

## **Ionos folyadékokból előállított polimer membránok vizsgálata**

**Bélafiné Bakó Katalin, Fábíán Ferenc, Nemestóthy Nándor**

*Biomérnöki, Membrántechnológiai és Energetikai Kutató Intézet,*

*Pannon Egyetem, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.*

### **Bevezetés**

A polimerizált ionos folyadék membránokat (PIFM) leginkább gázszeparációra használják. Polimerizált ionos folyadék oldatokból hajlékony, szilárd membránfilmek készíthetők, ezek egyéb membránanyagokkal kezelhetők. Ez a membrántípus kombinálja az ionos folyadékok (hangolható fizikai-kémiai tulajdonságok, nagy kémiai és termikus stabilitás, nagy szelektivitás) és a pórusmentes membránok kedvező tulajdonságait (kis membrán vastagság, nagy stabilitás, nagy permeabilitás) [1].

### **Polimerizált szobahőmérsékletű ionos folyadékmembránok szintézise és alkalmazása könnyű gázok szeparációjára**

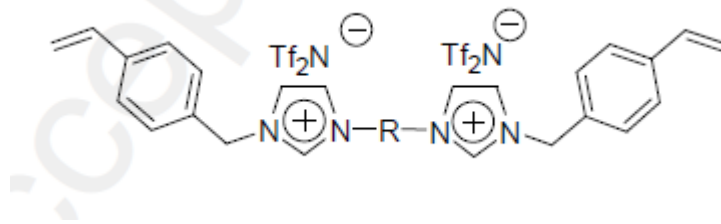
Sok esetben szükséges a CO<sub>2</sub> szeparálása egyéb gázoktól. Pl. a kémények gázaramainak tisztítása során CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, földgáz tisztításánál CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> szeparációt kell megvalósítanunk. A szobahőmérsékletű ionos folyadékok (SzHIF) környezetbarát oldószerként használhatók [2-5]. Tiszta formában nem illékony, nem gyúlékony gázabszorpciós oldószerként, illetve gáz- vagy folyadékszeparációra alkalmas támasztóréteges ionos folyadékmembránok alapanyagaként használják. Ezen kívül a SzHIF-ok segítségével számos lehetőség kínálkozik specifikus kémiajú új anyagok előállítására (pl. oldószerek, polimerek, folyadékkristályok).

Látszólagos exponenciális növekedés figyelhető meg a SzHIF-ok katalizátorként, kenőanyagként és gázszeparációs közegeként való alkalmazásában. CO<sub>2</sub> SzHIF-okkal megvalósított szeparációja során jó CO<sub>2</sub> oldhatóság illetve CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> és CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> szelektivitás érhető el. A szeparáció kizárólag a gázpárok oldószerben történő eltérő oldhatósága miatt valósítható meg. CO<sub>2</sub> szeparációhoz jó szerves oldószer az acetonitril, ill. különböző aminok. A CO<sub>2</sub> szeparáció ipari szintű megvalósításához a SzHIF-ok nagyon nagy mennyiségű felhasználása szükséges. SzHIF-okból polimerizációval vékony szilárd film képezhető, és szilárd gázszeparációs membránként használható. Membránokkal kedvező szeparáció valósítható meg, mivel így ugyanakkora mennyiségű gázhoz jelentősen kevesebb anyag felhasználása szükséges.

SzHIF stabilizálása a membránban lelassítja a gázok diffúzióját. Ezen SzHIF-alapú membránok tulajdonságai különböző konfigurációk esetén meghaladhatják a Robeson diagram felső határát. Az ilyen SzHIF-alapú membránok előállításának legegyszerűbb módja polimerizálható SzHIF-monomerekből lehetséges.

Tiszta poli-SzHIF filmek esetében, mint a poli-etilén-glikol (PEG) megnövekedett  $\text{CO}_2$  oldhatóság és szelektivitás tapasztalható. Ezen membránokkal meghaladható a Robeson diagram felső határa, és maximum 32 barrer-es  $\text{CO}_2$  permeabilitás érhető el. PEG-lal kopolimerizált poli-SzHIF-ok a permeabilitást és szelektivitást tekintve jobbak, mint a tiszta poli-SzHIF-ok.

A poli-SzHIF-ok mechanikailag gyengék, ezért térhálósításra vagy kopolimerizációra van szükség. Az SzHIF monomerek konfigurációja sokféle lehet az imidazolium-alapú rendszerek felvételére alkalmas kémiai folyamatok sokfélesége következtében. Számos kémiai folyamat alkalmas néhány polimerizálható iker-SzHIF (ISzHIF) szintézisére:



Az ISzHIF-ok polimerizálható csoportokkal önmaguktól térhálósodóak, homopolimereket alkotnak. Az áthidaló csoportok (R) megválasztásával alakíthatók a hálózati tulajdonságok. A szobahőmérsékleten folyékony iker-imidazolium-sók mennyisége eléggé korlátozott a kation részekhez képest. A  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  anion használata elengedhetetlennek tűnik ahhoz, hogy a sók folyékonyak legyenek környezeti hőmérsékleten. Oligo-etilén-glikol csoportok szintén csökkentik az olvadáspontot, talán még flexibilisebbek is, mint az alkil-csoportok. Ezek az ISzHIF-ok folyékonyak szobahőmérsékleten és nagyobb a viszkozitásuk, mint a hagyományos imidazolium-alapú SzHIF-oknak.

A poli-ISzHIF-ok homopolimerként kb.  $400^\circ\text{C}$ -ig stabilak. A különböző térkitöltő csoporttal rendelkező poli-ISzHIF membránok permeabilitása sokkal kisebb, mint az analóg poli-SzHIF membránoké a poli-ISzHIF hálózatokban bekövetkező sokkal lassabb gázdifúzió miatt. A  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  szeparáció kedvezőbb, mint a  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Az ideális szeparációs faktor a  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  esetén érhető el. A  $\text{CO}_2$  oldhatóság a poli-SzHIF membránokéhoz hasonló.

Bara és munkatársai három különböző spacer-csoporttal (hexil-, 1 db PEG- ill. 2 db PEG-csoport) készített membrán esetén vizsgálták a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  permeabilitását és ezekből számították a  $\text{CO}_2$  oldhatóságát (S) és diffúzióviskozitását (D) [2].

A membránt a következőképpen készítették:

1. ISzHIF monomert és fotoiniciátort összekeverték
2. keveréket pórusos polimer támasztóréteghez adták Rain-X bevonatú kvarc tálon (Rain-X bevonat: segíti a polimer eltávolítását a kvarcraól, inert)
3. másik hasonló tányért helyeztek a monomer tetejére és a monomert és a támasztóréteget összenyomták
4. tányérokat 365 nm-es UV lámpa alá rakták 30 percre
5. tányérokat szétválasztották egy tiszta borotvapengével

Az FT-IR spektroszkópia igazolta, hogy ez idő alatt a sztírol legalább 90%-a polimerizálódott. Az ily módon készített membránok vastagsága a támasztóréteg vastagságának legfeljebb 20%-a, 145  $\mu\text{m}$ .

A gázpermeációs kísérletek során a permeabilitás értékek kicsinek adódtak, a számított D-értékek jelzik, hogy a diffúzió ezekben az erősen térhálósított poli-ISzHIF membránokban eléggé korlátozott. A merev, erősen aromás struktúrák és a szabad Tf<sub>2</sub>N anionok jelenléte miatt a gázok diffúziója csak kanyargós csatornákon keresztül valósulhat meg. A D-értékek közel egy nagyságrenddel kisebbek, mint a poli-SzHIF membránok esetében. A SzHIF-komponens jelenléte ezekben a filmekben nagy CO<sub>2</sub> oldhatóságot eredményezett (2-3-szor nagyobb, mint a tipikus polimerek esetében, hasonló a poli-SzHIF esetében mérhető értékekhez).

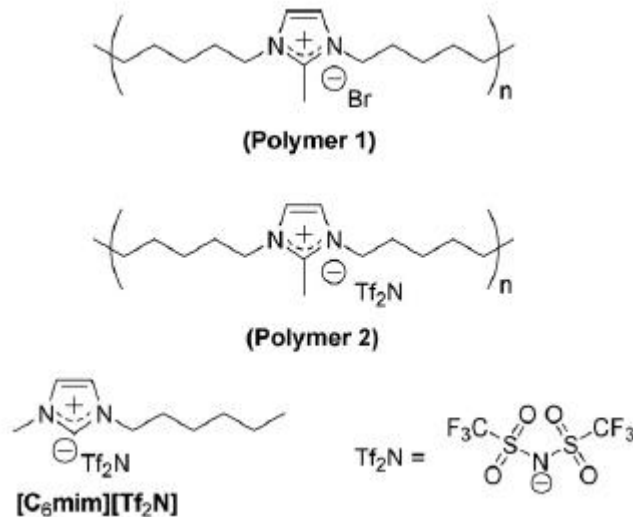
A poli-ISzHIF membránok akadályként viselkednek a N<sub>2</sub> és CH<sub>4</sub> transzportra nézve az erősen térhálós struktúrájának és a nagy iontartalomnak köszönhetően. A H<sub>2</sub> permeabilitása csak kicsit nagyobb a CO<sub>2</sub>-énál, annak a többi gázhoz viszonyított relatívan gyors diffúziója miatt.

A kapcsolódó csoportok kémiai tulajdonságai és hossza kis hatással van az egyes gázok permeabilitására. A hexil-csoporttal kiegészített membrán kissé nagyobb permeabilitást mutat, mint a PEG-bázisú. A CO<sub>2</sub> oldhatóság kb. 30%-kal nő, ha nem poláros alkil-csoportot alkalmazunk, mint ha poláros PEG-bázisút (polaritás növekedése növelheti a membrán CO<sub>2</sub> oldhatóságát, de a nagyobb CO<sub>2</sub> oldhatóság a CO<sub>2</sub> diffuzivitás csökkenését eredményezi, vagy a megnövelt polaritás lassítja a CO<sub>2</sub> diffúzióját). A PEG-bázisú csoportokkal kiegészített membránok belső elrendezése eltérő, sűrűségük szignifikánsan nagyobb, mint a hexilesé, ez a membránon belül sűrűbb elrendezést eredményez, ami lassabb gázdifúzióhoz vezet.

Minden membrán esetén a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> szeparáció kedvezőbb, mint a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. A legjobb szeparációs tulajdonságokat a PEG1 spacerrel készített membrán mutatta, és a legjobb CO<sub>2</sub>

oldhatóság is ennél tapasztalható. A  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  szeparáció kevésbé kedvező, kb. egyforma mindhárom membrán esetében. Összességében, mivel a  $\text{N}_2$  és  $\text{CH}_4$  permeabilitás nagyon kicsi, a poli-ISZHIF-ok gátként alkalmazhatók ott, ahol ezen gázok permeációja hátrányos.

Carlisle és munkatársai három különböző membrán ideális gázpermealitási adatait vizsgálta  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  és  $\text{H}_2$  gáznál [3]. A három membrán közül kettő imidazolium-alapú polimer membrán volt, a harmadik pedig az egyik polimerből és egy SzHIF-ből képzett kompozitfilm. A használt polimerek és a SzHIF strukturáját az 1. ábra mutatja:



1. ábra: A használt polimerek és ionos folyadékok szerkezete

A könnyű gázok transzportja a membránban oldódásos-diffúziós mechanizmus szerint megy végbe. E szerint a permeabilitás a diffúzitívitás és oldhatóság szorzatával egyenlő. Két gáz permszelektivitása a gázok permeabilitásának, diffúzitívitásának vagy oldhatóságának hányadosával írható fel. A permszelektivitás azt mutatja meg, hogy milyen hatékonyan tud a membrán egy gázt elválasztani egy másiktól. Az ideális permeabilitás a nyomáseséssel és a membránvastagsággal normalizált gázáramot jelenti. A permeátum diffúzitívitása a membránvastagságból és az eltelt időből számolható. A permeátum oldhatóságának számítása P-ből és D-ből történik.

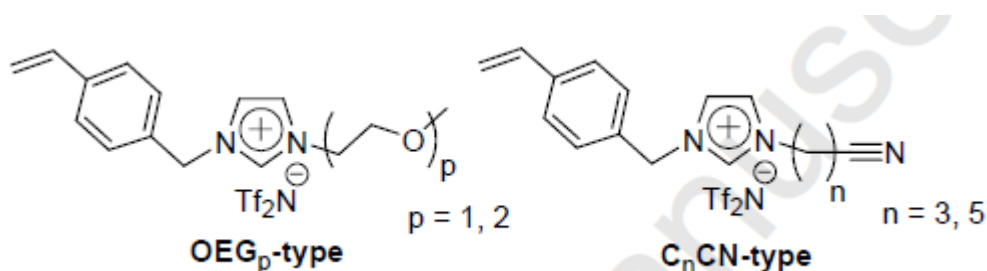
A polimer 1 esetén  $\text{CH}_4$  és  $\text{N}_2$  fluxus nem volt mérhető, ezért a membrán szelektív  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  és  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  szeparációban. A  $\text{H}_2$  permeabilitás 1 barrer alatt volt. A polimer 2  $\text{CO}_2$  szelektivitása több mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint a polimer 1-é, mivel a kis bromid ellenion kis helyekre is befér, és tömörebb szerkezet alakul ki, amely teljesen üveges polimert eredményez, melyben kisebb a  $\text{H}_2$ -diffúzió.

A polimer 2 esetén a  $\text{CH}_4$  és  $\text{N}_2$  fluxus 0,25 és 0,2 barrer volt, a  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  szelektivitás 1, tehát nincs mérhető különbség a  $\text{H}_2$  és  $\text{CO}_2$  permeabilitás között. A bromidion  $\text{Tf}_2\text{N}$ -ionra cserélése csak csekély hatással van a  $\text{CO}_2$  oldhatóságra. A  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  és  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  szeparációs jellemzők a poli-SzHIF-okra jellemző értékeknek felelnek meg. Ez a szerkezet negatív hatással van a  $\text{CO}_2$  oldhatóságra,  $\text{CO}_2$  diffúziósra gyakorolt hatása nem jelentős.

A polimer 2-kompozit esetén a permeabilitás akár egy nagyságrenddel nagyobb, a  $\text{CO}_2$  szelektivitásra gyakorolt hatás nem jelentős. A  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  és  $\text{N}_2$  permeabilitás nő. A  $\text{CO}_2$  és  $\text{CH}_4$  diffúziós nagyobb, mint a polimer 2-nél. A  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  diffúziós szelektivitás csökken, a  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  diffúziós szelektivitás csak kicsit változik. A permeabilitás nő, de a szeparációs jellemzők nem olyan jók, mint poli-SzHIF – SzHIF kompozit filmeknél. További cél a spacer hosszának és poláris spacer-csoportok beépítésének  $\text{CO}_2$  permeabilitásra és permszelektivitásra gyakorolt hatásának tanulmányozása.

## **$\text{CO}_2$ szelektivitásának növelése poláros szubsztituensek beépítésén keresztül**

Polisztirollal és poliakriláttal kezelt alkil-imidazolium sók esetén a  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  elválasztás kedvező, az oldhatóságbeli különbségek révén. A  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  szeparáció oldhatósági és diffúziós szelektivitás révén valósult meg, ami kisebb gázáramot eredményez, mint a SILM-ek esetében. Poláris oligo-etilén-glikol (OEG) szubsztituensek beépítése az imidazolium-alapú SzHIF kationjába szignifikánsan növeli a szeparációs szelektivitást a függő alkilcsoportot tartalmazó imidazolium sókéhoz képest. Ezen kívül kedvezők az alkil-nitril csoportok ( $\text{C}_n\text{CN}$ ). Az ilyen csoportokat tartalmazó poli-SzHIF-ok képezik a poli-SzHIF-ok 2. generációját:



Ezen poli-SzHIF-ok ideális  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  és  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  szeparációs faktorai 50%-kal nagyobbak az azonos hosszúságú, azonos  $\text{CO}_2$  permeabilitású alkil-szubsztituenseket tartalmazóknál,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  szeparációs tulajdonságaik a Robeson diagram felső határa felett vannak.

Bara és munkatársai négyféle funkciós csoporttal (2-2 különböző hosszúságú  $C_nCN$ - és OEG-csoport) ellátott membrán gázszeparációs tulajdonságait vizsgálta [4]. A membránokat SzHIF monomerek fotopolimerizációjával készítették térhálósító adalék (divinilbenzol) hozzáadásával porusos támasztórétegen. A gázpermeációs kísérleteket  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  gázokat használva, 295 K hőmérsékleten, kb. 2 atm transzmembrán nyomással végezték. Az ideális gázpermeabilitást a kis nyomású oldal nyomásának emelkedéséből számították. A gázpárok permszelektivitását a két gáz permeabilitásának arányával adták meg.

A kísérletek azt mutatták, hogy a permeabilitás nő a szubsztituensek hosszával, úgy mint az n-alkil szubsztituenseket tartalmazó poli-SzHIF membránok esetében. Az ideális permszelektivitás  $CO_2/N_2$ -re és  $CO_2/CH_4$ -ra hasonló, akár 50%-kal nő az n-alkil-szubsztituált membránokéhoz képest. Az OEG-t tartalmazó membránok permeabilitása minden gázra nagyobb, mint a  $C_nCN$ -csoportot tartalmazóké. Ez a gyorsabb gázdiffúzió következménye. Az OEG-csoportokat tartalmazó membránoknál jó fluxus és szelektivitás érhető el, míg a  $C_nCN$ -csoportokat tartalmazók  $CO_2$ -szelektív gátak.

Ha a  $C_nCN$  szubsztituensek alkilos része nő, a nitril-csoportok mennyisége csökken, a szénhidrogén mennyisége nő, és a szénhidrogénes jelleg meghatározóbbá válik a membrán kémiai viselkedésében. Ha a OEG-szubsztituens nő, az éteres jelleg egyre dominánsabbá válik, a poli-SzHIF-ok ionos komponensei és azok szelektivitásra és permeabilitásra gyakorolt hatása csökken. A kísérletek alapján látható, hogy a rövidebb szubsztituensek alkalmazása előnyös, az ezekkel készített membránok eléri vagy meghaladják a Robeson diagram felső határát  $CO_2/N_2$  szeparáció esetében.  $C_nCN$ -szubsztituált membránnál a  $CO_2$  permeabilitás kisebb, mint a korábbi poli-SzHIF membránoknál, OEG-szubsztituált membránnál a korábbiakhoz hasonló.

Elmondható tehát, hogy a  $CO_2/N_2$  és  $CO_2/CH_4$  szelektivitás növelhető, ha n-alkil csoportok helyett poláros csoportot építünk a poli-SzHIF membránokba. A további cél a permeabilitás további növelése. Ez a poli-SzHIF mátrixba épített folyadék vagy szabad imidazolium-alapú SzHIF-kal érhető el, ami a permeabilitás (diffuzivitás) növekedését eredményezi a szelektivitás fenntartásával.

## **Membrán meglágyulása nagynyomású $CO_2$ szeparáció során**

A támasztóréteges ionos folyadékmembránok nem annyira stabilak nagynyomású alkalmazásokban a gyenge kapilláriserő miatt. A nagy transzmembrán nyomás hatására

folyadékveszteség és így a membrán romlása lép fel. SzHIF-kal készült membránok esetén jelentősen nő az ellenállás a tömegtranszporttal szemben. A nagy vastagságú membrán miatt limitált a membránon keresztüli gázáram. A cél az immobilizált folyadék réteg vastagságának csökkentése. Az SzHIF előnyeinek kihasználása úgy lehetséges, hogy polimerizálásukkal sűrű filmeket vagy más kompozitokat állítunk elő.

Az imidazolium-alapú poli-SzHIF-ok ígéretes membránanyagok  $\text{CO}_2$  szeparációra. Kérdéses azonban, hogy a nyomás megemelése hogy befolyásolja egy nagy szorpciós tulajdonságú gáz, mint a  $\text{CO}_2$  saját transzportját (auto-plaszticizáció), vagy egy lassabban diffundáló komponens, mint a  $\text{CH}_4$  transzportját (kölsönös plastizáció). Kis betáplálási nyomásoknál a nyomás növelésével csökken az üveges polimerek permeabilitása. A dual-mode szorpciós modell szerint a Langmuir-típusú szorpció dominál, a permeabilitás addig csökken, amíg a Henry-típusú szorpció nem lesz a domináns, ekkor a permeabilitás értékek konstans értékre állnak be.

Nagy nyomáson egy nagy szorpciós tulajdonságú gáz ( $\text{CO}_2$ ) hatására az üveges polimerek gyakran szenvednek duzzadást. A relaxációs jelenségek és a duzzadási igénybevétel miatt károsodik a polimer mátrix szerkezete, és nőnek a benne lévő szabad helyek, ami a permeabilitás növekedését eredményezi. A duzzadás következtében a gyengébben permeáló komponens permeációja jobban megnőhet, ami szelektivitás csökkenését eredményezi.

A duzzadás mértéke elsősorban a  $\text{CO}_2$  parciális nyomásától és a hőmérséklettől függ. A versengő szorpció és duzzadás következtében a betáplálási nyomás emelésével minimum alakul ki a permeabilitásban. Azt a nyomást, ahol a permeabilitás növekedni kezd, duzzadási nyomásnak nevezzük. Az üveges polimerek duzzadása fizikai és kémiai térhálósodást, termikus folyamatokat és a polimerek keveredését foglalja magába.

A poli-SzHIF-ok – tulajdonságaik miatt – sokféle lehetőséget kínálnak a duzzadási jelenségek elkerülésére. Az ellentétes töltésű domének megvédhetik a membránt a duzzadástól magas nyomáson/hőmérsékleten. Az erősebb ionos kötések tartalmazó SzHIF-ok szelektivitása nagyobb a permeabilitás növekedés mérséklése miatt (az erős ionos interpolimer láncok növelik a duzzadással szembeni ellenállást). A rövidebb alkil oldalláncokat tartalmazó poli-SzHIF-ok csökkentik a diffuzivitást és a gázpermeabilitást, mivel a rövid alkil láncok szorosabb ionos doméneket eredményeznek. Tehát a cél a poli-SzHIF-ok ionos jellegének növelése a duzzadással szembeni ellenállás növelésére.

Simons és munkatársai különböző hosszúságú alkil láncokat (metil-, n-butyl-, n-hexil-csoportok) tartalmazó imidazolium-alapú poli-SzHIF esetén tanulmányozták a  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$

szeparációt nagy nyomáson (10, 20, 30, 40 bar), különböző hőmérsékleten (10, 20, 40°C) [5]. A gázpermeációs kísérletek során megfigyelték, hogy minden esetben növekedett a CO<sub>2</sub>-permeabilitás a betáplálási nyomás növelésével. A vizsgált nyomástartományban az n-hexil szubsztituált membránnak a legnagyobb a CO<sub>2</sub> permeabilitása, a rövid oldalláncú metil-szubsztituált membránok esetén, ahol erősebb az ionos kölcsönhatás, a legkisebb a permeabilitás. Az n-butil és n-hexil szubsztituált membránok hasonló viselkedést mutatnak.

Alacsony nyomásoknál a diffúzivitás nő az oldalláncok hosszával. Az oldalláncok hosszának CO<sub>2</sub> oldhatóságra gyakorolt hatása kicsi, ezért a diffúzivitás növekedésével a permeabilitás növekedésével magyarázható. A hosszabb oldalláncú membránok esetén a nyomás növekedésével erősebben nő a permeabilitás.

A tiszta gázos kísérletek esetén tapasztalt permeabilitás-növekedés a hosszabb oldalláncú membránok esetében hasonló a kevert gázos kísérleteknél tapasztalttal, tehát a CH<sub>4</sub> jelenléte nem befolyásolja a CO<sub>2</sub> permeabilitását (nincs versengő szorpció). Ez azt jelenti, hogy a poli-SzHIF-okban lejátszódó transzport különbözik a hagyományos üvegszerű polimerekben lejátszódótól, ahol versengő szorpció alakul ki. A legkevésbé látványos permeabilitás-növekedés a metil-szubsztituált membrán esetén volt tapasztalható, mivel ez az erősebb ionos kölcsönhatások miatt kevésbé érzékeny a tágulás okozta duzzadási jelenségekre.

20 bar betáplálási nyomásig a CH<sub>4</sub> permeabilitás-növekedés limitáltnak tűnt, de nagyobb nyomásokon határozott növekedés tapasztalható a CH<sub>4</sub> permeabilitásban. A CO<sub>2</sub>-okozta duzzadás látszólag legyőzi az ionos kölcsönhatások pozitív hatását. Ezért a CH<sub>4</sub> permeabilitás nagy különbséget mutat a tiszta és a kevert gázos kísérletekben.

A CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> szelektivitás csökken a betáplálási nyomás növekedésével. Az oldalláncok hossza nagyban befolyásolja a membrán szelektivitását. A metil-szubsztituált membrán mutatja a legnagyobb szelektivitást, az n-hexil-szubsztituált a legkisebbet.

Az erősen duzzasztó hatású, penetráns molekulák (pl. CO<sub>2</sub>) megváltoztathatják a polimerfilm szerkezetét. Ez megnövelheti a betáplált gázelegy más komponenseinek permeabilitását. Flexibilis, gumiszerű polimerek esetén a betáplálási nyomás megszüntetésével a penetráns molekulák deszorpciója után a polimerláncok visszarendeződnek eredeti állapotukba. A penetráció hatásának tanulmányozására tiszta CH<sub>4</sub>-gázos kísérletet hajtottak végre a kevert CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-gázos kísérletet követően. Mindegyik membrán esetében erős hanyatlás tapasztalható a normalizált CH<sub>4</sub> permeabilitásban, végül megközelíti a tiszta gázos kísérletnél tapasztalt értékeket, tehát irreverzibilis változás nem



következett be. A relaxációhoz szükséges idő metil, n-butil, n-hexil sorrendben csökken, mivel minél erősebbek az ionos kölcsönhatások, annál lassabb a gáztranszport a membránban.

A hőmérséklet hatásának tanulmányozásakor megfigyelték, hogy a hőmérséklet növelése növeli a polimerláncok részleges mobilitását, ami gyengíti az ionos kölcsönhatásokat, és így gyengíti a duzzadással szembeni ellenállást. A hőmérséklet növelésével nő a permeabilitás a diffúzió növekedése miatt. A metil-szubsztituált membrán permeabilitása az egész hőmérsékleti tartományban kisebb a hosszú láncú membránokénál, mivel a rövid láncú membránban kisebb a diffúzió, és erősebbek az ionos kölcsönhatások.

Összefoglalva megállapítható, hogy a kis oldalláncú, metil-szubsztituált membrán erős ionos jellege ellensúlyozza a CO<sub>2</sub> duzzasztó hatását, és így növeli a gázszelektivitást a nagyobb oldalláncú membránokkal szemben.

## **Polimerizált ionos folyadékmembránok előállítása**

### **Anyagok**

A kísérletekhez nagy tisztaságú (99,99%) N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> gázokat használtunk. Támasztóréteggként 0,22 µm pórusméretű, 75% porozitású, 150 mm vastag Durapore porózus hidrofób polivinilidén-fluorid (PVDF) membránt alkalmaztunk. A használt ionos folyadékok: 1-etil-3-metil-imidazolium-trifluorometán-szulfonát, trietilszulfónium-bisz-trifluorometil-szulfonil-imid, trihexil-tetradecil-foszfónium-bromid, 2-hidroxietyl-ammónium-formiát, 1-allil-3-metil-imidazolium-bisz-trifluorometil-szulfonil-imid, 1-allil-3-metil-imidazolium-dicián-amid.

Egyéb alkalmazott vegyszerek: vinil-imidazol, etil-bromid, butil-bromid, triklór-ecetsav, akrilnitril, etanol, nátrium-dicián-amid, nátrium-tiocianát, dimetil-szulfoxid, azo-bisz-izobutironitril, hidrokinon.

### **Monomer szintézis**

A kísérletek során két különböző monomert állítottunk elő: 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromidot és 1-vinil-3-butil-imidazolium-bromidot. Az 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromid előállításához vinil-imidazolt, hidrokinont és etil-bromidot használtunk, végül a termékhez acetont adtunk, s a kristályokat vákuum szárítószekrényben szárítottuk. Az 1-vinil-3-butil-imidazolium-bromid előállítása hasonlóképpen zajlott azzal a különbséggel, hogy etil-bromid helyett butil-bromidot adagoltunk a vinil-imidazolhoz.

## Kopolimerizáció és membránkészítés

1-vinil-3-etil-imidazolium-bromid és akrilnitril segítségével kopolimert és ebből membránt (VEIMBrAN) állítottunk elő. A kopolimerhez 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromidot és azo-bisz-izo-butironitril iniciátort, dimetil-szulfoxid oldószert és akrilnitrilt használtunk. Szűrés után az oldat egy részét lapos üvegtányérra öntöttük, kiszárítottuk, majd 1:1 víz-aceton elegybe raktuk, a polimerfilmet eltávolítottuk, és vákuum szárítószekrényben szárítottuk.

## Homopolimerizáció és membránkészítés

Homopolimerizációs reakciók útján membránt készítettünk úgy, hogy 1-vinil-3-butil-imidazolium-bromid anion cseréjét valósítottuk meg nátrium-dicián-amid, triklór-ecetsav és nátrium-tiocianát segítségével. A polimer termékek: 1-vinil-3-butil-imidazolium-dicián-amid (VMIMCN<sub>2</sub>), 1-vinil-3-butil-imidazolium-triklorid (VMIMCl<sub>3</sub>), 1-vinil-3-butil-imidazolium-tiocianát (VBIMTCN), ezekből is membránfilmet készítettünk.

## Membrán előállítása 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromid polimerizációjával

A kísérletek során 1-vinil-3-etil-imidazolium-bromid és akrilnitril segítségével kopolimert és ebből membránt (VEIMBrAN) állítottunk elő. A membránkészítéshez a termék oldatból kb. 3 ml mennyiséget mikropipettával egy petricsészébe mértünk (2. ábra), s a folyadékfilmet szárítottuk.



2. ábra: A membránkészítés menete

Végül a csészébe 1:1 víz-aceton elegyet öntöttük, mely segítségével a polimerfilmet eltávolítottuk (3. ábra), és szobahőmérsékleten száradni hagytuk:



3. ábra: A kész membránok

Miután a polimerfilmet eltávolítottuk a csészéről, üveglapra raktuk száradni, melyre ugyanúgy visszaszáradt és hozzátapadt, az eltávolítása nehézkes volt. Ezt úgy küszöböltük ki, hogy az üveglapra műanyag fóliát (parafilmet) terítettünk, melyről a membrán a száradás után könnyebben eltávolítható.

## Összefoglalás

Az előállított membránok vastagsága 120 és 240  $\mu\text{m}$  között változott, ez jóval vastagabb, mint a mai, korszerű (5-50 nm közötti) gázszeparációs membránok. Ezért megállapíthatjuk, hogy e membránok gyakorlatilag nem alkalmazhatók közvetlen gázszeparációs mérésekhez. De szintézisünkkel egy lépéssel közelebb hoztuk a folyadékmembránokat és polimer membránokat. Így a kutatást mindenképpen érdemes folytatni, pl. az ún. kompozit membránokat megcélózva.

**Köszönetnyilvánítás.** A kutatást részben az MTA Bólyai János Kutatási Ösztöndíj támogatta.

## IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Cserjési, P., Nemestóthy, N., Bélafi-Bakó, K., 2010: Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids, *Journal of Membrane Science* 349, 6-11
- [2] Bara, J. S., Hatakeyama, E. S., Gabriel, C. J., Zeng, X., Lessman, S., Gin, D. L., Noble, R. D., 2007. Synthesis and Light Gas Separations in Cross-linked Gemini Room Temperature Ionic Liquid Polymer Membranes. *Journal of Membrane Science* 310, 89-95
- [3] Carlisle, T. K., Bara, J. E., Lafrate, A. L., Gin, D. L., Noble, R. D., 2010. Main-chain imidazolium polymer membranes for CO<sub>2</sub> separations: An initial study of a new ionic liquid-inspired platform. *Journal of Membrane Science* 359, 37-43.
- [4] Bara, J. E., Gabriel C. J., Hatakeyama E. S., Carlisle, T. K., Lessmann, S., Noble, R. D., Gin, D. L., 2007. Improving CO<sub>2</sub> Selectivity in Polymerized Room-Temperature Ionic Liquid Gas Separation Membranes through Incorporation of Polar Substituents. *Journal of Membrane Science* 312, 65-70
- [5] Simons, K., Nijmeijer, K., Bara, J. E., Noble, R. D., Wessling, M., 2010. How do polymerized room-temperature ionic liquid membranes plasticize during high pressure CO<sub>2</sub> permeation?. *Journal of Membrane Science* 360, 202-209.