



# 聚矽-接枝-聚乙二醇二甲基丙烯酸酯薄膜之鑑定 與二氧化碳分離效能

黃書賢<sup>1</sup> 葉秀賢<sup>2</sup> 李魁然<sup>3</sup> 賴君義<sup>3</sup>

1. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系(所)副教授
2. 國立宜蘭大學化學工程與材料工程學系(所)研究生
3. 中原大學化學工程學系(所)教授

## 摘要

本研究利用紫外光誘導接枝聚合法，將聚乙二醇二甲基丙烯酸酯接枝於聚矽高分子中，製備聚矽-接枝-聚乙二醇二甲基丙烯酸酯薄膜，應用於二氧化碳分離程序。研究中亦利用熱重分析儀與熱示差掃描卡量計檢測薄膜之熱性質，以萬能拉力機量測薄膜的機械性質，使用傅立葉轉換紅外線光譜儀鑑定薄膜化學結構。由實驗結果可知，於聚矽薄膜中，導入醚基團，使薄膜的熱性質與機械性質下降，但可同時提升二氧化碳透過係數與二氧化碳/氮氣選擇比。

**關鍵詞：**聚矽、薄膜、紫外光誘導接枝聚合、氣體分離

\*通訊作者 E-mail : [huangsh@niu.edu.tw](mailto:huangsh@niu.edu.tw)



# Characterization and Carbon Dioxide Separation Performance of Polysulfone-g-Poly(ethylene glycol) Dimethacrylate Membrane

Shu-Hsien Huang<sup>1</sup>, Hsiu-Hsien Yeh<sup>2</sup>, Kueir-Rarn Lee<sup>3</sup>, Juin-Yih Lai<sup>3</sup>

1. Associate Professor, Department of Chemical and Materials Engineering, National Ilan University.
2. Graduate Student, Department of Chemical and Materials Engineering, National Ilan University.
3. Professor, Department of Chemical Engineering, Chung Yuan University.

## ABSTRACT

In this study, poly(ethylene glycol) dimethacrylate (PEGDMA) was grafted into polysulfone (PSf) to prepare the PSf-g-PEGDMA membranes by UV-induced graft polymerization. These membranes were applied to carbon dioxide separation process. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to analyze the thermal properties of membranes. Instron was used to measure the mechanical properties of membranes. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to characterize the chemical structures of membranes. From the results of experiments, incorporating ether groups into PSf membrane decreased its thermal and mechanical properties, however, improved the CO<sub>2</sub> permeability coefficient and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity simultaneously.

**Keywords:** Polysulfone, Membrane, UV-Induced Graft Polymerization, Gas Separation

\*Corresponding author E-mail: [huangsh@niu.edu.tw](mailto:huangsh@niu.edu.tw)

## 一、前言

薄膜分離是一門高科技的工業技術，其具有設備佔有空間小、操作簡便、維護容易、最有效的能源使用率、模組化設計、建構容易，可以與傳統分離設備結合與擴充等優勢。近幾十年來，新的薄膜製程與技術如氣體分離、滲透蒸發、膜蒸餾、控制釋放膜、膜生物反應器、太陽能、燃料電池、生物膜等不斷地獲得開發與研究。尤其在分離技術上，薄膜分離有逐漸取代傳統分離技術的趨勢，儘管在成本、透過率、選擇性、化學安定性、生物適應性、轉化效率、機械強度、使用期限及濃度極化等問題上仍有待克服與提升，直至今日，薄膜在工業市場上的應用性與需求量逐年上升的事實仍是不容忽視的 (Atkinson, 2002)。

薄膜分離氣體是利用不同氣體於高分子之溶解度或擴散速率的差距達到分離效果。一般而言，高分子薄膜應用於滲透蒸發與氣體分離程序，其透過率與選擇比之間常存在一相互消長的關係，例如當增加高分子薄膜的透過率，常會降低其選擇比。現今許多學者已投入相當大的心力在滲透蒸發與氣體分離薄膜之研究，以高透過率與高選擇比為其努力的目標。目前所專注的研究方向，除了薄膜型態的控制，例如非對稱薄膜的開發 (Billard et al., 1998; Wang et al., 2002) 以及新薄膜材料的合成 (Wang et al., 2000; Fan et al., 2003) 之外，相當多關於薄膜改質之研究報導被發表，常見的薄膜改質方法包括摻合 (Car et al., 2008; Reijerkerk et al., 2010)、添加 (Qiao et al., 2006; Ismail et al., 2008)、電漿改質 (Houston et al., 2002; Hu et al., 2004) 以及接枝 (Ahn et al., 2009; Kwisnek et al., 2011) 等。其中接枝為高分子材料的化性、物性改良方法中最常被應用的，接枝的意義為將高分子主幹與不同單體結合。接枝的產生必先形成自由基 (free radical)，這些自由基一端以游離基狀態捕捉高分子而發生接枝聚合，另一端則與氧氣發生作用而生成過氧化物。一般游離基產生的方法有輻射、紫外光 (UV) 誘導、化學及電漿等接枝法。目前 UV 技術應用於工業界主要包括 UV 塗佈固化、UV 聚合、UV 之光刻技術、UV 催化反應、廢水處理及消毒等。相較於電漿誘導接枝與輻射誘導接枝，UV 接枝聚合法能量較低，在進行薄膜改

質時，對基材的破壞性也較低，而且 UV 設備簡單、價格便宜，故亦普遍應用於薄膜改質上。由於上述種種優點，本研究擬利用 UV 誘導接枝聚合技術，製備氣體分離薄膜。

目前世界各國的能源供應，仍以燃燒煤、石油、天然氣等化石燃料為主要來源，燃燒化石燃料所排放的煙道氣中含有大量二氧化碳，對全球的氣候與生態產生嚴重的衝擊，為達成節能減碳目標，必須發展高效能的燃燒與捕碳技術。薄膜氣體分離程序具有操作、投資成本低、低耗能、所需空間小且易於操作等優勢，是相當值得應用於二氧化碳分離程序的發展。文獻報導指出，含有醚基團的材料對二氧化碳具強親和性，若將這些材料導入高分子薄膜中，預期可對薄膜分離應用於二氧化碳捕獲程序有助益。本研究擬利用 UV 誘導接枝聚合反應，將含有乙烯基與醚基的寡聚物—聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (poly(ethylene glycol) dimethacrylate, PEGDMA)，接枝於光敏感性高分子—聚砜 (polysulfone, PSf) 高分子中，製備 UV 誘導接枝聚合薄膜，應用於二氧化碳/氮氣分離程序。另外，亦利用 FITR 分析、TGA、DSC 與拉力測試等薄膜鑑定實驗，分析薄膜的化學結構、熱性質與機械性質，以強化本研究結果的完整性。

## 二、材料與方法

### 2-1 聚砜薄膜之製備

將 PSf 高分子溶於溶劑甲基吡咯酮 (*N*-methyl-2-pyrrolidinone, NMP) 中，配製成 20 wt% 之鑄膜液，以電磁攪拌器充分攪拌至高分子完全溶解。接著在室溫中靜置一天，去除鑄膜液之氣泡，再以厚度 400  $\mu\text{m}$  之刮刀，將鑄膜液刮鑄於乾淨玻璃板上，置於 70°C 熱風循環烘箱 2 小時，使溶劑揮發，高分子固化成膜。爾後以蒸餾水脫膜，並置於室溫下乾燥，接著置入常溫真空烘箱，真空乾燥至少 8 小時，以除去殘存溶劑。

### 2-2 聚砜-接枝-聚乙二醇二甲基丙烯酸酯薄膜之製備

將 PSf 高分子溶於溶劑 NMP 中，配製成 20 wt% 之鑄膜液，以電磁攪拌器充分攪拌至高分子完全溶解。接著在室溫中靜置一天，去除鑄膜液之氣泡。再以重量比 PSf : PEGDMA = 1 : 0.4，添加 PEGDMA 於 PSf 鑄膜液中，以磁石攪拌器攪拌至 PEGDMA 均勻溶解於鑄膜液中，再置於室溫中除泡。以厚度 400  $\mu\text{m}$  之刮刀，將鑄膜液刮鑄於乾淨玻璃板上，將玻璃板置入已穩定之 UV 燈箱(Riki Instrument Scientifics, UV-500)中，接受 UV 照射 5 分鐘，再置入 70°C 熱風循環烘箱 2 小時，使溶劑揮發，高分子固化成膜。爾後以蒸餾水脫膜，並置於室溫下乾燥，接著置入常溫真空烘箱，真空乾燥至少 8 小時，以除去殘存溶劑。

### 2-3 薄膜鑑定

利用 FTIR (Perkin-Elmer Spectrum one) 分析薄膜的化學結構。利用 TGA (Perkin-Elmer TGA-7) 分析薄膜之熱穩定性，於氮氣環境下，升溫速率為 10°C/min，測試溫度由 50°C 升溫至 850°C，量測高分子薄膜之熱裂解溫度( $T_d$ )。利用 DSC (Perkin-Elmer DSC-7) 量測薄膜之玻璃轉移溫度( $T_g$ )，其升溫速率為 20°C/min，測試溫度由 50°C 升溫至 300°C。利用萬能拉力試驗機(Instron-5544)量測薄膜的機械性質，拉伸速度為 5mm/min。

### 2-4 氣體透過性質之量測

利用 gas permeability analyzer (GPA) (Yanaco GTR-10) 量測薄膜之氣體透過性質。將薄膜剪成直徑 3.5 cm 之圓形待測樣品，操作壓力為 0.1 MPa，操作溫度為 35°C。將薄膜置於 GPA 的 membrane cell 中，利用真空幫浦，將薄膜下游端抽成真空狀態，再由薄膜上游端導入測試氣體，待氣體透過量達穩定後，開啟薄膜下游端氣體閥，蒐集透過薄膜的氣體，待測試時間結束後，關掉氣體蒐集瓶之進氣閥，並將蒐集的氣體導入氣相層析分析儀(Gas Chromatography, GC)，分析透過氣體之體積與組成。氣體透過係數(permeability coefficient)  $P$  與氣體選擇比  $\alpha_{A/B}$  可分別由下列公式計算求得：

$$P = \frac{q \times k \times l}{\Delta p \times A \times t} \quad (1)$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

其中  $q$  為透過薄膜之氣體體積； $k$  為儀器校正因子； $l$  為薄膜厚度； $t$  為測試時間； $\Delta p$  為薄膜上、下游端之壓力差。 $\alpha_{A/B}$  為氣體  $A$  對氣體  $B$  之選擇比； $P_A$  為氣體  $A$  之氣體透過係數； $P_B$  為氣體  $B$  之氣體透過係數。

### 三、結果與討論

#### 3-1 薄膜鑑定

為確認 PEGDMA，經由 UV 誘導接枝聚合反應，確實接枝於 PSf 薄膜中，利用 FTIR 分析 PSf 與 PSf-g-PEGDMA 薄膜的化學結構，結果如 Fig.1 所示。與 PSf 薄膜之圖譜(Fig.1(a)) 比較，於 PSf-g-PEGDMA 薄膜之 FTIR 圖譜(Fig.1(a)) 可觀察到，在波數  $946 \text{ cm}^{-1}$  與  $2871 \text{ cm}^{-1}$  的位置分別有 PEGDMA 之醚基與甲基的特性吸收峰出現，證明 PEGDMA 確實存在於 PSf 薄膜中。另外，在波數  $1043 \text{ cm}^{-1}$  位置可觀察到磺酸鹽基團之吸收峰，以及在波數  $1050 \text{ cm}^{-1}$  到  $1300 \text{ cm}^{-1}$  之間可觀察到高分子懸掛醚類基團的吸收峰，此亦可證明 PEGDMA 藉由 UV 誘導接枝聚合反應，確實接枝於 PSf 高分子主鏈中。

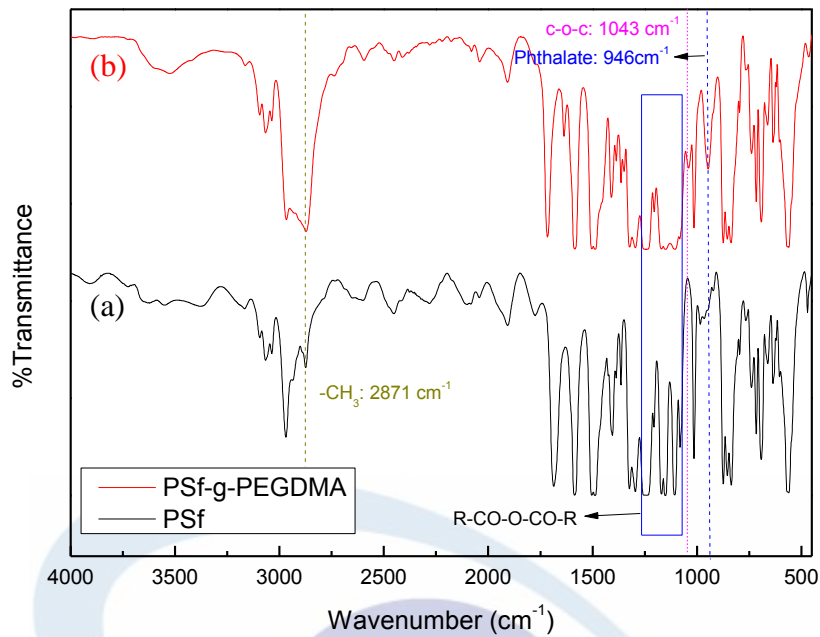


Figure 1. FTIR spectra of (a) PSf and (b) PSf-g-PEGDMA.

藉由熱重損失分析(TGA)實驗鑑定薄膜的熱穩定性，結果如 Fig.2 所示。由 Fig.2 可觀察到，PSf-g-PEGDMA 薄膜的熱重損失曲線介於 PEGDMA 與 PSf 薄膜之間，此證明將較柔軟的 PEGDMA 導入 PSf 薄膜中，使薄膜的熱穩定性降低。另外，PEGDMA 與 PSf 薄膜的曲線皆呈現一段熱重損失，其熱裂解溫度分別為 375°C 與 532°C，而 PSf-g-PEGDMA 薄膜的曲線則呈現兩段熱重損失，其熱裂解溫度分別為 372°C 與 532°C，即分別由 PEGDMA 與 PSf 所貢獻，由此亦再次證明 PEGDMA 確實存在於 PSf 薄膜中。

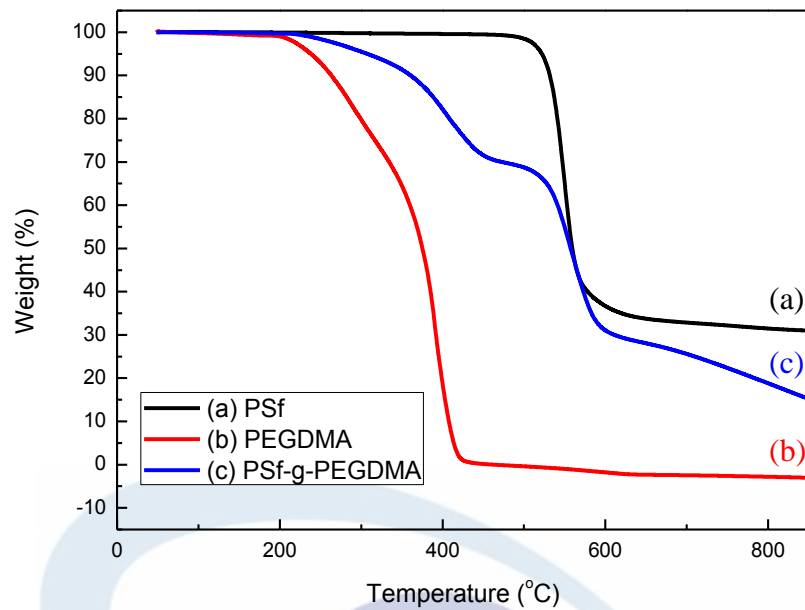


Figure 2. TGA curves of (a) PSf, (b) PEGDMA, and (c) PSf-g-PEGDMA. (Heating rate: 10°C/min, under nitrogen atmosphere)

Fig.3 為 PSf 與 PSf-g-PEGDMA 薄膜的 DSC 曲線。與 PSf 薄膜(Tg: 188°C)比較，PSf-g-PEGDMA 薄膜有較低的玻璃轉移溫度(113°C)。由此可知，利用 UV 誘導接枝聚合反應，將柔軟的 PEGDMA 導入 PSf 薄膜中，使薄膜的僵硬度下降，造成薄膜的玻璃轉移溫度下降。



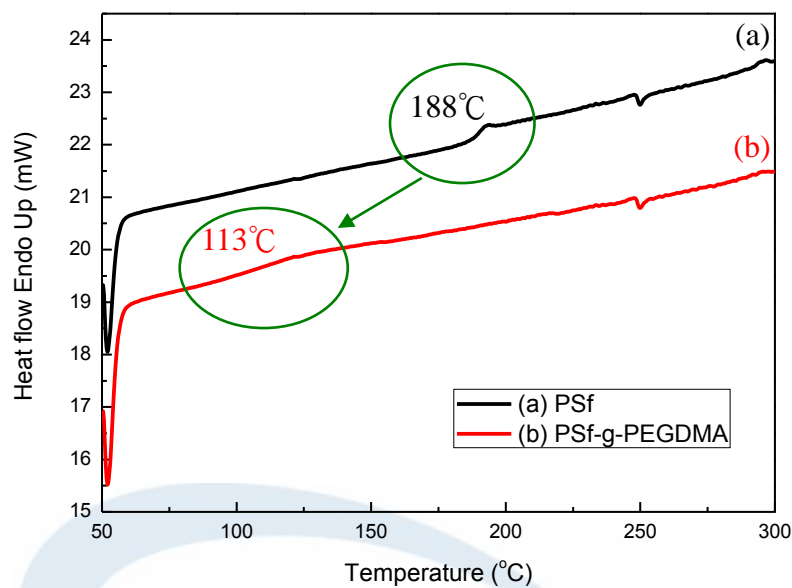


Figure 3. DSC curves of (a) PSf and (b) PSf-g-PEGDMA. (Heating rate: 20°C/min)

利用萬能拉力機進行薄膜拉伸試驗，量測薄膜的機械性質，結果如 Table 1 所示。與 PSf 薄膜比較，PSf-g-PEGDMA 薄膜有較低的楊氏係數(Young's modulus)與抗張強度(tensile strength)，而有較高的伸長率(elongation)。其因乃在 PSf 高分子主鏈接枝柔軟的 PSf-g-PEGDMA，使薄膜的性質由僵硬轉變成柔韌所致。

Table 1. Mechanical properties of PSf and PSf-g-PEGDMA membranes.

Membranes	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
PSf	95.5	47.3	0.7
PSf-g-PEGDMA	5.0	15.7	12.5

### 3-2 二氧化碳分離效能

Table 2 為 PSf 與 PSf-g-PEGDMA 薄膜進行 N<sub>2</sub> 與 CO<sub>2</sub> 氣體透過性質的結果。由氣體透過實驗的結果可知，利用 UV 誘導接枝聚合反應，將柔軟且含醚基的 PEGDMA 導入 PSf 薄膜中，使 N<sub>2</sub> 與 CO<sub>2</sub> 透過係數分別由 0.2 barrer 與 4.3 barrer 上升至 0.3 barrer 與 10.2 barrer，約分別增加 0.5 倍與 1.4 倍，由於 CO<sub>2</sub> 透過係數增加幅度較 N<sub>2</sub> 透過係數來得大，使得 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選擇比亦由 26.7 增加至 36.1，約增加 0.4 倍。造成 N<sub>2</sub> 與 CO<sub>2</sub> 透過係數皆上升的原因，係乃於 PSf 薄膜中導入直鏈型柔軟的 PEGDMA，使薄膜性質變柔韌所致。CO<sub>2</sub> 透過係數增加幅度較 N<sub>2</sub> 透過係數來得大，係乃 PEGDMA 所含的醚基團與二氧化碳具較高的親和性，使 CO<sub>2</sub> 優先透過薄膜所致，因此，CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選擇比得以提升。

Table 2. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance of PSf and PSf-g-PEGDMA membranes at 35°C, 2 atm.

Membranes	P <sub>CO2</sub> (Barrer)	P <sub>N2</sub> (Barrer)	α <sub>CO2/N2</sub>
PSf	4.3	0.2	26.7
PSf-g-PEGDMA	10.2	0.3	36.1

Table 3 顯示本研究 PSf-g-PEGDMA 薄膜與其他文獻紫外光接枝聚合或交聯薄膜的二氧化碳分離效能之比較。與其他文獻紫外光接枝聚合或交聯薄膜相較，雖然 PSf-g-PEGDMA 薄膜具有較低的 CO<sub>2</sub> 透過係數，而 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選擇比則屬中等，仍具可比較性。由此看來，PSf-g-PEGDMA 薄膜應用於二氧化碳分離程序仍具發展潛力。

Table 3. Comparison of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance in this study and in the literature.

Membranes	P <sub>CO2</sub> (Barrer)	P <sub>N2</sub> (Barrer)	α <sub>CO2/N2</sub>	References
PSf-g-PEGDMA	10.2	0.3	36.1	This study
6FDA-TMPD+9wt% BP	21	1.2	17.5	Matsui et al., 1998
PMP+3wt% BAA (UV Cross-linking)	4920	460	10.7	Shao et al., 2008
PMP+3wt% HFBAA (UV Cross-linking)	4320	390	11.1	
PEGDA	53	0.88	61	Kwisnek et al., 2011
PEGDA+2TE	77	1.35	57	
PEGDA+2T	66	1.11	59	
PEGDA+3T	49	0.81	61	
PEGDA+4T	49	0.88	56	
PEGDA+3TI	52	0.94	55	

#### 四、結論

本研究成功地利用 UV 誘導接枝聚合反應，將 PEGDMA 接枝於 PSf 主鏈上，製備 PSf-g-PEGDMA 薄膜，應用於二氧化碳分離程序。由 FTIR 分析結果可知，PEGDMA 確實成功接枝於 PSf 主鏈上。由 TGA 與 DSC 量測結果可知，PSf-g-PEGDMA 薄膜的熱穩定性較 PSf 薄膜低。由拉伸試驗的結果可知，於 PSf 薄膜中接枝 PEGDMA，造成薄膜的楊氏係數與抗張強度皆下降，伸長率增加，即使薄膜的性質由僵硬轉變成柔韌。由氣體透過測試的結果可知，將 PEGDMA 導入 PSf 薄膜中，可同時提升薄膜的 CO<sub>2</sub> 透過係數與 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選擇比。

## 參考文獻

- Atkinson, S., 2002, "US membrane separation technology markets analysed," *Membrane Technology*, Vol. 2002(9), pp. 10-12.
- Ahn, S.H., Seo, J.A., Kim, J.H., Ko, Y., Hong, S.U., 2009, "Synthesis and gas permeation properties of amphiphilic graft copolymer membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 345, pp. 128-133.
- Billard, P., Nguyen, Q.T., Leger, C., Clement, R., 1998, "Diffusion of organic compounds through chemically asymmetric membranes made of semi-interpenetrating polymer networks," *Separation and Purification Technology*, Vol. 14, pp. 221-232.
- Car, A., Stropnik, C., Yave, W., Peinemann, K.-V., 2008, "PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO<sub>2</sub> separation," *Journal of Membrane Science*, Vol. 307, pp. 88-95.
- Fan, S.C., Wang, Y.C., Li, C.L., Lee, K.R., Liaw, D.J., Lai, J.Y., 2003, "Permselectivities of 2,2'-dimethyl-4,4'-bis(aminophenoxy)-biphenyl diphenyl methane-based aromatic polyamide membranes for aqueous alcohol mixtures in pervaporation and evaporation," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, pp. 2688-2697.
- Houston, K.S., Weinkauff, D.H., Stewart, F.F., 2002, "Gas transport characteristics of plasma treated poly(dimethylsiloxane) and polyphosphazene membrane materials," *Journal of Membrane Science*, Vol. 205, pp. 103-112.
- Hu, C.C., Tu, C.Y., Wang, Y.C., Li, C.L., Lee, K.R., Lai, J.Y., 2004, "Effects of plasma treatment on CO<sub>2</sub> plasticization of poly(methyl methacrylate) gas-separation membranes," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, pp. 395-401.
- Ismail, A. F., Rahim, R. A., Rahman, W. A., 2008, "Characterization of polyethersulfone / Matrimid® 5218 miscible blend mixed matrix membranes for O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> gas separation," *Separation and Purification Technology*, Vol. 63, pp. 200-206.
- Kwisnek, L., Heinz, S., Wiggins, J.S., Nazarenko, S., 2011, "Multifunctional thiols as additives in UV-cured PEG-diacrylate membranes for CO<sub>2</sub> separation," *Journal of Membrane Science*, Vol. 369, pp. 429-436.
- Matsui, S., Sato, H., Nakagawa, T., 1998, "Effects of low molecular weight photosensitizer and UV irradiation on gas permeability and selectivity of polyimide membrane," *Journal of Membrane Science*, Vol. 141, pp. 31-43.
- Qiao, X., Chung, T.S., Rajagopalan, R., 2006, "Zeolite filled P84 co-polyimide membranes for dehydration of isopropanol through pervaporation process," *Chemical Engineering Science*, Vol. 61, pp. 6816-6825.

- Reijerkerk, S.R., Knoef, M.H., Nijmeijer, K., Wessling, M., 2010, "Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): Combining their advantages into efficient CO<sub>2</sub> gas separation membranes," *Journal of Membrane Science*, Vol. 352, pp. 126-135.
- Shao, L., Samseth, J., Hägg, M.-B., 2008, "Crosslinking and stabilization of high fractional free volume polymers for gas separation," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 2, pp. 492-501.
- Wang, H., Ugomori, T., Tanaka, K., Kita, H., Okamoto, K., Suma, Y., 2000, "Sorption and pervaporation properties of sulfonyl-containing polyimide membrane to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 38, pp. 2954-2964.
- Wang, Y.C., Li, C.L., Chang, P.F., Fan, S.C., Lee, K.R., Lai, J.Y., 2002, "Separation of water-acetic acid mixture by pervaporation through plasma-treated asymmetric poly(4-methyl-1-pentene) membrane and dip-coated with polyacrylic acid," *Journal of Membrane Science*, Vol. 208, pp. 3-12.

