

DANIEL PIECH, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

WPLYW STOPNIA USIECIOWANIA MEMBRAN Z CIECZY POLIJONOWYCH NA DYFUZYJNOŚĆ I ROZPUSZCZALNOŚĆ GAZÓW

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Dokonano przeglądu literatury dotyczącej procesu separacji gazów przy zastosowaniu membran z cieczy polijonowych. Omówiono wpływ struktury polimeru (m.in. stopnia usieciowania) na dyfuzyjność oraz rozpuszczalność CO₂, N₂, CH₄. Wyjaśniono także pojęcie sieciowania cieczy polijonowych.

Review of literature data concerning poly(ionic liquid) membranes for gas separation is presented. The influence of polymer structure (e.g. cross-linking) on diffusivity and solubility of CO₂, N₂, CH₄ is discussed. Performance of cross-linking in poly(ionic liquid)s is described.

1. WPROWADZENIE

Ciecze jonowe są organicznymi solami o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Zbudowane są z organicznego kationu (np. imidazolowego, pirydynowego, pirolowego) oraz nieorganicznego anionu (np. BF₄⁻, PF₆⁻) [1]. W ostatnich latach rośnie zainteresowanie cieczami polijonowymi (PILs, poly(ionic liquid)s). Ciecze polijonowe otrzymuje się w wyniku polimeryzacji cieczy jonowych zawierających w większości przypadków grupę winylową. Zazwyczaj w temperaturze pokojowej są one ciałami stałymi stabilnymi mechanicznie oraz termicznie. W cieczach polijonowych dobrze rozpuszcza się dwutlenek węgla. Dzięki tym właściwościom można je stosować jako adsorbenty lub membrany do separacji CO₂ z mieszanin gazowych [1–5].

W technikach membranowych separację mieszaniny gazów prowadzi się często przy znacznej transmembranowej różnicy ciśnień. Membrana musi być zatem wykonana z materiałów o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej, np. z usieciowanych cieczy polijonowych [6]. Ich właściwości mechaniczne wynikają z obecności wiązań kowalencyjnych między różnymi segmentami łańcuchów polimerowych. W procesach

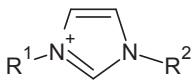
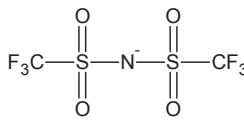
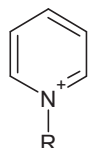

adsorpcyjnych cieczy polijonowe mają jeszcze jedną zaletę – ich znaczna wytrzymałość termiczna umożliwia regenerację złoża w podwyższonych temperaturach.

2. ROZPUSZCZALNOŚĆ I DYFUZYJNOŚĆ GAZÓW W CIECZACH POLIJONOWYCH

Separacja mieszaniny gazowej w membranach z cieczy polijonowych opiera się na mechanizmie rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnym. Składniki mieszaniny gazowej rozpuszczają się w polimerze, a następnie dyfundują przez cienką warstwę cieczy polijonowej. Ich rozdział zachodzi wskutek odmiennych rozpuszczalności oraz szybkości dyfuzji składników mieszaniny gazowej [7–9]. Rozpuszczalność gazów w cieczach polijonowych rośnie w następującej kolejności: $\text{CH}_4 < \text{N}_2 < \text{CO}_2$ [10]. Jest ona skorelowana z temperaturą, ciśnieniem oraz oddziaływaniami między molekułami gazu a polimerem. Dyfuzyjność gazu zależy przede wszystkim od wielkości (średnicy kinetycznej) molekuł przenikających przez membranę. W przypadku polimerów dyfuzja zależy także od gęstości usieciowania, elastyczności łańcuchów, temperatury zeszklenia oraz wielkości wolnej przestrzeni [11–14].

Rozpuszczalność i dyfuzyjność dla poszczególnych składników ma związek ze strukturą cieczy polijonowej, z której wykonana jest membrana. W większości publikacji rozważa się wpływ kationu oraz anionu na właściwości rozdzielcze membrany [7, 13, 15–21]. Zespół Tanga uporządkował cieczy polijonowe z różnymi kationami według rosnącej pojemności sorpcyjnej CO_2 : kation imidazolowy < fosfinowy < pirydynowy < amonowy. Pojemność sorpcyjna CO_2 w cieczach polijonowych w zależności od anionu rośnie zgodnie z następującą sekwencją: $\text{Tf}_2\text{N}^- < \text{PF}_6^- < \text{BF}_4^-$ [15].

Tabela 1. Kationy i aniony wchodzące w skład cieczy polijonowych
Table 1. Cations and anions in poly(ionic liquids)

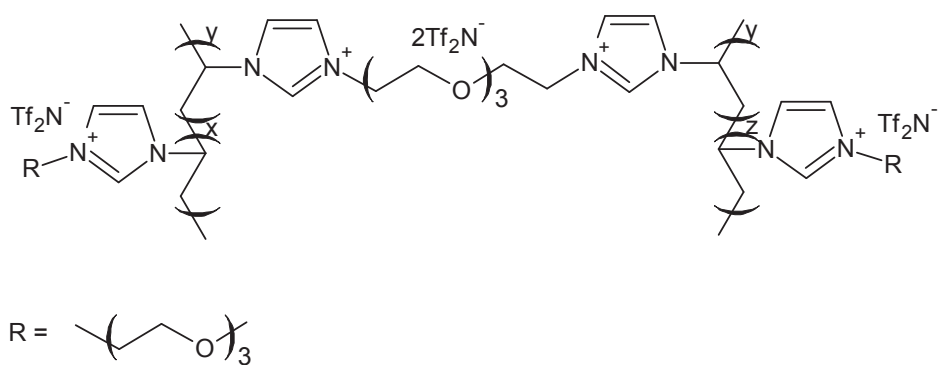
Kation	Wzór	Anion	Wzór
imidazolowy		bis(trifluorometylosulfonylo)amid (Tf_2N^-)	
pirydynowy		heksafluorofosforowy	

fosfinowy	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1-P^+-R^3 \\ \\ R^4 \end{array}$	tetrafluoroborowy	$\begin{array}{c} F \\ \\ F-B^--F \\ \\ F \end{array}$
amonowy	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1-N^+-R^3 \\ \\ R^4 \end{array}$		

Wprowadzenie halogenku do anionu lub w niektórych przypadkach do kationu, np. w postaci podstawnika fluoroalkilowego prowadzi do wzrostu rozpuszczalności CO₂ i N₂ oraz spadku rozpuszczalności CH₄ [7, 22]. Obecność polarnej grupy, np. eterowej, nitrylowej lub karbonylowej generalnie powoduje wzrost rozpuszczalności CO₂ i spadek rozpuszczalności CH₄ [14, 23–24], ale zarazem zmniejsza różnice w szybkości dyfuzji CO₂ i N₂ [14]. Zaobserwowano szybszą dyfuzję gazów po wprowadzeniu podstawnika alkilowego w kationie [7, 12].

3. USIECIOWANE CIECZE POLIIONOWE

Polimery usieciowane otrzymuje się przez dodatek monomeru wielofunkcyjnego (tzw. sieciującego) do mieszaniny reakcyjnej podczas polimeryzacji. Zmieniając proporcje monomeru monofunkcyjnego i sieciującego można regulować stopień usieciowania polimeru [25]. Większe stężenie odczynnika sieciującego powoduje wzrost gęstości otrzymanego polimeru, co jest związane z większą liczbą wiązań kowalencyjnych łączących różne segmenty łańcuchów polimerowych [25–28]. Stopień usieciowania zależy także od rodzaju oraz masy molowej czynnika sieciującego [29].



Rys. 1. Wzór strukturalny usieciowanego P[VMEEI][Tf₂N]
 Fig. 1. Structure of cross-linked P[VMEEI][Tf₂N]

Stopień usieciowania polimeru wpływa na właściwości separacyjne membran. Najobszerniejsze omówienie tego zagadnienia znajduje się w pracy Carlisle'a et al. [25]. Zmierzone tam szybkość dyfuzji oraz rozpuszczalność w szeregu membran wykonanych z poli[N,N-1-winylo-3-[2-[2-(2-metoksy-etoksy)etoksy]etylo]]-imidazolo bis(trifluorometylosulfonylo)imidu (w skrócie P[VMEEI][Tf₂N]) o różnym stopniu usieciowania. Poszczególne polimery otrzymano przez zmianę stężenia monomeru sieciującego w mieszaninie reakcyjnej. Dane eksperymentalne zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Szybkość dyfuzji oraz rozpuszczalność CO₂ i CH₄ w membranach z P[VMEEI][Tf₂N] o różnej zawartości odczynnika sieciującego

Table 2. Diffusivity and solubility of CO₂ and CH₄ in P[VMEEI][Tf₂N] membranes with different content of cross-linker

<i>Udział molowy monomeru sieciującego w mieszaninie reakcyjnej</i> [%]	$D_{CO_2} \cdot 10^7$ [cm ² · s ⁻¹]	$D_{CH_4} \cdot 10^7$ [cm ² · s ⁻¹]	S_{CO_2} [cm ³ (STP) · cm ⁻³ · atm ⁻¹]	S_{CH_4} [cm ³ (STP) · cm ⁻³ · atm ⁻¹]
80	5,7	2,3	5,3	0,64
60	7,2	3,6	4,5	0,48
40	7,3	3,1	4,9	0,57
20	7,0	3,6	4,2	0,45
15	5,3	1,0	7,0	2,7
0	5,6	1,7	6,1	1,2

Z danych w tabeli 2 wynika, że dodatek odczynnika sieciującego początkowo powoduje nieoczekiwany wzrost szybkości dyfuzji. Prawdopodobnie obok efektu sieciowania należy uwzględnić efekt kopolimeryzacji, który częściowo ogranicza wzrost temperatury zeszklenia. Przy niskich stężeniach monomeru sieciującego przeważa efekt kopolimeryzacji, co znajduje odbicie w szybszej dyfuzji. Dopiero przy wyższych stężeniach monomeru sieciującego większą rolę odgrywa efekt sieciowania, zmniejszający szybkość dyfuzji CO₂ i CH₄ [25]. Dodatek monomeru sieciującego powoduje wzrost gęstości usieciowania polimeru. Zostają tym samym częściowo ograniczone ruchy segmentalne łańcuchów polimerowych, o czym świadczy wyższa temperatura zeszklenia. Mniejsza elastyczność polimeru skutkuje zmniejszeniem wolnej przestrzeni, w wyniku czego maleje szybkość dyfuzji cząsteczek CO₂, CH₄ i N₂ [25]. W pozostałych publikacjach nie uwzględnia się wpływu stężenia czynnika sieciującego na dyfuzję w cieczach polijonowych. Zależność szybkości dyfuzji od stopnia usieciowania nie została wyjaśniona w zadowalającym stopniu.

W tabeli 2 przedstawiono także wartości rozpuszczalności CO₂ i CH₄ w cieczach polijonowych o różnym stopniu usieciowania. W ogólności, dodatek monomeru sieciującego obniża rozpuszczalność CO₂ i CH₄. Prawdopodobnie jest to związane ze zmniejszeniem wewnętrznej powierzchni wolnych przestrzeni, gdzie zachodzi sorpcja

Langmuira [14–15]. Brak jest danych pozwalających ocenić wpływ stopnia usieciowania na rozpuszczalność N₂ w cieczach polijonowych.

Inne zespoły badawcze zajmują się także wpływem procesu sieciowania na pojemność sorpcyjną cieczy polijonowych. Wyniki publikowane przez różnych autorów są sprzeczne. Tang i współpracownicy stwierdzają, że pojemność sorpcyjna poli[1-para(vinylobenzylo)-trimetyloamino tetrafluoroboranu] (P[VBTMA][BF₄]) dla CO₂ maleje na skutek sieciowania [15, 30]. Według zespołu Yu G. pojemność sorpcyjna dla poli(4-winylobenzylo)-trietylamino heksafluorofosfiny (P[VBTEA][PF₆]) rośnie na skutek sieciowania [31]. Zagadnienie to nie zostało jeszcze opracowane w stopniu umożliwiającym sformułowanie jednoznacznych wniosków.

WNIOSKI

- Stopień usieciowania polimerów zależy od stężenia monomeru sieciującego (wielofunkcyjnego).
- W przypadku P[VMEEI][Tf₂N] dodatek monomeru sieciującego powoduje wzrost szybkości dyfuzji CO₂ i CH₄. Jego nadmiar prowadzi do obniżenia szybkości dyfuzji CO₂, CH₄ i N₂. Brak jest danych potwierdzających taką zależność dla znanych cieczy polijonowych.
- Stosunkowo niewielka liczba danych literaturowych oraz sprzeczne wyniki nie pozwalają na jednoznaczne porównanie rozpuszczalności CO₂, CH₄ i N₂ w liniowych oraz usieciowanych cieczach polijonowych.

OZNACZENIA - SYMBOLS

<i>D</i>	– współczynnik dyfuzji, cm ² ·s ⁻¹ diffusivity
<i>S</i>	– stała Henry’ego, cm ³ (STP)·cm ⁻³ ·atm ⁻¹ Henry’s constant
<i>STP</i>	– warunki standardowe standard temperature and pressure

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] MECERREYES D., *Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolyte*, Progress in Polymer Science 2011, 36, 1629.
- [2] GALLAGHER S., FLOREA L., FRASER K., DIAMOND D., *Swelling and Shrinking Properties of Thermo-Responsive Polymeric Ioinic Liquid Hydrogels with Embedded Linear pNIPAA*, Int. J. Mol. Sci. 2014, 15, 5337.
- [3] SOLL S., ZHAO Q., WEBER J., YUAN J., *Activated CO₂ Sorption in Mesoporous Imidazolium-Type Poly(ionic liquid)-Based Polyampholytes*, Chem. Mater. 2013, 25, 3003.

- [4] WILKE A., YUAN J., ANTONIETTI M., WEBER J., *Enhanced Carbon Dioxide Adsorption by a Mesoporous Poly(ionic liquid)*, ACS Macro Lett. 2012, 1, 1028.
- [5] KUMBHARKAR S., BHAVSAR R., KHARUL U., *Film forming polymeric ionic liquids (PILs) based on polybenzimidazoles for CO₂ separation*, RSC Adv. 2014, 4, 4500.
- [6] LI P., PRAMODA K., CHUNG T., *CO₂ Separation from Flue Gas Using Polyvinyl-(Room Temperature Ionic Liquid) Composite Membranes*, Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 9344.
- [7] CARLISLE T., WIESENAUER E., NICODEMUS G., GIN D., NOBLE R., *Ideal CO₂/Light Gas Separation Performance of Poly(vinylimidazolium) Membranes and Poly(vinylimidazolium)-Ionic Liquid Composite Films*, Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 1023.
- [8] GU Y., LODGE T., *Synthesis and Gas Separation Performance of Triblock Copolymer Ion Gels with a Polymerized Ionic Liquid Mid-Block*, Macromolecules 2011, 44, 1732.
- [9] BARA J., HATAKEYAMA E., GIN D., NOBLE R., *Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of solid composite with a room-temperature ionic liquid*, Polymer. Adv. Tech. 2008, 19, 1415.
- [10] TOME L., MECERREYES D., FREIRE C., REBELO L., *Pyroliidinium-based polymeric ionic liquid materials: New perspectives for CO₂ separation membranes*, J. Membr. Sci. 2013, 428, 260.
- [11] HOJNIAK S., KHAN A., HOLÓCZKI O., KIRCHNER B., VANKOLECOM I., DEHAEN W., BINNEMANS K., *Separation of Carbon Dioxide from Nitrogen or Methane by Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs): Influence of the Cation Charge of the Ionic Liquid*, J. Phys. Chem. B 2013, 117, 15131.
- [12] LI P., PAUL D., CHUNG T., *High performance membranes based on ionic liquid polymers for CO₂ separation from the flue gas*, Green Chem. 2012, 14, 1052.
- [13] FANG W., LUO Z., JIANG J., *CO₂ capture in poly(ionic liquid) membranes: atomistic insight into the role of anions*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 651.
- [14] LIN H., FREEMAN B., *Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures*, J. Mol. Struct. 2005, 739, 57.
- [15] TANG J., SHEN Y., RADOSZ M., SUN W., *Isothermal Carbon Dioxide Sorption in Poly(ionic liquid)s*, Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 9113.
- [16] BLASIG A., TANG J., HU X., TAN S., SHEN Y., RADOSZ M., *Carbon Dioxide Solubility in Polymerized Ionic Liquids Containing Ammonium and Imidazolium Cations from Magnetic Suspension Balance: P[VBtMA][BF₄] and P[VbMI][BF₄]*, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 5542.
- [17] CARLISLE T., BARA J., LAFRATE A., GIN D., NOBLE R., *Main-chain imidazolium polymer membranes for CO₂ separations: An initial study of a new ionic liquid-inspired platform*, J. Membr. Sci. 2010, 359, 37.
- [18] BARA J., GABRIEL C., HATAKEYAMA E., CARLISLE T., LESSMAN S., NOBLE R., GIN D., *Improving CO₂ selectivity in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through incorporation of polar substituents*, J. Membr. Sci. 2008, 321, 3.
- [19] TANG J., TANG H., SUN W., RADOSZ M., SHEN Y., *Poly(ionic liquid)s as New Materials for CO₂ Absorption*, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2005, 43, 5477.
- [20] TANG J., SUN W., TANG H., RADOSZ M., SHEN Y., *Enhanced CO₂ Absorption of Poly(ionic liquid)s*, Macromolecules 2005, 38, 2037.
- [21] ZHAO Z., DONG H., ZHANG X., *The Research Progress of CO₂ Capture with Ionic Liquids*, Chin. J. Chem. Eng. 2012, 20, 120.
- [22] TORRALBA-CALLEJA E., SKINNER J., GUTIERREZ-TAUSTE D., *CO₂ Capture in Ionic Liquids: A Review of Solubilities and Experimental Methods*, J. Chem. 2013, 1.
- [23] BARA J., LESSMAN S., GABRIEL C., HATAKEYAMA E., NOBLE R., GIN D., *Synthesis and Performance of Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids as Gas Separation Membranes*, Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 5397.
- [24] BARA J., HATAKEYAMA E., GABRIEL C., ZENG X., LESSMAN S., GIN D., NOBLE R., *Synthesis and light gas separations in cross-linked gemini room-temperature ionic liquid membranes*, J. Membr. Sci. 2008, 316, 186.

- [25] CARLISLE T., NICODEMUS G., GIN D., NOBLE R., *CO₂/light gas separation performance of cross-linked poly(vinylimidazolium) gel membranes as a function of ionic liquid loading and cross-linker content*, J. Membr. Sci. 2012, 397, 24.
- [26] WARD J., FURMAN K., PEPPAS N., *Effect of Monomer Type and Dangling End Size on Polymer Network Synthesis*, J. Appl. Polym. Sci. 2003, 89, 3506.
- [27] SNEDDEN P., COOPER A., SCOTT K., WINTERTON N., *Cross-Linked Polymer-Ionic Liquid Composite Materials*, Macromolecules 2003, 36, 4549.
- [28] ZARZYKA I., PYDA M., LORENZO M., *Influence of crosslinker and ionic comonomer concentration on glass transition and demixing/mixing transition of copolymers poly(N-isopropylacrylamide) and poly(sodium acrylate) hydrogels*, Colloid Polym. Sci. 2014, 292, 485.
- [29] ORTEGA A., KASPRZAK S., YAKACKI C., DIANI J., GREENBERG A., GALL K., *Structure-Property Relationships in Photopolymerizable Polymer Networks: Effect of Composition on the Crosslinked Structure and Resulting Thermomechanical Properties of (Meth)acrylate-Based System*, J. Appl. Polym. Sci. 2008, 110, 1559.
- [30] TANG J., TANG H., SUN W., RADOSZ M., SHEN Y., *Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s*, Polymer 2005, 46, 12460.
- [31] YU G., LI Q., LI N., MAN Z., PU C., ASUMANA C., CHEN X., *Synthesis of New Crosslinked Porous Ammonium-Based Poly(ionic liquid) and Application in CO₂ Adsorption*, Pol. Eng. Sci. 2014, 59.

DANIEL PIECH, KRZYSZTOF WARMUZIŃSKI

INFLUENCE OF CROSS-LINKING IN POLY(IONIC LIQUID) MEMBRANES ON DIFFUSIVITY AND SOLUBILITY OF GASES

Poly(ionic liquid)s (PILs) have been discussed as selective membrane material for gas separation. PILs are formed through polymerization of ionic liquid monomers containing vinyl groups. These polymers are solid at ambient temperatures. The main advantage of PILs is their ability to dissolve carbon dioxide. It is well known that cross-linking in poly(ionic liquid) membranes improves their mechanical and thermal stability.

The solubility and diffusivity of CO₂, CH₄ and N₂ in these membranes are strongly affected by the structure of poly(ionic liquid)s. Most authors assess the influence of cations and anions on membrane properties. There are only a few papers on relationships between the degree of cross-linking in poly(ionic liquid) membranes and their gas separation properties. The degree of cross-linking in polymers depends on the concentration of a cross-linking monomer (multifunctional monomer). An increase in the concentration of a cross-linking monomer leads to a higher density of a polymer.

Carlisle et al. demonstrated that addition of a cross-linking monomer into poly[N,N-1-vinyl-3-[2-[2-(2-methoxy-ethoxy)ethoxy]ethyl]]-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (abbreviated P[VMEEI][Tf₂N]) resulted in the enhancement of the diffusivity of CO₂ and CH₄. Excess of the cross-linking monomer decreased the diffusivity of CO₂, CH₄ and N₂. There are no data corroborating this dependence in other poly(ionic liquid)s.

It is pointed out that it is difficult to explain the influence of the degree of cross-linking in poly(ionic liquid) membranes on the solubility of CO₂, CH₄ and N₂. The data reported in the literature are often divergent and incomplete.