

國立臺灣大學工學院化學工程學系

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



具備自修復性質之高分子薄膜：

真空輔助修復及氣體分離應用

Self-healing polymer membranes: vacuum-assisted

treatment and gas separation application

洪耀偉

Yao-Wei Hong

指導教授：康敦彥 博士

Advisor : Dun-Yen Kang, Ph.D.

中華民國 112 年 7 月

July 2023

口試委員審定書



國立臺灣大學碩(博)士學位論文 口試委員會審定書

具備自修復性質之高分子薄膜:真空輔助修復及氣體分離應用
Self-healing polymer membranes: vacuum-assisted treatment and
gas separation application

本論文係洪耀偉君（學號 R10524024）在國立臺灣大學化學工程
學系、所完成之碩（博）士學位論文，於民國 112 年 6 月 27 日承下
列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳永慶

(簽名)

江是誠 (指導教授)

游文惠

羅世弘

系主任、所長

廖英志

(簽名)

(是否須簽章依各院系所規定)

致謝



首先，感謝康敦彥教授願意讓我加入超微孔薄膜實驗室。感謝老師這兩年來的教導，在實驗上提供了許多想法與建議，讓實驗能夠順利完成，也在實驗失敗時，給予我信心，讓我更有動力繼續實驗。也很感謝老師提供很多資源，可以多方接觸其他領域，擴展自己學術上的知識。除此之外，也感謝老師的繪圖建議，讓實驗結果能更清楚明瞭地呈現。

感謝台灣科技大學的邱昱誠教授與博士班學生 Livy Laysandra。感謝教授與學姊提供自修復高分子材料，讓我能將此材料運用在氣體分離領域中。也很感謝邱老師提供拉力試驗機，得以測試材料相關的機械性質。除此之外，也很感謝學姊撥空帶我做拉伸測試，及不厭其煩地回答我材料相關的問題。

感謝台大思亮館的林錦燕與楊雅雲技術員在使用電子顯微鏡的技術指導。

感謝超微孔薄膜實驗室的所有夥伴。感謝鼎翔、大軒、宗鎧、心瑀、俊宇、漢倫在實驗上的教導，與協助我排解實驗上的困難。另外也很感謝大軒、宗鎧願意帶我去健身房運動。感謝芳瑄、佳惠、丞勛、羿萱、立唐這兩年來實驗上與課業上的協助。感謝立淮、力維帶給實驗室歡樂。

感謝家人這兩年來的支持，供應我在台北的所有開銷。感謝爸爸媽媽的鼓舞，讓我能鼓起勇氣推甄台大，也很感謝他們願意陪我聊天，讓我抱怨生活上的小事。感謝外公與外婆的問候，時常從高雄打電話給我，關心我在台北的生活。感謝姊姊哥哥時常拍可愛的姪女照，撫慰我在台北孤單的心靈。感謝這一路上來的所有人，因為有大家的協助，我才能越來越進步。

洪耀偉 謹誌

中華民國一一二年七月

於國立台灣大學超微孔薄膜實驗室



摘要

薄膜氣體分離技術相較於傳統氣體分離技術(如：低溫蒸餾、吸附)有著較低的能耗，為近十年被廣泛研究的新興技術。然而，當薄膜表面受到外力破壞產生裂痕，將會大幅降低薄膜的氣體分離表現。本研究利用具有自修復能力的高分子薄膜(self-healing polymer membrane)，不僅解決裂痕問題，也可延長材料的使用壽命。我們利用刮刀塗佈法製備出兩種緻密的高分子薄膜 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2}，並將商用 PEBA_X-1657 氣體分離膜做為對照組，比較這三種材料在機械性質與分離表現的修復效果。透過拉伸試驗，我們發現經過氫鍵修復的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜，其機械性質可修復，且其自修復效率達到 84.22 % 與 88.63 %，而 PEBA_X-1657 則無法修復機械性質。在氣體分離表現方面，我們發現在真空幫浦的輔助下，可加速薄膜的修復效率。PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜在破壞後 60 秒內展現阻氣效果，而 PEBA_X-1657 薄膜上仍存在傷口，導致壓力無法回降。將 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜保持在真空環境下修復 12 小時，其薄膜的分離表現得以維持，其修復後的 CO₂/N₂ 選擇率為 22.92(破壞前的選擇率為 17.36)；反觀 PEBA_X-1657 在同樣操作下，其修復後的 CO₂/N₂ 選擇率大幅下降至 0.96(破壞前的選擇率為 20.09)。未使用真空系統修復的情況下，PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜的 CO₂/N₂ 選擇率下降為 1.12，且 SEM 正面照中仍存在傷口；然而使用真空系統修復後，PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜上的傷口明顯消失。最後，為了進一步檢測材料的耐用程度，我們進行了多次破壞測試，結果顯示真空修復後可恢復 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜的分離表現，展示了其強韌的自修復特性。

此外，我們也將 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與金屬有機骨架 CAU-10-H 進行混摻，製備成混合基質薄膜(mixed matrix membranes, MMMs)，希望利用 CAU-10-H 優異的分離特性來提升薄膜的分離效果，同時利用 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 的自修復能力賦予材料分離性能修復的特性。實驗結果顯示，混合基質薄膜內部存在填充物與高分子匹配度差的問題，導致薄膜內部形成了許多空洞。這些空洞降低了薄膜的分離性



能，同時在拉伸過程中也產生應力集中現象，降低了材料的機械強度。最後，我們還對混合基質薄膜進行破壞，並發現在真空系統的輔助下，薄膜也展現出了優異的阻氣能力。

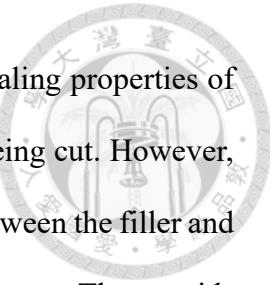
關鍵字：自修復雙嵌段高分子；薄膜氣體分離；CO₂/N₂分離；氫鍵修復；金屬有機骨架；混合基質薄膜



Abstract

Over the past decade, membrane-based gas separation technology has emerged as a highly investigated solution to address the energy-intensive nature of conventional separation technologies such as cryogenic distillation and adsorption. However, cracks on the membrane significantly reduce their separation capabilities. To address this issue, we fabricated two self-healing copolymer membranes, PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} and PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2}, via casting method. We compared mechanical properties and gas separation performance recovery capabilities of these membranes to commercially available PEBA_X-1657 membrane. We applied NMR, IR, TGA, and DSC for the structure characterization. Besides, the mechanical properties could be completely recovered through hydrogen bonding. As for the recovery of gas separation performance, PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} and PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} membranes showed gas-resistance capabilities within 60 seconds of being cut, whereas there was a crack on PEBA_X-1657 membrane. The CO₂/N₂ selectivity of PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} membrane could recover to 22.92 with vacuum-assisted treatment, while that of PEBA_X-1657 membrane decreased to 0.96 under the same process. Additionally, we applied the constant-pressure method and SEM to verify the importance of vacuum system. Without the vacuum-assisted treatment, the CO₂/N₂ selectivity of PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} membrane decreased to 1.12, and there was a wound on the membrane. To investigate the limits of the self-healing capabilities of PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2}, we created a cross-wound by making two cuts on membranes. The results demonstrated the gas permeation properties of PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} membrane were not affected by the double wounds, indicating robust self-healing capabilities.

In addition, we incorporated CAU-10-H as the filler along with PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} to fabricate the mixed matrix membranes(MMMs). The intention was to leverage the exceptional gas separation capabilities of CAU-10-H to enhance the separation



performance of MMMs, while also harnessing the remarkable self-healing properties of PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} to restore the gas separation performance after being cut. However, the experimental results revealed a challenge with the compatibility between the filler and polymer, leading the formation of numerous voids within the membranes. These voids not only compromised the separation performance, but also weakened the mechanical strength of membranes. Despite this challenge, the MMMs still demonstrated good gas-resistant capabilities following vacuum-assisted treatment.

Keywords : self-healing copolymer ; membrane gas separations ; CO₂/N₂ separations ; hydrogen bond ; metal organic framework ; mixed matrix membrane

目錄

口試委員審定書	I
致謝	II
摘要	III
Abstract.....	V
目錄	VII
圖目錄	X
表目錄	XIV
第 1 章 緒論與文獻回顧	1
1.1 薄膜分離技術	1
1.2 氣體分離薄膜介紹.....	3
1.3 薄膜分離機制.....	7
1.4 自修復高分子	9
1.5 自修復機制.....	13
1.5 金屬有機骨架簡介.....	15
1.6 混合基質薄膜.....	17
1.7 研究動機與架構.....	19
第 2 章 實驗方法	21
2.1 實驗藥品.....	21





2.2 高分子薄膜製備.....	22
2.3 CAU-10-H 粉體合成	24
2.4 CAU-10-H 混合基質薄膜製備	25
2.5 材料性質檢測	26
2.6 薄膜機械性質	27
2.7 薄膜氣體通透量量測	28
2.8 薄膜自修復性質檢測.....	30
第 3 章 實驗結果與討論	32
3.1 高分子結構檢測.....	32
3.2 高分子熱交聯檢測.....	34
3.3 高分子黏彈性檢測.....	37
3.4 高分子薄膜傳統自修復結果.....	38
3.5 高分子薄膜真空輔助自修復結果.....	43
3.6 CAU-10-H 粉體結構鑑定與分析	52
3.7 CAU-10-H 混合基質薄膜結構鑑定與分析	54
3.8 CAU-10-H 混合基質薄膜之氣體分離效能	56
3.9 CAU-10-H 混合基質薄膜之機械性質檢測	57
3.10 CAU-10-H 混合基質薄膜之真空輔助自修復結果	58
第 4 章 結論與未來展望	61

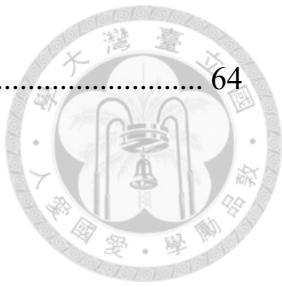




圖 目 錄

圖 1-1 依孔洞大小區分的薄膜種類[1]。	1
圖 1-2 各種分離純化技術能耗大小比較示意圖[1]。	2
圖 1-3 對比玻璃態與橡膠態高分子薄膜的 CO ₂ /CH ₄ 分離表現。	4
圖 1-4 高分子薄膜的氣體分離表現分布(藍實線與紅虛線各自為 2008 年與 2019 年修訂的 upper bound)。	5
圖 1-5 薄膜分離機制之溶解-擴散模型[39]。	7
圖 1-6 比較不同高分子基團對薄膜通透率之影響[44]。	8
圖 1-7 化學共價鍵與熱交聯之關係(PBA _x -co-PNMA _y 為例)。	10
圖 1-8 PBA _x -co-PNMA _y 相關研究示意圖。	11
圖 1-9 U-PDMS-Es 相關研究示意圖。	12
圖 1-10 外在型修復機制示意圖:(a)膠囊式修復劑、(b)脈管式修復劑。	13
圖 1-11 本質型修復機制示意圖[63]。	14
圖 1-12 热塑性彈性體結構示意圖。	14
圖 1-13 有機金屬骨架具有多種週期性結構之示意圖[73]。	15
圖 1-14 製備混合基質薄膜可能面臨到的問題[77]。	17
圖 1-15 IPD 改質 ZIF-8 改善介面不匹配問題與提升氣體分離效能[80]。	18
圖 1-16 自修復高分子結構圖:(a) PBA _x -co-PNMA _y 、(b) PBA _x -co-PMAA _y [82]。	19
圖 1-17 PEBA-X-1657 高分子結構示意圖[82]。	20



圖 2-1 刮刀塗佈所使用的鐵弗龍基材[82]。	23
圖 2-2 自修復高分子脫模之示意圖[82]。	23
圖 2-3 製備 PEBAx-1657 薄膜使用的鐵氟龍容器[82]。	23
圖 2-4 氣體滲透量之量測系統[82]。	28
圖 2-5 定體積法檢測薄膜氣體分離性質修復的裝置圖[82]。	31
圖 2-6 定壓法檢測薄膜氣體分離性質修復的裝置圖。	31
圖 3-1 (a) PBA _{0.8} -co-PNMA _{0.2} 與(b) PBA _{0.8} -co-PMAA _{0.2} 的 ¹ H NMR 圖譜[82]。	33
圖 3-2 不同熱交聯程度下(a) PBA _{0.8} -co-PNMA _{0.2} 與(b) PBA _{0.8} -co-PMAA _{0.2} 之拉伸測試結果。As-synthesize 為未交聯之樣品，而 Crosslinked 為熱交聯之樣品，其中 PBA _{0.8} -co-PNMA _{0.2} 热交聯 20 小時；PBA _{0.8} -co-PMAA _{0.2} 热交聯 6 小時[82]。	34
圖 3-3 不同熱交聯程度下(a) PBA _{0.8} -co-PNMA _{0.2} 與(b) PBA _{0.8} -co-PMAA _{0.2} 之 ATR-FTIR 圖譜。As-synthesize 為未交聯之樣品，而 Crosslinked 為熱交聯之樣品，其中 PBA _{0.8} -co-PNMA _{0.2} 热交聯 20 小時；PBA _{0.8} -co-PMAA _{0.2} 热交聯 6 小時[82]。 35	35
圖 3-4 不同熱交聯程度下(a) PBA _{0.8} -co-PNMA _{0.2} 與(b) PBA _{0.8} -co-PMAA _{0.2} 之 TGA 結果。As-synthesize 為未交聯之樣品，而 Crosslinked 為熱交聯之樣品，其中 PBA _{0.8} -co-PNMA _{0.2} 热交聯 20 小時；PBA _{0.8} -co-PMAA _{0.2} 热交聯 6 小時[82]。	36
圖 3-5 热交聯 20 小時後(a) PBA _{0.8} -co-PNMA _{0.2} 與熱交聯 6 小時後 (b) PBA _{0.8} -co-PMAA _{0.2} 之 cycling test 結果[82]。	37
圖 3-6 高分子薄膜截面厚度[82]。	39
圖 3-7 檢測高分子薄膜機械性質自修復的流程圖[82]。	40
圖 3-8 比較兩高分子薄膜自修復前後的 tensile test [82]。	41



圖 3-9 不同熱交聯程度下(a) PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與(b) PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 之 DSC 結果。As-synthesize 為未交聯之樣品，而 Crosslinked 為熱交聯之樣品，其中 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 热交聯 20 小時；PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 热交聯 6 小時[82]。 42

圖 3-10 三種高分子薄膜破壞後下游壓力變化結果示意圖[82]。 44

圖 3-11 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 單一氣體分離表現。(a) CO₂ 與 N₂ 通透率、(b) CO₂/N₂ 理想選擇率[82]。 45

圖 3-12 真空修復後 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PEBA_X-1657 單一氣體滲透結果。(a) CO₂ 通透率、(b) N₂ 通透率與(c) CO₂/ N₂ 理想選擇率[82]。 47

圖 3-13 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 雙重破壞後的(a)SEM 正面圖、(b)壓力隨時間變化圖與(c)單一氣體滲透結果[82]。 48

圖 3-14 使用真空系統修復與未使用真空系統修復之 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 單一氣體滲透結果。(a) CO₂ 通透率、(b) N₂ 通透率與(c) CO₂/ N₂ 理想選擇率[82]。 50

圖 3-15 三種高分子薄膜破壞後，未使用真空系統修復(左)與使用真空系統修復(右)的 SEM 圖[82]。 51

圖 3-16 CAU-10-H 粉體 SEM 示意圖。 53

圖 3-17 (a)CAU-10-H 粉體的 XRD 圖譜與(b)透過 FT-IR 光譜探討 CAU-10-H 粉體吸附環境水氣的狀況。 53

圖 3-18 粉體填充量為(a)8 wt% 與(b)16 wt% 的 MMMs 的 SEM 截面示意圖。 55

圖 3-19 金屬有機骨架混合基質薄膜的(a)XRD 圖譜與(b)FT-IR 光譜。 55

圖 3-20 比較不同填充量的金屬有機骨架混合基質薄膜的 CO₂/N₂ 分離結果。 56

圖 3-21 金屬有機骨架混合基質薄膜的拉伸測試結果。 57

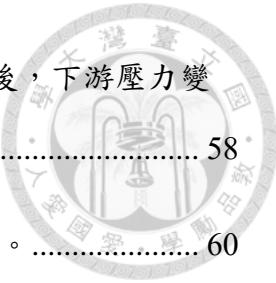


圖 3-22 破壞(a)8 wt%與(b)16 wt%的金屬有機骨架混合基質薄膜後，下游壓力變化的結果示意圖。	58
圖 3-23 對照組的金屬有機骨架混合基質薄膜的 SEM 截面示意圖。	60
圖 3-24 破壞對照組的金屬有機骨架混合基質薄膜後，下游壓力變化的結果示意圖。	60
圖 4-1 比較本研究與文獻中自修復高分子的 CO ₂ /N ₂ 的分離表現。	62

表目錄



表 1-1 商業用的氣體分離薄膜[28]。	3
表 3-1 高分子薄膜自修復前後的機械參數[82]。	41
表 3-2 金屬有機骨架混合基質薄膜詳細的機械性質。	57



第1章 緒論與文獻回顧

1.1 薄膜分離技術

薄膜分離技術廣泛應用於各個領域，包含電子產業、化工傳統產業、食品業、生醫科技等，可透過薄膜材料實現分離純化效果。薄膜孔洞大小可分為以下幾類（圖 1-1）：(1)微米過濾(microfiltration, MF)孔徑約 0.05~10 微米，可阻擋大於 10 微米的物質，如水中泥沙、鐵鏽；(2)超過濾(ultrafiltration, UF)孔徑約 5-100 奈米，可阻擋懸浮物、膠體、細菌、蛋白質等物質；(3)奈米過濾(nanofiltration, NF)孔徑約 1-10 奈米，可阻擋高價數的鹽類及(4)反滲透(reverse-osmosis, RO)孔徑小於 1 奈米，常應用於水處理等領域。

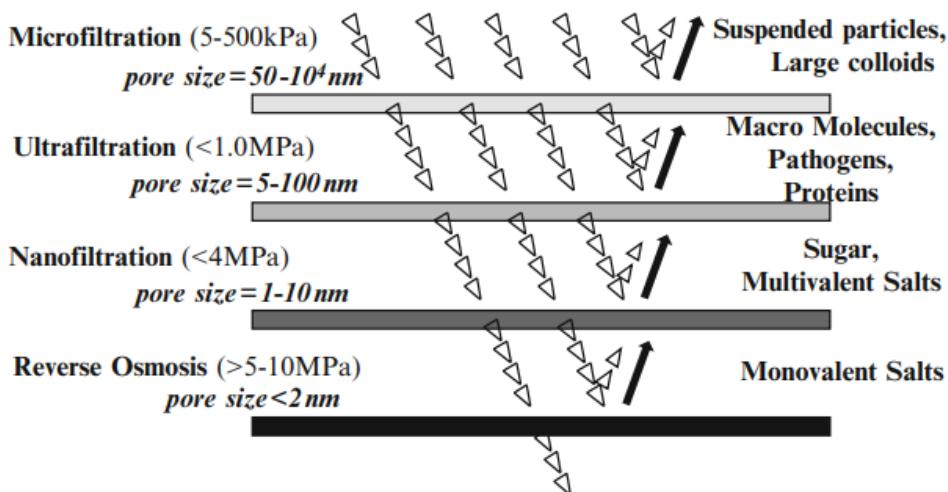


圖 1-1 依孔洞大小區分的薄膜種類[1]。.

近年來，隨著環保意識的興起，對於回收工廠排放之廢氣，及捕捉二氣化碳等議題也受到大量的關注。傳統的氣體分離技術主要採用低溫蒸餾和溶劑吸附等方式處理，然而這些方法耗能較高（圖 1-2）。因此許多研究團隊轉向開發薄膜分離技術，通過使用薄膜進行氣體分離純化，既能降低能源耗損，又能有效地解決氣體分離和環境污染問題。

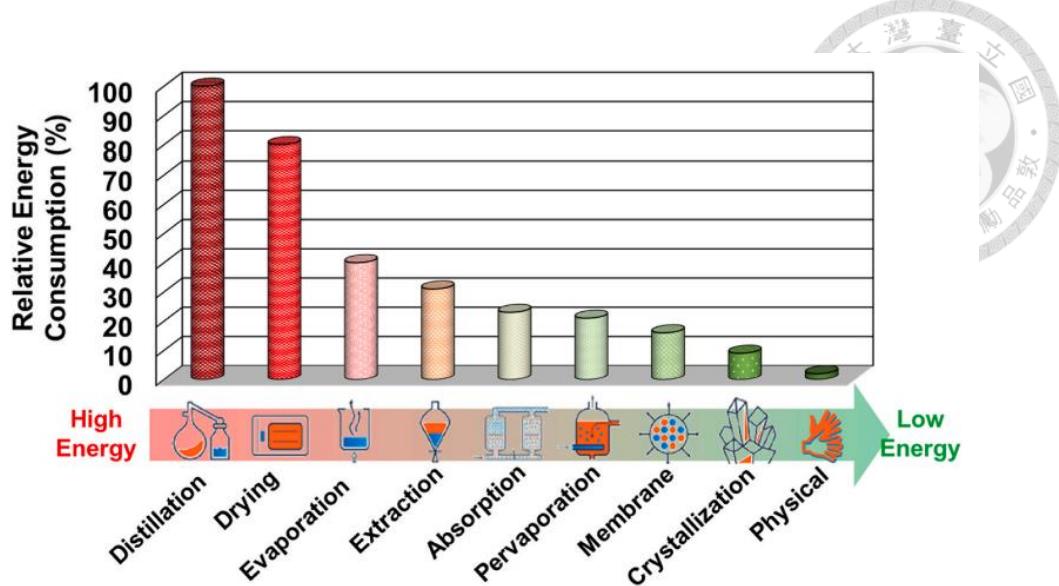


圖 1-2 各種分離純化技術能耗大小比較示意圖[1]。

在 1979-1980 年期間，Monsanto 公司開發出第一個成功商業化的氣體分離薄膜[2]，該薄膜成功地將氫氣從氮氣、氬氣與甲烷的混合氣體中分離出來。這項技術不僅具有高氫氣回收率，相較於傳統的分離方法，還具有低成本、易操作及環境友善的優點。自 1980 年以來，氣體分離薄膜廣泛應用在其他領域中，如從空氣中分離出氮氣用於電子產業[3, 4]、從天然氣中分離出二氧化碳以提升燃燒效率[5, 6]、以及在石化業中分離出氫氣供工業使用[7, 8]。



1.2 氣體分離薄膜介紹

氣體分離薄膜材料相當多元，包含高分子[9-12]、金屬[13, 14]、陶瓷[15-17]等材料。除了這些常見的材料外，研究團隊也致力於將沸石(zeolite)[18-20]、金屬有機骨架(metal organic framework, MOF) [21, 22]、共價有機骨架(covalent organic framework, COF) [23-25]及二維材料 MXene [26, 27]等孔洞材料製備成緻密的氣體分離薄膜。然而，儘管有多種材料可供選擇，高分子材料仍然是氣體分離薄膜的主要類型，因為其具有易加工性和良好的機械性質等優點。此外，商業化的氣體分離薄膜也主要由高分子材料製成，表 1-1 列舉一些商業用氣體分離薄膜，如下所示。

表 1-1 商業用的氣體分離薄膜[28]。

company	principal membrane materials used
Permea (Air products)	polysulfone
Air liquid	ethyl cellulose
Separex(UOP)	cellulose acetate
MEDAL (Air Liquid)	polyimides
MTR	silicon rubber

高分子薄膜可分為橡膠態和玻璃態，其相態取決於氣體分離的操作溫度。當溫度低於材料的玻璃轉移溫度時，薄膜呈現玻璃態特性；反之，則為橡膠態薄膜。從圖 1-3 可以看出，橡膠態和玻璃態高分子薄膜在氣體分離方面表現不同[28]。橡膠態高分子薄膜具有高通量但低選擇率的特性，這是因為高分子鏈段在橡膠態下比玻璃態下更容易自由移動，鏈段之間會形成過渡性空隙(transient void)，提高薄膜的自由體積(free volume)，從而增加氣體通量。常見的橡膠態高分子薄膜材料為聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)、聚氨酯(polyurethane)、聚醋酸乙烯酯



(polyvinyl acetate, PVAc) 及聚偏二氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)等。相比之下，玻璃態高分子薄膜具有低通量但高選擇率的特性。由於玻璃態高分子的結構排列較為固定，不像橡膠態高分子鏈段具有自由移動性，因此薄膜的選擇率受到氣體分子大小和形狀所影響。常見的玻璃態高分子薄膜材料包含聚醚砜(polyethersulfone)、聚醯亞胺(polyimide)、聚醯胺(polyamide)和聚碳酸酯(polycarbonate, PC)等。

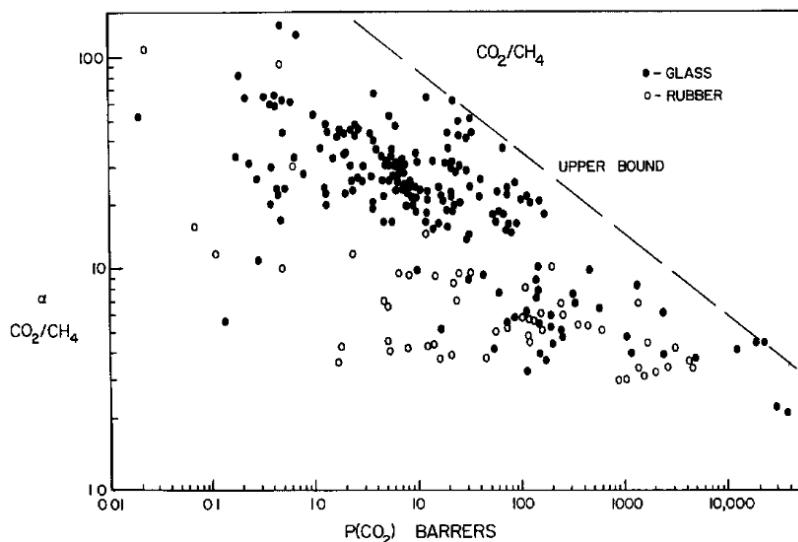


圖 1-3 對比玻璃態與橡膠態高分子薄膜的 CO_2/CH_4 分離表現。

1991 年，Robeson 整理了超過 300 組薄膜氣體分離的結果，並將其彙整成一張對數函數圖，稱為 upper bound。從圖中可觀察到高分子薄膜的分離表現存在一種權衡關係(trade-off)，即低通量與高選擇率之間的關係，反之亦然。隨著時代的推移和技術進步，開發出的高分子薄膜的分離表現朝著同時具有高通量和高選擇率的方向發展，因此，在 2008[29]與 2019 年[30]，Robeson 與 Comesaña-Gádara 等人重新修訂了 upper bound，如圖 1-4 所示。

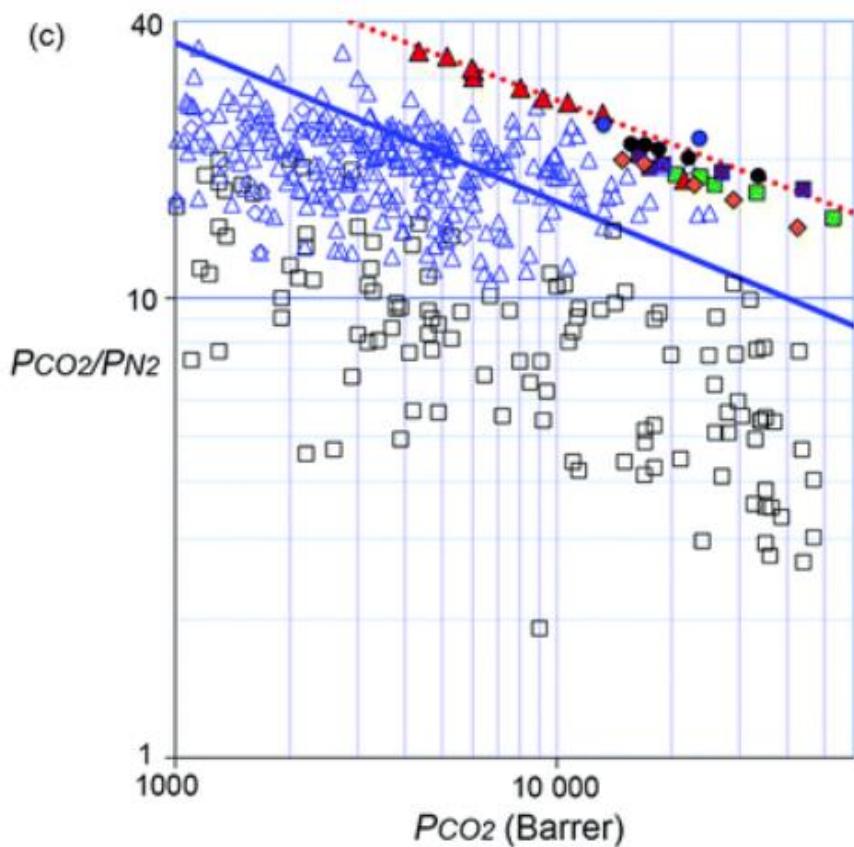


圖 1-4 高分子薄膜的氣體分離表現分布(藍實線與紅虛線各自為 2008 年與 2019 年修訂的 upper bound)。

在薄膜氣體分離領域中，PEBAX 系列的高分子材料得到廣泛研究。PEBAX 是一種雙嵌段高分子，由聚醯胺(polyamide)與聚醚(polyether)組成，同時也是一種熱塑形彈性體。常見的 PEBAX 材料如 PEBAX-1657、PEBAX-2533 及 PEBAX-1074。根據文獻搜索，PEBAX-1657 是最常用的高分子材料之一，其得到了廣泛的應用和研究[31-38]。

Jomekian 等人[32]使用離子液體(ionic liquid) 3-di-n-butyl-2-mthylimidazolium chloride (DnBMCl)對 PEBAX-1657 的表面進行改質，且在改質後的 IL-PEBAX-1657 中添加了一種孔洞型材料 ZIF-8，以形成混合基質薄膜(mixed matrix membrane, MMMs)，這項改質的目的是提高高分子材料與孔洞性材料之間的相容性(compatibility)，進而提升 MMMs 的氣體分離性能。研究結果顯示，改質後的 MMMs



提升了 CO_2/CH_4 、 CO_2/N_2 及 CO_2/H_2 三種氣體對的選擇率。

Murali 等人[35]成功以 PEBAK-1657 為高分子原料，並將孔洞性材料沸石(zeolite)混入其中，形成混合基質薄膜。透過添加孔洞性材料，改善了薄膜的分離效果。研究結果指出，隨著孔洞性材料含量的增加，薄膜的通量和選擇率均有所提升。

Selyanchyn 等人[37]將 PEBAK-1657 作為氣體分離的選擇層，透過旋轉塗佈的方式，將其沉積在電漿處理後的 poly(dimethylsiloxane)(PDMS)上，此複合薄膜提升了 CO_2 的通量與 CO_2/N_2 的選擇率。



1.3 薄膜分離機制

針對於高分子薄膜，其孔洞大小容易受到高分子鏈段的移動而改變，因此分析氣體在高分子薄膜中的輸送機制，常使用溶解擴散模型(solution-diffusion model)來解釋(圖 1-5)。該模型將氣體分子通過薄膜的過程分為三個步驟：(1)氣體分子首先在進料端(feed side)吸附在薄膜表面，然後溶解進入薄膜內部；(2)進入薄膜內部後，氣體分子在薄膜內部進行擴散到達另一端；(3)最後，在通透端脫附並離開薄膜。薄膜的分離性能受到氣體分子與薄膜之間的溶解度與內部擴散的擴散係數影響，其關係式如下：

$$\text{Permeability} = \text{Solubility} \times \text{Diffusivity} \quad (2)$$

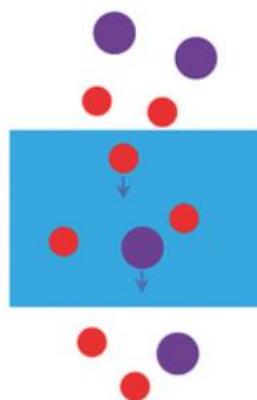


圖 1-5 薄膜分離機制之溶解-擴散模型[39]。

針對於溶解度，其取決於氣體分子與高分子之間的化學親和力(chemical affinity)。文獻中有許多研究透過添加特殊官能基之高分子，提升分子間的化學親和力，進而提升薄膜的分離效果[40, 41]。2011 年，Kim 等人在聚砜(polysulfone, PSF)中添加部分的聚乙二醇(polyethylene glycol, PEO) [42]，透過 PEO 鏈段上的極性基團，增加 CO_2 分子與高分子薄膜間的親和力。實驗結果顯示，隨著 PEO 含量提高，不僅二氧化碳之通透率提升，也改善 CO_2/H_2 及 CO_2/CH_4 的選擇率。



而擴散係數則取決於氣體分子在高分子薄膜內部移動的困難程度，透過改變高分子鏈段的基團種類，可增加高分子內部的自由體積，從而提高氣體分子之擴散係數[43, 44]。1993 年，Matsumoto 等人利用 6FDA 單體、OPDA 單體與 DSDA 單體共嵌段其他單體[44]，成功合成出 17 種 polyimide 薄膜，探討薄膜結構對於氣體分離表現的影響。實驗發現，嵌段上 6FDA 單體的薄膜的 CO₂ 通透率相較於其他薄膜更高(圖 1-6)。主要是因為 6FDA 含有-C(CF₃)₂-基團(圖 1-6)，此結構會抑制分子間的作用力，提升結構的自由體積，從而提升薄膜的分離效果。

Effect of Dianhydrides Structure on Physical Properties and Permeabilities of Polyimide Films

No	Dianhydride ^a	Diamine	T _g [°C]	ε [-]	d [Å]	Vf [-]	P _{CO2} × 10 ¹¹	α
1E	6FDA		IPDA	295	2.83	5.67	.161	20.4 50.4
2E	ODPA			265	3.14	5.55	.146	2.50 42.0
1L	6FDA		BAPF	245	2.72	5.93	.172	18.9 45.7
2L	ODPA			235	2.96	5.77	.165	3.56 41.0
1M	6FDA		4,4'-BAPS	274		5.50		8.64 42.8
3M	DSDA			274				1.46 69.3

P_{CO2} [cm³(STP).cm/(cm².s.cmHg)]

圖 1-6 比較不同高分子基團對薄膜通透率之影響[44]。



1.4 自修復高分子

自修復材料的概念源於生物體的自我修復能力，就像人體皮膚在受傷後會自發性地逐漸修復，這種特性不僅可以延續生物體的生命，也可以使傷口恢復成原先特性。在 2001 年，White 等人成功合成出第一個自修復材料[45]，該材料的概念是在熱固性材料(epoxy)中嵌入觸媒顆粒(Grubb's catalyst particles)和微膠囊(dicyclopentadiene-filled microcapsules, DCPD)，當材料受到外力破壞使微膠囊破裂後，微膠囊內部的聚合液將流向觸媒顆粒，進行聚合反應，使材料得以修復。現今，自修復高分子廣泛應用於其他領域中，包含電子材料[46-49]、航太與太空產業[50-52]、建築產業[53-56]與生醫科技[57-59]等。

本研究所使用的自修復高分子是由台科大邱昱誠教授團隊開發出來的，名為 Poly(*n*-butyl acrylate)-*co*-poly[N-(hydroxymethyl)acrylamide] (PBA_x-*co*-PNMA_y) 和 Poly(*n*-butyl acrylate)-*co*-poly(methacrylic acid) (PBA_x-*co*-PMAA_y)，這兩種高分子是透過自由基聚合法(free radical polymerization)共嵌段而成。而 BA 單體具有柔軟且疏水的特性，其玻璃轉移溫度低於室溫，使得嵌段後的高分子鏈段可自由移動；NMA 單體與 MAA 單體扮演著自發性熱交聯與自修復的角色，當高分子材料受熱時，鏈段之間的官能基團會形成化學共價鍵，提升高分子薄膜的機械性質。未參與熱交聯的-OH 基團會與鏈段中的特定原子(氮原子與氧原子)形成氫鍵，使材料具有自修復特性。圖 1-7 是以 PBA_x-*co*-PNMA_y 為例，顯示了化學共價鍵與熱交聯之間的關係。綜合以上特性，PBA_x-*co*-PNMA_y 與 PBA_x-*co*-PMAA_y 具有在室溫下進行修復的潛力。

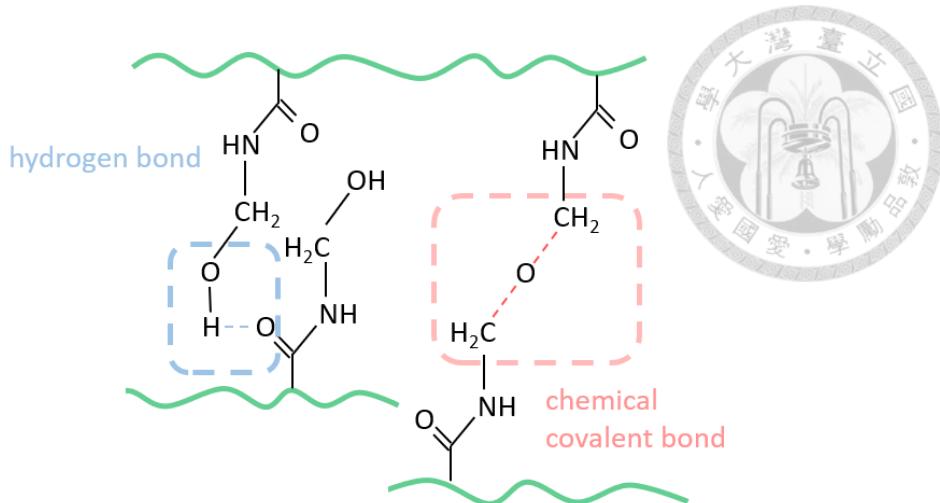


圖 1-7 化學共價鍵與熱交聯之關係(PBA_x-co-PNMA_y 為例)。

2020 年 Laysandra 等人首次透過原子轉移自由基聚合法(atom transfer radical polymerization, ATRP)成功合成出 PBA_x-co-PNMA_y，並且可透過改變單體含量，調整高分子的化學特性(圖 1.8a)[60]。由於此材料具有在常溫下自修復之特性，故作者將材料對切成兩半再接合介面，常溫下放置一天後再進行拉伸測試，以評估材料的自修復效果。實驗結果指出，修復後的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 材料最大應力為 0.49 MPa、最大應變為 190 % 與韌度為 0.68 MJm⁻³(修復前最大應力、最大應變與韌度各自為 0.57 MPa、191 %、0.76)，經由計算可得知自修復效率高達 90%。機械性質的修復起因於此高分子具有低於室溫的玻璃轉移溫度，高分子鏈段可在室溫下自由運動，並且 NMA 鏈段間也將形成氫鍵，從而使材料達修復效果。

此外，該材料也應用於半導體領域中[61]。同一團隊將鈣鈦礦(perovskite)混摻入 PBA_{0.6}-co-PNMA_{0.4}(圖 1.8b)，由於 PBA_{0.6}-co-PNMA_{0.4} 具有疏水特性，可保護鈣鈦礦免受水解破壞，同時使鈣鈦礦保持光致發光特性，並且 PBA_{0.6}-co-PNMA_{0.4} 具有自修復特性，因此得以延長該複合材料的使用壽命。

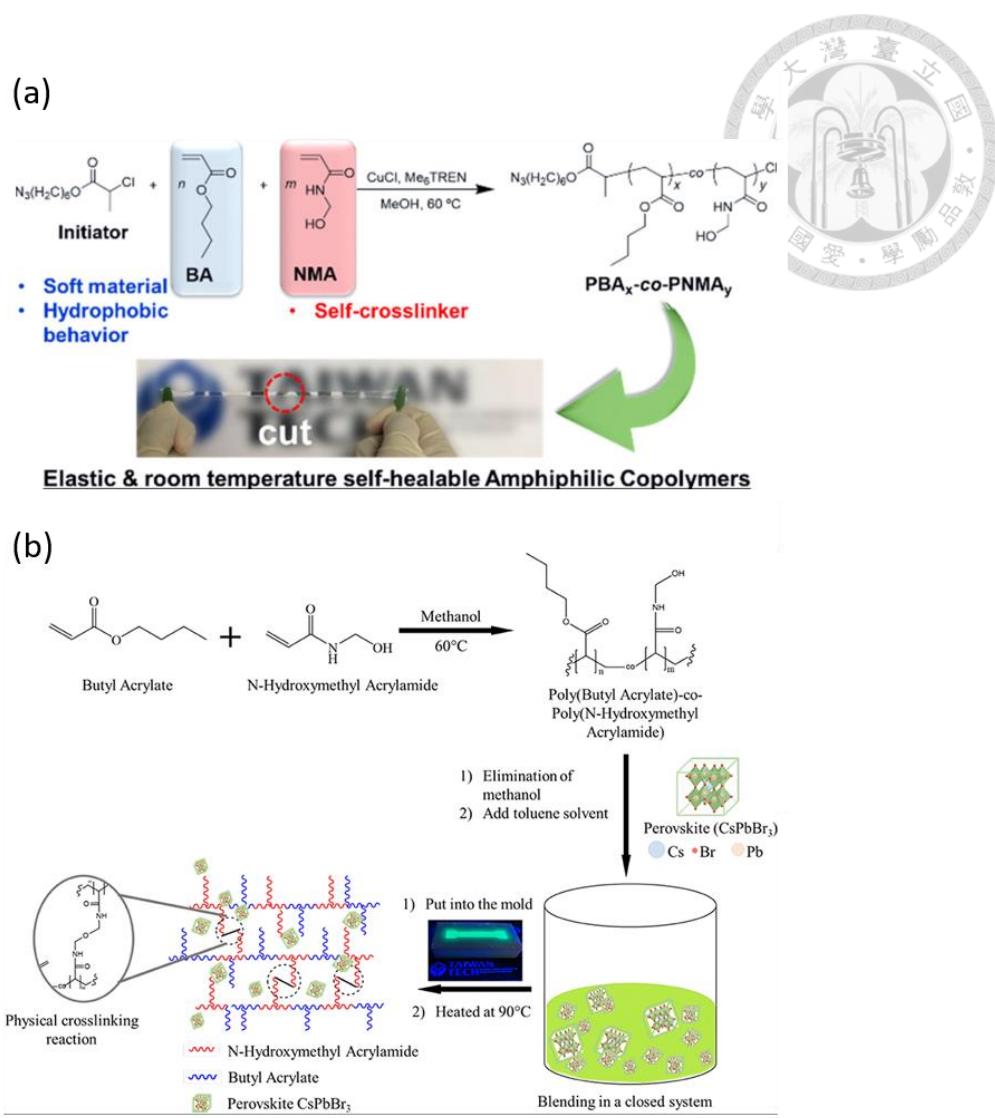


圖 1-8 PBA_x-co-PNMA_y 相關研究示意圖。

在 2018 年，Cao 等人透過調整交聯劑的重量比以及聚二甲基矽氧烷(PDMS)的分子量，成功製備了多種不同特性的黏彈體[62]，並將其應用於氣體分離領域。這些材料都以 PDMS 為基材，文獻中將其稱為 urea functionalized poly(dimethyl siloxane)-based elastomers(U-PDMS-Es)。除了具有極佳的拉伸應變(例如 U-PDMS30K-E 的拉伸應變可達 5600%)，這些鏈段還含有許多官能基，如-NH 與 oxygen 原子，因此鏈段可以形成氫鍵，賦予材料自我修復的特性。對於分離性能的修復，作者是將高分子薄膜刮破(傷口寬度小於 150 微米)，並且將材料放置在 40 °C 的烘箱中加熱 20 分鐘，結果觀察到薄膜傷口明顯修復，且氣體分離性能也得以恢復(圖 1-9)。

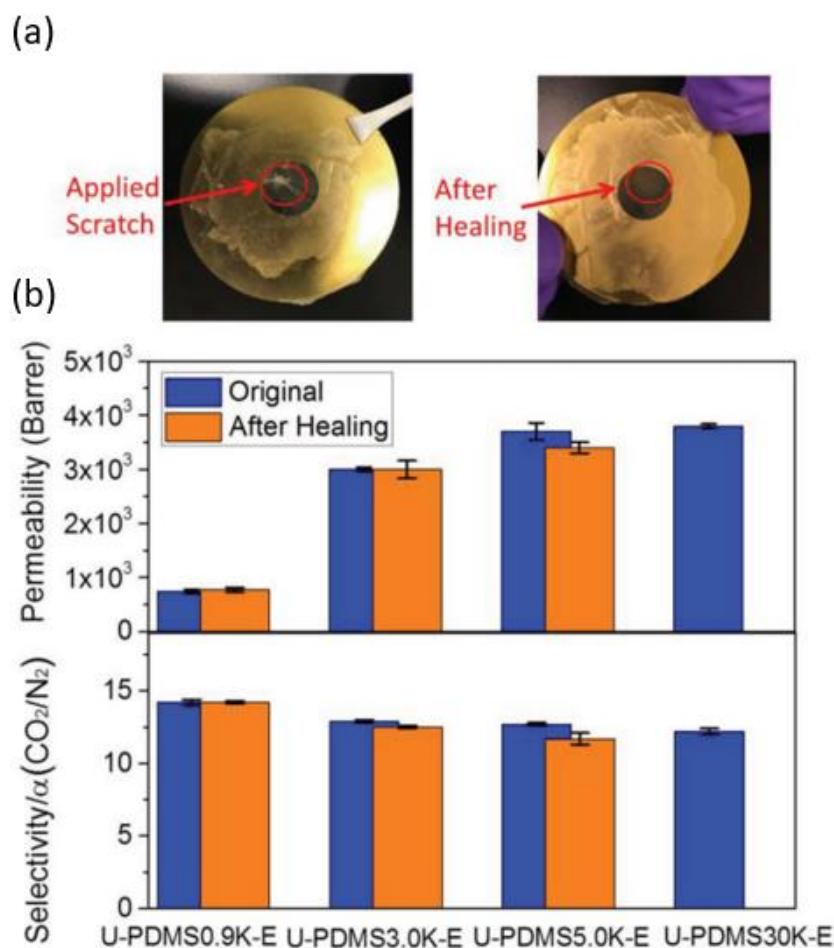


圖 1-9 U-PDMS-Es 相關研究示意圖。



1.5 自修復機制

自修復高分子之修復機制可分為兩大類：(a)外在型修復(extrinsic)與(b)本質型修復(intrinsic)。

(a) 外在型修復

此修復機制為材料內部嵌入膠囊式修復劑(圖 1-9a)或脈管式修復劑(圖 1-9b)，並添加可加速聚合反應的觸媒。當材料受損破裂時，修復劑會釋放出來，接觸到觸媒後引發聚合反應，從而使材料進行修復。White 等人合成出第一個自修復材料即屬於此修復機制。

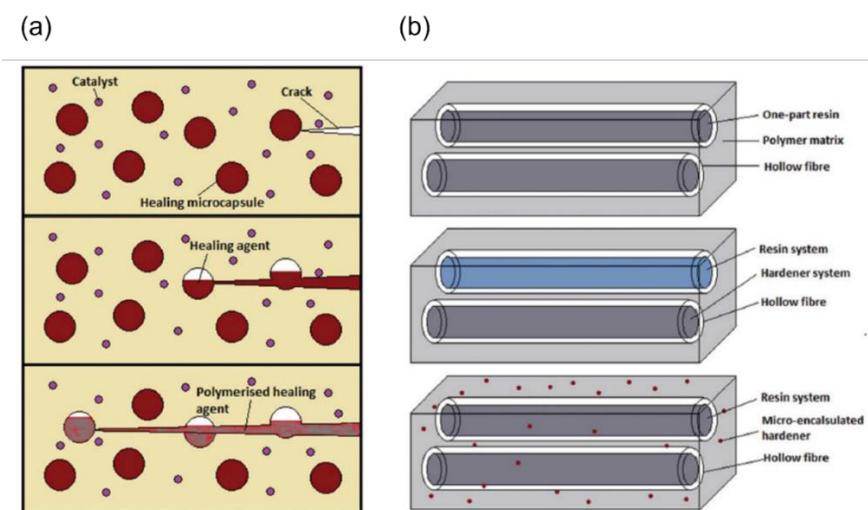


圖 1-10 外在型修復機制示意圖：(a)膠囊式修復劑、(b)脈管式修復劑。

(b) 本質型修復。

對於本質型修復，材料不嵌入任何修復劑及觸媒，而是依賴於高分子鏈段的移動來進行修復。在材料受損後，高分子鏈段能夠重新排列並形成新的鍵結，從而達修復效果(圖 1-10)。這些鍵結可以是非共價鍵(noncovalent)或共價鍵(covalent)的形式。

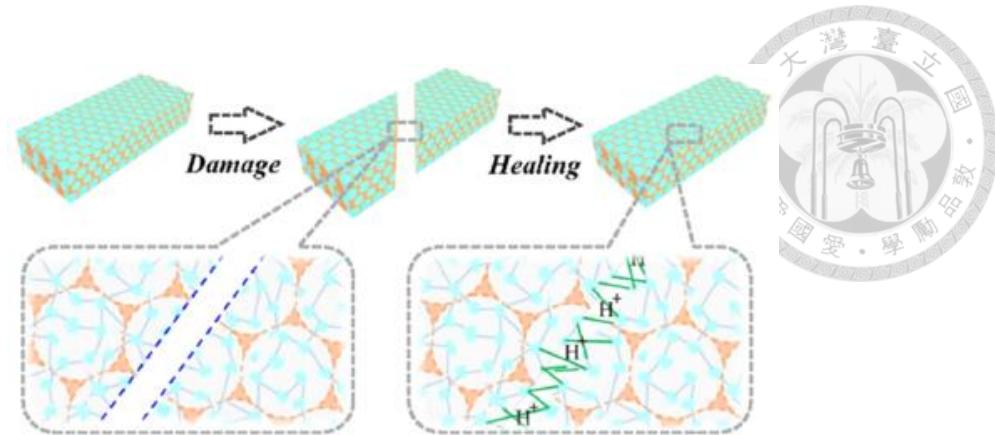


圖 1-11 本質型修復機制示意圖[63]。

非共價鍵的類型如氫鍵、配基與金屬間的配位鍵及 $\pi - \pi$ 堆積($\pi - \pi$ stacking)。Chen 等人[64]成功合成出以氫鍵方式修復的熱塑性彈性體。該研究團隊使用 polystyrene 作為主要骨架，提供材料的機械強度，並在骨架上嵌段了 polyacrylate amide。由於該鏈段上具有多個能夠形成氫鍵的官能基團，因此使得材料具有自修復的特性，其結構設計圖如圖 1-11 所示。

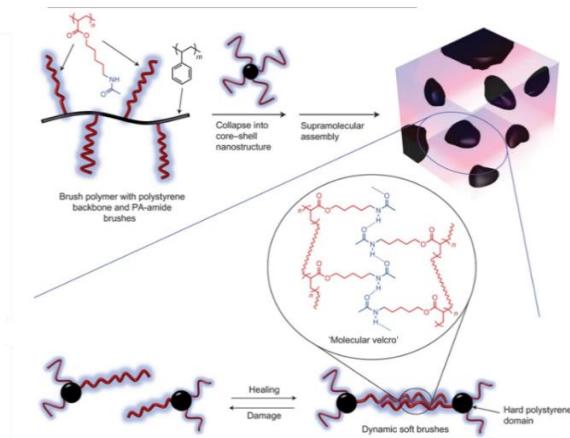


圖 1-12 热塑性弹性体結構示意圖。

共價鍵的類型如狄爾斯-阿爾德反應(Diels-Alder reaction)、轉酯化反應(trans-esterification)等。雖然本質型修復並無添加材料促使修復發生，但針對於形成共價鍵而達修復效果的材料，外在的刺激是必須的，如熱量，光線及壓力等。這些刺激可以觸發共價鍵的形成，從而使材料進行修復。



1.5 金屬有機骨架簡介

金屬有機骨架是一種由金屬離子和有機配位體組裝而成的重複結構，其結構可以呈現多種形式，包括一維、二維及三維延伸的週期性結構(圖 1-12)。由於金屬有機骨架具有高度結構可調性，通過選擇不同的金屬離子與有機配位體，可以獲得具有不同物理化學性質、孔道結構、吸附特性、和比表面積的金屬有機骨架材料。因此，在過去三十年間，已經合成出大量的有機金屬骨架。此外，此材料具有高比表面積的優點，因此在氣體儲存及純化[65, 66]、藥物傳遞[67, 68]、觸媒化學[69, 70]、感測器[71, 72]等許多領域中具有廣泛的應用。

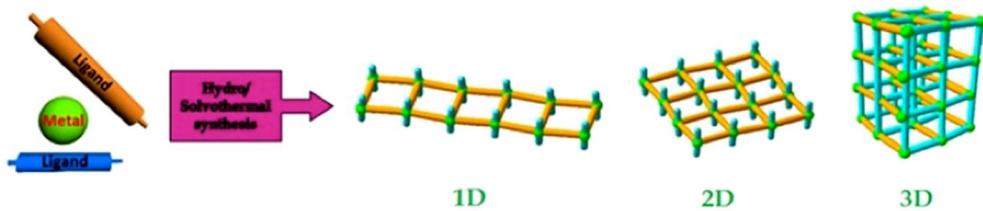


圖 1-13 有機金屬骨架具有多種週期性結構之示意圖[73]。

此外，在 1998 年，Susumu 等人觀察到金屬有機骨架具有結構彈性之特性，其結構容易受到外界壓力、溫度、光線、或吸附物的不同而導致結構顯著地改變。這種具有結構彈性的 MOFs 也被稱為 soft porous crystals(SPCs) [74]。在 2011 年，Modrow 等人進行了有機配位體的改質(azo-functionality) [75]，首次合成出一種受光線刺激而發生結構改變的金屬有機骨架 $Zn_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{azo-bipy})(\text{CAU-5})$ 。研究結果顯示，當此材料照射到 365 nm 波長的光線時，有機配位體的結構由熱力學穩定的 trans 轉變為 cis 結構，並且觀察到該材料具有可逆的結構變化特性。

本研究所使用的金屬有機骨架為 CAU-10-H，它由鋁離子與 1,3-benzene dicarboxylic acid 自組裝形成。此材料應用的領域相當廣泛，包含滲透蒸發、氣體分離等。在 2019 年的研究中，Jin 等人使用微波輔助的二次成長法(microwave-



assisted secondary growth)成功製備出親水性的純 CAU-10-H 薄膜[76]。實驗結果顯示，在 65 °C 下，該 CAU-10-H 薄膜對 90 wt% 乙醇水溶液具有 $493 \text{ gm}^{-2}\text{h}^{-1}$ 的通量，並水/乙醇的選擇率為 148，此外，該薄膜在酸性環境下進行滲透蒸發時，其水/乙醇的分離性能未受到影響，表現出優異的穩定性。在 2021 年的研究中，Chiou 等人成功地使用二次生長法(secondary growth)製備出緻密的純 CAU-10-H 薄膜[22]。研究結果顯示，該薄膜與 CO₂ 之間具有庫倫作用力，因此對 CO₂ 具有高度選擇性，CO₂/N₂ 與 CO₂/CH₄ 的理想選擇率各自為 42 和 95，並具有高達 500 Barrer 的 CO₂ 通量。此外，該研究也透過分子模擬計算修正了 CAU-10-H 的孔洞大小為 3.2 Å，並經由自由能之計算解釋實驗上的數據。



1.6 混合基質薄膜

在分離表現方面，高分子薄膜受到其固有權衡關係的限制，無法同時實現高通量與高選擇率。為了突破這一限制，許多研究團隊嘗試將孔洞材料(MOF, COF, 沸石等)嵌入高分子內部，形成混合基質薄膜(Mixed matrix membrane, MMM)。在MMMs中，孔洞材料作為填充物被均勻分散在高分子基質中，使MMMs具有高分子易加工的特點，同時結合孔洞材料的優異分離性能，有望突破純高分子的分離性能。然而，在製備MMMs的過程中，面臨著粉體分散性、粉體與高分子匹配性、填充物大小等問題(圖1-13)，這些因素將對氣體分離效能產生影響。

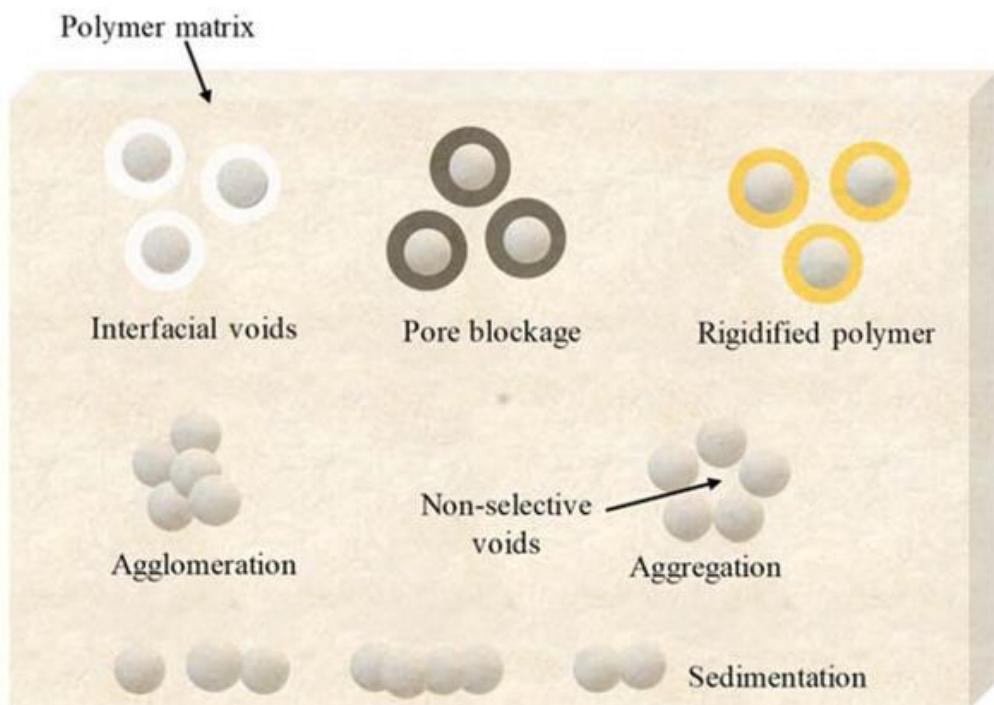


圖 1-14 製備混合基質薄膜可能面臨到的問題[77]。

粉體與高分子之間的不匹配會導致空洞的形成。這些空洞對氣體分子來說是低阻力的通道，因此氣體分子更傾向移動到空洞位置，而不是移動到粉體固有的孔洞結構，這將會降低薄膜氣體分離效能。過去的研究已經試圖解決粉體和高分子之間不匹配的問題[78-81]。例如，在2021年的研究中，Shi等人使用isophthalic dihydrazide(IPD)對ZIF-8進行表面改質(圖1-14)[80]。IPD分子上具有兩極性基



團，包括胺基與醯胺基，這兩基團既可以與 ZIF-8 的鋅金屬形成鍵結，也可以與高分子 PI 中的羧基形成氫鍵，從而增強 ZIF-8 與高分子之間的匹配度。實驗結果顯示，經過改質的混合基質薄膜中填充物的分散更加均勻，沒有出現介面不匹配的問題。在氣體分離方面，改質後的混合基質薄膜在 H₂/CH₄ 與 H₂/N₂ 的氣體選擇率方面分別提高了 46.6 % 與 32.7 %。

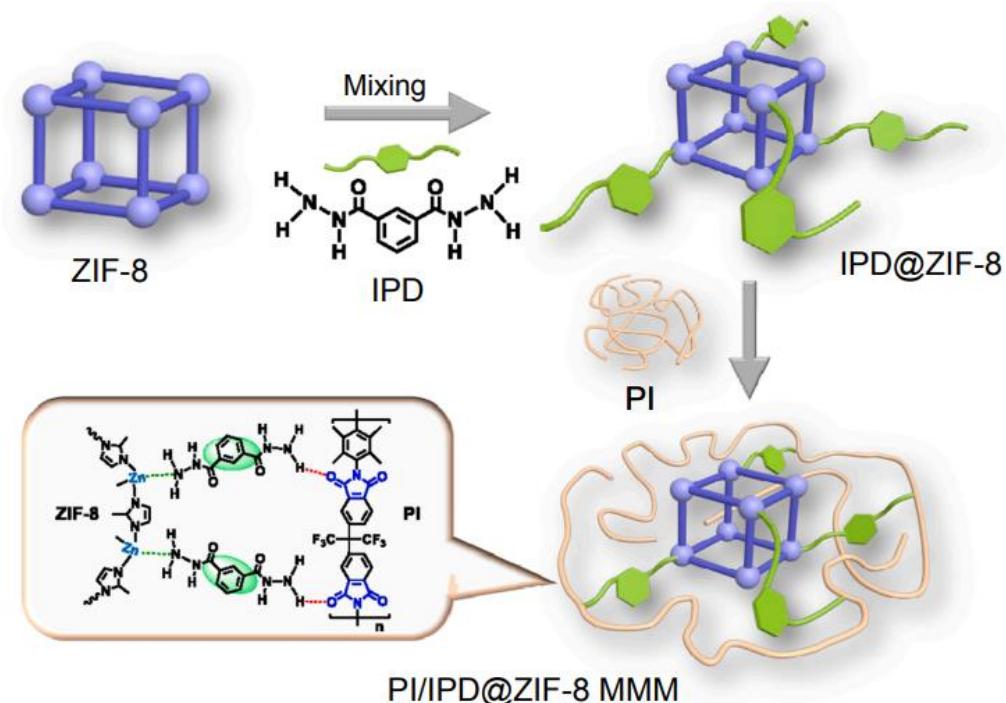


圖 1-15 IPD 改質 ZIF-8 改善介面不匹配問題與提升氣體分離效能[80]。



1.7 研究動機與架構

儘管傳統薄膜在分離效果方面表現優異，然而當薄膜受到破壞而產生裂痕時，其分離效果會顯著下降且不可逆。因此，本研究與台科大邱昱誠教授合作，選用了邱老師團隊開發出的自修復高分子材料 $PBA_x\text{-co-PNMA}_y$ 與 $PBA_x\text{-co-PMMA}_y$ ，希望可以透過此高分子材料自修復的特性延長薄膜的耐用度，也可維持薄膜的分離效果。

本研究使用刮刀塗佈法製備出緻密的高分子薄膜，包含 $PBA_{0.8}\text{-co-PNMA}_{0.2}$ 、 $PBA_{0.8}\text{-co-PMMA}_{0.2}$ (圖 1-15)。而以 PEBA-X-1657 材料作為對照組(圖 1-16)，將會比較這三種材料在機械性質與分離表現上的修復結果。實驗上將透過核磁共振(NMR)得知自修復材料之嵌段比；紅外線光譜儀(FT-IR)、tensile test 與熱重分析儀(TGA)用於評估高分子材料熱交聯後之表現；差掃描分析儀(DSC)用於測量高分子材料的玻璃轉移溫度，判斷高分子鏈段在室溫下移動的難易程度；tensile test 與 cycling test 評估薄膜的機械特性與黏彈性質。另外，NMR、TGA 與 DSC 之實驗結果是由台科大邱昱誠教授團隊鑑定而得。在檢測自修復特性的部分，除了採用拉伸測試檢測薄膜機械特性的恢復外，也將檢測薄膜氣體分離的修復狀況。此外，為了測試材料的耐受度，我們將對高分子薄膜進行多次破壞，並檢測材料在多次破壞後是否能恢復其分離表現。這些測試將有助於評估自修復高分子材料在薄膜氣體分離應用中的潛力，並比較其與 PEBA-X-1657 的差異。

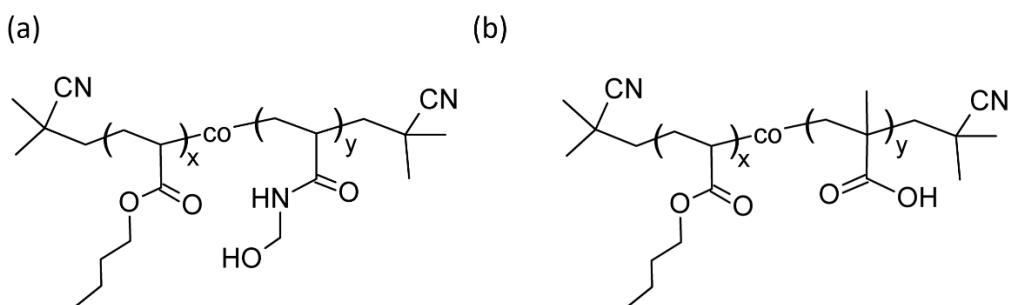


圖 1-16 自修復高分子結構圖：(a) $PBA_x\text{-co-PNMA}_y$ 、(b) $PBA_x\text{-co-PMMA}_y$ [82]。

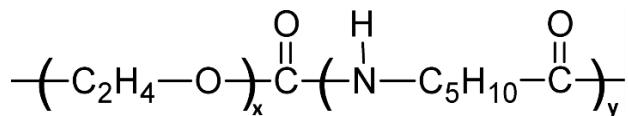


圖 1-17 PEBAx-1657 高分子結構示意圖[82]。

此外，本研究選擇 CAU-10-H 作為孔洞材料，將其與具有自修復能力的高分子基質混摻，製備成金屬有機骨架混合基質薄膜。我們希望這種混合基質薄膜不僅可以利用 CAU-10-H 的孔洞結構，提高在 CO₂/N₂ 分離上的效果，還可以利用具有自修復能力的高分子基質，使薄膜具有自我修復之能力，延長材料的使用壽命。在實驗中，我們將使用 XRD 和 IR 鑑定材料的性質；使用氣體滲透系統量測材料的分離特性；進行拉伸測試以檢測混合基質薄膜的機械特性；並使用真空輔助修復的方法，來檢測這種混合基質薄膜是否具有修復分離性能的特性。



第 2 章 實驗方法

2.1 實驗藥品

1. 甲醇(MeOH) , 99% , Macron 。
2. 絶對酒精(Absolute ethanol, EtOH) , >99.8% , Merk 。
3. 四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF) , 99.9% , TEDIA 。
4. 去離子水(Deionized water, DIW) , ELGA VEOLIA PURELAB[®] classic analytical ultrapure water system 。
5. 聚醚醯胺嵌段共聚物(PEBAX-1657) , Arkema 。
6. 間苯二甲酸(Isophthalic acid, 1,3-H₂BTC) , 99% , Alfa Aesar 。
7. 十八水合硫酸鋁(aluminum sulfate 18-hydrate, Al₂(SO₄)₃.18H₂O) , ≥97% , JR Baker 。
8. 二甲基甲醯胺(N,N-dimethylformamide, DMF) , 99.8% , Macron 。



2.2 高分子薄膜製備

本研究所使用的兩自修復高分子材料 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} [60] 及 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 均由台科大邱昱誠教授團隊所提供之。

針對於製備 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 的高分子薄膜，首先將 8.303 克的甲醇加入 3.558 克的高分子溶液中，配置成 30wt% 的高分子溶液，並在超音波震盪槽震盪一天，使其形成均勻溶液。再以刮刀塗佈(casting)之方式，將高分子溶液塗佈於鐵氟龍基材上(圖 2-1)。為了製備出緻密的高分子薄膜，得先在常溫下將甲醇溶劑移除，其方式為將塗佈上基材的高分子放置在玻璃培養皿內，再用鋁箔紙蓋住培養皿，以降低溶劑蒸發速度，溶劑移除的時間為三小時。其後再將高分子放入 90°C 的烘箱內熱交聯 20 小時，熱交聯結束後，將高分子薄膜放置在常溫中降溫。此外，由於此高分子具有黏性，可用手術刀及膠帶將高分子薄膜脫模，其過程如圖 2-2 所示。

針對於製備 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 的高分子薄膜，首先將 14.977 克的 THF 加入 6.398 克的高分子溶液中，配置 30 wt% 的高分子溶液，放入超音波震盪槽震盪一天，使其形成均勻溶液。刮刀塗佈、溶劑移除、熱交聯及薄膜降溫的方式與製備 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜相同，唯一不同點在於 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 的熱交聯時間為 6 小時。

針對於 PEBAx-1657 的高分子薄膜，首先取 9 克的 DI water 與 21 克的絕對酒精，製備出 70wt% 的乙醇水溶液，再取 0.72 克的高分子加入 17.28 克的 70wt% 乙醇水溶液，製備出 4wt% 的高分子溶液，其後在 80°C 下回流 3hr 均勻溶解高分子，且過程有放入磁攪拌子加速溶解。均勻溶解後，再將高分子溶液放入超音波震盪槽震盪 1 小時。其後再將 4 克的高分子溶液倒入鐵氟龍容器內(圖 2-3)，容器上方用鋁箔紙蓋住，再放入 50°C 的烘箱加熱 24 小時移除溶劑，最後小心地用鑷子將緻密的 PEBAx-1657 薄膜脫模。

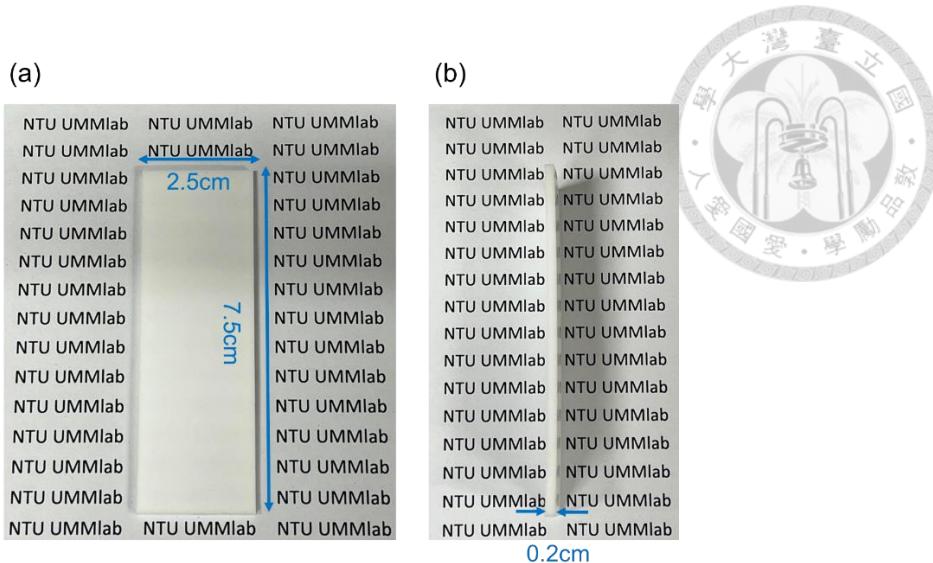


圖 2-1 刮刀塗佈所使用的鐵弗龍基材[82]。

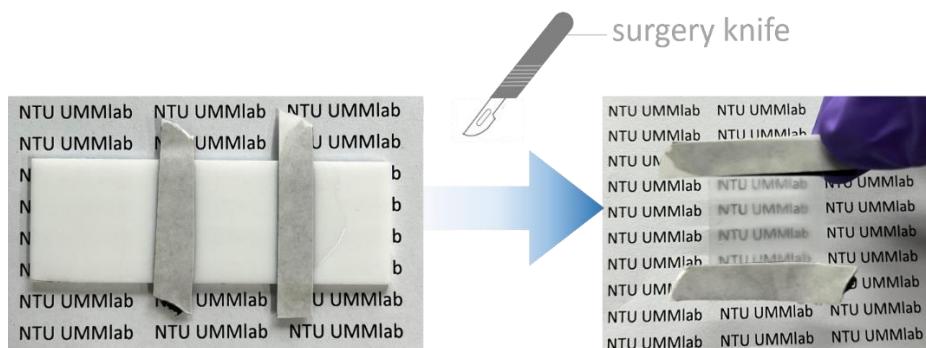


圖 2-2 自修復高分子脫模之示意圖[82]。

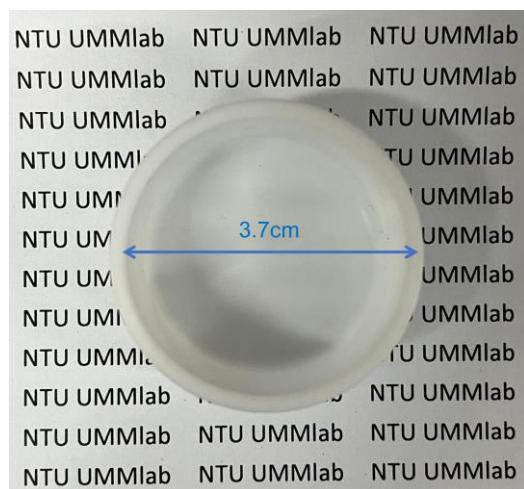


圖 2-3 製備 PEBAK-1657 薄膜使用的鐵氟龍容器[82]。



2.3 CAU-10-H 粉體合成

將 3.332 克的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \bullet 18\text{H}_2\text{O}$ 與 0.8306 克的 1,3-H₂BTC 加入 50 毫升的圓底燒瓶中，再加入 24 毫升的去離子水與 6 毫升的 DMF。將混合溶液放入迴流系統中，在 120 °C 下加熱並持續攪拌兩天。在反應數小時後，溶液的顏色會從白色轉變為透明無色；半天後，溶液開始產生白色沉澱物。完成反應後，使用抽氣過濾法分離白色固體產物並以去離子水潤洗。將收集得到的產物浸入 100 毫升甲醇進行活化。混合溶液在室溫下持續攪拌一天後，使用抽氣過濾法收集活化後的 CAU-10-H 粉體，最後，將粉體放置 105 °C 的烘箱乾燥一天。



2.4 CAU-10-H 混合基質薄膜製備

混合基質薄膜的製備需先準備兩罐溶液(A, B)。A 罐中準備 1 克 40 wt% 的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 溶液。B 罐中加入 0.035 克的 CAU-10-H 粉體與 0.6 克的甲醇，使用超音波震盪槽震盪 1 小時，再加入磁石攪拌 2 小時以均勻分散粉體。接著，在 A 罐中加入磁石，且緩慢將 B 罐加入 A 罐中，過程中 A 罐持續攪拌。混合完成後的溶液中 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 濃度為 25 wt%，且粉體填充量(filler loading)為 8 wt%。將混合溶液放入超音波震盪槽中震盪 1 小時，再持續攪拌至隔夜，以均勻分散粉體。分散後的溶液使用刮刀塗佈法將高分子溶液塗佈於鐵氟龍基材上。塗佈完成後，將其放乾、進行加熱交聯等步驟，與製備純高分子薄膜的方法相同。

此外，為了研究粉體填充量對分離表現與自修復性能的影響，我們也配置另一罐混合溶液，其 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 濃度為 25 wt%，且粉體填充量為 16 wt%。製備過程與上述相同，即配置兩罐溶液(A, B)。A 罐中準備 1 克 40 wt% 的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 溶液。B 罐中加入 0.076 克的 CAU-10-H 粉體與 0.6 克的甲醇。後續之步驟與上述相同。



2.5 材料性質檢測

薄膜的結構也可由傅立葉轉換紅外光譜(Fourier transform infrared, FT-IR)得知，其光譜儀為 BRUKER ALPHA II，載台為鑽石材料，而量測模組為衰退全反射(Attenuated total reflection, ATR)，光譜結果是以連續掃描 120 次組成，解析度為 4 cm^{-1} ，及量測範圍為 $400\text{~}4000\text{ cm}^{-1}$ 。

粉體與薄膜的結晶性質是使用 Rigaku Smartlab SE 的 X 射線繞射儀(X-ray diffractometer, XRD)進行鑑定。該儀器使用銅靶材作為 X 光射線源($\text{Cu K}\alpha$ 波長 = 1.5418\AA)，並設定加速電壓與電流各自為 40 kV 與 40 mA ， $5^\circ 2\theta$ 至 $40^\circ 2\theta$ 的繞射訊號以掃描間隔 $0.02^\circ 2\theta$ ，掃描速度為 8°min^{-1} 及入射角 1° 之參數收集得到。

薄膜樣品的微結構由 Hitachi S4800 場發射掃描式電子顯微鏡所鑑定。薄膜樣品會先貼在載台上，放入真空乾燥盒抽真空隔夜以移除水氣。在檢測前會先以白金濺鍍於樣品上，其加速電壓為 25 伏特持續 40 秒，而在拍攝過程中，以 10 千伏特的加速電壓進行微結構鑑定。



2.6 薄膜機械性質

薄膜樣品的機械性質由 Shimadzu-EZ-EX 裝置所檢測出，且機械性質由 Trapezium X 軟體紀錄。在操作過程中，以 50 mm min^{-1} 的速率拉伸薄膜樣品。

而薄膜的黏彈性可透過 cycling test 的方式得知，檢測方式為透過多次重覆拉伸-鬆弛/loading-unloading 薄膜材料，檢測材料在特定時間下尺寸是否恢復，進而判定材料是否具有黏彈性。其所使用的裝置與 tensile test 相同。操作過程中，最大的拉伸應變固定為 100%，而拉伸-鬆弛的過程同樣以 50 mm min^{-1} 的速率操作。針對於 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 的 cycling test，完整的拉伸-鬆弛過程將操作 9 次，且在每次操作完拉伸-鬆弛後休息 3 min，等待薄膜恢復；而針對於 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2}，其完整的 loading-unloading 操作的次數為 4 次，中間的休息時間依序為 3, 5, 10 min。



2.7 薄膜氣體通透量量測

薄膜單一氣體滲透量主要是以定體積法的方式，且在 40 °C 下量測，整個系統是實驗室的設備，如圖 2-4 所示。首先利用鋁膠帶將薄膜樣品安裝於氣體滲透裝置中，再用環氧樹脂(3M™ Scotch-Weld™ Epoxy Adhesive DP100FR)將鋁膠帶與薄膜的交界處密封，確保無縫隙產生。而薄膜的有效面積是利用 Image J 軟體計算而得。在做薄膜單一氣體滲透的實驗前，得先將上下游抽真空隔夜至近於真空環境(<0.05 托耳)。待系統近於真空環境下，先將上游幫浦關掉，再將上游通入目標氣體(CO₂, N₂)至 1bar，其後再關掉下游幫浦，使氣體因壓力差滲透至薄膜下游端。而下游壓力變化由壓力計(MKS Instrument, Inc., Baratron® pressure transducer)所記錄。下游的壓力變化($(\frac{dp_i}{dt})$)可透過下方公式轉換成薄膜的通透率(\mathcal{P}_i , permeability):

$$\mathcal{P}_i = \frac{Vl}{ART\Delta p_i} \left(\frac{dp_i}{dt} \right) \quad (3)$$

R 是氣體常數($8.314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)， T 是系統溫度(K)， A 是薄膜的有效面積(m²)， Δp_i 為目標氣體在上游與下游之壓力差， l 是薄膜的厚度(m)， V 為系統總體積(m³)。而理想選擇率(ideal selectivity)定義為氣體 i 與氣體 j 的單一氣體通透率之比值。

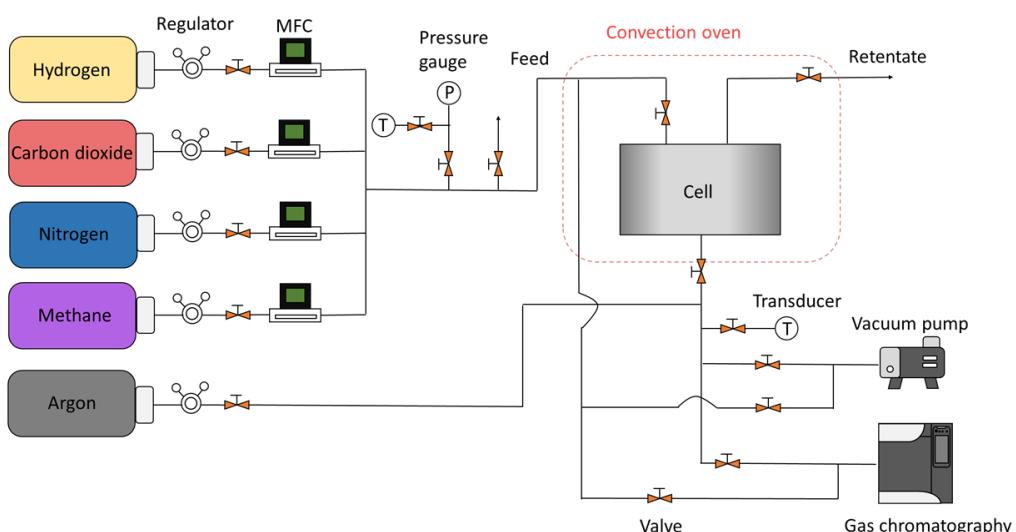
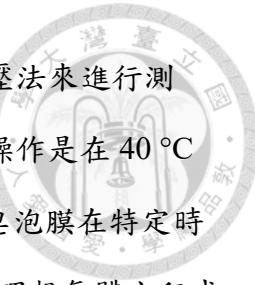


圖 2-4 氣體滲透量之量測系統[82]。



除了用定體積法進行單一氣體滲透測試外，本研究也使用定壓法來進行測試，此方法用來檢測真空系統對於材料修復的重要性。定壓法的操作是在 40 °C 下通入 2 大氣壓的單一氣體，再以皂泡流量計(bubble meter)紀錄皂泡膜在特定時間內增加的體積量，進而得到氣體的體積流量($V_i, \text{m}^3 \text{s}^{-1}$)，再結合理想氣體方程式計算得氣體的莫耳通量($N_i, \text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)，其計算方式如下：

$$N_i = \frac{P_{air}V_i/RT}{A} \quad (4)$$

其中 R 是氣體常數($8.314 \text{ m}^3 \text{ Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)，T 是系統溫度(K)， P_{air} 為大氣壓力，A 是薄膜有效面積(m^2)。最後薄膜的通透率($P_i, \text{permeability}$)計算如下：

$$P_i = \frac{N_i \times l}{\Delta P_i} \quad (5)$$

其中 ΔP_i 為上下游之壓力差，在定壓法中下游連接大氣，因此下游固定為 1 大氣壓，而 l 為薄膜厚度(m)。



2.8 薄膜自修復性質檢測

針對於薄膜機械性質的修復，其檢測方式是先將高分子薄膜對切成兩半，再將薄膜介面接觸 0.25 公分且放置 24 小時，其後再對薄膜進行拉伸測試，檢測薄膜修復後的機械性質。最後，將數據繪製成應變-應力圖(stress-strain)，其曲線積分為材料韌度(toughness)，可透過韌度之比值計算出材料的自修復效率(self-healing efficiency)，如公式(6)所示：

$$\eta(\%) = \frac{I_{healed}}{I_{original}} \times 100\% \quad (6)$$

$I_{original}$ 與 I_{healed} 各自為原始與破壞後修復的高分子薄膜的韌度。

針對於薄膜分離表現的修復，其檢測方式是先將薄膜安裝於下方的氣體滲透裝置中(裝置圖如圖 2-5 所示)，薄膜的上游為大氣，而下游處會開啟幫浦保持真空環境，再拿手術刀在薄膜上進行破壞，傷口大小約 30 微米，長度約為 1 至 2 毫米。在操作過程中會透過 MKS 監測下游壓力變化，過程持續 10 分鐘。其後再將上方的滲透裝置安裝上，使薄膜樣品維持在真空環境下 12 小時，半天後再對薄膜進行單一氣體滲透實驗，檢測材料的氣體分離表現是否恢復。此外，我們將開幫浦抽氣之過程定義為 vacuum-assisted self-healing。

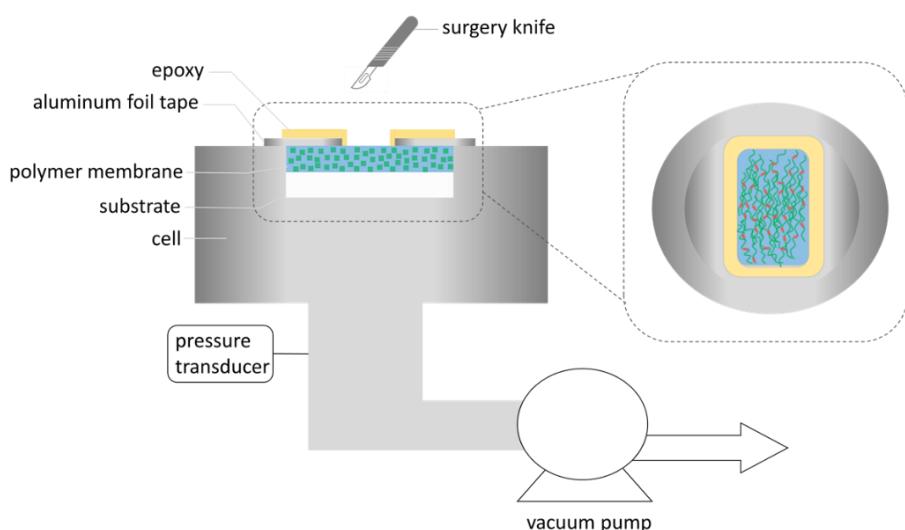


圖 2-5 定體積法檢測薄膜氣體分離性質修復的裝置圖[82]。



為了檢測真空系統對於薄膜修復的重要性，我們使用定壓法來量測薄膜破壞後氣體滲透的結果(裝置圖如圖 2-6 所示)。此部分的操作是先拿手術刀將薄膜割破，再將上游的滲透裝置安裝好，通入 2 大氣壓的單一氣體，使薄膜保持在 2 大氣壓下 12 小時，半天之後再透過 bubble meter 進行氣體滲透之測試，檢測材料的氣體分離表現是否恢復。此外，定壓法的操作過程並不會使用真空幫浦抽管線使其乾淨，因此改用通入氣體的方式潤洗管線。

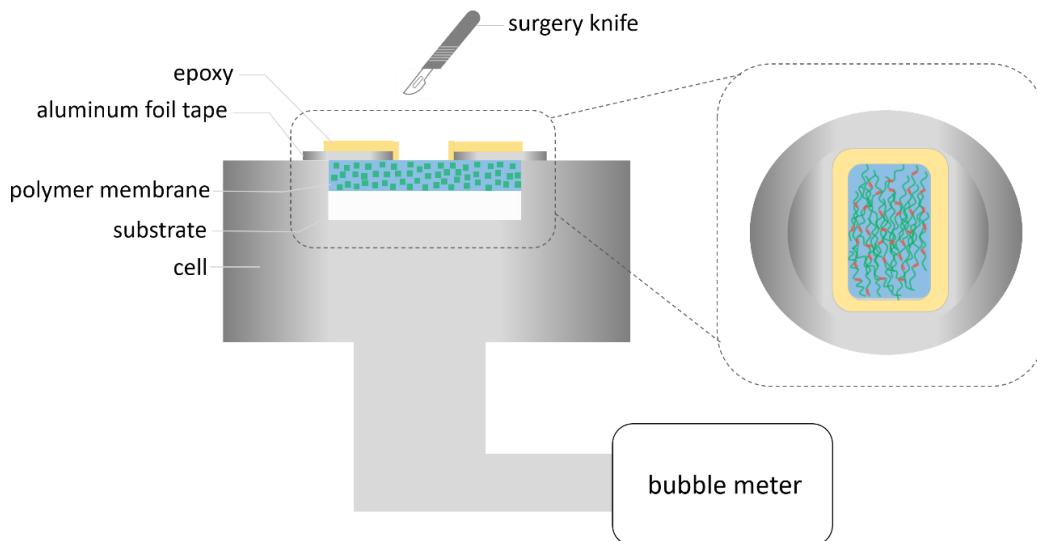


圖 2-6 定壓法檢測薄膜氣體分離性質修復的裝置圖。

第3章 實驗結果與討論

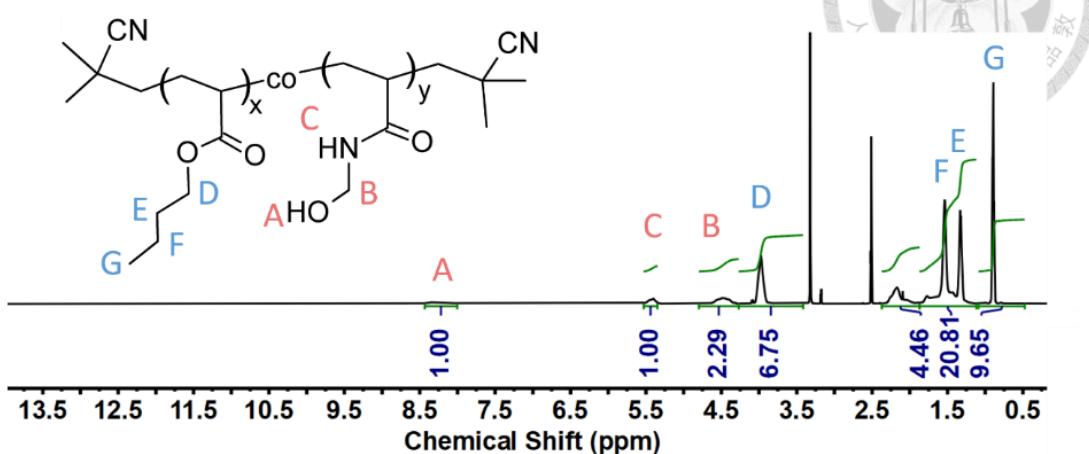
3.1 高分子結構檢測



高分子結構主要由台科大邱昱誠教授團隊協助鑑定，透過積分¹H NMR 圖譜之氫原子訊號可得知單體間的嵌段比(圖 3-1)。針對於 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2}，其 BA 單體的氫原子訊號位置為 -CH₂CH₂CH₃(0.89ppm)、-CH₂CH₂CH₃(1.33ppm)、-CH₂CH₂CH₃(1.54ppm)及-OCH₂CH₂- (3.97ppm)；而 NMA 單體的氫原子訊號位置為 -NHCH₂OH(5.40ppm)、-NHCH₂OH(4.47ppm)及-NHCH₂OH(8.31ppm)。在分析嵌段比時，選擇 BA 單體上 D 位置的氫原子，與 NMA 單體上 A 位置的氫原子來進行比較，從圖 3-1a 可得知，D 位置的訊號積分為 6.75，而 A 位置的訊號積分為 1，然而 D 位置上具有兩個氫原子，故其單一氫原子之訊號為 3.375，由此可得知 BA 與 NMA 之嵌段比為 0.77 與 0.23。

針對於 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2}，其 BA 單體的氫原子訊號位置為 -CH₂CH₂CH₃(0.89ppm)、-CH₂CH₂CH₃(1.32ppm)、-CH₂CH₂CH₃(1.54ppm)及-CH₂CH₂- (3.97ppm)；而 MAA 單體的氫原子訊號位置為 -CCH₃(0.89ppm) 及 -COOH(12.89ppm)。在分析嵌段比時，選擇 BA 單體上 C 位置的氫原子，與 MAA 單體上 A 位置的氫原子來進行比較，從圖 3-1b 可得知，C 位置的訊號積分為 7.63，而 A 位置的訊號積分為 1，然而 C 位置上具有兩個氫原子，故其單一氫原子之訊號為 3.815，由此可得知 BA 與 NMA 之嵌段比為 0.79 與 0.21。

(a) PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2}



(b) PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2}

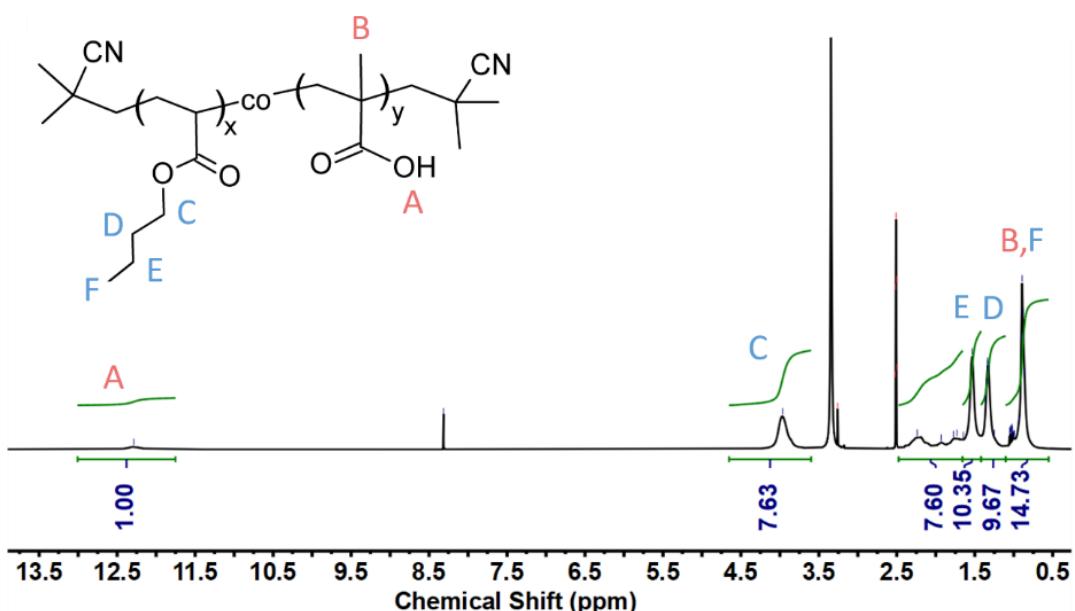


圖 3-1 (a) PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與(b) PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 的 ¹H NMR 圖譜[82]。



3.2 高分子熱交聯檢測

本研究所使用的兩自修復高分子屬於熱交聯材料，當高分子受熱後，PNMA 與 PMAA 鏈段的官能基團會行脫水反應，使鏈段形成化學共價鍵，且根據文獻[83]指出隨著材料的鍵結密度提高，會使材料的機械性質隨之提升。如熱交聯後共價鍵數目上升，或是鏈段間形成更多的氫鍵，均會提升材料的機械性質。而在此研究中也發現相同之結果。從圖 3-2 觀察到 $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PNMA}_{0.2}$ 薄膜熱交聯後的最大應力從 0.35 MPa 提升至 1.26 MPa，而最大應變從 1135.43 % 降至 922.92 %；而 $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PMAA}_{0.2}$ 薄膜熱交聯後的最大應力從 0.17 MPa 提升至 0.25 MPa，而最大應變從 310.50 % 降至 224.74 %。除此之外，可透過積分曲線下面積得知材料韌度 (toughness)，針對 $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PNMA}_{0.2}$ 薄膜，熱交聯後的韌度從 221.51 MJ m^{-3} 提升至 297.77 MJ m^{-3} ；而 $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PMAA}_{0.2}$ 薄膜，熱交聯後的韌度從 44.41 MJ m^{-3} 提升至 69.46 MJ m^{-3} 。綜合上述結果得知熱交聯反應的發生提升了材料的機械特性。

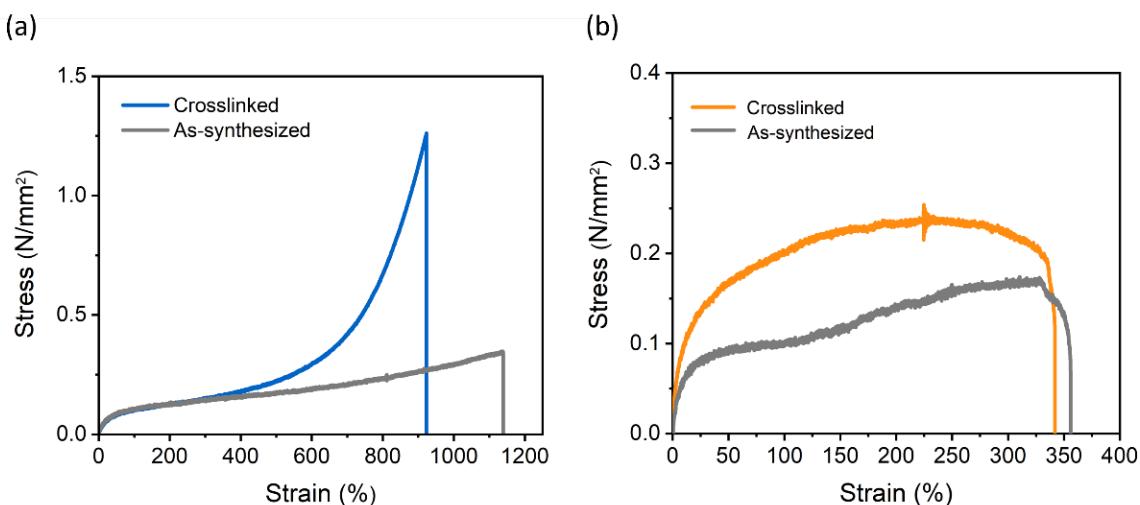


圖 3-2 不同熱交聯程度下(a) $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PNMA}_{0.2}$ 與(b) $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PMAA}_{0.2}$ 之拉伸測試結果。As-synthesized 為未交聯之樣品，而 Crosslinked 為熱交聯之樣品，其中 $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PNMA}_{0.2}$ 热交聯 20 小時； $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PMAA}_{0.2}$ 热交聯 6 小時[82]。

我們經由 FT-IR 光譜也觀察到高分子鏈段間發生熱交聯反應。從圖 3-3 觀察到熱交聯 20 小時的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜，OH 基團的訊號變小且集中，而熱交聯 6 小時的 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜訊號僅有些微下降，推測原因為 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 高分子薄膜在 90°C 加熱 6 小時的情況下，僅有部分熱交聯，此部分可透過改變熱交聯參數，提高交聯度。且也透過積分訊號面積計算出高分子的交聯密度，其計算方式如公式(7)所示。

$$\text{Cross-linking density} = 1 - \frac{A_{\text{crosslinking}}}{A_{\text{uncrosslinking}}} \quad (7)$$

其中 $A_{\text{crosslinking}}$ 為交聯後的積分訊號面積， $A_{\text{uncrosslinking}}$ 為未交聯後的積分訊號面積。針對 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2}，我們選擇 3100-3700cm⁻¹ 之區段進行積分；而針對 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 選擇 3130-3410cm⁻¹ 之區段選擇積分。透過計算可得 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 的交聯密度為 0.45；而 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 的交聯密度為 0.04。此外，交聯密度的大小可反映在拉伸測試結果。圖 3-2 顯示高交聯密度的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜的最大應力提升了 0.91 MPa，而低交聯密度的 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜的最大應力僅提升 0.08 MPa。熱交聯密度的提高，伴隨著薄膜的機械性質提升，因此熱交聯密度的結果也可呼應圖 3-2 拉伸測試結果。

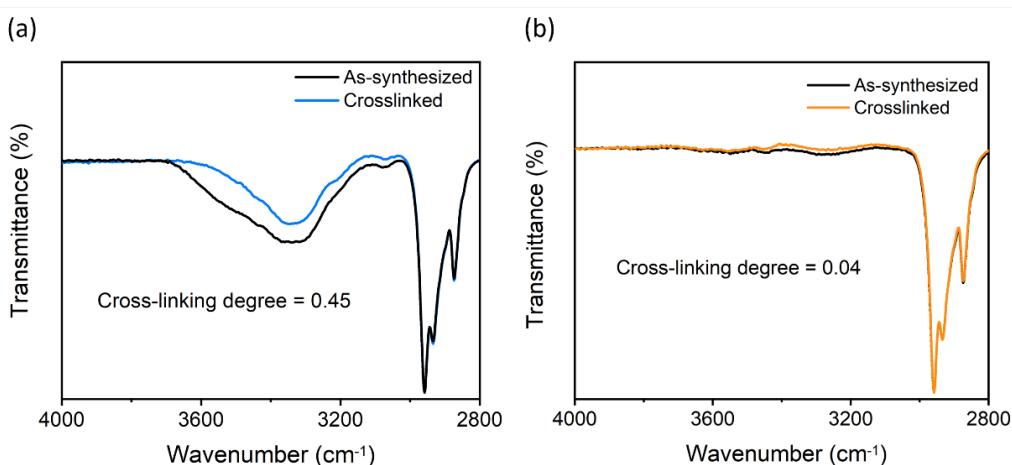


圖 3-3 不同熱交聯程度下(a) PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與(b) PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 之 ATR-FTIR 圖譜。As-synthesize 為未交聯之樣品，而 Crosslinked 為熱交聯之樣品，其中

PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 热交聯 20 小時；PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 热交聯 6 小時[82]。

我們也可透過熱重分析法去了解高分子薄膜交聯後的熱穩定性，此部分的鑑定由台科大邱昱誠教授團隊協助操作。從圖 3-4 可觀察到熱分解溫度(decomposition temperature, T_d)隨熱交聯反應的發生而提升。熱交聯 20 小時後的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 的熱分解溫度從原先的 252.8 °C 上升至 272.9 °C；而熱交聯 6 小時後的 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 的熱分解溫度從原先的 274.6 °C 上升至 280.4 °C。透過熱重分析結果，驗證了高分子材料在 90 °C 加熱後，會發生熱交聯反應，促使高分子鏈段間形成化學共價鍵，提升了材料的熱分解溫度。

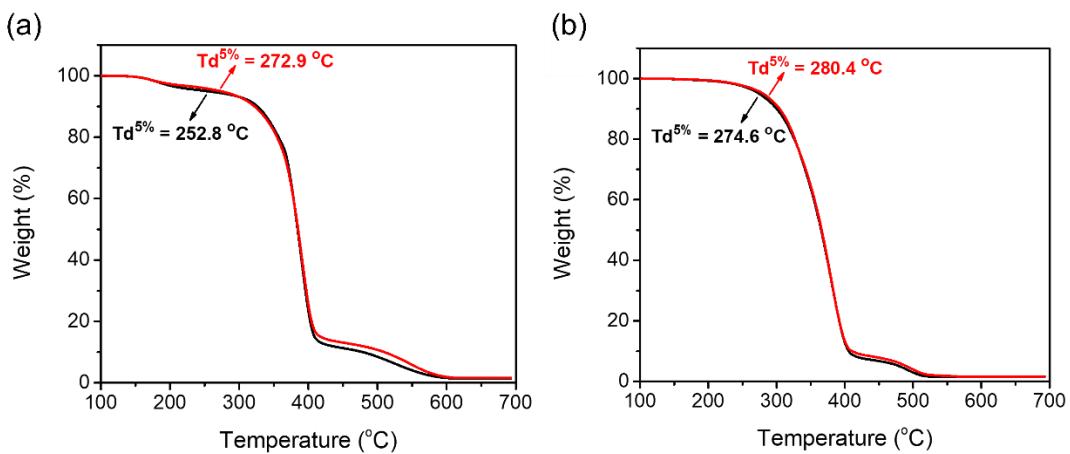


圖 3-4 不同熱交聯程度下(a) PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與(b) PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 之 TGA 結果。As-synthesize 為未交聯之樣品，而 Crosslinked 為熱交聯之樣品，其中 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 热交聯 20 小時；PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 热交聯 6 小時[82]。



3.3 高分子黏彈性檢測

透過 cycling test 重複的拉伸與鬆弛(load-unload)，觀察材料是否能夠回到原先的尺寸，得知材料是否具有黏彈性質。在圖 3-5 中，PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 高分子薄膜經過 9 次重複地拉伸與鬆弛，每一次的應力應變曲線類似，最大應變設定在 100%，而最大應力值均落在 0.155 MPa，這顯示 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 具有黏彈性質。由於高分子鏈段之間的共價鍵增強了材料的結構，而鏈段間的氫鍵具有可逆特性，在拉伸過程中破壞了氫鍵，但在鬆弛過程中將重新形成氫鍵，使 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 具有良好的恢復特性。相比之下，PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 高分子薄膜經過 4 次的拉伸與鬆弛後，第二次的拉伸過程中起初的應力值為 0，在應變達到 20 %時，應力值才開始上升，這表示材料在第一次操作後，高分子結構並未完全恢復成原始狀態，產生了部分塑性形變。第三次和第四次的操作結果也與第二次類似，表明該高分子薄膜屬於非黏彈體材料。另外，第二次、第三次和第四次的拉伸與鬆弛間的休息時間(rest time)分別為 3、5 和 10 分鐘，即使增加休息時間，材料仍無法恢復到原先尺寸。

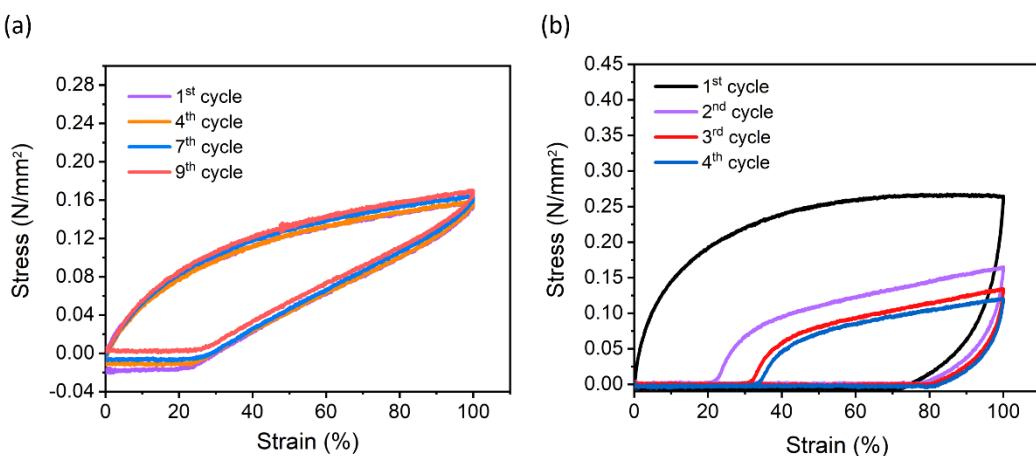


圖 3-5 热交聯 20 小時後(a) PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與热交聯 6 小時後 (b) PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 之 cycling test 結果[82]。



3.4 高分子薄膜傳統自修復結果

本研究使用刮刀塗佈法製備緻密的高分子薄膜，經由 SEM 觀察到 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2}、PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 與 PEBA_X-1657 的薄膜厚度分別為 145、170 及 40 μm ，如圖 3-6 所示。針對薄膜的自修復特性，研究採用傳統的介面重疊方式進行修復，並進行拉伸測試以評估高分子薄膜的機械性質修復情況。首先將高分子薄膜切成兩半，再將破壞面相互重疊 0.25 公分且輕壓確保完全重疊，其後放置 24 小時再進行拉伸測試，檢測高分子薄膜的機械性質是否恢復。此外，採用重疊的方式是因本研究製備的薄膜厚度落在 140~180 μm ，此厚度不易完整地接合介面，因此使用重疊破壞面的方式來進行檢測。

而從圖 3-7 可得知 24 小時修復後的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 高分子薄膜，其破壞面並不會受到拉伸而斷裂，表示破壞處的高分子鏈段間形成氫鍵，而達到修復效果。相較對照組 PEBA_X-1657，其介面處重疊後仍無法修復，仍為兩破碎的薄膜。

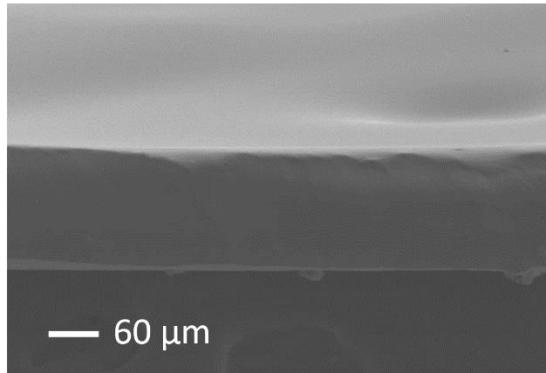
此外，圖 3-8 為比較修復前後薄膜的應力應變曲線。修復後高分子薄膜的應變應力曲線與原先薄膜之曲線相似，且修復前後的高分子薄膜之機械特性也類似。詳細的機械特性整理於表 3-1。除此之外，我們也可透過自修復效率(self-healing efficiency)來驗證薄膜機械特性的修復狀況。自修復效率即為為韌度之比值，透過計算可得 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 高分子各自的自修復效率為 84.22% 與 88.63%。

而此修復機制是因 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 高分子鏈段在室溫下可自由運動，促使鏈段間形成氫鍵，而達修復之效果。從圖 3-9 觀察到熱交聯 20 小時後的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 的玻璃轉移溫度從原先的 -19.04 °C 上升至 2.45 °C；而熱交聯 6 小時後的 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 的玻璃轉移溫度從原先的 19.34 °C 上升至 23.84 °C。熱交聯後的高分子材料的玻璃轉移溫度均低於室溫，故在室溫下高分子

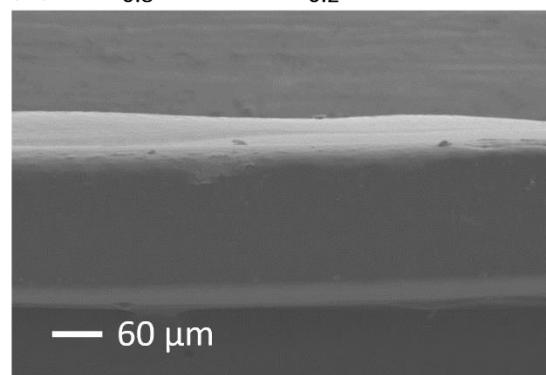


鏈段可自由移動，賦予此材料具有室溫下修復的潛力。此外，玻璃轉移溫度之鑑定由台科大邱昱誠教授團隊協助檢測。

(a) $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PNMA}_{0.2}$



(b) $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PMAA}_{0.2}$



(c) PEBA_X-1657

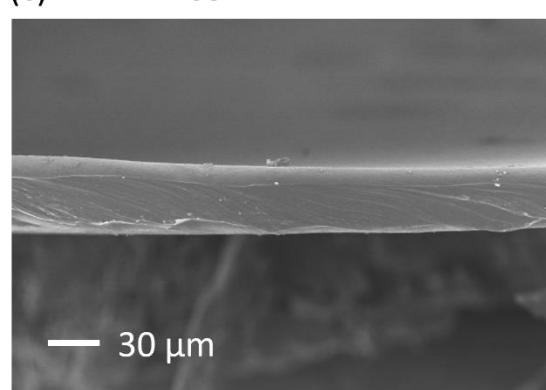


圖 3-6 高分子薄膜截面厚度[82]。

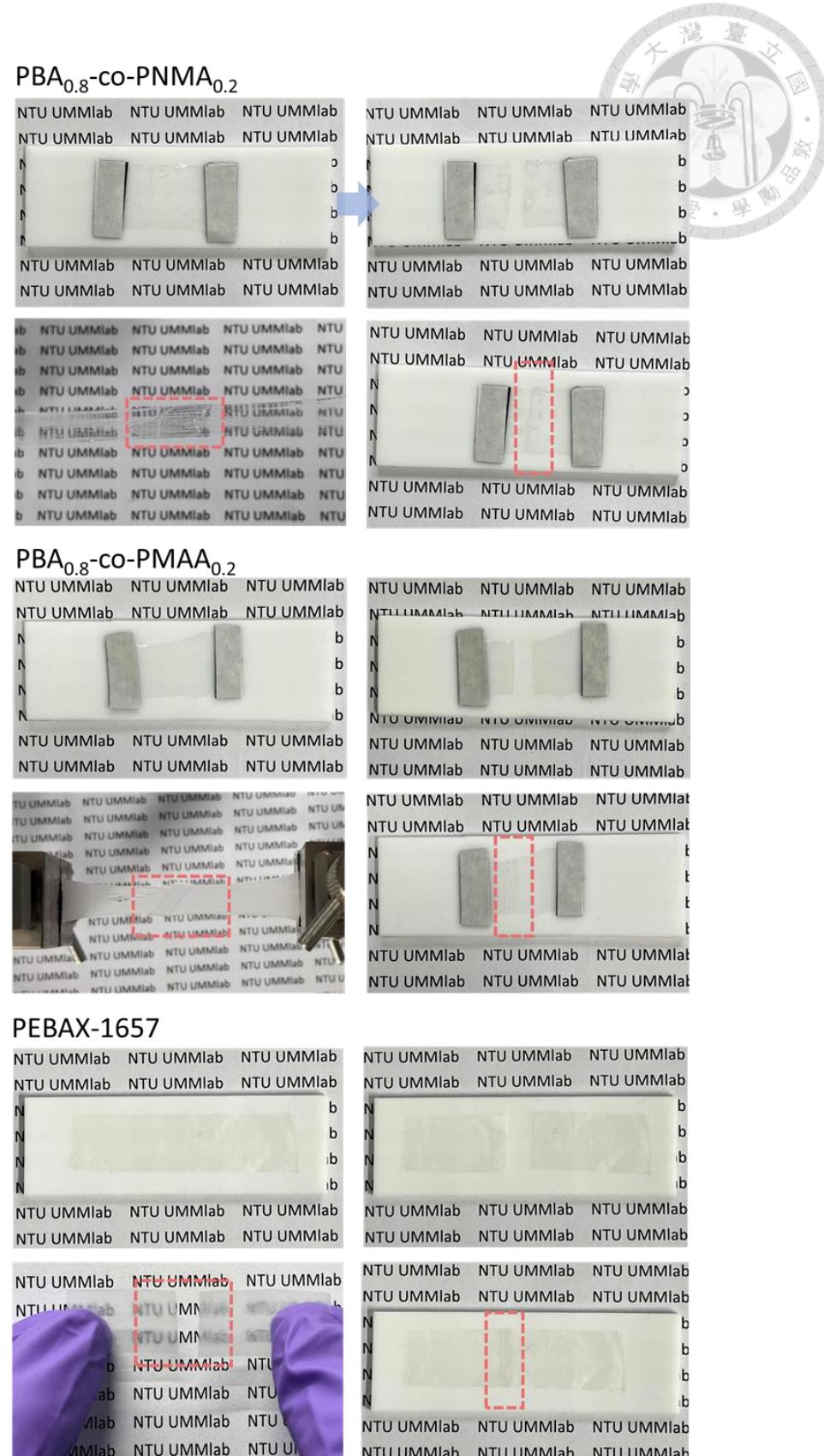


圖 3-7 檢測高分子薄膜機械性質自修復的流程圖[82]。

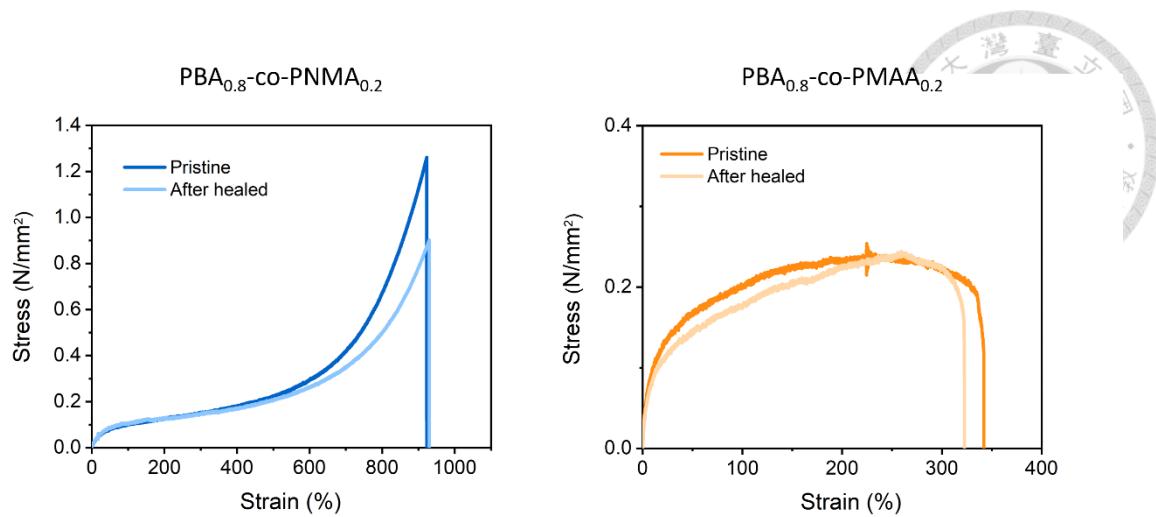


圖 3-8 比較兩高分子薄膜自修復前後的 tensile test [82]。

表 3-1 高分子薄膜自修復前後的機械參數[82]。

sample	PBA _{0.8} -co-PNMA _{0.2}	PBA _{0.8} -co-PMAA _{0.2}
Pristine		
maximum stress (MPa)	1.262	0.254
maximum strain (%)	922.923	224.741
modulus of toughness (MJ m ⁻³)	297.770	69.458
After healed		
maximum stress (MPa)	0.902	0.244
maximum strain (%)	929.781	259.367
modulus of toughness (MJ m ⁻³)	250.785	61.564
self-healing efficiency (%)	84.22	88.63

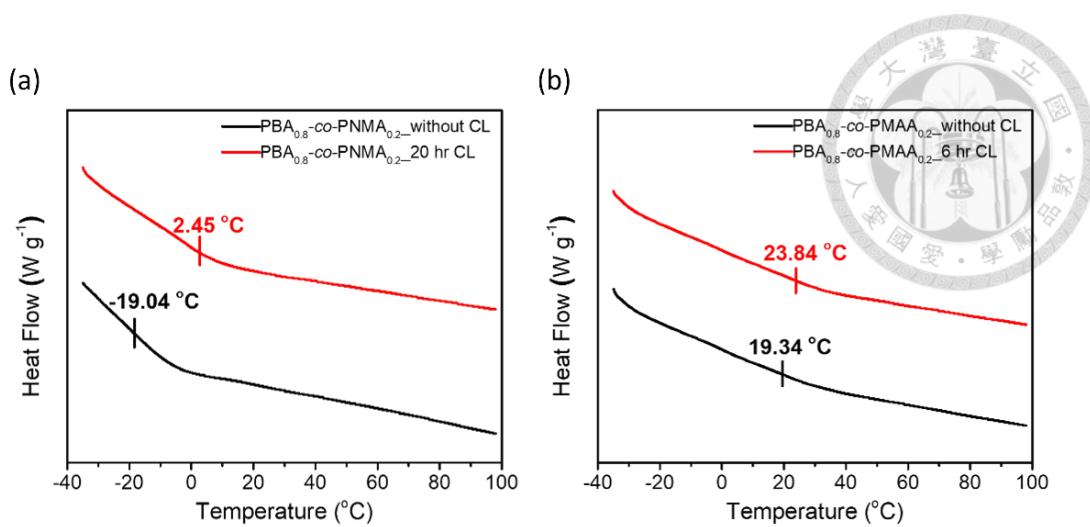


圖 3-9 不同熱交聯程度下(a) $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PNMA}_{0.2}$ 與(b) $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PMAA}_{0.2}$ 之 DSC 結果。As-synthesize 為未交聯之樣品，而 Crosslinked 為熱交聯之樣品，其中 $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PNMA}_{0.2}$ 热交聯 20 小時； $\text{PBA}_{0.8}\text{-co-PMAA}_{0.2}$ 热交聯 6 小時[82]。



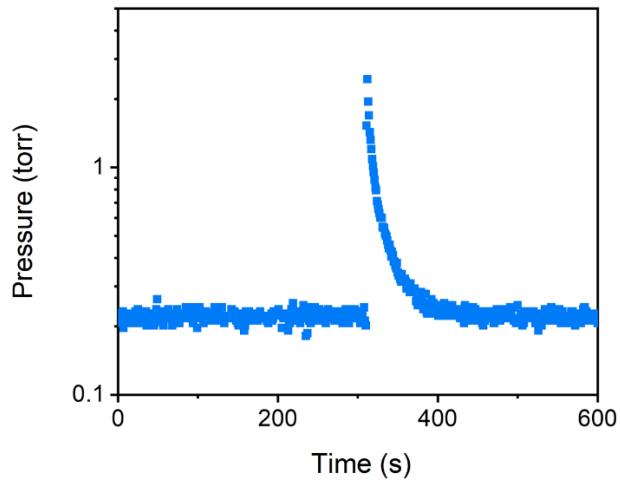
3.5 高分子薄膜真空輔助自修復結果

本研究中採用真空系統輔助高分子薄膜修復，加速薄膜修復過程。首先將薄膜放置在氣體滲透裝置上，其中上游連接大氣，而下游連接幫浦，使下游維持在低壓情況(<0.05 torr)，再拿手術刀割破薄膜，並量測下游壓力變化。下游壓力變化的結果如圖 3-10 所示，我們觀察到三個薄膜的下游壓力均呈上升趨勢，上升的原因為薄膜受到破壞，使大量氣體通過薄膜。在 60 秒內，PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜的壓力值逐漸回降，而 PEBA_X-1657 却持平。這兩種不同的趨勢是因 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 兩薄膜具有彈性(可拉伸性，Stretchable)，且下游連接了幫浦，幫浦的抽力使破壞面受力，從而讓薄膜界面緊密接觸並展現出阻氣能力。此外，由於界面接觸，薄膜上的鏈段可形成氫鍵進行修復。相比之下，PEBA_X-1657 的壓力仍持平，表示薄膜上方仍具有裂痕。

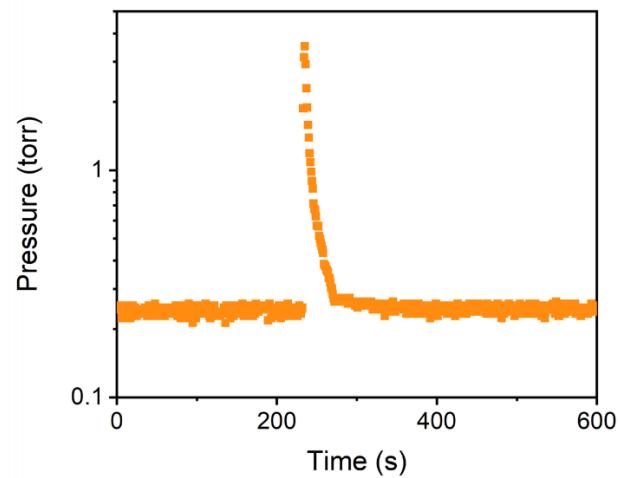
根據圖 3-11 的單一氣體滲透結果可得知 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 的分離效果比 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 更佳。PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 的 CO₂ 通量與 CO₂/N₂ 的選擇率為 253.35 Barrer 與 17.36；而 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 的 CO₂ 通量與 CO₂/N₂ 的選擇率為 165.18 Barrer 與 4.09。根據過去的文獻提及[62]，高分子結構中若富含 CO₂-philic 的基團，如-OH，-NH 等基團，可促進 CO₂ 分離。由於 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 鏈段上具有這些 CO₂-philic 基團，其會與 CO₂ 分子有較強的作用力，因此可以促進 CO₂ 通過薄膜，而使得 CO₂/N₂ 的分離效果較佳。而在後方氣體分離修復的實驗中，也只針對 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 進行操作。



PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2}



PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2}



PEBAX-1657

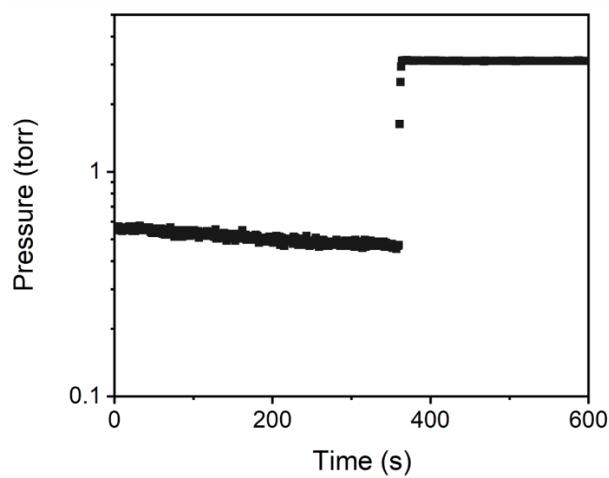


圖 3-10 三種高分子薄膜破壞後下游壓力變化結果示意圖[82]。

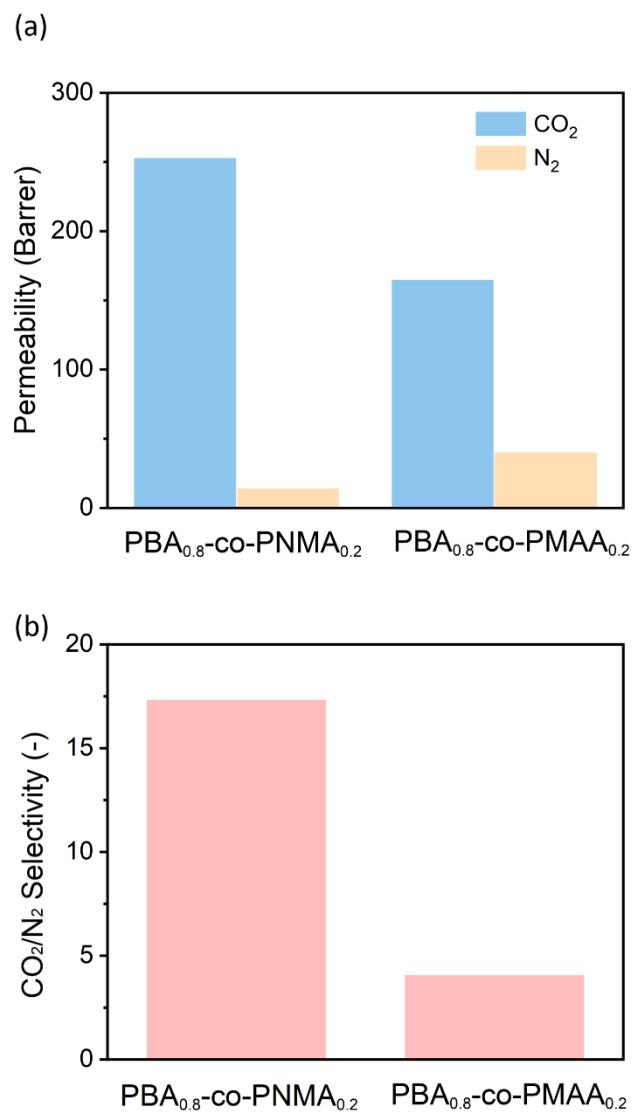


圖 3-11 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 單一氣體分離表現。(a) CO₂ 與 N₂ 通透率、(b) CO₂/N₂ 理想選擇率[82]。

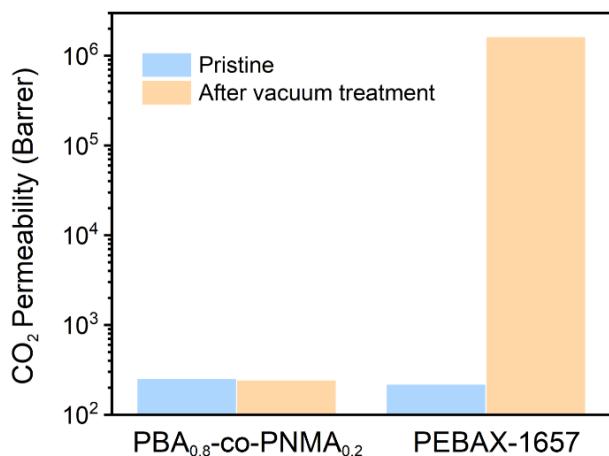


將 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜破壞之後，會讓材料在真空環境下修復 12 小時，再進行單一氣體滲透實驗，檢測薄膜的氣體分離效果是否修復。從圖 3-12 得知破壞 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜後，採取真空修復的方式，可維持薄膜的氣體分離表現。修復後的 CO₂ 通量與 CO₂/N₂ 的選擇率各自為 243.06 Barrer 與 22.92，與原始高分子薄膜的分離表現相似(即 CO₂ 通量與 CO₂/N₂ 的選擇率為 253.35 Barrer 與 17.36)；相比之下，PEBAX-1657 在相同操作下的分離效果顯著下降，CO₂/N₂ 選擇率從 20.09 下降到 0.96。因此，這些結果表明 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 可透過真空修復的方式，保持薄膜的氣體分離性能，並延長材料的使用壽命。

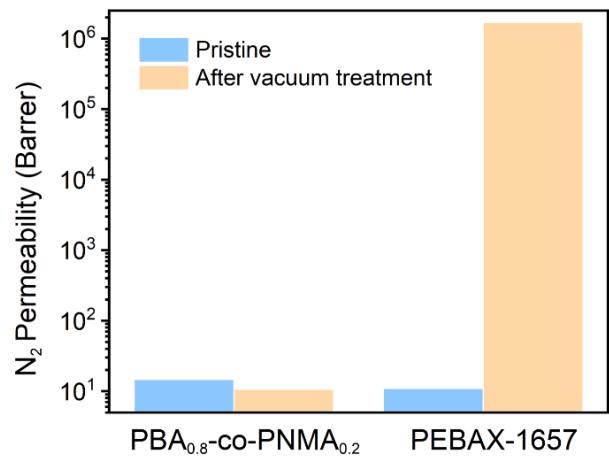
此外，為了評估材料在破壞後的耐用程度，我們也嘗試將材料進行雙重破壞，其中傷口呈交叉形狀，選擇交叉形狀的原因是為了通過重複破壞薄膜來檢測材料是否會因此而損壞。從圖 3-13a 與 3-13c 可觀察到在雙重破壞後，透過真空修復的方式可以使傷口癒合，並且可保持 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜的氣體分離表現，修復後的薄膜 CO₂ 通量與 CO₂/N₂ 的選擇率恢復至 250.84 Barrer 與 14.9。從壓力變化圖(圖 3-13b)也可觀察到壓力先上升而後回降的趨勢，同樣為材料本身彈性與幫浦抽力的作用下，使材料得以修復。綜合以上討論，儘管薄膜經歷了雙重破壞，透過真空系統仍可修復薄膜的傷口，並且保持薄膜的氣體分離表現，展現材料強韌的自修復特性。



(a)



(b)



(c)

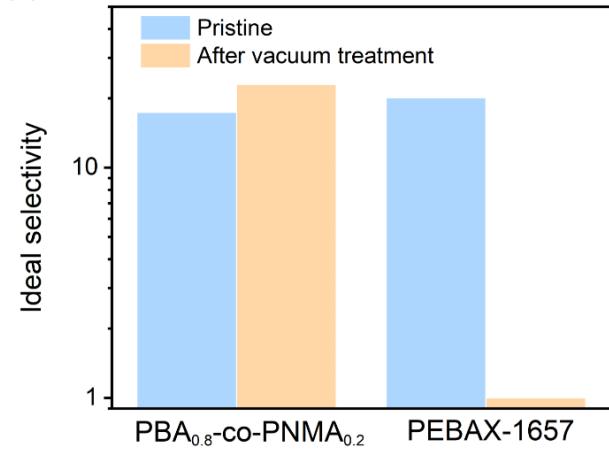


圖 3-12 真空修復後 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PEBAK-1657 單一氣體滲透結果。(a) CO₂ 通透率、(b) N₂ 通透率與(c) CO₂/ N₂ 理想選擇率[82]。

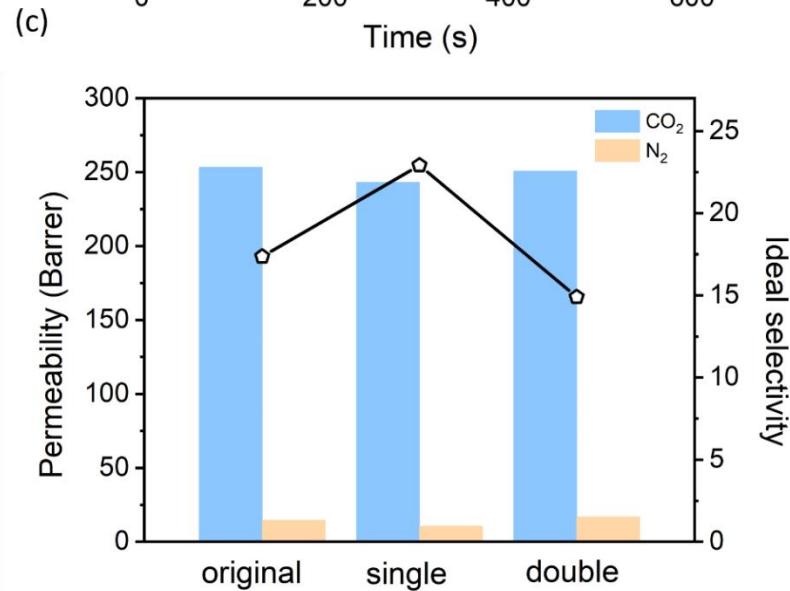
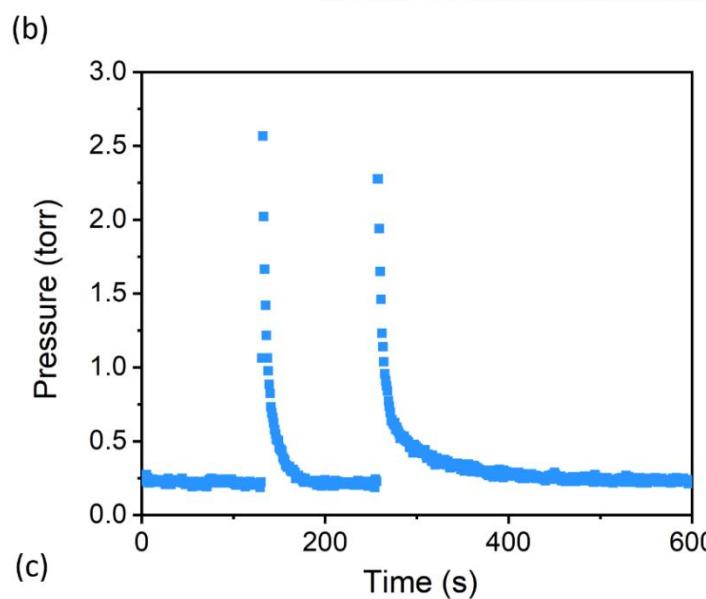
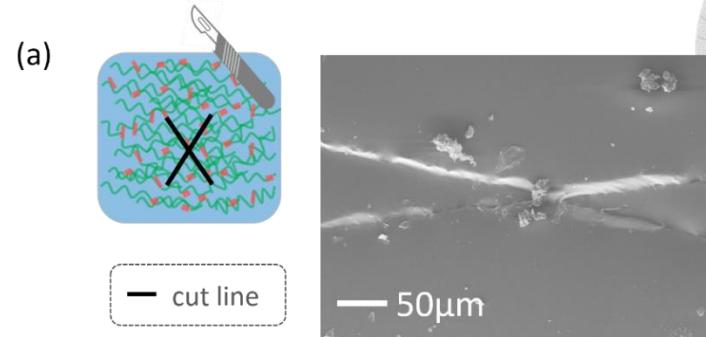


圖 3-13 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 雙重破壞後的(a)SEM 正面圖、(b)壓力隨時間變化圖與(c)單一氣體滲透結果[82]。



最後，我們使用定壓法驗證了真空系統對於修復薄膜的氣體分離性能的重要性。在定壓法中，我們先割破 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜，再將系統通入 2 大氣壓的氣體，使薄膜保持在 2 大氣壓的環境中，等待 12 小時後，再透過 bubble meter 量測薄膜的單一氣體滲透性能。從圖 3-14 觀察到在未使用真空系統下，PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜的 CO₂ 與 N₂ 的通透率大幅上升到數量級為 10⁶，同時 CO₂/N₂ 的選擇率從 17.36 下降至 1.12。這結果表明真空系統對於修復 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜的氣體分離表現相當重要。

此外，也可從 SEM 圖可觀察到真空系統修復的重要性。圖 3-15 右側的 SEM 圖為薄膜經過真空修復 12 小時後的結果，可清楚觀察到 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜的傷口明顯修復，然而 PEBA_X-1657 仍然存在傷口；圖 3-15 左側的 SEM 圖為未使用真空系統修復的結果，從圖中可看到三種薄膜在 12 小時後仍存在傷口。這些結果驗證了 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 在真空系統的輔助下可實現修復的效果，同時也再次強調真空系統對於薄膜修復的重要性。

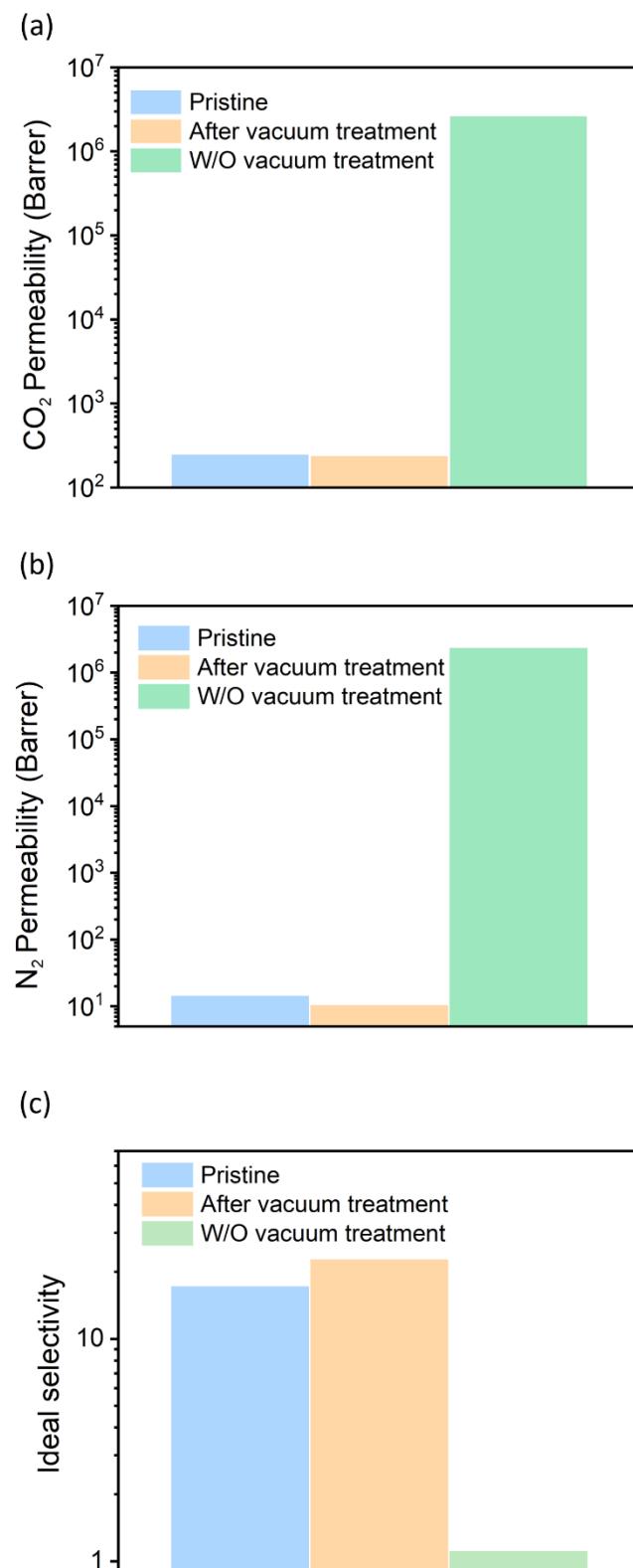
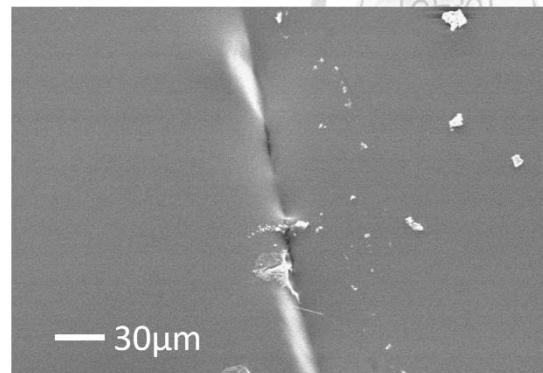
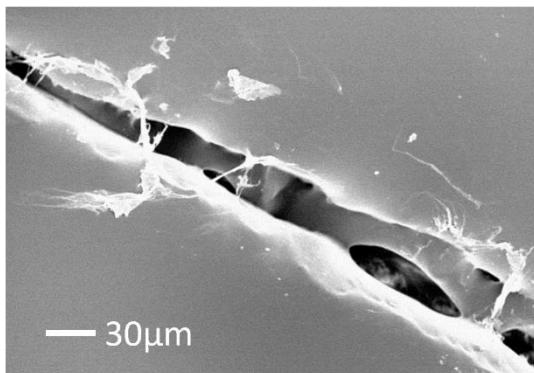


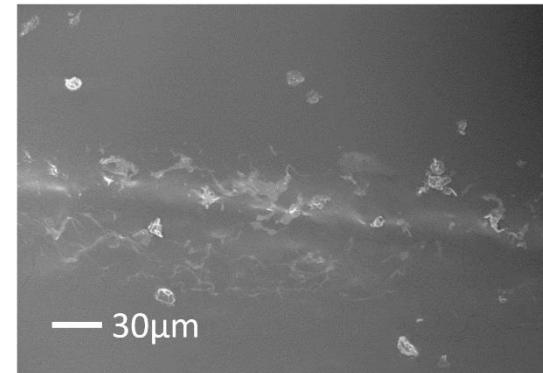
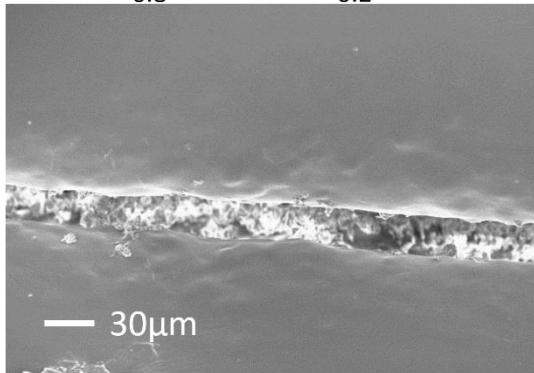
圖 3-14 使用真空系統修復與未使用真空系統修復之 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 單一氣體
滲透結果。(a) CO₂ 通透率、(b) N₂ 通透率與(c) CO₂/ N₂ 理想選擇率[82]。



(a) PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2}



(b) PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2}



(c) PEBA-X-1657

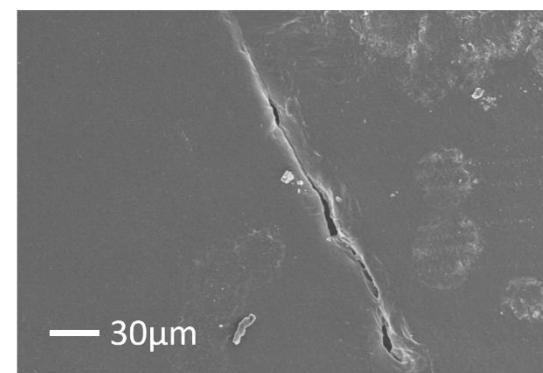
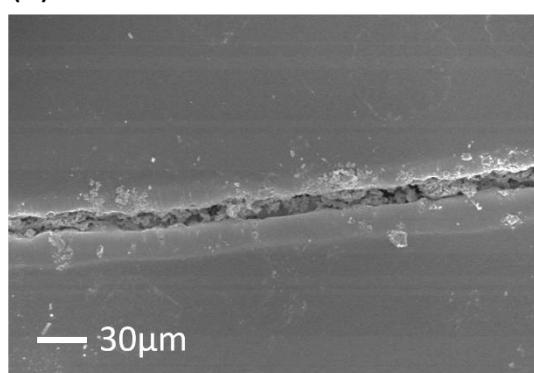


圖 3-15 三種高分子薄膜破壞後，未使用真空系統修復(左)與使用真空系統修復(右)的 SEM 圖[82]。



3.6 CAU-10-H 粉體結構鑑定與分析

本研究成功透過迴流系統合成出白色的 CAU-10-H 粉體。從圖 3-16 的 SEM 結果可看出 CAU-10-H 粉體的粒徑大小介於 1-3 微米之間，且形狀呈不規則狀。與參考文獻對照後發現[22]，本研究合成的粉體粒徑和形狀與參考文獻中的合成物類似。

為了驗證材料的正確性，我們進行了 XRD 鑑定以確定 MOF 材料的結晶性。從圖 3-17a 的 XRD 圖譜可以得知，本研究合成的粉體結晶訊號與來自 CCDC 模擬的結晶訊號相似，這表明此粉體確實為 CAU-10-H。值得一提的是，圖譜中的特徵峰與模擬出的特徵峰存在一定的偏移情況，可能是因為本研究在製備 CAU-10-H 粉體時的實驗環境與前人的實驗環境不同所導致的。然而，儘管存在偏移情況，特徵峰的相對強度是相符的，因此可以確定此粉體是 CAU-10-H。

根據過往的文獻，CAU-10-H 具有吸水的特性[76, 84]。我們可以透過 FT-IR 光譜觀察到這種現象。在圖 3-17b 中，我們將 CAU-10-H 粉體在 105°C 下進行烘乾，發現在未烘乾與烘乾 10 分鐘的情況下，FT-IR 光譜仍然存在水的訊號。然而，將 CAU-10-H 粉體烘乾 30 分鐘後，水的訊號消失，顯示在 105°C 烘乾 30 分鐘可除去 CAU-10-H 內的水氣。此外，這個烘乾過程相當重要。若水分子滯留於 CAU-10-H 的孔洞中，在氣體滲透實驗中可能會導致氣體的通透量下降。

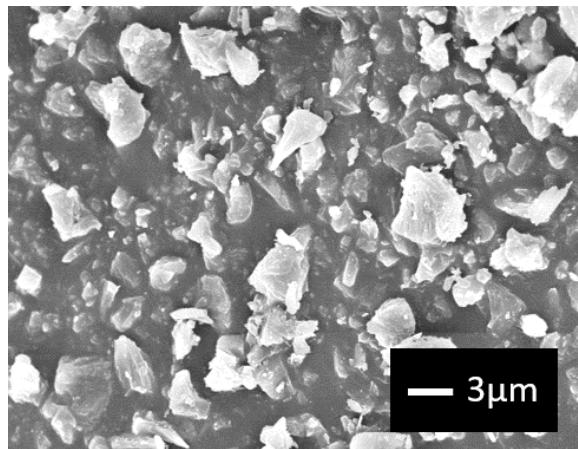


圖 3-16 CAU-10-H 粉體 SEM 示意圖。

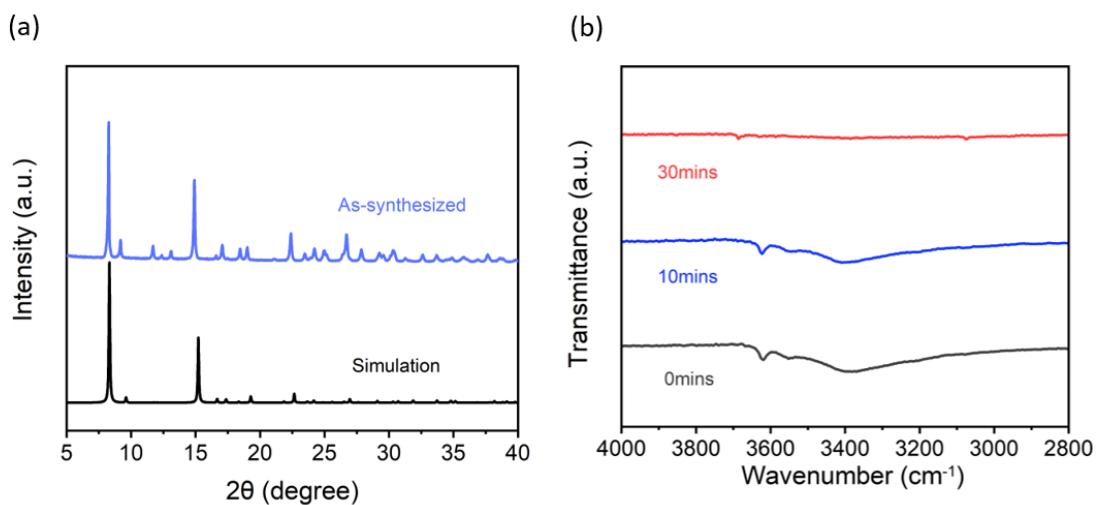


圖 3-17 (a)CAU-10-H 粉體的 XRD 圖譜與(b)透過 FT-IR 光譜探討 CAU-10-H 粉體吸附環境水氣的狀況。



3.7 CAU-10-H 混合基質薄膜結構鑑定與分析

本研究將具有自修復能力的高分子 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 CAU-10-H 作為填充物進行混摻，我們的目標是利用 CAU-10-H 優異的分離特性與高分子基質的自修復能力，提高薄膜的分離性能，同時賦予薄膜自修復的特性，以維持其分離效能。我們設定粉體填充量為 8 wt% 與 16 wt%，以比較填充量對薄膜的分離性能和自修復特性的影響。

從圖 3-18 的 SEM 截面示意圖中，我們觀察到兩薄膜中的粉體出現些微團聚，這種團聚問題會導致粉體與高分子之間的不匹配，進而產生空洞(void)。由於氣體分子在空洞內質傳阻力較小，分子傾向於沿著空洞的路線移動，因此可能會導致氣體分離效能降低。

從圖 3-19a 的 XRD 圖譜中可以觀察到 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜存在一個寬廣的特徵峰，這表示該高分子薄膜具有非晶型結構。而在混摻 CAU-10-H 後，混合基質薄膜仍然出現 CAU-10-H 的結晶訊號，表示在高分子基質中，CAU-10-H 具有穩定結構，仍然保持其原有的排列結構。此外，我們也觀察到隨著粉體填充量的增加，CAU-10-H 主要的結晶訊號更加明顯。

而從圖 3-19b 的 FT-IR 光譜中，我們發現混合基質薄膜仍然具有高分子鏈段上的官能基訊號，即 NMA 鏈段上的-OH 基團與-NH 基團。然而，在混摻 CAU-10-H 後，這個訊號出現了藍移現象(純高分子薄膜、填充量為 8 wt% 和 16 wt% 的薄膜的訊號分別為 3328 cm⁻¹、3357 cm⁻¹ 與 3369 cm⁻¹)。這可能是因為 CAU-10-H 未完全烘乾，導致 CAU-10-H 中仍存在水分子，而水分子導致光譜出現藍移現象。

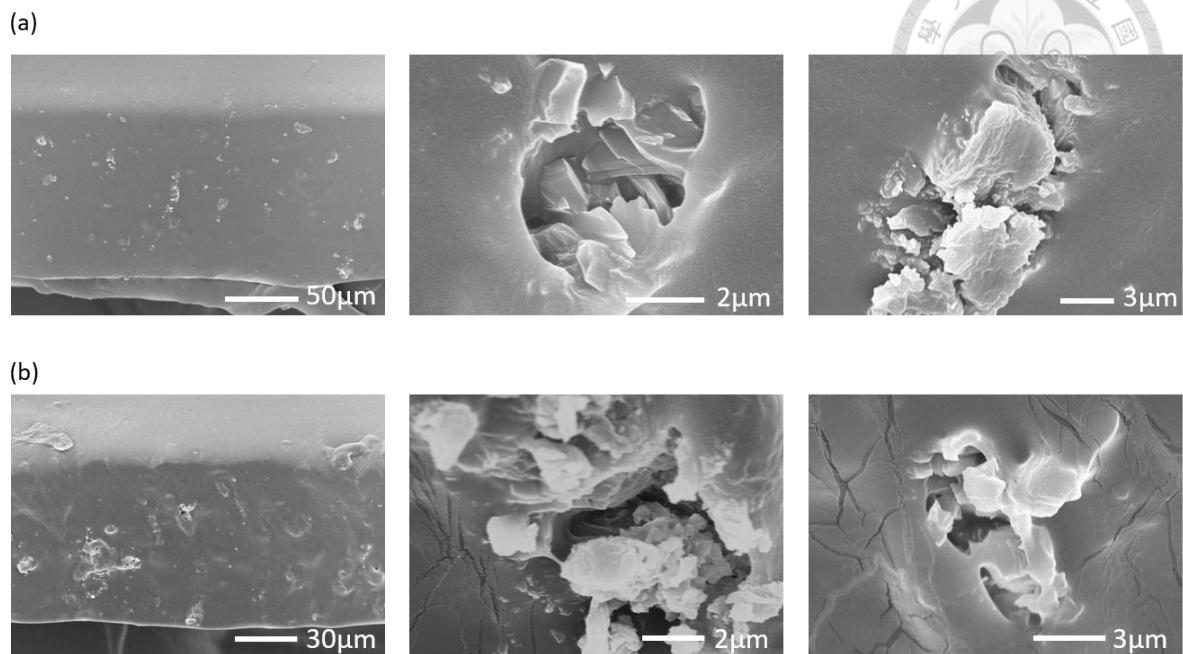


圖 3-18 粉體填充量為(a)8 wt%與(b)16 wt%的 MMMs 的 SEM 截面示意圖。

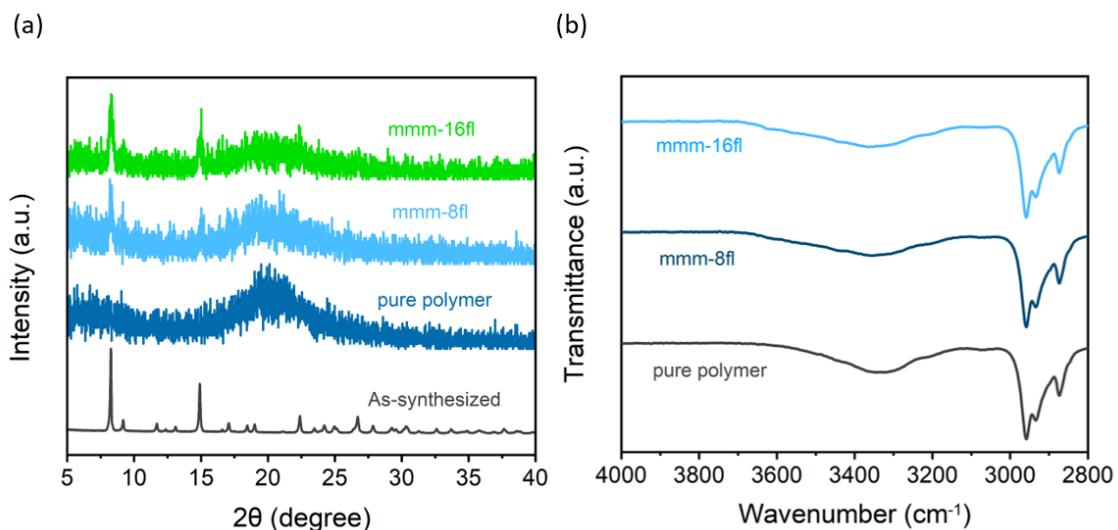


圖 3-19 金屬有機骨架混合基質薄膜的(a)XRD 圖譜與(b)FT-IR 光譜。



3.8 CAU-10-H 混合基質薄膜之氣體分離效能

本研究製備了兩種不同填充量的金屬有機骨架混合基質薄膜，其填充量分別為 8 wt% 與 16 wt%。從圖 3-20 可以觀察到，這兩種混合基質薄膜的通透率都高於純高分子薄膜(純高分子薄膜、8 wt% 和 16 wt% 的混合基質薄膜通透率分別為 253.36、467.39 與 523.97 barrer)。然而，這兩種混合基質薄膜的 CO_2/N_2 理想選擇率卻低於純高分子薄膜(純高分子薄膜、8 wt% 與 16 wt% 的混合基質薄膜的 CO_2/N_2 理想選擇率分別為 17.4、8.5 與 6.9)。根據這些結果，可以得知混摻金屬有機骨架並沒有提升薄膜的分離性能，反而導致純高分子薄膜的氣體分離性能下降。這種分離性能的下降可以從圖 3-18 得到解釋。從圖 3-18 中可以觀察到金屬有機骨架與高分子基質的界面匹配度較差，導致混合基質薄膜出現空洞。這些空洞形成了一條低阻力的通道，使氣體分子偏向於往這個通道移動，從而降低了薄膜的分離性能。此外，我們還觀察到隨著填充量的增加，分離性能的下降更加明顯，這表明填充量的增加導致薄膜內形成了更多的空洞，使混合基質薄膜的分離性能更差。

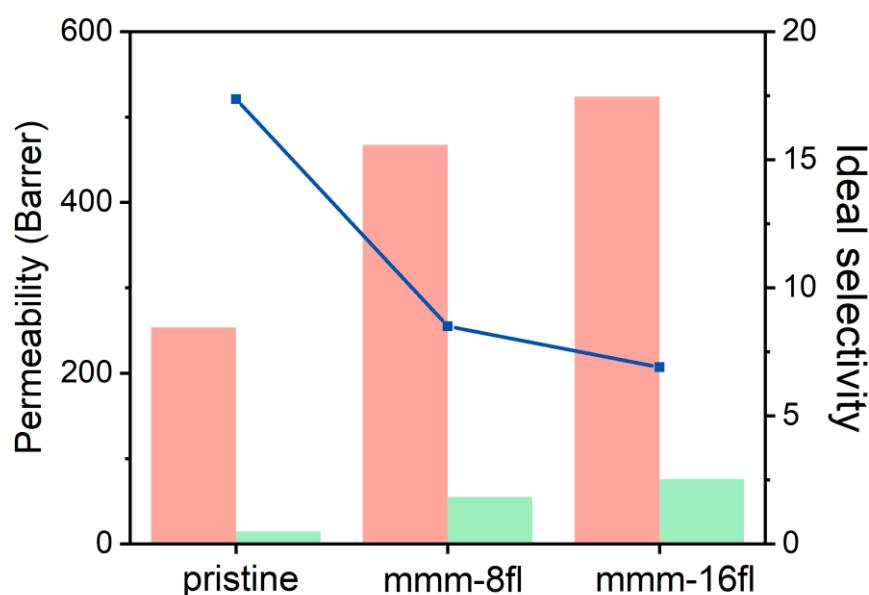


圖 3-20 比較不同填充量的金屬有機骨架混合基質薄膜的 CO_2/N_2 分離結果。



3.9 CAU-10-H 混合基質薄膜之機械性質檢測

根據文獻搜索，我們了解到在高分子內部添加孔洞材料可以提升材料的機械強度[61][83]。從圖 3-21 與表 3-2 的結果可以看出，與純高分子薄膜相比，兩種混合基質薄膜的最大應變均下降，而 8 wt%與 16 wt%的混合基質薄膜的最大應力僅略微提升。此外，相較於純高分子薄膜的韌度，8 wt%的混合基質薄膜的韌度有所提升，然而 16 wt%的混合基質薄膜的韌度下降。這可能是因為粉體與高分子之間的界面不匹配，形成了空洞，並且隨著粉體填充量的增加，空洞問題變得更加嚴重。當薄膜內存在大量空洞，在拉伸過程中將會發生應力集中的問題，使材料更容易斷裂。

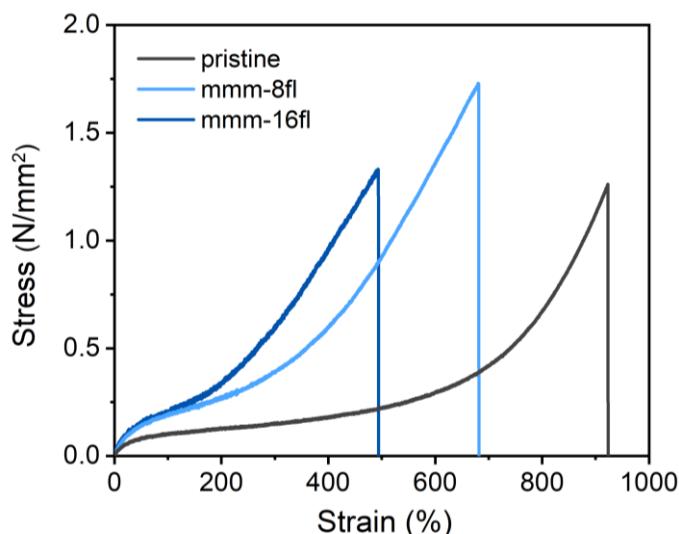


圖 3-21 金屬有機骨架混合基質薄膜的拉伸測試結果。

表 3-2 金屬有機骨架混合基質薄膜詳細的機械性質。

	最大應力(MPa)	最大應變(%)	韌度(MJ m ⁻³)
pristine	1.262	922.923	297.770
mmm-8fl	1.729	681.757	348.025
mmm-16fl	1.331	493.895	235.534



3.10 CAU-10-H 混合基質薄膜之真空輔助自修復結果

我們同樣使用真空輔助的方式來評估薄膜材料在分離性能方面的自修復效果。從圖 3-22 可以觀察到，在破壞兩種混合基質薄膜之後，壓力會先上升，但在數秒後迅速下降，顯示出良好的阻氣能力。由於兩混合基質薄膜具有可拉伸性(見圖 3-21)，可透過真空幫浦的抽力輔助，使薄膜的破壞面接合，從而使材料展現出阻氣的能力。

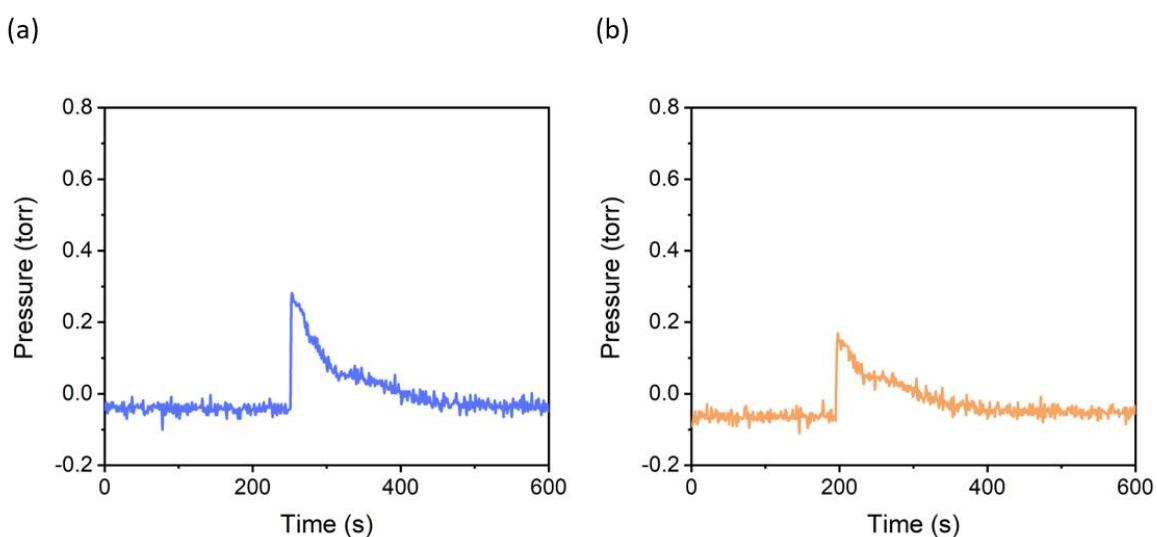


圖 3-22 破壞(a)8 wt%與(b)16 wt%的金屬有機骨架混合基質薄膜後，下游壓力變化的結果示意圖。



此外，我們製備了另一種分散性極差的金屬有機骨架混合基質薄膜作為對照組，用以探討填充物分散性對自修復性能的影響。這種混合基質薄膜的製備方法與前方所描述的方式相似，僅差別在攪拌震盪的過程。對於這種混合基質薄膜，我們僅用試管震盪器簡單地混合溶液，並無長時間的攪拌或震盪。從圖 3-23 中可以觀察到，這種混合基質薄膜的分散性非常差，出現了粉體堆積的情況，且在堆積處形成了空洞，顯示出填充物與高分子之間的匹配度不佳。然而，儘管薄膜內存在粉體堆積和空洞的問題，在真空幫浦的輔助下，薄膜在破壞後仍然展現出阻氣能力(圖 3-24)。這樣的結果表明分散性的好壞並不影響氣體分離效能的自修復結果。

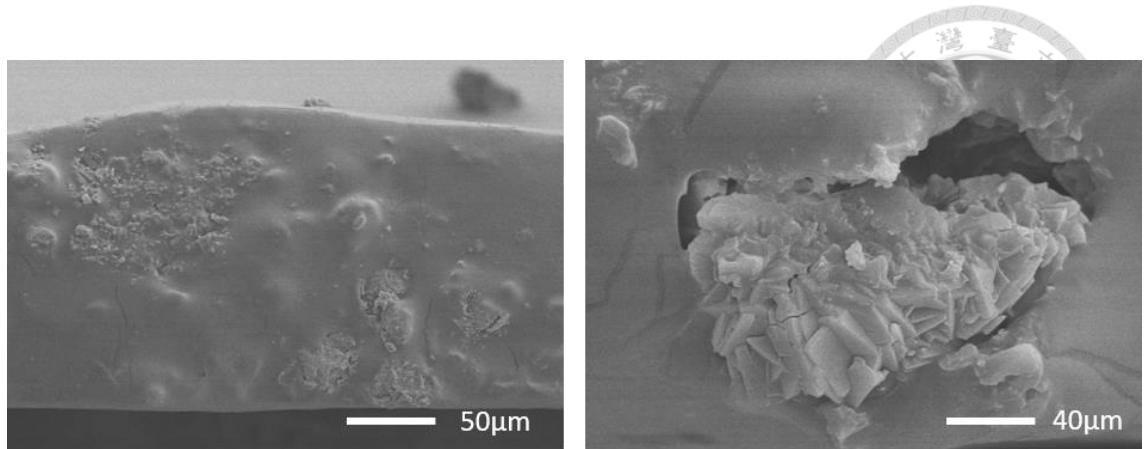


圖 3-23 對照組的金屬有機骨架混合基質薄膜的 SEM 截面示意圖。

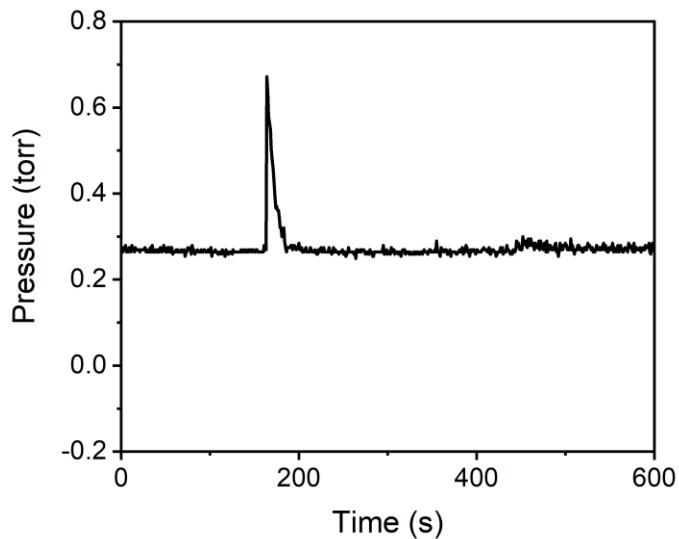


圖 3-24 破壞對照組的金屬有機骨架混合基質薄膜後，下游壓力變化的結果示意圖。

第 4 章 結論與未來展望



本研究製備了兩種緻密的自修復高分子薄膜 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2}，並以商業用的 PEBA_X-1657 作為對照組，我們比較三種高分子薄膜在機械性質與薄膜分離表現修復的結果。在材料鑑定方面，透過 NMR 圖譜確定了 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 正確的嵌段比；且從 FT-IR、tensile test 與 TGA 證實高分子的熱交聯反應發生，最後，透過 DSC 得知兩高分子熱交聯後的玻璃轉移溫度均低於室溫，因此在室溫下，兩高分子鏈段可自由運動，並促使鏈段間形成氫鍵，具有在室溫下修復的潛力。此外，我們也進行 cycling test，重複對高分子薄膜進行拉升與鬆弛，結果顯示 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 具有黏彈性，而 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 不具黏彈性。

在修復機械性質的方面，我們採用破壞面重疊的方式，促使高分子鏈段間形成氫鍵，從而修復高分子薄膜的機械性質。我們進行 tensile test 評估修復後的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜的性能。結果顯示破壞面不會因拉伸而斷裂，然而商業用的 PEBA_X-1657 在相同操作下仍為兩破碎的薄膜。此外，透過積分應力應變曲線下的面積，我們可計算出薄膜的自修復效率。PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜的自修復效率各自為 84.22% 與 88.63%。綜合上述結果，我們成功地利用破壞面重疊的方式修復了 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜的機械性質。

針對氣體分離表現的修復，我們使用真空系統進行修復，並成功恢復了薄膜的分離效能。在真空幫浦的幫助下，從壓力隨時間變化圖中觀察到破壞後的 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 PBA_{0.8}-co-PMAA_{0.2} 薄膜數秒內會展現出阻氣能力，並進行自我修復。經過 12 小時的真空修復後，PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜的 CO₂/N₂ 選擇率成功恢復至 22.92(破壞前的選擇率為 17.36)。相反地，PEBA_X-1657 在相同操作下，修復後的 CO₂/N₂ 選擇率大幅下降至 0.96(破壞前的選擇率為 20.09)。總結上述結果，真



空系統成功地修復 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜，並恢復薄膜的分離表現。相關的結果整理於圖 4-1。此外，我們使用定壓法與 SEM 圖證明真空系統對於薄膜修復的重要性。最後，我們進行了雙重破壞實驗評估薄膜的耐用程度，結果表明 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 薄膜在雙重破壞後仍能恢復其分離效能，展示了其強韌的自我修復特性。

本研究也彙整了在氣體分離領域中相關的自修復高分子膜的研究結果[62, 85]，如圖 4-1 所示。然而，圖 4-1 顯示出所有薄膜的氣體分離表現均在 upper bound 以下。因此，在本研究中，我們也嘗試將 PBA_{0.8}-co-PNMA_{0.2} 與 CAU-10-H 混摻，形成混合基質薄膜。根據實驗結果，隨著 CAU-10-H 填充量的增加，混合基質薄膜的通透率上升，而 CO₂/N₂ 的選擇率下降。這可能是因為高分子與粉體之間的界面不匹配，導致薄膜內形成空洞，進而降低了薄膜材料的分離性能。在機械性質方面，8 wt%的混合基質薄膜的韌度上升，而 16 wt%的混合基質薄膜的韌度下降。這也可能是因为存在大量的空洞，導致在拉伸過程中產生應力集中，使得薄膜材料更容易斷裂。而在分離表現自修復的結果顯示出，在破壞 8 wt%與 16 wt%的混合基質薄膜之後，均能觀察到良好的阻氣能力，並且透過製備分散性極差的混合基質薄膜，觀察到分散性的好壞並不影響薄膜分離性能的自修復效果。

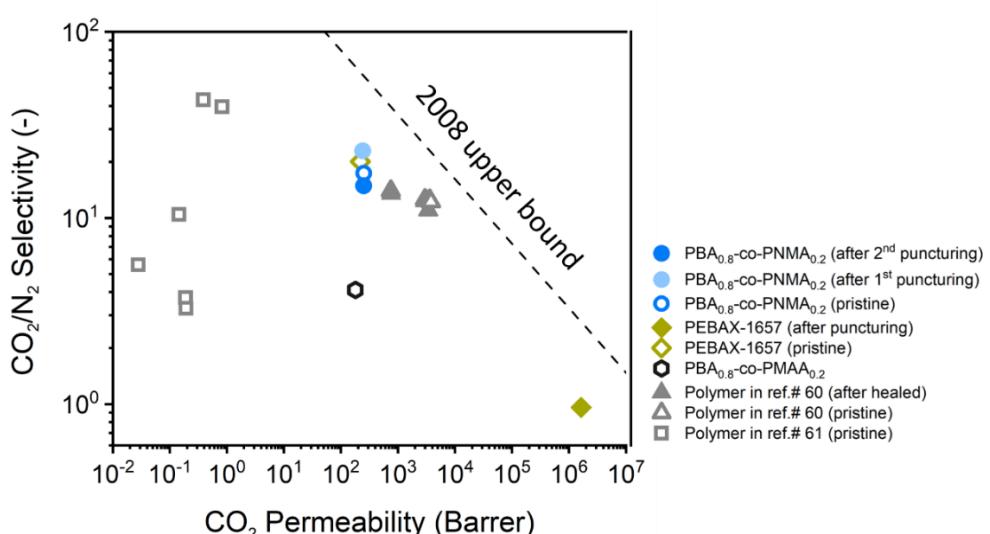


圖 4-1 比較本研究與文獻中自修復高分子的 CO₂/N₂ 的分離表現。

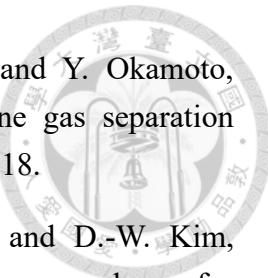


綜合上述結果，我認為在未來的研究中可以往表面改質的方向進行研究，以解決粉體與高分子之間不匹配的問題。透過引入適當的官能基團，可以增強粉體與高分子之間的相互作用力，從而讓 MOF 材料發揮其優異的分離性能，提升混合基質薄膜的整體分離表現。

參考文獻



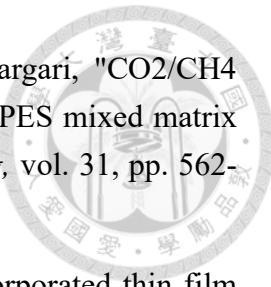
- [1] M. R. A. Hamid *et al.*, "Polycrystalline metal-organic framework (MOF) membranes for molecular separations: Engineering prospects and challenges," *Journal of Membrane Science*, vol. 640, p. 119802, 2021.
- [2] R. W. Baker and B. T. Low, "Gas separation membrane materials: a perspective," *Macromolecules*, vol. 47, no. 20, pp. 6999-7013, 2014.
- [3] R. S. Murali, T. Sankarshana, and S. Sridhar, "Air separation by polymer-based membrane technology," *Separation & Purification Reviews*, vol. 42, no. 2, pp. 130-186, 2013.
- [4] D. R. Vinson, "Air separation control technology," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 30, no. 10-12, pp. 1436-1446, 2006.
- [5] J. Adewole, A. Ahmad, S. Ismail, and C. Leo, "Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 17, pp. 46-65, 2013.
- [6] H. Julian and I. Wenten, "Polysulfone membranes for CO₂/CH₄ separation: State of the art," *IOSR J. Eng*, vol. 2, no. 3, pp. 484-95, 2012.
- [7] S. Kumbharkar, Y. Liu, and K. Li, "High performance polybenzimidazole based asymmetric hollow fibre membranes for H₂/CO₂ separation," *Journal of membrane science*, vol. 375, no. 1-2, pp. 231-240, 2011.
- [8] M. Zhang *et al.*, "Electropolymerization of molecular-sieving polythiophene membranes for H₂ separation," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 26, pp. 8768-8772, 2019.
- [9] S. Bandehali *et al.*, "Polymers of intrinsic microporosity and thermally rearranged polymer membranes for highly efficient gas separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 278, p. 119513, 2021.
- [10] N. Du, G. P. Robertson, J. Song, I. Pinna, S. Thomas, and M. D. Guiver, "Polymers of intrinsic microporosity containing trifluoromethyl and phenylsulfone groups as materials for membrane gas separation," *Macromolecules*, vol. 41, no. 24, pp. 9656-9662, 2008.
- [11] C. H. Jung, J. E. Lee, S. H. Han, H. B. Park, and Y. M. Lee, "Highly permeable and selective poly (benzoxazole-co-imide) membranes for gas separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 350, no. 1-2, pp. 301-309, 2010.



- [12] M. Yavari, M. Fang, H. Nguyen, T. C. Merkel, H. Lin, and Y. Okamoto, "Dioxolane-based perfluoropolymers with superior membrane gas separation properties," *Macromolecules*, vol. 51, no. 7, pp. 2489-2497, 2018.
- [13] S.-K. Ryi, J.-S. Park, S.-H. Kim, S.-H. Cho, J.-S. Park, and D.-W. Kim, "Development of a new porous metal support of metallic dense membrane for hydrogen separation," *Journal of membrane science*, vol. 279, no. 1-2, pp. 439-445, 2006.
- [14] D. P. Tanaka, J. Medrano, J. V. Sole, and F. Gallucci, "Metallic membranes for hydrogen separation," in *Current trends and future developments on (bio-)membranes*: Elsevier, 2020, pp. 1-29.
- [15] S. P. Badwal and F. T. Ciacchi, "Ceramic membrane technologies for oxygen separation," *Advanced materials*, vol. 13, no. 12-13, pp. 993-996, 2001.
- [16] T. K. Grekou, D. E. Koutsonikolas, G. Karagiannakis, and E. S. Kikkinides, "Tailor-Made Modification of Commercial Ceramic Membranes for Environmental and Energy-Oriented Gas Separation Applications," *Membranes*, vol. 12, no. 3, p. 307, 2022.
- [17] S. Kamarudin, W. Daud, A. Mohammad, A. M. Som, and M. Takriff, "Design of a tubular ceramic membrane for gas separation in a PEMFC system," *Fuel Cells*, vol. 3, no. 4, pp. 189-198, 2003.
- [18] E. R. Geus, M. J. Den Exter, and H. van Bekkum, "Synthesis and characterization of zeolite (MFI) membranes on porous ceramic supports," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 88, no. 20, pp. 3101-3109, 1992.
- [19] M. Matsukata, N. Nishiyama, and K. Ueyama, "Preparation of a thin zeolitic membrane," in *Studies in surface science and catalysis*, vol. 84: Elsevier, 1994, pp. 1183-1190.
- [20] T. C. T. Pham, H. S. Kim, and K. B. Yoon, "Growth of uniformly oriented silica MFI and BEA zeolite films on substrates," *Science*, vol. 334, no. 6062, pp. 1533-1538, 2011.
- [21] C.-K. Chang *et al.*, "Conformational-change-induced selectivity enhancement of CAU-10-PDC membrane for H₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation," *Journal of Membrane Science Letters*, vol. 1, no. 1, p. 100005, 2021.
- [22] D. S. Chiou *et al.*, "Highly CO₂ selective metal–organic framework membranes with favorable coulombic effect," *Advanced Functional Materials*, vol. 31, no. 4,

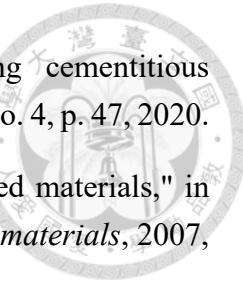


- p. 2006924, 2021.
- [23] H. Fan *et al.*, "Covalent organic framework–covalent organic framework bilayer membranes for highly selective gas separation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 32, pp. 10094-10098, 2018.
- [24] H. Fan, M. Peng, I. Strauss, A. Mundstock, H. Meng, and J. r. Caro, "High-flux vertically aligned 2D covalent organic framework membrane with enhanced hydrogen separation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 15, pp. 6872-6877, 2020.
- [25] Y. Ying, S. B. Peh, H. Yang, Z. Yang, and D. Zhao, "Ultrathin covalent organic framework membranes via a multi-interfacial engineering strategy for gas separation," *Advanced Materials*, vol. 34, no. 25, p. 2104946, 2022.
- [26] L. Ding *et al.*, "MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation," *Nature communications*, vol. 9, no. 1, p. 155, 2018.
- [27] Y. Fan *et al.*, "An unprecedented high-temperature-tolerance 2D laminar MXene membrane for ultrafast hydrogen sieving," *Journal of membrane science*, vol. 569, pp. 117-123, 2019.
- [28] M. Farnam, H. bin Mukhtar, and A. bin Mohd Shariff, "A review on glassy and rubbery polymeric membranes for natural gas purification," *ChemBioEng Reviews*, vol. 8, no. 2, pp. 90-109, 2021.
- [29] L. M. Robeson, "The upper bound revisited," *Journal of membrane science*, vol. 320, no. 1-2, pp. 390-400, 2008.
- [30] B. Comesáñ-Gándara *et al.*, "Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity," *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 9, pp. 2733-2740, 2019.
- [31] Z. Farashi, S. Azizi, M. R.-D. Arzhandi, Z. Noroozi, and N. Azizi, "Improving CO₂/CH₄ separation efficiency of Pebax-1657 membrane by adding Al₂O₃ nanoparticles in its matrix," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 72, p. 103019, 2019.
- [32] A. Jomekian, B. Bazoyar, R. M. Behbahani, T. Mohammadi, and A. Kargari, "Ionic liquid-modified Pebax® 1657 membrane filled by ZIF-8 particles for separation of CO₂ from CH₄, N₂ and H₂," *Journal of Membrane Science*, vol. 524, pp. 652-662, 2017.

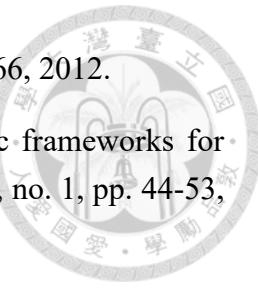


- [33] A. Jomekian, R. M. Behbahani, T. Mohammadi, and A. Kargari, "CO₂/CH₄ separation by high performance co-casted ZIF-8/Pebax 1657/PES mixed matrix membrane," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 31, pp. 562-574, 2016.
- [34] M. Mozafari, R. Abedini, and A. Rahimpour, "Zr-MOFs-incorporated thin film nanocomposite Pebax 1657 membranes dip-coated on polymethylpentyne layer for efficient separation of CO₂/CH₄," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 26, pp. 12380-12392, 2018.
- [35] R. S. Murali, A. Ismail, M. Rahman, and S. Sridhar, "Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations," *Separation and Purification Technology*, vol. 129, pp. 1-8, 2014.
- [36] R. S. Murali, K. P. Kumar, A. Ismail, and S. Sridhar, "Nanosilica and H-Mordenite incorporated Poly (ether-block-amide)-1657 membranes for gaseous separations," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 197, pp. 291-298, 2014.
- [37] O. Selyanchyn, R. Selyanchyn, and S. Fujikawa, "Critical role of the molecular interface in double-layered Pebax-1657/PDMS nanomembranes for highly efficient CO₂/N₂ gas separation," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 29, pp. 33196-33209, 2020.
- [38] B. Yu, H. Cong, Z. Li, J. Tang, and X. S. Zhao, "Pebax-1657 nanocomposite membranes incorporated with nanoparticles/colloids/carbon nanotubes for CO₂/N₂ and CO₂/H₂ separation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130, no. 4, pp. 2867-2876, 2013.
- [39] J. Zhang, J. A. Schott, S. M. Mahurin, and S. Dai, "Porous structure design of polymeric membranes for gas separation," *Small Methods*, vol. 1, no. 5, p. 1600051, 2017.
- [40] K.-i. Okamoto, M. Fuji, S. Okamyo, H. Suzuki, K. Tanaka, and H. Kita, "Gas permeation properties of poly (ether imide) segmented copolymers," *Macromolecules*, vol. 28, no. 20, pp. 6950-6956, 1995.
- [41] M. Yoshino, K. Ito, H. Kita, and K. I. Okamoto, "Effects of hard-segment polymers on CO₂/N₂ gas-separation properties of poly (ethylene oxide)-segmented copolymers," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, no. 13, pp. 1707-1715, 2000.
- [42] H. W. Kim and H. B. Park, "Gas diffusivity, solubility and permeability in

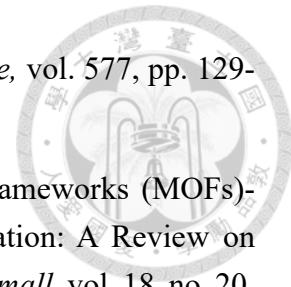
- polysulfone–poly (ethylene oxide) random copolymer membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 372, no. 1-2, pp. 116-124, 2011.
- [43] M. L. Jue and R. P. Lively, "Targeted gas separations through polymer membrane functionalization," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 86, pp. 88-110, 2015.
- [44] K. Matsumoto and P. Xu, "Gas permeation of aromatic polyimides. II. Influence of chemical structure," *Journal of membrane science*, vol. 81, no. 1-2, pp. 23-30, 1993.
- [45] S. R. White *et al.*, "Autonomic healing of polymer composites," *Nature*, vol. 409, no. 6822, pp. 794-797, 2001.
- [46] E. J. Markvicka, M. D. Bartlett, X. Huang, and C. Majidi, "An autonomously electrically self-healing liquid metal–elastomer composite for robust soft-matter robotics and electronics," *Nature materials*, vol. 17, no. 7, pp. 618-624, 2018.
- [47] B. C. Tee, C. Wang, R. Allen, and Z. Bao, "An electrically and mechanically self-healing composite with pressure-and flexion-sensitive properties for electronic skin applications," *Nature nanotechnology*, vol. 7, no. 12, pp. 825-832, 2012.
- [48] H. Wang *et al.*, "A mechanically and electrically self-healing supercapacitor," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 22, pp. 3638-3643, 2014.
- [49] Y. Zhang *et al.*, "Electrical and mechanical self-healing in high-performance dielectric elastomer actuator materials," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 15, p. 1808431, 2019.
- [50] B. Aïssa *et al.*, "The self-healing capability of carbon fibre composite structures subjected to hypervelocity impacts simulating orbital space debris," *International Scholarly Research Notices*, vol. 2012, 2012.
- [51] E. Haddad *et al.*, "Mitigating the effect of space small debris on COPV in space with fiber sensors monitoring and self-repairing materials," in *International Conference on Space Optics—ICSO 2018*, 2019, vol. 11180: SPIE, pp. 2640-2652.
- [52] T. Osada *et al.*, "A novel design approach for self-crack-healing structural ceramics with 3D networks of healing activator," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 17853, 2017.
- [53] M. R. Hossain, R. Sultana, M. M. Patwary, N. Khunga, P. Sharma, and S. J. Shaker, "Self-healing concrete for sustainable buildings. A review," *Environmental Chemistry Letters*, pp. 1-9, 2022.



- [54] K. W. Shah and G. F. Huseien, "Biomimetic self-healing cementitious construction materials for smart buildings," *Biomimetics*, vol. 5, no. 4, p. 47, 2020.
- [55] K. Van Breugel, "Is there a market for self-healing cement-based materials," in *Proceedings of the first international conference on self-healing materials*, 2007, pp. 1-9.
- [56] U. Zulfiqar, M. Awais, S. Z. Hussain, I. Hussain, S. W. Husain, and T. Subhani, "Durable and self-healing superhydrophobic surfaces for building materials," *Materials Letters*, vol. 192, pp. 56-59, 2017.
- [57] S. Anandan, A. Rudolph, T. Speck, and O. Speck, "Comparative morphological and anatomical study of self-repair in succulent cylindrical plant organs," *Flora*, vol. 241, pp. 1-7, 2018.
- [58] M. J. Harrington, O. Speck, T. Speck, S. Wagner, and R. Weinkamer, "Biological archetypes for self-healing materials," *Self-healing Materials*, pp. 307-344, 2016.
- [59] C. Paul-Victor *et al.*, "Effect of mechanical damage and wound healing on the viscoelastic properties of stems of flax cultivars (*Linum usitatissimum* L. cv. Eden and cv. Drakkar)," *PLoS One*, vol. 12, no. 10, p. e0185958, 2017.
- [60] L. Laysandra *et al.*, "Design of Self-Cross-Linkable Poly (n-butyl acrylate)-co-poly [N-(hydroxymethyl) acrylamide] Amphiphilic Copolymers toward Elastic and Self-Healing Properties," *ACS Applied Polymer Materials*, vol. 2, no. 12, pp. 5432-5443, 2020.
- [61] L. Laysandra *et al.*, "Improving the Lifetime of CsPbBr₃ Perovskite in Water Using Self-Healing and Transparent Elastic Polymer Matrix," *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, p. 766, 2020.
- [62] P. F. Cao *et al.*, "Superstretchable, self-healing polymeric elastomers with tunable properties," *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 22, p. 1800741, 2018.
- [63] Z. Xie, B.-L. Hu, R.-W. Li, and Q. Zhang, "Hydrogen bonding in self-healing elastomers," *ACS omega*, vol. 6, no. 14, pp. 9319-9333, 2021.
- [64] Y. Chen, A. M. Kushner, G. A. Williams, and Z. Guan, "Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers," *Nature chemistry*, vol. 4, no. 6, pp. 467-472, 2012.
- [65] S. D. Burd *et al.*, "Highly selective carbon dioxide uptake by [Cu (bpy-n) 2 (SiF₆)](bpy-1= 4, 4'-bipyridine; bpy-2= 1, 2-bis (4-pyridyl) ethene)," *Journal*



- of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 8, pp. 3663-3666, 2012.
- [66] S. Ma and H.-C. Zhou, "Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications," *Chemical Communications*, vol. 46, no. 1, pp. 44-53, 2010.
 - [67] D. Cunha *et al.*, "Rationale of drug encapsulation and release from biocompatible porous metal–organic frameworks," *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 14, pp. 2767-2776, 2013.
 - [68] P. Horcajada *et al.*, "Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging," *Nature materials*, vol. 9, no. 2, pp. 172-178, 2010.
 - [69] M. Nasalevich, M. Van der Veen, F. Kapteijn, and J. Gascon, "Metal–organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 23, pp. 4919-4926, 2014.
 - [70] L. T. Nguyen, T. T. Nguyen, K. D. Nguyen, and N. T. Phan, "Metal–organic framework MOF-199 as an efficient heterogeneous catalyst for the aza-Michael reaction," *Applied Catalysis A: General*, vol. 425, pp. 44-52, 2012.
 - [71] Y. Cui, F. Zhu, B. Chen, and G. Qian, "Metal–organic frameworks for luminescence thermometry," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 35, pp. 7420-7431, 2015.
 - [72] Y. Li, S. Zhang, and D. Song, "A Luminescent Metal–Organic Framework as a Turn-On Sensor for DMF Vapor," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 2, pp. 710-713, 2013.
 - [73] C. Pettinari, F. Marchetti, N. Mosca, G. Tosi, and A. Drozdov, "Application of metal– organic frameworks," *Polymer International*, vol. 66, no. 6, pp. 731-744, 2017.
 - [74] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, and R. A. Fischer, "Flexible metal–organic frameworks," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 16, pp. 6062-6096, 2014.
 - [75] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, and N. Stock, "The first porous MOF with photoswitchable linker molecules," *Dalton transactions*, vol. 40, no. 16, pp. 4217-4222, 2011.
 - [76] H. Jin, K. Mo, F. Wen, and Y. Li, "Preparation and pervaporation performance of



- CAU-10-H MOF membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 577, pp. 129-136, 2019.
- [77] S. H. Goh, H. S. Lau, and W. F. Yong, "Metal–Organic Frameworks (MOFs)-Based Mixed Matrix Membranes (MMMs) for Gas Separation: A Review on Advanced Materials in Harsh Environmental Applications," *Small*, vol. 18, no. 20, p. 2107536, 2022.
- [78] N. N. R. Ahmad, H. Mukhtar, D. F. Mohshim, R. Nasir, and Z. Man, "Surface modification in inorganic filler of mixed matrix membrane for enhancing the gas separation performance," *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 32, no. 2, pp. 181-200, 2016.
- [79] A. Ilyas, N. Muhammad, M. A. Gilani, I. F. Vankelecom, and A. L. Khan, "Effect of zeolite surface modification with ionic liquid [APTMS][Ac] on gas separation performance of mixed matrix membranes," *Separation and Purification Technology*, vol. 205, pp. 176-183, 2018.
- [80] Y. Shi *et al.*, "Mixed matrix membranes with highly dispersed MOF nanoparticles for improved gas separation," *Separation and Purification Technology*, vol. 277, p. 119449, 2021.
- [81] C. Wang *et al.*, "Improved dispersion performance and interfacial compatibility of covalent-grafted MOFs in mixed-matrix membranes for gas separation," *Green Chemical Engineering*, vol. 2, no. 1, pp. 86-95, 2021.
- [82] Y.-W. Hong, L. Laysandra, Y.-C. Chiu, and D.-Y. Kang, "Vacuum-Assisted Self-Healing Amphiphilic Copolymer Membranes for Gas Separation," *ACS Applied Materials & Interfaces*, p. accepted, 2023.
- [83] Q. Xia *et al.*, "Metal–organic framework (MOF) facilitated highly stretchable and fatigue-resistant ionogels for recyclable sensors," *Materials Horizons*, vol. 9, no. 11, pp. 2881-2892, 2022.
- [84] D. Fröhlich *et al.*, "Water adsorption behaviour of CAU-10-H: a thorough investigation of its structure–property relationships," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 30, pp. 11859-11869, 2016.
- [85] I. Kammakakam, K. E. O'Harra, G. P. Dennis, E. M. Jackson, and J. E. Bara, "Self-healing imidazolium-based ionene-polyamide membranes: an experimental study on physical and gas transport properties," *Polymer International*, vol. 68, no. 6, pp. 1123-1129, 2019.

