

CENTRUM MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH I WĘGLOWYCH
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Praca doktorska

Badanie wpływu cząstek materiałów porowatych na
transport gazów w membranach heterogenicznych

Piotr Kubica

PROMOTOR:

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

Zabrze 2016

Podziękowania

Serdecznie dziękuję:

Pani prof. Aleksandrze Wolińskiej-Grabczyk za zaangażowanie oraz okazaną mi pomoc w trakcie prowadzenia badań i przygotowywania niniejszej pracy.

Wszystkim, którzy przyczynili się do powstania niniejszej pracy, w szczególności Panu Andrzejowi Jankowskiemu za pomoc podczas wykonywania części pomiarów.

Koleżankom i Kolegom za bardzo dobrą atmosferę codziennej pracy.

Żonie i Rodzicom za wsparcie.

Streszczenie

W wielu procesach przemysłowych separacja mieszanin gazów jest realizowana za pomocą technologii membranowych. Najczęściej warstwa selektywna membrany jest wykonana z polimerów ze względu na odpowiednie właściwości separacyjne i wytrzymałość mechaniczną tych materiałów. Jednakże konwencjonalne materiały polimerowe w wielu wypadkach nie pozwalają na osiągnięcie pożądanej wydajności procesu separacji. Z tego względu prowadzone są badania nad metodami otrzymywania nowych materiałów membranowych o potencjalnie korzystniejszych właściwościach transportowych. Jedną z bardzo intensywnie badanych metod jest wypełnianie membran polimerowych cząstkami innych materiałów, które, poprzez udział w transporcie gazów bądź wpływ na właściwości polimeru, mogą poprawić zdolności separacyjne membrany. Membrany takie określa się mianem membran heterogenicznych (ang. mixed-matrix membranes).

Przedmiotem badań opisanych w niniejszej pracy były dwuskładnikowe membrany heterogeniczne złożone z matrycy polimerowej i rozproszonych w niej cząstek materiałów porowatych. Matrycę badanych membran stanowiły polimery szkliste oraz elastyczne o różnej przepuszczalności. W roli wypełniacza zastosowano mikroporowate zeolity oraz materiały z grupy metal-organic frameworks. Materiały te różniły się istotnie właściwościami charakteryzującymi ich porowatą strukturę, którą badano za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu. Membrany heterogeniczne otrzymywano metodą wylewania zawiesiny cząstek wypełniacza w roztworze polimeru. Przepuszczalność membran względem N_2 , O_2 , He i CO_2 oraz pozorne współczynniki dyfuzji tych gazów wyznaczano eksperymentalnie, natomiast selektywność idealną obliczano jako stosunek przepuszczalności pojedynczych gazów. Właściwości transportowe badano w funkcji zawartości wypełniacza. Morfologię i właściwości fizykochemiczne membran badano za pomocą mikroskopii SEM, kalorymetrii, termograwimetrii, spektroskopii anihilacji pozytonów oraz pomiarów sorpcji CO_2 . Wpływ cząstek wypełniacza na właściwości transportowe membran analizowano w odniesieniu do modeli teoretycznych opisujących transport substancji w materiałach polimerowych oraz heterogenicznych.

W zależności od zastosowanego wypełniacza oraz polimeru stanowiącego matrycę obserwowano różne zmiany właściwości transportowych. Znaczący wzrost przepuszczalności uzyskano wprowadzając wypełniacze o dużej porowatości do polimerów szklistych. Pokazano, że w przypadku niektórych układów polimer/wypełniacz kierunek zmian przepuszczalności można określić w oparciu o objętość mikroporów wypełniacza i ułamkową

Streszczenie

objętość swobodną matrycy. Nie wszystkie układy podlegały tej regule, co przypisano występowaniu efektów nieidealnych na granicy faz polimer/cząstki oraz efektów związanych z blokowaniem porów wypełniacza. Wprowadzenie wypełniacza skutkowało zazwyczaj nieznacznymi zmianami selektywności. Dla dwóch układów polimer/wypełniacz zaobserwowano jednoczesny wzrost przepuszczalności i selektywności CO₂/N₂.

Abstract

In many industrial processes separation of gas mixtures is performed using membranes. Most often, selective layer of those membranes is made of polymers due to appropriate separation ability and mechanical stability of these materials. However, there are many processes where conventional polymers do not have ability for achieving desired separation efficiency. This has motivated intense research conducted to produce new materials with better transport properties. One of the methods investigated is to fill polymer membranes with particles of other material, which may improve transport properties of membrane by taking part in gas transport or by affecting transport properties of a polymer matrix. Such membranes are called heterogeneous or mixed-matrix membranes.

In this work, two-component mixed-matrix membranes containing porous particles were investigated. Glassy and rubbery polymers possessing different permeabilities were used as membrane matrices. These polymers were filled with different amounts of zeolite and metal-organic framework particles possessing different porosity, which was characterized using nitrogen physisorption. Membranes were formed by solution-casting method. Permeabilities of heterogeneous membranes to N_2 , O_2 , He and CO_2 as well as apparent diffusion coefficients of these gases were determined using constant volume-variable pressure apparatus whereas ideal selectivity was calculated from pure gas permeabilities. Membranes morphology and physicochemical properties were investigated by SEM microscopy, calorimetry, thermogravimetry, positron annihilation spectroscopy and CO_2 sorption. Permeability and selectivity changes caused by particles were discussed based on theoretical models of gas transport in polymer and heterogeneous materials.

Different changes in membranes transport properties were noted, depending on polymer matrix and filler materials. Significant permeability increase was observed when glassy polymers were filled with highly porous particles. It was shown that permeability of some polymer/filler systems depends on filler micropore volume and fractional free volume of a polymer matrix. However, some systems were found to not apply to this rule because of nonideal effects at polymer/filler interface and pore-blockage effects. Filler influence on membrane selectivity was small in most of the cases. However, simultaneous increase in permeability and selectivity was observed for two polymer/filler systems.

Spis treści

Podziękowania	i
Streszczenie	ii
Abstract	iv
Spis rysunków	viii
Spis tablic	xv
1 Wprowadzenie	3
1.1 Separacja gazów w przemyśle	3
1.2 Materiały porowate i membrany heterogeniczne	4
2 Transport gazów w materiałach membranowych - podstawy oraz przegląd literatury	6
2.1 Transport w nieporowatych materiałach polimerowych	6
2.2 Transport w materiałach porowatych	8
2.3 Transport w materiałach heterogenicznych	9
2.3.1 Sorpcja	9
2.3.2 Dyfuzja	10
2.3.3 Permeacja	11
2.4 Właściwości cząstek a transport w membranach heterogenicznych	12
2.4.1 Przepuszczalność i selektywność cząstek	12
2.4.2 Porowatość cząstek	13
2.4.3 Wpływ cząstek na właściwości matrycy oraz efekty na granicy faz polimer-cząstka	15
2.4.4 Blokowanie porów	17
3 Przegląd literaturowy dotyczący układów badanych w niniejszej pracy	18
3.1 Membrany zawierające zeolit 13X	18
3.2 Membrany zawierające zeolit MFI	20
3.3 Membrany zawierające tereftalan miedzi	22
3.4 Membrany zawierające benzimidazolan cynku	24

4	Cel i zakres pracy	26
5	Część eksperymentalna	29
5.1	Materiały	29
5.1.1	Odczynniki chemiczne oraz gazy	29
5.1.2	Materiały polimerowe	29
5.1.3	Materiały porowate	30
5.2	Wytwarzanie membran polimerowych i heterogenicznych	31
5.3	Pomiary właściwości transportowych	33
5.4	Metody charakterystyki struktury oraz właściwości fizykochemicznych badanych materiałów	37
6	Wyniki i dyskusja	41
6.1	Charakterystyka materiałów polimerowych stosowanych jako matryce badanych membran heterogenicznych	41
6.2	Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X	45
6.2.1	Charakterystyka badanego zeolitu 13X	45
6.2.2	Morfologia membran	47
6.2.3	Właściwości transportowe	52
6.2.4	Podsumowanie	65
6.3	Membrany heterogeniczne zawierające zeolit MFI	67
6.3.1	Charakterystyka badanego zeolitu MFI	67
6.3.2	Charakterystyka membran heterogenicznych	69
6.3.3	Właściwości transportowe	69
6.3.4	Podsumowanie	78
6.4	Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)	79
6.4.1	Charakterystyka badanego CuTPA	79
6.4.2	Charakterystyka membran heterogenicznych	85
6.4.3	Transport gazów	90
6.4.4	Podsumowanie	103
6.5	Membrany heterogeniczne zawierające cząstki benzimidazolanu cynku (ZIF-7)	105
6.5.1	Charakterystyka badanego ZIF-7	105
6.5.2	Morfologia membran	107
6.5.3	Transport gazów	110
6.5.4	Podsumowanie	114
7	Podsumowanie i wnioski	115
7.1	Matryca szklista	116
7.2	Matryca elastyczna	119

Spis treści

Bibliografia	121
Dorobek naukowy	137

Spis rysunków

1.1	Schemat membrany heterogenicznej.	5
2.1	Teoretyczna zależność selektywności membrany heterogenicznej zawierającej 30% obj. wypełniacza od jego przepuszczalności względem szybszego gazu. Obliczeń dokonano za pomocą Równania (2.10) dla przykładowej matrycy o przepuszczalności 1 Barrera i selektywności 6 (linie proste na wykresie) i dla dwóch różnych wypełniaczy: o selektywności 15 (■) i 1 (●).	13
3.1	Komórka elementarna zeolitu 13X z przedstawionymi schematycznie komorami o średnicy 11,8 Å oraz kanałami o średnicy 7,4 Å. Rysunki pochodzą z bazy danych http://helios.princeton.edu/zeomics/ [91].	18
3.2	Schematycznie pokazany system kanałów w strukturze MFI. Rysunek pochodzi z bazy danych http://helios.princeton.edu/zeomics/ [91].	22
3.3	Struktura CuTPA·DMF w postaci A) modelu przestrzennego jednostki koordynacyjnej, zaczerpniętego z pracy [114] oraz B) fragmentu struktury krystalicznej widzianej wzdłuż osi c, uzyskanego za pomocą programu Jmol [116] oraz pliku .cif zamieszczonego przez Carsona i wsp. [114] w bazie Cambridge Crystallographic Data Centre [117] pod nazwą CCDC-687690.	23
3.4	Schemat struktury oraz widok wzdłuż osi kanałów benzimidazolanu cynku, ZIF-7. Atomy węgla oznaczono kolorem czarnym, atomy wodoru - białym, atomy azotu - niebieskim, atomy cynku - popielatym. Źródło: Baza CCDC-602541 [117, 121]. Model otrzymano za pomocą programu Jmol [116].	24
5.1	Krzywa TGA oraz jej pierwsza pochodna wyznaczona dla próbki ZIF-7. Szybkość grzania: 5 °C min ⁻¹ , atmosfera azotu.	31
5.2	Wpływ stężenia roztworu użytego do wytworzenia membrany na rozkład przestrzenny cząstek. Zdjęcia przedstawiają membranę EVA/20% wag. 13X wyłaną z roztworu w ksylenie o stężeniu ciała stałego A) 10% i B) 17%.	33

5.3	Schemat układu ciśnieniowego do pomiaru właściwości transportowych membran. A – zawór odcinający butlę z gazem, B – zawór elektromagnetyczny, którego otwarcie powoduje kontakt gazu z membraną, C i D – zawory umożliwiające opróżnienie, odpowiednio, nadawy i permeatu, E – zawór pozwalający zwiększyć objętość komory po stronie permeatu, I – zbiornik z badanym gazem, II – czujnik ciśnienia gazu po stronie nadawy, III – celka pomiarowa, IV – pojemnościowy przetwornik ciśnienia, V – zbiornik o objętości 2,5 dm ³ . Przerywana linia oznacza komorę stabilizowaną termicznie.	34
5.4	Przykładowe krzywe będące bezpośrednim wynikiem eksperymentu permeacji.	35
5.5	Schemat układu pomiarowego do wyznaczania przepuszczalności membran polimerowych. I – manometr, II – przepływomierz elektroniczny bądź pęcherzykowy, III – celka pomiarowa. A – zawór pozwalający na opróżnienie układu z poprzednio badanego gazu lub powietrza, B - łącznik umożliwiający zamianę przepływomierzy oraz wymianę gazu po stronie permeatu na gaz badany.	37
6.1	Schematycznie przedstawione struktury polimerów stanowiących fazę ciągłą (matrycę) membran heterogenicznych.	42
6.2	Teoretyczny [90] oraz eksperymentalny dyfraktogram zeolitu 13X.	45
6.3	Izoterma adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na zeolicie 13X, który wcześniej odgazowano poprzez suszenie w temperaturze 300°C przez 8 godzin.	45
6.4	Mikrografie przekroju membrany HNBR/20% wag. 13X.	48
6.5	Mikrografie przekroju membrany EVA/20% wag. 13X.	49
6.6	Mikrografie przekroju membrany PSF/20% wag. 13X.	50
6.7	Porównanie krzywych TGA membran bez dodatku oraz z dodatkiem zeolitu 13X.	51
6.8	Gęstość membran EVA/13X w funkcji udziału wagowego wypełniacza. Linia ciągła - Równanie (5.8) dopasowane do danych doświadczalnych; linie ciągłe zielone - przedział ufności, w którym z 95% prawdopodobieństwem mieści się gęstość membran heterogenicznych; linia przerywana - teoretyczna gęstość membran heterogenicznych, obliczona na podstawie gęstości czystych komponentów.	53
6.9	Względna przepuszczalność azotu przez membrany zawierające zeolit 13X w temperaturze 22 °C, otrzymana na podstawie wyników z układu CP. Punkty to wartości eksperymentalne; linia reprezentuje przepuszczalność obliczoną równaniem Maxwella dla przypadku cząstek nieprzepuszczalnych.	54
6.10	Selektywność idealna CO ₂ /N ₂ membran w zależności od rodzaju matrycy i zawartości zeolitu.	55

6.11	Przepuszczalność względna membran HNBR/13X w funkcji ułamka objętościowego zeolitu 13X, otrzymana na podstawie wyników z układu CP. Punkty to wartości eksperymentalne; linie reprezentują równanie Maxwella dopasowane do danych eksperymentalnych.	56
6.12	Względny współczynnik dyfuzji gazów w membranach zawierających zeolit 13X. Wartości doświadczalne zestawiono z obliczonymi teoretycznie dla przypadku cząstek niesorbujących (Równanie (6.1)).	58
6.13	Izoterma równowagowej adsorpcji CO ₂ na zeolicie 13X, wyznaczona w temperaturze 35 °C. Punkty - dane eksperymentalne. Linia ciągła - dopasowanie modelu Langmuira-Freundlicha (Równanie (6.2)) do danych eksperymentalnych.	59
6.14	Izoterma równowagowej sorpcji CO ₂ w membranach o matrycy z HNBR, w temperaturze 35 °C. Próbki przed pomiarem odgazowywano w temperaturze 60 °C. Punkty - dane eksperymentalne otrzymane w trakcie absorpcji (punkty pełne) oraz desorpcji (punkty puste). Linia ciągła - dopasowanie prostoliniowe do danych dla czystego HNBR, zgodnie z prawem Henry'ego. Linia przerywana - teoretyczna sorpcja w membranie HNBR/20% 13X, obliczona na podstawie sorpcji CO ₂ w czystych składnikach membrany, zgodnie z Równaniem (2.7).	60
6.15	Izoterma równowagowej sorpcji CO ₂ w membranach o polisulfonowej matrycy, w temperaturze 35 °C. Punkty - dane eksperymentalne. Linia ciągła - dopasowanie Równania 6.4 do danych dla czystego PSF. Linia przerywana - teoretyczna sorpcja w membranie PSF/20% 13X, obliczona na podstawie sorpcji CO ₂ w czystych składnikach membrany, zgodnie z Równaniem (2.7).	60
6.16	Pojemność sorpcyjna zeolitu 13X znajdującego się w membranach heterogenicznych, których matryce stanowił HNBR i PSF, podana jako procent pojemności sorpcyjnej czystego zeolitu 13X. Punkty przedstawiają wyniki obliczeń wykorzystujących wartości eksperymentalne sorpcji CO ₂ . Linie przedstawiają wyniki takich samych obliczeń, wykonanych z wykorzystaniem przedstawionych wcześniej równań opisujących wartości eksperymentalne (Tablica 6.5).	63
6.17	Logarytm naturalny współczynnika permeacji azotu w funkcji odwrotności FFV dla membran zawierających zeolit 13X. Kierunek strzałek oznacza wzrastającą zawartość zeolitu. FFV obliczono z Równania (2.11) uwzględniając zmniejszoną porowatość zeolitu w membranie w porównaniu do zeolitu w postaci czystej. Linia została dopasowana do danych doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. Nachylenie wynosi $a = -1,52$, a współczynnik determinacji $R^2 = 0,95$	64

6.18	Zależność współczynnika permeacji azotu od średniego promienia elementu objętości swobodnej w membranach zawierających zeolit 13X. Membrany PSF/13X wytworzone z użyciem DMF.	66
6.19	Dyfraktogramy zeolitu MFI a) teoretyczny, otrzymany na podstawie danych literaturowych [90], b) eksperymentalny.	67
6.20	Izoterma adsorpcji azotu (wyznaczona w temperaturze 77 K) na MFI odgazowywanym w temperaturze 300 °C przez 4 godziny.	68
6.21	Zdjęcia SEM przełomów membran PSF/30% MFI wylanych z A) DMF i B) CHCl ₃	70
6.22	Pozorne współczynniki dyfuzji CO ₂ w membranach PSF/MFI oraz PEI/MFI. Strzałkami oznaczono punkty pochodzące od membran o najniższej selektywności.	71
6.23	Selektywność dyfuzyjna membran PSF/MFI. Strzałkami oznaczono punkty pochodzące od membran o najniższej selektywności idealnej.	74
6.24	Korelacja pomiędzy logarytmem naturalnym współczynnika permeacji N ₂ , O ₂ i CO ₂ a odwrotnością ułamkowej objętości swobodnej membran zawierających zeolit MFI. Symbole pełne przedstawiają membrany z PSF, symbole puste - z PEI. Liczby przy punktach na jednym z wykresów pokazują zawartość objętościową zeolitu. W tabelach pokazano parametry dopasowania liniowego. Punkty nieuwzględnione w regresji liniowej zaznaczono za pomocą koloru czerwonego i strzałki.	75
6.25	Korelacja pomiędzy logarytmem naturalnym selektywności idealnych O ₂ /N ₂ oraz CO ₂ /N ₂ a odwrotnością ułamkowej objętości swobodnej membran z polimerów szklanych zawierających zeolit MFI. Oznaczenia jak na Rysunku 6.24.	76
6.26	Porównanie zależności logarytmu naturalnego P azotu od odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla membran zawierających MFI i dla czystych polimerów.	78
6.27	Dyfraktogramy eksperymentalne tereftalanu miedzi w formie: solwatowanej (CuTPA·DMF), desolwatowanej za pomocą ekstrakcji (CuTPA) oraz formy uwodnionej (CuTPA·H ₂ O). Dyfraktogram teoretyczny CuTPA·DMF otrzymano za pomocą programu Mercury [164] na podstawie pliku .cif zamieszczonego przez Carsons i współpracowników [114] w bazie Cambridge Crystallographic Data Centre [117] pod nazwą CCDC-687690.	80
6.28	Krzywe TGA oraz ich pierwsze pochodne wyznaczone dla A) CuTPA·DMF oraz B) CuTPA. Szybkość grzania: 5 °C/min. Atmosfera obojętna.	80
6.29	Niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu na badanych materiałach. CuTPA·DMF przed pomiarem odgazowywano w temperaturze 60 °C, CuTPA w 160 °C, a CuTPA·H ₂ O w 150 °C.	81

SPIS RYSUNKÓW

6.30	Porównanie izotermy adsorpcji N ₂ na CuTPA wyznaczonej eksperymentalnie z otrzymaną teoretycznie za pomocą metody DFT.	83
6.31	A) całkowita objętość porów w badanych materiałach wyznaczona za pomocą modelu HK oraz DFT; B) rozkład wielkości porów otrzymany jako pierwsza pochodna krzywych na Rysunku A.	84
6.32	Mikrofotografie przedstawiające A) cząstki CuTPA oraz B) cienką warstwę tego materiału, uzyskane za pomocą technik, odpowiednio, SEM i TEM. . .	84
6.33	Derywatogram membrany PSF/25% wag. CuTPA suszonej w 150 °C. . . .	86
6.34	Zależność gęstości membran zawierających CuTPA od ułamka masowego cząstek. Symbole - wartości średnie z sześciu pomiarów, linia przerywana - gęstość teoretyczna.	88
6.35	Przełom poprzeczny A) membrany PSF/18% obj. CuTPA·DMF wylanej z DMF i B) membrany PSF/12% obj. CuTPA·DMF wylanej z chloroformu.	88
6.36	Cząstka CuTPA·DMF w membranie o matrycy z polisulfonu, wytworzonej z użyciem z DMF.	89
6.37	Zdjęcie SEM przełomu membrany PSF/25% wag. CuTPA wylanej z chloroformu, pokazane w różnych przybliżeniach	90
6.38	Względny współczynnik permeacji w funkcji ułamka objętościowego CuTPA o małej porowatości. Linia przerywana przedstawia wartości uzyskane równaniem Maxwella dla nieprzepuszczalnych cząstek wypełniacza, tj. $P_w=0$. Ułamek objętościowy obliczono na podstawie gęstości podanych w Tabelicy 6.10. Wszystkie membrany suszono w 150 °C.	92
6.39	Zależność względnego współczynnika permeacji od średnicy kinetycznej gazów dla membran zawierających CuTPA o małej porowatości, suszonych w 150 °C. Każda linia prosta reprezentuje dopasowanie liniowe do danych eksperymentalnych dla membrany o danym składzie.	93
6.40	Zależność względnego współczynnika permeacji gazów od zawartości mikroporowatego CuTPA w membranach suszonych w 150 °C.	94
6.41	Zależność względnego współczynnika permeacji od średnicy kinetycznej gazów dla membran zawierających mikroporowaty CuTPA, suszonych w 150 °C. Każda linia prosta reprezentuje dopasowanie liniowe do danych eksperymentalnych dla membrany o danym składzie.	94
6.42	Przepuszczalność względna membran suszonych w różnych temperaturach w funkcji ułamka objętościowego CuTPA. Linia przerywana przedstawia wartości uzyskane równaniem Maxwella dla przypadku wypełniacza o nieskończonej przepuszczalności.	96

6.43	Selektywność idealna CO_2/N_2 oraz He/N_2 w funkcji współczynnika permeacji szybszego gazu dla membran heterogenicznych zawierających porowaty CuTPA, wygrzewanych w temperaturze: 150°C (symbole puste) oraz 200°C (symbole pełne). Liczby przy symbolach podają ułamek wagowy wypełniacza.	98
6.44	Logarytm naturalny współczynnika permeacji w funkcji odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla membran z PSF zawierających CuTPA o różnej porowatości, suszonych w 150°C . Symbole puste - PSF/CuTPA; symbole pełne - PSF/CuTPA·DMF; symbole półpełne - PSF/CuTPA· H_2O . W obliczeniach FFV membran heterogenicznych uwzględniono porowatość wypełniacza związaną z A) mikroporami, B) wszystkimi porami o średnicy poniżej 75 nm. Każda prosta reprezentuje dopasowanie liniowe do danych eksperymentalnych dla danego gazu.	99
6.45	Zależność parametru B występującego w Równaniu (2.4) od średnicy kinetycznej gazów dla permeacji gazów przez membrany PSF/CuTPA o różnej porowatości. B wyznaczono na podstawie wyników regresji liniowej, które przedstawiono na Rysunku 6.44A.	100
6.46	Porównanie zależności logarytmu naturalnego P azotu od odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla membran zawierających CuTPA i dla czystych polimerów.	101
6.47	Pozorne współczynniki dyfuzji O_2 , N_2 i CO_2 w funkcji ułamka objętościowego CuTPA.	102
6.48	Zmiany selektywności i przepuszczalności membran o różnych matrycach polimerowych po wprowadzeniu do nich 23% obj. CuTPA. Membranę EVA31/CuTPA wytworzono z użyciem o-ksyleny jako rozpuszczalnika i suszono w 100°C w próżni. Membranę HNBR/CuTPA wytworzono z użyciem CHCl_3 i suszono w 130°C w próżni. Po takiej procedurze membrany zawierały nie więcej jak 0,6% wag. rozpuszczalnika, co stwierdzono za pomocą TGA.	103
6.49	Eksperymentalne dyfraktogramy materiału ZIF-7 otrzymane dla próbek bezpośrednio po syntezie oraz dla próbki suszonej w 280°C . W celach porównawczych zamieszczono również dyfraktogram teoretyczny, otrzymany za pomocą programu Mercury [164] na podstawie pliku .cif zamieszczonego przez Parka i wsp. [121] w bazie Cambridge Crystallographic Data Centre [117] pod nazwą CCDC-602541.	105
6.50	Izoterma adsorpcji azotu na proszku ZIF-7, odgazowywanym w temperaturze 280°C przez cztery godziny bezpośrednio przed pomiarem.	106
6.51	Zdjęcia mikroskopowe przełomów membrany PSF/11% wag. ZIF-7.	108
6.52	Zdjęcie mikroskopowe przełomu membrany PSF/11% wag. ZIF-7. Pokazany jest obszar zawierający zaglomerowane cząstki wypełniacza.	109

SPIS RYSUNKÓW

6.53	Przepuszczalność względna membran PSF/ZIF-7 w funkcji średnicy kinetycznej gazów.	111
6.54	Przepuszczalność względna membran PEI Ultem/ZIF-7 w funkcji średnicy kinetycznej gazów.	112
6.55	Przepuszczalność membran PEI Ultem/ZIF-7 w funkcji zadanej różnicy ciśnień.	113
7.1	Korelacja pomiędzy powierzchnią właściwą BET i objętością mikroporów wyznaczoną metodą DR.	115
7.2	Wpływ badanych wypełniaczy na parametry transportowe membran o matrycy z polimerów szklistych. Podano procent objętościowy wypełniacza.	116
7.3	Logarytm naturalny przepuszczalności N_2 i CO_2 w funkcji odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla wszystkich membran heterogenicznych o matrycy z PSF i PEI. Regresja liniowa została wykonana z wyłączeniem punktów oznaczonych kolorem czerwonym i strzałką. Punkty w okręgu pochodzą od membran zawierających CuTPA o małej porowatości.	118
7.4	Wpływ badanych wypełniaczy, w ilości 23% obj., na parametry transportowe membran o matrycy z polimerów HNBR i EVA.	119
7.5	Logarytm naturalny przepuszczalności N_2 w funkcji odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla membran heterogenicznych o matrycy z polimerów EVA i HNBR.	120

Spis tablic

2.1	Temperatura krytyczna, T_c , objętość krytyczna, V_c , oraz kinetyczna średnica gazów, d_k , których transport badano w niniejszej pracy.	7
2.2	Dane literaturowe dotyczące zmian P i α membrany w wyniku wprowadzenia wypełniacza o danych właściwościach.	16
5.1	Dane dotyczące mieszanin używanych do wylewania membran. Stężenie polimeru 100% oznacza, że do zawiesiny cząstek dodawano polimer w postaci stałej.	32
6.1	Właściwości fizyczne oraz transportowe materiałów polimerowych stanowiących fazę ciągłą membran heterogenicznych badanych w niniejszej pracy. Podano wartości średnie na podstawie kilkukrotnych pomiarów. Błąd pomiarowy stanowił nie więcej niż 5% wartości średniej.	43
6.2	Właściwości powierzchni badanego zeolitu 13X oraz dane literaturowe. . .	46
6.3	Przepuszczalność i selektywność idealna czystych polimerów oraz odpowiadających im membran heterogenicznych zawierających zeolit 13X. Przed pomiarem membrany suszono w 60°C (HNBR i EVA) oraz w 200°C (PSF). Pomiary przeprowadzono w temperaturze 22°C	53
6.4	Współczynniki dyfuzji N_2 , O_2 i CO_2 oraz selektywność dyfuzyjna membran zawierających 13X, w temperaturze 22°C	57
6.5	Wartości stałych występujących w Równaniach (6.2), (6.3) oraz (6.4), otrzymane poprzez dopasowanie równań do wartości eksperymentalnych sorpcji w, odpowiednio, 13X, HNBR oraz PSF, w temperaturze 35°C	61
6.6	Czasy anihilacji oraz obliczone na ich podstawie wartości promienia objętości swobodnej w membranach PSF/13X, EVA/13X oraz w ich składnikach. Kolumny oznaczone literami σ i Δ przedstawiają rozmycie danej wielkości wokół wartości średniej. Próbki przed pomiarem suszono w identycznych warunkach, jak membrany przed badaniami permeacji. Pomiary były przeprowadzane w temperaturze pokojowej.	65
6.7	Właściwości zeolitu MFI badanego w niniejszej pracy.	68
6.8	Przepuszczalność i selektywność membran zawierających zeolit MFI w matrycy z polisulfonu oraz polieteroimidu w temperaturze 35°C	72

6.9	Przepuszczalność i selektywność membran złożonych z elastycznej matrycy oraz zeolitu MFI. Membrany z HNBR suszono w 130 °C, membrany z EVA w 100 °C.	77
6.10	Właściwości powierzchni oraz gęstość trzech badanych form CuTPA.	82
6.11	Parametry wyznaczone za pomocą spektroskopii czasu życia pozytonów dla materiału CuTPA. Indeks 'suchy' oznacza, że próbkę przygotowano w atmosferze bezwodnej. Indeks 'powietrze' oznacza, że próbkę przygotowano na powietrzu. Wartości po znaku ± wynikają z obecności FVE o różnych średnicach.	85
6.12	Temperatura przejścia szklistego polisulfonu w membranach zawierających różne ilości CuTPA. Podane wartości T_g wyznaczono na podstawie krzywych DSC.	87
6.13	Właściwości transportowe membran heterogenicznych złożonych z polisulfonu oraz cząstek CuTPA o małej porowatości, wyznaczone w temperaturze 35 °C.	92
6.14	Przepuszczalność i selektywność membran PSF/CuTPA suszonych w 150 °C. Wartości pochodzą z pomiarów czterech egzemplarzy membran. Podany przedział ufności to ± odchylenie standardowe. Pomiar wykonany w 35 °C.	93
6.15	Porowatość, Φ , badanych rodzajów CuTPA, obliczona jako iloczyn gęstości i objętości porów o podanych rozmiarach.	98
6.16	Selektywność dyfuzyjna membran PSF/CuTPA w temperaturze 35 °C.	101
6.17	Właściwości powierzchni ZIF-7 badanego w niniejszej pracy, wyznaczone na podstawie izotermy adsorpcji azotu.	106
6.18	Temperatura przejścia szklistego w membranach zawierających ZIF-7, wyznaczona za pomocą DSC z pierwszego i drugiego biegu. Oba biegi prowadzono od temperatury pokojowej do 250 °C.	107
6.19	Współczynniki permeacji gazów oraz selektywności idealne membran PSF/ZIF-7 w temperaturze 35 °C. Membrany wytworzono z użyciem CHCl_3 lub DMF.	110
6.20	Pozorne współczynniki dyfuzji gazów w membranach PSF/ZIF-7 oraz selektywności dyfuzyjne wyznaczone w temperaturze 35 °C.	110
6.21	Współczynniki permeacji oraz selektywności idealne membran PEI/ZIF-7 w temperaturze 35 °C. Membrany wytworzono z użyciem DMF.	112
6.22	Pozorne współczynniki dyfuzji gazów w membranach PEI Ultem/ZIF-7 oraz selektywności dyfuzyjne wyznaczone w temperaturze 35 °C. Membrany wytworzono z użyciem DMF.	114

Lista symboli i skrótów

Wielkości fizykochemiczne

P - przepuszczalność (współczynnik permeacji) [Barrer]

α - selektywność idealna

D - współczynnik dyfuzji dla materiałów homogenicznych bądź pozorny współczynnik dyfuzji dla materiałów heterogenicznych [cm^2/s]

θ - opóźnienie czasowe (time-lag) [s]

S - współczynnik rozpuszczalności [$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$]

C - stężenie gazu rozpuszczonego w materiale [$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3}$]

T - temperatura [K]

T_c - temperatura krytyczna gazu [K]

d_k - średnica kinetyczna molekuly [\AA]

p - ciśnienie [bar], [cmHg]

l - grubość membrany [cm], [μm]

m - masa [g]

w - ułamek wagowy

ϕ - ułamek objętościowy

Φ - porowatość

ρ - gęstość [g/cm^3]

ρ_{He} - gęstość helowa (szkieletowa) materiału porowatego [g/cm^3]

V_{por} - objętość porów [cm^3/g]

T_g - temperatura przejścia szklanego (zeszklenia) polimeru [$^{\circ}\text{C}$]

E - energia aktywacji przejścia szklanego [kJ/mol]

FFV - ułamkowa objętość swobodna polimeru

FVE - element objętości swobodnej

τ - czas anihilacji cząstki [ns]

SPIS TABLIC

\bar{R} - średni promień elementu objętości swobodnej [nm]

I - intensywność anihilacji [%]

Indeksy dolne p, w oraz MM znajdujące się przy symbolu danej wielkości fizykochemicznej oznaczają, że odnosi się ona do, odpowiednio, polimeru, wypełniacza oraz membrany heterogenicznej.

Materiały

CuTPA Tereftalan miedzi (1,4-benzenodikarboksylan miedzi)

MOF Metal-organic framework

ZIF Zeolitic imidazolate framework

PSF Polisulfon Udel

PEI Polieteroimid Ultem

HNBR Uwodorniony kopolimer butadienu i akrylonitrylu

EVA Kopolimer etylenu i octanu winylu

PDMS Poli(dimetylosiloksan)

EPDM Terpolimer etylenu, propylenu i dienu

PMP Poli(4-metylo-2-pentyn)

PTMSP Poli[1-(trimetylosilyl)-1-propyn]

DMF N,N-dimetyloformamid

NMP N-metylo-2-pirolidon

MEK Metylo-etylo keton

o-Ps - orto-pozyt

1 Wprowadzenie

1.1 Separacja gazów w przemyśle

Separacja mieszanin gazów stanowi niezbędny etap wielu procesów przemysłowych. Do jej przeprowadzenia najczęściej wykorzystuje się procesy destylacji oraz absorpcji i adsorpcji. Na drodze destylacji prowadzi się m. in. rozdział powietrza na azot i tlen, odzysk helu z gazu ziemnego, separację węglowodorów nasyconych od nienasyconych [1]. Przykładem wykorzystania procesów sorpcji w celach separacyjnych jest wydzielanie CO_2 z gazu ziemnego poprzez jego absorpcję w ciekłych aminach bądź adsorpcję na materiałach porowatych. Adsorpcja jest również wykorzystywana do produkcji azotu o wysokiej czystości, tlenu do zastosowań medycznych, oczyszczania wodoru z H_2S , CO_2 i CO [2]. Techniki oparte o destylację bądź zjawiska sorpcji umożliwiają skuteczny rozdział, tj. otrzymanie produktu o wysokiej czystości z dużą wydajnością, dlatego też dominują na rynku separacyjnym. Jednakże nie są one pozbawione wad. Jedną z nich jest energochłonność, wynikająca z konieczności chłodzenia (destylacja kriogeniczna) bądź ogrzewania (regeneracja sorbentów), a drugą znaczne rozmiary instalacji. Przykładowo, rozdział mieszanin substancji o podobnej temperaturze wrzenia wymaga budowy wysokich kolumn destylacyjnych [3]. Czynniki te sprawiają, że koszty etapu separacji mogą stanowić nawet 40-50% kosztów całego procesu produkcji [4]. Z tego względu systematycznie, od lat 80 ubiegłego wieku, tradycyjne metody rozdzielania są zastępowane przez techniki membranowe, które są mniej wymagające energetycznie, a tym samym korzystniejsze z ekonomicznego punktu widzenia oraz bardziej przyjazne dla środowiska naturalnego [5]. Stosuje się je głównie wtedy, gdy nie jest wymagana duża wydajność bądź bardzo wysoki stopień rozdziału [6]: do wydzielania azotu z powietrza, gdy dozwolona jest produktywność niższa niż 50ton/dzień oraz pewne zanieczyszczenie tlenem, odzyskiwania wodoru z mieszanin reakcyjnych, produkcji powietrza wzbogaconego w tlen, osuszania powietrza czy też do wydzielania dwutlenku węgla z gazu ziemnego w przypadku niedużych bądź trudno dostępnych instalacji, gdzie zastosowanie innych technik byłoby nieopłacalne [4, 7, 1]. Najistotniejszym czynnikiem decydującym o efektywności procesu membranowego są właściwości materiału, z którego wykonana jest warstwa selektywna membrany. Podstawowymi parametrami opisującymi warstwę selektywną są przepuszczalność, charakteryzująca szybkość przenikania gazu przez jednostkową powierzchnię membrany, oraz współczynnik separacji mówiący o tym, w jakim stopniu membrana separuje daną mieszaninę. Obecnie niemal wszystkie

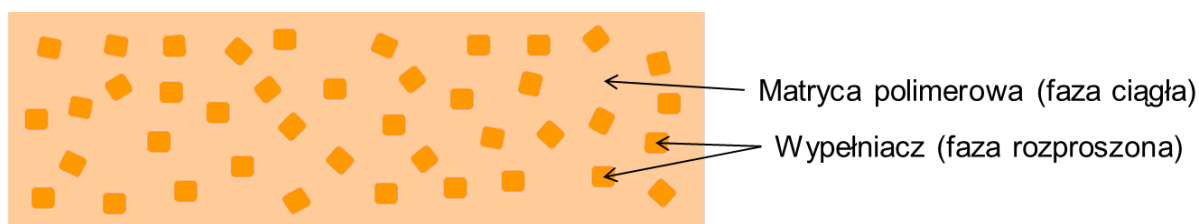
działające instalacje membranowe do separacji gazów wykorzystują warstwy selektywne wykonane z polimerów, które charakteryzują się odpowiednimi właściwościami transportowymi oraz łatwością wytwarzania z nich membran o dużej powierzchni czynnej. Jednakże, pomimo postępu jaki dokonał się w dziedzinie materiałów membranowych, wciąż wiele zastosowań jest niedostępnych dla tej technologii ze względu na niewystarczającą przepuszczalność, współczynnik separacji bądź stabilność obecnie znanych materiałów polimerowych. Robeson zebrał dane dotyczące parametrów transportowych bardzo licznej grupy polimerów i zestawił je ze sobą w taki sposób, że każdy polimer był reprezentowany przez osobny punkt na wykresie przedstawiającym, w skali logarytmicznej, zależność selektywności idealnej od przepuszczalności [8]. Pozwoliło to na zaobserwowanie generalnego trendu - im większa przepuszczalność, tym mniejsza selektywność. Prowadząc prostą przez punkty obrazujące materiały o najkorzystniejszych parametrach Robeson wyznaczył linię graniczną zwaną obecnie linią Robesona (ang. Robeson upper bound). Na skutek badań i rozwoju materiałów membranowych linia ta ulega przesunięciu w kierunku coraz większych wartości obu parametrów, jednakże na podstawie teoretycznych rozważań uważa się, że osiągnięto już niemal maksymalne parametry dostępne dla tradycyjnych materiałów polimerowych, w których permeacja zachodzi zgodnie z modelem rozpuszczania-dyfuzji [3]. Rozwój technologii membranowych, zarówno w obszarach, w których już mają zastosowanie jak i w całkiem nowych, jest zatem uwarunkowany powstaniem nowych materiałów.

1.2 Materiały porowate i membrany heterogeniczne

Materiały porowate, takie jak zeolity czy węglowe sita molekularne, wykazują niejednokrotnie znacznie lepsze właściwości transportowe od polimerów. Przykładowo, węglowe sita molekularne badane m. in. przez Vu i wsp. wykazywały selektywność CO_2/CH_4 na poziomie 200 przy przepuszczalności CO_2 wynoszącej ponad 40 Barrerów [9], podczas gdy najlepsze konwencjonalne polimery o zbliżonej przepuszczalności charakteryzują się ponad dwukrotnie mniejszą selektywnością. Pomimo to materiały porowate nie znalazły jak dotąd zastosowania w przemysłowej separacji gazów, głównie ze względu na małą wytrzymałość mechaniczną, wysoki koszt produkcji oraz trudności w wytwarzaniu membran o dużej powierzchni, które nie zawierałyby defektów obniżających selektywność [9, 4]. Z przytoczonych powyżej informacji wydaje się, że idealnym byłby materiał łączący bardzo dobre właściwości transportowe zeolitów czy węglowych sit molekularnych z bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi oraz przetwórczymi polimerów, umożliwiającymi wytworzenie cienkich warstw o dużej powierzchni. Realizacją tej idei, pozostającą jak na razie jedynie w sferze badawczej, są membrany heterogeniczne (ang. mixed-matrix membranes, MMMs), którym poświęcono niniejszą rozprawę [10, 11, 12]. Dwuskładnikowa membrana heterogeniczna, przedstawiona schematycznie na Rysunku 1.1, składa się z polimerowej fazy ciągłej, zwanej również matrycą, i rozproszonych w niej cząstek innego materiału,

1.2 Materiały porowate i membrany heterogeniczne

stanowiących fazę rozproszoną. W roli fazy rozproszonej wykorzystuje się cząstki materiałów porowatych: nieorganicznych zeolitów, mezoporowatej krzemionki i węglowych sit molekularnych, a od niedawna również związków metal-organic-frameworks [12, 13, 14].



Rysunek 1.1: Schemat membrany heterogenicznej.

Choć przedstawiona powyżej idea narodziła się w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, historia badań transportu gazów w membranach heterogenicznych sięga lat czterdziestych, a jednym z pionierów w tej dziedzinie był Richard Maling Barrer. Początkowo badania nad tymi materiałami miały wyłącznie charakter badań podstawowych. Dotychczas przebadano już kilkadziesiąt układów polimer/materiał porowaty pod względem właściwości transportowych, a liczba prac poświęconych tej tematyce sięga ponad pół tysiąca. Prezentowane w literaturze dane dotyczą zarówno pozytywnego (wzrost przepuszczalności i/lub selektywności) jak i negatywnego wpływu wypełniacza na właściwości membrany. Bardzo częste są również przypadki tzw. trade-off, czyli wzrostu jednego parametru przy spadku drugiego oraz przypadki braku zmian właściwości transportowych pomimo obecności wypełniacza. Ponieważ zawartość wypełniacza rzadko przekracza 50%, istotnym czynnikiem decydującym o właściwościach tych membran są najczęściej właściwości matrycy polimerowej. Nie jest to jednak reguła - znane są przykłady, gdzie niewielka ilość fazy rozproszonej zmienia radykalnie przepuszczalność bądź selektywność membrany [15]. Obserwowany efekt wprowadzenia wypełniacza próbuje się wiązać z jego właściwościami, co zostanie omówione w Części Teoretycznej. Ograniczeniem jest, w większości przypadków, nieznanostwo parametrów transportowych wprowadzanych cząstek. Dlatego też często dokonuje się analizy innych wielkości - porowatości, średnicy porów, fizykochemii powierzchni etc., które mają wpływ na transport gazów. Jednym z istotnych zagadnień związanych z membranami heterogenicznymi są oddziaływania polimeru z cząstkami, prowadzące niejednokrotnie do powstania w membranie trzeciej fazy, różniącej się właściwościami od podstawowych składników.

2 Transport gazów w materiałach membranowych - podstawy oraz przegląd literatury

2.1 Transport w nieporowatych materiałach polimerowych

Zjawisko transportu substancji przez cienkie warstwy polimerowe zostało po raz pierwszy ujęte w sposób ścisły w XIX wieku przez Grahama, Mitchela i Wróblewskiego [16]. Graham pokazał, że proces transportu przez takie materiały odbywa się w trzech etapach: rozpuszczanie substancji w warstwie powierzchniowej, dyfuzja przez warstwę oraz desorpcja po jej drugiej stronie. Mechanizm ten jest podstawą rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnego modelu transportu. Podstawową wielkością wyznaczaną podczas pomiaru transportu przez membranę jest strumień, J , określający jaka ilość substancji przenika przez jednostkę powierzchni membrany w jednostce czasu. Wróblewski pokazał, że strumień jest proporcjonalny do różnicy ciśnień po obu stronach membrany, Δp , oraz odwrotnie proporcjonalny do jej grubości, l :

$$J = P \frac{\Delta p}{l} \quad (2.1)$$

Współczynnik proporcjonalności w Równaniu (2.1) określa się mianem współczynnika permeacji, a także przepuszczalnością lub przenikalnością materiału. Współczynnik permeacji zależy od rodzaju penetranta, od rodzaju materiału, z którego wykonana jest membrana oraz od warunków pomiaru (temperatury i ciśnienia). Zgodnie z modelem rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym współczynnik permeacji danej substancji w membranie jest równy iloczynowi współczynnika rozpuszczalności i współczynnika dyfuzji:

$$P = SD \quad (2.2)$$

W powyższym równaniu współczynnik dyfuzji, dla przypadku gazów prostych, jest identyczny ze współczynnikiem dyfuzji występującym w I prawie Ficka, natomiast współczynnik rozpuszczalności jest dany ilorazem równowagowego stężenia gazu w membranie

2.1 Transport w nieporowatych materiałach polimerowych

i ciśnienia gazu nad membraną [17]. Współczynnik dyfuzji zależy od rozmiaru dyfundującej cząsteczki - im większa molekula tym jest on mniejszy. Jest tak dlatego, ponieważ skok dyfuzyjny molekuly w nową pozycję jest możliwy jedynie wtedy, jeżeli wytworzy się odpowiednia ilość wolnej przestrzeni w jej sąsiedztwie. Większa molekula wymaga wytworzenia większej przestrzeni, co wiąże się z większą energią aktywacji dyfuzji, a zatem z mniejszym współczynnikiem dyfuzji [18]. Zostało to eksperymentalnie pokazane na wielu przykładach [16]. Rozmiary molekuł gazów wyznaczone są w oparciu o analizę różnych zjawisk fizycznych. W dyskusji wyników przedstawionych w niniejszej rozprawie posłużono się wartościami średnicy kinetycznej podanymi przez Brecka [19], uwzględniającymi anizotropowy kształt CO₂, oraz wartościami krytycznej objętości molekuł [16], które zestawiono w Tabelicy 2.1.

Drugi czynnik iloczynu (2.2), współczynnik rozpuszczalności, zależy od zdolności gazu do kondensacji, której miarą jest temperatura krytyczna gazu T_c , oraz od cząstkowej molowej entalpii mieszania molekuł gazu z materiałem membrany. Ponieważ najczęściej dla gazów prostych entalpia kondensacji jest znacznie większa od cząstkowej entalpii mieszania, ich rozpuszczalność jest liniową funkcją T_c .

Tablica 2.1: Temperatura krytyczna, T_c , objętość krytyczna, V_c , oraz kinetyczna średnica gazów, d_k , których transport badano w niniejszej pracy.

Gaz	T_c [K]	V_c [cm ³ /mol]	d_k [Å]
He	5,2	57,5	2,6
O ₂	154,6	73,5	3,46
N ₂	126,2	89,3	3,64
CO ₂	304,2	91,9	3,3

W stałych warunkach pomiaru współczynnik permeacji danego gazu zależy od struktury chemicznej oraz morfologii materiału, w którym zachodzi transport. Najczęściej stosowaną jednostką współczynnika permeacji jest Barrer:

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}}{\text{cm}^2 \text{ s cmHg}} \quad (2.3)$$

Różnice w przepuszczalnościach różnych materiałów są bardzo duże. Przykładowo, przepuszczalność CO₂ w poliakrylonitrylu wynosi 0,0003 Barrera, natomiast w PTMSP 27000 Barrerów, czyli jest 10⁸ razy większa [20]. Głównymi czynnikami decydującymi o przepuszczalności polimeru są: objętość swobodna, ruchliwość segmentów łańcucha polimerowego oraz oddziaływania polimer-penetrant [2, 21]. W wielu pracach pokazano, że w ramach określonej grupy materiałów istnieje eksponencjalna zależność pomiędzy przepuszczalno-

2.2 Transport w materiałach porowatych

ścią a odwrotnością ułamkowej objętości swobodnej, FFV , zgodnie z równaniem wywodzącym się z teorii Cohena-Turnbulla [22, 23]:

$$P = A \exp\left(-\frac{B}{FFV}\right) \quad (2.4)$$

przy czym FFV danego materiału określona jest jako stosunek objętości niezajętej przez łańcuchy polimeru do objętości całkowitej [21], a współczynniki A i B są zależne od rodzaju materiału i gazu.

Miarą różnic w przepuszczalności danego materiału względem dwóch różnych gazów, oznaczonych jako A i B , jest selektywność idealna zdefiniowana równaniem:

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.5)$$

Jeżeli każdy z czynników w powyższym równaniu zastąpimy iloczynem $S \times D$, otrzymamy zależność:

$$\alpha = \left(\frac{S_A}{S_B}\right) \left(\frac{D_A}{D_B}\right) \quad (2.6)$$

w którym pierwszy człon określa selektywność wynikającą z różnic w rozpuszczalności gazów (selektywność rozpuszczalnościowa), a drugi selektywność wynikającą z różnic w mobilności obu gazów (selektywność dyfuzyjna).

2.2 Transport w materiałach porowatych

W zależności od rozmiarów porów, materiały porowate dzielimy na: mikroporowate, mezoporowate oraz makroporowate. Podobnie jak w przypadku polimerów, zdolność separacyjna tych materiałów wynika z faktu, że różne substancje mogą adsorbować się na nich w różnym stopniu oraz dyfundować z różną szybkością. Dodatkowo materiały te mogą wykazywać efekt sita molekularnego, czyli blokować transport molekuł o rozmiarach większych od określonej wartości granicznej. Cechą charakterystyczną adsorpcji w materiałach porowatych jest to, że molekuly adsorbują się tylko w pewnych miejscach, zwanych centrami adsorpcji. Prawo Langmuira, opisujące matematycznie adsorpcję w tych materiałach, zakłada, że energia adsorpcji na wszystkich centrach jest jednakowa [24, 25]. Niejednorodność energetyczną uwzględniają inne modele, np. Langmuira-Freundlicha [26]. Energia adsorpcji w mikroporach jest znacznie większa niż w porach większych [27]. Cechą charakterystyczną materiałów mezoporowatych jest występowanie adsorpcji wielowarstwowej, a materiałów mikroporowatych - zjawisko wypełniania mikroporów [28]. Pojemności sorpcyjne wielu materiałów porowatych są znacznie większe niż polimerów.

Dyfuzja w sitach molekularnych, tak jak w polimerach, jest procesem aktywowanym termicznie, opisywanym przez równanie Arrheniusa. Jednakże mechanizmy rządzące procesem dyfuzji w obu rodzajach materiałów są inne. W materiałach porowatych objętości, w których zachodzi dyfuzja nie ulegają fluktuacjom, tak jak to się dzieje w polimerach na skutek ciągłych, termicznych ruchów łańcuchów, lecz są ściśle zdefiniowane poprzez sieć kanałów i komór [6]. Z tego względu wprowadzono efektywny współczynnik dyfuzji, który uwzględnia ułamek objętości dostępny dla dyfuzji oraz nieregularność kształtu porów [29]. Dyfuzja w mezoporach zachodzi zgodnie z mechanizmem Knudsenem, to znaczy, że determinowana jest przez zderzenia molekuł ze ścianami porów. Dyfuzja w mikroporach może zachodzić zgodnie z mechanizmem Knudsenem lub, jeżeli rozmiary porów są bardzo bliskie rozmiarowi dyfundujących molekuł, według mechanizmu konfiguracyjnego. Jedną z istotnych różnic pomiędzy oboma mechanizmami jest zależność od rozmiaru dyfundujących molekuł. Dyfuzja Knudsenem jest od niego niezależna, zależy natomiast od masy cząsteczkowej, podczas gdy dyfuzja konfiguracyjna silnie zależy od rozmiaru i kształtu cząsteczek [29].

2.3 Transport w materiałach heterogenicznych

2.3.1 Sorpcja

W przypadku idealnym, rozpuszczalność gazów w membranie heterogenicznej, czyli stężenie gazu rozpuszczonego, C_{MM} , można obliczyć jako sumę udziałów czystych składników po ich ułamku objętościowym [24, 30, 31]:

$$C_{MM} = C_p\phi_p + C_w\phi_w \quad (2.7)$$

Po podzieleniu powyższego równania przez ciśnienie otrzymujemy równanie na addytywność współczynnika rozpuszczalności gazów, S . Równanie (2.7) jest spełnione jedynie w przypadku idealnym, to znaczy, gdy i) składniki nie wpływają wzajemnie na siebie, czyli w membranie wykazują te same właściwości jak w czystej postaci, oraz ii) właściwości żadnego ze składników nie ulegają zmianie podczas otrzymywania membrany heterogenicznej. Moore i Koros [24] pokazali, że znalezione eksperymentalnie rozpuszczalności O_2 i N_2 w membranach złożonych z polieteroimidu i hydrofobowego zeolitu HSSZ-13 pokrywają się z wartościami obliczonymi teoretycznie zgodnie z Równaniem (2.7). Możliwe są również odstępstwa od zachowania idealnego m. in. na skutek blokowania porów przez pozostałości rozpuszczalnika, czego przykłady podali zarówno wymienieni autorzy jak i inni. Efekty te będą omówione bardziej szczegółowo podczas dyskusji wyników sorpcji CO_2 w membranach zawierających zeolit 13X.

2.3.2 Dyfuzja

W przypadku materiałów heterogenicznych, tradycyjna metoda opóźnienia czasowego (ang. time-lag, Równanie (5.3) w Części Eksperymentalnej) pozwala na wyznaczenie pozornych współczynników dyfuzji, które są różne od rzeczywistych współczynników dyfuzji w materiale. Przykładowo, nieprzepuszczalne cząstki znajdujące się w matrycy polimerowej są przyczyną wydłużenia drogi dyfuzji molekuł penetranta w porównaniu do drogi dyfuzji w membranie polimerowej [32]. Pomimo, że wydłużenie drogi dyfuzji nie oznacza zmiany rzeczywistego współczynnika dyfuzji, to skutkuje zwiększeniem opóźnienia czasowego w eksperymencie permeacyjnym, co z kolei przekłada się na obniżone wartości współczynników obliczonych Równaniem (5.3). Pozorne współczynniki dyfuzji nie charakteryzują więc mobilności molekuł penetranta w skali mikroskopowej, umożliwiając natomiast analizę wpływu cząstek na etap niestacjonarny procesu permeacji, a stąd na charakterystykę pewnych właściwości badanego układu. Van Amerongen pokazał [30], że pozorny współczynnik dyfuzji w membranie heterogenicznej, D_{MM} , zawierającej niesorbujące cząstki jest proporcjonalny do współczynnika dyfuzji w polimerze, D_p :

$$D_{MM} = \kappa D_p. \quad (2.8)$$

gdzie κ , zwana współczynnikiem krętości, przyjmuje wartości od 0 do 1. Zgodnie z teorią zaproponowaną przez van Amerongena, κ zależy od objętościowej zawartości cząstek, ich kształtu i orientacji w przestrzeni oraz od położenia w membranie, nie zależy natomiast od rozmiaru cząstek oraz rodzaju permeującej substancji [33]. Obniżenie pozornych współczynników dyfuzji zgodnie z Równaniem 2.8, skutkuje obniżeniem współczynników permeacji, co będzie opisane w kolejnym paragrafie.

Immobilizacja sorpcyjna Jak pokazano w wielu pracach, spadek pozornych współczynników dyfuzji może mieć również miejsce w przypadku, gdy cząstki wypełniacza są porowate i przepuszczalne. W takich przypadkach spadek ten jest konsekwencją wydłużenia time-lagu, które wynika z nadmiarowej sorpcji przez cząstki wypełniacza. Dopiero po wysyceniu pojemności sorpcyjnej cząstek proces może osiągnąć stan stacjonarny [30]. Paul i Kemp pokazali, że w przypadku, gdy rozpuszczalność penetranta w cząstkach wypełniacza jest znacznie większa niż w polimerze, a mobilność znacznie mniejsza, występuje zjawisko całkowitej immobilizacji gazu. Wydłużenie time-lagu można wtedy obliczyć za pomocą wyprowadzonego przez nich równania, będącego funkcją ułamka objętościowego cząstek oraz pojemności sorpcyjnej cząstek i polimeru [30]. Jeżeli mobilność penetranta w cząstkach wypełniacza jest porównywalna z jego mobilnością w matrycy polimerowej, może występować zjawisko immobilizacji częściowej, która także skutkuje wydłużeniem time-lagu i tym samym spadkiem pozornych współczynników dyfuzji [32].

W przypadkach, gdy dyfuzja w porach jest znacznie szybsza niż w matrycy polimerowej, wprowadzenie porowatych cząstek do membrany może skutkować wzrostem współczynników dyfuzji [34, 35, 36].

W przedstawionych powyżej rozważaniach przyjęte jest założenie, że obecność cząstek nie powoduje zmian we właściwościach matrycy (np. usztywnienie łańcuchów polimerowych w sąsiedztwie cząstek) ani powstawania mikrokawern, pustych przestrzeni, na granicy faz. Efekty tego rodzaju mogą istotnie wpływać na proces dyfuzji w membranie.

2.3.3 Permeacja

Cząstki nieprzepuszczalne W najprostszym przypadku, to jest gdy cząstki są nieprzepuszczalne i przy założeniu, że ich obecność nie wpływa na przepuszczalność matrycy polimerowej, a także nie występują puste przestrzenie na granicy faz polimer/cząstka - przepuszczalność membrany heterogenicznej można obliczyć wstawiając Równania (2.7) (dla $C_w = 0$) oraz (2.8) do zależności wynikającej z rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnego modelu transportu: $P_{MM} = S_{MM} \times D_{MM}$, otrzymując:

$$P_{MM} = \kappa \phi_p P_p. \quad (2.9)$$

Cząstki przepuszczalne Istnieje wiele modeli łączących przepuszczalność membrany heterogenicznej z przepuszczalnością i ułamkiem objętościowym jej składników: fazy ciągłej oraz fazy rozproszonej. Powszechnie stosowane jest równanie Maxwella, które zostało wyprowadzone przez tego badacza w 1873 roku w celu obliczenia przenikalności elektrycznej materiałów kompozytowych [37]. Ze względu na ścisłą analogię pomiędzy przenikalnością elektryczną a współczynnikiem permeacji, równanie Maxwella zostało zaadaptowane do opisu transportu masy przez układ heterogeniczny [38, 39, 40]:

$$\frac{P_{MM}}{P_p} = \frac{(P_w/P_p)(1 + 2\phi_w) + 2(1 - \phi_w)}{(P_w/P_p)(1 - \phi_w) + (2 + \phi_w)} \quad (2.10)$$

gdzie P_w jest przepuszczalnością wypełniacza, a ϕ_w - jego ułamkiem objętościowym w membranie. Powyższe równanie poprawnie opisuje przepuszczalność membrany heterogenicznej, jeżeli spełnione są następujące warunki:

i) cząstki wypełniacza są izometryczne tzn. ich współczynnik kształtu (ang. aspect ratio) jest bliski jedności. Tak jest dla cząstek sferycznych oraz sześciennych [41].

ii) objętościowa zawartość wypełniacza jest niewielka ($0 < \phi_w < 0,2$) i jest on odpowiednio rozproszony w matrycy. Warunek ten wynika z założenia, o które oparte jest równanie, że strumień gazu w pobliżu jednej cząstki nie jest zaburzany przez obecność innych cząstek [38, 42]. Prace Petropolousa pokazują jednak, że równanie Maxwella można stosować w znacznie szerszym zakresie, o ile zawartość cząstek nie zbliża się do wartości maksymal-

nego możliwego upakowania, wynikającego z rozważań geometrycznych [41]. Maksymalne upakowanie jednakowych, idealnych sfer mieści się w zakresie 52-74% obj. [43].

iii) układ jest idealny, to znaczy nie występują w nim inne fazy niż jedna faza ciągła i jedna faza rozproszona [44].

Dodatkowo, uzyskanie wiarygodnej wartości przepuszczalności membrany heterogenicznej na podstawie przepuszczalności jej składników wymaga, aby te nie ulegały zmianie w trakcie wytwarzania membrany. Spośród wielu modeli opisujących permeację w materiałach dwuskładnikowych, równanie Maxwella zyskało największą popularność ze względu na swoją prostotę. Stosowane są również modele Lewisa-Nielsena oraz Pała, które częściowo uwzględniają wpływ rozmiaru i kształtu cząstek wypełniacza na permeację, a także model Higuchiego [42, 40, 45, 30, 46]. W ostatnich latach pojawiły się prace podważające słuszność modeli operujących przepuszczalnością składników membrany i argumentujące za koniecznością rozważania z osobna współczynników rozpuszczalności i dyfuzji w obu fazach [47, 48]. Kolejne prace wykazały jednak, na podstawie analizy równań oraz porównania wyników obliczeń modelem Maxwella z wynikami symulacji, że w stanie stacjonarnym przepuszczalność membrany heterogenicznej zależy wyłącznie od przepuszczalności obu składników membrany, niezależnie od charakteryzujących je wartości D i S [49].

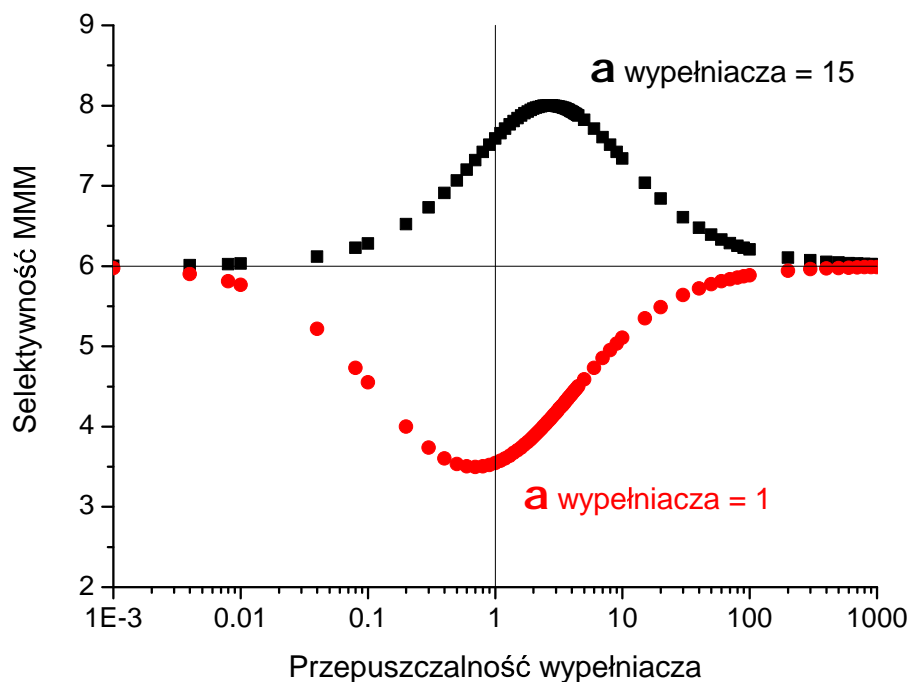
Równanie Maxwella może posłużyć do obliczenia przepuszczalności wypełniacza, jeżeli znamy pozostałe dane - P polimeru oraz membrany heterogenicznej. Zhang i wsp. obliczali w ten sposób przepuszczalność cząstek ZIF-8 względem szeregu gazów [50]; Bouma i wsp. obliczali P mieszaniny ciekłych kryształów, użytej jako wypełniacz membran z kopolimeru PVDF [38]; Adams obliczał przepuszczalność cząstek zeolitu 4A w membranach z poli(octanu winylu) [51].

2.4 Właściwości cząstek a transport w membranach heterogenicznych

2.4.1 Przepuszczalność i selektywność cząstek

Wprowadzając do membrany cząstki bardziej selektywne niż matryca, możemy oczekiwać wzrostu selektywności membrany. Aby efekt ten był zauważalny, przepuszczalność fazy rozproszonej nie może być dużo niższa niż matrycy - w przeciwnym wypadku tylko niewielka ilość penetranta wniknie do porów cząstek, a większość będzie je omijać dyfundując łatwiejszą drogą - przez matrycę [38]. Do takich wniosków prowadzi również analiza Rysunku 2.1, na którym przedstawiono selektywność membrany heterogenicznej w funkcji przepuszczalności wypełniacza. Selektywność membrany obliczono za pomocą równania Maxwella, przyjmując stałe właściwości transportowe matrycy ($P=1$, $\alpha = 6$) oraz stałą zawartość wypełniacza (30%). Z przedstawionego rysunku wynika, że wypełniacz o małej przepuszczalności ma nikły wpływ na selektywność membrany, niezależnie od tego

jaką selektywność wykazuje on sam. Jednakże, co bardzo interesujące, również wypełniacz o przepuszczalności kilka rzędów większej niż matryca nie wpływa na selektywność membrany. W związku z powyższym można zauważyć, że najkorzystniejszy wpływ wypełniacza na selektywność jest wtedy, gdy jego przepuszczalność jest nieco większa niż przepuszczalność polimeru (oznaczona pionową linią). Reguła ta została po raz pierwszy zauważona przez Korosa i wsp. [52, 53], którzy również podali wyniki doświadczalne zgodne z tymi przewidywaniami.



Rysunek 2.1: Teoretyczna zależność selektywności membrany heterogenicznej zawierającej 30% obj. wypełniacza od jego przepuszczalności względem szybszego gazu. Obliczeń dokonano za pomocą Równania (2.10) dla przykładowej matrycy o przepuszczalności 1 Barrera i selektywności 6 (linie proste na wykresie) i dla dwóch różnych wypełniaczy: o selektywności 15 (■) i 1 (●).

2.4.2 Porowatość cząstek

Jednym z najczęściej badanych w roli wypełniacza materiałów jest zeolit 4A, ze względu na obliczoną, bardzo wysoką selektywność tego materiału [10], wynikającą z odpowiednio małej średnicy porów - 3,8 Å. Adams i wsp. odnotowali, że wprowadzenie 50% zeolitu 4A do matrycy z poli(octanu winylu) powoduje dwukrotny wzrost przepuszczalności względem CO₂ oraz 1,47-krotny wzrost selektywności CO₂/CH₄ [54]. Pozytywny wpływ tego materiału na przepuszczalność i selektywność membran odnotowano również w wielu innych pracach [55]. W Tabelicy 2.2 zestawiono wybrane dane literaturowe przedstawiające wpływ różnego rodzaju wypełniaczy na właściwości transportowe membrany. Wypełniacze scharakteryzowano pod względem średnicy kanałów oraz powierzchni właściwej. Ana-

liza tych danych sugeruje, że wzrost selektywności najczęściej wiąże się z odpowiednio małą średnicą porów, a więc wynika najprawdopodobniej z wysokiej selektywności dyfuzyjnej wypełniacza. Jeżeli średnica porów wypełniacza kilkukrotnie przewyższa średnicę separowanych molekuł, selektywność najczęściej pozostaje na poziomie selektywności czystego polimeru lub ulega zmniejszeniu. Nie jest to jednakże regułą, jak pokazuje przykład układu PI/Mg-MOF-74, gdzie cząstki o porach 10 Å powodowały wzrost współczynnika permeacji oraz 1,6-krotny wzrost selektywności. Podobnie obecność zeolitu KY o porach 7,4 Å w EPDM skutkowała znacznie większą selektywnością membrany heterogenicznej w porównaniu do czystego polimeru. Ze względu na fakt, że w tych przypadkach za wzrost selektywności nie może być odpowiedzialny mechanizm sita molekularnego, oraz na podstawie badań sorpcyjnych, uznano, że to różnice w pojemnościach sorpcyjnych wypełniacza względem separowanych gazów są przyczyną obserwowanego efektu. Na podstawie danych przedstawionych w Tabelicy 2.2 można zauważyć, że nie ma prostej zależności pomiędzy zmianami P a powierzchnią właściwą czy średnicą porów. Może to wynikać z faktu, że średnica porów i powierzchnia właściwa jedynie częściowo charakteryzują porowatość materiału, gdyż nie mówią nic o wzajemnym połączeniu porów, ich geometrii ani o oddziaływaniach gazu z adsorbentem etc., które to właściwości mają istotny wpływ na przepuszczalność materiału porowatego. Drugą przyczyną trudności w znalezieniu korelacji pomiędzy właściwościami wypełniacza a jego wpływem na transport gazów w membranie, są zmiany we właściwościach wypełniacza i polimeru, po wytworzeniu z nich membrany, w stosunku do właściwości jakie posiadały w postaci czystej [52]. Przykładowo, wpływ obecności cząstek ZIF-8 w matrycy z PIM-1 na transport gazów, odnotowany również w Tabelicy 2.2, autorzy przypisali zarówno właściwościom transportowym czystego ZIF-8 jak również wpływowi cząstek ZIF-8 na strukturę nadcząsteczkową polimeru oraz obecności pustych przestrzeni na granicy faz polimer/cząstka. Zjawiska te należą do grupy tzw. efektów nieidealnych, które omówiono w kolejnych paragrafach.

Interesujące wyniki badań przedstawili niedawno Kanehashi i wsp. [56]. Badali oni serię membran heterogenicznych o takiej samej matrycy (Matrimid) i różnych wypełniaczach, należących do grupy węgla aktywnych, metal-organic frameworks (MOF) oraz porowatych polimerów organicznych (porous organic polymers - POP). Wypełniacze te różniły się znacznie powierzchnią właściwą BET (77-1725 m²/g) oraz objętością porów (0,194-0,726 cm³/g). Autorzy wykazali bardzo dobrą, liniową korelację pomiędzy tymi parametrami a zmianami przepuszczalności membran wynikającymi z wprowadzenia 22% obj. wypełniacza. Co istotniejsze, pokazali również, że przepuszczalność membran zawierających różne ilości różnych wypełniaczy zmienia się liniowo z odwrotnością ułamkowej objętości swobodnej, tak jak ma to miejsce dla czystych polimerów (Równanie (2.4)). Ułamkową

objętość swobodną membrany heterogenicznej, FFV_{MMM} obliczali jako wielkość addytywną:

$$FFV_{\text{MM}} = FFV\phi_p + \Phi\phi_w \quad (2.11)$$

gdzie FFV jest ułamkową objętością swobodną polimeru, a Φ jest porowatością wypełniacza, czyli objętością porów przypadającą na jednostkową objętość materiału.

2.4.3 Wpływ cząstek na właściwości matrycy oraz efekty na granicy faz polimer-cząstka

Wpływ cząstek obecnych w matrycy polimerowej na jej właściwości został odnotowany w wielu pracach. Efekt ten jest widoczny w przypadku polimerów szklitych o dużej objętości swobodnej (ang. high-free-volume polymers), takich jak PTMSP czy PMP, do których wprowadzono nieprzepuszczalne nanocząstki krzemionki [74, 75]. Stwierdzono, że otrzymane membrany kompozytowe są znacznie bardziej przepuszczalne niż czysty polimer. Ponieważ efekt ten jest przeciwny w stosunku do oczekiwań wynikających z prostej teorii kompozytów, zgodnie z którą przepuszczalność membrany powinna maleć po wprowadzeniu nieprzepuszczalnych cząstek, stwierdzono, że obecność nanocząstek krzemionki skutkuje luźniejszym upakowaniem łańcuchów polimeru w ich pobliżu i tym samym zwiększeniem objętości swobodnej w membranie. Interpretację tą potwierdziły wyniki badań z wykorzystaniem spektroskopii anihilacji pozytonów [76]. Dodatkowo zaobserwowano, że wzrost permeacji jest tym mniejszy im większy jest rozmiar wprowadzonych cząstek, co pozwoliło autorom stwierdzić, że o właściwościach tych membran decyduje wielkość powierzchni kontaktu obu składników membrany [75]. Wpływ cząstek na właściwości matrycy obserwowano również dla konwencjonalnych polimerów szklitych zawierających nieprzepuszczalne i przepuszczalne cząstki. Pośrednim przejawem tego wpływu były wyniki badań transportowych, wykazujące inną przepuszczalność i selektywność w stosunku do przewidzianych przez modele teoretyczne. Mahajan i wsp. zaobserwowali, że wprowadzenie cząstek zeolitu 4A do membrany z polieteroimidu Matrimid skutkuje kilkukrotnym wzrostem przepuszczalności tlenu i azotu, nie wywiera natomiast wpływu na selektywność [11]. Obserwacje te kontrastowały z oczekiwanym, na podstawie właściwości czystego zeolitu, spadkiem P oraz wzrostem α . Różnice te autorzy zinterpretowali jako efekt braku adhezji pomiędzy składnikami membrany, który skutkuje tworzeniem się pomiędzy nimi kawern, w których dyfuzja zachodzi nieselektywnie i znacznie łatwiej niż w porach zeolitu. Molekuły gazu wybierają łatwiejszą drogę i omijają cząstki, co sprawia, że wpływ porowatości na transport w membranie jest znikomy. Podobne efekty, świadczące o braku adhezji obu składników, obserwowano dla szeregu układów polimer szklity/wypełniacz [12, 6]. Zaproponowano i badano wiele metod polegających na modyfikacji powierzchni cząstek celem uzyskania lepszej adhezji fizycznej [57, 58, 77] bądź połączeń chemicznych [78, 60]

Tablica 2.2: Dane literaturowe dotyczące zmian P i α membrany w wyniku wprowadzenia wypełniacza o danych właściwościach.

Matryca polimerowa	Wypełniacz	Średnica porów [Å]	BET [m ² /g]	Gazy	P_{polimer} [Barrer]	α_{polimer}	$\frac{P_{\text{MM}}}{P_{\text{polimer}}}$	$\frac{\alpha_{\text{MM}}}{\alpha_{\text{polimer}}}$	Źródło
Ultem	4A(40 wt.%)	3,8	370 [54]	O ₂ /N ₂	0.4	7.5	1.5	1.6	[57]
				CO ₂ /CH ₄	1.5	38	2.0	1.7	
	CMS	mikropory	-	O ₂ /N ₂	0.38	7.3	2.9	1.1	[9]
	MFI (30%)	-	-	CO ₂ /CH ₄	1.4	38	1.4	1.2	[58]
X 6FDA-DAM-DABA	SSZ-13 (15 wt%)	3,8	-	CO ₂ /CH ₄	57.5	37.1	1.5	1.1	[59]
6FDA-DAM	ZIF-90(15%)	3,5	1200	CO ₂ /CH ₄	390	24	1.8	1.5	[53]
6FDA-6FpDA	CMS	mikropory	-	O ₂ /N ₂	21.4	4.51	1.1	1.0	[60]
PC	4A (30 wt.%)	3,8	370 [54]	CO ₂ /N ₂	8.8	33	0.8	1.2	[61]
				CO ₂ /CH ₄	8.8	23.6	0.8	1.6	
6FDA-ODA	Cd-6F	5,2	157	CO ₂ /CH ₄	20.6	33.1	1.8	1.4	[62]
				CO ₂ /N ₂	20.6	26.4	1.8	1.3	
PIM-1	ZIF-8 (43 vol%)	3,4	1300	O ₂ /N ₂	580	3.2	2.9	1.5	[35]
	AlPO-18 (30%)	3,8	-	H ₂ /CH ₄	1630	5.3	4.1	2.9	
EPDM	Zeolite KY (40 vol %)	7,4	-	CO ₂ /CH ₄	80	4	4.9	4.5	[64]
PSF	MIL-101(Cr)	12-16	2690	O ₂ /N ₂	1.5	6	4.7	0.9	[65]
	JDF-L1 (8 %)	3	0	H ₂ /CH ₄	11.8	58.9	1.1	2.2	[66]
	MCM41 (40 wt%)	22	921	He/CH ₄	8	47	3.8	0.6	[36]
				O ₂ /N ₂	0.98	5	3.5	0.80	
Matrimid	MOF-5 (30 wt%)	11	3000	CO ₂ /CH ₄	9	41.7	2.2	1.1	[67]
				O ₂ /N ₂	1.9	7.6	2.2	1.0	
	Cu-BPY-HFS (40%)	8	2000	O ₂ /N ₂	1.46	6.64	2.1	0.9	[68]
	NH ₂ -MIL-53(Al) (25 wt%)	20,5×7,9	-	CO ₂ /CH ₄	9	35	1.6	1.0	[69]
	MOP-18	10	-	O ₂ /N ₂	1.5	6.14	1.9	0.8	[70]
				CO ₂ /CH ₄	7.33	32.86	2.1	0.5	
PI	Mg-MOF-74	10	1380	CO ₂ /N ₂	650	14	1.3	1.6	[71]
XLPEO	Zn(pyrz)2(SiF6)	3,8	250 [72]	CO ₂ /N ₂	470	19	1.3	1.5	[73]

z polimerem. W najnowszej literaturze często pojawia się opinia, że cząstki MOF są znacznie bardziej kompatybilne z polimerami dzięki obecności fragmentów organicznych w ich strukturze [79, 14]. Oprócz powstawania defektów w postaci mikrokawern, niektóre prace odnotowują również efekt odwrotny - zagęszczenie lub usztywnienie polimeru na granicy faz, skutkujące spadkiem przepuszczalności [44, 80].

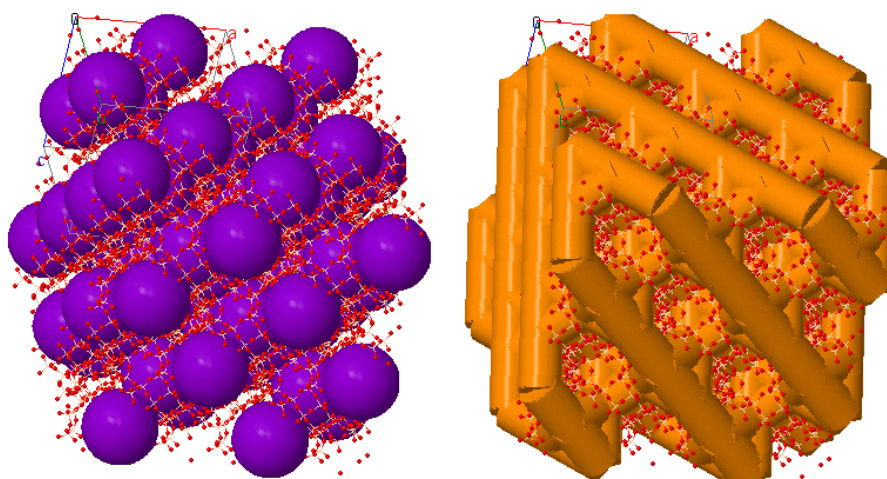
2.4.4 Blokowanie porów

Mniejsza niż oczekiwana przepuszczalność membran heterogenicznych może również wynikać ze zmniejszonej przepuszczalności fazy rozproszonej, na skutek blokowania porów przez różne substancje. W paragrafie 2.3.1 wspomniano, że pozostałości rozpuszczalnika mogą blokować pory cząstek wypełniacza, co skutkuje zmniejszoną rozpuszczalnością gazu. To z kolei przekłada się na mniejszą przenikalność tego gazu przez cząstkę porowatą. Również w badaniach permeacyjnych wykazano efekt blokowania porów przez molekuly rozpuszczalnika [81, 44], cząsteczki wody zawartej w nadawie [82], cząsteczki penetranta, które adsorbują się silnie we wnętrzu porów, a nawet przez segmenty łańcuchów polimerowych [71, 69]. W niektórych pracach postulowano, że częściowe zmniejszanie średnicy porów przez znajdujące się w nich cząsteczki może prowadzić do wzrostu selektywności sita molekularnego [83, 84].

3 Przegląd literaturowy dotyczący układów badanych w niniejszej pracy

3.1 Membrany zawierające zeolit 13X

Zeolit 13X jest syntetycznym glinokrzemianem o strukturze krystalicznej identycznej z naturalnie występującym minerałem - faujasytem [85]. Wzór sumaryczny 13X jest następujący: $\text{Na}_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{192-x}$, gdzie x przyjmuje wartości z przedziału 77-96. Jak wynika z powyższego wzoru, stosunek Si/Al w omawianym zeolicie przyjmuje wartość z przedziału 1-1,5. Ładunek ujemny każdej grupy $[\text{AlO}_2]^-$ kompensowany jest przez obecność jednego atomu Na^+ znajdującego się w porach zeolitu (stąd inna nazwa materiału - NaX), a zatem nie należące do sieci krystalicznej [86, 27]. Obecność tych ugrupowań jest przyczyną hydrofilowego charakteru 13X, który jest cechą wszystkich zeolitów charakteryzujących się niewielką wartością stosunku Si/Al [87, 88, 89]. 13X jest materiałem mikroporowatym. Główny system porów składa się z kulistych komór o średnicy 11,8 Å połączonych ze sobą kanałami o średnicy 7,4 Å, które określają maksymalny rozmiar molekuł mogących dyfundować przez ten materiał [86, 90]. Struktura komórki elementarnej wraz z symbolicznie pokazanymi komorami oraz systemem kanałów przedstawiona jest na Rysunku 3.1.



Rysunek 3.1: Komórka elementarna zeolitu 13X z przedstawionymi schematycznie komorami o średnicy 11,8 Å oraz kanałami o średnicy 7,4 Å. Rysunki pochodzą z bazy danych <http://helios.princeton.edu/zeomics/> [91].

3.1 Membrany zawierające zeolit 13X

Przedstawione w literaturze badania transportu cząsteczek przez zeolit 13X obejmują zarówno pomiary permeacji przez membrany jak również pomiary adsorpcji równowagowej i współczynników dyfuzji. Sandström i wsp. badali permeację mieszaniny CO₂, H₂, H₂O oraz CH₃OH przez asymetryczne membrany, których warstwę selektywną stanowił zeolit 13X [92]. Przepuszczalność tych membran względem CO₂ i H₂O w temperaturze 25 °C wyznaczyli na, odpowiednio, 5×10^{-9} i $1,7 \times 10^{-7}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, co po uwzględnieniu grubości membrany podanej przez autorów (średnio 1,2 μm) daje przepuszczalność CO₂ równą 18, a wody - 6000 Barrerów. Wzrost temperatury pomiaru do 200 °C nie powodował znaczących zmiany w przenikalności wody, natomiast drastycznie wzrastała przepuszczalność względem CO₂ - do około 3500 Barrerów. Na podstawie otrzymanych wyników autorzy wnioskowali, że w niskich temperaturach (poniżej 100 °C) zaadsorbowana w zeolicie woda niemal całkowicie ogranicza permeację CO₂, znacząco redukuje też transport wodoru. W innej pracy przedstawiono wyniki pomiaru permeacji czystych gazów przez membrany NaX, jednakże bardzo wysokie wartości przenikalności gazów oraz selektywność CO₂/N₂ poniżej jedności sugerują, że transport zachodził tu nie przez dyfuzję w porach, ale raczej przez defekty w membranie [93]. Izotermy adsorpcji gazów, w tym dwutlenku węgla, na zeolicie 13X przedstawiono w licznych pracach [94, 95]. Współczynnik dyfuzji CO₂ w kryształach zeolitu wyznaczany był za pomocą różnych technik pomiarowych, które dały zbliżone wyniki, rzędu 10⁻¹¹ cm²/s [95, 96, 97]. Wykorzystując dane dotyczące sorpcji i dyfuzji można obliczyć współczynnik permeacji CO₂ w zeolicie 13X za pomocą równania $P = SD$. Wyznaczona wartość jest bardzo mała, na poziomie setnych części Barrera. Przytoczone wyniki świadczą, że nie ma jednolitych danych dotyczących przepuszczalności zeolitu 13X.

Zeolit 13X był również badany w charakterze wypełniacza membran heterogenicznych do separacji gazów i cieczy. Dane literaturowe można podzielić ze względu na zmiany P i α , jakie obserwowano po wprowadzeniu 13X do membrany:

Wzrost zarówno P jak i α .

Süer i wsp. zaobserwowali monotoniczny wzrost selektywności CO₂/N₂ i H₂/N₂ w funkcji zawartości zeolitu 13X w polieterosulfonowej matrycy [98]. Przepuszczalność gazów początkowo malała z zawartością 13X, osiągając minimum dla około 10% wag., a następnie rosła. Membrana PES/50% 13X była dwukrotnie bardziej przepuszczalna względem CO₂ niż czysty polieterosulfon. Adams zaobserwował 1,6-krotny wzrost przepuszczalności CO₂ oraz 1,14-krotny wzrost selektywności CO₂/CH₄ po wprowadzeniu 15% wag. zeolitu NaY do poli(octanu winylu) [51]. Duval i wsp. badali permeację mieszanin CO₂ i CH₄ w membranach z terpolimeru EPDM wypełnionych zeolitem 13X. Dla membrany zawierającej blisko 50% obj. zeolitu odnotowali trójrotny wzrost przepuszczalności CO₂ i dwukrotny wzrost selektywności CO₂/CH₄ [64].

Wzrost P , brak zmian lub obniżenie α .

Efekt ten zaobserwowali Yong i wsp. badając przepuszczalność membran złożonych z 13X, poliimidu Matrimid oraz trzeciego składnika, 2,4,6 - triaminopirymidyny, dodanego w celu wyeliminowania pustych przestrzeni na granicy faz poprzez poprawę adhezji zeolitu z polimerem [55]. Według autorów pory o średnicy 7,4 Å obecne w 13X umożliwiają szybszy transport cząsteczek niż przez matrycę, ale ich zbyt duża wielkość nie pozwala na rozdział badanych gazów pod względem rozmiarów.

Obniżenie P , wzrost α

Efekt ten w odniesieniu do separacji CO_2/N_2 i CO_2/CH_4 zaobserwowali Karkhanechi i wsp. dla membran złożonych z poliimidu P84 oraz 10-20% wag. zeolitu 13X [99]. Dla membran zawierających 30% wypełniacza odnotowali spadek P azotu i tlenu oraz znaczny wzrost P CO_2 , co skutkowało dużym wzrostem selektywności.

Brak zmian lub obniżenie P , brak zmian α .

Brak znaczących zmian obu parametrów transportowych odnotował Gür dla membran PSF/13X [100]. Warto nadmienić, że jest to jedna z nielicznych prac opisujących membrany wytworzone bez użycia rozpuszczalnika, metodą ekstruzji w temperaturze 350 °C. Clarizia i wsp. pokazali, że wprowadzenie NaX do matrycy z bardzo dobrze przepuszczalnego PDMS skutkuje spadkiem przepuszczalności, a efekt ten interpretowali jako wynik blokowania porów zeolitu przez elastyczne łańcuchy polimeru [101].

3.2 Membrany zawierające zeolit MFI

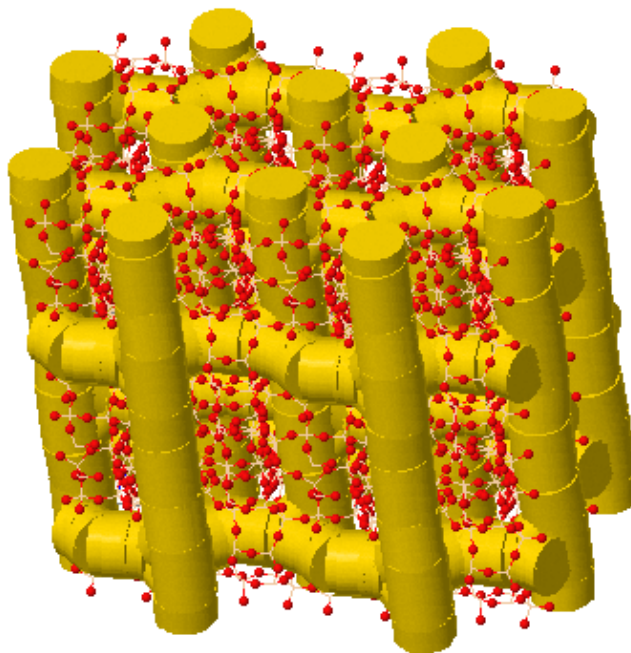
Zeolit MFI, podobnie jak 13X, jest krystalicznym, mikroporowatym glinokrzemianem. Posiada on trójwymiarową sieć kanałów, na którą składają się dwa ich rodzaje (Rysunek 3.2) [29]. Kanały pierwszego rodzaju są prostoliniowe, natomiast prostopadłe do nich kanały drugiego rodzaju mają kształt zbliżony do sinusoidy. Przekrój poprzeczny kanałów nie jest idealnym okręgiem. Jego rozmiar, zależnie od rodzaju kanału i kierunku, waha się od 5,1 Å do 5,6 Å. Według bazy danych o zeolitach, maksymalna średnica sfery mogącej dyfundować przez pory MFI to około 4,5 Å [90]. Materiały o strukturze MFI mogą różnić się między sobą zawartością glinu - charakteryzujący go stosunek Si/Al przyjmuje wartości z przedziału 2,5 – ∞ . W przypadku materiału badanego w niniejszej pracy stosunek Si/Al jest bardzo wysoki, co nadaje temu zeolitowi charakter hydrofobowy.

Zeolit MFI wykazuje znaczny potencjał pod względem wydzielania CO_2 z mieszanin gazów, zarówno w procesach adsorpcyjnych [102] jak i membranowych [103]. Membrany nieorganiczne z MFI są najczęściej badanymi membranami zeolitowymi. Były one badane m. in. pod kątem zdolności do wydzielania CO_2 z mieszanin z wodorem, azotem i metanem. Pokazano, że w temperaturze zbliżonej do pokojowej, spośród wymienionych gazów największą przepuszczalność wykazuje CO_2 , ze względu na najsilniejszą adsorpcję [104].

3.2 Membrany zawierające zeolit MFI

Ponieważ rozmiar molekuł wymienionych gazów jest mniejszy niż średnica porów, efekt sita molekularnego nie był oczekiwany w przypadku separacji podanych mieszanin. Przytaczane w literaturze wartości selektywności CO_2/N_2 mieszczą się w zakresie 5,5-25,5 [105].

Zeolit MFI był również stosowany jako wypełniacz membran heterogenicznych. Pokazano, że wprowadzenie 36% obj. MFI do polimeru o wewnętrznej mikroporowatości (PIM-1) skutkuje otrzymaniem membrany o właściwościach przekraczających linię Robesona [106]. Ponieważ w tej pracy autorzy nie podali wyników dla czystego polimeru, trudno jest określić zmiany, jakie spowodowało wprowadzenie cząstek. Hussain i König zaobserwowali, że membrany z PDMS zawierające 66% zeolitu MFI wykazują trzykrotnie większą przepuszczalność CO_2 (11648 ± 500 Barrerów) przy niezmienionej selektywności CO_2/N_2 (11,1) w porównaniu do czystego PDMS [107]. W przypadku, gdy matrycę stanowiły małoprzepuszczalne polimery szkliste - polisulfon [108, 109] oraz poliimidy [110] - a także dobrze przepuszczalny teflon AF1600 [111], wprowadzenie MFI skutkowało wzrostem przepuszczalności i spadkiem selektywności. Zhang i wsp. oraz Bae i wsp. pokazali, że membrany zawierające MFI mogą być bardziej przepuszczalne i jednocześnie bardziej selektywne niż polimer, jeżeli zastosuje się techniki zwiększające adhezję pomiędzy matrycą polimerową a cząstkami zeolitu [110, 58]. Zhang i wsp. zaobserwowali, że wprowadzenie MFI do poliimidu Matrimid powoduje wzrost przepuszczalności i spadek selektywności. Efekty te przypisali słabej adhezji polimer-cząstki, skutkującej powstaniem pustych przestrzeni na granicy faz. Celem ich wyeliminowania przeprowadzili syntezę cząstek zawierających jednocześnie mikropory o strukturze MFI, jak również mezopory, których zadaniem była poprawa adhezji cząstek z fazą polimerową. Zaprezentowane przez autorów wyniki permeacji sugerują, że zamierzony skutek został osiągnięty, gdyż wprowadzenie 20% tego typu cząstek powodowało jednoczesny wzrost przepuszczalności H_2 i CO_2 (o około 20%) oraz selektywności H_2/N_2 , O_2/N_2 i CO_2/CH_4 o około 50-70%. Jednakże w tej samej pracy autorzy pokazali również, że obecność cząstek zwiększa znacząco (o 23°C) temperaturę przejścia szklistego matrycy. Efekt ten wskazuje na usztywnienie segmentów łańcuchów polimerowych, które może być przyczyną wzrostu selektywności matrycy. Autorzy nie przeprowadzili analizy, która pozwoliłaby rozstrzygnąć czy obserwowany wzrost selektywności membrany heterogenicznej nastąpił na skutek selektywnego transportu w porach czy też z powodu zwiększenia selektywności matrycy.



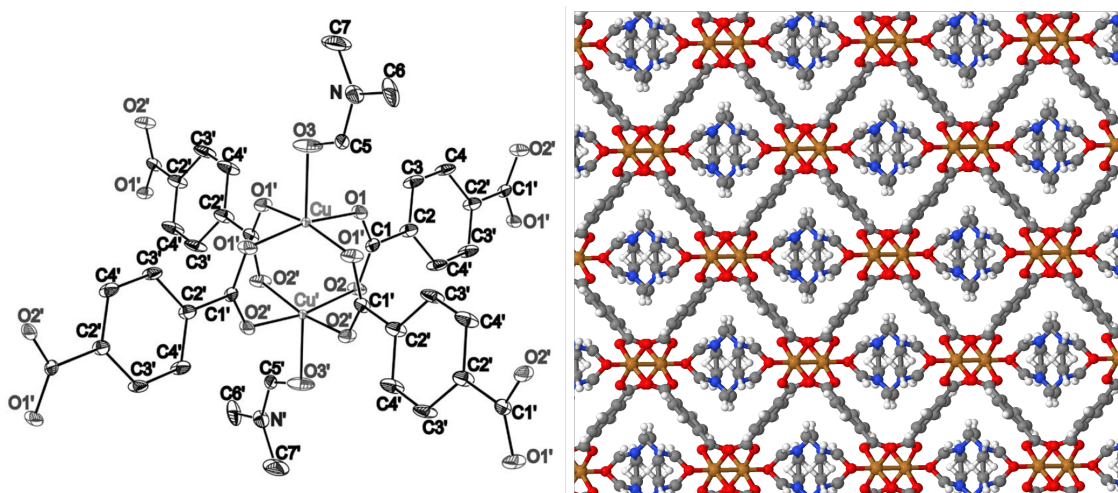
Rysunek 3.2: Schematycznie pokazany system kanałów w strukturze MFI. Rysunek pochodzi z bazy danych <http://helios.princeton.edu/zeomics/> [91].

3.3 Membrany zawierające tereftalan miedzi

Tereftalan miedzi (CuTPA) w swojej podstawowej formie jest krystalicznym materiałem porowatym, którego skład komórki elementarnej określa wzór: $\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$. Zdolność CuTPA do adsorpcji znacznej ilości gazów po raz pierwszy pokazali Mori i wsp. [112, 113]. Pod względem budowy chemicznej CuTPA jest związkiem koordynacyjnym należącym do klasy metal-organic frameworks (MOF). Strukturę tego materiału tworzą dimery miedzi, do których skoordynowane są molekuly tereftalanu poprzez grupę karboksylową. Koordynacja zachodzi w ten sposób, że atomy tlenu z jednej grupy karboksylowej koordynują do różnych atomów Cu w dimerze. CuTPA może występować w kilku formach wykazujących pewne różnice strukturalne. W formie solwatowanej molekułami dimetyloformamidu, której strukturę przedstawiono schematycznie na Rysunku 3.3, do każdego atomu miedzi koordynuje dodatkowo, w pozycji aksjalnej, jedna molekula DMF dzięki obecności grupy karboksylowej [114]. Forma solwatowana powstaje w czasie syntezy z zastosowaniem DMF jako rozpuszczalnika, a uzyskanie z niej podstawowej formy CuTPA wymaga zastosowania wysokiej temperatury, zbliżonej do temperatury degradacji materiału. Innym rozwiązaniem, zaproponowanym przez Carsona i wsp., jest wymiana DMF na znacznie lotniejszy metanol, a następnie jego usunięcie, co wymaga znacznie niższej temperatury niż termiczne usunięcie DMF [115].

Dotychczas ukazały się jedynie trzy prace na temat membran heterogenicznych zawierających cząstki tereftalanu miedzi. Adams i współpracownicy zaobserwowali, że wprowadzenie 15% wag. CuTPA do poli(octanu winylu) powoduje wzrost przepuszczalności

3.3 Membrany zawierające tereftalan miedzi



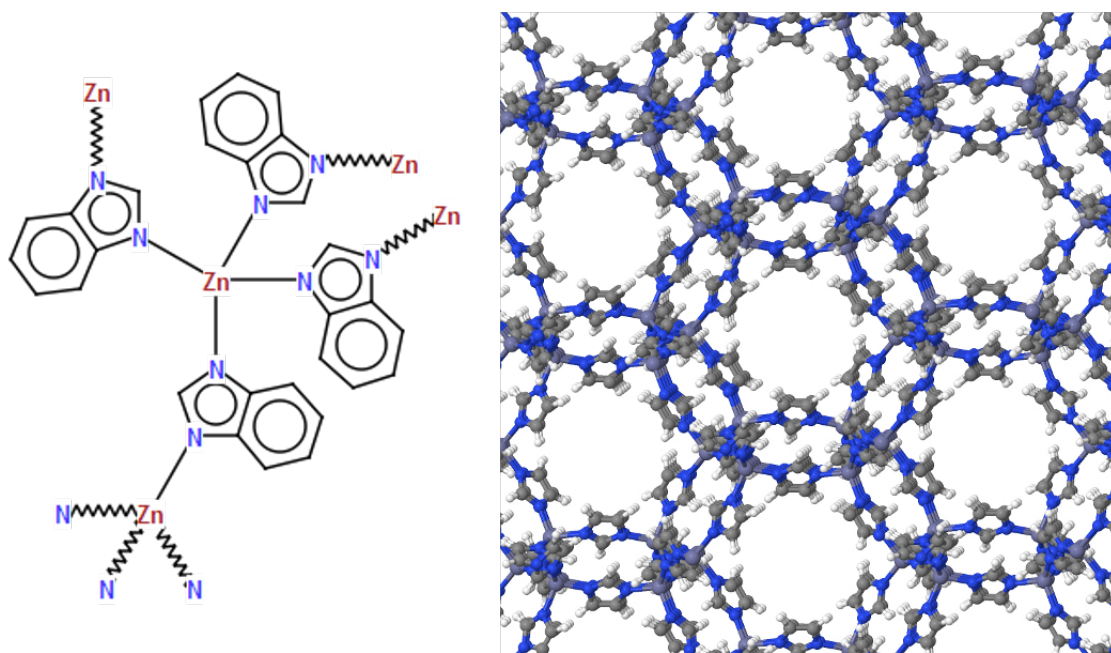
Rysunek 3.3: Struktura CuTPA·DMF w postaci **A)** modelu przestrzennego jednostki koordynacyjnej, zaczerpniętego z pracy [114] oraz **B)** fragmentu struktury krystalicznej widzianej wzdłuż osi *c*, uzyskanego za pomocą programu Jmol [116] oraz pliku .cif zamieszczonego przez Carsona i wsp. [114] w bazie Cambridge Crystallographic Data Centre [117] pod nazwą CCDC-687690.

wszystkich gazów [32]. Największy wzrost autorzy odnotowali dla CO₂ (1,34-krotny), kolejno dla He, O₂, N₂ i najmniejszy dla CH₄ (1,16-krotny). Z wyjątkiem CO₂ szereg ten jest zgodny z szeregiem według rosnącej średnicy kinetycznej cząsteczek. W związku z różnymi zmianami *P* różnych gazów, zmianie uległy również wartości selektywności idealnych. Największy wzrost, 1,16-krotny, zaobserwowano dla selektywności CO₂/CH₄. Feijani i wsp. odnotowali, że wprowadzenie CuTPA do matrycy z PVDF, będącego elastycznym polimerem semikrystalicznym, powoduje znaczący wzrost przepuszczalności CO₂ (2-krotny) i He (1,4-krotny) oraz znacznie mniejsze zmiany w przypadku azotu i metanu [118]. W wyniku tych zmian selektywność CO₂ w stosunku do azotu wzrosła z 16 do 33, a w stosunku do metanu z 21 do 45. Badania membran zawierających cząstki CuTPA przeprowadzili również Rodenas wraz ze współpracownikami [119]. Porównali oni morfologię i właściwości transportowe dwóch rodzajów membran o takiej samej matrycy - z polieteroimidu Matrimid. Membrany pierwszego rodzaju zawierały izometryczne cząstki CuTPA, natomiast membrany drugiego rodzaju zawierały CuTPA w postaci nanopłytek o grubości rzędu nanometrów, a pozostałych wymiarach rzędu mikrometrów - określane też jako cząstki dwuwymiarowe. Autorzy odnotowali, że obecność cząstek izometrycznych powoduje spadek zarówno przepuszczalności CO₂ jak i selektywności CO₂/CH₄ w porównaniu do czystego polimeru. W przypadku membran zawierających nanopłytki, przepuszczalność CO₂ również ulegała zmniejszeniu, natomiast selektywność wzrosła z około 60 dla czystego polimeru do niemal 80 dla membrany zawierającej 8% wag. nanopłytek CuTPA. Zaobserwowane różnice pomiędzy wpływem cząstek o różnym kształcie autorzy upatrywali w dwóch czynnikach: i) znacznie większym pokryciu powierzchni czynnej membrany

przez nanopłytki niż przez cząstki izometryczne, co udowodnili stosując technikę tomografii FIB-SEM, ii) lepszej kompatybilności nanopłytek z polimerem.

3.4 Membrany zawierające benzimidazolan cynku

Benzimidazolan cynku, o wzorze sumarycznym $Zn(C_7H_5N_2)_2$, oznaczany jest w literaturze jako ZIF-7. Schemat struktury tego związku przedstawiono na Rysunku 3.4. ZIF-7 składa się z atomów cynku połączonych wzajemnie poprzez łączniki benzimidazolanowe. Każdy atom cynku koordynuje molekuly organiczne w geometrii tetraedrycznej, poprzez wiązanie z atomem azotu w każdej z nich [120].



Rysunek 3.4: Schemat struktury oraz widok wzdłuż osi kanałów benzimidazolanu cynku, ZIF-7. Atomy węgla oznaczono kolorem czarnym, atomy wodoru - białym, atomy azotu - niebieskim, atomy cynku - popielatym. Źródło: Baza CCDC-602541 [117, 121]. Model otrzymano za pomocą programu Jmol [116].

Ułożenie atomów w sieci krystalicznej skutkuje obecnością porów o rozmiarze $4,31 \text{ \AA}$ połączonych kanałami o średnicy $2,9 \text{ \AA}$ [121]. Widok wzdłuż osi tych kanałów pokazany jest na Rysunku 3.4. Widać na nim, że niewielka średnica porów wynika z ukierunkowania pierścieni benzimidazolu do środka porów. Można się spodziewać, że bardzo mała średnica kanałów, mniejsza niż średnica kinetyczna większości gazów, uniemożliwia ich dyfuzję, a w związku z tym i adsorpcję. Potwierdzają to wyniki badań, świadczące o znikomej adsorpcji azotu w mikroporach ZIF-7 [122, 123, 124], chociaż istnieją także doniesienia przeciwne, w których stwierdzono pewną, niemałą adsorpcję azotu na tym materiale [125]. W wielu pracach pokazano natomiast, że ZIF-7 jest zdolny do znacznej adsorpcji CO_2 oraz węglowodorów C2 i C3. Powodem takiego nieoczekiwanego zachowania są

3.4 Membrany zawierające benzimidazolan cynku

zmiany strukturalne w ZIF-7, zachodzące pod wpływem niekowalencyjnych oddziaływań, takich jak wiązania wodorowe, oddziaływania $\pi - \pi$ lub van der Waalsa, z cząsteczkami adsorbentu [123]. Pokazano, że istnieje graniczne ciśnienie cząstkowe adsorbentu, przy którym zmiany te zaczynają zachodzić. W przypadku CO_2 w temperaturze 303 K, ciśnienie to określono na około 60 kPa, przy którym zaobserwowano zmianę dyfraktogramów wskazującą na przejście jednej struktury krystalicznej w drugą [126]. Równocześnie przy tym ciśnieniu następował skokowy wzrost izotermy adsorpcji CO_2 , co autorzy przypisali rozszerzeniu się porów podczas przejścia fazowego i określili mianem 'gate-opening'. Du i wsp. przedstawili diagram fazowy układu ZIF-7/ CO_2 , z którego wynika, że wartość ciśnienia granicznego silnie zależy od temperatury [120]. Zhao i współpracownicy pokazali, że struktura ZIF-7 ulega podobnym zmianom w wyniku adsorpcji zarówno CO_2 jak i DMF, wody i etanolu [127]. Wszystkie te przemiany są odwracalne, tzn. desorpcja (np. na skutek wzrostu temperatury) powoduje przywrócenie struktury początkowej.

Badania transportu gazów przez membrany wytworzone z ZIF-7 świadczą, że materiał ten jest sitem molekularnym względem gazów prostych. Wykazano bowiem, że przepuszczalności CO_2 , N_2 i CH_4 w ZIF-7 są niemal identyczne, podczas gdy przepuszczalność wodoru jest od nich wielokrotnie większa [128]. Wyniki te wywołały zainteresowanie ZIF-7, również jako wypełniaczem membran heterogenicznych. Li i wsp. badali wielowarstwowe membrany kompozytowe, których warstwę selektywną stanowił elastyczny, dobrze przepuszczalny polimer Pebax wypełniony nanocząstkami ZIF-7 [125]. Zaobserwowali, że wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza przepuszczalność CO_2 zmienia się niemonotonicznie, tj. rośnie dla małych zawartości, maleje dla większych, natomiast selektywność rośnie monotonicznie: z około 30 do 100 dla CO_2/N_2 oraz z 15 do 45 dla CO_2/CH_4 po wprowadzeniu 34% wag. ZIF-7. Yang i współpracownicy badali membrany zawierające do 50% wag. ZIF-7 w polibenzimidazolu (PBI) - słabo przepuszczalnym polimerze o bardzo sztywnej strukturze ($T_g = 427^\circ\text{C}$) - pod kątem separacji H_2/CO_2 [129]. Membrany heterogeniczne zawierające 50% wag. ZIF-7 wykazywały 7-krotnie większą przepuszczalność H_2 oraz 3,5-krotnie większą przepuszczalność CO_2 niż czysty PBI. Zmiany te, skutkujące wzrostem selektywności idealnej, autorzy uznali za sumę efektów pochodzących od porów ZIF-7, zdolnych do rozdziału molekuł zgodnie z mechanizmem sita molekularnego, oraz od zwiększonej selektywności dyfuzyjnej matrycy, wywołanej usztywnieniem łańcuchów polimeru na powierzchni cząstek ZIF. Przedstawione przykłady sugerują, że ZIF-7 jest zdolny do separacji molekuł na podstawie ich wielkości, a tym samym do zwiększania selektywności membran. Jego wpływ na przepuszczalność zależy natomiast od rodzaju matrycy polimerowej.

4 Cel i zakres pracy

Głównym celem niniejszej pracy jest poznanie zależności pomiędzy właściwościami fazy ciągłej i fazy rozproszonej a właściwościami transportowymi wytworzonej z nich membrany heterogenicznej. Motywacją do przeprowadzenia badań był postulowany, bardzo duży potencjał membran heterogenicznych do separacji mieszanin istotnych z przemysłowego punktu widzenia jak również znaczna liczba niewyjaśnionych dotąd obserwacji. Odnotowany w literaturze wpływ różnych wypełniaczy na parametry transportowe membran obejmuje wszystkie możliwe kierunki: jednoczesny wzrost bądź jednoczesny spadek obu parametrów, wzrost P i spadek α oraz spadek P i wzrost α . Wiadomo, że zmiany te zależą od przepuszczalności obu składników jak również od wzajemnego ich oddziaływania. O ile przepuszczalność matrycy polimerowej jest zawsze znana, gdyż jest łatwo mierzalna, to przepuszczalność cząstek jest bardzo często niewiadomą. Z tego względu konieczne jest posługiwanie się parametrami zastępczymi, takimi jak średnica porów, objętość porów czy powierzchnia właściwa. Jednakże jak dotąd tylko w jednej pracy przeprowadzono ilościową analizę i pokazano dla grupy membran heterogenicznych, że zmiany P korelują z objętością porów wypełniacza [56]. Postanowiono sprawdzić czy podobne zależności będą spełnione dla materiałów badanych w niniejszej pracy i wyjaśnić ewentualne odchylenia.

W roli wypełniaczy membran heterogenicznych badane będą cztery różne materiały mikroporowate: 13X i MFI należące do zeolitów oraz tereftalan miedzi (CuTPA) i benzimidazolan cynku (ZIF-7) należące do grupy metal-organic frameworks. Celem badania membran złożonych z różnych wypełniaczy i tej samej matrycy polimerowej jest poznanie wpływu cech wypełniacza na właściwości membrany. Wybrano materiały różniące się istotnie właściwościami powierzchni. Objętość mikroporów przyjmuje wartości z zakresu $0,14-0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a powierzchnia właściwa $118-490 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Celem porównania zastosowane zostaną również wypełniacze nieporowate. Graniczna średnica porów w badanych materiałach porowatych wynosi od $2,9 \text{ \AA}$ (ZIF-7) do $7,4 \text{ \AA}$ (13X). Średnica porów ZIF-7, w swojej podstawowej formie, jest mniejsza od średnicy molekuł każdego z badanych gazów, natomiast średnice porów CuTPA, MFI i 13X są większe od molekuł wszystkich badanych gazów. Ze względu na polarną strukturę, zeolit 13X ma charakter hydrofilowy oraz wykazuje znaczną zdolność adsorpcji CO_2 . Podobne właściwości wykazuje CuTPA, natomiast zeolit MFI jest materiałem hydrofobowym, wykazującym mniejszą zdolność adsorpcyjną względem CO_2 .

4 Cel i zakres pracy

Istotnym czynnikiem przy wyborze materiałów z grupy MOF była prostota syntezy i powtarzalność właściwości otrzymanego materiału.

W przypadku wybranych układów, badany będzie również wpływ zawartości wypełniacza w membranie na przepuszczalność i selektywność. Umożliwi to wykorzystanie modeli teoretycznych do oszacowania przepuszczalności fazy rozproszonej.

W roli matrycy zastosowane będą polimery różniące się znacznie przepuszczalnością oraz właściwościami fizykochemicznymi. Celem badania membran zawierających ten sam wypełniacz w różnych matrycach polimerowych jest poznanie, jaki wpływ na właściwości membrany heterogenicznej mają parametry transportowe matrycy polimerowej, jej ułamkowa objętość swobodna oraz stan, szklisty lub elastyczny, od którego zależą efekty na granicy faz polimer/wypełniacz. Różnica w przepuszczalności CO₂ pomiędzy najmniej i najbardziej przepuszczalnym z badanych materiałów tworzących fazę ciągłą sięga 60-krotności. W temperaturze, w której prowadzone są pomiary, kopolimery HNBR i EVA są materiałami elastycznymi, natomiast polisulfon i polieteroimid szklistymi.

Z literatury wiadomo, że istotnym problemem pogarszającym selektywność wielu membran heterogenicznych i utrudniającym ich zastosowanie jest słaba adhezja wzajemna obu składników. Dodatkowo, trudno jest ocenić w jakim stopniu obserwowane zmiany parametrów transportowych, spowodowane wprowadzeniem wypełniacza, wynikają z sorpcji i dyfuzji w jego porach, a w jakim z transportu zachodzącego poprzez defekty na granicy faz. W niniejszej pracy do oceny tych efektów wykorzystanych zostanie kilka różnych metod. W celu jakościowej oceny udziału porów i defektów w transporcie gazów, porównane zostaną parametry transportowe membran zawierających różne formy - porowatą i nieporowatą - jednego z wypełniaczy. Pomocna w tym względzie będzie również analiza pozornych współczynników dyfuzji, wyznaczonych z niestacjonarnego etapu permeacji. Morfologia granicy faz będzie oceniana za pomocą badań mikroskopowych, a ewentualny wpływ obecności cząstek na właściwości matrycy za pomocą pomiarów kalorymetrycznych.

Zakres pracy obejmuje:

1. Syntezę wybranych materiałów porowatych oraz charakterystykę właściwości zarówno syntezowanych jak i komercyjnych materiałów porowatych, mających stanowić fazę rozproszoną. Stosowane będą następujące techniki badawcze: niskotemperaturowa adsorpcja azotu, termogravimetria, dyfrakcja rentgenowska oraz piknometria helowa.
2. Wytworzenie membran polimerowych oraz membran heterogenicznych o różnym składzie.
3. Badanie morfologii membran heterogenicznych, w szczególności badania:

4 Cel i zakres pracy

- rozkładu cząstek w membranie i efektów na granicy faz polimer/cząstka (mikroskopia SEM)
 - wpływu wypełniacza na temperaturę zeszklenia polimeru (kalorymetria DSC)
 - ułamkowej objętości swobodnej (PALS, pomiary gęstości)
 - stopnia usunięcia rozpuszczalnika (TGA, DSC)
4. Badania transportu gazów (helu, dwutlenku węgla, tlenu i azotu) w wytworzonych membranach, zarówno w stanie stacjonarnym jak i niestacjonarnym.

5 Część eksperymentalna

5.1 Materiały

5.1.1 Odczynniki chemiczne oraz gazy

Jako rozpuszczalniki stosowano: chloroform (CHCl_3 , o czystości 98,5%), dichlorometan (CH_2Cl_2 , 99,8%), N, N-dimetyloformamid (DMF, 99,8%), metanol (CH_3OH , 99,8%), ortoksylen (99%), toluen (99,5%), metylo-etylo keton (MEK, 99%) zakupione w Avantor Performance Materials Poland S.A (dawniej POCH); N-metylopirolidon (NMP, 99%) z firmy Acros Organics. Podana przez producenta maksymalna zawartość wody w wymienionych rozpuszczalnikach nie przekraczała 0,05%. DMF używano bądź z nowo otwartej butelki bądź po destylacji próżniowej i kilkunastogodzinnym okresie kontaktu z sitami molekularnymi. Wszystkie inne rozpuszczalniki używano bez dodatkowych procedur oczyszczania.

Do syntezy związków z klasy MOF wykorzystano: sześciowodny azotan cynku ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 99%) oraz trójwodny azotan(V) miedzi(II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 99%) z firmy Chempur, kwas tereftalowy ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, 98%) i benzimidazol ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$, 98%) z firmy Sigma-Aldrich.

Gazy, których transport mierzono, nabyto w firmach Messer Polska, Air Products oraz Air Liquide. Czystość tlenu wynosiła 99,95%, a pozostałych gazów była nie mniejsza niż 99,995%.

5.1.2 Materiały polimerowe

Wszystkie polimery, które pełniły rolę matrycy w badanych membranach heterogenicznych są dostępne handlowo. Polisulfon (PSF, nazwa handlowa: Udel P-1800) w postaci proszku otrzymano od Solvay Advanced Polymers. Polieteroimid (PEI, nazwa handlowa Ultem 1000) otrzymano w postaci proszku od Sabic Innovative Plastics. Kopolimery etylen i octanu winylu (EVA, Elvax) w postaci granulatu o średnicy ziaren około 1 cm uzyskano z firmy DuPont. Uwodorniony kopolimer akrylonitrylu i butadienu (HNBR, Therban 3406) o zawartości 34% akrylonitrylu w postaci bloków otrzymano z firmy Lanxess.

5.1.3 Materiały porowate

Proszek zeolitu 13X otrzymano poprzez zmielenie produktu handlowego w młynku żarnowym, a następnie przesianie przez sita. Zeolit MFI nabyto w Sigma-Aldrich w postaci proszku o rozmiarach cząstek w zakresie 3-5 μm .

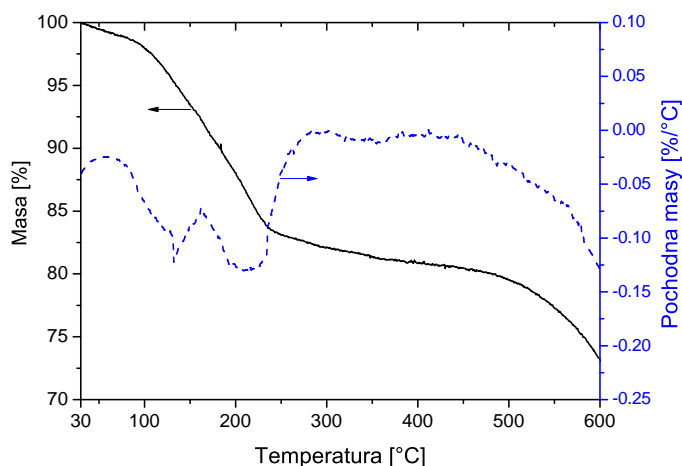
Syntezę cząstek CuTPA przeprowadzono według opisu zamieszczonego w pracy Carsona i współpracowników [114]. Równomolowe ilości kwasu tereftalowego (1,00 g) i uwodnionego azotanu(V) miedzi(II) (1,39 g) rozpuszczono w 150 ml DMF w polipropylenowej kolbie o pojemności 250 ml. Kolbę szczelnie zamknięto, wstrząsano kilka minut w celu rozpuszczenia reagentów, a następnie umieszczono w temperaturze 110 °C na 24 godziny. Po tym czasie wytrącił się niebieski osad, który odfiltrowano i przemyto trzy razy świeżym DMF. Następnie osad rozproszono w 40 ml DMF i mieszano przez 30 minut, w celu pozbycia się nieprzereagowanych substratów, po czym ponownie odfiltrowano. Otrzymany materiał poddano w dalszej kolejności trzem różnym procedurom w celu otrzymania cząstek różniących się dostępnością porów:

i) przeprowadzono suszenie w próżni w temperaturze pokojowej, a następnie w 60 °C przez 5 godzin. Na podstawie znikomego ubytku masy oraz wyniku analizy TGA stwierdzono, że warunki te powodują usunięcie DMF jedynie z powierzchni cząstek, ale nie z wnętrza porów. Tak potraktowany materiał oznaczono CuTPA·DMF.

ii) Zgodnie z procedurą przedstawioną w literaturze [115] przeprowadzono wymianę wysokowrzącego DMF na lotny metanol. W tym celu CuTPA·DMF przemyto metanolem, a następnie ekstrahowano w aparacie Soxhleta przez 48 godzin, po czym suszono w 160 °C w próżni, w celu usunięcia metanolu. Materiał ten oznaczono jako CuTPA.

iii) Materiał otrzymany metodą ii), tj. CuTPA, umieszczono w eksykatorze nad wodnym, nasyconym roztworem NaCl, nad którym wilgotność powietrza wynosi 76%. Monitorowano przyrost masy próbki, następujący na skutek adsorpcji wody, do momentu kiedy osiągnął stałą wartość, tj. 15% w stosunku do masy próbki przed adsorpcją. Adsorpcja wody spowodowała zmianę koloru z intensywnie niebieskiego na bladoniebieski. Materiał otrzymany w ten sposób suszono w dwóch różnych temperaturach i odpowiednio oznaczono: 60 °C-CuTPA·H₂O i 150 °C-CuTPA·H₂O.

Syntezę ZIF-7 prowadzono według procedury opisanej przez Li i wsp. [125]. 0,47 g sześciowodnego azotanu(V) cynku(II) i 1,19 g benzimidazolu rozpuszczono w 150 ml DMF po czym mieszano mieszadłem magnetycznym przez 24 godziny. Powstały osad odwirowano z prędkością 10000 obrotów na minutę w ciągu 1 godziny po czym dwukrotnie rozpraszano w metanolu i wirowano. Na Rysunku 5.1 przedstawiono krzywe termogravimetryczne zsyntezowanego materiału ZIF-7. Ubytek masy zachodzący od temperatury pokojowej do około 280 °C związany jest najprawdopodobniej z parowaniem rozpuszczalników użytych w trakcie syntezy. W celu ich usunięcia, otrzymany materiał suszono w temperaturze 280 °C.



Rysunek 5.1: Krzywa TGA oraz jej pierwsza pochodna wyznaczona dla próbki ZIF-7. Szybkość grzania: $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera azotu.

5.2 Wytwarzanie membran polimerowych i heterogenicznych

Wszystkie badane membrany były wytwarzane metodą wylewania roztworu polimeru lub zawiesiny cząstek w roztworze polimeru na płaską powierzchnię. Otrzymywanie membrany heterogenicznej prowadzono według jednej z dwóch procedur. Polimer, w ilości potrzebnej do otrzymania membrany o zadanej grubości i powierzchni, rozpuszczano w rozpuszczalniku w celu otrzymania roztworu o określonym stężeniu. Następnie preparowano zawiesinę cząstek wypełniacza w kilku mililitrach tego samego rozpuszczalnika. Masa cząstek była tak dobrana, aby uzyskać pożądaną ich zawartość w membranie. W celu rozproszenia cząstek w rozpuszczalniku i rozbicia aglomeratów, zamkniętą we fiolce zawiesinę poddawano działaniu ultradźwięków przez okres 3-5 minut. Do zawiesiny cząstek dodawano następnie roztwór polimeru, w ilości obliczonej na podstawie jego stężenia. W ramach drugiej procedury, stosowanej w przypadku otrzymywania membran polisulfonowych z użyciem chloroformu, proszek polimerowy dodawano bezpośrednio do zawiesiny cząstek, z pominięciem tworzenia roztworu. Było to korzystniejsze ze względu na dużą lotność chloroformu, która utrudniała dodawanie roztworu w ściśle określonej ilości do zawiesiny cząstek, oraz szybki proces rozpuszczania PSF w tym rozpuszczalniku. W Tabelicy 5.1 podano informacje odnośnie mieszanin, z których wylewano membrany.

Mieszaninę rozpuszczalnika, polimeru i cząstek mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego lub rolkowego przez około 3 godziny. Tuż przed wylaniem, zawiesinę zdejmowano z mieszadła i odstawiano na kilka minut w celu usunięcia pęcherzy powietrza powstałych na skutek mieszania. Następnie mieszanina była wylewana na wypoziomowaną i oczyszczoną powierzchnię szklaną (w przypadku membran, których matrycę stanowiły PSF lub PEI) bądź teflonową (EVA, HNBR). W celu otrzymania membrany o jednakowej grubości na całej powierzchni, mieszaninę rozprowadzano na podłożu za pomocą aplikatora

5.2 Wytwarzanie membran polimerowych i heterogenicznych

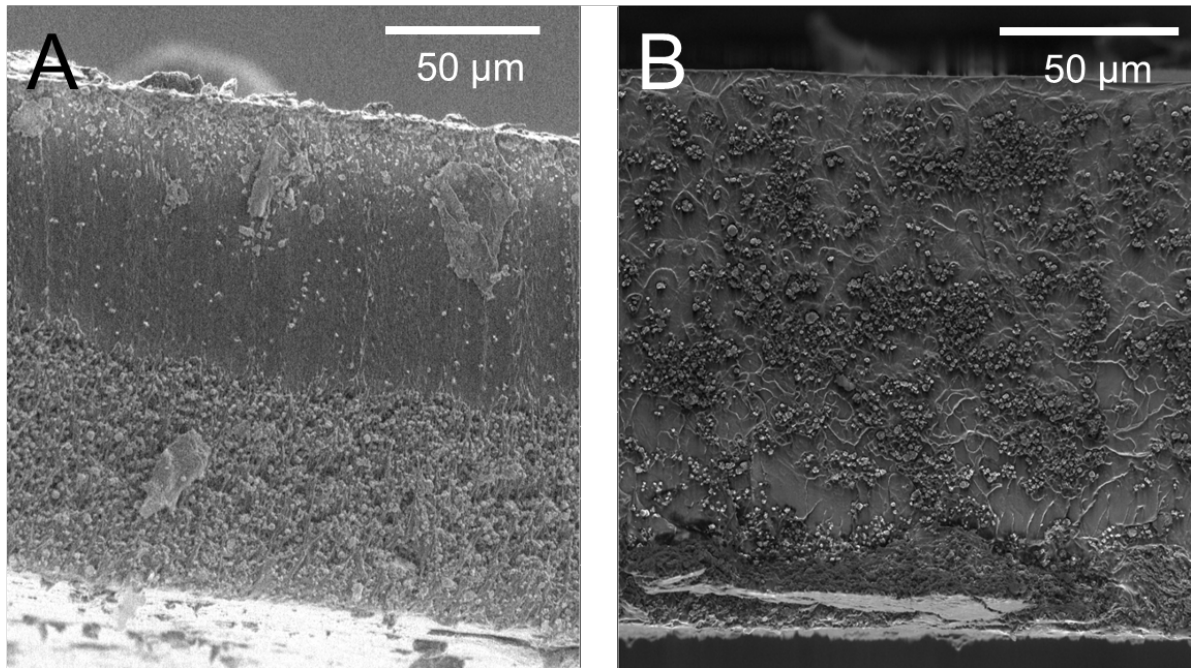
filmów typu casting knife (firmy Elcometer) pozwalającego na regulację grubości otrzymanego filmu, w odstępach co 50 μm . W zależności od użytego rozpuszczalnika, odparowanie odbywało się w różnych temperaturach, podanych w Tablicy 5.1. W celu całkowitego usunięcia rozpuszczalnika przeprowadzany był drugi etap suszenia – pod próżnią, w temperaturze różnej dla różnych układów, której wartości są przedstawione w kolejnych rozdziałach, opisujących poszczególne typy membran. Kontrola obecności resztek rozpuszczalnika w membranie prowadzona była za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) lub kalorymetrycznej (DSC). Po wysuszeniu membrany były umieszczane w celce pomiarowej w celu wyznaczenia ich właściwości transportowych.

Tablica 5.1: Dane dotyczące mieszanin używanych do wylewania membran. Stężenie polimeru 100% oznacza, że do zawiesiny cząstek dodawano polimer w postaci stałej.

Polimer	Rozpuszczalnik	Stężenie polimeru [%]	Stężenie ciała stałego [%]	Temperatura wylewania [$^{\circ}\text{C}$]
PSF Udel	DMF	25	15-18	60
	NMP	25	15-18	60
	CHCl_3	100	11	pokojowa
PEI Ultem	DMF	25	>15	60
	NMP	25	>15	60
EVA Elvax	ksylen	20	15-19	60
	CH_2Cl_2	8	8	pokojowa
HNBR Therban	13%MEK/87%Toluen	13	12-14	30
	CHCl_3	8	8-9	pokojowa

Ważnym czynnikiem, mającym wpływ na morfologię membrany, było stężenie ciała stałego (polimer+cząstki) w mieszaninie, regulowane poprzez masę rozpuszczalnika. Do bierano je tak, aby uzyskać odpowiednio wysoką lepkość roztworu, w celu ograniczenia sedymentacji cząstek w naniesionym filmie. W przypadku membran wylewanych z wysokowrzących rozpuszczalników, stężenie ciała stałego było najczęściej większe niż 15% wag. Rysunek 5.2 przedstawia porównanie rozkładu przestrzennego cząstek w membranach EVA/13X otrzymanych z roztworu o różnych stężeniach ciała stałego w ksylenie. W przypadku, gdy stężenie wynosiło poniżej 10% obserwowano wyraźny efekt sedymentacji. Gdy stężenie zwiększono powyżej 15%, zjawisko sedymentacji nie występowało lub występowało w ograniczonym zakresie. Stężenie ciała stałego w przypadku, gdy rozpuszczalnikiem był chloroform wynosiło około 11% wag., jednakże ze względu na szybkie ze-stalanie się filmu wylanego z tego rozpuszczalnika, stężenie to wystarczało, aby otrzymać równomierny rozkład cząstek. Podobne stężenie stosowano również w przypadku kopolimeru HNBR, ze względu na fakt, że roztwory HNBR o takim stężeniu były wystarczająco lepkie.

Grubość naniesionego filmu regulowano za pomocą wielkości szczeliny w aplikatorze. Ustawiano ją na wartość z przedziału 600-2000 mikrometrów, w zależności od tego, jakiej grubości membranę zamierzano uzyskać. Grubości uzyskanych membran (po odparowa-



Rysunek 5.2: Wpływ stężenia roztworu użytego do wytworzenia membrany na rozkład przestrzenny cząstek. Zdjęcia przedstawiają membranę EVA/20% wag. 13X wylaną z roztworu w ksylenie o stężeniu ciała stałego A) 10% i B) 17%.

niu rozpuszczalnika) były w przybliżeniu 7-10 razy mniejsze od grubości naniesionego filmu. Ponieważ podczas wytwarzania istotne było jedynie, aby grubość otrzymanej suchej membrany mieściła się w pewnym zakresie, nie prowadzono dokładnych badań zależności grubości od warunków wylewania. Grubość otrzymanej membrany była wyznaczana jako średnia kilkunastu pomiarów śrubą mikrometryczną, wykonanych w różnych punktach membrany, po jej całkowitym wysuszeniu.

Ułamek objętościowy wypełniacza w membranie obliczano wedle wzoru:

$$\phi_w = \frac{w_w}{w_w + \frac{\rho_w}{\rho_p}(1 - w_w)} \quad (5.1)$$

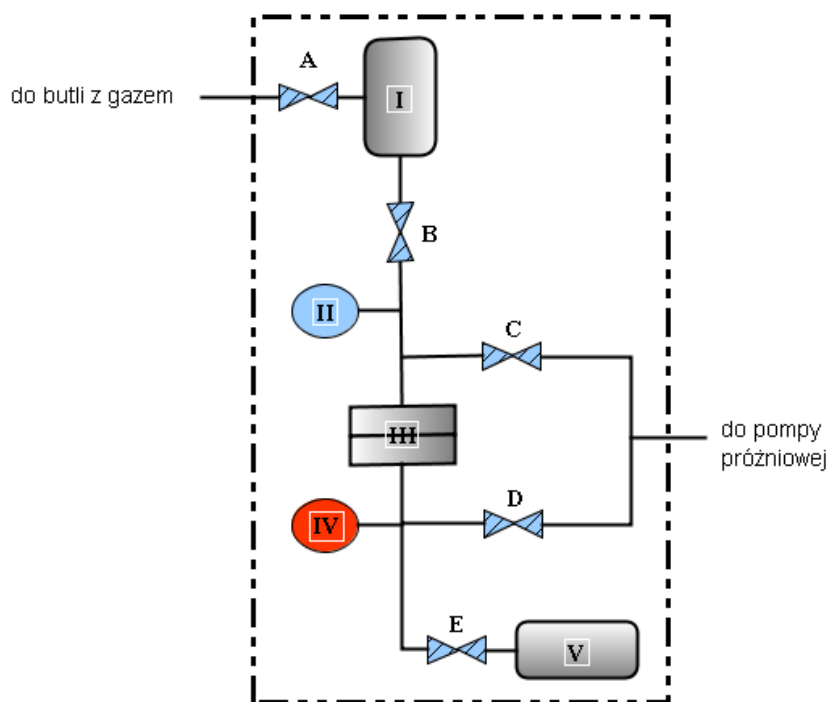
gdzie w_w oznacza ułamek masowy wypełniacza, natomiast ρ_w i ρ_p oznaczają gęstość, odpowiednio, wypełniacza i polimeru.

5.3 Pomiary właściwości transportowych

Układ o stałej objętości (CV). Do wyznaczenia współczynników permeacji oraz dyfuzji gazów w membranach wykorzystano układ pomiarowy zbudowany przez autora niniejszej rozprawy. Podczas projektowania, montażu aparatu oraz tworzenia procedury pomiarowej korzystano z pozycji wydanej przez wydawnictwo Springer - Handbook of Materials

5.3 Pomiary właściwości transportowych

Measurements Methods [130]. Zasada działania aparatu polega na pomiarze zmian ciśnienia po stronie permeatu, spowodowanych przenikaniem gazu przez membranę. Schemat układu jest przedstawiony na Rysunku 5.3.



Rysunek 5.3: Schemat układu ciśnieniowego do pomiaru właściwości transportowych membran. A – zawór odcinający butlę z gazem, B – zawór elektromagnetyczny, którego otwarcie powoduje kontakt gazu z membraną, C i D – zawory umożliwiające opróżnienie, odpowiednio, nadawy i permeatu, E – zawór pozwalający zwiększyć objętość komory po stronie permeatu, I – zbiornik z badanym gazem, II – czujnik ciśnienia gazu po stronie nadawy, III – celka pomiarowa, IV – pojemnościowy przetwornik ciśnienia, V – zbiornik o objętości $2,5 \text{ dm}^3$. Przerzywana linia oznacza komorę stabilizowaną termicznie.

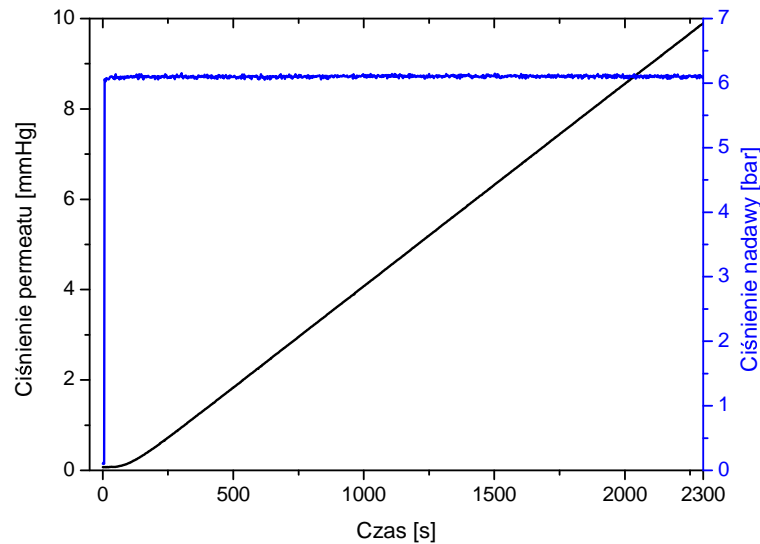
Pomiary przeprowadzano według następującej procedury. Po umieszczeniu membrany w celce pomiarowej III, cały układ był opróżniany za pomocą pompy próżniowej do ciśnienia poniżej $0,05 \text{ mmHg}$. Następnie odłączano pompę i pozostawiano układ pod niskim ciśnieniem do następnego dnia w celu usunięcia gazów rozpuszczonych w membranie. Zgodnie z teorią czas wymagany do odpowiedniego odgazowania materiału równy jest co najmniej czterokrotności opóźnienia czasowego (time-lagu). Tuż przed pomiarem rejestrowano przyrost ciśnienia po stronie permeatu (za pomocą czujnika IV), spowodowany niedoskonałą szczelnością układu, celem wprowadzenia poprawki do właściwego wyniku. W znaczącej większości pomiarów poprawka ta była mniejsza niż 10% wartości przyrostu ciśnienia podczas właściwego pomiaru, co jest warunkiem otrzymania wyniku nieobarczonego dużym błędem. Na godzinę przed pomiarem gaz, którego transport badano, wprowadzano do zbiornika I, aby jego temperatura zrównała się z temperaturą komory, czyli temperaturą, w jakiej prowadzony był eksperyment. Gaz wprowadzano pod ciśnieniem,

5.3 Pomiary właściwości transportowych

przy którym zamierzano prowadzić pomiar. Następnie otwierano zawór B, co powodowało doprowadzenie gazu do membrany. Moment startu procesu obserwowano na ekranie komputera w postaci skoku ciśnienia po stronie nadawy, mierzonego czujnikiem II (WIKA A-10, zakres pomiarowy: 0-16 bar). Przyrost ciśnienia po stronie permeatu mierzony był za pomocą przetwornika ciśnienia IV (GemsSensors, model 820G), którego zakres pomiarowy wynosi 0-10 mmHg. Proces permeacji prowadzono co najmniej przez czas równy czterokrotności opóźnienia czasowego, θ . Zgodnie z teorią, stan stacjonarny osiągany jest po czasie 3θ , jednakże proces prowadzono dłużej, aby zminimalizować błąd przy wyznaczaniu nachylenia liniowej części krzywej $p = f(t)$ [131]. Przykładowa krzywa $p = f(t)$, będąca wynikiem eksperymentu, jest przedstawiona na Rysunku 5.4. Współczynniki permeacji P obliczano z następującego równania:

$$P = \frac{Vl}{p_2 ATR} \left[\left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{ss} - \left(\frac{dp_1}{dt} \right)_{leak} \right] \quad (5.2)$$

gdzie V to objętość permeatu (cm^3), l – grubość membrany (cm), p_1 – ciśnienie permeatu (cmHg), p_2 – ciśnienie nadawy (cmHg), A – powierzchnia czynna membrany (cm^2), R – stała gazowa ($\text{cmHg cm}^3 \text{ cm}^{-3}(\text{STP}) \text{ K}^{-1}$), T – temperatura absolutna (K) oraz t – czas (s). Indeks ‘ss’ oznacza, że wartość przyrostu ciśnienia w czasie została obliczona dla stanu stacjonarnego procesu permeacji, natomiast indeks ‘leak’ odnosi się do przyrostu ciśnienia w trakcie testowania szczelności układu.



Rysunek 5.4: Przykładowe krzywe będące bezpośrednim wynikiem eksperymentu permeacji.

W przypadku większości pomiarów zawór E był zamknięty, w związku z czym przenikający gaz wypełniał jedynie objętość rurek, komory czujnika i zaworów. W przypadku pomiarów membran o większej przepuszczalności, w trakcie których ciśnienie 10 mmHg (górną granicą zakresu pomiarowego czujnika IV) mogłoby zostać przekroczone przed

5.3 Pomiary właściwości transportowych

osiągnięciem stanu stacjonarnego, pomiar wykonywano przy otwartym zaworze E, co zapewniało znacznie większą objętość permeatu, a zatem wolniejszy przyrost ciśnienia.

Wyznaczano również współczynniki dyfuzji N_2 , O_2 i CO_2 w membranach polimerowych oraz pozorne współczynniki dyfuzji tych gazów w membranach heterogenicznych, zgodnie z zależnością:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (5.3)$$

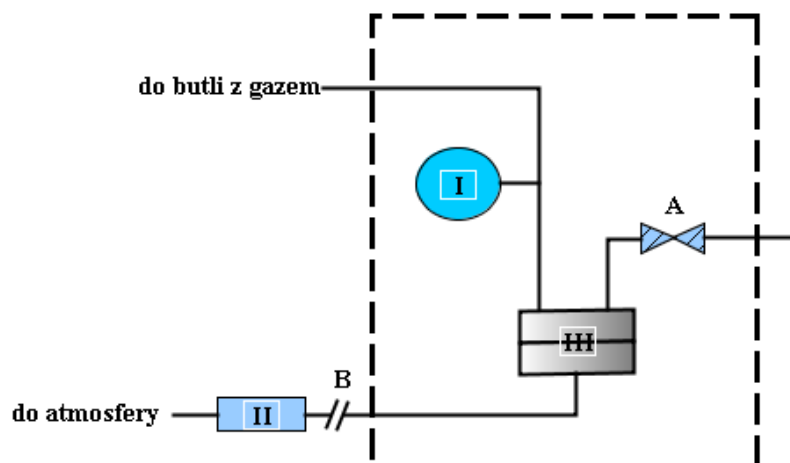
Poprawne wyznaczenie D dla helu nie było możliwe, ze względu na zbyt duży błąd wyznaczania bardzo krótkich opóźnień czasowych, θ , wynoszących dla helu pojedyncze sekundy bądź dziesiąte części sekundy - zależnie od materiału.

Najczęściej pomiary permeacji wykonywano w następującej kolejności: O_2 , N_2 , He, CO_2 . W przypadku niektórych membran, po pomiarze transportu CO_2 wykonywano powtórny pomiar permeacji azotu lub tlenu, w celu sprawdzenia czy CO_2 nie spowodował nieodwracalnych zmian w strukturze membrany. Przepuszczalność i współczynniki dyfuzji wyznaczone w czasie powtórnego pomiaru zazwyczaj nie różniły się od otrzymanych w pomiarze pierwotnym o więcej niż 5%.

Układ przepływowy (CP). Część badań przepuszczalności prowadzono również wykorzystując drugi typ układu pomiarowego, bazujący na metodzie wyznaczania przepływu gazu. W przeciwieństwie do układu bazującego na pomiarach zmian ciśnienia, drugi typ układu był od strony permeatu otwarty do atmosfery. Oznacza to, że podczas całego pomiaru permeat znajdował się pod ciśnieniem atmosferycznym. Schemat aparatu przedstawiono na Rysunku 5.5.

Procedura pomiaru przepuszczalności wyglądała następująco. Gaz, pod zadaniem ciśnieniem odczytywanym z manometru I, wprowadzano nad membranę umieszczoną w celce pomiarowej III. Zawór A służył do wykonania przedmuchu górnej części układu aktualnie badanym gazem, w celu usunięcia pozostałości powietrza lub poprzednio badanych gazów. Ponieważ siłą napędową procesu permeacji jest różnica ciśnień cząstkowych danego gazu po obu stronach membrany, konieczna była również wymiana gazu znajdującego się po stronie permeatu na gaz badany. Dokonywano tego poprzez odłączenie przepływomierza, a następnie opróżnienie strony permeatu oraz wprowadzenie do niej badanego gazu pod ciśnieniem atmosferycznym. Procedurę tę powtarzano kilkakrotnie celem zapewnienia całkowitej wymiany gazu. Po ustabilizowaniu się temperatury, z przepływomierza II odczytywano wartości przepływu gazu. W zakresie przepływu 0,014-0,7 cm^3/min korzystano z przepływomierza elektronicznego firmy Bronkhorst. Mniejsze przepływy odczytywano za pomocą przepływomierza pęcherzykowego z podziałką co 0,01 cm^3 .

Z literatury wynika, że pomiar tej samej membrany za pomocą obu powyżej opisanych metod może dać różne wyniki [132, 133]. Jest to skutkiem następujących różnic w warunkach pomiaru:



Rysunek 5.5: Schemat układu pomiarowego do wyznaczania przepuszczalności membran polimerowych. I – manometr, II – przepływomierz elektroniczny bądź pęcherzykowy, III – celka pomiarowa. A – zawór pozwalający na opróżnienie układu z poprzednio badanego gazu lub powietrza, B - łącznik umożliwiający zmianę przepływomierzy oraz wymianę gazu po stronie permeatu na gaz badany.

1. w układzie o stałej objętości membrana jest odgazowana przed pomiarem.
2. układ o stałej objętości jest odizolowany od wpływu atmosfery.

Ocena niepewności pomiarowej otrzymanych wyników Większość wyników zaprezentowano w postaci: wartość średnia ± błąd pomiarowy. Obie wielkości wyliczono na podstawie pomiarów kilku różnych egzemplarzy membran o tym samym składzie. Błąd pomiarowy współczynnika permeacji i dyfuzji oraz selektywności idealnej wyliczono wedle wzoru:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (5.4)$$

gdzie \bar{x} oznacza wartość średnią P , D lub α , x_i wartość i -tego pomiaru, natomiast n jest liczbą wykonanych pomiarów.

5.4 Metody charakterystyki struktury oraz właściwości fizykochemicznych badanych materiałów

Analiza termogravimetryczna (TGA) Analizie termogravimetrycznej poddano zarówno próbki membran heterogenicznych jak i ich składników. Celem tego badania było oznaczenie zakresów temperatury, w których następuje odparowanie rozpuszczalnika (pochodzącego z etapu syntezy wypełniacza lub z etapu wylewania membrany) bądź wody za-

adsorbowanej na powierzchni i w porach materiału (w przypadku hydrofilowego zeolitu 13X). Pomiar pozwalał również na oznaczenie temperatury rozkładu materiału. Analizę przeprowadzano na derywatografie Q-1500 produkcji węgierskiej, używając próbek o masie około 50 mg. Stosowano przepływ gazu obojętnego (azotu). Szybkość grzania wynosiła 5 °C/min bądź 10 °C/min.

Kalorymetria Pomiarów kalorymetrycznych przeprowadzano na skaningowym kalorymetrze różnicowym DSC 2010 firmy TA Instruments. Rejestrowano dwa biegi w tym samym zakresie temperatury, zależnym od materiału, z szybkością grzania równą 20 °C/min, pod przepływem azotu. Celem pomiarów było określenie wpływu obecności wypełniacza na wartość temperatury zeszklenia, T_g , polimeru oraz sprawdzenie czy membrana jest wolna od rozpuszczalnika (brak endotermii parowania). Dla wybranych układów przeprowadzono również pomiary T_g w funkcji szybkości grzania, co pozwoliło na wyznaczenie energii aktywacji przejścia szklistego, w oparciu o następujące równanie [134]:

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_g)} = -\frac{E}{R} \quad (5.5)$$

gdzie β jest szybkością grzania, E to energia aktywacji przejścia szklistego, a R - stała gazowa.

Dyfrakcja rentgenowska Dyfraktogramy badanych materiałów wyznaczano szerokokątowym dyfraktometrem HZG-4, wykorzystując linię emisyjną $\text{CuK}\alpha$ o długości fali $\lambda=1,540\ 51\ \text{\AA}$. Dyfraktogramy wyznaczano w zakresie kątowym $2\theta\ 5^\circ\text{-}60^\circ$.

Adsorpcja fizyczna azotu Izotermę adsorpcji azotu na materiałach porowatych, w temperaturze 77 K, wyznaczano w celu określenia powierzchni właściwej oraz innych parametrów charakteryzujących porowatość materiału. Badania zostały przeprowadzane na UAM w Poznaniu przy pomocy analizatora Autosorb iQ firmy Quantachrome. Całkowitą powierzchnię właściwą obliczano korzystając z wielopunktowej metody Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Objętość i rozmiary mikro- i mezoporów obliczano metodami Horvath-Kawazoe (HK) oraz Dubinina-Radushkevicha (DR), natomiast objętość i rozmiary porów w zakresie obejmującym jednocześnie mikro- i mezopory - metodą nieliniowej teorii funkcjonu gęstości (NLDFT). Całkowitą objętość porów (łącznie z makroporami) obliczano na podstawie zaadsorbowanej ilości azotu przy ciśnieniu względnym bliskim jedności, zakładając, że pory są wypełnione ciekłym adsorbentem.

Porowatość badanych adsorbentów obliczano jako iloczyn ich gęstości i objętości porów:

$$\Phi = \rho_w V_{\text{por}} \quad (5.6)$$

Gęstość membran i materiałów porowatych Gęstość membran polimerowych i heterogenicznych wyznaczano wykorzystując prawo Archimedesesa. W tym celu wyznaczano masę próbki w powietrzu, m_1 , a następnie zanurzonej w cieczy (w wodzie lub izooktanie), m_2 , której gęstość, ρ_0 , odczytywano z tablic. Gęstość badanej próbki, ρ , wyznaczano z równania:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_0 \quad (5.7)$$

Aby zapewnić odpowiednią dokładność pomiaru szczególnie istotne było, aby cała próbka znajdowała się pod powierzchnią cieczy, ponieważ nawet niewielki fragment wystający ponad nią prowadził do wyniku obarczonego znacznym błędem.

Wyznaczoną doświadczalnie gęstość membrany dwuskładnikowej porównywano z gęstością teoretyczną, obliczaną w oparciu o gęstość jej komponentów:

$$\rho_{MM} = \frac{1}{\frac{1 - w_w}{\rho_p} + \frac{w_w}{\rho_w}} \quad (5.8)$$

Gęstość materiałów porowatych stanowiących wypełniacz obliczano na podstawie literaturowych danych krystalograficznych dotyczących masy i objętości komórki elementarnej. Druga, eksperymentalna metoda oparta była o zależność pomiędzy poszukiwaną gęstością materiału porowatego, ρ_w , gęstością jego ścian, ρ_{He} , wyznaczoną piknometrem helowym, a całkowitą objętością porów, V_{por} , wyznaczoną w badaniach adsorpcji azotu:

$$\frac{1}{\rho_w} = \frac{1}{\rho_{He}} + V_{por} \quad (5.9)$$

Mikroskopia elektronowa Mikroskopowe zdjęcia przekrojów membran zostały wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Quanta 250 FEG wyprodukowanego przez firmę FEI. Próbki filmów były przełamywane po ochłodzeniu w ciekłym azocie. Obserwacje prowadzono w wysokiej próżni, przy napięciu przyspieszającym równym 5 lub 10 kV. Skorzystano również z wysoko rozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) Tecnai F20 firmy FEI, przy napięciu przyspieszającym równym 200 kV.

Spektroskopia anihilacji pozytonów (PALS) Pomiary czasu życia pozytonów były przeprowadzane na standardowym spektrometrze PALS typu fast-fast firmy Ortec, na Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Jako źródło pozytonów zastosowano chlorek promieniotwórczego izotopu sodu ^{22}Na , umieszczony pomiędzy dwiema foliami z poliimidu Kapton o grubości 7,6 μm . Próbki o grubości 1 mm umieszczane były po dwóch stronach źródła. W przypadku filmów, grubość 1 mm uzyskiwano poprzez złożenie stosu cieńszych

warstw, natomiast próbki proszkowe sprasowywano do postaci pastylek w metalowej formie, chroniącej materiał przed pokruszeniem, tak, iż tylko górna powierzchnia pastylki była odsłonięta. Na podstawie danych otrzymanych z pomiaru materiałów referencyjnych (Al, Si, Ni, In, Sn i Pb o wysokiej czystości), wyznaczono udział pochodzący od źródła na 17,2%. Każde z widm otrzymano na podstawie co najmniej $6 \cdot 10^6$ zliczeń. Za pomocą programu komputerowego LT10 [135, 136] zostały one rozłożone na trzy lub cztery składowe. Składowe o krótkich czasach życia pochodziły od anihilacji pozytonu oraz para-pozytu, natomiast składowe długo żyjące od anihilacji orto-pozytu. Na podstawie czasu życia orto-pozytu, korzystając z relacji Tao-Eldrupa [137], wyznaczono średni promień objętości swobodnej w badanych materiałach oraz rozmycie promienia wokół wartości średniej, wynikające z niejednolitego rozmiaru elementów objętości swobodnej.

Adsorpcja CO₂ Badania równowagowej sorpcji CO₂ przeprowadzono dla membran heterogenicznych PSF/20%13X oraz HNBR/20%13X, a także dla czystych składników tych membran. Badania wykonano w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach za pomocą analizatora grawimetrycznego IGA firmy Hiden Isochema. Izotermy sorpcji oraz desorpcji wyznaczano w przedziale ciśnienia 0-6,5 bar, w temperaturze 35 °C. Przed rozpoczęciem pomiaru próbki były odgazowywane w próżni w temperaturze zależnej od badanego układu.

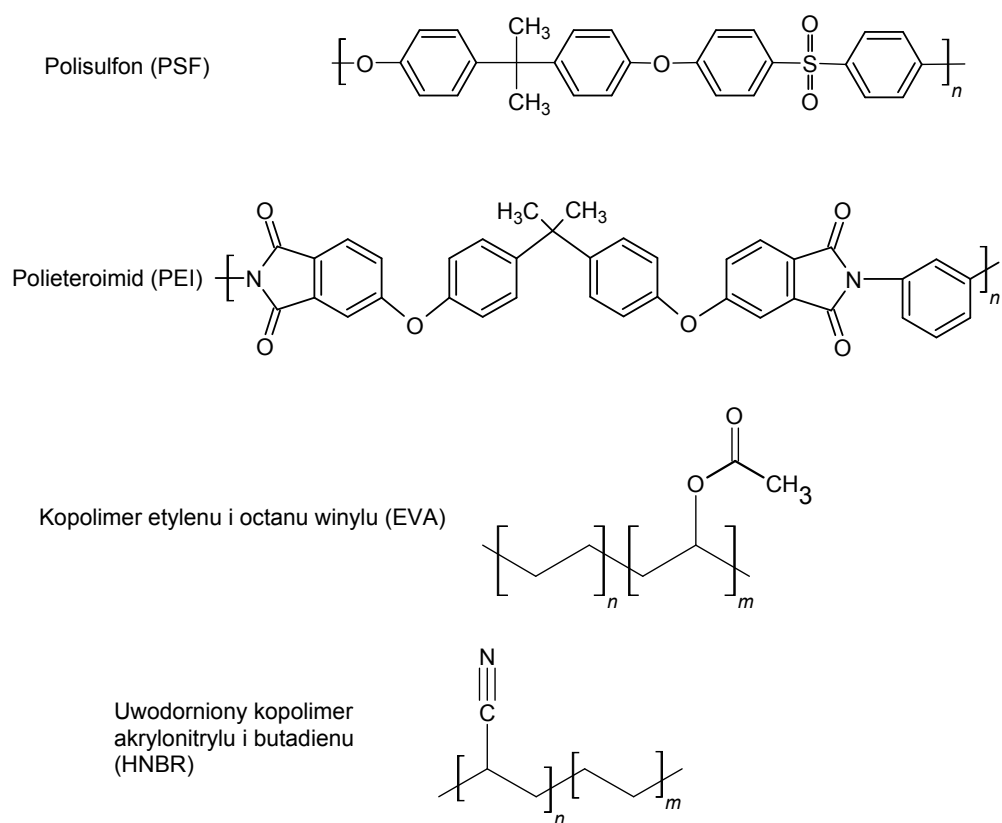
6 Wyniki i dyskusja

6.1 Charakterystyka materiałów polimerowych stosowanych jako matryce badanych membran heterogenicznych

W niniejszym rozdziale przedstawiono właściwości polimerów, które wykorzystano w roli matrycy membran heterogenicznych. Rysunek 6.1 przedstawia struktury chemiczne tych polimerów, a w Tablicy 6.1 zebrano wartości podstawowych wielkości fizykochemicznych oraz parametrów transportowych wyznaczonych dla tych materiałów. Polisulfon (PSF) oraz polieteroimid (PEI) są polimerami całkowicie amorficznymi, charakteryzującymi się niską wartością ułamkowej objętości swobodnej. Z wartości temperatury przejścia szklistego wynika, że w temperaturze pomiaru materiały te znajdowały się w stanie szklistym. Kolejny badany materiał, EVA, jest statystycznym kopolimerem etylenu (E) i octanu winylu (VA), o właściwościach silnie zależnych od stosunku wagowego obu merów. Badania kalorymetryczne i dyfrakcyjne, wykonane w ramach niniejszej pracy, pozwoliły stwierdzić, że materiały EVA o zawartości VA nieprzekraczającej około 50% wag. wykazują pewien stopień krystaliczności, natomiast te o większej zawartości VA są amorficzne [138]. W roli matrycy membran heterogenicznych zastosowano kopolimer o zawartości 32% wag. VA. Z danych zawartych w Tablicy 6.1 wynika, że charakteryzuje się on najwyższą wartością FFV oraz najniższą wartością T_g spośród badanych polimerów. HNBR jest uwodornionym kopolimerem akrylonitrylu i butadienu. W niniejszej pracy badano materiał o zawartości 34% akrylonitrylu. Jest on całkowicie amorficzny, charakteryzuje się wartością FFV pośrednią pomiędzy kopolimerem EVA a polisulfonem. Na podstawie wartości T_g można stwierdzić, że w temperaturze pomiaru polimery HNBR oraz EVA znajdują się w stanie elastycznym.

Na podstawie danych zawartych w Tablicy 6.1, można stwierdzić, że współczynniki rozpuszczalności gazów w każdym z materiałów rosną następująco: $S(N_2) < S(O_2) < S(CO_2)$. Relacja ta pozostaje w zgodzie ze wzrastającymi wartościami temperatury krytycznej gazów (Tablica 2.1 w Części Teoretycznej). Szereg gazów odpowiadający rosnącej wartości współczynnika dyfuzji jest różny dla polimerów szklistych i elastycznych. Różne są również szeregi rosnącej przepuszczalności - dla PEI i PSF: $P(N_2) < P(O_2) < P(CO_2) < P(He)$, natomiast dla HNBR i EVA: $P(N_2) < P(O_2) < P(He) < P(CO_2)$. Współczynnik permeacji

6.1 Charakterystyka materiałów polimerowych stosowanych jako matryce badanych membran heterogenicznych



Rysunek 6.1: Schematycznie przedstawione struktury polimerów stanowiących fazę ciągłą (matrycę) membran heterogenicznych.

6.1 Charakterystyka materiałów polimerowych stosowanych jako matryce badanych membran heterogenicznych

w polimerach szklistych silnie zależy od rozmiarów penetranta, dlatego największą wartość wykazuje hel, którego molekuly są najmniejsze. W polimerach elastycznych rozmiar molekuł nie wpływa tak znacząco na przepuszczalność i większą rolę zaczynają odgrywać różnice w rozpuszczalności gazów. Z tego względu najszybszym gazem w HNBR i EVA jest CO₂.

Tablica 6.1: Właściwości fizyczne oraz transportowe materiałów polimerowych stanowiących fazę ciągłą membran heterogenicznych badanych w niniejszej pracy. Podano wartości średnie na podstawie kilkukrotnych pomiarów. Błąd pomiarowy stanowił nie więcej niż 5% wartości średniej.

		PEI ^a	PSF ^a	HNBR ^b	EVA ^b
	T_g [°C]	208	184	-17,6	-28
	ρ [g cm ⁻³]	1,28	1,24	0,94	0,96
	FFV^c [%]	14,6	16,0	18,7	23,5
P [Barrer]	N ₂	0,046	0,17	0,53	2,35
	O ₂	0,37	1,02	2,09	7,39
	CO ₂	1,20	4,28	17,1	71,2
	He	8,66	10,75	9,0	15,9
α	O ₂ /N ₂	8,0	6,0	3,9	3,1
	CO ₂ /N ₂	26,1	25,2	32,3	30,3
$10^8 D$ [cm ² s ⁻¹]	N ₂	0,16	1,01	19,1	60
	O ₂	0,84	3,5	23,7	105
	CO ₂	0,44	2,0	13,0	51
S [cm ³ (STP)cm ⁻³ cmHg ⁻¹]	N ₂	0,0028	0,0017	0,0003	0,0004
	O ₂	0,004	0,0029	0,0009	0,0007
	CO ₂	0,028	0,021	0,013	0,014

^a Właściwości transportowe wyznaczone w 35 °C.

^b Właściwości transportowe wyznaczone w 22 °C.

^c Ułamekowa objętość swobodna obliczona metodą Bondiego [139].

Porównując współczynniki permeacji danego gazu w różnych polimerach można zauważyć, że rosną one następująco: PEI, PSF, HNBR, EVA. Ta kolejność jest zgodna ze wzrastającą wartością współczynników dyfuzji, nie koreluje natomiast ze współczynnikami rozpuszczalności, które są największe dla najslabiej przepuszczalnego polieteroimidu. Wynika to z faktu, że zmiany D pomiędzy omawianymi polimerami są znacznie większe niż zmiany S . Przykładowo, różnice we współczynnikach dyfuzji azotu sięgają 375-krotności, podczas gdy różnice we współczynnikach rozpuszczalności tego gazu są tylko 10-krotne. Współczynniki dyfuzji gazów w PEI i PSF są najniższe, ponieważ materiały te posiadają sztywną strukturę oraz niską ułamekową objętość swobodną - właściwości typowe dla konwencjonalnych polimerów szklistych. Najwyższe wartości S wynikają z obecności objętości nadmiarowych, w których następuje sorpcja gazu.

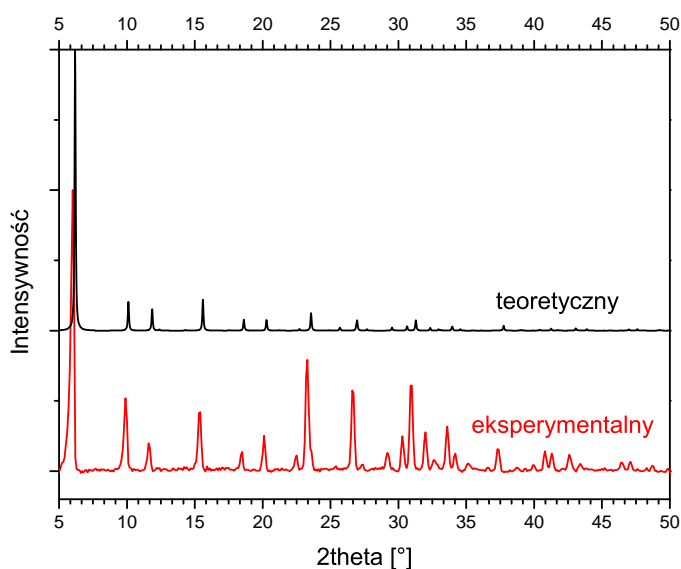
6.1 Charakterystyka materiałów polimerowych stosowanych jako matryce badanych membran heterogenicznych

Badane polimery różnią się również selektywnością. Najwyższą selektywność idealną O_2/N_2 wykazuje PEI, ze względu na sztywną strukturę o niewielkiej FFV , co skutkuje wysoką selektywnością dyfuzyjną. Z kolei selektywność CO_2/N_2 jest podobna dla wszystkich badanych polimerów. W tym przypadku niższa selektywność dyfuzyjna polimerów EVA i HNBR jest “rekompensowana” wysoką selektywnością rozpuszczalnościową, mającą źródło w specyficznych oddziaływaniach dwutlenku węgla z polarnymi grupami w tych polimerach [140]. W naszych badaniach pokazaliśmy, że selektywność rozpuszczalnościowa CO_2/N_2 rośnie wraz z zawartością polarnych grup octanu winylu w kopolimerze EVA [141]. Podobnych informacji dostarcza literatura na temat HNBR [142, 143]. Przeprowadzone badania pokazały ponadto, że istnieje znacząca korelacja pomiędzy przepuszczalnością kopolimerów o różnej zawartości VA a stosunkiem gęstości energii kohezji do ułamkowej objętości swobodnej (CED/FFV) [141].

6.2 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X

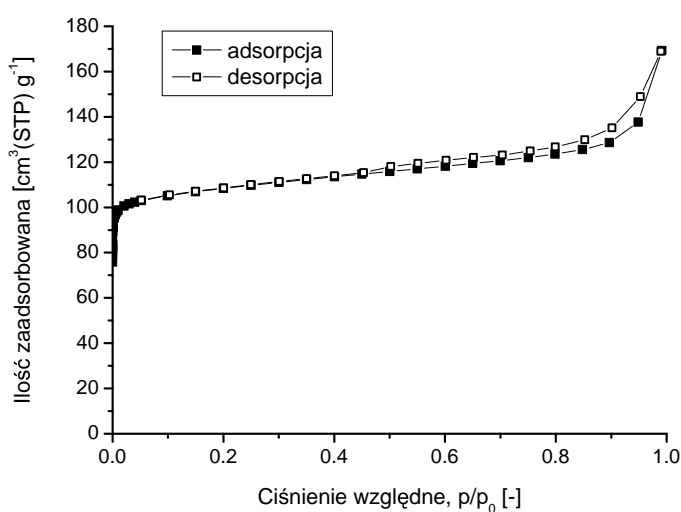
6.2.1 Charakterystyka badanego zeolitu 13X

Na Rysunku 6.2 pokazano dyfraktogram otrzymany dla proszku badanego zeolitu 13X. Zgodność położenia sygnałów krystalicznych na dyfraktogramie eksperymentalnym i teoretycznym potwierdza, że stosowany materiał posiada strukturę faujasytu.



Rysunek 6.2: Teoretyczny [90] oraz eksperymentalny dyfraktogram zeolitu 13X.

Na podstawie danych z analizy termograwimetrycznej wyznaczono zawartość wody w hydratowanym zeolicie (16% wag.) oraz temperaturę suszenia zeolitu, która zapewnia jego całkowitą dehydratację (300°C).



Rysunek 6.3: Izoterma adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na zeolicie 13X, który wcześniej odgazowano poprzez suszenie w temperaturze 300°C przez 8 godzin.

Izotermę adsorpcji fizycznej azotu na zeolicie 13X przedstawiono na Rysunku 6.3. Możemy zaliczyć ją do typu I według klasyfikacji IUPAC [144], o czym świadczy stromy przyrost wartości funkcji w przedziale od 0 do około 0,05 p/p_0 , wynikający z wypełniania mikroporów [145], przechodzący następnie w plateau. Wzrost wartości izotermy przy ciśnieniu względnym zbliżonym do jedności oraz nieznaczna histereza są charakterystyczne dla kondensacji gazu w mezoporach, a więc świadczą o ich obecności w badanym materiale. Na podstawie zaprezentowanej izotermy wyznaczona została powierzchnia właściwa BET, objętość i średnica mikroporów oraz całkowita objętość porów. Wielkości te zestawiono w Tabelicy 6.2 wraz z wartościami przytaczanymi w literaturze, celem porównania. Jako średnicę mikroporów podano wartość w maksimum rozkładu. Jak widać, powierzchnia BET oraz objętość mikroporów badanego 13X mieszczą się w dolnych granicach zakresu wartości podawanych w literaturze. Duży rozrzut literaturowych wartości powierzchni właściwej może wynikać z różnych procedur syntetycznych bądź z obecności zanieczyszczeń w strukturze zeolitu, które nie ulegają desorpcji w trakcie procesu odgazowywania. Pomimo nie najwyższych wartości omawianych parametrów, zaprezentowane wyniki świadczą, że używany w niniejszej pracy zeolit jest materiałem porowatym, w którym zachodzi dyfuzja oraz adsorpcja gazów.

Tablica 6.2: Właściwości powierzchni badanego zeolitu 13X oraz dane literaturowe.

Właściwość	Dane pomiarowe	Dane literaturowe
BET [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	427	392-688 [146, 147, 148]
Obj. mikroporów [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0,17	0,14-0,25 [148, 149]
Średnica mikroporów [nm]	0,78	0,74 [64, 90]
Całk. obj. porów [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0,26	0,34-0,36 [147, 64]
Średnica cząstek [μm]	<5	różne
Gęstość helowa [g cm^{-3}]	2,45	2,68 [150]
Gęstość cząstek [g cm^{-3}]	1,52 ^A 1,50 ^B	1,54 [64]

^A Wyznaczona z danych krystalograficznych.

^B Wyznaczona z gęstości helowej i całkowitej objętości porów (Równanie (5.9))

W Tabelicy 6.2 podano również rozmiar cząstek, wyznaczony dla najliczniejszej frakcji na podstawie fotografii mikroskopowych, oraz gęstość. Otrzymana gęstość helowa (szkieletowa) jest o 9% niższa od wyznaczonej przez Malbrunota i wsp. [150]. Wydaje się, że należy to wiązać z obecnością pewnej ilości mezoporów w badanym materiale, stwierdzoną na podstawie danych adsorpcyjnych. Gęstość cząstek wyliczona za pomocą Równania (5.9) w oparciu o gęstość helową i całkowitą objętość porów jest niemal identyczna z gęstością krystalograficzną jak również z wartościami literaturowymi, co potwierdza poprawność wyznaczenia tych właściwości.

6.2.2 Morfologia membran

Mikroskopia Rysunki 6.4, 6.5 i 6.6 przedstawiają zdjęcia przekrojów membran heterogenicznych, wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym. Dla każdej membrany zaprezentowano po dwa zdjęcia, różniące się stopniem przybliżenia, w celu dokonania oceny zarówno rozkładu cząstek w membranie jak i wzajemnej adhezji obu jej składników. Membrany HNBR/13X cechuje równomierny rozkład cząstek na całym przekroju. Cząstki są odseparowane od siebie, skupiska występują w niewielkiej ilości. Obrazy zarejestrowane przy dużych powiększeniach świadczą o dobrym przyleganiu do siebie obu składników membrany. Na fotografiach przekrojów membran EVA/13X widoczne są aglomeraty cząstek. Fotografie te uwidaczniają również obecność mikrokawern tworzonych przez matrycę polimerową wokół cząstek wypełniacza. Obie te obserwacje sugerują, że kompatybilność kopolimeru EVA z cząstkami zeolitu jest mniejsza niż w przypadku HNBR. Membrany PSF/13X charakteryzują się największą liczbą aglomeratów o dużych rozmiarach (nawet do kilkudziesięciu mikrometrów). Jak sugerują fotografie, przyleganie obu faz w tych membranach jest również słabsze niż w membranach wytworzonych z HNBR.

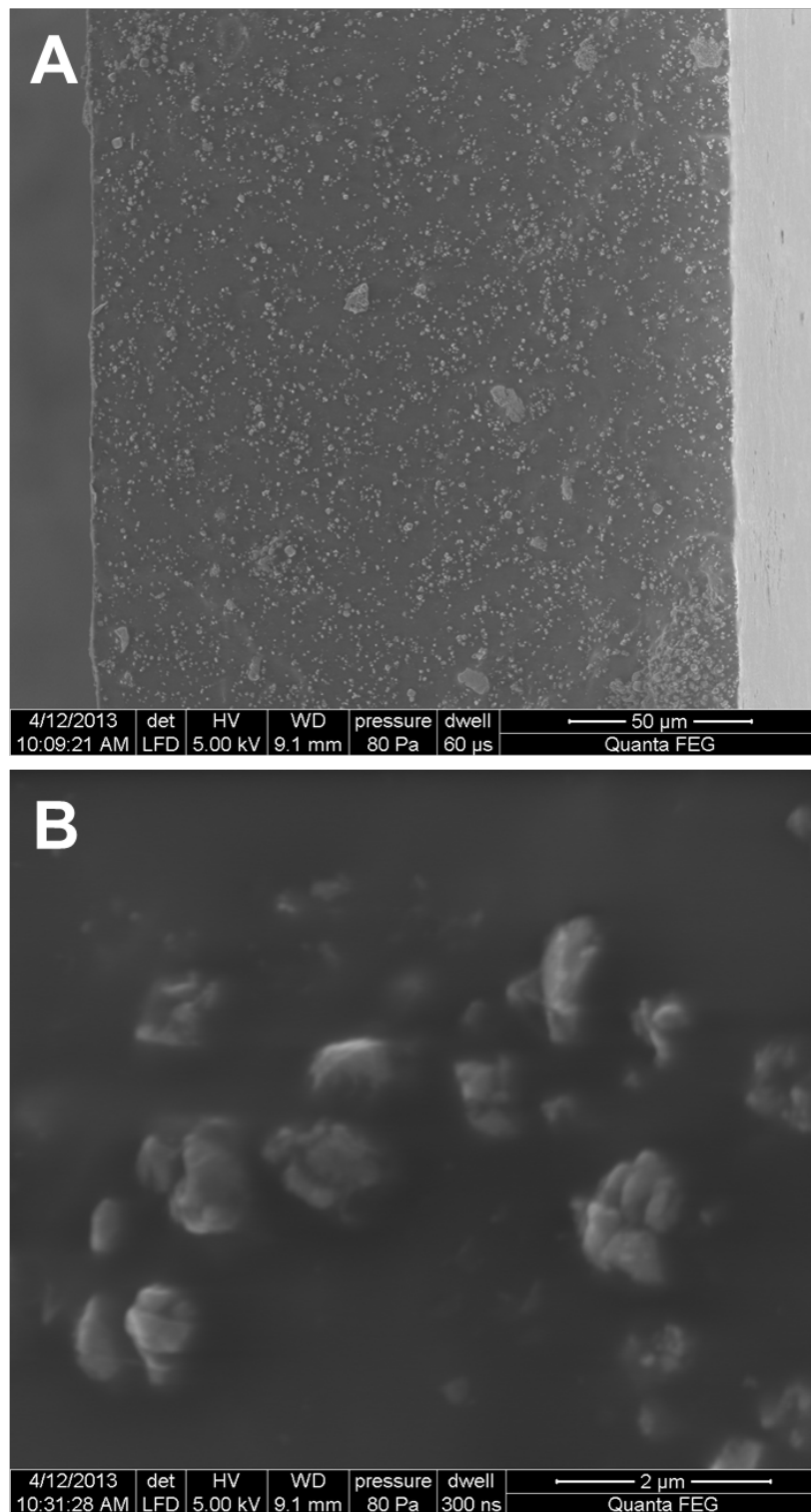
TGA Rysunek 6.7 przedstawia krzywe termogravimetryczne, prezentujące ubytek masy próbek badanych materiałów w funkcji temperatury. Jak wynika z części a tego rysunku, w przedziale temperatury 30-280 °C masa kopolimeru EVA nie ulega zmianie, natomiast masa próbki EVA/13X spada jednostajnie do około 97% masy początkowej. Ten około trzyprocentowy ubytek masy wynika prawdopodobnie z parowania lotnej substancji, znajdującej się w porach zeolitu, którą może być rozpuszczalnik (ksylen) zaadsorbowany w trakcie wytwarzania membrany.

Z Rysunku 6.7B możemy odczytać, że w zakresie temperatury 30-300 °C ubytki masy czystego HNBR oraz HNBR/13X wynoszą, odpowiednio, 3,7% oraz 4,4%.

Rysunek 6.7C przedstawia krzywe TGA zarejestrowane dla membran o matrycy z PSF, suszonych w różnych temperaturach. Dla membran suszonych w 60 °C obserwujemy 11-procentowy ubytek masy w zakresie 90-250 °C zarówno dla czystego polimeru jak i kompozytu. Efekt ten należy przypisać parowaniu chloroformu, którego użyto do wytworzenia membran. Ubytki masy wyznaczone dla membran suszonych w 200 °C wynoszą: 1,7% dla czystego PSF oraz 2,2% dla membrany PSF/13X.

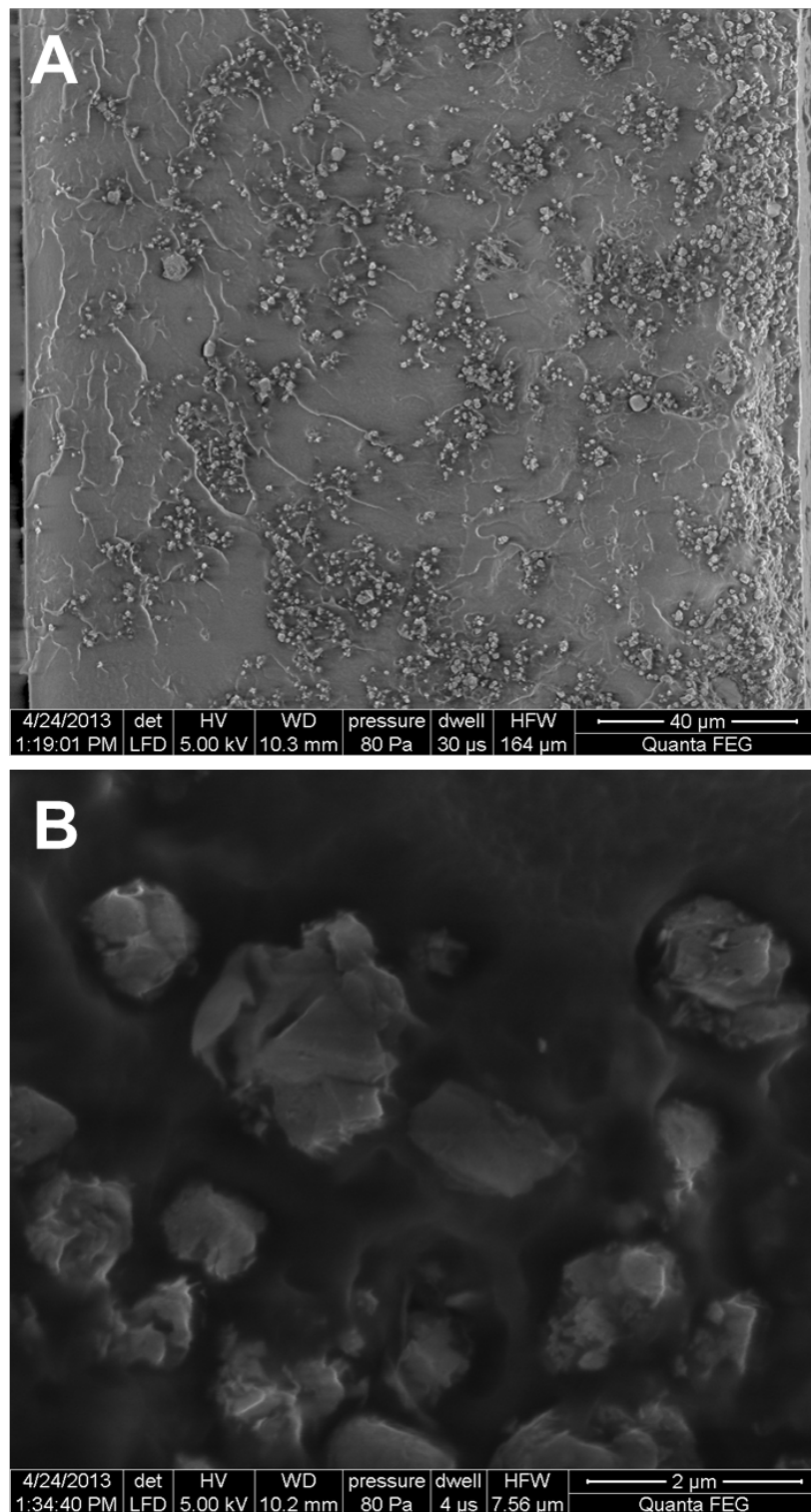
Cechą wspólną przedstawionych wyżej wyników jest fakt, że membrany heterogeniczne wykazują większy ubytek masy niż membrany polimerowe. Oznacza to, że w cząstkach zeolitu znajduje się pewna ilość zaadsorbowanych substancji. Biorąc pod uwagę, że zawartość zeolitu w membranach wynosi 20% wag., obliczono, jaki procent masy zeolitu stanowi zaadsorbowana substancja, otrzymując następujące wartości: 15% w przypadku membran EVA/13X, 3,5% w przypadku HNBR/13X oraz 2,5% dla PSF/13X.

6.2 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X



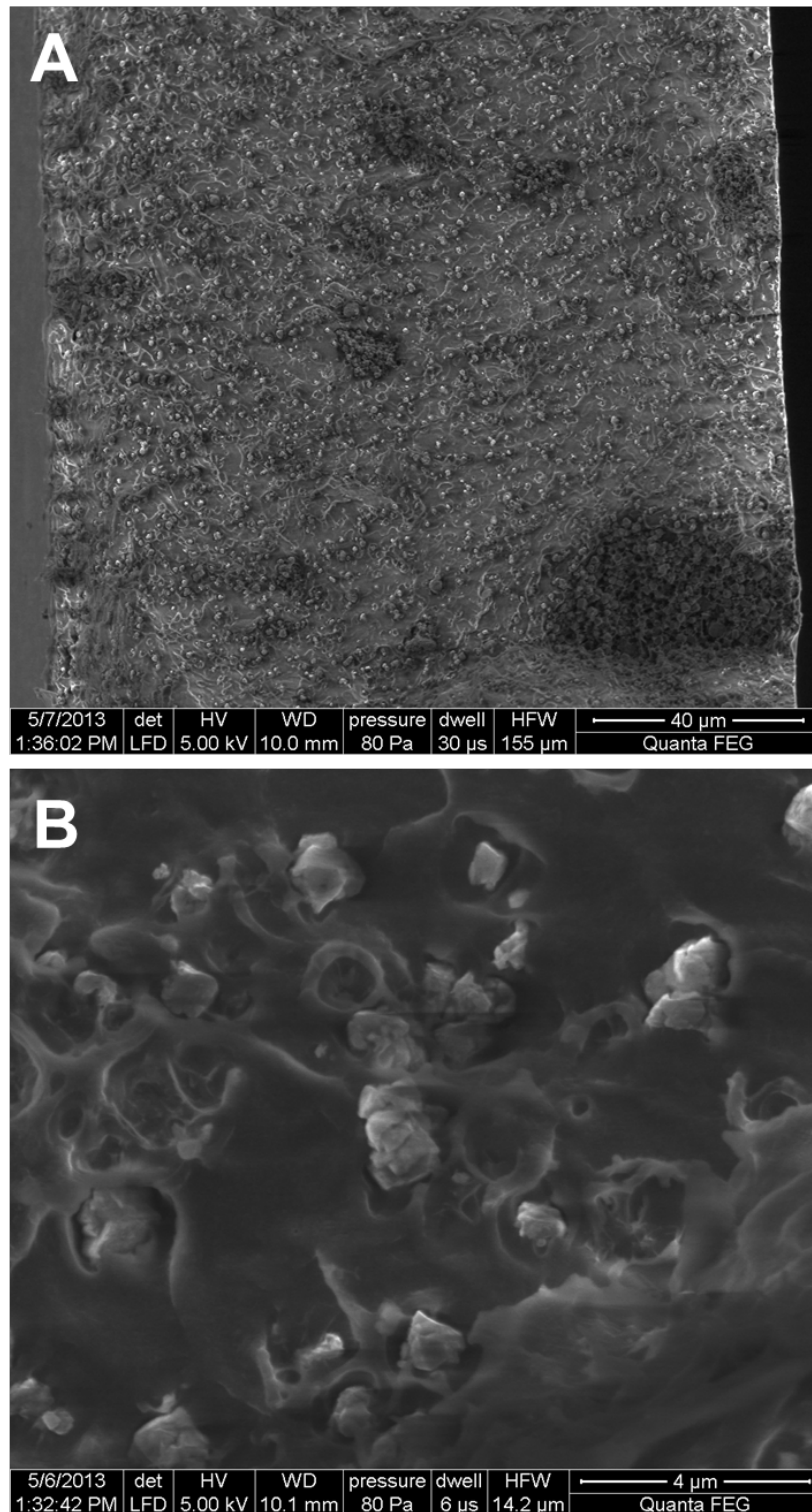
Rysunek 6.4: Mikrografie przekroju membrany HNBR/20% wag. 13X.

6.2 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X



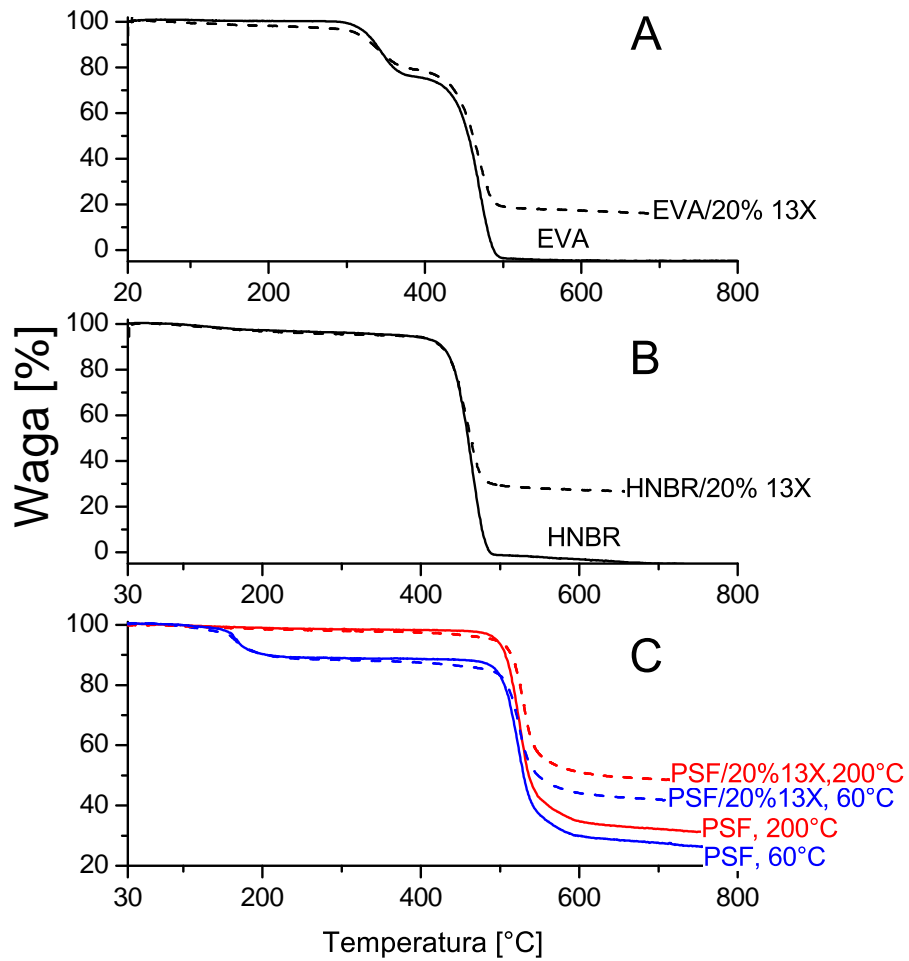
Rysunek 6.5: Mikrografie przekroju membrany EVA/20% wag. 13X.

6.2 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X



Rysunek 6.6: Mikrografie przekroju membrany PSF/20% wag. 13X.

6.2 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X



Rysunek 6.7: Porównanie krzywych TGA membran bez dodatku oraz z dodatkiem zeolitu 13X.

Kalorymetria DSC Poniżej przedstawiono wartości temperatury przejścia szklistego oraz energii aktywacji tego procesu, obliczonej Równaniem 5.5, w czystym PSF i w membranie PSF/30% 13X:

PSF: $T_g=185\text{ }^\circ\text{C}$; $E=530,3\text{ kJ/mol}$

PSF/30%13X: $T_g=189\text{ }^\circ\text{C}$; $E=633,9\text{ kJ/mol}$

Obserwowany wzrost obu parametrów świadczy o wpływie zeolitu 13X na matrycę polimerową. Wzrost temperatury zeszklenia jest w literaturze interpretowany jako wynik usztywnienia łańcuchów polimerowych w sąsiedztwie cząstek. Zaobserwowany wzrost energii aktywacji dodatkowo potwierdza taką interpretację.

Gęstość Punkty na Rysunku 6.8 przedstawiają gęstości materiałów EVA/13X o różnej zawartości zeolitu. Jak widać, gęstość membrany rośnie wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza, czego należało oczekiwać w oparciu o gęstości zeolitu i EVA. Do danych doświadczalnych dopasowano Równanie (5.8), z gęstością fazy ciągłej równą gęstości kopolimeru EVA (Tablica 6.1) i gęstością fazy rozproszonej jako parametrem. Wykres dopasowanego równania przedstawiono na Rysunku 6.8 w postaci linii ciągłej wraz z 95-procentowym przedziałem ufności. Linia przerywana przedstawia natomiast gęstość obliczoną teoretycznie, na podstawie założenia, że objętość membrany jest wielkością addytywną, czyli równą sumie objętości jej składników. Jak widać, dane eksperymentalne leżą powyżej tej krzywej. W szczególności, dla membran o zawartości 20% 13X, gęstość wyznaczona eksperymentalnie jest o 4% większa od gęstości teoretycznej. Analogiczne badania przeprowadzone dla membran o matrycy z HNBR wykazały, że ich gęstość jest o 5% większa od wartości addytywnej, natomiast w przypadku PSF - o 2%. Wydaje się, że przyczyna tych odchyłeń może być dwojaka:

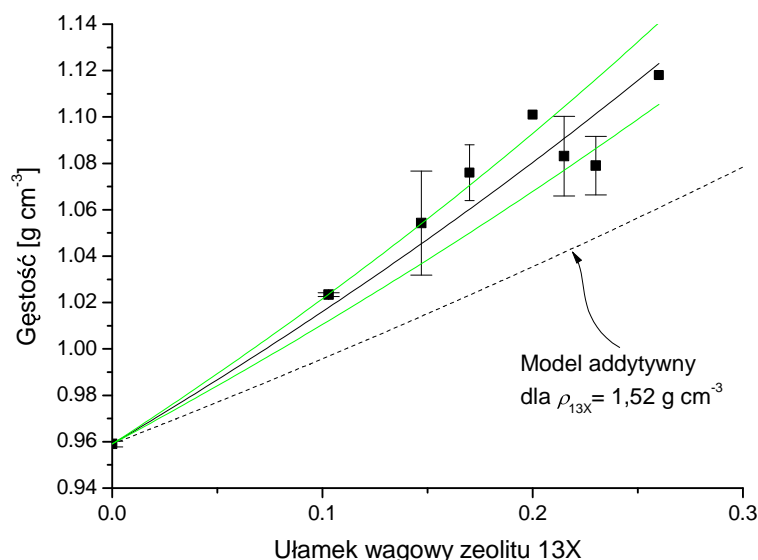
i) gęstość cząstek rozproszonych w membranie jest większa niż gęstość czystego zeolitu, którą przyjęto przy wyznaczeniu linii teoretycznej ($1,52\text{ g cm}^{-3}$). Wyjaśnienie to jest spójne z analizą TGA, która pokazała, że cząstki w membranach heterogenicznych zawierają pewną ilość rozpuszczalnika.

ii) przyjęte założenie addytywności nie jest spełnione - w trakcie mieszania komponentów membrany zachodzi kontrakcja objętości, przykładowo na skutek wnikania łańcuchów polimeru do mezoporów obecnych w zeolicie.

6.2.3 Właściwości transportowe

W Tablicy 6.3 przedstawiono przepuszczalność i selektywność idealną czystych polimerów HNBR, EVA i PSF oraz odpowiadających im membran heterogenicznych zawierających 20% wag. zeolitu 13X. Z zamieszczonych danych wynika, że wprowadzenie zeolitu do membrany skutkuje spadkiem jej przepuszczalności względem wszystkich gazów, niezależnie od rodzaju zastosowanej matrycy. Jednocześnie zmiany selektywności idealnej

6.2 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X



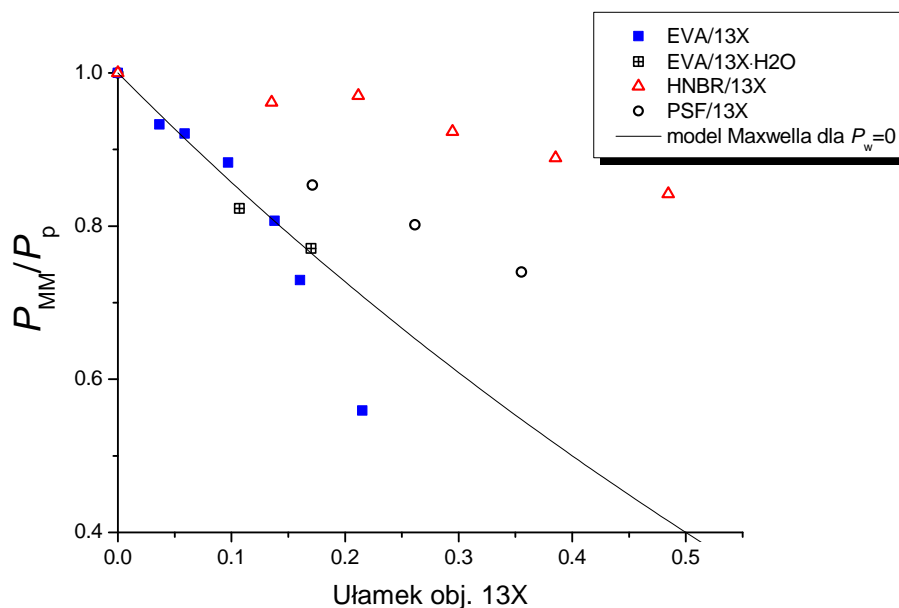
Rysunek 6.8: Gęstość membran EVA/13X w funkcji udziału wagowego wypełniacza. Linia ciągła - Równanie (5.8) dopasowane do danych doświadczalnych; linie ciągłe zielone - przedział ufności, w którym z 95% prawdopodobieństwem mieści się gęstość membran heterogenicznych; linia przerywana - teoretyczna gęstość membran heterogenicznych, obliczona na podstawie gęstości czystych komponentów.

są nieznaczne, mniejsze od niepewności pomiarowej. Mniejsza przepuszczalność membran zawierających zeolit sugeruje, że współczynnik permeacji gazów w badanych cząstkach zeolitu 13X jest mniejszy niż w badanych polimerach.

Tablica 6.3: Przepuszczalność i selektywność idealna czystych polimerów oraz odpowiadających im membran heterogenicznych zawierających zeolit 13X. Przed pomiarem membrany suszono w 60 °C (HNBR i EVA) oraz w 200 °C (PSF). Pomiary przeprowadzono w temperaturze 22 °C.

Matryca	% wag.13X	Współczynnik permeacji [Barrer]			Selektywność idealna	
		N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
HNBR	0	0,53±0,02	2,09±0,09	17,1±0,7	3,9±0,1	32,3±0,4
	20	0,45±0,02	1,79±0,11	14,88±0,04	4,0±0,1	33,1±1,4
EVA	0	2,35±0,11	7,39±0,16	71,2±2,2	3,1±0,2	30,3±1,7
	20	1,94±0,16	6,06±0,57	58,3±3,6	3,1±0,4	30,1±3,1
PSF	0	0,12±0,01	0,76±0,02	3,47±0,03	6,3±0,1	28,9±0,7
	20	0,105±0,006	0,64	3,05±0,10	6,1	29,0±1,9

Na Rysunku 6.9 przedstawiono zmiany współczynnika permeacji azotu w membranach o różnych matrycach polimerowych, w funkcji ułamka objętościowego zeolitu, otrzymane przy użyciu przepływowego układu pomiarowego (CP). Jak widać tendencja jest malejąca, co pozostaje w zgodzie z wynikami otrzymanymi za pomocą układu ciśnieniowego dla membran zawierających 20% wag. wypełniacza. Można zauważyć, że wielkość spadku

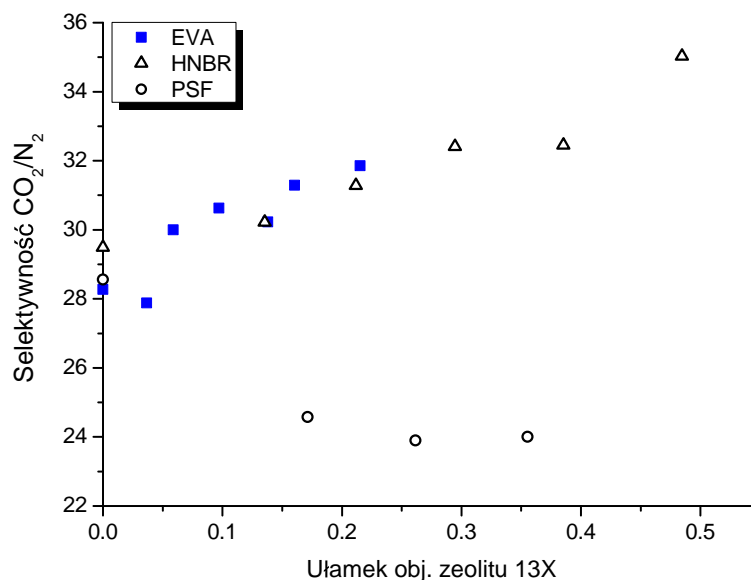


Rysunek 6.9: Względna przepuszczalność azotu przez membrany zawierające zeolit 13X w temperaturze 22 °C, otrzymana na podstawie wyników z układu CP. Punkty to wartości eksperymentalne; linia reprezentuje przepuszczalność obliczoną równaniem Maxwella dla przypadku cząstek nieprzepuszczalnych.

P zależy od zastosowanej matrycy. Największy spadek przepuszczalności, w stosunku do przepuszczalności czystego polimeru, zaobserwowano w przypadku membran z EVA, pośredni spadek wykazują membrany z PSF, a najmniejszy - membrany z HNBR. Linia ciągła reprezentuje teoretyczną przepuszczalność membran heterogenicznych zawierających cząstki o zerowej przepuszczalności, obliczoną za pomocą równania Maxwella (2.10) przez podstawienie w nim $P_w = 0$. Punkty obrazujące przepuszczalność względną membran EVA/13X leżą na tej linii lub poniżej, zależnie od zawartości wypełniacza. Wskazuje to na bardzo małą przepuszczalność zeolitu znajdującego się w matrycy z kopolimeru EVA. Położenie części punktów poniżej linii teoretycznego minimum, może być wynikiem niespełniania przez te układy założeń równania Maxwella. Na Rysunku 6.9 umieszczono również punkty obrazujące przepuszczalność względną membran z EVA zawierających uwodniony zeolit. Membrany te wytworzono z użyciem proszku zeolitowego z tej samej partii, której używano w innych pomiarach, jednakże z pominięciem etapu suszenia. Co zaskakujące, otrzymane wyniki świadczą o braku istotnych różnic w przepuszczalności pomiędzy membranami zawierającymi uwodniony i suchy zeolit. Dodatkowo położenie punktów na linii teoretycznego minimum sugeruje, że oba rodzaje zeolitu znajdujące się w tych membranach są nieprzepuszczalne. Inaczej zachowują się układy o matrycach z PSF oraz HNBR. W przypadku tych membran spadek P nie jest tak znaczny jak w przypadku membran z EVA. Ta obserwacja sugeruje, że cząstki zeolitu w membranach z HNBR i PSF są przepuszczalne względem badanych gazów, aczkolwiek słabiej niż polimery.

6.2 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X

Na Rysunku 6.10 pokazano selektywność CO_2/N_2 omawianych membran. Jak widać, selektywność membran z polimerów elastycznych - EVA i HNBR - wzrasta monotonicznie wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza. Dla membran zawierających między 30 a 50% obj. zeolitu 13X, selektywność CO_2/N_2 jest większa o 10-19% w porównaniu do czystego polimeru. Przeciwny efekt, czyli obniżenie selektywności, zaobserwowano dla membran o polisulfonowej matrycy.



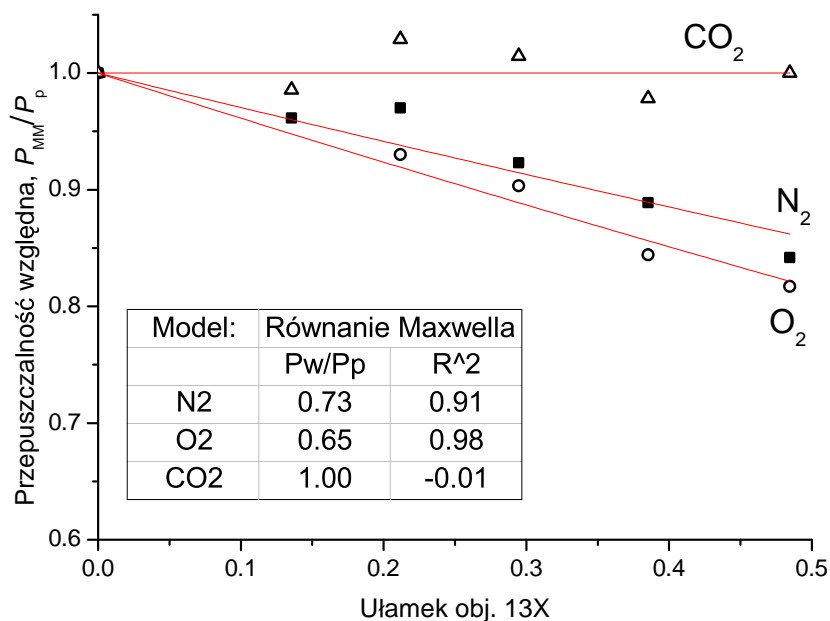
Rysunek 6.10: Selektywność idealna CO_2/N_2 membran w zależności od rodzaju matrycy i zawartości zeolitu.

Ponieważ przedstawione wyniki sugerują, że cząstki zeolitu są najbardziej przepuszczalne w membranach z HNBR, wyniki permeacji N_2 , O_2 i CO_2 w membranach HNBR/13X, przedstawione na Rysunku 6.11, wykorzystano w celu obliczenia przepuszczalności zeolitu. Posłużono się w tym celu równaniem Maxwella. Wyniki badań mikroskopowych, przedstawione w paragrafie 6.2.2, wykazały, że membrany o matrycy z HNBR charakteryzują się równomiernym rozproszeniem cząstek, małą ilością aglomeratów oraz dobrą adhezją pomiędzy składnikami membrany, skutkującą brakiem pustych przestrzeni na granicy faz polimer/cząstka. Cechy te sugerują, że układy HNBR/13X spełniają założenia równania Maxwella przedstawione w Części Teoretycznej 2.3.3, co uzasadnia użycie tego modelu do ich analizy. W celu wyznaczenia przepuszczalności zeolitu 13X, Równanie (2.10), z P_w/P_p jako parametrem, dopasowano do danych doświadczalnych pokazanych na Rysunku 6.11. Mnożąc uzyskane wartości przez przepuszczalność czystego polimeru, P_p , otrzymano poszukiwaną przepuszczalność cząstek zeolitu 13X. Uzyskane wyniki podano poniżej wraz z niepewnością pomiarową, reprezentującą przedział, w jakim z prawdopodobieństwem 95% mieści się wartość prawdziwa. Przedział ten jest relatywnie wąski, pomimo ograniczonej liczby punktów eksperymentalnych.

$$P(\text{N}_2) = 0,34 \pm 0,03 \text{ Barrera}$$

$$P(O_2) = 1,22 \pm 0,07 \text{ Barrera}$$

$$P(CO_2) = 13,8 \pm 0,91 \text{ Barrera}$$



Rysunek 6.11: Przepuszczalność względna membran HNBR/13X w funkcji ułamka objętościowego zeolitu 13X, otrzymana na podstawie wyników z układu CP. Punkty to wartości eksperymentalne; linie reprezentują równanie Maxwella dopasowane do danych eksperymentalnych.

Na podstawie otrzymanych wyników wydaje się, że zeolit w membranach z HNBR-u jest przepuszczalny względem badanych gazów. Obliczona przepuszczalność rośnie w szeregu: $P(N_2)$, $P(O_2)$, $P(CO_2)$. Wysoka przepuszczalność względem CO_2 oraz wysoka selektywność idealna, $\frac{P_{CO_2}}{P_{N_2}} = 40$, są spójne z danymi dotyczącymi dużego powinowactwa 13X do molekuł CO_2 .

Jednym z najistotniejszych parametrów decydujących o właściwościach transportowych materiału jest ilość pustej, z punktu widzenia dyfundujących molekuł, przestrzeni w materiale. Parametrem charakteryzującym tę ilość w przypadku zeolitów jest porowatość, natomiast dla polimerów to ułamkowa objętość swobodna. Porowatość zeolitu 13X obliczono jako iloczyn jego gęstości i objętości porów, których wartości podano w Tablicy 6.2. Otrzymana wartość, $\Phi = 0,252$, jest większa niż wartości FFV dla polimerów stanowiących matryce badanych membran (Tablica 6.1). Dodatek 13X do tych polimerów powinien więc, zgodnie z Równaniem (2.11), skutkować wzrostem objętości swobodnej w membranie, a w konsekwencji wzrostem przenikalności gazów. Ponieważ zaobserwowano przeciwny efekt - spadek przenikalności - można przypuszczać, że dodatkowe objętości wprowadzone wraz z cząstkami wypełniacza nie biorą udziału w transporcie gazów. Wyłączenie części porów zeolitu z transportu może wynikać z budowy zeolitu, przykładowo z obecności porów nieprzelotowych, które nie pozwalają na dyfuzję gazu poprzez cząstkę. Drugą z po-

tencjalnych przyczyn może być blokada części porów przez wodę, rozpuszczalniki użyte do wytworzenia membrany lub łańcuchy polimerowe.

Pozorne współczynniki dyfuzji gazów

Przedstawione w niniejszym rozdziale współczynniki dyfuzji gazów wyznaczono metodą opóźnienia czasowego (time-lagu), opisaną w Części Eksperymentalnej. Otrzymane wartości zestawiono w Tablicy 6.4. Wynika z nich, że wprowadzenie zeolitu do membran z kopolimerów EVA i HNBR powoduje spadek współczynników dyfuzji gazów. W przypadku membran z PSF zaobserwowano mniejsze zmiany, sugerujące jednak efekt przeciwny - wzrost D .

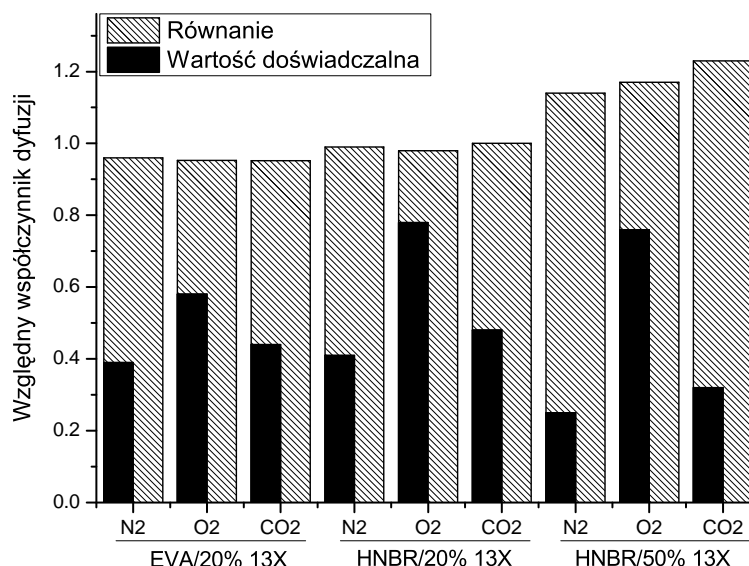
Tablica 6.4: Współczynniki dyfuzji N_2 , O_2 i CO_2 oraz selektywność dyfuzyjna membran zawierających 13X, w temperaturze 22 °C.

Matryca	% wag.13X	$10^7 D$ [$cm^2 s^{-1}$]			α_D	
		N_2	O_2	CO_2	O_2/N_2	CO_2/N_2
EVA	0	$6,0 \pm 0,9$	$10,5 \pm 0,5$	$5,10 \pm 0,04$	1,8	0,9
	20	$2,3 \pm 0,5$	$6,1 \pm 1,6$	$2,3 \pm 0,7$	2,7	1,0
HNBR	0	$1,91 \pm 0,04$	$2,37 \pm 0,03$	$1,30 \pm 0,06$	1,2	0,7
	20	$0,8 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$	$0,63 \pm 0,02$	2,4	0,8
	50	0,5	1,8	0,4	3,6	0,8
PSF	0	0,6	2,1	1,2	3,5	2,0
	20	$0,8 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	3,6	1,8

Za obserwowany spadek współczynników dyfuzji może być odpowiedzialnych kilka efektów. Pierwszym z nich jest wydłużenie drogi dyfuzji molekuł gazu, zmuszonych do omijania cząstek zeolitu w przypadku, gdy P zeolitu jest mniejsze niż P matrycy polimerowej, co ma miejsce w omawianym przypadku. Efekt ten można oszacować w oparciu o wartości względnego współczynnika permeacji, $\frac{P_{MM}}{P_p}$, i ułamka objętościowego polimeru w membranie, ϕ_p [30]:

$$\frac{D_{MM}}{D_p} = \frac{P_{MM}}{\phi_p P_p} \quad (6.1)$$

Wartości obliczone za pomocą Równania (6.1) zestawiono na diagramie 6.12 z wartościami eksperymentalnymi. Jak widać, eksperymentalne współczynniki dyfuzji są znacząco niższe od obliczonych teoretycznie. Oznacza to, że w badanych układach występują również inne zjawiska odpowiedzialne za spadek D . Jednym z nich jest najprawdopodobniej zjawisko częściowej immobilizacji gazu w porach zeolitu, opisane w paragrafie 2.3.2. Kolejną przyczyną obniżenia współczynników dyfuzji może być usztywnienie łańcuchów polimerowych znajdujących się w otoczeniu cząstki.



Rysunek 6.12: Względny współczynnik dyfuzji gazów w membranach zawierających zeolit 13X. Wartości doświadczalne zestawiono z obliczonymi teoretycznie dla przypadku cząstek niesorbujących (Równanie (6.1)).

Z przedstawionych danych wynika, że D różnych gazów zostaje zmniejszone w różnym stopniu. Największy spadek odnotowano dla azotu, a najmniejszy dla tlenu. Skutkiem tych różnic jest wzrost selektywności dyfuzyjnej O_2/N_2 . Z danych przedstawionych w Tabelicy 6.4 wynika, że w przypadku membrany HNBR/50%13X jest ona trzykrotnie większa niż dla czystego polimeru.

W przypadku membran z PSF zaobserwowano nieznaczny wzrost D na skutek wprowadzenia zeolitu.

Adsorpcja CO_2

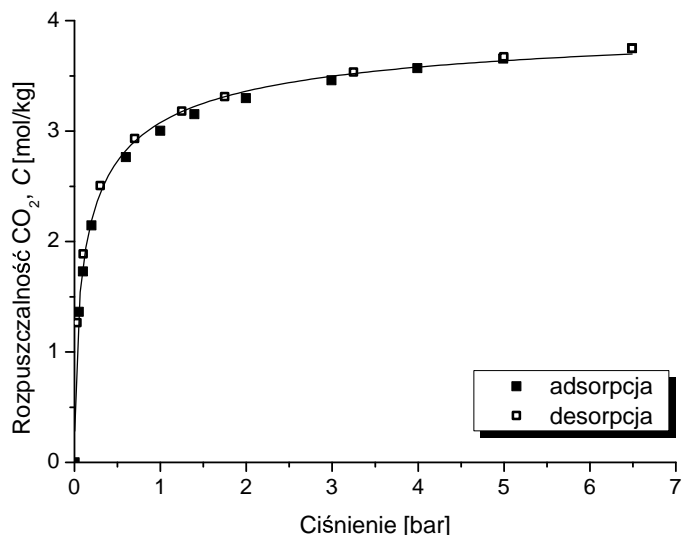
W celu określenia w jakim stopniu pory znajdującego się w membranie zeolitu są dostępne dla permeującego gazu, wykonano badania równowagowej sorpcji CO_2 . Badania wykonano dla czystych materiałów oraz membran heterogenicznych.

Adsorpcja na zeolicie 13X. Izotermę adsorpcji CO_2 na badanym zeolicie 13X przedstawiają punkty na Rysunku 6.13. Matematycznie adsorpcję na zeolitach można opisać modelem Langmuira-Freundlicha [26]:

$$C = \frac{C_H' b p^{1/n}}{1 + b p^{1/n}} \quad (6.2)$$

gdzie C jest rozpuszczalnością gazu w materiale [mol/kg], p to ciśnienie gazu, natomiast C_H , b i n to, odpowiednio, stała nasycenia, stała powinowactwa oraz stała związana z niejednorodnością powierzchni, na której następuje adsorpcja. Dla $n = 1$, powyższe równanie przechodzi w równanie Langmuira, opisujące adsorpcję na powierzchni jednorodnej [151].

Przy pomocy procedury regresji nieliniowej dostępnej w programie Origin 8.1, Równanie (6.2) dopasowano do punktów eksperymentalnych, co pozwoliło na znalezienie wartości stałych C_H , b i n , odpowiadających badanemu układowi. Wartości te zamieszczono w Tabelicy 6.5, a dopasowane równanie zaprezentowano graficznie na Rysunku 6.13 w postaci linii ciągłej. Pojemność sorpcyjna badanego w niniejszej pracy zeolitu mieści się w zakresie wartości podawanych w literaturze [94, 152].



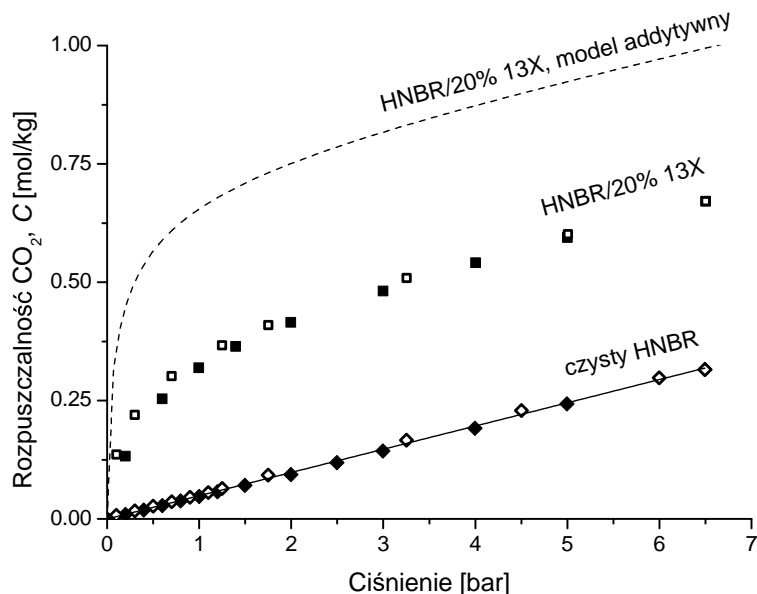
Rysunek 6.13: Izoterma równowagowej adsorpcji CO₂ na zeolicie 13X, wyznaczona w temperaturze 35 °C. Punkty - dane eksperymentalne. Linia ciągła - dopasowanie modelu Langmuira-Freundlicha (Równanie (6.2)) do danych eksperymentalnych.

Sorpcja w polimerach HNBR i PSF. Izotermy sorpcji CO₂ w membranach z kopolimeru HNBR oraz z polisulfonu przedstawiono na Rysunkach 6.14 i 6.15. Izoterma sorpcji w czystym HNBR może być aproksymowana linią prostą, co oznacza, że podlega prawu Henry'ego, wyrażonemu równaniem:

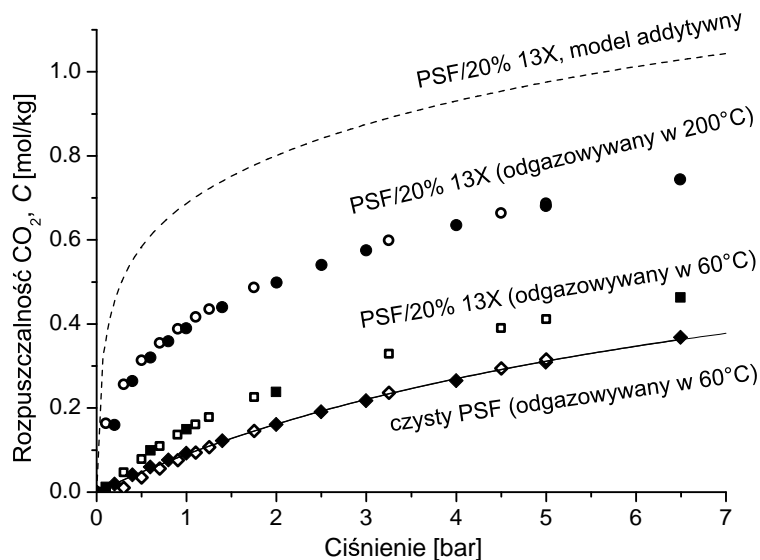
$$C = k_D p \quad (6.3)$$

gdzie k_D jest współczynnikiem rozpuszczalności.

Prawo Henry'ego poprawnie opisuje sorpcję prostych gazów, w tym CO₂ dla niewysokich ciśnień, w polimerach znajdujących się w stanie elastycznym [153], a więc również w kopolimerze HNBR w temperaturze powyżej -25 °C. Sorpcja w polimerach znajdujących się w stanie szklistym jest bardziej złożona, gdyż składają się na nią dwa odrębne procesy [154]. Pierwszym z nich, opisywanym przez prawo Henry'ego, jest rozpuszczanie się gazu w regionach znajdujących się w równowadze termodynamicznej. Drugim jest sorpcja w objętościach nadmiarowych, będących wynikiem stanu termodynamicznej nierównowagi, w jakim znajdują się polimery szkliste. Drugi proces można opisać prawem



Rysunek 6.14: Izoterma równowagowej sorpcji CO_2 w membranach o matrycy z HNBR, w temperaturze 35°C . Próbkę przed pomiarem odgazowywano w temperaturze 60°C . Punkty - dane eksperymentalne otrzymane w trakcie absorpcji (punkty pełne) oraz desorpcji (punkty puste). Linia ciągła - dopasowanie prostoliniowe do danych dla czystego HNBR, zgodnie z prawem Henry'ego. Linia przerywana - teoretyczna sorpcja w membranie HNBR/20% 13X, obliczona na podstawie sorpcji CO_2 w czystych składnikach membrany, zgodnie z Równaniem (2.7).



Rysunek 6.15: Izoterma równowagowej sorpcji CO_2 w membranach o polisulfonowej matrycy, w temperaturze 35°C . Punkty - dane eksperymentalne. Linia ciągła - dopasowanie Równania 6.4 do danych dla czystego PSF. Linia przerywana - teoretyczna sorpcja w membranie PSF/20% 13X, obliczona na podstawie sorpcji CO_2 w czystych składnikach membrany, zgodnie z Równaniem (2.7).

Langmuira - podobnie jak adsorpcję na zeolitach. Równanie sorpcji w polimerach szklanych przyjmuje więc następującą postać:

$$C = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (6.4)$$

Równanie (6.4) zostało dopasowane do danych eksperymentalnych sorpcji CO₂ w PSF. Wartości eksperymentalne wraz z dopasowaną funkcją przedstawiono na Rysunku 6.15, natomiast stałe otrzymane w wyniku dopasowania, k_D , C'_H oraz b zebrano w Tablicy 6.5. Wyznaczona wartość sorpcji CO₂ jest nieco niższa od wartości cytowanych w literaturze [155]. Wynika to najprawdopodobniej z obecności chloroformu w PSF suszonym w 60 °C, na którą wskazują termogramy pokazane na Rysunku 6.7.

Tablica 6.5: Wartości stałych występujących w Równaniach (6.2), (6.3) oraz (6.4), otrzymane poprzez dopasowanie równań do wartości eksperymentalnych sorpcji w, odpowiednio, 13X, HNBR oraz PSF, w temperaturze 35 °C.

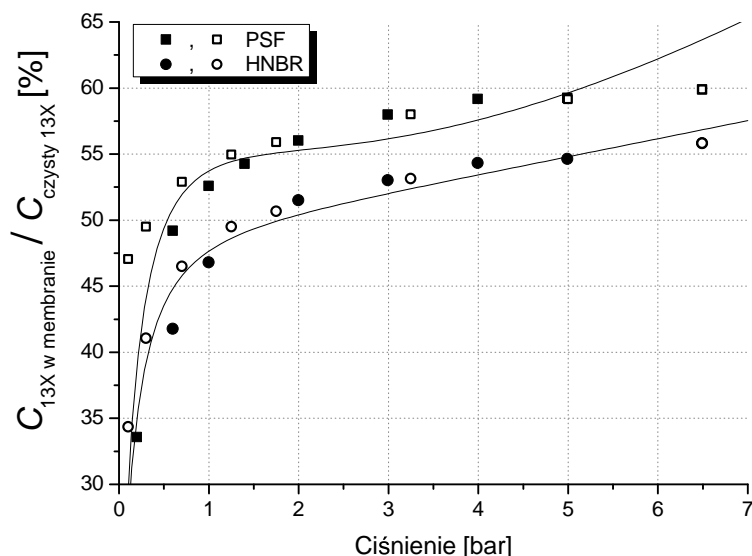
Material	Stałe			
	k_D [kg/(mol bar)]	C'_H [kg/mol]	b [1/bar]	n
13X	-	4.10	3.01	1.68
HNBR	0.049	-	-	-
PSF	0	0.81	0.124	-

Sorpcja w membranach heterogenicznych. Obok izoterm sorpcji w czystych polimerach, Rysunki 6.14 i 6.15 przedstawiają również dane dotyczące membran heterogenicznych. Na ich podstawie można stwierdzić, że wprowadzenie 20% wag. zeolitu 13X do membrany powoduje wzrost rozpuszczalności CO₂. Przykład membran heterogenicznych o matrycy z PSF pokazuje, że rozpuszczalność gazu zależy od temperatury, w jakiej przed pomiarem odgazowywano membranę. Rozpuszczalność CO₂ w membranie odgazowywanej w 60 °C jest tylko niewiele wyższa niż w czystym PSF. Po odgazowaniu próbki w 200 °C, rozpuszczalność CO₂ znacząco się zwiększyła, co może być wynikiem usunięcia z porów zeolitu substancji, których nie było w stanie usunąć suszenie w niższej temperaturze.

W przypadku idealnym rozpuszczalność gazu w membranie heterogenicznej jest sumą rozpuszczalności tego gazu w jej komponentach. Rozpuszczalności idealne dla membran HNBR/13X oraz PSF/13X wyznaczono z Równania (2.7), w którym rozpuszczalność CO₂ w wypełniaczu wyrażono zależnością (6.2), natomiast rozpuszczalność tego gazu w polimerze wyrażono zależnością (6.4), w obu przypadkach stosując znalezione wcześniej stałe, podane w Tablicy 6.5. Tak obliczone rozpuszczalności idealne przedstawiono na Rysunkach linią przerywaną. Jak widać, w przypadku membran zarówno z HNBR jak i z PSF izotermy eksperymentalne przebiegają poniżej izoterm idealnych. Wskazuje to na obniżoną zdolność sorpcyjną zeolitu znajdującego się w membranie w porównaniu do jego

czystej postaci. Obniżoną sorpcję w stosunku do wartości idealnych zaobserwowali również Moore i Koros w badaniach nad membranami złożonymi z polieteroimidu i zeolitu 4A [24]. Efekt ten przypisali negatywnemu wpływowi dichlorometanu, użytego do wytworzenia membran, na rozpuszczalność gazu w zeolicie 4A. Interesujący jest fakt, że efekt ten występował pomimo suszenia membran w 250 °C przez 12 h przed pomiarami sorpcji. W innej pracy ci sami autorzy przedstawili badania nad adsorpcją gazu w czystych zeolitach, które wcześniej poddano kontaktowi z różnymi rozpuszczalnikami [156]. Wykazali, że chociaż suszenie w wysokiej temperaturze prowadzi do przywrócenia pierwotnej wartości adsorpcji równowagowej, to szybkość adsorpcji pozostaje znacznie zmniejszona. Podobne efekty zaobserwowano również dla układów PSF/mezoporowata krzemionka, jednakże w tym przypadku zaniżoną sorpcję w membranie heterogenicznej autorzy przypisali blokowaniu części porów krzemionki przez łańcuchy polimeru [36]. W celu określenia, jaki procent pojemności sorpcyjnej wyjściowego materiału, pokazanej na Rysunku 6.13, posiada zeolit 13X znajdujący się w membranie heterogenicznej, wykonano obliczenia, których wynik przedstawiono na Rysunku 6.16. Procedura obliczeniowa wyglądała następująco: od rozpuszczalności CO₂ w membranie heterogenicznej odjęto rozpuszczalność w fazie polimerowej (równą 0,8 × rozpuszczalność w czystym polimerze), a następnie tak uzyskaną wartość podzielono przez teoretyczną rozpuszczalność w fazie zeolitowej (równą 0,2 × rozpuszczalność w czystym zeolicie). Na podstawie przedstawionych krzywych można stwierdzić, że im mniejsze ciśnienie, tym większa różnica pomiędzy pojemnością sorpcyjną zeolitu znajdującego się w membranie heterogenicznej a pojemnością sorpcyjną czystego zeolitu. Można zauważyć, że dla ciśnienia 6 bar, dla którego prowadzono badania permeacji, pojemność sorpcyjna zeolitu po wprowadzeniu go do membran z HNBR i PSF została zredukowana do, odpowiednio, 56% i ≈ 60% wartości charakteryzującej wyjściowy materiał. Jak wskazują dane na Rysunku 6.15, nawet suszenie membrany, której matrycę stanowił PSF, w temperaturze 200 °C nie przywraca zeolitowi pełnej pojemności sorpcyjnej. Jedną z możliwych przyczyn zredukowanej pojemności sorpcyjnej zeolitu znajdującego się w membranie jest niecałkowite usunięcie rozpuszczalnika z porów lub obecność śladowych ilości wody zaadsorbowanej w trakcie wytwarzania membrany. Jak pokazano wcześniej na podstawie wyników analizy termogravimetrycznej, zeolit w tych membranach zawiera 2,5-3,5% substancji lotnej. Innymi potencjalnymi przyczynami są zmiany w strukturze zeolitu pod wpływem rozpuszczalnika, pozostające po jego usunięciu lub blokowanie porów zeolitu przez łańcuchy polimerowe. Blokowanie porów wydaje się być bardziej prawdopodobne w przypadku matrycy z elastycznego HNBR niż szklatego PSF, gdyż w przypadku tego drugiego zdjęcia mikroskopowe pokazały słaby kontakt obu faz tworzących membranę. Przeprowadzone obserwacje świadczą o bardzo dużej wrażliwości właściwości adsorpcyjnych zeolitu 13X na substancje znajdujące się w jego otoczeniu.

Obniżoną pojemność adsorpcyjną zeolitu w membranie w stosunku do pojemności adsorpcyjnej czystego zeolitu można uwzględnić przy obliczaniu ułamkowej objętości swo-



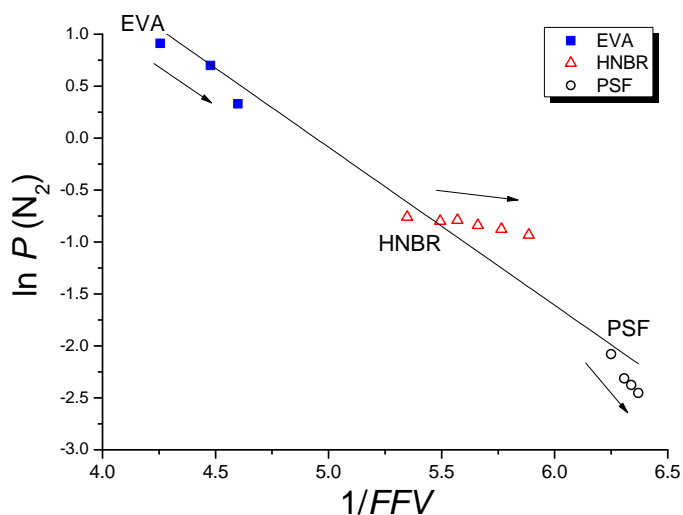
Rysunek 6.16: Pojemność sorpcyjna zeolitu 13X znajdującego się w membranach heterogenicznych, których matryce stanowił HNBR i PSF, podana jako procent pojemności sorpcyjnej czystego zeolitu 13X. Punkty przedstawiają wyniki obliczeń wykorzystujących wartości eksperymentalne sorpcji CO_2 . Linie przedstawiają wyniki takich samych obliczeń, wykonanych z wykorzystaniem przedstawionych wcześniej równań opisujących wartości eksperymentalne (Tablica 6.5).

obodnej membran heterogenicznych. W tym celu obliczoną i podaną wcześniej porowatość zeolitu 13X pomnożono przez 0,6 - czynnik wyrażający ułamek wszystkich porów 13X, dostępny dla gazu dyfundującego w membranie. Korzystając z uzyskanej wartości oraz FFV czystego polisulfonu, jak również z ułamka objętościowego wypełniacza wyznaczono za pomocą Równania (2.11) FFV membrany heterogenicznej. Rysunek 6.17 przedstawia korelację tak obliczonej ułamkowej objętości swobodnej z przepuszczalnością membran. Układ współrzędnych dobrano zgodnie z Równaniem Cohena-Turnbulla (2.4). Wysoka wartość R^2 sugeruje, że transport w omawianych membranach zachodzi zgodnie z tym modelem oraz potwierdza, że przyczyną spadku przepuszczalności jest wyłączenie części porów zeolitu z transportu.

Spektroskopia PALS

W celu doświadczalnej oceny zmian objętości swobodnej w badanych membranach posłużono się spektroskopią PALS. Badania wykonano dla czystego zeolitu, polimerów PSF i EVA oraz membran heterogenicznych wytworzonych z tych składników. Badane za pomocą PALS próbki EVA/13X pochodziły z membran, których przepuszczalność przedstawiono i pokazano w poprzednich paragrafach, natomiast próbki PSF/13X pochodziły z membran nie analizowanych do tej pory. Na podstawie trzeciej i czwartej składowej, odpowiadających anihilacji orto-pozytu, wyznaczono promień objętości swobodnej, R_3 oraz

6.2 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X



Rysunek 6.17: Logarytm naturalny współczynnika permeacji azotu w funkcji odwrotności FFV dla membran zawierających zeolit 13X. Kierunek strzałek oznacza wzrastającą zawartość zeolitu. FFV obliczono z Równania (2.11) uwzględniając zmniejszoną porowatość zeolitu w membranie w porównaniu do zeolitu w postaci czystej. Linia została dopasowana do danych doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. Nachylenie wynosi $a = -1,52$, a współczynnik determinacji $R^2 = 0,95$.

R_4 . Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabelicy 6.6. W przypadku czystego zeolitu 13X obecność dwóch składowych związanych z anihilacją o-Ps, τ_3 i τ_4 , ujawnia obecność dwóch populacji objętości swobodnej, o promieniu 0,349 nm oraz 0,665 nm. Pierwsza wartość dotyczy porów β , natomiast druga porów α pokazanych na Rysunku 3.1. Dane te są więc spójne z wiedzą o strukturze zeolitu 13X, a także z pomiarami anihilacji, wykonanymi przez innych autorów [157]. W przypadku materiałów polimerowych zaobserwowano jedną składową, pochodzącą z anihilacji o-Ps. Wyznaczone na jej podstawie wartości średniego promienia objętości swobodnej dla PSF i EVA są zbliżone do danych zamieszczonych w literaturze [65, 158, 159].

Analiza danych z Tabelicy 6.6 wykazuje, że, za wyjątkiem membrany PSF/20% 13X suszonej w 60 °C, wprowadzenie zeolitu do matrycy powoduje spadek promienia objętości swobodnej R_3 . Dzieje się tak w przypadku membran wykonanych z obu matryc polimerowych, PSF i EVA. Obserwacje te są zaskakujące, ponieważ wartości uzyskane dla czystych materiałów, szczególnie dla PSF, sugerowały, że wprowadzenie zeolitu do tych polimerów powinno skutkować zwiększeniem promienia. Przeciwny efekt wskazuje, że objętość swobodna zeolitu znajdującego się w membranie jest inna niż czystego zeolitu. W membranach wykonanych z PSF o zawartości zeolitu większej niż 20% widoczna jest również składowa od najdłuższej żyjącego o-Ps, pochodząca z jego anihilacji w dużych porach α , natomiast w przypadku membran wykonanych z kopolimeru EVA duże pory zeolitu są całkowicie niewidoczne dla o-Ps. Przedstawione obserwacje są spójne z wynikami sorpcji, pokazującymi, że zeolit w membranie heterogenicznej wykazuje wyraźnie mniejszą po-

Tablica 6.6: Czasy anihilacji oraz obliczone na ich podstawie wartości promienia objętości swobodnej w membranach PSF/13X, EVA/13X oraz w ich składnikach. Kolumny oznaczone literami σ i Δ przedstawiają rozmycie danej wielkości wokół wartości średniej. Próbkę przed pomiarem suszono w identycznych warunkach, jak membrany przed badaniami permeacji. Pomiary były przeprowadzane w temperaturze pokojowej.

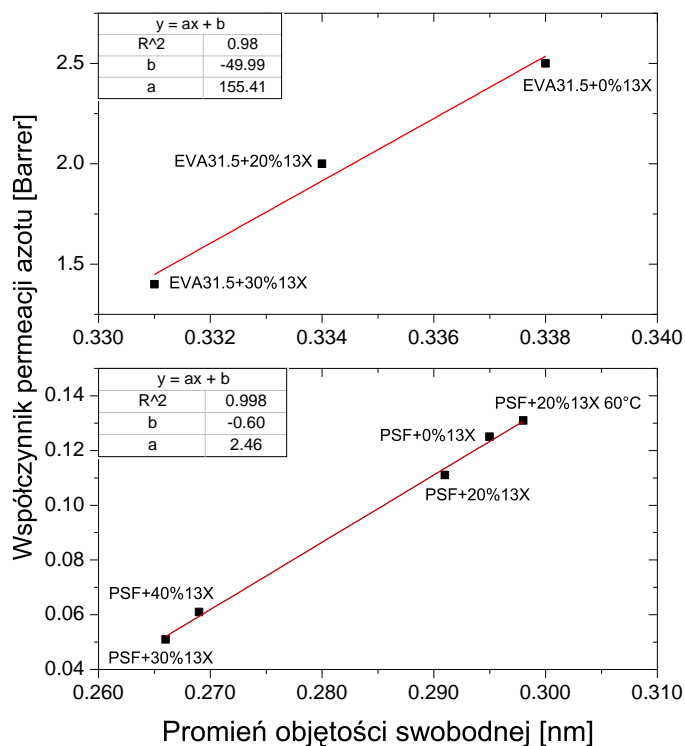
Sample	τ_3 [ns]	σ_3 [ns]	R_3 [nm]	ΔR^2 [nm]	τ_4 [ns]	R_4 [nm]
PSF	2,105	0,388	0,295	0,034	-	-
20% 13X (60 °C)	2,144	0,013	0,298	0,001	-	-
20% 13X	2,086	0,376	0,291	0,033	-	-
30% 13X	1,834	0,377	0,266	0,036		
40% 13X	1,863	0,416	0,269	0,040	10,32	0,665
50% 13X	1,786	0,33	0,262	0,033		
EVA31	2,662	0,342	0,338	0,025	-	-
20% 13X	2,625	0,489	0,334	0,036	-	-
30% 13X	2,582	0,472	0,331	0,035	-	-
13X	2,787	0,014	0,349	0,000	10,32	0,665

rowatość niż w stanie czystym. Obserwowane zmiany promienia R_3 pozostają w zgodzie również z wynikami badań permeacji gazów, które pokazały, że membrany zawierające zeolit są słabiej przepuszczalne od czystych polimerów. W celu sprawdzenia zależności pomiędzy wynikami anihilacji i permeacji, zestawiono je ze sobą na Rysunku 6.18. Przebieg prostych regresji oraz parametry dopasowania świadczą, że istnieje liniowa korelacja pomiędzy współczynnikiem permeacji gazów przez badane membrany a promieniem objętości swobodnej. Dodatkowo, otrzymane wyniki potwierdzają, że w przypadku badanych membran heterogenicznych, tak jak w przypadku polimerów, parametrem decydującym o transporcie jest objętość swobodna.

6.2.4 Podsumowanie

1. Wprowadzenie zeolitu 13X do membran, niezależnie od zastosowanej matrycy polimerowej - elastycznej lub szklistej - obniża ich przepuszczalność względem gazów. Stopień redukcji przepuszczalności jest natomiast zależny od materiału matrycy: największy spadek odnotowano w przypadku wprowadzenia zeolitu do matrycy z EVA, mniejszy, gdy matrycę stanowiły PSF i HNBR. Spadek przepuszczalności obserwowano niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika używanego do wytworzenia membrany.
2. Wprowadzenie 13X do membran z EVA i HNBR skutkowało kilkunastoprocentowym wzrostem selektywności idealnej CO_2/N_2 . Przeciwny efekt obserwowano po wypełnieniu zeolitem membran z PSF.

6.2 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit 13X



Rysunek 6.18: Zależność współczynnika permeacji azotu od średniego promienia elementu objętości swobodnej w membranach zawierających zeolit 13X. Membrany PSF/13X wytworzone z użyciem DMF.

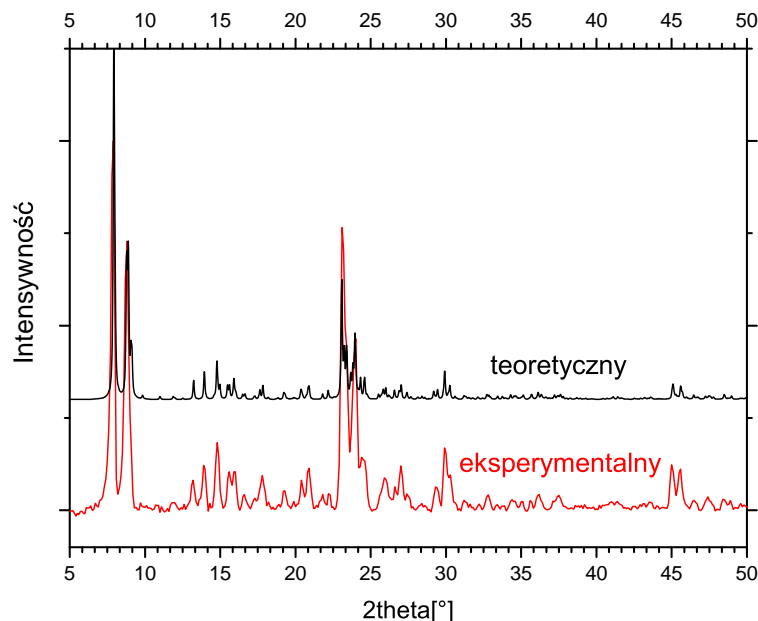
- Doświadczalnie zmierzona rozpuszczalność CO₂ w membranach kompozytowych jest mniejsza niż obliczona teoretycznie na podstawie udziałów czystych składników. Obliczono, że pojemność sorpcyjna zeolitu znajdującego się w membranie stanowi około 60% pojemności sorpcyjnej czystego zeolitu.
- Wyniki uzyskane za pomocą spektroskopii czasu życia pozytonów również świadczą, że pewien ułamek objętości swobodnej zeolitu staje się niedostępny po wprowadzeniu go do membrany.

Wniosek: Pomimo znacznej porowatości oraz stosunkowo dużej średnicy porów cząstki zeolitu 13X wprowadzone do membrany są słabo przepuszczalne względem gazów.

6.3 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit MFI

6.3.1 Charakterystyka badanego zeolitu MFI

Na Rysunku 6.19 przedstawiono eksperymentalny dyfraktogram badanego materiału wraz z dyfraktogramem teoretycznym. Zgodność kątów 2θ , przy których leżą refleksy krystaliczne w obu dyfraktogramach potwierdza, że badany materiał posiada strukturę MFI.

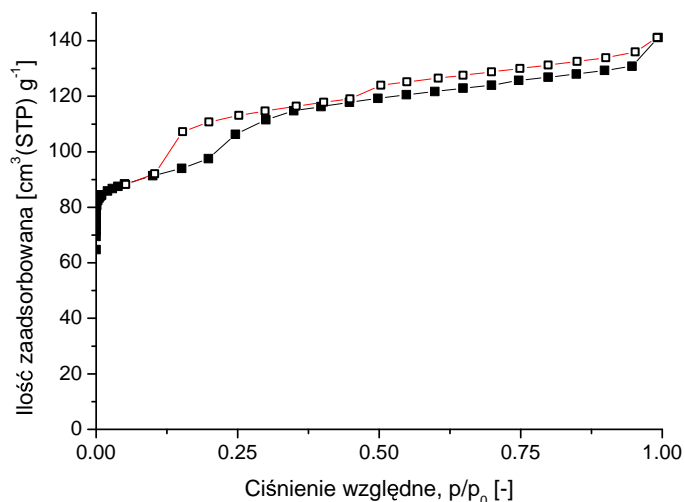


Rysunek 6.19: Dyfraktogramy zeolitu MFI a) teoretyczny, otrzymany na podstawie danych literaturowych [90], b) eksperymentalny.

Badania termograwimetryczne nie wykazały żadnego ubytku masy do temperatury 800°C . Potwierdza to hydrofobowy charakter tego materiału (brak zaadsorbowanej wody), wynikający ze znacznej przewagi krzemu w jego strukturze, oraz wysoką stabilność termiczną.

Izoterma adsorpcji azotu na zeolicie MFI, przedstawiona na Rysunku 6.20, jest typowa dla materiałów mikroporowatych (typ I według IUPAC). Wykazuje niewielką histerezę i małe nachylenie przy p/p_0 bliskim jedności, co świadczy o nieobecności makroporów. Skok widoczny na obu gałęziach izotermy nie jest związany z rzeczywistymi porami w materiale, lecz wynika ze zmiany stanu w jakim znajdują się molekuly azotu zaadsorbowane w mikroporach [160]. Na podstawie izotermy wyznaczono wielkości charakteryzujące porowatość badanego MFI i zebrano je w Tablicy 6.7. Badany materiał posiada typową dla zeolitów powierzchnię właściwą i objętość porów. Są one nieco niższe od tych otrzymanych dla zeolitu 13X. Średnica porów, wyznaczona metodą DR, jest bardzo bliska danym pochodzącym z badań strukturalnych [90].

6.3 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit MFI



Rysunek 6.20: Izoterma adsorpcji azotu (wyznaczona w temperaturze 77 K) na MFI odgazowywanym w temperaturze 300 °C przez 4 godziny.

Tablica 6.7: Właściwości zeolitu MFI badanego w niniejszej pracy.

	Dane pomiarowe	Dane literaturowe
BET [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	366	379 [161]
Obj. mikroporów [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0,136	0,193 [161]
Średnica porów [nm]	0,55	0,51-0,56 [90]
Całk. obj. porów [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0,22	-
Średnica cząstek [μm]	0,6-3,5 ^A	różne
Gęstość cząstek [g cm^{-3}]	1,8 ^B	1,76 [106]

^A Wyznaczona na podstawie analizy zdjęć mikroskopowych przełomów membran.

^B Wyznaczona z danych krystalograficznych [162].

6.3.2 Charakterystyka membran heterogenicznych

Badania w funkcji zawartości zeolitu MFI (14-40% wag.) przeprowadzono dla membran o matrycy polisulfonowej. Do ich otrzymania użyto trzech różnych rozpuszczalników: NMP, DMF oraz CHCl_3 . Najbardziej homogeniczne makroskopowo membrany otrzymano używając NMP. Badania membran o matrycach z PEI, HNBR i EVA prowadzono dla wybranej zawartości zeolitu. Membrany z PSF i PEI suszono w 200 °C, membrany z HNBR w 130 °C, a membrany z EVA w 100 °C. Za pomocą analizy TGA potwierdzono, że membrany suszone w tych warunkach nie zawierają więcej niż 1% lotnych substancji. Badania kalorymetryczne nie wykazały endotermii związanej z parowaniem.

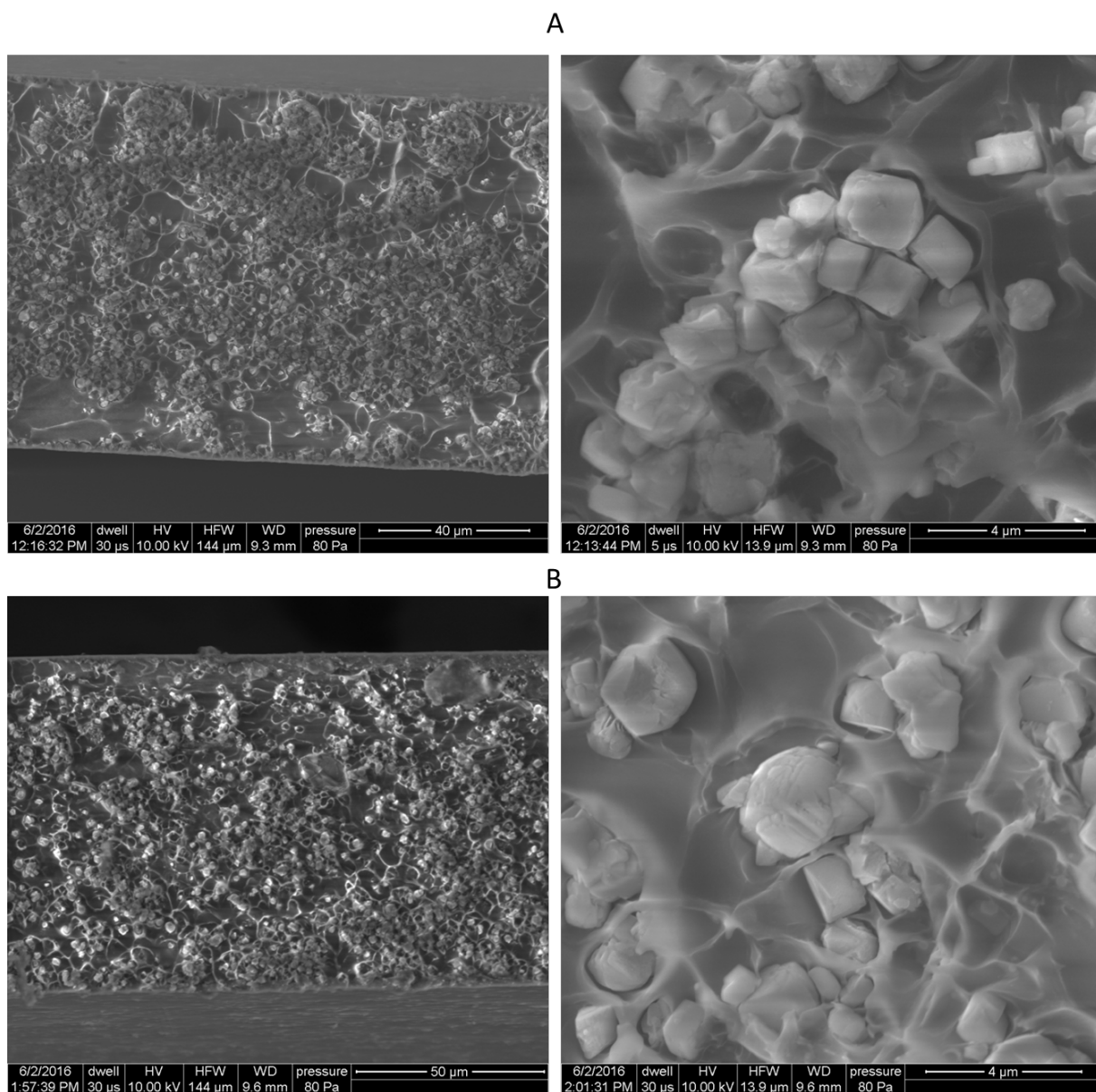
Na Rysunku 6.21 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe przełomów membran PSF/30% MFI wylanych z chloroformu i z DMF. Porównując zdjęcia wykonane przy mniejszym przybliżeniu, wydaje się, że rozkład cząstek jest bardziej równomierny w przypadku membran wylanych z CHCl_3 . Na przekrojach membran wylanych z DMF widoczne są aglomeraty cząstek. Zdjęcia wykonane z większym przybliżeniem świadczą o niepełnej adhezji cząstek z polimerem, przy czym trudno dostrzec wyraźne różnice pomiędzy membranami wylanymi z różnych rozpuszczalników.

6.3.3 Właściwości transportowe

Matryca szklista

Przepuszczalność i selektywność Przepuszczalność i selektywność membran, których matrycę stanowiły polimery szkliste przedstawiono w Tabelicy 6.8. Podano w niej procent objętościowy MFI w membranie, obliczony na podstawie procentu wagowego zgodnie z Równaniem (5.1). Na podstawie danych zawartych w tabelicy można stwierdzić, że większość membran zawierających wypełniacz jest bardziej przepuszczalna i mniej selektywna od czystego polimeru. Przepuszczalność membran z PSF zawierających 10 i 17% obj. zeolitu różni się bardzo nieznacznie od przepuszczalności polimeru. Dopiero zwiększenie zawartości wypełniacza powyżej tego zakresu skutkuje wyraźnym przyrostem P . Dla membran zawierających co najmniej 23% obj. wypełniacza jest ono ponad dwukrotnie większe od P czystego polisulfonu. Porównanie wyników otrzymanych dla membran zawierających około 23% wypełniacza, pozwala stwierdzić, że membrana wytworzona z użyciem chloroformu wykazuje większą przepuszczalność niż membrany wytworzone z użyciem NMP lub DMF. Obecność MFI wpływa również na selektywność idealną. Wprowadzenie 10% obj. MFI do PSF skutkuje nieznacznym wzrostem selektywności, natomiast wszystkie membrany o większej zawartości wypełniacza wykazują selektywność równą lub mniejszą niż czysty polimer. Najniższymi wartościami selektywności charakteryzują się membrany zawierające 21 oraz 23% obj. MFI, wylane z NMP oraz z chloroformu. Znaczny spadek selektywności w przypadku tych membran sugeruje obecność pustych przestrzeni na

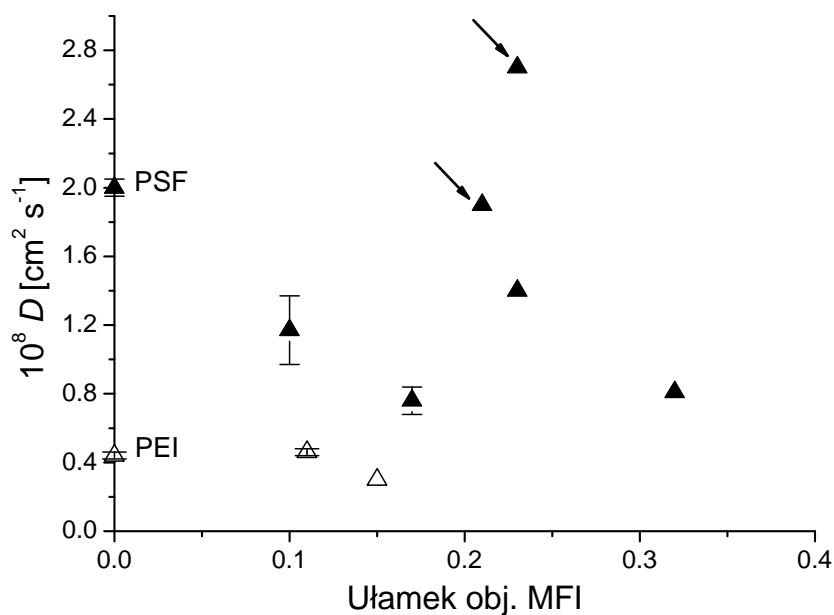
6.3 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit MFI



Rysunek 6.21: Zdjęcia SEM przełomów membran PSF/30% MFI wylanych z A) DMF i B) CHCl_3 .

granicy faz. Wprowadzenie MFI do membran o matrycy z PEI, z wykorzystaniem DMF jako rozpuszczalnika, również skutkuje wzrostem P wszystkich gazów, z tą jednak różnicą w stosunku do membran polisulfonowych, że już dla niewielkiej zawartości zeolitu obserwuje się znaczny, 40-50%, przyrost P . Oznacza to, że zbliżona zawartość MFI wywiera znacznie większy wpływ na przepuszczalność membran z polieteroimidu niż z polisulfonu. W następnym paragrafie zostanie pokazane, że wynika to z różnic w ułamkowych objętościach swobodnych obu matryc polimerowych. Jak wynika z danych zamieszczonych w Tabelicy 6.8, wprowadzenie MFI do polieteroimidu z wykorzystaniem NMP jako rozpuszczalnika skutkuje mniejszymi współczynnikami P i większą selektywnością CO_2/N_2 , czyli zmianami odwrotnymi w stosunku do zaobserwowanych, gdy rozpuszczalnikiem był DMF. Na podstawie informacji dostępnych w literaturze, wydaje się, że efekt ten może wynikać z antyplastyfikującego działania śladowych ilości NMP w PEI [6, 163], chociaż nie potwierdziły tego badania kalorymetryczne, które wykazały taką samą wartość T_g dla tej membrany i czystego PEI.

Pozorne współczynniki dyfuzji Na Rysunku 6.22 przedstawiono pozorne współczynniki dyfuzji CO_2 w omawianych membranach. Cztery spośród sześciu polisulfonowych membran heterogenicznych wykazywały wyraźnie mniejsze współczynniki dyfuzji niż czysty polimer.



Rysunek 6.22: Pozorne współczynniki dyfuzji CO_2 w membranach PSF/MFI oraz PEI/MFI. Strzałkami oznaczono punkty pochodzące od membran o najniższej selektywności.

Spośród potencjalnych przyczyn spadku D wyeliminować można efekt wydłużenia drogi dyfuzji spowodowany koniecznością omijania cząstek zeolitu przez molekuly gazu, gdyż obecność tego efektu powodowałaby spadek przepuszczalności, a my obserwujemy jej

Tablica 6.8: Przepuszczalność i selektywność membran zawierających zeolit MFI w matrycy z polisulfonu oraz polieteroimidu w temperaturze 35 °C.

Membrana	% obj. MFI	P [Barrer]					Selektywność		
		N ₂	O ₂	He	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂	
PSF	0	0,170±0,010	1,016±0,053	10,75±0,35	4,28±0,10	6,0±0,1	25,2±0,7	63,2±1,1	
PSF/NMP	10	0,17±0,01	1,06±0,07	-	4,7±0,4	6,2±0,05	27,6±0,5	-	
PSF/NMP	17	0,20±0,01	1,15±0,07	13,5	4,80±0,01	5,8±0,01	24,0±2,0	67,5	
PSF/NMP	21	0,32	1,47	-	6,2	4,6	19,4	-	
PSF/CHCl ₃	23	0,79	3,76	28,21	16,24	4,8	20,6	35,7	
PSF/DMF	23	0,42	2,36	-	10,45	5,6	24,9	-	
PSF/DMF	32	0,48	2,64	-	12,51	5,5	26,1	-	
PEI	0	0,046±0,002	0,37±0,02	8,66±0,12	1,20±0,02	8,0±0,1	26,1±1,2	188,3±8,9	
PEI/DMF	11	0,071±0,009	0,52±0,08	-	1,83±0,29	7,3±0,1	25,8±0,6	-	
PEI/NMP	15	0,04	0,31	-	1,2	7,8	30,0	-	

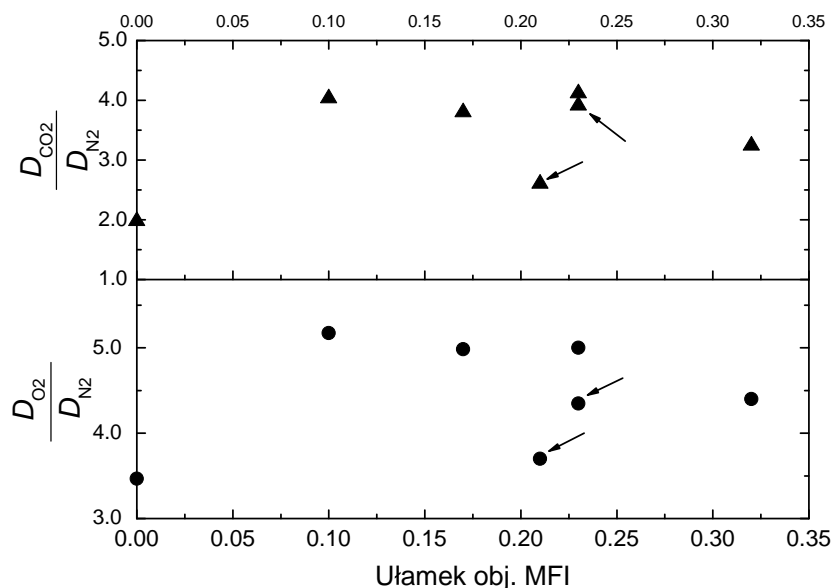
wzrost. Wydaje się więc, że przyczyną spadku pozornych współczynników dyfuzji jest częściowa immobilizacja sorpcyjna gazu w porach wypełniacza lub ewentualnie usztywnienie polimeru w sąsiedztwie cząstek zeolitu. Spadku współczynników D nie zaobserwowano w przypadku dwóch pozostałych membran, oznaczonych na Rysunku 6.22 strzałkami. Są to membrany, które wykazywały mniejszą selektywność, co zinterpretowano wcześniej jako wynik obecności nieselektywnych przestrzeni w tych membranach na granicy faz polimer/cząstka. Brak spadku, a nawet wzrost współczynnika dyfuzji w przypadku tych membran potwierdza tę interpretację, gdyż można go tłumaczyć pojawieniem się znaczącego udziału szybkiej dyfuzji poprzez puste przestrzenie, który "rekompensuje" efekty obniżające D . Interpretacja ta nie znajduje potwierdzenia w badaniach SEM (Rysunek 6.21). Na mikrofotografiach widoczna była niepełna adhezja pomiędzy składnikami membrany zarówno w przypadku membran wylanych z CHCl_3 jak i z DMF. Ponieważ jednak bardzo trudno jest dokonać ilościowej oceny efektów widocznych na zdjęciach, nie można na ich podstawie wnioskować o nieprawdziwości przedstawionej interpretacji. Zmiany współczynników dyfuzji tlenu i azotu w funkcji zawartości wypełniacza są bardzo podobne do omówionych powyżej dla CO_2 .

Pozorne współczynniki dyfuzji CO_2 w membranach wytworzonych z PEI, zaprezentowane na Rysunku 6.22, ulegają mniejszym zmianom niż w przypadku membran z PSF. Ze względu na ograniczoną ilość badań membran z PEI, wynik ten nie będzie dalej analizowany.

Na Rysunku 6.23 przedstawiono wartości selektywności dyfuzyjnych w funkcji zawartości zeolitu. Z zależności tych wynika, że wprowadzenie MFI powoduje wzrost selektywności dyfuzyjnej, chociaż ten wzrost wydaje się być niezależny od zawartości zeolitu. Najniższą wartość wykazuje membrana zawierająca 21% obj. MFI, która wykazywała też najniższą selektywność idealną. Co interesujące, podobnie niską selektywność idealną wykazywała membrana wylana z CHCl_3 , której selektywność dyfuzyjna CO_2/N_2 jest wysoka, jak widać na rysunku.

Korelacja przepuszczalności z ułamkową objętością swobodną Rysunek 6.24 przedstawia zależność współczynnika permeacji od ułamkowej objętości swobodnej membran zawierających zeolit MFI. Obliczając FFV_{MMM} skorzystano z Równania (2.11). Jako FFV polisulfonu oraz polieteroimidu użyto wartości z Tablicy 6.1, natomiast porowatość, Φ , zeolitu MFI obliczono jako iloczyn jego gęstości i objętości mikroporów, podanych w Tablicy 6.7, otrzymując wartość $\Phi = 0,239$. Ponieważ ułożenie punktów sugerowało trend liniowy, wykonano regresję liniową, przy czym odrzucono wyniki odchylające się znacznie od pozostałych - odpowiadające membranie o matrycy z PSF wylanej z CHCl_3 oraz membranie o matrycy z PEI wylanej z NMP. Odrzucone punkty pozostawiono na wykresach, oznaczając je strzałką. Ocena przebiegu dopasowanych prostych jak również współczynników determinacji R^2 sugeruje, że pomiędzy analizowanymi parametrami istnieje liniowa

6.3 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit MFI



Rysunek 6.23: Selektywność dyfuzyjna membran PSF/MFI. Strzałkami oznaczono punkty pochodzące od membran o najniższej selektywności idealnej.

zależność. Co więcej, tą samą linią można opisać membrany heterogeniczne o różnych matrycach polimerowych. Otrzymane wyniki oznaczają, że:

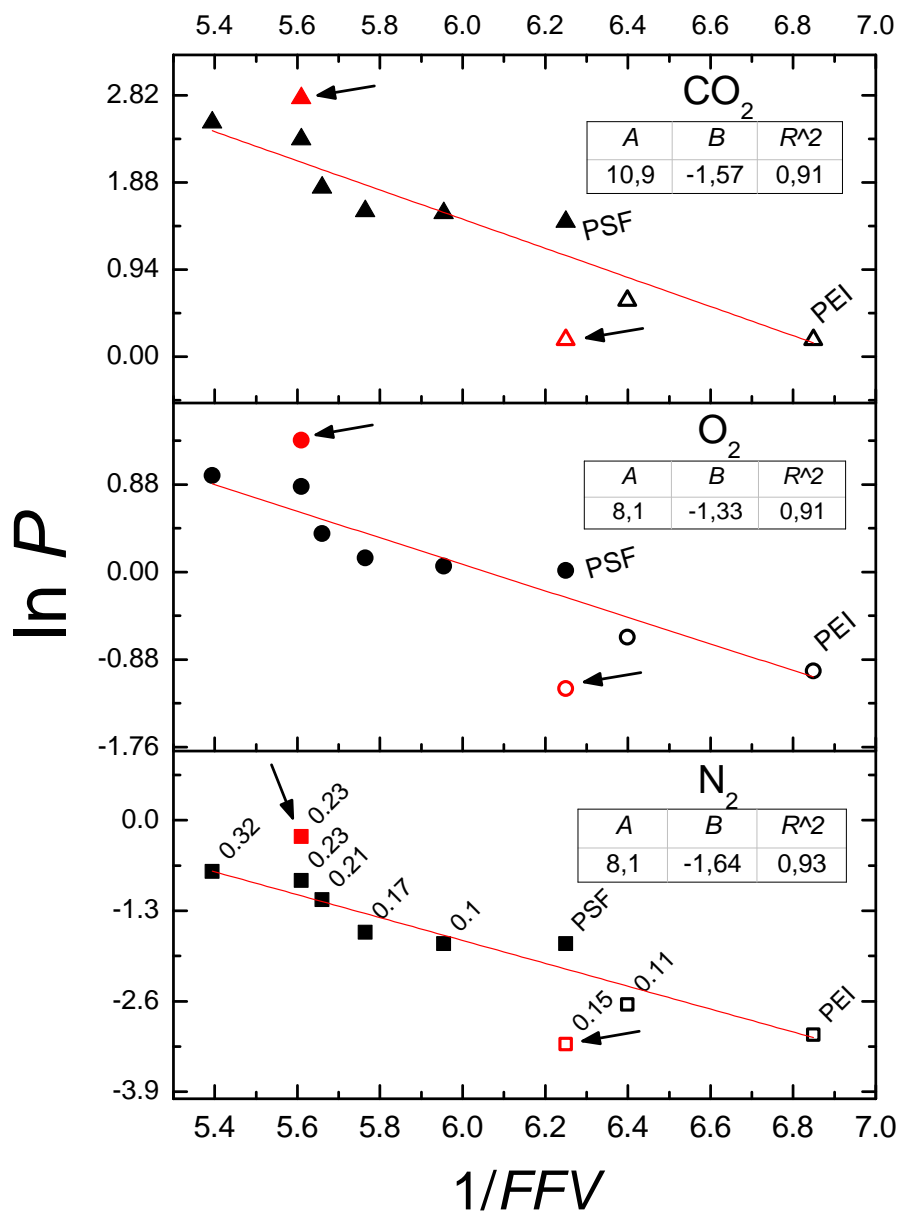
i) przepuszczalność badanych membran zachowuje się zgodnie z równaniem Cohena-Turnbulla (2.4).

ii) ułamkowa objętość swobodna obliczona na podstawie udziału czystych składników (Równanie (2.11)) z dobrym przybliżeniem oddaje wartość rzeczywistą.

Na Rysunku 6.25 przedstawiono zależność logarytmu naturalnego selektywności O_2/N_2 i CO_2/N_2 od odwrotności ułamkowej objętości swobodnej. W obu przypadkach dwa punkty, pochodzące od membran o najmniejszej selektywności, odchylają się od trendu wyznaczonego przez resztę. Dlatego też wykonując regresję liniową odrzucono te punkty oraz, tak jak w przypadku analizy zmian P , punkty dla membrany PEI wylanej z NMP. Na podstawie parametrów dopasowania można uznać, że w przypadku O_2/N_2 trend jest liniowy i rosnący. Oznacza to, że selektywność rośnie wraz ze spadkiem ułamkowej objętości swobodnej. Jest to zależność powszechnie obserwowana dla membran polimerowych. Zależność selektywności CO_2/N_2 od $1/FFV$ jest znacznie słabsza, o czym świadczy bardzo małe nachylenie prostej regresji. Ponieważ selektywność dla tej pary gazów wynika w większym stopniu z różnic w ich rozpuszczalnościach niż w szybkościach dyfuzji, objętość swobodna - która głównie wpływa na dyfuzję - odgrywa tu mniejszą rolę.

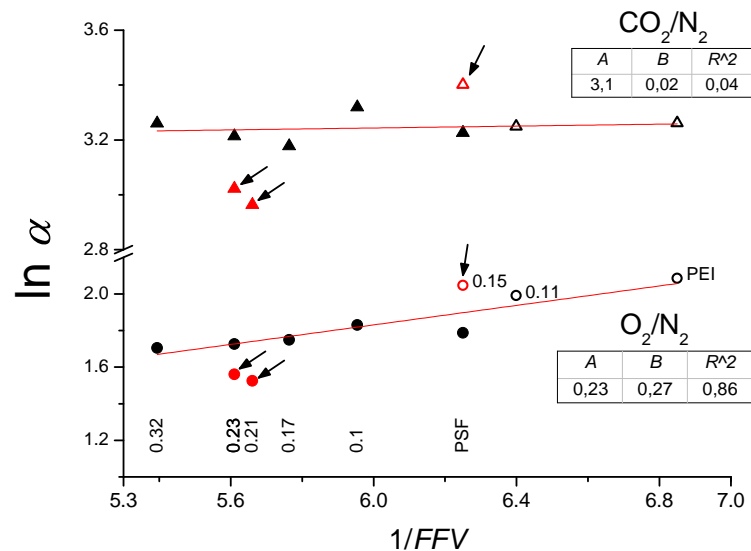
Fakt, że punkty związane z membranami o najniższej selektywności leżą wyraźnie poza prostymi regresji, świadczy o wpływie innych czynników - poza ułamkowymi objętościami swobodnymi matrycy i porowatością wypełniacza - na transport gazów w tych membranach. Pozostaje to w zgodzie z postulowaną wcześniej, na podstawie zmian selektywności i pozornych współczynników dyfuzji, obecnością pustych przestrzeni na granicy faz, które

6.3 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit MFI



Rysunek 6.24: Korelacja pomiędzy logarytmem naturalnym współczynnika permeacji N_2 , O_2 i CO_2 a odwrotnością ułamkowej objętości swobodnej membran zawierających zeolit MFI. Symbole pełne przedstawiają membrany z PSF, symbole puste - z PEI. Liczby przy punktach na jednym z wykresów pokazują zawartość objętościową zeolitu. W tabelach pokazano parametry dopasowania liniowego. Punkty nieuwzględnione w regresji liniowej zaznaczono za pomocą koloru czerwonego i strzałki.

6.3 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit MFI



Rysunek 6.25: Korelacja pomiędzy logarytmem naturalnym selektywności idealnych O_2/N_2 oraz CO_2/N_2 a odwrotnością ułamkowej objętości swobodnej membran z polimerów szklistych zawierających zeolit MFI. Oznaczenia jak na Rysunku 6.24.

uczestniczą w transporcie gazów w tych membranach. W przypadku braku takich efektów nieidealnych, ułamkowa objętość swobodna obliczona na podstawie udziałów czystych składników wydaje się być wystarczająca do opisu transportu przez membrany heterogeniczne zawierające zeolit MFI. Na tej podstawie można więc przypuszczać, że obserwowany dla pozostałych membran spadek selektywności, szczególnie O_2/N_2 , wraz ze wzrostem zawartości zeolitu, wynika z mniej selektywnego transportu w kanałach MFI.

Na Rysunku 6.26 przedstawiono porównanie zależności $\ln P$ vs. $1/FFV$ dla membran zawierających MFI oraz dla czystych polimerów. Na podstawie tych danych można stwierdzić nie tylko, że przepuszczalność membran heterogenicznych o szklistej matrycy jest liniowo zależna od $1/FFV$, ale również, że zależy od tego parametru niemal w ten sam sposób, co P czystych polimerów.

Matryca elastyczna

W Tabelicy 6.9 przedstawiono parametry transportowe membran o matrycy z EVA oraz HNBR zawierających 23% obj. zeolitu MFI. Jak widać, wprowadzenie tego wypełniacza powoduje spadek przepuszczalności względem wszystkich gazów, czyli efekt przeciwny do obserwowanego po wprowadzeniu MFI do polimerów szklistych. Jednocześnie w przypadku HNBR selektywność O_2/N_2 i CO_2/N_2 ulega nieznacznej poprawie, a selektywność He/N_2 rośnie o około 25%. Porowatość zeolitu MFI ($\Phi = 0,239$) jest bardzo bliska ułamkowej objętości swobodnej kopolimeru EVA ($FFV = 0,235$), większa natomiast od ułamkowej objętości swobodnej HNBR ($FFV = 0,187$). Z przytoczonych wartości wynika, że FFV obliczona za pomocą Równania 2.11 jest większa dla membran z wypełniaczem

6.3 Membrany heterogeniczne zawierające zeolit MFI

niż dla czystych polimerów, szczególnie w przypadku HNBR. Mniejsza przepuszczalność tych membran pomimo większej wartości FFV (Rysunek 6.26) oznacza więc, że ilość pustej przestrzeni w czystych składnikach membrany nie jest czynnikiem decydującym o transporcie w membranach z polimerów elastycznych. Jest to zachowanie przeciwne do obserwowanego dla membran o szklistej matrycy. Wydaje się, że przyczyną tych różnic może być usztywniające działanie cząstek wypełniacza na łańcuchy polimerów elastycznych, skutkujące powstaniem w sąsiedztwie cząstek obszarów o mniejszej przepuszczalności i większej selektywności w porównaniu do parametrów, które wykazuje niezaburzona matryca. Ponieważ badania mikroskopowe wykazały znacznie lepszy kontakt polimeru z cząstkami zeolitu w przypadku membran o elastycznej matrycy, można się spodziewać, że w tych membranach efekt usztywniający jest również silniejszy. W celu głębszej analizy tego zjawiska, dla membrany z HNBR wyznaczono temperaturę zeszklenia oraz energię aktywacji w procesie zeszklenia za pomocą Równania (5.5). Otrzymano następujące wartości:

Czysty HNBR: $T_g = -17,6^\circ\text{C}$; $E = 120 \text{ kJ/mol}$

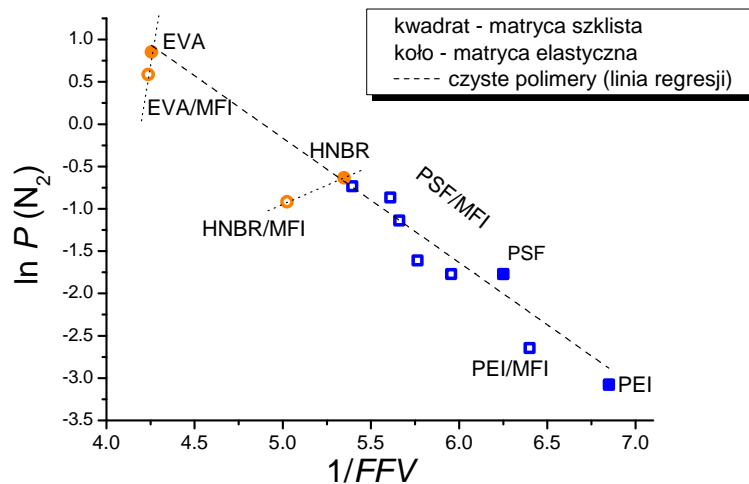
HNBR/35% wag. MFI: $T_g = -25,9^\circ\text{C}$; $E = 611 \text{ kJ/mol}$

Z przedstawionych danych wynika, że obecność wypełniacza skutkuje obniżeniem temperatury zeszklenia (wyznaczonej ze standardową szybkością grzania $20^\circ\text{C min}^{-1}$) matrycy polimerowej oraz wzrostem energii aktywacji. Efekty te są przejawem wpływu cząstek na właściwości matrycy. Szczególnie kilkukrotny wzrost energii aktywacji jest zgodny z postulowanym wyżej zjawiskiem usztywnienia matrycy polimerowej w sąsiedztwie cząstek wypełniacza MFI.

Inną potencjalną przyczyną spadku przepuszczalności membran o matrycy elastycznej jest blokowanie porów przez rozpuszczalnik, który, ze względu na niższą temperaturę suszenia tych membran, mógł zostać usunięty w mniejszym stopniu niż w przypadku membran o szklistej matrycy.

Tablica 6.9: Przepuszczalność i selektywość membran złożonych z elastycznej matrycy oraz zeolitu MFI. Membrany z HNBR suszono w 130°C , membrany z EVA w 100°C .

Membrana	% obj. MFI	P [Barrer]				Selektywność		
		N_2	O_2	He	CO_2	O_2/N_2	CO_2/N_2	He/ N_2
EVA	0	2,35	7,39	15,9	71,2	3,1	30,3	6,8
EVA/MFI	23	1,8	5,8	15	52,22	3,2	29,0	8,3
HNBR	0	0,53	2,09	9	17,1	3,9	32,3	17,0
HNBR/MFI	23	0,4	1,73	8,52	13,5	4,3	33,8	21,3



Rysunek 6.26: Porównanie zależności logarytmu naturalnego P azotu od odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla membran zawierających MFI i dla czystych polimerów.

6.3.4 Podsumowanie

1. Wprowadzenie hydrofobowego zeolitu MFI do membran z polisulfonu lub polieteroimidu skutkowało znacznym wzrostem ich przepuszczalności względem gazów. Membrana zawierająca 32% obj. zeolitu w PSF wykazywała niemal trzykrotnie większą przepuszczalność CO_2 w porównaniu do czystego polisulfonu. Jednocześnie selektywność idealna CO_2/N_2 pozostawała niezmienną, a selektywność O_2/N_2 ulegała obniżeniu w porównaniu do czystego polimeru.
2. Wprowadzenie zeolitu MFI do membran z polimerów elastycznych - EVA i HNBR - skutkowało obniżeniem przepuszczalności membrany względem wszystkich gazów. Nie zaobserwowano większych zmian selektywności CO_2/N_2 , natomiast odnotowano około 25% wzrost selektywności He/N_2 .
3. Przepuszczalność membran heterogenicznych o szklistej matrycy zachowywała się zgodnie z równaniem Cohena-Turnbulla tj. $\ln P$ malał proporcjonalnie do wzrostu odwrotności ułamkowej objętości swobodnej, obliczonej na podstawie wkładu obu składników do FFV . Efekt ten oznacza, że ilość pustej przestrzeni w matrycy polimerowej oraz w cząstkach wypełniacza jest czynnikiem decydującym o przepuszczalności tych membran.
4. Wprowadzenie zeolitu MFI do membran skutkowało zmniejszeniem pozornych współczynników dyfuzji gazów, wynikającym z sorpcji gazu w porach zeolitu. Efekt ten pozwala wnioskować, że ewentualna dyfuzja gazu poprzez defekty na granicy faz nie odgrywa znaczącej roli w transporcie gazów przez te membrany.

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

6.4.1 Charakterystyka badanego CuTPA

Rentgenografia

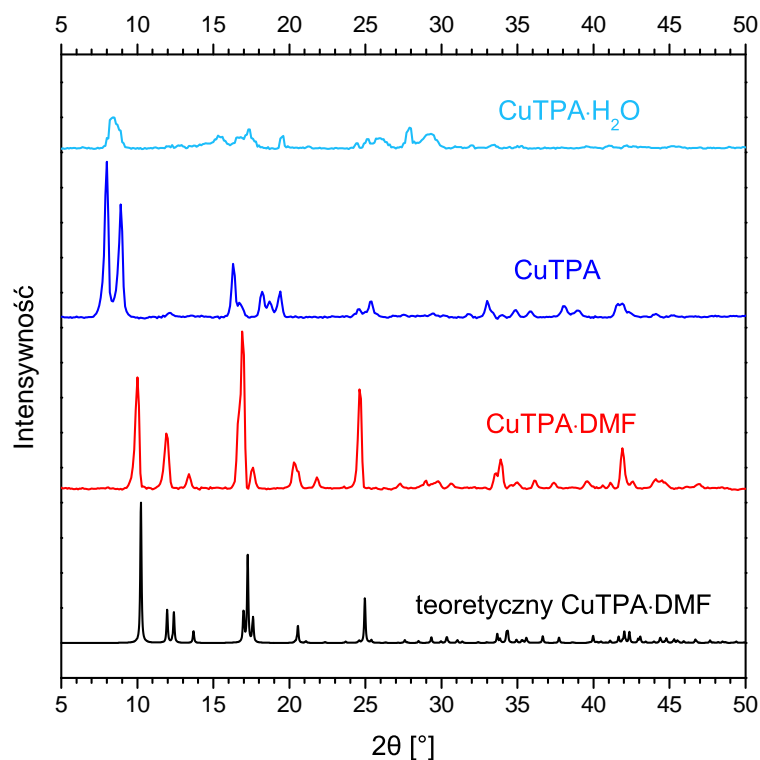
Rysunek 6.27 przedstawia zarejestrowane dyfraktogramy wszystkich badanych form tereftalanu miedzi wraz z teoretycznym dyfraktogramem formy solwatowanej. Porównanie wartości kątów 2θ , przy których leżą refleksy krystaliczne teoretycznego i eksperymentalnego dyfraktogramu CuTPA·DMF, pozwala stwierdzić, że syntezowany produkt posiada oczekiwaną strukturę. Ekstrakcyjne usunięcie DMF z materiału powoduje zmianę dyfraktogramu, co świadczy o zmianach strukturalnych zachodzących na skutek tego procesu. Zostało to również stwierdzone przez innych autorów [32], a otrzymany dyfraktogram jest zbieżny z podanym przez nich. Dyfraktogram uwodnionego tereftalanu miedzi, CuTPA·H₂O, charakteryzuje się znacznie mniejszą intensywnością linii dyfrakcyjnych w porównaniu do omówionych wyżej materiałów. Świadczy to o małym stopniu krystaliczności i oznacza, że pod wpływem zaadsorbowanej wody znaczna część CuTPA ulega amorfizacji.

Termogravimetria

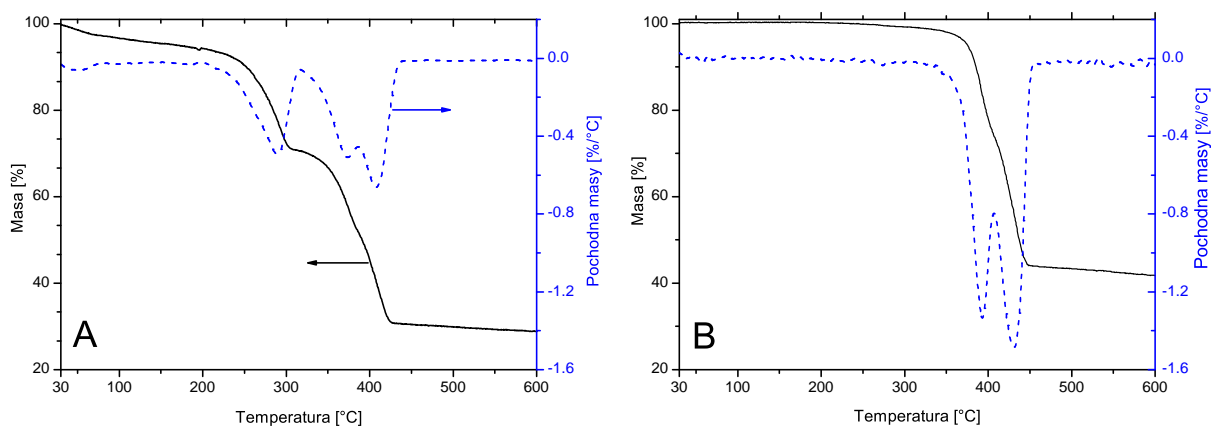
Na Rysunku 6.28 pokazano krzywe termogravimetryczne uzyskane dla próbki nieekstrahowanej (CuTPA·DMF) oraz ekstrahowanej metanolem (CuTPA). Jednostajny ubytek masy obserwowany dla pierwszej z nich (6.28A) w zakresie temperatury od pokojowej do około 220°C spowodowany jest najprawdopodobniej parowaniem DMF-u znajdującego się na powierzchni cząstek. Gwałtowny ubytek masy (o 22.5%) obserwowany w zakresie 220 – 310°C wynika z parowania molekuł DMF-u, które były skoordynowane poprzez grupę karboksylową do atomów miedzi. Dalsze ogrzewanie próbki prowadzi do degradacji materiału. Przedstawiona krzywa ubytku masy różni się od pokazanych w literaturze [32, 114]. O ile procentowy ubytek masy związany z desolvatacją CuTPA·DMF jest bardzo podobny, to proces desolvatacji kończy się w temperaturze o kilkadziesiąt stopni wyższej niż w obu wymienionych pracach. Możliwe, że efekt ten wynika z różnych szybkości ogrzewania próbki - w niniejszej pracy wynosiła ona 5°C/min, natomiast w wymienionych publikacjach nie sprecyzowano warunków pomiaru.

Inny przebieg krzywej TG zaobserwowano dla tereftalanu miedzi, który po syntezie poddano ekstrakcji metanolem i suszono w próżni w temperaturze 160°C (Rysunek 6.28B). Ogrzewanie tak przygotowanej próbki aż do 300°C skutkuje ubytkiem masy mniejszym niż 1%, co oznacza, że DMF został całkowicie usunięty w procesie ekstrakcji.

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)



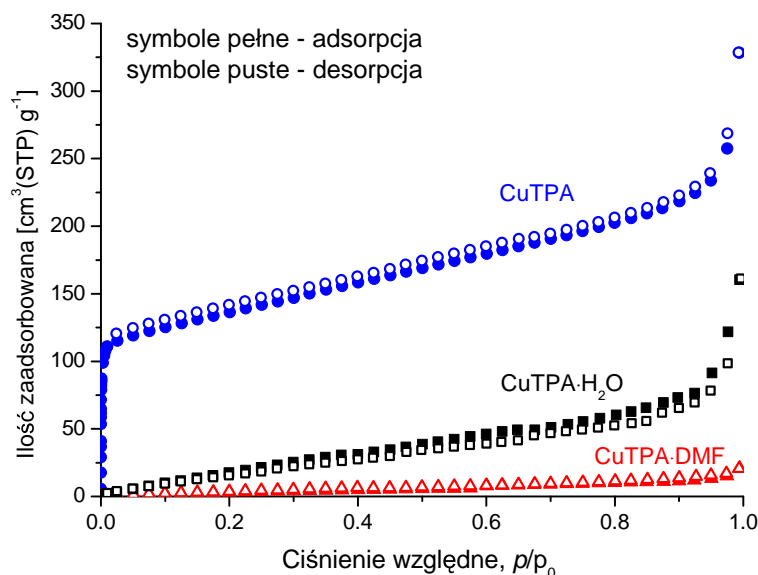
Rysunek 6.27: Dyfraktogramy eksperymentalne tereftalanu miedzi w formie: solwatowanej (CuTPA·DMF), desolwatowanej za pomocą ekstrakcji (CuTPA) oraz formy uwodnionej (CuTPA·H₂O). Dyfraktogram teoretyczny CuTPA·DMF otrzymano za pomocą programu Mercury [164] na podstawie pliku .cif zamieszczonego przez Carsona i współpracowników [114] w bazie Cambridge Crystallographic Data Centre [117] pod nazwą CCDC-687690.



Rysunek 6.28: Krzywe TGA oraz ich pierwsze pochodne wyznaczone dla A) CuTPA·DMF oraz B) CuTPA. Szybkość grzania: 5 °C/min. Atmosfera obojętna.

Adsorpcja azotu

Opisane wyżej materiały - CuTPA·DMF, CuTPA, CuTPA·H₂O - poddano pomiarom niskotemperaturowej adsorpcji azotu w celu określenia różnic w porowatości. Izotermę adsorpcji pokazano na Rysunku 6.29, natomiast wyznaczone na ich podstawie wartości liczbowe zebrano w Tabelicy 6.10. Bardzo niska powierzchnia właściwa BET oraz znikoma objętość porów pozwalają uznać CuTPA·DMF za materiał niemal nieporowaty. Inne właściwości wykazuje materiał, który poddano desolvatacji. W jego przypadku izoterma adsorpcji jest zbliżona do typu I zgodnie z klasyfikacją IUPAC [144] i posiada bardzo stromy początek w zakresie ciśnienia względnego od 0,0 do 0,01, co sugeruje, że CuTPA to materiał mikroporowaty. Potwierdza to podana w Tabelicy 6.10 znaczna objętość mikroporów. Ich średnica, wyznaczona za pomocą metody HK, jest zbliżona do wyznaczonej przez Carsons na podstawie badań krystalograficznych [115] (0,52 nm).



Rysunek 6.29: Niskotemperaturowa izoterma adsorpcji azotu na badanych materiałach. CuTPA·DMF przed pomiarem odgazowywano w temperaturze 60 °C, CuTPA w 160 °C, a CuTPA·H₂O w 150 °C.

Fakt, że całkowita objętość porów jest większa od objętości mikroporów świadczy o obecności w CuTPA porów większych niż 2 nm. Stale rosnący charakter izoterm (brak plateau powyżej 0,3) jest oznaką mezoporowatości, natomiast wzrost nachylenia przy końcowych wartościach p/p_0 związany jest z obecnością pewnej ilości makroporów, w których następuje kondensacja azotu. Oznacza to, że CuTPA jest materiałem mikro-mezo-makroporowatym. Powierzchnia właściwa BET wynosi 490 m²/g, co jest wartością niższą niż podana przez Carsons (625-903 m²/g) [115], chociaż podawane są również wartości jeszcze mniejsze - 11 m²/g [69] oraz 241 m²/g [165]. Generalnie, za zmniejszenie powierzchni właściwej i co za tym idzie porowatości CuTPA mogą być odpowiedzialne dwie przyczyny - nieskuteczna desolvatacja materiału po syntezie oraz adsorpcja wil-

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

Tablica 6.10: Właściwości powierzchni oraz gęstość trzech badanych form CuTPA.

	CuTPA·DMF	CuTPA	CuTPA·H ₂ O
BET [m ² g ⁻¹]	18	490	85
Obj. mikroporów [cm ³ g ⁻¹]	0,005	0,196	0,003
Średnica mikroporów [nm]	-	0,48	-
Całk. obj. porów [cm ³ g ⁻¹]	0,03	0,51	0,25
Gęstość szkieletowa [gcm ⁻³]	-	-	2,02
Gęstość cząstek [gcm ⁻³]	1,659 ^A	1,385 ^A	1,51 ^B

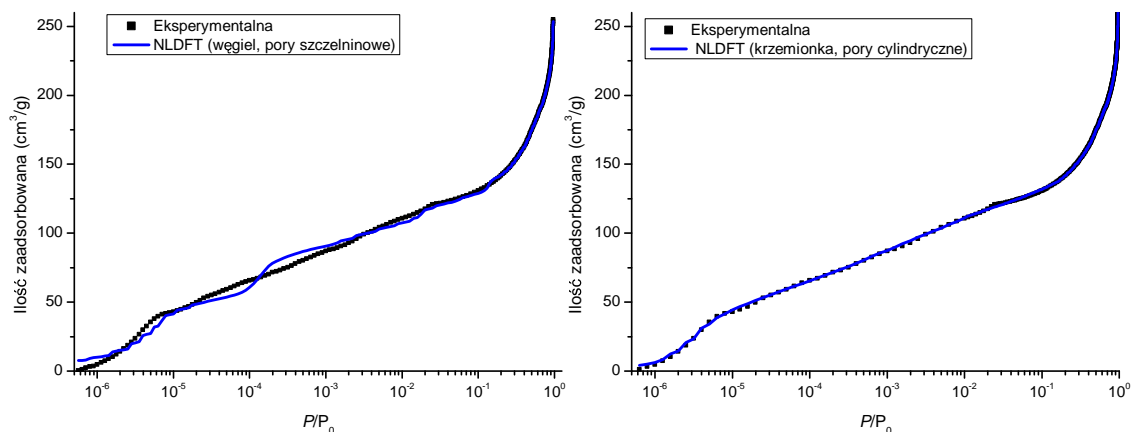
^A na podstawie danych krystalograficznych [114, 115].

^B obliczona Równaniem (5.9) na podstawie gęstości szkieletowej i objętości porów do 75 nm (uzyskanej z metody DFT) .

goci z powietrza, na którą CuTPA jest szczególnie wrażliwy. Ponieważ badania TGA potwierdziły całkowite usunięcie DMF ze struktury, wydaje się, że przyczyną zaniżonej powierzchni BET, w stosunku do wyników Carsona, jest kontakt badanego CuTPA z wilgocią z powietrza, pomimo dołożenia starań, aby ten kontakt jak najbardziej ograniczyć. Jak wynika z danych przedstawionych w Tablicy 6.10, CuTPA po osiągnięciu stanu równowagi w procesie adsorpcji pary wodnej, CuTPA·H₂O, wykazuje niewielką powierzchnię właściwą i znikomą mikroporowość.

Ponieważ stwierdzono, że badane materiały posiadają pory o różnych rozmiarach, w celu określenia rozkładu ich wielkości wykorzystano (oprócz metody HK) metodę nieliniowej teorii funkcjonału gęstości (NLDFT). Metoda ta wymaga wstępnych założeń dotyczących powierzchni adsorbenta i geometrii porów. Ponieważ dotychczas nie ukazały się modele dedykowane dla związków z klasy MOF, porównano ze sobą dwa modele adsorpcji azotu dedykowane dla innych materiałów - węgla o porach szczelinowych oraz krzemionki o porach cylindrycznych. Na Rysunku 6.30 zestawiono ze sobą izotermy wyznaczone za pomocą tych modeli z izotermą eksperymentalną. Z ich porównania wynika, że model adsorpcji na krzemionce o porach cylindrycznych znacznie lepiej opisuje dane eksperymentalne. Model ten wykorzystano więc do wyznaczenia objętości porów oraz rozkładu wielkości porów, które przedstawiono na Rysunku 6.31. Uzyskane zależności wskazują, że CuTPA posiada dwie populacje mikroporów. Na podstawie wartości maksimum krzywej różniczkowej można stwierdzić, że są to populacje porów o średnicy 0,9 nm oraz 1,3 nm. Obie te wartości są większe niż średnica wyznaczona metodą HK, 0,48 nm. Krzywe przedstawione na rysunku pokazują, że CuTPA posiada równocześnie znaczącą ilość mezoporów o szerokim rozkładzie, począwszy od 2,4 nm aż do około 6 nm. Przedstawione wyniki potwierdzają więc, że CuTPA jest materiałem mikro-mezoporowatym. Najprawdopodobniej mezopory są obecne pomiędzy warstwami CuTPA, widocznymi na fotografiach mikroskopowych umieszczonych na Rysunku 6.32.

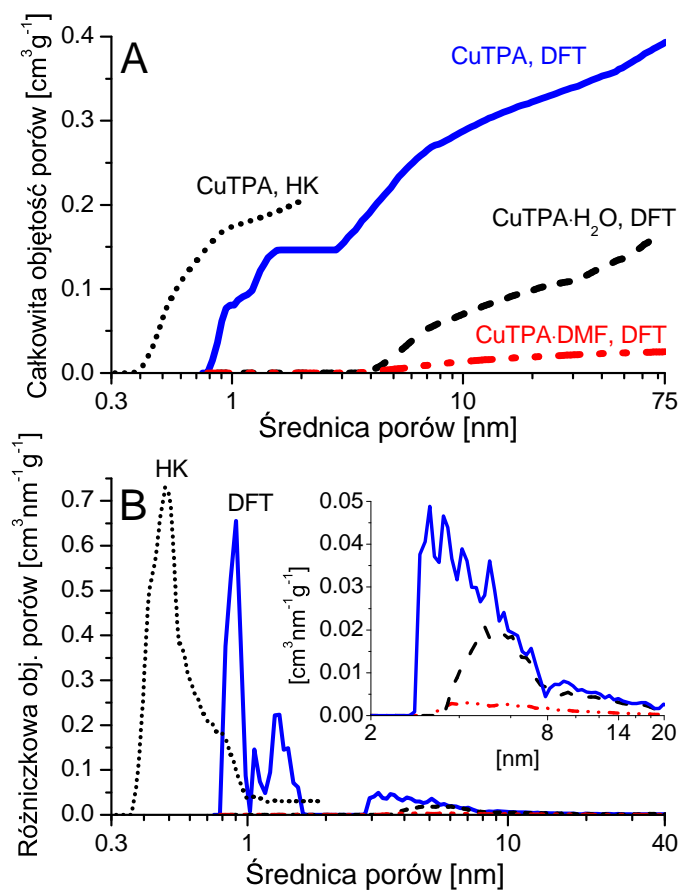
6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)



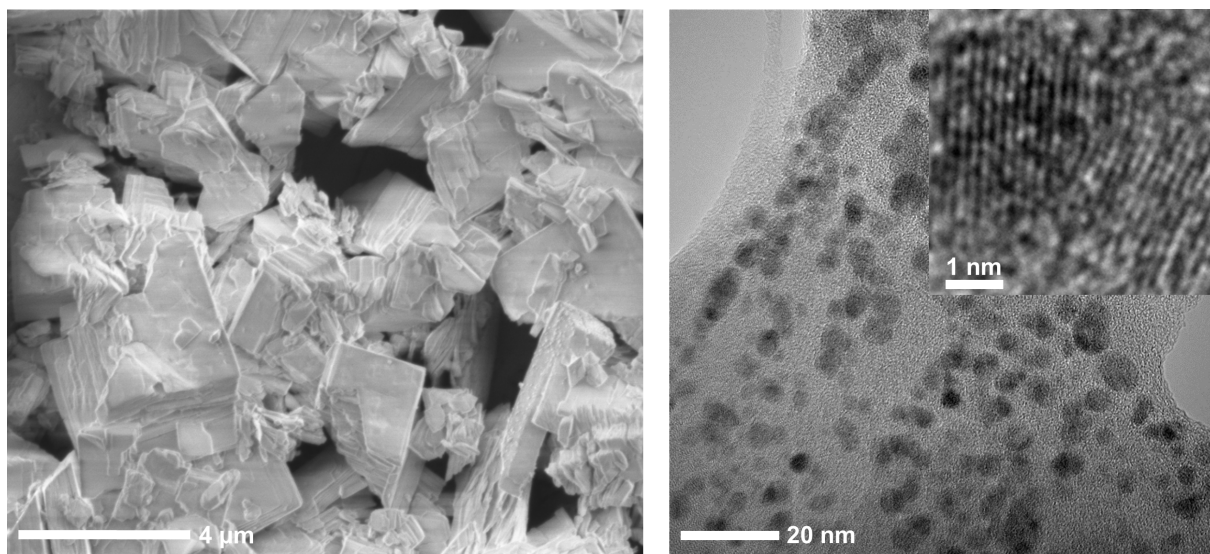
Rysunek 6.30: Porównanie izotermy adsorpcji N_2 na CuTPA wyznaczonej eksperymentalnie z otrzymaną teoretycznie za pomocą metody DFT.

Dane otrzymane metodą DFT potwierdzają również obserwacje poczynione wcześniej. Wskazują, że CuTPA·DMF charakteryzuje się znikomą porowatością w całym zakresie wielkości porów, natomiast CuTPA·H₂O nie posiada mikroporów, lecz obecne w nim są mezopory. Rysunek 6.31 pokazuje, że rozkłady wielkości mezoporów w CuTPA oraz w CuTPA·H₂O częściowo się pokrywają. Na podstawie powyższych spostrzeżeń można wyciągnąć wniosek, że adsorpcja wody powoduje zanik mikroporów - poprzez ich blokadanie lub zmianę struktury krystalicznej, uwidocznioną za pomocą XRD, natomiast nie ma znacznego wpływu na pory większe.

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)



Rysunek 6.31: A) całkowita objętość porów w badanych materiałach wyznaczona za pomocą modelu HK oraz DFT; B) rozkład wielkości porów otrzymany jako pierwsza pochodna krzywych na Rysunku A.



Rysunek 6.32: Mikrofotografie przedstawiające A) cząstki CuTPA oraz B) cienką warstwę tego materiału, uzyskane za pomocą technik, odpowiednio, SEM i TEM.

Anihilacja pozytonów

Badania za pomocą spektroskopii czasu życia pozytonów wykonano dla dwóch próbek CuTPA - jedną przygotowywano w bezwodnej atmosferze, a drugą na powietrzu. Wyniki zebrano w Tablicy 6.11. W pierwszej kolejności uwagę zwraca niska intensywność anihilacji orto-pozytu, $I_{o-Ps} < 3\%$, co świadczy o małym prawdopodobieństwie tworzenia się pozytu w badanym materiale. W literaturze istnieją doniesienia na temat negatywnego wpływu kationów niektórych metali na prawdopodobieństwo tworzenia pozytu [166], co sugeruje, że przyczyną niskiej intensywności mogą być Cu^{2+} obecne w strukturze CuTPA. Niską intensywność anihilacji odnotowano również w materiale MIL-101 zawierającym jony Cr^{3+} [65]. Znaleziona na podstawie czasu anihilacji pozytu średnica elementu objętości swobodnej w suchym CuTPA wynosi 0,694 nm ($2 \times 0,347$ nm). Wartość ta jest bliska pierwszemu maksimum rozkładu wielkości porów, który wyznaczono za pomocą adsorpcji azotu (0,9 nm jak pokazano na Rysunku 6.31). Pomiar techniką PALS jednakże nie wykazały obecności mezoporów, w przeciwieństwie do pomiarów adsorpcji azotu.

Tablica 6.11: Parametry wyznaczone za pomocą spektroskopii czasu życia pozytonów dla materiału CuTPA. Indeks ‘suchy’ oznacza, że próbkę przygotowywano w atmosferze bezwodnej. Indeks ‘powietrze’ oznacza, że próbkę przygotowywano na powietrzu. Wartości po znaku \pm wynikają z obecności FVE o różnych średnicach.

Materiał	τ_{wolny} [ns]	$\tau_{\text{pułap}}$ [ns]	τ_{o-Ps} [ns]	\bar{R} [nm]	I_{wolny} [%]	$I_{\text{pułap}}$ [%]	I_{o-Ps} [%]
CuTPA _{suchy}	0,260	$0,360 \pm 0,170$	$3,35 \pm 2,26$	$0,347 \pm 0,261$	16,98	81,48	1,54
CuTPA _{powietrze}	0,215	$0,367 \pm 0,032$	$1,08 \pm 2,17$	$0,200 \pm 0,154$	41,11	56,62	2,27

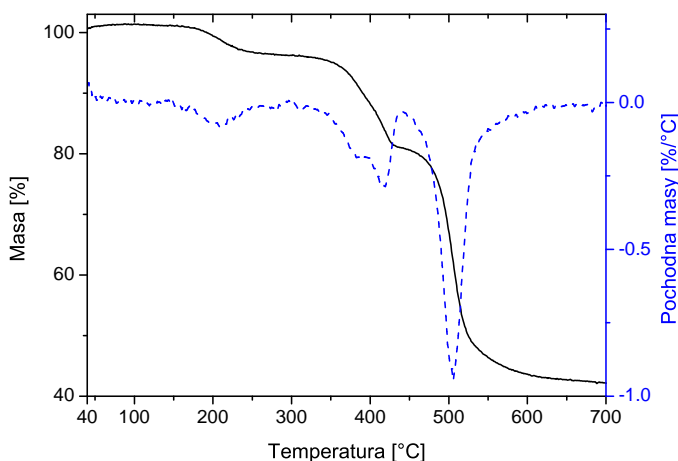
Jak można stwierdzić na podstawie danych zawartych w Tablicy 6.11 średnica elementów objętości swobodnej (FVE) w próbce przygotowywanej na powietrzu, do której dostęp miała wilgoć, wynosi 0,4 nm. Oznacza to, że zaadsorbowana z powietrza woda redukuje średnicę porów. Próbka przygotowywana na powietrzu charakteryzuje się również większą intensywnością anihilacji wolnego pozytonu kosztem intensywności anihilacji pułapkowanego pozytonu. Ta obserwacja sugeruje, że cząsteczki wody nie tylko redukują średnicę porów, ale jednocześnie powodują strukturalne zmiany w materiale. Wniosek ten pozostaje w zgodzie z niską krystalicznością $\text{CuTPA} \cdot \text{H}_2\text{O}$, stwierdzoną za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej.

6.4.2 Charakterystyka membran heterogenicznych

Wszystkie trzy formy CuTPA scharakteryzowane w poprzednim rozdziale zostały wykorzystane jako wypełniacze membran heterogenicznych.

Termogravimetria i kalorymetria

Derywatogram próbki membrany zawierającej 25% wag. CuTPA w PSF, suszonej w 150 °C pod zmniejszonym ciśnieniem, przedstawiono na Rysunku 6.33. Porównanie z Rysunkiem 6.28 uwidacznia, że ubytki masy zachodzące z maksymalną szybkością w temperaturze 385 °C i 417 °C (minima na krzywej różniczkowej), wynikają z degradacji CuTPA. Ubytek masy rozpoczynający się w temperaturze 440 °C wynika z degradacji matrycy polisulfonowej. Pięcioprocentowy ubytek masy zachodzący w zakresie temperatury 150 °C-260 °C, z maksimum w 210 °C, nie był jednak obserwowany w przypadku czystych składników. Można przypuszczać, że wynika on z parowania CHCl_3 użytego do wytworzenia membrany, który nie został całkowicie usunięty w procesie suszenia, pomimo zastosowania temperatury znacznie wyższej od punktu wrzenia chloroformu. Z tego względu proces suszenia prowadzono dodatkowo w temperaturze 200 °C pod zmniejszonym ciśnieniem przez 16 h.



Rysunek 6.33: Derywatogram membrany PSF/25% wag. CuTPA suszonej w 150 °C.

W Tabelicy 6.12 przedstawiono wartości temperatury przejścia szklistego, T_g , membran PSF/CuTPA suszonych w różnych temperaturach, wyznaczone za pomocą kalorymetrii DSC. Wartości T_g wyznaczone dla próbek czystego PSF suszonych w podanych warunkach są niemal identyczne. Pozostają one również w bardzo dobrej zgodności z wartościami podanymi przez producenta oraz w literaturze [167, 168]. Temperatury zeszklenia membran heterogenicznych suszonych w 150 °C są natomiast o kilkanaście stopni niższe od T_g zarówno czystego PSF jak i membran heterogenicznych suszonych w 200 °C. Jak wiadomo, obniżenie T_g jest wynikiem plastyfikacji polimeru, spowodowanej najczęściej przez obecność związków o małej masie cząsteczkowej. Obserwowane różnice w temperaturach zeszklenia są zgodne z rezultatami termogravimetrii i również wskazują na obecność chloroformu w membranach heterogenicznych suszonych w niższej temperaturze. Ponieważ czysty PSF nie wykazuje obniżenia T_g , wydaje się, że chloroform obecny w membranach heterogenicznych zaadsorbowany jest w porach CuTPA. Warto zauważyć,

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

że T_g obserwowane dla membran o większej zawartości cząstek (17 i 25% wag.) jest o kilka stopni wyższe od temperatury zeszklenia czystego PSF. Ponieważ błąd wyznaczenia T_g to $\pm 1^\circ\text{C}$, ten efekt może świadczyć o usztywniającym wpływie cząstek CuTPA na łańcuchy polisulfonu. Wyznaczone za pomocą Równania (5.5) wartości energii aktywacji przejścia szklistego polimeru dla membrany bez wypełniacza i z 25% CuTPA wynoszą, odpowiednio, $E=530,3\text{ kJ/mol}$ i $E=610,7\text{ kJ/mol}$. Ten około piętnastoprocentowy wzrost również wskazuje na usztywnienie matrycy polimerowej w membranie heterogenicznej.

Tablica 6.12: Temperatura przejścia szklistego polisulfonu w membranach zawierających różne ilości CuTPA. Podane wartości T_g wyznaczono na podstawie krzywych DSC.

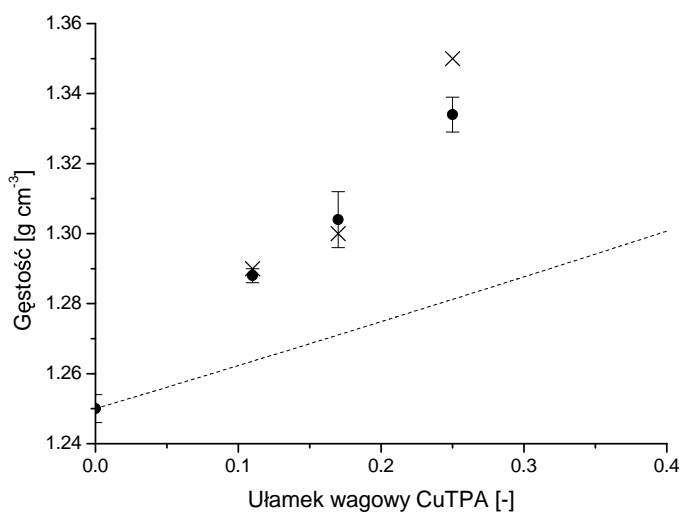
Membrana	T_g [$^\circ\text{C}$]	
	po suszeniu w 150°C	po suszeniu w 200°C
PSF czysty	184	185
PSF+11%CuTPA	162	184
PSF+17%CuTPA	173	188
PSF+25%CuTPA	-	188

Gęstość membran

Na Rysunku 6.34 przedstawiono gęstości membran heterogenicznych zawierających desolvatowany CuTPA. Wyznaczone gęstości membran suszonych w 150°C i w 200°C były bardzo zbliżone, dlatego włączono je do jednej wartości średniej. Zaobserwowano, iż gęstość membrany rośnie wraz ze wzrostem udziału masowego cząstek. Na rysunku przedstawiono również gęstość teoretyczną, obliczoną w oparciu o gęstości czystych składników i założenie, że po ich zmieszaniu nie następuje ani dylatacja ani kontrakcja objętości. Gęstość czystego CuTPA obliczono na podstawie danych krystalograficznych [115]. Można zaobserwować, że gęstości wyznaczone eksperymentalnie leżą wyraźnie powyżej krzywej przedstawiającej gęstości teoretyczne, co może oznaczać, że w układzie zachodzi kontrakcja objętości. W pracach, w których przedstawiano wyniki pomiarów gęstości membran heterogenicznych, obserwowano najczęściej efekt odwrotny - gęstości znalezione eksperymentalnie były niższe niż obliczone na podstawie modelu addytywnego. Taką właściwość autorzy interpretowali jako rezultat obecności pustych przestrzeni na granicy faz polimer/cząstka bądź zmniejszenia gęstości upakowania łańcuchów polimeru, a co za tym idzie - zmniejszenia jego gęstości w stosunku do czystej postaci. Przyczyną zjawiska obserwowanego w niniejszej pracy może być wnikanie segmentów łańcuchów polimeru w porowatą strukturę CuTPA, co prowadzi do kontrakcji objętości układu PSF/CuTPA. Innym możliwym wytłumaczeniem jest większa gęstość badanych cząstek niż wynika to z założonej struktury krystalicznej. Przyczyną takiego stanu mogłyby być zaburzenia w strukturze bądź zanieczyszczenia obecne w porach, a tym samym zwiększające gęstość. Dopasowując

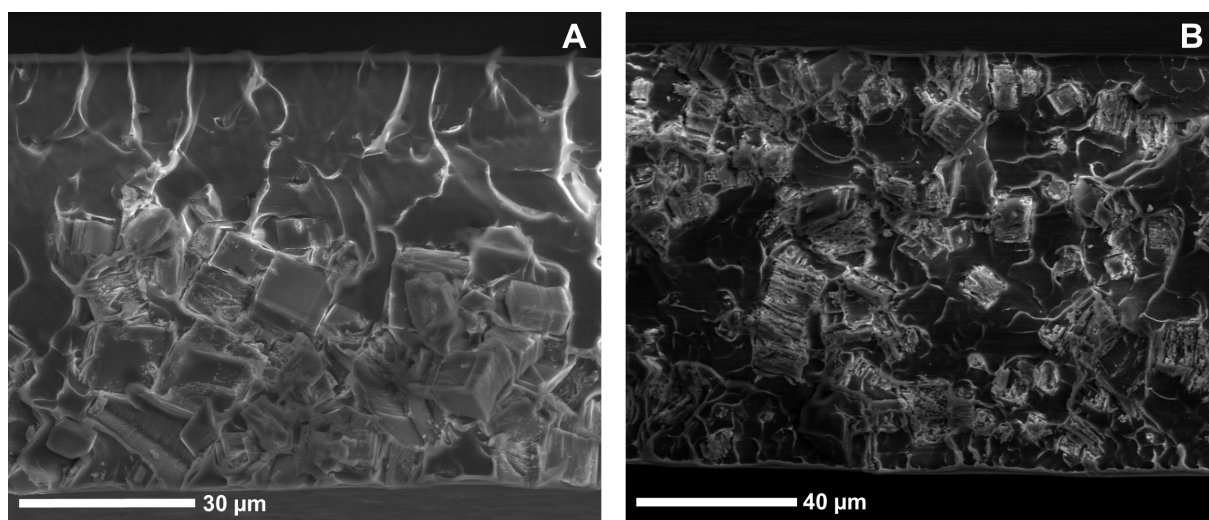
6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

Równanie (5.8) z ρ_w jako parametrem, do danych doświadczalnych otrzymano gęstość badanego CuTPA równą $1,67 \text{ g cm}^{-3}$. Wartość ta jest o 19% większa od gęstości krystalograficznej.



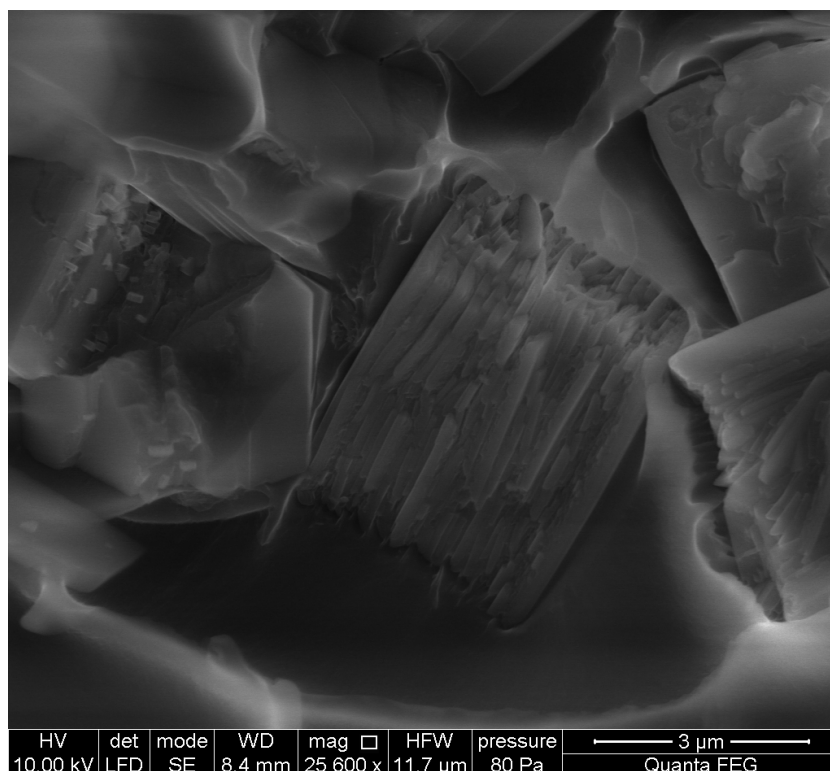
Rysunek 6.34: Zależność gęstości membran zawierających CuTPA od ułamka masowego cząstek. Symbole - wartości średnie z sześciu pomiarów, linia przerywana - gęstość teoretyczna.

Badania mikroskopowe



Rysunek 6.35: Przelom poprzeczny A) membrany PSF/18% obj. CuTPA·DMF wylanej z DMF i B) membrany PSF/12% obj. CuTPA·DMF wylanej z chloroformu.

Na Rysunku 6.35 pokazano zdjęcia mikroskopowe przekrojów poprzecznych membran zawierających cząstki solwatowanego tereftalanu miedzi, CuTPA·DMF. Skupiska cząstek po spodniej stronie membrany wylanej z DMF-u wskazują na efekt sedymentacji zachodzący pomimo zastosowania wysokiego stężenia roztworu. Sedymentacja nie zachodziła



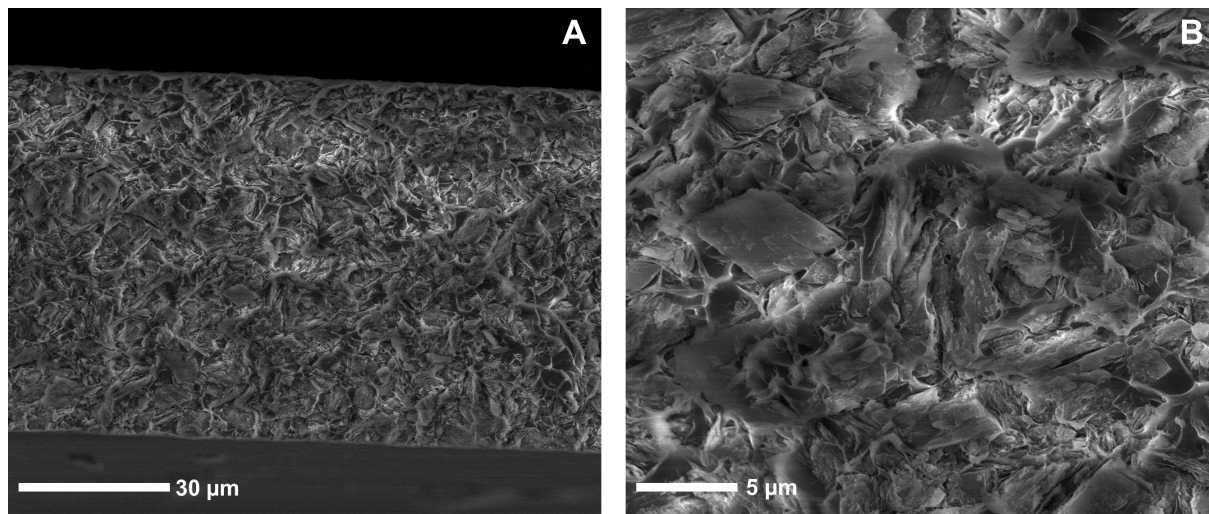
Rysunek 6.36: Cząstka CuTPA·DMF w membranie o matrycy z polisulfonu, wytworzonej z użyciem z DMF.

w przypadku membrany wylanej z chloroformu, ze względu na znaczną lotność tego rozpuszczalnika, a w konsekwencji krótki czas potrzebny do zestalenia się membrany. W większości przypadków cząstki przypominają prostopadłościany o współczynniku kształtu (ang. aspect ratio) zbliżonym do jedności, który charakteryzuje cząstki izometryczne. Widoczne są różnice w ich rozmiarze: najmniejsze posiadają rozmiar kilku mikrometrów, największe - powyżej kilkunastu. Mikrografia wykonana przy dużym powiększeniu, zaprezentowana na Rysunku 6.36, wyraźnie ujawnia warstwową budowę cząstek CuTPA. Ta cecha, stwierdzona już przez innych autorów [115, 165], wynika ze struktury krystalicznej materiału (Rysunek 3.3), która rozrasta się w płaszczyźnie horyzontalnej dzięki wiązaniom koordynacyjnym miedź-aniony tereftalowe. Tak powstałe warstwy łączą się wzajemnie wzdłuż osi wertykalnej dzięki słabym oddziaływaniom fizycznym [114]. Ponieważ oddziaływania te są słabe, często następuje przerwanie idealnej struktury, co obserwujemy jako powstawanie nowych warstw. Xin i współpracownicy w swojej pracy pokazali, że cząstki CuTPA przyjmują formę płytek o dużej powierzchni i niewielkiej grubości [165]. Pory w tych cząstkach biegną prostopadle do ich powierzchni [115].

Rysunek 6.37 prezentuje przełomy membran zawierających desolwatowany CuTPA. Cząstki te są mniejsze i znacznie mniej regularne niż cząstki CuTPA·DMF. Niemal wcale nie zaobserwowano cząstek o kształcie prostopadłościanów. Ponieważ jedynymi różnicami w procedurach preparacji obu rodzajów cząstek były etapy ekstrakcji metanolem i su-

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

szenia w przypadku CuTPA, wydaje się, że to one są przyczyną obserwowanych różnic w morfologii cząstek. Ze względu na różnice w morfologii cząstek, inna jest również morfologia membran heterogenicznych zawierających CuTPA. Cząstki wypełniają niemal cały obszar przekroju, mniej jest miejsc, w których można dostrzec niezaburzony polimer.



Rysunek 6.37: Zdjęcie SEM przełomu membrany PSF/25% wag. CuTPA wylanej z chloroformu, pokazane w różnych przybliżeniach

6.4.3 Transport gazów

Transport gazów w membranach zawierających cząstki CuTPA o małej porowatości (CuTPA·DMF, CuTPA·H₂O)

W paragrafie 6.4.1 pokazano, że cząstki tereftalanu miedzi, z których po syntezie nie usunięto rozpuszczalnika, CuTPA·DMF, są nieporowate, natomiast cząstki, z których usunięto rozpuszczalnik, a następnie poddano adsorpcji wody, CuTPA·H₂O, nie posiadają mikroporów. Parametry transportowe membran złożonych z PSF i wymienionych powyżej cząstek przedstawiono w Tabelicy 6.13. Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że obecność obu rodzajów cząstek powoduje obniżenie przepuszczalności membran oraz niewielki wzrost selektywności CO₂/N₂ i He/N₂. Wprowadzenie cząstek powoduje również nieznaczny spadek pozornych współczynników dyfuzji gazów. Obserwowane zmiany przepuszczalności i współczynników dyfuzji pozostają w zgodzie z prostym modelem transportu przez membrany wypełnione nieprzepuszczalnymi cząstkami [143]. Model ten przewiduje, że P i D są malejącymi funkcjami ułamka objętościowego wypełniacza, przy czym dokładny przebieg tych funkcji zależy również od kształtu cząstek oraz ich orientacji i umiejscowienia w przestrzeni (Równania (2.8) oraz (2.9)) [33]. Jeżeli cząstki zdyspergowane w membranie są izometryczne, to przepuszczalność tej membrany zmienia się zgodnie z równaniem Maxwella. Jak pokazują fotografie SEM (Rys. 6.35), cząstki CuTPA·DMF są zbliżone do izometrycznych prostopadłościów, dlatego też na

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

Rysunku 6.38 porównano wyniki eksperymentalne z przewidywaniami modelu Maxwella. Rysunek ten przedstawia przepuszczalność względną tj. stosunek przepuszczalności membrany heterogenicznej do przepuszczalności czystego polimeru, P_{MM}/P_p , w funkcji ułamka objętościowego wypełniacza. Krzywa teoretyczna została wyznaczona za pomocą równania Maxwella (2.10) dla przypadku nieprzepuszczalnych cząstek (przez podstawienie $P_w=0$). Jak widać na rysunku, dane eksperymentalne dla membrany wylanej z DMF leżą bardzo blisko linii teoretycznej. Taki wynik jest zgodny ze znikomą adsorpcją azotu na CuTPA·DMF, na podstawie której można było przypuszczać, że cząstki te są nieprzepuszczalne. Wynik ten oznacza także, że membrana nie zawiera pustych przestrzeni na granicy faz, poprzez które zachodziłby transport. Inaczej zachowują się membrany wylane z chloroformu, których przepuszczalność jest większa od teoretycznego minimum. W przypadku membrany zawierającej CuTPA·H₂O może to oznaczać niezerową przepuszczalność tych cząstek. Wy tłumaczeniem może być także obecność defektów na granicy, które uczestniczą w transporcie gazów. Jednakże nawet jeżeli takie defekty występują, to ich wpływ na właściwości transportowe jest nieduży, szczególnie w porównaniu do efektów odnotowanych w literaturze [33, 169]. Przykładowo, Ahn i wsp. zaobserwowali, że wprowadzenie nieporowatej nanokrzemionki do polisulfonowej matrycy powoduje znaczny wzrost przepuszczalności i współczynników dyfuzji gazów, a więc efekty całkowicie odwrotne od przewidzianych przez teorię [169]. Autorzy tłumaczyli te zjawiska wzrostem objętości swobodnej polimeru, spowodowanym nieefektywnym upakowaniem łańcuchów polimerowych w pobliżu cząstek.

Dodatkowo o braku pustych przestrzeni na granicy faz w omawianych membranach świadczą zmiany selektywności idealnej pokazane w Tablicy 6.13, która w większości przypadków jest o 5-10% większa od selektywności czystego polisulfonu. Zmiany te można wytłumaczyć jakościowo na podstawie teorii transportu w polimerach semikrystalicznych, opracowanej przez Michaela i Bixlera, zgodnie z którą obecność nieprzepuszczalnych struktur w polimerze bardziej ogranicza dyfuzję molekuł o większych rozmiarach [170]. Obecność pustych przestrzeni skutkowałaby raczej spadkiem selektywności.

W celu sprawdzenia jak obserwowane obniżenie przepuszczalności gazów zależy od ich rozmiarów, na Rysunku 6.39 przedstawiono wartości stosunku P_{MM}/P_p w funkcji średnicy kinetycznej gazów (Tablica 2.1). Do punktów eksperymentalnych, z osobna dla każdego składu membrany, dopasowano funkcję liniową. Ujemne wartości nachylenia prostych regresji, a , oznaczają trend malejący - im większa cząsteczka penetranta, tym większy spadek jej przepuszczalności.

Transport gazów w membranach zawierających porowaty CuTPA

Membrany wygrzewane w 150 °C Właściwości transportowe membran zawierających mikroporowate cząstki CuTPA przedstawiono w Tablicy 6.14. Z zamieszczonych danych wynika, że przepuszczalność tych membran jest znacząco większa od przepuszczalności

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

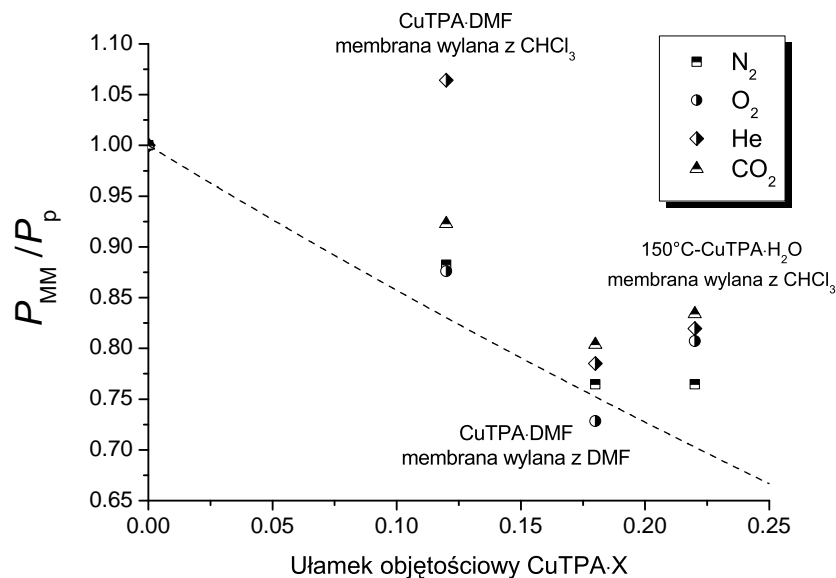
Tablica 6.13: Właściwości transportowe membran heterogenicznych złożonych z polisulfonu oraz cząstek CuTPA o małej porowatości, wyznaczone w temperaturze 35 °C.

Rodzaj CuTPA	P [Barrer]				$D \times 10^8$ [cm ² s ⁻¹]			Selektywność idealna		
	N ₂	O ₂	He	CO ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
PSF	0,170	1,016	10,75	4,28	1,0	3,5	2,0	6,0	25,2	63,2
CuTPA·DMF ^A	0,15	0,89	11,44	3,95	0,9	3,6	1,6	5,9	26,3	76,3
CuTPA·DMF ^B	0,13	0,74	8,44	3,44	0,7	3,2	1,7	5,7	26,5	64,9
60 °C-CuTPA·H ₂ O ^C	0,11	0,67	7,62	3,00	0,9	3,1	1,8	6,1	27,3	69,3
150 °C-CuTPA·H ₂ O ^C	0,13	0,82	8,81	3,57	1,0	3,8	1,9	6,3	27,5	67,8

^A 11% wag., wylana z CHCl₃.

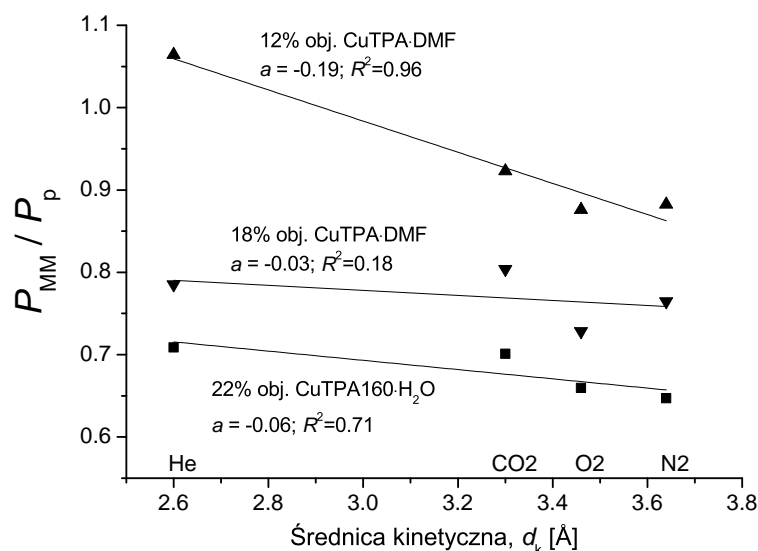
^B 17% wag., wylana z DMF.

^C 25% wag., wylana z CHCl₃.



Rysunek 6.38: Względny współczynnik permeacji w funkcji ułamka objętościowego CuTPA o małej porowatości. Linia przerywana przedstawia wartości uzyskane równaniem Maxwella dla nieprzepuszczalnych cząstek wypełniacza, tj. $P_w=0$. Ułamek objętościowy obliczono na podstawie gęstości podanych w Tablicy 6.10. Wszystkie membrany suszono w 150 °C.

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)



Rysunek 6.39: Zależność względnego współczynnika permeacji od średnicy kinetycznej gazów dla membran zawierających CuTPA o małej porowatości, suszonych w 150 °C. Każda linia prosta reprezentuje dopasowanie liniowe do danych eksperymentalnych dla membrany o danym składzie.

czystego polisulfonu. Ponieważ przeciwna zależność była obserwowana dla membran zawierających nieporowatą formę CuTPA, można stwierdzić, że powodem obserwowanego wzrostu przepuszczalności jest transport przez mikropory wypełniacza. Dane zawarte w tabelicy świadczą, że wprowadzenie CuTPA skutkuje niewielkim spadkiem selektywności CO₂/N₂ i O₂/N₂ oraz znacznym spadkiem selektywności He/N₂.

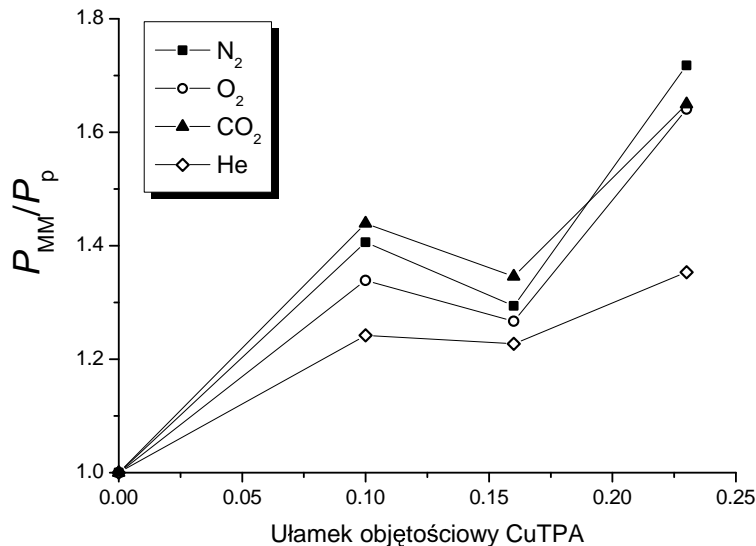
Tablica 6.14: Przepuszczalność i selektywność membran PSF/CuTPA suszonych w 150 °C. Wartości pochodzą z pomiarów czterech egzemplarzy membran. Podany przedział ufności to ± odchylenie standardowe. Pomiar wykonany w 35 °C.

% wag. CuTPA	Przepuszczalność [Barrer]				Selektywność idealna		
	N ₂	O ₂	He	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
0	0,170±0,010	1,016±0,053	10,75±0,35	4,28±0,10	6,0	25,2	63,2
11	0,239±0,008	1,360±0,043	13,35±0,60	6,16±0,20	5,7	25,8	55,9
17	0,220±0,012	1,287±0,068	13,19±0,87	5,76±0,36	5,9	26,2	60,0
25	0,292±0,010	1,667±0,060	14,55±0,65	7,06±0,02	5,7	24,2	49,8

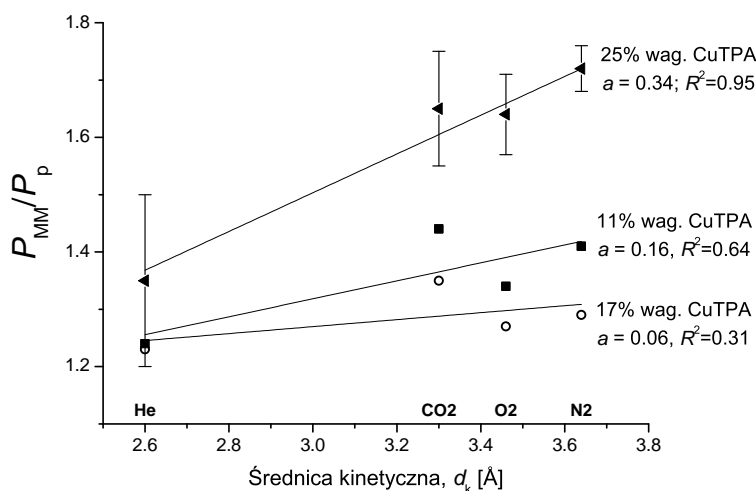
Rysunek 6.40 przedstawia przepuszczalność względną badanych membran heterogenicznych w funkcji zawartości objętościowej CuTPA. Na podstawie tego rysunku można stwierdzić, że przepuszczalność w funkcji zawartości wypełniacza nie zachowuje się monotonicznie. Właściwość tę zaobserwowano w przypadku każdego gazu i każdego badanego egzemplarza membrany. Przyczyna tego zjawiska wyjaśniona będzie w dalszej części rozdziału. Z Rysunku 6.40 wynika również, że obserwowane zmiany przepuszczalności zależą od rodzaju penetranta. Fakt, że najmniejsze zmiany odnotowano dla helu, którego molekuley charakteryzują się najmniejszą średnicą kinetyczną, sugeruje, że czynnikiem ma-

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

jącym istotny wpływ na wzrost przepuszczalności jest rozmiar molekuł gazów. W celu sprawdzenia jak silna jest ta korelacja, na Rysunku 6.41 przedstawiono wartości stosunku P_{MM}/P_p w funkcji średnicy kinetycznej gazów. Przedstawiono również wyniki regresji liniowej danych doświadczalnych.



Rysunek 6.40: Zależność względnego współczynnika permeacji gazów od zawartości mikroporowatego CuTPA w membranach suszonych w 150 °C.



Rysunek 6.41: Zależność względnego współczynnika permeacji od średnicy kinetycznej gazów dla membran zawierających mikroporowaty CuTPA, suszonych w 150 °C. Każda linia prosta reprezentuje dopasowanie liniowe do danych eksperymentalnych dla membrany o danym składzie.

Wartości współczynników determinacji oraz nachylenie prostej pozwalają stwierdzić, że w przypadku membrany zawierającej 25% wag. CuTPA, zależność względnej przepuszczalności od średnicy kinetycznej może być opisana rosnącą funkcją liniową. W przypadku membran o mniejszej zawartości wypełniacza liniowy trend jest zaburzony przez wartości punktów dla CO₂. Wydaje się, że wynika to z uprzywilejowanego transportu CO₂

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

w porowatej strukturze wypełniacza, którego przyczyną mogą być oddziaływania z koordynacyjnie niewysyconymi atomami miedzi. Pomimo niskich wartości R^2 , proste regresje są również funkcjami rosnącymi. Podobne zależności odnotował Ahn i współpracownicy w badaniach membran heterogenicznych, których matrycę stanowił polisulfon, a fazą zdypergowaną były nanocząstki nieporowatej krzemionki [169]. Również Takahashi i Paul odnotowali wzrost przepuszczalności względnej wraz z rozmiarem cząsteczek gazów dla membran złożonych z polieteroimidu Ultem i nanocząstek krzemionki [33]. W obu wymienionych pracach przyczyn takiego zachowania upatrywano w obecności nieselektywnych pustych obszarów na granicy faz polimer/cząstki, które wywierają większy wpływ na transport gazów o większych rozmiarach. Jednakże wydaje się, że przyczyną dodatkich nachyleń obserwowanych w niniejszej pracy dla układów PSF/CuTPA są mikropory obecne w CuTPA, jako że w przypadku wypełniacza pozbawionego mikroporów obserwowano zależność przeciwną (Rysunek 6.39). Najprawdopodobniej więc transport w mikroporach odbywa się z mniejszą selektywnością niż w matrycy PSF, co skutkuje większym przyrostem przepuszczalności azotu niż pozostałych gazów. Spostrzeżenie to pozostaje w zgodzie z rozmiarem porów w badanym CuTPA (0,9 nm, 1,3 nm; Rysunek 6.31), który jest kilkukrotnie większy od rozmiaru cząsteczek badanych gazów.

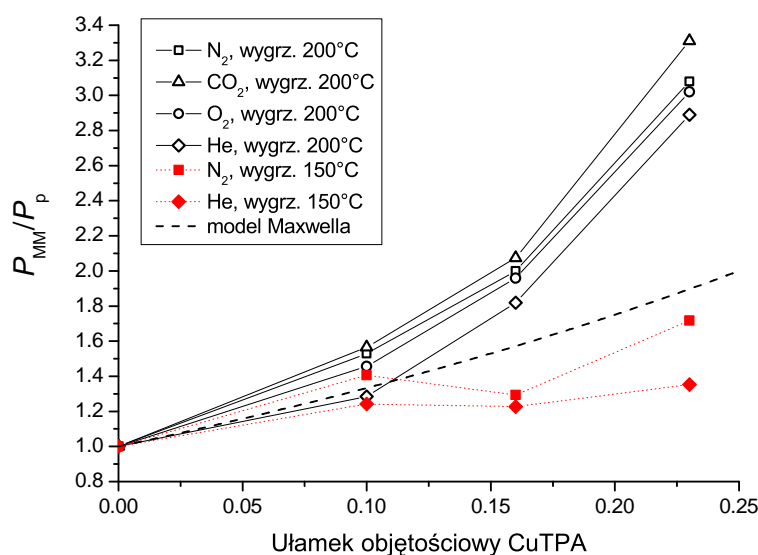
Różne zmiany przepuszczalności różnych gazów są bezpośrednią przyczyną zmian selektywności. Największy spadek selektywności zaobserwowano dla pary gazów o największej różnicy w średnicy kinetycznej. Pomimo różnic w średnicy kinetycznej pomiędzy CO_2 a N_2 , spadek selektywności dla tej pary gazów nie jest znaczący, prawdopodobnie ze względu na oddziaływania CO_2 ze strukturą CuTPA, które skutkują większym przyrostem P tego gazu niż miałyby to miejsce w przypadku braku tych oddziaływań.

Odmienne zależności odnotowali Adams i wsp. [32], którzy badali membrany zawierające 15% wag. CuTPA w matrycy z poli(octanu winylu). Przepuszczalność tych membran względem He, CO_2 , O_2 , N_2 i CH_4 była większa od przepuszczalności czystego PVAc, odpowiednio, 1,26, 1,34, 1,21, 1,17 i 1,16-razy. Zatem, za wyjątkiem helu, przyrost współczynnika permeacji był tym mniejszy im większa średnica kinetyczna. Przyczyna różnic pomiędzy zależnościami odnotowanymi przez Adamsa oraz w niniejszej pracy może tkwić w różnych materiałach matrycy. Ponieważ właściwości transportowe PSF i PVAc różnią się nieznacznie, natomiast różna jest ich budowa chemiczna, prawdopodobną przyczyną wydaje się być różnica w oddziaływaniach matrycy polimerowej z cząstkami wypełniacza.

Membrany wygrzewane w 200 °C Rysunek 6.42 przedstawia przepuszczalność względną membran wygrzewanych w 200 °C w funkcji ułamka objętościowego CuTPA. W celu porównania zamieszczono na nim również dane dotyczące membran wygrzewanych w 150 °C. Można zauważyć, że wygrzewanie skutkuje znaczącym wzrostem przepuszczalności membrany. Wpływ ten jest tym większy, im większa jest zawartość cząstek w membranie. Dla membran o największej zawartości wypełniacza efektem dodatkowego etapu wygrzewa-

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

nia jest wzrost przepuszczalności względnej azotu z 1,72 do 3,08, a CO₂ z 1,65 do 3,31. Spostrzeżenia te pozostają w zgodzie z wynikami badań TGA i DSC, które pokazały, że membrany PSF/CuTPA suszone w niższej temperaturze zawierają lotną substancję, najprawdopodobniej chloroform, zaadsorbowaną w porach wypełniacza. Usunięcie rozpuszczalnika poprzez suszenie w wyższej temperaturze powoduje odblokowanie porów i, co za tym idzie, powstanie nowych dróg transportu dla cząsteczek gazów. W konsekwencji rośnie przepuszczalność wypełniacza i tym samym całej membrany heterogenicznej. Widoczną zależność efektu wygrzewania od zawartości CuTPA można tłumaczyć ilością porów, które zostają odblokowane po usunięciu rozpuszczalnika. Im większa zawartość CuTPA, tym ta ilość jest większa. Z Rysunku 6.42 wynika również, że przepuszczalność membran wygrzewanych w 200 °C zmienia się monotonicznie z zawartością CuTPA - inaczej niż w przypadku membran suszonych w 150 °C. Można stąd wnioskować, że przyczyną niemonotonicznych zmian pokazanych dla membran suszonych w niższej temperaturze jest obecność rozpuszczalnika. Podobne wyniki dotyczące wpływu temperatury suszenia membran na ich przepuszczalność przedstawili Duan i wsp. [81]. Przedmiotem ich badań były membrany o matrycy z poliimidu, w których rolę wypełniacza pełniły materiały z grupy MOF - ZIF8 i Cu₃(BTC)₂. Autorzy stwierdzili, że wzrost przepuszczalności membrany heterogenicznej po wygrzewaniu w wyższej temperaturze jest wynikiem usunięcia rozpuszczalnika, dimetyloacetamidu (DMAc), z mikroporów wypełniacza. Warto zauważyć, że temperatura wrzenia DMAc wynosi 165 °C, podczas gdy chloroformu używanego w niniejszej pracy tylko 61 °C. Pomimo to jego adsorpcja w porach jest na tyle silna, że w celu całkowitej desorpcji konieczne jest zastosowanie znacznie wyższej temperatury.



Rysunek 6.42: Przepuszczalność względna membran suszonych w różnych temperaturach w funkcji ułamka objętościowego CuTPA. Linia przerywana przedstawia wartości uzyskane równaniem Maxwella dla przypadku wypełniacza o nieskończonej przepuszczalności.

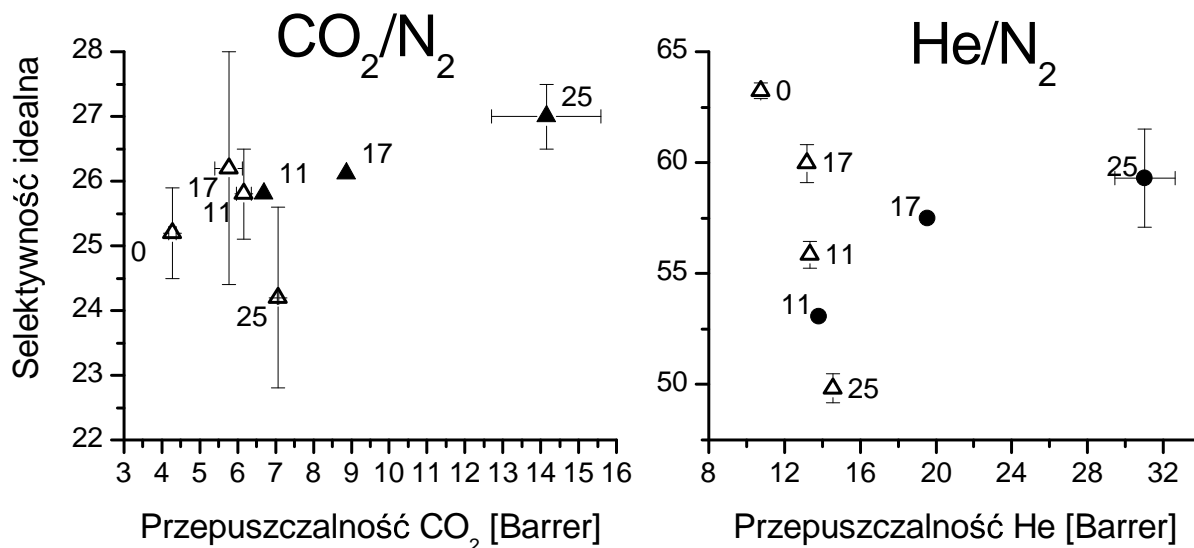
6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

Na Rysunku 6.42 widoczna jest krzywa pokazująca teoretyczną przepuszczalność membrany zawierającej nieskończenie przepuszczalny wypełniacz, obliczona jako granica funkcji danej równaniem Maxwella (2.10), gdy P_w dąży do nieskończoności. Krzywa ta określa więc maksymalną przepuszczalność takiej membrany, która spełnia wszystkie założenia modelu Maxwella. Fakt, że punkty eksperymentalne leżą powyżej tej krzywej wydaje się świadczyć, że badane membrany nie spełniają wszystkich założeń tego modelu. Co więcej, model Maxwella zakłada między innymi, że współczynnik permeacji cząstek wypełniacza jest wielkością izotropową. W przypadku CuTPA to założenie nie jest spełnione, ponieważ pory, którymi zachodzi dyfuzja gazów, są równoległe względem siebie, co sprawia, że transport molekuł może odbywać się tylko w jednym kierunku (zjawisko dyfuzji anizotropowej). Gdyby model uwzględniał ten fakt, krzywa teoretyczna na Rysunku 6.42 leżałaby jeszcze niżej. Wyższe wartości eksperymentalne od teoretycznego górnego limitu zaobserwował również Duan i wsp. [81]. Według autorów, wyjaśnieniem tego zjawiska może być zmniejszenie oporów transportu w membranie kompozytowej, dzięki utworzeniu ciągłych ścieżek dyfuzji wyłącznie przez cząstki wypełniacza, z pominięciem matrycy polimerowej. Z jednej strony wyjaśnienie to może być satysfakcjonujące, gdyż modele Maxwella i Bruggmana opisują materiały dwuskładnikowe, w których jeden składnik jest fazą ciągłą, a drugi fazą rozproszoną, a zaproponowana przez autorów interpretacja zakłada obecność dwóch faz ciągłych. Ponieważ tego typu materiały opisywane są innymi modelami teoretycznymi, ograniczenia wynikające z równania Maxwella ich nie dotyczą. Z drugiej strony, zarówno w cytowanej pracy jak i w niniejszej rozprawie, przekroczenie limitu zaobserwowano już dla 10% obj. wypełniacza. Wydaje się, że przy tak niskiej zawartości wypełniacza, cząstki nie mają możliwości utworzenia fazy ciągłej, są raczej odseparowane od siebie. Podawane w literaturze zawartości odpowiadające progowi perkolacji dla układów zawierających kuliste cząstki są większe i wynoszą około 30-34% obj. [171, 172]. Dlatego też wydaje się, że za przedstawione odchylenia odpowiedzialne są inne zjawiska. Bardziej wiarygodnym wyjaśnieniem rozbieżności pomiędzy modelem teoretycznym a wynikami doświadczeń mógłby być udział defektów na granicy faz PSF/CuTPA w transporcie gazów. Jednakże, na podstawie wyników pomiarów transportu przez membrany zawierające nieporowaty CuTPA, efekt ten został wcześniej zanegowany.

Selektywność idealna membran PSF/CuTPA

Rysunek 6.43 przedstawia zmiany selektywności idealnych CO_2/N_2 oraz He/N_2 oraz przepuszczalności dla membran zawierających CuTPA wygrzewanych w różnych temperaturach. Na podstawie zaprezentowanych wyników można stwierdzić, że wartość temperatury wygrzewania wpływa na selektywność, szczególnie w przypadku membran o największej zawartości wypełniacza, chociaż wyraźnie słabiej niż na przepuszczalność. W przypadku membrany o największej zawartości CuTPA, dodatkowy etap wygrzewania skutkuje wzrostem selektywności CO_2/N_2 o 12%, a He/N_2 o 19% w stosunku do membrany

wygrzewanej w 150 °C. Selektowność CO₂/N₂ jest jednocześnie o 7% wyższa niż dla czystego PSF.



Rysunek 6.43: Selektowność idealna CO₂/N₂ oraz He/N₂ w funkcji współczynnika permeacji szybszego gazu dla membran heterogenicznych zawierających porowaty CuTPA, wygrzewanych w temperaturze: 150 °C (symbole puste) oraz 200 °C (symbole pełne). Liczby przy symbolach podają ułamek wagowy wypełniacza.

Korelacja przepuszczalności z ułamkową objętością swobodną

W celu obliczenia ułamkowej objętości swobodnej, FFV , membran heterogenicznych, w pierwszej kolejności wyznaczono odpowiednie wielkości charakteryzujące ich składniki. FFV polisulfonu obliczono metodą grup udziałowych Bondiego (Tablica 6.1), natomiast porowatość tereftalanu miedzi obliczono z Równania 5.6. W Tablicy 6.15 podano obliczoną porowatość trzech form CuTPA, z rozróżnieniem na porowatość związaną z mikroporami oraz związaną ze wszystkimi porami o średnicy mniejszej niż 75 nm. Korzystając z przytoczonych wartości i Równania (2.11), wyznaczono dwa zbiory wartości FFV dla badanych membran heterogenicznych.

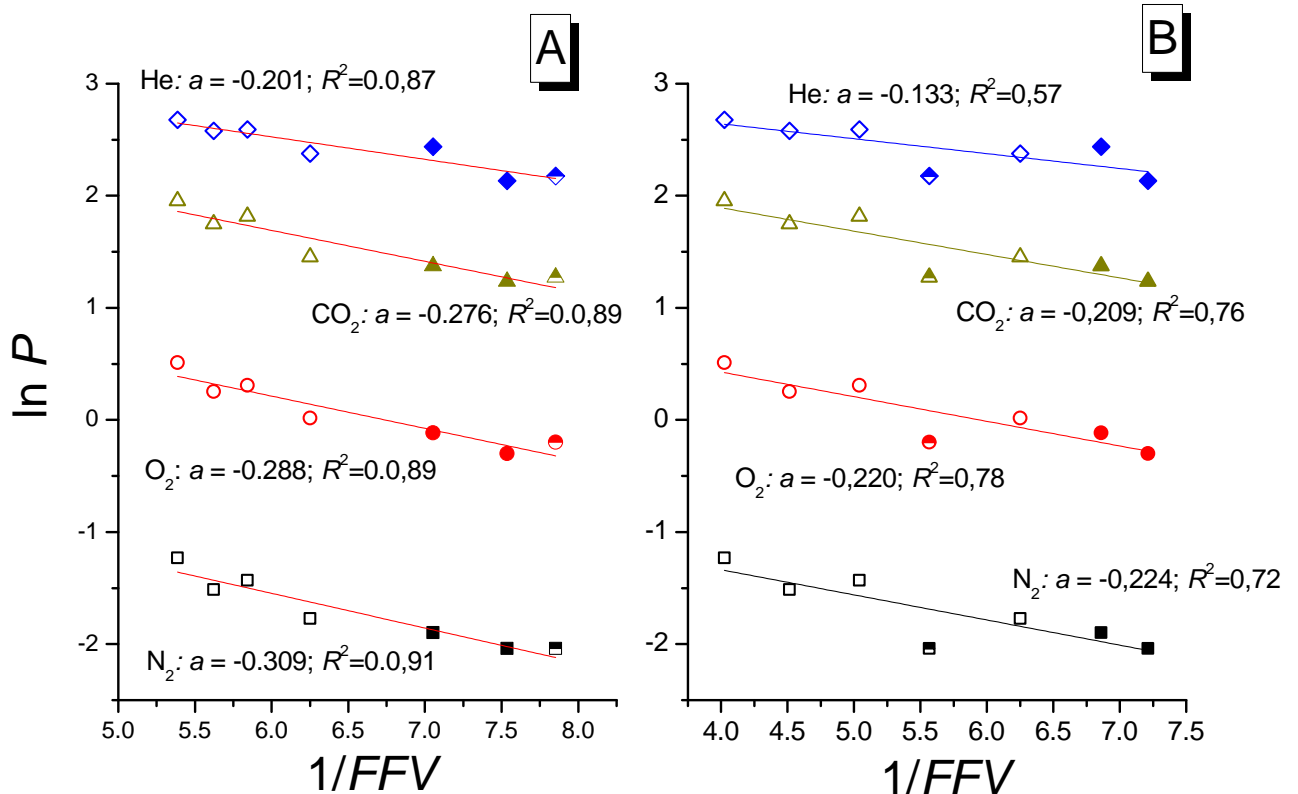
Tablica 6.15: Porowatość, Φ , badanych rodzajów CuTPA, obliczona jako iloczyn gęstości i objętości porów o podanych rozmiarach.

Material	Φ (do 2 nm)	Φ (do 75 nm)
CuTPA	0,271	0,544
CuTPA·DMF	0,008	0,041
CuTPA·H ₂ O	0,005	0,254

Rysunek 6.44 przedstawia korelację obliczonej ułamkowej objętości swobodnej ze współczynnikami permeacji gazów. Wielkości na osiach dobrano zgodnie z zależnością Cohena-

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

Turnbulla (2.4). Dane zamieszczone na Rysunku świadczą, że niezależnie od sposobu obliczenia ułamkowej objętości swobodnej, $\ln P$ maleje ze wzrostem $1/FFV$. Jak widać na podstawie wartości R^2 , funkcja liniowa $1/FFV$ zadowalająco opisuje zmiany $\ln P$, co oznacza, że transport w membranach heterogenicznych zachodzi zgodnie z zależnością Cohena-Turnbulla. Jest to zaskakujące, gdyż zależność ta opisuje transport w cieczach i nieporowatych ciałach stałych, w których transport wymaga redystrybucji objętości swobodnej, a więc zachodzi według innego mechanizmu niż transport w materiałach posiadających ustalony system porów.



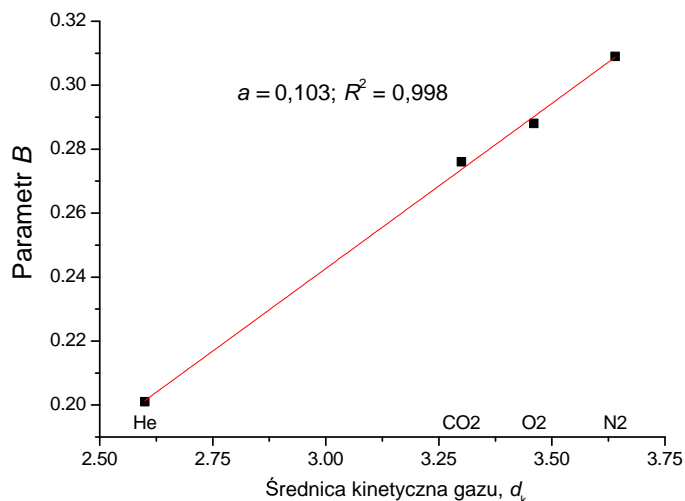
Rysunek 6.44: Logarytm naturalny współczynnika permeacji w funkcji odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla membran z PSF zawierających CuTPA o różnej porowatości, suszonych w 150 °C. Symbole puste - PSF/CuTPA; symbole pełne - PSF/CuTPA·DMF; symbole półpełne - PSF/CuTPA·H₂O. W obliczeniach FFV membran heterogenicznych uwzględniono porowatość wypełniacza związaną z A) mikroporami, B) wszystkimi porami o średnicy poniżej 75 nm. Każda prosta reprezentuje dopasowanie liniowe do danych eksperymentalnych dla danego gazu.

Porównując współczynniki determinacji R^2 dla danego gazu można stwierdzić, że lepsze dopasowania otrzymano, gdy w FFV uwzględniono jedynie mikropory CuTPA. Dodatkowo można zauważyć, że punkt obrazujący właściwości membrany PSF/CuTPA·H₂O na Rysunku 6.44B znajduje się wyraźnie poniżej prostej regresji, dla każdego gazu. Oznacza to, że znaczna ilość mezoporów w CuTPA·H₂O, odzwierciedlona w wysokiej wartości FFV , nie przekłada się na przepuszczalność. Spostrzeżenia te są potwierdzeniem wcze-

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

śniejszych obserwacji, które sugerowały, że za transport przez CuTPA odpowiedzialne są mikropory.

Bezwzględna wartość nachylenia prostych regresji widniejących na Rysunku 6.44A równa jest parametrowi B znajdującemu się w Równaniu Cohena-Turnbulla (2.4). Rysunek 6.45 przedstawia zależność tego parametru od średnicy kinetycznej gazu. Jak widać, rośnie on proporcjonalnie do rozmiarów molekuł gazu. Oznacza to, że im większa molekula, tym jej transport jest bardziej wrażliwy na zmiany objętości swobodnej. Taka relacja była obserwowana wielokrotnie dla membran polimerowych [173, 174, 141], lecz nie dla membran heterogenicznych, zgodnie z wiedzą autora. Na Rysunku 6.46 zestawiono zależności współczynnika permeacji od $1/FFV$ dla membran zawierających CuTPA, suszonych w 150 °C i w 200 °C, oraz dla czystych polimerów. Punkty dla membran suszonych w wyższej temperaturze leżą na tej samej prostej, co punkty obrazujące parametry czystych polimerów, podczas gdy prosta regresji opisująca membrany suszone w niższej temperaturze ma wyraźnie mniejsze nachylenie.



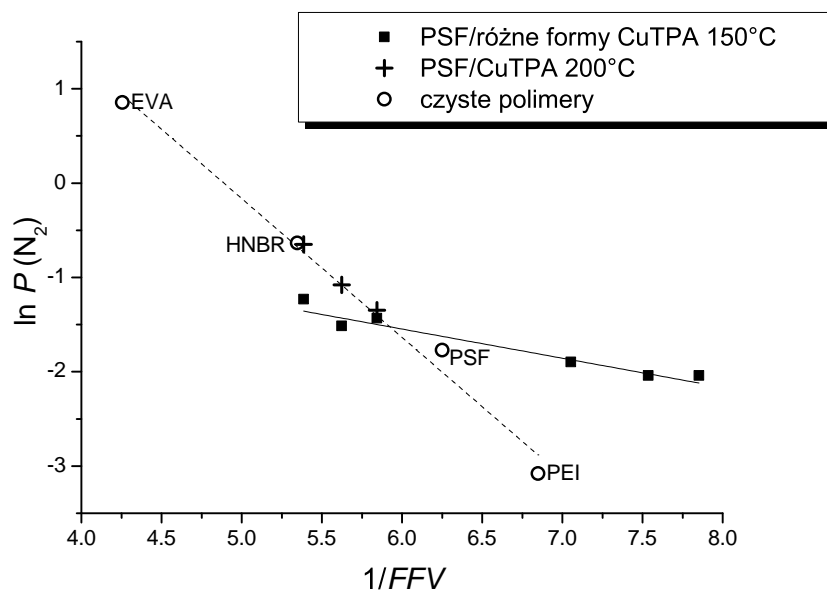
Rysunek 6.45: Zależność parametru B występującego w Równaniu (2.4) od średnicy kinetycznej gazów dla permeacji gazów przez membrany PSF/CuTPA o różnej porowatości. B wyznaczono na podstawie wyników regresji liniowej, które przedstawiono na Rysunku 6.44A.

Przedstawione w tym paragrafie wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- i) prosty model wyrażony równaniem (2.11) poprawnie opisuje zmiany ułamkowej objętości swobodnej, spowodowane obecnością CuTPA w membranie.
- ii) wzrost przepuszczalności membran zawierających CuTPA wynika z transportu gazów w mikroporach tego wypełniacza
- iii) przepuszczalność membran PSF/CuTPA zachowuje się zgodnie z modelem Cohena-Turnbulla.

Podobnie zachowywały się układy zawierające zeolit MFI w tej samej matrycy.

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)



Rysunek 6.46: Porównanie zależności logarytmu naturalnego P azotu od odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla membran zawierających CuTPA i dla czystych polimerów.

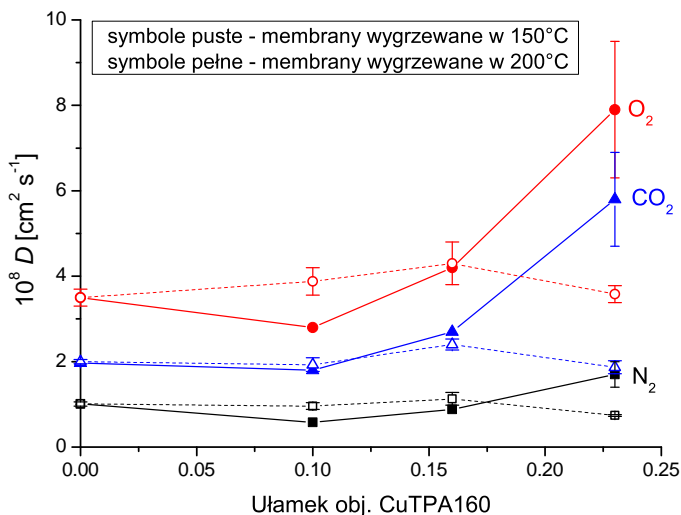
Pozorne współczynniki dyfuzji gazów w membranach PSF/CuTPA

Rysunek 6.47 przedstawia pozorne współczynniki dyfuzji gazów w obu rodzajach membran - wygrzewanych w 150 °C oraz w 200 °C - w funkcji ułamka objętościowego wypełniacza. W przypadku membran wygrzewanych w niższej temperaturze obecność wypełniacza, w badanym zakresie zawartości, ma niewielki wpływ na D . W przypadku membran wygrzewanych w wyższej temperaturze, zmiany współczynników dyfuzji są wyraźnie niemonotoniczne. Dla 10% obj. CuTPA obserwuje się spadek wartości D , a następnie wyraźny wzrost w okolicach 16%. Współczynnik dyfuzji CO_2 w membranie zawierającej 23% CuTPA jest 2,9 razy większy niż w czystym polisulfonie, współczynnik dyfuzji O_2 jest 2,3 raza większy, a współczynnik dyfuzji N_2 - 1,7 raza większy. Znacznemu wzrostowi współczynników dyfuzji towarzyszy również wzrost selektywności dyfuzyjnej, co pokazano w Tabelicy 6.16. Wszystkie membrany heterogeniczne zawierające CuTPA, niezależnie od temperatury suszenia, charakteryzują się wyższymi selektywnościami dyfuzyjnymi niż czysty PSF.

Tabelica 6.16: Selektywność dyfuzyjna membran PSF/CuTPA w temperaturze 35 °C.

CuTPA% obj	Membrany wygrzewane w 150 °C		Membrany wygrzewane w 200 °C	
	O_2/N_2	CO_2/N_2	O_2/N_2	CO_2/N_2
0	3,5	1,8	3,5	1,8
10	4,0	2,0	4,8	3,1
16	3,8	2,1	4,6	3,2
23	4,8	2,5	4,6	3,4

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)



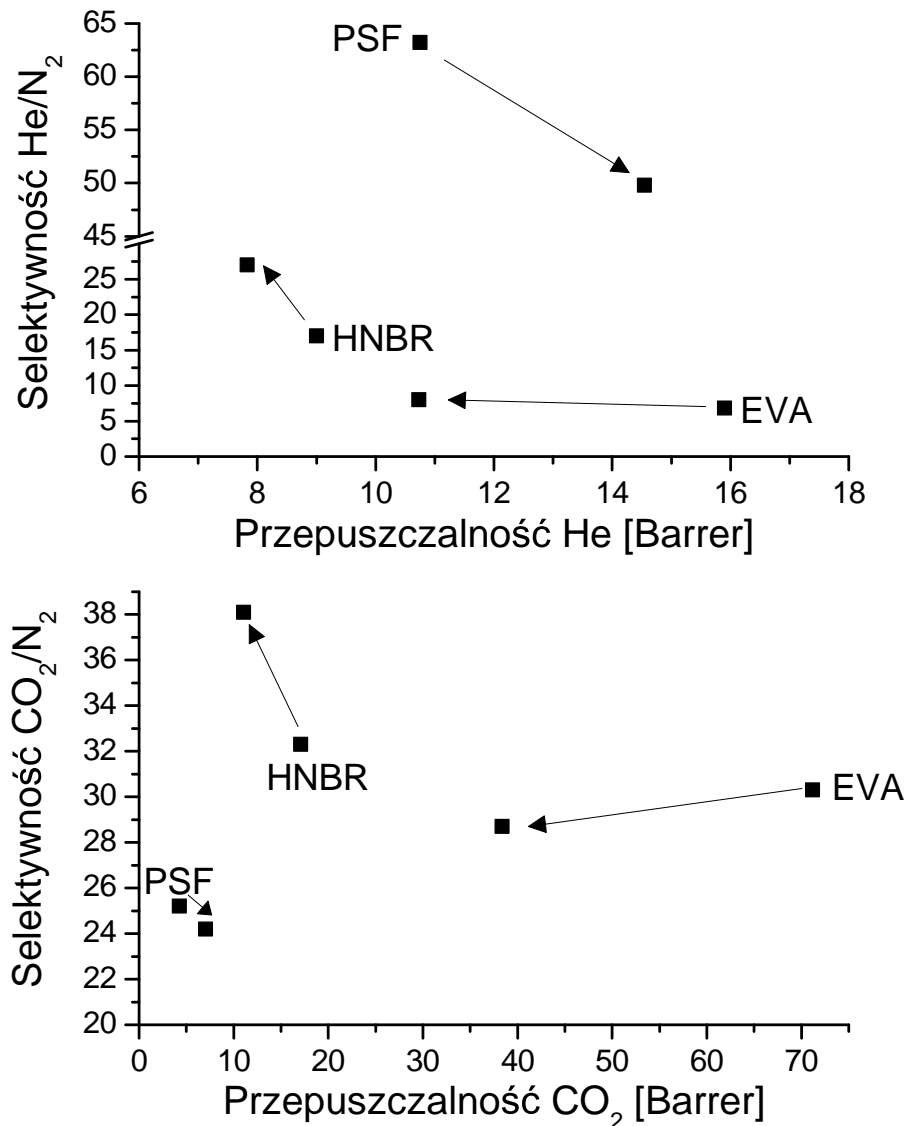
Rysunek 6.47: Pozorne współczynniki dyfuzji O₂, N₂ i CO₂ w funkcji ułamka objętościowego CuTPA.

Przebieg D w funkcji zawartości wypełniacza dla membran wygrzewanych w 200 °C może wynikać z dwóch przeciwnych czynników, z których jeden powoduje spadek a drugi wzrost D , przy czym ten, który powoduje wzrost, przeważa powyżej określonej zawartości wypełniacza. Przyczyną początkowego spadku jest prawdopodobnie częściowa immobilizacja sorpcyjna gazu w porach CuTPA, skutkująca wydłużeniem opóźnienia czasowego. Z kolei przyczyną odwrócenia tendencji z malejącej na rosnącą może być powstanie, w membranach o najwyższej zawartości CuTPA, pustych obszarów na granicy faz, poprzez które zachodzi szybka dyfuzja.

Parametry transportowe membran HNBR/CuTPA oraz EVA/CuTPA

W celu porównania wpływu CuTPA na transport gazów w membranach o różnych matrycach, wytworzono i zbadano membrany zawierające 23% obj. CuTPA w HNBR i EVA. Wyniki pomiarów P i α dla pary He/N₂ oraz CO₂/N₂ przedstawiono na Rysunku 6.48 w postaci punktów obrazujących właściwości czystych polimerów oraz membran zawierających 23% obj. wypełniacza. Dla porównania naniesiono również wartości parametrów transportowych dla membran o polisulfonowej matrycy wygrzewanych w 150 °C. Jak widać na rysunku, wprowadzenie CuTPA do matrycy z HNBR oraz z EVA powoduje spadek przepuszczalności zarówno względem He jak i CO₂. Wpływ CuTPA na przepuszczalność tych membran jest więc przeciwny do efektu obserwowanego po wprowadzeniu tego wypełniacza do PSF. Wprowadzenie CuTPA do HNBR powoduje 18% wzrost selektywności CO₂/N₂ oraz 30% wzrost selektywności He/N₂. Ponieważ nie obserwujemy takiego efektu w przypadku, gdy matrycą jest elastyczny kopolimer EVA, ani szklisty PSF, możemy wyciągnąć wniosek, że to oddziaływania wypełniacza z HNBR są przyczyną zmian obserwowanych dla membran z HNBR. Podobne zmiany selektywności odnotowano dla mem-

bran HNBR/zeolit MFI, w przypadku których stwierdzono efekt usztywnienia matrycy z HNBR pod wpływem cząstek wypełniacza.



Rysunek 6.48: Zmiany selektywności i przepuszczalności membran o różnych matrycach polimerowych po wprowadzeniu do nich 23% obj. CuTPA. Membranę EVA31/CuTPA wytworzono z użyciem o-ksylenu jako rozpuszczalnika i suszono w 100 °C w próżni. Membranę HNBR/CuTPA wytworzono z użyciem CHCl₃ i suszono w 130 °C w próżni. Po takiej procedurze membrany zawierały nie więcej jak 0,6% wag. rozpuszczalnika, co stwierdzono za pomocą TGA.

6.4.4 Podsumowanie

1. Bezwodny CuTPA jest krystalicznym materiałem zawierającym mikro i mezopory.
2. CuTPA jest materiałem hydrofilowym. Całkowicie uwodniony materiał jest amorficzny i pozbawiony mikroporów. Adsorpcja nawet niewielkich ilości wody skutkuje

6.4 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki tereftalanu miedzi (CuTPA)

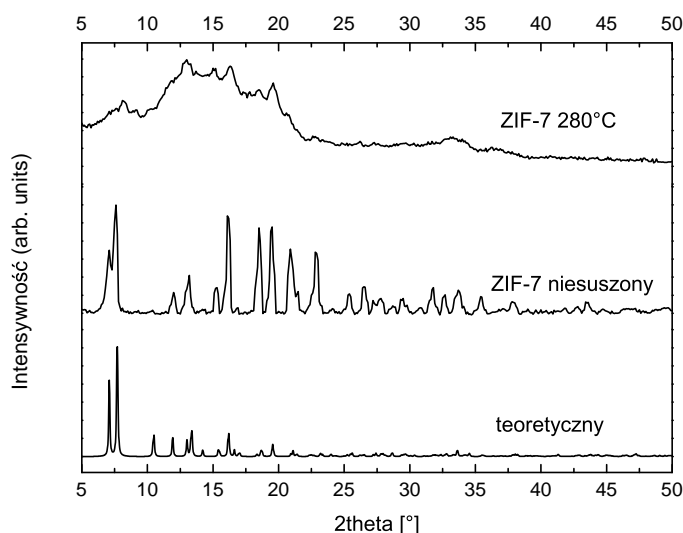
zaniżoną porowatością materiału, dlatego istotne jest zachowanie warunków możliwie bezwodnych w czasie syntezy, oczyszczania CuTPA i otrzymywania membran heterogenicznych.

3. Wprowadzenie CuTPA niezawierającego mikroporów (CuTPA·DMF, CuTPA·H₂O) do membran z PSF powoduje spadek przenikalności gazów. Oznacza to, że obie formy CuTPA są słabo przepuszczalne oraz że ewentualne puste przestrzenie na granicy faz nie grają istotnej roli w transporcie.
4. Wprowadzenie mikroporowatego CuTPA powoduje różne efekty w zależności od matrycy polimerowej:
 - a) PSF
 - Przyrost przepuszczalności membrany, co oznacza, że pory wypełniają uczestniczącą w transporcie gazów.
 - Spadek selektywności - transport w mikroporach odbywa się z mniejszą selektywnością niż w PSF. Efekt ten tłumaczono dużą średnicą mikroporów (0,9-1,3 nm), wielokrotnie większą od rozmiarów badanych gazów.
 - Zwiększenie temperatury wygrzewania membran PSF/CuTPA ze 150 °C do 200 °C skutkuje znaczącym wzrostem przepuszczalności. Jest to wynikiem desorpcji pozostałości chloroformu z porów wypełniacza.
 - przepuszczalność membran zawierających różne formy CuTPA w matrycy polisulfonowej jest liniowo zależna od ułamkowej objętości swobodnej, obliczonej na podstawie udziału czystych składników.
 - b) EVA - spadek przepuszczalność i brak zmian selektywności.
 - c) HNBR - spadek przepuszczalności i wzrost selektywności - największy dla pary gazów He/N₂.

6.5 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki benzimidazolanu cynku (ZIF-7)

6.5.1 Charakterystyka badanego ZIF-7

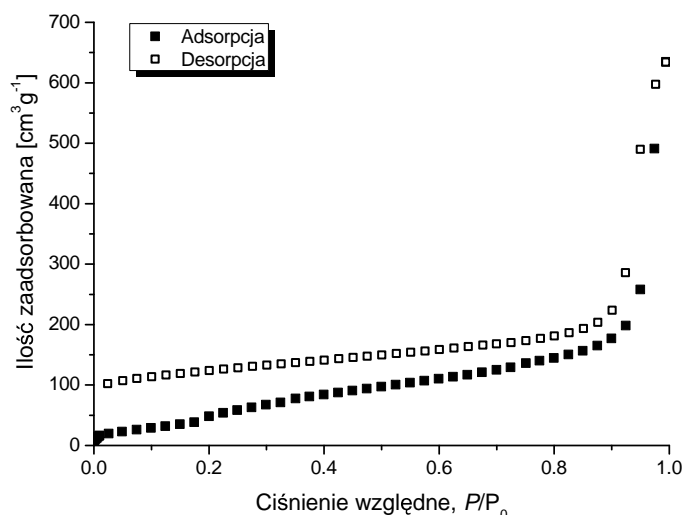
Na Rysunku 6.49 przedstawiono proszkowe dyfraktogramy różnych materiałów ZIF-7. Dla niesuszonego ZIF-7 można stwierdzić zgodność dyfraktogramu eksperymentalnego z teoretycznym pod względem położenia sygnałów krystalicznych, natomiast nie zgadzają się ich relatywne intensywności. Różnica ta może wynikać z faktu, że badany w niniejszej pracy materiał składał się z nanocząstek, podczas gdy dyfraktogram teoretyczny otrzymano na podstawie dyfrakcji na dużych kryształach. Usunięcie DMF ze struktury ZIF-7, poprzez desorpcję termiczną w 280 °C, powoduje niemal całkowitą amorfizację materiału. Należy podkreślić, że przyczyną tego efektu nie jest degradacja termiczna, która zachodzi w znacznie wyższej temperaturze, co pokazano na termogramie (Rysunek 5.1), lecz usuwanie DMF [127]. Z literatury wynika, co potwierdzono również w trakcie badań, że jest to proces odwracalny: adsorpcja DMF przywraca pierwotną, krystaliczną strukturę ZIF-7.



Rysunek 6.49: Eksperymentalne dyfraktogramy materiału ZIF-7 otrzymane dla próbki bezpośrednio po syntezie oraz dla próbki suszonej w 280 °C. W celach porównawczych zamieszczono również dyfraktogram teoretyczny, otrzymany za pomocą programu Mercury [164] na podstawie pliku .cif zamieszczonego przez Parka i wsp. [121] w bazie Cambridge Crystallographic Data Centre [117] pod nazwą CCDC-602541.

Ze względu na wynik analizy TGA, świadczący, że całkowite usunięcie molekuł DMF ze struktury ZIF-7 następuje w temperaturze 280 °C, taką temperaturę zastosowano do odgazowywania materiału przed pomiarami adsorpcji azotu. Izoterma adsorpcji azotu, widoczna na Rysunku 6.50, charakteryzuje się wyraźną histerezą. Gałąź desorpcyjna leży

6.5 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki benzimidazolanu cynku (ZIF-7)



Rysunek 6.50: Izoterma adsorpcji azotu na proszku ZIF-7, odgazowywanym w temperaturze 280 °C przez cztery godziny bezpośrednio przed pomiarem.

znacznie powyżej adsorpcyjnej, nawet dla bardzo małych wartości ciśnienia. Najprawdopodobniej przyczyną tego zjawiska jest poszerzenie porów ZIF-7, następujące przy pewnym ciśnieniu i umożliwiające adsorpcję azotu. Jest ona na tyle silna, że podczas cyklu zmniejszania ciśnienia nie następuje desorpcja. W literaturze brak jest informacji na temat tej właściwości ZIF-7 względem azotu. Obliczone na podstawie izotermi własności powierzchni przedstawiono w Tabelicy 6.17. Mała objętość mikroporów znaleziona metodą DR oraz niewielka powierzchnia BET są zbliżone do wartości podawanych w literaturze [122, 123, 124]. Z kolei analiza izotermi metodą HK ujawnia znacznie większą objętość mikroporów oraz dwie wartości maksimum rozkładu średnicy porów. Rozbieżność w objętości mikroporów wynika z faktu, że metoda DR uwzględnia jedynie gałąź adsorpcyjną, podczas gdy metoda HK uwzględnia przebieg obu gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej. Uwagę zwraca bardzo stromy fragment izotermi przy ciśnieniach zbliżonych do jedności, która osiąga wartości znacznie wyższe niż te, które można spotkać w cytowanych powyżej pracach. Jest to oznaką obecności dużej ilości makroporów, w których dochodzi do kondensacji azotu. Li i wsp. zauważyli, że suszenie tego materiału w wysokiej temperaturze skutkuje aglomeracją cząstek [125]. Być może makropory, których efekt widoczny jest na izotermie adsorpcji, znajdują się wewnątrz aglomeratów, na styku tworzących je cząstek.

Tablica 6.17: Właściwości powierzchni ZIF-7 badanego w niniejszej pracy, wyznaczone na podstawie izotermi adsorpcji azotu.

BET [m ² g ⁻¹]	118
Obj. mikroporów [cm ³ g ⁻¹]	DR: 0,034 ; HK: 0,146
Średnica mikroporów [nm]	HK: 0,4 ; 1,1
Całk. obj. porów [cm ³ g ⁻¹]	0,98

W roli wypełniacza membran heterogenicznych wykorzystano ZIF-7 suszony w 280 °C, którego porowatość została zdefiniowana powyżej.

6.5.2 Morfologia membran

Badania prowadzono dla membran z PSF zawierających 7,5%, 11% oraz 15% wag. ZIF-7 oraz dla membran z PEI zawierających 7,5% wag. wypełniacza. Wszystkie membrany zawierające ZIF-7 były przezroczyste, w odróżnieniu od innych membran heterogenicznych badanych w niniejszej pracy. Membrany o największej zawartości wypełniacza charakteryzowały się dużą kruchością, uniemożliwiającą wykonanie pomiarów permeacji - pękały przy próbie ściągnięcia ich z podłoża lub w trakcie pomiaru. Oznacza to znaczny wpływ cząstek ZIF-7 na właściwości matrycy, pomimo niedużej zawartości objętościowej (16%).

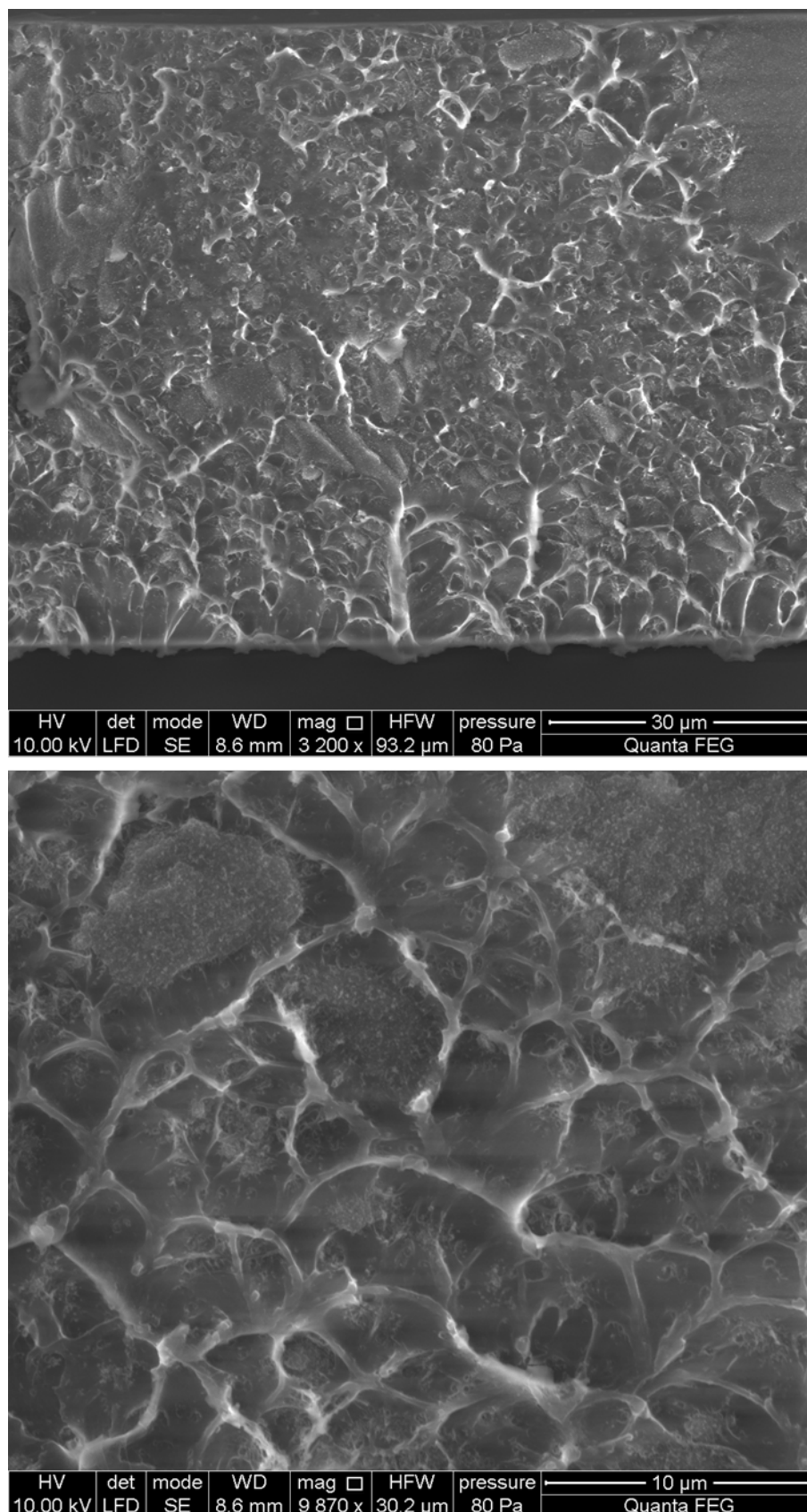
Na Rysunkach 6.51 i 6.52 przedstawiono przykładowe zdjęcia mikroskopowe przełomów membran. Rozrzut wielkości obiektów znajdujących się w membranie jest znaczny. Obecne są zarówno cząstki o rozmiarach rzędu 1 μm jak również wielokrotnie większe. Rysunek 6.52 sugeruje, że większe cząstki są aglomeratami bardzo dużej liczby nanocząstek. Wzajemne przyleganie obu faz w membranie wydaje się być dobre. Na żadnym z wykonanych zdjęć nie widać efektów w postaci kawern na granicy faz polimer/ZIF-7, zarówno w przypadku cząstek małych jak i dużych.

Wartości temperatury zeszklenia badanych materiałów przedstawiono w Tablicy 6.18. W przypadku PSF/ZIF-7, niższa o 3 stopnie wartość otrzymana w pierwszym biegu wynika najprawdopodobniej z obecności resztek rozpuszczalnika, które odparowują i nie dają efektu w drugim biegu. Na podstawie wartości otrzymanych w drugim biegu można stwierdzić, że obecność ZIF-7 nie wpływa na T_g polisulfonu. Natomiast z przedstawionych danych wynika, że ZIF-7 obniża T_g polieteroimidu o 4 stopnie.

Tablica 6.18: Temperatura przejścia szklistego w membranach zawierających ZIF-7, wyznaczona za pomocą DSC z pierwszego i drugiego biegu. Oba biegi prowadzono od temperatury pokojowej do 250 °C.

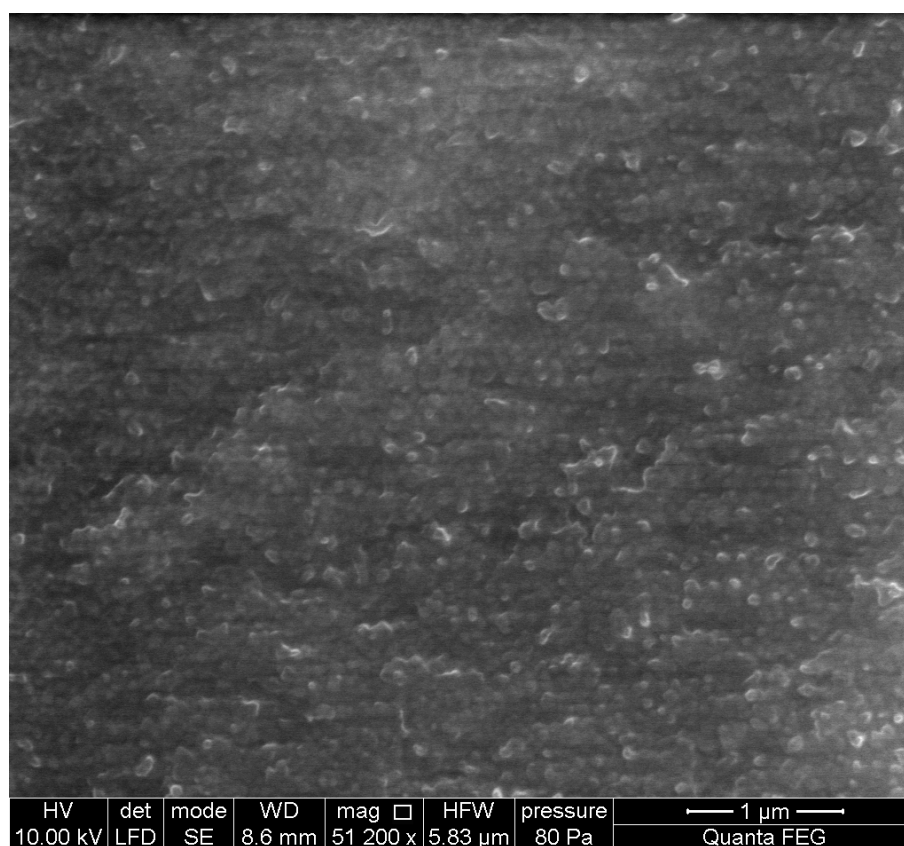
Membrana	T_g [°C]	
	I bieg	II bieg
PSF	184	185
PSF/7,5%ZIF-7	181	185
PEI	201	208
PEI/7,5%ZIF-7	-	204

6.5 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki benzimidazolanu cynku (ZIF-7)



Rysunek 6.51: Zdjęcia mikroskopowe przełamów membrany PSF/11% wag. ZIF-7.

6.5 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki benzimidazolanu cynku (ZIF-7)



Rysunek 6.52: Zdjęcie mikroskopowe przełomu membrany PSF/11% wag. ZIF-7. Pokazany jest obszar zawierający zaglomerowane cząstki wypełniacza.

6.5.3 Transport gazów

PSF/ZIF-7

Tablica 6.19 przedstawia współczynniki permeacji gazów oraz selektywność idealną membran zawierających 11% wag. ZIF-7 w matrycy z polisulfonu. Z przedstawionych danych wynika, że membrany heterogeniczne wylane z użyciem chloroformu są bardziej przepuszczalne od czystego PSF, jak również od membran heterogenicznych wylanych z użyciem DMF.

Tablica 6.19: Współczynniki permeacji gazów oraz selektywności idealne membran PSF/ZIF-7 w temperaturze 35 °C. Membrany wytworzono z użyciem CHCl₃ lub DMF.

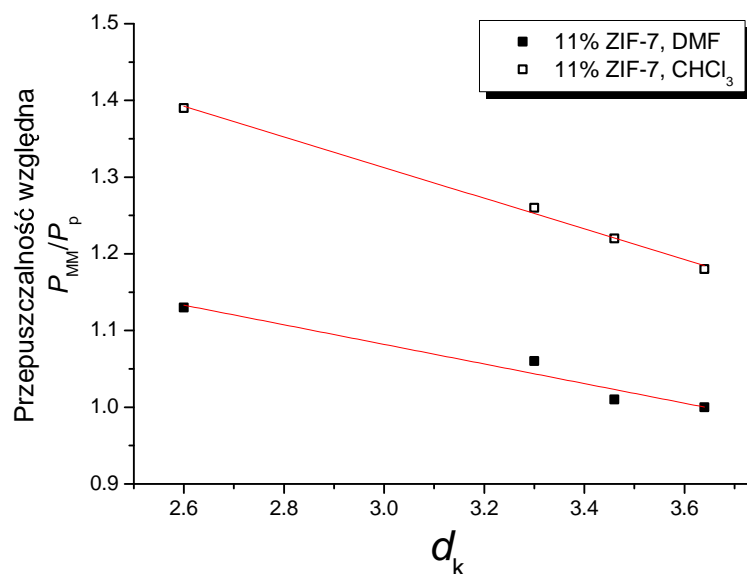
ZIF7% wag.	P [Barrer]				Selektywność		
	N ₂	O ₂	He	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	He/N ₂
0	0,170±0,01	1,016±0,053	10,75±0,35	4,28±0,10	6,0±0,5	25,2±1,6	63,2±4,2
11/DMF	0,17	1,03±0,02	12,1	4,54±0,05	6,1	26,7	71,2
11 /CHCl ₃	0,20±0,01	1,24±0,05	14,9±0,3	5,4±0,2	6,2±0,4	27,0±1,7	74,5±4,0

Wprowadzenie ZIF-7 do PSF niemal nie wywiera wpływu na selektywność O₂/N₂, natomiast powoduje wzrost selektywności CO₂/N₂ i He/N₂. W przypadku membran wylanych z chloroformu wzrost α wynosi, odpowiednio, 3%, 7% i 18%. W przypadku membran wylanych z DMF tendencja pozostaje taka sama, lecz przyrost selektywności jest mniejszy: 2%, 6% i 13%. Przedstawione wartości sugerują, że wzrost selektywności, spowodowany wprowadzeniem ZIF-7, zależy od różnicy w rozmiarze molekuł penetranta. Im większa jest ta różnica, tym większy jest wzrost selektywności. Rysunek 6.53 przedstawia zależność względnej przepuszczalności membran PSF/ZIF-7 od średnicy kinetycznej penetranta. Rysunek pokazuje, że jest to zależność malejąca liniowo. Obserwowane zmiany można przypisać efektowi sita molekularnego spowodowanemu małą średnicą porów ZIF-7. Wyniki te są częściowo spójne z danymi literaturowymi, dotyczącymi transportu gazów w membranach wytworzonych w całości z ZIF-7 [128]. Interesujące jest, że wzrost selektywności występuje jednocześnie ze wzrostem przepuszczalności.

Tablica 6.20: Pozorne współczynniki dyfuzji gazów w membranach PSF/ZIF-7 oraz selektywności dyfuzyjne wyznaczone w temperaturze 35 °C.

% wag. ZIF-7	$D \times 10^8$ [cm ² s ⁻¹]			α_D	
	N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
0	1,0	3,5	2,0	3,5	2,0
11/DMF	0,4	2,1	1,6	4,9	3,7
11/CHCl ₃	0,51±0,02	2,6±0,1	1,7±0,2	5,1	3,4

6.5 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki benzimidazolanu cynku (ZIF-7)



Rysunek 6.53: Przepuszczalność względna membran PSF/ZIF-7 w funkcji średnicy kinetycznej gazów.

Jak pokazują dane w Tabelicy 6.20, membrany zawierające ZIF-7 charakteryzują się mniejszymi pozornymi współczynnikami dyfuzji niż czysty polisulfon. Spadek D jest tym większy im większa jest cząsteczka danego gazu, co skutkuje wzrostem selektywności dyfuzyjnej $D(O_2)/D(N_2)$ oraz $D(CO_2)/D(N_2)$ o, odpowiednio, 46% i 70%. Pozorne współczynniki dyfuzji wydają się w mniejszym stopniu zależeć od rodzaju rozpuszczalnika, z którego wylano membranę, niż współczynniki permeacji. Jak wynika z danych umieszczonych w Tablicach 6.19 i 6.20, spadek pozornych współczynników dyfuzji występuje równolegle ze wzrostem współczynników permeacji, przynajmniej dla membran wylanych z $CHCl_3$. Ten efekt nie daje się wytłumaczyć teorią opisującą transport w materiałach zawierających nieprzepuszczalne cząstki, wyrażoną Równaniem (2.8). Zgodnie z tą teorią wprowadzenie nieporowatych (niesorbujących) cząstek do membrany zawsze powoduje spadek wszystkich trzech współczynników: D , S i P , przy czym spadek przepuszczalności jest największy, ponieważ uwzględnia spadek zarówno S jak i D . Fakt, że obserwowane efekty są przeciwne do przewidzianych przez tę teorię oznacza, że cząstki ZIF-7 znajdujące się w membranie sorbują permeujący gaz. Skutkuje to efektem częściowej immobilizacji sorpcyjnej i w konsekwencji spadkiem pozornych współczynników dyfuzji. Powyższa analiza potwierdza, że przyczyną obserwowanego wzrostu selektywności jest transport gazów w porach wypełniacza.

PEI Ultem/ZIF-7

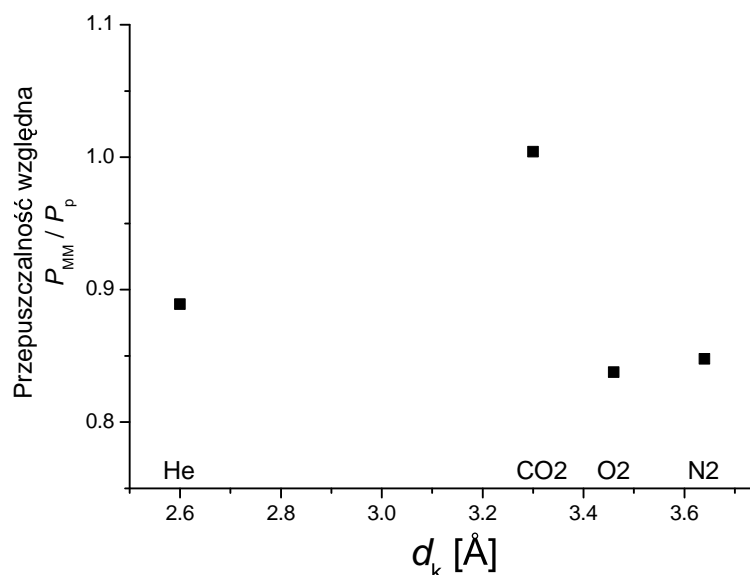
W Tabelicy 6.21 przedstawiono właściwości transportowe polieteroimidu Ultem oraz membran heterogenicznych zawierających 7,5% ZIF-7. Z tych danych wynika, że wprowadzenie cząstek ZIF-7 do matrycy PEI powoduje spadek przepuszczalności względem N_2 , O_2

6.5 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki benzimidazolanu cynku (ZIF-7)

i He, nie obniża natomiast współczynnika permeacji CO_2 . Widoczny jest również wpływ ZIF-7 na selektywność CO_2/N_2 (wzrost o 18%) oraz He/N_2 (wzrost o 5%). Podobnie jak w przypadku membran z polisulfonu, obecność ZIF-7 nie wpływa na selektywność O_2/N_2 . Rysunek 6.54 przedstawia zależność przepuszczalności względnej omawianych membran od średnicy kinetycznej gazów. Ze względu na odbiegające wartości $P_{\text{MM}}/P_{\text{p}}$ dla CO_2 , nie jest to zależność liniowa ani nawet monotoniczna. Zachowanie to można tłumaczyć przejściem fazowym ZIF-7, zachodzącym na skutek oddziaływań z dwutlenkiem węgla, w wyniku którego następuje poszerzenie porów (opisany w Rozdziale 3.4 efekt 'gate-opening'). Efekt ten umożliwia szybszą permeację CO_2 przez cząstki w porównaniu do permeacji pozostałych gazów, które nie oddziałują w podany sposób z ZIF-7. W konsekwencji, podczas gdy przepuszczalność tych gazów maleje na skutek wprowadzenia ZIF-7, przepuszczalność CO_2 nie ulega zmianie.

Tablica 6.21: Współczynniki permeacji oraz selektywności idealne membran PEI/ZIF-7 w temperaturze 35 °C. Membrany wytworzono z użyciem DMF.

ZIF-7 wag. %	P [Barrer]				Selektywność		
	N_2	O_2	He	CO_2	O_2/N_2	CO_2/N_2	He/N_2
0	$0,046 \pm 0,002$	$0,37 \pm 0,02$	$8,66 \pm 0,12$	$1,20 \pm 0,02$	$8,0 \pm 0,5$	$26,1 \pm 0,9$	$188,3 \pm 6,8$
7,5	$0,039 \pm 0,002$	$0,31 \pm 0,01$	$7,7 \pm 0,2$	$1,21 \pm 0,02$	$7,9 \pm 0,2$	$30,9 \pm 2,0$	$197,4 \pm 5,0$

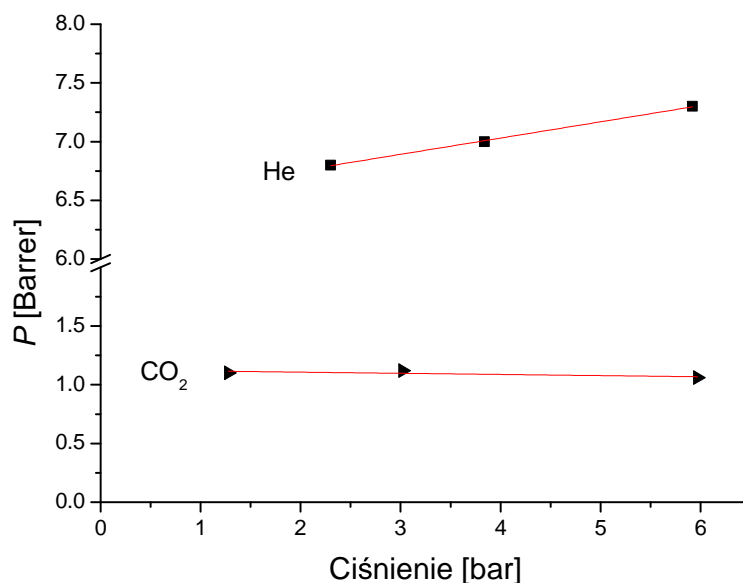


Rysunek 6.54: Przepuszczalność względna membran PEI Ultem/ZIF-7 w funkcji średnicy kinetycznej gazów.

Opisanego powyżej efektu nie obserwowano w przypadku membran PSF/ZIF-7, dla których zależność $\frac{P_{\text{MM}}}{P_{\text{p}}} = f(d_k)$ była liniowa (Rysunek 6.53). Jak wiadomo z literatury, efekt 'gate-opening' zachodzi dopiero po osiągnięciu pewnego granicznego ciśnienia CO_2 .

6.5 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki benzimidazolanu cynku (ZIF-7)

Nasuwa to przypuszczenie, że różnice obserwowane dla membran wykonanych z PEI i PSF mogą wynikać z różnych rozpuszczalności CO₂ w tych matrycach. W wyniku różnych rozpuszczalności, to samo ciśnienie CO₂ w fazie gazowej nad membraną skutkuje różnym stężeniem tego gazu w polimerze, a tym samym w otoczeniu poszczególnych cząstek wypełniacza. Współczynniki rozpuszczalności CO₂ w czystych PSF i PEI, wyznaczone jako $S = P/D$ wynoszą, odpowiednio, 0,0220 oraz 0,0275 cm³(STP) cm⁻³ cmHg⁻¹. Wartości te odpowiadają ciśnieniu nad membraną równemu 6 bar, gdyż przy tym ciśnieniu wykonywano pomiary P i D . Oznacza to, że przy tym ciśnieniu stężenie CO₂ w PEI jest o 25% wyższe niż w PSF. Według danych literaturowych rozpuszczalność CO₂ w PEI Ultem jest o 40% większa niż w PSF [175]. Aby sprawdzić czy takie różnice w rozpuszczalności CO₂ pomiędzy obiema matrycami polimerowymi są przyczyną obserwowanych różnic w zachowaniu membran heterogenicznych, wykonano badania permeacji przez membrany PEI/ZIF-7 w funkcji ciśnienia. Ponieważ z przytoczonych powyżej danych wynika, że rozpuszczalność CO₂ w PEI jest co najwyżej 1,5 razy większa niż w PSF, spodziewano się, że obniżenie ciśnienia 1,5 razy i więcej spowoduje spadek przepuszczalności CO₂, a w konsekwencji da liniową zależność $\frac{P_{MM}}{P_p} = f(d_k)$. Rezultat badań w funkcji ciśnienia pokazano na Rysunku 6.55. Jak widać, współczynnik permeacji helu rośnie nieznacznie wraz z ciśnieniem, natomiast współczynnik permeacji CO₂ jest od ciśnienia niezależny. Taki wynik zaprzecza przedstawionej powyżej hipotezie.



Rysunek 6.55: Przepuszczalność membran PEI Ultem/ZIF-7 w funkcji zadanej różnicy ciśnień.

W Tabelicy 6.22 pokazano, że wprowadzenie ZIF-7 do PEI powoduje spadek pozornych współczynników dyfuzji, jednakże mniejszy niż w przypadku membran z PSF.

6.5 Membrany heterogeniczne zawierające cząstki benzimidazolanu cynku (ZIF-7)

Tablica 6.22: Pozorne współczynniki dyfuzji gazów w membranach PEI Ultem/ZIF-7 oraz selektywności dyfuzyjne wyznaczone w temperaturze 35 °C. Membrany wytworzono z użyciem DMF.

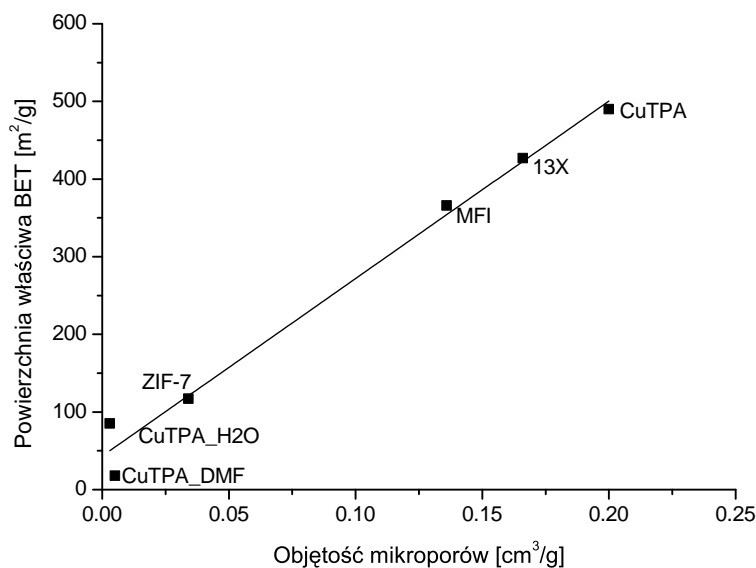
% wag. ZIF-7	$D \times 10^8$ [cm ² s ⁻¹]			α_D	
	N ₂	O ₂	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
0	0,16±0,01	0,84±0,02	0,44±0,01	5,3	2,8
11	0,14±0,00	0,81±0,06	0,34±0,03	5,8	2,4

6.5.4 Podsumowanie

1. Wprowadzenie ZIF-7 do membran z polisulfonu powoduje wzrost przenikalności gazów.
2. Membrany zawierające ZIF-7 są bardziej selektywne od czystych polimerów. W przypadku matrycy polisulfonowej wzrost selektywności jest tym większy im większa jest różnica w rozmiarach cząsteczek gazów. Oznacza to, że ZIF-7 wykazuje większą selektywność ze względu na rozmiary molekuł gazów niż PSF. Dla matrycy z PEI największy wzrost selektywności odnotowano dla gazów CO₂/N₂.
3. Membrany wytworzone z użyciem chloroformu wykazują większą przepuszczalność i selektywność niż membrany wytworzone z użyciem DMF.
4. Wzrost przepuszczalności przy jednoczesnym spadku pozornych współczynników dyfuzji oznacza, że cząstki ZIF-7 znajdujące się w membranie sorbują badane gazy.

7 Podsumowanie i wnioski

Przedmiotem badań opisanych w niniejszej rozprawie były membrany heterogeniczne do separacji gazów. Badania miały na celu określenie zależności pomiędzy właściwościami wypełniacza i matrycy polimerowej a właściwościami transportowymi membran. W roli wypełniacza stosowano cztery różne materiały mikroporowate należące do dwóch grup: zeolitów oraz metal-organic frameworks. Badano adsorbenty różniące się między sobą m. in. następującymi właściwościami: objętością porów i powierzchnią właściwą (Rysunek 7.1), graniczną średnicą porów, hydrofilowością powierzchni oraz rozmiarami i kształtem cząstek. Jako matryce membran heterogenicznych stosowano materiały polimerowe, szkliste oraz elastyczne, o różnej przepuszczalności względem gazów, różnej selektywności O_2/N_2 oraz zbliżonej selektywności CO_2/N_2 . Właściwości transportowe analizowano w odniesieniu do ułamkowej objętości swobodnej, ruchliwości segmentów makromolekularnych oraz zawartości polarnych ugrupowań zwiększających rozpuszczalność CO_2 w materiale.

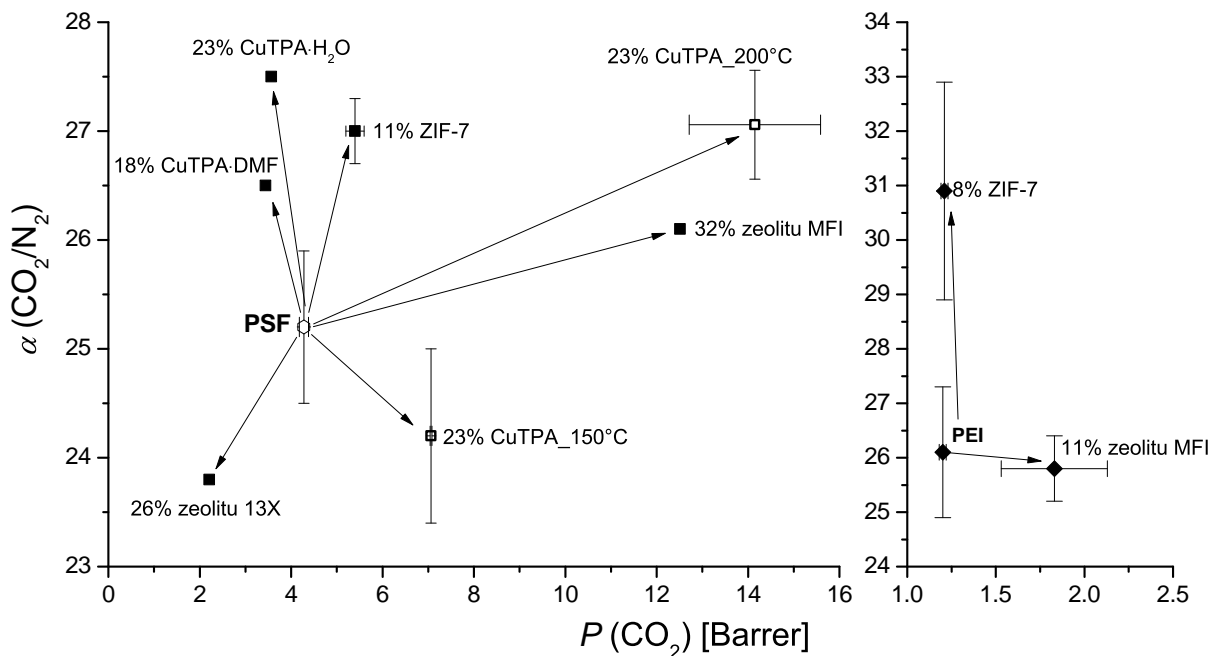


Rysunek 7.1: Korelacja pomiędzy powierzchnią właściwą BET i objętością mikroporów wyznaczoną metodą DR.

Podsumowanie wpływu wypełniacza na transport gazów w membranach zostało przedstawione oddzielnie dla obu rodzajów matrycy polimerowej.

7.1 Matryca szklista

Na Rysunku 7.2 przedstawiono zmiany $P(\text{CO}_2)$ i $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ spowodowane wprowadzeniem określonej zawartości danego wypełniacza do polimerów szklistych - PSF i PEI. Kierunek i wielkość zmian obu parametrów zależą od rodzaju wypełniacza, przy czym zmiany przepuszczalności są znacznie większe od zmian selektywności. Jak widać, przepuszczalność membran z PSF, w zależności od wypełniacza, przyjmuje wartości pomiędzy 2,2 a 14 Barrerów, natomiast selektywność waha się w granicach 23,5-27,5. Wypełniacze o dużej porowatości (MFI, CuTPA) powodowały znaczny przyrost współczynnika permeacji, a wypełniacze o niskiej porowatości (CuTPA·DMF, CuTPA·H₂O) powodowały obniżenie P . Od tej reguły odbiegał zeolit 13X, który powodował spadek przepuszczalności membran pomimo znacznej porowatości.



Rysunek 7.2: Wpływ badanych wypełniaczy na parametry transportowe membran o matrycy z polimerów szklistych. Podano procent objętościowy wypełniacza.

Wypełnienie membran z polisulfonu i z polieteroimidu zeolem MFI skutkowało znaczącym wzrostem P względem wszystkich gazów, nieznacznymi zmianami selektywności CO_2/N_2 oraz obniżeniem selektywności O_2/N_2 .

Wprowadzenie porowatych cząstek CuTPA do membran z polisulfonu powodowało znaczący wzrost przepuszczalności. W przypadku większości membran PSF/CuTPA największy wzrost, w porównaniu do czystego PSF, obserwowano dla CO_2 , co przypisano dużej rozpuszczalności tego gazu w CuTPA, spowodowanej jego oddziaływaniami z niewysyconymi koordynacyjnie jonami miedzi. W wyniku tych zjawisk membrany charakteryzowały się nieco większą selektywnością CO_2/N_2 od czystego polimeru. Selektywność O_2/N_2 i He/N_2 membran PSF/CuTPA była natomiast mniejsza niż dla czystego PSF.

Efekt ten przypisano rozmiarowi porów, który jest większy od rozmiarów cząsteczek badanych gazów, w związku z czym dyfuzja odbywa się w nich z mniejszą selektywnością niż w PSF. W oparciu o wyniki badań membran zawierających nieporowate cząstki CuTPA, które powodowały spadek przepuszczalności, stwierdzono, że badane układy nie zawierają mikrokawern na granicy faz polimer/cząstki. Zaobserwowano, że wygrzewanie membran w 150 °C nie pozwala na całkowitą desorpcję rozpuszczalnika z porów CuTPA, do czego wymagana jest wyższa temperatura. Zwiększenie temperatury wygrzewania do 200 °C skutkowało wzrostem przepuszczalności, tym większym im większa była zawartość wypełniacza.

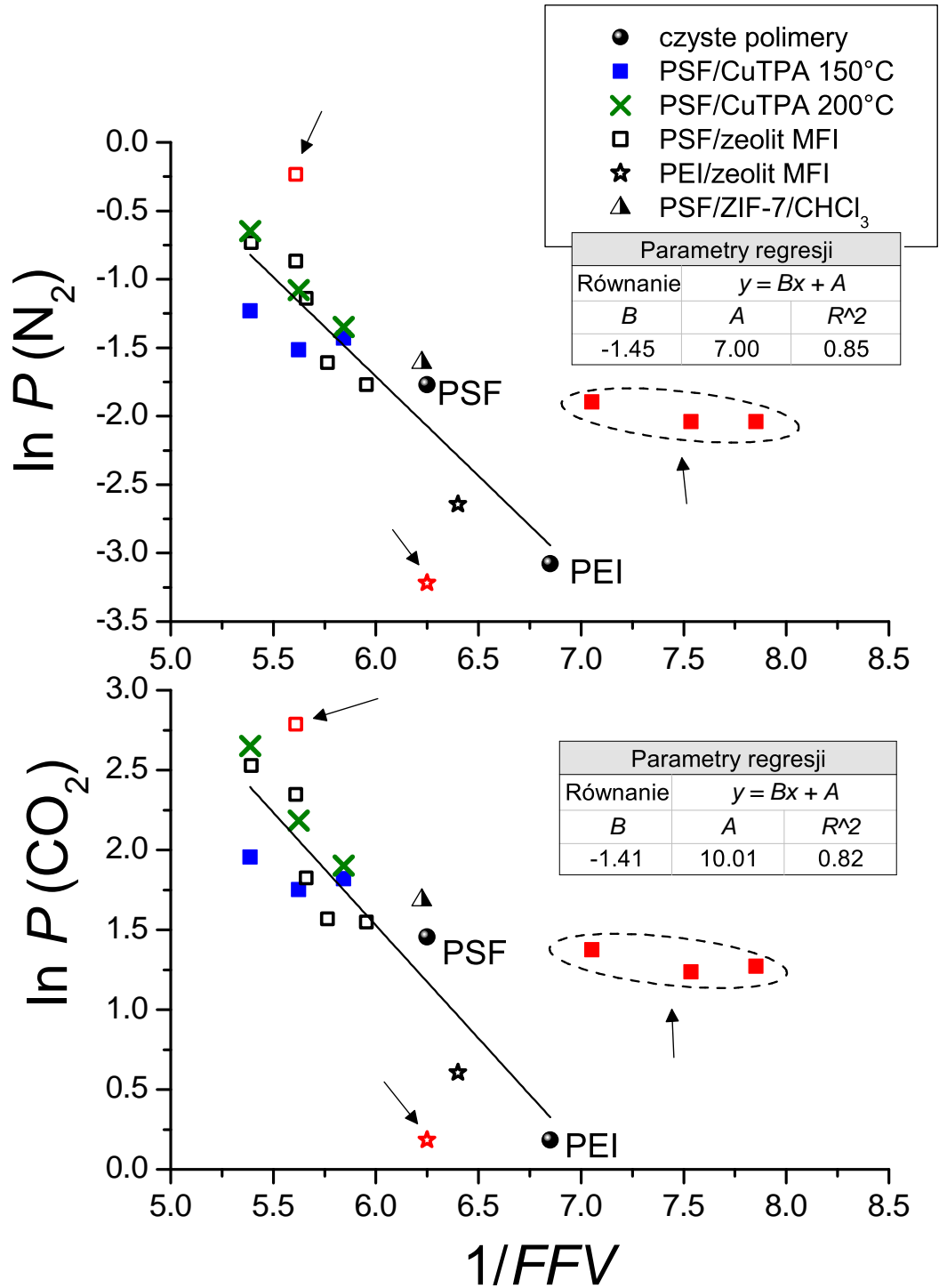
Wprowadzenie cząstek ZIF-7 do matrycy z PSF oraz z PEI powodowało wzrost selektywności CO₂/N₂ i He/N₂. W przypadku PSF wzrost selektywności był tym większy im większa różnica w rozmiarach cząsteczek gazów, co wynikało bezpośrednio z malejącej liniowo zależności przepuszczalności względnej od średnicy kinetycznej. Pozytywny wpływ na selektywność przypisano obecności mikroporów o średnicy 0,4 nm. Zmiany przepuszczalności w znacznym stopniu zależały od rozpuszczalnika zastosowanego do wytworzenia membrany.

Spadek przepuszczalności membran pod wpływem zeolitu 13X przypisano bardzo dużej wrażliwości tego zeolitu na pozostałości rozpuszczalników lub ślady wody, które nie zostały usunięte podczas suszenia membrany. Skutkowało to zmniejszeniem jego porowatości, co potwierdzono za pomocą badań sorpcji i anihilacji pozytonów.

Pokazano, że przepuszczalność membran zawierających MFI oraz CuTPA w matrycy z polimerów szklitych zachowuje się zgodnie z modelem Cohena-Turnbulla tj. $\ln P$ maleje liniowo ze wzrostem odwrotności ułamkowej objętości swobodnej, obliczonej na podstawie udziału czystych składników (o ile nie występowały defekty na granicy faz polimer/cząstka). Również w przypadku membran zawierających zeolit 13X, po uwzględnieniu zmniejszonej porowatości cząstek zeolitu, otrzymano liniową zależność $\ln P$ od $1/FFV$. Na Rysunku 7.3 umieszczono zależność $\ln P$ azotu i dwutlenku węgla od $1/FFV$ dla membran z PSF oraz z PEI. Prosta na tym rysunku reprezentuje dopasowanie liniowe do danych eksperymentalnych, wykonane po odrzuceniu odbiegających punktów. Przebieg prostej oraz parametry dopasowania pozwalają stwierdzić, że przepuszczalność większości membran heterogenicznych względem danego gazu można opisać tą samą zależnością od ułamkowej objętości swobodnej. Jest tak pomimo różnych właściwości wypełniaczy znajdujących się w membranie oraz pomimo bardzo prostego modelu zastosowanego do obliczeń ułamkowej objętości swobodnej.

Opisane powyżej wyniki pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Głównym czynnikiem decydującym o przepuszczalności membran o szklistej matrycy jest wkład każdego z jej składników, fazy ciągłej i rozproszonej, do objętości swobodnej.



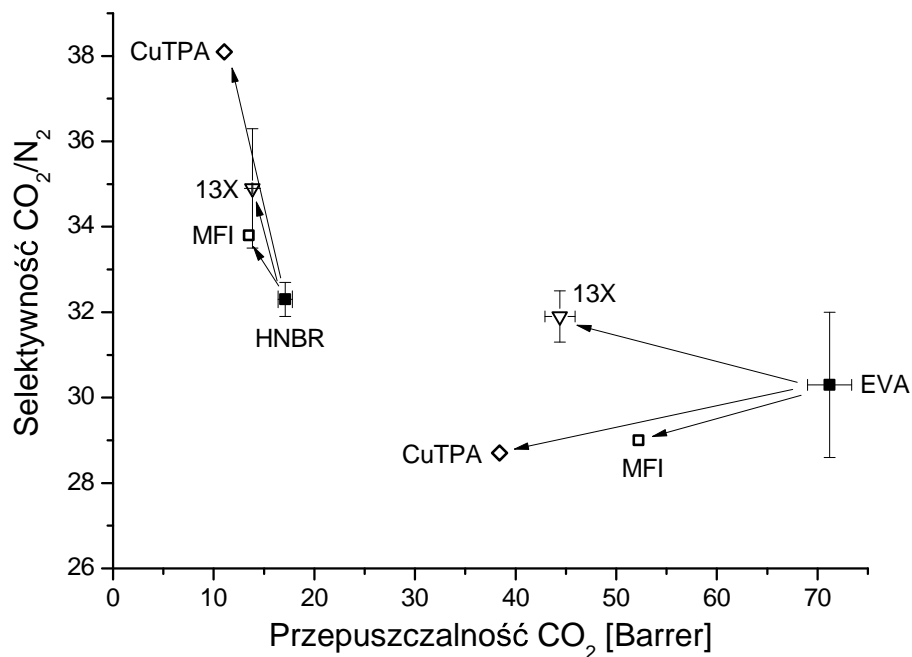
Rysunek 7.3: Logarytm naturalny przepuszczalności N_2 i CO_2 w funkcji odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla wszystkich membran heterogenicznych o matrycy z PSF i PEI. Regresja liniowa została wykonana z wyłączeniem punktów oznaczonych kolorem czerwonym i strzałką. Punkty w okręgu pochodzą od membran zawierających CuTPA o małej porowatości.

- Dodatkowe objętości związane z efektami na granicy faz nie mają istotnego wpływu na właściwości membrany.

Ponieważ wkład wypełniacza do objętości swobodnej jest obliczany na podstawie objętości porów, wyznaczenie tej wielkości jest bardzo istotne. W przeciwieństwie do powierzchni właściwej czy średnicy porów, objętość porów jest jednak rzadko podawana w pracach dotyczących membran heterogenicznych, co utrudnia zrozumienie licznych danych prezentowanych w literaturze.

7.2 Matryca elastyczna

Na Rysunku 7.4 przedstawiono zmiany przepuszczalności i selektywności membran o matrycy z polimerów EVA i HNBR, spowodowane dodaniem do nich 23% obj. zeolitu 13X, zeolitu MFI oraz CuTPA. Wprowadzenie każdego z tych wypełniaczy skutkowało obniżeniem przepuszczalności. Średnia wartość tego spadku wyniosła 37% w przypadku matrycy z EVA oraz 25% w przypadku matrycy z HNBR.



Rysunek 7.4: Wpływ badanych wypełniaczy, w ilości 23% obj., na parametry transportowe membran o matrycy z polimerów HNBR i EVA.

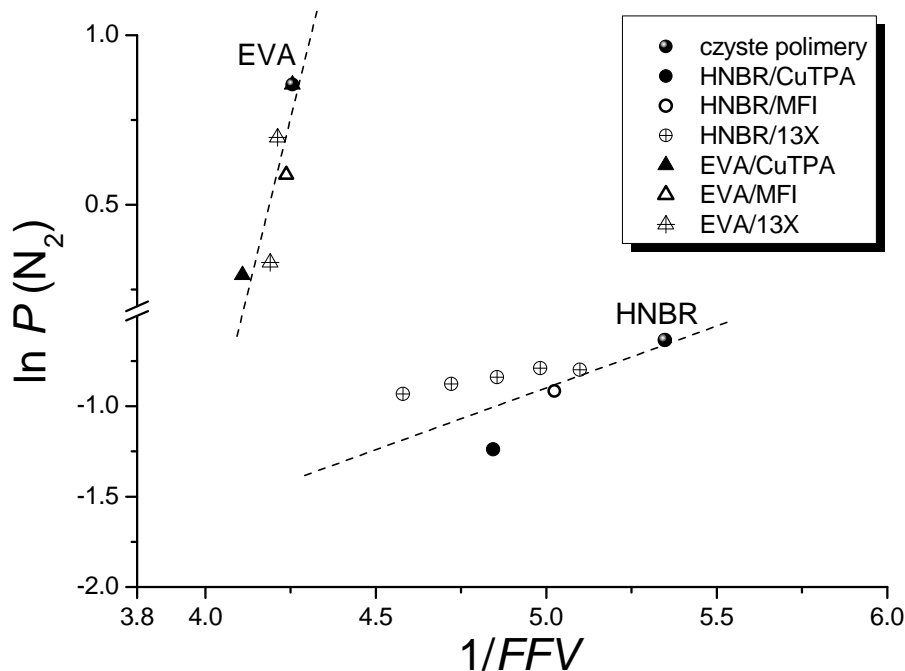
Wpływ MFI i CuTPA na przepuszczalność membran o matrycy elastycznej jest więc przeciwny do efektów obserwowanych dla membran o matrycy szklistej. Zmiany przepuszczalności membran z EVA i HNBR są również odwrotne do zmian oczekiwanych w oparciu o obliczenia ułamkowej objętości swobodnej. Na podstawie danych umieszczonych na Rysunku 7.5 można by uznać, że przepuszczalność membran o elastycznej matrycy rośnie

7.2 Matryca elastyczna

wraz ze spadkiem FFV , co jest sprzeczne z teorią. Przyczyn tej sprzeczności upatrywano w następujących zjawiskach:

- Redukcji ułamkowej objętości swobodnej matrycy polimerowej w obszarach wokół cząstek wypełniacza, na skutek usztywnienia łańcuchów polimerowych w pobliżu powierzchni cząstek.
- Zmniejszeniu porowatości wypełniacza w wyniku blokowania porów przez pozostałości rozpuszczalnika, które nie zostały usunięte w czasie suszenia, ze względu na ograniczenia co do temperatury suszenia membran o matrycy elastycznej.

W membranach z HNBR każdy z wypełniaczy skutkował wzrostem selektywności $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$, natomiast w membranach z EVA podobny efekt powodował tylko zeolit 13X. Różnice te tłumaczono silnym usztywnieniem łańcuchów polimeru HNBR w sąsiedztwie cząstek wypełniacza.



Rysunek 7.5: Logarytm naturalny przepuszczalności N_2 w funkcji odwrotności ułamkowej objętości swobodnej dla membran heterogenicznych o matrycy z polimerów EVA i HNBR.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy sugerują, że jednoczesny wzrost przepuszczalności i selektywności można uzyskać stosując jako matrycę polimery szkliste i wprowadzając do niej wypełniacz, który charakteryzuje się jednocześnie dużą porowatością (objętością porów) oraz odpowiednio małą graniczną średnicą porów.

Bibliografia

- [1] Richard W. Baker. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(6):1393–1411, Mar 2002.
- [2] David F. Sanders, Zachary P. Smith, Ruilan Guo, Lloyd M. Robeson, James E. McGrath, Donald R. Paul, Benny D. Freeman. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future. a review. *Polymer*, 54(18):4729–4761, Aug 2013.
- [3] Richard W. Baker, Bee Ting Low. Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules*, 47(20):6999–7013, Oct 2014.
- [4] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme. Membrane gas separation: A review/state of the art. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(10):4638–4663, May 2009.
- [5] Michael Freemantle. Membranes for gas separation. *Chemical & Engineering News*, 83(40):49–57, 2005.
- [6] Theodore Thomas Moore. *Effects of materials, processing, and operating conditions on the morphology and gas transport properties of mixed matrix membranes*. Praca doktorska, The University of Texas at Austin, 2004.
- [7] Haiqing Lin, Meijuan Zhou, Jennifer Ly, Jimmy Vu, Johannes G. Wijmans, Timothy C. Merkel, Jianyong Jin, Adam Haldeman, Earl H. Wagener, David Rue. Membrane-based oxygen-enriched combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(31):10820–10834, Aug 2013.
- [8] Lloyd M. Robeson. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320:390 – 400, 2008.
- [9] De Q Vu, William J Koros, Stephen J Miller. Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves. *Journal of Membrane Science*, 211(2):311–334, Jan 2003.
- [10] Catherine M. Zimmerman, Anshu Singh, William J. Koros. Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 137(1-2):145–154, Dec 1997.

BIBLIOGRAFIA

- [11] Rajiv Mahajan, Ryan Burns, Michael Schaeffer, William J. Koros. Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials. *J. Appl. Polym. Sci.*, 86(4):881–890, Aug 2002.
- [12] Tai-Shung Chung, Lan Ying Jiang, Yi Li, Santi Kulprathipanja. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science*, 32(4):483–507, Apr 2007.
- [13] Beatriz Zornoza, Carlos Tellez, Joaquin Coronas, Jorge Gascon, Freek Kapteijn. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An increasingly important field of research with a large application potential. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166:67–78, Jan 2013.
- [14] Beatriz Seoane, Joaquin Coronas, Ignacio Gascon, Miren Etxeberria Benavides, Oğuz Karvan, Jürgen Caro, Freek Kapteijn, Jorge Gascon. Metal-organic framework based mixed matrix membranes: a solution for highly efficient CO₂ capture? *Chemical Society Reviews*, 44(8):2421–2454, 2015.
- [15] Hae-Kwon Jeong, Wojtek Krych, Harikrishnan Ramanan, Sankar Nair, Eva Marand, Michael Tsapatsis. Fabrication of polymer/selective-flake nanocomposite membranes and their use in gas separation. *Chem. Mater.*, 16(20):3838–3845, Oct 2004.
- [16] Yuri Yampolskii, Ingo Pinnau, Benny Freeman, redaktorzy. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. John Wiley and Sons.
- [17] J. Crank, G. S. Park. Methods of measurements. *Diffusion in polymers*. Academic Press, 1968.
- [18] V. Stannett. Simple gases. J. Crank, G. S. Park, redaktorzy, *Diffusion in Polymers*. Academic Press, London and New York, 1968.
- [19] D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. John Wiley and Sons, Inc. New York, NY, USA, 1974.
- [20] Yuri Yampolskii. Polymeric gas separation membranes. *Macromolecules*, 45(8):3298–3311, Apr 2012.
- [21] M.H. Klopffer, B. Flaconnéche. Transport properties of gases in polymers: Bibliographic review. *Oil & Gas Science and Technology*, 56:223–244, 2001.
- [22] Morrel H. Cohen, David Turnbull. Molecular transport in liquids and glasses. *J. Chem. Phys.*, 31(5):1164–1169, 1959.

BIBLIOGRAFIA

- [23] Haiqing Lin, Benny D. Freeman. Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures. *Journal of Molecular Structure*, 739(1-3):57–74, Apr 2005.
- [24] Theodore T. Moore, William J. Koros. Gas sorption in polymers, molecular sieves, and mixed matrix membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(6):4053–4059, 2007.
- [25] Krzysztof Pigoń, Zdzisław Ruziewicz. *Chemia fizyczna, Część 1*. PWN, 1986.
- [26] Ralph T. Yang. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, 2003.
- [27] G. W. Cicciszwili, T. G. Andronikaszwili, G. N. Kirow, Ł. D. Filizowa. *Zeolity naturalne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1990.
- [28] A D abrowski. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3):135–224, Oct 2001.
- [29] Jirong Xiao. *The diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites*. Praca doktorska, Massachusetts Institute of Technology, 1990.
- [30] D. R. Paul, D. R. Kemp. The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 41(1):79–93, 1973.
- [31] J.P. Boom, I.G.M. Pünt, H. Zwijnenberg, R. de Boer, D. Bargeman, C.A. Smolders, H. Strathmann. Transport through zeolite filled polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 138(2):237–258, Jan 1998.
- [32] Ryan Adams, Cantwell Carson, Jason Ward, Rina Tannenbaum, William Koros. Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131:13–20, 2010.
- [33] S. Takahashi, D.R. Paul. Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: Without chemical coupling to matrix. *Polymer*, 47(21):7519 – 7534, 2006.
- [34] Kenya Díaz, Leoncio Garrido, Mar López-González, Luis F. del Castillo, Evaristo Riande. CO₂ transport in polysulfone membranes containing zeolitic imidazolate frameworks as determined by permeation and PFG NMR techniques. *Macromolecules*, 43(1):316–325, 2010.

BIBLIOGRAFIA

- [35] Alexandra F. Bushell, Martin P. Attfield, Christopher R. Mason, Peter M. Budd, Yuri Yampolskii, Ludmila Starannikova, Alexander Rebrov, Fabio Bazzarelli, Paola Bernardo, Johannes Carolus Jansen, Marek Lanč, Karel Friess, Victor Shantarovich, Vadim Gustov, Vera Isaeva. Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8. *Journal of Membrane Science*, 427:48 – 62, 2013.
- [36] Sangil Kim, Eva Marand. High permeability nano-composite membranes based on mesoporous mcm-41 nanoparticles in a polysulfone matrix. *Microporous and Mesoporous Materials*, 114(1-3):129 – 136, 2008.
- [37] James Clerk Maxwell. *A treatise on electricity and magnetism*. Macmillan and co., London, 1873.
- [38] R.H.B. Bouma, A. Checchetti, G. Chidichimo, E. Drioli. Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase. *Journal of Membrane Science*, 128(2):141–149, 1997.
- [39] S.A. Hashemifard, A.F. Ismail, T. Matsuura. Prediction of gas permeability in mixed matrix membranes using theoretical models. *Journal of Membrane Science*, 347(1-2):53–61, Feb 2010.
- [40] Hoang Vinh-Thang, Serge Kaliaguine. Predictive models for mixed-matrix membrane performance: A review. *Chem. Rev.*, 113(7):4980–5028, Jul 2013.
- [41] Matteo Minelli, Ferruccio Doghieri, Kyriaki G. Papadokostaki, John H. Petropoulos. A fundamental study of the extent of meaningful application of Maxwell’s and Wiener’s equations to the permeability of binary composite materials. Part i: A numerical computation approach. *Chemical Engineering Science*, 104:630–637, Dec 2013.
- [42] Rajinder Pal. Permeation models for mixed matrix membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(1):191–198, Jan 2008.
- [43] G. David Scott. Packing of spheres: Packing of equal spheres. *Nature*, 188(4754):908–909, Dec 1960.
- [44] Theodore T. Moore, Rajiv Mahajan, De Q. Vu, William J. Koros. Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases. *AIChE J.*, 50(2):311–321, 2004.
- [45] W. I. Higuchi. A new relationship for the dielectric properties of two phase mixtures. *J. Phys. Chem.*, 62(6):649–653, Jun 1958.

BIBLIOGRAFIA

- [46] Mehrzad Arjmandi, Majid Pakizeh. Mixed matrix membranes incorporated with cubic-MOF-5 for improved polyetherimide gas separation membranes: Theory and experiment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5):3857–3868, Sep 2014.
- [47] Eva Marand, Anil Surapathi. The role of solubility partition coefficient at the mixed matrix interface in the performance of mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 415-416:871–877, Oct 2012.
- [48] Tanya Singh, Dun-Yen Kang, Sankar Nair. Rigorous calculations of permeation in mixed-matrix membranes: Evaluation of interfacial equilibrium effects and permeability-based models. *Journal of Membrane Science*, 448:160–169, Dec 2013.
- [49] John H. Petropoulos, Kyriaki G. Papadokostaki, Matteo Minelli, Ferruccio Doghieri. On the role of diffusivity ratio and partition coefficient in diffusional molecular transport in binary composite materials, with special reference to the Maxwell equation. *Journal of Membrane Science*, 456:162–166, Apr 2014.
- [50] Chen Zhang, Ryan P. Lively, Ke Zhang, Justin R. Johnson, Oguz Karvan, William J. Koros. Unexpected molecular sieving properties of zeolitic imidazolate framework-8. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(16):2130–2134, Aug 2012.
- [51] Ryan Thomas Adams. *High molecular sieve loading mixed matrix membranes for gas separations*. Praca doktorska, Georgia Institute of Technology, 2010.
- [52] Theodore T. Moore, William J. Koros. Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes. *Journal of Molecular Structure*, 739:87 – 98, 2005.
- [53] Tae-Hyun Bae, Jong Suk Lee, Wulin Qiu, William J. Koros, Christopher W. Jones, Sankar Nair. A high-performance gas-separation membrane containing submicrometer-sized metal-organic framework crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(51):9863–9866, Nov 2010.
- [54] Ryan T. Adams, Jong Suk Lee, Tae-Hyun Bae, Jason K. Ward, J.R. Johnson, Christopher W. Jones, Sankar Nair, William J. Koros. CO₂-CH₄ permeation in high zeolite 4A loading mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 367(1-2):197–203, Feb 2011.
- [55] Hyun Hang Yong, Hyun Chae Park, Yong Soo Kang, Jongok Won, Woo Nyun Kim. Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine. *Journal of Membrane Science*, 188(2):151–163, Jul 2001.

BIBLIOGRAFIA

- [56] Shinji Kanehashi, George Q. Chen, Colin A. Scholes, Berkay Ozcelik, Carol Hua, Lachlan Ciddor, Peter D. Southon, Deanna M. D'Alessandro, Sandra E. Kentish. Enhancing gas permeability in mixed matrix membranes through tuning the nanoparticle properties. *Journal of Membrane Science*, 482:49–55, May 2015.
- [57] Shu Shu, Shabbir Husain, William J. Koros. A general strategy for adhesion enhancement in polymeric composites by formation of nanostructured particle surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:652–657, 2007.
- [58] Tae-Hyun Bae, Junqiang Liu, Jong Suk Lee, William J. Koros, Christopher W. Jones, Sankar Nair. Facile high-yield solvothermal deposition of inorganic nanostructures on zeolite crystals for mixed matrix membrane fabrication. *Journal of the American Chemical Society*, 131(41):14662–14663, Oct 2009.
- [59] Alexis M.W. Hillock, Stephen J. Miller, William J. Koros. Crosslinked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: Effects of sieve surface modification. *Journal of Membrane Science*, 314(1-2):193–199, Apr 2008.
- [60] Mita Das, John D. Perry, William J. Koros. Gas-transport-property performance of hybrid carbon molecular sieve-polymer materials. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(19):9310–9321, Oct 2010.
- [61] Değer Şen, Halil Kalipçılar, Levent Yılmaz. Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 303(1-2):194–203, Oct 2007.
- [62] Rijia Lin, Lei Ge, Lei Hou, Ekaterina Strounina, Victor Rudolph, Zhonghua Zhu. Mixed matrix membranes with strengthened MOFs/polymer interfacial interaction and improved membrane performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(8):5609–5618, Apr 2014.
- [63] S. Kulprathipanja, C. Liu, S.T. Wilson. High flux mixed matrix membranes for separations, 2007.
- [64] J.-M. Duval, B. Folkers, M.H.V. Mulder, G. Desgrandchamps, C.A. Smolders. Adsorbent filled membranes for gas separation. part 1. improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents. *Journal of Membrane Science*, 80(1):189–198, Jun 1993.
- [65] Harold Jeazet, Tönjes Koschine, Claudia Staudt, Klaus Raetzke, Christoph Janiak. Correlation of gas permeability in a metal-organic framework MIL-101(Cr)-polysulfone mixed-matrix membrane with free volume measurements by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). *Membranes*, 3(4):331–353, Oct 2013.

BIBLIOGRAFIA

- [66] Sonia Castarlenas, Patricia Gorgojo, Clara Casado-Coterillo, Sudeep Masheshwari, Michael Tsapatsis, Carlos Téllez, Joaquín Coronas. Melt compounding of swollen titanosilicate JDF-L1 with polysulfone to obtain mixed matrix membranes for H₂/CH₄ separation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(5):1901–1907, Feb 2013.
- [67] Edson V. Perez, Kenneth J. Balkus, Jr, John P. Ferraris, Inga H. Musselman. Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 328:165–173, 2009.
- [68] Yanfeng Zhang, Inga H. Musselman, John P. Ferraris, Kenneth J. Balkus. Gas permeability properties of matrimid membranes containing the metal-organic framework cu-bpy-hfs. *Journal of Membrane Science*, 313(1-2):170–181, Apr 2008.
- [69] Tania Rodenas, Marion van Dalen, Elena García-Pérez, Pablo Serra-Crespo, Beatriz Zornoza, Freek Kapteijn, Jorge Gascon. Visualizing MOF mixed matrix membranes at the nanoscale: Towards structure-performance relationships in CO₂/CH₄ separation over NH₂-MIL-53(Al)@PI. *Advanced Functional Materials*, 24(2):249–256, Mar 2013.
- [70] Edson V. Perez, Kenneth J. Balkus, John P. Ferraris, Inga H. Musselman. Metal-organic polyhedra 18 mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 463:82–93, Aug 2014.
- [71] Tae-Hyun Bae, Jeffrey R. Long. CO₂/N₂ separations with mixed-matrix membranes containing Mg₂(dobdc) nanocrystals. *Energy Environ. Sci.*, 6(12):3565, 2013.
- [72] Patrick Nugent, Youssef Belmabkhout, Stephen D. Burd, Amy J. Cairns, Ryan Luebke, Katherine Forrest, Tony Pham, Shengqian Ma, Brian Space, Lukasz Wojtas, et al. Porous materials with optimal adsorption thermodynamics and kinetics for CO₂ separation. *Nature*, 495(7439):80–84, Feb 2013.
- [73] Heqing Gong, Tien Hoa Nguyen, Rong Wang, Tae-Hyun Bae. Separations of binary mixtures of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ with mixed-matrix membranes containing Zn(pyrz)₂(SiF₆) metal-organic framework. *Journal of Membrane Science*, 495:169–175, Dec 2015.
- [74] T. C. Merkel. Ultrapermearable, reverse-selective nanocomposite membranes. *Science*, 296(5567):519–522, Apr 2002.
- [75] Anthony L. Andrady, Timothy C. Merkel, Lora G. Toy. Effect of particle size on gas permeability of filled superglassy polymers. *Macromolecules*, 37(11):4329–4331, Jun 2004.

BIBLIOGRAFIA

- [76] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, 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*, 15(1):109–123, 2003.
- [77] M.A. Aroon, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.M. Montazer-Rahmati. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 75(3):229–242, Nov 2010.
- [78] S. Takahashi, D.R. Paul. Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. part 2: With chemical coupling to matrix. *Polymer*, 47(21):7535–7547, Oct 2006.
- [79] Yu. P. Yampolskii, L. E. Starannikova, N. A. Belov. Hybrid gas separation polymeric membranes containing nanoparticles. *Petroleum Chemistry*, 54(8):637–651, Dec 2014.
- [80] Ş.Birg ul Tantekin-Ersolmaz, Çiğdem Atalay-Oral, Melkon Tatlier, Ayşe Erdem-Şenatalar, Brian Schoeman, Johan Sterte. Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 175(2):285–288, Aug 2000.
- [81] Cuijia Duan, Xingming Jie, Dandan Liu, Yiming Cao, Quan Yuan. Post-treatment effect on gas separation property of mixed matrix membranes containing metal organic frameworks. *Journal of Membrane Science*, 466:92–102, Sep 2014.
- [82] Theodore T. Moore, Trinh Vo, Rajiv Mahajan, Sudhir Kulkarni, Dave Hasse, William J. Koros. Effect of humidified feeds on oxygen permeability of mixed matrix membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 90(6):1574–1580, Sep 2003.
- [83] Josephine O. Hsieh, Kenneth J. Balkus, John P. Ferraris, Inga H. Musselman. MIL-53 frameworks in mixed-matrix membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 196:165–174, Sep 2014.
- [84] Y Li, T Chung, C Cao, 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*, 260(1-2):45–55, Sep 2005.
- [85] L. Broussard, D. P. Shoemaker. The structures of synthetic molecular sieves. *Journal of the American Chemical Society*, 82(5):1041–1051, Mar 1960.
- [86] Mario Llano-Restrepo. Accurate correlation, structural interpretation, and thermochemistry of equilibrium adsorption isotherms of carbon dioxide in zeolite NaX by means of the {GSTA} model. *Fluid Phase Equilibria*, 293(2):225–236, 2010.

BIBLIOGRAFIA

- [87] Pierfranco Demontis, Hervé Jobic, Miguel A. Gonzalez, Giuseppe 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*, 113(28):12373–12379, Jul 2009.
- [88] N. Y. Chen. Hydrophobic properties of zeolites. *J. Phys. Chem.*, 80(1):60–64, Jan 1976.
- [89] T. Kawai, K. Tsutsumi. Evaluation of hydrophilic-hydrophobic character of zeolites by measurements of their immersional heats in water. *Colloid Polym Sci*, 270(7):711–715, Jul 1992.
- [90] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker. Database of zeolite structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Raport instytutowy, International Zeolite Association.
- [91] Eric L. First, Chrysanthos E. Gounaris, James Wei, Christodoulos A. Floudas. Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(38):17339–17358, 2011.
- [92] Linda Sandström, Miguel Palomino, Jonas Hedlund. High flux zeolite X membranes. *Journal of Membrane Science*, 354(1-2):171–177, May 2010.
- [93] Xiaoju Yin, Guangshan Zhu, Zhengyang Wang, Nailin Yue, Shilun Qiu. Zeolite P/NaX composite membrane for gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 105(1-2):156–162, Sep 2007.
- [94] Simone Cavenati, Carlos A. Grande, Alírio E. Rodrigues. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. *J. Chem. Eng. Data*, 49(4):1095–1101, Jul 2004.
- [95] José A.C. Silva, Kristin Schumann, Alírio E. Rodrigues. Sorption and kinetics of CO₂ and CH₄ in binderless beads of 13X zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 158:219–228, Aug 2012.
- [96] Kouichi Kamiuto, Asami Goubaru, Ermalina. Diffusion coefficients of carbon dioxide within type 13X zeolite particles. *Chemical Engineering Communications*, 193(5):628–638, May 2006.
- [97] György Onyestyák, Lovat V. C. Rees. Frequency response study of adsorbate mobilities of different character in various commercial adsorbents. *J. Phys. Chem. B*, 103(35):7469–7479, Sep 1999.
- [98] Murat G. Sürer, Nurcan Baç, Levent Yilmaz. Gas permeation characteristics of polymer-zeolite mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 91(1-2):77–86, 1994.

BIBLIOGRAFIA

- [99] H. Karkhanechi, H. Kazemian, H. Nazockdast, M. R. Mozdianfar, S. M. Bidoki. Fabrication of homogenous polymer-zeolite nanocomposites as mixed-matrix membranes for gas separation. *Chem. Eng. Technol.*, 35(5):885–892, Mar 2012.
- [100] Turgut M. Gür. Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 93(3):283 – 289, 1994.
- [101] G. Clarizia, C. Algieri, E. Drioli. Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. *Polymer*, 45(16):5671–5681, Jul 2004.
- [102] Lindsay Ohlin, Philippe Bazin, Frédéric Thibault-Starzyk, Jonas Hedlund, Mattias Grahn. Adsorption of CO₂, CH₄ and H₂O in zeolite ZSM-5 studied using in situ ATR-FTIR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(33):16972–16982, Aug 2013.
- [103] Linda Sandström, Erik Sjöberg, Jonas Hedlund. Very high flux MFI membrane for CO₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 380(1-2):232–240, Sep 2011.
- [104] Kanna Aoki, Vu A Tuan, John L Falconer, Richard D Noble. Gas permeation properties of ion-exchanged ZSM-5 zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39(3):485–492, Oct 2000.
- [105] M. P. Bernal, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. Separation of CO₂/N₂ mixtures using MFI-type zeolite membranes. *AIChE J.*, 50(1):127–135, Jan 2004.
- [106] Christopher R. Mason, Maria Giovanna Buonomenna, Giovanni Golemme, Peter M. Budd, Francesco Galiano, Alberto Figoli, Karel Friess, Vladimir Hynek. New organophilic mixed matrix membranes derived from a polymer of intrinsic microporosity and silicalite-1. *Polymer*, 54(9):2222–2230, Apr 2013.
- [107] M. Hussain, A. Kónig. Mixed-matrix membrane for gas separation: Polydimethylsiloxane filled with zeolite. *Chem. Eng. Technol.*, 35(3):561–569, Feb 2012.
- [108] Beatriz Zornoza, Beatriz Seoane, Juan M. Zamaro, Carlos Téllez, Joaquín Coronas. Combination of MOFs and zeolites for mixed-matrix membranes. *ChemPhysChem*, 12(15):2781–2785, 2011.
- [109] Jianjia Yu, Liangxiong Li, Ning Liu, Robert Lee. An approach to prepare defect-free PES/MFI-type zeolite mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation. *Journal of Materials Science*, 48(10):3782–3788, Feb 2013.
- [110] Yanfeng Zhang, Kenneth J. Balkus, Inga H. Musselman, John P. Ferraris. Mixed-matrix membranes composed of matrimid® and mesoporous zsm-5 nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 325(1):28–39, Nov 2008.

BIBLIOGRAFIA

- [111] Gianni Golemme, Andrea Bruno, Raffaella Manes, Daniela Muoio. Preparation and properties of superglassy polymers - zeolite mixed matrix membranes. *Desalination*, 200(1-3):440–442, Nov 2006.
- [112] Wasuke Mori, Fumie Inoue, Keiko Yoshida, Hirokazu Nakayama, Satoshi Takamizawa, Michihiko Kishita. Synthesis of new adsorbent copper(ii) terephthalate. *Chemistry Letters*, (12):1219–1220, 1997.
- [113] Wasuke Mori, Tomohiko Sato, Tesushi Ohmura, Chika Nozaki Kato, Tohru Takei. Functional microporous materials of metal carboxylate: Gas-occlusion properties and catalytic activities. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(8):2555–2573, Aug 2005.
- [114] Cantwell G. Carson, Kenneth Hardcastle, Justin Schwartz, Xiaotao Liu, Christina Hoffmann, Rosario A. Gerhardt, Rina Tannenbaum. Synthesis and structure characterization of copper terephthalate metal-organic frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2009:2338–2343, 2009.
- [115] Cantwell G. Carson, Giuseppe Brunnello, Seung Geol Lee, Seung Soon Jang, Rosario A. Gerhardt, , Rina Tannenbaum. Structure solution from powder diffraction of copper 1,4-benzenedicarboxylate. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014:2140–2145, 2014.
- [116] Jmol: an open-source java viewer for chemical structures in 3d. <http://www.jmol.org/>.
- [117] Frank H. Allen. The cambridge structural database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, B58:380–388, 2002.
- [118] Elahe Ahmadi Feijani, Hossein Mahdavi, Ahmad Tavasoli. Poly(vinylidene fluoride) based mixed matrix membranes comprising metal organic frameworks for gas separation applications. *Chemical Engineering Research and Design*, 96:87–102, Apr 2015.
- [119] Tania Rodenas, Ignacio Luz, Gonzalo Prieto, Beatriz Seoane, Hozanna Miro, Avelino Corma, Freek Kapteijn, Francesc X. Llabrés i Xamena, Jorge Gascon. Metal-organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. *Nature Materials*, 14:48–55, 2015.
- [120] Yi Du, Bradley Wooler, Meghan Nines, Pavel Kortunov, Charanjit S. Paur, John Zengel, Simon C. Weston, Peter I. Ravikovitch. New high- and low-temperature phase changes of ZIF-7: Elucidation and prediction of the thermodynamics of transitions. *Journal of the American Chemical Society*, 137(42):13603–13611, Oct 2015.

BIBLIOGRAFIA

- [121] Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P. Côté, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. Uribe-Romo, Hee K. Chae, Michael O’Keeffe, Omar M. Yaghi. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27):10186–10191, 2006.
- [122] Joshua A. Thompson, Catherine R. Blad, Nicholas A. Brunelli, Megan E. Lydon, Ryan P. Lively, Christopher W. Jones, Sankar Nair. Hybrid zeolitic imidazolate frameworks: Controlling framework porosity and functionality by mixed-linker synthesis. *Chemistry of Materials*, 24(10):1930–1936, 2012.
- [123] Johan van den Bergh, Canan Gücüyener, Evgeny A. Pidko, Emiel J. M. Hensen, Jorge Gascon, Freek Kapteijn. Understanding the anomalous alkane selectivity of ZIF-7 in the separation of light alkane/alkene mixtures. *Chemistry - A European Journal*, 17(32):8832–8840, 2011.
- [124] Jiangkun Xie, Naiqiang Yan, Fei Liu, Zan Qu, Shijian Yang, Ping Liu. CO₂ adsorption performance of ZIF-7 and its endurance in flue gas components. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 8(2):162–168, May 2013.
- [125] Tao Li, Yichang Pan, Klaus-Viktor Peinemann, Zhiping Lai. Carbon dioxide selective mixed matrix composite membrane containing ZIF-7 nano-fillers. *Journal of Membrane Science*, 425-426:235–242, Jan 2013.
- [126] Sonia Aguado, Gerard Bergeret, Marc Pera Titus, Virginie Moizan, Carlos Nieto-Draghi, Nicolas Bats, David Farrusseng. Guest-induced gate-opening of a zeolite imidazolate framework. *New Journal of Chemistry*, 35:546–550, 2011.
- [127] Pu Zhao, Giulio I. Lampronti, Gareth O. Lloyd, Michael T. Wharmby, Sébastien Facq, Anthony K. Cheetham, Simon A. T. Redfern. Phase transitions in zeolitic imidazolate framework 7: The importance of framework flexibility and guest-induced instability. *Chemistry of Materials*, 26(5):1767–1769, 2014. PMID: 24634567.
- [128] Yanshuo Li, Fangyi Liang, Helge Bux, Weishen Yang, Jürgen Caro. Zeolitic imidazolate framework ZIF-7 based molecular sieve membrane for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, 354(1-2):48–54, May 2010.
- [129] Tingxu Yang, Youchang Xiao, Tai-Shung Chung. Poly-/metal-benzimidazole nanocomposite membranes for hydrogen purification. *Energy Environ. Sci.*, 4(10):4171–4180, 2011.
- [130] B. D. Freeman, H. Lin. Permeation and diffusion. H. Czichos, T. Saito, L. Smith, redaktorzy, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, strony 371–387. Springer, 2006.

BIBLIOGRAFIA

- [131] Boguslaw Kruczek, Siamak Lashkari. Challenges in microflow measurements. *Flow Measurement*, strony 1–36, Mar 2012.
- [132] Boguslaw Kruczek, Takeshi Matsuura. Limitations of a constant pressure-type testing system in determination of gas transport properties of hydrophilic films. *Journal of Membrane Science*, 177(1-2):129–142, Aug 2000.
- [133] S. Lashkari, A. Tran, B. Kruczek. Effect of back diffusion and back permeation of air on membrane characterization in constant pressure system. *Journal of Membrane Science*, 324(1-2):162–172, Oct 2008.
- [134] Mary Ann Debolt, Allan J. Easteal, P. B. Macedo, Cornelius T. Moynihan. Analysis of structural relaxation in glass using rate heating data. *J American Ceramic Society*, 59(1-2):16–21, Jan 1976.
- [135] 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*, 374(2):235–244, May 1996.
- [136] D. Giebel, J. Kansy. LT10 program for solving basic problems connected with defect detection. *Physics Procedia*, 35:122–127, 2012.
- [137] S. J. Tao. Positronium annihilation in molecular substances. *Journal of Chemical Physics*, 56(11):5499–5510, 1972.
- [138] Aleksandra Wolinska-Grabczyk, Piotr Kubica, Andrzej Jankowski. Effect of the acetate group content on gas permeation through membranes based on poly(ethylene-co-vinyl acetate) and its blends. *Journal of Membrane Science*, 443:227–236, Sep 2013.
- [139] A. Bondi. van der waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.*, 68(3):441–451, Mar 1964.
- [140] Sergei G. Kazarian, Michael F. Vincent, Frank V. Bright, Charles L. Liotta, Charles A. Eckert. Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 118(7):1729–1736, Jan 1996.
- [141] Piotr Kubica, Aleksandra 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*, 2015:8, 2015.
- [142] Aleksandra Wolińska-Grabczyk, Andrzej Jankowski. CO₂/N₂ separation ability and structural characteristics of poly(butadiene-co-acrylonitrile)-based polyurethanes and hydrogenated nitrile rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 122(4):2690–2696, Jun 2011.

BIBLIOGRAFIA

- [143] G. J. van Amerongen. Diffusion in elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 37(5):1065–1152, Nov 1964.
- [144] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems. Raport instytutowy, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1982.
- [145] Jürgen Keller, Reiner Staudt. *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, rozdział/Chapter 1 Basic concepts, strony 17–78. Springer Science + Business Media, Inc., USA, 2005.
- [146] Jose A. Delgado, V. I. Águeda, M. A. Uguina, J. L. Sotelo, P. Brea, Carlos A. Grande. Adsorption and diffusion of H₂, CO, CH₄, and CO₂ in BPL activated carbon and 13X zeolite: Evaluation of performance in pressure swing adsorption hydrogen purification by simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(40):15414–15426, Oct 2014.
- [147] P. D. Jadhav, R. V. Chatti, R. B. Biniwale, N. K. Labhsetwar, S. Devotta, S. S. Rayalu. Monoethanol amine modified zeolite 13X for CO₂ adsorption at different temperatures. *Energy & Fuels*, 21(6):3555–3559, Nov 2007.
- [148] Liying Liu, Ranjeet Singh, Gang Li, Gongkui Xiao, Paul A. Webley, Yuchun Zhai. Synthesis of hydrophobic zeolite X@SiO₂ core-shell composites. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2-3):1144 – 1151, 2012.
- [149] Jong-Hwa Kim, Chang-Ha Lee, Woo-Sik Kim, Jong-Seok Lee, Jin-Tae Kim, Jeong-Kwon Suh, Jung-Min Lee. Adsorption equilibria of water vapor on alumina, zeolite 13X, and a zeolite X/activated carbon composite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(1):137–141, Jan 2003.
- [150] P. Malbrunot, D. Vidal, J. Vermesse, R. Chahine, T. K. Bose. Adsorbent helium density measurement and its effect on adsorption isotherms at high pressure. *Langmuir*, 13(3):539–544, Feb 1997.
- [151] Joanna Sreńscek-Nazzal, Urszula Narkiewicz, Antoni W. Morawski, Rafał J. Wróbel, Beata Michalkiewicz. Comparison of optimized isotherm models and error functions for carbon dioxide adsorption on activated carbon. *J. Chem. Eng. Data*, 60(11):3148–3158, Nov 2015.
- [152] Jong-Seok Lee, Jong-Hwa Kim, Jin-Tae Kim, Jeong-Kwon Suh, Jung-Min Lee, Chang-Ha Lee. Adsorption equilibria of CO₂ on zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite. *J. Chem. Eng. Data*, 47(5):1237–1242, Sep 2002.

BIBLIOGRAFIA

- [153] S. Matteucci, Y. Yampolskii, B. D. Freeman, I. Pinnau. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers. Yuri Yampolskii, Ingo Pinnau, Benny Freeman, redaktorzy, *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [154] D.W. van Krevelen. *Properties of Polymers. Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, rozdział/1 Properties Determining Mass Transfer In Polymeric Systems, strona 189. Elsevier, wydanie 4th, 2009.
- [155] J. S. Chiou, Y. Maeda, D. R. Paul. Gas permeation in polyethersulfone. *J. Appl. Polym. Sci.*, 33(5):1823–1828, Apr 1987.
- [156] Theodore T. Moore, William J. Koros. Sorption in zeolites modified for use in organic-inorganic hybrid membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(3):591–598, Feb 2008.
- [157] A. M. Habrowska, E. S. Popiel. Positron annihilation in zeolite 13X. *Journal of Applied Physics*, 62(6):2419, 1987.
- [158] J.-P. Yuan, H. Cao, E. W. Hellmuth, Y. C. Jean. Subnanometer hole properties of CO₂-exposed polysulfone studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(17):3049–3056, Dec 1998.
- [159] G. Dlubek, Th. L upke, J. Stejny, M. A. Alam, M. Arnold. Local free volume in ethylene-vinyl acetate copolymers: A positron lifetime study. *Macromolecules*, 33(3):990–996, Feb 2000.
- [160] Johan C Groen, Louk A.A Peffer, Javier Pérez-Ramírez. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1-3):1–17, Jun 2003.
- [161] Ke Zhang, Ryan P. Lively, James D. Noel, Michelle E. Dose, Benjamin A. McCool, Ronald R. Chance, William J. Koros. Adsorption of water and ethanol in MFI-type zeolites. *Langmuir*, 28(23):8664–8673, Jun 2012.
- [162] H. van Koningsveld, H. van Bekkum, J. C. Jansen. On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy. *Acta Crystallographica Section B*, 43(2):127–132, Apr 1987.
- [163] N.M. Larocca, L.A. Pessan. Effect of antiplasticisation on the volumetric, gas sorption and transport properties of polyetherimide. *Journal of Membrane Science*, 218(1-2):69–92, Jul 2003.

BIBLIOGRAFIA

- [164] Clare F. Macrae, Paul R. Edgington, Patrick McCabe, Elna Pidcock, Greg P. Shields, Robin Taylor, Matthew Towler, Jacco van de Streek. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 39(3):453–457, May 2006.
- [165] Zhifeng Xin, Junfeng Bai, Yongming Shen, Yi Pan. Hierarchically micro- and mesoporous coordination polymer nanostructures with high adsorption performance. *Crystal Growth & Design*, 10(6):2451–2454, Jun 2010.
- [166] A. Cabral-Prieto, I. García-Sosa, R. López-Castañares, O. Olea-Cardoso. Positronium annihilation in LTA-type zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 175:134–140, Jul 2013.
- [167] Solvay. *Solvay Advanced Polymers, Product Data: Udel polysulfone, P-1800*.
- [168] Tarek M. Madkour. Bisphenol-a polysulfone. James E. Mark, redaktor, *Polymer data handbook*. Oxford University Press, 1998.
- [169] Juhyeon Ahn, Wook-Jin Chung, Ingo Pinnau, Michael D. Guiver. Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 314:123 – 133, 2008.
- [170] Alan S. Michaels, Harris J. Bixler. Flow of gases through polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 50(154):413–439, Apr 1961.
- [171] Pavel Čapek, Martin Veselý, Bohumil Bernauer, Petr Sysel, Vladimír Hejtmánek, Milan Kočířík, Libor Brabec, Olga Prokopová. Stochastic reconstruction of mixed-matrix membranes and evaluation of effective permeability. *Computational Materials Science*, 89:142–156, Jun 2014.
- [172] Katarzyna Odwald. Teoria perkolacji w chemii. Praca magisterska, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, 2003.
- [173] Haiqing Lin, Benny D. Freeman. Gas permeation and diffusion in cross-linked poly(ethylene glycol diacrylate). *Macromolecules*, 39(10):3568–3580, May 2006.
- [174] A.Yu Alentiev, Yu.P Yampolskii. Meares equation and the role of cohesion energy density in diffusion in polymers. *Journal of Membrane Science*, 206(1-2):291–306, Aug 2002.
- [175] Russell Paterson, Yuri Yampolskii, Peter G. T. Fogg, Alexandre Bokarev, Valerii Bondar, Oleg Ilinich, Sergey Shishatskii. Iupac-nist solubility data series 70. solubility of gases in glassy polymers. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28(5):1255–1450, 1999.

Dorobek naukowy

Publikacje naukowe

1. P. Kubica, A. Wolińska-Grabczyk, E. Grabiec, M. Libera, M. Wojtyniak, S. Czajkowska, M. Domański, Gas transport through mixed matrix membranes composed of polysulfone and copper terephthalate particles, *Microporous and Mesoporous Materials*, 235 (2016) 120-134. IF=3,453.
2. P. Kubica, A. Wolińska-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*, 2015, Article ID 861979, IF=1,195.
3. A. Wolinska-Grabczyk, P. Kubica, A. Jankowski, Effect of the acetate group content on gas permeation through membranes based on poly(ethylene-co-vinyl acetate) and its blends, *Journal of Membrane Science*, 443: 227-236, 2013. IF=5,056.
4. A. Wolinska-Grabczyk, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, A. Jankowski, M. Matlengiewicz, U. Szeluga, P. Kubica, Structure and properties of new highly soluble aromatic poly(etherimide)s containing isopropylidene groups, *Polymer Journal*, 45: 1202–1209, 2013. IF=1,653.
5. A. Przybyła, P. Kubica, S. Bacior, P. Lodowski, W. Marczak, Water-like behavior of 1,2-ethanediol in binary mixtures with pyridine and its methyl derivatives: Thermodynamic excesses and the O–H···N bonds energy, *Chemical Physics Letters*, 512: 199–203, 2011. IF=1,897.

Publikacje wysłane

1. A. Wolińska-Grabczyk, P. Kubica, A. Jankowski, M. Wojtowicz, J. Kansy, M. Wojtyniak, Gas and water vapor transport properties of mixed matrix membranes containing 13X zeolite, wysłano do czasopisma *Journal of Membrane Science*, IF=5,056.

Rozdziały w monografiach

P. Kubica, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, Permeacja gazów w membranach heterogenicznych zawierających zeolit 13X, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN 2012, Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. Tom 2, 2012, 96, 281-289, ISBN 978-83-89293-23-7.

Komunikaty wygłoszone na konferencjach międzynarodowych

P. Kubica, A. Jankowski, A. Wolińska-Grabczyk, Hybrid membranes composed of poly-sulfone matrix and zeolite or metal-organic framework particles, The 2nd CEEP Workshop on Polymer Science, October 24-25, 2014 Iasi, Rumunia.

Komunikaty wygłoszone na konferencjach krajowych

1. P. Kubica, A. Wolińska-Grabczyk, A. Jankowski, Membrany heterogeniczne do separacji gazów złożone z polimeru i cząstek nieorganicznych, BioMedTech Silesia 2012, 16.03.2012, Zabrze.
2. P. Kubica, A. Wolińska-Grabczyk, Transport gazów przez membrany złożone z matrycy polimerowej i cząstek materiałów porowatych, Pomiedzy naukami, Zjazd fizyków i chemików, 26.09.2014, Chorzów.

Postery zaprezentowane na konferencjach

1. P. Kubica, A. Wolińska-Grabczyk, A. Jankowski, Gas transport in mixed-matrix membranes containing MFI zeolite, POLYMAT2016, 27-28.06.2016, Zabrze.
2. P. Kubica, A. Wolińska-Grabczyk, Gas transport in mixed-matrix membranes composed of glassy polymers and metal-organic framework particles, POLYMAT60, 30.06-01.07.2014, Zabrze.
3. P. Kubica, A. Wolińska-Grabczyk, A. Jankowski, Permeacja gazów w membranach heterogenicznych zawierających zeolit 13X, Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, 30.05-02.06 2012, Zakopane.
4. P. Kubica, A. Wolińska-Grabczyk, A. Jankowski, Permeacja gazów przez membrany złożone z polisulfonu i zeolitu 13X, Pomiedzy Naukami - Zjazd Fizyków i Chemików, 5.10.2012, Chorzów.

5. P. Kubica, A. Wolińska-Grabczyk, Membrany heterogeniczne do separacji gazów złożone z polisulfonu oraz organofilowych sit molekularnych, 15-18.04.2012, Jażdżówki.

Otrzymane stypendia

W okresie 01.10.2013-30.09.2015 autor pracy był stypendystą projektu DoktoRIS - Programu stypendialnego na rzecz innowacyjnego Śląska, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.