

ΝΕΑ ΦΘΟΡΙΩΜΕΝΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΓΙΑ ΤΟ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟ CO₂**Θ. Ιωαννίδης¹, Α. Νικολοπούλου², Δ. Βρούλιας¹, Χ. Ντεϊμεντέ²**¹Ιδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ),
Πάτρα, Ελλάδα²Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα
(*theo@iceht.forth.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η χρήση πολυμερικών μεμβρανών για το διαχωρισμό και τη δέσμευση του CO₂ από καυσαέρια έχει ως πλεονεκτήματα την οικονομική αποδοτικότητα, την ευελιξία εγκατάστασης και το μικρό ενεργειακό αποτύπωμα. Ενδιαφέρον έχει επενδυθεί κυρίως στην ανάπτυξη πυκνών πολυμερικών μεμβρανών όπου αέρια διαπερνούν τη μεμβράνη σύμφωνα με τον μηχανισμό διάχυσης - διάλυσης.

Στην παρούσα εργασία, έγινε μελέτη μιας σειράς νέων φθοριωμένων αρωματικών συμπολυμερών που περιείχαν πολικές τριφθορομεθυλο και διμεθυλαμινο ομάδες, τα οποία συντέθηκαν μέσω υδροξυαλκυλίωσης χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμα αρωματικά (διφαινύλ) μονομερή και μονομερή κετόνης (2,2,2-τριφθοροακετοφαινόνη και 4-διμεθυλαμινο-2,2,2-τριφθοροακετοφαινόνη). Και οι δύο πολικές ομάδες διευκολύνουν την αλληλεπίδραση με μόρια CO₂ και την εκλεκτική μεταφορά του. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν συμπολυμερή υψηλού μοριακού βάρους με διαφορετικές μοριακές αναλογίες κετόνης με εξαιρετική ικανότητα σχηματισμού φιλμ και υψηλή θερμική σταθερότητα. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης του συμπολυμερούς στις φυσικοχημικές, θερμικές ιδιότητες καθώς και στις ιδιότητες διαχωρισμού αερίων και υδρατμών. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαπερατότητας και εκλεκτικότητας για ζεύγη αερίων CO₂/CH₄, CO₂/H₂, CO₂/N₂.

Η μεμβράνη συμπολυμερούς με σύνθεση 66/34 έδειξε την υψηλότερη τιμή διαπερατότητας CO₂ (290 Barrer) σε σχέση με τα υπόλοιπες μεμβράνες και τιμή εκλεκτικότητας CO₂/CH₄ ίση με 30. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της γήρανσης της μεμβράνης για περίπου 8 ημέρες. Η απόδοση διαχωρισμού της μεμβράνης μελετήθηκε με τροφοδοσία αερίων CO₂ και CH₄ (αναλογία 1:1) με 3% υγρασία σε σταθερή θερμοκρασία 40°C. Οι αρχικές τιμές διαπερατότητας του CO₂ και του CH₄ διατηρήθηκαν σταθερές ενώ η διαπερατότητα της υγρασίας μειώθηκε σταδιακά την πρώτη ημέρα και στη συνέχεια, παρέμεινε σταθερή για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ανθρωπογενώς εκπεμπόμενα αέρια του θερμοκηπίου έχουν αναγνωριστεί ως ο πρωταρχικός παράγοντας για το ταχέως εντεινόμενο φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη, με κύριο υπεύθυνο το CO₂. Ως εκ τούτου, η ρύθμιση των επιπέδων του CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι ζωτικής σημασίας και επιτακτική ανάγκη, γεγονός που συνεπάγεται την ανάπτυξη και χρήση ειδικών τεχνολογιών δέσμευσης του CO₂ που εκπέμπεται από κύριες βιομηχανικές διεργασίες.

Η τεχνολογία των μεμβρανών έχει αναπτυχθεί ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες, καθώς παρέχει ευελιξία τοποθέτησης ακόμη και σε προϋπάρχουσες εγκαταστάσεις, με απλή λειτουργία και συντήρηση, υψηλή ενεργειακή απόδοση και δυνατότητα υπέρβασης θερμοδυναμικών περιορισμών [1]. Μεταξύ των πολυάριθμων υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μεμβρανών, τα πολυμερικά υλικά προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα όσον αφορά τη δυνατότητα επεξεργασίας, το κόστος και την ποικιλία δομής. Ωστόσο, οι περισσότερες πολυμερικές μεμβράνες είναι επιρρεπείς σε φαινόμενα, όπως η γήρανση και η πλαστικοποίηση που μπορούν να υποβαθμίσουν την απόδοση και την αποτελεσματικότητά τους [2]. Μια πρόσθετη πρόκληση αποτελεί το γνωστό φαινόμενο trade-off μεταξύ των μεγεθών διαπερατότητας και εκλεκτικότητας, καθώς η αύξηση της πρώτης προκαλεί συνήθως τη μείωση της δεύτερης, επομένως η ταυτόχρονη επίτευξη υψηλών τιμών και για τις δύο αυτές παραμέτρους ορίζει τον πυρήνα του σχεδιασμού και της σύνθεσης πολυμερικών δομών για σκοπούς διαχωρισμού αερίων [3-5].

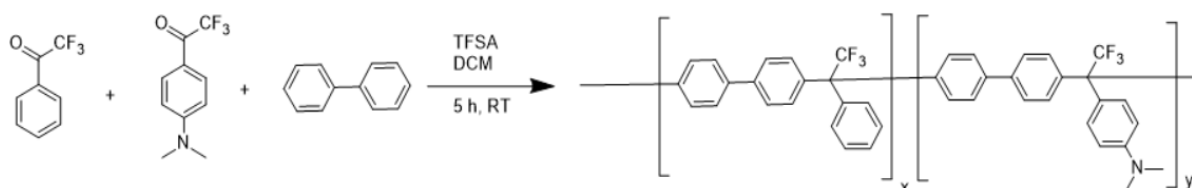
Οι αρχές που διέπουν τον κλασικό πολυμερισμό πολυσυμπύκνωσης περιλαμβάνουν την υπόθεση της ίσης δραστηριότητας των μονομερών ανεξάρτητα από το μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας στην οποία ανήκουν και δεύτερον την επίτευξη του μέγιστου μοριακού βάρους σε στοιχειομετρική αναλογία της τροφοδοσίας μονομερών [6]. Σημαντική εξαίρεση αποτελεί η αντίδραση πολυδροξυαλκυλίωσης

Friedel-Crafts ενώσεων που περιέχουν ηλεκτρόφιλες καρβονυλομάδες και απενεργοποιημένων αρωματικών ενώσεων με τη χρήση σουπεροξέων ως καταλύτες, δημιουργώντας μια παραλλαγή της κλασικής αντίδρασης ηλεκτρόφιλης αρωματικής υποκατάστασης Friedel-Crafts. Αυτός ο τύπος πολυμερισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους με διάφορες αρχιτεκτονικές, π.χ. γραμμικά, δενδριμερή και υπερδιακλαδισμένα, με αποκλειστική παρα-υποκατάσταση της αρωματικής μονάδας ή ορθο-υποκατάσταση διφαινολικών ενώσεων που παράγουν νερό ως αβλαβές παραπροϊόν [7-14].

Η παρούσα εργασία αφορά στην ανάπτυξη συμπολυμερών μέσω της καταλυόμενης από σουπεροξύ αντίδρασης πολυυδροξυαλκυλίωσης Friedel-Crafts, η οποία περιλαμβάνει διφαινύλιο ως απενεργοποιημένη αρωματική μονάδα και διαφορετικές αναλογίες δύο κετονών, της τριφθοροακετοφαινόνης (TFAP) και ενός από τα παράγωγά της, της 4-(διμεθυλαμινο)τριφθοροακετοφαινόνης (dMATFAP). Ο συμπολυμερισμός προσφέρει τη δυνατότητα συγχώνευσης των διαφορετικών χημικών και χωρικών ιδιοτήτων των μονομερών για τη δημιουργία ενός τελικού πολυμερούς που φέρει τις επιθυμητές ιδιότητες για την εφαρμογή του, αποφεύγοντας τον μικροφασικό διαχωρισμό και τις επιπλοκές της ανάμειξης. Με την προσθήκη τριφθορομεθυλομάδων και της ογκώδους διμεθυλαμινο- ομάδας αναμένεται να επιτευχθούν οι κατάλληλες μορφολογικές ιδιότητες στην κλίμακα μεταξύ των αλυσίδων αυξάνοντας τον κλασματικό ελεύθερο όγκο και ταυτόχρονα του παράγοντα διαλυτότητας παρέχοντας στον πολυμερικό σκελετό την ικανότητα να εμφανίζει ισχυρή συγγένεια με τα μόρια αερίου CO₂. Οι μεμβράνες που κατασκευάστηκαν από τις διαφορετικές αναλογίες συμπολυμερών μελετήθηκαν όσον αφορά τα θερμομηχανικά χαρακτηριστικά τους και τις επιδόσεις τους στο διαχωρισμό αερίων.

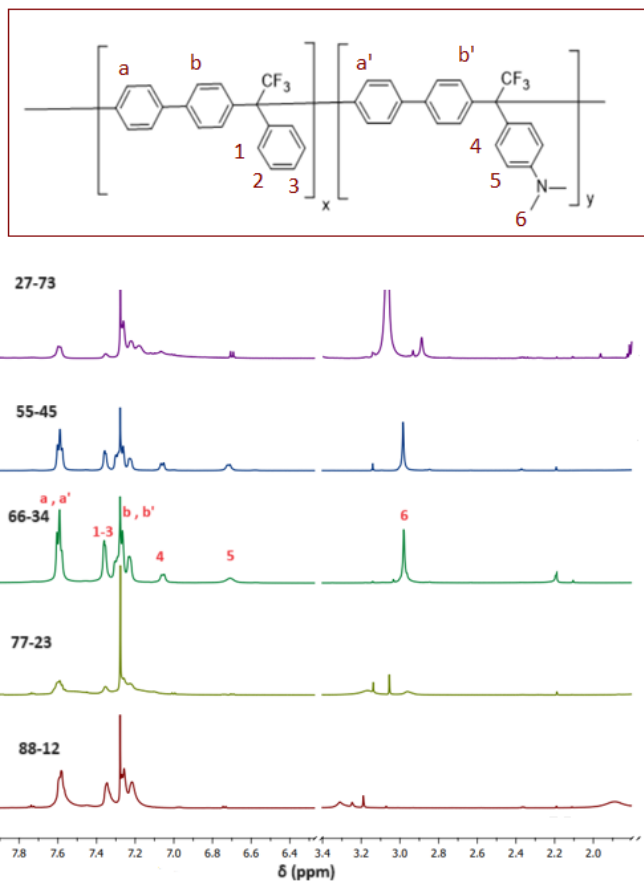
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σύνθεση των συμπολυμερών (BP-TFAP)_x-(BP-dMATFAP)_y με αντίδραση πολυυδροξυαλκυλίωσης Friedel-Crafts για κάθε συμπολυμερές με διαφορετική αναλογία μονομερών και περιελάμβανε την πυρηνόφιλη προσβολή των π-ηλεκτρονίων του διφαινυλίου από τριφθοροακετοφαινόνη και 4-(διμεθυλ)τριφθοροακετοφαινόνη (βλ. Σχήμα 1). Η ενεργοποίηση τους έγινε μέσω πρωτονίωσης από τον σουπεροξύ καταλύτη τριφθορομεθανοσουλφονικό οξύ. Η δομή των συμπολυμερών επιβεβαιώθηκε μέσω NMR και δεν προέκυψαν άλλα ισομερή. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 5 ώρες και, στη συνέχεια, το συμπολυμερές καταβυθίστηκε σε διάλυμα μεθανόλης – νερού 1:3. Τέλος, ακολούθησαν πλύσεις με κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού καλίου και ξήρανση στους 70°C για 24 h σε φούρνο υπό κενό.



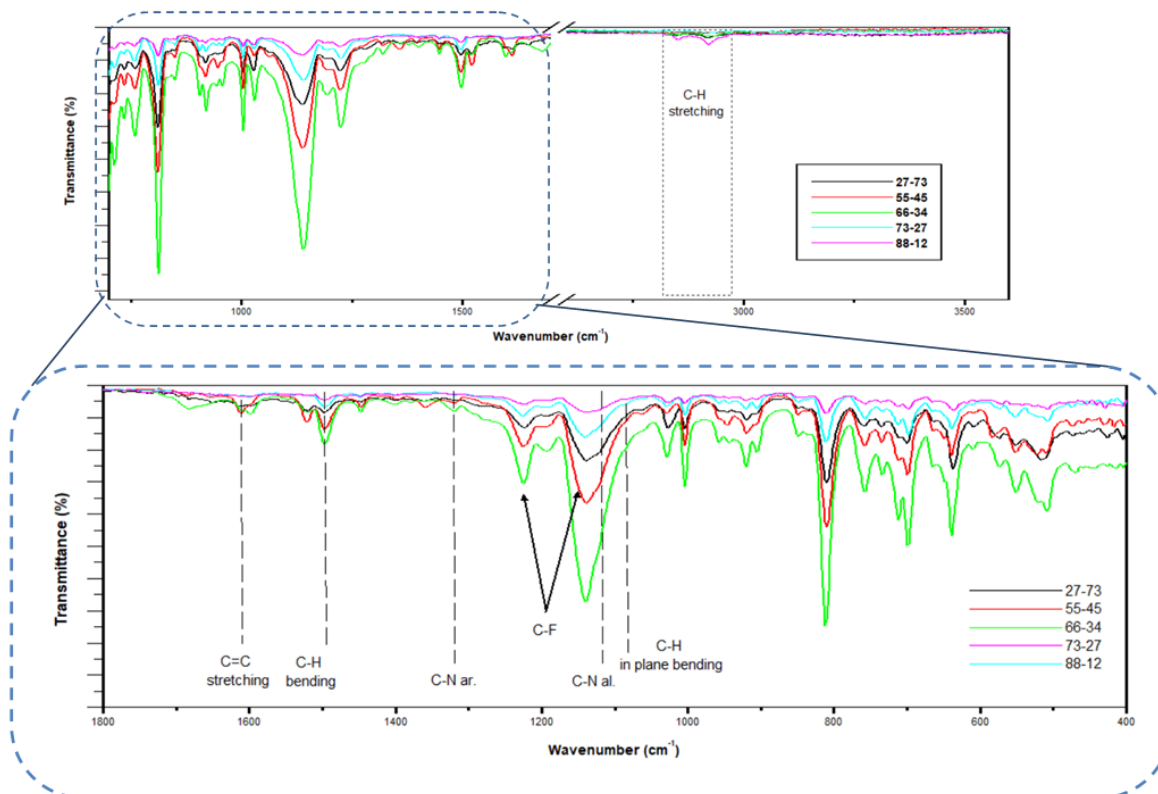
Σχήμα 1. Η συνθετική πορεία των συμπολυμερών (BP-TFAP)_x-(BP-dMATFAP)_y.

Η χημική δομή των συμπολυμερών (BP-TFAP)_x-(BP-dMATFAP)_y επαληθεύτηκε με φασματοσκοπία NMR (βλ. Σχήμα 2). Η αναλογία των μονομερών προσδιορίστηκε μέσω της αναλογίας των τιμών ολοκλήρωσης των κορυφών που αντιστοιχούν στα αρωματικά πρωτόνια της TFAP προς εκείνα της dMATFAP.



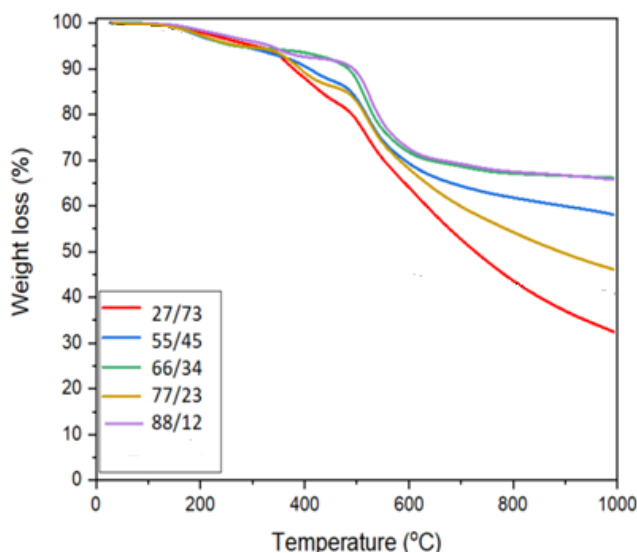
Σχήμα 2. Φάσματα ^1H NMR (CDCl_3) των συμπολυμερών $(\text{BP-TFAp})_x$ - $(\text{BP-dMATFAp})_y$.

Η φασματοσκοπική ανάλυση ATR-FTIR χρησιμοποιήθηκε επίσης για την επικύρωση της δομής των συμπολυμερών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3, οι χαρακτηριστικές κορυφές των συμπολυμερών ήταν οι 2921 cm^{-1} και 2849 cm^{-1} (δόνηση τάσης C-H μεθυλίου), 1609 cm^{-1} (δόνηση δακτυλίου C=C), 1320 cm^{-1} και 1139 cm^{-1} (δόνηση τάσης C-N) και 1088 cm^{-1} (κάμψη C-H στο επίπεδο).



Σχήμα 3: Φάσματα ATR-FTIR των συμπολυμερών $(\text{BP-TFAp})_x$ - $(\text{BP-dMATFAp})_y$.

Η θερμική σταθερότητα των συμπολυμερών μελετήθηκε μέσω θερμοσταθμικής ανάλυσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4, όλες οι αναλογίες συμπολυμερών εμφάνισαν παρόμοια θερμογραφήματα με ένα βήμα αποικοδόμησης γύρω στους 450 °C, το οποίο φτάνει σε μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους στους 580 °C, υποδεικνύοντας την υψηλή θερμική σταθερότητα όλων των συμπολυμερών. Παρατηρείται μια μικρή μετάβαση γύρω στους 200 °C που μπορεί να υποδηλώνει την εξάτμιση των υπολειπόμενων ιχνών του διαλύτη. Όσον αφορά τις αναλογίες συμπολυμερών 55/45 και 66/34, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 800 °C, φαίνεται να χάνουν μόλις το 30% της συνολικής τους μάζας.



Σχήμα 4: Θερμογραφήματα των συμπολυμερών $(BP-TFAP)_x-(BP-dMATFAP)_y$.

Για όλες τις συστάσεις συμπολυμερών προσδιορίστηκαν οι διαπερατότητες αερίων CO_2 , CH_4 , H_2 και N_2 και η ιδανική εκλεκτικότητα για κάθε ζεύγος αερίων (βλ. Πίνακα 1). Παρατηρείται ότι οι τιμές διαπερατότητας για όλες τις αναλογίες συμπολυμερών μπορούν να ταξινομηθούν με την ακόλουθη σειρά: $CO_2 > H_2 > CH_4 > N_2$ εκτός από την αναλογία 66/34 που εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερη διαπερατότητα N_2 . Το CO_2 έχει μεγαλύτερο κινητικό διάμετρο από το H_2 αλλά μεγάλη συγγένεια με τις τριφθορομεθυλομάδες της πολυμερικής δομής, οπότε παρατηρούνται υψηλότερες τιμές διαπερατότητας λόγω των πολικών αλληλεπιδράσεων. Παραδόξως, το CH_4 που συμπυκνώνεται ευκολότερα από το N_2 παρουσιάζει χαμηλότερη διαπερατότητα από το τελευταίο, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της πυκνότητας της συνεκτικής ενέργειας της μικροδομής και του πακεταρίσματος του πολυμερούς. Τα αποτελέσματα δείχνουν επίσης ότι οι τιμές διαπερατότητας για το CO_2 φθάνουν σε μέγιστο 290 Barrer σε αναλογία συμπολυμερούς 66/34 σε συνδυασμό με καλή εκλεκτικότητα για το ζεύγος αερίων CO_2/CH_4 , δημιουργώντας μια "τάση ηφαιστείου".

Πίνακας 1. Αποτελέσματα διαχωρισμού για μεμβράνες συμπολυμερών διαφορετικών συστάσεων.

Molar ratio NMR x/y	CO_2 permeability (Barrer)	CH_4 permeability (Barrer)	Selectivity CO_2/CH_4	H_2 permeability (Barrer)	Selectivity CO_2/H_2	N_2 permeability (Barrer)	Selectivity CO_2/N_2
88/12	150 ± 3	5.5 ± 0.1	27.3 ± 0.8	94 ± 2	1.60 ± 0.05	4.73 ± 0.08	31.7 ± 0.8
77/23	170 ± 3	4.8 ± 0.1	35 ± 1	110 ± 3	1.54 ± 0.05	4.32 ± 0.08	39 ± 1
66/34	290 ± 5	9.7 ± 0.2	29.9 ± 0.9	153 ± 5	1.9 ± 0.1	12.8 ± 0.1	22.7 ± 0.5
54/46	207 ± 4	6.0 ± 0.1	35 ± 1	157 ± 4	1.32 ± 0.04	5.4 ± 0.2	38 ± 2
27/73	71 ± 1	1.78 ± 0.04	40 ± 1	47 ± 2	1.51 ± 0.07	1.6 ± 0.1	44 ± 3

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, διερευνήθηκε η απόδοση διαχωρισμού αερίων της μεμβράνης αναλογίας 88/12, όσον αφορά το μείγμα CO_2/CH_4 . Συγκεκριμένα, η μελέτη πραγματοποιήθηκε με χρήση ξηρού μίγματος CO_2/CH_4 σε αναλογία 1:1 σε σταθερή θερμοκρασία 30 °C και μίγματος με 3%

υγρασία και την ίδια αναλογία CO₂/CH₄ για ένα εύρος θερμοκρασιών 30 – 70 °C. Παρατηρείται σταθερότητα στην διαπερατότητα υγρασίας, ενώ τα αέρια διαπερνούν περισσότερο την μεμβράνη με αύξηση της θερμοκρασίας κυρίως λόγω μεγαλύτερης διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Αποτελέσματα για τον διαχωρισμό του CO₂ σε διάφορες συνθήκες της μεμβράνης αναλογίας 88/12.

Conditions	Temperature (°C)	CO ₂ permeability (Barrer)	CH ₄ permeability (Barrer)	Selectivity CO ₂ /CH ₄	H ₂ O permeability (Barrer)
Single gases	30	165 ± 3	6.8 ± 0.2	24.3 ± 0.7	-
Dry mixture CO ₂ /CH ₄ 1:1	30	167 ± 3	7.0 ± 0.2	23.8 ± 0.7	-
Wet mixture CO ₂ /CH ₄ 1:1	30	108 ± 4	3.7 ± 0.2	29 ± 2	12000 ± 300
	40	126 ± 4	5.5 ± 0.2	22.8 ± 0.9	12000 ± 400
	50	144 ± 4	7.6 ± 0.2	18.9 ± 0.8	12000 ± 800
	60	170 ± 4	10.8 ± 0.3	15.7 ± 0.7	11000 ± 400
	70	189 ± 4	14.6 ± 0.4	13.0 ± 0.5	11000 ± 300

Η επίδραση της γήρανσης μελετήθηκε για την αναλογία 66/34 και η αντίστοιχη μεμβράνη αξιολογήθηκε όσον αφορά την απόδοση διαχωρισμού αερίων κατά τη διάρκεια συνεχούς λειτουργίας για περίπου 8 ημέρες. Η μεμβράνη μελετήθηκε ως προς την απόδοση διαχωρισμού της χρησιμοποιώντας τροφοδοσία αερίων CO₂ και CH₄ (αναλογία 1:1) με 3% υγρασία σε σταθερή θερμοκρασία 40°C, προσομοιάζοντας τις συνθήκες παραγωγής βιοαερίου. Οι αρχικές τιμές διαπερατότητας του CO₂ και του CH₄ διατηρήθηκαν σταθερές ενώ η διαπερατότητα της υγρασίας μειώθηκε σταδιακά και στη συνέχεια σταθεροποιήθηκε.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της απόδοσης διαφορετικής αναλογίας συμπολυμερών (BP-TFAP)_x-(BP-dMATFAP)_y ως προς το διαχωρισμό αερίων και ως προς τις μηχανικές και θερμικές τους ιδιότητες. Τα συμπολυμερή εμφάνισαν υψηλά μοριακά βάρη και θερμοκρασίες T_g, ικανοποιητικές ιδιότητες ως προς το διαχωρισμό CO₂/CH₄, ειδικά όσον αναφορά τη σύσταση 66/34 και σταθερότητα σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., & Drioli, E. (2010). *Membrane technologies for CO₂ separation. Journal of Membrane Science*, 359(1-2), 115–125. doi:10.1016/j.memsci.2009.11.040
2. L.M. Robeson, The Upper bound revisited, *J. Membr. Sci.* 320 (2008) 390–400. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>.
3. B.D. Freeman, Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes, *Macromolecules* 32 (1999) 375–380. <https://doi.org/10.1021/ma9814548>.
4. H.B. Park, J.Kamcev, L.M. Robeson, M.Elimelech, B.D. Freeman, Maximizing the Right Stuff: The Trade-Off Between Membrane Permeability and Selectivity, *Science* 356 (2017) eaab0530. <https://doi.org/10.1126/science.aab0530>.
5. Seo, Y., Hong, S. U., & Lee, B.-S. (2003). *Angewandte Chemie*, 115(10), 1177–1181. doi:10.1002/ange.200390272
6. Wallace H. Carothers, Polymerization. *Chemical Reviews* 1931 8 (3), 353-426, doi: 10.1021/cr60031a001
7. Kimura, K. (2012). *Nonstoichiometric Polycondensation. Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 95–113. doi:10.1016/b978-0-444-53349-4.00133-3
8. Zolotukhin MG, Fomine S, Lazo LM, Salcedo R, Sansores LE, Cedillo GG, Colquhoun HM, Fernandez-G JM, Khalizov AF. Superacid-catalyzed polycondensation of acenaphthenequinone with aromatic hydrocarbons. *Macromolecules*. 2005 Jul 12;38(14):6005-14.
9. Guzman-Gutierrez MT, Nieto DR, Fomine S, Morales SL, Zolotukhin MG, Hernandez MC, Kricheldorf H, Wilks ES. Dramatic enhancement of superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation reactions. *Macromolecules*. 2011 Jan 25;44(2):194-202.

10. Gao H. Synthesis of Linear Polymers in High Molecular Weights via Reaction-Enhanced Reactivity of Intermediates Using Friedel–Crafts Polycondensation. *ACS omega*. 2021 Feb 10;6(7):4527-33.
11. Kricheldorf HR, Zolotukhin MG, Cárdenas J. Non-stoichiometric polycondensations and the synthesis of high molar mass polycondensates. *Macromolecular rapid communications*. 2012 Nov 14;33(21):1814-32.
12. Cruz-Rosado A, Romero-Hernández JE, Rios-Lopez M, Lopez-Morales S, Cedillo G, Ríos-Ruiz LM, Cetina-Mancilla E, Palacios-Alquisira J, Zolotukhin MG, Vivaldo-Lima E. Molecular weight development in the superacid-catalyzed polyhydroxyalkylation of 1-propylisatin and biphenyl at stoichiometric conditions. *Polymer*. 2022 Mar 14;243:124616.
13. Cruz AR, Hernandez MC, Guzmán-Gutiérrez MT, Zolotukhin MG, Fomine S, Morales SL, Kricheldorf H, Wilks ES, Cárdenas J, Salmón M. Precision synthesis of narrow polydispersity, ultrahigh molecular weight linear aromatic polymers by A₂+ B₂ nonstoichiometric step-selective polymerization. *Macromolecules*. 2012 Sep 11;45(17):6774-80.
14. Romero-Hernández JE, Cruz-Rosado A, Zolotukhin MG, Vivaldo-Lima E. Modeling of Superacid Catalyzed Step-Growth Polymerization of Isatin and Biphenyl or Terphenyl Monomers. *Macromolecular Theory and Simulations*. 2017 Sep;26(5):1700031.