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

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 26, No. 4, 337-348
October - November 2013
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

Preparation and Characterization of Polyurethane-Polydimethylsiloxane/Polyamide12-*b*-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation

Mohammad Ali Semsarzadeh* and Eshagh Vakili

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

Received 8 May 2013, accepted 16 July 2013

ABSTRACT

Blend membranes of synthesized polyurethane based on toluene diisocyanate (TDI), polydimethylsiloxane (PDMS) and polytetramethylene glycol (PTMG) with polyamide12-*b*-PTMG were prepared by solution casting technique. The synthesized polyurethane-polydimethylsiloxane and PU-PDMS/polyamide12-*b*-PTMG blend membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). In the FTIR spectrum of the synthesized PU-PDMS, the disappearance of NCO stretching vibration at 2270 cm^{-1} was used to confirm the completion of the reaction. According to our DSC results, the use of higher polyamide12-*b*-PTMG content in PU-PDMS/polyamide12-*b*-PTMG blends led to greater compatibility between the two phases. The SEM images showed that the blends with polyamide12-*b*-PTMG (20 wt%) were significantly more homogeneous in the micrometric scale compared to other samples. Gas transport properties have been determined for N_2, CO_2 and He gases and the obtained permeability values were correlated with the properties of the blends. The comparison of the results with that of the pure PU-PDMS membrane showed that the blend membranes had a higher permeability toward CO_2 and lower toward N_2 gas. The blend membrane with 20 wt% polyamide12-*b*-PTMG showed higher CO_2 permeability (≈105 Barrer) compared to PU-PDMS membrane. By introduction of polyamide12-b-PTMG into PU-PDMS matrix a perceptible rise in helium ideal selectivity of the blend membranes was observed. In blend membranes with 5-20 wt% polyamide12-*b*-PTMG contents, an enhancement of CO_2/N_2 (244%), He/N_2 (20%) and CO_2/He (103%) selectivity factor was observed. The experimental permeability values of the blend membranes were compared with the calculated permeability based on a modified additive logarithmic model.

Keywords:
gas separation,
membrane,
permeability,
polyurethane-polydimethyl-siloxane,
polyamide12-*b*-PTMG

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: semsarzadeh@modares.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

تهیه و شناسایی غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان/پلی‌آمید۱۲ - قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول برای جداسازی گاز

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و ششم، شماره ۴،
صفحه ۳۴۸-۳۳۷، ۱۳۹۲
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

محمدعلی سمسارزاده*، اسحاق وکیلی

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

دریافت: ۹۲/۲/۱۸، پذیرش: ۹۲/۴/۲۵

چکیده

در این پژوهش، غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان (PU) سنتز شده بر پایه تولوئن‌دی‌ایزوسیانات، پلی‌تترامتیلن گلیکول (PTMG) و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) به همراه پلی‌آمید۱۲- قطعه- پلی‌تترامتیلن گلیکول (PA12-*b*-PTMG) با روش تبخیر حلال تهیه شدند. پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل سیلوکسان سنتز شده و غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG به کمک FTIR، DSC و SEM شناسایی شدند. نتایج به‌دست آمده از FTIR برای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نشان داد، قله مربوط به ارتعاش کششی پیوند NCO در ۲۲۷۰ cm^{-1} کاملاً محو شده است که این موضوع نشان‌دهنده کامل‌شدن واکنش نهایی است. بر اساس نتایج DSC، با افزایش مقدار PA12-*b*-PTMG در غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG، سازگاری بین دو فاز بیشتر می‌شود. در تصاویر SEM مشاهده شد، در غشای آمیخته‌ای با ٪۲۰ وزنی از PA12-*b*-PTMG، آمیخته به‌طور قابل توجهی در مقیاس بسیار ریز همگن است. خواص تراوایی گاز از غشاهای آمیخته‌ای به کمک گازهای نیتروژن، کربن دی‌اکسید و هلیم بررسی شد و تراوایی گازهای نام برده با خواص آمیخته ارتباط داده شد. مقایسه نتایج مقدار تراوایی غشای پلی‌یورتان- پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان خالص و غشاهای آمیخته‌ای نشان داد، این غشاها نسبت به گاز کربن دی‌اکسید بیشترین مقدار تراوایی و نسبت به گاز نیتروژن کمترین مقدار تراوایی را دارند. غشای آمیخته‌ای با ٪۲۰ وزنی از PA12-*b*-PTMG دارای بیشترین تراوایی نسبت به گاز کربن دی‌اکسید (≈۱۰۵ Barrer) بود. با اضافه‌شدن PA12-*b*-PTMG به ماتریس PU/PDMS، افزایش گزینش‌پذیری ایده‌آل گاز هلیم در غشاهای آمیخته‌ای مشاهده شد. در میان غشاهای آمیخته‌ای با ٪۲۰-۵ وزنی از پلی‌آمید۱۲- قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول افزایش مقدار گزینش‌پذیری جفت گازهای CO_2/N_2 تا حدود ٪۲۴۴، He/N_2 تا حدود ٪۲۰ و CO_2/He تا حدود ٪۱۰۳مشاهده شد. داده‌های تجربی تراوایی غشاهای آمیخته‌ای با داده‌های تراوایی محاسبه شده بر اساس مدل لگاریتمی افزایشی بهبود یافته، مقایسه شد.

واژه‌های کلیدی

جداسازی گاز،
غشا، تراوایی،
پلی‌یورتان- پلی‌دی‌متیل سیلوکسان،
پلی‌آمید۱۲- قطعه- پلی‌تترامتیلن گلیکول

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
semsarzadeh@modares.ac.ir

مقدمه

امروزه غشا در صنایع شیمیایی جایگاه مهمی به‌دست آورده است و دارای کاربردهای فراوانی در جداسازی گازها، اسمز معکوس، دارورسانی و دیالیز است. ویژگی اساسی غشاها، کنترل سرعت تراوایی مواد شیمیایی از آنهاست. در ساخت غشاها با توجه به کاربردی که دارند، هدف خاصی دنبال می‌شود، مثلاً در دارورسانی، هدف متعادل‌کردن سرعت تراوایی دارو از مخزن به بدن است. در کاربردهای جداسازی، هدف این است که یک جزء از مخلوط آزادانه از غشا عبور کند، درحالی‌که از عبور سایر اجزا جلوگیری شود.

در این پژوهش، یکی از مهم‌ترین کاربردهای فرایندهای غشا که جداسازی گازهاست، مطالعه شده و ویژگی‌های آنها بررسی شده است. بهبود عملکرد و افزایش بازده غشا در کاربرد آن، اثر مستقیم بر اقتصاد فرایند دارد. بنابراین، شناسایی عوامل اثرگذار بر ارتقای توانمندی غشا در جداسازی گاز از ضروریات دست‌یابی به اهداف گفته شده است [۶-۱].

آمیخته‌کردن پلیمرهای مختلف برای ساخت غشاهایی با خواص برتر نسبت به اجزای خالص اولیه آمیخته به منظور دست‌یابی به خواص جداسازی بهتر همیشه مورد توجه پژوهشگران بوده است. بازده جداسازی گاز در غشاهای آمیخته‌ای به‌طور عمده به ترکیب درصد، خواص انتقال و ریزساختار فازها مرتبط است.

در غشاهای آمیخته‌ای همگن، فرایند نفوذ تحت تأثیر برهم‌کنش بین اجزای سازنده آمیخته است، درحالی‌که در غشاهای آمیخته‌ای ناهمگن، پدیده‌های بین‌سطحی و لاستیکی یا شیشه‌ای‌بودن اجزای آمیخته اثر بسزایی بر نفوذپذیری غشاهای آمیخته‌ای دارد. همچنین، در سامانه‌های آمیخته‌ای ناهمگن، جدایی فازها ممکن است در مقیاس ریز یا درشت رخ دهد. مقدار ناهمگنی و نیز روش ساخت غشا می‌تواند بر خواص انتقال‌پذیری غشای نهایی اثرگذار باشد [۷،۸].

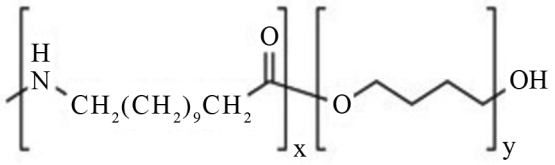
از بهترین ویژگی‌های پلی‌یورتان (PU)، تغییرپذیری در ساختار آن است. این موضوع امکان سنتز پلیمرهایی با خواص ویژه و منحصر به فرد را فراهم می‌کند. در پلی‌یورتان‌های چندجزئی، قطعه سخت مانند پرکننده یا شبکه اتصال عرضی فیزیکی عمل می‌کنند. این قطعه‌ها به شکل بلوری یا بی‌شکل شیشه‌ای هستند، درحالی‌که قطعه نرم به شکل فازهای لاستیکی با انعطاف‌پذیری زیادند.

نسبت قطعه سخت به نرم را می‌توان در مرحله سنتز پلیمر برای به‌دست آوردن پلی‌یورتانی با ویژگی‌های منحصر به فرد تغییر داد. این پلیمرها ممکن است، ویژگی‌های بسیار مناسبی از لحاظ خواص مکانیکی و گرمایی به دلیل ساختار شیمیایی ویژه و نیز وجود جدایی فاز بین قطعه‌های نرم و سخت، داشته باشند. پلی‌یورتان بر پایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) از پلیمرهای مورد توجه برای ساخت غشا در جداسازی گازهاست. این موضوع به‌طور عمده به دلیل وجود پیوندهای سیلوکسانی و خواص تراوایی زیاد گازها و بخارهای آلی در این پلیمرهاست [۹].

پلی‌آمید۱۲- قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول (PA12-*b*-PTMG) نوعی از کوپلیمرهای دوجزئی (پلی‌آمید - قطعه - پلی‌اتر) شامل اکسیژن‌های اتری است که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. ساختار این پلیمر دوجزئی در طرح ۱ نشان داده شده است. این پلیمر دوجزئی شامل زنجیرهای خطی منظم از پلی‌آمید سخت (پلی‌آمید۱۲) به عنوان قطعه سخت و پلی‌اتر انعطاف‌پذیر (پلی‌تترامتیلن گلیکول) به عنوان قطعه نرم است.

بخش‌های سخت و بلوری پلی‌آمید مقاومت مکانیکی را تأمین می‌کنند و بخش بی‌شکل تشکیل‌دهنده مناطقی با تراوایی زیاد است که این موضوع به دلیل حرکات بخشی زیاد قطعه‌های نرم است. خواص تراوایی گاز کوپلیمرهای پلی‌آمید - قطعه - پلی‌اتر را پیش‌تر پژوهشگران مختلف بررسی کرده‌اند. Liu و همکاران از پلیمرهای دوجزئی (پلی‌آمید - قطعه - پلی‌اتر)، برای جداسازی پلی‌پروپیلن از نیتروژن استفاده کردند. Kim و همکاران از این پلیمرهای دوجزئی برای جداسازی گازهای قطبی از غیرقطبی استفاده کردند. Liu و همکاران از غشاهای آمیخته‌ای پلی‌آمید - قطعه - پلی‌اتر - پلی‌پروپیلن گلیکول برای جداسازی گاز کربن دی‌اکسید از گازهای هیدروژن، بوتان و متان استفاده کردند [۱۲-۱۰]. در پژوهش حاضر، از آمیخته‌کردن پلیمر دوجزئی (PA12-*b*-PTMG) با PU/PDMS برای جداسازی هلیم از کربن دی‌اکسید و نیتروژن استفاده شد.

فرایند جداسازی کربن دی‌اکسید از گازهای هیدروکربنی و سایر گازها برای غنی‌سازی و بهبود درصد خلوص هیدروکربن‌ها اهمیت بسیاری در صنایع نفت و پتروشیمی دارد [۱۳]. از طرفی، با کشف منابع عظیم گاز هلیم در حوزه گازی پارس جنوبی بین ایران و قطر و الزام در استخراج و خالص‌سازی این گاز راهبردی نادر در رقابت با کشورهای حوزه خلیج فارس، توجه به قابلیت‌های زیاد (طراحی و مهندسی درشت‌مولکول) در ساخت غشاهای پلیمری خاص کارآمد



طرح ۱- ساختار پلیمر دوجزئی PA12-*b*-PTMG.

ضرورتی اجتناب‌پذیر است. در این موارد افزون بر قدرت جداسازی غشای پلیمری، خواص مکانیکی غشا نیز حائز اهمیت است. در این حالت، استفاده از موادی برای ساخت غشا اولویت دارد که در تولید آنها خواص مکانیکی به عنوان عاملی معین‌کننده تنظیم‌شدنی و قابل کنترل باشد. آمیخته پلیمری را می‌توان به عنوان یکی از این نوع مواد برای ساخت غشای پلیمری استفاده کرد. همان‌طورکه اشاره شد، خواص تراوایی گاز پلی‌یورتان بر پایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و نیز پلیمرهای دوجزئی (پلی‌آمید – قطعه – پلی‌اتر)، را پژوهشگران متعدد بررسی کرده‌اند.

در این پژوهش و برای اولین بار، غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/ PA12-*b*-PTMG ساخته و خواص تراوایی و گرمایی گاز ارزیابی شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، با اضافه‌کردن پلیمر دوجزئی پلی‌آمید ۱۲ – قطعه – پلی‌تترامتیلن گلیکول به ماتریس پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، مقدار بلورینگی و نیز گروه‌های اتری و در پی آن مقدار قطبیت در آمیخته افزایش یافت. با انجام هم‌زمان این دو مورد، کارایی غشاهای آمیخته‌ای در جداسازی گازهای قطبی از غیرقطبی افزایش پیدا کرد. در نهایت داده‌های تراوایی گازها با نتایج به‌دست آمده از مدل لگاریتمی بهبود یافته مقایسه و تطابق خوبی بین نتایج تجربی و مدل مشاهده شد.

تجربی

مواد

پلی‌تترامتیلن گلیکول (M_w = ۲۰۰۰ g/mol) از شرکت پتروشیمی اراک تهیه شد. پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (M_n = ۵۶۰۰ g/mol) دارای گروه هیدروکسیل در دو انتهای زنجیر و پلی‌آمید ۱۲– قطعه – پلی‌تترامتیلن گلیکول از شرکت Aldrich تهیه شدند. ۱،۴– بوتان دی‌ال به عنوان زنجیرافزا، تولوئن دی‌ایزوسیانات به عنوان قطعه سخت پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، ۱– بوتانول و ۱– پروپانول به عنوان حلال و دی‌بوتیل قلع دی‌لورات از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

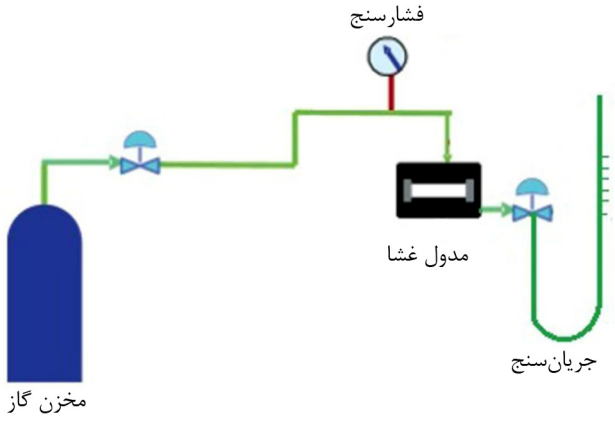
دستگاه‌ها و روش‌ها

پلیمرشدن پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در راکتور ناپیوسته ساخته شده در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. این راکتور مجهز به همزن با سرعت قابل کنترل ساخت شرکت Heidolph است. محیط انجام واکنش پلیمرشدن، مخزن شیشه‌ای مقاوم به گرماست که دمای مخزن واکنش به وسیله حمام روغن کنترل می‌شود. برای تشخیص نوع پیوندهای شیمیایی ایجاد شده در مراحل مختلف ساخت از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل FTS-7 BIO-RAD استفاده شد. برای تهیه تصویر از سطح مقطع غشاهای آمیخته‌ای، شناساگر پراش بازگشتی و الکترون ثانویه مدل XL30 ساخت شرکت Phillips هلند، به‌کار گرفته شد. همچنین برای رساناکردن سطح نمونه‌ها از آلیاژ طلا – پالادیم استفاده می‌شود که با دستگاه پوشاننده ساخت شرکت BAL–TEC مدل SCDOOS روی نمونه‌ها نشانده شد. برای بررسی خواص گرمایی غشاهای ساخته شده از دستگاه DSC ساخت شرکت NETZSCH آلمان استفاده شد. این آزمون در محدوده دمایی ۱۰۰°C– تا ۲۰۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min و زیر جو نیتروژن انجام شد. برای بررسی تراوایی گازهای N_2، CO_2 و He به وسیله غشاهای ساخته شده از دستگاه آزمون تراوایی گاز ساخته شده در دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد. طرح کلی این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است.

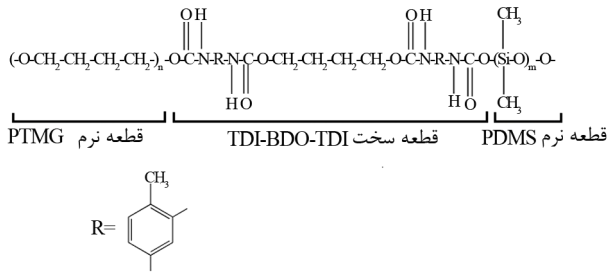
از روش زمان تأخیر، که معمول‌ترین روش برای آزمون تراوایی گازها در غشاهای پلیمری است، برای بررسی تراوایی گازهای خالص بهره گرفته شد [۲]. در این آزمون، ابتدا غشاهای تهیه شده درون سلول دستگاه نصب شدند. ضخامت غشاهای ساخته شده حدود ۱۵۰ µm و قطر مؤثر غشا نیز حدود ۳/۹ cm بود. آزمون تراوایی برای هر گاز سه مرتبه تکرار شد که مقدار خطای به‌دست آمده حدود ٪۷ ± بود. این مقدار خطا به‌طور عمده به دلیل خطاهایی ناشی از اندازه‌گیری شار عبور گاز، ضخامت غشا و مساحت مؤثر غشاست.

سنتز پلی‌یورتان- پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان

پلی‌یورتان بر پایه تولوئن‌دی ایزوسیانات، پلی‌تترامتیلن گلیکول،



شکل ۱– طرح کلی دستگاه اندازه‌گیری تراوایی گاز.



طرح ۲- ساختار شیمیایی پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان سنتز شده به روش دومرحله‌ای.

پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و بوتان‌دی‌ال تهیه شده است که ساختار شیمیایی پلیمر سنتز شده، در طرح ۲ آمده است. پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان از روش دومرحله‌ای سنتز شد [۱۴]. نسبت مولی بوتان‌دی‌ال - پلی‌تترامتیلن گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان- تولوئن‌دی‌ایزوسیانات برابر ۲/۱/۱ انتخاب شد. نسبت مولی پلی‌تترامتیلن گلیکول به پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نیز برابر ۲ به ۱ بود. برای تهیه پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به روش دومرحله‌ای، ابتدا پلی‌تترامتیلن گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در گرم‌خانه خلأ در دمای ۸۰°C به مدت حدود ۵ h خشک شدند. بوتان‌دی‌ال نیز در دمای ۴۰°C در گرم‌خانه خلأ زیر فشار ۵۰ mbar خشک شد.

تولوئن دی‌ایزوسیانات نیز به‌طور خالص استفاده شد. در ادامه پلی‌تترامتیلن گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در راکتور در دمای ۷۰°C زیر جو نیتروژن با دور همزن ۲۵۰ rpm به مدت ۱h با هم مخلوط شدند. سپس، مقدار معینی از تولوئن دی‌ایزوسیانات طی زمان ۲ h قطره قطره به سامانه اضافه شد. پس از اتمام اضافه‌شدن تولوئن دی‌ایزوسیانات به سامانه، کاتالیزور (دی‌بوتیل قلع دی‌لورات) به سامانه اضافه شد و فرایند همزدن تا ۱ h دیگر ادامه یافت. سپس دمای سامانه، به ۴۰°C کاهش یافت و در مدت ۲ تا ۵ min بوتان‌دی‌ال نیز به سامانه اضافه شد. در پایان، ماده سنتز شده به داخل پتری‌دیش منتقل و در گرم‌خانه معمولی در دمای ۸۰°C قرار داده شد.

ساخت غشاهای PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG

برای ساخت غشاها از محلول ۱۰٪وزنی PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG در مخلوط دوجزئی نرمال‌پروپانول - نرمال‌بوتانول با درصد حجمی ۱ به ۳ استفاده شد. در نهایت با استفاده از روش تبخیر حلال، غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان/پلی‌آمید۱۲ - قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول با ترکیب درصدهای ۰/۱۰۰، ۵/۹۵، ۱۰/۹۰، ۱۵/۸۵، ۲۰/۸۰ و ۱۰۰/۰ ساخته شد.

نتایج و بحث

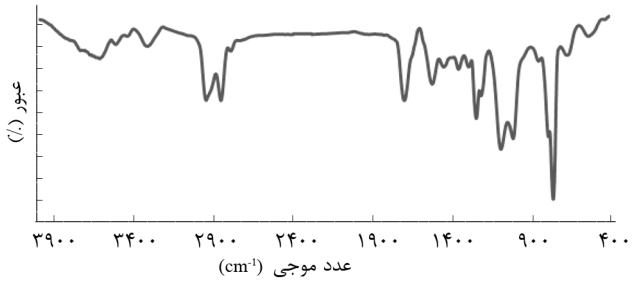
نتایج آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

برای ارزیابی مراحل ساخت پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان استفاده شده در تولید غشا، از آزمون FTIR بهره گرفته شد. با استفاده از این روش و با تحلیل طیف به‌دست آمده، پیوندهای شیمیایی ایجاد شده در ساختار ماده به‌دست آمده شناسایی و بررسی شدند. طیف FTIR پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان تهیه شده در شکل ۲ آمده است.

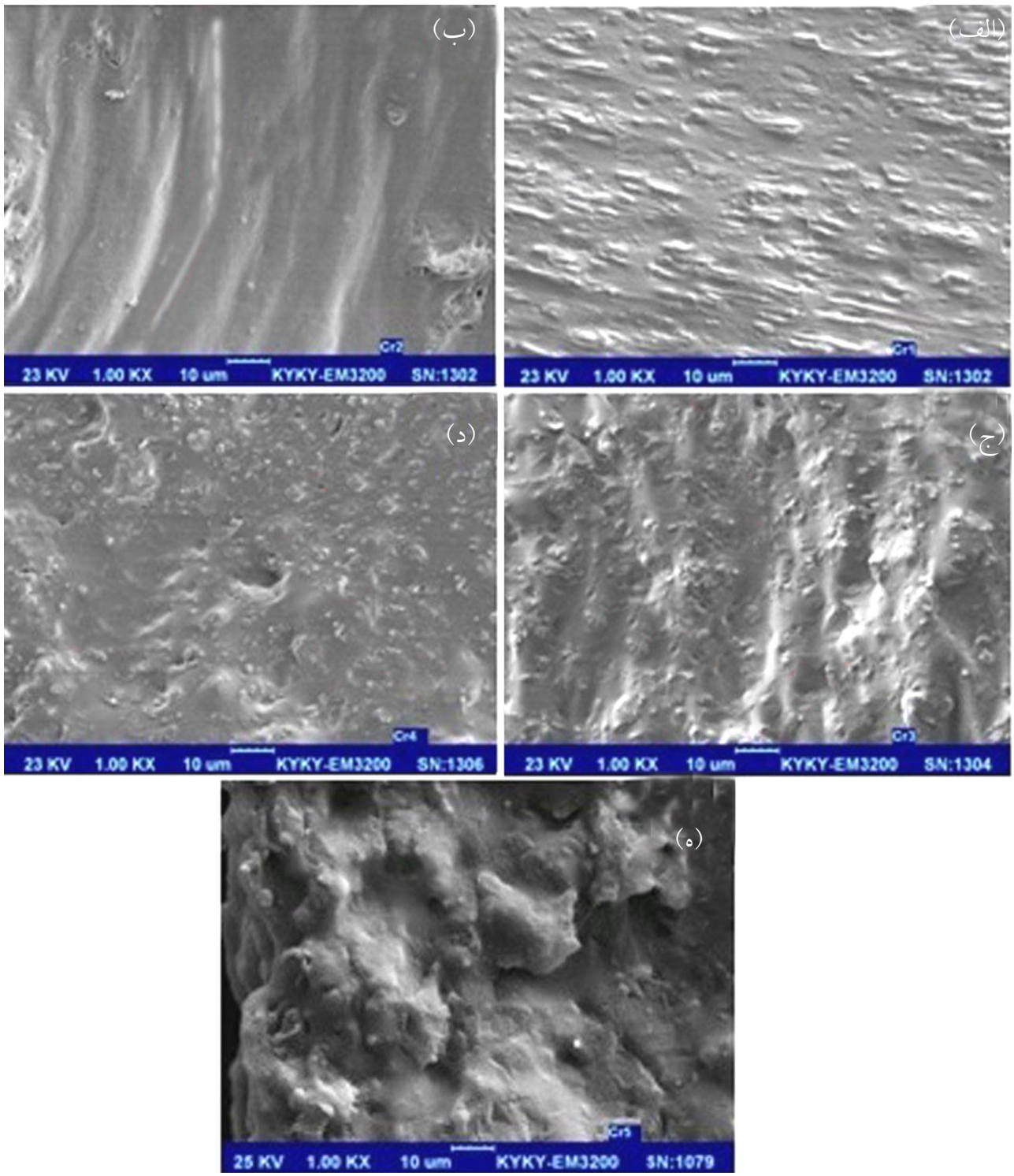
قله مربوط به گروه N-H که در عدد موجی ۳۳۲۰ cm^{-1} مشاهده می‌شود، نشان‌دهنده پیوند N-H در گروه یورتان است. قله مربوط به گروه C=O در عدد موجی ۱۷۰۸ cm^{-1} ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده پیوند C=O در گروه شیمیایی یورتان بوده و قله ظاهرشده در ۱۰۲۵ cm^{-1} مربوط به وجود گروه‌های اتری C-O-C است، قله‌های هویدا در ۲۸۵۸ cm^{-1} و ۲۹۵۰ cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای کششی نامتقارن و متقارن CH_2 موجود در ساختار پلی‌تترامتیلن‌گلیکول است. قله مشاهده شده در ۱۲۵۷ cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی CH_3 در $Si(CH_3)$ است. قله‌های نمایان‌شده در ۱۱۰۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند Si-O-Si، در ۱۰۲۵ cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند C-O-C و در ۷۷۴ cm^{-1} مربوط به ارتعاش گهواره‌ای (rocking) پیوند CH_3 در $Si(CH_3)$-O است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، قله مربوط به ارتعاش لرزشی کششی گروه ایزوسیانات (NCO) در ۲۲۷۰ cm^{-1} کاملا محو شده است که این موضوع نمایانگر کامل‌شدن واکنش نهایی است. با توجه به اطلاعات یاد شده، تشکیل گروه شیمیایی یورتان در ماده حاصل از مخلوط‌کردن بوتان‌دی‌ال - پلی‌تترامتیلن گلیکول و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان - تولوئن‌دی‌ایزوسیانات در راکتور تأیید شد [۱۵،۱۶].

مشاهده ریزساختار غشاهای تهیه شده

برای مشاهده اثر ترکیب درصد PA12-*b*-PTMG و PU/PDMS، ریزساختار آمیخته‌ها پس از تبخیر حلال به وسیله میکروسکوپ الکترونی

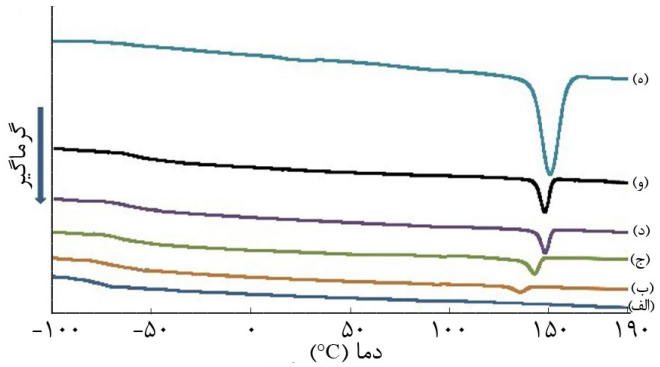


شکل ۲- طیف FTIR پلی‌یورتان- پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان سنتز شده.



شکل ۳ ـ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی سطح مقطع غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG با درصدهای وزنی مختلف: (الف) ۰/۱۰۰، (ب) ۵/۹۵، (ج) ۱۰/۹۰، (د) ۱۵/۸۵ و (ه) ۲۰/۸۰.

در شکل ۳ مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد، پلی‌آمید۱۲ ـ قطعه ـ پلی‌ترامتیلن گلیکول در ماتریس پلی‌یورتان ـ پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به شکل نواحی کوچکی پخش شده است و امتزاج‌پذیری جزئی به‌نظر می‌رسد. با افزایش مقدار ترکیب درصد پلی‌آمید۱۲ ـ قطعه ـ پلی‌ترامتیلن گلیکول در پلی‌یورتان ـ پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان امتزاج‌پذیری بیشتر می‌شود. Polosmak افزایش امتزاج‌پذیری را



شکل ۴- منحنی‌های DSC غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG با ترکیب درصد وزنی مختلف: (الف) ۰/۱۰۰، (ب) ۵/۹۵، (ج) ۱۰/۹۰، (د) ۱۵/۸۵، (و) ۲۰/۸۰ و (ه) PA12-*b*-PTMG.

به تشکیل پیوندهای هیدروژنی با انرژی زیاد نسبت داد که ناشی از آمیخته‌کردن پلی‌آمید۱۲ و پلی‌یورتان است [۱۷]. همان‌طورکه در شکل ۳ مشاهده می‌شود، هنگامی که مقدار پلیمر دوجزئی پلی‌آمید۱۲ – قطعه – پلی‌تترامتیلن گلیکول در ماتریس پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ۵ درصد وزنی است، این پلیمر دوجزئی به شکل ساختار رشته‌ای در ماتریس اصلی پخش شده است و با افزایش ترکیب درصد وزنی این پلیمر دوجزئی تا ۲۰ درصد وزنی، اختلاط دو فاز به شکلی است که تشخیص دو فاز از یکدیگر دشوار می‌شود.

نتایج گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

رفتار گرمایی پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان خالص، پلی‌آمید۱۲ – قطعه – پلی‌تترامتیلن گلیکول و نیز غشاهای آمیخته‌ای ساخته شده به روش گرماسنجی پویشی تفاضلی بررسی و نتایج در شکل ۴ آمده است. با توجه به این شکل در نمونه پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، مقدار دمای انتقال شیشه‌ای ۷۹°C- است.

در پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان هیچ پیک گرماگیر دیگری مثل پیک ذوب مشاهده نمی‌شود. این موضوع نمایانگر تشکیل‌نشدن ساختار بلوری در پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان است که این مسئله باعث افزایش تراوایی غشای حاصل می‌شود [۱۸]. همان‌طورکه در شکل ۴-ه مربوط به PA12-*b*-PTMG مشاهده می‌شود، یک پیک گرماگیر در دمای ۱۴۲/۱°C نمایان است که مربوط به دمای ذوب بلور پلی‌آمید ۱۲ است. با کاهش درصد پلی‌آمید۱۲ – قطعه – پلی‌تترامتیلن گلیکول در پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان پیک ذوب پلی‌آمید ۱۲ به دمای کمتر منتقل شده و گرمای تشکیل بلورهای پلی‌آمید ۱۲ نیز که متناظر با مساحت سطح زیر پیک است، کاهش می‌یابد. این نتایج ممکن است، مربوط به اثر نرم‌کنندگی پلی‌یورتان–پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان باشد که باعث تخریب ساختار بلوری پلی‌آمید ۱۲ می‌شود.

همان‌طورکه در جدول ۱ مشخص است، دمای انتقال شیشه‌ای آمیخته‌ها در مقایسه با پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان خالص به دماهای بیشتر منتقل شده است. به‌نظر می‌رسد، این موضوع به دلیل برهم‌کنش بین پلی‌آمید ۱۲ و پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و ایجاد امتزاج‌پذیری بین اجزای این آمیخته باشد.

در پلیمرهای نیمه‌بلوری فرض بر این است که مولکول‌های گاز فقط از بخش‌های بی‌شکل عبور می‌کنند [۱۹]. از این رو، به‌دست آوردن مقدار بلورینگی نمونه‌ها مدنظر قرار گرفت. چون در دمایی که تراوایی گاز مطالعه شد، ممکن است ساختار بلوری در نمونه‌ها وجود داشته باشد، فرض شد که فازهای بلوری فقط شامل ساختار پلی‌آمید ۱۲ باشد. بنابراین، درجه بلورینگی، X_C (گرم بلور/ گرم آمیخته) در پلی‌آمید۱۲ به کمک معادله (۱) تخمین زده شد [۲۰]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{w \Delta H_f^0} \qquad (۱)$$

در این معادله، ΔH_f آنتالپی تشکیل بلور پلی‌آمید۱۲ (J/g)، ΔH^0_f

جدول ۱- چگالی و خواص گرمایی PU/PDMS و غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG به‌دست آمده از منحنی‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی.

PA12-*b*-PTMG (wt%)	ρ (g/cm³)	Tg (°C)	ΔH_f (J/g)	X_C[a](%)	φ_a[b] (%)
۰	۱/۲۳	-۷۹/۱	N/A	N/A	۱۰۰
۵	۱/۲۱	-۷۵/۳	۱/۸۹	۰/۷۶	۹۶/۴۱
۱۰	۱/۲۰	-۷۳/۱	۳/۸۸	۱/۵۶	۹۲/۷
۱۵	۱/۱۹	-۶۸/۳	۵/۶۴	۲/۳۸	۸۸/۹۸
۲۰	۱/۱۸	-۶۵/۳	۷/۹۸	۳/۲۴	۸۵/۸

(a) درصد بلورینگی و (b) درصد فاز بی‌شکل در PU/PDMS و آمیخته‌های پلیمری است.

آنتالپی تشکیل بلور خالص پلی‌آمید۱۲ (J/g ۲۴۶ [۱۲]) و w درصد وزنی پلی‌آمید۱۲ در آمیخته است. جزء حجمی پلیمر بلور، φ_C به کمک معادله (۲) محاسبه شد:

$$\varphi_C = \left(\frac{\rho}{\rho_C}\right) X_C \qquad (۲)$$

که ρ چگالی آمیخته و ρ_C چگالی بلور پلی‌آمید ۱۲ ($۱/۰۳۴\ g/cm^3$) در دمای محیط است [۲۱]. از این مقدار برای محاسبه جزء حجمی فاز بی‌شکل در غشاهای آمیخته‌ای استفاده شد. درجه بلورینگی و مقادیر جزء حجمی فاز بی‌شکل به‌دست آمده از منحنی‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی در جدول ۱ آمده است.

تراوایی گاز در غشای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG

غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان- پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان/پلی‌آمید۱۲- قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول طبق روش آمده در بخش تجربی تهیه و پس از آماده‌سازی در آزمون تراوایی گاز استفاده شدند. نتایج حاصل از تراوایی گازهای N_2، He و CO_2 در فشار ۱۰ bar در جدول ۲ آمده است. همان‌طورکه از نتایج این جدول مشخص است، تراوایی گاز کربن دی‌اکسید نسبت به سایر گازها بیشتر است. دلایل این بیشتربودن به شکل بیضوی مولکول‌های این گاز بازمی‌گردد که باعث کمتربودن قطر سینتیکی آن نسبت به سایر گازها، قطبی‌بودن و میعان‌پذیری بیشتر آن شده و نیز باعث افزایش ضریب انحلال‌پذیری می‌شود [۲۲]. از دلایل مهم دیگر تراوایی زیاد گاز کربن دی‌اکسید، اثر وجود پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان است. زیرا این پلیمر از جمله پلیمرهایی است که انحلال‌پذیری زیادی در گاز کربن دی‌اکسید دارد.

گاز نیتروژن هم به دلیل اینکه ماهیت غیرقطبی و خنثی دارد، انحلال‌پذیری آن در غشاهای آمیخته‌ای کم است. بنابراین، مقادیر تراوایی آن نسبت به سایر گازها کمتر است. گاز هلیم نیز مانند گاز نیتروژن ساختاری غیرقطبی و خنثی دارد و تراوایی کمتری نسبت به گاز کربن دی‌اکسید دارد. اما تراوایی آن نسبت به گاز نیتروژن بیشتر است. این موضوع ممکن است، به دلیل قطر سینتیکی کوچک‌تر این گاز نسبت به گاز نیتروژن باشد [۲۳].

با توجه به مقادیر تراوایی گازها، مقدار گزینش‌پذیری غشاهای آمیخته‌ای برای جفت گازهای He/N_2، CO_2/He و CO_2/N_2، بررسی و در فشار ۱۰ atm به‌دست آمد که نتایج در جدول۳ آمده است. همان‌طور که در این جدول آمده است، بیشترین مقدار گزینش‌پذیری مربوط به جفت گازهای CO_2/N_2 است. این نتیجه را می‌توان به بیشترین مقدار تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و کمترین مقدار تراوایی گاز

جدول ۲- تراوایی گازهای خالص به وسیله غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG در دمای ۲۵°C و فشار ۱۰ atm.

درصد وزنی غشای آمیخته‌ای	تراوایی (Barrer)		
	CO_2	He	N_2
۰/۱۰۰	۶۸/۴ ± ۴/۳	۳۲/۰۰ ± ۲/۷	۳/۱۷ ± ۰/۲
۵/۹۵	۷۶/۰۰ ± ۵/۲	۳۰/۰۰ ± ۱/۷	۲/۹۶ ± ۰/۲
۱۰/۹۰	۸۲/۰۰ ± ۵/۲	۲۷/۵ ± ۱/۶	۲/۶۳ ± ۰/۲
۵/۸۵	۸۸/۴ ± ۵/۶	۲۶/۴ ± ۱/۶	۲/۳۱ ± ۰/۱
۲۰/۸۰	۱۰۵/۰۰ ± ۶/۹	۲۴/۲۰ ± ۱/۳	۱/۹۹ ± ۰/۱
۱۰۰/۰	۱۳۴/۰۰ ± ۹/۳	۲۲/۰۰ ± ۱/۷	۲/۰۰ ± ۰/۳

نیتروژن برای غشای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و سایر غشاهای آمیخته‌ای نسبت داد. همچنین مشاهده شد، با افزایش PA12-*b*-PTMG به PU-PDMS گزینش‌پذیری جفت گازهای CO_2/He افزایش یافت. این موضوع به دلیل افزایش تراوایی گاز کربن دی‌اکسید به علت افزایش گروه‌های قطبی در آمیخته پلیمری و نیز کاهش تراوایی گاز هلیم به دلیل افزایش مقدار بلورینگی در آمیخته است. همچنین، گزینش‌پذیری جفت گازهای He/N_2 نیز مقداری بهبود یافت. این موضوع بیانگر اثر بیشتر افزایش مقدار پلی‌آمید۱۲- قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول بر کاهش تراوایی گاز نیتروژن نسبت به گاز هلیم است.

در غشاهای آمیخته‌ای همگن خواص انتقال گاز مانند تراوایی و گزینش‌پذیری با مدل‌های مختلفی تخمین زده می‌شود [۲۴]. تراوایی آمیخته‌های امتزاج‌پذیر را به‌طور تجربی می‌توان به کمک معادله لگاریتمی (۳) بیان کرد:

$$\ln P_b = \varphi_1 \ln P_1 + \varphi_2 \ln P_2 \qquad (۳)$$

جدول ۳- گزینش‌پذیری جفت گازهای خالص به وسیله غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-*b*-PTMG در دمای ۲۵°C و فشار ۱۰ atm.

درصد وزنی غشای آمیخته‌ای	گزینش‌پذیری ایده‌آل		
	He/N_2	CO_2/He	CO_2/N_2
۰/۱۰۰	۱۰/۹۰	۲/۱۳	۲۱/۵۷
۵/۹۵	۱۰/۱۳	۲/۵۳	۲۵/۶۷
۱۰/۹۰	۱۰/۴۵	۲/۹۸	۳۱/۱۷
۵/۸۵	۱۱/۴۲	۳/۳۴	۳۸/۲۶
۲۰/۸۰	۱۲/۱۶	۴/۳۳	۵۲/۷۶
۱۰۰/۰	۱۱/۰۰	۶/۰۹	۶۷/۰۰

که P_b تراوایی گاز غشای آمیخته‌ای همگن، φ_1 و φ_2 جزء حجمی پلیمر ۱ و ۲ در آمیخته و P_1 و P_2 مقدار تراوایی پلیمرهای خاص ۱ و ۲ است [۲۵].

خواص تراوایی گازها در پلیمرهای نیمه‌بلوری معمولاً بر این فرض مدل می‌شود که فاز بلور همان نقاط غیرقابل عبوری هستد که در فاز بی‌شکل پخش شده‌اند. سپس، مدل‌ها برای بررسی اثر بلورینگی بر انحلال‌پذیری و نفوذپذیری گسترش یافتند. در پلیمرهای لاستیکی، اثر بلورینگی بر جذب سطحی مواد نفوذکننده معمولاً به کمک معادله (۴) بیان می‌شود:

$$S_A = S_{A,a}\varphi_a \qquad (۴)$$

که S_A ضریب انحلال‌پذیری مشاهده شده، $S_{A,a}$ ضریب انحلال‌پذیری پلیمر بی‌شکل و φ_a جزءحجمی فاز بی‌شکل است. اثر بلورینگی بر نفوذپذیری معمولاً به کمک معادله (۵) بیان می‌شود:

$$D_A = \frac{D_{A,a}}{\gamma\tau} \qquad (۵)$$

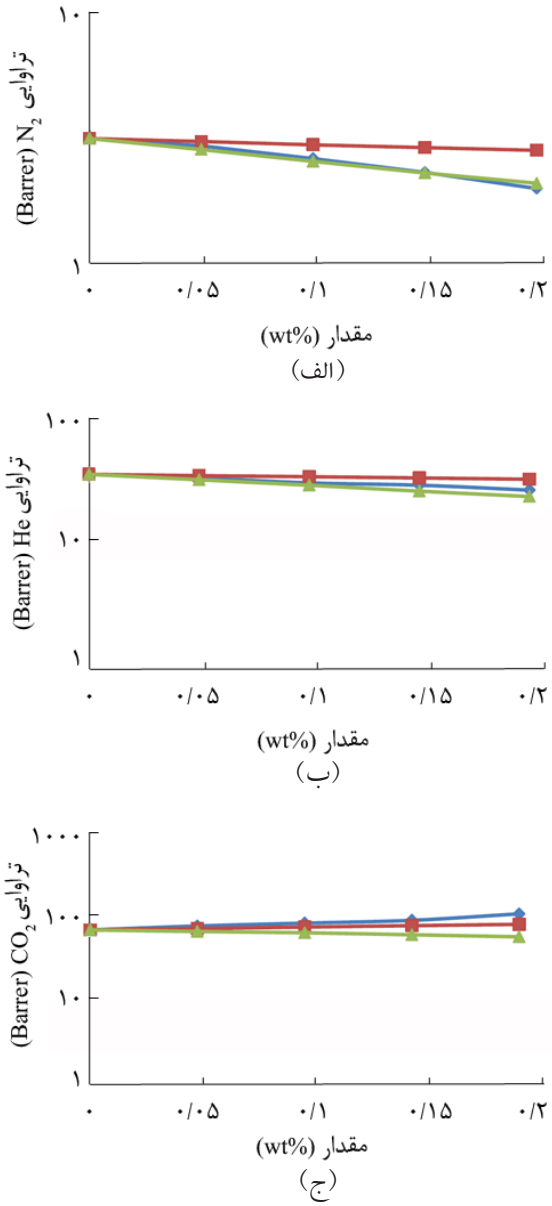
در این معادله، $D_{A,a}$ ضریب نفوذ در فاز بی‌شکل پلیمر، τ عامل انحنا و γ عامل عدم تحرک زنجیرهاست. τ عامل انحنای فاز بی‌شکل ناشی از وجود فاز بلوری است که در فاز بی‌شکل پراکنده شده است. ساده‌ترین معادله‌ای که اثر بلورینگی را بر عامل انحنا بیان می‌کند، در معادله (۶) داده شده است:

$$\tau = \frac{1}{\varphi_1} \qquad (۶)$$

عامل عدم تحرک زنجیر، γ، محدودیت تحرک‌های بخشی فاز بی‌شکل را که ناشی از بخش بلور هست، توضیح می‌دهد. در ساده‌ترین حالت این مقدار برابر ۱ درنظر گرفته می‌شود (بدون عامل عدم تحرک زنجیر)، تراوایی گاز به کمک معادله (۷) بیان می‌شود [۲،۲۶]:

$$P_A = S_A D_A = P_{A,a}\varphi^2 \qquad (۷)$$

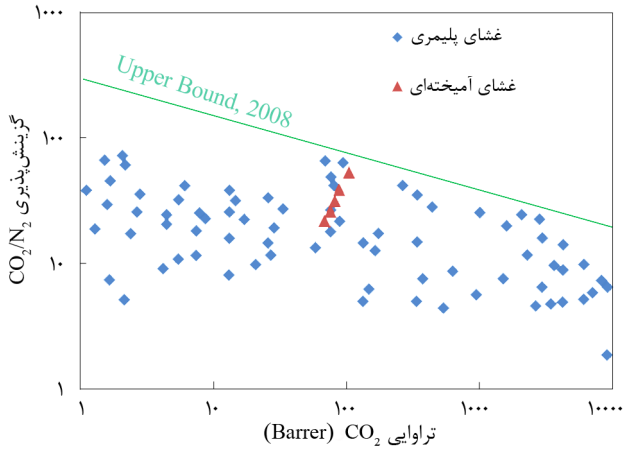
داده‌های تراوایی گاز غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان – پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان/پلی‌آمید۱۲– قطعه– پلی‌ترامتیلن گلیکول به کمک معادله لگاریتمی افزایشی پیش‌بینی شده است (معادله (۳) در شکل ۵). همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، تراوایی‌های تخمین زده با مدل لگاریتمی بجز برای گاز کربن دی‌اکسید از



شکل ۵- نتایج تراوایی گازها در غشاهای شامل درصدهای مختلف از PA12-*b*-PTMG: (الف) N_2، (ب) He و (ج) CO_2 (■ نتایج مدل لگاریتمی افزایشی، ◆ نتایج تجربی و ▲ نتایج مدل لگاریتمی تغییر یافته با اثر بلورینگی و γ =۱).

داده‌های تجربی بیشتر است.

مدل لگاریتمی در پیش‌بینی تراوایی گازها تغییرات ساختاری پلیمرها را درنظر نمی‌گیرد. اختلاف بین تراوایی گاز به‌دست آمده از داده‌های تجربی و مدل لگاریتمی به این دلیل است که در مدل لگاریتمی بلورینگی و انحلال‌پذیری آمیخته درنظر گرفته نمی‌شود. این مدل کاهش تحرک‌های فاز بی‌شکل ناشی از فاز بلوری و



شکل ۶- نمودار Robeson گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید - نیتروژن با تغییر عبورپذیری کربن دی‌اکسید.

در نتیجه مقدار کاهش تراوایی گاز ناشی از بلورینگی سامانه را درنظر نمی‌گیرد. داده‌های تراوایی به‌دست آمده از مدل لگاریتمی را می‌توان با معادله (۸) بهبود بخشید [۲]:

$$P_{b,c} = P_b \varphi_{\acute{a}}^2 \qquad (۸)$$

که $P_{b,C}$ و P_b تراوایی‌های آمیخته‌های پلیمری محاسبه شده بر اساس مدل لگاریتمی است که به ترتیب با درنظر گرفتن اثر ناحیه بلوری بر تراوایی گاز و بدون آن است. داده‌های تراوایی گازهای نیتروژن، اکسیژن و متان به‌دست آمده از روش تجربی و نیز مقادیر محاسبه شده با مدل به وسیله غشاهای آمیخته‌ای با مقادیر مختلف از PU–PDMS/PA12-*b*-PTMG و γ برابر ۱، در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طورکه در این شکل دیده می‌شود، داده‌های تراوایی گاز تخمین زده شده با این مدل و داده‌های به‌دست آمده از روشی تجربی انطباق خوبی با هم دارند، بجز برای تراوایی گاز کربن دی‌اکسید که این موضوع در شکل ۵ نشان داده شده است، این اختلاف بین مدل و داده‌های تراوایی کربن دی‌اکسید به دلیل وجود برهم‌کنش‌های بین آمیخته پلیمری و گاز کربن دی‌اکسید است، به دلیل قطبی‌بودن گاز و آمیخته پلیمری و نیز به علت داشتن اکسیژن‌های اتری تمایل زیادی به حل‌کردن گازهای قطبی دارد [۱۰]، به همین دلیل انحلال‌پذیری و در نتیجه تراوایی گاز کربن دی‌اکسید زیاد است و انحلال‌پذیری زیاد گاز در آمیخته پلیمری به کمک مدل پیش‌بینی نمی‌شود.

نتایج عبورپذیری گاز به‌دست آمده از غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان/پلی‌لوریل‌لاکتام - قطعه - پلی‌تراهیدروفوران با منحنی Robeson در شکل ۶ مقایسه شد. همان‌طورکه در این شکل مشخص است، داده‌های به‌دست آمده از غشاهای آمیخته‌ای به مرز بالای نمودار Robeson نزدیک است که این مسئله نشان‌دهنده گزینش‌پذیری مناسب جفت گازهای CO_2/N_2 این غشاهای آمیخته‌ای در مقایسه با سایر غشاهای پلیمری است [۲۷].

نتیجه‌گیری

نتایج FTIR نشان داد، پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با نسبت مولی اجزا (بوتان‌دی‌ال - پلی‌ترا متیلن‌گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان-تولوئن‌دی ایزوسیانات) برابر ۲/۱/۱ با موفقیت سنتز شد. پلی‌یورتان-پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان پلیمری مناسب برای ساخت غشاهای لاستیکی به منظور جداسازی گاز است.

وجود همزمان ساختارهای اتری و آمیدی در پلیمر دوجزئی پلی‌آمید۱۲ - قطعه - پلی‌ترامتیلن گلیکول موجب افزایش تراوایی و انتخاب‌پذیری در گازهای عبوری می‌شود. غشاهای آمیخته‌ای PU–PDMS/PA12-*b*-PTMG به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌وسیله حلال دوجزئی شامل نرمال پروپانول و نرمال بوتانول با نسبت حجمی ۱ به ۳ به عنوان حلال ساخته شد. این حلال هیچ مشکلی از قبیل ژل‌شدگی ایجاد نکرد. زنجیرهای پلی‌آمید۱۲- قطعه - پلی‌ترامتیلن گلیکول اکسیژن‌های اتری دارند که می‌توانند با گاز کربن دی‌اکسید وارد برهم‌کنش شوند و باعث انحلال‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید در ماتریس پلیمر و در نتیجه افزایش تراوایی این گاز به وسیله غشاهای آمیخته‌ای PU–PDMS/PA12-*b*-PTMG شوند.

نتایج آزمون تراوایی گازها نشان داد، با افزایش مقدار ترکیب درصد پلی‌آمید۱۲ - قطعه - پلی‌ترامتیلن گلیکول از ۵ تا ۲۰ درصد وزنی در ماتریس پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، مقدار گزینش‌پذیری ایده‌آل جفت گازهای CO_2/N_2 حدود ۲۴۴٪، He/N_2 حدود ۲۰٪ و CO_2/He حدود ۱۰۳٪ افزایش یافت.

نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی نشان داد، با افزایش پلی‌آمید۱۲ - قطعه - پلی‌تراهیدروفوران به ماتریس پلی‌یورتان-پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، پیک مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌یورتان-پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به مقادیر کمتر منتقل شد که این پدیده می‌تواند برهم‌کنش بین قطعه‌های نرم پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و زنجیرهای پلی‌آمید۱۲ - قطعه - پلی‌ترامتیلن‌گلیکول را نشان دهد. نتایج حاصل از مقایسه داده‌های تجربی تراوایی گازها و مدل لگاریتمی بهبود یافته، تطابق قابل قبولی را در این غشاها نشان داد.

مراجع

1. Baker R.W., *Membrane Technology and Application*, John Wiley and Sons, California, 2004.
2. Semsarzadeh M.A. and Ghalei B., Characterization and Gas Permeability of Polyurethane and Polyvinyl Acetate Blend Membranes with Polyethylene Oxide–Polypropylene Oxide Block Copolymer, *J. Membr. Sci*., **401-402**, 97-108, 2012.
3. Ghosal K. and Freeman B.D., Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview, *Polym. Adv. Technol*., **5**, 673-697, 1994.
4. Wolinska-Grabczyk A. and Jankowski A., Gas Transport Properties of Segmented Polyurethanes Varying in the Kind of Soft Segments, *Sep. Purif. Technol*., **57**, 413-417, 2007.
5. Zamani Pedram M., Omidkhah M.A., Ebadi Amooghin A., Yaghani R., and Moghadam F., DEA-Impregnated Cross-Linked Polyvinyl Alcohol/Glutaraldehyde Polymeric Systems as CO_2/CH_4 Gas Separation Membranes, Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 477-489, 2013.
6. Chen X. and Kaliaguine S., Mixed Gas and Pure Gas Transport Properties of Copolyimide Membranes, *J. Appl. Polym. Sci*., **128**, 380-389, 2013.
7. Minnatha M.A., Unnikrishnanb G., and Purushothamana E., Transport Studies of Thermoplastic Polyurethane/Natural Rubber (TPU/NR) Blends, *J. Membr. Sci*., **379**, 361-369, 2011.
8. Patricio P.S.O., de Sales J.A., Silva G.G., Windmoller D., and Machado J.C., Effect of Blend Composition on Microstructure, Morphology, and Gas Permeability in PU/PMMA Blends, *J. Membr. Sci*., **271**, 177-185, 2006.
9. Madhavan K. and Reddy B.S.R., Poly(dimethylsiloxane-urethane) Membranes: Effect of Hard Segment in Urethane on Gas Transport Properties, *J. Membr. Sci*., **283**, 357-365, 2006.
10. Liu L., Chakma A., and Feng X., Propylene Separation from Nitrogen by Poly(ether block amide) Composite Membranes, *J. Membr. Sci*., **279**, 645-654, 2006.
11. Kim J.H., Ha S.Y., and Lee Y.M., Gas Permeation of Poly (amide-6-b-ethylene oxide) Copolymer, *J. Membr. Sci*., **190**, 179-193, 2001.
12. Yave W., Car A., Peinemann K.V., Shaikh M.Q., Rätzke K., and Faupel F., Gas Permeability and Free Volume in Poly(amide-b-ethylene oxide)/Polyethylene Glycol Blend Membranes, *J. Membr. Sci*., **339**, 177-183, 2009.
13. Nunes S.P. and Pienmann R.W., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, John Wiley and Sons, Weinheim, 2001.
14. Sadeghi M., Semsarzadeh M.A., Barikani M., and Ghalei B., The Effect of Urethane and Urea Content on the Gas Permeation Properties of Poly(urethane-urea) Membranes, *J. Membr. Sci*., **354**, 40-47, 2010.
15. Tsi H.Y., Chen C.C., Tsen W.C., Shu Y.C., and Chuang F.S., Characteristics of the Phase Transition of Poly(siloxane/ether urethane) Copolymers, *Polym. Test*., **30**, 50-59, 2011.
16. Wang Y.Z., Hsu Y.C., Wu R.R., and Kao H.M., Synthesis and Structure Properties of Polyurethane Based Conducting Copolymer I. ^{13}C NMR Analysis, *Synth. Met*., **132**, 151-160, 2003.
17. Pesetskii S.S., Fedorov V.D., Jurkowski B., and Polosmak N.D., Blends of Thermoplastic Polyurethanes and Polyamide 12: Structure, Molecular Interactions, Relaxation, and Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci*., **74**, 1054-170, 1999.
18. Lin H. and Freeman B.D., Gas Solubility, Diffusivity and Ppermeability in Poly(ethylene oxide), *J. Membr. Sci*., **239**, 105-117, 2004.
19. Li H., Freeman B.D., and Ekiner O.M., Gas Permeation Properties of Poly(urethane-urea)s Containing Different Polyethers, *J. Membr. Sci*., **369**, 49-58, 2011.
20. Zhang F. and Stühn B., Crystallization and Melting Behavior of Low Molar Weight PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers, *Colloid Polym. Sci*, **285**, 371-379, 2006.
21. Li L., Koch M.H.J., and de Jeu W.H., Crystalline Structure and Morphology in Nylon-12: A Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study, *Macromolecules*, **36**, 1626-1632, 2003.
22. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A., Kargari A., Moradi S., and Ghanbari D., A Novel Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly(ethylene glycol) Membrane: Preparation, Characterization, and Gas Permeation Study, *Polym. Adv. Technol*., **23**, 1207-1218, 2012.
23. Robeson L.M., Polymer Membranes for Gas Separation, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 549-552, 1999.
24. Car A., Stropnik C., Yave W., and Peinemann K.V., PEG Modified Poly(amide-b-ethylene oxide) Membranes for CO_2 Separation, *J. Membr. Sci*., **307**, 88-95, 2008.
25. Robeson L.M., Polymer Blends in Membrane Transport Processes, *Ind. Eng. Chem. Res*., **49**, 11859-11865, 2010.

26. Ghalei B. and Semsarzadeh M.A., *Preparation of Gas Separation Membranes Based on Polyurethane Polyvinyl acetate and Silica Micro Particles*, PhD Thesis, Tarbiat Modares University, February 2013.

27. Robeson L.M. The Upper Bound Revisited, *J. Membr Sci*., **320**, 390-400, 2008.