

Příprava plochých homogenních polyimidových membrán (Petr Sysel, Ústav polymerů, VŠCHT Praha, budova B, laboratoř BS98)

Úvod: Aromatické polyimidy (PI) jsou řazeny mezi polymery s výbornými užitnými vlastnostmi. Jejich aplikace spadá zejména do oblasti (mikro)elektroniky, leteckého průmyslu a v posledních letech též membránových separačních procesů. Velmi dobrá termická, mechanická, dielektrická a chemická odolnost PI je dána jejich chemickou strukturou, která propůjčuje polymerním řetězcům značnou rigiditu a umožňuje jejich vzájemné interakce. V důsledku toho je však většina klasických PI nerozpustných. Toto omezení však lze potlačit zařazením spojovacích můstků anebo objemných skupin do polymerního řetězce. Lineární PI připravený z aromatického dianhydridu 4,4'-oxydiftalanhydridu (ODPA) a aromatického diaminu bisanilinu P (BIS P) (viz reakční schema) tak již není třeba nutně zpracovávat ve stadiu polyimidového prekurzoru – kyseliny polyamidkarboxylové (PAKK) tak, jak je tomu v případě klasických PI, ale též v plně imidizované formě.

Zadání: (1) Připravte roztok PAKK na bázi monomerů ODPA a BIS P v rozpouštědle 1-methyl-2-pyrrolidonu (NMP). (2) Z části roztoku z bodu (1) připravte termickou imidizací polyimidový film. (3) Z části roztoku z bodu (1) separujte PAKK vysrážením do destilované vody. (4) Produkt získaný v bodě (3) převed'te termickou imidizací na odpovídající PI v podobě prášku (malých částic). (5) Produkt z bodu (4) použijte k přípravě polyimidového filmu z jeho roztoku v chloroformu. (6) Porovnejte základní parametry membrán z bodu (2) a (5).

Pracovní postup: ad 1) Do vlhkosti zbavené 250 ml trojhrdlé baňky s kulatým dnem opatřené magnetickým míchadlem a nástavcem pro přívod/odvod inertního plynu (dusíku) vpravte pomocí dávkovací nálevky 5,262 g (0,0153 mol) BIS P a 45 ml rozpouštědla 1-methyl-2-pyrrolidonu (NMP) (hustota NMP je 1,024 g cm⁻³). Po rozpuštění BIS P za míchání při laboratorní teplotě přidejte 4,738 g (0,0153 mol) ODPA a 45 ml NMP. Po homogenizaci ponechte komponenty alespoň 2 h reagovat za shodných podmínek (inert, míchání, laboratorní teplota).

ad 2) 10 g produktu z bodu (1) (tj. 1 g PAKK v 9 g NMP) naneste pomocí nanášecího nože na předem vyčištěnou skleněnou podložku o rozměrech přibližně 15x10 cm. Podložku s nanesenou vrstvou umístěte do sušárny a podrobte termické expozici 12 h při 60 °C (přes noc), 1 h při 100 °C, 1 h při 150 °C, 1 h při 200 °C a 1 h při 250 °C. Po vychladnutí materiálu na laboratorní teplotu v sušárně bude provedeno sejmutí filmu z podložky.

ad 3) 30 až 50 g produktu z bodu (1) velmi pozvolna převed'te za míchání do 5-10 násobného množství destilované vody. Podle charakteru vznikající sraženiny bude upravena koncentrace roztoku PAKK (přidáním NMP) anebo množství vody. Vzniklou sraženinu separujte na fritě.

ad 4) Sraženinu získanou v bodě (3) převed'te na Petriho misku a materiál podrobte v sušárně termické expozici v režimu uvedeném v bodě (2) s výjimkou prvního kroku (tj. 12 h při 60 °C, který slouží k odstranění většiny rozpouštědla).

ad 5) Z produktu získaného v bodě (4) odeberte 1 g a připravte jeho 10 hm% roztok v chloroformu. Za míchání při laboratorní teplotě vzniká roztok v jednotkách až desítkách minut. Roztok naneste na skleněnou podložku nanášecím nožem v atmosféře chloroformu. Atmosféra bude realizována překrytím podložky větší skleněnou miskou, přičemž v prostoru pod miskou bude po celou dobu vzniku filmu umístěna váženka s chloroformem. Regulací velikosti odvětrávacího otvoru lze do jisté míry řídit průběh odstraňování rozpouštědla. Po co nejúplnějším odstranění rozpouštědla (obvykle po přibližně 48 h) bude film sejmuto z podložky.

Pozn.: Materiály připravené v jednotlivých bodech budou organizovaně předávány mezi jednotlivými skupinami, takže v návodu uvedené časové dispozice nebudou limitujícím faktorem pro realizaci práce v rozvrhu studentům vymezeném čase.

ad 6) Připravené materiály (membrány) budou k dispozici pro případné další analýzy.

Vybavení: (a) 4,4'-oxydiptalanhydrid, bisanilinn A, 1-methyl-2-pyrrolidon, chloroform, destilovaná voda, dusík v tlakové lahvi; (b) 250 ml trojhrdlá baňka s kulatým dnem, nástavec pro přívod/odvod dusíku, magnetické míchadlo, nálevka se zábrusem, 3 ks váženka, 2 ks kádinka, 1 ks odměrný válec, pipeta, pinzeta, špachtle, lžička, elektromagnetická míchačka, sušárna

Bezpečnost práce: Příprava materiálů bude prováděna v digestoři (tam je umístěna i sušárna). Při manipulaci s monomery BIS P jsou studenti povinni nosit ochranné rukavice.

Literatura: Sysel P.: Membránové materiály pro separaci plynů a par. In: Membránové dělení plynů a par (Šípek M., ed.), Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2014, s. 55. *Pro zájemce o hlubší proniknutí do problematiky polyimidů:* Liaw D.-J. et al.: Prog. Polym. Sci. 37, 907 (2012).

Reakční schéma dvoustupňové přípravy PI z monomerů ODPa a BIS P přes stadium PAKK

