



(21)申請案號：103107762

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08L79/08</i> (2006.01)	<i>C08L83/04</i> (2006.01)
	<i>C08J5/18</i> (2006.01)	<i>B01D61/00</i> (2006.01)
	<i>B01D53/22</i> (2006.01)	<i>B01D67/00</i> (2006.01)
	<i>B01D71/64</i> (2006.01)	<i>B01D71/70</i> (2006.01)

(30)優先權：2013/03/06 美國 61/773,309

(71)申請人：沙特基礎工業公司 (沙烏地阿拉伯) SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (SA)

沙烏地阿拉伯

(72)發明人：歐德 伊赫 尼扎 ODEH, IHAB NIZAR (US)；蕭蕾 SHAO, LEI (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：6 共 44 頁

(54)名稱

聚合物薄膜

POLYMERIC MEMBRANES

(57)摘要

本發明揭示一種包括經 UV 處理之至少第一聚合物及第二聚合物之摻合聚合物薄膜，其中第一及第二聚合物各選自由以下組成之群：固有微孔聚合物(PIM)、聚醯醯亞胺(PEI)聚合物、聚醯亞胺(PI)聚合物及聚醯醯亞胺-矽氧烷(PEI-Si)聚合物。

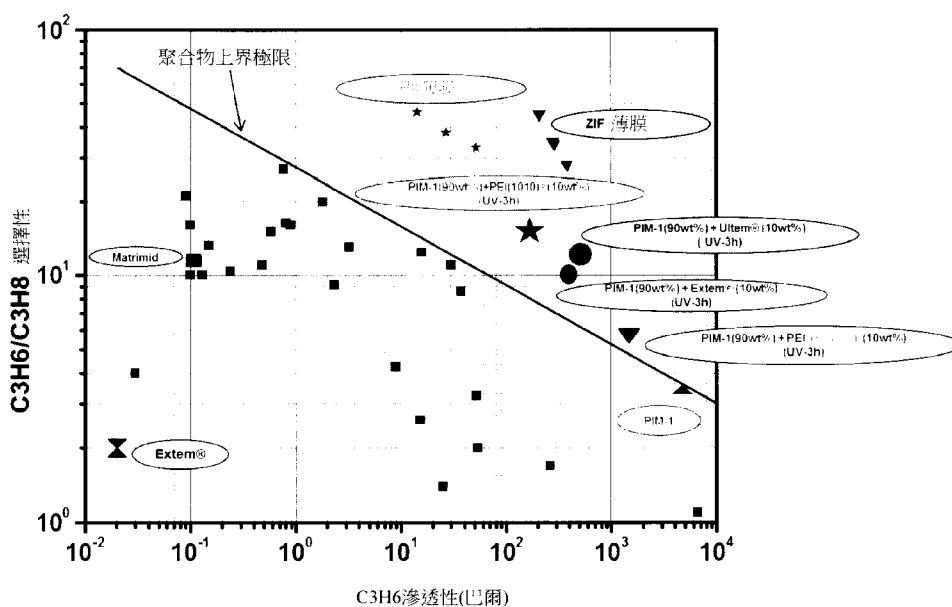


圖6



(21)申請案號：103107762

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08L79/08</i> (2006.01)	<i>C08L83/04</i> (2006.01)
	<i>C08J5/18</i> (2006.01)	<i>B01D61/00</i> (2006.01)
	<i>B01D53/22</i> (2006.01)	<i>B01D67/00</i> (2006.01)
	<i>B01D71/64</i> (2006.01)	<i>B01D71/70</i> (2006.01)

(30)優先權：2013/03/06 美國 61/773,309

(71)申請人：沙特基礎工業公司 (沙烏地阿拉伯) SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (SA)

沙烏地阿拉伯

(72)發明人：歐德 伊赫 尼扎 ODEH, IHAB NIZAR (US)；蕭蕾 SHAO, LEI (CN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：6 共 44 頁

(54)名稱

聚合物薄膜

POLYMERIC MEMBRANES

(57)摘要

本發明揭示一種包括經 UV 處理之至少第一聚合物及第二聚合物之摻合聚合物薄膜，其中第一及第二聚合物各選自由以下組成之群：固有微孔聚合物(PIM)、聚醚醯亞胺(PEI)聚合物、聚醯亞胺(PI)聚合物及聚醚醯亞胺-矽氧烷(PEI-Si)聚合物。

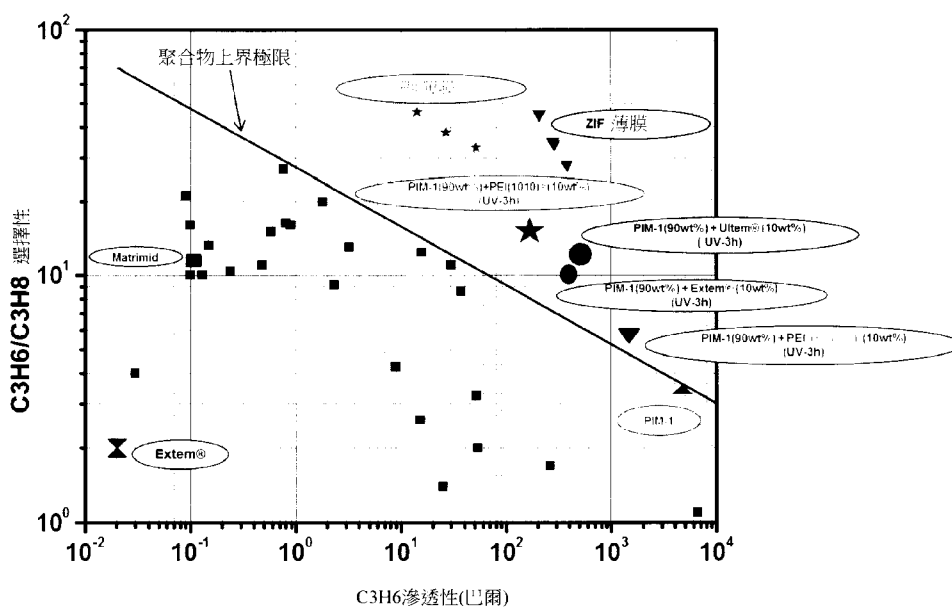


圖6

## 發明摘要

C08L79/08(2006.01)  
C08L83/04(2006.01)  
C08J5/18(2006.01)  
B01D61/00(2006.01)  
B01D53/22(2006.01)  
B01D67/00(2006.01)  
B01D71/64(2006.01)  
B01D71/70(2006.01)

※ 申請案號：103107762

※ 申請日：103.3.6

※IPC 分類：C08L

## 【發明名稱】

聚合物薄膜

POLYMERIC MEMBRANES

## 【中文】

本發明揭示一種包括經UV處理之至少第一聚合物及第二聚合物之摻合聚合物薄膜，其中第一及第二聚合物各選自由以下組成之群：固有微孔聚合物(PIM)、聚醚醯亞胺(PEI)聚合物、聚醯亞胺(PI)聚合物及聚醚醯亞胺-矽氧烷(PEI-Si)聚合物。

## 【英文】

Disclosed are blended polymeric membranes that include at least a first polymer and a second polymer that are UV treated, wherein the first and second polymers are each selected from the group consisting of a polymer of intrinsic microporosity (PIM), a polyetherimide (PEI) polymer, a polyimide (PI) polymer, and a polyetherimide-siloxane (PEI-Si) polymer.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(6)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

(無)



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

聚合物薄膜

POLYMERIC MEMBRANES

## 相關申請案之交叉引用

本申請案主張2013年3月6日申請之美國臨時申請案第61/773,309號之權益。該所參考申請案之內容以引用的方式併入本申請案中。

## 【技術領域】

本發明係關於聚合物薄膜，其中聚合物經由紫外(UV)輻射處理。該等薄膜具有用於氣體、蒸氣及液體分離應用之改良滲透性及選擇性參數。

## 【先前技術】

薄膜為一種具有使一或多種物質與液體、蒸氣或氣體分離之能力的結構。其藉由允許一些物質通過(亦即滲透物或滲透物流)同時阻止其他物質通過(亦即滯留物或滯留物流)而如同選擇性障壁般起作用。此分離特性可廣泛用於實驗室與工業環境中需要使物質彼此分離之情況(例如自空氣移除氮氣或氧氣，使氫氣與如氮氣及甲烷之氣體分離，自氨工段之產物流回收氫氣，回收煉油廠製程中之氫氣，使甲烷與沼氣之其他組分分離，出於醫療或冶金目的富集空氣中之氧氣，在設計用以防止燃料槽爆炸之惰性系統中富集罐空或頂空中之氮氣，自天然氣及其他氣體移除水蒸氣，自天然氣移除二氧化碳，自天然氣移除H<sub>2</sub>S，自排出流之空氣移除揮發性有機液體(VOL)，對空氣進行乾燥或去濕等)。

薄膜之實例包括聚合物薄膜，諸如由聚合物製備之薄膜；液體

薄膜(例如乳狀液體薄膜、固定(支撐)液體薄膜、熔融鹽等)；及由無機材料(諸如氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、玻璃狀材料等)製備之陶瓷薄膜。

對於氣體分離應用，首選薄膜通常為聚合物薄膜。然而，聚合物薄膜所面臨之問題之一為其熟知的滲透性與選擇性之間的平衡，如由羅布遜上界曲線(Robeson's upper bound curves)(參見L. M. Robeson, *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*, *J. Membr. Sci.*, 62 (1991) 165)所說明。詳言之，選擇性(例如一種氣體相對於另一氣體之選擇性)存在上界以使得選擇性隨薄膜滲透性增加而線性減小。然而，高滲透性與高選擇性均為適宜屬性。較高滲透性等於降低處理指定體積氣體所要之薄膜區域之尺寸。此可使薄膜單元之成本降低。對於較高選擇性，其可獲得產生更純氣體產物之製程。

當前工業中所用之大多數聚合物薄膜不能在既定羅布遜上界平衡曲線以上執行。亦即，大多數該等薄膜不能超越滲透性-選擇性平衡極限，從而使其使用起來不太有效且更昂貴。因此，可能需要其他加工步驟來獲得既定氣體所要之氣體分離水準或純度水準。

### 【發明內容】

現已發現當前可用薄膜之缺陷的解決方案。該解決方案基於如下令人驚訝之發現：聚合物(例如至少兩種或兩種以上選自固有微孔聚合物(PIM)、聚醚醯亞胺(PEI)聚合物、聚醯亞胺(PI)聚合物及聚醚醯亞胺-矽氧烷(PEI-Si)聚合物之聚合物)之摻合物可一起處理而形成具有所要滲透性及選擇性參數之薄膜。在一些非限制性實施例中，UV處理可使聚合物交聯。在至少一種情況下，薄膜具有超過羅布遜上界平衡曲線的C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>相對於C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>之選擇性。在與當前發現且本文所揭示之摻合物比較時，此結果令人驚訝且協同地產生個別聚合物之選擇

性參數。另外，本發明之聚合物摻合薄膜對多種氣體(例如 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_6$ 及 $C_3H_8$ )具有極佳滲透性以及具有極佳選擇性效能(例如 $H_2/N_2$ 、 $H_2/CO_2$ 、 $N_2/CH_4$ 、 $CO_2/N_2$ 、 $CO_2/CH_4$ 、 $H_2/CH_4$ 、 $CO_2/C_2H_4$ 、 $CO_2/C_2H_6$ 、 $C_2H_4/C_2H_6$ 及 $C_3H_6/C_3H_8$ )。此等滲透性參數可進一步受影響：氣體穿過特定薄膜移動地愈快或愈慢，對既定氣體對可產生愈佳之選擇性。

在一種特定情況下，揭示一種包含經處理之至少第一聚合物及第二聚合物之薄膜，其中第一及第二聚合物各選自由以下組成之群：固有微孔聚合物(PIM)、聚醚醯亞胺(PEI)聚合物、聚醯亞胺(PI)聚合物及聚醚醯亞胺-矽氧烷(PEI-Si)聚合物。本說明書中提供此等聚合物之特定類型的非限制性實例且其以引用的方式併入此部分中。在特定情況下，第一及第二聚合物可彼此不同，從而產生構成組合物之不同聚合物的摻合物或組合。摻合物可包括該類聚合物中之至少一者、兩者、三者或所有四者。此外，摻合物可來自單類或單種聚合物(例如PIM聚合物)以使得摻合物中存在至少兩種不同類型PIM聚合物(例如PIM-1及PIM-7或PIM及PIM-Pi)，或來自(PEI)聚合物以使得摻合物中存在至少兩種不同類型PEI聚合物(例如Ultem®及Extem®或Ultem®及Ultem® 1010)，或來自PI聚合物以使得摻合物中存在至少兩種不同類型PI聚合物，或PEI-Si聚合物以使得摻合物中存在兩種不同類型PEI-Si聚合物。在特定情況下，組合或摻合物亦可包括來自不同類別之聚合物(例如PIM聚合物與PEI聚合物、PIM聚合物與PI聚合物、PIM聚合物與PEI-Si聚合物、PEI聚合物與PI聚合物、PEI聚合物與PEI-Si聚合物或PI聚合物與PEI-Si聚合物)。在一種情況下，組合可為(PIM)聚合物(諸如PIM-1)與PI聚合物，且組合物可經設計以為能夠使第一氣體與第二氣體分離之薄膜，其中兩種氣體均包含在混合物內。薄膜可為能夠使氣體混合物彼此分離之經紫外處理薄膜，其中PIM聚合物為

PIM-1且第一及第二聚合物已經由紫外輻射處理以使得該薄膜高於其聚合物上界極限執行及/或對 $C_3H_6$ 之選擇性為 $C_3H_8$ 的至少5、6、7、8、9、10、11、12、13、14及至多15倍或在5至15範圍內或在8至15範圍內或在11至15範圍內。薄膜可包括85至95% w/w PIM-1及5至15% w/w PEI聚合物，且可用紫外輻射處理至多且包括300分鐘或60至300分鐘或120至300分鐘或120至240分鐘或150至240分鐘。在另一情況下，第一及第二聚合物可經由化學試劑處理或經由熱處理。薄膜可為平片薄膜、螺旋薄膜、管狀薄膜或空心纖維薄膜之形式。在一些情況下，薄膜可具有均勻密度，可為對稱薄膜、不對稱薄膜、複合薄膜或單層薄膜。薄膜內聚合物之量可變化。在一些情況下，薄膜可包括5重量%至95重量%第一聚合物及95重量%至5重量%第二聚合物。在特定情況下，薄膜可包括至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85或95重量% PIM聚合物、PEI聚合物、聚醯亞胺(PI)聚合物或PEI-Si聚合物，或該等聚合物之任何組合或全部該等聚合物。如上所述，可使用經由UV輻射進行之處理。薄膜可進行UV輻射一段時間以獲得所要結果。在某些情況下，時間段可至多且包括300分鐘、至多且包括250分鐘、至多且包括200分鐘、至多且包括150分鐘、至多且包括100分鐘、至多且包括50分鐘，或可為50至300分鐘、或50至250分鐘、或50至200分鐘、或50至150分鐘、或50至100分鐘、或230至250分鐘、或110至130分鐘、或50至70分鐘。此外，薄膜可另外包括添加劑(例如共價有機骨架(COF)添加劑、碳奈米管(CNT)添加劑、煙霧狀二氧化矽(FS)、二氧化鈦( $TiO_2$ )或石墨烯)。

亦揭示使用本說明書通篇所揭示之組合物及薄膜的製程。在一種情況下，該製程可用於使兩種物質、氣體、液體、化合物等彼此分離。該製程可包括使具有欲分離物質之混合物或組合物在組合物或薄

膜之第一側接觸，以使得至少第一物質以滯留物形式保留在第一側，且至少第二氣體以滲透物形式穿過組合物或薄膜滲透至第二側。在此意義上，組合物或方法可包括相對側，其中一側為滯留物側且相對側為滲透物側。混合物至薄膜之饋送壓力或將混合物饋送至薄膜的壓力可在1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14或15 atm或15 atm以上範圍內，或可在1至15 atm、2至10 atm或2至8 atm範圍內。此外，分離步驟期間之溫度可在20、25、30、35、40、45、50、55、60或65°C或65°C以上範圍內，或為20至65°C，或為25至65°C或為20至30°C。製程可另外包括自組合物或薄膜移除或分離滯留物及/或滲透物中之一者或兩者。滯留物及/或滲透物可進行進一步加工步驟，諸如進一步純化步驟(例如管柱層析、額外薄膜分離步驟等)。在特定情況下，製程可針對自混合物移除 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_3H_6$ 及/或 $C_3H_8$ 中之至少一者。可使用本發明之組合物及薄膜的製程的實例包括氣體分離(GS)製程、蒸氣滲透(VP)製程、全蒸發(PV)製程、薄膜蒸餾(MD)製程、薄膜接觸器(MC)製程及載劑介導之製程、吸附劑變壓吸附(PSA)等。此外，預期至少2、3、4、5種或5種以上相同或不同本發明薄膜可彼此串聯用於進一步純化或分離目標液體、蒸氣或氣體物質。類似地，本發明之薄膜可與其他當前已知薄膜串聯用於純化或分離目標物質。

除本說明書通篇所述之石油化學及化學工業中的氣體分離應用以外，本發明之組合物及薄膜可用於各種其他應用及工業中。一些非限制性實例包括自空氣或水流移除微生物之純化系統、飲用水純化、連續醱酵/薄膜全蒸發系統中之乙醇製備及/或偵測或移除空氣或水流中之痕量化合物或金屬鹽。薄膜亦可用於去鹽系統中將鹽水轉化為飲用水。薄膜可設計為微濾、超濾、逆滲透或奈米過濾薄膜。此外，該等薄膜可用作(廢)水應用中之感測器薄膜(例如分析離子濃度以控制廢

水之組成或分析水樣品中之離子含量)。另外，薄膜可用於醫學應用，其非限制性實例包括藥物傳遞系統(例如藉由使用薄膜控制藥物釋放以調節藥物向身體之傳遞速度，諸如擴散控制系統或滲透薄膜系統或經皮藥物傳遞系統一例如藥物藉由自其內部儲集器滲透至周圍介質而自裝置釋放)、血液加氧或人工肺裝置(例如執行與血液進行氣體交換之薄膜加氧器)、血液處理製程(例如血液過濾、血液透析、血液透析過濾、超濾)、糖尿病治療(例如將薄膜用於過濾目的或投與藥物(諸如胰島素或升糖素或其類似物)或胰島細胞一例如人工胰臟、人工肝等的裝置)、診斷分析、組織工程改造(例如使用聚合物薄膜建構經分離細胞之骨架-薄膜使細胞免受內部身體環境影響，同時亦提供用於組織形成之骨架)、細胞培養及生物反應器系統(將氣體輸送至反應容器中且將細胞培養基轉移出容器)、生物感測器(例如組合生物組分與生理化學偵測組分以偵測生物饋料流中之分析物的生物感測裝置)、生物分子之分離及分選(例如自各種生物饋料流分離及純化分子)、免疫分離技術(例如藉由使用本發明薄膜封裝使所移植細胞或藥物與身體之免疫系統分隔而使所植入細胞或藥物釋放系統免受免疫反應影響)。薄膜可經設計以使小分子(諸如氧氣、葡萄糖及胰島素)可通過，而阻止較大免疫系統分子(諸如免疫球蛋白)通過等。本發明薄膜亦可用於食品工業(例如錯流薄膜應用、乳品分級分離、奶及乳品排出物加工、啤酒、葡萄汁及酒加工、果汁加工及用於食品應用之薄膜乳化)。在特定情況下，錯流微濾(MF)薄膜可用於移除非蔗糖化合物或分級分離富含著色劑之滯留物。超濾(UF)薄膜可用於濃縮製糖業中之相關汁液及移除非蔗糖化合物。逆滲透(RO)可用於再循環廢粕壓榨水或自甜菜廢粕回收果膠。正滲透薄膜製程可用於濃縮蔗糖溶液，提高溫度可增加提取及饋送溶質擴散係數且降低水黏度。本發明薄膜亦可用於封裝應用以封裝、儲存、運輸或保護諸如食品、電子裝置、家

庭物品、化妝品等之製品。另一實例為在電子及光電子應用中薄膜作為障壁阻止水或濕氣或其他化合物進入活性材料之功能。另外，本發明薄膜亦可用於燃料槽或池(例如燃料槽或池可由薄膜製造)或用於操作該燃料槽或池-一種該情況為質子交換薄膜燃料池。另一該情況可為在燃料槽惰性系統中使用薄膜以使惰性氣體進入貯槽之頂空，同時亦阻止氧氣進入該頂空，或薄膜可充當障壁以使某種燃料或氣體不能離開燃料槽。

在另一態樣中，揭示一種製備本說明書通篇所揭示之組合物或薄膜的方法。該方法可包括獲得包含上述第一及第二聚合物之混合物及使該混合物進行第一及第二聚合物摻合物之處理步驟。混合物可為包括第一聚合物及第二聚合物之溶液，其中兩種聚合物溶解或懸浮在該溶液內。溶液可在基板上沈積且乾燥形成薄膜。可例如藉由真空乾燥或加熱乾燥或該兩種方法執行乾燥。如上所述，處理可藉由使組合物或薄膜進行紫外輻射一段時間以產生所要結果來執行。實例包括時間段至多且包括300分鐘、至多且包括250分鐘、至多且包括200分鐘、至多且包括150分鐘、至多且包括100分鐘、至多且包括50分鐘，或可為50至300分鐘、或50至250分鐘、或50至200分鐘、或50至150分鐘、或50至100分鐘、或230至250分鐘、或110至130分鐘、或50至70分鐘。

「抑制(Inhibiting)」或「減少(reducing)」或此等術語之任何變化形式在用於申請專利範圍或說明書時包括任何可量測降低或完成抑制以獲得所要結果。

「有效(Effective)」或「處理(treating)」或「阻止(preventing)」或此等術語之任何變化形式在用於申請專利範圍或說明書時意謂足以實現所要、預期或所欲結果。

術語「約(about/approximately)」如一般技術者所理解定義為接

近，且在一個非限制性實施例中該等術語定義為在10%內、較佳在5%內、更佳在1%內且最佳在0.5%內。

當在申請專利範圍或說明書中與術語「包含」一起使用時，使用字詞「一個(種)(a/an)」可意謂「一個(種)(one)」，但其亦與「一或多個(種)」、「至少一個(種)」及「一個(種)或一個(種)以上」之含義一致。

字詞「包含 (comprising)」(及任何形式之包含，諸如「comprise)」及「comprises)」、「具有(having)」(及任何形式之具有，諸如「have」及「has)」、「包括(including)」(及任何形式之包括，諸如「includes」及「include)」或「含有(containing)」(及任何形式之含有，諸如「contains」及「contain)」為包括性或開放性的且不排除其他未述元件或方法步驟。

本發明之方法、成分、組分、組合物等可「包含」本說明書通篇揭示之特定方法步驟、成分、組分、組合物，「基本上由其組成」或「由其組成」。關於過渡性片語「基本上由...組成」，在一個非限制態樣中，本發明薄膜之基本及新穎特徵為其滲透性及選擇性參數。

本發明之其他目的、特徵及優點將由以下圖式、實施方式及實例變得顯而易見。然而，應瞭解圖式、實施方式及實例在表明本發明之特定實施例時僅以說明之方式給出且不欲為限制性的。另外，預期屬於本發明精神及範疇內之變化及修改對於熟習此項技術者將由此詳細描述而顯而易見。

### 【圖式簡單說明】

圖1：藉由核磁共振(NMR)表徵PIM-1。

圖2：PIM-1未經UV處理之薄膜的圖。

圖3A：為用UV輻射處理240分鐘之90重量% PIM-1+10重量%



Ultem®薄膜的圖。圖3B為用UV輻射處理240分鐘之90重量% PIM-1+10重量% Extrem®薄膜的圖。

圖4：包含薄膜之測試池的截面。

圖5：滲透性設備之流程圖。

圖6：各種本發明薄膜之 $C_3H_6/C_3H_8$ 關於 $C_3H_6/C_3H_8$ 羅布遜圖(Robeson's plot)的氣體分離效能及諸多先前文獻資料。

### 【實施方式】

當前聚合物薄膜材料不具有足夠滲透性/選擇性。此致使分離技術無效且與該等技術有關之成本提高。

現已發現新穎經處理聚合物摻合物可用於產生現今可用薄膜當前所缺乏的滲透性及選擇性參數改良的薄膜。此等所發現薄膜可用於多種製程，諸如氣體分離(GS)製程、蒸氣滲透(VP)製程、全蒸發(PV)製程、薄膜蒸餾(MD)製程、薄膜接觸器(MC)製程及載劑介導之製程。該發現基於用紫外輻射處理至少兩種不同聚合物一段時間，從而產生具有上述改良特性同時亦可更經濟有效地製備且使用的薄膜。

以下分段中討論本發明之此等及其他非限制性態樣。

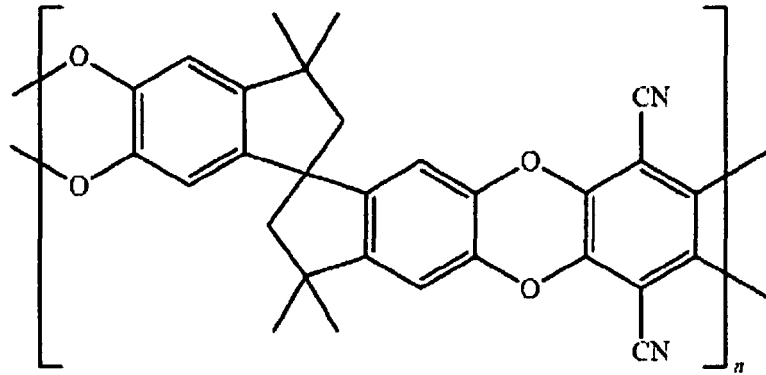
## A. 聚合物

可用於本發明情形的聚合物的非限制性實例包括固有微孔聚合物(PIM)、聚醯醯亞胺(PEI)聚合物、聚醯醯亞胺-矽氧烷(PEI-Si)聚合物及聚醯亞胺(PI)聚合物。如上所述，組合物及薄膜可包括此等聚合物中之任一者的摻合物(包括單一類別聚合物之摻合物及不同類別聚合物之摻合物)。

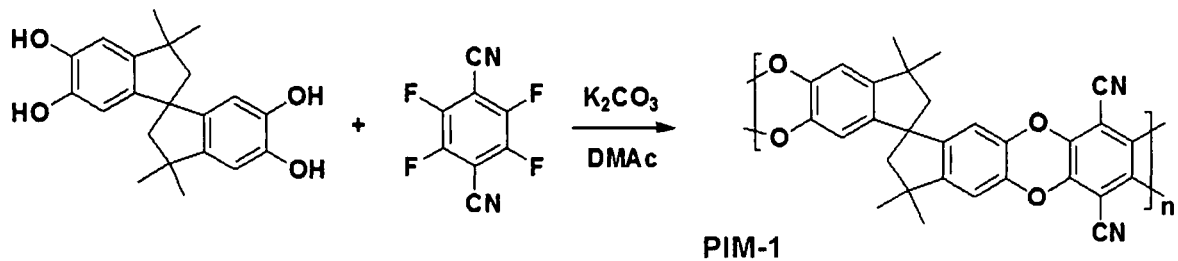
### 1. 固有微孔聚合物

PIM通常特徵在於具有基於二苯并二噁烷之梯型結構的重複單元，其中該等結構與扭曲位點組合，扭曲位點可為具有螺中心或高位阻之位點。PIM之結構阻止密集鏈填充，從而產生相當大的可及自由

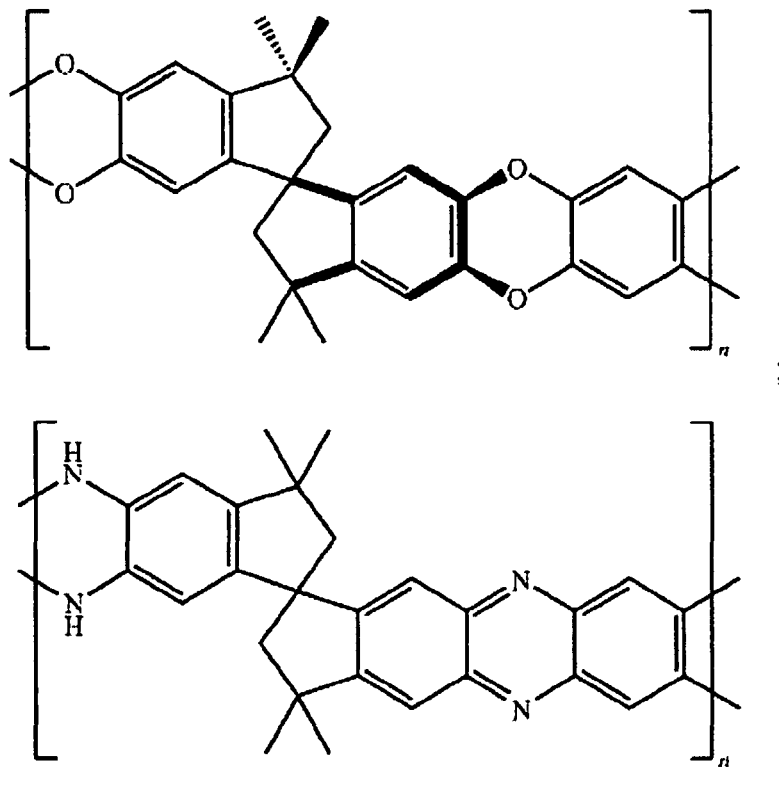
體積及高氣體滲透性。下文提供實例中所用之PIM-1的結構：

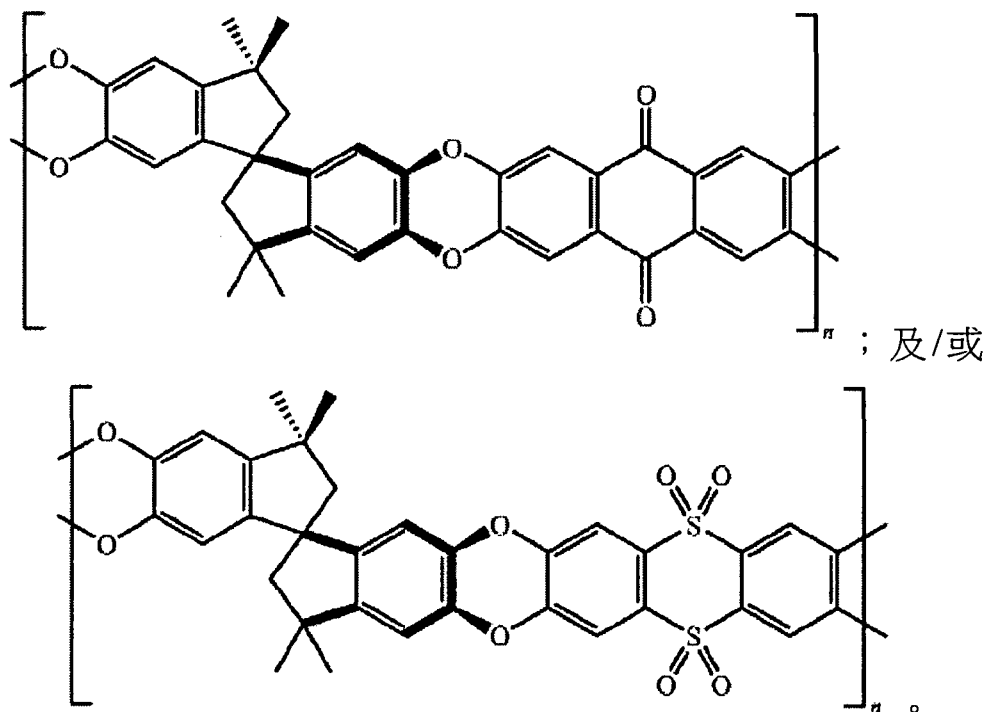


其中n為可視需要改變之整數。在某些態樣中，n通常大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500。PIM-1可如下合成：

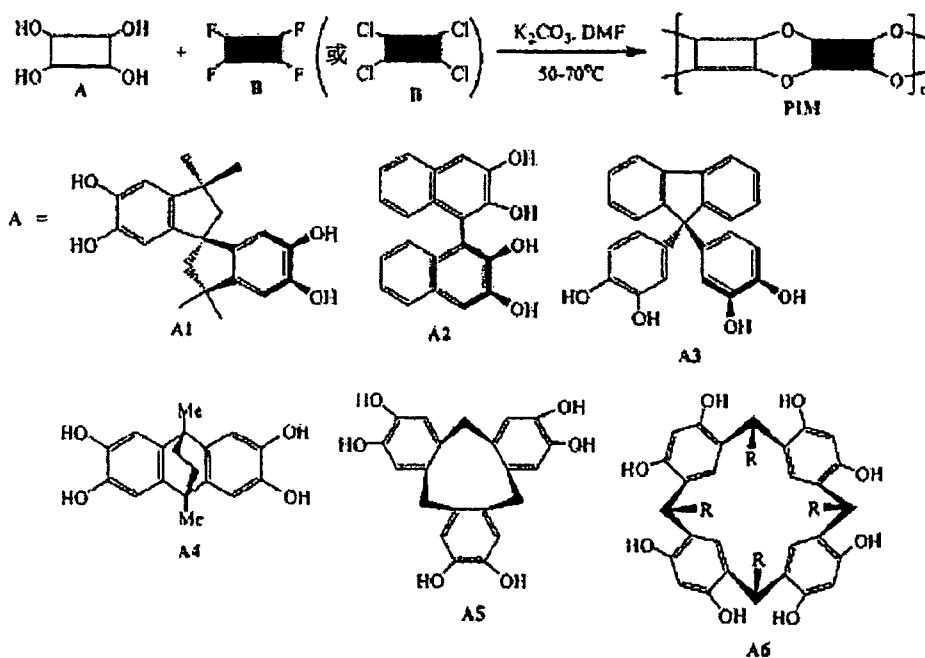


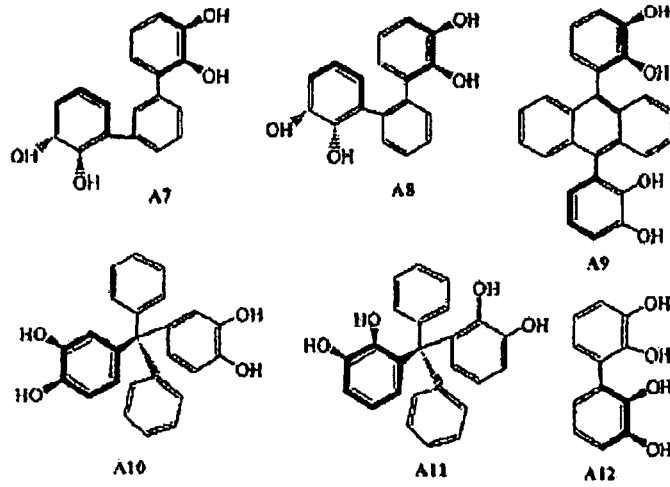
可用於本發明情形的其他PIM具有以下重複單元：



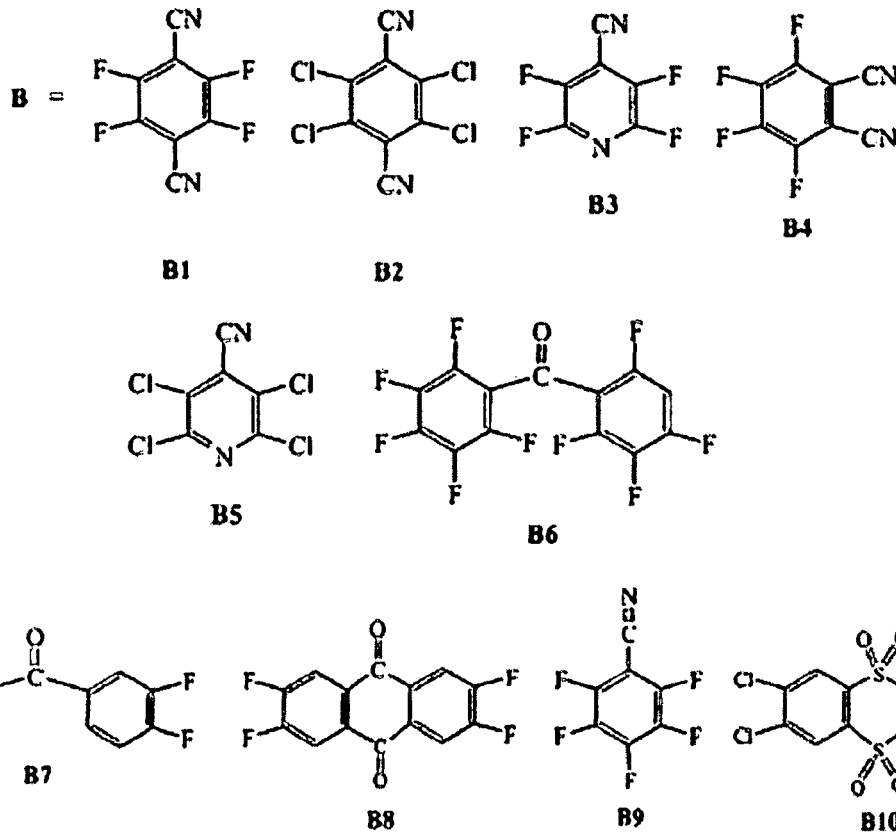


再次， $n$ 通常大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500。在一些情況下，PIM聚合物可使用以下反應流程製備：





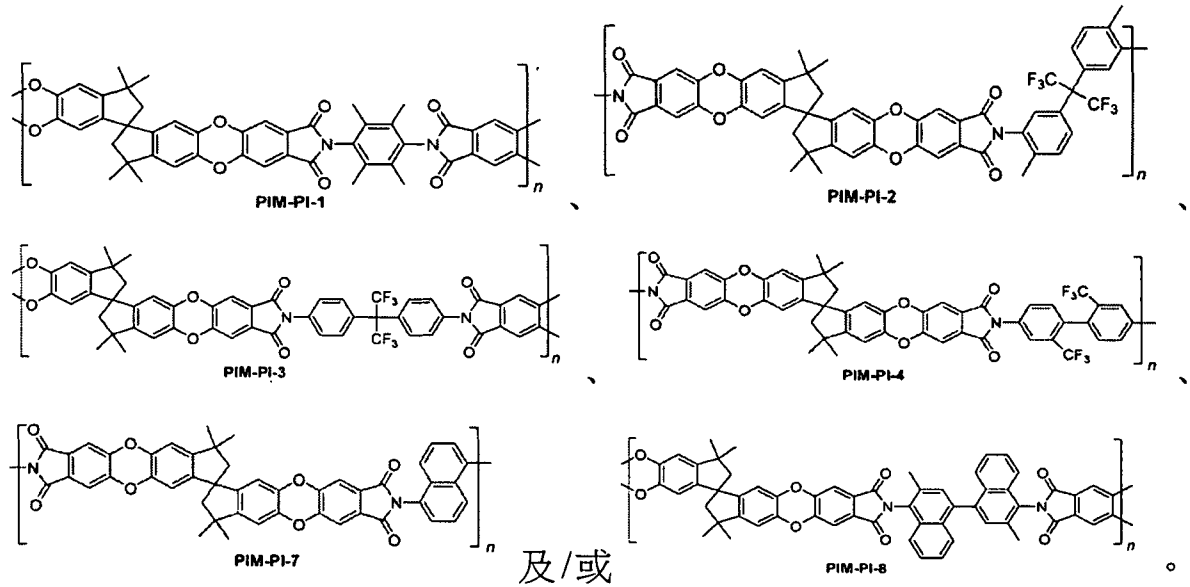
及



上述結構可視需要進一步取代。該等取代包括在用於製備本發明薄膜之聚合物上添加、移除或取代烷基、羧基、羰基、羥基、硝基、胺基、醯胺基、偶氮基、硫酸酯基、磺酸酯基、磺醯基(sulfonyl)、硫氫基、磺醯基(sulfonyl)、亞砷基、磷酸酯基、磷醯基、磷醯基及/或鹵基的情況。其他改質可包括添加或去除原子框架之一或多個原子，例如，用丙基取代乙基或用較大或較小芳族基取代苯基。在環狀或雙環結構中，諸如N、S或O之雜原子可取代碳原子進入

結構中。

可用於本發明之摻合聚合物薄膜之另一類PIM聚合物包括Ghanem等人，High-Performance Membranes from Polyimides with Intrinsic Microporosity, *Adv. Mater.* 2008, 20, 2766-2771中所揭示之PIM-PI類聚合物，該文獻以引用的方式併入本文中。此等PIM-PI聚合物之結構為：

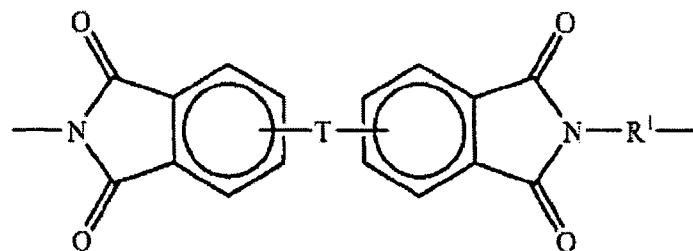


$n$ 通常大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500。

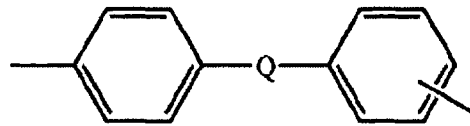
其他PIM及如何製備及使用該等PIM之實例提供於美國專利7,758,751及美國公開案2012/0264589中，該等案均以引用的方式併入本文中。

## 2. 聚酰醯亞胺及聚酰醯亞胺-矽氧烷聚合物

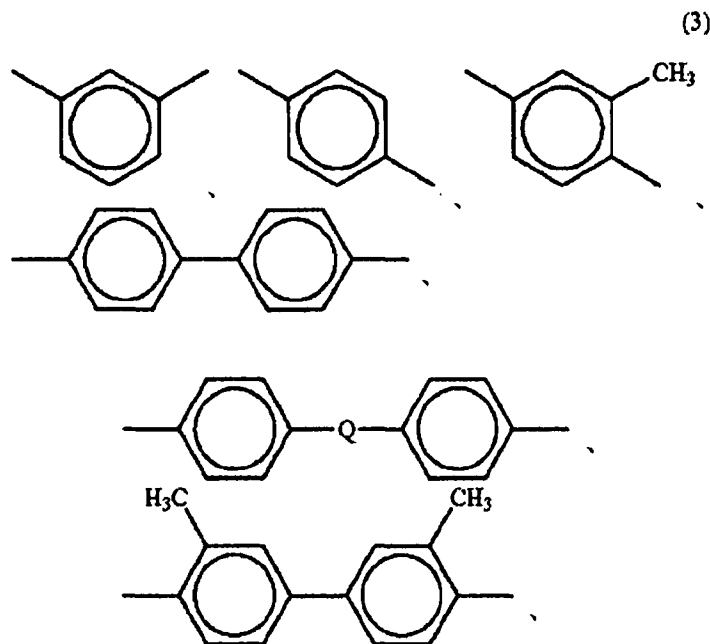
可用於本發明情形之聚酰醯亞胺聚合物一般符合以下單體重複結構：

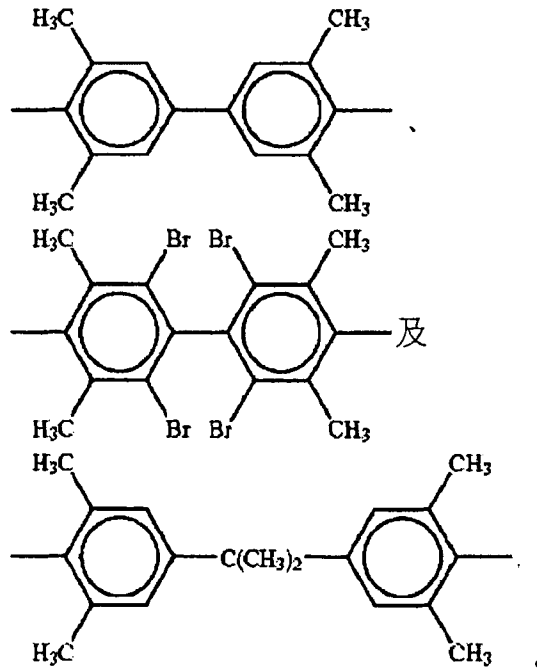


其中T及R<sup>1</sup>可變化產生多種可用PEI聚合物。在一些情況下，聚合物包括大於1個單體或大於5個單體，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500個單體單元。R<sup>1</sup>可包括經取代或未經取代之二價有機基團，諸如：(a)具有6至24個碳原子之芳族烴基及其鹵化衍生物；(b)具有2至20個碳原子之直鏈或分支鏈伸烷基；(c)具有3至24個碳原子之伸環烷基或(d)下文所定義之式(2)之二價基團。T可為-O-或式-O-Z-O-基團，其中-O-或-O-Z-O-基團之二價鍵結處於3,3'、3,4'、4,3'或4,4'位置。Z可包括經取代或未經取代之二價有機基團，諸如：(a)具有約6至約20個碳原子之芳族烴基及其鹵化衍生物；(b)具有約2至約20個碳原子之直鏈或分支鏈伸烷基；(c)具有約3至約20個碳原子之伸環烷基或(d)通式(2)之二價基團；



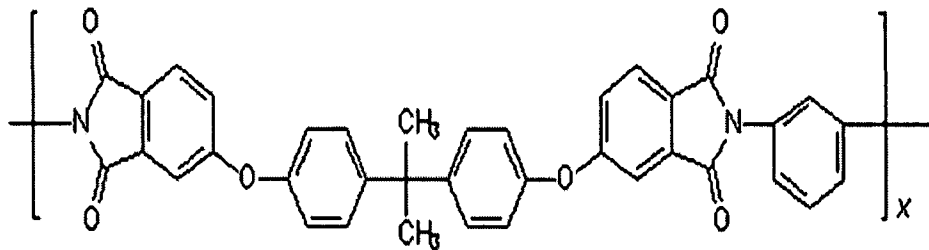
其中Q可為選自由-O-、-S-、-C(O)-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (y為1至8之整數)組成之群之二價部分及其氟化衍生物，包括全氟伸烷基。Z可包含式(3)之例示性二價基團



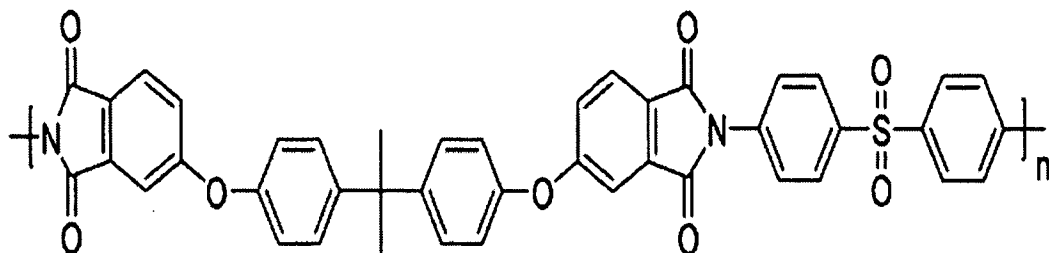


在特定情況下， $R^1$ 可如美國專利8,034,857所定義，該專利以引用的方式併入本申請案中。

可使用(及實例中所用)之特定PEI之非限制性實例包括可購自SABIC Innovative Plastics Holding BV之PEI(例如Ultem®及Extem®)。Ultem®具有以下結構：



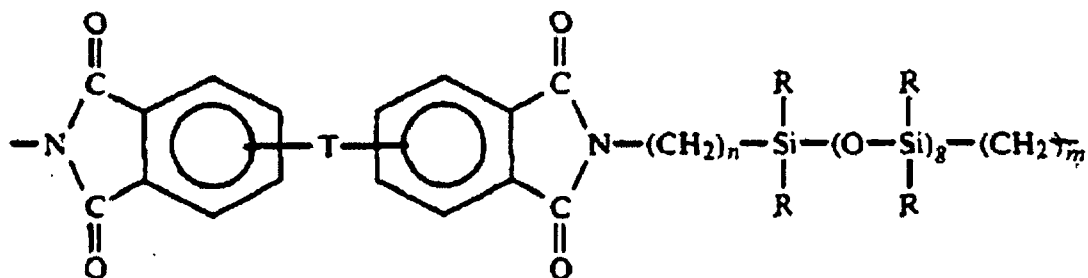
其中 $x$ 通常大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500。Extem®具有以下結構：



其中 $n$ 通常大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500。存在各種等級Extem®與Ultem®聚合物，其中聚合物之長

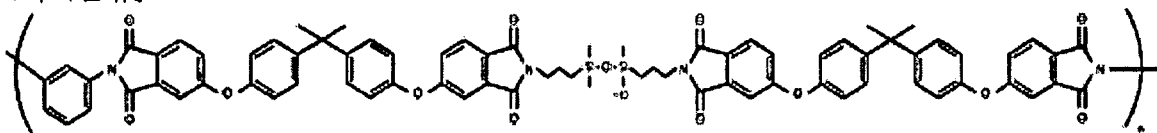
度變化。舉例而言，Ultem®之分子量為約55,000 (g/mol)，Ultem® (1010)之分子量為約48,000 (g/mol)，且Ultem® (1040)之分子量為約35,000 (g/mol)。預期所有各種等級Extem®及Ultem®均適用於本發明情形。Extem®等級之實例包括Extem® (VH1003)、Extem® (XH1005)及Extem® (XH1015)，其可在一定分子量範圍內(例如41,000 (g/mol))。

可用於本發明情形之聚醚醯亞胺矽氧烷聚合物一般符合以下單體重複結構：



其中T如上述關於聚醚醯亞胺聚合物所定義，其中R可為C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>單價烴基或經取代之C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>單價烴基，且其中n及m獨立地為1至10之整數且g為1至40之整數。另外，聚合物之長度通常大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500個單體單元。聚醚醯亞胺矽氧烷聚合物之其他實例描述於美國專利5,095,060中，該專利以引用的方式併入本文中。

可使用之特定PEI-Si的非限制性實例包括可購自SABIC Innovative Plastics Holding BV之PEI-Si(例如Siltem®)。Siltem®具有以下結構：

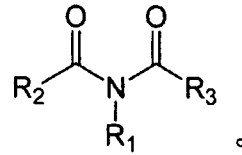


其中n通常大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500。存在各種等級Siltem®，其中聚合物之長度變化。預期所有各種等級Siltem®均適用於本發明情形。

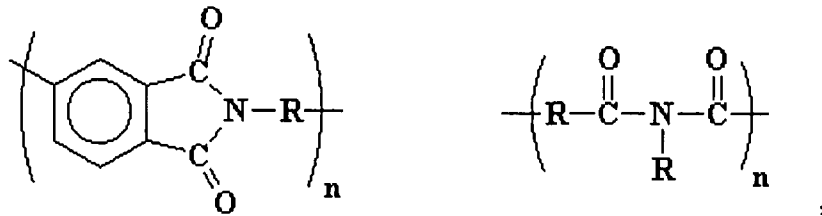


### 3. 聚醯亞胺聚合物

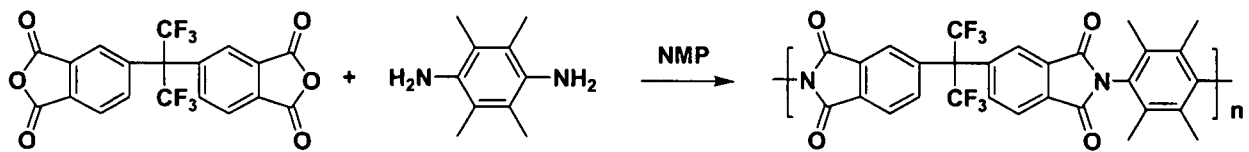
聚醯亞胺(PI)聚合物為醯亞胺單體之聚合物。醯亞胺之通用單體結構為：



醯亞胺之聚合物一般採取兩種形式中之一種：雜環及直鏈形式。各自之結構為：



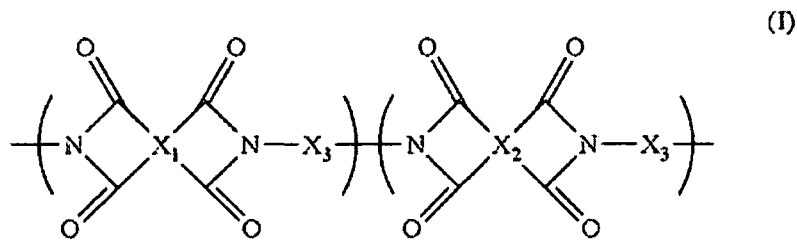
其中R可變化產生多種可用PI聚合物。通常，n大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500。可使用之特定PI(亦即6FDA-均四甲苯)的非限制性實例描述於以下反應流程中：



其中n通常大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500。

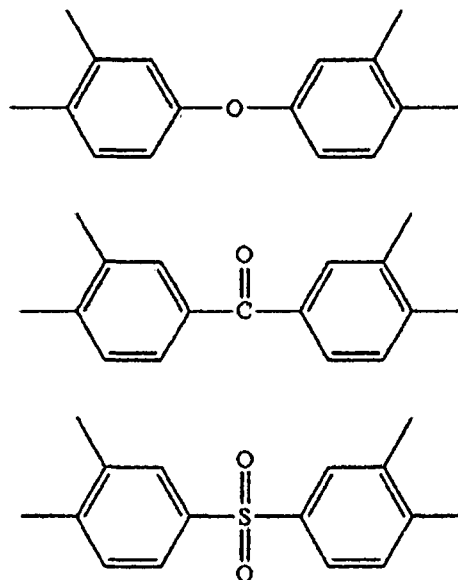
可用於本發明情形之其他PI聚合物描述於美國公開案2012/0276300中，其以引用的方式併入本文中。舉例而言，該等PI聚合物包括UV可交聯官能基與側接羥基官能基：聚[3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐-2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷](聚(BTDA-APAF))、聚[4,4'-氧雙苯二甲酸酐-2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷](聚(ODPA-APAF))、聚(3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐-3,3'-二羥基-4,4'-二胺基-聯苯)(聚(BTDA-HAB))、聚[3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐-2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷](聚(DSDA-APAF))、聚(3,3',4,4'-

二苯砒四甲酸二酐-2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷-3,3'-二羥基-4,4'-二胺基-聯苯)(聚(DSDA-APAF-HAB))、聚[2,2'-雙-(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酸酐-3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐-2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷](聚(6FDA-BTDA-APAF))、聚[4,4'-氧雙苯二甲酸酐-2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷-3,3'-二羥基-4,4'-二胺基-聯苯](聚(ODPA-APAF-HAB))、聚[3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐-2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷-3,3'-二羥基-4,4'-二胺基-聯苯](聚(BTDA-APAF-HAB))及聚(4,4'-雙酚A二酸酐-3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐-2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)-六氟丙烷)(聚(BPADA-BTDA-APAF))。更一般地，PI聚合物可具有下式(I)：

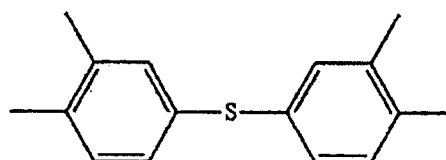
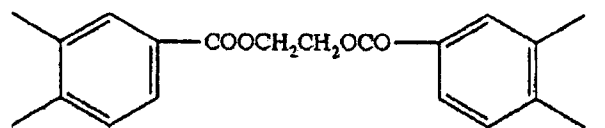
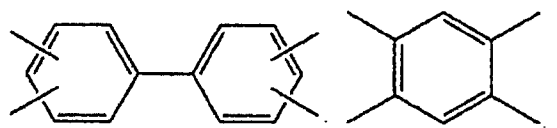
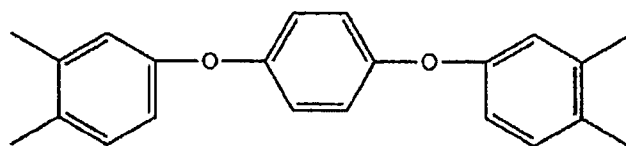
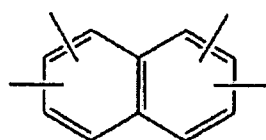
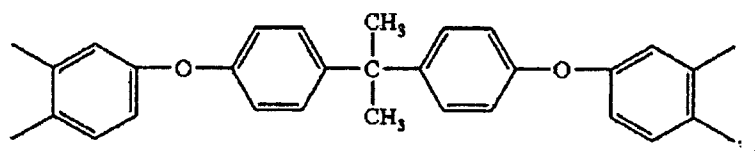
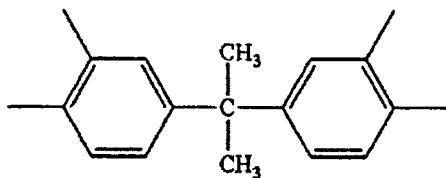
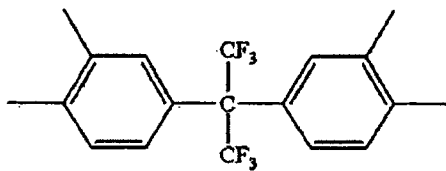


其中聚合物之長度或「n」通常大於1或大於5，且通常為10至10,000、或10至1000、或10至500，

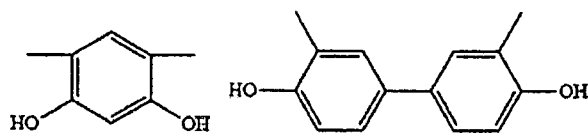
其中該式(I)之-X1-為

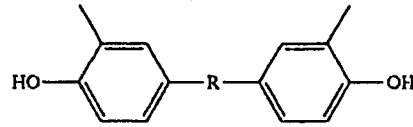


或其混合物，該式(I)之-X2-與-X1-相同或選自

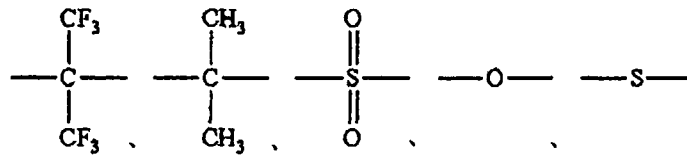


或其混合物，該式(I)之-X3-為





或其混合物，-R-為



或其混合物。

## B. 製備薄膜之方法

存在諸多製備聚合物薄膜之已知方法。可使用之該等方法包括氣鑄(亦即使溶解之聚合物溶液在特定設定時間(諸如24至48小時)內在一系列控制溶劑蒸發之氣流孔道下穿過)、溶劑或浸沒澆鑄(亦即將溶解之聚合物展佈於移動帶上且穿過浴或液體，在此處浴內液體與溶劑交換，從而形成孔隙且進一步乾燥由此製備之薄膜)及熱澆鑄(亦即使用熱使聚合物溶解於既定溶劑系統，隨後將經加熱之溶液澆鑄於移動帶上且進行冷卻)。

下文提供製備本發明之摻合聚合物薄膜的特定非限制性製程：

- (1) 將至少兩種不同聚合物溶解於適當溶劑(諸如氯仿)中且傾倒於玻璃板上。
- (2) 將所傾倒之材料/玻璃板置於溫和溫度(約70°C)下之真空烘箱中達2天以進行乾燥。
- (3) 乾燥後，量測薄膜厚度(在乾燥時通常為60-10 μm厚)。
- (4) 隨後將經乾燥薄膜置於UV固化容器中指定時間量(在距光源恆定高度下)。
- (5) UV處理後，可測試薄膜之單一氣體滲透或氣體混合物滲透。

滲透測試資料係基於單一氣體量測值(作為一實例)，其中系統經排空。隨後用所要氣體吹洗薄膜三次。在吹洗達8小時後測試薄膜。

為測試第二氣體，再次排空系統且用此第二氣體吹洗三次。對於任何其他氣體重複此製程。滲透測試設定在固定溫度(20-50°C，較佳35°C)及壓力(較佳2 atm)下。除UV輻射以外，亦可用化學試劑、e束、γ輻射及/或熱達成交聯。

### C. 聚合物及添加劑之量

添加至摻合物中之聚合物之量可變化。舉例而言，摻合物中各聚合物之量可在薄膜之5至95重量%範圍內。在特定態樣中，各聚合物可在薄膜內以組合物或薄膜之1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85或95重量%之量存在。另外，添加劑(諸如共價有機框架(COF)添加劑、碳奈米管(CNT)添加劑、煙霧狀二氧化矽(FS)、二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)或石墨烯等)可以在薄膜之1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、15、20、25重量%或25重量%以上範圍內之量添加。可在形成薄膜前且在處理薄膜前將該等添加劑添加於摻合物中。

### D. 薄膜應用

本發明之組合物及薄膜具有多種商業應用。舉例而言且關於石油化學及化學工業，存在諸多提供純氣體或富集氣體(諸如He、N<sub>2</sub>及O<sub>2</sub>)之石油化學/化學製程，其使用薄膜來純化或富集該等氣體。另外，自化學製程廢棄物及自天然氣流移除、重獲及再使用氣體(諸如CO<sub>2</sub>及H<sub>2</sub>S)對於遵守關於製備該等氣體之政府調控以及環境因素很重要。此外，有效分離烯烴及烷烴氣體在石油化學工業中很關鍵。該等烯烴/烷烴混合物可源自蒸汽裂化單元(例如乙烯製備)、催化裂化單元(例如車用汽油製備)或烷烴去水。本發明薄膜可用於此等以及其他應用中之每一者。

舉例而言，本發明之組合物及薄膜可用於純化、分離或吸附液相或氣相中之特定物質。除分離氣體對以外，薄膜亦可用於分離蛋白

質或其他熱不穩定化合物。薄膜亦可用於醱酵罐及生物反應器中以向反應容器中輸送氣體且將細胞培養基轉移出容器。另外，薄膜可用於自空氣或水流移除微生物、水純化、連續醱酵/薄膜全蒸發系統中之乙醇製備及/或偵測或移除空氣或水流中之痕量化合物或金屬鹽。薄膜可用於去鹽系統中將鹽水轉化為飲用水。薄膜可設計為微濾、超濾、逆滲透或奈米過濾薄膜。此外，該等薄膜可用作(廢)水應用中之感測器薄膜(例如分析離子濃度以控制廢水之組成或分析水樣品中之離子含量)。

此外，本發明薄膜可用於醫療應用。該等應用例如包括藥物傳遞系統(例如藉由使用薄膜控制藥物釋放以調節藥物向身體之傳遞速率，諸如擴散控制系統或滲透薄膜系統或經皮藥物傳遞系統—例如藥物藉由自裝置內部儲集器滲透至周圍介質而自裝置釋放)、血液加氧或人工肺裝置(例如執行與血液進行氣體交換之薄膜加氧器)、血液處理製程(例如血液過濾、血液透析、血液透析過濾、超濾)、糖尿病治療(例如將薄膜用於過濾目的或投與藥物(諸如胰島素或升糖素或其類似物)或胰島細胞—例如人工胰臟、人工肝等的裝置)、診斷分析、組織工程改造(例如使用聚合物薄膜建構經分離細胞之支架-薄膜使細胞免受內部身體環境影響，同時亦提供用於組織形成之支架)、細胞培養及生物反應器系統(將氣體輸送至反應容器中且將細胞培養基轉移出容器)、生物感測器(例如組合生物組分與生理化學偵測組分以偵測生物饋料流中之分析物的生物感測裝置)、生物分子之分離及分選(例如自各種生物饋料流分離及純化分子)、免疫分離技術(例如藉由使用本發明薄膜封裝使所移植細胞或藥物與身體之免疫系統分隔而使所植入細胞或藥物釋放系統免受免疫反應影響)。薄膜可經設計以使小分子(諸如氧氣、葡萄糖及胰島素)可通過，而阻止較大免疫系統分子(諸如免疫球蛋白)通過等。

此外，本發明薄膜可用於食品工業。非限制性實例包括錯流薄膜應用、乳品分級分離、奶及乳品排出物加工、啤酒、葡萄汁及酒加工、果汁加工及用於食品應用之薄膜乳化)。在特定情況下，錯流微濾(MF)薄膜可用於移除非蔗糖化合物或分級分離富含色素劑之滯留物。超濾(UF)薄膜可用於濃縮製糖業中之相關汁液及移除非蔗糖化合物。逆滲透(RO)可用於再循環廢粕壓榨水或自甜菜廢粕回收果膠。正滲透薄膜製程可用於濃縮蔗糖溶液，提高溫度可增加提取及饋送溶質擴散係數且降低水黏度。

本發明薄膜亦可用於封裝應用以封裝、儲存、運輸及保護諸如食品、電子裝置、家庭物品、化妝品等之製品。另一實例為在電子及光電子應用中本發明薄膜作為障壁阻止水或濕氣或其他化合物進入活性材料之功能。另外，本發明薄膜亦可用於燃料槽或池(例如燃料槽或池可由薄膜製造)或用於操作該燃料槽或池——一種該情況為質子交換薄膜燃料池。另一該情況可為在燃料槽惰性系統中使用薄膜以使惰性氣體進入貯槽之頂空，同時亦阻止氧氣進入該頂空，或薄膜可充當障壁以使某種燃料或氣體不能離開燃料槽。

在另一情況下，組合物及薄膜可用於藉由全蒸發分離液體混合物，諸如自水(諸如水性流出物或製程流)移除有機化合物(例如醇、酚、氯化烴、吡啶、酮)。以實例之方式，乙醇選擇性薄膜可用於提高藉由醱酵製程獲得之相對稀乙醇溶液(例如小於10%乙醇或小於5%乙醇或5至10%乙醇)中之乙醇濃度。預期利用本發明之組合物及薄膜進行的另一液相分離實例包括藉由全蒸發薄膜製程對汽油及柴油深度去硫(參見例如美國專利第7,048,846號，該專利以引用的方式併入本文中)。本發明之對含硫分子具有選擇性之組合物及薄膜可用於自催化裂化(FCC)及其他石腦油烴流選擇性移除含硫分子。另外，可用本發明之組合物及薄膜分離的有機化合物之混合物包括乙酸乙酯-

乙醇、乙醚-乙醇、乙酸-乙醇、苯-乙醇、氯仿-乙醇、氯仿-甲醇、丙酮-異丙醚、烯丙醇-烯丙醚、烯丙醇-環己烷、丁醇-乙酸丁酯、丁醇-1-丁醚、乙醇-乙基丁醚、乙酸丙酯-丙醇、異丙醚-異丙醇、甲醇-乙醇-異丙醇及/或乙酸乙酯-乙醇-乙酸。

在特定情況下，本發明之組合物及薄膜可用於空氣純化、石油化學、精煉廠、天然氣工業中之氣體分離製程。該等分離之實例包括自化學製程廢流及廢氣流分離揮發性有機化合物(諸如甲苯、二甲苯及丙酮)。該等分離之其他實例包括自天然氣分離CO<sub>2</sub>，自氨吹洗氣流中之N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>及Ar分離H<sub>2</sub>，精煉廠中之H<sub>2</sub>回收，烯烴/烷烴分離(諸如丙烯/丙烷分離)及異烷烴/正烷烴分離。分子尺寸不同之任何既定氣體對或群(例如氮氣與氧氣、二氧化碳與甲烷、氫氣與甲烷或一氧化碳、氮氣與甲烷)可使用本文所述之摻合聚合物薄膜分離。超過兩種氣體可自第三氣體移除。舉例而言，可使用本文所述之薄膜自粗天然氣選擇性移除之一些氣體組分包括二氧化碳、氧氣、氮氣、水蒸氣、硫化氫、氫氣及其他痕量氣體。可選擇性保留之一些氣體組分包括烴氣體。在其他情況下，薄膜可用於包括至少2、3、4種或4種以上氣體之氣體混合物以使得所選氣體通過薄膜(例如滲透氣體或滲透氣體之混合物)而剩餘氣體不通過薄膜(例如保留氣體或保留氣體之混合物)。

另外，本發明之組合物及薄膜可用於自水分離有機分子(例如藉由全蒸發自水分離乙醇及/或苯酚)及自水移除金屬(例如汞(II)離子及放射性銫(I)離子)及其他有機化合物(例如苯及草脫淨(atrazene))。

本發明之組合物及薄膜的另一用途包括其用於化學反應器中以類似於使用親水薄膜藉由移除水提高酯化產率之方式藉由選擇性移除特定產物提高平衡限制反應之產率。

本發明之組合物及薄膜亦可製成任何適宜形式，諸如薄片、管、螺旋或空心纖維。其亦可製成薄膜複合薄膜，該等薄膜複合薄膜



併入包含UV處理PIM材料之選擇性薄層及包含不同聚合材料之多孔載體層。

表1包括本發明之一些特定非限制性氣體分離應用。

表1

氣體分離	應用
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	氮氣產生、氧氣富集
H <sub>2</sub> /烴	精煉廠烴回收
H <sub>2</sub> /CO	合成氣比率調節
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	氨吹洗氣體
CO <sub>2</sub> /烴	酸性氣體處理、提高石油回收率、填埋氣升級、污染控制
H <sub>2</sub> S/烴	酸氣處理
H <sub>2</sub> O/烴	天然氣去水
H <sub>2</sub> O/空氣	風乾
烴/空氣	污染控制，烴回收
自製程流分離烴	有機溶劑回收、單體回收
烯烴/烷烴	精煉廠

## 實例

本發明將經由特定實例更詳細描述。以下實例僅出於說明目的而提供且不欲以任何方式限制本發明。熟習此項技術者應能容易地識別各種非關鍵參數，其可進行變化或修改而產生基本上相同結果。

### 實例1

#### (合成PIM-1)

將3,3,3',3',-四甲基-螺雙茛滿-5,5'6,6'-四醇(340 mg, 1.00 mmol)及1,4-二氰基四氟苯(200 mg, 1.00 mmol)溶解於無水DMAc(2.7 mL)中，在室溫(亦即約20至25°C)下攪拌15分鐘以使試劑完全溶解。整份添加所有K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(390 mg, 2.5 mmol)，在室溫下再攪拌反應系統半小時，隨後加熱至150°C。黏度在前10分鐘內增加，整份添加甲苯(3.0 ml)且在150°C下再攪拌系統10分鐘。將所得混合物傾倒於甲醇/水=1/1溶劑中，過濾沈澱物且用沸水洗滌三(3)次，隨後溶解於氯仿中且在甲醇中沈澱。在120°C下真空乾燥12小時後獲得黃色粉末(450 mg, 97.8%產率)。Mn 100,000, Mw 200,000, PDI=2.0。表徵：<sup>1</sup>H NMR

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.85 (s, 2H), 6.48 (s, 2H), 2.30 (s, 2H), 2.20 (s, 2H), 1.39 (d, 12H, J= 22.8Hz) (參見圖1)。

## 實例2

### (薄膜製備)

藉由溶液澆鑄法製備PIM-1、Extem®、Ultem®及四種PIM-1/PEI緻密薄膜。對於PIM-1/PEI摻合薄膜，將各可購自SABIC Innovative Plastics Holding BV之Extem®、Ultem® 1010、Ultem®及Siltem®用於PEI組分。首先將PEI組分溶解於CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中且攪拌4小時。隨後，在溶液中添加實例1之PIM-1且攪拌隔夜。製備各薄膜以使得聚合物於CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中之總濃度為2重量%。對於PIM-1/PEI薄膜，PIM-1與PEI之摻合比為90:10重量%(參見下表2及3)。隨後藉由1 μm注射器PTFE過濾器過濾溶液且在室溫(亦即約20至25°C)下轉移至由水平玻璃板支撐之不鏽鋼環中。3天後在大多數溶劑蒸發後形成聚合物薄膜。在80°C下在真空下乾燥所得薄膜至少24小時。緻密膜標記為(1) PIM-1；(2) Extem®；(3) Ultem®；(4) PIM-1 (90重量%)-Ultem® (10重量%)，(5) PIM-1 (90重量%)-Extem® (10重量%)，(6) PIM-1 (90重量%)-PEI (1010) (10重量%)，及(7) PIM-1 (90重量%)-PEI (矽氧烷) (10重量%)。由Mitutoyo 2109F電子厚度規(Mitutoyo Corp., Kanagawa, Japan)量測薄膜厚度。該厚度規為非破壞性下降型，其解析度為1微米。薄膜以100%縮放比例掃描(未壓縮tiff格式)且由Scion Image(Scion Corp., MD, USA)軟體分析。有效區域用手動繪圖工具順時針與反時針方向勾畫數次。所記錄之厚度為自薄膜之8個不同點獲得之平均值。所澆鑄薄膜之厚度為約77±5 μm。

PIM、Extem®及Ultem®薄膜均未進行UV處理。經由在XL-1000 UV機器(Spectro Linker™, Spectronics Corporation)中使薄膜曝露於UV輻射各種時間(0分鐘或無UV處理；60分鐘、120分鐘、180分鐘、

240分鐘)執行90重量% PIM-1+10重量% Ultem®及90重量% PIM-1+10重量% Extem®薄膜之處理。

圖2為未經UV處理之PIM-1薄膜之圖。圖3A為進行UV輻射180分鐘之90重量% PIM-1+10重量% Ultem®薄膜之圖。圖3B為進行UV輻射180分鐘之90重量% PIM-1+10重量% Extem®薄膜之圖。

### 實例3

#### (遮蔽薄膜)

使用不滲透鋁帶(3M 7940, 參見圖4)遮蔽薄膜。將濾紙(Schleicher & Schuell)置於滲透池之金屬燒結物(Tridelta Siperm GmbH, Germany)與經遮蔽薄膜之間而以機械方式保護薄膜。將一張較小濾紙置於薄膜之有效滲透區下方, 彌補高度差且為薄膜提供支撐。將較寬帶置於薄膜/帶夾層頂部以阻止氣體自饋料側洩漏至滲透側。將環氧樹脂(Devcon®, 2組分5-Minute環氧樹脂)施用在帶與薄膜之界面亦阻止洩漏。O形環密封膜模組使其與外部環境隔離。不使用內部O形環(上部池凸緣)。

### 實例4

#### (滲透性及選擇性資料)

使用變壓(體積恆定)法量測氣體輸送特性。將超高純度氣體(99.99%)用於所有實驗。將薄膜安裝於滲透池中, 隨後將整個設備進行脫氣。隨後在上游側引入滲透氣體, 且使用壓力傳感器監測下游側之滲透壓。由已知穩態滲透速率、跨過薄膜之壓差、可滲透面積及膜厚度, 可測定滲透係數(純氣體測試)。滲透係數P [ $\text{cm}^3(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$ ]藉由以下方程式測定:

$$P = \frac{1}{760} \times \frac{V}{A} \times \frac{273}{273+T} \times \frac{L}{760p} \times \frac{dp}{dt}$$

其中A為薄膜面積( $\text{cm}^2$ ),

L為薄膜厚度(cm)，

p為上游與下游之間的壓差(MPa)，

V為下游體積( $\text{cm}^3$ )，

R為通用氣體常數( $6236.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{cmHg} / \text{mol} \cdot \text{K}$ )，

T為池溫( $^{\circ}\text{C}$ )，且

$dp/dt$ 為滲透速率。

聚合物薄膜之氣體滲透性由平均滲透係數表徵，其單位為巴爾(Barrer)。1巴爾 =  $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 。氣體滲透係數可基於溶液擴散機制說明，其由以下方程式表示：

$$P = D \times S$$

其中D ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )為擴散係數；且

S ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$ )為溶解係數。

擴散係數由時滯法計算，其由以下方程式表示：

$$D = \frac{L^2}{6\theta}$$

其中 $\theta$ (秒)為時滯。P及D計算出後，可由以下表達式計算表觀溶解係數S ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$ )：

$$S = \frac{P}{D}。$$

相較於氣體B，緻密薄膜對氣體A之理想選擇性如下定義：

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A}{D_B} * \frac{S_A}{S_B}。$$

圖5提供用於獲得滲透性及選擇性資料之滲透設備的流程圖。

使用上述技術由各種薄膜獲得之滲透性及選擇性資料分別提供於表2及表3中。值得注意的是，經UV處理至少120分鐘之數種PIM-1/PEI薄膜對於 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 之氣體分離效能高於聚合物上界極限(參見圖6)。圖6表示隨滲透性(巴爾)變化的 $\text{C}_3\text{H}_6$ 相對於 $\text{C}_3\text{H}_8$ 之選擇性值。先前文獻聚合物薄膜滲透資料不能超越上界線(黑色點)。然而，已知沸石

及熱解碳薄膜已超越該邊界。圖6中之資料證實經UV處理之PIM與Ultem®或Extrem®之薄膜所展示的組合選擇性與滲透性值高於聚合物薄膜上界。圖6中亦展示純PIM及純PEI或PEI-Si聚合物薄膜之選擇性及滲透性值。另外，展示市售PI(Marimide)之選擇性及滲透性資料作為基線。

表2\*  
(滲透性(巴爾))

	UV (min)	T (°C)	P (atm)	薄膜厚 度 (µm)							
				N2	H2	CH4	CO2	C2H4	C2H6	C3H6	C3H8
PIM-1	25	2	80	435	4087	583	6090	2003	1202	4290	1281
Extem	25	2	77	0.13	9.5	0.15	3.21	0.086	0.03	0.018	0.008
Ultem	25	2	79	0.06	4.6	0.059	1.45	0.045	0.02	0.009	0.004
PIM-1	35	2	78	460	4112	594	6150	2023	1243	4393	1310
Extem	35	2	73	0.15	10	0.16	3.32	0.09	0.04	0.02	0.01
Ultem	35	2	82	0.07	4.7	0.063	1.49	0.05	0.02	0.01	0.005
PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	25	2	73	360	2454	532	6615	1008	568	3843	1232
PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	60	2	76	234	2249	380	5120	477	290	2250	420
PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	120	2	77	179	1958	250	4478	500	235	1182	142
PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	180	2	80	112	1752	141	3063	248	97	450	41
PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	240	2	78	83	1623	98	2430	148	48	330	22
PIM-1(90重量%)-Extm(10重量%)	35	2	74	351	3306	416	4962	1615	654	2594	719
PIM-1(90重量%)-Extm(10重量%)	60	2	76	305	2306	306	2631	609	287	1352	334
PIM-1(90重量%)-Extm(10重量%)	120	2	80	138	1295	200	1827	487	210	1180	231
PIM-1(90重量%)-Extm(10重量%)	180	2	78	94	938	131	1345	209	74	400	41
PIM-1(90重量%)-Extm(10重量%)	240	2	80	67	870	72	1053	121	42	213	17
PIM-1(90重量%)-PEI (1010)(10重量%)	25	2	73	297	1946	490	5877	967	495	4443	1396
PIM-1(90重量%)-PEI (1010)(10重量%)	180	2	79	86	1727	75	2980	113	33	164	11

PIM-1(90重量%)-PEI (矽氧烷)(10重量%)

PIM-1(90重量%)-PEI (矽氧烷)(10重量%)

Matrimid

25	2	75	268	2778	413	6385	761	446	4578	1256
180	25	2	81	206	2380	278	4920	185	1617	280
35	2	82						0.103	0.010	

\*PEI (1010)為Ultem® 1010且僅因分子量而不同於Ultem。Ultem®之分子量為約55,000 (g/mol)，而Ultem® (1010)之分子量為約48,000 (g/mol)。此外，Matrimid® 5218為由CIBA Specialty Chemicals(North America)出售之聚醯亞胺聚合物。

表3  
(選擇性)

	UV (min)	T (°C)	P (atm)	薄膜厚度 (µm)	H2/CO2		N2/CH4		CO2/CH4		H2/CH4		CO2/C2H4		C2H4/C3H6		C2H4/C3H8	
					H2/N2	CO2	CH4	N2	CO2/CH4	H2/CH4	CO2/CH4	C2H4/C2H4	C2H4/C3H6	C2H4/C3H8				
PIM-1 Extem Ultem	25	2	80	9.4	0.7	0.7	14.0	10.4	7.0	3.0	1.7	3.3	3.0	1.7	3.3	3.0	1.6	3.4
	25	2	77	73.1	3.0	3.0	24.7	21.4	63.3	37.3	2.5	2.3	37.3	2.5	2.3	36.9	2.3	2.0
	25	2	79	74.2	3.2	3.2	23.4	24.6	78.0	32.2	2.6	2.3	32.2	2.6	2.3	29.8	2.5	2.2
PIM-1 Extem Ultem	35	2	78	8.9	0.7	0.7	13.4	10.4	6.9	3.0	1.6	3.4	3.0	1.6	3.4	3.0	1.6	3.4
	35	2	73	66.7	3.0	3.0	22.1	20.8	62.5	36.9	2.3	2.0	36.9	2.3	2.0	29.8	2.5	2.2
	35	2	82	70.1	3.2	3.2	22.2	23.7	74.6	29.8	2.5	2.2	29.8	2.5	2.2	29.8	2.5	2.2
PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	25	2	73	6.8	0.4	0.4	18.4	12.4	4.6	6.6	1.8	3.1	6.6	1.8	3.1	6.6	1.8	3.1
PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	60	2	76	9.6	0.4	0.4	21.9	13.5	5.9	10.7	1.6	5.4	10.7	1.6	5.4	10.7	1.6	5.4
PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	120	2	77	10.9	0.4	0.4	25.0	17.9	7.8	9.0	2.1	8.3	9.0	2.1	8.3	9.0	2.1	8.3
PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	180	2	80	15.6	0.6	0.6	27.3	21.7	12.4	12.4	2.6	11.0	12.4	2.6	11.0	12.4	2.6	11.0

PIM-1(90重量%)-Ultem(10重量%)	240	25	2	78	19.6	0.7	0.8	29.3	24.8	16.6	16.5	3.1	15.0
PIM-1(90重量%)-Extem(10重量%)		35	2	74	9.4	0.7	0.8	14.1	11.9	7.9	3.1	2.5	3.6
PIM-1(90重量%)-Extem(10重量%)	60	35	2	76	7.6	0.9	1.0	8.6	8.6	7.5	4.3	2.1	4.0
PIM-1(90重量%)-Extem(10重量%)	120	35	2	80	9.4	0.7	0.7	13.2	9.1	6.5	3.8	2.3	5.1
PIM-1(90重量%)-Extem(10重量%)	180	35	2	78	10.0	0.7	0.7	14.3	10.3	7.2	6.4	2.8	9.8
PIM-1(90重量%)-Extem(10重量%)	240	35	2	80	13.0	0.8	0.9	15.7	14.6	12.1	8.7	2.9	12.5
PIM-1(90重量%)-PEI (1010)(10重量%)		25	2	73	6.6	0.3	0.6	19.8	12.0	4.0	6.1	2.0	3.2
PIM-1(90重量%)-PEI (1010)(10重量%)	180	25	2	79	20.2	0.6	1.1	34.8	39.7	23.0	26.3	3.5	14.9
PIM-1(90重量%)-PEI (砒氧烷)(10重量%)		25	2	75	10.4	0.4	0.6	23.8	15.5	6.7	8.4	1.7	3.6
PIM-1(90重量%)-PEI (砒氧烷)(10重量%)	180	25	2	81	11.6	0.5	0.7	23.9	17.7	8.6	10.0	2.6	5.8
Matrimid		35	2	82									10.9



201439214

**【符號說明】**

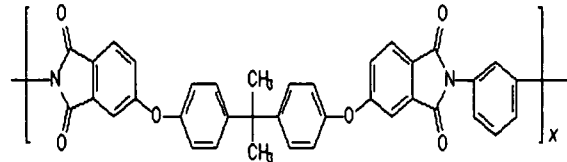
無

## 申請專利範圍

1. 一種包含經紫外(UV)處理之至少第一聚合物及第二聚合物之摻合物的薄膜，其中該等第一及第二聚合物各選自由固有微孔聚合物(PIM)、聚醯醯亞胺(PEI)聚合物、聚醯亞胺(PI)聚合物及聚醯醯亞胺-矽氧烷(PEI-Si)聚合物組成之群。
2. 如請求項1之薄膜，其中該第一聚合物為(PIM)聚合物。
3. 如請求項1至2中任一項之薄膜，其中該第二聚合物為PEI聚合物且該薄膜能夠分離第一氣體與第二氣體。
4. 如請求項3之薄膜，其中該薄膜對 $C_3H_6$ 之選擇性為 $C_3H_8$ 的至少5倍。
5. 如請求項3之薄膜，其中該薄膜包含85至95% w/w PIM-1及5至15% w/w PEI聚合物，且其中該薄膜進行紫外輻射60至至多300分鐘或120至300分鐘或120至240分鐘或150至240分鐘。
6. 如請求項1至2中任一項之薄膜，其中該薄膜為平片薄膜、螺旋薄膜、管狀薄膜或空心纖維薄膜。
7. 如請求項1或2中任一項之薄膜，其中該薄膜包含5至95重量%該第一聚合物及95至5重量%該第二聚合物。
8. 如請求項1或2中任一項之薄膜，其中該薄膜包含至少5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85或95重量%該PIM聚合物、該PEI聚合物、該聚醯亞胺(PI)聚合物或該PEI-Si聚合物、或該等聚合物之任何組合或全部該等聚合物。
9. 如請求項1至2中任一項之薄膜，其中該組合物包括該等聚合物中之至少三者或至少四者。
10. 如請求項1至2中任一項之薄膜，其中用UV輻射處理該薄膜60至

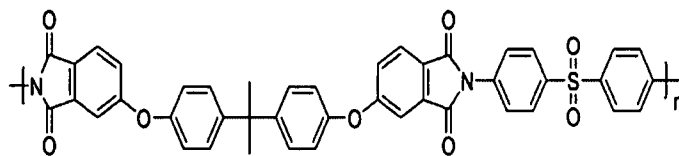
300分鐘或120至300分鐘或120至240分鐘或150至240分鐘。

11. 如請求項1至2中任一項之薄膜，其中該薄膜另外包含共價有機框架(COF)添加劑、碳奈米管(CNT)添加劑、煙霧狀二氧化矽(FS)、二氧化鈦(TiO<sub>2</sub>)或石墨烯。
12. 如請求項1至2中任一項之薄膜，其中該PEI聚合物包含下式之重複單元：



其中x為10至10000之整數。

13. 如請求項1至2中任一項之薄膜，其中該PEI聚合物包含下式之重複單元：



其中n為10至10000之整數。

14. 一種自組分之混合物分離至少一種組分之方法，該方法包含：使組分之混合物在如請求項1至13中任一項之薄膜的第一側接觸，以使得至少第一組分以滯留物形式保留在該第一側，且至少第二組分以滲透物形式穿過該薄膜滲透至第二側。
15. 如請求項14之方法，其中該第一組分為第一氣體或第一液體且該第二組分為第二氣體或第二液體。
16. 如請求項15之方法，其中該第一組分為第一氣體且該第二組分為第二氣體。
17. 如請求項16之方法，其中該第一氣體為烯烴且該第二氣體為烷烴。

18. 如請求項14至17中任一項之方法，其中使該滯留物及/或該滲透物進行純化步驟。
19. 如請求項14至17中任一項之方法，其中在20至65°C範圍內之溫度下將該混合物饋送至該薄膜之壓力為2至8 atm。
20. 一種製備如請求項1至13中任一項之薄膜的方法，其包含：
  - (a)獲得包含固有微孔聚合物(PIM)之第一聚合物及選自由聚醯醯亞胺(PEI)聚合物、聚醯亞胺(PI)聚合物及聚醯醯亞胺-矽氧烷(PEI-Si)聚合物組成之群的第二聚合物的混合物；
  - (b)使該混合物沈積於基板上且乾燥該混合物形成薄膜；及
  - (c)以足以處理該薄膜之量使該薄膜進行紫外輻射。
21. 如請求項20之方法，其中該混合物為液體形式且其中該第一聚合物及該第二聚合物溶解在該混合物內。
22. 如請求項21之方法，其中該溶劑為二氯甲烷。
23. 如請求項20至22中任一項之方法，其中乾燥包含真空乾燥或加熱乾燥或兩者。
24. 如請求項20至22中任一項之方法，其中使該薄膜進行紫外輻射60至300分鐘或120至300分鐘或120至240分鐘或150至240分鐘。

圖式

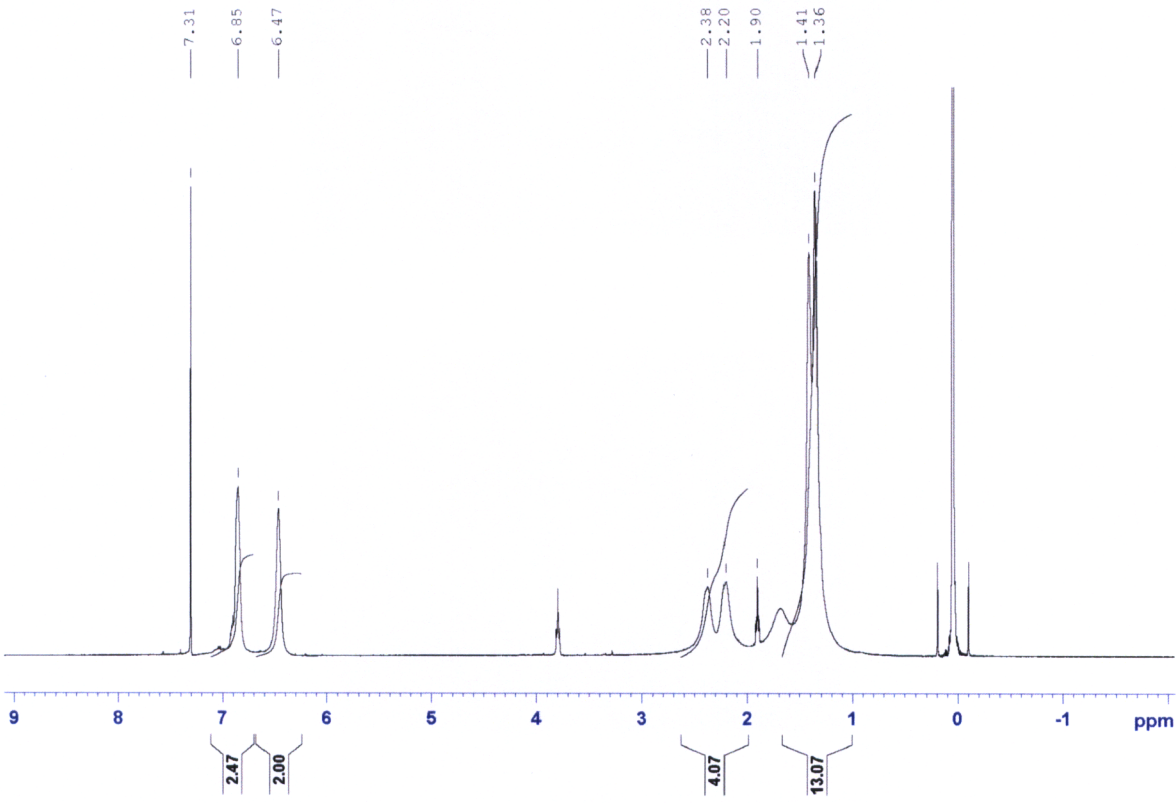


圖1

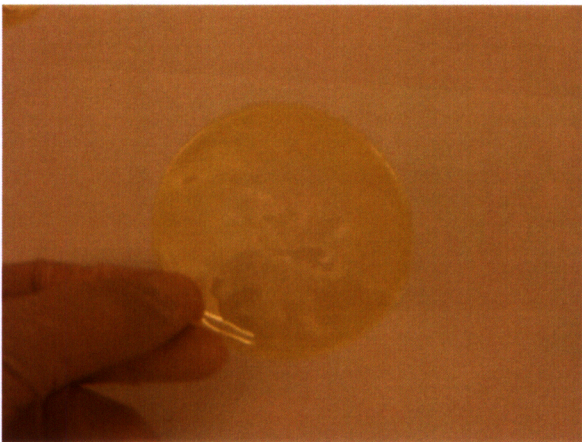


圖2

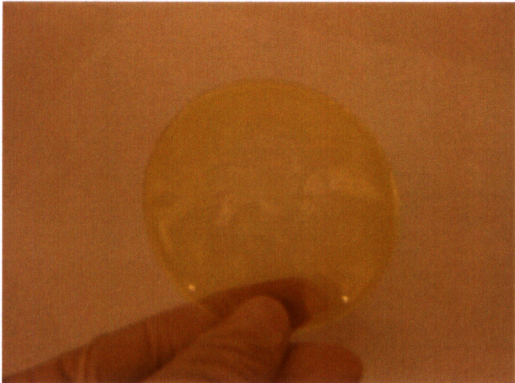


圖3A

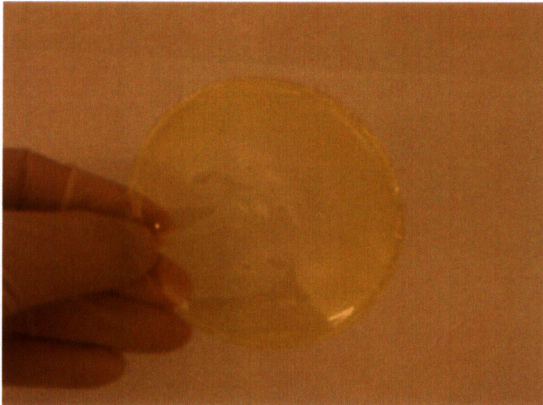


圖3B



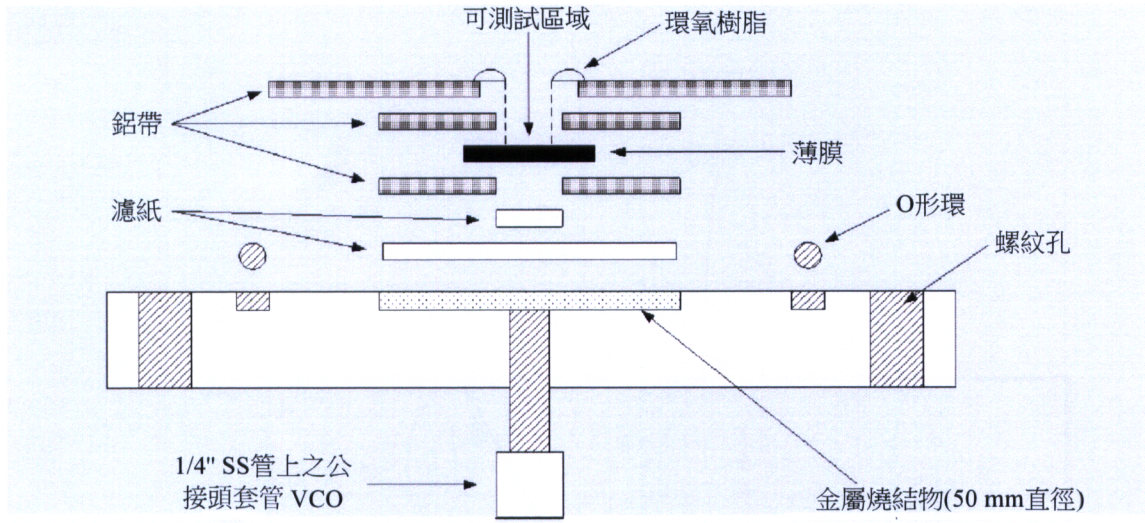


圖4

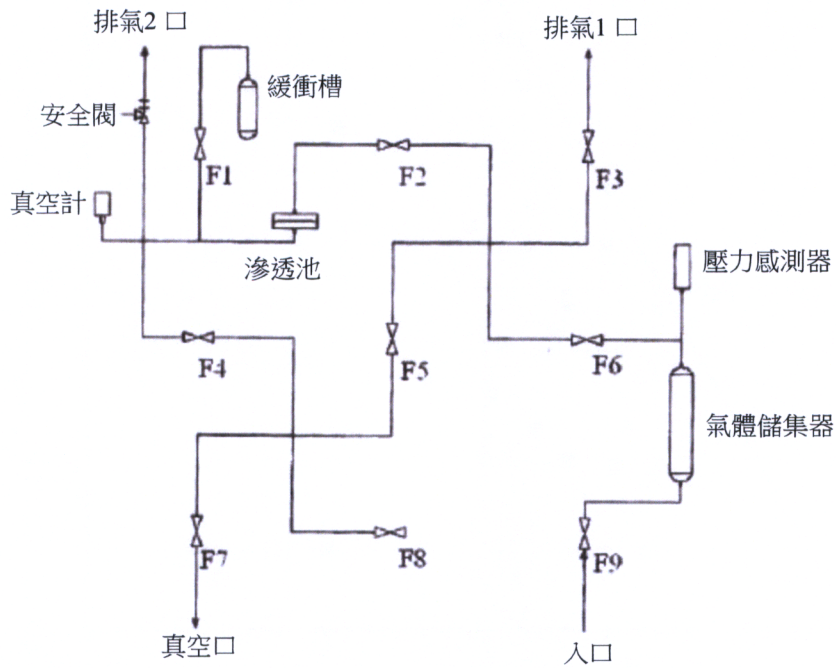


圖5

