Załącznik numer 2 do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego AUTOREFERAT wersja polskojęzyczna

dr inż. Aleksandra Rybak Politechnika Śląska w Gliwicach Wydział Chemiczny Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

1. Imię i Nazwisko.

Aleksandra Rybak

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

1994-1998 – Studia magisterskie Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny Kierunek studiów: Technologia chemiczna Specjalność: Technologia chemiczna nieorganiczna i elektrochemia Uzyskany tytuł zawodowy: magister inżynier Tytuł pracy magisterskiej: *Badanie kinetyki procesu inwersji azotanu (III) sodu z zastosowaniem kwasu azotowego (V)* Promotor: Prof. Jerzy Piotrowski

1998-2003 – Studia doktoranckie Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny Dziedzina: Nauki chemiczne Uzyskany stopień: doktor Tytuł pracy doktorskiej: *Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska w analizie specjacyjnej próbek środowiska przyrodniczego* Promotor: dr hab.Rryszard Baranowski, Prof. Pol. Śl. Recenzenci pracy doktorskiej: prof. dr hab. Jerzy Siepak (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu), dr hab. inż. Jerzy Ciba, Prof. Pol. Śl. (Politechnika Śląska)

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

2003-2009 Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny Stanowisko: asystent 2009-obecnie Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny Stanowisko: adiunkt

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Nieorganiczno-organiczne membrany hybrydowe oparte o nieorganiczne wypełniacze o własnościach magnetycznych i różnorodne matryce polimerowe oraz ich zastosowanie w rozdzielaniu głównych składników powietrza

b) **Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego** (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy),

[H1] Aleksandra Rybak, Aurelia Rybak, Waldemar Kaszuwara, Mariusz Nyc, Monika Auguścik, (2019), Metal substituted sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid membranes with magnetic fillers for gas separation, Separation and Purification Technology, 210, 479–490, IF₂₀₁₈ = 3,927, 40 pkt. Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu problemu naukowego, zaplanowaniu części eksperymentalnej pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na zsyntezowaniu membran homogenicznych i heterogenicznych, magnetycznych opartych o matryce polimerowe z sulfonowanego poli(tlenku fenylenu) podstawionego jonami sodu i żelaza z proszkiem magnetycznym MQFP-14-12 o uziarnieniu 5 µm, metodą wylewania w zewnętrznym polu magnetycznym, zbadaniu przenikalności gazów: N₂, O₂ i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową, interpretacji wyników doświadczalnych, dotyczących własności transportowych i separacyjnych badanych membran magnetycznych wraz z powiązaniem ich z wynikami analizy ich własności magnetycznych, mechanicznych, reologicznych, krystalograficznego składu fazowego oraz składu chemicznego (dyfraktometria rentgenowska XRD, spektrometria FT-IR i spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną (EDS)), napisaniu wstępnej i skorygowanej wersji manuskryptu, opracowaniu materiałów do rysunków, wykresów oraz tabel i ich przygotowaniu oraz korespondencji z redakcją naukową czasopisma. Ponadto byłam kierownikiem oraz głównym wykonawcą w trzech projektach naukowych obejmujących badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na **70%**.

[H2] Aleksandra Rybak, Aurelia Rybak, Waldemar Kaszuwara, Sławomir Boncel, (2018), Poly(2,6dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid membranes filled with magnetically aligned ironencapsulated carbon nanotubes (Fe@MWCNTs) for enhanced air separation, *Diamond & Related Materials*, 83, 21–29, IF₂₀₁₈ = 2,232, 30 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu problemu naukowego, zaplanowaniu części eksperymentalnej pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na zsyntezowaniu membran homogenicznych i heterogenicznych, opartych o matryce polimerowe z poli(tlenku fenylenu) i sulfonowanego poli(tlenku fenylenu) z nanorurkami węglowymi Fe@MWCNT i zmodyfikowanymi Fe@MWCNT-OH, metodą wylewania bez i w zewnętrznym polu magnetycznym o różnej indukcji, zbadaniu przenikalności gazów: N₂, O₂ i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową, interpretacji wyników doświadczalnych, dotyczących własności transportowych i separacyjnych badanych membran magnetycznych wraz z powiązaniem ich z wynikami analizy ich własności magnetycznych, mechanicznych, krystalograficznego składu fazowego oraz składu chemicznego wypełniaczy (dyfraktometria rentgenowska XRD i spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną (EDS), napisaniu wstępnej i skorygowanej wersji manuskryptu, opracowaniu materiałów do rysunków, wykresów oraz tabel i ich przygotowaniu oraz korespondencji z redakcją naukową czasopisma. Ponadto byłam kierownikiem oraz głównym wykonawcą w dwóch projektach naukowych obejmujących badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na **75%**.

[H3] Aurelia Rybak, Aleksandra Rybak, Petr Sysel, (2018), Modeling of Gas Permeation through Mixed-Matrix Membranes Using Novel Computer Application MOT, *Applied Sciences*, 8 (7), 1166, IF₂₀₁₈=1,689, 25 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na udziale w sformułowaniu problemu naukowego, zaplanowaniu części eksperymentalnej pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na zsyntezowaniu membran homogenicznych i heterogenicznych, opartych o matrycę polimerową z hiperrozgałęzionego poliimidu (HBPI (ODPA/MTA)) i zeolitu 4A, metodą wylewania, zbadaniu przenikalności gazów: N₂, O₂ i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową, interpretacji wyników doświadczalnych, dotyczących własności transportowych i separacyjnych badanych membran wraz z porównaniem ich z wynikami teoretycznymi oszacowanymi za pomocą aplikacji komputerowej MOT na bazie modelu Maxwella i Bruggemana, udziale w napisaniu wstępnej i skorygowanej wersji manuskryptu, opracowaniu materiałów do tabel i ich przygotowaniu oraz korespondencji z redakcją naukową czasopisma. Ponadto byłam kierownikiem oraz głównym wykonawcą w trzech projektach naukowych obejmujących badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na **45%**.

[H4] Aleksandra Rybak, Aurelia Rybak, Waldemar Kaszuwara, Stefan Awietjan, Petr Sysel, Zbigniew J. Grzywna, (2017), The studies on novel magnetic polyimide inorganic-organic hybrid membranes for air separation, *Materials Letters*, 208, 14-18, $IF_{2017} = 2,687$, 35 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformulowaniu problemu naukowego, zaplanowaniu części eksperymentalnej pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na zsyntezowaniu membran homogenicznych i heterogenicznych, magnetycznych opartych o matryce polimerowe z liniowego (LPI (ODPA/MDA)) oraz hiperrozgałęzionego poliimidu (HBPI (ODPA/MTA)) z izotropowymi proszkami magnetycznymi MQFP-B+ o różnych uziarnieniach: 5, 7, 15 i 20 µm, metodą wylewania w zewnętrznym polu magnetycznym, zbadaniu przenikalności gazów: N_2 , O_2 i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową, interpretacji wyników doświadczalnych, dotyczących własności transportowych i separacyjnych badanych membran magnetycznych wraz z powiązaniem ich z wynikami analizy ich własności magnetycznych, mechanicznych, reologicznych, stabilności termicznej, krystalograficznego składu fazowego oraz składu chemicznego (dyfraktometria rentgenowska XRD i spektrometria IR), napisaniu wstępnej i skorygowanej wersji manuskryptu, opracowaniu materiałów do rysunków, wykresów oraz tabel i ich przygotowaniu oraz korespondencji z redakcją naukową czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na **65%**.

[H5] Aleksandra Rybak, Aurelia Rybak, Waldemar Kaszuwara, Stefan Awietjan, Rafał Molak, Petr Sysel, Zbigniew J. Grzywna, (2017), The magnetic inorganic-organic hybrid membranes based on polyimide matrices for gas separation, *Composites B*, 110, 161-170, $IF_{2017} = 4,920, 45$ pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformulowaniu problemu naukowego, zaplanowaniu części eksperymentalnej pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na zsyntezowaniu membran homogenicznych i heterogenicznych, magnetycznych opartych o matryce polimerowe z liniowego (LPI (ODPA/MDA)) oraz hiperrozgałęzionego poliimidu (HBPI (ODPA/MTA)) z proszkami magnetycznymi MQFP-B o różnych uziarnieniach: 5, 7, 15 i 20 µm, metodą wylewania w zewnętrznym polu magnetycznym, zbadaniu przenikalności gazów: N₂, O₂ i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową, interpretacji wyników doświadczalnych, dotyczących własności transportowych i separacyjnych badanych membran magnetycznych wraz z powiązaniem ich z wynikami analizy ich własności magnetycznych, mechanicznych, reologicznych, stabilności termicznej, krystalograficznego składu fazowego oraz składu chemicznego (dyfraktometria rentgenowska XRD i spektrometria IR), napisaniu wstępnej i skorygowanej wersji manuskryptu, opracowaniu materiałów do rysunków, wykresów oraz tabel i ich przygotowaniu oraz korespondencji z redakcją naukową czasopisma. Ponadto byłam głównym wykonawcą w projekcie naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy. Mój udział procentowy szacuję na **60%**.

[H6] Aleksandra Rybak, Aurelia Rybak, Waldemar Kaszuwara, Stefan Awietjan, Jakub Jaroszewicz, (2016), The rheological and mechanical properties of magnetic hybrid membranes for gas mixtures separation, *Materials Letters*, 183, 170–174. IF₂₀₁₆ = 2,572, 35 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu problemu naukowego, zaplanowaniu części eksperymentalnej pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na zsyntezowaniu membran homogenicznych i heterogenicznych, magnetycznych opartych o matryce polimerowe z etylocelulozy (EC) i poli(tlenku 2,6-dimetylo-1,4- fenylenu) (PPO) z proszkami magnetycznymi MQFP-14-12, MQFP-16-7 i MQFP-B o różnych uziarnieniach: d_m =7-36 µm, metodą wylewania w zewnętrznym polu magnetycznym, zbadaniu przenikalności gazów: N₂, O₂ i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową, interpretacji wyników doświadczalnych, dotyczących własności transportowych i separacyjnych badanych membran magnetycznych wraz z powiązaniem ich z wynikami analizy mikrostruktury, jak i ich własności mechanicznych oraz reologicznych, napisaniu wstępnej i skorygowanej wersji manuskryptu, opracowaniu materiałów do rysunków oraz wykresów i ich przygotowaniu oraz korespondencji z redakcją naukową czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na **70%**.

[H7] Aleksandra Rybak, Aurelia Rybak, Waldemar Kaszuwara, (2016), Characterization of selected parameters of organic-inorganic hybrid membranes based on various polymers and Nd-Fe-B fillers, *Archives of Metallurgy and Materials*, 61, 4, $IF_{2015} = 1,09$, $IF_{2016} = 0,571$, 30 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu problemu naukowego, zaplanowaniu części eksperymentalnej pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na zsyntezowaniu membran homogenicznych i heterogenicznych, magnetycznych opartych o matryce polimerowe z etylocelulozy (EC) i poli(tlenku 2,6-dimetylo-1,4- fenylenu) (PPO) z proszkami magnetycznymi MQP-14-12, MQFP-16-7 i MQFP-B o różnych uziarnieniach: 5, 25 i 20-50 μ m, metodą wylewania w zewnętrznym polu magnetycznym, zbadaniu przenikalności gazów: N₂, O₂ i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową, interpretacji wyników doświadczalnych, dotyczących własności transportowych i separacyjnych badanych membran magnetycznych wraz z powiązaniem ich z wynikami analizy ich własności magnetycznych, mechanicznych, reologicznych oraz strukturalnych, napisaniu wstępnej i skorygowanej wersji manuskryptu, opracowaniu materiałów do rysunków, wykresów oraz tabel i ich przygotowaniu oraz korespondencji z redakcją naukową czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na **80%**.

[H8] Aleksandra Rybak, Waldemar Kaszuwara, (2015), Magnetic properties of the magnetic hybrid membranes based on various polymer matrices and inorganic fillers, *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 205-214. IF₂₀₁₅ = 3,014, 35 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu problemu naukowego, zaplanowaniu części eksperymentalnej pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na zsyntezowaniu membran homogenicznych i heterogenicznych, magnetycznych opartych o matryce polimerowe z etylocelulozy (EC) i poli(tlenku 2,6-dimetylo-1,4- fenylenu) (PPO) z proszkami magnetycznymi MQFP-14-12, MQFP-16-7 i MQFP-B o różnych uziarnieniach: d_m =7-36 µm, metodą wylewania w zewnętrznym polu magnetycznym, zbadaniu przenikalności gazów: N₂, O₂ i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową, interpretacji wyników doświadczalnych, dotyczących własności transportowych i separacyjnych badanych membran magnetycznych wraz z powiązaniem ich z wynikami analizy ich własności magnetycznych, strukturalnych, krystalograficznych. Przeprowadzono również badania rozkładu wielkości cząstek dla stosowanych proszków magnetycznych, jak i ich analizę krystalograficzną. Mój wkład polegał również na napisaniu wstępnej i skorygowanej wersji manuskryptu, opracowaniu materiałów do rysunków, wykresów oraz tabel i ich przygotowaniu oraz korespondencji z redakcją naukową czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na **85%**.

[H9] Aleksandra Rybak, Zbigniew J. Grzywna, Petr Sysel, (2013), Mixed matrix membranes composed of various polymer matrices and magnetic powder for air separation, *Separation and Purification Technology*, 118, 424 - 431. IF₂₀₁₃ = 3,065, 40 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na sformułowaniu problemu naukowego, zaplanowaniu części eksperymentalnej pracy, wykonaniu doświadczeń polegających na zsyntezowaniu membran homogenicznych i heterogenicznych, magnetycznych opartych o matryce polimerowe z etylocelulozy (EC), liniowego (LPI (ODPA/MDA)) oraz hiperrozgałęzionego poliimidu (HBPI (ODPA/MTA)) z różnymi dodatkami proszku magnetycznego MQP-14-12 o uziarnieniu d₅₀=25µm, metodą wylewania w zewnętrznym polu magnetycznym, zbadaniu przenikalności gazów: N₂, O₂ i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową, interpretacji wyników doświadczalnych, dotyczących własności transportowych i separacyjnych badanych membran magnetycznego generowanego przez membrany oraz zawartości wypełniacza nieorganicznego oraz powiązania ich z wynikami analizy stabilności termicznej oraz składu chemicznego, napisaniu wstępnej i skorygowanej wersji manuskryptu, opracowaniu materiałów do rysunków, wykresów oraz tabel i ich przygotowaniu oraz korespondencji z redakcją naukową czasopisma. Mój udział procentowy szacuję na 75%.

Wskaźnik Impact Factor (IF) podano zgodnie z rokiem opublikowania. W przypadku prac opublikowanych w roku 2019 przyjęto IF z roku 2018.

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

1. Cel

Celem powyższej rozprawy habilitacyjnej było wprowadzenie nowego typu membran hybrydowych o własnościach magnetycznych (umożliwiające dodatkowe zróżnicowanie transportu tlenu i azotu), opracowanie metody otrzymywania hybrydowych membran magnetycznych oraz zbadanie ich własności separacyjnych, przenikalności gazów oraz ich potencjalnego zastosowania w separacji głównych składników powietrza. Zbadane parametry powiązano z ich własnościami magnetycznymi, mechanicznymi i reologicznymi oraz szeregiem innych zbadanych przy użyciu stosownych technik (XRD, IR, TGA, SEM, EDX, itd.). W ramach poniższej rozprawy zaproponowano szereg membran hybrydowych opartych o różnorodne matryce polimerowe oraz dodatki nieorganiczne. Jako matryc polimerowych użyto etylocelulozy (EC), poli(tlenku 2,6-dimetylo-1,4-fenylenu) (PPO), liniowego (LPI (ODPA/MDA)) i hiperrozgałęzionego poliimidu (HBPI (ODPA/MTA)) oraz ich modyfikacji, jak sulfonowany poli(tlenek 2,6-dimetylo-1,4- fenylenu) (SPPO), sulfonowany poli(tlenek 2,6-dimetylo-1,4fenylenu) z wprowadzonymi kationami sodu (NaSPPO) i żelaza (FeSPPO). Natomiast dodatki nieorganiczne stanowiły proszki magnetyczne o zróżnicowanym składzie (stopy: Nd-Pr-Fe-B, Nd-Nb-Fe-B, Nd-Fe-Co-B) i uziarnieniu (5-20 µm) oraz wielościenne nanorurki węglowe Fe@MWCNT, modyfikowane poprzez priming ich powierzchni, badź hydroksylowanie. Zaproponowano również wstępną wersję aplikacji MOT, przeznaczona do zaprojektowania membran hybrydowych o odpowiednich własnościach transportowych i separacyjnych, wykorzystywanych do rozdzielania tlenu i azotu, opartą o modele Maxwella i Bruggemana.

2. Wprowadzenie

Otrzymywanie tanich gazów o wysokiej czystości lub wzbogaconych mieszanin gazowych jest obecnie istotnym problemem zarówno w przemyśle, medycynie, ochronie środowiska, jak i w życiu codziennym (ograniczenie globalnego ocieplenia, usuwanie CO₂ ze spalin, wzbogacanie lub rozdzielanie składników powietrza, oczyszczanie gazu ziemnego i gazu składowiskowego, itd.) [1-3]. Metody rozdzielania mieszanin gazowych lub wzbogacania ich w konkretny składnik można podzielić na dwie grupy: kriogeniczne i niekriogeniczne, z których najczęściej stosuje się kriogeniczną destylację oraz adsorpcję zmiennociśnieniową. Do niekriogenicznych metod zaliczamy selektywną adsorpcję na zeolitach i adsorbentach weglowych oraz separację membranową [4-6]. W ostatnich latach niezwykle atrakcyjną techniką separacyjną z powodu licznych zalet, takich jak: wysoka stabilność i wydajność, łatwość obsługi, niskie koszty operacyjne i wymogi energetyczne stała się technologia membranowa. Jednakże zazwyczaj wykorzystywane membrany polimerowe i nieorganiczne posiadają zarówno wady, jak i zalety. Membrany polimerowe charakteryzują się wysokimi przenikalnościami gazów, można je uzyskać w formie cienkich membran, ale mają niską stabilność termiczną i chemiczną. Podczas gdy membrany nieorganiczne odznaczają się zwykle wysoką wytrzymałością mechaniczną, termiczną i chemiczną. Jednakże wymagają one znacznych nakładów finansowych i charakteryzują się niższą zdolnością przetwórczą niż organiczne membrany polimerowe [7-9]. Dlatego głównym celem obecnych badań stało się stworzenie wysoko przenikalnej i selektywnej membrany o odpowiedniej wytrzymałości. W związku z czym wprowadzenie nowych materiałów polimerowych przeznaczonych do separacji gazów lub modyfikacja już istniejących stało się bardzo ważnym czynnikiem rozwoju technik membranowych [4].

W przypadku separacji mieszaniny cząstek gazów, takich jak, tlen i azot za pomocą membran polimerowych można uzyskać jedynie pewną ograniczoną selektywność i przenikalność, dlatego też polimery mogą być modyfikowane poprzez różne podstawienia, jak: karboksylowanie, bromowanie, acylowanie, sulfonylowanie, sulfonowanie, itd. Wszystkie te procesy poprawiają chemiczną i termiczną wytrzymałość oraz selektywność O₂/N₂ badanych membran, ale niestety zmniejszają przenikalność O₂ [10]. Takie podstawione polimery mogą być modyfikowane dalej poprzez wprowadzenie kationów metali, jak np.: Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺. Możliwe jest również tworzenie kopolimerów lub membran węglowych otrzymywanych na drodze pirolizy polimerowych prekursorów (żywic fenolowych, poliimidów, polialkoholu furfurylowego, celulozy, poliakrylonitrylu, tlenków polifenylenu, itd.) [11, 12]. W celu przezwyciężenia ograniczeń membran polimerowych i membran nieorganicznych prowadzone są w dalszym ciągu badania mające na celu wytworzenie alternatywnych materiałów membranowych.

Dlatego też następną, bardzo obiecującą strategią pozwalającą na polepszenie własności separacyjnych i transportu gazów przez polimerowe membrany jest wprowadzenie nieorganicznych dodatków (zeolitów, węglowych sit molekularnych, nanocząstek krzemu, nanorurek węglowych, krzemianów, nanocząstek metali, tlenków metali, sadzy, włókna węglowego, związków metaloorganicznych, grafenu itd.) do matrycy polimerowej. Ta nowa klasa materiałów membranowych o znaczącym potencjale w membranowej technologii separacyjnej nazywana jest membranami o mieszanej matrycy (MMMs) lub membranami hybrydowymi. W wielu przypadkach matryca polimerowa pełni tutaj rolę medium dyspersyjnego, które stabilizuje i chroni mikro- oraz nanocząstki, podczas gdy wypełniacze wprowadzone do polimeru pozytywnie modyfikują ich własności mechaniczne, optyczne lub elektryczne [13]. Membrany te łączą selektywność cząstek wypełniacza i łatwość otrzymywania membran polimerowych [12]. Można je podzielić na trzy główne grupy, takie jak membrany: polimer-ciało stałe, polimer-ciecz i polimer-ciecz-ciało stałe. Jednak największe zainteresowanie wzbudziły membrany MMM polimer – ciało stałe. Jako matrycę polimerową do wytwarzania membran hybrydowych stosowano zarówno polimery szkliste, jak i kauczukowe. W przypadku polimerów kauczukowych oddziaływanie

międzyfazowe między nimi a wypełniaczami jest prawdopodobnie silniejsze, ze względu na większą mobilność łańcuchów polimerowych [14]. Z drugiej strony, szkliste polimery charakteryzowały się większą stabilnością mechaniczną i lepszymi właściwościami transportu gazów, ale niestety często wykazywały wady powierzchni międzyfazowych [15, 16]. Redukcję potencjalnych problemów związanych z wadami powierzchni międzyfazowych można osiagnąć wieloma metodami, jak: chemiczna modyfikacja powierzchni nieorganicznych dodatków z wykorzystaniem odpowiednich silanowych i aminowych środków sprzęgających, powlekanie kauczukiem silikonowym, dodawanie plastyfikatorów itd. [17, 18].

Tak więc widać, że efektywność tego rodzaju membran zależy głównie od wyboru matrycy polimerowej, wypełniacza nieorganicznego, a także od wzajemnego oddziaływania pomiędzy tymi 2 materiałami, ich kompatybilności i dobrej dyspersji fazy nieorganicznej [19]. Stwierdzono, że dyspergując nieprzenikalne cząstki w polimerach można doprowadzić do spadku przenikalności gazów, co może być spowodowane wzrostem zakrzywienia ścieżki dyfuzyjnej cząsteczek gazu transportowanych przez membranę polimerową i spadkiem rozpuszczalności gazowego penetranta w membranie [14]. Jednakże wiele przeprowadzonych badań wykazało również istnienie tendencji odwrotnej w przypadku szklistych polimerów, wypełnionych nieporowatymi wypełniaczami, które mają predyspozycje do formowania agregatów, co prowadzi do zmiany upakowania polimeru oraz tworzenia wolnych przestrzeni [20]. Tego rodzaju kompozyty stały się materiałami cieszącymi się dużym zainteresowaniem badaczy, ponieważ ich własności mogą być odpowiednio dobrane poprzez kontrolowanie: składu, zawartości i morfologii dodawanych cząstek nieorganicznego wypełniacza, zastosowanie różnych technik otrzymywania lub modyfikacji matrycy polimerowej (poprawa interakcji między tymi dwoma materiałami, ich kompatybilności i dyspersji fazy nieorganicznej) [13, 21].

W ostatnich latach wielu badaczy skupiło się na nowym typie materiałów hybrydowych, opartych o kompozyty polimerowe z wypełniaczami dielektrycznymi lub/i magnetycznymi. Układy koloidalne (ferrofluidy i ciecze magnetoreologiczne) oraz cząstki magnetyczne wrażliwe na działanie pola magnetycznego znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach, jak medycyna, procesy separacji próbek środowiskowych i biologicznych [22, 23]. Wprowadzenie cząstek magnetycznych do matryc polimerowych pozwoliło na uzyskanie materiałów wykazujących nowe interesujące własności [24-26]. Dlatego też moje badania skupiły się na wykorzystaniu powyższych własności w separacji składników powietrza, poprzez wprowadzenie magnetycznego wypełniacza w postaci izotropowych proszków magnetycznych o odpowiednio dobranym składzie pierwiastkowym i uziarnieniu, pozwalającym na osiągnięcie wysokich parametrów pola magnetycznego oraz odpornych termicznie. Z uwagi na to, że separacja tlenu i azotu na tradycyjnych membranach polimerowych jest w pewnym stopniu ograniczona, zdecydowano się na wprowadzenie nowego rodzaju magnetycznych membran hybrydowych. Prawdziwym wyzwaniem w membranowym procesie rozdzielania powietrza stało się zapewnienie dodatkowych warunków różnicujących (oprócz rozpuszczalnościowo-dyfuzyjnych) transport tlenu i azotu. Dlatego wprowadzono ideę membran magnetycznych [27-32], która opiera się na spostrzeżeniu, że tlen i azot mają inne własności magnetyczne, tzn. tlen jest paramagnetykiem, podczas gdy azot jest diamagnetykiem, co daje realną szansę na ich separację. W tym celu cząstki proszku magnetycznego zostały zdyspergowane w matrycy polimerowej (membrany magnetyczne), a oprócz tego wprowadzono również zewnętrzne pole magnetyczne w postaci magnesów po obydwu stronach komory permeacyjnej (komora magnetyczna). Najbardziej efektywne było użycie obu tych rozwiązań razem.

Ponieważ cząsteczka tlenu jest paramagnetykiem, dlatego możemy oczekiwać, że wprowadzenie proszku magnetycznego do matrycy polimerowej powinno wpłynąć na jego transport, podczas gdy wpływ na własności transportowe diamagnetycznego azotu będzie znacznie mniejszy. W przypadku membran magnetycznych zdyspergowane cząstki proszku magnetycznego tworzą w matrycy polimerowej

rozwiniętą strukturę kanałów magnetycznych. Powyższa idea kanałów magnetycznych może wyjaśniać wzrost współczynnika przenikalności gazów, a w szczególności tlenu w membranach magnetycznych. A mianowicie paramagnetyczny tlen może oddziaływać z cząstkami magnetycznymi tworzącymi kanał i dlatego preferować pozostanie w wysokoprzenikalnej strefie kanału magnetycznego. Podczas gdy cząsteczka diamagnetycznego azotu jest raczej odpychana od cząstek magnetycznych i będzie transportowana przez międzyfazową powierzchnię na skutek ruchów termicznych [27-32].

Drugim elementem, który odgrywa istotną rolę w przygotowaniu odpowiednich membran do separacji gazów jest wybór odpowiedniego polimeru jako matrycy membrany hybrydowej. Zależy on od wielu cech, takich jak: przenikalność gazu i właściwości mechaniczne, ich koszt itp. Zazwyczaj niestety wysoce selektywne polimery nie odznaczaja się wysoką przenikalnością i odwrotnie [33].

Z uwagi na to, że grupa Li i Huanga pracująca nad membranami na bazie etylocelulozy (EC) uzyskała obiecujące wyniki, jako pierwszą matrycę moich membran magnetycznych wykorzystałam EC [34, 35]. Biorąc jednak pod uwagę ograniczone możliwości zarówno mechaniczne, jak i separacyjne tych membran dalsze badania skupiły się na matrycy z poli(tlenku fenylenu) (PPO) i jego modyfikacjach, a także membranach na bazie poliimidów (PI).

Poli(tlenek 2,6-dimetylo-1,4-fenylenu) (PPO) jest polimerem o jednej z najwyższych przenikalności gazów wśród aromatycznych polimerów (upakowanie łańcucha jest tłumione (stosunkowo duże FFV) przez obecność wiązań eterowych i brak grup polarnych). Został wybrany jako matryca ze względu na doskonałe właściwości mechaniczne, plastyczność i wysoką temperaturę zeszklenia. Membrany PPO wykazują niestety umiarkowaną selektywność, spowodowaną utrudnionym swobodnym obrotem pierścienia fenylowego przez grupy metylowe przyłączone po jego obu stronach. PPO nie jest również łatwo rozpuszczalny w konwencjonalnych rozpuszczalnikach polarnych aprotonowych, ponieważ jest to polimer hydrofobowy. W celu polepszenia transportu gazów przez PPO zastosowano wiele podstawień elektrofilowych, takich jak na przykład: bromowanie, karboksylacja, sulfonylowanie, acylowanie, itd. [36].

Jednym ze sposobów poprawy selektywności polimeru jest wprowadzenie grup polarnych, indukujących silniejsze interakcje między łańcuchami polimeru, tak jak w badaniach przeprowadzonych dla Nafionu, sulfonowanego polistyrenu, polieterosulfonu i poli(eteroeteroketonu) [37-39]. Sulfonowanie PPO powoduje liniowy wzrost gęstości wraz ze wzrostem wartości IEC, a także poprawia selektywność O₂/N₂, ale niestety zmniejsza przenikalność O₂ [11]. W konsekwencji czego powoduje tylko nieznaczną poprawę położenia SPPO w stosunku do górnej granicy linii Robesona dla polimerów i dlatego też wymaga dalszych modyfikacji (np. wprowadzanie kationów metali). Jednakże w zależności od wartościowości i wielkości kationów wprowadzonych do SPPO, zarówno struktura fizyczna, jak i właściwości transportu gazów przez MeSPPO mogą ulegać znacznej i różnorodnej zmianie [11, 36].

Jako następną matrycę polimerową wykorzystałam aromatyczne poliimidy ze względu na ich dużą selektywność w separacji gazów oraz doskonałą stabilność termiczną, chemiczną i mechaniczną [40, 41]. Liniowe i hiperrozgałęzione aromatyczne poliimidy są jedną z bardziej znaczących grup polimerów i znajdują wiele zastosowań w mikroelektronice, przemyśle lotniczym, a także w badaniach przestrzeni kosmicznej oraz membranowych technologiach separacyjnych. W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem cieszą się hiperrozgałęzione polimidy (HBPI) o unikalnych właściwościach transportowych i separacyjnych, wynikających z rozgałęzionej struktury (obecność wnęk w sztywnej strukturze HBPI, odgrywających rolę ścieżek dyfuzyjnych, umożliwiających szybszy transport cząsteczek gazu) i dużej ilości grup końcowych (selektywna sorpcja gazów) [42]. Jednakże membrany LPI i HBPI charakteryzują się niestety niewielkimi strumieniami i przenikalnością gazów, ale mogą stanowić doskonałą matrycę polimerową dla nieorganiczno-organicznych membran hybrydowych o zwiększonej przenikalności [43].

W celu zwiekszenia kompatybilności dodatku nieorganicznego z matryca polimerowa i zmniejszenia rozmiaru wprowadzanych cząstek jako nowy wypełniacz zaproponowano wielościenne nanorurki węglowe Fe@MWCNT. CNT ze względu na swoje wyjątkowe właściwości mechaniczne, optyczne, termiczne, elektryczne i magnetyczne znalazły wiele potencjalnych zastosowań w różnych dziedzinach, takich, jak: kataliza, elektronika, technologia wojskowa, energetyka, inżynieria materiałowa lub nanomedycyna [44, 45]. Obecnie szczególnie interesującą grupę stanowią CNT otrzymywane przez synergie hybrydowych składników materiałów, tj. nanostruktur weglowych i nanocząstek magnetycznych (CEMNP i MNP) [46]. Wiele wypełniaczy na bazie węgla, takich jak sadza (CB), grafen, fulereny stosowano jako wypełniacze w membranach hybrydowych, wykorzystywanych w rozdzielaniu mieszanin gazowych. Z uwagi na to, że CNT w porównaniu z innymi alotropami węgla wykazują doskonałe właściwości mechaniczne, mają gładką powierzchnię i dużą powierzchnię właściwa, będą stanowiły odpowiednie wypełniacze nieorganiczno-organicznych membran hybrydowych (lepsza odporność mechaniczna, liczne selektywne miejsca adsorpcji cząsteczek gazu i wysoce wydajny transport gazów) [44, 47]. Jednakże, MWCNT mają tendencję do agregowania w matrycy polimerowej (poprzez siły van der Waalsa i interakcje π - π), co może prowadzić do zmniejszenia przenikalności. Może to być spowodowane tym, że nanorurki losowo zdyspergowane w matrycy polimerowej będą powodowały transport poprzez nieciągłe i kręte ścieżki międzyfazowych pustych przestrzeni między agregatami MWCNT, a polimerem [44, 48, 49]. Aby zmaksymalizować przenikalność i selektywność membran hybrydowych, pożądane jest równomierne zdyspergowanie MWCNT oraz stosowne ich uporządkowanie w matrycy polimerowej. W tym celu stosowano kilka metod, takich jak funkcjonalizacja/modyfikacja ścian zewnętrznych CNT (funkcjonalizacja kowalencyjna i niekowalencyjna) i/lub matrycy polimerowej, a także wprowadzenie pola elektrycznego [46, 48, 50].

Z uwagi na to, że Fe@MWCNT mają tendencję do agregowania w matrycy polimerowej, co może prowadzić do zmniejszenia transportu gazów przez membrany, zaproponowano w ramach powyższej rozprawy habilitacyjnej zastosowanie pola magnetycznego i funkcjonalizację zarówno dodatku nieorganicznego, jak i matrycy polimerowej. Cząstki gazu mogą być transportowane pomiędzy uporządkowanymi "suprastrukturami" utworzonymi przez Fe@MWCNT w polu magnetycznym. Ze względu na właściwości paramagnetyczne cząsteczek tlenu, mogą one być przyciągane przez te struktury o lekko ferromagnetycznych właściwościach (większe powinowactwo), podczas gdy diamagnetyczny azot przemieszcza się pomiędzy utworzonymi "suprastrukturami" w matrycy polimerowej wzdłuż bardziej krętych ścieżek i ulega wolniejszej dyfuzji [H2].

3. Metody wyznaczania współczynników transportu gazów przez membrany

Prawdziwym wyzwaniem jeżeli chodzi o separację powietrza z zastosowaniem membran polimerowych było zapewnienie zróżnicowanych warunków transportu (oprócz sorpcyjno-dyfuzyjnych) tlenu i azotu. Te niezbędna różnica została uzyskana poprzez wprowadzenie pola magnetycznego, które aktywnie wpływa na transport paramagnetycznego tlenu. Proces przenikania czystych gazów bądź mieszaniny tlenu i azotu przez membrany magnetyczne można opisać za pomocą modelu transportu masy, składającego się z układu 2 równań Smoluchowskiego z uwzględnieniem członu dryftowego, związanego z wpływem pola magnetycznego na transport paramagnetycznego tlenu [9, 27, 51:]

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_{11} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{12} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} - w \frac{\partial c_1}{\partial x}$$
(1)

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}$$
(2)

dla x \in [0, 1], t \in [0,R⁺], warunki początkowe i brzegowe,

$$c_{1}(0,t) = c_{01} \qquad c_{2}(0,t) = c_{02}$$

$$c_{1}(1,t) = 0 \qquad c_{2}(1,t) = 0$$

$$c_{1}(x,0) = 0 \qquad c_{2}(x,0) = 0$$

gdzie indeks 1 odnosi się do tlenu, a 2 do azotu.

W celu przeanalizowania mechanizmu transportu gazów przez badane membrany przeprowadzono badania przenikalności gazów, takich jak N₂, O₂ i powietrze syntetyczne z wykorzystaniem niskociśnieniowej aparatury do badania przenikalności gazów w połączeniu z chromatografem gazowym, przeznaczonym do badania składu permeatu na wyjściu z membrany. Do analizy danych eksperymentalnych zastosowano metodę opóźnień czasowych, otrzymując kilka ważnych współczynników transportu, jak: D_L , \overline{D} , P, S i α .

Podczas badania przenikania gazów przez membranę mierzono objętościowe natężenie przepływu permeatu na wyjściu Q, które w warunkach standardowych jest zdefiniowane następująco [6]

$$Q_{STP} = Q \frac{T_{STP} p}{T p_{STP}}$$
(3)

gdzie:

Q – objętościowe natężenie przepływu [cm³/s],

p-ciśnienie atmosferyczne [Pa],

T – temperatura [K],

 p_{STP} – ciśnienie w warunkach standardowych, $p_{STP} = 1.013 \cdot 10^5$ Pa,

 T_{STP} – temperatura w warunkach standardowych, T_{STP} = 293.15 K.

Aby uniknąć konieczności wzięcia pod uwagę wpływu zmian temperatury i ciśnienia na wyniki pomiarowe, przeliczono je na warunki standardowe.

Następnie objętościowe natężenie przeływu Q_{STP} przeliczono na strumień masy J [6]:

$$J = \frac{Q_{ST}}{A}$$

(4)

gdzie:

 Q_{STP} – objętościowe natężenie przeływu w warunkach standardowych $\left| \frac{cm_{STP}^3}{s} \right|$,

A – aktywna powierzchnia membrany [cm²].

Na podstawie J_S , obliczono współczynnik przenikania P z wykorzystaniem poniższego równania [9, 20, 30, 51]:

$$P = \frac{J_S l}{\Delta p} \tag{5}$$

gdzie:

 $P - \text{współczynnik przenikania [Barrer], Barrer} = \frac{\text{cm}_{\text{STP}}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \cdot 10^{-10},$

l – grubość membrany [cm],

 Δp – różnica ciśnień po obydwu stronach membrany [cmHg],

 J_s – strumień masy w stanie stacjonarnym $\left| \frac{\mathrm{cm}_{\mathrm{STP}}^3}{\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}} \right|$.

Po scałkowaniu strumienia J względem czasu, otrzymano krzywą przenikania Q^a (l, t), przedstawioną na Rys. 1. Metody opóźnień czasowych użyto do wyznaczenia Δc_0 i opóźnienia czasowego L^a . Pierwszy parametr wyznaczono z przecięcia się asymptoty do krzywej przenikania w stanie stacjonarnym z osią Q^a (l, t). Natomiast drugi parametr L^a wyznaczono z przecięcia się asymptoty krzywej z osią czasu [9, 20, 30].

Średni współczynnik dyfuzji \overline{D} wyznaczono dla stanu stacjonarnego przenikania zgodnie ze wzorem [9]: $\overline{D} = \frac{J_s \cdot l}{r_s \cdot l}$

$$D = \frac{1}{\Delta c_0} \tag{6}$$

gdzie:

 J_s – dyfuzyjny strumień masy w warunkach stacjonarnych (cm³_{STP}/cm²·s),

l-grubość membrany (cm),

 Δc_0 - stężenie równowagowe tlenu [cm³_{STP}/cm³].

Porównując wartość współczynnika dyfuzji \overline{D} z wartością współczynnika D_L wyznaczonego za pomocą opóźnienia czasowego L^a [9, 20, 30] na podstawie równania:

$$D_L = \frac{l^2}{6L^a(l)} \tag{7}$$

można zgłębić naturę procesu transportu gazów przez membrany. A mianowicie, jeżeli $\overline{D} = D_L$, przyjmuje się, że mamy do czynienia z idelanie Fickowską dyfuzją. W przeciwnym razie można mieć do czynienia z pewnymi dodatkowymi procesami, jak na przykład dryf, który jest miarą siły pola potencjalnego, powodującego ukierunkowany ruch badanych cząsteczek.

Biorąc pod uwagę rolę, jaką spełnia pole magnetyczne w procesie transportu gazów przez membrany magnetyczne wprowadzono dodatkowy parametr, czyli współczynnik dryfu *w*, który mierzy siłę pola potencjalnego. W przypadku membran magnetycznych, obecność dryfu jest związana z udziałem pola magnetycznego w ukierunkowaniu ruchu cząsteczek gazu (szczególnie paramagnetycznego tlenu) przez membranę, wzdłuż lini pola magnetycznego. Biorąc pod uwagę fakt, że udział dyfuzji w całkowitym strumieniu jest niezależny od pola magnetycznego, możemy rozdzielić go na część związaną z dryfem i dyfuzyjną [9]:



Membrana polimerowa $J_{Bi} = J_0 + w_{Bi}\Delta c_0$

 $w_{Bi} = \frac{J_{Bi} - J_0}{\Delta c_0} \tag{10}$

dryf

Gdzie:

(8)

(9)

 w_{Bi} – współczynnik dryfu [cm/s], J_{Bi} – strumień tlenu przez membranę magnetyczną o określonej indukcji magnetycznej $B_i \left[\frac{\text{cm}_{\text{STP}}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right]$, J_0 – strumień tlenu przez membranę homogeniczną polimerową $\left[\frac{\text{cm}_{\text{STP}}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right]$, Δc_0 – stężenie równowagowe tlenu [cm $_{\text{STP}}^3$], B_i – indukcja magnetyczna membrany [T]

Następny parameter, współczynnik sorpcji (rozpuszczalności) jest miarą wielkości sorpcji gazu w membranie. Charakteryzuje on wielkość podziału penetranta pomiędzy membranę i zewnętrzną fazę w stanie równowagi. Można go wyznaczyć z następującej zależności [9, 20]:

$$S = \frac{P}{\overline{D}}$$
(11)

gdzie:

S -współczynnik sopreji $\left[\frac{cm_{STP}^{s}}{cm^{s} \cdot cmHg}\right]$

Z kolei idealny współczynnik selektywności $\alpha_{02/N2}$ wyznaczano jako stosunek współczynników przenikalności [9, 20]:

$$\alpha_{02/N2} = \frac{P_{02}}{P_{N2}} \tag{12}$$

gdzie:

P₀₂, P_{N2} – współczynniki przenikalności czystych gazów.



Rys. 1. Zależność masy wypływającego penetranta od czasu w procesie przenikania gazu przez membranę [9]

4. Modelowanie procesu transportu gazów przez membrany hybrydowe

Transport gazu przez nieorganiczno-organiczne membrany hybrydowe jest skomplikowanym zjawiskiem. Aby przewidzieć przenikalność gazu przez tego rodzaju membrany, zaproponowano wiele modeli teoretycznych [52], między innymi model stworzony przez Jamesa Clerk'a Maxwella. Podczas wcześniejszych badań dotyczących zastosowania nieorganiczno-organicznych membran hybrydowych w separacji mieszanin gazowych, okazało się, że konieczne jest posiadanie odpowiedniego narzędzia, które pozwoliłoby na optymalny dobór komponentów membran hybrydowych o odpowiednich własnościach separacyjnych [9, 20, 27-32]. Dlatego zaproponowano nowoczesną aplikację komputerową

MOT (Membrane Optimization Tool) do modelowania procesów transportu gazu przez membrany o mieszanej matrycy MMM. Obecna wersja aplikacji została oparta na modelach Maxwella i Bruggemana, a jej działanie zweryfikowane na przykładzie 4 typów membran hybrydowych, składających się z różnych typów matrycy polimerowej, takich jak: poli(octan winylu), 2,2'-BAPB+BPADA, Ultem, hiperrozgałęziony poliimid (ODPA-MTA) i zeolitu 4A. Błędy AARE i RMSE zostały obliczone w celu porównania teoretycznych wyników uzyskanych w aplikacji MOT z wynikami eksperymentalnymi.

Pierwsze matematyczne badania opisu transportu gazów przez MMM dotyczyły idealnej struktury tych hybrydowych membran, zarówno ich matrycy polimerowej, jak i fazy zdyspergowanej. Założono, że kontakt między tymi dwiema fazami na granicy faz polimer-cząstka jest wolny od defektów. Ta teoretyczna dwufazowa morfologia może być opisana za pomoca modelu Maxwella, który oryginalnie został stworzony w celu opisania przewodnictwa cieplnego lub elektrycznego w ośrodkach kompozytowych. Jednak uzyskanie membran hybrydowych wolnych od defektów na granicy polimercząstka nieorganiczna jest trudne do osiągnięcia. Wprowadzenie cząstek wypełniacza może modyfikować właściwości sąsiadującej z nim fazy polimerowej, co wpływa na wydajność separacyjną membrany hybrydowej [19, 53]. Biorąc pod uwagę różne rodzaje efektów związanych z oddziaływaniem fazy nieorganicznej i organicznej, można wyróżnić pięć różnych morfologii (idealna, pusta, usztywniona, z blokowaniem porów i aglomeracją w połączeniu z blokowaniem porów), których wpływ na transport gazu może prowadzić do różnych efektów. W przypadku tworzenia się pustych przestrzeni pomiędzy cząstkami wypełniacza i matrycą polimerową można zaobserwować wzrost przenikalności gazu przy małym dodatku wypełniacza. Jednakże nie obserwuje się znaczących zmian w selektywności takich membran. Z kolei w membranach o dużym dodatku wypełniacza i nieodpowiednim rozkładzie przestrzennym cząstek, wokół skupisk zagregowanych cząstek mogą się tworzyć puste przestrzenie, a ich selektywność może się drastycznie zmniejszyć. Usztywnienie może zwykle prowadzić do zwiększenia współczynnika selektywności, podczas gdy współczynnik przenikalności maleje. Z kolei, gdy zwiększa się blokowanie porów, współczynnik przenikalności ma skłonność do zmniejszania się, podczas gdy współczynnik selektywności może być wyższy niż w czystej matrycy polimerowej. Podczas gdy MMM składają się z wypełniaczy zarówno o dużych, jak i małych porach mamy do czynienia z kombinacją tych 2 defektów, takich jak wady kanałów i blokowanie porów [14]. Początkowo równanie Maxwella uznano za proste i skuteczne narzędzie do przewidywania właściwości transportu gazów przez membrany MMM [54]. Teoretyczna dwufazowa morfologia służy tutaj do przewidywania procesu przenikania gazu przez membrany hybrydowe i pozwala uzyskać przybliżone parametry procesu, takie jak współczynnik przenikalności P i współczynnik selektywności α. Ten model opracowano w celu przewidywania efektywnej przenikalności penetranta gazowego P przez te membrany hybrydowe w funkcji λ_{dm} , który jest stosunkiem przenikalności gazu przez fazę ciagłą P_m (matryca polimerowa) i fazę rozproszoną P_d (przenikalność gazu przez cząstki nieorganiczne), jak również funkcji ułamka objętościowego zdyspergowanej fazy wypełniacza Φ .

Równanie Maxwella ma następującą postać [53]:

$$P_{r} = \frac{p}{p_{m}} = \left[\frac{2(1-\Phi)+(1+2\Phi)\lambda_{dm}}{(2+\Phi)+(1-\Phi)\lambda_{dm}}\right]$$
(13)

gdzie:

Pr - względna przenikalność składników gazowych,

P - efektywna przenikalność składników gazowych w MMM [Barrer],

Pm - przenikalność składników gazowych w matrycy polimerowej (faza ciągła) [Barrer],

 Φ - ułamek objętościowy cząstek wypełniacza,

 λ_{dm} - współczynnik przenikalności P_d/P_m ,

P_d - przenikalność składników w fazie rozproszonej.

Model Maxwella jest jednym z najczęściej używanych przez naukowców podczas wstępnej selekcji membran. Jest odpowiedni dla membran ze zdyspergowanymi sferycznymi cząstkami o niskich wartościach stężenia wypełniacza, gdzie wartość ułamka objętościowego cząstek wypełniacza jest mniejsza niż 0,2 ($0 < \Phi < 0,2$) i nie uwzględnia granicznej zawartości cząstek (Φ_m). Wynika to z założenia, że na przepływ gazu wokół cząstek nie ma wpływu obecność pobliskich cząstek. Za pomocą modelu Maxwella nie można przewidzieć przenikalności gazu przez MMM dla wyższych wartości ułamka objętościowego. Ponadto nie uwzględnia on wpływu rozkładu wielkości, kształtu i agregacji cząstek. Niemniej jednak ten model jest łatwy do rozwiązania dla P_r . Zasadniczo model Maxwella nadaje się do opisania procesu przenikania gazu przez membrany MMM, charakteryzujące się doskonałą morfologią (bez defektów), ale można go zmodyfikować w celu uwzględnienia nieidealnej morfologii tych membran, wykazujących różne typy wad powierzchniowych, takich jak: blokowanie porów, przestrzenie międzyfazowe i usztywnienie łańcucha polimerowego [55, 56]. Innym modelem opisującym transport gazów przez MMM jest model Bruggemana, podany następującym wzorem [53]:

$$(P_r)^{\frac{1}{8}} \left[\frac{\lambda_{dm} - 1}{\lambda_{dm} - P_r} \right] = (1 - \Phi)^{-1}$$
(14)

Model ten nie uwzględnia w dalszym ciągu wpływu kształtu, rozkładu wielkości, agregacji i granicznej zawartości cząstek (Φ_m). Obejmuje jednak szerszy zakres ułamka objętościowego cząstek wypełnienia Φ w porównaniu z modelem Maxwella. Jak można zauważyć, równanie 14 powinno być rozwiązane numerycznie dla przenikalności P_r .

W celu zweryfikowania działania zaproponowanej aplikacji MOT przeprowadzono analizę dla membran hybrydowych składających się z hiperrozgałęzionej matrycy poliimidowej (ODPA-MTA) i zeolitu 4A.

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem dodatku wypełniacza membrany hybrydowe zeolit 4A/HBPI charakteryzowały się wzrostem współczynnika selektywności i spadkiem współczynnika przenikalności (jak w przypadku badań Korosa i Mahajana [56]). Mimo to stwierdzono, że punkty pomiarowe zbliżały się do linii Robesona (rys. 2) wraz ze wzrostem zawartości wypełniacza. Oznacza to, że po przeprowadzeniu stosownych modyfikacji możliwe będzie uzyskanie bardziej wydajnych membran. Stwierdzono również, że dla wartości frakcji objętościowej cząstek wypełniacza Φ większej niż 0,2 obserwowana różnica między wynikami eksperymentalnymi a danymi teoretycznymi ulega zwiększeniu (błędy obliczeniowe osiągają większe wartości). Dlatego też metoda ta nie jest odpowiednim sposobem opisu transportu gazów przez membrany MMM z dużym dodatkiem wypełniacza.



Rys. 2. Zależność współczynnika selektywności $\alpha_{O2/N2}$ od współczynnika przenikalności tlenu P względem linii Robesona (zielona linia) dla membran hybrydowych zeolit 4A/HBPI ze wzrastającą frakcją objętościową cząstek wypełniacza, oszacowanych za pomocą MOT według dwóch różnych modeli: Maxwella (czerwone punkty) i Bruggemana (niebieskie punkty) [H3]

Na rys.2 przedstawiono wstępne wyniki dotyczące porównania danych transportu tlenu przez membrany zeolit 4A/HBPI, uzyskane za pomocą 2 modeli, tj. Maxwella i Bruggemana. Stwierdzono, że dane dotyczące współczynnika selektywności uzyskane na podstawie modelu Bruggemana są niższe, a przenikalności nieco wyższe niż uzyskane na podstawie modelu Maxwella. Natomiast błędy obliczone dla obydwu modeli są porównywalne (AARE wynosiło 33%, a RMSE 18%). Ponieważ obliczone błędy pokazują, że zarówno model Maxwella, jak i Bruggemana nie są wystarczająco dokładne, aby opisać proces przenikania gazów przez proponowane membrany, dalsze badania skupią się na dwóch rozwiązaniach. Pierwszym z nich będzie zastosowanie kolejnych modeli przenikalności do opisu transportu w bardziej złożonych układach. Drugie rozwiązanie będzie stanowiło odpowiednią modyfikację analizowanych membran hybrydowych, prowadzącą do uzyskania bardziej idealnego układu z ograniczonymi defektami. Zaproponowana aplikacja MOT będzie doskonałym narzędziem dla naukowców projektujących membrany hybrydowe, która pozwoli im na szybką i kompleksową ocenę potencjalnych własności separacyjnych membran [H3].

5. Charakterystyka magnetycznych membran hybrydowych opartych o różnorodne matryce polimerowe i dodatki nieorganiczne

Wcześniejsze badania opublikowane w moich poprzednich pracach [9, 20, 27-32, 51] pozwoliły na wstępne opracowanie właściwego układu pomiarowego i dobór odpowiednich komponentów magnetycznych membran hybrydowych. Chodzi tu głównie o dobór odpowiedniego układu pomiarowego, pozwalającego na zoptymalizowane pomiary przenikalności gazów przez badane membrany hybrydowe. Na wprowadzone modyfikacje składała się w głównej mierze odpowiednia komora permeacyjna z wbudowanymi wewnątrz magnesami, która pozwoliła na wzmocnienie efektu oddziaływania wewnętrznego pola magnetycznego samych membran poprzez ich właściwe usytuowanie w zewnętrznym polu magnetycznym komory. We wcześniejszych badaniach stwierdzono, że efekty separacji tlenu i azotu na membranach magnetycznych zależały od obecności zewnętrznego pola magnetycznego pola

permeatu, głównie paramagnetycznego tlenu na wyjściu z membrany [9, 51]). Początkowe badania dotyczyły membran hybrydowych opartych o proszki magnetycznych, np. MQP-0, o większych uziarnieniach (20-50 µm) i większym rozkładzie uziarnienia oraz o matryce polimerowe, takie jak PS, EC, PANI [51, 57], które charakteryzowały się niewystarczającymi własnościami separacyjnymi i ograniczoną wytrzymałością mechaniczną. Pozwoliły one jednak na dobór odpowiednich komponentów membran, które stanowią przedmiot powyższej rozprawy habilitacyjnej, a mianowicie takich, jak EC, PPO, LPI, HBPI oraz modyfikowane, jak SPPO, NaSPPO i FeSPPO, a także proszków magnetycznych o mniejszym uziarnieniu (5-25 µm) i właściwym składzie pierwiastkowym, zapewniających odpowiednie własności magnetyczne, jak MQFP-14-12, MQFP-16-7, MQFP-B i MQFP-B+. W celu zwiększenia kompatybilności pomiędzy fazą organiczną i nieorganiczną oraz przejścia do skali nano w przypadku nieorganicznych wypełniaczy, przeprowadzono badania membran opartych o matryce polimerowe PPO i SPPO oraz wielościenne nanorurki węglowe Fe@MWCNT [H2].

5.1. Membrany magnetyczne hybrydowe oparte o matryce polimerowe z EC i PPO

Jako pierwsze otrzymano membrany hybrydowe oparte o matryce z etylocelulozy (EC) i poli(tlenku 2,6dimetylo-1,4-fenylenu) (PPO) oraz proszki magnetyczne MQFP-14-12, MQFP-16-7 i MQFP-B o różnych uziarnieniach i składzie pierwiastkowym (stopy: Nd-Pr-Fe-B, Nd-Nb-Fe-B, Nd-Fe-Co-B). Membrany magnetyczne z matrycą EC i PPO otrzymano 2-etapową techniką wylewania z roztworów polimerów ze zdyspergowanymi cząstkami proszków magnetycznych (w odpowiedniej ilości: 0,2-1,75 g) w zewnętrznym polu cewki magnetycznej (stabilne pole magnetyczne o indukcji w zakresie 0-40 mT). Następnie dolewano cienką warstwę polimeru i kontynuowano proces odparowywania rozpuszczalników. Aby uzyskać odpowiednią dyspersję i homogenizację cząstek magnetycznych w roztworze polimeru, mieszaninę poddawano działaniu ultradźwięków o wysokiej intensywności. Membrany po zdjęciu z szalek Petriego i wysuszeniu poddawano następnie namagnesowaniu w impulsowej magneśnicy, generującej pole o indukcji 2,5 T. Zastosowanie pola magnetycznego w procesie otrzymywania membran, pozwalało na odpowiednie ukierunkowanie cząstek proszku magnetycznego, co umożliwiło otrzymanie membran z odpowiednio zdyspergowanymi cząstkami w matrycy polimerowej oraz zapobiegało zmianie ich położenia podczas procesu namagnesowania i potencjalnym uszkodzeniom wewnętrznym membran magnetycznych.

Zarówno proszki, jak i membrany magnetyczne poddano analizie XRD [H8] i stwierdzono, że charakterstyczne piki proszków magnetycznych nakładają się z pikami matrycy polimerowej EC (20°) i PPO (21,7°). Pik etylocelulozy był rozmyty, co wskazywało na amorficzną naturę tego polimeru. Z kolei intensywność pików dla membran magnetycznych PPO była większa, co wskazywało na większą gęstość krystalitów w semikrystalicznym polimerze. Analiza XRD wykazała również obecność krystalicznych faz, takich, jak twarde magnetycznie fazy: Pr₂Fe₁₄B, PrNdFe₁₄B i Nd₂Fe₁₄B i miękkie magnetycznie fazy: Nb₂FeB₂, Fe₃B, Fe₂B. Dla niektórych pików zaobserwowano zjawisko nakładania się z pikami pochodzącymi od borków żelaza, szczególnie w przypadku dodatku proszku MQFP-16-7. Największe piki pochodziły od faz typu: RE₂Fe₁₄B. Proszek MQFP-14-12 zawierał Nd jako metal RE, poczas gdy proszek MQFP-16-7 zawierał Pr i Nd. Fazy Nd₂Fe₁₄B i (Nd, Pr)₂Fe₁₄B miały podobne widma.

Na podstawie analizy SEM i mikrotomografii rentgenowskiej [H6, H7, H8] potwierdzono obecność górnej warstwy polimeru i poniżej fazy nieorganicznego wypełniacza w matrycy polimerowej. Stwierdzono, że cząstki proszku o większym rozkładzie uziarnienia formują heterogeniczne struktury, składające się z większych cząstek i aglomeratów tych mniejszych. Poczas gdy cząstki o mniejszym uziarnieniu i jego rozkładzie formują bardziej homogeniczną strukturę rozwiniętego systemu kanałów magnetycznych (o odpowiednich własnościach magnetycznych, jak remanencja i koercja). Tomografia rentgenowska potwierdziła również poprzednie założenia dotyczące prostopadłej orientacji łańcuchów

utworzonych przez cząstki magnetyczne (połączone siłami magnetycznymi wewnątrz matrycy polimerowej), które tworzą strukturę kanałów magnetycznych. To z kolei ma bezpośredni wpływ na własności separacyjne otrzymanych membran (wzrost współczynnika selektywności). Ideę kanałów magnetycznych utworzonych na bazie cząstek proszku magnetycznego pod wpływem pola magnetycznego wprowadzono we wcześniejszych pracach [27-32, 58]. Zwrócono również uwagę na ważną rolę tych kanałów w procesie separacji tlenu i azotu (różne własności magnetyczne), które w odmienny sposób oddziaływują z kanałami magnetycznymi. Matryca PPO została wybrana również z uwagi na lekko paramagnetyczny charakter, który umożliwił lepsze oddziaływanie z dodatkiem magnetycznym. Jednakże wartość namagnesowania membran homogenicznych PPO (M_S =0,25 emu/g) w porównaniu z membranami magnetycznymi PPO (M_S =50-76 emu/g) była znikoma, dlatego też nie brano tego oddziaływania pod uwagę w obliczaniu współczynnika dryfu i zakładano, że jest znikomy (stanowił 0,3-0,5%).

5.1.1 Własności magnetyczne membran hybrydowych MQFP/EC i MQFP/PPO

Zbadano własności magnetyczne membran hybrydowych opartych o matryce z etylocelulozy i PPO oraz proszki magnetyczne MQFP-14-12, MQFP-16-7 i MQFP-B o różnych uziarnieniach i składzie pierwiastkowym (stopy: Nd-Pr-Fe-B, Nd-Nb-Fe-B, Nd-Fe-Co-B). Analizie poddano 3 podstawowe parametry, takie jak: koercja, remanencja i namagnesowanie nasycenia.

Kształt pętli histerezy i przebieg namagnesowania wskazują na charakter magnetycznie twardych materiałów (Rys.3). Stwierdzono, że wartości remanencji (np. dla MQFP-16-7: 29,1-44,8 emu/g; MQFP-B: 45,6-48,5) i namagnesowania (np. dla MQFP-14-12: 51,4-75,5 emu/g; MQFP-B: 67,7-74,4 emu/g) rosły wraz ze wzrostem dodatku proszku magnetycznego, a charakter tej zależności dla namagnesowania był liniowy. Trzeci parametr, koercja zależała od składu i mikrostruktury proszku magnetycznego (wzrost wraz ze spadkiem uziarnienia, np. dla MQFP-16-7: 911-960 kA/m), ale nie od jego udziału w matrycy polimerowej. Ponadto, rodzaj dodawanych proszków magnetycznych miał wpływ na własności magnetyczne membran, które można powiązać z wynikami analizy XRD. Stwierdzono, że częściowe podstawienie Nd za pomocą Pr powoduje poprawę takich własności magnetycznych MQFP-16-7 (stop Nd-Pr-Fe-B), jak np. namagnesowanie. Ta znacząca zmiana spowodowana jest powstawaniem dendrytów żelaza i większą anizotropią magnetokrystaliczną fazy Pr₂Fe₁₄B. W przypadku MQFP-14-12 (stop Nd-Nb-Fe-B) dodatek niobu tworzy wtracenia Nb₂FeB i nanowtracenia, wewnatrz ziaren fazowych Nd₂Fe₁₄B, które z kolei zakotwiczają ściany domen i powodują znaczny wzrost koercji. Natomiast częściowe zastąpienie żelaza przez kobalt powoduje zwiększenie temperatury Curie i koercji w MQFP-B (stop Nd-Fe-Co-B). Wartość koercji membran magnetycznych mieściła się w zakresie podanym przez producenta, jednakże, w przypadku membran z proszkiem o największym uziarnieniu d_m =36µm jest znacznie mniejsza. Może to być spowodowane sposobem przygotowania proszku lub faktem, że koercja zależy od anizotropii i oddziaływań międzycząsteczkowych. A więc pokrycie proszku polimerem będzie redukować efektywna anizotropię magnetokrystaliczną i zmniejszać koercję. Stwierdzono, że proszki o mniejszym uziarnieniu i rozkładzie uziarnienia mają wyższą koercję. Może to być związane z mniejszym prawdopodobieństwem występowania defektów powierzchniowych na mniejszych ziarnach. Takie defekty i lokalne pola demagnetyzacyjne mogą być odpowiedzialne za redukcję pola nukleacji (zarodkowania), które kontroluje wartość koercji. Stwierdzono również, że namagnesowanie membran magnetycznych było niższe niż samych proszków (np. dla proszku MQFP-14-12 wartość wynosiła 105,66 emu/g i 108,54 emu/g, podczas gdy dla membran odpowiednio 63,89 i 49,87 emu/g; spadek 40-54%). Podobną tendencję zaobserwowali inni badacze, którzy stwierdzili, że otoczenie chemiczne (polimery, surfaktanty) ma wpływ na namagnesowanie badanych cząstek, a w rzeczywistych układach wpływ ma wiele innych zmiennych, jak polidyspersyjność, anizotropia kształtu, morfologia powierzchni i chemia wiązań. Okazuje się, że magnetyczne własności membran hybrydowych zależą głównie od typu, uziarnienia, dodatku proszku magnetycznego i w mniejszym stopniu od typu matrycy polimerowej. To oznacza, że magnetyczny charakter tych membran może być odpowiednio modyfikowany z wykorzystaniem tych parametrów [H7, H8].



Rys.3. Pętle histerezy magnetycznych membran hybrydowych: a) z proszkiem o 2 różnych uziarnieniach oraz b) krzywe demagnetyzacji (II ćwiartka pętli histerezy) dla różnych rodzajów proszków magnetycznych, c) dla różnych wielkości dodatków proszku magnetycznego [H8].

5.1.2. Własności mechaniczne membran hybrydowych MQFP/ EC i MQFP/PPO

Potencjalne przyszłe zastosowanie magnetycznych membran hybrydowych w separacji mieszanin gazowych wymaga odpowiednich własności mechanicznych i wytrzymałości. Dlatego wykonano pomiary mechaniczne i reologiczne dla tych membran. Określono następujące parametry mechaniczne, jak: umowna granica plastyczności $R_{0,2}$, granica plastyczności R, wytrzymałość na rozciąganie R_m i moduł Younga *E*. Badania wykazały, że wzrost dodatku magnetycznego proszku (od 0,2 do 1,75g) i spadek jego uziarnienia (od 25 do 5 µm) poprawiły właściwości mechaniczne testowanych membran, takich jak: pozorna $R_{0,2}$ i rzeczywista granica plastyczności *R* (wzrost od 5,61 do 10,66 MPa), wytrzymałość na rozciąganie R_m (wzrost z 10,51 do 19,82 MPa) i moduł Younga *E* (wzrost od 0,22 do 0,77 GPa). Ustalony wzrost właściwości mechanicznych w porównaniu z czystymi membranami EC i PPO ($E_{EC} = 0,20$ GPa,

 $E_{PPO} = 0,34$ GPa, $R_{mEC} = 9,85$ MPa, $R_{mPPO} = 10,87$ MPa) obowiązywał dla analizowanego zakresu uziarnienia i wielkości dodatku nieorganicznego. Jednakże dla innych zakresów wymienionych parametrów zaobserwowana tendencja może być inna. Lepsze własności mechaniczne stwierdzono dla membran hybrydowych opartych o PPO, co wynika z odpowiednio większych parametrów mechanicznych samej matrycy polimerowej PPO w porównaniu z EC. Poza tym membrany hybrydowe oparte o matryce z EC odznaczały się ograniczoną ilością wypełniacza, jaki mógłby zostać do nich wprowadzony. Poprawa właściwości mechanicznych membran hybrydowych jest prawdopodobnie związana z redukcją mobilności łańcuchów polimerowych i zwiększeniem gęstości membran hybrydowych z dodatkiem magnetycznych mikroproszków. Znalazło to pokrycie w badaniach SEM i tomografii rentgenowskiej, w których potwierdzono bardziej zwartą strukturę membran hybrydowych. Poprawa właściwości mechanicznych przekłada się bezpośrednio na lepsze właściwości separacyjne membran hybrydowych i ich potencjalne zastosowanie w przyszłości [H6, H7].

5.1.3. Własności reologiczne membran hybrydowych MQFP/EC i MQFP/PPO

Badane hybrydowe membrany magnetyczne łączą cechy elastycznych ciał oraz lepkich płynów i mogą być scharakteryzowane za pomocą własności lepkosprężystych. Aby opisać ich własności reologiczne zastosowano 3 parametry: moduł sprężystości, G', moduł strat, G'' i współczynnik strat tan δ [68]. Moduł sprężystości (magazynowania) G' i moduł strat G" mierzono w funkcji częstotliwości kątowej ω i odkształcenia [%]. Stwierdzono, że moduł sprężystości G' wzrasta znacząco wraz ze wzrostem dodatku proszku magnetycznego (Rys.4). Dla badanych membran hybrydowych wartość modułu strat G'' jest mniejsza o jeden rząd wielkości od modułu sprężystości G', podczas gdy wartości tan δ różnią się w niewielkim stopniu. Wartości modułu G' dla membran hybrydowych EC jest mniejsza niż w przypadku membran hybrydowych PPO (np. dla ω =1Hz, EC: G'=50kPa, PPO: G'=300 kPa). Jest to prawdopodobnie związane z różnymi typami matryc polimerowych, charakteryzującymi się różnymi właściwościami reologicznymi. Przecięcie funkcji G' i G" wskazuje punkt przejścia od własności elastycznych do lepkich (Rys.5.). W przypadku magnetycznej membrany hybrydowej EC punkt przecięcia przypadał przy około 1% odkształcenia, natomiast w przypadku membran hybrydowych PPO przy około 3%. Dla membran hybrydowych PPO ta zmiana zachodzi dla wyższych wartości odkształcenia i przesuwa się w kierunku mniejszych deformacji ze wzrostem zawartości proszku magnetycznego w matrycy polimerowej. Stwierdzono, że najlepsza odporność na deformacje spreżysta posiadała membrana hybrydowa PPO z 1,75 g zdyspergowanego proszku magnetycznego (dla ω=1Hz, G'=400 kPa), a najbardziej odporną na lepki przepływ była membrana z 1,0 g proszku magnetycznego (dla ω=1Hz, G"=50 kPa). Znacznie wyższe wartości G' dla membran o wyższych zawartościach dodatku (dla ω =1Hz, PPO G'=400 kPa) są spowodowane większą liczbą cząstek ferromagnetycznych w matrycy polimerowej (sztywność cząstek magnetycznych jest nieporównywalnie wyższa niż sztywność matrycy polimerowej). Ponadto, wraz ze wzrostem dodatku proszku magnetycznego, zmniejsza się odległość pomiędzy łańcuchami cząstek magnetycznych, wzrasta oddziaływanie między nimi, co prowadzi do powstawania bardziej złożonych mikrostruktur podobnych do matryc 3D z wyższymi modułami sprężystości. Niższe wartości parametrów reologicznych odnotowano w przypadku membran zawierających proszek o większym uziarnieniu, większym rozkładzie wielkości cząstek magnetycznych, a tym samym o wiele mniejszym stopniu wypełnienia przestrzeni proszkiem magnetycznym [H6, H7].



Rys.4. Porównanie zależności a) modułu sprężystości G', b) modułu strat G'' i c) współczynnika strat *tan* δ od ω [Hz] dla 3 różnych membran magnetycznych [H6].



Rys.5. Zależność modułu sprężystości G', modułu strat G'' i współczynnika strat *tan* δ od odkształcenia [%] dla membrany: a) EC z 1,0g proszku MQFP-16-7 (d_m =9 µm), b) PPO z 1,0g proszku MQFP-16-7 (d_m =9 µm) oraz c) PPO z 1,75g proszku MQFP-16-7 (d_m =9 µm) [H6].

5.1.4. Własności transportu gazów przez membrany hybrydowe MQFP/ EC i MQFP/PPO

Analiza XRD membran hybrydowych opartych o EC i PPO potwierdziła korelację pomiędzy selektywnością oraz przenikalnością O_2 i N_2 , a wynikami analizy XRD membran. W związku z tym, że krystaliczna faza może być uważana za nieprzenikalną, tak więc przenikalność gazów

w semikrystalicznej membranie, jak PPO jest znacznie mniejsza niż w amorficznej membranie, jak EC (współczynniki przenikalności O_2 i N_2 były wyższe dla membran opartych o EC w porównaniu z PPO). Jest to spowodowane zredukowaniem przestrzeni dostępnej dla dyfundujących gazów i krętymi ścieżkami dyfuzyjnymi wokół krystalitów. Poza tym należy wziąć pod uwagę wpływ dodanych proszków magnetycznych i wielkości ich cząstek.

Zaobserwowano, że wprowadzenie cząstek magnetycznych do matrycy polimerowej zmienia własności transportowe gazów przez membrany magnetyczne. Może to być spowodowane przerwaniem łańcuchów polimerowych, upakowania aglomeracia czastek magnetycznych i tworzeniem skomplikowanej wewnętrznej sieci kanałów magnetycznych. Parametry pola magnetycznego generowanego przez membrany zależą znacząco od ilości, uziarnienia i rodzaju proszku magnetycznego. A to z kolei wpływa na własności transportowe membran. I tak, wartość remanencji zależąca od zawartości proszku w membranie i w niewielkim stopniu od mikrostruktury rośnie (34,8-45,2 emu/g) wraz ze spadkiem wielkości cząstek proszku (11-36 µm). Natomiast wraz z nią rosną (Rys.6a) wartości współczynników transportu gazów: dyfuzji D (EC: $D_{N2}=14,51-18,6\,10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ i $D_{O2}=35,2-53\,10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$), przenikania P (EC: $P_{N2}=34,9-45,6$ Barrer i $P_{O2}=72,7-112$ Barrer) i selektywności α (EC: $\alpha_{O2/N2}=1,99-100$ 2,52), natomiast sorpcji S (EC: $S_{N2}=2,4-2,42,10^{-3}$ cm³_{STP}/cm³cmHg i $S_{O2}=2,07-2,14,10^{-3}$ cm³_{STP}/cm³cmHg) zmienia się w niewielkim stopniu. Remanencja rośnie również ze wzrostem zawartości proszku magnetycznego (29,1-44,8 emu/g), podczas gdy wartości współczynników transportu (Rys.6b) rosną z nia eksponencjalnie (najwiekszy wzrost zaobserwowano dla paramagnetycznego tlenu). Wraz ze wzrostem dodatku proszku rośnie również wartość namagnesowania Ms (51,4-75,5 emu/g), a wraz z nim liniowo rosna współczynniki transportu gazów. Wpływ remanencji na współczynniki selektywności i transportu (Rys.6b i 7) jest znacznie większy niż namagnesowania (PPO: P_{N2}=3,8-37,84 Barrer i $P_{O2}=14,4-185,3$ Barrer, $D_{N2}=0,8-4,94\cdot10^{-7}$ cm²/s i $D_{O2}=1,7-20,3\cdot10^{-7}$ cm²/s, PPO $\alpha_{O2/N2}=3,8-4,9,S_{N2}=4,75-10^{-7}$ cm²/s i $D_{O2}=1,7-20,3\cdot10^{-7}$ cm²/s, PPO $\alpha_{O2/N2}=3,8-4,9,S_{N2}=4,75-10^{-7}$ cm²/s i $D_{O2}=1,7-20,3\cdot10^{-7}$ cm²/s i 7,66 10^{-3} cm³_{STP}/ cm³cmHg i S_{O2} =8,47-12,03 10^{-3} cm³_{STP}/ cm³cmHg). Oberwowane zależności są najsilniejsze dla czystego O₂ i O₂ z powietrza (własności paramagnetyczne), a najsłabsze dla czystego N₂. Niewielki wzrost współczynnika D dla azotu ze wzrostem Ms może być związany z faktem, że namagnesowanie rośnie ze wzrostem zawartości proszku magnetycznego. To z kolej powoduje wzrost powierzchni na granicy faz polimer-proszek (łatwiejsze ścieżki dyfuzji dla diamagnetycznego N₂). A więc wartości współczynników D azotu mogą rosnąć w niewielkim stopniu w wyniku zmian w mikrostrukturze membran. Wartość koercji zależy głównie od remanencji, która w znacznym stopniu wpływa na właściwości omawianych membran hybrydowych. Zatem wpływ koercji na właściwości transportowe i separacyjne membran jest tylko pośredni.

Analizując zależność współczynnika dryfu w od parametrów magnetycznych badanych membran stwierdzono, że wzrost remanencji i namagnesowania powoduje wzrost współczynnika dryfu (Rys. 8), szczególnie w przypadku paramagnetycznego tlenu (w=0,65-1,2^{10⁻⁴} cm/s). Podczas gdy współczynnik dla czystego azotu pozostaje stały. Z kolei dla współczynnika dryfu w dla azotu w powietrzu stwierdzono małe zmiany, związane z oddziaływaniem składników mieszaniny (powietrze syntetyczne) podczas procesu permeacji gazów przez membranę magnetyczną.

Membrany z większym dodatkiem i mniejszym uziarnieniem magnetycznego wypełniacza charakteryzują się zarówno zwiększoną przenikalnością, jak i selektywnością. Taka relacja jest bardzo istotna podczas charakterystyki transportu gazów przez membrany z uwagi na to, że zwykle jeżeli jeden ze współczynników rośnie to drugi maleje. Niestety wypełnienie matrycy polimerowej EC przez nieorganiczny dodatek jest ograniczone. W przypadku dużego stężenia wypełniacza, niektóre cząstki utworzyły większe agregaty, które mogą powodować transmembranowe defekty i mniejszą wytrzymałość mechaniczną. Dlatego zdecydowano się na wybór innych matryc polimerowych [H6, H7, H8].



Rys. 6. Zależność współczynnika dyfuzji i przenikania od remanencji membran magnetycznych z a) różnym uziarnieniem proszku w matrycy EC oraz b) różną zawartością proszku w matrycy PPO [H8]



Rys. 7. Zależność współczynników transportu a) dyfuzji i przenikania, b) współczynnika selektywności α _{O2/N2} od namagnesowania i remanencji membran magnetycznych PPO [H8]



Rys. 8. Zależność współczynnika dryfu przez membrany magnetyczne PPO od ich a) remanencji i b) namagnesowania [H8]

5.2. Membrany magnetyczne hybrydowe oparte o matryce poliimidowe LPI i HBPI

Membrany magnetyczne z matrycami LPI i HBPI zostały wykonane techniką wylewania z roztworów liniowych lub hiperrozgałęzionych poli(kwasów amowych) LPAA (ODPA/MDA) i HBPAA (ODPA/MTA) w NMP ze zdyspergowanymi proszkami magnetycznymi o odpowiednio wysokiej temperaturze Curie: MQP-14-12, MQFP-B i MQFP-B+ (w odpowiedniej ilości: 0,5-1,75 g i uziarnieniu 5-25µm), które następnie poddawano procesowi poliimidyzacji w zewnętrznym polu magnetycznym i stopniowo zwiększanej temperaturze, aż do osiągnięcia 230°C. Aby uzyskać odpowiednią dyspersję i homogenizację cząstek magnetycznych w roztworach PAA, mieszaninę poddawano działaniu ultradźwięków o wysokiej intensywności. Po usunięciu z szalek Petriego membrany poddawano stosownej procedurze suszenia, a następnie namagnesowaniu w impulsowej magneśnicy o natężeniu pola 2280 kA/m. Ponownie zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego i dyspersję w matrycy polimerowej.

Do scharakteryzowania otrzymanych membran hybrydowych PI wykorzystano analizę XRD, TGA i IR. Analiza XRD pozwoliła na zidentyfikowanie charakterystycznych pików proszku magnetycznego (dla miękkich faz magnetycznych, takich jak: Fe₂B i Fe₃B oraz twardych faz magnetycznych, takich jak: faza Nd₂Fe₁₄B) i matryc polimerowych (LPI (21,4°) i HBPI (20,1°)). Stwierdzono, że największe piki pochodzą od faz RE₂Fe₁₄B, gdzie np. dla proszku MQPF-B metal RE, to Nd. Wyniki analizy TGA potwierdziły stabilność termooksydacyjną analizowanych membran (degradacja obu materiałów rozpoczęła się w temperaturze około 300°C, przy czym zaobserwowano 10% wagowych strat w 505°C dla LPI i w 534°C dla membrany hybrydowej HBPI) oraz były zgodne z wynikami IR potwierdzającymi praktycznie całkowite przejście LPAA i HBPAA do poliimidów (piki absorpcyjne przy około 1770 i 1710 cm⁻¹ (symetryczne i asymetryczne rozciąganie pierścieniowych grup karbonylowych), wraz z pikiem przy 1362 cm⁻¹ (rozciąganie pierścieniowego wiązania C-N) oraz zanik piku przy 1650 cm⁻¹, odpowiadającego wiązaniu amidowemu polikwasu) [H9].

5.2.1. Własności magnetyczne membran hybrydowych MQFP/LPI i MQFP/HBPI

Zbadano własności magnetyczne membran hybrydowych opartych o matryce poliimidowe oraz proszki magnetyczne MQFP-B i MQFP-B+ o różnych uziarnieniach. Analizie poddano ponownie 3 podstawowe parametry, takie jak: koercja, remanencja oraz namagnesowanie nasycenia.

Kształt petli histerezy ponownie dowodzi twardego magnetycznego charakteru badanych membran (rys.9a i b). Uzyskane wyniki, pokazują, że namagnesowanie i remanencja zależały głównie od zawartości wypełniacza magnetycznego w matrycy polimerowej, a ich wartości rosły wraz ze wzrostem dodatku (remanencja: 36,45-42,49 emu/g, namagnesowanie: 62,41-73,79 emu/g). Koercja membrany zależy głównie od mikrostruktury i składu proszku magnetycznego (Fig. 9c). Podczas gdy wielkość dodatku proszku (różnice są w zakresie błędu pomiaru) nie odgrywała znaczącej roli. Zmierzone wartości koercji dla membran magnetycznych mieszczą się w zakresie określonym przez producenta, jednakże dla membrany z proszkiem o uziarnieniu $d_m=20$ µm była znacznie mniejsza. Ponownie mogło być to spowodowane wpływem powłoki polimerowej, odpowiedzialnej za redukcję efektywnej anizotropii magnetokrystalicznej. W przypadku namagnesowania Ms również stwierdzono, że jego wartości dla membran magnetycznych były niższe niż dla samych cząstek proszku magnetycznego. Na przykład dla proszków MQFP-B (granulacja $d_m = 5 \mu m$ i 20 μm) wartość Ms wyniosła odpowiednio 115,95 emu/g i 117,29 emu/g. Podczas gdy dla membran magnetycznych wartości Ms wynosiły odpowiednio 76,01 emu/g i 88,65 emu/g. W porównaniu ze zmianami, jakie odnotowano dla poprzednich membran hybrydowych EC i PPO (spadek 40-54%) okazały się one mniejsze (spadek 24-34%), co może świadczyć o mniejszym wpływie matrycy polimerowej PI na namagnesowanie badanych cząstek. Widać zatem, że własności magnetyczne badanych membran mogą być odpowiednio dobrane przy użyciu tych analizowanych parametrów, takich jak rodzaj, wielkość cząstek i ilość dodawanego proszku magnetycznego oraz w mniejszym stopniu, typ matrycy polimerowej.

Ponownie stwierdzono, że wartości remanencji (rys. 9) zależą od zawartości proszku magnetycznego i w niewielkim stopniu od mikrostruktury. Przy zmniejszaniu wielkości cząstek proszku magnetycznego zwiększa się jej wartość (36,25-52,16 emu/g). Remanencja również wzrasta wraz ze wzrostem dodatku wypełniacza magnetycznego (rys. 9b; MQFP-B: 36,45-42,49 emu/g i MQFP-B+: 47-53 emu/g). Wartości M_S (rys. 9) wzrastają wraz ze wzrostem zawartości proszku magnetycznego (MQFP-B: 62,41-73,79 emu/g i MQFP-B+: 83-92,5 emu/g). Proszki o mniejszym uziarnieniu i rozkładzie wielkości cząstek posiadały większe wartości koercji. Może to wiązać się z mniejszym prawdopodobieństwem występowania dużych defektów powierzchniowych i lokalnych pól demagnetyzujących. To z kolei może być odpowiedzialne za zwiększenie pola nukleacji, które kontroluje wartość koercji. Wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstek proszku magnetycznego (5-20 μ m) zwiększa się wartość koercji (MQFP-B: 564-762 kA/m i MQFP-B+: 590-780 kA/m) [H4, H5].



Rys.9. Własności magnetyczne hybrydowych membran PI: a) pętle histerezy dla 2 różnych uziarnień wypełniacza, b) pętle histerezy dla membran z 2 różnymi dodatkami wypełniacza, c) zależność koercji od wielkości cząstek magnetycznych, d) zależność remanencji i namagnesowania od wielkości dodatku wypełniacza [H4]

5.2.2. Własności mechaniczne membran hybrydowych MQFP/LPI i MQFP/HBPI

Dla hybrydowych membran PI określono następujące parametry mechaniczne, takie jak: wytrzymałość na rozciąganie R_m i moduł Younga E. Badanie właściwości mechanicznych wykazało, że czysta membrana LPI ma wyższe wartości R_m i E niż HBPI (większa wytrzymałość mechaniczna). Gorsze cechy mechaniczne HBPI mogą być spowodowane brakiem wiązań między łańcuchami polimerowymi oraz ograniczoną możliwością rozciągnięcia łańcucha i orientacji w strukturze hiperrozgałęzionej. Stwierdzono, że w przypadku membran hybrydowych LPI i HBPI wzrost dodatku wypełniacza magnetycznego i spadek jego granulacji (od $d_m = 20$ do 5 µm) poprawiły moduł Younga (dla LPI wzrost o 38%: od 901,9 do 1242,2 MPa i dla HBPI wzrost o 20%: od 842,9 do 985,3 MPa). Wzrost wartości tego modułu jest prawdopodobnie związany z bardziej kompaktową strukturą membran hybrydowych. Może to być również spowodowane wzrostem gęstości membran hybrydowych i zmniejszeniem

mobilności łańcucha polimerowego przy rosnącym dodatku mikroproszków magnetycznych. W przypadku membran hybrydowych LPI stwierdzono małą zmianę wartości R_m z zawartością wypełniacza (13,4-15,1 MPa). Z kolei dla membran hybrydowych HBPI, początkowo stwierdzono nieznaczny wzrost wartości R_m przy wzrastającym wypełnieniu (30,38-32,9 MPa), a następnie spadek przy najwyższej zawartości wypełniacza (26,6 MPa). Wartość wytrzymałości na rozciaganie R_m wzrasta wraz ze wzrostem uziarnienia proszku magnetycznego (12,1-29,9 MPa).

Porównując wyznaczone parametry membran magnetycznych opartych o matryce PI z membranami opartymi o EC i PPO należy stwierdzić, że odznaczają się znacznie lepszymi własnościami mechanicznymi (wyższe parametry mechaniczne). Poza tym dalszą ich poprawę, zwłaszcza w przypadku membran hybrydowych HBPI można przeprowadzić poprzez modyfikację powierzchni stosowanych proszków magnetycznych (z zastosowaniem organosilanów, takich, jak np. APTES lub TMOS) w celu zapewnienia wiązań pomiędzy hiperrozgałęzionymi makrocząsteczkami a dodanym wypełniaczem [H4, H5].

5.2.3. Własności reologiczne membran hybrydowych MQFP/LPI i MQFP/HBPI

Otrzymane magnetyczne membrany hybrydowe PI charakteryzowały się lepkosprężystymi właściwościami dzięki kombinacji własności elastycznego ciała stałego i lepkiej cieczy. Do opisu właściwości reologicznych tych membran zastosowano ponownie moduł sprężystości, G', moduł strat, G'' i współczynnik strat *tan* δ . Przykładowe wyniki reologiczne dla kilku wybranych membran przedstawiono na Rys. 10.

Zaobserwowano, że punkt przejścia od elastycznych do lepkich właściwości przemieszcza się w kierunku wyższych odkształceń przy wzrastającej zawartości proszku magnetycznego (od 1,48% do 2,13%). Zbadano również wpływ uziarnienia na własności reologiczne i stwierdzono, że położenie tego punktu zmierza ku mniejszym odkształceniom wraz z malejącym uziarnieniem proszku magnetycznego (od 2,47% do 1,56%). Ostatecznie stwierdzono, że najlepszą odporność na deformację sprężystą posiadają hybrydowe membrany PI o wysokiej zawartości dodatku wypełniacza i małym uziarnieniu (G'=480-570 kPa), natomiast najbardziej odporne na lepki przepływ są membrany z proszkiem magnetycznym o wyższej granulacji (G"=80 kPa). Znacznie wyższe wartości G' (np. dla LPI+1,6g MQFP-B: 550 kPa) membran z większym dodatkiem proszku magnetycznego mogą być spowodowane większą liczbą czastek magnetycznych w matrycy polimerowej, zmniejszaniem się odległości pomiedzy powstałymi łańcuchami cząstek magnetycznych i wzrostem oddziaływania między nimi, prowadzącymi do powstawania złożonych mikrostruktur podobnych do matryc 3D z wyższymi modułami sprężystości. Niższe wartości parametrów reologicznych odnotowano w przypadku membran zawierających proszek o większym uziarnieniu, większym rozkładzie wielkości cząstek magnetycznych i tym samym o wiele mniejszym stopniu wypełnienia przestrzeni przez proszek magnetyczny (np. dla LPI+1,4g MQFP-B+ (20µm), G'=100kPa i G"=50kPa przy odkształceniu 1%). Cząstki magnetyczne charakteryzujące się mniejszym rozmiarem mają większą powierzchnię i zapewniają lepszą adhezję, natomiast wzrost wielkości cząstek zwiększa ilość wolnej przestrzeni. Porównując wielkości modułów sprężystości i strat membran hybrydowych PI z odpowiednimi modułami membran opartych o EC i PPO, stwierdzono, że uzyskują one większe wartości, dlatego będą one przedmiotem dalszych badań i ewentualnych przyszłych aplikacji [H4, H5].



Rys. 10. Zależność: a) modułu sprężystości G', b) modułu strat G'' i c) współczynnika strat *tan* δ *od* ω [Hz] dla hybrydowych membran magnetycznych ze wzrastającym dodatkiem wypełniacza oraz d) zależność modułu sprężystości i strat od odkształcenia [%] dla membran magnetycznych LPI [H4, H5]

5.2.4. Własności transportu gazów przez membrany hybrydowe MQFP/LPI i MQFP/HBPI

Zwykle stosowanie membran opartych na poliimidach jest utrudnione przez ich niską przenikalność dla gazów. Właśnie dlatego głównym celem badań stało się zwiększenie przenikalności i dyfuzji gazów przez membrany poliimidowe poprzez wprowadzenie nieorganicznych dodatków o własnościach magnetycznych, na początku w postaci proszku magnetycznego MQP-14-12 o uziarnieniu 25 µm, a następnie proszków o mniejszej wielkości cząstek i większej wytrzymałości termicznej: MQFP-B i MQFP-B+.

Porównując współczynniki przenikalności *P* dla homogenicznych membran LPI (P_{N2} =0,04 Barrer i P_{O2} =0,22 Barrer) i HBPI (P_{N2} =0,09 Barrer i P_{O2} =0,50 Barrer), stwierdzono, że były mniejsze (o kilka rzędów wielkości) niż współczynniki dla EC (P_{N2} =0,80 Barrer i P_{O2} =1,16 Barrer) i PPO (P_{N2} =3,80 Barrer i P_{O2} =14,4 Barrer), ale ich selektywność jest większa (α_{EC} =1,45, α_{PPO} =3,79, α_{LPI} =5,50 i α_{HBPI} = 5,79). Wzrost dodatku proszku magnetycznego i pola magnetycznego membrany powodował wzrost przenikalności membran hybrydowych LPI (P_{N2} =0,04-3,17 Barrer i P_{O2} =0,22-19,24 Barrer) i HBPI

 $(P_{N2}=0.09-9.15 \text{ Barrer i } P_{O2}=0.50-56.6 \text{ Barrer})$, a także niewielki wzrost selektywności ($\alpha_{LPI}=5.50-6.08$ i α_{HBPI}= 5,79-6,19). Ten efekt jest niezwykle interesujący z uwagi na to, że w większości przypadków modyfikacje membran poprawiają jedynie przenikalność lub selektywność. Jak zauważono magnetyczne membrany HBPI w porównaniu z LPI są bardziej przenikalne dla gazów. Te wyniki popierają ideę, że wnęki występujące w strukturze hiperrozgałęzionych polimerów wpływają na wartość wolnych objętości w polimerze i tym samym na inne własności takie, jak przenikalność. Poza tym selektywność magnetycznych membran HBPI jest większa niż LPI, co jest prawdopodobnie związane z bardziej rozbudowaną trójwymiarową strukturą tych polimerów (wnęki, grupy końcowe). Dodane cząstki proszku magnetycznego wprowadzone do struktury trójwymiarowej HBPI tworzą bardziej rozwiniętą sieć permeacyjnych ścieżek, co spowodowało wzrost selektywności tych membran magnetycznych. Można zauważyć, że współczynnik selektywności składników powietrza transportowanych przez membrany magnetyczne LPI jest mniejszy niż dla czystych gazów (idealny współczynnik separacji; α_{LPI}=3,20-5,07). Jednakże dla gazów transportowanych przez membrany magnetyczne HBPI wzrost współczynnika separacji $\alpha_{O2/N2}$ osiąga wartość współczynnika idealnego (α_{HBPI} =4,08-6,21). Badając zależność współczynnika przenikalności P od selektywności stwierdzono, że najbardziej obiecujące wyniki otrzymano dla membran na bazie HBPI. Gdzie największa przenikalność idzie ręka w rękę z selektywnością i wyniki są bliskie górnej granicy Robesona (Rys.12). Podczas badań stwierdzono, że wprowadzenie nieorganicznych dodatków do matrycy polimerowej powoduje zmianę własności transportowych gazów przenikających przez membrany magnetyczne. Może to być spowodowane modyfikacją właściwości fazy polimerowej (zmiana upakowania, dynamika lub konformacja łańcuchów polimerowych) w pobliżu nieorganicznych powierzchni wypełniaczy, skutkiem rozerwania łańcucha, aglomeracji cząstek magnetycznych w matrycy polimerowej i tworzenia skomplikowanej wewnętrznej sieci kanałów magnetycznych.

Wartości współczynników dyfuzji D czystego tlenu (LPI: $D_{02}=0,86-51$ ·10⁻⁸ cm²/s, HBPI: $D_{02}=1,42-91,93$ ¹10⁻⁸ cm²/s) rosły wraz ze wzrostem indukcji pola magnetycznego membrany, podczas gdy wzrost dla czystego azotu był znacznie mniejszy (LPI: $D_{N2}=0.25-10.64\cdot 10^{-8}$ cm²/s, HBPI: $D_{N2}=0.41-19.61\cdot 10^{-8}$ cm²/s). Jednak w przypadku transportu powietrza sytuacja jest zupełnie inna. Można zaobserwować znaczny wzrost zarówno wartości współczynnika dyfuzji (LPI: $D_{N2}=0,33-35,43\cdot10^{-8}$ cm²/s i $D_{O2}=0,84-134\cdot10^{-1}$ 8 cm²/s, HBPI D_{N2} =0,41-74,68 10⁻⁸ cm²/s i D_{O2} =1,08-275,15 10⁻⁸ cm²/s), jak i współczynnika przenikania dla obu składników (LPI: P_{N2}=0,07-7,49 Barrer i P_{O2}=0,21-37,97 Barrer, HBPI: P_{N2}=0,10-19,35 Barrer i P₀₂=0,41-120,2 Barrer). A więc sytuacja w przypadku powietrza staje się znacznie bardziej skomplikowana, ze względu na możliwość tworzenia klastrów molekularnych N₂-O₂-O₂ w wystarczająco silnym polu magnetycznym [69]. Należy zauważyć, że zarówno transport tlenu, jak i azotu odbywa się pod wpływem pola magnetycznego. Jak stwierdzono wcześniej [9, 51], wszystkie współczynniki dyfuzji w membranach hybrydowych EC wzrastają zarówno dla O2 jak i N2 w powietrzu, a stosunek ich wartości wynosi w przybliżeniu 2:1, podobnie jak w klastrze. Mają one znacznie większe wartości niż dla czystych komponentów, ze względu na większy dipol magnetyczny, utworzony na klastrze i jego interakcji z polem magnetycznym. Wzrost wartości współczynnika przenikalności i dyfuzji składników powietrza w porównaniu z czystymi gazami można wyjaśnić na dwa sposoby. Z jednej strony, wielkość czastki może być czynnikiem ograniczającym wydajność transportu wewnątrz kanału, z drugiej strony istnieje możliwość powrotu cząsteczek gazu do matrycy polimerowej (normalny obszar dyfuzji). Klaster N₂-O₂-O2, którego rozmiar jest większy niż pojedynczej cząsteczki, posiada zmniejszone prawdopodobieństwo powrotu i może przemieszczać się dłużej w kanale magnetycznym, bez przechodzenia do matrycy polimerowej. Niestety, wzbogacenie permeatu w tlen może ulec redukcji przez rozbicie klastrów na nieciągłościach pola magnetycznego membran hybrydowych EC. Użycie innej matrycy polimerowej, takiej jak LPI lub HBPI w magnetycznych MMM, może zapewnić lepsze wzbogacenie powietrza w tlen. Klastry N₂-O₂-O₂ zaczynają się dezagregować, a stosunek wartości współczynników dyfuzji jest inny niż 2:1 i zwiększa się na korzyść tlenu, co prawdopodobnie wiąże się z mniejszą ilością klastrów. Może to być również związane z powstawaniem klastrów O_2 - O_2 - O_2 w układzie o wyższym stężeniu tlenu i silniejszym polu magnetycznym. Poprzez wytworzenie bardziej jednorodnego pola magnetycznego przez poliimidowe membrany magnetyczne, rozpad tych utworzonych klastrów jest mniej prawdopodobny.

Z tego powodu zaobserwowano znaczny wzrost dyfuzji gazu w heterogenicznych membranach w porównaniu z homogenicznymi. Te poliimidowe macierze mają lepsze właściwości separacji powietrza (lepsze wzbogacenie powietrza w tlen), większe prawdopodobieństwo utworzenia klastrów O₂-O₂-O₂ i generowania bardziej jednorodnego pola magnetycznego. Klastry te mogą poruszać się szybciej dzięki oddziaływaniu z polem magnetycznym (wytworzonym przez cząsteczki magnetyczne) i wola pozostawać w kanałach magnetycznych. Wreszcie, otrzymany permeat jest bogatszy w tlen. Wniosek ten może być poparty obserwowaną tendencją odchylenia od zależności liniowej (rys. 11) dla membran z matrycą EC. Wszystko to może być spowodowane wpływem silnego pola magnetycznego, w którym tworzą się klastry azotu i tlenu, które przenoszą więcej azotu i ograniczają proces separacji. Z drugiej strony, membrany magnetyczne z matrycami LPI i HBPI wykazały zależność liniową, co może wskazywać na mniejszą ilość lub inny charakter tworzonych klastrów. W tych hybrydowych membranach nieorganiczne cząstki wypełniacza (proszek magnetyczny) tworzą preferencyjne ścieżki permeacyjne dla paramagnetycznego tlenu. Jednak w przypadku niepożądanego diamagnetycznego azotu, mogą działać jak bariera, co poprawia wydajność separacji. Membrany magnetyczne na bazie HBPI mają lepsze właściwości separacyjne, prawdopodobnie dzieki bardziej rozwinietej trójwymiarowej strukturze polimeru. Cząsteczki magnetyczne, właczone do tej struktury tworzą rozwinietą sieć ścieżek permeacyjnych. W przypadku membran poliimidowych wytwarzane przez nie pole magnetyczne jest silniejsze niż w heterogenicznych membranach EC, co prawdopodobnie wynika z większego dodatku wypełniacza. To (wzrost dodatku ilości cząstek magnetycznych) daje możliwość tworzenia większej ilości magnetycznych kanałów perkolacyjnych o mniejszych średnicach w polu magnetycznym. Dlatego współczynniki dyfuzji, przenikania i selektywności rosna, ze względu na silniejszy wpływ pola magnetycznego. Zwiększona przenikalność tlenu może być wynikiem zmniejszenia długości ścieżki permeacyjnej cząsteczek, które są preferencyjnie transportowane przez kanały magnetyczne. Podczas gdy azot musi być transportowany bardziej kretymi ścieżkami, poza kanałami magnetycznymi, co zmniejsza jego ruchliwość i zwiększa selektywność. W porównaniu z wcześniejszymi pracami [9, 51], gdzie jako wypełniacza używano proszku magnetycznego MQP-0 (o granulacji 32-50 µm), można stwierdzić, że pole magnetyczne generowane przez membrany z innymi cząstkami magnetycznymi MQP-14-12 (25 μm, pokryte warstwą ochronną) jest bardziej jednorodne, stabilne i silniejsze, co pozytywnie wpływa na separację powietrza. Stwierdzono, że współczynniki sorpcji dla czystego azotu (LPI: $S_{N2}=15.76-25.78\cdot10^{-10}$ ⁴ cm³_{STP}/cm³cmHg, HBPI: $S_{N2}=21,0-41,6\cdot10^{-4}$ cm³_{STP}/cm³cmHg) i tlenu wzrastają wraz ze wzrostem dodatku proszku magnetycznego w poliimidowych MMM (LPI: $S_{02}=25,8-37,7\cdot10^{-4}$ cm³_{STP}/cm³cmHg, HBPI: $S_{02}=35,1-61,57\cdot10^{-4}$ cm³_{STP}/cm³cmHg), jednakże wzrost dla tlenu jest znacznie wyższy. Może to być spowodowane wpływem wzrastającego pola magnetycznego na paramagnetyczny tlen. Tak więc wzrost współczynnika przenikania dla tlenu może być wynikiem wzrostu współczynnika dyfuzji, jak i sorpcji. W przypadku składników powietrza wartości współczynników sorpcji pozostają stałe (azot) lub rosną w znacznie mniejszym stopniu (tlen). Tak więc mechanizm dyfuzji odgrywa znaczącą rolę w transporcie mieszaniny gazów przez badane membrany. Niezmienność współczynników sorpcji może być związana ze wzajemnym oddziaływaniem tlenu i azotu podczas procesu sorpcji. Aby przeanalizować potencjalne przyszłe wykorzystanie analizowanych membran, uzyskane wyniki przedstawiono w postaci wykresu Robesona (rys. 12). Można zauważyć, że magnetyczne membrany z matrycą HBPI i proszkiem

MQFP-14-12 o uziarnieniu 25µm są bardzo zbliżone do górnej granicy Robesona [H9]. Z kolei zmniejszenie uziarnienia stosowanego proszku magnetycznego MQFP-B do 7µm pozwoliło na przekroczenie linii Robesona, co świadczy o ich potencjalnej możliwości zastosowania w aplikacjach przemysłowych po stosownym zwiększeniu ich własności mechanicznych [H5].



Rys.11. Zależność stężenia tlenu w permeacie od indukcji pola magnetycznego membran hybrydowych dla różnych matryc polimerowych [H9].



Rys.12. Zależność współczynnika selektywności selektywności α _{O2/N2} od współczynnika przenikalności tlenu dla różnych membran magnetycznych względem linii Robesona

Zbadano również wpływ poszczególnych parametrów magnetycznych na własności transportu gazów przez analizowane membrany hybrydowe PI z proszkiem magnetycznym MQFP-B i MQFP-B+

o znacznie mniejszych uziarnieniach. Ponownie stwierdzono, że wartości remanencji zależa od zawartości proszku magnetycznego i w niewielkim stopniu od mikrostruktury. Stwierdzono, że podczas zmniejszania wielkości cząstek proszku magnetycznego MQFP-B zwiększa się wartość remanencji (36,25-52,16 emu/g), a także zwiększają się współczynniki dyfuzji D (np. LPI: $D_{N2}=7,16-9,78\cdot10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ i D₀₂=31-48,9 10⁻⁸cm²/s), przenikania P (LPI: P_{N2}=1,91-2,76 Barrer i P₀₂=11,48-18,3 Barrer), sorpcji S (LPI: $S_{N2}=26,7-28,2\cdot10^{-4}$ cm³_{STP}/ cm³cmHg i $S_{O2}=37,0-37,5\cdot10^{-4}$ cm³_{STP}/ cm³cmHg) i selektywności α (α_{LPI} =6,00-6,66). Remanencja również wzrasta wraz ze wzrostem dodatku wypełniacza magnetycznego (36,45-42,49 emu/g), podczas gdy wartości współczynników transportu D (HBPI: $D_{N2}=0,44-27,06\cdot10^{-1}$ 8 cm²/s i D_{02} =1,4-145,4 10⁻⁸ cm²/s), P (HBPI: P_{N2} =0,11-12,58 Barrer i P_{02} =0,64-90,9 Barrer), S (HBPI: $S_{N2}=25-46,5\cdot10^{-4}$ cm³_{STP}/ cm³cmHg i $S_{O2}=43-62\cdot10^{-4}$ cm³_{STP}/ cm³cmHg) i α ($\alpha_{HBPI}=5,82-7,23$) rosna eksponencjalnie wraz z nią. Przy czym ta zależność była najsłabsza dla czystego azotu, a najsilniejsza dla czystego tlenu i tlenu w powietrzu. Stwierdzono, że wpływ remanencji na własności transportowe membran (P, D, S) i separację (α) był większy niż namagnesowania. Natomiast niewielki wzrost wartości współczynnika dyfuzji azotu przy wzroście namagnesowania nasycenia M_S może być spowodowany zmianami w mikrostrukturze membrany, związanymi ze wzrostem dodatku cząstek magnetycznych i wzrostem powierzchni na granicy międzyfazowej polimer-proszek (łatwiejsze drogi dyfuzji dla diamagnetycznego azotu). Proszki o mniejszym uziarnieniu i rozkładzie wielkości cząstek mają większą koercje. co wiąże się z mniejszym prawdopodobieństwem występowania dużych defektów powierzchniowych i lokalnych pól demagnetyzujących. To z kolei może być odpowiedzialne za zwiększenie pola nukleacji, które kontroluje wartość koercji. Z zależności współczynników D i P od koercji można stwierdzić, że wraz ze zmniejszeniem wielkości czastek proszku magnetycznego (5-20 µm) zwiększa się wartość koercji (564-762 kA/m), a także zwiększają się wartości współczynników dyfuzji, przenikania i selektywności (D, P i a), podczas gdy współczynnik sorpcji S zmienia się w niewielkim stopniu. Największy wzrost zaobserwowano dla paramagnetycznego tlenu. Jej wpływ jest jednak pośredni, ponieważ koercja zależy od remanencji i właśnie ten parametr jest odpowiedzialny za najwiekszy wpływ na właściwości transportu gazów przez omawiane membrany.



Rys.13. Zależność współczynnika dryfu *w* od: a) remanencji i b) namagnesowania membrany magnetycznej MQFP-B/HBPI [H5]

Na podstawie zależności wartości współczynników dryfu w od parametrów magnetycznych membran PI (rys. 13), stwierdzono, że wzrost remanencji i M_s powoduje wzrost współczynnika dryfu w (1,1-3,2^{-10⁻⁴} cm/s), zwłaszcza w przypadku paramagnetycznego tlenu. Niewielka zmiana współczynnika dryfu dla

azotu w powietrzu może być spowodowana wzajemnym oddziaływaniem składników mieszaniny (powietrza syntetycznego) podczas ich przenikania przez membrany magnetyczne PI.

Porównując obliczone współczynniki dryfu tlenu przez membrany hybrydowe, oparte na PI z wcześniej wyznaczonymi wielkościami dla membran hybrydowych EC i PPO, stwierdzono większe ich wartości, co bezpośrednio może wynikać z większej siły wygenerowanego przez nie pola magnetycznego (remanencja, namagnesowanie) i jego wpływu na transport paramagnetycznego tlenu [H5].



Rys.14. Zależność współczynnika dyfuzji oraz przenikania od a) remanencji, b) namagnesowania, c) koercji membran magnetycznych oraz d) idealnego współczynnika selektywności O₂/N₂ od namagnesowania i remanencji membran magnetycznych MQFP-B+/PI [H4] Podobne wyniki uzyskano po wprowadzeniu pastepnego rodzaju proszku MOFP B+ o różnych

Podobne wyniki uzyskano po wprowadzeniu następnego rodzaju proszku MQFP-B+ o różnych uziarnieniach (5-20 µm) do matrycy PI. Z zależności pokazanych na rys. 14 można wywnioskować, że wzrost zawartości wypełniacza magnetycznego pozytywnie wpłynął na wartości remanencji (47-53

emu/g) i namagnesowania nasycenia *Ms* (83-92,5 emu/g), a to z kolei poprawiło współczynniki transportu gazów, jak dyfuzji *D* (LPI: D_{N2} =0,27-13,17^{10⁻⁸}cm²/s i D_{O2} =0,9-76,7 10⁻⁸cm²/s; HBPI: D_{N2} =0,44-25,4^{10⁻⁸} cm²/s i D_{O2} =1,48-112,7 10⁻⁸cm²/s), przenikania *P* (LPI: P_{N2} =0,05-4,0 Barrer i P_{O2} =0,28-29,5 Barrer; HBPI: P_{N2} =0,11-12,4 Barrer i P_{O2} =0,64-80,9 Barrer), sorpcji *S* (LPI: S_{N2} =18-30,37^{-10⁻⁴} cm³_{STP}/ cm³cmHg i S_{O2} =31-38,47^{-10⁻⁴} cm³_{STP}/ cm³cmHg; HBPI: S_{N2} =25-48,9^{-10⁻⁴} cm³_{STP}/ cm³cmHg i S_{O2} =43-71,8^{-10⁻⁴} cm³_{STP}/ cm³cmHg i selektywności α (α_{LPI} =5,61-7,38, α_{HBPI} =5,82-6,50) przez analizowane membrany. Ponownie zaobserwowano wykładniczy wzrost dla czystego tlenu i tlenu w powietrzu. W przypadku koercji jej wartość rosła wraz ze spadkiem uziarnienia magnetycznego wypełniacza i rozkładem wielkości cząstek (590-780 kA/m) i pozytywnie wpłynęła na właściwości transportowe membran. Jednak wpływ ten był pośredni, ściśle związany z efektem remanencji [H4].

5.3. Membrany magnetyczne hybrydowe oparte o zmodyfikowaną matrycę PPO

Nieorganiczno-organiczne membrany hybrydowe oparte o zmodyfikowane matryce NaSPPO i FeSPPO oraz proszek magnetyczny MQFP-14-12 (5µm, 0,5-1,8g) uzyskano techniką wylewania z roztworu NaSPPO (otrzymany poprzez sulfonowanie PPO, a następnie podstawienie protonów w grupach sulfonowych jonami Na) ze zdyspergowanymi ultradźwiękowo cząstkami wypełniacza, powleczonymi cienką warstwą polimeru (priming). Proces przeprowadzano w zewnętrznym polu magnetycznym cewki (natężenie pola 32 kA/m). W celu zabezpieczenia membran wylewano dodatkową cienką powłokę polimeru na powierzchnię membrany. Z kolei membrany magnetyczne o matrycy FeSPPO uzyskiwano przez poddawanie membran NaSPPO działaniu roztworów soli żelaza przez 72h. Tak uzyskane membrany hybrydowe poddawano wielostopniowemu procesowi suszenia, a następnie magnesowano w magneśnicy impulsowej (natężenie pola 2280kA/m).

Ponownie stwierdzono, że widma XRD membran magnetycznych składają się z charakterystycznych pików proszku magnetycznego i matryc polimerowych. Charakter widm wskazuje na semikrystaliczną strukturę PPO i MeSPPO. Rentgenowskie widma dyfrakcyjne NaSPPO i FeSPPO były generalnie podobne do widma PPO. Jednak w przypadku NaSPPO i FeSPPO główny pik został nieznacznie przesunięty do niższego 2Θ (przesunięcie o 0,4-0,6°). W konsekwencji obliczona odległość *d* dla tych polimerów była nieco większa niż dla PPO. Warto zauważyć, że wzrost odległości *d* był związany ze wzrostem intensywności piku, co może wskazywać na większe uporządkowanie orientacji makrocząsteczek w polimerze i sztywniejszą strukturę tych membran MeSPPO. Stwierdzono również obecność charakterystycznych pików dla nieorganicznego dodatku Nd-Nb-Fe-B, takich jak miękkie fazy magnetyczne: Fe₂B, Fe₃B, Nb₂FeB i twarde fazy magnetyczne, jak: Nd₂Fe₁₄B. Największe piki pochodzą z faz typu RE₂Fe₁₄B, gdzie RE w przypadku proszku MQPF-14-12 to Nd [H1].

Mechanizm przeprowadzonej reakcji modyfikacji SPPO opiera się na podstawieniu protonu w grupach sulfonowych kationem sodu, a następnie podstawieniu jonem żelaza. Konwersję HSPPO w NaSPPO i FeSPPO potwierdzono analizą dyspersji energii (EDX). Analiza EDX dostarczyła również półilościowych wyników, a mianowicie stwierdzono obecność 6,1% kationów żelaza, które zastąpiły kationy sodu. Podstawienie wielowartościowym kationem metalu, takim jak Fe^{2 +} może powodować tworzenie wiązań z więcej niż jedną grupą sulfonową pochodzącą z dwóch różnych jednostek powtarzalnych, co z kolei może prowadzić do usieciowania struktury. W tym przypadku HSPPO ma DS równe 20,04%, a więc grupy sulfonowe są przyłączone w przybliżeniu do co piątej jednostki powtarzalnej. Jednak obecność zawady przestrzennej może zapobiec temu zjawisku, powodując dodatnie naładowanie powierzchni polimeru. Dlatego stężenie żelaza powinno mieścić się w granicach od 3,9 do 7,8%. Na podstawie analizy SEM [H1], stwierdzono, że cząstki magnetyczne podczas procesu wylewania w zewnętrznym polu magnetycznym tworzą złożoną strukturę w matrycy polimerowej. Struktura ta ma formę rozległego systemu kanałów magnetycznych, które odgrywają istotną rolę w separacji składników

gazowych (wzrost współczynnika selektywności $\alpha_{O2/N2}$) o skrajnie odmiennych właściwościach magnetycznych. Modyfikacja matrycy polimerowej, zwłaszcza wprowadzanie kationów żelaza, spowodowała silniejsze oddziaływanie matrycy polimerowej z dodatkiem magnetycznym.

Z kolei analiza FT-IR membran o matrycy SPPO, NaSPPO i FeSPPO potwierdziła zajście reakcji sulfonowania PPO poprzez obecność charakterystycznych pików przy 1060 cm⁻¹ (drgania rozciągające S=O grupy SO₃⁻), przy 665 cm⁻¹ (drgania rozciągające C-S), przy 1180 cm⁻¹ (pasmo -SO₃- nakładające się z pasmem aromatycznego eteru). Z kolei, intensywność pików przy 825 cm⁻¹ i 775 cm⁻¹ znacznie spadła lub zanikła, co odzwierciedla podstawienie atomu H w pierścieniu aromatycznym przez grupę sulfonową. Jak można zauważyć, nie ma znaczącej różnicy między wodorową, sodową lub żelazową formą sulfonowanego polimeru [H1].

Natomiast drugi rodzaj membran hybrydowych opartych o matryce PPO i SPPO oraz wypełniacze: Fe@MWCNT lub Fe@MWCNT-OH (w zakresie: 0,5 - 5,0% wag.), przygotowano 2-etapową techniką wylewania z roztworów polimerów ze zdyspergowanymi ultradźwiękowo CNT bez lub w obecności pola magnetycznego (B = 40 mT lub B = 100 mT), generowanego przez cewkę magnetyczną lub dwa magnesy ferrytowe. Drugi etap stanowiło dolewanie cienkiej warstwy polimeru i kontynuowanie procesu odparowywania rozpuszczalników, po którym przeprowadzano proces suszenia. Analizując widma XRD Fe@MWCNT/PPO, zidentyfikowano charakterystyczne piki odpowiadające matrycy PPO, grafitowi i kilku związkom na bazie żelaza jako fazom towarzyszącym nanorurkom (α -Fe i γ -Fe). Natomiast przeprowadzone analizy TEM i EDX potwierdziły obecność ferromagnetycznych nanocząstek na bazie żelaza (α -Fe i Fe₃C) [H2].

5.3.1. Własności magnetyczne membran hybrydowych MQFP/NaSPPO i MQFP/FeSPPO oraz Fe@MWCNT/PPO

Ponownie zbadano własności magnetyczne membran hybrydowych opartych o zmodyfikowane matryce PPO (NaSPPO, FeSPPO, HSPPO) i proszek magnetyczny MQFP-14-12 oraz węglowe nanorurki wielościenne Fe@MWCNT, uzyskując podstawowe parametry, takie jak: koercja, remanencja oraz namagnesowanie nasycenia.

W przypadku membran opartych o matrycę NaSPPO i FeSPPO oraz proszek magnetyczny MQFP-14-12 o uziarnieniu 7µm stwierdzono, że kształt pętli histerezy świadczy o twardym magnetycznym charakterze otrzymanych materiałów.

Otrzymane wyniki, wykazały, że wartości namagnesowania nasycenia i remanencji zależą głównie od zawartości wypełniacza magnetycznego oraz rodzaju matrycy polimerowej (Rys.15). Wartości namagnesowania nasycenia (Ms=1,74-63,1 emu/g dla NaSPPO, Ms=2,77-75,2 emu/g dla FeSPPO) i remanencji (od 0,4-44,7 emu/g dla NaSPPO i 1,21-53 emu/g dla FeSPPO) wzrastają wraz ze wzrostem dodatku wypełniacza w membranie hybrydowej. Z badań właściwości magnetycznych jednorodnych membran NaSPPO i FeSPPO wynika, że już one wykazują niewielkie właściwości magnetyczne, takie jak remanencja i namagnesowanie (NaSPPO: remanencja: 0,4 emu/g i Ms=1,74 emu/g, FeSPPO: remanencja: 1,21 emu/g i Ms=2,77 emu/g). Zwłaszcza w przypadku membrany SPPO w postaci Fe, które charakteryzuje się wyższą podatnością magnetyczną niż paramagnetyczny Na. Ponadto ilość podstawionych jonów Fe jest mniejsza niż jonów Na, ze względu na fakt, że dwu- lub trójwartościowe jony Fe mają zdolność do reagowania z więcej niż jedną grupą sulfonową (sieciowanie matrycy polimerowej) w porównaniu z jednowartościowymi jonami Na. Nieznaczny wzrost koercji może być pośrednio związany z wpływem remanencji na ten parametr, a jego wartość mieści się w zakresie błędu pomiarowego. Zaobserwowano również, że membrany na bazie matrycy FeSPPO wykazują znacznie wyższą remanencję i wartości namagnesowania (od 19 do 25%), co może być związane z oddziaływaniem proszku magnetycznego z matrycą polimerową zawierającą żelazo.



Rys.15. Porównanie pętli histerezy dla a) membran hybrydowych z różnymi dodatkami wypełniacza, b) magnetycznych membran hybrydowych opartych o 3 różne matryce polimerowe: PPO, NaSPPO i FeSPPO z tym samym dodatkiem proszku magnetycznego [H1].

Chociaż wprowadzenie jonu Na⁺, który jest paramagnetyczny, już spowodowało pewną poprawę właściwości magnetycznych, które mogą być aktywowane przez zewnętrzne pole magnetyczne. Membrana magnetyczna PPO z takim samym dodatkiem, wielkością cząstek i proszkiem magnetycznym wykazuje niższe wartości remanencji i namagnesowania nasycenia. Z kolei wyższa wartość koercji może być związana z różnorodnym charakterem matryc polimerowych. Ponieważ koercja jest zależna od anizotropii powierzchniowej i interakcji między cząstkami, a więc pokrycie proszku magnetycznego przez różne typy matryc polimerowych wpływa na różny udział tego mechanizmu w anizotropii.

Ponownie stwierdzono wpływ matrycy polimerowej na spadek wartości namagnesowania nasycenia *Ms* (dla proszku MQFP-14-12 ($d_m = 7 \mu m$) 104,5 emu/g; dla membrany hybrydowej 75,14 emu/g). Jednakże jest on znacznie mniejszy (około 28%) niż w przypadku matrycy EC bądź PPO (40-54%) [H1].

Natomiast w przypadku membran opartych o matrycę PPO i HSPPO oraz wielościenne nanorurki węglowe Fe@MWCNT stwierdzono, że kształt pętli histerezy i namagnesowanie świadczy o paramagnetycznym charakterze membrany PPO i lekko ferromagnetycznym charakterze membrany Fe@MWCNT/PPO (rys. 16a). Fe@MWCNT w roztworze dyspersyjnym używanym do wylewania membran były rozłożone w sposób chaotyczny, natomiast po przyłożeniu pola magnetycznego utworzyły łańcuchy układające się wzdłuż linii pola. Namagnesowanie nasycenia membran hybrydowych (*Ms*=0,494-0,840 emu/g) rosło wraz ze wzrostem zawartości Fe@MWCNT w membranie, szczególnie w przypadku silniejszego pola magnetycznego (rys. 16 b i c). Podczas gdy koercja, która zależała od składu i mikrostruktury nieorganicznego wypełniacza, malała wraz z dodatkiem Fe@MWCNT w słabszym polu magnetycznym (od 43,92 do 15,28 kA/m), co mogło być spowodowane tworzeniem aglomeratów (Fig. 16 b). W przypadku silniejszego pola magnetycznego pola magnetycznego wartość koercji (Fig. 16c) pozostała praktycznie niezmieniona, co można wiązać z bardziej jednorodnym rozkładem Fe@MWCNT w matrycy polimerowej [H2].



Rys.16. Własności magnetyczne membran hybrydowych Fe@MWCNT/PPO: a) pętle histerezy badanych membran oraz zależność koercji i namagnesowania nasycenia membran hybrydowych od dodatku Fe@MWCNT: b) wylanych bez i w polu magnetycznym cewki (B=40 mT), c) wylane w obecności silniejszego pola magnetycznego (B=100 mT) [H2]

5.3.2. Własności mechaniczne membran hybrydowych MQFP/NaSPPO i MQFP/FeSPPO oraz Fe@MWCNT/PPO

Dla badanych membran hybrydowych NaSPPO i FeSPPO określono 3 parametry mechaniczne, takie jak: pozorna granica plastyczności $R_{0.2}$, wytrzymałość na rozciąganie R_m i moduł Younga E. Analiza wykazała, że wprowadzenie jonów metalu do struktury polimeru powoduje zmianę ich właściwości mechanicznych. Mianowicie, wprowadzenie większego jonu Na⁺ spowodowało nieznaczny spadek $R_{0.2}$ i E ($R_{0.2}$: z 26,8 do 22,84 MPa i E: 340 na 334 MPa), podczas gdy dla R_m odnotowano wzrost (z 40 do 45,7 MPa). Z kolei w przypadku wprowadzenia jonów o wyższej wartościowości, takich jak Fe^{3+,} zaobserwowano wzrost E (z 340 do 406,5 MPa) i zmniejszenie wartości $R_{0.2}$ i R_m ($R_{0.2}$: od 26,8 do 16,9

MPa i Rm: od 40 do 17,54 MPa) w porównaniu z czystym PPO. Gorsze mechaniczne cechy FeSPPO (Fe³⁺) mogą być spowodowane brakiem splątania łańcucha i ograniczoną możliwością rozciągnięcia łańcucha polimerowego oraz jego orientacji w usieciowanej strukturze. Lepsze właściwości mechaniczne stwierdzono dla membran FeSPPO (Fe²⁺), które charakteryzowały się wyższymi wartościami R_m i E (R_m=41,3 MPa, a E=418,7 MPa). Stwierdzono, że w przypadku membran hybrydowych wzrost dodatku wypełniacza magnetycznego poprawił zarówno moduł Younga (wzrost od 334,0 do 628,0 MPa dla NaSPPO i od 418,7 do 893,0 MPa dla FeSPPO), jak i wytrzymałość na rozciąganie R_m, przekraczającą wartości dla czystych membran PPO i MeSPPO (do 50,5 MPa). Poprawa modułu Younga membrany hybrydowej była prawdopodobnie związana z bardziej zwartą strukturą membran hybrydowych, bądź zwiększeniem gęstości membrany hybrydowej i zmniejszeniem mobilności łańcucha polimerowego wraz dodatkiem mikroproszków magnetycznych. z rosnącym Zaobserwowane zmiany własności mechanicznych mogą być również spowodowane zmianą struktury po wprowadzeniu większych jonów, usieciowaniem polimeru po wprowadzeniu wielowartościowych jonów i nieorganicznego dodatku, jak również możliwym oddziaływaniem modyfikowanej matrycy polimerowej FeSPPO z nieorganicznym dodatkiem (magnetyczne) [H1].

Z kolei dla hybrydowych membran Fe@MWCNT/PPO zbadano wytrzymałość na rozciąganie (R_m) i moduł Younga (E).



Rys.17. Zależność R_m i *E* od dodatku Fe@MWCNT dla membran wylewanych: a) bez i w słabszym polu magnetycznym, b) w silniejszym polu magnetycznym [H2]

Badanie wykazało, że własności mechaniczne membran hybrydowych, takie jak wytrzymałość na rozciąganie (R_m) i moduł Younga (E), uległy zmianie wraz z dodatkiem Fe@MWCNT. R_m (z 34 na 16 MPa) i E (z 1,3 do 0,9 GPa) uległy zmniejszeniu wraz ze wzrostem dodatku Fe@MWCNT w membranach wylanych bez pola magnetycznego (ryc.17a.). Natomiast wartości R_m i E wzrosły (R_m : od 22 do 45 MPa, a E: od 0,75 do 1,60 GPa) wraz z dodatkiem Fe@MWCNT w membranach wylanych w obecności pola magnetycznego, szczególnie silniejszego (ryc. 17 b). Poprawa własności mechanicznych może być spowodowana wzrostem gęstości membran hybrydowych z dodatkiem wypełniacza i ograniczeniem ogólnej mobilności łańcucha polimerowego, ale przede wszystkim odpowiednim rozmieszczeniem CNT w strukturze membrany w wyniku oddziaływania pola magnetycznego [H2].

5.3.3. Własności reologiczne membran hybrydowych MQFP/NaSPPO i MQFP/FeSPPO

Uzyskane magnetyczne membrany hybrydowe MeSPPO ponownie scharakteryzowano za pomocą modułu sprężystości, G', modułu strat G'' i współczynnika strat tan δ . Przykładowe wyniki reologiczne dla kilku wybranych membran przedstawiono na rys. 18. Najniższe wartości modułu sprężystości G' i modułu strat G" (G'=20 kPa i G"=7 kPa dla 1Hz) stwierdzono dla membrany NaSPPO (rys. 18 a). Z kolei wyższe wartości modułu strat G" dla membrany FeSPPO (40 kPa), mogą być związane z procesem usieciowania, dzięki któremu wykazuje ona najwyższą odporność na przepływ lepki. Natomiast zwiększenie dodatku proszku magnetycznego spowodowało wzrost obu modułów w membranach hybrydowych, zwłaszcza FeSPPO (G': 75-260 kPa, G": 60-80 kPa). Dla wszystkich badanych membran MeSPPO stwierdzono, że wartość G' jest większa niż G", a tan δ jest mniejszy niż 1 (Rys.18 b), co wskazuje na przewagę właściwości sprężystych nad lepkimi. Można również zauważyć (rys.18c i d), że punkt przejścia od właściwości sprężystych do lepkich przesuwa się w kierunku wyższych odkształceń wraz ze wzrostem zawartości proszku magnetycznego (np. z 1,58% do 2,19% dla membrany hybrydowej FeSPPO). Ostatecznie stwierdzono, że najlepszą odporność na odkształcenia sprężyste mają hybrydowe membrany FeSPPO z wysokim dodatkiem wypełniacza. Istotnie wyższe wartości G' membran o większej zawartości proszku magnetycznego mogą wynikać z większej ilości cząstek magnetycznych w matrycy, co prowadzi do zmniejszenia dystansu i zwiększenia oddziaływania pomiędzy magnetycznymi łańcuchami utworzonymi na ich bazie. Oprócz tego zwiększa się również oddziaływanie pomiędzy matrycą FeSPPO a łańcuchami magnetycznymi, co prowadzi do utworzenia bardziej złożonych mikrostruktur 3D w membranach z wyższymi modułami sprężystości [H1].





Rys.18. Zależność a) modułu sprężystości G' i b) współczynnika strat *tan* δ od ω [Hz] dla homogenicznych membran NaSPPO, FeSPPO oraz magnetycznej membrany hybrydowej FeSPPO oraz zależność modułu sprężystości G', modułu strat G'' i współczynnika strat *tan* δ od odkształcenia [%] dla membran hybrydowych FeSPPO z dodatkiem c) 0,8g i d) 1,8g proszku magnetycznego [H1].

5.3.4. Własności transportu gazów przez membrany hybrydowe MQFP/NaSPPO i MQFP/FeSPPO oraz Fe@MWCNT/PPO i Fe@MWCNT-OH/SPPO

Sulfonowanie i podstawienie protonów w grupach sulfonowych za pomocą jonów Na i Fe zostało przeprowadzone z myślą o zmodyfikowaniu matrycy polimerowej, które pozwoliłoby na zwiększenie kompatybilności fazy organicznej i nieorganicznej oraz poprawę własności transportowych uzyskanych membran hybrydowych.

Porównując współczynniki transportu gazów przez homogeniczne membrany PPO (P_{N2}=3,8 Barrer i P_{O2} =14,4 Barrer), HSPPO (P_{N2} =0,76 Barrer i P_{O2} =3,82 Barrer, $\alpha_{O2/N2}$ =5,03) i FeSPPO (P_{N2} =1,02 Barrer i P₀₂=5,39 Barrer), można wywnioskować, że przenikalność azotu i tlenu jest mniejsza dla membrany FeSPPO, ale wyższa niż dla membrany HSPPO. Może to wynikać ze zwiększonej gestości FeSPPO, zmniejszenia objętości swobodnej i jej usieciowania w wyniku reakcji jonów Fe²⁺ z grupami SO₃H, a także ze zwiększonej polarności i interakcji między łańcuchami polimerowymi. W przypadku podstawienia protonu w grupie sulfonowej kationem Na⁺ uzyskano nieco mniejszą selektywność i większą przenikalność ($P_{N2}=1.52$ Barrer i $P_{O2}=7.58$, $\alpha_{O2/N2}=4.99$), pomimo wyższej przestrzennej przeszkody spowodowanej wprowadzeniem większych jonów Na⁺ (1,02 Å), ale także brakiem usieciowania. Ten spadek selektywności może wynikać z mniejszej gęstości upakowania membran z wprowadzonym kationem jednowartościowym. Na rozpuszczalność tlenu i azotu nie wpłynał wzrost polaryzacji membrany (PPO: $S_{N2}=4,75^{-1}0^{-3}$ cm³_{STP}/cm³cmHg i $S_{O2}=8,47^{-1}0^{-3}$ cm³_{STP}/cm³cmHg, SPPO: $S_{N2}=4,75\cdot10^{-3}$ cm³_{STP}/cm³cmHg i $S_{O2}=8,49\cdot10^{-3}$ cm³_{STP}/cm³cmHg, NaSPPO: $S_{N2}=4,75\cdot10^{-3}$ $cm_{STP}^3/cm_{STP}^$ i $S_{02}=8,79\cdot10^{-3}$ cm³_{STP}/cm³cmHg). Jednak wraz ze wzrostem dodatku proszku magnetycznego w wyniku jego interakcji z matrycą FeSPPO, następuje wzrost przenikalności gazów, ale także selektywności $(P_{N2}=1,02-12,59$ Barrer i P₀₂=5,39-100,3 Barrer, $\alpha_{O2/N2}=5,27-7,96$) chociaż w dalszym ciągu nie 40 osiagnięto przenikalności specyficznej dla NaSPPO (P_{N2} =1,52-16,6 Barrer i P_{O2} =7,58-114,2 Barrer). Jednakże membrany magnetyczne FeSPPO ($\alpha_{O2/N2}$ =5,27-7,96, S_{N2} =4,48-5,56¹⁰⁻³ cm³_{STP}/cm³cmHg i S_{O2} =8,79-11,87¹⁰⁻³ cm³_{STP}/cm³cmHg) w porównaniu z NaSPPO ($\alpha_{O2/N2}$ =4,99-6,88, S_{N2} =4,75-6,34¹⁰⁻³ cm³_{STP}/cm³cmHg i S_{O2} =8,51-11,41¹⁰⁻³ cm³_{STP}/cm³cmHg) charakteryzują się większą selektywnością O₂/N₂, wyższym stężeniem tlenu w permeacie, mniejszą wartością współczynnika sorpcji azotu, ale większą wartością współczynnika sorpcji tlenu, co wskazuje na interakcję tych membran z tlenem. Z jednej strony wynika to z własności samej matrycy FeSPPO, a z drugiej z wpływu pola magnetycznego membrany na zachowanie tlenu paramagnetycznego. Stwierdzono, że własności magnetyczne oraz własności separacji i transportu gazów badanych membran można odpowiednio dobrać za pomocą analizowanych parametrów, takich jak typ, ilość dodatku proszku magnetycznego i rodzaj matrycy polimerowej.



Rys.19. Zależność współczynników transportu gazów (D i P) od a) remanencji i b) namagnesowania hybrydowych membran magnetycznych FeSPPO [H1].

Tak jak w przypadku poprzednich magnetycznych membran hybrydowych stwierdzono wzrost wartości remanencji ze wzrostem dodatku magnetycznego proszku (od 0,4-44,7 emu/g dla NaSPPO i 1,21-53 emu/g dla FeSPPO) i jej dodatni wpływ na (rys. 19 i 20) osiągane wartości współczynników dyfuzji *D* (FeSPPO: D_{N2} =0,23-2,27 10⁻⁷ cm²/s i D₀₂=0,61-8,45 10⁻⁷ cm²/s, NaSPPO: D_{N2} =0,32-2,62 10⁻⁷ cm²/s i D_{02} =0,89-10,0010⁻⁷ cm²/s), przenikalności *P* (FeSPPO: P_{N2} =1,02-12,59 Barrer i P₀₂=5,39-100,3 Barrer, NaSPPO: P_{N2} =1,52-16,6 Barrer i P_{02} =7,58-114,2), sorpcji *S* (FeSPPO: S_{N2} =4,48-5,56 10⁻³ cm³_{STP}/cm³ cmHg i S_{02} =8,79-11,87 10⁻³ cm³_{STP}/cm³ cmHg; NaSPPO: S_{N2} =4,75-6,34 10⁻³ cm³_{STP}/cm³ cmHg i S_{02} =8,51-11,41 10⁻³ cm³_{STP}/cm³ cmHg) i selektywności α (FeSPPO: $\alpha_{02/N2}$ =5,27-7,96; NaSPPO: $\alpha_{02/N2}$ =4,99-6,88). Ponownie zależność ta była najsłabsza dla czystego diamagnetycznego azotu i najsilniejsza dla czystego paramagnetycznego tlenu i tlenu w powietrzu.

Wartości *Ms* (rys. 19) również wzrastają wraz ze wzrostem ilości proszku magnetycznego (*Ms*=1,74-63,1 emu/g dla NaSPPO, *Ms*=2,77-75,2 emu/g dla FeSPPO). Jednakże stwierdzono, że wpływ remanencji na właściwości transportowe membran (*P*, *D*, *S*) i współczynnik selektywności (α) był większy niż wpływ

namagnesowania. Ponownie obserwowany niewielki wzrost wartości współczynnika dyfuzji azotu wraz ze wzrostem namagnesowania nasycenia *Ms* może być spowodowany zmianami w mikrostrukturze membrany, związanymi z wielkością dodatku cząstek magnetycznych i wzrostem powierzchni międzyfazowych polimer-proszek, które stanowią łatwiejsze ścieżki dyfuzji dla diamagnetycznego azotu.



Rys.20. Porównanie zależności współczynnika selektywności od a) remanencji i b) namagnesowania dla membran hybrydowych opartych o matryce polimerowe NaSPPO i FeSPPO [H1]

Z zależności wartości współczynnika dryfu w od parametrów magnetycznych różnych membran hybrydowych NaSPPO i FeSPPO (rys. 21) wynika, że wzrost remanencji i Ms powoduje wzrost współczynnika dryfu w. Zwłaszcza w przypadku paramagnetycznego tlenu (NaSPPO: $w=0,18-1,1\cdot10^4$ cm/s, FeSPPO: $w=0,21-1,26\cdot10^{-4}$ cm/s). Niewielką zmianę stwierdzono dla współczynnika dryfu azotu w powietrzu. Może to być ponownie spowodowane wzajemnym oddziaływaniem składników mieszaniny (powietrze syntetyczne) podczas ich przenikania przez membrany NaSPPO i FeSPPO. Ze względu na większe wartości remanencji i Ms membran opartych na matrycy polimerowej FeSPPO odnotowano również wyższe wartości współczynnika dryfu w. Porównując wartości współczynnika dryfu tlenu przez membrany hybrydowe oparte o matryce z PPO i modyfikowane NaSPPO i FeSPPO, stwierdzono, że wprowadzona modyfikacja, szczególnie w przypadku FeSPPO spowodowała zwiększenie wartości tego współczynnika. Może to wskazywać na większe oddziaływanie paramagnetycznego tlenu z polem magnetycznym wygenerowanym w membranie hybrydowej FeSPPO.



Rys.21. Porównanie zależności współczynnika dryfu tlenu z powietrza przez membrany hybrydowe NaSPPO i FeSPPO od a) remanencji i b) namagnesowania [H1].

Zarówno w przypadku membran magnetycznych FeSPPO, jak i NaSPPO zaobserwowano wzrost współczynnika dryfu dla O_2 w powietrzu wraz ze wzrostem remanencji i namagnesowania (rys. 21). Tendencja ta jest szczególnie widoczna w przypadku membran magnetycznych FeSPPO, charakteryzujących się lepszymi właściwościami magnetycznymi. Tak więc większy udział dryfu w transporcie tlenu przez membranę o wyższej remanencji i namagnesowaniu nasycenia pozwala osiągnąć wzrost wartości współczynnika selektywności, szczególnie w przypadku membran magnetycznych z matrycą FeSPPO (rys. 20). Ten wzrost współczynnika selektywności $\alpha_{O2/N2}$ może być ściśle związany ze zróżnicowanym oddziaływaniem rozdzielanych składników powietrza ze złożoną strukturą kanałów magnetycznych [H1].

Biorąc pod uwagę umiejscowienie otrzymanych rezultatów dla MQFP-14-12/NaSPPO i MQFP-14-12/FeSPPO względem linii Robesona (Rys.12), należy stwierdzić, że rosnący dodatek proszku magnetycznego o niewielkim uziarnieniu pozwala na przekroczenie tej linii granicznej, co może świadczyć o ich potencjalnym zastosowaniu w aplikacjach przemysłowych.

Z kolei wprowadzenie Fe@MWCNT do matrycy polimerowej zmieniło właściwości transportu gazów przez membrany hybrydowe. Zjawisko to można wyjaśnić jako efekt przerwania upakowania łańcuchów polimerowych i aglomeracji nanorurek w matrycy polimerowej. Współczynniki przenikalnia *P* (P_{N2} =3,64-1,46 Barrer i P_{O2} =15,91-6,18 Barrer) i dyfuzji *D* (D_{N2} =0,78-0,32[·]10⁻⁷ cm²/s i D_{O2} =1,9-0,75 10⁻⁷ cm²/s) w układach Fe@MWCNT/PPO zmniejszyły się wraz ze wzrostem dodatku (rys. 22a). Takie zjawisko może wynikać ze zmniejszenia powierzchni na granicy faz polimer-CNT, spowodowanej agregacją nanocząstek wypełniacza, która prowadzi do powstania większej zawartości nieprzenikalnych dla gazów obszarów krystalicznych niż w przypadku czystych matryc PPO lub Fe@MWCNT-OH/SPPO. W konsekwencji może to spowodować spadek objętości swobodnej i ruchliwości cząsteczek gazu. W przypadku azotu różnica współczynników sorpcji wyznaczonych dla PPO i Fe@MWCNT/PPO była

nieznaczna (PPO: S_{N2} =4,66^{·10⁻³} cm³_{STP}/cm³cmHg i S_{O2} =8,38^{·10⁻³} cm³_{STP}/cm³cmHg; Fe@MWCNT/PPO: S_{N2} =4,57[·]10⁻³ cm³_{STP}/cm³cmHg i S_{O2} =8,33[·]10⁻³ cm³_{STP}/cm³cmHg). Potwierdza to stwierdzenie, że spadek przenikalności gazu w porównaniu z czystym PPO należy przypisać głównie spadkowi współczynnika dyfuzji. Ta cecha dobrze pasuje do powyżej sugerowanej agregacji nanocząstek i zwiększonej krystaliczności. W związku z tym w celu poprawienia transportu gazu przez membrany, zastosowano wylewanie magnetyczne jako technikę umożliwiającą odpowiednie ułożenie i polepszenie dyspersji Fe@MWCNT w membranach hybrydowych. I rzeczywiście, magnetycznie wylewane membrany wykazywały wyższą przenikalność tlenu i nieco lepszą selektywność w porównaniu do membran wytworzonych bez pola magnetycznego (wzrost P_{O2} do 22,7 Barrer i $\alpha_{O2/N2}$ do 4,33) (Rys. 22 i 23b). Wyniki wykazały zatem, że wylewanie magnetyczne może być łatwa metoda poprawy wydajności membran hybrydowych stosowanych w separacji powietrza. Fe@MWCNT w magnetycznie wylewanych membranach ustawione zostały w kierunku grubości membrany, tak aby międzyfazowe "kanały" między Fe@MWCNT a PPO mogły stać się łatwymi ścieżkami dyfuzyjnymi dla transportu gazu. Ponieważ cząsteczki tlenu są mniejsze niż N2, te pierwsze mogłyby wykorzystywać ścieżki prostoliniowe, co prowadziło do zwiększenia przenikalności O2 przez magnetycznie wylewane membrany. W tym samym czasie dyfuzja większych cząsteczek N₂ jest utrudniona, więc podobne ścieżki dyfuzyjne mogłyby jedynie nieznacznie poprawić przenikalność N2. Współczynnik selektywności dla membran CNT/PPO był mniejszy ($\alpha_{02/N2}$ =4,08 dla 0,5% dodatku CNT) niż dla czystych membran PPO ($\alpha_{02/N2}$ =4,37), a pole magnetyczne spowodowało tu tylko niewielką poprawę($\alpha_{O2/N2}=4,13$ dla 0,5% dodatku CNT). Zaobserwowano, że początkowo współczynniki przenikania i dyfuzji wzrastały, aż dodatek CNT osiągnął 1,0% wag., ale dla większego dodatku odnotowano spadek obu współczynników (Rys.22b). Dlatego zdecydowano się na przeprowadzenie sulfonowania PPO i hydroksylowania Fe@MWCNT, ponieważ funkcjonalizowane nanorurki grupami hydroksylowymi mogą reagować/oddziaływać z makrocząsteczkami głównego łańcucha polimeru, co prowadzi do zwiększonej kompatybilności CNTpolimer osiąganej poprzez wiązanie wodorowe i możliwe grupy sulfonianowe (estrowe). Wyniki wykazały, że sulfonowanie PPO spowodowało wzrost współczynnika selektywności, ale zmniejszenie przenikalności O₂ i N₂ (PPO: P_{N2} =3,64 Barrer i P_{O2} =15,91 Barrer, $\alpha_{O2/N2}$ =4,37; SPPO: P_{N2} =0,76 Barrer i $P_{O2}=3,82$ Barrer, $\alpha_{O2/N2}=5,03$). Zjawisko to może być związane ze wzrostem gęstości i spadkiem ruchliwości łańcuchów polimerowych (silniejsze interakcje między łańcuchami). Wprowadzenie zmodyfikowanych CNT i obecność pola magnetycznego pozwoliło uzyskać membrany charakteryzujące się większymi współczynnikami przenikania, dyfuzji, a nawet selektywności ($P_{N2}=0,76-2,14$ Barrer i $P_{O2}=3,82-12,88$ Barrer, $D_{N2}=0,16-0,51\cdot10^{-8}$ cm²/s i $D_{O2}=0,45-1,41$ 10⁻⁸ cm²/s, $\alpha_{O2/N2}=5,03-6,03$) dla zwiększającego się dodatku Fe@MWCNT-OH (rys. 23). Współczynnik przenikalności znacznie wzrósł wraz z dodatkiem nanorurek dla membran Fe@MWCNT-OH/SPPO. Takie zjawisko może być spowodowane wzrostem sztywności łańcucha polimeru, wzrostem powierzchni międzyfazowej między polimerem a dodatkiem węglowym, a ostatecznie większymi wolnymi objętościami i większą ruchliwością cząsteczek gazu. Stwierdzono, że współczynnik sorpcji azotu zmalał, a tlenu wzrósł dla membran FeMWCNT-OH/SPPO (S_{N2} =4,75-4,19 10⁻³ cm³_{STP}/ cm³cmHg i S_{O2} =8,47-9,16 10⁻³ cm³_{STP}/ cm³cmHg). Tak więc wzrost przenikalności azotu dla funkcjonalizowanych membran powinien być w głównej mierze przypisany wzrostowi współczynników dyfuzji. Podczas gdy dla tlenu wzrost przenikalności przez funkcjonalizowane membrany może być wynikiem zarówno wzrostu współczynników sorpcji i dyfuzji. Jest to prawdopodobnie spowodowane mniejszą krystalicznością i wzrostem wolnej objętości. Wcześniejsze wprowadzenie pola magnetycznego spowodowało niewielką poprawę właściwości transportu gazu, ale tylko modyfikacja matrycy polimerowej i funkcjonalizacja CNT pozwoliły na zwiększenie współczynnika selektywności wraz ze wzrostem dodatku wypełniacza [H2].



Rys. 22. Zależność współczynników transportu gazów od stężenia Fe@MWCNT w membranach hybrydowych PPO przygotowanych: a) bez pola magnetycznego, oraz b) w obecności silniejszego pola magnetycznego [H2]



Rys.23. Zależność współczynników transportu gazów od stężenia Fe@MWCNT i Fe@MWCNT-OH w różnych membranach hybrydowych: a) współczynnika przenikania i dyfuzji w membranie hybrydowej SPPO przygotowanej w obecności pola magnetycznego, b) współczynnika selektywności w membranach przygotowywanych w obecności i bez pola magnetycznego [H2].

6. Podsumowanie i dalsze plany badawcze

Prace badawcze, prowadzone w ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej doprowadziły do potwierdzenia skuteczności działania metody dodatkowego zróżnicowania transportu tlenu i azotu poprzez wykorzystanie ich odmiennych własności magnetycznych w postaci magnetycznych organicznonieorganicznych membran hybrydowych.

W ramach wcześniejszych badań i tych zawartych w rozprawie habilitacyjnej opracowano nową metodę otrzymywania membran magnetycznych opartych o matrycę z etylocelulozy oraz proszki magnetyczne o różnorodnym składzie i uziarnieniu. Te wstępne badania zaowocowały obiecującymi wynikami dotyczacymi ulepszonych własności separacyjnych i transportu gazów przez otrzymane membrany. Pozwoliły również na opracowanie nowej metody ich otrzymywania i analizy przenikania gazów przez nie w zewnętrznym polu magnetycznym. Poza tym stwierdzono potrzebę doboru bardziej odpornych (chemicznie, termicznie i mechanicznie) i selektywnych matryc polimerowych, w których efekty tworzenia się klastrów N2-O2-O2 w polu magnetycznym będą ograniczone, jak w przypadku matryc polimerowych PPO lub PI. Zastosowanie nowych matryc polimerowych i proszków magnetycznych o mniejszym uziarnieniu oraz wyższych parametrach magnetycznych i temperaturze Curie pozwoliło na uzyskanie membran hybrydowych generujących pole magnetyczne wzrastające wraz z dodatkiem wypełniacza (wzrost remanencji i namagnesowania), co prowadzi do wzrostu współczynników przenikania, dyfuzji i selektywności gazów, szczególnie paramagnetycznego tlenu. Efekt ten jest niezwykle interesujący, ponieważ stwierdzono równoczesny wzrost współczynnika przenikania P i selektywności α, podczas gdy dla większości przypadków wprowadzenie modyfikacji prowadzi do zwiększenia tylko jednego z nich. Analizując położenie uzyskanych wyników względem linii granicznej Robesona można stwierdzić, że wraz z rosnącym dodatkiem proszku i malejącym uziarnieniem otrzymane wyniki zbliżały się do linii granicznej, a w przypadku membran hybrydowych HBPI ją przekroczyły. Może to być związane z uzyskaniem bardziej homogenicznej struktury rozwiniętego systemu kanałów magnetycznych, utworzonych z cząstek magnetycznych w hiperrozgałęzionej strukturze polimeru oraz rolą jaką odgrywają w procesie separacji tlenu i azotu, które w odmienny sposób oddziaływują z nimi. Poza tym rosnący dodatek proszków i ich malejące uziarnienie pozwoliło na uzyskanie membran o lepszych własnościach magnetycznych (wzrost remanencji i namagnesowania), mechanicznych i reologicznych (wzrost wytrzymałości na rozciąganie R_m i modułu Younga E oraz modułu sprężystości G', uzależniony od doboru matrycy polimerowej, ale także granicznej wielkości dodatku proszku, decydującej o sile oddziaływań między łańcuchami cząstek magnetycznych), które miały znaczący wpływ na ich własności transportowe i separacyjne. Z kolej przeprowadzenie modyfikacji matrycy PPO poprzez jej sulfonowanie, a następnie wprowadzenie kationów Na lub Fe pozwoliło na otrzymanie membran o lepszych własnościach mechanicznych i reologicznych (wzrost R_m , E i G' w wyniku usieciowania i oddziaływania łańcuchów cząstek magnetycznych z ferromagnetyczną matrycą FeSPPO), zmodyfikowanych własnościach magnetycznych, w szczególności w przypadku FeSPPO, które wykazywały oddziaływanie z magnetycznym dodatkiem i tym samym zyskiwały wyższe wartości współczynników transportu gazów, jak P, D, $\alpha_{O2/N2}$ oraz S_{O2} (przede wszystkim dla paramagnetycznego tlenu). Stwierdzono, że linia Robesona, która stanowi granicę potencjalnego zastosowania membran w rozwiązaniach przemysłowych (zastosowanie powietrza wzbogaconego w tlen np. w medycynie, do napowietrzania zbiorników wodnych (hodowla ryb), w zwiększeniu wydajności spalania w piecach, itd.) została przekroczona dla membran hybrydowych FeSPPO z największymi dodatkami proszku magnetycznego.

W celu dalszego zwiększania kompatybilności dodatku nieorganicznego z matrycą polimerową i zmniejszenia rozmiaru wprowadzanych cząstek jako nowy wypełniacz zaproponowano wielościenne

nanorurki węglowe Fe@MWCNT. W celu zwiększenia dyspersji ferromagnetycznych Fe@MWCNT w matrycy polimerowej i poprawy własności transportu gazów przez otrzymane membrany zastosowano metodę wylewania w polu magnetycznym. Wprowadzenie pola magnetycznego pozytywnie wpłynęło na ich własności mechaniczne (zwiększenie R_m i E), ale jedynie częściowo na poprawę ich własności transportu gazów (do osiągnięcia 1 % dodatku). Natomiast modyfikacja zarówno matrycy polimerowej (sulfonowanie PPO), jak i dodatku nieorganiczego (hydroksylowanie Fe@MWCNT), która doprowadziła do zwiększenia kompatybilności CNT-polimer (wiązanie wodorowe i możliwe grupy sulfonianowe (estrowe)) oraz zastosowanie pola magnetycznego spowodowało wzrost współczynników P, D, $\alpha_{O2/N2}$ oraz S_{O2} wraz ze wzrostem dodatku CNT.

Tak więc stwierdzono, że własności magnetyczne oraz selektywność i transport gazów przez badane membrany można kontrolować poprzez odpowiednie dobranie rozważanych powyżej parametrów, takich jak: typ, ilość, wielkość cząstek proszku magnetycznego bądź nanorurek węglowych, rodzaj matrycy polimerowej, zastosowanie odpowiedniej techniki otrzymywania lub modyfikacji matrycy polimerowej.

W celu zoptymalizowania doboru poszczególnych składników membran hybrydowych oraz modelowania procesów transportu gazów przez nie, stworzono wstępną wersję aplikacji komputerowej MOT, opartej o modele Maxwella i Bruggemana, a następnie zweryfikowano jej działanie na przykładzie membrany hybrydowej zeolit 4A/HBPI, przeznaczonej do separacji O₂/N₂. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono potrzebę wzbogacenia aplikacji w kolejne modele do opisu transportu w bardziej złożonych układach i przeprowadzenia dalszych modyfikacji badanych membran hybrydowych.

W najbliższej przyszłości zamierzam kontynuować zagadnienia związane z wykorzystaniem membran nieorganiczno-organicznych hybrydowych, opartych o różnorodne matryce polimerowe i dodatki nieorganiczne, znajdujące zastosowanie we wzbogacaniu powietrza w tlen i wydzielaniu CO₂ ze spalin.

W ramach tego cyklu badawczego planuję kotynuację badań we współpracy z dr hab. inż. Sławomirem Boncelem, dotyczącej zastosowania różnorodnych zmodyfikowanych MWCNT (hydroksylowanie, aminowanie), jako wypełniaczy w membranach hybrydowych.

Wprowadzenie dalszych modyfikacji zarówno matryc polimerowych (np. poprzez sulfonowanie, wprowadzanie APTES, itp.), jak i proszków magnetycznych (za pomocą organosilanów, jak np. APTES i TMOS do szczepienia grup silanolowych na powierzchni wypełniaczy) w membranach hybrydowych do wydzielania tlenu z powietrza pozwoli na zwiększenie stopnia dyspersji oraz kompatybilności między fazą nieorganiczną i organiczną (tworzenie wiązań), wzmocnienie stabilności magnetycznej, ich wytrzymałości mechanicznej oraz własności transportu gazów, jak współczynniki przenikalności i selektywności. Będą one prowadzone we współpracy z moimi wieloletnimi współpracownikami, to jest Prof. W. Kaszuwarą (modyfikacje dodatków magnetycznych i badania własności mechanicznych i reologicznych membran) oraz Prof. P. Syselem (modyfikacje matryc poliimidowych). W ramach tej tematyki rozpoczęłam również współpracę z dr hab. Michałem Bystrzejewskim z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, celem zaaplikowania magnetycznych nanokapsułek węglowych jako wypełniacza membran hybrydowych.

Planuję również kontynuację badań dotyczących wydzielania CO₂ i innych gazów cieplarnianych z mieszaniny gazów, powstającej podczas procesu spalania paliw kopalnych. Badania te zostały zainicjowane w ramach projektu Miniatura 1 i będą nadal kontynuowane we współpracy z Panią Dr inż. Aurelią Rybak. Dalsze prace będą dotyczyły rozwijania aplikacji do przewidywania własności transportowych membran hybrydowych oraz wprowadzenia następnych modyfikacji do zaprojektowanych za pomocą aplikacji membran hybrydowych wykorzystywanych do wydzielania CO₂. Powyższa koncepcja spotkała się z dużym zainteresowaniem na konferencji COP 24 i wysuniętą propozycją współpracy ze strony Głównego Instytutu Górnictwa. Następne badania będą dotyczyły bardziej kompleksowego podejścia do eliminacji negatywnego wpływu spalania paliw kopalnych na środowisko naturalne poprzez opracowanie wydajnej oraz niskoenergetycznej czystej technologii węglowej w oparciu o techniki membranowe, a także przekształcenie odpadów energetycznych w cenne substancje chemiczne. W tym celu wystąpiono z wnioskiem dotyczącym finansowania wyżej wymienionych badań.

Dzięki wyjazdowi na staż naukowy rozpoczęłam współpracę z University of Lorraine w Nancy. Zaowocowała ona złożeniem w/w wniosku, w którym wzięto pod uwagę współpracę w ramach 1 z zadań, dotyczących wydzielania pierwiastków ziem rzadkich z popiołów, powstających w trakcie spalania paliw kopalnych. Oprócz tego planuję również złożenie wspólnego wniosku na grant w Research Executive Agency of European Commission, mającego na celu zastosowanie technik membranowych do wydzielania chloru z mieszanin gazowych, powstających w trakcie procesu uzyskiwania litu ze spodumenu. Tak wydzielony chlor będzie mógł być zawracany do środowiska reakcji lub wykorzystywany do produkcji kwasu chlorowodorowego do dalszych hydrometalurgicznych procesów. Umożliwi to zmniejszenie kosztów operacyjnych oraz pozytywnie wpłynie na środowisko naturalne.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

Moja początkowa aktywność badawcza związana była z badaniem kinetyki procesu inwersji azotanu (III) sodu, kiedy w 1998r., pod kierunkiem Prof. Jerzego Piotrowskiego wykonywałam pracę magisterską pt. "*Badanie kinetyki procesu inwersji azotanu (III) sodu z zastosowaniem kwasu azotowego (V)"*. Po uzyskaniu tytułu magistra w roku 1998 rozpoczęłam studia doktoranckie w Katedrze Chemii Analitycznej i Ogólnej Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. W ramach pracy doktorskiej pt "*Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska w analizie specjacyjnej próbek środowiska przyrodniczego"*, pod kierunkiem dr hab. Ryszarda Baranowskiego, Prof. Pol. Śl. prowadziłam badania dotyczące analizy specjacyjnej pierwiatków w próbkach środowiskowych, takich jak gleby różnego typu i pochodzenia, osady denne z jezior przy zastosowaniu fluorescencynej spektrometrii rentgenowskiej. W powyższym okresie zajmowałam się również analizą XRF składu pierwiastkowego różnorodnych wód kopalnianych oraz próbek moczu osób cierpiących na choroby serca i po jego transplantacji. Ponadto brałam również udział w badaniu amin aromatycznych, będących produktami rozkładu wybranych barwników azowych. Wynikiem mojej naukowej działalności w tym okresie były 4 wystąpienia konferencyjne i 5 publikacji:

• B. Kot, R. Baranowski, A. Rybak, Analysis of Mine Waters Using X-ray Fluorescence Spectrometry, *Pol. J. Environ. Stud.*, 9, (2000), 429.

• R. Baranowski, **A. Rybak**, T. Sobczyński, X-ray Fluorescence Spectrometry in Speciation Analysis of Bottom Sediments, *Pol. J. Environ. Stud.*, 10, (2001), 297.

• R. Baranowski, A. Rybak, I. Baranowska, Speciation Analysis of Elements in Soil Samples by XRF, *Pol. J. Environ. Stud.*, 11, (2002), 473. IF₂₀₀₂ = **0,639**

• A. Pielesz, I. Baranowska, A. Rybak, A. Włochowicz, Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 53, (2002), 42. IF₂₀₀₂ = 1,189

• R. Baranowski, A. Rybak, J. Rycaj, X-ray fluorescence determination of the loss of chosen electrolytes in the urine of children with a congenital cyanotic heart defect and after heart transplantation, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 16, (2002), 161. IF₂₀₀₂ = 0,692

Po uzyskaniu stopnia doktora w roku 2003 zostałam zatrudniona w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej i zajęłam się tematyką związaną z wykorzystaniem organiczno-nieorganicznych membran hybrydowych w procesie wzbogacania powietrza w tlen, współpracując z zespołem prof. Grzywny. Badania te były realizowane w ramach 2 grantów Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego: 3 T08E 043 28, pt. "Badanie możliwości zastosowania membran z polimerów przewodzących do procesu rozdzielania powietrza" i N N508 409137, pt. "Membrany magnetyczne w badaniach nad wzbogacaniem powietrza w tlen", w których byłam głównym wykonawcą, a następnie po roku 2012 kontynuowane. Powyższe badania obejmowały syntezę membran homogenicznych i heterogenicznych, magnetycznych opartych o matryce polimerowe z etylocelulozy, PANI, PS, liniowego poliimidu (LPI (ODPA/MDA)) i poli(tlenku 2,6-dimetylo-1,4-fenylenu) (PPO) z 5 różnymi proszkami magnetycznymi MQP-14-12, MQP-16-7, MQP-0, MQP-B+ i MQP-B o różnorodnych uziarnieniach: 2-50 μm, metodą wylewania w zewnętrznym polu magnetycznym oraz badanie przenikalności gazów: N₂, O₂ i powietrza syntetycznego przez nie metodą niskociśnieniową. A także wyznaczeniu własności transportowych i separacyjnych badanych membran z wykorzystaniem metody opóźnień czasowych i systemu D1-D8 oraz ich zależności od indukcji pola magnetycznego generowanego przez membrany oraz zawartości wypełniacza nieorganicznego wraz z powiązaniem ich z wynikami analizy fraktalnej, zarówno struktury membrany, jak i błądzenia przypadkowego. Wynikiem mojej naukowej działalności w tym okresie były 42 wystąpienia konferencyjne i 13 publikacji oraz kilka rozdziałów w monografiach:

• Monika Krasowska, Anna Strzelewicz, **Aleksandra Rybak**, Gabriela Dudek, Michał Cieśla, (**2016**), Structure and transport properties of ethylcellulose membranes with different types and granulation of magnetic powder, *Physica A*, 452, 241-250. IF₂₀₁₆ = 2,243, 30 pkt.

• Zbigniew J. Grzywna, Aleksandra Rybak, 2016, Superparamagnetic Properties of Membranes, *Encyclopedia of Membranes*, DOI: 10.1007/978-3-642-40872-4_1891-1, Enrico Drioli and Lidietta Giorno, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2016

• Aleksandra Rybak, Gabriela Dudek, Monika Krasowska, Anna Strzelewicz, Zbigniew J. Grzywna, (2014), Magnetic mixed matrix membranes consisting of PPO matrix and magnetic filler in gas separation, *Separation Science and Technology*, 49, 11, 1729-1735. IF₂₀₁₄ = 1,171, 25 pkt.

• Aleksandra Rybak, Gabriela Dudek, Monika Krasowska, Anna Strzelewicz, Zbigniew J. Grzywna, Petr Sysel, (2014), Magnetic mixed matrix membranes in the air separation, *Chemical Papers*, 68 (10), 1332-1340. IF₂₀₁₄ = 1,468, 20 pkt.

• Gabriela Dudek, Roman Turczyn, Anna Strzelewicz, Monika Krasowska, **Aleksandra Rybak**, Zbigniew J. Grzywna, (**2013**), Studies of separation of vapours and gases through composite membranes with ferroferric oxide magnetic nanoparticles, *Separation and Purification Technology*, 109, 55-63. IF₂₀₁₃ = 3,065, 40 pkt.

• Przemysław Borys, **Aleksandra Rybak**, Zbigniew J. Grzywna, (**2013**), On the analysis of concentration dependent diffusion using transient sorption and permeation measurements by the D_1 - D_8 system, *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 52 (26), 8887-8896. IF₂₀₁₃ = 2,235, 35 pkt.

• Gabriela Dudek, Roman Turczyn, Anna Strzelewicz, **Aleksandra Rybak**, Monika Krasowska, Zbigniew J. Grzywna, (**2012**), Preparation and characterization of iron oxides -polymer composite membranes, *Separation Science and Technology*, 47, 1390. IF₂₀₁₂ = 1,164, 25 pkt.

• Monika Krasowska, **Aleksandra Rybak**, Gabriela Dudek, Anna Strzelewicz, Krzysztof Pawełek, Zbigniew J. Grzywna, (**2012**), Structure morphology problems in the air separation by polymer membranes with magnetic particles, *Journal of Membrane Science*, 415–416, 864–870. IF₂₀₁₂ = 4,093, 45 pkt.

• Aleksandra Rybak, Zbigniew J. Grzywna, Waldemar Kaszuwara, Gabriela Dudek, (2012), Rola matrycy polimerowej i proszku magnetycznego w membranach magnetycznych używanych w procesie separacji powietrza, *Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, vol. 96, Gliwice 2012, str. 271-279

• Aleksandra Rybak, Anna Strzelewicz, Monika Krasowska, Gabriela Dudek, Zbigniew Grzywna, (2012), Influence of various parameters on the air separation process by magnetic membranes, *Separation Science and Technology*, 47(9), 1395-1404. IF₂₀₁₂ = 1,164, 25 pkt.

• Zbigniew J. Grzywna, Aleksandra Rybak, Przemysław Borys, Krzysztof Pawełek, (2011), The influence of magnetic field on the enrichment by polymeric membranes, *J. App. Membr. Sci. Tech.*, 14, 31-40

• Aleksandra Rybak, Zbigniew J. Grzywna, Waldemar Kaszuwara, (2011), Influence of various parameters on the air separation process by magnetic membranes, *Polish Journal of Applied Chemistry*, LV, no. 1, 41-48.

Monika Krasowska, Anna Strzelewicz, Gabriela Dudek, Aleksandra Rybak, Zbigniew J. Grzywna, (2010), Analiza fraktalna i lacunarity w opisie materiałów polimerowych, *Komputerowe wspomaganie badań naukowych*, red. J. Zarzycki Wrocław, Wrocławskie Towarzystwo Naukowe Seria B, Nr 216, (2010), 63-70

• Zbigniew J. Grzywna, Aleksandra Rybak, Anna Strzelewicz, (2010), Air enrichment by polymeric magnetic membranes, Rozdział 9 w książce: Membrane Gas Separation, Y. Yampolskii, B. Freeman (Eds.), John Wiley & Sons, 2010

• Aleksandra Rybak, Zbigniew J. Grzywna, (2010), Wpływ matrycy polimerowej membran magnetycznych na proces rozdzielania powietrza, *Materiały Polimerowe '2010*, pod red. T Spychaj i St. Spychaj, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2010, str. 541

• Aleksandra Rybak, Monika Krasowska, Anna Strzelewicz, Zbigniew Grzywna, (2009), "Smoluchowski type" equations for modelling of air separation by membranes with various structure, *Acta Physica Polonica B*; 40(5), 1447-1454. IF₂₀₀₉ = 0,65, 15 pkt.

• Aleksandra Rybak, Zbigniew J. Grzywna, Waldemar Kaszuwara, (2009), On the air enrichment by polymer magnetic membranes, *Journal of Membrane Science*, 336, 79-85. IF₂₀₀₉ = 3,203, 24 pkt.

• Aleksandra Rybak, Zbigniew J. Grzywna, (2007), Zastosowanie magnetycznych membran w procesie rozdzielania powietrza, *Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2007*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007, str.417

Równocześnie brałam również udział w pozostałych badaniach zespołu, dotyczących analizy procesu perwaporacji etanolu przez membrany magnetyczne, biologicznych aspektów zastosowania zbiorów rozmytych w przewidywaniu rodzajów nowotworów, spektrofotometrycznej analizie zawartości barwników i flawonoidów w ziołach oraz klasyfikacji ziół w oparciu o ten czynnik. Współpraca ta zaowocowała 15 wystąpieniami konferencyjnymi i następującymi publikacjami:

• Gabriela Dudek, Anna Strzelewicz, Roman Turczyn, Monika Krasowska, **Aleksandra Rybak**, (**2014**), The study of ethanol/water vapors permeation through sulfuric acid cross-linked chitosan magnetic membranes, *Separation Science and Technology*, 49, 11, 1761-1767. IF₂₀₁₄ = 1,171, 25 pkt.

• Gabriela Dudek, Anna Strzelewicz, Monika Krasowska, **Aleksandra Rybak**, Roman Turczyn, (**2014**), Spectrophotometric method for determination of pigments in herbs, *Chemical Papers*, 68 (5), 579-583. IF₂₀₁₄ = 1,468, 20 pkt.

• Gabriela Dudek, Anna Strzelewicz, Monika Krasowska, **Aleksandra Rybak**, Roman Turczyn, (**2012**), Fuzzy Analysis of the Cancer Risk Factor, *Acta Physica Polonica B*, 43, 947. IF₂₀₁₂ = 1,011, 20 pkt.

• Gabriela Dudek, Roman Turczyn, Aleksandra Rybak, Monika Krasowska, Anna Strzelewicz, Zbigniew J. Grzywna, (2012), Badanie procesu parowania i perwaporacji etanolu przez polimerowe membrany magnetyczne, *Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, vol. 96, Gliwice 2012, str. 249-259

• Gabriela Dudek, Monika Krasowska, Anna Strzelewicz, Aleksandra Rybak, (2010), Biologiczne aspekty zastosowania zbiorów rozmytych, *Komputerowe wspomaganie badań naukowych*, Prace Wrocławskiego Towarzystwa Naukowego Seria B, Nr 216, 2010, str. 27

W roku 2010 zgłosiłam 2 oferty technologiczne: *Application of magnetic membranes in air separation process* w Bulletin Board System i Katalogu Ofert Technologicznych Politechniki Śląskiej. A w latach 2011-2012 brałam udział w skonstruowaniu aparatury do badania przenikalności gazów przez membrany IDP-2.

Od roku 2008 współpracowałam z Prof. W. Kaszuwarą z Politechniki Warszawskiej. Współpraca dotyczyła zastosowania różnorodnych proszków magnetycznych jako nieorganicznych wypełniaczy membran hybrydowych oraz badań własności magnetycznych, mechanicznych i reologicznych otrzymanych materiałów. Współpraca ta rozwijała się z biegiem lat i zaowocowała 9 wystąpieniami konferencyjnymi oraz 9 publikacjami.

W roku 2012 rozpoczęłam współpracę z Prof. P. Syselem z University of Chemistry and Technology w Pradze, która dotyczyła zastosowania liniowych i hiperrozgałęzionych poliimidów jako matryc membran hybrydowych, stosowanych do wzbogacania powietrza w tlen. Powyższa współpraca zaowocowała 5 wystąpieniami konferencyjnymi i 5 publikacjami.

W latach 2009-2014 byłam również wykonawcą z ramienia Politechniki Śląskiej w projekcie *Exploring Physics of Small Devices*, finansowanym przez European Science Foundation, prowadzonym przez konsorcjum, koordynowane przez Hasselt University, Department WNI Diepenbeek, Belgium i składające się z: Austrian Science Research Fund (FWF), Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS), Academy of Sciences of the Czech Republic (ASCR), Academy of Finland, Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Irish Research Council for Sciences, Engineering and Technology (IRCSET), Research Council of Norway, Ministerio de Ciencia e Innovacion (MICINN), Swedish Research Council (VR), Swiss National Science Foundation (SNF), Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego, Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego oraz Instytut Chemii Fizycznej PAN. Wynikiem mojej naukowej działalności w tym projekcie były 2 wystąpienia konferencyjne i 1 artykuł:

• Anna Strzelewicz, Monika Krasowska, Gabriela Dudek, Aleksandra Rybak, Roman Turczyn, Michał Cieśla, (2013), Anomalous diffusion on fractal structure of magnetic membranes, *Acta Physica Polonica* B; 44(5), 955-965. IF₂₀₁₃ = 0,998, 20 pkt.

W 2016 roku rozpoczęłam współpracę z dr inż. Aurelią Rybak z Wydziału Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej, która dotyczyła analizy możliwych strategii wydobycia węgla kamiennego oraz wprowadzenia Czystych Technologii Węglowych (CTW) w postaci technik membranowych. Zaproponowane techniki wykorzystano w separacji różnorodnych mieszanin gazowych, w tym wydzielaniu gazów cieplarnianych, takich jak CO₂ ze spalin powstających w procesie spalania paliw kopalnych. W 2017 roku Pani dr inż. Aurelia Rybak uzyskała z NCN finansowanie na realizację projektu Miniatura 1, pt. "Badania symulacyjne produkcji membran MMMs w aspekcie redukcji emisji zanieczyszczeń powstających w procesie spalania węgla". W wyniku tej współpracy powstało 9 publikacji i 7 wystąpień konferencyjnych:

• Aurelia Rybak, **Aleksandra Rybak**, (**2016**), Possible strategies for hard coal mining in Poland as a result of production function analysis, *Resources Policy*, 50, 27–33. IF₂₀₁₆ = 2,618, 35 pkt.

• Aurelia Rybak, Aleksandra Rybak, Anna Manowska, (2018), Przyszłość sektora energetycznego w Polsce - Odnawialne Źródła Enegii a Czyste Technologie Węglowe, *Wiad. Gór.* 69 (1/2), 12-19. 5pkt.

• Aurelia Rybak, Aleksandra Rybak, (2018), The future of hard coal as a guarantor of energy security in Poland, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference. SGEM*, Vol. 18, *Nuclear technologies, renewable energy sources and clean technologies. Iss. 4.1, Energy and clean technologies.* Sofia: STEF92 Technology, s. 681-688. 15 pkt.

Wraz z dr inż. Aurelią Rybak zostałyśmy również zaproszone przez Ministerstwo Środowiska do wzięcia udziału w konferencji COP 24, 24th Conference of the Parties to the United Nations Framework

Convention on Climate Change w Katowicach. W ramach tego wydarzenia wygłoszony został wykład: A. Rybak, A. Rybak, **2018**, *Clean coal technologies - membrane techniques* oraz odbyła się sesja posterowa: A. Rybak, A. Rybak, **2018**, *Badania symulacyjne i eksperymentalne dotyczące produkcji membran hybrydowych w aspekcie redukcji emisji zanieczyszczeń powstających podczas spalania węgla*.

W 2016 roku odbyłam wstępne rozmowy, w wyniku których podpisano wstępną umowę z firmą Ingenii, dotyczącą wykonania pracy naukowo-badawczej: *Koncepcja, know-how i nadzór nad wykonaniem membranowej instalacji w skali półtechnicznej do wytwarzania powietrza wzbogaconego w tlen celem bezpośredniego zastosowania w przemyśle* w ramach projektu Bridge (NCBiR).

W 2016 roku, we współpracy z dr hab. inż. Sławomirem Boncelem, rozpoczęłam badania nad zaaplikowaniem wielościennych nanorurek węglowych Fe@MWCNT w charakterze nowoczesnych wypełniaczy membran hybrydowych, stosowanych w rozdzielaniu mieszanin gazowych. Współpraca ta zaowocowała 3 wystąpieniami konferencyjnymi oraz 1 publikacją.

W roku 2017 zostałam kierownikiem Grantu Rektorskiego I stopnia, w ramach którego przeprowadziłam badania dotyczące membran hybrydowych opartych o matryce z PPO i SPPO oraz Fe@MWCNT i Fe@MWCNT-OH w charakterze wypełniaczy i ich zastosowania do wzbogacania powietrza w tlen. Uzyskane wyniki zostały przedstawione na 2 międzynarodowych konferencjach i opublikowane w 1 publikacji.

Również w tym samym roku uzyskałam finansowanie w ramach Rektorskiego Grantu Habilitacyjnego. W ramach tego grantu odbyłam staż naukowy na University of Lorraine, Nancy we Francji. W czasie tego stażu zapoznałam się z licznymi technikami instrumentalnymi, wykorzystywanymi w badaniach permeacji gazów i perwaporacji par dostępnymi w zespole Prof. Denisa Roizarda (Reactions and Chemical Engineering Laboratory, University of Lorraine) oraz wygłosiłam wykład pt. "Hybrid inorganic-organic membranes in enhanced air separation". Poza tym zapoznałam się również z licznymi technikami wzbogacania zarówno mechanicznego, jak i chemicznego pierwiastków śladowych, wchodzących w skład rud metali i odpadów elektronicznych (ENSG-GeoRessources, University of Lorraine). Zapoczątkowana w ten sposób współpraca znajdzie kontynuację w ramach licznych projektów w przyszłości. Wniosek na projekt, dotyczący kompleksowego zagospodarowania odpadów pochodzących ze spalania paliw kopalnych został już złożony. Planuję również w ramach zapoczątkowanej współpracy złożenie wniosku o grant europejski, dotyczący zastosowania technik membranowych do odzyskiwania chloru z mieszanin gazowych, powstających w trakcie procesu uzyskiwania litu ze spodumenu.

Na mój całkowity dorobek naukowy składa się:

• 35 publikacji (w tym 28 w czasopismach indeksowanych w bazie Web of Science o sumarycznym IF = *53,755*), z czego:

- przed obroną doktoratu – 5 publikacji (3 w czasopismach indeksowanych w bazie Web of Science, o sumarycznym IF = 2,52)

- po obronie doktoratu – 30 publikacji (25 w czasopismach indeksowanych w bazie Web of Science, o sumarycznym IF = 51,235), z których 9 publikacji (w czasopismach indeksowanych w bazie Web of Science, o sumarycznym IF = 24,677) stanowi powiązany tematycznie cykl i jest podstawą rozprawy habilitacyjnej, przedstawionej do oceny,

• 85 doniesień konferencyjnych, z czego 81 po obronie doktoratu, prezentowanych na konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym (w większości z nich brałam czynny udział).

Według *Web of Science*, moje prace cytowane były 394 razy (Według *Scopus: 424, Google Scholar: 589*), a indeks Hirscha mojego dorobku wynosi 11 (Według *Scopus: 12, Google Scholar: 13*).

Za swoją działalność naukową zostałam wyróżniona dwoma Nagrodami Rektora Politechniki Śląskiej (nagrodą zespołową w 2008 i 2012 roku) oraz jedną za osiągnięcia dydaktyczne w 2015 roku, a także Nagrodą za Najlepszy Poster na Konferencji XVIIIth Gliwice Scientific Meetings w 2014 roku.

W latach 2017-2019 zostałam również członkiem rad naukowych 2 czasopism: Insight - Membrane Science and Engineering (PiscoMed Publishing Pte. Ltd.) i Journal of Membrane and Separation Technology (Lifescience Global).

Jestem również członkiem Polskiego Towarzystwa Membranowego oraz Asian Chemical Society.

W latach 2009-2019 wykonałam 29 recenzji artykułów naukowych na prośbę międzynarodowych czasopism indeksowanych w bazie Web of Science oraz 7 monografii lub materiałów konferencyjnych. Będąc członkiem kilku baz ekspertów, jak: Baza Ekspertów Politechniki Śląskiej, Baza Ekspertów Granty na Granty, Baza Ekspertów Komisji Europejskiej zrecenzowałam kilka projektów badawczych, wdrożeniowych i badawczo-wdrożeniowych.

W roku 2015 zostałam zaproszona przez czasopismo A*pplied Sciences* (wyd. MDPI Open Access), do publikacji artykułu w numerze specjalnym pt. "Modeling and Simulations for Membrane Processes of Industrial Interest". Efektem współpracy jest publikacja H3 [42].

W latach 2000-2008 brałam czynny udział w zorganizowaniu kilku konferencji naukowych, jak: VI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, International Miniworkshop "Different faces of diffusion", International Workshop on Ionic Channels i International Symposium on Bionanomaterials. Byłam również członkiem Komitetów Naukowych i Programowych kilku konferencji (2013-2018): 11th Students' Science Conference, 3rd Annual International Workshop on Materials Science and Engineering oraz International Conference on Advanced Functional Materials and Composites.

A. Kypali

Literatura

[1] M. Bodzek, Membrane techniques in air cleaning, Pol.J.Environ.Stud., 9, (2000), 1.

[2] P. Luis, T. Van Gerven, B. Van der Bruggen, Recent developments in membrane based technologies for CO₂ capture, Progr. Energy Combust. Sci., 38, (2012), 419–448.

[3] N.N. Li, A.G. Fane, W.S. Ho, T. Matsuura, Advanced membrane technology and applications, John Wiley & Sons Ltd., Hoboken, 2008.

[4] B. Freeman, Y. Yampolskii, I. Pinnau, Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, John Wiley and Sons, 2006.

[5] H. Strathmann, L. Giorno, E. Drioli, An introduction to membrane science and technology, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Institute on Membrane Technology, Roma, 2006.

[6] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, 1996.

[7] J. Koros, G. Fleming, Membrane-based gas separation, J. Membrane Sci., 83, (1993), 1-80.

[8] Y. Yampolskii, D. Paul, Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Boca Raton, 1994.

[9] A. Rybak, Z.J. Grzywna, W. Kaszuwara, On the air enrichment by polymer magnetic membranes, J. Membrane Sci., 336, (2009), 79–85.

[10] B. Kruczek, T. Matsuura, Development and characterization of homogeneous membranes de from high molecular weight sulfonated polyphenylene oxide, J. Membrane Sci., 146, (1998), 263–275.

[11] B. Kruczek, T. Matsuura, Effect of metal substitution of high molecular weight sulfonated polyphenylene oxide membranes on their gas separation performance, J. Membrane Sci., 167, (2000), 203–216.

[12] G.A. Polotskaya, A.V. Penkova, M. Toikka, Z. Pientkac, L. Brozova, M. Bleha, Transport of small molecules through polyphenylene oxide membranes modified by fullerene, Sep. Sci. Technol., 42, (2007), 333–347.

[13] R.M. Dukali, I. Radovic, D.B. Stojanovic, P.S. Uskokovic, N. Romcevic, V. Radojevic, R. Aleksic, Preparation, characterization and mechanical properties of Bi₁₂SiO₂₀-PMMA composite films, J. Alloy. Compd., 583, (2014), 376-381.

[14] H. Vinh-Thang, S. Kaliaguine, Predictive Models for Mixed-Matrix Membrane Performance: A Review, Chem. Rev., 113, (2013), 4980–5028.

[15] G. Defontaine, A. Barichard, S. Letaief, C. Feng, T. Matsuura, C. Detellier, Nanoporous polymer – Clay hybrid membranes for gas separation, J. Colloid Interface Sci., 343, (2010), 622.

[16] Z. He, I. Pinnau, A. Morisato, Nanostructured poly(4-methyl-2-pentyne)/silica hybrid membranes for gas separation, Desalination, 146, (2002), 11.

[17] P. Sysel, E. Minko, M. Hauf, K. Friess, V. Hynek, O. Vopicka, K. Pilnacek, M. Sipek, Mixed matrix membranes based on hyperbranched polyimide and mesoporous silica for gas separation, Desalin. Water Treat., 34, (2011), 211–215.

[18] T. Suzuki, Y. Yamada, Physical and gas transport properties of novel hyperbranched polyimide/silica hybrid membranes, Polym. Bull., 53,(2005),139.

[19] Q. Vu, W.J. Koros, S.J. Miller, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results, J. Membrane Sci., 211, (2003), 311–334.

[20] A. Rybak, G. Dudek, M. Krasowska, A. Strzelewicz, Z.J. Grzywna, Influence of various parameters on the air separation process by magnetic membranes, Sep. Sci. Technol., 47, (2012), 1395.

[21] K.G. Chandrappa, T.V. Venkatesha, Generation of Co_3O_4 microparticles by solution combustion method and its Zn-Co₃O₄ composite thin films for corrosion protection, J. Alloy. Compd., 542, (2012), 68-77.

[22] O. Philippova, A. Barabanova, V. Molchanov, A. Khokhlov, Magnetic polymer beads: recent trends and developments in synthetic design and applications, Eur. Polym. J., 47, (2011), 542–559.

[23] B. Tural, N. Ozkan, M. Volkan, Preparation and characterization of polymer coated superparamagnetic magnetite nanoparticle agglomerates, J. Phys. Chem. Solids, 70, (2009), 860–866.

[24] B. Belaabed, J.L. Wojkiewicz, S. Lamouri, N. El Kamchi, T. Lasri, Synthesis and characterization of hybrid conducting composites based on polyaniline/ magnetite fillers with improved microwave absorption properties, J. Alloy. Compd., 527, (2012), 137-144.

[25] R.M. Khafagy, Synthesis, characterization, magnetic and electrical properties of the novel conductive and magnetic polyaniline/MgFe₂O₄ nanocomposite having the coreeshell structure, J. Alloy. Compd., 509, (2011), 9849-9857.

[26] M. Bystrzejewski, O. Łabedz, W. Kaszuwara, A. Huczko, H. Lange, Controlling the diameter and magnetic properties of carbon-encapsulated iron nanoparticles produced by carbon arc discharge, Powder Technol., 246, (2013), 7-15.

[27] A. Rybak, M. Krasowska, A. Strzelewicz, Z.J. Grzywna, "Smoluchowski type" equations for modelling of air separation by membranes with various structure, Acta Phys. Pol. B, 40, (2009), 1447–1454.

[28] M. Krasowska, A. Rybak, K. Pawełek, G. Dudek, A. Strzelewicz, Z.J. Grzywna, Structure morphology problems in the air separation by polymer membranes with magnetic particles, J. Membrane Sci., 415–416, (2012), 864–870.

[29] Z.J. Grzywna, A. Rybak, P. Borys, K. Pawełek, On the Air Enrichment by Polymeric Magnetic Membranes, J. App. Membr. Sci. Tech., 14, (2011), 31-40.

[30] [H9] A. Rybak, Z.J. Grzywna, P. Sysel, Mixed matrix membranes composed of various polymer matrices and magnetic powder for air separation, Sep. Purif. Technol., 118, (2013), 424-431.

[31] A. Rybak, G. Dudek, M. Krasowska, A. Strzelewicz, Z.J. Grzywna, P. Sysel, Magnetic mixed matrix membranes in the air separation, Chem. Pap., 68 (10), (2014), 1332-1340.

[32] A. Rybak, G. Dudek, M. Krasowska, A. Strzelewicz, Z.J. Grzywna, Magnetic mixed matrix membranes consisting of PPO matrix and magnetic filler in gas separation, Sep. Sci. Technol., 49 (11), (2014), 1729-1735.

[33] L.M. Robeson, B.D Freeman, D.R. Paul, B.W. Rowe, An empirical correlation of gas permeability and permselectivity in polymers and its theoretical basis, J. Membrane Sci., 341, (2009), 178–185.

[34] M.-R. Huang, X.-G. Li, G. Lin, Air separation properties and stabilities of blend membranes of liquid crystals with ethyl cellulose, Sep. Sci. Technol., 30, (1995), 449–460.

[35] X.-G. Li, M.-R. Huang, Water-casting ultrathin-film composite membranes for air separation, Sep. Sci. Technol., 31, (1996), 579–603.

[36] G. Chowdhury, B. Kruczek, T. Matsuura, Polyphenylene oxide and modified polyphenylene oxide membranes, Gas, Vapor and Liquid Separation, Springer Science +Business Media, New York, 2001.

[37] C. Chen, C. Martin, Gas-transport properties of sulfonated polystyrenes, J. Membrane Sci., 9, (1994), 51–61.

[38] J.S. Chiou, D.R. Paul, Gas permeation in a dry Nafion membrane, Ind. Eng. Chem. Res., 27, (1988), 2161–2164.

[39] A.L. Khan, X. Li, I.F.J. Vankelecom, Mixed-gas CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation with sulfonated PEEK membranes, J. Membrane Sci., 372, (2011), 87–96.

[40] J.P.G. Villaluenga, B. Seoane, J. Hradil, P. Sysel, Gas permeation characteristics of heterogeneous ODPA–BIS P polyimide membranes at different temperatures, J. Membrane Sci., 305, (2007), 160–168.

[41] K. Friess, P. Sysel, E. Minko, M. Hauf, O. Vopicka, V. Hynek, K. Pilnacek, M. Šipek, Comparison of transport properties of hyperbranched and linear polyimides, Desalin. Water Treat., 14, (2010), 165–169.

[42] J. Fang, H. Kita, K. Okamoto, Gas permeation properties of hyperbranched polyimide membranes, J Membrane Sci., 182, (2001), 245-56.

[43] P. Sysel, V. Sindelar, M. Kubonova, K. Friess, V. Hynek, M. Sipek, Membranes based on modified polyimides for gas and organic vapour separations, Desalination, 236, (2009), 46-50.

[44] S. Boncel, A.P. Herman, K.Z. Walczak, Magnetic carbon nanostructures in medicine, J. Mater. Chem., 22, (2012), 31.

[45] J. Bok-Badura, A. Jakobik-Kolon, M. Turek, S. Boncel, K. Karon, A versatile method for direct determination of iron content in multi-wall carbon nanotubes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with slurry sample introduction, RSC Adv., 5, (2015), 101634–101640.

[46] S. Liu, S. Boeshore, A. Fernandez, M.J. Sayagues, J.E. Fischer, A. Gedanken, Study of cobalt-filled carbon nanoflasks, J. Phys. Chem. B, 105, (2001), 7606.

[47] C. Oueiny, S. Berlioz, F.-X. Perrin, Carbon nanotube–polyaniline composites, Prog. Polym. Sci., 39, (2014), 707–748.

[48] B. Wu, X. Li, D. An, S. Zhao, Y. Wang, Electro-casting aligned MWCNTs/polystyrene composite membranes for enhanced gas separation performance, J. Membrane Sci., 462, (2014), 62–68.

[49] M. Bystrzejewski, A. Huczko, H. Lange, Arc plasma route to carbon-encapsulated magnetic nanoparticles for biomedical applications, Sensors Actuators B Chem., 109, (2005), 81.

[50] D. Sieffert, C. Staudt, Preparation of hybrid materials containing copolyimides covalently linked with carbon nanotubes, Sep. Purif. Technol., 77, (2011), 99–103.

[51] B. Freeman, Y. Yampolskii, Membrane Gas Separation, in: Z.J. Grzywna, A. Rybak, A. Strzelewicz (Eds.), Air Enrichment by Polymeric Magnetic Membranes, vol. 159, John Wiley & Sons, 2010.

[52] J.H. Petropoulos, A comparative study of approaches applied to the permeability of binary composite polymeric materials, J. Polym. Sci. Pol. Phys., 23, (1985), 1309–1324.

[53] R. Pal, Permeation models for mixed-matrix membranes, J. Colloid Interface Sci., 317, (2008), 191–198.

[54] H.B. Bouma, A. Checchetti, G. Chidichimo, E. Drioli, Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase, J. Membrane Sci., 128, (1997), 141–149.

[55] M. Pakizeh, S. Ofoghi, S.H.R. Shooshtari, Modeling of gas permeation through mixed-matrix membranes using a comprehensive computational method, Korean J. Chem. Eng., 33, (2016), 3194–3202.
[56] R. Mahajan, W.J. Koros, Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials, Ind. Eng. Chem. Res., 39, (2000), 2692–2696.

[57] A. Rybak, Z. J. Grzywna, (2007), Zastosowanie magnetycznych membran w procesie rozdzielania powietrza, Modyfikacja polimerów. Stan i perspektywy w roku 2007, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2007, str.417

[58] A. Rybak, Z. J. Grzywna, W. Kaszuwara, Influence of various parameters on the air separation process by magnetic membranes, Pol. J. Appl. Chem., LV, 1, (2011), 41-48.

[59] M. Krasowska, A. Strzelewicz, A. Rybak, G. Dudek, M. Cieśla, Structure and transport properties of ethylcellulose membranes with different types and granulation of magnetic powder, Physica A, 452, (2016), 241-250.

[60] [H1] A. Rybak, A. Rybak, W. Kaszuwara, M. Nyc, M. Auguścik, Metal substituted sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid membranes with magnetic fillers for gas separation, Sep.Purif. Technol., 210, (2019), 479–490.

[61] [H2] A. Rybak, A. Rybak, W. Kaszuwara, S. Boncel, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid membranes filled with magnetically aligned iron-encapsulated carbon nanotubes (Fe@MWCNTs) for enhanced air separation, Diam. Relat. Mater., 83, (2018), 21–29.

[62] [H3] A. Rybak, A. Rybak, P. Sysel, Modeling of Gas Permeation through Mixed-Matrix Membranes Using Novel Computer Application MOT, Appl. Sci., 8 (7), (2018), 1166.

[63] [H4] A. Rybak, A.Rybak, W. Kaszuwara, S. Awietjan, P. Sysel, Z. J. Grzywna, The studies on novel magnetic polyimide inorganic-organic hybrid membranes for air separation, Mater. Lett., 208, (2017), 14-18.

[64] [H5] A. Rybak, A. Rybak, W. Kaszuwara, S. Awietjan, R. Molak, P. Sysel, Z. J. Grzywna, The magnetic inorganic-organic hybrid membranes based on polyimide matrices for gas separation, Composites B, 110, (2017), 161-170.

[65] [H6] A. Rybak, A. Rybak, W. Kaszuwara, S. Awietjan, J. Jaroszewicz, The rheological and mechanical properties of magnetic hybrid membranes for gas mixtures separation, Mater. Lett., 183, (2016), 170–174.

[66] [H7] A. Rybak, A. Rybak, W. Kaszuwara, Characterization of selected parameters of organicinorganic hybrid membranes based on various polymers and Nd-Fe-B fillers, Arch.Metall. Mater., 61, (2016), 4.

[67] [H8] A. Rybak, W. Kaszuwara, Magnetic properties of the magnetic hybrid membranes based on various polymer matrices and inorganic fillers, J. Alloy. Compd., 648, (2015), 205-214.

[68] A. Boczkowska, S.F. Awietjan, S. Petrzko, K.J. Kurzydłowski, Mechanical properties of magnetorheological elastomers under shear deformation, Composites B, 43, (2012), 636.

[69] M.S. Tagirov, R.M. Aminova, G. Frossati, V.N. Efimov, G.V. Mamin, V.V. Naletov, D.A. Tayurskii, A.N. Yudin, On the magnetism of liquid nitrogen–liquid oxygen mixture, Physica B, 329–333, (2003), 433 434.