

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

# 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 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.