



(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 I498354 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：102127180

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl. : C08G73/06 (2006.01)

B01D71/62 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/03 美國

13/566,535

(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)；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：

CN 102099512A

US 2010/0121017A1

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 107 頁

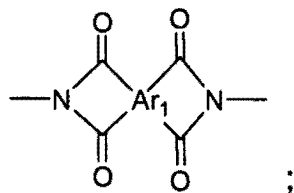
(54)名稱

聚合物、聚合物膜及其製造方法

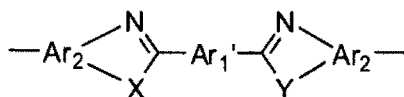
POLYMERS, POLYMER MEMBRANES AND METHODS OF PRODUCING THE SAME

(57)摘要

本發明描述包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料及其製備方法。也描述新穎的聚合性材料、氣體分離膜及流體組分分離方法。

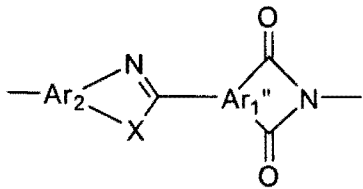


式 I



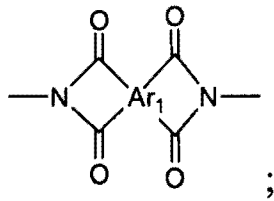
式 II

；及

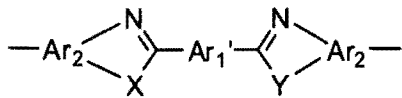


式 III

The invention describes a polymeric material comprising repeating units of Formulae I-III and methods of preparation. Novel polymeric materials, gas separation membranes and fluid component separation methods are also described.

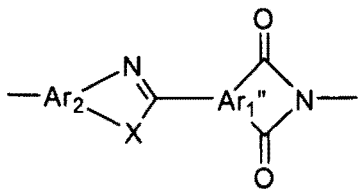


Formula I



Formula II

;and



Formula III

DMSO/Cr 13C 6秒延遲

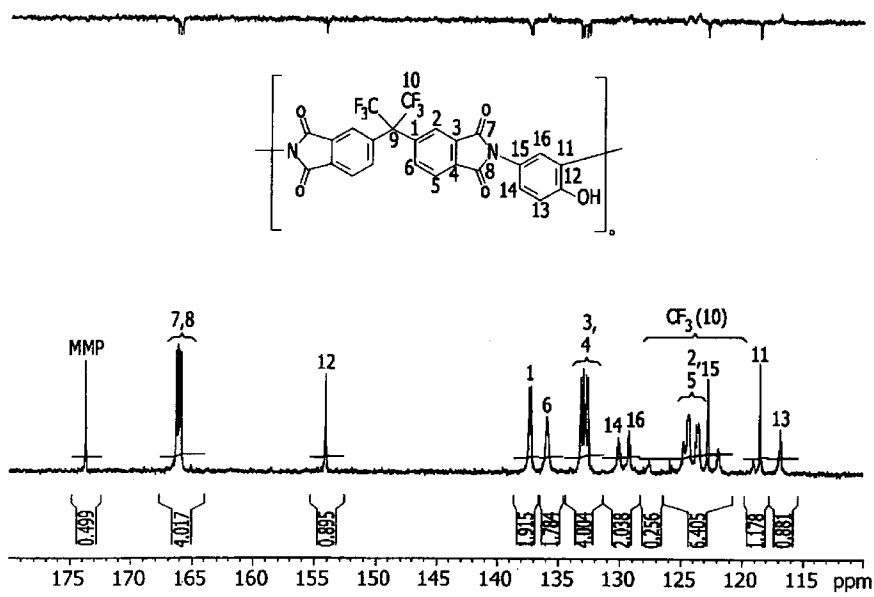


圖 2

發明摘要

※ 申請案號： 102127180

※ 申請日： 102.7.29

※IPC 分類： C08G73/06 (2006.01)
B01D7/62 (2006.01)

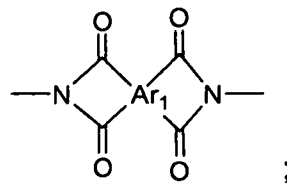
【發明名稱】(中文/英文)

聚合物、聚合物膜及其製造方法

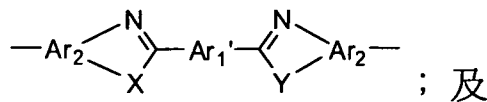
Polymers, Polymer Membranes and Methods of Producing the Same

【中文】

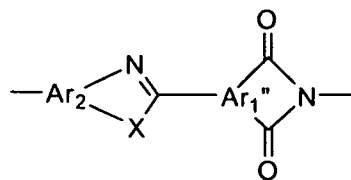
本發明描述包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料及其製備方法。也描述新穎的聚合性材料、氣體分離膜及流體組分分離方法。



式 I



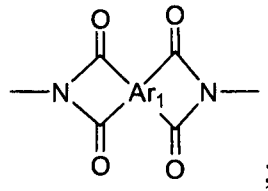
式 II



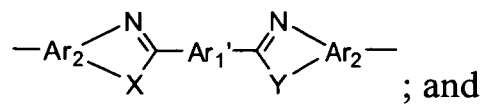
式 III

【英文】

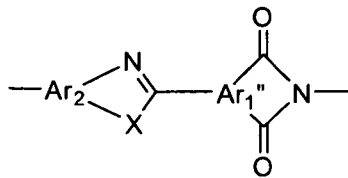
The invention describes a polymeric material comprising repeating units of Formulae I-III and methods of preparation. Novel polymeric materials, gas separation membranes and fluid component separation methods are also described.



Formula I



Formula II



Formula III

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）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】(中文/英文)

聚合物、聚合物膜及其製造方法

Polymers, Polymer Membranes and Methods of Producing
the Same

【技術領域】

【0001】 本發明關於聚合性材料、用於製備該等聚合性材料的方法及利用該等聚合性材料製造的聚合物膜分離混合物的方法。

【先前技術】

【0002】 聚合物膜已經被用於多種不同分離，包括氣體分離以及液體分離。以膜為基礎的氣體分離已經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。以膜為基礎的氣體分離係不需要像在其他分離操作一樣的進料氣體混合物高能成本相變化的壓力驅動方法。再者，以膜為基礎的氣體分離單元的機械簡化及小地點提供相當大的設立及操作彈性。

【0003】 這樣的優點導致對以膜為基礎的氣體分離應用廣大範圍的用途。這些分離包括氣體對(亦即，至少二待分離氣體的混合物): 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

源成本及環境議題高漲，氣體膜分離在現有及脫穎而出的工業方面大有前途。有一個脫穎而出的環境應用可能涉及能做到 CO₂ 收集及隔離的煙道氣的 CO₂/N₂ 膜分離。

【0004】 用於氣體分離應用的膜的選擇係根據特定物理和化學性質，因為這些材料以先進方式量身訂作以分離特定氣體混合物。工業用氣體分離模組一般運用有機聚合物當作不對稱無孔性膜。該等聚合性膜材料通常用於進料氣體混合物接觸該膜的上游側，造成該膜下游側的滲透物混合物的組分之一的莫耳分率比原始進料氣體混合物的組成更高。上游和下游側之間保持一壓差，提供滲透所需的驅動力。該下游側可保持真空或於低於該上游側的任何壓力。

【0005】 該膜效能的特徵為滲透率及選擇性。滲透率(P)是任何氣體組成滲透物穿過該膜的速率。氣體混合物的分離係經由能讓一組分的滲透速率比另一組分的滲透速率高(亦即，較高的滲透率)的膜達成。使該滲透物流中之一組分比另一組分更濃的膜效率可表示為所謂選擇性的量。選擇性(S)可定義為該等氣體組分越過該膜的滲透率的比率。該選擇性係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是該膜材料本身的材料性質，因此這些性質理想上隨著進料壓力、流速及其他製程條件保持固定不變。然而，滲透率及選擇性二者均為溫度依數性。吾人所欲為發展對所欲的組分具有高選擇性(效率)的膜材料，同時保持對該所欲組分的高滲透率(生產力)。

【0006】 通常，與多孔性材料做比較時，由於聚合性膜的

低自由體積，使其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分率，在低分子量物種及氣體的輸送性質方面扮演重要的角色。

【0007】 幾乎所有工業用的氣體分離膜製程均因為高氣體選擇性及良好機械性質而利用玻璃狀聚合物。在玻璃狀聚合物中，基於分子尺寸的差異，更能滲透的物種是具有低分子直徑及選擇性者。中等至高自由體積的玻璃狀聚合物(例如，聚醯亞胺類、聚苯醚類、聚首三甲基矽烷基丙炔等等)係用以製造膜，因為較大的自由體積有助於穿過該材料的氣體或液體輸送。

【0008】 除了總量的自由體積以外，聚合物膜性質也受到微腔、細孔及通道所代表的自由體積結構的大小分佈和形狀所影響。在非晶形聚合物中，自由體積結構的大小分佈和形狀不均勻。寬廣的大小範圍及形狀排除同時達成高選擇性及高滲透率二者的可能性。因此，典型的聚合性膜一般進行滲透率及選擇性之間的交換限制：當選擇性提高時，滲透率降低，反之亦然。Robeson 在許多參考資料中(L. M. Robeson, J. Mem. Sci. 62, 195 (1991); B. D. Freeman, Macromolecules 32, 375 (1999); L. M. Robeson, J. Mem. Sci. 320, 375 (2008))顯示關於小氣態分子(例如， O_2 、 N_2 、 CO_2 及 CH_4)在選擇性/滲透率圖中有最高限制或或“上限”存在。為達較高選擇性/滲透率組合，想必需要不遵守那些簡單準則的材料。

【0009】 最近的刊物提及該上限能藉由經熱重排以促進不存在於前驅物聚合物中的主鏈雜環狀結構之聚合物系統來

超越(Park 等人, Science 318, 254 (2007))。特別提及該熱重排聚合物中的細孔大小分佈比該前驅物聚合物中的更窄許多，產生像分子篩分的滲透率/選擇性性質。Park 等人相信該熱重排製程，並未移除揮發性氣體 CO_2 ，導致比原始膜更窄的細孔大小分佈。增加自由體積導致提高的滲透率而且減小聚合物中的細孔大小分佈導致提高的選擇性。然而，高度熱重排導致高交聯及聚合物緻密化，其接著折衷處理該聚合物的機械性質例如抗張強度及剪斷伸長率。吾人引領期盼的是同時達成高滲透率及選擇性二者同時保持機械強度的方法。

【0010】 儘管有前述的發展，但是仍舊欠缺用於進一步改良的膜分離工藝。

【0011】 因此，在設計用於氣體分離的聚合性膜時，吾人所欲為藉由提供具有比典型利用聚合物的溶液鑄造或熔融物加工所達成的分佈更窄的細孔及腔大小以增加自由體積。

【0012】 因此吾人所欲為提供一種具有增加自由體積、窄的自由體積結構大小分佈及改良的機械性質之聚合物。

【0013】 再者吾人所欲為提供一種用於製造具有增加自由體積、窄的自由體積結構大小分佈及改良的機械性質之聚合物的方法。

【0014】 又再者吾人所欲為提供一種由具有增加自由體積、窄的自由體積結構大小分佈及改良的機械性質之聚合物所製造的氣體分離膜。

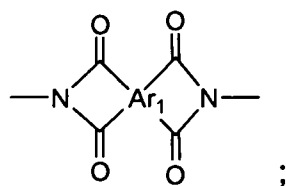
【0015】 又再者吾人所欲為提供一種用於製造氣體分離膜的方法，該氣體分離膜係由具有增加自由體積、窄的自由

體積結構大小分佈及改良的機械性質之聚合物製造。

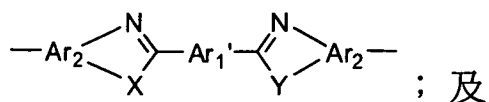
【0016】 在此以引用的方式將在此所引用的參考資料的全文併入本文。

【發明內容】

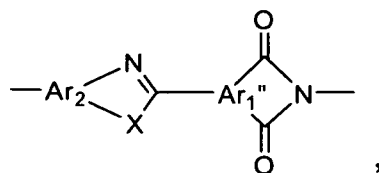
【0017】 因此，本發明的第一方面包含一種聚合性材料，其包含下列式 I 至 III 的重複單元：



式 I



式 II



式 III

其中，

式 I 能連至式 II 或 III，但是不能連至其本身；

式 II 能連至式 I 或 III，但是不能連至其本身；及

式 III 能連至式 I 或 II 或其本身，

其中：

Ar₁ 係：

a) 具有 6 至 24 個碳原子的四價伸芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 鹵烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基及 C₁-C₁₀ 鹵烷氧基所組成的群組；

b) 四價 C₄-C₂₄ 伸雜芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 鹵烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基及 C₁-C₁₀ 鹵烷氧基所組成的群組；或

c) 二或更多 Ar₁ 稠合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、(CF₂)_n、C(CF₃)₂ 及 C(=O)NH 所組成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；

Ar₂ 係：

a) C₆-C₂₄ 三價伸芳基；

b) C₄-C₂₄ 三價伸雜芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 鹵烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基及 C₁-C₁₀ 鹵烷氧基所組成的群組；或

c) 二或更多 Ar₂ 係接合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、(CF₂)_n、C(CF₃)₂ 及 C(=O)NH 所組成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；

Ar₁ 及 Ar₂ 可互為相同或不同的伸芳基或伸雜芳基環結構；

Ar₁' 係衍生自 Ar₁ 的二價基團；

Ar₁" 係衍生自 Ar₁ 的三價基團；及

X 及 Y 互為相同或不同，而且係選自 O、S、NH 及 NR，其中 R 係經取代或未經取代的 C₁-C₁₀ 烷基或 C₁-C₁₀ 烷氧基，或經取代或未經取代的 C₆-C₂₀ 芳基，或經取代或未經取代的 C₄-₂₀ 雜芳基。

【0018】 用於本文時，該措辭與 Ar₁' 及 Ar₁" 有關的“衍生自”意指 Ar₁' 及 Ar₁" 係透過與 Ar₂ 上的至少一官能基的進一步縮合得到。

【0019】 本發明的第二方面包含一種藉由熱處理含有鄰位官能基的芳香族聚醯亞胺前驅物製備包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料之方法，該等鄰位官能基係選自 OH、SH、NH 及 NR。

【0020】 本發明的第三方面包含一種藉由本發明的方法製備的聚合性材料，其中該聚合性材料適於當作氣體分離膜。

【0021】 本發明的第四方面包含一種氣體分離膜，其包含本發明的聚合性材料。

【0022】 本發明的第五方面包含一種用於分離流體組分之方法，該方法包含：

【0023】 提供包含本發明的聚合性材料當作分離膜的分離裝置；

【0024】 將進料流體供至該分離裝置，其中該進料流體包含第一流體和至少一第二流體的混合物；及

【0025】 收集來自該分離裝置的產物，其中該產物含有純度比該進料流體高的第一流體。

【圖式簡單說明】

【0026】

圖 1 提供乾燥 P2 固體的 TGA 結果。此固體於 10 °C/min 下從室溫線性升溫至 250° C 而乾燥，並且保持 2 小時。

圖 2 提供溶於 D6-DMSO 中的 P2 固體的 ¹³CNMR。

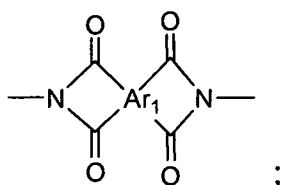
圖 3 提供乾燥 P5 膜的 TGA 結果。此膜於 10 °C/min 下從室溫線性升溫至 250° C 而乾燥，並且保持 2 小時。

圖 4 提供 P5 膜的 IR 光譜。

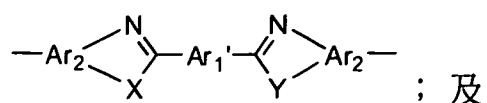
圖 5 提供 P5 膜的 X-射線繞射分析。

【實施方式】

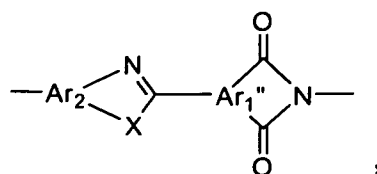
【0027】 具有前述所欲特徵的一或多者之聚合物能藉由包含下列式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料提供的發現使本發明大受鼓舞：



式 I



式 II



式 III

其中，

式 I 能連至式 II 或 III，但是不能連至其本身；

式 II 能連至式 I 或 III，但是不能連至其本身；及

式 III 能連至式 I 或 II 或其本身，

Ar₁ 係：

a) 具有 6 至 24 個碳原子的四價伸芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 鹵烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基及 C₁-C₁₀ 鹵烷氧基所組成的群組；

b) 四價 C₄-C₂₄ 伸雜芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 鹵烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基及 C₁-C₁₀ 鹵烷氧基所組成的群組；或

c) 二或更多 Ar₁ 稠合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、(CF₂)_n、C(CF₃)₂ 及 C(=O)NH 所組

成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；

Ar_2 係：

a) C_6-C_{24} 三價伸芳基；

b) C_4-C_{24} 三價伸雜芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 鹵烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_1-C_{10} 鹵烷氧基所組成的群組；或

c) 二或更多 Ar_2 係接合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、(CF₂)_n、C(CF₃)₂ 及 C(=O)NH 所組成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；

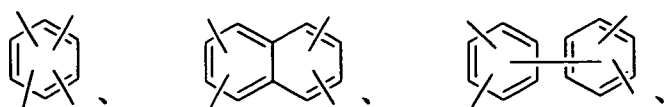
Ar_1 及 Ar_2 可互為相同或不同的伸芳基或伸雜芳基環結構；

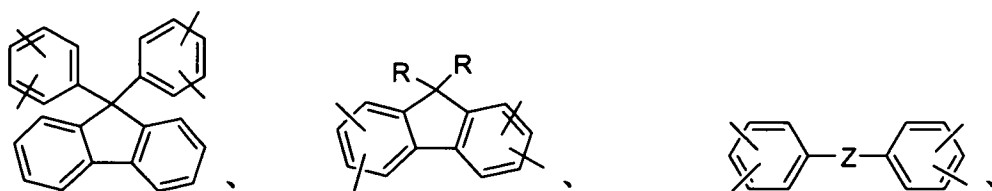
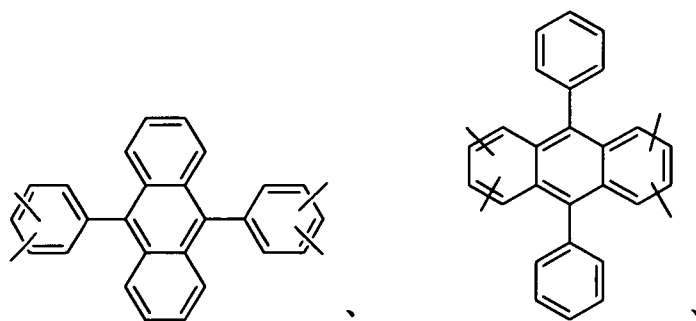
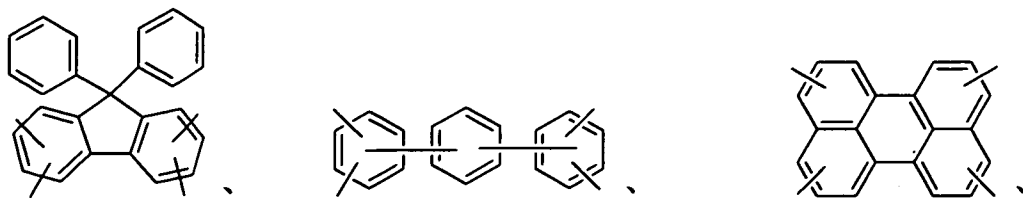
Ar_1' 係衍生自 Ar_1 的二價基團；

Ar_1'' 係衍生自 Ar_1 的三價基團；及

X 及 Y 互為相同或不同，而且係選自 O、S、NH 及 NR，其中 R 係經取代或未經取代的 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 烷氧基，或經取代或未經取代的 C_6-C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_4-20 雜芳基。

【0028】 較佳地，式 I 至 III 的重複單元的 Ar_1 係選自下列結構：

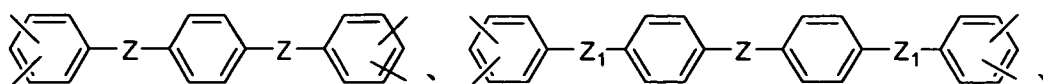




其中，

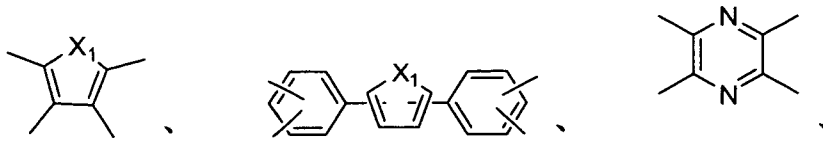
R 係經取代或未經取代的 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 烷氧基，
或經取代或未經取代的 C_6-C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的
 C_4-C_{20} 雜芳基；及

Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、
(CF₂)_n、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 或 C(=O)NH，其中 m 係 1 至 10 的
整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；



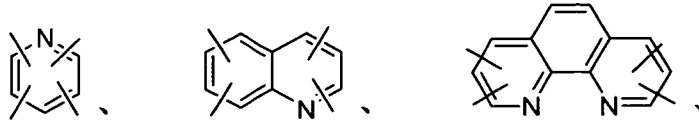
其中，

Z₁ 係 O、S、C(=O) 或 S(=O)₂；而且 Z 係定義如上；



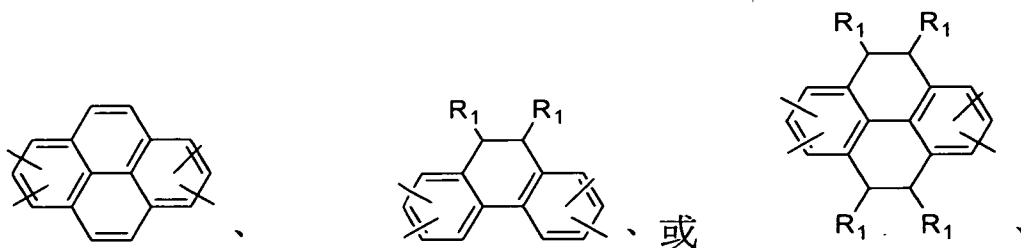
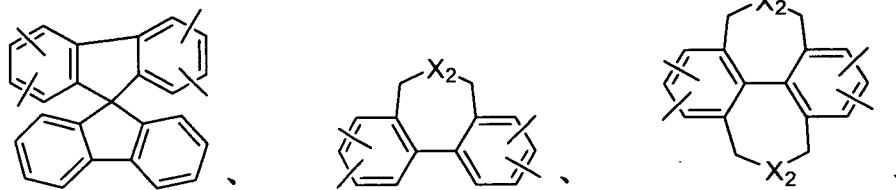
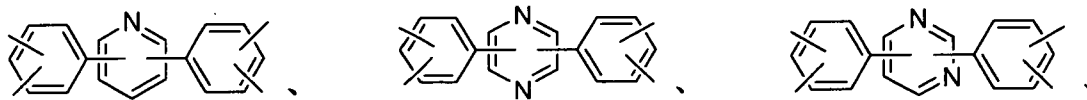
其中：

X_1 係 N、O 或 S；



其中：

X_2 係 S、O、NR、Se 或 SiR_2 ；及

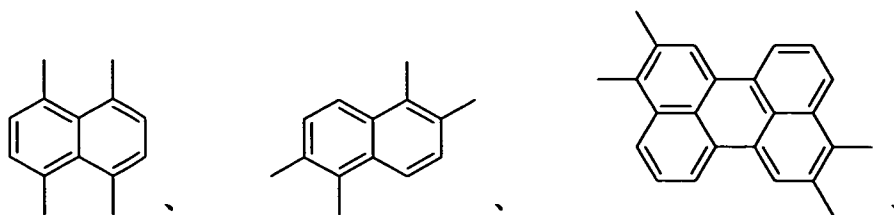
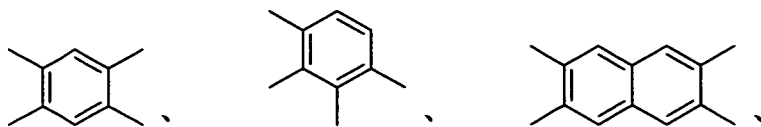
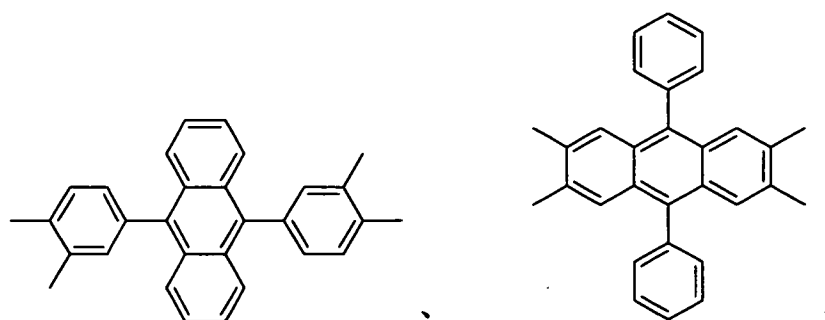
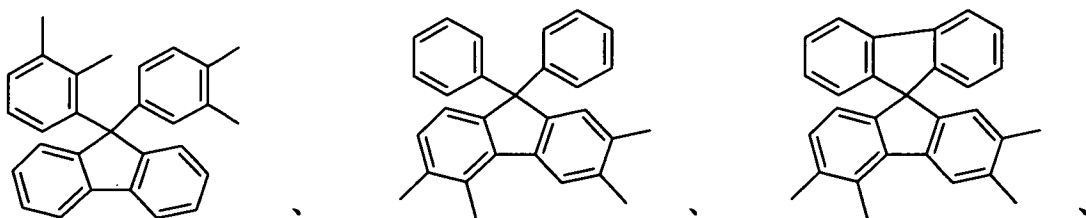
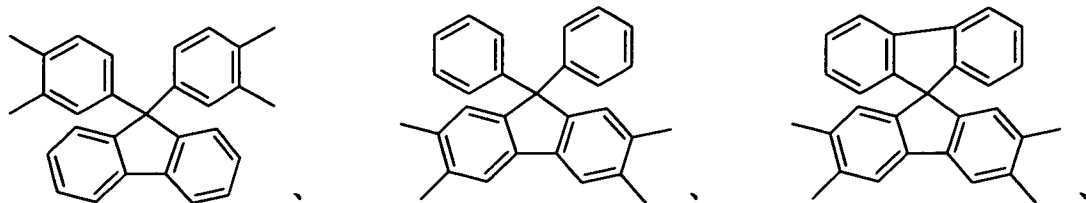


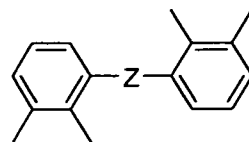
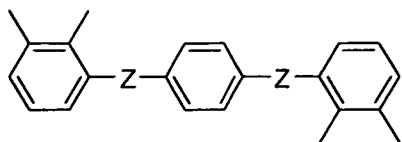
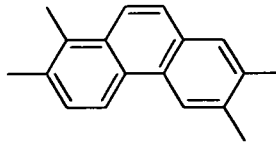
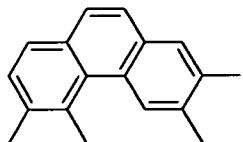
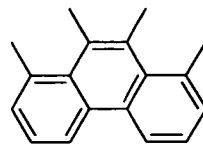
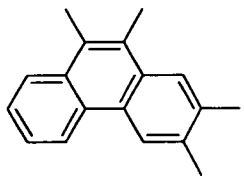
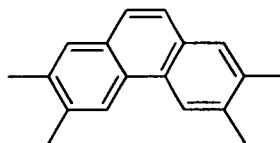
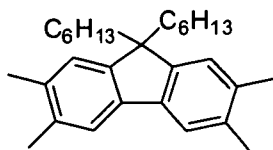
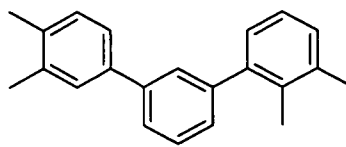
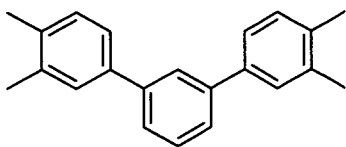
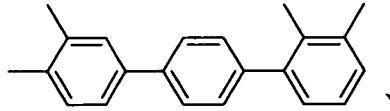
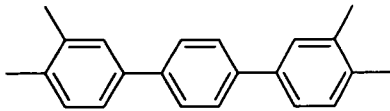
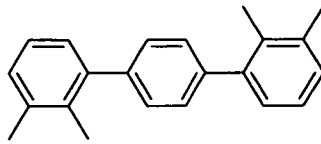
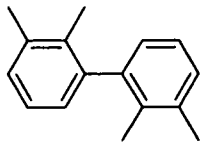
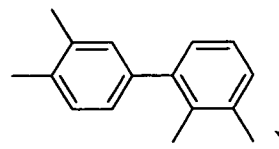
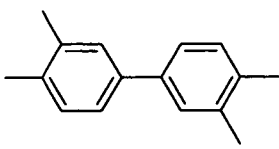
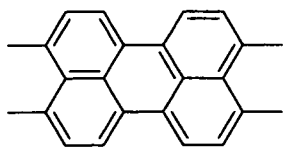
其中：

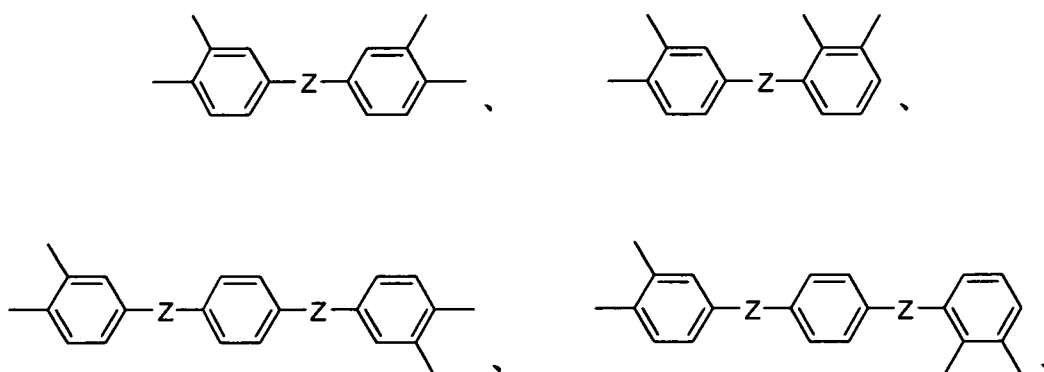
R_1 係選自氫、 C_1-C_{10} 經取代或未經取代的烷基、經取代

或未經取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、經取代或未經取代的 C_6 - C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_4 - C_{20} 雜芳基。

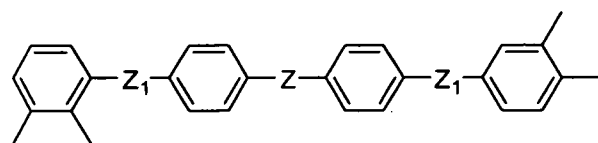
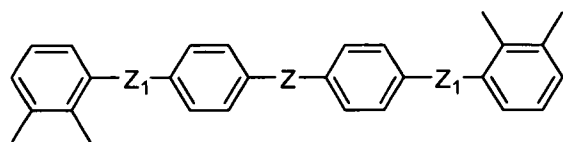
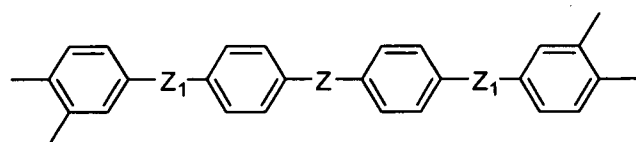
更佳地，式 I 至 III 的重複單元的 Ar_1 係選自下列結構：





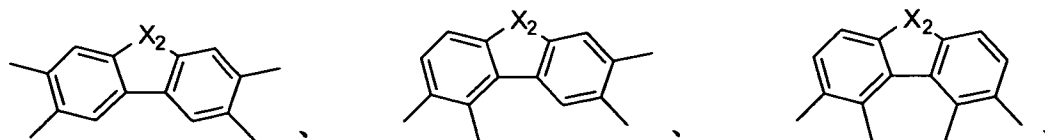


其中 Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、CH₂、CF₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 或 C(=O)NH；



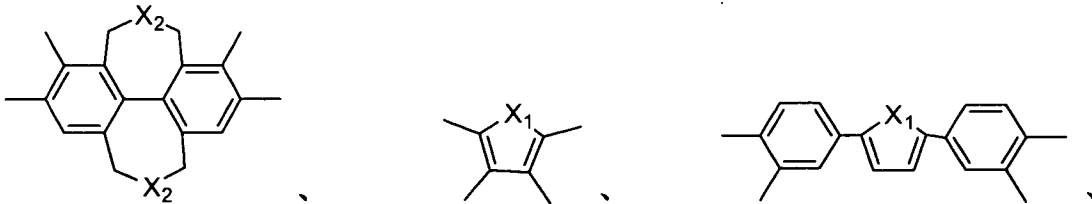
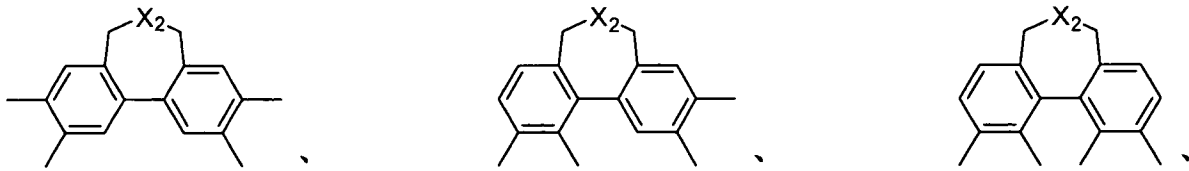
其中：

Z₁ 係 O、S、S(=O)₂ 或 C(=O)；而且 Z 係定義如上；



其中：

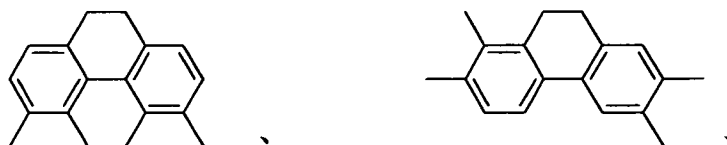
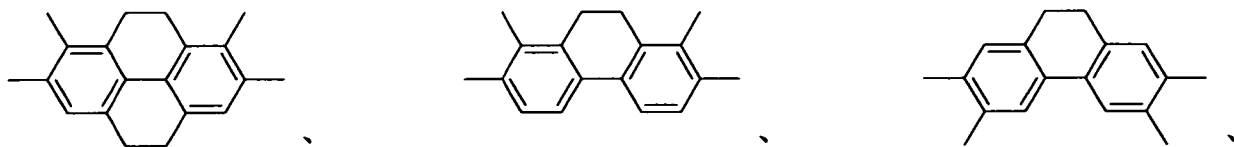
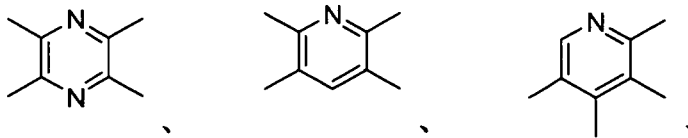
X₂ 係 S、O、NR、Se 或 SiR₂；

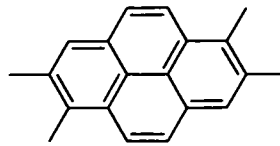
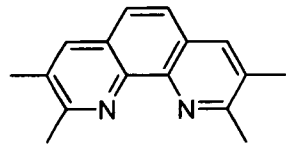
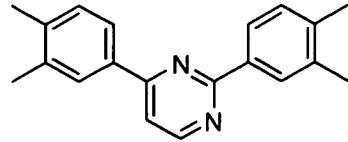
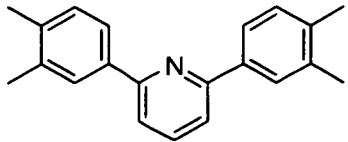
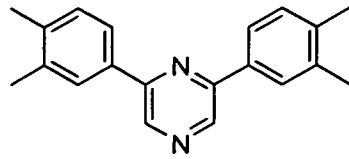
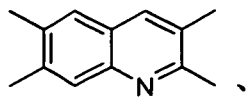


其中：

X_1 係 N、O 或 S；而且 X_2 係定義如上。

【0029】 式 I 至 III 的重複單元的 Ar_1 也能選自下列結構：

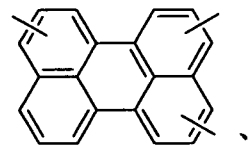
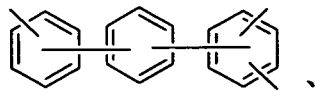
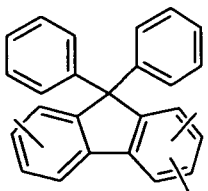
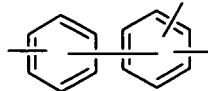
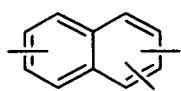


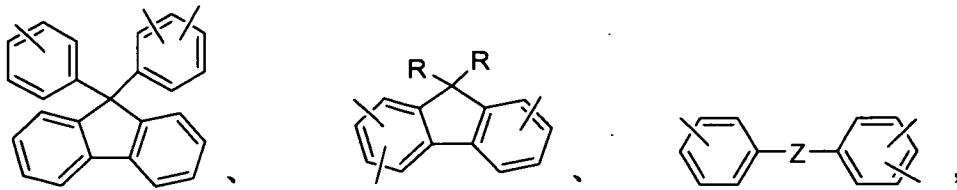
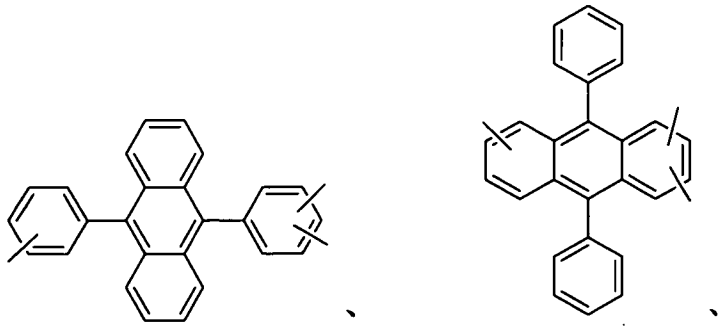


、及

【0030】 較佳地，式 I 至 III 的重複單元的 Ar_2 係選自下列

結構：

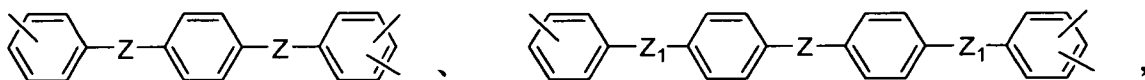




其中，

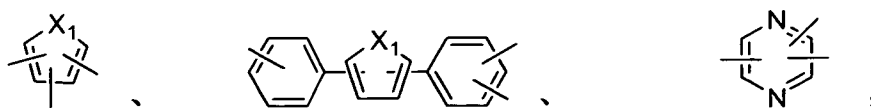
R 係經取代或未經取代的 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、經取代或未經取代的 C_6 - C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_{4-20} 雜芳基；及

Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、CF₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 或 C(=O)NH，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；



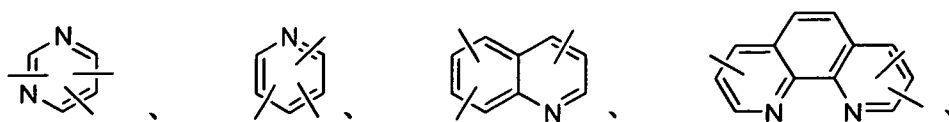
其中，

Z₁ 係 O、S、C(=O) 或 S(=O)₂；而且 Z 係定義如上；



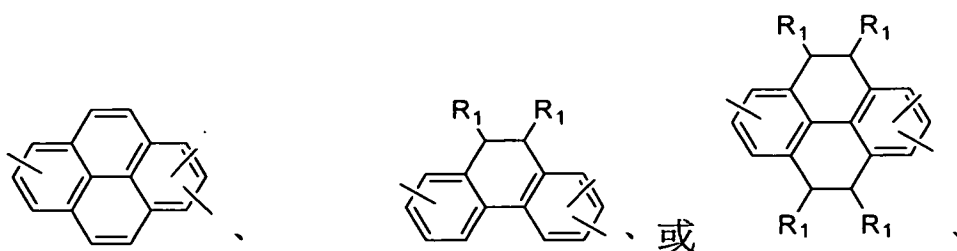
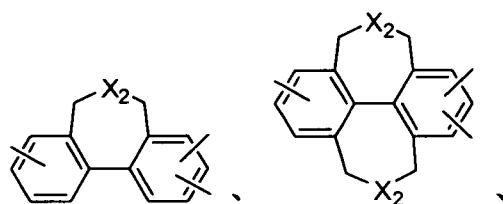
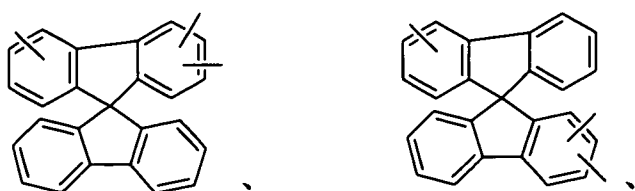
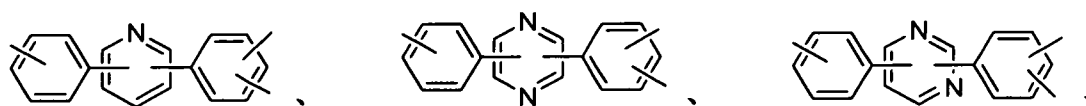
其中，

X₁ 係 N、O 或 S；



其中，

X_2 係 S、O、NR、Se 或 SiRR；其中 R 係定義如上；

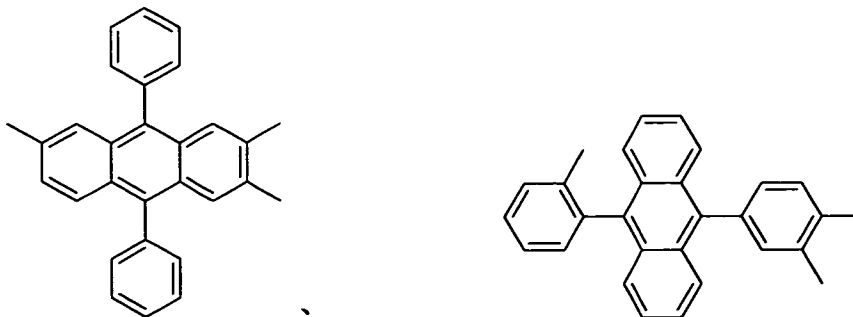
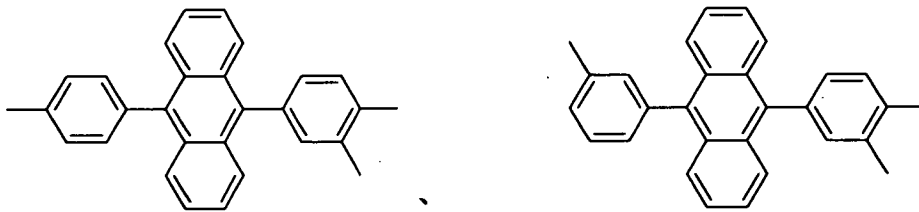
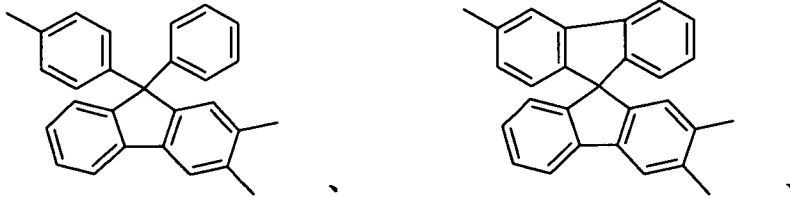
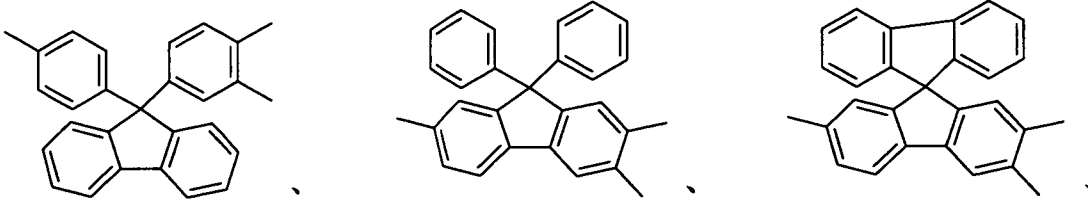


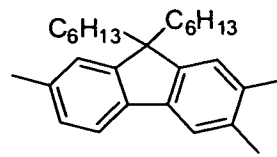
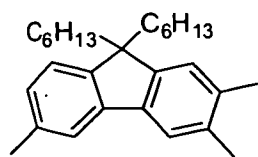
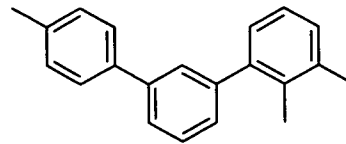
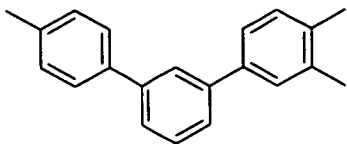
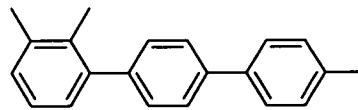
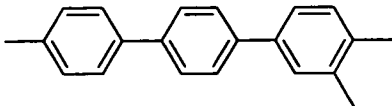
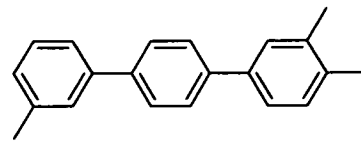
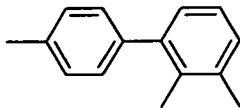
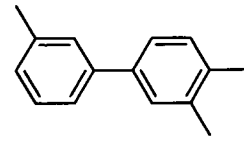
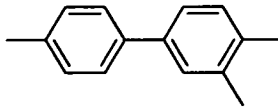
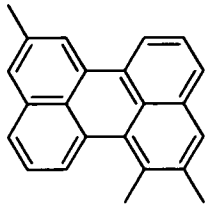
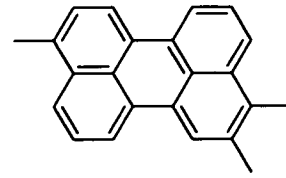
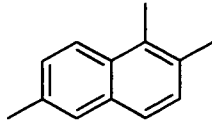
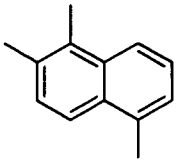
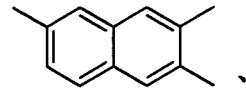
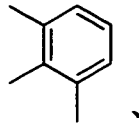
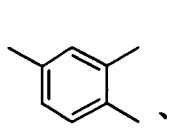
其中，

R_1 係選自氫、經取代或未經取代的 C_1 - C_{10} 烷基、經取代

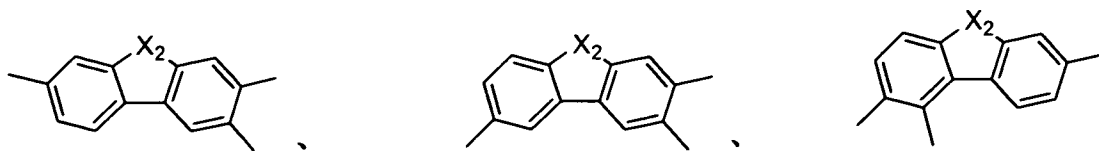
或未經取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、經取代或未經取代的 C_6 - C_{20} 芳基或經取代或未經取代的 C_4 - C_{20} 雜芳基。

【0031】 更佳地，式 I 至 III 的重複單元的 Ar_2 係選自下列結構：



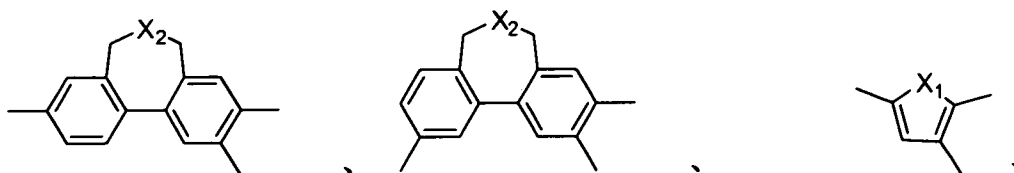


Z_1 係 O、S、S(=O)₂ 或 C(=O)；而且 Z 係定義如上；



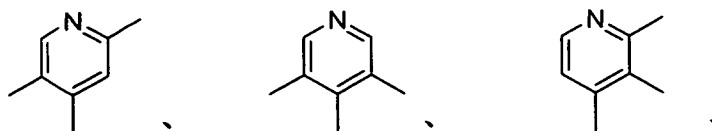
其中：

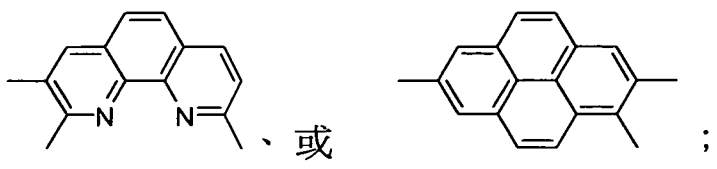
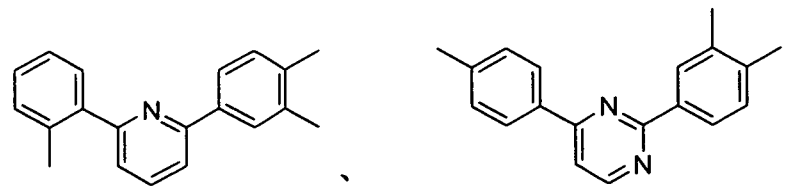
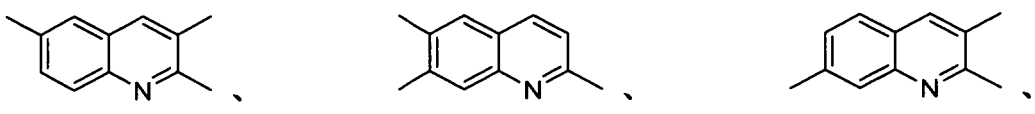
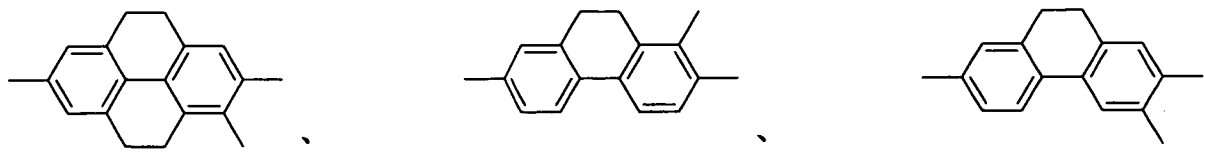
X_2 係 S、O、NR、Se 或 SiR₂；



其中：

X_1 係 N、O 或 S；而且 X_2 係定義如上；

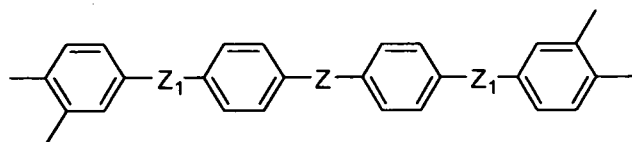
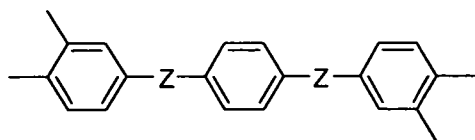
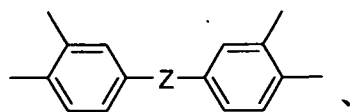
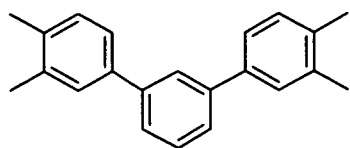
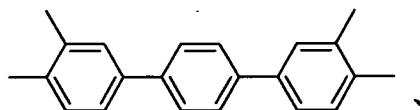
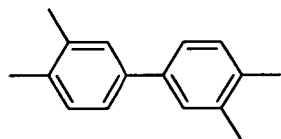
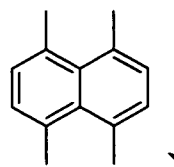
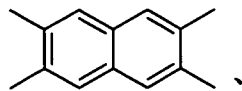
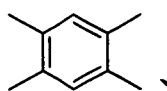
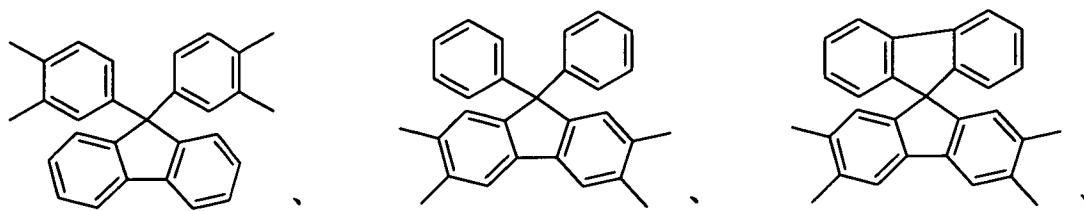


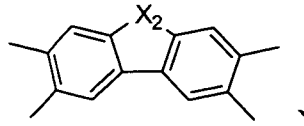


較佳地，式 I 至 III 的重複單元的 X 及 Y 係選自 O、S、NH 及 N-芳基。更佳地，X 及 Y 係選自 O、S、NH 及 N-苯基。

【0032】 較佳的具體實施例包含含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料，其中：

Ar₁ 係選自下列結構：



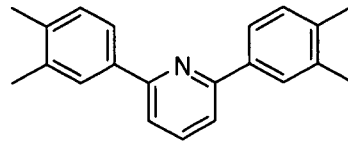
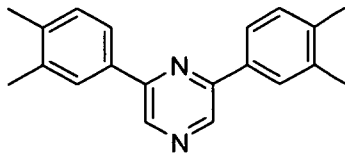
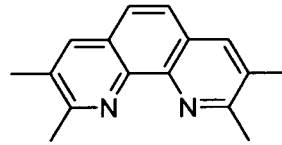
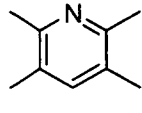
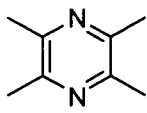


其中：

Z 係 O、S、C(=O)、S(=O)₂、CH₂、CF₂、C(CH₃)₂ 或 C(CF₃)₂；

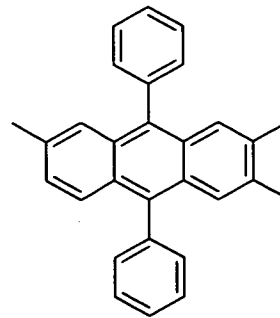
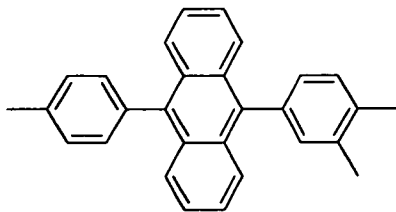
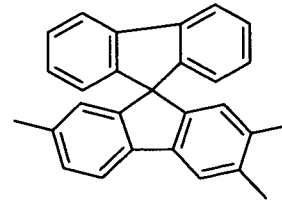
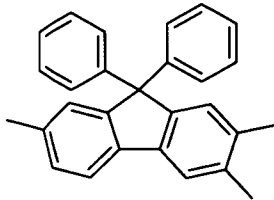
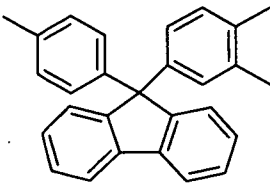
Z₁ 係 O、S、S(=O)₂ 或 C(=O)；而且

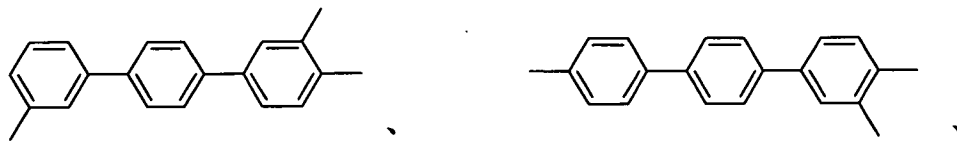
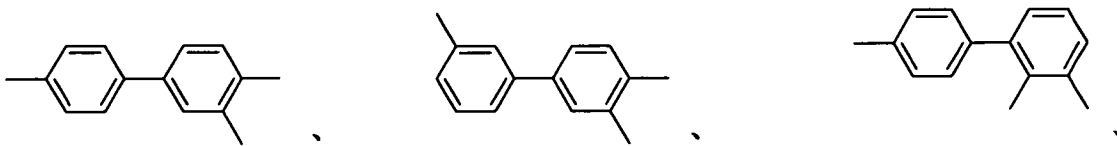
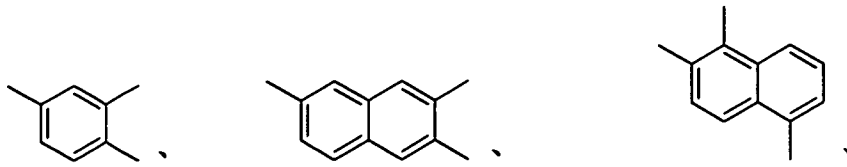
X₂ 係 S、O 或 N-苯基；

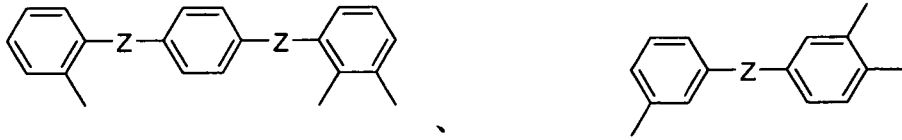
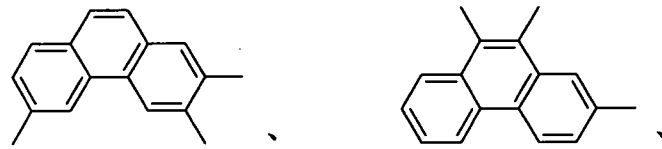


、或

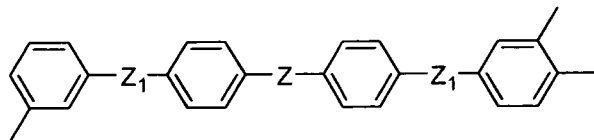
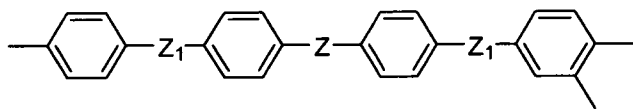
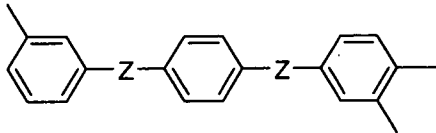
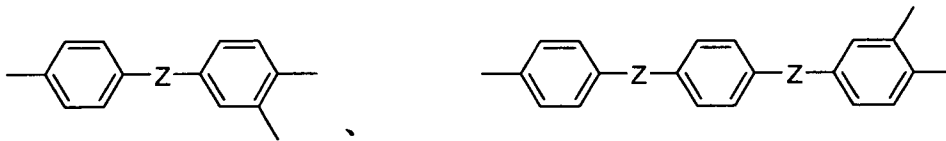
Ar₂ 較佳係選自下列結構：







其中 Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、CH₂、CF₂、C(CH₃)₂ 或 C(CF₃)₂，



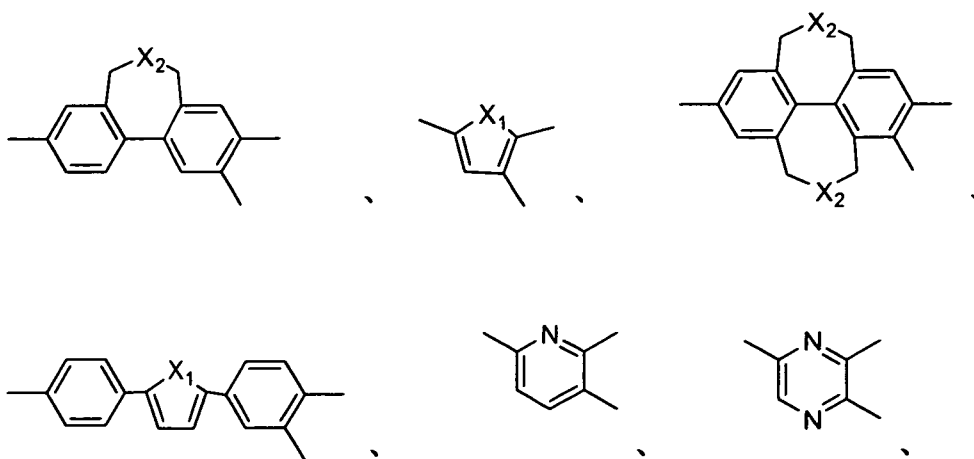
其中：

Z₁ 係 O、S、S(=O)₂ 或 C(=O)；而且 Z 係定義如上；



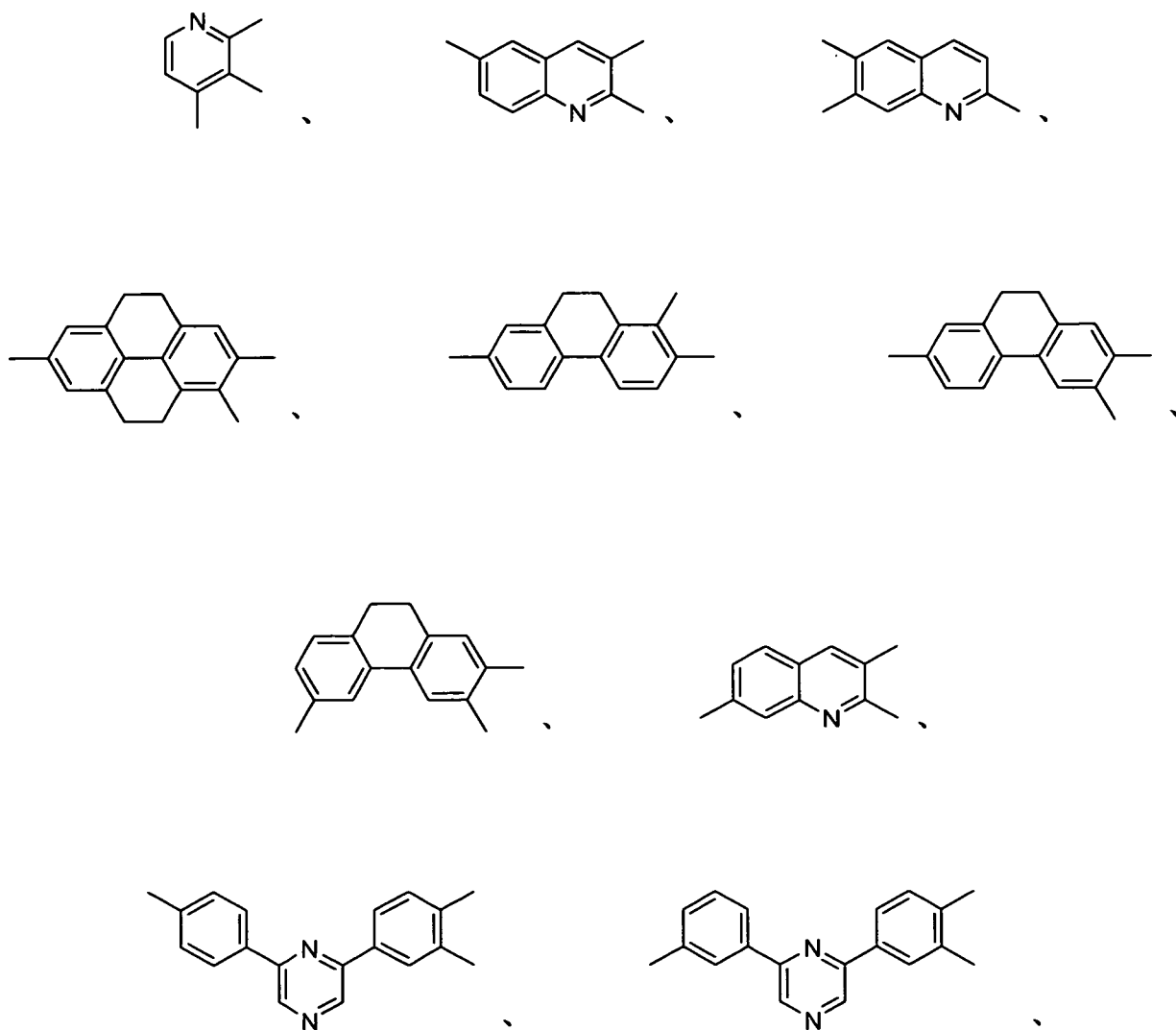
其中：

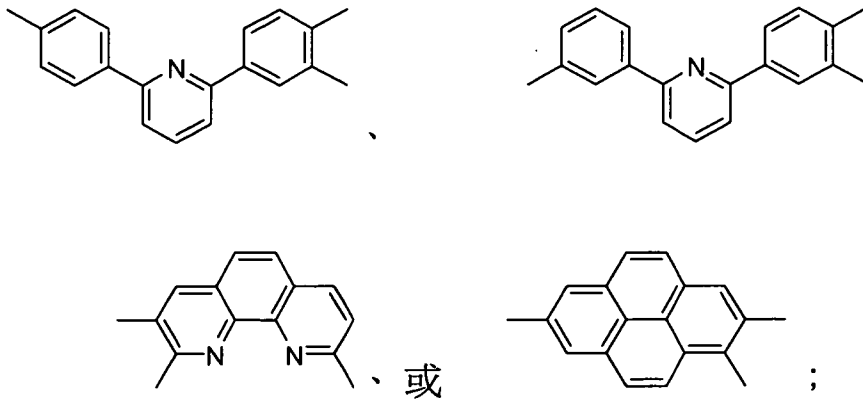
X_2 係 S、O 或 N-苯基；



其中：

X_1 係 N、O 或 S；而且 X_2 係定義如上；

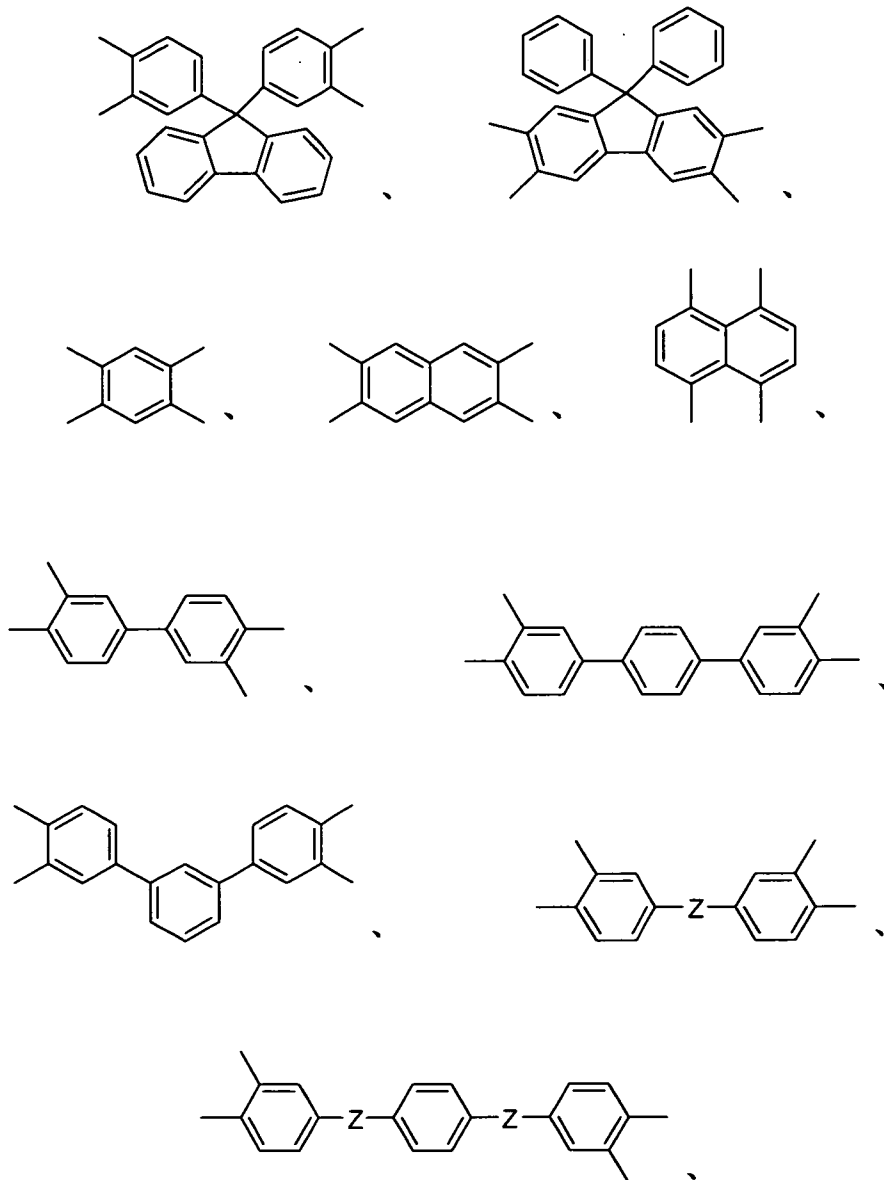




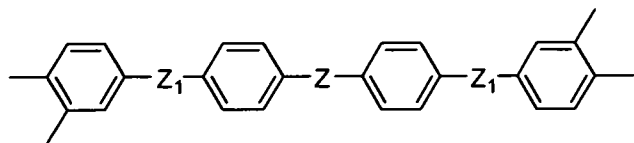
而且式 I 至 III 的重複單元的 X 及 Y 係選自 O、S 及 N-苯基。

【0033】 另一較佳的具體實施例係包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料，其中：

Ar₁ 係選自下列結構：



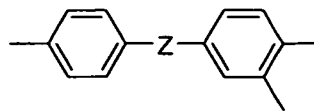
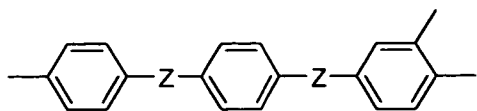
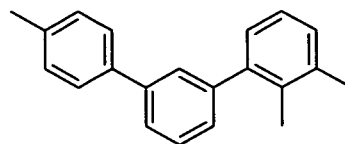
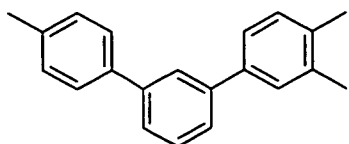
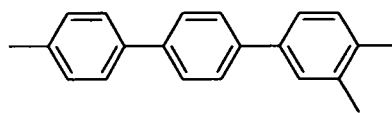
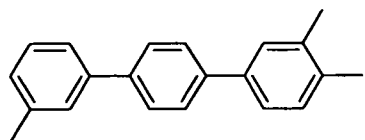
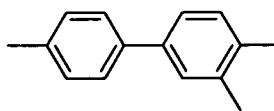
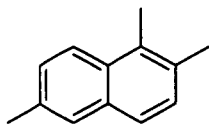
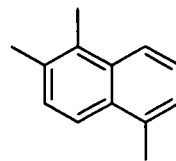
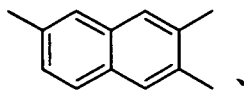
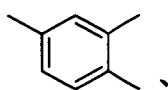
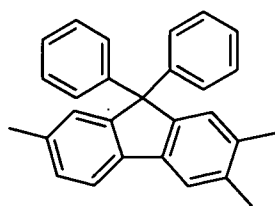
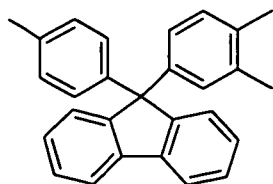
其中 Z 係 O、C(=O)、S(=O)₂、CH₂、CF₂、C(CH₃)₂ 或 C(CF₃)₂ ;
或



其中：

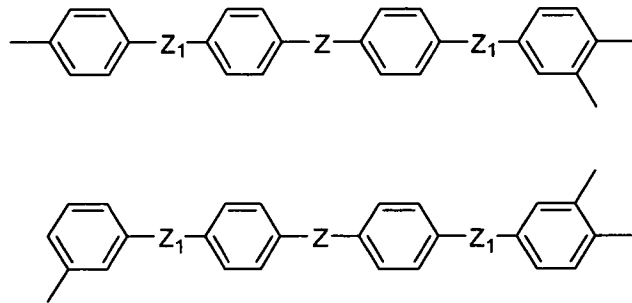
Z₁ 係 O、S、S(=O)₂ 或 C(=O)；而且 Z 係定義如上；

Ar₂ 較佳係選自下列結構：



其中 Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、CH₂、CF₂、C(CH₃)₂

或 $C(CF_3)_2$,



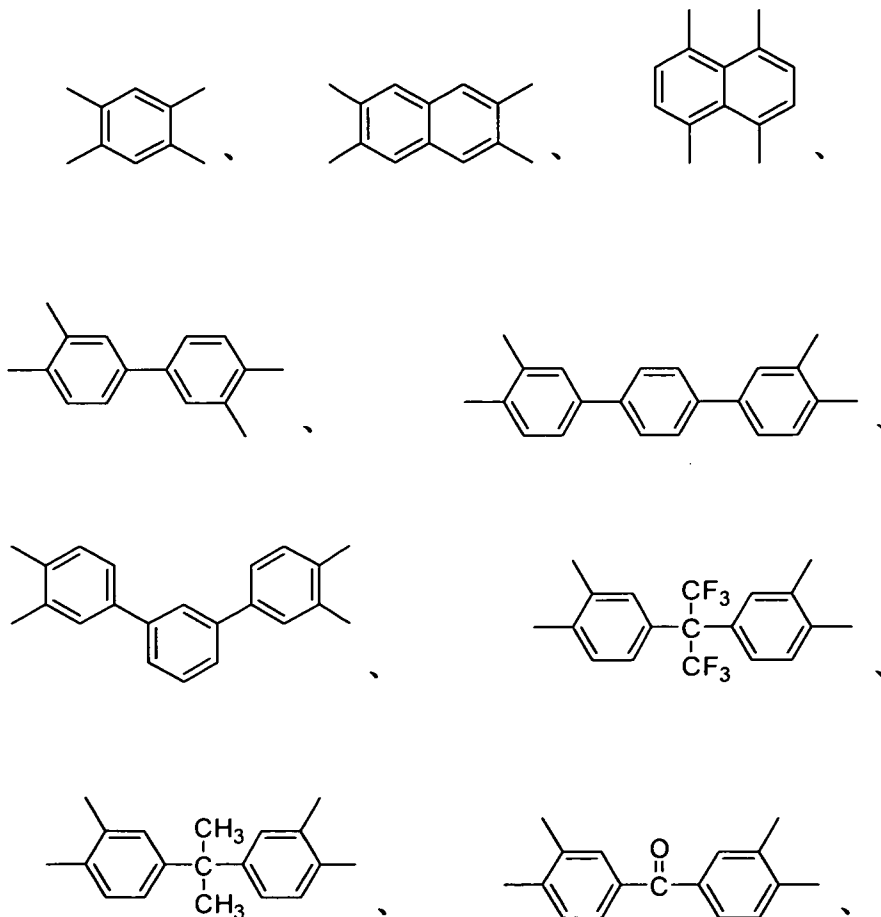
其中：

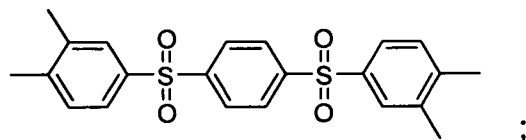
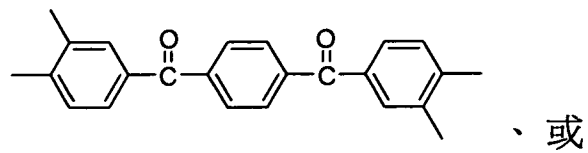
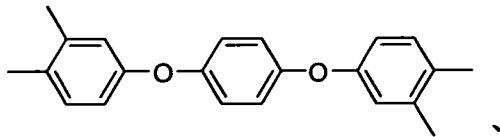
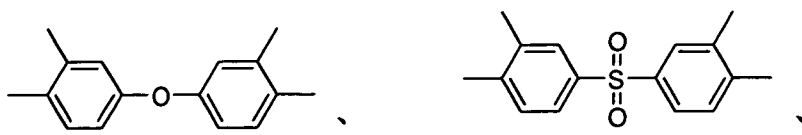
Z_1 係 O、S、 $S(=O)_2$ 或 $C(=O)$ ；而且 Z 係定義如上；

而且 X 及 Y 係選自 O、S 及 N-苯基。

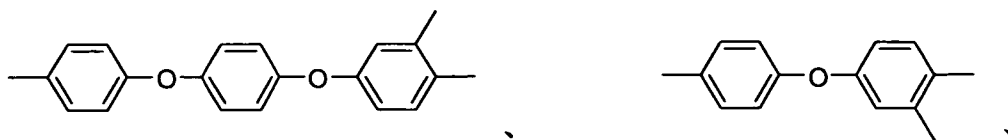
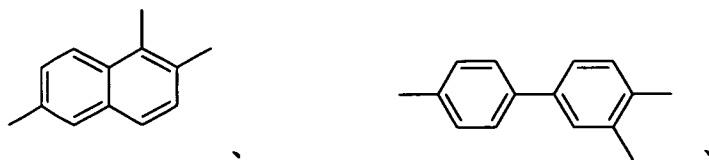
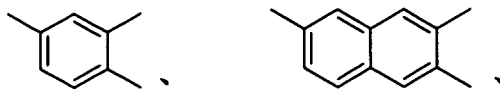
【0034】 另一較佳的具體實施例係包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料，其中：

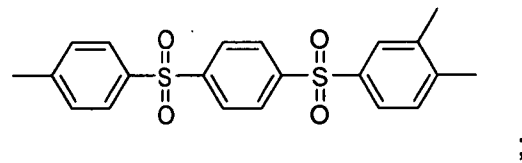
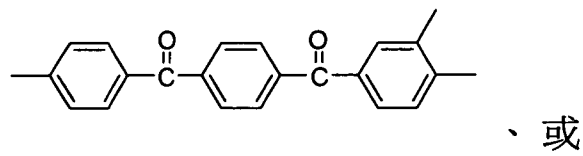
Ar_1 係選自下列結構：





Ar₂ 係選自下列結構：

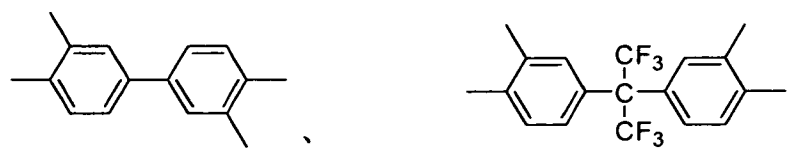
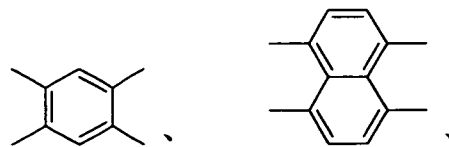


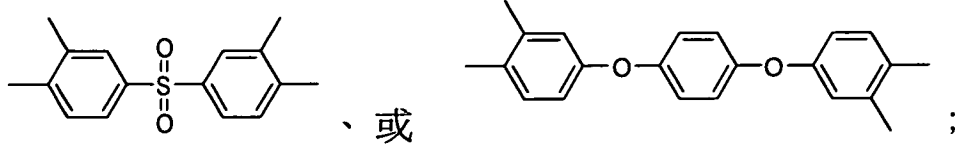


而且 X 及 Y 係選自 O、S 及 N-苯基。

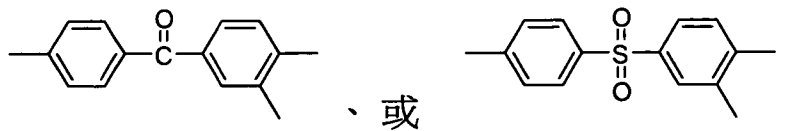
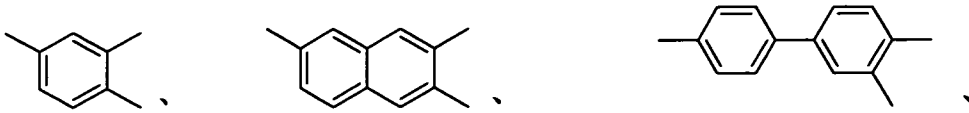
【0035】 另一較佳的具體實施例係包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料，其中：

Ar₁ 係選自下列結構：





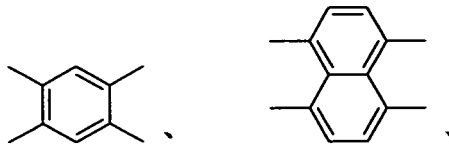
Ar₂ 係選自下列結構：

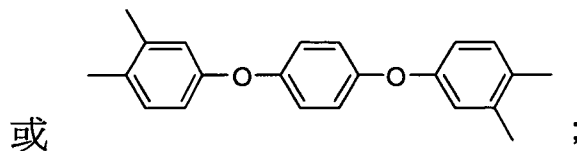
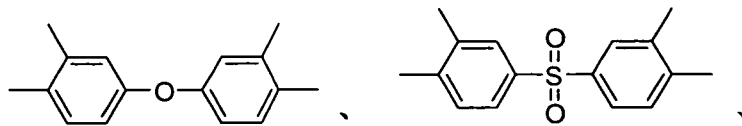


而且 X 及 Y 係選自 O、S 及 N-苯基。

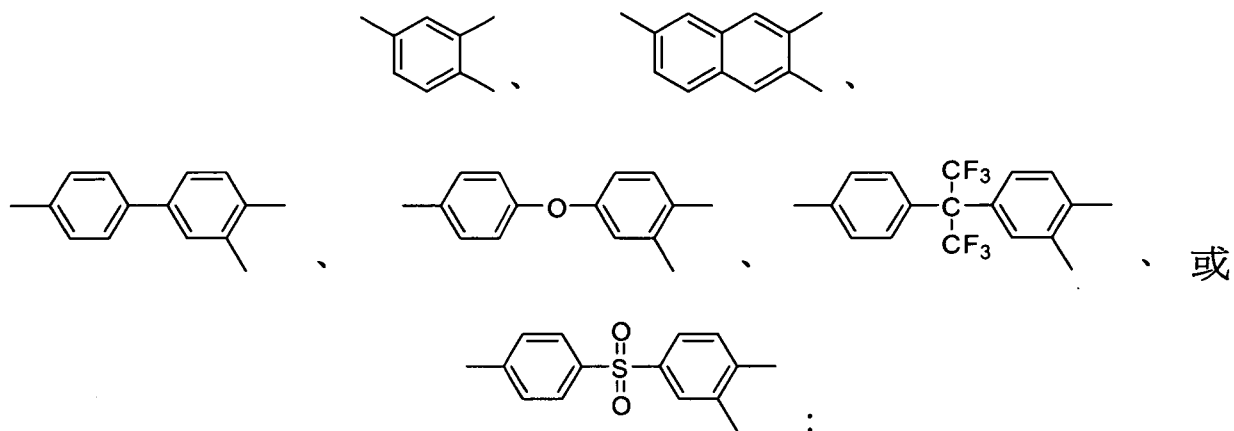
【0036】 另一較佳的具體實施例係包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料，其中：

Ar₁ 係選自下列結構：



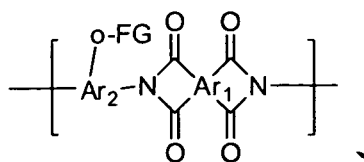


Ar₂ 係選自下列結構：



而且 X 及 Y 係選自 O 及 N-苯基。

【0037】 本發明的另一方面是一種用於製備包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料之方法。該方法包含經由不可逆分子間和分子間重排於約 350 °C 至 500 °C 下熱處理包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物的步驟，該式 IV 重複單元含有 -OH、-SH、-NH₂、-NHR 的鄰位官能基：



式 IV

其中：

Ar₁ 係四價 C₆-C₂₄ 伸芳基或四價 C₄-C₂₄ 伸雜芳基，其係

未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 鹵烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基或 C_1-C_{10} 鹵烷氧基所組成的群組，或二或更多 Ar_1 稠合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、 $C(=O)$ 、 $CH(OH)$ 、 $S(=O)_2$ 、 $Si(CH_3)_2$ 、 $(CH_2)_m$ 、 $(CF_2)_n$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(=O)NH$ 所組成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；

Ar_2 係三價 C_6-C_{24} 伸芳基，或三價 C_4-C_{24} 伸雜芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 鹵烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基或 C_1-C_{10} 鹵烷氧基所組成的群組，或二或更多 Ar_2 稠合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、 $C(=O)$ 、 $CH(OH)$ 、 $S(=O)_2$ 、 $Si(CH_3)_2$ 、 $(CH_2)_m$ 、 $(CF_2)_n$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(=O)NH$ 所組成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；

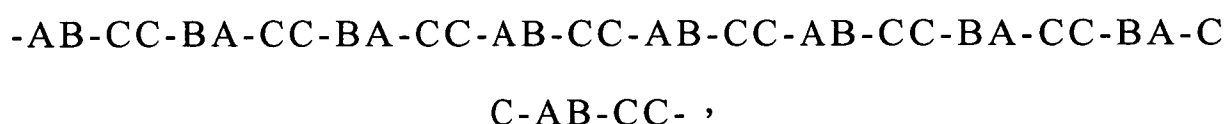
Ar_1 及 Ar_2 互為相同或不同的伸芳基或伸雜芳基環結構；而且

$o-FG$ 係選自 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 及 $-NHR$ 的鄰位官能基(在該亞醯胺環的氮的鄰位)，其中 R 係選自經取代或未經取代的 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 烷氧基，或經取代或未經取代的 C_6-C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_4-C_{20} 雜芳基。

【0038】 該聚合物可說是 AB-CC 型共聚物的實例，在此情形中 AB (或 BA)代表具有二不同胺基的不對稱二胺。該 A 側包含於該胺基鄰位的官能基(FG)例如硫基、羥基或胺基，

而該 B 基團則否。該 CC 代表原始的二酸酐單體。AB 及 CC 不能與其本身反應。這導致僅在 AB 基團插入方向不同的擬雜排聚合物並且造成遍及該聚合物的無規但是均勻的官能基分佈。經過高溫熱處理以後，該官能基與亞醯胺反應形成苯并噁唑、苯并噻唑或苯甲醯亞胺。這導致沿著該聚合物鏈的無規但是均勻分佈的苯并噁唑、苯并噻唑或苯甲醯亞胺及亞醯胺基。

【0039】 該聚合物的片段可表示，舉例來說，如下：



其中 (B-CC-B)相當於式 I

(A-CC-A)相當於式 II

(A-CC-B)或(B-CC-A)相當於式 III

(B-CC-B)僅能連至(A-CC-A)或(A-CC-B)，而且不能連至其本身；

(A-CC-A)僅能連至(B-CC-B)或(B-CC-A)，而且不能連至其本身；

(A-CC-B)能連至(A-CC-A)或(A-CC-B)，而且

(B-CC-A)能連至(B-CC-B)或(B-CC-A)。

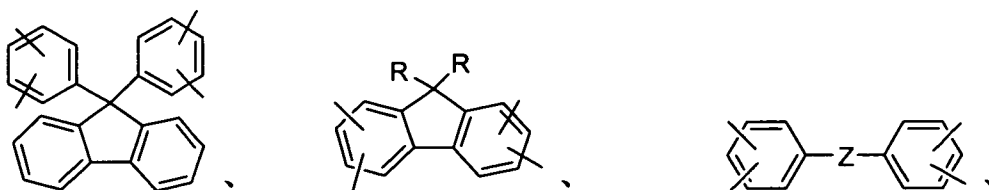
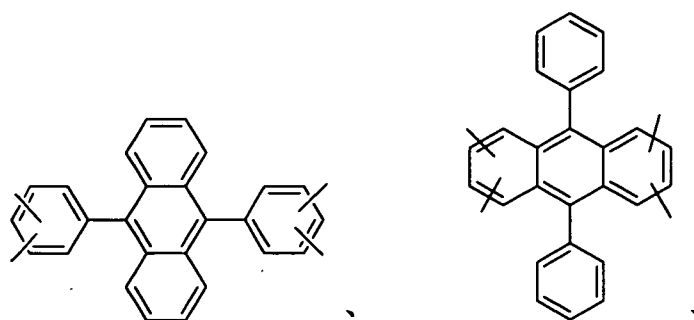
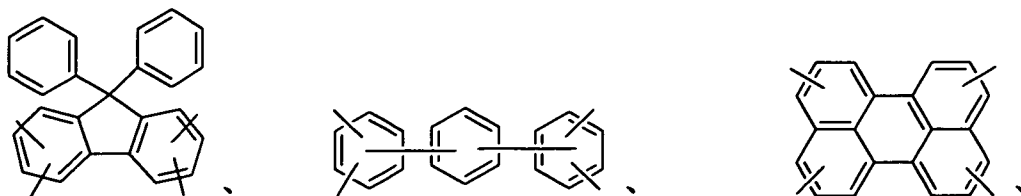
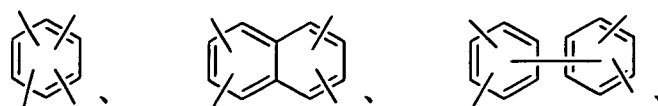
【0040】 因此，

式 I 能連至式 II 或 III，但是不能連至其本身；

式 II 能連至式 I 或 III，但是不能連至其本身；

式 III 能連至式 I 或 II 或其本身；

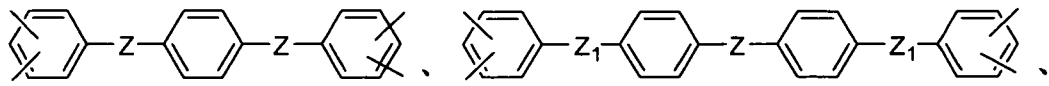
較佳地，式 IV 的重複單元的 Ar_1 係選自下列結構：



其中：

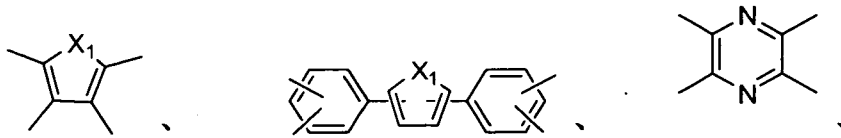
R 係經取代或未經取代的 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 烷氧基，或經取代或未經取代的 C_6 - C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_4 - C_{20} 雜芳基；及

Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、(CF₂)_n、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 或 C(=O)NH，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；



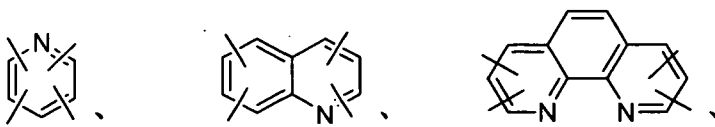
其中：

Z₁ 係 O、S、C(=O) 或 S(=O)₂；



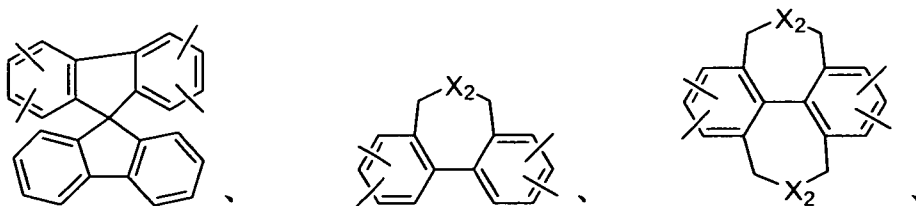
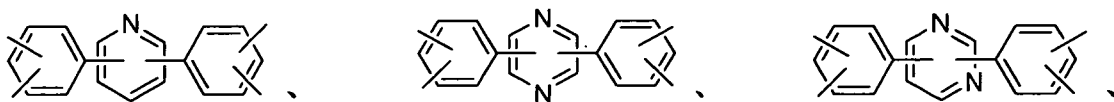
其中：

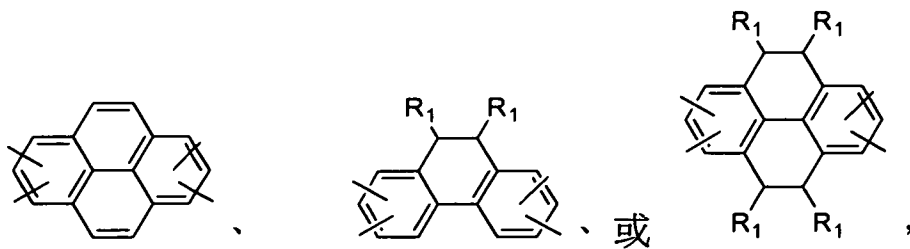
X₁ 係 N、O 或 S；



其中：

X₂ 係 S、O、NR、Se 或 SiR₂；

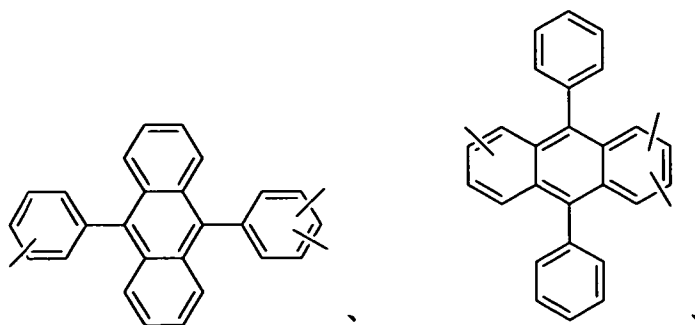
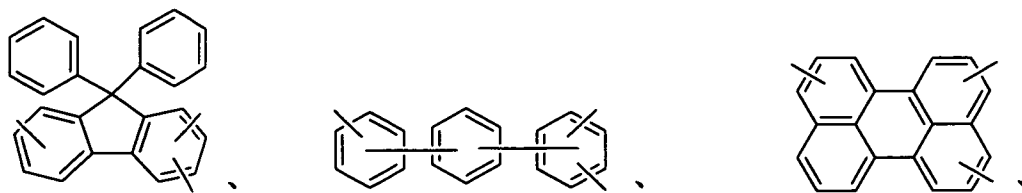
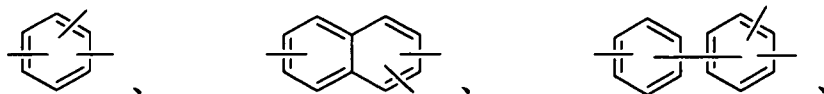


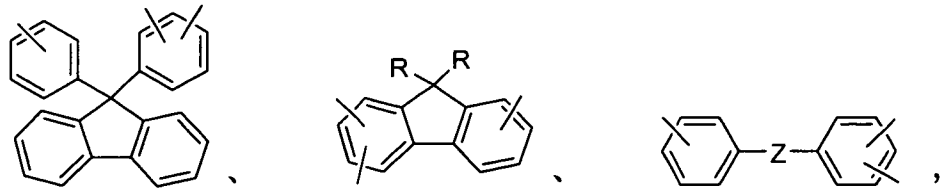


其中：

R_1 係經取代或未經取代的 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 烷氧基，
或經取代或未經取代的 C_6-C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的
 C_4-C_{20} 雜芳基；

式 IV 的重複單元的 Ar_2 係選自下列結構：

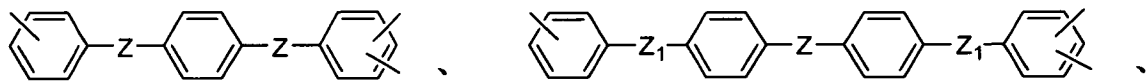




其中：

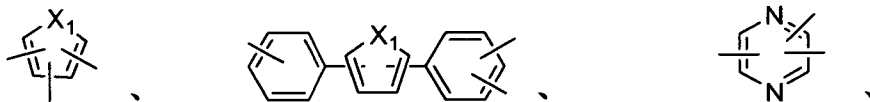
R 係經取代或未經取代的 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 烷氧基，或經取代或未經取代的 C_6 - C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_4 - C_{20} 雜芳基；及

Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、(CF₂)_n、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 或 C(=O)NH，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；



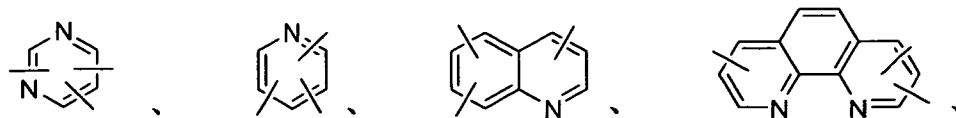
其中：

Z₁ 係 O、S、C(=O) 或 S(=O)₂；



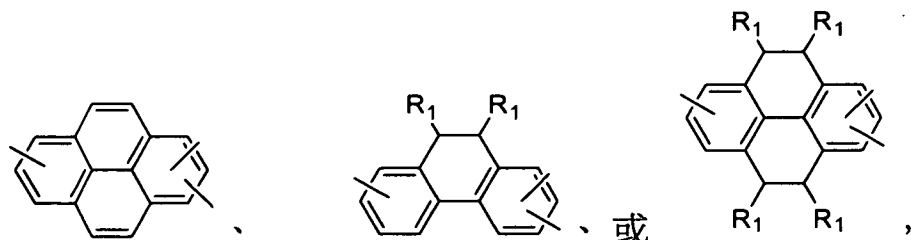
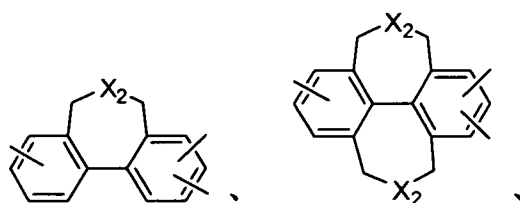
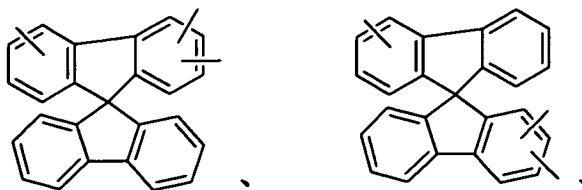
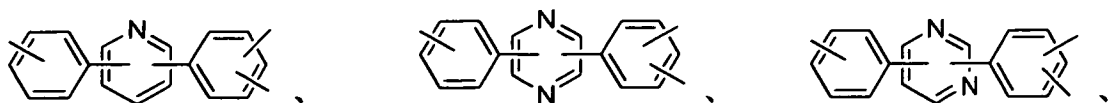
其中：

X₁ 係 N、O 或 S；



其中：

X_2 係 S、O、NR、Se 或 SiR_2 ；



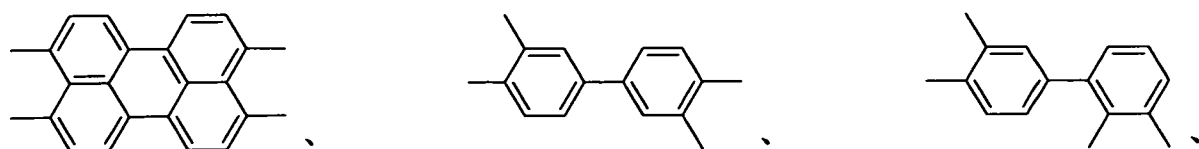
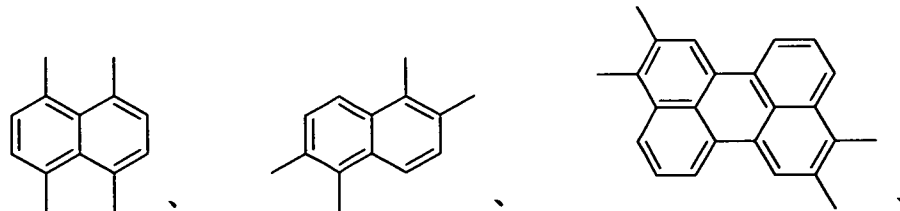
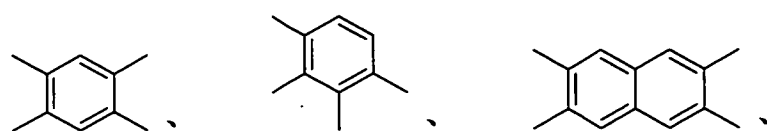
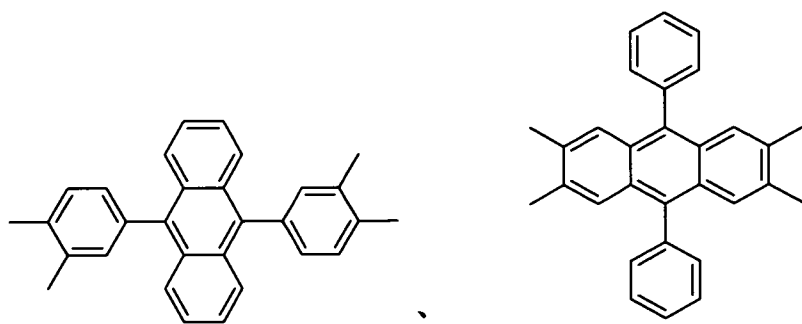
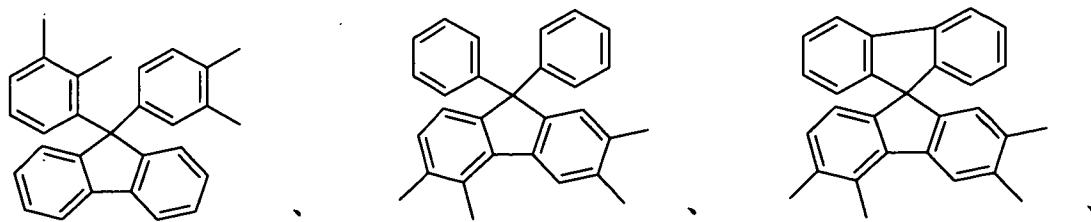
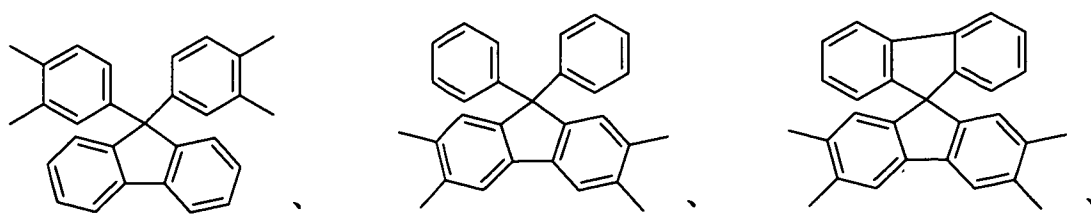
其中：

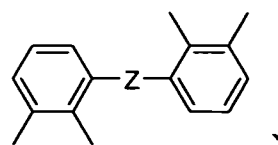
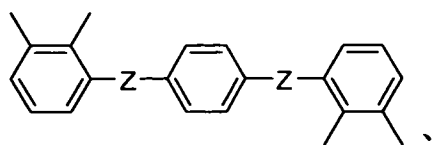
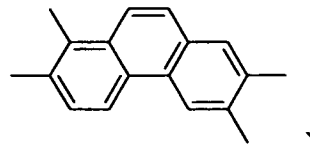
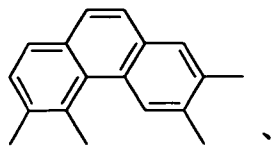
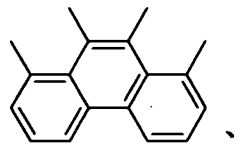
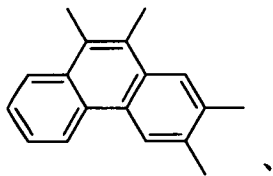
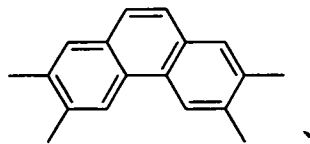
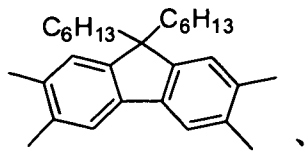
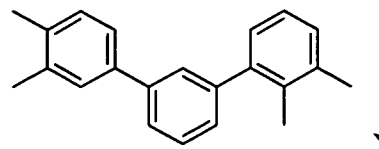
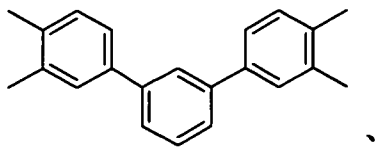
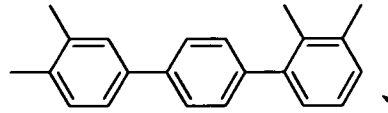
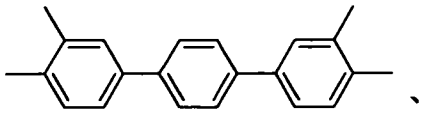
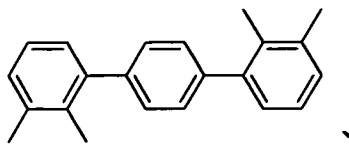
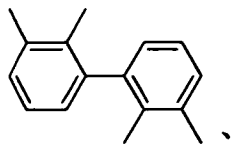
R_1 係氫、經取代或未經取代的 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 烷氧基，或經取代或未經取代的 C_6 - C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_4 - C_{20} 雜芳基；及

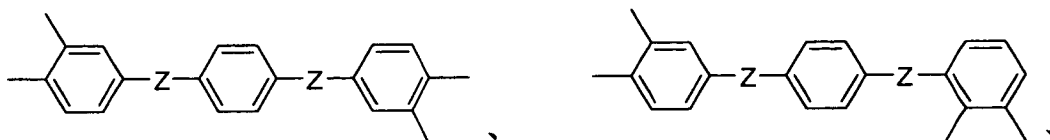
o -FG 係選自 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 及 $-NHR$ 的鄰位官能基(在該亞醯胺環的氮的鄰位)，其中 R 係選自經取代或未經取代的 C_6 - C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_4 - C_{20} 雜芳基。

【0041】 更佳地，式 IV 的重複單元的 Ar_1 係選自下列結

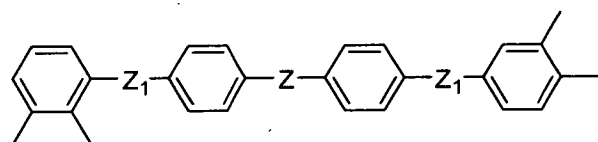
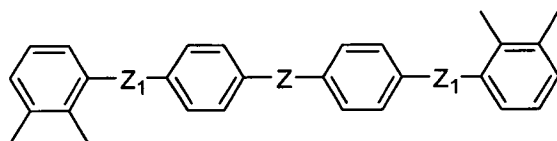
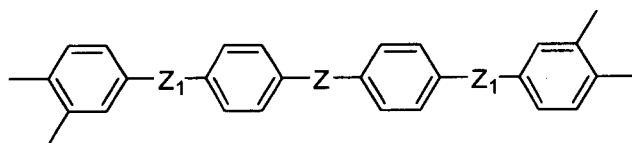
構：





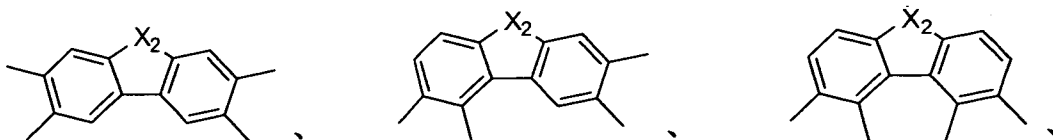


其中 Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、CH₂、CF₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 或 C(=O)NH；



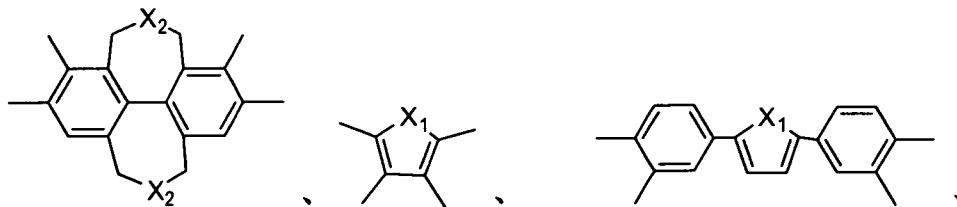
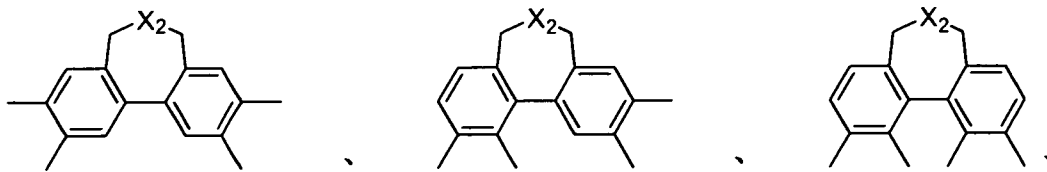
其中：

Z₁ 係 O、S、S(=O)₂ 或 C(=O)；而且 Z 係定義如上；



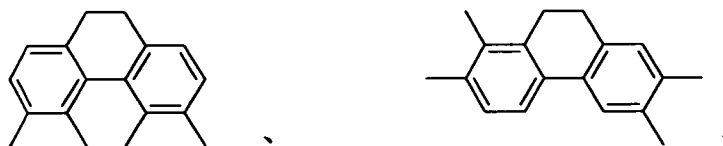
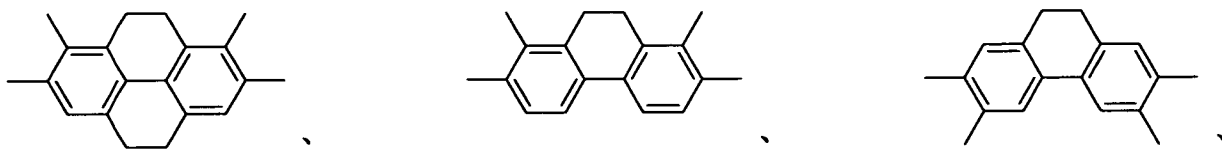
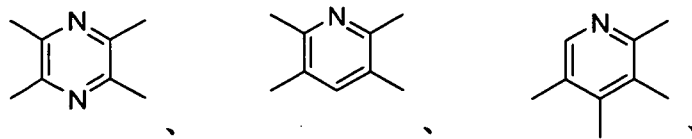
其中：

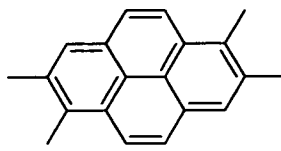
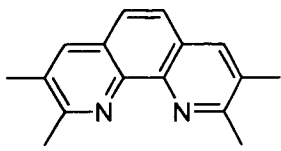
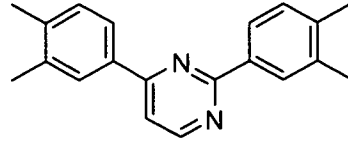
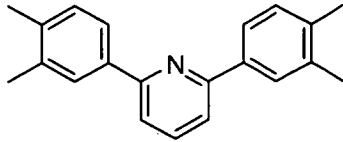
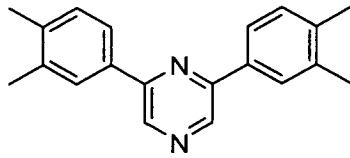
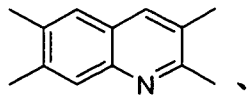
X₂ 係 S、O、NR、Se 或 SiR₂；



其中：

X_1 係 N、O 或 S；而且 X_2 係定義如上；

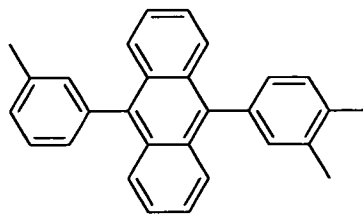
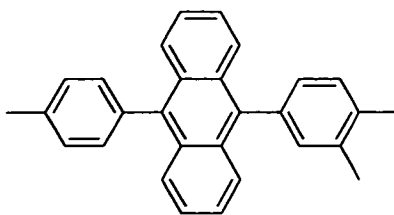
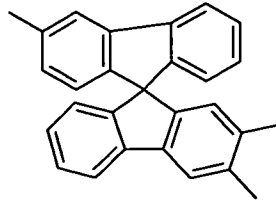
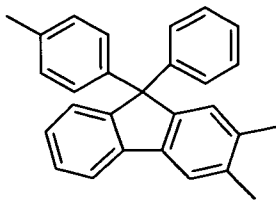
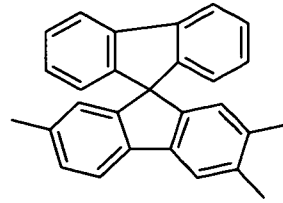
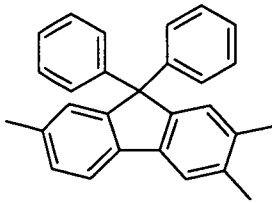
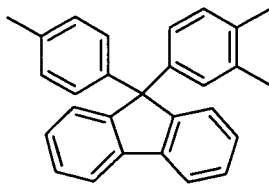


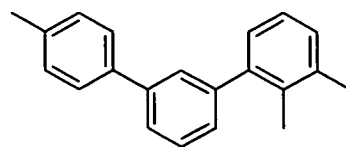
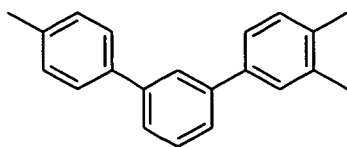
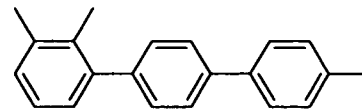
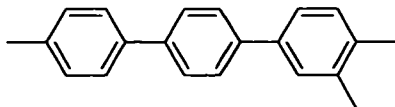
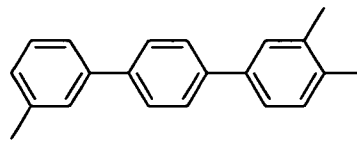
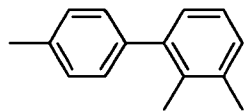
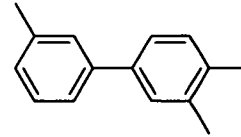
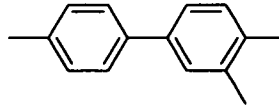
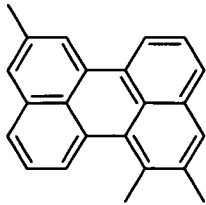
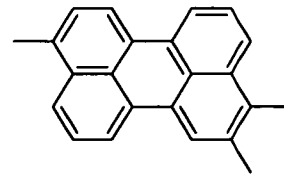
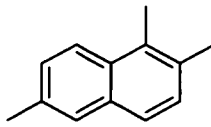
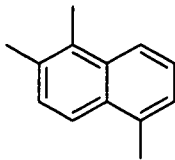
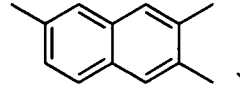
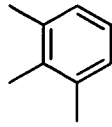
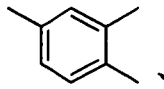
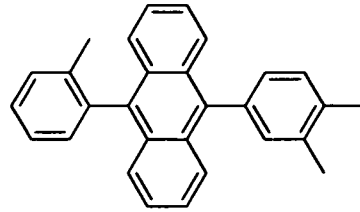
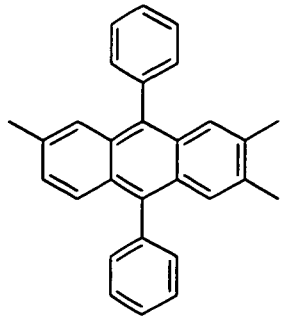


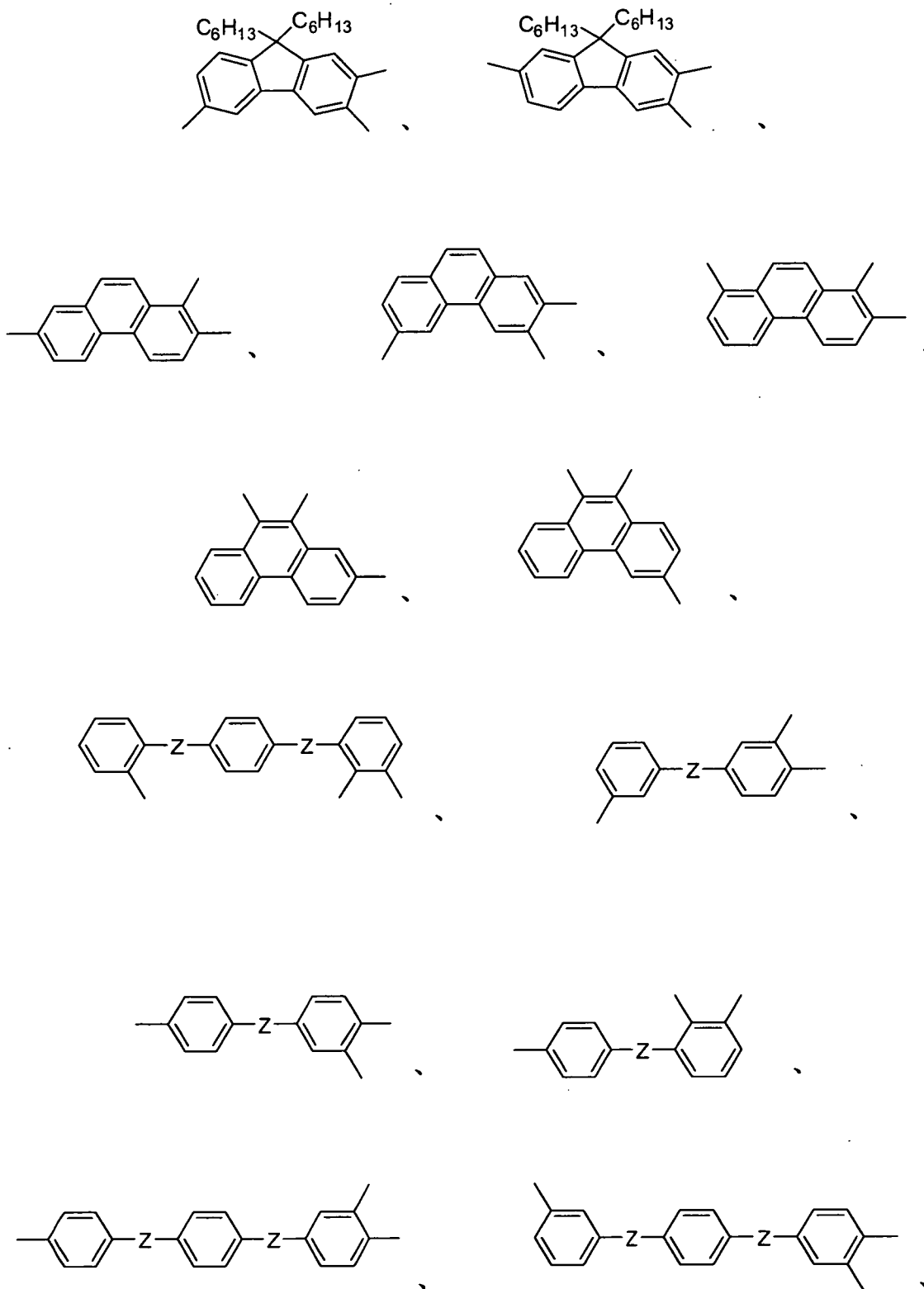
、或

;

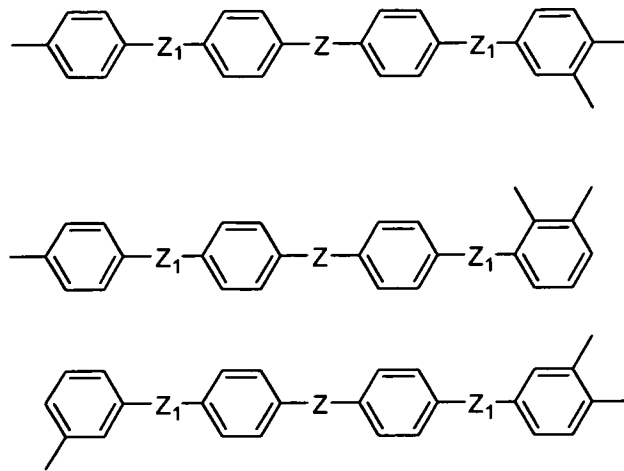
式 IV 的重複單元的 Ar₂ 係選自下列結構：





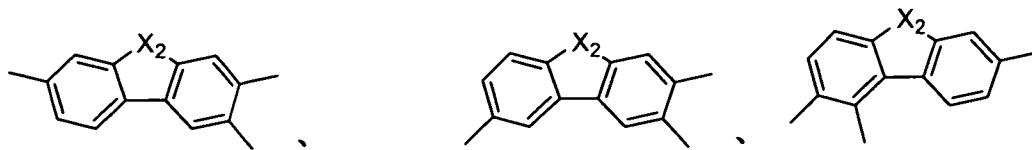


其中 Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、CH₂、CF₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 或 C(=O)NH；



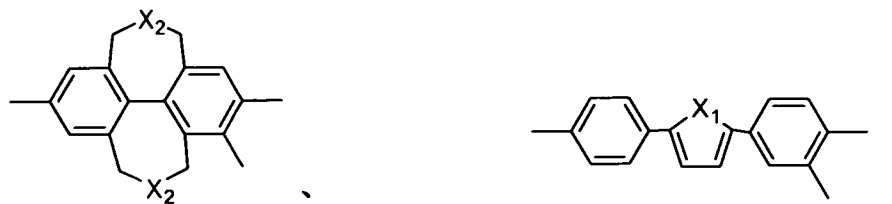
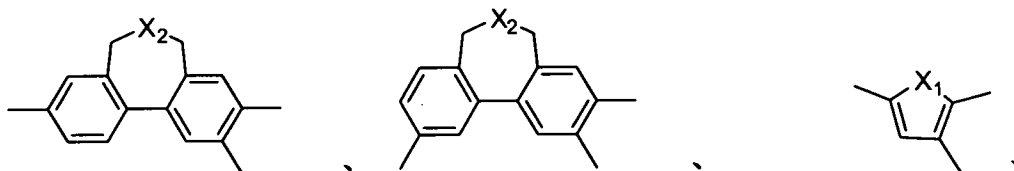
其中：

Z_1 係 O、S、 $S(=O)_2$ 或 $C(=O)$ ；而且 Z 係定義如上；



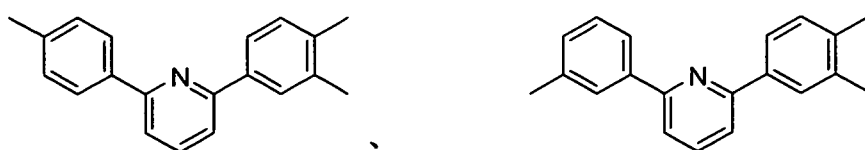
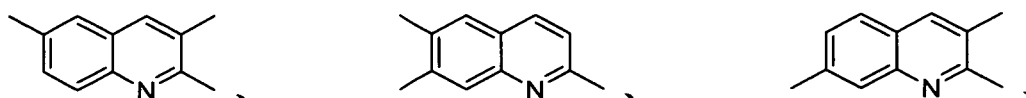
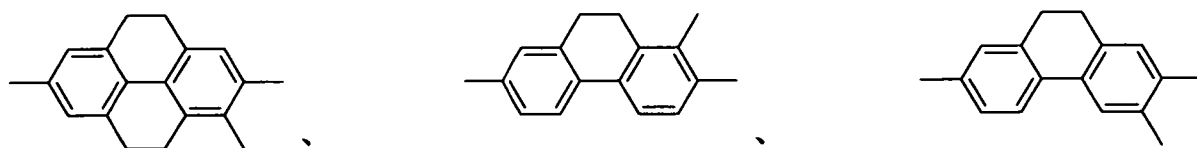
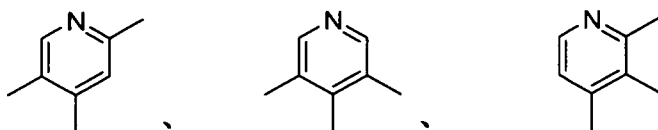
其中：

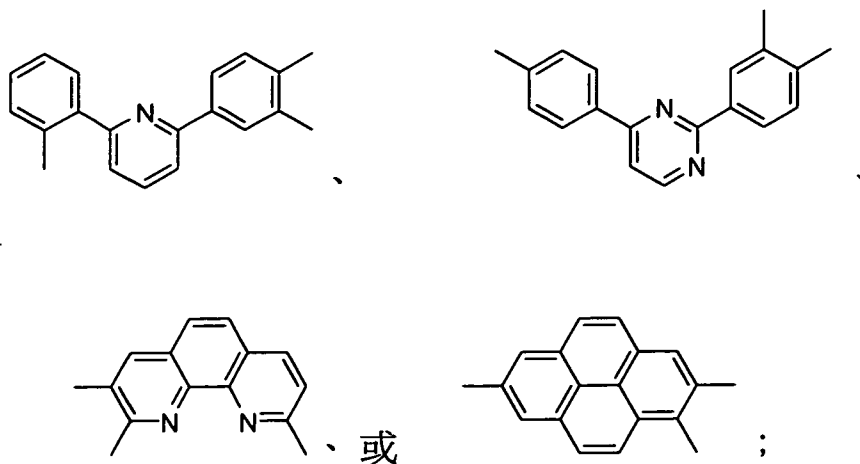
X_2 係 S、O、NR、Se 或 SiR_2 ；



其中：

X_1 係 N、O 或 S；而且 X_2 係定義如上；

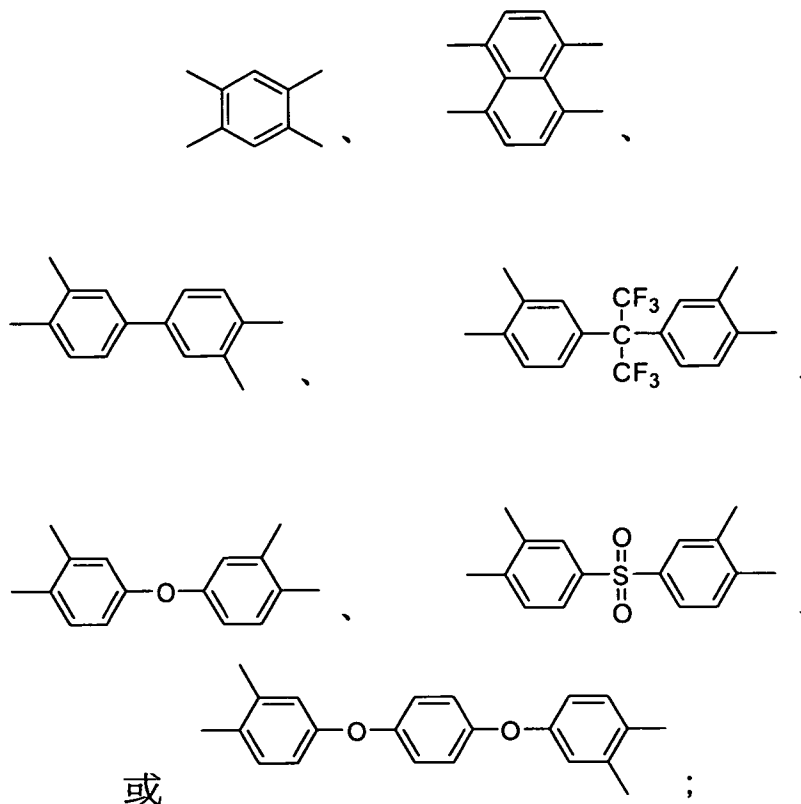




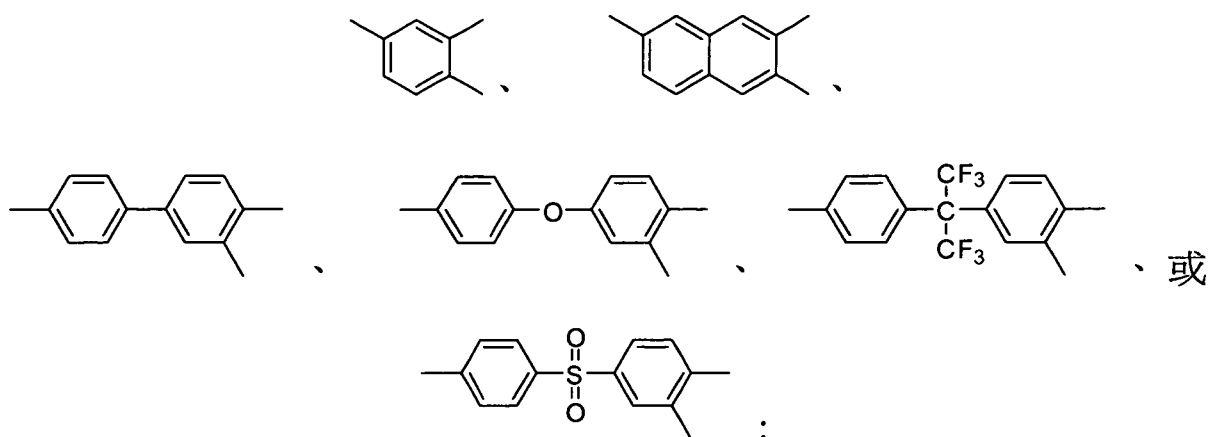
而且 o-FG 係選自 -OH、-SH 及 -NHR 的鄰位官能基(在該亞醯胺環的氮的鄰位)，其中 R 係選自經取代或未經取代的 C₆-C₂₀ 芳基，或經取代或未經取代的 C₄-C₂₀ 雜芳基。

【0042】較佳的具體實施例包含經由不可逆分子重排熱處理包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物，其中：

Ar₁ 係選自下列結構：



Ar₂ 係選自下列結構：



而且 o -FG 係選自 $-OH$ 、 $-SH$ 及 $-NH$ -苯基的鄰位官能基(在該亞醯胺環的氮的鄰位)。

【0043】 該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物能藉由此技藝中眾所周知的方法製造，例如使芳香族四羧酸二酐組分與芳香族二胺組分於預定比率下在極性溶劑中反應藉以先形成聚醯胺酸，緊接著脫水及閉環反應以形成聚醯亞胺。

【0044】 該四羧酸二酐及二胺組分可任意個別或依照其二或更多者的混合物或聯合使用以製造聚醯亞胺聚合物或共聚物。

【0045】 吾人所欲為聚醯亞胺具有較高分子量以製造如具有良好機械性質的中空纖維或平板的膜。因此，於接近 1 的比率的四羧酸二酐組分與二胺組分之間的聚合及亞醯胺化反應造成具有較高分子量的聚醯亞胺。該四羧酸組分與二胺組分的莫耳比率較佳為 0.95 : 1 至 1.05 : 1，更佳為 0.98 : 1 至 1.02 : 1，以獲得具有較高分子量的聚醯亞胺。

【0046】 該聚合及亞醯胺化反應係經由使四羧酸二酐組分及二胺組分於預定比率在極性溶劑中於 0°C 至 250°C 的溫

度(該溫度不高於該溶劑的沸點)下進行 2 至 48 小時，藉以形成聚醯胺酸，緊接著脫水及閉環反應以形成亞醯胺基。該亞醯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 1 至 48 小時，或藉由將該聚醯胺酸溶液鑄造於基材上，並且在惰性氣氛或真空作用之下以固態於於 100 至 300 °C 下熱處理所得的覆層經歷 15 分鐘至 5 小時。藉由化學手段，利用脫水劑於 30 °C 至 180 °C 的溫度下加熱該聚醯胺酸溶液經歷 1 至 48 小時。在該二胺組分係藉由酸例如氫氯酸或硫酸質子化的一些案例中，在原地形成該聚醯胺酸並且於提高的溫度下以熱亞醯胺化。或該經質子化的二胺組分能藉由與鹼例如三乙胺或吡啶中和而釋出，並且接著游離二胺能與四羧酸二酐反應形成聚醯胺酸。

【0047】 把該包含含 -OH、-SH、-NHR 的鄰位官能基之式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物熱處理以經由不可逆分子間和分子間重排將式 I 至 III 所示的本發明的聚合性材料轉化為聚苯并噁唑類(X=Y=O)、聚苯并噻唑類(X=Y=S)及聚苯并咪唑(X=Y=N-苯基)。

【0048】 該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物的熱處理較佳按照膜的形式例如平板或薄膜，或按照纖維的形式進行。該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物的膜係任意藉由將聚合物溶液鑄造形成自立型膜片，或紡成中空纖維而製備。

【0049】 本發明也考慮使用共聚物，例如共聚醯亞胺類，

包括線性及分支結構，以及這些材料中的二或更多者的物理摻合物。分支聚合物包括接枝聚合物、星狀聚合物、樹枝狀聚合物(dendrimer)及超分支聚合物(hyperbranched polymer)。

【0050】 要增進該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物及該包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料之機械性質，可利用交聯添加物以促進從該芳香族聚醯亞胺前驅物形成該膜之後的交聯。這可以熱的方式、化學方式、電力方式或利用輻射曝光做到。

【0051】 熟悉此技藝者熟知許多用於交聯的方法。一些代表性交聯手段包括，但不一定限於：

a) 使胺或羧酸或其他路易士(Lewis)鹼單元與二環氧基交聯劑反應；

b) 使該聚合物內的環氧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、苯丙烯酸酯類或其他乙烯基團，的照射或自由基引發交聯；

d) 使多價金屬鹽類與該聚合物內的配位基團反應(鋅鹽類與含羧酸的聚合物的反應即為一實例)；

e) 使用經由諾文葛耳(Knoevenagel)縮合反應來進行反應的可交聯部分，例如丙烯酸和甲基丙烯酸(2-乙醯基乙醯氧基)乙酯；

f) 經由麥可(Michael)加成反應使胺基、硫醇基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重吡啶單元或碳二醯亞胺單元

的交聯劑反應；

h) 使具有多重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) 涉及鏈間溶凝膠鍵聯，例如三甲氧基矽烷基部分，的形成的機構；

j) 將乙炔基熱交聯附接於該聚合物；

k) 自動氧化性交聯，例如藉由醇酸樹脂(alkyd resin)運用；

l) 硫化作用；

m) 涉及離子化輻射的製程；及

n) 將四氟乙烯基醚熱環化生成全氟環丁烷。

【0052】 該等交聯部分較佳接附於聚合物骨幹當作側鏈。舉例來說，該交聯部分可依照經取代的芳香族四羧酸二酐類或芳香族二胺類的方式併入單體。

【0053】 該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物的分子量在形成膜時很重要。較佳地，該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物具有高於該聚合物的纏結分子量(entanglement molecular weight)的分子量以達成具有高強度而且不易碎的材料。若該聚合物的分子量太低，則該膜太易碎。若該分子量太高，可能變得難以加工。該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物較佳具有 10,000 至 400,000 的平均分子量，更佳地 20,000 至 350,000，又更佳地 25,000 至 300,000。

【0054】 由包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物

製造的膜類可採取此技藝中已知的任何形式，舉例來說中空纖維、管形、螺旋纏繞式、平板或多角形管。關於該中空纖維膜類的較佳形式是同時提供非常薄的選擇性皮層及高填充密度的緻密皮層(integrally skinned)或複合非對稱中空纖維以促成大膜面積的應用。多重中空纖維膜管由於其較大的接觸面積而較佳。接觸面積可藉由添加額外的管或管外形而進一步增加。

【0055】 中空纖維可，舉例來說，透過具有環形毛細噴嘴，例如紡絲嘴，搭配用於保持該中空纖維幾何形狀的目的之心流體擠出聚合物溶液。此方法涉及本發明的玻璃狀聚合物溶液的相轉換。相轉換方法是使聚合物溶液與凝固浴(coagulation bath)接觸以造成相轉換的已知成膜技術。Loeb等人在美國專利第 3,133,132 號中有描述過此相轉換方法，在此以引用的方式將其併入本文。美國專利第 3,133,132 號揭示將聚合物溶液製成膜，使溶劑從該聚合物溶液的膜汽化，那將會導致緻密層顯現，接著把該膜浸入凝固浴(與該聚合物溶液的溶劑混溶的溶劑而且不是該等聚合物的溶劑(不能溶解該聚合物))以引發相分離藉以形成微細的細孔，那將會導致多孔性支撐層的形成。該緻密層具有此緻密度以致於依據氣體物種具有實質上不同的滲透率並且因此發生分離氣體物種的效用。另一方面，該多孔性支撐層具有此孔隙率以致於實際上沒有氣體分離功能性。

【0056】 非對稱中空纖維膜可透過紡絲嘴將聚合物溶液擠出成爲中空纖維幾何形狀而提供。該聚合物溶液係透過紡

絲嘴利用用於保持該中空纖維幾何形狀的目的之心流體進進。從那時以後，立即使被擠出的中空纖維通過空氣或氮氣氣氛並且接著浸在實質上不能溶解該等聚合物組分而且能與該玻璃狀聚合物溶液的溶劑相容的凝固浴中以形成一非對稱結構。隨後，將該等中空纖維乾燥並且，必要的話，予以熱處理以製造分離膜。

【0057】 這些纖維通常具有類似於人類頭髮並且提供每單位體積非常高表面積的優點。工業用中空纖維膜模組通常含有達於數以萬計的工業用中空纖維。明確地說，爲了使生產力最大化，該等中空纖維通常包括在多孔性支撐物上的超細(<2000 埃)緻密層。氣體分離係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緻密皮層的非對稱中空纖維膜。該選擇性緻密層可位於該中空纖維的外或內表面上。最先進的膜具有該選擇性緻密層被支撐於便宜的多孔性心部支撐層(不同聚合物)上的非對稱鞘以形成如美國專利第 5,085,676 號所述的複合中空纖維膜，在此以引用的方式將其全文併入本文。本發明的玻璃狀聚合物可同時當作該中空纖維膜的緻密層和支撐層使用。

【0058】 爲了在擠出之後即刻保持該中空纖維形狀，透過該紡絲嘴擠出之包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物溶液可具有於介於 25 °C 至 100 °C 的紡絲溫度下 20,000 至 300,000 分泊的溶液黏度，較佳地 30,000 至 250,000 分泊，更佳地 40,000 至 200,000 分泊。凝固較佳藉由下列進行：先浸於第一凝固浴中，在此情形中該膜係凝固至足以保持其中空

纖維形狀的程度，經由導輓捲取該膜，而且第二次浸於第二凝固浴中，並且任意浸於其他連續浴中，在此情形中該膜已完全凝固並且經有效地清洗以除去溶劑及非溶劑。該等中空纖維膜接著進行有效率的乾燥製程以除去該凝固液。

【0059】 在本發明中，由包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料製備的膜係由該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物所製備的膜在真空或惰性氣氛作用之下於 350 °C 至 500 °C 下熱處理 15 分鐘至 24 小時達成。該熱處理可以批次或連續模式對由該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物所製備的膜進行。依照連續模式，此方法可在膜製造期間或在膜乾燥之後離線進行。對於暴露時間無法順從連續操作所需的情況可對膜纖維束進行批次模式。

【0060】 關於用於製造該膜的聚合物溶液的溶劑之選擇取決於該聚合物的溶解度特性及該溶液的黏度要求。典型地，在溶液中的聚合物的量可變化於約 10 至 60 重量百分比，較佳地 15 至 50 重量百分比，更佳地 20 至 45 重量百分比。若濃度太低而且溶液具有低黏度，該膜傾向於相轉換製程期間發生缺陷。若濃度太高而且該溶液具有高黏度，該膜傾向具有如同多孔性支撐層的較厚緻密層或減小孔隙率而造成降低的滲透率。

【0061】 黏度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。當該聚合物的分子量接近分子量範圍的下端時黏度增進鹽類可能最有用。

【0062】 用於該包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前

驅物溶液的典型溶劑包括但不限於下列溶劑，例如二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮及二甲基亞砷等。

【0063】 溶劑的混合物也可用於用以形成該膜的層之包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物的溶液。指定的溶劑混合物可依據該聚合物的溶解度參數及該溶液的黏度而變。舉例來說，可以使用揮發性及溶合力有變動的二或更多溶劑。

【0064】 該溶劑混合物也可能含有其他組分，例如聚合物膨潤劑及非溶劑組分。這些外加組分可用於，舉例來說，藉由使該聚合物溶液移到更接近其開始凝膠化點達成層中所欲的各方異性。這些外加組分可具有在該凝固浴中可萃取或不可萃取的特徵。可萃取的組分，也就是說，在水性凝固浴中可萃取的材料，可當作，舉例來說，層中的細孔形成物使用。可萃取的組分的實例包括無機鹽類及聚合物，例如聚乙烯基吡咯烷酮。不可萃取的組分可發揮，舉例來說，膜滲透改良劑，的效用。不可萃取的材料組成依據該聚合物的最終用途是緻密分離層或多孔性支撐層、該聚合物、溶劑混合物及凝固浴的組成而變化。可運用的其他組分的實例包括，舉例來說，不溶於該凝固浴組合物中的離散單體性材料、聚合性材料(例如可濕氣固化的聚矽氧烷類)及相容性或非相容性聚合物。這些外加組分的實例僅為例示性而且理應不得視為限制。

【0065】 適用於這些膜的凝固浴依據運用的聚合物溶液組成及所欲的結果而變化。一般，該凝固浴可與該等聚合物

的溶劑混溶，但是是各層聚合物的非溶劑。然而，該凝固浴可加以變化以達成該層所欲的性質。依據該緻密層聚合物的溶解度參數或當想要特殊的膜結構時這可能適合需要。舉例來說，該緻密層聚合物溶液的溶劑可混溶於該凝固浴中，而該支撐層聚合物溶液的溶劑可混溶於該凝固浴中。因此凝固浴可能是水和可與水和欲自該聚合物除去的溶劑混溶之有機溶劑的多組分混合物。該浴的溫度和組成也可加以控制以影響凝固的程度及速率。想得到的凝固媒介是水，汰為其無毒性、不可燃性、低成本而且通常是該等聚合物優良的凝固媒介。也能考慮使該等膜性質最佳化的水/醇混合物或其他與可溶性有機物種的水混合物。

【0066】 中空纖維可運用於罐裝於任一端的成束陣列以形成管板並且裝入壓力容器中藉以隔離該等管的內側與該等管的外側。此類型的裝置在此技藝中為已知。板可用以裝配扁平式堆疊滲透器，其包括由進料-滲餘物間隔器及滲透物間隔物交互隔開的眾多膜層。該等層可沿著其邊緣膠合以界定獨立的進料-滲餘物區和滲透物區。美國專利第 5,104,532 號有描述此類型的裝置，在此以引用的方式將其全文併入本文。

【0067】 中空纖維可按照罐裝於任一端的一些中空纖維至數以萬計的中空纖維膜之成束陣列運用以形成管板並且裝入壓力容器中。所得的中空纖維膜構件具有至少一混合氣體入口、一滲透物出口及一滲餘物(非滲透物)出口以致於該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相互分開。從該混合氣體入口把氣體混合物供至與該中空纖維

膜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分選擇性地通過該膜。該滲透物氣體從該滲透物出口排出，而沒通過該膜的滲餘物氣體從該滲餘物出口排出，由此完成氣體分離。此類型的裝置在此技藝中係已知。

【0068】 捆在一起的纖維數目取決於纖維直徑、長度及孔隙率並且取決於所欲的處理量、設備成本及其他熟悉此技藝者知曉的工程設計考量。

【0069】 該等膜可被裝配成適當模組並且容納於供氣體分離應用用的獨立系統中。此系統可包括環繞著容納該等膜的一或更多內在管的外在穿孔外殼。在一操作模式中，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在管。因為該氣態混合物通過該等內在管，所以該混合物有一或更多組分滲透離開該等內在管。

【0070】 該等膜可容納於匣中並且用於滲透來自氣態混合物的污染物。該等污染物可穿過該膜滲透出去，但是所欲的組分卻持續排出該膜匣。

【0071】 該等膜可堆疊於穿孔管內以形成該等內在管或可以相互連接以形成自身支撐的管。各個堆疊的膜構件可經設計以滲透該氣態混合物的一或更多組分。舉例來說，一膜可經設計以供用於除去二氧化碳，其次用於除去硫化氫，而且第三用於除去氮。該等膜可依照不同佈置方式堆疊以依照不同順序除去來自該氣態混合物的多種不同組分。

【0072】 不同組分可被移入單一污染物集中區並且一起

處置，或其可被移入不同區。該等膜可依照串聯或並聯組態或其組合依據特定的應用佈置。

【0073】 該等膜可能是可藉由習用提取技術，例如細鋼絲繩、旋管(coil tubing)或泵抽，移除或更換。除了更換以外，該等膜構件可藉由泵抽氣體、液體、清潔劑或其他通過該膜的材料在適當的地方清潔以除去累積於該膜表面上的材料。

【0074】 包括本文所述的膜的氣體分離系統可能依據特定應用為可變長度。

【0075】 該氣態混合物可循著內往外的流徑流過該(等)膜，在此情形下該混合物流入該等膜的管內側而且被移除的組分通過該管滲透離開。或者，該氣態混合物可循著外往內的流徑流過該膜。

【0076】 爲了防止或減少液體或微粒狀污染物與該等膜之間可能的損害接觸，可引起此流動中的氣態混合物以於外管內旋轉或渦旋。此旋轉可按照任何已知方式達成，舉例來說使用一或更多螺旋偏導器。也可裝設一通風口以供除去及/或採取從該氣態混合物除去的組分。

【0077】 該等膜較佳為持久性，耐高溫，而且耐暴露於液體。該等材料可予以覆蓋，理想上利用聚合物，以助於防止積垢並且改善持久性。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，在此以引用的方式將其併入。阻障材料也可當作用於除去微粒及其他可能損害該等膜的污染物之預濾器使用。

【0078】 本發明的膜特別可用於分離流體(亦即，氣體及/

或液體)組分。舉例來說，應用包括使空氣中富含氮或氫，自甲烷流除去氮或氧、自天然氣流移除二氧化碳、硫化氫及水蒸氣，或自合成氣流移除一氧化碳。該膜也可用於自精製流和其他製程流分離氫，舉例來說在石蠟烴進行催化性脫氫時自脫氫反應流出流。一般，該膜可利用流體混合物用於任何分離製程，該等流體混合物涉及，舉例來說，氫、氮、甲烷及其他烴類、二氧化碳、一氧化碳、氮或其他貴重氣體、水蒸氣及硫化氫。在較佳的具體實施例中，靠包含選自由 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 及 He/CO_2 所組成的群組之氣體對(gas pair)的進料流體進行分離。

【0079】 特別感興趣的是空氣分離，在此情形中使氮如同非滲透氣流般濃縮並且可用於當作可燃性流體防護(例如油、汽油和其他可燃性化學儲存及運輸)的毯覆式氣氛(blanketing atmosphere)。這個的有名實例是機上的油箱用以提供毯覆式氮氣氛的膜系統。另一眾所周知的用途是利用膜提供氮氣氛給易腐壞的食物和花。使用膜毯覆氮氣氛也運用於退火、碳化、煨燒、波焊及雷射切削。來自膜的氮也運用於輪胎充氣。用於增進燃燒應用的富氧空氣將會受益於本發明的膜。另一應用涉及主要強調從包括垃圾處理廠氣體的多種不同天然氣來源進行天然氣分離、涉及 CO_2 注射的增進油回收應用及煤床甲烷純化的 CO_2/CH_4 分離。未來可能有興趣的另一 CO_2 分離方法涉及煙道氣的 CO_2/N_2 分離以收集要進行環境隔離的 CO_2 。從天然氣移除硫化氫是現在運用與本發明有關的膜之另

一應用。感興趣的氫分離製程包括氫洗淨氣體的 H_2/N_2 分離及多種不同石化製程的 H_2/CH_4 分離。 H_2/CO 分離是石化產業感興趣的另一種分離。該等膜可用於涉及氣體變壓吸附或低溫分離的物流純化之氣體分離混雜製程。從天然氣來源進行氫純化或從多種應用(例如以氫為基礎的飛船及深潛應用)回收氫也在本發明的範圍以內。壓縮空氣或天然氣的脫氫，眾所周知的膜分離方法，也有興趣。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。

【0080】 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見可在其中完成多種不同變化及修飾而不會悖離其精神及範圍。

實施例

【0081】 本發明及其優點係藉由下列具體實施例進一步舉例說明。

【0082】 方案 1 提供下列實施例合成的聚合物結構。

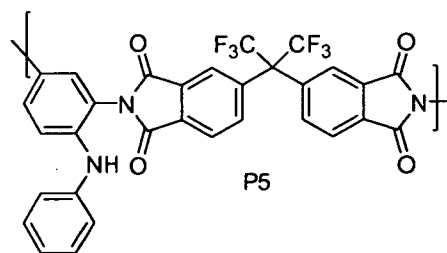
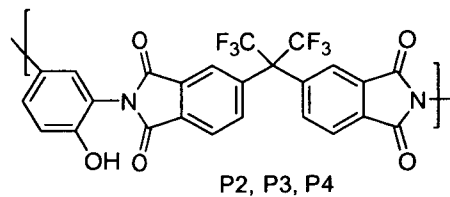
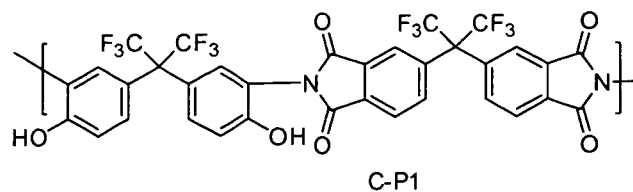
【0083】 在下列實施例中，除非另行指明，否則重量平均分子量 (M_w) 係藉由大小排除層析法 (size exclusion chromatography; GPC) 靠著連到 2410 RI and 2996 PDA 檢知器的 Waters Alliance 2690 Separator System 利用 PLgel 10 μ m MIXED-BLS 300 x7.5 mm GPC 管柱獲得。把 HPLC 級四氫呋喃 (THF) 用作移動相而且把 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 用作流痕 (flow mark)。用於 GPC 分析的聚合物樣品係依照下列方式製備。把約 20 mg 量的聚合物裝入 20 mL 試樣瓶。另外還將帶 1

滴 NMP 的 10 g THF 加入該 20 mL 瓶以溶解該聚合物並且提供 0.15 重量%至 0.2 重量%濃度的溶液。約 1.0 mL 的溶液透過 0.45 μm 尼隆過濾器過濾，並且接著轉移至試樣瓶中並且置於自動樣品旋轉式輸送帶上，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當作標準物測定分子量。

【0084】 熱重力分析 (TGA) 靠著 TGA Q5000 型 TA Instruments 於 10 °C/min 至 600 °C 的加熱速率下在 25 ccm/minute 的氮氣流作用之下進行。

【0085】 X-射線繞射分析：從較大片的各樣品膜切割出 $\frac{1}{2}$ " x $\frac{1}{2}$ " 試片並且放在零背景架 (zero-background mount) 上。各樣品靠著 MPD 在 $1.5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 之間利用 X'Celerator 光學元件、Co 輻射、 0.033° 步階大小及 1600 sec 計數時間掃描。

【0086】 ^{13}C NMR 分析：將這些樣品溶於含有當作 ^{13}C 實驗的緩和劑 (relaxation agent) 加入的 0.02M 乙醯基丙酮酸鉻的 DMSO-d₆。該等 NMR 實驗係於周遭溫度下運用裝備 10 mm BBO 探針的 Bruker Avance 500 FT-NMR 光譜儀進行。定性 ^{13}C NMR 數據係利用反向閘去耦合 (inverse-gated decoupling)、 30° 脈衝及 6 秒弛豫延遲 (relaxation delay) 獲得。該 ^{13}C 化學偏移尺度參考溶劑峰。



方案 1. 聚合物結構。

實施例 1：聚合物 P2 的合成

【0087】 依照下列方式製備聚合物 P2：給烘箱乾燥的三頸 500 mL 圓底燒瓶裝備機械攪拌子、氮入口、熱電耦及 Dean-Stark 阱及用乾燥管封端的冷凝器。對此燒瓶添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐(6FDA，購自 DuPont 公司) (15.63 g, 0.035 mol)、2,4-二胺基酚鹽酸鹽(DAPH, 購自 Aldrich Chemical Company) (6.93 g, 0.035 mol)、N-甲基吡咯烷酮(NMP, 購自 Mallankroft 的電子級) (77.43 g) 及二甲苯類(20.0 g)。在 NMP 中的聚合濃度目標為 20% 的聚合物固體。給該 Dean-Stark 阱填充 29.2 g 的二甲苯類(購自 Aldrich Chemical Company)。使該聚合溫度保持於 160 至 165 °C 之間經歷 24 小時。使二甲苯類從 Dean-Stark 阱蒸餾出來。冷卻至室溫之後，使該聚合物沉澱於水中並且藉由真空過濾收集。該聚合

物藉著在攪拌作用之下浸泡於水中 2 小時而以水清洗，過濾並且在真空作用之下於 100 °C 乾燥過夜。聚合物係按照帶淡褐色的黃色固體獲得 16.45 g (88%生產率)。GPC 指示該聚合物具有 139,110 的重量平均分子量。

實施例 2：聚合物 P3 的合成

【0088】 除了在 NMP 中的聚合濃度的目標為 15%的聚合物固體，及該聚合溫度保持於 175 °C 下經歷 16 小時以外，聚合物 P3 係利用與 P2 相同的程序製備。在聚合終點時觀察到一些凝膠生成。GPC 指示該聚合物具有 14,729 的重量平均分子量。

實施例 3：聚合物 P4 的合成

【0089】 給烘箱乾燥的三頸 500 mL 圓底燒瓶裝備機械攪拌子、氮入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐(6FDA，購自 DuPont 公司) (15.63 g，0.035 mol)、2,4-二胺基酚鹽酸鹽(DAPH，購自 Aldrich Chemical Company) (6.93 g，0.035 mol)及 N-甲基吡咯烷酮(NMP，購自 Mallankroft 的電子級) (49.5 g)。DAPH 不溶於 NMP。等到於室溫下攪拌 30 分鐘之後，添加三乙胺(購自 Aldrich Chemical Company) (7.83 g，0.077 mol)。反應溫度稍微提高而且 DAPH 大都溶解同時發生一些鹽生成並且沉澱。將此反應加熱至達於 50 至 55 °C 經歷 2 小時並且藉由移除熱源冷卻至室溫。接著使此反應在冰浴中冷卻。對此經冷卻的混合物添加分 5 次

等量添加的 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐(6FDA, 購自 DuPont Company) (15.63 g, 0.035 mol), 每次添加間隔 15 分鐘使溫度保持低於 4 °C。於每次添加時, 也添加 4.8 g 的 NMP。藉由移除該冰浴使此反應暖化至室溫。對此反應添加 20.5 g 的二甲苯類(購自 Aldrich Chemical Company)。以 Dean-Stark 阱及冷凝器替代該乾燥管, 而且該乾燥管現在連到該冷凝器。給該 Dean-Stark 阱填充 25.6 g 的二甲苯類。於 NMP 中的聚合濃度的目標為 20% 的聚合物固體。使該聚合溫度保持於 150 °C 經歷 24 小時。等到冷卻至室溫之後, 使該聚合物在韋林氏攪拌器(warring blender)的 1 公升去離子水中沉澱下來。過濾該聚合物, 藉著在攪拌作用之下浸泡於水中 2 小時以水清洗, 再過濾, 並且在真空作用之下於 100 °C 乾燥過夜。聚合物係按照帶淡褐色的黃色固體獲得 16.45 g (88% 生產率)。GPC 指示該聚合物具有 95,771 的重量平均分子量。

實施例 4：聚合物 P5 的合成

【0090】 給烘箱乾燥的三頸 500 mL 圓底燒瓶裝備機械攪拌子、氮入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 2,4-胺基二苯基胺(DADPA, 購自 TCI America) (17.03 g, 0.086 mol)及 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 購自 Mallankroft 的電子級) (154 g)。使此溶液於冰浴中冷卻。對此經冷卻的溶液添加分 5 次等量添加的 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐(6FDA, 購自 DuPont Company) (37.97 g, 0.086 mol), 每次添加間隔 15 分鐘使溫度保持低於 4 °C。於每次添加時, 也添加 13 g 的 NMP。於第

三次添加時觀察到顯著的黏度提昇。該溶液在氮作用之下攪拌過夜，在此期間使反應溫度暖化至室溫。對此反應添加醋酸酐(購自 Aldrich Chemical Company) (60.76 g, 0.59 mol)及三乙胺(購自 Aldrich Chemical Company) (17.2 g, 0.17 mol)。反應溫度稍微提昇。接著將此反應加熱至 80 °C 經歷 8 小時。使此反應冷卻至室溫並且使該聚合物在韋林氏摻合器的 1.5 公升去離子水中沉澱下來。過濾該聚合物，藉著在攪拌作用之下浸泡於水中 2 小時以水清洗，再過濾，並且在真空作用之下於 100 °C 乾燥過夜。GPC 指示該聚合物具有 145,216 的重量平均分子量。

比較例 1：聚合物 C-P1 的合成

【0091】 給烘箱乾燥的三頸 500 mL 圓底燒瓶裝備機械攪拌子、氮入口、熱電耦及乾燥管。對此燒瓶添加 4,4'-(六氟亞異丙基)二酞酸酐(6FDA, 購自 DuPont 公司) (41.30 g, 0.093 mol)及 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 購自 Mallankroft 的電子級) (96.5 g)。此混合物在氮作用之下於室溫攪拌半小時。將 2,2-(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷(bisAPAF, 購自 Central Glass Corporate, 日本) (33.70 g, 0.093 mol)溶於 101 g 的 NMP 中並且加到加料漏斗。把此 bisAPAF 溶液逐滴加於該燒瓶的 6FDA/NMP 混合物以使溫度保持低於 40 °C。等到添加之後，以 27.5 g 的 NMP 沖洗該加料漏斗。於室溫下在氮作用之下攪拌此黏稠溶液過夜。對此反應添加 27 g 的二甲苯類(購自 Aldrich Chemical Company)。以 Dean-Stark 阱及冷凝器替代該

乾燥管，而且該乾燥管現在連到該冷凝器。給該 Dean-Stark 阱填充 22 g 的二甲苯類。以加熱包緩慢加熱此反應至迴流。使該聚合溫度保持於介於 160 至 180 °C 之間。加熱 24 小時之後，使二甲苯類自 Dean-Stark 阱蒸餾掉。蒸餾之後，使該聚合反應維持於 186 °C 經歷 1 小時並且接著冷卻至室溫。該聚合物溶液為 NMP 中含有約 25% 聚合物。使聚合物樣品於冷水中沉澱。過濾該聚合物，以水清洗，並且在真空作用之下於 100 °C 乾燥過夜。GPC 指示該聚合物具有 164,218 的重量平均分子量。

膜的製備及測試

聚合物膜的製備

【0092】 將聚合物 P5 8.61 g 溶於在 4 盎司玻璃瓶中的 23.83 g 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 購自 Mallankroft 的電子級) 中。把此瓶子置於輥軋機上並且滾轉過夜以獲得均質溶液。藉由音波處理在肥皂去離子水中清潔 8 吋 x8 吋玻璃板經歷至少 10 分鐘，並且以去離子水清洗。等到在空氣中乾燥之後，使用無塵布(cleanroom wipe)以丙酮接著庚烷沖洗並且擦拭該玻璃板並且令其風乾。

【0093】 把約 2 g 溶液倒在整排的玻璃板上並且使用 20 密爾軋扁棒(drawdown bar)軋扁。把濕塗層置於室溫下的 N₂ 洗淨箱中以限制暴露於濕氣並且利用 ½ 時間隔件覆蓋另一玻璃板以減緩溶劑散出。過夜之後，自氮洗淨箱移出該玻璃板及塗層並且置於去離子水中。在數分鐘內依照撓性膜的方式

把此塗層自該玻璃板分開並且令其風乾。此膜接著在真空作用之下於 100 °C 乾燥過夜。藉由在箱式爐中使此膜固化進行此膜的熱處理。把此膜置於二多孔性氧化鋁板之間。該熱固化計畫如下：配合約 1 公升/分的內部 N₂ 流遍維持於 30 °C 下經歷 30 分鐘，於 10 °C/minute 下線性升溫至 250°C，並且維持 1 小時。等到冷卻至室溫之後，評估此膜的氣體滲透。

氣體滲透測試

● 【0094】 滲透係數靠著 Dow Cell 滲透單元來測量。此設備係用以評估用以純化氣體的聚合物膜的滲透率。藉由維通 (viton) o 形環把聚合物膜密封於黃銅或不銹鋼槽中。此膜於該槽中的二組件之間形成半滲透性障壁。在此實驗期間，使緩慢洗淨的試驗氣體通過該膜的上表面並且通過填充聚矽氧油的起泡器排洩。相反膜表面及槽間隔室最初處於真空之下。該氣體的滲透率係把第二間隔室的壓力升距(一般達於 3 托耳)當作時間函數測量而求得。進行此測量直到達成重複性滲透值為止。歷史數據指出滲透係數精確到此值的 10%以內。把試驗結果彙總於表 1。

表 1. 滲透測試結果

樣品	P(CO ₂)	P(CH ₄)	最初 (CO ₂ /CH ₄)
C-P1-400C	227.6	4.53	50.2
P2-250C	7.0	0.14	50.0
P2-450C	223.3	5.30	42.1
P3-400C	48.9	0.73	67.0
P4-200C	5.9	0.095	62.1
P4-350C	30.4	0.44	69.1
P4-400C	100.8	1.76	57.3
P5-250C	16.0	0.35	45.7
P5-400C	33.8	0.77	43.9
P5-450C	68.0	1.67	40.7
	P(O ₂)	P(N ₂)	最初(O ₂ /N ₂)
P3-400C	6.5	1.2	5.4

機械性質測試

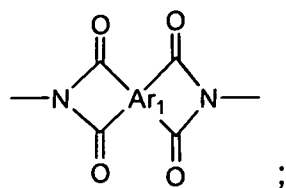
【0095】 微抗張試驗係利用 ASTM D1708 方法於 0.2 in/minute 的十字頭速度、72 F 及 50%濕度下進行。把試驗結果彙總於表 2。於 P5 斷裂時的抗張強度及伸長率顯示優於比較例 C-P1 的改善程度。

表 2. 微抗張試驗結果

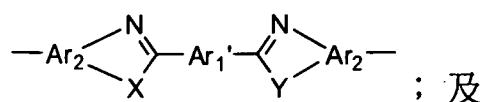
樣品	抗張強度(MPa)	斷裂伸長率(%)
C-P1-120C	58.6	3.3
C-P1-400C	32.7	1.6
P5-250C	147.1	9.4
P5-400C	132.1	8.0

申請專利範圍

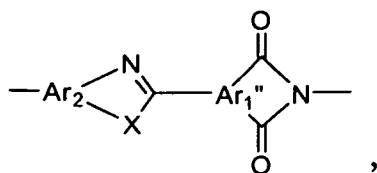
1. 一種聚合性材料，其包含下列式 I 至 III 的重複單元：



式 I



式 II



式 III

其中：

式 I 能連至式 II 或 III，但是不能連至其本身；

式 II 能連至式 I 或 III，但是不能連至其本身；及

式 III 能連至式 I 或 II 或其本身，

其中：

Ar₁ 係：

a) 具有 6 至 24 個碳原子的四價伸芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 鹵烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基及 C₁-C₁₀ 鹵烷氧基所組成的群組；

b) 四價 C_4-C_{24} 伸雜芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 鹵烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_1-C_{10} 鹵烷氧基所組成的群組；或

c) 二或更多 Ar_1 稠合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、(CF₂)_n、C(CF₃)₂ 及 C(=O)NH 所組成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；

Ar_2 係：

a) C_6-C_{24} 三價伸芳基；

b) C_4-C_{24} 三價伸雜芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C_1-C_{10} 烷基、 C_1-C_{10} 鹵烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基及 C_1-C_{10} 鹵烷氧基所組成的群組；或

c) 二或更多 Ar_2 係接合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、(CH₂)_m、(CF₂)_n、C(CF₃)₂ 及 C(=O)NH 所組成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數，其中

Ar_1 及 Ar_2 可互為相同或不同的伸芳基或伸雜芳基環結構；

Ar_1' 係衍生自 Ar_1 的二價基團；

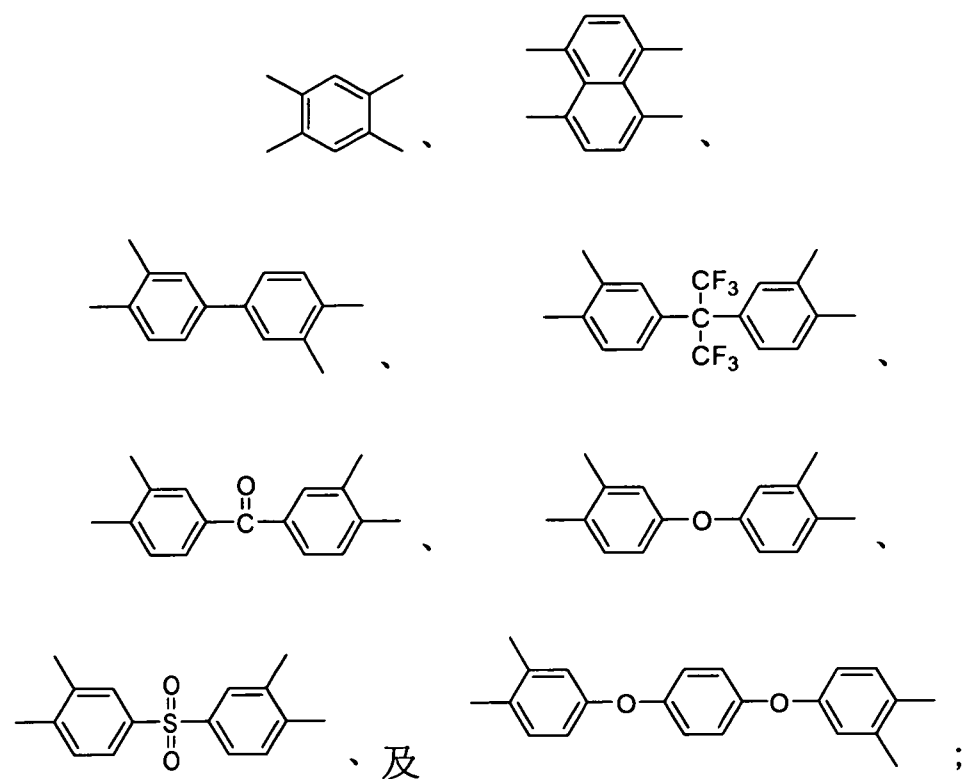
Ar_1'' 係衍生自 Ar_1 的三價基團；及

X 及 Y 互為相同或不同，而且係選自 O、S、NH 及 NR，

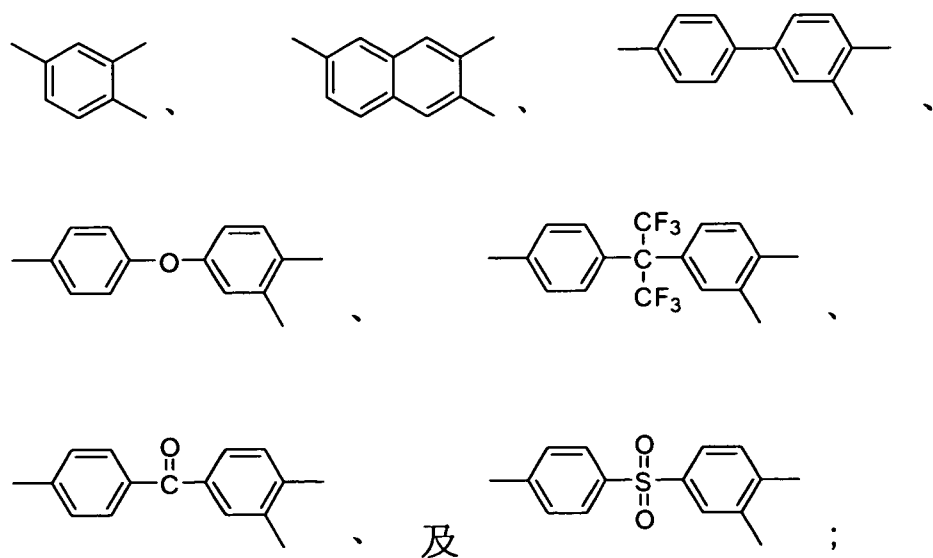
其中 R 係經取代或未經取代的 C₁-C₁₀ 烷基或 C₁-C₁₀ 烷氧基，
或經取代或未經取代的 C₆-C₂₀ 芳基，或經取代或未經取代的
C₄-₂₀ 雜芳基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚合性材料，其中

Ar₁ 係選自下列結構：

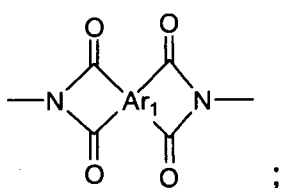


Ar₂ 係選自下列結構：

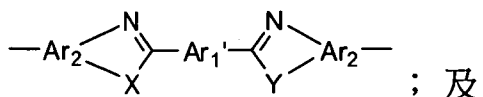


而且 X 及 Y 係選自 O、S 及 N-苯基。

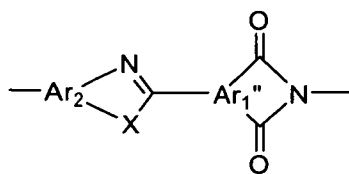
3. 一種用於製備包含式 I 至 III 的重複單元的聚合性材料之方法：



式 I



式 II



式 III

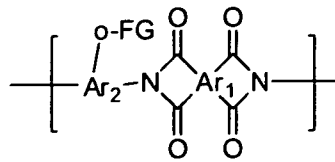
其中：

式 I 能連至式 II 或 III，但是不能連至其本身；

式 II 能連至式 I 或 III，但是不能連至其本身；及

式 III 能連至式 I 或 II 或其本身，

該方法包含經由不可逆分子間和分子間重排於約 350 °C 至 500 °C 下熱處理包含式 IV 重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物的步驟，其中式 IV 具有下列結構：



式 IV

其中：

Ar_1 係四價 C_6-C_{24} 伸芳基或四價 C_4-C_{24} 伸雜芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 鹵烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基或 C_1-C_{10} 鹵烷氧基所組成的群組，或二或更多 Ar_1 稠合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、 $C(=O)$ 、 $CH(OH)$ 、 $S(=O)_2$ 、 $Si(CH_3)_2$ 、 $(CH_2)_m$ 、 $(CF_2)_n$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(=O)NH$ 所組成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；

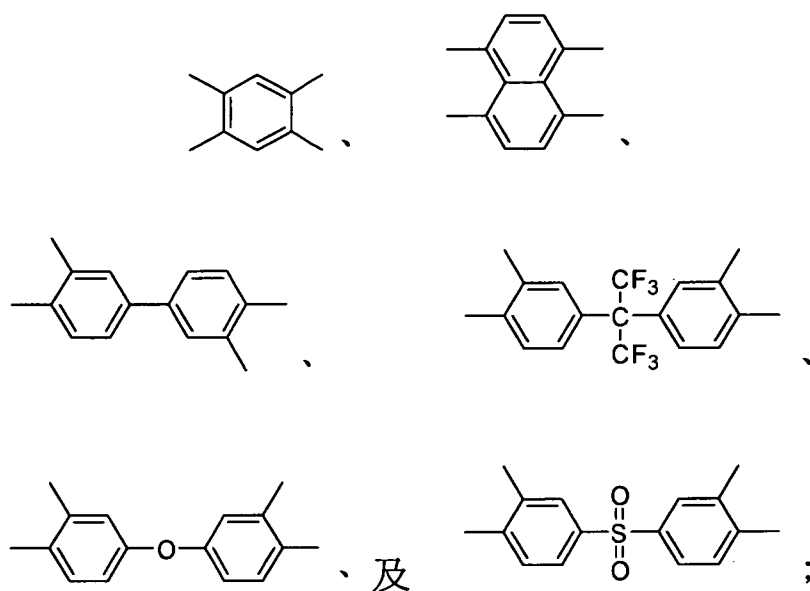
Ar_2 係三價 C_6-C_{24} 伸芳基，或三價 C_4-C_{24} 伸雜芳基，其係未經取代或以至少一取代基予以取代，該至少一取代基係選自由 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 鹵烷基、 C_1-C_{10} 烷氧基或 C_1-C_{10} 鹵烷氧基所組成的群組，或二或更多 Ar_2 稠合在一起形成一稠合環或經由一官能基相互共價鍵結，該官能基係選自由 O、S、 $C(=O)$ 、 $CH(OH)$ 、 $S(=O)_2$ 、 $Si(CH_3)_2$ 、 $(CH_2)_m$ 、 $(CF_2)_n$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(=O)NH$ 所組成的群組，其中 m 係 1 至 10 的整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；

Ar_1 及 Ar_2 互為相同或不同的伸芳基或伸雜芳基環結構；而且

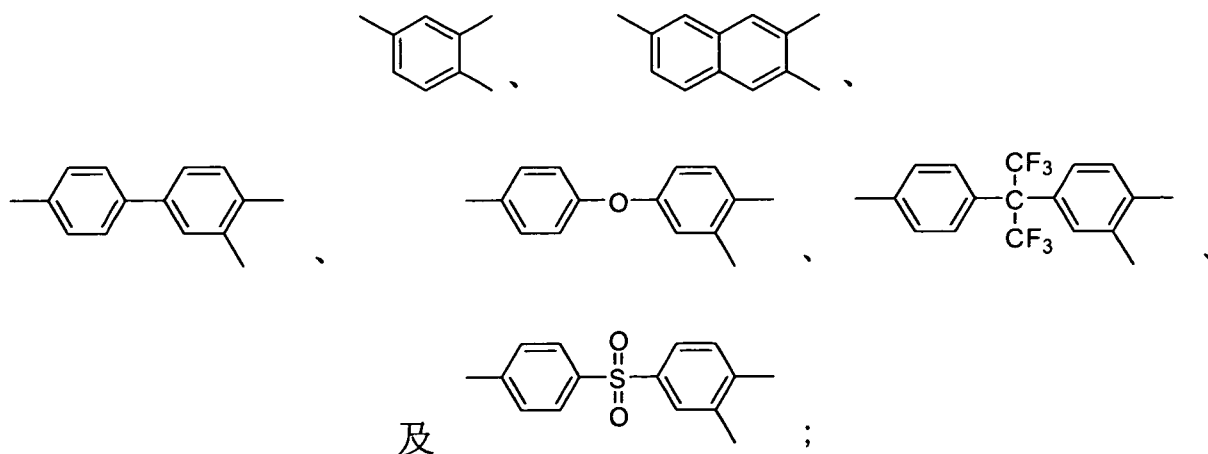
o-FG 係選自 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$ 及 $-NHR$ 的鄰位官能基(在該亞醯胺環的氮的鄰位)，其中 R 係選自經取代或未經取代的 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 烷氧基，或經取代或未經取代的 C_6-C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_4-C_{20} 雜芳基。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中

Ar_1 係選自下列結構：



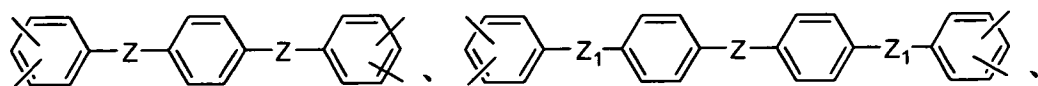
Ar_2 係選自下列結構：



而且 o-FG 係選自 $-OH$ 、 $-SH$ 及 $-NH$ -苯基的鄰位官能基(在該亞醯胺環的氮的鄰位)。

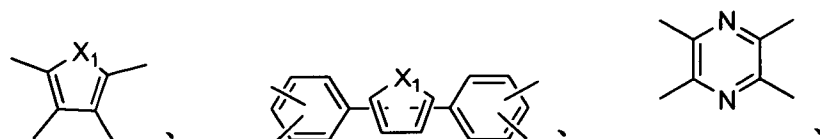
5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中熱處理係在真空或惰性氣氛下於 350 °C 至 500 °C 下進行 15 分鐘至 24 小時。
6. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中包含式 IV 的重複單元的芳香族聚醯亞胺前驅物具有 10,000 至 400,000 的平均分子量。
7. 一種氣體分離膜，其包含申請專利範圍第 1 項之聚合性材料。
8. 如申請專利範圍第 7 項之膜，其係非對稱氣體分離膜。
9. 如申請專利範圍第 7 項之膜，其係中空纖維膜。
10. 一種用於分離流體組分的方法，該方法包含：
提供包含申請專利範圍第 1 項之聚合性材料當作分離膜的分離裝置；
將進料流體供至該分離裝置，其中該進料流體包含第一流體和至少一第二流體的混合物；及
收集來自該分離裝置的產物，其中該產物含有純度比該進料流體高的第一流體。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該進料流體包含選自由 O₂/N₂、CO₂/CH₄、CO₂/N₂、H₂/N₂、He/N₂、H₂/CH₄、He/CH₄、

整數，而且 n 係 1 至 10 的整數；



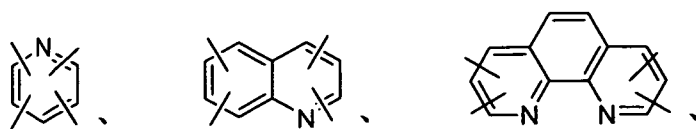
其中，

Z₁ 係 O、S、C(=O) 或 S(=O)₂；而且 Z 係定義如上；



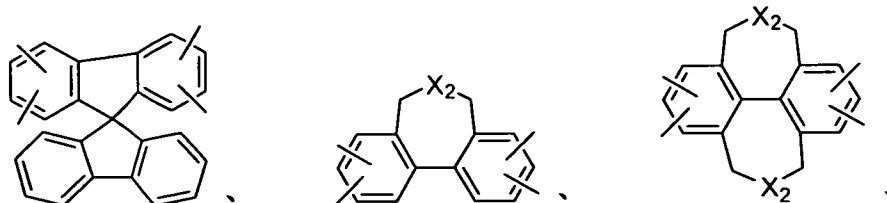
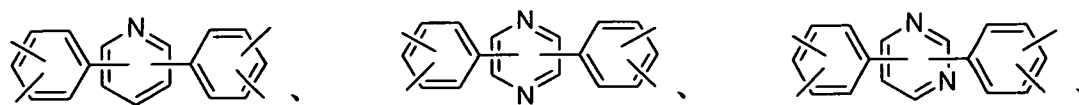
其中：

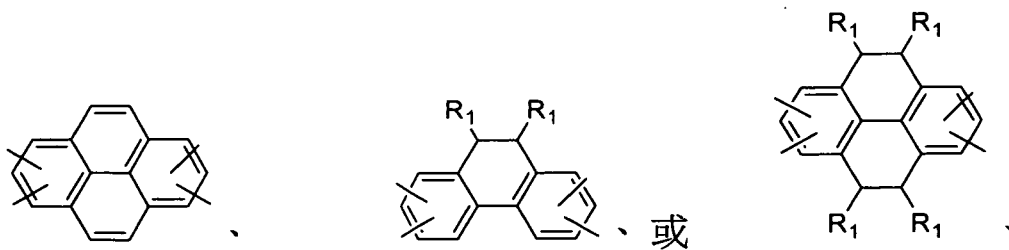
X₁ 係 N、O 或 S；



其中：

X₂ 係 S、O、NR、Se 或 SiR₂；及

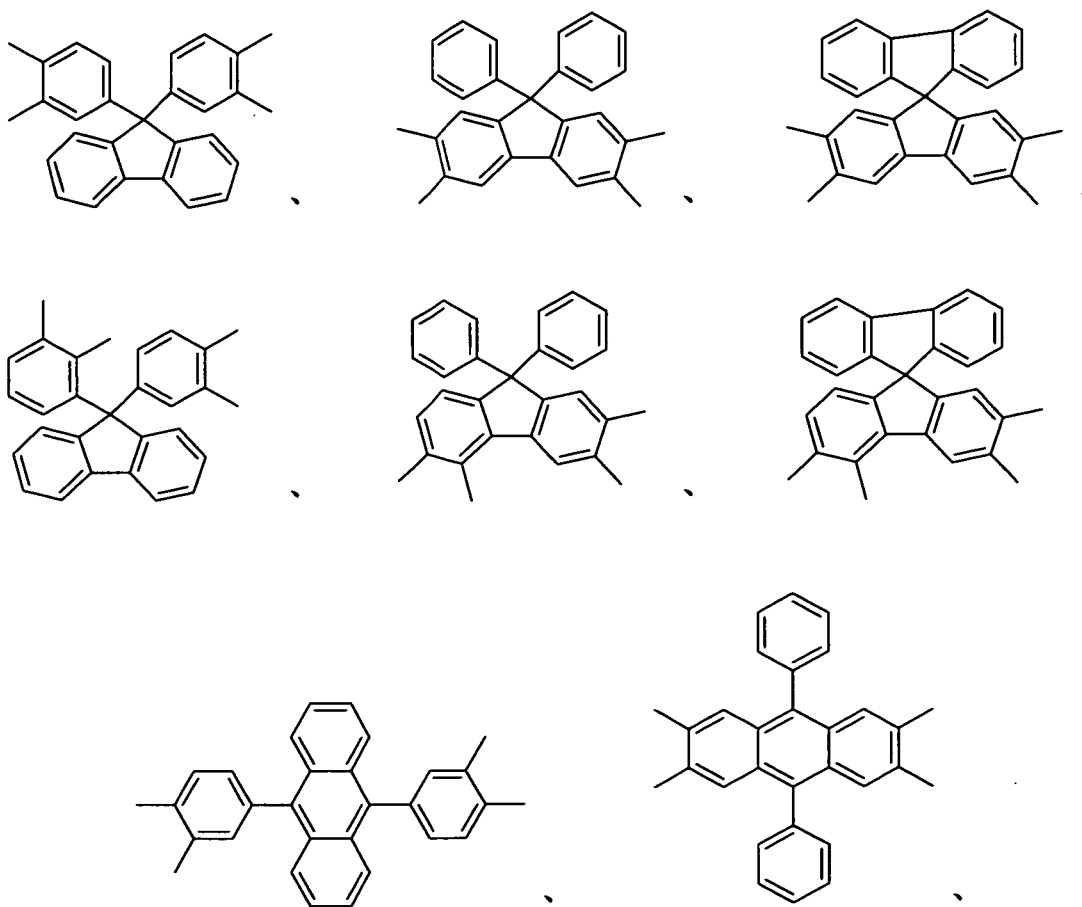


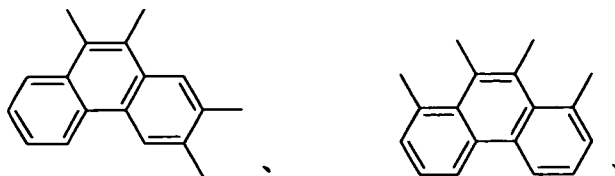
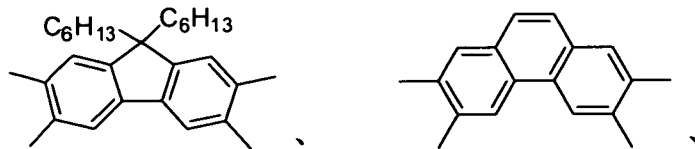
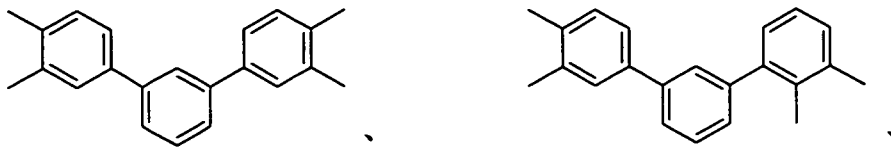
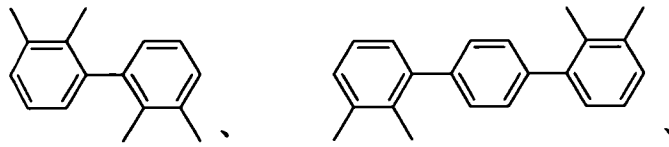
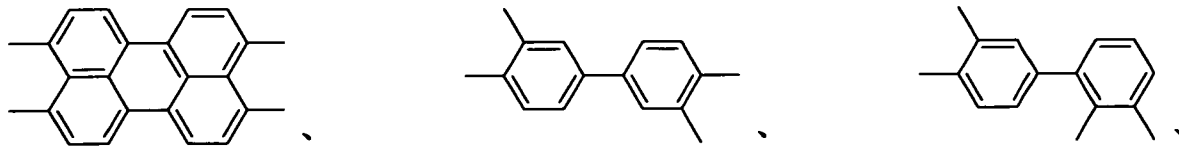
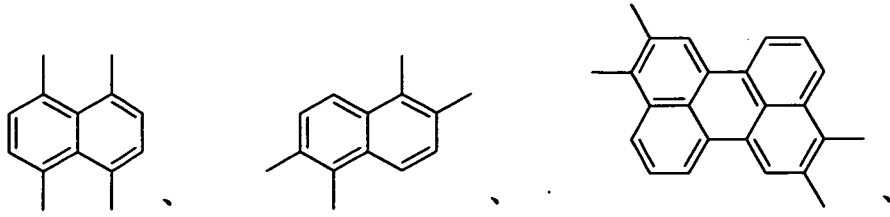
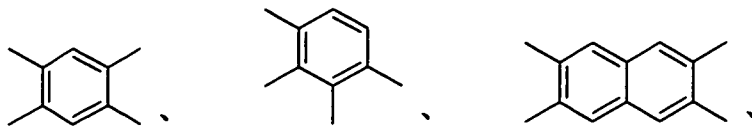


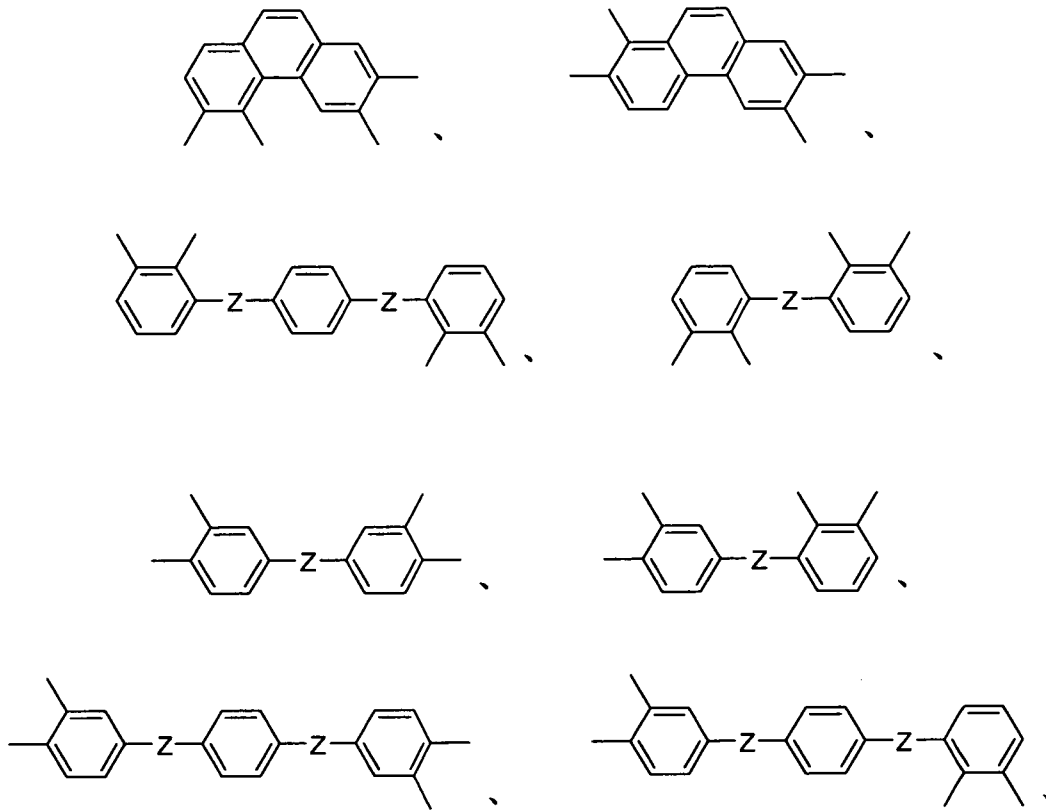
其中：

R_1 係選自氫、 C_1-C_{10} 經取代或未經取代的烷基、經取代或未經取代的 C_1-C_{10} 烷氧基、經取代或未經取代的 C_6-C_{20} 芳基，或經取代或未經取代的 C_4-C_{20} 雜芳基。

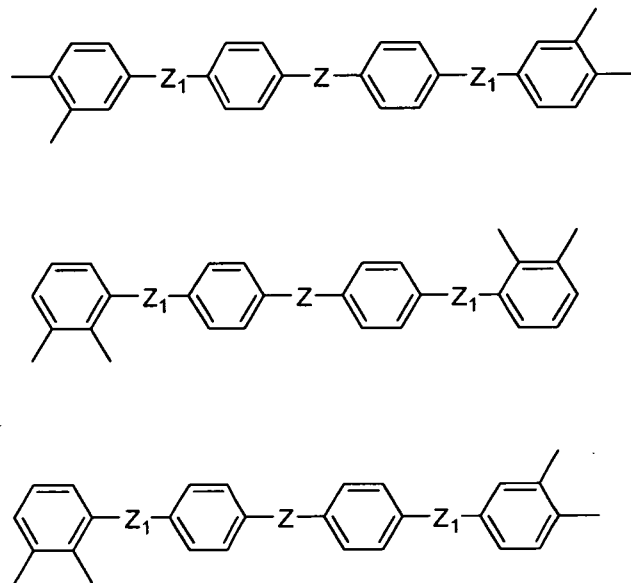
13. 如申請專利範圍第 1 項之聚合性材料，其中式 I 至 III 的重複單元的 Ar_1 係選自下列結構：





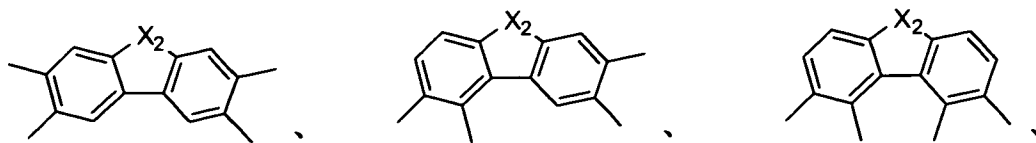


其中 Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、CH₂、CF₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 或 C(=O)NH；



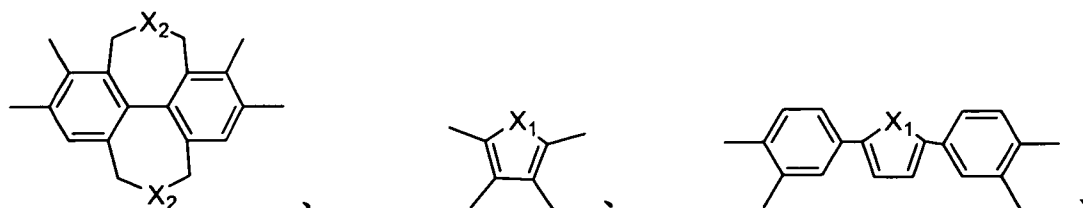
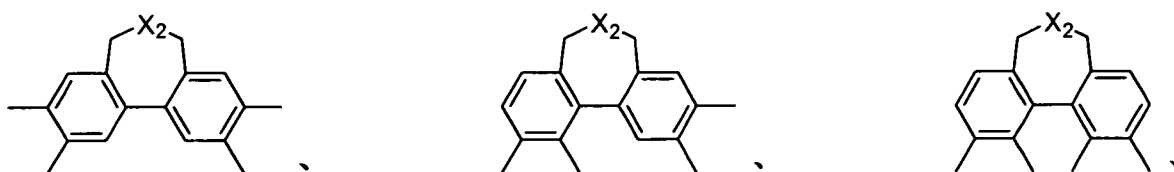
其中：

Z₁ 係 O、S、S(=O)₂ 或 C(=O)；而且 Z 係定義如上；



其中：

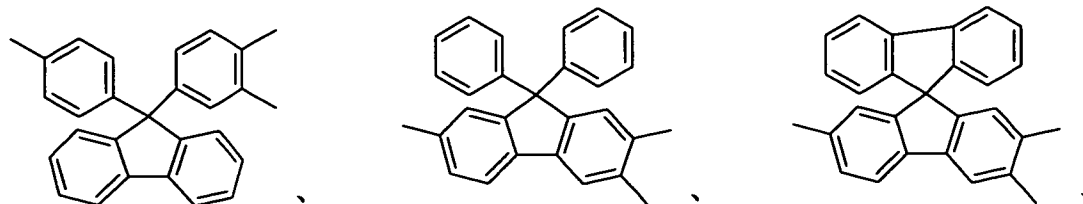
X_2 係 S、O、NR、Se 或 SiR_2 ；及

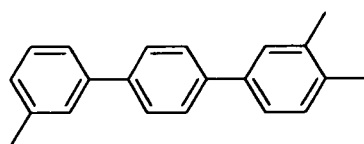
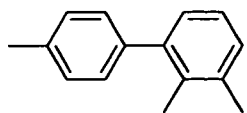
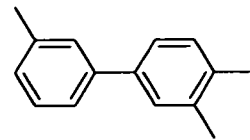
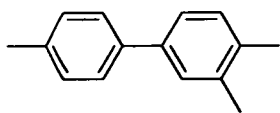
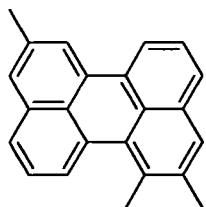
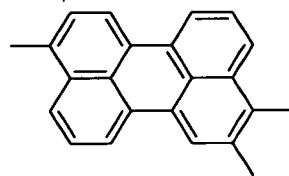
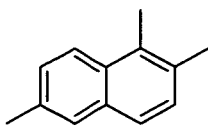
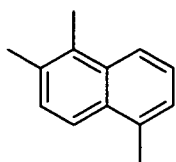
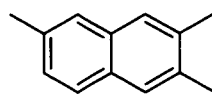
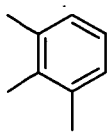
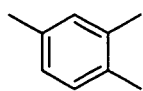
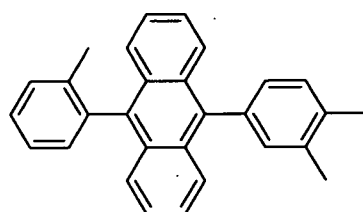
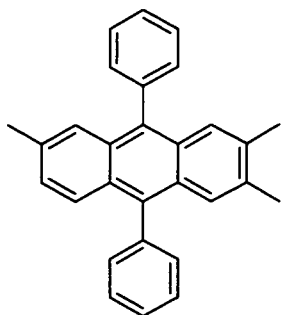
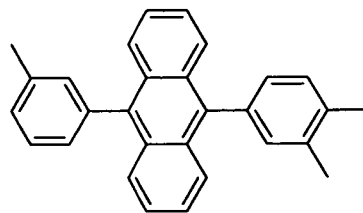
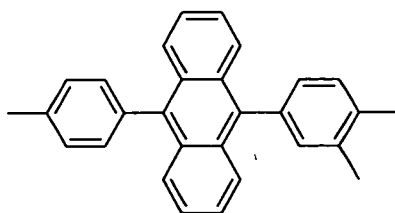
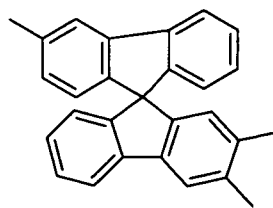
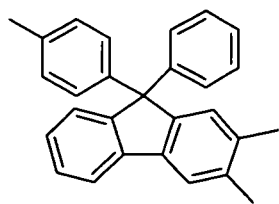


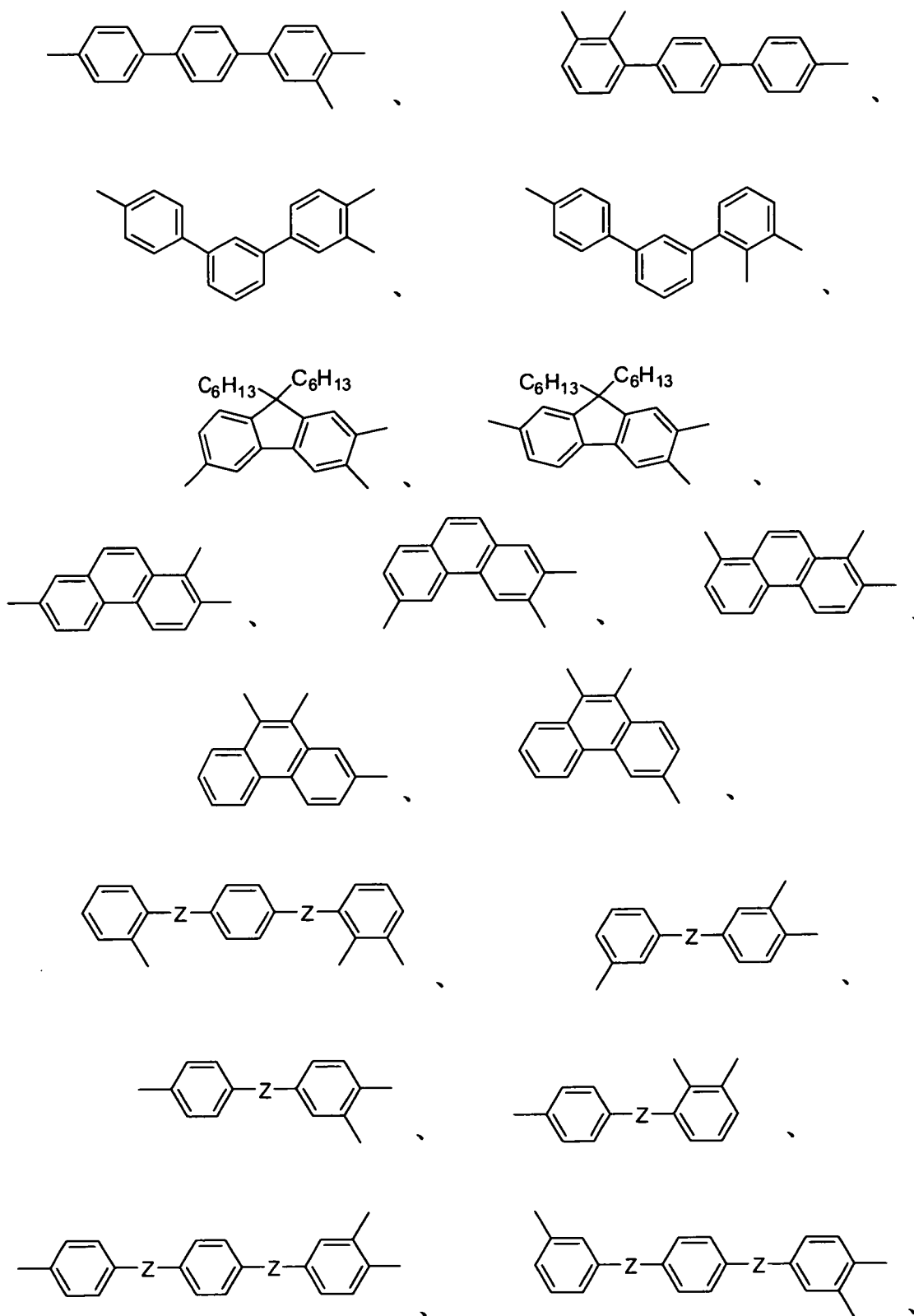
其中：

X_1 係 N、O 或 S；而且 X_2 係定義如上。

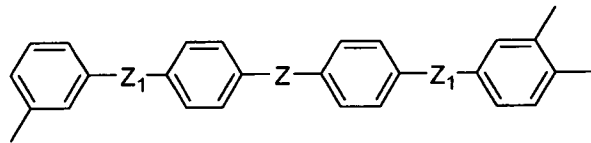
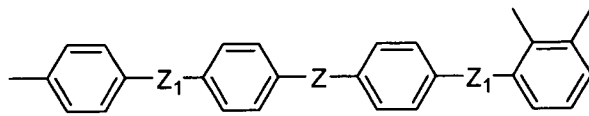
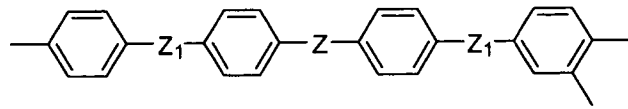
14. 如申請專利範圍第 1 項之聚合性材料，其中式 I 至 III 的重複單元的 Ar_2 係選自下列結構：





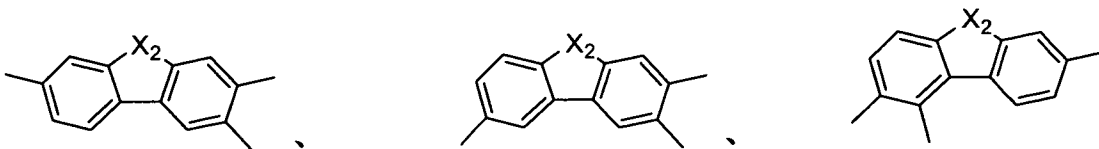


其中 Z 係 O、S、C(=O)、CH(OH)、S(=O)₂、Si(CH₃)₂、CH₂、
CF₂、C(CH₃)₂、C(CF₃)₂ 或 C(=O)NH；



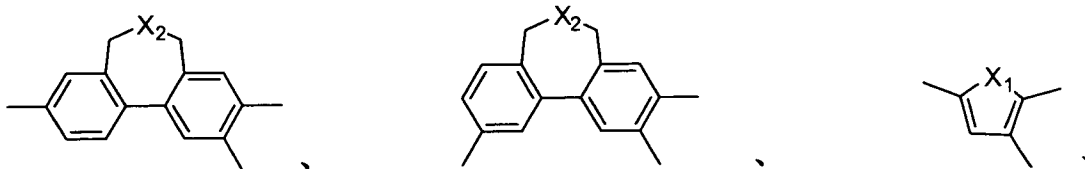
其中：

Z₁ 係 O、S、S(=O)₂ 或 C(=O)；而且 Z 係定義如上；



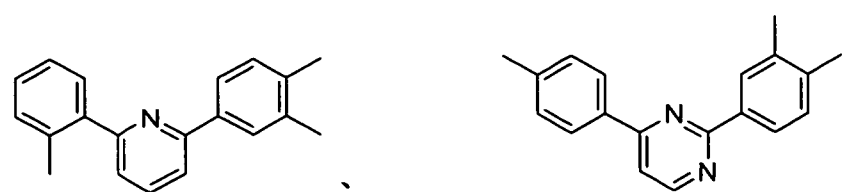
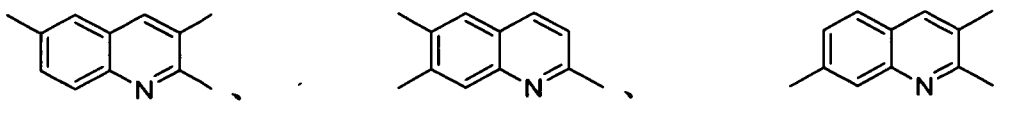
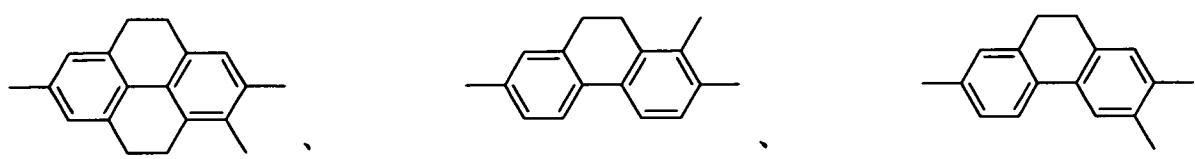
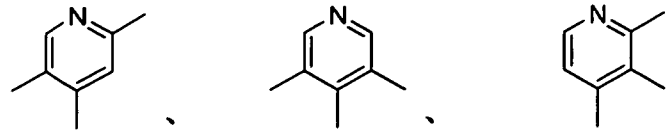
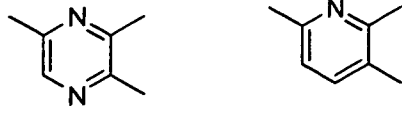
其中：

X₂ 係 S、O、NR、Se 或 SiR₂；



其中：

X₁ 係 N、O 或 S；而且 X₂ 係定義如上；

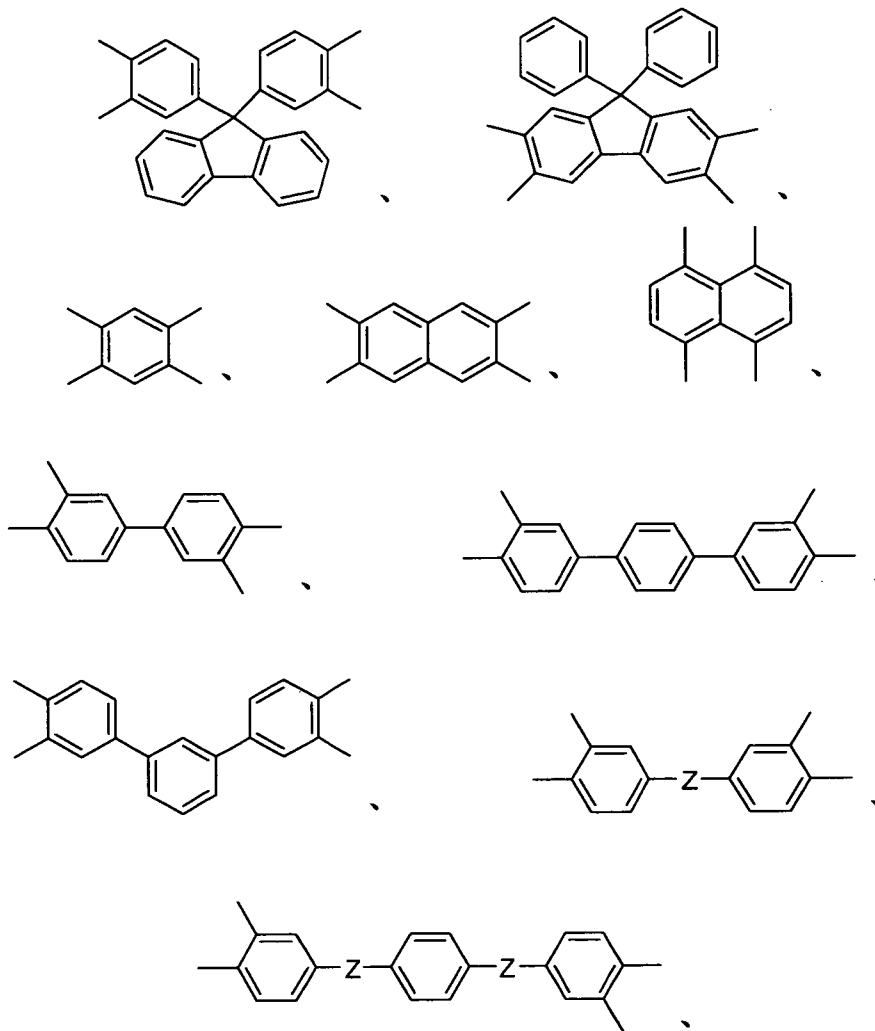




X 及 Y 係選自 O、S、NH 及 N-苯基。

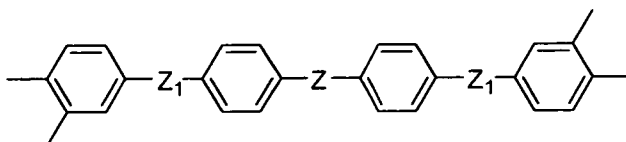
15. 如申請專利範圍第 1 項之聚合性材料，其中：

Ar₁ 係選自下列結構：



其中 Z 係 O、C(=O)、S(=O)₂、CH₂、CF₂、C(CH₃)₂ 或 C(CF₃)₂；

或

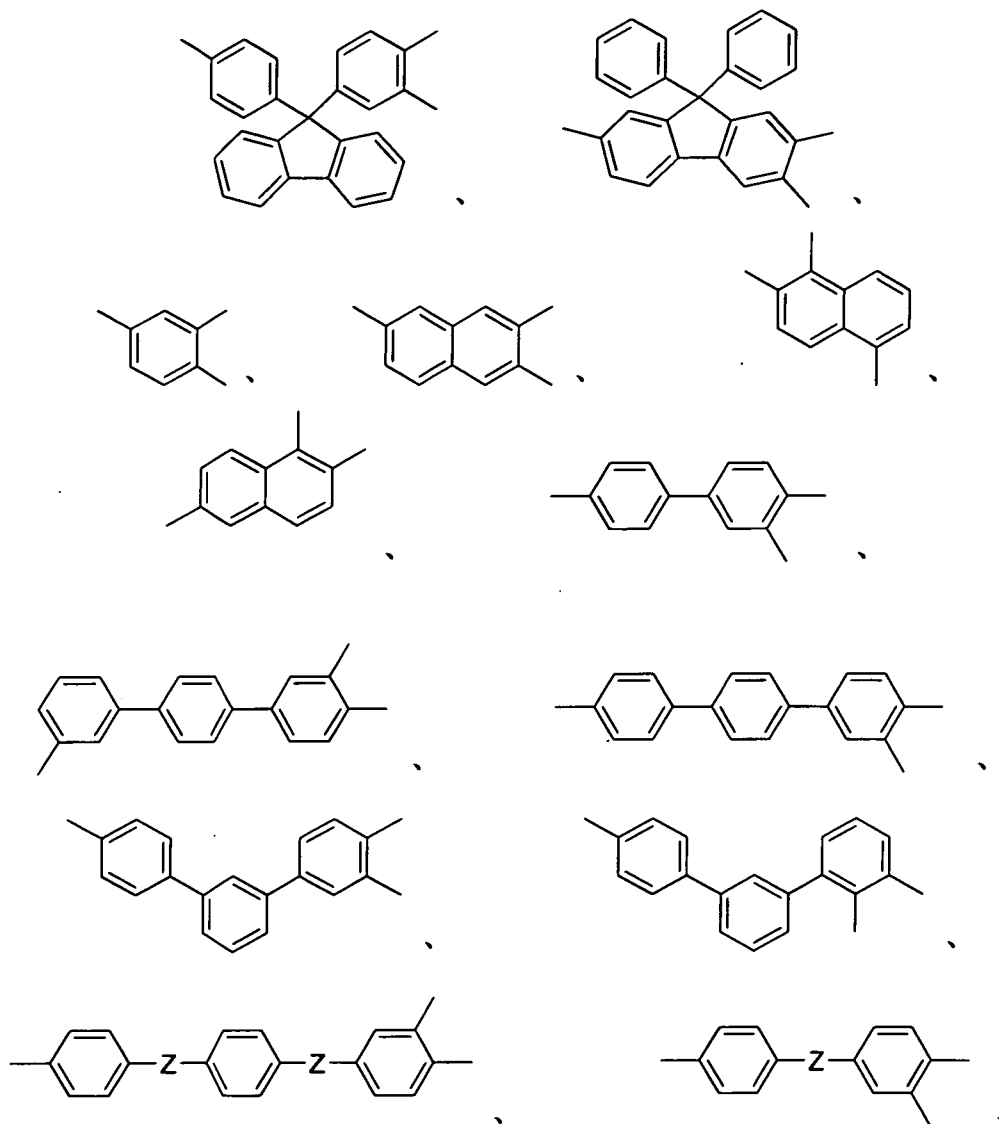


其中：

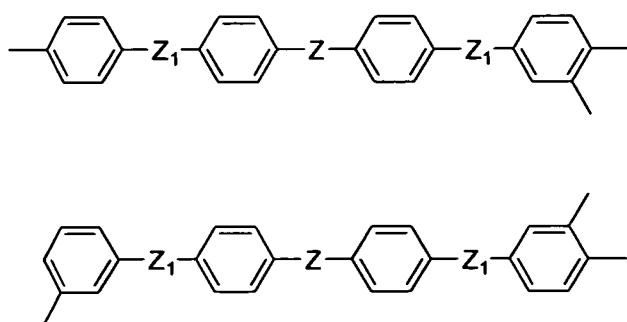
104. 1. 23
年 月 日修正替換頁

Z_1 係 O、S、 $S(=O)_2$ 或 $C(=O)$ ；而且 Z 係定義如上；

Ar_2 為選自下列結構：



其中 Z 係 O、S、 $C(=O)$ 、 $CH(OH)$ 、 $S(=O)_2$ 、 CH_2 、 CF_2 、 $C(CH_3)_2$ 或 $C(CF_3)_2$ 、



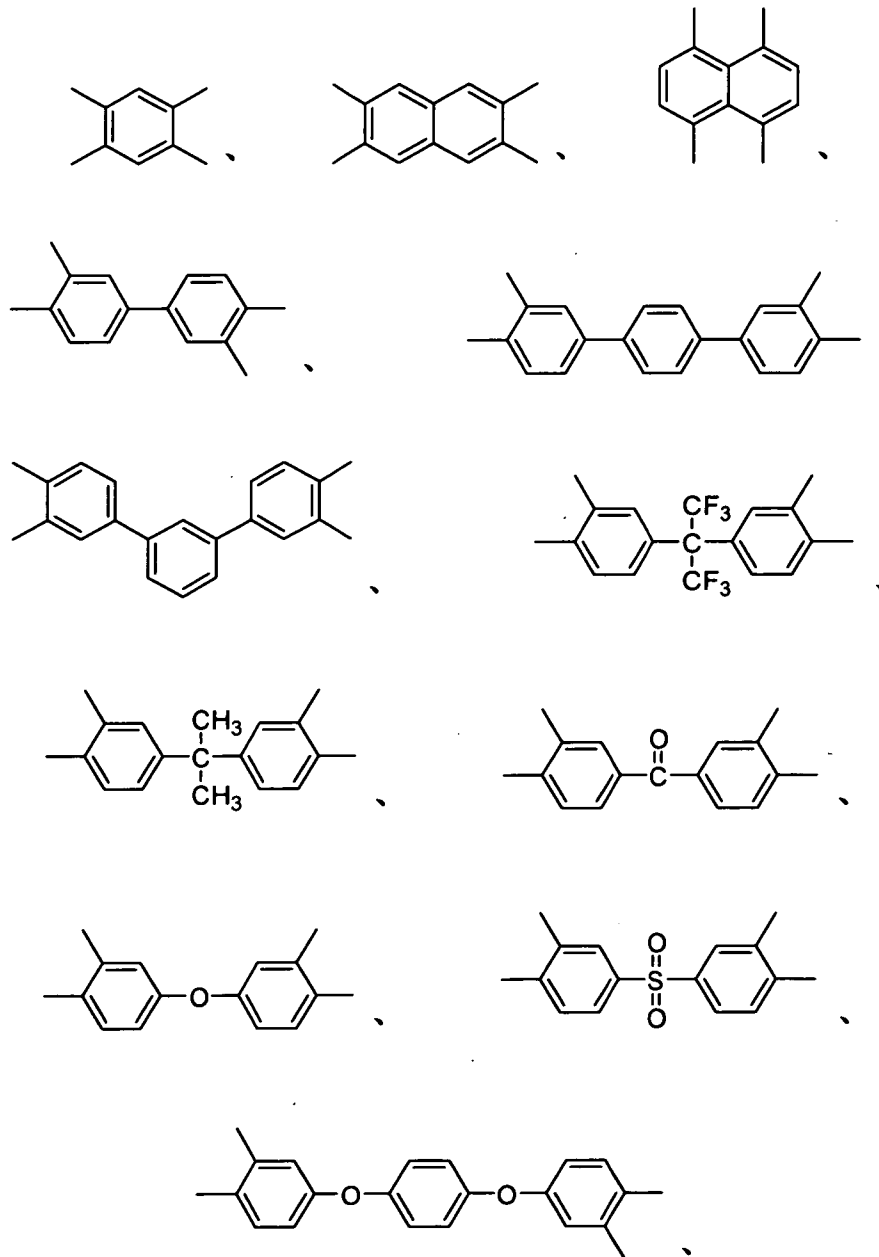
其中：

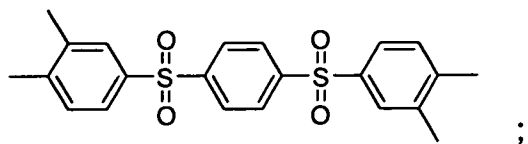
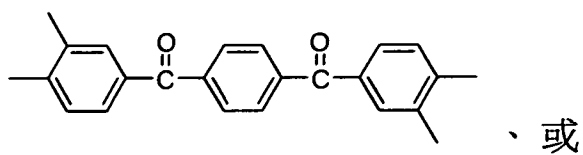
Z_1 係 O、S、 $S(=O)_2$ 或 $C(=O)$ ；而且 Z 係定義如上；

而且 X 及 Y 係選自 O、S 及 N-苯基。

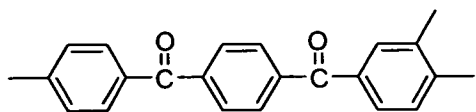
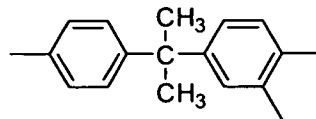
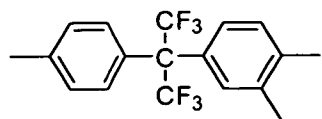
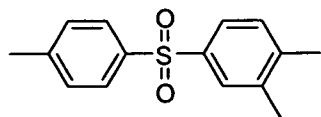
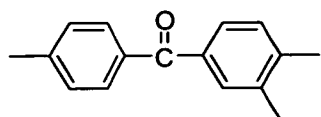
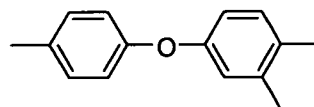
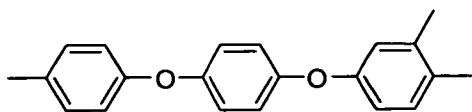
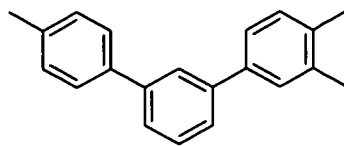
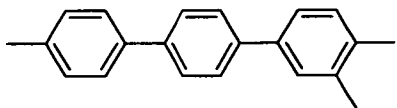
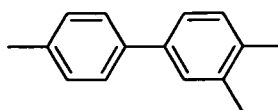
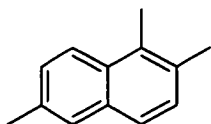
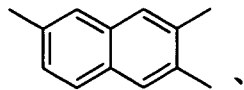
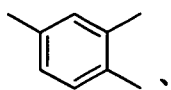
16. 如申請專利範圍第 1 項之聚合性材料，其中：

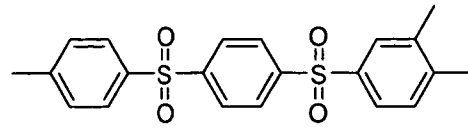
Ar_1 係選自下列結構：





Ar₂ 係選自下列結構：

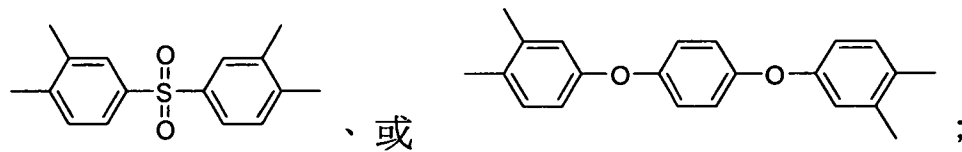
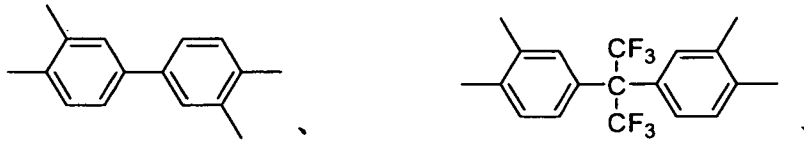
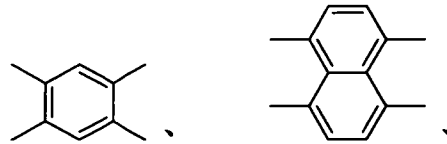




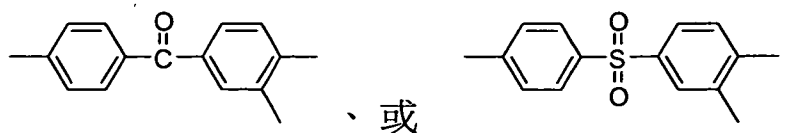
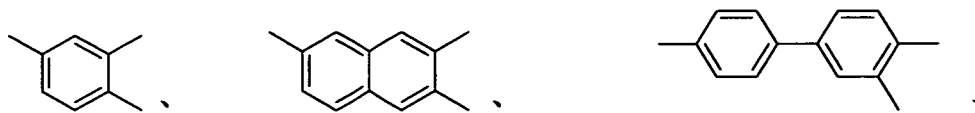
而且 X 及 Y 係選自 O、S 及 N-苯基。

17. 如申請專利範圍第 1 項之聚合性材料，其中：

Ar₁ 係選自下列結構：



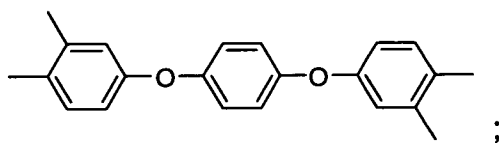
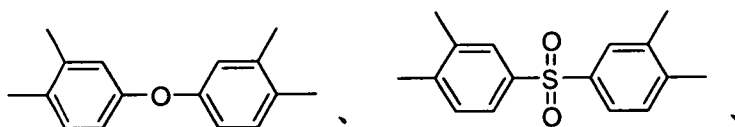
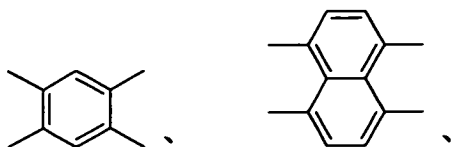
Ar₂ 係選自下列結構：



而且 X 及 Y 係選自 O、S 及 N-苯基。

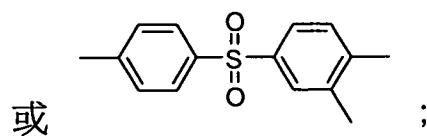
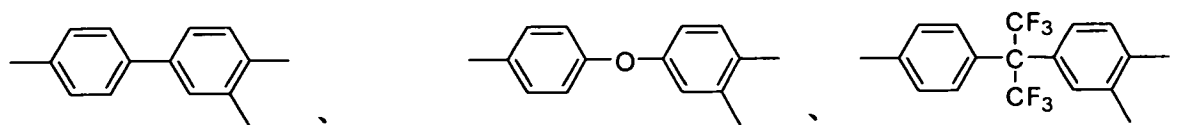
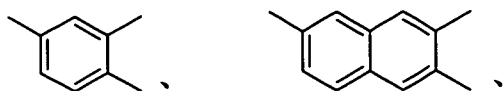
18. 如申請專利範圍第 1 項之聚合性材料，其中：

Ar₁ 係選自下列結構：



或

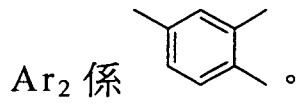
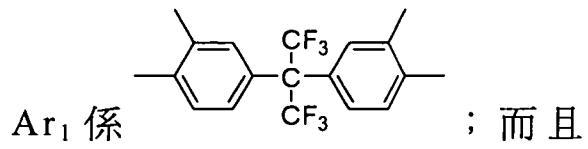
Ar₂ 係選自下列結構：



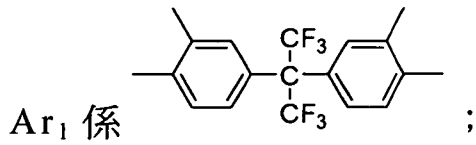
或

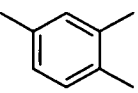
而且 X 及 Y 係選自 O 及 N-苯基。

19. 如申請專利範圍第 18 項之聚合性材料，其中：



20. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中



Ar₂ 係  ; 而且 o-FG 係選自由 -OH 及 -NH- 苯基所組成的群組。

圖式

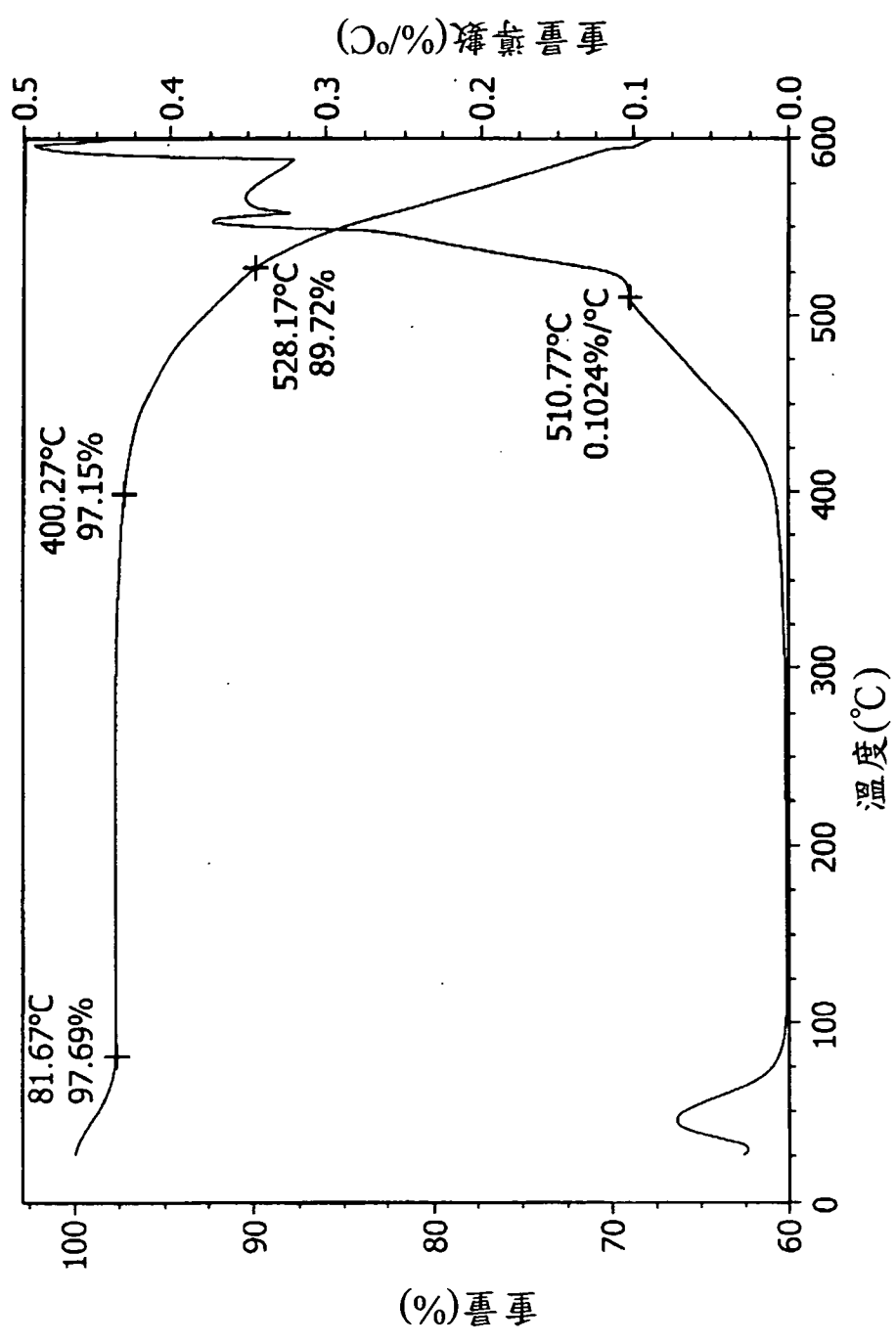


圖 1

DMSO/Cr 13C 6秒延遲

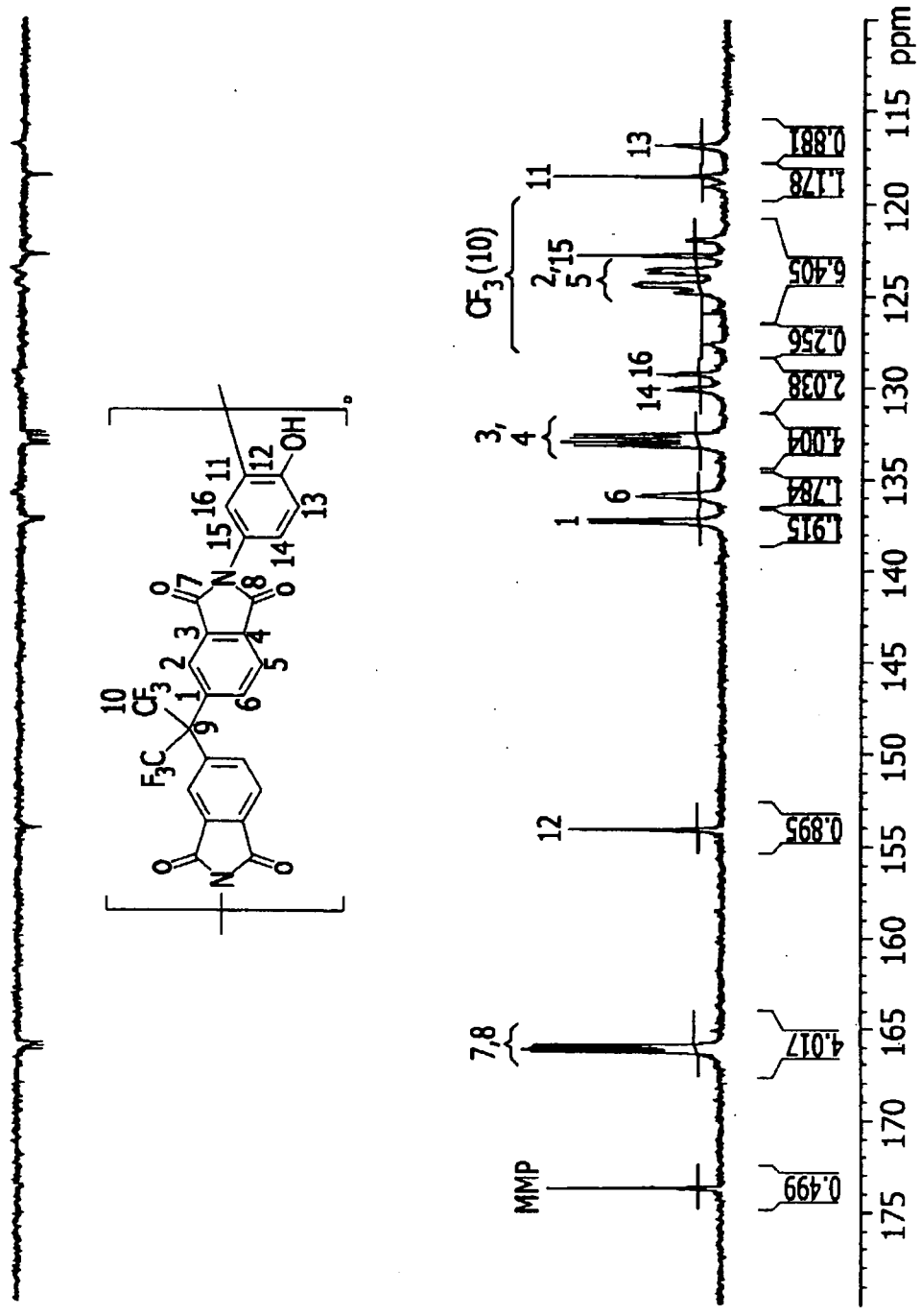


圖 2

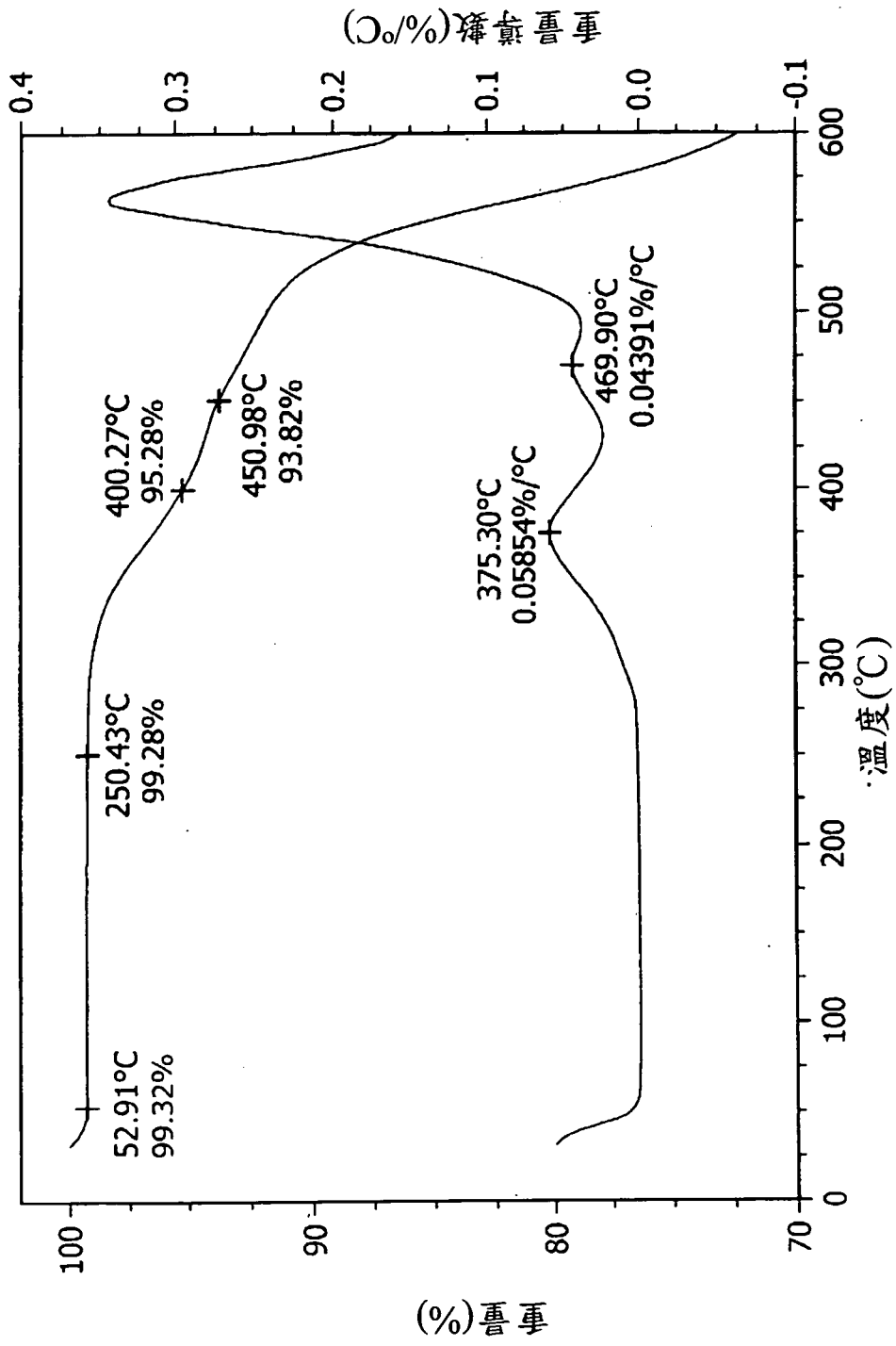


圖 3

Q

15

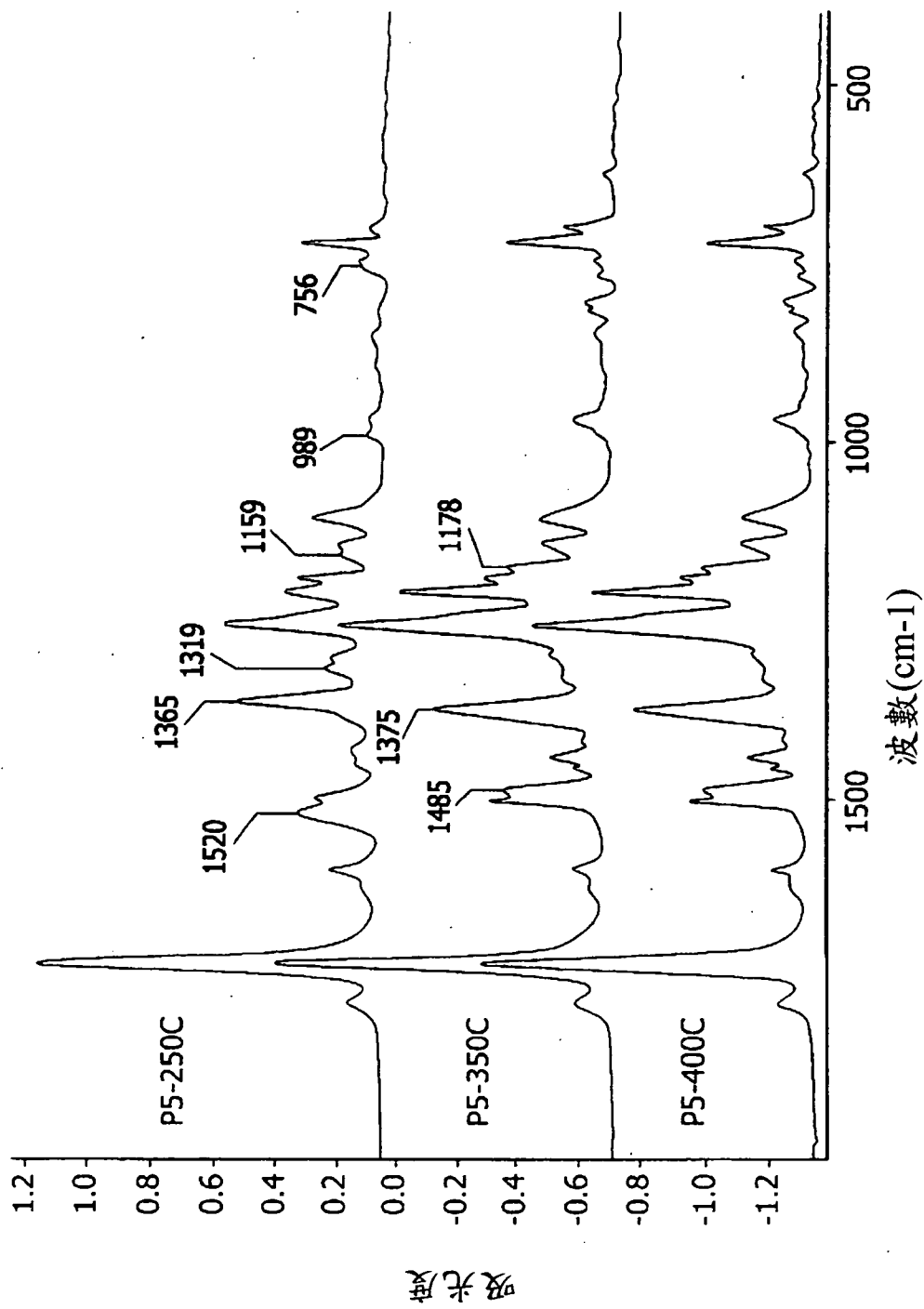


圖 4

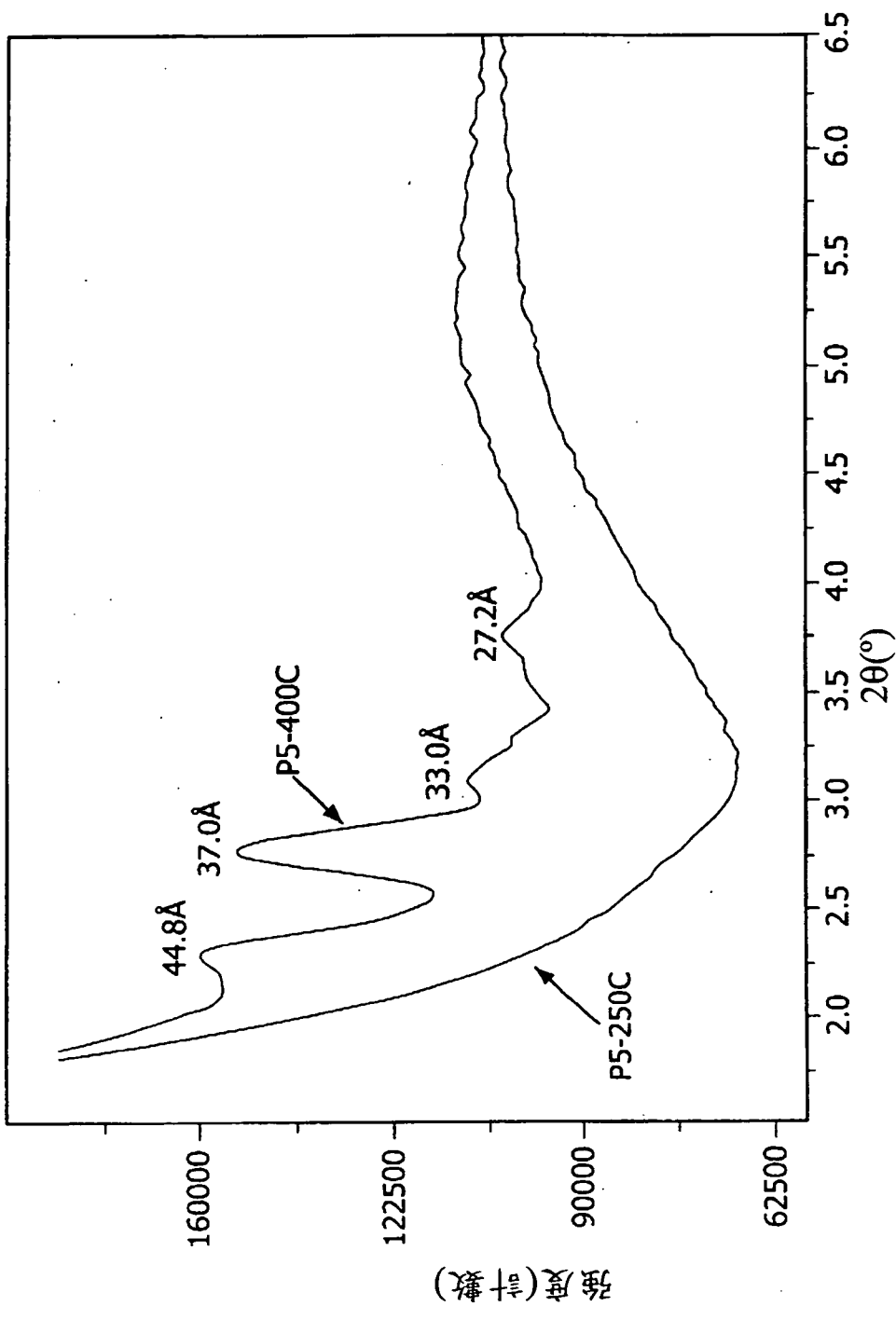


圖 5