# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米鏈段 Poly(urethane-urea)聚合物的合成與特性研究

<u>計畫類別:</u>個別型計畫 <u>計畫編號:</u>NSC91-2216-E-002-018-<u>執行期間:</u>91年08月01日至92年07月31日 執行單位:國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

<u>計畫主持人:</u> 謝國煌

計畫參與人員: 黃俊銘

## 報告類型:精簡報告

處理方式:本計畫可公開查詢

## 中 華 民 國 92 年 11 月 4 日

## 奈米鏈段 Poly(urethane-urea)聚合物的合成與特性研究

**計畫編號:NSC** 91-2216-E-002-018-執行期限:91 年 8 月 1 日至 92 年 7 月 31 日 主持人:謝國煌 執行機構及單位名稱:國立臺灣大學化學工程研究所

計畫參與人員:黃俊銘 執行機構及單位名稱:國立臺灣大學化學工程研究所

#### Abstract

The target of the research was to synthesize and polyaniline/polyurethane copolymers and characterize semi-interpenetrating polymer networks(semi-IPNs) based on copolymers. Polyaniline/polyurethane copolymers and semi-IPNs were investigated into nanostructure, themal analysis, mechanical properties and the mechanisms of gas separation. Polyaniline/polyurethane copolymers are composed of soft segmental structure from polyol, hard segmental structure from isocynate and amine-terminated oligomeric polyaniline of various segmental chains as chain extenders. The repeated units of aniline in oligomeric polyaniline is between 3 to 10. Oligomeric polyaniline dopped with protonated acid was to investigate the effects on conductivity of various segmental chains in the copolymers and semi-IPNs.

The nanostructure of polyaniline/polyurethane copolymers are characterized by NMR, TEM, SEM and AFM; The thermal analysis of the copolymers include LT-MDSC and TGA; The mechanical properties of the copolymers include tensile strength, etc.; The mixing gases for gas separation included the pairs of  $\rm CO_2/\rm CH_4$  and  $\rm O_2/\rm N_2$ . The characteristics of membrane separation mainly include gas permeability, gas selectivity, diffusion coefficient and solubility of gases.

Therefore,by integrating all the research results, the effects of the nanostructures on the conductivity and the characteristics of membrane separation were investigated completely.

#### 摘要

本研究宗旨在合成及鑑定聚苯胺/聚胺酯共聚合物及其 高分子網狀結構體,並探討聚苯胺/聚胺酯共聚合物及其高分 子網狀結構體薄膜熱性質分析、混合氣體分離效應與機械性 質,並進而探討薄膜奈米結構、薄膜分離特性與機械性質的 相關性。聚苯胺/聚胺酯共聚合物的組成主要包含軟鏈段的聚 醇、硬鏈段的異氫酸鹽與不同鏈段之苯胺寡聚合體為鏈延長 劑,其結構的控制乃藉由鏈延長劑鏈段長短做調整,其鏈段 之重複單元介於 3~10。 摻雜質子酸之苯胺寡聚合物主要探討 不同鏈段之鏈延長劑對聚合物導電特性的影響。合成聚苯胺 /聚胺酯共聚合物微相相分離結構的鑑定主要經由核磁共振 光譜(NMR) 穿透式電子顯微鏡(TEM)及原子力場顯微 鏡(AFM)等儀器分析;機械性質包含機械強度、彈性模式 及損失模式等;熱性質分析包含低溫調幅式示差掃描熱卡計 (LT-MDSC)、熱重損失分析儀(TGA);混合氣體包含 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>,薄膜分離特性主要有氣體對薄膜透氣量、 選擇率、擴散係數及溶解度。綜合研究結果,分析奈米尺度 之奈米結構、導電特性、薄膜在氣體分離特性與機械性質的 關聯性。

#### 實驗

#### 實驗方法

#### 第一部份:苯胺寡聚合物的製備

首先配製兩杯 1M 的 HCI 溶液,其一加入適量的過硫酸 銨,另一杯加入苯胺單體及對苯二胺,分別攪拌使之溶解, 再置於冰箱中,冷卻至 0~5 ,冷卻完成後,將兩杯溶液加 入反應器中,利用冷凍循環槽,攪拌反應 2 小時後進行抽氣 過濾,反應合成物之濾餅先以大量去離子水及甲醇清洗,過 濾完成後,取下濾餅並將其置於 1M 的氨水中攪拌 18 小時, 再度以大量去離子水及甲醇清洗過濾,把濾餅放在真空烘箱 中抽氣一天以去除水氣,再將其擣碎並研磨成細粉,此合成 物即為苯胺寡聚合體。 第二部份:聚胺酯預聚物的製備

MDI 先放於 70 烘箱中一天待其溶解後,取其上層澄 清液使用,polyol 使用前先攪拌抽氣除去水氣,將經由前述 處理的 MDI 及 polyol 以當量比 2:1 (MDI: polyol),分別 加入四頸反應器中,通入乾燥氮氣下進行反應,攪拌速度為 300 rpm,反應溫度為 70 ,實驗進行中用 FT-IR 觀察其 NCO 吸收峰之變化。

#### 第三部份:聚苯胺/聚胺酯共聚物

將聚胺酯預聚物溶於 NMP 置於四頸反應器中, 在室溫下 通入氮氣, 攪拌速度為 300 rpm, 再將研磨之苯胺寡聚合物 溶解於 NMP 中, PU Prepolymer:OPA 當量比為 1:1, 緩緩倒 入反應器中反應, 反應 1 小時後加入 1,4BD, 再進行 1 小時 的合成, 反應即完成。

#### 第三部份:半互穿性高分子網狀結構體

將聚肢酯預聚物溶於 NMP 置於四頸反應器中,在室溫 下通入氮氣,攪拌速度為 300 rpm,再將研磨之苯胺寡聚合 物溶解於 NMP 中, PU Prepolymer:OPA 當量比為 1:1,緩緩 倒入反應器中反應,反應 1 小時後加入 1,4BD,繼續進行 1 小時的合成後,加入溶於 NMP 之聚胺酯預聚物及 1,4-BD/TMP 當量比為 4:1,攪拌 2 小時後,反應即完成。

#### 第四部份:鑄膜方法及成膜條件

將合成完成的共聚物及半互穿性高分子網狀結構體經 過濾紙過濾後,將濾液倒入經水平調整後之鐵弗龍模具中, 置於加熱板上加熱趕走溶劑,乾燥後即為聚苯胺-聚胺酯共聚 物薄膜,再放入真空烘箱中抽真空乾燥兩天,以利於將溶劑 及水完全除去。

#### 結果與討論

## 第一部分:苯胺寡聚合物

**合成鑑定**(GPC、NMR、FT-IR)

本研究所使用之 GPC 系統環境是以 THF 為溶劑, polystyrene 為標準液,標準液之分子量分別為 1940、1260、 1040、540 及 162。圖 1 表示為 OPA1380 之 GPC 圖。表 1 所示為加入 *p*-Phenylenediamine 與 OPA 分子量的關係。

圖 2~圖 5 分別表示 OPA590 OPA680 OPA820 OPA1380 之  $^{13}$ C NMR 光譜圖。由  $^{13}$ C NMR 文獻值<sup>(96)</sup>可知,聚苯胺在  $^{13}$ C NMR 主要化學位移在 124ppm 為 benzoid protonated ring, 137.5/142ppm 為 quinoid protonated ring, 148ppm 存在 的 shoulder 為 benzoid quaternary ring, 158ppm 為 quinoid quaternary ring。與本研究所測之  $^{13}$ C NMR 光譜結果比對得 知, OPA590 主要化學位移是在 122.3、135.8、138.6、 156.5ppm,故可推論此合成物為苯胺寡聚合物。OPA680 主 要化學位移是在 122.1、136.5、138.5、156.2ppm,故可推論 此合成物為苯胺寡聚合物。OPA820 主要化學位移是在 122.5、136.4、140.7、156.8ppm,故可推論此合成物為苯胺 寡聚合物。OPA1380 主要化學位移是在 123.6、137.5、141.3、 146.5、158.1ppm,故可推論此合成物為苯胺寡聚合物。

圖 6 表示 OPA1380 之<sup>1</sup>H NMR 光譜圖。由<sup>1</sup>H NMR 光 譜圖文獻<sup>(98)</sup>得知,苯胺寡聚合物之化學位移在 6.97、7.99 ppm 為 C-H<sub>aromatic</sub>,在 5.82 ppm 為-NH,與本研究所測出的<sup>1</sup>H NMR 光譜結果比對, OPA1380 主要化學位移是在 5.428、6.569、 6.927 ppm,故可推論此合成物為苯胺寡聚合物。

圖 7 分別表示(a)OPA590、(b)OPA680、(c)OPA820、 (d)OPA1380 特性官能基吸收峰光譜圖,由 FT-IR 光譜圖文獻 得知<sup>(33-95)</sup>,苯胺寡聚合物在 3400~3500 cm<sup>-1</sup>的吸收峰為-N-H free imine 官能基,1589及1496 cm<sup>-1</sup>分別為 benzoid 及 quinoid 官能基吸收峰,其餘的吸收峰 1220、1110、1010、808cm<sup>-1</sup> 為 OPA 的對位取代。與本研究所得之結果比對得知,OPA590 在 1597、1502、1228、1110、1012、814 cm<sup>-1</sup>皆有特性官能 基的吸收,基於上述 FTIR 特性吸收峰的結構特性,推論此 合成物為苯胺寡聚合物。OPA680 在 1596、1501、1220、1104、 1009、815 cm<sup>-1</sup>皆有特性官能基的吸收,基於上述 FTIR 特 性吸收峰的結構特性,可推論此合成物為苯胺寡聚合物。 OPA820 在 1599、1496、1217、1104、1007、808 cm<sup>-1</sup>皆有 特性官能基的吸收,基於上述 FTIR 特性吸收峰的結構特性, 可推論此合成物為苯胺寡聚合物。OPA1380 在 1596、1501、 1220、1104、1009、815 cm<sup>-1</sup>皆有特性官能基的吸收,基於 上述 FTIR 特性吸收峰的結構特性,可推論此合成物為苯胺 寡聚合物。

#### 熱分析(MDSC、TGA)

圖 8~11 分別表示 OPA590, OPA680, OPA820, OPA1380 調幅式微差卡計儀之分析。不同鏈段之苯胺寡聚合物在 mDSC 圖中所示,發現在 Nonreversible curve 中,100 左右 皆會有一吸熱現象發生,這是水氣的蒸發現象。160 ~220 會有一放熱現象發生,這是 OPA 發生自身交聯反應,且隨 著 OPA 鏈段愈長,交聯反應溫度會向高溫移動。而在 reversible curve 中,發現有兩個玻璃轉化溫度(Tg),一個是在 70 左右,另一個是在 160 ~220 ,因為在 110 左右時 OPA 開始部分交聯,交聯反應會阻礙高分子鏈段的移動,高 分子的自由體積會(free volume)減少,導致更多的彈性高分 子狀態(rubbery polymeric state)發生,但隨著溫度的上升,高 分子移動性(mobility)的增加會比生成交聯反應阻礙高分子 移動性來的大,因此,較高溫的玻璃轉化溫度產生。

圖 12 分別表示 OPA590、OPA680、OPA820、OPA1380 之熱重損失分析。本研究以重量損失 5 %定為裂解溫度,由 圖中所示得知,OPA590 裂解溫度(Td)為 399.7 ,OPA680 裂解溫度為 433.3 ,OPA820 裂解溫度為 460.5 ,OPA1380 裂解溫度為 491.5 ,故可發現隨著 OPA 分子量增加,OPA 裂解溫度(Td)會上升,推測這是因為隨著分子量增加,OPA 鏈段愈長,分子間及分子內氫鍵強度愈強,導致 OPA 化學鍵 結增強,裂解溫度上升。

#### 第二部份: 聚苯胺/聚胺酯共聚合物(PTMO)

#### 合成鑑定(NMR、FT-IR)

圖 13 表示(b) OPA(590)-Pt Copoly、(c) OPA(680)-Pt Copoly、 (d) OPA(820)-Pt Copoly, (e) OPA(1380)-Pt Copoly 特性官能基 吸收峰之光譜圖。由 FT-IR 光譜圖文獻得知, 1739~1729cm-1 吸收峰為 free urethane -C=O, 1713~1706 吸收峰為 H-bonding urethane -C=O, 1700 cm<sup>-1</sup> 吸收峰為 free urea -C=O 及 H-bonidng urea -C=O, 1490~1465 cm<sup>-1</sup>、 1010 cm<sup>-1</sup>為 urea 的 H-C-N 不對稱及 N-C-N 對稱伸縮振盪吸收, 而在 2270 cm<sup>-1</sup> -NCO 吸收峰的消失是由於-NCO 與-NH 反應的結果。與本研 究所測之結果比對得知, OPA(590)-Pt Copoly 分別在 1729、 1708、1644、1484、1017 cm<sup>-1</sup> 皆有由此特性官能基的吸收, 可推論此結構為苯胺-胺酯共聚物。OPA(680)-Pt Copoly 分別 在 1728、1708、1647、1485、1016 cm<sup>-1</sup>皆有由此特性官能基 的吸收,可推論此結構為苯胺-胺酯共聚物。OPA(820)-Pt Copoly 分別在 1727、1706、1645、1455、1014 cm<sup>-1</sup>皆有由 此特性官能基的吸收,可推論此結構為苯胺-胺酯共聚物。 OPA(1380)-Pt Copoly 分別在 1729、1709、1647、1446、1017 cm<sup>-1</sup>皆有由此特性官能基的吸收,可推論此結構為苯胺-胺酯 共聚物。

圖 14~圖 17 分別表示 OPA(590)-Pt Copoly, OPA(680)-Pt Copoly, OPA(820)-Pt Copoly, OPA(1380)-Pt Copoly 之 <sup>13</sup>C NMR 光譜圖。由 <sup>13</sup>C NMR 文獻可知, 苯胺-胺酯共聚物 (PTMO1000)化學位移 154.6ppm 為 urethane 上的碳, 化學位 移 136.3ppm 為 MDI quaternary ring, 化學位移 129ppm 為 MDI protonated ring, 化學位移 119.3ppm 為 MDI protonated ring, 化學位移 27.2 ppm、65.6 ppm、71.1 ppm 分別為來自 PTMO 軟鏈結的 3 個脂肪族之軟鏈碳, 40.6ppm 則為 MDI 硬鏈段的 methylene carbon。與本研究所測之 <sup>13</sup>C NMR 結果 比對得知, OPA(590)-Pt Copoly 主要化學位移為 28.5、40、64.8、71.3、119.3、129.7、136、154.3 ppm, 故可推論此結構為苯胺-胺酯共聚物。OPA(680)-Pt Copoly 主要化學位移為 28.3、42、65.2、71.3、119.3、129.7、136、154.3 ppm, 故可推論此結構為苯胺-胺酯共聚物。OPA(820)-Pt Copoly 主要化學位移為 28.5、40、64.8、71.3、119.3、129.7、136、154.3 ppm, 改可推論此結構為苯胺-胺酯共聚物。OPA(1380)-Pt Copoly 主要化學位移為 28.5、40、64.8、71.3、119.3、129.7、136、154.3 ppm, 故可推論此結構為苯胺-胺酯共聚物。OPA(1380)-Pt Copoly 主要化學位移為 28.5、40、64.8、71.3、119.3、129.7、136、154.3 ppm, 故可推論此結構為苯胺-胺酯共聚物。OPA(1380)-Pt Copoly 主要化學位移為 28.5、40、64.8、71.3、119.3、129.7、136、154.3 ppm, 改可推論此結構為苯胺-胺酯共聚物。

#### 熱分析(MDSC、TGA)

圖 18 表示 OPA(590)-Pt Copoly、OPA(680)-Pt Copoly、 OPA(820)-Pt Copoly、OPA(1380)-Pt Copoly 調幅式微差卡計 儀之分析 發現在 Nonreversible curve 中,50~60 之間及 120 皆有一吸熱現象發生,此現象原因分別是 NMP 溶劑蒸發 所致及共聚物結晶熔解,而在 Reversible curve 中,發現 OPA(590)-Pt Copoly 之 Tg(玻璃轉化溫度)為-48.37 。 OPA(680)-Pt Copoly 之 Tg為-43.26 。OPA(820)-Pt Copoly 之 Tg為-34.52 。OPA(1380)-Pt Copoly 之 Tg為-26.93 。 故當引入 OPA 鏈段愈大時, Tg 則向高溫移動,這是因為引 入 OPA 鏈段愈大時,高分子間與高分子內的氫鍵增強的緣 故。

圖 19 表示 OPA(590)-Pt Copoly、OPA(680)-Pt Copoly、 OPA(820)-Pt Copoly、OPA(1380)-Pt Copoly 為熱重損失之分 析。由圖中所示得知,OPA(590)-Pt Copoly 之裂解溫度為 309.25 ,OPA(680)-Pt Copoly 之裂解溫度為 303.58 , OPA(820)-Pt Copoly 之裂解溫度為 323.11 ,OPA(1380)-Pt Copoly 之裂解溫度為 330.37 ,故可發現隨著引入不同鏈段 之 OPA,裂解溫度則會有不同之影響,當引入的 OPA 鏈段 愈大,裂解溫度會有上升的趨勢,增強 PU 的耐熱性,乃由 於高分子間及高分子內氫鍵增加的緣故,與 mDSC 所分析的 結果一致。

#### 微結構分析(TEM、SEM、AFM)

圖 20 及圖 21 分別表示 OPA(590)-Pt Copoly、 OPA(1380)-Pt Copoly 之 TEM 圖。圖中可發現聚苯胺-聚胺酯 共聚物具微相相分離(micro-phase seperation), OPA 硬鏈段 (hard segment domain)均匀分布在聚胺酯軟鏈段(soft segment matrix)中,且OPA 硬鏈段聚集大小皆已達到奈米尺度。在奈 米尺度下,分子比表面積相對提高,增加反應面積,使得氣 體選擇率大幅增加。

圖 22~ 25 分別表示 OPA(590)-Pt Copoly、OPA(680)-Pt Copoly、OPA(820)-Pt Copoly、OPA(1380)-Pt Copoly 之 SEM 圖。由 SEM 圖可觀察出薄膜表面之結構,由圖中可發現本 研究合成的共聚物皆具有均勻性且緻密性,共聚物緻密性的 優點是以物理作用分離氣體,提高氣體選擇率,相對來說透氣量會下降,故在達到透氣量所需要的最小要求下,可對氣 體選擇率作有效之提升。

圖 26~29 分別表示 OPA(590)-Pt Copoly、OPA(680)-Pt Copoly、OPA(820)-Pt Copoly、OPA(1380)-Pt Copoly 之 AFM 圖。由 AFM 圖可觀察出引入不同鏈段 OPA 之共聚物會有不同之表面結構及表面粗糙度的變化。在相同 OPA 含量比較下,圖 4-35~4-37 中發現,薄膜表面粗糙度(RMS)從 OPA(1380)-Pt Copoly的 31.237 nm 增加至 OPA(680)-Pt Copoly的 82.145 nm,隨著表面粗糙度的增加,增加 CO2與 OPA 分子作用面積,提高 CO2 對共聚物薄膜的溶解度,進而 提升氣體選擇率。

#### 抗張強度(Tensile strength)

如表 2 所示,聚苯胺-聚胺酯共聚物(PTMO1000)會隨著引入 OPA 鏈段愈長,共聚物的機械強度會增加,達到 225.59KPa, 故推論引入愈長 OPA 鏈段,高分子間及高分子內的氫鍵作用 愈強,使得機械強度增加。

#### 氣體透氣量及選擇率的測試

如表 3 所示,聚苯胺-聚胺酯共聚物(PTMO1000)透氣 量在相同 OPA 含量下, 會隨著引入 OPA 鏈段愈小, 其氣體 選擇率(aco2/ CH4)會有上升的趨勢,已達到 455.6。可推論為 當引入 OPA 時,產生微相相分離,且 OPA 硬鏈段聚集已達 到奈米尺度,分子比面積大幅增加的結果,與 TEM 分析是 一致的。此外,在實驗製程方面,本研究以未加濾紙過濾之 薄膜為對照組,發現在 OPA(1380)-Pt Copoly\*中,對於 CO2 的透氣量是加濾紙過濾所形成薄膜(OPA(1380)-Pt Copoly)的 10 倍,對於 CH4的透氣量卻是 20 倍,故氣體選擇率是加濾 紙過濾所形成薄膜(OPA(1380)-Pt Copoly)的 1/2 倍,這是因為 加濾紙過濾所形成薄膜是具有緻密性,可以有效地阻止較大 的氣體分子(CH4),且 OPA 對於 CO2的溶解度較 CH4來的大, 使得 CO2 的透氣量下降速度較 CH4 小, 故可推論出氣體選擇 率的趨勢。另一方面來說, OPA 含量對氣體選擇率也有相當 大的影響,當本研究合成以 OPA1380 作為鏈延長劑, PTMO650、MDI 作為聚胺酯預聚物,未加入 1,4-BD 鏈延長 劑的配方下,作出最大含量的聚苯胺-聚胺酯共聚物薄膜, OPA 含量達到 55.8%, 其氣體選擇率高達到 655, 機械強度 也達到 KPa。故本研究所合成的聚苯胺-聚胺酯共聚物在不同 OPA 鏈段下,使 OPA 含量與透氣量能夠最適化,達到工業 級標準。

#### 第三部份: 半互穿性高分子網狀結構體

#### 熱分析(MDSC、TGA)

圖 30~32 分別表示聚苯胺-聚胺酯共聚物(PTMO1000)/ 聚胺酯 semi-IPNs 不同聚胺酯交聯含量調幅式微差卡計儀之 分析。在圖 33 reversible curve 中發現,隨著聚胺酯交聯含量 的增加, semi-IPNs 的 Tg 會向低溫移動,乃由於 OPA 含量 相對降低,高分子間與高分子內氫鍵作用力降低,使得軟鏈 段活動性(mobility)增加, semi-IPNs 的 Tg 會向低溫移動。

圖 34 表示聚苯胺-聚胺酯共聚物(PTMO1000)/聚胺酯 semi-IPNs 不同聚胺酯交聯含量熱重損失之分析。由圖中所 示得知, semi-IPNs 75/25 之裂解溫度為 358.2 , semi-IPNs 50/50 之裂解溫度為 382.1 , semi-IPNs 25/75 之裂解溫度為 388.7 , 故隨著聚胺酯交聯含量增加, semi-IPNs 的裂解溫 度會向高溫移動。

#### 微結構分析(SEM、AFM)

圖 35~37 表示聚苯胺-聚胺酯共聚物(PTMO1000)/聚胺酯 semi-IPNs 不同聚胺酯交聯含量之 SEM 分析。發現本研究合 成的 semi-IPNs 薄膜是具孔洞性,並非與聚苯胺-聚胺酯共聚 物相同是具有緻密性,且在 SEM 圖中觀察得知,當聚胺酯 交聯含量增加時,薄膜表面孔洞缺陷(defect)相對減少,推論 是因為鏈段相容性增加的緣故。

圖 38~40 表示聚苯胺-聚胺酯共聚物(PTMO1000)/聚胺酯 semi-IPNs 不同聚胺酯交聯含量之 AFM 分析。發現隨著聚胺 酯交聯含量增加時,薄膜表面粗糙度(RMS)從 semi-IPNs 75/25 的 42.375 nm 降低至 semi-IPNs 25/75 的 6.351 nm,推 論是由於鏈段相容性增加,因而呈現薄膜表面粗糙度下降的 趨勢,此觀察結果與 SEM 論點一致。此外,表面粗糙度下降的 寬體選擇率也有影響,其氣體選擇率(a<sub>CO2/CH4</sub>)從 semi-IPNs 75/25 的 212.43 降低至 semi-IPNs 25/75 的 140.46,故推論表 面粗糙度的增加,會增加 CO<sub>2</sub>與 OPA 分子作用面積,使得 氣體選擇率大幅提升。

#### 抗張強度(Tensile Strength)

如表 4 所示,聚苯胺-聚胺酯共聚物(PTMO1000)/聚胺酯 semi-IPNs 隨著聚胺酯交聯度的增加,其機械強度會增加, 達到 32.2MPa。

#### 氣體透氣量及選擇率的測試

如表 5 所示,發現聚苯胺-聚胺酯共聚物(PTMO1000)/聚 胺酯 semi-IPNs 隨著聚胺酯交聯含量的增加,其透氣量會從  $22.73 \times 10^{-7}$ 增加至  $30.43 \times 10^{-7}$ ,氣體選擇率( $\alpha_{CO2}$ /CH4)會從 212.43 降低至 140.46,故推論為隨著交聯含量的增加,OPA 含量相對減少,與 CO<sub>2</sub>分子作用力降低,導致氣體選擇率下 降。



圖4-1 OPA1380 之 GPC 圖



圖4-2 OPA590 之<sup>13</sup>C NMR 光譜圖



圖4-3 OPA680 之<sup>13</sup>C NMR 光譜圖

峰 FT-IR 光譜圖



圖4-4 OPA820 之<sup>13</sup>C NMR 光譜圖



圖4-8 OPA590之 mDSC 圖





譜圖



圖4-10 OPA680 之 mDSC 圖



圖4-5 OPA1380 之<sup>13</sup>C NMR 光譜圖



圖4-7 苯胺寡聚合物特性官能基吸收



圖4-11 OPA820之 mDSC 圖



圖4-12 OPA1380 之 mDSC 圖



圖4-13 不同鏈段 OPA 之 TGA 圖



圖4-14 聚苯胺-聚胺酯共聚物之特性官

能基吸收峰 FT-IR 光譜圖



圖4-15 OPA(590)-Pt Copoly 之<sup>13</sup>C

NMR 光譜圖



圖4-16 OPA(680)-Pt Copoly 之<sup>13</sup>C

NMR 光譜圖



圖4-17 OPA(820)-Pt Copoly 之<sup>13</sup>C

NMR 光譜圖



圖4-18 OPA(1380)-Pt Copoly 之<sup>13</sup>C

## NMR 光譜圖



圖4-19 聚苯胺-聚胺酯共聚物之DSC圖



圖4-20 聚苯胺-聚胺酯共聚物 TGA 圖

(a)



(b)



圖4-21 OPA(590)-Pt Copoly 之 TEM 圖 (a) 20K (b) 100K



(a)

(b)



圖4-22 OPA(1380)-Pt Copoly 之 TEM

圖(a) 20K (b) 100K



圖4-23 OPA(590)-Pt Copoly 之 SEM 圖



圖4-24 OPA(680)-Pt Copoly 之 SEM 圖



圖4-25 OPA(820)-Pt Copoly之 SEM 圖



圖4-26 OPA(1380)-Pt Copoly之 SEM 圖



圖4-27 OPA(590)-Pt Copoly 之 AFM 圖





圖4-28 OPA(820)-Pt Copoly 之 AFM 圖









圖4-29 OPA(680)-Pt Copoly 之 AFM 圖





圖4-30 OPA(1380)-Pt Copoly之AFM 圖





圖4-32 semi-IPNs 50/50 之 mDSC 圖



圖4-33 semi-IPNs 75/25 之 mDSC 圖



圖4-34 semi-IPNs 之 mDSC 圖



圖4-35 semi-IPNs 之 TGA 圖



圖4-36 semi-IPNs 25/75 之 SEM 圖







圖4-38 semi-IPNs 75/25 之 SEM 圖





圖4-39 semi-IPNs 25/75 之 AFM 圖





圖4-40 semi-IPNs 50/50 之 AFM 圖





圖4-41 semi-IPNs 75/25 之 AFM 圖