Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 35, No. 3, 257-279
August-September 2022
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2022.3185.2163

Effect of Polyurethane Substrate Morphology on Gas Permeation Properties of Poly(dimethylsiloxane) Block Copolymer/Polyurethane Layered Membranes

Maral Ghahramani*, Mohammad Ali Semsarzadeh-

Polymer Reaction Engineering Department, Chemical Engineering Faculty, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-143, Tehran, Iran

Received: 4 July 2022, Accepted: 26 October 2022

ABSTRACT

Hypothesis: Poly(dimethylsiloxane) block copolymers membranes are a good choice for gas separation application. The mechanical strength and gas separation properties of these polymers can be improved by the preparation of layered membranes. In layered membranes, the coating layer generally controls the flow and selectivity of gas, while the porous substrate plays the role of mechanical strength supplier. The dense layer, at the interface of the substrate and selective layer, can also affect the efficiency of the layered membranes gas separation, and its performance depends on the morphology of the substrate and the gas permeation properties of the substrate and the coating layer. The goal of this research is to prepare and investigate the effect of substrate morphology on the performance of poly(dimethylsiloxane) block copolymers/polyurethane layered membranes.

Methods: Polyurethane substrates were prepared through the non-solvent-induced phase separation (NIPS) method. Different substrates with sponge-like and finger-like morphology structures were prepared with the help of changing the concentration of dope solution concentration (10, 20, 25, 30% by weight of polymer) and coagulation bath (molar ratio of water/methanol=100/0, 80/20, 70/30 and 50/50), and used for the preparation of poly(dimethylsiloxane) block copolymer/polyurethane layered membranes.

Findings: The polyurethane substrates revealed a finger-like morphology structure when a water coagulation bath was used due to the high exchange rate of solvent/non-solvent. Meanwhile, by adding methanol to the coagulation bath, the morphology of the substrate changed to a sponge-like one. In an overview, the gas separation properties of poly(dimethylsiloxane) block copolymers were improved by using a polyurethane substrate. The results revealed that by changing the morphology of the substrate from finger-like to sponge-like, the CO_2 permeability of the membranes improved from 1.58 GPU to 4.53 GPU. While the permselectivity of the layered membranes (CO_2/N_2) decreased from 21.94 to 12.57.

Keywords:
polyurethane,
nonsolvent-induced phase separation,
layered membrane,
block copolymer,
poly(dimethylsiloxane).

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: maral.ghahramani@modares.ac.ir
- Deceased May 18, 2022.

Please cite this article using:
Ghahramani M., Semsarzadeh M.A., Effect of Polyurethane Substrate Morphology on Gas Permeation Properties of Poly(dimethylsiloxane) Block Copolymer/Polyurethane Layered Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 257-279, 2022.

مقاله پژوهشی

اثر شکل‌شناسی زیرآیند پلی‌یورتان بر خواص گازتراوایی غشاهای لایه‌ای کوپلیمر قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان)/پلی‌یورتان

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وپنجم، شماره ۳،
صفحه ۲۷۹-۲۵۷، ۱۴۰۱
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2022.3185.2163

مارال قهرمانی*، محمدعلی سمسارزاده-

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۴۰۱/۴/۱۳، پذیرش: ۱۴۰۱/۸/۴

چکیده

فرضیه: غشاهای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) گزینه مناسبی در کاربرد جداسازی گاز هستند. خواص جداسازی گاز و استحکام مکانیکی این پلیمرها با ساخت غشاهای لایه‌ای بهبودپذیر است. در غشاهای لایه‌ای، لایه پوششی معمولاً کنترل‌کننده جریان و گزینش‌پذیری گاز در غشای کامپوزیتی است، در حالی که زیرآیند متخلخل به‌عنوان تأمین‌کننده استحکام مکانیکی غشای لایه‌ای نقش ایفا می‌کند. لایه متراکم (چگال)، در سطح مشترک زیرآیند و لایه گزینشی، می‌تواند بر بازده جداسازی گاز غشاهای لایه‌ای اثرگذار باشد و عملکرد آن به شکل‌شناسی و تراوایی زیرآیند و خواص تراوایی لایه پوششی وابسته است. هدف این پژوهش، ساخت و بررسی اثر شکل‌شناسی زیرآیند، بر عملکرد غشاهای لایه‌ای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان)/پلی‌یورتان است.

روش‌ها: زیرآیندهای پلی‌یورتان با روش جدایی فاز القایی با ضدحلال (NIPS) تهیه شدند. زیرآیندهای مختلف با تغییر ترکیب درصد محلول ریخته‌گری (۱۰، ۲۰، ۲۵، ٪۳۰ وزنی پلیمر) و حمام رسوب‌دهی (نسبت مولی آب/متانول=۰/۱۰۰، ۲۰/۸۰، ۷۰/۳۰، ۵۰/۵۰) با دو شکل‌شناسی اسفنجی (اسفنج‌گونه) و انگشتی (انگشت‌مانند) تهیه شدند و در ساخت غشاهای لایه‌ای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان)/پلی‌یورتان استفاده شدند.

یافته‌ها: زیرآیندهای پلی‌یورتان در حالتی که از حمام انعقاد آب در ساخت غشاها استفاده شد، به‌دلیل سرعت تبادل زیاد حلال-ضدحلال، شکل‌شناسی انگشتی نشان دادند. در حالی که با افزودن متانول به حمام انعقاد، شکل‌شناسی زیرآیند به حالت اسفنجی تغییر کرد. به‌طور کلی، استفاده از زیرآیند پلی‌یورتان، خواص جداسازی گاز غشاهای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) را بهبود بخشید. نتایج نشان داد، با تغییر شکل‌شناسی زیرلایه از حالت انگشتی به اسفنجی، مقدار گازتراوایی CO_2 از غشاهای تهیه‌شده از مقدار GPU ۱/۵۸ به GPU ۴/۵۳ افزایش می‌یابد. حال آنکه مقدار گزینش‌پذیری غشاهای لایه‌ای (CO_2/N_2) از ۲۱/۹۴ به ۱۲/۵۷ کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان،
جدایی فاز القایی با ضدحلال،
غشای لایه‌ای،
کوپلیمر قطعه‌ای،
پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان)

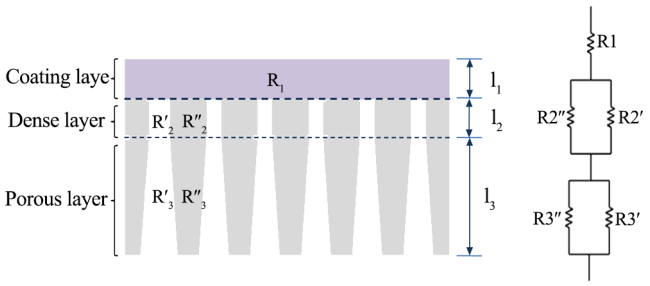
*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
maral.ghahramani@modares.ac.ir

-وفات ۲۸ اردیبهشت ۱۴۰۱.

مقدمه

یکی از دغدغه‌های جهان امروز، تغییرات محیط‌زیستی ناشی از فعالیت‌های بشر روی کره زمین است که به‌سرعت به یکی از مشکلات جهانی تبدیل شده است. در صورت نبود قوانین کنترل‌کننده دمای کره زمین انتظار می‌رود، تا سال ۲۱۰۰، دمای کره زمین حدود ۱/۴°C تا ۵/۸°C افزایش یابد. افزایش دمای کره زمین، می‌تواند آثار مخربی مانند بالاآمدن سطح آب دریا، تغییرات بوم‌سازگان (ecosystem)، از بین‌رفتن گونه‌های زیستی و کاهش بازده فراورده‌های کشاورزی را به‌دنبال داشته باشد. از این‌رو، به‌کمک روش‌هایی مانند بهبود بازده انرژی، افزایش استفاده از منابع سوختی غیرفسیلی، بهبود مدیریت خاک و نیز جداسازی گاز CO_2 از اکثر منابع تولیدکننده گازهای گلخانه‌ای، باید از انتشار گازهای گلخانه‌ای جلوگیری کرد [۳-۱]. کاربرد غشاهای پلیمری در جداسازی گاز CO_2، گام‌های مثبتی در این راستا تلقی می‌شود. غشاها از حدود سال ۱۹۸۰ برای اولین بار به‌منظور جداسازی گاز و حذف CO_2 استفاده شدند. غشاهای پلیمری به‌دلیل آسانی فرایند ساخت، در اکثر فرایندهای جداسازی گاز کاربرد پیدا کرده‌اند. به‌عنوان مثال تا سال ۲۰۰۲، فقط ۹ پلیمر، ۹۰٪ بازار کلی غشاهای جداسازی گاز را تشکیل داده بودند [۱،۴]. به‌طور کلی می‌توان عنوان کرد، چالش اصلی در ساخت غشاهای پلیمری به‌منظور جداسازی گاز، دستیابی به غشاهایی با تراوایی زیاد و نیز گزینش‌پذیری و پایداری مناسب است. در این راستا، پژوهشگران از دو رویکرد: ۱- استفاده از مواد پلیمری جدید برای ساخت غشا و ۲- استفاده از فن‌های جدید برای آماده‌سازی غشا بهره جسته‌اند. در رویکرد اول از راهکارهایی مانند استفاده از غشاهای آمیخته‌ای پلیمرها، کوپلیمرها، غشاهای ماتریس ترکیبی و غشاهای کربنی استفاده شده است. در رویکرد دوم، ساخت غشاهای نامتقارن با استفاده از فن‌های متعدد مورد توجه قرار گرفته است. ساخت غشاهای کامپوزیتی (لایه‌ای) معمولاً به‌وسیله پوشش‌دهی یک یا چند لایه پلیمری روی پایه (support) متخلخل آلی یا غیرآلی است. به‌طور ایده‌آل، لایه پوششی کنترل‌کننده جریان و گزینش‌پذیری گاز غشای کامپوزیتی است، حال آنکه پایه متخلخل به‌عنوان تأمین‌کننده استحکام مکانیکی غشای لایه‌ای عمل می‌کند (شکل ۱) [۵]. با وجود این، زیرآیند با اثرگذاری بر لایه متراکم (چگال)، می‌تواند نقش فعالی در خواص جداسازی گاز غشاهای لایه‌ای ایفا کند. استفاده از این غشاها از دو لحاظ مورد توجه است:

- امکان ساخت غشاهایی با تراوایی، گزینش‌پذیری و استحکام مناسب به‌کمک طراحی صحیح ساختار غشا و
- صرفه‌جویی در هزینه‌های ساخت غشا به‌دلیل امکان استفاده از لایه نازکی از پلیمرها به‌عنوان لایه رویین و در عین حال دستیابی به غشایی با خواص مطلوب.



شکل ۱ - نمایی از ساختار غشاهای لایه‌ای (در سمت راست گازتراوایی غشا لایه‌ای در تشابه با مدل مقاومت در مدار الکتریکی نشان داده شده است).

Fig. 1. A view of layered membranes structure (on the right side, the gas permeability of a layered membrane is shown in an analogy with the resistance model in the electric circuit).

از روش‌های مختلفی برای ساخت غشاهای لایه‌ای یا به‌عبارتی قراردادن لایه پوششی روی زیرآیند استفاده شده است، به‌عنوان مثال به روش‌های پلیمرشدن پلاسما، پلیمرشدن بین‌سطحی، پوشش‌دهی چرخشی، ریخته‌گری محلول، هم‌اکسترودکردن، روش Longmuir-Bludgett و پوشش‌دهی غرقه‌ای می‌توان اشاره کرد (جدول ۱). از این میان، روش‌هایی که در آن از محلول پلیمر برای پوشش‌دهی استفاده می‌شود، نسبت به سایر روش‌ها بیشتر مورد توجه است، زیرا اکثر پلیمرها را می‌توان به‌کمک این روش طی فرایند پیوسته روی زیرآیند قرار داد [۶]. از میان پلیمرهایی که در ساخت غشاهای لایه‌ای جداسازی گاز به‌صورت شبکه‌ای‌شده در نقش لایه پوشش استفاده شده‌اند، پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) (PDMS)، پلی(وینیل الکل) و پلی(دی‌متیل‌آمینواتیل متاکریلات) را می‌توان نام برد. اگر لایه رویین از استحکام مناسب روی زیرآیند برخوردار باشد، نیازی برای شبکه‌ای‌شدن آن وجود ندارد. همان‌طور که مطرح شد، شکل‌شناسی و ساختار زیرآیند نیز بر عملکرد غشاهای کامپوزیتی اثر می‌گذارد. زیرآیندهای متخلخل نامتقارن، می‌توانند از روش‌های وارونگی فاز خشک و تر مانند تبخیر حلال، رسوب‌دهی از فاز بخار، رسوب‌دهی گرمایی، رسوب‌دهی با تبخیر کنترل‌شده و رسوب‌دهی غرقه‌ای تهیه شوند. از میان تمام روش‌های یادشده، رسوب‌دهی غرقه‌ای امکان تهیه غشاهایی با شکل‌شناسی‌های متعدد را فراهم می‌سازد. از این‌رو، متداول‌ترین روش برای شکل‌دهی غشاهای متخلخل است [۷]. سرعت فرایند رسوب‌دهی بر شکل‌شناسی غشاهای نامتقارن اثر می‌گذارد. بنابراین توجه به شکل‌شناسی زیرآیند در ساخت غشاهای

لایه‌ای اهمیت دارد.

در چند سال اخیر با تمرکز بر سنتز، کنترل شکل‌شناسی و ساخت غشاهای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) برای کاربرد در جداسازی گاز، در این گروه پژوهش‌هایی انجام شده است [۲۰-۱۶]. کوپلیمرها از سال‌ها پیش به‌منظور کاربرد غشاهای جداسازی گاز (طرح ۱) مطالعه شده‌اند [۲۱]. این روند با مطالعات گسترده درباره پلی‌یورتان‌ها (PU) و پلی‌اوره‌ها شروع شده و با کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی‌ایمیدها، پلی‌آمیدها و کوپلیمرهای قطعه‌ای گوناگون مانند کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS، ادامه یافته است [۲،۲۲]. ترکیب‌کردن خواص PDMS با پلیمرهایی با قابلیت فیلم‌پذیری، دمای گذار شیشه‌ای و خواص شیمیایی و مکانیکی مناسب و سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS، امکان دستیابی به موادی را فراهم می‌سازد که از مزایای هر دو گروه برخوردار باشند [۲۳،۲۴].

از سوی دیگر، پلی(آلکیل(مت)آکریلات)ها (PA) دسته‌ای از پلیمرها هستند که به‌دلیل خواص مطلوبی مانند مقاومت به شرایط محیطی و پیرشدگی، فیلم‌پذیری و مقاومت به نرم‌کننده، شناخته‌شده هستند و برای کاربرد غشای جداسازی گاز استفاده می‌شوند [۱۷،۱۹]. از این‌رو، در پژوهش‌های این گروه، طراحی و سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان)-پلی(آلکیل (مت)اکریلات) مورد توجه قرار گرفته است. در پژوهش‌های انجام‌شده به‌طور کلی رفتار غشاهای جداسازی گاز کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) به‌عنوان غشاهای تک‌لایه بررسی شدند. در این پژوهش با رویکردی متفاوت و جدید، غشاهای لایه‌ای متشکل از لایه گزینش‌پذیر کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS و زیرآیند PU تهیه و اثر روش ساخت غشا و شکل‌شناسی زیرآیند PU بر عملکرد غشاهای تهیه‌شده بررسی شده است. کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS از روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) سنتز شدند. در ادامه، زیرآیند PU با دو شکل‌شناسی اسفنجی و انگشتی با روش جدایی فاز القایی با ضدحلال (NIPS) تهیه و در ساخت غشاهای لایه‌ای مطالعه شده است.

تجربی

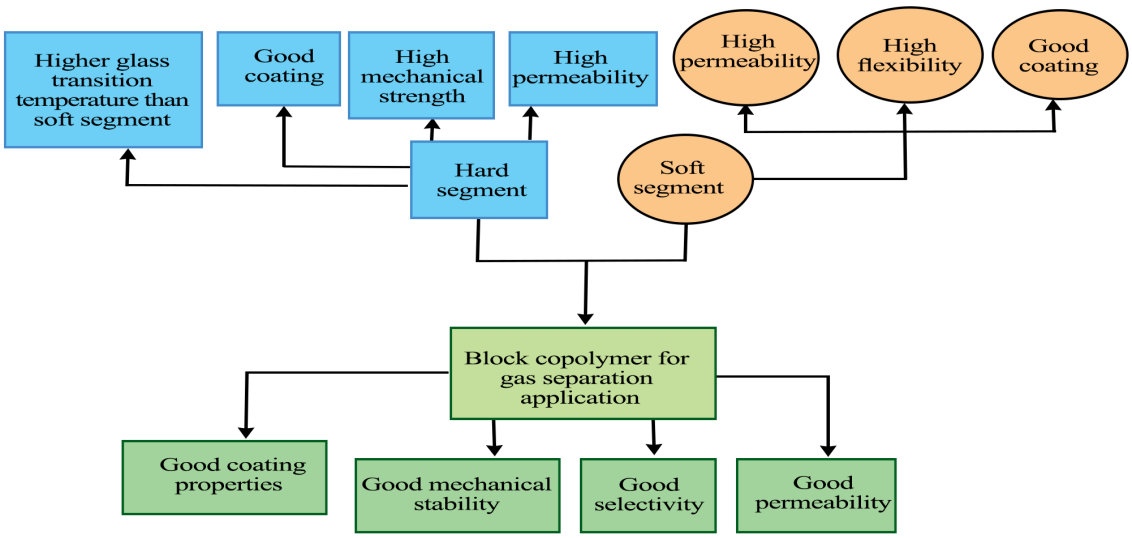
مواد

از حلال‌های دی‌کلرومتان (DCM) و تولوئن فاقد آب محصول Merck، متانول (مجللی)، اتانول، استیک اسید، دی‌متیل‌فرمامید (Oxford) و آب مقطر استفاده شد. از پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) (PDMS) با گروه انتهایی بیس(هیدروکسی آلکیل) (HO-PDMS-OH)، با وزن مولکولی g/mol ۵۶۰۰ محصول Aldrich استفاده شد. مونومرهای متیل آکریلات (MA) و اتیل متاکریلات (EMA) هر دو با خلوص ٪۹۹ محصول Merck، پیش از استفاده به‌منظور حذف ناخالصی‌ها تقطیر شدند. ۲-برمو-۲-متیل‌پروپیونیل برمید با خلوص ٪۹۸ محصول Aldrich، تری‌اتیل‌آمین (TEA) محصول Sigma-Aldrich، سدیم بی‌کربنات با خلوص ٪۹۹ محصول Fluka و منیزیم سولفات با خلوص ٪۹۹ محصول Aldrich، به‌منظور سنتز

جدول ۱- خلاصه‌ای از پژوهش‌های انجام‌شده در ساخت غشاهای لایه‌ای.

Table1. A summary of the researches done on the construction of layered membranes.

Selective layer	Substrate	Method for preparation of substrate	Method for preparation of composite membranes	Ref.
PDMS	Polyethersulfone (PES)	Phase inversion	Solution casting and dip-coating selective layer cross-linked	8-10
PDMS	Polyetherimide (PEI)	Phase inversion	Dip-coating selective layer cross-linked	11
PDMS	PES/Polyethylene glycol (PEG)	Phase inversion	Solution casting selective layer cross-linked	12
PEBAX/PEG	Polyacrylonitrile (PAN)	-	Dip-coating	13
PEBAX	PES/Pluronic	Phase inversion	Dip-coating	14
Matrimid 5218	Poly(1,4-phenylene sulfide)/PAN	Phase inversion	Dip-coating	15
Poly(p-phenylene oxide)	PES	-	Solution casting	5



طرح ۱- نمایی از اصول طراحی قطعه سخت و نرم در سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای به‌منظور ساخت غشاهای جداسازی گاز.

Scheme 1. An overview of the principles of designing hard and soft segments in the synthesis of block copolymers to make gas separation membranes.

درشت‌آغازگر PDMS استفاده شدند. کاتالیزگر مس کلرید (CuCl)، پیش از استفاده خالص‌سازی شد. بدین منظور، ابتدا مقدار مدنظر از کاتالیزگر به درون بشر ریخته شده و سه‌مرتبه به‌کمک هم‌زدن (هر بار به‌مدت ۳۰ min)، با استیک اسید شست‌وشو داده شد. در ادامه، مراحل مشابه شست‌وشو با حلال‌های اتانول و دی‌اتیل‌اتر نیز انجام شد. پس از خالص‌سازی، کاتالیزگر درون آون خلأ قرار داده شد تا حلال‌های باقی‌مانده حذف شوند. PU (Desmopan 3485) (گرمانرم) از شرکت Bayer خریداری شد.

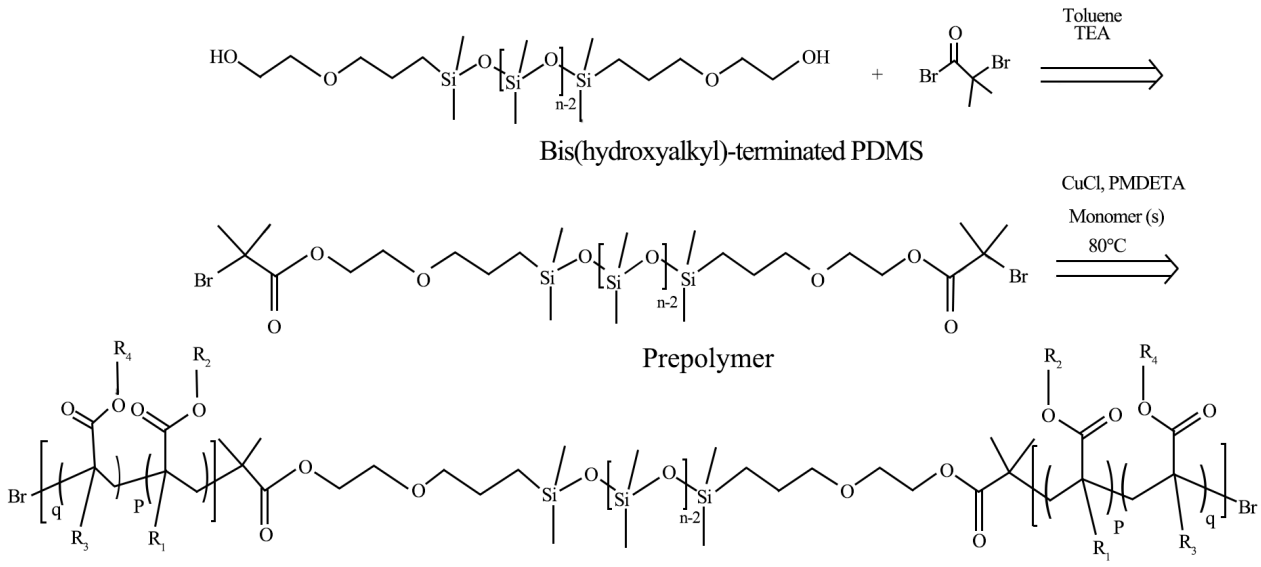
دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی متیل‌سیلوکسان)

سنتز کوپلیمر قطعه‌ای PDMS در دو مرحله انجام شد. مرحله اول، HO-PDMS-OH طی واکنش تراکمی برم‌دار شد (Br-PDMS-Br). در ادامه، درشت‌مولکول با (مخلوط) مونومرهای آکریلاتی وارد واکنش ATRP شده و کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS سنتز شدند.

نمایی از مراحل سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای در طرح ۲ آمده است. در این سنتز، ابتدا HO-PDMS-OH به‌همراه تولوئن و TEA درون بالن سه‌دهانه ریخته شد و تحت هم‌زدن در دمای ۰°C قرار گرفت. در ادامه، ۲-برمو۲-متیل‌پروپیونیل برمید قطره‌قطره به محیط واکنش اضافه شد و هم‌زمان با افزودن این ماده، محلول کدر شد. فلاسک به دمای محیط منتقل شد و ۲۴ h تحت هم‌زدن قرار گرفت. پس از انجام واکنش (رنگ محلول متمایل به زرد شد)، نمک تری‌اتیل‌آمونیوم برمید به‌عنوان محصول جانبی این واکنش تراکمی تشکیل می‌شود. به‌منظور خالص‌سازی درشت‌مولکول، ابتدا محلول از صافی سرامیکی عبور داده شد. پس از جداسازی حلال، محصول (درشت‌مولکول) در خلأ قرار داده شد. در ادامه، درشت‌مولکول در حلال دی‌کلرومتان حل و با محلول اشباع سدیم بی‌کربنات شست‌وشو داده شد. لایه آلی با قیف جداکننده جداسازی و به‌کمک منیزیم سولفات خشک شد. پس از جداسازی حلال، درشت‌مولکول تحت خلأ قرار داده شد و در ادامه ساختار آن شناسایی شد.

به‌منظور سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS، ابتدا کاتالیزگر CuCl، Br-PDMS-Br و مونومر(های) EMA و MA با نسبت مولی ثابت ([Monomer(s)]/[PMDETA]/[CuCl]/[Br-PDMS-Br]=۲۰۰:۴:۲:۱) به‌همراه مگنت به لوله‌های آزمایش درزبندی‌شده اضافه و گاز نیتروژن به محیط واکنش تزریق شد (به‌مدت ۲۰ min). طی زمان تزریق گاز نیتروژن به محیط، بهتر است، لوله‌های آزمایش در دمای ۰°C نگهداری شوند (بشر دارای محلول آب و یخ). در ادامه، لیگاند PMDETA با سرنگ به محیط واکنش تزریق شد و لوله‌های آزمایش درون حمام روغن از پیش‌گرم‌شده (دمای ۸۰°C) در زمان لازم (تا زمانی که محلول پلیمر غلیظ شود) قرار گرفتند. لوله‌های آزمایش در زمان‌های معین از حمام روغن خارج و واکنش پلیمرشدن پایان یافت. مخلوط واکنش در حلال DCM حل و سپس اجازه داده شد تا در دمای محیط حلال آن خارج شود. نمونه‌ها پس از رسیدن به وزن ثابت، به‌مدت ۸ h در دمای ۶۰۰°C تحت خلأ قرار گرفتند تا



R_1= -CH_3
R_2= -CH_2-CH_3; -CH_2-Ph
R_3= -H
R_4= -CH_3

طرح ۲- مراحل سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای.

Scheme 2. Steps of block copolymers synthesis.

حلال آن‌ها کاملاً تبخیر شود و سپس بازده پلیمرشدن اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها دوباره در حلال DCM حل شده و از ستون آلومینا عبور داده شدند تا کاتالیزگر و لیگاند باقی‌مانده از مخلوط واکنش جدا شود. در جدول ۲ اطلاعات مربوط به سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای آمده است. جزئیات بیشتر درباره نحوه سنتز و شناسایی کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS در کارهای پیشین این گروه شرح داده شده است.

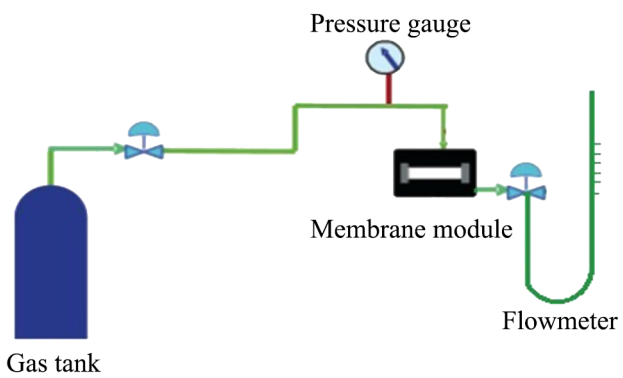
ساخت غشا

ساخت غشاهای تک‌لایه

برای آماده‌سازی غشای متراکم (چگال) کوپلیمرهای سنتزشده، محلول شامل ٪۸ وزنی کوپلیمر مدنظر و حلال DCM در دمای ۳۵°C به‌مدت ۹۰ min تحت هم‌زدن گرفتند. سپس، محلول تهیه‌شده در ظرف پتری شیشه‌ای ریخته شد. پس از سه روز، ظرف‌های درون آون خلأ در دمای ۶۰°C قرار گرفتند تا حلال به‌تدریج و کامل تبخیر شود. پس از خشک‌شدن، غشاهای تهیه‌شده به‌راحتی از ظرف پتری جدا شدند. غشاهای PU نیز به روش مشابهی با حلال DMF تهیه شدند. بدین منظور، مقدار ٪۸ وزنی از PU در دمای ۶۰°C در حلال DMF به‌مدت ۴ h تحت هم‌زدن قرار گرفت. سپس، با روش ریخته‌گری محلول، غشاهای متراکم PU تهیه شدند. ضخامت غشاهای تهیه‌شده، به‌کمک میکروسنج اندازه‌گیری شد. بدین منظور، ضخامت ۵ نقطه مختلف از غشا اندازه‌گیری شد و میانگین آن‌ها لحاظ شد. میانگین ضخامت غشاهای متراکم تهیه‌شده، در محدوده ۲۵۰-۲۰۰ µm اندازه‌گیری شد.

ساخت غشاهای متخلخل پلی‌یورتان

زیرآیندهای متخلخل PU، به روش جدایی فاز القایی با ضدحلال



شکل ۲- نمایی از دستگاه آزمون تراوایی غشا.

Fig. 2. A view of the membrane permeability analysis set-up

جدول ۲- خلاصه‌ای از اطلاعات مربوط به سنتز کوپلیمرهای PDMS.

Table 2. A summary of the information related to the synthesis of PDMS copolymers.

Sample code	Method of Polymerization	f^0*	Molar ratio of reaction ingredients
SM	Bulk	1	[MA]:[PMDETA]:[CuCl]:[Br-PDMS-Br]=200:4:2:1
SE	Solution**	1	[EMA]:[PMDETA]:[CuCl]:[Br-PDMS-Br]=200:4:2:1
SEM1	Solution	0.25	[EMA+MA]:[PMDETA]:[CuCl]:[Br-PDMS-Br]=200:4:2:1
SEM2	Solution	0.5	[EMA+MA]:[PMDETA]:[CuCl]:[Br-PDMS-Br]=200:4:2:1

*The molar ratio of organic monomers used for the synthesis of PDMS copolymers (for example, for SEM2 copolymer, it is defined as $f^0=f^0_{EMA}$=[EMA]/([EMA]+[MA])).
**Toluene solvent has been used for the synthesis of copolymers..

(رسوب‌دهی غرقه‌ای) و با استفاده از زیرآیند محافظ پلی‌استر بافته‌نشده تهیه شدند. برای تهیه محلول‌های PU با غلظت‌های متفاوت (۱۰، ۲۰، ۲۵ و ٪۳۰ وزنی) مقدار مشخصی از PU به‌مدت ۴ h در دمای ۶۰°C در حلال DMF حل شد. پس از یکنواخت‌شدن، محلول به‌مدت ۲۴ h در دمای محیط نگهداری شد تا حباب‌های تشکیل‌شده از محلول خارج شوند. مقدار مشخصی از محلول PU روی شیشه تمیز و فاقد هر نوع گرد و خاک (یا زیرآیند پلی‌استر نبافته) ریخته شده و به‌کمک دستگاه فیلم‌کش چهارلبه، ساخت ایران به‌طور یکنواخت پخش شد. زیرآیند تهیه‌شده، بلافاصله در حمام آب (ضدحلال) فرو برده شده و به‌مدت ۴۸ h نگهداری شد تا فرایند وارونگی فاز کامل شود. سپس، زیرآیندهای تهیه‌شده از حمام ضدحلال خارج و دوباره با آب شست‌وشو داده شده، در دمای محیط خشک و پیش از استفاده در خشکانه نگهداری شدند.

ساخت غشاهای لایه‌ای

غشاهای لایه‌ای با روش ریخته‌گری محلول تهیه شدند. بدین منظور، زیرآیند PU ابتدا روی شیشه تثبیت شد و لایه دوم (محلول کوپلیمر قطعه‌ای) روی زیرآیند پوشش داده شد. پس از ارزیابی حلال‌های مختلف (توضیحات بیشتر در بخش نتایج)، از تولوئن به‌عنوان حلال برای تهیه لایه گزینش‌پذیر کوپلیمرهای PDMS استفاده شد و محلول‌های پلیمری با غلظت ٪۲۰ وزنی تهیه شدند.

روش‌های شناسایی

برای شناسایی نمونه‌ها، آزمون FTIR در محدوده عدد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ با استفاده از طیف‌سنج Perkin Elmer انجام شد. در صورت نیاز، برای انجام آزمون FTIR، محلول کوپلیمرها در حلال DCM تهیه و یک قطره از آن روی قرص KBr ریخته شده و پس از خشک‌کردن برای انجام آزمون استفاده شدند. رفتار گرمایی PU با گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) بررسی شد. رفتار گرمایی نمونه‌ها به‌کمک گرماسنج NETZSCH DSC، با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در محدوده دمای ۱۱۰°C-۱۰۰-، مطالعه شد. زاویه تماس ایستای حلال‌های مختلف روی سطح فیلم‌های کوپلیمرهای سنتزشده، با روش قطره چسبیده بر سطح (sessile drop) به‌کمک دستگاه ساخت ایران اندازه‌گیری شد. فیلم‌های نازکی از محلول‌های رقیق کوپلیمرهای PDMS با روش ریخته‌گری محلول تهیه شدند و زاویه تماس حلال‌های آب و ۱-برمونفتالن روی سطح فیلم‌های تهیه‌شده از کوپلیمرهای PDMS اندازه‌گیری شد. زاویه تماس‌های گزارش‌شده برای هر نمونه، شامل میانگین چند بار اندازه‌گیری‌های متفاوت در دمای محیط (۲۵°C) است. در نهایت، انرژی سطحی و اجزای پراکنشی و قطبی نمونه‌ها با دو مدل Wu و Owens-Wendt اندازه‌گیری شدند. زاویه تماس حلال آب با زیرآیندهای PU با روش مشابهی اندازه‌گیری شد. شکل‌شناسی غشاهای تهیه‌شده، با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل FEI NANOSEM 450 ارزیابی شد. برای مشاهده شکل‌شناسی مقطع عرضی غشاهای تهیه‌شده، ابتدا نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شده و سپس با آزمون SEM بررسی شدند. گفتنی است، در نمونه‌های دارای لایه محافظ پلی‌استر بافته‌نشده، ابتدا زیرآیند محافظ جدا شده، سپس شکل‌شناسی آن‌ها بررسی شد. از روش زمان تأخیر برای بررسی تراوایی گازهای خالص استفاده شد. روش زمان تأخیر، معمول‌ترین روش برای آزمون گازتراوایی در غشاهای پلیمری است. در این روش، نفوذ گاز در پلیمر از زمان صفر تا هنگامی که سرعت تراوایی پلیمر به عدد ثابتی برسد، اندازه‌گیری و بررسی می‌شود. برای بررسی مقدار گاز عبوری از غشا، از روش فشار ثابت استفاده شد. در روش فشار ثابت، فشار پایین‌دست فشار محیط است و تغییرات حجم گاز

جدول ۳- خلاصه‌ای از خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرهای استفاده‌شده در طراحی کوپلیمرهای قطعه‌ای این پژوهش [۲۵،۲۶].

Table 3. A summary of the physical and chemical properties of the polymers used in the design of block copolymers in this research [25,26].

Polymer	Polar Hansen solubility parameter (MPa ½)	Molecular weight of repeating units (g/mol)	Density (g/mL)	Van der Waals volume (cm^3/mol)	Glass transition temperature (^{0}C)	Surface energy (mJ.m $^{-2}$)	Solubility parameter (MPa ½)
PMA	6.94	86.09	1.22	45.9	6	37.92	22.65
PEMA	4.80	114.14	1.12	66.3	63	40.85	19.22
PDMS	0.00	74.15	0.76	47.7	-120	28.84	15.55

*The details of the method of calculating the parameters mentioned in this table are presented in the previous works of this research group [16-19].

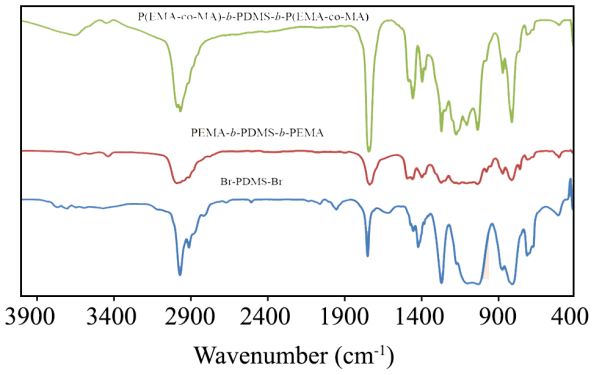
عبوری از غشا ثبت می‌شود. شکل ۲ نمایی از دستگاه آزمون غشا ساخت ایران را نشان می‌دهد.

در این روش، نفوذ در حالت ناپایا و پایا مطالعه شد. با اندازه‌گیری مقدار گاز عبوری از غشا نسبت به زمان، ضریب تراوایی پلیمر را می‌توان نسبت به گاز مطالعه‌شده اندازه گرفت. آزمون تراوایی برای هر نمونه غشا نسبت به هریک از گازهای مطالعه‌شده، سه‌مرتبه انجام شد. مقدار تراوایی با متوسط‌گیری نتایج گزارش شد. در آزمون‌های انجام‌شده در این پژوهش، مقدار تغییرات حجم (cm^3) گاز عبوری از غشا نسبت به زمان (s) رسم شد. در روش فشار ثابت، با اتصال فضای پایین‌دست به ستون آب و با اندازه‌گیری تغییرات ستون آب نسبت به زمان، سرعت جریان گاز عبورکرده از غشا به‌دست می‌آید. واحد رایج برای اندازه‌گیری گاز تراوایی Barrer است، اما برای بیان خواص تراوایی غشاهای لایه‌ای، معمولاً از واحد GPU ($1GPU= 10^{-6}\ cm^3(STP)/(cm^2.S.cmHg)$) استفاده می‌شود

نتایج و بحث

سنتز و شناسایی کوپلیمرهای قطعه‌ای

سنتز کوپلیمرهای PDMS در دو مرحله و مطابق با طرح ۲ انجام شد. در مرحله اول، درشت‌آغازگر عامل‌دار شد (گروه برم). در ادامه، در مرحله دوم درشت‌آغازگر عامل‌دارشده وارد واکنش کوپلیمرشدن شده و کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(آلکیل (مت) آکریلات)-پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) سنتز شدند. از مونومرهای MA، EMA و مخلوط آن‌ها در سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS استفاده شد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی هر یک از واحدهای پلیمری استفاده‌شده در طراحی کوپلیمرهای قطعه‌ای، در جدول ۳ آمده است. سعی شد، مونومرهای آلکیل (مت)آکریلاتی انتخاب‌شده، دارای گستره‌ای از خواص باشند. مونومر MA جزو گروه آلکیل آکریلات‌هاست، پلیمر تهیه‌شده از این مونومر انعطاف‌پذیری زنجیر اصلی بیشتری در مقایسه با پلی(آلکیل متاکریلات)ها دارد. حال آنکه، مونومرهای EMA جزو گروه آلکیل متاکریلات‌ها بوده و گروه جانبی متصل به آن آلیفاتیک است. ساختار شیمیایی درشت‌آغازگر PDMS با آزمون FTIR بررسی شد. در شکل ۳، پیک‌های ظاهرشده در محدوده $۱۰۲۰\ cm^{-1}$ مربوط به گروه Si-O-Si-، پیک در $۷۹۹\ cm^{-1}$ مربوط به گروه C-Si-C-، ارتعاش خمشی گروه $Si-CH_3$- در $۱۲۶۰\ cm^{-1}$، پیک $۶۰۰\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C-Br، پیک در حدود $۱۳۸۰\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی متقارن گروه C-H ($-CH^3$)، ارتعاش کششی گروه کربونیل در $۱۷۴۲\ cm^{-1}$ و پیک انتقال‌های اورتون این گروه در حدود $۳۶۰۰\ cm^{-1}$، تأییدکننده ساختار شیمیایی



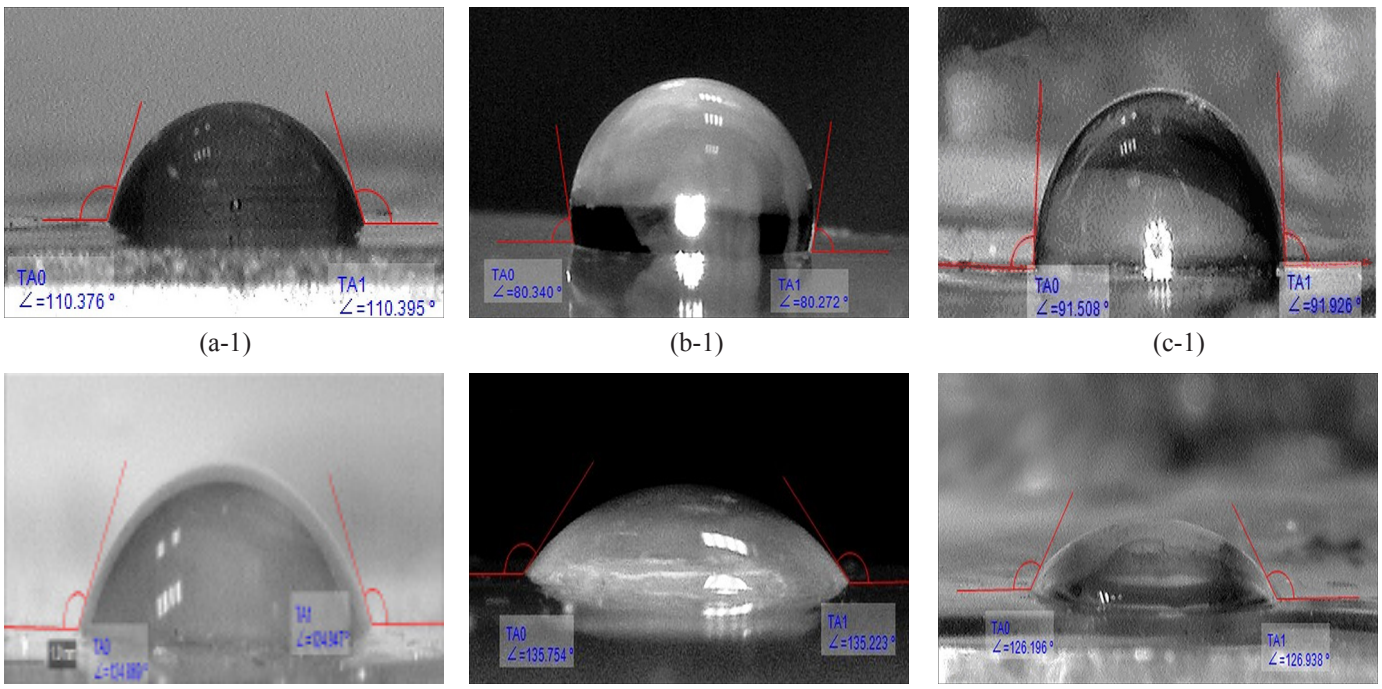
شکل ۳- طیف‌های FTIR درشت‌آغازگر Br-PDMS-Br، کوپلیمرهای قطعه‌ای PEMA-*b*-PDMS-b-PEMA و P(EMA-*co*-MA)-*b*-PDMS-*b*-P(EMA-*co*-MA).

Fig. 3. FTIR spectra of Br-PDMS-Br, block copolymers of PEMA-*b*-PDMS-*b*-PEMA and P(EMA-*co*-MA)-*b*-PDMS-*b*-P(EMA-*co*-MA).

درشت‌آغازگر PDMS هستند (طرح ۲). در طیف FTIR مربوط به کوپلیمر قطعه‌ای، پیک‌های گروه کربونیل در $۱۷۳۴\ cm^{-1}$ و پیک گروه -C-O- در محدوده $۱۲۰۴\ cm^{-1}$، مشخصه گروه استری ساختار پلی‌آکریلات‌ها هستند.

کوپلیمرهای PDMS انرژی‌سطحی بسیار کمی دارند، این موضوع بر خواصی مانند آب‌گریزی، دفع آب، بهبود زیست‌سازگاری، رسوب‌گیری و کاهش ضریب اصطکاک کوپلیمرهای PDMS، اثر می‌گذارد [۲۷،۲۸]. انرژی سطحی کم کوپلیمرهای PDMS، به‌عنوان برتری برای این گروه از پلیمرها به‌شمار می‌آید. این عامل می‌تواند تعیین‌کننده خواص سطحی و قابلیت پوشش‌دهی سطوح، فیلم‌پذیری و شکل‌شناسی این کوپلیمرها باشد. از این‌رو، مطالعه انرژی سطحی کوپلیمرهای PDMS، برای ارزیابی کارایی آن‌ها در ساخت غشا، اهمیت دارد که در این بخش بررسی شده است. انرژی سطحی تجربی کوپلیمرهای سنتزشده با روش قطره چسبیده به سطح اندازه‌گیری شد. زاویه‌های تماس اندازه‌گیری‌شده برای حلال‌های آب و ۱-برمونفتالن در تماس با فیلم‌های تهیه‌شده از کوپلیمرهای PDMS در شکل ۴ نشان داده شده است.

انرژی سطحی کوپلیمرها با توجه به اندازه‌گیری‌های زاویه تماس کوپلیمرها و با دو مدل Wu و Owens-Wendt محاسبه شد. جزئیات محاسبات انرژی سطحی کوپلیمرهای قطعه‌ای با این دو روش و تحلیل نتایج، در کارهای پیشین به‌طور کامل شرح داده شده است [۱۹]. مقایسه مقادیر انرژی سطحی کوپلیمرهای سنتزشده، با تعدادی از پلیمرهای شناخته‌شده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با تغییر جزء آلی در ساختار کوپلیمرهای PDMS و طراحی ساختار شیمیایی آن‌ها، می‌توان به محدوده‌ای از انرژی سطحی برای پلیمرها دست یافت. همان‌طور که اشاره شد، انرژی سطحی این

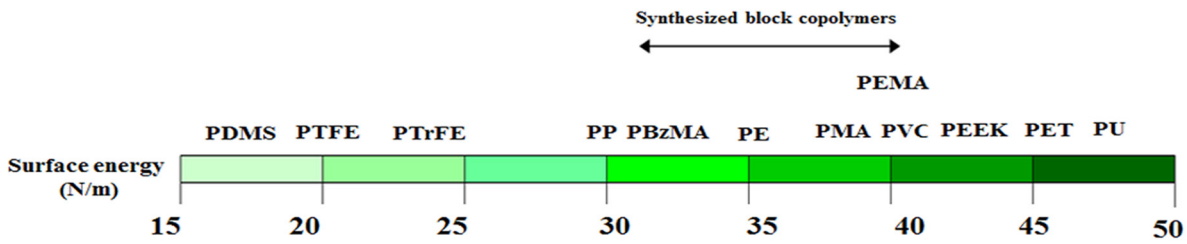


(a-1) (b-1) (c-1)

(a-2) (b-2) (c-2)

شکل ۴- زاویه تماس: کوپلیمر PMA-*b*-PDMS-*b*-PMA با (a-1) آب (میانگین زاویه تماس °۱۱۰/۳۸۶)، (a-2) ۱-برمونفتالن (میانگین زاویه تماس °۱۲۴/۹۰۸)، کوپلیمر PEMA-*b*-PDMS-*b*-PEMA با (b-1) آب (میانگین زاویه تماس °۸۰/۳۰۶)، (b-2) ۱-برمونفتالن (میانگین زاویه تماس °۱۳۵/۴۸۹) و کوپلیمر P(EMA-*co*-MA)-*b*-PDMS-*b*-P(EMA-*co*-MA) با (c-1) آب (میانگین زاویه تماس °۹۱/۷۱۷) و (c-2) ۱-برمونفتالن (میانگین زاویه تماس °۱۲۶/۵۶۷).

Fig. 4. Contact angle of: PMA-*b*-PDMS-PMA with (a-1) water (average contact angle 110.386°), (a-2) 1-bromonaphtahlene (average contact angle 124.908°), PEMA-*b*-PDMS-*b*-PEMA with (b-1) water (average contact angle 80.306°), (b-2) 1-bromonaphtahlene (average contact angle 135.489°), and P(EMA-*co*-MA)-*b*-PDMS-*b*-P(EMA-*co*-MA) with (c-1) water (average contact angle 91.717°), and (c-2) 1-bromonaphtahlene (average contact angle 126.567°).



شکل ۵- مقایسه مقادیر انرژی سطحی کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS با تعدادی از پلیمرهای متداول (پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌تری‌فلوئورواتیلن (PTrFE)، پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE)، پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌اتر اتر کتون (PEEK)، پلی(وینیل کلرید) (PVC) و پلی(بنزیل متاکریلات) (PBzMA)).

Fig. 5. The Comparison of PDMS block copolymer's surface energy with the number of common polymers (polypropylene (PP), polytrifluoroethylene (PTrFE), polytetrafluoroethylene (PTFE), polyethylene (PE), polyether ether ketone (PEEK), poly(vinyl chloride) (PVC), and poly(benzyl methacrylate) (PBzMA).

کوپلیمرها می‌تواند بر فرایند پوشش‌دهی سطوح و زیرآیندها به‌وسیله این کوپلیمرها اثرگذار باشد.

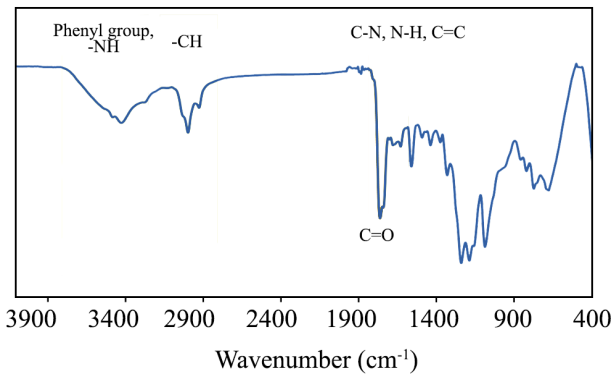
ساخت زیرآیند متخلخل پلی‌یورتان

PUها، دسته‌ای از کوپلیمرها هستند که به‌صورت متداول به‌منظور ساخت غشاهای جداسازی گاز استفاده شده‌اند. PUهای قطعه‌ای شامل قطعات نرم و سختی هستند که با پیوند کووالانسی به یکدیگر متصل شده و با توجه به خواص مطلوب مانند مقاومت شیمیایی زیاد، پایداری گرمایی، استحکام کششی زیاد، مقاومت سایشی، انعطاف‌پذیری خوب و خواص تراوایی مطلوب، معمولاً به‌صورت غشای متراکم برای کاربردهای جداسازی گاز استفاده می‌شوند [۲۹]. پژوهش‌های زیادی درباره کوپلیمرهای PU و بهبود خواص آن‌ها به‌منظور ساخت غشاهای جداسازی گاز انجام شده است. در واقع می‌توان عنوان کرد، پژوهشگران در این زمینه، با تغییردادن جزء سخت و نرم، زنجیرافزا، افزودن نانوذرات و آمیخته‌سازی، ساختار غشاهای PU را طراحی و به‌منظور کاربرد غشا در جداسازی گاز استفاده کرده‌اند. در تمام پژوهش‌هایی که درباره این کوپلیمر انجام شده، از غشاهای PU با ساختار متراکم به‌منظور جداسازی گاز استفاده شده و نقش این کوپلیمر با ساختار نامتقارن یا غشای کامپوزیتی در جداسازی گاز بررسی نشده است. با توجه به معیارهای مدنظر برای انتخاب مواد در ساخت زیرآیند، انتظار می‌رود، کوپلیمرهای PU از این قابلیت برخوردار باشند که به‌عنوان زیرآیند در ساخت غشاهای لایه‌ای استفاده شوند.

در این پژوهش، به‌منظور شناسایی ساختار PU استفاده‌شده در ساخت زیرآیند، طیف FTIR آن بررسی شد (شکل ۶). پیک‌های ظاهرشده در محدوده ۱۲۰۰ (C=O) و ۱۷۲۶ cm^{-1} به جزء نرم استری PU و پیک ظاهرشده در محدود ۱۷۱۰ cm^{-1} به گروه کربونیل متصل به N-H در واحد تکرارشونده این پلیمر مرتبط هستند [۳۰]. پیک ظاهرشده در محدوده ۲۹۲۲ cm^{-1} به گروه C-H و پیک پهن ظاهرشده در محدوده ۳۳۳۷ cm^{-1} با توجه به نتایج DSC به وجود گروه‌های آروماتیک در ساختار ایزوسیانات استفاده‌شده و نیز اتصال‌های N-H در ساختار PU نسبت داده شده است.

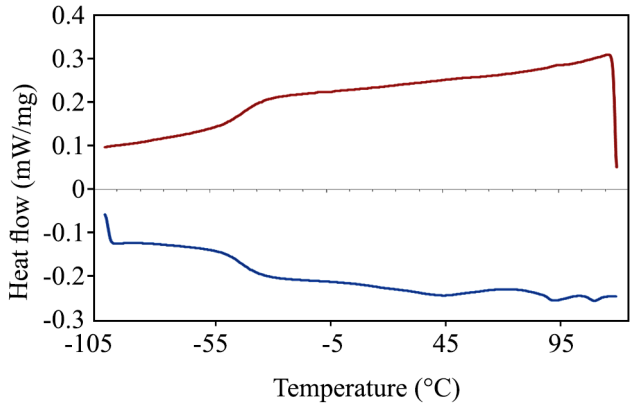
برای بررسی ساختار PU تهیه‌شده، آزمون DSC این پلیمر نیز بررسی شد (شکل ۷). پیک در محدوده ۴۲- و ۴۴°C را می‌توان به‌ترتیب به دمای گذار شیشه‌ای و ذوب جزء نرم استری پلی‌یورتان نسبت داد که با توجه به محدوده ظاهرشده می‌تواند به پلی(تترامتیلن آدیپات) در کنار ۴،۴-متیلن دی‌فنیل دی‌ایزوسیانات (MDI) مربوط باشد [۳۱]. پیک ظاهرشده در محدوده ۹۲°C را می‌توان به دمای گذار شیشه‌ای قطعه سخت پلی‌یورتان نسبت داد که با توجه محدوده ظاهرشده می‌تواند به MDI در کنار بوتان‌دی‌ال مرتبط باشد [۳۲].

شکل‌شناسی و ساختار زیرآیند پلی‌یورتان، می‌تواند بر عملکرد



شکل ۶- طیف FTIR پلی‌یورتان.

Fig. 6. FTIR spectrum of polyurethane.



شکل ۷- گرمانگاشت DSC پلی‌یورتان تهیه‌شده (سرعت گرمادهی ۱۰°C/min).

Fig. 7. DSC thermogram of prepared polyurethane (heating rate of 10°C/min).

نهایی غشاهای لایه‌ای تهیه‌شده اثرگذار باشد [۵]. بنابراین، بررسی دقیق ساخت زیرآیند متخلخل PU و عوامل اثرگذار بر شکل‌شناسی آن، از نکات بااهمیت در این مطالعه است. زیرآیندهای متخلخل PU با رسوب‌دهی غرقه‌ای (وارونگی فاز) تهیه شدند. این روش، امکان آماده‌سازی غشاهای متخلخل با شکل‌شناسی‌های متنوع را فراهم می‌سازد. از این‌رو، یکی از متداول‌ترین روش‌های استفاده‌شده در ساخت غشاهای متخلخل به‌شمار می‌آید [۷،۳۳]. عواملی مانند نوع حلال، نوع پلیمر و غلظت آن، نوع و ترکیب درصد ضدحلال و افزودنی‌های محلول پلیمری، می‌توانند بر سرعت فرایند رسوب‌دهی و در نتیجه شکل‌شناسی غشای تهیه‌شده از این روش، اثرگذار باشند. بنابراین، انتخاب سامانه حلال-ضدحلال در روش وارونگی فاز، می‌تواند اثر شایان توجهی بر شکل‌شناسی غشا، خواص مکانیکی، قابلیت جداسازی و مشخصه‌های بین‌سطحی آن داشته باشد. پلیمر استفاده‌شده در این فرایند، باید به‌راحتی در حلال مصرفی حل‌پذیر یا پراکنش‌پذیر باشد. معمولاً هرچقدر سازگاری یا حل‌پذیری ذاتی سامانه حلال-ضدحلال بیشتر باشد، فرایند وارونگی فاز سریع‌تر انجام می‌شود و در نتیجه غشاهایی با تعداد منفذهای بیشتر شکل می‌گیرد. در حالتی که مقدار سازگاری سامانه حلال-ضدحلال

جدول۴- محاسبه چگالی انرژی نسبی (relative energy density, RED) برای حلال‌های متداول و PU.

Table 4. Calculation of relative energy density (RED) for conventional solvents and PU.

Material	R_0 ($MPa^{1/2}$)		δ_d ($MPa^{1/2}$)	δ_p ($MPa^{1/2}$)	δ_h ($MPa^{1/2}$)
PU [38]	8.2		17.9	9.6	5.9
	Ra ($MPa^{1/2}$)	RED	δ_d ($MPa^{1/2}$)	δ_p ($MPa^{1/2}$)	δ_h ($MPa^{1/2}$)
Acetonitrile	9.8	1.2	15.3	17.9	6.1
Benzene	9.2	1.1	18.4	1.0	2.9
n-Butanol	11.3	1.4	15.9	5.7	15.7
Dichloromethane	3.9	0.5	18.2	6.3	7.8
N,N-Dimethylacetamide	5.2	0.6	16.8	11.5	10.2
Dimethyl formamide	6.8	0.8	17.4	13.7	11.2
Dimethyl sulfoxide	8.0	1.0	18.4	16.3	10.2
Ethanol	14.2	1.7	15.8	8.8	19.4
Ethyl acetate	6.1	0.7	15.8	5.3	7.2
Diisopropyl ether	9.7	1.2	14.1	2.9	5.1
Tetrahydrofuran	3.2	0.4	19.0	10.2	3.7
Toluene	9.1	1.1	18.0	1.4	2.0
Trichloroethylene	6.5	0.8	18.0	3.1	5.3
Water	37.3	4.5	15.5	16.0	42.3
Xylene	9.1	1.1	17.6	1.0	3.1
Methanol	19.3	2.4	12.2	22.2	15.1

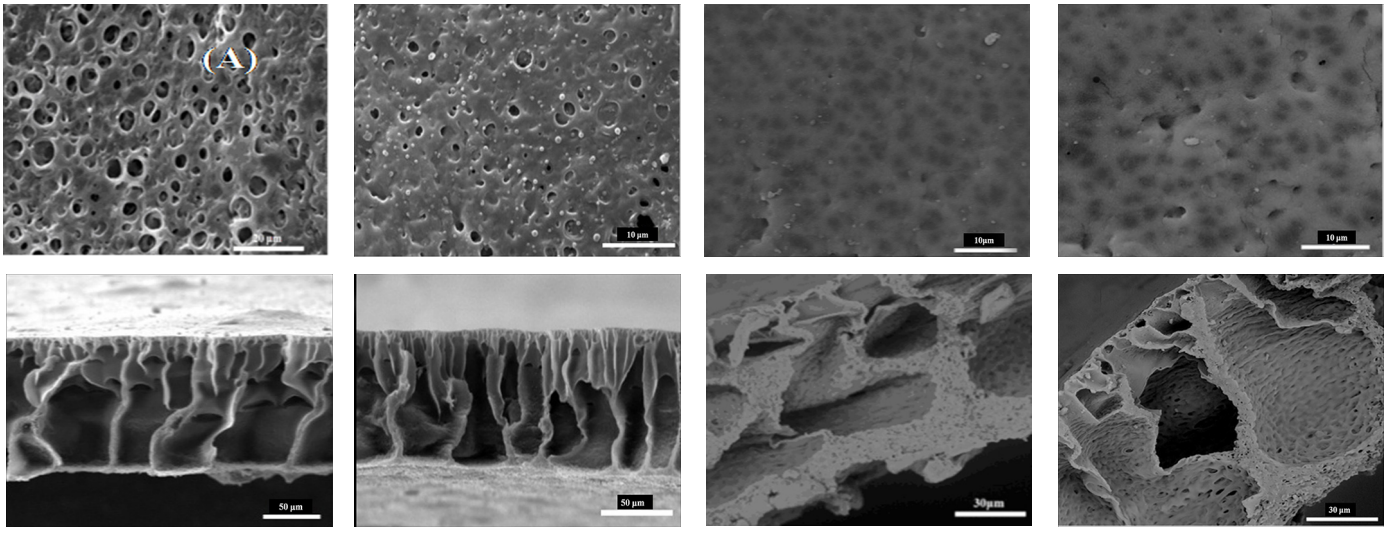
کمتر باشد، غشاهایی با لایه بالایی نامتخلخل متراکم شکل خواهد گرفت [۳۸-۳۴،۱۰،۸]. اختلاف پارامتر انحلال‌پذیری پلیمر و حلال (Ra)، معیاری از مقدار سازگاری آن‌ها بر اساس پارامترهای انحلال‌پذیری Hansen است [۷]:

$$Ra = \sqrt{4(\delta_{d2} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{d2} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{d2} - \delta_{d2})^2} \qquad (۱)$$

در این معادله، δ_d، δ_p و δ_h به‌ترتیب پارامترهای انحلال‌پذیری Hansen ($MPa^{1/2}$) به نیروهای پراکنشی، قطبی و انرژی پیوند هیدروژنی مربوط هستند. اختلاف انرژی نسبی (relative rnergy difference, RED) معادل با R_a/R_0 بوده که R_0 شعاع برهم‌کنش کره پارامتر حلالیت Hansen است. به‌منظور حل‌شدن پلیمر در حلال، باید مقدار RED بیش از ۱ نباشد و حل‌پذیری پلیمر با نزدیک‌شدن این مقدار به عدد صفر افزایش می‌یابد. بنابراین، توجه به عامل‌های عنوان‌شده، ابزاری به‌منظور کنترل شکل‌شناسی و در نتیجه خواص زیرآیندهای متخلخل تهیه‌شده از روش وارونگی فاز و در نهایت خواص غشاهای کامپوزیتی است. فاصله پارامتر انحلال‌پذیری ($MPa^{1/2}$) پلیمر و حلال (R_a) را می‌توان معیاری از مقدار سازگاری آن‌ها بر اساس پارامترهای حلالیت Hansen در نظر گرفت. از این‌رو، در پژوهش حاضر، هدف استفاده از رسوب‌دهی غرقه‌ای برای تهیه زیرآیندهای PU بود. مقدار RED برای PU محاسبه و نتایج در جدول ۴ آمده است. بنابراین، با توجه به مقادیر RED، می‌توان حلال‌های قابل استفاده برای تهیه غشاهای PU را انتخاب کرد. با توجه به محاسبات انجام‌شده، در این پژوهش، از حلال DMF و مخلوط ضدحلال‌های متانول-آب برای تهیه غشاهای PU استفاده شد و اثر غلظت محلول پلیمری و ترکیب حمام انعقاد بر شکل‌شناسی زیرآیندهای PU بررسی شد.

بررسی اثر غلظت محلول پلیمری بر شکل‌شناسی زیرآیند PU

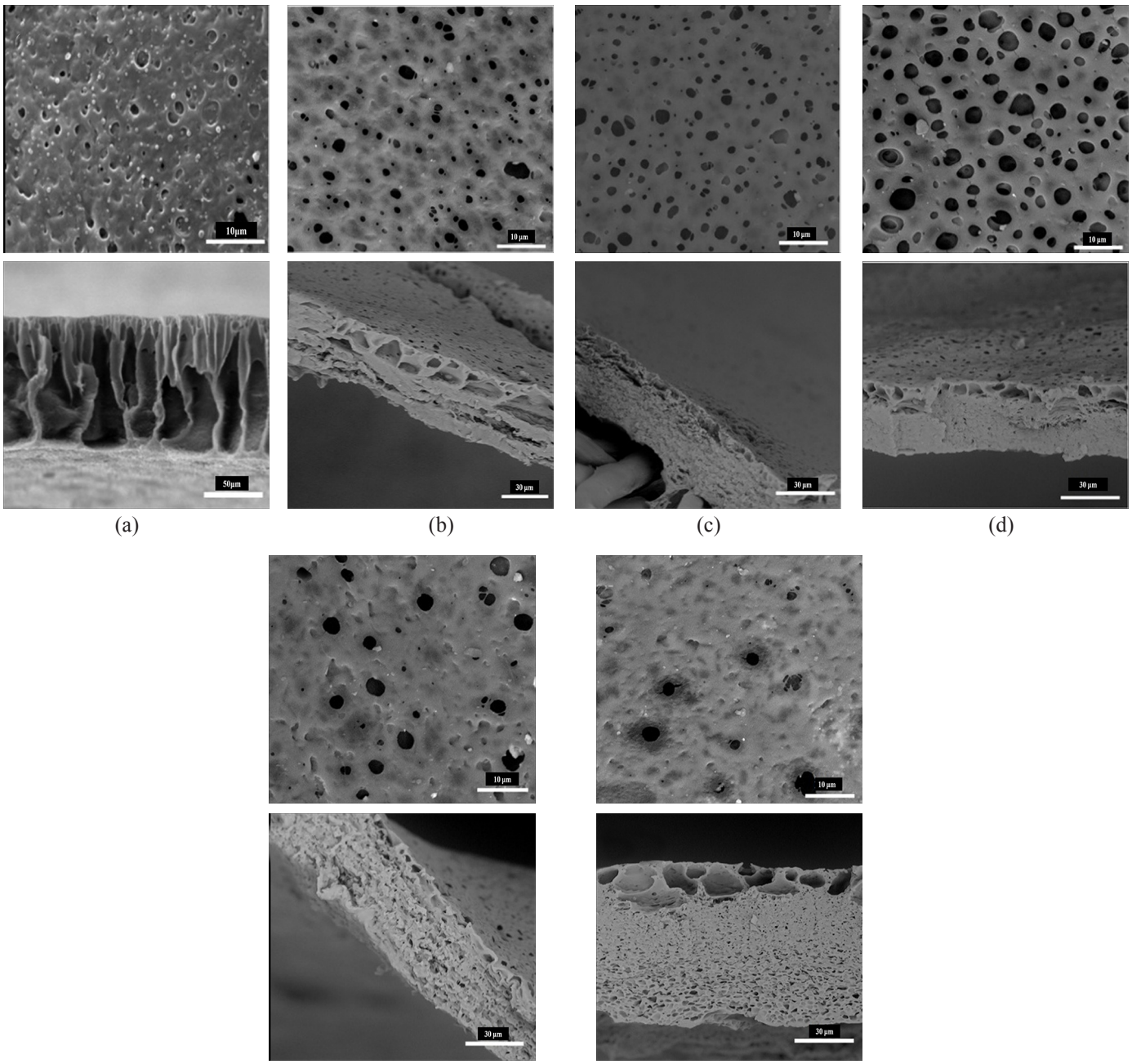
برای بررسی اثر غلظت محلول پلیمری بر شکل‌شناسی زیرآیند PU، غشاهایی از محلول‌ها با ترکیب درصدهای ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰٪ وزنی از PU در حلال DMF تهیه شدند. اثر غلظت محلول پلیمری بر شکل‌شناسی غشاهای PU، در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل‌شناسی مقطع عرضی غشاهای تهیه‌شده قابل مشاهده است، صرف‌نظر از غلظت محلول پلیمر، در حالتی که از ضدحلال آب برای تهیه غشاها استفاده شده است، درشت‌حفره‌های انگشتی در زیر سطح پوسته متراکم در مقطع عرضی غشاهای نامتقارن PU ظاهر شده‌اند. ساختار شکل‌شناسی غشاهای تهیه‌شده، بیان‌کننده این نکته است که فرایند رسوب‌دهی غالباً با فرایند جدایی فاز آنی انجام شده است [۷،۳۹]. اگرچه با افزایش غلظت محلول پلیمری، تعداد و ابعاد منفذهای ظاهرشده در سطح غشاهای تهیه‌شده کاهش یافته است. این موضوع ممکن است، به گران‌روکشسانی بیشتر محلول‌های پلیمری در اثر افزایش غلظت مرتبط باشد که از فرایند جدایی فاز



(a) (b) (c) (d)

شکل ۸- ریزنگارهای SEM غشاهای PU (دمای حمام ضدحلال آب ۲۵°C بود): (a) ۱۰٪ وزنی PU، (b) ۲۰٪ وزنی PU، (c) ۲۵٪ وزنی PU، (d) ۳۰٪ وزنی PU (تصاویر بالا و پایین به‌ترتیب از سطح و مقطع عرضی هستند).

Fig. 8. SEM micrographs of PU membranes (the temperature of the non-solvent bath was 25°C): (a) 10% wt PU, (b) 20% wt PU, (c) 25% wt PU, and (d) 30% wt PU (the top and bottom images are of the surface and cross-setion, respectively).



شکل ۹- ریزنگارهای SEM غشاهای PU: (a) ۲۰٪ وزنی PU (حمام انعقاد دارای آب)، (b) ۲۰٪ وزنی PU (حمام انعقاد دارای مخلوط ۸۰/۲۰ متانول/آب)، (c) ۲۰٪ وزنی PU (حمام انعقاد دارای مخلوط ۷۰/۳۰ متانول/آب)، (d) ۲۰٪ وزنی PU (حمام انعقاد دارای مخلوط ۵۰/۵۰ متانول/آب)، (e) ۲۵٪ وزنی PU (حمام انعقاد دارای مخلوط ۵۰/۵۰ متانول/آب) و (f) ۳۰٪ وزنی PU (حمام انعقاد دارای مخلوط ۵۰/۵۰ متانول/آب) (۲۵°C) (تصاویر بالا و پایین به‌ترتیب از سطح و مقطع عرضی هستند).

Fig. 9. SEM micrographs of PU membranes: (a) 20% wt of PU (water coagulation bath), (b) 20% wt of PU (the coagulation bath contained a mixture of methanol/water 20/80), (c) 20% wt of PU (the coagulation bath contained a mixture of methanol/water 30/70), (d) 20% wt of PU (the coagulation bath contained a mixture of methanol/water 50/50), (e) 25% wt of PU (the coagulation bath contained a mixture of methanol/water 50/50), and (f) 30% wt of PU (the coagulation bath contained a mixture of methanol/water 50/50) (25°C), (the top and bottom images are of the surface and cross-section, respectively).

آنی جلوگیری کند [۳۹] و شکل‌گیری درشت‌منفذها در فرایند رسوب‌دهی در اثر ضدحلال را به‌تأخیر اندازد [۱۰،۳۷،۴۰]. با توجه به مراجع، افزایش غلظت محلول متشکل از پلی‌اترسولفون نیز موجب کاهش تعداد و ابعاد منفذهای ظاهرشده در سطح غشاهای نامتقارن تهیه‌شده از محلول سه‌جزئی پلی‌اتر سولفون-دی‌متیل‌سولفواکسید-آب شده است [۳۷].

بررسی اثر ترکیب حمام انعقاد بر شکل‌شناسی زیرآیند PU

انتخاب ضدحلال، از جمله عواملی است که بر سرعت رسوب‌دهی و شکل‌شناسی غشاها اثر می‌گذارد. زمانی که فیلم نازکی از پلیمر ریخته‌گری شده و در حمام ضدحلال فروبرده می‌شود، انحلال‌پذیری حلال-ضدحلال و سازگاری ضدحلال-پلیمر، می‌تواند بر ساختار شکل‌شناسی غشای تهیه‌شده اثرگذار باشد. آب معمولاً به‌عنوان ضدحلال استفاده می‌شود، اما ضدحلال‌های دیگری مانند الکل‌ها نیز می‌توانند به عنوان انعقادکننده خارجی استفاده شوند. در این مطالعه، از مخلوطی از ضدحلال‌های آب-متانول برای تهیه غشاهای PU استفاده شد و اثر ضدحلال بر شکل‌شناسی غشاهای PU بررسی شده است.

اثر ترکیب‌درصد حمام تعلیق بر شکل‌شناسی غشاهای PU در شکل ۹ نشان داده شده است. ساختار شکل‌شناسی غشاهایی که از محلول ۲۰٪ وزنی PU و با استفاده از مخلوط آب-متانول با نسبت‌های ۰، ۳۰ و ۵۰٪ مولی متانول تهیه شده، در شکل ۹ (a) و (d) نشان داده شده است. ساختار شکل‌شناسی مقطع عرضی غشاهای PU در حالتی که از ضدحلال آب استفاده شده، غالباً از درشت‌حفره‌های انگشتی تشکیل شده است (شکل ۹ (a)). زمانی که از مخلوطی از ضدحلال‌ها به‌عنوان منعقدکننده استفاده شد، ساختار غشاها غالباً از شکل‌شناسی اسفنجی برخوردار بوده و بخش کوچکی از شکل‌شناسی انگشتی در سطح بالایی غشاها قابل مشاهده است (شکل ۹ (b) و (d)) از سوی دیگر، همان‌طور که در شکل ۹ (a) و (d) قابل مشاهده است، اندازه و ابعاد منفذهای ظاهرشده در سطح غشاهای تهیه‌شده با افزایش غلظت متانول افزایش می‌یابد. تغییرات مشاهده‌شده در شکل‌شناسی مقطع عرضی غشاهای تهیه‌شده را می‌توان به کاهش سرعت تبادل حلال-ضدحلال در اثر افزایش غلظت متانول مرتبط دانست. برای توصیف تغییرات به‌وجودآمده، پارامترهای انحلال‌پذیری مخلوط سه‌جزئی پلیمر-حلال/ضدحلال در نظر گرفته شده است. پارامترهای انحلال‌پذیری حلال و ضدحلال‌های استفاده‌شده در این پژوهش، به‌طور خلاصه در جدول ۵ آمده است. پارامتر انحلال‌پذیری مخلوط دوجزئی ضدحلال‌ها با استفاده از معادله (۲) محاسبه شده است [۹]:

$$\delta_{i,mix} = \frac{X_1V_1\delta_{i,1} + X_2V_2\delta_{i,2}}{X_1V_1 + X_2V_2}, i = d, p, h \qquad (۲)$$

در این معادله، X جزء مولی، V حجم مولی و زیرنویس‌های ۱ و ۲ به‌ترتیب متعلق به حلال و ضدحلال هستند. تفاوت بین پارامترهای انحلال‌پذیری PU و ضدحلال‌ها به‌صورت (پلی‌یورتان-آب) > (پلی‌یورتان-متانول) است. تفاوت بیشتر پارامترهای انحلال‌پذیری پلیمر-ضدحلال، می‌تواند موجب افزایش سرعت فرایند رسوب‌دهی شود. با افزایش غلظت متانول (کاهش پارامتر انحلال‌پذیری مخلوط ضدحلال‌ها)، اختلاف پارامتر انحلال‌پذیری بین پلیمر و مخلوط ضدحلال‌ها در حمام انعقاد کاهش می‌یابد که در نتیجه می‌تواند موجب کاهش سرعت تبادل حلال-ضدحلال و افزایش ساختار اسفنجی شود. فرایند رسوب‌دهی را می‌توان به فرایند نفوذ تبادلی حلال-ضدحلال نیز مرتبط کرد [۳۹]. معمولاً نفوذ سریع‌تر ضدحلال در حلال، موجب فرایند رسوب‌دهی سریع‌تر می‌شود. ضرایب نفوذ دوتایی سامانه‌های حلال-ضدحلال با روش ارائه‌شده توسط Reid و همکاران محاسبه شده است [۳۹،۴۱،۴۲]:

$$D^{o}_{AB} = 1.55\times10^{-8}(V_B^{0.27}/V_A^{0.42})\times(T^{1.29}/\eta_B^{0.92})(\sigma_B^{0.125}/\sigma_B^{0.105}) \qquad (۳)$$
$$\text{(Hayduk – Minhas)}$$

در این معادله، D^0_{AB} ضریب نفوذ حل‌شونده A با غلظت کم در حلال B (cm²/s)، V_A و V_B حجم مولی حل‌شونده A و حلال B در دمای جوش نرمال (cm²/s)، T دما (K)، η_B گران‌روی حلال B (cP) و σ_A و σ_B انرژی سطحی حل‌شونده A (mN/m) و حلال B هستند. ضریب نفوذ آب در حلال DMF با استفاده از معادله Hayduk-Minhas محاسبه و در جدول ۶ آمده است.

همان‌طور که دیده می‌شود، ضرایب نفوذ ضدحلال‌ها (آب و متانول)

جدول ۵ -پارامترهای انحلال‌پذیری مخلوط آب-متانول.

Table 5. Solubility parameters of water/methanol mixture.

Chemicals	δ_t (MPa$^{1/2}$)	δ_d (MPa$^{1/2}$)	δ_p (MPa$^{1/2}$)	δ_h (MPa$^{1/2}$)
H_2O	47.8	15.5	16.0	42.3
MeOH	29.5	15.1	12.2	22.2
DMF	24.8	17.4	13.7	11.2
H_2O:MeOH, 80:20	40.9	15.4	14.6	35.1
H_2O:MeOH, 70:30	38.6	15.3	14.1	32.4
H_2O:MeOH, 50:50	34.9	15.2	13.4	28.4
PU	21.2	17.9	9.6	5.9

در حلال DMF به‌ترتیب آب > متانول است که با نتایج مطالعه شکل‌شناسی غشاها سازگار است. تعدادی از پژوهشگران، اثر الکل‌ها را به‌عنوان منعقدکننده خارجی بر شکل‌شناسی غشاهای پلی(وینیلیدن فلوئورید) بررسی کرده‌اند [۳۹]. افزودن الکل‌ها به حمام انعقاد، موجب به تعلیق‌افتادن فرایند جدایی فاز شده و در نتیجه شکل‌شناسی غشاها از حالت سلول‌های به‌هم‌متصل (interconnected) به حالت گلبول‌های به‌هم‌متصل تغییر یافته است. مشاهدات مشابهی نیز توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است [۴۳]. اثر غلظت محلول پلیمری نیز بر شکل‌شناسی غشاهای تهیه‌شده از مخلوط ضدحلال‌ها بررسی شد. ساختار شکل‌شناسی غشاهای تهیه‌شده از محلول‌های پلیمری با غلظت‌های ۲۰، ۲۵ و ۳۰٪ وزنی با مخلوط ضدحلال‌های آب-متانول با ترکیب ۵۰/۵۰ در شکل ۹ (d) و (e) نشان داده شده است. اندازه و تعداد منفذهای ظاهرشده در سطح غشاها، با افزایش غلظت محلول پلیمری کاهش یافته است. در حالی که ترکیبی از شکل‌شناسی اسفنجی و انگشتی در مقطع عرضی غشاها ظاهر شده است.

بنابراین، از دیدگاه ترمودینامیکی و نیز با توجه به محاسبات ضرایب نفوذ، می‌توان نتیجه گرفت، استفاده از آب به‌عنوان ضدحلال نسبت به متانول، موجب افزایش سرعت فرایند رسوب‌دهی می‌شود. در حالی که اثر عکس به‌دلیل وجود متانول دیده می‌شود و در نتیجه موجب شکل‌گیری شکل‌شناسی اسفنجی در ساختار غشاها می‌شود. افزایش غلظت محلول پلیمری نیز عامل دیگری است که می‌تواند فرایند رسوب‌دهی را به‌تأخیر انداخته و در نتیجه بر شکل‌شناسی زیرآیندهای PU اثر بگذارد. این عامل بیشتر بر شکل‌شناسی سطح غشاهای تهیه‌شده اثر می‌گذارد و تعداد و ابعاد منفذهای ظاهرشده بر سطح غشاها را کاهش می‌دهد. مقایسه ابعاد منفذهای ظاهرشده در سطح غشاها در حالت‌های مختلف در جدول ۷ و شکل ۱۰ آمده است.

جدول ۶- خواص حلال‌ها و ضدحلال‌های (آب و متانول) استفاده‌شده در تهیه زیرآیند PU.

Table 6. The properties of solvents and non-solvents (water and methanol) used for the preparation of PU substrate.

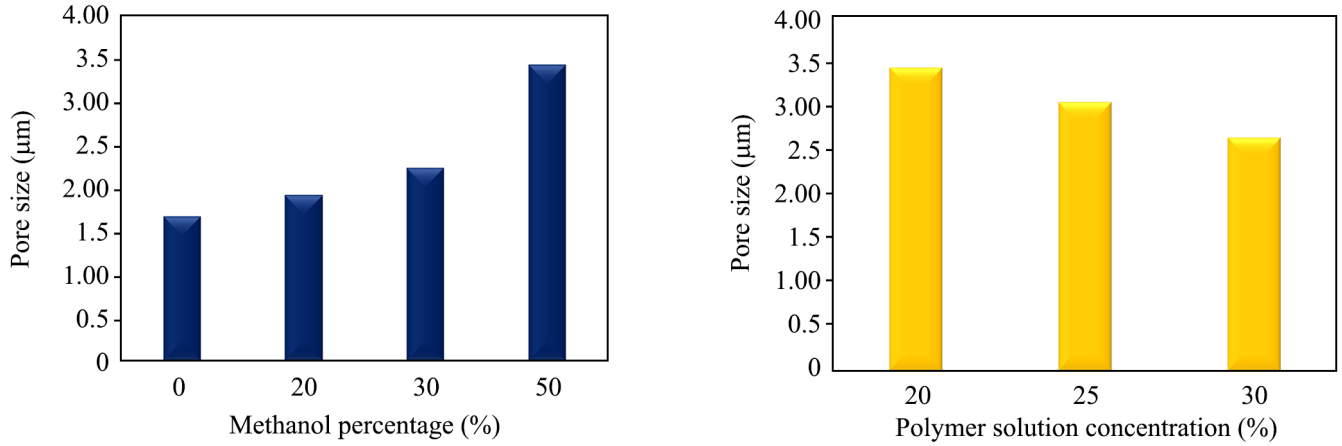
Properties	Water	Methanol	DMF
Molecular volume (Å^3)	30.00	67.00	128.00
Boiling point (°C)	100.00	64.50	153.00
Vapor pressure (mmHg at 20°C)	17.50	96.00	2.70
Specific density	1.00	0.79	0.94
Viscosity (10^{-3} Pa.s)	1.00	0.60	0.92
$D^0_{NS\ in\ DMF}$ (10^{-6} cm^2/s)	25.00	20.12	-

در ساخت غشاهای لایه‌ای، توجه به دو عامل انرژی سطحی و پارامتر انحلال‌پذیری زیرآیند و لایه پوششی، اهمیت دارد. انرژی سطحی و آب‌گریزی کوپلیمرهای PDMS و زیرآیند PU، نقش مهمی در پوشش‌دهی زیرآیند PU به‌وسیله کوپلیمرهای PDMS و تهیه غشاهای لایه‌ای ایفا می‌کند. برای بهبود پوشش‌دهی زیرآیند، مقدار انرژی سطحی لایه پوششی (کوپلیمرهای PDMS) باید کمتر از زیرآیند باشد [۴۴]. پلیمرهای تشکیل‌شده از پیکره سیلوکسانی و گروه‌های آویز هیدروکربنی، مانند گروه متیل، اجازه شکل‌گیری سطوح کاملاً فشرده هیدروکربنی را فراهم می‌آورند. گروه‌های آویز به‌دلیل انعطاف‌پذیری زیاد زنجیر سیلوکسان، امکان آزادی چرخش زیادی را فراهم می‌کنند [۴۴،۴۵]. انرژی سطحی و زاویه تماس قطره

جدول ۷- مقایسه میانگین اندازه منفذهای ظاهرشده در سطح غشاهای PU (۲۵°C).

Table 7. A comparison of average size of pores appeared at the surface of PU membranes (25°C).

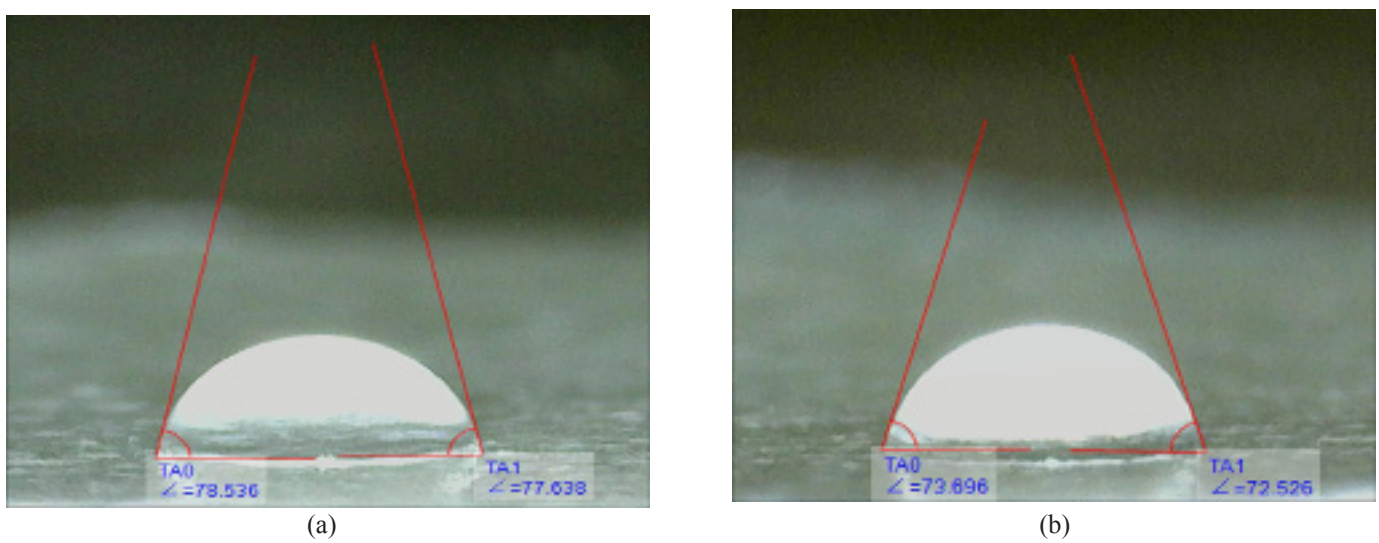
Substrate	Non-solvent	Polymer dope concentration (wt%)	Pore size (μm)
M1	Water	10	4.31
M2	Water	20	1.67
M3	Water	25	Without pore
M4	Water	30	Without pore
M5	Methanol:water 20:80	20	1.92
M6	Methanol:water 30:80	20	2.23
M7	Methanol:water 50:50	20	3.42
M8	Methanol:water 50:50	25	3.03
M9	Methanol:water 50:50	30	2.63



شکل ۱۰- نحوه تغییرات اندازه منفذ سطح غشاهای PU در اثر (a) تغییر غلظت متانول (غلظت محلول پلیمری ٪۲۰ وزنی، دمای ۲۵°C) و (b) تغییر غلظت محلول پلیمری (مخلوط ۵۰/۵۰ از ضدحلال‌های آب/متانول، دمای ۲۵°C)

Fig. 10. Evolution of surface pore sizes of PU membranes by the effect of (a) changing the concentration of methanol (polymer solution concentration of 20% wt, 25°C) and (b) changing the concentration of polymer solution (the 50/50 mixture of methanol/water, 25°C).

آب روی سطوح کوپلیمرهای PDMS، به‌خوبی مقدار آب‌گریزی آن‌ها را مشخص می‌کند. در حالی که مقدار آب‌گریزی سطوح این کوپلیمرها، به‌واسطه تغییر قطعه سخت (قطعه پلی‌آکریلاتی) (قطعه شکل‌دهنده ساختار کوپلیمر) تغییر می‌کند (شکل ۵). مقایسه انرژی سطحی کوپلیمرهای PDMS با PU در بخش‌های پیشین حاکی از امکان پوشش‌دهی زیرآیند PU به‌وسیله کوپلیمرهای PDMS است (شکل ۵). افزون بر این، نتایج نشان می‌دهد، با تغییر شکل‌شناسی غشاهای PU (از شکل‌شناسی انگشتی به شکل‌شناسی اسفنجی)، مقدار آب‌گریزی سطوح تغییر چندانی ندارد (زاویه تماس از °۷۷ به °۷۲ تغییر یافته است) (شکل ۱۱). گروهی از پژوهشگران تغییر زاویه تماس سطح غشای پلی‌پروپیلن در اثر تغییر شکل‌شناسی را بررسی کرده‌اند. مطالعه این گروه نیز حاکی از آن بود که مقدار آب‌گریزی سطوح در اثر تغییر شکل‌شناسی حدود °۵ تغییر یافته است [۴۶]. بنابراین انتظار می‌رود، با تغییر شکل‌شناسی زیرآیند PU



شکل ۱۱- زاویه تماس قطره آب با زیرآیند PU با دو شکل‌شناسی (a) انگشتی (M3) و (b) اسفنجی (M8).

Fig. 11. The contact angle of water with PU substrate with two morphology (a) finger-like (M3) and (b) sponge-like (M8).

از شکل‌شناسی انگشتی به شکل‌شناسی اسفنجی، تغییری در امکان پوشش‌دهی این زیرآیند به‌وسیله کوپلیمرهای PDMS ایجاد نشود.

با توجه به پارامتر انحلال‌پذیری زیرآیند PU (جدول ۵) و کوپلیمرهای PDMS (δ=۲۲-۲۵ $MPa^{1/2}$) و مطالعات انجام‌شده در بخش‌های پیشین، محلول کوپلیمرهای PDMS با حلال تولوئن برای ساخت غشاهای لایه‌ای آماده‌سازی شدند. سایر پژوهشگران نیز اثر حلال خوب برای لایه پوششی را بر آماده‌سازی غشاهای لایه‌ای و کاهش مقدار نفوذ لایه پوششی به درون زیرآیند تأکید کرده‌اند [۵،۴۷]. بنابراین، با توجه به انرژی سطحی و انحلال‌پذیری کوپلیمرهای PDMS و زیرآیند PU، غشاهای لایه‌ای آماده‌سازی شدند، تصاویر SEM مقطع عرضی غشاهای تهیه‌شده در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

بررسی خواص تراوایی غشاهای لایه‌ای کوپلیمرهای PDMS/زیرآیند PU

گازتراوایی غشاهای پلیمری، با سازوکار حل‌پذیری-نفوذ و بر اساس حل‌پذیری گاز به‌ویژه در غشا و نفوذ آن در ماتریس متراکم غشاهای پلیمری (سازوکارهای دیگری مانند غربالگری مولکولی و نفوذ Knudsen نیز وجود دارد) انجام شده و به‌کمک معادله (۴) بیان می‌شود [۲،۲۲،۴۸]:

$$P = DS \qquad (۴)$$

در این معادله، P ضریب تراوایی ($cm^3(STP).cm.cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$)، D ضریب نفوذ و S ضریب حل‌پذیری گاز هستند. گازتراوایی معمولاً با معادله (۵) بیان می‌شود:

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{A\Delta p} \qquad (۵)$$

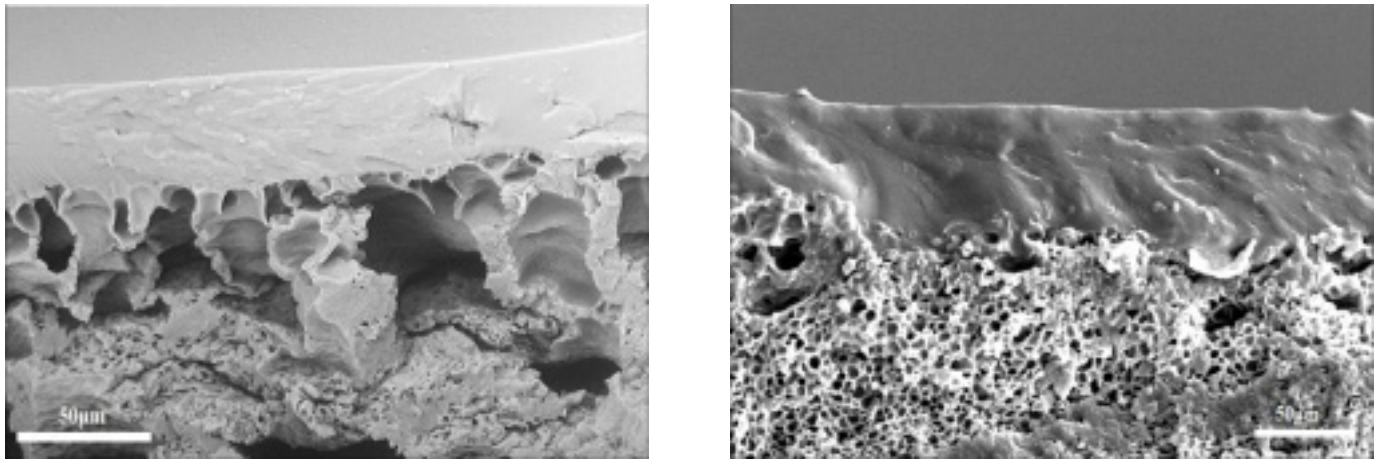
در این معادله، l ضخامت مؤثر غشا (cm)، Q سرعت عبور جریان گاز از غشا (cm^3/s)، A سطح مقطع غشا (cm^2) و Δp اختلاف فشار (cmHg)، در دو سطح غشاست. گزینش‌پذیری ایده‌آل گاز A نسبت به گاز B با معادله (۶) بیان می‌شود:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{D_A}{D_B}\right)\left(\frac{S_A}{S_B}\right) \qquad (۶)$$

گزینش‌پذیری ایده‌آل، معمولاً به‌صورت نسبت تراوایی خالص گازها تعریف و گزارش می‌شود. همان‌طور که در معادله (۳) بیان شده است، گزینش‌پذیری ضریب نفوذ (D_A/D_B) و حل‌پذیری (S_A/S_B) دو گاز بر گزینش‌پذیری کلی پلیمر اثر می‌گذارد. گزینش‌پذیری غشاهای پلیمری را Robson و همکاران [۴۹،۵۰] به‌صورت تابع کاهشی از گازتراوایی و مطابق با معادله (۷) تعریف کرده‌اند:

$$P_A = k\alpha_{AB}^{n} \qquad (۷)$$

به‌منظور تحلیل نتایج خواص تراوایی غشاهای لایه‌ای، فهم سازوکار عبوردهی گاز آن‌ها اهمیت دارد. مقاومت کلی غشای کامپوزیتی در



(a) (b)

شکل ۱۲- ریزنگارهای SEM از مقطع عرضی غشاهای لایه‌ای کوپلیمرهای PDMS تهیه‌شده با استفاده از زیرآیند PU با شکل‌شناسی (a) انگشتی (M3) و (b) اسفنجی (M8).

Fig. 12. Cross-sectional SEM micrographs of PDMS copolymers layered membranes prepared using PU substrate with (a) finger-like and (b) sponge-like morphology structures.

برابر عبور گاز را می‌توان به لایه پوششی، لایه متراکم و زیرآیند متخلخل نسبت داد. این در حالی است که، لایه متراکم نقش مؤثری در تعیین بازده جداسازی ایفا می‌کند [۵۱،۵۲]. گازتراوایی از غشای کامپوزیتی چندلایه‌ای را می‌توان مشابه با مدارهای الکتریکی در نظر گرفت و به‌کمک مدل مقاومت بیان کرد [۵۳-۵۱]. تراوایی (P/l) غشای کامپوزیتی، با مقاومت کلی (R_m) آن رابطه عکس دارد و به‌کمک معادله (۸) بیان می‌شود:

$$R_m = \frac{\Delta p}{Q} = \frac{1}{(P/l)A} = \sum R_i \quad (۸)$$

بنابراین، با درنظرگرفتن ساختار کلی غشای لایه‌ای (شکل ۱)، مقاومت کلی این غشا را می‌توان به پنج قسمت تقسیم‌بندی کرد (R_i): (۱) مقاومت لایه پوششی (R_1)، (۲) مقاومت بخش‌هایی از منفذهای لایه متراکم که با لایه پوشش پر شده است (R'_2)، (۳) مقاومت لایه متراکم به‌تنهایی (R''_2)، (۴) مقاومت منفذها در لایه متخلخل (R'_3) و (۵) مقاومت پلیمر در لایه متخلخل (R''_3). اجزای نام‌برده را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد:

$$R_1 = \frac{l_1}{P_1 A} \quad (۹)$$

$$R'_2 = \frac{l_2}{P_1 A \varepsilon} \quad (۱۰)$$

$$R''_2 = \frac{l_2}{P_2 A (1-\varepsilon)} \quad (۱۱)$$

در این روابط، l_1 و l_2 به‌ترتیب ضخامت لایه پوششی و لایه متراکم هستند. با توجه به اینکه:

$$R_{2tot} = \frac{R'_2 R''_2}{R'_2 + R''_2} \quad (۱۲)$$

با ترکیب کردن معادله‌های پیشین، معادله (۱۳) به‌دست می‌آید:

$$R_{2tot} = \frac{l_2}{P_1 A \varepsilon + P_2 A (1-\varepsilon)} \quad (۱۳)$$

در این معادله، ε مقدار منفذهای سطح لایه متراکم زیرآیند ($\varepsilon \leq 1$) و P_1 و P_2 به‌ترتیب تراوایی ذاتی لایه پوشش و زیرآیند هستند. در محاسبات می‌توان از مقاومت لایه متخلخل در برابر عبور جریان گاز صرف‌نظر کرد [۵۳-۵۱]:

$$\frac{R'_3 R''_3}{R'_3 + R''_3} = 0 \quad (۱۴)$$

بنابراین انتظار می‌رود، شکل‌شناسی و ساختار لایه پوشش، لایه متراکم و زیرآیند، تعیین‌کننده عملکرد و قابلیت جداسازی گاز غشاهای کامپوزیتی باشند. این عامل‌ها به‌طور کلی به‌واسطه روش ساخت غشاهای کامپوزیتی و زیرآیند تعیین می‌شوند. افزون بر این، انتظار می‌رود، ساختار شیمیایی و خواص ذاتی مواد استفاده‌شده در زیرآیند و لایه پوششی نیز بر عملکرد نهایی غشای کامپوزیتی اثرگذار باشد. خواص تراوایی غشاهای کامپوزیتی تهیه‌شده در این مطالعه، در جدول ۸ آمده است. مقایسه خواص تراوایی غشاهای لایه‌ای تهیه‌شده از زیرآیند PU با دو شکل‌شناسی انگشتی (M_3) و اسفنجی (M_8)، نشان می‌دهد که با تغییر شکل‌شناسی زیرآیند از شکل‌شناسی انگشتی به اسفنجی، مقدار گازتراوایی CO_2 از غشاهای تهیه‌شده افزایش یافته است (از مقدار ۱/۵۸ GPU به ۴/۵۳ GPU). حال آنکه مقدار گزینش‌پذیری غشاهای لایه‌ای کاهش یافته است (از ۲۱/۹۴ به ۱۲/۵۷). تغییرات مشاهده‌شده را می‌توان به تغییر شکل‌شناسی مقطع عرضی زیرآیند و مقدار منفذهای سطح زیرآیند (ε) مرتبط کرد (شکل‌های ۸، ۹ و ۱۲). با افزایش تعداد منفذها در سطح زیرآیند، مقدار نفوذ لایه پوششی به درون لایه متراکم افزایش می‌یابد (شکل ۱، معادله‌های (۱۴-۸)). این موضوع در نهایت می‌تواند به افزایش تراوایی از غشاهای لایه‌ای منجر شود. در حالتی که از زیرآیند PU با شکل‌شناسی انگشتی استفاده شد، به‌دلیل مقدار منفذهای ناچیز لایه متراکم (شکل ۸)، می‌توان گفت، لایه متراکم فقط از PU تشکیل شده است ($P\,CO_2$ = ۰/۰۴۴ GPU, $\alpha\,(CO_2/N_2)$ = ۴۹/۲۲). این در حالی است که وقتی زیرآیند با شکل‌شناسی اسفنجی استفاده شود، لایه متراکم از لایه‌های کوپلیمر PDMS ($P\,CO_2$ = ۴/۵۴ GPU, $\alpha\,(CO_2/N_2)$ = ۴/۱) و PU ($P\,CO_2$ = ۰/۰۴۴ GPU, $\alpha\,(CO_2/N_2)$ = ۴۹/۲۲) تشکیل شده است که به‌طور موازی نسبت به یکدیگر قرار دارند (شکل ۱). Zhu و همکاران نیز نتایج مشابهی را درباره اثر منفذهای سطح زیرآیند پلی‌کربنات بر گزینش‌پذیری گاز غشاهای کامپوزیتی پلیمر فلوئوردار-پلی‌کربنات گزارش کرده‌اند [۵۴]. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهشگران نیز درباره اثر منفذهای سطح زیرآیند بر خواص تراوایی غشاهای لایه‌ای گزارش شده است [۵۱].

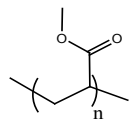
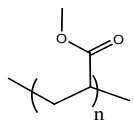
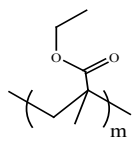
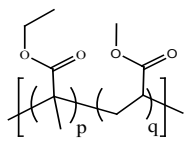
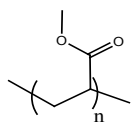
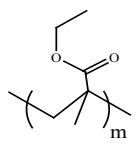
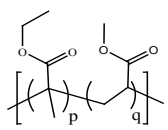
گازتراوایی غشاهای پلیمری نامتخلخل به‌عنوان تابعی از حل‌پذیری و ضریب نفوذ بیان می‌شود ($P = SD$) [۲،۱۸،۵۵]. حل‌پذیری (S) گاز در پلیمر، با تغییرات انرژی آزاد فرایند جذب تعیین می‌شود که مجموعی از فرایند متراکم‌شدن (c) و انحلال (s) گاز در پلیمر است. این در حالی است که فرایند متراکم‌شدن نقش مهم‌تری ایفا می‌کند [۲،۵۶].

از آنجا که دمای بحرانی گاز کربن دی‌اکسید (۳۰۴/۲ K) بیشتر از گاز نیتروژن (۱۲۶/۲ K) است، کوپلیمرهای سنتزشده قابلیت خوبی برای جداسازی گازهای CO_2/N_2 نشان می‌دهند. افزون بر این، موضع‌های چهارقطبی و اسید لوئیس و بازی در ساختار CO_2، ممکن است موجب برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی این گاز با پلیمرهای مختلف شود [۵۷]. بنابراین، تمایل زیاد قطعات PDMS و پلی(آلکیل (مت) آکریلات)ها به گاز کربن دی اکسید، می‌تواند موجب آسانی جذب و گازتراوایی کربن دی‌اکسید از غشاهای کوپلیمرهای قطعه‌ای تهیه‌شده در این مطالعه شود. قطر سینتیکی گازها پارامتر دیگری است که بر مقدار عبورپذیری آن‌ها از غشاهای پلیمری اثرگذار است، بنابراین مقدار کمتر قطر سینتیکی گاز کربن دی‌اکسید (۳/۳ Å) در مقایسه با گاز نیتروژن (۳/۶ Å)، ضریب نفوذ و در نتیجه تراوایی غشاها برای این گاز را آسان می‌کند [۵۸].

در مقایسه خواص تراوایی غشاهای لایه‌ای (جدول ۸) با غشاهای تک‌لایه کوپلیمرهای PDMS، می‌توان گفت، غشاهای لایه‌ای عملکرد بهتری نشان داده‌اند. غشای تک‌لایه کوپلیمر PMA-*b*-PDMS-*b*-PMA

جدول ۸- خواص تراوایی غشاهای لایه‌ای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان)/پلی‌یورتان.

Table 8. Gas permeation properties of poly(dimethylsiloxane) block copolymer/polyurethane layered membranes.

Membrane	Hard segment	α (CO_2/N_2)	P (CO_2) (GPU)	$(FFV)_{hard}$*	$T_{g,hard}$ (^{0}C)
PMA-*b*-PDMS-*b*-PMA/PU_w		21.9400±5	1.5800±0.2370	0.2031	13
PMA-*b*-PDMS-*b*-PMA/ $PU_{w/m}$		12.5700±3	4.5300±0.0700	0.2031	13
PEMA-*b*-PDMS-*b*-PEMA/ PU_w		16.4600±2	0.2300±0.0400	0.1994	56
P(EMA-*co*-MA)-*b*-PDMS-*b*-P(EMA-*co*-MA)/PU_w f^0_{EMA}=0.25		6.7600±0.7000	0.9300±0.1200	0.2122	27
PMA-*b*-PDMS-*b*-PMA		4.0000±2	4.5400±0.4500	0.2031	13
PEMA-*b*-PDMS-*b*-PEMA		14.4900±2	0.0360±0.0300	0.1944	56
P(EMA-*co*-MA)-*b*-PDMS-*b*-P(EMA-*co*-MA) f^0_{EMA}=0.5		16.1000±4	0.1300±0.0100	0.1908	27
PU dense membrane	-	49.2200±7	0.0400±0.005	-	-

* More details about how to calculate the partial free volume of poly(dimethylsiloxane) block copolymers are described in the previous works of this research group [16-19].

گزینش‌پذیری CO_2/N_2 حدود ۴ نشان داده، این در حالی است که مقدار این پارامتر برای غشای لایه‌ای همین کوپلیمر ۲۲ است. این موضوع، بیان‌کننده اثر مؤثر لایه متراکم در حدفاصل بین لایه گزینش‌پذیر و زیرآیند PU، بر عملکرد غشاهای لایه‌ای است. Hamad و همکاران [۵]، عملکرد جداسازی گاز غشای تک‌لایه پلی‌فنیلن اکسید (PPO) و غشای لایه‌ای از این پلیمر و زیرآیند متخلخل پلی(اتر سولفون) را بررسی کردند. گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 حدود ۳۷ برای غشای لایه‌ای و مقدار ۱۷ برای غشای تک‌لایه PPO گزارش شده است. بهبود مشاهده‌شده در خواص تراوایی غشای لایه‌ای، به اثر لایه متراکم ارتباط داده شده است. سایر پژوهشگران نیز افزایش عامل جداسازی O_2/N_2 غشاهای لایه‌ای متشکل از لایه‌نازک پلی(۱-(تری‌متیل‌سیلیل)-۱-پروپین)(PTMSP) و زیرآیند پلی‌سولفون را در اثر ساخت غشای لایه‌ای گزارش داده‌اند [۵۹]. افزایش گزینش‌پذیری غشای لایه‌ای در مقایسه با غشای تک‌لایه PTMSP، به وجود لایه متراکم در حدفاصل لایه گزینش‌پذیر و زیرآیند نسبت داده شده است. مقدار گازتراوایی CO_2 در غشاهای کوپلیمرهای P(EMA-*co*-MA)-*b*-PDMS-*b*-P(EMA-*co*-MA) (f^0_{EMA}= 5/0,1) با ساخت غشاهای لایه‌ای و استفاده از زیرآیند PU افزایش یافته است، این در حالی است که گزینش‌پذیری گازهای CO_2/N_2 در مقایسه با غشاهای تک‌لایه تقریباً بدون تغییر مانده است. این موضوع را می‌توان به کاهش ضخامت لایه گزیشن‌پذیر نسبت داد.

نتیجه‌گیری

روش ساخت و اثر شکل‌شناسی زیرآیند پلی‌یورتان بر عملکرد غشاهای لایه‌ای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان)/ پلی‌یورتان بررسی شد. ساختار شیمیایی کوپلیمرهای قطعه‌ای و زیرآیند پلی‌یورتان با آزمون‌های مختلف تأیید شد. زیرآیند پلی‌یورتان با روش جدایی فاز القایی تهیه و اثر ترکیب حمام انعقاد و غلظت محلول ریخته‌گری، بر شکل‌شناسی زیرآیند پلی‌یورتان بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزودن الکل (متانول) به حمام انعقاد دارای ضدحلال آب، در ترکیب درصد ثابت از محلول ریخته‌گری، شکل‌شناسی زیرآیند پلی‌یورتان از حالت انگشتی به اسفنجی تغییر می‌یابد. محاسبات ضریب نفوذ ضدحلال‌های آب و متانول در حلال دی‌متیل‌فرمامید و نیز اختلاف پارامتر حل‌پذیری دی‌متیل‌فرمامید-ضدحلال، حاکی از تمایل ترمودینامیکی و سینتیکی بیشتر آب-دی‌متیل‌فرمامید نسبت به متانول-دی‌متیل‌فرمامید بود و با مشاهدات تغییرات شکل‌شناسی غشاهای پلی‌یورتان همسو بود. با افزایش مقدار متانول در حمام انعقاد، تعداد منفذهای ظاهرشده در سطح غشای پلی‌یورتان افزایش یافت. در ترکیب ثابتی از حمام انعقاد، با افزایش غلظت محلول ریخته‌گری، شکل‌شناسی مقطع عرضی غشاها ثابت باقی‌ماند، در حالی‌که تعداد منفذهای ظاهرشده در سطح غشاها کاهش یافت. در ادامه، از غشاهای پلی‌یورتان در ساخت غشاهای لایه‌ای استفاده شد. نتایج نشان داد، با تغییر شکل‌شناسی زیرآیند از حالت انگشتی به اسفنجی، مقدار گازتراوایی CO_2 از غشاهای تهیه‌شده افزایش می‌یابد (از مقدار ۱/۵۸ GPU به ۴/۵۳ GPU). حال آنکه مقدار گزینش‌پذیری غشاهای لایه‌ای (CO_2/N_2) کاهش یافته است (از ۲۱/۹۴ به ۱۲/۵۷). با تغییر شکل‌شناسی زیرآیند پلی‌یورتان و در نتیجه تغییر در ساختار لایه متراکم غشای لایه‌ای، مقاومت کلی در غشاهای لایه‌ای تحت تاثیر قرار خواهد گرفت. به‌عبارت دیگر، با افزایش تخلخل سطح زیرآیند پلی‌یورتان، امکان نفوذ لایه پوششی دارای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) به درون زیرآیند افزایش و در نتیجه تراوایی غشای لایه‌ای افزایش و گزینش‌پذیری آن کاهش می‌یابد.

مراجع

1. Scholes C.A., Stevenes G.W., and Kentish S.E., Membrane Gas Separation Applications in Natural Gas Processing, *Fuel,* **96**, 15-26, 2012.
2. Yampolskii Y., Pinnau I., and Freeman B., *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*,Wiley, 2006.
3. Ye X., Zhou J., Zhang C., and Wang Y., Controlled Biomolecules Separation by CO_2-Responsive Block Copolymer Membranes, *J. Membr. Sci.,* **662**, 121022, 2022.
4. Powell C.E. and Qiao G.G., Polymeric CO_2/N_2 Gas Separation Membranes for the Capture of Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gases, *J. Membr. Sci.,* **279**, 1-49, 2006.
5. Hamad F., Khulbe K., and Matsuura T., Comparison of Gas Separation Performance and Morphology of Homogeneous and Composite PPO Membranes, *J. Membr. Sci.,* **256**, 29-37, 2005.
6. Jiang L., *Fabrication and Characterization of Composite Membranes for Gas Separation*, PhD Thesis, Singapore,

National University of Singapore, 2006.

7. Guillen G.R., Pan Y., Li M., and Hoek E.M., Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review, *Ind. Eng. Chem. Eng.,* **50**, 3798-3817, 2011.
8. Saedi S., Madaeni S.S., and Shamsabadi A.A., PDMS Coated Asymmetric PES Membrane for Natural Gas Sweetening: Effect of Preparation and Operating Parameters on Performance, *Can. J. Chem. Eng.,* **92**, 892-904, 2014
9. Madaeni S.S., Enayati E., and Vatanpour V., The Influence of Membrane Formation Parameters on Structural Morphology and Performance of PES/PDMS Composite Membrane for Gas Separation, *J. Appl. Polym. Sci.,* **122**, 827-839, 2011.
10. Madaeni S., Badieh M., and Vatanpour V., Effect of Coating Method on Gas Separation by PDMS/PES Membrane, *Polym. Eng. Sci.,* **53**, 1878-1885, 2013.
11. Shamsabadi A.A., Kargari A., Babaheidari M.B., Laki S., and Ajami H., Role of Critical Concentration of PEI in NMP Solutions on Gas Permeation Characteristics of PEI Gas Separation Membranes, *J. Ind. Eng. Chem.,* **19**, 677-685, 2013.
12. Sadrzadeh M., Amirilargani M., Shahidi K., and Mohammadi T., Gas Permeation Through a Synthesized Composite PDMS/PES Membrane, *J. Membr. Sci.,* **342**, 236-250, 2009.
13. Car A., Stropnik C., Yave W., and Peinemann K.V., Pebax®/Polyethylene Glycol Blend Thin Film Composite Membranes for CO_2 Separation: Performance with Mixed Gases, *Sep. Purif. Technol.,* **62**, 110-117, 2008.
14. Li Y., Song E., Park J.T., and Kim J.H., High-Performance Composite Membrane with Enriched CO_2-Philic Groups and Improved Adhesion at the Interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **9**, 11903-11915, 2014.
15. Peter J. and Peinemann K.V., Multilayer Composite Membranes for Gas Separation based on Crosslinked PTMSP Gutter Layer and Partially Crosslinked Matrimid 5218 Selective Layer, *J. Membr. Sci.,* **340**, 62-72, 2009.
16. Semsarzadeh M.A. and Ghahramani M., The Effect of Poly(alkyl (meth)acrylate) Segments on the Thermodynamic Properties, Morphology and Gas Permeation Properties of Poly(alkyl (meth)acrylate)-*b*-poly(dimethyl siloxane) Triblock Copolymer Membranes, *J. Membr. Sci.,* **594**, 117400, 2020.
17. Semsarzadeh M.A. and Ghahramani M., Synthesis and Characterization of Poly(ethyl methacrylate)-*b*-Poly(dimethyl siloxane)-*b*-Poly(ethyl methacrylate) Triblock Copolymer: The Effect of Solvent on Morphology, *J. Polym. Res.,* **23**, 148-160, 2016.
18. Semsarzadeh M.A. and Ghahramani M., Synthesis and Morphology of Polyacrylate-Poly(dimethyl siloxane) Block Copolymers for Membrane Application, *Macromol. Res.,* **23**, 898-908, 2015.
19. Semsarzadeh M.A. and Ghahramani M., Surface Energy and Thermal Stability Studies of Poly(alkyl (meth)acrylate)-Poly(dimethyl siloxane) Copolymers, *Polym. Plast. Technol. Eng.,* **56**, 1923-1936, 2017.
20. Semsarzadeh M.A. and Ghahramani M., Preparation, Characterization and Permeation Behavior of Poly(methyl acrylate)-Poly(dimethyl siloxane)-Poly(methyl acrylate) Block Copolymer/Poly(vinyl acetate) Blend Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **28**, 47-60, 2015.
21. Clodt J.I., Block Copolymer Membranes-Progress and Challenges, *Membranes,* **12**, 354, 2022.
22. Freeman B. and Yampolskii Y., *Membrane Gas Separation*, John Wiley and Sons, 2001.
23. Tsujita Y., Yoshimura K., Yoshimizu H., Takizawa A., Furukawa M., Yamada Y., and Wada K., Structure and Gas Permeability of Siloxane-Imide Block Copolymer Membranes: 1. Effect of Siloxane Content, *Polymer,* **34**, 2597-2601, 1993.
24. Davletbaeva I.M., Dzhabbarov I.M., Gumerov A.M., Zaripov I.I., Davletbaev R.S., Atlaskin A.A., Sazanova T.S., and Vorotyntsev I.V., Amphiphilic Poly(dimethylsiloxane-ethylene-propylene oxide)-Polyisocyanurate Cross-Linked Block Copolymers in a Membrane Gas Separation, *Membranes,* **11**, 94, 2021.
25. Mark J.E., *Polymer Data Handbook,* Oxford University, New York, 2009.
26. Van Krevelen D.W. and Te Nijenhuis K., *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
27. Yilgör E. and Yilgör I., Silicone Containing Copolymers: Synthesis, Properties and Applications, *Prog. Polym. Sci.,* **39**, 1165-1195, 2014.
28. Lipika and Singh A.K., Polydimethylsiloxane Based Sustainable Hydrophobic/Oleophilic Coatings for Oil/Water Separation: A Review, *Clean. Mater.,* **6**, 100136, 2022.
29. Cheng B.-X., Gao W-CH., Ren X-M., Ouyang X-Y., Zhao Y., Zhao H., Wu W., Huang Ch.-X., Liu Y., Liu X.Y., Li

H.N., and Li R.K.Y., A Review of Microphase Separation of Polyurethane: Characterization and Applications, *Polym. Test.,* **107**, 107489, 2022.

30. Semsarzadeh M.A., Sadeghi M., and Barikani M., Effect of Chain Extender Length on Gas Permeation Properties of Polyurethane Membranes, *Iran. Polym. J.,* **17**, 431-440, 2008.
31. Tsai R.S., You J.W., Lee Y.D., and Tsai H.B., Block Copolyesters of Poly(pentamethylene 2,6-Naphthalenedicarboxylate) and Poly(tetramethylene adipate), *J. Appl. Polym. Sci.,* **86**, 3652-3659, 2002.
32. Chen T.K., Chui J.Y., and Shieh T.S., Glass Transition Behaviors of a Polyurethane Hard Segment Based on 4, 4'-Diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-Butanediol and the Calculation of Microdomain Composition, *Macromolecules,* **30**, 5068-5074, 1997.
33. Yang X., Liew S.R., and Bai R., Simultaneous Alkaline Hydrolysis and Non-solvent Induced Phase Separation Method for Polyacrylonitrile (PAN) Membrane with Highly Hydrophilic and Enhanced Anti-fouling Performance, *J. Membr. Sci.,* **635**, 119499, 2021.
34. Kim K., Hyung C., Ingole P.G., Kim J., and Lee H., Preparation, Characterization, and Performance Evaluation of Coated PES Polymer Materials Fabricated via Dry/Wet Phase Inversion Technique, *J. Appl. Polym. Sci.,* **131**, 2014.
35. Macchione M., Jansen J.C., and Drioli E., The Dry Phase Inversion Technique as a Tool to Produce Highly Efficient Asymmetric Gas Separation Membranes of Modified PEEK. Influence of Temperature and Air Circulation, *Desalination,* **192**, 132-141, 2006.
36. Madaeni S.S., Bakhtari L., and Salehi E., Influence of Binary Interactions on Phase Behavior of Water/Dimethylsulfoxide/ Polyethersulfone Casting Solution: Thermodynamic Modeling, *Polym. Adv. Technol.,* **24**, 1011-1017, 2013.
37. Madaeni S.S. and Bakhtiari L., Thermodynamic-Based Predictions of Membrane Morphology in Water/ Dimethylsulfoxide/Polyethersulfone Systems, *Polymer,* **53**, 4481-4488, 2012.
38. Hansen C.M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook,* CRC, 2012.
39. Sukitpaneenit P. and Chung T.S., Molecular Elucidation of Morphology and Mechanical Properties of PVDF Hollow Fiber Membranes from Aspects of Phase Inversion, Crystallization and Rheology, *J. Membr. Sci.,* **340**, 192-205, 2009.
40. Barzin J., Madaeni S., Mirzadeh H., and Mehrabzadeh M., Effect of Polyvinylpyrrolidone on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Polyethersulfone, *J. Appl. Polym. Sci.,* **92**, 3804-3813, 2004.
41. Van′t Hof J., Reuvers A., Boom R., Rolevink H., and Smolders C., Preparation of Asymmetric Gas Separation Membranes with High Selectivity by a Dual-Bath Coagulation Method, *J. Membr. Sci.,* **70**, 17-30, 1992.
42. Reid R.C., Prausnitz J.M., and Poling B.E., *The Properties of Liquids and Gases*, McGraw-Hill, New York, 1987.
43. Zuo D.Y., Zhu B.K., Cao J.H., and Xu Y.Y., Influence of Alcohol-Based Nonsolvents on the Formation and Morphology of PVDF Membranes in Phase Inversion Process, *Chinese J. Polym. Sci.,* **24**, 281-289, 2006.
44. Garbassi F., Morra M., Occhiello E., and Garbassi F., *Polymer Surfaces: From Physics to Technology,* Wiley Chichester, 1998.
45. Luo Z.H., Yu H.J., and He T.Y., Synthesis and Characterization of the Hydrophobic Diblock Copolymers of Poly(dimethylsiloxane)-*block*-Poly(ethyl methyl acrylate) Through Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.,* **108**, 1201-1208, 2008.
46. Himma N.F., Wardani A.K., and Wenten I.G., The Effects of Non-solvent on Surface Morphology and Hydrophobicity of Dip-Coated Polypropylene Membrane, *Mater. Res. Express.,* **4**, 054001, 2017.
47. Rezac M.E. and Koros W.J., Preparation of Polymer–Ceramic Composite Membranes with Thin Defect-Free Separating Layers, *J. Appl. Polym. Sci.,* **46**, 1927-1938, 1992.
48. Yampolskii Y., Polymeric Gas Separation Membranes, *Macromolecules,* **45**, 3311-3298, 2012.
49. Robson L.M., The Upper Bound Revisited, *J. Membr. Sci.,* **320**, 390-400, 2008.
50. Robeson L.M., Smith Z.P., Freeman B.D., and Paul D.R., Contributions of Diffusion and Solubility Selectivity to the Upper Bound Analysis for Glassy Gas Separation Membranes, *J. Membr. Sci.,* **453**, 71-83, 2014.
51. Henis J. and Tripodi M.K., Composite Hollow Fiber Membranes for Gas Separation: The Resistance Model Approach, *J. Membr. Sci.,* **8**, 233-246, 1981.
52. Peng F., Liu J., and Li J., Analysis of the Gas Transport Performance Through PDMS/PS Composite Membranes Using the Resistances-in-Series Model, *J. Membr. Sci.,* **222**, 225-234, 2003.

53. Karode S. and Kulkarni S., Analysis of Transport Through Thin Film Composite Membranes Using an Improved Wheatstone Bridge Resistance Model, *J. Membr. Sci.,* **127**, 131-140, 1997.
54. Zhu L., Jia W., Kattula M., Ponnuru K., Furlani E.P., and Lin H., Effect of Porous Supports on the Permeance of Thin Film Composite Membranes: Part I. Track-Etched Polycarbonate Supports, *J. Membr. Sci.,* **514**, 684-695, 2016.
55. Zhuang G.-L., Wey M.-Y., and Tseng H.-H., Effect of Copolymer Microphase-Separated Structures on the Gas Separation Performance and Aging Properties of SBC-Derived Membranes, *J. Membr. Sci.,* **529**, 63-71, 2017.
56. Pegoraro M., Severini F., Gallo R., and Zanderighi L., Gas Transport Properties of Siloxane Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.,* **57**, 421-429, 1995.
57. Nalawade S.P., Picchioni F., Marsman J.H., and Janssen L., The FT-IR Studies of the Interactions of CO_2 and Polymers having Different Chain Groups, *J. Supercrit. Fluids,* **36**, 236-244, 2006.
58. Ahmadi R., Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., and Heydari A., Modification of Poly(ether-*b*-amide) Membrane Properties Using Glycerol for CO_2/N_2 Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **31**, 461-474, 2018.
59. Asakawa S., Saitoh Y., Waragai K., and Nakagawa T., Composite Membrane of Poly(1-(trimethylsilyl)-propyne) as a Potential Oxygen Separation Membrane, *Gas Sep. Purif.,* **3**, 117-122, 1989.