



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

## ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Ανάπτυξη πολυμερικών μεμβρανών για τον διαχωρισμό της  
υγρασίας και άλλων αερίων»**

**Ιωαννίδη Άλκηστις**

**Επιβλέπουσα: Ντεϊμεντέ Χρυσοβαλάντω, Επ.Καθηγήτρια**

**Πάτρα, 2021**

Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Χημείας,  
[Ιωαννίδη, Άλκηστις]  
© [2021] – Με την επιφύλαξη παντός δικαιώματος



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

SCHOOL OF NATURAL SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

## MASTER THESIS

**«Development of copolymer membranes for efficient gas and  
vapor separation»**

**Ioannidi Alkistis**

**Supervisor: Deimede Ch., Assistant Professor**

**Patras, 2021**

University of Patras, Department of Chemistry,  
[Ioannidi, Alkistis]  
© [2021] – All rights reserved

## **Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή**

Ντεϊμεντέ Χρυσοβαλάντω  
Επίκουρος Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο  
Πατρών

Καλλίτσης Ιωάννης  
Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών

Ιωαννίδης Θεόφιλος  
Διευθυντής Ερευνών, ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ

## **Three-Member Committee**

Deimede Chrysovalado  
Assistant Professor, Department of Chemistry, University of  
Patras

Kallitsis Joannis  
Professor, Department of Chemistry, University of Patras

Ioannides Theophilos  
Research Director, FORTH/ICE-HT



*Η παρούσα πτυχιακή εργασία αφιερώνεται  
στους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου.*



## Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία διεξήχθη στο Ερευνητικό Εργαστήριο Προηγμένων Υλικών και Νανοδομημένων Υλικών (Advanced Polymers & Hybrid Nanomaterials Research Laboratory, AP&HNRL) του Τομέα Χημικών Εφαρμογών, Χημικής Ανάλυσης και Χημείας Περιβάλλοντος, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών, υπό τη επίβλεψη της Επίκουρης Καθηγήτριας κα. Ντεϊμεντέ Χρυσοβαλάντως, και στο Εργαστήριο Ετερογενούς Κατάλυσης του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής του Ιδρύματος Τεχνολογίας & Ερευνας (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Υπεύθυνος Εργαστηρίου: Δρ. Θεόφιλος Ιωαννίδης) κατά το διάστημα Νοέμβριος 2019 – Ιούλιος 2021.

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης «Υλικά και Διεργασίες για Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές» (MIS 5002556) που εντάσσεται στη «Δράση Στρατηγικής Ανάπτυξης Ερευνητικών και Τεχνολογικών Φορέων» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» στο πλαίσιο του ΕΣΠΑ 2014-2020, με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).





## *Ευχαριστίες*

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους ανθρώπους που συνέβαλλαν στην διεκπεραίωση της μεταπτυχιακής μου εργασίας αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ πολύ την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κα. Ντεϊμεντέ Χρυσοβαλάντω για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την εξαιρετική συνεργασία μας αυτά τα χρόνια.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Ιωάννη Καλλίτση για την εμπιστοσύνη του και τον συμβουλευτικό του ρόλο σε όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής εργασίας.

Τον κ. Θεόφιλο Ιωαννίδη από το Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ) για την βοήθεια, την συνεχή καθοδήγηση και την παροχή εξοπλισμού για την υλοποίηση των πειραμάτων μου, όπως και τον κ. Βασίλη Δρακόπουλο για την συνεισφορά του στις αναλύσεις SEM.

Τον καθηγητή κ. Γεώργιο Μπόκια για το ενδιαφέρον του και την βοήθειά του.

Τον κύριο Παναγιώτη Αδαμόπουλο για την τεχνική βοήθεια και το όμορφο εργαστηριακό κλίμα, καθώς και την κυρία Ευσταθία Κουλούρη για την υποστήριξη της, την βοήθεια της και την ευχάριστη παρέα της.

Ευχαριστώ επίσης, τον υποψήφιο διδάκτορα Διονύσιο Βρούλια για την άψογη συνεργασία μας σε αυτό το project και το πολύ ευχάριστο κλίμα καθώς επίσης για τις μετρήσεις XRD, DSC και τις μετρήσεις διαπερατότητας που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του κ. Ιωαννίδη (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), τον Γιώργο Πατεράκη για την βοήθεια του και τον χρόνο του στις αναλύσεις AFM και την Κατερίνα Γκοβάτση για τις αναλύσεις SEM στο τμήμα Βιολογίας.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τον μεταδιδάκτορα Χάρη Αναστασόπουλο για την ουσιαστική του βοήθεια, τη στήριξη, την καθοδήγηση και την παρέα του όλα αυτά τα χρόνια, καθώς επίσης και την μεταδιδάκτορα Κατερίνα Ανδρεοπούλου για την βοήθεια της στη λήψη φασμάτων NMR, τις συμβουλές και την πάντα ευχάριστη στάση της.

Ιδιαίτερο ευχαριστώ στην Μαρία Μακρυγιάννη για την φιλία, την συνεργασία και την όμορφη διάθεση της μέχρι το τέλος, όπως και στην Άρτεμη Τσαγδή για την βοήθεια, την παρέα και την στήριξή της. Εξίσου σημαντικοί υπήρξαν η Λουκία Τσιμπούκη και ο Γιώργος Χαραλαμπίδης, συνοδοιπόροι σε αυτή την προσπάθεια και τους ευχαριστώ για την κατανόηση και την όμορφη συνύπαρξη τα δύο αυτά χρόνια. Θερμά ευχαριστώ στη Στεφανία Αϊβαλή, τη Διονυσία Ντρουβάρη, τον Κώστα Ανδρικόπουλο, την Ιωάννα

Τζουμάνη, τον Χρήστο Χαραλαμπόπουλο, τον Κωστή Χριστόπουλο, τη Γεωργία Λαϊνιώτη, Χαρούλα Ιατρίδη, Φαίη Αβδελιώτη, Ειρήνη Βλάχου, Ειρήνη Σταυριανού και Εύη Λουκοπούλου για τις όμορφες στιγμές, το υπέροχο κλίμα και την βοήθειά τους. Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ στους γονείς μου και την αδερφή μου για την αμέριστη στήριξη τους και στους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου και πίστεψαν σε εμένα.

## Περίληψη

Οι συνεχώς αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες του πλανήτη σε συνδυασμό με την καύση των ορυκτών καυσίμων στους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, συμβάλλουν αδιαμφισβήτητα στην επιβάρυνση του πλανήτη, κυρίως με τα μεγάλα ποσά CO<sub>2</sub> που εκλύονται ετησίως στην ατμόσφαιρα. Είναι λοιπόν επιτακτική ανάγκη η εφαρμογή μιας τεχνολογίας που να επιτρέπει τον εκλεκτικό διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια ή άλλα αέρια ρεύματα. Συγκεκριμένα, τα τελευταία χρόνια, σημαντικό έδαφος έχει κερδίσει η χρήση των μεμβρανών στο διαχωρισμό των αερίων λόγω του χαμηλού ενεργειακού κόστους και της ευκολίας της διεργασίας. Οι πιο σημαντικές εφαρμογές της διεργασίας αυτής είναι η γλύκανση του φυσικού αερίου (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), η απομάκρυνση του CO<sub>2</sub> από τα καυσαέρια καθώς επίσης και η απομάκρυνση της υγρασίας από τα καυσαέρια ή από τον αέρα. Οι μεμβράνες που συνήθως χρησιμοποιούνται σε τέτοιες εφαρμογές είναι είτε πολυμερικές, είτε μικτής πολυμερικής μήτρας.

Στη παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη μηχανικά σταθερών μεμβρανών που βασίζονται σε αρωματικούς πολυαιθέρες που φέρουν πολικές ομάδες πυριδίνης και πλευρικές υδρόφιλες ομάδες πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) διαφορετικού μήκους και διαφορετικού ποσοστού κατά βάρος για τον εκλεκτικό διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> και της υγρασίας από άλλα αέρια. Οι ομάδες PEO επιλέχθηκαν λόγω της υψηλής διαλυτότητας στο διοξείδιο του άνθρακα αλλά και της υψηλής υδροφιλικότητάς τους που εξασφαλίζει την υψηλή διαπερατότητα στην υγρασία. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ενός συμπολυμερούς που φέρει ομάδες PEO το οποίο στη συνέχεια μετατράπηκε στο αντίστοιχο PIL που βασίζεται στο πυριδίνιο και ακολούθησε αντίδραση ανιονανταλλαγής με διαφορετικής υδροφιλικότητας αντισταθμιστικά ανιόντα. Τόσο η εισαγωγή των φορτίων όσο και των κατάλληλων υδρόφιλων ανιόντων εξασφαλίζει την υψηλή διαπερατότητα στην υγρασία. Όλα τα συντιθέμενα πολυμερή και PILs χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία NMR, ATR-FTIR, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (GPC), θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) κ.α. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση των πλευρικών ομάδων PEO και των αντισταθμιστικών ανιόντων στην διαπερατότητα και την εκλεκτικότητα στην υγρασία και στα αέρια CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>.

**Λέξεις κλειδιά :** μεμβράνες, διαχωρισμός αερίων, πολυμερικά ιονικά υγρά, CO<sub>2</sub>

## *Abstract*

The increasing energy needs of the planet, combined with fossil fuel combustion at power plants, contribute to the damage of our planet mainly because of the large amount of CO<sub>2</sub> released annually into the atmosphere. It is therefore necessary to apply a technology that allows the selective separation of CO<sub>2</sub> from flue gases and other gas streams. Specifically, in recent years the use of membranes in the gas separation technology has gained significant ground due to their low energy costs and the ease of the process. Some of the most important applications of this process are the natural gas sweetening (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), the removal of CO<sub>2</sub> from flue gases and the dehumidification of air or flue gases. The membranes used for these applications are either polymeric or mixed matrix.

In the present work, a series of mechanically robust membranes based on aromatic polyethers bearing 2,6-bis(4-hydroxyphenyl) pyridine moieties in the main chain and pendant PEO sequences with varying length and weight percentage were synthesized via a polycondensation reaction. The membranes were examined for the selective separation of CO<sub>2</sub> and water vapor from other gas streams. The PEO groups were chosen due to their high permeability in CO<sub>2</sub> and their high hydrophilicity that ensures the high water vapor permeability. Moreover, a copolymer comprising PEO side chains was synthesized and then was converted to the corresponding PIL based on pyridinium, followed by an anion exchange reaction with counter anions of different hydrophilicity. Both the insertion of charges and the appropriate hydrophilic anions in the PIL structure support the high water permeability. All the synthesized copolymers and PILs were characterized by NMR, ATR-IR, SEM, GPC, TGA etc. Additionally, the effect of the side PEO chains and the different counter anions on permeability and selectivity of water vapor and gases such as CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> was studied.

**Keywords :** membranes, gas separation, polymeric ionic liquids, CO<sub>2</sub>



# Περιεχόμενα

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....                                                                                      | 1  |
| Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> .....                                                                             | 2  |
| 1 Εισαγωγή.....                                                                                           | 2  |
| Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> .....                                                                             | 4  |
| 2.1 Τεχνολογίες Δέσμευσης και Αποθήκευσης CO <sub>2</sub> (CCS) .....                                     | 4  |
| 2.1.1 Συμπύκνωση, μεταφορά και αποθήκευση CO <sub>2</sub> .....                                           | 5  |
| 2.1.2 Διεργασίες Διαχωρισμού CO <sub>2</sub> από Μίγματα Αερίων.....                                      | 6  |
| Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> .....                                                                             | 10 |
| 3.1 Κατηγορίες Μεμβρανών .....                                                                            | 10 |
| 3.1.1 Ανόργανες Μεμβράνες .....                                                                           | 10 |
| 3.1.2 Μεμβράνες Μικτής Μήτρας .....                                                                       | 11 |
| 3.1.3 Οργανικές-Πολυμερικές Μεμβράνες.....                                                                | 11 |
| 3.2 Μηχανισμοί Μεταφοράς Αερίων μέσω Μεμβρανών.....                                                       | 12 |
| 3.2.1 Διάχυση Knudsen .....                                                                               | 12 |
| 3.2.2 Μοριακό κοσκίνισμα.....                                                                             | 13 |
| 3.2.3 Μηχανισμός Διάλυσης-Διάχυσης .....                                                                  | 13 |
| 3.2.4 Μηχανισμός Διευκολυνόμενης Μεταφοράς .....                                                          | 16 |
| 3.3 Διαγράμματα Robeson.....                                                                              | 17 |
| Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> .....                                                                             | 20 |
| 4.1 Πολυμερικές Μεμβράνες με βάση το Πολυαιθυλενοξείδιο .....                                             | 20 |
| 4.2 Ιδιότητες Πολυαιθυλενοξειδίου .....                                                                   | 20 |
| 4.3 Πολυμερικά υλικά με τμήματα πολυαιθυλενοξειδίου για τον διαχωρισμό CO <sub>2</sub> και υγρασίας ..... | 21 |
| Κεφάλαιο 5 <sup>ο</sup> .....                                                                             | 29 |
| 5.1 Ιονικά Υγρά.....                                                                                      | 29 |
| 5.1.1 Υποστηριγμένες μεμβράνες ιονικών υγρών (SILMs) .....                                                | 30 |
| 5.2 Πολυμερικά Ιονικά Υγρά (PILs) .....                                                                   | 31 |
| 5.3 Μεμβράνες PIL/IL.....                                                                                 | 36 |
| Σκοπός .....                                                                                              | 41 |
| ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....                                                                               | 42 |
| 6 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Αρωματικών Πολυαιθέρων με πλευρικές ομάδες PEO .....                          | 43 |
| 6.1 Μετρήσεις Διαπερατότητας Αερίων και Υγρασίας.....                                                     | 53 |

|     |                                                                                                   |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7   | Σύνθεση και Χαρακτηρισμός PILs που βασίζονται στο πυριδίνιο και φέρουν πλευρικές ομάδες PEO ..... | 64 |
| 7.1 | Μετρήσεις Διαπερατότητας Αερίων και Υγρασίας.....                                                 | 73 |
|     | ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....                                                                           | 79 |
|     | Τεχνικές Χαρακτηρισμού Πολυμερών .....                                                            | 80 |
|     | Υλικά.....                                                                                        | 83 |
|     | Σύνθεση μονομερούς.....                                                                           | 83 |
|     | Σύνθεση των αρωματικών πολυαιθέρων PPy-PEO <sub>y</sub> -z.....                                   | 85 |
|     | Σύνθεση Πολυμερικών Ιονικών Υγρών (N-Μεθυλίωση).....                                              | 86 |
|     | Συμπεράσματα .....                                                                                | 89 |
|     | Βιβλιογραφία .....                                                                                | 90 |



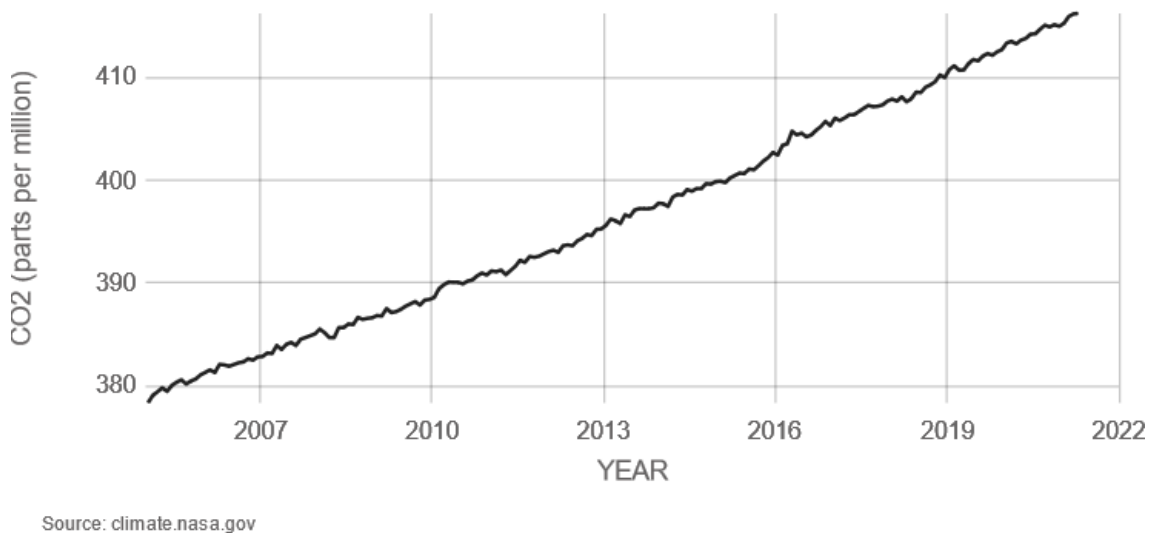
# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

## 1 Εισαγωγή

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που ταλαιπωρούν τον πλανήτη τις τελευταίες δεκαετίες, αποτελεί η κλιματική αλλαγή. Δεδομένης της συνεχόμενης αύξησης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των θερμοκηπικών αερίων λόγω ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, πέρα από την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρούνται και φαινόμενα όπως οι έντονες βροχοπτώσεις σε περιοχές ήδη πλούσιες σε νερό με αποτέλεσμα τις πλημμύρες αλλά και την ξήρανση περιοχών που ήδη μειονεκτούν σε υγρασία. Κατ' επέκταση, το λιώσιμο των πάγων, η υπερθέρμανση του πλανήτη, αλλά και ο κίνδυνος εξαφάνισης ορισμένων ειδών χρήζουν άμεσης επίλυσης [1], [2].

Το διοξείδιο του άνθρακα πρόκειται για ένα από τα πιο διαδεδομένα θερμοκηπικά αέρια (μεθάνιο, όζον, οξείδια του αζώτου, υδρατμοί, χλωροφθοράνθρακες) καθώς οι εκπομπές του αυξάνονται ραγδαία με νέα υψηλότερη τιμή που καταγράφηκε τον Απρίλιο του 2021 στα 416ppm [3].



**Σχήμα 1.** Στιγμιότυπο καταγραφής της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα μέχρι τον Απρίλιο του 2021 [3].

Πέραν του φυσικού φαινομένου της εκπομπής του από τους ζωντανούς οργανισμούς και την αποικοδόμηση της ύλης, η αύξησή του προκύπτει κυρίως από τις εργοστασιακές

διεργασίες που εκλύουν μεγάλα ποσά CO<sub>2</sub>, καθώς και από την καύση ορυκτών καυσίμων [4]. Η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για παραγωγή ενέργειας θα εξακολουθήσει να εντείνει την εκπομπή του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα, γεγονός που έχει οδηγήσει σε εναλλακτικές λύσεις όπως οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καθώς και συστήματα δέσμευσης και αποθήκευσης άνθρακα (CCS).

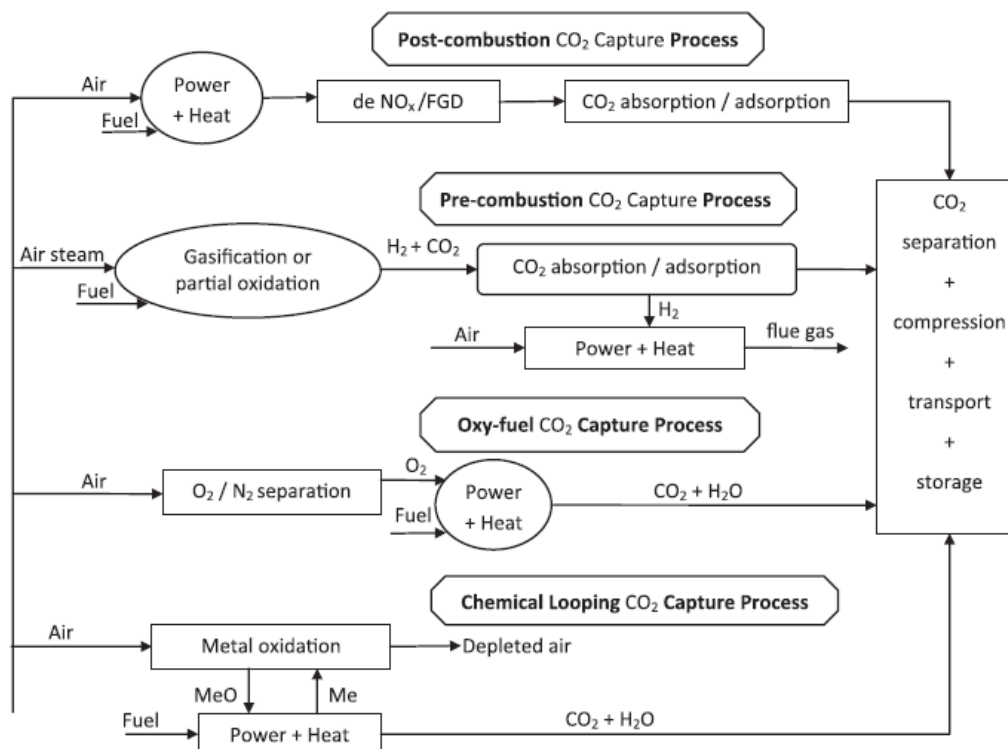
Η δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα είναι εφικτή και τεχνικά αλλά και οικονομικά, ενώ η απόδοσή της φτάνει μέχρι και το 80% [5].

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

### 2.1 Τεχνολογίες Δέσμευσης και Αποθήκευσης CO<sub>2</sub> (CCS)

Τα τέσσερα στάδια από τα οποία αποτελείται η διαδικασία της τεχνολογίας CCS είναι: η δέσμευση, η συμπίκνωση, η μεταφορά και η αποθήκευση. Οι τεχνολογίες της δέσμευσης του CO<sub>2</sub> διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες που απεικονίζονται στο παρακάτω Σχήμα 2.

Αρχικά, κατά τη δέσμευση μετά την καύση, απομονώνεται το διοξείδιο του άνθρακα από τα καυσαέρια, ενώ συνήθως προτιμάται να χρησιμοποιείται η μέθοδος της χημικής απορρόφησης, όπου επιτυγχάνεται δέσμευση CO<sub>2</sub> σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ωστόσο, η δέσμευση πριν την καύση είναι πιο αποτελεσματική, καθώς μέσω της διαδικασίας αεριοποίησης παράγεται αέριο σύνθεσης (syngas) που υπόκειται στην αντίδραση μετατόπισης CO με ατμό όπου και παράγεται CO<sub>2</sub>. Σε αυτή την τεχνολογία οι μέθοδοι που προτιμώνται είναι κυρίως η φυσική ρόφηση ή ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών. Η τρίτη κατηγορία είναι η δέσμευση καύσης καθαρού οξυγόνου-καυσίμου, όπου η καύση πραγματοποιείται σε περιβάλλον οξυγόνου χωρίς παρουσία αέρα (N<sub>2</sub>) και προκύπτουν καυσαέρια που περιέχουν κυρίως διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Έτσι, μετά την συμπίκνωση και τον διαχωρισμό του νερού μπορεί να ληφθεί υψηλής καθαρότητας CO<sub>2</sub>. Παρόλα αυτά η συγκεκριμένη τεχνολογία δεν μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα μεγάλης κλίμακας ενώ επιπλέον, καταναλώνονται πολύ μεγάλες ποσότητες οξυγόνου. [5] Στην τέταρτη κατηγορία εμπίπτει το chemical looping όπου αντί για οξυγόνο, χρησιμοποιείται κάποιο οξείδιο μετάλλου για την καύση. Κατ' αυτή τη διαδικασία το οξείδιο ανάγεται στο αντίστοιχο μέταλλό του, ενώ το καύσιμο οξειδώνεται σε CO<sub>2</sub> και νερό, όπου το νερό μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί και να ληφθεί καθαρό διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο, η συγκεκριμένη τεχνική βρίσκεται ακόμα σε πειραματικό στάδιο καθώς δεν υπάρχει εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα [6].



**Σχήμα 2.** Τεχνολογίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα [6].

Συγκεντρωτικά λοιπόν, ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> μέσω αυτών των τεχνολογιών συναντάται στα καυσαέρια εργοστασίων παραγωγής ενέργειας (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), στη γλύκανση του φυσικού αερίου και το βιοαέριο (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), καθώς και στην παραγωγή υδρογόνου από το αέριο σύνθεσης (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) [7].

### 2.1.1 Συμπύκνωση, μεταφορά και αποθήκευση CO<sub>2</sub>

Αφού το διοξείδιο του άνθρακα διαχωριστεί με κάποια από τις παραπάνω μεθόδους, ακολουθεί η διεργασία της συμπύκνωσής του προσαρμόζοντας την πίεση και τη θερμοκρασία μέσω ενός συστήματος πολλαπλών βαθμίδων. Πέρα από την συμπίεση και την ψύξη του, θα πρέπει να αφαιρεθεί το νερό μέσω ρόφησης, να γίνει απομάκρυνση μη επιθυμητών συστατικών μέσω φυσικών και χημικών κατεργασιών, να συμπυκνωθεί/υγροποιηθεί με εξωτερικό σύστημα ψύξης ενώ, απαραίτητη είναι η αφαίρεση των πτητικών αερίων από τις δεξαμενές και τις στήλες απόσταξης.

Στη συνέχεια, το υγροποιημένο διοξείδιο του άνθρακα μεταφέρεται, ανάλογα με το πόσο μεγάλη είναι η απόσταση, μέσω αγωγών ή μέσω πλοίων και βυτιοφόρων στους διάφορους χώρους αποθήκευσης. Παρόλο που στις μέρες μας συχνότερο τρόπο

μετακίνησης αποτελούν οι αγωγοί, η μεταφορά μέσω πλοίων είναι φθηνότερη υπό ορισμένες συνθήκες κυρίως για τις μεγαλύτερες αποστάσεις. Ωστόσο και στους δύο αυτούς τρόπους, ο σχεδιασμός λειτουργίας τους διαφέρει.

Όσον αφορά την αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα, μπορεί να είναι είτε γεωλογική είτε να γίνεται στους ωκεανούς. Κατά την γεωλογική αποθήκευση το CO<sub>2</sub> εγχέεται μέσα σε γεωλογικούς σχηματισμούς κάτω από την επιφάνεια της γης, όπως σε εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου, κοιτάσματα άνθρακα καθώς και αλατούχα υδροφόρα στρώματα. Κατά την αποθήκευση στους ωκεανούς, το διοξείδιο του άνθρακα εγχέεται σε μεγάλο βάθος εντός του ωκεανού όπου και παραμένει απομονωμένο από την ατμόσφαιρα για αιώνες. Φυσικά, πρέπει να αποτρέπεται η διαρροή από τους χώρους αποθήκευσης με διάφορα μέτρα προστασίας, καθώς έχει πολύ αρνητικές επιπτώσεις για το περιβάλλον, όπως για παράδειγμα η οξίνιση των ωκεανών [8].

Τέλος, ένα μέρος του CO<sub>2</sub> που δεσμεύεται μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών όπως είναι τα τρόφιμα και τα ποτά, η παραγωγή ουρίας και λιπασμάτων, τα προϊόντα αφρισμού, η παραγωγή ξηρού πάγου αλλά και η χρήση του ως υπερκρίσιμος διαλύτης [9].

### 2.1.2 Διεργασίες Διαχωρισμού CO<sub>2</sub> από Μίγματα Αερίων

Λαμβάνοντας υπόψιν τους περιβαλλοντικούς και τους οικονομικούς παράγοντες της τρέχουσας εποχής, οι διεργασίες διαχωρισμού του διοξειδίου του άνθρακα για να είναι κατάλληλες και αποτελεσματικές θα πρέπει να έχουν μικρή ενεργειακή κατανάλωση και χαμηλό κόστος [9].

Οι κύριες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται είναι η απορρόφηση, η προσρόφηση, η κρυογονική απόσταξη και ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών. Το ποια τεχνολογία θα χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες βρίσκονται τα ρεύματα των αερίων (πίεση, συγκέντρωση, θερμοκρασία, καθαρότητα κ.α.) [10].

### 2.1.2.1 Απορρόφηση

Η μέθοδος της απορρόφησης λαμβάνει χώρα εντός του όγκου του υλικού είτε μέσω χημικών είτε μέσω φυσικών αλληλεπιδράσεων. Αρχικά, οι χημικοί ροφητές, οι οποίοι χρησιμοποιούνται εκτενώς στην βιομηχανία, αντιδρούν με το  $\text{CO}_2$  σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι κύριες ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι αμίνες ή διαλύματα με βάση την αμμωνία, μέθοδος πολύ αποτελεσματική στην διαχείριση των χαμηλών μερικών πιέσεων του  $\text{CO}_2$  σε αυτή τη διεργασία. Μερικές από τις πιο διαδεδομένες αμίνες είναι η μονοαιθυλενοδιαμίνη (MEA) και η 2-αμινο-2-μεθυλ-1-προπανόλη (AMP) και ο μηχανισμός αναγέννησής τους, λειτουργεί μέσω θέρμανσης του διαλύτη και απελευθέρωσης του δεσμευμένου  $\text{CO}_2$ . Παρόλα τα πλεονεκτήματά τους, όπως η καλή ικανότητα απορρόφησης και η καλή δραστηριότητα τους, έχουν αρκετά σοβαρά μειονεκτήματα. Μερικά από αυτά, είναι το μεγάλο κόστος της αναγέννησής τους και κατ' επέκταση η μεγάλη ενεργειακή σπατάλη, τα διαβρωτικά παραπροϊόντα και φυσικά, τα περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν λόγω της υψηλής πτητικότητάς τους.

Εναλλακτικά λοιπόν, μπορούν να χρησιμοποιηθούν φυσικοί ροφητές, ο μηχανισμός των οποίων λειτουργεί βάσει του νόμου Henry, δηλαδή η διαλυτότητα του αερίου είναι ανάλογη με την μερική πίεση του αερίου σε ισορροπία, σε σταθερή θερμοκρασία. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αερίου και του ροφητή είναι Van der Waals καθώς δεν δημιουργούνται χημικοί δεσμοί ενώ, σε αντίθεση με τη χημική απορρόφηση, εδώ χρησιμοποιούνται χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές μερικές πιέσεις αερίου. Η αναγέννηση των ροφητών προκύπτει με αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της πίεσης ενώ μερικά παραδείγματα φυσικών ροφητών είναι τα Selexol και Rectisol, οι οποίοι χρησιμοποιούνται χρόνια στη βιομηχανία στην γλύκανση του φυσικού αερίου και στην κατεργασία του αερίου σύνθεσης. Επιπλέον, εναλλακτικούς ροφητές αποτελούν και τα ιονικά υγρά όπου μπορούν να προσαρμοστούν για χρήση και σε χημική και σε φυσική ρόφηση, ενώ λόγω της πολύ μικρής τάσης ατμών τους είναι και πιο φιλικά στο περιβάλλον [11], [7].

### 2.1.2.2 Προσρόφηση

Η μέθοδος της προσρόφησης συντελείται στην επιφάνεια του υλικού, σε αντίθεση με την απορρόφηση, και μπορεί να πραγματοποιηθεί με χημικές ή με φυσικές αλληλεπιδράσεις.

Οι στερεοί πορώδεις ροφητές πλεονεκτούν, καθώς έχουν εύκολη λειτουργία και γρήγορο ρυθμό, ενώ παρουσιάζουν χαμηλή διάβρωση και χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση για την αναγέννησή του. Οι μέθοδοι για την αναγέννησή του ποικίλλουν, καθώς μπορεί να πραγματοποιηθεί προσρόφηση με εναλλαγή πίεσης/κενού (PSA), προσρόφηση ηλεκτρικής ταλάντωσης (ESA) ή προσρόφηση με ταλάντωση θερμοκρασίας (TSA). Ένας ροφητής για να προτιμηθεί, θα πρέπει να διαθέτει καλή ικανότητα ρόφησης με υψηλή εκλεκτικότητα, μηχανική και χημική σταθερότητα, αλλά και να παραμένει αναλλοίωτος ακόμα και μετά από πολλούς κύκλους ρόφησης/εκρόφησης. Μερικά τυπικά παραδείγματα ροφητών είναι υλικά με υψηλή ειδική επιφάνεια όπως οι ζεόλιθοι, ο ενεργός άνθρακας, οι μοριακοί ηθμοί, τα οξείδια μετάλλων, η σίλικα τζελ και οι ιονανταλλακτικές ρητίνες. Φυσικά, πλεονέκτημα των στερεών ροφητών σε σχέση με της διαλύτες αποτελεί η ικανότητα τους να λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες χωρίς επιπλέον εξοπλισμό. Παρόλο που έχουν γίνει μεγάλα βήματα όσον αφορά την σύνθεση των ροφητών, χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για την βελτίωση της σταθερότητας του, τη μείωση του κόστους του, αλλά και διότι δεν μπορούν να εφαρμοστούν ακόμα σε συστήματα μεγάλης κλίμακας λόγω της μικρής εκλεκτικότητας CO<sub>2</sub> ορισμένων ροφητών [7], [11].

### 2.1.2.3 Κρυογονική Απόσταξη

Η διεργασία της κρυογονικής απόσταξης βασίζεται στην συμπίεση και την ψύξη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Οδηγεί στην απευθείας παραγωγή υγρού διοξειδίου του άνθρακα ενώ είναι κατάλληλη για αέρια σε υψηλές συγκεντρώσεις και πιέσεις όπως συμβαίνει στη δέσμευση CO<sub>2</sub> πριν την καύση και στη δέσμευση καύσης καθαρού οξυγόνου-καυσίμου. Μερικά πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας, είναι η άμεση παραγωγή και άρα η εύκολη αποθήκευση του CO<sub>2</sub>, η απλότητά της καθώς δεν υπάρχει συμμετοχή διαλυτών και άλλων ουσιών, η εύκολη επέκταση της απόσταξης σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς και η λήψη υγρού διοξειδίου του άνθρακα πολύ υψηλής καθαρότητας. Εντούτοις, τα μειονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνολογίας υπερτερούν, καθώς χρειάζονται πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας για την διατήρηση των χαμηλών θερμοκρασιών που απαιτούνται, ενώ επιβάλλεται η ελαχιστοποίηση του νερού στη ροή τροφοδοσίας ώστε να αποφευχθεί η φραγή του συστήματος από τον σχηματισμό πάγου [7], [9], [11].

#### 2.1.2.4 Μεμβράνες

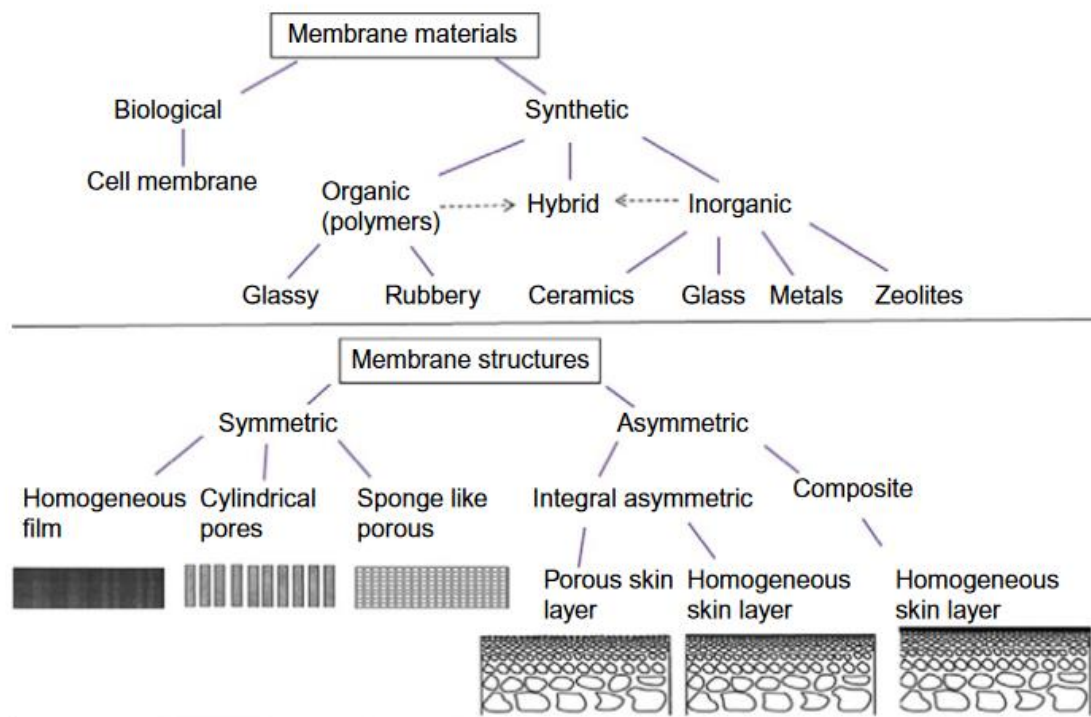
Οι μεμβράνες είναι υλικά σε λεπτά υμένια που παρεμβάλλονται μεταξύ δύο ρευστών φάσεων. Λειτουργούν ως ημιπερατά φράγματα που μπορούν να διαχωρίσουν ορισμένα συστατικά από ένα μίγμα αερίων, με την εκλεκτική μεταφορά τους προς την άλλη πλευρά της μεμβράνης [12].

Ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> μέσω της τεχνολογίας των μεμβρανών αποτελεί μία καλή επιλογή καθώς διαθέτει πληθώρα πλεονεκτημάτων. Αρχικά, η περιβαλλοντική επιβάρυνση είναι πολύ μικρότερη, η ενεργειακή απόδοση είναι υψηλότερη συγκριτικά με άλλες μεθόδους, ενώ πρόκειται για μία συνεχή, απλή και εύκολα διαχειρίσιμη διεργασία. Σημαντικό πλεονέκτημα αποτελεί επίσης η εύκολη εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα αλλά και το χαμηλό κόστος λειτουργίας τους. Ωστόσο, επειδή η κινητήριος δύναμη των μεμβρανών είναι η διαφορά πίεσης εκατέρωθεν του υμενίου, η χαμηλή μερική πίεση του CO<sub>2</sub> στα καυσαέρια είναι ένα μειονέκτημα στην εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας μετά την καύση, καθώς απαιτείται μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Επομένως, για την βέλτιστη εφαρμογή τους, θα πρέπει να διαθέτουν ορισμένα χαρακτηριστικά, όπως είναι η μεγάλη διαπερατότητα και εκλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα, υψηλή χημική και μηχανική σταθερότητα, αντοχή στην πλαστικοποίηση και τον χρόνο, καλή απόδοση και χαμηλό κόστος παραγωγής [9]. Μέχρι τώρα, έπειτα από πολλή έρευνα και μεγάλη εξέλιξη αυτής της τεχνολογίας, έχει επιτευχθεί η χρήση μεμβρανών σε βιομηχανική κλίμακα για διάφορους διαχωρισμούς όπως είναι η γλύκανση του φυσικού αερίου, ο διαχωρισμός του αζώτου από τον αέρα καθώς και η ανάκτηση υδρογόνου. Φυσικά, χρειάζεται περαιτέρω έρευνα και μελέτη για την εφαρμογή τους στον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα από άζωτο ή υδρογόνο, μετά και πριν την καύση αντίστοιχα, όπως και στο βιομεθάνιο, που βρίσκονται ακόμα σε πιλοτικό στάδιο [7].

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup>

### 3.1 Κατηγορίες Μεμβρανών

Οι μεμβράνες συνήθως κατηγοριοποιούνται ως οργανικές (πολυμερικές μεμβράνες), ανόργανες (κεραμικές, μεταλλικές, με ζεολίθους) και μικτής μήτρας. Επιπλέον, εάν κατηγοριοποιηθούν ως προς την μορφολογία τους, μπορούν να είναι συμπαγείς, πορώδεις ή σύνθετες όπως απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 3, ενώ κατατάσσονται επίσης ανάλογα με την συμμετρία τους, σε συμμετρικές και ασύμμετρες με βάση τη μορφή του πορώδους τους ή την απουσία αυτού [7], [12].



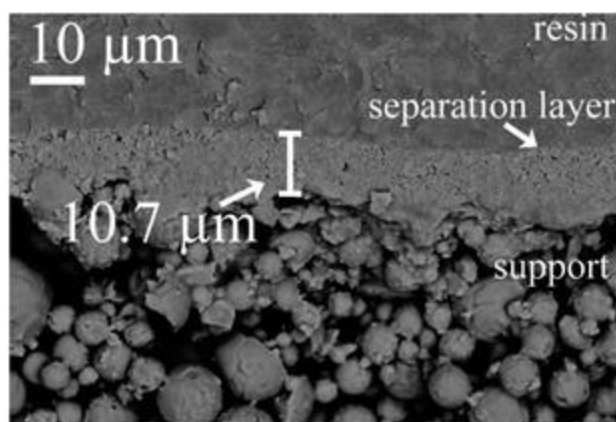
**Σχήμα 3.** Κατηγοριοποίηση μεμβρανών με βάση τη μορφολογία τους [13].

(Αναπαραγωγή από αναφορά 13 κατόπιν αδείας από Elsevier)

#### 3.1.1 Ανόργανες Μεμβράνες

Οι ανόργανες μεμβράνες διαθέτουν αρκετά επιθυμητά χαρακτηριστικά, όπως είναι η υψηλή θερμική και μηχανική σταθερότητα, η αντοχή τους σε ισχυρό χημικό καθαρισμό καθώς και η αντοχή τους στη φθορά. Ωστόσο, αντιμετωπίζουν σοβαρές δυσκολίες ως

προς την επεξεργασιμότητά τους και το υψηλό κόστος κατασκευής τους, που τις καθιστούν ακατάλληλες για εφαρμογές μεγάλης κλίμακας [14], [15].



**Σχήμα 4.** Μικρογραφία SEM διατομής υποστηριζόμενης κεραμικής μεμβράνης [16].

### 3.1.2 Μεμβράνες Μικτής Μήτρας

Με τον συνδυασμό οργανικών και ανόργανων υλικών, μπορεί να επιτευχθεί η σύνθεση μιας μεμβράνης μικτής μήτρας, όπου νάνο- και μικρο- ανόργανες δομές ενσωματώνονται και διασπείρονται μέσα σε μία πολυμερική μήτρα. Το πλεονέκτημα των μεμβρανών αυτών, είναι ότι συνδυάζονται τα επιθυμητά χαρακτηριστικά των δύο διαφορετικών φάσεων, όπως είναι η υψηλή εκλεκτικότητα, θερμική και μηχανική σταθερότητα και εύκολη, οικονομική επεξεργασιμότητα της οργανικής φάσης. Εντούτοις, δίνεται μεγάλη προσοχή στην επιλογή των ανόργανων δομών καθώς πρέπει να έχουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τη μήτρα ώστε να συγκρατούνται, αλλά και καλή διασπορά ώστε να μην συγκεντρώνονται μόνο στην επιφάνεια της μεμβράνης, πράγμα που αποτελεί πρόκληση για την σύνθεσή τους [2], [14], [17].

### 3.1.3 Οργανικές-Πολυμερικές Μεμβράνες

Οι πολυμερικές μεμβράνες είναι οι πιο μελετημένες στη βιβλιογραφία μέχρι τώρα, καθώς διαθέτουν πολύ καλές ιδιότητες, όπως είναι η καλή εκλεκτικότητα στον διαχωρισμό αερίων, καλή επεξεργασιμότητα, χαμηλό κόστος παραγωγής, καλές μηχανικές ιδιότητες ενώ, μπορούν εύκολα να παραχθούν σε μεγάλη κλίμακα για βιομηχανικές εφαρμογές.

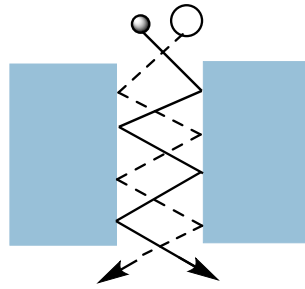
Υπάρχουν δύο είδη πολυμερών που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση μεμβρανών διαχωρισμού, ανάλογα με την κάθε περίπτωση, και διαχωρίζονται με βάση την θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασής τους ( $T_g$ ), σε υαλώδη και ελαστικά. Πιο αναλυτικά, τα υαλώδη πολυμερή παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα και χαμηλή διαπερατότητα ως προς τον διαχωρισμό των αερίων, καθώς οι αλυσίδες του πολυμερούς πακτώνονται πυκνά και έχουν περιορισμένη ελευθερία κινήσεων επομένως, μειώνεται ο χώρος μέσα από τον οποίο διέρχονται τα μόρια των αερίων. Αντιθέτως, τα ελαστικά πολυμερή διαθέτουν υψηλή διαπερατότητα και χαμηλή εκλεκτικότητα καθώς οι αλυσίδες τους είναι πιο ευκίνητες και έτσι δημιουργούν περισσότερο ελεύθερο όγκο (FFV), επιτρέποντας την ελεύθερη διάχυση των μορίων των αερίων μέσα από τη μεμβράνη. Στις βιομηχανικές εφαρμογές, προτιμώνται συνήθως υαλώδη πολυμερή λόγω της καλύτερης εκλεκτικότητάς τους ως προς το σχήμα και το μέγεθος των μορίων του αερίου, αλλά και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων τους, όπως για παράδειγμα τα πολυαμίδια, οι πολυσουλφόνες και τα πολυϊμίδια [17].

### 3.2 Μηχανισμοί Μεταφοράς Αερίων μέσω Μεμβρανών

Οι μηχανισμοί μεταφοράς αερίων διαμέσου των μεμβρανών διαφέρουν ανάλογα με το αν η μεμβράνη είναι πορώδης ή πυκνή. Πιο αναλυτικά, όσον αφορά τις πορώδεις μεμβράνες, δύο από τους πιο γνωστούς μηχανισμούς αποτελούν η διάχυση Knudsen και το μοριακό κοσκίνισμα, ενώ στις πυκνές μεμβράνες πιο γνωστός είναι ο μηχανισμός διάλυσης-διάχυσης και διευκολυνόμενης μεταφοράς. Συχνά, μπορεί επίσης να παρατηρηθεί η συνεισφορά δύο μηχανισμών κατά τη μεταφορά μάζας αερίου.

#### 3.2.1 Διάχυση Knudsen

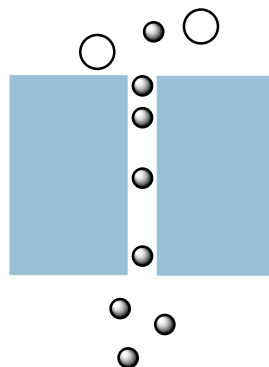
Ο μηχανισμός αυτός συνήθως λαμβάνει χώρα σε μικρο- ή μέσοπορώδεις ανόργανες πολυμερικές μεμβράνες. Συμβαίνει όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων ( $\lambda$ ) είναι μεγαλύτερη από το μέγεθος των πόρων, με αποτέλεσμα να υπάρχουν περισσότερες συγκρούσεις μεταξύ των μορίων και των τοιχωμάτων του πορώδους, παρά διαμοριακές [18].



**Σχήμα 5.** Απεικόνιση μηχανισμού μεταφοράς Knudsen.

### 3.2.2 Μοριακό κοσκίνισμα

Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στο γεγονός ότι το μέγεθος του πόρου είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των μορίων δηλαδή, 3-5 Å, επομένως το μικρότερο μόριο θα διαπεράσει την μεμβράνη, ενώ το μεγαλύτερο θα κατακρατηθεί. Πρακτικά, υπάρχει μια κατανομή στο μέγεθος των πόρων και η διαπερατότητα του αερίου καθορίζεται από ένα συνδυασμό μηχανισμών. Επιπλέον, στο μηχανισμό αυτό δεν αρκεί να είναι γνωστό μόνο το μέγεθος του μορίου, αλλά πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν και το σχήμα του.



**Σχήμα 6.** Απεικόνιση μηχανισμού μοριακού κοσκίνισματος.

### 3.2.3 Μηχανισμός Διάλυσης-Διάχυσης

Στις πυκνές πολυμερικές μεμβράνες, ένας από τους πιο συνήθεις μηχανισμούς μεταφοράς αερίου είναι ο μηχανισμός διάλυσης-διάχυσης. Η κινητήριος δύναμη του μίγματος τροφοδοσίας αερίου είναι η διαφορά συγκέντρωσης ή πίεσης, εκατέρωθεν της μεμβράνης. Οι δύο βασικές υποθέσεις στις οποίες στηρίζεται η λειτουργία του μηχανισμού είναι ότι, επικρατεί ισορροπία στην διεπιφάνεια μίγματος αερίου και μεμβράνης και πως οι διαφορές συγκέντρωσης και πίεσης που αναπτύσσονται,

εξαρτώνται μόνο από τη βαθμίδα συγκέντρωσης των διαλυμένων ειδών εντός της μεμβράνης. Κατ' επέκταση ο μηχανισμός αναπτύσσεται σε τρία στάδια. Αρχικά, πραγματοποιείται η ρόφηση του αερίου εντός της πολυμερικής μεμβράνης από την πλευρά της υψηλής πίεσης (ρεύμα τροφοδοσίας). Στη συνέχεια το αέριο διαχέεται διαμέσου της μεμβράνης και τέλος, πραγματοποιείται εκρόφηση στην πλευρά της χαμηλής πίεσης (ρεύμα διαχωρισμού).

Η ικανότητα της μεμβράνης ως προς τη διαπερατότητα (P) υπολογίζεται μέσω του γινομένου δύο συντελεστών, του συντελεστή διάχυσης (D) και του συντελεστή διαλυτότητας (S) σύμφωνα με την εξίσωση:

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

Πιο αναλυτικά, η ροή ενός συστατικού  $i$  μέσω μιας περιοχής κάθετης στην διεύθυνση ροής δίνεται από το νόμο του Fick:

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc_i}{dx} \quad (2)$$

Όπου  $J_i$ , η ροή του συστατικού  $i$  ( $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ),  $D$  ο συντελεστής διάχυσης ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) και  $\frac{dc_i}{dx}$  η κλίση της συγκέντρωσης του συστατικού  $i$  προς το μήκος  $x$  ( $\text{mol}/[\text{m}^3 \cdot \text{m}]$ ).

Όταν αναφερόμαστε στη ροή αερίων μέσω μεμβρανών, τότε ο νόμος του Fick, σε συνδυασμό με τον νόμο Henry ( $S = \frac{C}{p}$ ) καταλήγει στην σχέση:

$$J_i = D_{ij} S \frac{\Delta p}{l} \quad (3)$$

όπου  $\Delta p_i$  (cmHg) η διαφορά των μερικών πιέσεων κατά μήκος της μεμβράνης,  $l$  (cm) το πάχος της μεμβράνης,  $S$  ο συντελεστής διαλυτότητας του αερίου και  $D$  ο συντελεστής διάχυσης.

Ωστόσο, επειδή το γινόμενο του συντελεστή διαλυτότητας και του συντελεστή διάχυσης εκφράζει την διαπερατότητα (P) (εξίσωση 1), η εξίσωση (3) μετατρέπεται στην παρακάτω εξίσωση

$$P = J_i \frac{l}{\Delta p_i} \quad (4)$$

Η συνήθης μονάδα μέτρησης της διαπερατότητας είναι τα Barrer όπου:

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

Επομένως, το μέγεθος της διαπερατότητας εξαρτάται, όπως φαίνεται στον τύπο (1), από ένα θερμοδυναμικό παράγοντα όπως η διαλυτότητα του αερίου  $S$  ( $\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ ) η οποία εξαρτάται από την κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου αλλά και την αλληλεπίδρασή του με το υλικό της μεμβράνης. Επίσης, η διαπερατότητα εξαρτάται από τον συντελεστή διάχυσης  $D$  που αποτελεί μέτρο της κινητικότητας του αερίου και εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος και το σχήμα του μορίου, το πακετάρισμα και την ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων του υλικού της μεμβράνης. Οι παράγοντες  $D$  και  $S$  είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενοι ενώ, η εξάρτησή τους από την πίεση παρατηρείται μόνο για ορισμένα αέρια και υλικά.

Η διαλυτότητα  $S$  αναφέρεται στην συγκέντρωση των διαλυμένων μορίων αερίου εντός της μεμβράνης, σε κάποια δεδομένη τιμή πίεσης και θερμοκρασίας. Ενώ η διαλυτότητα εξαρτάται κυρίως από παράγοντες όπως η κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου και η ενθαλπία εξάτμισης, επιρροή έχουν επίσης οι αλληλεπιδράσεις υλικού-αερίου αλλά και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης (πχ. κρυσταλλικότητα). Η παράμετρος αυτή συνήθως παρουσιάζει μικρές τιμές στα πολυμερή, αλλά ποικίλλει ανάλογα με τις φυσικές ιδιότητες του αερίου (ιδανικό, μη ιδανικό) και την  $T_g$  του πολυμερούς. Σε ιδανικά συστήματα (ελαστομερή), η καμπύλη της ρόφησης ακολουθεί το νόμο του Henry καθώς η διαλυτότητα δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αερίου. Στα μη ιδανικά ωστόσο συστήματα (υαλώδη πολυμερή), η ισόθερμος της ρόφησης είναι έντονα μη γραμμική.

Όσον αφορά τον συντελεστή διάχυσης  $D$ , δίνει μία ένδειξη της κινητικότητας του αερίου εντός της μεμβράνης. Πρόκειται λοιπόν, για μία κινητική παράμετρο που βασίζεται στην γεωμετρία του μορίου του αερίου και το είδος του πολυμερούς. Μικρά μόρια διαχέονται πιο εύκολα, ενώ ορισμένα μεγαλύτερα προκαλούν διόγκωση στη δομή του πολυμερούς και παρατηρείται μεγαλύτερη διάχυση άρα και αντίστροφη εκλεκτικότητα. Επομένως, είναι σαφές ότι λόγω της αλληλεξάρτησης του μεγέθους των μορίων αερίου, της δομής του πολυμερούς και των παραγόντων που προαναφέρθηκαν έως τώρα, χρειάζεται προσεκτική μελέτη για την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού μεταφοράς αερίου διαμέσου μιας πολυμερικής μεμβράνης [7], [14], [19].

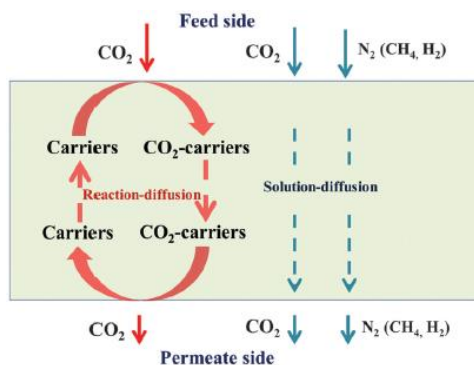
Μία ακόμη σημαντική παράμετρος που λαμβάνεται υπόψιν σε αυτές τις εφαρμογές, είναι η ικανότητα του πολυμερούς να διαχωρίζει ένα συστατικό  $i$  από ένα άλλο  $j$  και

ονομάζεται εκλεκτικότητα  $\alpha$ . Εκφράζεται μέσω του λόγου των διαπερατοτήτων των δύο καθαρών συστατικών  $i$  και  $j$  και πρόκειται για αδιάστατο μέγεθος:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} \quad (5)$$

### 3.2.4 Μηχανισμός Διευκολυνόμενης Μεταφοράς

Ένας ακόμη μηχανισμός που έχει χρησιμοποιηθεί στις πυκνές πολυμερικές μεμβράνες είναι της διευκολυνόμενης μεταφοράς. Σε αυτές τις μεμβράνες (FTMs), εισάγονται φορείς οι οποίοι μπορούν και αντιδρούν αντιστρεπτά με μικρά μόρια/ίόντα και έτσι, διευκολύνουν την μεταφορά τους στις μεμβράνες. Συνήθως, συμβαίνει είτε αντιστρεπτή χημική αντίδραση ή συμπλοκοποίηση του φορέα με την ουσία σε συνδυασμό με την διάχυση. Λόγω της όξινης φύσης του διοξειδίου του άνθρακα, έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές οργανικές και ανόργανες βάσεις ως φορείς, ωστόσο επικράτησαν οι αμίνες με τα καλύτερα αποτελέσματα. Η δραστηριότητα του  $\text{CO}_2$  προκύπτει από την υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα του άνθρακα λόγω της ένωσης του με τα δύο ηλεκτραρνητικά οξυγόνα. Μία σύνοψη της διευκολυνόμενης μεταφοράς παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 7.



**Σχήμα 7.** Μηχανισμός διαπέρασης αερίου μέσω μεμβράνης διευκολυνόμενης μεταφοράς [10]

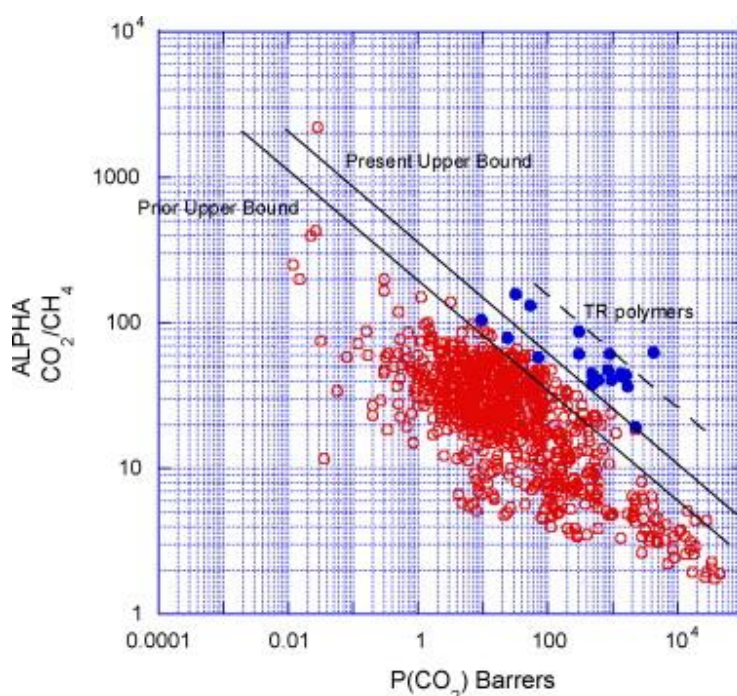
(Αναπαραγωγή από αναφορά 10 κατόπιν αδείας από Royal Society of Chemistry).

Εάν οι φορείς δείχνουν υψηλή συγγένεια με το  $\text{CO}_2$ , υπάρχει ο κίνδυνος να αντιδράσουν με αυτό μη αντιστρεπτά. Εάν αντίθετα, αντιδρούν με αργό ρυθμό ή το σύμπλοκο  $\text{CO}_2$ -φορέα είναι ασταθές, η μεμβράνη θα κορεστεί γρήγορα με διοξείδιο του άνθρακα και δεν θα λάβει χώρα η διευκολυνόμενη μεταφορά. Συνεπώς, είναι απαραίτητη μία ισορροπία

γρήγορων αντιδράσεων, κυρίως για το στάδιο αποδέσμευσης του CO<sub>2</sub>, υψηλή ικανότητα δέσμευσης CO<sub>2</sub> και προσαρμοσμένες σταθερές ισορροπίας [10], [19], [20].

### 3.3 Διαγράμματα Robeson

Τα ιδανικά χαρακτηριστικά μίας αποδοτικής μεμβράνης που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές διαχωρισμού αερίων είναι η υψηλή διαπερατότητα και η υψηλή εκλεκτικότητα της. Με αυτόν τον συνδυασμό, επιτυγχάνεται και το χαμηλό κόστος της διεργασίας καθώς μειώνεται η απαιτούμενη επιφάνεια της μεμβράνης, αλλά και τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι υψηλής καθαρότητας. Εντούτοις, το 1991 ο Robeson παρατήρησε πως υπάρχει μια σχέση αλληλεξάρτησης (trade-off) μεταξύ εκλεκτικότητας και διαπερατότητας, η οποία απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 8, συλλέγοντας όλα τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα που παρουσιάζονται με σημεία. Στο παρακάτω διάγραμμα ο άξονας x παρουσιάζει το λογάριθμο της διαπερατότητας του διαχωριζόμενου αερίου  $\log P_i$ , και ο άξονας y το λογάριθμο της εκλεκτικότητας των μελετούμενων αερίων i και j,  $\log \alpha_{i/j}$ .



**Σχήμα 8.** Διάγραμμα Robeson που απεικονίζει το ανώτατο όριο σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα έως το 2008 για τον διαχωρισμό CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [21] (Αναπαραγωγή από αναφορά 21 κατόπιν άδειας από Elsevier).

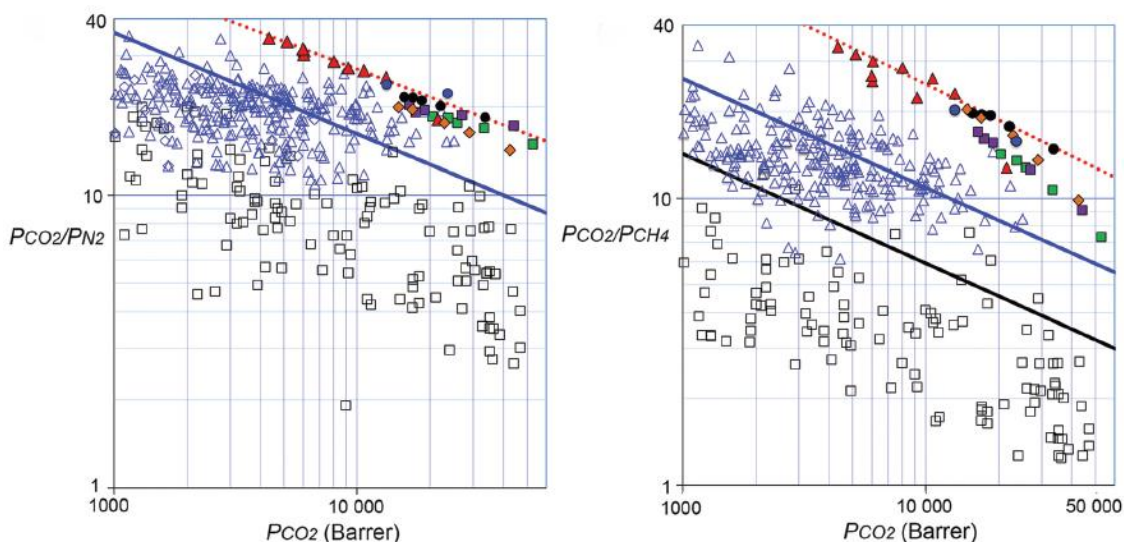
Είναι φανερό, πως με την αύξηση των τιμών διαπερατότητας υπάρχει μείωση των τιμών εκλεκτικότητας και το αντίστροφο. Το γεγονός αυτό ορίζει ένα ανώτατο όριο κάτω από το οποίο καταγράφονται όλες οι μελέτες έως το 1991, ενώ υπήρξε ανανέωση του διαγράμματος το 2008 από τον Robeson [21], λόγω του μεγάλου όγκου δεδομένων. Η συσχέτιση αυτή των δύο μεγεθών περιγράφεται από τη σχέση:

$$P_i = ka_{i/j}^n$$

Όπου  $n$ , η κλίση της ευθείας του ανώτατου ορίου του Robeson. Επομένως, το διάγραμμα αυτό χρησιμοποιείται ώστε να αξιολογούνται οι μεμβράνες με βάση τη διαχωριστική τους ικανότητα, αλλά αποτελεί και στόχο για νέες μελέτες.

Πέρα από τον διαχωρισμό  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  που φαίνεται στο Σχήμα 8, έχουν μελετηθεί επίσης τα ζεύγη  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{He}/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{He}/\text{CH}_4$  και  $\text{He}/\text{H}_2$  με βάση τις μέχρι τότε καλύτερες αποδόσεις υλικών. Όσον αφορά το διάγραμμα του 2008, ο Robeson ανανέωσε όλα τα ανώτατα όρια συμπεριλαμβάνοντας δύο πολυμερή που διαθέτουν εσωτερική μικροπορώδη δομή (PIM-1, PIM-7) [21], των οποίων οι άκαμπτες και παραμορφωμένες μακρομοριακές δομές προσδίδουν εξαιρετικά υψηλή διαπερατότητα με μέτρια εκλεκτικότητα, ενώ προστέθηκαν επιπλέον τα διαγράμματα για τα ζεύγη  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  και  $\text{N}_2/\text{CH}_4$ .

Από το 2008 και μετά, πολλά PIMs με αυξημένη ακαμψία παρουσίασαν δεδομένα διαπερατότητας που ξεπερνούν το ανώτατο όριο του 2008. Έτσι, το 2015 ο Pinnau [22] και η ομάδα του πρότειναν την ανανέωση των ανώτατων ορίων για τα ζεύγη  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  και  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  χρησιμοποιώντας δεδομένα από μεμβράνες εκλεκτικών PIMs βασισμένα σε τριπτυκένιο. Ωστόσο, δεν ανανεώθηκαν τα όρια για τα ζεύγη  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  καθώς τα τότε δεδομένα ήταν αρκετά κοντά στα όρια του 2008. Το 2019, ο J.Jansen και η ομάδα του συνέθεσαν μία νέα σειρά PIMs [23] με βάση το βενζοτριπτυκένιο, τα οποία παρουσίασαν πολύ υψηλές διαπερατότητες και εκλεκτικότητες δημιουργώντας νέες θέσεις ανώτατου ορίου για τα ζεύγη αερίων  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  που φαίνονται στο Σχήμα 9.



**Σχήμα 9.** Διαγράμματα Robeson για τα ζεύγη  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  όπου φαίνεται η θέση των δεδομένων διαπερατότητας για τα PIM-BTrip (κόκκινο τρίγωνο), PIM-TMN-Trip (πράσινο τετράγωνο), PIM-HMI-Trip (μωβ τετράγωνο), PIM-DM-BTrip (μπλε κύκλος), PIM-TFM-BTrip (μαύρος κύκλος) και PIM-DTFM-BTrip (πορτοκαλί ρόμβος). Η προηγούμενη βιβλιογραφία απεικονίζεται με λευκά τετράγωνα για τα απλά πολυμερή και με λευκά τρίγωνα για τα PIMs. Τα ανώτατα όρια είναι του 1991 (μαύρη γραμμή) και του 2008 (μπλε γραμμή). Τα νέα προτεινόμενα όρια παρουσιάζονται με τις διακεκομμένες κόκκινες γραμμές [23].

Αξίζει να αναφερθεί πως ο Robeson στο διάγραμμα του 2008 για το ζεύγος  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  πρόσθεσε και κάποια δεδομένα για την σειρά πολυμερών TR (thermally rearranged) [24] που έχουν αξιοπρόσεκτη ικανότητα διαχωρισμού οδηγώντας σε ένα νέο ανώτατο όριο, με εκλεκτικότητα 2,5 φορές πάνω από αυτή του 2008. Το πιο αξιοσημείωτο είναι πως το ανώτατο αυτό όριο συμπίπτει με εκείνο των PIMs που αναφέρθηκε παραπάνω.

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup>

### 4.1 Πολυμερικές Μεμβράνες με βάση το Πολυαιθυλενοξείδιο

Όπως προαναφέρθηκε, οι πολυμερικές μεμβράνες μπορεί να αποτελούνται είτε από υαλώδη, είτε από ελαστικά πολυμερή. Υαλώδη πολυμερή όπως είναι οι πολυσουλφόνες, τα πολυϊμίδια και τα πολυαμίδια, αποτελούν δημοφιλείς επιλογές στις εφαρμογές διαχωρισμού αερίων καθώς διαθέτουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Παρόλο που παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα, δεν θεωρούνται η καλύτερη επιλογή όσον αφορά τον διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> καθώς η διαπερατότητα τους καθορίζεται από την διάχυση και άρα το μέγεθος των μορίων του αερίου. Αντίθετα στα ελαστικά πολυμερή, λόγω μεγαλύτερης ευκαμψίας των αλυσίδων τους, βελτιώνεται η διαπερατότητα με παράλληλη μείωση της εκλεκτικότητας. Ωστόσο, υπάρχει μία επιπλέον κατηγορία μεμβρανών που έχει προκαλέσει ερευνητικό ενδιαφέρον και βασίζεται κυρίως στον έλεγχο της εκλεκτικότητας μέσω της διαλυτότητας. Ο διαχωρισμός σε αυτή τη περίπτωση, εξαρτάται από τη συγγένεια που παρουσιάζουν τα μόρια του αερίου με το πολυμερικό υλικό. Τέτοια υλικά, μπορεί να είναι πολυμερή που διαθέτουν τμήματα πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) και παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα λόγω της αυξημένης διαλυτότητας του αερίου στο υλικό. Η συγγένεια αυτή προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις διπόλου-τετραπόλου μεταξύ του CO<sub>2</sub> και των πολικών αιθερικών ομάδων του PEO και συνήθως, η αλληλεπίδραση μεταξύ CO<sub>2</sub> και των φιλικών στο CO<sub>2</sub> υποκαταστατών στηρίζεται στην αρχή του Lewis όπου το CO<sub>2</sub> συμπεριφέρεται σαν οξύ κατά Lewis και ως βάσεις κατά Lewis τα ετεροάτομα όπως O, N, F [25], [26].

### 4.2 Ιδιότητες Πολυαιθυλενοξειδίου

Το πολυαιθυλενοξείδιο (PEO) είναι γνωστό με τον χημικό τύπο  $-(CH_2CH_2O)_n-$  και πρόκειται για ένα πολυμερές του αιθυλενοξειδίου που μπορεί να έχει ποικίλα μοριακά βάρη, είναι κρυσταλλικό, θερμοπλαστικό, μη-τοξικό, βιοαποικοδομήσιμο, πολύ υδρόφιλο και υδατοδιαλυτό. Λόγω της μεγάλης ευελιξίας και των ιδιοτήτων που διαθέτει, το PEO έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές ως πυκνωτικό μέσο, επιφανειοδραστική ουσία, πλαστικοποιητής, αντιαφριστικός παράγοντας κ.α. Τα

πολυαιθυλενοξειδία με μικρότερα μοριακά βάρη (200-600) είναι ιξώδη διάφανα ρευστά, σε μοριακά βάρη 600-3000 το PEO είναι κηρώδες στερεό και μερικώς κρυσταλλωμένο ενώ, σε ακόμη μεγαλύτερα μοριακά βάρη είναι θερμοπλαστικά πολυμερή με μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσής του κυμαίνεται από  $-95^{\circ}\text{C}$  μέχρι  $-15^{\circ}\text{C}$  ανάλογα με το μοριακό βάρος, ενώ και η  $T_g$  αλλά και η κρυσταλλικότητα επηρεάζουν τις ιδιότητες μεταφοράς αερίου. Συνήθως στα PEO με μεγάλα μοριακά βάρη και υψηλή κρυσταλλικότητα παρατηρείται χαμηλή διαπερατότητα αλλά καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Καλύτερη απόδοση διαχωρισμού αναμένεται από τα μικρότερα μοριακά βάρη και τη χαμηλότερη κρυσταλλικότητα, αλλά η έλλειψη μηχανικών ιδιοτήτων αποτελεί σημαντικό πρόβλημα.

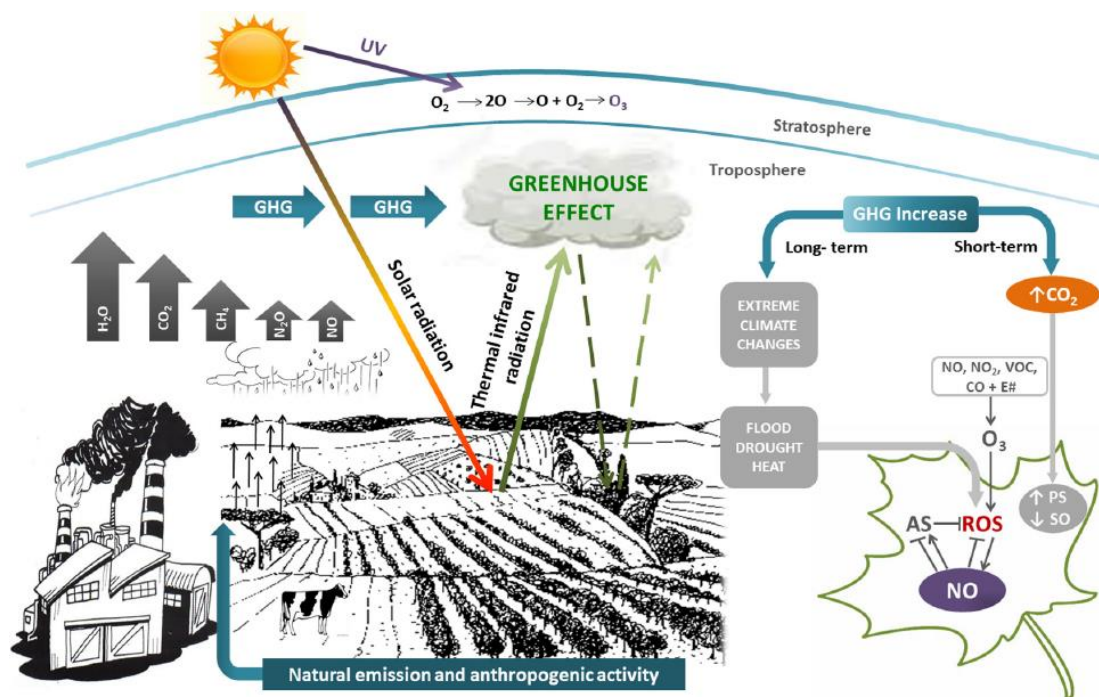
Κάποιες από τις λύσεις που δίνονται όσον αφορά την μείωση της κρυσταλλικότητας και άρα την αύξηση του ελεύθερου όγκου είναι ο συμπολυμερισμός του PEO με υαλώδη πολυμερή ή η σύνθεση μπλοκ-πολυμερών με μικρές αλυσίδες PEO, η χρήση του PEO ως πρόσθετο σε μίγματα και η σύνθεση διασυνδεδεμένων διακλαδισμένων υλικών. Αναμένεται έτσι λοιπόν, τόσο η μείωση της κρυσταλλικότητας όσο και η βελτίωση του διαχωρισμού αερίων εφόσον το αιθερικό οξυγόνο στη δομή του PEO έχει υψηλή ικανότητα περιστροφής και επομένως καθιστά τα τμήματα του PEO εύκαμπτα δημιουργώντας περισσότερο ελεύθερο όγκο στη δομή της μεμβράνης [25], [26].

#### 4.3 Πολυμερικά υλικά με τμήματα πολυαιθυλενοξειδίου για τον διαχωρισμό $\text{CO}_2$ και υγρασίας

Εκτός από την πολύ σημαντική εφαρμογή διαχωρισμού του  $\text{CO}_2$  που αναλύθηκε έως τώρα, αξίζει να αναφερθεί και η εφαρμογή της αφύγρανσης των καυσαερίων που προκύπτουν από σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τα καυσαέρια προτού αφεθούν ελεύθερα στην ατμόσφαιρα υπόκεινται από μια διαδικασία καθαρισμού και απομόνωσης ορισμένων ενώσεων όπως είναι τα οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) και τα σωματίδια αιθάλης. Μέσα από αυτή τη διαδικασία καθαρισμού η θερμοκρασία του καυσαερίου πέφτει, με αποτέλεσμα το ρεύμα αερίων να είναι κορεσμένο με υδρατμούς που εύκολα συμπυκνώνονται και προκαλούν διαβρώσεις, λόγω μικροποσοτήτων από διάφορες ουσίες που είναι διαλυμένες στις σταγόνες του νερού. Για να αποφευχθεί αυτό, χρειάζεται επαναθέρμανση του καυσαερίου που απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας και έχει μεγάλο κόστος. Έτσι, υδρόφιλες πολυμερικές μεμβράνες (πχ. με

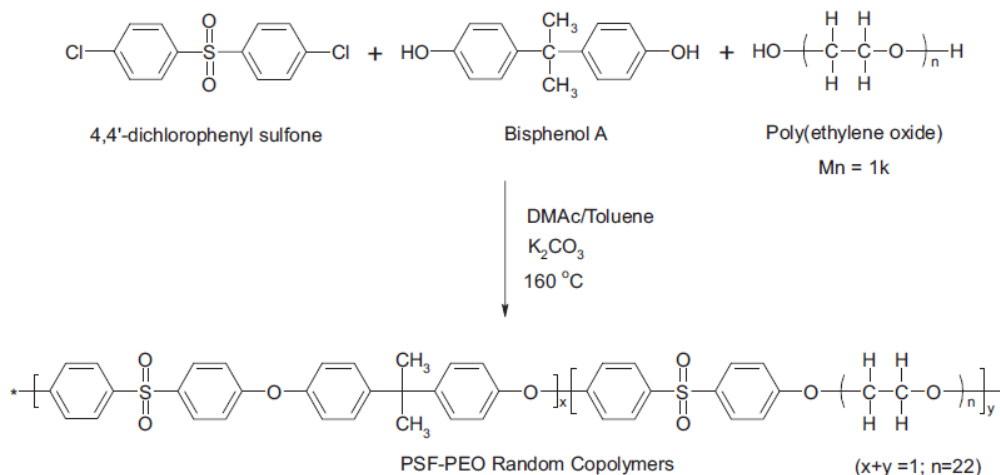
τιμήματα πολυαιθυλενοξειδίου), αποτελούν το κατάλληλο μέσο για τον διαχωρισμό των ατμών νερού χωρίς να απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας όπως στην επαναθέρμανση. Ως αποτέλεσμα, πέρα από την εξοικονόμηση επιτυγχάνεται και η βελτίωση της απόδοσης του σταθμού που κατ' επέκταση συμβάλλει έμμεσα στην μείωση της εκπομπής CO<sub>2</sub> προσδίδοντας οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη στην διεργασία [27].

Πέρα από την αφύγρανση των καυσαερίων γνωστές εφαρμογές είναι επίσης, η ξήρανση του φυσικού αερίου, ξήρανση συμπιεσμένου αέρα, αφαίρεση νερού από μίγματα για μετατόπιση της ισορροπίας, συστήματα κλιματισμού, αποθήκευση τροφίμων κ.α. Πλεονέκτημα της χρήσης μεμβρανών σε ορισμένες από αυτές τις εφαρμογές, αποτελεί επίσης το γεγονός ότι μπορεί να συνδυαστεί η υδροφιλικότητά τους με την πιθανή συγγενεία τους με το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα και ως αποτέλεσμα να απομακρύνονται δύο αέρια που αποτελούν θερμοκηπικούς ρύπους [28] αλλά και δυσχεραίνουν βήματα της διεργασίας. Παραδείγματα τέτοιων υλικών που μελετήθηκαν στη βιβλιογραφία, αναλύονται παρακάτω.



**Σχήμα 10.** Απλοποιημένη απεικόνιση της επιρροής των θερμοκηπικών αερίων (GHG) στα φυτά [28].

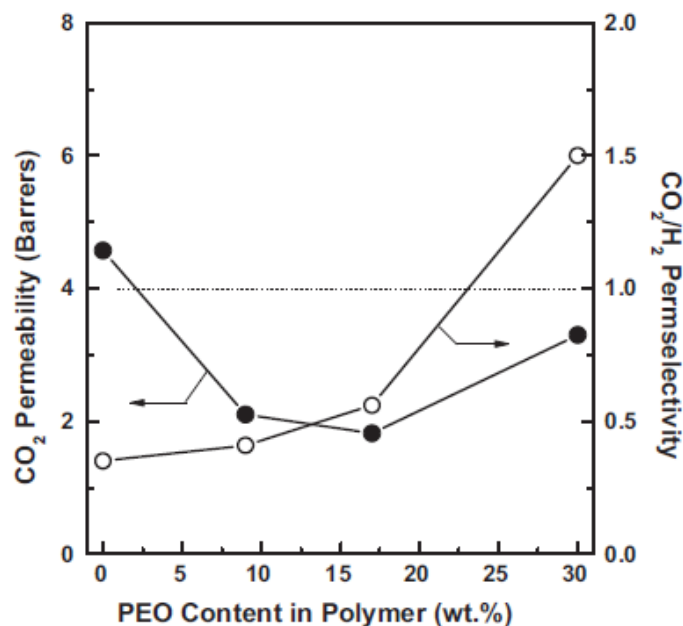
Το 2011, οι Hyo Won Kim και Ho Bum Park συνέθεσαν [29] μεμβράνες από τυχαία συμπολυμερή πολυσουλφόνης-πολυαιθυλενοξειδίου (PSF-PEO) με διαφορετικά ποσοστά PEO, ώστε να μελετήσουν την επίδραση των τμημάτων του PEO σε μία υαλώδη πολυμερική μήτρα στον διαχωρισμό αερίων.



**Σχήμα 11.** Συνθετική πορεία των τυχαίων συμπολυμερών PSF-PEO

(Αναπαραγωγή από αναφορά 29 κατόπιν άδειας από Elsevier).

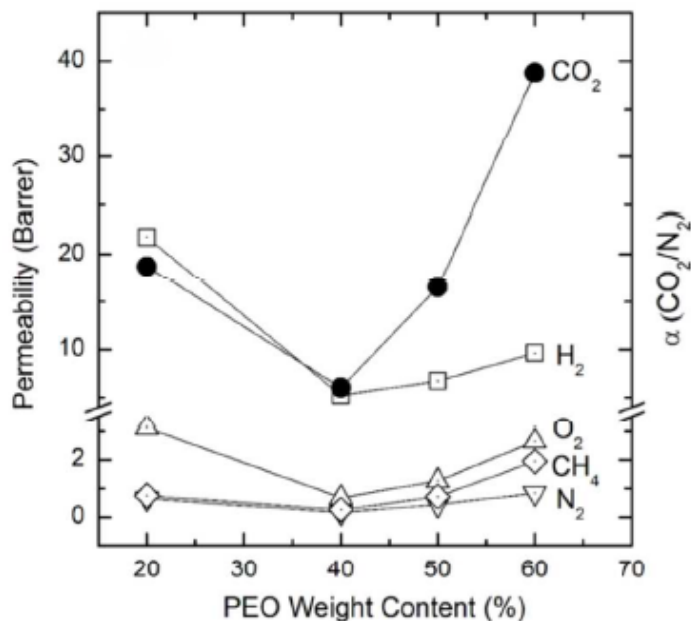
Οι μεμβράνες συγκρίθηκαν με βάση την αλλαγή του ποσοστού κατά βάρος του PEO στην πολυσουλφόνη και παρατηρήθηκαν οι μεταβολές όσον αφορά τους συντελεστές διάχυσης/διάλυσης και διαπερατότητας. Αναμενόμενο ήταν να υπάρξει κάποια αύξηση όσον αφορά τη διαπερατότητα των αερίων αυξάνοντας τα άμορφα τμήματα του PEO καθώς αυτά, έχουν υψηλότερη διαπερατότητα στα αέρια από την PSF. Αντιθέτως όμως, όλες οι διαπερατότητες συμπεριλαμβανομένου του CO<sub>2</sub> παρουσίασαν μείωση με την αύξηση του ποσοστού PEO (έως 31 wt.%) και οι εκλεκτικότητες δεν είχαν αρκετά υψηλές τιμές. Στη συγκεκριμένη λοιπόν μελέτη, η συνεισφορά των τμημάτων του πολυαιθυλενοξειδίου ήταν ελάχιστη συγκριτικά με άλλες υπάρχουσες μελέτες παρόλο που δεν υπήρχε κρυσταλλικότητα στα πολυμερή [30]. Ένας πιθανός λόγος που θεώρησαν οι συγγραφείς, είναι ο ελλιπής διαχωρισμός φάσεων στα πολυμερή καθώς υπάρχει αρκετά μεγάλη συμβατότητα μεταξύ της PSF και των PEO πράγμα που επιβεβαιώθηκε από την ύπαρξη μίας μοναδικής T<sub>g</sub> σε όλα τα ποσοστά. Ωστόσο, για το μεγαλύτερο ποσοστό PEO 31 wt.% η υαλώδης φύση του πολυμερούς άλλαξε σε ελαστική και ως αποτέλεσμα, ενισχύθηκε η διαπερατότητα σε CO<sub>2</sub> λόγω καλύτερης διαλυτότητας του αερίου στο πολυμερές, ακόμα περισσότερο και από του H<sub>2</sub> όπως απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 12, πιθανώς λόγω του ότι σε αυτό το ποσοστό το PEO είναι η επικρατέστερη φάση.



**Σχήμα 12.** Διαπερατότητα CO<sub>2</sub> και εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> συναρτήσει του ποσοστού PEO (wt.%) με συνθήκες 35°C και Δp=10 atm  
(Αναπαραγωγή από αναφορά 29 κατόπιν άδειας από Elsevier).

Το 2016, ο B. Freeman και η ομάδα του συνέθεσαν [31] μία σειρά από άμορφα συμπολυμερή που περιείχαν τμήματα PEO, από εμπορικές πολυαιθεραμίνες (Jeffamine®) και πολυϊμίδια βασισμένα σε πεντιπτυκένιο. Τα πολυμερή διέφεραν ως προς το μοριακό βάρος του PEO (600, 900, 2000) ή το ποσοστό κατά βάρος του PEO σε εύρος 20-60%. Επομένως, οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν προσαρμόζονταν κάθε φορά σε νέες φυσικές ιδιότητες, μορφολογία, ελεύθερο όγκο και κατ' επέκταση ιδιότητες μεταφοράς αερίων. Οι διαπερατότητες των αερίων με 20 wt.% PEO2000 ακολούθησαν την σειρά των κινητικών διαμέτρων των αερίων, δηλαδή τον κύριο ρόλο τον είχε η διάχυση, όπως συνηθίζεται στα υαλώδη πολυμερή. Αυξάνοντας ωστόσο το ποσοστό του PEO σε 40%, παρατηρήθηκε πως οι εκλεκτικότητες CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> αυξήθηκαν, ενώ για ποσοστό PEO2000 60% σημειώθηκαν οι καλύτερες εκλεκτικότητες με τιμές 4.1 και 46 αντίστοιχα, καθώς η διαπερατότητα σε CO<sub>2</sub> έφτασε τα 39 Barrer, γεγονός που αποδεικνύει τη συνεισφορά των τμημάτων PEO στα πολυμερή όσον αφορά τον διαχωρισμό του διοξειδίου του άνθρακα. Εντούτοις, οι διαπερατότητες όλων των αερίων παρουσίασαν αύξηση με την αύξηση του μοριακού βάρους του PEO, που εξηγείται με βάση τον αυξανόμενο ελεύθερο όγκο στις δομές των πολυμερών και δείχνει πως πέρα από την αύξηση της διαπερατότητας CO<sub>2</sub> λόγω της καλής διαλυτότητας του, η διάχυση

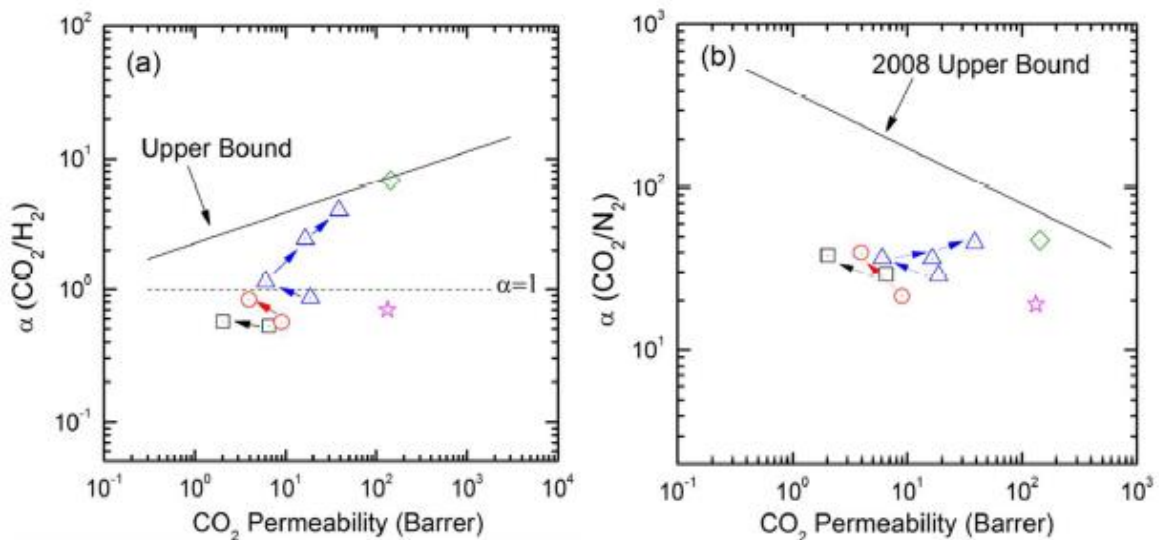
δεν σταματά να έχει σημαντικό ρόλο ειδικά σε ποσοστό πάνω από 40% όπου τα πολυμερή από υαλώδη μετατρέπονται σε ελαστικά. Σε συνδυασμό με το γεγονός ότι παρατηρήθηκε μη-γραμμική σχέση μεταξύ διαπερατότητας και μοριακού βάρους PEO όπως φαίνεται στο Σχήμα 13, επιβεβαιώνεται η συνεργιστική δράση της διαλυτότητας και της διάχυσης που προσφέρουν οι αλυσίδες PEO στον διαχωρισμό του CO<sub>2</sub>.



**Σχήμα 13.** Διαπερατότητες αερίων συναρτήσει του ποσοστού PEO (wt.%) για το συμπολυμερές pent-PI-PEO2000

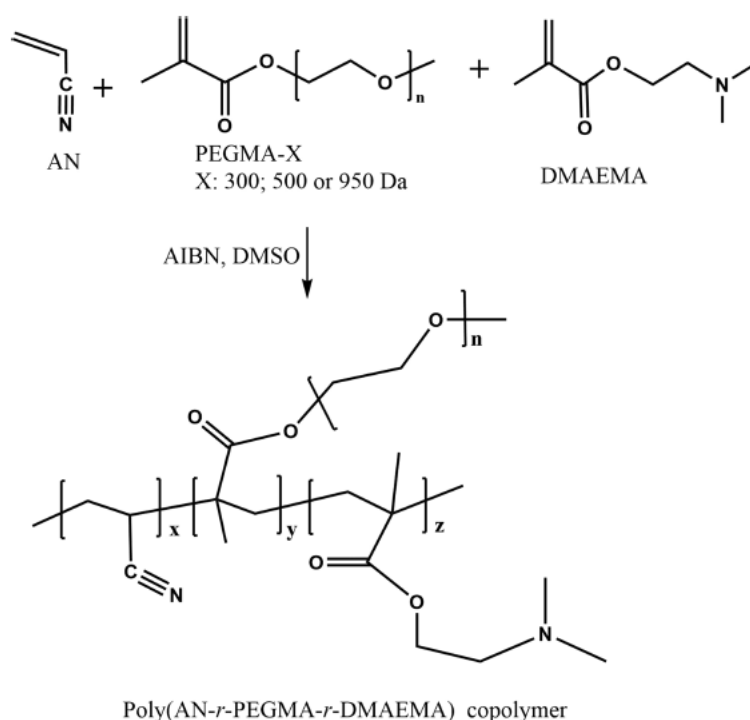
(Αναπαραγωγή από αναφορά 31 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2016).

Αξίζει επίσης να αναφερθεί, πως τα τμήματα PEO προσδίδουν και υδροφιλικότητα στο πολυμερές όπως αποδείχτηκε από τις μετρήσεις γωνίας επαφής. Συνεπώς, οι καλύτερες αποδόσεις διαχωρισμού CO<sub>2</sub> καταγράφηκαν στη μεμβράνη με το υψηλότερο ποσοστό PEO αλλά και τη μεγαλύτερη αλυσίδα PEO όπως φαίνεται και στο διάγραμμα Robeson παρακάτω.



**Σχήμα 14.** Robeson διαγράμματα διαπερατότητας-εκλεκτικότητας (35<sup>0</sup>C, 3 atm) των συμπολυμερών pent-PI-PEO600 (μαύρα τετράγωνα), pent-PI-PEO900 (κόκκινοι κύκλοι) και pent-PI-PEO2000 (μπλε τρίγωνα) για τα ζεύγη (a) CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> και (b) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Τα βέλη στο Σχήμα δείχνουν την αύξηση του ποσοστού PEO από 20% σε 40% για τα pent-PI-PEO600 και pent-PI-PEO900, και από 20% σε 60% για το pent-PI-PEO2000. Συμπεριλαμβάνονται για σύγκριση τα σημεία (αστέρι) για το pentptycene-6FDA υαλώδες πολυϊμίδιο και το άμορφο PEO (πράσινο διαμάντι) (Αναπαραγωγή από αναφορά 31 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2016).

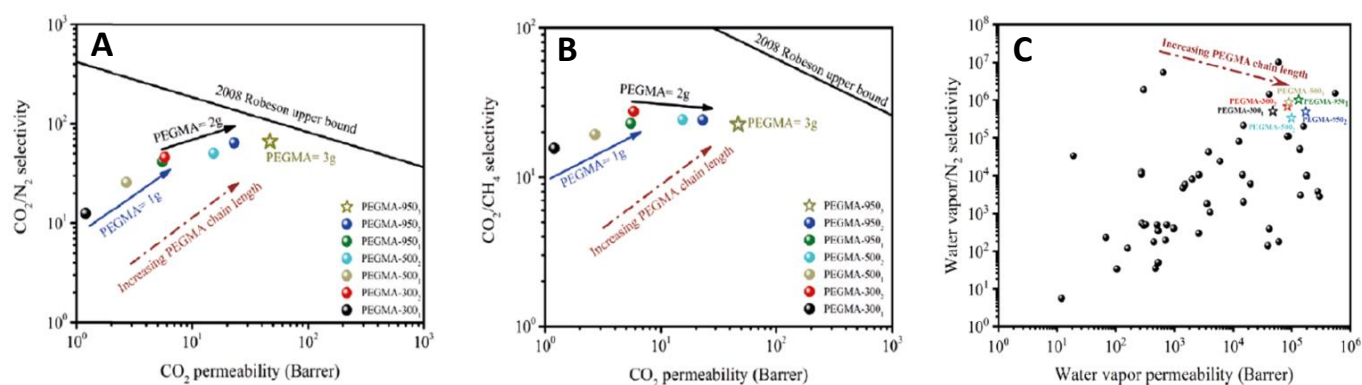
Σε μία πιο πρόσφατη μελέτη του 2019, η ομάδα του Reinemann προχώρησε στη σύνθεση [32] μίας σειράς αμφίφιλων τριπολυμερών από τμήματα πολυακρυλονιτριλίου (PAN), μεθακρυλικού μεθυλεστέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης (PEGMA) και πολύ[μεθακρυλικού 2-(διμεθυλαμινο) αιθυλεστέρα] (PDMAEMA), μέσω πολυμερισμού ελευθέρων ριζών σε διαφορετικές συστάσεις. Στις μεμβράνες που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκε η μεταφορά αερίων N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> καθώς και ατμών νερού είτε για διαφορετικά μοριακά βάρη του PEGMA (300, 500, 950) είτε για διαφορετική περιεκτικότητα του PEGMA στο μίγμα της αντίδρασης (1 g, 2 g, 3 g). Παρατηρήθηκε καλύτερη απόδοση διαχωρισμού ως προς το CO<sub>2</sub>, καθώς και σε αυτή τη μελέτη υπήρξε συνεργιστική δράση της διαλυτότητας και της διάχυσης λόγω των αλυσίδων PEGMA αλλά και PDMAEMA που διαθέτουν τριτοταγείς αμινομάδες και άρα έχουν μεγάλη αλληλεπίδραση με τα μόρια του CO<sub>2</sub>.



**Σχήμα 15.** Συνθετική πορεία των τριπολυμερών P(AN-*r*-PEGMA-*r*-DMAEMA) με διαφορετικές συστάσεις μέσω πολυμερισμού ελευθέρων ριζών (Αναπαραγωγή από αναφορά 32 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2019).

Επιπροσθέτως, το PEGMA ενίσχυσε την διαπερατότητα των N<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> με την αύξηση της αλυσίδας του, αφού προσδίδει ελαστικότητα στο πολυμερές. Στο CO<sub>2</sub> ωστόσο, παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση της διαπερατότητας του με την αύξηση του μοριακού βάρους και της περιεκτικότητας του PEGMA, με την καλύτερη τιμή στη μεμβράνη PEGMA-950<sub>3</sub> (47 Barrer). Το γεγονός αυτό εξηγείται και λόγω της αύξησης του ελεύθερου όγκου στη δομή του πολυμερούς αλλά και λόγω της αύξησης του συντελεστή διαλυτότητας.

Παράλληλα, με την αύξηση των τμημάτων PEGMA μεγάλη ενίσχυση υπήρξε και στην διαπερατότητα ατμών νερού όπου για περιεκτικότητα PEGMA950 2 g έφτασε τα 174 kBarrer. Φυσικά, λόγω της αμφίφιλης φύσης των πολυμερών και της μεγάλης διαλυτότητας των ατμών σε αυτό, η εκλεκτικότητα H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> ήταν αρκετά μεγάλη όπως φαίνεται και στο Σχήμα 16. Παρόλα αυτά, παρατηρείται μια μικρή μείωση στην εκλεκτικότητα με την αύξηση του μήκους των αλυσίδων PEGMA και της περιεκτικότητάς τους.

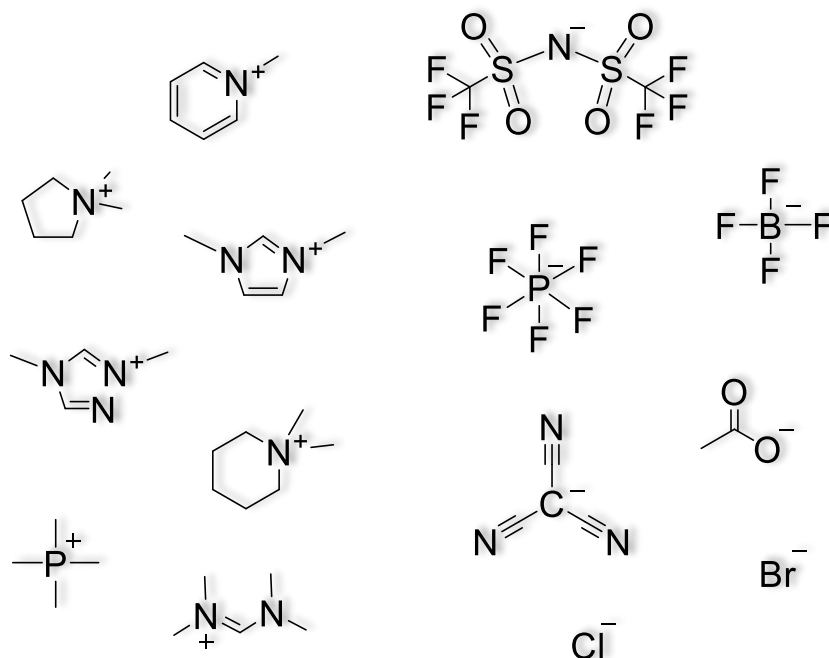


**Σχήμα 16.** Απόδοση των μεμβρανών σε σχέση με το ανώτατο όριο διαπερατότητας/εκλεκτικότητας του Robeson 2008 για τον διαχωρισμό CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (A) και CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (B), σύγκριση διαπερατότητας και εκλεκτικότητας υγρασίας με άλλα βιβλιογραφικά δεδομένα (C)  
(Αναπαγωγή από αναφορά 32 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2019).

## Κεφάλαιο 5<sup>ο</sup>

### 5.1 Ιονικά Υγρά

Μία νέα κατηγορία υλικών που έχει κινήσει έντονα το ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια είναι τα ιονικά υγρά (ILs). Τα ILs είναι στην ουσία άλατα που αποτελούνται από οργανικά κατιόντα και οργανικά ή ανόργανα ανιόντα και έχουν σημείο τήξης κάτω από τους 100<sup>0</sup>C. Το χαμηλό σημείο τήξεως τους οφείλεται στα ασύμμετρα ιόντα τους που εμφανίζουν χαμηλή ικανότητα πάκτωσης, στον απεντοπισμό των φορτίων τους αλλά επίσης, στις ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ανιόντος-κατιόντος. Διαθέτουν πληθώρα πλεονεκτημάτων όπως η αμελητέα πτητικότητα λόγω της πολύ χαμηλής τάσης ατμών τους, η θερμική σταθερότητα, η χαμηλή αναφλεξιμότητα ενώ χρησιμοποιούνται ως πράσινοι διαλύτες για την απορρόφηση CO<sub>2</sub>. Ωστόσο, κάποια από τα μειονεκτήματά τους είναι το αρκετά υψηλό ιξώδες τους, οι ασαφείς τοξικότητές τους, το υψηλό κόστος παραγωγής τους και το γεγονός ότι είναι μη βιοαποικοδομήσιμα.



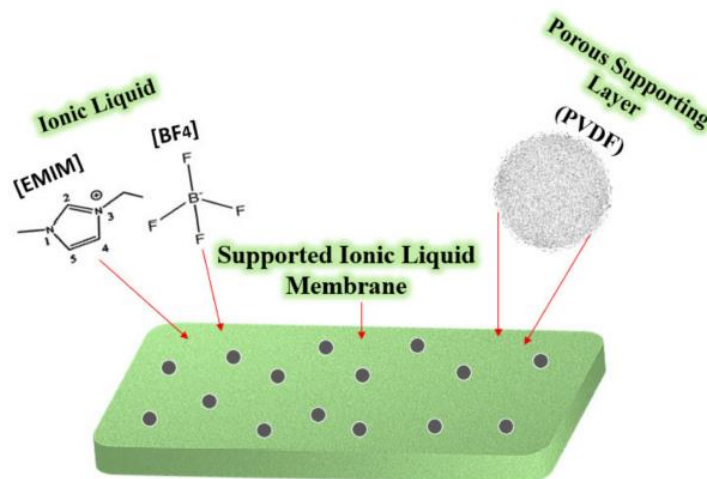
**Σχήμα 17.** Γνωστές δομές κατιόντων και ανιόντων στα ιονικά υγρά.

Η τάση των ILs να αλληλεπιδρούν με το CO<sub>2</sub> προκύπτει από την τετραπολική ροπή του διοξειδίου του άνθρακα και τα ηλεκτρικά φορτία των ILs. Επιπροσθέτως, παρατηρείται μεγαλύτερη επίδραση των ανιόντων στην διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> λόγω της μεγαλύτερης

συγγενείας τους με αυτό. Έχει επίσης διαπιστωθεί πως η παρουσία φθορίων στις δομές των ιόντων βελτιώνει ακόμα περισσότερο την διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα [7], [33]–[35].

### 5.1.1 Υποστηριγμένες μεμβράνες ιονικών υγρών (SILMs)

Μία κατηγορία μεμβρανών που έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία, είναι οι υποστηριγμένες μεμβράνες (SLMs). Η δομή μίας τέτοιας μεμβράνης αποτελείται από ένα πορώδες στήριγμα και από μία ρευστή φάση, η οποία εγκλωβίζεται και κατακρατείται μέσα στους πόρους του υλικού μέσω των τριχοειδών δυνάμεων. Φυσικά, ενώ οι μεμβράνες αυτές έχουν βρει πληθώρα εφαρμογών, δεν μπορεί να προσπεραστεί το βασικό μειονέκτημα τους, η εξάτμιση της υγρής τους φάσης και κατ' επέκταση η απώλεια της εκλεκτικότητας τους ως προς το αέριο. Μία αρκετά καλή και δημιουργική λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η αντικατάσταση της υγρής φάσης από ιονικά υγρά (SILMs). Με αυτόν τον τρόπο, βρίσκουν εφαρμογή και τα ιονικά υγρά που βοηθούν στην απορρόφηση του CO<sub>2</sub> αλλά μειονεκτούν ως προς την δημιουργία υμενίων, καθώς παράλληλα λύνεται το πρόβλημα της εξάτμισης αφού όπως προαναφέρθηκε, τα ιονικά υγρά έχουν πολύ χαμηλή τάση ατμών ενώ προσδίδουν και σε υψηλή θερμική σταθερότητα. Οι μεμβράνες αυτές παρουσιάζουν καλή σταθερότητα σε χαμηλές πιέσεις τροφοδοσίας ωστόσο, σε υψηλότερες πιέσεις είναι πιο ασταθείς. Εάν ξεπεραστεί το όριο της πίεσης, το IL δεν μπορεί να κατακρατηθεί πλέον από τις τριχοειδείς δυνάμεις και κατά συνέπεια εξωθείται από την μεμβράνη. Η εκλεκτικότητα στις SILMs εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους, όπως η διάμετρος των πόρων και η μορφολογία των υποστηριγμάτων. Τα συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται ως στηρίγματα περιλαμβάνουν πολυϊμίδια, πολυσουλφόνες, μεμβράνες PVDF, κεραμικές και αλούμινας [7], [33], [36].

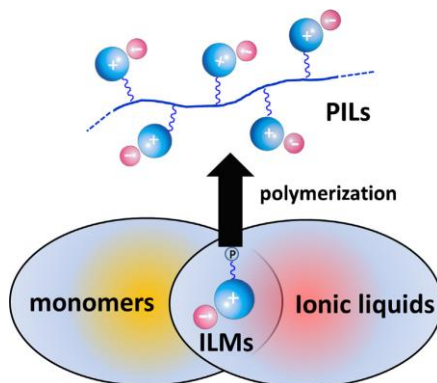


**Σχήμα 18.** Θεωρητική απεικόνιση υποστηριγμένης μεμβράνης ιονικού υγρού (SILM) [37].

## 5.2 Πολυμερικά Ιονικά Υγρά (PILs)

Για να ξεπεραστούν τα προβλήματα που προκύπτουν από τα ιονικά υγρά, το ερευνητικό ενδιαφέρον κινήθηκε σε μία εναλλακτική κατηγορία υλικών, τα πολυμερικά ιονικά υγρά (PILs). Πρόκειται για μία υποκατηγορία πολυηλεκτρολυτών που εμφανίζουν τα χαρακτηριστικά των ιονικών υγρών σε συνδυασμό με έναν πολυμερικό σκελετό. Πιο αναλυτικά, οι συγκεκριμένοι πολυηλεκτρολύτες διαθέτουν στη δομή τους είδη ιονικού υγρού σε μορφή ανιόντος ή κατιόντος σε συνδυασμό με μία φορτισμένη πολυμερική αλυσίδα. Ενώ τα ILs είναι σε ρευστή μορφή σε RT λόγω ασθενών διαμοριακών δυνάμεων, τα PILs είναι στερεά καθώς αναπτύσσονται ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και εμφανίζουν υψηλότερη ρόφηση σε CO<sub>2</sub> από τα αντίστοιχα ILs. Το εύρος των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης στα PILs είναι αρκετά μεγάλο παρά την υψηλή πυκνότητα φορτίων που παρουσιάζουν. Επιπροσθέτως, είναι διαλυτά στους τυπικούς οργανικούς διαλύτες, πολικούς και μη, ανάλογα από την χημική τους φύση. Το αντισταθμιστικό τους ανιόν είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για την διαλυτότητα των PILs καθώς πολυμερικά ιονικά υγρά με ίδιο κατιονικό σκελετό διαλύονται σε διαφορετικούς διαλύτες ανάλογα με το ανιόν τους. Τα PILs μπορούν να συντεθούν μέσω δύο πορειών, είτε με απευθείας πολυμερισμό ιονικών υγρών με τα επιθυμητά ανιόντα και κατιόντα ή με χημική τροποποίηση ενός ήδη υπάρχοντος πολυμερούς με αντίδραση τεταρτοταγοποίησης ενώ παρουσιάζουν βελτιωμένη ανθεκτικότητα, σταθερότητα και επεξεργασιμότητα. Επιπλέον, για το σχεδιασμό ενός

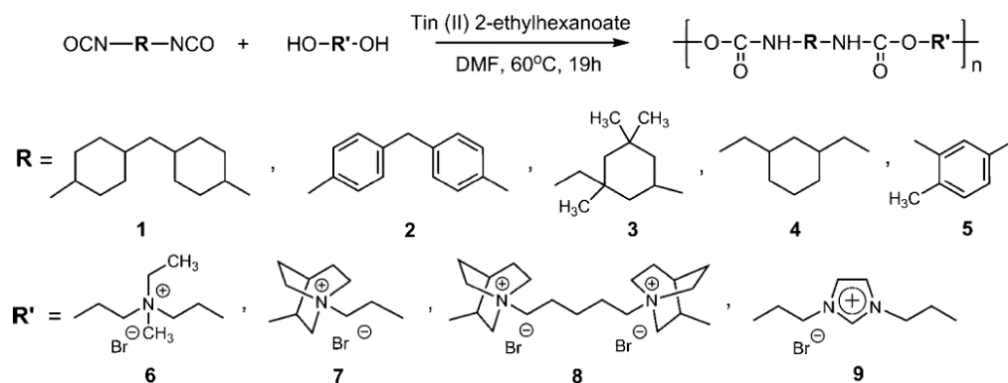
PIL μπορούν να υπάρξουν διάφορες αρχιτεκτονικές όπως, γραμμικά πολυμερή, αστεροειδή και δενδριμερή, ενώ μπορούν επίσης να συντεθούν PIL κατά συστάδες συνδυάζοντάς τα με άλλα είδη πολυμερών, διευρύνοντας ακόμα περισσότερο τις ήδη διαθέσιμες δομές [38].



**Σχήμα 19.** Απεικόνιση της σχέσης μεταξύ ILs και PILs [38]  
(Αναπαραγωγή από αναφορά 38 κατόπιν άδειας από Elsevier).

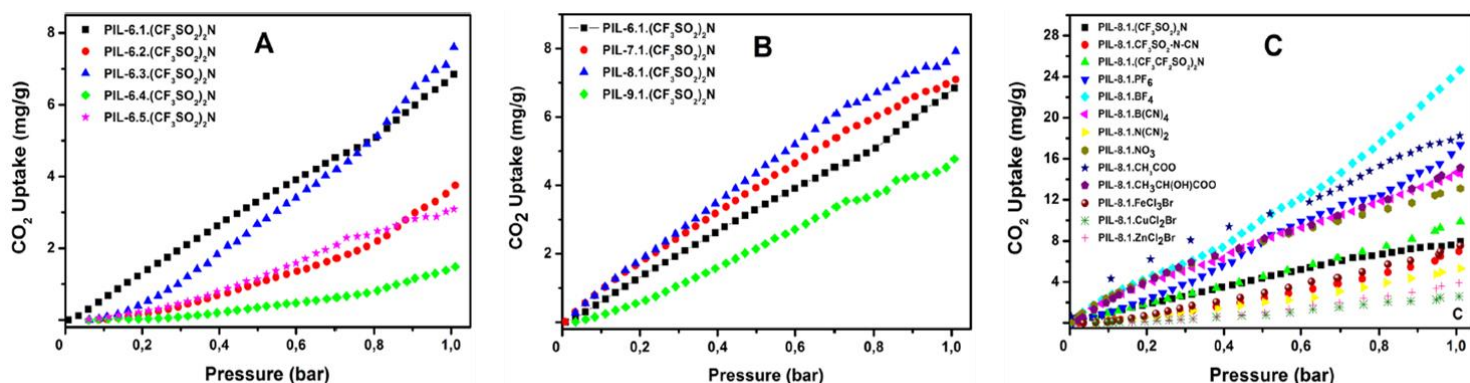
Όσον αφορά τη διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στα PILs, μεγάλη σημασία έχει ο υβριδισμός του ατόμου του θετικά φορτισμένου αζώτου, καθώς τα κατιόντα με sp<sub>3</sub> υβριδισμό (αμμωνιακά) μπορούν πιο εύκολα να αναδιαταχθούν και να γίνουν προσβάσιμα από τα μόρια του CO<sub>2</sub> σε αντίθεση με εκείνα που έχουν sp<sub>2</sub> υβριδισμό (ιμιδαζολικά, πυριδινικά). Ακόμη, τα πιο ογκώδη ανιόντα όπως το TFSI<sup>-</sup> τείνουν λόγω της γεωμετρίας τους να μειώνουν τον ελεύθερο όγκο των πολυμερών και κατ' επέκταση να δυσχεραίνουν την διέλευση του CO<sub>2</sub> [7], [39]. Σε αντίθεση με τα ILs όπου ο ρόλος του ανιόντος είναι σημαντικότερος στην ρόφηση του CO<sub>2</sub> όπως προαναφέρθηκε, στα PILs παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά καθώς τα κατιόντα φαίνεται να έχουν τον κύριο ρόλο. Έτσι, λόγω της μεγάλης ποικιλίας των δομών και των ιδιοτήτων τους, αλλά και λόγω της καλής τους απόδοσης σε εφαρμογές στον τομέα των υλικών, έχουν μελετηθεί ως θερμοαποκρίσιμα υλικά, υλικά άνθρακα, καταλυτικά υλικά, υλικά διαχωρισμού και ρόφησης, συλλογής και παραγωγής ενέργειας καθώς και για χρήση σε βιολογικές εφαρμογές [38].

Ένα παράδειγμα αποτελεί η μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 2017 από τον D.Mecerreyes και την ομάδα του, όπου συντέθηκαν ιονικές πολυουρεθάνες (PUs) [40] χρησιμοποιώντας τέσσερις διαφορετικές ιονικές διόλες και διαφορετικά ισοκυανικά όπως φαίνεται στο Σχήμα 20.



**Σχήμα 20.** Σύνθεση των ιονικών πολυουρεθανών (PUs) με ανιόν βρωμίου  
(Αναπαραγωγή από αναφορά 40 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2017).

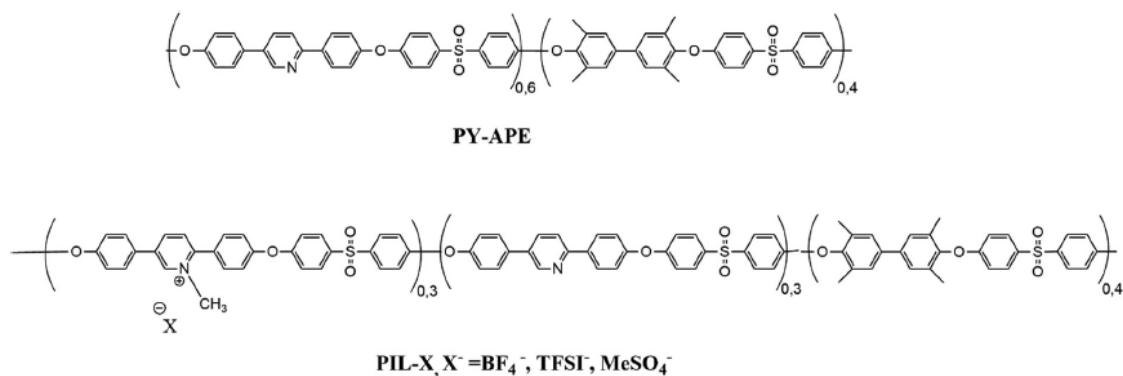
Βελτιστοποιώντας λοιπόν την αρχιτεκτονική του πολυμερούς διαφοροποιώντας τα δισοκυανικά, τη φύση του ανιόντος και του κατιόντος, κατέληξαν στην σύνθεση ενός PIL με πολύ υψηλή ρόφηση  $\text{CO}_2$ . Αρχικά, κρατώντας σταθερό το αμμωνιακό κατιόν και το ανιόν  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  παρατηρείται ότι ο σκελετός της πολυμερικής αλυσίδας έχει σημαντικό ρόλο καθώς επηρεάζει αρκετά την ικανότητα ρόφησης  $\text{CO}_2$  της πολυουρεθάνης με καλύτερο το PIL-6.3. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ . Στη μελέτη του κατιόντος κρατώντας σταθερό το δισοκυανικό και το ανιόν, καλύτερη απόδοση είχε το PIL-8.1. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 21B και πιθανώς τα τεταρτοταγή κατιόντα είναι καταλληλότερα από τα ιμιδαζολικά λόγω του  $\text{sp}_3$  υβριδισμού τους. Επιπλέον, το ογκώδες μόριο του quinuclidinium αποτρέπει την πάκτωση των αλυσίδων, ευνοεί την δημιουργία ελευθέρου όγκου και άρα τη καλύτερη διέλευση του  $\text{CO}_2$ . Αφού λοιπόν μελετήθηκαν και βρέθηκαν οι βέλτιστες δομές κατιόντος και δισοκυανικού με την υψηλότερη τιμή ρόφησης, επιλέχθηκε το PIL-8.1.Br και τέθηκε σε αντιδράσεις ανιονανταλλαγής. Το καλύτερο αποτέλεσμα λήφθηκε με το ανιόν  $\text{BF}_4$  όπως δείχνει το Σχήμα 21C, και αποδεικνύεται πως το ανιόν έχει έντονη επίδραση στη ρόφηση του  $\text{CO}_2$  από τις ιονικές πολυουρεθάνες.



**Σχήμα 21.** Ισόθερμοι προσρόφησης CO<sub>2</sub> των ιονικών πολυουρεθανών με εναλλαγή του (a) δισκοκυανικού, (b) κατιόντος και (c) ανιόντος στους 0°C  
(Αναπαραγωγή από αναφορά 40 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2017).

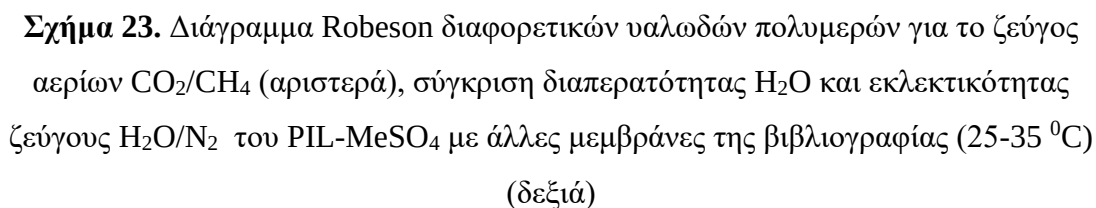
Όσον αφορά τις μεμβράνες που είναι εκλεκτικές στην υγρασία, δεν ακολουθούν την γνωστή σχέση αλληλεξάρτησης διαπερατότητας/εκλεκτικότητας όπως στην περίπτωση του διαχωρισμού αερίων που υπάρχει το ανώτατο όριο του Robeson. Αντιθέτως, η εκλεκτικότητα αυξάνεται με αυξανόμενη διαπερατότητα, λόγω του πολύ μεγάλου συντελεστή διαλυτότητας. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο έχει και η φύση του ανιόντος στις περιπτώσεις των PILs και των ILs.

Ένα πρόσφατο παράδειγμα αποτελεί η μελέτη που έγινε το 2019 [41], όπου συντέθηκαν μεμβράνες από πυριδινικά πολυμερικά ιονικά υγρά με διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα (TFSI<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Έγινε μελέτη της επίδρασης του ανιόντος στην διαπερατότητα της υγρασίας αλλά και στην εκλεκτικότητα των αερίων H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>.



**Σχήμα 22.** Δομές του πρόδρομου πολυμερούς (PY-APE) και των μελετώμενων PILs  
(Αναπαραγωγή από αναφορά 41 κατόπιν άδειας από Elsevier).

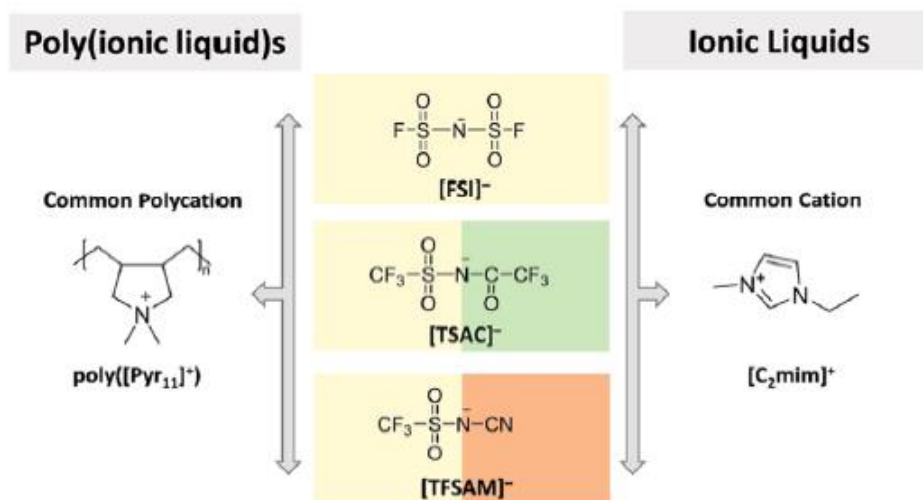
Συγκεκριμένα, στη περίπτωση των αερίων παρατηρείται πως το πρόδρομο πολυμερές έχει περίπου κατά το ήμισυ χαμηλότερες διαπερατότητες από το PIL-TFSI. Πιθανώς, εξαιτίας της ογκώδους φύσης του ανιόντος και της εισαγωγής της μεθυλομάδας στο άζωτο της πυριδίνης, ο ελεύθερος όγκος στο πολυμερές αυξάνεται με αποτέλεσμα το πιο χαλαρό πακετάρισμα των αλυσίδων οδηγώντας έτσι στη αύξηση της διαπερατότητας και στη μείωση της  $T_g$ . Παραδόξως, το PIL-MeSO<sub>4</sub> παρουσίασε το αντίθετο φαινόμενο καθώς οι τιμές διαπερατότητάς του ήταν ακόμη χαμηλότερες σε σχέση με το πρόδρομο πολυμερές. Αυτή τη φορά η παρουσία του λιγότερου ογκώδους ανιόντος (MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) καθώς και της μεθυλομάδας δεν οδηγούν στην μείωση της πυκνότητας του πακεταρίσματος των αλυσίδων. Αντίθετα, το PIL-MeSO<sub>4</sub> ίσως λόγω του ιονικού του χαρακτήρα εμφανίζει πιο πυκνό πακετάρισμα των αλυσίδων σε σχέση με το πρόδρομο πολυμερές που αποδίδεται στις αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ κατιόντος-ανιόντος οι οποίες παρεμποδίζουν την διέλευση των αερίων. Η επίδραση του ανιόντος στη διαπερατότητα των PILs είναι φανερή καθώς ακολουθεί τη σειρά PIL-TFSI > PIL-BF<sub>4</sub> > PIL-MeSO<sub>4</sub>. Συγκρίνοντας το BF<sub>4</sub><sup>-</sup> με το MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, η αυξημένη διαπερατότητα του πρώτου έναντι του δεύτερου πιθανώς σχετίζεται με τη μειωμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα του BF<sub>4</sub><sup>-</sup> λόγω των φθορίων σε σχέση με το MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Συνεπώς, το MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup> εξαιτίας των ισχυρότερων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ κατιόντος-ανιόντος ενισχύει το πυκνό πακετάρισμα των αλυσίδων οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερη αντίσταση στην διάχυση των αερίων. Η υψηλότερη εκλεκτικότητα CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> που καταγράφηκε ήταν στο PIL-BF<sub>4</sub> ενώ, η εκλεκτικότητα H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> ήταν καλύτερη στο PIL-MeSO<sub>4</sub>. Φυσικά, αφού τα πολυμερή είναι υαλώδη ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς είναι η διάχυση. Όσον αφορά την διαπερατότητα στην υγρασία, όλες οι μεμβράνες PILs έδειξαν βελτιωμένη διαπερατότητα σε σχέση με το PY-APE ενώ η σειρά ήταν PIL-MeSO<sub>4</sub> > PIL-BF<sub>4</sub> > PIL-TFSI. Συγκεκριμένα, το PIL-MeSO<sub>4</sub> έδειξε την με υψηλότερη τιμή,  $1.84 \times 10^5$  Barrer εξαιτίας της υψηλότερης υδροφιλικότητας του MeSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ανιόντος έναντι των άλλων δύο. Επιπλέον, παρουσιάζει εξαιρετικά καλή απόδοση διαχωρισμού H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> συγκριτικά με άλλες διαθέσιμες μεμβράνες.



### 5.3 Μεμβράνες PIL/IL

Παράδειγμα αποτελεί μία πρόσφατη μελέτη [42] που πραγματοποιήθηκε το 2020 από την Marrucho και την ομάδα της, όπου συντέθηκαν μεμβράνες PILs με βάση το πυριδίνιο

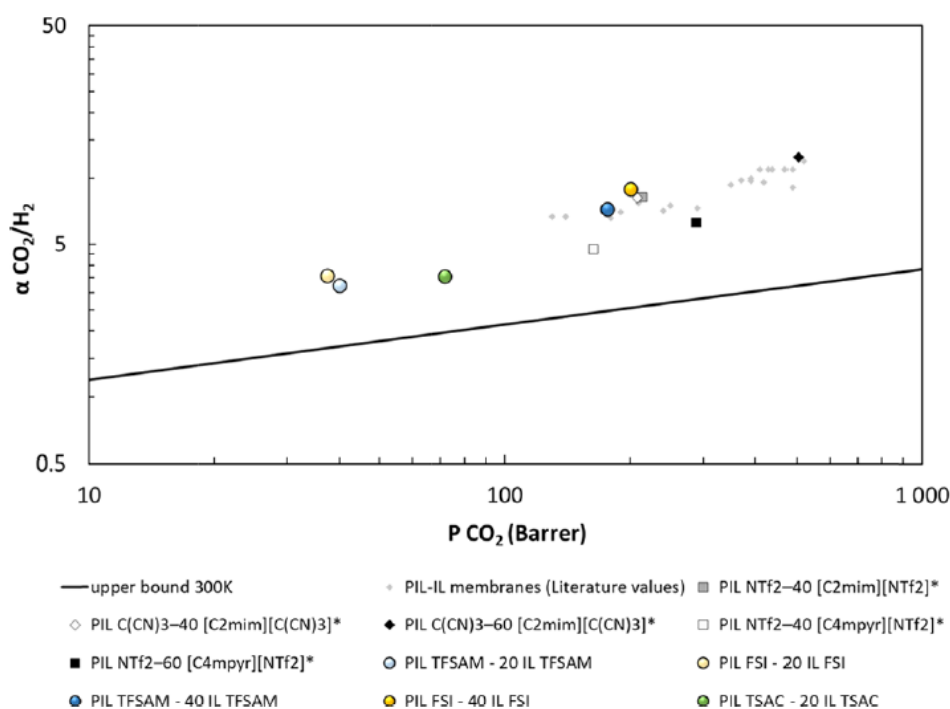
με τα φθοριούχα ανιόντα  $[\text{FSI}]^-$ ,  $[\text{TFSAM}]^-$  και  $[\text{TSAC}]^-$ . Στη συνέχεια αυτές, συνδυάστηκαν με διαφορετικά ποσοστά ILs παρόμοιας δομής με βάση το ιμιδαζόλιο όπως απεικονίζονται και στο Σχήμα 24.



**Σχήμα 24.** Χημικές δομές των PILs και ILs που χρησιμοποιήθηκαν  
(Αναπαγωγή από αναφορά 42 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2020).

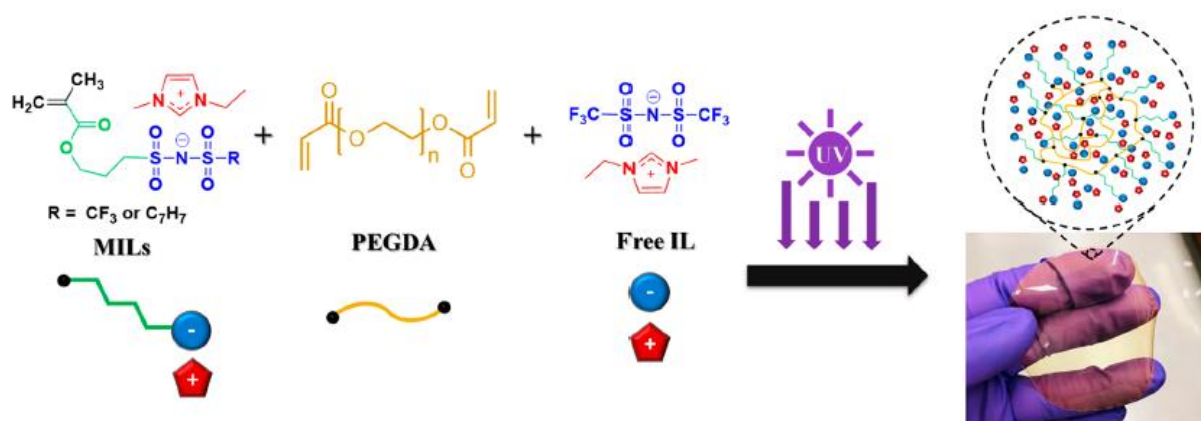
Μελετήθηκαν οι διαχωρισμοί τους ως προς τα ζεύγη  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ . Οι καλύτερες εκλεκτικότητες σημειώθηκαν στα PIL  $\text{FSI}-40 [\text{C}_2\text{mim}][\text{FSI}]$  ( $\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2} = 9.0$ ) και PIL  $\text{TFSAM}-40 [\text{C}_2\text{mim}][\text{TFSAM}]$  ( $\alpha_{\text{CO}_2/\text{H}_2} = 7.1$ ). Αφού μετρήθηκαν οι διαπερατότητες (P) και οι συντελεστές διάχυσης (D) των αερίων  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  και  $\text{N}_2$  παρατηρήθηκε πως σε όλες τις μεμβράνες ακολουθείται η εξής σειρά όσον αφορά την διαπερατότητα  $\text{PCO}_2 \gg \text{PH}_2 > \text{PN}_2$  ενώ, συγκεκριμένα για τα διαφορετικά ανιόντα στις μεμβράνες με 20% IL οι τιμές διαπερατότητας είχαν σειρά  $[\text{TSAC}]^- > [\text{TFSAM}]^- > [\text{FSI}]^-$ . Επιπλέον, οι συντελεστές διάχυσης στις ίδιες μεμβράνες παρουσιάζουν τα καλύτερα αποτελέσματα με το ανιόν  $[\text{TSAC}]^-$ , όπως και στη διαπερατότητα. Το ανιόν  $[\text{FSI}]^-$  οδηγεί σε μεγαλύτερους συντελεστές διάχυσης για τα αέρια  $\text{CO}_2$  και  $\text{N}_2$  απ' ό τι το ανιόν  $[\text{TFSAM}]^-$ , ενώ το αντίθετο φαινόμενο παρατηρείται για τους συντελεστές διάχυσης στο  $\text{H}_2$ . Αυτό σημαίνει πως η ύπαρξη της κυανομάδας στη δομή του  $[\text{TFSAM}]^-$  ευνοεί την βελτίωση της διάχυσης του  $\text{H}_2$  και οι καλύτερες τιμές P και D σημειώθηκαν στις μεμβράνες με 40% wt. IL. Όσον αφορά τις διαλυτότητες (S), το ανιόν  $[\text{TSAC}]^-$  για ποσοστό IL 20% είχε τη καλύτερη απόδοση όπως προηγουμένως, ωστόσο η αύξηση σε ποσοστό 40% IL στις μεμβράνες οδήγησε σε σημαντική αύξηση της  $\text{CO}_2$  διαπερατότητας αλλά και εκλεκτικότητας  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . Συμπερασματικά, στην μελέτη αυτή αποδείχτηκε η επιρροή

τόσο του ανιόντος, όσο και του ποσοστού IL στις τιμές P, D και S ενώ στον διαχωρισμό CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> όλες οι μεμβράνες ξεπέρασαν το ανώτατο όριο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 25.



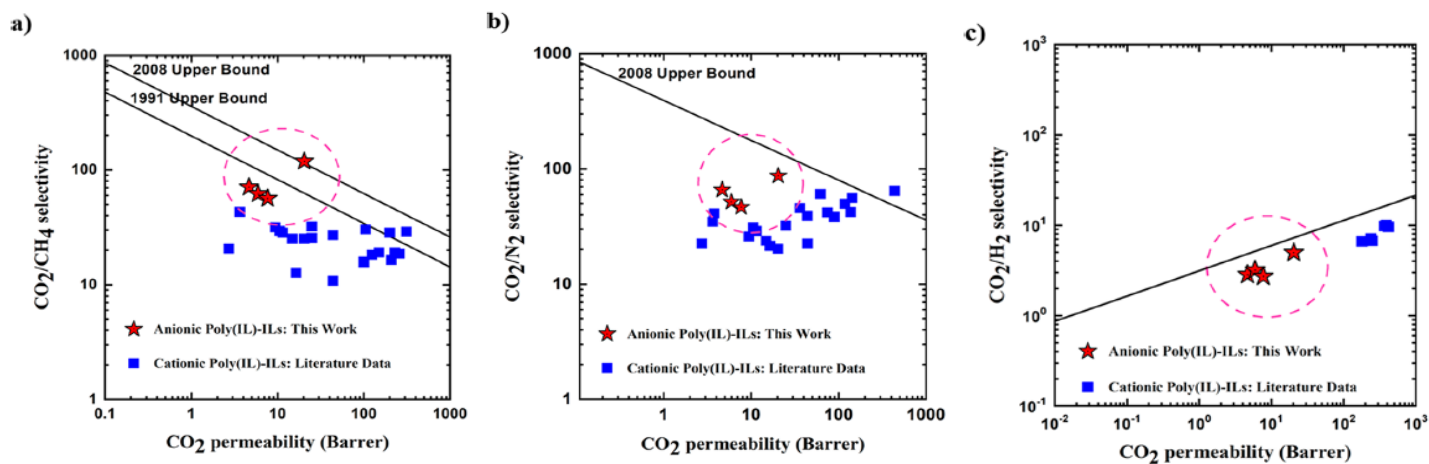
**Σχήμα 25.** Απόδοση διαχωρισμού CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> των μεμβρανών PIL-IL συγκριτικά με άλλα δεδομένα της βιβλιογραφίας (T=27 °C)  
(Αναπαραγωγή από αναφορά 42 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2020).

Σε μία ακόμη ενδιαφέρουσα μελέτη [43] που διεξήχθη από τον Bara και την ομάδα του το 2020, συντέθηκαν δύο τύποι ανιονικών IL μονομερών με μεθακρυλόξυ ομάδες (MILs) και ιμιδαζολικά κατιόντα ([C<sub>2</sub>mim]) ως αντισταθμιστικά ιόντα, ενώ στη συνέχεια φωτοπολυμερίστηκαν με προσθήκη 20% κ.β. PEGDA διασυνδετή και διαφορετικών ποσοτήτων ελεύθερων ILs με το ίδιο κατιόν ([C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]), σχηματίζοντας έτσι σύνθετες πολυμερικές μεμβράνες (Σχήμα 26).



**Σχήμα 26.** Σχηματική απεικόνιση της σύνθεσης των ανιοντικών poly(IL)-IL μεμβρανών με διασυνδεδεμένο πλέγμα PEGDA  
(Αναπαραγωγή από αναφορά 43 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2020).

Οι διαπερατότητες των αερίων στις μεμβράνες με τμήματα του ανιόντος  $-\text{SO}_2-\text{N}(-)-\text{SO}_2-\text{C}_7\text{H}_7$ , παρουσίασαν πολύ μεγάλη αύξηση σε συνάρτηση με τις περιεκτικότητες των ελεύθερων ILs. Η αύξηση αυτή συμβαίνει λόγω της ενισχυμένης διάχυσης στο πολυμερές εφόσον βελτιώθηκε η ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Η μεμβράνη MIL- $\text{C}_7\text{H}_7$ /PEGDA(20%)/IL(1 equiv) είχε την καλύτερη απόδοση με διαπερατότητα  $\sim 20$  Barrer και εκλεκτικότητα  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} \sim 119$  ενώ ξεπέρασε και το ανώτατο όριο Robeson 2008 όπως δείχνει το Σχήμα 27. Μία μη αναμενόμενη συμπεριφορά παρατηρήθηκε από την μεμβράνη MIL- $\text{CF}_3$ /PEGDA(20%)/IL(1 equiv) καθώς υπήρξε μείωση της διαπερατότητας σε όλα τα αέρια πιθανώς λόγω μείωσης της διάχυσης που προέκυψε από το πυκνό πακετάρισμα των πολυμερικών αλυσίδων ανεξαρτήτως της περιεκτικότητας του ιονικού υγρού. Συνεπώς, όλες οι ανιοντικές μεμβράνες PIL-IL παρουσίασαν εξαιρετικές εκλεκτικότητες στους διαχωρισμούς  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  και  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  και τοποθετήθηκαν πάνω από το ανώτατο όριο Robeson 1991. Επιπλέον, το επίπεδο απόδοσης διαχωρισμού  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  έφτασε μέχρι το ανώτατο όριο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 27c.



**Σχήμα 27.** Διαγράμματα απόδοσης διαχωρισμού των ανιοντικών poly(IL)-IL μεμβρανών για τα ζεύγη  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (a),  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (b) και  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  (c) σε σύγκριση με άλλες poly(IL)-IL μεμβράνες της βιβλιογραφίας

(Αναπαραγωγή από αναφορά 43 κατόπιν άδειας από ACS, Copyright 2020).

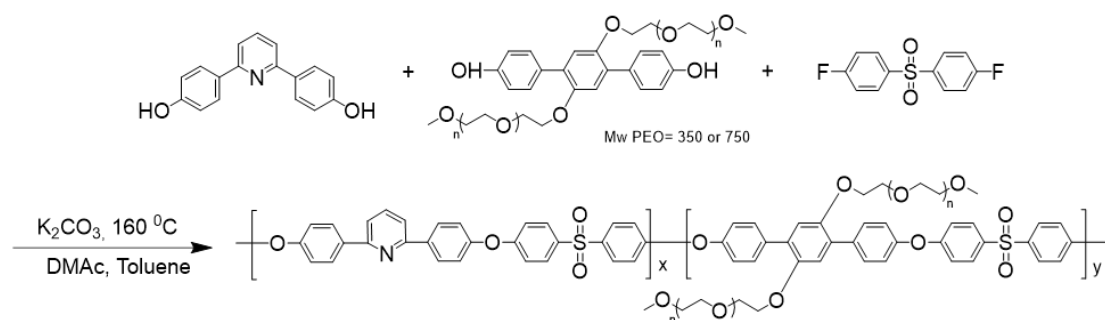
## Σκοπός

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η σύνθεση αρωματικών πολυαιθέρων που φέρουν ομάδες πυριδίνης στην κύρια αλυσίδα και πλευρικές ομάδες πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) διαφορετικού μήκους, και η μελέτη τους ως υποψήφια υλικά για την παρασκευή μεμβρανών με στόχο των εκλεκτικό διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> και της υγρασίας από αέρια μίγματα. Τα συμπολυμερή που συντέθηκαν εμφανίζουν επιθυμητά χαρακτηριστικά, όπως η θερμική και μηχανική σταθερότητα λόγω του αρωματικού πολυμερικού σκελετού που διαθέτουν, ενώ η παρουσία των ομάδων PEO εξασφαλίζει την αυξημένη διαλυτότητα στο CO<sub>2</sub> εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων διπόλου-τετραπόλου μεταξύ του CO<sub>2</sub> και των πολικών αιθερικών ομάδων του PEO. Τα συμπολυμερή αυτά, χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού, χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, περίθλαση ακτινών X και άλλες τεχνικές. Επιπλέον, επειδή οι ομάδες PEO έχουν και υδρόφιλο χαρακτήρα, μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού του PEO καθώς και του μήκους της αλυσίδας στην διαπερατότητα των αερίων CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και της υγρασίας. Στη συνέχεια, συντέθηκε συμπολυμερές που περιέχει πλευρικές ομάδες PEO (παρόμοιας δομής με τα προηγούμενα) το οποίο μετατράπηκε στο αντίστοιχο πολυμερικό ιονικό υγρό (PIL) και σε επόμενο στάδιο ακολούθησε ανιονανταλλαγή με αντισταθμιστικά ανιόντα διαφορετικής υδροφιλικότητας. Στόχος ήταν η παρασκευή PIL μεμβρανών που να εμφανίζουν αυξημένη υδροφιλικότητα και κατά συνέπεια υψηλή διαπερατότητα σε υγρασία έναντι άλλων αερίων (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), για εφαρμογή τους στην αφύγρανση αερίων μιγμάτων.

## ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

## 6 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Αρωματικών Πολυαιθέρων με πλευρικές ομάδες PEO

Στοχεύοντας στην ανάπτυξη μεμβρανών εκλεκτικών στο διοξείδιο του άνθρακα για τον αποτελεσματικό του διαχωρισμό από άλλα αέρια, συντέθηκαν αρωματικοί πολυαιθέρες που φέρουν αλυσίδες PEO ως πλευρικές ομάδες [44]. Οι ομάδες PEO επιλέχθηκαν τόσο για να ενισχυθεί η διαλυτότητα του CO<sub>2</sub> στην μεμβράνη όσο και για να προσδώσουν στον πολυμερικό σκελετό μεγαλύτερη κινητικότητα και ελαστικότητα ώστε να βελτιωθεί η διαπερατότητα του εν λόγω αερίου. Συντέθηκαν λοιπόν συμπολυμερή με διαφορετικό κατά βάρος ποσοστό PEO αλλά και διαφορετικό μήκος αλυσίδας PEO, μέσω πολυμερισμού συμπύκνωσης με πυρηνόφιλη αρωματική υποκατάσταση όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 28.

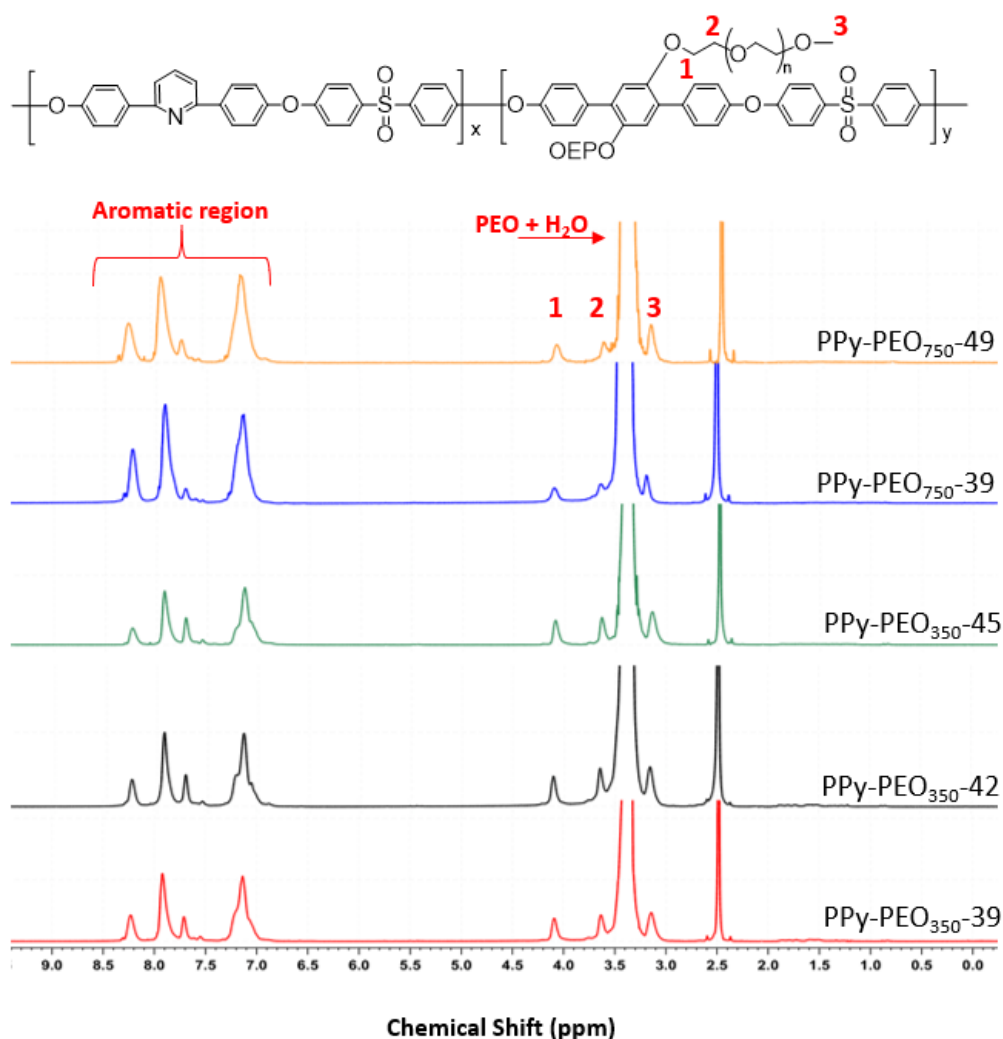


**Σχήμα 28.** Σύνθεση των συμπολυμερών PPy-PEO μέσω πολυμερισμού συμπύκνωσης.

Μεταβάλλοντας την μοριακή αναλογία μεταξύ της διόλης της πυριδίνης και της διόλης που φέρει τις PEO ομάδες, ελήφθησαν συμπολυμερή με διαφορετικά ποσοστά PEO που κυμαίνονταν από 39% έως 49 % κ.β. Αξίζει να σημειωθεί ότι συμπολυμερή με μεγαλύτερο ποσοστό από 49% κ.β. δεν είχαν την ικανότητα να παρασκευάσουν μηχανικά σταθερές μεμβράνες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ιδιότητα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) να πλαστικοποιεί την άκαμπτη πολυμερική μήτρα και να την κάνει πιο εύπλαστη. Συνεπώς, η αύξηση του ποσοστού του PEO οδήγησε σε πιο εύκαμπτο και «μαλακό» σκελετό, δηλαδή στην μετάβαση από την υαλώδη στη ελαστική κατάσταση, γεγονός που αντικατοπτρίστηκε και στις τιμές των T<sub>g</sub> που ήταν χαμηλότερες από την θερμοκρασία δωματίου. Στην περίπτωση των συμπολυμερών με μήκος αλυσίδας PEO 350, το μεγαλύτερο ποσοστό που επιτεύχθηκε ήταν 45% κ.β. ενώ, στην αλυσίδα PEO 750 49% κ.β. ώστε να επιτρέπεται η δημιουργία μηχανικά σταθερών μεμβρανών.

Στο όνομα PPy-PEO<sub>y</sub>-z το y δηλώνει το μήκος της αλυσίδας PEO ενώ το z το ποσοστό κατά βάρος του PEO. Για παράδειγμα, το PPy-PEO<sub>350</sub>-39 είναι ένα συμπολυμερές με 39 % κ.β. PEO και αλυσίδα PEO μοριακού βάρους 350.

Η χημική δομή των συντιθέμενων συμπολυμερών ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR και ATR-FTIR. Στο Σχήμα 29 φαίνονται τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR των συμπολυμερών PPy-PEO<sub>350</sub> και PPy-PEO<sub>750</sub> με τα διαφορετικά ποσοστά PEO.

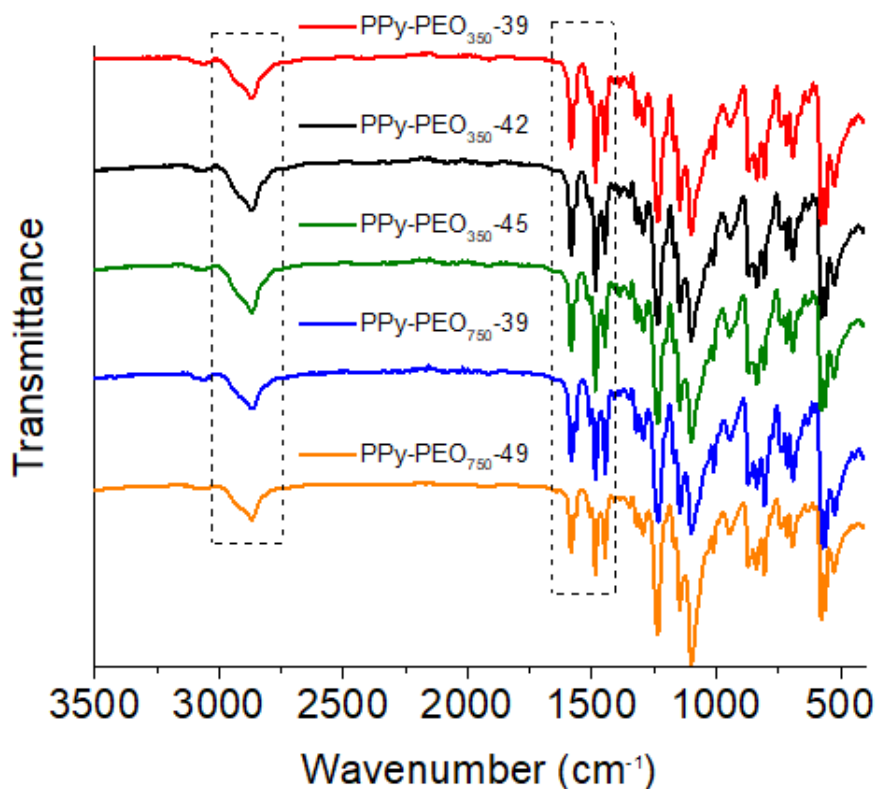


**Σχήμα 29.** Φάσματα <sup>1</sup>H NMR των συμπολυμερών PPy-PEO<sub>350</sub> και PPy-PEO<sub>750</sub> με διαφορετικά ποσοστά PEO σε διαλύτη DMSO-d<sub>6</sub>.

Οι χαρακτηριστικές κορυφές του PEO βρίσκονται μεταξύ 3.00-4.20 ppm. Συγκεκριμένα η κορυφή στα 3.15 ppm αποδίδεται στις τερματικές -OCH<sub>3</sub> ομάδες της αλυσίδας του πολυ(αιθυλενοξειδίου) [45]. Οι κορυφές στα 3.65 και 4.10 ppm αντιστοιχούν στα πρωτόνια της μεθυλενομάδας σε θέσεις α και β από το οξυγόνο του δεσμού C-O αντίστοιχα. Το ισχυρό σήμα που φαίνεται στην περιοχή 3.30-3.55 ppm ανήκει στα

πρωτόνια των υπόλοιπων μεθυλενομάδων του PEO. Όλα τα αρωματικά πρωτόνια των συμπολυμερών εντοπίζονται μεταξύ 7.00 και 8.35 ppm. Έτσι επιβεβαιώνεται ο επιτυχής πολυμερισμός, ενώ η σύσταση των συμπολυμερών υπολογίστηκε συγκρίνοντας την κορυφή **1** των πρωτονίων του PEO με τα αρωματικά πρωτόνια. Οι τιμές των ποσοστών που υπολογίστηκαν από το φάσμα του NMR (Πίνακας 1) είναι πολύ κοντά στις μοριακές αναλογίες των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν στην αντίδραση του πολυμερισμού υποδηλώνοντας υψηλή δραστικότητα των μονομερών και ικανοποιητικό έλεγχο της σύστασης των συμπολυμερών.

Η επιτυχία του πολυμερισμού επιβεβαιώθηκε επίσης με φασματοσκοπία ATR-FTIR. Στο Σχήμα 30 παρουσιάζονται τα φάσματα όλων των συμπολυμερών με τα διαφορετικά ποσοστά και μήκη PEO. Αρχικά, η κορυφή στα  $2868\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στην δόνηση των ομάδων  $-\text{CH}_2$  του PEO [31]. Οι κορυφές στα  $1583\text{ cm}^{-1}$ ,  $1485\text{ cm}^{-1}$  και  $1446\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις δονήσεις  $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$  του δακτυλίου της πυριδίνης στον πολυμερικό σκελετό [46], [47]. Η κορυφή στα  $1146\text{ cm}^{-1}$  και η διπλή στα  $1321\text{ cm}^{-1}$ ,  $1293\text{ cm}^{-1}$  αποδίδονται στις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις της σουλφονομάδας αντίστοιχα [47]. Τέλος, στα  $1101\text{ cm}^{-1}$  βρίσκεται η κορυφή που οφείλεται στην δόνηση του δεσμού  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  στον πολυμερικό σκελετό.



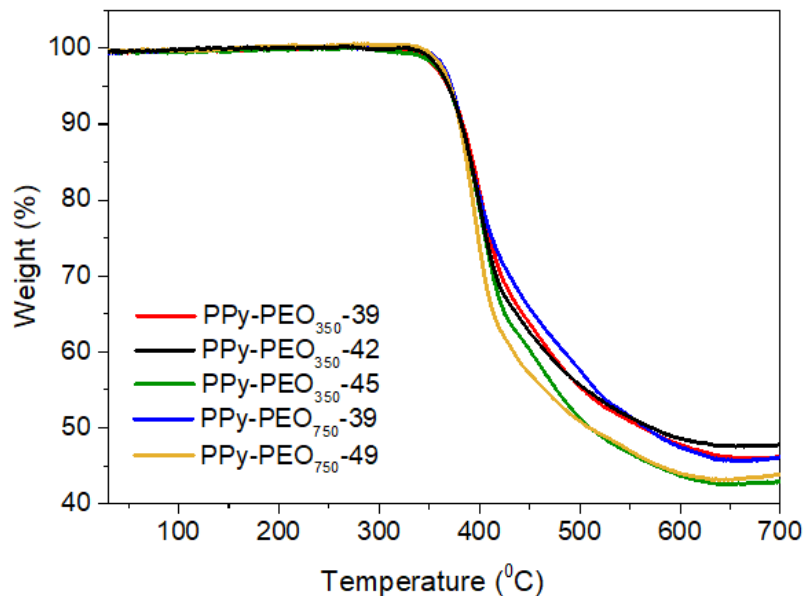
**Σχήμα 30.** Φάσματα ATR-FTIR των συμπολυμερών PPy-PEO με διαφορετικά ποσοστά και μήκη PEO.

Η διαλυτότητα των πολυμερών εξετάστηκε σε διάφορους κοινούς οργανικούς διαλύτες αλλά τελικά, τα πολυμερή ήταν διαλυτά σε διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ), η Ν-μεθυλπυρρολιδίνη (NMP), το διμεθυλφορμαμίδιο (DMF), το διμεθυλακεταμίδιο (DMAc) και το διμεθυλσουλφοξείδιο (DMSO). Τα μοριακά βάρη των συμπολυμερών προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (GPC). Όλα τα πολυμερή παρουσίασαν μοριακά βάρη στο εύρος 20000-34000 (Πίνακας 1) και μπόρεσαν να σχηματίσουν εύκαμπτες και μηχανικά σταθερές μεμβράνες. Η πολυδιασπορά (PDI) κυμάνθηκε στο εύρος 2.0-2.8, αποδεικνύοντας την καλή δραστικότητα των μονομερών ως προς την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης.

**Πίνακας 1.** Χαρακτηριστικά και θερμικές ιδιότητες των συντιθέμενων πολυμερών.

| Πολυμερές                  | Σύσταση x/y<br>(mol%) | Σύσταση<br>$^1\text{H}$ NMR<br>(mol%) | Ποσοστό<br>PEO<br>(κ.β.%) | MW<br>PEO | $M_n$<br>(g/mol) | $M_w$<br>(g/mol) | PDI | $T_{d,5\%}$<br>(°C) | $T_g$<br>(°C) |
|----------------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------|-----------|------------------|------------------|-----|---------------------|---------------|
| PPy-PEO <sub>350</sub> -39 | 60/40                 | 57/43                                 | 39                        | 350       | 26400            | 57000            | 2.2 | 367                 | 44.3          |
| PPy-PEO <sub>350</sub> -42 | 50/50                 | 57/43                                 | 42                        | 350       | 20000            | 40800            | 2.0 | 367                 | 29.6          |
| PPy-PEO <sub>350</sub> -45 | 45/55                 | 45/55                                 | 45                        | 350       | 22400            | 63000            | 2.8 | 366                 | 21.2          |
| PPy-PEO <sub>750</sub> -39 | 80/20                 | 80/20                                 | 39                        | 750       | 24000            | 56600            | 2.4 | 371                 | 45.1          |
| PPy-PEO <sub>750</sub> -49 | 70/30                 | 73/27                                 | 49                        | 750       | 34000            | 97000            | 2.8 | 370                 | 14.2          |

Η θερμική σταθερότητα των συμπολυμερών εξετάστηκε μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Οι καμπύλες TGA των πολυμερών ήταν αρκετά παρόμοιες και εμφάνισαν δύο στάδια αποσύνθεσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 31. Το πρώτο στάδιο αποσύνθεσης ξεκινά περίπου στους 330 °C και προκαλείται από την αποδόμηση των πλευρικών ομάδων PEO. Το γεγονός αυτό, πιθανώς να οφείλεται στην διάσπαση του δεσμού της α-μεθυλενομάδας και του φαινολικού οξυγόνου ακολουθούμενη από την αποδόμηση της υπόλοιπης αλυσίδας PEO [48], [49]. Το δεύτερο στάδιο ξεκινά περίπου στους 430 °C και οφείλεται στην αποδόμηση του πολυμερικού σκελετού. Επιπλέον, το τελικό ποσοστό μάζας των πολυμερών στους 700 °C υπό αδρανείς συνθήκες κυμαίνεται στο εύρος 43-48% κ.β. που αντιστοιχεί περίπου στο κλάσμα βάρους του πολυμερικού σκελετού και επομένως συμπεραίνεται, πως η αποδόμηση του σκελετού ήταν πολύ περιορισμένη.



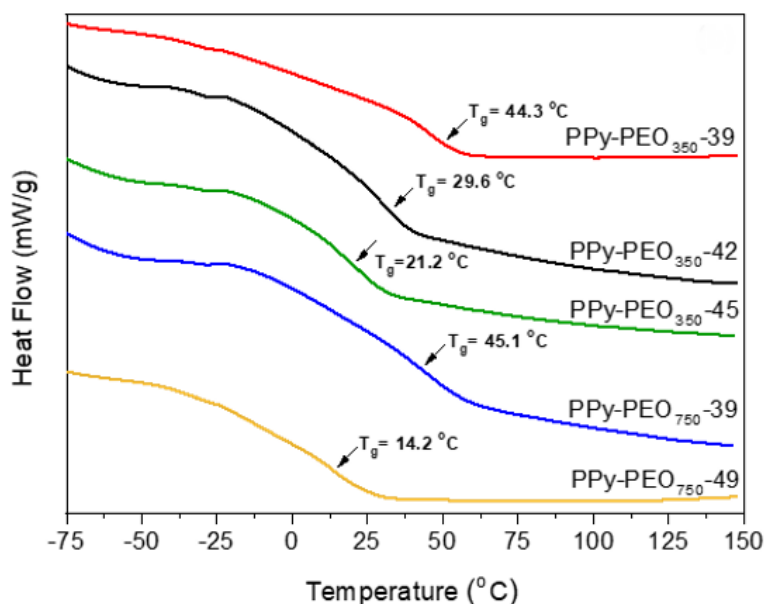
**Σχήμα 31.** Καμπύλες TGA των συμπολυμερών με διαφορετικά ποσοστά και μήκη PEO.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) στα πολυμερή ώστε να προσδιορισθεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασής τους, όπως και η τάση του PEO για κρυστάλλωση (Πίνακας 1, Σχήμα 32). Δεν παρατηρήθηκε κάποια ενδόθερμη μετάβαση μεταξύ 0 και 40 °C στα εξεταζόμενα δείγματα [2], [48], υποδηλώνοντας πως οι πλευρικές ομάδες PEO είναι εντελώς άμορφες. Μόνο μία  $T_g$  εντοπίστηκε σε όλα τα δείγματα, φανερώνοντας πως τα συμπολυμερή είναι τυχαία και δεν παρουσιάζουν κάποιο σημαντικό διαχωρισμό φάσεων, πιθανώς λόγω καλής συγγένειας μεταξύ του σκελετού της πολυσουλφόνης και του PEO που φέρουν αιθερικούς δεσμούς.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού (% κ.β.) PEO στην  $T_g$  των πολυμερών PPy-PEO<sub>350</sub>. Η  $T_g$  του καθαρού αρωματικού ομοπολυμερούς (0 κ.β. % PEO) είναι 244 °C. Όπως παρατηρείται, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης των πολυμερών PPy-PEO<sub>350</sub> μειώθηκαν σημαντικά από τους 244 °C στους 44.3 °C με την αύξηση του PEO σε 39% κ.β. Στο συμπολυμερές που περιέχει 45% κ.β. PEO η  $T_g$  μειώθηκε ακόμη περισσότερο στους 21.2 °C. Το πολυμερές PPy-PEO<sub>750</sub>-49 με το υψηλότερο ποσοστό PEO (49% κ.β.) παρουσίασε και την χαμηλότερη  $T_g$  στους 14.2 °C. Συνεπώς, η προσθήκη των εύκαμπτων αλυσίδων πολυ(αιθυλενοξειδίου) στον αρωματικό σκελετό του πολυαιθέρα μείωσε σημαντικά τις τιμές των  $T_g$  λόγω του αυξημένου ελεύθερου όγκου που σχετίζεται με την μεγάλη ευκαμψία των αλυσίδων, ενώ όλα τα πολυμερή θεωρούνται ελαστικά πλην των PPy-PEO<sub>350</sub>-39 και PPy-PEO<sub>750</sub>-39 που είναι υαλώδη

( $T_g = 44-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με άλλα ευρήματα της βιβλιογραφίας για συμπολυμερή με βάση το PEO [29], [31].

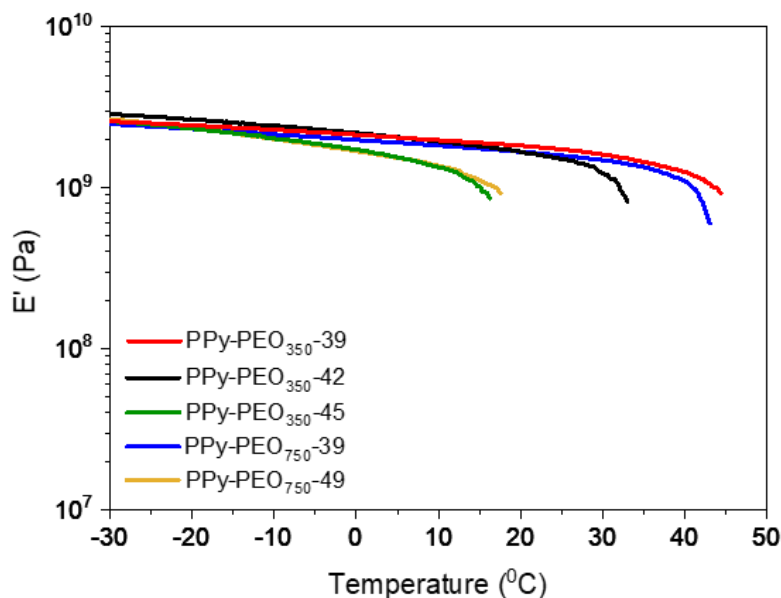
Συγκρίνοντας τα δύο πολυμερή που έχουν 39% κ.β. PEO, παρατηρείται πως το συμπολυμερές με την πιο μακριά αλυσίδα PEO (MW 750) έχει ελαφρώς υψηλότερη  $T_g$  από το συμπολυμερές με την μικρότερη αλυσίδα PEO (MW 350). Η εξήγηση προκύπτει από το ότι παρόλο που η αλυσίδα PEO είναι μακρύτερη, η γραμμομοριακή αναλογία του άκαμπτου τμήματος με βάση την πυριδίνη είναι μεγαλύτερη και άρα αυξάνεται ο περιορισμός κινητικότητας των αλυσίδων, με συνέπεια την αυξημένη  $T_g$ . Η ίδια τάση παρατηρήθηκε σε συμπολυμερή πολυϊμιδίων που περιέχουν πεντιπτυκένιο και τμήματα PEO [31].



**Σχήμα 32.** Καμπύλες DSC των συμπολυμερών με διαφορετικά ποσοστά και μήκη PEO.

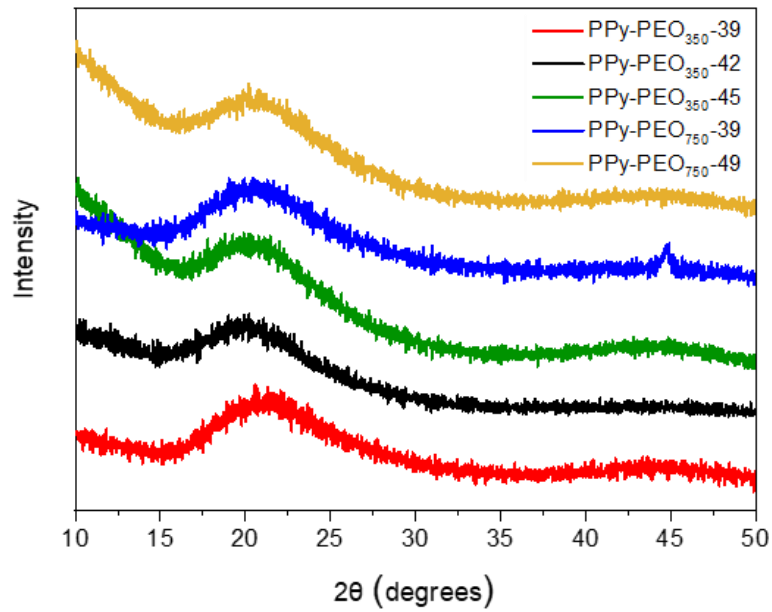
Η μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών διερευνήθηκαν με δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA). Ο συντελεστής αποθήκευσης ( $E'$ ) φαίνεται στο Σχήμα 33 συναρτήσει της θερμοκρασίας για όλα τα συντιθέμενα πολυμερή. Το μέτρο αποθήκευσης  $E'$  των μεμβρανών με το χαμηλότερο ποσοστό PEO (PPy-PEO<sub>350</sub>-39 και PPy-PEO<sub>750</sub>-39) παραμένει σχετικά σταθερός (2.7-1.5 GPa) στο εύρος θερμοκρασιών  $-30 - 44\text{ }^{\circ}\text{C}$ , αντικατοπτρίζοντας την υψηλή μηχανική αντοχή και τον εύκολο χειρισμό των υλικών. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από τους  $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παρατηρείται μία μείωση στο  $E'$  που είναι σε συμφωνία με το σημείο έναρξης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των δύο πολυμερών, όπως αποδείχτηκε και από τα DSC θερμογραφήματα. Επιπλέον, το μέτρο αποθήκευσης των συγκεκριμένων συμπολυμερών είναι παρόμοιο με άλλες μεμβράνες που βασίζονται στο PEO [50], [51]. Το πολυμερές με το μεγαλύτερο ποσοστό

PEO (PPy-PEO<sub>750</sub>-49) διατήρησε την τιμή του μέτρου αποθήκευσης ~1.2 GPa μέχρι τους ~14 °C λόγω της χαμηλότερης  $T_g$  του και επομένως, η ικανότητα του υλικού να σχηματίσει μηχανικά σταθερό υμένιο διατηρείται μέχρι αυτή τη θερμοκρασία.



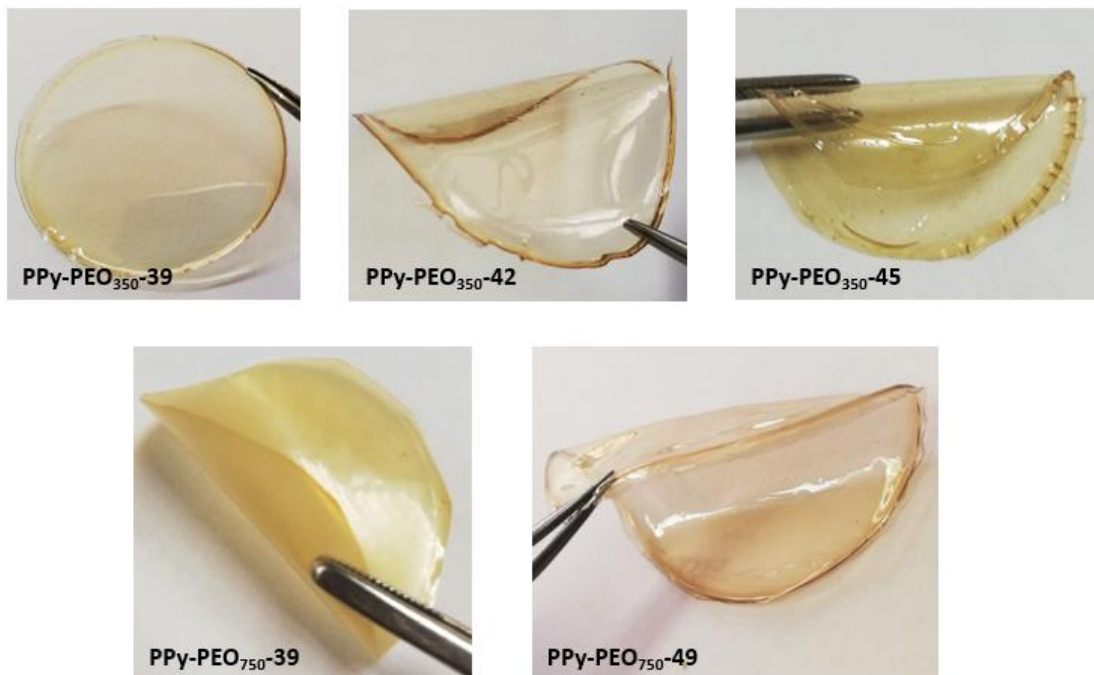
**Σχήμα 33.** Μέτρο αποθήκευσης ( $E'$ ) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα συντιθέμενα συμπολυμερή.

Η παρουσία κρυσταλλικών τμημάτων στα πολυμερή, συνήθως σχετίζεται με μείωση στην διαπερατότητα των αερίων και για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ώστε να εξεταστεί αν τα πολυμερή έχουν τάση κρυστάλλωσης λόγω της παρουσίας του PEO. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 34, όλα τα πολυμερή ανεξαρτήτως του ποσοστού τους σε PEO είναι εντελώς άμορφα καθώς απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές κορυφές του κρυσταλλικού PEO στις  $2\theta=18.9^\circ$  και  $23.2^\circ$ . Φυσικά, αυτό επιβεβαιώνει και τα αποτελέσματα από τα πειράματα DSC.



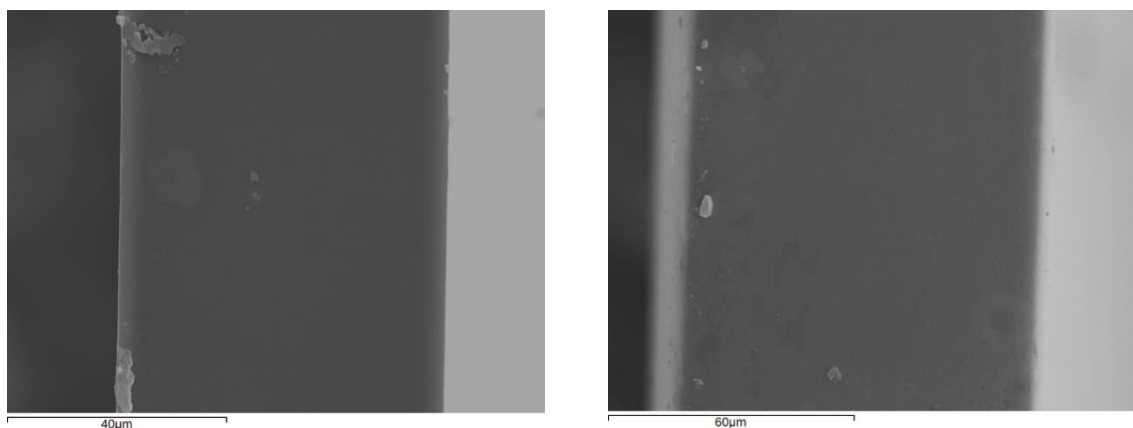
**Σχήμα 34.** Καμπύλες XRD των συμπολυμερών με ποικίλα ποσοστά και μήκη PEO.

Όσον αφορά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, όλες οι μεμβράνες είναι εύκαμπτες και αρκετά ελαστικές, ειδικά όσο αυξάνεται το ποσοστό του PEO, ενώ μπορούν να διπλωθούν σε γωνία 180° όπως φαίνεται στις ακόλουθες φωτογραφίες.



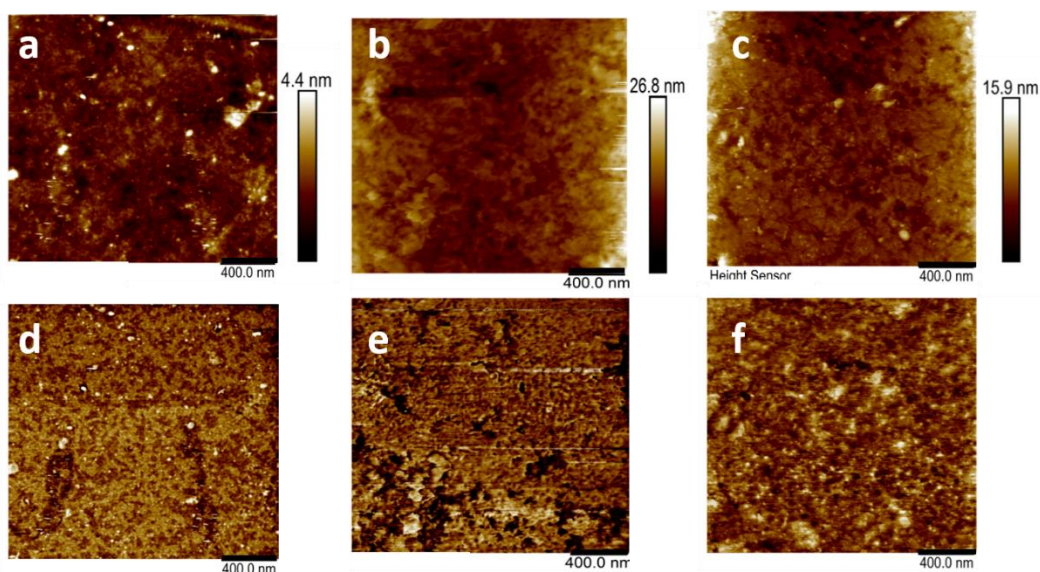
**Σχήμα 35.** Φωτογραφίες όλων των συντιθέμενων μεμβρανών PPy-PEO.

Περαιτέρω μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και με μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM). Πιο συγκεκριμένα, στα μικρογραφήματα SEM (Σχήμα 36) παρατηρείται η ομοιογένεια των μεμβρανών και η λεία και συμπαγής δομή τους.



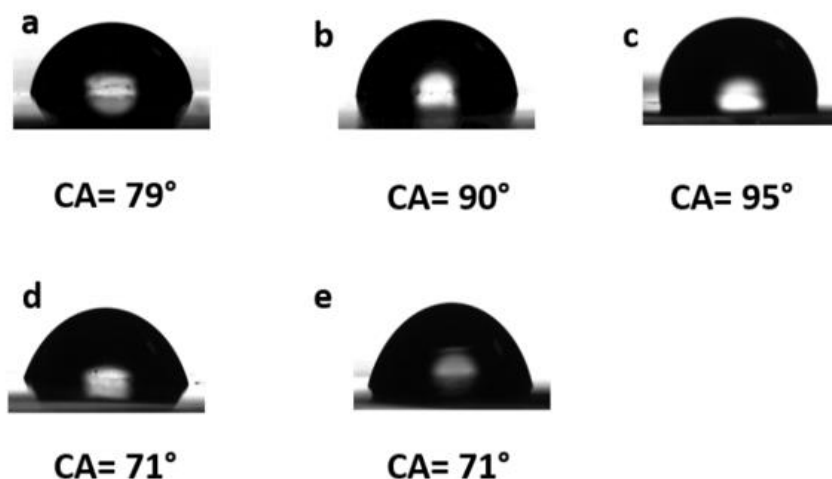
**Σχήμα 36.** Μικρογραφήματα SEM (διατομή) για τα πολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub>-42 (αριστερά) και PPy-PEO<sub>750</sub>-49 (δεξιά).

Στις εικόνες AFM του Σχήματος 37, παρουσιάζονται οι εικόνες φάσης και οι εικόνες ύψους κάποιων συμπολυμερών PPy-PEO<sub>350</sub> και PPy-PEO<sub>750</sub> με διαφορετικά PEO ποσοστά. Οι περιοχές που φαίνονται με σκούρο καφέ χρώμα αντιστοιχούν στα άμορφα και εύκαμπτα τμήματα PEO, ενώ οι πιο ανοιχτόχρωμες περιοχές αντιστοιχούν στον σκελετό του αρωματικού πολυαιθέρα. Από τις εικόνες AFM φάσης του συμπολυμερούς PPy-PEO<sub>350</sub> (Σχήμα 37d, e) είναι φανερό πως οι μορφολογίες είναι παρόμοιες χωρίς να παρατηρείται κάποιος έντονος διαχωρισμός φάσεων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι πλευρικές αλυσίδες του PEO λόγω της μεγάλης συγγένειάς τους με τον πολυαιθερικό σκελετό δεν σχηματίζουν διακριτές φάσεις, παρόλο που σε άλλα συμπολυμερή βασισμένα σε PEO [52], [53] έχει αναφερθεί πως η αύξηση του ποσοστού PEO οδηγεί στο σχηματισμό πιο διακριτών φάσεων ή και σε διαχωρισμό φάσεων. Το πολυμερές PPy-PEO<sub>750</sub>-49 (Σχήμα 37f) παρουσιάζει παρόμοια μορφολογία και πιθανώς, τα σχετικά μικρά μοριακά βάρη των πλευρικών αλυσίδων (350, 750) να μην ευνοούν τον διαχωρισμό. Ωστόσο, σε εργασίες που αναφέρονται μοριακά βάρη PEO έως και 9000 g/mol δημιουργείται ένας μικρο-φασικός διαχωρισμός λόγω μικρότερου βαθμού αλληλεπίδρασης μεταξύ άκαμπτων και ελαστικών τμημάτων [54]. Τέλος, οι εικόνες AFM ύψους (Σχήμα 37a, b, c) δείχνουν πως το συμπολυμερές PPy-PEO<sub>350</sub>-39 έχει λεία επιφάνεια με τιμή τραχύτητας μικρότερη από 4.4nm, η οποία αυξάνεται σημαντικά όταν το ποσοστό του PEO φτάνει τα 42%.



**Σχήμα 37.** Εικόνες AFM ύψους ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) και φάσης ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) του συμπολυμερούς PPy-PEO<sub>350</sub> με ποσοστό κ.β. PEO 39% (a, d), με ποσοστό κ.β. PEO 42% (b, e) και του PPy-PEO<sub>750</sub>-49 με PEO 49% κ.β. (c, f).

Η επίδραση του ποσοστού και του μήκους τη αλυσίδας του PEO στην υδροφιλικότητα των μεμβρανών, εξετάστηκε με μετρήσεις γωνίας επαφής όπως φαίνεται στο Σχήμα 38. Τα συμπολυμερή με τις πιο μακριές αλυσίδες PEO, έδειξαν βελτιωμένη υδροφιλικότητα συγκριτικά με τα πολυμερή με τις πιο μικρές αλυσίδες MW 350. Ωστόσο, φαίνεται πως το ποσοστό PEO στα συμπολυμερή PPy-PEO<sub>750</sub> δεν επηρεάζει την υδροφιλικότητα ενώ, στα συμπολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub> η αύξηση του ποσοστού PEO οδηγεί σε αύξηση του υδρόφοβου χαρακτήρα των μεμβρανών. Αυτή η μη αναμενόμενη συμπεριφορά πιθανώς να σχετίζεται με την μεγαλύτερη τραχύτητα των μεμβρανών όσο το PEO αυξάνεται, σε συνδυασμό με την επίδραση του προσανατολισμού και της κινητικότητας των πολικών ομάδων (PEO) στην διεπιφάνεια στερεού/υγρού [55].



**Σχήμα 38.** Οι στατικές γωνίες επαφής (CA) του PPy-PEO<sub>350</sub> με ποσοστό PEO (a) 39 % κ.β., (b) 42 % κ.β., (c) 45 % κ.β. και του PPy-PEO<sub>750</sub> με ποσοστό PEO (d) 39 % κ.β. και (e) 49 % κ.β..

## 6.1 Μετρήσεις Διαπερατότητας Αερίων και Υγρασίας

Οι διαπερατότητες στα αέρια CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Wicke-Kallenbach στους 30 °C. Οι διαπερατότητες και οι εκλεκτικότητες για τα διάφορα ζεύγη αερίων που μελετήθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Όπως παρατηρείται, οι διαπερατότητες όλων των συμπολυμερών ακολουθούν την σειρά: CO<sub>2</sub> (3.30 Å) > H<sub>2</sub> (2.89 Å) > CH<sub>4</sub> (3.80 Å) όπου το διοξείδιο του άνθρακα έχει μεγαλύτερη διαπερατότητα από το H<sub>2</sub>, παρόλο που το H<sub>2</sub> έχει μικρότερη κινητική διάμετρο [56]. Αυτή η συμπεριφορά, συνήθως παρουσιάζεται σε ελαστικά πολυμερή ή σε πολυμερή που περιέχουν πολικές ομάδες όπως PEO [30], [57] τα οποία αλληλεπιδρούν με τα τετραπολικά μόρια CO<sub>2</sub>, οδηγώντας σε υψηλότερες CO<sub>2</sub> διαπερατότητες λόγω ενισχυμένης συμβολής του παράγοντα της διαλυτότητας.

**Πίνακας 2.** Διαπερατότητες (P) αερίων και υγρασίας και εκλεκτικότητα ( $\alpha$ ) CO<sub>2</sub> των μεμβρανών με διαφορετικά ποσοστά και μήκη PEO (1 Barrer =  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup><sub>STP</sub> cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> cm Hg<sup>-1</sup>).

| Μεμβράνες                  | PEO<br>(κ.β.%) | Πάχος <sup>a</sup><br>(μm) | P <sub>CO2</sub><br>(Barrer) | P <sub>CH4</sub><br>(Barrer) | P <sub>H2</sub><br>(Barrer) | $\alpha$ <sub>CO2/CH4</sub> | $\alpha$ <sub>CO2/H2</sub> | P <sub>H2O</sub> <sup>b</sup><br>(x10 <sup>2</sup><br>Barrer) |
|----------------------------|----------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------|
| PPy-PEO <sub>350</sub> -39 | 39             | 50.4 ± 0.5                 | 4.4 ± 0.1                    | 0.110 ± 0.004                | 2.5 ± 0.1                   | 40 ± 2                      | 1.8 ± 0.1                  | 89 ± 2                                                        |
| PPy-PEO <sub>350</sub> -42 | 42             | 39.7 ± 0.3                 | 5.4 ± 0.1                    | 0.118 ± 0.004                | 2.1 ± 0.1                   | 46 ± 2                      | 2.6 ± 0.1                  | 157 ± 1                                                       |
| PPy-PEO <sub>350</sub> -45 | 45             | 79.3 ± 0.5                 | 10.7 ± 0.2                   | 0.177 ± 0.005                | 2.5 ± 0.2                   | 61 ± 2                      | 4.3 ± 0.3                  | 179 ± 1                                                       |
| PPy-PEO <sub>750</sub> -39 | 39             | 49.7 ± 0.2                 | 2.80 ± 0.06                  | 0.042 ± 0.003                | 0.9 ± 0.1                   | 66 ± 3                      | 3.1 ± 0.5                  | 253 ± 1                                                       |
| PPy-PEO <sub>750</sub> -49 | 49             | 85.2 ± 0.8                 | 11.2 ± 0.2                   | 0.165 ± 0.004                | 1.16 ± 0.06                 | 68 ± 2                      | 9.6 ± 0.5                  | 408 ± 2                                                       |

<sup>a</sup> το πάχος των μεμβρανών μετρήθηκε πριν την μέτρηση αερίων και της υγρασίας.

<sup>b</sup> Η διαπερατότητα του νερού μετρήθηκε με τη μέθοδο upright water cup στους 37°C.

Για την επιπλέον στήριξη και την καλύτερη κατανόηση αυτών των αποτελεσμάτων, έγιναν μετρήσεις των συντελεστών διάχυσης και διαλυτότητας όπως φαίνεται στον Πίνακα 3. Πρέπει να σημειωθεί, πως οι συντελεστές διαλυτότητας για τα αέρια H<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub> δεν μπόρεσαν να προσδιορισθούν λόγω περιορισμένης ευαισθησίας της συσκευής καθώς οι τιμές αυτές συνήθως είναι μία ή δύο τάξεις χαμηλότερες από αυτές του CO<sub>2</sub>.

**Πίνακας 3.** Συντελεστές διαλυτότητας<sup>α</sup> ( $S_{CO_2}$ ) και διάχυσης<sup>β</sup> ( $D_{CO_2}$ )  $CO_2$  των συμπολυμερών PPy-PEO σε συνθήκες 1 bar και 20 °C.

| Μεμβράνες                  | PEO<br>(%wt) | $S_{CO_2}$      | $D_{CO_2}$     |
|----------------------------|--------------|-----------------|----------------|
| PPy-PEO <sub>350</sub> -39 | 39           | $0.34 \pm 0.02$ | $12.9 \pm 0.8$ |
| PPy-PEO <sub>350</sub> -42 | 42           | $0.39 \pm 0.02$ | $13.8 \pm 0.8$ |
| PPy-PEO <sub>350</sub> -45 | 45           | $0.74 \pm 0.04$ | $14.4 \pm 0.8$ |
| PPy-PEO <sub>750</sub> -39 | 39           | $0.73 \pm 0.05$ | $3.8 \pm 0.3$  |
| PPy-PEO <sub>750</sub> -49 | 49           | $1.44 \pm 0.06$ | $7.8 \pm 0.4$  |

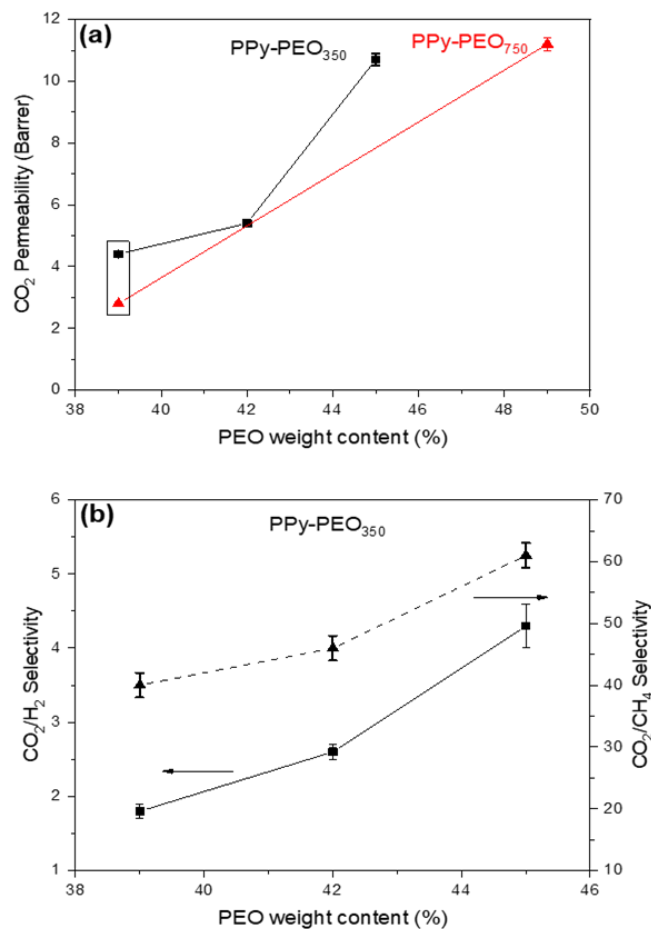
<sup>α</sup> Συντελεστής διαλυτότητας ( $10^{-2} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$ )

<sup>β</sup> Συντελεστής διάχυσης ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )

Στα πολυμερή της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, οι διαπερατότητες των αερίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον παράγοντα της διαλυτότητας και λιγότερο από αυτόν της διάχυσης. Έτσι, οι συντιθέμενες μεμβράνες εμφανίζουν αντίστροφη εκλεκτικότητα  $CO_2/H_2$  ( $CO_2/H_2 > 1$ ) λόγω της αυξημένης διαλυτότητας του  $CO_2$  που προκύπτει από την αλληλεπίδρασή του με τα πολικά τμήματα PEO (reverse-selective membranes). Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί πως παρόμοιες αρωματικές δομές πολυαιθέρων που περιέχουν τμήματα πυριδίνης στον πολυμερικό σκελετό, χωρίς όμως να περιέχουν τμήματα PEO, παρουσιάζουν την κλασσική συμπεριφορά των υαλωδών πολυμερών, όπου η εκλεκτικότητα  $CO_2/H_2 < 1$  [41]. Για το ζεύγος  $CO_2/H_2$  η διαπερατότητα του αερίου γίνεται πιο εκλεκτική όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του PEO. Μεταξύ όλων των μεμβρανών που μελετήθηκαν, το συμπολυμερές PPy-PEO<sub>750</sub>-49 εμφάνισε την μεγαλύτερη διαπερατότητα σε  $CO_2$  που έφτασε τα 11.2 Barrer η οποία μπορεί να αποδοθεί στον υψηλότερο συντελεστή διαλυτότητάς του (Πίνακας 3). Επιπλέον, το συμπολυμερές αυτό εμφάνισε την υψηλότερη τιμή εκλεκτικότητας στα ζεύγη  $CO_2/H_2$  και  $CO_2/CH_4$  που έφτασαν 9.6 και 68 αντίστοιχα, υποδεικνύοντας την συμβολή του PEO σε διαχωρισμούς σχετικούς με διοξείδιο του άνθρακα.

Για την περαιτέρω διερεύνηση της εξάρτησης της διαπερατότητας των αερίων από την περιεκτικότητα του PEO, σχεδιάστηκε το παρακάτω διάγραμμα στο Σχήμα 39α όπου απεικονίζεται η διαπερατότητα  $CO_2$  συναρτήσει του ποσοστού κ.β. του PEO για τα

συμπολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub> και PPy-PEO<sub>750</sub>, ξεχωριστά. Όπως παρατηρείται, η διαπερατότητα αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού PEO, γεγονός που έχει αποδειχθεί και από άλλες μελέτες λόγω συνεισφοράς του συντελεστή διαλυτότητας [53], [58]–[60]. Πιο συγκεκριμένα, όταν το ποσοστό PEO είναι μεγαλύτερο από 39% κ.β., ανεξάρτητα από το μήκος της αλυσίδας του, τα πολυμερή μεταβαίνουν σταδιακά από την υαλώδη στην ελαστική κατάσταση λόγω ενσωμάτωσης περισσότερων τμημάτων PEO, γεγονός που φανερώνεται και από την μείωση της  $T_g$  στα αποτελέσματα του DSC. Επισημαίνεται πως λόγω της ελαστικής φύσης των πολυμερών, δεν ήταν εφικτή η παρασκευή μηχανικά σταθερών μεμβρανών για ποσοστά PEO μεγαλύτερα από 45% και 49% για τα PPy-PEO<sub>350</sub> και PPy-PEO<sub>750</sub>, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, από τον Πίνακα 3 φαίνεται πως ενώ οι συντελεστές διαλυτότητας αυξάνονται συναρτήσει του ποσοστού του PEO, οι συντελεστές διάχυσης δεν επηρεάζονται (εντός ορίων σφάλματος) και άρα, η κύρια συνεισφορά στην αύξηση της διαπερατότητας CO<sub>2</sub> οφείλεται στην διαλυτότητα. Επομένως, τα πολυμερή PPy-PEO<sub>350-45</sub> και PPy-PEO<sub>750-49</sub> έχουν τις καλύτερες διαπερατότητες CO<sub>2</sub> για την κάθε κατηγορία πολυμερών ενώ, στο Σχήμα 39b παρουσιάζεται η αύξηση της εκλεκτικότητας για τα ζεύγη CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> συναρτήσει του ποσοστού PEO για τα πολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub>. Η σημαντική αυτή αύξηση στην εκλεκτικότητα του CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> αποδίδεται στην σχετική αύξηση της διαπερατότητας του CO<sub>2</sub> που είναι πιο έντονη από εκείνη του CH<sub>4</sub>. Αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι, ενώ η αύξηση της διαπερατότητας του μεθανίου σχετίζεται με την αύξηση του συντελεστή διάχυσης [57] (μία μικρή συνεισφορά της διαλυτότητας δεν μπορεί να αποκλειστεί), η αύξηση της διαπερατότητας του CO<sub>2</sub> αποδίδεται κυρίως στη συνεισφορά της διαλυτότητας. Τον καλύτερο συνδυασμό, την υψηλότερη τιμή διαπερατότητας και την υψηλότερη τιμή εκλεκτικότητας για τα ζεύγη CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, παρουσίασε το συμπολυμερές PPy-PEO<sub>750-49</sub> με τις μεγαλύτερες αλυσίδες και το μεγαλύτερο ποσοστό PEO.



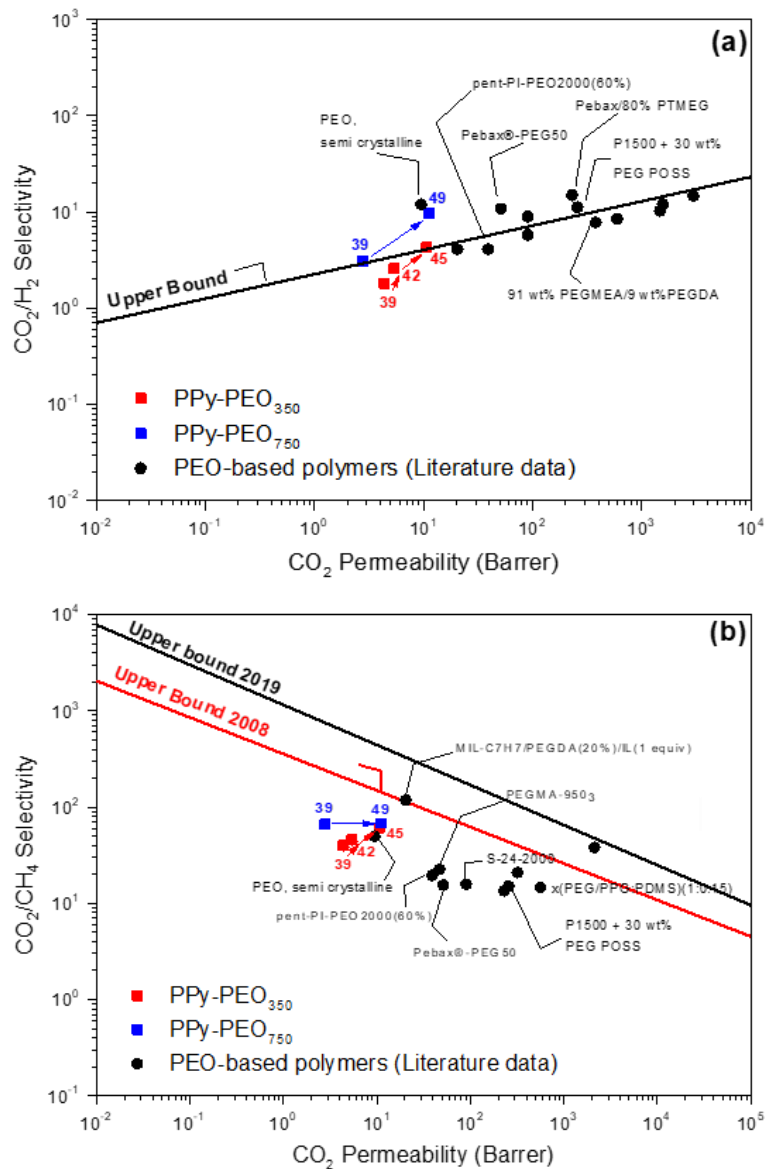
**Σχήμα 39.** (a) Διαπερατότητα CO<sub>2</sub> συναρτήσει του ποσοστού κ.β. PEO για τα συμπολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub> και PPy-PEO<sub>750</sub> και (b) εκλεκτικότητα για τα ζεύγη CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> σε συνάρτηση με το ποσοστό κ.β. PEO για τα συμπολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub>.

Όσον αφορά την επίδραση του μήκους των αλυσίδων PEO στην διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> (Σχήμα 39a), για μία δεδομένη τιμή ποσοστού (39% κ.β.) η διαπερατότητα μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους PEO. Γενικώς, τα συμπολυμερή με μακρύτερες αλυσίδες PEO έχουν υψηλότερες διαπερατότητες CO<sub>2</sub> λόγω του μεγαλύτερου ελεύθερου όγκου που δημιουργείται από τα τμήματα πολυ(αιθυλενοξειδίου) [31]. Ωστόσο, στην συγκεκριμένη μελέτη παρατηρήθηκε η αντίθετη συμπεριφορά που μπορεί να οφείλεται στην υπεροχή της εκλεκτικότητας λόγω διάχυσης και όχι λόγω διαλυτότητας καθώς τα πολυμερή PPy-PEO<sub>350-39</sub> και PPy-PEO<sub>750-39</sub> είναι υαλώδη και όχι ελαστικά. Πιο αναλυτικά, οι μακριές αλυσίδες PEO ίσως περιορίζουν το χώρο μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, καθώς αναπτύσσονται ισχυρές δυνάμεις μεταξύ των αιθερικών οξυγόνων του PEO και των αιθερικών οξυγόνων των κύριων πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι, ο ελεύθερος όγκος μειώνεται και ως αποτέλεσμα δυσχεραίνεται η διάχυση του CO<sub>2</sub>, όπως

επιβεβαιώνεται από τη μικρή αύξηση στην  $T_g$ . Επιπλέον, οι υποθέσεις αυτές υποστηρίζονται και από την σημαντική μείωση του συντελεστή διάχυσης του  $\text{CO}_2$ , από 12.9 σε  $3.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  στο πολυμερές PPy-PEO<sub>750</sub>-39. Ωστόσο, στην περίπτωση του συμπολυμερούς με τις μικρότερες αλυσίδες PEO (PPy-PEO<sub>350</sub>-39), ο συντελεστής διάλυσης αυξάνεται πάνω από το διπλάσιο. Παρόλα αυτά, η συνεισφορά των αλληλεπιδράσεων  $\text{CO}_2$ -PEO δεν είναι τόσο σημαντική ώστε να αντισταθμίσει την μείωση της διάχυσης.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για τα αέρια  $\text{CH}_4$  και  $\text{H}_2$ . Ωστόσο, η αύξηση του ποσοστού του PEO από 39 σε 49 % για το συμπολυμερές με τις μακρύτερες αλυσίδες οδηγεί στη μετάβαση αυτού από την υαλώδη στην ελαστική κατάσταση η οποία έχει ως συνέπεια την αύξηση της διαπερατότητας του  $\text{CO}_2$  αφού το ποσοστό του PEO είναι αρκετά υψηλό ώστε να ενισχύσει τόσο την κινητικότητα των αλυσίδων όσο και την διαλυτότητα του  $\text{CO}_2$ . Πράγματι, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3 υπάρχει αύξηση στις τιμές των συντελεστών διαλυτότητας και διάχυσης με την αύξηση του ποσοστού του PEO.

Οι αποδόσεις διαχωρισμού για τα ζεύγη  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  και  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  παρουσιάζονται στο Σχήμα 40. Για λόγους σύγκρισης, έγιναν προσπάθειες για τη μελέτη εκλεκτικότητας στο αντίστοιχο ομοπολυμερές που φέρει τις ομάδες πυριδίνης στον πολυμερικό σκελετό αλλά χωρίς τις πλευρικές ομάδες PEO. Δυστυχώς η δημιουργία μεμβράνης για αυτό το υλικό δεν κατέστη εφικτή. Για τον διαχωρισμό  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ , η απόδοση του PPy-PEO<sub>750</sub> με 39% κ.β. και 49% κ.β. καθώς επίσης και το PPy-PEO<sub>350</sub>-45, έφτασαν και ξεπέρασαν το ανώτατο όριο. Τα συμπολυμερή αυτά παρουσίασαν συγκρίσιμες ή και υψηλότερες τιμές εκλεκτικότητας σε σχέση με άλλες μεμβράνες που βασίζονται στο PEO. Επιπροσθέτως, η εκλεκτικότητα  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  του συμπολυμερούς PPy-PEO<sub>750</sub>-49 πλησίασε το ανώτατο όριο Robeson 2008 και ξεπέρασε την απόδοση παρόμοιων συμπολυμερών, οι αναφορές των οποίων φαίνονται στο Σχήμα 40b. Αξίζει να αναφερθεί πως στον διαχωρισμό  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  μπορεί να επιτευχθεί ταυτόχρονα υψηλή διαπερατότητα και υψηλή εκλεκτικότητα, καθώς η κλίση του ανώτατου ορίου είναι θετική.



**Σχήμα 40.** Αποδόσεις διαχωρισμού (a)  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  και (b)  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  για τα συμπολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub> (κόκκινα σημεία) και PPy-PEO<sub>750</sub> (μπλε σημεία). Το ανώτατο όριο  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  (25 °C) καθορίζεται από τις αναφορές [61], [62]. Τα ανώτατα όρια 2008 και 2019 για τον διαχωρισμό  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  (35 °C) καθορίστηκαν από τις αναφορές [21], [23]. Τα κυκλικά σημεία συλλέχθηκαν από τις αναφορές [31], [32], [43], [57], [60], [61], [63]–[72]. Τα βέλη στα διαγράμματα δείχνουν το αυξανόμενο ποσοστό PEO από 39 σε 45% κ.β. για τα πολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub> και από 39 σε 49% για τα PPy-PEO<sub>750</sub>.

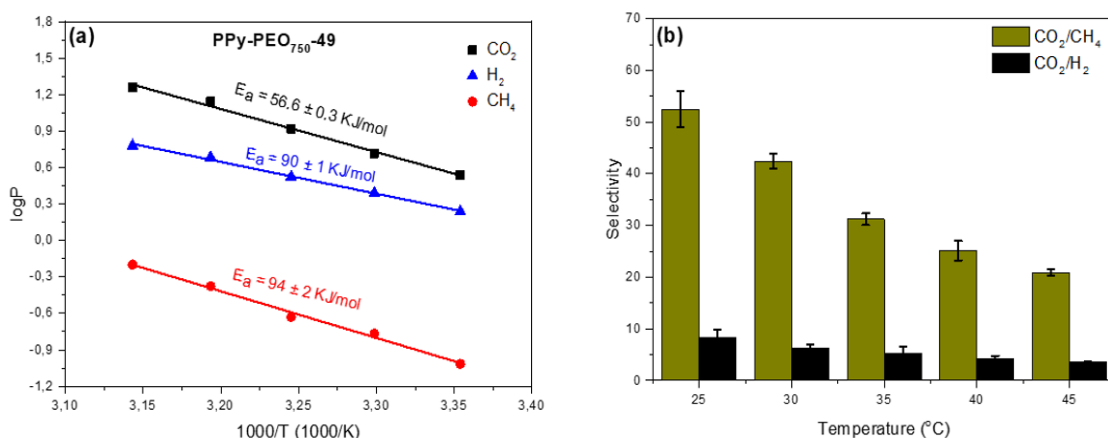
### Επίδραση της θερμοκρασίας στη μεταφορά αερίων

Η μελέτη συνεχίστηκε περαιτέρω για το πολυμερές που παρουσίασε τις καλύτερες αποδόσεις (PPy-PEO<sub>750</sub>-49). Πιο συγκεκριμένα, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας από τους 25 έως τους 45 °C. Παρατηρήθηκε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας η διαπερατότητα όλων των αερίων αυξάνεται. Η συμπεριφορά αυτή περιγράφεται από την εξίσωση του Arrhenius:

$$P = P_0 e^{-\frac{E_p}{R \cdot T}}$$

Όπου το  $E_p$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διαπέρασης ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $P_0$  ο προεκθετικός παράγοντας ( $\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ ),  $R$  η παγκόσμια σταθερά αερίων ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία (K). Οι τιμές  $E_p$  προσδιορίστηκαν για το κάθε αέριο από τις κλίσεις των καμπυλών  $\log P$  vs  $1000/T$  και ακολουθούν τη σειρά  $\text{CH}_4 > \text{H}_2 > \text{CO}_2$  (Σχήμα 41a). Το  $\text{CO}_2$  παρουσιάζει την χαμηλότερη τιμή  $E_p$ , όπως έχει διαπιστωθεί και από άλλες μελέτες, υποδηλώνοντας ότι απαιτείται χαμηλότερη ενέργεια ώστε να διαπεράσει την μεμβράνη, λόγω ισχυρότερης επίδρασης της διαλυτότητας [50], [60], [69], [73].

Είναι φανερό από το Σχήμα 41b, ότι και οι δύο εκλεκτικότητες για τα ζεύγη  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  μειώθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της υψηλότερης διαπερατότητας  $\text{H}_2$  και  $\text{CH}_4$  συγκριτικά με το  $\text{CO}_2$ . Η εκλεκτικότητα  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  επηρεάζεται περισσότερο από την θερμοκρασία σε σχέση με την  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μεγαλύτερη μείωση της διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  σε σχέση με του  $\text{CH}_4$  αλλά και στην υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης διάχυσης του μεθανίου. Όσον αφορά την εκλεκτικότητα  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ , η μείωσή της οφείλεται στην μείωση της διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$ , σε συνδυασμό με την αύξηση διαπερατότητας του  $\text{H}_2$  αυξανομένης της θερμοκρασίας.

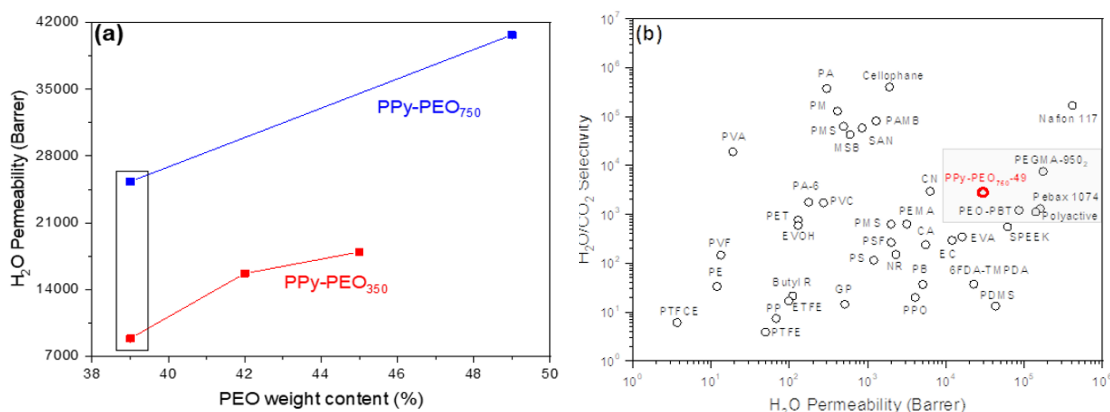


**Σχήμα 41.** (a) Καμπύλες Arrhenius των αερίων CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, (b) εκλεκτικότητες για τα ζεύγη CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> συναρτήσει της θερμοκρασίας για τη μεμβράνη PPy-PEO<sub>750</sub>-49.

### Ιδιότητες διαπερατότητας υγρασίας

Εφόσον τα συντιθέμενα συμπολυμερή περιέχουν τις υδρόφιλες πολικές πλευρικές ομάδες PEO, ενδιαφέρουσα μελέτη αποτελεί και η επίδραση του ποσοστού PEO στην διαπερατότητα και την εκλεκτικότητα της υγρασίας. Στο Σχήμα 42a, απεικονίζεται η διαπερατότητα της υγρασίας συναρτήσει του ποσοστού PEO για τα συμπολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub> και PPy-PEO<sub>750</sub>. Η διαπερατότητα αυξάνεται με αυξανόμενο το ποσοστό PEO και για τις δύο κατηγορίες πολυμερών. Συγκεκριμένα, στα πολυμερή PPy-PEO<sub>350</sub> υπήρξε αύξηση από 8900 σε 17900 Barrer όταν το ποσοστό του PEO αυξήθηκε από 39% σε 45% κ.β. Στην περίπτωση των συμπολυμερών PPy-PEO<sub>750</sub>, η αύξηση από 39 σε 49% κ.β. έδωσε την υψηλότερη διαπερατότητα των 40800 Barrer επιβεβαιώνοντας την σημαντική επίδραση του PEO στη διαπερατότητα, όπως έχει αναφερθεί και σε άλλες μελέτες [32], [74]. Για το ίδιο ποσοστό PEO (39% κ.β.), η διαπερατότητα της υγρασίας είχε μεγάλη αύξηση από 8900 σε 25300 Barrer με αυξανόμενο το μήκος αλυσίδας του PEO. Αντιθέτως, η διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> μειώθηκε με την αύξηση του μήκους του PEO, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στις ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις του νερού με τις αλυσίδες PEO οι οποίες «διακόπτουν» το πυκνό πακετάρισμα των αλυσίδων με αποτέλεσμα την αύξηση της διάχυσης και κατ' επέκταση της διαπερατότητας. Επιπλέον, η περαιτέρω αύξηση στο ποσοστό του PEO (49%) οδήγησε στην υψηλότερη τιμή διαπερατότητας υποδηλώνοντας ότι τελικά και το ποσοστό PEO αλλά και το μήκος του συμβάλλουν στην ενίσχυση της διαπερατότητας της υγρασίας. Η πολύ υψηλή αυτή τιμή

οφείλεται στον συνδυασμό υψηλής διαλυτότητας και διάχυσης. Ο διαχωρισμός  $H_2O/CO_2$  για το PPy-PEO<sub>750</sub>-49 συγκρίνεται στο Σχήμα 42b με άλλες μεμβράνες της βιβλιογραφίας. Το συντιθέμενο συμπολυμερές παρουσίασε πολύ καλή απόδοση συγκριτικά με τα άλλα πολυμερή και έτσι επισημαίνεται η προοπτική αυτού του υλικού σε εφαρμογές αφύγρανσης.



**Σχήμα 42.** (a) Διαπερατότητα  $H_2O$  του πολυμερούς PPy-PEO<sub>750</sub>-49 συναρτήσει του ποσοστού κ.β. PEO, (b) Σύγκριση απόδοσης του PPy-PEO<sub>750</sub>-49 με άλλες αναφορές για τον διαχωρισμό  $H_2O/CO_2$  στους 30 °C [41].

### Μετρήσεις διαπερατότητας για μίγματα αερίων

Διερευνήθηκε η απόδοση διαχωρισμού του συμπολυμερούς PPy-PEO<sub>750</sub>-49 σε δυαδικό μίγμα αερίων σύστασης 25%  $CO_2$ –75%  $H_2$ . Η χρησιμοποιούμενη σύσταση αερίου προσομοιάζει το αέριο προϊόν ενός καυστήρα που διαθέτει αναμορφωτή ατμού καθώς επίσης και αντιδραστήρες αναμόρφωσης υδρατμών υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας. Το ρεύμα που παράγεται είναι πλούσιο σε υδρογόνο μέσω αναμόρφωσης ενός καυσίμου (υδρογονάνθρακες/αλκοόλες). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στους 30 °C.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4 για το ξηρό μίγμα αερίων, οι διαπερατότητες  $CO_2$  και  $H_2$  παρέμειναν αμετάβλητες (εντός ορίων σφάλματος). Κατά συνέπεια, ο συντελεστής διαχωρισμού  $CO_2/H_2$  δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά, γεγονός που υποδηλώνει ότι φαινόμενα όπως η παρεμπόδιση της διαπέρασης του υδρογόνου λόγω της υψηλής διαλυτότητας του  $CO_2$  ή φαινόμενα πλαστικοποίησης λόγω  $CO_2$  δεν είναι σημαντικά. Πιο συγκεκριμένα, πρέπει να σημειωθεί πως συγκριτικά με άλλα υλικά της

βιβλιογραφίας που βασίζονται στο PEO, οι συντελεστές διαλυτότητας των συμπολυμερών που συντέθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας έχουν τουλάχιστον τρεις φορές χαμηλότερη τιμή [53], [64], [69]. Το ότι επίδραση του CO<sub>2</sub> στην διαπερατότητα του υδρογόνου είναι ελάχιστη, μπορεί να οφείλεται στην χαμηλότερη ρόφηση του CO<sub>2</sub> στα συγκεκριμένα πολυμερή.

Για την αποσαφήνιση της επίδρασης του H<sub>2</sub>O στις ιδιότητες διαχωρισμού CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, χρησιμοποιήθηκε μίγμα αερίων με υγρασία [61] με σύσταση τροφοδοσίας 3% H<sub>2</sub>O-24% CO<sub>2</sub>-73% H<sub>2</sub>.

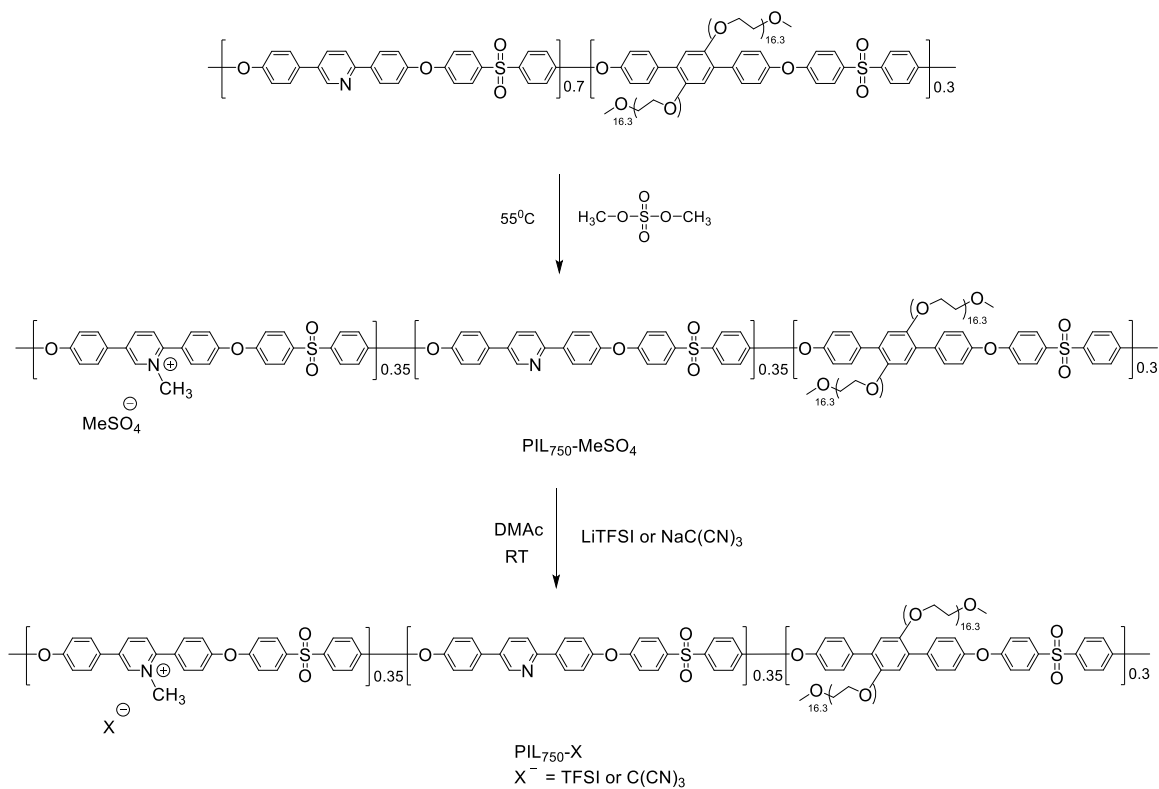
**Πίνακας 4.** Ιδιότητες διαπερατότητας μίγματος αερίων για το συμπολυμερές PPy-PEO<sub>750-49</sub> (1 Barrer =  $10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cm Hg}^{-1}$ ).

| Ρεύμα Αερίων               | P <sub>CO2</sub><br>(Barrer) | P <sub>H2</sub><br>(Barrer) | P <sub>H2O</sub><br>(x10 <sup>2</sup> Barrer) | Συντελεστής<br>Διαχωρισμού<br>CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> | Συντελεστής<br>Διαχωρισμού<br>H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> (x10 <sup>2</sup> ) | Συντελεστής<br>Διαχωρισμού<br>H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> (x10 <sup>3</sup> ) |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Καθαρά αέρια               | 11.2 ± 0.2                   | 1.16 ± 0.06                 | 301 ± 8                                       | 9.6 ± 0.5                                                     | 26.9 ± 0.9                                                                         | 26 ± 1                                                                            |
| Ξηρό μίγμα αερίων          | 10.8 ± 0.6                   | 1.4 ± 0.2                   | -                                             | 8 ± 1                                                         | -                                                                                  | -                                                                                 |
| Μίγμα αερίων με<br>υγρασία | 7.5 ± 0.5                    | N/D                         | 307 ± 7                                       | -                                                             | 41 ± 3                                                                             | -                                                                                 |

Η υγρασία έχει αρνητική επίδραση στην διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, καθώς παρεμποδίζει τη διαπέρασή τους λόγω της πολύ μεγαλύτερης διαλυτότητας του νερού στις πολικές ομάδες του PEO συγκριτικά με τα αέρια CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Αντιθέτως σε άλλη μελέτη, εκλεκτικά αντίστροφες μεμβράνες με PEGMEA/PEGDA εμφάνισαν βελτιωμένη απόδοση διαχωρισμού υπό συνθήκες υγρασίας, καθώς η υγρασία δρα ως πλαστικοποιητής οδηγώντας έτσι σε αυξημένη διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> και του συντελεστή διαχωρισμού CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> [61]. Παρόλα αυτά, η υψηλή διαλυτότητα του νερού συνέβαλε στην πολύ μεγάλη διαπερατότητα του (307 x 10<sup>2</sup> Barrer), που φυσικά βελτίωσε και τον συντελεστή διαχωρισμού H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> της μεμβράνης (41 x 10<sup>2</sup>) επιβεβαιώνοντας τις προοπτικές του υλικού για εφαρμογές αφύγρανσης.

## 7 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός PILs που βασίζονται στο πυριδίνιο και φέρουν πλευρικές ομάδες PEO

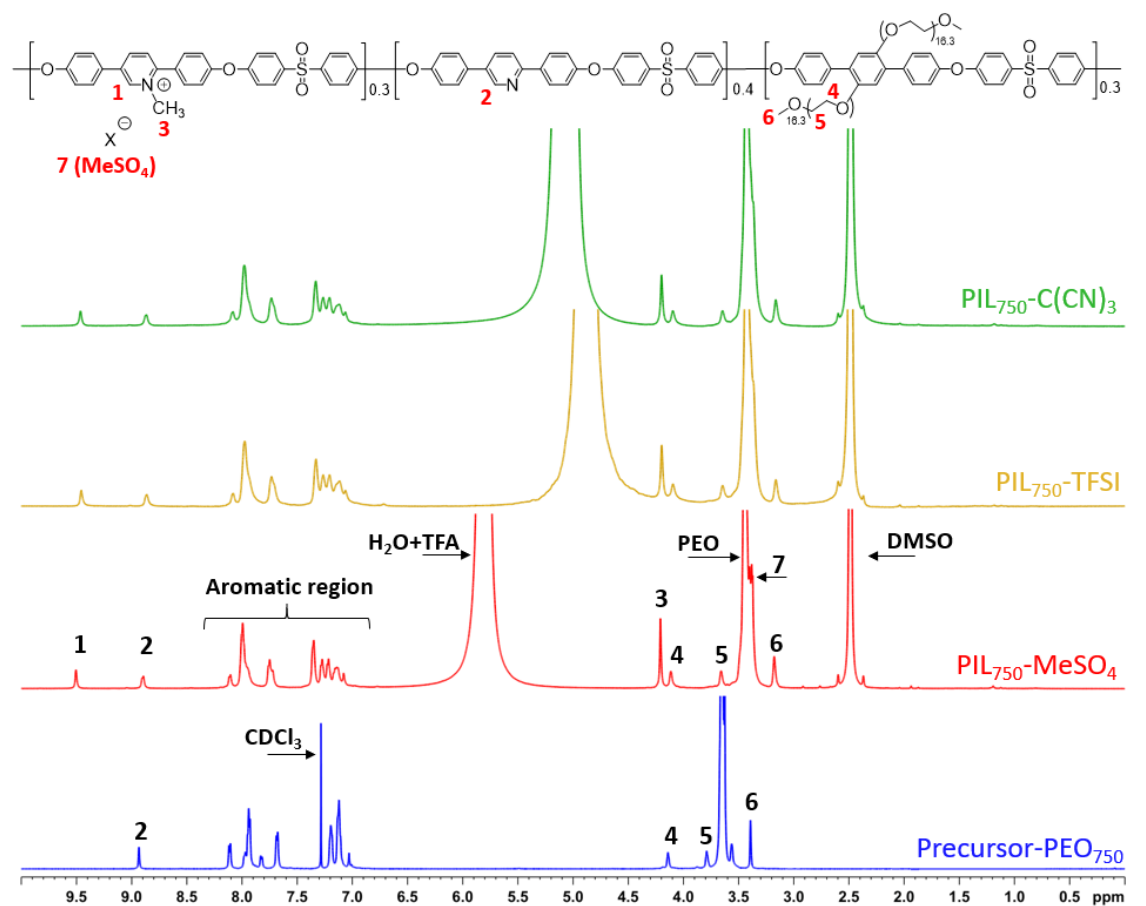
Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι τα συμπολυμερή PPy-PEO<sub>y</sub>-z που συντέθηκαν παρουσίασαν πολύ καλή απόδοση στον διαχωρισμό της υγρασίας, επιλέχθηκε το συμπολυμερές με την υψηλότερη διαπερατότητα στην υγρασία (PPy-PEO<sub>750</sub>-49), για να μετατραπεί στο αντίστοιχο PIL με στόχο την αύξηση της υδροφιλικότητας και την περαιτέρω βελτίωση της διαπερατότητας στην υγρασία. Τέτοιες μεμβράνες θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή στην αφύγρανση αερίων ρευμάτων. Συγκεκριμένα, το πρόδρομο συμπολυμερές PPy-PEO<sub>750</sub>-49 μετατράπηκε στο αντίστοιχο PIL μέσω αντίδρασης N-τεταρτοταγοποίησης (μεθυλίωση) της ομάδας της πυριδίνης. Ωστόσο, η μεμβράνη που προέκυψε ήταν αρκετά ψαθυρή, ενώ και το ποσοστό μεθυλίωσης που επιτεύχθηκε ήταν σχετικά μικρό (< 20%). Το μικρό ποσοστό μεθυλίωσης πιθανώς να οφείλεται στη αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση που εμφανίζει η 2,6-υποκατεστημένη πυριδίνη. Προκειμένου λοιπόν να επιτευχθούν υψηλότερα ποσοστά μεθυλίωσης και άρα να γίνει εισαγωγή μεγαλύτερου αριθμού φορτίων στην κύρια αλυσίδα, συντέθηκαν συμπολυμερή που περιέχουν την 2,5-υποκατεστημένη πυριδίνη όπου το άζωτο είναι πιο προσβάσιμο και μπορεί να μεθυλιωθεί με μεγαλύτερη ευκολία, όπως αποδείχθηκε στη συνέχεια από το υψηλότερο ποσοστό μεθυλίωσης που επιτεύχθηκε (~35%). Ακολούθησε αντίδραση ανιονανταλλαγής με διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα, για να προκύψουν τα PILs με τα επιθυμητά ανιόντα, σύμφωνα με το Σχήμα 43. Επιλέχθηκαν τρία αντισταθμιστικά ανιόντα διαφορετικής υδροφιλικότητας προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση τους στην διαπερατότητα της υγρασίας και άλλων αερίων όπως CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>.



**Σχήμα 43.** Σύνθεση των PILs με αντίδραση N-τεταρτοταγοποίησης και ανιονανταλλαγής.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 43, η αντίδραση μεθυλίωσης έλαβε χώρα χρησιμοποιώντας το θειικό διμεθύλιο ταυτόχρονα ως μεθυλιωτικό μέσο και διαλύτη στους 55 °C. Για την ταυτοποίηση των πολυμερικών ιονικών υγρών που συντέθηκαν, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR,  $^{19}\text{F}$  NMR και  $^{13}\text{C}$  NMR. Στο Σχήμα 44 συγκρίνονται τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR των PILs με τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ανιόντα και του πρόδρομου συμπολυμερούς (Precursor-PEO<sub>750</sub>). Αρχικά, η χαρακτηριστική κορυφή στο φάσμα του πρόδρομου συμπολυμερούς που εμφανίζεται στα 8.93 ppm, οφείλεται στο αρωματικό πρωτόνιο δίπλα από το άζωτο της πυριδίνης. Όσον αφορά τα τμήματα PEO, η κορυφή στα 3.39 ppm αντιστοιχεί στις τερματικές μεθόξυ ομάδες, το έντονο σήμα στην περιοχή 3.50–3.72 ppm οφείλεται στις μεθυλενομάδες της PEO αλυσίδας και οι κορυφές 3.79 και 4.14 ppm ανήκουν στα πρωτόνια της μεθυλενομάδας στην  $\alpha$  και  $\beta$  θέση από το οξυγόνο του δεσμού C-O αντίστοιχα. Τα υπόλοιπα αρωματικά πρωτόνια εντοπίζονται στην περιοχή 7.00–8.15 ppm. Μετά την αντίδρασης μεθυλίωσης του πρόδρομου συμπολυμερούς παρατηρούνται ορισμένες αλλαγές στα φάσματα. Συγκεκριμένα, στο φάσμα του PIL<sub>750</sub>-MeSO<sub>4</sub> εμφανίζεται μια νέα κορυφή στα 9.50 ppm που οφείλεται στο πρωτόνιο δίπλα στο πλέον μεθυλιωμένο άζωτο της πυριδίνης ενώ η κορυφή στα 8.93

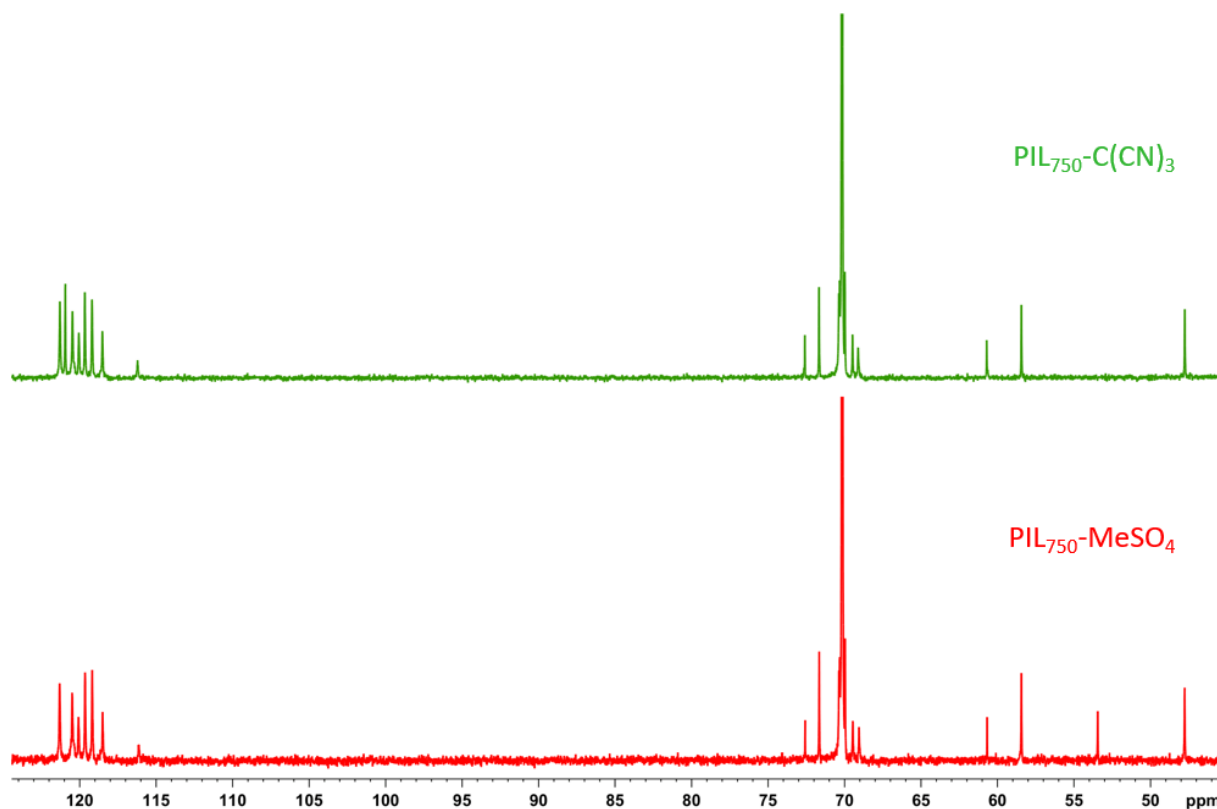
ppm παραμένει υποδεικνύοντας ότι η μεθυλίωση δεν ήταν πλήρης αλλά επιτεύχθηκε στο 50%. Μία νέα ακόμη κορυφή παρατηρείται στα 4.22 ppm που αντιστοιχεί στη μεθυλομάδα του πυριδινίου, ενώ αυτή στα 3.40 ppm αποδίδεται στη μεθυλομάδα του αντισταθμιστικού ανιόντος  $\text{MeSO}_4$  [46]. Η επιτυχημένη αντίδραση ανιονανταλλαγής αποδεικνύεται από την απουσία του σήματος στα 3.40 ppm στα  $\text{PIL}_{750}\text{-TFSI}$  και  $\text{PIL}_{750}\text{-C(CN)}_3$ . Η μικρή μετατόπιση που παρατηρείται στο φάσμα του πρόδρομου συμπολυμερούς συγκριτικά με εκείνα των PILs είναι λόγω χρήσης του διαλύτη  $\text{CDCl}_3$  αντί του  $\text{DMSO-d}_6$ . Για τον καλύτερο διαχωρισμό των κορυφών και για να αποφευχθεί η αλληλοεπικάλυψη των κορυφών του  $\text{H}_2\text{O}$  και του PEO, προστέθηκε 6% τριφθοροαιθανικό οξύ (TFA) στα δείγματα NMR.



**Σχήμα 44.** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR του πρόδρομου πολυμερούς σε  $\text{CDCl}_3$  και των  $\text{PIL}_{750}\text{-MeSO}_4$ ,  $\text{PIL}_{750}\text{-TFSI}$ ,  $\text{PIL}_{750}\text{-C(CN)}_3$  σε  $\text{DMSO-d}_6$ .

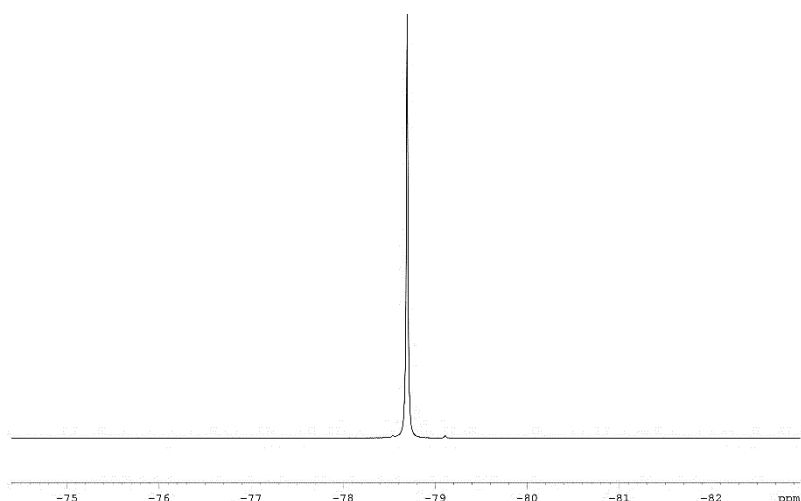
Για την περαιτέρω ταυτοποίηση του  $\text{PIL}_{750}\text{-C(CN)}_3$  πραγματοποιήθηκε  $^{13}\text{C}$  NMR (Σχήμα 45). Η μεθυλίωση του πρόδρομου συμπολυμερούς αποδεικνύεται από την παρουσία των κορυφών στα 47.77 και 53.45 ppm που ανήκουν στη μεθυλομάδα του σχηματιζόμενου

πυριδινίου και στην μεθυλομάδα του ανιόντος αντίστοιχα. Επιπλέον, η νέα κορυφή στα εμφανίζεται στα 120.94 ppm και αντιστοιχεί στην κυανομάδα του PIL πιστοποιεί την επιτυχημένη μετατροπή του.



**Σχήμα 45.** Φάσματα  $^{13}\text{C}$  NMR των  $\text{PIL}_{750}\text{-MeSO}_4$  και  $\text{PIL}_{750}\text{-C(CN)}_3$  σε  $\text{DMSO-d}_6$ .

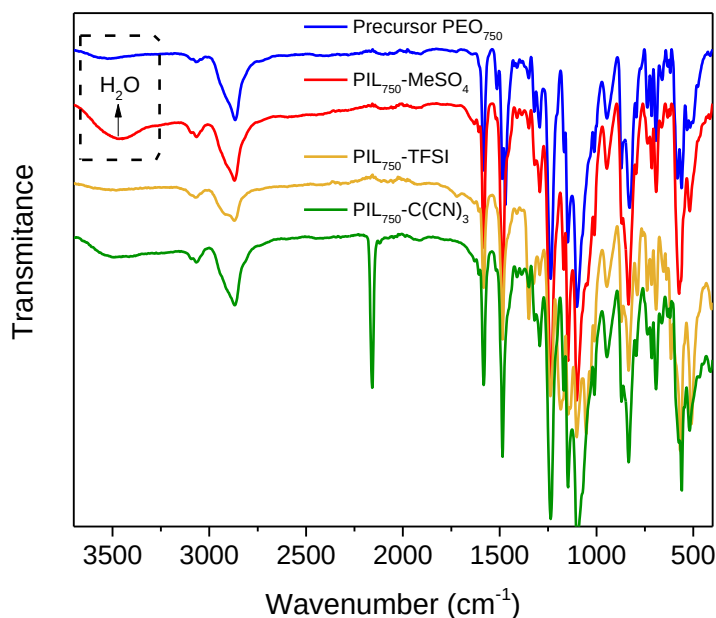
Επειδή το  $^1\text{H}$  NMR δεν δίνει σημαντικές πληροφορίες για την ταυτοποίηση του  $\text{PIL}_{750}\text{-TFSI}$  πέρα από την απουσία της κορυφής στα 3.40 ppm, πραγματοποιήθηκε επιπλέον  $^{19}\text{F}$  NMR. Πράγματι, η χαρακτηριστική κορυφή του TFSI στα -78.7 ppm αποδεικνύει την επιτυχημένη ανιονανταλλαγή (Σχήμα 46) του PIL.



**Σχήμα 46.** Φάσμα  $^{19}\text{F}$  NMR του  $\text{PIL}_{750}\text{-TFSI}$ .

Η δομή του του πρόδρομου συμπολυμερούς και των PILs επιβεβαιώθηκαν και με φασματοσκοπία ATR-FTIR όπως φαίνεται στο Σχήμα 47 παρακάτω. Η διπλή κορυφή του πρόδρομου συμπολυμερούς που εμφανίζεται στους  $1487$  και  $1471\text{ cm}^{-1}$  μαζί με την κορυφή στους  $1583\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις  $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$  του πυριδινικού δακτυλίου [46], [47]. Το σήμα στους  $2866\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις μεθυλενικές ομάδες των αλυσίδων του PEO [31] και το πιο ισχυρό σήμα στους  $1101\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  του πολυμερικού σκελετού. Μετά την μεθυλίωση, μία νέα ισχυρή κορυφή παρατηρείται στους  $1485\text{ cm}^{-1}$ , ενώ η αντίστοιχη του πρόδρομου στους  $1471\text{ cm}^{-1}$  έχει μειωθεί λόγω της μερικής μετατροπής της πυριδίνης σε πυριδίνιο (εμφανίζεται σαν «ώμος») και μετατοπίζεται στους  $1456\text{ cm}^{-1}$  [46]. Η μεθυλίωση επιβεβαιώνεται ακόμη από την νέα κορυφή που εμφανίζεται στους  $1608\text{ cm}^{-1}$  που οφείλεται στη δόνηση του νέου  $\text{C}-\text{N}$  δεσμού. Στους  $1146\text{ cm}^{-1}$  η κορυφή ανήκει στη συμμετρική δόνηση της σουλφονομάδας, ενώ αυτή στους  $1350\text{ cm}^{-1}$  μαζί με την διπλή στους  $1293 / 1321\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση της ομάδας  $\text{SO}_2$  [47]. Όσον αφορά το  $\text{PIL}_{750}\text{-TFSI}$ , η επιτυχημένη του σύνθεση αποδεικνύεται από την έντονη κορυφή στους  $1350$  και  $1132\text{ cm}^{-1}$ , που οφείλονται στη δόνηση τάσης της ομάδας  $\text{SO}_2$  του TFSI. Επίσης, η κορυφή στους  $614\text{ cm}^{-1}$  αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση της  $\text{SO}_2$  ομάδας. Η ασύμμετρη δόνηση της ομάδας  $\text{S}-\text{N}-\text{S}$  εντοπίζεται στους  $1050\text{ cm}^{-1}$ , ενώ η κορυφή στους  $738\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται επίσης στο δεσμό  $\text{S}-\text{N}$  [75]. Το σήμα στους  $787\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στον συνδυασμό των δονήσεων  $\text{C}-\text{S}$  και  $\text{S}-\text{N}$  [76] και τέλος, η ευρεία κορυφή στους  $1160\text{-}1205\text{ cm}^{-1}$  επιβεβαιώνει την ύπαρξη του δεσμού  $\text{C}-\text{F}$ . Το  $\text{PIL}_{750}\text{-C}(\text{CN})_3$  εμφανίζει έντονη κορυφή

στους  $2158\text{ cm}^{-1}$  λόγω της δόνησης τάσης της κυανομάδας [42]. Η ευρεία κορυφή που παρατηρείται στους  $3470\text{ cm}^{-1}$  οφείλεται στο νερό που έχουν απορροφήσει οι μεμβράνες. Είναι φανερό πως στην περίπτωση του PIL<sub>750</sub>-TFSI αυτή η κορυφή δεν είναι ορατή και επομένως αποδεικνύεται η πολύ υδρόφοβη φύση του.



**Σχήμα 47.** Φάσματα ATR-FTIR του πρόδρομου πολυμερούς και των PIL<sub>750</sub>-MeSO<sub>4</sub>, PIL<sub>750</sub>-TFSI και PIL<sub>750</sub>-C(CN)<sub>3</sub>.

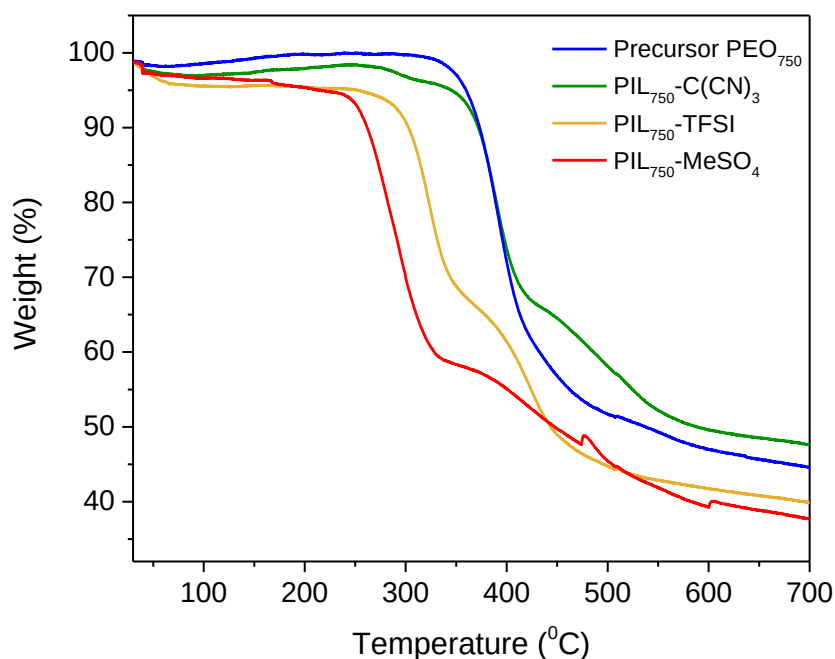
**Πίνακας 5.** Χαρακτηριστικά και θερμικές ιδιότητες των συντιθέμενων πολυμερών.

| Πολυμερές                              | Σύσταση<br>x/y/z<br>(mol%) | Σύσταση<br><sup>1</sup> H NMR<br>(mol%) | Ποσοστό<br>PEO<br>(κ.β.%) | MW<br>PEO | M <sub>n</sub><br>(g/mol) | M <sub>w</sub><br>(g/mol) | PDI  | T <sub>d,5%</sub><br>(°C) | T <sub>g</sub><br>(°C) |
|----------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|-----------|---------------------------|---------------------------|------|---------------------------|------------------------|
| Pre-PEO <sub>750</sub>                 | 0/70/30                    | 0/73/27                                 | 49                        | 750       | 38000                     | 127000                    | 3.34 | 360                       | -3.5                   |
| PIL <sub>750</sub> -MeSO <sub>4</sub>  | 35/35/30                   | 35/38/27                                | 49                        | 750       | -                         | -                         | -    | 215                       | -                      |
| PIL <sub>750</sub> -TFSI               | 35/35/30                   | 35/38/27                                | 49                        | 750       | -                         | -                         | -    | 253                       | 33.6                   |
| PIL <sub>750</sub> -C(CN) <sub>3</sub> | 35/35/30                   | 35/38/27                                | 49                        | 750       | -                         | -                         | -    | 346                       | 29.2                   |

Τα πολυμερικά ιονικά υγρά που συντέθηκαν ήταν διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες όπως η Ν-μεθυλπυρρολιδόνη (NMP), το διμεθυλφορμαμίδιο (DMF), το διμεθυλακεταμίδιο

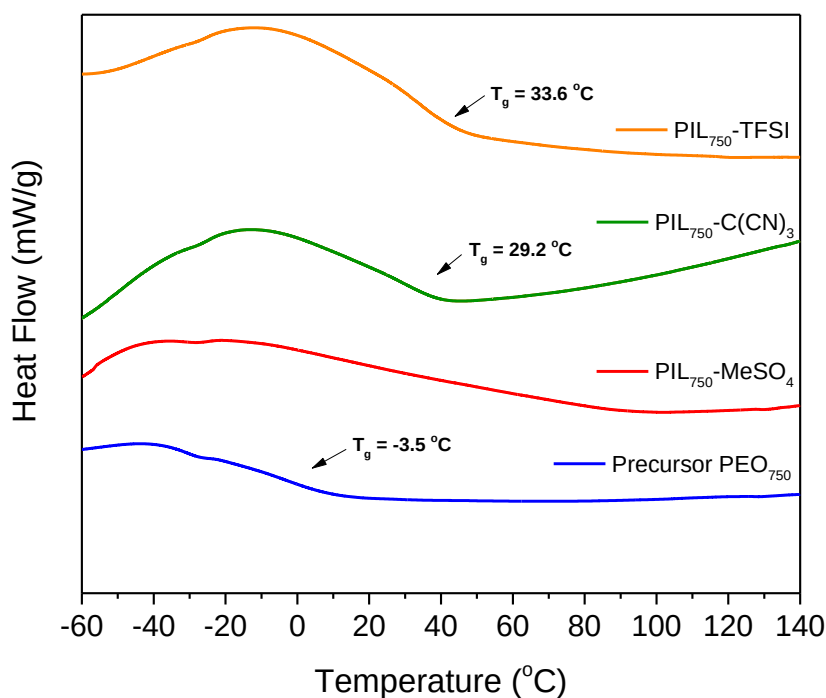
(DMA) και το διμεθυλσουλφοξείδιο (DMSO). Ενώ το πρόδρομο συμπολυμερές ήταν διαλυτό και σε χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ), τα PILs δεν ήταν καθόλου διαλυτά σε αυτό λόγω της παρουσίας φορτίων στη δομή τους. Το μοριακό βάρος του πρόδρομου συμπολυμερούς προσδιορίστηκε  $M_n=38000$ , με πολυδιασπορά ( $PDI$ )=3.3 μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (GPC). Η τιμή αυτή, αποδεικνύει την αρκετά καλή δραστηριότητα των μονομερών στην αντίδραση πολυσυμπύκνωσης.

Για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας των υλικών, πραγματοποιήθηκε θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 48 και τον Πίνακα 5. Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν την υψηλότερη σταθερότητα του πρόδρομου συμπολυμερούς, που εμφανίζει δύο στάδια αποσύνθεσης, ξεκινώντας από τους  $320\text{ }^\circ\text{C}$ . Αντιθέτως, όλα τα PILs παρουσίασαν αποδόμηση πολλών σταδίων που είναι σε συμφωνία με την ιονική τους φύση [77]. Συγκρίνοντας το πρόδρομο συμπολυμερές με τα PILs, είναι φανερό πως τα PILs έχουν χαμηλότερη θερμική σταθερότητα όπως έχει αναφερθεί και σε άλλες μελέτες [43], [46], [78]. Η αρχική απώλεια βάρους που παρατηρείται στα PILs μέχρι τους  $160\text{ }^\circ\text{C}$  οφείλεται στη παρουσία διαλύτη ή υγρασίας. Στη συνέχεια, παρατηρείται το πρώτο στάδιο αποσύνθεσης ( $>230\text{ }^\circ\text{C}$ ) των PILs όπου αντιστοιχεί στην αποδόμηση των ιοντικών τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων. Το δεύτερο στάδιο της αποσύνθεσης ( $>330\text{ }^\circ\text{C}$ ) οφείλεται στην αποδόμηση των πλευρικών αλυσίδων PEO ενώ το τρίτο ( $>430\text{ }^\circ\text{C}$ ), στην αποδόμηση του υπόλοιπου μη μεθυλιωμένου πολυμερικού σκελετού. Παρατηρείται πως το αντισταθμιστικό ανιόν του τρικυανομεθανιδίου εμφανίζει την μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα μεταξύ των ανιόντων ( $\text{TFSI}^-$  και  $\text{MeSO}_4^-$ ) πιθανώς λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κατιονικών αλυσίδων και του  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  εξαιτίας της υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητάς του. Το  $\text{TFSI}^-$  για παράδειγμα εμφανίζει μειωμένη ηλεκτρονιακή πυκνότητα εξαιτίας της παρουσίας των ατόμων φθορίου στη δομή του.



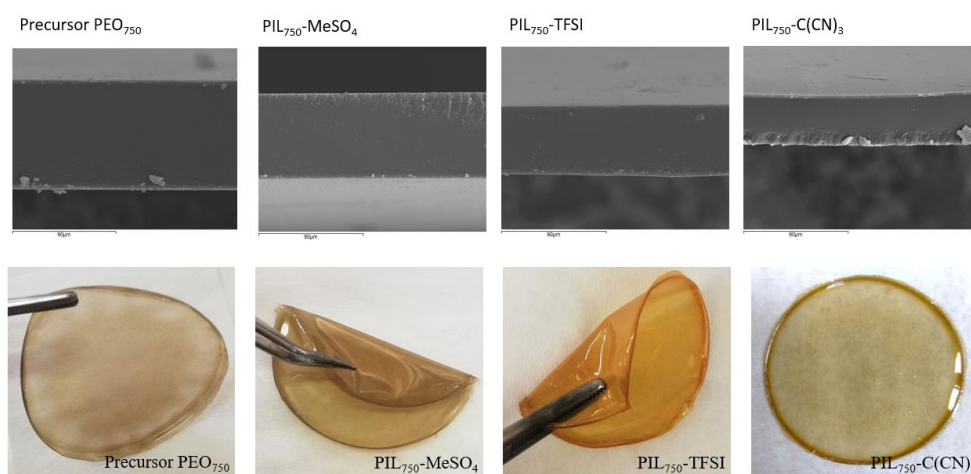
**Σχήμα 48.** Καμπύλες TGA του συντιθέμενου συμπολυμερούς και των αντίστοιχων PILs.

Σε συνέχεια των θερμικών ιδιοτήτων των PILs, πραγματοποιήθηκε διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) ώστε να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες ναλώδους μετάβασης τους ( $T_g$ ). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 49, εμφανίζεται μόνο μία  $T_g$  στα πολυμερή που επιβεβαιώνει την τυχαία φύση τους, ενώ δεν παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων λόγω παρουσίας των πλευρικών αλυσίδων PEO. Για το PIL<sub>750</sub>-MeSO<sub>4</sub> δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της  $T_g$  ενώ, η ενσωμάτωση των ανιόντων TFSI<sup>-</sup> και C(CN)<sub>3</sub><sup>-</sup> έχει ως συνέπεια την αύξηση της  $T_g$  από τους -3.5 °C (πρόδρομο) στους 33.6 °C και 29.2 °C, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ κατιόντος και αντισταθμιστικών ανιόντων με αποτέλεσμα τη μείωση του χώρου μεταξύ των αλυσίδων και συνεπώς τη μείωση του ελεύθερου όγκου και άρα την αύξηση της  $T_g$ .



**Σχήμα 49.** Καμπύλες DSC των συντιθέμενων PILs και του πρόδρομου συμπολυμερούς.

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των συντιθέμενων μεμβρανών, όπως φαίνεται και στις φωτογραφίες και τα μικρογραφήματα SEM του Σχήματος 50, είναι τα επιθυμητά καθώς οι μεμβράνες είναι ανθεκτικές, μηχανικά σταθερές και εύκαμπτες. Συγκεκριμένα, παρατηρείται από τα μικρογραφήματα SEM της διατομής των μεμβρανών ότι είναι ομοιογενείς, συμπαγείς και δεν παρουσιάζουν διαχωρισμό φάσεων.



**Σχήμα 50.** Μικρογραφήματα SEM διατομής (πάνω) και φωτογραφίες (κάτω) των συντιθέμενων μεμβρανών.

## 7.1 Μετρήσεις Διαπερατότητας Αερίων και Υγρασίας

Οι διαπερατότητες στα αέρια CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Wicke-Kallenbach στους 30 °C. Η διαπερατότητα του νερού μετρήθηκε με τη μέθοδο upright water cup στους 37 °C, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος [79]. Οι διαπερατότητες και οι εκλεκτικότητες για τα διάφορα ζεύγη αερίων που μελετήθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Παρατηρείται πως ακολουθείται η ίδια τάση με τα πολυμερή PPy-PEO που προαναφέρθηκαν καθώς η σειρά διαπερατότητας των αερίων είναι η εξής: CO<sub>2</sub> (3.30 Å) > H<sub>2</sub> (2.89 Å) > N<sub>2</sub> (3.64 Å) > CH<sub>4</sub> (3.80 Å). Το διοξείδιο του άνθρακα έχει μεγαλύτερη διαπερατότητα από το H<sub>2</sub>, καθώς όπως εξηγήθηκε και προηγουμένως, το συμπολυμερές διαθέτει τμήματα PEO που ευνοούν την διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> λόγω της αυξημένης διαλυτότητας του μέσω των αλληλεπιδράσεων με τις πολικές αιθερικές ομάδες του PEO.

**Πίνακας 6.** Διαπερατότητες (P) αερίων και υγρασίας και εκλεκτικότητα (α) CO<sub>2</sub> των μεμβρανών (1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup><sub>STP</sub> cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> cm Hg<sup>-1</sup>).

| Μεμβράνες                              | Πάχος <sup>a</sup><br>(μm) | P <sub>CO2</sub><br>(Barrer) | P <sub>H2</sub><br>(Barrer) | P <sub>N2</sub><br>(Barrer) | P <sub>CH4</sub><br>(Barrer) | α <sub>CO2/N2</sub> | α <sub>CO2/CH4</sub> | P <sub>H2O</sub> <sup>β</sup><br>(x 10 <sup>2</sup><br>Barrer) |
|----------------------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------|
| Precursor-PEO <sub>750</sub>           | 67                         | 17.2 ± 0.3                   | 1.2 ± 0.2                   | 0.29 ± 0.07                 | 0.283 ± 0.006                | 59 ± 14             | 62 ± 2               | 630 ± 3                                                        |
| PIL <sub>750</sub> -MeSO <sub>4</sub>  | 98                         | 9.9 ± 0.2                    | 2.9 ± 0.1                   | 0.21 ± 0.07                 | 0.192 ± 0.005                | 42 ± 2              | 52 ± 2               | 800 ± 3                                                        |
| PIL <sub>750</sub> -C(CN) <sub>3</sub> | 34                         | 0.90 ± 0.02                  | < 1                         | < 0.1                       | 0.0129 ± 0.0003              | > 9                 | 70 ± 3               | 481 ± 4                                                        |
| PIL <sub>750</sub> -TFSI               | 44                         | 5.5 ± 0.2                    | 1.9 ± 0.2                   | < 0.1                       | 0.165 ± 0.004                | > 55                | 33 ± 4               | 215 ± 2                                                        |

<sup>a</sup> το πάχος των μεμβρανών μετρήθηκε πριν την μέτρηση αερίων και υγρασίας.

<sup>β</sup> Η διαπερατότητα του νερού μετρήθηκε με τη μέθοδο upright water cup στους 37°C.

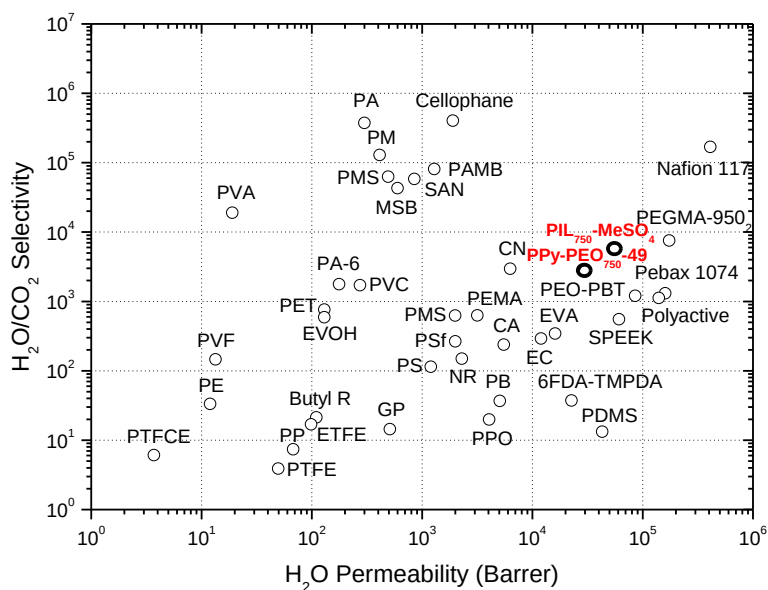
Παρατηρώντας τις διαπερατότητες των μεμβρανών στο CO<sub>2</sub>, είναι φανερό πως η μετατροπή του συμπολυμερούς σε PIL μειώνει την διέλευση του αερίου από την μεμβράνη καθώς η μεγαλύτερη τιμή διαπερατότητας παρατηρείται για το πρόδρομο πολυμερές στα 17.2 Barrer. Παρόλο που συνήθως, η ύπαρξη ογκωδών ανιόντων όπως το TFSI<sup>-</sup> αυξάνουν τον ελεύθερο όγκο και άρα την διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> [80], ωστόσο, εξαιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων των κατιονικών αλυσίδων με τα

αντισταθμιστικά ανιόντα, προκύπτει πιο πυκνό πακετάρισμα με συνέπεια τη μείωση του ελεύθερου όγκου [81]. Αυτό επαληθεύεται και από τις καμπύλες DSC όπου τα PILs παρουσίασαν αύξηση των  $T_g$  τους. Έτσι, η μείωση της διαπερατότητας αποδίδεται στη μείωση του ελεύθερου όγκου και κατ' επέκταση του παράγοντα της διάχυσης, καθώς μείωση της διαπερατότητας φαίνεται να παρατηρείται και στα αέρια με τις μεγαλύτερες κινητικές διαμέτρους ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ). Αξίζει να σημειωθεί ότι το  $\text{PIL}_{750}\text{-C(CN)}_3$  εμφανίζει τις χαμηλότερες διαπερατότητες για όλα τα αέρια, το οποίο πιθανώς να σχετίζεται με την υψηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα του  $\text{C(CN)}_3^-$  ανιόντος που διευκολύνει την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων με τις κατιονικές αλυσίδες με συνέπεια τη δημιουργία μιας πιο πυκνής δομής η οποία δεν επιτρέπει/διευκολύνει την διάχυση των αερίων ή και με την επίπεδη τριγωνική γεωμετρία του ανιόντος. Η υψηλότερη εκλεκτικότητα για το ζεύγος  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  εμφανίζεται στο  $\text{PIL}_{750}\text{-C(CN)}_3$  σε σχέση με το πρόδρομο συμπολυμερές και έχει τιμές 70 και 62, αντίστοιχα. Η βελτίωση αυτή της εκλεκτικότητας, οφείλεται στην μεγαλύτερη σχετική μείωσης της διαπερατότητας του  $\text{CH}_4$  έναντι αυτής του  $\text{CO}_2$ . Η μείωση της διαπερατότητας του μεθανίου οφείλεται κυρίως στη μείωση της διάχυσης η οποία είναι πιο έντονη σε σχέση με εκείνη του  $\text{CO}_2$  (κυριαρχεί η συνεισφορά της διάχυση εξαιτίας της υαλώδους φύσης του συγκεκριμένου PIL) λόγω της μεγαλύτερης κινητικής διαμέτρου του. Αντιθέτως, η υψηλότερη εκλεκτικότητα για το ζεύγος  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  σημειώθηκε στο πρόδρομο συμπολυμερές σε σχέση με τα PILs, εξαιτίας της μεγαλύτερης αύξησης της διαπερατότητας του  $\text{CO}_2$  έναντι αυτής του  $\text{N}_2$ . Ενώ η αύξηση της διαπερατότητας του  $\text{CO}_2$  οφείλεται και στην αυξημένη κινητικότητα των αλυσίδων αλλά και στην υψηλή διαλυτότητας του  $\text{CO}_2$  λόγω της ελαστικής κατάστασης ( $T_g = -3.5^\circ\text{C}$ ) του πρόδρομου συμπολυμερούς, στην περίπτωση του  $\text{N}_2$  η αύξηση στην διαπερατότητα αποδίδεται κυρίως στην αύξηση της διάχυσης.

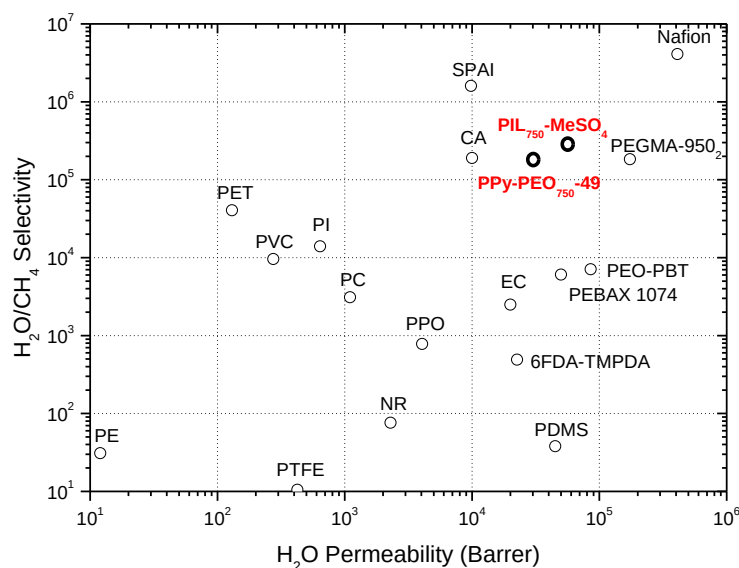
### **Διαπερατότητα υγρασίας**

Πέρα από τη μελέτη της διαχωριστικής ικανότητας των PILs στα διάφορα αέρια, μελετήθηκε και η επίδραση των διαφορετικών αντισταθμιστικών ανιόντων στην διαπερατότητα της υγρασίας, καθώς ανάλογα με τη υδροφιλικότητα του ανιόντος οι μεμβράνες μπορούν να εμφανίσουν αυξημένη υδροφιλικότητα και κατά συνέπεια αύξηση της διαπερατότητας της υγρασίας. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6, επιβεβαιώνεται πως πράγματι η μεθυλίωση του πρόδρομου συμπολυμερούς και η παρουσία του αντισταθμιστικού ανιόντος  $\text{MeSO}_4^-$  αυξάνουν την διαπερατότητα από 63000 σε 80000

Barrer. Το  $\text{MeSO}_4^-$  είναι ένα υδρόφιλο ανιόν που αυξάνει την διαπερατότητα του νερού όπως έχει σημειωθεί και σε άλλες έρευνες [41], καθώς μπορεί και σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου σε αντίθεση με το TFSI που είναι ένα πολύ υδρόφοβο μόριο [82], [83]. Στη συνέχεια, παρατηρείται πως μετά την ανιονανταλλαγή με TFSI και  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  η διαπερατότητα της υγρασίας νερού μειώνεται περισσότερο και από αυτή του πρόδρομου συμπολυμερούς, με χαμηλότερη τιμή να παρουσιάζει το  $\text{PIL}_{750}\text{-TFSI}$  στα 21500 Barrer. Πράγματι, το ανιόν του  $\text{C}(\text{CN})_3^-$  είναι πιο υδρόφιλο από αυτό του TFSI και έτσι εξηγείται η μεγαλύτερη διαπερατότητά του στο  $\text{H}_2\text{O}$  (48100 Barrer), συγκριτικά με εκείνη του TFSI. Ωστόσο, το συγκεκριμένο PIL εμφανίζει μειωμένη διαπερατότητα στο νερό σε σχέση με το πρόδρομο συμπολυμερές, καθώς η συνεισφορά από τη μείωση της διάχυσης είναι πολύ πιο σημαντική λόγω του πυκνού πακεταρίσματος των αλυσίδων (αφού παρατηρείται μείωση στις διαπερατότητες όλων των αερίων) και δεν μπορεί να εξισορροπηθεί από τον παράγοντα της διαλυτότητας που συνήθως είναι ο καθοριστικός στη διαπερατότητα της υγρασίας στα πολυμερή που περιέχουν υδρόφιλα τμήματα [84]. Ο διαχωρισμός των ζευγών  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  στους 30 °C για το  $\text{PIL}_{750}\text{-MeSO}_4$  συγκριτικά με άλλες μεμβράνες της βιβλιογραφίας μαζί με την μεμβράνη PPy-PEO<sub>750</sub>-49 της συγκεκριμένης εργασίας, φαίνεται στα Σχήματα 51 και 52 όπου και αποδεικνύεται η καλή απόδοση του υλικού  $\text{PIL}_{750}\text{-MeSO}_4$  και η πιθανή εφαρμογή του στην αφύγρανση αερίων μιγμάτων.



**Σχήμα 51.** Σύγκριση απόδοσης του PPy-PEO<sub>750</sub>-49 και του  $\text{PIL}_{750}\text{-MeSO}_4$  με άλλες αναφορές για τον διαχωρισμό του ζεύγους  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  στους 30 °C.



**Σχήμα 52.** Σύγκριση απόδοσης του PPy-PEO<sub>750</sub>-49 και του PIL<sub>750</sub>-MeSO<sub>4</sub> με άλλες αναφορές για τον διαχωρισμό του ζεύγους H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> στους 30 °C.

### Μετρήσεις διαπερατότητας για μίγματα αερίων

Στη συνέχεια, επειδή οι εφαρμογές των μεμβρανών στην αφύγρανση αερίων μιγμάτων αποτελεί έρευνα αιχμής, επιλέχθηκε η μεμβράνη με την υψηλότερη διαπερατότητα σε νερό (PIL<sub>750</sub>-MeSO<sub>4</sub>) και μελετήθηκε η απόδοση της σε ρεύματα αερίων μιγμάτων απουσία και παρουσία υγρασίας. Για το ξηρό μίγμα τροφοδοσίας με σύσταση 15% CO<sub>2</sub>-85% N<sub>2</sub> (Πίνακας 7) παρατηρήθηκε αύξηση της διαπερατότητας του CO<sub>2</sub> και μείωση της διαπερατότητας του N<sub>2</sub> με συνέπεια την αύξηση του συντελεστή διαχωρισμού CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (από 61 σε 76). Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς σχετίζεται με την παρεμπόδιση της διέλευσης του N<sub>2</sub> εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας στο CO<sub>2</sub>. Επιπλέον, διερευνώντας την επίδραση της υγρασίας (3%) στο ρεύμα αερίων, παρατηρήθηκε ακόμη μεγαλύτερη αύξηση στην διαπερατότητα του CO<sub>2</sub> (~61%) ενώ η διαπερατότητα του νερού μειώθηκε ελάχιστα, με συνέπεια την σημαντική μείωση του αντίστοιχου συντελεστή διαχωρισμού H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>. Το γεγονός αυτό, μπορεί να αποδοθεί στην πλαστικοποίηση που προκαλείται από την παρουσία της υγρασίας στο μίγμα των αερίων [41], [85], [86], με αποτέλεσμα την αύξηση της διαπερατότητας των αερίων CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> και τη μείωση των συντελεστών διαχωρισμού H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>. Ο συντελεστής διαχωρισμού CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> παρουσία υγρασίας παρουσιάζει μόνο μια ελάχιστη αύξηση (στα όρια του σφάλματος) που

οφείλεται στην σχετική αύξηση της διαπερατότητας του CO<sub>2</sub> που είναι πιο έντονη από εκείνη του N<sub>2</sub>.

**Πίνακας 7.** Ιδιότητες διαπερατότητας μικτού μίγματος αερίων (15% CO<sub>2</sub>-85% N<sub>2</sub>) για το PIL<sub>750</sub>-MeSO<sub>4</sub> (1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup><sub>STP</sub> cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> cm Hg<sup>-1</sup>).

| Ρεύμα Αερίων               | P <sub>CO2</sub><br>(Barrer) | P <sub>N2</sub><br>(Barrer) | P <sub>H2O</sub><br>(x10 <sup>3</sup> Barrer) | Συντελεστής<br>Διαχωρισμού<br>CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> | Συντελεστής<br>Διαχωρισμού<br>H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> (x10 <sup>2</sup> ) | Συντελεστής<br>Διαχωρισμού<br>H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> (x10 <sup>4</sup> ) |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Καθαρά αέρια               | 9.9 ± 0.2                    | 0.234 ± 0.008               | 56 ± 1                                        | 61 ± 3                                                        | 57 ± 2                                                                             | 24.0 ± 0.8                                                                        |
| Ξηρό μίγμα αερίων          | 14.4 ± 0.6                   | 0.19 ± 0.02                 | -                                             | 76 ± 12                                                       | -                                                                                  | -                                                                                 |
| Μίγμα αερίων με<br>υγρασία | 23.2 ± 0.6                   | 0.29 ± 0.05                 | 54 ± 1                                        | 79 ± 13                                                       | 23 ± 4                                                                             | 18 ± 3                                                                            |

Όσον αφορά το ξηρό μίγμα τροφοδοσίας, χρησιμοποιήθηκε η σύσταση 50% CO<sub>2</sub>-50% CH<sub>4</sub> που προσομοιάζει τη σύσταση του βιοαερίου (Πίνακας 8), παρατηρείται αύξηση του συντελεστή διαχωρισμού CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> εξαιτίας της αύξησης της διαπερατότητας του CO<sub>2</sub> και μείωσης της διαπερατότητας του CH<sub>4</sub>. Με την παρουσία υγρασίας (3%) στην τροφοδοσία, παρατηρείται ακόμη μεγαλύτερη αύξηση της διαπερατότητας του CO<sub>2</sub> ενώ φυσικά, οι συντελεστές διαχωρισμού H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> μειώνονται λόγω του φαινομένου πλαστικοποίησης από το H<sub>2</sub>O που αναφέρθηκε παραπάνω. Ο συντελεστής διαχωρισμού CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> μειώθηκε λίγο συγκριτικά με αυτόν του ξηρού μίγματος, παρόλα αυτά παρέμεινε αυξημένος σε σχέση με αυτόν των καθαρών αερίων.

**Πίνακας 8.** Ιδιότητες διαπερατότητας μικτού μίγματος αερίων (50% CO<sub>2</sub>-50% CH<sub>4</sub>) για το PII<sub>L750</sub>-MeSO<sub>4</sub> (1 Barrer = 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup><sub>STP</sub> cm cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> cm Hg<sup>-1</sup>).

| Ρεύμα Αερίων               | P <sub>CO2</sub><br>(Barrer) | P <sub>CH4</sub><br>(Barrer) | P <sub>H2O</sub><br>(x10 <sup>3</sup> Barrer) | Συντελεστής<br>Διαχωρισμού<br>CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> | Συντελεστής<br>Διαχωρισμού<br>H <sub>2</sub> O/CO <sub>2</sub> (x10 <sup>2</sup> ) | Συντελεστής<br>Διαχωρισμού<br>H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> (x10 <sup>4</sup> ) |
|----------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Καθαρά αέρια               | 9.9 ± 0.2                    | 0.192 ± 0.005                | 56 ± 1                                        | 52 ± 2                                                         | 57 ± 2                                                                             | 29 ± 1                                                                             |
| Ξηρό μίγμα αερίων          | 11.5 ± 0.4                   | 0.171 ± 0.004                | -                                             | 67 ± 3                                                         | -                                                                                  | -                                                                                  |
| Μίγμα αερίων με<br>υγρασία | 14.2 ± 0.7                   | 0.26 ± 0.01                  | 54 ± 1                                        | 56 ± 4                                                         | 38 ± 2                                                                             | 21 ± 1                                                                             |

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## **Τεχνικές Χαρακτηρισμού Πολυμερών**

### **Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)**

Τα συντιθέμενα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H}$  NMR), άνθρακα ( $^{13}\text{C}$  NMR) και φθορίου ( $^{19}\text{F}$  NMR), στους 25 °C σε φασματόμετρο Bruker Advance DPX 400 MHz. Χρησιμοποιήθηκαν δευτεριωμένοι διαλύτες DMSO- $d_6$  και  $\text{CDCl}_3$  και ως εσωτερικό πρότυπο το τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS).

### **Φασματοσκοπία Υπερύθρου (ATR-FTIR)**

Τα φάσματα αποσβένουσας ολικής ανάκλασης λήφθηκαν από φασματόμετρο Platinum ATR Bruker στο εύρος κυματαριθμών 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (GPC)**

Το μοριακό βάρος και η πολυδιασπορά (PDI) των πολυμερών υπολογίστηκαν μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χρωματογράφο Polymer Lab με ανιχνευτή UV και δύο μικτές στήλες PLgel 5 $\mu\text{m}$  στους 25 °C. Η κινητή φάση ήταν χλωροφόρμιο με ροή 1  $\text{mL min}^{-1}$  και η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα πολυστυρολίου. Για την παρασκευή των δειγμάτων, ζυγίστηκε 1 mg υλικού, διαλύθηκε σε 1 ml χλωροφορμίου και στη συνέχεια διηθήθηκε από φίλτρα 0.45  $\mu\text{m}$  και 0.2  $\mu\text{m}$ .

### **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)**

Το πάχος των μεμβρανών καθώς και μορφολογία της διατομής τους, προσδιορίστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 6300 microscope, Peabody Massachusetts, USA. Η τομή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια υγρού αζώτου και στη συνέχεια τα δείγματα επιχρυσώθηκαν ώστε να καταστούν αγωγίμα.

### **Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)**

Η θερμική σταθερότητα των υλικών μελετήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση με το όργανο Labsys TG (Setaram Instrumentation, Caluire-et-Cuire, France). Τα δείγματα αρχικά θερμάνθηκαν από τους 25 έως τους 800 °C υπό αδρανείς συνθήκες με ρυθμό θέρμανσης 10 °C  $\text{min}^{-1}$  και στη συνέχεια ψύχθηκαν με ρυθμό 30 °C  $\text{min}^{-1}$ .

### **Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)**

Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών προσδιορίστηκαν μέσω δυναμικής μηχανικής ανάλυσης και οι μετρήσεις έγιναν με όργανο RSA II (Rheometrics) στα 10 Hz.

### **Περίθλαση Ακτινών Χ (XRD)**

Η κρυσταλλικότητα των υλικών ελέγχθηκε με περιθλασίμετρο Bruker D8 Advance με Cu ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Τα γραφήματα XRD καταγράφηκαν σε εύρος γωνίας  $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ , με βήμα  $0.019^\circ$  και ταχύτητα σάρωσης  $0.5^\circ \text{ min}^{-1}$ .

### **Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)**

Τα θερμογραφήματα DSC καταγράφηκαν στο όργανο Perkin Elmer DSC Q100, από τους  $-100^\circ \text{C}$  έως τους  $300^\circ \text{C}$  υπό αδρανείς συνθήκες, με ρυθμό θέρμανσης  $10^\circ \text{C min}^{-1}$ . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης υπολογίστηκε από τον δεύτερο κύκλο θέρμανσης, καθώς ο πρώτος πραγματοποιήθηκε για την ομογενοποίηση των δειγμάτων και την απομάκρυνση της υγρασίας.

### **Μετρήσεις Γωνίας Επαφής (Contact Angle)**

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τενσιόμετρο (OCA-40, Dataphysics) χρησιμοποιώντας την τεχνική “sessile drop”. Σταγόνες νερού των 2  $\mu\text{L}$  τοποθετήθηκαν πάνω στα δείγματα και λήφθηκαν ψηφιακές φωτογραφίες. Έγιναν τρεις με πέντε μετρήσεις για το κάθε δείγμα και λήφθηκε ο μέσος όρος.

### **Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)**

Η AFM διεξήχθη σε μικροσκόπιο Dimension Icon microscope (Bruker Co., USA), σε λειτουργία παλλόμενης ακίδας (Tapping Mode<sup>TM</sup>). Η εικόνες λήφθηκαν χρησιμοποιώντας ακίδα σιλικόνης (OTESPA-R3, nom. freq. 300 kHz, nom. spring constant 26 N/m and nom. tip radius 7 nm) με ρυθμό σάρωσης 1 Hz και ανάλυση  $512 \times 512$  pixels. Λήφθηκαν τουλάχιστον πέντε εικόνες σε διαφορετικά σημεία για κάθε δείγμα.

### **Αέρια Χρωματογραφία (GC) και Διαπερατότητες Αερίων**

Οι μετρήσεις τις διαπερατότητας καθαρών αερίων και μιγμάτων αερίων/νερού έγιναν με την μέθοδο Wicke-Kallenbach. Η μεμβράνη κομμένη σε κυκλικό σχήμα τοποθετείται μέσα σε κελί και η προς εξέταση επιφάνειά της είναι  $6.97 \text{ cm}^2$ . Τα τμήματα τροφοδοσίας και διαχωρισμού αερίου του κελιού, σφραγίζονται με δακτύλιο Viton O και σφίγγονται

αεροστεγώς με σφικκτήρα κενού. Στο σύστημα υπάρχει δυνατότητα θέρμανσης σε διάφορες θερμοκρασίες. Για την ρύθμιση των ροών αερίων χρησιμοποιήθηκαν ρυθμιστές ροής μάζας (Aera FC-7700C), ενώ η πίεση στα ρεύματα τροφοδοσίας και διαχωρισμού ήταν η ατμοσφαιρική. Η κινητή φάση του ηλίου στην πλευρά της τροφοδοσίας ποικίλει στο εύρος  $20-100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Το αέριο του ρεύματος διαχωρισμού κατευθύνεται προς ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο Shimadzu (GC-2014) εξοπλισμένο με δύο στήλες (Porapak Q και Carboxen) και ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και ιονισμού φλόγας (FID). Η ανάλυση του  $\text{N}_2$  διεξήχθη σε ένα τετραπολικό φασματόμετρο μάζας (OmniStar GSD320, Pfeiffer Vacuum) εξοπλισμένο με ένα κύπελλο Faraday και έναν δευτερεύοντα πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων. Η βαθμονόμηση του σήματος  $m/z=28$  πραγματοποιήθηκε με γνωστή ποσότητα  $\text{N}_2$ .

### Μετρήσεις Διαπερατότητας Υγρασίας

Για τον προσδιορισμό του ρυθμού μετάδοσης της υγρασίας (WVTR) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του upright water cup. Σύμφωνα με την μέθοδο ASTM E96/E96M-16, ο WVTR ορίζεται ως η ροή των υδρατμών ανά μονάδα χρόνου μέσα από την περιοχή ενός σώματος σταθερής κατάστασης, κάτω από ορισμένες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας και στις δύο επιφάνειές του. Η υπό εξέταση μεμβράνη κομμένη σε κυκλικό σχήμα τοποθετείται σε ένα κύπελλο με απεσταγμένο νερό και η σχετική υγρασία ( $\text{RH}_1$ ) εντός του κυπέλλου διατηρείται σταθερή  $\text{RH}_1 = 100\%$ . Το κύπελλο τοποθετείται όρθιο μέσα σε αυτοσχέδιο θάλαμο με ορισμένες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας ( $\text{RH}_2 = 50\%$ ,  $T = 37^\circ\text{C}$ ) σε περιβάλλον αζώτου, που βοηθάει στη διατήρηση της υγρασίας στο  $50 \pm 0.1\%$ . Περισσότερες λεπτομέρειες του συστήματος περιγράφονται στην αναφορά [79]. Η απώλεια μάζας του νερού από το κύπελλο καταγράφεται σε συνάρτηση με τον χρόνο με τη βοήθεια ζυγού συνδεδεμένο με υπολογιστή.

Ο υπολογιζόμενος ρυθμός μετάδοσης της υγρασίας ( $\text{WVTR}_m$ ), βρίσκεται μέσω κανονικοποίησης της κλίσης του νερού που χάθηκε συναρτήσει του χρόνου (ροή), σε περιοχή σταθερής κατάστασης της υπό εξέτασης επιφάνειας της μεμβράνης ( $10 \text{ cm}^2$ ). Στη συνέχεια, η διαπερατότητα καθορίστηκε από την εξίσωση:

$$P = \frac{\text{WVTR}_m \times l}{\frac{P_s}{100} \times (\text{RH}_1 - \text{RH}_2)}$$

Όπου  $P$  το πάχος της μεμβράνης,  $P_s$  η πίεση υγρασίας κορεσμού στους 37 °C,  $RH_1$  και  $RH_2$  οι σχετικές υγρασίες στο κύπελλο και στον θάλαμο αντίστοιχα. Πραγματοποιήθηκε διόρθωση της πίεσης υγρασίας κορεσμού στα 4.74 cmHg, λόγω της ατμόσφαιρας αζώτου [87].

## **Υλικά**

Τα ανθρακικό κάλιο ( $K_2CO_3$ , 99%), δις(4-φθοροφαινυλ)σουλφόνη (99%), διμεθυλακεταμίδιο (DMA, 99%), τολουόλιο (99.7%), μεθυλαιθέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης MW 350 και 750, p-τολουολσουλφονυλ χλωρίδιο (TsCl, 98%), διχλωρίδιο του δις(τριφαινυλοφωσφίνο)παλλαδίου (II) ( $PdCl_2(PPh_3)_2$ , 98%) αγοράστηκαν από την Sigma-Aldrich, το θειικό διμεθύλιο (98%) από την Alfa-Aesar. Το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH, 99%) από την Merck και τα άλατα τρικυανομεθανικό νάτριο ( $NaC(CN)_3$ , 98%) και δις(τριφθορομεθυλοσουλφονυλο)ιμίδιο λίθιο (LiTFSI, 99%) από την Iolitec. Όλα τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Η σύνθεση της 2,6-δις(4-υδροξυφαινυλ)πυριδίνης και της 2,5-δις(4-υδροξυφαινυλ)πυριδίνης βασίστηκε σε προηγούμενη δουλειά του εργαστηρίου [88]. Τα αέρια, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο και ήλιο προμηθεύτηκαν από την Air Liquide Hellas με 99.999% καθαρότητα (για το μεθάνιο, 99.99%).

## **Σύνθεση μονομερούς**

Οι δύο διόλες που χρησιμοποιήθηκαν ως μονομερή στον πολυμερισμό συμπίκνωσης με πλευρικές ομάδες PEO μοριακού βάρους 350 και 750 συντέθηκαν με βάση την βιβλιογραφία [45] με μικρές προσαρμογές και αλλαγές, στα τρία στάδια που αναλύονται παρακάτω.

### **Τοσυλίωση του μεθυλαιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης (350 ή 750)**

Η τοσυλίωση του μεθυλαιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης 350 ακολουθεί ως παράδειγμα, σύμφωνα με την βιβλιογραφία [89]. Αρχικά, σε μία σφαιρική φιάλη των 100 mL με μαγνήτη, διαλύθηκαν 5 g (1 eq) μεθυλαιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης 350 σε 22 mL THF. Έπειτα προστέθηκαν 2 g NaOH (3 eq) διαλυμένα σε 10 mL νερό.

Ακολούθησε η στάγδην προσθήκη 3.27 g (12 eq) TsCl διαλυμένο σε 15 mL THF, ενώ η θερμοκρασία της αντίδρασης διατηρήθηκε στους 0 °C για περίπου 2 h και παρέμεινε σε RT υπό ανάδευση για άλλες 18 h. Μετά το πέρας των ωρών, το μίγμα της αντίδρασης αποχύθηκε σε διάλυμα HCl 5% και ακολούθησε η εκχύλιση με CHCl<sub>3</sub>. Αφού η οργανική φάση πλύθηκε με νερό και ξηράθηκε με MgSO<sub>4</sub>, το τελικό προϊόν λήφθηκε χωρίς περαιτέρω καθαρισμό με εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 2.41 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 3.23 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.62-3.55 (m, 24H, OCH<sub>2</sub>), 3.66 (t, 2H, SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.21 (t, 2H, SO<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 7.32 (d, 2H, ArH) 7.77 (d, 2H, ArH).

### **2,5-διβρωμο-1,4-δισ(μεθοξυπολυ(αιθυλενοξειδιο))βενζόλιο (350 ή 750)**

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση αυτού του σταδίου βασίστηκε σε βιβλιογραφία [90] με ορισμένες τροποποιήσεις. Σε σφαιρική φιάλη των 25 mL με μαγνήτη προστέθηκαν αρχικά 3.71 g (1.97 eq) τοσυλιωμένου μεθυλαιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης, 1 g (1 eq) 2,5-διβρωμοϋδροκινόνης και 1.55 g (3 eq) βάσης K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> μαζί με 10 mL DMF. Το μίγμα της αντίδρασης έμεινε υπό ανάδευση στους 80 °C για 5 h και στη συνέχεια για 18 h σε RT. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε διήθηση του μίγματος και πλύσιμο του διηθήματος με διεθυλαιθέρα και νερό, εκχύλιση και συνένωση των οργανικών φάσεων ώστε να πλυθούν και να εκχυλιστούν με αραιό διάλυμα NaOH για την απομάκρυνση των ενώσεων που δεν αντέδρασαν. Τέλος, η οργανική φάση πλύθηκε ξανά με νερό, ξηράθηκε με MgSO<sub>4</sub> και έπειτα από διήθηση, συμπυκνώθηκε υπό κενό για την παραλαβή του προϊόντος.

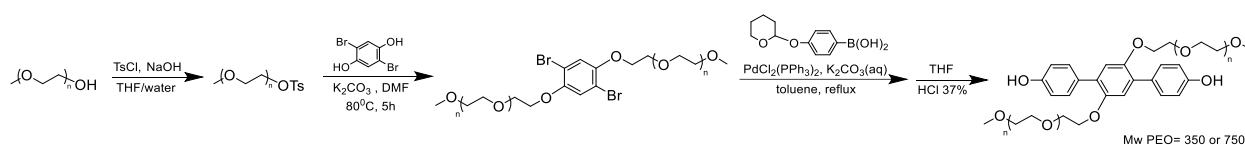
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 3.20 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.44-3.53 (m, 44H, OCH<sub>2</sub>), 3.58 (t, 4H, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.72 (t, 4H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.11 (t, 4H, ArOCH<sub>2</sub>), 7.35 (s, 2H, ArH).

### **2,5-δισ(4-υδροξυφαινυλ)-1,4-δισ(μεθοξυπολυ(αιθυλενοξειδιο))βενζόλιο (350 ή 750)**

Σε στεγνή και κορεσμένη με αργό σφαιρική φιάλη των 100 mL, προστέθηκαν 4.89 g (1 eq) 2,5-διβρωμο-1,4-δισ(μεθοξυπολυ(αιθυλενοξειδιο))βενζολίου, 3.33 g (3 eq) 4-(τετραϋδρο-2H-πυραν-2-υλοξυ)φαινυλβορονικού οξέος, 0.06 eq καταλύτη PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12.5 mL διαλύματος βάσης 2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και 25 mL τολουολίου. Το μίγμα της αντίδρασης παρέμεινε σε θερμοκρασία επαναροής υπό αδρανείς συνθήκες για 36 h.

Αφού έφτασε σε RT, η υδατική φάση διαχωρίστηκε και πλύθηκε με τολουόλιο. Στη συνέχεια οι ενωμένες οργανικές φάσεις πλύθηκαν με νερό, διαχωρίστηκαν και συμπυκνώθηκαν υπό κενό. Το ελαιώδες προϊόν που παραλήφθηκε, διαλύθηκε σε THF και προστέθηκαν 5 eq 37% HCl υπό ανάδευση σε RT για 18 h. Το μίγμα εκχυλίστηκε με CHCl<sub>3</sub>/νερό και η οργανική φάση πλύθηκε καλά με νερό μέχρι το pH να γίνει ουδέτερο, ξηράθηκε με MgSO<sub>4</sub> και συμπυκνώθηκε υπό κενό. Ο καθαρισμός του προϊόντος που λήφθηκε έγινε με χρωματογραφική στήλη με σύστημα διαλυτών (τολουόλιο/αιθανικός αιθυλεστέρας 1:1).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 3.20 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.40-3.42 (m, 4H, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.46-3.57 (m, 44H, OCH<sub>2</sub>), 3.66 (t, 4H, ArOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.07 (t, 4H, ArOCH<sub>2</sub>), 6.76-6.81 (m, 4H, ArH), 6.95 (s, 2H, ArH), 7.45 (m, 4H, ArH), 9.45 (bs, 2H, -OH)

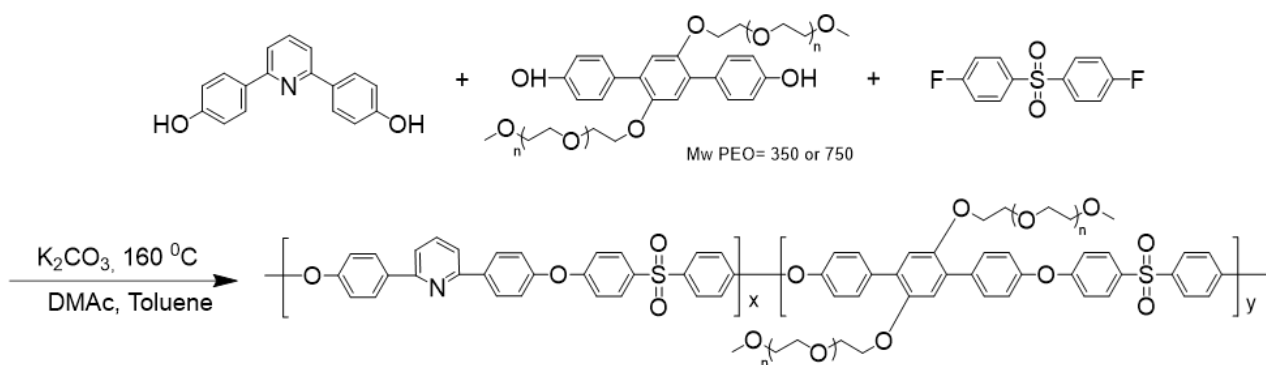


### Σύνθεση των αρωματικών πολυαιθέρων PPy-PEO<sub>y-z</sub>

Η σύνθεση των συμπολυμερών με πλευρικές ομάδες PEO διαφορετικού μοριακού βάρους και ποσοστού κατά βάρος, πραγματοποιήθηκε μέσω πολυμερισμού συμπύκνωσης μεταξύ της 2,6-δισ(4-υδροξυφαινυλ)πυριδίνης, της διόλης PEO 350 και της δισ(4-φθοροφαινυλ)σουλφόνης. Παρακάτω δίνεται παράδειγμα σύνθεσης για το συμπολυμερές με 45% κ.β. PEO και μοριακού βάρους 350. Σε μια στεγνή και κορεσμένη με αργό σφαιρική φιάλη των 25 mL προστέθηκαν τα μονομερή, 2,6-δισ(4-υδροξυφαινυλ)πυριδίνη (0.2233 g, 0.84 mmol), διόλη PEO 350 (0.9957 g, 1.02 mmol) και δισ(4-φθοροφαινυλ)σουλφόνη (0.48010 g, 1.86 mmol) όπου και διαλύθηκαν σε 9 mL DMA και σε 1 mL τολουολίου. Μετά και από την προσθήκη της βάσης  $K_2CO_3$  (0.5141 g, 3.72 mmol) το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε υπό έντονη ανάδευση και η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά μέχρι τους 160 °C. Μετά από 4 h η θερμοκρασία αυξήθηκε και παρέμεινε στους 170 °C τουλάχιστον για 30 min και στην συνέχεια έγινε προσπάθεια απομάκρυνσης αζεοτροπικού μίγματος. Αφέθηκε υπό ανάδευση σε αδρανείς συνθήκες για 18 h. Το πλέον ιξώδες μίγμα της αντίδρασης καταβυθίστηκε σε μίγμα

διαλυτών νερό/μεθανόλη (3:1), πλύθηκε ξανά με νερό και μεθανόλη ξεχωριστά, διηθήθηκε υπό κενό και η ξήρανση του έγινε υπό κενό στους 70 °C για 1 d.

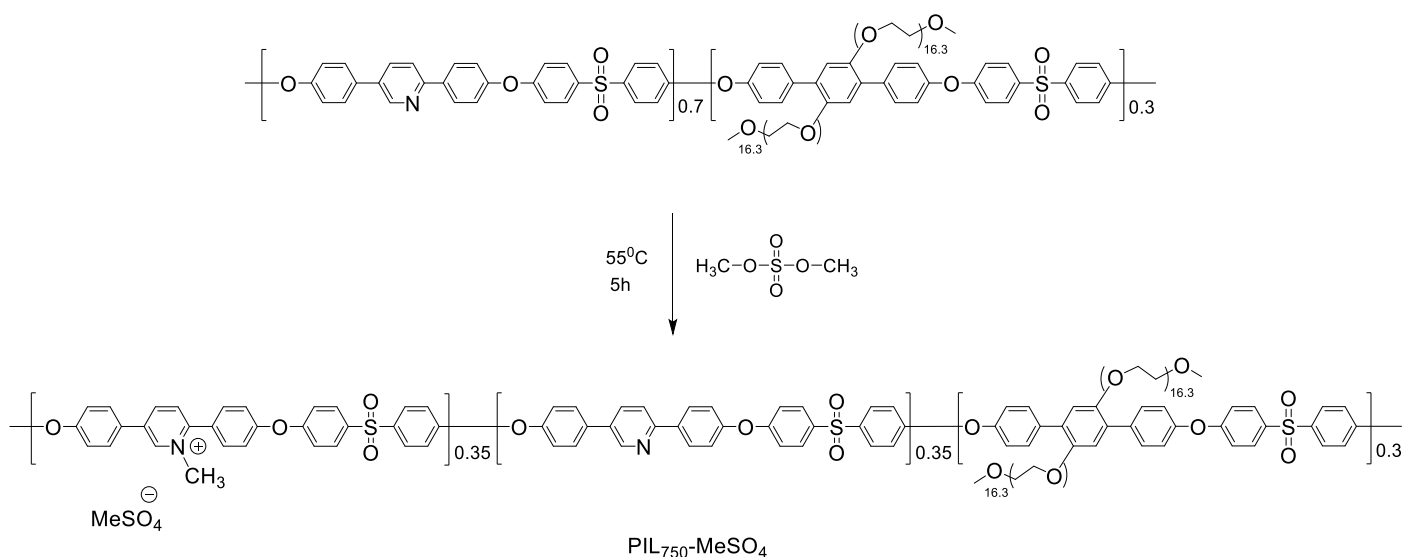
Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα υπόλοιπα πολυμερή που συντέθηκαν, αλλάζοντας κάθε φορά το ποσοστό του PEO ή το μήκος της αλυσίδας του.



### Σύνθεση Πολυμερικών Ιονικών Υγρών (N-Μεθυλίωση)

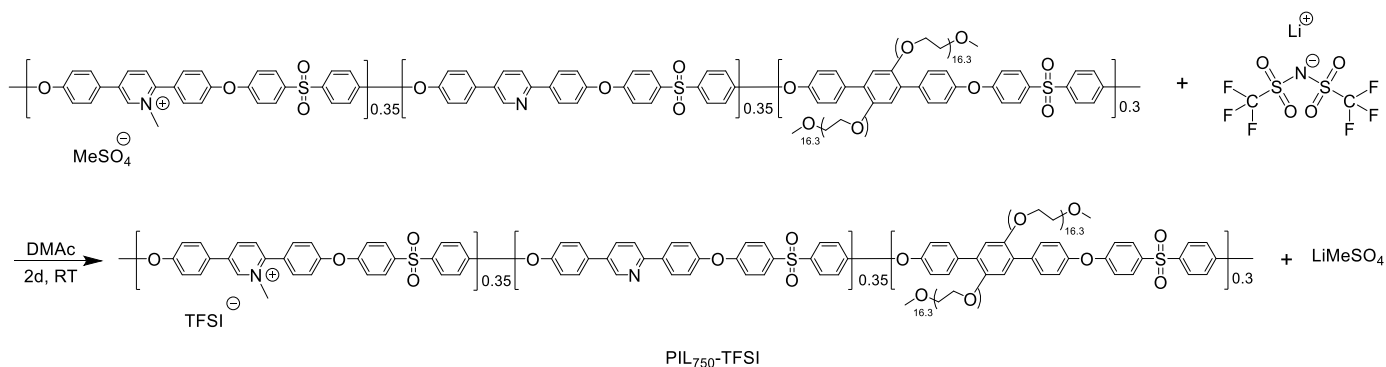
Τα πολυμερικά ιονικά υγρά σχεδιάστηκαν με βάση το πρόδρομο πολυμερές που φέρει τμήματα 2,5-πυριδίνης και πλευρικές ομάδες πολυαιθυλενοξειδίου μοριακού βάρους 750, όπου ακολουθήθηκε η ίδια πορεία σύνθεσης με αυτή των πολυαιθέρων PPy-PEO<sub>y</sub>-z που αναφέρθηκε παραπάνω.

Η μετατροπή του σε PIL διεξήχθη μέσω αντίδρασης N-τεταρτοταγοποίησης. Πιο αναλυτικά, 1 g από το πρόδρομο πολυμερές προστέθηκε σε στεγνή και κορεσμένη με αργό σφαιρική φιάλη των 100 mL. Στη συνέχεια με τη βοήθεια σύριγγας κορεσμένη με αργό, λήφθηκαν 18 mL θειικού διμεθυλίου και τοποθετήθηκαν προσεκτικά μέσα στην σφαιρική φιάλη. Η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 55 °C και η αντίδραση παρέμεινε υπό ανάδευση για 5 h υπό αδρανείς συνθήκες. Μετά το πέρας των 5 h, το μίγμα της αντίδρασης καταβυθίστηκε σε απιονισμένο νερό και αφέθηκε για πλύση σε νερό ολονυχτίς για την πλήρη εξουδετέρωση του θειικού διμεθυλίου. Το PIL διηθήθηκε υπό κενό και ξηράθηκε υπό κενό στους 50 °C για 2 d.



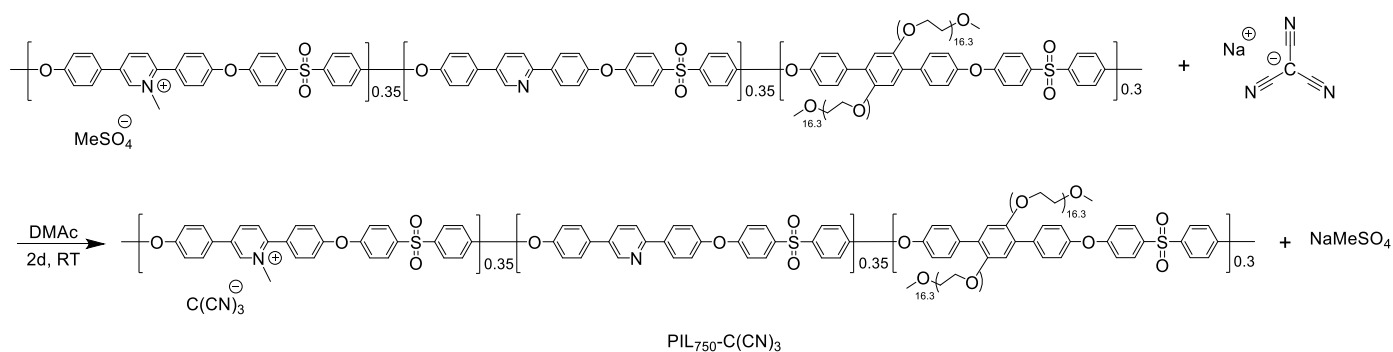
### Ανιοανταλλαγή του $\text{MeSO}_4^-$ του $\text{PIL}_{750}$ με $\text{TFSI}^-$

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη των 50 mL με μαγνήτη, τοποθετήθηκε 1 g του  $\text{PIL}_{750}\text{-MeSO}_4$  μαζί με 24 mL DMA για την πλήρη διάλυσή του. Σε ξεχωριστό ποτήρι ζέσεως διαλύθηκαν 1.53 g  $\text{LiTFSI}$  σε 10 mL DMA και προστέθηκαν στάγδην στο διάλυμα του πολυμερούς σε RT. Το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για 2 d ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ανταλλαγή των ανιόντων. Στη συνέχεια καταβυθίστηκε σε αιθανόλη και πλύθηκε με νερό και μεθανόλη ξεχωριστά για την απομάκρυνση του άλατος  $\text{LiMeSO}_4$  και της περίσσειας του  $\text{LiTFSI}$ . Το προϊόν που παραλήφθηκε, ξηράθηκε υπό κενό στους  $50^\circ\text{C}$  για 2 d.



### Ανιοανταλλαγή του $\text{MeSO}_4^-$ του $\text{PIL}_{750}$ με $\text{C}(\text{CN})_3^-$

Σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη των 50 mL με μαγνήτη, τοποθετήθηκαν 450 mg  $\text{PIL}_{750}\text{-MeSO}_4$  μαζί με 4 mL DMA για την πλήρη διάλυση του. Έπειτα έγινε η στάγδην προσθήκη του διαλυμένου  $\text{NaC}(\text{CN})_3$  σε 2 mL DMA και το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση σε RT για 3 d. Το μίγμα καταβυθίστηκε σε απιονισμένο νερό, πλύθηκε ξανά με καθαρό νερό και διηθήθηκε υπό κενό. Ξήρανση υπό κενό στους 60 °C.



### Παρασκευή Μεμβρανών

Όλες οι μεμβράνες παρασκευάστηκαν με την μέθοδο του casting σε γυάλινη επίπεδη επιφάνεια (τρυβλίο). Αφού παρασκευάστηκε διάλυμα πολυμερούς ή PIL 5% (w/v) σε DMA, εναποτέθηκε σε τρυβλίο σε φούρνο στους 80 °C για 24 h για σταδιακή εξάτμιση του διαλύτη. Στη συνέχεια, η μεμβράνη αποκολλήθηκε από το τρυβλίο με τη βοήθεια νερού καθώς έχει καλή συνάφεια με το γυαλί και ξηράθηκε στους 80 °C υπό κενό για 2 d. Τα υλικά που είχαν πολύ χαμηλή  $T_g$  ξηράθηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

## Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, αρχικά συντέθηκαν μεμβράνες βασισμένες σε πολυαιθέρες με πολικές ομάδες πυριδίνης και πλευρικές υδρόφιλες ομάδες PEO διαφορετικού μήκους και διαφορετικού ποσοστού κατά βάρος (PPy-PEO<sub>y-z</sub>). Οι μεμβράνες είχαν ικανοποιητικά μοριακά βάρη προκειμένου να σχηματίσουν ανθεκτικά και σταθερά φιλμ για την εφαρμογή τους στον διαχωρισμό αερίων και υγρασίας. Χαρακτηρίστηκαν με πληθώρα τεχνικών όπως φασματοσκοπία NMR και ATR για την ταυτοποίηση της δομής τους, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για την μελέτη της μορφολογίας τους, DSC για την εύρεση των T<sub>g</sub> τους, TGA για την επιβεβαίωση της καλής θερμικής σταθερότητάς τους κ.α. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η διαχωριστική ικανότητα των μεμβρανών για τα ζεύγη αερίων CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> και στην διαπερατότητα του H<sub>2</sub>O. Τις καλύτερες αποδόσεις σε όλους τους διαχωρισμούς τις παρουσίασε το υλικό PPy-PEO<sub>750-49</sub> με το μεγαλύτερο ποσοστό κ.β. PEO (49%) και το μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας PEO, με διαπερατότητα CO<sub>2</sub> που έφτασε τα 11.2 Barrer και τιμές εκλεκτικότητας για τα ζεύγη CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>= 68 και CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>= 9.6. Επίσης, η συγκεκριμένη μεμβράνη σημείωσε και την μεγαλύτερη διαπερατότητα στην υγρασία φτάνοντας τα 40800 Barrer στους 37 °C. Πιο συγκεκριμένα, η εκλεκτικότητα για το ζεύγος CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> του PPy-PEO<sub>750-49</sub> πλησίασε το ανώτατο όριο Robeson 2008 και ξεπέρασε παρόμοια συμπολυμερή, ενώ η απόδοσή του στο διαχωρισμό H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> έδειξε καλές προοπτικές για εφαρμογές στην αφύγρανση αέριων ρευμάτων.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ενός παρόμοιου πολυμερικού σκελετού ο οποίος περιέχει τμήματα της 2,5-υποκατεστημένης πυριδίνης και πλευρικές ομάδες PEO και μετατράπηκε στο αντίστοιχο PIL με αντίδραση N-τεταρτοταγοποίησης, ώστε να δοθεί έμφαση στον διαχωρισμό της υγρασίας λόγω των πλέον φορτισμένων υδρόφιλων πολυμερικών αλυσίδων. Το PIL που συντέθηκε (PIL<sub>750</sub>-MeSO<sub>4</sub>) υποβλήθηκε σε ανιονανταλλαγή με τα άλατα LiTFSI και NaC(CN)<sub>3</sub> ώστε να προκύψουν τα αντίστοιχα PIL<sub>750</sub>-TFSI και PIL<sub>750</sub>-C(CN)<sub>3</sub>. Οι μεμβράνες που παρασκευάστηκαν από αυτά τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με τις προαναφερθείσες τεχνικές, ήταν μηχανικά σταθερές και εμφάνισαν υψηλή θερμική σταθερότητα. Στην μελέτη του διαχωρισμού της υγρασίας, η υψηλότερη διαπερατότητα σημειώθηκε για το PIL<sub>750</sub>-MeSO<sub>4</sub> που έφτασε τα 80000 Barrer στους 37 °C και ξεπέρασε και τον συντελεστή διαχωρισμού H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> συγκριτικά με τη μεμβράνη PPy-PEO<sub>750-49</sub>, επιτυγχάνοντας τον στόχο για την δημιουργία ενός πολύ υδρόφιλου υλικού για εφαρμογές στην αφύγρανση αέριων ρευμάτων.

## Βιβλιογραφία

- [1] S. Manabe, "Role of greenhouse gas in climate change\*\*," *Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography*, vol. 71, no. 1, p. 1620078, Jan. 2019, doi: 10.1080/16000870.2019.1620078.
- [2] B. Zhu *et al.*, "Rational design of poly(ethylene oxide) based membranes for sustainable CO<sub>2</sub> capture," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 46, pp. 24233–24252, 2020, doi: 10.1039/D0TA08806D.
- [3] "https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/."
- [4] A. Sood and S. Vyas, "Carbon Capture and Sequestration- A Review," *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 83, p. 012024, Aug. 2017, doi: 10.1088/1755-1315/83/1/012024.
- [5] W. L. Theo, J. S. Lim, H. Hashim, A. A. Mustaffa, and W. S. Ho, "Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage," *Applied Energy*, vol. 183, pp. 1633–1663, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.09.103.
- [6] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, and M. M. Maroto-Valer, "An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 39, pp. 426–443, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [7] L. C. Tomé and I. M. Marrucho, "Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO<sub>2</sub> separation membranes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 10, pp. 2785–2824, 2016, doi: 10.1039/C5CS00510H.
- [8] Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin, and J. Yan, "Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review," *Energy Conversion and Management*, vol. 118, pp. 204–222, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.03.079.
- [9] M. Songolzadeh, M. Soleimani, M. Takht Ravanchi, and R. Songolzadeh, "Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions," *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 1–34, 2014, doi: 10.1155/2014/828131.
- [10] S. Wang *et al.*, "Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO<sub>2</sub> separations," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 6, pp. 1863–1890, 2016, doi: 10.1039/C6EE00811A.
- [11] E. Torralba-Calleja, J. Skinner, and D. Gutiérrez-Tauste, "CO<sub>2</sub> Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods," *Journal of Chemistry*, vol. 2013, pp. 1–16, 2013, doi: 10.1155/2013/473584.
- [12] K. K. Wong and Z. A. Jawad, "A review and future prospect of polymer blend mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation," *J Polym Res*, vol. 26, no. 12, p. 289, Dec. 2019, doi: 10.1007/s10965-019-1978-z.
- [13] J. M. Gohil and R. R. Choudhury, "Introduction to Nanostructured and Nano-enhanced Polymeric Membranes: Preparation, Function, and Application for Water Purification," in *Nanoscale Materials in Water Purification*, Elsevier, 2019, pp. 25–57. doi: 10.1016/B978-0-12-813926-4.00038-0.
- [14] M. Chawla *et al.*, "Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 43, no. 2, pp. 184–199, Feb. 2020, doi: 10.1002/ceat.201900375.
- [15] A. Kayvani Fard *et al.*, "Inorganic Membranes: Preparation and Application for Water Treatment and Desalination," *Materials*, vol. 11, no. 1, p. 74, Jan. 2018, doi: 10.3390/ma11010074.
- [16] X. Yin, K. Guan, P. Gao, C. Peng, and J. Wu, "A preparation method for the highly permeable ceramic microfiltration membrane – precursor film firing method," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 6, pp. 2906–2914, 2018, doi: 10.1039/C7RA12314K.
- [17] M. Farnam, H. bin Mukhtar, and A. bin Mohd Shariff, "A Review on Glassy and Rubbery Polymeric Membranes for Natural Gas Purification," *CBEN*, vol. 8, no. 2, pp. 90–109, Apr. 2021, doi: 10.1002/cben.202100002.

- [18] L. Giorno, E. Drioli, and H. Strathmann, "The Principle of Gas Separation," p. 6.
- [19] A. K. Pabby, S. S. H. Rizvi, and A. M. S. Requena, "Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications, Second Edition," p. 868.
- [20] Y. Han and W. S. W. Ho, "Recent advances in polymeric membranes for CO<sub>2</sub> capture," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 26, no. 11, pp. 2238–2254, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.cjche.2018.07.010.
- [21] L. M. Robeson, "The upper bound revisited," *Journal of Membrane Science*, vol. 320, no. 1–2, pp. 390–400, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.04.030.
- [22] R. Swaidan, B. Ghanem, and I. Pinnau, "Fine-Tuned Intrinsically Ultramicroporous Polymers Redefine the Permeability/Selectivity Upper Bounds of Membrane-Based Air and Hydrogen Separations," *ACS Macro Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 947–951, Sep. 2015, doi: 10.1021/acsmacrolett.5b00512.
- [23] B. Comesaña-Gándara *et al.*, "Redefining the Robeson upper bounds for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 9, pp. 2733–2740, 2019, doi: 10.1039/C9EE01384A.
- [24] H. B. Park *et al.*, "Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions," *Science*, vol. 318, no. 5848, pp. 254–258, Oct. 2007, doi: 10.1126/science.1146744.
- [25] S. L. Liu, L. Shao, M. L. Chua, C. H. Lau, H. Wang, and S. Quan, "Recent progress in the design of advanced PEO-containing membranes for CO<sub>2</sub> removal," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 7, pp. 1089–1120, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.002.
- [26] S. Bandehali, A. Moghadassi, F. Parvizi, S. M. Hosseini, T. Matsuura, and E. Joudaki, "Advances in high carbon dioxide separation performance of poly (ethylene oxide)-based membranes," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 46, pp. 30–52, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.10.019.
- [27] H. Sijbesma, K. Nymeyer, R. van Marwijk, R. Heijboer, J. Potreck, and M. Wessling, "Flue gas dehydration using polymer membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 313, no. 1–2, pp. 263–276, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.01.024.
- [28] R. Cassia, M. Nocioni, N. Correa-Aragunde, and L. Lamattina, "Climate Change and the Impact of Greenhouse Gases: CO<sub>2</sub> and NO, Friends and Foes of Plant Oxidative Stress," *Front. Plant Sci.*, vol. 9, p. 273, Mar. 2018, doi: 10.3389/fpls.2018.00273.
- [29] H. W. Kim and H. B. Park, "Gas diffusivity, solubility and permeability in polysulfone–poly(ethylene oxide) random copolymer membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 372, no. 1–2, pp. 116–124, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.01.053.
- [30] H. Lin *et al.*, "Transport and structural characteristics of crosslinked poly(ethylene oxide) rubbers," *Journal of Membrane Science*, vol. 276, no. 1–2, pp. 145–161, May 2006, doi: 10.1016/j.memsci.2005.09.040.
- [31] S. Luo *et al.*, "Highly CO<sub>2</sub>-Selective Gas Separation Membranes Based on Segmented Copolymers of Poly(Ethylene oxide) Reinforced with Pentiptycene-Containing Polyimide Hard Segments," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 2306–2317, Jan. 2016, doi: 10.1021/acsami.5b11355.
- [32] F. H. Akhtar *et al.*, "Scalable Synthesis of Amphiphilic Copolymers for CO<sub>2</sub>- and Water-Selective Membranes: Effect of Copolymer Composition and Chain Length," *Macromolecules*, vol. 52, no. 16, pp. 6213–6226, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.9b00528.
- [33] Z. Dai, R. D. Noble, D. L. Gin, X. Zhang, and L. Deng, "Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO<sub>2</sub> separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 497, pp. 1–20, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2015.08.060.
- [34] H. Rabiee, A. Ghadimi, and T. Mohammadi, "Gas transport properties of reverse-selective poly(ether-b-amide6)/[Emim][BF<sub>4</sub>] gel membranes for CO<sub>2</sub>/light gases separation,"

- Journal of Membrane Science*, vol. 476, pp. 286–302, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2014.11.037.
- [35] J. C. Jansen, K. Friess, G. Clarizia, J. Schauer, and P. Izák, “High Ionic Liquid Content Polymeric Gel Membranes: Preparation and Performance,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 1, pp. 39–45, Jan. 2011, doi: 10.1021/ma102438k.
- [36] H. Gao, L. Bai, J. Han, B. Yang, S. Zhang, and X. Zhang, “Functionalized ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> separation,” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 90, pp. 12671–12685, 2018, doi: 10.1039/C8CC07348A.
- [37] S. Elhenawy, M. Khraisheh, F. AlMomani, and M. Hassan, “Key Applications and Potential Limitations of Ionic Liquid Membranes in the Gas Separation Process of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> or Mixtures of These Gases from Various Gas Streams,” p. 30, 2020.
- [38] J. Yuan, D. Mecerreyes, and M. Antonietti, “Poly(ionic liquid)s: An update,” *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 7, pp. 1009–1036, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002.
- [39] S. Zulfiqar, M. I. Sarwar, and D. Mecerreyes, “Polymeric ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture and separation: potential, progress and challenges,” *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 36, pp. 6435–6451, 2015, doi: 10.1039/C5PY00842E.
- [40] S. M. Morozova *et al.*, “Ionic Polyurethanes as a New Family of Poly(ionic liquid)s for Efficient CO<sub>2</sub> Capture,” *Macromolecules*, vol. 50, no. 7, pp. 2814–2824, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.6b02812.
- [41] V. Deimede, D. Vroulias, J. Kallitsis, and T. Ioannides, “Pyridinium based Poly(Ionic Liquids) membranes with exceptional high water vapor permeability and selectivity,” *Separation and Purification Technology*, vol. 251, p. 117412, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117412.
- [42] A. S. L. Gouveia, E. Malcaité, E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov, L. C. Tomé, and I. M. Marrucho, “Poly(ionic liquid)–Ionic Liquid Membranes with Fluorosulfonyl-Derived Anions: Characterization and Biohydrogen Separation,” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 8, no. 18, pp. 7087–7096, May 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00960.
- [43] I. Kammakamakam, J. E. Bara, E. M. Jackson, J. Lertxundi, D. Mecerreyes, and L. C. Tomé, “Tailored CO<sub>2</sub> -Philic Anionic Poly(ionic liquid) Composite Membranes: Synthesis, Characterization, and Gas Transport Properties,” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 8, no. 15, pp. 5954–5965, Apr. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00327.
- [44] A. Ioannidi, D. Vroulias, J. Kallitsis, T. Ioannides, and V. Deimede, “Synthesis and characterization of poly(ethylene oxide) based copolymer membranes for efficient gas/vapor separation: Effect of PEO content and chain length,” *Journal of Membrane Science*, vol. 632, p. 119353, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2021.119353.
- [45] A. Vöge, V. Deimede, F. Paloukis, S. G. Neophytides, and J. K. Kallitsis, “Synthesis and properties of aromatic polyethers containing poly(ethylene oxide) side chains as polymer electrolytes for lithium ion batteries,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 148, no. 1–2, pp. 57–66, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.07.012.
- [46] A. Vallas, T. Chouliaras, V. Deimede, T. Ioannides, and J. Kallitsis, “New Pyridinium Type Poly(Ionic Liquids) as Membranes for CO<sub>2</sub> Separation,” *Polymers*, vol. 10, no. 8, p. 912, Aug. 2018, doi: 10.3390/polym10080912.
- [47] A. Vöge, V. Deimede, and J. K. Kallitsis, “Synthesis and properties of alkaline stable pyridinium containing anion exchange membranes,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 85, pp. 45040–45049, Sep. 2014, doi: 10.1039/C4RA07616H.
- [48] H. Nederstedt and P. Jannasch, “Poly(*p*-phenylene)s tethered with oligo(ethylene oxide): synthesis by Yamamoto polymerization and properties as solid polymer electrolytes,” *Polym. Chem.*, vol. 11, no. 13, pp. 2418–2429, 2020, doi: 10.1039/D0PY00115E.
- [49] U. Lauter, W. H. Meyer, and G. Wegner, “Molecular Composites from Rigid-Rod Poly(*p*-phenylene)s with Oligo(oxyethylene) Side Chains as Novel Polymer Electrolytes,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 7, pp. 2092–2101, Apr. 1997, doi: 10.1021/ma961098y.

- [50] A. Ghadimi, M. Amirilargani, T. Mohammadi, N. Kasiri, and B. Sadatnia, "Preparation of alloyed poly(ether block amide)/poly(ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (syngas application)," *Journal of Membrane Science*, vol. 458, pp. 14–26, May 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.048.
- [51] M. Kwiatkowska, I. Kowalczyk, K. Kwiatkowski, and A. Zubkiewicz, "Microstructure and Mechanical/Elastic Performance of Biobased Poly (Butylene Furanoate)–Block–Poly (Ethylene Oxide) Copolymers: Effect of the Flexible Segment Length," *Polymers*, vol. 12, no. 2, p. 271, Jan. 2020, doi: 10.3390/polym12020271.
- [52] M. Yoshino, K. Ito, H. Kita, and K.-I. Okamoto, "Effects of hard-segment polymers on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas-separation properties of poly(ethylene oxide)-segmented copolymers," p. 9.
- [53] H. Chen, Y. Xiao, and T.-S. Chung, "Synthesis and characterization of poly (ethylene oxide) containing copolyimides for hydrogen purification," *Polymer*, vol. 51, no. 18, pp. 4077–4086, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.06.046.
- [54] K. Okamoto, M. Fuji, S. Okamoto, H. Suzuki, K. Tanaka, and H. Kita, "Gas permeation properties of poly(ether imide) segmented copolymers," *Macromolecules*, vol. 28, no. 20, pp. 6950–6956, Sep. 1995, doi: 10.1021/ma00124a035.
- [55] K. Grundke *et al.*, "Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces — Toward the understanding and control of wettability for different applications," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 222, pp. 350–376, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.cis.2014.10.012.
- [56] S. Matteucci, Y. Yampolskii, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Transport of Gases and Vapors in Glassy and Rubbery Polymers," in *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B. Freeman, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 1–47. doi: 10.1002/047002903X.ch1.
- [57] Anja. Car, Chrtomir. Stropnik, W. Yave, and K.-V. Peinemann, "PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO<sub>2</sub> separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 307, no. 1, pp. 88–95, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2007.09.023.
- [58] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, and K.-V. Peinemann, "Tailor-made Polymeric Membranes based on Segmented Block Copolymers for CO<sub>2</sub> Separation," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 18, pp. 2815–2823, Sep. 2008, doi: 10.1002/adfm.200800436.
- [59] D. Husken, T. Visser, M. Wessling, and R. J. Gaymans, "CO<sub>2</sub> permeation properties of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers," *Journal of Membrane Science*, vol. 346, no. 1, pp. 194–201, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.09.034.
- [60] H. Rabiee, A. Ghadimi, S. Abbasi, and T. mohammadi, "CO<sub>2</sub> separation performance of poly(ether-b-amide6)/PTMEG blended membranes: Permeation and sorption properties," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 98, pp. 96–106, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.cherd.2015.03.026.
- [61] H. Lin, "Plasticization-Enhanced Hydrogen Purification Using Polymeric Membranes," *Science*, vol. 311, no. 5761, pp. 639–642, Feb. 2006, doi: 10.1126/science.1118079.
- [62] B. W. Rowe, L. M. Robeson, B. D. Freeman, and D. R. Paul, "Influence of temperature on the upper bound: Theoretical considerations and comparison with experimental results," *Journal of Membrane Science*, vol. 360, no. 1–2, pp. 58–69, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.04.047.
- [63] H. Lin and B. D. Freeman, "Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide)," *Journal of Membrane Science*, vol. 239, no. 1, pp. 105–117, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.memsci.2003.08.031.
- [64] X. Jiang, S. Li, and L. Shao, "Pushing CO<sub>2</sub>-philic membrane performance to the limit by designing semi-interpenetrating networks (SIPN) for sustainable CO<sub>2</sub> separations," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1339–1344, 2017, doi: 10.1039/C6EE03566C.
- [65] I. Hossain, D. Kim, A. Z. Al Munsur, J. M. Roh, H. B. Park, and T.-H. Kim, "PEG/PPG–PDMS–Based Cross-Linked Copolymer Membranes Prepared by ROMP and In Situ Membrane Casting for CO<sub>2</sub> Separation: An Approach to Endow Rubbery Materials with Properties of

- Rigid Polymers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 24, pp. 27286–27299, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c06926.
- [66] J. Liu, G. Zhang, K. Clark, and H. Lin, “Maximizing Ether Oxygen Content in Polymers for Membrane CO<sub>2</sub> Removal from Natural Gas,” p. 8.
- [67] X. Jiang, S. He, S. Li, Y. Bai, and L. Shao, “Penetrating Chains Mimicking Plant Root Branching to Build Mechanical Robust, Ultra-stable CO<sub>2</sub>-philic Membranes for Superior Carbon Capture,” p. 10.
- [68] J. Xia, S. Liu, and T.-S. Chung, “Effect of End Groups and Grafting on the CO<sub>2</sub> Separation Performance of Poly(ethylene glycol) Based Membranes,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 19, pp. 7727–7736, Oct. 2011, doi: 10.1021/ma201844y.
- [69] S. Li, X. Jiang, X. Yang, Y. Bai, and L. Shao, “Nanoporous framework ‘reservoir’ maximizing low-molecular-weight enhancer impregnation into CO<sub>2</sub>-philic membranes for highly-efficient CO<sub>2</sub> capture,” *Journal of Membrane Science*, vol. 570–571, pp. 278–285, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2018.10.068.
- [70] L. Kwisnek, J. Goetz, K. P. Meyers, S. R. Heinz, J. S. Wiggins, and S. Nazarenko, “PEG Containing Thiol–Ene Network Membranes for CO<sub>2</sub> Separation: Effect of Cross-Linking on Thermal, Mechanical, and Gas Transport Properties,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 10, pp. 3243–3253, May 2014, doi: 10.1021/ma5005327.
- [71] G. K. Kline, Q. Zhang, J. R. Weidman, and R. Guo, “PEO-rich semi-interpenetrating polymer network (s-IPN) membranes for CO<sub>2</sub> separation,” *Journal of Membrane Science*, vol. 544, pp. 143–150, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2017.09.005.
- [72] Md. M. Rahman *et al.*, “Influence of Poly(ethylene glycol) Segment Length on CO<sub>2</sub> Permeation and Stability of PolyActive Membranes and Their Nanocomposites with PEG POSS,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 23, pp. 12289–12298, Jun. 2015, doi: 10.1021/am504223f.
- [73] S. Feng, J. Ren, K. Hua, H. Li, X. Ren, and M. Deng, “Poly(amide-12-b-ethylene oxide)/polyethylene glycol blend membranes for carbon dioxide separation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 116, pp. 25–34, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.seppur.2013.05.002.
- [74] D. Husken and R. J. Gaymans, “Water vapor transmission of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 4, pp. 2143–2150, May 2009, doi: 10.1002/app.29677.
- [75] Y. Wu, M. Regan, W. Zhang, and J. Yuan, “Reprocessable porous poly(ionic liquid) membranes derived from main-chain polyimidazolium,” *European Polymer Journal*, vol. 103, pp. 214–219, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.03.035.
- [76] P. Pennarun and P. Jannasch, “Influence of the alkali metal salt on the properties of solid electrolytes derived from a Lewis acidic polyether,” *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 23–24, pp. 1849–1859, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.ssi.2005.05.014.
- [77] A. S. Rewar, R. S. Bhavsar, K. Sreeksar, and U. K. Kharul, “Polybenzimidazole based polymeric ionic liquids (PILs): Effects of controlled degree of N-quaternization on physical and gas permeation properties,” *Journal of Membrane Science*, vol. 481, pp. 19–27, May 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.02.004.
- [78] R. S. Bhavsar, S. C. Kumbharkar, A. S. Rewar, and U. K. Kharul, “Polybenzimidazole based film forming polymeric ionic liquids: synthesis and effects of cation–anion variation on their physical properties,” *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 13, p. 4083, 2014, doi: 10.1039/c3py01709e.
- [79] K. S. Andrikopoulos, G. Bounos, D. Tasis, L. Sygellou, V. Drakopoulos, and G. A. Voyiatzis, “The Effect of Thermal Reduction on the Water Vapor Permeation in Graphene Oxide Membranes,” *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 8, p. 1400250, Nov. 2014, doi: 10.1002/admi.201400250.
- [80] T. K. Carlisle, J. E. Bara, A. L. Lafrate, D. L. Gin, and R. D. Noble, “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*, vol. 359, no. 1–2, pp. 37–43, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.10.022.
- [81] X. Zhou *et al.*, "Highly cross-linked polyether-based 1,2,3-triazolium ion conducting membranes with enhanced gas separation properties," *European Polymer Journal*, vol. 84, pp. 65–76, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.09.001.
- [82] M. G. Freire *et al.*, "Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 45, pp. 13082–13089, Nov. 2007, doi: 10.1021/jp076271e.
- [83] Z. Fang, R. L. Smith, and X. Qi, Eds., *Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids*, vol. 1. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. doi: 10.1007/978-94-007-7711-8.
- [84] P. G. Ingole, W. K. Choi, G. B. Lee, and H. K. Lee, "Thin-film-composite hollow-fiber membranes for water vapor separation," *Desalination*, vol. 403, pp. 12–23, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.desal.2016.06.003.
- [85] J. Catalano, T. Myezwa, M. G. De Angelis, M. G. Baschetti, and G. C. Sarti, "The effect of relative humidity on the gas permeability and swelling in PFSI membranes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 6308–6316, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.047.
- [86] L. Ansaloni, J. R. Nykaza, Y. Ye, Y. A. Elabd, and M. Giacinti Baschetti, "Influence of water vapor on the gas permeability of polymerized ionic liquids membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 487, pp. 199–208, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2015.03.065.
- [87] F. H. Akhtar, M. Kumar, and K.-V. Peinemann, "Pebax®1657/Graphene oxide composite membranes for improved water vapor separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 525, pp. 187–194, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.10.045.
- [88] N. Gourdoupi, A. K. Andreopoulou, V. Deimede, and J. K. Kallitsis, "Novel Proton-Conducting Polyelectrolyte Composed of an Aromatic Polyether Containing Main-Chain Pyridine Units for Fuel Cell Applications," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 26, pp. 5044–5050, Dec. 2003, doi: 10.1021/cm0347382.
- [89] M. Yoshimoto, K. Honda, S. Kurosawa, and M. Tanaka, "Dynamic Properties of Self-Assembled Monolayers of Mercapto Oligo(ethylene oxide) Methyl Ether on Oscillating Solid-Liquid Interface," p. 22.
- [90] U. Lauter, W. H. Meyer, and G. Wegner, "Molecular Composites from Rigid-Rod Poly( *p* -phenylene)s with Oligo(oxyethylene) Side Chains as Novel Polymer Electrolytes," *Macromolecules*, vol. 30, no. 7, pp. 2092–2101, Apr. 1997, doi: 10.1021/ma961098y.