



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I482805 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100116926

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08J3/20 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

B01D71/64 (2006.01)

(30)優先權：2010/05/13 美國

61/334,258

(71)申請人：氣體產品及化學品股份公司(美國) AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (US)
美國(72)發明人：鄭世鶯 ZHENG, SHIYING (US)；羅賓森 羅得 馬龍 ROBESON, LLOYD
MAHLON (US)；墨菲 米爾頓 凱斯 MURPHY, MILTON KEITH (US)；桂 傑
佛瑞 雷蒙 QUAY, JEFFREY RAYMOND (US)

(74)代理人：陳展俊；林聖富

(56)參考文獻：

US 4517142

US 2007/0209506A1

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：8 共 80 頁

(54)名稱

聚合物、聚合物膜及其生產方法

POLYMERS, POLYMER MEMBRANES AND METHODS OF PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明關於一種用於製備聚合性材料的方法，其包括：提供具有至少一聚合物及至少一造孔原的聚合物基體；及使該至少一造孔原於溫度 $T=1.1 T_g$ 下降解，其中 T_g 為該聚合物基體的玻璃轉移溫度。該降解步驟包括將該聚合物基體曝露於熱降解、化學降解、電氣降解及/或輻射降解，其中該聚合性材料對於氣體具有該聚合物基體的滲透率之至少 1.2 倍的滲透率，及該聚合性材料對於氣體對的選擇性為該聚合物基體的選擇性之至少 0.35 倍。該方法較佳提供就至少一氣體分離對而言超越 Robeson 上限關係曲線(upper bound relationship)的氣體分離膜。本發明也描述新穎的聚合性材料、氣體分離膜及流體組份分離。

A method for preparing a polymeric material includes: providing a polymeric matrix having at least one polymer and at least one porogen; and degrading the at least one porogen at a temperature $T = 1.1 T_g$, where T_g is a glass transition temperature of the polymeric matrix. The degrading step includes exposing the polymeric matrix to thermal degradation, chemical degradation, electrical degradation and/or radiation degradation, wherein the polymeric material has a permeability at least 1.2 times a permeability of the polymeric matrix for a gas, and a selectivity of the polymeric material is at least 0.35 times a selectivity of the polymeric matrix for a gas pair. The method preferably provides gas separation membranes that exceed Robeson's upper bound relationship for at least one gas separation pair. Novel polymeric materials, gas separation membranes and fluid component separation methods are also described.

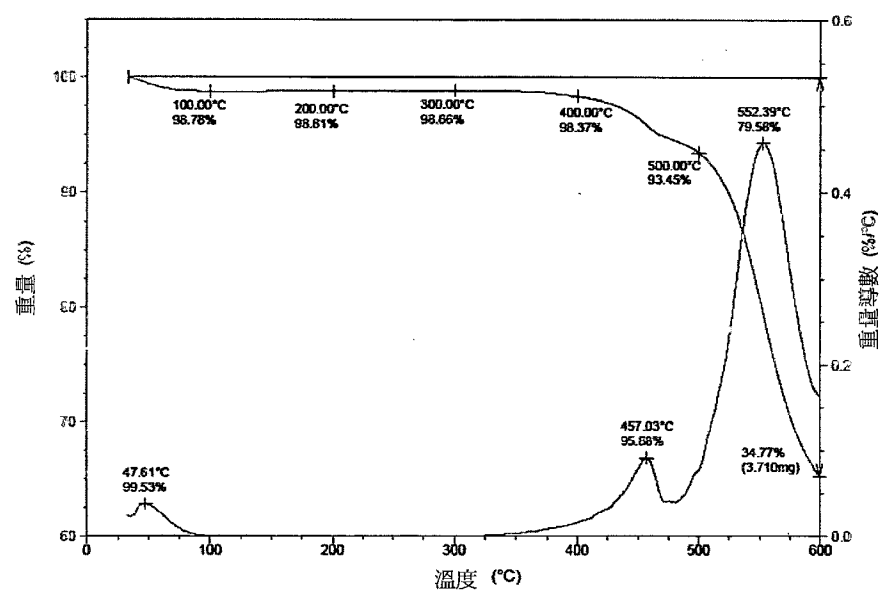


圖6

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100116926

C08J 3/20 (2006.01)

※申請日：100.5.13

※IPC 分類：

C08J 5/18 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

B01D 71/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚合物、聚合物膜及其生產方法

Polymers, Polymer Membranes and Methods of Producing the Same

二、中文發明摘要：

本發明關於一種用於製備聚合性材料的方法，其包括：提供具有至少一聚合物及至少一造孔原的聚合物基體；及使該至少一造孔原於溫度 $T = 1.1 T_g$ 下降解，其中 T_g 為該聚合物基體的玻璃轉移溫度。該降解步驟包括將該聚合物基體曝露於熱降解、化學降解、電氣降解及/或輻射降解，其中該聚合性材料對於氣體具有該聚合物基體的滲透率之至少 1.2 倍的滲透率，及該聚合性材料對於氣體對的選擇性為該聚合物基體的選擇性之至少 0.35 倍。該方法較佳提供就至少一氣體分離對而言超越 Robeson 上限關係曲線(upper bound relationship)的氣體分離膜。本發明也描述新穎的聚合性材料、氣體分離膜及流體組份分離。

三、英文發明摘要：

A method for preparing a polymeric material includes: providing a polymeric matrix having at least one polymer and at least one porogen; and degrading the at least one porogen at a temperature $T = 1.1 T_g$, where T_g is a glass transition temperature of the polymeric matrix. The degrading step includes exposing the polymeric matrix to thermal degradation, chemical degradation, electrical degradation and/or radiation degradation, wherein the polymeric material has a permeability at least 1.2 times a permeability of the polymeric matrix for a gas, and a selectivity of the polymeric material is at least 0.35 times a selectivity of the polymeric matrix for a gas pair. The method preferably provides gas separation membranes that exceed Robeson's upper bound relationship for at least one gas separation pair. Novel polymeric materials, gas separation membranes and fluid component separation methods are also described.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 6 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

【無】

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

【無】

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於利用聚合物膜分離多組份流體混合物例如，舉例來說，空氣，的方法。更具體的說，本發明關於提高自由體積及降低孔徑分佈，因此相對於先前技藝方法典型能達成的性質顯現有利的滲透率/選擇性性質之聚合物膜的製備方法。

【先前技術】

聚合物膜已經被用於多種不同分離，包括氣體分離及液體分離。建基於膜的氣體分離變成已被接受的分離操作，例如低溫蒸餾，及吸附方法的重要替代方案。如同在其他分離操作中一樣，建基於膜的氣體分離為不需要饋入氣體混合物的高能成本相變化之壓力驅動方法。再者，建基於膜的氣體分離單元的機械簡化及小範圍在組立及操作時提供相當大的彈性。

這樣的優點導致建基於膜的氣體分離廣大範圍的應用。這些分離包括氣體對(亦即，至少二待分離的氣體之混合物)： O_2/N_2 、 H_2/N_2 、 H_2/CH_4 、 CO_2/CH_4 、 H_2O /空氣、 He /空氣、 He/N_2 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 He/CO_2 、 H_2/CO_2 、 H_2S /天然氣及 H_2O /天然氣。隨著關於 CO_2 分離、收集及隔離的能量及環境相關議題越來越高的成本，氣體膜分離提供給現代及新興產業相當大的希望。有一個新興環境應用可能涉及煙道氣的膜 CO_2/N_2 分離以能做 CO_2 收集及隔離。

關於氣體分離應用的膜材料選擇係建基於特定物理及化學性質，因為這些材料應該以先進方式量身訂作以分離特定氣體混合物。商業氣體分離模式一般運用呈不對稱無孔膜的有機聚合物。該等聚合物膜材料典型用於饋入氣體混合物與該膜上游側接觸的方法，造成該膜下游側的滲透混合物，該滲透混合物含有比原始饋入氣體混合物的組成更高莫耳比例的組成之其一。保持上游側與下游側之間的壓差提供供滲透用的驅動力。該下游側可保持於真空狀態，或於任何低於上游壓力的壓力。

該膜效能的特徵為滲透率及選擇性。滲透率(P)為任何氣體組份滲透穿過該膜的速率。氣體混合物的分離係藉由允許一組份以超越另一組份的滲透速率更快的滲透速率(亦即，較高滲透率)的膜材料達成。在使一組份變得比該滲透流中的另一組份更濃時之膜的效能可表示成所謂選擇性的量。選擇性(S)可被界定為該等氣體組份越過該膜的滲透性比例。該選擇性為於高回收率下達成高產物純度的關鍵參數。膜的滲透率及選擇性為該膜材料本身的材料性質，及因此這些性質理想上隨饋料壓力、流速及其他加工條件保持不變。然而，滲透率及選擇性二者均與溫度有關。吾人所欲為開發出帶有對想要組份的高選擇性(效率)，同時保持對想要組份的高滲透率(生產力)之膜材料。

典型上，當與多孔性材料相比時，由於其低自由體積，以致於聚合物膜顯示高選擇性及低滲透率(處理量)。聚合物自由體積，沒被該聚合物的電子雲佔據的體積部

分，在低分子量物種及氣體的輸送性質中扮演重要的角色。

非晶形聚合物係處於高於其玻璃轉移溫度(T_g)的橡膠態。能呈現較高的自由體積得歸因於高移動聚合物鏈之間的瞬間空隙。當溫度降低至低於其 T_g 時，該聚合物係處於玻璃態，並且表現的像剛性玻璃：該部分的自由體積減小，造成該聚合物骨幹的大規模共同運動之空間不足。

玻璃態聚合物與橡膠狀聚合物的不同之處在於聚合物鏈的片斷運動速率。呈玻璃態的聚合物沒有能允許像橡膠狀聚合物的液狀本質及越過大於 0.5 nm 距離的範圍迅速調整片斷結構的能力之快速分子運動。玻璃態聚合物由於糾纏的分子鏈而處於不平衡態，該等糾纏的分子鏈帶有呈凍結構形的固定不動分子骨幹。一般而言，玻璃態聚合物提供供氣體擴散用的選擇性環境並且乃為氣體分離應用所偏好。剛性玻璃態聚合物較佳為帶有剛性聚合物鏈骨幹的聚合物，該等剛性聚合物鏈骨幹具有有限的分子內旋轉運動，而且該剛性玻璃態聚合物經常具有超過 100°C 的高玻璃轉移溫度之特徵。

由於高氣體選擇性及良好機械性質，所以幾乎所有工業氣體分離膜方法均利用玻璃態聚合物。在玻璃態聚合物當中，滲透性更好的物種中為具有低分子直徑及分子尺寸的差異引起的低選擇性者。玻璃態的特徵為較小比例的自由體積。較大量的自由體積(至多 20%)可藉由迅速冷卻或藉由一些帶有剛性分子結構的聚合物中之溶劑的迅速移除予以“凍結”。當分子移動性無法鬆弛以填充隨著溫度降低

產生的空隙空間時自由體積將會被鎖在分子中。咸認為過大的自由體積為不平衡狀態，在動力學上由於低於玻璃轉移溫度的聚合物鏈運動限制將達到平衡狀況而能防止。因為其空隙有助於氣體或液體穿過該材料輸送而使用中等至高自由體積的玻璃態聚合物(例如，聚醯亞胺類、聚苯醚類、聚(三甲基矽烷基丙炔)，等等)製造膜類。

除了自由體積的總量以外，聚合物性質也受到微孔分佈影響，特別是當該等自由體積構成部分互連的時候。聚合物膜一般進行介於滲透率與選擇性之間的折衷限制：當選擇性提高時，滲透率降低，而且反之亦然。Robeson 於幾個參考資料(L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* 62, 195 (1991); B. D. Freeman, *Macromolecules* 32, 375 (1999); L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* 320, 375 (2008))顯示關於小氣態分子(例如， O_2 、 N_2 、 CO_2 及 CH_4)選擇性/滲透率圖中有最高限度或“上限”。為了達成較高選擇性/滲透率組合，可能需要不遵守那些簡單規則的材料。

最近的刊物提及經熱重排以促進主鏈雜環族結構不存在於前驅物聚合物中的聚合物系統能超越該上限(Park 等人, *Science* 318, 254 (2007))。其中曾提及該經熱重排的聚合物中的孔徑分佈比該前驅物聚合物中窄非常多，而引起像是滲透率/選擇性性質的分子篩分離。提高自由體積導致提高的滲透率，而且降低聚合物中的孔徑分佈導致提高的選擇性。非常需要的是同時達成二者的方法。

頃已提及聚合物系統中的空隙的產生。方法包括選擇

性分解嵌段共聚物的熱不安定嵌段，或聚合物摻合物的熱不安定性組份，或聚合期間的外加造孔原。然而，所有這些方法均產生多孔性聚合物但是孔徑遠高於氣體分離所需的尺寸。產生分子規模尺寸的造孔原很不容易見到。

已經有記載不安定側基的分解能提高聚合物的自由體積。Zhou 等人 (Chem. Lett. 2002, 534) 及 Islam 等人 (H, Mem. Sci. 2005, 261, 17) 記載聚醯亞胺的磺酸側基的熱分解將提高該聚合物膜的自由體積。磺酸的分解引起微空隙並且導致提高的自由體積。提高的自由體積增進氣體滲透率。該熱分解係於比該等聚合物的玻璃轉移溫度更高的溫度下進行，造成該等聚合物鏈的鬆弛及所創造的一些微空隙的崩塌。

儘管有前述的發展，但是膜分離技藝仍然需要其他改良之處。

因此，在設計供氣體分離用的聚合物膜時，吾人所欲為藉由提供具有比利用聚合物的溶液流延 (solution casting) 或熔態加工 (melt processing) 典型能達成者更窄的分佈之孔徑以提高自由體積。

因此吾人所欲為提供帶有提高的自由體積的聚合物。

另外吾人所欲為提供用於製造帶有提高自由體積的聚合物的方法。

又另外吾人所欲為提供由帶有提高自由體積的聚合物所製造的氣體分離膜。

又另外吾人所欲為提供由帶有提高自由體積的聚合

物所製造的氣體分離膜之製造方法。

在此以引用的方式將文中引用的所有參考資料的全文併入本文。

【發明內容】

因此，本發明的第一個觀點包含一種製備聚合性材料的方法，該方法包含：

提供包含至少一聚合物及至少一造孔原的聚合物基體；及

使該至少一造孔原於低於或等於 $1.1 T_g$ 的溫度 T 下降解，其中 T_g 為該聚合物基體的玻璃轉移溫度，該降解步驟包含將該聚合物基體曝露於至少一選自由熱降解、化學降解、電氣降解及輻射降解所組成的群組之處理，

其中該聚合性材料對於氣體具有該聚合物基體的滲透率之至少 1.2 倍的滲透率，及該聚合性材料對於氣體對的選擇性為該聚合物基體的選擇性之至少 0.35 倍。

本發明的第二個觀點包含一種製備聚合性材料的方法，該方法包含：

提供包含至少一聚合物及至少一造孔原的聚合物基體；及

使該至少一造孔原於低於或等於 $1.1 T_g$ 的溫度 T 下降解，其中 T_g 為該聚合物基體的玻璃轉移溫度，該降解步驟包含將該聚合物基體曝露於至少一選自由熱降解、化學降解、電氣降解及輻射降解所組成的群組之處理，

其中該聚合性材料為氣體分離膜，對於至少一氣體分離對該氣體分離膜超越 Robeson 上限關係曲線，該至少一氣體分離對係選自由 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 及 He/CO_2 所組成的群組。

本發明的第三個觀點包含一種由本發明之方法製備的聚合性材料，其中該聚合性材料適於作為氣體分離膜。

本發明的第四個觀點包含一種氣體分離膜，其包含本發明的聚合性材料。

本發明的第五個觀點包含一種用於分離流體的組份之方法，該方法包含：

提供包含本發明的聚合性材料作為分離膜的分離裝置；

將饋料流體饋至該分離裝置，其中該饋料流體包含第一流體及至少一第二流體的混合物；及

從該分離裝置收集產物，其中該產物含有比該饋料流體更高純度的第一流體。

【實施方式】

由於具有前述所欲特性之一或更多者的聚合物可藉由包含將不安定基團或可混溶的添加物併入高玻璃轉移溫度剛性聚合物基體，隨後藉由降解步驟在該聚合物混合物的玻璃轉移溫度以下除去這些基團或添加物之方法提供的這個發現大大地鼓舞了本發明。該降解步驟造成該基體中

的空隙(分子規模自由體積)及不平衡的孔徑分佈。該措辭“不平衡的孔徑分佈”表示該分佈變得不穩定並且當溫度提高至高於該聚合物的玻璃轉移溫度時達到平衡。

在此獨創性方法中，至少一不安定基團係化學鍵結於該聚合物主鏈或與其離子締合，及/或至少一混溶性添加物係添加於該聚合物基體。在空隙形成步驟中運用熱、化學、電氣及/或輻射方法將該等不安定基團及/或混溶性添加物降解或除去以形成分子規模空隙(或細孔)。該等形成細孔的不安定基團及添加物在本文中統稱為造孔原。

在較佳具體實施例中，在聚合性基材上進行該空隙形成步驟，該聚合性基材為一膜。其後將所得的膜(例如，中空纖維或平片)裝配於用於氣體分離應用的適當模組中。

提供顯現等於或高於上限(亦即，上述 Robeson 2008 中界定的上限之至少一者)的效能的改良氣體分離膜要求該等膜的玻璃態聚合物能顯現一孔徑分佈，該孔徑分佈相對於藉由一般膜製造技術以溶液加工該等玻璃態聚合物典型能達到的孔徑分佈是窄的。由 Park 等人，Science 318, 254 (2007)，教導的熱重排方法證實能達成比原始膜更窄的孔徑分佈，所以可達成效能改善，該等效能改善接近分子篩分離之類的分離特性。Park 等人咸相信該熱重排過程，並非揮發性氣體 CO_2 的移除，導致比該原始膜更窄的孔徑分佈。吾人所欲為提高膜的滲透率以及達成高選擇性。提高玻璃態聚合物的自由體積導致較高的滲透率。專利或公開文獻中並未將不平衡的孔徑分佈認定為達成改善選擇性的

方法。

此獨創性方法藉由對玻璃態聚合物膜進行熱、化學、電氣或輻射曝露以移除不安定基團或混溶性添加物以創造自由體積而提供該膜的提高滲透率及選擇性。在特定具體實施例中，對於指定氣體由本發明的方法處理過之聚合性材料的滲透率為沒處理過之聚合性材料的滲透率的至少 1.2 或 5 或 50 或 100 倍，而且對於包括該指定氣體的氣體對該處理過的聚合性材料之選擇性為該沒處理過的聚合性材料之選擇性的至少 0.35 或 0.5 或 0.75 倍。

於低於、在於或稍高於該聚合物的玻璃轉移溫度在一時間範圍內進行此方法以致於所得的孔徑分佈之平衡再分佈不會發生而且所創造的空隙不會見到崩塌。該方法能形成及保持較高自由體積及不平衡的孔徑分佈二者以同時使滲透率及選擇性最適化。

可用於本發明的玻璃態聚合物包括但不限於聚砜類；聚(苯乙烯)類，其包括含苯乙烯的共聚物，例如丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物及苯乙烯-乙烯基苄基鹵共聚物；聚碳酸酯類；纖維素聚合物，例如纖維素醋酸酯-丁酸酯、纖維素丙酸酯、乙基纖維素、甲基纖維素、硝基纖維素，等等；聚醯胺類及聚醯亞胺類，其包括芳基聚醯胺類及芳基聚醯亞胺類；聚醯胺醯亞胺類；聚醚類；聚醚醯亞胺類；聚醚酮類；聚醚砜類；聚(芳氧)類，例如聚(苯氧)及聚(氧化二甲苯)；聚(酯醯胺-二異氰酸酯)；聚胺酯類；聚酯類(其包括聚芳基化合物)，例如聚對苯二甲酸

乙二酯、聚(甲基丙烯酸烷酯)類、聚(丙烯酸酯)類、聚(對苯二甲酸苯二酯)，等等；聚吡咯酮類；多硫化物類；來自具有上述之外的 α -烯烴不飽和的單體之聚合物，例如聚(乙烯)、聚(丙烯)、聚(丁烯-1)、聚(4-甲基戊烯-1)、聚乙烯化合物類，例如，聚(氯乙烯)、聚(氟乙烯)、聚(偏氯乙烯)、聚(偏氟乙烯)、聚(乙烯醇)、聚(乙烯酯)類，例如聚(醋酸乙烯酯)及聚(丙酸乙烯酯)、聚(乙烯基吡啶)類、聚(乙烯基吡咯酮)類、聚(乙烯基醚)類、聚(乙烯基酮)類、聚(乙烯基醛)類，例如聚(乙烯基甲醛)及聚(乙烯基丁醛)、聚(乙烯基醯胺)類、聚(乙烯基胺)類、聚(乙烯基胺基甲酸酯)類、聚(乙烯基脲)類、聚(磷酸乙烯酯)類及聚(硫酸乙烯酯)類；聚丙烯化合物類；聚(聚苯并苯并咪唑)；聚醯肼類；聚噁二唑類；聚三唑類；聚(苯并噁唑)類；聚(苯并噻唑)類；聚(苯并咪唑)；聚碳二醯亞胺類；聚(苯基喹噁啉)、聚(醯胺-醯亞胺)類、聚(噁二唑-醯亞胺)類、聚磷氮基化合物類及聚膈嗪類；聚胺酯類、聚脲類、聚(三烷基矽烷基乙炔)類及其摻合物。提供經取代的聚合物的典型取代基包括鹵素，例如氟、氯及溴；羥基類；低級烷基類；低級烷氧基類；單環狀芳基；及低級醯基類等。

本發明的玻璃態聚合物可藉由，例如，乙烯基化合物的自由基、陽離子或陰離子聚合；環狀化合物的開環聚合；開環交互置換聚合；或縮合聚合製備。縮合聚合包括但不限於偶合反應，例如經 Pd 催化的 Suzuki 偶合、Stille 偶合或 Heck 偶合或 Ni 誘變 Yamamoto 偶合；二(醯基氯)與二胺

類或二酸與二胺合成聚醯胺的縮合反應、二(醯基氯)與二醇類或二酚類合成聚酯的縮合反應、二胺與二酸酐合成聚醯亞胺的縮合反應及其他縮合方法，例如 Wittig 反應，或 Horner-Emmons 反應，或 Knoevenagel 反應。該玻璃態聚合物也可藉由二異氰酸酯類與二醇或多元醇的聚合作用製造聚胺基甲酸酯，或二異氰酸酯類與二胺或聚胺的聚合作用製造聚脲而合成。較佳地，藉由縮合聚合作用製備聚合物。

可用於本發明的玻璃態聚合物包括均聚物、無規及嵌段共聚物；線性及分支聚合物。分支聚合物包括接枝聚合物、星狀聚合物、樹枝狀聚合物及超分支聚合物。本發明也可使用聚合物摻合物。

適用於本發明的膜之較佳聚合物包括聚醯亞胺類、聚醚醯亞胺類、聚醚砜類、聚砜類、聚苯并咪唑類、聚苯并苯并咪唑類、聚(芳基醚酮)類、聚(芳基醚)類、芳族聚芳基化合物、芳族聚碳酸酯類、聚(苯并噁唑)類、聚(醯胺-醯亞胺)類、聚(噁二唑-醯亞胺)類、聚(醚醯亞胺)類、聚(芳基硫化物)、聚苯并噻唑類、聚吡咯酮類、聚噁二唑類、聚三唑類、聚酯醯亞胺類、聚(苯基喹噁啉)、聚(苯撐)類及其共聚物和摻合物。適用於本發明的膜材料中之更佳聚合物包括聚醯亞胺類、聚醯胺類、聚醚醯亞胺類及聚砜類。特定具體實施例不含聚醯亞胺，而其他特定具體實施例包含該造孔原不是羧酸或磺酸的聚醯亞胺類。在又其他的具體實施例中，該造孔原為羧酸而且該膜包含聚醯亞胺。

該聚合物的選擇取決於用以除去該等不安定基或添

加物的方法。至於實例，芳族聚碳酸酯類及聚芳基化合物比許多其他聚合物更無法用於熱方法而且可能不適用於水解去除而是可能被認為適用於輻射方法。較佳具體實施例包含含不安定側基的玻璃態聚合物，該等不安定側基被熱、化學、電氣或輻射曝露降解而產生能從該玻璃態聚合物擴散出來的產物。因為只有不安定側基降解，聚合物骨幹結構沒改變，由此保持膜的機械性質。

另一較佳具體實施例包含含不安定基團作為聚合物主鏈的玻璃態聚合物，並且藉由熱、化學、電氣或輻射曝露移除不安定基團而不會改變該聚合物骨幹。不安定基團的降解產生能從該玻璃態聚合物擴散出來的產物。該二較佳具體實施例的玻璃態聚合物分別藉由下列構造 I 或 II 來表示：

— 聚合物骨幹 —



— 聚合物骨幹 — LG — (II)

其中：

LG 為不安定基團，其被熱、化學、電氣或輻射曝露降解而產生能從該玻璃態聚合物擴散出來的產物；及

L 為介於 LG 與聚合物骨幹之間的直接鍵或具有 1 至

40 個碳原子的碳連結基團或具有 0 至 40 個碳原子的非碳連結基團。當 L 為連結基團時，其包括烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基；L 也可含有 O、N、S、F、Cl、Br 及 Si 原子之至少一者。

適合的不安定基團包括，但不限於，脂族烴基(例如第三丁基及乙烯基)，其包括經鹵化的脂族烴基及環狀脂族基團；酯基及硫酯基，其包括脂族及芳族酯基及硫酯基；脂族醚基，例如環氧丙烷、聚(環氧乙烷)寡聚物、聚(環氧丙烷)寡聚物，及硫醚基；Diels-Alder 加成物；脂族碳酸酯基；鹵素基團；脂族及芳族磺酸酯；脂族及芳族膦酸酯類；二硫化物基團；偶氮基團；封阻異氰酸酯基；羧酸酯；有機鎘，其包括鎘、銻、季銨；N-烷基化雜芳基；及硫代硫酸酯基；及前述二或更多者的混合物。

下列基團所示的是 LG 的非限定實例：

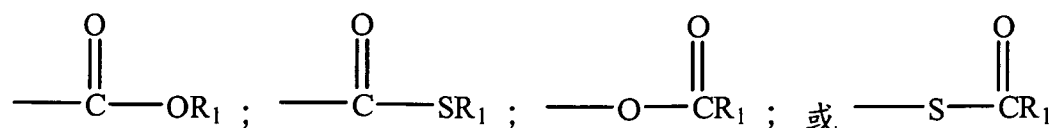
a) 基團 I：脂族烴基



其中 R 為具有 1 至 20 個碳原子之分支或未分支，經取代或未經取代的烷基、具有 2 至 20 個碳原子的烯基或炔基、具有 3 至 20 個碳原子的環烷基。實例包括但不限於環戊基、環己基及 4-甲基環己基、甲基、乙基、正丙基、異丙基、第三丁基、己基、甲氧基甲基、苯甲基、新戊基、十二基及乙烯基。在特定具體實施例中，R 也可含有 O、Si、N、F、Cl 及 Br 原子之至少一者。較佳地，R 為具有 1 至 12

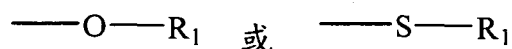
個碳原子之經取代或未經取代，分支或未分支的烷基，及最佳地，R 為第三丁基。

b) 基團 II：酯及硫酯基



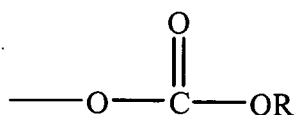
其中 R₁ 為具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 2 至 20 個碳原子的烯基或炔基、具有 3 至 20 個碳原子的環烷基、具有 6 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的芳基(例如苯基、萘基、蒽基、對-甲氧基苯基、二甲苯基及烷氧羰基苯基)、鹵基(例如氯或溴)、具有 5 至 8 個碳原子之經取代或未經取代的環烷基(例如環戊基、環己基及 4-甲基環己基)或具有 5 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的雜環族基團，其環中包包括至少一氮、硫或氧原子(例如吡啶基、四氫呋喃甲基及四氫吡喃基)。R₁ 也可含有 O、Si、N、F、Cl 或 Br 原子。較佳地，R₁ 為經取代或未經取代的甲基、乙基、異丙基或第三丁基。

c) 基團 III：醚或硫醚基



其中 R₁ 係如上文所界定。較佳地，R₁ 為經取代或未經取代的甲基、乙基、異丙基、第三丁基、環氧乙烷、環氧丙烷、聚(環氧乙烷)寡聚物或聚(環氧丙烷)寡聚物。

d) 基團 IV：碳酸酯基



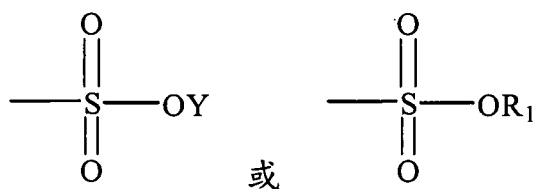
其中 R 係如上文所界定。

e) 基團 V：鹵素基團



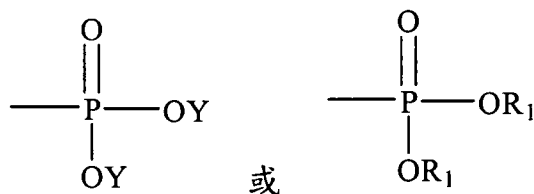
其中 X 為 F、Cl、Br 或 I 原子。

f) 基團 VI：磺酸酯基



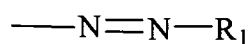
其中 Y 為氫、銨離子或金屬離子(像是，例如，鈉、鉀、鎂、鈣、銻、鋇、鋅或鋰離子)。較佳地，Y 為氫、鈉離子或鉀離子。R₁ 係如上文所界定。

g) 基團 VII：磷酸酯基

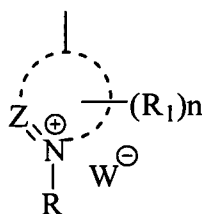


其中 Y 及 R₁ 係如上文所界定。

h) 基團 VIII：偶氮基團



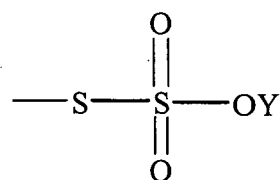
—



W 為陰離子。適合的陰離子包括但不限於鹵離子、羧酸根類、硫酸根類、硼酸根類及磺酸根類。代表性陰離子包括，但不限於，氯離子、溴離子、氟離子、醋酸根、四氟硼酸根、甲酸根、硫酸根、對-甲苯磺酸根及其他熟悉此技藝者顯而易見者。較佳陰離子為鹵離子及羧酸根類。更佳地，W 為醋酸根或氯離子。

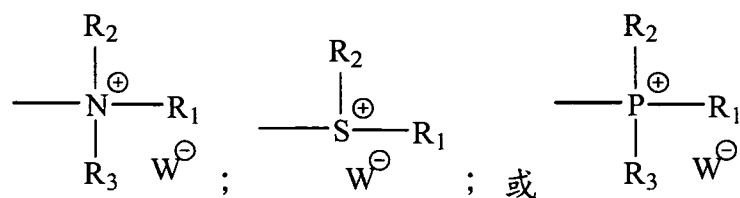
n 為 0 至 6 的整數，而且較佳為 0 或 1。最佳地，n 為 0。

1) 基團 XII：硫代硫酸酯基



其中 Y 係如以上基團 VI 所界定。

m) 基團 XIII：有機鎢基團



其中 R₁、R₂ 及 R₃ 係如以上 R₁ 所界定。R₁、R₂ 及 R₃ 獨立地為相同或不同。R₁、R₂ 及 R₃ 之任二者可合在一起以形成含帶電的磷、硫或氮原子之經取代或未經取代的雜環族環，該環具有在該環中的 4 至 8 個碳、氮、磷、硫或氧原子。這樣的雜環族環包括，但不限於，經取代或未經取代

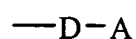
的嗎啉鎘、六氫吡啶鎘及吡咯啶鎘基團或季銨基。

n) 基團 XIV：二硫化物基團



其中 R_1 係如上文所界定。

o) 基團 XV：Diels-Alder 加成物



其中 D-A 係界定為二烯與親二烯物之間所形成的 Diels-Alder 加成物並且能進行 Retro-Diels-Alder 反應。

不安定基團 (LG) 可藉由，例如，聚合含不安定基團的單體或藉由將適合聚合物改質以併入該等不安定基團而被併入該等玻璃態聚合物。不安定基團作為該聚合物鏈的懸垂側鏈的非限定實例包括下列基團。呈側基形態共價鍵結的環狀結構，例如冠醚類或杯芳烴類，可能包含其他感興趣的不安定基團。偶氮連結側基 (-N=N-) 為可能的不安定部分，該不安定部分可共價鍵結於該聚合物基體並且具有烷基或芳基取代基的末端。已知烷基偶氮化合物為熱不安定性，其在熱或輻射曝露時釋放 N_2 。聚醯亞胺或聚醯胺的第三丁基或懸垂的寡聚合性聚(環氧丙烷)側鏈同樣也可能被熱移除而不會縮減主鏈分子量。該側基，例如羧酸及羧酸酯類能隨著該聚合物基體擴散出去的能力排除至氣態物種 (例如 CO_2)。具體實例包括該芳族第三丁基酯。熱或酸水解可能移除該第三丁基，留下也可於高溫下被除去的附接的

芳族羧酸。關於該芳族酯，所得的空隙尺寸取決於取代該羧酸前驅物中的氫之烷基或芳族基團的尺寸(分子量)。

上文提及的側基較佳為附接於聚合所欲之高玻璃轉移溫度聚合物基體時所運用的芳族或雜環族單體。這些單體的實例包括但不限於帶有所欲的不安定側基之芳族二胺類、雙酚類、芳族二羧酸類及芳族二酸酐類。單體的具體不限定實例包括 1,4-二胺基蒽醌、2,5-二異丙基-1,4-苯二胺、2,5-二環己基-1,4-苯二胺、2,5-二第三丁基-1,4-苯二胺、5-第三丁基鄰苯二甲酸；4,4'-亞甲基-雙(2,6-二第三丁基酚)、4,4'-磺醯基雙(2-第三丁基酚)、第三丁基氫醌、2,3-二氯-5,7-二羥基-1,4-萘醌、3,5'-二羥基苯乙酮、2-硝基間苯二酚、3,5-二胺基-第三丁基苯、2,4-二胺基-苯磺酸及 3,5-二胺基-苯甲醇。

另一將不安定基團併入本發明的玻璃態聚合物之方法為將適當聚合物改質以附接所欲的基團。舉例來說，帶有側芳族羥基的聚醯亞胺可與羧酸、羧酸酐或醯基氯反應以產生能熱或化學移除的側酯基。或所欲的基團可藉由接枝於聚合物骨幹上而附接於玻璃態聚合物。

本發明的另一形態包含將添加物併入該聚合物基體，藉以外加的物種為混溶性(與該聚合物基體形成均勻混合物)並且藉由熱、化學、電氣或輻射曝露降解以形成能從該聚合物基體擴散出來的物種。此方法係於低於、在於或接近該聚合物基體玻璃轉移的溫度進行以便避免鬆弛過程，要不然於高於該玻璃轉移溫度下發生並且造成所創造

的自由體積崩塌。

本發明的添加物係廣泛地定義為任何混溶性物種，該等物種具有能降解以產生能從該聚合物基體擴散出來的產物之能力。該等添加物可併入任何上文所界定的任何不安定基團(LG)。該等添加物包括任何可與聚合物基體混溶的小分子、寡聚物及聚合物。

添加物的實例包括但不限於脂族烴類；脂族羧酸類及酯類例如丙二酸、草酸及衣康酸；脂族醚類及硫醚類；脂族碳酸酯類；芳族羧酸類及酯類及碳酸酯類，例如苯甲酸、苯甲酸第三丁酯、二苯基碳酸酯類、二苯基酯類及其寡聚合性結構；冠醚類，例如 12-冠-4、18-冠-6、二苯并-18-冠-6 及二氫-18-冠-6；杯芳烴類，例如含有對-第三丁基的杯(4)芳烴、以不安定連結基團連結的芳族基團之環狀結構，例如以酯基連結的雙酚類的環狀三聚體及習用聚酯類的環狀結構，例如聚(對苯二甲酸丁二酯)；封阻異氰酸酯；Diels-Alder 加成物；有機鎘化合物例如嗎啉鎘、六氫吡啶鎘及吡咯啶鎘及季銨化合物；及偶氮化合物。脂族或芳族偶氮化合物提供能降解以釋出氮的不安定鍵聯。具體實例包括偶氮染料，例如黃色偶氮染料及脂族偶氮化合物，例如偶氮雙異丁腈及類似化合物。化學發泡劑係於熔融製程期間加於聚合物以創造泡沫構造。這些藥劑可含有碳酸酯基以釋出 CO_2 及/或偶氮基團以於分解期間產生 N_2 。有一實例為偶氮二碳醯胺。儘管其能使呈熔融態的聚合物發泡，但是加於玻璃態聚合物卻能按本發明所欲在降解期間創造

分子尺寸的空隙。其他商業上可取得的發泡劑包括氧雙-苯磺醯肼、甲苯磺醯肼及甲苯磺醯基半-二胺脲。光阻劑應用中經常運用的光酸產生劑，其於 UV 輻射曝露時降解以形成酸性殘餘物，也可用於本發明。

其他不安定性添加物包括能藉由氧化移除的硫(較佳地提供環狀結構的 S_8)。經二硫化物連結的有機分子(脂族或芳族基團)可以熱或化學方式降解以產生能從玻璃態聚合物基體擴散出來的結構。其他含硫化合物包括有機磺酸及磺酸酯、硫酸酯類及亞硫酸酯類、二硫化物、脂族及芳族硫代硫酸酯類。不安定性天然產物，例如 α -萜品烯、d-萜烯、松香及松香酸酯類等也可用於本發明。

本發明的另一形態包含提供不安定性混溶聚合物與高玻璃轉移溫度聚合物基體的摻合物，及對該摻合物施以數條件藉以於低於、在於或接近該聚合物基體的玻璃轉移溫度下釋出該不安定性聚合物。

在又另一形態中，本發明包含提供多於一高玻璃轉移溫度聚合物基體與至少一不安定性添加物的摻合物，及對該混合物施以數條件藉以於低於、在於或接近該聚合物基體的玻璃轉移溫度下除去該不安定性添加物。

在又另一形態中，本發明包含提供多於一高玻璃轉移溫度聚合物基體與至少一不安定性混溶聚合物的摻合物，及對該混合物施以數條件藉以於低於、在於或接近該聚合物基體的玻璃轉移溫度下除去該不安定性聚合物。

添加物加入該聚合物基體的優點包括聚合物基體及

添加物的廣大範圍選擇性以及容易製備聚合物基體及添加物的摻合物。

該等添加物及聚合物基體可溶於同一溶劑或混溶性溶劑中以製備均勻溶液。添加物相對於該聚合物基體的量可依據該添加物及聚合物基體的化學結構及使該等不安定性添加物降解所利用的方法而變化。該添加物對比於聚合物基體的量可為約 1 至約 40 重量百分比，或約 2 至約 35 重量百分比，或約 3 至約 30 重量百分比，或約 4 至約 25 重量百分比，附帶條件為該混合物形成均勻溶液而且所得的薄膜或膜中沒有巨觀相分離。

本發明加於聚合物基體的不安定性添加物可藉由熱、化學、電氣或輻射曝露將其降解以形成能從該聚合物基體擴散出來的物種。當經由熱曝露進行降解時，必須選擇該不安定性添加物的類型及量以致於該指定結構及組成不會將帶有該高玻璃轉移溫度基體聚合物的混合物之玻璃轉移溫度大幅降至一溫度藉以發生適當量的空隙形成。促成該等不安定性添加物降解的輻射(例如 UV 曝露)、電氣及化學反應提供於比該熱方法更低的溫度下進行的潛在優點。

本發明的玻璃態聚合物提供高到足以在 T_g 及更低的範圍中提供減少自由體積鬆弛的玻璃轉移溫度。因此，加工溫度(T)可為低於或等於 T_g ，或甚至稍高(例如，至多 1.1 T_g 或高於 T_g 10%)。

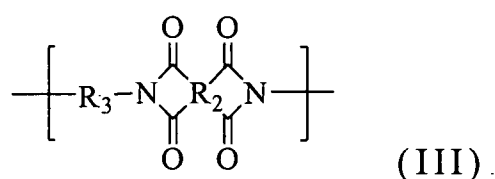
文中將高玻璃轉移溫度界定為高於 100°C，或較佳地

高於 150°C，或更佳地高於 200°C 的玻璃轉移溫度。

在本發明的特定具體實施例中，在該降解步驟之前將該聚合物基體交聯，以便減少該聚合物的鬆弛過程及協助防止自由體積喪失。

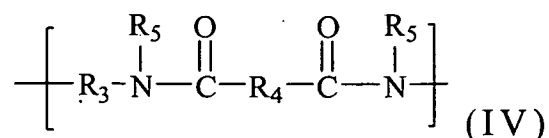
在本發明的特定具體實施例中，當該等造孔原降解及除去時產生可交聯的部分。

在特定具體實施例中，使用聚醯亞胺類作為膜製造用的聚合物。一般，聚醯亞胺類具有高玻璃轉移溫度、良好熱-機械性質及良好氣體滲透率。該聚醯亞胺類包含下列通式(III)的重複單元：



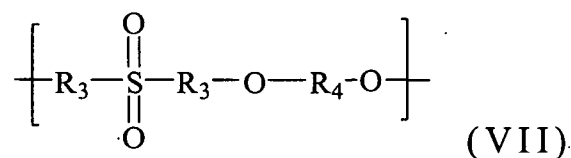
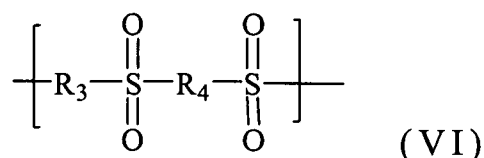
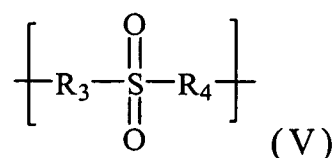
其中 R₂ 為具有 4 至 40 個碳原子的四價有機基團，而且 R₃ 為具有 2 至 40 個碳原子的二價有機基團。

本發明的另一具體實施例包含使用聚醯胺類作為膜製造用的聚合物，其包含下列通式(IV)的重複單元：

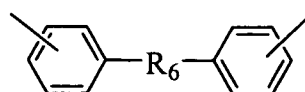


其中 R₃ 及 R₄ 為具有 2 至 40 個碳原子的二價有機基團；R₃ 及 R₄ 獨立地為相同或不同；而且 R₅ 為氫、苯基或 1 至 6 個碳原子的烷基。

本發明的另一具體實施例包含使用聚砜類及聚醚砜類作為膜製造用的聚合物。聚砜類及聚醚砜類對酸類、鹼類、油類、油脂類、脂族烴類及醇類具有高的耐性，即使於提高溫度在中等應力之下亦同。這些聚合物為優良膜材料。聚砜類包含通式(V)及(VI)的重複單元，而且聚醚砜類包含通式(VII)的重複單元：



在式 III 至 VII 中，該等二價基團 R_3 及 R_4 可為經取代或未經取代的伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、伸蒾基或如下列結構藉由連結基團 R_6 連接的兩個苯基



其中 R_6 為 1 至 18 個碳原子的伸烷基(包括亞烷基)、6 至 18 個碳原子的伸芳烷基、1 至 18 個碳原子的鹵伸烷基(包括鹵亞烷基)，其中該鹵素為氟、氯、溴或碘、氧、硫、酯基、

醯胺基、 $--SO_2--$ 、 $--CO--$ 、 $--P(O)--$ 、 $--O—P(O)R_7—O—$ ，其中 R_7 為 1 至 6 個碳原子的烷基或苯基、胺基、矽基、矽氧烷基、脲基、碳酸酯基。 R_6 的較佳具體實施例為 1 至 3 個碳原子的亞烷基及鹵亞烷基、亞芳烷基、氧基、 $--SO_2—$ 及 $--CO--$ 。

該四價基團 R_2 (以上式 III 的) 可為經取代或未經取代的苯基、聯苯基、萘基、蒽基、硫苯基、吡啶基、吡嗪基及藉由連結基團 R_6 連接的兩個苯基。

以上二價基團 R_3 和 R_4 及四價基團 R_2 上的取代基亦即，替代芳族 C-H 基團中的氫，包括 1 至 18 個碳原子的烷基，例如甲基、乙基、異丙基、丁基、第三丁基、己基及十八基、苯基、鹵素(例如氟、氯、溴及碘)、低級烷氧基、羧基、1 至 6 個碳原子的烷氧羰基、1 至 6 個碳原子的碳醯基(例如乙基基及己醯基)、硫基及鹼或鹼土金屬的硫鹽。

聚醯亞胺類可藉由，例如，使二酸酐組份與二胺組份於預定比例下在極性溶劑中反應藉由先形成聚醯胺酸，隨後藉由脫水及閉環以形成聚醯亞胺製造而成。

適用於製造本發明的聚醯亞胺類的二酸酐類具體實例包括但不限於下列化合物：

3,4,3',4'-二苯基二(三氟甲基)甲烷四羧酸二酐(6FDA)、

3,4,3',4'-二苯基二甲基甲烷四羧酸二酐、

苯均四酸二酐、

3,4,3',4'-二苯基碲四羧酸二酐、

3,4,3',4'-苯甲酮四羧酸二酐、

吡嗪四羧酸二酐、

2,3,6,7-萘四羧酸二酐、

3,4,3',4'-二苯基四羧酸二酐、

3,4,3',4'-二苯基甲烷四羧酸二酐、

2,3,3',4'-二苯基四羧酸二酐、

2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐、

3,4,9,10-花四羧酸二酐、

3,4,3',4'-二苯基醚四羧酸二酐、

1,2,4,5-萘四羧酸二酐、

1,4,5,8-萘四羧酸二酐、

1,8,9,10-菲四羧酸二酐、

2,3,4,5-噻吩四羧酸二酐、

2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、

3,4,3',4'-二苯基二甲基矽烷四羧酸二酐、

二苯基-3,4,3',4'-二苯基矽烷四羧酸二酐、

苯基-3,4,3',4'-二苯基胺四羧酸二酐、

3,4,3',4'-二苯基甲基胺四羧酸二酐、

2,3,6,7-(9,9-二烷基)萘四羧酸二酐、

2,3,6,7-(9,9-二苯基)萘四羧酸二酐、

1,9,5,10-蒽四羧酸二酐及

吡啶四羧酸二酐。

適用於本發明的聚醯亞胺類的製造之二胺的具體實例包括但不限於下列化合物：

4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基碲、4,4'-二胺基

二苯基-雙-(三氟甲基)甲烷、1,3-苯基二胺、1,4-苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基丙烷、2,4-二胺基甲苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷、

3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基硫、2,6-二胺基吡啶、雙(4-胺苯基)-二乙基矽烷、雙(4-胺苯基)-二苯基矽烷、聯苯基、3,3'-二羥基聯苯基、3,3'-二胺基聯苯基、3,3'-二甲氧基聯苯基、氧化雙(4-胺苯基)-乙基磷、雙(4-胺苯基)-丁胺、雙(4-胺苯基)-甲基胺、1,5-二胺基萘、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯基、N-(3-胺苯基)-4-胺基苯甲醯胺、3-胺基-苯甲酸 4-胺基苯酯、N,N-雙(4-胺基-苯基)苯胺、2,6-二胺基甲苯、1,3-二胺基-5-苯磺酸、4,6-二氯-1,3-苯二胺、3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯基甲烷、

2,4,6-三氯間-苯二胺、4,4'-二胺基三苯基-甲烷、

雙(4-胺基-2,5-二乙氧基苯基)苯基甲烷、2,8-二甲基-3,7-二胺基二苯并噻吩 5,5-二氧化物及其異構物，例如 2,6-二甲基-3,7-二胺基二苯并噻吩 5,5-二氧化物及 4,6-二甲基-3,7-二胺基二苯并噻吩-5,5-二氧化物、4-異丙基間苯基二胺、2,5,2',5'-四氯-聯苯基、2,6-二氯-對-苯二胺、3,3'-二氯聯苯基、

2,2'-二胺基二苯基-甲烷、2,2'-二胺基-3,5,6-三氯二苯基甲烷 2,2-雙(4-胺苯基)-1,3-二苯基丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基二苯基、3,3'-二

羧基-4,4'-二胺基二苯基、3,3'-二羧基-4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四氯-4,4'-二胺基二苯基、2,4-二甲基-間-苯二胺、

3,5-二胺基苯甲酸(DABA)、3,3'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基-二苯基砜、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基-聯苯基、1,4-二胺基蒽醌、2,5-二異丙基-1,4-苯二胺、2,5-二環己基-1,4-苯二胺、2,5-二第三丁基-1,4-苯二胺、2,4-二胺基-苯磺酸、2,4-二胺基-1,5-苯二磺酸、3,5-二胺基-第三丁基苯、3,5-二胺基-苯甲醇、2,4-二胺基二苯基胺、2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺、4,4'-(六氟亞異丙基)二苯胺、2,4-二胺基酚、2,5-二胺基-1,4-苯二硫醇、4,4'-[1,4-伸苯基雙(1-甲基-亞乙基)]4,4'-亞甲基二苯胺、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2-(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷、1,5-萘二胺、2,6-萘二胺、3,6-(9,9-二烷基)萘二胺、2,7-(9,9-苯基)萘二胺、2,4-二胺基二苯基胺及 1,2,4,5-四胺苯。

該四羧酸二酐及二胺組份可個別使用或以其二或更多者的混合物或組合使用以製造聚醯亞胺聚合物或共聚物。

吾人所欲為聚醯亞胺具有相對高分子量以製造具有良好機械性質的膜。因此，四羧酸二酐組份與二胺組份之間於接近 1 的比例的聚合及醯亞胺化反應造成具有相對高分子量的聚醯亞胺。四羧酸組份及二胺組份的莫耳比較佳為 0.95 : 1 至 1.05 : 1，更佳為 0.98:1 至 1.02:1，以獲得具有相對高分子量的聚醯亞胺組份。

該聚合及醯亞胺化反應係藉由使四羧酸二酐組份及二胺組份於預定比例下在極性溶劑中於 0°C 至 250°C 的溫度下反應(該溫度不比該溶劑的沸點高)，藉以形成聚醯胺酸，隨後脫水及閉環以形成醯亞胺基。該醯亞胺化步驟可藉由熱或化學手段進行。藉由熱手段，該聚醯胺酸溶液係於 120°C 至 250°C 的溫度下加熱。藉由化學手段，利用 30°C 至 120°C 的溫度下利用脫水劑加熱該聚醯胺酸。

適用於本發明的聚醯胺類可藉由，例如，使二醯氯組份與二胺組份於預定比例下在極性溶劑中反應而獲得。

上文中已列舉適用於製造本發明的聚醯胺類的二胺類具體實例。適合之二酸類的具體實例包括但不限於下列化合物：二苯醚 4,4'-二羧酸、二苯基砒 4,4'-二羧酸、4,4'-苯甲酮-二羧酸、二苯基雙(三氟甲基)甲烷-4,4'-二羧酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4'-亞丙基二苯甲酸、4-甲基鄰苯二甲酸、4,4'-亞甲基二苯甲酸、二苯基硫 4,4'-二羧酸、2,6-吡啶二羧酸、4,4'-二乙基矽烷二苯甲酸、4,4'-二苯基矽烷二苯甲酸、4,4'-雙苯甲酸 14 4,4'-雙茴香酸、氧化雙(4-羧苯基)乙基磷、1,5-萘二甲酸、4,4'-雙(鄰-甲苯)酸、4-溴鄰苯二甲酸、1,5-蒽二甲酸、2,6-萘二甲酸、3,6-(9,9-二烷基)萘二羧酸、2,7-(9,9-二烷基)萘二羧酸、2,5-噻吩二羧酸、雙(4-羧苯基)甲基胺及雙(4-羧苯基)苯基胺。

適合的二醯氯類可由上文列舉的二羧酸輕易製成。

可用於本揭示內容的聚砒類及聚醚砒類可以多種不

同方式，例如二酚類與芳族二鹵化物之間的親核性芳族取代反應，或藉由 GB 1,060,546 中所述的縮合程序，製備。

本發明也考慮使用共聚物，例如共聚醯亞胺類及共聚醯胺類，以及這些材料之二或更多者的物理摻合物。

為了提高該聚合物的玻璃轉移溫度及提供額外剛性給該聚合物鏈，可在形成該膜之後利用交聯性添加物促進交聯反應。這個可藉由熱、化學、電氣或利用輻射曝露完成。

熟悉此技藝者熟悉許多交聯方法。有些代表性交聯策略包括，但是不必然限於：

a) 使胺或羧酸或其他路易士鹼單元與二環氧化物交聯劑反應；

b) 使該聚合物內的環氧化物單元與二官能基胺類、羧酸類或其他二官能基路易士鹼單元反應；

c) 含雙鍵單元，例如丙烯酸酯類、甲基丙烯酸酯類、肉桂酸酯類或其他乙烯基基團的放射或自由基起始交聯；

d) 使多價金屬鹽類與該聚合物內的接合基團 (ligating group) 反應 (鋅鹽類與含羧酸的聚合物的反應為一實例)；

e) 利用經由 Knoevenagel 縮合反應起反應的可交聯部分，例如丙烯酸 (2-乙醯乙醯氧基) 乙酯及甲基丙烯酸 (2-乙醯乙醯氧基) 乙酯；

f) 經由 Michael 加成反應使胺、硫醇或羧酸基與二乙烯基化合物 (例如雙 (乙烯基磺基) 甲烷) 反應；

g) 使羧酸單元與具有多個吡啶單元或碳二醯亞胺單元的交聯劑反應；

h) 使具有多個異氰酸酯單元的交聯劑與該聚合物內的胺類、硫醇類或醇類反應；

i) 涉及鏈間熔凝膠鍵聯，例如三甲氧基矽烷基部分，形成的機構；

j) 乙炔基附接於該聚合物的熱交聯；

k) 自動氧化性交聯，例如醇酸樹脂所運用的；

l) 硫化作用；

m) 涉及離子化輻射的方法；及

n) 三氟乙烯基醚熱環化以形成全氟環丁烷。

該等交聯部分較佳為附接於聚合物骨幹呈懸垂側鏈。舉例來說，該交聯部分可併入呈經取代的芳族二酸酐類、二胺及氫醌或雙酚之單體。

在玻璃態聚合物中創造所欲的空隙之化學曝露方法包括但不限於水解、氧化、臭氧處理、氟化或氟氧化。呈不安定性懸垂側鏈或呈不安定性添加物併入該玻璃態聚合物基體的酯基或寡聚合性聚酯基可藉由水解利用高溫水及/或水/酸曝露除去，產生可經由擴散從該膜除去的降解產物。聚醚基團可經由曝露於 NH_3 及水進行鹼降解。

在玻璃態聚合物中創造所欲的空隙之輻射方法包括，但不限於 UV、電子束、X-射線、 β 及 γ 輻射，及遠紅外線。這些方法提供於相對低溫下操作以使不安定基或添加物降解的可能優點。在一些案例中，例如 UV 輻射，該方

法可於特定波長及能階下促成特定降解反應的最適化。在化學或輻射曝露以使該不安定側基或添加物降解的案例中，該聚合物骨幹或聚合物基體必須對此處理保持安定。

使不安定側基或添加物降解的熱、化學、電氣或輻射曝露可依批次或連續模式對該膜進行。在連續模式中，該方法可在該膜製造或膜乾燥之後的離線期間進行。對於曝露時間不易為連續操作所接受的情況可對膜該批次模式進行。

該玻璃態聚合物的分子量在形成膜時是重要的。較佳地，本發明的玻璃態聚合物具有高於該聚合物的糾纏分子量之分子量以獲得具有高強度及非脆性的材料。若該聚合物的分子量太低，則該膜太脆。若該分子量太高，則加工性能可變得麻煩。本發明的玻璃態聚合物較佳具有 10,000 至 400,000，更佳地 20,000 至 350,000，又更佳地 25,000 至 300,000 的平均分子量。

由本發明的玻璃態聚合物所製造的膜可採取此技藝中習知的任何形式，舉例來說中空纖維、管形、螺旋形、摺疊形、平板或多角形管。該中空纖維膜的較佳形式為整體結皮或複合不對稱中空纖維，其同時提供非常薄的選擇性皮層及高填充密度，以促成大膜面積的使用。為了其相對大的接觸面積較佳為多重中空纖維膜管。該接觸面積可藉由增加其他管或管外廓而進一步提高。

中空纖維可，舉例來說，透過環形毛細噴嘴，例如紡嘴，以用於保持該中空纖維幾何形狀的目的之核心流體押

出聚合物溶液而形成。該方法涉及本發明的玻璃態聚合物的相轉變。相轉變方法為一習知的膜形成技術，其中使聚合物溶液與凝結浴(凝結浴)接觸以引起相轉變。由 Loeb 等人於美國專利第 3,133,132 號中所述的相轉變方法涉及將聚合物溶液形成膜，使溶劑從該聚合物溶液的薄膜蒸發，其會導致緻密層展開，接著將該膜浸漬於凝結浴(可與該聚合物溶液的溶劑及該等聚合物的非溶劑(不能溶解該聚合物)混溶的溶劑)以引起相分離藉以形成微細孔，其會導致多孔性支撐層的形成。該緻密層具有這樣的稠密性以致於具有依據氣體物種實質不同的滲透速率及因此用以分離氣體物種。另一方面，該多孔性支撐層具有這樣的孔隙度以致於實際上沒有氣體分離功能性。

不對稱中空纖維膜可透過紡嘴將玻璃態聚合物溶液押出成中空纖維幾何形狀而提供。以用於保持該中空纖維幾何形狀的目的之核心流體強迫該玻璃態聚合物溶液通過紡嘴。緊接在此之後，使押出的中空纖維通過空氣或氮氣及接著浸於實質上無法溶解該等聚合物組份且與該玻璃態聚合物溶液不相容的凝結浴以形成一不對稱構造。其後，將該等中空纖維乾燥及，必要的話，經熱處理以製成分離膜。

這些纖維典型具有類似於人類毛髮的直徑並且提供每單位體積非常高表面積的優點。工業中空纖維膜模組典型含有達於數十萬個工業中空纖維。明確地說，將生產力最大化，該等中空纖維典型包括在多孔支撐物上的超薄

(<2000 埃)緻密層。氣體分離透過此選擇性緻密層完成。此選擇性緻密層可被支撐於相同聚合物上以形成整體結皮的不對稱中空纖維膜。該選擇性緻密層可位於該中空纖維的外或內表面上。最先進的膜具有不貴的多孔性核心支撐層(不同聚合物)上支撐著該選擇性緻密層的不對稱鞘以形成美國專利第 5,085,676 號所述的複合中空纖維膜，以引用的方式將其內容併入本文以供參考。本發明的玻璃態聚合物可同時作為該中空纖維膜的緻密層及支撐層。

為了緊接在押出之後穩定維持該中空纖維外形，透過該紡嘴押出的玻璃態聚合物溶液可於介於 25°C 至 100°C 的紡絲溫度下具有 20,000 至 300,000 分泊，較佳地 30,000 至 250,000 分泊，更佳地 40,000 至 200,000 分泊的溶液黏度。凝結較佳藉由下列方式進行，先浸漬於第一凝結浴，在其中使該膜凝結至足以維持其中空纖維外形的程度，藉由導輪捲取，及在第二凝結浴中進行第二次浸漬，及任意浸於其他連續浴，在其中使該膜徹底凝結並且有效地清洗以移除溶劑及非溶劑。該等中空纖維膜接著進行有效率的乾燥程序以移除凝結液。

在本發明中，使不安定側基或添加物降解的熱、化學、電氣或輻射曝露可依批次或連續模式對該膜進行。在連續模式中，該方法可在該膜製造或膜乾燥之後的離線期間進行。對於曝露時間不易為連續操作所接受的情況可對膜管束進行該批次模式。關於熱曝露，該熱處理係於低於該玻璃態聚合物基體的玻璃轉移溫度之溫度下進行。

用於製造該膜的玻璃態聚合物溶液或聚合物基體/添加物混合物溶液的選擇取決於該聚合物或聚合物基體/添加物的溶解度特性，及該溶液的黏度要求。典型地，溶液中的聚合物或聚合物基體/添加物的量可變化於約 10 至約 60 重量百分比，較佳地約 15 至約 50 重量百分比，更佳地約 20 至約 45 重量百分比。若濃度太低而且溶液具有低黏度，該膜傾向於相轉變過程期間有缺陷。若濃度太高而且溶液具有高黏度，該膜傾向於用較厚的緻密層或減小的孔隙度作為多孔性支撐層，造成降低的滲透速率。

黏著增進劑或黏度增進鹽可用於製造適用於紡成中空纖維的聚合物溶液。

用於該等玻璃態聚合物溶液的典型溶劑包括但不限於例如二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯酮及二甲基砒等的溶劑。

溶劑混合物也可用於所運用的玻璃態聚合物溶液中以形成該膜的層。特定溶劑混合物可隨該聚合物的溶解度參數及該溶液的黏度而變。舉例來說，二或更多溶劑可用於變化揮發性或媒合能力。

該溶劑混合物也可含有其他組份，例如聚合物膨潤劑及非溶劑組份。這些外加組份可藉由將聚合物溶液移到較靠近其開始膠化點而用於，舉例來說，達成層中所欲的各向異性。這些額外組份可以在該凝結浴中可萃取或無法萃取為其特徵。可萃取的組份，也就是說，在水性凝結浴中可萃取的材料，可用作為，舉例來說，層中的細孔形成劑。

可萃取的組份之實例包括無機鹽類，及聚合物，例如聚乙烯基吡咯酮。不可萃取的組份可作為，舉例來說，膜滲透改質劑。不可萃取的材料隨著該聚合物的最終用途為緻密分離層或多孔性支撐層；該聚合物、溶劑混合物及凝結浴的組成而變化組成。可運用的額外組份實例包括，舉例來說，不溶於該凝結浴組成物中的個別單體性材料、可聚合性材料，例如可溼氣固化的矽氧烷類，及相容性或不相容性聚合物。這些額外組份的實例僅為例示而且應該不得視為限制。

適用於該等膜的凝結浴隨所用的聚合物溶液的組成及所欲的結果而變。一般而言，該凝結浴可與該等聚合物的溶劑混溶，但是為各層的聚合物的非溶劑。然而，該凝結浴可加以變化以達成該層中所欲的性質。這可能適宜取決於該緻密層聚合物的溶解度參數，或是在想要特殊膜構型的情況時。舉例來說，該緻密層聚合物溶液的溶劑不可混溶於該凝結浴中，而該支撐層聚合物溶液的溶劑可混溶於該凝結浴。因此凝結浴可為水及能與水混溶的有機溶劑的多組份混合物，而且該溶劑可自該聚合物被移除。該浴的溫度及組成也可加以控制以影響凝結的程度及速率。所欲的凝結媒介為水，因為水無毒、不可燃、低成本而且通常為該等聚合物的優良凝結媒介。能將該膜性質最適化的水/醇混合物或其他帶有可溶性有機物種的水混合物也可考慮。

中空纖維可依任一端密封的成束陣列運用以形成管

板並且裝備於壓力容器中藉以隔離該等管的內側及該等管的外側。此類型的裝置為此技藝中已知者。板可以裝配扁平堆疊滲透器，該滲透器包括輪流由饋料滯留物間隔件及滲透物間隔件隔開的眾多膜層。該等層可沿著其邊緣膠黏在一起以界定分開的饋料滯留區及滲透物區。美國專利第5,104,532號中有描述此類型的裝置，以引用的方式將其內容併入本文以供參考。

中空纖維可依任一端密封的幾個中空纖維至數十萬個中空纖維膜的成束陣列運用以形成管板並且裝備於壓力容器中。所得的中空纖維膜元件至少具有一混合氣體入口、滲透物出口及一滯留物(非滲透物)出口使得導致個別中空纖維內側的空間及導致該等中空纖維外側的空間互相隔開。自該混合氣體入口將氣體混合物饋至與該中空纖維膜的內側或外側接觸的空間。儘管該混合氣體沿著該中空纖維膜流動，但是該混合氣體中的特定組份選擇性地通過該膜。滲透氣體從該滲透物出口排出，而沒有通過該膜的滯留氣體則從該滯留物出口排出，藉由完成氣體分離。此類型的裝置為此技藝中習知者。

束在一起的纖維數目取決於纖維直徑、長度及孔隙度並且取決於所欲的處理量、設備成本及其他此技藝之士知曉的工程問題。

該等膜可含於包括圍繞於一或更多含有該等膜的內管之外部穿孔殼的分離系統中。有一個操作模式中，一氣態混合物進入該分離系統而且該氣態混合物通過該等內

管。當該氣態混合物通過該等內管時，該混合物的一或更多組份從該等內管滲透出來。

該等膜可含於一匣中並且用於使污染物自氣態混合物滲透出來。該等污染物可透過該膜滲透出去，而所欲之組份持續從該膜匣離開。

該等膜可堆疊於一穿孔管內以形成該等內管或可互連以形成自身支撐管。可設計該等堆疊膜元件每一者以滲透該氣態混合物的一或更多組份。舉例來說，可將一膜設計用於移除二氧化碳，第二者用於移除硫化氫，及第三者用於移除氮。該等膜可依不同配置堆疊以從該氣態混合物依不同順序移除多種不同組份。

不同組份可被移入單一污染區並且一起處理，或其可被入不同區。該等膜可依據特定應用依串聯或並聯構型或其組合配置。

該等膜可藉由習用恢復技術移除或更替，例如線道、繞線管或泵送。除了更替之外，該等膜元件可藉由泵送氣體、液體、清潔劑或其他通過該膜的材料就地清潔以移除累積在該膜表面上的材料。

包括文中所述的膜之氣體分離系統可依據特定應用為可變的長度。

該氣態混合物可順著從內向外的流徑流過該(等)膜，其中該混合物流入該等膜的管內側而且被移除的組份透過該管滲透出來。或者，該氣態混合物可順著從外向內的流徑流過該膜。

為了防止或減少可能損及液體或微粒狀污染物與該等膜之間的接觸，可使流動的氣態混合物於外部管內旋轉或渦旋。此旋轉可按任何習知方式達成，舉例來說利用一或更多螺旋偏轉裝置。也可裝備一通風口以供自該氣態混合物移除及/或取得組份的樣品。

該等膜較佳為持久、耐高溫又耐曝露於液體。該等材料可經塗佈，理想上利用聚合物，以助於防止積垢及改善持久性。適合聚合物的實例包括美國專利第 5,288,304 號及第 4,728,345 號所述者，以引用的方式將其內容併入本文以供參考。阻障材料也可作為預過濾材以供移除微粒及其他可能損及該等膜的污染物。

本發明的膜特別可用於分離流體(亦即，氣體及/或液體)組份。舉例來說，應用包括使空氣富含氮或氧，從甲烷流移除氮或氫，從任何氣體例如，舉例來說，天然氣體流移除二氧化碳、硫化氫及水蒸氣，或從合成氣(syngas)流移除一氧化碳。該膜也可用於從精煉流及其他加工流分離氫，舉例來說從石蠟的催化性脫氫時的脫氫反應流出物。一般而言，該膜可用於帶有流體混合物的任何分離製程，該等流體混合物涉及，舉例來說，氫、氮、甲烷及甚他烴類、二氧化碳、一氧化碳、氫或其他貴重氣體、氧、水蒸氣及硫化氫。在較佳具體實施例中，對包含選自由 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O /至少一其他氣體及 He/CO_2 所組成的群組之氣體對的饋料流體進行分離。

特別令人感興趣的是空氣分離，其中使作為非滲透氣流的氮變濃並且能用於作為可燃性流體防護(例如油、汽油及其他可燃性化學藥品儲存及運輸)的毯覆氣氛。這個的顯著實例為用以提供毯覆氮氣氛的機上油槽所用的膜系統。另一個眾所周知的用途為使用膜提供易腐敗的食物及花用的氮氣氛。利用膜毯覆氮氣氛也用於退火、碳化、煅燒、波焊及雷射切削。來自膜的氮也用於輪胎充氣。用於強化燃燒應用的富氧空氣能受益於本發明的膜。另一應用涉及 CO_2/CH_4 分離，而且主要強調的是從多種不同天然氣體源的天然氣分離，該等天然氣體源包括掩埋場氣體、涉及 CO_2 噴射的提高油回收率應用及煤床甲烷純化。另一個未來可能感興趣的 CO_2 分離涉及收集用於環境隔離的 CO_2 之煙道氣的 CO_2/N_2 分離。從天然氣移除硫化氫為另一個目前運用有關本發明的膜之應用。令人感興趣的氫分離方法包括氫洗淨氣體的 H_2/N_2 分離及關於多種不同石化製程的 H_2/CH_4 分離。 H_2/CO 分離為該石化產業感興趣的另一種分離。該等膜可用於氣體分離混成方法，其涉及用於氣體的變壓吸附或低溫分離的物流純化。從天然氣來源的氮純化或從下列應用的氮回收也都在本發明的範圍以內，例如氮為底的攔阻氣球及深潛應用。壓縮空氣或天然氣的脫水，眾所周知的膜分離方法，也令人感興趣。本發明的特定膜可用於烷/烯分離，例如丙烷/丙烯或乙烷/乙烯。

儘管本發明已經詳細並且引用其具體實例描述過，但是熟悉此技藝者顯而易知可於其內完成多種不同變化及修

飾而不會悖離其精神及範疇。

實施例

在下列實施例中，除非另行指明，否則重量平均分子量 (M_w) 係藉由大小排除層析法 (size exclusion chromatography (GPC)) 靠連接於 2410 RI 及 2996 PDA 偵測器的 Waters Alliance 2690 Separator System，利用 PLgel 10 μ m MIXED-BLS 300 x7.5 mm GPC 管柱獲得。使用 HPLC 級四氫呋喃 (THF) 作為移動相及 N-甲基吡咯酮 (NMP) 作為流痕 (flow mark)。依下列方式製備用於 GPC 分析的聚合物樣品。將約 20 mg 量的聚合物填入一 20 mL 試樣瓶。另外將帶有一滴 NMP 的 10 g THF 加入該 20 mL 瓶以溶解該聚合物並且提供一 0.15% 至 0.2% 重量濃度溶液。約 1.0 mL 的溶液係透過 0.45 μ m 耐龍過濾材過濾，並且接著轉移至一試樣瓶中並將其放在自動取樣料架上，並且經由 GPC 於 40 °C 的溫度及 1 mL/min 的流速下分析以利用聚苯乙烯作標準物測定分子量。

利用 TA Instruments model 2920 示差式掃描熱分析儀使用 20 °C/min 的加熱速率及具有 25 立方公分 (ccm)/分鐘的氮洗淨氣體利用壓接鋁盤 (crimped aluminum pan) 進行示差式掃描熱分析儀 (DSC) 分析。藉由 TA Instruments model TGA Q5000 於 10 °C/min 的加熱速率加熱至 600 °C 在 25 ccm/分鐘的氮流量之下進行熱重量分析 (TGA)。

流程 1 及表 1 列出下列實施例所合成的聚合物結構。

流程 2 舉例說明該等聚合物的合成所用的中間化合物的合成。

流程 1. 聚合物結構

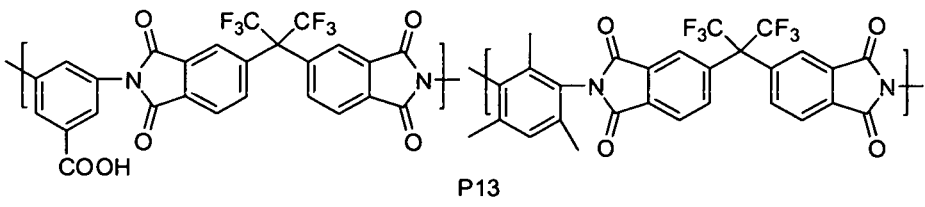
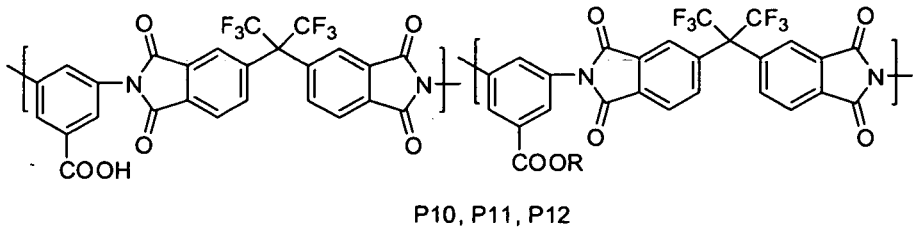
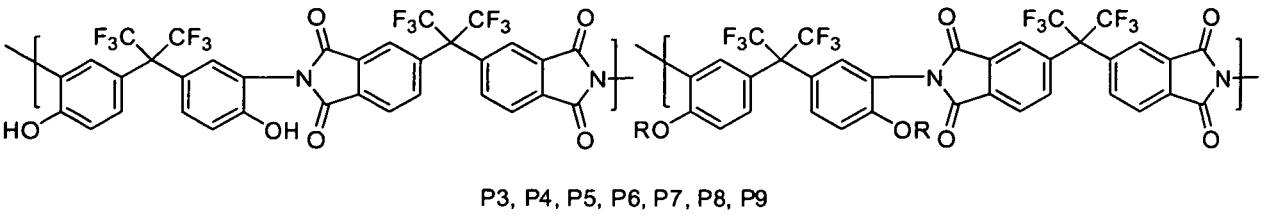
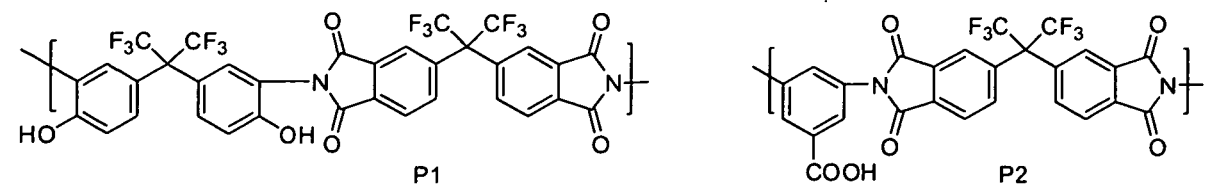
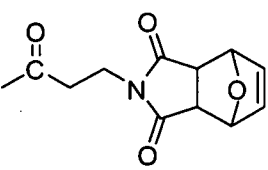
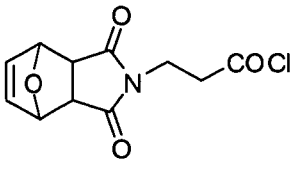
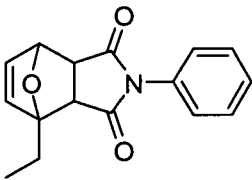
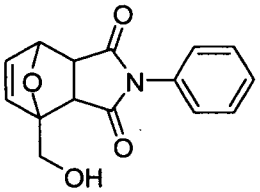
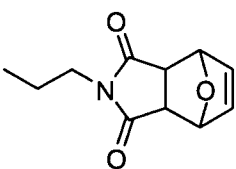
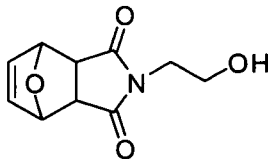
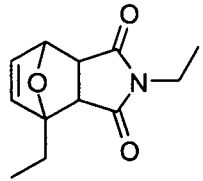
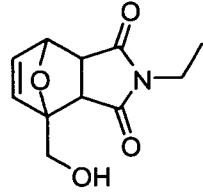
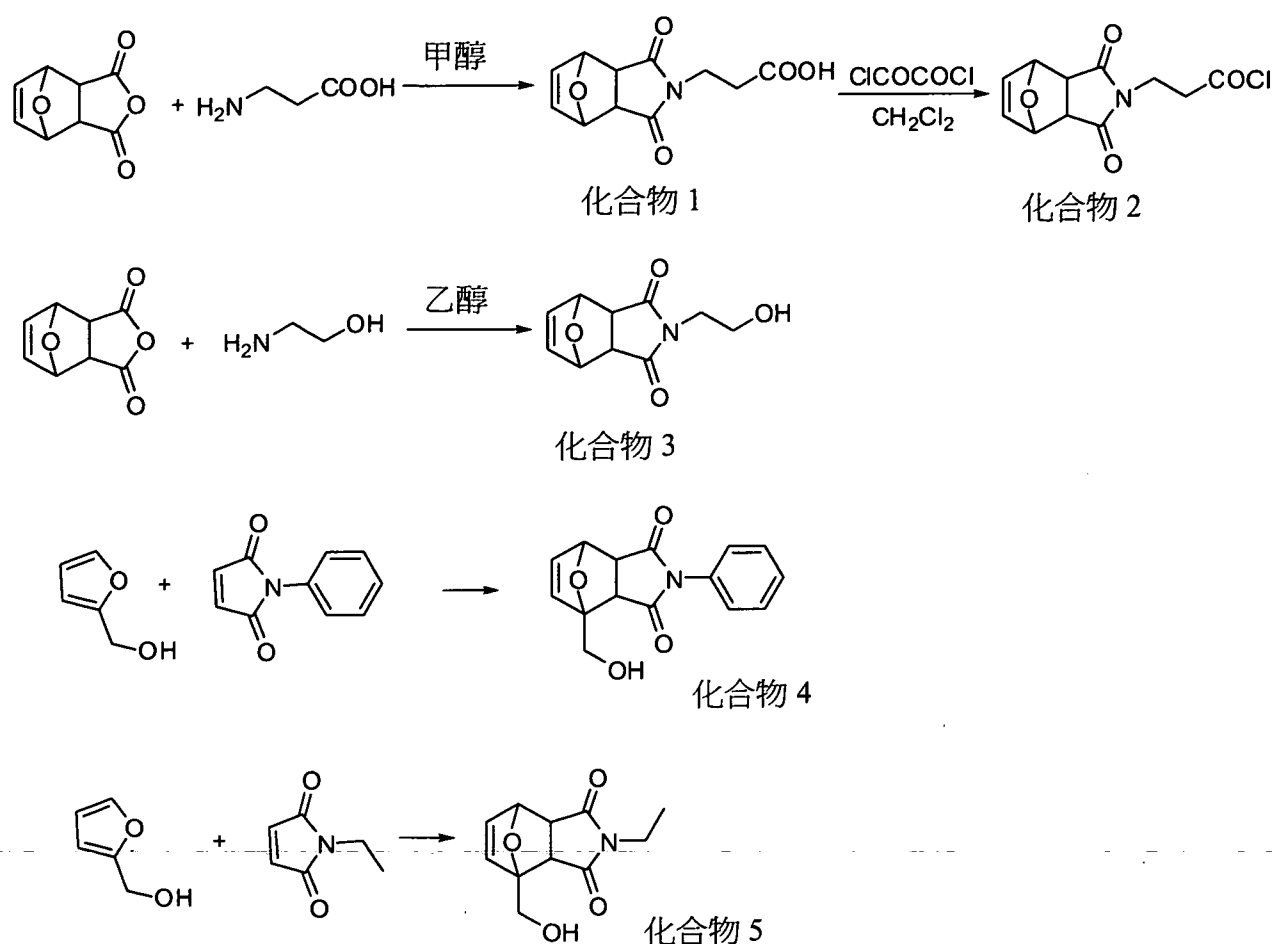


表 1. 聚合物構造一覽表

聚合物	R	起始聚合物	條件
✓ P3	- CH ₂ CN	P1	BrCH ₂ CN/K ₂ CO ₃
P4	- CH ₂ CN	P1	BrCH ₂ CN/Cs ₂ CO ₃
P5	- (CO)OCH ₃	P1	Cl(CO)OCH ₃ /吡啶
✓ P6	- (CO)OCH ₃	P1	Cl(CO)OCH ₂ CCl ₃ /吡啶
✓ P7	- SiMe ₂ (t-C ₄ H ₉)	P1	ClSiMe ₂ (t-C ₄ H ₉)/咪唑
P8	- (CO)CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	P1	Cl(CO)CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br/三乙胺
P9		P1	 /三乙胺
P10		P2	 /草醯氯/三乙胺
P11 TLG39		P2	 /草醯氯/三乙胺
P12 TLG38		P2	 /草醯氯/三乙胺

流程 2. 中間化合物 1 至 5 的合成



實施例：中間化合物 1 至 5 的合成

化合物 1

3-(外-3,6-環氧基-1,2,3,6-四氫苯二甲醯亞胺基)丙酸的合成

根據文獻的程序合成化合物 1 (Gandini, A. 等人 J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2010, 48, 2053)。給 500 mL 3 頸圓底燒瓶裝配機械攪拌子、冷凝器及氮入口。對此燒瓶添加呋喃-順丁烯二酸酐 Diels-Alder 加成物外-3,6-環氧基-1,2,3,6-四氫苯二甲酸酐(購自 Aldrich) (51.2 g, 0.31 mol) 及在 MeOH (220 mL) 中的 Na_2CO_3 (32.7 g, 0.31 mol)。在混

合之下將 β -苯胺 (購自 Aldrich) (27.5 g, 0.31 mol) 緩慢加至該反應。在氮氣之下將該溶液加熱至迴流 3 天。接著在減壓之下將溶劑移除，並且將白色殘餘物溶於 300 mL 的 CH_2Cl_2 中並以 150 mL 的 1 M HCl 水溶液清洗 3 次。有機層透過無水硫酸鈉乾燥並且在減壓之下濃縮。只獲得少數呈白色晶體的預期產物。合併水相並且藉由添加氯化鈉使產物鹽析出來。此合併產量為 10.5 g 產物。 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 指示為純的所欲產物。

化合物 2

3-(外-3,6-環氧基-1,2,3,6-四氫苯二甲醯亞胺基)丙醯氯 (TLG32) 的合成

給 250 mL 3 頸圓底燒瓶裝配機械攪拌子、冷凝器及氮入口。對此燒瓶添加化合物 1 (9.7 g, 41 mmol) 及 90 mL 的二氯甲烷。化合物 1 不溶於二氯甲烷並且係懸浮於溶劑中。將一滴二甲基甲醯胺 (DMF) 加至該混合物。在劇烈攪拌之下，將草醯氯 (購自 Aldrich) (10.4 g, 82 mmol) 逐滴加至該反應。該反應在草醯氯添加時開始起泡而且該化合物 1 開始反應及溶於二氯甲烷中。於室溫下在氮氣之下攪拌之後，在減壓之下移除溶劑，並且使淡褐色產物在真空之下於 45°C 乾燥過夜。 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 指示為定量產出的純的所欲產物。

化合物 3

4-羥基乙基-10-氧-4-氮-三環[5.2.1.0]癸-8-烯-3,5-二酮的合成

根據文獻的程序(Zhou, Z.等人 Syn. Comm. 2000, 30(19), 3527)合成化合物 3。對裝配冷凝器、加料漏斗及機械攪拌子的 500 mL 3 頸圓底燒瓶添加呋喃-順丁烯二酸酐 Diels-Alder 加成物外-3,6-環氧基-1,2,3,6-四氫苯二甲酸酐(購自 Aldrich) (50.0 g, 0.30 mol)及 210 mL 的絕對乙醇。在劇烈攪拌之下,將 2-胺基乙醇(購自 Aldrich) (18.4 g, 0.30 mol)逐滴加入。反應為放熱性。在迴流之下加熱反應 8 小時。冷卻之後,在減壓之下移除溶劑,並且添加 120 mL 的甲醇。過濾掉白色固體,以甲醇清洗並且在真空之下乾燥。獲得 20.0 g 的固體。 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 指示為純的所欲產物。

化合物 4

1-羥基甲基-4-苯基-10-氧-4-氮-三環[5.2.1.0]癸-8-烯-3,5-二酮的合成

根據文獻的程序(Jegat, C.等人 Polym. Bull. 2008, 60, 799)合成化合物 4。對裝配機械攪拌子及氮入口的 250 mL 3 頸圓底燒瓶添加呋喃甲醇(購自 Aldrich) (28.4 g, 0.29 mol)及苯基順丁烯二醯亞胺(購自 Aldrich) (50.1 g, 0.29 mol)。苯基順丁烯二醯亞胺緩慢溶於呋喃甲醇中。反應慢慢變得黏稠而且過夜之後,完全固化。 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 指示為定量產出的純的所欲產物。

化合物 5

4-乙基-1-羥基甲基-10-氧-4-氮-三環[5.2.1.0]癸-8-烯-3,5-二酮的合成

化合物 5 係依類似於化合物 4 的方式合成。使呋喃甲醇 (19.3 g, 0.20 mol) 與乙基順丁烯二醯亞胺 (購自 Aldrich) (24.6 g, 0.20 mol) 反應以形成呈黏稠液體的所欲產物，其於室溫靜置時緩慢結晶化。 ^1H NMR 及 ^{13}C NMR 指示為定量產出的純的所欲產物。

聚合物的合成

實施例 1：聚合物 P1 6FDA-bisAPAF 的合成

給烘箱乾燥過的 3 頸 500 mL 圓底燒瓶裝配機械攪拌子、氮入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二苯二甲酸酐 (6FDA, 購自 DuPont Company) (41.30 g, 0.093 mol) 及 N-甲基吡咯酮 (NMP, 電子級, 購自 Mallankroft) (96.5 g)。在氮氣之下於室溫攪拌該混合物半小時。使 2,2-(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷 (bisAPAF, 購自 Central Glass Corporate, Japan) (33.70 g, 0.093 mol) 溶於 101 g 的 NMP 中並且加至加料漏斗。將該 bisAPAF 溶液逐滴加至該燒瓶中的 6FDA/NMP 混合物使溫度保持於低於 40°C 。添加之後，以 27.5 g 的 NMP 沖洗該加料漏斗。於室溫下在氮氣之下攪拌黏稠溶液過夜。對該反應添加 27 g 的二甲苯類 (購自 Aldrich Chemical Company)。該乾燥管以

Dean-Stark 阱及冷凝器替換，該乾燥管現在連接於該冷凝器。給該 Dean-Stark 阱填充 22 g 的二甲苯類。以加熱包將該反應緩慢加熱至迴流。使聚合溫度保持於 160 至 180°C 之間。經過 24 小時的加熱之後，從 Dean-Stark 阱餾除二甲苯類。蒸餾之後，使該聚合反應保持於 186°C 1 小時並且接著冷卻至室溫。該聚合物溶液含有在 NMP 中的約 25% 聚合物。使聚合物的樣品於冷水中沉澱。過濾該聚合物，以水沖洗並且在真空之下於 100°C 下乾燥過夜。GPC 指示該聚合物具有 164,218 的重量平均分子量。

實施例 2：聚合物 P2：6FDA-DABA 的合成

依類似於聚合物 P1 的方式製備聚合物 P2。使 4,4'-(六氟亞異丙基)二苯二甲酸酐(6FDA，購自 DuPont Company) (33.45 g，0.075 mol)與 3,5-二氨基苯甲酸 (DABA，購自 Acros Organics) (11.52 g，0.076 mol)於 180 g 的 N-甲基吡咯酮(NMP，電子級，購自 Mallinkroft)及 25 g 的二甲苯類中反應。將該聚合溫度保持於 167 至 174°C 之間 24 小時。使該聚合物沉澱於水中並且藉由過濾收集聚合物，並且在真空之下於 100°C 下乾燥過夜。GPC 指示該聚合物具有 61,474 的重量平均分子量。

實施例 3：聚合物 P3 的合成

給乾燥的 3 頸 100 mL 圓底燒瓶裝配機械攪拌子、氮入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 26.5 g 的聚合物 P1

溶液 (17.1 mmol 的 OH 基團)。以 8.0 g 的 NMP 稀釋此溶液。對此溶液添加 2-溴乙腈 (購自 Aldrich Chemical Company) (3.1 g, 26 mmol)。經過 5 分鐘的混合之後，添加呈固體的碳酸鉀 (購自 Fisher Scientific) (3.6 g, 26 mmol)。在氮氣之下於室溫下攪拌該反應過夜。使聚合物沉澱於水中，過濾，並且在真空之下於 80°C 下乾燥。¹³C NMR 指示有 54% 的 OH 起反應形成醚鍵聯。

實施例 4：聚合物 P4 的合成

依類似於聚合物 P3 的方式製備聚合物 P4。以 25.0 g 的 NMP 稀釋聚合物 P1 溶液 (30.6 g, 20 mmol 的 OH 基團)，與 2-溴乙腈 (購自 Aldrich Chemical Company) (3.6 g, 30 mmol) 及碳酸鉀 (購自 Aldrich) (9.7 g, 30 mmol) 起反應。回收 8.0 g 的聚合物。¹³C NMR 指示有 100% 的 OH 起反應形成醚鍵聯。

實施例 5：聚合物 P5 的合成

給乾燥的 3 頸 100 mL 圓底燒瓶裝配機械攪拌子、氮入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 54.0 g 的聚合物 P1 溶液 (34 mmol 的 OH 基團)。對此溶液添加吡啶 (購自 Aldrich Chemical Company) (22.0 g, 278 mmol)。經由加料漏斗添加氯甲酸甲酯 (購自 Aldrich Chemical Company) (18.0 g, 191 mmol)。反應為放熱性並且變得越來越黏稠。添加 30 g 的 NMP 以稀釋該反應。在氮氣之下於室溫下攪拌該反應過

夜。使聚合物沉澱於水中，過濾，並且在真空之下於 80°C 乾燥過夜。回收到 13.8 g 的聚合物。 ^{13}C NMR 指示有 22% 的 OH 起反應形成碳酸酯鍵聯。

實施例 6：聚合物 P6 的合成

依類似於聚合物 5 的方式製備聚合物 6。以 75 g 的 NMP 稀釋聚合物 P1 溶液 (50.1 g, 32 mmol 的 OH 基團)，並且與氯甲酸三氯乙酯 (購自 Aldrich Chemical Company) (13.7 g, 65 mmol) 及吡啶 (購自 Aldrich) (7.7 g, 97 mmol) 起反應。 ^{13}C NMR 指示有 47% 的 OH 起反應形成碳酸酯鍵聯。

實施例 7：聚合物 P7 的合成

給乾燥的 3 頸 100 mL 圓底燒瓶裝配機械攪拌子、氮入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 60.0 g 的聚合物 P1 溶液 (38 mmol 的 OH 基團)。以 7.6 g 的 NMP 稀釋此溶液。對此溶液添加氯化第三丁基二甲基矽烷 (購自 Aldrich Chemical Company) (11.7 g, 77 mmol) 及咪唑 (購自 Aldrich Chemical Company) (5.3 g, 77 mmol)。在氮氣之下於室溫下攪拌該反應過夜。該反應變得非常黏稠並且在沉沉澱於水中之前以 NMP 稀釋。將該聚合物過濾，並且在真空之下於 80°C 乾燥過夜。回收到 18.8 g 的聚合物。 ^{13}C NMR 指示有 80% 的 OH 起反應形成矽烷基醚鍵聯。

實施例 8：聚合物 P8 的合成

給乾燥的 3 頸 100 mL 圓底燒瓶裝配機械攪拌子、氮入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 50.0 g 的聚合物 P1 溶液 (36 mmol 的 OH 基團)。以 50 g 的 NMP 稀釋此溶液。對此溶液添加三乙胺 (購自 Aldrich Chemical Company) (4.0 g, 40 mmol)。經過 5 分鐘的混合之後，逐滴添加 4-溴丁醯氯 (購自 Aldrich Chemical Company) (7.4 g, 40 mmol) 以使溫度保持低於 40°C。在氮氣之下於室溫下攪拌該反應過夜。使該聚合物沉澱於水中，過濾，並且在真空之下於 80°C 下乾燥。回收到 16.2 g 的聚合物。¹³C NMR 指示有 82% 的 OH 起反應形成酯鍵聯。

實施例 9：聚合物 P9 的合成

給乾燥的 3 頸 100 mL 圓底燒瓶裝配機械攪拌子、氮入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 26.0 g 的聚合物 P1 溶液 (16.8 mmol 的 OH 基團)。以 20 g 的 NMP 稀釋此溶液。對此溶液添加化合物 2 (6.4 g, 25.2 mmol)。逐滴添加三乙胺 (2.6 g, 25.2 mmol) 以使溫度保持低於 40°C。在氮氣之下於室溫下攪拌該反應過夜。使該聚合物沉澱於水中，過濾，並且在真空之下於 80°C 下乾燥。回收到 7.2 g 的聚合物。¹³C NMR 指示有 96% 的 OH 起反應形成酯鍵聯。

實施例 10：聚合物 P10 的合成

給乾燥的 3 頸 100 mL 圓底燒瓶裝配機械攪拌子、氮

入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 6 g 的聚合物 P2 (9 mmol 的 COOH 基團)。在氮氣之下使該聚合物懸浮於 50 g 的無水二氯甲烷。加 1 滴 DMF。對此懸浮液逐滴添加草醯氯 (2.27 g, 18 mmol)。該反應開始起泡並且聚合物在反應時緩慢溶解。在氮氣之下於室溫下攪拌該反應 6 小時。這時聚合物完全溶解而且該溶液為暗褐色。接著將殘餘物溶於 100 g 的 NMP 中。對此溶液添加化合物 4 (3.15 g, 12 mmol)。攪拌該混合物 10 分鐘，並且緩慢添加三乙胺 (1.17 g, 12 mmol)。在氮氣之下於室溫下攪拌該反應過夜。使聚合物沉澱於水中，過濾，並且在真空之下於 80°C 下乾燥。回收到 6.5 g 的聚合物。¹³C NMR 指示有 47% 的 COOH 起反應形成酯鍵聯。

實施例 11：聚合物 P11 的合成

依類似於聚合物 P10 的方式製備聚合物 P11。使聚合物 P2 (6.0 g, 11 mmol) 與草醯氯 (2.72 g, 21 mmol) 於 50 g 的二氯甲烷中反應以形成醯基氯，該醯基氯接著與化合物 3 (2.91 g, 14 mmol) 及三乙胺 (1.41 g, 14 mmol) 於 100 g 的 NMP 中反應。

實施例 12：聚合物 P12 的合成

依類似於聚合物 P10 的方式製備聚合物 P12。使聚合物 P2 (6.0 g, 11 mmol) 與草醯氯 (2.72 g, 21 mmol) 於 50 g 的二氯甲烷中反應以形成醯基氯，該醯基氯接著與化合物

5 (4.78 g, 21 mmol)及三乙胺(2.17 g, 21 mmol)於 100 g 的 NMP 中反應。

實施例 13：聚合物 P13：6FDA-DABA/TMPA 的合成

依類似於聚合物 P1 的方式製備聚合物 P13。使 4,4'-(六氟亞異丙基)二苯二甲酸酐(6FDA, 購自 DuPont Company) (1346.40 g, 3.03 mol)與 3,5-二胺基苯甲酸 (DABA, 購自 Acros Organics) (270.74 g, 1.78 mol)及 2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺(TMPA, 182.82 g, 1.22 mol)於 7200 g 的 N-甲基吡咯酮(NMP, 電子級, 購自 Mallinkroft)及 1210.8 g 的二甲苯類中反應。將該聚合溫度保持於 170 至 178°C 之間 20.5 小時。使該聚合物中的一些沉澱於水/甲醇混合物中並且藉由過濾收集聚合物, 並且在真空之下於 100°C 下乾燥過夜。GPC 指示該聚合物具有 172,650 的重量平均分子量。DSC 指示直到 475°C 發生聚合物分解都沒偵測到玻璃轉移溫度。

薄膜的製備及測試

溶液的製備

藉由滾磨機使溶液滾動而在 4 oz 玻璃瓶中將聚合物 P3、P6 及 P7 製備成在 NMP 中的 15 至 25% 溶液。

依下列方式製備薄膜 F1、F2、F3 及 P13 對照薄膜：在 4 oz 玻璃瓶中將 3.09g 的聚合物 P13 溶於 10.55 g 的 2-戊酮(購自 Aldrich)。將該瓶放在滾磨機上並且滾動過夜以獲得均勻溶液。對此溶液添加所欲量的添加物草酸(購自

Aldrich)或丙二酸(購自 Aldrich)。並且使該混合物在滾磨機上滾動過夜。在表 2 中列出配方。

表 2. 聚合物 P13 的薄膜配方的一覽表

配方	丙二酸(g)	草酸(g)
P13 對照組	0	0
F1	0.15	0
F2	0.60	0
F3	0	0.15
F4	0	0.6

薄膜的製備

8 in. x 8 in.玻璃板係於含肥皂的去離子水中以音波處理至少 10 分鐘，並且以去離子清洗而加以清潔。在空氣中乾燥之後，沖洗該玻璃板並且利用無塵紙以丙酮接著庚烷擦拭並且令其風乾。

將約 2 g 的溶液倒在成排的玻璃板上並且利用 20 mil 刮塗桿(drawdown bar)碾薄。將溼塗層放在於室溫的 N₂ 洗淨箱中以限制對於溼度的曝露並且以另一玻璃板覆蓋以利用 ½ in.間隔件減緩溶劑展開。過夜之後，從氮洗淨相移除該玻璃板及塗層並且放在去離子水中。該塗層在數分鐘內呈可撓性塗層與該玻璃板分離，並且令該薄膜風乾。

接著使該等薄膜 F1、F2、F3 及 P13 對照薄膜在真空之下於 100°C 下乾燥過夜。使薄膜 P3 及 P6 在真空之下於

200°C 下乾燥 1 小時，並且使薄膜 P7 在真空之下於 250°C 下乾燥 1 小時。表 3 中將這些薄膜標示為 P3 對照組、P6 對照組及 P7 對照組。

藉著使該薄膜在箱式爐中固化進行移除造孔原的熱處理。將該薄膜放在兩個多孔性礬土板之間。關於薄膜 F1、F2、F3 及 P13 對照薄膜，熱處理的熱固化計畫如下：利用保持在約 1 LPM 的室內 N₂ 流量保持於 30 °C 經過 30 分鐘，於 5 °C/分鐘下升溫至 100°C，於 110 分鐘內升溫至 250°C，接著保持 2 小時。該等膜於 100°C 下真空乾燥過夜之後熱固化。

關於薄膜 P3、P6 及 P7，使該等風乾的薄膜於 350°C 下熱固化 1 小時。P3、P6 及 P7 的 DSC 分析指示直到 400°C 都沒有明顯的玻璃轉移溫度。熱固化計畫如下：利用保持在約 1 LPM 的室內 N₂ 流量保持於 30 °C 經過 30 分鐘，於 5 °C/分鐘下升溫至 350°C，接著保持 1 小時。冷卻至室溫之後，為該薄膜評估氣體滲透性。

氣體滲透測試

滲透常數係藉由 Dow Cell 滲透單元來測量。該設備係用以評估聚合物薄膜用以純化氣體的滲透率。藉由維東合成橡膠(viton)製 o-形環將聚合物薄膜密封於黃銅或 SS 小室中。該薄膜形成該小室二組份之間的半滲透性阻障層。在實驗的期間，使緩慢沖洗的試驗氣體通過該薄膜的上表面並且透過填充聚矽氧油的起泡器排出。相反的膜表面及室

隔間最初在真空之下。藉由將第二隔間中的壓力升高視為時間函數，一般至多 3 托耳，測量而測定該氣體的滲透率。持續進行此測量直到達成重複的滲透值為止。歷史數據指示滲透常數精確到該數值的 10% 以內。表 4 中列出試驗結果。

表 3. 滲透測試結果

薄膜	P(CO ₂)	P(CH ₄)	α (CO ₂ /CH ₄)
P3 對照組	8.4	0.2	42.0
P3 對照組	7.7	0.2	38.5
P3 對照組平均值	8.6	0.2	40.3
P3	130.5	2.3	56.7
P3	224.4	4.5	49.9
P3 平均值	176.5	3.4	53.3
P6 對照組	14.8	0.3	54.8
P6 對照組	18.6	0.4	45.8
P6 對照組平均值	16.7	0.35	50.3
P6	125.1	1.8	69.9
P6	114.0	1.6	69.6
P6 平均值	119.6	1.7	69.8
P7 對照組	36.1	1.1	32.8
P7 對照組	40.8	1.0	40.8
P7 對照組平均值	38.5	1.05	36.8
P7	107	2.0	53.5

4. 滲透測試結果

薄膜	P(CO ₂)	P(CH ₄)	α (CO ₂ /CH ₄)
P13 對照組	74.2	1.69	43.9
P13 對照組	123.7	2.78	44.5
P13 對照組 平均值	99.0	2.24	44.2
F1	130.3	2.76	47.2
F1	152.6	3.22	47.4
F1 平均值	141.4	2.99	47.3
F3	99.7	2.75	36.3
F3	127.1	2.80	45.4
F3 平均值	113.4	2.78	40.9
F4	111.1	2.56	43.4
F4	120.1	2.71	44.3
F4 平均值	115.6	2.64	43.9

圖式說明

已知丙二酸及草酸能徹底降解釋出 CO₂。圖 1 舉例說明丙二酸的熱降解。丙二酸於 140°C 開始降解並且 190°C 時完全分解。同樣地，圖 2 舉例說明草酸的熱降解。草酸

於 210°C 熱降解。圖 3、5 及 7 舉例說明該對照薄膜、薄膜 F1 及薄膜 F3 於 100°C 下真空乾燥之後的 TGA 結果。此乾燥溫度係低於聚合物 P13、丙二酸及草酸的熱降解溫度。圖 3 指示該薄膜中有殘餘溶劑並且在 250°C 之前揮發掉。圖 5 指示在薄膜 F1 中的丙二酸於 159°C 熱降解。同樣地，圖 7 指示薄膜 F3 中的草酸於 176°C 熱降解。圖 4、6 及 8 舉例說明該對照組薄膜、薄膜 F1 及薄膜 F3 於 250°C 下熱處理 2 小時之後的 TGA 結果。於 250°C 下熱處理之後，薄膜 F1 及 F3 中的丙二酸及草酸熱降解。該圖清楚指示於 250°C 下熱處理之後，一直到 375°C 所有薄膜都沒有顯示其他熱分解。

前述實施例及較佳具體實施例的描述應該被視為舉例說明，而非限制本發明，本發明係由申請專利範圍界定。顯而易見的是，上文所述的特徵的許多變化及組合均可利用而不會悖離由申請專利範圍所界定的這個發明。這樣的變化不得視為悖離本發明的精神及範疇，而且意圖將所有這樣的變化均涵括於後續申請專利範圍的範疇以內。

【圖式簡單說明】

圖 1 提供丙二酸的熱重量分析(TGA)結果。

圖 2 提供草酸的熱重量分析(TGA)結果。

圖 3 提供對照組薄膜於 100°C 真空乾燥之後的熱重量分析(TGA)結果。

圖 4 提供對照組薄膜於 250°C 下熱固化 2 小時之後的

熱重量分析(TGA)結果。

圖 5 提供薄膜 F1 於 100°C 真空乾燥之後的熱重量分析(TGA)結果。

圖 6 提供薄膜 F1 於 250°C 下熱固化 2 小時之後的熱重量分析(TGA)結果。

圖 7 提供薄膜 F3 於 100°C 真空乾燥之後的熱重量分析(TGA)結果。

圖 8 提供薄膜 F3 於 250°C 下熱固化 2 小時之後的熱重量分析(TGA)結果。

七、申請專利範圍：

1. 一種製備聚合性材料的方法，該方法包含：

103年10月16日修正本
P.63-68

提供包含至少一聚合物及至少一造孔原的聚合物基體(matrix)；及

使該至少一造孔原於低於或等於 T_g 的溫度 T 下降解而形成該聚合性材料，其中 T_g 為該聚合物基體的玻璃轉移溫度，該降解步驟包含將該聚合物基體曝露於至少一選自由熱降解、化學降解、電氣降解及輻射降解所組成的群組之處理，

其中該聚合性材料對於一氣體具有該聚合物基體對該氣體的滲透率之至少 1.2 倍的滲透率，及該聚合性材料對於一氣體對的選擇性為該聚合物基體對氣體對的選擇性之至少 0.35 倍，其中該至少一造孔原為可混溶於該聚合物基體中的添加物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合物基體的聚合物骨幹結構沒有改變。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氣體對係選自由 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O /至少一其他氣體及 He/CO_2 所組成的群組。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中對於該氣體該聚合

性材料的滲透率為該聚合物基體的滲透率之至少 5 倍。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該氣體對係選自由 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O /至少一其他氣體及 He/CO_2 所組成的群組。

6. 一種製備聚合性材料的方法，該方法包含：

提供包含至少一聚合物及至少一造孔原的聚合物基體；及

使該至少一造孔原於低於或等於 T_g 的溫度 T 下降解而形成該聚合性材料，其中 T_g 為該聚合物基體的玻璃轉移溫度，該降解步驟包含將該聚合物基體曝露於至少一選自由熱降解、化學降解、電氣降解及輻射降解所組成的群組之處理，

其中該聚合性材料為氣體分離膜，對於至少一氣體分離對該氣體分離膜超越 Robeson 上限關係曲線 (upper bound relationship)，該至少一氣體分離對係選自由 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O /至少一其他氣體及 He/CO_2 所組成的群組，其中該至少一造孔原為可混溶於該聚合物基體中的添加物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一聚合物為至少一選自由下列聚合物所組成的群組之組份：聚醯胺

類、聚醯亞胺類、聚醚醯亞胺類、聚醚砜類、聚砜類、聚苯并咪唑類、聚苯并苯并咪唑類、聚(芳基醚酮)類、聚(芳基醚)類、芳族聚芳基化合物、芳族聚碳酸酯類、聚(苯并噁唑)類、聚(醯胺-醯亞胺)類、聚(噁二唑-醯亞胺)類、聚(醚醯亞胺)類、聚(芳基硫化物)、聚苯并噻唑類、聚吡咯酮類、聚噁二唑類、聚三唑類、聚酯醯亞胺類、聚(苯基喹噁啉)及聚(苯撐)類及其共聚物和組合。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一聚合物具有高於 100°C 的玻璃轉移溫度。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一聚合物具有 10,000 至 400,000 的平均分子量。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一造孔原為至少一選自由下列化合物所組成的群組之組份：脂族烴類、脂族羧酸類及酯類、脂族醚類及硫醚類、脂族碳酸酯類、芳族羧酸類及酯類、芳族碳酸酯類、冠醚類、杯芳烴類、以不安定連結基團連結的芳族基團之環狀結構、聚酯類的環狀結構、封阻異氰酸酯類、脂族及芳族硫代硫酸酯類、二硫化物、有機鎗化合物、Diels-Alder 加成物、偶氮化合物、發泡劑、光酸產生劑、硫、有機磺酸酯類及硫酸酯類、有機亞硫酸酯類、 α -萜品烯、d-萜烯、松香、松香酸酯類及其混合物。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一造孔原為脂族羧酸或偶氮化合物。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一聚合物為聚醯亞胺或聚砜。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一造孔原為該至少一聚合物的 1 至 40 重量百分比。

14.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 T 係低於 T_g 。

15.一種氣體分離膜，其包含由申請專利範圍第 1 項之方法所製備的該聚合性材料。

16.如申請專利範圍第 15 項之膜，其中該氣體對係選自由 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O /至少一其他氣體及 He/CO_2 所組成的群組。

17.如申請專利範圍第 15 項之膜，其中對於該氣體該聚合性材料的滲透率為該聚合物基體的滲透率之至少 5 倍。

18.如申請專利範圍第 17 項之膜，其中該氣體對係選自由

O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O /至少一其他氣體及 He/CO_2 所組成的群組。

19.如申請專利範圍第 15 項之膜，對於至少一氣體分離對該膜超越 Robeson 上限關係曲線，該至少一氣體分離對係選自由 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O /至少一其他氣體及 He/CO_2 所組成的群組。

20.如申請專利範圍第 15 項之膜，其中該至少一聚合物為至少一選自由下列聚合物所組成的群組之組份：聚醯胺類、聚醯亞胺類、聚醚醯亞胺類、聚醚砜類、聚砜類、聚苯并咪唑類、聚苯并苯并咪唑類、聚(芳基醚酮)類、聚(芳基醚)類、芳族聚芳基化合物、芳族聚碳酸酯類、聚(苯并噁唑)類、聚(醯胺-醯亞胺)類、聚(噁二唑-醯亞胺)類、聚(醚醯亞胺)類、聚(芳基硫化物)、聚苯并噻唑類、聚吡咯酮類、聚噁二唑類、聚三唑類、聚酯醯亞胺類、聚(苯基喹噁啉)及聚(苯撐)類及其共聚物和組合。

21.如申請專利範圍第 15 項之膜，其中該至少一聚合物具有高於 $100^{\circ}C$ 的玻璃轉移溫度。

22.如申請專利範圍第 15 項之膜，其中該至少一聚合物具

有 10,000 至 400,000 的平均分子量。

23.一種用於分離流體的組份之方法，該方法包含：

提供包含依申請專利範圍第 1 項之方法所製備的該聚合性材料作為分離膜的分離裝置；

將饋料流體饋至該分離裝置，其中該饋料流體包含第一流體及至少一第二流體的混合物；及

從該分離裝置收集產物，其中該產物含有比該饋料流體更高濃度的第一流體。

24.如申請專利範圍第 23 項之方法，其中該饋料流體包含選自由 O_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 H_2/N_2 、 He/N_2 、 H_2/CH_4 、 He/CH_4 、 He/H_2 、 H_2/CO_2 、 H_2O /至少一其他氣體及 He/CO_2 所組成的群組之氣體對。

25.如申請專利範圍第 15 項之膜，其中該至少一聚合物為聚醯亞胺而且該造孔原不是羧酸或磺酸。

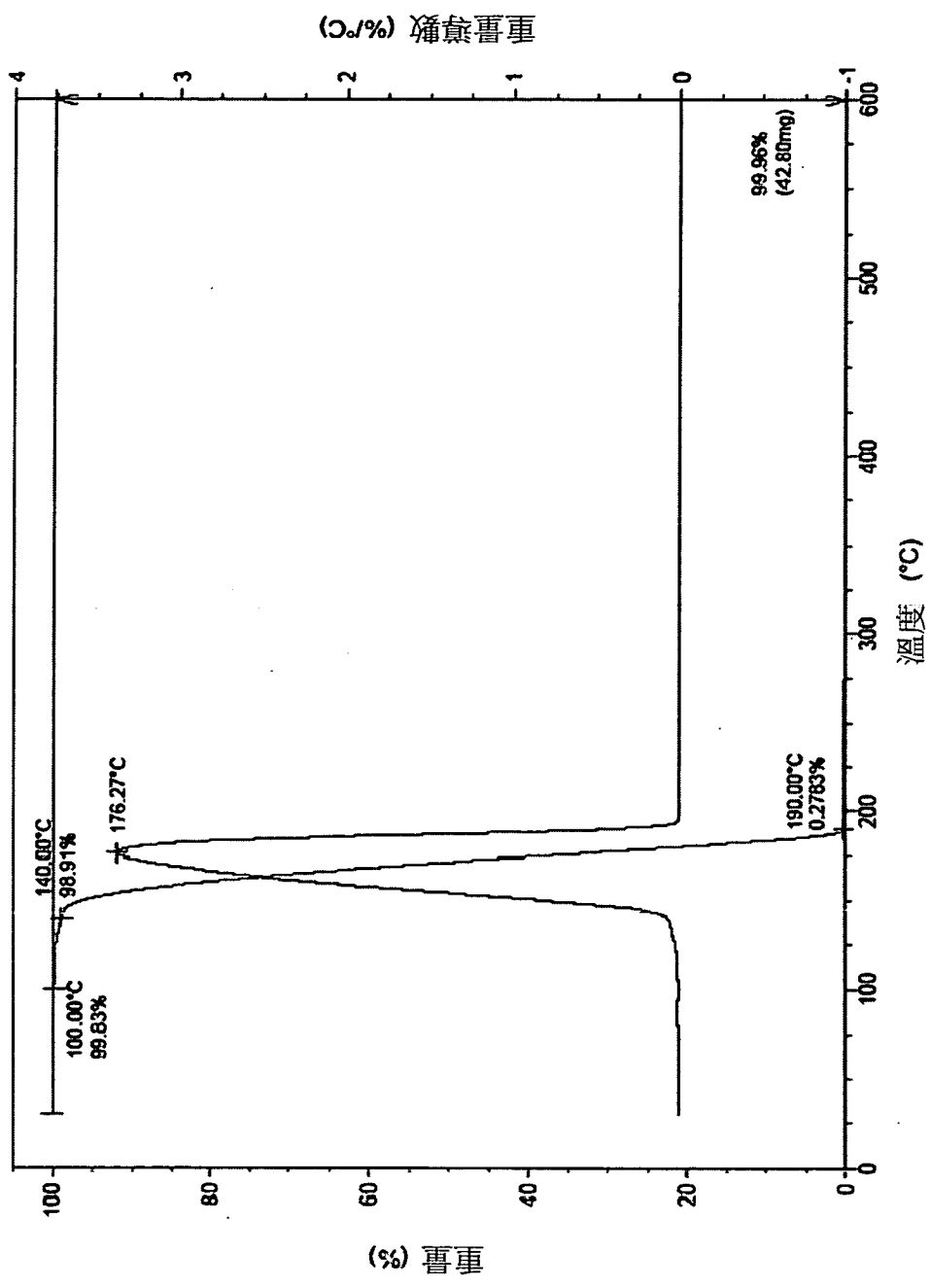


圖1

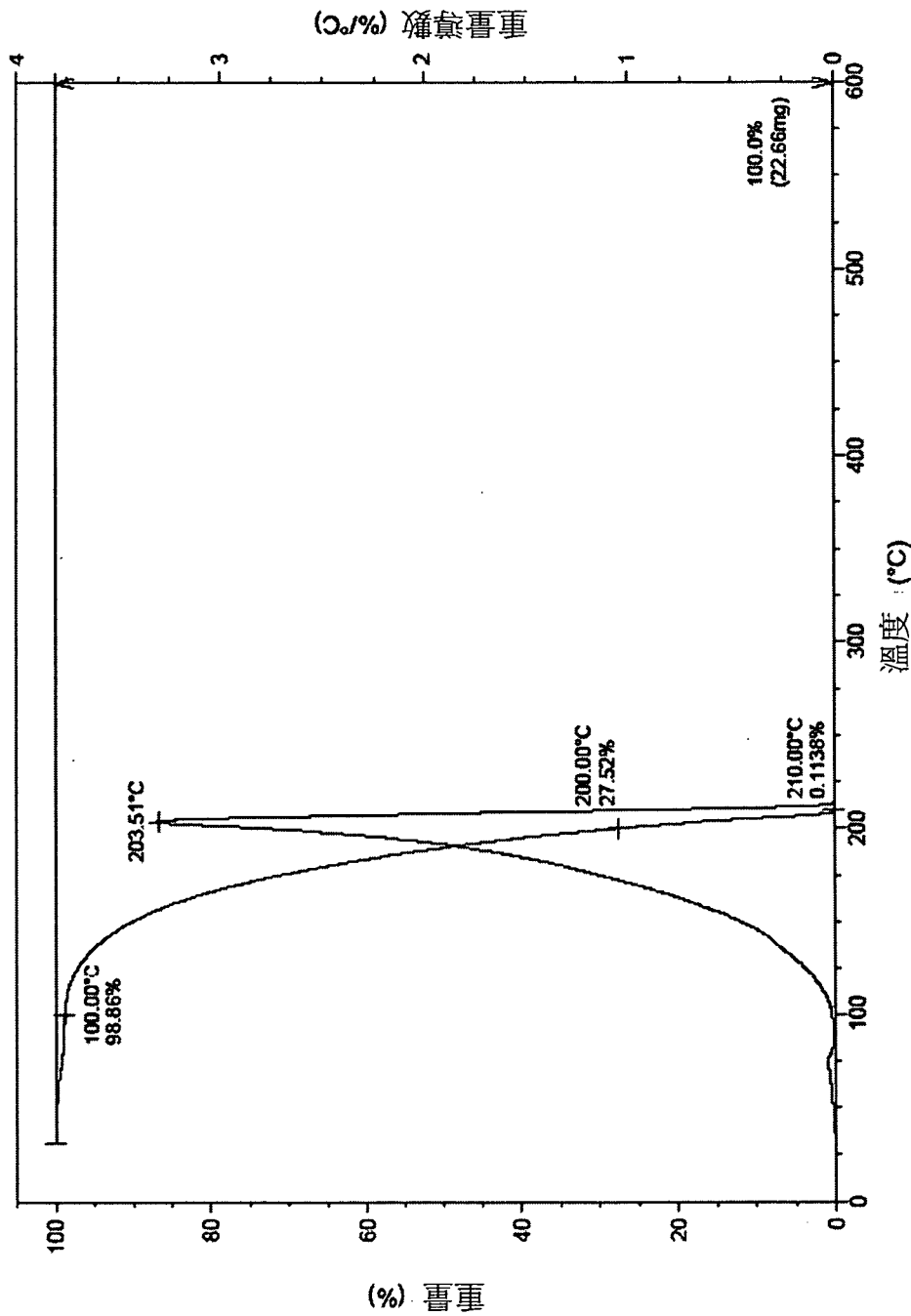


圖 2

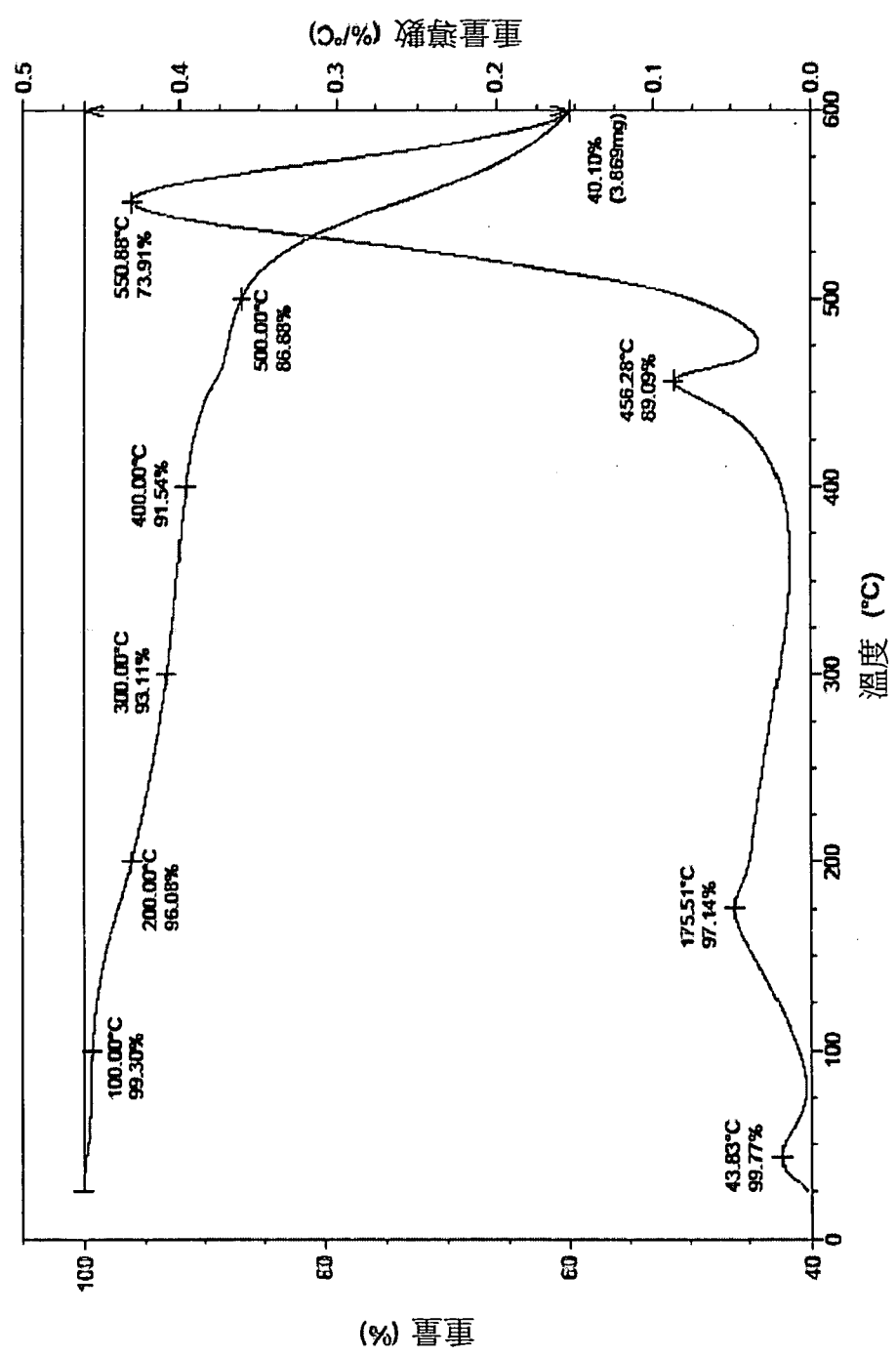


圖 3

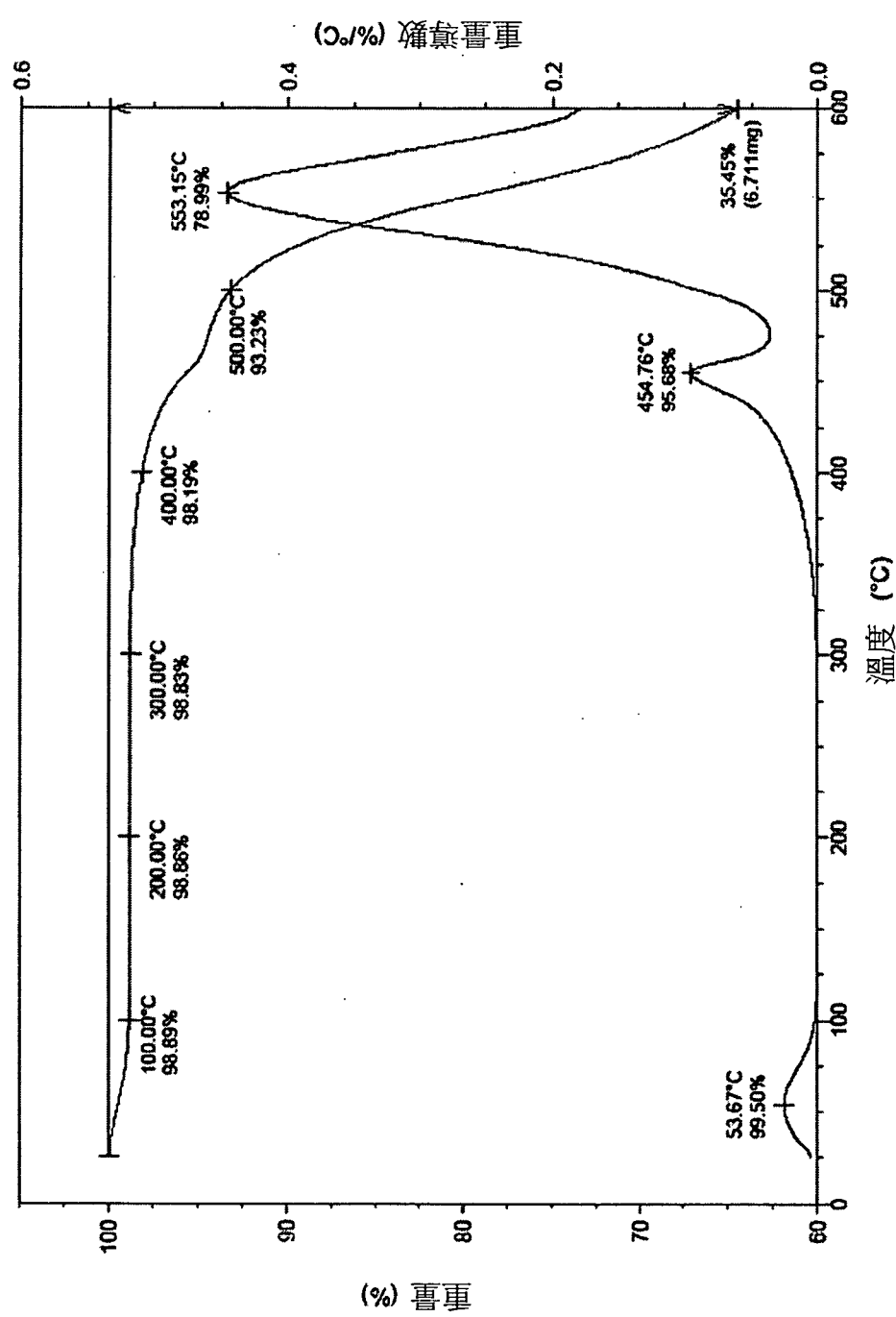


圖 4

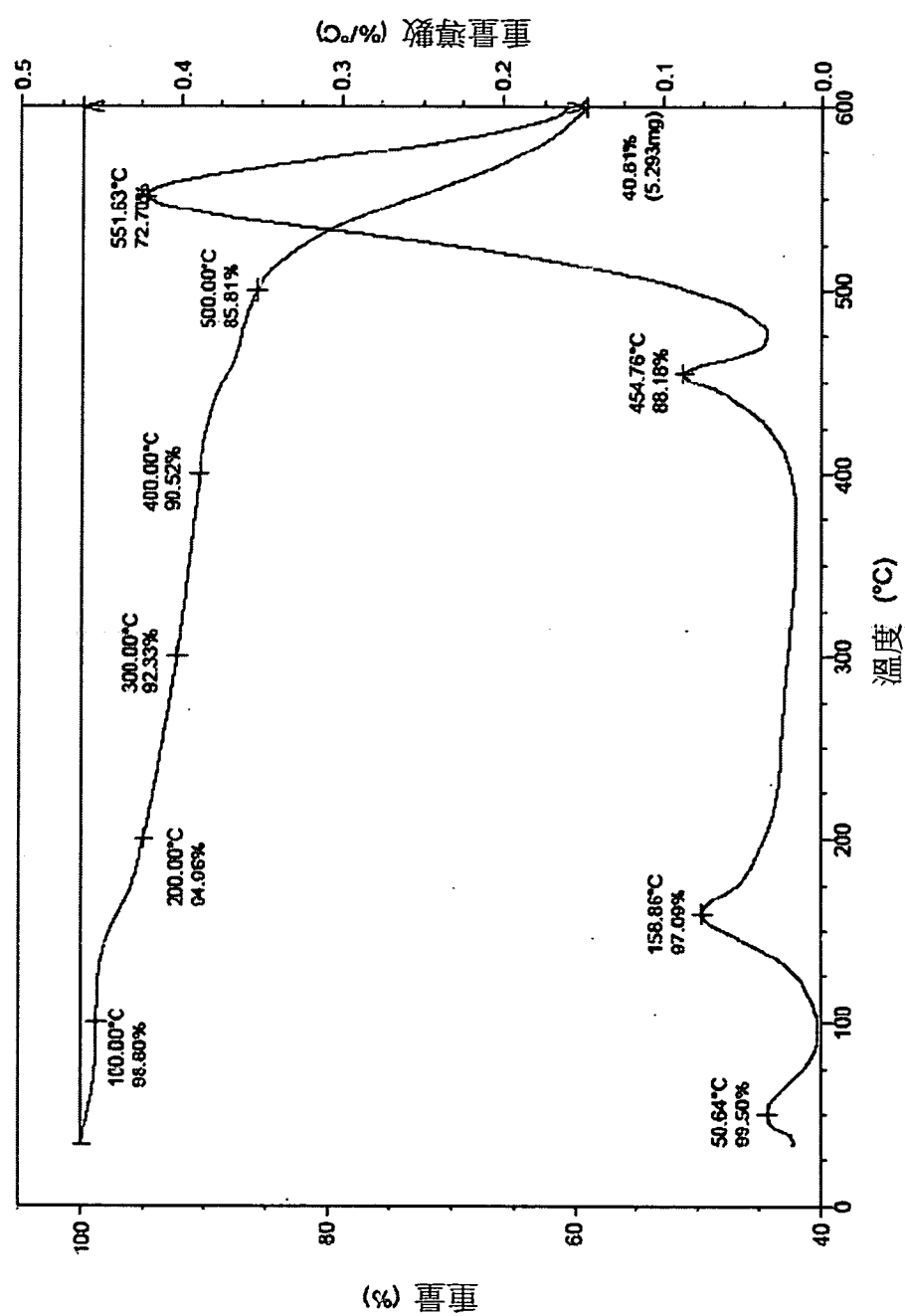


圖 5

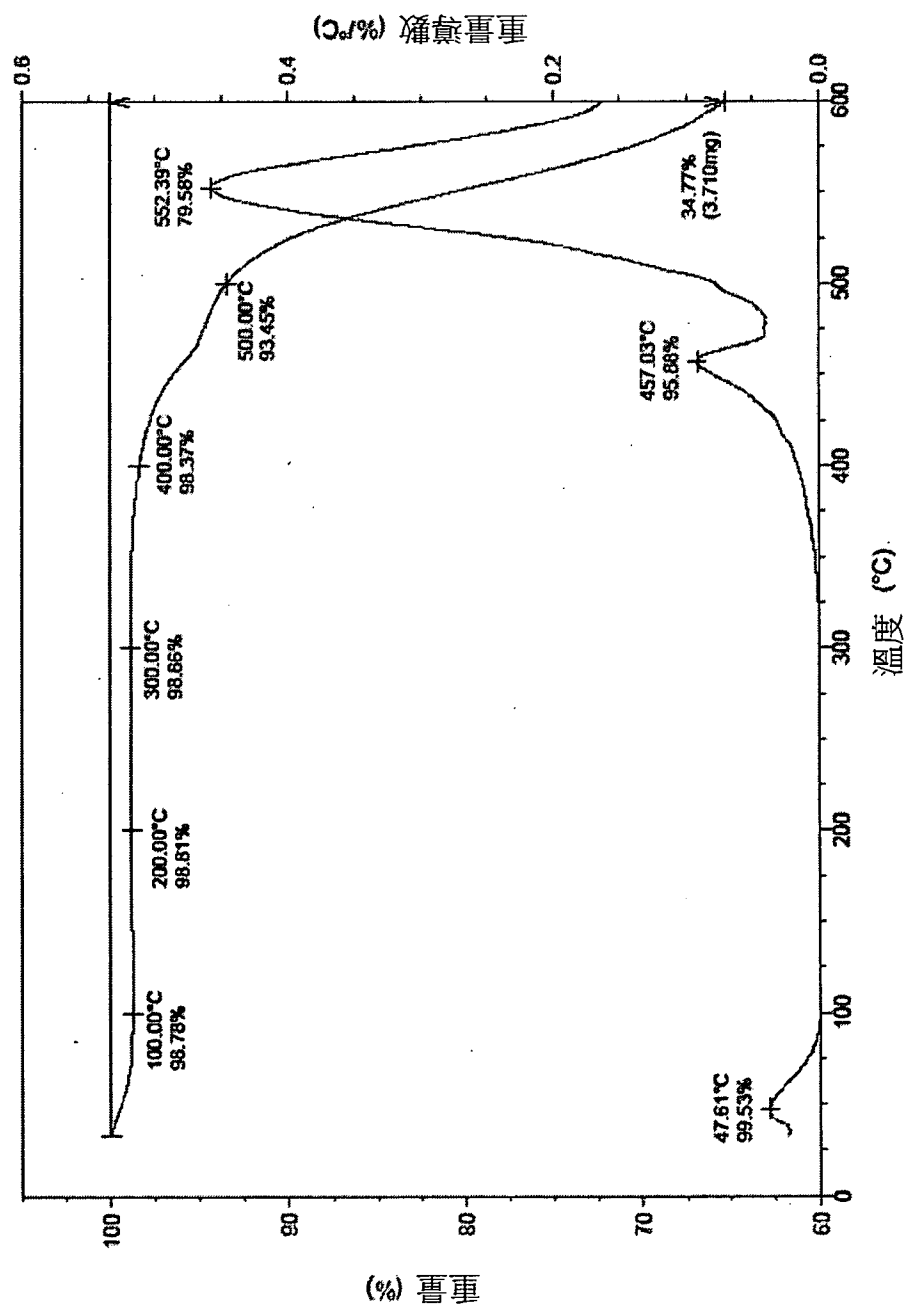


圖6

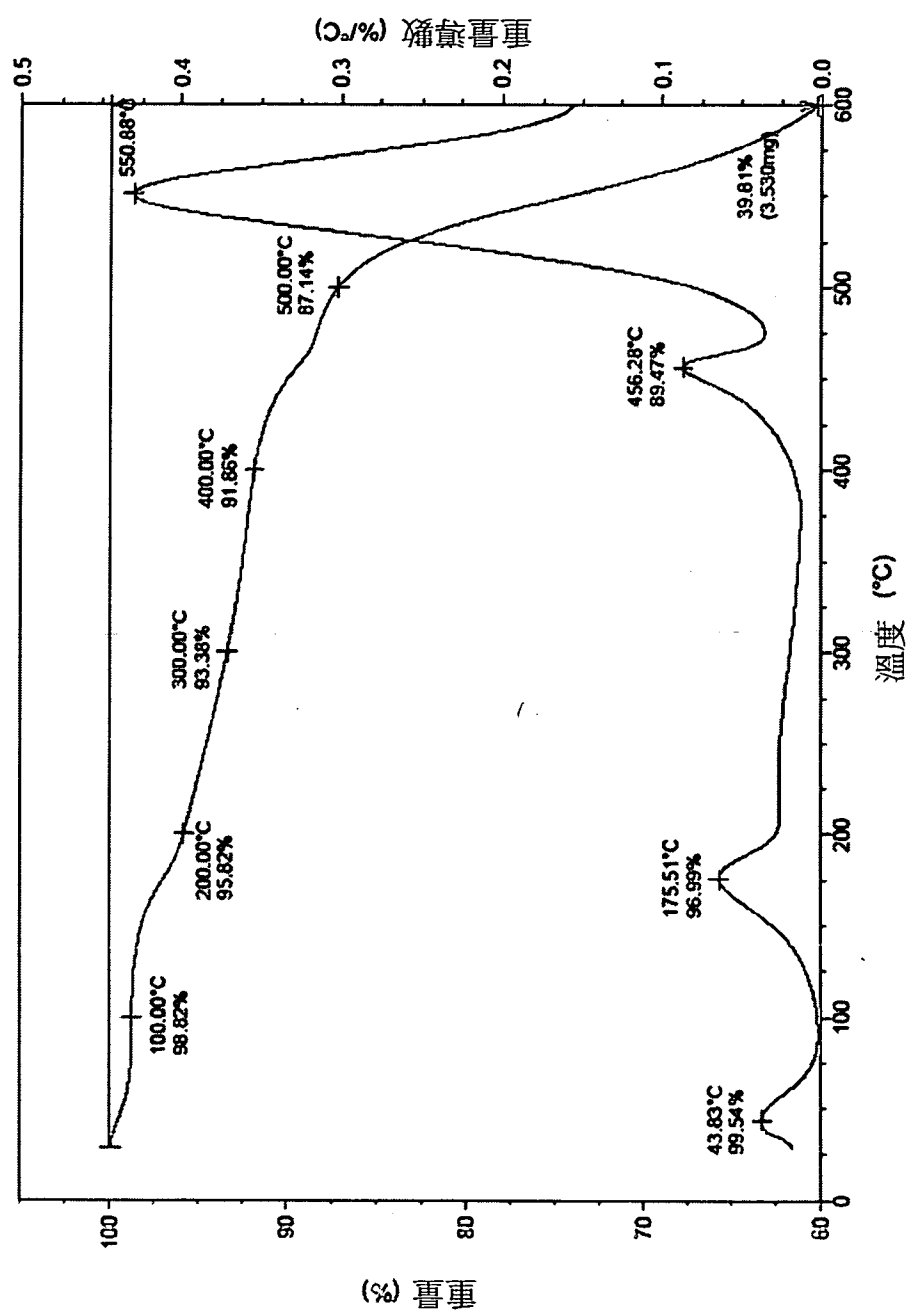


圖 7

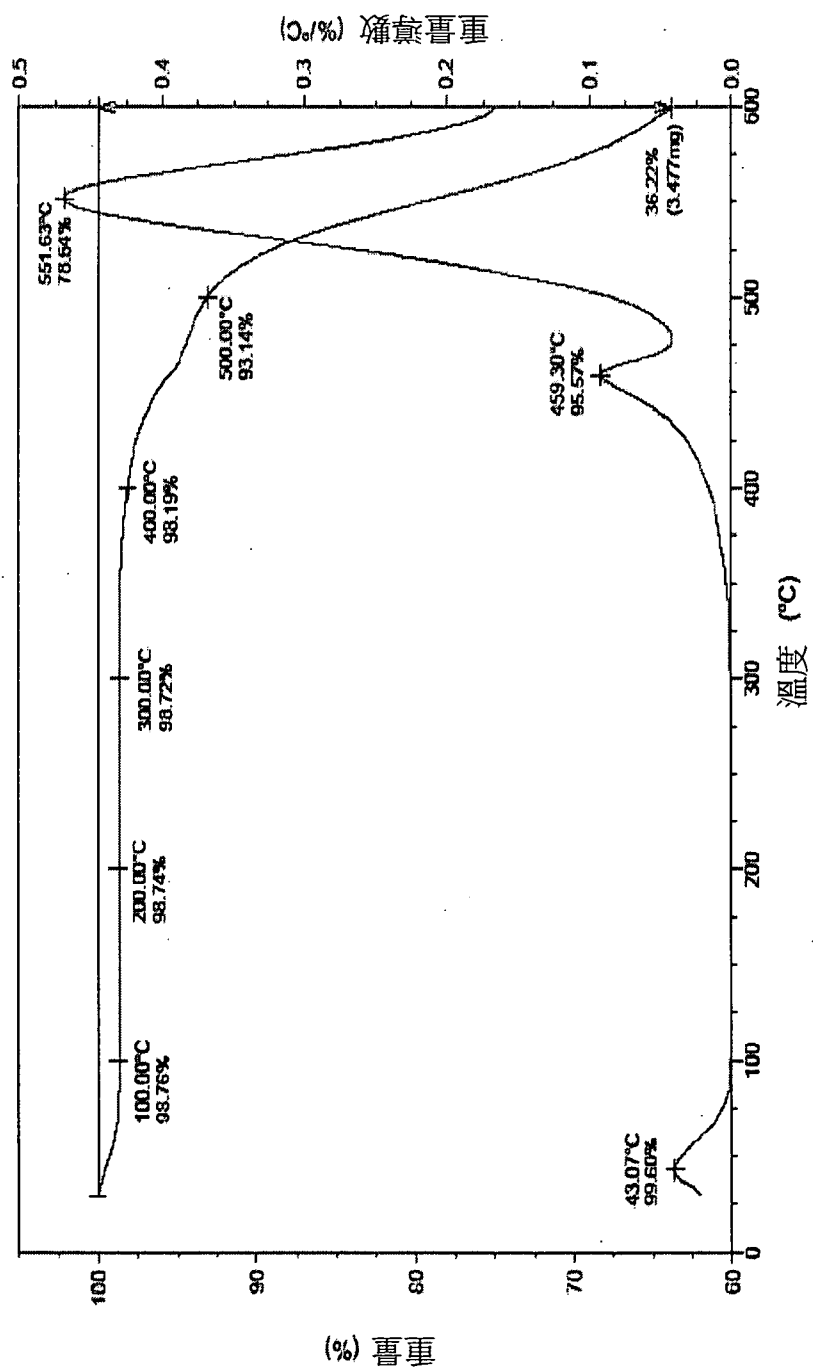


圖 8