

# 嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

超薄聚砒碲分離薄膜之開發

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：CNEM93-04

執行期間：93 年 1 月 1 日至 93 年 12 月 31 日

計畫主持人：劉瑞美 教授

共同主持人：陳世雄 副教授

計畫參與人員：邱盈憲

執行單位：嘉南藥理科技大學 環境資源管理系

中華民國九十三年十二月二十三日

## 中文摘要

以界面聚合法製備分離膜可製備兼俱高流量與高選擇性之分離膜，超薄膜以多孔性polysulfone薄膜為基材，以鐵離子為起始劑，含浸於單體(pyrrole)引發聚合反應形成polypyrrole高分子超薄膜。本研究藉由滲透蒸發分離性能測試比較以獲得界面聚合法之最佳反應條件，界面反應中單體濃度可藉溫度控制，界面聚合之反應之主要變數為反應時間及反應單體濃度，藉由FTIR, X-ray, SEM等儀器分析薄膜之表面化學結構與構造。

**關鍵詞：**滲透蒸發分離、polysulfone薄膜、界面聚合法、pyrrole

## 文獻回顧

薄膜技術發展所追求的目標為分離程序中得高產率高選擇性之產物，追求高產率之同時亦必然降低薄膜之厚度以使透過介質於穿透過程中之阻力降至最小以獲取最大之透過量，但以目前薄膜之製備技術而言，降低膜厚必然因表面缺陷增多而喪失原有之選擇性，本計畫所採用之氣-液相界面聚合法可以製備出無表面缺陷且厚度小於 $1\mu\text{m}$ 之超薄膜，並且可以必免液-液相界面聚合法中有溶劑選擇上之困擾。

因此開發一簡易製程製備無缺陷之超薄膜符合當今薄膜技術開發上之需要，由於近年來氣-液相聚合反應已有許多學者陸續發表於文獻上，此方面之技術主要應用於製備導電性高分子材料(1-9)，大部份之文獻皆僅注重於氣-液相聚合物導電性質之高分子物性之探討，對於氣-液相聚合應用於複合膜之形態目前則尚無文獻提及。pyrrole界面聚合應用於複合膜最主要之關鍵在於界面聚合單體之活性與基材膜之選擇，關於單體活性之大小決定於反應條件之選擇與單體之種類，通常影響聚合反應之因素為反應物之濃度、溫度、壓力、起始劑之種類，目前文獻中使用最多的是pyrrole系列之單體，本研究採用此一系單體作為聚合反應之單體，探討單體化學特性與物理結構之差異，歸納出製備超薄膜之最佳單體，並由反應條件之探討明瞭單體聚合主要之反應機制，並藉由反應條件之獲得有效控制超薄膜之厚度。

## 實驗方法

### 超薄膜之合成

超薄膜之製備以氣液相界面聚合方式進行單體以pyrrole為主，氧化劑為三價鐵離子進行界面間聚合反應。

### (I)單體之精製

由於pyrrole單體易受光而產生便質，因此在精製過程中須隔離光線，試藥級之pyrrole經蒸餾於130-131°C所收集之蒸餾液保存於0°C之冰水中、代單體蒸餾液收集完畢將pyrrole保存於隔離光線單體瓶中冰溫保存。

### (II)孔隙性基材膜之製備

孔隙性基材膜是以非溶劑添加法製備，基材膜之材料為目前氣體分離常用之polysulfone,以polysulfone溶於二氯甲烷中，配製成8wt%之鑄膜溶液，待鑄膜溶液攪拌均勻時加入5-6ml DMF(N,N dimethyl foramide)再攪拌4小時，所得溶液靜置至無氣泡時於光面玻璃板上鑄膜，以300μm之鑄膜括刀將高分子鑄膜液於玻璃板上成膜。

### (III)超薄膜之製備

聚合反應於孔隙性基材膜上聚合一超薄之polypyrrole薄膜，其步驟為：將pyrrole倒入2ml之單體瓶中加熱至沸騰將蒸氣導入裝有浸有氧化劑之孔隙性基材膜的反應瓶中，薄膜曝露於單體蒸氣10min,反應完成後以甲醇或去離子水清洗薄膜表面，待薄膜乾燥後則保存於乾燥環境待物性測量與氣體透過性質之量測。

## 二、物性測試

### 薄膜孔隙之量測

為了瞭解所製備而成之薄膜其孔隙之關係，一般可藉由孔隙之量測來加以瞭解。且由真實密度(True density)之定義可知真實密度是以薄膜總重量除以薄膜中含聚合物體積的密度。而此部份之密度量測，就是利用密度測試計 (AccuPyc-1330)量測薄膜的真實密度。其步驟為：實驗時，先將預測量之薄膜經真空抽器處理並剪成碎片，目的是為了方便將測量物放入Cell中，秤取薄膜碎片，記錄其正確重量；將此薄膜碎片放入密度計中利用氦氣及理想氣體方程式，即可測出薄膜之體積，再利用先前介紹之計算方法，將可推算出薄膜中聚合體之密度。

### 掃瞄式電子顯微鏡(SEM)

將乾燥之薄膜剪成一小片，以銀膠固定後，真空下蒸鍍一層金(厚約400Å)，使試片成為電導體，然後進行電子顯微鏡的表面掃描觀測複合膜表面與切面之結構。使用國科會台南貴儀中心掃描式電子顯微鏡(SEM)。

#### 廣角度x-ray繞射

將薄膜裁成1平方公分之測試片,置於廣角度x-ray繞射儀(waxd),掃描角度5-35度,藉x-ray繞射圖可得高分子之結晶度與晶格長度,使用國科會台南貴儀中心x-ray繞射儀。

#### 薄膜中滲透蒸發透過測試

滲透蒸發實驗裝置如圖，滲透室 ( Cell ) 由二個直徑3.5 cm 的不銹鋼圓盤所組成，較緻密的膜面與進料溶液接觸並且以 2 號濾紙和不銹鋼網支撐著將此滲透室隔成上下二室，並且以 O 形環迫使薄膜在二室中保持完全緊密的狀態。操作壓力為 3 - 5 mmHg，進料溫度及濃度視實驗而定，調節乙醇濃度於 10 - 90 wt% 的濃度範圍，溫度範圍15-45°C，待測薄膜浸泡 12 小時達平衡狀態後，安裝於二室中，開機穩定後約 1 小時，正式取樣 30 分鐘，利用裝有液態氮之收集器 ( trap ) 以收集滲透過薄膜之物質，待滲透液完全解凍下來，以重量法及氣體色層分析儀測出滲透過薄膜的重量和濃度，薄膜的滲透率 ( Permeation Rate ) P 和選擇比 ( Separation Factor )  $\alpha_{A/B}$  由下列公式計算

而得 
$$P = \frac{W}{At}$$

其中 P 透過率 ( g / m<sup>2</sup>×h )

W 物種透過薄膜的重量 ( g )

A 有效薄膜面積 ( m<sup>2</sup> )

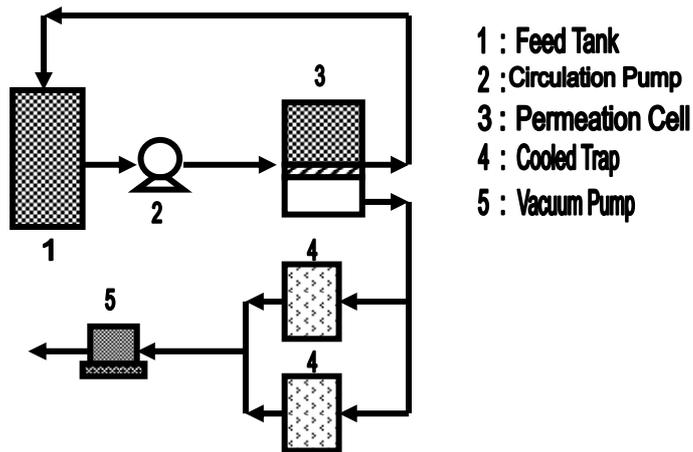
t 操作時間 ( hr )

$$\alpha_{A/B} = (Y_A / Y_B) / (X_A / X_B)$$

其中 Y<sub>A</sub>、Y<sub>B</sub> 透過液中水、乙醇濃度

X<sub>A</sub>、X<sub>B</sub> 進料中水、乙醇濃度

而 A 為優先透過之物種。



### 膨潤度測試

將薄膜浸置於不同濃度之乙醇水溶液中，經 24 小時達完全吸附平衡後，由浸泡液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液，迅速以電動天平稱重，在 40 秒後讀取第一個數據，以後每隔 2 秒讀取一次數據，約取 6 點後以時間和殘餘之重量作圖，外插到時間為零點重量，求得吸附在膜內的真實吸附重量。

膨潤度計算公式如下：

$$D.S. = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100\%$$

其中  $W_w$  膨潤後薄膜吸附重量

$W_d$  乾燥薄膜重量

### 薄膜吸附測試

將上述已達完全吸附平衡的薄膜，由浸泡液中取出並以濾紙拭去表面殘餘溶液，迅速放入吸附裝置內，如附圖所示，以液態氮急速冷凍被吸附於膜內的溶液，抽真空達  $10^{-3} - 10^{-4}$  mmHg 的真空度後，將薄膜解凍，並且在另一端以液態氮收集被吸附在膜內的成份，以 G.C. 分析該成份濃度。

## 結果與討論

### 界面聚合膜之反應特性與機械性質

界面聚合反應以超過濾聚吡咯風薄膜為基材，以三價鐵 (Fe(III)) 水溶液為 pyrrole 之起始劑，首先以聚吡咯風薄膜浸入三價鐵 (Fe(III)) 水溶液中始完全膨潤使超過濾薄膜之孔隙充滿起始劑溶液，再將已充分膨潤之薄膜置於 pyrrole 溶液反應槽，反應發生以控制水相中鐵離子濃度及 pyrrole 反應之暴露時間改變 polypyrrole 薄膜之厚度。

Pyrrole 之聚合反應相當快速,而 polypyrrole 薄膜之厚度則因基材膜不易進行電子顯微鏡之切面分析定量,故本研究則以 FTIR-ATR 及薄膜表面親水性質作定性分析,圖一為變化水相中鐵離子濃度對界面聚合膜表面水接觸角影響之關係圖,由圖中於反應槽時間為一小時,得知當水相中鐵離子濃度提高時則薄膜表面親水性越高,界面聚合膜面水接觸角由原本  $75^{\circ}$  下降至  $25^{\circ}$ ,由表面分析可以得知原本之聚吡咯薄膜有較高之水接觸角因改變起始劑(Fe(III))濃度而使膜表面水接觸角變小,因 polypyrrole 之親水性質較 polysulfone 佳,如圖二為水溶液相中鐵離子濃度對界面聚合膜表面 FTIR-ATR 之分析圖,由 ATR 之吸收度增加可得知當水相中鐵離子濃度提高時則 polypyrrole 薄膜生成厚度增加,所以當反應時間一小時,水相中鐵離子濃度提高則 polypyrrole 生成之表面披覆程度越高及生成 polypyrrole 深度越深。Polypyrrole/PSF 聚合膜之機械性質隨 polypyrrole 之厚度增加而變脆,當反應程度高時因複合膜易產生龜裂不易形成緻密性薄膜。

#### 滲透蒸發輸送性質

圖三為變化水相中鐵(III)離子濃度對聚合膜表面滲透蒸發透過率與選擇性之影響,由圖中可知當水相中鐵(III)離子濃度增加所形成之 polypyrrole 薄膜之滲透蒸發透過率降低而選擇性上升,此一現象乃是因為較高之鐵(III)離子濃度使形成較多之 polypyrrole 而覆蓋於 PSF 之緊密程度亦隨之上升,因此生成之複合膜因表層較緻密而導致氣體不亦穿透,因而養氧氮之選擇性上升。

圖四為變化聚合反應時間對界面聚合膜表面滲透蒸發透過率與選擇性之影響,當聚合時間加長則因聚合之 polypyrrole 變厚而形成易碎之複合膜,因此聚合時間以一小時為宜較高之鐵(III)離子濃度使形成較多之 polypyrrole 而覆蓋於 PSF 之緊密程度亦隨之上升,因此生成之複合膜因表層較緻密而導致致滲透介質不亦穿透,因而選擇性上升。

#### SEM 分析

圖五為變化界面聚合反應時間對界面聚合膜表面之 SEM 分析,當表面聚合反應時間增加則表面出現裂痕且表面孔洞消失。

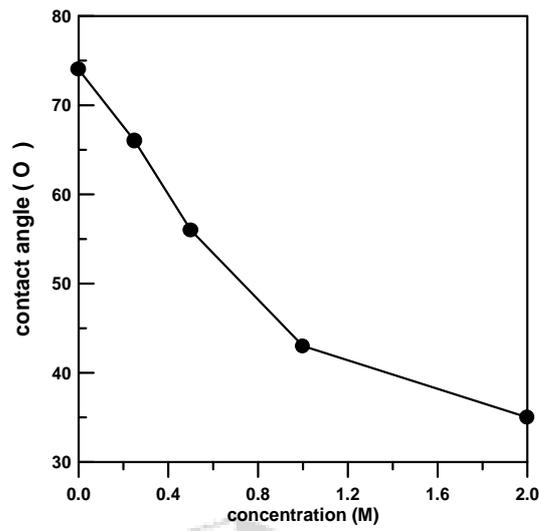
#### 四、結論:

較高之鐵(III)離子濃度使形成較多之 polypyrrole 而覆蓋於 PSF 之緊密程度亦隨之上升,因此生成之複合膜因表層較緻密而導致致滲透蒸發分離物質不亦穿透,因而分離膜之

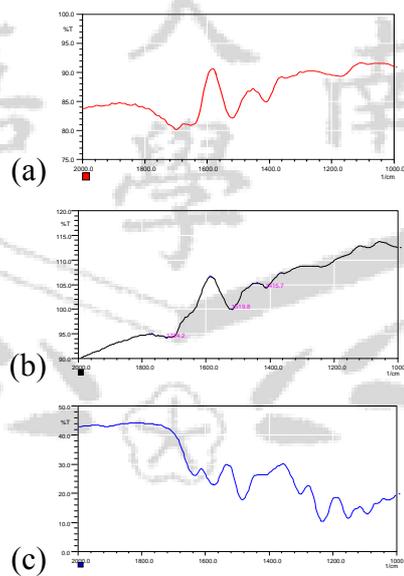
選擇性上升。聚合時間加長則因聚合之polypyrrole變厚而形成易碎之複合膜,因此聚合時間宜加以適當控制。

#### 參考文獻

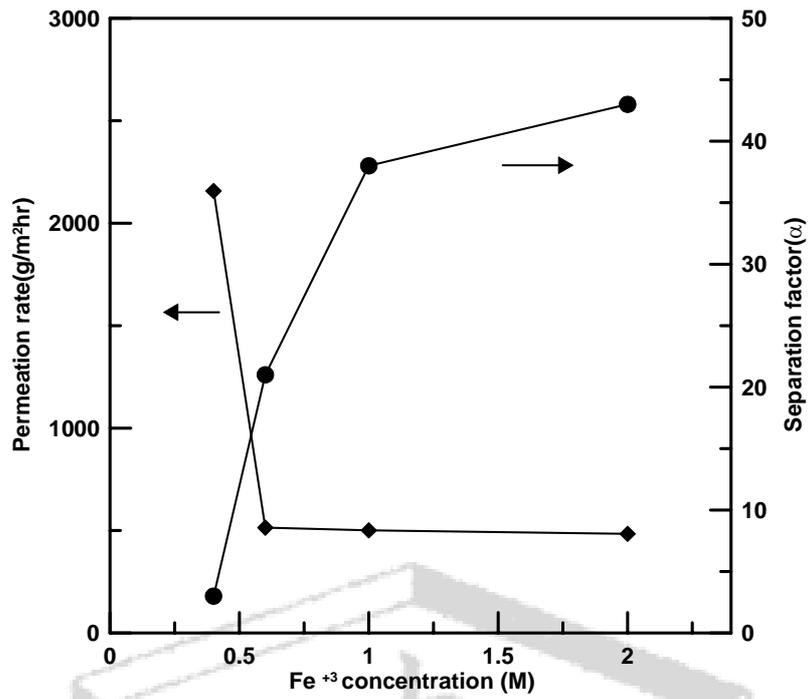
1. J. Lei, W. Liang, C. J. Brumilk and C. R. Martin "A new interfacial polymerization method for forming metal/conductive polymer Schottky barriers" *Synthetic Metals*, 47(1992) 351-359.
2. S. N. Tan and H. Ge "Investigation into vapor-phase formation of pyrrole" *Polymer*, 37,6,(1996)965-968.
3. D. Stanke, M. L. Hallensleben and L. Toppare "Electrically conductive Poly(methyl methacrylate-g-pyrrole) chemical oxidation polymerization", *Synthetic Metals*, 55-57(1993) 1108-1113.
4. F. Jousse and L. Olmedo "parametric study of vapor-phase polymerization of pyrrole: an improvement in reproducibility", *Synthetic Metals*, 41-43(1991) 385-388.
5. S. J. Sutton and A. S. Vaughan, "On the growth of polypyrrole from solution of methanol and water", *Synthetic Metals*, 58(1993) 391-402.
6. M. Morita and I. Hashida, "Electrochromism of polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite film prepared by chemical oxidation polymerization at a gas liquid interfacial", *J. Polym. Sci., Part:B*, 29(1991)1567-1571.
7. F. He, M. Omoto, T. Yamamoto, and H. Kise, "Preparation of polypyrrole-polyurethane composite foam by vapor phase oxidation polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 55,(1995)283-287.
8. K. Kurachi and H. Kise, "Preparation of polypyrrole/Polyethylene composite film by the vapor-phase oxidation of pyrrole", *Polymer Journal*, 26, 12 (1994)1325-1331.
9. C. Xu, P. Wang, and X. Bi, "Continuous vapor phase polymerization of pyrrole. I. Electrically conductive composite fiber of polypyrrole with poly(p-phenylene terephthalamide)", *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, (1995)2155-2159.



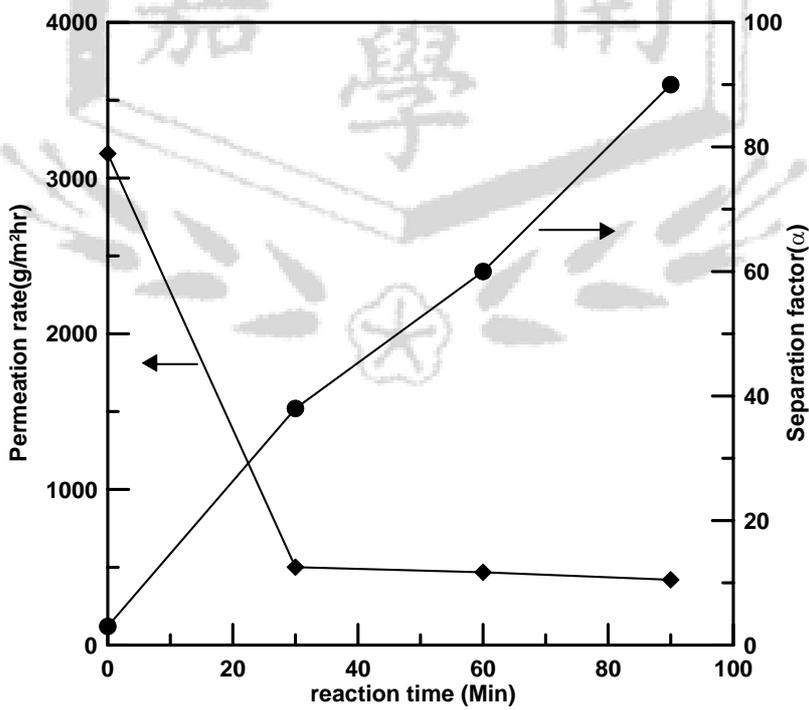
圖一鐵離子濃度對 polypyrrole 薄膜接觸角之影響



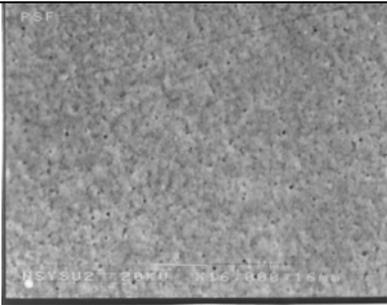
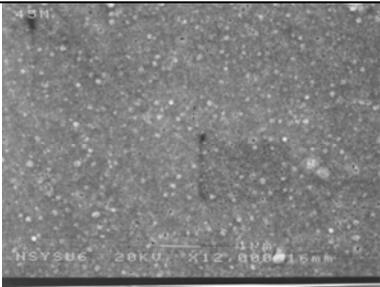
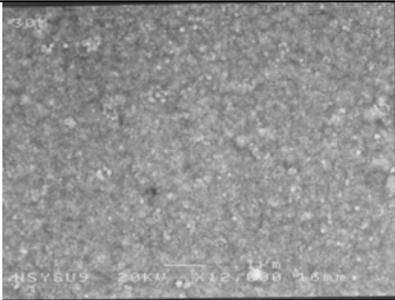
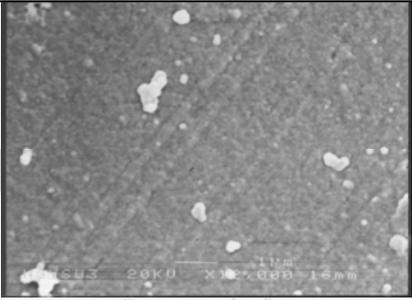
圖二.變化鐵離子濃度對 polypyrrole 薄膜之 ATR-FTIR(a)1M  $\text{Fe}^{3+}$ (b) 0.5M  $\text{Fe}^{3+}$  (c) 0.25M  $\text{Fe}^{3+}$



圖三變化鐵離子濃度對 polypyrrole 薄膜之滲透蒸發分離性能之影響(反應時間 30min)



圖四 反應時間變化對 polypyrrole 薄膜之滲透蒸發分離性能之影響(pyrrole 1.0M)

|   |  |  |
|---|--|--|
|  |  |  |
| PSF   |  | PSF-Pyrrole(30mins)  |
|  |  |  |
| PSF-Pyrrole(60mins)   |  | PSF-Pyrrole(90mins)  |

圖五反應時間對 polypyrrole 薄膜之 SEM 圖

