

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **11.06.2012**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **27.12.2013**
(Věstník č. 52/2013)

(21) Číslo dokumentu:

2012-389

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 53/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Praha
6, CZ

(72) Původce:

Brožová Libuše Ing. CSc., Praha 6 - Veveslavín, CZ
Tomšík Elena Ing. Ph.D., Praha 6 - Lysolaje, CZ
Žitka Jan Ing., pošta Buštěhrad, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Marta Gabrielová, patentový zástupce, Na Bělidle 3,
Praha 5, 15000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kompozitní membrány pro separaci
plynných směsí a způsob jejich přípravy**

(57) Anotace:

Kompozitní membrány pro separaci plynných směsí sestávající z kompaktní nebo porézní či asymetrické polymerní podložky a tenké separační vrstvy z konjugovaných polymerů jako je polypyrrol (PPy) nebo polyanilin (PANI) a jejich derivátů. Separační vrstva z konjugovaných polymerů je připravována adsorpcí monomerů na podložku a jejich následnou in situ polymerizací, kdy dochází mezi podložkou a separační vrstvou k interpenetraci molekul podložky a konjugovaného polymeru. Takto připravené kompozitní membrány jsou mechanicky a chemicky dlouhodobě stabilní.

CZ 2012 - 389 A3

Kompozitní membrány pro separaci plyných směsí a způsob jejich přípravy

Oblast techniky

Vynález se týká kompozitních membrán pro separaci plyných směsí se separační vrstvou z konjugovaných polymerů a způsobu jejich přípravy. Tyto membrány jsou podstatnou součástí separačních technologií při dělení plyných směsí.

Dosavadní stav techniky

V dnešní době vzrůstá zájem o použití membránových technologií pro separace plyných směsí. Membránové systémy pro separaci plynů jsou tlakově řízené procesy, které nacházejí své uplatnění hlavně v oblasti separace kyslíku a dusíku ze vzduchu, separaci vodíku při výrobě amoniaku, čištění zemního plynu od vody, dusíku, oxidu uhličitého a dalších nežádoucích příměsí, při separaci organických par od plynů, separaci helia ze zemního plynu apod. Na rozdíl od běžně používaných separací jako je absorpční/adsorpční proces, kryogenní destilace apod. nedochází u membránových separací k fázovým přeměnám, proces je energeticky méně náročný a jednoduchý na obsluhu.

Požadavky na membrány pro separaci plynů jsou následující:

Vysoká propustnost membrány, která je definována jako objem permeátu procházející jednotkovou plochou membrány za jednotku času (např. $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$) – slouží k porovnání výkonu jednotlivých druhů membrán.

Vysoká selektivita vybraných dvojic plynů - vysoký tok jedné složky plyné směsi přes membránu při zádrži ostatních složek směsi.

Membrány pro separaci plynu lze z hlediska materiálového rozdělit do dvou skupin: organické - polymerní (přírodní - celulóza a její deriváty, syntetické – poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxid), poly(vinylidenfluorid), poly(dimethylsiloxan), poly(4-methyl-1-penten) polyimidy, polysulfony, polykarbonáty, atd.) a anorganické – keramické (silikátové materiály – karbidy, zeolity, oxidy zirkonu, titanu a hliníku). Z hlediska morfologického lze membrány pro separaci plynů dělit na porézní (symetrické – s homogenní porézní strukturou, asymetrické – pórovitost klesá od jedné strany membrány k druhé, kde vznikne tenká neporézní separační vrstva), neporézní (homogenní) a kompozitní – složené z více vrstev, kde každá plní jinou funkci. Je to podložka, která dodává membráně dobré mechanické vlastnosti, tenká separační vrstva a ochranná vrstva.

V současné době se pro separaci plynů používá převážně osm až devět druhů polymerů, jejichž transportní vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 1.

Klíčovými parametry pro hodnocení polymerních membrán pro separaci směsí dvou plynů je závislost mezi permeabilitou rychleji procházející složky a separačním faktorem obou složek. Separační možnosti materiálů jsou limitovány vztahem mezi permeabilitou a selektivitou. Obecně platí, že se zvyšujícím se separačním faktorem se snižuje permeabilita a naopak. Na základě velkého množství měření sestavil Lloyd M. Robeson diagramy závislosti permeability a ideálního separačního koeficientu polymerních materiálů pro průmyslově nejzajímavější dvojice plynů (O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , H_2/N_2 , He/N_2 , H_2/CH_4 , He/CH_4 , He/H_2 , H_2/CO_2 a He/CO_2), kde jsou zobrazeny empirické horní hranice pro membránovou separaci plynů (Robeson, L.M. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science* 2008. 320: p. 390–400). Jednou z možností, jak posunout permeability a selektivity do vyšších hodnot a zvýšit tak efektivnost polymerních membrán je příprava nových materiálů. Druhou možností představují kompozitní membrány, kde na propustnou podložku, která dodává kompozitní membráně dobré mechanické vlastnosti, je nanášena velice tenká separační vrstva s vysokou selektivitou pro vybranou dvojici plynů.

Tab. 1 Transportní vlastnosti polymerů využívaných k separaci plynů v membránovém průmyslu

Polymer	Permeabilita 30 °C (Barrer)*					Selektivita					
	H_2	N_2	O_2	CH_4	CO_2	H_2/N_2	H_2/CH_4	O_2/N_2	H_2/CO_2	CO_2/CH_4	N_2/CH_4
Acetát celulózy	2.63	0.21	0.59	0.21	6.3	12.52	12.52	2.81	0.42	30.00	1.00
Etylcelulóza	87	8.4	26.5	19	26.5	10.36	4.58	3.15	3.28	1.39	0.44
Polykarbonát, bromovaný		0.18	1.36	0.13	4.23			7.56		32.54	1.38
Polydimethylsiloxan	550	250	500	800	2700	2.20	0.69	2.00	0.20	3.38	0.31
Polyimid (Matrimid)	28.1	0.32	2.13	0.25	10.7	87.81	112.40	6.66	2.63	42.80	1.28
Polymethylpenten	125	6.7	27	14.9	84.6	18.66	8.39	4.03	1.48	5.68	0.45
Polyfenylenoxid	113	3.81	16.8	11	75.8	29.66	10.27	4.41	1.49	6.89	0.35
Polysulfon	14	0.25	1.4	0.25	5.6	56.00	56.00	5.60	2.50	22.40	1.00

*1Barrer = 10^{-10} cm³ (STP) cm/(cm² s cmHg)

Jako jedny z perspektivních materiálů pro separaci plynů se jeví konjugované polymery typu polyanilin (PANI) nebo polypyrrol (PPy) a jejich deriváty. Nevýhodou těchto konjugovaných polymerů jsou jejich špatné mechanické vlastnosti nedovolující přípravu kvalitních tenkých polymerních filmů. Z těchto polymerů je tedy možné jen s velkými obtížemi vytvořit samonosnou membránu. Tyto membrány mají sice excelentní separační vlastnosti, hlavně pro dvojici plynů O_2/N_2 , ale permeability jsou velice nízké, nevhodné pro aplikační využití.

Na téma využití konjugovaných polymerů pro separaci plynů bylo publikováno mnoho vědeckých článků a patentů, kde byly popsány různé typy membrán a způsoby jejich přípravy. Tyto membrány lze rozdělit do 4 základních skupin:

- a) Kompozitní membrány se separační vrstvou z konjugovaného polymeru na porézní podložce.
- b) Kompozitní membrány se separační vrstvou z konjugovaného polymeru na kompaktní podložce.
- c) Samonosné kompaktní filmy z konjugovaných polymerů připravené odléváním z roztoku nebo disperze.
- d) Samonosné asymetrické membrány připravené z roztoků konjugovaných polymerů.

Ad) a)

Příprava separační vrstvy z konjugovaného polymeru na porézní podložce, je popsána v US patentu č. 5,045,357. V patentu je popsána depozice polypyrrolu ve formě filmu na porézní keramické nebo skleněné podložce s průměrnou velikostí pórů 100 Å. Depozice π -konjugovaného vodivého polymeru byla provedena polymerizací pomocí chemické oxidace velice komplikovanou metodou za použití inertního plynu a acetonitrilu. Touto metodou vznikla kompozitní membrána, kde nebyly všechny póry podložky zcela překryty vrstvou z polypyrrolu. Takto vzniklé kompozitní membrány měly nízké separační koeficienty.

Gupta (Gupta, Y., K. Hellgardt, and R.J. Wakeman, Enhanced permeability of polyaniline based nano-membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 2006. **282**(1-2): p. 60-70) ve své práci popisuje přípravu tenkých separačních vrstev z roztoku již hotového polyanilinu odlitím na Petriho misku. Po vysušení polyanilinové vrstvy je přímo na ní nalit roztok polyvinyliden difluoridu (PVDF), který po odpaření rozpouštědla vytvoří mikroporézní podložku. Takto vytvořená kompozitní membrána s tloušťkou separační vrstvy 0,6 μm měla ideální separační koeficient pro dvojici plynů O_2/N_2 -5,8.

Elyashevich (Elyashevich, G.K., et al., The effect of a polypyrrole coating on the thermal stability of microporous polyethylene membranes. *European Polymer Journal*, 2003. **39**(4): p. 647-654) připravila kompozitní membránu na bázi polypyrrolu a mikroporézního polyetylenu. Polypyrrol byl nanášen na obě strany podložky tak, že nejdříve byla podložka ponořena do roztoku oxidačního činidla a potom vystavena parám monomeru. Tento způsob nezajišťuje vytvoření bezdefektní kompaktní separační vrstvy.

Ad) b)

Další možností, jak vytvořit kompozitní membrány pro separaci plynů je nanášení konjugovaných polymerů na kompaktní podložku. Použití kompaktních podložek přináší řešení problémů s porézními podložkami, kdy nebylo dosaženo dokonalého překrytí všech pórů. Andreeva (Andreeva, D.V., et al., Effect of polymerization conditions of pyrrole on formation, structure and properties of high gas separation thin polypyrrole films. *Thin Solid Films*, 2002. 406(1-2): p. 54-63) popisuje dva postupy přípravy kompozitních membrán na bázi sulfonovaného polyfenylenoxidu (SPPO) a polypyrrolu. Při prvním postupu byla podložka z SPPO ponořena do oxidačního činidla a potom vystavena parám monomeru, při druhém postupu byla podložka vystavena parám monomeru a potom ponořena do roztoku oxidačního činidla. Nejvyšší dosažený separační koeficient těchto membrán pro dvojici plynů O₂/N₂ byl 8,1. Tyto membrány nevykazovaly dlouhodobou stabilitu.

Další možností přípravy selektivních vodivých filmů pro separaci plynů je oxidace anilinu na polyvinyltrimethylsilanu metodou polymerizace na rozhraní fází. Autoři popisují depozici polyanilinové vrstvy na podložku metodou polymerizace na rozhraní fází, kde na polymerizační směs roztoku monomeru a oxidačního činidla byla položena podložka z polyvinyltrimethylsilanu. Touto metodou byl vytvořen polyanilinový film tlustý 0,1 μm. Nejvyšší dosažená selektivita pro dvojici plynů O₂/N₂ byla 8,2.

Ad) c)

Bylo popsáno mnoho způsobů přípravy samonosných tenkých filmů z konjugovaných polymerů. Vzhledem k špatným mechanickým vlastnostem konjugovaných polymerů se většinou jedná o velice složité postupy.

Anderson (Anderson, M.R., et al., Conjugated polymer films for gas separations. *Science*, 1991. 252(5011): p. 1412-1415) popisuje ve své práci přípravu samonosného filmu z polyanilinu odléváním z roztoku. Nevýhodou tohoto způsobu je, že nejdříve je připraven polyanilin, který je dále rozpouštěn ve vhodném rozpouštědle. Je známo, že při oxidaci anilinu vznikající polyanilin vytváří v polymerační směsi sraženinu (MacDiarmid, A.G. and A.J. Epstein, *Polyanilines - a Novel Class of Conducting Polymers*. *Faraday Discussions*, 1989. **88**: p. 317). Rozpustnost sraženiny polyanilinu závisí na způsobu přípravy polymeru: na charakteru monomeru, jeho substituci, kyselosti vodných médií, oxidačních činidlech, teplotě atd. Nicméně, není možné připravit polyanilinový roztok s vysokou koncentrací. Kaner a jeho spolupracovníci připravili polyanilinový roztok s hmotnostní koncentrací v rozmezí 5 % hm. až 30 % hm. Tyto odlévané

filmy měly dobrou selektivitou, ale velice nízké propustnosti (Anderson, M.R., et al., Conjugated polymer films for gas separations. *Science*, 1991. 252(5011): p. 1412-1415).

Lee a jeho spolupracovníci také připravovali filmy z polymerního roztoku, ale jako rozpouštědlo použili 1,3-dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon (Lee, Y.M., et al., Gas separation through conductive polymer membranes. 2. Polyaniline membranes with high oxygen selectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999. 38(5): p. 1917-1924). Tímto způsobem byl připraven polyanilinový film o tloušťce 5 μm . Propustnost reprotonizované membrány byla 0,1 Barrer (O_2) a selektivita $\text{O}_2/\text{N}_2 = 28$. Snížením tloušťky připraveného polyanilinového filmu by mělo být dosaženo lepší propustnosti, ale na druhou stranu selektivity bývají nižší vzhledem k tvorbě malých defektů (Kuwabata, S. and C.R. Martin, Investigation of the gas-transport properties of polyaniline. *Journal of Membrane Science*, 1994. 91(1-2): p. 1-12).

Podrobný popis přípravy samonosného polyanilinového filmu je uveden ve zveřejněné mezinárodní přihlášce WO č. 92/03217. Polyanilin byl připraven polymerizací a pak rozpuštěn v několika rozpouštědlech. Z roztoku byl odlit polyanilinový film, jehož separační vlastnosti pro plyny byly vylepšovány deprotonizací a reprotonizací chemickými nebo elektrochemickými metodami. Předmětem patentu je příprava samonosných filmů z konjugovaných polymerů pro separaci plynů. Aby byly samonosné filmy dostatečně mechanicky stabilní a odolávaly vysokým tlakům, musejí být poměrně tlusté, což vede k velmi nízkým tokům plynů.

US patent č. 5,358,556 popisuje přípravu kompaktních polymerních membrán pro separaci plynů. Membrána byla připravena odléváním z roztoku. Samonosný film byl dále deprotonizován a reprotonizován, aby bylo dosaženo vyšších selektivit. Patentové nároky jsou zaměřeny na selektivitu pro dvojici plynů O_2/N_2 , která je 32. Nicméně propustnost takovéto membrány je velice nízká, což znemožňuje její využití v průmyslu.

V další práci je popsána příprava lépe rozpustné polyanilinové base. Pro polymerizaci byl použit alkyl substituovaný anilin (Chang, M.J., A.S. Myerson, and T.K. Kwei, Gas transport in ring substituted polyanilines. *Polymer Engineering and Science*, 1997. 37(5): p. 868-875). Chang a kolektiv ukázali, že propustnost plynu se zvyšuje s velikostí substituentu díky zvýšené difuzivitě, ale selektivita pro dvojici plynů O_2/N_2 mírně klesá (6,33 - 5,79).

Rebattet a spolupracovníci publikovali výsledky přípravy samonosného filmu z roztoku polyanilinové base (Rebattet, L., et al., Effect of doping treatment on gas transport properties and on separation factors of polyaniline membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995. 57(13): p. 1595-1604). Je velice obtížné připravit bezdefektní samonosný film. V této práci byla

připravena polyanilinová membrána tloušťky 10 – 15 μm . Dále byla opakovaně deprotonizována a reprotonizována. Nejvyšší dosažená selektivita pro dvojici plynů O_2/N_2 byla 14 a permeabilita O_2 byla 0,142 Barrer.

Gupta a spolupracovníci ukázali, že je možné připravit samonosný polyanilinový film tloušťky 2 až 6 μm , ale separační koeficient pro dvojici plynů O_2/N_2 je 7,1 (Gupta, Y., K. Hellgardt, and R.J. Wakeman, Enhanced permeability of polyaniline based nano-membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 2006. 282(1-2): p. 60-70).

Ad) d)

Vzhledem k velice nízkým tokům plynů přes separační vrstvy z konjugovaných polymerů byla snaha připravit asymetrickou membránu z konjugovaných polymerů, která se vyznačuje porézní strukturou s tenkou kompaktní vrstvou na jednom z povrchů.

Předmětem US patentové přihlášky č. 2003/0162939 A1 je příprava selektivní membrány z roztoku polyanilinové base. Roztok polyanilinu byl použit k přípravě robustní, stabilní polyanilinové membrány. Autoři připravili roztok emeraldinové base, roztok nalili na podklad a takto vytvořenou membránu ponořily do roztoku srážedla pro polyanilin. Tím došlo k vytvoření asymetrické membrány s tenkou kompaktní vrstvou, jejíž tloušťka byla menší než 1 μm . Limitující však v tomto případě byly mechanické vlastnosti připravené membrány.

US patent č. 7,563,484 B2 popisuje přípravu asymetrického dutého vlákna pro separaci plynů s tenkou separační vrstvou ve formě „skinu“. Vlákna byla připravena z roztoku emeraldinové base. V porovnání s US patentovou přihláškou č. 2003/0162939 A1, autor též ukázal, že dutá vlákna připravená podle vynálezu ztratila s časem schopnost dělit plyny.

Nanášení vrstev z vodivých polymerů je využíváno i pro jiné membránové aplikace než je separace plynů.

US patent č. 6,465,120 B1 popisuje přípravu kompozitní polymerní membrány na bázi polyanilinu a polymeru perfluorosulfonové kyseliny. Vynález ukazuje, že ukládání anilinu do polymeru, který obsahuje kyselé skupiny, závisí na koncentraci kyseliny v polymerní membráně. Předmětem vynálezu jsou tyto kompozitní membrány a jejich využití jako pevného polymerního elektrolytu.

Také US patent č. 5,089,294 popisuje způsob nanášení polypyrrolového filmu na nevodivý substrát za účelem připravit chemiresistor. Je popisována depozice tenkých polypyrrolových filmů na substrát a následné testování jako čidlo na hydrazin nebo amoniak.

Potasov (Potasov, K.V., et al., Composite sulfonated cation-exchange membranes modified with polyaniline and applied to salt solution concentration by electrodialysis. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010. 46(10): p.1131-40) popsal metodu přípravy heterogenních a homogenních kationaktivních membrán s inkorporovaným polyanilinem za účelem zvýšení vodivosti membrán. Kationaktivní membrány byly převedeny na H^+ formu a následně ponořeny do roztoku monomeru a oxidačního činidla.

Elyashevich a spolupracovníci popsalí nanášení koloidního roztoku polyanilinu v polyvinylalkoholu na polyethylenové membrány pro mikrofiltraci (Elyashevich, G.K., et al., Combined polyethylene-polyaniline membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. 64(13): p. 2665-2666).

N. Gospodinova a kol., „Method of preparing polyaniline films and highly self-oriented films obtained“, francouzská patentová přihláška č. 08/01390, podaná 13. 03. 2008 a z ní vycházející mezinárodní PCT přihláška č. PCT/FR2009/000269 z 13/03/09 popsala přípravu krystalických filmů z polyanilinu v přítomnosti kyseliny mravenčí a iontů Li, Na, K a Ca ve formě halogenidových solí. Takto vzniká krystalická, vysoce porézní struktura polyanilinu na podložce. Filmy byly připravovány za účelem vytvoření vodivých nebo polovodivých vrstev.

Velké množství článků popisuje studium vlastností vodivých polymerů. Například Stejskal a kol. (Stejskal, J. at al., In-situ polymerized polyaniline films, *Synthetic Metals*, 1999, 105: p. 195-202) porovnávali vlastnosti polyanilinu ve formě prášku a filmu naneseného na skleněnou podložku v průběhu polymerizace při $pH < 1$, kdy veškerý monomer se nachází ve své protonizovaná formě. Autoři se domnívají, že na povrch substrátu nasedají oligomerní kationradikály, které vypadávají ve formě pevné fáze nerozpustné v polymerizační směsi.

Dosavadní postupy přípravy plyny separující vrstvy z vodivých polymerů na substrátu uvedené v literatuře popisují způsob nanášení konjugovaného polymeru z roztoku nebo disperze na porézní podložky, kde nedochází k vytvoření dokonalé separační vrstvy z konjugovaného polymeru a překrytí hlavně větších pórů podložky. Tím nemůže být zcela využito excelentních separačních vlastností konjugovaných polymerů. Tento nedostatek je eliminován přípravou plyny separující vrstvy z konjugovaných polymerů na kompaktní podložce. Dosud popsané způsoby přípravy separační vrstvy z konjugovaných polymerů na kompaktní podložce neumožňují připravit bezdefektní velmi tenkou stabilní separační vrstvu s vysokými toky plynů při zachování vysokých separačních koeficientů, protože na podložku jsou nanášeny již produkty polymerizace, tedy řetězce vodivého polymeru, které se ukládají nahodile, nemají dobrou adhezi

k podložce, separační vrstva je poměrně tlustá s větším množstvím defektů, čímž se snižuje separační účinnost i permeance kompozitní membrány. Nanášením separační vrstvy z par monomeru dochází k absorpci monomeru podložkou, kde při působení oxidačního činidla dochází k růstu řetězců vodivého polymeru uvnitř podložky. Vlivem růstu řetězců uvnitř podložky a působením oxidačního činidla dochází s časem k narušení struktury podložky a tedy stability celé membrány. V případě doposud popsaných metod polymerizace na rozhraní fází jsou na podložku nanášeny již produkty oxidace monomerů (oligomery), které vznikly při smíchání monomeru s oxidačním činidlem. Tímto postupem přípravy separační vrstvy z vodivých polymerů dochází k méně uspořádané struktuře řetězců a ke vzniku většího množství defektů, které vedou ke zhoršení separačních účinností. Samonosné membrány z vodivých polymerů jsou většinou připravovány velice složitým a nákladným způsobem. Membrány mají sice velice zajímavé separační koeficienty, ale díky jejich velké tloušťce mají nízké propustnosti pro plyny. Dalším limitujícím faktorem pro komerční využití jsou jejich špatné mechanické vlastnosti.

Dosud popsané způsoby přípravy membrán pro separaci plynů, kde je snahou využít dobrých separačních vlastností konjugovaných polymerů, neumožňují připravit kompozitní membrány s velice tenkou a bezdefektní separační vrstvou z konjugovaného polymeru propojenou s podložkou propustnou pro plyny. Tento nedostatek odstraňuje kompozitní membrána podle předloženého vynálezu, kde při nanášení separační vrstvy na podložku dochází k interpenetraci molekul podložky a vodivého polymeru, což vede k dobré adhezi obou vrstev, k tvorbě uspořádané struktury velmi tenké separační vrstvy s malým množstvím defektů a tedy vysoké separační účinnosti při relativně vysokých tocích plynů přes membránu.

Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu jsou kompozitní membrány pro separaci plynných směsí se separační vrstvou z konjugovaných polymerů, jejichž podstata spočívá v tom, že se skládají z kompaktní, porézní či asymetrické podložky **S** alespoň z jednoho polymerního materiálu a separační vrstvy **CP**, tvořené konjugovanými polymery a jejich deriváty, kde molekuly konjugovaného polymeru jsou interpenetrovány do povrchových vrstev podložky.

Tyto kompozitní membrány (**S/CP**) podle vynálezu vykazují vysoké toky plynů při dlouhodobé vysoké separační účinnosti.

Materiál pro přípravu podložky **S** kompozitní membrány (**S/CP**) je vybrán tak, aby splňoval následující požadavky:

filmotvornost,

rozměrovou stálost a dlouhodobou chemickou a teplotní stabilitu při aplikačních podmínkách,

vysokou propustnost pro plyny, aby odpor kladený procházejícímu plynu byl co nejmenší a

vysokou adhezi k separační vrstvě **CP** z konjugovaného polymeru.

Podložka **S** může být připravována odléváním z roztoku polymeru, inverzí fází, lisováním či extruzí nebo jinými běžnými technikami zpracování polymerů.

Kompozitní membrány pro separaci plynů podle předloženého vynálezu jsou tvořené nejméně jednou vrstvou **S** zajišťující mechanickou stabilitu membrány a sloužící jako nosná podložka pro nejméně jednu s ní spojenou vrstvou **CP**, zajišťující separační vlastnosti membrány a pozůstávající ze souvislé monomolekulární vrstvy konjugovaných polymerů připravených *in situ* polymerizací monomerů na podložce **S**, přičemž v průběhu polymerizace monomeru vzniká na rozhraní podložky **S** a separační vrstvy **CP** interpenetrovaná vrstva makromolekul podložky **S** a separační vrstvy **CP**, zajišťující vysokou stabilitu spojení vrstev **S** a **CP**.

Význakem kompozitních membrán podle vynálezu je, že materiál podložky **S**, který je ve styku se separační vrstvou **CP**, je zejména mechanicky a chemicky stálý, filmotvorný, hydrofobní polymerní materiál s velkým volným objemem, vysokou propustností pro plyny, tvořený jedním polymerem nebo kombinací více polymerů.

Dále je význakem kompozitních membrán podle vynálezu, že materiál podložky **S**, který je ve styku se separační vrstvou **CP**, je vybrán ze skupiny polymerů a kopolymerů zahrnující aromatické polyethery, aromatické polysulfony, aromatické polyamidy, aromatické polykarbonáty, aromatické polyether-ketony, perfluorované polymery, větvené a cyklické polyolefiny, substituované polyacetyleny a deriváty celulosy.

Materiál podložky **S** kompozitních membrán podle vynálezu je s výhodou vytvořen z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) nebo poly(4-methyl-1-pentenu).

Význakem kompozitních membrán podle předloženého vynálezu je, že povrch podložky **S** může být před nanesením vrstvy **CP** chemicky nebo fyzikálně modifikován například silanizací, působením plazmy, povrchovou oxidací.

Podložka **S** kompozitní membrány podle předloženého vynálezu může být kompaktní, porézní či asymetrická, ve formě plochých listů, dutých vláken nebo ostatních membránových konfiguracích, přičemž může být jednovrstvá nebo vícevrstvá.

Dalším význakem kompozitních membrán podle vynálezu je, že materiál separační vrstvy **CP** je tvořen konjugovaným polymerem vzniklým polymerizací anilinu, pyrrolu, thiofenu, ethyl dioxithiofenu a jejich derivátů jako jsou ortho-alkylaniliny, N-alkylaniliny, N-alkylpyrroly, 3-alkylthiofeny, kde alkyl je C_nH_{2n+1} a $n=1$ až 6, přičemž tloušťka separační vrstvy **CP** z konjugovaného polymeru nepřesahuje 1 μm .

Materiál separační vrstvy **CP** kompozitních membrán podle vynálezu je s výhodou tvořen homopolymery či kopolymery anilinu nebo pyrrolu.

Význakem kompozitních membrán podle vynálezu je, že separační vrstva **CP** může být modifikována chemicky, elektrochemicky nebo redukcí ušlechtilých kovů na povrchu separační vrstvy **CP**. Mezi tyto možné modifikace patří například alkylace aminových a iminových skupin, chemická a elektrochemická oxidace a redukce a s tím spojená depozice ušlechtilých kovů na povrchu vrstvy **CP**.

Kompozitní membrány podle vynálezu jsou dále vyznačené tím, že separační vrstva **CP** může být opatřena ochranou plynopropustnou vrstvou z polymerů s velkým volným objemem, jako je například polydimethylsiloxan, které nekladou odpor procházejícím plynům, ale chrání separační vrstvu před mechanickým poškozením.

Předmětem předloženého vynálezu je dále způsob přípravy kompozitní membrány podle vynálezu jehož podstata spočívá v tom, že v první fázi přípravy je povrch podložky **S** vystaven působení roztoku monomeru či směsi monomerů, kdy molekuly monomeru či směsi monomerů nasedají na povrch podložky a difundují do povrchových vrstev podložky, v druhé fázi působením oxidačního činidla na takto adsorbované molekuly monomeru dojde k iniciaci a propagaci polymerních řetězců za vzniku husté molekulární vrstvy konjugovaného polymeru, čímž je dosaženo dobré adheze vrstvy konjugovaného polymeru k podložce s vysokou uspořádaností řetězců a malému množství defektů při malé tloušťce vrstvy **CP**, a v třetí fázi jsou nezreagované složky reakce odstraněny omytím.

Význakem způsobu přípravy kompozitní membrány podle vynálezu je také, že monomer je aplikován na povrch podložky **S** ve vodorozpustné formě, která vzniká v okyseleném vodném roztoku, v němž se monomer nachází částečně v protonizované formě a částečně v neutrální formě.

Dalším význakem způsobu přípravy kompozitní membrány podle vynálezu je, že mezi aplikací roztoku monomeru a zahájením druhé fáze přípravy přidáním oxidačního činidla je časová prodleva 0,1 minuty - 24 hodin, s výhodou 1 – 10 minut.

Způsob přípravy kompozitní membrány podle vynálezu je dále vyznačený tím, že oxidačním činidlem může být peroxodisíran amonný, chlorid železitý, síran ceričitý, dusičnan stříbrný, chinon, s výhodou peroxodisíran amonný.

Význakem způsobu přípravy kompozitní membrány podle vynálezu je, že poměr monomeru k oxidačnímu činidlu je od 0,2 do 10,0 s výhodou takový, který odpovídá stechiometrickému poměru.

Typickými příklady vhodného materiálu, který splňuje výše uvedené požadavky kladené na podložku **S**, jsou zejména poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylen oxid) – PPO jako zástupce aromatických polymerů a poly(4-methyl-1-penten) - PMP jako zástupce alifatických polymerů.

Odborník znalý přípravy polymerních membrán odvodí, že některé vlastnosti nosné podložky, např. rozměrovou stálost a pevnost v tahu, lze docílit i tím, že membrána z výše uvedeného materiálu se doplní vložením zpevňující tkaniny nebo jiné formy výztuže. Rovněž vysoké propustnosti pro plyny je možné docílit jak použitím vysoce propustného materiálu v homogenní membráně, tak i použitím membrány obsahující póry, ať již v symetrickém či asymetrickém uspořádání. Tyto různé technické varianty formy a uspořádání nosné podložky jsou odvoditelné osobou znalou v oboru a jsou v souladu s podstatou předkládaného vynálezu.

Separáční vrstva **CP** je tvořena materiálem, který je vybrán ze skupiny materiálů, které vykazují následující vlastnosti:

- vysoký separační koeficient pro vybrané dvojice plynů,
- schopnost vytvořit velice tenkou bezdefektní separační vrstvu na příslušné podložce **S**,
- dobrou adhezi k podložce **S**,
- dlouhodobou mechanickou, chemickou a teplotní stabilitu.

Materiálem, vhodným pro separační vrstvu **CP** jsou polymery vybrané ze skupiny konjugovaných polymerů typu polyanilinu (PANI) nebo polypyrrolu (PPy) a jejich derivátů. V důsledku vysokého stupně konjugace tyto polymery mohou vykazovat i elektrickou vodivost a

proto bývají v literatuře označovány i jako „vodivé“ polymery. Z hlediska definice podstaty vynálezu jsou pojmy „vysoce konjugované polymery“ a „vodivé polymery“ ekvivalentní.

Konjugované polymery typu PANI, PPy existují ve dvou základních stabilních formách, a sice jako vodivá sůl a nevodivá base. Tyto dvě formy, protonizovaná a deprotonizovaná, mohou být mezi sebou kontinuálně převáděny, což umožňuje měnit jejich strukturu a tím i separační vlastnosti materiálu. Velikost molekul kyseliny použité při přípravě soli může výrazně ovlivňovat transportní vlastnosti konjugovaného polymeru. Díky tomu může být každá sůl konjugovaného polymeru považována za samostatný polymer se specifickými vlastnostmi. Příprava různých typů solí je velice snadná a levná, mnohem snazší a levnější než příprava nových typů polymerů.

Podstata přípravy kompozitní membrány pro separaci plynů připravované nanášením separační vrstvy **CP** z konjugovaného polymeru na podložku **S** vychází ze skutečnosti, že nízkomolekulární látky, jakými jsou monomery pyrrol a anilin, jsou schopné pronikat do běžných polymerů, to znamená, že se chovají jako rozpouštědla a mohou tyto polymery botnat. Zjistili jsme nyní, že této schopnosti uvedených monomerů pronikat do povrchových vrstev některých polymerů lze s výhodou využít při přípravě kompozitní membrány pro separaci plynů tvořené nejméně jednou vrstvou **S** zajišťující mechanickou stabilitu membrány a sloužící jako nosná podložka pro nejméně jednu s ní spojenou vrstvou **CP**, zajišťující separační vlastnosti membrány. Postupem podle vynálezu lze separační vrstvu **CP** na podložce **S** vytvořit jako souvislou monomolekulární vrstvu konjugovaných polymerů tak, že se tato vrstva připraví *in situ* polymerizací příslušných monomerů na podložce **S**, přičemž v průběhu polymerizace monomeru vzniká na rozhraní podložky **S** a separační vrstvy **CP** interpenetrovaná vrstva makromolekul podložky **S** a separační vrstvy **CP**, zajišťující vysokou stabilitu spojení vrstev **S** a **CP** a tato interpenetrovaná vrstva makromolekul podložky **S** a separační vrstvy **CP** je význačným rysem kompozitních membrán podle předloženého vynálezu.

Význačným rysem kompozitních membrán podle vynálezu je přítomnost přechodové vrstvy vzájemně interpenetrovaných řetězců polymeru podložky **S** a řetězců polymeru tvořícího separační vrstvu **CP**. Přítomnost interpenetrované přechodové vrstvy jak je schematicky ukázáno na obr. 1 lze doložit např. pomocí transmisní elektronové mikroskopie příčného řezu membránou, jak je zobrazeno na obr 2, kde tmavý pás separační vrstvy z konjugovaného polymeru na rozhraní s prostředím epoxidové pryskyřice (vlevo) postupně slábne, tak jak molekuly konjugovaného polymeru penetrují mezi molekuly podložky (vpravo).

Význačným rysem způsobu přípravy kompozitních membrán podle vynálezu je skutečnost, že podložka **S** je nejprve vystavena působení roztoku monomeru, případně monomerů, za podmínek, které umožňují adhezi monomeru k materiálu podložky **S**, difúzi monomeru do pórů v podložce **S** případně do povrchové vrstvy materiálu podložky. Vystavením podložky **S** působení monomeru v roztoku přitom nedochází k penetraci monomeru do celé hmoty nosné podložky, jak k tomu může docházet při vystavení nosné podložky parám monomeru, ale postup přípravy podle vynálezu je veden tak, že monomer proniká pouze do povrchové vrstvy materiálu tvořícího podložku **S**.

Dalším význačným rysem způsobu přípravy kompozitních membrán podle vynálezu je skutečnost, že polymerizace monomeru je zahájena iniciací teprve poté, co byl monomer v dostatečném množství adsorbován na všechny dostupné povrchy podložky **S** a došlo i k jeho penetraci do povrchových vrstev materiálu podložky **S**.

Jednotlivé kroky způsobu přípravy kompozitních membrán **S/CP** dle vynálezu jsou v následujícím textu podrobně popsány a zdůvodněny.

Monomer, např. anilin, pyrrol a jejich deriváty je rozpuštěn ve vodném roztoku anorganické nebo organické kyseliny a to tak, že vytvoří rovnovážnou směs, kde část monomeru je protonizována příslušnou kyselinou a část zůstává neutrální - neprotonizována. Výše uvedený vodný roztok obsahující rovnovážnou směs monomeru je převeden na povrch podložky **S**.

Po určité době, která je zvolena v závislosti na podmínkách polymerizace vrstvy **CP**, obvykle 0,1 min až 24 hodin, s výhodou 1 – 10 min, je k roztoku monomeru přidáno oxidační činidlo ve formě vodného roztoku. Tím dojde k iniciaci oxidace monomeru, vzniku tenké vrstvy oligomerů na podložce, v povrchové vrstvě materiálu podložky i ke vzniku oligomerů v roztoku. Na oligomerech pak probíhá propagace polymerních řetězců. Poměr monomeru a oxidačního činidla lze měnit od 0,2 do 10,0 s výhodou lze použít takový, který odpovídá stechiometrickému poměru.

Povrch podložky **S** může být hydrofobní nebo polární. Obzvláště výhodné jsou však povrchy hydrofobní.

V případě hydrofobní podložky neutrální molekuly monomeru, obsažené v roztoku rovnovážné směsi, ihned interagují na základě hydrofobních interakcí s hydrofobním povrchem podložky **S**, částečně pronikají do povrchových vrstev podložky a vytvoří tak jednodílnou nanovrstvu, která má vysokou adhezi k podložce **S**. Po přidavku oxidačního činidla se polymerizační centra vytvářejí jak v povrchové vrstvě podložky **S**, tak i v roztoku. Z polymerizačních center na povrchu podložky **S** rostou řetězce směrem od povrchu podložky **S**,

čímž vzniká vysoce uspořádaná, kompaktní, monomolekulární polymerní vrstva **CP**, která i při malé tloušťce je téměř bez defektů.

V případě polárního povrchu podložky **S** není zajištěna dostatečně pevná adsorpce monomeru na povrch podložky a nedochází v takové míře k penetraci monomeru do povrchové vrstvy podložky. Při iniciaci polymerizace přidáním oxidačního činidla dochází ve větší míře k tvorbě separovaných hydrofobních dimerů a trimerů a jiných oligomerů v roztoku, které agregují a z nich rostou řetězce polymeru všemi směry proto ze sterických důvodů nemohou pronikat do všech pórů a do povrchové vrstvy materiálu podložky **S**. Takto připravená separační vrstva **CP** se pak vyznačuje horší adhezí, méně uspořádanou strukturou a větším počtem defektů.

Tloušťku separační vrstvy **CP** lze řídit volbou koncentrace monomeru, teplotou, dobou polymerizace a relaxace, volbou oxidačního činidla jako iniciátoru a inhibitory a dalšími aditivy. Koncentrace monomeru závisí na volbě monomeru a podmínkách roztoku a je zvolena taková, aby byl zachován optimální poměr mezi množstvím neprotonizovaného monomeru, které se adsorbuje na povrch a do povrchových vrstev materiálu podložky **S** a množstvím protonizovaného monomeru v roztoku. Vhodná koncentrace je v rozmezí 0,05 až 1 M s výhodou v rozmezí 0,1 až 0,3 M. Teplotu lze volit v rozmezí -5 až 40°C, s výhodou 15 až 25°C. Doba polymerizace závisí na podmínkách polymerizace, koncentraci monomeru a teplotě a je zvolena v rozmezí 1 min až 24 hodin, s výhodou 10 min až 3 hodiny. Vhodnými oxidačními činidly pro iniciaci polymerizace jsou činidla vybraná ze skupiny zahrnující peroxodisíran amonný, chlorid železitý, síran ceričitý, dusičnan stříbrný a chinon, s výhodou lze použít peroxodisíran amonný.

Charakter separační vrstvy **CP** lze modifikovat převedením na basi, reprotonizací různými kyselinami, polymeranalogickými reakcemi a redukcí ušlechtilých kovů na povrchu vrstvy **CP**.

Výhodou polymerů, které jsou ve vynálezu využity pro vytvoření separační vrstvy **CP**, je jejich vysoký stupeň konjugace, což vede ke kompaktní struktuře polymerních řetězců s nízkou pohyblivostí a nízkým volným objemem a tedy s vysokou selektivitou. Význačným rysem postupu podle vynálezu je vytvoření separační vrstvy z těchto polymerů jejich přímou polymerizací *in situ* z monomerů adsorbovaných z roztoku na podložku, čímž vzniká interpenetrovaná vrstva molekul podložky a konjugovaného polymeru. Takto lze vytvořit velice tenkou separační vrstvu, řádově desítky až stovky nm, propojenou na molekulární úrovni s podložkou. Tloušťku a morfologii separační vrstvy **CP** je možné měnit v závislosti na čase a podmínkách polymerizace. Morfologii separační vrstvy lze ovlivňovat deprotonizací nebo protonizací různými kyselinami a tak měnit a zlepšovat její transportní a separační vlastnosti. Další výhodou těchto polymerů je jejich nízká pořizovací cena.

Výše uvedený postup přípravy kompozitních membrán dle předkládaného vynálezu vedl k neočekávaně dobré adhezi separační vrstvy **CP** k podložce **S**, neočekávaně nízkému množství defektů v separační vrstvě **CP** a k neočekávaně vysokým ideálním separačním faktorům pro vybrané dvojice plynů při velice malé tloušťce separační vrstvy **CP** (řádově desítky až stovky nm) a tedy vysokým tokům plynů přes kompozitní membrány, taktéž překvapivá je dlouhodobá stabilita kompozitních membrán (**S/CP**) při zachování separačních vlastností.

Výše popsaným postupem lze připravit kompozitní membrány (**S/CP**) s velice tenkou, kompaktní separační vrstvou **CP** z konjugovaných polymerů s vynikající adhezí k podložce **S**, která zaručuje vysoké toky plynů při vysokých separačních koeficientech pro vybrané dvojice plynů. Žádný z postupů dosavadního stavu techniky neposkytuje kompozitní membrány pro separaci plynů vyznačující se tak dobrou adhezí vrstvy **CP** k vrstvě **S**, organizovaným kompaktním uspořádáním polymerních řetězců vrstvy **CP** vzhledem k vrstvě **S**, minimálním množstvím defektů ve vrstvě **CP** a tím i vysokými toky plynů přes kompozitní membránu při vysoké separační účinnosti, jako kompozitní membrány připravené podle vynálezu.

Měření transportních vlastností kompozitních membrán

Transportní vlastnosti kompozitních membrán byly měřeny na vysokovakuové laboratorní aparatuře se statickou permeační celou. Po dosažení vysokého vakua v celé aparatuře byl studovaný plyn přiveden pod konstantním tlakem p_i do nástřikové části cely. Permeabilita P byla stanovena z nárůstu tlaku Δp_p v kalibrovaném objemu V_p produktové části cely za časový interval Δt podle vzorce:

$$P = \frac{\Delta p_p}{\Delta t} \cdot \frac{V_p}{A \cdot p_i} \cdot \frac{1}{RT} \quad (1)$$

kde l je tloušťka membrány, A je plocha membrány, R je plynová konstanta, T je teplota. Všechna měření byla prováděna při teplotě 30 °C.

Protože permeabilita je materiálová vlastnost, u kompozitních membrán je spíše používána pro vyjádření transportních vlastností permeance, která je odvozena z permeability P a tloušťky membrány l a je definována:

$$\text{Permeance} = \frac{P}{l} \quad (2)$$

Koeficient permeability je vyjádřený v jednotkách Barrer (1Barrer = 10^{-10} cm³ (STP) cm/(cm² s cmHg)) a v jednotkách SI – mol m/(m² Pa s). Permeance bývá vyjádřena v jednotkách

mol/ (m² s Pa). Přesnost měření je lepší než 3,1 %, jak může být odvozeno z rovnice (1). Relativní odchylka $\Delta p_p / \Delta t$ je menší než 0,3 % (je dána přesností snímače tlaku MKS Barratron). Relativní odchylka měření plochy a tloušťky je menší než 1 %. Relativní odchylka kalibrovaného objemu je menší než 0,5 % a relativní odchylka p_i je 0,3 %.

Transportní vlastnosti byly studovány pro dusík, kyslík, vodík, metan a oxid uhličitý. Čistota všech plynů byla vyšší než 99,95 %.

Tloušťka kompozitní membrány byla měřena digitálním mikrometrem Mitutoyo.

Stručný přehled obrázků

Na obrázku 1 je zobrazeno schéma příčného řezu kompozitní membránou podle vynálezu.

Obrázek 2 je snímek TEM lomové plochy kompozitní membrány sestávající z podložky **S** z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy **CP** na bázi polyanilinu. Ultratenký řez vzorku pro zobrazení pomocí TEM byl připraven z membrány zalité do epoxidové pryskyřice.

Příklady provedení vynálezu

Podstatu vynálezu ilustrují následující příklady, kde byl zvolen pro podložku jako příklad vhodného polymeru poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxid) (PPO) jako zástupce aromatických polymerů, poly(4-methyl-1-penten) (PMP) jako zástupce alifatických polymerů a separačními vrstvami byly konjugované polymery polyanilin a polypyrrol ve formě deprotonované a protonizované různými kyselinami.

Příklad 1

Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) (PPO) a separační vrstvy z polyanilinové soli

a) Příprava podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) (PPO)

Podložka **S** byla připravena běžným způsobem přípravy polymerních membrán (filmů) odléváním z 0,5 – 2% roztoku poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) (PPO) v chloroformu a odpařením rozpouštědla při 30 °C na odmaštěné skleněné podložce, která byla přikryta Petriho miskou pro snížení rychlosti odpařování rozpouštědla a zamezení průniku prachu. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována. Výsledné tloušťky membrán se pohybovaly v rozmezí 8 – 20 μm. Transportní vlastnosti podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) jsou uvedeny v Tab. 2 pod číslem membrány 1.

b) Příprava kompozitní membrány sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové soli nanesené z polymerizační směsi

Na podložku **S** z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu), připravené dle postupu uvedeného v bodu a), byla převedena polymerizační směs připravená smícháním vodného roztoku monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a vodného roztoku peroxidisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Připravená kompozitní membrána byla opláchnuta demineralizovanou vodou, usušena při laboratorní teplotě a před měřením transportních vlastností po několik hodin evakuována. Transportní vlastnosti takto připravené kompozitní membrány jsou uvedeny v Tab. 2 pod číslem membrány 2.

- c) Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové soli

Na podložku **S** z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu), připravené dle postupu uvedeného v bodu a), byl nejdříve převeden vodný roztok monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotonizovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxidisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána (**S/CP**) opláchnuta demineralizovanou vodou a usušena při laboratorní teplotě. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována. Transportní vlastnosti takto připravené kompozitní membrány jsou uvedeny v Tab 2 pod číslem membrány 3.

Tab. 2 Porovnání transportních a separačních vlastností podložky z PPO – membrána 1, kompozitní membrány sestávající z podložky z PPO a separační vrstvy z polyanilinové soli nanesené z polymerizační směsi – membrána 2 a kompozitní membrány připravené dle vynálezu sestávající z podložky z PPO a separační vrstvy z polyanilinové soli – membrána 3

Tloušťka membrán: $15,9 \pm 0,8 \mu\text{m}$

Mem.	Permeance $10^{11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$					Separační koeficient*				
	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
1	9,07	7,26	34,39	169	266	4,73	36,6	29,3	6,57	1,57
2	0,0219	0,0255	0,172	0,746	16,1	6,74	631	735	5,77	21,6
3	0,0179	0,0246	0,277	0,913	20,6	11,26	837	1151	22,56	51

* *Ideální separační koeficient – poměr permeabilit samostatně procházejících plynů*

U kompozitní membrány se separační vrstvou z polyanilinové soli na podložce z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) připravené dle vynálezu bylo dosaženo vyšších separačních koeficientů pro vybrané dvojice plynů při stejných nebo vyšších tocích plynů přes membránu než u stejného typu kompozitní membrány připravené z polymerizační směsi (viz Tab 2). Přípravou kompozitní membrány dle předkládaného vynálezu bylo dosaženo interpenetrace molekul podložky a konjugovaného polymeru což vedlo k dobré adhezi podložky a separační vrstvy. Separační vrstva z konjugovaného polymeru byla velice tenká (do 150 nm) s minimálním množstvím defektů. Tloušťka separační vrstvy z konjugovaných polymerů a její interpenetrace do povrchových vrstev podložky byla prokázána pomocí Transmisní elektronové mikroskopie (TEM), viz obr. 2 a potvrzena Mikroskopií atomárních sil (AFM). Analýzou povrchu separační

vrstvy **CP** pomocí snímků ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) bylo zjištěno, že plocha defektů ve vrstvě **CP**, které mohou zasahovat až k podložce **S**, tvoří méně než 0,01 % z celkové plochy membrány. Všechny nalezené defekty byly menší než 70 nm. Vzhledem k tomu, že pod separační vrstvou **CP** je kompaktní vrstva podložky **S**, tyto defekty nemají významný vliv na transportní a separační vlastnosti kompozitní membrány.

Příklad 2

Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenuoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové base

Na podložku **S** z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenuoxidu), připravené dle postupu uvedeného v příkladu 1, bod a), byl nejdříve převeden vodný roztok monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotonovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxidisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána (**S/CP**) opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena na 24 hodin do vodného roztoku NH_4OH o koncentraci 1 mol/l. Následně byla membrána vyjmuta z roztoku NH_4OH , opláchnuta demineralizovanou vodou a usušena za laboratorní teploty. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována.

Transportní vlastnosti kompozitních membrán se separační vrstvou z polyanilinové base na podložce z PPO byly měřeny na čtyřech vzorcích připravených stejným postupem uvedeným výše. Připravené kompozitní membrány měly rozdílné tloušťky podložek, viz Tab. 3.

Tab. 3 Transportní vlastnosti kompozitních membrán připravených dle vynálezu sestávajících z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenuoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové base

Tloušťka μm	Permeance 10^{11} mol/(m^2 s Pa)					Separační koeficient				
	CH_4	N_2	O_2	CO_2	H_2	O_2/N_2	H_2/N_2	H_2/CH_4	H_2/CO_2	CO_2/CH_4
18	1,028	1,294	9,483	37,02	134,3	7,33	104	131	3,63	36
15,2	1,044	1,524	11,18	42,8	151	7,34	99	145	3,53	41
13,4	1,188	2,022	14,83	61,81	180,4	7,34	89,2	124	2,92	52
10	2,03	2,798	22,29	73,4	138	7,97	107	131	4,07	36,2

Příklad 3

Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l

Na podložku **S** z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu), připravené dle postupu uvedeného v příkladu 1, bod a), byl nejdříve převeden vodný roztok monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotonizovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxidisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána (**S/CP**) opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena na 24 hodin do vodného roztoku NH_4OH o koncentraci 1 mol/l. Následně byla membrána vyjmuta z roztoku NH_4OH , opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena po dobu 24 hodin do vodného roztoku HCl o koncentraci 0,2 mol/l. Po vyjmutí z roztoku byla membrána usušena za laboratorní teploty. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována.

Transportní vlastnosti kompozitních membrán sestávajících z podložky z PPO a separační vrstvy z polyanilinové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l byly měřeny na čtyřech vzorcích připravených stejným postupem uvedeným výše. Připravené kompozitní membrány měly rozdílné tloušťky podložek, viz Tab. 4.

Tab. 4 Transportní vlastnosti kompozitních membrán připravených dle vynálezu sestávajících z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l

Tloušťka μm	Permeance 10^{11} mol/(m^2 s Pa)					Separační koeficient				
	CH_4	N_2	O_2	CO_2	H_2	O_2/N_2	H_2/N_2	H_2/CH_4	H_2/CO_2	CO_2/CH_4
18	0,190	0,369	4,10	16,4	100	11,11	271	526	6,1	86,3
17	0,254	0,488	5,21	20,1	132	10,67	270	520	6,57	79,1
13	0,132	0,266	3,53	14,65	128	13,27	481	970	8,74	111
10	0,249	0,464	5,41	24	138	11,65	297	554	5,75	96,4

Příklad 4

Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy z polypyrrolové soli

Na podložku **S** z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu), připravenou dle postupu uvedeného v příkladu 1, bod a), byl nejdříve převeden vodný roztok monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotonizovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxodisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána (**S/CP**) opláchnuta demineralizovanou vodou a usušena při laboratorní teplotě. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována.

Transportní vlastnosti kompozitních membrán se separační vrstvou z polypyrrolové soli na podložce z PPO byly měřeny na čtyřech vzorcích připravených stejným postupem uvedeným výše. Připravené kompozitní membrány měly rozdílné tloušťky podložek, viz Tab. 5.

Tab. 5 Transportní vlastnosti kompozitních membrán připravených dle vynálezu sestávajících z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy z polypyrrolové soli

Tloušťka μm	Permeance 10^{11} mol/(m ² s Pa)					Separační koeficient				
	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
19	0,264	0,526	6,03	25,6	127	11,46	241	481	4,96	97
16,2	0,283	0,558	6,45	28,1	146	11,56	262	516	5,20	99,3
13,6	0,347	0,747	8,68	36,7	202	11,62	270	582	5,50	105,8
12	0,232	0,511	5,64	25,7	171	10,24	335	737	6,65	110,8

Příklad 5

Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy z polypyrrolové base

Na podložku **S** z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu), připravené dle postupu uvedeného v příkladu 1, bod a), byl nejdříve převeden vodný roztok monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotonizovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxodisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána

(S/CP) opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena na 24 hodin do vodného roztoku NH_4OH o koncentraci 1 mol/l. Následně byla membrána vyjmuta z roztoku NH_4OH , opláchnuta demineralizovanou vodou a usušena za laboratorní teploty. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována.

Transportní vlastnosti kompozitních membrán se separační vrstvou z polypyrrolové base na podložce z PPO byly měřeny na čtyřech vzorcích připravených stejným postupem uvedeným výše. Připravené kompozitní membrány měly rozdílné tloušťky podložek, viz Tab. 6.

Tab. 6 Transportní vlastnosti kompozitních membrán připravených dle vynálezu sestávajících z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) a separační vrstvy z polypyrrolové base

Tloušťka μm	Permeance 10^{11} mol/(m^2 s Pa)					Separační koeficient				
	CH_4	N_2	O_2	CO_2	H_2	O_2/N_2	H_2/N_2	H_2/CH_4	H_2/CO_2	CO_2/CH_4
19	0,163	0,413	4,59	18,4	140	11,11	339	859	7,61	113
15,9	0,175	0,493	5,49	21,1	141	11,14	286	806	6,68	121
13,6	0,192	0,603	7,07	26	175	11,72	290	911	6,73	135
10,2	0,177	0,511	5,98	22,5	185	11,70	362	1045	8,22	127

Příklad 6

Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) a separační vrstvy z polypyrrolové base reprotionované HCl o koncentraci 0,2 mol/l

Na podložku S z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu), připravené dle postupu uvedeného v příkladu 1, bod a), byl nejdříve převeden vodný roztoku monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotionovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxidisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána (S/CP) opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena na 24 hodin do vodného roztoku NH_4OH o koncentraci 1 mol/l. Následně byla membrána vyjmuta z roztoku NH_4OH , opláchnuta demineralizovanou vodou a vložena po dobu 24 hodin do vodného roztoku HCl o koncentraci

0,2 mol/l. Následně byla membrána z roztoku vyjmuta a usušena za laboratorní teploty. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována.

Transportní vlastnosti kompozitních membrán se separační vrstvou z polypyrrolové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l na podložce z PPO byly měřeny na čtyřech vzorcích připravených stejným postupem uvedeným výše. Připravené kompozitní membrány měly rozdílné tloušťky podložek, viz Tab. 7

Tab. 7 Transportní vlastnosti kompozitních membrán připravených dle vynálezu sestávajících podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) a separační vrstvy z polypyrrolové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l

Tloušťka μm	Permeance 10^{11} mol/(m ² s Pa)					Separační koeficient				
	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
18,6	0,434	0,861	9,05	35	161	10,51	187	371	4,6	80,6
18	0,677	1,098	10,83	53,9	137	9,86	125	202	2,54	79,6
15,1	0,562	0,964	9,62	43,3	153	9,98	159	272	3,53	77
11,9	0,548	0,962	10,03	44,2	173	10,43	180	316	3,91	80,7

Příklad 7

Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) se separační vrstvou z polyanilinové nebo polypyrrolové base reprotonizované různými kyselinami

Separační vrstvu z polyanilinové či polypyrrolové base lze protonizovat různými kyselinami a tak měnit morfologii a s tím spojené separační a transportní vlastnosti separační vrstvy CP nanesené na podložce S.

- a) Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové či polypyrrolové base reprotonizované HBF₄ o koncentraci 1 mol/l

Na podložku S z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu), připravené dle postupu uvedeného v příkladu 1, bod a), byl nejdříve převeden vodný roztoku monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotonizovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxodisíranu amonného o

koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána (**S/CP**) opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena na 24 hodin do vodného roztoku NH_4OH o koncentraci 1 mol/l. Následně byla membrána vyjmuta z roztoku NH_4OH , opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena po dobu 24 hodin do vodného roztoku HBF_4 o koncentraci 1 mol/l. Po vyjmutí z roztoku byla membrána usušena za laboratorní teploty. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována. Transportní a separační vlastnosti kompozitních membrán se separační vrstvou na bázi PANI jsou uvedeny v Tab. 8 a na bázi PPy v Tab. 9.

- b) Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové či polypyrrolové base reprotonizované H_2SO_4 o koncentraci 0,1 mol/l

Na podložku **S** z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu), připravené dle postupu uvedeného v příkladu 1, bod a), byl nejdříve převeden vodný roztok monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotonizovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxodisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána (**S/CP**) opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena na 24 hodin do vodného roztoku NH_4OH o koncentraci 1 mol/l. Následně byla membrána vyjmuta z roztoku NH_4OH , opláchnuta demineralizovanou vodou a vložena po dobu 24 hodin do vodného roztoku H_2SO_4 o koncentraci 0,1 mol/l. Následně byla membrána z roztoku vyjmuta a usušena za laboratorní teploty. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována. Transportní a separační vlastnosti kompozitních membrán se separační vrstvou na bázi PANI jsou uvedeny v Tab. 8 a na bázi PPy v Tab. 9.

Tab. 8 Transportní vlastnosti kompozitních membrán dle vynálezu složených z podložky S z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy CP z polyanilinové base reprotonizované HBF₄ o koncentraci 1 mol/l a separační vrstvy CP z polyanilinové base reprotonizované H₂SO₄ o koncentraci 0,1 mol/l.

Kyselina	Permeance 10 ¹¹ mol/(m ² s Pa)					Separační koeficient				
	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
HBF ₄	0,482	0,951	7,62	33,4	136	8,01	143	281	4,1	69,3
H ₂ SO ₄	0,054	0,056	0,29	1,2	9,9	5,3	181	186	8,25	22,56

Tab. 9 Transportní vlastnosti kompozitních membrán dle vynálezu složených z podložky S z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy CP z polypyrrolové base reprotonizované HBF₄ o koncentraci 1 mol/l a separační vrstvy CP z polypyrrolové base reprotonizované H₂SO₄ o koncentraci 0,1 mol/l.

Kyselina	Permeance 10 ¹¹ mol/(m ² s Pa)					Separační koeficient				
	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
HBF ₄	0,990	1,769	16,56	73,28	184	9,36	104	185	2,51	74
H ₂ SO ₄	0,004	0,002	0,029	0,134	5,11	14,56	2555	1278	38,1	33,5

Příklad 8

Test dlouhodobé stability kompozitních membrán připravených dle vynálezu

Test dlouhodobé stability kompozitních membrán probíhal po dobu 15 až 18 měsíců za laboratorních podmínek, kdy testované membrány byly uchovávány v temnu při laboratorní teplotě 19 – 33 °C a relativní vlhkosti vzduchu 12 – 60 %. Testovány byly dvě membrány sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l, které byly připraveny způsobem popsáným v příkladu 3. Transportní vlastnosti těchto kompozitních membrán v závislosti na době stárnutí jsou uvedeny pod č. 4 a 5 v Tab. 10.

Dále byly na dlouhodobou stabilitu testovány kompozitní membrány sestávající z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy z polypyrrolové soli, připravené dle

příkladu 4, polypyrrolové base připravené dle příkladu 5 a polypyrrolové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l, připravené dle příkladu 6. Transportní a separační vlastnosti těchto membrán jsou uvedeny v Tab. 11.

Tab. 10 Test dlouhodobé stability kompozitních membrán připravených dle vynálezu, sestávajících z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy z polyanilinové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l

Mem.	Čas	Permeance 10^{11} mol/(m ² s Pa)					Separační koeficient				
	den	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
4	0	0,254	0,488	5,21	20,1	132	10,67	270	520	6,57	79,1
	241	0,312	0,552	5,73	23,2	134	10,38	242	429	5,77	74,4
	536	0,405	0,680	6,10	28	131	8,97	192	323	4,67	69,1
5	0	0,132	0,266	3,53	14,65	128	13,27	481	970	8,74	111
	208	0,122	0,268	3,42	14,15	123	12,76	459	1008	8,69	116
	452	0,112	0,278	3,36	13,83	121	12,18	439	1067	8,76	122

Tab. 11 Test dlouhodobé stability kompozitních membrán připravených dle vynálezu, sestávajících z podložky z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenyleneoxidu) a separační vrstvy z polypyrrolové soli, polypyrrolové base a polypyrrolové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l

Mem	Čas	Permeance 10^{11} mol/(m ² s Pa)					Separační koeficient				
	den	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
PPO+PPy sůl	0	0,347	0,747	8,68	36,7	202	11,62	270	582	5,50	106
	198	0,256	0,542	6,53	26,2	182	12,04	336	711	6,95	102
	427	0,112	0,364	4,41	14,7	161	11,99	437	1448	10,9	131
PPO+PPy base	0	0,192	0,603	7,07	26	175	11,72	290	911	6,73	135
	218	0,148	0,468	6,12	20,5	163	13,07	348	1101	7,95	139
	481	0,135	0,304	5,40	17,9	147	17,76	484	1089	8,21	133
PPO+PPy HCl	0	0,434	0,861	9,05	35	161	10,51	187	371	4,6	80,6
	231	0,332	0,718	7,91	31,2	155	11,02	216	469	4,97	94
	523	0,185	0,651	6,19	25	140	9,50	215	753	5,6	135

Příklad 9

Příprava kompozitních membrán dle vynálezu sestávajících z podložky z poly(4-methyl-1-pentenu) (PMP) se separační vrstvou na bázi polyanilinu

a) Příprava podložky z poly(4-methyl-1-pentenu) (PMP)

Podložka z poly(4-methyl-1-pentenu) (PMP) byla připravována lisováním za teploty 231°C. Touto metodou byly připraveny podložky o tloušťce 10 – 100 µm. Transportní a separační vlastnosti podložky z PMP o tloušťce 98,4 ± 2,3 µm jsou uvedeny v Tab. 12 pod číslem membrány 6.

b) Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(4-methyl-1-pentenu) (PMP) a separační vrstvy z polyanilinové soli

Na podložku **S** z poly(4-methyl-1-pentenu), připravené dle postupu uvedeného v příkladu 9 bod a), byl nejdříve převeden vodný roztok monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotonizovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxidisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána (**S/CP**) opláchnuta demineralizovanou vodou a usušena při laboratorní teplotě. Před měřením transportních vlastností byla membrána několik hodin evakuována. Tloušťka kompozitní membrány byla 61,4 µm. Transportní vlastnosti takto připravené kompozitní membrány jsou uvedeny v Tab. 12 pod číslem 7.

c) Příprava kompozitní membrány dle vynálezu sestávající z podložky z poly(4-methyl-1-pentenu) (PMP) a separační vrstvy z polyanilinové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l

Na podložku **S** z poly(4-methyl-1-pentenu), připravené dle postupu uvedeného v příkladu 9 bod a), byl nejdříve převeden vodný roztok monomeru v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 0,2 mol/l a po časové prodlevě 5 minut, kdy došlo k adsorpci neprotonizovaného monomeru do povrchové vrstvy podložky, byl přidán vodný roztok peroxidisíranu amonného o koncentraci 0,25 mol/l. Po polymerizaci a relaxaci byla připravená kompozitní membrána (**S/CP**) opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena na 24 hodin do vodného roztoku NH₄OH o koncentraci 1 mol/l. Následně byla membrána vyjmuta z roztoku NH₄OH, opláchnuta demineralizovanou vodou a ponořena po dobu 24 hodin do vodného roztoku HCl o koncentraci 0,2 mol/l. Po vyjmutí z roztoku byla membrána usušena za laboratorní teploty. Před měřením transportních

vlastností byla membrána několik hodin evakuována. Tloušťka kompozitní membrány byla 49,8 μm . Transportní vlastnosti takto připravené kompozitní membrány jsou uvedeny v Tab. 12 pod číslem 8.

Tab. 12 Transportní vlastnosti podložky připravené z PMP – membrána č. 6, kompozitní membrány připravené dle vynálezu sestávající z podložky z PMP a separační vrstvy z polyanilinové soli - membrána č. 7 a kompozitní membrány připravené dle vynálezu sestávající z podložky z PMP a separační vrstvy z polyanilinové base reprotonizované HCl o koncentraci 0,2 mol/l – membrána č. 8

Mem.	Permeance 10^{11} mol/(m ² s Pa)					Separační koeficient				
	CH ₄	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /CH ₄
6	4,22	1,93	8,21	24,67	37,75	4,25	19,6	8,95	1,52	5,84
7	0,512	0,352	2,86	10,22	45,24	8,13	128,5	88,4	4,43	20
8	0,587	0,429	3,44	12,64	54,70	8,02	127,5	93,2	4,33	21,5

Průmyslová využitelnost

Kompozitní membrány se separační vrstvou z konjugovaných polymerů lze průmyslově využít při separaci průmyslově zajímavých směsí plynů, jako je odstraňování kyselých plynů ze zemního plynu a bioplynu, dělení kyslíku a dusíku ze vzduchu, separace helia ze zemního plynu, odstraňování oxidu uhličitého ze spalin a další. Kompozitní membrány mohou být ve tvaru plochých kompaktních nebo asymetrických membrán nebo ve formě dutých vláken a ostatních membránových konfiguracích. Příprava kompozitních membrán se separační vrstvou z konjugovaných polymerů je velice jednoduchá a levná.

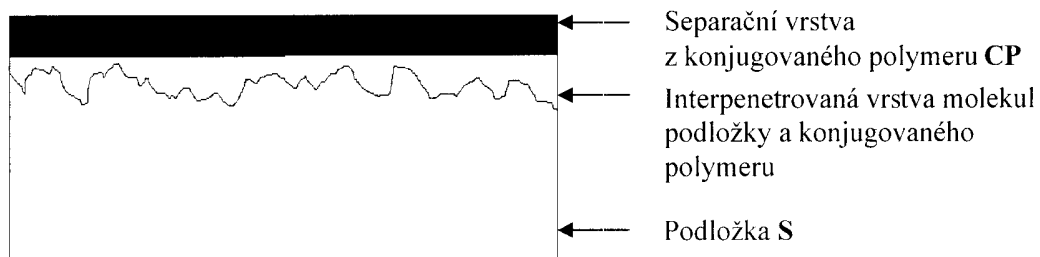
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozitní membrány pro separaci plynných směsí vyznačené tím, že sestávají z nejméně jednovrstvé polymerní podložky **S** a s ní spojené separační vrstvy **CP**, pozůstávající ze souvislé monomolekulární vrstvy konjugovaných polymerů, přičemž tloušťka separační vrstvy **CP** z konjugovaného polymeru nepřesahuje 1 μm a z interpenetrované vrstvy makromolekul podložky **S** a separační vrstvy **CP**.
2. Kompozitní membrány podle nároku 1 vyznačené tím, že materiál podložky **S**, který je ve styku se separační vrstvou **CP**, je vybrán ze skupiny polymerů a kopolymerů zahrnující aromatické polyethery, aromatické polysulfony, aromatické polyamidy, aromatické polykarbonáty, aromatické polyether-ketony, perfluorované polymery, větvené a cyklické polyolefiny, substituované polyacetyleny a deriváty celulosy
3. Kompozitní membrány podle nároku 2 vyznačené tím, že materiál podložky **S** je s výhodou materiál na bázi poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) nebo poly(4-methyl-1-pentenu).
4. Kompozitní membrány podle nároku 1 vyznačené tím, že povrch podložky **S** může být chemicky nebo fyzikálně modifikován před nanesením vrstvy z **CP**.
5. Kompozitní membrány podle nároku 1 vyznačené tím, že podložka **S** je kompaktní, porézní či asymetrická, ve formě plochých listů, dutých vláken nebo ostatních membránových konfiguracích, přičemž může být jednovrstvá nebo vícevrstvá.
6. Kompozitní membrány podle nároku 1 vyznačené tím, že materiál separační vrstvy **CP** je konjugovaný polymer ze skupiny polymerů na bázi anilinu, pyrrolu, thiofenu, ethyl dioxithiofenu a jejich derivátů.
7. Kompozitní membrány podle nároku 6 vyznačené tím, že materiál separační vrstvy **CP** je vybrán ze skupiny polymerů na bázi ortho-alkylanilinu, N-alkylanilinu, N-alkylpyrrolu, 3-alkylthiofenu, kde alkyl je $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ a $n=1$ až 6.
8. Kompozitní membrány podle nároku 7 vyznačené tím, že materiál separační vrstvy **CP** je materiál na bázi homopolymerů či kopolymerů anilinu nebo pyrrolu.

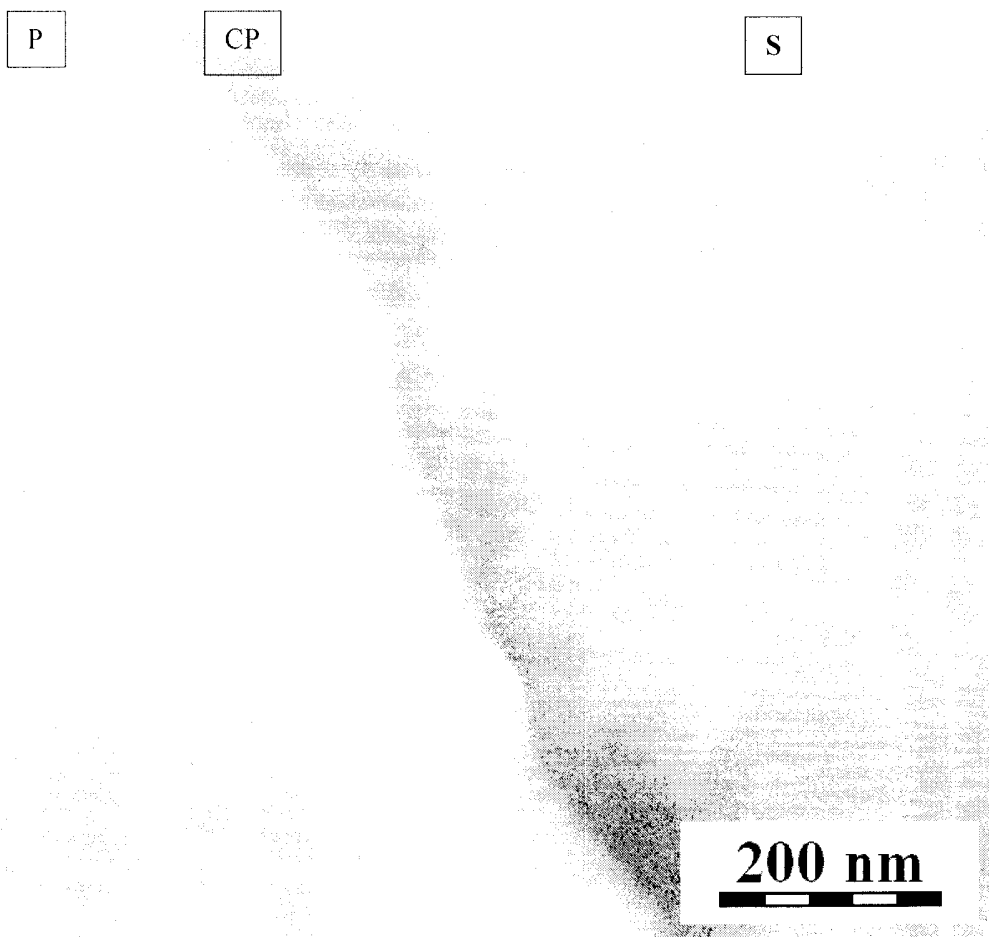
9. Kompozitní membrány podle nároku 1 vyznačené tím, že separační vrstva **CP** může být modifikována chemicky, elektrochemicky nebo redukcí ušlechtilých kovů na povrchu separační vrstvy **CP**.
10. Kompozitní membrány podle nároku 1 vyznačené tím, že separační vrstva **CP** může být opatřena ochrannou plynopropustnou vrstvou.
11. Způsob přípravy kompozitní membrány podle nároku 1 vyznačený tím, že v první fázi přípravy se na povrch polymerní podložky **S** působí roztokem monomeru či směsi monomerů, přičemž dochází k adsorpci monomerů na polymerní podložku a difusi monomerů do povrchových vrstev podložky, v druhé fázi působením oxidačního činidla na takto adsorbované molekuly monomeru dojde k iniciaci a propagaci polymerních řetězců za vzniku husté molekulární vrstvy konjugovaného polymeru, a jejich následnou *in situ* polymerizací, dochází mezi podložkou a separační vrstvou k interpenetraci molekul podložky a konjugovaného polymeru, v třetí fázi jsou nezreagované složky reakce odstraněny omytím.
12. Způsob přípravy kompozitní membrány podle nároku 11 vyznačený tím, že se působí na povrch polymerní podložky **S** monomerem ve vodorozpustné formě, vzniklé v okyseleném vodném roztoku, v němž se monomer nachází částečně v protonizované formě a částečně v neutrální formě.
13. Způsob přípravy kompozitní membrány podle nároku 11 vyznačený tím, že mezi aplikací roztoku monomeru a zahájením druhé fáze přípravy přidáním oxidačního činidla je časová prodleva 0,1 minuty - 24 hodin, s výhodou 1 – 10 minut.
14. Způsob přípravy kompozitní membrány podle nároku 11 vyznačený tím, že oxidační činidlo je vybráno ze skupiny sestávající z peroxodisíranu amonného, chloridu železitého, síranu ceričitého, dusičnanu stříbrného, chinonu, s výhodou peroxodisíranu amonného.
15. Způsob přípravy kompozitní membrány podle nároku 11 vyznačený tím, že poměr monomeru k oxidačnímu činidlu je od 0,2 do 10,0 s výhodou poměr odpovídající stechiometrickému poměru.

1/1
32

PV 2012-389



Obrzek_1 -Schéma prchnho řezu kompozitní membránou ppravenou dle vynálezu



Obrázek 2 Snímek TEM lomov plochy kompozitní membrány sestávající z podložky S z poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylenoxidu) a separační vrstvy CP na bázi polyanilinu. Ultratenk řez vzorku pro zobrazen pomocí TEM byl ppraven z membrány zalit do epoxidov pryskyřice P