

Evaluation of Wetting Behavior of Nanocomposite Polypropylene Hollow Fiber Membrane as a Membrane Contactor for CO₂ Removal

Parya Amirabedi^{1,2}, Reza Yegani^{1,2*}, and Ali Akbari^{1,2}

1. Faculty of Chemical Engineering, 2. Membrane Technology Research Center;
Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

Received: 7 December 2017, accepted: 23 September 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Gas-liquid membrane contactors have been considered as one of the potential alternatives for CO₂ removal compared to conventional technologies. However, membranes wetting with liquid absorbents during this process limits membrane contactors application, which indicates the need for the use of hydrophobic membranes in these systems. In recent years, the use of nanoparticles to increase the hydrophobicity of polymer membrane surfaces and fabrication of nanocomposite membranes has been considerably investigated by researchers.

Methods: In order to reduce the wetting problem of membranes, in the present work, methyl grafted silica nanoparticles (CH₃SiO₂ NPs) were used to increase surface hydrophobicity of the polypropylene (PP) hollow fiber membranes, which were synthesized by the sol-gel method. Prepared membranes were characterized by ATR-FTIR, XRD, FE-SEM, contact angle, mechanical strength and breakthrough pressure.

Findings: The obtained results from ATR-FTIR analysis confirmed the presence of methyl grafted silica NPs on the surface of PP membrane. The results of the contact angle measurement showed that for nanocomposite membranes by increasing the MTES/TEOS molar ratio from 1 to 4, the contact angle increased from 125° to 164°; however, the contact angle decreased with further increase in the molar ratio of MTES/TEOS. Also, with the precision in the results of mechanical strength measurement, it can be seen that the synthesis of NPs on the membrane surface as well as in the cross-section increased the tensile strength of the membrane to 12.8 MPa. Finally, the performance of membranes was investigated in the membrane contactors for CO₂ absorption, which results in a significant decrease in the flux for pure membranes compared with nanocomposite membranes.

Keywords:

membrane contactor,
hydrophobicity,
nanocomposite membrane,
polypropylene,
silica nanoparticles

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryegani@sut.ac.ir

Please cite this article using:

Amirabedi P, Yegani R., and Akbari A., Evaluation of Wetting Behavior of Nanocomposite Polypropylene Hollow Fiber Membrane as a Membrane Contactor for CO₂ Removal, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 331-344, 2018.

بررسی رفتار ترشدگی غشای الیاف توخالی پلی پروپیلن نانوکامپوزیتی به عنوان تماس دهنده غشایی برای حذف کربن دی اکسید

پریا امیرعابدی^{۱،*}، رضا یگانی^{۲،*}، علی اکبری^{۲،۱}

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی: ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶
۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- مرکز تحقیقات فناوری غشا

دریافت: ۱۳۹۶/۹/۱۶، پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۱

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۴

صفحه ۳۴۴-۳۳۱، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1596

چکیده

تماس دهنده های غشایی گاز-مایع به عنوان یکی از جایگزین های بالقوه برای حذف کربن دی اکسید در مقایسه با فناوری های متداول در نظر گرفته شده اند. با وجود این، ترشدگی غشاها به وسیله جاذب های مایع طی این فرایند، عملکرد تماس دهنده های غشایی را محدود می کند که این موضوع ضرورت استفاده از غشاهای ابرآب گریز را در این سامانه ها نشان می دهد. در سال های اخیر، استفاده از نانوذرات برای افزایش آب گریزی سطح غشاهای پلیمری و ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی به طور قابل ملاحظه ای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در راستای کاهش مشکل ترشدگی غشاها، در پژوهش پیش رو از نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل (CH_3SiO_2) برای افزایش آب گریزی سطح غشای پلی پروپیلن استفاده شد که این نانوذرات با روش سل-ژل سنتز شدند. غشاهای ساخته شده با آزمون های ATR-FTIR، FE-SEM، XRD، اندازه گیری زاویه تماس، استحکام مکانیکی و فشار نفوذ بحرانی ارزیابی شدند. نتایج حاصل از آزمون ATR-FTIR سنتز نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با عامل متیل را روی سطح غشای پلی پروپیلن تأیید کرد. نتایج حاصل از اندازه گیری زاویه تماس نیز نشان داد، در غشاهای نانوکامپوزیتی با افزایش نسبت مولی MTES/TEOS از ۱ تا ۴، اندازه زاویه تماس از 125° تا 164° افزایش یافته ولی با افزایش بیشتر نسبت مولی MTES/TEOS اندازه زاویه تماس کاهش یافته است. همچنین با دقت در نتایج حاصل از اندازه گیری استحکام مکانیکی می توان دریافت، سنتز نانوذرات، استحکام کششی غشا را تا $12/8 \text{ MPa}$ افزایش داده است. در نهایت، عملکرد غشاها در تماس دهنده های غشایی برای جذب گاز کربن دی اکسید ارزیابی شد که نتایج حاکی از کاهش شدید شار عبوری برای غشاهای خالص در مقایسه با غشاهای نانوکامپوزیتی بود.

واژه های کلیدی

تماس دهنده غشایی،

آب گریزی،

غشای نانوکامپوزیتی،

پلی پروپیلن،

نانوذرات سیلیکا

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

ryegani@sut.ac.ir

مقدمه

کربن دی اکسید از رایج ترین آلودگی های موجود در گاز طبیعی به شمار می آید. این گاز می تواند با آب ترکیب شده و کربنیک اسید خورنده را تشکیل دهد که این موضوع لوله های آلیاژی خاصی را برای استفاده در سامانه های انتقال گاز می طلبد. بدین ترتیب، تلاش برای جداسازی کربن دی اکسید از گاز طبیعی موضوعی ضروری به نظر می رسد که به موجب آن هزینه های انتقال گاز و هزینه های تقویت فشار در مسیرهای طولانی، کاهش و ارزش گرمایی و صادراتی گاز افزایش می یابد. افزون بر این، حذف کربن دی اکسید به عنوان بخش عظیمی از گازهای گلخانه ای، می تواند به جلوگیری از گرمایش زمین کمک شایانی کند [۱-۳]. متداول ترین فرایند حذف کربن دی اکسید، استفاده از برج های جذب آمین است. اما امروزه به دلیل اقتصادی نبودن این فرایند و مشکلاتی از قبیل آلودگی محیط زیست، استفاده از فرایندهای جایگزین مانند فرایندهای غشایی به شدت مورد توجه قرار گرفته است. به طور کلی، فرایندهای غشایی به دلیل مزایای فراوانی که نسبت به روش های سنتی جذب با حلال دارند، به عنوان مهم ترین روش های جداسازی و خالص سازی گازها به شمار می آیند [۴،۵].

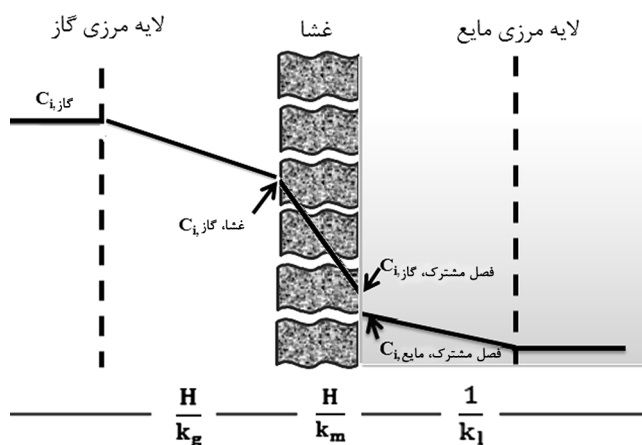
فناوری های غشایی مختلفی در زمینه جداسازی گازها وجود داشته که از این میان تماس دهنده های غشایی گاز-مایع اهمیت ویژه ای دارند. تماس دهنده های غشایی گاز-مایع دسته ای از تجهیزات غشایی هستند که دو فاز گاز و مایع را بدون اینکه در یکدیگر پراکنده شوند، در تماس با یکدیگر قرار می دهند. فاز گاز در یک سمت غشا و فاز مایع به عنوان جاذب در سمت دیگر آن جریان می یابد و تماس مؤثر بین گاز و مایع در دهانه حفره های غشا برقرار می شود [۶،۷]. در این سامانه ها، بر خلاف سامانه های جذب متداول صنعتی، جریان های گاز و مایع مستقل از یکدیگر هستند و به راحتی می توان به عملیات انعطاف پذیر، بدون مشکلات چکه کردن، ماندگی، طغیان و کف زایی دست یافت [۸-۱۰].

با وجود مزایای متعدد تماس دهنده های غشایی گاز-مایع، ترشدگی غشاهای استفاده شده در این سامانه ها مهم ترین مشکل در توسعه این فناوری به شمار می آید [۱۱]. شایان ذکر است، با وجود اینکه پدیده ترشدگی از مشکلات اساسی در تماس دهنده های غشایی گاز-مایع است، ولی این خاصیت در سایر فرایندهای غشایی مانند فرایند تصفیه آب می تواند باعث افزایش بازده فرایند شود. در حالت ترشدگی حفره های غشا به تدریج به وسیله جاذب های استفاده شده خیس می شوند.

خیس شدن منافذ غشا باعث افزایش مقاومت فاز غشا شده و در

نتیجه آن، عملکرد سامانه کاهش می یابد [۸،۱۲،۱۳]. شکل ۱ نمایی از فرایند انتقال جرم را در تماس دهنده غشایی گاز-مایع نشان می دهد. با توجه به اینکه نوع و جنس غشاهای پلیمری استفاده شده در تماس دهنده های غشایی، عنصر کلیدی در تعیین نحوه عملکرد این نوع تجهیزات است، بنابراین انتخاب ماده پلیمری مناسب در ساخت غشا به عنوان اولین و اساسی ترین گام در بهبود عملکرد تماس دهنده های غشایی به شمار می آید [۱۴]. از این رو می توان گفت، استفاده از غشاهای آب گریز نقشی اساسی در جلوگیری از پدیده ترشدگی و در نتیجه بهبود عملکرد تماس دهنده های غشایی گاز-مایع دارد. طبق بررسی های انجام شده، اکثر غشاهای به کار رفته در این سامانه ها، از پلیمرهای آب گریز ساخته می شوند [۱۵]. از میان پلیمرهای آب گریز، غشاهای ساخته شده از پلیمرهای ابرآب گریز مانند پلی تترافلوئورو اتیلن مقاومت زیادی در برابر جاذب های آمینی نشان می دهند. اما، هزینه بسیار زیاد ساخت این غشاها و در دسترس نبودن آن ها از لحاظ تجاری، استفاده از آن ها را محدود کرده است. برای غلبه بر محدودیت هزینه زیاد استفاده از غشاهای پلیمری در سامانه های تماس دهنده غشایی گاز-مایع، به جای استفاده از پلیمرهای با قیمت زیاد، می توان با اصلاح سطح غشاهای ساخته شده از پلیمرهای ارزان قیمت و در دسترس مانند پلی پروپیلن به عملکردی با قابلیت غشاهای ابرآب گریز دست یافت [۱۶-۱۸].

در سال های اخیر، استفاده از نانوذرات برای اصلاح مقدار آب گریزی سطح غشاهای پلیمری و ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی به طور قابل ملاحظه ای مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در واقع، غشاهای نانوکامپوزیتی این امکان را فراهم می آورند تا بتوان به ویژگی های مناسب هر دو نوع غشای آلی و غیرآلی به طور هم زمان دست یافت [۱۴،۱۹،۲۰].



شکل ۱- نمایی از فرایند انتقال جرم در تماس دهنده غشایی.

افزایش قدرت آب‌گریزی آن انجام شد. گفتنی است، پژوهش حاضر اولین کار در زمینه ساخت غشای الیاف نازک توخالی پلی پروپیلنی نانوکامپوزیتی است که در آن اثر نسبت مولی MTES/TEOS بر ویژگی‌های ساختاری و عملکردی غشاها بررسی شده است. بدین ترتیب، برای سنتز نانوذرات پیوندخورده با گروه عاملی متیل، از تترااتیل‌ارتوسیلیکات (TEOS) و متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (MTES) استفاده شد. نکته حائز اهمیت در کار پیش رو، استفاده از یک مرحله پیش‌اصلاح به‌وسیله محلول پیرانا (Piranha) (ترکیبی از سولفوریک اسید و هیدروژن پراکسید)، برای برقراری پیوندهای شیمیایی محکم بین سطح غشا و نانوذرات سنتز شده است. ارزیابی غشاهای ساخته‌شده، با آزمون‌های ATR-FTIR، XRD، FESEM، اندازه‌گیری‌های زاویه تماس، استحکام مکانیکی و فشار نفوذ بحرانی انجام شد. در نهایت، عملکرد غشای پلی پروپیلنی خالص و نانوکامپوزیتی در سامانه تماس‌دهنده غشایی برای جذب کربن دی‌اکسید بررسی شد.

تجربی

مواد

در **جدول ۱** مشخصات مواد به‌کار رفته در این پژوهش و مقادیر آن‌ها آمده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشای الیاف نازک توخالی پلی پروپیلنی

برای ساخت غشای الیاف نازک توخالی، ابتدا محلول همگنی از ۲۵٪ وزنی از پلی پروپیلن درون روغن پارافین در دمای ۱۶۰°C تهیه شد. سپس، محلول حاصل‌شده را درون مخزن دستگاه ساخت غشا (ساخته‌شده در مرکز تحقیقات غشای دانشگاه صنعتی سهند) ریخته و حدود ۱ h فرصت داده شد تا عمل هواگیری انجام گیرد. پس از تنظیم مقدار ریزش سیال سوراخ‌کننده (۳ mm/min) و سرعت ریسیدن (۱۵ rpm)، محلول پلیمری به شکل الیاف نازک توخالی از دستگاه خارج شد. برای انجام فرایند جدایی فاز، محلول خارج‌شده به‌طور مستقیم وارد حمام آب شد. غشاهای غوطه‌ور شده درون حمام آب با طول‌های مشخص بریده شدند و به منظور استخراج کامل رقیق‌کننده از ساختار آن‌ها، به مدت ۲۴ h درون استون قرار گرفتند.

عامل‌دار کردن غشا به‌وسیله محلول پیرانا

محلول پیرانا مخلوطی از سولفوریک اسید و هیدروژن پراکسید است.

در زمینه ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی، Fosi-Kofal و همکاران [۲۱] غشای نانوکامپوزیتی آب‌گریز پلی‌وینیلیدن‌فلوئورید-کلسیم کربنات را به روش جدایی فاز برای جذب کربن دی‌اکسید در تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع تهیه کردند. نتایج حاصل از جذب کربن دی‌اکسید در سامانه تماس‌دهنده غشایی نشان داد، شار جذب به دلیل مقاومت ترشدگی زیاد غشای نانوکامپوزیتی طی مدت ۲۱۰ h ثابت مانده است. Zhang و همکاران [۱۹] غشای نانوکامپوزیتی پلی‌اترایمید را از اتصال گروه‌های سیلیکای فلوئوردار روی سطح غشای پلی‌اترایمید به روش سل-ژل تهیه کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد، اتصال گروه‌های غیرآلی فلوئوردار بر سطح غشا، باعث افزایش استحکام مکانیکی غشا شد. همچنین آزمون جذب کربن دی‌اکسید خالص در سامانه تماس‌دهنده غشایی به مدت ۳۰ روز، حاکی از افزایش پایداری شیمیایی غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت به غشاهای خالص بود. غائی و همکاران [۲۲]، غشای نانوکامپوزیتی تهیه شده از پلی‌وینیلیدن‌فلوئورید و نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده با عامل وینیل را برای جداسازی گاز کربن دی‌اکسید از مخلوط کربن دی‌اکسید-نیتروژن در سامانه تماس‌دهنده غشایی مطالعه کردند. نتایج نشان داد، به واسطه افزایش قدرت آب‌گریزی غشاهای نانوکامپوزیتی در مقایسه با غشاهای خالص مقدار جذب کربن دی‌اکسید افزایش یافت. نانوذرات لازم برای ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی را می‌توان به روش‌های مختلف سنتز کرد که در این میان روش سل-ژل به‌عنوان یکی از روش‌های مهم و متداول به‌شمار می‌رود. با استفاده از روش سل-ژل می‌توان ذراتی را در مقیاس نانو تولید کرد که این ذرات قابلیت تغییر ویژگی‌های آب‌گریزی سطح غشا را داشته باشند. از جمله مزایای روش سل-ژل می‌توان به راحتی سنتز حتی در دماهای کم، کنترل دقیق اندازه ذرات سنتز شده، تهیه محصولات با خلوص زیاد و تنوع محصولات تولیدی اشاره کرد. آغازگرهای مناسب در تشکیل نانوذرات شامل آلکوکسیدهای فلزی، آلکوکسی‌سیلان‌ها و آلومینات‌ها هستند که در این میان آلکوکسی‌سیلان‌ها توجه زیادی را در فرایند اصلاح سطح به خود اختصاص داده‌اند [۲۳-۲۷].

مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، با وجود اهمیت زیاد روش سل-ژل در زمینه تولید نانوذرات و اصلاح سطح غشاها، پژوهش‌های محدودی درباره اصلاح سطح غشایی که از پلیمرهای بازرشی همچون پلی پروپیلن ساخته شده‌اند، با این روش دردسترس است. در راستای مطالب بیان‌شده، هدف اصلی از پژوهش پیش رو، کاهش مشکل ترشدگی تماس‌دهنده‌های غشایی و بهبود عملکرد آن‌هاست که این موضوع با استفاده از سنتز نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل با روش سل-ژل روی سطح غشای پلی پروپیلنی به منظور

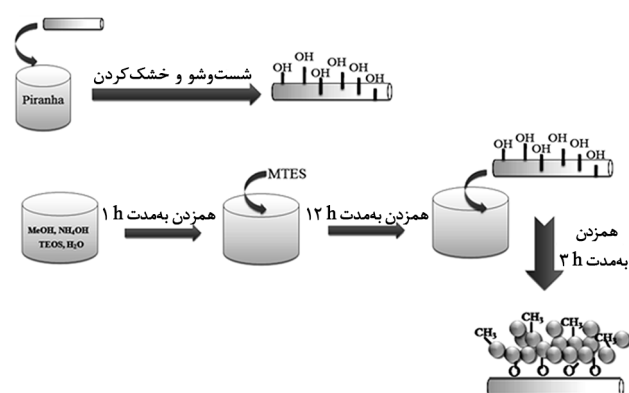
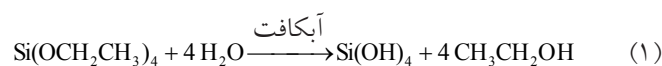
جدول ۱- مشخصات مواد به کار رفته در آزمون‌ها.

شرکت سازنده	عملکرد	مواد
پتروشیمی اراک	جزء سازنده غشا	پلی پروپیلن (iPP, EPD60R, MFI = ۰/۳۵ g/10 min)
پتروشیمی تبریز	رقیق کننده	روغن پارافین
Merck	استخراج کننده	استون
Merck	تهیه محلول پیرانا	سولفوریک اسید ($H_2SO_4 \geq 98\%$)
Merck	تهیه محلول پیرانا	هیدروژن پراکسید ($H_2O_2 \geq 98\%$)
Merck	سنتز نانوذرات	متانول ($MeOH \geq 98\%$)
Merck	سنتز نانوذرات	آمونیم هیدروکسید ($NH_4OH \geq 28\%$)
Merck	سنتز نانوذرات	تترااتوسیلیکات ($TEOS \geq 98\%$)
Merck	سنتز نانوذرات	متیل تری اتوکسی سیلان ($MTES \geq 98\%$)
Merck	جاذب شیمیایی	مونواتانول آمین ($MEA \geq 99\%$)

آب‌گریزی زیاد اثر پنج نسبت مولی MTES/TEOS شامل ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ مطالعه شد. نمایی از فرایند اصلاح غشاها به طور طرح وار در شکل ۲ نشان داده شده است.

سازوکار واکنش

به طور کلی در هر فرایند شیمیایی محصول به دست آمده، حاصل واکنش‌های شیمیایی مختلف است. در روند فرایند سل-ژل نیز واکنش‌های مختلفی رخ می‌دهد تا محصول نهایی به دست آید. واکنش‌های کلی انجام شده طی فرایند سل-ژل برای تشکیل نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل به روش استوبر را می‌توان به شکل زیر خلاصه کرد [۲۹]:



شکل ۲- نمایی از فرایند اصلاح غشاها.

این محلول اکسند قوی است و باعث هیدروکسیل‌دار شدن سطح می‌شود. مطابق روش توضیح داده شده در کار احسنی و همکاران [۲۰]، محلول پیرانا با نسبت ۱:۳ (حجمی) از سولفوریک اسید به هیدروژن پراکسید تهیه شد. غشاهای ساخته شده به مدت ۳ h در دمای محیط در داخل محلول پیرانا غوطه‌ور شدند. نمونه‌ها پس از غوطه‌ورسازی در محلول پیرانا، با آب مقطر شسته شده و سپس خشک شدند. با این روش، چگالی گروه OH روی سطح غشا افزایش می‌یابد که در نهایت موجب بهبود عمل پیوندزنی در مرحله بعد می‌شود.

پوشش دهی غشای پلی پروپیلنی به وسیله محلول سل-ژل

در این مرحله مقادیر معینی از TEOS (نسبت مولی $H_2O/TEOS$ برابر ۱۰)، $MeOH$ (۵۰ mL)، NH_4OH (۵ M) و H_2O به مدت ۱ h درون ظرف شیشه‌ای مناسب در دمای محیط به وسیله همزن نوع MSH-20D، ساخت شرکت DAIHAN SCIENTIFIC همزده شدند تا نانوذرات سیلیکا (SiO_2) حاصل شود. برای سنتز نانوذرات اصلاح شده با عامل متیل (CH_3SiO_2-)، ترکیب سیلانی MTES به محلول حاصل اضافه شد و محلول به دست آمده به مدت ۱۲ h در دمای محیط همزده شد. سپس، غشاهای عامل دار شده به وسیله محلول پیرانا، به مدت ۳ h داخل محلول دارای نانوذرات قرار گرفتند. این در حالی بود که محلول سل و غشاهای داخل آن به طور مداوم با همزن همزده شدند. سپس، غشاها از داخل محلول سل خارج شدند و به مدت ۵ h داخل گرم‌خانه ساخت شرکت SH-Scientific کره جنوبی در دمای $70^\circ C$ خشک شدند تا پیوندهای ضعیف هیدروژنی به پیوندهای قوی کوالانسی تبدیل شوند [۲۰، ۲۸]. برای تهیه غشایی با مقدار

آزمون پراش پرتو X (XRD)

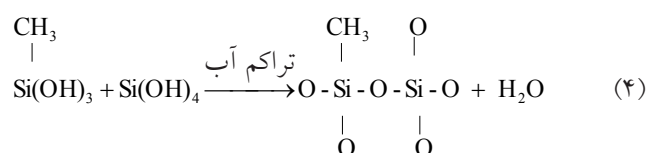
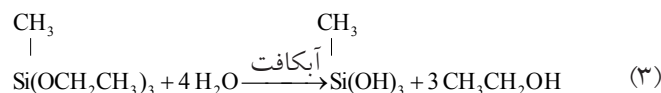
برای تعیین اثر وجود نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل روی سطح غشاها، از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X به‌وسیله پراش‌سنج مدل D500 Siemens ساخت آلمان استفاده شد. پرتو X موازی شده و تک‌فام از منبع آند با شدت جریان ۴۰ mA، ولتاژ ۴۰ kV و طول موج ۰/۱۵۴ nm تولید شد. این آزمون در محدوده زاویه ۲θ بین ۱۰° تا ۸۰° انجام شد.

آزمون زاویه تماس

برای تعیین مقدار آب‌گریزی غشاها، آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس به‌کمک دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل PGX, Thwing-Albert Instrument Co. انجام شد. با توجه به اینکه شکل غشاهای الیاف نازک توخالی، استوانه‌ای است و امکان قرارگرفتن مناسب قطره آب روی سطح غشا وجود ندارد. بنابراین برای هر یک از نمونه‌های غشایی مدل تخت آن تهیه شد و آزمون زاویه تماس روی نمونه‌های تخت انجام شد [۳۰]. برای انجام آزمون، نمونه غشایی مدنظر روی صفحه شیشه‌ای مخصوص قرار گرفته و به‌کمک چسب روی صفحه محکم شد. پس از آن سرنگ مخصوص دستگاه با آب مقطر پر و فاصله بین نوک سرنگ و سطح نمونه تنظیم شد. سپس، به‌وسیله سرنگ قطره‌ای آب روی نمونه مدنظر قرار گرفت. بدین ترتیب، زاویه تماس نمونه غشایی مدنظر به‌دست آمد. برای افزایش دقت نتایج به‌دست آمده، برای هر نمونه سه مرتبه آزمون گرفته و میانگین آن‌ها گزارش شد.

آزمون استحکام مکانیکی

مقدار استحکام مکانیکی غشاهای الیاف نازک توخالی خالص و نانوکامپوزیتی با دستگاه کشش مدل STAM-D ساخت شرکت ایرانی سنتام به‌دست آمد. هر نمونه با طول ۱۰ cm بریده شد. طول ۲ cm از آن‌ها به‌عنوان طول مؤثر در نظر گرفته شد و ۴ cm از هر طرف برای محکم‌کردن دو طرف غشا در فک‌های دستگاه، به‌کار گرفته شد. برای تکمیل مشخصات مربوط به هر نمونه در بخش نرم‌افزار دستگاه، قطر داخلی و خارجی آن‌ها به‌وسیله ریزسنج به‌دست آمد. گفتنی است، برای تعیین قطر داخلی غشاها، ابتدا الیاف به‌وسیله تیغه‌ای برش داده شدند تا ضخامت آن‌ها با ریزسنج قابل اندازه‌گیری باشد. سپس، با داشتن اندازه قطر خارجی و ضخامت الیاف، اندازه قطر داخلی آن‌ها محاسبه شد. سرعت کشیده‌شدن در همه نمونه‌ها ۱۰ mm/s بود. برای هر یک از نمونه‌ها، آزمون تعیین استحکام مکانیکی سه مرتبه تکرار شد.



همان‌طور که در واکنش‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است، TEOS می‌تواند آبکافت شود و سپس در واکنش تراکم قرار گیرد. طی این واکنش‌ها، نانوذرات SiO_2 تشکیل می‌شوند که دارای گروه‌های فعال OH روی سطح خود هستند. با اضافه‌کردن ماده MTES به داخل محلول سل، گروه‌های اتوکسی MTES به‌سرعت آبکافت می‌شوند. سرانجام واکنش تراکم بین گروه‌های فعال OH موجود روی سطح نانوذرات SiO_2 و مولکول‌های آبکافت‌شده MTES انجام می‌شود که در نتیجه آن گروه‌های آب‌گریز متیل روی سطح نانوذرات SiO_2 سنتز می‌شوند. پس از مرحله سنتز نانوذرات، غشاهای عامل‌دار شده به‌وسیله محلول پیرانا، برای پوشش‌دهی، وارد محلول دارای نانوذرات شدند تا طی مدت ۳ h عمل پوشش‌دهی به‌وسیله نانوذرات روی سطح غشاها کامل شود.

آزمون طیف‌سنجی ATR-FTIR

برای بررسی تغییر در ساختار شیمیایی غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی از آزمون ATR-FTIR استفاده شد. این آزمون به‌کمک طیف‌سنج مدل BRUKER ساخت آلمان در محدوده عدد موجی $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ انجام شد. ابتدا، غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی با همان شرایط سنتز غشاهای الیاف نازک توخالی، به شکل غشای تخت تهیه شدند و سپس از نمونه‌های ساخته‌شده برای انجام آزمون ATR-FTIR استفاده شد.

آزمون میکروسکوپی الکترونی بویسی (FE-SEM)

برای ارزیابی ساختاری غشاهای ساخته‌شده، از دستگاه FE-SEM مدل MIRA3 FEG-SEM ساخت شرکت Tescan استفاده شد. بدین منظور، ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش داده شده و سپس تصاویر FE-SEM از سطح بالایی و سطح مقطع غشاها تهیه شد. همچنین، برای تخمین اندازه نانوذرات از روی تصاویر FE-SEM، از نرم‌افزار DJ Mixer استفاده شد.

جدول ۲- مشخصات سامانه تماس دهنده غشایی.

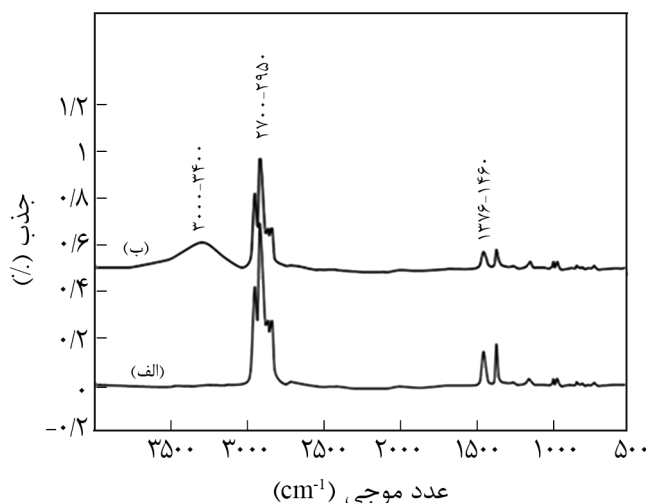
مقدار	مشخصه
۱۰	قطر داخلی مدول (mm)
۲۴	طول مدول (mm)
۰/۸	قطر خارجی الیاف (mm)
۰/۵	قطر داخلی الیاف (mm)
۱۸	طول موثر الیاف (cm)
۱۰	تعداد الیاف

دارای گاز فشرده شده کربن دی اکسید به داخل الیاف تزریق شده و سرعت جریان گاز به وسیله کنترل کننده های جرمی مدل HORIBA STEC- SEC- E40 تنظیم شد. پس از انجام عمل نمونه گیری، برای تعیین مقدار کربن دی اکسید جذب شده در مایع خروجی روش تیت کردن به کار گرفته شد [۹]. برای اطمینان از پایداری بلندمدت غشاها، آزمون جذب کربن دی اکسید طی ۳۰ روز انجام شد. در **جدول ۲** مشخصات سامانه تماس دهنده غشایی آمده است.

نتایج و بحث

بررسی طیف سنجی ATR-FTIR غشاها

برای بررسی ساختار شیمیایی غشای عامل دار شده به وسیله محلول پیرانا، طیف ATR-FTIR این نوع غشا با غشای خالص مقایسه شد. همان طور که در **شکل ۳** مشاهده می شود، پیک های ظاهر شده در



شکل ۳- طیف ATR-FTIR مربوط به: (الف) غشای خالص و (ب) غشای عامل دار شده با محلول پیرانا.

آزمون فشار نفوذ بحرانی (ΔP)

مقدار ترشدگی غشاهای ساخته شده با استفاده از اندازه گیری مقدار فشار نفوذ بحرانی مایع جاذب از میان حفره های غشا (ΔP) ارزیابی شد. برای حفره های کوچک استوانه ای شکل، مقدار فشار نفوذ بحرانی از معادله Young-Laplace (معادله ۵) محاسبه شد [۳۱]:

$$\Delta p = - \frac{4\sigma_1 \cos\theta}{d_{\max}} \quad (5)$$

که σ_1 کشش سطحی مایع جاذب، θ اندازه زاویه تماس بین مایع جاذب و سطح غشا و $d_{\max}$ اندازه قطر بزرگترین حفره است. d_m از روش تعیین نقطه حباب محاسبه می شود [۳۲]. بر اساس معادله Young-Laplace تا زمانی که اختلاف فشار بین جریان مایع و فاز گاز در حفره های غشا کمتر از فشار نفوذ بحرانی باشد، مایع جاذب غشا را خیس نمی کند.

آزمون نقطه حباب

همان طور که گفته شد، قطر بزرگترین حفره غشا به کمک آزمون نقطه حباب محاسبه شد که در این آزمون از ایزوبوتانول به عنوان مایع خیس کننده استفاده شد. برای تعیین اندازه بزرگترین حفره، ابتدا غشا با لایه ای از ایزوبوتانول خیس شد. به طوری که تمام حفره های غشا از مایع پر شود. سپس، با افزایش فشار گاز نیتروژن در جریان بالادست تا نقطه تسلیم، اندازه بزرگترین حفره در غشا مطابق معادله (۶) محاسبه شد [۳۳]:

$$d_{\max} = \frac{0.415\gamma}{p} \quad (6)$$

در این معادله، $d_{\max}$ قطر بزرگترین حفره غشا (μm)، P فشار گاز (psi) و γ کشش سطحی مایع خیس کننده (mN/m) است.

آزمون جذب گاز به وسیله تماس دهنده غشایی

برای ارزیابی عملکرد غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی، آزمون جذب کربن دی اکسید در سامانه تماس دهنده غشایی انجام شد. در این آزمون، محلول آبی دارای ۳۰٪ وزنی مونواتانول آمین به عنوان جاذب شیمیایی استفاده شد. در طول آزمون مایع جاذب از بخش پوسته و کربن دی اکسید خالص از بخش داخلی غشای الیاف نازک توخالی به شکل ناهمسو جریان یافتند. برای کنترل جریان مایع و پمپ کردن آن به داخل پوسته، از پمپ Peristaltic مدل G600-1J-1 ساخت شرکت Longer Pump استفاده شد. همچنین، گاز خوراک از مخزن

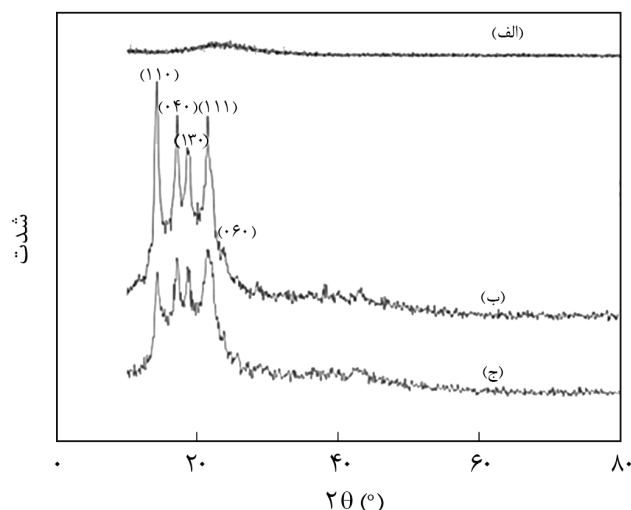
می‌تواند به‌وسیله گروه پایدار Si-CH_3 حذف شود. بدین ترتیب، با افزایش نسبت مولی MTES/TEOS تعداد گروه‌های متیل زیاده‌تری می‌تواند روی سطح غشای پلی‌پروپیلنی پیوند زده شوند و این موضوع باعث افزایش شدت پیک مربوط به گروه Si-CH_3 می‌شود.

بررسی پراش پرتو X غشاها

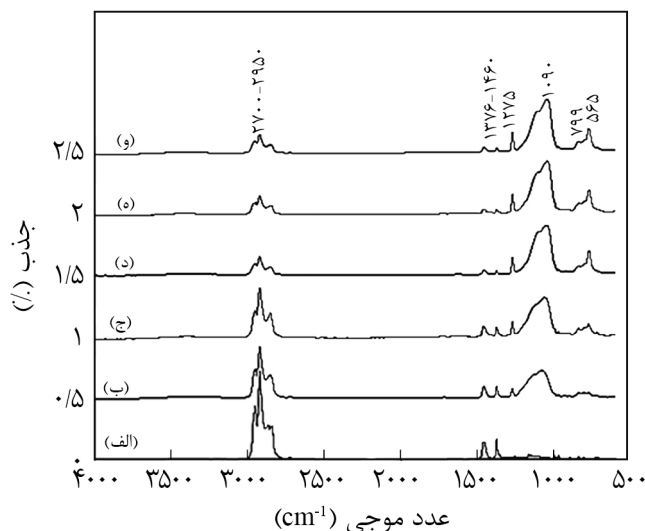
شکل ۵ الگوهای XRD نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل، غشای خالص و غشای نانوکامپوزیتی با نسبت مولی MTES/TEOS برابر ۴ را نشان می‌دهد. پلی‌پروپیلن دارای سه نوع ساختارهای بلوری α ، β و γ است. فاز α متداول‌ترین شکل بلوری پلی‌پروپیلن است که از لحاظ ترمودینامیکی پایدارترین فاز با ساختار بلوری تک‌شیب (monoclinic) است. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، غشای پلی‌پروپیلن خالص پراش بلوری نوع θ را در زوایای 2θ برابر $5^\circ/25^\circ$ ، $10^\circ/21^\circ$ ، $17^\circ/18^\circ$ ، $19^\circ/14^\circ$ نشان می‌دهد که مربوط به سطوح بلوری (110) ، (040) ، (130) ، (110) و (060) است [۳۴]. همچنین، پیک پراش نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با عامل متیل در نزدیکی 2θ برابر $23^\circ/1^\circ$ است که به دلیل پهن‌بودن پیک حاصل، نانوذرات به‌دست آمده در فاز بی‌شکل قرار دارند [۳۵]. همچنین با دقت در این شکل می‌توان دریافت، برای غشاهای نانوکامپوزیتی، افزودن نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با عامل متیل، روی شکل بلوری غشای پلی‌پروپیلنی خالص اثر محسوسی نداشته است. بنابراین، فرایند اصلاح غشای اولیه با قرارگرفتن نانوذرات عامل‌دارشده با متیل به‌خوبی انجام شده و هیچ تغییر ساختاری روی

محدوده $2700\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H و پیک‌های ظاهرشده در 1460 cm^{-1} و 1376 cm^{-1} به ترتیب نشانگر ارتعاش‌های خمشی پیوند C-H مربوط به گروه CH_2 و گروه CH_3 است. مقایسه شکل‌های ۳(الف) و ۳(ب) نشان می‌دهد، پیک‌های مربوط به پیوند C-H در غشای عامل‌دارشده کاهش پیدا کرده است. در شکل ۳(ب) پیک پهن ایجاد شده در محدوده $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ نشانگر ارتعاش‌های کششی پیوند O-H است که تأییدی بر افزایش چگالی گروه OH در اثر آماده‌سازی با محلول پیراناست [۲۰].

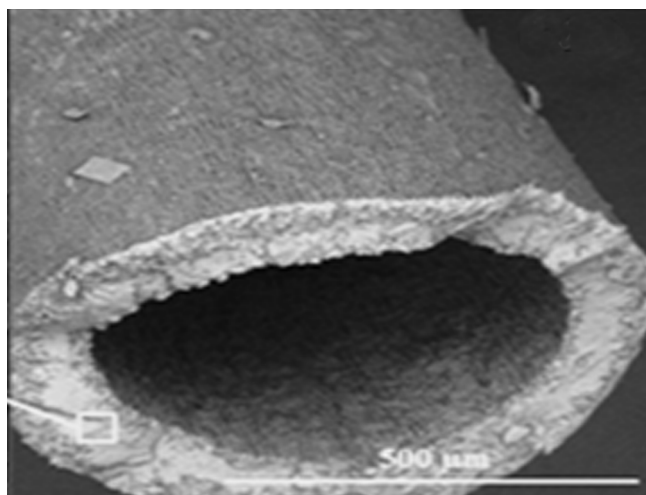
پس از انجام مرحله آماده‌سازی، عمل پوشش‌دهی غشاها به‌وسیله محلول سل-ژل انجام شد. **شکل ۴** طیف ATR-FTIR مربوط به غشاهای نانوکامپوزیتی و غشای خالص پروپیلنی را نشان می‌دهد. با دقت در شکل می‌توان دریافت، برای غشاهای نانوکامپوزیتی، پیک‌هایی در عدد موجی 1090 ، 799 و 565 cm^{-1} وجود دارد که به ترتیب مربوط به گروه‌های نامتقارن، متقارن کششی و ارتعاش‌های خمشی Si-O-Si است. پیک مشاهده شده در عدد موجی 1275 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H در گروه Si-CH_3 است که وجود آن تشکیل غشای ترکیبی $\text{PP-CH}_3\text{SiO}_2$ را نشان می‌دهد. از سوی دیگر می‌توان دریافت، با افزایش نسبت مولی MTES/TEOS از ۱ تا ۵، شدت پیک مربوط به گروه Si-CH_3 افزایش می‌یابد. دلیل این است که با اضافه‌کردن ماده MTES به داخل محلول سل، گروه سیلانول موجود روی نانوذرات سیلیکا، با ماده MTES واکنش می‌دهند. در نتیجه هیدروژن موجود روی گروه هیدروکسیل



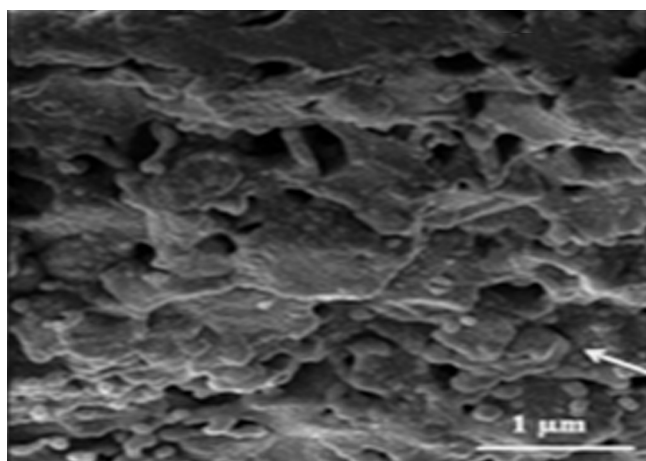
شکل ۵- الگوهای XRD برای: (الف) نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل (CH_3SiO_2)، (ب) غشای خالص و (ج) غشای نانوکامپوزیتی با نسبت مولی MTES/TEOS برابر ۴.



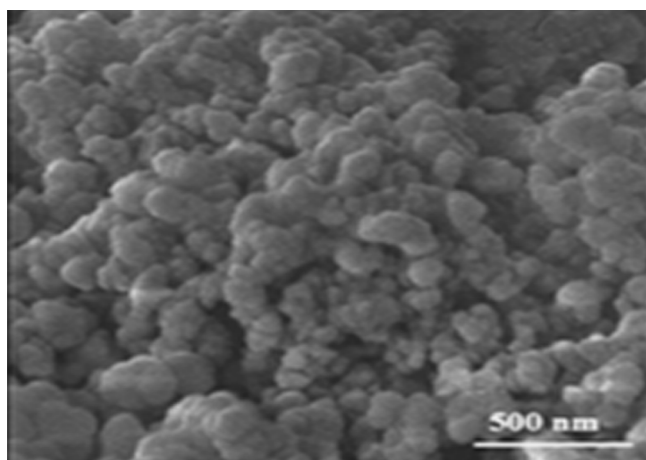
شکل ۴- طیف ATR-FTIR مربوط به غشاهای: (الف) خالص و نانوکامپوزیتی با نسبت‌های مولی MTES/TEOS برابر (ب) ۱، (ج) ۲، (د) ۳، (ه) ۴ و (و) ۵.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶- تصاویر FE-SEM از غشای نانوکامپوزیتی با نسبت مولی MTES/TEOS برابر ۴: (الف) سطح مقطع غشا با مقیاس $500 \mu\text{m}$ ، (ب) سطح مقطع غشا با مقیاس $1 \mu\text{m}$ و (ج) سطح رویی غشا با مقیاس 500 nm .

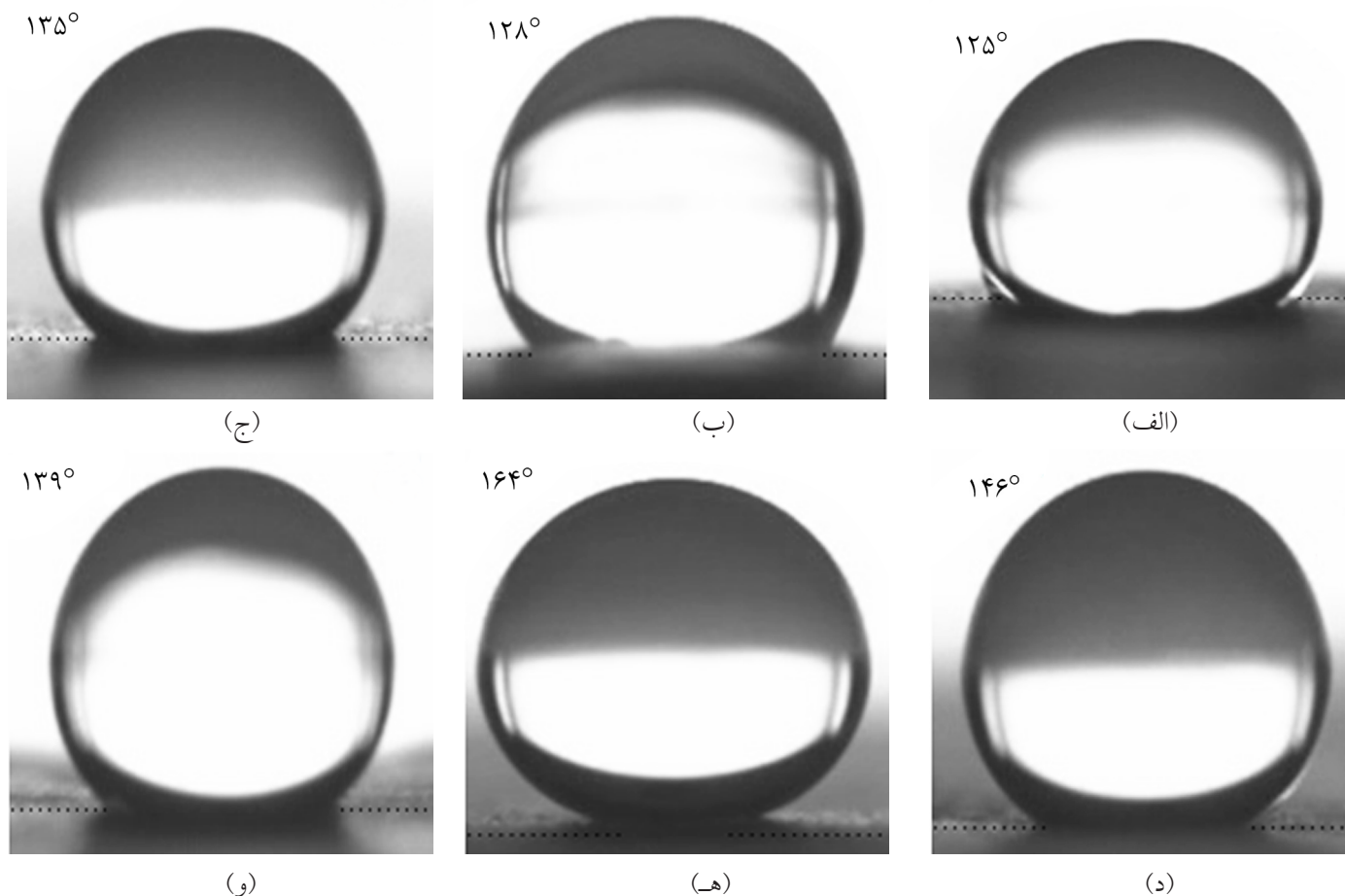
غشای اولیه مشاهده نمی‌شود. همچنین، کاهش شدت پیک پراش و افزایش پهن‌شدگی مربوط به غشای اولیه را می‌توان به وجود نانوذرات نسبت داد که در الگوی پراش XRD قابل مشاهده است.

بررسی شکل‌شناسی غشاها

شکل ۶ تصاویر FE-SEM مربوط به غشای نانوکامپوزیتی با نسبت مولی MTES/TEOS برابر ۴ را نشان می‌دهد. این تصاویر وجود نانوذرات روی سطح غشا و نیز در ساختار داخلی آن را تأیید می‌کنند. در حقیقت به دلیل متخلخل بودن غشاهای ساخته‌شده، امکان نفوذ محلول دارای نانوذرات به بخش‌های داخلی غشا حین فرایند پوشش‌دهی فراهم می‌شود. بدین ترتیب، نانوذرات سنتز شده افزون بر سطح بیرونی غشا در ساختار داخلی آن نیز مشاهده می‌شوند. بدین ترتیب می‌توان گفت، مدت زمان کافی برای سنتز نانوذرات روی سطح غشا و نیز در ساختار داخلی آن فراهم شده است. نکته دیگری که با دقت در این شکل می‌توان دریافت این است که نانوذرات شکل کروی دارند و اندازه آن‌ها حدود 40 nm تا 100 nm است.

بررسی زاویه تماس غشاها

قدرت آب‌گریزی سطح تابعی از دو پارامتر مهم یعنی مقدار زبری و انرژی آزاد سطح است و می‌تواند با اندازه‌گیری زاویه تماس تعیین شود. در **شکل ۷** تصاویر مربوط به زاویه تماس غشای خالص و غشاهای نانوکامپوزیتی نشان داده شده‌اند. با دقت در این شکل می‌توان دریافت، اندازه زاویه تماس غشاهای نانوکامپوزیتی بیشتر از غشای خالص است. دلیل این موضوع را می‌توان به کاهش انرژی آزاد سطح به واسطه وجود گروه‌های Si-CH_3 و نیز افزایش مقدار زبری به واسطه وجود گروه Si-O-Si نسبت داد. همچنین با دقت در این شکل می‌توان دریافت، برای غشاهای نانوکامپوزیتی با افزایش نسبت مولی MTES/TEOS از ۱ تا ۴، اندازه زاویه تماس از 128° تا 164° افزایش یافته و با افزایش بیشتر نسبت مولی MTES/TEOS اندازه آن کاهش می‌یابد. در توجیه این پدیده می‌توان گفت، فرایند تشکیل نانوذرات با روش سل-ژل، شامل دو واکنش آبکافت و تراکم برای هریک از مواد TEOS و MTES است. با افزایش نسبت مولی MTES/TEOS تا ۴ تمام موقعیت‌های فعال Si-OH می‌تواند با گروه‌های Si-CH_3 جایگزین شود، که در نتیجه آن زاویه تماس افزایش می‌یابد. اما، افزایش بیشتر نسبت مولی MTES/TEOS، به برگشت واکنش تراکم (واکنش (۴)) برای ماده MTES منجر می‌شود که در نتیجه آن اندازه زاویه تماس کاهش می‌یابد.

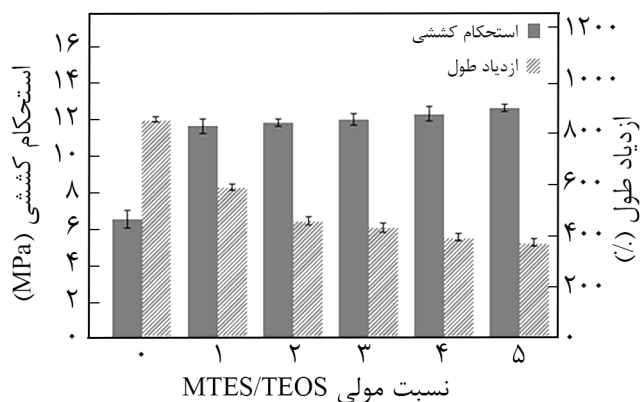


شکل ۷- تصاویر زاویه تماس مربوط به غشاهای: (الف) خالص و نانوکامپوزیتی با نسبت‌های مولی MTES/TEOS برابر (ب) ۱، (ج) ۲، (د) ۳، (ه) ۴ و (و) ۵.

می‌شوند و از ازدیاد طول آن ممانعت می‌کنند [۱۹].

بررسی فشار نفوذ بحرانی غشاها

برای محاسبه مقدار فشار نفوذ بحرانی غشاها، اندازه بزرگ‌ترین حفره

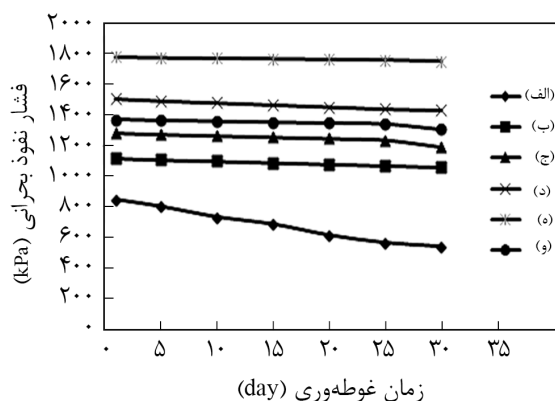


شکل ۸- استحکام کششی و درصد ازدیاد طول برحسب نسبت مولی MTES/TEOS برای غشای خالص (MTES/TEOS = ۰).

بررسی استحکام مکانیکی غشاها

اثر وجود نانوذرات روی استحکام کششی و درصد ازدیاد طول غشاهای خالص و اصلاح‌شده در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، برای غشاهای دارای نانوذرات، بهبود محسوسی در استحکام کششی در مقایسه با غشای خالص پلی پروپیلنی مشاهده می‌شود. به طور کلی، می‌توان افزایش استحکام کششی غشاها را ناشی از اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات معدنی در شبکه پلیمری دانست [۳۶]. نکته حائز اهمیت در این باره اتصال خوب نانوذرات با غشای پلی پروپیلنی بوده که سبب افزایش استحکام کششی غشاها شده است [۳۷]. نتایج این پژوهش در زمینه بهبود استحکام کششی غشای پلی پروپیلنی با وجود نانوذرات، مشابه نتایج پژوهش احسنی و همکاران [۲۰] برای غشاهای کامپوزیتی PP/SiO₂ است.

از سوی دیگر با توجه به شکل ۸ می‌توان دریافت، درصد ازدیاد طول در غشاهای نانوکامپوزیتی در مقایسه با غشای خالص کاهش یافته است. از دلایل مهم کاهش درصد ازدیاد طول در غشاهای نانوکامپوزیتی، وجود نانوذرات سیلیکاست که باعث کاهش انعطاف‌پذیری غشا



شکل ۱۰- فشار نفوذ بحرانی برحسب زمان غوطه‌وری در جاذب MEA مربوط به غشاهای: (الف) خالص و نانوکامپوزیتی با نسبت‌های مولی MTES/TEOS برابر (ب) ۱، (ج) ۲، (د) ۳، (ه) ۴ و (و) ۵.

غشا کاهش می‌یابد. اما، در غشاهای نانوکامپوزیتی، نانوذرات به عنوان لایه محافظ روی سطح غشاها عمل می‌کنند و مانع از تماس مستقیم سطح غشا با مایع جاذب می‌شوند. در واقع می‌توان گفت، از آثار مهم استفاده از نانوذرات، افزایش پایداری شیمیایی غشاهای پلیمری در برابر جاذب‌های شیمیایی است.

تصاویر حاصل از آزمون FE-SEM که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، نیز نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس و فشار نفوذ بحرانی را تأیید می‌کند. با دقت در این شکل می‌توان دریافت، در غشای نانوکامپوزیتی، پس از گذشت ۳۰ روز از زمان غوطه‌وری در درون محلول جاذب، هنوز لایه‌ای از نانوذرات روی سطح وجود دارند که به عنوان لایه محافظ در برابر جاذب آمینی عمل می‌کنند و باعث افزایش پایداری شیمیایی غشاها می‌شوند.

با توجه به اینکه غشای نانوکامپوزیتی با نسبت مولی MTES/TEOS برابر ۴ بیشترین قدرت آب‌گریزی و نیز استحکام کششی زیادی دارد، بنابراین غشای مزبور به عنوان غشای مناسب برای انجام آزمون جذب کربن دی‌اکسید و ارزیابی پایداری شیمیایی غشاها انتخاب شد.

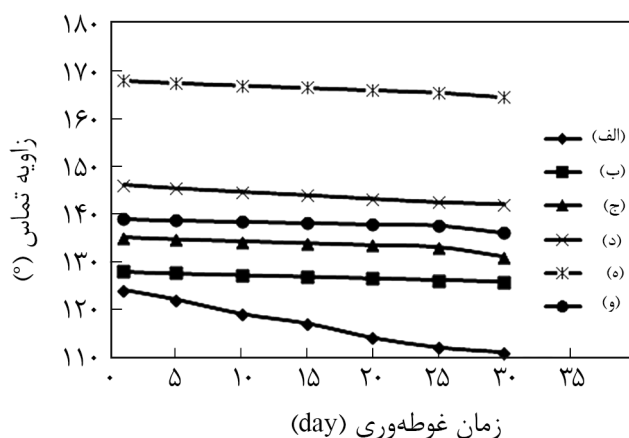
بررسی جذب کربن دی‌اکسید به وسیله سامانه تماس‌دهنده غشایی و ارزیابی پایداری شیمیایی غشاها

شکل ۱۲ نتایج حاصل از جذب گاز کربن دی‌اکسید به وسیله محلول مونواتانول آمین با استفاده از غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، مقدار شار جذب کربن دی‌اکسید به ازای غشاهای نانوکامپوزیتی بیشتر از غشای خالص است و دلیل این موضوع را می‌توان به قدرت آب‌گریزی زیاد غشاهای نانوکامپوزیتی نسبت داد که این موضوع باعث کاهش پدیده ترشدگی این نوع

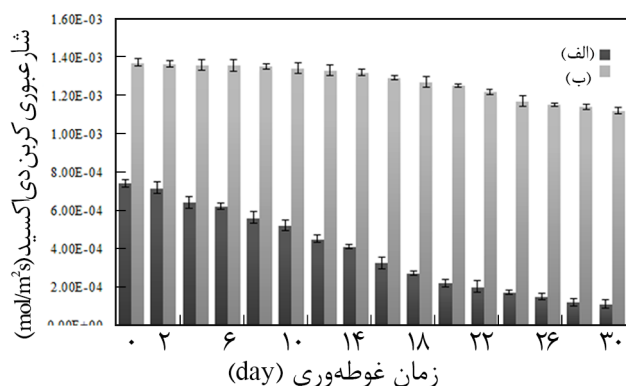
جدول ۳- اندازه بزرگ‌ترین حفره غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی.

اندازه بزرگ‌ترین حفره (μm)	غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی با نسبت مولی MTES/TEOS
۰/۱۸۰	خالص
۰/۱۷۰	۱
۰/۱۶۵	۲
۰/۱۶۰	۳
۰/۱۵۰	۴
۰/۱۵۵	۵

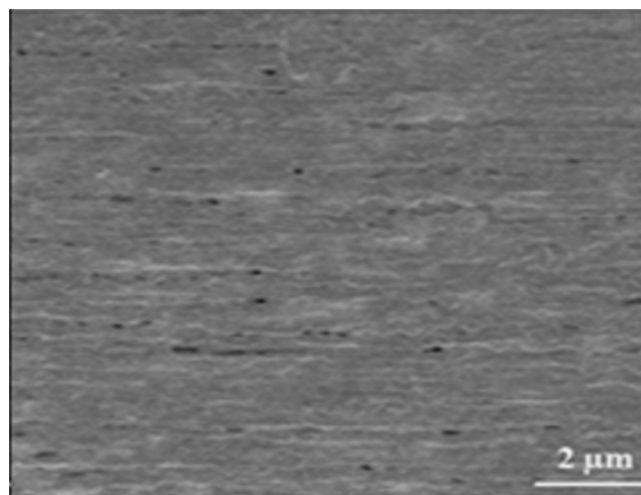
با استفاده از آزمون نقطه حباب به دست آمد که نتایج در جدول ۳ آمده است. نتایج این جدول حاکی از وجود اختلاف جزئی اندازه بزرگ‌ترین حفره در غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی است. شکل‌های ۹ و ۱۰ اندازه زاویه تماس و مقدار فشار نفوذ بحرانی غشاهای خالص و نانوکامپوزیتی را به ازای زمان‌های مختلف غوطه‌وری در داخل محلول جاذب MEA نشان می‌دهند. با دقت در شکل‌ها می‌توان دریافت، با افزایش زمان غوطه‌وری اندازه زاویه تماس و نیز مقدار فشار نفوذ بحرانی غشاها کاهش یافته است. باید به این نکته توجه کرد که مقدار کاهش این دو پارامتر در غشا خالص بیشتر از غشاهای اصلاح‌شده است. براساس معادله (۵) مقدار فشار نفوذ بحرانی به اندازه زاویه تماس و قدرت آب‌گریزی غشا وابستگی شدیدی دارد. در زمان‌های غوطه‌وری طولانی، احتمال نفوذ تدریجی مایع جاذب به داخل حفره‌های غشای خالص افزایش یافته که در نتیجه آن قدرت آب‌گریزی و در پی آن مقدار فشار نفوذ بحرانی



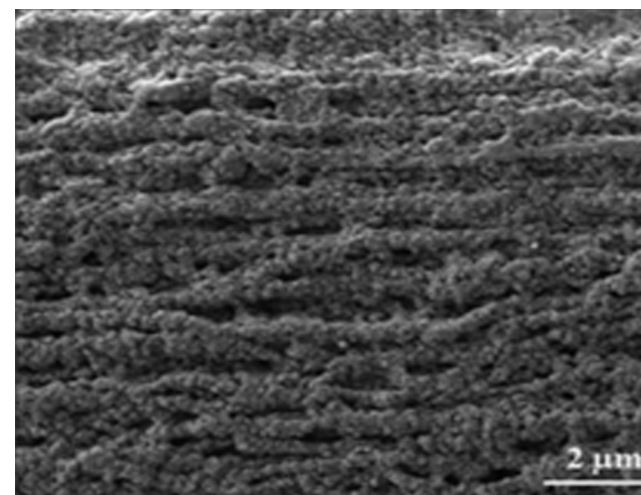
شکل ۹- اندازه زاویه تماس برحسب زمان غوطه‌وری در جاذب MEA مربوط به غشاهای: (الف) خالص و نانوکامپوزیتی با نسبت‌های مولی MTES/TEOS برابر (ب) ۱، (ج) ۲، (د) ۳، (ه) ۴ و (و) ۵.



شکل ۱۲- شار عبوری کربن دی اکسید بر حسب زمان غوطه‌وری و بررسی پایداری شیمیایی غشاهای: (الف) خالص و (ب) نانوکامپوزیتی با نسبت مولی MTES/TEOS برابر ۴.



(الف)



(ب)

را نسبت به غشاهای خالص نشان می‌دهد. بدین ترتیب می‌توان ادعا کرد، وجود نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل در ساختار غشای پلی پروپیلنی، گام مهمی برای بهبود عملکرد تماس دهنده‌های غشایی گاز-مایع فراهم کرده است.

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر از نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل برای بهبود عملکرد غشای پلی پروپیلنی در سامانه‌های تماس دهنده غشایی استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون‌های ساختاری غشاهای تولید شده حاکی از برقراری برهم‌کنش مطلوب بین غشای پلیمری و نانوذرات بود. همچنین، داده‌های مربوط به زاویه تماس و فشار نفوذ بحرانی نشان داد، غشاهای نانوکامپوزیتی با نسبت مولی MTES/TEOS برابر ۴ بیشترین قدرت آب‌گریزی و فشار نفوذ بحرانی را در برابر جاذب‌های شیمیایی دارند. نتایج حاصل از آزمون بلندمدت جذب کربن دی اکسید در سامانه تماس دهنده غشایی، حاکی از بهبود شایان توجه در عملکرد غشای پلی پروپیلنی پس از اصلاح بود. در نهایت با توجه به مطالعه انجام شده در استفاده از نانوذرات عامل دار شده برای بهبود عملکرد غشاهای، می‌توان گفت توسعه استفاده از پلیمرهای ارزان قیمت تولید شده در داخل کشور مانند پلی پروپیلن در صنعت ساخت غشا و نیز فرایند شیرین سازی گاز طبیعی دور از دسترس نیست.

شکل ۱۱- تصاویر FE-SEM مربوط به سطح رویی غشاهای: (الف) خالص و (ب) نانوکامپوزیتی با نسبت مولی MTES/TEOS برابر ۴ پس از ۳۰ روز غوطه‌وری در محلول جاذب MEA.

غشاهای ساخته شده است. در واقع می‌توان گفت، در غشای خالص، با نفوذ مایع جاذب به داخل حفره‌های غشا، سطح تماس مؤثر بین فاز گاز و فاز مایع کاهش یافته و در نتیجه کاهش شایان توجهی در عملکرد این نوع غشا ایجاد شده است. افزون بر این، همان‌طور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، پس از گذشت ۳۰ روز، مقدار کاهش شار عبوری در غشای نانوکامپوزیتی کمتر از غشای خالص است. این پدیده افزایش پایداری شیمیایی و عملکردی غشاهای نانوکامپوزیتی

مراجع

1. Yan S.-P., Fang M.-X., Zhang W.-F., Wang S.-Y., Xu Z.-K., Luo Z.-Y., and Cen K.-F., Experimental Study on the Separation of CO₂ from flue Gas Using Hollow Fiber Membrane Contactors without Wetting, *Fuel Process. Technol.*, **88**, 501-511, 2007.
2. Rahim N.A., Ghasem N., and Al-Marzouqi M., Absorption of CO₂ from Natural Gas Using Different Amino Acid Salt Solutions and Regeneration Using Hollow Fiber Membrane Contactors, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **26**, 108-117, 2015.
3. Naim R., Ismail A.F., Cheer N.B., and Abdullah M.S., Polyvinylidene Fluoride and Polyetherimide Hollow Fiber Membranes for CO₂ Stripping in Membrane Contactor, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 1391-1398, 2014.
4. Luis P., Van Gerven T., and Van der Bruggen B., Recent Developments in Membrane-Based Technologies for CO₂ Capture, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **38**, 419-448, 2012.
5. Ahmadi H., Hashemifard S., and Ismail A., A Research on CO₂ Removal via Hollow Fiber Membrane Contactor: The Effect of Heat Treatment, *Chem. Eng. Res. Des.*, **120**, 218-230, 2017.
6. Zhang Y. and Wang R., Gas-Liquid Membrane Contactors for Acid Gas Removal: Recent Advances and Future Challenges, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2**, 255-262, 2013.
7. Zhao S., Feron P.H.M., Deng L., Favre E., Chabanon E., Yan S., Hou J., Chen V., and Qi H., Status and Progress of Membrane Contactors in Post-combustion Carbon Capture: A State-Of-The-Art Review of New Developments, *J. Membr. Sci.*, **511**, 180-206, 2016.
8. Mosadegh-Sedghi S., Rodrigue D., Brisson J., and Iliuta M.C., Wetting Phenomenon in Membrane Contactors—Causes and Prevention, *J. Membr. Sci.*, **452**, 332-353, 2014.
9. Yu X., An L., Yang J., Tu S.T., and Yan J., CO₂ Capture Using a Superhydrophobic Ceramic Membrane Contactor, *J. Membr. Sci.*, **496**, 1-12, 2015.
10. Mansourizadeh A. and Ismail A.F., Hollow Fiber Gas-Liquid Membrane Contactors for Acid Gas Capture: A Review, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 38-53, 2009.
11. Rahbari-Sisakht M., Rana D., Matsuura T., Emadzadeh D., Padaki M., and Ismail A.F., Study on CO₂ Stripping from Water Through Novel Surface Modified PVDF Hollow Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. J.*, **246**, 306-310, 2014.
12. Hashemifard S.A., Matsuura T., Ismail A.F., Rezaei Dasht Arzhandi M., Rana D., and Bakeri G., Characterization of Partial Pore Wetting in Hollow Fiber Gas Absorption Membrane Contactors: An EDX Analysis Approach, *Chem. Eng. J.*, **281**, 970-980, 2015.
13. Rangwala H.A., Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions Using Hollow Fiber Membrane Contactors, *J. Membr. Sci.*, **112**, 229-240, 1996.
14. Zhang Y., Wang R., Yi S., Setiawan L., Hu X., and Fane A.G., Novel Chemical Surface Modification to Enhance Hydrophobicity of Polyamide-Imide (PAI) Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **380**, 241-250, 2011.
15. Rezaei M., Ismail A.F., Hashemifard S.A., and Matsuura T., Preparation and Characterization of PVDF-Montmorillonite Mixed Matrix Hollow Fiber Membrane for Gas-Liquid Contacting Process, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 2449-2460, 2014.
16. Maroufkhani M. and Golshan Ebrahimi N., Melt Rheology of Linear and Long-Chain Branched Polypropylene Blends, *Iran. Polym. J.*, **24**, 715-724, 2015.
17. Lv Y., Yu X., Jia J., Tu S.T., Yan J., and Dahlquist E., Fabrication and Characterization of Superhydrophobic Polypropylene Hollow Fiber Membranes for Carbon Dioxide Absorption, *Appl. Energy*, **90**, 167-174, 2012.
18. Alonso Y.N., Grafia A.L., Castillo L.A., and Barbosa S.E., Lemon Essential Oil Desorption from Polypropylene/Talc Nanocomposite Films, *Iran. Polym. J.*, **25**, 999-1008, 2016.
19. Zhang Y. and Wang R., Fabrication of Novel Polyetherimide-Fluorinated Silica Organic-Inorganic Composite Hollow Fiber Membranes Intended for Membrane Contactor Application, *J. Membr. Sci.*, **443**, 170-180, 2013.
20. Ahsani M. and Yegani R., Study on the Fouling Behavior of Silica Nanocomposite Modified Polypropylene Membrane in Purification of Collagen Protein, *Chem. Eng. Res. Des.*, **102**, 261-273, 2015.
21. Fosi-Kofal M., Mustafa A., Ismail A.F., Rezaei-Dasht Arzhandi M., and Matsuura T., PVDF/CaCO₃ Composite Hollow Fiber Membrane for CO₂ Absorption in Gas-Liquid Membrane Contactor, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **31**, 428-436, 2016.
22. Ghaee A., Ghadimi A., Sadatnia B., Ismail A.F., Mansourpour Z., and Khosravi M., Synthesis and Characterization of Poly(vinylidene fluoride) Membrane Containing Hydrophobic

- Silica Nanoparticles for CO₂ Absorption from CO₂/N₂ Using Membrane Contactor, *Chem. Eng. Res. Des.*, **120**, 47-57, 2017.
23. Ramezani M., Vaezi M.R., and Kazemzadeh A., The Influence of the Hydrophobic Agent, Catalyst, Solvent and Water Content on the Wetting Properties of the Silica Films Prepared by One-Step Sol-Gel Method, *Appl. Surf. Sci.*, **326**, 99-106, 2015.
 24. Jeevajothi K., Crossiya D., and Subasri R., Non-fluorinated, Room Temperature Curable Hydrophobic Coatings by Sol-Gel Process, *Ceram. Int.*, **38**, 2971-2976, 2012.
 25. Amiri S. and Rahimi A., Hybrid Nanocomposite Coating by Sol-Gel Method: A Review, *Iran. Polym. J.*, **25**, 559-577, 2016.
 26. Sohrabi S. and Akhlaghian F., The Effect of Fe-Loading and Calcination Temperature on the Activity of Fe/TiO₂ in Phenol Degradation, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35**, 43-50, 2016.
 27. Balaji J. and Sethuraman M.G., Corrosion Protection of Copper with Hybrid Sol-Gel Containing 1H-1, 2, 4-Triazole-3-Thiol, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35**, 61-71, 2016.
 28. Nørgaard A.W., *Mass Spectrometric Study of Nanofilm Products-Chemistry, Exposure and Health Effects*, PhD Thesis, University of Copenhagen, December 2010.
 29. Yang H., Pi P., Cai Z.Q., Wen X., Wang X., Cheng J., and Yang Z., Facile Preparation of Super-Hydrophobic and Super-oleophilic Silica Film on Stainless Steel Mesh via Sol-Gel Process, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 4095-4102, 2010.
 30. Behboudi A., Jafarzadeh Y., and Yegani R., Enhancement of Antifouling and Antibacterial Properties of PVC Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Using Pristine and Modified Silver Nanoparticles, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 1764-1773, 2018.
 31. Lv Y., Yu X., Tu S.-T., Yan J., and Dahlquist E., Wetting of Polypropylene Hollow Fiber Membrane Contactors, *J. Membr. Sci.*, **362**, 444-452, 2010.
 32. Akbari A., Yegani R., Pourabbas B., and Behboudi A., Fabrication and Study of Fouling Characteristics of HDPE/PEG Grafted Silica Nanoparticles Composite Membrane for Filtration of Humic Acid, *Chem. Eng. Res. Des.*, **109**, 282-296, 2016.
 33. Alavi S.A., Kargari A., Karimi M., Sanaeepur H., and Lariji S., Effects of Preparation Conditions on Morphology of Polyacrylonitrile Micro/Ultrafiltration Membrane and Its Application in Protein and Fat Separation from Milk, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 63-78, 2014.
 34. Bian J., Wang Z.J., Lin H.L., Zhou X., Xiao W.Q., and Zhao X.W., Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene Nanocomposites Reinforced with Nano-SiO₂ Functionalized Graphene Oxide, *Compos. Part. A. Appl. Sci. Manuf.*, **97**, 120-127, 2017.
 35. Esmaeilipour M., Kargari A., and Sanaeepur H., Preparation and Characterization of a Cross-linked Matrimid/Polyvinylidene Fluoride Composite Membrane for H₂/N₂ Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 505-517, 2017.
 36. Hassanajili S. and Sajedi M.T., Fumed Silica/Polyurethane Nanocomposites: Effect of Silica Concentration and Its Surface Modification on Rheology and Mechanical Properties, *Iran. Polym. J.*, **25**, 697-710, 2016.
 37. Estella J., Echeverría J.C., Laguna M., and Garrido J.J., Silica Xerogels of Tailored Porosity as Support Matrix for Optical Chemical Sensors. Simultaneous Effect of pH, Ethanol: TEOS and Water: TEOS Molar Ratios, and Synthesis Temperature on Gelation Time, and Textural and Structural Properties, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 286-294, 2007.