

Streszczenie rozprawy doktorskiej

„Poliimidy oraz ich kompozyty jako prekursorzy nowoczesnych materiałów membranowych do separacji gazów”

Membranowa separacja gazów z wykorzystaniem materiałów polimerowych jest stosunkowo nową dziedziną wykorzystywaną na skalę przemysłową. Znajduje zastosowanie między innymi do odzyskiwania wodoru w rafineriach, odwadniania gazu ziemnego, osuszania powietrza, oddzielania azotu z powietrza, odzyskiwania węglowodorów z powietrza, a także w procesach hydrokrakingu oraz hydroodsierczania [1].

Badania prowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej dotyczyły modelowania właściwości membran (ko)polibenzoksazolowych, (ko)PBO, które realizowano poprzez odpowiednie modyfikacje (ko)poliimidów, (ko)PI, będących ich prekursorami. Celem badań było ustalenie wpływu zastosowanych modyfikacji na strukturę i właściwości transportowe membran przed i po procesie konwersji do (ko)PBO. Jako prekursorzy nowych membran do separacji gazów zastosowano aromatyczne (ko)PI o zróżnicowanej budowie chemicznej. Polimery te syntezowano wykorzystując dibezwodniki 6FDA, BPADA oraz diaminy HAB, 4MPD lub ich mieszaniny. Różnice w budowie chemicznej dotyczyły głównie obecności w łańcuchu polimeru dużych objętościowo grup $-CH_3$ oraz $-CF_3$ lub elastycznego mostka eterowego $-O-$. Przekształcenie (ko)poliimidów do (ko)polibenzoksazoli prowadzono poprzez termiczną cyklizację (ko)PI zawierających grupy $-OH$ w pozycji *orto* do grupy imidowej pochodzące od jednostek HAB.

Modyfikacje fizyczne (ko)poliimidów obejmowały domieszkowanie cieczą jonową, CJ, oraz wprowadzenie wypełniaczy nieorganicznych do matrycy (ko)PI, w celu zmiany właściwości transportowych membran. Pierwsza modyfikacja polegała na wprowadzeniu 15% wag. cieczy jonowej do serii matryc (ko)PI, a następnie na przegrupowaniu termicznym otrzymanych układów. Podczas konwersji do (ko)PBO, ciecz jonowa ulegała rozkładowi tworząc nowe, dodatkowe objętości swobodne. Kolejna modyfikacja obejmowała wprowadzenie cząstek porowatego wypełniacza do (ko)PI w celu otrzymania membran o mieszanej matrycy (MMM). Cząstki mikroporowatego zeolitu MFI w ilości od 0 do 25% wag. oraz mezoporowatej krzemionki (V)MCM-41 w ilości od 0 do 15% wag. wprowadzone do matryc poliimidowych: BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB były źródłem dodatkowych objętości swobodnych zarówno w MMM, jak i MMM PBO. Ostatnia modyfikacja dotyczyła wprowadzenia do kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1)

nieporowatych cząstek krzemionki pirogeniczej SiO₂ w ilości od 0 do 45% wag.. Obecność cząstek spowodowała powstanie nowych objętości swobodnych podczas termicznego przegrupowania do MMM PBO.

Wszystkie otrzymane materiały membranowe zostały poddane analizie z wykorzystaniem: spektroskopii ¹H NMR i ATR FTIR oraz technik WAXD, PALS, SEM, DSC, TGA, a także analizy mechanicznej i badaniom gęstości oraz lepkości. Badania transportowe dla czystych gazów: N₂, O₂, CO₂ i He zostały przeprowadzone za pomocą aparatu o stałej objętości.

Dzięki zastosowanym modyfikacjom otrzymano po raz pierwszy membrany (ko)polibenzoksazolowe o dobrych parametrach mechanicznych, charakteryzujące się wyższą przepuszczalnością czystych gazów w porównaniu do ich niemodyfikowanych odpowiedników. Część z nich wykazywała także rzadki efekt wzrostu zarówno współczynnika permeacji, jak i selektywności idealnej dla pary gazów O₂/N₂ oraz CO₂/N₂. Badania zależności pomiędzy strukturą membran (ko)PBO a ich przepuszczalnością wykazały, że istnieją silne korelacje, o współczynnikach odpowiednio 0,94 i 0,97, pomiędzy objętością swobodną V_f wyznaczaną metodą PALS, a także ułamkową objętością swobodną FFV wyznaczoną metodą grup udziałowych Bondiego, a współczynnikiem permeacji gazów. Korelacje te są zgodne z teorią Cohena-Turnbulla, co oznacza, że:

- i) objętości swobodne decydują o przepuszczalności otrzymanych membran,
- ii) objętości swobodne wyrażone jako suma udziałów składnika porowatego i polimeru dobrze oddają wartość rzeczywistą,
- iii) objętości swobodne wyznaczone metodą PALS stanowią dobre przybliżenie wartości rzeczywistych dla modyfikowanych materiałów (ko)polibenzoksazolowych, niezależnie od rodzaju zastosowanej modyfikacji prekursora.

[1] P. Bernardo, E. Drioli i G Golemme, "Membrane gas separation: a review/state of the art," *Industrial & engineering chemistry research*, t. 48, nr. 10, s. 4638–4663, 2009.