

مطالعه شکل‌شناسی و گاز تراوایی در غشای اتیلن - وینیل استات تهیه شده با فرایند وارونگی فاز گرمایی

Study of Morphology and Gas Permeability in Ethylene / Vinyl Acetate Membrane Prepared via Thermal Phase Inversion

سید عباس موسوی^۱، مرتضی صادقی^{۲*}، رضا روستا آزاد^۱، مصطفی احمدی روشن^۱

۱- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۹۴۶۵

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۴۳

دریافت: ۸۴/۱۲/۲، پذیرش: ۸۵/۴/۱۳

چکیده

در این پژوهش، نمونه‌های غشای کوپلیمر اتیلن - وینیل استات با انحلال دو نوع اتیلن - وینیل استات (EVA) با مقادیر ۱۸ و ۲۸ درصد وزنی وینیل استات به روش وارونگی فاز گرمایی در حلال تترا هیدروفوران ساخته و از نظر شکل‌شناسی و گاز تراوایی بررسی شدند. آزمایش‌های تراوایی گازهای اکسیژن، نیتروژن و کربن دیوکسید در محدوده فشارهای عملیاتی ۲ تا ۱۱ atm انجام شد، همچنین شکل‌شناسی غشاهای ساخته شده به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی مشخص شد. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که تراوایی کربن دیوکسید به طور قابل توجهی بیشتر از گازهای اکسیژن و نیتروژن بوده و مقدار تراوایی اکسیژن و نیتروژن در هر دو نوع EVA با تغییرات فشار ثابت است، در حالی که تراوایی کربن دیوکسید با افزایش فشار از ۱۸ به ۲۳ barrer در EVA با ۲۸ درصد وزنی وینیل استات و از ۱۵ به ۲۰ barrer در EVA با ۱۸ درصد وزنی وینیل استات افزایش یافته است. همچنین، افزایش مقدار گروه‌های وینیل استات موجب افزایش تراوایی کربن دیوکسید در پلیمر شد. تغییرات گزینش‌پذیری O_2/N_2 با تغییر فشار بر خلاف CO_2/N_2 ناچیز است. بررسی‌های شکل‌شناسی ساختار غشاهای تهیه شده، وجود ساختار پوسته‌ای پیوسته نامتقارن، مرکب از پوسته چگال بسیار نازک را با زیر لایه متخلخل نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

غشا، اتیلن - وینیل استات،
تراوایی، جداسازی گاز،
شکل‌شناسی

مقدمه

روشهای تقطیر و جذب سبب شده است تا کاربرد این فناوری در صنعت، روز به روز افزایش یافته و به تدریج توجه مراکز و گروه‌های پژوهشی سراسر دنیا به آن معطوف شود. استفاده از مواد پلیمری در ساخت غشا از موضوعات مورد توجه بوده و پژوهشگران سعی کرده‌اند تا با بکارگیری

فرایند جداسازی گاز با توجه به مقدار خلوص گاز، سهولت کاربرد و هزینه‌های عملیاتی به روشهای مختلفی انجام می‌شود. در سالهای اخیر روش غشایی در صنعت جداسازی گاز جایگاه ویژه‌ای یافته و بسیار مورد توجه واقع شده است. هزینه‌های کم تولید گاز به روش غشایی نسبت به

Key Words

membrane, ethylene/vinyl acetate,
permeability, gas separation,
morphology

* مؤلف مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: msadeghi@modares.ac.ir

جدول ۱ خواص دو نوع کوپلیمر EVA استفاده شده در این پژوهش.

شاخص جریان مذاب (g/10 min)	چگالی (g/cm ³)	نوع کوپلیمر
۱/۷	۰/۹۴۰	EVA-۱۸
۱/۸	۰/۹۴۸	EVA-۲۸

مناسبی از کوپلیمر EVA با درصد‌های وزنی مختلف وینیل استات به روش فرایند وارونگی فاز گرمایی ساخته شود. با انجام آزمون تراوایی گازهای اکسیژن، نیتروژن و کربن دی‌اکسید اثر تغییر ساختار شیمیایی و شرایط عملیاتی روی خواص تراوایی این غشاها بررسی شد. شکل‌شناسی ساختار عرضی غشاها حاصل نیز با تصاویر SEM مطالعه شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از حلال تترا هیدروفوران (THF) و کوپلیمر EVA با مقادیر ۱۸ و ۲۸ درصد وزنی وینیل استات برای ساخت غشا استفاده شد که به ترتیب با EVA-۱۸ و EVA-۲۸ معرفی شده‌اند. این پلیمرها به ترتیب محصول شرکت‌های Exxon Chemical Belgium (بلژیک) و Asia Polymer Corporation (تایوان) هستند. بعضی از خواص این پلیمرها در جدول ۱ آمده است.

دستگاهها

برای بررسی تراوایی و گزینش‌پذیری غشاها تهیه شده از مدول آزمون گاز تراوایی، که توسط مؤلفان منطبق با استاندارد ASTM D1434 (شکل ۱) ساخته شد، استفاده شده است. به منظور ارزیابی خطای انجام آزمایش‌های گاز تراوایی، برخی از آزمون‌های انجام شده برای گازها در فشارهای مختلف به طور تصادفی انتخاب و آزمایش تراوایی برای آنها تکرار شد. نتایج آزمون‌های انجام شده نشانگر وجود خطایی در محدوده ۵ تا ۸ درصد در انجام آزمایش‌های گاز تراوایی است.

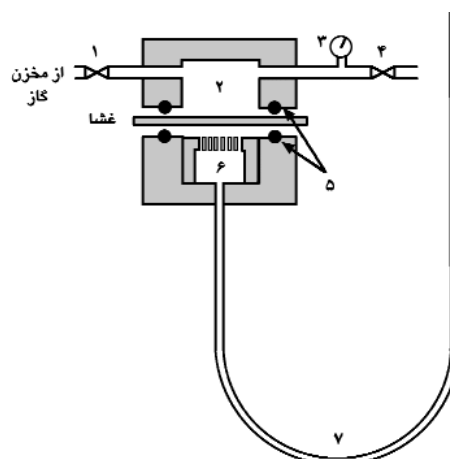
برای بررسی شکل‌شناسی غشاها تولید شده، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Philips کشور هلند بکار گرفته شد. نمونه‌های غشا ابتدا در نیتروژن مایع در مقطع عرضی شکسته شده، سپس لایه‌ای بسیار نازک به ضخامت ۲۵۰ Å از فلز طلا روی سطح

فرایندهای مختلف ساخت، غشاهای مناسبی برای جداسازی گازها تولید کنند [۱]. از این رو، پژوهش‌های زیادی در راستای بهبود کارایی مواد مختلف پلیمری اعم از شیشه‌ای یا لاستیکی برای بکارگیری در ساخت غشاهای جداسازی گاز انجام شده است [۹-۲].

پلیمرهای مهندسی از گروه‌های پلی‌سولفونهای آروماتیک [۲]، پلی‌کربنات‌ها [۳]، پلی‌آریلاتها [۴، ۵]، پلی‌آریل کتونها [۶]، پلی‌آریلن‌اترها (PAE) [۷] و پلی‌ایمیدها [۸، ۹] خواص جالب توجهی را به عنوان مواد مورد استفاده در غشا نشان داده‌اند. گروهی از این مواد نظیر پلی‌سولفون، پلی‌کربنات، پلی (۲، ۶-دی متیل ۴، ۱-فنیلن اکسید) و تعدادی از پلی‌ایمیدها به طور تجاری وارد بازار شده‌اند. پتانسیل کاربرد پلیمر به عنوان غشای جداسازی گاز وابسته به مقدار تراوایی و گزینش‌پذیری گاز در غشاست، یعنی هرچه تراوایی و گزینش‌پذیری پلیمری بیشتر باشد، آن پلیمر برای استفاده در سامانه جداسازی مناسبتر است. به همین علت در سالهای اخیر، مطالعه و پژوهش پیرامون تراوایی و بهینه‌سازی کارایی غشاهای پلیمری مورد توجه قرار گرفته است. فرایند ساخت یکی از عوامل مهم و اثرگذار روی خواص غشای حاصل است. روشهای مختلفی برای ساخت غشاهای پلیمری وجود دارد که در این بین روش وارونگی فاز اهمیت زیادی دارد. روش وارونگی فاز به سه نوع خشک، مرطوب و گرمایی دسته‌بندی می‌شود [۱]. ساختار غشای حاصل در هر یک از این روش نسبت به دیگری متفاوت است. بنابراین، متناسب با کاربرد غشا باید روش مناسب انتخاب شود. استفاده از پلی‌اتیلن و کوپلیمرهای آن در جداسازی گاز و در صنایع بسته‌بندی همواره مورد توجه بوده است [۱۰، ۱۱]. در سالهای اخیر برخی از پژوهشگران رفتار جداسازی گاز در غشای کوپلیمر اتیلن-وینیل استات (EVA) را به عنوان یکی از کوپلیمرهای اتیلن بررسی کرده‌اند [۱۴-۱۱]. در پژوهشی با فرایند وارونگی فاز خشک و استفاده از حلال متان دی کلرید غشاهایی از این پلیمر (با درصد‌های مختلفی از وینیل استات) و آمیزه آن با PVC ساخته شد و تراوایی آب، اکسیژن و کربن دی‌اکسید بررسی شد [۱۳، ۱۲]. بررسی نتایج حاصل نشان می‌دهد که با افزایش مقدار وینیل استات در کوپلیمر مقدار گزینش‌پذیری H_2O/O_2 و H_2O/CO_2 افزایش می‌یابد. گاز تراوایی اکسیژن و نیتروژن در غشاهای EVA ساخته شده با فرایند وارونگی فاز گرمایی نیز مطالعه و شکل‌شناسی آنها بررسی شد. ارزیابی نتایج نشان می‌دهد که غشای حاصل دارای ساختار پوسته‌ای همراه با زیرلایه متخلخل است.

از آنجا که یکی از عوامل اثرگذار بر کارایی نهایی غشای حاصل از فرایند وارونگی فاز، نوع حلال بکار رفته و مقدار فراریت آن است [۱]، در این پژوهش سعی شده است تا با انتخاب حلال تترا هیدروفوران غشاهای

دمای محیط) انجام شد. تغییر ناگهانی دما منجر به ژل شدن و در نتیجه رسوب کردن پلیمر می شود [۱]. ریخته‌گری محلول پلیمر روی صفحات شیشه‌ای به ابعاد $15 \times 15 \text{ cm}^2$ که دور تا دور آن لایه‌های چسب قرار گرفته است، انجام می‌شود. برای ریخته‌گری محلول، مقداری از آن را در راستای یک ضلع حفره یاد شده ریخته، با کمک تیغه راهنما، محلول در سراسر حفره ایجاد شده به‌طور یکنواخت روی شیشه پخش می‌شود. ریخته‌گری باید به سرعت و قبل از ژل شدن محلول انجام شود تا باقیمانده حلال در دمای محیط تبخیر شده و فیلم پلیمری یکنواخت بدست آید. برای جدا کردن این فیلم از سطح شیشه، مجموعه شیشه و فیلم داخل حمام آب مقطر قرار گرفت.



شکل ۱ طرح کلی مدول گاز تراوایی و اجزای آن: (۱) شیر کنترل خوراک، (۲) محفظه خوراک، (۳) فشارسنج، (۴) شیر تنظیم فشار و جریان خوراک، (۵) واشر، (۶) صفحه نگهدارنده غشا و (۷) ستون آب.

نتایج و بحث

گاز تراوایی

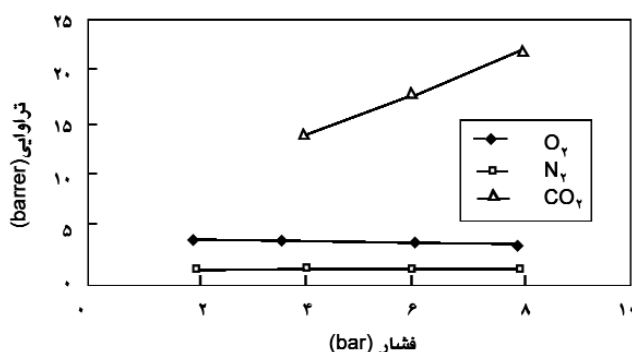
گاز تراوایی و گزینش پذیری غشاهای ساخته شده از کوپلیمر اتیلن-وینیل استات با ۱۸ و ۲۸ درصد وزنی وینیل استات، نسبت به سه گاز اکسیژن، نیتروژن و کربن دیوکسید در محدوده فشارهای عملیاتی مختلف، بررسی شد. افزایش فشار از یک سو سبب افزایش سرعت گاز عبوری از غشا می‌شود، اما از سوی دیگر علاوه بر کاهش عمر غشا، موجب افزایش هزینه‌های تولید آن می‌شود که از نظر اقتصادی چندان مقرون به صرفه نیست. از این رو، آزمایش تراوایی روی غشاهای ساخته شده در محدوده فشارهای ۲ تا ۱۱ bar (حداقل ۳ فشار مختلف) انجام شد [۱۵]. نتایج حاصل از این آزمایشها در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شده است. چنانچه مشهود است، گاز تراوایی کربن دیوکسید به‌طور قابل توجهی بیشتر از گاز تراوایی

مورد مطالعه پوشش داده شد.

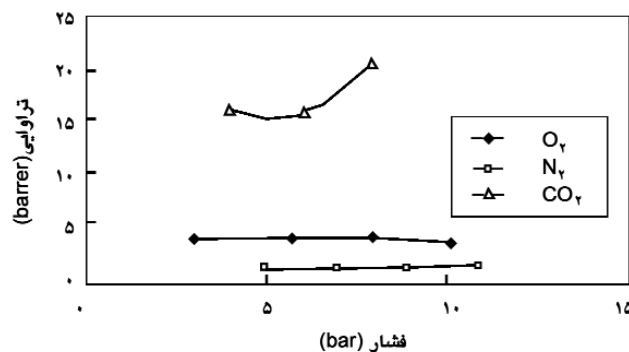
روشها

ساخت غشا

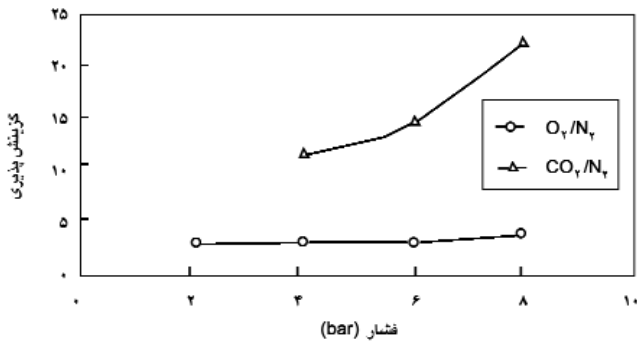
در این پژوهش، ساخت غشا بر اساس فرایند وارونگی فاز گرمایی انجام شده است. در این فرایند ابتدا محلول پلیمری با انحلال پلیمر در حلال THF و با غلظت ۶/۵ درصد وزنی پلیمر در محدوده دمایی $50-60^\circ\text{C}$ تهیه شد. به علت دمای جوش کم حلال، فرایند انحلال پلیمر در حلال با عملیات پیوسته بازیافت حلال به وسیله چگالنده، انجام شد. سپس، به کمک تیغه راهنما، ریخته‌گری محلول در دمایی کمتر از دمای محلول



شکل ۳ نمودار تغییرات تراوایی گازهای مختلف در غشای EVA-۲۸ با فشار خوراک.



شکل ۲ نمودار تغییرات تراوایی گازهای مختلف در غشای EVA-۱۸ با فشار خوراک.

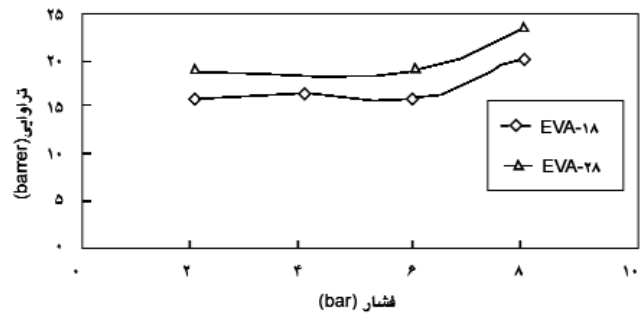


شکل ۵ نمودار تغییرات گزینش پذیری O_2/N_2 و CO_2/N_2 با فشار خوراک در غشاهای حاصل از EVA با ۱۸ و ۲۸ درصد وینیل استات.

دو گاز در بستر این پلیمر ساز و کار غالب در تراوایی این دو گاز نفوذ است. همچنین، در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، مقدار تراوایی اکسیژن و نیتروژن در هر دو نوع EVA با ۱۸ و ۲۸ درصد وزنی وینیل استات با تغییرات فشار ثابت بوده و تغییر محسوسی در آنها مشاهده نمی‌شود، در حالی که تراوایی گاز کربن دیوکسید با افزایش فشار در هر دو غشای EVA با ۱۸ و ۲۸ درصد وزنی وینیل استات به علت افزایش اثر نرم‌کنندگی CO_2 در پلیمر افزایش می‌یابد. چنانچه ذکر شد، گاز قطبی CO_2 با گروههای قطبی وینیل استات موجود در زنجیر اصلی پلیمر EVA برهمکنش دارد، با افزایش فشار گاز ورودی غلظت گاز CO_2 در پلیمر افزایش یافته و آثار نرم‌کنندگی این گاز بر پلیمر بیشتر می‌شود. با افزایش نرمی زنجیر پلیمر، تحرک زنجیر و نفوذ گاز در بستر پلیمر افزایش یافته، بدین ترتیب مقدار گاز تراوایی زیاد می‌شود [۲۴-۲۲].

با مقایسه تراوایی CO_2 در دو نوع EVA با ۱۸ و ۲۸ درصد وزنی وینیل استات مشاهده می‌شود که تراوایی CO_2 با افزایش مقدار وینیل استات در زنجیر اصلی پلیمر افزایش می‌یابد (شکل ۴). افزایش مقدار گروههای قطبی وینیل استات در زنجیر پلیمر منجر به افزون شدن برهمکنش گاز کربن دیوکسید با پلیمر شده، موجب افزایش انحلال و تراوایی این گاز در پلیمر خواهد شد. در ساختار کوپلیمر اتیلن - وینیل استات با ۲۸ درصد وزنی وینیل استات، گروههای قطبی بیشتری (۱۰ درصد بیشتر از EVA-۱۸) وجود دارد. افزایش ۱۰ درصدی گروههای قطبی وینیل استات در ساختار EVA-۲۸ نسبت به EVA-۱۸ منجر به افزایش ۱۳ درصدی گاز تراوایی کربن دیوکسید در EVA-۲۸ نسبت به EVA-۱۸ شده است.

مقایسه تراوایی گازهای اکسیژن و نیتروژن در غشای EVA-۱۸ نسبت



شکل ۴ نمودار تغییرات گاز تراوایی CO_2 در غشاهای EVA با ۱۸ و ۲۸ درصد وینیل استات با فشار خوراک.

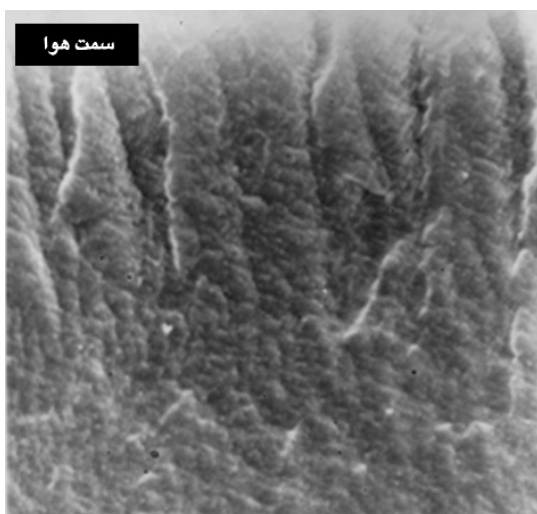
اکسیژن و نیتروژن است.

به طور کلی، گاز تراوایی غشاهای پلیمری از طریق سازوکار انحلال-نفوذ انجام می‌شود. بر این اساس، ضریب گاز تراوایی غشاهای پلیمری که نشان دهنده قابلیت پلیمر در انتقال مولکول گاز از وجهی به وجهی دیگر است، به شکل حاصل ضرب ضریب انحلال در ضریب نفوذ نشان داده می‌شود:

$$P = D \times S \quad (1)$$

در این معادله D ، P و S به ترتیب ضرایب تراوایی، نفوذ و انحلال است. بنابراین، مقدار شار تراوایی یک گاز از غشای پلیمری به ضریب انحلال پذیری (مقدار انحلال پذیری) و مقدار نفوذ آن گاز در بستر پلیمر وابسته است. وجود گروههای الکترون خواه و قطبی در زنجیر اصلی پلیمر منجر به افزایش برهمکنش گازهای قطبی با زنجیر پلیمر و انحلال بیشتر گاز قطبی در پلیمر می‌شود. نتایج بررسیهای پژوهشگران بیانگر افزایش انحلال گاز CO_2 با افزایش مقدار گروههای الکترون خواه یا قطبی در زنجیر پلیمر و افزایش تراوایی این گاز در پلیمر است [۲۱-۱۶].

وجود گروههای قطبی وینیل استات در کوپلیمر اتیلن - وینیل استات، موجب برهمکنش گاز کربن دیوکسید با گروههای قطبی COO شده و انحلال بیشتر آن را در پلیمر موجب می‌شود. این موضوع منجر به افزایش تراوایی کربن دیوکسید نسبت به گازهای اکسیژن و نیتروژن در این کوپلیمر می‌شود. بنابراین، واضح است که ساز و کار غالب در تراوایی کربن دیوکسید از کوپلیمر اتیلن - وینیل استات انحلال است. حال آنکه به علت برهمکنش ناچیز دو گاز اکسیژن و نیتروژن با زنجیر پلیمر و انحلال کم این



شکل ۸ تصویر SEM از لایه مجاور با فصل مشترک هوا در غشای EVA با ۱۸ درصد وینیل استات با بزرگنمایی ۷۰۰۰.



شکل ۶ تصویر SEM از مقطع عرضی غشای EVA با ۱۸ درصد وینیل استات با بزرگنمایی ۱۰۰۰.

با توجه به برهمکنش بسیار ناچیز دو گاز خنثی اکسیژن و نیتروژن با گروههای قطبی وینیل استات در این کوپلیمر، افزایش مقدار وینیل استات در زنجیر پلیمر منجر به برهم خوردن نظم زنجیرها در پلیمر شده، از مقدار بلورینگی زنجیرهای اتیلن در پلیمر می‌کاهد. با کاهش مقدار بلورینگی زنجیرها در کوپلیمر EVA-۲۸ نسبت به کوپلیمر EVA-۱۸ بخشهای بی‌شکل برای تراوش مولکولهای گاز افزایش یافته، بنابراین تراوش مولکولهای گاز از بستر این کوپلیمر تسهیل می‌شود. در نتیجه ضریب تراوایی گاز در کوپلیمر EVA-۲۸ نسبت به EVA-۱۸ افزایش می‌یابد. افزایش ۱۳ درصدی گاز تراوایی کربن دیوکسید در این دو کوپلیمر تأییدکننده این موضوع است.

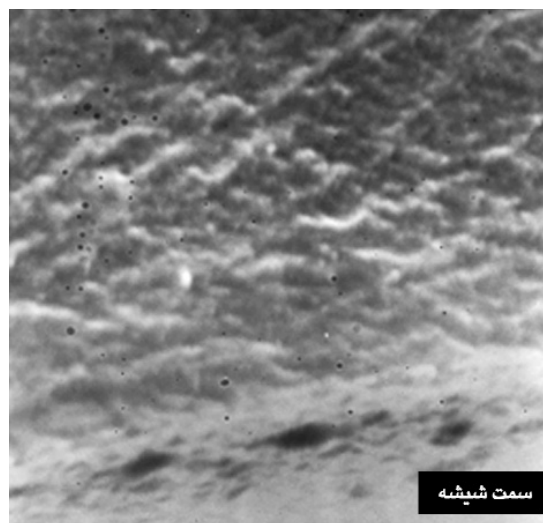
مقایسه مقدار گاز تراوایی کربن دیوکسید (۱۳ درصد) در کوپلیمر EVA-۲۸ با دو گاز اکسیژن و نیتروژن (۲/۳۶ و ۷/۵ درصد)، مؤید غالب بودن ساز و کار انحلال در گاز تراوایی کربن دیوکسید از کوپلیمر اتیلن-وینیل استات است.

شکل ۵ تغییرات گزینش پذیری O_2/N_2 و CO_2/N_2 را نسبت به فشار در EVA با ۲۸ درصد وزنی وینیل استات نشان می‌دهد. با افزایش فشار از ۲ به ۸ bar، مقدار گزینش پذیری از ۲/۹ به ۳/۶ افزایش می‌یابد، در حالی که گزینش پذیری CO_2/N_2 با افزایش فشار از ۴ تا ۸ bar از ۱۴ به ۲۲ تغییر می‌کند. علت این امر چنانچه قبلاً ذکر شد افزایش اثر نرم‌کنندگی CO_2 در پلیمر است.

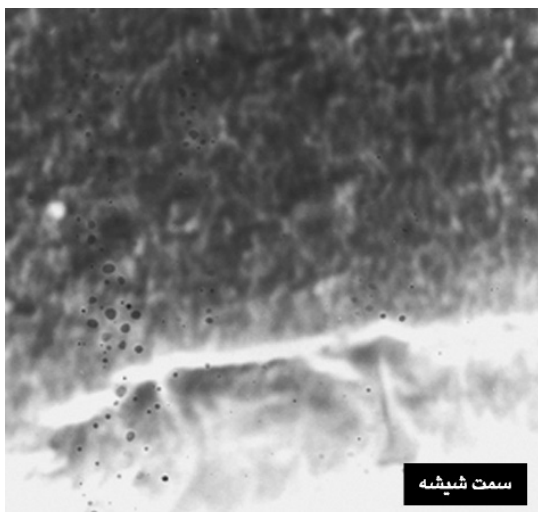
با افزایش فشار، تراوایی نیتروژن تغییرات محسوسی ندارد، حال آن‌که تراوایی CO_2 افزایش قابل توجهی دارد، بنابراین گزینش پذیری این دو گاز

به غشای EVA-۲۸ نشان دهنده افزایش تراوایی این دو گاز به ترتیب از مقدار متوسط $3/73$ به $3/82$ barrer برای اکسیژن و از مقدار متوسط $1/1$ به $1/19$ barrer برای نیتروژن است. این افزایش تراوایی معادل $2/36$ درصد برای اکسیژن و $7/5$ درصد برای نیتروژن است. یادآور می‌شود که واحد barrer مطابق زیر تعریف می‌شود:

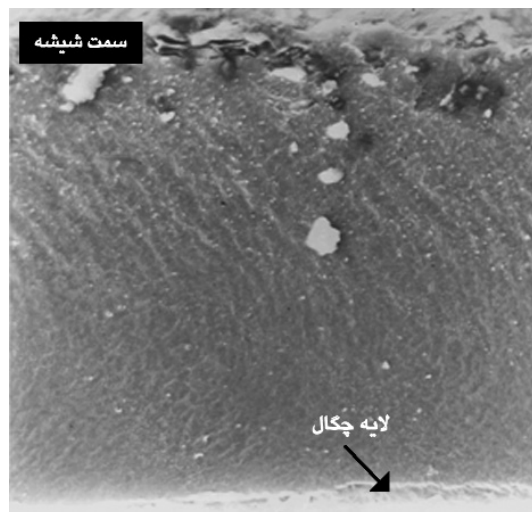
$$1 \text{ barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \text{ s cmHg}$$



شکل ۷ تصویر SEM از لایه مجاور سطح شیشه در غشای EVA با ۱۸ درصد وینیل استات با بزرگنمایی ۷۰۰۰.



شکل ۱۰ تصویر SEM از لایه مجاور سطح شیشه در غشای EVA با ۲۸ درصد وینیل استات با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰.



شکل ۹ تصویر SEM از مقطع عرضی غشای EVA با ۲۸ درصد وینیل استات با بزرگنمایی ۲۰۰۰.

در فشارهای زیاد بیشتر خواهد شد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به کمک فرایند وارونگی فاز گرمایی غشاهای مناسب از کوپلیمر EVA با ۱۸ و ۲۸ درصد وزنی وینیل استات ساخته شد. برای ارزیابی قابلیت غشاهای ساخته شده در جداسازی گازها، خواص تراوایی سه گاز اکسیژن، نیتروژن و کربن دیوکسید بررسی شد. آزمایشهای تراوایی در محدوده فشارهای عملیاتی ۲ تا ۱۱ bar انجام شد، تا اثر فشار زیاد روی تراوایی و ضریب جداسازی ایده‌آل مشخص شود. نتایج حاصل از این بررسیها نشان می‌دهد که ساز و کار غالب در تراوایی گاز کربن دیوکسید از غشا، انحلال است. همچنین، مشاهده شد مقدار تراوایی اکسیژن و نیتروژن در هر دو نوع EVA با ۱۸ و ۲۸ درصد وزنی وینیل استات با تغییرات فشار ثابت است. در حالی که با افزایش فشار تراوایی کربن دیوکسید به علت اثر نرم‌کنندگی این گاز، افزایش می‌یابد. همچنین، مشاهده شد تراوایی CO_2 با افزایش مقدار وینیل استات در زنجیر اصلی پلیمر، افزایش می‌یابد. نتایج حاصل از بررسی ضریب جداسازی ایده‌آل برای O_2/N_2 و CO_2/N_2 نشان می‌دهد که تغییرات گزینش پذیری O_2/N_2 با فشار اندک است، در حالی که این تغییرات برای گزینش پذیری CO_2/N_2 قابل توجه بوده و مقدار آن با دو برابر شدن فشار عملیاتی تقریباً ۱/۶ برابر می‌شود. نتایج حاصل از بررسی شکل شناسی ساختار غشاهای ساخته شده، ایجاد ساختار پوسته‌ای پیوسته نامتقارن مرکب از پوسته چگال بسیار نازک را با زیرلایه متخلخل نشان می‌دهد. مقدار تخلخل از لایه چگال به سمت سطح مقابل آن افزایش می‌یابد.

مطالعات شکل شناسی

ساختار عرضی غشای حاصل از EVA با ۱۸ درصد وزنی وینیل استات در شکل‌های ۶ تا ۸ نشان داده شده است. در شکل ۶ مشاهده می‌شود که غشای حاصل، دارای ساختار پوسته‌ای پیوسته نامتقارن مرکب از پوسته چگال (integrally skinned asymmetric membrane) بسیار نازک با زیر لایه متخلخل است. درصد و اندازه تخلخل از لایه چگال به سمت سطح مقابل آن افزایش می‌یابد. شکل ۷ لایه چگال بسیار نازک در تماس با زیر لایه متخلخل را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد. شکل ۸، سطح مجاور با جو را با بزرگنمایی بیشتر نشان می‌دهد. در این سطح نه تنها لایه چگال وجود ندارد، بلکه به علت سرد شدن سریع این لایه و خروج سریع حلال در این سطح مقدار تخلخل نسبت به توده زیر لایه متخلخل بیشتر است.

شکل‌های ۹ و ۱۰ ساختار عرضی غشای EVA-۲۸ را در حلال THF با فرایند وارونگی فاز گرمایی نشان می‌دهد. براساس آنچه که در شکل ۹ نشان داده شده است، غشای EVA-۲۸ همانند غشای EVA-۱۸ دارای ساختار پوسته‌ای پیوسته نامتقارن است که از سمت شیشه به پوسته چگال بسیار نازک منتهی می‌شود.

وجود پوسته نازک به وضوح در شکل ۱۰ نشان داده شده است. سمت مجاور هوا همانند غشای EVA-۱۸ فاقد پوسته بوده، مقدار تخلخل آن نیز بیشتر از توده پلیمر است.

مراجع

1. Kesting R.E. and Fritzsche A.K., *Polymeric Gas Separation Membranes*, John Wiley and Sons, New York, 1993.
2. Aitken C.L., Koros W.J. and Paul D.R., Effect of Structural Symmetry on Gas Transport Properties of Polysulfone, *Macromolecules*, **25**, 3424-3434, 1992.
3. Hellum M.W., Koros W.J., Husk G.R. and Paul D.R., Gas Transport in Halogen-containing Aromatic Polycarbonates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1977-1986, 1991.
4. Pixton M.R. and Paul D.R., Gas Transport Properties of Polyarylates, Part I. Connector and Pendant Group Effects, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 1135-1145, 1995.
5. Pixton M.R. and Paul D.R., Gas Transport Properties of Polyarylates, Part II. Tetrabromination of the Bisphenol, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **33**, 1353-1364, 1995.
6. Mohr J.M., Paul D.R., Tullos G.L. and Cassidy P.E., Gas Transport Properties of a Series of Poly(ether ketone) Polymers, *Polymer*, **32**, 2387-2394, 1991.
7. Aquilar-Vega M. and Paul D.R., Gas Transport Properties of Polyphenylene Ethers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1577-1589, 1993.
8. Chung T.S., Kafchinski E.R. and Foley P., Development of Asymmetric Hollow Fibers from Polyimides for Air Separation, *J. Membr. Sci.*, **75**, 181-195, 1995.
9. Stern S.A., Liu Y. and Feld W.A., Structure/Permeability Relationships of Polyimides with Branched or Extended Diamine Moieties, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **31**, 939-951, 1993.
10. Gajdos J., Galic´ K., Kurtanek Z. and Cikovic´ N., Gas Permeability and DSC Characteristics of Polymers Used in Food Packaging, *Polym. Test.*, **20**, 49-57, 2001.
11. Devallencourt C., Marais S., Saiter J.M., Labbe M. and Me´tayer M., Study of Transport of Small Molecules through Ethylene-co-Vinyl Acetate Copolymers Films, Part A: Water Molecules, *Polym. Test.*, **21**, 253-262, 2002.
12. Marais S., Saiter J.M., Devallencourt C., Nguyen Q.T. and Me´tayer M., Study of Transport of Small Molecules through Ethylene-co-Vinyl Acetate Copolymers Films, Part B: CO₂ and O₂ Gases, *Polym. Test.*, **21**, 425-431, 2002.
13. Marais S., Bureau E., Gouanve´ F., Ben Salem E., Hirata Y., Andrio A., Cabot C. and Atmani H., Transport of Water and Gases through EVA/PVC Blend Films-permeation and DSC Investigations, *Polym. Test.*, **23**, 475-486, 2004.
14. Mousavi S.A., Roosta-Azad R., Ramazani A. and Ahamadi-Roshan M., Correlation of Nitrogen Enriching Polymeric Membranes Performance Developed through Various Methods with their Morphological Structure Revealed via SEM, *Iran. Polym. J.*, **15**, 291-298, 2006.
15. Ismail A.F. and Lorna W., Suppression of Plasticization in Polysulfone Membranes for Gas Separations by Heat-treatment Technique, *Separat. Purificat. Technol.*, **30**, 37-46, 2003.
16. Xu Z.K., Dannenberg C., Springer J., Banerjee S. and Maier G., Novel Poly(arylene ether) as Membranes for Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **205**, 23-31, 2002.
17. Orme C.J., Harrup M.K., Luther T.A., Lash R.P., Houston K. S., Weinkauff D.H. and Stewart F.F., Characterization of Gas Transport in Selected Rubbery Amorphous Polyphosphazene Membranes, *J. Membr. Sci.*, **186**, 249-256, 2001.
18. Koros W.J., Fleming G.K., Jordan S.M., Kim H.T. and Hoehn H.H., Polymeric Membrane Materials for Solution-diffusion Based Permeation Separations, *Prog. Polym. Sci.*, **13**, 339-401, 1988.
19. Stern S.A., Shah V.M. and Hardy B.J., Structure-permeability Relationships in Silicone Polymers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1263-1298, 1987.
20. Abdellah L., Boutevin B., Guida-Pietrasanta F. and Smaïhi M., Evaluation of Photocrosslinkable Fluorinated Polydimethylsiloxanes as Gas Permeation Membranes, *J. Membr. Sci.*, **217**, 295-298, 2003.
21. Senthilkumar U. and Reddy B.S.R., Structure-gas Separation Property Relationships of Non-ionic and Cationic Amino-hydroxy Functionalized Poly(dimethyl-siloxane) Membranes, *J. Membr. Sci.*, **232**, 73-83, 2004.
22. Wind J.D., Staudt-Bickel C., Paul D.R. and Koros W.J., Solid-state Covalent Crosslinking of Polyimide Membranes for Carbon Dioxide Plasticization Reduction, *Macromolecules*, **36**, 1882-1888, 2003.
23. Wind J.D., Staudt-Bickel C., Paul D.R. and Koros W.J., The Effects of Crosslinking Chemistry on CO₂ Plasticization of Polyimide Gas Separation Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6139-6148, 2002.
24. Wind J.D., Paul D.R. and Koros W.J., Natural Gas Permeation in Polyimide Membranes, *J. Membr. Sci.*, **228**, 227-236, 2004.