行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※
※　　※
※ 螯合功能型高分子薄膜於氣体透過分離之研究※
※　　※
※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

計畫類別：☑**個別型計畫**　　□**整合型計畫**

計畫編號：NSC89－2216－E－041－006－

執行期間：89 **年** 08 **月** 01 **日 至** 90 **年** 07 **月** 31 **日**

計畫主持人：王 振 乾

共同主持人：張 家 源

本成果報告包括以下應繳交之附件：

□**赴國外出差或研習心得報告一份**

□**赴大陸地區出差或研習心得報告一份**

□**出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份**

□**國際合作研究計畫國外研究報告書一份**

執行單位：嘉 南 藥 理 科 技 大 學　環境工程衛生系

中　華　民　國　九十 年　十　月　一　日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

螯合功能型高分子薄膜於氣体透過分離之研究

Synthesis of Chelating Functional Polymer Membranes and Its Gaseous Permeation

計畫編號：NSC 89-2216-E-041-006

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：王振乾　　嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

共同主持人：張家源　　嘉南藥理科技大學環境工程衛生系

參與人員:鄭穆韓　　成功大學化學工程研究所

一、　中文摘要

本文以 GMA (Glycidyl methacrylate)-IDA (Iminodiacetic acid)合成出具強螯合官能基之單體(GMA-IDA)，再與 BA、GMA 進行無乳化劑乳化聚合反應，製得一系列不同鈷離子含量之高分子薄膜。此高分子薄膜以 FT-IR、EA、ICP 分析鑑定高分子薄膜的組成及鈷含量，顯示螯合型高分子薄膜對鈷離子有相當的螯合量。其玻璃轉移點介在-38℃~-22℃之間，說明了氣體透過實驗時，高分子薄膜處於橡膠態。本文先以 UV/VIS 光譜分析含鈷離子高分子薄膜吸附氧氣後，會由 525nm 遷移到 564nm，顯示螯合鈷離子後，高分子薄膜對氧氣具有強吸附作用。以微量天平進行吸附氧氣實驗，發現其吸附行為符合雙吸附模式；在氣體透過上亦符合雙吸附模式，而隨著鈷離子含量的增加，高分子薄膜對氧氣之透過係數及選擇度也會隨著增加。其氧氣透過係數及選擇率可分別高達 11.2barrer 及 10。

關鍵詞：富氧膜/螯合型高分子/氣体分離

Abstract

Keywords: Research Project, Report Style, National Science Council

二、緣由與目的

薄膜分離技術 (Membrane Separation technology)是一種可提供下列特點的一種分離技術：1.不經相轉變即進行分離，為一節省能源之程序。2.具有半透性可產生良好的選擇度。3.裝置簡單，操作容易。4.成本低，無公害等。因此，近三十年來，薄膜分離程序在許多工業中已被廣泛的應用，取代了部份的傳統分離技術[1]。目前高分子薄膜在氣體分離上之應用很廣[1,2]：包括分離石油裂煉氣中的氫氣，以回流作加氫脫硫使用；自空氣中分離氮氣，用以製取工業用氮氣；自天然氣中分離二氧化碳及硫化氫，為減低石油工業使用管件中的酸氣，以防污染與設備腐蝕；開採石油時二氧化碳的回收；空氣之富氧化；天然氣中氦氣、氫氣之回收等程序。一般欲選用高分子材料作為分離膜時，通常需要具備三個重要特性：

1. 高的氣體透過係數及分離係數。
2. 良好的成膜性，將材料薄膜化後有仍適當的機械強度。
3. 透過安定性，薄膜必須有持久耐用性，能耐酸鹼。

所以，目前應用於氣體分離薄膜上的材料主要有兩大類[1]：一、主鏈上具有芳香族等硬鏈之玻璃態高分子材料（如 polyimide、polycarbonate、polysulfone 等)。其具有良好的氣體選擇度，但氣體透過係數低。二、橡膠材料 (如 polydimethylsiloxane 等)，其具有高的氣體透過係數，但是對氣體的選擇度低。因此，材料的特性是決定薄膜性能的主要因素，不同的材料對不同的氣體均有其特定的透過係數及分離率。在這些不同形態的高分子分離膜中，其中以添加能夠吸附氣體之化合物之

研究領域最具發展潛力。但為了使添加劑與高分子材質能夠混合均勻，通常在其成膜的過程中常需使用大量的有機溶劑。這些有機溶劑的使用可能會對環境容易造成污染。為了解決混合不均的問題，本實驗擬利用水相乳化聚合反應，將現有的高分子側鏈上導入一強的螯合官能基，而利用此強螯合官能基直接螯合固定化具親氧性的鈷離子，製備成一高透氧性的高分子分離膜。

三、實驗步驟

將不同比例之 BA、GMA 倒入反應器中，控制攪拌速度，依次將 GMA-IDA、蒸餾水、過硫酸鉀加入反應器內，以進行無乳化劑乳化聚合反應。控制溫度在 65℃反應。再利用不同濃度之醋酸亞鈷（$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$）的水溶液。製備一系列不同鈷含量的螯合鈷型高分子薄膜。利用 UV 測其氧氣吸收鍵結情形;微量天平測試高分子薄膜的氧氣吸附能力;最後進行富氧性能的測試。

四、結果與討論

1 高分子薄膜之 IR 光譜

IDA 螯合基是否成功接於高分子薄膜上，本文乃利用紅外線光譜分析儀分析其特性吸收峰。圖（1）為本實驗所合成之高分子薄膜紅外線光譜圖，由圖中可發現在波數 1726cm^{-1} 有酯基（-CO- group）伸展吸收峰，3600~3200cm^{-1} 為寬廣的羥基（-OH group）特性吸收峰及在 1633cm^{-1}、1400cm^{-1} 分別為羧酸根離子（$-COO^-$ group）之不對稱與對稱伸展吸收帶。此光譜圖結果可以證實高分子薄膜組成中含有改質過的 GMA 單體（GMA-IDA）。

圖（2）為高分子薄膜螯合鈷離子前後之 IR 光譜，發現在 1640~1550cm^{-1} 和 1405~1385cm^{-1} 發生明顯改變，這是由於羧酸基上的氧與鈷離子螯合後，金屬的拉電子性使$-COO^-$本身的π鍵被削弱，造成$-COO^-$振動吸收的能量減低，而往低波數處移動。

2 元素分析鑑定組成

PGMA-1、PGMA-2、PGMA-3 三種高分子薄膜由 C、N、H 三元素的分析，配合質量均衡式（mass balance equation）可決定共聚合物中，以亞胺二乙酸改質過的 GMA 之單元含量，分別為 8.3%、12.2%及 15.0%

3 玻璃轉移溫度

高分子之玻璃轉移溫度（T_g）決定高分子薄膜在測量氣體透過時，是處於橡膠態（Rubber state）或者玻璃態（Glassy state）。由 DSC 分析高分子薄膜求得的 Tg 結果，可以看出當 GMA-IDA 含量增加時，其玻璃轉移溫度（T_g）會提高（-38.3~-30.1℃）。

4.高分子薄膜應用於富氧膜之透過行為

本實驗利用強螯合基單體（GMA-IDA）與 BA 聚合成高分子薄膜，在螯合鈷離子後進行富氧透過之研究，本實驗將就螯合鈷離子後，以 UV/VIS 及微量天平觀察高分子薄膜對氧氣之吸附作用，利用氣體透過裝置，改變溫度及上游壓力量測氧氣之透過行為。

5.可見光測量高分子薄膜吸附 O_2

本文利用紫外光-可見光光譜儀來判斷此高分子薄膜螯合鈷離子後再與氧氣作用時是否會有鍵結產生。高分子薄膜 PGMA-2-Co 在高壓的氧氣環境中吸附氧氣後，再以 UV/VIS 光譜儀測量時，位於高波長的 560nm 吸附值會明顯增加而 524nm 附近之吸收值則變小的現象，如圖（3）所示。更值得注意的是當此吸附高劑量氧氣的高分子膜置於空氣常壓下 10 至 20 分鐘後，其 560nm 的吸收將隨置放的時間增加而逐漸的變小。經長時間的放置後，其吸收光譜將又回復到原始的圖形。由這個吸附的現象可以證明鈷離子確實有吸附鍵結氧氣之作用。

6.重量測定法（gravimetric method）求得吸附曲線

圖（4）為 PGMA-2-Co 高分子薄膜吸附氧氣之吸附曲線。由圖形中，可知高分子薄膜吸附氧氣之行為符合雙吸附模式，利用

$$C=C_D+C_H=k_D p+(C'_H bp)/(1+bp)$$

可求出特性參數表 1

7 氣體透過

圖（5）為氧氣氣體通過 PGMA-2-Co 高分子薄膜，下游氧氣收集器之壓力（p_2）對時間

（t）的關係圖。一般氣體透過在穩定狀態下的擴散行為可利用 Barrer 公式[10]來求得其透過係數，如下所示：

$$P=\frac{273}{T}\frac{V}{p_1}\frac{L}{A}\frac{dp_2}{dt}\frac{1}{76}$$

(其中 dp_2/dt 為下游壓力 p_2 對時間 t 做圖所得曲線的直線部分斜率，L 為膜厚，V 為下游體積，T 為測量溫度（K），A 為薄膜面積，p_1 為上游壓力。)

由上式的計算得氧氣於 PGMA-2-Co 等高分子分離膜的透過係數(P_{O2})如表（4）。

表（2）為在不同溫度下之氣體透過係數（P）；顯示當 PGMA-2 高分子分離膜內的鈷離子含量愈高時，氧氣的透過係數亦會隨著增加，相對地，氮氣於 PGMA-2-Co 的透過係數卻不會因不同的鈷離子含量而有明顯的改變。以緻密膜的氣體透過理論說明，則氣體的透過是先被吸附在高分子薄膜上，再經由膜內擴散至另一端。因此當高分子內的鈷離子含量增加時，對氧氣的吸附量也增加。相對的氣體透過係數（P）也會跟著提高。而對於氮氣，因為鈷離子對氮氣幾乎不吸收，所以氮氣的透過係數，不會有明顯的增加。上游氣體壓力的影響

如圖（6）所示，PGMA-2 螯合鈷離子後，可以明顯地發現在上游氧氣壓力變小時，氧氣的氣體透過係數會有些微上升的現象。此現象可由 Petropoulos,[11] Paul 和 Koros[12]在雙吸附模式的基礎上所提出的雙遷移模式（dual-mobility mode）來解釋。

$$P=k_D D_D\left(1+\frac{FK}{1+bp}\right)$$

（其中 F 為 D_H/D_D，K 為 $c'_H b/k_D$，p 為上游氣體壓力。）

上式可以看出當上游壓力 p 增加時，氣體滲透係數隨之下降，而當壓力愈大時，在上式中的第二項影響愈小。因此，透過係數下降至某一程度後，會趨於一定值。本實驗所得 P_{O2} 與壓力變化趨勢符合上式之描述。如表（3）所示。

五、參考文獻

1. W. S. Winston Ho and K. K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
2. T. Matsuura, *Synthetic Membrane and Membrane Separation Processes*, Chap 10, pp383, CRC Press, Boca Raton, 1993.
3. R. E. Kesting and A. K. Fritzcsche, *Polymeric Gas Separation membrane*, John Wiley &Sons, New York, 1993.
4. J. Crank, The mathematics of diffusion, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.
5. H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacsan, M. L. Druin, *IEC Prod. Res. Develop* **13(1)** 2 (1974).
6. C. L. Lee, H. L. Chapman, M. E. Cifuentes, K. M. Lee, L. D. Merrill, K. L. Ulman and K. Venkataraman, *J. Membr. Sci.*, 38, 57(1988).
7. R. C. Ruaan, S. H. Chen and J. Y Kai; *J. Membr. Sci.*, **135**, 9 (1997).
8. H. Nisihade, M. Ohyanagi, O. Okada and E. Tsuchida, *Macromolecules*, 20, 417(1987).
9. H. Nishide, H. Kawakami, T. Suzuki, Y. Azechi, Y. Soejima, and E. Tsuchida, *Macromolecule*, 24, 6306(1991).
10. R. M. Barrer and G. Skirrow, *J. Polym. Sci.*, 3(4),549(1948).
11. J. H. Petropoulos, *J. Polym. Sci.*, PartA2, 8, 1797(1970).
12. D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci.*, Polym. Phy. Ed., 14, 675(1976).

Table 1: 高分子薄膜 PGMA-2 螯合不同濃度鈷離子後吸附曲線特性參數

Co^{+2} (wt %)	k_D (cm^3(STP)/cm^3-atm)	C'_H (cm^3(STP)/cm^3)	b (atm^{-1})	Co^{+2} (wt %)
0.7	2.0	11.1	1.8	0.7
1.0	2.2	13.8	1.8	1.0
1.7	2.3	15.4	1.8	1.7
2.0	2.3	18.2	1.8	2.0

Table 2: 高分子薄膜 PGMA-2 螯合不同濃度鈷離子後於不同溫度下之氧氣透過係數 P_{O2}

Temp℃	Co^{2+}(wt%)				
	0	0.5	1.0	1.7	2.0
30	2.5	4.9	6.4	8.0	8.5
40	2.1	3.8	4.5	5.7	6.1
50	1.9	3.5	3.9	4.7	4.9
55	1.8	3.1	3.7	4.0	4.2

Table 3: 高分子薄膜 PGMA-2 螯合不同濃度鈷離子後在不同上游壓力下之氧氣透過係數 P_{O2}

Pressure (atm)	Co^{2+}(wt%)				
	0.0	0.5	1.0	1.7	2.0
0.5	2.5	6.0	7.6	10.8	11.2
0.8	2.5	5.7	6.9	9.6	9.8
1.0	2.4	5.5	6.6	8.9	9.5
2.0	2.4	5.1	6.6	8.5	9.1
3.0	2.4	5.1	6.6	8.5	9.1
4.0	2.4	5.1	6.6	8.5	9.1

Figure 1

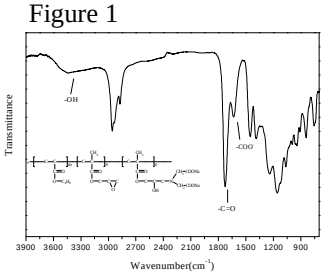

Figure2

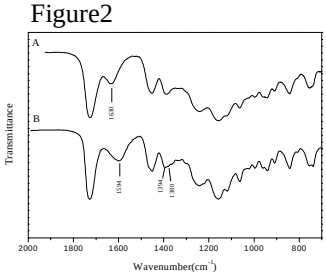

Figure 3:高分子薄膜 PGMA-2-Co 吸附氧氣之 UV/VIS 光譜圖
（A）吸附氧氣
（B）吸附氧氣後置於空氣中 10 分鐘
（C）吸附氧氣後置於空氣中 20 分鐘
（D）未吸附氧氣

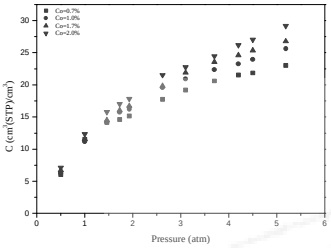

Figure 4 螯合不同鈷離子含量之 PGMA-2 高分子薄膜於不同氧氣壓力下之吸附濃度曲線

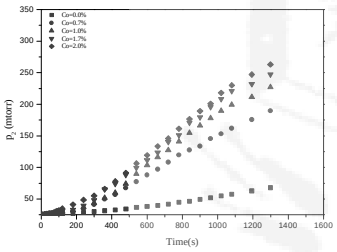

Figure 5:氧氣透過 PGMA-2 高分子薄膜之壓力（p_2）隨時間（s）上升曲線圖

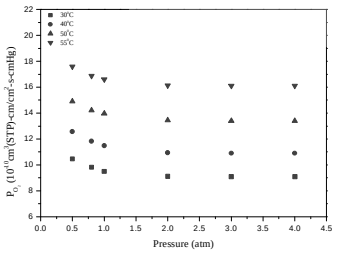

Figure 6:不同的上游氧氣壓力與不同之操作溫度下，氧氣透過高分子薄膜 PGMA-2-Co(2.0%)之透過係數(P_{02})