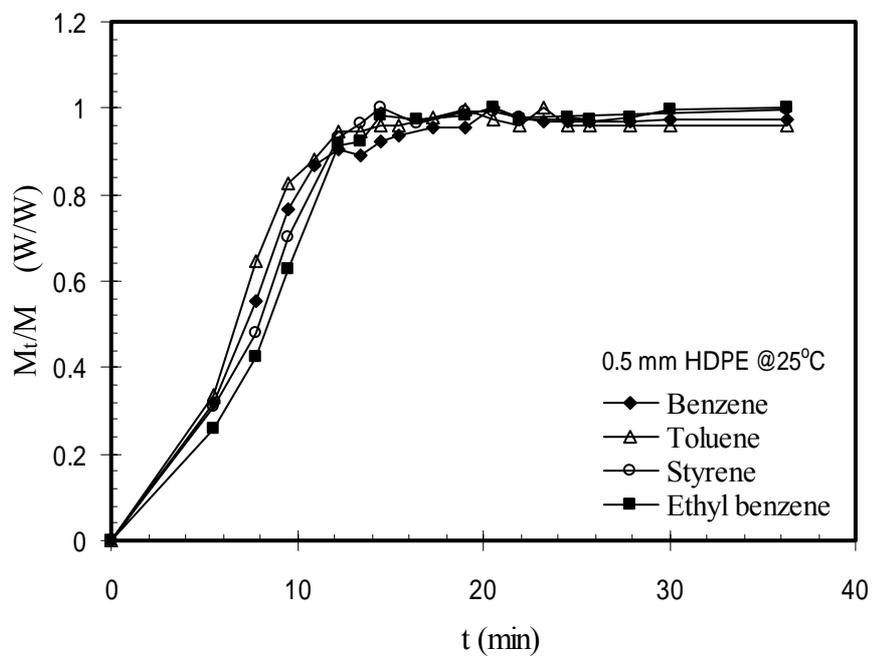


圖 4.4 芳香族碳氫化合物浸入 HDPE 之 M_t/M_∞ 變化

表 4.2 浸入實驗擴散係數及溶解度與文獻值之比較

Organic Solvent	Present	Literature Data*
Thickness(mm)	0.5	1.5
Dichloromethane		
D _i	0.87	0.82
K _i	6.10	10
1,2-Dichloroethane		
D _i	0.27	0.42
K _i	3.81	6
Benzene		
D _i	0.53	0.64
K _i	9.69	9
Toluene		
D _i	0.61	0.68
K _i	10.35	10

* Aminabhavi and Naik (1998)
 Diffusion coefficient D_i (10⁻⁷cm²/sec)
 Solubility coefficient K_i (10⁻²)

4.3 浸入擴散係數及溶解度係數與有機溶劑之相關性

利用統計軟體 SPSS 10.0 分析浸入實驗擴散係數 D_i 、溶解度係數 K_i 與有機溶劑物化性質之相關性，如表 4.2 所示，氯化碳氫化合物擴散係數 D_i 與亨利常數 H 相關性最大($R^2=0.607$, $p<0.001$)，其次是偶極矩 DM 及辛醇與水分配係數 $\text{Log } K_{ow}$ ，此與林佳輝(2004)探討氯化碳氫化合物浸透 HDPE 之擴散係數結果有相同趨勢。結果顯示氯化碳氫化合物在 HDPE 的擴散係數，主要決定於其本身的極性；然而芳香族碳氫化合物之擴散係數，與其物化性質相關性則較低。

Sangam and Rowe (2001)及林佳輝(2004)探討有機溶劑浸透 HDPE 之擴散係數，研究發現擴散係數隨著辛醇與水分配係數 $\text{Log } K_{ow}$ 成正比，但是當 $\text{Log } K_{ow}$ 值較大時，擴散係數會降低。如表 4.3 所示，本研究結果亦有相同之趨勢，氯化碳氫化合物的擴散係數與 $\text{Log } K_{ow}$ 為正相關，而芳香族碳氫化合物的 $\text{Log } K_{ow}$ 較大，其擴散係數與 $\text{Log } K_{ow}$ 則為負相關。

表 4.4 為溶解度係數 K_i 與有機溶劑物化性質之相關性分析，Sangam and Rowe (2001)指出，有機溶劑在 HDPE 的吸附作用決定於其化學結構，而且隨著分子量而增加；而本實驗發現氯化碳氫化合物之溶解度係數 K_i 與分子量有顯著相關性($R^2=0.736$, $p<0.001$)。

氯化碳氫化合物($R^2=0.781$, $p<0.001$)及芳香族碳氫化合物($R^2=0.674$, $p<0.001$)之溶解度係數與亨利常數 H 均呈現正相關。許多研究指出，因為 HDPE 乃非極性物質，因此極性較低之有機溶劑易吸附在 HDPE 表面 (Sangam and Rowe 2001; Park and Nibras 1993; Prasad et al. 1994)；本研究發現氯化碳氫化合物的溶解度係數 K_i 與偶極矩 DM ($R^2=0.997$, $p<0.001$)和 $\text{Log } K_{ow}$ ($R^2=0.830$, $p=0.001$)的關係較佳，芳香族碳氫化合物的溶解度係數與 DM 的相關性僅 $R^2=0.140$ ($p=0.158$)，而 $\text{Log } K_{ow}$ 相關性只有 $R^2=0.001$ ($p=0.894$)。

表 4.3 浸入實驗之擴散係數與有機溶劑物化性之相關

Variable	Correlation	
<i>Chlorinated Hydrocarbon</i>		
Mw	$D_i = -3.758 \times 10^{-9} + 6.801 \times 10^{-10} M_w$ ($R^2=0.128$, $p=0.174$)	$D_i = 10^{-8.922} M_w^{0.841}$ ($R^2=0.065$, $p=0.342$)
MV	$D_i = 2.135 \times 10^{-8} - 6.232 \times 10^{-10} M_V$ ($R^2=0.168$, $p=0.535$)	$D_i = 10^{-7.337} M_V^{-0.064}$ ($R^2 < 0.001$, $p=0.959$)
DM	$D_i = 1.489 \times 10^{-7} - 5.817 \times 10^{-8} D_M$ ($R^2=0.526$, $p=0.001$)	$D_i = 10^{-7.090} D_M^{1.175}$ ($R^2=0.521$, $p=0.002$)
WS	$D_i = 7.803 \times 10^{-8} - 8.277 \times 10^{-13} W_S$ ($R^2=0.027$, $p=0.546$)	$D_i = 10^{-6.349} W_S^{-0.228}$ ($R^2=0.189$, $p=0.093$)
Log K_{ow}	$D_i = 3.396 \times 10^{-9} + 3.712 \times 10^{-8} \text{Log } K_{ow}$ ($R^2=0.287$, $p=0.032$)	$D_i = 10^{-7.417} \text{Log } K_{ow}^{-0.844}$ ($R^2=0.169$, $p=0.113$)
VIS	$D_i = 1.794 \times 10^{-7} - 1.941 \times 10^{-7} V_I S$ ($R^2=0.272$, $p=0.038$)	$D_i = 10^{-7.746} V_I S^{-2.072}$ ($R^2=0.392$, $p=0.009$)
H	$D_i = 3.533 \times 10^{-8} + 2.017 \times 10^{-7} H$ ($R^2=0.607$, $p < 0.001$)	$D_i = 10^{-6.706} H^{0.582}$ ($R^2=0.531$, $p=0.001$)
<i>Aromatic Hydrocarbon</i>		
Mw	$D_i = 7.056 \times 10^{-8} - 1.734 \times 10^{-10} M_w$ ($R^2=0.066$, $p=0.335$)	$D_i = 10^{-6.648} M_w^{-0.316}$ ($R^2=0.073$, $p=0.311$)
MV	$D_i = 7.438 \times 10^{-8} - 1.878 \times 10^{-10} M_V$ ($R^2=0.096$, $p=0.242$)	$D_i = 10^{-6.504} M_V^{-0.378}$ ($R^2=0.100$, $p=0.233$)
DM	$D_i = 5.747 \times 10^{-8} - 1.238 \times 10^{-8} D_M$ ($R^2=0.140$, $p=0.158$)	
WS	$D_i = 5.325 \times 10^{-8} - 1.185 \times 10^{-12} W_S$ ($R^2=0.010$, $p=0.709$)	$D_i = 10^{-7.43} W_S^{0.060}$ ($R^2=0.142$, $p=0.150$)
Log K_{ow}	$D_i = 6.524 \times 10^{-8} - 4.063 \times 10^{-9} \text{Log } K_{ow}$ ($R^2=0.041$, $p=0.449$)	$D_i = 10^{-7.183} \text{Log } K_{ow}^{-0.203}$ ($R^2=0.044$, $p=0.437$)
VIS	$D_i = 5.556 \times 10^{-8} - 2.304 \times 10^{-9} V_I S$ ($R^2=0.001$, $p=0.931$)	$D_i = 10^{-7.275} V_I S^{-0.018}$ ($R^2 < 0.001$, $p=0.955$)
H	$D_i = 6.346 \times 10^{-8} - 3.939 \times 10^{-8} H$ ($R^2=0.206$, $p=0.077$)	$D_i = 10^{-7.355} H^{-0.126}$ ($R^2=0.155$, $p=0.131$)

表 4.4 浸入實驗之溶解度係數與有機溶劑物化性之相關

Variable	Correlation
<i>Chlorinated Hydrocarbon</i>	
Mw	$K_i = -8.389 \times 10^{-2} + 1.495 \times 10^{-3} Mw$ ($R^2=0.736$, $p<0.001$)
MV	$K_i = -9.065 \times 10^{-2} - 2.161 \times 10^{-3} MV$ ($R^2=0.404$, $p=0.008$)
DM	$K_i = 0.178 - 7.331 \times 10^{-2} DM$ ($R^2=0.997$, $p<0.001$)
WS	$K_i = 0.106 - 2.861 \times 10^{-6} WS$ ($R^2=0.379$, $p=0.011$)
Log K_{ow}	$K_i = -2.524 \times 10^{-2} + 5.778 \times 10^{-2} \text{Log } K_{ow}$ ($R^2=0.830$, $p=0.001$)
VIS	$K_i = 0.117 - 6.787 \times 10^{-2} VIS$ ($R^2=0.040$, $p=0.459$)
H	$K_i = 4.252 \times 10^{-2} + 0.209 H$ ($R^2=0.781$, $p<0.001$)
<i>Aromatic Hydrocarbon</i>	
Mw	$K_i = 0.106 - 8.01 \times 10^{-5} Mw$ ($R^2=0.022$, $p=0.584$)
MV	$K_i = 9.813 \times 10^{-2} - 3.939 \times 10^{-6} MV$ ($R^2<0.001$, $p=0.978$)
DM	$K_i = 9.308 \times 10^{-2} + 1.681 \times 10^{-2} DM$ ($R^2=0.329$, $p=0.020$)
WS	$K_i = 9.784 \times 10^{-2} - 2.050 \times 10^{-7} WS$ ($R^2<0.001$, $p=0.942$)
Log K_{ow}	$K_i = 9.594 \times 10^{-2} + 6.408 \times 10^{-4} \text{Log } K_{ow}$ ($R^2=0.001$, $p=0.894$)
VIS	$K_i = 0.139 - 6.300 \times 10^{-2} VIS$ ($R^2=0.531$, $p=0.001$)
H	$K_i = 8.267 \times 10^{-2} + 6.300 \times 10^{-2} H$ ($R^2=0.674$, $p<0.001$)

4.4 浸入與浸透實驗結果之相關性

如表 4.1 所示，芳香族碳氫化合物穩定浸透速率小於氯化碳氫化合物，且在浸入及浸透實驗均有相同之趨勢，因此 HDPE 對芳香族碳氫化合物有較佳之阻隔效果；而浸入試驗之擴散係數 D_i 均大於浸透試驗之 D_p ，且浸透試驗之溶解度係數 K_p 大於浸入試驗 K_i 。

利用統計軟體 SPSS 10.0 分析浸入與浸透之擴散係數、溶解度係數與穩定浸透速率之相關性，如表 4.5 所示，擴散係數($R^2=0.871$ ， $p=0.001$)、溶解度($R^2=0.805$ ， $p=0.003$)及穩定浸透速率($R^2=0.950$ ， $p<0.001$)均有顯著的相關性，其中又以穩定浸透速率之相關性最高。由迴歸關係式之斜率發現，浸透實驗的擴散係數 D_p 約為浸入試驗 D_i 的 0.62 倍，而浸透試驗溶解度係數 K_p 約為浸入試驗 K_i 的 2.151 倍。浸透試驗之穩定浸透速率 $J_{s,p}$ 則為浸入試驗 $J_{s,i}$ 的 1.219 倍，圖 4.5 顯示 $J_{s,i}$ 與 $J_{s,p}$ 有非常好的一致性。因此可以利用簡單且快速之浸入試驗，決定有機溶劑浸透 HDPE 之穩定浸透速率。

表 4.5 浸入與浸透之擴散係數、溶解度係數及穩定浸透速率之相關性

Variable	Correlation
D	$D_p = 0.620D_i - 6.000 \times 10^{-10}$ ($R^2 = 0.871$, $p = 0.001$)
K	$K_p = 2.151K_i - 0.031$ ($R^2 = 0.805$, $p = 0.003$)
J_s	$J_{s,p} = 1.219J_{s,i} - 5.030 \times 10^{-8}$ ($R^2 = 0.950$, $p < 0.001$)

Data for 0.5 mm HDPE @ 25°C

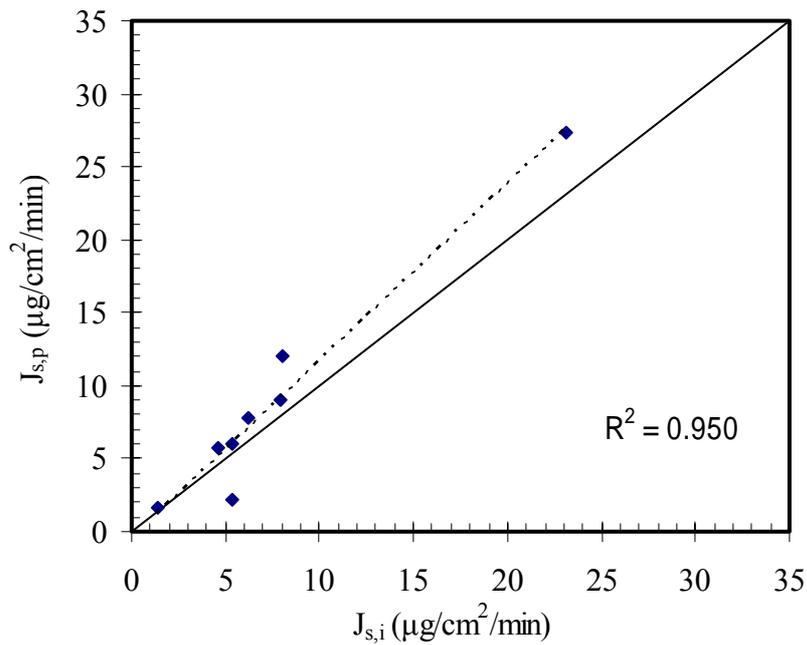


圖 4.5 浸入與浸透之穩定浸透速率關係

4.5 厚度影響

表 4.6 為氯化碳氫化合物浸入及浸透不同厚度之 HDPE 不透水布的擴散係數、溶解度、溶解度係數及穩定浸透速率，而圖 4.6 及圖 4.7 為實驗之穩定浸透速率隨厚度變化曲線，由結果發現穩定浸透速率隨著厚度增加而減少，因此當 HDPE 厚度增加時，其對有機溶劑阻隔效果亦隨之增加。

Britton 等人(1989)以 ASTM F739 測試腔探討 1,2-二氯乙烷等八種含氯及芳香族碳氫化合物浸透 0.75 mm、1.5 mm 及 2.5 mm HDPE 不透水布之浸透速率，結果發現在 22°C 時，1,2-Dichloroethane 浸透 0.75 mm 之穩定浸透速率為 $1.8 (10^{-5} \text{g/cm}^2/\text{h})$ ；而當厚度增為 1.5 mm 時，穩定浸透速率減少為 $0.31 (10^{-5} \text{g/cm}^2/\text{h})$ 。在溫度為 50°C 時，厚度為 0.75 mm、1.5 mm 及 2.5 mm 時，浸透速率分別為 8.0、7.6 及 2.5 ($10^{-5} \text{g/cm}^2/\text{h}$)，結果發現穩定浸透速率隨厚度增加而減少，而 Haxo 及 Lahey (1985)亦發現相同現象。

許多研究認為擴散係數 D 不會因薄膜厚度而改變，亦即 D 可視為常數 (Chao et al. 2003; Aminabhavi et al. 1996; Vahdat 1991; Crank 1975)；表 4.5 之變異係數顯示，本研究得到之擴散係數及溶解度係數隨厚度不同而改變，尤其以浸透試驗較明顯。0.5 mm 之 HDPE 雙面均為粗糙面，而 1 mm 及 2 mm 之 HDPE 則一面為粗糙面，一面為光滑面，另外不同厚度之 HDPE 表面光滑及粗糙程度不同。以掃瞄式電子顯微鏡將 HDPE 表面放大 150 倍觀察，如圖 4.8、4.9 及 4.10 發現不同厚度之 HDPE 表面紋路不同，尤其 1 mm HDPE 光滑面甚至明顯不均勻，由此可見不同厚度之 HDPE 表面結構不同，此可能為導致擴散係數及溶解度係數有所差異之原因。

表 4.6 不同厚度 HDPE 之平均擴散係數、溶解度係數及穩定浸透速率

HDPE	Immersion Test				Permeation Experiment		
	D _i	K _i	J _{s,i}	n	D _p	K _p	J _{s,p}
<i>Trichloroethylene</i>							
0.5 mm	1.18	11.99	23.08	0.83	0.79	21.65	27.3
1 mm	1.02	11.22	10.02	0.87	0.89	15.32	11.68
2 mm	1.17	12.42	6.41	0.73	0.7	7.13	2.18
C.V. (%)	7.98	5.12			11.98	49.52	
<i>Chloroform</i>							
0.5 mm	0.51	9.61	8.03	0.98	0.34	20.96	12
1 mm	0.66	9.12	5.45	0.89	0.4	13.44	4.74
2 mm	0.58	10.15	2.64	0.66	0.3	8.98	1.34
C.V. (%)	12.87	5.35			14.52	41.87	
<i>1,2-Dichloroethane</i>							
0.5 mm	0.27	3.81	1.43	0.66	0.24	4.74	1.64
1 mm	0.38	3.69	1.06	0.65	0.37	2.18	0.6
2 mm	0.2	4.26	0.32	0.55	0.23	2.23	0.19
C.V. (%)	32.03	7.67			27.89	47.99	
<i>Dichloromethane</i>							
0.5 mm	0.87	6.10	7.96	0.75	0.45	11.38	8.96
1 mm	0.85	5.64	3.99	0.75	0.78	9.78	5.96
2 mm	0.78	6.74	2.05	0.66	0.64	3.74	0.93
C.V. (%)	5.67	8.97			26.57	48.55	

D: Diffusion coefficient (10^{-7} cm²/s) , K: Solubility coefficient (10^{-2}) , J_s: Steady state permeation rate (μg/cm²/min) , n: Sorption kinetic

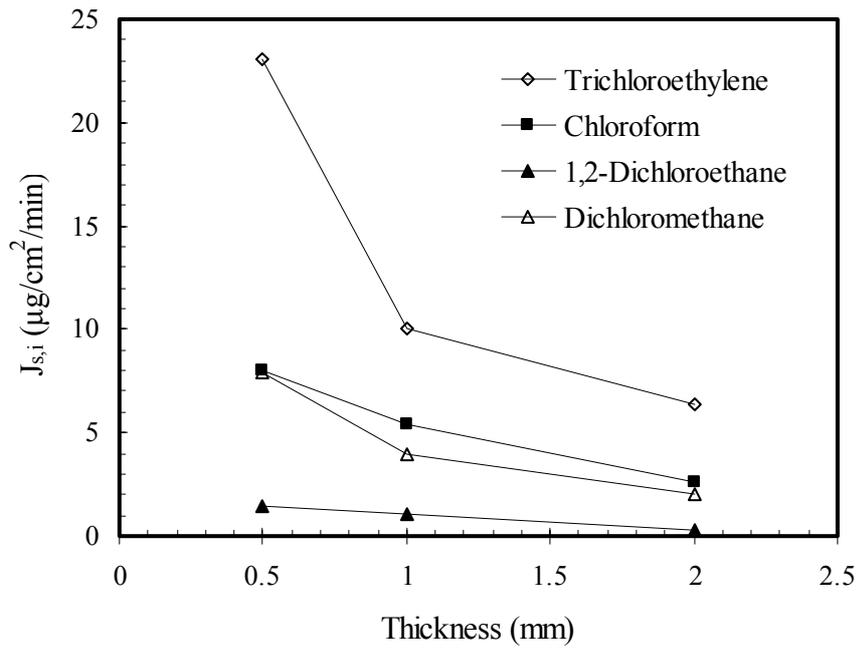


圖 4.6 浸入實驗之穩定浸透速率隨厚度變化

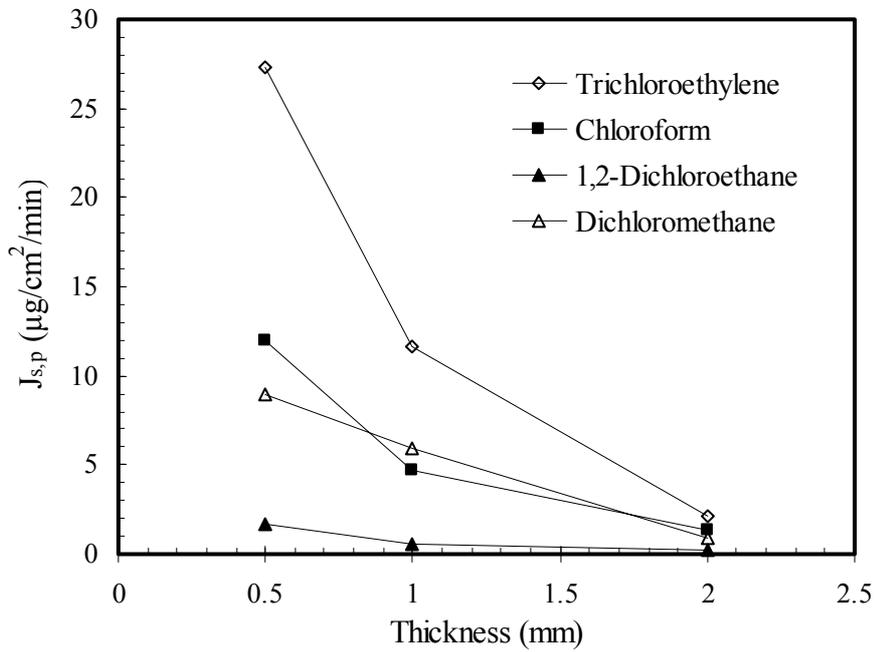


圖 4.7 浸透實驗之穩定浸透速率隨厚度變化

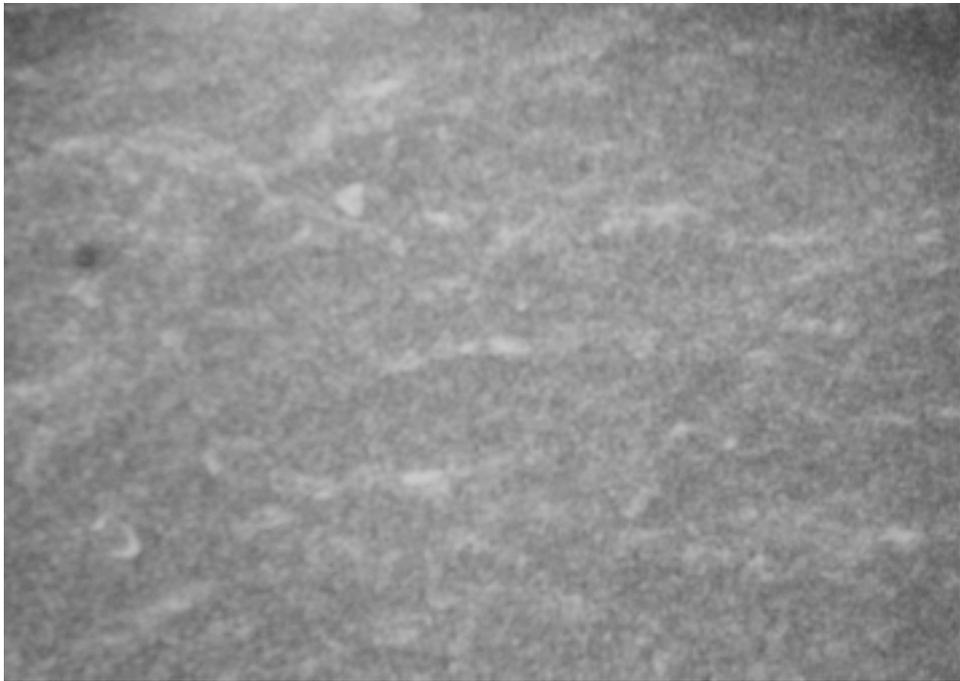
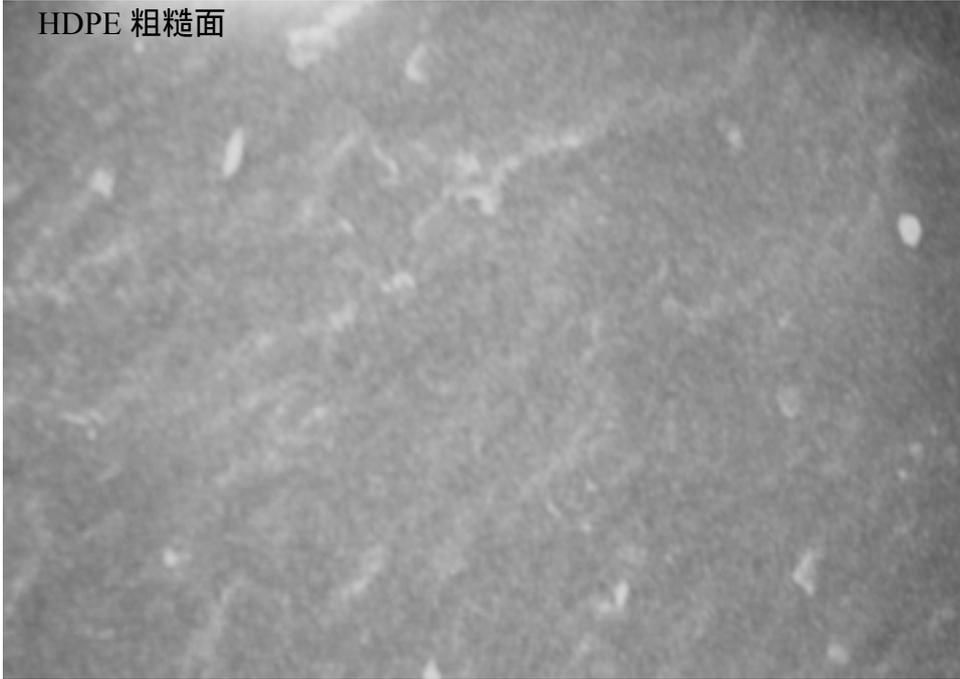


圖 4.8 HDPE 0.5 mm 之電子顯微鏡觀察

HDPE 粗糙面



HDPE 光滑面



圖 4.9 HDPE 1 mm 之電子顯微鏡觀察

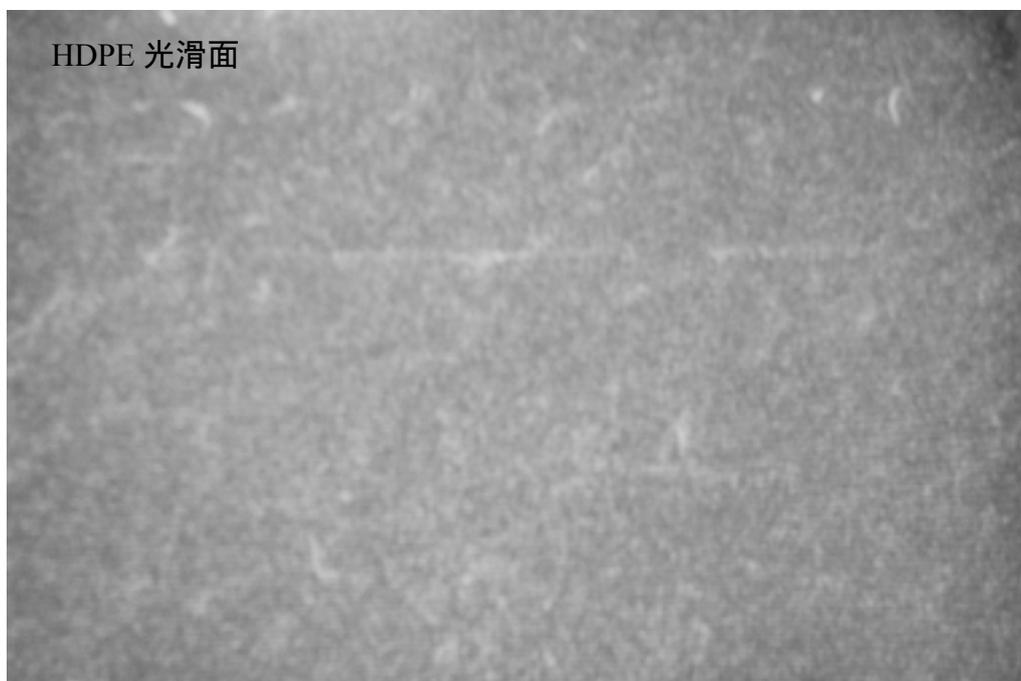
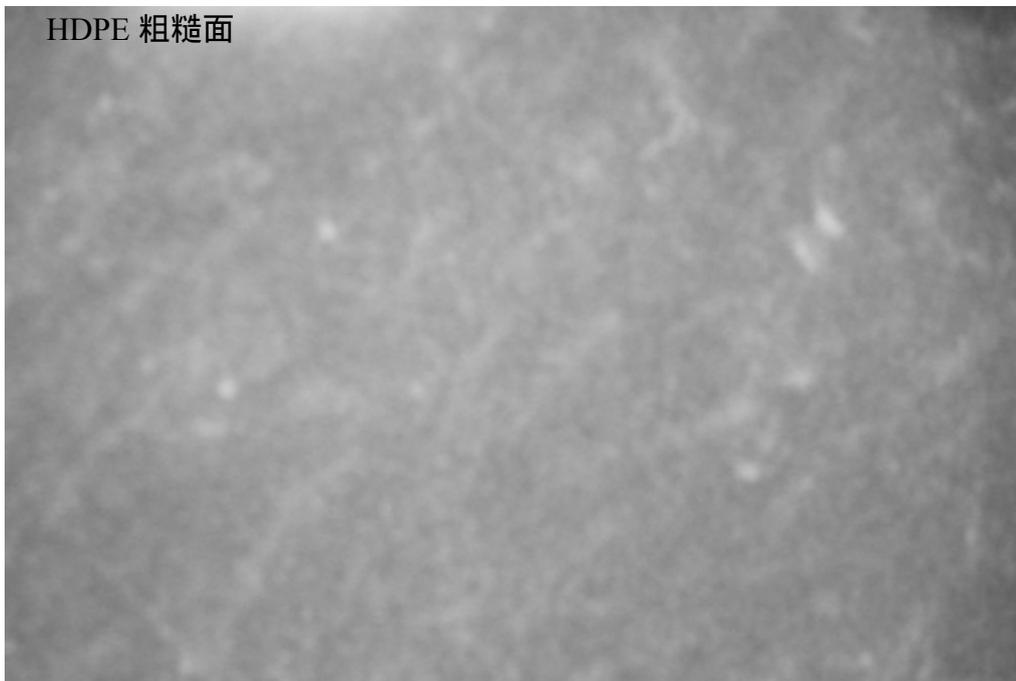


圖 4.10 HDPE 2 mm 之電子顯微鏡觀察

4.6 溫度效應

擴散係數及溶解度係數為有機溶劑浸透地工止水膜之重要參數，一般將其乘積定義為浸透係數(permeation coefficient, P)，即 $P=KD$ (李育德等人 1999；Aminabhavi 1999；Sangam and Rowe 2001)。擴散係數、溶解度係數及浸透係數會受到溫度影響，根據 Van't Hoff equation 及 Arrhenius equation 可求得其活化能及熱含量：

$$K = K_0 e^{\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right)} \quad \text{Eq.4.6.1} \quad \text{Van' t Hoff equation}$$

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_D}{RT}\right)} \quad \text{Eq.4.6.2} \quad \text{Arrhenius equation}$$

$$P = P_0 e^{\left(\frac{-E_P}{RT}\right)} \quad \text{Eq.4.6.3} \quad \text{Arrhenius equation}$$

式中 ΔH_s 為標準熱含量(J/mol)， E_D 為擴散係數之活化能， E_P 為浸透係數之活化能(J/mol)， R 為氣體常數(8.314 J/K-mol)， T 為絕對溫度(K)， K_0 、 D_0 及 P_0 又稱為前指數因素(pre-exponential factor)或頻率因素(frequency factor)，在同一反應中，通常視為常數且不因溫度而改變。Aminabhavi 及 Naik (1999)研究發現芳香族及脂肪族碳氫化合物，在浸入實驗中的擴散係數、溶解度係數及浸透係數隨著溫度的升高而增加，其對數與絕對溫度的倒數呈線性相關，由此可知擴散為吸熱反應。

表 4.7 為氯化碳氫化合物於不同溫度浸入及浸透 1 mm HDPE 之擴散係數、溶解度係數及穩定浸透速率等，結果顯示當溫度上升時，化合物之浸透速率增加，因此其阻隔效果將會降低；例如當溫度由 25°C 增為 45°C 時，有機溶劑之浸透速率增為四倍左右，同時，實驗結果發現，擴散係數及溶解度係數亦隨溫度上升而增加。根據 Arrhenius equation 及 Van't Hoff

equation，利用最小平方法求得擴散係數及浸透係數之活化能與溶解度係數之熱含量(參見表 4.8)，可用來預測不同溫度時之擴散係數、溶解度及浸透係數。由結果發現，浸透實驗之擴散係數、浸透係數及溶解度係數之活化能及熱含量均大於浸入實驗，由此可見浸透實驗之擴散係數、浸透係數及溶解度係數受溫度之影響較浸入實驗為大。

Britton 等人(1989)以 ASTM F739 測試腔探討 1,2-二氯乙烷及苯等八種含氯及芳香族碳氫化合物浸透 0.75 mm、1.5 mm 及 2.5 mm HDPE 不透水布之浸透速率，結果穩定浸透速率隨著溫度升高而上升，並在浸入實驗中發現擴散係數亦隨著溫度上升而增加，其於 F739 測試腔實驗中，0.75 mm 及 1.5 mm 1,2-二氯乙烷 22°C 之穩定浸透速率(10^{-5} g/cm²/h)分別為 1.8 及 0.31，苯則分別為 1.7 及 0.17，當溫度升至 50°C 時，1,2-二氯乙烷之穩定浸透速率(10^{-5} g/cm²/h)增加為 8.0 及 7.6，而苯之穩定浸透速率(10^{-5} g/cm²/h)則增加為 5.5 及 5.9；而 2.5 mm HDPE 不透水布浸入實驗中，1,2-二氯乙烷及苯 22°C 的擴散係數(cm²/h)分別為 0.81 及 1.5，當溫度升至 50°C 時，兩者擴散係數(cm²/h)分別增加為 4.1 及 13。

表 4.7 氯化碳氫化合物於不同溫度之擴散係數、溶解度係數及穩定浸透速率

Organic Solvent	Temp.(°C)	Immersion Test					Permeation Experiment			
		D _i	K _i	P _i	J _{s,i}	n	D _p	K _p	P _p	J _{s,p}
Trichloroethylene	25	1.02	11.22	11.44	10.02	0.87	0.89	15.32	13.64	11.68
	35	2.33	13.95	32.50	25.85	0.90	1.37	21.19	29.03	25.32
	45	3.13	16.70	52.27	46.73	0.73	2.29	19.46	44.56	38.45
Chloroform	25	0.66	9.12	6.02	5.45	0.89	0.40	13.44	5.38	4.74
	35	1.49	11.10	16.54	14.90	0.9	0.79	16.90	13.35	14.8
	45	1.9	13.10	24.89	22.53	0.71	1.66	23.85	39.60	34.58
1,2-Dichloroethane	25	0.38	3.69	1.40	1.06	0.65	0.37	2.18	0.81	0.60
	35	0.77	4.62	3.55	2.70	0.89	0.50	9.90	4.95	3.51
	45	1.33	5.70	7.59	5.80	0.61	1.57	6.24	9.80	7.03

D: Diffusion coefficient (10^{-7} cm²/s) , K: Solubility coefficient(10^{-2}) , P: Permeation coefficient(10^{-9} cm²/s) , J_s: Steady state permeation rate (μg/cm/min) , n: Sorption kinetic

表 4.8 擴散係數、浸透係數之活化能及溶解度係數之熱含量

Organic Solvent	E_D (kJ/mol)	E_p (kJ/mol)	ΔH_s (kJ/mol)
<i>Immersion Test</i>			
Trichloroethylene	44.38	60.07	15.69
Chloroform	41.88	58.17	14.28
1,2-Dichloroethane	49.40	66.57	17.17
<i>Permeation Experiment</i>			
Trichloroethylene	37.39	46.77	9.60
Chloroform	56.55	78.55	22.53
1,2-Dichloroethane	56.56	98.89	42.32

4.7 實驗數據之模擬

針對浸透實驗，對於厚度 L 之不透水布，假設有機溶劑接觸 HDPE 之表面濃度為溶解度 S ，且任何時間 HDPE 薄膜背面濃度為零，因此 Eq.2.2.2 之邊界條件及初始條件如下：

$$\begin{aligned} \text{B.C.} \quad & \begin{cases} C_z(0, t) = S = KC_f & t > 0 \\ C_z(L, t) = 0 & t > 0 \end{cases} \\ \text{I.C.} \quad & C_z(Z, 0) = 0 \end{aligned}$$

偏微分方程式 Eq.2.4.2 之解如下式：

$$C_z(Z, t) = KC_f \left(1 - \frac{Z}{L} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2KC_f}{n\pi} \exp\left(-D \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 t\right) \sin\left(n\pi \frac{Z}{L}\right) \quad \text{Eq.4.7.1}$$

以浸透實驗模型之採集介質去離子水體積 V (690 mL) 所建立的質量平衡式為：

$$\begin{aligned} V \left(\frac{dC}{dt} \right) &= -AD \frac{\partial C_z}{\partial Z} \Big|_{z=L} = -ADf(t) \quad \text{Eq.4.7.2} \\ f(t) &= \frac{\partial C_z}{\partial Z} \Big|_{z=L} \end{aligned}$$

式中 A 為 F739 測試腔中，HDPE 接觸到有機溶劑之面積 (20.40 cm^2)；又採集介質之背景濃度為零，故 Eq.4.7.2 之初始條件 $C(0)=0$ ，進而得到有機溶劑在採集介質之濃度 C (ML^{-3})：

$$C = -\frac{AD}{V} \int f(t)dt + C^* \quad \text{Eq.4.7.3}$$

式中積分常數 C^* 利用初始條件 $C(0)=0$ 決定。

將 D_p 及 K_p 代入 Eq.4.7.3，利用 Maple 軟體模擬有機溶劑於採集介質之濃度。圖 4.11 及 4.12 分別為氯化碳氫化合物及芳香族碳氫化合物，浸透 0.5 mm 之 HDPE 於 25°C 的模擬結果；在實驗初期階段，Eq.4.7.3 未能適當的模擬實驗結果，原因可能是忽略 HDPE 的質傳機制中，吸附及脫附作用所造成的影響。

圖 4.13 為模擬有機溶劑浸透不同厚度 HDPE 之結果，當厚度增加時，模擬的結果較差，這可能是因為厚度增加所造成的吸附及脫附的影響所致，但於實驗後期階段均能有適切的模擬。圖 4.14 為有機溶劑於不同溫度浸透 HDPE 之模擬濃度，當溫度增加時，可提高 HDPE 吸附及脫附速率，因此模擬結果較好。

圖 4.15 及圖 4.16 是利用有機溶劑浸入 0.5 mm HDPE (@25°C) 實驗所得之 D_i 及 K_i ，代入 Eq.4.7.3 模擬浸透實驗結果。對於氯化碳氫化合物，除了 Chloroform 以外，均可適當的模擬浸透結果，但浸入實驗 D_i 與 K_i 均無法模擬芳香族碳氫化合物浸透結果。由此可知，雖然浸入與浸透實驗相關性良好，但浸入實驗卻無法評估垃圾掩埋場滲出水污染地下水的潛勢及濃度；因此浸透實驗仍不能以浸入實驗取代，也只有浸透實驗條件較符合垃圾掩埋場不透水布之使用狀況。

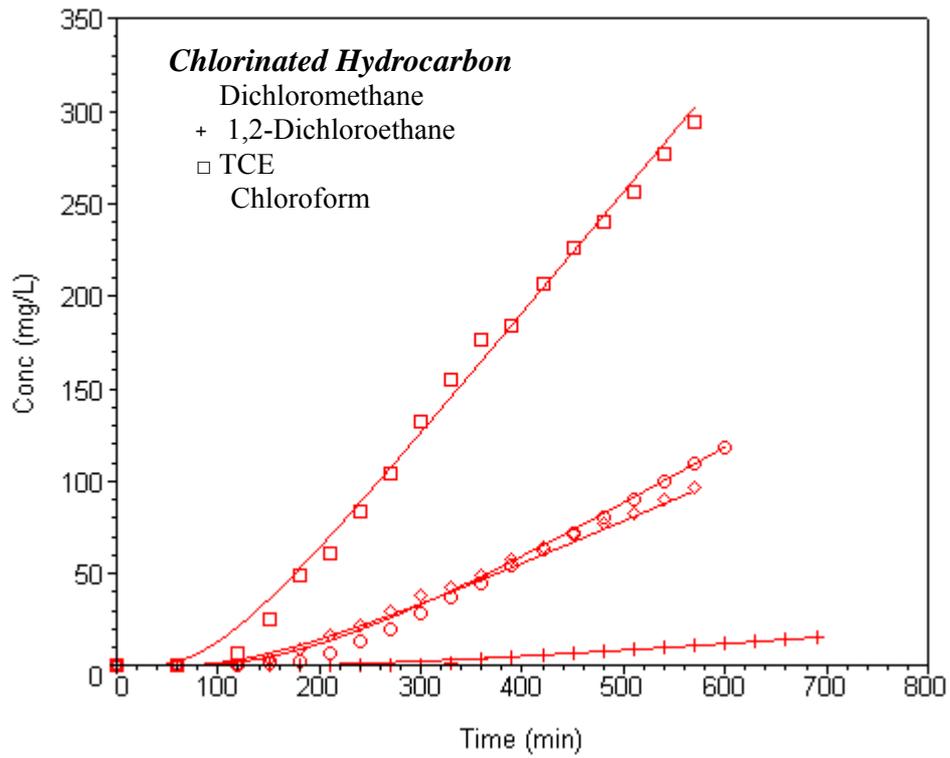


圖 4.11 氯化碳氫化合物在採集介質中的模擬濃度

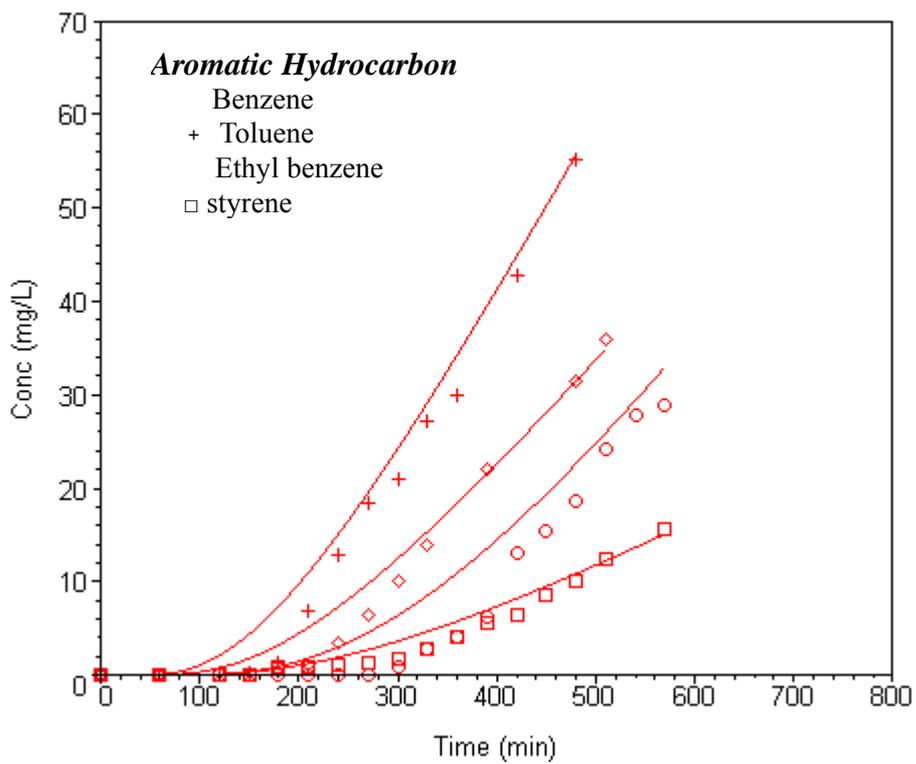


圖 4.12 芳香族碳氫化合物在採集介質中的模擬濃度

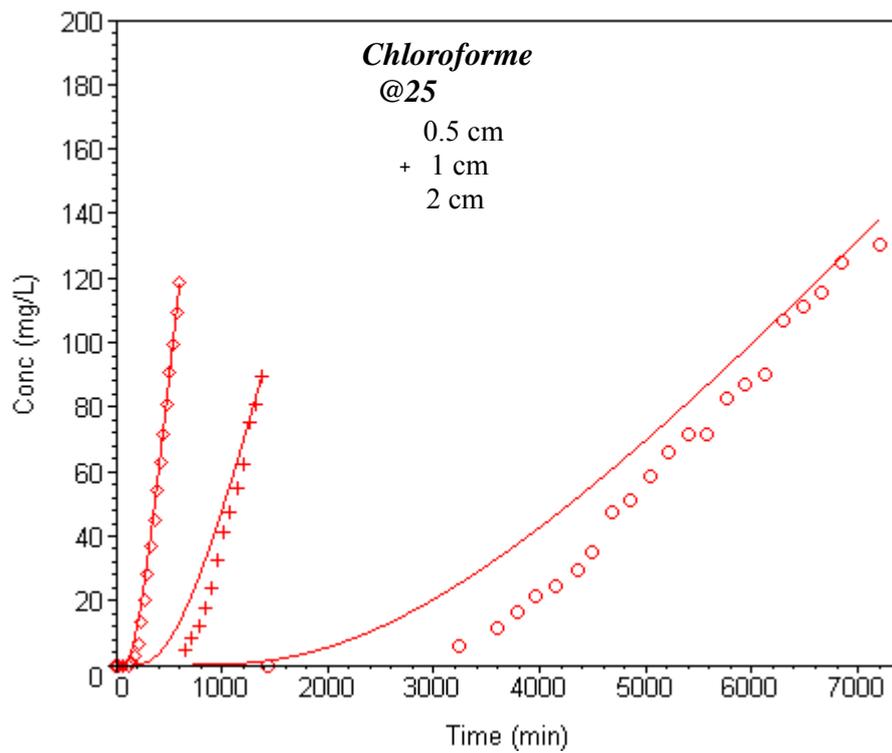
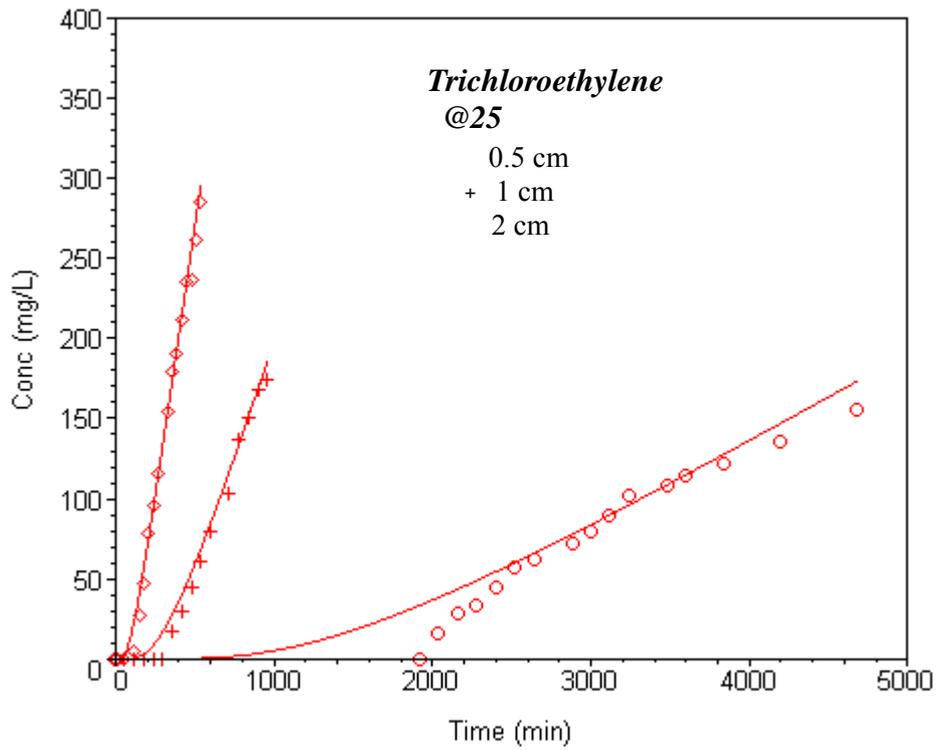


圖 4.13a 有機溶劑浸透不同厚度 HDPE 之模擬濃度

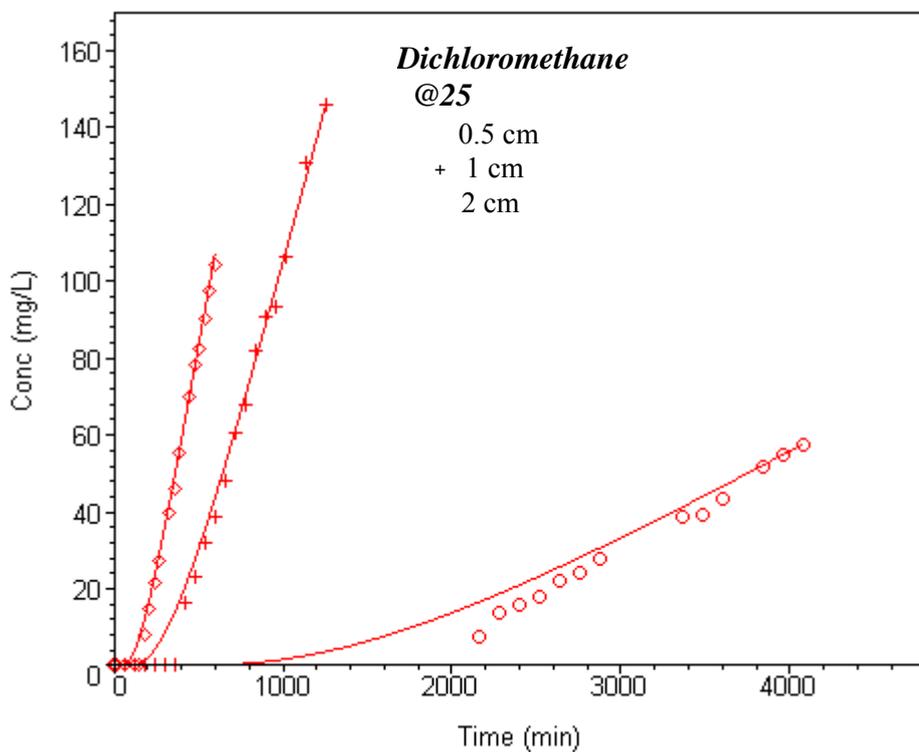
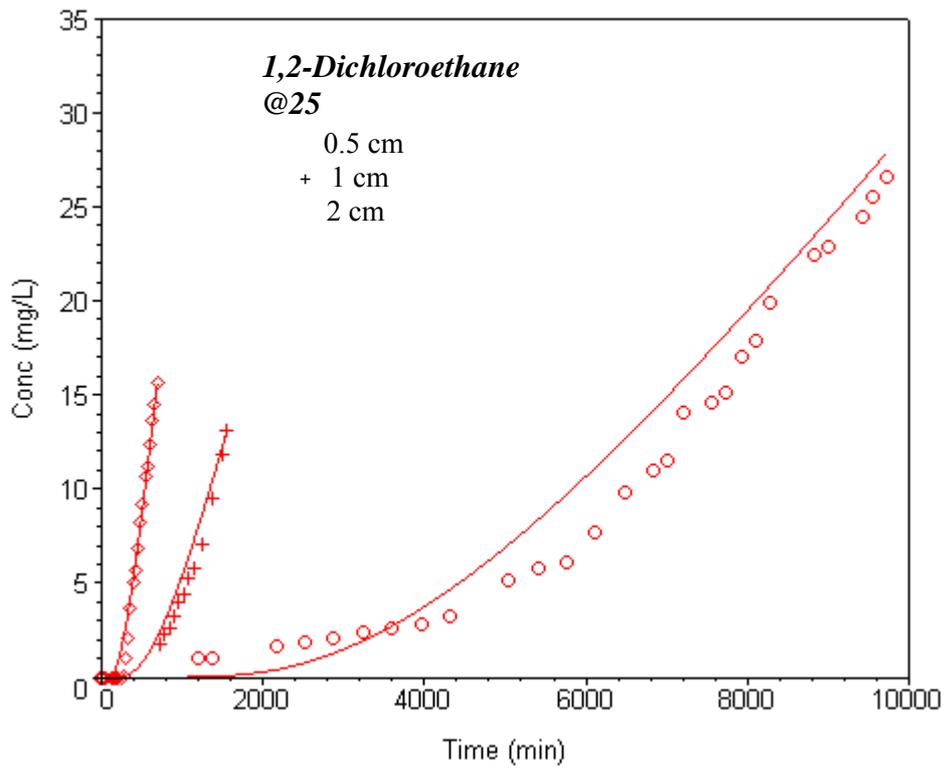


圖 4.13b 有機溶劑浸透不同厚度 HDPE 之模擬濃度

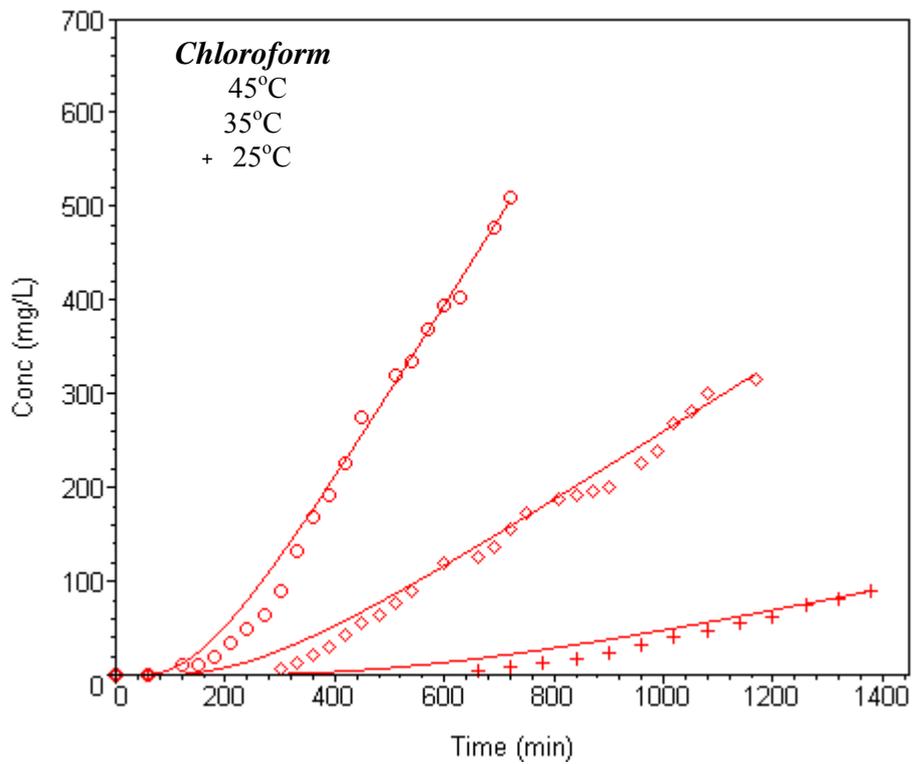
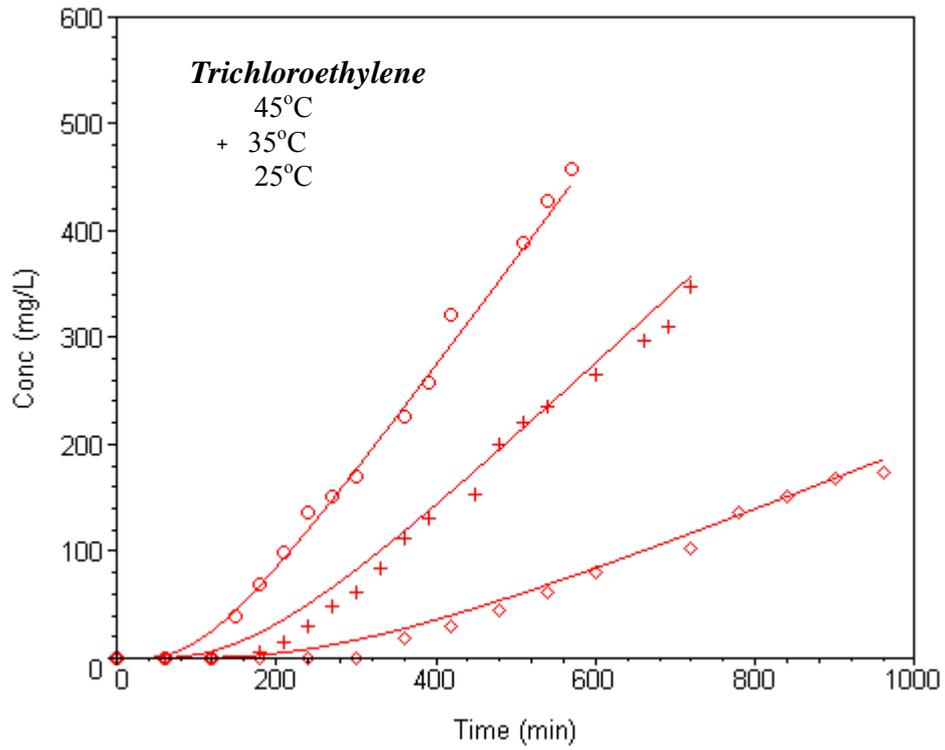


圖 4.14a 有機溶劑於不同溫度浸透 HDPE 之模擬濃度

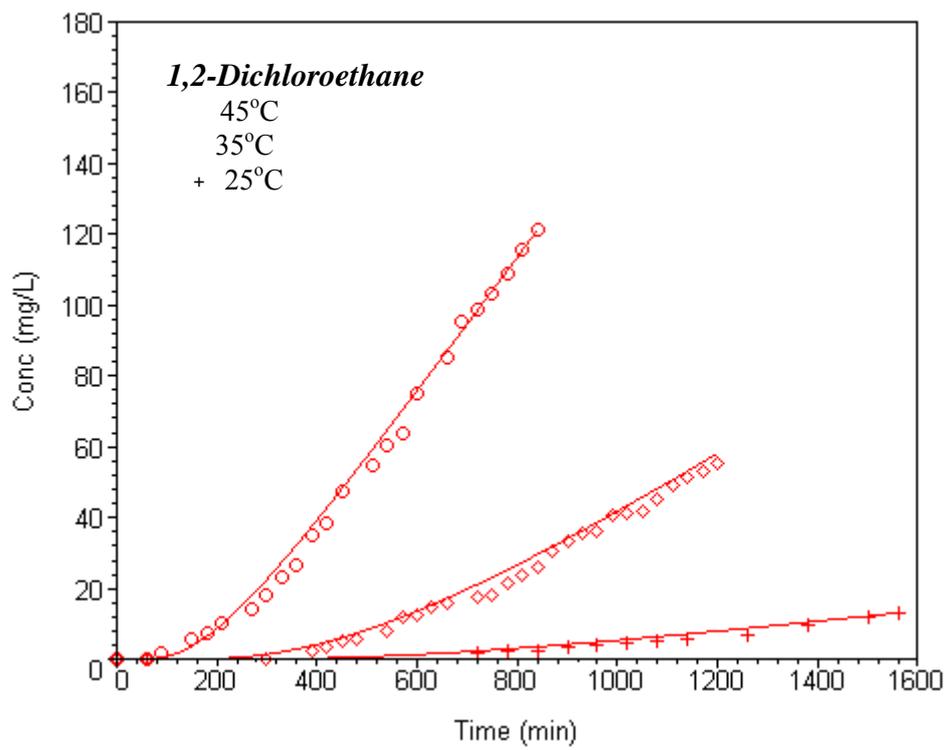


圖 4.14b 有機溶劑於不同溫度浸透 HDPE 之模擬濃度

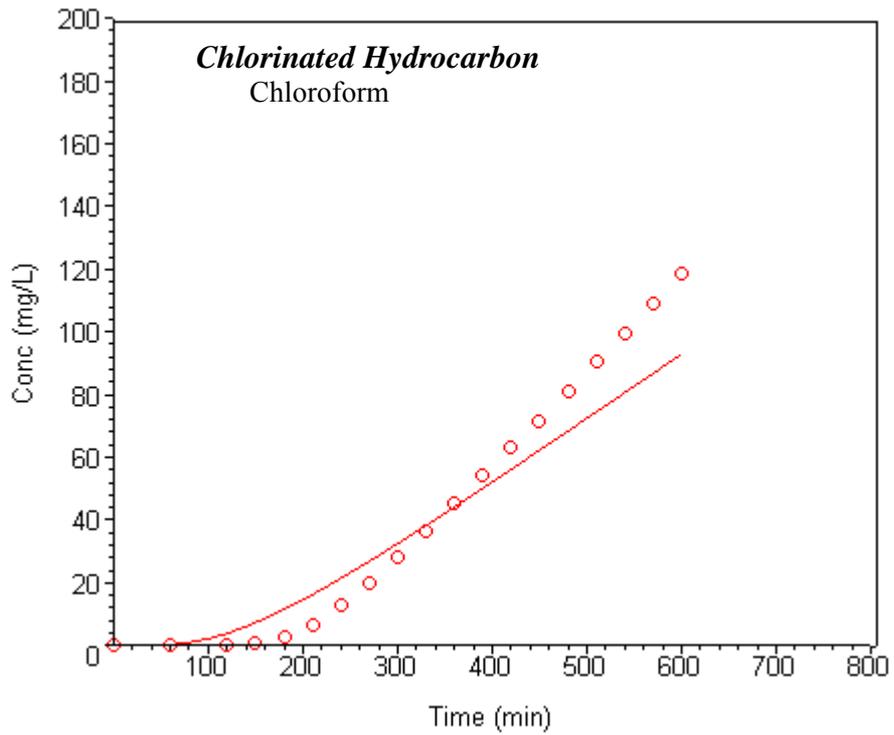
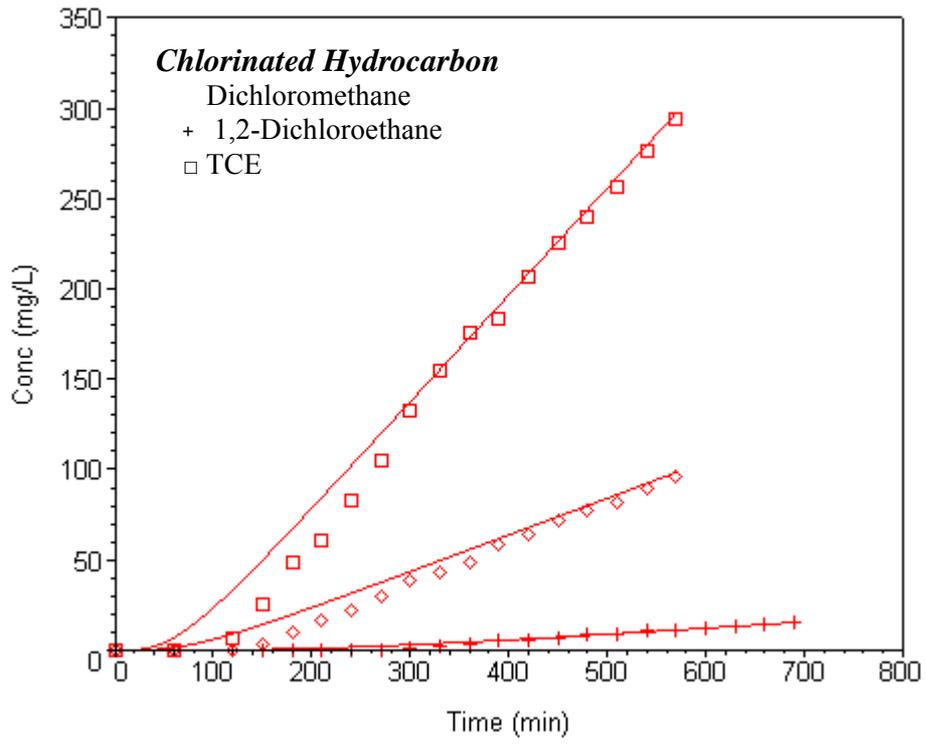


圖 4.15 浸入模擬氯化碳氫化合物浸透濃度(0.5 mm HDPE@25°C)

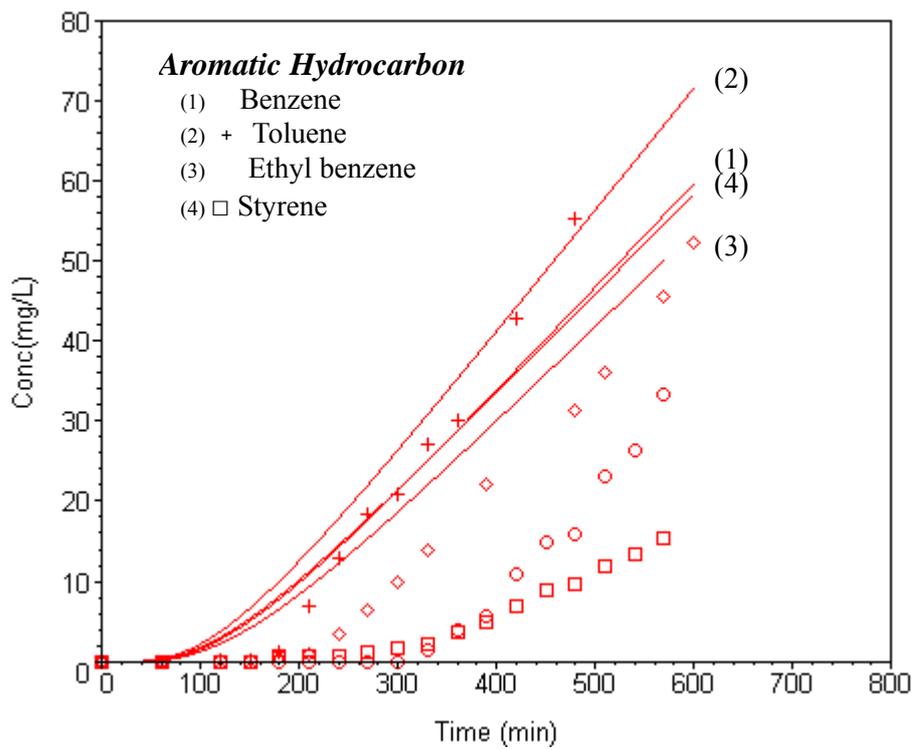


圖 4.16 浸入模擬芳香族碳氫化合物浸透濃度(0.5 mm HDPE@25°C)

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究探討氯化碳氫化合物三氯乙烯、三氯甲烷、1,2—二氯乙烷、二氯甲烷與芳香族碳氫化合物苯、甲苯、乙基苯、苯乙烯等有機溶劑，在 HDPE 土工止水膜之浸入及浸透現象，並比較其擴散係數、溶解度係數及穩定浸透速率之相關性。另外探討厚度及溫度對擴散係數、溶解度係數及浸透係數之影響。綜合本研究之結果可獲得以下結論：

- 浸入與浸透之擴散係數($R^2=0.871$ ， $p=0.001$)、溶解度係數($R^2=0.805$ ， $p=0.003$)及穩定浸透速率($R^2=0.950$ ， $p<0.001$)均有良好的相關性，其中又以穩定浸透速率之相關性最高；因此可利用浸入試驗快速得到有機溶劑於HDPE之穩定浸透速率，而評估其浸透性。
- 厚度對擴散係數及溶解度係數造成差異，此可能因本實驗所使用之HDPE內部結構不同所致。
- 利用Arrhenius equation及Van't Hoff equation可求得擴散係數及浸透係數的活化能與溶解度係數的熱含量，結果發現浸透實驗之擴散係數、浸透係數及溶解度係數受溫度影響較浸入實驗為大。
- 根據Fick's Law得到之擴散係數 D_p 及溶解度係數 K_p ，可適當的模擬浸透實驗數據；但在浸透實驗初期階段，HDPE吸附及脫附作用將會影響浸透之模擬結果，尤其HDPE厚度增加時，此現象更為明顯。
- 浸入實驗 D_i 與 K_i 無法完全模擬浸透結果，雖然浸入與浸透實驗得到之穩定浸透速率的相關性良好，但是浸透實驗條件較符合垃圾掩埋場不透水布之使用狀況，宜利用浸透實驗結果評估垃圾滲出水之污染潛勢。

5.2 未來研究方向

- 本研究乃針對單一化學物質進行測試，而垃圾滲出水成分為有機溶劑水溶液及混合物，未來應對有機溶劑水溶液及混合物探討其浸透行為，此能更符合垃圾掩埋場實際情況。
- 由模擬濃度圖可看出，實驗初期階段HDPE吸附及脫附作用將會影響浸透之模擬結果，尤其HDPE厚度增加時，此現象更明顯易見，因此未來可針對有機溶劑浸透HDPE時，吸附作用對浸透過程所造成之影響進行探討。
- 垃圾衛生掩埋場之垃圾之重量會對底下地工止水膜造成影響，未來應探討壓力對有機溶劑浸透不透水布之影響。
- 未來應實際取樣垃圾掩埋場滲出水，進行地工止水膜之浸透試驗，以瞭解垃圾滲出水浸透地工止水膜之實際情況。
- 地工止水膜未來可能被使用作為石油儲存槽外層，以防止石油洩露而汙染地下水，可針對石油浸透HDPE不透水布進行研究探討。
- 地工止水膜接觸有機溶劑後可能產生張力之變化，未來可針對浸透或浸入實驗後之地工止水膜進行張力試驗，以瞭解其對地工止水膜張力所造成的影響。

參考文獻

- 謝啟萬：土工合成材料常用檢測法簡介。土工技術雜誌 1999；71：13-28
- 單信瑜：掩埋場阻水層材料與效能評估方法。土工技術雜誌 1999；71：65-82
- 一般廢棄物貯存清除處理辦法及設施標準。環保法規 1998。
- 中華民國中央標準局(1989)，CNS 12494 垃圾掩埋場用高密度聚乙烯不透水布檢驗法。
- 李育德、顏文義、莊祖煌：聚合物物性，高立圖書有限公司 1999。
- 林佳輝：有機溶劑浸透土工止水膜之擴散模式研究，中國醫藥大學環境醫學研究所，2004 碩士論文。
- 劉逸安：聚乙烯共以烯醇薄膜於乙醇與水滲透蒸發分離程序之應用，元智大學化學工程學系，2001 碩士論文。
- American Society for Testing and Materials (1995). "Standard guide for selection of test methods to determine rate of fluid permeation through geomembranes for specific applications (ASTM D5886-95)." Philadelphia, PA.
- American Society for Testing and Materials (1996). "Resistance of protective clothing materials to permeation by liquids or gases under conditions of continuous contact (ASTM F739-96)." Philadelphia, PA.
- American Society for Testing and Materials (1998). "Standard Practice for Immersion Procedures for Evaluating the Chemical Resistance of Geosynthetics to Liquids (ASTM D5322-98)." Philadelphia, PA.
- Aminabhavi, T.M., and Naik, H.G. (1999). "Sorption/desorption, diffusion, permeation and swelling of high density polyethylene geomembrane in the presence of hazardous organic liquid." *Journal of Hazardous Materials B*: 64, 251-262.
- Aminabhavi, T.M., and Naik, H.G. (1998). "Chemical compatibility study of

- geomembranes -sorption/desorption, diffusion and swelling phenomena.”
Journal of Hazardous Materials, 60, 175-203.
- Aminabhavi, T.M., and Naik, H.G. (1998). “Chemical compatibility testing of geomembranes -sorption/desorption, diffusion, permeation and swelling phenomena.” *Geotextiles and Geomembranes*, 16, 333-354.
- Aminabhavi, T.M., Munnolli, R.S., and Ortego, J. Dale (1996). “Molecular migration of some industrial solvents into fluoropolymer membranes.” *Waste Management*, 16(4), 277-287.
- Britton, L.N., Ashman, R.B., Aminabhavi, T.M., and Cassidy, P.E. (1989). “Permeation and diffusion of environmental pollutants through flexible polymers.” *Journal of Applied Polymer Science*, 38, 227-236.
- Brown, K.W., Anderson, D.,(1980), “Effect of Organic Chemicals on Clay Liner Permeability.” Proceedings of 6th Annual reach Symposium, EPA-600/9-80-010, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, U.S.A.
- Brown, K.W., Anderson, D.,(1983), “Effect of Organic Solvents on the Permeability of Clay Soils.” EPA-600/9-83-016, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, U.S.A.
- Chao, Keh-Ping, Lee, Pak-Hing, and Wu, Min-Jet (2003). “Organic Solvents Permeation through Protective Nitrile Gloves.” *Journal of Hazardous Materials*, 99(2), 191-201.
- Crank, J. (1975). “*The mathematics of diffusion.*” Oxford Clarendon Press.
- Haxo, H.E., and Lahey, T.P. (1988). “Transport of dissolved organics from dilute aqueous solutions through flexible membrane liners.” *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 5(4), 275-294.
- Haxo, H.E., and Lahey, T.P. (1985). “Permeability of Polymeric Membrane Lining Materials for Waste Management Facilities.” *Elastomerics*, 29-36.
- LaGrega, M.D., Buckingham, P.L., and Evans, J.C. (1994). “*Hazardous Waste Management.*” McGraw-Hill Inc., New York, NY.

- Lide, D.R. (1994). *“Handbook of Chemistry and Physics.”* CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida.
- Ortego, J.D., Aminabhavi, T.M., and Harlapur, S.F. (1995) “A Review of Polymeric Geosynthetics Used in Hazardous Waste Facilities.” *Journal of Hazardous Materials*, 42, 115-156.
- Park, J.K., Sakti, J.P., and Hoopes, J.A. (1996). “Transport of organic compounds in thermoplastic geomembranes. I: mathematical model.” *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 122 (9), 800-806.
- Park, J.K., Sakti, J.P., and Hoopes, J.A. (1996). “Transport of aqueous organic compounds in thermoplastic geomembranes. II: mass flux estimates and practical implications.” *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 122 (9), 807-813.
- Park, J.K., and Nibras, M. (1993). “Mass flux of organic chemicals through polyethylene geomembranes.” *Water Environmental Research*, 65, 227-237.
- Prasad, T.V., Brown, K.W., and Thomas, J.C. (1994). “Diffusion coefficients of organics in high density polyethylene (HDPE).” *Waste Management and Research*, 12, 61-71.
- Rowe, R.K. (1995), “Leachate Characterization for MSW landfill.” Proceeding of the 5th International Landfill Symposium, Sardinia, Italy 2, 327-344.
- Sangam, H.P., and Rowe, R.K. (2001). “Migration of dilute aqueous organic pollutants through HDPE geomembranes.” *Geotextiles and Geomembranes*, 19, 329-357.
- U.S. EPA (1988), “Design, Construction, and Evaluation of Clay Liners for Waste Management Facilities,” EPA/530-SW-86-007F, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, U.S.A.
- Vahdat, N. (1991). “Estimation of diffusion coefficient for solute-polymer systems.” *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 3165-3171.

- Vahdat, N., and Sullivan, V.D. (2001). "Estimation of permeation rate of chemicals through elastometric materials." *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 1265-1272.
- Vergnaud, J.M. (1991), "*Liquid transport processes in polymeric materials: modeling and industrial applications.*" Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Zellers, E.T. (1993). "Three-dimensional solubility parameters and chemical protective clothing permeation. I. Modeling the solubility of organic solvents in viton gloves." *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 513-530.