

CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH
I WĘGLOWYCH POLSKIEJ AKADEMII NAUK

mgr inż. Klaudia Nocoń-Szmajda

**Poliimidy oraz ich kompozyty jako prekursory nowoczesnych
materiałów membranowych do separacji gazów**

Praca doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Aleksandra Wolińska-Grabczyk, prof. PAN

Zabrze 2022

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować Pani prof. Aleksandrze Wolińskiej-Grabczyk za opiekę merytoryczną oraz zaangażowanie w przygotowywaniu niniejszej pracy.

Pragnę podziękować również Koleżankom i Kolegom z pracy za wszelką pomoc w trakcie wykonywania badań oraz cudowną atmosferę w codziennej pracy.

Na koniec pragnę szczególnie podziękować mojemu Mężowi, Rodzinie i Przyjaciołom za okazaną cierpliwość, wiarę w moje możliwości w chwilach zwątpienia oraz tak ważne dla mnie wsparcie duchowe i modlitewne.

Spis treści

Spis stosowanych skrótów i symboli	6
Spis rysunków	11
Spis tablic	15
Streszczenie	19
Abstract	21
1 Część literaturowa	23
1.1 Wprowadzenie	23
1.2 Podstawy transportu cząsteczek gazu przez membrany gęste	25
1.2.1 Membranowa separacja gazów wg mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji	25
1.2.2 Parametry charakteryzujące transport	29
1.2.3 Zależność Robesona	31
1.3 Materiały wykorzystywane do membranowej separacji gazów	33
1.3.1 Materiały membranowe stosowane w przemyśle - materiały polimerowe I generacji	33
1.3.2 Polimerowe materiały membranowe nowej generacji	36
1.3.3 Membrany o mieszanej matrycy	45
2 Cel oraz zakres rozprawy doktorskiej	57
3 Część eksperymentalna	59
3.1 Spis odczynników stosowanych do syntez i modyfikacji membran.	59
3.2 Synteza (ko)poliimidów	60
3.3 Otrzymywanie krzemionki MCM-41	63
3.4 Funkcjonalizacja krzemionki MCM-41	63
3.5 Otrzymywanie membran (ko)poliimidowych	64
3.6 Otrzymywanie membran (ko)polibenzoksazolowych	65
3.7 Charakterystyka struktury oraz właściwości fizycznych otrzymanych materiałów membranowych	67
3.8 Badanie właściwości permeacyjnych.	71
4 Wyniki i dyskusja	73
4.1 Synteza i charakterystyka (ko)poliimidów jako prekursorów (ko)polibenzoksazoli	73

4.1.1	Synteza (ko)poliimidów	74
4.1.2	Właściwości fizyczne i charakterystyka strukturalna (ko)poliimidów	78
4.1.3	Właściwości termiczne (ko)poliimidów	82
4.1.4	Właściwości mechaniczne (ko)poliimidów	87
4.1.5	Właściwości transportowe (ko)poliimidów	88
4.1.6	Podsumowanie wyników otrzymanych dla (ko)poliimidów . . .	92
4.2	Synteza i charakterystyka (ko)polibenzoksazoli	93
4.2.1	Charakterystyka strukturalna (ko)polibenzoksazoli	95
4.2.2	Właściwości termiczne (ko)polibenzoksazoli	97
4.2.3	Właściwości mechaniczne (ko)polibenzoksazoli	99
4.2.4	Właściwości transportowe (ko)polibenzoksazoli	101
4.2.5	Podsumowanie wyników otrzymanych dla (ko)polibenzoksazoli	104
4.3	Właściwości fizyczne i transportowe membran (ko)poliimidowych i (ko)-polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową.	106
4.3.1	Charakterystyka cieczy jonowej	106
4.3.2	Właściwości fizyczne membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową	107
4.3.3	Właściwości termiczne membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową	109
4.3.4	Właściwości mechaniczne membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową	111
4.3.5	Właściwości transportowe membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową	113
4.3.6	Podsumowanie wyników dla membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową	117
4.4	Struktura i właściwości membran poliimidowych i polibenzoksazolowych zawierających mikroporowaty zeolit MFI	118
4.4.1	Charakterystyka zeolitu MFI	118
4.4.2	Charakterystyka struktury MMM oraz MMM PBO zawierających mikroporowaty zeolit MFI	119
4.4.3	Właściwości termiczne MMM oraz MMM PBO zawierających mikroporowaty zeolit MFI	122
4.4.4	Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO zawierających mikroporowaty zeolit MFI	125
4.4.5	Właściwości transportowe MMM oraz MMM PBO zawierających mikroporowaty zeolit MFI	126

4.4.6	Podsumowanie wyników dla MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI	130
4.5	Struktura i właściwości membran poliimidowych oraz polibenzoksazolowych zawierających krzemionkę mezoporowatą (V)MCM-41	132
4.5.1	Charakterystyka (V)MCM-41	132
4.5.2	Charakterystyka struktury MMM oraz MMM PBO zawierających mezoporowatą krzemionkę (V)MCM-41	135
4.5.3	Właściwości termiczne MMM oraz MMM PBO zawierających krzemionkę mezoporowatą (V)MCM-41	139
4.5.4	Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO zawierających krzemionkę (V)MCM-41	142
4.5.5	Właściwości transportowe MMM oraz MMM PBO zawierających mezoporowatą krzemionkę (V)MCM-41.	144
4.5.6	Podsumowanie wyników dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki mezoporowatej krzemionki (V)MCM-41	148
4.6	Struktura i właściwości membran kopoliimidowych i kopolibenzoksazolowych zawierających krzemionkę SiO ₂	150
4.6.1	Charakterystyka krzemionki nieporowatej	150
4.6.2	Wpływ sposobu dozowania krzemionki na jakość otrzymywanych membran	152
4.6.3	Struktura i właściwości MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO ₂	153
4.6.4	Właściwości termiczne MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO ₂	158
4.6.5	Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO ₂	160
4.6.6	Właściwości transportowe MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO ₂	161
4.6.7	Podsumowanie wyników dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO ₂ rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1)	165
5	Podsumowanie i wnioski	166
	Bibliografia	171
	Dorobek naukowy	192

Spis stosowanych skrótów i symboli

Spis stosowanych skrótów

^1H NMR	–	spektroskopia protonowego rezonansu magnetycznego
12FPBPDA	–	2,2'-bis(3'',5''-ditrifluorometylofenylo)-4,4',5,5'-bifenylotetrakarboksylowy
4MPD	–	2,3,5,6-tetrametylo-1,4-fenylenodiamina
6FDA	–	bezwodnik 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)diftalowy
AP	–	diamina 2,2'-bis(3-amino-4-hydroksyfenylo)heksafluoropropanowa
APDMES	–	3-aminopropylodietoksymetylosilan
APTES	–	3-aminopropylotrietoksysilan
ATR FTIR	–	spektroskopia w podczerwieni z Transformacją Furiera metodą osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR)
BBBPAn	–	dibezwodnik 2,2'-bis(4''-tertbutylofenylo)-4,4',5,5'-bifenylotetrakarboksylowy
BET	–	powierzchnia właściwa polimeru określona za pomocą metody Braunauera-Emmetta-Tellera
bisAPAF	–	diamina 2,2-bis(3-amino-4-hydroksyfenylo)heksafluoropropanowa
BJH	–	model Barretta-Joynera-Halendy
BMAA	–	kwask bismaleamidowy
BMI	–	bismaleimid
BPADA	–	bezwodnik 4,4'-bisfenolu A
BPDA	–	bezwodnik 4,4'-bifenylotetrakarboksylowy
BPDC	–	4,4-bifenylodikarbonyl
BTDA	–	dibezwodnik 3,3'-4,4'-benzofenonu tetrakarboksylowego
BTSBPAn	–	dibezwodnik kwasu 2,2'-bis(4''-trimetylosililofenylo)-4,4',5,5'-bifenylotetrakarboksylowego
CA	–	octan celulozy
CJ	–	ciecz jonowa
CMS	–	węglowe sita molekularne
CNT	–	nanorurki węglowe

Spis stosowanych skrótów

CTACl	–	chlorek cetyltrimetyloamonu
DABA	–	kwasy 3,5-diaminobenzoowe
DAM	–	2,4,6-trimetylo-1,3-diaminobenzen
DAP	–	dichlorowodorek 2,4-diaminofenolu
DAPI	–	diaminofenyloindan
DAR	–	dichlorowodorek 4,6-diaminorezorcynolu
DMAc	–	N,N-dimetyloacetamid
DMF	–	N,N-dimetyloformamid
DMSO	–	dimetylosulfotlenek
DMSO-d ₆	–	deuterowany dimetylosulfotlenek
DSC	–	różnicowa kalorymetria skaningowa
DTG	–	analiza termograwimetryczna różnicowa
EDS	–	spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii
FB	–	7a,14c-dihidroksynafto[2,1-b]nafta[1',2':4,5]furo [3,2-d]furano-3,12-diamina
FDDA	–	bezwodnik 5,5'-(9H-fluoreno-9,9-diylo)bis(4-metyloftalowy)
FTIR	–	spektroskopia w podczerwieni
HAB	–	3,3'-dihydroksybenzydyna
Kevlar	–	poli(<i>p</i> -fenylenotereftalamid)
koPBO	–	kopolibenzoksazol
koPI	–	kopoliimid
MMDA	–	bezwodnik 5,5'-(mezytylometyleno)bis(4-metyloftalowy)
MMM	–	membrana o mieszanej matrycy; membrana kompozytowa
MOF	–	ang. <i>Metal Organic Framework</i>
NMP	–	N-metylopirolidon
Nomex	–	poli(<i>m</i> -fenylenotereftalamid)
ODA	–	4,4'-oksydianilina
ODB	–	<i>o</i> -dichlorobenzen
ODPA	–	bezwodnik 4,4'-oksydiftalowy
<i>o</i> -Ps	–	<i>orto</i> -pozyt

Spis stosowanych skrótów

OTB	–	16H-8,16-metanodinafto[2,1-d:1',2'-g][1,3]dioksocyno-3,13-diamina
PA	–	poliamid
PAA	–	poli(amidokwas)
PAF-1	–	ultraporowate nanocząstki
PALS	–	spektroskopia czasów życia pozytonów
PAN	–	poliakrylonitryl
PBO	–	polibenzoksazol
PBOI	–	poli(benzoksazol-co-benzimidazol)
PC	–	poliwęglany
PEG	–	poli(glikol etylenowy)
PEO	–	poli(tlenek etylenu)
PI	–	poliimid
PIM	–	polimery z wewnętrzną mikroporowatością
PIOH	–	poli(hydroksyimid)
PMDA	–	dibezwodnik piromelitowy
PPO	–	poli(tlenek 2,6-dimetylo-1,4-fenyleny)
PPZP	–	bezwodnik 2,2'-difenylo-4,4'-5,5'-bifenylotetrakarboksylowy
PSF	–	polisulfon
PTFE	–	politetrafluoroetylen
PTMSP	–	poli[1-(trimetylosililo)propyn]
SEM	–	skaningowy mikroskop elektronowy
SiO ₂ <i>in situ</i>	–	krzemionka otrzymana z roztworu TEOS w reakcji zol-żel
TEA	–	trietyloamina
TEOS	–	tetraetoksysilan
TFMB	–	2,2'-bis(trifluorometylo)benzydyna
TGA	–	analiza termograwimetryczna
THF	–	tetrahydrofuran
TMOS	–	tetrametoksysilan
TMS	–	tetrametylosilan
TMBDA	–	3,3'-diamino-5,5',6,6'-tetrametylo-[1,1'-bifenylo]-2,2'-diol

Spis stosowanych skrótów

TPX	–	poli(4-metylo-1-penten)
TR-SIPN	–	membrany o wzajemnie przenikających się sieciach polimerowych
UV-VIS	–	spektroskopia w nadfiolecie i świetle widzialnym
VTES	–	trietoksywinylosilan
WAXD	–	szerokokątowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
XRD	–	dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
ZIF	–	ang. <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>

Spis stosowanych symboli

α	–	współczynnik selektywności
δ	–	przesunięcie chemiczne
ϵk	–	temperatura Lennarda-Jonesa
η_{zred}	–	lepkość zredukowana
θ	–	kąt dyfrakcji
Θ	–	opóźnienie czasowe
λ	–	długość fali
ν	–	liczba falowa
ρ	–	gęstość
ρ_{H_2O}	–	gęstość wody
ρ_w	–	gęstość wypełniacza
τ	–	współczynnik krętości
τ_3	–	czas życia <i>o</i> -PS
Φ	–	porowatość wypełniacza
ω	–	ułamek wagowy
A_m	–	powierzchnia czynna membrany
A	–	wydłużenie względne
c	–	stężenie

Spis stosowanych symboli

C_n	–	stężenie permeującego gazu w nadawie
C_m	–	stężenie permeującego gazu w membranie
C_p	–	stężenie permeującego gazu w permeacie
D	–	współczynnik dyfuzji
E	–	moduł Younga
FFV	–	ułamkowa objętość swobodna
I_3	–	intensywność
J	–	strumień substancji przenikającej przez membranę
l	–	grubość membrany
m	–	masa
p	–	ciśnienie
p_2, p_1	–	ciśnienia nadawy i permeatu
P	–	współczynnik permeacji
Q_t	–	ilość permeatu
R	–	stała gazowa
R^2	–	współczynnik korelacji
R	–	promień objętości swobodnej
R_m	–	wytrzymałość na rozciąganie
S	–	współczynnik sorpcji, rozpuszczalności
t	–	czas
T	–	temperatura bezwzględna
$T_{5\%}$	–	temperatura 5% ubytku masy
T_{deg}	–	temperatura degradacji polimeru
T_g	–	temperatura przejścia szklanego
T_{kr}	–	temperatura krytyczna
T_{TR}	–	temperatura konwersji termicznej (ko)PI do (ko)PBO
T_w	–	temperatura krzepnięcia
v	–	objętość roztworu
V_d	–	objętość permeatu
V_f	–	objętość swobodna
V_0	–	objętość molowa zajmowana przez łańcuchy polimeru
V_W	–	objętość molowa van der Waalsa

Spis rysunków

1	Schemat transportu gazu przez membranę litą wg modelu rozpuszczania-dyfuzji.	25
2	Schemat separacji mieszaniny gazów przez membranę.	29
3	Zależność ilości gazu przenikającego przez membranę w funkcji czasu.	31
4	Zależności Robesona z zaznaczonymi krzywymi granicznymi wyznaczonymi w 1991 oraz 2008 roku dla O_2/N_2	32
5	Struktura jednostki powtarzalnej poliimidu handlowego Matrimidu [®]	34
6	Struktura jednostki powtarzalnej poliimidu handlowego - Upilex.	35
7	Struktura jednostki powtarzalnej PIM-1 wraz z zaznaczonym centrum <i>spiro</i>	36
8	Schemat reakcji: a) otrzymywania poli(amidokwasu), b) imidyzacji.	39
9	Schemat reakcji otrzymywania polibenzoksazoli.	42
10	Schemat membrany kompozytowej (MMM) z zaznaczoną fazą ciągłą (matryca polimerowa) oraz fazą rozproszoną (cząstki wypełniacza).	45
11	Przedstawienie komórki elementarnej mikroporowatego zeolitu MFI (http://helios.princeton.edu/zeomics/).	51
12	Schemat mezoporowatej krzemionki MCM-41.	52
13	Schemat reakcji poliimidyzacji z uwzględnieniem etapu poli(amidokwasu).	75
14	Schemat reakcji otrzymywania poliimidu 6FDA-HAB z uwzględnieniem etapu di(estro-kwasu).	76
15	Widmo 1H NMR dla kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1).	77
16	Widmo ATR FTIR dla kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1).	78
17	Zależność intensywności (I_3) anihilacji <i>o</i> -Ps od zawartości jednostek 4MPD w serii (ko)poliimidów, $R^2=0,989$	81
18	Dyfraktogramy dla serii (ko)poliimidów, przedstawiające wpływ jednostek pochodzących od diaminy 4MPD na wartość <i>d</i> -spacing.	82
19	Krzywe ubytku masy oraz DTG dla przykładowych (ko)poliimidów: 6FDA-HAB-4MPD (1:1) oraz 6FDA-4MPD z zaznaczonym regionem reakcji TR oraz degradacji łańcucha polimerowego.	84
20	Zależność współczynnika permeacji P (O_2) oraz temperatury przejścia szklistego T_g od molowej zawartości jednostek 4MPD w (ko)poliimidach suszonych w 300 °C, $R^2(T_g)=0,996$	89
21	Zależność Robesona dla pary gazów CO_2/N_2 dla membran (ko)poliimidowych; punkty ● odnoszą się do membran suszonych w 300 °C.	91
22	Schemat reakcji (ko)poliimidów do (ko)polibenzoksazoli.	93

23	Widma ATR FTIR (ko)polibenzoksazoli otrzymanych w wyniku termicznej cyklizacji 6FDA-HAB oraz 6FDA-HAB-4MPD (3:1).	94
24	Dyfraktogramy (ko)polibenzoksazoli.	95
25	Krzywe ubytku masy oraz DTG dla przykładowych (ko)polibenzoksazoli: BPADA-HAB PBO, 6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO oraz 6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO z zaznaczoną degradacją łańcucha polimerowego. . .	97
26	Zależność $T_{5\%}$ oraz T_{deg} od molowej zawartości jednostek 4MPD dla serii (ko)polibenzoksazoli otrzymanych z użyciem dibezwodnika 6FDA, $R^2(T_{5\%})=0,995$	99
27	Zależności $\ln(P) = f(V_f)$ dla membran (ko)polibenzoksazolowych, $R^2=0,997-0,999$	102
28	Zależność Robesona dla pary gazów CO ₂ /N ₂ dla (ko)poliimidów oraz (ko)polibenzoksazoli.	104
29	Krzywe ubytku masy oraz DTG dla cieczy jonowej (CJ).	106
30	Dyfraktogramy dla wybranych membran (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ.	107
31	Zależność intensywności (I_3) anihilacji <i>o</i> -Ps od zawartości jednostek 4MPD w serii (ko)poliimidów domieszkowanych 15% wag. CJ, $R^2=0,981$.	109
32	Krzywe ubytków mas oraz DTG dla wybranych membran (ko)poliimidowych domieszkowanych 15% wag. CJ oraz czystego kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (1:1).	110
33	Zależność zmiany współczynnika permeacji $\frac{(ko)PBOCJ}{(ko)PBO}$ od zawartości jednostek 4MPD dla membran (ko)polibenzoksazolowych, wynikająca z domieszkowania 15% wag. CJ.	115
34	Zależność Robesona dla membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ oraz ich analogów (ko)PBO.	115
35	Zależność $\ln P$ czystych gazów od $1/V_f$ membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ oraz ich niedomieszkowanych odpowiedników; symbol o odpowiada membran (ko)PI, ●: (ko)PBO, ◇: (ko)PI CJ oraz ◆: (ko)PBO CJ.	116
36	Dyfraktogram rentgenowski (WAXD) dla zeolitu MFI.	118
37	Widmo FTIR dla zeolitu MFI.	119
38	Dyfraktogramy dla wybranych MMM oraz MMM PBO zawierających 15 i 25% wag. cząstek zeolitu MFI.	121
39	Zdjęcia SEM oraz EDS przełamów MMM oraz MMM PBO zawierających 25% wag. MFI: a) BPADA-HAB, b) 6FDA-HAB, c) BPADA-HAB PBO, d) 6FDA-HAB PBO.	122

40	Krzywe ubytku masy oraz DTG dla wybranych MMM oraz MMM PBO zawierających różne ilości zeolitu MFI dla matrycy: a) BPADA-HAB oraz b) 6FDA-HAB.	124
41	Zależność współczynnika permeacji O_2 dla membran kompozytowych zawierających zeolit MFI; symbol $\circ$: odpowiada MMM otrzymanych z 6FDA-HAB, $\bullet$: MMM PBO otrzymanych z 6FDA-HAB, $\diamond$: MMM otrzymanych z BPADA-HAB oraz $\blacklozenge$: MMM PBO otrzymanych z BPADA-HAB.	129
42	Zależność $\ln P$ gazów od $1/FFV$ dla czystych membran: PI i PBO oraz MMM i MMM PBO utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających 15% i 25% wag. zeolitu MFI; symbol $\circ$: odpowiada membranę PI, $\bullet$: PBO, $\diamond$: MMM oraz $\blacklozenge$: MMM PBO.	129
43	Zależność Robeson dla MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI oraz dla membran bez wypełniacza.	130
44	Schemat funkcjonalizacji krzemionki MCM-41 za pomocą VTES.	132
45	Widmo FTIR dla wypełniaczy porowatych: MCM-41 oraz MCM-41 modyfikowanego grupami winylowymi.	132
46	Dyfraktogramy rentgenowskie: a) XRD, b) WAXD dla mezoporowatej krzemionki MCM-41 i VMCM-41.	133
47	Krzywe ubytku masy oraz DTG dla mezoporowatej krzemionki MCM-41 oraz VMCM-41.	134
48	Dyfraktogramy dla wybranych MMM oraz MMM PBO utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających różne ilości krzemionki (V)MCM-41.	137
49	Zdjęcia SEM oraz EDS przełamów MMM oraz MMM PBO: a) 6FDA-HAB 7 MCM, b) BPADA-HAB 14 MCM PBO, c) 6FDA-HAB 7 VMCM, d) 6FDA-HAB 7 VMCM PBO.	138
50	Krzywe ubytku mas oraz DTG dla wybranych MMM oraz MMM PBO zawierających różne ilości krzemionki (V)MCM-41 dla matrycy a) BPADA-HAB oraz b) 6FDA-HAB.	141
51	Zależność współczynnika permeacji dla O_2 membran kompozytowych zawierających krzemionkę (V)MCM-41; symbol $\circ$: odpowiada MMM otrzymanych z 6FDA-HAB, $\bullet$: MMM PBO otrzymanych z 6FDA-HAB, $\diamond$: MMM otrzymanych z BPADA-HAB oraz $\blacklozenge$: MMM PBO otrzymanych z BPADA-HAB.	145

52	Zależność Robesoną dla MMM oraz PBO utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB zawierających różne ilości krzemionki (V)MCM-41.	147
53	Zależność $\ln P$ gazów od $1/FFV$ dla membran PI, PBO, MMM oraz MMM PBO utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających krzemionkę (V)MCM-41; symbol $\circ$: odpowiada membranę PI, $\bullet$: PBO, $\diamond$: MMM, $\blacklozenge$: MMM PBO.	148
54	Krzemionka pirogeniczna: a) poglądowe zdjęcie w makroskali, b) SEM ze zbliżeniem $10\ \mu\text{m}$	150
55	Widma FTIR dla krzemionki uzyskanej <i>in situ</i> z roztworu TEOS oraz dla krzemionki pirogenicznnej.	151
56	Dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) dla krzemionki uzyskanej <i>in situ</i> oraz dla krzemionki pirogenicznnej.	151
57	Dyfraktogramy dla wybranych MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO_2 (30% wag.) oraz ich odpowiedników bez wypełniacza. . .	154
58	Zależność gęstości MMM oraz MMM PBO od procentowej zawartości krzemionki pirogenicznnej.	154
59	Zależność promieni objętości swobodnych od zawartości SiO_2 dla MMM oraz MMM PBO opartych na 6FDA-HAB-4MD (3:1).	156
60	Zdjęcia SEM oraz EDS przełamów MMM opartych na 6FDA-HAB-4MPD (3:1) zawierających różną ilość SiO_2 : a) 15% wag., b) 30% wag., c) 45% wag.	157
61	Krzywe ubytku masy oraz DTG dla membrany bez wypełnienia oraz membran kompozytowych zawierających 45% wag. SiO_2	159
62	Zależność $P(\text{CO}_2)$ od objętościowej zawartości cząstek krzemionki pirogenicznnej rozproszonych w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1) (MMM) oraz ich odpowiedników po termicznym przegrupowaniu (MMM PBO).162	
63	Zależność Robesoną dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO_2 rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1).	164
64	Zależność $\ln P$ gazów od $1/V_f$ dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO_2 rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1); symbol $\diamond$: odpowiada MMM, $\bullet$: MMM PBO.	164
65	Zależność $\ln P$ od: a) $1/V_f$ dla membran PBO, PBO domieszkowanych CJ oraz MMM PBO wypełnionych SiO_2 ; b) $1/FFV$ dla PBO oraz MMM PBO wypełnionych zeolitem MFI oraz krzemionką (V)MCM-41.169	
66	Zależność Robesoną dla wszystkich otrzymanych membran.	170

Spis tablic

1	Rozwój technologii membranowej separacji O ₂ /N ₂ od 1970 roku (25 °C, 35 °C) [1].	24
2	Właściwości transportowych dla wybranych perfluoropolimerów. . . .	37
3	Molowe objętości van der Waalsa grup udziałowych obliczone metodą Bondiego.	69
4	Struktury jednostek powtarzalnych (ko)poliimidów.	74
5	Właściwości fizyczne oraz parametry strukturalne (ko)poliimidów. . .	79
6	Parametry czasów życia <i>o</i> -Ps (τ_3), intensywności (I_3) oraz promienie objętości swobodnych (R) dla otrzymanych (ko)poliimidów suszonych w 150 °C.	80
7	Wyznaczone oraz literaturowe wartości T_g dla (ko)poliimidów suszonych w 200 °C oraz w 300 °C.	83
8	Właściwości termiczne (ko)poliimidów wyznaczone za pomocą TGA, gdzie: ^a $T_{5\%}$ - temperatura, w której ubywa 5% masy polimeru, ^b T_{TR} - temperatura, w której reakcja konwersji zachodzi z maksymalną szybkością, ^c T_{deg} - temperatura degradacji polimeru, ^d pozostałość części stałych wyznaczona w temperaturze 800 °C w atmosferze azotu; (ko)poliimidy suszone w 250 °C.	85
9	Stopień konwersji (ko)poliimidów wyznaczony na podstawie analizy ubytku masy.	86
10	Właściwości mechaniczne (ko)poliimidów suszonych w temperaturze 200 °C pod zmniejszonym ciśnieniem.	87
11	Współczynniki permeacji (P , 30 °C) czystych gazów dla badanych (ko)poliimidów, gdzie: ^a membrany suszone wg standardowej procedury opisanej w części eksperymentalnej (150 °C, 24 h, zmniejszone ciśnienie), ^b membrany suszone dodatkowo w 300 °C, 2 h, w atmosferze argonu.	88
12	Selektywności idealne (α , 30 °C) (ko)poliimidów, gdzie: ^a membrany suszone wg standardowej procedury (150 °C, 24 h, pod zmniejszonym ciśnieniem), ^b membrany dodatkowo suszone w 300 °C, 2 h, w atmosferze argonu.	90
13	Parametry strukturalne (ko)polibenzoksazoli wyznaczone metodą WAXD oraz PALS.	96

14	Właściwości termiczne (ko)polibenzoksazoli, gdzie: ^a T _{5%} - temperatura, w której ubywa 5% masy polimeru, ^b T _{deg} - temperatura degradacji polimeru, ^c pozostałość części stałych wyznaczona w temperaturze 800 °C w atmosferze azotu.	98
15	Właściwości mechaniczne (ko)polibenzoksazoli.	100
16	Współczynniki permeacji (<i>P</i> , 30 °C) czystych gazów dla (ko)polibenzoksazoli oraz ich prekursorów suszonych w 150 °C.	101
17	Selektywność idealna (α , 30 °C) (ko)polibenzoksazoli.	103
18	Właściwości fizyczne membran (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ, gdzie: ^a to wartości dla niedomieszkowanych (ko)PI oraz (ko)PBO podane w Tab. 13.	108
19	Właściwości termiczne membran (ko)poliimidowych domieszkowanych 15% wag. CJ suszonych w 250 °C, gdzie: ^a T _g - temperatura przejścia szklistego, ^b T _{5%} - temperatura, w której ubywa 5% masy polimeru, ^c T _{deg} - temperatura degradacji polimeru, ^d stopień konwersji wyznaczony na podstawie ubytku masy, ^e wartości dla niedomieszkowanych (ko)PI z Tab. 7 oraz 8.	109
20	Właściwości mechaniczne materiałów (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ, gdzie: ^a to wartości niedomieszkowanych (ko)PI oraz (ko)PBO z Tab. 10 oraz 15.	112
21	Współczynniki permeacji (<i>P</i> , 30 °C) czystych gazów dla membran (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ, temperatura suszenia prekursorów wynosiła 150 °C, temperatura konwersji wynosiła 400 °C dla BPADA-HAB CJ oraz 440 °C dla pozostałych membran. Dodatkowe dane dla O ₂ ^a z Tab. 11 oraz 16 dotyczą niedomieszkowanych membran.	113
22	Selektywność idealna (α , 30 °C) dla membran (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ.	114
23	Parametry <i>FFV</i> i <i>d-spacing</i> MMM zawierających zeolit MFI, gdzie: ^a <i>FFV</i> przeliczone dla 100% stopnia konwersji; porowatość (Φ) MFI obliczona jako iloczyn gęstości i objętości porów wynosi 0,239 cm ³ /g.	120
24	Właściwości termiczne MMM zawierających zeolit MFI oraz ich konwersja do MMM PBO, gdzie: ^a T _g wyznaczone za pomocą DSC, ^b temperatura, w której reakcja konwersji zachodzi z maksymalną szybkością, ^c temperatura degradacji polimeru, ^d konwersja przeliczona na fazę organiczną.	123

25	Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI.	125
26	Permeacja czystych gazów (P , 30 °C) przez MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI, gdzie temperatura suszenia wynosiła: ^a 150 °C, ^b 300 °C.	127
27	Selektywność idealna (α , 30 °C) dla MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI.	128
28	Charakterystyka wypełniaczy: MCM-41 oraz VMCM-41.	134
29	Parametry FFV i d -spacing MMM oraz MMM PBO zawierających krzemionkę (V)MCM-41; ^a FFV dla MMM PBO liczone były dla 100% konwersji oraz przeliczone na fazę poliimidową dla MMM; porowatość MCM-41 (ϕ) wynosi 0,200 cm ² /g, obliczona jako iloczyn gęstości i objętości porów.	136
30	Właściwości termiczne MMM oraz MMM PBO, utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających krzemionkę (V)MCM-41, gdzie: ^a T_g wyznaczone za pomocą DSC, ^b temperatura, w której TR zachodzi z maksymalną szybkością, ^c temperatura degradacji polimeru, ^d konwersja przeliczona na fazę polimerową.	139
31	Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO, utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających krzemionkę (V)MCM-41. . . .	142
32	Współczynniki permeacji (P , 30 °C) czystych gazów przez MMM oraz MMM PBO, zawierające krzemionkę (V)MCM-41; temperatura suszenia wynosiła: ^a 150 °C, ^b 300 °C.	144
33	Selektywność idealna (α , 30 °C) dla MMM oraz MMM PBO, utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB zawierających krzemionkę (V)MCM-41.	146
34	Właściwości organoleptyczne membran kompozytowych zawierających cząstki SiO ₂	152
35	Parametry d -spacing oraz gęstości (ρ) MMM oraz MMM PBO otrzymanych z 6FDA-HAB-4MPD 3:1 zawierających cząstki SiO ₂ ; gęstość SiO ₂ : 2,2 g/cm ³	153
36	Parametry τ_3 , I_3 oraz R dla MMM i MMM PBO zawierających SiO ₂ suszonych w 300 °C.	155

37	Właściwości termiczne MMM zawierających SiO ₂ rozproszoną w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1), gdzie: ^a T _g - temperatura przejścia szklistego dla próbek folii suszonych w 300 °C, ^b T _{TR} - temperatura, w której reakcja konwersji zachodzi z maksymalną szybkością, ^c T _{deg} - temperatura degradacji polimeru, ^d stopień konwersji do kopolibenzoksazoli wyznaczony na podstawie ubytku masy dla części organicznej.	158
38	Właściwości mechaniczne dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO ₂ rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1).	160
39	Współczynniki permeacji (<i>P</i> , 30 °C) gazów dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO ₂ rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1).	161
40	Selektywność idealna dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO ₂ rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1).	163

Streszczenie

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 hydroodsiarczania [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 prekursory nowych membran do separacji gazów zastosowano aromatyczne (ko)PI o zróżnicowanej budowie chemicznej. Polimery te syntezowano wykorzystując dibenzodwonniki 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 kopolimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1) nieporowatych cząstek krzemionki pirogeniczej SiO_2 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: N_2 , O_2 , CO_2 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 O_2/N_2 oraz CO_2/N_2 . Badania zależności pomiędzy strukturą membran (ko)PBO, a ich przepuszczalnością wykazały, że istnieją silne korelacje, pomiędzy współczynnikiem permeacji gazów a objętością swobodną V_f wyznaczaną metodą PALS oraz ułamkową objętością swobodną FFV wyznaczoną metodą grup udziałowych Bondiego, o współczynnikach odpowiednio 0,94 i 0,97. 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 polibenzoksazolowych, niezależnie od rodzaju zastosowanej modyfikacji prekursora.

Abstract

Membrane gas separation using polymeric materials is a relatively new field used on an industrial scale. It is used, among others, for hydrogen recovery in refineries, natural gas dehydration, air drying, nitrogen separation from the air, hydrocarbon recovery from the air, as well as in hydrocracking and hydrodesulfurization processes [1]. The research has been carried out within this Ph. D. thesis concerned the modeling of the properties of (co)polybenzoxazole, (co)PBO, membranes, which were carried out by appropriate modifications of (co)polyimides, (co)PI, being their precursors. The aim of the research was to determine the effect of the applied modifications on the structure and transport properties of membranes before and after the conversion to (co)PBO. Aromatic (co)PI with various chemical structures was used as precursor for the new gas separation membranes. These polymers were synthesized using dianhydrides 6FDA, BPADA, and diamines HAB, 4MPD, or their mixtures. The differences in the chemical structure concerned mainly the presence of large-volume $-\text{CH}_3$ and $-\text{CF}_3$ groups in the polymer chain or the elastic $-\text{O}-$ ether bridge. The conversion of (co)polyimides to (co)polybenzoxazoles was carried out by thermal cyclization of (co)PI groups containing $-\text{OH}$ in the *ortho*-position to the imide group derived from HAB units. Physical modifications of (co)polyimides included doping with ionic liquid (IL) and introduction of inorganic fillers into a (co)PI matrix to change the transport properties of the membranes. The first modification was the introduction of 15 wt. % ionic liquid to a series of (co)PI matrices, and then on the thermal rearrangement of the resulting systems. The ionic liquid decomposed to form new additional free volumes during the thermal rearrangement process to (co)PBO. Another modification involved introducing porous filler particles into (co)PI to obtain mixed matrix (MMM) membranes. Microporous zeolite MFI particles in an amount of 0 to 25 wt. %. and mesoporous silica (V)MCM-41 in an amount from 0 to 15 wt. %. introduced into polyimide matrices: BPADA-HAB and 6FDA-HAB provided additional free volumes in both MMM and MMM PBO. The last modification concerned the introduction into the 6FDA-HAB-4MPD (3: 1) copolyimide of the non-porous SiO_2 fumed silica particles in an amount from 0 to 45 wt. %. The presence of the particles resulted in the creation of new free volumes during thermal rearrangement to MMM PBO. All obtained membrane materials were analyzed using: ^1H NMR and ATR FTIR spectroscopy and WAXD, PALS, SEM, DSC, TGA techniques, as well as mechanical analysis, density and viscosity tests. Transport tests for pure gases: N_2 , O_2 , CO_2 , and He were carried out with a fixed volume apparatus.

As a result of the applied modifications, (co)polybenzoxazole membranes with good mechanical parameters were obtained for the first time, characterized by a higher permeability of pure gases compared to their unmodified counterparts. Some of them also showed a rare increase in both the permeation coefficient and the ideal selectivity for the O_2/N_2 and CO_2/N_2 gas pair. Studies on the relationship between the structure of (co)PBO membranes and their permeability have shown that there are strong correlations, with coefficients 0.94 or 0.97, respectively, between the gas permeation coefficient and the free volume V_f determined by the PALS method or the fractional free volume FFV determined by the Bondi's groups contribution method. These correlations are consistent with Cohen-Turnbull theory, which means that: i) the free volumes determine the permeability of the obtained membranes, ii) the free volumes, expressed as the sum of the porous component and polymer shares, reflect the real value, iii) the free volumes determined by the PALS method are a good approximation of the actual values for the modified polybenzoxazole materials, irrespective of the type of precursor modification used.

1 Część literaturowa

1.1 Wprowadzenie

Membranowa separacja gazów posiada szereg zalet. Niskie wymagania energetyczne, dobra wydajność oraz łatwa kontrola procesu powodują, że jest ona konkurencyjna w stosunku do standardowych technik separacyjnych stosowanych w przemyśle. Materiały wykorzystywane do membranowej separacji gazów powinny charakteryzować się takimi właściwościami jak: wysoka przepuszczalność oraz selektywność, stabilność mechaniczna oraz termiczna, odporność na zanieczyszczania i skokowe zmiany temperatury, niski koszt, powtarzalność produkcji, a także możliwość tworzenia modułów o dużej powierzchni aktywnej.

Zjawisko separacji gazów zostało zaobserwowane przez uczonych już w XVIII wieku, kiedy to Jean Antoin (Abbé) Nollet zauważył, że naturalna membrana pochodzenia zwierzęcego w różnym stopniu przepuszcza wodę oraz etanol [2]. Prawie 100 lat później John Kearsley Mitchell zaobserwował, że balony wykonane z kauczuku naturalnego: *cis*-1,4-poliizoprenu są przepuszczalne dla helu. Sformułowane przez Adolfa Ficka prawa dyfuzji [3], które w sposób matematyczny opisują zjawisko transportu masy przez membrany nieporowate, a także opracowany w drugiej połowie XIX wieku przez Thomasa Grahama model rozpuszczania-dyfuzji [4], opisujący transport płynów przez polimerowe membrany nieporowate stały się podstawą dla technologii membranowej separacji gazów. Otrzymanie w 1961 roku przez Loeba i Sourirajana [5] asymetrycznej membrany z octanu celulozy zapoczątkowało wykorzystywanie tej technologii w praktyce. Pierwszym procesem membranowej separacji gazów zastosowanym w 1977 roku w skali przemysłowej było odzyskiwanie wodoru [6]. System ten wdrożyła amerykańska firma Monsanto wykorzystując membranę otrzymaną z polisulfonu (Prism[®]) do wydzielania wodoru przy produkcji amoniaku [7]. Technologię odzyskiwania wodoru z udziałem membran poliimidowych (Ube) zastosowano również do produkcji gazu syntezowego. Oszacowania inwestycji według Spielmana [8] pokazują, że koszt odzysku wodoru metodą separacji membranowej jest niższy w porównaniu do konwencjonalnych metod, takich jak destylacja kriogeniczna, czy adsorpcja zmiennociśnieniowa [1]. Kolejnym ważnym zastosowaniem było wzbogacanie powietrza w tlen, gdzie do separacji O₂/N₂ użyto membranę poliolefinową: poli(4-metylo-1-penten) (TPX) firmy Mitsui [9]. Technologia separacji membranowej znalazła również zastosowanie przy oczyszczaniu gazu ziemnego z dwutlenku węgla. w tym celu wykorzystywane są moduły membranowe z włóknami kanalikowymi wykonanymi z trioctanu celulozy, produkowane przez firmę Cynara-NATCO [10]. System modułowy znajdujący się na platformie

w Zatoce Tajlandzkiej posiada wydajność 830 000 Nm³/h, co czyni go największym systemem do usuwania dwutlenku węgla [11]. Pozostałe zastosowania membranowej separacji gazów w przemyśle dotyczą między innymi odzysku wodoru w rafineriach, odwadniania gazu ziemnego, osuszania powietrza, oddzielania azotu z powietrza, odzysku węglowodorów z powietrza, a także w procesach hydrokrakingu oraz hydroodsiarczania [1].

Tab. 1 przedstawia rozwój technologii membranowej separacji O₂/N₂ na przestrzeni lat. Zauważa się, że rozwój nowych materiałów przyczynia się do wzrostu selektywności procesu.

Tablica 1: Rozwój technologii membranowej separacji O₂/N₂ od 1970 roku (25 °C, 35 °C) [1].

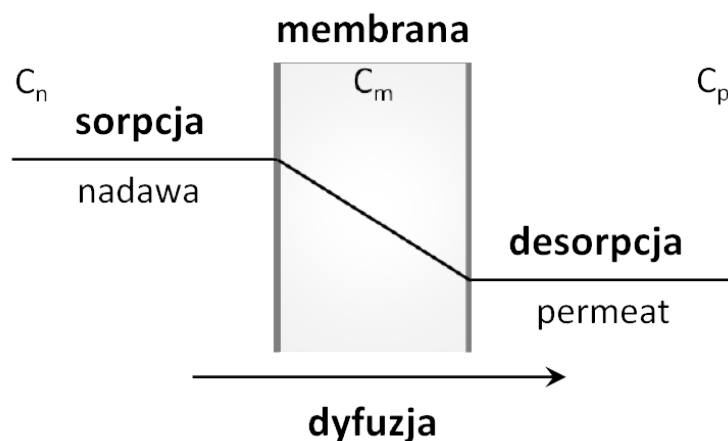
Rok	Materiał polimerowy	P (O ₂)	α (O ₂ /N ₂)
1970	poli(winylotrimetylosilan)	47	4,3
1982	poli(4-metylo-1-penten)	24	3,6
1985	etyloceluloza	15	3,4
1986	polisulfon	1,2	6,0
1989	poli(tlenek fenylenu)	16,0	4,0
1989	halogenki poliwęglanów	2,3 - 1,4	6,4 - 7,4
1996	poliimidy	4,0 - 0,1	6,0 - 9,0
2005	poliimidy	18,0 - 0,079	9,0 - 19,8

Membrany są również wykorzystywane w wielu innych dziedzinach nauki oraz techniki, takich jak medycyna, elektronika itd. Membrany stosowane w medycynie wzorowane są na materiałach wykorzystywanych w naturalnych procesach biologicznych. Odkrycie zjawiska osmozy przyczyniło się do powstania pierwszej sztucznej nerki, opracowanej w 1944 roku w Holandii przez W. J. Kolffa [12], [13]. Jednak do celów klinicznych sztuczna nerka została wprowadzona dopiero po około 20 latach [14]. Kolejnym przykładem jest membrana Permamem[®] wykonana z politetrafluoroetyleny (PTFE) o wysokiej gęstości. Membrany te są wykorzystywane w zabiegach sterowanej stomatologii regeneracyjnej do regeneracji tkanek, np. kości [15]. Naturalna membrana BioMeRG[®] jest zbudowana z nieusieciowanego kolagenu pochodzenia zwierzęcego. Jej zadanie polega na naprawie tkanki chrzęstnej, umożliwiając gojenie stanów zapalnych. Membrany stosowane w medycynie charakteryzują się biokompatybilnością i obojętnością biologiczną, nieprzepuszczalnością dla bakterii oraz nieuleganiem resorpcji. Dzięki tym cechom możliwe jest m. in. leczenie otwartych ran.

1.2 Podstawy transportu cząsteczek gazu przez membrany gęste

1.2.1 Membranowa separacja gazów wg mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji

W odniesieniu do transportu gazów, wg Europejskiego Towarzystwa Membranowego, membraną nazywamy przegrodę z fazy stałej, która umożliwia przenikanie niektórych składników jednej fazy do drugiej. Wyróżnia się membrany porowate, gdzie separacja gazów zachodzi wg mechanizmu Knudsen, dzięki różnicy mas cząsteczek permeującego gazu oraz tzw. membrany lite (gęste), gdzie transport gazów zachodzi według mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji.



Rysunek 1: Schemat transportu gazu przez membranę litą wg modelu rozpuszczania-dyfuzji.

Na Rys. 1 przedstawiono schemat transportu gazów przez membrany lite, zachodzący zgodnie z mechanizmem rozpuszczania-dyfuzji [4]. Występujące symbole C_n , C_m oraz C_p oznaczają kolejno stężenia permeującego gazu w nadawie, membranie oraz w permeacie. Zgodnie z tym modelem transport gazu przez membranę zachodzi w trzech etapach: i) sorpcja cząsteczek gazu w membranie po stronie kontaktu z nadawą, ii) dyfuzja cząsteczek gazu przez membranę zgodnie z gradientem potencjału chemicznego (różnicą stężeń), iii) desorpcja cząsteczek gazu po stronie permeatu. Według wspomnianego mechanizmu separacja jest wynikiem różnic w szybkościach przenikania cząsteczek różnych gazów przez membranę. Przepuszczalność danego gazu jest wyrażona jako iloczyn współczynnika dyfuzji D oraz rozpuszczania (sorpcji) S według wzoru (1).

$$P = D \cdot S \quad (1)$$

Współczynnik dyfuzji (D) jest parametrem kinetycznym, który określa szybkość przenikania cząsteczek danego gazu przez membranę. Jednostką D jest cm^2/s . Dla układów idealnych, w których nie występują oddziaływania zarówno pomiędzy cząsteczkami gazu, jak i między cząsteczką gazu a polimerem, proces dyfuzji opisywany jest za pomocą pierwszego prawa Ficka. Występuje liniowa zależność pomiędzy strumieniem substancji przenikającej przez membranę, J , a jej gradientem stężenia dC . D jest współczynnikiem proporcjonalności (wzór 2). Znak ujemny występujący w wyrażeniu pokazuje drogę transportu cząsteczki gazu w kierunku niższego stężenia. Oznaczenie l to grubość membrany.

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dl} \quad (2)$$

Wartość współczynnika dyfuzji zależy zarówno od rodzaju gazu, jak i właściwości membrany polimerowej. Jednym z parametrów decydujących o szybkości dyfuzji jest wielkość cząsteczki gazu permeującego przez membranę. Wraz ze wzrostem wielkości cząsteczki, zmniejsza się współczynnik dyfuzji [16]. Jest to związane ze skokiem dyfuzyjnym, jaki cząsteczka gazu wykonuje podczas transportu przez membranę. Z przeprowadzonych przez Charatiego i Sterna w 1998 roku symulacji drogi cząsteczki gazu przez membranę wynika, że mniejsze cząsteczki, np. helu wykonują częstsze oraz większe skoki dyfuzyjne w porównaniu do cząsteczek gazów o większej średnicy kinetycznej, np. metanu lub tlenu [17]. Na współczynnik dyfuzji wpływa również kształt cząsteczek. Molekuła gazu charakteryzująca się asymetrią lub wydłużonym i płaskim kształtem będzie posiadała wyższy współczynnik dyfuzji od cząsteczki symetrycznej, kulistej o zbliżonej objętości. Wielkość oraz kształt cząsteczki gazu są szczególnie istotne w przypadku dyfuzji przez polimery szkliste.

Kolejne czynniki decydujące o szybkości dyfuzji dotyczą właściwości polimeru tworzącego membranę. Makrocząsteczki o symetrycznej strukturze umożliwiają większą gęstość upakowania łańcuchów. Rezultatem jest mniejsza szybkość dyfuzji. Podobna zależność występuje również dla makrocząsteczek o większej gęstości energii kohezji. Z kolei wzrost wartości współczynnika dyfuzji obserwuje się przy wzroście ruchliwości segmentów łańcucha. Opisane właściwości molekularne polimeru charakteryzują między innymi temperatura przejścia szklistego (T_g) oraz ułamkowa objętość swobodna (FFV). Podczas przechodzenia polimeru ze stanu szklistego w stan elastyczny, wzrasta ruchliwość segmentów łańcucha, czego wyrazem jest skokowy wzrost szybkości dyfuzji. FFV jest z kolei definiowana jako stosunek objętości części przestrzeni polimeru, która nie jest zajmowana przez atomy należące do łańcucha polimerowego do objętości całkowitej [18].

Zależność ułamkowej objętości swobodnej polimeru oraz współczynnika dyfuzji permeującego gazu przedstawia równanie Cohena-Turnbulla [19],

$$\ln D = a - \frac{b}{FFV} \quad (3)$$

gdzie: a oraz b to współczynniki zależne od rodzaju polimeru tworzącego membranę oraz od rodzaju gazu. Wyższy współczynnik dyfuzji będzie występować dla tego polimeru, który posiada wyższą wartość FFV [20]. Wartość D waha się od 10^{-1} do 10^{-10} . Przykładowo, dla elastycznej matrycy wykonanej z poliakrylonitrylu (PAN) współczynnik dyfuzji dla tlenu wynosi $8,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s [21], a dla szklanego polisulfonu (PSF): $4,4 \cdot 10^{-9}$ cm²/s [22]. Współczynnik dyfuzji dla acetyleny w octanie celulozy wynosi $2,122 \cdot 10^{-9}$ cm²/s natomiast dla propanu $2,21 \cdot 10^{-10}$ cm²/s [23]. Dla polimerów charakteryzującymi się wysokimi wartościami FFV , wartości D dla tlenu wynoszą, np.: $4,0 \cdot 10^{-8}$ cm²/s dla 6FDA-HAB [24] oraz $6,13 \cdot 10^{-7}$ cm²/s dla 6FDA-4MPD [25]. Dla poliacetylenów, np. dla PTMSP współczynnik dyfuzji dla azotu wynosi $3,6 \cdot 10^{-5}$ cm²/s [26], a dla polimeru z wewnętrzną mikroporowatością (PIM) wynosi $3,7 \cdot 10^{-8}$ cm²/s [27].

Na wartość współczynnika dyfuzji wpływają także inne czynniki, takie jak: krystaliczność polimeru, obecność cząstek wypełniacza oraz stopień usieciowania polimeru. Faza krystaliczna występująca w polimerze jest traktowana jako nieprzepuszczalny obszar dla permeującej cząsteczki [28]. Gdy udział fazy krystalicznej jest znaczący (powyżej 60%) wydłużenie drogi penetrującej cząsteczki przez membranę wpływa na zmniejszenie wartości współczynnika dyfuzji. Opisaną zależność przedstawia poniższy wzór (4):

$$D_0 = \frac{D_a}{\tau} \quad (4)$$

gdzie: τ oznacza współczynnik krętości. Jest on wyznaczany eksperymentalnie i zależy od wielkości, kształtu oraz rozmieszczenia krystalitów, a także od stopnia krystaliczności. Krystaliczność polimeru ma mniejszy wpływ na współczynnik dyfuzji w przypadku, gdy stopień krystaliczności wynosi poniżej 40%. Opisane zależności zostały zauważone między innymi dla polietylenu [29] oraz dla blendy wykonanej z polipropylenu ataktycznego oraz izotaktycznego [30].

Wpływ obecności cząstek wypełniacza na wartość współczynnika dyfuzji zależy zarówno od ich rodzaju (porowate/nieporowate), jak i zawartości w matrycy polimerowej. W przypadku małej zawartości wypełniacza nieporowatego, obecność cząstek może wpływać podobnie jak obecność krystalitów w matrycy polimerowej,

wydłużając drogę permeującej cząsteczki gazu i zmniejszając tym samym szybkość dyfuzji [31]. Z drugiej strony, wypełniacz nieorganiczny może zwiększać dystans pomiędzy łańcuchami polimeru, powodując wzrost współczynnika dyfuzji. Dzieje się tak dla większej zawartości cząstek [32]. Membrany zawierające cząstki wypełniacza porowatego w matrycy polimerowej charakteryzują się większą szybkością dyfuzji. Jest to związane z wyższą wartością D dla cząstek porowatych w porównaniu do czystych membran polimerowych [33].

Usieciowanie polimeru powoduje zmianę morfologii matrycy polimerowej, a tym samym wpływa na szybkość dyfuzji permeującego gazu. W przypadku wysokoprzepuszczalnych polimerów, np. polimerów o wewnętrznej mikroporowatości (PIM), ich termiczne usieciowanie zmniejsza współczynnik dyfuzji dla gazów CO_2 , N_2 oraz CH_4 . Jest to wynik zmniejszenia wielkości mikroporów występujących w membranie [34]. Podobną zależność obserwowano także dla typowych polimerów, np. dla membrany wykonanej z usieciowanego Matrimidu® [35].

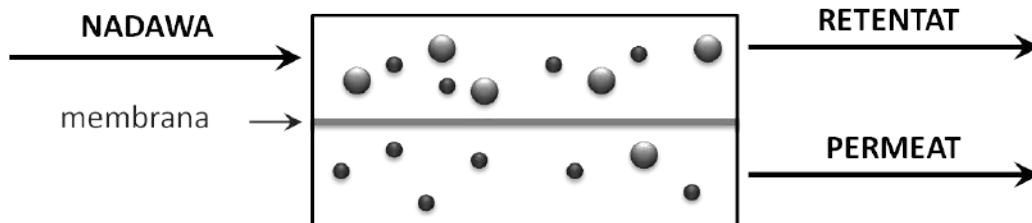
Współczynnik rozpuszczalności (S) jest parametrem termodynamicznym, określającym ilość substancji rozpuszczonej w membranie w stanie równowagi w warunkach standardowych. Dla układów idealnych, izoterma sorpcji jest liniową funkcją stężenia (c) od ciśnienia (p). Zgodnie z prawem Henry’ego współczynnik rozpuszczalności jest wyrażony wzorem (5):

$$S = \frac{c}{p} \quad (5)$$

Jednostką współczynnika rozpuszczalności jest $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$. Głównym czynnikiem wpływającym na wartość S jest zdolność gazu biorącego udział w transporcie do kondensacji, czyli oddziaływania cząsteczek gazu między sobą [36]. Zdolność do kondensacji może być charakteryzowana przez temperaturę krzepnięcia (T_w), temperaturę krytyczną (T_{kr}) oraz temperaturę Lennarda-Jonesa (ϵk). Wykazano, że dla polimerów amorficznych, zarówno nieszklistych (elastomerów), jak i szklistych, zależności pomiędzy współczynnikiem rozpuszczalności a każdym z podanych parametrów posiada charakter liniowy. Pomimo wpływu zarówno dyfuzji, jak i rozpuszczalności na przepuszczalność gazów, głównym parametrem powodującym zmianę wartości współczynnika permeacji jest D [37]. Rodzaj polimeru ma niewielki wpływ na rozpuszczalność prostych gazów, za wyjątkiem polimerów zawierających w łańcuchu silnie polarne grupy. Zmiana rozpuszczalności gazów jest bardzo mała, $<0,2\%$, natomiast zmiany we współczynniku dyfuzji mogą być w zakresie od 10^{-1} do 10^{-10} .

1.2.2 Parametry charakteryzujące transport

Membranowa separacja gazów polega na rozdzieleniu nadawy, czyli strumienia zasilającego układ, składającego się z mieszaniny gazów, na strumień gazu selektywnie przechodzący przez membranę (permeat) oraz na strumień zawracany do układu (retentant). Schemat działania membrany przedstawia Rys. 2.



Rysunek 2: Schemat separacji mieszaniny gazów przez membranę.

Podstawowym parametrem charakteryzującym transport gazów jest współczynnik permeacji P . Określa on ilość gazu (STP), która została przetransportowana w jednostce czasu przez jednostkową powierzchnię membrany, w odniesieniu do jednostkowej wartości siły napędowej i przeliczeniu na grubość membrany. P wyznaczany jest ze wzoru (6):

$$P = \frac{Q_t \cdot l}{\Delta p \cdot A_m \cdot t} \quad (6)$$

gdzie: Q_t to ilość gazu, która przeniknęła przez membranę [cm^3 (STP)], l oznacza grubość membrany [cm], Δp jest to różnica ciśnień po obu stronach membrany, wyrażona jako p_1 , czyli ciśnienie po stronie permeatu oraz p_2 , czyli ciśnienie po stronie nadawy [cmHg], A_m jest to powierzchnia membrany, biorąca udział w transporcie gazu [cm^2], w czasie t [s]. Jak widać z powyższego wzoru, siłą napędową procesu przenikania gazu jest różnica ciśnień po obu stronach membrany. Jednostką współczynnika permeacji w układzie SI jest $\text{mol} \cdot (\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$, jednak w praktyce wykorzystuje się jednostki Barrer [36], gdzie:

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (7)$$

Stosowanym parametrem jest również permeancja. Jest to strumień odniesiony do jednostkowej różnicy ciśnień cząstkowych, czyli siły napędowej procesu membranowego. Jednostką permeancji jest GPU (ang. *Gas Transport Units*), która została przedstawiona za pomocą wzoru (8) [38].

$$1 \text{ GPU} = \frac{10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (8)$$

Zdolność separacyjną membran charakteryzuje selektywność idealna, określająca stosunek przepuszczalności czystych gazów A oraz B, wyrażona wzorem (9):

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (9)$$

Podstawiając do równania (9) równanie definiujące współczynnik permeacji wg mechanizmu rozpuszczania-dyfuzji (1), otrzymuje się następującą zależność:

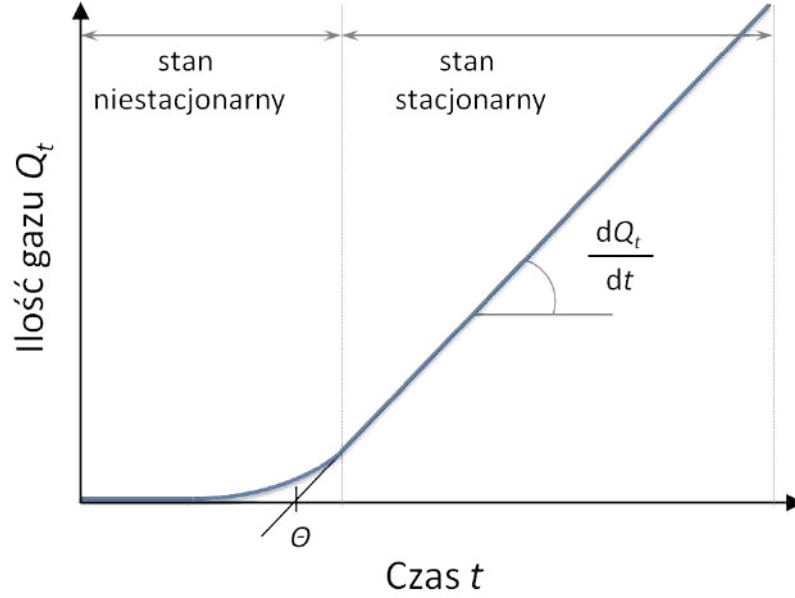
$$\alpha = \frac{S_A}{S_B} \cdot \frac{D_A}{D_B} \quad (10)$$

Powyższa zależność wskazuje, że selektywność idealna jest iloczynem selektywności rozpuszczalnościowej oraz selektywności dyfuzyjnej. Wyrażenie $\frac{S_A}{S_B}$ występujące we wzorze (10) jest miarą zdolności permeujących gazów A i B do kondensacji i ich powinowactwa do matrycy polimerowej. Z kolei wyrażenie $\frac{D_A}{D_B}$ jest miarą względnej zdolności do wykonania skoku dyfuzyjnego cząsteczki gazu A w odniesieniu do gazu B [39].

W celu doświadczalnego wyznaczenia parametrów charakteryzujących transport (współczynnika permeacji oraz współczynnika dyfuzji) wykorzystuje się metodę *time lag*. Na Rys. 3 przedstawiono wykres zmiany ilości gazu przenikającego przez membranę (Q_t) w czasie (t). Zawiera on dwa charakterystyczne obszary. Pierwszy - to stan niestacjonarny, w którym zmiany są nieliniowe [40]. W drugim obszarze, gdy zostają osiągnięte warunki stanu stacjonarnego, obserwuje się liniową zależność Q_t od t [41]. W celu wyznaczenia współczynnika dyfuzji prowadzi się prostą styczną do krzywej w stanie stacjonarnym. Punkt przecięcia z osią OX wyznacza *time lag*, czyli tzw. opóźnienie czasowe (Θ). Znając grubość membrany l , współczynnik D wyznacza się ze wzoru (11).

$$D = \frac{l^2}{6 \cdot \Theta} \quad (11)$$

Współczynnik permeacji jest wyznaczany dla stanu stacjonarnego, z wykorzystaniem równania (6) oraz kąta nachylenia prostej stycznej przedstawionej na Rys. 3. Z kolei współczynnik rozpuszczalności może być obliczony ze wzoru (1) lub wyznaczony podczas niezależnych pomiarów sorpcji.



Rysunek 3: Zależność ilości gazu przenikającego przez membranę w funkcji czasu.

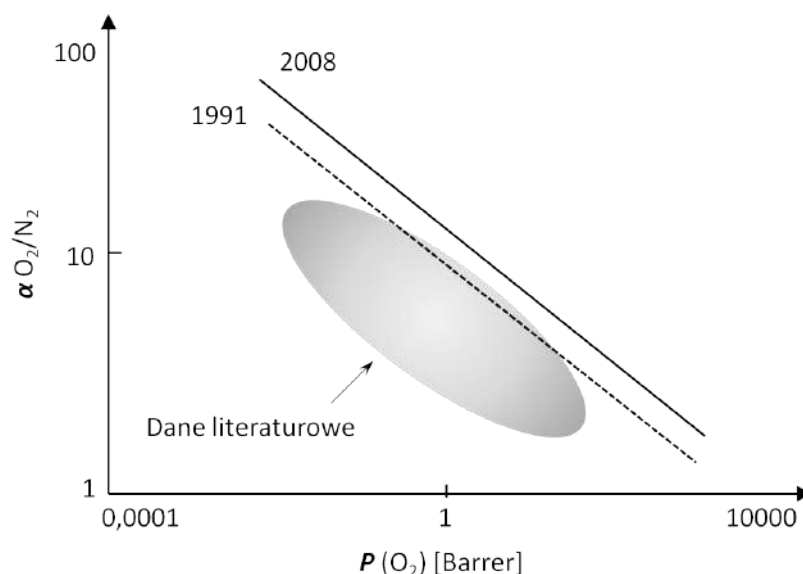
1.2.3 Zależność Robesona

L. M. Robeson [42] przeprowadził analizę danych permeacyjnych dla membran polimerowych opisanych w literaturze. Zebrane informacje pozwoliły na wyznaczenie zależności pomiędzy współczynnikiem permeacji oraz selektywności idealnej dla następujących par gazów: O_2/N_2 , H_2/CH_4 , CO_2/H_2 , H_2/N_2 , He/CH_4 , He/N_2 , He/H_2 , He/O_2 , H_2/O_2 . Rezultat dokonanej analizy przedstawia diagram Robesona, którego przykładem jest Rys. 4 dla pary tlen - azot.

Zaznaczony na wykresie obszar to zbiór danych literaturowych. Dla punktów wykazujących najkorzystniejszą zależność pomiędzy logarytmem współczynnika przepuszczalności oraz logarytmem selektywności idealnej została wyznaczona liniowa zależność graniczna. Empiryczne równanie zależności granicznej dla pary gazów A oraz B przedstawia równanie (12):

$$P_A = k \cdot \alpha_{A/B}^n \quad (12)$$

gdzie: k jest stałą dla danej pary gazów, P_A to współczynnik permeacji bardziej przepuszczalnego gazu, α to stosunek przepuszczalności gazów A oraz B, natomiast indeks n oznacza nachylenie prostej granicznej. Dzięki analizie danych doświadczalnych Robeson wykazał, że zależność pomiędzy ujemną odwrotnością współczynnika nachylenia prostej ($-\frac{1}{n}$) a różnicą średnic kinetycznych cząsteczek gazu (Δd_{BA}) ma charakter liniowy. Podana empiryczna zależność została zweryfikowana przez Freeman, jako zgodna z rozważaniami teoretycznymi [43].



Rysunek 4: Zależności Robesona z zaznaczonymi krzywymi granicznymi wyznaczonymi w 1991 oraz 2008 roku dla O_2/N_2 .

Pierwsze zależności zostały opublikowane przez Robesona w 1991 roku [44]. Rozwój technologii membranowej oraz pojawienie się nowych materiałów przyczyniły się do poszerzenia bazy danych. W 2008 roku diagramy Robesona zostały zaktualizowane o nowe materiały. Przyczyniło się to do przesunięcia krzywej granicznej w kierunku wyższych wartości α oraz P . Duży wpływ miały komercyjne polimery perfluorowane, takie jak Nafion[®], Hyflon[®], Viton[®], a także Cytop[™], charakteryzujące się wyjątkowo wysoką przepuszczalnością dla helu w porównaniu do innych gazów. Nowe wyniki pozwoliły na lepsze zrozumienie wpływu struktury membrany na jej właściwości transportowe [42].

Zależność graniczna Robesona posiada charakter funkcji malejącej. Oznacza to, że dla homogenicznych membran polimerowych, wraz ze wzrostem przepuszczalności obserwuje się spadek wartości współczynnika selektywności idealnej. Diagramy Robesona pokazują więc ograniczenia jakim podlegają czyste materiały polimerowe. W celu pokonania tych ograniczeń, a tym samym poprawy właściwości transportowych membran polimerowych, podjęte zostały badania w nowych kierunkach, które obejmują: materiały o mieszanej matrycy (MMM) [32], polibenzoksazole [45], blendy polimerowe [46], polimery o wewnętrznej mikroporowatości (PIM) [27], kopolimery segmentowe [47] i inne [20].

1.3 Materiały wykorzystywane do membranowej separacji gazów

1.3.1 Materiały membranowe stosowane w przemyśle - materiały polimerowe I generacji

Materiały polimerowe do membranowej separacji gazów, stosowane na skalę przemysłową, to między innymi polisulfony, octany celulozy, tlenki polifenylenu oraz poliimidy [20], [48], [49].

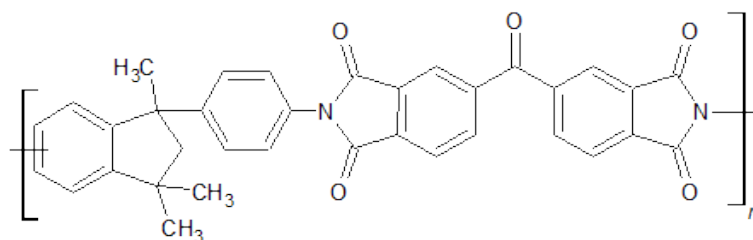
Polisulfony. Są to jedne z najważniejszych materiałów dostępnych handlowo do membranowej separacji gazów. Przykładem są Victrex[®], Udel[®], Radel[®]R oraz Radel[®]A. Dzięki obecności pierścieni fenylowych w strukturze jednostki powtarzalnej posiadają wysoką stabilność chemiczną oraz termiczną. Polisulfony otrzymuje się na drodze polikondensacji nukleofilowej związku aromatycznego zawierającego dwie grupy hydroksylowe z bis(halofenylo)sulfonem. Do zalet opisywanych materiałów należą głównie dobra wytrzymałość mechaniczna, stabilność wymiarów, dobra odporność na pękanie, szeroki zakres temperatury pracy oraz łatwość przetwórstwa. Polisulfony wykazują stosunkowo wysoką przepuszczalność dla wodoru, dzięki czemu znalazły zastosowanie jako pierwsze membrany do wydzielania H₂ w procesach rafineryjnych [48]. Pozostałe zastosowania membran z polisulfonów to m. in. separacja olefin/parafin [50] oraz uzdatnianie wody [51].

Octany celulozy. Są otrzymywane poprzez acetylację celulozy za pomocą kwasu lub bezwodnika octowego w obecności katalizatora - kwasu siarkowego. Produktem reakcji są octany celulozy o różnym stopniu podstawienia. Zaletami opisywanych materiałów są niskie koszty odnawialnego surowca pochodzenia naturalnego oraz dobrze poznana technologia wytwarzania modułów membranowych. Właściwości transportowe membran ściśle zależą od stopnia podstawienia grup hydroksylowych. Współczynnik permeacji rośnie wraz ze wzrostem zawartości grup octowych w strukturze. Przykładowo, zmiana stopnia podstawienia z 1,75 na 2,85 powoduje wzrost przepuszczalności CO₂ aż o 257% przy równoczesnym spadku selektywności pary gazów CO₂/CH₄. Wadą membran otrzymanych z octanu celulozy jest ich podatność na plastyfikację w obecności dwutlenku węgla, która zmniejsza selektywność membrany. Pomimo tego, octany celulozy są wykorzystywane do usuwania CO₂ oraz H₂S z gazu ziemnego oraz separacji CO₂ z ropy naftowej [52].

Politlenki fenylenu. Polimery te zawierają w swojej strukturze mostki eterowe pomiędzy pierścieniami aromatycznymi (-Ar-O-Ar'-). Jednym z najpopularniejszych politlenków jest poli(tlenek 2,6-dimetylo-1,4-fenylenu) (PPO). Charakteryzuje się on dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz stabilnością termiczną i oksydacyjną. PPO jest otrzymywany między innymi na drodze katalitycznej polimeryzacji oksydacyjnej, aromatycznej substytucji nukleofilowej, substytucji elektrofilowej z użyciem katalizatorów Friedela-Craftsa lub polikondensacji Ullmana. Właściwości transportowe cechują stosunkowo wysokie wartości permeacji dla lekkich gazów, przy umiarkowanej selektywności. W celu poprawy ich zdolności separacyjnych prowadzi się chemiczne modyfikacje, polegające przykładowo na wprowadzeniu atomów bromu [53].

Aramidy. Są to aromatyczne poliamidy otrzymywane w reakcji polimeryzacji stopniowej lub też w polikondensacji aromatycznej diaminy oraz aromatycznego chlorku dikwasu. Dzięki obecności pierścieni aromatycznych w swojej strukturze charakteryzują się doskonałymi właściwościami mechanicznymi oraz stabilnością termiczną. Przykładami aramidów są opracowane przez firmę DuPont poli(*p*-fenylenotereftalamid) (Kevlar®) oraz poli(*m*-fenylenotereftalamid) (Nomex®). Ze względu na swoją sztywną budowę oraz wysoką gęstość upakowania charakteryzują się dobrą separacją gazów, lecz niską przepuszczalnością. Aramidy zawierające objętościowo duże podstawniki w pierścieniu benzenowym znajdują zastosowanie do separacji wodoru z różnych mieszanin gazów [54].

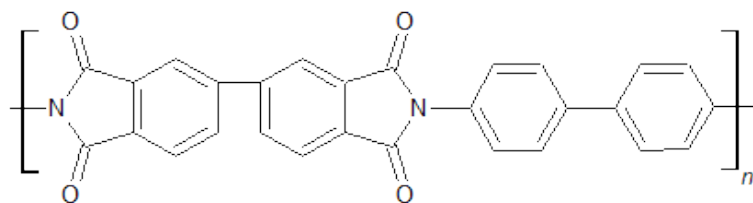
Poliimidy (PI). Jest to grupa materiałów otrzymywana na drodze polikondensacji aromatycznych diamin z aromatycznymi dibezwodnikami. Jednym z pierwszym handlowo dostępnych materiałów membranowych był Matrimid®, którego strukturę dla jednostki powtarzalnej przedstawia Rys. 5. Makrocząsteczka Matrimidu® jest zbudowana z dibezwodnika 3,3'-4,4'-benzofenonu tetrakarboksylowego (BTDA) oraz diaminofenyloindanu (DAPI). Obecność izomerycznego fenylindanu powoduje, że Matrimid jest mieszaniną izomerów.



Rysunek 5: Struktura jednostki powtarzalnej poliimidu handlowego Matrimidu®.

Nieplanarność struktury DAPI oraz obecność objętościowych podstawników trzech grup metylowych oraz jednej fenyłowej, występujących poza płaszczyzną łańcucha polimerowego, usztywniają łańcuch, czego rezultatem jest wysoka temperatura przejścia szklistego, przekraczająca 300 °C. Wymienione elementy strukturalne zmniejszają jednocześnie gęstość upakowania łańcuchów, dzięki czemu materiał jest dobrze rozpuszczalny w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Powoduje to możliwość otrzymywania membran według standardowej procedury rozpuszczalnościowej. Wysokie parametry termiczne, mechaniczne oraz możliwość przetwórstwa powodują, że Matrimid® jest chętnie wykorzystywany do membranowej separacji gazów szczególnie przebiegającej w warunkach, gdy wymagana jest odporność termiczna membrany [55]. Matrimid charakteryzuje się bardzo dobrymi właściwościami separacyjnymi dla pary gazów CO₂/CH₄ w porównaniu do innych handlowo dostępnych materiałów. Wykazuje on przepuszczalność CO₂ na poziomie 10 Barrerów przy współczynniku selektywności równym 35,3 (CO₂/CH₄). Jego wadą jest plastyfikacja pod wpływem kondensującego się dwutlenku węgla, czego rezultatem jest wzrost szybkości permeacji przy jednoczesnym spadku selektywności. W celu wyeliminowania niepożądanego wpływu gazu, przeprowadza się modyfikacje materiału poprzez termiczne wygrzewanie lub chemiczne sieciowanie. Powstałe zmiany strukturalne powodują jednak zmniejszenie współczynnika selektywności [56].

Kolejnym przykładem handlowo dostępnego poliimidu jest Upilex® firmy Ube Industries. Jest on zbudowany z jednostki dibezwodnika tetrakarbksylowego (BPDA) oraz 4,4'-oksydianiliny (ODA). Struktura jednostki powtarzalnej jest przedstawiona na Rys. 6. Upilex® jest otrzymywany na drodze jednostopniowej reakcji polikondensacji z docyklizowaniem w 300 °C utworzonych folii lub włókien kanalikowych. Charakteryzuje się długoterminową stabilnością termiczną, oksydacyjną oraz hydrolytyczną, niską sorpcją wody, a także niskimi wartościami *FFV* oraz *T_g* w porównaniu z innymi PI. Membrany wykonane z Upilexu® charakteryzują się przepuszczalnością CO₂ równą 1,61 Barrerów przy selektywności CO₂/CH₄ 34,6 [57]. Badania dyfuzji oraz sorpcji CO₂ dowodzą, że zjawisko plastyfikacji w obecności tego gazu nie zachodzi nawet przy ciśnieniu 30,4 bar [58].

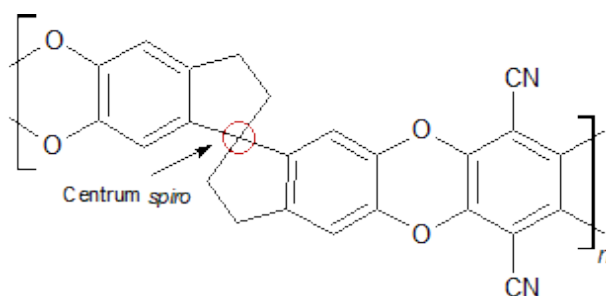


Rysunek 6: Struktura jednostki powtarzalnej poliimidu handlowego - Upilex.

1.3.2 Polimerowe materiały membranowe nowej generacji

Rosnące wymagania dotyczące efektywności procesów separacji membranowej powodują, że poszukuje się nowych materiałów w celu dalszej optymalizacji parametrów transportowych. Są to tzw. materiały nowej generacji. Przykładem są polimery o wewnętrznej mikroporowatości (PIM), perfluoropolimery, wciąż rozwijające się poliimidy oraz polibenzoksazole (PBO), czyli produkty termicznego przegrupowania poli(hydroksyimidów) [20], [59]–[62]. Ze względu na wykorzystanie poliimidów oraz polibenzoksazoli do badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej, wymienione materiały zostały szerzej opisane w kolejnym podrozdziale.

Polimery o wewnętrznej mikroporowatości (PIM). PIM to materiały membranowe opisane przez zespół badawczy Profesora Budda [63]. Mikroporowatość tego typu polimerów pochodzi wyłącznie od ich struktury. Powstaje ona wskutek obecności w pojedynczym łańcuchu polimeru centrum *spiro* wokół którego następuje skrócenie łańcucha i prostopadłe ułożenie płaszczyzn względem siebie. Skrócona struktura oraz wysoka sztywność łańcucha zapewniają niską gęstość upakowania. Wymienione właściwości PIM przyczyniają się do wysokich współczynników permeacji oraz selektywności. Badania dotyczące membranowej separacji gazów są prowadzone głównie z wykorzystaniem materiałów PIM-1 oraz PIM-7. Przykładowo, przepuszczalność CO₂ dla PIM-1 wynosi 2300 Barrerów, przy selektywności idealnej CO₂/N₂ wynoszącej 25. Z kolei dla PIM-7 przepuszczalność CO₂ wynosi 1100 Barrerów przy selektywności CO₂/N₂ równej 26. Struktura PIM-1 została przedstawiona na Rys. 7 wraz z zaznaczonym centrum *spiro*.



Rysunek 7: Struktura jednostki powtarzalnej PIM-1 wraz z zaznaczonym centrum *spiro*.

Perfluoropolimery. Charakteryzują się wysoką odpornością chemiczną, termiczną oraz stabilnością oksydacyjną, dzięki silnym wiązaniom występującym pomiędzy atomami węgla a atomami fluoru (485 kJ/mol). Najprostszym przykładem jest odkryty w 1930 roku politetrafluoroetylen (PTFE), handlowo znany jako Teflon[®]. Ze względu na niską przepuszczalność gazów oraz trudności z rozpuszczalnością nie znalazł on jednak zastosowania w membranowej separacji gazów. Polimery o nazwie Teflon[®] AF są kopolimerami tetrafluoroetylenu oraz 2,2-bis-(trifluorometylo)-4,5-difluoro-1,3-dioksolu. Obecność dużych objętościowo grup zmniejsza stopień upakowania łańcuchów, czego rezultatem jest poprawa właściwości przetwórczych polimerów oraz możliwość uzyskania membran w standardowy sposób, z użyciem rozpuszczalnika [64]. Inne przykłady perfluoropolimerów jako potencjalnych materiałów do separacji gazów to Hyflon[®] AD, CytopTM oraz Nafion[®]. W Tab. 2 przedstawiono właściwości transportowe perfluoropolimerów. Jako jedne z nielicznych polimerów umożliwiają one separację azotu od metanu, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie jako membrany do wydzielania azotu z gazu ziemnego. W zależności od materiału, wykazują różne wartości współczynników permeacji oraz selektywności dla pary N₂/CH₄. Największą przepuszczalność azotu zaobserwowano dla Teflonu AF2400. Z kolei najwyższą selektywnością charakteryzuje się Nafion[®], jednak posiada on bardzo niską przepuszczalność dla azotu. Perfluoropolimery znajdują również zastosowanie w takich dziedzinach przemysłu, jak elektronika, motoryzacja, lotnictwo oraz medycyna [65].

Tablica 2: Właściwości transportowych dla wybranych perfluoropolimerów.

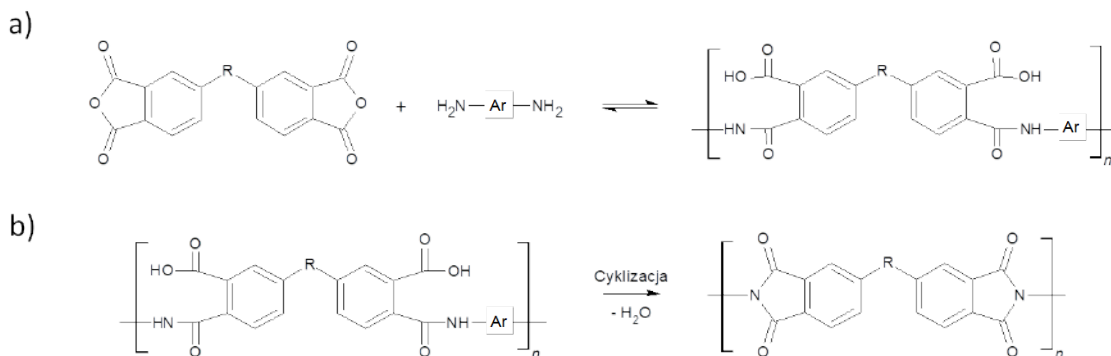
Perfluoropolimer	Permeacja N ₂ [Barrer]	Selektywność N ₂ /CH ₄	Literatura
Teflon AF2400	480; 479	1,3	[66]–[68]
Hyflon AD	38; 26; 24	2,0	[64], [67]
Cytop	2,0	2,5	[67]
Nafion	0,24	2,9	[69]

Poliimidy nowej generacji. Pomimo tego, że poliimidy są bardzo dobrze przebadaną grupą materiałów membranowych, nadal trwają prace nad opracowaniem coraz nowszych struktur w celu osiągnięcia wymaganych właściwości transportowych oraz mechanicznych. Przedstawicielami tej grupy materiałów są zmodyfikowane poliimidy aromatyczne I generacji z wykorzystaniem m. in. dibezwodnika 6FDA, zasady Trögera, czy też monomerów z wewnętrzną mikroporowatością. Wyróżniają się dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz wykazują wysoką stabilność oksydacyjną [70] oraz termiczną, nawet do 480 °C [71]. PI są odporne na działanie rozpuszczalników organicznych oraz stężonych kwasów (za wyjątkiem kwasu siarkowego oraz azotowego) [71]. Z membranowego punktu widzenia poliimidy charakteryzują się wysoką permeacją gazów i towarzyszącą im dobrą selektywnością, szczególnie dla takich par gazów, jak dwutlenek węgla-metan oraz tlen-azot [72]. Wymienione właściwości sprawiają, że poliimidy aromatyczne są chętnie badane jako materiały membranowe do separacji gazów.

a) Otrzymywanie poliimidów.

Klasyczną metodą otrzymywania poliimidów jest dwuetapowa reakcja polikondensacji aromatycznej diaminy oraz aromatycznego dibezwodnika w aprotycznym rozpuszczalniku (Rys. 8) [71]. Pierwszy etap tej reakcji prowadzony jest w zakresie temperatur od 15 °C do 75 °C i polega na utworzeniu produktu przejściowego - poli(amidokwasu) (PAA). Drugi etap przebiega w zakresie temperatur od 150 °C do 300 °C i prowadzi do utworzenia poliimidu. Proces cyklodehydratacji może przebiegać według jednej z następujących procedur: i) termiczna cyklodehydratacja w roztworze z odprowadzaniem małocząsteczkowego produktu ubocznego z mieszaniny reakcyjnej np. za pomocą czynnika azeotropowego, ii) chemiczna cyklodehydratacja w roztworze z użyciem środka odwadniającego, np. pirydyny, iii) termiczna cyklodehydratacja mieszaniny reakcyjnej w postaci filmu wylanego na płytkę, w piecu w temperaturze ok. 300 °C.

Oprócz standardowej reakcji otrzymywania PI z diamin oraz z dibezwodników wyróżnia się także: reakcje diizocyjanianu z dibezwodnikiem, reakcję addycji Michaela diaminy oraz bismaleidu, reakcję Mitsunobu dihydroksyalkili z diimidami [70], reakcję diaminy z chlorkiem kwasu dikarboksylowego, lub jego estrem [73], reakcję bisimidu z solami bisfenoli lub bistiofenoli [74], reakcję bezwodników tetrakarboksylowych z sililowanymi diaminami [74], reakcję polimeryzacji w obecności katalizatora palladowego [74].



Rysunek 8: Schemat reakcji: a) otrzymywania poli(amidokwasu), b) imidyzacji.

b) Zależności pomiędzy strukturą a właściwościami transportowymi - przykłady zastosowań w membranowej separacji gazów.

Membrany wykonane z materiałów poliimidowych mogą posiadać różnorodne właściwości transportowe. Wynika to z różnic w elementach strukturalnych łańcucha poliimidowego, które mają istotny wpływ zarówno na współczynnik permeacji, jak i selektywności.

Jednym z elementów struktury mających istotny wpływ na właściwości transportowe są duże objętościowo grupy, takie jak $-\text{CF}_3$ oraz $-\text{CH}_3$. Obecność grup zawierających atomy fluoru w dibezwodniku lub/i diaminie zwiększa sztywność łańcucha poliimidowego oraz zaburza ich upakowanie spowodowane efektem zawady sterycznej. Powoduje to wzrost współczynnika selektywności idealnej w porównaniu do innych polimerów szklistych posiadających współczynnik permeacji na podobnym poziomie [1]. Przykładem są poliimidy zbudowane na bazie bezwodnika 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)diftalowego (6FDA). Wadą używania monomerów zawierających grupy $-\text{CF}_3$ jest tendencja do plastyfikacji w obecności dwutlenku węgla oraz starzenie fizyczne [75]. W celu przeciwdziałania niepożądanym efektom prowadzi się modyfikacje, które poprawiają stabilność membrany. Przykładem jest sieciowanie, które może przebiegać pod wpływem wysokiej temperatury [76], naświetlania światłem ultrafioletowym [77] lub wiązką jonów [78] lub pod wpływem czynnika sieciującego [79]. Korzystny wpływ na parametry transportowe ma również obecność grup $-\text{CH}_3$. Kombinacja monomerów zawierających zarówno grupy $-\text{CF}_3$, jak i $-\text{CH}_3$ prowadzi do otrzymania membran o bardzo dobrych właściwościach transportowych. Doniesienia literaturowe wskazują, że wzrost ilości grup $-\text{CF}_3$ lub $-\text{CH}_3$ w jednostce powtarzalnej poliimidu, prowadzi do zwiększenia współczynnika permeacji, jednak kosztem selektywności idealnej, zgodnie z zależnością wyznaczoną przez Robesona.

Poliimid otrzymany z dibezwodnika 6FDA oraz diaminy 2,4,6-trimetylo-1,3-fenyleny posiada współczynnik permeacji dla CO₂ równy 556 Barrerów oraz selektywności CO₂/CH₄ równej 22,7 [80]. Natomiast membrana otrzymana z tego samego dibezwodnika 6FDA oraz z 3,6-diaminodurenu, zawierającego cztery grupy -CH₃, wykazuje przepuszczalność CO₂ na poziomie 678 Barrerów oraz selektywność idealną CO₂/CH₄ wynoszącą 20,2 [81].

Wysokie parametry transportowe posiadają także membrany otrzymane z poliimidów zawierających w swej strukturze centrum *spiro*. Y. H. Kim [82] otrzymał grupę poliimidów na bazie diaminy spirobifluorenu i dibezwodnika 2,2'-bis(4''-tertbutylofenylo)-4,4',5,5'-bifenylotetrakarboksylowego (BBBPAn) oraz dibezwodnika kwasu 2,2'-bis(4''-trimetylo-sililofenylo)-4,4',5,5'-bifenylotetrakarboksylowego (BTSBPAn). Badania permeacji pokazały, że nowe poliimidy charakteryzują się wysoką przepuszczalnością tlenu, która może wynosić od 18 do 121 Barrerów i stosunkowo dobrymi właściwościami separacyjnymi dla O₂/N₂ mieszczącymi się w zakresie od 2,2 do 9. Wpływ mikroporowatości oraz sztywności struktury poliimidów na ich właściwości transportowe badał także W. Ji [83]. Otrzymał on dwa materiały: PIM-PI-1 oraz PIM-DB-PI, który był podstawiony atomami bromu. Badania wykazały, że PIM-PI-1 charakteryzował się ponad dwukrotnie wyższą przepuszczalnością dla dwutlenku węgla od PIM-DB-PI ze względu na większą ułamkową objętość swobodną. Z kolei PIM-DB-PI podstawiony bromem wykazał prawie dwukrotnie wyższą selektywność dla pary gazów CO₂/CH₄ niż PIM-PI-1 ze względu na znacznie wyższą selektywność dyfuzyjną.

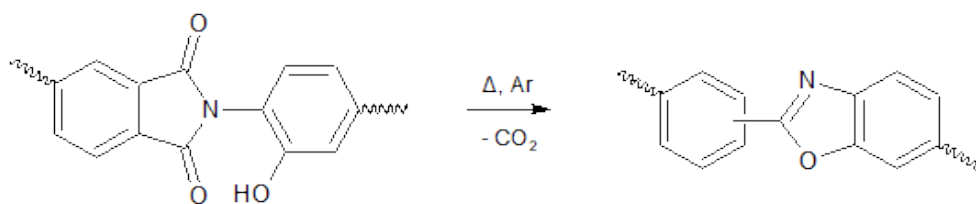
Kolejnym przykładem są PI zawierające zasadę Trögera, której zastosowanie również prowadzi do otrzymania mikroporowatej struktury. X. Hu [84] otrzymał poliimidy z dibezwodników pochodzenia naturalnego: 5,5'-(mezytylometyleno)bis(4-metyloftalowego) (MMDA), 5,5'-(9H-fluoreno-9,9-diyl)bis(4-metyloftalowego) - (FDDA) oraz diaminy zawierającej zasadę Trögera. Otrzymane materiały charakteryzowały się wysokimi współczynnikami permeacyjnymi dla CO₂ mieszczącymi się w zakresie od 575 do 702 Barrerów, przy selektywności CO₂/CH₄ od 21 do 19. Z kolei S. Kang [85] zastosował dibezwodnik 6FDA oraz pseudo-zasady Trögera, które zawierały heteroatom tlenu: 16H-8,16-metanodinafto[2,1-d:1',2'-g][1,3]dioksocyno-3,13-diaminę (OTB) oraz 7a,14c -dihydronafto[2,1-b]nafta[1',2':4,5]furo[3,2-d]furano-3,12-diaminę (FB). Otrzymane materiały charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami transportowymi. Przykładowo dla 6FDA-OTB uzyskano przepuszczalność CO₂ na poziomie 28,7 Barrerów oraz selektywność CO₂/CH₄ równą 40,5, a dla materiału 6FDA-FB przypuszczalność CO₂ wynosiła 34,5 Barrerów przy selektywności CO₂/CH₄ równej 49,1.

Polibenzoksazole (PBO). Jest to grupa materiałów membranowych, która została opisana po raz pierwszy przez H. B. Parka [86]. Główna metoda otrzymywania PBO polega na termicznej cyklizacji poliimidów, która zachodzi na skutek nukleofilowego ataku grupy funkcyjnej -OH w pozycji *orto* na grupę karbonylową pierścienia imidowego. Materiały PBO charakteryzują się wytrzymałością na działanie wysokiej temperatury oraz rozpuszczalników organicznych, dzięki czemu mogą spełniać wymagania membranowej separacji gazów w trudnych warunkach procesowych. Potencjalne zastosowania polibenzoksazoli mogą obejmować oczyszczanie wodoru z reformingu parowego oraz wychwytywanie dwutlenku węgla ze spalin elektrowni węglowych [45]. Membrany otrzymywane z polibenzoksazoli wykazują wysoką przepuszczalność dwutlenku węgla oraz bardzo dobrą selektywność idealną dla pary gazów CO₂/CH₄, dzięki czemu przekraczają górną granicę na wykresie Robersona. Ponadto, opisywane materiały nie są podatne na plastyfikację pod wpływem dwutlenku węgla nawet przy dużych stężeniach tego gazu, jak ma to miejsce w przypadku polimerów szklanych, np.: poliimidów, czy octanu celulozy.

a) Otrzymywanie polibenzoksazoli.

Reakcja termicznego przegrupowania poliimidów zawierających w swojej strukturze grupę hydroksylową w pozycji *orto* w stosunku do pierścienia imidowego jest prowadzona w atmosferze gazu obojętnego (Ar, N₂) w temperaturze zwykle powyżej 400 °C w zależności od struktury polimeru. Schemat reakcji termicznego przegrupowania przedstawiono na Rys. 9 [20]. W celu otrzymania PBO stosuje się także poliimidy, które w pozycji *orto* zawierają grupę octanową, propanianową lub piwalonianową [87]. Ich obecność nie wpływa na przebieg procesu, lecz znacząco zmienia *FFV* w porównaniu do polibenzoksazoli otrzymanych poprzez reakcję grupy hydroksylowej.

H. B. Park [86] podaje, że podczas termicznego przegrupowania w strukturze zachodzą dwa typy zmian molekularnych. Pierwszy typ polega na zmianie konformacji łańcuchów wynikającej z utworzenia połączeń *meta* i *para*. Drugi typ zmian polega na przekształceniu dwóch krótkich zdolnych do rotacji płaszczyzn, obejmujących pierścień imidowy oraz fenyłowy, w jedną, dłuższą i znacznie sztywniejszą płaszczyznę, która obejmuje pierścień benzoksazolowy oraz fenyłowy o wysokiej barierze energetycznej dla rotacji. Według autorów, powyższe zmiany powodują generowanie dwóch typów objętości swobodnych o wąskim rozkładzie wielkości. Wysoka temperatura prowadzenia reakcji cyklizacji do PBO nie powoduje degradacji łańcucha polimerowego, jednak pogarsza właściwości mechaniczne materiału.



Rysunek 9: Schemat reakcji otrzymywania polibenzoksazoli.

b) Czynniki wpływające na właściwości transportowe membran polibenzoksazolowych.

Właściwości transportowe polibenzoksazoli ściśle zależą od struktury prekursorów użytych do otrzymania PBO, procedury cyklizacji, a także w pewnym zakresie sposobu ich imidyzacji. Dobranie odpowiednich monomerów na etapie syntezy prekursorów poliimidowych pozwala na kontrolę wielkości objętości swobodnych, a tym samym współczynników permeacji oraz selektywności idealnej gazów. Największą przepuszczalność wykazuje PBO otrzymany z poliimidu syntezowanego z dibenzodwunika 6FDA oraz diaminy bisAPAF (2,2'-bis(3-amino-4-hydroksyfenylo)heksafluoropropan). Posiada on sześć grup $-CF_3$ w jednostce powtarzalnej, co znacznie zwiększa ułamkową objętość swobodną polimeru [45]. Z kolei zastosowanie monomeru, posiadającego w swojej strukturze mostki eterowe zwiększa elastyczność łańcucha polimerowego. Pozwala to na prowadzenie termicznej cyklizacji w niższej temperaturze [88]. Jest to szczególnie istotne z przetwórczego oraz ekonomicznego punktu widzenia i może skutkować poprawą właściwości mechanicznych. Jednak obecność elastycznych elementów strukturalnych w łańcuchu głównym prowadzi do ich gęstszego upakowania, które skutkuje niższą przepuszczalnością gazów przez membranę

Wpływ na właściwości transportowe PBO posiada także modyfikacja grup funkcyjnych w pozycji *orto* do pierścienia imidowego. Zastąpienie grupy hydroksylowej, np. grupą octanową, propanianową lub piwalonianową prowadzi do otrzymania materiałów o większym *FFV*. Rezultatem zastosowanej funkcjonalizacji jest zwiększenie przepuszczalności gazów, które wiąże się ze zmniejszeniem selektywności idealnej [87], [89].

Wykorzystanie kopoliimidów jako prekursorów PBO znacząco wpływa na właściwości transportowe membran. Kombinacja monomerów o różnym charakterze pozwala na otrzymanie materiałów o unikalnych właściwościach. Przykładem są poli(benzoksazol-*co*-benzimidazole) (PBOI) [90].

W niewielkim stopniu, sposób imidyzacji prekursora z poli(amidokwasu) do poliimidu także wpływa na właściwości transportowe membrany PBO. Badania wykazały, że polibenzoksazole otrzymane z materiałów, gdzie przeprowadzono termiczną imidyzację poli(hidroksyamidokwasu) do posiadają wyższe współczynniki permeacji od tych, gdzie do imidyzacji wykorzystano metodę azeotropową w roztworze [91].

Procedura termicznej cyklizacji PI do PBO, t.j. czas oraz temperatura reakcji wpływają na stopień termicznego przegrupowania, a co za tym idzie na wartość współczynnika permeacji oraz selektywności idealnej. Wpływ temperatury badał m.in. H. B. Park [45] stwierdzając, że wraz ze wzrostem temperatury w zakresie od 350 °C do 450 °C wzrasta stopień konwersji 6FDA-bisAPAF do PBO, a tym samym przepuszczalność otrzymanego materiału, przy niewielkim spadku selektywności danej pary gazów.

c) Przykłady optymalizacji właściwości transportowych polibenzoksazoli.

Najnowsze badania dotyczące membran polibenzoksazolowych obejmują dalszą optymalizację parametrów transportowych oraz przetwórczych. W. H. Lee [92] wykorzystując reakcję przegrupowania termicznego otrzymał membrany o wzajemnie przenikających się sieciach polimerowych (TR-SIPN). Prekursorami tych membran był poli(hidroksyimid) 6FDA-APAF oraz kwas bismaleamidowy (BMAA) w ilości od 10 do 60% wag. W wyniku kolejnych cykli ogrzewania nastąpiła termiczna imidyzacja BMAA do bismaleimidu (BMI) i jego sieciowanie w 250 °C. Następnie, w temperaturze powyżej 350 °C zachodziła termiczna cyklizacja zarówno usiecianego BMI, jak i poli(hidroksyimidu) 6FDA-APAF. Membrana, która posiadała największą zawartość BMAA charakteryzowała się znakomitą przepuszczalnością CO₂ wynoszącą 4112 Barrerów oraz selektywnością idealną CO₂/CH₄ równą 20. Stanowi to 12-krotny wzrost przepuszczalności w porównaniu do czystej membrany PBO otrzymanej z 6FDA-APAF, dla której współczynnik permeacji CO₂ wynosi 329 Barrerów przy selektywności idealnej CO₂/CH₄ równej 27.

Kolejne badania nad materiałami ulegającymi termicznemu przegrupowaniu przeprowadził X. Hu [93]. Do utworzenia membran zostały wykorzystane kopolimidy otrzymane z dibezwodnika 6FDA, diaminy Trögera (TBDA2) oraz szeregu diamin zdolnych do cyklizacji termicznej: HAB, APAF, a także 3,3'-diamino-5,5',6,6'-tetrametylo-[1,1'-bifenylo]-2,2'-diol (TMBDA). Badania wykazały, że najlepsze właściwości posiada membrana otrzymana z mieszanin diamin APAF oraz TBDA2 o stosunku molowym 0,7:0,3, gdy temperatura cyklizacji wynosiła 450 °C.

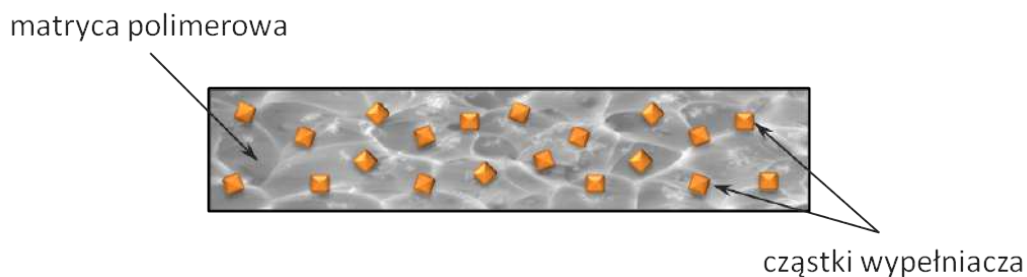
Przepuszczalność CO₂ dla tej membrany wynosiła 1944 Barrerów przy selektywności idealnej CO₂/CH₄ równej 23,07. Natomiast przepuszczalność H₂ wynosiła 1567 Barrerów dla selektywności idealnej H₂/CH₄ równej 18,6, skutkując w obu przypadkach przekroczeniem odpowiednich linii granicznych Robesona z 2008 roku. Wykazano, że obecność diaminy Trögera znacznie podnosi przepuszczalność gazów, przy stosunkowo niewielkim spadku selektywności. Dzięki wysokim parametrom transportowym, membrany te mogą znaleźć potencjalne zastosowanie do oczyszczania gazu ziemnego oraz do separacji wodoru.

Y. Lu [94] badał wpływ objętościowych podstawników w dibezwodniku na właściwości transportowe membran polibenzoksazolowych. Do otrzymania PBO zastosowano diaminę 2,2'-bis(3-amino-4-hydroksyfenylo)heksafluoropropanową (AP) oraz następujące dibezwodniki: 4,4'-bifenylotetrakarboksylowy (BPDA), 2,2'-difenylo-4,4',5,5'-bifenylotetrakarboksylowy (PPZP), a także 2,2'-bis(3'',5''-dityrfluorometylofenylo)-4,4',5,5'-bifenylotetrakarboksylowy (12FPBPDA). Badania wykazały, że przeprowadzenie reakcji termicznego przegrupowania w temperaturze 450 °C prowadzi do uzyskania membran o zróżnicowanych wartościach przepuszczalności gazów w zależności od zastosowanego dibezwodnika. Najwyższą wartość współczynnika permeacji CO₂, który wynosił 1568 Barrerów i selektywności idealnej CO₂/CH₄ równej 13 wykazała membrana PBO otrzymana z 12FPBPDA-AP. Wzrost szybkości permeacji w stosunku do prekursora był w tym przypadku ok. czterokrotny. Dla porównania, membrana PBO otrzymana z BPADA-AP posiadała znacznie niższą przepuszczalność CO₂ wynoszącą 720 Barrerów, przy selektywności CO₂/CH₄ równej 23, natomiast wzrost szybkości permeacji względem prekursora był ponad dwustukrotny.

1.3.3 Membrany o mieszanej matrycy

Jednym z rodzajów materiałów membranowych do separacji gazów są porowate materiały nieorganiczne, takie jak zeolity, czy węglowe sita molekularne. Odznaczają się one wysoką stabilnością termiczną, chemiczną oraz unikalnymi parametrami transportowymi, znacznie przekraczającymi właściwości czystych membran polimerowych [95]. Pomimo, że membrany nieorganiczne znajdują się powyżej linii granicznej na diagramie Robesona, posiadają one szereg ograniczeń. Głównymi wadami są ich słabe właściwości mechaniczne, duża tendencja do występowania defektów zmniejszających, lub redukujących selektywność procesu, problemy z powtarzalnością produkcji oraz wysokie nakłady finansowe przy ich wytwarzaniu [1], [56]. Wady te sprawiają, że membrany nieorganiczne nie zostały dotychczas wykorzystane do separacji gazów w skali przemysłowej.

W celu wykorzystania bardzo dobrych właściwości transportowych materiałów nieorganicznych, opracowano nową grupę membran, tzw. membran o mieszanej matrycy MMM (ang. *Mixed Matrix Membranes*). Są to membrany kompozytowe, gdzie w matrycy polimerowej, tworzącej fazę ciągłą, rozproszone są cząstki wypełniacza. Ideą było połączenie zalet materiałów polimerowych, takich jak dobre właściwości przetwórcze i mechaniczne z zaletami materiałów nieorganicznych, którymi są dobre właściwości transportowe. Schemat MMM przedstawiono na Rys. 10.



Rysunek 10: Schemat membrany kompozytowej (MMM) z zaznaczoną fazą ciągłą (matryca polimerowa) oraz fazą rozproszoną (cząstki wypełniacza).

Rodzaje wypełniaczy. W membranach o mieszanej matrycy stosuje się dwa główne rodzaje wypełniaczy - nieporowate oraz porowate. Najpopularniejszymi materiałami nieporowatymi, które stosuje się do wytwarzania MMM są SiO_2 , TiO_2 [96]–[98] oraz fulleren (C_{60}) [99]. W zależności od charakteru powierzchni wypełniaczy nieporowatych wyróżnia się cząstki obojętne, o powierzchni aktywowanej oraz cząstki o wysokim powinowactwie do polimeru. Działanie cząstek obojętnych, polega na zmniejszeniu upakowania łańcuchów polimerowych matrycy, a tym samym na zwiększeniu ułamkowej objętości swobodnej membrany. Efekt ten został zaobserwowany przez M. Moaddeb [100], gdzie wzrost udziału zawartości krzemionki w stosunku do matrycy poliimidowej 6FDA-6FpDA powodował systematyczny wzrost współczynnika permeacji dla gazów N_2 , He, CO_2 oraz dla CH_4 . Dla największej zawartości krzemionki, wynoszącej 70% obj. zaobserwowano prawie dwukrotny wzrost przepuszczalności dwutlenku węgla połączony z ok. 20% spadkiem selektywności idealnej dla pary CO_2/CH_4 .

Przykładami materiałów, których cząstki posiadają aktywowaną powierzchnię są węgiel aktywny [101], [102] oraz żywica jonowymienna. Ich użycie jako wypełniacza MMM powoduje wzrost selektywności, dzięki zdolności cząstek do selektywnej sorpcji oraz dyfuzji powierzchniowej cząsteczek odpowiedniego gazu, np. CO_2 [37]. Kolejny rodzaj to cząstki nieporowate, które posiadają wysokie powinowactwo do matrycy polimerowej. Silne oddziaływania pomiędzy cząstkami metali lub ich tlenków, a łańcuchem polimerowym zmniejsza ruchliwość segmentów łańcucha, czego skutkiem jest wzrost T_g matrycy polimerowej. Efekt ten powoduje poprawę selektywności membrany. Jak wynika z badań Q. Hu [98] dodatek tlenku tytanu otrzymanego w reakcji zol-żel do matrycy poli(amido-imidowej) spowodował wzrost współczynnika selektywności nawet o 37% dla pary gazów H_2/CH_4 przy zachowaniu stałej wartości przepuszczalności wodoru.

Drugi rodzaj materiałów stosowanych do wytwarzania MMM to cząstki wypełniaczy porowatych, które dzięki wysokiej selektywności dyfuzyjnej znacznie poprawiają właściwości separacyjne membrany. Często obserwowany jest zarówno wzrost przepuszczalności, jak i selektywności. Do najpopularniejszych wypełniaczy porowatych należą zeolity. Są to krystaliczne glinokrzemiany, złożone z tlenku glinu (III) oraz tlenku krzemu (IV). Ich struktura jest tetraedryczna z siecią kanałów oraz porów o ściśle zdefiniowanej wielkości od 3 Å do 10 Å. W zależności od stosunku zawartości atomów krzemu do atomów glinu, cząstki zeolitu mogą mieć charakter bardziej hydrofobowy lub hydrofilowy. Przykładowo, dla zeolitu 13X stosunek Si/Al wynosi od 1 do 1,5 co powoduje hydrofilowy charakter jego powierzchni [103]. Z kolei wysoka zawartość atomów krzemu do atomów glinu powoduje, że cząstki po-

siadają charakter hydrofobowy, jak w przypadku zeolitu MFI: H-ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al}=30$) [104]. Dodatkowo, zeolity charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością termiczną, chemiczną oraz mechaniczną, dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie w procesach wysokotemperaturowych [105]. Przykładem zastosowania zeolitu zdyspergowanego w ciągłej matrycy polimerowej jest membrana otrzymana przez N. Jusoha [106]. Otrzymał on zeolit T, który charakteryzował się strukturą offretytu oraz erionitu o wielkości porów $0,36 \text{ nm} \times 0,51 \text{ nm}$. Dodatek 1% wag. cząstek do matrycy 6FDA-4MPD spowodował 80% wzrost przepuszczalności CO_2 oraz wzrost selektywności idealnej CO_2/CH_4 o 172%. M. Z. Ahmad [107] otrzymał membranę, w której zeolit SSZ-16 został rozproszony w matrycy 6FDA-DAM:DABA (3:1). W tym przypadku niewielka ilość wypełniacza, 5% wag. spowodowała dwukrotny wzrost przepuszczalności dla dwutlenku węgla, przy zachowaniu wysokiej selektywności CO_2/CH_4 .

Kolejnym przykładem porowatych cząstek stosowanych jako wypełniacze do membran o mieszanej matrycy są węglowe sita molekularne CMS (ang. *Carbon Molecular Sieves*). Są one otrzymywane m.in. w wyniku pirolizy materiałów polimerowych, takich jak poliakrylonitrylu czy poli(chlorku winylidenu). Ich cechą charakterystyczną jest wysoka czystość materiału, a także stosunkowo wąski rozkład wielkości porów. Dzięki zdolności do adsorbowania w mikroporach cząsteczek gazu o odpowiednio dopasowanych kształtach możliwa jest separacja mieszanin gazów [108]. De Q. Vu [56] w swoich badaniach zaobserwował, że dodatek CMS do matrycy polimerowej Matrimid-5218 powoduje wzrost zarówno przepuszczalności CO_2 (o 26%), jak i selektywności idealnej dla pary gazów CO_2/CH_4 (o 46%).

Od kilkunastu lat badane są również układy zawierające cząstki MOF (ang. *Metal Organic Framework*) [109], [110] oraz nanorurki węglowe CNT [111], [112]. MOF to mikroporowate materiały krystaliczne, w których atomy metalu połączone są z organicznymi ligandami, tworząc struktury jedno lub wielowymiarowe. Ze względu na obecność fragmentów organicznych, wykazują one większą kompatybilność do matrycy polimerowej, zmniejszając możliwość tworzenia się defektów między fazami: polimer - wypełniacz [113]. Cząstki MOF posiadają mniejszą stabilność termiczną oraz chemiczną niż np. zeolity. Jedną z grup należących do MOF są ZIF (ang. *Zeolitic Imidazolate Framework*). Dodatek cząstek ZIF pozwala na otrzymanie membran o mieszanej matrycy o stosunkowo dobrej odporności na wysoką temperaturę oraz działanie rozpuszczalników organicznych. Membrany te charakteryzują się również dobrymi właściwościami transportowymi [114]. Jak wynika z badań Y. Shi [115], dodatek 45% wag. nanocząstek ZIF-8 do matrycy poliimidowej 6FDA-4MPD spowodował wzrost przepuszczalności H_2 o ok. 47% oraz wzrost selektywności idealnej pary gazów H_2/CH_4 o ok. 33%.

Zjawiska występujące na granicy faz polimer-wypełniacz i ich wpływ na charakterystyki transportowe membran. Wyróżnia się trzy główne zjawiska, występujące na granicy faz polimer-wypełniacz: i) usztywnianie się łańcucha polimerowego wokół cząstki wypełniacza, ii) utworzenie wolnych przestrzeni międzyfazowych, iii) blokowanie porów cząstek porowatych [116].

Usztywnienie łańcucha polimerowego wokół cząsteczki wypełniacza występuje w przypadku dobrej adhezji cząstek nieorganicznych do matrycy, gdy oddziaływania pomiędzy wypełniaczem a polimerem są większe od oddziaływań pomiędzy cząstkami wypełniacza oraz pomiędzy makrocząsteczkami. Zmniejszenie ruchliwości segmentów polimeru jest widoczne jako wzrost temperatury przejścia szklistego T_g matrycy polimerowej [117]–[119]. Skutkiem usztywnienia łańcucha polimerowego jest wzrost selektywności dyfuzyjnej i zmniejszenie przepuszczalności gazów [100]. Opisywane zjawisko spadku przepuszczalności O_2 przy jednoczesnym wzroście selektywności pary gazów O_2/N_2 zaobserwowali Moore oraz Koros [120] dla MMM zbudowanej z poli(octanu winylu) oraz cząstek zeolitu 4A.

Kolejne zjawisko to tworzenie się wolnych przestrzeni między łańcuchem polimeru a cząstką wypełniacza. Dotyczy on zarówno cząstek porowatych, jak i nieporowatych, które są zdyspergowane w matrycy polimerowej. Skutkiem obecności wolnych przestrzeni w MMM jest zwykle zmniejszenie selektywności membrany oraz wzrost przepuszczalności danego gazu [121]–[125]. Na ich powstawanie wpływa wiele czynników, z których najistotniejsze to słaba adhezja pomiędzy fazą zdyspergowaną i fazą ciągłą. Pozostałe czynniki obejmują naprężenia występujące podczas odparowywania rozpuszczalnika poniżej T_g polimeru, naprężenia wzdłużne podczas formowania membran w postaci włókien oraz różnice we współczynnikach rozszerzalności cieplnej fazy ciągłej i zdyspergowanej [119], [126], [127]. Wolne przestrzenie międzyfazowe powstają także w przypadku wysokiej zawartości wypełniacza w ciągłej matrycy, gdy cząstki fazy zdyspergowanej nie są dokładnie zwilżone przez polimer. Nieselektywne kanały na granicy faz biorą udział w transporcie gazów, stanowiąc drogę o mniejszym oporze dla penetrującej cząsteczki gazu niż pory wypełniacza [113], [128]. Jest to jeden z najpoważniejszych defektów podczas tworzenia membran o mieszanej matrycy, który może powodować utratę ich zdolności separacyjnych.

Pory wypełniaczy mogą także zostać zablokowane przez niskocząsteczkowe związki zawarte w matrycy (rozwpuszczalnik, związki modyfikujące) lub poprzez fragmenty łańcucha polimerowego. Wpływ omawianego efektu na właściwości permeacyjne zależy od stopnia zablokowania porów oraz średnicy cząsteczki badanego gazu. Zablokowanie porów wypełniacza powoduje spadek przepuszczalności danego gazu, a cząstki wypełniacza przestają pełnić swoją rolę.

W przypadku selektywności opisywany efekt zależy od rozmiaru zablokowanych porów w stosunku do średnicy cząsteczkowej przepuszczanego gazu. Jeśli średnica porów jest zbliżona do średnicy cząsteczkowej gazu, selektywność rośnie. Przykładem jest separacja gazów O_2/N_2 przez membranę o mieszanej matrycy, zawierającej zeolit 4A [127]. Z kolei, gdy średnica porów jest większa, jak np. dla zeolitu 5A oraz β -zeolitów, następuje spadek tego parametru [119], [129].

Metody poprawy kompatybilności matrycy i wypełniacza. W celu utworzenia membran o mieszanej matrycy, w których nie występują defekty, stosuje się różne metody obejmujące proces formowania membrany, modyfikację matrycy polimerowej, modyfikację cząstek wypełniacza oraz użycie dodatków poprawiających adhezję [116].

Celem pierwszej metody jest zwiększenie elastyczności łańcucha polimerowego, dzięki czemu zwiększa się relaksacja naprężeń występujących podczas formowania membrany. Można to uzyskać poprzez zmianę matrycy wybierając polimer posiadający niższą temperaturę przejścia szklistego. Zmiana wartości T_g może być również osiągana przez dodatek bardziej elastycznego polimeru lub czynnika plastyfikującego. Pozostałe metody to formowanie membrany ze stopu lub wygrzewanie gotowej membrany w temperaturze powyżej T_g [130]–[132]. Dodatkowo, pokrycie cząstek wypełniacza roztworem polimeru przed jego właściwą dyspersją pozwala na eliminację aglomeracji cząstek oraz zmniejszenie naprężeń międzyfazowych w trakcie wytwarzania membrany [118].

Kolejna metoda poprawy kompatybilności pomiędzy matrycą i wypełniaczem dotyczy modyfikacji struktury chemicznej polimeru, która może polegać na utworzeniu kopolimerów zawierających elastyczne segmenty w łańcuchu głównym, lub szczepieniu łańcucha w celu wprowadzenia grup funkcyjnych zwiększających oddziaływanie między fazami [75].

Modyfikacja powierzchni cząstek wypełniaczy również ma na celu zwiększenie ich adhezji do matrycy, a tym samym wyeliminowanie wolnych przestrzeni międzyfazowych oraz aglomeracji cząstek. Jedną z metod jest użycie związku sprzęgającego. Powszechnie stosowanym czynnikiem jest 3-aminopropylodietoksymetylosilan (APDMES). Związek ten zawiera grupę silanową, która reaguje z grupą -OH znajdującą się na powierzchni cząstek. Natomiast druga reaktywna grupa - NH_2 oddziałuje z łańcuchem polimeru, tworząc w określonych przypadkach wiązania chemiczne [133], [134]. Dodatkową zaletą APDMES jest wielkość cząsteczki, która jest na tyle duża, że nie wnika w głąb porów wypełniaczy, przez co nie obniża szybkości permeacji poprzez efekt blokowania porów [118].

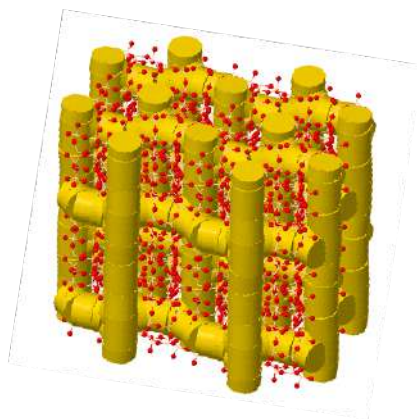
W zależności od właściwości matrycy polimerowej charakter powierzchni cząstek zawierających grupy -OH można zmieniać na bardziej hydrofobowy. Uzyskuje się to poprzez funkcjonalizację części grup hydroksylowych znajdujących się na powierzchni związkami zawierającymi grupy mniej polarne, jak na przykład winylowe lub metylowe [134].

Poprawa adhezji pomiędzy cząstkami wypełniacza, a matrycą polimerową jest osiągnięta również przez dodatek związków niskocząsteczkowych, jako trzeciego składnika MMM. Przykładem są ciecze jonowe [135], 2,4,6-triaminopirydyna [136] oraz *p*-nitroanilina [137]. Do najpopularniejszych środków modyfikujących cząstki zawierające na swojej powierzchni grupy hydroksylowe, należą 3-glicydyloksypropylo-trimetoksylsilan [138]–[140] oraz 3-aminopropylotrimetoksylsilan [141]–[143]. Pozostałe to kwas *cis*-9-oktadecenowy [144], kwas sulfonowy [145], kwas azotowy [146], oktametylocyklotetrasiloksan [147] oraz polidimetylosiloksan [148]. Dodatek środków poprawiających adhezję wpływa na wzrost właściwości separacyjnych membrany, zmniejszając występowanie wolnych przestrzeni międzyfazowych [149].

Przykłady zastosowań MMM do separacji gazów. Ze względu na wykorzystanie w niniejszej pracy doktorskiej zeolitu MFI, mezoporowatej krzemionki MCM-41 oraz krzemionki pirogeniczej SiO₂ jako wypełniaczy MMM, a także poliimidów jako matryc polimerowych, przykłady literatury dotyczącej zastosowania membran o mieszanej matrycy do separacji gazów będą obejmowały wymienione układy.

a) Membrany poliimidowe zawierające mikroporowaty zeolit MFI.

MFI jest zeolitem o średniej wielkości porów, wynoszącej 5,5 Å, który znany jest także pod nazwą Silicalite-1 oraz ZSM-5 [150]. Jest to glinokrzemian o wysokiej zawartości atomów krzemu, o stosunku Si do Al większym od 10, posiadających właściwości hydrofobowe oraz krystaliczną budowę. Trójwymiarowa struktura tego zeolitu złożona jest z dwóch tetraedrów krzemowo- i glinowotlenowych połączonych w pięcioczłonowe pierścienie. Tworzą one dwa typy kanałów: prostoliniowe oraz sinusoidalne (Rys. 11).



Rysunek 11: Przedstawienie komórki elementarnej mikroporowego zeolitu MFI (<http://helios.princeton.edu/zeomics/>).

Przykładem matryc do MMM zawierających zeolit MFI są dostępne handlowo poliimidy P-84 [151] oraz Matrimid 5218 [152], [153]. W pierwszym przypadku nie zaobserwowano wpływu dodatku zeolitu na zmianę właściwości transportowych w porównaniu do czystej matrycy. Membrany z Matrimidu 5218, w którym rozproszono 30% wag. cząstek ZSM-5 wykazały z kolei czterokrotny wzrost przepuszczalności CO_2 w porównaniu do czystej matrycy. Wzrost przepuszczalności połączony był z drastycznym spadkiem selektywności idealnej z 14,8 do 3,6 dla pary gazów CO_2/CH_4 , spowodowany defektami wynikającymi ze słabej kompatybilności cząstek do sztywnej matrycy polimerowej [152].

Podobny problem powstawania defektów obserwowano dla układu składającego się z matrycy poliimidowej 6FDA-4MPD oraz 15% wag. zeolitu MFI. Wzrost przepuszczalności dla dwutlenku węgla z 1156 Barrerów do 1492 Barrerów połączony był z 60% spadkiem selektywności idealnej dla pary gazów CO_2/CH_4 . W celu usunięcia defektów związanych ze słabą kompatybilnością fazy rozproszonej i fazy ciągłej, do membrany wprowadzono ciecz jonową. Obecność 9% wag. cieczy jonowej w MMM spowodowała trzykrotny wzrost współczynnika selektywności idealnej w porównaniu do wyjściowej membrany zawierającej ZSM-5 oraz 3,4-krotny spadek przepuszczalności dla CO_2 [154].

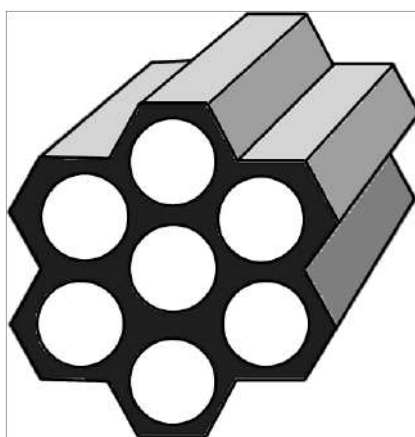
W celu zwiększenia powinowactwa fazy rozproszonej do fazy ciągłej M. Loei [153] wykorzystał poli(glikol etylenowy) (PEG), tworząc membrany trójskładnikowe. Znalezienie optymalnych zawartości każdej fazy pozwoliło na znaczną poprawę właściwości transportowych membran. Dla układu zawierającego Matrimid/PEG (95/5) oraz 5% wag. ZSM-5 permeacja CO_2 wzrosła o ok. 50% przy jednoczesnym wzroście selektywności o ok. 72% w porównaniu do membrany nie zawierającej PEG. Podobne zależności zostały zaobserwowane przez R. Shindo [154]. Utworzenie mem-

brany o mieszanej matrycy z 6FDA-4MPD oraz 15% wag. ZSM-5 skutkowało wzrostem permeacji CO_2 o 26% przy 61% spadku selektywności idealnej dla pary gazów CO_2/CH_4 w porównaniu do czystej matrycy 6FDA-4MPD. Dodatek trzeciego składnika, jakim była ciecz jonowa w ilości 9% wag., spowodował ok. trzykrotny wzrost selektywności idealnej CO_2/CH_4 przy trzykrotnym spadku przepuszczalności CO_2 .

Podobny typ membrany kompozytowej, gdzie fazą ciągłą był poliimid 6FDA-4MPD, a fazą rozproszoną zeolit MFI badał J. Liu [33]. W przypadku dodania 35% wag. niezmodyfikowanego zeolitu zaobserwowano spadek przepuszczalności n-butanu o 27% bez wyraźnej zmiany selektywności idealnej $n\text{C}_4/\text{iC}_4$. Modyfikując powierzchnię zeolitu za pomocą reakcji Grignarda z wykorzystaniem $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a następnie tworząc MMM z jego udziałem, uzyskali poprawę właściwości transportowych. Przy niezmienionej selektywności idealnej $n\text{C}_4/\text{iC}_4$, przepuszczalność $n\text{C}_4$ wzrosła z 3,7 Barrerów do 7,8 Barrerów.

b) Membrany poliimidowe zawierające mezoporowatą krzemionkę MCM-41.

Kolejnym przykładem są membrany o mieszanej matrycy zawierające mezoporowatą krzemionkę MCM-41. MCM-41 to amorficzny materiał o jednolitych rozmiarach mezoporów, mieszczących się w zakresie od 2 do 10 nm, ułożonych heksagonalnie (Rys. 12). Dzięki występowaniu na powierzchni grup hydroksylowych, MCM-41 posiada charakter hydrofilowy. Obecność $-\text{OH}$ umożliwia przeprowadzanie funkcjonalizacji w celu wprowadzenia pożądanych grup funkcyjnych, np. $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, winylowych i innych [155].



Rysunek 12: Schemat mezoporowatej krzemionki MCM-41.

M. Anjum [156] otrzymał membrany rozpraszając różne zawartości cząstek MCM-41 w Matrimidzie[®]. Zauważono, że dodatek 5% wag. mezoporowatej krzemionki powoduje zarówno wzrost przepuszczalności CO₂ o ok. 54%, jak i selektywności pary gazów CO₂/CH₄ o ok. 25%. Zwiększanie zawartości cząstek MCM-41 do 30% wag. skutkowało aż siedmiokrotnym wzrostem przepuszczalności CO₂, natomiast nie spowodowało dalszego wzrostu zdolności separacyjnej membrany.

A. Khan [157] w celu zwiększenia zdolności separacyjnej membrany Matrimidowej zastosował funkcjonalizację MCM-41 kwasem sulfonowym. Obecność ugrupowań -SO₃H zwiększa kompatybilność pomiędzy cząstkami a poliimidem. Badania transportowe dla mieszanin gazów CO₂ oraz CH₄ wykazały, że zawartość 30% wag. funkcjonalizowanych cząstek MCM-41 powoduje wzrost przepuszczalności CO₂ o 40% względem niewypełnionej membrany oraz wzrost selektywności względem MMM zawierającej niezmodyfikowane cząstki MCM-41 o 18%.

A. Galve [158] badał wpływ obecności MCM-41 oraz tytanokrzemianu JDF-L1 rozproszonych w matrycy kopolimiidowej 6FDA-4MPD:DABA (1:1) na właściwości separacyjne membran. Zauważono, że wraz ze wzrostem zawartości MCM-41, wzrastała przepuszczalność dla wodoru. Z kolei większa zawartość JDF-L1 skutkowała wzrostem selektywności H₂/CH₄. Znalezienie odpowiedniego stosunku wagowego obu faz nieorganicznych, który wyniósł 8% wag. MCM-41 oraz 4% wag. JDF-L1, pozwoliło na otrzymanie MMM o dobrych właściwościach separacyjnych, o zwiększonych parametrach zarówno P , jak i α względem czystej membrany. Przepuszczalność wodoru dla tej membrany wynosiła 440 Barrerów przy współczynniku selektywności idealnej 32 dla pary gazów H₂/CH₄.

c) Membrany poliimidowe zawierające nieporowate cząstki krzemionki.

Kolejną grupą MMM są membrany, gdzie do matrycy polimerowej wprowadzana jest nieporowata krzemionka pirogeniczna. Ze względu na łatwą dostępność, niski koszt oraz bardzo dobrą wytrzymałość jest ona często stosowanym wypełniaczem do otrzymywania membran o mieszanej matrycy. Ze względu na obecność grup hydroksylowych na powierzchni cząstek, krzemionka może być poddawana różnym modyfikacjom w celu poprawienia adhezji do matrycy. Jako modyfikatory powierzchni wykorzystuje się środki sprzęgające, które tworzą wiązania z matrycą polimerową lub zmieniają hydrofilowy charakter cząstek na bardziej hydrofobowy.

Y. Shen [159] otrzymał MMM stosując handlowo dostępny kopoliimid P-84 jako matrycę polimerową oraz dwa rodzaje krzemionki pirogeniczej: niemodyfikowaną oraz modyfikowaną czynnikiem sprzęgającym 3-aminopropylotrietoksylanem (APTES). Badania transportowe wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości SiO₂ wzrasta przepuszczalność gazów. Dla membrany zawierającej 25% wag. SiO₂ przepuszczalność CO₂ wzrosła o 236% przy pięciokrotnym spadku selektywności idealnej CO₂/N₂ w porównaniu do kopoliimidu niewypełnionego. Porównując wpływ modyfikacji cząstek na właściwości transportowe zauważono, że obecność 4% wag. funkcjonalizowanej krzemionki pirogeniczej poprawia separację gazów MMM o ok. 18%, w porównaniu do membrany zawierającej taką samą ilość krzemionki niemodyfikowanej. Jednocześnie zauważono spadek przepuszczalności CO₂ o ok. 21%.

Drugą metodą otrzymywania MMM zawierających krzemionkę jest reakcja zol-żel prowadzona *in situ* z wykorzystaniem związków, które są prekursorami cząstek SiO₂, takich jak tetrametoksylan (TMOS) lub tetraetoksylan (TEOS) [139], [160], [161].

Opisana metoda była wykorzystana przez C. Joly [160] już w 1997 roku. Reakcja zol-żel była przeprowadzona poprzez dodanie roztworu TMOS do roztworu poli(amidokwasu) przed jego imidyzacją do poli(4,4'-oksydifenylenopirromelitimidu). Badania transportowe gazów N₂, CO₂, O₂, CH₄, oraz H₂ przez membranę zawierającą 30% wag. SiO₂ wykazały, że otrzymana membrana posiada wyższą przepuszczalność w porównaniu do czystej matrycy poliimidowej. Przykładowo, współczynnik permeacji H₂ wzrósł dwukrotnie przy jednoczesnym wzroście selektywności idealnej pary H₂/CO₂ o ok. 33%. Badania dyfrakcji rentgenowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej dowiodły, że przeprowadzenie reakcji zol-żel na etapie poli(amidokwasu) zmieniło również morfologię matrycy poliimidowej.

A. C. Lua [161] utworzył MMM wykorzystując poliimid PMDA-ODA oraz krzemionkę otrzymywaną w reakcji zol-żel w roztworze poli(amidokwasu), gdzie źródłem SiO₂ był TEOS. W celu poprawy kompatybilności pomiędzy wypełniaczem a łańcuchem polimerowym zastosowano czynnik sprzęgający jakim był 3-aminopropylotrietoksylan (APTES). Obecność krzemionki w matrycy poliimidowej poprawiła właściwości transportowe MMM. Dla zawartości krzemionki 11,6% wag. SiO₂ w membranie, uzyskano wzrost permeacji CO₂ o 31% przy wzroście selektywności idealnej CO₂/N₂ o 6%.

Funkcjonalizację krzemionki SiO_2 polegającą na wprowadzeniu grup $-\text{NH}_2$ w reakcji zol-żel w roztworze poliimidu ODPa-TFMB przeprowadził C.-C. Hu [32]. Zauważono, że wprowadzenie 20% wag. krzemionki funkcjonalizowanej spowodowało ponad trzykrotny wzrost przepuszczalności CO_2 przy jednoczesnej poprawie selektywności pary gazów CO_2/N_2 o ok. 11%. Zaobserwowany wzrost zdolności separacyjnej membrany względem MMM poliimidowej był spowodowany oddziaływaniami między grupami $-\text{NH}_2$ występującymi na powierzchni cząstek krzemionki a łańcuchem polimerowym.

Przykłady zastosowań MMM PBO do separacji gazów. Jednym z najnowszych kierunków badań dotyczących materiałów do membranowej separacji gazów są materiały kompozytowe zawierające jako fazę ciągłą poli(hydroksyimidy), a jako fazę rozproszoną cząstki wypełniacza, które wykorzystywane są jako prekursory do otrzymywania kompozytowych membran polibenzoksazolowych.

Nowe materiały po raz pierwszy zostały opisane przez A. Brunetti [162]. Membrana była otrzymana z kopoliimidu 6FDA-HAB:DAM (1:1), w której rozproszono 0,5% wag. utlenionych nanorurek węglowych i którą następnie poddano reakcji termicznego przegrupowania. Badania wykazały wzrost przepuszczalności CO_2 o 17% oraz zwiększenie selektywności CO_2/N_2 o 16% w porównaniu z membraną PBO bez wypełnienia.

S. Kim [163] badał membranę MMM PBO otrzymaną z tej samej matrycy kopoliimidowej wypełnionej ZIF-8. Obecność 20% wag. ZIF-8 w membranie, która uległa termicznemu przegrupowaniu, spowodowała ponad dwukrotny wzrost przepuszczalności CO_2 w porównaniu do niewypełnionej membrany PBO, przy zachowaniu selektywności idealnej dla pary gazów CO_2/CH_4 wynoszącej ok. 22. Ponadto zaobserwowano, że cząstki ZIF-8 rozproszone w matrycy polimerowej zmniejszają temperaturę konwersji do PBO, co może być znaczące z technologicznego punktu widzenia.

Podobny efekt obniżenia temperatury konwersji do PBO w wyniku dodania nanocząstek ZIF-8 opisał S. Japip [164]. Jako prekursor PBO został wykorzystany poli(hydroksyamid) otrzymany z diaminy bisAPAF oraz chlorku 4,4'-bifenylodikarbonylu (BPDC). Badania wykazały, że obecność 35% wag. ZIF-8 w matrycy polibenzoksazolowej powoduje ponad ośmiokrotny wzrost przepuszczalności dla CO_2 , przy 35% pogorszeniu selektywności CO_2/CH_4 .

S. Smith [165] badał membranę otrzymaną z matrycy kopoliimidowej 6FDA-HAB:DAM (1:1), do której wprowadził ultraporowate nanocząstki PAF-1 (ang. *Porous Aromatic Framework*), i którą następnie poddał termicznej konwersji.

Zaobserwowano, że obecność 10% wag. wypełniacza PAF-1 zwiększa przepuszczalność CO₂ z 76 Barrerów do 4270 Barrerów przy spadku selektywności idealnej pary dla gazów CO₂/N₂ o ok. 18%.

A. K. Patel [166] otrzymał MMM PBO wprowadzając nanocząstki krzemionki do matrycy poliimidowej 6FDA-HAB, a następnie przeprowadzając przegrupowanie termiczne w temperaturze 350 °C. Badania transportowe wykazały, że obecność 15% wag. wypełniacza powoduje prawie trzykrotny wzrost przepuszczalności H₂ w stosunku do niewypełnionej membrany PBO. Zaobserwowano także wzrost selektywności idealnej pary gazów H₂/CH₄ o ok. 89%, przekraczając tym samym linią graniczną Robesona z 2008 roku. Uzyskane wyniki wskazują, że otrzymana grupa materiałów może znaleźć potencjalne zastosowanie do odzyskiwania wodoru z gazów w procesach rafineryjnych oraz petrochemicznych.

A. Wolińska-Grabczyk [167] otrzymała serię membran MMM PBO zawierających 7% wag. mezoporowatej krzemionki MCM-41. Jako matryce zostały zastosowane BPADA-HAB, BPADA-DAR oraz BPADA-DAP, które różniły się ilością grup -OH lub pierścieni fenyłowych w jednostce pochodzącej od diaminy. Badania transportowe wykazały ponad dwukrotny wzrost przepuszczalności CO₂ w porównaniu do niewypełnionej membrany PBO dla każdej matrycy. Wzrost współczynnika permeacji wiązał się ze spadkiem selektywności idealnej CO₂/N₂ w zakresie od 7 do 13%.

2 Cel oraz zakres rozprawy doktorskiej

Na podstawie analizy doniesień literaturowych, dotyczących nowych kierunków rozwoju materiałów membranowych do separacji gazów, określono tematykę niniejszej rozprawy doktorskiej. Tematyka ta obejmuje materiały membranowe z grupy polibenzoksazoli otrzymanych na drodze termicznej konwersji poli(hydroksyimidów). Koncepcja pracy polegała na modelowaniu właściwości polibenzoksazoli poprzez odpowiednie modyfikacje poliimidów w celu ustalenia wzajemnych zależności pomiędzy parametrami strukturalnymi i transportowymi. Zastosowane metody modyfikacji zawierały zróżnicowane struktury molekularne PI, domieszkowanie cieczą jonową oraz tworzenie kompozytów. Ich zadaniem było zwiększenie rozmiarów i/lub ilości objętości swobodnych powstających w materiale membranowym podczas termicznej konwersji poliimidów do polibenzoksazoli

Dział wyników i dyskusji został podzielony na trzy główne części. Pierwsza dotyczy charakterystyki materiałów (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych, otrzymywanych z wykorzystaniem różnych monomerów. Jest ona wprowadzeniem do głównej części pracy (rozdziały od 4.3 do 4.6), zawierającej omówienie materiałów otrzymywanych na drodze różnych modyfikacji. Druga część, której odpowiada rozdział 4.3 dotyczy omówienia wpływu obecności cieczy jonowej oraz jej rozkładu podczas przegrupowania termicznego na właściwości transportowe membrany w zależności od struktury molekularnej polimeru. Kolejna część obejmująca rozdziały od 4.4 do 4.6, zawiera charakterystykę membran kompozytowych, których fazą rozproszoną stanowiły cząstki mikroporowate (MFI), mezoporowate (MCM-41) lub nieporowate (SiO_2), po procesie przegrupowania termicznego.

Zakres pracy obejmował następujące zagadnienia:

- i) Syntezę polimerów o zróżnicowanej strukturze molekularnej:
 - (ko)poliimidów zawierających różne grupy funkcyjne, w tym -OH, -CH₃ oraz -CF₃, jako prekursorów (ko)polibenzoksazoli oraz matryc do dalszej modyfikacji, które otrzymano na drodze polikondensacji,
 - (ko)polibenzoksazoli poprzez termiczną konwersję (ko)poliimidów zawierających grupy -OH.
- ii) Otrzymanie materiałów domieszkowanych cieczą jonową oraz ich termiczną konwersję do (ko)polibenzoksazoli.
- iii) Otrzymanie membran kompozytowych oraz ich termiczną konwersję do polibenzoksazoli z wykorzystaniem:
 - mikroporowatego zeolitu MFI,
 - mezoporowatej krzemionki MCM-41 oraz VMCM-41,
 - nieporowatej krzemionki pirogeniczej.
- iv) Charakterystykę otrzymanych materiałów membranowych poprzez określenie:
 - struktury molekularnej (metody spektroskopowe ¹H NMR oraz FTIR ATR),
 - lepkości zredukowanej η_{zred} dla (ko)poliimidów,
 - gęstości (metoda wypornościowa),
 - wartości *d*-spacing (WAXD),
 - ułamkowych objętości swobodnych *FFV* (metoda grup udziałowych Bondiego) oraz objętości swobodnych *V_f* (metoda PALS),
 - morfologii (SEM),
 - właściwości termicznych (DSC i TGA),
 - właściwości mechanicznych (analiza mechaniczna).
- v) Badanie właściwości transportowych (*P*, α) czystych gazów (He, O₂, N₂, CO₂) z wykorzystaniem układu o stałej objętości, w temperaturze 30 °C, dla różnicy ciśnień po obu stronach membrany równej 6 bar.
- vi) Badanie korelacji pomiędzy parametrami strukturalnymi (objętość swobodna *FFV*, lub *V_f*, temperatura przejścia szklistego *T_g*), a współczynnikiem permeacji *P* gazu.

3 Część eksperymentalna

3.1 Spis odczynników stosowanych do syntez i modyfikacji membran.

Do syntezy matryc (ko)poliimidowych zostały wykorzystane następujące odczynniki: bezwodnik 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)diftalowy (6FDA, 98%, Tokyo Chemical Industry Co.), bezwodnik 4,4'-bisfenolu A (BPADA, 97%, Tokyo Chemical Industry Co.), 2,3,5,6-tetrametylo-1,4-fenylenodiamina (4MPD, 97%, Tokyo Chemical Industry Co.), 3,3'-dihydroksybenzydyna (HAB, 98%, Sigma Aldrich), trietyloamina (TEA, >99%, Sigma Aldrich). Monomery BPADA, HAB oraz 4MPD suszono bezpośrednio przed syntezą.

Ciecz jonowa używana do modyfikacji matrycy to tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazolu (CJ, >98%, Sigma Aldrich).

Odczynniki wykorzystane do syntezy krzemionki MCM-41 oraz jej modyfikacji to: chlorek cetyltrimetyloamonu (CTACl, 25% aq., Sigma Aldrich), tetraetoksylan (TEOS, >99%, Sigma Aldrich), trietoksywinylosilan (VTES, 97%, Sigma Aldrich), wodorotlenek sodu (NaOH, 50%, Avantor Performance Materials Poland S.A.), kwas chlorowodorowy (HCl, 36,5-38%, Avantor Performance Materials Poland S.A.). Zeolit MFI oraz krzemionkę pirogeniczną SiO₂ zakupiono z firmy Sigma Aldrich.

Spis rozpuszczalników używanych do syntez bez dodatkowego oczyszczania: N-metylopirolidon (NMP, 99,5%, bezwodny, Sigma Aldrich), *o*-dichlorobenzen (ODB, 99%, bezwodny, Sigma Aldrich), Etanol (EtOH, 99,8%, bezwodny, Avantor Performance Materials Poland S.A.), Metanol (MeOH, 99,8%, Avantor Performance Materials Poland S.A.). N,N-dimetyloformamid (DMF, 99,3%, Ubichem PLC) używany do otrzymywania membran destylowano próżniowo bezpośrednio przed użyciem.

Gazy firmy Messer Polska, używane bezpośrednio do badań transportowych są następujące: tlen (O₂, 99,95%), azot (N₂, 99,996%), dwutlenek węgla (CO₂, 99,9%), hel (He, 99,998%).

3.2 Synteza (ko)poliimidów

Polihydroksyimid BPADA-HAB otrzymano stosując jednoetapową reakcję polikondensacji w roztworze, opracowaną na podstawie procedury H.-J. Lee [168]. Równomolowe ilości monomerów: BPADA (4 mmol; 2,1464 g) oraz HAB (4 mmol; 0,8826 g) wprowadzono do okrągłodennej kolby dwuszyjnej o pojemności 50 ml. Następnie, monomery rozpuszczono w 11 ml NMP oraz dodano 2,7 ml ODB tak, aby stosunek objętościowy NMP do ODB wynosił 4:1, a stężenie monomerów w roztworze: 20%. Kolbę zaopatrzono w mieszadło magnetyczne, dopływ argonu, nasadkę Deana-Starka zawierającą 1 ml ODB oraz chłodnicę zwrotną. Mieszaninę reakcyjną stopniowo ogrzewano do temperatury 180 °C przez ok. 2 h. Po osiągnięciu zadanej temperatury, reakcję prowadzono przez 3,5 h w atmosferze argonu. Po zakończeniu reakcji polikondensacji, mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, po czym powstały poliimid wytrącono za pomocą metanolu. Otrzymany surowy produkt rozpuszczono w DMF i ponownie wytrącono w MeOH. Następnie, produkt oczyszczono poprzez ekstrakcję metanolem w aparacie Soxhleta przez 5 dni. Tak oczyszczony produkt suszono w suszarce próżniowej. Wydajność reakcji wynosiła 86%. Struktura poliimidu BPADA-HAB została potwierdzona za pomocą spektroskopii ^1H NMR oraz ATR FTIR:

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm]: 10,08 (s, 2H, -OH), 7,96 (d, 2H, ArH), 7,42–7,33 (m, 10H, ArH), 7,19–7,14 (m, 8H, ArH), 1,71 (s, 6H, -CH₃).

ATR FTIR ν [cm⁻¹]: 3760-3010 (-OH), 1780 (imid -C=O, symetryczne), 1710 (imid -C=O, asymetryczne), 1370 (-C-N-C-, rozciągające), 1320-1030 (-CF₃, „odcisk palca”), 740 (-C-N-C-, deformacja pierścienia).

Polihydroksyimid 6FDA-HAB syntezowano na drodze polikondensacji z wykorzystaniem wstępnego otrzymywania di(estro-kwasu). Metodę opracowano na podstawie procedury podanej przez R. Guo [89] oraz H. Borjigina [169]. Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 ml odważono 4 mmol dibezwodnika 6FDA (1,8132 g), który następnie rozpuszczono w 15 ml etanolu absolutnego. Kolejno, dodano katalizator, jakim była trietanolamina w ilości 75% wag. w przeliczeniu na masę dibezwodnika (1,36 g). Kolbę zaopatrzono w nasadkę Deana-Starka zawierającą etanol, chłodnicę zwrotną oraz wlot gazu obojętnego. Reakcję prowadzono przez 1 h w temperaturze 90 °C. Po zakończeniu reakcji oddestylowano etanol, otrzymując gęsty, żółty roztwór di(estro-kwasu). Następnie, do kolby dodano równomolową ilość diaminy HAB (4 mmol, 0,8826 g) oraz mieszaninę rozpuszczalników w stosunku objętościowym 4:1 NMP (11 ml) oraz ODB (2,7 ml), aby osiągnąć stężenie 20%. Kolbę zaopatrzono w nasadkę Deana-Starka z ODB, chłodnicę zwrotną

oraz wlot gazu obojętnego. Mieszaninę reakcyjną stopniowo ogrzewano do temperatury 180 °C (1,5 °C/min), po czym reakcję prowadzono przez 8 h w atmosferze argonu. Otrzymany lepki roztwór poliimidu rozcieńczono za pomocą NMP, ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie wytrącono w mieszaninie rozpuszczalników woda:metanol o stosunku objętościowym 1:2 z dodatkiem kwasu chlorowodorowego. Surowy produkt wysuszono, rozpuszczono w DMF i ponownie wytrącono. Następnie, poliimid oczyszczono poprzez ekstrakcję metanolem w aparacie Soxhleta przez 5 dni. Tak oczyszczony produkt suszono w suszarce próżniowej. Wydajność reakcji wynosiła 99,9%. Strukturę 6FDA-HAB potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR oraz ATR FTIR:

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm]: 10,06 (s, 2H, -OH), 8,20-8,19 (d, 2H, ArH), 8,00-7,99 (d, 2H, ArH), 7,80 (s, 2H, ArH), 7,39-7,38 (d, 2H, ArH), 7,21-7,18 (t, 4H, ArH).

ATR FTIR ν [cm^{-1}]: 3730-3000 (-OH), 1780 (imid -C=O, symetryczne), 1710 (imid -C=O, asymetryczne), 1380 (-C-N-C-, rozciągające), 1330-1000 (-CF₃, „odcisk palca”), 720, 710 (-C-N-C-, deformacja pierścienia).

Poliimid 6FDA-4MPD syntezowano poprzez dwuetapowy proces polikondensacji z wykorzystaniem imidyzacji chemicznej w roztworze na podstawie procedury opisanej przez H. K. Kim [170]. Do kolby okrągłodennej wprowadzono diaminę 4MPD (4 mmol, 0,6704 g), którą rozpuszczono w 11 ml NMP. Następnie stopniowo wprowadzano równomolową ilość dibezwodnika 6FDA (4 mmol, 1,8132 g) przez 2 h. Reakcję prowadzono przez 18 h w temperaturze pokojowej w atmosferze argonu. W rezultacie otrzymano lepki roztwór poli(amidokwasu), który rozcieńczono za pomocą NMP. Kolejno, dodano 1,6 g pirydyny oraz 6,4 g bezwodnika octowego. Roztwór stopniowo ogrzewano do temperatury 150 °C w ciągu 3 h. Reakcję chemicznej imidyzacji w roztworze prowadzono przez 4 h w zadanej temperaturze. Po zakończeniu reakcji mieszaninę rozcieńczono do odpowiedniej lepkości, ochłodzono, a następnie wytrącono w metanolu. Surowy produkt po wysuszeniu rozpuszczono w DMF i ponownie wytrącono w MeOH. Następnie, materiał ekstrahowano metanolem w aparacie Soxhleta przez 5 dni. Gotowy produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 150 °C przez 18 h. Wydajność reakcji wynosiła 96,2%. Strukturę chemiczną 6FDA-4MPD potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR oraz ATR FTIR:

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm]: 8,22-8,0 (d, 2H, ArH), 8,3 (s, ArH), 8,1 (d, ArH), 7,6 (d, ArH), 7,3 (d, ArH), 2,51 (s, 12H, -CH₃).

ATR FTIR ν [cm^{-1}]: 1780 (imid -C=O, symetryczne), 1720 (imid -C=O, asy-

metryczne), 1350 (-C-N-C-, rozciągające), 1320-1060 (-CF₃, „odcisk palca”), 720 (-C-N-C-, deformacja pierścienia).

Kopolihidroksyimidy, 6FDA-HAB-4MPD (3:1) oraz 6FDA-HAB-4MPD (1:1), otrzymano na drodze dwuetapowej reakcji kopolikondensacji, z wykorzystaniem imidyzacji termicznej w roztworze. Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w szklany adapter do szlifów zawierający wyprażone sita molekularne oraz wlot argonu, wprowadzono diaminę 4MPD (1 mmol, 0,1676 g lub 2 mmol, 0,3352 g), którą rozpuszczono w minimalnej ilości NMP. Następnie, przez 2 h dozowano dibezwodnik 6FDA (4 mmol, 1,8132 g), po czym wsypało diaminę HAB (3 mmol, 0,6620 g lub 2 mmol, 0,4413 g). Reakcję polikondensacji prowadzono przez 18 h w temperaturze pokojowej. Po otrzymaniu lepkiego roztworu kopoli(amidokwasu) wprowadzono pozostałą ilość NMP oraz 2 ml ODB, tak, aby całkowite stężenie wynosiło 20%, a stosunek objętościowy rozpuszczalników NMP oraz ODB był równy 4:1. Mieszaninę reakcyjną podgrzewano stopniowo do temperatury 180 °C z szybkością 1,5 °C/min. Reakcję imidyzacji prowadzono przez 3,5 h w zadanej temperaturze w atmosferze argonu. Otrzymany lepki roztwór kopoliimidu rozcieńczono za pomocą NMP, a następnie ochłodzono i wytrącono w mieszaninie metanol:woda (2:1 v/v) z dodatkiem stężonego kwasu chlorowodorowego. Otrzymany surowy kopoliimid wysuszono, rozpuszczono w DMF i ponownie wytrącono w mieszaninie rozpuszczalników, a następnie oczyszczono poprzez ekstrakcję metanolem w aparacie Soxhleta przez 5 dni. Gotowe produkty suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 150 °C przez 18 h. Wydajność reakcji wynosiła kolejno 92,0% oraz 90,2%. Strukturę chemiczną potwierdzono za pomocą spektroskopii ¹H NMR oraz ATR FTIR:

6FDA-HAB-4MPD (3:1)

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]: 10,14 (s, 2H, -OH), 8,24-8,21 (d, 2H, ArH), 8,06-7,97 (d, 2H, ArH), 7,82 (s, 2H, ArH), 7,42-7,39 (d, 2H, ArH), 7,25-7,21 (t, 4H, ArH), 2,08 (s, 12H, -CH₃).

ATR FTIR ν [cm⁻¹]: 3740-2990 (-OH), 1790 (imid -C=O, symetryczne), 1710 (imid -C=O, asymetryczne), 1380 (-C-N-C-, rozciągające), 1320-1030 (-CF₃, „odcisk palca”), 720 (-C-N-C-, deformacja pierścienia).

6FDA-HAB-4MPD (1:1)

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm]: 10,12 (s, 2H, -OH), 8,24-8,20 (d, 2H, ArH), 8,07-8,00 (d, 2H, ArH), 7,82 (s, 2H, ArH), 7,44-7,38 (d, 2H, ArH), 7,26-7,18 (t, 4H, ArH), 2,09 (s, 12H, -CH₃).

ATR FTIR ν [cm⁻¹]: 3750-3010 (-OH), 1790 (imid -C=O, symetryczne), 1710

(imid -C=O , asymetryczne), 1380, 1350 (-C-N-C- , rozciągające), 1320-1050 (-CF_3 , „odcisk palca”), 720 (-C-N-C- , deformacja pierścienia)

3.3 Otrzymywanie krzemionki MCM-41

Syntezę cząstek MCM-41 przeprowadzono na podstawie metody hydrotermicznej opracowanej przez J. Chomę [171]. Do kolby o pojemności 250 ml, dodano 36,5 ml (2,03 mol) wody destylowanej, 26,88 g (0,021 mol) 25% wodnego roztworu chlorku cetylotrimetyloamoniowego (CTACl) pełniącego rolę surfaktantu oraz 0,36 g (0,009 mol) wodorotlenku sodu. Następnie wkroplono 6,7 ml (0,933 g/cm³, 0,03 mol) tetraetoksylsilanu (TEOS), jako źródło SiO₂, po czym całość mieszano przez 1 h w temperaturze pokojowej. Mieszaninę przeniesiono do kolby stożkowej wykonanej z polipropylenu, szczelnie zamknięto korkiem i zabezpieczono parafilmem, a następnie poddano obróbce hydrotermicznej w temperaturze 100 °C przez 72 h. Otrzymane ciało stałe przesączono na lejku Buchnera i przemywano wodą destylowaną, aż do momentu uzyskania przesączu o odczynie obojętnym. Zawiesinę cząstek w wodzie odseparowano poprzez trzykrotne wirowanie (1 h, 8000 rpm), a następnie suszono w temperaturze 100 °C przez 24 h. Kolejnym etapem było usunięcie surfaktantu z porów cząstek poprzez kalcynowanie. Proces ten był prowadzony przez stopniowe ogrzewanie do temperatury 460 °C z szybkością 1,5 °C/min w piecu przepływowym w atmosferze azotu. Po 12 h ogrzewania, zmieniono atmosferę na powietrze, po czym ogrzewano przez kolejne 6 h. Następnie rozpoczęto ochładzanie z szybkością 1,5 °C/min w atmosferze azotu. Otrzymane cząstki MCM-41 poddano charakterystyce wykorzystując w tym celu ATR FTIR, XRD, analizę BET oraz TGA.

3.4 Funkcjonalizacja krzemionki MCM-41

Funkcjonalizację cząstek krzemionki MCM-41 prowadzono poprzez reakcję grup hydroksylowych obecnych na powierzchni MCM-41 z trietoksywinylosilanem (VTES) według metody opisanej przez R. A. Garcia [155]. Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 ml zaopatrzonej w dopływ argonu oraz chłodnicę zwrotną wprowadzono kalcynowany MCM-41 oraz toluen. Następnie rozpoczęto ogrzewanie mieszaniny na mieszadle magnetycznym do temperatury wrzenia rozpuszczalnika z szybkością 1,5 °C/min, po czym wprowadzono roztwór VTES. Reakcję prowadzono przez 16 h. Otrzymany biały proszek odwirowano, przemyto acetonem, a następnie suszono w cieplarni w temperaturze 100 °C przez 12 h. Wydajność procesu funkcjonalizacji wynosiła 37%. Otrzymane zmodyfikowane cząstki MCM-41 (dalej oznaczone jako VMCM-41) poddano charakterystyce wykorzystując w tym celu ATR FTIR,

XRD, analizę BET oraz TGA.

3.5 Otrzymywanie membran (ko)poliimidowych

W zależności od rodzaju membran, stosowano różne metody ich otrzymywania. Pierwsza metoda, w której otrzymano czyste membrany polegała na rozpuszczeniu danego (ko)poliimidu w DMF. Roztwory o stężeniu ok. 10% wag. poddano mieszaniu na mieszadle rolkowym oraz w łaźni ultradźwiękowej do uzyskania homogenicznego roztworu. Po odpowietrzeniu zostały przesączone przez filtr 0,5 μm i wylane na wypoziomowane szklane formy. Zoptymalizowany proces usuwania rozpuszczalnika składał się z następujących etapów:

- i) wstępne odparowywanie rozpuszczalnika w wypoziomowanej cieplarni firmy BINDER przez 48 h w temperaturze 60 °C,
- ii) suszenie w cieplarni próżniowej SPT-200 przez 18 h w temperaturze 80 °C,
- iii) stopniowe podnoszenie temperatury do 150 °C (10 °C/min) i ogrzewanie przez kolejne 18 h.

W celu otrzymania membran domieszkowanych cieczą jonową rozpuszczono 15% wag. tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazolu (CJ) w 10% wag. roztworze (ko)poliimidu w DMF. Dalsza procedura była taka sama, jak dla czystych membran.

Kolejne metody dotyczą membran kompozytowych, gdzie do matrycy polimerowej wprowadzono cząstki wypełniacza porowatego lub nieporowatego.

Membrany zawierające MCM-41, VMCM-41 lub zeolit MFI zostały przygotowane poprzez dyspergowanie zawiesiny odpowiedniej ilości cząstek (7-25% wag.) w DMF, w roztworze (ko)poliimidu. Krzemionkę pirogeniczną SiO_2 wprowadzono bezpośrednio do roztworu (ko)poliimidu. Tak otrzymane dyspersje mieszano na mieszadle rolkowym przez 3 h, a następnie w łaźni ultradźwiękowej przez 5 minut. Po pozbyciu się pęcherzyków powietrza, suspensje wylano na wypoziomowane szklane formy i poddano zoptymalizowanemu procesowi odparowywania rozpuszczalnika, jak dla membran homogenicznych.

Membrany zawierające otrzymane *insitu* cząstki SiO_2 (15% wag.) w roztworze danego polimeru uzyskano na podstawie procedury opracowanej przez B.-K. Chen [172]. W tym celu do kolby okrągłodennej zawierającej 10% roztworu polimeru w DMF wprowadzono zhydrolizowany roztwór tetraetoksysilanu: 60% TEOS oraz 20% H_2O w przeliczeniu na masę (ko)poliimidu, zakwaszony kilkoma kroplami stężonego kwasu chlorowodorowego. Kolbę zaopatrzono w reduktor z sitami molekularnymi oraz wlot gazu obojętnego. Zawiesinę krzemionki w roztworze polimeru

mieszano przez 3 h w temperaturze pokojowej. Następnie, zawieszinę dyspergowano w łaźni ultradźwiękowej, odpowietrzono, wylano na wypoziomowane szklane formy i poddano procesowi suszenia.

Kolejna metoda polega na wprowadzeniu odpowiedniej ilości wypełniacza (MCM-41 dyspergowanego w NMP w łaźni ultradźwiękowej lub krzemionki) do roztworu (ko)poli(amidokwasu) przed jego cyklizacją do (ko)poliimidu. W tym celu dodano 7-15% wag. cząstek w przeliczeniu na masę matrycy do okrągłodennej kolby dwuszyjnej o pojemności 50 ml. Następnie dodano taką ilość ODB, aby uzyskać stężenie ok. 20%, a stosunek objętościowy obu rozpuszczalników wynosił 1:4 (ODB:NMP). Kolbę zaopatrzono w nasadkę Deana-Starka zawierającą ODB, chłodnicę zwrotną oraz wlot argonu. Mieszaninę reakcyjną stopniowo ogrzewano do temperatury 180 °C (1,5 °C/min). Reakcję imidyzacji termicznej prowadzono przez 3,5 h w zadanej temperaturze. Otrzymaną dyspersję (ko)poliimidu i wypełniacza ochłodzono, dyspergowano w łaźni ultradźwiękowej, a następnie wylano na szklaną formę. Odparowanie mieszaniny rozpuszczalników oraz zestalenie się membrany było przeprowadzane w cieplarni w temperaturze 60 °C przez 48 h. Otrzymaną swobodną folię poddawano dalszemu procesowi odparowywania rozpuszczalnika lub rozpuszczono w DMF, dyspergowano w łaźni ultradźwiękowej przez 0,5 h, odpowietrzono, a następnie wylano na szklaną formę i suszono zgodnie z przyjętą procedurą.

3.6 Otrzymywanie membran (ko)polibenzoksazolowych

Wszystkie otrzymane membrany (ko)polihydroksyimidowe (czyste, z CJ oraz z wypełniaczem) poddano termicznej konwersji do (ko)polibenzoksazoli, którą przeprowadzono w piecu mufowym w atmosferze argonu. Badaną folię umieszczono między dwiema ceramicznymi płytkami w celu zmniejszenia deformacji podczas procesu. Zoptymalizowaną procedurę przegrupowania termicznego przeprowadzono według niżej zamieszczonej metody:

- i) wstępne przedmuchiwanie argonem przez 0,5 h,
- ii) rozpoczęcie ogrzewania do temperatury 300 °C (10 °C/min),
- iii) wygrzewanie przez 1 h,
- iv) dalsze ogrzewanie z szybkością 5 °C/min do temperatury 400 °C (dla matrycy BPADA-HAB) lub do 440 °C (dla pozostałych matryc),
- v) wygrzewanie przez 0,5 h,
- vi) stopniowe chłodzenie do temperatury pokojowej (10 °C/min).

Otrzymane membrany PBO po obróbce termicznej stały się ciemniejsze oraz wykazywały mniejszą średnicę. Membrany zawierające wypełniacz charakteryzowały się większą redukcją rozmiaru niż membrany niewypełnione. Struktura chemiczna matrycy (ko)polibenzoksazolowych została potwierdzona za pomocą spektroskopii ATR FTIR:

BPADA-HAB PBO

ATR FTIR ν [cm^{-1}]: 2968 ($-\text{CH}_3$), 1774 (imid $-\text{C}=\text{O}$, symetryczne), 1722 (imid $-\text{C}=\text{O}$, asymetryczne), 1553 (benzoksazol $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, rozciągające), 1052 (benzoksazol $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, rozciągające).

6FDA-HAB PBO

ATR FTIR ν [cm^{-1}]: 1782 (imid $-\text{C}=\text{O}$, symetryczne), 1728 (imid $-\text{C}=\text{O}$, asymetryczne), 1553 (benzoksazol $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, rozciągające), 1312-1091 ($-\text{CF}_3$, „odcisk palca”), 1061 (benzoksazol $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, rozciągające).

6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO

ATR FTIR ν [cm^{-1}]: 3719-3009 ($-\text{OH}$), 2926 ($-\text{CH}_3$), 1786 (imid $-\text{C}=\text{O}$, symetryczne), 1724 (imid $-\text{C}=\text{O}$, asymetryczne), 1553 (benzoksazol $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, rozciągające), 1354 ($-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, rozciągające), 1312-1029 ($-\text{CF}_3$, „odcisk palca”), 1018 (benzoksazol $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, rozciągające), 714 ($-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, deformacja pierścienia).

6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO

ATR FTIR ν [cm^{-1}]: 3720-3025 ($-\text{OH}$), 2924 ($-\text{CH}_3$), 1786 (imid $-\text{C}=\text{O}$, symetryczne), 1722 (imid $-\text{C}=\text{O}$, asymetryczne), 1553 (benzoksazol $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, rozciągające), 1353 ($-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, rozciągające), 1314-1031 ($-\text{CF}_3$, „odcisk palca”), 1018 (benzoksazol $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, rozciągające), 718 ($-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, deformacja pierścienia).

3.7 Charakterystyka struktury oraz właściwości fizycznych otrzymanych materiałów membranowych

Spektroskopia protonowego rezonansu magnetycznego (^1H NMR). Widma ^1H NMR syntezowanych materiałów zostały zarejestrowane z wykorzystaniem spektrometru Avance II UltraShield Q3 Plus firmy Bruker MT o częstotliwości 600 MHz (Niemcy). Materiał rozpuszczono w deuterowanym DMSO- d_6 . Jako wzorca wewnętrznego użyto TMS.

Spektroskopia w podczerwieni (FTIR). Widma FT-IR dla cząstek wypełniaczy porowatych: MCM-41, VMCM-41, zeolitu MFI oraz nieporowatych: nanokrzemionki rejestrowano za pomocą spektrofotometru FTS 40 A FTIR firmy Bio-Rad Digital Division (USA). Próbkę analizowano w postaci pastylek utworzonych przy pomocy KBr. Spektrogramy zarejestrowano w zakresie długości fali od 4000 do 500 cm^{-1} dla rozdzielczości 2 cm^{-1} oraz 32 skanów. Próbkę otrzymanych membran zostały zanalizowane z użyciem metody osłabionego całkowitego odbicia wewnętrznego promieniowania podczerwonego wykorzystując przystawkę ATR (ang. *Attenuated Total Reflection*) z kryształem diamentu.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). Pomiary kalorymetryczne dla otrzymanych filmów zostały wykonane z wykorzystaniem aparatury TA-DSC 2010 firmy TA Instruments (USA). Pomiary rejestrowano w dwóch biegach w zakresie temperatur zależnych od matrycy polimerowej. Temperaturę przejścia szklistego (T_g) wyznaczono jako punkt przegięcia krzywej na wykresie DSC zarejestrowanym w II biegu. Wyznaczone dane eksperymentalne dla poliimidów posłużyły do obliczenia T_g kopoliimidów za pomocą równania Foxa:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (13)$$

gdzie: T_g oznacza temperaturę przejścia szklistego dla kopoliimidu [$^{\circ}\text{C}$], T_{g1} oraz T_{g2} oznaczają temperatury przejść szklistych dla odpowiednich poliimidów [$^{\circ}\text{C}$], w to ułamek wagowy danego segmentu kopoliimidu [%].

Analiza termogravimetryczna (TGA). Analiza została przeprowadzona na analizatorze termicznym TGA/DSC firmy Mettler-Toledo (Szwajcaria) z użyciem oprogramowania Mettler-Toledo star System SW 9.30. Próbkę folii były ogrzewane od temperatury 25 $^{\circ}\text{C}$ do 800 $^{\circ}\text{C}$ z szybkością grzania 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w atmosferze azotu. Ciecz jonową oraz cząstki wypełniaczy nieorganicznych ogrzewano z szybkością 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Analiza mechaniczna. Badania zostały przeprowadzone na maszynie wytrzymałościowej marki Instron, model 4204 Universal. Próbki folii zostały przycięte do postaci pasków o wymiarach 10x30 mm. Analizowane próbki były rozciągane z szybkością 20 mm/min w temperaturze 25 °C. Wytrzymałość na rozciąganie (R_m) oraz wydłużenie względne (A) zostały odczytane z wykresu naprężenia od wydłużenia. Moduł Younga (E) był wyznaczony zgodnie prawem Hooke'a jako stosunek naprężenia do odkształcenia w zakresie odkształceń sprężystych.

Adsorpcja (BET). Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu cząstek mierzono za pomocą analizatora sorpcji gazu Quantachrome AutosorbiQ (USA) w temperaturze 77 K. Próbki (V)MCM-41 i MFI odgazowano przez ogrzewanie do 300 °C z szybkością 10 °C/min. Pole powierzchni właściwej określono za pomocą metody Brauna-Emmetta-Tellera (BET), z kolei model Barretta-Joynera-Halendy (BJH) zastosowano do wyznaczenia średnicy porów.

Badania lepkości zredukowanej (η_{zred}). Lepkość zredukowaną (ko)poliimidów oznaczono w 25 °C dla stężenia 0,67 g/dL roztworu polimeru w NMP. Pomiary wykonano za pomocą wiskozymetru Ubbelohdego ($k = 0,01148$):

$$\eta_{zred} = \frac{(t_1 - t_0) \cdot v}{m \cdot t_0} \quad (14)$$

gdzie: t_1 to czas przepływu roztworu (ko)poliimidu [s], t_0 to czas przepływu NMP [s], m to masa (ko)poliimidu, a v to objętość roztworu [dL].

Badania gęstości (ρ). Badania gęstości folii zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metody wypornościowej zgodnie z prawem Archimedes'a. Gęstość obliczono na podstawie poniższego wzoru:

$$\rho = \frac{m_p}{m_p - m_{H_2O}} \cdot \rho_{H_2O} \quad (15)$$

gdzie: ρ_{H_2O} oznacza gęstość wody, a m to masa próbki folii zważona kolejno na powietrzu (indeks p) oraz w wodzie (indeks H_2O).

Ułamkowa objętość swobodna (FFV). Do wyznaczenia FFV dla czystych (ko)polimerów skorzystano z poniższego wzoru:

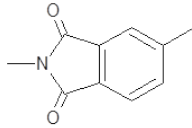
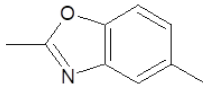
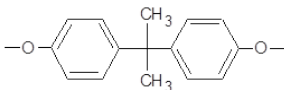
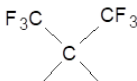
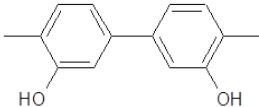
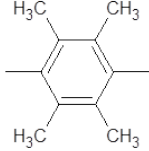
$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (16)$$

gdzie: V to objętość molowa polimeru [cm^3/g] w temperaturze T . Objętość V wyznaczono jako odwrotność gęstości ($V = \frac{1}{\rho}$). V_0 to objętość molowa zajmowana przez łańcuchy polimeru w temperaturze 0 K, wyznaczoną z poniższego wzoru:

$$V_0 = 1,3 \cdot \Sigma V_w \quad (17)$$

gdzie: V_w oznacza objętość molową van der Waalsa, która została wyznaczona w oparciu o metodę grup udziałowych Bondiego [173], [174]. Wartości dla poszczególnych grup zestawiono w Tab. 3.

Tablica 3: Molowe objętości van der Waalsa grup udziałowych obliczone metodą Bondiego.

Grupa	$V_w [\text{cm}^3/\text{mol}]$	Grupa	$V_w [\text{cm}^3/\text{mol}]$
	68,53		54,74
	123,71		45,93
	97,68		87,92

W przypadku membran kompozytowych (MMM), ułamkowa objętość swobodna została wyznaczona z użyciem wzoru:

$$FFV_{MMM} = FFV_p \cdot (1 - \rho_w) + \Phi \cdot \rho_w \quad (18)$$

gdzie: FFV_p oznacza ułamkową objętość swobodną matrycy polimerowej wyznaczoną ze wzoru 16, ρ_w to gęstość wypełniacza, z kolei Φ to porowatość wypełniacza.

Porowatość została wyznaczona w oparciu o dane adsorpcji (BET) oraz gęstość danego wypełniacza, jako objętość porów na 1 cm³ materiału porowatego.

Dyfrakcja rentgenowska. Analiza WAXD została przeprowadzona z wykorzystaniem dyfraktometru HZG-4 marki Carl Zeiss (Niemcy). Otrzymane próbki były badane z użyciem filtra niklowego oraz linii emisyjnej Cu-K α . Pomiary WAXD prowadzono w zakresie kąta 2θ od 5 ° do 65 °. Wartość odległości międzypłaszczyznowej (d -spacing) została obliczona w oparciu o prawo Bragga:

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (19)$$

gdzie: λ to długość fali wynosząca 1,54051 Å, a θ to kąt dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Analizę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) cząstek nieorganicznych (V)MCM-41 przeprowadzono na aparacie Bruker D8 Advance (Niemcy) wyposażonym w monochromator Johanssona (λ Cu K α = 1,5406 Å) i krzemowy detektor paskowy LynxEye. Pomiary rejestrowano w zakresie 2θ od 0,6 ° do 7,0 °.

Spektroskopia anihilacji pozytonów (PALS). Analiza została przeprowadzona z wykorzystaniem spektrometru czasów życia pozytonów firmy TechnoAp. Rozdzielczość czasowa spektrometru wynosiła około 180 ps. Jako detektor zastosowano dwa fotopowielacze H3378-50, połączone ze scyntylatorami BF₂ w postaci dysku. Źródłem pozytonów był izotop ²²N o aktywności ok. 1,9 MBq, który został owinięty folią Kapton o grubości 7 μm. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 20 °C. Uzyskane widma analizowano za pomocą programu komputerowego LT10 [175], uwzględniające trzy składowe, w tym na składową o najdłuższym czasie życia (τ_3) odpowiadającą anihilacji *orto*-pozytu (*o*-Ps). Czas życia *o*-Ps wyznaczono zgodnie z modelem *pick-off*, przy użyciu poniższego wzoru [176], [177]:

$$\tau_3 = 0,5 \cdot \left[1 - \frac{R}{R + \Delta} + \frac{1}{2\pi} \cdot \sin \left(2\pi \cdot \frac{R}{R + \Delta} \right) \right]^{-1} \quad (20)$$

gdzie: R oznacza promień objętości swobodnej, Δ jest parametrem empirycznym wynoszącym 0,1656.

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM). Zdjęcia SEM dla przełomów membran zawierających cząstki wypełniaczy wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 250 FEG firmy FEI (USA). W celu przygotowania próbki do pomiarów, folię zanurzano w ciekłym azocie, a następnie przełamano. Zdjęcia były wykonywane pod niskim ciśnieniem (80 Pa), przy napięciu przyspieszającym równym 10 kV z wykorzystaniem detektora vCD (ang. *Low-voltage High-contrast*). Dyspersję pierwiastka Si w kompozytowych filmach polimerowych badano za pomocą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii EDS (ang. *Energy Dispersion Spectroscopy*) z wykorzystaniem spektroskopu EDAX Genesis XM2i Applo 10.

3.8 Badanie właściwości permeacyjnych.

Właściwości permeacyjne otrzymanych membran badano wykorzystując układ o stałej objętości oraz metodę opracowaną na podstawie procedury B D. Freemana [178]. Membranę umieszczono w celce pomiarowej, a następnie odgazowywano poprzez zastosowanie próżni zarówno po stronie nadawcy, jak i permeatu przez ok. 10 h. Następnie, przez odgazowaną membranę przepuszczano czyste gazy: He, N₂, O₂ oraz CO₂ w temperaturze 30 °C pod ciśnieniem 6 barów. Przepuszczalność czystego gazu (P) wyrażono w Barrerach, gdzie:

$$\left[1 \text{Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \right] \quad (21)$$

P obliczono przy użyciu poniższego wzoru:

$$P = \frac{V_d l}{p_2 A_m T R} \cdot \left[\left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{ss} - \left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{leak} \right] \quad (22)$$

gdzie: V_d jest objętością permeatu [cm³], l oznacza grubość membrany [cm], p_1, p_2 to bezwzględne ciśnienia po stronie permeatu oraz nadawcy [cm·Hg], A_m to powierzchnia membrany [cm²], T jest temperaturą bezwzględną [K], R oznacza stałą gazową [cmHg·cm³(STP) K⁻¹], $\frac{dp}{dt}$ jest zmianą ciśnienia bezwzględnego w czasie [s]. Indeks „ss” oznacza warunki ustalone, a indeks „leak” - warunki podczas badania szczelności układu.

Idealną selektywność gazu (α) obliczono jako stosunek przepuszczalności czystych gazów A oraz B, gdzie A jest gazem o większej przepuszczalności.

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (23)$$

W celu określenia korelacji pomiędzy właściwościami transportowymi a strukturą badanych materiałów membranowych [19]. Wykorzystano zależność Cohena-Turnbulla, wynikająca z teorii objętości swobodnej i którą przedstawia równanie [179]:

$$\ln P = A - \frac{B}{FFV} \quad (24)$$

gdzie: P jest współczynnikiem permeacji czystego gazu, FFV ułamkową objętością swobodną badanego materiału membranowego, z kolei A i B to współczynniki zależne od rodzaju materiału membranowego oraz permeującego gazu.

4 Wyniki i dyskusja

4.1 Synteza i charakterystyka (ko)poliimidów jako prekurso- rów (ko)polibenzoksazoli

Badane w pracy doktorskiej (ko)poliimidy otrzymano na drodze polikondensacji z wykorzystaniem dibezwodników BPADA lub 6FDA oraz diamin: HAB, 4MPD lub ich mieszaniny. Monomery do syntezy (ko)poliimidów dobrano w taki sposób, aby wprowadzały pożądaną grupę funkcyjną, które zapewniają odpowiednie właściwości transportowe otrzymywanych membran do separacji gazów, a jednocześnie umożliwiają przegrupowanie do (ko)polibenzoksazoli, będących głównym celem badań.

Dibezwodnik BPADA posiada zarówno duże objętościowo grupy $-\text{CH}_3$, jak i elastyczne wiązania eterowe $-\text{O}-$, które powodują gęstsze upakowanie łańcuchów polimeru. Taka budowa monomeru może wpływać na polepszenie właściwości separacyjnych membrany. Obecność mostków eterowych może również ułatwiać przegrupowanie do polibenzoksazoli oraz ograniczać powstawanie defektów przy formowaniu membran zawierających cząstki wypełniacza. Monomerem zwiększającym sztywność łańcucha polimerowego jest dibezwodnik 6FDA. Występujące duże objętościowo grupy $-\text{CF}_3$ przeciwdziałają również gęstemu upakowaniu łańcuchów, tworząc bardziej otwartą morfologię. Diamina HAB zawiera grupy hydroksylowe, które w łańcuchu głównym występują w pozycji *orto* do grupy imidowej. Obecność tych grup jest niezbędna do przeprowadzenia termicznej konwersji z utworzeniem polibenzoksazoli. Z kolei diamina 4MPD nie zawiera grup $-\text{OH}$, natomiast posiada cztery grupy $-\text{CH}_3$ w pierścieniu benzenowym, zmniejszające stopień upakowania łańcuchów polimerowych. Dodatek powyższej diaminy miał na celu określenie wpływu obecności jednostki nie ulegającej przegrupowaniu na proces konwersji oraz na właściwości transportowe (ko)poliimidów.

W Tab. 4 przedstawiono struktury jednostek powtarzalnych oraz symbole (ko)poliimidów stosowanych w pracy doktorskiej. Wymienione polimery (za wyjątkiem 6FDA-4MPD) służyły jako prekursorzy do otrzymania serii (ko)polibenzoksazoli o zróżnicowanej strukturze molekularnej lub jako materiał do dalszej modyfikacji poprzez domieszkowanie cieczą jonową lub cząstkami nieorganicznymi, która poprzedziła proces termicznej konwersji do (ko)PBO.

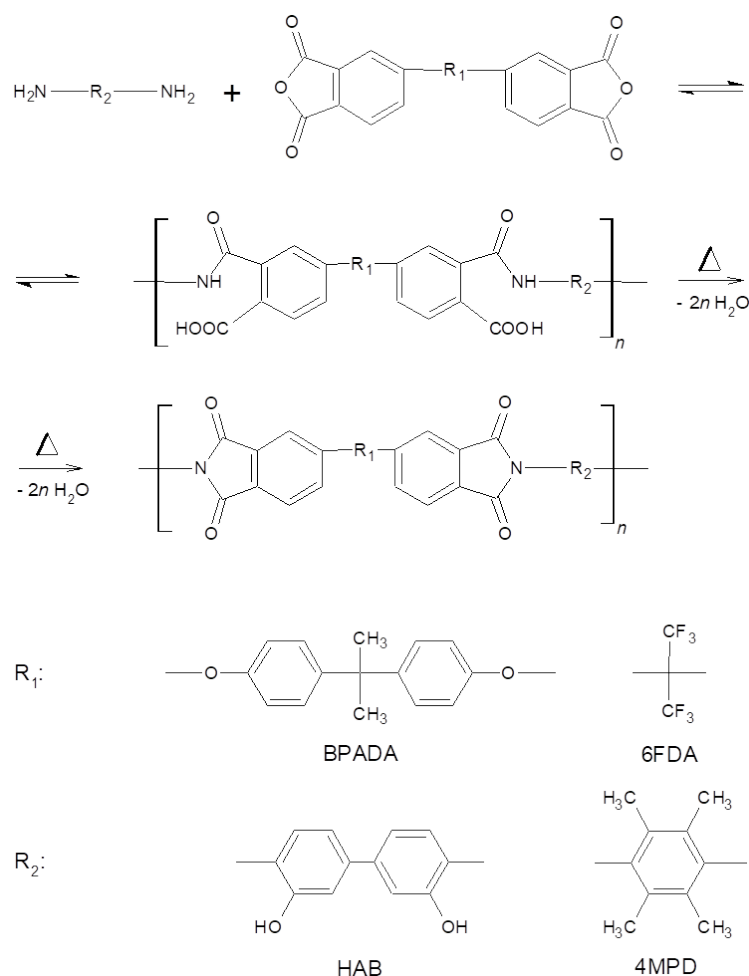
Tablica 4: Struktury jednostek powtarzalnych (ko)poliimidów.

Symbol (ko)PI	Struktura jednostki powtarzalnej
BPADA-HAB	
6FDA-HAB	
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	
6FDA-4MPD	

4.1.1 Synteza (ko)poliimidów

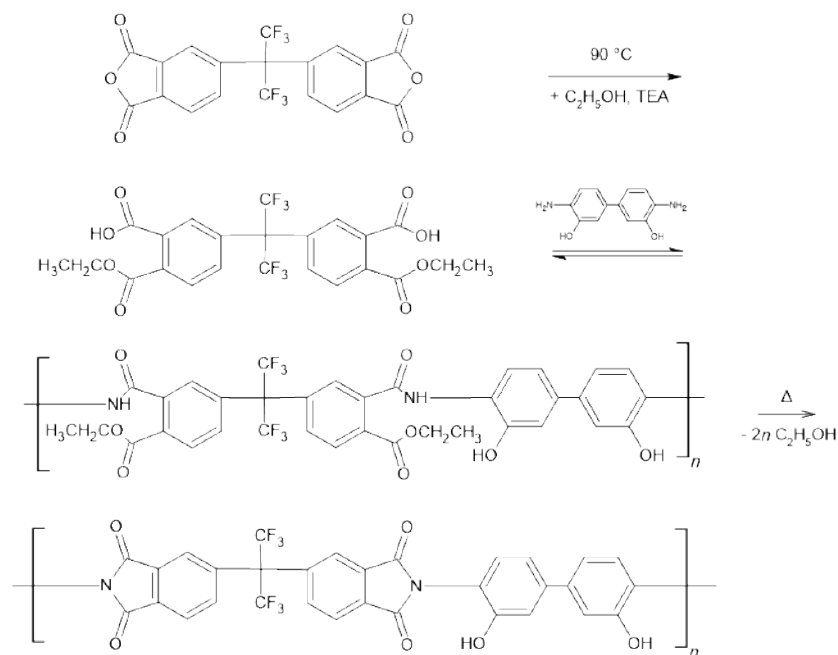
W celu uzyskania polimerów o odpowiednio wysokiej masie cząsteczkowej, zastosowano różne metody polikondensacji uwzględniające zróżnicowaną reaktywność monomerów. Poliimid BPADA-HAB otrzymano stosując polikondensację jednoetapową z wykorzystaniem termicznej imidyzacji w roztworze. W przypadku kopolimidów 6FDA-HAB-4MPD (3:1) i 6FDA-HAB-4MPD (1:1) oraz poliimidu 6FDA-4MPD zastosowano dwuetapową syntezę, gdzie etap otrzymywania roztworu poli(amidokwasu) zachodził w temperaturze pokojowej, natomiast drugi etap, tj. reakcja imidyzacji, był prowadzony jak w metodzie jednoetapowej w 180 °C z wykorzystaniem *orto*-dichlorobenzenu (ODB) jako czynnika azeotropującego. Rys. 13 przedstawia schemat reakcji otrzymywania poliimidów BPADA-HAB oraz 6FDA-4MPD.

Poliimid 6FDA-HAB otrzymano stosując metodę polikondensacji z wykorzystaniem etapu di(estro-kwasowego). Przekształcenie niestabilnego hydrolytycznie di-bezwodnika w stabilny di(estro-kwas) miało na celu zmniejszenie udziału reakcji ubocznych, np. hydrolizy dibezwodnika. Etap polikondensacji, a następnie imidyzacji pozostały niezmienione, tj. następowała reakcja stopniowa między diaminą HAB a di(estro-kwasem), produktem reakcji 6FDA i etanolu.



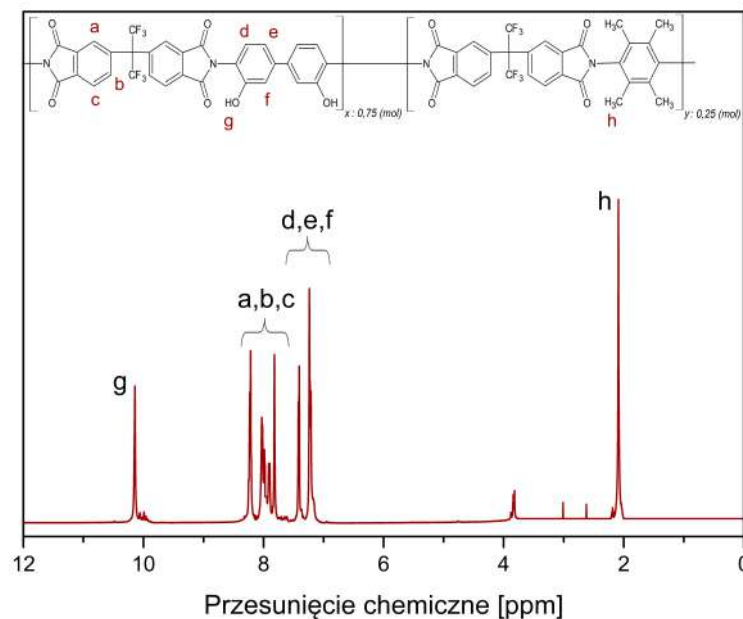
Rysunek 13: Schemat reakcji poliimidyizacji z uwzględnieniem etapu poli(amido-kwasu).

Następnie została przeprowadzona termiczna imidyzacja w roztworze, gdzie produktem małowcząsteczkowym był etanol. Schemat reakcji z uwzględnieniem etapu otrzymywania di(estro-kwasu) przedstawia Rys. 14. Reakcja polikondensacji jest reakcją równowagową. W celu otrzymania polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej, należy przesunąć stan równowagi w kierunku produktów. Osiągnięto to poprzez zastosowanie czynnika azeotropującego, jakim jest ODB, który pomaga w usuwaniu małowcząsteczkowego produktu polikondensacji, np. wody z mieszaniny reakcyjnej. Dzięki zastosowanym warunkom, w tym ścisłemu przestrzeganiu stechiometrii, wszystkie syntezowane (ko)poliimidy charakteryzowały się wysokimi masami pozwalającymi na utworzenie swobodnych folii dobrej jakości.



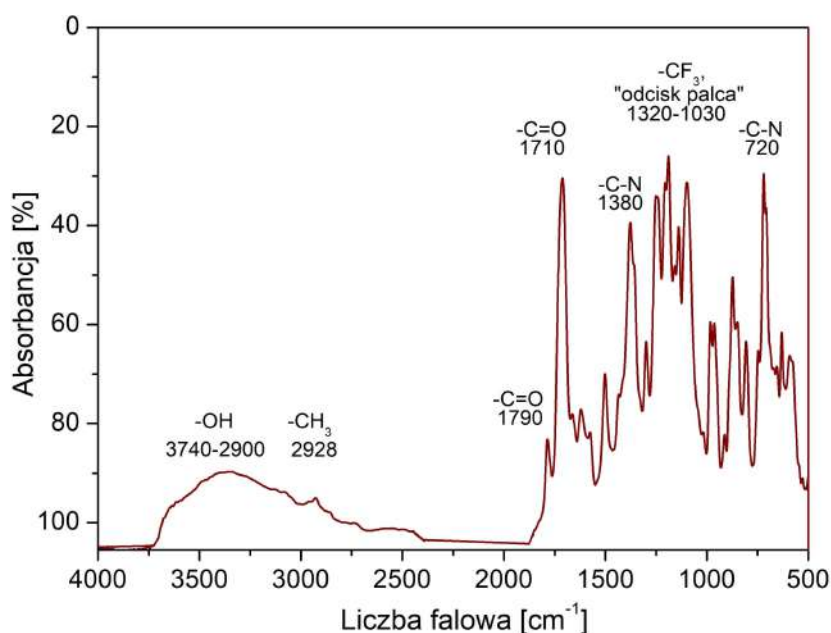
Rysunek 14: Schemat reakcji otrzymywania poliimidu 6FDA-HAB z uwzględnieniem etapu di(estro-kwasu).

Strukturę otrzymanych materiałów potwierdzono za pomocą spektroskopii ^1H NMR oraz ATR FTIR. Analizując protonowe widma dla (ko)poliimidów obserwuje się charakterystyczny pik przy przesunięciu chemicznym ok. 10 ppm. Odpowiada on protonom należącym do grupy hydroksylowej występującej przy pierścieniu aromatycznym jednostki powtarzalnej pochodzącej od diaminy HAB. W przypadku kopoliimidów intensywność tego sygnału jest większa dla wyższej zawartości segmentów zawierających jednostki HAB. Dodatkowo, dla poliimidu 6FDA-4MPD sygnał ten nie jest obserwowany. Kolejna grupa sygnałów multipletowych powyżej 6 ppm pochodzi od protonów aromatycznych. Dla poliimidu zawierającego diaminy 4MPD lub dibenzodien BPADA obserwuje się sygnał przy przesunięciu chemicznym odpowiednio 2,0 oraz 1,7 ppm, który odpowiada protonom należącym do grup $-\text{CH}_3$. Rys. 15 przedstawia przykładowe widmo ^1H NMR dla kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1). Na widmie obserwowane są następujące sygnały: 10,14 ppm (g) odpowiadający protonom grupy hydroksylowej, dwie grupy sygnałów dla zakresów: 8,24-7,82 ppm (a, b, c) oraz 7,42-7,21 ppm (d, e, f) odpowiadające protonom aromatycznym występującym w jednostce powtarzalnej pochodzącej od dibenzodienka 6FDA (a, b, c) oraz diaminy HAB (d, e, f) oraz singlet przy około 2,08 ppm (h) odpowiadający protonom grupy metylowej.



Rysunek 15: Widmo ^1H NMR dla kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1).

Przykładowe widmo ATR FTIR dla kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1) jest przedstawione na Rys. 16. Na widmach ATR FTIR dla wszystkich otrzymanych polimerów obserwowane są pasma charakterystyczne dla PI. Są to pasma obecne przy liczbie falowej ok. 1790 cm^{-1} oraz przy ok. 1710 cm^{-1} , odpowiadające drganiom symetrycznym oraz asymetrycznym grupy -C=O należącej do ugrupowania imidowego, a także pasma przy ok. 1380 cm^{-1} oraz 720 cm^{-1} , odpowiadające za drgania rozciągające oraz za deformację pierścienia imidowego dla grupy -C-N-C- , również należącej do imidu. Wszystkie (ko)poliimidy za wyjątkiem 6FDA-4MPD posiadają charakterystyczne szerokie pasmo w zakresie liczby falowej od 3740 cm^{-1} do 2990 cm^{-1} , odpowiadające za drgania grupy -OH . Zauważono, że dla kopoliimidów, wraz ze wzrostem stężenia jednostki powtarzalnej pochodzącej od diaminy HAB, rośnie intensywność tego pasma. Trudne do zidentyfikowania pasmo w zakresie od 1320 cm^{-1} do 1030 cm^{-1} to tzw. „odcisk palca” danego (ko)poliimidu. Należą do niego m.in. pasma pochodzące od grupy -CF_3 (ok. 1251 cm^{-1} , 1188 cm^{-1}) oraz od mostków eterowych -C-O-C- (ok. 1240 cm^{-1}). Ze względu na brak pasma przy liczbie falowej ok. 1660 cm^{-1} , która odpowiada za drgania grupy -C=O pochodzącej od amidokwasu, otrzymane dane spektroskopii ATR FTIR jednoznacznie potwierdzają 100% konwersję do (ko)poliimidu.



Rysunek 16: Widmo ATR FTIR dla kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1).

4.1.2 Właściwości fizyczne i charakterystyka strukturalna (ko)poliimidów

Z przetwórczego punktu widzenia, rozpuszczalność materiałów jest ważnym parametrem pozwalającym na formowanie membran. Badania rozpuszczalności prowadzono rozpuszczając 1 mg materiału w 1 ml danego rozpuszczalnika organicznego. Uzyskane wyniki wykazały, że wszystkie badane polimery wykazują dobrą rozpuszczalność w tetrahydrofuranie (THF), N,N-dimetyloformamidzie (DMF) oraz w N-metylopirolidonie (NMP), a także w dimetylosulfotlenku (DMSO) i cykloheksanie na gorąco, natomiast są słabo rozpuszczalne w chloroformie (CHCl_3).

Kolejnym parametrem charakteryzującym materiały przeznaczone do otrzymywania membran jest lepkość zredukowana (η_{zred}), której wartości zostały zestawione w Tab. 5. Wartość lepkości zredukowanej jest tożsama z masami molowymi syntezowanych materiałów. Im większa lepkość, tym większa masa molowa polimeru. Jak wynika z zamieszczonych danych, lepkość zredukowana mieści się w zakresie od 0,7 do 1,5 dL/g, co pozwoliło na otrzymanie folii dobrej jakości w przypadku wszystkich otrzymanych w pracy materiałów. Niższe wartości η_{zred} dla (ko)poliimidów zawierających jednostkę 4MPD mogą być efektem mniejszej reaktywności grup aminowych diaminy 4MPD podczas syntezy poli(amidokwasu). Jest to spowodowane występowaniem zawady sterycznej dużych objętościowo grup -CH_3 znajdujących się wokół pierścienia benzenowego.

Gęstość otrzymanych (ko)poliimidów została wyznaczona metodą wypornościową z wykorzystaniem prawa Archimiedesa. Otrzymane wartości zestawiono w Tab. 5.

Tablica 5: Właściwości fizyczne oraz parametry strukturalne (ko)poliimidów.

Polimer	η_{red} [dL/g]	ρ [g/cm ³]	ρ lit. [g/cm ³]	FFV	FFV lit.	d -spacing [Å]	d -spacing lit. [Å]
BPADA-HAB	1,5	1,29	-	0,145	-	5,0	-
6FDA-HAB	1,5	1,41	1,42 [180]	0,171	0,160[181] 0,170[180]	5,5	5,6[181] 6,2[182]
6FDA-HAB- 4MPD (3:1)	0,8	1,36	1,36 [180]	0,193	0,180[180]	5,9	-
6FDA-HAB- 4MPD (1:1)	0,9	1,35	1,35 [180]	0,195	0,210[180]	6,0	-
6FDA-4MPD	0,7	1,32	1,34 [180]	0,196	0,230[180]	6,1	6,2[183]

Gęstość dla poliimidu BPADA-HAB wynosi 1,29 g/cm³. Dla serii polimerów otrzymanych z dibezwodnika 6FDA obserwuje się, że gęstość materiałów maleje wraz ze wzrostem zawartości jednostek 4MPD w łańcuchu głównym. Jest to związane z większą objętością segmentu 4MPD w porównaniu do segmentu zawierającego diaminę HAB, co powoduje zwiększoną zawadę steryczną w upakowaniu łańcucha polimerowego. Dodatkowo, niższa zawartość jednostek HAB redukuje liczbę wiązań wodorowych, które zwiększają gęstość polimeru. Tak więc, najwyższą wartość parametru ρ w tej serii 1,41 g/cm³ posiada poliimid 6FDA-HAB. Wyznaczone wartości materiałów (ko)poliimidowych są zgodne z danymi literaturowymi.

Wykorzystując wyznaczone wartości gęstości oraz metodę grup udziałowych Bondiego [173] obliczono ułamkowe objętości swobodne FFV materiałów (ko)poliimidowych. Obliczenia FFV prowadzono stosując równanie 16 oraz wartości objętości molowych poszczególnych grup udziałowych zestawione w Tab. 3 w części eksperymentalnej. Analizując dane zamieszczone w Tab. 5 zauważono, że najniższą wartość FFV posiada poliimid BPADA-HAB (0,145), w którym obecność elastycznego wiązania -O- zwiększa upakowanie łańcucha polimerowego. Większą objętość swobodną posiada poliimid 6FDA-HAB, który nie zawiera grup eterowych w swojej strukturze, natomiast posiada duże objętościowo grupy -CF₃. Obecność grup -CH₃ w pierścieniu benzenowym jednostek 4MPD dodatkowo zwiększa parametr FFV dla serii (ko)PI zawierających jednostki 6FDA. Zauważono, że wraz ze wzrostem molowego stosunku segmentu zawierającego 4MPD do segmentu z HAB, FFV rośnie w kierunku war-

tości dla poliimidu 6FDA-4MPD, która wynosi 0,196.

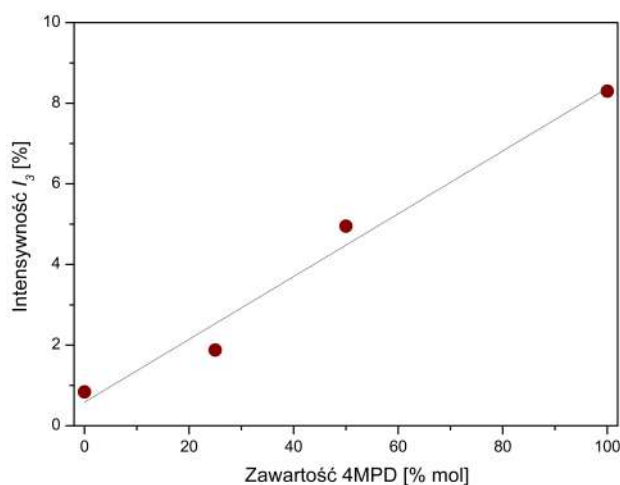
W celu wyznaczenia wartości objętości swobodnych (ko)poliimidów wykorzystano także spektroskopię czasów życia pozytonów (PALS). Z pomiarów PALS otrzymano widma czasów życia pozytonów zawierające trzy składowe. Pierwsza z nich (τ_1) odpowiada za anihilację swobodnego pozytonu, natomiast druga składowa (τ_2) dotyczy anihilacji *para*-pozytu (*p*-Ps). Do analizy wykorzystano trzecią, najdłuższą składową (τ_3), która odpowiada anihilacji *orto*-pozytu (*o*-Ps), zachodzącej w wyniku procesu pick-off. Podstawą do wyznaczenia promienia objętości swobodnej R dla badanych folii (ko)poliimidowych było równanie 20, wynikające z modelu Tao-Eldrupa. Tab. 6 przedstawia wyznaczone wartości τ_3 , R oraz intensywności składowej długożyjącej I_3 , która związana jest z koncentracją objętości swobodnych w próbce. Najniższe wartości parametrów R oraz I_3 , wynoszące kolejno 0,290 nm oraz 0,68% posiada poliimid BPADA-HAB. Zmiana dibezwodnika w łańcuchu polimerowym z BPADA na dibezwodnik 6FDA powoduje wzrost zarówno promienia, jak i stężenia objętości swobodnych. Jest to rezultat jednoczesnego wzrostu sztywności łańcucha poliimidu oraz zmniejszenia możliwości wzajemnego upakowania łańcuchów. Zauważono wyższy wzrost intensywności (o ok. 23%) w porównaniu do wzrostu promieni objętości swobodnych (o ok. 7%), co sugeruje, że brak mostka eterowego oraz obecność grup $-\text{CF}_3$ bardziej wpływają na wzrost stężenia objętości swobodnych niż na ich wielkość.

Tablica 6: Parametry czasów życia *o*-Ps (τ_3), intensywności (I_3) oraz promienie objętości swobodnych (R) dla otrzymanych (ko)poliimidów suszonych w 150 °C.

Polimer	τ_3 [ns]	R [nm]	I_3 [%]
BPADA-HAB	2,08	0,290	0,68
6FDA-HAB	2,32	0,310	0,84
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	2,17	0,300	1,88
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	2,80	0,350	4,95
6FDA-4MPD	3,20	0,380	8,30

W przypadku serii (ko)poliimidów otrzymanych z dibezwodnika 6FDA obserwuje się wzrost wartości promieni R oraz intensywności I_3 wraz ze wzrostem zawartości jednostek 4MPD w kopolimerze. Z przedstawionej na Rys. 17 zależności wynika także, że zmiany intensywności I_3 są wprost proporcjonalne do zawartości ugrupowań pochodzących od diaminy 4MPD, ze współczynnikiem korelacji 0,989. Wskazuje to, że liczba objętości swobodnych jest zależna od ilości grup $-\text{CH}_3$ obecnych w jednostce

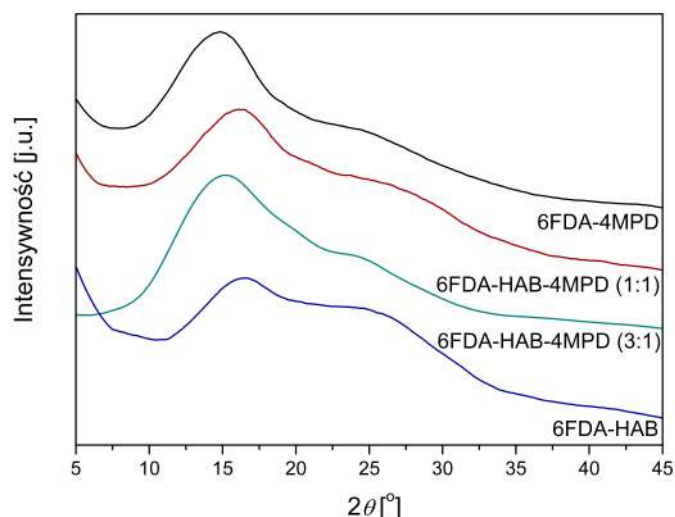
powtarzalnej (ko)poliimidu.



Rysunek 17: Zależność intensywności (I_3) anihilacji *o*-Ps od zawartości jednostek 4MPD w serii (ko)poliimidów, $R^2=0,989$.

Porównując wyniki uzyskane z obu metod: grup udziałowych i PALS, zauważa się podobną tendencję wzrostu objętości swobodnych w przypadku obecności dużych objętościowo grup $-\text{CF}_3$ oraz $-\text{CH}_3$, a także w zależności stosunku molowego segmentów pochodzących od diamin HAB oraz 4MPD w kopoliimidach.

Rys. 18 przedstawia dyfraktogramy, które zostały wyznaczone za pomocą szerokokątnej dyfrakcji rentgenowskiej. Przedstawione krzywe potwierdzają, że otrzymane materiały mają charakter amorficzny ze względu na brak refleksów braggowskich. Korzystając z prawa Bragga oraz położenia maksimum szerokiego halo (2θ) wyznaczono wartości odległości międzyłańcuchowych (d -spacing). Wartości d -spacing dla materiałów (ko)poliimidowych mieszczą się w zakresie od 5,0 do 6,1 Å (Tab. 5). Najniższą odległość międzyłańcuchową posiada BPADA-HAB, która jest wynikiem obecności elastycznych mostków eterowych, powodujących efektywne upakowanie łańcuchów. Duże objętościowo grupy $-\text{CF}_3$ zwiększają odległości pomiędzy łańcuchami. (Ko)poliimidy zawierające w swojej strukturze segment pochodzący od diaminy 4MPD dodatkowo zwiększają wartość d -spacing. Wyznaczone wartości d -spacing dla otrzymanych materiałów pokrywają się z danymi literaturowymi znalezionymi dla poliimidów 6FDA-HAB oraz 6FDA-4MPD.



Rysunek 18: Dyfraktogramy dla serii (ko)poliimidów, przedstawiające wpływ jednostek pochodzących od diaminy 4MPD na wartość d -spacing.

4.1.3 Właściwości termiczne (ko)poliimidów

Zmierzone oraz literaturowe wartości temperatur przejścia szklistego dla otrzymanych folii polimerowych przedstawiono w Tab. 7. Dane odczytano dla pomiarów rejestrowanych podczas drugiego biegu. Pierwszy bieg miał na celu wyeliminowanie historii termicznej próbki oraz usunięcie wilgoci i pozostałości rozpuszczalnika. Dla próbek suszonych w 200 °C wartości T_g mieszczą się w zakresie od 242 °C do 406 °C. Z kolei dla folii suszonych w 300 °C, T_g obejmuje zakres od 289 °C do 412 °C. Wyższa temperatura suszenia znacząco podwyższa temperaturę przejścia szklistego szczególnie dla polimerów zawierających ugrupowania hydroksylowe zdolne do absorpcji wilgoci z powietrza. Różnica w wartościach T_g wynosi nawet 54 °C (19,5%) dla poliimidu 6FDA-HAB. Hydrofobowy poliimid 6FDA-4MPD, nie wykazuje dużej różnicy w temperaturach przejścia szklistego (1,5%).

Najniższą wartość T_g posiada poliimid BPADA-HAB, który w swojej strukturze zawiera mostki eterowe, uelastyczniające łańcuchy polimerowe. Zmiana dibenzodwoniaka na 6FDA, spowodowała wzrost temperatury przejścia szklistego o ponad 30 °C. Wprowadzenie dużych objętościowo grup $-CF_3$ oraz brak elastycznych połączeń spowodowały usztywnienie łańcucha poliimidu.

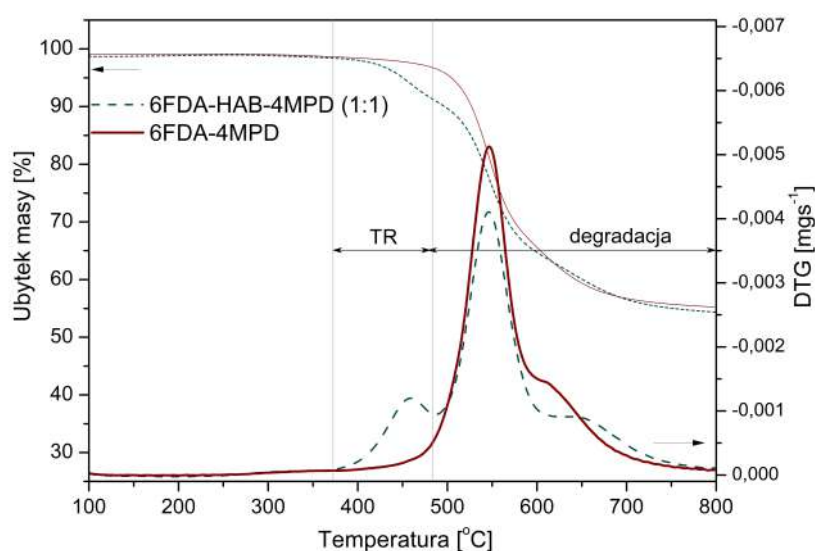
Tablica 7: Wyznaczone oraz literaturowe wartości T_g dla (ko)poliimidów suszonych w 200 °C oraz w 300 °C.

Polimer	T_g [°C] (200 °C)	T_g [°C] (300 °C)	Dane literaturowe [°C]
BPADA-HAB	242	289	262[184], 286[185]
6FDA-HAB	277	331	293[184], 314[89], 331[185], 356[181], 375[186]
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	290	358	-
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	300	374	-
6FDA-4MPD	406	412	410[158], [187], 422[188]

Dla kopoliimidów wartość T_g rośnie wraz ze wzrostem zawartości segmentu pochodzącego od diaminy 4MPD. Obecność czterech grup metylowych zlokalizowanych wokół pierścienia benzenowego utrudnia jego rotację, powodując tym samym usztywnienie łańcucha polimerowego. Najwyższą wartość temperatury przejścia szklistego zaobserwowano dla poliimidu 6FDA-4MPD. Porównując wartości T_g dla szeregu homologicznego (ko)poliimidów zawierających jednostki 6FDA z wartościami obliczonymi na podstawie równania Foxa (równanie 13 umieszczone w części eksperymentalnej) można stwierdzić, że przewidywane przez równanie Foxa dane odbiegają od wartości wyznaczonych w sposób doświadczalny. Dla kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1), obliczona wartość T_g wynosi 348 °C, a dla 6FDA-HAB-4MPD (1:1) wynosi 367 °C. Wyższe wartości T_g wyznaczone w sposób eksperymentalny niż wartości prognozowane mogą wynikać z nakładania się dwóch procesów zachodzących w podobnym zakresie temperatur: przejścia ze stanu szklistego w stan elastyczny oraz rozpoczęcia reakcji konwersji w wyniku której powstają pierścienie kopolibenzoksazolowe, usztywniające łańcuch polimerowy.

Wyznaczone wartości T_g dla otrzymanych materiałów (ko)poliimidowych mieszczą się w zakresie danych literaturowych. Obserwowane różnice w obrębie danych literaturowych wynikają z różnych procedur otrzymywania i suszenia membran oraz protokołów przeprowadzania analizy DSC. Obecność grup hydroksylowych sprawia, że polimer posiada charakter bardziej hydrofilowy, przez co chętnie absorbuje wilgoć z powietrza. Jak wynika z podanych w Tab. 7 wyników badań, obecność wody oraz rozpuszczalników w próbce ma olbrzymi wpływ na temperaturę przejścia szklistego.

Do określenia właściwości termicznych (ko)poliimidów wykorzystano analizę termogravimetryczną. Jak można zaobserwować z wykresu przedstawionego na Rys. 19, (ko)poliimidy zawierające w swojej strukturze grupy hydroksylowe posiadają dwa główne regiony związane z ubytkiem masy. Pierwszy z nich dotyczy reakcji dekarboksylacji (TR) w zakresie temperatur od 400 °C do 459 °C. Zgodnie z danymi literaturowymi, procentowy ubytek masy wyznaczony w tym regionie odpowiada ilości wydzielającego się dwutlenku węgla przypadającej na jednostkę powtarzalną polimeru. Zjawisko to jest związane z reakcją przegrupowania termicznego (ko)poliimidów zawierających grupy hydroksylowe do (ko)polibenzoksazoli [45], [91], [185]. Dla poliimidów BPADA-HAB oraz dla 6FDA-HAB, ubytek masy odpowiada dwóm cząsteczkom CO₂. Dla kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1) odpowiada ułamkowo 1,5 cząsteczce gazu, a dla 6FDA-HAB-4MPD (1:1) - ułamkowo jednej cząsteczce dwutlenku węgla na jednostkę powtarzalną (ko)poliimidu. Kolejny ubytek masy, występujący w zakresie temperatur od 546 °C do 675 °C, to degradacja polimeru. Dla poliimidu BPADA-HAB degradacja łańcucha zachodzi jednoetapowo. Z kolei dla (ko)poliimidów zawierających segment 6FDA, obserwuje się dwa etapy degradacji łańcucha polimerowego. Pierwszy polega na rozerwaniu wiązań C-H. Kolejny etap degradacji, zachodzący w wyższej temperaturze, jest widoczny jako kolejny pik lub dodatkowe ramię na krzywej DTG i dotyczy degradacji wiązań C-F, wymagających większej energii [189].



Rysunek 19: Krzywe ubytku masy oraz DTG dla przykładowych (ko)poliimidów: 6FDA-HAB-4MPD (1:1) oraz 6FDA-4MPD z zaznaczonym regionem reakcji TR oraz degradacji łańcucha polimerowego.

Dla poliimidu 6FDA-4MPD, który nie jest zdolny do cyklizacji obserwuje się jeden główny pik, który jest związany wyłącznie z dwuetapową degradacją łańcucha polimerowego.

Tab. 8 przedstawia otrzymane wyniki TGA. Analizując zebrane dane można stwierdzić, że struktura (ko)poliimidów wpływa na wartość temperatury 5% ubytku masy ($T_{5\%}$), temperaturę dekarboksylacji (T_{TR}) oraz w niewielkim stopniu na temperaturę degradacji (T_{deg}) i pozostałość części stałych wyznaczoną w temperaturze 800 °C w atmosferze azotu. Najmniejszą wartość $T_{5\%}$ posiada poliimid BPADA-HAB, gdzie ubytek masy związany z usuwaniem rozpuszczalnika oraz początkiem reakcji dekarboksylacji występuje w temperaturze 380 °C. Temperatura ta rośnie wraz ze wzrostem zawartości sztywnych elementów strukturalnych, pochodzących od dibezwodnika 6FDA oraz diaminy 4MPD, osiągając wartość 509 °C dla polimeru 6FDA-4MPD. Struktura wpływa także na temperaturę konwersji do (ko)polibenzoksazoli (T_{TR}). Dla poliimidu BPADA-HAB zawierającego mostki eterowe T_{TR} wynosi 400 °C, natomiast dla 6FDA-HAB: 435 °C. Elastyczne łańcuchy poliimidu ułatwiają reakcję cyklodekarboksylacji. Wzrost ilości grup $-CH_3$ pochodzących od diaminy 4MPD powoduje, że przegrupowanie termiczne zachodzi w wyższej temperaturze, dochodząc nawet do 459 °C. Jest to spowodowane większą sztywnością łańcuchów polimerowych utrudniającą reakcję przegrupowania termicznego. Rodzaj struktury nie wpływa znacząco na wartość temperatury degradacji polimeru, jak i na pozostałość części stałych, która została wyznaczona w temperaturze 800 °C.

Tablica 8: Właściwości termiczne (ko)poliimidów wyznaczone za pomocą TGA, gdzie: ^a $T_{5\%}$ - temperatura, w której ubywa 5% masy polimeru, ^b T_{TR} - temperatura, w której reakcja konwersji zachodzi z maksymalną szybkością, ^c T_{deg} - temperatura degradacji polimeru, ^d pozostałość części stałych wyznaczona w temperaturze 800 °C w atmosferze azotu; (ko)poliimidy suszone w 250 °C.

Polimer	$T_{5\%}$ [°C] ^a	T_{TR} [°C] ^b	T_{deg} [°C] ^c	Pozostałość [%] ^d
BPADA-HAB	380	400	546	48
6FDA-HAB	431	435	589, 677	50
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	418	432	548, 652	52
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	461	459	546, 623	54
6FDA-4MPD	509	-	546, 650	55

Analiza termogravimetryczna została wykorzystana również w celu wyznaczenia stopni konwersji (ko)poliimidów do (ko)polibenzoksazoli. W Tab. 9 przedstawiono wartości eksperymentalnego oraz teoretycznego ubytku masy, na podstawie których wyznaczono stopień konwersji zgodnie ze wzorem (25).

$$Konwersja = \frac{\text{zmierzony ubytek masy}}{\text{teoretyczny ubytek masy}} \cdot 100\% \quad (25)$$

Ubytek masy został wyznaczony w zakresie temperatur od 250 °C do 480 °C, który odpowiada emisji cząsteczek CO₂ podczas termicznego przegrupowania. Porównanie danych z Tab. 9 wskazuje, że wszystkie polimery charakteryzują się pełną konwersją do odpowiednich (ko)polibenzoksazoli w granicach błędu pomiaru. Niższy stopień konwersji dla 6FDA-HAB-4MPD (1:1), wynoszący 96%, jest prawdopodobnie spowodowany wysoką zawartością objętościowych grup -CH₃ usztywniających łańcuch polimerowy.

Tablica 9: Stopień konwersji (ko)poliimidów wyznaczony na podstawie analizy ubytku masy.

Polimer	Ubytek masy eksp. [%]	Ubytek masy teor. [%]	Stopień konwersji [%]
BPADA-HAB	13,0	12,6	103
6FDA-HAB	14,6	14,1	104
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	10,9	10,8	101
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	7,2	7,5	96

4.1.4 Właściwości mechaniczne (ko)poliimidów

Z punktu widzenia przyszłych aplikacji istotne jest, aby membrany charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi. W Tab. 10 zamieszczono uzyskane wyniki testów wytrzymałościowych oraz dane literaturowe znalezione dla poliimidów 6FDA-HAB oraz 6FDA-4MPD. Charakterystyka mechaniczna obejmowała wyznaczenie trzech parametrów wytrzymałościowych: modułu Younga (E), wytrzymałości na rozciąganie (R_m) oraz wydłużenia względnego (A). Badane próbki folii, w postaci pasków o wymiarach 10x30 mm, posiadały grubość w zakresie od 50 do 70 μm .

Tablica 10: Właściwości mechaniczne (ko)poliimidów suszonych w temperaturze 200 °C pod zmniejszonym ciśnieniem.

Polimer	E [GPa]	E lit. [GPa]	R_m [MPa]	R_m lit. [MPa]	A [%]
BPADA-HAB	3,09	-	120,8	-	15,9
6FDA-HAB	3,06	3,54[190]	137,2	153,0[190]	8,1
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	2,62	-	141,3	-	12,3
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	2,78	-	115,7	-	7,3
6FDA-4MPD	1,35	2,7 [191]	87,8	87,5[191]	8,0

Moduł Younga został wyznaczony jako stosunek naprężenia do odkształcenia w zakresie odkształceń sprężystych, zgodnie z prawem Hooke'a. Porównując otrzymane wartości z danymi literaturowymi, można zauważyć pewne różnice w charakterystykach wytrzymałościowych dla badanych materiałów 6FDA-HAB oraz 6FDA-4MPD. Ze względu na fakt, że na charakterystykę wytrzymałościową materiałów ma wpływ wiele czynników, takich jak grubość folii, masa molowa polimeru, czy procedura przygotowania folii oraz próbki do badania [190], obserwowane różnice nie są jednak istotne. Powyższe czynniki, głównie różnice w masie molowej i grubości folii, wydają się być przy tym przyczyną braku jednoznacznych zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami wytrzymałościowymi a strukturą badanych polimerów. Jak wynika z danych dotyczących lepkości zredukowanych, przedstawionych w Tab. 5, poliimidy BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB posiadają takie same wartości η_{zred} , natomiast różnice dla serii (ko)poliimidów zawierających jednostki 4MPD są nieznaczne. Pozwala to na porównanie odpowiednich parametrów wytrzymałościowych w obrębie tych grup. Na podstawie danych zamieszczonych w Tab. 10 można stwierdzić, że zmiana dibenzwodnika BPADA na 6FDA w poliimidzie nie wpływa

na wartość modułu Younga, który wynosi ok. 3,0 GPa. Zwiększa natomiast wytrzymałość na rozciąganie i redukuje wydłużenie względne. Jest to spowodowane sztywniejszą strukturą poliimidu 6FDA-HAB, która wynika z obecności grup $-CF_3$ oraz z braku mostków eterowych, które uelastyczniają łańcuch polimerowy. Podobny efekt usztywnienia łańcuchów, obserwowany jako wzrost wartości T_g wraz z zawartością jednostek 4MPD (Tab. 7) dla serii (ko)poliimidów, jest odpowiedzialny za spadek wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia względnego tych polimerów. Uzyskane zależności są również zgodne z wartościami ułamkowych objętości swobodnych. Im wyższa wartość parametru FFV , tym mniejsza wytrzymałość materiału na rozciąganie [192].

4.1.5 Właściwości transportowe (ko)poliimidów

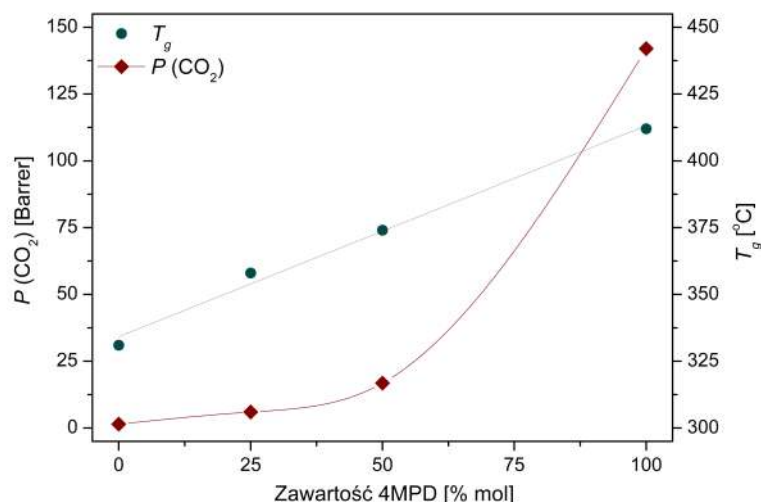
Współczynniki permeacji czystych gazów: N_2 , O_2 , He oraz CO_2 dla badanych membran zostały wyznaczone na podstawie wyników pomiarów transportowych z wykorzystaniem układu o stałej objętości. Uzyskane dane zamieszczono w Tab. 11. Dla wszystkich badanych membran przepuszczalność gazu maleje wraz ze wzrostem średnicy kinetycznej gazu w następującym szeregu: $P_{He} (2,60 \text{ \AA}) > P_{CO_2} (3,30 \text{ \AA}) > P_{O_2} (3,46 \text{ \AA}) > P_{N_2} (3,64 \text{ \AA})$. Jest to typowa zależność obserwowana dla membran utworzonych z polimerów szklistych.

Tablica 11: Współczynniki permeacji (P , 30 °C) czystych gazów dla badanych (ko)poliimidów, gdzie: ^amembrany suszone wg standardowej procedury opisanej w części eksperymentalnej (150 °C, 24 h, zmniejszone ciśnienie), ^bmembrany suszone dodatkowo w 300 °C, 2 h, w atmosferze argonu.

Membrana	N_2 [Barrer]	O_2 [Barrer]	CO_2 [Barrer]	He [Barrer]
BPADA-HAB ^a	0,018	0,170	0,697	5,42
6FDA-HAB ^a	0,089	0,617	2,70	14,2
6FDA-HAB ^b	0,220	1,47	6,21	27,6
6FDA-HAB-4MPD (3:1) ^a	0,290	1,82	7,89	27,2
6FDA-HAB-4MPD (3:1) ^b	0,952	6,01	25,8	76,9
6FDA-HAB-4MPD (1:1) ^a	1,82	9,75	49,1	95,0
6FDA-HAB-4MPD (1:1) ^b	3,17	16,8	71,2	127
6FDA-4MPD ^a	41,9	149	629	398
6FDA-4MPD ^b	41,4	142	-	376

Dla serii (ko)poliimidów utworzonych z dibezwodnika 6FDA w Tab. 11 podano również dane otrzymane dla membran poddanych dodatkowemu suszeniu w 300 °C w atmosferze argonu. Jak wynika z przedstawionych danych, proces ten spowodował znaczący wzrost przepuszczalności gazów. Dla 6FDA-HAB oraz kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1) obserwuje się odpowiednio ponad dwukrotny lub trzykrotny wzrost permeacji N₂, O₂ oraz CO₂. Dla He wzrost przepuszczalności był nieznacznie niższy. Dla kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (1:1) o niższej zawartości jednostek HAB zaobserwowano znacznie mniejszy wzrost wartości P , a dla poliimidu 6FDA-4MPD nawet brak wpływu suszenia w 300 °C. Porównując uzyskane dane można stwierdzić, że usuwanie resztek rozpuszczalnika z polimerów jest procesem utrudnionym ze względu na obecność grup -OH oraz ich przypuszczalnych oddziaływaniach z cząsteczkami rozpuszczalnika. Analizując współczynniki permeacji dla BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB można zauważyć, że niższe wartości posiada poliimid BPADA-HAB zawierający w swojej strukturze mostki eterowe. Zaobserwowane zależności korelują z niższymi wartościami FFV oraz T_g dla tego polimeru. Poliimid 6FDA-HAB, charakteryzujący się sztywniejszą strukturą o T_g równej 331 °C oraz mniej upakowaną przestrzenią, gdzie FFV wynosi 0,171, wykazuje większą przepuszczalność w porównaniu do BPADA-HAB o T_g wynoszącej 289 °C oraz FFV równym 0,145. Przykładowo, dla CO₂ współczynnik permeacji jest czterokrotnie wyższy dla poliimidu 6FDA-HAB, niż BPADA-HAB.

Wpływ zawartości jednostek 4MPD na przepuszczalność (ko)poliimidów otrzymanych z dibezwodnika 6FDA jest przedstawiony na Rys. 20.



Rysunek 20: Zależność współczynnika permeacji P (O₂) oraz temperatury przejścia szklistego T_g od molowej zawartości jednostek 4MPD w (ko)poliimidach suszonych w 300 °C, $R^2(T_g)=0,996$.

Jak wynika z przedstawionych krzywych, zależności P oraz T_g od molowej zawartości jednostek 4MPD mają charakter funkcji rosnących. Dodatkowo, zależność dla temperatury przejścia szklistego jest liniowa o współczynniku korelacji równym 0,996. Obecność dużych objętościowo grup zwiększa sztywność łańcucha (wyższa wartość T_g) oraz zmniejsza ich upakowanie (wyższe wartości FFV).

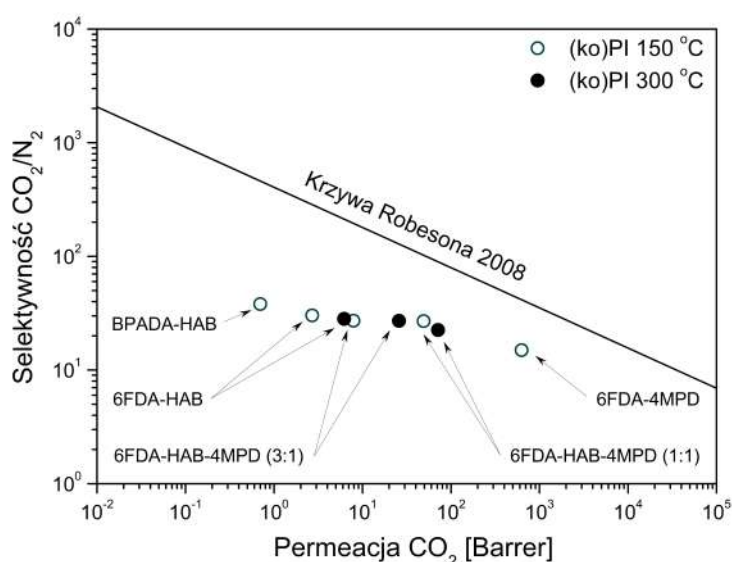
W Tab. 12 zestawiono wartości selektywności idealnej dla następujących par gazów: O_2/N_2 , CO_2/N_2 , He/N_2 . Analizując zamieszczone dane obserwuje się odwrotną zależność w stosunku do zmian przepuszczalności. Najmniej przepuszczalna membrana BPADA-HAB charakteryzuje się największą selektywnością w stosunku do wszystkich badanych par gazów. Membrany wykazujące wyższą przepuszczalność posiadają niższe wartości selektywności idealnej. Zaobserwowane zależności są zgodne z przebiegiem krzywej granicznej Robesona [42]. Proces dodatkowego suszenia membran w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalnika tylko nieznacznie wpłynął na obniżenie selektywności idealnej dla par gazów O_2/N_2 oraz CO_2/N_2 . Większy wpływ zaobserwowano dla pary He/N_2 , co związane jest z faktem, że szybkość permeacji małych cząsteczek helu jest mniej wrażliwa na zmiany objętości swobodnych polimeru niż znacznie większych cząsteczek azotu.

Tablica 12: Selektywności idealne (α , 30 °C) (ko)poliimidów, gdzie: ^amembrany suszone wg standardowej procedury (150 °C, 24 h, pod zmniejszonym ciśnieniem), ^bmembrany dodatkowo suszone w 300 °C, 2 h, w atmosferze argonu.

Membrana	O_2/N_2	CO_2/N_2	He/N_2
BPADA-HAB ^a	9,4	38,7	301
6FDA-HAB ^a	6,9	30,3	160
6FDA-HAB ^b	6,7	28,2	125
6FDA-HAB-4MPD (3:1) ^a	6,3	27,2	94,0
6FDA-HAB-4MPD (3:1) ^b	6,3	27,1	80,8
6FDA-HAB-4MPD (1:1) ^a	5,4	27,0	52,0
6FDA-HAB-4MPD (1:1) ^b	5,1	22,5	40,1
6FDA-4MPD ^a	3,6	15,0	9,5
6FDA-4MPD ^b	3,4	-	9,1

Wartości parametrów transportowych otrzymanych (ko)poliimidów mieszczą się w zakresie danych podawanych w literaturze dla nielicznych materiałów, jednak należy zaznaczyć, że dane te są różne. Różnice wynikają z różnych warunków wytwarzania membran, takich jak temperatura i czas suszenia, rodzaj rozpuszczalnika, czy też metoda syntezy i cyklizacji poli(amidokwasu) do poliimidu [91]. Przykładowo, permeacja tlenu w 35 °C, dla membrany 6FDA-HAB otrzymanej przez R. Guo [89] wynosiła 0,64 Barrerów. Membrana ta została przygotowana poprzez termiczną imidyzację roztworu poli(amidokwasu) 6FDA-HAB w NMP w temperaturze 190 °C przez 24 h. Z kolei D. F. Sanders [24] otrzymał membranę 6FDA-HAB z roztworu poliimidu DMAc, a suszenie przebiegało w temperaturze 200 °C przez noc. Przepuszczalność gazu dla tak otrzymanej membrany wynosiła 3,18 Barrerów. Przykładem wpływu warunków formowania membran na ich właściwości transportowe są również dane otrzymane w niniejszej pracy i zamieszczono w Tab. 11 i 12.

W celu zilustrowania właściwości transportowych otrzymanych membran (ko)poliimidowych, parametry P i α przedstawiono na wykresie Robesona dla pary gazów CO_2/N_2 . Jak wynika z danych zamieszczonych na Rys. 21 punkty pomiarowe odpowiadające badanym (ko)poliimidom znajdują się poniżej krzywej Robesona. Widoczny jest jednak wyraźny wpływ zarówno wzrostu temperatury suszenia membrany, jak i zawartości jednostek 4MPD w jednostce polimeru na przesunięcie położenia punktów w kierunku krzywej Robesona.



Rysunek 21: Zależność Robesona dla pary gazów CO_2/N_2 dla membran (ko)poliimidowych; punkty ● odnoszą się do membran suszonych w 300 °C.

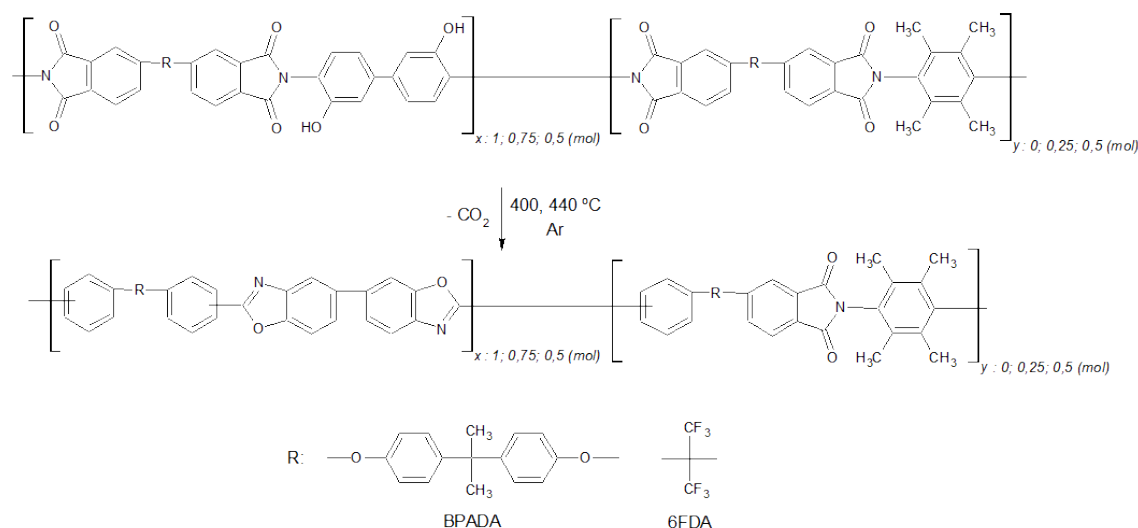
4.1.6 Podsumowanie wyników otrzymanych dla (ko)poliimidów

Celem przedstawionych badań była charakterystyka właściwości fizycznych oraz transportowych syntezowanych (ko)poliimidów oraz ustalenie wpływu poszczególnych elementów ich struktury, związanych z zastosowaniem różnych monomerów, na parametry transportowe membran.

- Analiza wpływu rodzaju dibezwodnika wykazała, że zastosowanie BPADA posiadającego elastyczny mostek eterowy powoduje gęstsze upakowanie łańcuchów polimerów i zwiększa selektywność idealną membran dla par gazów CO_2/N_2 , O_2/N_2 oraz He/N_2 , kosztem zmniejszenia współczynnika permeacji. Z kolei dla poliimidu otrzymanego z dibezwodnika 6FDA obserwuje się odwrotną zależność. Większa sztywność łańcucha oraz obecność grup $-\text{CF}_3$, które są objętościowo większe od grup $-\text{CH}_3$, zwiększają ułamkową objętość swobodną polimeru powodując istotny wzrost szybkości przepuszczalności membran dla czystych gazów CO_2 , O_2 , N_2 oraz He . Wzrost współczynnika P wiąże się z obniżeniem selektywności idealnej membran.
- Badając wpływ struktury zastosowanych diamin, można znaleźć jednoznaczne korelacje pomiędzy morfologią a właściwościami transportowymi membran. Dla wszystkich analizowanych gazów wzrost współczynnika permeacji P jest zgodny z następującym szeregiem: $6\text{FDA-HAB} < 6\text{FDA-HAB-4MPD (3:1)} < 6\text{FDA-HAB-4MPD (1:1)} < 6\text{FDA-4MPD}$. Odpowiada on wzrostowi zawartości jednostek 4MPD w łańcuchu polimeru oraz wzrostowi wartości T_g , R i I_3 dla podanych (ko)PI. W przypadku współczynnika selektywności idealnej α dla CO_2/N_2 , O_2/N_2 oraz He/N_2 , obserwuje się zależność malejącą dla podanych polimerów.
- Jak wynika z diagramu Robesona przedstawionego na Rys. 21, zastosowanie dibezwodnika 6FDA oraz mieszaniny diamin HAB oraz 4MPD pozwala na otrzymanie (ko)poliimidów o lepszych właściwościach transportowych.

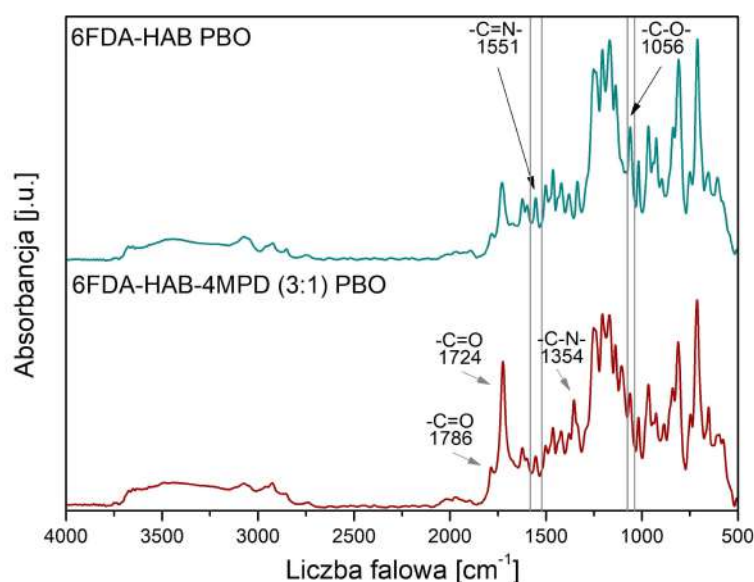
4.2 Synteza i charakterystyka (ko)polibenzoksazoli

(Ko)polibenzoksazole zostały otrzymane na drodze termicznej cyklizacji (ko)poliimidów, zawierających w swojej strukturze grupy hydroksylowe znajdujące się w pozycji *orto* do grupy imidowej. W Tab. 4 przedstawiono symbole otrzymanych (ko)poliimidów oraz struktury jednostek powtarzalnych. Symbol oznaczający dany (ko)polibenzoksazol zawiera oznaczenie (ko)poliimidu, z którego został otrzymany. Schemat reakcji konwersji dla polimerów badanych w niniejszej pracy jest przedstawiony na Rys. 22. Temperatura, w której była przeprowadzana konwersja zależy od struktury (ko)poliimidu. Została ona wyznaczona na podstawie badań termogravimetrycznych, jak opisano w rozdziale dotyczącym właściwości termicznych (ko)poliimidów. Dla bardziej elastycznego poliimidu BPADA-HAB, konwersja prowadzona była w temperaturze 400 °C, natomiast dla pozostałych (ko)poliimidów w 440 °C.



Rysunek 22: Schemat reakcji (ko)poliimidów do (ko)polibenzoksazoli.

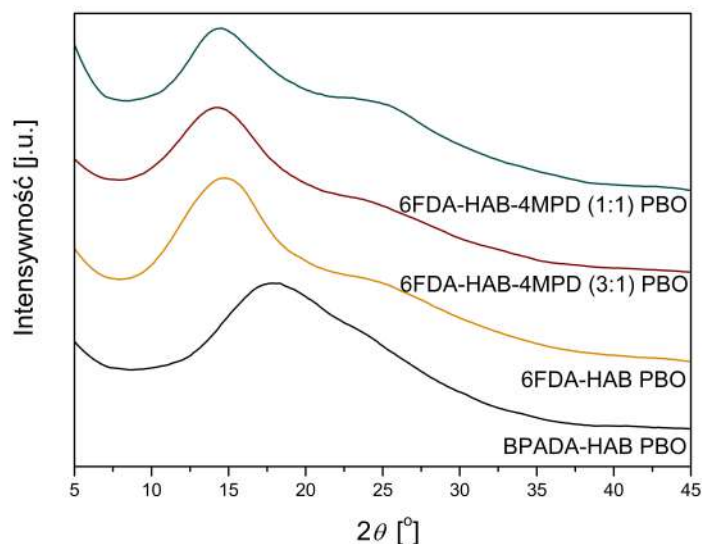
Ze względu na brak rozpuszczalności otrzymanych (ko)polibenzoksazoli do weryfikacji ich struktury wykorzystano jedynie spektroskopię ATR FTIR. Przykładowe widma dla (ko)polibenzoksazoli otrzymanych w wyniku termicznej cyklizacji 6FDA-HAB oraz 6FDA-HAB-4MPD (3:1) przedstawiono na Rys. 23. Na zamieszczonych widmach można wyróżnić pasma, które zgodnie z literaturą są charakterystyczne dla struktury PBO. Są to między innymi drgania rozciągające pierścienia benzoksazolowego, przy liczbie falowej 1551 cm^{-1} dla wiązania -C=N- oraz przy 1056 cm^{-1} dla wiązania -C-O- [193], [194]. Pomimo całkowitej konwersji poliimidu 6FDA-HAB do PBO, wyznaczonej na podstawie badań termogravimetrycznych, badania ATR FTIR wykazują niepełną cyklizację do PBO. Na widmie obserwuje się pasma o niskiej intensywności, które odpowiadają drganiom grupy imidowej: pasma drgań rozciągających, asymetrycznych i symetrycznych grupy -C=O oraz pasma drgań rozciągających i deformacyjnych grupy -C-N- . Widoczne na widmie 6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO te same pasma grupy imidowej wynikają z obecności segmentu pochodzącego od diaminy 4MPD, który nie ulega przegrupowaniu termicznemu. Pasma te są wyraźnie zaznaczone, natomiast pasma odpowiadające za drgania grupy benzoksazolowej posiadają niższą intensywność. Porównując widma (ko)polibenzoksazoli do widm (ko)poliimidów przedstawionych na Rys. 16 obserwuje się zmniejszenie intensywności szerokiego pasma w zakresie od $3740\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ odpowiadającego za drgania rozciągające grup -OH , pochodzących od diaminy HAB, które wzięły udział w reakcji termicznej cyklizacji do (ko)PBO.



Rysunek 23: Widma ATR FTIR (ko)polibenzoksazoli otrzymanych w wyniku termicznej cyklizacji 6FDA-HAB oraz 6FDA-HAB-4MPD (3:1).

4.2.1 Charakterystyka strukturalna (ko)polibenzoksazoli

Na Rys. 24 przedstawiono dyfraktogramy otrzymanych (ko)polibenzoksazoli. Brak obecności refleksów braggowskich potwierdza ich amorficzną morfologię.



Rysunek 24: Dyfraktogramy (ko)polibenzoksazoli.

Wartości d -spacing dla (ko)PBO obliczono w oparciu o prawo Bragga (równanie 19 w części eksperymentalnej) na podstawie położenia maksimów szerokich pików dyfrakcyjnych znajdujących się w zakresie od 10° do 20° . Otrzymane wyniki zestawiono w Tab. 13. W celu ułatwienia analizy, w Tab. 13 umieszczono także dane dla odpowiednich (ko)poliimidów, które zostały omówione w rozdziale 4.1.2 „Wyników i Dyskusji” niniejszej pracy doktorskiej. Porównując uzyskane dane z wartościami d -spacing dla prekursorów obserwuje się wzrost opisywanego parametru dla (ko)PBO. Największy względny wzrost odległości międzyłańcuchowej, który wynosi ok. 13%, zaobserwowano dla 6FDA-HAB PBO. Obecność grup benzoksazolowych w sztywnym łańcuchu polimerowym zwiększa wartość d -spacing. Względny wzrost wartości opisywanego parametru zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału segmentu pochodzącego od diaminu 4MPD. Dla 6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO wynosi ok. 2%. Jest to spowodowane malejącą zawartością grup benzoksazolowych zwiększających odległość międzyłańcuchową. Najmniejszą wartość d -spacing posiada BPADA-HAB PBO i wynosi $5,10 \text{ \AA}$. Względny wzrost tego parametru wynosi 2% co oznacza, że obecność grup benzoksazolowych w elastycznym łańcuchu polimerowym nie wpływa znacząco na wzrost odległości międzyłańcuchowej.

Tablica 13: Parametry strukturalne (ko)polibenzoksazoli wyznaczone metodą WAXD oraz PALS.

Polimer	d -spacing [Å]	τ_3 [ns]	R [nm]	I_3 [%]
BPADA-HAB	5,0	2,08	0,29	0,68
BPADA-HAB PBO	5,1	2,04	0,29	22,20
6FDA-HAB	5,5	2,32	0,31	0,84
6FDA-HAB PBO	6,2	2,77	0,35	16,40
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	5,9	2,17	0,30	1,88
6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO	6,2	2,92	0,36	16,35
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	6,0	2,80	0,35	4,95
6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO	6,1	2,99	0,36	7,77

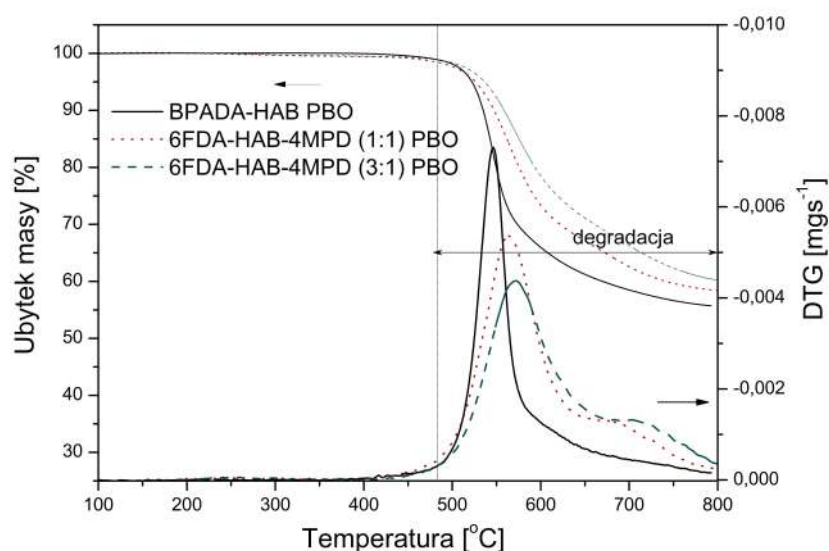
W celu wyznaczenia objętości swobodnych (ko)polibenzoksazoli wykorzystano spektroskopię czasów życia pozytonów (PALS). Jak wynika z danych zamieszczonych w Tab. 13, czas życia *orto*-pozytu w badanych próbkach (τ_3) mieści się w zakresie od 2,04 do 2,99 ns, promień wolnych objętości (R) w zakresie od 0,29 do 0,36 nm, a intensywności (I_3) w zakresie od 7,77 do 22,20%. Dla BPADA-HAB PBO nie obserwuje się zmiany wartości R w porównaniu do jego poliimidowego prekursora. Zmiana dibezwodnika na 6FDA powoduje większy względny wzrost promienia objętości swobodnych, związany z konwersją do PBO o 13% dla 6FDA-HAB PBO oraz o 20% dla 6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO. Opisana zależność jest ściśle związana z gęstością upakowania łańcuchów polimerowych. Występowanie dużych objętościowo grup $-\text{CF}_3$ oraz $-\text{CH}_3$, a także sztywna struktura ograniczają zbliżanie się makrocząsteczek tworząc bardziej otwartą morfologię. Jak wynika z danych przedstawionych w Tab. 13, względny wzrost wartości parametru R istotnie zależy od stosunku molarnej zawartości diaminy 4MPD do diaminy HAB w jednostce powtarzalnej. Jest on mniej znaczący dla polimerów o wysokiej zawartości ugrupowań 4MPD niezdolnych do termicznej cyklodekarboksylacji, co świadczy o większym wpływie tych jednostek na zmniejszenie stopnia upakowania łańcuchów polimeru i tworzenie otwartej morfologii w porównaniu do grup benzoksazolowych [180]. Skutkiem tego są zbliżone wartości R dla serii (ko)polibenzoksazoli otrzymanych z dibezwodnika 6FDA, podobnie jak wartości d -spacing w ramach tej serii. W przypadku intensywności składowej długożyjącej I_3 zaobserwowano, że termiczna konwersja do PBO powoduje wzrost tego parametru dla wszystkich materiałów (ko)polibenzoksazolowych w porównaniu do ich prekursorów.

Najwyższą wartość posiada BPADA-HAB PBO, wykazując jednocześnie najwyższy 33-krotny wzrost I_3 w stosunku do BPADA-HAB.

Dla serii (ko)PBO otrzymanej z dibenzwodnika 6FDA względny wzrost intensywności maleje wraz z obniżeniem zawartości grup benzoksazolowych, zgodnie z tendencją obserwowaną dla zmian promienia R . Analizując oba parametry, promień objętości swobodnej i jej stężenie można stwierdzić, że proces termicznej cyklizacji prekursorów zawierających jednostki 6FDA oraz HAB skutkuje jednocześnie wyraźnym wzrostem obu parametrów. Znacznie słabszy wzrost R oraz I_3 jest widoczny dla kopolimeru z większą zawartością jednostek 4MPD, natomiast dla BPADA-HAB efekt ten dotyczy jedynie wzrostu stężenia objętości swobodnych bez zmiany ich wielkości. Otrzymane dane wskazują na powiększenie przestrzeni dostępnej dla transportu cząsteczek gazu w membranie poddanej termicznej cyklizacji.

4.2.2 Właściwości termiczne (ko)polibenzoksazoli

Na Rys. 25 przedstawiono przykładowe termogramy dla otrzymanych materiałów (ko)polibenzoksazolowych. Krzywe DTG posiadają jeden charakterystyczny pik, odpowiadający za degradację łańcuchów polimerowych. W przypadku struktur zawierających grupy $-CF_3$, degradacja polimeru jest dwustopniowa. Brak ubytku masy w zakresie temperatur 400 - 440 °C świadczy o całkowitej konwersji do (ko)PBO, co jest zgodne z wartościami stopni konwersji dla badanych (ko)poliimidów, przedstawionymi w Tab. 9.



Rysunek 25: Krzywe ubytku masy oraz DTG dla przykładowych (ko)polibenzoksazoli: BPADA-HAB PBO, 6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO oraz 6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO z zaznaczoną degradacją łańcucha polimerowego.

W Tab. 14 zestawiono dane termogravimetryczne uzyskane dla badanych (ko)-polibenzoksazoli, które pokazują, że wartości temperatury $T_{5\%}$ mieszczą się w zakresie od 522 do 542 °C, temperatury T_{deg} w zakresie od 546 do 702 °C, a pozostałość części stałych w temperaturze 800 °C w zakresie od 56 do 63%. Porównując otrzymane dane z wartościami dla odpowiednich prekursorów podanymi w Tab. 8 można zaobserwować znaczący wzrost temperatury, w której ubywa 5% masy polimeru dla materiałów (ko)polibenzoksazolowych. Dla BPADA-HAB PBO $T_{5\%}$ wzrosła o 142 °C. Istotna poprawa stabilności termicznej jest spowodowana powstaniem trwałych termicznie grup benzoksazolowych. Analizując wpływ przegrupowania termicznego na temperaturę degradacji można zauważyć, że dla polimeru zawierającego wiązania eterowe wartość T_{deg} nie ulega zmianie. Dla pozostałych (ko)PBO o sztywniejszych łańcuchach degradacja rozpoczyna się w wyższych temperaturach.

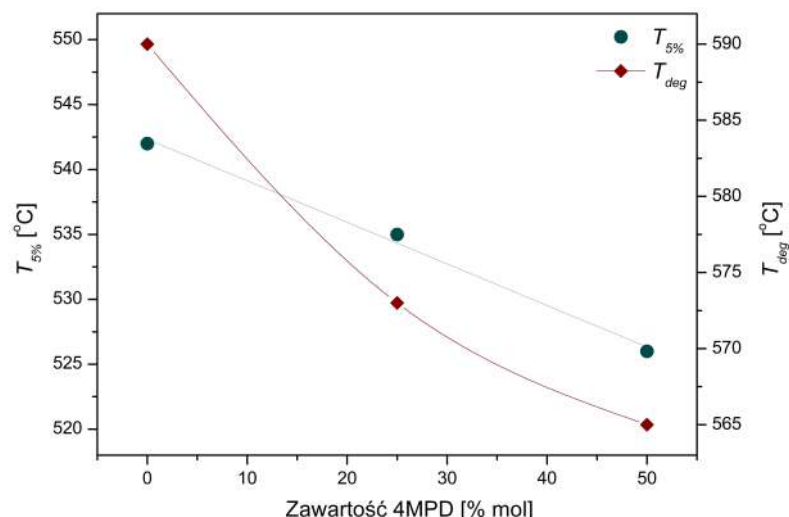
Najwyższy wzrost T_{deg} wynoszący 36 °C w porównaniu do prekursora odnotowuje się dla polimeru 6FDA-HAB PBO. Dla wszystkich otrzymanych PBO zaobserwowano zwiększenie pozostałości części stałych, wyznaczonej w temperaturze 800 °C. Może to świadczyć o tworzeniu się usieciowanej struktury podczas reakcji cyklo-dekarboksylacji. Porównując materiały BPADA-HAB PBO oraz 6FDA-HAB PBO zauważono, że obecność dużych objętościowo grup $-CF_3$ oraz brak mostków eterowych zwiększa stabilność termiczną materiałów polibenzoksazolowych.

Tablica 14: Właściwości termiczne (ko)polibenzoksazoli, gdzie: ^a $T_{5\%}$ - temperatura, w której ubywa 5% masy polimeru, ^b T_{deg} - temperatura degradacji polimeru, ^c pozostałość części stałych wyznaczona w temperaturze 800 °C w atmosferze azotu.

Polimer	$T_{5\%}$ [°C] ^a	T_{deg} [°C] ^b	Pozostałość [%] ^c
BPADA-HAB PBO	522	546	56
6FDA-HAB PBO	542	590; 669	63
6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO	535	573; 702	60
6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO	526	565; 674	58

Na Rys. 26 przedstawiono zależności $T_{5\%}$ oraz T_{deg} od molowej zawartości segmentu zawierającego 4MPD dla serii materiałów otrzymanych z użyciem 6FDA. Zaobserwowano, że krzywe mają charakter funkcji malejących, co oznacza, że grupy benzoksazolowe są bardziej stabilne w wysokiej temperaturze od ugrupowań 4MPD. Podobną zależność zauważono dla procentowej pozostałości części stałych.

Może to świadczyć o niższym stopniu usieciowania spowodowanym mniejszą ilością grup ulegających przegrupowaniu. Dodatkowo, dla temperatury, w której ubywa 5% masy polimeru, obserwuje się liniową zależność, o wysokim współczynniku korelacji wynoszącym 0,995.



Rysunek 26: Zależność $T_{5\%}$ oraz T_{deg} od molowej zawartości jednostek 4MPD dla serii (ko)polibenzoksazoli otrzymanych z użyciem dibenzwodnika 6FDA, $R^2(T_{5\%})=0,995$.

4.2.3 Właściwości mechaniczne (ko)polibenzoksazoli

Wyniki w Tab. 15 przedstawiają właściwości mechaniczne otrzymanych (ko)polibenzoksazoli. W celu ułatwienia analizy otrzymanych wyników, w Tab. 15 umieszczono także dane dla odpowiednich prekursorów, które znajdują się w Tab. 10. Jak wynika z porównania otrzymanych wartości z danymi literaturowymi, właściwości mechaniczne badanej membrany 6FDA-HAB PBO są zbliżone do właściwości przedstawionych przez Liu [190] dla membrany otrzymanej według podobnej procedury.

Porównując dane otrzymane dla (ko)PBO z wynikami dla ich prekursorów można zauważyć pogorszenie się parametrów wytrzymałościowych. Jest to spowodowane obecnością grup benzoksazolowych w łańcuchu głównym, które zwiększają wielkość i/lub ilość objętości swobodnych polimeru, jak to wynika z badań PALS. Zależność ta jest również obserwowana dla innych polibenzoksazoli [195], [196], np. dla membran PBO zawierających ugrupowania spirobisindanowe [27] lub dla poli(benzoksazo-co-imidów) otrzymanych z 6FDA oraz mieszaniny diamin HAB i DAM oraz APAF i DAM o różnych stosunkach molowych [192]. W przypadku badanych materiałów

Tablica 15: Właściwości mechaniczne (ko)polibenzoksazoli.

Matryca	E [GPa]	R_m [MPa]	A [%]
BPADA-HAB	3,09	120,8	15,9
BPADA-HAB PBO	2,05	112,5	11,2
6FDA-HAB	3,06	137,2	8,1
6FDA-HAB PBO	2,3	49,9	2,4
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	2,62	141,3	12,3
6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO	1,87	68,4	4,9
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	2,78	115,7	7,3
6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO	2,22	50,1	2,7

spadek wartości modułu Younga mieści się w zakresie od 20 do 34%.

Analizując wytrzymałość na rozciąganie, największy, prawie trzykrotny spadek obserwuje się dla 6FDA-HAB PBO, nieco mniejszy, ok. dwukrotny, dla obu kopolimidów tej serii. W odróżnieniu od membran otrzymanych z udziałem dibenzwodnika 6FDA, dla BPADA-HAB PBO, odnotowuje się tylko nieznaczny spadek wytrzymałości R_m względem prekursora, który można przypisać obecności mostków eterowych w łańcuchu głównym. Elastyczny fragment w strukturze polibenzoksazolu powoduje, że wartość parametru A wykazuje niewielki spadek w stosunku do prekursora, porównując do pozostałych polimerów z serii 6FDA. Porównując właściwości mechaniczne BPADA-HAB PBO oraz 6FDA-HAB PBO o podobnych masach molowych ich prekursorów można stwierdzić, że 6FDA-HAB PBO, który charakteryzuje się większą sztywnością posiada łańcucha ponad dwukrotnie niższą wytrzymałość na rozciąganie oraz kilkukrotnie niższe wydłużenie względne, natomiast większy moduł Younga. Podobny wniosek dotyczy pogorszenia właściwości mechanicznych wraz ze wzrostem sztywności łańcucha polimerowego, który wynika z porównania parametrów wytrzymałościowych dla kopolibenzoksazoli o zbliżonych wartościach lepkości zredukowanej ich prekursorów. Większa zawartość jednostek 4MPD powoduje zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie (o 27%) oraz wydłużenia względnego, któremu towarzyszy wzrost modułu Younga (o 45%). Taką samą zależność zaobserwowano dla odpowiednich koPI.

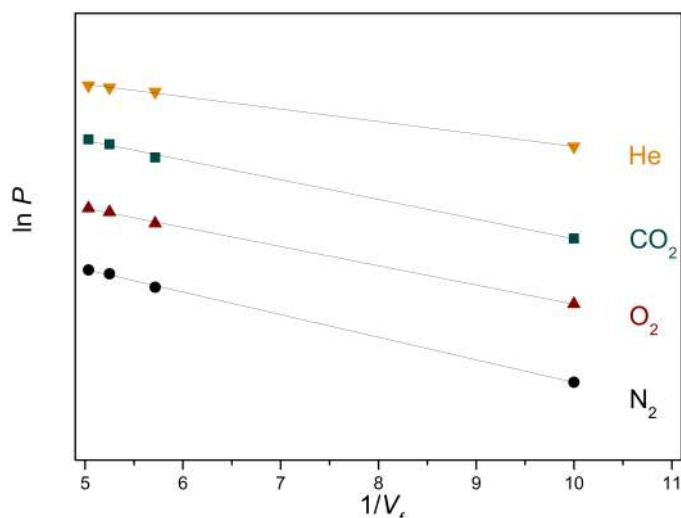
4.2.4 Właściwości transportowe (ko)polibenzoksazoli

W Tab. 16 zestawiono wyniki permeacji czystych gazów: N₂, O₂, He oraz CO₂ dla membran (ko)polibenzoksazolowych. Porównując otrzymane dane dla (ko)PBO z wartościami współczynników permeacji ich prekursorów zauważono, że przepuszczalność czystych gazów przez membrany (ko)polibenzoksazolowe uległa znaczącej poprawie. Największy wzrost przepuszczalności zaobserwowano dla 6FDA-HAB PBO. Obecność grup benzoksazolowych w sztywnym łańcuchu polimerowym spowodowała 17-krotny wzrost szybkości permeacji dwutlenku węgla w stosunku do jego prekursora. Wraz ze wzrostem zawartości jednostek 4MPD w łańcuchu głównym, względny wzrost przepuszczalności w stosunku do prekursora zmniejsza się. Najmniejszy, 1,8-krotny wzrost współczynnika permeacji odnotowano dla 6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO. Wynika on z najniższej zawartości grup funkcyjnych zdolnych do utworzenia grup benzoksazolowych. Pomimo najmniejszego wzrostu P , przepuszczalność tej membrany jest prawie dwukrotnie większa niż dla membrany 6FDA-HAB PBO, która posiada najwyższą zawartość grup benzoksazolowych. Świadczy to o większym wpływie grup -CH₃ zlokalizowanych wokół pierścienia benzenowego na tworzenie otwartej morfologii w porównaniu do powstałych grup benzoksazolowych. Wyznaczone współczynniki permeacji dla (ko)PBO są zgodne z wynikami PALS, gdzie względny wzrost wartości parametrów R oraz I_3 jest wyższy dla polimerów posiadających większą zawartość ugrupowań benzoksazolowych.

Tablica 16: Współczynniki permeacji (P , 30 °C) czystych gazów dla (ko)polibenzoksazoli oraz ich prekursorów suszonych w 150 °C.

Membrana	N ₂ [Barrer]	O ₂ [Barrer]	CO ₂ [Barrer]	He [Barrer]
BPADA-HAB	0,018	0,170	0,697	5,42
BPADA-HAB PBO	0,092	0,664	2,55	10,3
6FDA-HAB	0,089	0,617	2,70	14,2
6FDA-HAB PBO	2,24	11,9	46,5	106
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	0,290	1,82	7,89	27,2
6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO	3,51	17,8	74,6	127
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	1,82	9,75	49,1	95,0
6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO	3,99	20,5	88,6	138

Zależności pomiędzy przepuszczalnością a strukturą (ko)polibenzoksazoli wyrażoną za pomocą objętości swobodnych V_f , wyznaczonych z pomiarów PALS jako $\frac{4}{3}\pi R^3$, zostały przedstawione na Rys. 27. Zależność $\ln(P)$ od odwrotności objętości swobodnej V_f wynika z teorii objętości swobodnych Cohena-Turnbulla i posiada formę równania $\ln D = A' - B'/FFV$. W tym przypadku współczynnik dyfuzji D zastąpiony jest współczynnikiem permeacji P , a FFV parametrem V_f . Jak wynika z przedstawionych danych, otrzymane zależności posiadają charakter malejących funkcji liniowych o współczynnikach korelacji mieszczących się w zakresie od 0,997 do 0,999. Wskazuje to na dobrą zgodność z modelem Cohena-Turnbulla, gdzie transport gazu przez membrany jest zależny od ułamkowej objętości swobodnej materiału, z którego została wykonana membrana.



Rysunek 27: Zależności $\ln(P) = f(V_f)$ dla membran (ko)polibenzoksazolowych, $R^2=0,997-0,999$.

W Tab. 17 zestawiono wartości selektywności idealnej dla następujących par gazów: O₂/N₂, CO₂/N₂, He/N₂. Analizując zamieszczone dane obserwuje się, że termiczne przegrupowanie zwiększające przepuszczalność otrzymanych materiałów (ko)polibenzoksazolowych, zmniejsza ich selektywność idealną. Zaobserwowana zależność jest zgodna z charakterem krzywej granicznej Robesona [42]. Podobnie jak w przypadku prekursorów, 6FDA-HAB PBO charakteryzujący się wyższymi wartościami przepuszczalności posiada niższą selektywność w porównaniu do BPADA-HAB PBO. Dla membran otrzymanych przy użyciu dibenzwodnika 6FDA zauważono, że spadek selektywności jest tym większy, im wyższa jest zawartość ugrupowań benzo-oksazolowych. Spadek wartości parametru α jest również prawie dwukrotnie większy dla pary gazów He/N₂ w porównaniu do pozostałych par gazów.

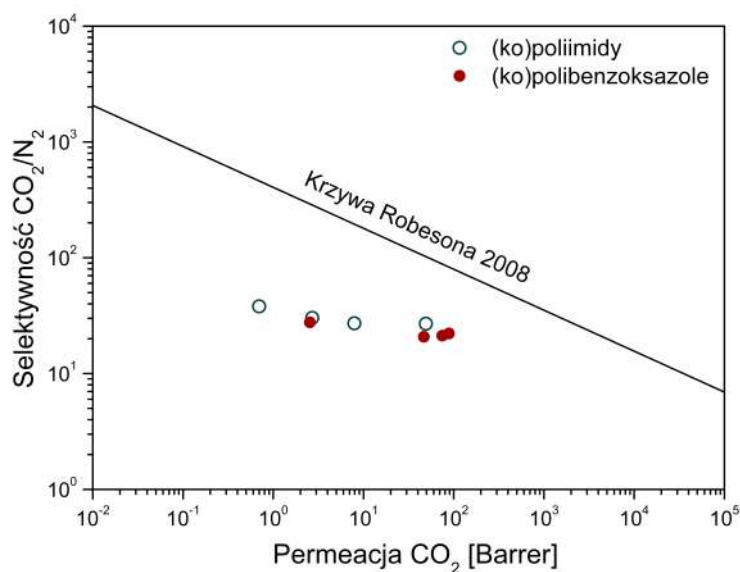
Tablica 17: Selektywność idealna (α , 30 °C) (ko)polibenzoksazoli.

Membrana	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
BPADA-HAB	9,4	38,7	301
BPADA-HAB PBO	7,2	27,7	112
6FDA-HAB	6,9	30,3	160
6FDA-HAB PBO	5,3	20,8	47,0
6FDA-HAB-4MPD (3:1)	6,3	27,2	94,0
6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO	5,1	21,3	36,0
6FDA-HAB-4MPD (1:1)	5,4	27,0	52,0
6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO	5,1	22,2	35,0

Jest to spowodowane bardziej otwartą morfologią PBO, zwiększającą przestrzeń dostępną dla permeacji większych cząsteczek gazu.

Porównując wartości parametrów transportowych otrzymanych membran (ko)-polibenzoksazolowych z dostępnymi danymi literaturowymi można stwierdzić, że obserwowane różnice wynikają głównie z różnych procedur przeprowadzania termicznej konwersji do PBO, tj. temperatury i czasu procesu konwersji. Dla membrany 6FDA-HAB PBO otrzymanej przez Q. Liu [190] w temperaturze 400 °C, oba parametry transportowe, P i α , mają niższe wartości, niż uzyskane w pracy, tj. współczynnik permeacji CO₂ wynosił 42 Barrery, przy selektywności CO₂/N₂ wynoszącej 16,9. Z kolei dla membran 6FDA-HAB-4MPD (3:1) PBO oraz 6FDA-HAB-4MPD (1:1) PBO otrzymanych przez C. A. Scholes [180], gdzie zastosowano dwukrotnie dłuższy czas cyklizacji w temperaturze 450 °C, przepuszczalność CO₂ była znacznie wyższa niż dla badanych materiałów, odpowiednio 460 Barrerów oraz 466 Barrerów, przy dwukrotnie niższej selektywności CO₂/N₂ równej 13,5 oraz 13,7.

Na Rys. 28 przedstawiono właściwości transportowe badanych (ko)polibenzoksazoli w odniesieniu do materiałów wyznaczających linię graniczną Robesona dla pary gazów CO₂/N₂. Z położenia punktów eksperymentalnych wynika, że wszystkie polimery znajdują się poniżej krzywej Robesona. Przedstawione dane wskazują jednak, że efekt zwiększenia szybkości permeacji w wyniku termicznej cyklizacji jest większy, niż spadek selektywności. Powoduje to przesunięcie w kierunku krzywej granicznej, oznaczające poprawę ogólnej charakterystyki transportowej membran (ko)polibenzoksazolowych.



Rysunek 28: Zależność Robesona dla pary gazów CO_2/N_2 dla (ko)poliimidów oraz (ko)polibenzoksazoli.

4.2.5 Podsumowanie wyników otrzymanych dla (ko)polibenzoksazoli

Przedmiotem przedstawionych w tym rozdziale badań były (ko)polibenzoksazole otrzymane poprzez termiczną konwersję (ko)poliimidów zawierających w swojej strukturze jednostki pochodzące od diaminu HAB. Badania te miały na celu charakterystykę właściwości otrzymanych polimerów oraz znalezienie korelacji pomiędzy poszczególnymi elementami strukturalnymi a właściwościami transportowymi.

- Otrzymane dane wykazały, że obecność grup benzoksazolowych w łańcuchu polimerowym znacząco poprawia przepuszczalność czystych gazów, obniżając selektywność idealną membran (ko)PBO. Efektem znacznie mniejszych zmian parametru α w porównaniu ze zmianami P jest poprawa ogólnej charakterystyki transportowej membran, którą obrazuje przesunięcie punktów pomiarowych w kierunku krzywej Robesona.
- Obecność elastycznych mostków eterowych w łańcuchu polimeru, pochodzących od jednostek BPADA powoduje niższy względny przyrost przepuszczalności gazów przez membrany PBO w porównaniu do membran PBO zawierających sztywne jednostki pochodzące od dibenzodnia 6FDA.
- Najmniejszy wzrost przepuszczalności po przegrupowaniu termicznym, a także najmniejszy względny wzrost wartości parametrów R oraz I_3 uzyskanych ze spektroskopii PALS, wykazuje membrana 6FDA-HAB-4MPD (1:1) z najniższą zawartością grup benzoksazolowych. Membrana ta, dzięki najwyższej zawarto-

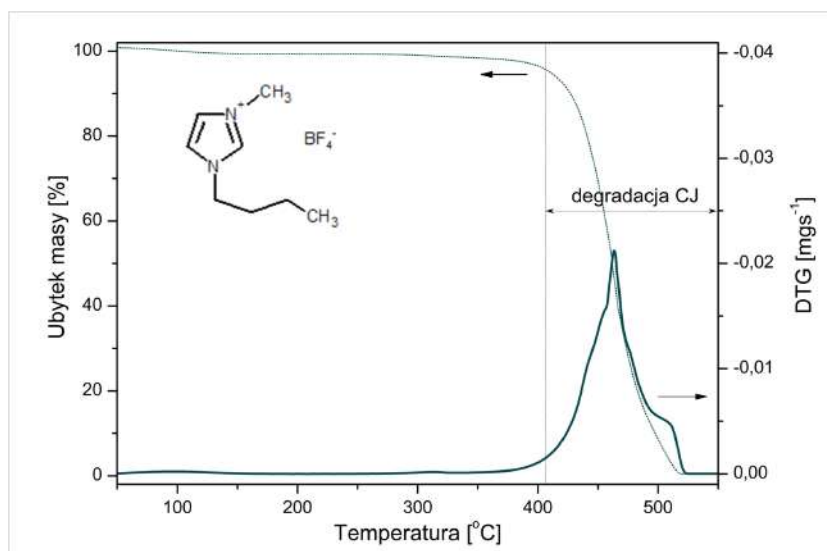
ści jednostek 4MPD charakteryzuje się jednocześnie najwyższymi wartościami współczynników permeacji dla wszystkich badanych gazów.

- Zależności współczynników P od odwrotności objętości swobodnej V_f dla badanych membran (ko)polibenzoksazolowych mają charakter funkcji prostoliniowych ze współczynnikiem korelacji od 0,997 do 0,999. Wskazuje to na wysoką zgodność z modelem Cohena-Turnbulla.

4.3 Właściwości fizyczne i transportowe membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową.

4.3.1 Charakterystyka cieczy jonowej

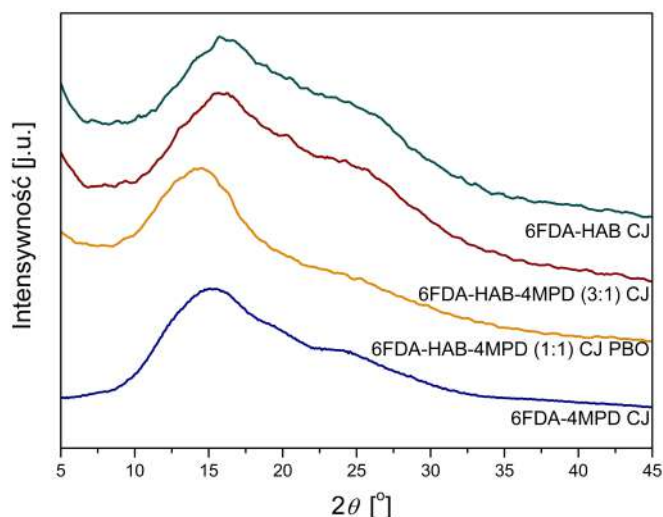
Jedną z zastosowanych metod modyfikacji właściwości transportowych membran polibenzoksazolowych w pracy doktorskiej było domieszkowanie matrycy (ko)poliimidowej cieczą jonową, a następnie przeprowadzenie termicznej konwersji do (ko)polibenzoksazoli. Oczekiwano, że degradacja i usuwanie produktów rozkładu z matrycy polimerowej w trakcie procesu konwersji spowoduje powstawanie dodatkowych objętości swobodnych, które będą miały bezpośredni wpływ na właściwości transportowe membrany. W pracy wykorzystano tetrafluoroboran 1-butylo-3-metylimidazolu (CJ), którego struktura została przedstawiona na Rys. 29. Ciecz jonowa została wprowadzona do membran (ko)poliimidowych w ilości 15% wag. Rys. 29 prezentuje także krzywe ubytku masy oraz DTG dla cieczy jonowej. Widoczny charakterystyczny pik w zakresie temperatur od ok. 400 °C do ok. 525 °C odpowiada rozkładowi związku. Maksymalna szybkość degradacji występuje w temperaturze 463 °C. Wyniki analizy termograwimetrycznej wykazują, że zakres temperatur, w której zachodzi degradacja CJ obejmuje temperaturę konwersji do (ko)polibenzoksazoli, tj. 400 oraz 440 °C.



Rysunek 29: Krzywe ubytku masy oraz DTG dla cieczy jonowej (CJ).

4.3.2 Właściwości fizyczne membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową

Na Rys. 30 przedstawiono dyfraktogramy dla wybranych membran zawierających CJ. Obecność szerokich *halo* świadczy o zachowaniu amorficznego charakteru domieszkowanych membran (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych.



Rysunek 30: Dyfraktogramy dla wybranych membran (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ.

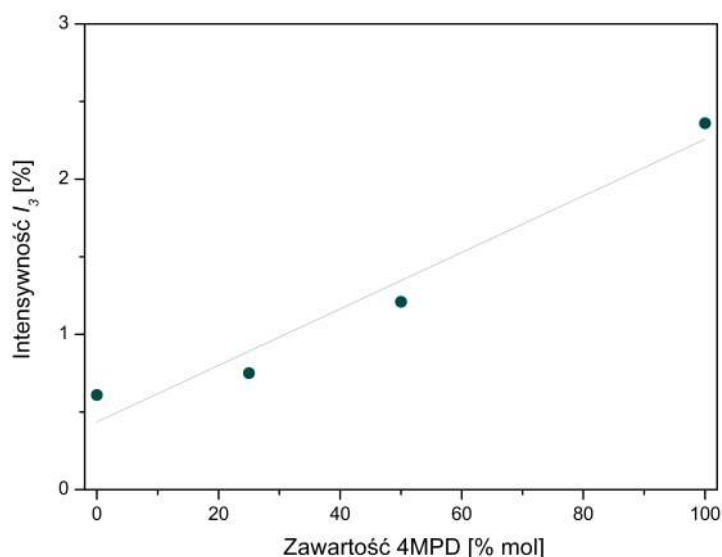
Charakterystykę morfologiczną membran domieszkowanych cieczą jonową wyznaczono na podstawie badań WAXD oraz PALS, których wyniki zostały zestawione w Tab. 18. Porównując otrzymane wartości d -spacing z danymi wyznaczonymi dla niemodyfikowanych (ko)polimerów umieszczonymi w Tab. 13 można zauważyć, że dodatek cieczy jonowej nieznacznie (w zakresie od 2 do 5%) zmniejsza wartość tego parametru. Jest to spowodowane efektem plastyfikującym składnika małowiskozowego, zmieniającym odległość między segmentami łańcuchów polimerowych. W przypadku (ko)PBO nie zauważa się znaczącej różnicy w wartościach d -spacing pomiędzy domieszkowanymi membranami a ich czystymi analogami (Tab. 13). Obserwuje się natomiast zwiększenie odległości pomiędzy łańcuchami (ko)PBO wynikające z termicznej konwersji domieszkowanych prekursorów PI. Względny przyrost tego parametru osiąga 11% dla 6FDA-HAB CJ PBO. Porównując zestawione w Tab. 18 dane dotyczące promieni objętości swobodnych R oraz intensywności I_3 materiałów domieszkowanych cieczą jonową z odpowiednimi danymi dla materiałów niedomieszkowanych można zauważyć, że domieszkowanie cieczą jonową powoduje spadek wartości R dla prekursorów, natomiast nie ma wpływu na wartości promieni dla (ko)PBO CJ.

Zmniejszenie wartości R oraz I_3 jest większe dla (ko)PI z większą zawartością jednostek 4MPD i wiąże się z plastyfikacją łańcuchów polimerowych, która jest bardziej widoczna dla sztywniejszych struktur. Analizując wartości parametru I_3 dla badanych materiałów można stwierdzić, że zarówno dla większości prekursorów, jak i (ko)PBO, domieszkowanie CJ skutkuje obniżeniem wartości intensywności.

Tablica 18: Właściwości fizyczne membran (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzosazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ, gdzie: ^a to wartości dla niedomieszkowanych (ko)PI oraz (ko)PBO podane w Tab. 13.

Membrana	d -spacing [Å]	τ_3 [ns]	R [nm]	R [nm] ^a	I_3 [%]	I_3 [%] ^a
BPADA-HAB CJ	4,9	1,92	0,28	0,29	1,54	0,68
6FDA-HAB CJ	5,5	2,13	0,30	0,31	0,61	0,84
6FDA-HAB-4MPD (3:1) CJ	5,6	2,31	0,31	0,30	0,75	1,88
6FDA-HAB-4MPD (1:1) CJ	5,7	2,36	0,32	0,35	1,21	4,95
6FDA-4MPD CJ	5,9	2,22	0,30	0,38	2,36	8,30
BPADA-HAB CJ PBO	5,2	2,01	0,29	0,29	10,73	22,20
6FDA-HAB CJ PBO	6,1	2,84	0,35	0,35	8,90	16,40
6FDA-HAB-4MPD (3:1) CJ PBO	6,2	3,02	0,36	0,36	10,84	16,35
6FDA-HAB-4MPD (1:1) CJ PBO	6,2	3,04	0,36	0,36	9,50	7,77

Z przedstawionej na Rys. 31 zależności I_3 w funkcji zawartości jednostek 4MPD dla prekursorów wynika przy tym, że modyfikacja polimerów za pomocą cieczy jonowej nie zmieniła prostoliniowego charakteru tej zależności, natomiast zmniejszyła obserwowany efekt (Rys. 17). Sugeruje to, że tworzenie się *o*-Ps w obecności cząstek cieczy jonowej może być zakłócone, skutkujące niepoprawnym odzwierciedleniem zmian stężeń objętości swobodnych. Możliwym potwierdzeniem interpretacji jest brak zmiany parametru I_3 w zależności od zawartości jednostek 4MPD dla (ko)PBO otrzymanych z domieszkowanych prekursorów.



Rysunek 31: Zależność intensywności (I_3) anihilacji o -Ps od zawartości jednostek 4MPD w serii (ko)poliimidów domieszkowanych 15% wag. CJ, $R^2=0,981$.

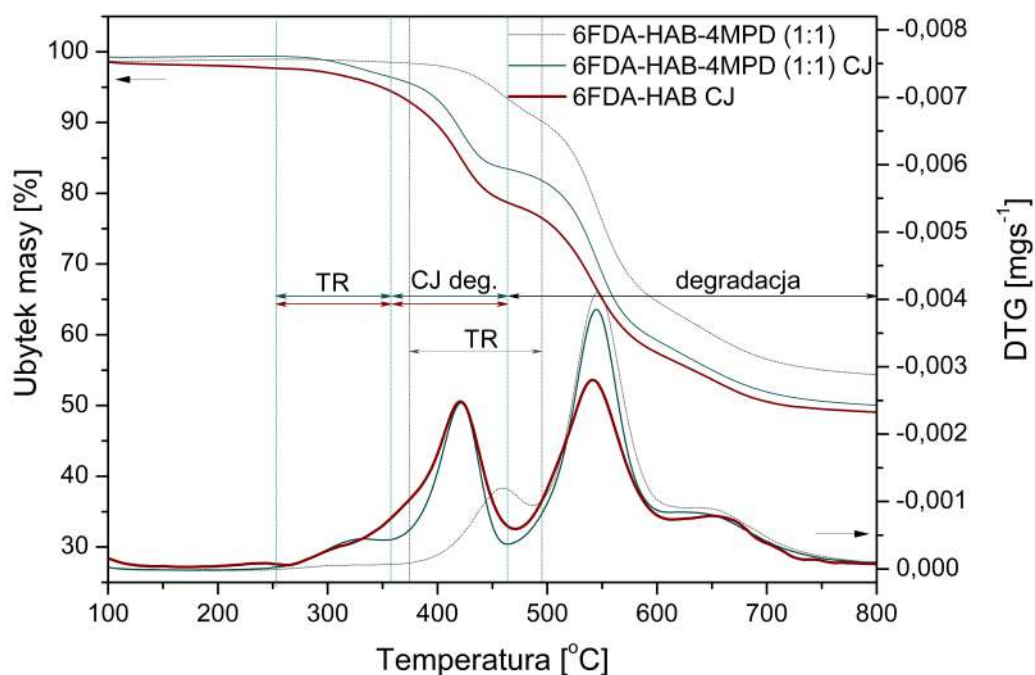
4.3.3 Właściwości termiczne membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową

Charakterystykę właściwości termicznych membran (ko)poliimidowych zawierających 15% wag. cieczy jonowej wykonano za pomocą DSC oraz TGA. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 19.

Tablica 19: Właściwości termiczne membran (ko)poliimidowych domieszkowanych 15% wag. CJ suszonych w 250 °C, gdzie: ^a T_g - temperatura przejścia szklistego, ^b $T_{5\%}$ - temperatura, w której ubywa 5% masy polimeru, ^c T_{deg} - temperatura degradacji polimeru, ^d stopień konwersji wyznaczony na podstawie ubytku masy, ^e wartości dla niedomieszkowanych (ko)PI z Tab. 7 oraz 8.

Membrana	T_g [°C] ^a	T_g [°C] ^{a,e}	T_{TR} [°C] ^b	T_{TR} [°C] ^{b,e}	T_{deg} [°C] ^c	Konwersja [%] ^d
BPADA-HAB CJ	208	242	<i>nd</i>	400	533	100
6FDA-HAB CJ	245	277	<i>nd</i>	435	543; 652	78
6FDA-HAB-4MPD (3:1) CJ	275	290	347	432	546; 645	85
6FDA-HAB-4MPD (1:1) CJ	290	300	333	459	545; 626	86
6FDA-4MPD CJ	381	406	-	-	546; 623	-

Porównując wartości temperatury przejścia szklistego zamieszczone w Tab. 19 z danymi dla membran niedomieszkowanych można stwierdzić, że obecność CJ powoduje spadek wartości T_g , co dowodzi jej zdolności do plastyfikacji membrany polimerowej. Efekt wzrostu elastyczności łańcucha, odpowiadający spadkowi temperatury przejścia szklistego o ponad 30 °C, jest większy od obu poliimidów BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB. Jest to związane z największą zawartością jednostek HAB zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych, które pod wpływem cieczy jonowej ulegają osłabieniu.



Rysunek 32: Krzywe ubytków mas oraz DTG dla wybranych membran (ko)poliimidowych domieszkowanych 15% wag. CJ oraz czystego kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (1:1).

Na Rys. 32 przedstawiono krzywe termogravimetryczne dla wybranych membran domieszkowanych CJ oraz niedomieszkowanych w celu porównania. Dla domieszkowanych materiałów zawierających ugrupowania pochodzące od diaminy HAB wyróżnia się trzy główne obszary ubytków masy, które są związane z konwersją TR (poniżej 400 °C), degradacją cieczy jonowej (ok. 420 °C) oraz dwustopniową degradacją łańcucha polimerowego (powyżej 546 °C). W przypadku materiałów BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB widoczne jest nakładanie się obu procesów: przegrupowania termicznego oraz degradacji cieczy jonowej, przez co niemożliwe było wyznaczenie temperatury T_{TR} . Jak wynika z porównania danych zestawionych w Tab. 19, dodatek cieczy jonowej znacząco obniża wartość temperatury, w której odbywa się proces konwersji do polibenzoksazoli.

Dla poliimidów zawierających ciecz jonową, proces dekarboksylacji rozpoczyna się już w temperaturze ok. 250 °C, w przeciwieństwie do materiałów niedomieszkowanych, dla których początek konwersji jest obserwowany w temperaturze ok. 320 °C. W przypadku domieszkowanych kopoliimidów, obniżenie T_{TR} wynosi 85 °C dla 6FDA-HAB-4MPD (3:1) oraz 126 °C dla 6FDA-HAB-4MPD (1:1). Zaobserwowany efekt jest ważny z technologicznego punktu widzenia ze względu na możliwość otrzymywania membran polibenzoksazolowych w niższej temperaturze, z wykorzystaniem mniejszej ilości energii.

W Tab. 19 przedstawiono również stopień konwersji do (ko)PBO wyznaczony na podstawie ubytku masy w zakresie temperatur odpowiadającym przegrupowaniu termicznemu oraz degradacji cieczy jonowej. Dla domieszkowanej membrany BPADA-HAB stwierdzono pełną konwersję do polibenzoksazoli. Dla pozostałych materiałów, otrzymanych przy użyciu dibezwodnika 6FDA zaobserwowano niższy stopień konwersji. Może być to spowodowane niecałkowitą degradacją CJ lub tylko częściowym usunięciem jej produktów rozkładu podczas analizy. Kolejnym wyjaśnieniem może być zbyt krótki czas trwania badania termogravimetrycznego, uniemożliwiający uzyskanie pełnej konwersji domieszkowanych (ko)poliimidów do (ko)polibenzoksazoli. Biorąc pod uwagę wartości temperatury degradacji matrycy polimerowej, dodatek cieczy jonowej obniża T_{deg} jedynie w przypadku poliimidów BPADA-HAB (o 13 °C) oraz 6FDA-HAB (o 45 °C).

4.3.4 Właściwości mechaniczne membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową

W Tab. 20 zestawiono parametry wytrzymałościowe otrzymane podczas analizy mechanicznej membran domieszkowanych CJ, tj. moduł Younga (E), wytrzymałość na rozciąganie (R_m) oraz wydłużenie względne (A).

Porównując otrzymane dane z parametrami dla czystych prekursorów zauważono brak znaczących różnic w wartościach modułu Younga oraz wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Największy wzrost parametru R_m (o 16%) przy jednoczesnym obniżeniu A (o 45%) zaobserwowano dla membrany domieszkowanej CJ utworzonej z BPADA-HAB. Nieco inny wpływ dodatku CJ na wydłużenie względne widoczny jest dla membran (ko)poliimidowych z dużą zawartością jednostek 4MPD w łańcuchu polimerowym. W tym przypadku skutkiem domieszkowania cieczą jonową jest wzrost wartości parametru A . Zaobserwowane zachowanie próbek membran zawierających CJ może być efektem pojawienia się dodatkowych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami cieczy jonowej a łańcuchami polimerowymi, które powodują wzrost ruchliwości segmentów polimeru.

Tablica 20: Właściwości mechaniczne materiałów (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ, gdzie: ^a to wartości niedomieszkowanych (ko)PI oraz (ko)PBO z Tab. 10 oraz 15.

Membrana	E [GPa]	R_m [MPa]	R_m [MPa] ^a	A [%]	A [%] ^a
BPADA-HAB CJ	3,01	139,8	120,8	8,7	15,9
6FDA-HAB CJ	3,30	141,9	137,2	6,1	8,1
6FDA-HAB-4MPD (3:1) CJ	2,74	149,4	141,3	8,9	12,3
6FDA-HAB-4MPD (1:1) CJ	2,35	112,7	115,7	7,6	7,3
6FDA-4MPD CJ	1,32	95,7	87,8	12,2	8,0
BPADA-HAB CJ PBO	1,97	73,8	112,5	5,2	11,2
6FDA-HAB CJ PBO	2,60	25,6	49,9	1,0	2,4
6FDA-HAB-4MPD (3:1) CJ PBO	2,02	35,8	68,4	2,1	4,9
6FDA-HAB-4MPD (1:1) CJ PBO	1,86	24,4	50,1	1,4	2,7

Wspomniana plastyfikacja materiału została potwierdzona badaniami DSC (Tab. 19). Membrany zawierające ciecz jonową, które zostały poddane termicznemu przegrzewaniu wykazują pogorszenie się właściwości mechanicznych, widoczne jako prawie dwukrotny spadek wielkości R_m oraz A w porównaniu do czystych membran (ko)polibenzoksazolowych. Jest to prawdopodobnie spowodowane tworzeniem się nowych, dodatkowych objętości swobodnych, będących wynikiem zarówno powstawania grup benzoksazolowych, jak i degradacji cieczy jonowej. Pogorszenie właściwości mechanicznych może być również spowodowane obecnością produktów degradacji cieczy jonowej, które mogą przyspieszać częściową degradację łańcucha polimerowego. Dzieje się tak ze względu na wysoką temperaturę degradacji CJ, która jest zbliżona do temperatury, w której prowadzono proces przegrzewania termicznego, a także do temperatury, w której zaczyna się proces degradacji (ko)poliimidu. Wyeliminowanie niekorzystnego wpływu obecności cieczy jonowej na właściwości mechaniczne (ko)polibenzoksazoli można osiągnąć poprzez dobór CJ o niższej temperaturze degradacji, zbliżonej do T_{TR} która może również powodować dodatkowe obniżenie temperatury, w której zachodzi konwersja do (ko)PBO domieszkowanych prekursorów.

4.3.5 Właściwości transportowe membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową

Współczynniki permeacji gazów N₂, O₂, He oraz CO₂, a także selektywności idealne par O₂/N₂, CO₂/N₂ i He/N₂ membran domieszkowanych cieczą jonową zestawiono w Tab. 21 oraz w Tab. 22.

Tablica 21: Współczynniki permeacji (P , 30 °C) czystych gazów dla membran (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ, temperatura suszenia prekursorów wynosiła 150 °C, temperatura konwersji wynosiła 400 °C dla BPADA-HAB CJ oraz 440 °C dla pozostałych membran. Dodatkowe dane dla O₂ ^a z Tab. 11 oraz 16 dotyczą niedomieszkowanych membran.

Membrana	N ₂ [Barrer]	O ₂ [Barrer]	O ₂ ^a [Barrer]	CO ₂ [Barrer]	He [Barrer]
BPADA-HAB CJ	0,016	0,125	0,170	0,534	3,62
6FDA-HAB CJ	0,078	0,493	0,617	2,43	11,5
6FDA-HAB-4MPD (3:1) CJ	0,093	0,679	1,82	3,23	13,7
6FDA-HAB-4MPD (1:1) CJ	0,274	1,88	9,75	8,31	20,5
6FDA-4MPD CJ	1,45	6,35	149	34,3	49,5
BPADA-HAB CJ PBO	0,135	0,913	0,664	3,73	11,9
6FDA-HAB CJ PBO	3,17	16,1	11,9	65,5	109
6FDA-HAB-4MPD (3:1) CJ PBO	7,90	34,7	17,8	143	165
6FDA-HAB-4MPD (1:1) CJ PBO	10,0	41,4	20,5	162	168

Analizując wartości współczynników permeacji dla domieszkowanych (ko)poliimidów oraz porównując je z wartościami dla czystych membran (ko)poliimidowych można stwierdzić, że domieszkowanie CJ zmniejsza przepuszczalność wszystkich badanych gazów. Spadek przepuszczalności dla obu poliimidów zawierających jednostki pochodzące od diaminy HAB jest podobny (1,3-1,4-krotny) i jest połączony z nieznacznym spadkiem selektywności. Wraz ze wzrostem zawartości jednostek 4MPD w (ko)poliimidach, obserwuje się coraz większe ograniczenie szybkości permeacji, któremu towarzyszy wzrost selektywności. Największy wpływ obecności cieczy jonowej na właściwości transportowe zaobserwowano dla 6FDA-4MPD CJ, gdzie spadek przepuszczalności N₂ jest 29-krotny, a wzrost α dla pary gazów He/N₂ jest 3,6-krotny (Tab. 22).

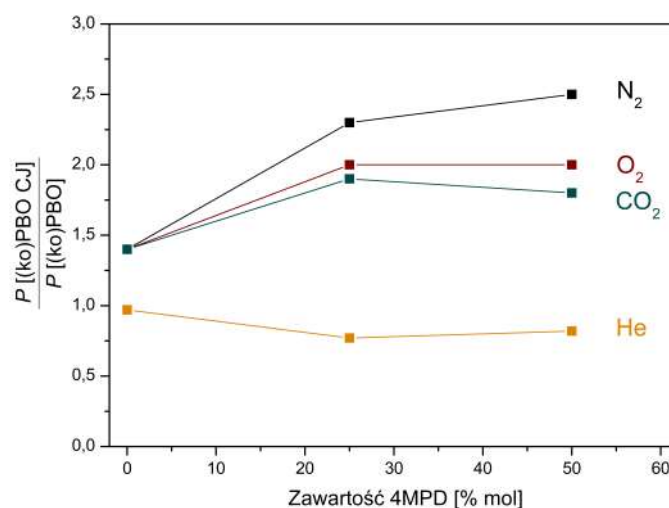
Spadek przepuszczalności gazów odpowiada obserwowanemu obniżeniu temperatury przejścia szklanego domieszkowanych materiałów (Tab. 19). Zwiększona ruchliwość łańcucha spowodowana obecnością cieczy jonowej o właściwościach plastyfikujących skutkuje lepszym upakowaniem łańcucha polimerowego, a tym samym zmniejszeniem P .

Tablica 22: Selektywność idealna (α , 30 °C) dla membran (ko)poliimidowych oraz (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ.

Matryca	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
BPADA-HAB CJ	7,8	33,4	226
6FDA-HAB CJ	6,3	31,2	148
6FDA-HAB-4MPD (3:1) CJ	7,3	34,7	147
6FDA-HAB-4MPD (1:1) CJ	6,9	30,3	75,0
6FDA-4MPD CJ	4,4	23,7	34,0
BPADA-HAB CJ PBO	6,8	27,6	88,0
6FDA-HAB CJ PBO	5,1	20,7	34,0
6FDA-HAB-4MPD (3:1) CJ PBO	4,4	18,1	21,0
6FDA-HAB-4MPD (1:1) CJ PBO	4,1	16,1	17,0

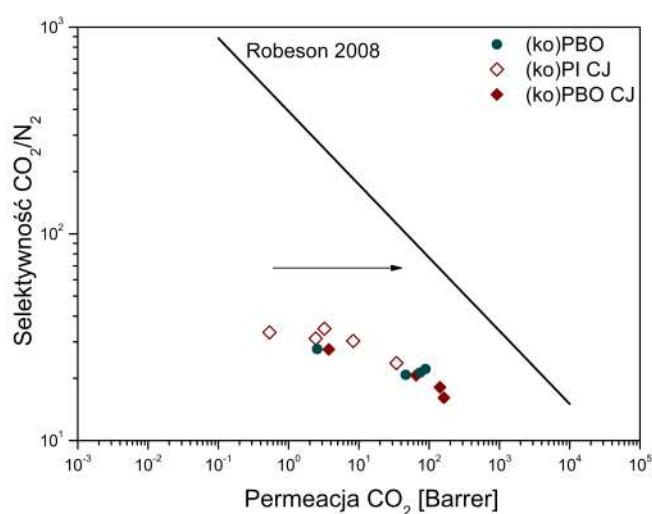
Spadek przepuszczalności domieszkowanych membran koreluje również ze zmianami wartości promieni objętości swobodnej oraz intensywności wyznaczonych za pomocą PALS. Obecność CJ powoduje zmniejszenie parametrów R oraz I_3 , co odpowiada obniżeniu szybkości permeacji. Zaobserwowana zależność dotyczy także parametru d -spacing w przypadku membran zawierających jednostki 6FDA w łańcuchu polimerowym. Niższa wartość odległości pomiędzy segmentami łańcucha jest tożsama z niższą przepuszczalnością czystych gazów. Analizując otrzymane dane dla materiałów (ko)polibenzoksazolowych przedstawione w Tab. 21 można stwierdzić, że dodatek cieczy jonowej wpływa na wzrost przepuszczalności czystych gazów przy jednoczesnym spadku selektywności idealnej (Tab. 22). Przyjmuje się, że powodem jest zwiększenie objętości swobodnej (ko)PBO, które następuje podczas przegrupowania termicznego na skutek degradacji CJ oraz usuwania produktów jej rozkładu, przy czym nie uzyskano potwierdzenia tej tezy przy pomocy badań PALS. Dla materiałów PBO, których prekursorami są BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, wpływ obecności CJ na wzrost współczynnika permeacji jest mniejszy niż dla kopolibenzoksazoli i nie towarzyszy mu spadek selektywności.

Analizując przedstawiony na Rys. 33 wpływ struktury łańcucha polimerowego na współczynnik permeacji zaobserwowano, że względna poprawa przepuszczalności N_2 , CO_2 oraz O_2 materiałów otrzymanych z użyciem dibenzwodnika 6FDA jest większa dla koPBO zawierających jednostki 4MPD. W przypadku He domieszkowanie membran CJ dla serii 6FDA powoduje spadek przepuszczalności tego gazu.



Rysunek 33: Zależność zmiany współczynnika permeacji $\frac{(ko)PBOCJ}{(ko)PBO}$ od zawartości jednostek 4MPD dla membran (ko)polibenzoksazolowych, wynikająca z domieszkowania 15% wag. CJ.

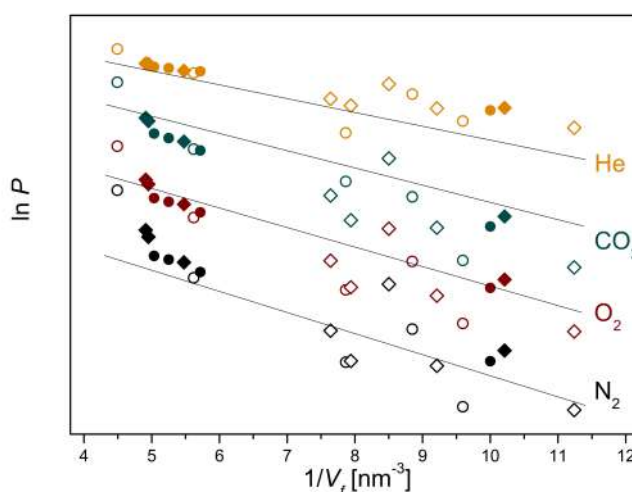
Analiza przedstawionych na Rys. 34 zmian współczynników P i α wskazuje, że wzrost współczynników permeacji dla (ko)PBO po wcześniejszym domieszkowaniu cieczą jonową jest bardziej znaczący niż spadek selektywności idealnej.



Rysunek 34: Zależność Robesona dla membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ oraz ich analogów (ko)PBO.

Rezultatem zastosowanej modyfikacji morfologii jest przesunięcie materiałów w kierunku górnej granicy wyznaczonej przez Robeson'a w 2008 r dla pary gazów CO_2/N_2 .

W celu zbadania korelacji pomiędzy współczynnikiem permeacji a strukturą badanych membran wyznaczono krzywe logarytmu naturalnego współczynników permeacji czystych gazów w funkcji odwrotności objętości swobodnej polimerów (Rys. 35). Objętość swobodna (V_f) została wyznaczona jako $\frac{4}{3}\pi(R)^3$ na podstawie wyników badań PALS zarówno dla czystych, jak i domieszkowanych (ko)PI oraz (ko)PBO. Otrzymane zależności posiadają charakter malejących funkcji liniowych zgodnie z równaniem Cohena-Turnbulla (równanie ?? w części eksperymentalnej), a ich współczynniki korelacji mieszczą się w zakresie od 0,82 do 0,88. Niskie współczynniki korelacji spowodowane są rozrzutem punktów pomiarowych, szczególnie w zakresie niskich wartości V_f . Powodem mogą być oddziaływania pomiędzy łańcuchami (ko)poliimidów zawierającymi w swojej strukturze grupy -OH pochodzące od jednostki HAB, zdolne do tworzenia wiązań wodorowych. Oddziaływania takie nie są uwzględnione w prostej teorii objętości swobodnych, a mogą mieć wpływ na przepuszczalność gazów. Potwierdzeniem tej tezy są zależności $\ln P$ od $1/V_f$ dla czystych (ko)PBO, niezdolnych do tworzenia wiązań wodorowych, które są przedstawione na Rys. 27, dla których współczynniki korelacji wynoszą 0,997-0,999. Rozrzut punktów pomiarowych może być również spowodowany różną gęstością elektronową w obrębie objętości swobodnej poliimidów w przypadku ich domieszkowania CJ, co z kolei może mieć wpływ na czas życia o -Ps.



Rysunek 35: Zależność $\ln P$ czystych gazów od $1/V_f$ membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych domieszkowanych 15% wag. CJ oraz ich niedomieszkowanych odpowiedników; symbol $\circ$ odpowiada membranie (ko)PI, $\bullet$: (ko)PBO, $\diamond$: (ko)PI CJ oraz $\blacklozenge$: (ko)PBO CJ.

4.3.6 Podsumowanie wyników dla membran (ko)poliimidowych i (ko)-polibenzoksazolowych modyfikowanych cieczą jonową

Przedmiotem badań przedstawionych w tym rozdziale były omówione wcześniej (ko)poliimidy o zróżnicowanej strukturze molekularnej, które wykorzystano jako materiał do dalszej modyfikacji poprzez domieszkowanie cieczą jonową. Modyfikowane w ten sposób prekursorzy poddano po raz pierwszy w literaturze termicznej konwersji do (ko)polibenzoksazoli uzyskując membrany o nowych właściwościach fizycznych i transportowych.

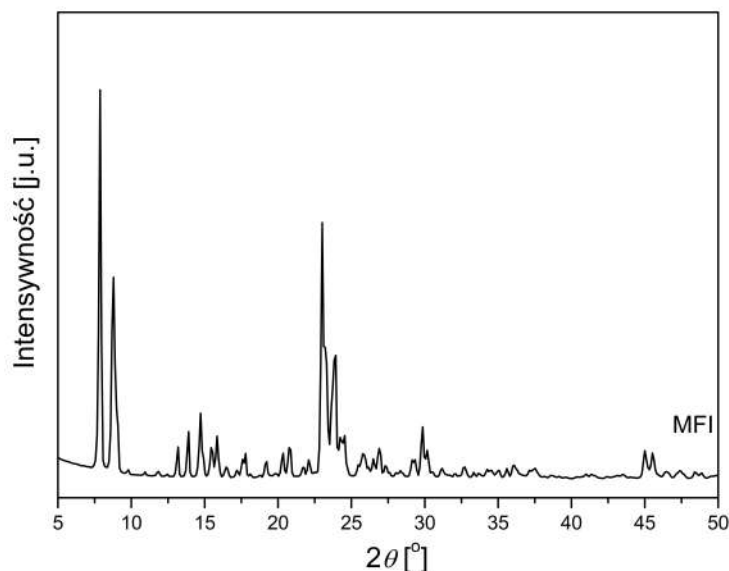
- Obecność cieczy jonowej znacząco obniżyła wartość T_g prekursorów (do 57 °C) oraz temperaturę konwersji do (ko)PBO (do 126 °C). Stopień obniżenia tych temperatur zależał od budowy chemicznej polimeru.
- Domieszkowanie (ko)poliimidów CJ spowodowało obniżenie przepuszczalności badanych gazów, przy jednoczesnym niewielkim wzroście selektywności. Redukcji przepuszczalności odpowiadało zmniejszenie wielkości objętości swobodnych oraz ich stężenia wyznaczonych metodą PALS.
- Membrany (ko)PBO otrzymane poprzez termiczną konwersję (ko)PI zawierających CJ wykazywały znaczny wzrost współczynnika permeacji przy niewielkim spadku selektywności idealnej. Skutkiem jest przesunięcie otrzymanych materiałów membranowych w kierunku linii granicznej Robesona z 2008 roku.
- Zależność przepuszczalności od zmian w strukturze wyrażonych za pomocą objętości swobodnej jest zgodna z modelem Cohena-Turnbulla z wysokimi współczynnikami korelacji dla (ko)PBO. Uwzględnienie wszystkich membran, łącznie z domieszkowanymi (ko)PI powoduje obniżenie współczynników korelacji. Świadczy to o znaczącym wpływie oddziaływań międzyłańcuchowych, nie uwzględnionych w teorii objętości swobodnej, na wartość współczynnika permeacji, a także o nieprawidłowościach w wyznaczeniu V_f metodą PALS w przypadku membran utworzonych z (ko)PI CJ.
- Badania mechaniczne wykazały, że degradacja cieczy jonowej, zachodząca podczas przegrupowania termicznego (ko)PI do (ko)PBO powoduje pogorszenie parametrów wytrzymałościowych. Domieszkowanie membran cieczą jonową o niższej temperaturze degradacji może wyeliminować niekorzystny efekt.
- Zaobserwowane zależności wskazują, że dodatek CJ do prekursorów może być nową metodą pozwalającą na poprawę właściwości transportowych membran polibenzoksazolowych.

4.4 Struktura i właściwości membran poliimidowych i polibenzoksazolowych zawierających mikroporowaty zeolit MFI

4.4.1 Charakterystyka zeolitu MFI

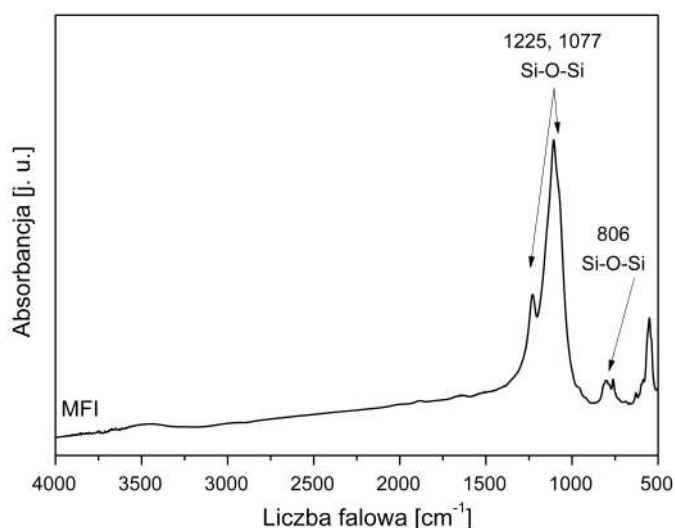
Do utworzenia membran kompozytowych wykorzystano handlowo dostępny mikroporowaty zeolit MFI, o wielkości cząstek w zakresie 0,6–3,5 μm , wyznaczonej na podstawie zdjęć SEM. Struktura porowata cząstek została określona na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji azotu. Odpowiednie parametry wynoszą: powierzchnia właściwa BET 366 m^2/g , średnia średnica mikroporów 0,55 nm, objętość mikroporów 0,136 cm^3/g oraz gęstość 1,76 g/cm^3 [197]. Wartości uzyskane dla zeolitu MFI są zgodne z wartościami podawanymi w literaturze [197] i świadczą o jego mikroporowatej strukturze.

Kolejnym potwierdzeniem struktury zeolitu MFI były badania za pomocą WAXD. Ich wynikiem jest dyfraktogram rentgenowski zaprezentowany na Rys. 36. Krystaliczną budowę cząstek, typową dla struktury MFI, potwierdzają odbicia dyfrakcyjne pierwszego rzędu, występujące przy kątach $7,86^\circ$, $8,78^\circ$ odpowiadające za wielkość porów zeolitu. Pozostałe charakterystyczne piki dyfrakcyjne wynoszą $14,71^\circ$, $23,07^\circ$, $23,91^\circ$, $24,54^\circ$. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi przedstawionymi w literaturze [198].



Rysunek 36: Dyfraktogram rentgenowski (WAXD) dla zeolitu MFI.

Na Rys. 37 przedstawiono widmo FTIR, na którym nie obserwuje się pasma dla grupy hydroksylowej (ok. 3410 cm^{-1}), które mogłyby pochodzić od zaadsorbowanych cząsteczek wody. Świadczy to o hydrofobowym charakterze stosowanych cząstek. Obserwuje się natomiast charakterystyczne pasma odpowiadające za drgania symetryczne oraz asymetryczne grupy Si-O-Si przy liczbie falowej ok. 1225 cm^{-1} oraz przy ok. 1077 cm^{-1} .



Rysunek 37: Widmo FTIR dla zeolitu MFI.

Badania termograwimetryczne przeprowadzone dla zeolitu MFI potwierdzają jego wysoką stabilność termiczną oraz hydrofobowy charakter powierzchni. Nie zaobserwowano ubytków masy w zakresie temperatury od $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4.2 Charakterystyka struktury MMM oraz MMM PBO zawierających mikroporowaty zeolit MFI

Wpływ obecności zeolitu MFI na właściwości transportowe membran o mieszanej matrycy badano dla dwóch poliimidów posiadających grupy hydroksylowe zdolne do utworzenia polibenzoksazoli podczas termicznego przegrupowania: BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB oraz dla zawartości cząstek 15% i 25%. Charakterystyka MMM oraz MMM PBO obejmowała wyznaczenie *FFV* metodą grup udziałowych wg Bondiego, wartości *d*-spacing za pomocą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD) oraz analizę zdjęć SEM dla przełomów membran. W celu ułatwienia analizy właściwości membran kompozytowych, w Tab. 23 umieszczono także dane dla czystych materiałów. Podany w Tab. 23 udział części nieorganicznej w membranie PBO uwzględnia ubytek masy polimeru, która jest związana z wydzieleniem cząsteczek CO_2 podczas przegrupowania termicznego.

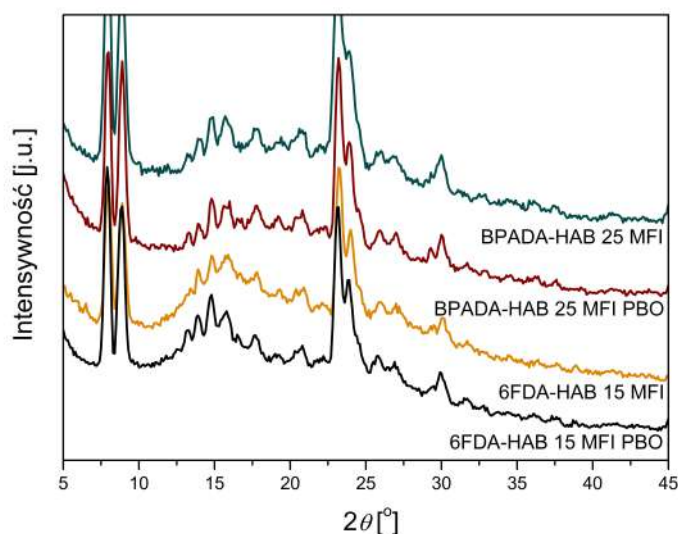
Tablica 23: Parametry FFV i d -spacing MMM zawierających zeolit MFI, gdzie:
^a FFV przeliczone dla 100% stopnia konwersji; porowatość (Φ) MFI obliczona jako iloczyn gęstości i objętości porów wynosi 0,239 cm³/g.

Matryca	MFI [% wag.]	MFI [% obj.]	FFV	d -spacing [Å]
BPADA-HAB	0	0	0,145	5,0
	15,0	11,0	0,155	5,3
	25,0	18,3	0,162	5,1
BPADA-HAB PBO ^a	0	0	0,172	5,1
	16,8	11,7	0,180	4,9
	27,6	19,2	0,185	4,9
6FDA-HAB	0	0	0,171	5,5
	15,0	12,0	0,179	5,4
	25,0	20,0	0,185	5,4
6FDA-HAB PBO ^a	0	0	0,196	6,2
	17,0	13,0	0,202	6,2
	28,0	21,3	0,205	5,9

FFV dla membran o mieszanej matrycy wyznaczono zgodnie z następującym równaniem $FFV_{MMM} = FFV_p(1 - \rho_t) + \phi \cdot \rho_t$, uwzględniający porowatość zeolitu Φ oraz jego udział objętościowy w membranie (ϕ_t). Zgodnie z tym równaniem, udział zeolitu w podniesieniu wartości FFV membrany kompozytowej jest tym większy, im mniejsza jest FFV matrycy polimerowej.

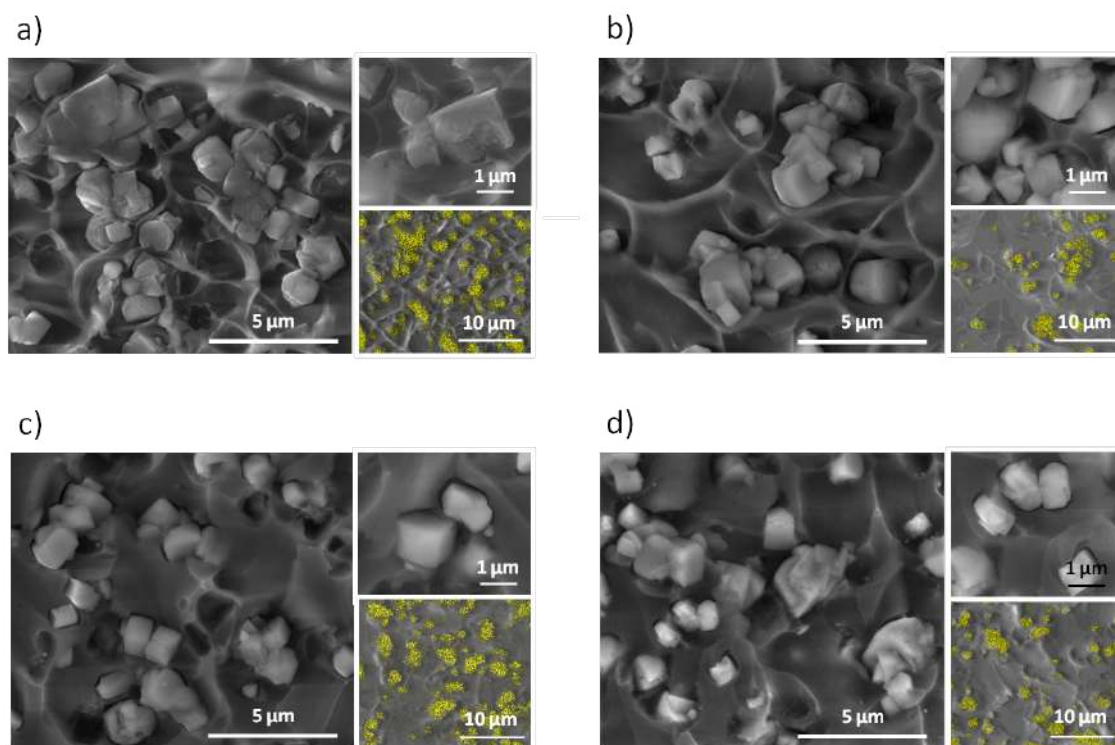
Na Rys. 38 przedstawiono wybrane dyfraktogramy dla membran o mieszanej matrycy przed oraz po termicznej cyklizacji. Zaobserwowano ostre piki mieszczące się na szerokich halo, odpowiadające krystalicznej strukturze zeolitu. Intensywność tych pików wzrasta wraz z zawartością wypełniacza w matrycy polimerowej. Dla MMM PBO utworzonych z BPADA-HAB, podobnie jak dla membran bez wypełniacza, nie obserwuje się znaczących zmian odległości między łańcuchami związanych z przegrupowaniem termicznym. Jest to spowodowane obecnością elastycznych mostków eterowych zarówno w łańcuchu poliimidowym, jak i polibenzoksazolowym. Zwiększenie wartości d -spacing, wynikające z konwersji do PBO widoczne dla membran kompozytowych otrzymanych z 6FDA-HAB, nie zależy od obecności cząstek zeolitu.

Obserwowany brak wyraźnego wpływu obecności MFI na odległości między łańcuchami poliimidów może przy tym wynikać z obecności krystalitów, które wpływają na poprawne odczytanie kąta 2θ .



Rysunek 38: Dyfraktogramy dla wybranych MMM oraz MMM PBO zawierających 15 i 25% wag. cząstek zeolitu MFI.

Dyspersję fazy nieorganicznej w ciągłej matrycy polimerowej sprawdzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, wykonując mikrofotografie dla przekrojów próbek MMM oraz MMM PBO. Przykładowe obrazy SEM dla membran zawierających 25% wag. zeolitu MFI przedstawiono na Rys. 39. Jak pokazują fotografie SEM, wypełniacz nie jest całkowicie zdyspergowany w ciągłej matrycy polimerowej. Nierównomierne rozproszenia fazy nieorganicznej zostało również potwierdzone obrazami uzyskanymi z mikroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) dla atomu Si. Rozkład atomów krzemu obserwowany na mapie EDS odpowiada dyspersji wypełniacza w polimerze ze względu na to, że atomy Si znajdują się jedyne w zeolicie MFI. Pomimo tendencji fazy nieorganicznej do tworzenia agregatów, nie zauważono pustych przestrzeni międzyfazowych pomiędzy cząstkami a polimerem. Termiczna konwersja MMM do MMM PBO nie spowodowała zmiany morfologii. Nie zaobserwowano dodatkowej sedymentacji zeolitu. Co więcej, zauważono nieznaczłą poprawę adhezji pomiędzy fazami (Rys. 39, c i d). Puste miejsca występujące na mikrofotografiach to ślady odcisnięte w polimerze przez cząstki MFI, które zostały oderwane podczas przygotowywania próbek do analizy.



Rysunek 39: Zdjęcia SEM oraz EDS przełomów MMM oraz MMM PBO zawierających 25% wag. MFI: a) BPADA-HAB, b) 6FDA-HAB, c) BPADA-HAB PBO, d) 6FDA-HAB PBO.

4.4.3 Właściwości termiczne MMM oraz MMM PBO zawierających mikroporowaty zeolit MFI

Membrany o mieszanej matrycy utworzone z poliimidów BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierające różne ilości zeolitu MFI, zostały poddane analizie termicznej za pomocą DSC oraz TGA. Otrzymane wyniki zestawiono w Tab. 24. W celu porównania, w Tab. 24, umieszczono także dane dla czystych materiałów.

Analizując wartości temperatur przejść szklistych dla MMM obserwuje się, że obecność zeolitu w matrycy BPADA-HAB nie wpływa na wartość parametru T_g ze względu na występowanie mostków eterowych w łańcuchu polimerowym. Z kolei dla membran kompozytowych otrzymanych z 6FDA-HAB można zauważyć wzrost temperatury przejścia szklistego, co sugeruje ograniczenia w ruchliwości segmentów łańcuchów polimerowych spowodowane obecnością cząstek nieorganicznych.

Analizując wartości temperatury, w której zachodzi przegrupowanie termiczne można zauważyć, że obecność zeolitu MFI nie wpływa na T_{TR} w przypadku elastycznej matrycy polimerowej BPADA-HAB, nawet przy wysokiej zawartości wypełniacza wynoszącej 25% wag. Temperatura konwersji utrzymuje się przy ok. 400 °C.

Tablica 24: Właściwości termiczne MMM zawierających zeolit MFI oraz ich konwersja do MMM PBO, gdzie: ^a T_g wyznaczone za pomocą DSC, ^b temperatura, w której reakcja konwersji zachodzi z maksymalną szybkością, ^c temperatura degradacji polimeru, ^d konwersja przeliczona na fazę organiczną.

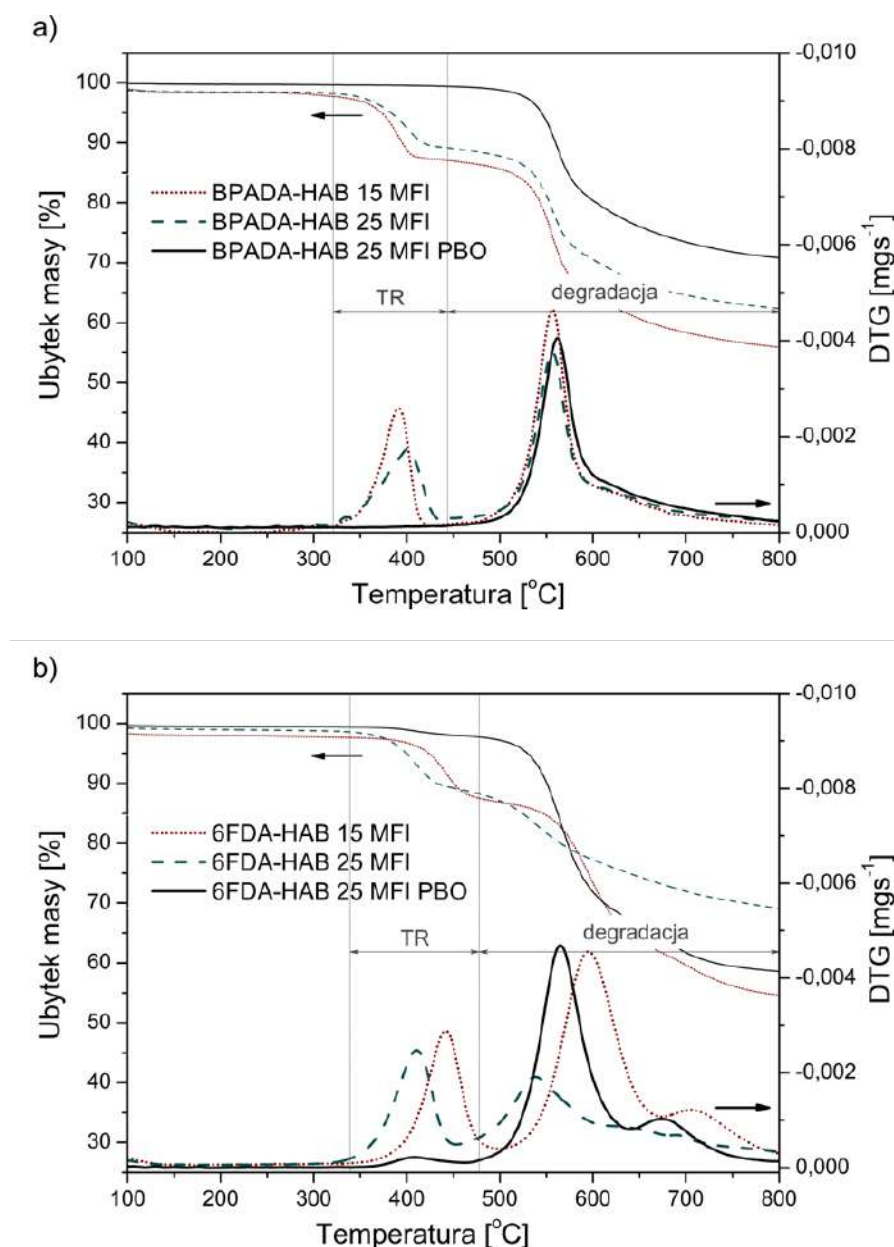
MMM	T_g [°C] ^a	T_{TR} [°C] ^b	T_{deg} [°C] ^c	Konwersja [%] ^d
BPADA-HAB	289	400	546	103
BPADA-HAB 15 MFI	287	391	556	98
BPADA-HAB 25 MFI	292	401	556	85
6FDA-HAB	331	435	589; 677	104
6FDA-HAB 15 MFI	-	442	595; 704	81
6FDA-HAB 25 MFI	361	449	583; 639	72

W przypadku sztywniejszej matrycy 6FDA-HAB obserwuje się wzrost temperatury konwersji o 7 °C dla 15% zawartości MFI oraz o 14 °C dla 25% wag. MFI. Opisany efekt może być spowodowany utrudnionym przepływem ciepła w membranie, a także interakcjami polimer-cząstka, które jak wynika z pomiarów DSC usztywniają łańcuch poliimidu, zwiększając zapotrzebowanie na większą ilość energii potrzebną do termicznej cyklizacji.

Temperatura degradacji matrycy polimerowej dla MMM otrzymanych z BPADA-HAB mieści się w zakresie od 556 °C do 562 °C, a dla poliimidu 6FDA-HAB od 583 °C do 595 °C. Wartości te wskazują, że obecność zeolitu MFI nie wpływa znacząco na zmianę temperatury degradacji łańcucha polimerowego.

Na Rys. 40 przedstawiono wybrane krzywe termogravimetryczne dla MMM oraz MMM PBO. Tak jak w przypadku czystych matryc polimerowych, obserwuje się charakterystyczne regiony ubytku masy. Pierwszy z nich jest związany z wydzieleniem cząsteczek dwutlenku węgla, które powstają podczas przegrupowania termicznego do polibenzoksazoli [45], [91], [185]. Drugi ubytek masy odpowiada za degradację łańcucha polimerowego, która w przypadku matrycy zawierającej połączenia węgiel-fluor jest dwustopniowa.

W oparciu o ubytki mas w zakresie temperatur, w których zachodzi reakcja przegrupowania termicznego możliwe jest wyznaczenie stopnia konwersji. Jak wynika z Tab. 24 dodatek cząstek zeolitu powoduje zmniejszenie stopnia konwersji. Jest to szczególnie widoczne dla matrycy 6FDA-HAB, gdzie zawartość 25% wag. MFI obniża konwersję do polibenzoksazoli o ok. 28%. Podobne zjawisko opisano także w literaturze, gdzie obecność 10% wag. cząstek PAF-1 w membranie utworzonej z 6FDA-HAB spowodowała prawie czterokrotne zmniejszenie wydajności reakcji



Rysunek 40: Krzywe ubytku masy oraz DTG dla wybranych MMM oraz MMM PBO zawierających różne ilości zeolitu MFI dla matrycy: a) BPADA-HAB oraz b) 6FDA-HAB.

cyklizacji [165]. Należy przy tym zaznaczyć, że warunki cyklizacji podczas pomiarów TGA są różne w porównaniu do procedury przeprowadzanej w piecu. W trakcie analizy termograwimetrycznej próbka jest ogrzewana w sposób ciągły z szybkością 10 °C/min. Czas ten może być niewystarczający, aby próbka uległa całkowitej cyklizacji do PBO. Z kolei konwersja termiczna membran w piecu prowadzona jest poprzez półgodzinne wygrzewanie w zadanej temperaturze. Otrzymane w tych warunkach MMM PBO wykazują prawie 100% stopień przereagowania. Świadczy o tym krzywa ubytku masy dla BPADA-HAB 25% MFI PBO zamieszczona na Rys. 40 (a),

gdzie nie obserwuje się pierwszego ubytku masy w zakresie temperatur 360–450 °C przypisanego dekarboksylacji poliimidu. Jedynie dla matrycy 6FDA-HAB zawierającej 25% wag. zeolitu można zauważyć niewielkie niedocyklizowanie, które mogło zostać spowodowane interakcjami między polimerem a cząstkami podwyższającymi temperaturę przegrupowania termicznego. Według danych otrzymanych z analizy termogravimetrycznej tego materiału T_{TR} jest o 9 °C wyższa od temperatury, w której przeprowadzono przegrupowanie termiczne (440 °C).

4.4.4 Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO zawierających mikroporowaty zeolit MFI

W Tab. 25 zestawiono wyniki analizy wytrzymałościowej dla MMM oraz MMM PBO, utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających różne ilości cząstek zeolitu MFI oraz dla membran bez wypełniacza.

Tablica 25: Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI.

MMM	MFI [% wag.]	E [GPa]	R_m [MPa]	A [%]
BPADA-HAB	0	3,09	120,8	15,9
	15,0	2,02	64,4	5,9
	25,0	2,84	94,9	4,6
BPADA-HAB PBO	0	2,05	112,5	11,2
	16,8	1,53	60,3	6,4
	27,6	2,90	65,2	2,8
6FDA-HAB	0	3,06	137,2	8,1
	15,0	3,48	78,2	2,9
	25,0	3,70	85,4	4,0
6FDA-HAB PBO	0	2,3	49,9	2,4
	17,0	2,66	59,7	2,6
	28,0	2,77	66,6	2,7

Porównując otrzymane dane dla membran kompozytowych oraz ich niewypełnionych analogów można stwierdzić, że obecność cząstek MFI powoduje obniżenie wytrzymałości na rozciąganie (R_m) oraz wydłużenia względnego (A), natomiast nie powoduje wyraźnego spadku modułu Younga (E) dla BPADA-HAB, a nawet jego wzrost dla MMM otrzymanego z 6FDA-HAB. Obniżenie wytrzymałości na rozciąganie wynika głównie ze słabej adhezji fazy nieorganicznej do organicznych łańcuchów

polimerowych. Skutkuje to zmniejszeniem efektywności przenoszenia naprężeń pomiędzy polimerem a cząstkami zeolitu podczas rozciągania próbki. Zmniejszenie wydłużenia przy zerwaniu może wynikać z ograniczeń w ruchach łańcuchów polimerowych, spowodowanych obecnością fazy nieorganicznej, które utrudniają odkształcenia. Analizując wpływ obecności cząstek MFI na właściwości membran po przegrupowaniu termicznym można stwierdzić, że w tym przypadku efekt ten zależy od rodzaju matrycy polimerowej. Pogorszenie właściwości mechanicznych w postaci prawie dwukrotnego spadku wartości R_m oraz czterokrotnego spadku wartości A dla 25% wypełnienia widoczne jest jedynie dla matrycy BPADA-HAB PBO. Dla membran polibenzoksazolowych otrzymanych z 6FDA-HAB obserwuje się odwrotny efekt niewielkiej poprawy właściwości mechanicznych membran z wypełniaczem. Może to wskazywać na lepszą adhezję cząstek MFI do matrycy 6FDA-HAB po jej przegrupowaniu do PBO niż w porównaniu do matrycy przed konwersją, dla której widoczny jest wyraźny spadek wartości parametrów R_m oraz A . Podobny wniosek sugerują również zdjęcia SEM przedstawione na Rys. 39.

4.4.5 Właściwości transportowe MMM oraz MMM PBO zawierających mikroporowaty zeolit MFI

Wartości współczynników permeacji dla membran o mieszanej matrycy, zawierających mikroporowate cząstki MFI oraz dla membran bez wypełniacza zestawiono w Tab. 26. Z kolei w Tab. 27 umieszczono wyznaczone współczynniki selektywności idealnej.

Analizując otrzymane wyniki badań transportowych można zauważyć, że dodatek zeolitu do matrycy polimerowej zwiększa współczynniki permeacji czystych gazów. Przykładowo, dla polimeru BPADA-HAB, zawierających odpowiednio 15% wag. oraz 25% wag. MFI, obserwuje się 1,2-krotny oraz 1,9-krotny wzrost permeacji tlenu. Zeolit rozproszony w sztywniejszej matrycy 6FDA-HAB ma jeszcze większy wpływ na poprawę przepuszczalności, powodując dwu- oraz czterokrotny wzrost współczynnika permeacji tlenu. Dodatkowo, jak wynika z danych z Tab. 27 wprowadzenie cząstek MFI nie pogarsza znacząco selektywności membran kompozytowych. Świadczy to o braku defektów, występujących pomiędzy rozproszoną fazą nieorganiczną a ciągłą fazą polimerową. Przekształcenie membran zawierających wypełniacz do polibenzoksazoli powoduje kolejny znaczący wzrost przepuszczalności czystych gazów.

Tablica 26: Permeacja czystych gazów (P , 30 °C) przez MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI, gdzie temperatura suszenia wynosiła: ^a150 °C, ^b300 °C.

Membrana	MFI [% wag.]	N ₂ [Barrer]	O ₂ [Barrer]	CO ₂ [Barrer]	He [Barrer]
BPADA-HAB ^a	0	0,018	0,17	0,697	5,42
	15,0	0,021	0,210	0,800	6,20
	25,0	0,030	0,320	1,20	10,29
6FDA-HAB ^b	0	0,220	1,47	6,21	27,6
	15,0	0,683	4,06	16,4	71,4
	25,0	1,04	6,40	28,2	115
BPADA-HAB PBO	0	0,092	0,664	2,55	10,3
	16,8	0,157	1,12	4,40	15,6
	27,6	0,263	1,76	7,10	24,8
6FDA-HAB PBO	0	2,24	11,9	46,5	106
	17,0	5,56	27,0	106	180
	28,0	5,92	30,0	117	207

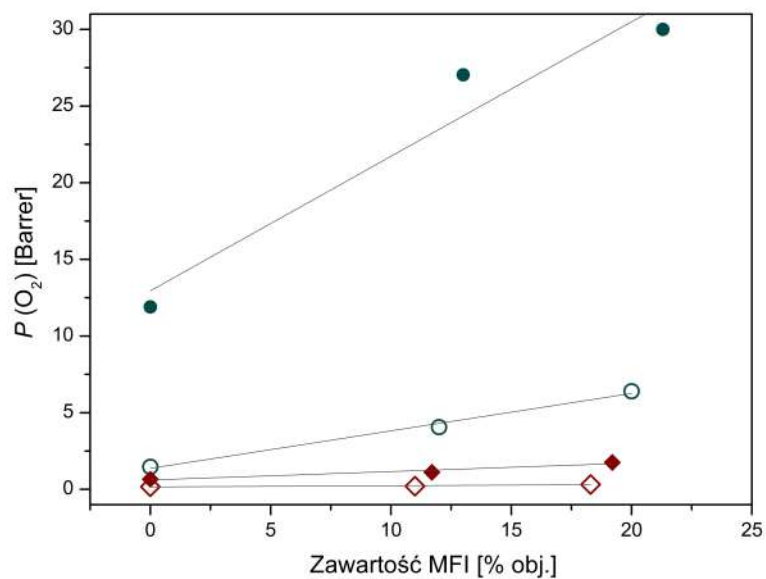
Na Rys. 41 przedstawiono zależność współczynnika permeacji O₂ od objętościowej zawartości cząstek w membranie MMM oraz MMM PBO. Jak wynika z przedstawionych krzywych, każda grupa membran kompozytowych charakteryzuje się liniową zależnością o różnych wartościach współczynników kierunkowych. Dla MMM otrzymanej z BPADA-HAB wynosi 0,79 ($R^2 = 0,864$), dla 6FDA-HAB: 23 ($R^2 = 0,893$), natomiast dla MMM PBO otrzymanych z BPADA-HAB i 6FDA-HAB kolejno 5,78 ($R^2 = 0,964$) i 86,9 ($R^2 = 0,989$). Dla membran o mieszanej matrycy otrzymanych z BPADA-HAB można zaobserwować większy, ok. 5,5-krotny wzrost współczynników permeacji po termicznym przegrupowaniu w porównaniu do membran niewypełnionych, który jest 3,5-krotny. Otrzymane dane sugerują, że obecność cząstek MFI umożliwia tworzenie dodatkowych objętości swobodnych podczas termicznej cyklizacji. Dla MMM PBO otrzymanych z 6FDA-HAB zaobserwowano inną zależność. Obecność zeolitu w membranie podczas konwersji do PBO powoduje mniejszy wzrost w porównaniu do niewypełnionych membran. Mimo to, membrany kompozytowe PBO z 6FDA zawierające 25% MFI charakteryzują się ponad 20-krotnym wzrostem współczynnika permeacji dla O₂ względem niewypełnionego prekursora, w porównaniu do MMM PBO z BPADA, gdzie występuje ponad 10-krotny wzrost przepuszczalności w wyniku tych samych modyfikacji.

Tablica 27: Selektowność idealna (α , 30 °C) dla MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI.

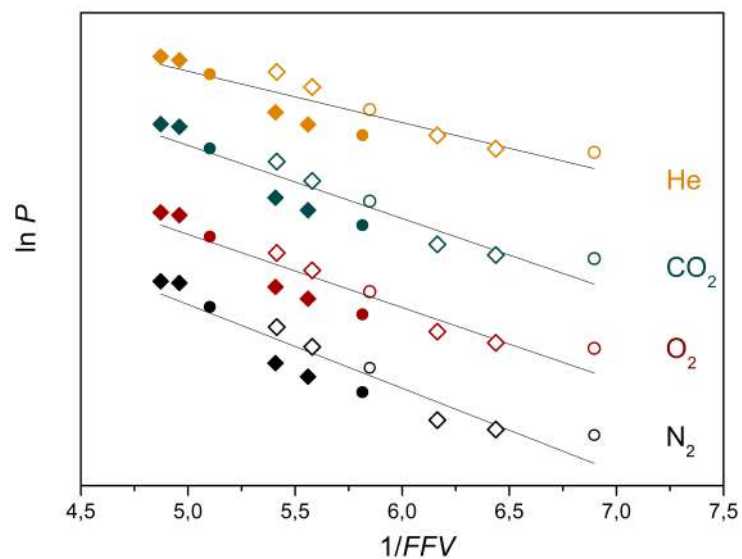
Membrana	MFI [% wag.]	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
BPADA-HAB	0	9,4	38,7	301
	15,0	10,0	38,1	295
	25,0	10,7	40,0	343
6FDA-HAB	0	6,7	28,2	125
	15,0	5,9	24,0	105
	25,0	6,2	27,1	111
BPADA-HAB PBO	0	7,2	27,7	112
	16,8	7,1	28,0	99,2
	27,6	6,7	27,0	94,3
6FDA-HAB PBO	0	5,3	20,8	47,0
	17,0	4,9	19,1	32,4
	28,0	5,1	19,8	35,0

Na Rys. 42 zestawiono przepuszczalność czystych gazów w funkcji odwrotności ułamkowej objętości swobodnej korzystając z danych zestawionych w Tab. 23. Pokazane zależności, uwzględniające dane zarówno dla czystych, jak i wypełnionych membran, są liniowe zgodnie z teorią objętości swobodnych Cohena-Turnbulla [19]. Współczynniki korelacji tych funkcji mieszczą się w zakresie od 0,89 do 0,90 i wskazują, że przepuszczalność gazów jest silnie zależna od ułamkowej objętości swobodnej badanych materiałów kompozytowych. Przedstawione zależności dowodzą także, że FFV obliczona jako suma udziałów czystych składników poprawnie oddaje rzeczywistą wartość.

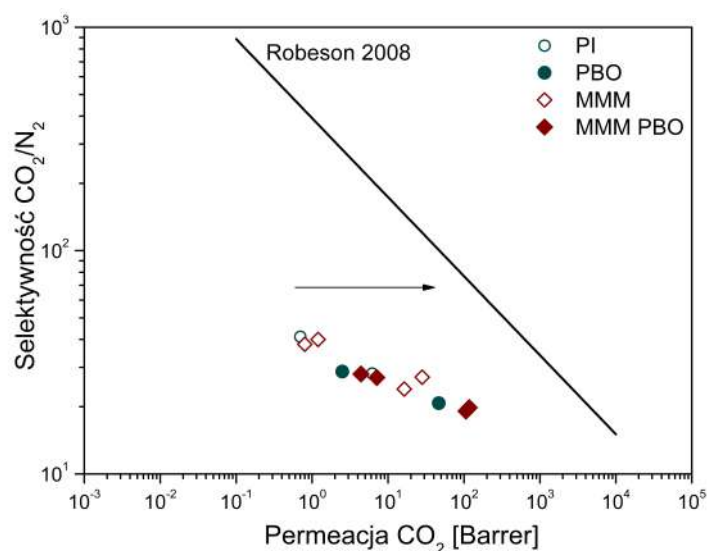
Na Rys. 43 przedstawiono zależność Robesona zarówno dla czystych, jak i wypełnionych membran dla pary CO₂/N₂. Jak wynika z przedstawionego wykresu, wszystkie otrzymane materiały znajdują się poniżej linii granicznej. Jednak przeprowadzone modyfikacje pozwoliły na uzyskanie membran kompozytowych charakteryzujących się znacznie lepszą przepuszczalnością CO₂ przy braku lub niewielkim spadku selektowności CO₂/N₂. Z przedstawionej zależności można także zauważyć, że wprowadzenie cząstek MFI do membrany otrzymanej z 6FDA-HAB skutkuje większym przesunięciem w kierunku linii granicznej zarówno dla MMM, jak i MMM PBO, niż dla membrany otrzymanej z BPADA-HAB.



Rysunek 41: Zależność współczynnika permeacji O_2 dla membran kompozytowych zawierających zeolit MFI; symbol $\circ$: odpowiada MMM otrzymanych z 6FDA-HAB, $\bullet$: MMM PBO otrzymanych z 6FDA-HAB, $\diamond$: MMM otrzymanych z BPADA-HAB oraz $\blacklozenge$: MMM PBO otrzymanych z BPADA-HAB.



Rysunek 42: Zależność $\ln P$ gazów od $1/FFV$ dla czystych membran: PI i PBO oraz MMM i MMM PBO utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających 15% i 25% wag. zeolitu MFI; symbol $\circ$: odpowiada membranę PI, $\bullet$: PBO, $\diamond$: MMM oraz $\blacklozenge$: MMM PBO.



Rysunek 43: Zależność Robesona dla MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI oraz dla membran bez wypełniacza.

4.4.6 Podsumowanie wyników dla MMM oraz MMM PBO zawierających zeolit MFI

Przedmiotem badań były dwie serie membran o mieszanej matrycy otrzymanych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB wypełnionych cząstkami zeolitu MFI w ilości 15% i 25% wag. Kompozyty matryca poliimidowa-wypełniacz zostały poddane termicznej konwersji w celu otrzymania polibenzoksazolowych membran nowej generacji. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie wpływu obecności cząstek w matrycy polimerowej na właściwości transportowe membran zarówno przed, jak i po procesie termicznego przegrupowania do polibenzoksazoli.

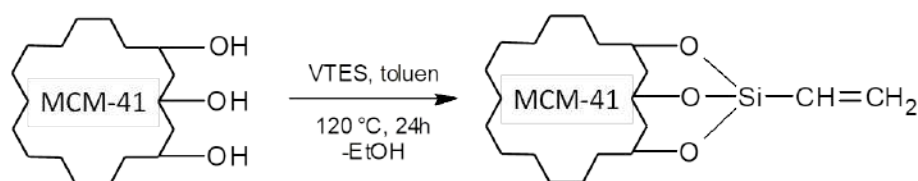
- W pracy wykazano, że obecność zeolitu MFI w matrycy poliimidowej zwiększa przepuszczalność czystych gazów. Wielkość tego efektu zależy od ilości wprowadzonego wypełniacza oraz rodzaju matrycy. Większy wpływ dodatku zeolitu na właściwości transportowe membran obserwuje się dla matrycy otrzymanej ze sztywniejszego poliimidu 6FDA-HAB. Nieznaczny wzrost współczynnika selektywności idealnej dla MMM z matrycą BPADA-HAB oraz tylko nieznaczny spadek selektywności dla MMM z matrycą 6FDA-HAB świadczą o dobrej kompatybilności pomiędzy cząstkami MFI a oboma polimerami, która została potwierdzona również wynikami analizy SEM.

- Analiza właściwości transportowych MMM PBO wykazała, że konwersja membran poliimidowych zawierających cząstki MFI do polibenzoksazoli powoduje dalszy wzrost szybkości transportu gazu przez membranę. Podobnie jak w przypadku prekursorów MMM, większa przepuszczalność spowodowana obecnością zeolitu MFI obserwowana jest dla membran PBO otrzymanych z 6FDA-HAB. Wzrostowi przepuszczalności towarzyszy spadek selektywności, który nie jest związany z obecnością cząstek wypełniacza, a jedynie z procesem termicznej konwersji. W efekcie membrany 6FDA-HAB PBO zawierające zeolit MFI wykazują tendencję do przesuwania się w kierunku krzywej granicznej Robeson dla badanej pary gazów
- Zależność logarytmu naturalnego P badanych gazów He, CO₂, O₂ oraz N₂ w funkcji odwrotności ułamkowych objętości swobodnych dla otrzymanych membran kompozytowych jest zgodna z zależnością Cohena-Turnbulla wywodzącą się z teorii objętości swobodnych.
- Badania właściwości mechanicznych wykazały, że membrany 6FDA-HAB PBO zawierające zeolit MFI posiadają lepsze parametry wytrzymałościowe membrany 6FDA-HAB PBO bez wypełnienia.
- Uzyskane wyniki wskazują, że handlowo dostępny zeolit MFI jest atrakcyjny z aplikacyjnego punktu widzenia jako potencjalny wypełniacz do membran o mieszanej matrycy przeznaczonych do separacji gazów.

4.5 Struktura i właściwości membran poliimidowych oraz polibenzoksazolowych zawierających krzemionkę mezoporowatą (V)MCM-41

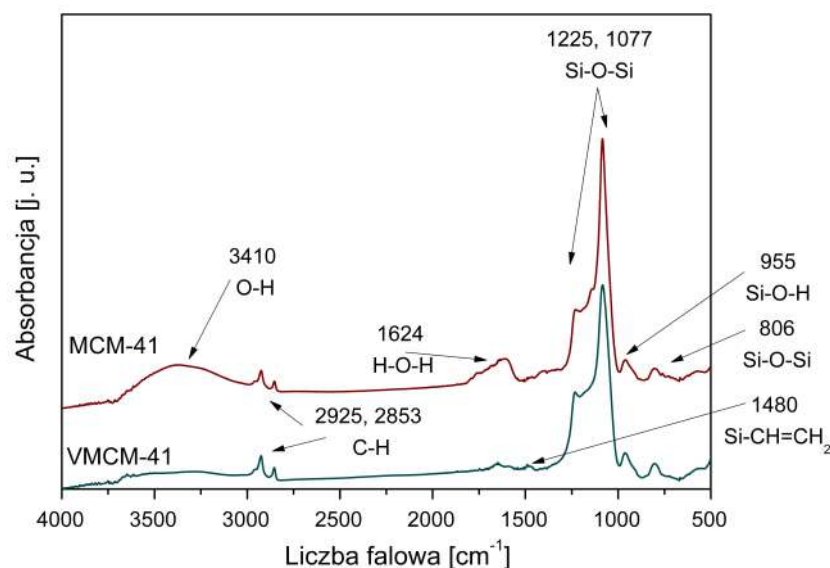
4.5.1 Charakterystyka (V)MCM-41

Kolejnym zastosowanym wypełniaczem membran kompozytowych jest syntezowana, mezoporowata krzemionka MCM-41 oraz jej modyfikowana forma VMCM-41. Na Rys. 44 przedstawiono schemat funkcjonalizacji krzemionki MCM-41 za pomocą VTES będącego źródłem grup winylowych $-\text{CH}=\text{CH}_2$.



Rysunek 44: Schemat funkcjonalizacji krzemionki MCM-41 za pomocą VTES.

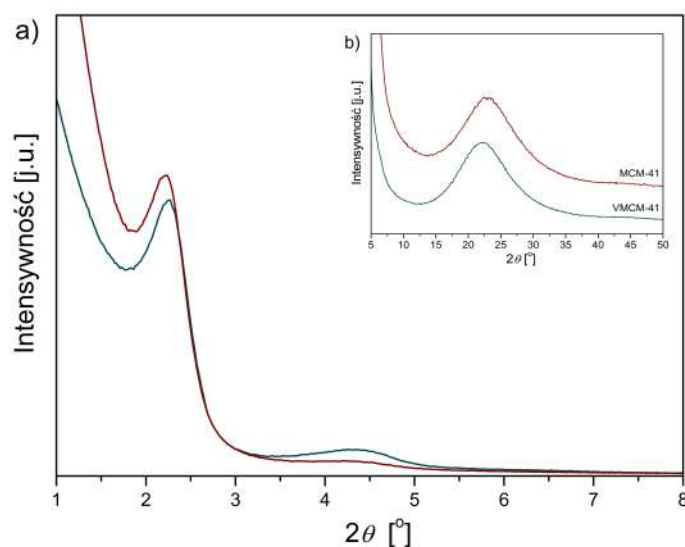
W celu potwierdzenia budowy chemicznej otrzymanych cząstek MCM-41 oraz VMCM-41 wykorzystano spektroskopię FTIR, której widma są zamieszczone na Rys. 45. Dla każdego przypadku obserwuje się charakterystyczne pasmo odpowiadające za drgania symetryczne oraz asymetryczne grupy Si-O-Si przy liczbie falowej ok. 1225 cm^{-1} oraz przy ok. 1077 cm^{-1} , a także obecność szerokiego pa-



Rysunek 45: Widmo FTIR dla wypełniaczy porowatych: MCM-41 oraz MCM-41 modyfikowanego grupami winylowymi.

sma przy ok. 3410 cm^{-1} , które odpowiada za grupy silanolowe oraz pasma przy ok. 1624 cm^{-1} odpowiadającego za obecność zaadsorbowanych cząsteczek wody. Widma FTIR potwierdzają również przeprowadzoną modyfikację cząstek MCM-41 polegającą na reakcji z VTES, której celem było zmniejszenie hydrofilowego charakteru cząstek. Efektem wprowadzenia grup winylowych jest zmniejszenie się ilości grup hydroksylowych, czego dowodem jest dużo mniejsza intensywność szerokiego pasma odpowiadającego za grupy -OH oraz obecność pasma dla grupy Si-CH=CH_2 przy ok. 1480 cm^{-1} .

Dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) dla mezoporowatej krzemionki MCM-41 i VMCM-41 są przedstawione na Rys. 46. Cząstki MCM-41 charakteryzują się trzema maksimami. Pierwsze, dobrze wykształcone maksimum przy kącie 2θ ok. $2,21^\circ$ odpowiada za odległość międzypłaszczyznową i zgodnie z prawem Bragga wynosi ok. 4,0 nm. Kolejne, dwa słabo zaznaczone maksima występują przy ok. 4° oraz 6° . Zaobserwowane maksima są dowodem na heksagonalną geometrię porów i strukturalne uporządkowanie otrzymanego materiału. Uzyskane wyniki dla MCM-41 są zgodne z danymi literaturowymi, gdzie do syntezy wykorzystano surfaktant o podobnej długości łańcucha węglowego [158], [199]–[201]. Badania rentgenowskie wykazały również, że modyfikacja MCM-41 nie wpłynęła znacząco na strukturę cząstek. Niewielki wzrost kąta dyfrakcji płaszczyzny z $2,21^\circ$ (dla MCM-41) do $2,25^\circ$ (dla VMCM-41) skutkował zmniejszeniem się odległości międzypłaszczyznowej o ok. 2%. Podobne zjawisko zaobserwowano dla mezoporowatej krzemionki modyfikowanej za pomocą 3-aminopropylotrietoksylanu (APTES) [202], [203].



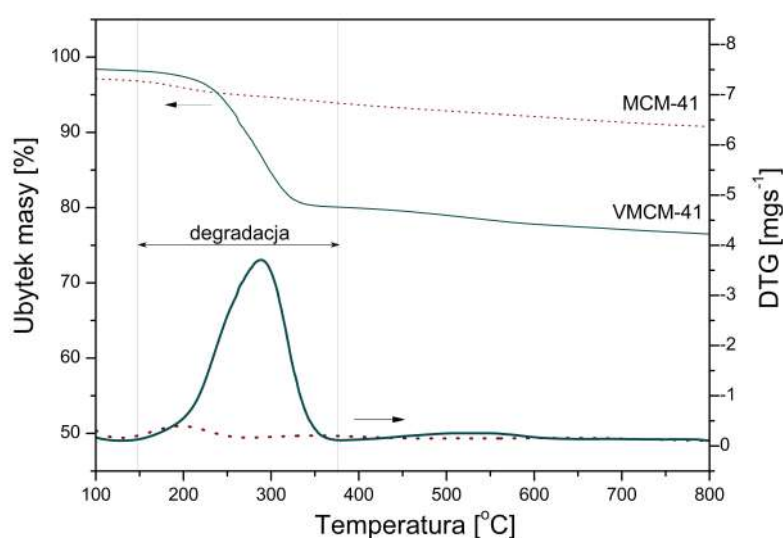
Rysunek 46: Dyfraktogramy rentgenowskie: a) XRD, b) WAXD dla mezoporowatej krzemionki MCM-41 i VMCM-41.

Tab. 28 przedstawia parametry struktury porowatej otrzymanych materiałów. Uzyskane za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu dane BET dla materiału MCM-41 są zgodne z wartościami, które są podawane w literaturze [204]. Świadczy to o dobrej jakości uzyskanych cząstek. Jak wynika z Tab. 28, obecność grup winylo- wych w strukturze MCM-41 zmniejszyła zarówno powierzchnię BET, jak i wielkość porów. Uzyskane wyniki świadczą o częściowym zablokowaniu porów w cząstkach zmodyfikowanego MCM-41 przez grupy winylosilanowe.

Tablica 28: Charakterystyka wypełniaczy: MCM-41 oraz VMCM-41.

Wypełniacz	BET [m ² /g]	Średnica porów [nm]	Objętość porów [cm ³ /g]	Gęstość [g/cm ³]
MCM-41	1064	2,95	0,200	1,44
VMCM-41	556	1,86	-	-

W celu określenia stopnia podstawienia grupami winylowymi, a także stabilności termicznej cząstek porowatych wykorzystano analizę termograwimetryczną. Rys. 47 przedstawia krzywe dla ubytku masy oraz jego pierwszej pochodnej zmodyfikowa- nych cząstek VMCM-41 w porównaniu do MCM-41. Pierwszy ubytek masy w tem- peraturze poniżej 100 °C jest związany z utratą wody zaadsorbowanej w porach wypełniaczy. Dla MCM-41 wynosi ok. 2,8%, a dla VMCM-41 ok. 1,6%. Mniejsza ilość zaadsorbowanej wody świadczy o bardziej hydrofobowym charakterze cząstek. Kolejny spadek w przedziale 140–250 °C (ok. 2%) dotyczy rozkładu pozostałości środka powierzchniowo czynnego, wykorzystanego do syntezy MCM-41.



Rysunek 47: Krzywe ubytku masy oraz DTG dla mezoporowatej krzemionki MCM-41 oraz VMCM-41.

Wyraźny pik na krzywej DTG widoczny jest jedynie dla VMCM-41 w temperaturze 288 °C. Odpowiada on za degradację winylowych grup organicznych związanych kowalencyjnie z cząstkami nieorganicznymi MCM-41. Analizując pozostałość dla obu rodzajów cząstek MCM-41 w 800 °C, można oszacować zawartość procentową grup winylowych, która wynosi ok. 14%.

4.5.2 Charakterystyka struktury MMM oraz MMM PBO zawierających mezoporowatą krzemionkę (V)MCM-41

Wpływ obecności mezoporowatych cząstek krzemionki MCM-41 na właściwości membran o mieszanej matrycy badano dla dwóch polimerów: BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB przed oraz po termicznym przegrupowaniu tak, jak to miało miejsce w przypadku membran zawierających zeolit MFI. W zależności od stosowanej matrycy, cząstki w ilości 7%, 14% i 15% wag. wprowadzano do roztworu poliimidu lub do roztworu poli(amidokwasu).

Ze względu na słabą kompatybilność cząstek MCM-41 z matrycą 6FDA-HAB, wypełniacz ten wprowadzano do roztworu poli(amidokwasu), który następnie poddawano termicznej imidyzacji do poliimidu. Metoda ta pozwoliła na wprowadzenie jedynie 7% wag. krzemionki MCM-41. Druga metoda miała na celu zmniejszenie hydrofilowego charakteru wypełniacza poprzez zastąpienie części grup hydroksylowych grupami winylowymi pochodzącymi z trietoksywinylosilanu (VTES). Zastosowanie modyfikacji za pomocą VTES umożliwiło wprowadzenie do roztworu poliimidu 6FDA-HAB większej ilości MCM-41 i otrzymanie membran z 7% oraz 15% wag. zawartością fazy nieorganicznej VMCM-41. Kompatybilność cząstek MCM-41 z matrycą BPADA-HAB była znacznie lepsza pozwalając na otrzymanie MMM zawierających do 14% wag. krzemionki wprowadzanej bezpośrednio do roztworu poliimidu.

Charakterystyka MMM oraz MMM PBO obejmowała wyznaczenie FFV metodą grup udziałowych wg Bondiego oraz wartości d -spacing za pomocą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (WAXD), a także analizę zdjęć SEM przełomów membran. Wartości ułamkowych objętości swobodnych oraz odległości pomiędzy segmentami łańcuchów zestawiono w Tab. 29.

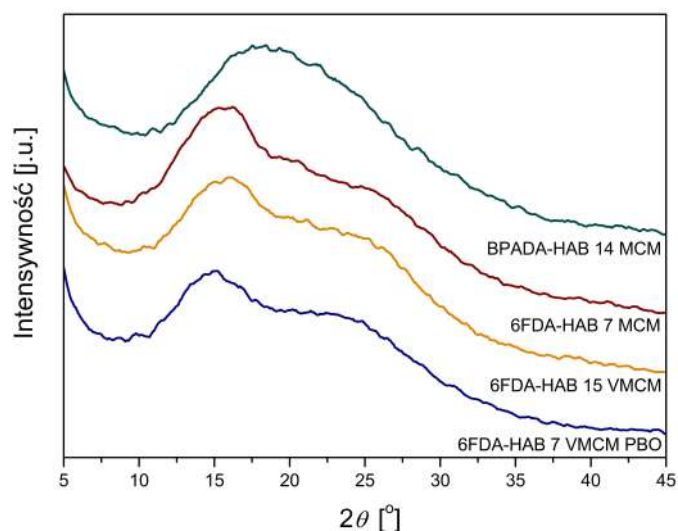
Ułamkową objętość swobodną dla membran kompozytowych zawierających krzemionkę MCM-41 wyznaczono zgodnie z równaniem $FFV_{MMM} = FFV_p(1 - \rho_t) + \phi \cdot \rho_t$. Wyznaczone dane umieszczone w Tab. 29 wskazują, że udział wypełniacza w podniesieniu wartości FFV membrany o mieszanej matrycy jest tym większy, im mniejszy jest udział FFV matrycy polimerowej.

Tablica 29: Parametry FFV i d -spacing MMM oraz MMM PBO zawierających krzemionkę (V)MCM-41; ^a FFV dla MMM PBO liczone były dla 100% konwersji oraz przeliczone na fazę poliimidową dla MMM; porowatość MCM-41 (ϕ) wynosi 0,200 cm²/g, obliczona jako iloczyn gęstości i objętości porów.

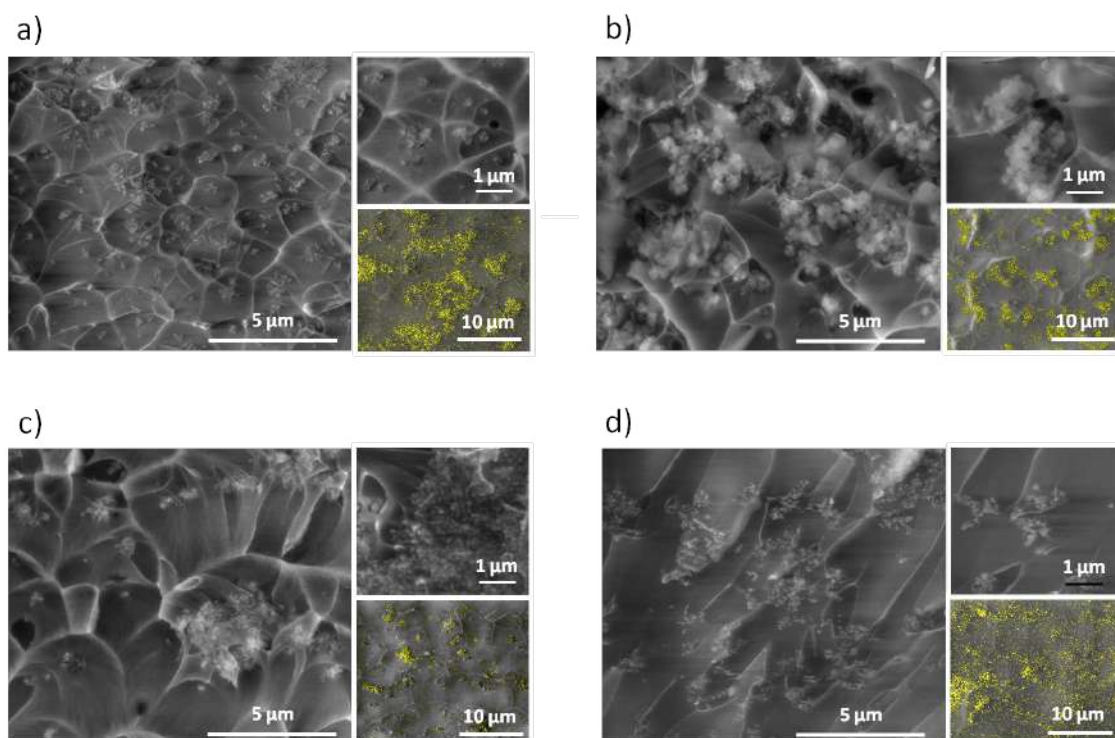
Matryca	(V)MCM-41 [% wag.]	(V)MCM-41 [% obj.]	FFV	d -spacing [Å]
BPADA-HAB	0	0	0,145	5,0
	7,0	6,3	0,154	4,9
	14,0	12,5	0,163	4,9
BPADA-HAB PBO ^a	0	0	0,172	5,0
	7,9	6,7	0,179	5,0
	15,7	13,3	0,187	5,0
6FDA-HAB	0	0	0,171	5,5
	7,0	6,9	0,179	5,8
	7,0 (V)	5,9	0,178	5,6
	15,0 (V)	12,7	0,186	5,7
6FDA-HAB PBO ^a	0	0	0,196	6,2
	8,1	7,5	0,203	6,1
	6,9 (V)	6,4	0,202	6,0

Wartości d -spacing wyznaczono w oparciu o prawo Bragga (równanie 19 w części eksperymentalnej) na podstawie maksimów szerokich pików dyfrakcyjnych znajdujących się w zakresie od 15° do 20° . Jak wynika z przedstawionych danych dla matrycy BPADA-HAB, zarówno dla prekursora, jak i PBO nie obserwuje się istotnej zmiany odległości między łańcuchami spowodowanej obecnością cząstek MCM-41. W przypadku matrycy 6FDA-HAB niewielki wzrost opisywanego parametru można zauważyć przede wszystkim dla membrany, gdzie cząstki MCM-41 wprowadzane były do roztworu poli(amidokwasu). Może to wskazywać na rozproszenie wypełniacza w matrycy polimerowej na poziomie molekularnym, ułatwiające cząstkom rozerwanie istniejących wiązań wodorowych między makrocząsteczkami i utworzenie nowych, z udziałem grup -OH występujących na ich powierzchni, a tym samym nieznaczne rozsuniecie łańcuchów. Porównując wartości d -spacing dla MMM PBO otrzymanej z 6FDA-HAB oraz jego niewypełnionego odpowiednika obserwuje się mniejszy względny wzrost wyznaczonych wartości po konwersji PI do PBO dla membran z wypełnieniem, co również może wskazywać na istotny wpływ oddziaływań na granicy faz polimer-cząstki.

Na Rys. 48 przedstawiono dyfraktogramy wybranych membran o mieszanej matrycy. Brak pików na szerokim halo świadczy o amorficznym charakterze MMM.



Rysunek 48: Dyfraktogramy dla wybranych MMM oraz MMM PBO utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających różne ilości krzemionki (V)MCM-41.



Rysunek 49: Zdjęcia SEM oraz EDS przełomów MMM oraz MMM PBO: a) 6FDA-HAB 7 MCM, b) BPADA-HAB 14 MCM PBO, c) 6FDA-HAB 7 VMCM, d) 6FDA-HAB 7 VMCM PBO.

Rys. 49 przedstawia wybrane zdjęcia przełomów membran poliimidowych oraz polibenzoksazolowych wypełnionych cząstkami mezoporowatej krzemionki MCM-41. Dla obu poliimidów BPADA-HAB i 6FDA-HAB, widoczne jest stosunkowo równomierne rozproszenie wypełniacza w matrycy oraz brak sedymentacji, która mogła powstać podczas tworzenia membran. Oznacza to, że wprowadzone cząstki zarówno MCM-41, jak i modyfikowanego VMCM-41 posiadają dobrą adhezję do matrycy polimerowej. Jest ona wynikiem obecności grup silanolowych na powierzchni cząstek zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych z grupami funkcyjnymi polimeru. Grupy silanolowe są także obecne na powierzchni MCM-41 modyfikowanym VTES ze względu na niski stopień podstawienia grupami winylowymi. Obok dobrej dyspersji w matrycy, widocznej na zdjęciach EDS, obserwuje się również tendencję cząstek do tworzenia klastrow. Są one zbudowane z pojedynczych sferycznych nanocząstek, a ich wielkość zależy głównie od sposobu wprowadzania cząstek do matrycy. Przedstawione zdjęcia SEM wskazują również, że zarówno nanocząstki wypełniacza, jak i ich aglomeraty są całkowicie zwilżone przez polimer, dzięki czemu nie powstają wolne przestrzenie na granicy faz, które mogą powodować pogorszenie właściwości mechanicznych oraz transportowych.

Porównując zdjęcia przedstawione na Rys. 49. a i c można zauważyć, że wprowadzenie krzemionki MCM-41 do roztworu poli(amidokwasu) (Rys. 49. a) skutkuje lepszą dyspersją cząstek w membranie 6FDA-HAB oraz mniejszą wielkością klastrów w porównaniu do membrany wypełnionej taką samą zawartością cząstek VMCM-41 wprowadzonych do roztworu poliimidu (Rys. 49. c). Jednak niezależnie od sposobu wprowadzania, cząstki krzemionki są równomiernie zwilżone przez polimer, tworząc ten sam typ morfologii. Z porównania zdjęć c i d na Rys. 49 oraz analizy zdjęć na Rys. 49. b wynika, że przegrupowanie termiczne MMM nie wpływa na zmianę morfologii membrany.

4.5.3 Właściwości termiczne MMM oraz MMM PBO zawierających krzemionkę mezoporowatą (V)MCM-41

Membrany o mieszanej matrycy utworzone z poliimidów BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierające różne ilości mezoporowatej krzemionki (V)MCM-41, zostały poddane analizie termicznej za pomocą DSC oraz TGA. Otrzymane wyniki zestawiono w Tab. 30. Analizując wartości T_g dla MMM otrzymanych przy użyciu matrycy BPADA-HAB obserwuje się, że obecność cząstek MCM-41 nie wpływa na wartość temperatury przejścia szklistego, podobnie jak w przypadku, gdy wypełniaczem był zeolit MFI. Odmienny efekt, spadku wartości T_g wraz z zawartością MCM-41, widoczny jest natomiast dla membran kompozytowych z matrycą 6FDA-HAB.

Tablica 30: Właściwości termiczne MMM oraz MMM PBO, utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających krzemionkę (V)MCM-41, gdzie: ^a T_g wyznaczone za pomocą DSC, ^b temperatura, w której TR zachodzi z maksymalną szybkością, ^c temperatura degradacji polimeru, ^d konwersja przeliczona na fazę polimerową.

MMM	(V)MCM-41 [% wag.]	T_g^a [°C]	T_{TR}^b [°C]	T_{deg}^c [°C]	Konwersja ^d [%]
BPADA-HAB	0	289	400	546	103
	7	285	398	544	100
	14	287	404	563	102
6FDA-HAB	0	331	435	589; 677	104
	7	292	425	588; 715	90
	7 (V)	295	433	584; 709	95
	15 (V)	266	451	582; 703	96

W literaturze są przykłady zarówno wzrostu, jak i obniżenia T_g dla kompozytów polimerowych, które związane są między innymi z rozmiarem cząstek, właściwościami ich powierzchni, zawartością, czy stopniem dyspersji [205].

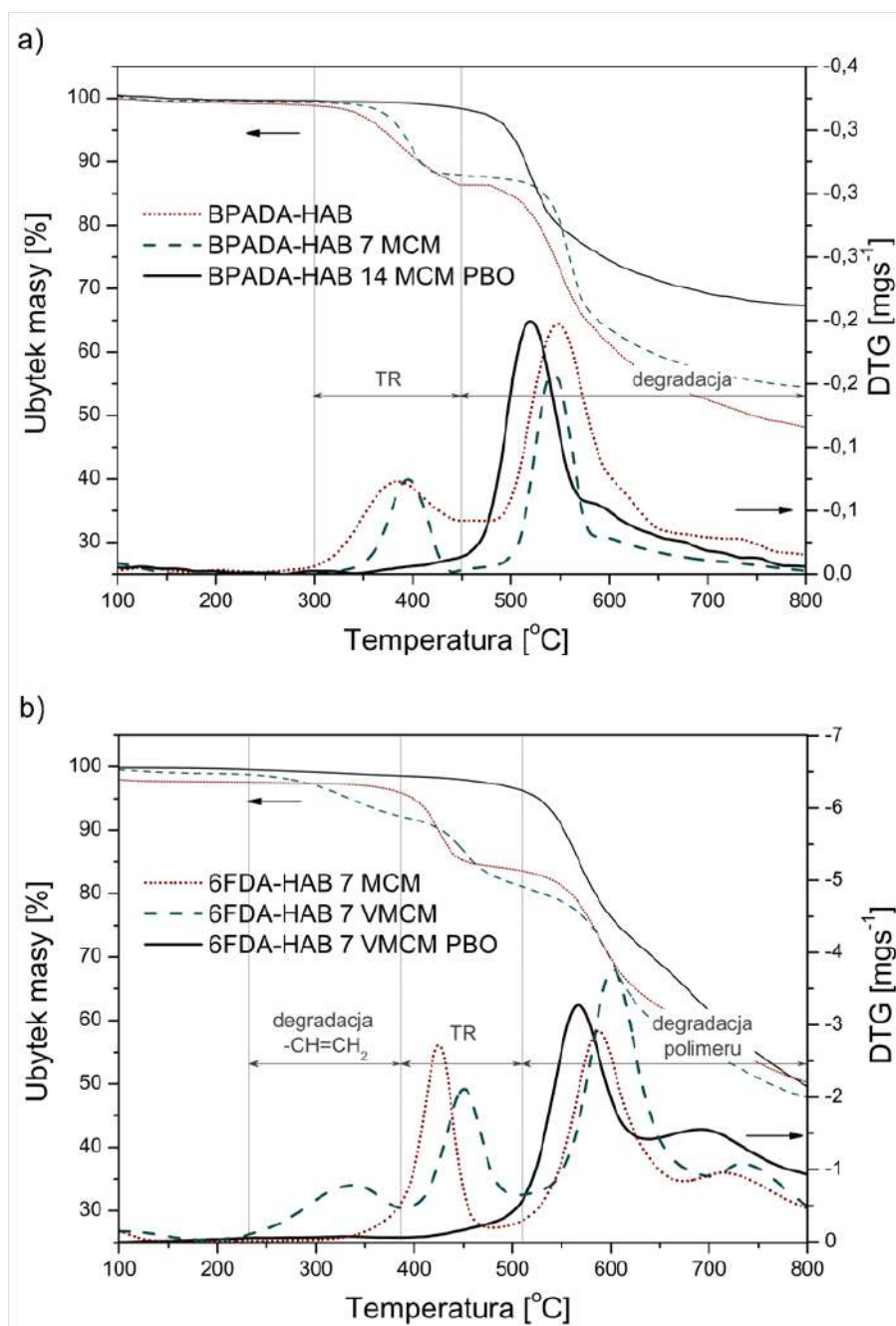
Analizując wartości temperatur odpowiadających przegrupowaniu termicznemu można stwierdzić, że obecność cząstek MCM-41 w poliimidzie BPADA-HAB o elastycznych łańcuchach nie wpływa na wartość T_{TR} , która wynosi ok. 400 °C bez względu na zawartość cząstek mezoporowatej krzemionki. W przypadku MMM, gdzie matrycą jest 6FDA-HAB, obserwuje się dwa różne efekty. Dla 7% wag. VMCM-41 temperatura konwersji nie zmienia się, natomiast dla większej zawartości wypełniacza ulega ona wzrostowi o kilkanaście stopni podobnie jak w przypadku, gdy wypełniaczem był zeolit MFI. Z kolei dodatek 7% wag. krzemionki MCM-41 na etapie poli(amidokwasu) powoduje obniżenie temperatury dekarboksylacji o 10 °C. Dzięki dobremu zdyspergowaniu cząstek, mają one możliwość tworzenia silnych interakcji pomiędzy grupami hydroksylowymi obecnymi na ich powierzchni oraz w łańcuchu poli(amidokwasu). Rezultatem jest rozerwanie wiązań wodorowych między łańcuchami polimeru ułatwiając konwersję do PBO. Efekt ten był również widoczny w wyższej wartości parametru d -spacing dla omawianej membrany kompozytowej.

Jak wynika z danych w Tab. 30 poprawę stabilności termicznej obserwuje się jedynie w przypadku membrany BPADA-HAB, zawierającej większą ilość krzemionki MCM-41, dla której widoczny jest wzrost temperatury degradacji o 17 °C. Przyпуска się, że jest to efekt oddziaływań między fazą organiczną a nieorganiczną, które skutkują lepszą odpornością termiczną polimeru.

Na Rys. 50 przedstawiono krzywe TGA dla wybranych MMM oraz MMM PBO. Obserwowane dwa główne ubytki mas są zgodne z rejestrowanymi dla czystych poliimidów i związane z reakcją dekarboksylacji oraz degradacji matrycy polimerowej. W przypadku membran zawierających VMCM-41 obserwuje się dodatkowy pik na krzywej DTG w temperaturze ok. 333 °C. Odpowiada on ubytkowi masy wynikającemu z odszczepiania się grupy winylowej, którą były podstawione grupy -OH występujące na powierzchni cząstek.

Zamieszczone w Tab. 30 wartości wyznaczonych stopni konwersji MMM do MMM PBO, obok ubytku masy wynikającego z emisji cząsteczek dwutlenku węgla podczas przegrupowania termicznego polimeru, uwzględniają także ubytek masy związany z degradacją grup winylowych zastępujących część grup hydroksylowych na powierzchni cząstek VMCM-41. Jak wynika z otrzymanych danych, obecność krzemionki MCM-41 w matrycy BPADA-HAB nie wpływa na proces cyklizacji, skutkując 100% konwersją do polibenzoksazoli.

W przypadku matrycy 6FDA-HAB stopień konwersji membran kompozytowych jest nieznacznie niższy, podobnie jak dla MMM zawierających zeolit MFI. Należy jednak zaznaczyć, że otrzymane krzywe TGA dla membran PBO, po termicznej cyklizacji, nie wykazują ubytków mas w zakresie temperatur, w którym zachodzi reakcja dekarboksylacji, co świadczy o ich całkowitej konwersji (Rys. 50, krzywa MMM PBO).



Rysunek 50: Krzywe ubytku mas oraz DTG dla wybranych MMM oraz MMM PBO zawierających różne ilości krzemionki (V)MCM-41 dla matrycy a) BPADA-HAB oraz b) 6FDA-HAB.

4.5.4 Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO zawierających krzemionkę (V)MCM-41

W Tab. 31 zestawiono wyniki analizy wytrzymałościowej dla MMM oraz MMM PBO, utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających krzemionkę (V)MCM-41.

Jak wynika z przedstawionych danych, obecność cząstek (V)MCM-41 pogarsza parametry wytrzymałościowe membran kompozytowych, co jest widoczne jako obniżenie wartości modułu Younga (E), wytrzymałości na rozciąganie (R_m) oraz wydłużenia względnego (A) w porównaniu do czystych membran. Dla MMM otrzymanych z BPADA-HAB spadek wartości parametrów R_m oraz A jest tym większy, im wyższa jest zawartość krzemionki MCM-41. Dla tej grupy membran obserwuje się również największe obniżenie modułu Younga. Porównując dane dla obu matryc zawierających tę samą ilość wypełniacza można stwierdzić, że podobne, ponad dwukrotne pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie oraz czterokrotne obniżenie wydłużenia względnego obserwowane jest także dla matrycy 6FDA-HAB zawierającej zmodyfikowane cząstki VMCM-41. Dla tej matrycy poliimidowej, wyższa zawartość wypełniacza VMCM-41 (15% wag.) uniemożliwiła przy tym przeprowadzenie badań wytrzymałościowych ze względu na wysoką kruchość próbek.

Tablica 31: Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO, utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających krzemionkę (V)MCM-41.

Matryca	(V)MCM-41 [% wag.]	E [GPa]	R_m [MPa]	A [%]
BPADA-HAB	0	3,09	120,8	15,9
	7,0	1,52	59,3	5,5
	14,0	2,10	31,3	1,8
BPADA-HAB PBO	0	2,05	112,5	11,2
	7,9	1,43	32,5	3,6
	15,7	1,87	39,3	2,3
6FDA-HAB	0	3,06	137,2	8,1
	7,0	2,97	95,0	6,9
	7,0(V)	3,05	54,8	1,8
6FDA-HAB PBO	0	2,30	49,9	2,4
	8,1	2,25	55,1	2,7
	6,9(V)	2,07	49,8	1,5

Zmniejszenie parametrów wytrzymałościowych, w szczególności wytrzymałości na rozciąganie, jest skutkiem tworzenia się klastrów, które obserwuje się na zdjęciach SEM (Rys. 49). Mogą one powodować gorszą dyspersję i słabszą kompatybilność między matrycą poliimidową a cząstkami.

Dodanie MCM-41 do roztworu poli(amidokwasu) 6FDA-HAB powoduje znacznie mniejszy spadek wartości parametrów wytrzymałościowych. W tym przypadku wytrzymałość na rozciąganie maleje 1,4-krotnie, a wydłużenie względne jedynie 1,2-krotnie. Jest to skutek lepszej dyspersji cząstek, a tym samym mniejszej tendencji do formowania klastrów oraz mniejszej liczby defektów na granicy faz polimer-cząstka, dzięki oddziaływaniom grup silanolowych występujących na powierzchni MCM-41 z grupami karboksylowymi pochodzącymi od PAA. Wyniki analizy WAXD (Tab. 29) oraz zdjęcia SEM (Rys. 49) dla tej membrany są zgodne z uzyskanymi wynikami badań wytrzymałościowych. Podobnie jak dla membran zawierających zeolit MFI, dla MMM otrzymanych z użyciem zarówno BADA-HAB, jak i 6FDA-HAB, stosunkowo niska wartość wydłużenia względnego (A), mieszcząca się w zakresie od 1,8% do 6,9% jest związana z ograniczonymi ruchami segmentów łańcucha polimerowego, wynikającymi z obecności cząstek, które utrudniają odkształcanie się próbki podczas badań wytrzymałościowych.

Jak wynika z przedstawionych w Tab. 31 danych dla membran polibenzoksazolowych, proces termicznej konwersji matrycy BPADA-HAB zawierającej cząstki MCM-41 powoduje obniżenie parametrów mechanicznych MMM PBO. Wytrzymałość na rozciąganie spada od 2 do 4 razy, a wydłużenie względne zmniejsza się od 3 do 5 razy w porównaniu do niewypełnionej membrany PBO. W przypadku MMM PBO otrzymanych z poliimidu 6FDA-HAB nie obserwuje się pogorszenia właściwości mechanicznych w porównaniu do niewypełnionej membrany PBO. Co więcej, dla układu zawierającego 7% wag. krzemionki MCM-41, która została dodana na etapie poli(amidokwasu), można zauważyć wzrost wytrzymałości na rozciąganie o ok. 10% oraz wzrost wydłużenia względnego o ok. 13% wskazujące na lepszą adhezję tego wypełniacza z matrycą po procesie przegrupowania termicznego do polibenzoksazoli.

4.5.5 Właściwości transportowe MMM oraz MMM PBO zawierających mezoporowatą krzemionkę (V)MCM-41.

W Tab. 32 zestawiono wartości współczynników permeacji gazów N₂, O₂, He oraz CO₂ dla membran o mieszanej matrycy zawierających mezoporowate cząstki krzemionki (V)MCM-41, natomiast w Tab. 33 umieszczono wyznaczone współczynniki selektywności idealnej.

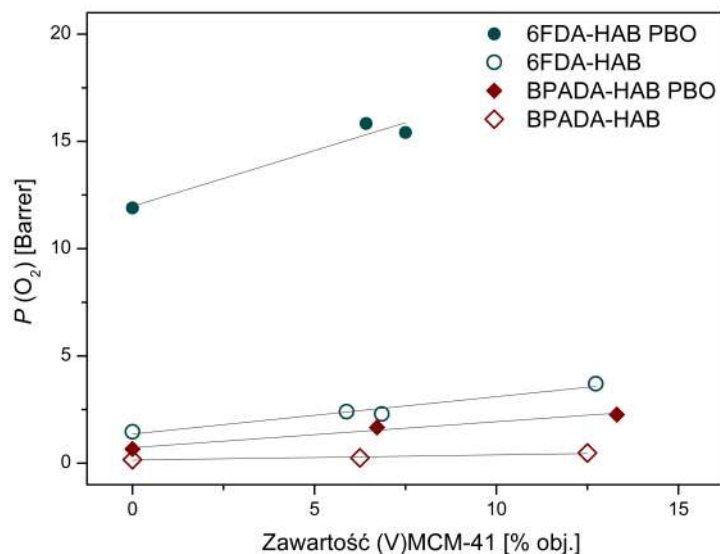
Porównując wartości współczynników permeacji dla MMM do wartości P dla czystych membran, obserwuje się wzrost przepuszczalności gazów. Z analizy otrzymanych danych w funkcji zawartości wypełniacza wynika, że współczynnik permeacji danego gazu jest wprost proporcjonalny do udziału objętościowego cząstek w MMM oraz MMM PBO.

Tablica 32: Współczynniki permeacji (P , 30 °C) czystych gazów przez MMM oraz MMM PBO, zawierające krzemionkę (V)MCM-41; temperatura suszenia wynosiła: ^a150 °C, ^b300 °C.

Matryca	(V)MCM-41 [% wag.]	N ₂ [Barrer]	O ₂ [Barrer]	CO ₂ [Barrer]	He [Barrer]
BPADA-HAB ^a	0	0,018	0,170	0,70	5,42
	7,0	0,030	0,248	1,08	8,17
	14,0	0,053	0,480	2,10	12,77
6FDA-HAB ^b	0	0,220	1,47	6,21	27,60
	7,0	0,326	2,30	9,70	41,70
	7,0(V)	0,334	2,41	10,20	43,43
	15,0(V)	0,596	3,71	17,90	54,48
BPADA-HAB PBO	0	0,092	0,664	2,55	10,30
	7,9	0,257	1,67	6,39	16,00
	15,7	0,340	2,27	8,70	28,91
6FDA-HAB PBO	0	2,24	11,90	46,50	105,8
	8,1	2,91	15,42	65,65	124,7
	6,9(V)	3,05	15,84	63,83	122,1

Na Rys. 51 przedstawiono przykładowe zależności dla permeacji tlenu w funkcji objętościowej zawartości krzemionki MCM-41 w matrycy BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, dla których współczynniki korelacji liniowych wynoszą odpowiednio 0,848 oraz 0,945. Otrzymane zależności wskazują, że wzrost przepuszczalności gazu wynika z obecności dodatkowych objętości swobodnych w membranach kompozytowych,

których źródłem są mezoporowate cząstki (V)MCM-41.



Rysunek 51: Zależność współczynnika permeacji dla O_2 membran kompozytowych zawierających krzemionkę (V)MCM-41; symbol $\circ$: odpowiada MMM otrzymanych z 6FDA-HAB, $\bullet$: MMM PBO otrzymanych z 6FDA-HAB, $\diamond$: MMM otrzymanych z BPADA-HAB oraz $\blacklozenge$: MMM PBO otrzymanych z BPADA-HAB.

Analizując wpływ modyfikacji wypełniacza MCM-41 na właściwości membran opartych na matrycy 6FDA-HAB zaobserwowano, że wartości współczynników permeacji gazów są do siebie zbliżone. Z danych otrzymanych na podstawie izoterm adsorpcji-desorpcji dla azotu wynikało, że funkcjonalizacja cząstek MCM-41 zmniejsza ich powierzchnię BET oraz wielkość porów (Tab. 28). Wyniki permeacji wskazują natomiast, że cząstki VMCM-41 rozproszone w matrycy odzyskują swoją pierwotną porowatość podczas suszenia MMM w wysokiej temperaturze. Z zależności przedstawionych na Rys. 51 wynika także, że obecność cząstek MCM-41 powoduje poprawę przepuszczalności membran polibenzoksazolowych dla obu matryc. Wpływ krzemionki MCM-41 na wzrost szybkości permeacji jest większy dla matrycy PBO otrzymanej z BPADA-HAB, np. 7% wag. MCM-41 zwiększa współczynnik permeacji O_2 2,5-krotnie przez BPADA-HAB PBO, natomiast przez 6FDA-HAB PBO 1,6-krotnie. Współczynniki korelacji liniowych zależności $P=f(\% \text{ obj. (V)MCM-41})$ wynoszą w tym przypadku 0,961 dla BPADA-HAB PBO oraz 0,895 dla 6FDA-HAB PBO. Membrana 6FDA-HAB PBO zawierająca 15% wag. cząstek (V)MCM-41 ze względu na obecność defektów nie była analizowana. Ich przyczyną są oddziaływania polimer-cząstka, skutkujące wyższą sztywnością matrycy 6FDA-HAB, która utrudnia cyklizację termiczną. Dla niższej zawartości cząstek łańcuchy polimeru 6FDA-HAB zachowały wystarczającą elastyczność, aby podczas przegrupowania ter-

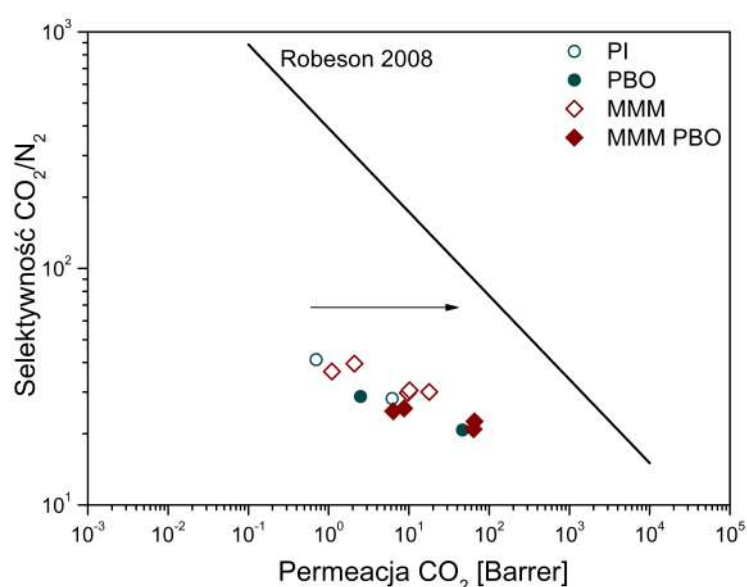
micznego nie zachodziło powstawanie nieselektywnych defektów międzyfazowych.

Tab. 33 przedstawia współczynniki selektywności idealnej dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki (V)MCM-41. Analizując wyniki otrzymane dla membran poliimidowych oraz polibenzoksazolowych otrzymanych z BPADA-HAB można zauważyć, że wzrostowi przepuszczalności towarzyszy nieznaczny spadek selektywności, nieco większy dla membran PBO niż PI. W przypadku membran kompozytowych otrzymanych z 6FDA-HAB zarówno dla PI, jak i PBO obserwuje się odwrotny efekt nieznacznej poprawy lub zachowania wartości współczynnika α .

Tablica 33: Selektywność idealna (α , 30 °C) dla MMM oraz MMM PBO, utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB zawierających krzemionkę (V)MCM-41.

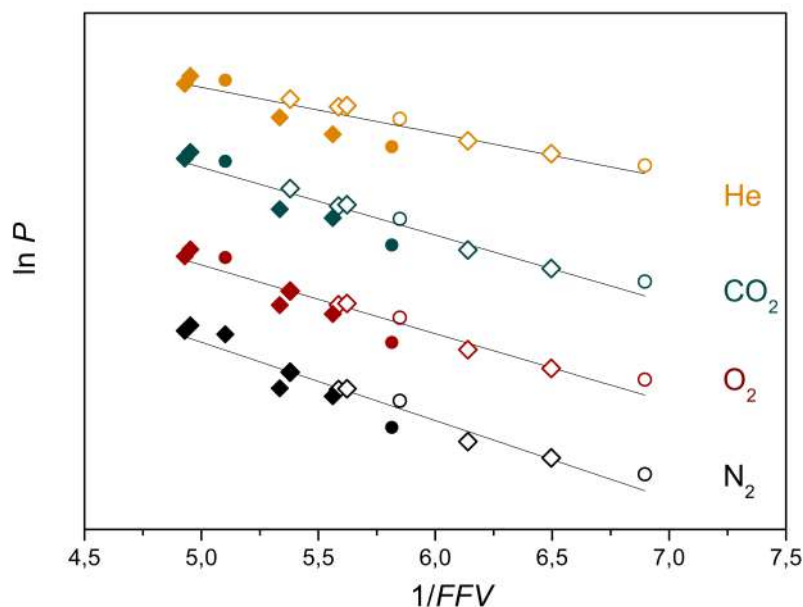
Matryca	(V)MCM-41 [% wag.]	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
BPADA-HAB	0	9,40	38,7	301
	7,0	8,27	36,0	272
	14,0	9,06	39,6	241
6FDA-HAB	0	6,70	28,2	125
	7,0	7,06	29,8	128
	7,0(V)	7,22	30,5	130
	15,0(V)	6,22	30,0	91,4
BPADA-HAB PBO	0	7,20	27,7	112
	7,9	6,50	24,9	62,3
	15,7	6,68	25,6	85,0
6FDA-HAB PBO	0	5,30	20,8	47,0
	8,1	5,30	22,6	42,9
	6,9(V)	5,19	20,9	40,0

Jak wynika z danych przedstawionych na Rys. 52 zarówno wprowadzenie cząstek (V)MCM-41 do matrycy poliimidowej, jak i konwersja do polibenzoksazoli mają udział w poprawie właściwości transportowych membran, czego obrazem jest przesunięcie otrzymanych materiałów w kierunku linii Robeson. Ze względu na fakt, że wielkość porów w krzemionce MCM-41 jest zbyt duża, aby oczekiwać efektu sita molekularnego w przypadku separacji badanych gazów to obserwowane zwiększenie selektywności można tłumaczyć zwiększeniem sztywności łańcuchów 6FDA-HAB oraz wzrostem gęstości obszarów w bezpośrednim sąsiedztwie cząstek.



Rysunek 52: Zależność Robesona dla MMM oraz PBO utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB zawierających różne ilości krzemionki (V)MCM-41.

W celu zbadania zależności pomiędzy właściwościami transportowymi a strukturą membran, na Rys. 53 przedstawiono współczynniki permeacji czystych gazów w funkcji odwrotności ich ułamkowej objętości swobodnej dla badanych MMM oraz MMM PBO. Podobnie, jak w przypadku membran wypełnionych zeolitem MFI, otrzymane zależności mają charakter funkcji liniowych, ze współczynnikiem korelacji wynoszącym od 0,89 do 0,90, zgodnie z zależnością Cohena-Turnbulla [19]. Oznacza to, że proces transportu cząsteczek gazu przez membrany wypełnione (V)MCM-41 tak, jak w przypadku membran zawierających zeolit MFI, kontrolowany jest przez ułamkową objętość swobodną w membranach, która jest sumą udziałów wprowadzanych przez oba składniki kompozytu: wypełniacza oraz matrycy polimerowej.



Rysunek 53: Zależność $\ln P$ gazów od $1/FFV$ dla membran PI, PBO, MMM oraz MMM PBO utworzonych z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB, zawierających krzemionkę (V)MCM-41; symbol $\circ$: odpowiada membranę PI, $\bullet$: PBO, $\diamond$: MMM, $\blacklozenge$: MMM PBO.

4.5.6 Podsumowanie wyników dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki mezoporowatej krzemionki (V)MCM-41

Przedmiotem badań był membrany o mieszanej matrycy otrzymane z BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB wypełnione cząstkami mezoporowatej krzemionki (V)MCM-41 w ilości od 7% do 15% wag. Układy matryca polimerowa-wypełniacz zostały poddane termicznej konwersji w celu otrzymania polibenzoksazolowych membran nowej generacji. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie wpływu obecności cząstek w matrycy polimerowej na właściwości transportowe membran kompozytowych zarówno przed, jak i po procesie termicznego przegrupowania do polibenzoksazoli. Dla matrycy 6FDA-HAB konieczna była poprawa kompatybilności między polimerem a cząstkami wypełniacza. Uzyskano ją poprzez funkcjonalizację MCM-41 za pomocą VTES lub przez wprowadzanie cząstek na etapie poli(amidokwasu), co pozwoliło na utworzenie membran o wymaganych właściwościach mechanicznych.

- Badania właściwości transportowych wykazały, że obecność krzemionki (V)-MCM-41 w matrycy poliimidowej powoduje wzrost szybkości permeacji gazów dla obu matryc. Wzrost ten jest proporcjonalny do udziału objętościowego wypełniacza w membranie.
- Konwersja MMM do polibenzoksazoli powoduje dalszy wzrost przepuszczal-

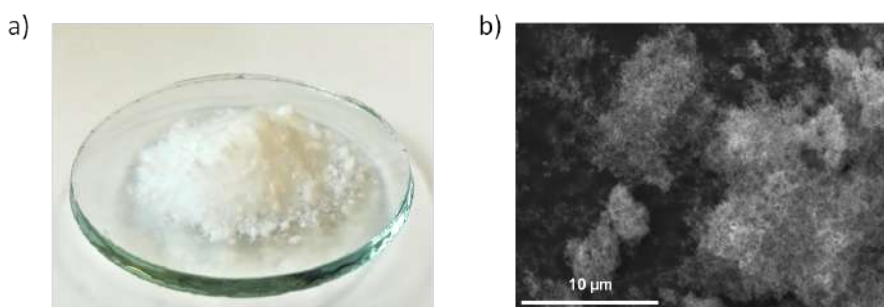
ności gazów. Wzrost przepuszczalności jest liniową funkcją zawartości cząstek krzemionki (V)MCM-41 w PBO.

- Zależność współczynników permeacji od odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla otrzymanych membran o mieszanej matrycy zarówno przed, jak i po termicznym przegrupowaniu mają charakter funkcji prostoliniowych o współczynniku korelacji 0,89 do 0,90, zgodnie z równaniem Cohena-Turnbulla. Oznacza to, że czynnikiem, decydującym o przepuszczalności membran jest wielkość ułamkowej objętości swobodnej będącej sumą udziałów pochodzących od matrycy polimerowej oraz wypełniacza porowatego.
- Kompozytowe membrany poliimidowe oraz polibenzoksazolowe otrzymane z matrycy 6FDA-HAB wykazują efekt wzrostu selektywności idealnej par gazów, przy jednoczesnym wzroście przepuszczalności. Wzrostowi przepuszczalności dla membran otrzymanych z BPADA-HAB towarzyszy tylko niewielki spadek selektywności, co powoduje, że obie grupy materiałów wykazują tendencję do przesuwania się w kierunku górnej granicy wyznaczonej przez Robesona w 2008 roku. Świadczy to o skuteczności zastosowanych modyfikacji w poprawie właściwości transportowych otrzymanych MMM oraz MMM PBO.
- MMM PBO oparte na 6FDA-HAB, obok poprawy właściwości transportowych, wykazują poprawę parametrów wytrzymałościowych, świadczące o dobrej adhezji MCM-41 do matrycy poliimidowej przy niskiej zawartości 7% wag. Z kolei MMM PBO otrzymane z BPADA-HAB wykazują pogorszenie właściwości mechanicznych spowodowanych obecnością wypełniacza.

4.6 Struktura i właściwości membran kopoliimidowych i kopolibenzoksazolowych zawierających krzemionkę SiO₂

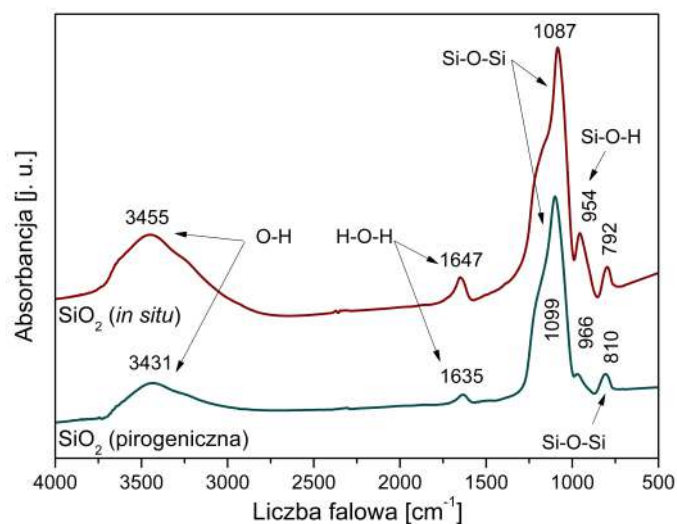
4.6.1 Charakterystyka krzemionki nieporowatej

W celu otrzymania membran kompozytowych zawierających cząstki nieporowate wykorzystano handlowo dostępną krzemionkę pirogeniczną oraz krzemionkę otrzymywaną *in situ* z roztworu TEOS. Według danych podanych przez producenta, cząstki krzemionki pirogeniczej są wielkości 7 nm, ich gęstość wynosi 2,2 g/cm³, a powierzchnia właściwa BET 395 m²/g. Na Rys. 54 przedstawiono zdjęcie SiO₂ w makroskali oraz mikrofotografię SEM dla przybliżenia 10 μm. Zaobserwowano, że krzemionka posiada tendencję do tworzenia aglomeratów, które są skutkiem oddziaływań wodorowych grup -OH obecnych na powierzchni cząstek.



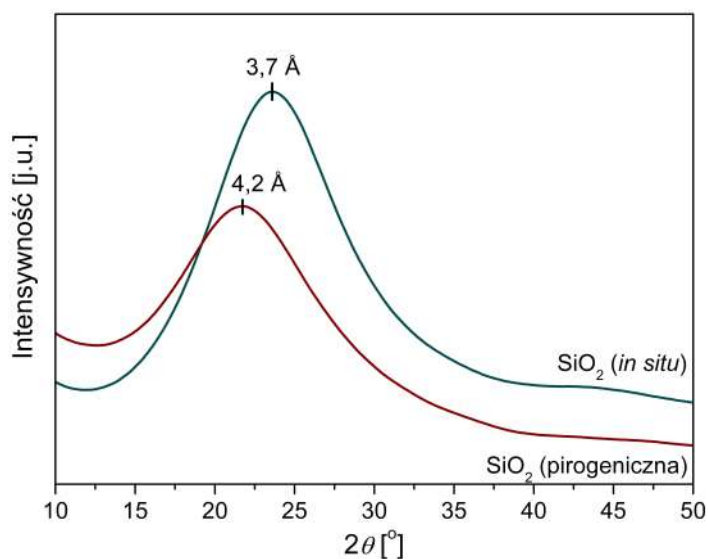
Rysunek 54: Krzemionka pirogeniczna: a) poglądowe zdjęcie w makroskali, b) SEM ze zbliżeniem 10 μm.

Spektroskopię FTIR zastosowano w celu potwierdzenia struktury chemicznej wypełniaczy SiO₂, których widma są przedstawione na Rys. 55. W obszarach ok. 3455 cm⁻¹ oraz 3431 cm⁻¹ obserwuje się szerokie pasma odpowiadające za drgania -OH, które pochodzą od grup silanolowych występujących na powierzchni cząstek oraz od zaadsorbowanych cząsteczek wody, wskazujące na hydrofilowy charakter cząstek SiO₂ [206]. Pasma występujące przy ok. 1647 cm⁻¹ i ok. 1635 cm⁻¹ przypisuje się drganiom zginającym H-O-H zaadsorbowanych cząsteczek wody. Kolejne, nakładające się pasma przy liczbach falowych ok. 1087 cm⁻¹, 1099 cm⁻¹ oraz 1220 cm⁻¹ odpowiadają asymetrycznym drganiom rozciągającym Si-O-Si, charakterystycznym dla cząstek krzemionki. Pasma odpowiadające za drgania Si-OH obserwuje się przy ok. 954 cm⁻¹ i 966 cm⁻¹. Ostatnimi w obszarze absorpcji są pasma drgań zginających Si-O-Si przy ok. 792 cm⁻¹ i 810 cm⁻¹. Ich obecność wskazuje na to, że reakcja otrzymywania SiO₂ za pomocą reakcji zol-żel przebiegła pomyślnie [207]. Obserwowane rozbieżności w wartościach liczb falowych wynikają z różnej zawartości zaadsorbowanej wilgoci z powietrza [208].



Rysunek 55: Widma FTIR dla krzemionki uzyskanej *in situ* z roztworu TEOS oraz dla krzemionki pirogenicznej.

Dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) przedstawia Rys. 56. Obecność szerokich i gładko wykształconych maksimów, potwierdza amorficzny charakter cząstek krzemionki. Wartości *d*-spacing wynoszą 3,7 Å dla krzemionki otrzymanej *in situ* oraz 4,2 Å dla krzemionki pirogenicznej.



Rysunek 56: Dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) dla krzemionki uzyskanej *in situ* oraz dla krzemionki pirogenicznej.

4.6.2 Wpływ sposobu dozowania krzemionki na jakość otrzymywanych membran

W celu otrzymania membran kompozytowych zawierających krzemionkę, sprawdzono różne metody dozowania cząstek SiO_2 do matrycy BPADA-HAB, 6FDA-HAB oraz 6FDA-HAB-4MPD (3:1). Sposoby dodawania cząstek były następujące:

- wprowadzenie krzemionki pirogeniczej do roztworu polimeru PI,
- wprowadzenie krzemionki pirogeniczej do roztworu poli(amidokwasu) PAA,
- wprowadzenie krzemionki otrzymywanej w reakcji zol-żel (*in situ*) do roztworu polimeru PI,
- wprowadzenie krzemionki otrzymywanej w reakcji zol-żel (*in situ*) do roztworu poli(amidokwasu) PAA.

W Tab. 34 zestawiono właściwości organoleptyczne membran otrzymanych podanymi wyżej metodami. Dla matrycy BPADA-HAB, każda z zastosowanych metod wprowadzania cząstek SiO_2 skutkowała otrzymaniem dobrej jakości membran zarówno MMM, jak i MMM PBO, bez widocznych gołych okiem aglomeratów krzemionki. Było to spowodowane dobrą kompatybilnością obu faz oraz elastycznością łańcucha poliimidowego zawierającego mostki eterowe. Wraz ze wzrostem sztywności matrycy polimerowej oraz jej hydrofobowego charakteru, trudności w otrzymaniu membran dobrej jakości były większe.

Tablica 34: Właściwości organoleptyczne membran kompozytowych zawierających cząstki SiO_2 .

Sposób dodawania cząstek	BPADA-HAB	6FDA-HAB	6FDA-HAB-4MPD (3:1)
SiO_2 (pirogeniczna); roztwór PI	dobrej jakości	dobrej jakości	krucha, widoczne aglomeraty
SiO_2 (pirogeniczna); roztwór PAA	dobrej jakości	dobrej jakości	dobrej jakości
SiO_2 (<i>in situ</i>); roztwór PI	dobrej jakości	krucha	bardzo krucha, widoczne aglomeraty
SiO_2 (<i>in situ</i>); roztwór PAA	dobrej jakości	krucha	bardzo krucha, widoczne aglomeraty

W wyniku przeprowadzonych testów, jako matrycę polimerową wytypowano kopolimid 6FDA-HAB-4MPD (3:1) ze względu na jego lepsze właściwości transportowe od pozostałych PI, natomiast jako fazę rozproszoną cząstki krzemionki pirogenicznej SiO₂ wprowadzane na etapie kopoli(amidokwasu). Membrany przeznaczone do dalszych badań otrzymywano z roztworu NMP, czego skutkiem są inne właściwości czystej membrany poliimidowej 6FDA-HAB-4MPD (3:1) niż podane w poprzednich rozdziałach.

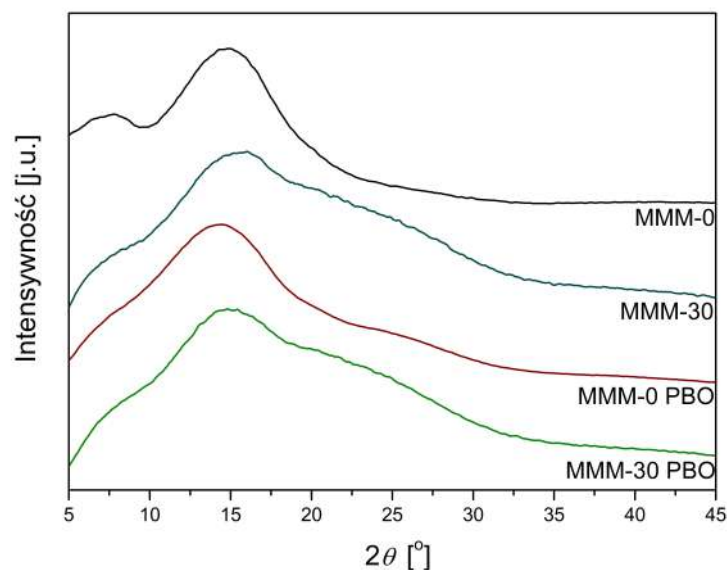
4.6.3 Struktura i właściwości MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO₂

W Tab. 35 zestawiono wartości *d*-spacing oraz gęstości dla MMM otrzymanych z matrycy kopolimidowej 6FDA-HAB-4MPD (3:1) i wypełniacza SiO₂ oraz ich odpowiedników po termicznym przegrupowaniu do MMM PBO.

Tablica 35: Parametry *d*-spacing oraz gęstości (ρ) MMM oraz MMM PBO otrzymanych z 6FDA-HAB-4MPD 3:1 zawierających cząstki SiO₂; gęstość SiO₂: 2,2 g/cm³.

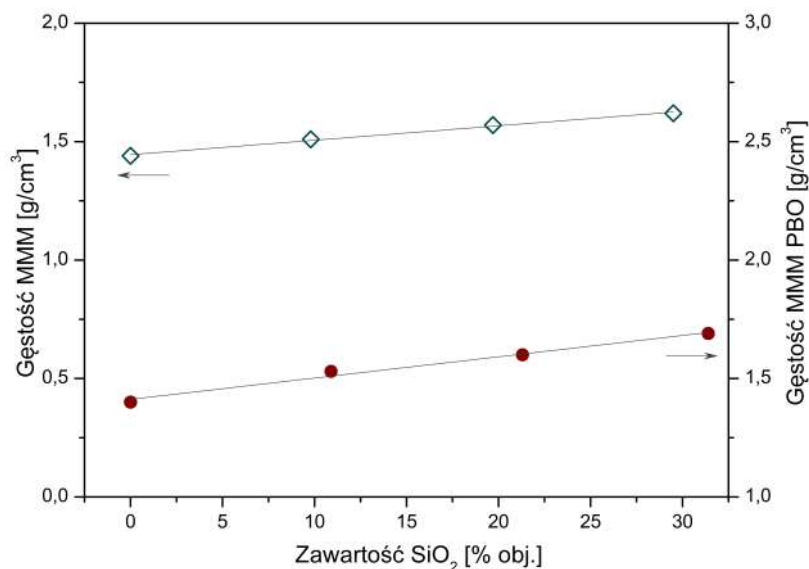
Membrana	SiO ₂ [%wag.]	SiO ₂ [%obj.]	<i>d</i> -spacing [Å]	ρ teor. [g/cm ³]	ρ eksp. [g/cm ³]
MMM-0	0	0	6,0	-	1,44
MMM-15	15,0	9,8	6,0	1,52	1,51
MMM-30	30,0	19,7	5,6	1,59	1,57
MMM-45	45,0	29,5	5,6	1,67	1,62
MMM-0 PBO	0	0	6,2	-	1,40
MMM-15 PBO	16,5	10,9	6,1	1,51	1,53
MMM-30 PBO	32,5	21,3	5,9	1,58	1,60
MMM-45 PBO	47,8	31,4	6,2	1,65	1,69

Analizując wartości *d*-spacing otrzymane z pomiarów szerokokątnej dyfrakcji rentgenowskiej można zauważyć, że większa zawartość krzemionki w membranie wpływa na zmniejszenie odległości pomiędzy łańcuchami dla MMM. Mogłoby to oznaczać, że nanocząstki SiO₂ powodują zwiększenie oddziaływań między łańcuchami polimerowymi a tym samym możliwość ich gęstszego upakowania [209]. W przypadku MMM PBO nie obserwuje się zasadniczej zmiany odległości pomiędzy segmentami łańcucha polibenzoksazolowego. Na Rys. 57 zestawiono dyfraktogramy dla wybranych MMM oraz MMM PBO. Brak pików na szerokim halo świadczy o amorficznym charakterze membran kompozytowych.



Rysunek 57: Dyfraktogramy dla wybranych MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO_2 (30% wag.) oraz ich odpowiedników bez wypełniacza.

Na Rys. 58 pokazano zależność gęstości wyznaczonej metodą wypornościową (równanie 15) od objętościowej zawartości krzemionki w matrycy kopoliimidowej oraz kopolibenzoksazolowej. Jak wynika z przedstawionych danych, zależności posiadają postać funkcji liniowych o współczynnikach korelacji wynoszących 0,997 oraz 0,993. Podobną zależność uzyskał badacz F. Huang [209] dla nanokompozytu utworzonego z (ko)poliimidów na bazie dibenzodwudnika 6FDA oraz nanocząstek krzemionki lub mieszaniny krzemionka-tlenek tytanu.



Rysunek 58: Zależność gęstości MMM oraz MMM PBO od procentowej zawartości krzemionki pirogenicznej.

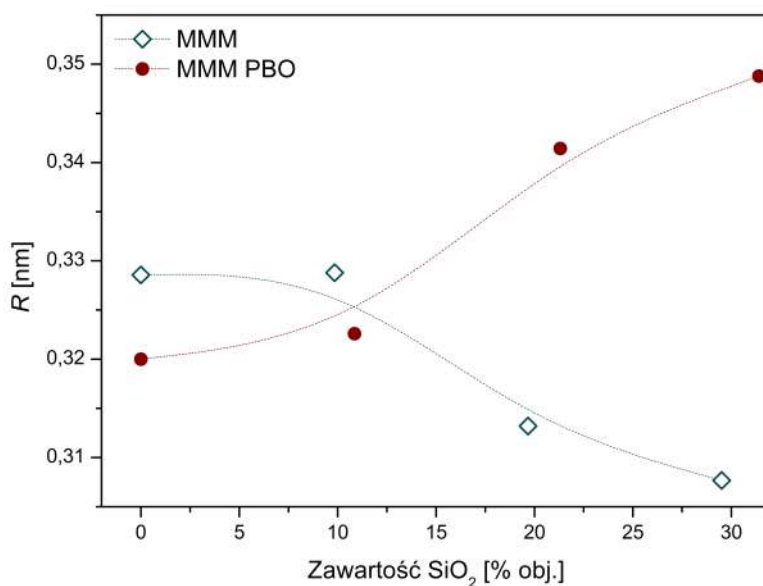
Gęstość MMM wyznaczona eksperymentalnie jest nieznacznie niższa w porównaniu do wartości gęstości teoretycznej, wyznaczonej z addytywności objętości. Zauważono także, że względna różnica między wartościami rośnie wraz z zawartością cząstek w matrycy kopoliimidowej. Prawdopodobnie jest to skutek obecności wolnych przestrzeni występujących między aglomeratami krzemionki a polimerem. Z kolei dla MMM PBO, wartość zmierzonej gęstości jest wyższa o ok. 2% w porównaniu do wartości gęstości teoretycznej. Porównując wartości gęstości eksperymentalnej dla membran kompozytowych przed i po termicznym przegrupowaniu można stwierdzić, że wartości dla koPBO zawierających cząstki SiO₂ są nieznacznie większe niż dla odpowiednich prekursorów. Ze względu na nieco niższą gęstość niewypełnionej membrany koPBO niż koPI, obserwowany efekt może wynikać z poprawy adhezji między krzemionką a polimerem podczas przegrupowania termicznego.

Tab. 36 przedstawia dane uzyskane dla badanej serii MMM oraz MMM PBO za pomocą spektroskopii czasów życia pozytonów (PALS). Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, że obecność krzemionki pirogeniczej wpływa na wielkość promieni objętości swobodnych R .

Tablica 36: Parametry τ_3 , I_3 oraz R dla MMM i MMM PBO zawierających SiO₂ suszonych w 300 °C.

Membrana	τ_3 [ns]	R [nm]	I_3 [%]
MMM-0	2,476	0,329	0,999
MMM-15	2,479	0,329	1,673
MMM-30	2,288	0,313	2,337
MMM-45	2,223	0,308	2,116
MMM-0 PBO	2,370	0,320	3,143
MMM-15 PBO	2,401	0,323	6,488
MMM-30 PBO	2,641	0,341	4,597
MMM-45 PBO	2,739	0,349	4,429

Odpowiednie zależności przedstawiono na Rys. 59. Wynika z nich, że charakter tych zmian jest zasadniczo różny dla membran koPI i koPBO. Dla membran kompozytowych MMM obserwuje się spadek wartości R wraz z zawartością SiO₂. W porównaniu do czystego kopoliimidu zmiany sięgają 6% dla największej zawartości SiO₂. Może być to skutkiem zwiększenia ruchliwości łańcuchów polimerowych, ułatwiających ich gęstsze upakowanie, a tym samym zmniejszenie wielkości objętości swobodnych. Uzyskane dane są zgodne z tendencją obserwowaną dla wartości d -spacing dla tej serii membran. Z kolei dla MMM PBO wartość promienia R rośnie wraz z za-

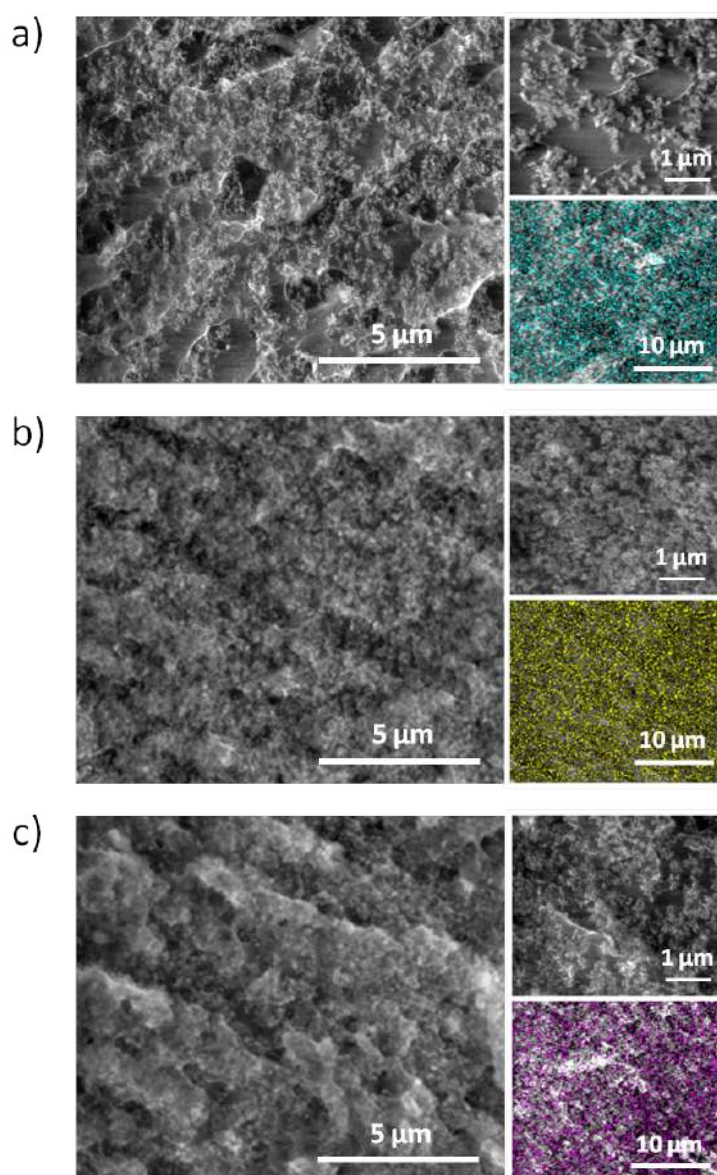


Rysunek 59: Zależność promieni objętości swobodnych od zawartości SiO₂ dla MMM oraz MMM PBO opartych na 6FDA-HAB-4MD (3:1).

wartością krzemionki co sugeruje, że jej obecność ułatwia proces przegrupowania termicznego.

Jak wynika z danych w Tab. 36 zmianom wartości promienia R towarzyszą również zmiany intensywności I_3 będące miarą ilości objętości swobodnych. W tym przypadku zaobserwowano, że obecność SiO₂ zwiększa stężenie objętości swobodnych występujących w membranie zarówno przed, jak i po termicznym przegrupowaniu. Dla MMM wzrost ten jest około dwukrotny, co wskazuje, że dodatek cząstek SiO₂ zmniejszając rozmiar objętości swobodnej zwiększa jednocześnie ich liczbę. Podobny, około dwukrotny wzrost intensywności obserwuje się dla MMM PBO o niższej zawartości cząstek, gdzie różnice w wartościach promieni R pomiędzy czystą membraną PBO a MMM PBO nie są znaczące. Wzrost zawartości SiO₂, który prowadzi do zwiększenia objętości swobodnych membran po przegrupowaniu termicznym, wiąże się jednak z powstawaniem mniejszej liczby tych objętości, jak sugeruje to jedynie 1,7-krotny wzrost wartości I_3 dla MMM PBO z 45% wag. SiO₂. Efekt ten może być spowodowany częściowym blokowaniem tworzenia się dodatkowych objętości swobodnych w trakcie procesu cyklizacji przez aglomeraty krzemionki powstające przy większej jej zawartości.

Rys. 60 przedstawia wybrane zdjęcia przełomów membran kompozytowych, zawierających różną ilość krzemionki pirogeniczej: 15, 30 oraz 45% wag. Analizując zdjęcia EDS zaobserwowano, że cząstki SiO_2 są stosunkowo równomiernie rozproszone w matrycy polimerowej i nie obserwuje się sedymentacji, która mogła powstać podczas tworzenia membran. Pomimo dobrej dyspersji cząstek w matrycy, obserwuje się również tendencję do tworzenia aglomeratów, zbudowanych z pojedynczych sferycznych nanocząstek. Na przedstawionych fotografiach SEM nie wykryto wolnych przestrzeni na granicy faz, co świadczy o dobrym zwilżeniu cząstek oraz ich aglomeratów przez polimer.



Rysunek 60: Zdjęcia SEM oraz EDS przełomów MMM opartych na 6FDA-HAB-4MPD (3:1) zawierających różną ilość SiO_2 : a) 15% wag., b) 30% wag., c) 45% wag.

4.6.4 Właściwości termiczne MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO₂

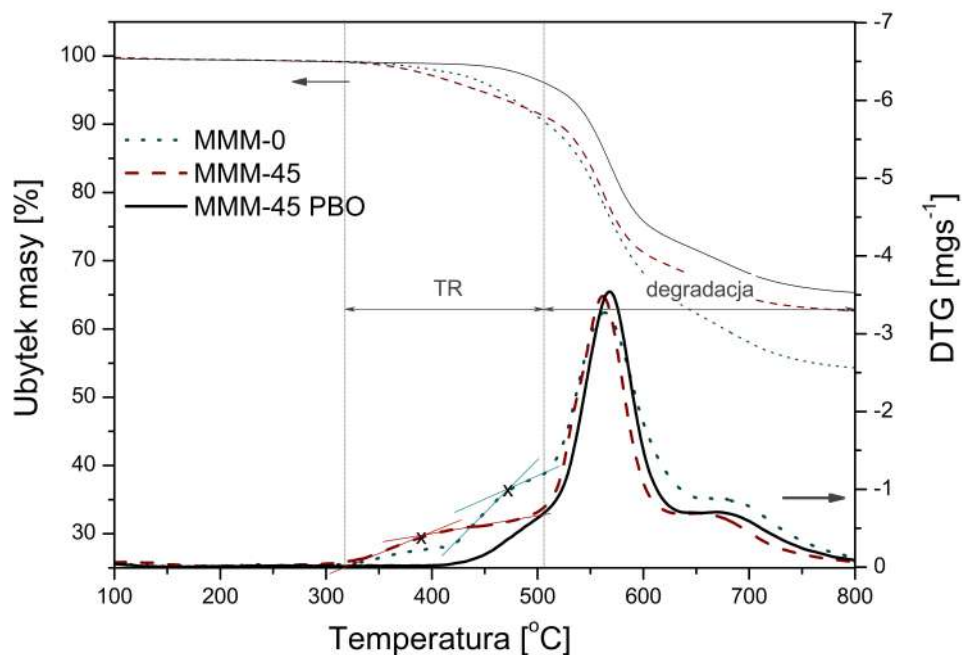
W Tab. 37 zestawiono parametry określające właściwości termiczne membran 6FDA-HAB-4MPD (3:1) zawierających różną zawartość nanokrzemionki.

Tablica 37: Właściwości termiczne MMM zawierających SiO₂ rozproszoną w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1), gdzie: ^a T_g - temperatura przejścia szklistego dla próbek folii suszonych w 300 °C, ^b T_{TR} - temperatura, w której reakcja konwersji zachodzi z maksymalną szybkością, ^c T_{deg} - temperatura degradacji polimeru, ^d stopień konwersji do kopolibenzoksazoli wyznaczony na podstawie ubytku masy dla części organicznej.

MMM	T_g ^a [°C]	T_{TR} ^b [°C]	T_{deg} ^c [°C]	Ubytek masy eksp. [%]	Ubytek masy teor. [%]	Konwersja ^d [%]
MMM-0	379	474	563; 677	8,0	10,8	74
MMM-15	378	466	568; 678	7,3	9,2	79
MMM-30	361	472	577; 673	6,7	7,6	88
MMM-45	354	409	561; 673	6,1	5,9	103

Analizując wartości temperatury przejścia szklistego można zauważyć, że dodatek nanocząstek SiO₂ zwiększa ruchliwość segmentów łańcucha, czego przejawem jest obniżenie T_g kopoliimidu. Efekt ten jest tym większy, im większa jest zawartość SiO₂ i może być powodem obserwowanego zmniejszenia wartości d -spacing dla membran zawierających większą ilość krzemionki (Tab. 35).

Na Rys. 61 przedstawiono krzywe termogravimetryczne dla czystej membrany kopoliimidowej oraz membrany zawierającej 45% wag. SiO₂. Jak wynika z przedstawionych przykładów, krzywe DTG nie mają dobrze wykształconego pik odpowiadającego ubytkowi masy związanemu z przegrupowaniem termicznym. Jest to spowodowane zmienioną metodą otrzymywania membran i możliwością występowania w nich frakcji o niższych masach molowych, których pik degradacji DTG nakłada się z pikiem DTG dla przegrupowania termicznego. W celu wyznaczenia temperatur konwersji, maksima pików przyjęto jako punkt przecięcia się stycznych krzywych znajdujących się w podanym zakresie ubytku masy. Jak wynika z danych przedstawionych w Tab. 37, niższa zawartość wypełniacza nieorganicznego nie wpływa znacząco na temperaturę konwersji do MMM PBO. W przypadku 45% wag. udziału fazy rozproszonej, T_{TR} ulega obniżeniu o 65 °C. Wysoka zawartość SiO₂, zwiększająca ruchliwość łańcuchów matrycy polimerowej, ułatwia jednocześnie grupom



Rysunek 61: Krzywe ubytku masy oraz DTG dla membrany bez wypełnienia oraz membran kompozytowych zawierających 45% wag. SiO_2 .

funkcyjnym reakcję termicznej cyklizacji do kopolibenzoksazolu.

Analizując temperaturę degradacji membrany, można stwierdzić, że obecność nanokrzemionki nie wpływa na zmianę wartości T_{deg} , która mieści się w zakresie 561-577 °C oraz 673-978 °C.

Z danych dotyczących stopni konwersji liczonych jako stosunek ubytku masy w zakresie temperatur, w którym zachodzi przegrupowanie (od ok. 400 °C do ok. 500 °C) do teoretycznego ubytku masy wynika, że dla kopolimidu w warunkach analizy termogravimetrycznej obserwuje się niecałkowitą konwersję do PBO wynoszącą ok. 74%. Wraz ze wzrostem zawartości krzemionki pirogeniczej w membranie, stopień przereagowania wzrasta do ok. 100% dla 45% wag. udziału części nieorganicznej. Zaobserwowane wyniki są dowodem, że obecność SiO_2 ułatwia zachodzenie reakcji termicznej cyklizacji.

4.6.5 Właściwości mechaniczne MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO₂

W Tab. 38 zestawiono wyznaczone wartości modułu Younga (E), wytrzymałości na rozciąganie (R_m) oraz wydłużenia względnego (A) dla MMM oraz MMM PBO otrzymanych z 6FDA-HAB-4MPD (3:1) zawierających różną zawartość cząstek krzemionki pirogeniczej. Grubość badanych próbek mieściła się w zakresie od 41 do 170 μm .

Tablica 38: Właściwości mechaniczne dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO₂ rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1).

Membrana	E [GPa]	R_m [MPa]	A [%]
MMM-0	2,00	105,2	15,3
MMM-15	2,29	101,6	7,9
MMM-30	2,45	124,8	8,8
MMM-45	2,65	97,9	4,2
MMM-0 PBO	2,00	42,2	2,7
MMM-15 PBO	2,62	47,7	2,0
MMM-30 PBO	2,54	39,3	1,8
MMM-45 PBO	3,21	33,4	1,2

Analizując otrzymane dane dla modułu Younga można stwierdzić, że wartość tego parametru rośnie wraz ze wzrostem zawartości krzemionki pirogeniczej w matrycy kopoliimidowej oraz kopolibenzoksazolowej. Odmienną korelację odnotowuje się dla wytrzymałości na rozciąganie. Kompatybilność fazy nieorganicznej i organicznej silnie wpływa na właściwości mechaniczne kompozytów [210]. Dla niższej zawartości SiO₂, do 30% wag. dla MMM oraz 15% wag. dla MMM PBO, obserwuje się wzrost tego parametru, nawet o ok. 19% dla MMM oraz o ok. 13% dla MMM PBO. Poprawa modułu oraz wytrzymałości na rozciąganie wskazuje na dobrą kompatybilnością obu faz. Wyższy udział SiO₂ w matrycy polimerowej powoduje pogorszenie się parametru R_m . Obserwowane zachowanie może być konsekwencją aglomeracji cząstek, która powoduje separację faz, utrudniając tym samym przeniesienie naprężeń z matrycy polimerowej na cząstki [211], [212]. Wzrost zawartości SiO₂ w membranie powoduje również spadek wartości wydłużenia względnego zarówno dla MMM, jak i dla MMM PBO. Efekt ten jest większy dla kompozytów koPI niż koPBO podobnie, gdy wypełniaczem był zeolit MFI lub krzemionka (V)MCM-41. Może on wynikać z ograniczonych ruchów segmentów łańcucha polimerowego, utrudniają-

cych odkształcanie się próbek spowodowanych obecnością cząstek. Pogorszenie się właściwości mechanicznych badanych próbek membran może być również związane z występowaniem wolnych przestrzeni pomiędzy cząstkami a polimerem.

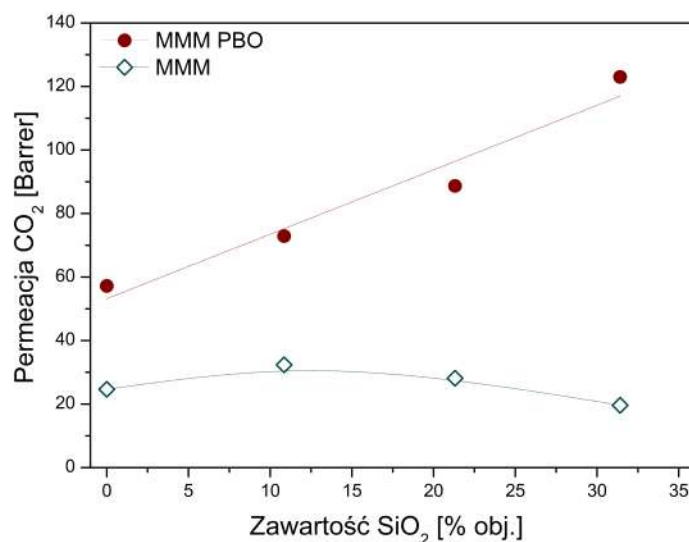
4.6.6 Właściwości transportowe MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO₂.

Właściwości transportowe membran kompozytowych zawierających cząstki nano-krzemionki zarówno przed, jak i po termicznej cyklizacji zestawiono w Tab. 39 oraz w Tab. 40.

Tablica 39: Współczynniki permeacji (P , 30 °C) gazów dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO₂ rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1).

Membrana	N ₂ [Barrer]	O ₂ [Barrer]	CO ₂ [Barrer]	He [Barrer]
MMM-0	0,708	4,16	17,6	58,3
MMM-15	0,934	5,32	23,1	65,1
MMM-30	0,781	4,59	20,1	47,9
MMM-45	0,617	3,26	14,0	30,3
MMM-0 PBO	2,55	13,8	57,2	116
MMM-15 PBO	3,14	17,1	72,9	117
MMM-30 PBO	4,40	21,1	88,7	131
MMM-45 PBO	6,60	29,0	123	148

Analizując uzyskane dane przedstawione na Rys. 62 można zauważyć, że przepuszczalność gazów dla MMM zwiększa się po dodaniu 15% wag. SiO₂, a następnie maleje wraz ze wzrostem zawartości cząstek. Obserwowany spadek przepuszczalności membran zawierających cząstki, które stanowią barierę dla transportu gazu można tłumaczyć zmniejszeniem objętości materiału polimerowego zdolnego do sorpcji gazów, a także zmniejszeniem szybkości dyfuzji wynikającym z wydłużenia drogi permeującej cząsteczki [213]. Oba czynniki powodują zmniejszenie współczynnika permeacji gazów wraz ze wzrostem udziału cząstek w membranie [214]. Odmienne zachowanie wykazują materiały kopolibenzoksazolowe, gdzie zależność pokazuje liniowy wzrost współczynnika permeacji CO₂ wraz ze wzrostem objętościowej zawartości krzemionki o wysokim współczynniku korelacji, wynoszącym 0,975. Dla membrany z największą zawartością krzemionki obserwuje się ponad dwukrotny wzrost przepuszczalności w stosunku do czystej membrany PBO. Zależność ta posiada charakter funkcji liniowej, niezależnie od rodzaju gazu ze współczynnikami korelacji w zakresie od 0,898 dla He do 0,959 dla O₂.



Rysunek 62: Zależność $P(\text{CO}_2)$ od objętościowej zawartości cząstek krzemionki pirogeniczej rozproszonych w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1) (MMM) oraz ich odpowiedników po termicznym przegrupowaniu (MMM PBO).

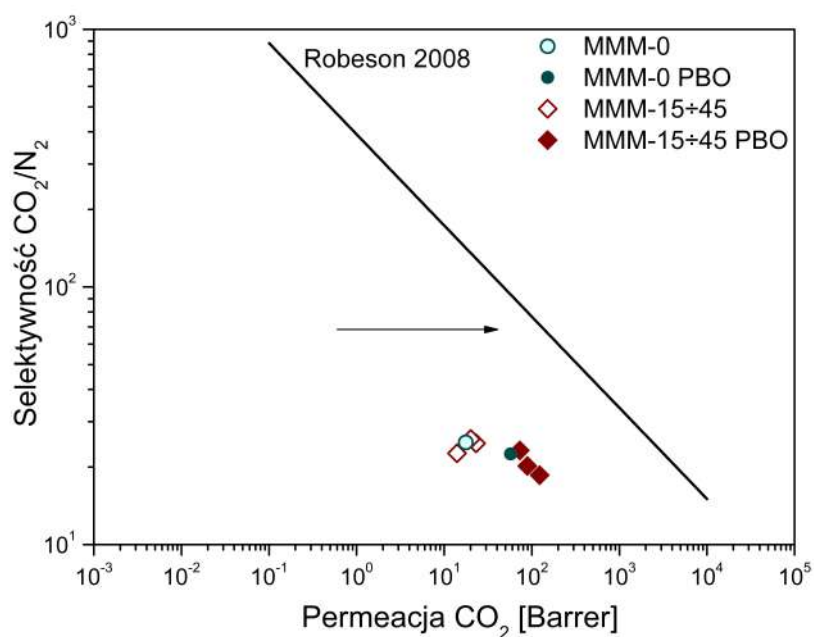
W Tab. 40 podano wyznaczone wartości współczynników selektywności idealnej. Z przedstawionych danych wynika, że za wyjątkiem MMM z najwyższą zawartością SiO_2 , pozostałe membrany kompozytowe, dla których zaobserwowano nieznaczny wzrost przepuszczalności, nie wykazują typowego obniżenia selektywności dla par gazów O_2/N_2 oraz CO_2/N_2 . Natomiast dla MMM-45, obok spadku przepuszczalności, odnotowuje się ok. 10% spadek współczynnika α w odniesieniu do tych samych par gazów. W przypadku selektywności He/N_2 widoczny jest z kolei spadek wartości α wraz ze wzrostem zawartości krzemionki pirogeniczej w MMM. Zaobserwowany efekt jest prawdopodobnie spowodowany występowaniem nieselektywnych przestrzeni międzyfazowych pomiędzy ciągłą matrycą polimerową a fazą rozproszoną, lub w obrębie aglomeratów SiO_2 . Dla membran kompozytowych po termicznej konwersji zawierających 30 oraz 45% wag. krzemionki pirogeniczej, których przepuszczalność wzrosła ok. dwukrotnie w stosunku do czystej membrany PBO, obserwuje się jedynie niewielki, ok. 1,2-krotny spadek selektywności dla par gazów O_2/N_2 oraz CO_2/N_2 . Najkorzystniejszy efekt jednoczesnego wzrostu przepuszczalności bez strat (O_2/N_2) lub z niewielkim wzrostem (CO_2/N_2) selektywności widoczny jest dla MMM PBO zawierającej 15% wag. SiO_2 .

Tablica 40: Selektywność idealna dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO₂ rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1).

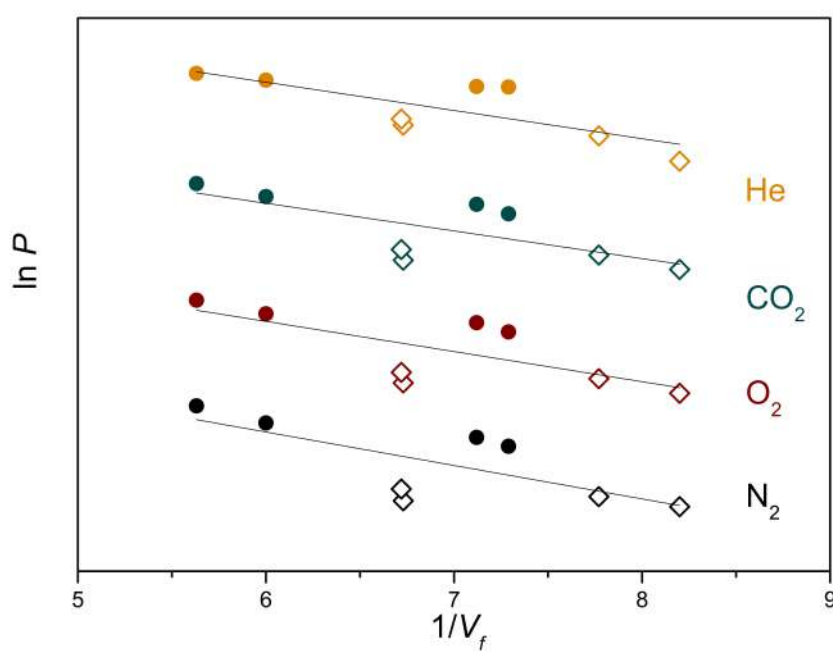
Membrana	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
MMM-0	5,88	24,9	82,3
MMM-15	5,70	24,7	69,7
MMM-30	5,88	25,7	61,3
MMM-45	5,28	22,6	49,1
MMM-0 PBO	5,42	22,5	45,5
MMM-15 PBO	5,46	23,2	37,3
MMM-30 PBO	4,80	20,2	29,8
MMM-45 PBO	4,39	18,6	22,5

Na Rys. 63 przedstawiono właściwości transportowe membran kompozytowych zawierających SiO₂ w odniesieniu do linii granicznej Robesona dla pary gazów CO₂/N₂. Jak wynika z zamieszczonych danych, mniejsza zawartość krzemionki pirogeniczej, w zakresie do 30% wag. nieznacznie poprawia właściwości transportowe membran kopoliimidowych. W przypadku MMM wypełnionej 45% wag. SiO₂ widoczne jest znaczące pogorszenie zarówno przepuszczalności, jak i selektywności membrany skutkujące oddaleniem materiału od linii Robesona. W odróżnieniu od membran kopoliimidowych, zastosowanie krzemionki pirogeniczej jako fazy rozproszonej do otrzymywania kompozytowych membran polibenzoksazolowych poprawia właściwości transportowe wszystkich badanych materiałów. Jest to widoczne jako przesunięcie punktów odpowiadających MMM PBO w kierunku linii wyznaczonej przez Robesona w 2008 roku.

W celu zbadania korelacji pomiędzy współczynnikiem permeacji a strukturą membran zawierających krzemionkę pirogeniczną, wyznaczono krzywe logarytmu naturalnego współczynników permeacji gazów w funkcji odwrotności objętości swobodnej dla wszystkich badanych materiałów. Objętość swobodna (V_f) została wyznaczona na podstawie wyników badań PALS. Przedstawione na Rys. 64 zależności świadczą o słabej korelacji z równaniem Cohena-Turnbulla, ponieważ ich współczynniki korelacji R^2 mieszczą się w zakresie od 0,42-0,52. Obserwowany duży rozrzut pomiędzy danymi eksperymentalnymi a teorią może wynikać między innymi z błędów w wyznaczaniu promieni objętości swobodnych metodą PALS dla badanych materiałów kompozytowych.



Rysunek 63: Zależność Robesona dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO_2 rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1).



Rysunek 64: Zależność $\ln P$ gazów od $1/V_f$ dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO_2 rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1); symbol $\diamond$: odpowiada MMM, $\bullet$: MMM PBO.

4.6.7 Podsumowanie wyników dla MMM oraz MMM PBO zawierających cząstki SiO₂ rozproszone w matrycy 6FDA-HAB-4MPD (3:1)

Przedmiotem badań była seria membran kompozytowych zawierających jako fazę ciągłą kopoliimid 6FDA-HAB-4MPD (3:1), natomiast jako fazę rozproszoną krzemionkę pirogeniczną w ilości od 15% do 45% wag. wprowadzaną do roztworu kopoli(amidokwasu). Membrany wlewano bezpośrednio z roztworu kopoliimidu w NMP, a następnie poddawano termicznej konwersji do kopolibenzoksazoli. Układ matryca polimerowa-wypełniacz został wytypowany na podstawie wstępnych badań obejmujących różne matryce oraz metody wprowadzania cząstek SiO₂.

- Badania właściwości transportowych wykazały, że wprowadzenie SiO₂ do matrycy kopoliimidowej nieznacznie poprawia przepuszczalność membran nie obniżając selektywności O₂/N₂ oraz CO₂/N₂ w przypadku, gdy zawartość krzemionki pirogeniczej nie przekracza 30% wag. Wyższa zawartość SiO₂ w membranie powoduje pogorszenie współczynników P oraz α membran kompozytowych.
- Termiczne przegrupowanie MMM zawierających cząstki SiO₂ powoduje wzrost szybkości permeacji gazów, który jest wprost proporcjonalny do zawartości krzemionki pirogeniczej. Wzrostowi przepuszczalności towarzyszy niewielki spadek selektywności w stosunku do par gazów O₂/N₂ oraz CO₂/N₂ obserwowany dla wyższych zawartości SiO₂, natomiast nie obserwowany dla membrany zawierającej 15% wag. SiO₂. Wyższa zawartość wypełniacza powoduje tworzenie się nieselektywnych przestrzeni międzyfazowych, które obniżają parametr α .
- Współczynniki permeacji dla otrzymanych membran o mieszanej matrycy wykazują słabą korelację z równaniem Cohena-Turnbulla. Obserwowany efekt może wynikać z błędów w wyznaczaniu promienia objętości swobodnej metodą PALS dla badanej grupy materiałów.
- Membrany kompozytowe zarówno MMM, jak i MMM PBO o niskiej zawartości SiO₂ wykazują poprawę właściwości mechanicznych w porównaniu do ich prekursorów, widoczną jako wzrost modułu Younga oraz wytrzymałości na rozciąganie. Świadczy to o dobrej kompatybilności krzemionki pirogeniczej do kopoliimidu w membranie.

5 Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej były aromatyczne (ko)poliimidy o zróżnicowanej strukturze molekularnej, służące jako matryce i prekursory do otrzymania nowej generacji membran do separacji gazów. Celem badań było ustalenie wpływu zastosowanych modyfikacji fizycznych (ko)poliimidów na właściwości transportowe materiałów membranowych otrzymanych w wyniku ich termicznej konwersji do (ko)polibenzoksazoli. Jako polimery wyjściowe zastosowano (ko)poliimidy otrzymane z następujących monomerów: dibenzodwuków BPADA i 6FDA oraz diamin: HAB, 4MPD, lub ich mieszanin. Polimery różniły się zawartością objętościowych grup $-CH_3$ oraz $-CF_3$, czy też obecnością elastycznego mostka eterowego $-O-$ w łańcuchu głównym. Przekształcenie (ko)poliimidów do (ko)polibenzoksazoli, wymagające obecności grupy $-OH$ w pozycji *orto* do grupy imidowej, realizowano poprzez wprowadzenie do łańcucha (ko)poliimidowego jednostek diaminy HAB.

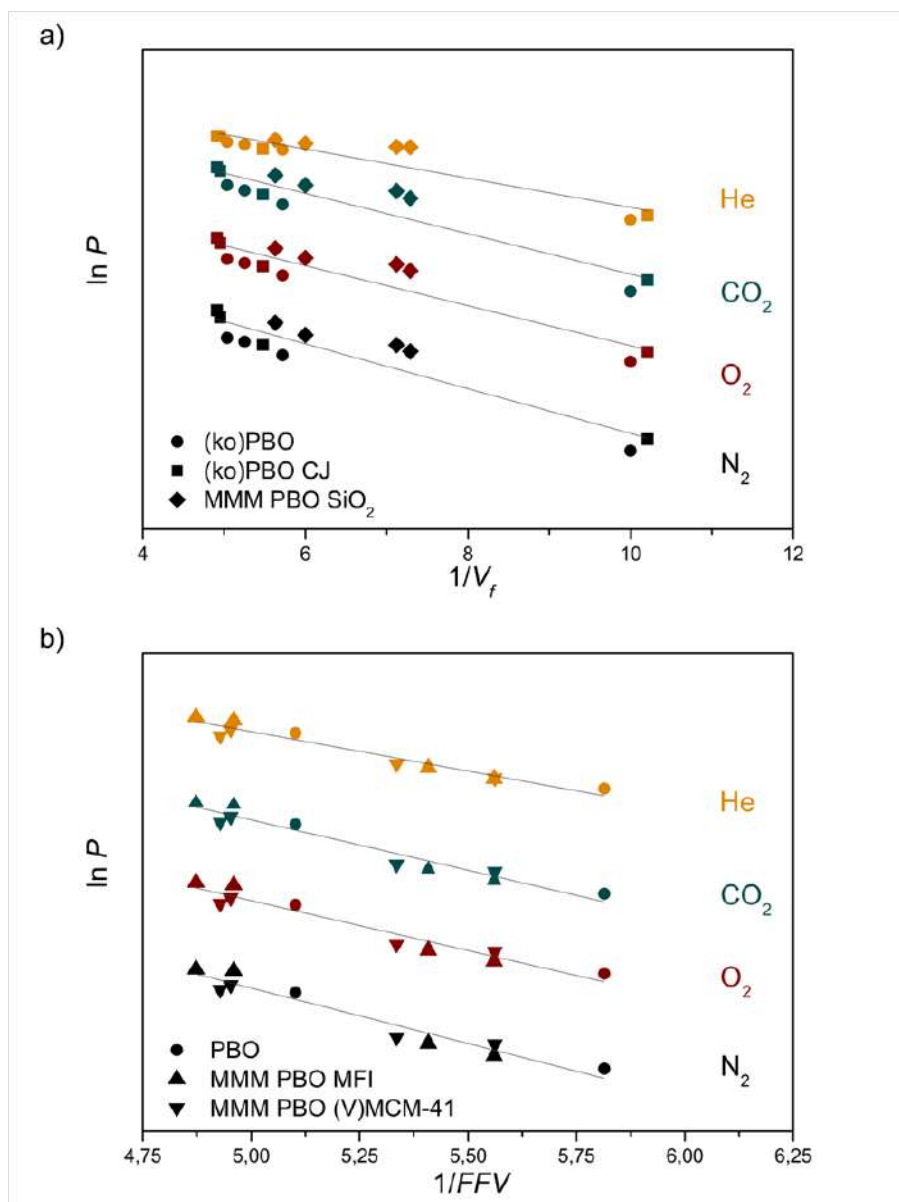
Zastosowane modyfikacje fizyczne miały na celu zwiększenie rozmiarów objętości swobodnych i/lub ich ilości, powstających podczas termicznej konwersji (ko)poliimidów do (ko)polibenzoksazoli. Pierwsza modyfikacja polegała na domieszkowaniu matrycy (ko)poliimidowej cieczą jonową w ilości 15% wag. z założeniem, że podczas konwersji do (ko)polibenzoksazoli wydzielające się produkty degradacji cieczy jonowej utworzą nowe, dodatkowe objętości swobodne. Kolejna modyfikacja obejmowała wprowadzenie cząstek nieorganicznych materiałów porowatych do matrycy poliimidowej, jako źródła dodatkowych objętości swobodnych. Do tego celu wykorzystano mikroporowaty zeolit MFI, w ilości od 15 do 25% wag. oraz mezoporowatą krzemionkę (V)MCM-41, w ilości od 7 do 15% wag., które wprowadzono do dwóch typów matryc poliimidowych: BPADA-HAB oraz 6FDA-HAB. Ostatnia modyfikacja polegała na dodaniu nieporowatej krzemionki pirogeniczej SiO_2 w ilości od 15 do 45% wag. z założeniem, że cząstki tego wypełniacza spowodują zwiększenie wielkości i/lub ilości objętości swobodnych w matrycy polimerowej w trakcie jej konwersji do kopolibenzoksazolu. Wszystkie otrzymane materiały membranowe zarówno prekursory, jak i membrany po termicznym przegrupowaniu zostały poddane analizie pod kątem ich struktury oraz właściwości fizycznych i transportowych w celu znalezienia zależności pomiędzy parametrami strukturalnymi i transportowymi.

Wnioski końcowe uzyskane z przeprowadzonych badań są następujące:

- Obecność grup $-\text{CF}_3$ oraz podstawionych grupami $-\text{CH}_3$ pierścieni benzenowych w łańcuchu polimeru zwiększa przepuszczalność membran (ko)poliimidowych i (ko)polibenzoksazolowych. Jest to związane z ograniczeniem ruchliwości segmentów łańcuchów oraz zmniejszeniem ich upakowania, czego dowodem są wyższe wartości T_g , d -spacing, FFV oraz promieni objętości swobodnych (R) dla (ko)PI z większą zawartością tych grup. Otrzymane polimery charakteryzują się także wyższą temperaturą konwersji T_{TR} oraz ograniczona kompatybilnością z cząstkami krzemionki MCM-41 oraz SiO_2 . Poprawę adhezji między polimerem a cząstkami uzyskano na drodze modyfikacji powierzchni cząstek MCM-41 grupami winylowymi lub poprzez zmianę metody dodawania wypełniacza, który wprowadzano do roztworu poli(amidokwasu) przed etapem jego cyklizacji do poliimidu.
- Obecność mostków eterowych w łańcuchu poliimidu oraz grup $-\text{CH}_3$ zamiast $-\text{CF}_3$ powoduje znaczne zmniejszenie przepuszczalności membran PI oraz PBO połączone z poprawą ich selektywności. Ugrupowania te powodują większą elastyczność łańcuchów polimerowych oraz ich gęstsze upakowanie widoczne w wartościach parametrów strukturalnych T_g , d -spacing, FFV , czy R . Jednocześnie poliimid zawierający te jednostki posiada najniższą temperaturę konwersji do PBO oraz bardzo dobrą kompatybilność ze wszystkimi stosowanymi wypełniaczami.
- Domieszkowanie (ko)poliimidów cieczą jonową, a następnie przeprowadzenie procesu termicznego przegrupowania do (ko)polibenzoksazoli powoduje wzrost przepuszczalności gazów połączony w niektórych przypadkach ze spadkiem selektywności O_2/N_2 oraz CO_2/N_2 w porównaniu do niedomieszkowanego PBO od 1,4 do 2 razy. Podobnie, wprowadzenie cząstek nieporowatej krzemionki pirogeniczej do kopoliimidu 6FDA-HAB-4MPD (3:1) oraz jego konwersja do PBO powodują wzrost szybkości permeacji gazów, który jest wprost proporcjonalny do zawartości SiO_2 w membranie. Wzrostowi przepuszczalności towarzyszy niewielki spadek selektywności w stosunku do par O_2/N_2 oraz CO_2/N_2 obserwowany dla wyższych zawartości krzemionki pirogeniczej. Jak wynika z badań PALS, przyczyną wzrostu przepuszczalności jest zwiększenie promienia objętości swobodnej (R) oraz jej stężenia (I_3) w membranie PBO wywołane przez cząstki krzemionki. W przypadku membran PBO domieszkowanych cieczą jonową efekt taki nie był obserwowany w widmach PALS. Można przypuszczać, że powodem jest zmiana właściwości polibenzoksazoli spowodowana

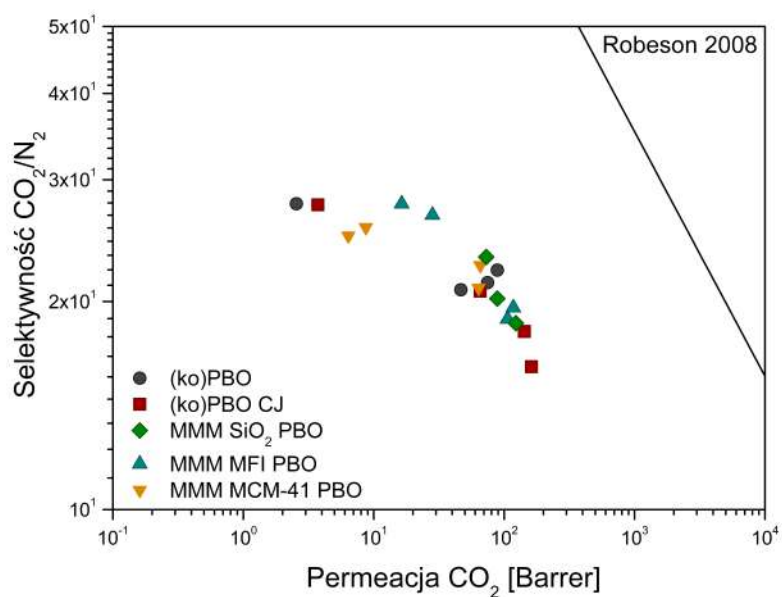
degradacją cieczy jonowej, a stąd również relacji pomiędzy czasem życia *o*-Ps a wielkością objętości swobodnej.

- Obecność mikroporowatego zeolitu MFI lub mezoporowatej krzemionki MCM-41 powoduje wzrost przepuszczalności membran poliimidowych, proporcjonalny do zawartości wypełniacza, bez zasadniczej zmiany ich selektywności. Zwiększenie przepuszczalności zależy od rodzaju wypełniacza i matrycy polimerowej. Największy efekt, około 4,5-krotnego wzrostu szybkości permeacji gazu uzyskano dla matrycy 6FDA-HAB zawierającej 25% wag. MFI. Przegrupowanie termiczne membran kompozytowych z MFI powoduje prawie trzykrotny wzrost przepuszczalności niezależnie od rodzaju matrycy dla zawartości 25% wag. zeolitu oraz ponad trzykrotny wzrost w przypadku zastosowania 14% wag. MCM-41 jako wypełniacza matrycy BPADA-HAB PBO bez pogorszenia selektywności membran.
- Korelacje pomiędzy strukturą membran a ich przepuszczalnością znaleziono dla parametru odpowiadającego objętości swobodnej. W przypadku grupy membran PBO domieszkowanych cieczą jonową oraz SiO₂ parametr ten przyjęto jako objętość $V_f = \frac{4}{3}\pi R^3$, którą wyznaczono na podstawie wartości promienia objętości swobodnej (R) otrzymanych ze spektroskopii PALS. Dla grupy membran PBO zawierających porowaty wypełniacz, MFI i MCM-41, parametr ten odpowiada ułamkowej objętości swobodnej FFV , którą wyznaczono metodą grup udziałowych Bondiego w odniesieniu do czystej matrycy polimerowej oraz jako sumę udziałów FFV matrycy i wypełniacza z uwzględnieniem jego porowatości. Przedstawione na Rys. 65. a i b krzywe $\ln P$ w funkcji $1/V_f$ oraz $1/FFV$ dla materiałów (ko)polibenzoksazolowych mają charakter malejących funkcji liniowych o współczynnikach korelacji 0,94 (zależność na Rys. 65.a) oraz 0,97 (zależność na Rys. 65.b). Otrzymane zależności są zatem zgodne z równaniem 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 polibenzoksazolowych, niezależnie od rodzaju zastosowanej modyfikacji prekursora.



Rysunek 65: Zależność $\ln P$ od: a) $1/V_f$ dla membran PBO, PBO domieszkowanych CJ oraz MMM PBO wypełnionych SiO₂; b) $1/FFV$ dla PBO oraz MMM PBO wypełnionych zeolitem MFI oraz krzemionką (V)MCM-41.

- Zastosowane na etapie prekursora modyfikacje skutkują poprawą właściwości transportowych membran PBO, czego obrazem jest przedstawione na Rys. 66 przesunięcie położenia punktów odpowiadających tym materiałom w kierunku linii granicznej Robesona. Najlepszy efekt wykazują następujące membrany polibenzoksazolowe otrzymane z niemodyfikowanej 6FDA-HAB-4MPD (1:1), 6FDA-HAB-4MPD (3:1) zawierającej 15% wag. SiO₂, 6FDA-HAB zawierającej 25% wag. zeolitu MFI oraz 6FDA-HAB-4MPD (3:1) zawierającej 15% wag. cieczy jonowej.



Rysunek 66: Zależność Robesona dla wszystkich otrzymanych membran.

- Poliimidy otrzymane z dibenzwodnika 6FDA stanowią korzystniejszy materiał bazowy do dalszych modyfikacji ze względu na ich lepsze właściwości transportowe niż materiałów zawierających jednostki dibenzwodnika BPDA. Ponadto, membrany te poddane modyfikacjom a następnie przegrupowaniu termicznemu charakteryzują się lepszymi parametrami mechanicznymi niż ich niemodyfikowane odpowiedniki.

Bibliografia

- [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.
- [2] E. A. Mason, “From pig bladders and cracked jars to polysulfones: an historical perspective on membrane transport,” *Journal of membrane science*, t. 60, nr. 2-3, s. 125–145, 1991.
- [3] A. Fick, “On liquid diffusion,” *Journal of Membrane Science*, t. 100, nr. 1, s. 33–38, 1995.
- [4] T. Graham, “On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa Part I.—Action of a septum of caoutchouc,” *Journal of Membrane Science*, t. 100, nr. 1, s. 27–31, 1995.
- [5] S. Loeb i S. Sourirajan, “Sea water demineralization by means of an osmotic membrane,” w ACS Publications, 1962.
- [6] W. J. Koros i G. K. Fleming, “Membrane-based gas separation,” *Journal of membrane science*, t. 83, nr. 1, s. 1–80, 1993.
- [7] J. M. Henis i M. K. Tripodi, “A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes,” *Separation Science and Technology*, t. 15, nr. 4, s. 1059–1068, 1980.
- [8] R. Spillmann i T. Cooley, “Membrane Gas Separation Process Design Economic Considerations,” AIChE Spring Meeting, 1998.
- [9] M. E. Vanegas, R. Quijada, S. P. Nunes i W. Yave, “Syndiotactic polypropylene copolymer membranes and their performance for oxygen separation,” *Journal of Membrane Science*, t. 348, nr. 1-2, s. 34–40, 2010.
- [10] R. M. Kelly, *Process for separating CO₂ from other gases*, US Patent 4,659,343, 1987.
- [11] A. Callison i G. Davidson, “Offshore processing plant uses membranes for CO₂ removal,” *Oil & gas journal*, t. 105, nr. 20, 2007.
- [12] W. Kolff i H. T. J. Berk, “De kunstmatige nier: een dialysator met groot oppervlak,” *Ned Tijdschr Geneeskde*, t. 87, s. 1684, 1943.
- [13] W. J. Kolff, H. T. J. Berk, N. M. Welle, A. J. W. van der Ley, E. C. van Dijk i J. van Noordwijk, “The artificial kidney: a dialyser with a great area,” *Acta Medica Scandinavica*, t. 117, nr. 2, s. 121–134, 1944.

- [14] V. Abetz, T. Brinkmann, M. Dijkstra, K. Ebert, D. Fritsch, K. Ohlrogge, D. Paul, K.-V. Peinemann, S. Pereira-Nunes, N. Scharnagl i in., “Developments in membrane research: from material via process design to industrial application,” *Advanced Engineering Materials*, t. 8, nr. 5, s. 328–358, 2006.
- [15] P. Gentile, V. Chiono, C. Tonda-Turo, A. M. Ferreira i G. Ciardelli, “Polymeric membranes for guided bone regeneration,” *Biotechnology journal*, t. 6, nr. 10, s. 1187–1197, 2011.
- [16] B. D. Freeman, Y. Yampolskii i I. Pinnau, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. John Wiley Sons, 2006.
- [17] S. G. Charati i S. A. Stern, “Diffusion of gases in silicone polymers: molecular dynamics simulations,” *Macromolecules*, t. 31, nr. 16, s. 5529–5535, 1998.
- [18] M. H. Klopffer i B. Flaconneche, “Transport properties of gases in polymers: bibliographic review,” *Oil & Gas Science and Technology*, t. 56, nr. 3, s. 223–244, 2001.
- [19] M. H. Cohen i D. Turnbull, “Molecular transport in liquids and glasses,” *The Journal of Chemical Physics*, t. 31, nr. 5, s. 1164–1169, 1959.
- [20] D. F. Sanders, Z. P. Smith, L. M. R. Guo, McGrath, J. E. Paul, D. R. Freeman i D. Benny, “Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review,” *Polymer*, t. 54, nr. 18, s. 4729–4761, 2013.
- [21] S. M. Allen, M. Fujii, V. Stannett, H. B. Hopfenberg i J. L. Williams, “The barrier properties of polyacrylonitrile,” *Journal of Membrane Science*, t. 2, s. 153–163, 1977.
- [22] C. L. Aitken, W. J. Koros i D. R. Paul, “Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones,” *Macromolecules*, t. 25, nr. 13, s. 3424–3434, 1992.
- [23] M. Naghsh, M. Sadeghi, A. Moheb, M. P. Chenar i M. Mohagheghian, “Separation of ethylene/ethane and propylene/propane by cellulose acetate–silica nanocomposite membranes,” *Journal of membrane science*, t. 423, s. 97–106, 2012.
- [24] D. F. Sanders, Z. P. Smith, C. P. Ribeiro Jr, R. Guo, J. E. McGrath, D. R. Paul i B. D. Freeman, “Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3, 3-dihydroxy-4, 4-diamino-biphenyl (HAB) and 2, 2-bis-(3, 4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA),” *Journal of Membrane Science*, t. 409, s. 232–241, 2012.

- [25] S. L. Liu, R. Wang, Y. Liu, M. L. Chng i T. S. Chung, “The physical and gas permeation properties of 6FDA-durene/2, 6-diaminotoluene copolyimides,” *Polymer*, t. 42, nr. 21, s. 8847–8855, 2001.
- [26] R. Srinivasan, S. R. Auvil i P. M. Burban, “Elucidating the mechanism(s) of gas transport in poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne](PTMSP) membranes,” *Journal of Membrane Science*, t. 86, nr. 1-2, s. 67–86, 1994.
- [27] S. Li, H. J. Jo, S. H. Han, C. H. Park, S. Kim, P. M. Budd i Y. M. Lee, “Mechanically robust thermally rearranged (TR) polymer membranes with spirobisindane for gas separation,” *Journal of membrane science*, t. 434, s. 137–147, 2013.
- [28] E. J. Henley, N. N. Li i R. B. Long, “Membrane separation processes,” *Industrial & Engineering Chemistry*, t. 57, nr. 3, s. 18–29, 1965.
- [29] V. Vittoria, “Influence of the crystallinity on the transport properties of polyethylene,” *Journal of materials science*, t. 30, nr. 15, s. 3954–3958, 1995.
- [30] C. D’aniello, L. Guadagno, G. Gorrasi i V. Vittoria, “Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene,” *Polymer*, t. 41, nr. 7, s. 2515–2519, 2000.
- [31] C. Wolf, H. Angellier-Coussy, N. Gontard, F. Doghieri i V. Guillard, “How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review,” *Journal of Membrane Science*, t. 556, s. 393–418, 2018.
- [32] C.-C. Hu, P.-H. Cheng, S.-C. Chou, C.-L. Lai, S.-H. Huang, H.-A. Tsai, W.-S. Hung i K.-R. Lee, “Separation behavior of amorphous amino-modified silica nanoparticle/polyimide mixed matrix membranes for gas separation,” *Journal of Membrane Science*, t. 595, s. 117–142, 2020.
- [33] J. Liu, T.-H. Bae, W. Qiu, S. Husain, S. Nair, C. W. Jones, R. R. Chance i W. J. Koros, “Butane isomer transport properties of 6FDA–DAM and MFI–6FDA–DAM mixed matrix membranes,” *Journal of Membrane Science*, t. 343, nr. 1-2, s. 157–163, 2009.
- [34] S. He, X. Jiang, S. Li, F. Ran, J. Long i L. Shao, “Intermediate thermal manipulation of polymers of intrinsic microporous (PIMs) membranes for gas separations,” *AIChE Journal*, t. 66, nr. 10, e16543, 2020.

- [35] L. Shao, L. Liu, S.-X. Cheng, Y.-D. Huang i J. Ma, "Comparison of diamino cross-linking in different polyimide solutions and membranes by precipitation observation and gas transport," *Journal of Membrane Science*, t. 312, nr. 1-2, s. 174–185, 2008.
- [36] K. Ghosal, B. D. Freeman i D. Benny, "Gas separation using polymer membranes: an overview," *Polymers for advanced technologies*, t. 5, nr. 11, s. 673–697, 1994.
- [37] A. Wolińska-Grabczyk i A. Jankowski, "Charakterystyka membran polimerowych do separacji płynów," *Teoria i praktyka, Zeszyt IV*, 2014.
- [38] Y. Yampolskii, "Fundamental science of gas and vapour separation in polymeric membranes," w *Advanced membrane science and technology for sustainable energy and environmental applications*, Elsevier, 2011, s. 22–55.
- [39] H. D. Kamaruddin i W. J. Koros, "Some observations about the application of Fick's first law for membrane separation of multicomponent mixtures," *Journal of membrane science*, t. 135, nr. 2, s. 147–159, 1997.
- [40] X. Ye, L. Lv, X. S. Zhao i K. Wang, "Permeation time lag in polymeric hollow fiber membranes," *Journal of membrane science*, t. 283, nr. 1-2, s. 425–429, 2006.
- [41] S. W. Rutherford i D. D. Do, "Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes," *Adsorption*, t. 3, nr. 4, s. 283–312, 1997.
- [42] L. M. Robeson, "The upper bound revisited," *Journal of membrane science*, t. 320, nr. 1-2, s. 390–400, 2008.
- [43] B. D. Freeman, "Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes," *Macromolecules*, t. 32, nr. 2, s. 375–380, 1999.
- [44] L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes," *Journal of membrane science*, t. 62, nr. 2, s. 165–185, 1991.
- [45] H. B. Park, S. H. Han, C. H. Jung, Y. M. Lee i A. J. Hill, "Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation," *Journal of Membrane Science*, t. 359, nr. 1-2, s. 11–24, 2010.
- [46] J. D. Moon, A. T. Bridge, C. D'Ambra, B. D. Freeman i D. R. Paul, "Gas separation properties of polybenzimidazole/thermally-rearranged polymer blends," *Journal of Membrane Science*, t. 582, s. 182–193, 2019.

- [47] M. A. Semsarzadeh i M. Ghahramani, "The effect of poly(alkyl (meth)acrylate) segments on the thermodynamic properties, morphology and gas permeation properties of poly(alkyl (meth)acrylate)-*b*-poly(dimethyl siloxane) triblock copolymer membranes," *Journal of Membrane Science*, t. 594, s. 117400, 2020.
- [48] R. W. Baker, "Future directions of membrane gas separation technology," *Industrial & engineering chemistry research*, t. 41, nr. 6, s. 1393–1411, 2002.
- [49] R. Guo i J. E. McGrath, "5.17 - Aromatic Polyethers, Polyetherketones, Polysulfides, and Polysulfones," w *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski i M. Möller, red., Amsterdam: Elsevier, 2012, s. 377–430, ISBN: 978-0-08-087862-1.
- [50] R. B. Eldridge, "Olefin/paraffin separation technology: a review," *Industrial & engineering chemistry research*, t. 32, nr. 10, s. 2208–2212, 1993.
- [51] J. Lowe i M. M. Hossain, "Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water," *Desalination*, t. 218, nr. 1-3, s. 343–354, 2008.
- [52] R. W. Spillman, "Economics of gas separation membranes," *Chemical engineering progress*, t. 85, nr. 1, s. 41–62, 1989.
- [53] F. Hamad, K. C. Khulbe i T. Matsuura, "Characterization of gas separation membranes prepared from brominated poly(phenylene oxide) by infrared spectroscopy," *Desalination*, t. 148, nr. 1-3, s. 369–375, 2002.
- [54] O. M. Ekiner i G. Vassilatos, "Polyaramide hollow fibers for H₂/CH₄ separation: II. Spinning and properties," *Journal of membrane science*, t. 186, nr. 1, s. 71–84, 2001.
- [55] I. V. Farr, T. E. Glass, Q. Ji i J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of diaminophenylindane based polyimides via ester-acid solution imidization," *High Performance Polymers*, t. 9, nr. 3, s. 345–352, 1997.
- [56] D. Q. Vu, W. J. Koros i S. J. Miller, "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results," *Journal of membrane science*, t. 211, nr. 2, s. 311–334, 2003.
- [57] K. Tanaka, H. Kita, K.-i. Okamoto, A. Nakamura i Y. Kusuki, "The effect of morphology on gas permeability and permselectivity in polyimide based on 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and 4, 4'-oxydianiline," *Polymer journal*, t. 21, nr. 2, s. 127–135, 1989.

- [58] E. Sada, H. Kumazawa i P. Xu, "Sorption and diffusion of carbon dioxide in polyimide films," *Journal of applied polymer science*, t. 35, nr. 6, s. 1497–1509, 1988.
- [59] D. Ramimoghadam, E. M. Gray i C. J. Webb, "Review of polymers of intrinsic microporosity for hydrogen storage applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, t. 41, nr. 38, s. 16 944–16 965, 2016, ISSN: 0360-3199.
- [60] S. Bandehali, A. E. Amooghin, H. Sanaeepur, R. Ahmadi, A. Fuoco, J. C. Jansen i S. Shirazian, "Polymers of intrinsic microporosity and thermally rearranged polymer membranes for highly efficient gas separation," *Separation and Purification Technology*, t. 278, s. 119 513, 2021.
- [61] C. A. Scholes, "Thermally rearranged poly (benzoxazole) copolymer membranes for improved gas separation: a review," *Australian Journal of Chemistry*, t. 69, nr. 6, s. 601–611, 2016.
- [62] V. Arcella, A. Ghielmi i G. Tommasi, "High performance perfluoropolymer films and membranes," *Annals of the New York Academy of Sciences*, t. 984, nr. 1, s. 226–244, 2003.
- [63] P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown i D. Fritsch, "Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity," *Journal of Membrane Science*, t. 251, nr. 1-2, s. 263–269, 2005.
- [64] Y. Yampolskii, N. Belov i A. Alentiev, "Perfluorinated polymers as materials of membranes for gas and vapor separation," *Journal of Membrane Science*, t. 598, s. 117 779, 2020.
- [65] J. Scheirs, *Modern fluoropolymers: high performance polymers for diverse applications*. Wiley, 1997.
- [66] D. J. Branken, H. M. Krieg, J. P. Le Roux i G. Lachmann, "Separation of NF₃ and CF₄ using amorphous glassy perfluoropolymer Teflon AF and Hyflon AD60 membranes," *Journal of Membrane Science*, t. 462, s. 75–87, 2014.
- [67] T. C. Merkel, I. Pinnau, R. Prabhakar i B. D. Freeman, "Gas and vapor transport properties of perfluoropolymers," *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, t. 1, 2006.

- [68] T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman i Y. P. Yampolskii, "Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (2, 2-bis (trifluoromethyl)-4, 5-difluoro-1, 3-dioxole-co-tetrafluoroethylene)," *Macromolecules*, t. 32, nr. 25, s. 8427–8440, 1999.
- [69] M. Mukaddam, E. Litwiller i I. Pinnau, "Gas sorption, diffusion, and permeation in Nafion," *Macromolecules*, t. 49, nr. 1, s. 280–286, 2016.
- [70] D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai i C.-S. Ha, "Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications," *Progress in Polymer Science*, t. 37, nr. 7, s. 907–974, 2012.
- [71] H. Ohya, V. V. Kudryavsev i S. I. Semenova, *Polyimide membranes: applications, fabrications and properties*. CRC Press, 1997.
- [72] M. L. Cecopieri-Gómez, J. Palacios-Alquisira i J. M. Dominguez, "On the limits of gas separation in CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary mixtures using polyimide membranes," *Journal of Membrane Science*, t. 293, nr. 1-2, s. 53–65, 2007.
- [73] Y. Li, M. Ding i J. Xu, "Gas separation properties of aromatic polyetherimides from 1, 4-bis (3, 4-dicarboxyphenoxy) benzene dianhydride and 3, 5-diaminobenzic acid or its esters," *Journal of applied polymer science*, t. 63, nr. 1, s. 1–7, 1997.
- [74] G. S. Liou i H. J. Yen, "Polyimides in Polymer Science: A Comprehensive Reference," *Press: Elsevier BV, Amsterdam*, 2012.
- [75] S. Kim, T. W. Pechar i E. Marand, "Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation," *Desalination*, t. 192, nr. 1-3, s. 330–339, 2006.
- [76] A. Bos, I. G. M. Pünt, M. Wessling i H. Strathmann, "Suppression of CO₂-plasticization by semiinterpenetrating polymer network formation," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, t. 36, nr. 9, s. 1547–1556, 1998.
- [77] H. Kita, T. Inada, K. Tanaka i K.-i. Okamoto, "Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone-containing polyimide," *Journal of membrane science*, t. 87, nr. 1-2, s. 139–147, 1994.
- [78] L. Hu, X. Xu i M. R. Coleman, "Impact of H⁺ ion beam irradiation on Matrimid®. II. Evolution in gas transport properties," *Journal of applied polymer science*, t. 103, nr. 3, s. 1670–1680, 2007.

- [79] J. H. Kim, W. J. Koros i D. R. Paul, “Effects of CO₂ exposure and physical aging on the gas permeability of thin 6FDA-based polyimide membranes: Part 2. with crosslinking,” *Journal of membrane science*, t. 282, nr. 1-2, s. 32–43, 2006.
- [80] L. Wang, J.-Y. Park i Y. Fu, “Representation of real particles for DEM simulation using X-ray tomography,” *Construction and Building Materials*, t. 21, nr. 2, s. 338–346, 2007.
- [81] W.-H. Lin i T.-S. Chung, “Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes,” *Journal of Membrane Science*, t. 186, nr. 2, s. 183–193, 2001.
- [82] Y.-H. Kim, H.-S. Kim i S.-K. Kwon, “Synthesis and characterization of highly soluble and oxygen permeable new polyimides based on twisted biphenyl dianhydride and spirobifluorene diamine,” *Macromolecules*, t. 38, nr. 19, s. 7950–7956, 2005.
- [83] W. Ji, K. Li, W. Shi, L. Bai, J. Li i X. Ma, “The effect of chain rigidity and microporosity on the sub-ambient temperature gas separation properties of intrinsic microporous polyimides,” *Journal of Membrane Science*, s. 119 439, 2021.
- [84] X. Hu, W. H. Lee, J. Zhao, J. Y. Bae, J. S. Kim, Z. Wang, J. Yan, Y. Zhuang i Y. M. Lee, “Tröger’s Base (TB)-containing polyimide membranes derived from bio-based dianhydrides for gas separations,” *Journal of Membrane Science*, t. 610, s. 118 255, 2020.
- [85] S. Kang, Z. Zhang, L. Wu, S. Xu, G. Huo, X. Ma i N. Li, “Synthesis and gas separation properties of polyimide membranes derived from oxygencyclic pseudo-Tröger’s base,” *Journal of Membrane Science*, t. 637, s. 119 604, 2021.
- [86] H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. Van Wagner, B. D. Freeman i D. J. Cookson, “Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions,” *Science*, t. 318, nr. 5848, s. 254–258, 2007.
- [87] D. F. Sanders, R. Guo, Z. P. Smith, Q. Liu, K. A. Stevens, J. E. McGrath, D. R. Paul i B. D. Freeman, “Influence of polyimide precursor synthesis route and ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Conversion and free volume,” *Polymer*, t. 55, nr. 7, s. 1636–1647, 2014, ISSN: 0032-3861.

- [88] Y. Imai, Y. Maeda, H. Takeuchi, K.-H. Park, M.-a. Kakimoto i T. Kurosaki, "Synthesis and properties of new aromatic poly-(ether benzoxazole)s from 2,2'-bis(4-amino-3-hydroxyphenoxy)biphenyl and aromatic dicarboxylic acid chlorides," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, t. 40, nr. 15, s. 2656–2662, 2002.
- [89] R. Guo, D. F. Sanders, Z. P. Smith, B. D. Freeman, D. R. Paul i J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of Thermally Rearranged (TR) polymers: influence of ortho-positioned functional groups of polyimide precursors on TR process and gas transport properties," *Journal of Materials Chemistry A*, t. 1, nr. 2, s. 262–272, 2013.
- [90] F. Gan, J. Dong, S. Zheng, X. Zhao i Q. Zhang, "Constructing gas molecule transport channels in thermally rearranged multiblock poly(benzoxazole-co-imide) membranes for effective CO₂/CH₄ separation," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, t. 8, nr. 26, s. 9669–9679, 2020.
- [91] S. H. Han, N. Misdan, S. Kim, C. M. Doherty, A. J. Hill i Y. M. Lee, "Thermally rearranged (TR) polybenzoxazole: effects of diverse imidization routes on physical properties and gas transport behaviors," *Macromolecules*, t. 43, nr. 18, s. 7657–7667, 2010.
- [92] W. H. Lee, J. G. Seong, J. Y. Bae, H. H. Wang, S. J. Moon, J. T. Jung, Y. S. Do, H. Kang, C. H. Park i Y. M. Lee, "Thermally rearranged semi-interpenetrating polymer network (TR-SIPN) membranes for gas and olefin/paraffin separation," *Journal of Membrane Science*, s. 119 157, 2021.
- [93] X. Hu, W. H. Lee, J. Y. Bae, J. S. Kim, J. T. Jung, H. H. Wang, H. J. Park i Y. M. Lee, "Thermally rearranged polybenzoxazole copolymers incorporating Tröger's base for high flux gas separation membranes," *Journal of Membrane Science*, t. 612, s. 118 437, 2020.
- [94] Y. Lu, X. Hu, W. H. Lee, J. Y. Bae, J. Zhao, W. Nie, Z. Wang, J. Yan i Y. M. Lee, "Effects of bulky 2,2'-substituents in dianhydrides on the microstructures and gas transport properties of thermally rearranged polybenzoxazoles," *Journal of Membrane Science*, t. 639, s. 119 777, 2021.
- [95] Y. S. Lin, I. Kumakiri, B. N. Nair i H. Alsyouri, "Microporous inorganic membranes," *Separation and Purification Methods*, t. 31, nr. 2, s. 229–379, 2002.

- [96] J. Ahn, W.-J. Chung, I. Pinnau i M. D. Guiver, "Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation," *Journal of Membrane science*, t. 314, nr. 1-2, s. 123–133, 2008.
- [97] Y. Kong, H. Du, J. Yang, D. Shi, Y. Wang, Y. Zhang i W. Xin, "Study on polyimide/TiO₂ nanocomposite membranes for gas separation," *Desalination*, t. 146, nr. 1-3, s. 49–55, 2002.
- [98] Q. Hu, E. Marand, S. Dhingra, D. Fritsch, J. Wen i G. Wilkes, "Poly(amide-imide)/TiO₂ nano-composite gas separation membranes: Fabrication and characterization," *Journal of membrane Science*, t. 135, nr. 1, s. 65–79, 1997.
- [99] A. Higuchi, T. Agatsuma, S. Uemiya, T. Kojima, K. Mizoguchi, I. Pinnau, K. Nagai i B. D. Freeman, "Preparation and gas permeation of immobilized fullerene membranes," *Journal of applied polymer science*, t. 77, nr. 3, s. 529–537, 2000.
- [100] M. Moaddeb i W. J. Koros, "Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles," *Journal of membrane science*, t. 125, nr. 1, s. 143–163, 1997.
- [101] F. Weigelt, P. Georgopoulos, S. Shishatskiy, V. Filiz, T. Brinkmann i V. Abetz, "Development and characterization of defect-free Matrimid[®] mixed-matrix membranes containing activated carbon particles for gas separation," *Polymers*, t. 10, nr. 1, s. 51, 2018.
- [102] J. Lewis, M. A. Q. Al-sayaghi, C. Buelke i A. Alshami, "Activated carbon in mixed-matrix membranes," *Separation & Purification Reviews*, t. 50, nr. 1, s. 1–31, 2021.
- [103] P. Demontis, H. Jobic, M. A. Gonzalez i G. B. Suffritti, "Diffusion of water in zeolites NaX and NaY studied by quasi-elastic neutron scattering and computer simulation," *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 113, nr. 28, s. 12 373–12 379, 2009.
- [104] L. Ohlin, P. Bazin, F. Thibault-Starzyk, J. Hedlund i M. Grahn, "Adsorption of CO₂, CH₄, and H₂O in zeolite ZSM-5 studied using in situ ATR-FTIR spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 117, nr. 33, s. 16 972–16 982, 2013.
- [105] Y. Cheng, Z. Wang i D. Zhao, "Mixed matrix membranes for natural gas upgrading: current status and opportunities," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, t. 57, nr. 12, s. 4139–4169, 2018.

- [106] N. Jusoh, Y. F. Yeong, K. K. Lau i A. M. Shariff, “Enhanced gas separation performance using mixed matrix membranes containing zeolite T and 6FDA-durene polyimide,” *Journal of Membrane Science*, t. 525, s. 175–186, 2017.
- [107] M. Z. Ahmad, V. Martin-Gil, T. Supinkova, P. Lambert, R. Castro-Muñoz, P. Hrabanek, M. Kocirik i V. Fila, “Novel MMM using CO₂ selective SSZ-16 and high-performance 6FDA-polyimide for CO₂/CH₄ separation,” *Separation and Purification Technology*, t. 254, s. 117 582, 2021.
- [108] H. C. Foley, “Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications,” *Microporous Materials*, t. 4, nr. 6, s. 407–433, 1995.
- [109] A. Erfani i M. Asghari, “Comparison of different MOF fillers on CO₂ removal performance of supported PEBA mixed matrix membranes,” *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2020.
- [110] G. Chen, X. Chen, Y. Pan, Y. Ji, G. Liu i W. Jin, “M-gallate MOF/6FDA-polyimide mixed-matrix membranes for C₂H₄/C₂H₆ separation,” *Journal of Membrane Science*, t. 620, s. 118 852, 2021.
- [111] H. Sun, T. Wang, Y. Xu, W. Gao, P. Li i Q. J. Niu, “Fabrication of polyimide and functionalized multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes by *in – situ* polymerization for CO₂ separation,” *Separation and Purification Technology*, t. 177, s. 327–336, 2017.
- [112] K. Venkatesh, G. Arthanareeswaran, A. C. Bose, P. S. Kumar i J. Kweon, “Diethylenetriaminepentaacetic acid-functionalized multi-walled carbon nanotubes/titanium oxide-PVDF nanofiber membrane for effective separation of oil/water emulsion,” *Separation and Purification Technology*, t. 257, s. 117 926, 2021.
- [113] B. Seoane, J. Coronas, I. Gascon, M. E. Benavides, O. Karvan, J. Caro, F. Kapteijn i J. Gascon, “Metal–organic framework based mixed matrix membranes: a solution for highly efficient CO₂ capture?” *Chemical Society Reviews*, t. 44, nr. 8, s. 2421–2454, 2015.
- [114] M. van Essen, L. van den Akker, R. Thür, M. Houben, I. F. J. Vankelecom, Z. Borneman i K. Nijmeijer, “Investigation of ZIF-78 Morphology and Feed Composition on the Mixed Gas CO₂/N₂ Separation Performance in Mixed Matrix Membranes,” *Advanced Materials Interfaces*, s. 2001 478, 2020.
- [115] Y. Shi, S. Wu, Z. Wang, X. Bi, M. Huang, Y. Zhang i J. Jin, “Mixed matrix membranes with highly dispersed MOF nanoparticles for improved gas separation,” *Separation and Purification Technology*, t. 277, s. 119 449, 2021.

- [116] M. A. Aroon, A. F. Ismail, T. Matsuura i M. M. Montazer-Rahmati, "Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review," *Separation and purification Technology*, t. 75, nr. 3, s. 229–242, 2010.
- [117] T. T. Moore, R. Mahajan, D. Q. Vu i W. J. Koros, "Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases," *AIChE journal*, t. 50, nr. 2, s. 311–321, 2004.
- [118] A. M. W. Hillock, S. J. Miller i W. J. Koros, "Crosslinked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: effects of sieve surface modification," *Journal of Membrane Science*, t. 314, nr. 1-2, s. 193–199, 2008.
- [119] T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li i S. Kulprathipanja, "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation," *Progress in polymer science*, t. 32, nr. 4, s. 483–507, 2007.
- [120] T. T. Moore i W. J. Koros, "Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes," *Journal of Molecular Structure*, t. 739, nr. 1-3, s. 87–98, 2005.
- [121] Y. Li, T.-S. Chung, Z. Huang i S. Kulprathipanja, "Dual-layer polyether-sulfone (PES)/BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84) hollow fiber membranes with a submicron PES–zeolite beta mixed matrix dense-selective layer for gas separation," *Journal of membrane science*, t. 277, nr. 1-2, s. 28–37, 2006.
- [122] Y. Li, H.-M. Guan, T.-S. Chung i S. Kulprathipanja, "Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)–zeolite A mixed matrix membranes," *Journal of Membrane Science*, t. 275, nr. 1-2, s. 17–28, 2006.
- [123] T. W. Pechar, S. Kim, B. Vaughan, E. Marand, M. Tsapatsis, H. K. Jeong i C. J. Cornelius, "Fabrication and characterization of polyimide–zeolite L mixed matrix membranes for gas separations," *Journal of Membrane Science*, t. 277, nr. 1-2, s. 195–202, 2006.
- [124] M. Anson, J. Marchese, E. Garis, N. Ochoa i C. Pagliero, "ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation," *Journal of membrane science*, t. 243, nr. 1-2, s. 19–28, 2004.
- [125] P. Hacırlıoğlu, L. Toppare i L. Yılmaz, "Polycarbonate–polypyrrole mixed matrix gas separation membranes," *Journal of Membrane Science*, t. 225, nr. 1-2, s. 51–62, 2003.

- [126] L. Y. Jiang, T. S. Chung, C. Cao, Z. Huang i S. Kulprathipanja, “Fundamental understanding of nano-sized zeolite distribution in the formation of the mixed matrix single-and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes,” *Journal of membrane science*, t. 252, nr. 1-2, s. 89–100, 2005.
- [127] Y. Li, T.-S. Chung, C. Cao i S. Kulprathipanja, “The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes,” *Journal of Membrane Science*, t. 260, nr. 1-2, s. 45–55, 2005.
- [128] M.-D. Jia, K.-V. Pleinemann i R.-D. Behling, “Preparation and characterization of thin-film zeolite–PDMS composite membranes,” *Journal of Membrane Science*, t. 73, nr. 2-3, s. 119–128, 1992.
- [129] C. V. Funk i D. R. Lloyd, “Zeolite-filled microporous mixed matrix (ZeoTIPS) membranes: Prediction of gas separation performance,” *Journal of Membrane Science*, t. 313, nr. 1-2, s. 224–231, 2008.
- [130] T. M. Gür, “Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes,” *Journal of membrane science*, t. 93, nr. 3, s. 283–289, 1994.
- [131] L. Y. Jiang, T. S. Chung i S. Kulprathipanja, “An investigation to revitalize the separation performance of hollow fibers with a thin mixed matrix composite skin for gas separation,” *Journal of membrane science*, t. 276, nr. 1-2, s. 113–125, 2006.
- [132] R. Mahajan, R. Burns, M. Schaeffer i W. J. Koros, “Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials,” *Journal of Applied Polymer Science*, t. 86, nr. 4, s. 881–890, 2002.
- [133] X. Y. Chen, O. G. Nik, D. Rodrigue i S. Kaliaguine, “Mixed matrix membranes of aminosilanes grafted FAU/EMT zeolite and cross-linked polyimide for CO₂/CH₄ separation,” *Polymer*, t. 53, nr. 15, s. 3269–3280, 2012.
- [134] S. Husain i W. J. Koros, “Mixed matrix hollow fiber membranes made with modified HSSZ-13 zeolite in polyetherimide polymer matrix for gas separation,” *Journal of Membrane Science*, t. 288, nr. 1-2, s. 195–207, 2007.
- [135] M.-T. Vu, R. Lin, H. Diao, Z. Zhu, S. K. Bhatia i S. Smart, “Effect of ionic liquids (ILs) on MOFs/polymer interfacial enhancement in mixed matrix membranes,” *Journal of Membrane Science*, t. 587, s. 117–157, 2019.
- [136] H. H. Yong, H. C. Park, Y. S. Kang, J. Won i W. N. Kim, “Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine,” *Journal of Membrane Science*, t. 188, nr. 2, s. 151–163, 2001.

- [137] D. Şen, H. Kalpçılar i L. Yilmaz, “Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes,” *Journal of Membrane Science*, t. 303, nr. 1-2, s. 194–203, 2007.
- [138] M. Sadeghi, M. A. Semsarzadeh i H. Moadel, “Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles,” *Journal of Membrane Science*, t. 331, nr. 1-2, s. 21–30, 2009.
- [139] G.-L. Zhuang, H.-H. Tseng i M.-Y. Wey, “Preparation of PPO-silica mixed matrix membranes by in-situ sol–gel method for H₂/CO₂ separation,” *International journal of hydrogen energy*, t. 39, nr. 30, s. 17 178–17 190, 2014.
- [140] M. Valero, B. Zornoza, C. Téllez i J. Coronas, “Mixed matrix membranes for gas separation by combination of silica MCM-41 and MOF NH₂-MIL-53(Al) in glassy polymers,” *Microporous and mesoporous materials*, t. 192, s. 23–28, 2014.
- [141] Y. Shen i A. C. Lua, “Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on PVDF and three inorganic fillers (fumed nonporous silica, zeolite 4A and mesoporous MCM-41) for gas separation,” *Chemical engineering journal*, t. 192, s. 201–210, 2012.
- [142] S. Rafiq, Z. Man, A. Maulud, N. Muhammad i S. Maitra, “Separation of CO₂ from CH₄ using polysulfone/polyimide silica nanocomposite membranes,” *Separation and Purification Technology*, t. 90, s. 162–172, 2012.
- [143] T. Suzuki i Y. Yamada, “Effect of thermal treatment on gas transport properties of hyperbranched polyimide–silica hybrid membranes,” *Journal of membrane science*, t. 417, s. 193–200, 2012.
- [144] A. Ghadimi, T. Mohammadi i N. Kasiri, “Gas permeation, sorption and diffusion through PEBA/SiO₂ nanocomposite membranes (chemical surface modification of nanoparticles),” *International Journal of Hydrogen Energy*, t. 40, nr. 31, s. 9723–9732, 2015.
- [145] Q. Xin, Y. Zhang, Y. Shi, H. Ye, L. Lin, X. Ding, Y. Zhang, H. Wu i Z. Jiang, “Tuning the performance of CO₂ separation membranes by incorporating multifunctional modified silica microspheres into polymer matrix,” *Journal of Membrane Science*, t. 514, s. 73–85, 2016.

- [146] Y. Kinoshita, K. Wakimoto, A. H. Gibbons, A. P. Isfahani, H. Kusuda, E. Sivaniah i B. Ghalei, "Enhanced PIM-1 membrane gas separation selectivity through efficient dispersion of functionalized POSS fillers," *Journal of Membrane Science*, t. 539, s. 178–186, 2017.
- [147] M. F. A. Wahab, A. F. Ismail i S. J. Shilton, "Studies on gas permeation performance of asymmetric polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes using nanosized fumed silica as fillers," *Separation and Purification Technology*, t. 86, s. 41–48, 2012.
- [148] S. Hassanajili, M. Khademi i P. Keshavarz, "Influence of various types of silica nanoparticles on permeation properties of polyurethane/silica mixed matrix membranes," *Journal of Membrane Science*, t. 453, s. 369–383, 2014.
- [149] J. Lu, X. Zhang, L. Xu, G. Zhang, J. Zheng, Z. Tong, C. Shen i Q. Meng, "Preparation of amino-functional UiO-66/PIMs mixed matrix membranes with [bmim][Tf₂N] as regulator for enhanced gas separation," *Membranes*, t. 11, nr. 1, s. 35, 2021.
- [150] M. Ahmadi, S. Janakiram, Z. Dai, L. Ansaloni i L. Deng, "Performance of mixed matrix membranes containing porous two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) fillers for CO₂ separation: A review," *Membranes*, t. 8, nr. 3, s. 50, 2018.
- [151] O. Bakhtiari, S. Mosleh, T. Khosravi i T. Mohammadi, "Preparation, characterization and gas permeation of polyimide mixed matrix membranes," *J. Membr. Sci. Technol*, t. 1, nr. 1, s. 1–6, 2011.
- [152] F. Dorosti, M. Omidkhah i R. Abedini, "Enhanced CO₂/CH₄ separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid[®] 5218," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, t. 25, s. 88–102, 2015.
- [153] M. Loei, M. Omidkhah, A. Moghadassi i A. E. Amooghin, "Preparation and characterization of Matrimid[®] 5218 based binary and ternary mixed matrix membranes for CO₂ separation," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, t. 39, s. 225–235, 2015.
- [154] R. Shindo, M. Kishida, H. Sawa, T. Kidesaki, S. Sato, S. Kanehashi i K. Nagai, "Characterization and gas permeation properties of polyimide/ZSM-5 zeolite composite membranes containing ionic liquid," *Journal of Membrane Science*, t. 454, s. 330–338, 2014.

- [155] R. A. Garcia, R. van Grieken, J. Iglesias, V. Morales i J. Martin, "Direct synthesis and post-oxidation of SBA-15 and MCM-41 functionalized with butenyl groups," *Studies in Surface Science and Catalysis*, t. 158, nr. Part A, s. 485–492, 2005.
- [156] M. W. Anjum, F. De Clippel, J. Didden, A. L. Khan, S. Couck, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, B. F. Sels i I. F. J. Vankelecom, "Polyimide mixed matrix membranes for CO₂ separations using carbon–silica nanocomposite fillers," *Journal of Membrane Science*, t. 495, s. 121–129, 2015.
- [157] A. L. Khan, C. Klaysom, A. Gahlaut, A. U. Khan i I. F. J. Vankelecom, "Mixed matrix membranes comprising of Matrimid and–SO₃H functionalized mesoporous MCM-41 for gas separation," *Journal of membrane science*, t. 447, s. 73–79, 2013.
- [158] A. Galve, D. Sieffert, C. Staudt, M. Ferrando, C. Güell, C. Téllez i J. Coronas, "Combination of ordered mesoporous silica MCM-41 and layered titanosilicate JDF-L1 fillers for 6FDA-based copolyimide mixed matrix membranes," *Journal of membrane science*, t. 431, s. 163–170, 2013.
- [159] Y. Shen i A. C. Lua, "Structural and transport properties of BTDA-TDI/MDI co-polyimide (P84)–silica nanocomposite membranes for gas separation," *Chemical engineering journal*, t. 188, s. 199–209, 2012.
- [160] C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez i M. Escoubes, "Sol-gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties," *Journal of Membrane Science*, t. 130, nr. 1-2, s. 63–74, 1997.
- [161] A. C. Lua i Y. Shen, "Preparation and characterization of polyimide–silica composite membranes and their derived carbon–silica composite membranes for gas separation," *Chemical Engineering Journal*, t. 220, s. 441–451, 2013.
- [162] A. Brunetti, M. Cersosimo, J. S. Kim, G. Dong, E. Fontananova, Y. M. Lee, E. Drioli i G. Barbieri, "Thermally rearranged mixed matrix membranes for CO₂ separation: An aging study," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, t. 61, s. 16–26, 2017.
- [163] J. S. Kim, S. J. Moon, H. H. Wang, S. Kim i Y. M. Lee, "Mixed matrix membranes with a thermally rearranged polymer and ZIF-8 for hydrogen separation," *Journal of Membrane Science*, t. 582, s. 381–390, 2019.

- [164] S. Japip, S. Erifin i T.-S. Chung, “Reduced thermal rearrangement temperature via formation of zeolitic imidazolate framework (ZIF)-8-based nanocomposites for hydrogen purification,” *Separation and Purification Technology*, t. 212, s. 965–973, 2019.
- [165] S. J. D. Smith, R. Hou, C. H. Lau, K. Konstas, M. Kitchin, G. Dong, J. Lee, W. H. Lee, J. G. Seong, Y. M. Lee i in., “Highly permeable thermally rearranged mixed matrix membranes (TR-MMM),” *Journal of Membrane Science*, t. 585, s. 260–270, 2019.
- [166] A. K. Patel i N. K. Acharya, “Thermally rearranged (TR) HAB-6FDA nanocomposite membranes for Hydrogen separation,” *International Journal of Hydrogen Energy*, t. 45, nr. 37, s. 18 685–18 692, 2020.
- [167] A. Wolińska-Grabczyk, M. Wójtowicz, A. Jankowski, E. Grabiec, P. Kubica, M. Musioł i M. Sobota, “Synthesis, characterization, and gas permeation properties of thermally rearranged poly(hydroxyimide)s filled with mesoporous MCM-41 silica,” *Polymer*, t. 158, s. 32–45, 2018.
- [168] H.-J. Lee, M.-H. Lee, S. G. Han, H.-Y. Kim, J.-H. Ahn, E.-M. Lee i Y. H. Won, “Synthesis and properties of nonlinear optical side chain soluble polyimides for photonics applications,” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, t. 36, s. 301–307, 1998.
- [169] H. Borjigin, Q. Liu, W. Zhang, K. Gaines, J. S. Riffle, D. R. Paul i J. E. McGrath, “Synthesis and characterization of thermally rearranged (TR) polybenzoxazoles: Influence of isomeric structure on gas transport properties,” *Polymer*, t. 75, s. 199–210, 2015.
- [170] H. K. Kim, I. K. Moon, H. J. Lee, S. G. Han i Y. H. Won, “Second-order NLO polyamideimides based on functionalized stilbene derivatives: direct polycondensation and characterization,” *Polymer*, t. 39 (8-9), s. 1719–1726, 1998.
- [171] J. Choma, M. Jaroniec, W. Burakiewicz-Mortka i E. Michalski, “Synteza i charakterystyka uporządkowanych mezoporowatych materiałów MCM-41 z grupami winylowymi,” *Biuletyn WAT*, t. 55, s. 217–235, 2006.
- [172] B.-K. Chen, T. M. Chiu i S.-Y. Tsay, “Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid nanocomposites,” *Journal of applied polymer science*, t. 94, nr. 1, s. 382–393, 2004.
- [173] A. Bondi, “Van der Waals volumes and radii,” *Journal of Physical Chemistry*, t. 68 pp, s. 441–451, 1964.

- [174] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Gases*. John Wiley Sons, Inc., New York, 1968.
- [175] J. Kansy, "Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, t. 374 (2), s. 235–244, 1996.
- [176] S. J. Tao, "Positronium annihilation in molecular substances," *Journal of Chemical Physics*, t. 56 (11), s. 5499–5510, 1972.
- [177] M. Eldrup, D. Lightbody i J. N. Sherwood, "The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid," *Chemical Physics*, t. 63 (1-2), s. 51–58, 1981.
- [178] B. D. Freeman i H. Lin, *Permeation and diffusion*. Springer Handbook of Materials Measurement Methods, H. Czichos, T. Saito, i L. Smith, Eds., pp, 2006, s. 371–387.
- [179] P. Kubica i A. Wolinska-Grabczyk, "Correlation between cohesive energy density, fractional free volume, and gas transport properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate) materials," *International Journal of Polymer Science*, t. 2015, 2015.
- [180] C. A. Scholes, C. P. Ribeiro, S. E. Kentish i B. D. Freeman, "Thermal rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes for CO₂ separation," *Journal of membrane science*, t. 450, s. 72–80, 2014.
- [181] B. Comesaña-Gándara, M. Calle, H. J. Jo, A. Hernández, G. Jose, J. de Abajo, A. E. Lozano i Y. M. Lee, "Thermally rearranged polybenzoxazoles membranes with biphenyl moieties: Monomer isomeric effect," *Journal of membrane science*, t. 450, s. 369–379, 2014.
- [182] Z. P. Smith, D. F. Sanders, C. P. Ribeiro, R. Guo, B. D. Freeman, D. R. Paul, J. E. McGrath i S. Swinnea, "Gas sorption and characterization of thermally rearranged polyimides based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride (6FDA)," *Journal of Membrane Science*, t. 415, s. 558–567, 2012.
- [183] H. An, A. S. Lee, I. Kammakakam, S. S. Hwang, J.-H. Kim, J.-H. Lee i J. S. Lee, "Bromination/debromination-induced thermal crosslinking of 6FDA-durene for aggressive gas separations," *Journal of Membrane Science*, t. 545, s. 358–366, 2018.

- [184] J. H. Hodgkin i B. N. Dao, "Thermal conversion of hydroxy-containing polyimides to polybenzoxazoles. Does this reaction really occur?" *European polymer journal*, t. 45, nr. 11, s. 3081–3092, 2009.
- [185] M. Calle, Y. Chan, H. J. Jo i Y. M. Lee, "The relationship between the chemical structure and thermal conversion temperatures of thermally rearranged (TR) polymers," *Polymer*, t. 53, nr. 13, s. 2783–2791, 2012.
- [186] B.-J. Jeon, S. W. Cha, M.-Y. Jeong, T. K. Lim i J.-I. Jin, "Synthesis and 2nd order nonlinear optical properties of soluble polyimides bearing nitroazobenzene type chromophore pendants attached in side-on mode," *Journal of Materials Chemistry*, t. 12, nr. 3, s. 546–552, 2002.
- [187] J. Ren, C. Staudt-Bickel i R. N. Lichtenthaler, "Separation of aromatics/aliphatics with crosslinked 6FDA-based copolyimides," *Separation and purification technology*, t. 22, s. 31–43, 2001.
- [188] X. Duthie, S. Kentish, C. Powell, K. Nagai, G. Qiao i G. Stevens, "Operating temperature effects on the plasticization of polyimide gas separation membranes," *Journal of membrane science*, t. 294, nr. 1-2, s. 40–49, 2007.
- [189] I. Sava, S. Chisca, A. Wolińska-Grabczyk, A. Jankowski, M. Sava, E. Grabiec i M. Bruma, "Synthesis and thermal, mechanical and gas permeation properties of aromatic polyimides containing different linkage groups," *Polymer International*, t. 64, nr. 1, s. 154–164, 2015.
- [190] Q. Liu, D. R. Paul i B. D. Freeman, "Gas permeation and mechanical properties of thermally rearranged (TR) copolyimides," *Polymer*, t. 82, s. 378–391, 2016.
- [191] J. U. Wieneke i C. Staudt, "Thermal stability of 6FDA-(co-)polyimides containing carboxylic acid groups," *Polymer degradation and stability*, t. 95, nr. 4, s. 684–693, 2010.
- [192] H. J. Jo, C. Y. Soo, G. Dong, Y. S. Do, H. H. Wang, M. J. Lee, J. R. Quay, M. K. Murphy i Y. M. Lee, "Thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes with superior mechanical strength for gas separation obtained by tuning chain rigidity," *Macromolecules*, t. 48, nr. 7, s. 2194–2202, 2015.
- [193] J. I. Choi, C. H. Jung, S. H. Han, H. B. Park i Y. M. Lee, "Thermally rearranged (TR) poly (benzoxazole-co-pyrrolone) membranes tuned for high gas permeability and selectivity," *Journal of Membrane Science*, t. 349, nr. 1-2, s. 358–368, 2010.

- [194] X. Ma, O. Salinas, E. Litwiller i I. Pinnau, "Pristine and thermally-rearranged gas separation membranes from novel *o*-hydroxyl-functionalized spirobifluorene-based polyimides," *Polymer Chemistry*, t. 5, nr. 24, s. 6914–6922, 2014.
- [195] H. Wang, D. R. Paul i T.-S. Chung, "The effect of purge environment on thermal rearrangement of ortho-functional polyamide and polyimide," *Polymer*, t. 54, nr. 9, s. 2324–2334, 2013.
- [196] Y. Zhuang, J. G. Seong, W. H. Lee, Y. S. Do, M. J. Lee, G. Wang, M. D. Guiver i Y. M. Lee, "Mechanically tough, thermally rearranged (TR) random/block poly (benzoxazole-co-imide) gas separation membranes," *Macromolecules*, t. 48, nr. 15, s. 5286–5299, 2015.
- [197] C. R. Mason, M. G. Buonomenna, G. Golemme, P. M. Budd, F. Galiano, A. Figoli, K. Friess i V. Hynek, "New organophilic mixed matrix membranes derived from a polymer of intrinsic microporosity and silicalite-1," *Polymer*, t. 54 (9), s. 2222–2230, 2013.
- [198] R. Ling, W. Chen i J. Hou, "Preparation of modified MFI (ZSM-5 and silicalite-1) zeolites for potassium extraction from seawater," *Particuology*, t. 36, s. 190–192, 2018.
- [199] S. Kim i E. Marand, "High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix," *Microporous and Mesoporous Materials*, t. 114, nr. 1-3, s. 129–136, 2008.
- [200] P. Selvam, S. K. Bhatia i C. G. Sonwane, "Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, t. 40, nr. 15, s. 3237–3261, 2001.
- [201] J. A. Araújo, F. T. Cruz, I. H. Cruz i D. Cardoso, "Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion," *Microporous and mesoporous materials*, t. 180, s. 14–21, 2013.
- [202] M. Manzano, V. Aina, C. O. Arean, F. Balas, V. Cauda, M. Colilla, M. R. Delgado i M. Vallet-Regi, "Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: effect of particle morphology and amine functionalization," *Chemical Engineering Journal*, t. 137, nr. 1, s. 30–37, 2008.
- [203] A. Szegedi, M. Popova, I. Goshev, S. Klébert i J. Mihály, "Controlled drug release on amine functionalized spherical MCM-41," *Journal of Solid State Chemistry*, t. 194, s. 257–263, 2012.

- [204] S. Loganathan, M. Tikmani i A. K. Ghoshal, "Novel pore-expanded MCM-41 for CO₂ capture: synthesis and characterization," *Langmuir*, t. 29, nr. 10, s. 3491–3499, 2013.
- [205] Y. Sun, Z. Zhang, K.-S. Moon i C. P. Wong, "Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, t. 42, nr. 21, s. 3849–3858, 2004.
- [206] H.-R. Jung, D.-H. Ju, W.-J. Lee, X. Zhang i R. Kotek, "Electrospun hydrophilic fumed silica/polyacrylonitrile nanofiber-based composite electrolyte membranes," *Electrochimica Acta*, t. 54, nr. 13, s. 3630–3637, 2009.
- [207] J. H. Kim i Y. M. Lee, "Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)–silica hybrid membranes," *Journal of Membrane Science*, t. 193, nr. 2, s. 209–225, 2001.
- [208] V. M. Gun'Ko, I. F. Mironyuk, V. I. Zarko, E. F. Voronin, V. V. Turov, E. M. Pakhlov, E. V. Goncharuk, Y. M. Nychiporuk, N. N. Vlasova, P. P. Gorbik i in., "Morphology and surface properties of fumed silicas," *Journal of colloid and interface science*, t. 289, nr. 2, s. 427–445, 2005.
- [209] F. Huang i C. J. Cornelius, "Polyimide-SiO₂-TiO₂ nanocomposite structural study probing free volume, physical properties, and gas transport," *Journal of Membrane Science*, t. 542, s. 110–122, 2017.
- [210] H. R. Amedi i M. Aghajani, "Gas separation in mixed matrix membranes based on polyurethane containing SiO₂, ZSM-5, and ZIF-8 nanoparticles," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, t. 35, s. 695–702, 2016.
- [211] Z. Ahmad i J. E. Mark, "Polyimide-ceramic hybrid composites by the sol-gel route," *Chemistry of Materials*, t. 13, nr. 10, s. 3320–3330, 2001.
- [212] M. Namvar-Mahboub i M. Pakizeh, "Development of a novel thin film composite membrane by interfacial polymerization on polyetherimide/modified SiO₂ support for organic solvent nanofiltration," *Separation and Purification Technology*, t. 119, s. 35–45, 2013.
- [213] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin i A. J. Hill, "Sorption, transport, and structural evidence for enhanced free volume in poly (4-methyl-2-pentyne)/fumed silica nanocomposite membranes," *Chemistry of Materials*, t. 15, nr. 1, s. 109–123, 2003.
- [214] B. D. Freeman, "Novel nanocomposite membrane structures for H₂ separations," University of Texas at Austin (US), spraw. tech., 2005.

Dorobek naukowy

Publikacje naukowe:

1. **K. Nocoń-Szmajda**, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, J. Konieczkowska, *Guest-host and functionalized side-chain azopolyimide membranes for controlled gas separation*, Polymer, 2021, 229, 124012. IF: 4,430.
2. A. Jankowski, E. Grabiec, **K. Nocoń-Szmajda**, A. Marcinkowski, H. Janeczek, A. Wolińska-Grabczyk, *Polyimide-based membrane materials for CO₂ separation: A comparison of segmented and aromatic (co)polyimides*, Membranes, 2021, 11.4, 274. IF: 4,106.
3. **K. Nocoń-Szmajda**, A. Wolińska-Grabczyk, A. Jankowski, J. Dryzek, E. Dryzek, H. Janeczek, E. Grabiec, M. Musioł, *Effects of ionic liquid doping on gas transport properties of thermally rearranged poly(hydroxyimide)s*, Separation and Purification Technology, 2021, 254, 117664. IF: 7,312.
4. **K. Nocoń-Szmajda**, A. Wolińska-Grabczyk, A. Jankowski, U. Szeluga, M. Wójtowicz, J. Konieczkowska, A. Hercog, *Gas transport properties of mixed matrix membranes based on thermally rearranged poly(hydroxyimide)s filled with inorganic porous particles*, Separation and Purification Technology, 2020, 242, 116778. IF: 7,312.
5. J. Konieczkowska, K. Bujak, **K. Nocoń**, E. Schab-Balcerzak, *The large and stable photomechanical effect in the glassy guest-host azopolymers*, Dyes and pigments, 2019, 171, 107659. IF: 4,613.
6. K. Bujak, **K. Nocoń**, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, J. Konieczkowska, *Azopolymers with imide structures as light-switchable membranes in controlled gas separation*, European Polymer Journal, 2019, 118, 186-194. IF: 3,862.

Seminaria polskie i zagraniczne

1. K. Nocoń, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, *TR-polyimide membranes based on 6FDA dianhydride for gas transport applications*, Seminarium w ramach współpracy z Instytutem "Petru Poni" RA, 22.10.2019, "Petru Poni" ICM RAN, Iași, Rumunia.

2. K. Nocoń, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, *Application of polyimides as membranes for gas separation technology*, Seminarium w ramach współpracy z Instytutem "Petru Poni" RA, 18.10.2018, CMPW PAN, Zabrze, Polska.

Komunikaty wygłoszone na międzynarodowych konferencjach

1. K. Nocoń-Szmajda, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, *Thermally rearranged mixed matrix membranes filled with fumed silica for CO₂ separation*, MacroIasi'2021 (Progress in Organic and Macromolecular Compounds 28th Edition), 06-09.10.2021, Iași, Rumunia.
2. K. Nocoń-Szmajda, J. Konieczkowska, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, *The effect of azobenzene moieties in light-responsive polyimide based membranes on gas transport properties*, Membrane Materials Separation (M3-S) Conference, 06-08.09.2021, Toruń, Polska.
3. K. Nocoń-Szmajda, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, *Effects of porous and nonporous particles on gas transport properties of mixed matrix membranes based on polyimides and polybenzoxazoles*, Membrane Materials Separation (M3-S) Conference, 06-08.09.2021, Toruń, Polska.
4. K. Nocoń, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, *Gas transport properties of mixed-matrix membranes*, 8th Edition of the conference for young scientists: Science Beyond Disciplines, 20.09.2019, Chorzów, Polska.
5. K. Nocoń, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, *Gas transport properties of thermally rearranged co-polyimide membranes*, 6th International Scientific Conference on PVPGSMD, 14-17.05.2019, Toruń, Polska.

Postery zaprezentowane na międzynarodowych konferencjach

1. K. Nocoń-Szmajda, A. Jankowski, H. Janeczek, A. Marcinkowski, A. Wolińska-Grabczyk, *Segmented and aromatic (co)polyimides as membranes materials for CO₂ separation*, POLYMAT2022, 17.03.2022, Zabrze, Polska.
2. K. Nocoń, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, *Thermally rearranged mixed matrix membranes based on MFI zeolite and 6FDA-HAB polyimide for gas separation technology*, 15th Membrane School, 21-22.09.2019, Wrocław, Polska.
3. K. Nocoń, K. Bujak, J. Konieczkowska, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, *Gas transport properties of the polyimide membrane bearing photoresponsive*

azobenzene moieties, 6th International Scientific Conference: PVPGSMD, 14-17.05.2019, Toruń, Polska.

Projekty

1. Czynny udział w projekcie: „Efekt fotomechaniczny w amorficznych azo polimerach”, SONATA 15, Narodowe Centrum Nauki, nr: UMO-2019/35/D/ST5/00533, okres realizacji: 23.06.2020 - 22.06.2023.
2. Projekt realizowany w CMPW w ramach „Dotacji na finansowanie działalności polegającej na prowadzeniu badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych, służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich”, przyznany na drodze konkursu w 2019 r.

Osiągnięcia w trakcie doktoratu

1. Nagroda w konkursie Best Young Scientist Oral Presentation, MacroIasi'2021 (Progress in Organic and Macromolecular Compounds 28th Edition), 06-09.10.2021, Iasi, Rumunia.
2. Nagroda w konkursie Best Poster, 15th Membrane School, 21-22.09.2019, Wrocław, Polska.
3. I miejsce w konkursie The Best Oral Presentation, 6th International Scientific Conference: PVPGSMD, 14-17.05.2019, Toruń, Polska.