

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

敬  
送  
小  
組

## 氣液相界面聚合超薄膜氣體分離之應用

### Synthesizing ultra-thin gas separation membranes with vapor-liquid interfacial polymerization method

計畫編號：NSC 87-2216-E-041-005

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：陳世雄 嘉南藥理學院環境工程衛生系

#### 一、中文摘要

以氣-液相界面聚合法製備氣體分離膜為一新的嘗試，此法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，以三價鐵離子為起始劑，曝氣於單體蒸氣(pyrrole)引發聚合反應形成高分子超薄膜。

藉由氣體分離性能之比較以獲得氣-液相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，反應後親水性增加並表面粗糙化氣體之透過率降低而氣體選擇性增加 3.1。

**關鍵詞：**氣體分離、polysulfone 薄膜、氣-液相界面聚合法、pyrrole

#### Abstract

Utilizing the gas-vapor interface polymerization to prepare the gas separation membranes, the new technique was used to synthesize a high performance membrane was synthesized at a liquid/vapor interface. The liquid phase contains an initiator (e.g.  $Fe^{+3}$ ) and confined within the porous polysulfone membrane. The vapor phase contains a pyrrole monomer that can be polymerized to form a polymer membrane.

The optimum conditions were obtained by gas separation performance testing. The reaction time dominated grafting rate of polypyrrole. The relationship between chemical and physical structure of the

composite membrane was investigated by using SEM, FTIR and X-ray analysis. Gas permeation rate decreased with increasing the degree of reaction. On the other hand, the  $O_2/N_2$  selectivity increased from 1 to 3.1.

**Keywords:** gas separation, gas-vapor interface polymerization, polysulfone, pyrrole

#### 二、緣由與目的

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(1-8)，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，本計畫擬應用此一技術於超薄膜之製備超薄膜，並討論超薄膜對氣相與液相介質之分離效果，今年本計畫以氣相單體之聚合方法製備超薄應用於氣體分離膜為主。

氣-液相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則(7-9)，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，本研究中希望以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，並期望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。發展高性能氣體分離膜

### 三、結果與討論

#### 氣液相界面聚合膜之反應特性與機械性質

氣液相界面聚合反應以超過濾聚吡咯薄膜為基材,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 蒸氣反應槽,反應發生以控制水相中鐵離子濃度及 pyrrole 反應室之暴露時間改變 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,界面聚合膜表面水接觸角由原本  $75^\circ$  ( $[\text{Fe(III)}]=0\text{ M}$ ) 下降至  $25^\circ$  ( $[\text{Fe(III)}]=2.0\text{ M}$ ),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,由此可以推論因起始劑濃度變高而使薄膜表面生成較多 polypyrrole,此外由 FTIR-ATR 觀察,如圖二變化水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。圖三為反應時間對界面聚合膜表面水接觸角影響之關係圖,當反應時間由起始至反應時間二小時,薄膜表面之水接觸角由  $75^\circ$  下降至  $20^\circ$ ,由此可知當反應時間增加

時薄膜表面之披覆 polypyrrole 越加緻密當反應由起始至 30 分鐘時則下降顯著,當反應時間達 120min 時,則接觸角則下降至  $20^\circ$ ,故如忽略表面粗糙度之因素(由 SEM 觀察表面粗糙度無太大差異),薄膜表面之披覆,隨著反應時間之增加 pyrrole 反應所生成之薄膜緻密性亦隨之增加,另一方面反應時間與反應生成 polypyrrole 之生成厚度亦可由 ATR 作一說明,由 ATR 之吸收度增加可得知當反應之時間提高時則 polypyrrole 薄膜生成厚度增加,所以欲控制生成 polypyrrole 之厚度則須較長反應時間,所以反應時間提高則 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。

#### 氣體輸送性質

圖四為變化水相中鐵(III)離子濃度對界面聚合膜表面氣體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 薄膜之氣體透過率降低而氧氮選擇性上升,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至致氣體不亦穿透,因而養氧氮之選擇性上升。

圖五為變化界面聚合反應時間對界面聚合膜表面氣體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

層較緻密而導至致氣體不亦穿透,因而養氧氮之選擇性上升。

### SEM 分析

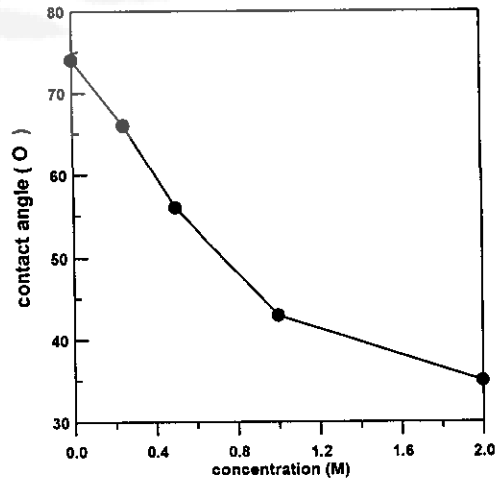
圖六為變化界面聚合反應時間對界面聚合膜表面之 SEM 分析,當表面聚合反應時間增加則表面出現裂痕且表面孔洞消失。

### 四、結論:

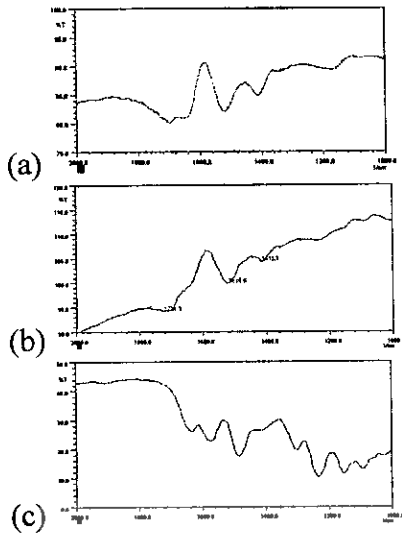
較高之鐵(III)離子濃度使形成較多之 polypyrrole 而覆蓋於 PSF 之緊密程度亦隨之上升,因此生成之複合膜因表層較緻密而導至致氣體不亦穿透,因而養氧氮之選擇性上升。聚合時間加長則因聚合之 polypyrrole 變厚而形成易碎之複合膜,因此聚合時間以一小時為宜。

### 五、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 films 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.

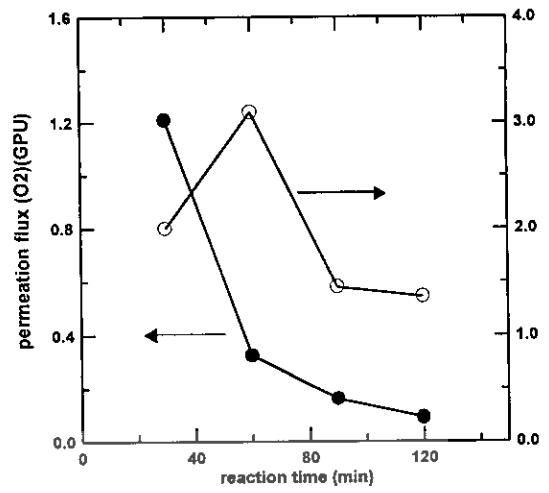


圖一鐵離子濃度對 polypyrrole 薄膜接觸角之影響

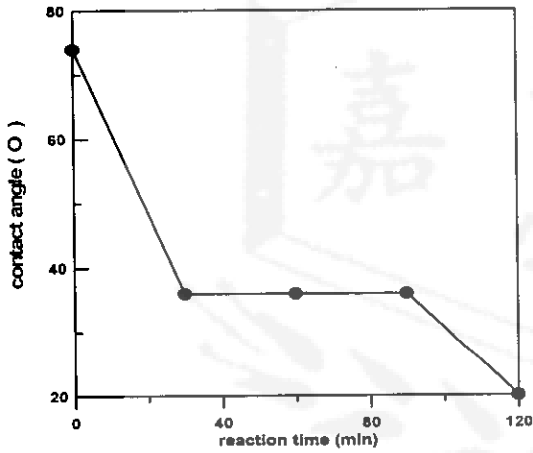


圖二. 變化鐵離子濃度對 polypyrrole 薄膜之 ATR-FTIR (a) 1M Fe<sup>3+</sup> (b) 0.5M Fe<sup>3+</sup> (c) 0.25M Fe<sup>3+</sup>

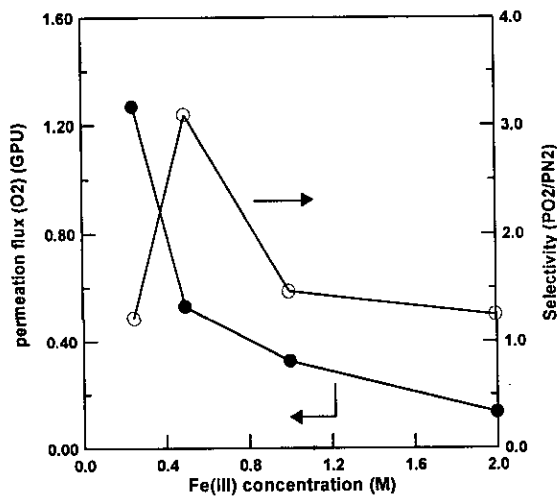
氣體透過性質之影響



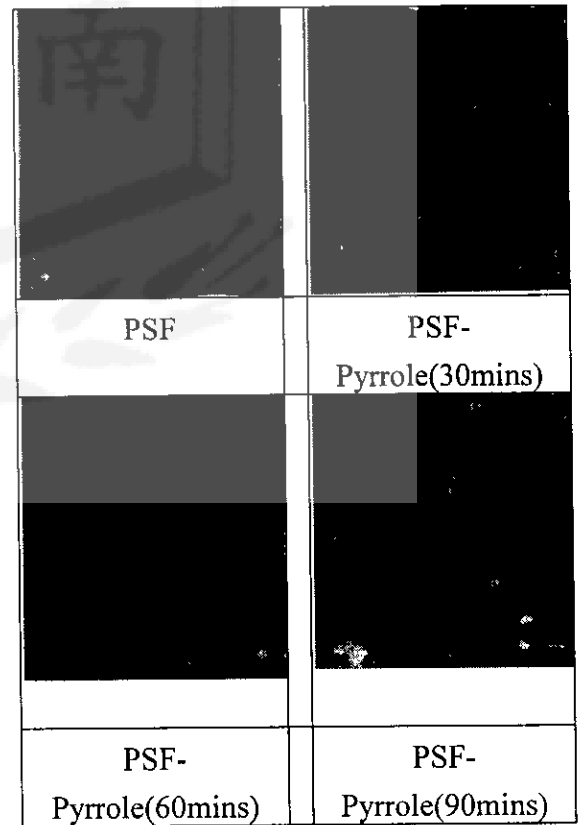
圖五反應時間對 polypyrrole 薄膜氣體透過性質之影響



圖三反應時間對 polypyrrole 薄膜接觸角之影響



圖四變化鐵離子濃度對 polypyrrole 薄膜



圖六反應時間對 polypyrrole 薄膜之 SEM 圖