

ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΕΣ ΜΕ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ ΥΓΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

**Δ. Βρούλιας^{1,2}, Α. Μανούσου¹, Κ. Ανδρικόπουλος², Α. Soto Beobide², Χ. Ντεϊμεντέ¹,
Γ. Βογιατζής², Θ. Ιωαννίδης^{2,*}**

¹Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

²Ιδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ),

Πάτρα, Ελλάδα

(*theo@iceht.forth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο διαχωρισμός με μεμβράνες αποτελεί μία σύγχρονη τεχνολογία διαχωρισμού μιγμάτων στην χημική βιομηχανία. Στην παρούσα εργασία, διερευνήθηκε η επίδραση πρόσθετου άνθρακα σε μεμβράνη πολυμερικού ιοντικού υγρού, PIL-TFSI, για τον διαχωρισμό υγρασίας. Πραγματοποιήθηκε σύνθεση ενός πολυμερικού ιοντικού υγρού η δομή του οποίου επαληθεύτηκε με φασματοσκοπία NMR. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν μεμβράνες βασισμένες στο πολυμερικό ιοντικό υγρό. Οι μεμβράνες περιείχαν 5% wt διαφόρων τύπων άνθρακα, όπως vulcan, γραφενικού τύπου και οξειδίο του γραφενίου. Ο γραφενικού τύπος άνθρακας προέκυψε μετά από ακτινοβολία του άνθρακα vulcan με ακτινοβολία λέιζερ και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία Raman. Οι τελικές μεμβράνες αξιολογήθηκαν κυρίως ως προς τη διαπερατότητα υγρασίας. Έτσι, η μεμβράνη με 5 % wt οξειδίο του γραφενίου έδειξε μια αύξηση σε διαπερατότητα υγρασίας σε σχέση με τη μη τροποποιημένη μεμβράνη ενώ οι υπόλοιπες μεμβράνες δεν έδειξαν κάποια αλλαγή.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο διαχωρισμός μιγμάτων αποτελεί σημαντικό στάδιο πολλών βιομηχανικών διεργασιών. Για το λόγο αυτό, η μείωση του κόστους κατασκευής και λειτουργίας των μονάδων διαχωρισμού αποτελεί κεντρικό στόχο της σχετικής ερευνητικής δραστηριότητας. Ο διαχωρισμός με μεμβράνες αποτελεί μία από τις πιο σύγχρονες τεχνολογίες φυσικού διαχωρισμού υγρών και αέριων μιγμάτων και μπορεί να καλύψει ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της εν λόγω τεχνολογίας είναι ότι οι μεμβράνες μπορούν να λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς να λαμβάνει χώρα αλλαγή φάσης, εξοικονομώντας ενέργεια και μειώνοντας το κόστος λειτουργίας. Παρόλο που μεμβράνες τροποποιημένες με υλικά βασισμένα στον άνθρακα έχουν διερευνηθεί εκτενώς ως προς την διαπερατότητα αερίων, μελέτες με αντίστοιχες μεμβράνες αναφορικά με την διέλευση υδρατμών είναι συγκριτικά λίγες.

Εστιάζοντας σε συγκεκριμένες μορφές άνθρακα, το οξειδίο του γραφενίου (GO) φαίνεται να συμβάλλει σε μεγαλύτερη διαπερατότητα και εκλεκτικότητα ως προς τους υδρατμούς σε σχέση με άλλα αέρια^[1,2]. Οι Nair et al. πρότειναν ότι ένα μονόστρωμα νερού καλύπτει το εσωτερικό τριχοειδές δίκτυο του γραφενίου εμποδίζοντας την διάχυση των υπόλοιπων αερίων, ενώ η μορφολογία των τριχοειδών μπορεί να παίζει, επίσης, ρόλο^[1]. Οι Shin et al. μελέτησαν 2D GO μεμβράνες στο διαχωρισμό υγρασίας και παρατήρησαν ότι εμφάνιζαν διαπερατότητα υδρατμών της τάξεως των 10⁵ Barrer με εκλεκτικότητα σε σχέση με το άζωτο μεγαλύτερη από 10⁴ σε σχετική υγρασία 80% και θερμοκρασία 30.8 °C^[2].

Από την άλλη πλευρά, το ίδιο το γραφένιο φαίνεται να είναι εμπόδιο για την διαπερατότητα υγρασίας εξαιτίας της υδροφοβικότητάς του. Σύμφωνα με τους Seethamraju et al., η εισαγωγή γραφενίου σε εύκαμπτα πολυμερή μείωσε την διαπερατότητα υγρασίας έως και 10⁵ φορές^[3]. Προσθήκη ποσότητας 0.06% wt ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (TRGO) σε συμπολυμερή κυκλικών ολεφινών μείωσε την διαπερατότητα υγρασίας κατά 65%^[4].

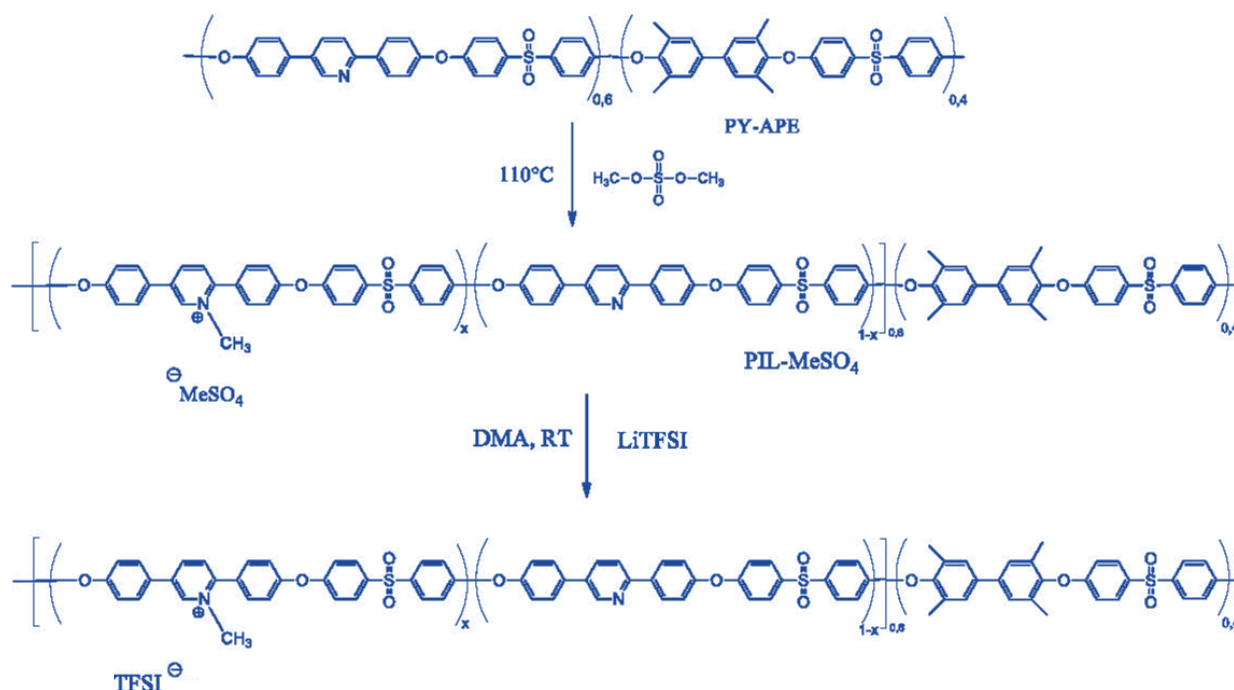
Μία άλλη αλλοτροπική μορφή άνθρακα είναι οι νανοσωλήνες, των οποίων η διασπορά σε ισοτακτικό πολυπροπυλένιο μπορεί να βελτιώσει την διαπερατότητα υδρατμών έως και 35 φορές στους 37 °C και σχετική υγρασία 50%^[5]. Η κυλινδρική δομή των νανοσωλήνων παρέχει τέλεια κανάλια μέσα από τα οποία τα μόρια του νερού μπορούν να διαχέονται, αλληλεπιδρώντας με τα τοιχώματα αυτών^[6].

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της επίδρασης πρόσθετου άνθρακα σε μεμβράνη πολυμερικού ιοντικού υγρού για τον διαχωρισμό υγρασίας.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Συνθετική πορεία PIL-TFSI

Το πολυμερικό ιοντικό υγρό, PIL-TFSI, παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας το πρόδρομο πολυμερές PY-APPE το οποίο είναι ένας υψηλού μοριακού βάρους αρωματικός πολυαιθέρας και φέρει μονάδες πυριδίνης. Το πρόδρομο πολυμερές PY-APPE είχε συντεθεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[7]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, η σύνθεση του PIL-TFSI έγινε σε δύο στάδια. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε τεταρτοταγοποίηση των ομάδων πυριδίνης του PY-APPE χρησιμοποιώντας θειικό διμεθύλιο ως μεθυλιωτικό μέσο στους 110 °C και έπειτα ακολούθησε αντίδραση ιονανταλλαγής με δις(τριφθορομεθυλοσουλφονυλο)ιμίδιο του λιθίου (LiTFSI) σε διαλύτη διμεθυλακεταμίδιο (DMA) και θερμοκρασία περιβάλλοντος^[8].



Σχήμα 1. Η συνθετική πορεία του πολυμερικού ιοντικού υγρού βασισμένο στην πυριδίνη [8].

Προετοιμασία μεμβρανών

Οι μεμβράνες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της έκχυσης (casting). Σε διάλυμα 5% (w/v) PIL-TFSI σε διαλύτη DMA προστέθηκαν 5 wt % ενός είδους άνθρακα. Οι άνθρακες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν vulcan (carbon black, XC 72R, Cabot), μετασχηματισμένος vulcan σε γραφενικού τύπου δομή (ο μετασχηματισμός πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ακτινοβολίας λέιζερ) και οξείδιο του γραφενίου (GO). Κάθε φορά, το αιώρημα αναμίχθηκε μηχανικά και έπειτα με την χρήση υπερήχων σε θερμοκρασία δωματίου έως ότου επιτευχθεί ομοιόμορφη διασπορά του άνθρακα. Το αιώρημα απλώθηκε σε επίπεδη γυάλινη επιφάνεια και ο διαλύτης

απομακρύνθηκε με εξάτμιση σε θερμοκρασία 80 °C. Για συγκριτικούς λόγους παρασκευάστηκε και μεμβράνη με 100% PIL-TFSI απουσία άνθρακα. Το πάχος των μεμβρανών μετρήθηκε με παχύμετρο.

Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹H και ¹⁹F NMR του πολυμερικού ιοντικού υγρού PIL-TFSI ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο Advance DPX 400 MHz (Bruker, Karlsruhe, Germany). Τα δείγματα διαλύθηκαν σε διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO-d₆).

Ο χαρακτηρισμός Raman πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια ενός συστήματος HR-800 JY UV-Vis-Raman (Horiba Scientific, Jobin Yvon, Villeneuve d'Ascq, France) όπου η διέγερση έγινε με λέιζερ He-Cd στα 441.6 nm. Η ισχύς του λέιζερ πάνω στο δείγμα ήταν 0.27 mW. Ένας αντικειμενικός φακός με μεγέθυνση 50× χρησιμοποιήθηκε για να εστιαστεί το φως σε ένα σημείο ~2–3 μm. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία κατευθύνθηκε σε μία σχισμή εισόδου ενός μονοχρωμάτορα μετά τη διέλευση διαμέσου κατάλληλου φίλτρου. Η ανάλυση φάσματος ήταν καλύτερη από ~2.5 cm⁻¹ για όλες τις μετρήσεις. Το σήμα καταγράφηκε σε ένα LN2 ανιχνευτή 2D-CCD. Η μετατόπιση Raman βαθμονομήθηκε με την κορυφή Raman του κρυσταλλικού πυριτίου στα 520.2 cm⁻¹.

Μέτρηση διαπερατότητας υγρασίας

Η διαπερατότητα των μεμβρανών σε υγρασία μετρήθηκε με τη μέθοδο του “υγρού δοχείου” όπως περιγράφεται στο ASTM E96/E96M-10^[9]. Σε αυτή τη μέθοδο, ένα δοχείο γεμίζεται με απεσταγμένο νερό και καλύπτεται από τη μεμβράνη. Το δοχείο στη συνέχεια τοποθετείται σε θάλαμο με ελεγχόμενη θερμοκρασία 30 °C και σχετική υγρασία 20%. Η δραστική επιφάνεια της μεμβράνης ήταν A = 10 cm². Η απώλεια μάζας του νερού μετριόταν κάθε 5 λεπτά μέσω ζυγού με τη βοήθεια ενός καταγραφικού προγράμματος σε H/Y.

Η ταχύτητα διαπερατότητας υδρατμών, WVTR, δίνεται από τον τύπο:

$$WVTR = \frac{\text{απώλεια μάζας του νερού}}{\text{χρόνος} \times \text{επιφάνεια}} \quad (1)$$

ενώ η ειδική ταχύτητα διαπερατότητας υδρατμών, Sp. WVTR υπολογίστηκε ως:

$$Sp. WVTR = WVTR \times l \quad (2)$$

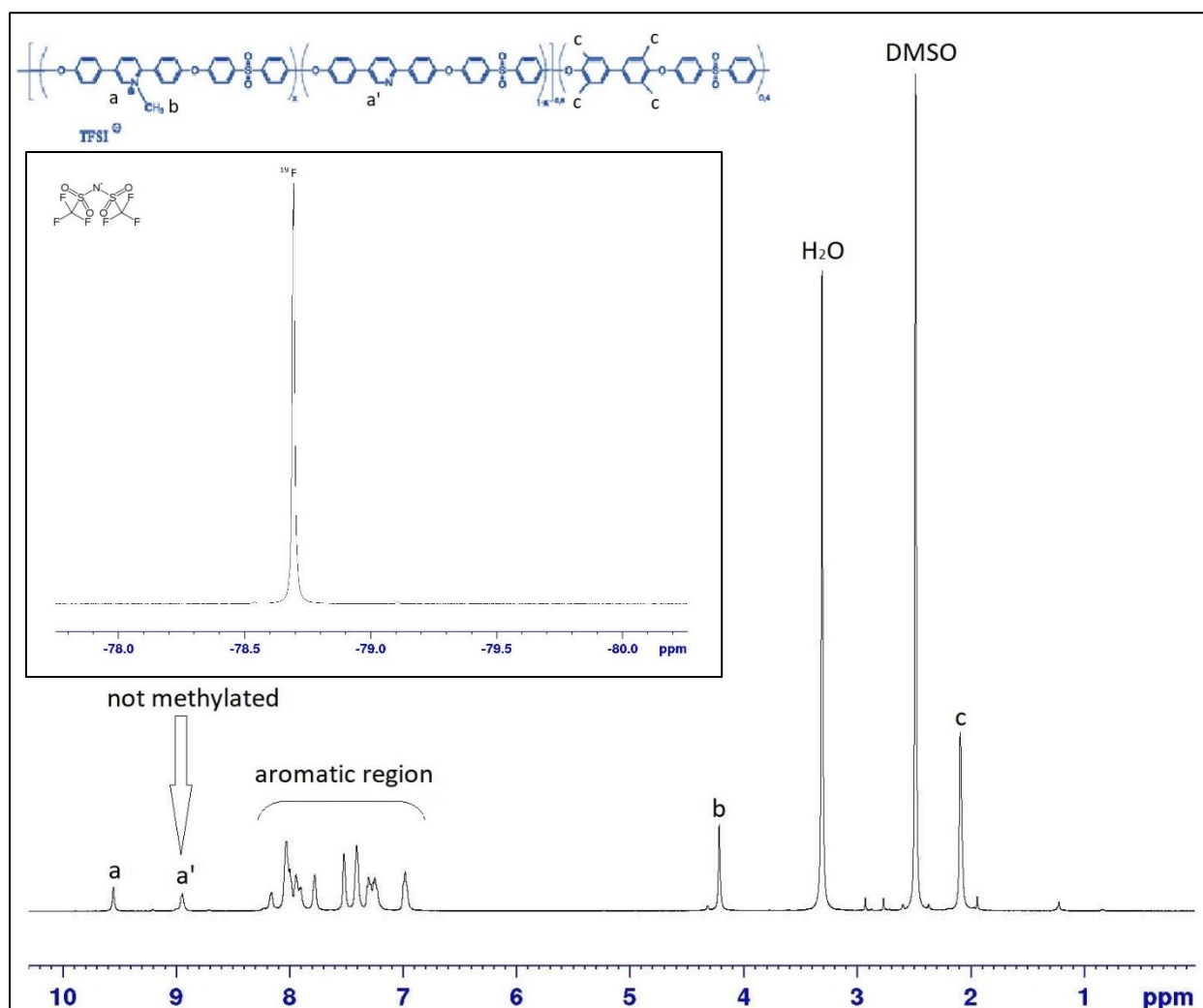
όπου l είναι το πάχος της μεμβράνης. Τέλος, η διαπερατότητα, P, των μεμβρανών υπολογίστηκε από τον τύπο:

$$P = \frac{Sp. WVTR}{S \times (R_1 - R_2)} \quad (3)$$

όπου S είναι η τάση ατμών σε θερμοκρασία 30 °C, R₁ και R₂ η σχετική υγρασία μέσα και έξω στο δοχείο. Μία διόρθωση στην τάση ατμών πραγματοποιήθηκε εξαιτίας της ατμόσφαιρας N₂ κάτω από την οποία πραγματοποιούνταν η μέτρηση.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

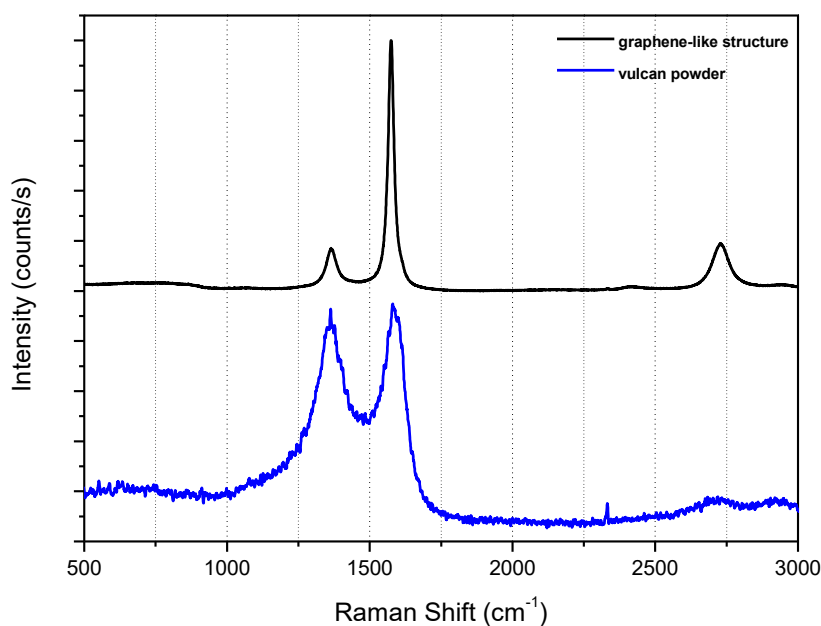
Η χημική δομή του PIL-TFSI επαληθεύτηκε με φασματοσκοπία NMR. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1, η κορυφή στα 9.6 ppm και η κορυφή στα 4.2 ppm αντιπροσωπεύουν το αρωματικό πρωτόνιο **a** κοντά στη μονάδα πυριδίνης και του υδρογόνου **b** στη μεθυλομάδα απευθείας συνδεδεμένη στη μονάδα πυριδίνης, αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά υπάρχει η κορυφή **a'** στα 9.0 ppm η οποία πάλι οφείλεται σε αρωματικό πρωτόνιο κοντά στην μονάδα της πυριδίνης η οποία όμως δεν έχει μεθυλιωθεί. Συνεπώς, η N-τεταρτοταγοποίηση της πυριδίνης στο πρόδρομο πολυμερές λαμβάνει χώρα μερικώς. Μάλιστα, σύμφωνα με τους Vallas et al. ο βαθμός τεταρτοταγοποίησης είναι έως 50%^[8]. Η κορυφή c στα 2.1 ppm αφορά τα πρωτόνια των μεθυλομάδων σε αρωματικούς δακτυλίους, ενώ οι κορυφές μεταξύ 6.9 και 8.2 ppm αφορούν τα αρωματικά πρωτόνια του PIL-TFSI. Το φάσμα ¹⁹F NMR (Σχήμα 2. II) αποτελεί απόδειξη για την επιτυχή ιονανταλλαγή του MeSO₄⁻ με το TFSI⁻ καθώς εμφανίζεται μία κορυφή στα -78.3 ppm.



Σχήμα 2. Φάσματα I) ^1H NMR (DMSO-d_6) και II) ^{19}F NMR (DMSO-d_6) του PIL-TFSI.

Εκτός από την σύνθεση του PIL-TFSI, χώρα έλαβε και ο μετασχηματισμός μίας ποσότητας άνθρακα vulcan σε γραφενικού τύπου δομή για την παρασκευή αντίστοιχης μεμβράνης. Φάσματα Raman του αρχικού και του ακτινοβολημένου άνθρακα φαίνονται στο Σχήμα 3. Μετά την ακτινοβολήση συμβαίνει μία δραστική δομική αλλαγή, καθώς εμφανίζεται μία έντονη, συμμετρική 2D ζώνη ενώ η μείωση της έντασης της D ζώνης και η στένωση των D και G ζωνών, δηλώνουν την βελτίωση της κρυσταλλικότητας του άνθρακα.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν τέσσερις μεμβράνες όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Γενικά, οι μεμβράνες διακρίνονταν από ομοιομορφία εκτός της μεμβράνης που περιείχε 5% wt GO η οποία είχε εμφανή συσσωματώματα του GO. Αυτό συμβαίνει πιθανότατα λόγω του ότι ο άνθρακας vulcan και η γραφενικού τύπου δομή έχουν υδρόφοβα χαρακτηριστικά και καλύτερη συνάφεια με το πολυμερικό ιοντικό υγρό σε αντίθεση με το GO το οποίο φέρει υδρόφιλες ομάδες.



Σχήμα 3. Φάσματα Raman της αρχικής και της ακτινοβολημένης με λέιζερ σκόνης vulcan.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 1 και συγκρίνοντας τη διαπερατότητα υγρασίας των μεμβρανών PIL-TFSI με 5% wt vulcan ή γραφενικού τύπου άνθρακα με την μεμβράνη που περιέχει μόνο το πολυμερικό ιοντικό υγρό φαίνεται ότι δεν υπάρχει κάποια ιδιαίτερη αλλαγή σε αντίθεση με την μεμβράνη με 5% wt GO, η οποία εμφανίζει αύξηση διαπερατότητας κατά 22%. Παρ' όλο που η μεμβράνη ήταν ανομοιόμορφη, η υδροφιλικότητα του GO φαίνεται να βοηθά περαιτέρω στη διαπερατότητα της υγρασίας.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα διαπερατότητας υγρασίας μεμβρανών συγκεκριμένου πάχους στους 30 °C και διαφορά σχετικής υγρασίας 80%.

Μεμβράνη	Πάχος (μm)	WVTR (g m ⁻² d ⁻¹)	Sp. WVTR (μm g m ⁻² d ⁻¹)	Διαπερατότητα (Barrer)
PIL-TFSI	50	299	14969	8499
5% wt vulcan/PIL-TFSI	50	298	14915	8469
5% wt graphene-like/PIL-TFSI	20	754	15087	8567
5% wt GO/PIL-TFSI	50	383	19165	10882

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της επίδρασης πρόσθετου άνθρακα σε μεμβράνη πολυμερικού ιοντικού υγρού για τον διαχωρισμό υγρασίας. Η προσθήκη άνθρακα vulcan και γραφενικού τύπου άνθρακα στο πολυμερικό ιοντικό υγρό, PIL-TFSI, δεν φαίνεται να συμβάλλει στην αύξηση της διαπερατότητας υγρασίας, ενώ το οξείδιο του γραφενίου λόγω των υδρόφιλων ομάδων που φέρει φαίνεται να αυξάνει την διαπερατότητα υγρασίας κατά 22%.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνονται στον Δρ. Σ. Γιαννόπουλο, Διευθυντή Ερευνών του ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ και στην Δρ. Α. Αντωνέλου (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ) για την καθοδήγηση στην κατεργασία του άνθρακα Vulcan, καθώς και στον Δρ. Δημήτριο Τάση, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την παροχή του δείγματος οξειδίου του γραφενίου.

Ο Δ. Βρούλιας αναγνωρίζει την οικονομική υποστήριξη του Ιδρύματος Σταύρος Νιάρχος στο πλαίσιο του έργου ARCHERS ("Advancing Young Researchers' Human Capital in Cutting Edge Technologies in the Preservation of Cultural Heritage and the Tackling of Societal Challenges").



ΙΔΡΥΜΑ ΣΤΑΥΡΟΣ ΝΙΑΡΧΟΣ
STAVROS NIARCHOS FOUNDATION

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigorieva, A.K. Geim. *Science* 335 (2012) 442-444.
- [2] Y. Shin, W. Liu, B. Schwenzler, S. Manandhar, D.C. Woods, M.H. Engelhard, R. Devanathan, L.S. Fifield, W.D. Bennett, B. Ginovska, D.W. Gotthold. *Carbon* 106 (2016) 164-170.
- [3] S. Seethamraju, S. Kumar, K. Bharadwaj, G. Madras, S. Raghavan, P. C. Ramamurthy. *ACS Nano* 10 (2016) 6501–6509.
- [4] C.L. Lai, Y.J. Fu, J.T. Chen, D.M. Wang, Y.M. Sun, S.H. Huang, W.S. Hung, C.C. Hu, K.R. Lee. *Carbon* 90 (2015) 85-93.
- [5] G. Bounos, K.S. Andrikopoulos, H. Moschopoulou, G.Ch. Lainioti, David Roilo, R. Checchetto, T. Ioannides, J.K. Kallitsis, G.A. Voyiatzis. *J. Membrane Sci.* 524 (2017) 576-584.
- [6] S. Konduri, H.M. Tong, S. Chempath, S. Nair. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15367-15374.
- [7] E.K. Pefkianakis, V. Deimede, M.K. Daletou, N. Gourdoupi, J.K. Kallitsis. *Macromol. Rapid Commun.* 26 (2005) 1724–1728.
- [8] A. Vollas, T. Chouliaras, V. Deimede, T. Ioannides, J. Kallitsis. *Polymers* 10(912) (2018) 1-19.
- [9] Standard test methods for water vapor transmission of materials, ASTM E96/E96M-10.