

Preparation, Characterization and Permeation Behavior of Poly(methyl acrylate)-Poly(dimethyl siloxane)-Poly(methyl acrylate) Block Copolymer/Poly(vinyl acetate) Blend Membranes

Mohammad Ali Semsarzadeh* and Maral Ghahramani

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

Received: 19 May 2014, accepted: 24 November 2014

ABSTRACT

Structure of polymeric materials is of the most important factors in determination of the characteristics and properties of the membranes. Various research and developments on polymeric membranes confirm the direct correlation between structure-properties of polymeric membranes. In this research, the structural outcome of poly(methyl acrylate)-poly(dimethyl siloxane)-poly(methyl acrylate)/poly(vinyl acetate) blend membranes and its relationship with gas permeation behavior of the blends were investigated. The flexible block copolymer of poly(methyl acrylate)-poly(dimethyl siloxane)-poly(methyl acrylate) (PMA-PDMS-PMA) was synthesized via atom transfer radical polymerization. Morphology and chemical structure of the synthesized block copolymer was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance, gel permeation chromatography, X-ray diffraction analysis, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. Blend membranes of PMA-PDMS-PMA and poly(vinyl acetate) (PVAc) were prepared by solution casting method in different compositions. By adding poly(vinyl acetate) to PMA-PDMS-PMA block copolymer, the selectivity of the membranes for carbon dioxide/methane pair gases were increased by 55%. Fractional free volume (an indication of chain packing efficiency in blend membranes) and dielectric constant (an indication of the molar volume and molar polarization of the blend membranes) were obtained as the factors reflected the microstructural effect of PMA-PDMS-PMA and PVAc blend membranes. The efforts were directed toward expressing more precise structure-properties relationship of PMA-PDMS-PMA/PVAc blend membranes. The experimental permeability values of the blend membranes reported in this research were compared with the modified logarithmic model. The modified logarithmic model was evaluated for other blend membranes.

Keywords:

controlled radical
polymerization,
polymeric membrane,
blend,
microstructure,
fractional free volume

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: semsarzadeh@modares.ac.ir

ساخت، شناسایی و رفتار تراوایی غشاهای آمیخته‌ای کوپلیمر قطعه‌ای پلی(متیل آکریلات) - پلی(دی‌متیل‌سیلوکسان) - پلی(متیل آکریلات) و پلی(وینیل استات)

محمدعلی سمسارزاده*، مارال قهرمانی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۱،
صفحه ۶۰-۴۷، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

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

دریافت: ۹۳/۲/۲۹، پذیرش: ۹۳/۹/۱

چکیده

ساختار مواد پلیمری از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر خواص و ویژگی‌های غشاهاست. مطالعات و پژوهش‌های متعدد در زمینه غشاهای پلیمری بیان‌کننده ارتباط مستقیم بین ساختار - خواص آنهاست. در این پژوهش، سعی شد تا ارتباط بین ساختار آمیخته کوپلیمر قطعه‌ای پلی(متیل آکریلات) - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان - پلی(متیل آکریلات) و پلی(وینیل استات) و خواص تراوایی آن بررسی شود. کوپلیمر قطعه‌ای انعطاف‌پذیر پلی(متیل آکریلات) - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان - پلی(متیل آکریلات) (PMA-PDMS-PMA) به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم سنتز شد. ریزساختار شیمیایی و شکل‌شناسی کوپلیمر با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن، رنگ‌نگاری ژل تراوایی، پراش پرتو X، گرماسنجی پویایی تفاضلی و میکروسکوپی الکترونی پویایی بررسی شد. غشاهای کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA و آمیخته آن با پلی(وینیل استات) (PVAc) در ترکیب درصدهای مختلف به روش ریخته‌گری آماده شدند. در این پژوهش، با اضافه‌کردن PVAc به کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA گزینش‌پذیری غشاها در برابر گازهای کربن دی‌اکسید - متان در حدود ۵۵٪ افزایش یافت. حجم آزاد جزئی (منعکس‌کننده مقدار تراکم زنجیرها در آمیخته) و ثابت دی‌الکتریک (بیان‌کننده قطبیت مولکولی و حجم مولی آمیخته‌های پلیمری) عواملی هستند که به‌عنوان پارامترهای منعکس‌کننده اثر ساختار پلیمرها در نظر گرفته شدند. سعی شد تا به کمک این دو پارامتر، ارتباط بین خواص - ساختار غشاهای آمیخته‌ای PMA-PDMS-PMA/PVAc به شکل دقیق‌تری بیان شود. داده‌های تجربی پژوهش حاضر با داده‌های تراوایی محاسبه شده براساس مدل لگاریتمی بهبود یافته مقایسه شد. مدل لگاریتمی بهبود یافته برای سایر غشاهای آمیخته‌ای ارزیابی شد.

واژه‌های کلیدی

پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده،
غشای پلیمری،
آمیخته،
ریزساختار،
حجم آزاد جزئی

مقدمه

امروزه مواد پلیمری کاربرد گسترده‌ای در ساخت غشاهای جداسازی گاز یافته‌اند. برای مثال در سال ۲۰۰۲ تنها ۹ پلیمر ۹۰٪ بازار غشاهای جداسازی گاز را تشکیل می‌دادند [۱]. با توجه به توسعه فرایندهای جداسازی گاز به وسیله غشا طی ۲۵ سال اخیر و کاربرد گسترده غشاهای پلیمری، توسعه و طراحی مواد پلیمری برای این کاربرد، از موضوعات پژوهشی مهم در زمینه علوم و مهندسی پلیمر به‌شمار می‌رود. پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) پلیمری لاستیکی با دمای انتقال شیشه‌ای 125°C - است که به سبب داشتن خواصی همچون تراوایی زیاد نسبت به گازها، زیست‌سازگاری، پایداری زیاد در برابر اکسایش، پایداری شیمیایی، سمی نبودن، انعطاف‌پذیری، راحتی ساخت، هزینه کم و شفافیت شناخته شده است. پلی‌سیلوکسان‌ها نسبت به تمام پلیمرهای سنتز شده در مقیاس صنعتی، از بیشترین تراوایی و نفوذپذیری برخوردارند [۲]. تراوایی گاز غشاهای ساخته شده از این گروه از پلیمرها به‌طور مستقیم به انعطاف‌پذیری زنجیر اصلی وابسته است. وجود گروه‌های Si-O-Si در ریزساختار این پلیمر موجب افزایش تحرک‌پذیری و در نتیجه تراوایی آن می‌شود [۳]. با وجود مزایای گفته شده، این پلیمر دارای خواصی همچون فیلم‌پذیری و استحکام مکانیکی و گزینش‌پذیری کم نسبت به عبور گازهاست. معایب بیان شده به کمک روش‌هایی همچون ساخت شبکه‌های پلیمری درهم نفوذ یافته، شبکه‌ای کردن، سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای، آمیخته‌کردن، پیوندزدن و نیز افزودن پرکننده به آنها بهبود یافته است [۴].

پژوهشگران به کمک سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای متشکل از PDMS و پلیمرهایی با قابلیت زیاد فیلم‌پذیری، فیلم‌های یکنواخت و بی‌نقصی از این پلیمر را برای استفاده به شکل غشاهای جداسازی گاز تهیه کرده‌اند. در جدول ۱ تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن از تعدادی از کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS آمده است. همان‌طور که در این جدول ملاحظه می‌شود، کوپلیمرهای یاد شده از قابلیت زیادی برای تراوایی CO_2 برخوردارند. آمیخته‌های کوپلیمرهای قطعه‌ای PDMS با سایر پلیمرها نیز در ساخت غشا برای تراوایی گازها ممکن است، کاربرد یابند. Reijerkerk و همکاران [۹] آمیخته کوپلیمر قطعه‌ای PDMS و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) را با پلیمر تجاری $\text{HO-[C(O)-PE-O]}_n\text{-H}$ بررسی کردند. افزودن کوپلیمر قطعه‌ای موجب بهبود خواص تراوایی غشاها نسبت به گاز کربن دی‌اکسید شده است. تراوایی زیاد این کوپلیمرها به تحرک زیاد زنجیرها به علت وجود قطعه PDMS در ساختار شیمیایی این کوپلیمر و وجود گروه‌های قطبی اکسیژن در ساختار PEG نسبت داده شده است. ساختار شیمیایی کوپلیمر قطعه‌ای PDMS-b-PEG متشکل از ۸۰٪ وزنی PEG و ۲۰٪

وزنی PDMS است. نکته شایان توجه اینکه با افزودن ۵۰٪ وزنی از کوپلیمر قطعه‌ای PDMS-b-PEG به PEBAX مقدار تراوایی گاز از غشای ساخته شده از این پلیمر حدود ۵ برابر افزایش داشته است. این گروه در مطالعه دیگری [۱۰] آمیخته کوپلیمر قطعه‌ای PEO-ran-PPO (T6T6T) پلی اتیلن اکسید (PEO) - پلی پروپیلن اکسید (PPO) و قطعه سخت تتراآمید (T6T6T) و کوپلیمر قطعه‌ای PDMS-b-PEG را در ساخت غشاهای کاربردند. آمیخته $\text{PEO-ran-PPO-T6T6T/PDMS-b-PEG}$ نیز از تراوایی گاز بسیار مناسبی برخوردار بوده است.

Hu و همکاران [۱۱] در ساخت غشاهای نامتقارن مخلوطی از کوپلیمر قطعه‌ای PEG-PDMS (با نام تجاری IM22) و پلی (۶،۲-دی‌متیل-۴،۱-فنیلن اکسید) (PPO) را برای جداسازی گاز کربن دی‌اکسید استفاده کردند. در این مطالعه، از پلی (۶،۲-دی‌متیل-۴،۱-فنیلن اکسید) به‌عنوان ماتریس استفاده شد. بررسی خواص تراوایی آمیخته این دو پلیمر نشان داد، با افزایش ۵۰٪ وزنی از کوپلیمر قطعه‌ای PEG-PDMS، تراوایی گاز کربن دی‌اکسید ۵ برابر افزایش یافته است. سمسارزاده و همکاران [۱۲،۱۳] کوپلیمر قطعه‌ای PU-PDMS را به کمک واکنش تولوئن دی‌ایزوسیانات، پلی‌تترامیلن گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان سنتز کردند. در مرحله بعدی، این پلیمر با پلی‌آمید ۱۲-قطعه-پلی‌تترامیلن گلیکول آمیخته کرده و تراوایی گازهای نیتروژن، کربن دی‌اکسید و هلیوم را بررسی کردند. پلی‌آمید ۱۲-قطعه-پلی‌تترامیلن گلیکول در ماتریس PU-PDMS موجب افزایش گزینش‌پذیری گازهای کربن دی‌اکسید - نیتروژن، کربن دی‌اکسید - هلیوم و هلیوم - نیتروژن در کوپلیمر قطعه‌ای شده است.

با وجود کاربرد قابل توجه کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در زمینه ساخت غشا، سنتز آنها به دلیل حساسیت واکنش به محیط‌های اسیدی و قلبایی به‌سختی انجام نمی‌شود و دشوار است. تعدادی از کوپلیمرهای قطعه‌ای این پلیمر از روش‌هایی همچون پلیمرشدن آنیونی زنده و پلیمرشدن رادیکالی با انتقال اتم (ATRP) تهیه شده است [۱۴]. سمسارزاده و عبداللهی [۱۵] تعدادی از کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای PDMS را به روش ATRP سنتز کردند. پلیمرهای سنتز شده از روش پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده، به‌طور عمومی دارای ویژگی‌هایی همچون توزیع وزن مولکولی باریک، وزن مولکولی کنترل شده، توپولوژی معین و ساختار شیمیایی کنترل شده هستند. این پلیمرها در کشورهایی همچون آمریکا، ژاپن و اروپا کاربردهای صنعتی یافته‌اند [۱۶،۱۷].

با توجه به روند رو به توسعه روش‌های پلیمرشدن با استفاده از روش‌های پلیمرشدن کنترل شده، بررسی کاربرد آنها در زمینه‌های مختلف مهم است. از این‌رو، در پژوهش حاضر برای اولین بار غشای آمیخته‌ای PVAc/PMA-PDMS-PMA ساخته و خواص تراوایی آن

جدول ۱- کاربرد تعدادی از کopolymerهای قطعه‌ای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در غشاهای جداسازی گاز.

مرجع	P_{CO_2}/P_{N_2}	P_{CO_2} (Barrer)	ساختار شیمیایی	کopolymer قطعه‌ای
۲	۴۴-۶۰	۲/۹-۱۱/۳		پلی‌دی‌متیل سیلوکسان- پلی‌ایمید
۵	-	۵-۱۰۰		پلی‌دی‌متیل سیلوکسان- پلی‌ایمید
۶	۱/۵-۱۴/۵	۱۴۰۰-۲۵۰۰		پلی‌دی‌متیل سیلوکسان- پلی‌یورتان
۷	۷/۹۹-۱۰/۲۵	۶۰-۲۴۳		پلی‌دی‌متیل سیلوکسان- پلی‌ایمید
۸	۳۷-۶۲	۲۱-۲۵۲۶		پلی‌دی‌متیل سیلوکسان- پلی‌ایمید

پژوهش در جدول ۲ آمده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز کopolymer قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA

سنتز کopolymer قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA طی دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با گروه انتهایی بیس(هیدروکسی آلکیل) (HO-PDMS-OH) طی واکنش مرحله‌ای برم‌دار شد (Br-PDMS-Br). در ادامه، درشت‌مولکول با متیل آکریلات وارد واکنش ATRP شده و کopolymer قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA سنتز شد (طرح ۱) [۱۴، ۱۵، ۱۸].

در این سنتز، ابتدا HO-PDMS-OH به همراه تولوئن و تری‌اتیل آمین درون بالنی سه‌دهانه ریخته شده و در دمای ۰°C تحت همزدن

بررسی شد. ساختار شیمیایی، شکل‌شناسی و رفتار گرمایی کopolymer سنتز شده مطالعه شد. با توجه به ساختار غشای آمیخته‌ای، حجم آزاد جزئی و ثابت دی‌الکتریک آنها محاسبه و ارتباط آن با خواص تراوایی بررسی شد. داده‌های تراوایی گازها با نتایج به‌دست آمده از مدل لگاریتمی بهبود یافته مقایسه و تطابق خوبی بین نتایج تجربی و نتایج به‌دست آمده در این مطالعه مشاهده شد.

تجربی

مواد

حلال‌ها، مونومر، پلیمرها، کاتالیزور و سایر مواد استفاده شده در این

جدول ۲- مواد استفاده شده در این پژوهش.

نام ماده	شرکت سازنده	نام ماده	شرکت سازنده
دی کلرومتان (DCM)	Sigma-Aldrich	متیل آکریلات (MA)، ۹۹٪	Merck
تولوئن فاقد آب	Sigma-Aldrich	۲-برمو ۲-متیل پروپیونیل برمید، ۹۸٪	Aldrich
تری اتیل آمین (TEA)	Sigma-Aldrich	پلی(وینیل استات) (PVAc)، $M_w = 100000$ g/mol	Aldrich
دی اتیل اتر	Sigma-Aldrich	پلی دی متیل سیلوکسان با گروه انتهایی بیس(هیدروکسی آلکیل)(HO-PDMS-OH)، $M_n = 5600$ g/mol	Aldrich
استیک اسید گلاسیال	Sigma-Aldrich	مس کلرید (CuCl)	Merck
اتانول	Sigma-Aldrich	پنتامتیل دی اتیلن تری آمین (PMDETA)	Merck
منیزیم سولفات ۹۹/۵٪	Aldrich	سدیم بی کربنات ۹۹٪	Fluka

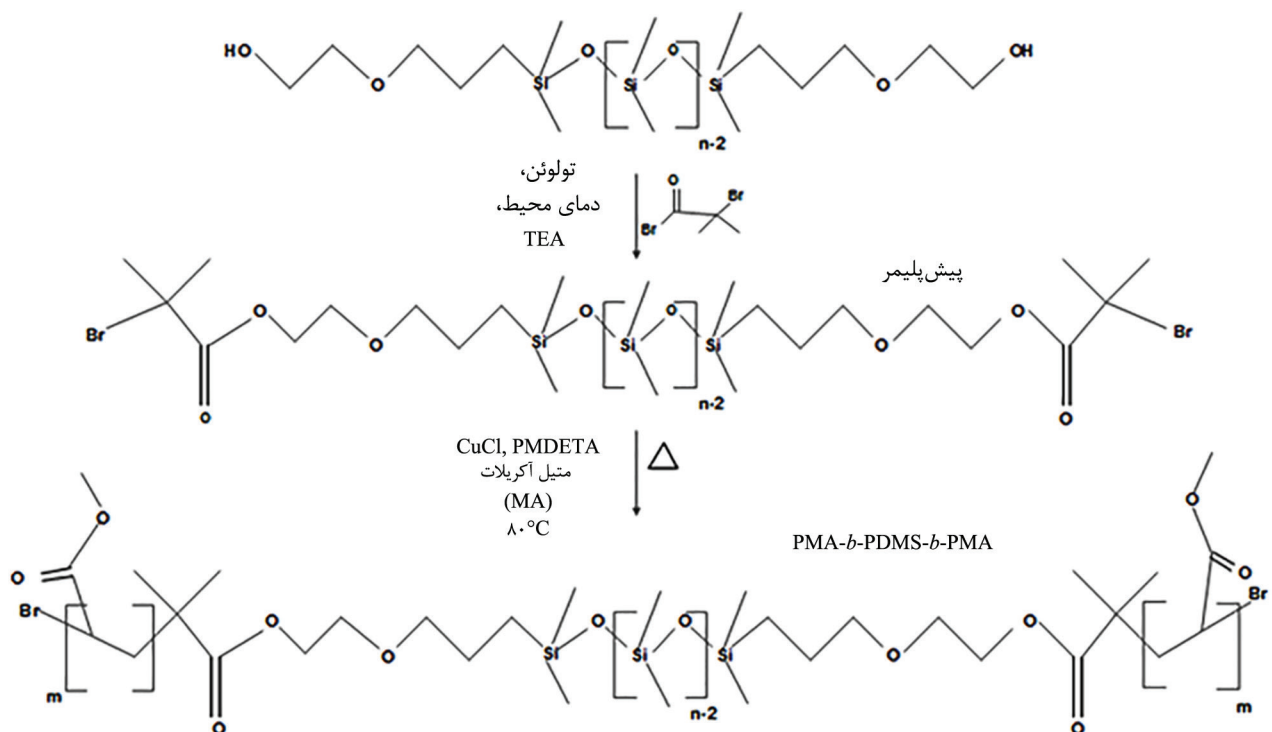
واکنش تزریق شد. در ادامه، لیگاند PMDETA با سرنگ به محیط واکنش تزریق شد و لوله آزمایش درون حمام روغن از پیش گرم شده (دمای 80°C) به مدت زمان لازم قرار گرفت. سپس، کوپلیمر قطعه‌ای سنتز شده، خالص سازی و برای ساخت غشا استفاده شد. در طرح ۱ واکنش پلیمر شدن این کوپلیمر قطعه‌ای نشان داده شده است.

قرار گرفت. ۲-برمو ۲-متیل پروپیونیل برمید قطره قطره به محیط واکنش اضافه شد. هم‌زمان با افزودن این ماده محلول کدر شد. بالن به دمای محیط منتقل شد و هم‌زدن به مدت ۲۴ h ادامه یافت. در ادامه، مراحل خالص سازی پلیمر برم دار شده (Br-PDMS-Br) انجام شد. جزئیات بیشتر در سایر مراجع آمده است [۱۹].

برای سنتز کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA، ابتدا کاتالیزور مس کلرید و مونومر متیل آکریلات با نسبت مولی ثابت $[\text{MA}]/[\text{PMDETA}]/[\text{CuCl}]/[\text{Br-PDMS-Br}]$ برابر $1/1/8/1$ در 180°C به همراه مغناطیس به لوله آزمایش اضافه و گاز آرگون به محیط

آماده سازی و اندازه گیری خواص تراوایی غشا

محلول شامل ۸٪ وزنی از پلیمر مدنظر و حلال دی کلرومتان (DCM) در دمای 35°C به مدت ۹۰ min تحت هم‌زدن قرار داده شد.



طرح ۱- مراحل سنتز کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA

انجام شد. وزن مولکولی کوپلیمر قطعه‌ای سنتز شده و توزیع آن با آزمون رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) اندازه‌گیری شد. کوپلیمرهای قطعه‌ای در حلال تتراهیدروفوران حل شده و با دستگاه Agilent GPC 1100 بررسی شدند. ستون‌های دستگاه به کمک پلی‌استیرن کالیبره و محلول پلیمرها در حلال تتراهیدروفوران با سرعت 1 mL/min در دمای 30°C از آنها عبور داده شد.

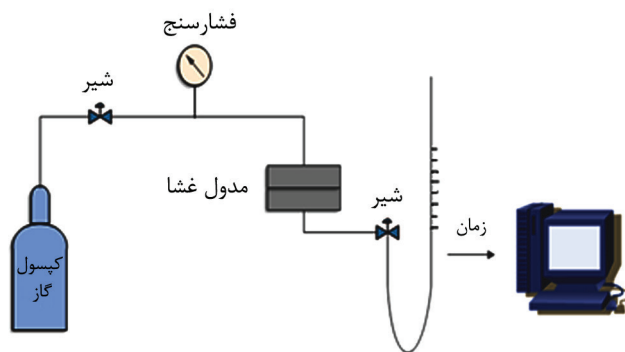
برای شناسایی ساختار کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(متیل آکریلات)-پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان-پلی(متیل آکریلات) از آزمون رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (¹H NMR) استفاده شد. کوپلیمرهای قطعه‌ای در حلال کلروفرم دوتریم‌دار حل شده و با آزمون ¹H NMR در بسامد 400 MHz و دمای محیط بررسی شدند. شکل‌شناسی سطح و برش عرضی غشاها با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) ساخت شرکت Philips بررسی شد. تهیه برش عرضی غشاها با شکستن آنها در نیتروژن مایع انجام شد. تمام نمونه‌ها با طلا - پالادیم پوشش داده شده و در دمای محیط بررسی شدند.

اندازه‌گیری چگالی غشاها مطابق با استانداردهای موجود (ASTM D 792-08) انجام شد. بدین منظور، وزن قطعه‌ای از غشا با ابعاد معین در هوا و آب تقطیر شده اندازه‌گیری شده و به کمک معادله (۳) چگالی هر نمونه محاسبه شد. میانگین خطای اندازه‌گیری در محدوده 3% ± قرار داشت.

$$\rho_{\text{sample}} = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{water}}} \rho_{\text{water}} \quad (3)$$

در این معادله، m_{air} و m_{water} به ترتیب وزن نمونه در هوا و در آب تقطیر شده و ρ_{sample} و ρ_{water} به ترتیب چگالی نمونه و چگالی آب تقطیر شده است.

رفتار گرمایی کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA با گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت NETZSCH آلمان بررسی شد. این آزمون در محدوده دمایی 150°C - 50°C، با سرعت گرمادهی 5°C/min و در جو نیتروژن انجام شد. الگوی پراش پرتو X (XRD) کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA در محدوده 2θ، 70°-0° به کمک دستگاه Philips با آندی از جنس کبالت و طول موج Kα حدود 1/79 Å در دمای محیط بررسی شد. ثابت دی‌الکتریک پلیمرها به روش مشارکت گروه (group contribution method) و قانون مخلوط‌ها محاسبه شد. جزئیات مربوط به محاسبات این پارامتر در بخش مربوط به محاسبه حجم آزاد جزئی و ثابت دی‌الکتریک بیان شده است.



شکل ۱- نمایی از دستگاه اندازه‌گیری خواص تراوایی.

محلول یکنواخت حاصل، از صافی سرامیکی عبور داده شده و در پتری‌دیش‌های از پیش فلئوئوردار شده ریخته شد. پس از ۳ روز، پتری‌دیش‌ها درون گرم‌خانه خلأ در دمای 65°C قرار گرفتند تا حلال به تدریج و کاملاً تبخیر شود. در این زمان غشاهای تهیه شده به راحتی از پتری‌دیش جدا شدند. برای تهیه غشاهای متشکل از آمیخته کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA/PVAc، محلول پلیمری از انحلال هم‌زمان این دو پلیمر در حلال دی‌کلرومتان مطابق روش گفته شده آماده شد. ضخامت غشاهای تهیه شده، با میکرومتر اندازه‌گیری شد. بدین منظور، ضخامت 5 نقطه مختلف از غشا اندازه‌گیری و میانگین آنها لحاظ شد. میانگین ضخامت‌های اندازه‌گیری شده در محدوده 250-200 μm قرار داشت. تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید، نیتروژن و متان از غشاهای آماده شده در فشار ثابت - حجم متغیر (فشار 4 atm) و دمای محیط (35°C) با دستگاه اندازه‌گیری شد (شکل ۱) [20, 21]. ضریب تراوایی گاز از غشاهای تهیه شده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$p = \frac{q l}{A(p_1 - p_2)} \quad (1)$$

در این معادله، P ضریب تراوایی گاز در پلیمر (cm³(STP).cm/cm².S.cmHg)، q سرعت گاز عبوری از غشا (cm³(STP)/s)، l ضخامت غشا (cm) و p₁ و p₂ فشار گاز در بالادست و پایین‌دست (cmHg) و A سطح مقطع غشاست (cm²). گزینش پذیری ایده‌آل غشا از معادله (۲) محاسبه شد:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

سایر روش‌های شناسایی

برای شناسایی ساختار Br-PDMS-Br، آزمون FTIR در حالت مایع در محدوده طول موج 4000-400 cm⁻¹ با دستگاه PerkinElmer

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون XRD کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA

محل پیک 2θ (°)	فاصله، d (Å)	سطح زیر پیک	سطح زیر کل نمودار
۱۴/۲۱۸۶	۷/۲۲۷۶	۱۴۳/۹۴	۵۷۸/۵۳
۲۵/۶۷۲۲	۴/۰۲۶۳۴	۱۱۷/۵۹	

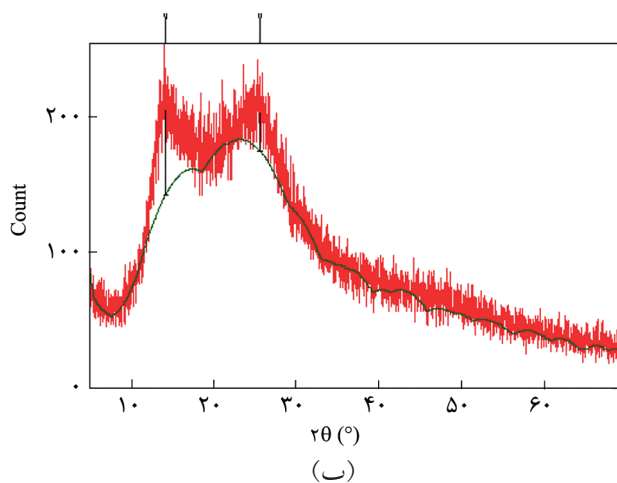
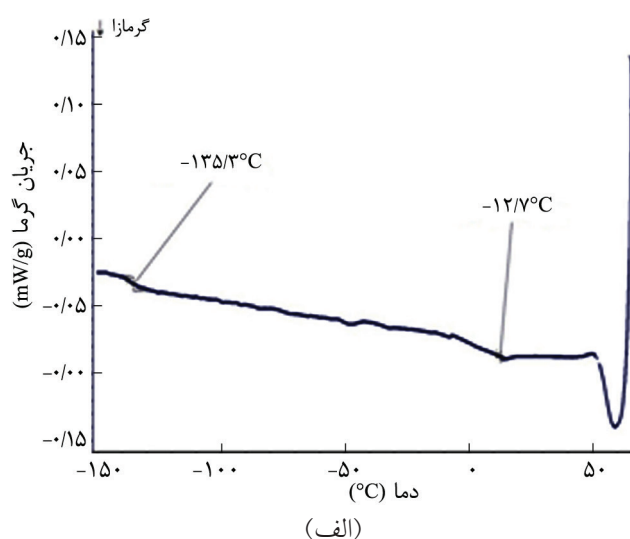
(*) d ضریب مربوط به فاصله دو صفحه بلوری در قانون براگ ($n\lambda = 2d\sin(\theta)$)، n عدد مربوط به صفحه بلوری نسبت به صفحه مرجع، λ طول موج پرتو، θ زاویه بین راستای تابش و سطح صفحه بلوری است، از این ضریب در پلیمرها به‌عنوان فاصله دو زنجیر تاخوردی یاد می‌شود [۲۹].

بی‌شکل و نواحی منظم) تخمین زد [۲۹].

به کمک نتایج جدول ۳ مقدار نواحی نظم‌یافته مربوط به جزء PDMS، ۲۴٪ و مقدار نواحی نظم‌یافته ناشی از جزء PMA، ۲۰٪ تخمین زده شد. مشاهده نظم زنجیرها در آزمون XRD کوپلیمر قطعه‌ای را می‌توان مرتبط با توزیع وزن مولکولی باریک (۱/۴۸) آن دانست. در واقع، نزدیکی طول زنجیرها به یکدیگر (کم‌بودن توزیع وزن مولکولی پلیمر) امکان نظم زنجیرها را افزایش می‌دهد. ظاهر شدن الگوی پراش دو جزء PMA و PDMS به‌طور مجزا بیان‌کننده این نکته است که هر یک از قطعه‌های زنجیرها بیش از اینکه تمایل به تداخل با سایر قطعه‌های زنجیر دیگر داشته باشد، در کنار زنجیرهای مشابه به شکل تاخوردی قرار گرفته است. در این ریزساختار نواحی منظم، تراکم‌پذیری زنجیرها و در نتیجه مقدار حجم آزاد موجود در غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۹]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج دو آزمون DSC و XRD تأییدکننده یکدیگر و بیانگر شکل‌شناسی با میکروفازهایی برای کوپلیمر قطعه‌ای است.

تصاویر SEM سطح و برش عرضی غشای ساخته شده از کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که قابل مشاهده است، سطح غشای ساخته شده از این کوپلیمر قطعه‌ای صاف و فاقد هر نوع نقص و ترکی است. شکل ۶-ب بیانگر برش عرضی این پلیمر است، فازها در برش عرضی غشای کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA به شکل لیفچه‌ای کاملاً یکنواختی در کل نمونه قرار گرفته است.

محاسبه حجم آزاد جزئی و ثابت دی‌الکتریک غشای متشکل از آمیخته کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA/PVAc حجم آزاد و اثر آن، مقدار تراکم در زنجیر را نشان می‌دهد، این پارامتر به شدت وابسته به مقدار حجم آزاد ماتریس پلیمر است. حجم آزاد در ماتریس پلیمرها به‌طور عمومی به علت محدودیت‌های آرایش فضایی زنجیرهای پلیمر شکل می‌گیرد [۳۴-۳۰، ۷]. در واقع، مقدار این پارامتر



شکل ۵- نتایج آزمون‌های: (الف) DSC و (ب) XRD کوپلیمر قطعه‌ای.

پیک ظاهر شده در دمای $-135/3^{\circ}\text{C}$ مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای قطعه PDMS بوده در حالی که پیک مشاهده شده در دمای $12/7^{\circ}\text{C}$ مربوط به قطعه PMA است. با توجه به ظاهر شدن پیک مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای این دو پلیمر به‌طور مجزا، می‌توان نتیجه گرفت، این کوپلیمر قطعه‌ای دارای شکل‌شناسی با میکروفازهای جداسازی [۱۴، ۱۵، ۲۴].

شکل‌شناسی کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PMA-PDMS با آزمون XRD نیز بررسی شد که در شکل ۵-ب مشاهده می‌شود. دو پیک قابل مشاهده در الگوی پراش این کوپلیمر قطعه‌ای مربوط به دو جزء PMA و PDMS است. پیک ظاهر شده در 2θ حدود $14/21^{\circ}$ مربوط به ساختار PDMS است [۲۷-۲۵] و پیک ظاهر شده در 2θ حدود $25/67^{\circ}$ نیز مرتبط با جزء PMA است [۲۸]. مقدار بلورینگی یا نظم زنجیرهای ناشی از هر جزء را می‌توان با تقسیم سطح زیر پیک آن (سطح زیر پیک ناحیه نظم‌یافته) جزء بر سطح زیر کل منحنی (نواحی

جدول ۴- مقادیر حجم آزاد جزئی، چگالی و ثابت دی‌الکتریک آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc.

ϵ	FFV	V_0 (g/cm ³)	ρ (g/cm ³)	ترکیب اجزا BC/PVAc (wt%)
۲/۹۴۱	۰/۱۶۵۲	۰/۵۸۲۷	۱/۱۰۲	۱۰۰/۰
۲/۹۴۹	۰/۱۶۲۸	۰/۵۷۹۶	۱/۱۱۱	۹۰/۱۰
۲/۹۵۶	۰/۱۶۱۹	۰/۵۷۶۱	۱/۱۱۹	۸۰/۲۰
۳/۰۲۰	۰/۱۵۰۲	۰/۵۴۸۶	۱/۱۹۱	۰/۱۰۰

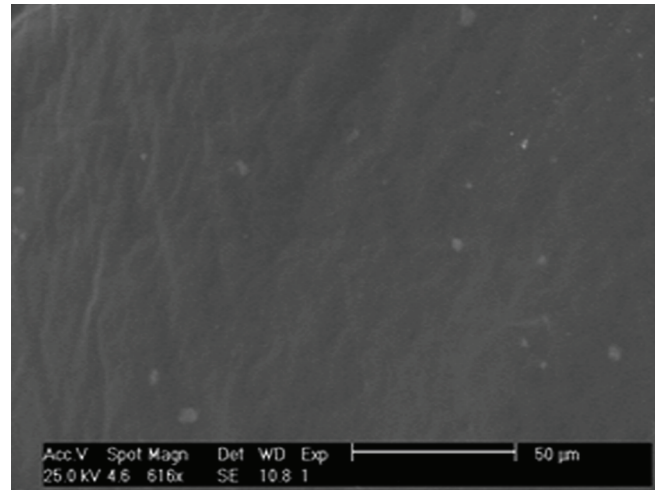
حجم آزاد جزئی در ساختار غشا و مقدار تراوایی گاز را می‌توان با معادله (۷) به یکدیگر مرتبط ساخت:

$$P = A \exp\left[\frac{-B}{FFV}\right] \quad (7)$$

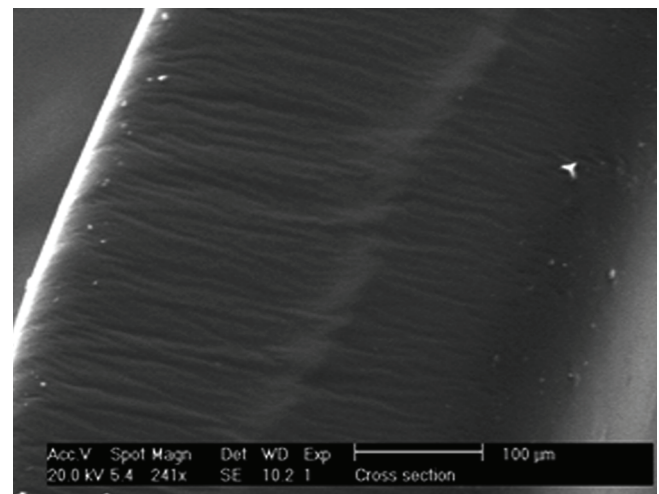
در این معادله، A و B ضرایب تجربی هستند که مقدار حجم آزاد جزئی ساختار غشا را با تراوایی آن مرتبط می‌سازند. مطابق با این معادله ارتباط معکوسی بین مقدار تراوایی گاز از غشاهای پلیمری و مقدار حجم آزاد ساختار آنها وجود دارد [۳۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ارتباط مستقیمی بین این عامل وجود دارد. مقدار حجم آزاد جزئی کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA و آمیخته آن با PVAc از معادله (۸) محاسبه شد [۳۹]:

$$FFV = 1 - 1/3 \rho_p \left(\frac{w_A \times \sum v_{w,i,A}}{M_A} + \frac{w_B \times \sum v_{w,i,B}}{M_B} \right) \quad (8)$$

در این معادله، $v_{w,i}$ مقدار حجم و اندروالس، M وزن مولکولی واحد تکرارشونده و w جزء وزنی هر یک از پلیمرها در آمیخته و ρ_p چگالی پلیمر است. در جدول ۴ مقادیر چگالی و حجم آزاد جزئی غشاهای متشکل از آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ارتباط معکوسی بین روند تغییرات چگالی و حجم آزاد جزئی این غشاها وجود دارد. با افزایش ترکیب درصد PVAc، چگالی و مقدار FFV غشاها به ترتیب افزایش و کاهش یافته است. علت این موضوع را می‌توان به تراکم بیشتر زنجیر PVAc نسبت به کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA نسبت داد. همان‌طور که اشاره شد، همواره بین FFV و مقدار تراوایی گاز از غشاهای پلیمری رابطه مستقیم وجود دارد. در واقع، با افزایش حجم آزاد موجود در ساختار غشای پلیمری، امکان عبور گاز از ساختار آن



(الف)



(ب)

شکل ۶- تصاویر SEM از کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA: (الف) سطح غشا و (ب) برش عرضی.

وابسته به ریزساختار پلیمر است. حجم آزاد جزئی (FFV) در ساختار غشای پلیمری به کمک معادله (۴) محاسبه می‌شود. در این معادله، V حجم ویژه و V_0 حجم اشغال شده به وسیله زنجیر پلیمر است. حجم و اندروالس (V_w) برای هر پلیمر را می‌توان به روش مشارکت گروه تخمین زد. به روش Bondi حجم و اندروالس اشغال شده به وسیله زنجیر قابل محاسبه است [۳۷-۳۵]:

$$FFV = \frac{(V - 1/3V_w)}{V}, V_0 = 1/3V_w \quad (4)$$

$$V = 1/\rho \quad (5)$$

$$V_m = \sum \phi_i V_{w,i} \quad (6)$$

جدول ۵- خواص تراوایی آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc و نتایج پیش‌بینی مدل لگاریتمی و مدل پیشنهاد شده در این پژوهش.

ماکسول P_{CH_4}	$P_{CH_4} M-SL^+$	$P_{CH_4} SL^{\#}$	$\alpha (CO_2/N_2)$	$\alpha (CO_2/CH_4)$	$P_{CH_4} (Barrer)$	ترکیب درصد اجزا BC/PVAc* (wt%)
۱۹۷/۴۵	۱۹۷/۴۵	۱۹۷/۴۵	۴/۱۱	۴/۵۹	$13 \pm 197/45$	۱۰۰/۰
۱۷۰/۳۳	۱۱۳/۲۲	۹۲/۱۱	۴/۶۸	۵/۸۵	$7/57 \pm 108/14$	۹۰/۱۰
۱۵۷/۵۳	۷۶/۴۱	۶۲/۱۸	۵/۷۸	۶/۷۴	$5/96 \pm 85/23$	۸۵/۱۵
۱۴۵/۲۷	۵۲/۳۸	۴۲/۵۲	۶/۳۶	۷/۱۵	$4/37 \pm 62/42$	۸۰/۲۰

(*) نسبت وزنی کopolymer قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA (BC) به PVAc، (#) نتایج محاسبات مدل لگاریتمی، (+) نتایج محاسبات مدل لگاریتمی بهبود یافته و 10^{-11} Barrer $cm^3(STP).cm/(cm^2.s.cmHg)$

بررسی خواص تراوایی آمیخته کopolymer قطعه‌ای PMA-PDMS/PVAc

PVAc در دمای محیط شیشه‌ای است. این پلیمر به‌سبب به شکل آمیخته با سایر پلیمرها در ساخت غشا استفاده شده است [۲۰، ۴۳]. این آمیخته‌ها جزء دسته موادی هستند که انحلال‌پذیری زیادی نسبت به گاز کربن دی‌اکسید دارند [۴۴، ۴۵]. در جدول ۵ تغییرات خواص تراوایی PMA-PDMS-PMA و آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc مشخص شده است. با افزایش ترکیب درصد PVAc، مقدار تراوایی گازهای متان، نیتروژن و کربن دی‌اکسید کاهش یافته است. این در حالی است که مقدار گزینش‌پذیری گازهای کربن دی‌اکسید - نیتروژن، کربن دی‌اکسید - متان بهبود یافته است. تراوایی گازها از غشاهای پلیمری معمولاً با قانون انحلال‌پذیری - نفوذ ($P = D \times S$) بررسی می‌شود. انحلال‌پذیری (S) گازها در غشاهای پلیمری به‌طور عمومی به مقدار بلورینگی و تراکم‌پذیری مولکول گاز وابسته است [۲۰، ۳۶]. خواص فیزیکی گازهای استفاده شده در این پژوهش در جدول ۶ آمده است.

روند تراوایی گاز از آمیخته جدید پلی(وینیل استات) و کopolymer قطعه‌ای سیلیکون (PMA-PDMS-PMA/PVAc) به ترتیب $P(CO_2) > P(N_2) > P(CH_4)$ است. این الگوی تراوایی را می‌توان به خواص فیزیکی گازها (جدول ۶) و ماهیت پلیمرها نسبت داد. کربن دی‌اکسید نسبت به سایر گازها قطر سینتیکی (kinetic diameter) کوچک‌تری دارد. تراوایی بیشتر گاز CO_2 نسبت به سایر گازها در این غشاها را می‌توان همچنین به وجود گروه‌های کربونیل در ساختار شیمیایی PMA و PVAc نسبت داد. از این پلیمرها به‌طور عمومی با عنوان

جدول ۶- مشخصات فیزیکی گازهای استفاده شده در این پژوهش [۲۰].

گاز	دمای بحرانی، T_c (K)	قطر سینتیکی، d_k (Å)
N_2	۱۲۶/۲	۳/۶
CH_4	۱۹۰/۶	۳/۸
CO_2	۳۰۴/۲	۳/۳

افزایش می‌یابد. در بخش مربوط به خواص تراوایی، بیشتر ارتباط بین FFV و تراوایی گازهای مختلف از آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc بررسی می‌شود.

پارامتر دیگری که بیانگر ارتباط بین ساختار و خواص غشاهای پلیمری است، ثابت دی‌الکتریک (ϵ) آنهاست [۴۰-۴۲]. این ثابت به‌طور نظری به کمک معادله Clausius-Mossotti محاسبه می‌شود، معادله (۹) [۳۶، ۴۰] که P_{II} قطبش مولی (cm^3/mol) (molar polarization) و V حجم مولی بوده و از روش مشارکت گروه قابل محاسبه است:

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = P_{II}/V \quad (9)$$

حجم مولی زنجیر پلیمر تابعی از حجم آزاد جزئی و چگالی فشردگی (packing density) زنجیر معرفی می‌شود. از طرف دیگر، قطبش مولی تحت تأثیر عوامل مختلفی همچون وجود گروه‌های عاملی قطبی، تحرک مولکولی و نظم بیشتر در ساختار پلیمر است. بنابراین چنین به نظر می‌رسد، ارتباط بین ثابت دی‌الکتریک و خواص تراوایی غشا نسبت به ارتباط بین FFV و تراوایی غشا دقیق‌تر (advance) است [۴۰، ۴۱]. Matsumoto و همکاران [۴۰] برای اولین بار ارتباط بین ثابت دی‌الکتریک و خواص تراوایی تعدادی از پلیمرهای تجاری را محاسبه و بررسی کردند. براساس پژوهش این گروه ارتباط معکوسی بین تراوایی گاز و ضریب دی‌الکتریک پلیمرها وجود دارد.

بنابراین، برای بررسی بیشتر اثر ریزساختار غشاهای بررسی شده، مقادیر ثابت دی‌الکتریک آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc با قانون مخلوطها $\epsilon = \epsilon_1 \phi_1 + \epsilon_2 \phi_2$ محاسبه شد (جدول ۴). همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش ترکیب درصد PVAc مقدار ثابت دی‌الکتریک آمیخته این دو پلیمر افزایش یافته است (جدول ۴). اثر افزایش ترکیب درصد PVAc بر خواص تراوایی این آمیخته در بخش بعد ارائه می‌شود.

پلیمرها با امتزاج پذیری نسبی) برای پیش‌بینی خواص تراوایی غشاهای متشکل از آمیخته پلیمرها استفاده شده است. در مدل ماکسول تراوایی از دو جزء یا P_{blend} به شکل معادله (۱۰) است:

$$P_{blend} = P_B \frac{P_A + 2P_B - 2\phi_A(P_B - P_A)}{P_A + 2P_B + \phi_A(P_B - P_A)} \quad (10)$$

در حالی که در مدل لگاریتمی تراوایی P_{blend} به شکل معادله (۱۱) تعریف می‌شود:

$$\ln P_{blend} = \phi_A \ln P_A + \phi_B \ln P_B \quad (11)$$

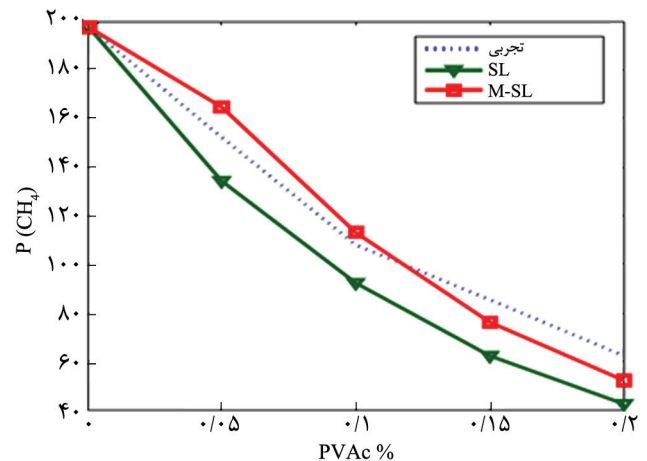
در این معادله، P_B نمایانگر قابلیت تراوایی فاز پیوسته، P_A تراوایی فاز پخش شده و ϕ_A و ϕ_B به ترتیب درصد حجمی فاز پخش شده و فاز پیوسته است. در این پژوهش، ابتدا نتایج پیش‌بینی مدل لگاریتمی با خواص تراوایی اندازه‌گیری شده آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc مقایسه شد (جدول ۵). پیش‌بینی این مدل‌ها را می‌توان به علت اثر ریزساختارها و اثر آن بر برهم‌کنش پلیمرها با یکدیگر مرتبط دانست [۲۰، ۲۱]. از این‌رو، در پژوهش حاضر مدل لگاریتمی به شکل جدیدی بهبود یافته است تا خواص تراوایی را با نتایج پیش‌بینی نزدیک‌تر سازد (جدول ۵).

$$P_{blend} = f(\phi_A, \phi_B, P_A, P_B, \frac{P_{II}}{V}) \quad (12)$$

جدول ۷- مقادیر ثابت معادله پیشنهاد داده شده در این پژوهش برای تعدادی از غشاهای متشکل از آمیخته پلیمرها.

مرجع	K	گاز	آمیخته
پژوهش حاضر	۳/۱۰	CO ₂	PMA-PDMS-PMA/PVAc
پژوهش حاضر	۳/۲۰	N ₂	PMA-PDMS-PMA/PVAc
پژوهش حاضر	۳/۱۲	CH ₄	PMA-PDMS-PMA/PVAc
۴۶	۲/۵۷	CO ₂	پلی اتر اتر کتون سولفون دار شده - ماتریمید* (SPEEK/Matrimid)
۴۶	۲/۵۲	CH ₄	SPEEK/Matrimid
۴۶	۲/۵۷	N ₂	SPEEK/Matrimid
۳۷	۳/۰۴	CO ₂	ماتریمید/پلی بنزایمیدازول (Matrimid/PBI)
۳۷	۲/۴۳	CH ₄	Matrimid/PBI
۳۷	۳/۴۸	N ₂	Matrimid/PBI

(* ثابت دی‌الکتریک هریک از پلیمرهای مراجع ۴۶ و ۳۷ به روش مشارکت گروه محاسبه شده است و برای محاسبه ثابت دی‌الکتریک آمیخته‌ها از قانون مخلوطها استفاده شده است [۳۶، ۴۰، ۴۱].



شکل ۷- مقایسه خواص تراوایی آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc با مدل لگاریتمی و مدل جدید پیشنهاد داده شده در این پژوهش ($K = 3/12$).

پلیمرهای با انحلال پذیری زیاد گاز کربن دی‌اکسید یاد می‌شود [۴۵]. مقدار نفوذ (D) در پلیمرها به نفوذکننده و ماهیت ماتریس پلیمری بستگی دارد [۳۸]. در واقع نفوذ گاز در غشا، به تحرک زنجیر پلیمر و عامل حجم آزاد جزئی در ساختار غشا وابسته است. از نتایج حاصل از تراوایی آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc در اثر افزایش ترکیب درصد PVAc، کاهش FFV این آمیخته است. با کاهش مقدار FFV ساختار غشاها امکان نفوذ گاز از ساختار غشای متشکل از آمیخته این دو پلیمر کاهش می‌یابد. در مدل‌سازی معادله‌های متعددی همچون ماکسول (آمیخته پلیمرهای امتزاج‌ناپذیر) و معادله لگاریتمی (آمیخته

قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA با توزیع وزن مولکولی $1/48$ از روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم سنتز شد. شکل شناسی کوپلیمر قطعه‌ای به شکل میکروفازهای جدا شده با آزمون‌های XRD و DSC مشخص شد. آمیخته کوپلیمر قطعه‌ای PMA-PDMS-PMA با PVAc از قابلیت تراوایی زیاد گازهای متان، نیتروژن و کربن دی‌اکسید برخوردار است. با افزودن مقدار PVAc در آمیخته، مقدار FFV ساختار آن کاهش یافته و در نتیجه تراوایی گاز از این کوپلیمر قطعه‌ای کاهش می‌یابد. ارتباط ساختار و خواص در آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc نیز به کمک مدل‌سازی، محاسبات FFV، ثابت دی‌الکتریک و خواص تراوایی آنها بررسی شد. داده‌های تراوایی گازها و نتایج به دست آمده از مدل لگاریتمی بهبودیافته تطبیق قابل قبولی برای آمیخته‌های پلیمری نشان می‌دهد. مدل پیشنهاد شده برای پیش‌بینی خواص تراوایی آمیخته PMA-PDMS-PMA/PVAc و تعدادی از سایر آمیخته‌ها نیز بررسی و مقدار ثابت معادله جدید محاسبه شد.

$$P_{blend} = K \times \exp(\phi_A \ln P_A + \phi_B \ln P_B) \times \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2} \right] \quad (13)$$

تطبیق حاصل از مدل با نتایج تجربی در شکل ۷ نشان داده شده است. پیش‌بینی خواص تراوایی تعدادی از غشاهای متشکل از آمیخته‌های پلیمری با مدل جدید با محاسبه ضریب K انجام شده و در جدول ۷ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقادیر این ثابت برای آمیخته‌های بررسی شده تقریباً در محدوده $2/5-3/5$ قرار دارد.

نتیجه‌گیری

بررسی اثر ساختار پلیمرها بر اصل عبورپذیری گازها از مهم‌ترین مسائل پژوهشی در زمینه علوم و فناوری پلیمر است. در پژوهش حاضر، اثر ساختار آمیخته PMA-PDMS-PDMA/PVAc بر خواص تراوایی گازهای نیتروژن، متان و کربن دی‌اکسید بررسی شد. کوپلیمر

مراجع

- Scholes C.A., Stevenes G.W., and Kentish S.E., Membrane Gas Separation Applications in Natural Gas Processing, *Fuel*, **96**, 15-26, 2012.
- Nakagawa T., Nishimura T., and Higuchi A., Morphology and Gas Permeability in Copolyimides Containing Polydimethylsiloxane Block, *J. Member. Sci.*, **206**, 149-163, 2002.
- Yampolskii Y., Polymeric Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, **10**, 3298-3311, 2012.
- 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.
- Tsujita Y., Yoshimura K., Yoshimizu H., Takizawa A., Kinoshita T., 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.
- Madhavan K. and Reddy B.S.R., Poly(dimethylsiloxane-urethane) Membranes: Effect of Hard Segment in Urethane on Gas Transport Properties, *J. Member. Sci.*, **283**, 357-365, 2006.
- Srividhya M. and Reddy B.S.R., Structure-Gas Transport Property Relationships of Hexafluoroisopropylidene based Poly(imide-siloxane)s, *J. Member. Sci.*, **296**, 65-76, 2007.
- Park H.B., Jung C.H., Kim Y.K., Nam S.Y., Lee S.Y., and Lee Y.M., Pyrolytic Carbon Membranes Containing Silica Derived from Poly(imide siloxane): The Effect of Siloxane Chain Length on Gas Transport Behavior and a Study on the Separation of Mixed Gases, *J. Member. Sci.*, **235**, 87-98, 2004.
- Reijerkerk S.R., Knoef M.H., Nijmeijer K., and Wessling M., Poly(ethylene glycol) and Poly(dimethyl siloxane): Combining their Advantages into Efficient CO₂ Gas Separation Membranes, *J. Member. Sci.*, **352**, 126-135, 2010.
- Reijerkerk S.R., Wessling M., and Nijmeijer K., Pushing the Limits of Block Copolymer Membranes for CO₂ Separation, *J. Member. Sci.*, **378**, 479-484, 2011.
- Hu T., Dong G., Li H., and Chen V., Improved CO₂ Separation Performance with Additives of PEG and PEG-PDMS Copolymer in Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Membranes, *J. Member. Sci.*, **432**, 13-24, 2013.
- Semsarzadeh M.A., Ghalei B., Fardi M., Esmaeili M., and Vakili E., Structural and Transport Properties of Polydimethylsiloxane based Polyurethane/Silica Particles Mixed Matrix Membranes for Gas Separation, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 1-8, 2014.
- Semsarzadeh M.A., Vakili E., Fardi M., and Ghalei B., Sol-Gel Synthesized Nanostructured Silica Particles for Application in Gas Transport Properties of PU-PDMS based Mixed-Matrix

- Membranes, *Adv. Mater. Res.*, **829**, 862-866, 2014.
14. Jiang Y., Shi H., Cai M., Liang Y., Li B., Zhang H., and Song R., Synthesis and Characterization of PS-*b*-PDMS-*b*-PS Triblock Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 247-252, 2013.
 15. Semsarzadeh M.A. and Abdollahi M., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl (meth) Acrylates Initiated with Poly(dimethyl siloxane) Macroinitiator: Synthesis and Characterization of Triblock Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2423-2430, 2012.
 16. Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives, *Macromolecules*, **45**, 4015-4039, 2012.
 17. Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization: from Mechanisms to Applications, *Isr. J. Chem.*, **52**, 206-220, 2012.
 18. Luo Z.H. and He T.Y., Synthesis and Characterization of Poly(dimethyl siloxane)-Block-Poly(2,2,3,3,4,4, 4-heptafluoro butyl methacrylate) Diblock Copolymers with Low Surface Energy Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization, *React. Funct. Polym.*, **68**, 931-942, 2008.
 19. Ghahramani M., *Investigation of Microphase Effects on Gas Permeation Behavior of Poly(dimethyl siloxane)/Poly(vinyl acetate) Blend Membranes*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, Iran, 2013.
 20. 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. Member. Sci.*, **401-402**, 97-108, 2012.
 21. Semsarzadeh M.A. and Vakili E., Preparation and Characterization of Polyurethane-Polydimethyl siloxane/Polyamide12-*b*-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 337-348, 2013.
 22. Donald L., Lampman G.M., and Kriz G.S., *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*, Saunders College, 1996.
 23. Sun Y. and Liu W., Synthesis and Properties of Triblock Copolymers Containing PDMS via AGET ATRP, *Polym. Bull.*, **68**, 1815-1829, 2012.
 24. Semsarzadeh M.A. and Ghahramani M., Synthesis of Poly(dimethylsiloxane) Triblock Copolymer with Poly(methyl acrylate) and Preparation of It's Blend with Polyvinyl acetate for Membrane Application, *The 8th International Chemical Engineering Congress and Exhibition (IChEC)*, Kish, Iran, 2014.
 25. Albouy P.A., The Conformation of Poly(dimethylsiloxane) in the Crystalline State, *Polymer*, **41**, 3083-3086, 2000.
 26. Jadav G.L., Aswal V.K., Bhatt H., Chaudhari J.C., and Singh P.S., Influence of Film Thickness on the Structure and Properties of PDMS Membrane, *J. Member. Sci.*, **415-416**, 624-634, 2012.
 27. Zhang J., Gao J., Sun X., Peng Z., and Diao J., Preparation of Poly(methyl acrylate)/TiO₂ Composites by Potassium Diperoxidateinitiated Grafting Copolymerization, *Iran. Polym. J.*, **16**, 39-46, 2007.
 28. Liu L., Jiang Z., Pan F., Peng F., and Wu H., The Unusual Change of Permeation Rate in PDMS Membranes Filled with Crystalline Calixarene and Its Derivative, *J. Member. Sci.*, **279**, 111-119, 2006.
 29. Lancastre J.J.H., Fernandes N., Margaça F.M.A., Miranda Salvado I.M., Ferreira L.M., Falcão A.N., and Casimiro M.H., Study of PDMS Conformation in PDMS-based Hybrid Materials Prepared by Gamma Irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **81**, 1336-1340, 2012.
 30. Senthilkumar U., Rajini R., and Reddy B.S.R., Gas Permeation and Sorption Properties of Non-ionic and Cationic Amino-Hydroxy Functionalized Poly(dimethylsiloxane) Membranes, *J. Member. Sci.*, **254**, 169-177, 2005.
 31. Vanegas M.E., Quijada R., Nunes S.P., and Yave W., Syndiotactic Polypropylene Copolymer Membranes and Their Performance for Oxygen Separation, *J. Member. Sci.*, **348**, 34-40, 2010.
 32. Ahmed I., Pa N.F.C., Nawawi M.G.M., and Rahman W.A.W.A., Modified Polydimethylsiloxane/Polystyrene Blended IPN Pervaporation Membrane for Ethanol/Water Separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 2666-2679, 2011.
 33. Yong W., Li F., Xiao Y., Li P., Pramoda K., Tong Y., and Chung T., Molecular Engineering of PIM-1/Matrimid Blend Membranes for Gas Separation, *J. Member. Sci.*, **407-408**, 47-57, 2012.
 34. 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. Member. Sci.*, **339**, 177-183, 2009.
 35. Lin H., Freeman B.D., Kalakkunnath S., and Kalika D.S., Effect of Copolymer Composition, Temperature, and Carbon

- Dioxide Fugacity on Pure- and Mixed-Gas Permeability in Poly(ethylene glycol)-based Materials: Free Volume Interpretation, *J. Member. Sci.*, **291**, 131-139, 2007.
36. 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.
37. Hosseini S.S., Teoh M.M., and Chung T.S., Hydrogen Separation and Purification in Membranes of Miscible Polymer Blends with Interpenetration Networks, *Polymer*, **49**, 1594-1603, 2008.
38. Yampolskii Y., Pinnau I., and Freeman B., *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, Wiley, 2006.
39. Kusuma V.A., Freeman B.D., Borns M.A., and Kalika D.S., Influence of Chemical Structure of Short Chain Pendant Groups on Gas Transport Properties of Cross-linked Poly(ethylene oxide) Copolymers, *J. Member. Sci.*, **327**, 195-207, 2009.
40. Matsumoto K., Xu P., and Nishikimi T., Gas Permeation of Aromatic Polyimides. I. Relationship between Gas Permeabilities and Dielectric Constants, *J. Member. Sci.*, **81**, 15-22, 1993.
41. Matsumoto K. and Xu P., Gas Permeation of Aromatic Polyimides. II. Influence of Chemical Structure, *J. Member. Sci.*, **81**, 23-30, 1993.
42. Miyata S., Sato S., Nagai K., Nakagawa T., and Kudo K., Relationship between Gas Transport Properties and Fractional Free Volume Determined from Dielectric Constant in Polyimide Films Containing the Hexafluoroisopropylidene Group, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3933-3944, 2008.
43. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A., and Kargari A., Preparation and Characterization of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly(vinyl acetate) Membrane for CO₂ Removal, *Sep. Pur. Technol.*, **80**, 499-508, 2011.
44. Barillas M.K., Enick R.M., O'Brien M., Perry R., Luebke D.R., and Morreale B.D., The CO₂ Permeability and Mixed Gas CO₂/H₂ Selectivity of Membranes Composed of CO₂-Philic Polymers, *J. Member. Sci.*, **372**, 29-39, 2011.
45. Yave W., Car A., Funari S.S., Nunes S.P., and Peinemann K.V., CO₂-Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance, *Macromolecules*, **43**, 326-333, 2009.
46. Khan A.L., Li X., and Vankelecom I.F.J., SPEEK/Matrimid Blend Membranes for CO₂ Separation, *J. Member. Sci.*, **380**, 55-62, 2011.