

Preparation and Characterization of a Cross-linked Matrimid/Polyvinylidene Fluoride Composite Membrane for H₂/N₂ Separation

Mahmood Esmailipur¹, Ali Kargari^{2,*}, and Hamidreza Sanaeepur³

1. Faculty of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 6351977439, Mahshahr, Iran
2. Membrane Processes Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran
3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Postal Code: 38156-8-8349, Arak, Iran

Received: 8 October 2015, accepted: 21 November 2016

ABSTRACT

A double layer composite membrane was fabricated by Matrimid 5218 as a selective layer on polyvinylidene fluoride (PVDF), a porous asymmetric membrane, as a sublayer. The effect of chemical cross-linking of Matrimid 5218 by ethylenediamine (EDA) was investigated on gas transport properties of the corresponding membrane. The permeabilities levels of hydrogen (H₂) and nitrogen (N₂) were measured through the fabricated composite membranes at 25°C under pressure range of 2-8 bar. Scanning electron microscopy (SEM) was used for morphological observations of the composite membranes. The Matrimid membranes before and after cross-linking modification were characterized by the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and density measurement. The FTIR results showed the conversion of imide functional groups into amide through the cross-linking reaction in Matrimid. The XRD results demonstrated a reduction in d-spacing between the polymer chains through cross-linking reaction. Measuring the density of each membrane's partial selective layer and calculating the corresponding fractional free volume revealed an increase in the density and reduce in free volume of Matrimid through the cross-linking reaction. Moreover, by increasing the EDA concentration, the gas permeability in each membrane decreased significantly for nitrogen compared to hydrogen which could be related to lower gas diffusivity through chain packing due to cross-linking of the polymer. The H₂/N₂ selectivity at 2 bar increased through the cross-linking modification from 56.5 for the pure Matrimid to 79.4 for the composite membrane containing 12 wt% EDA. The effect of pressure on gas permeability through the composite membranes was investigated and the results found to be in agreement with the behavior of less soluble gases in the glassy polymers. Moreover, the H₂/N₂ selectivity decreased first at low EDA content (0-4 wt%), before reaching a constant value at 8 wt% EDA and finally increasing by 12 wt% EDA content.

Keywords:

composite membrane,
cross-linking,
Matrimid,
gas separation,
hydrogen

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kargari@aut.ac.ir

Please cite this article using:

Esmailipur M., Kargari A., and Sanaeepur H., Preparation and Characterization of a Cross-linked Matrimid/Polyvinylidene Fluoride Composite Membrane for H₂/N₂ Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 507-519, 2017.

ساخت و شناسایی غشای کامپوزیتی ماتریمید شبکه‌ای شده- پلی‌وینیلیدن فلوروئید برای جداسازی هیدروژن از نیتروژن

محمود اسماعیلی پور^۱، علی کارگری^۲، حمیدرضا سنایی پور^۳

۱- ماهشهر، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۶۳۵۱۹۷۷۴۳۹

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی،

صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کدپستی ۸۳۴۹-۸-۳۸۱۵۶

دریافت: ۱۳۹۴/۷/۱۶، پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱

چکیده

در پژوهش حاضر، غشای دولایه کامپوزیتی به روش پوشش‌دهی، به وسیله ماتریمید ۵۲۱۸ به عنوان لایه گزینشی بر غشای نامتقارن متخلخل پلی‌وینیلیدن فلوروئید به عنوان زیرلایه ساخته شد. اثر شبکه‌ای کردن شیمیایی ماتریمید به کمک اتیلن دی‌آمین بر خواص انتقال گاز خالص در غشا بررسی شد. آزمون تراوایی گازهای هیدروژن و نیتروژن در غشاهای مدنظر در دمای 25°C و فشار ۲-۸ bar انجام شد. میکروسکوپی الکترونی پویشی برای مشاهدات شکل‌شناسی غشا به کار گرفته شد. غشای ماتریمید پیش و پس از شبکه‌ای شدن به وسیله طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، پراش پرتو X و اندازه‌گیری چگالی بررسی شد. نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز نشان داد، در اثر شبکه‌ای شدن، گروه‌های ایمیدی زنجیرهای ماتریمید به گروه‌های آمیدی تبدیل می‌شوند. نتایج پراش پرتو X نشان داد، پس از شبکه‌ای شدن فاصله بین زنجیرهای پلیمر کاهش می‌یابد. به کمک اندازه‌گیری چگالی و محاسبه حجم آزاد جزئی لایه گزینشی غشاها نشان داده شد، در اثر واکنش شبکه‌ای شدن، چگالی افزایش و حجم آزاد جزئی کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش غلظت عامل شبکه‌ای‌کننده پلیمر، تراوایی گازها در غشا به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از کاهش ضریب نفوذ گازها در اثر تراکم زنجیرهای پلیمر باشد. نشان داده شد، این کاهش تراوایی، برای نیتروژن بیشتر از هیدروژن است. بر اثر اصلاح غشا به کمک شبکه‌ای کردن، گزینش‌پذیری H_2/N_2 در فشار ۲ bar از ۵۶/۵ برای غشای ماتریمید خالص به ۷۹/۴ برای غشای کامپوزیتی شبکه‌ای شده با ۱۲٪ وزنی اتیلن دی‌آمین، افزایش یافت. اثر فشار بر تراوایی غشاها بررسی شد و نتیجه آن با کاهش تراوایی گازهای دارای انحلال‌پذیری کم در اثر ازدیاد فشار گاز در پلیمرهای شیشه‌ای مطابقت داشت. همچنین با افزایش فشار، گزینش‌پذیری H_2/N_2 برای غشاهای دارای مقادیر کم اتیلن دی‌آمین (۰-۴٪) روند کاهشی دارد و سپس در مقدار ۸٪ ثابت می‌شود. در نهایت، با افزایش اتیلن دی‌آمین به ۱۲٪ وزنی گزینش‌پذیری تقریباً روند افزایشی می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

غشای کامپوزیتی،
شبکه‌ای کردن،
ماتریمید،
جداسازی گاز،
هیدروژن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

گاز هیدروژن (H_2) به‌طور عمده در تولید آمونیاک و کودسازی و نیز در صنایع پالایشگاهی برای گوگردزدایی از محصولات نفتی و هیدروژن‌دار کردن ترکیبات غیراشباع استفاده می‌شود. تقاضای روزافزون برای هیدروژن باعث افزایش توجه پژوهشگران به تولید آن با بازده زیاد و هزینه کم شده است [۱،۲]. اگر ظرفیت تولید یک واحد هیدروژن محدود باشد، بازیافت هیدروژن از جریان‌های پسماند می‌تواند نیاز به ایجاد واحد جدیدی برای تولید این گاز را مرتفع کند یا به تأخیر اندازد. هرچه مقدار هیدروژن بازیافتی بیشتر باشد، اندازه واحدهای جدید تولید هیدروژن کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند سرمایه‌گذاری را در واحد جدید کمتر کند و همچنین باعث کاهش هزینه‌های مربوط به خوراک و سوخت شود [۳]. بنابراین، بازیافت هیدروژن روش فنی کارآمد و اقتصادی در بسیاری از فرایندهاست که از آن جمله می‌توان به بازیافت هیدروژن از گاز تخلیه واحد آمونیاک، گازهای دورریز پالایشگاهی و تصحیح نسبت گاز سنتز اشاره کرد [۴،۵].

خالص‌سازی هیدروژن با روش‌های مختلف انجام می‌شود، شامل جذب سطحی با تناوب فشار [۶] که فرایند توسعه‌یافته‌ای برای تولید هیدروژن با خلوص زیاد (۹۹/۹۹٪) بوده و تقطیر سرمایشی [۷] است که به‌طور گسترده برای خالص‌سازی هیدروژن با خلوص متوسط (کمتر از ۹۵٪) استفاده می‌شود. فرایندهای مزبور مصرف انرژی زیادی دارند که از این لحاظ فناوری غشایی از قابلیت زیادی برای رقابت با سایر روش‌های جداسازی هیدروژن برخوردار است [۸،۹]. به‌طور معمول، جداسازی غشایی مشخصه‌هایی مانند بازده انرژی زیاد، مقرون به صرفه بودن برای واحدهای کوچک، سادگی عملیات، فشردگی و قابلیت حمل و نقل و سازگاری با محیط زیست را دارد [۱۰-۱۲]. غشاهای پلیمری برای کاربردهای صنعتی متنوعی مانند میکروفیلتر کردن، ابرفیلتر کردن، نانو کردن، اسمز معکوس و جداسازی گازها توسعه یافته‌اند. در زمینه جداسازی گازها، تراوایی و گزینش‌پذیری مواد سازنده غشا، تعیین‌کننده بازده فرایند جداسازی هستند [۱۳]. در این باره، غشاهای پلی‌ایمیدی مدت زمان زیادی است که در فرایندهای متنوع استفاده می‌شوند. پلی‌ایمیدها به علت مقاومت گرمایی، مکانیکی و شیمیایی زیاد، پلیمرهای مناسبی برای ساخت غشا هستند [۱۴]. همچنین پلی‌ایمیدها نسبت به پلی‌سولفون‌ها، پلی‌کربنات‌ها و سایر پلیمرها تراوایی و گزینش‌پذیری ذاتی بیشتری دارند [۱۵،۱۶]. برای افزایش کارایی غشاهای پلیمری تاکنون فعالیت‌هایی مانند اختلاط با حامل‌ها [۱۷]، آمیخته‌سازی پلیمرها [۱۸]، کاربرد نانوذرات در ساختار غشا [۱۸-۲۰] و شبکه‌ای کردن ساختار

پلیمر انجام شده است.

شبکه‌ای کردن پلی‌ایمیدها به‌عنوان روش مناسبی برای بهبود عملکرد غشا و افزایش گزینش‌پذیری آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از غشاهای پلی‌ایمیدی شبکه‌ای شده ابتدا برای کاهش پدیده نرم شدن غشا استفاده شد [۲۱-۲۴]. شبکه‌ای کردن پلیمرها با روش‌هایی چون عمل‌آوری گرمایی [۲۵]، پرتو UV [۲۳] یا به‌وسیله عامل شیمیایی [۲۶-۳۱] انجام‌پذیر است. در حال حاضر، روش شبکه‌ای کردن شیمیایی از پرکاربردترین این روش‌هاست [۱۵]. برای مثال Liu و همکاران [۲۱] غشای پلی‌ایمیدی 6FDA-durene را با استفاده از پارا-زایلن دی‌آمین شبکه‌ای کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند، افزایش مدت زمان واکنش شبکه‌ای شدن باعث کاهش ضریب نفوذ گازها و افزایش گزینش‌پذیری نفوذی شده و در نهایت باعث افزایش گزینش‌پذیری اکسیژن-نیتروژن و هلیوم-نیتروژن شده است. Tin و همکاران [۲۶] ماتریمید ۵۲۱۸ را با استفاده از پارا-زایلن دی‌آمین شبکه‌ای کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند، کاهش حجم آزاد و تحرک زنجیرهای پلیمر در اثر شبکه‌ای شدن باعث کاهش ضریب نفوذ و تراوایی گازهای هلیوم و نیتروژن شده و در نتیجه باعث افزایش گزینش‌پذیری هلیوم-نیتروژن می‌شود. در پژوهش Peter و Peinemann [۲۸]، ماتریمید ۵۲۱۸ با استفاده از پارا-زایلن دی‌آمین شبکه‌ای شد. آن‌ها دریافتند، با کاهش حجم آزاد جزئی غشا، ضریب نفوذ مولکول‌های بزرگ‌تر، مانند نیتروژن و متان نسبت به مولکول‌های کوچک‌تر مانند هیدروژن، افت بیشتری را نشان می‌دهد و به دلیل افزایش گزینش‌پذیری نفوذی، گزینش‌پذیری کلی هیدروژن-نیتروژن و هیدروژن-متان افزایش می‌یابد. Shao و همکاران [۲۹] اثر شبکه‌ای کردن ماتریمید ۵۲۱۸ را با استفاده از اتیلن دی‌آمین و ۴،۱-بوتن دی‌آمین بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، پس از شبکه‌ای شدن ماتریمید، تراوایی غشا کاهش می‌یابد که به‌طور عمده ناشی از کاهش ضریب نفوذ است. از سوی دیگر، به دلیل افزایش گزینش‌پذیری نفوذی، گزینش‌پذیری کلی هیدروژن-نیتروژن افزایش می‌یابد. Shao و همکاران [۳۰] غشای پلی‌ایمیدی ساخته شده از 6FDA-durene را با استفاده از بخار اتیلن دی‌آمین شبکه‌ای کردند. آن‌ها با این روش توانستند، پس از ۱۰ min تماس غشا با فاز بخار، گزینش‌پذیری H_2/CO_2 را از ۱ به ۱۰۲ افزایش دهند. این افزایش نشان‌دهنده کاهش مسیرهای نفوذ پس از شبکه‌ای شدن سطح غشاست، زیرا که قطر سینتیکی کربن دی‌اکسید بیش از هیدروژن است و همین عامل باعث کاهش نفوذ کربن دی‌اکسید در غشا می‌شود، تراوایی آن کاهش و در نتیجه گزینش‌پذیری H_2/CO_2 افزایش می‌یابد.

برای دستیابی به شار تراوایی زیاد در جداسازی گاز به‌وسیله غشا، ضخامت فیلم غشایی باید تا حد امکان کم باشد. از سوی

دی‌آمین، EDA) برای شبکه‌ای کردن ماتریمید ۵۲۱۸ به همراه یک زیرلایه متخلخل از جنس پلی‌وینیلیدن فلئورید استفاده شده که پلیمر لاستیکی است. همچنین، به‌طور هم‌زمان اثر غلظت EDA بر ساختار شیمیایی و فیزیکی غشای ماتریمیدی با استفاده از آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو X (XRD) بررسی شده است. افزون بر این، برای ارزیابی اثر شبکه‌ای شدن بر حجم آزاد شبکه پلیمر، چگالی غشاها اندازه‌گیری شد. شکل‌شناسی غشاها ساختار شده نیز به‌وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد. در نهایت، اثر شبکه‌ای شدن بر خواص انتقال گازهای هیدروژن و نیتروژن به‌وسیله غشا بررسی شد.

تجربی

مواد

ماتریمید ۵۲۱۸ از شرکت مواد پیشرفته Huntsman (آمریکا) خریداری شد. پلی‌وینیلیدن فلئورید از شرکت Dufflo (چین) تهیه شد. هر دو پلیمر پس از خریداری، بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. کلروفورم از شرکت دکتر مجللی تهیه و به‌عنوان حلال ماتریمید ۵۲۱۸ استفاده شد. اتیلن دی‌آمین (EDA) و دی‌متیل فرمامید (DMF) از شرکت Merck آلمان تهیه شده و به ترتیب به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده ماتریمید ۵۲۱۸ و حلال پلی‌وینیلیدن فلئورید استفاده شدند. از آب مقطر به‌عنوان ضدحلال در فرایند وارونگی فاز در ساخت زیرلایه متخلخل استفاده شد. گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت اکسیژن یاران و هیدروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت تکنیکال گاز سرویس تهیه شد.

دستگاه‌ها

شکل‌شناسی غشاها ساختار شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل KYKY EM3200 ساخت چین بررسی شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، ابتدا لایه گزینشی ماتریمید (به همراه زیرلایه پلی‌وینیلیدن فلئورید) از الیاف پلی‌استر بی‌بافت جدا شد. سپس، این لایه در نیتروژن مایع غوطه‌ور شد تا پس از حدود ۱۰ min شکسته شود. به دنبال آن، با لایه‌ای از طلا پوشش یافت. برای بررسی تغییر در ساختار شیمیایی غشای ماتریمید پس از واکنش شبکه‌ای شدن، از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) Perkin-Elmer مدل Frontier ساخت آمریکا در محدوده عدد موجی $500-4000 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. برای انجام این آزمون، نمونه‌های ماتریمید ۵۲۱۸ خالص و

دیگر، کم‌بودن ضخامت غشا باعث کاهش مقاومت مکانیکی شده و جابه‌جایی و کارکردن با غشا را مشکل می‌کند. با استفاده از غشاها کامپوزیتی که شامل یک لایه گزینشی روی یک زیرلایه متخلخل هستند، می‌توان بر این مشکلات غلبه کرد. Nistor و همکاران [۳۱] از غشای کامپوزیتی فیلم نازک متشکل از زیرلایه پلی‌آکریلونیتریل (PAN) و لایه گزینشی ماتریمید ۵۲۱۸ شبکه‌ای شده با پلی‌اتر آمین و بوتیلن دی‌آمین برای جداسازی هیدروژن از متان استفاده کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد، در اثر شبکه‌ای شدن، گزینش‌پذیری غشا افزایش می‌یابد، اما تراوایی آن به غلظت و نوع عامل شبکه‌ای‌کننده بستگی دارد.

در کار حاضر، ساخت و ارزیابی غشای کامپوزیتی جدید به روش پوشش‌دهی روی سطح شیب‌دار انجام شد. علت استفاده از این روش پوشش‌دهی، شباهت بسیار زیاد آن با روش استفاده شده در پوشش‌دهی غشاها تجارتی است که هم‌زمان باعث یکنواختی بسیار عالی در پوشش حاصل نیز می‌شود. افزون بر این، دردسترس بودن، سادگی فرایند و سرعت عمل در ساخت غشای کامپوزیتی با استفاده از این روش امکان‌پذیر شد. سایر روش‌های پوشش‌دهی، مانند روش غوطه‌وری عمقی یا قالب‌گیری دارای معایبی است که در روش سطح شیب‌دار وجود ندارد.

در روش غوطه‌وری عمقی، اولاً باید یک طرف غشا پوشانده شود تا پوشش‌دهی روی آن انجام نشود که کار ساده‌ای نیست. همچنین، به دلیل ماهیت محلول‌های پلیمری به‌عنوان سیال غیرنیوتنی، عملاً ضخامت پوشش، تابع سرعت بیرون کشیدن زیرلایه از درون محلول است. تنظیم دقیق این سرعت به تجهیزات خاصی نیاز دارد که در آزمایشگاه‌های غشایی چندان متداول نیست. از سوی دیگر، در روش پوشش‌دهی عمقی، امکان اعمال چندمرحله‌ای پوشش‌دهی به‌طور متوالی وجود ندارد، زیرا زمان تماس غشا با محلول پلیمری زیاد است و عملاً باعث حل شدن لایه قبلی می‌شود.

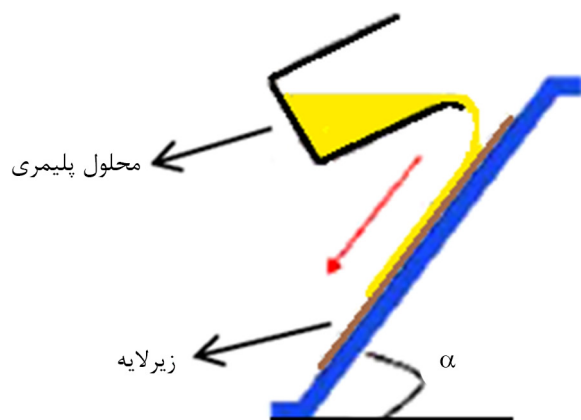
در روش قالب‌گیری نیز دقت کافی وجود ندارد، زیرا امکان ترازکردن سطح غشا با دقت زیاد وجود ندارد و وجود ناترازی در حد چند دهم میلی‌متر باعث تغییر چندمیکرونی در ضخامت نهایی پوشش می‌شود. همچنین، به دلیل رقیق بودن محلول پوشش‌دهی، برای ایجاد ضخامت مدنظر گاهی تا چند میلی‌متر از محلول پلیمری باید روی سطح غشا قرار داده شود که این کار احتمال نفوذ محلول پلیمری در زیرلایه را به شدت افزایش می‌دهد، و غشا را از حالت لایه نازک خارج می‌کند و سرعت عبور گاز از سطح معینی از غشا را به شدت کاهش می‌یابد.

در اینجا، برای اولین بار از یک دی‌آمین کوچک‌مولکول (اتیلن

ماتریمید (به مقداری که یک محلول ۱٪ وزنی پلیمر به حلال ساخته شود) به مخلوط حلال و عامل شبکه‌ای‌کننده به آرامی اضافه شده تا از کلوخه شدن پلیمر جلوگیری شود. مخلوط مدنظر به مدت ۳۰ min با همزن مغناطیسی همزده شد تا از انحلال و انجام واکنش شبکه‌ای شدن اطمینان حاصل شود. برای جدا کردن ذرات احتمالی ریز معلق یا احیاناً تکه‌های پلیمر حل نشده از محلول پلیمری، آن را از صافی (صافی فلزی با مش ریز) گذرانده تا برای پوشش‌دهی روی زیرلایه PVDF آماده شود.

ساخت غشای کامپوزیتی

در این پژوهش، زیرلایه متخلخل با استفاده از محلول ۱٪ وزنی ماتریمید در حلال کلروفرم روی سطح شیب‌دار پوشش‌دهی شد. بدین ترتیب که ابتدا زیرلایه متخلخل به کمک چسب نواری به نحو مناسبی روی شیشه چسبانده و روی سطح شیب‌دار قرار داده شد. سپس، محلول صاف شده ماتریمید را روی این زیرلایه ریخته تا لایه نازکی از محلول پلیمری روی زیرلایه شکل گیرد. برای ساخت یک غشای بی‌عیب از چند بار پوشش‌دهی متوالی با ۳۰ min زمان بین هر مرحله برای خشک شدن لایه قبلی، استفاده شد. در نهایت، هر زیرلایه ۱۰ مرحله با محلول ماتریمید ۱٪ پوشش داده شد. سپس، به مدت ۱۲ h درون گرم‌خانه با دمای ۷۰°C قرار داده شد تا هم‌زمان با خشک شدن، واکنش شبکه‌ای شدن نیز تکمیل شود. شکل ۱ نحوه پوشش‌دهی زیرلایه را با استفاده از محلول ماتریمید نشان می‌دهد. ضخامت لایه گزینشی هر یک از غشاها با استفاده از ضخامت‌سنج رقمی Mitutoyo با دقت $\pm 1 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد. بدین منظور، ضخامت‌های سه تا چهار نقطه از هر غشا، پیش و پس از پوشش‌دهی لایه گزینشی، اندازه‌گیری شده و از میانگین عددی آن‌ها به‌عنوان



شکل ۱- طرحی از سطح شیب‌دار استفاده شده در ساخت غشا به روش پوشش‌دهی.

شبکه‌ای شده به حالت فیلم همگن نازک تهیه شد. به منظور اندازه‌گیری کمی ابعاد و فاصله بین زنجیرهای پلیمر از دستگاه طیف‌سنج پرتو X شرکت Philips با مدل X'Pert MPD دارای آند کبالت با طول موج λ برابر $1/78897 \text{ \AA}$ بررسی شد. برای محاسبه فاصله بین زنجیرهای پلیمر از قانون براگ ($n\lambda = 2d \sin\theta$) استفاده شد که در آن، d فاصله بین زنجیرها، θ زاویه پراش، λ طول موج پرتو X و n عدد صحیح و برابر ۱ است. برای ارزیابی تغییرات چگالی لایه گزینشی و در پی آن، محاسبه حجم آزاد جزئی ماتریمید ۵۲۱۸ پس از شبکه‌ای شدن، اندازه‌گیری چگالی به روش غوطه‌وری طبق قانون ارشمیدس انجام شد. مایع استفاده شده آب مقطر بود و برای تنظیم چگالی آن از کلسیم کلرید استفاده شد. برای کاهش خطا، چگالی هر غشا دو بار اندازه‌گیری شده و از میانگین عددی آن‌ها استفاده شد.

روش‌ها

ساخت غشا

ساخت زیرلایه متخلخل: برای ساخت غشای نامتقارن پلی‌وینیلیدن فلئورید از روش وارونگی فازی استفاده شد. این پلیمر با نسبت ۱۳٪ وزنی در حلال دی‌متیل فرمامید، با همزدن مغناطیسی به مدت ۲۴ h در دمای محیط، حل شد تا محلول یکنواختی حاصل شود. پس از اطمینان از انحلال کامل و یکنواخت پلیمر در حلال، محلول به مدت ۲۴ h در دمای محیط به‌طور ساکن قرار داده شد تا حباب‌زدایی شود. سپس، محلول مدنظر به کمک فیلم‌کش غشایی به ضخامت $400 \mu\text{m}$ روی یک لایه نگه‌دارنده متخلخل از جنس الیاف پلی‌استر بی‌بافت که روی شیشه تمیز و صاف چسبانده شده بود، ریخته‌گری شد. پس از حدود ۳ min تبخیر حلال در محیط، فیلم پلیمری به همراه شیشه به‌طور یکنواخت و آرام در حمام انعقاد آب مقطر غوطه‌ور شد. محدوده دمایی آب حمام انعقاد ۱۸-۲۰°C در نظر گرفته شد. محدوده زمانی ماندگاری غشا در حمام آب مقطر سه روز بود. پس از خارج کردن غشا از حمام انعقاد، ابتدا به مدت ۱۲ h در هوای آزاد قرار داده شد. برای خشک کردن نهایی و برای حذف حلال و ضدحلال باقی مانده، از گرم‌خانه خلأ با دمای ۴۰°C به مدت ۲۴ h استفاده شد.

شبکه‌ای کردن ماتریمید ۵۲۱۸

پلیمر ماتریمید ۵۲۱۸ با استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده اتیلن دی‌آمین، شبکه‌ای شد. بدین منظور، ابتدا مقدار ۱۲٪-۰٪ وزنی از اتیلن دی‌آمین (نسبت به وزن پلیمر) به حلال کلروفرم اضافه و روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا عامل شبکه‌ای‌کننده در دمای محیط به‌طور یکنواخت در حلال پخش شود. پس از ۱۵ min مقدار معینی از

ضخامت نهایی در محاسبات تراوایی گازها استفاده شد.

اندازه‌گیری تراوایی گاز

تراوایی گازهای هیدروژن و نیتروژن خالص در غشاهای کامپوزیتی در دمای $25 \pm 1^\circ\text{C}$ و با روش فشار ثابت اندازه‌گیری شد. اثر فشار (۲-۸ bar) بر عملکرد غشاها بررسی شد. آزمون‌های تراوایی، برای هر نمونه حداقل سه مرتبه تکرار شده و مقدار میانگین این اندازه‌گیری‌ها گزارش شده است. حداکثر مقدار خطا در اندازه‌گیری‌ها $\pm 5\%$ بود. در حالت پایا، تراوایی گازهای خالص (تک‌جزئی) از معادله (۱) محاسبه شد:

$$P = \frac{QL}{A\Delta p} \quad (1)$$

در این معادله P تراوایی گاز (Barrer)، Q سرعت حجمی اندازه‌گیری شده (cm^3/s)، L ضخامت غشا (cm)، A سطح مؤثر غشا (cm^2) و Δp اختلاف فشار (cmHg) است. گزینش پذیری ایده‌آل نیز از نسبت تراوایی گازهای هیدروژن و نیتروژن مطابق معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$\alpha = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{N}_2}} \quad (2)$$

P_{N_2} و P_{H_2} به ترتیب، تراوایی گازهای خالص هیدروژن و نیتروژن است.

نتایج و بحث

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)

برای بررسی شکل‌شناسی غشای کامپوزیتی ماتریمید شبکه‌ای شده-پلی‌وینیلیدن فلئورید، تصاویر SEM از سطح و مقطع غشاهای کامپوزیتی تهیه شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. از آنجا که برای وارونگی فازی از حمام آب مقطر استفاده شده است و به دلیل برهم‌کنش شدید بین آب و DMF به‌عنوان حلال، غشای PVDF (زیرلایه) دارای ساختار نامتقارن است که در تصاویر SEM مقطع غشاهای کامپوزیتی، این سه ناحیه در غشاهای PVDF قابل تشخیص است. ناحیه اول، لایه سطحی نازک و میکرومتخلخلی است که با توجه به شکل، لایه گزینشی ماتریمید به‌خوبی روی این لایه نازک چسبیده است. ناحیه دوم درست در زیر لایه سطحی نازک مزبور تشکیل شده است که حفره‌های بزرگ‌تری دارد. علت تشکیل این

حفره‌های درشت، وارونگی فازی آبی در اثر برهم‌کنش شدید بین حلال و ضدحلال است، این برهم‌کنش‌ها باعث ایجاد هسته‌هایی در فاز تپی از پلیمر می‌شود و به دلیل همگن‌بودن محلول پلیمری در مجاورت این هسته‌ها انتقال جرم متقابل حلال و ضدحلال در آن‌ها انجام شده و در نتیجه باعث رشد این هسته‌ها و ایجاد حفره‌های درشت می‌شود. این رشد تا زمانی که غلظت پلیمر در سطح مشترک حفره-پلیمر آن قدر زیاد شود که فرایند سخت‌شدن پلیمر رخ دهد، ادامه می‌یابد. ناحیه سوم دارای شکل‌شناسی اسفنجی است که در آن سلول‌های اسفنجی به‌طور یکنواخت و تقریباً هم‌اندازه وجود دارند. به علت برهم‌کنش شدید بین آب و DMF، این شکل‌شناسی مستقل از غلظت PVDF در محلول پلیمری و مدت زمان تبخیر در محیط (پیش از غوطه‌وری در حمام ضدحلال) است [۳۲-۳۴].

افزون بر این، در تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای کامپوزیتی مشاهده می‌شود که ضخامت غشا تابعی از مقدار EDA است. با افزایش محتوای EDA، ابتدا ضخامت غشای کامپوزیتی حاوی ماتریمید شبکه‌ای شده نسبت به غشای کامپوزیتی حاوی ماتریمید شبکه‌ای نشده افزایش می‌یابد و سپس تقریباً ثابت می‌ماند.

در تصاویر SEM سطح غشاهای کامپوزیتی، لکه‌های سفیدی دیده می‌شود. شکل‌گیری این لکه‌ها در مقدار ۲٪ وزنی EDA شروع شده و در ۴٪ به حداکثر رسیده است و سپس لکه‌ها ناپدید شده‌اند. افزون بر این، سطح غشاها نیز کمی ناهموارتر شده است. علت وجود این کلوخه‌ها و ناهمواری‌ها، سرعت زیاد واکنش بین پلیمر و EDA (در گرانش‌های کم محلول) است. با افزایش غلظت EDA، گرانش‌های محلول واکنشی افزایش یافته و تنش کافی برای از هم پاشیدن این کلوخه‌ها وارد می‌شود. بنابراین در غلظت‌های بیشتر EDA، کلوخه‌ها از بین می‌رود. در غشای حاوی ۱۲٪ وزنی EDA، ذرات گرد و غبار روی غشا نشسته است. برخلاف ادعای برخی مطالعات انجام شده مبنی بر عدم اثر قابل توجه این تکه‌های کوچک پلیمری یا ذرات گرد و غبار بر تراوایی گازها و عملکرد غشا [۳۵]، وجود آن‌ها بر تراوایی گازها اثرگذار است و نمی‌توان از کنار آن‌ها به‌سادگی گذشت. با وجود این، بحث در این باره به بررسی‌های بیشتری نیاز دارد که در اینجا مدنظر نیست.

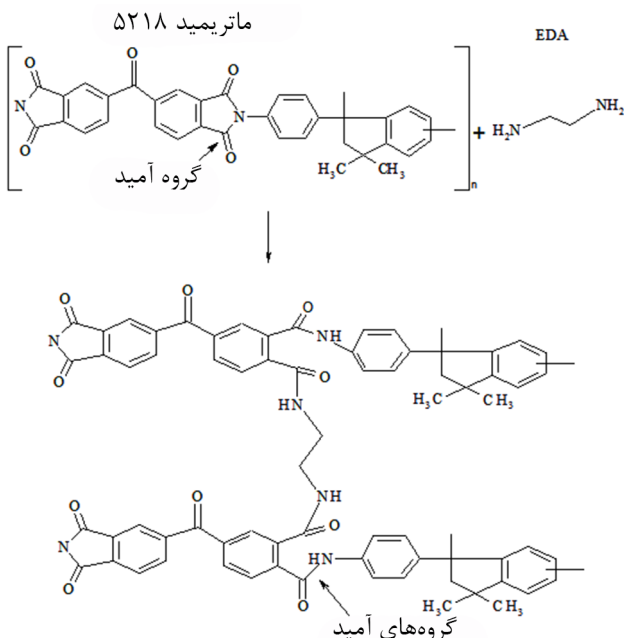
طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طرح ۱ ساختار شیمیایی ماتریمید ۵۲۱۸ و اتیلن دی‌آمین و نحوه انجام واکنش شبکه‌ای کردن ماتریمید ۵۲۱۸ را به‌وسیله اتیلن دی‌آمین نشان می‌دهد. بررسی واکنش شبکه‌ای شدن بین اتیلن دی‌آمین و ماتریمید، به‌کمک شکل ۳ طیف FTIR ماتریمید پیش و پس از

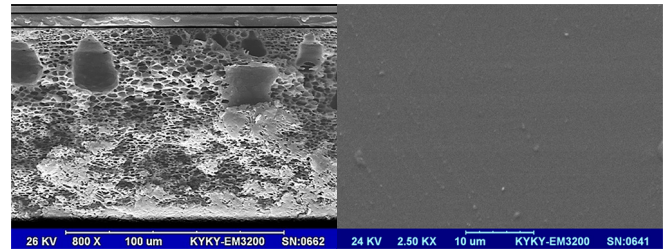
شبکه‌ای شدن انجام شد که نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش غلظت اتیلن دی‌آمین شدت نوارهای جذبی در 1725 cm^{-1} (کشش متقارن C=O گروه‌های ایمیدی) و 1378 cm^{-1} (کشش C-N گروه‌های ایمیدی) کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، نوارهای جذبی مشخصه گروه‌های آمید در 1663 cm^{-1} (کشش متقارن C=O گروه‌های آمیدی)، 1513 cm^{-1} (پیوند N-H و کشش C-N گروه CONH) و یک نوار جذب بزرگ در 3292 cm^{-1} (پیوند N-H مربوط به گروه‌های آمیدی در ماتریمید شبکه‌ای شده) ظاهر شده که با افزایش مقدار شبکه‌ای شدن شدت آن‌ها نیز افزایش یافته است. پس می‌توان نتیجه گرفت، مقدار شبکه‌ای شدن ماتریمید به مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده موجود در محلول وابسته است.

پراش پرتو X (XRD)

شکل ۴ الگوی XRD غشاهای خالص و شبکه‌ای شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، همه پیک‌ها پهن هستند که نشان‌دهنده ساختار بی‌شکل نمونه‌های غشایی است. در طیف پلیمرهای شیشه‌ای بی‌شکل از موقعیت (2θ) برجسته‌ترین پیک‌های XRD برای تخمین فاصله بین زنجیرهای پلیمر استفاده می‌شود [۲۷]. فاصله بین زنجیرهای پلیمر برای غشاهای خالص و شبکه‌ای شده محاسبه شده و در جدول ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار شبکه‌ای شدن موقعیت

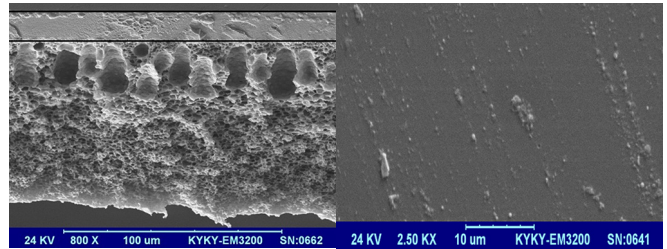


طرح ۱- ساختار ماتریمید ۵۲۱۸ و اتیلن دی‌آمین (EDA) و واکنش شبکه‌ای شدن [۲۱].



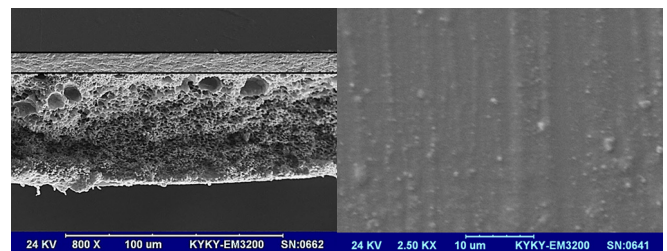
(ب)

(الف)



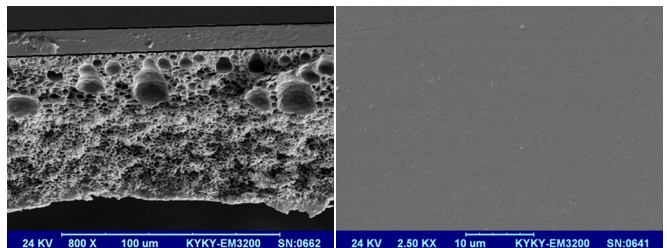
(د)

(ج)



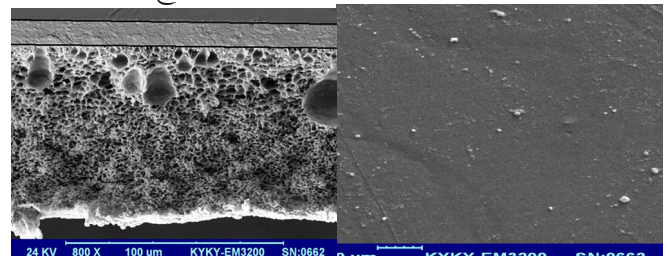
(و)

(ه)



(ح)

(ز)



(ی)

(ط)

شکل ۲- تصاویر SEM غشاهای کامپوزیتی ماتریمید/PVDF ساخته شده با غلظت‌های مختلف (۰-۱۲٪ وزنی) عامل شبکه‌ای‌کننده اتیلن دی‌آمین، تصاویر سمت راست مربوط به سطح غشا و تصاویر سمت چپ مربوط به مقطع غشا هستند: (الف) و (ب) ۰٪، (ج) و (د) ۲٪، (ه) و (و) ۴٪، (ز) و (ح) ۸٪، (ط) و (ی) ۱۲٪ (لایه گزینشی ماتریمید با استفاده از دو خط مشکی در بالا و پایین آن، متمایز شده است).

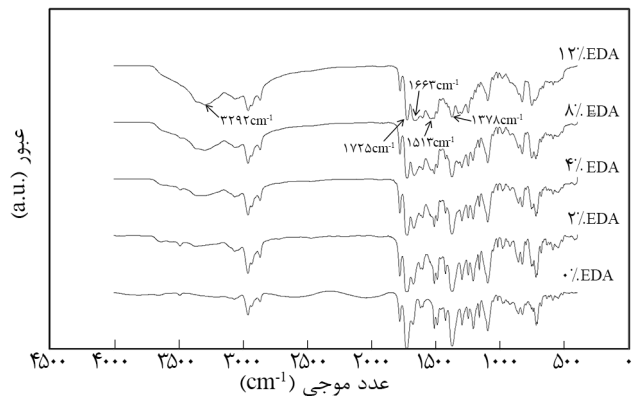
جدول ۱- اثر شبکه‌ای کردن پلیمر ماتریمید و مقدار دی‌آمین (EDA) بر فاصله بین زنجیرها.

فاصله، d (Å)	2θ (°)	مقدار EDA (%)
۵/۹۸	۱۷/۲۱	۰
۵/۵۶	۱۸/۴۹	۲
۵/۰۳	۲۰/۴۵	۴
۴/۶۴	۲۲/۲۱	۸
۴/۱۱	۲۵/۱۳	۱۲

گازها و تراوایی آن‌ها کاهش می‌یابد. برای ارزیابی اثر شبکه‌ای شدن بر حجم آزاد پلیمر، چگالی غشاها اندازه‌گیری شد. حجم آزاد جزئی (FFV) لایه گزینشی غشاها از معادله (۳) محاسبه شد:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (3)$$

در این معادله، V حجم ویژه ($V = \frac{1}{\rho}$) و V_0 حجم ویژه واندروالس نمونه‌هاست ($V_0 = 1.3V_w$) که با روش توزیع گروه‌های بانندی (Bondi) محاسبه می‌شود [۴]. به دلیل اینکه تعیین کمی بازده واکنش شبکه‌ای شدن غشا مقدور نیست، حجم واندروالس نمونه‌های شبکه‌ای شده به‌طور دقیق محاسبه نشده و از حجم واندروالس ماتریمید خالص برای محاسبه حجم آزاد جزئی همه نمونه‌ها استفاده شده است. نتایج محاسبات حجم آزاد در **جدول ۳** نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشخص است، با افزایش مقدار شبکه‌ای شدن، چگالی غشاها افزایش می‌یابد. با افزایش چگالی، حجم ویژه پلیمر و در پی آن حجم آزاد نیز کاهش می‌یابد. از آنجا که ضریب نفوذ، تابع مستقیم حجم آزاد است، پس با کم شدن حجم آزاد ضریب نفوذ نیز کاهش یافته و در نتیجه تراوایی گاز کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه در دما و فشار بررسی شده، هر دو گاز قابلیت میعان (انحلال‌پذیری) کمی در شبکه پلیمر دارند، بنابراین عامل تعیین‌کننده در تراوایی هر دو گاز، نفوذ در شبکه پلیمر است. با توجه به اینکه قطر سینتیکی هیدروژن ($2/89 \text{ \AA}$) از قطر سینتیکی نیتروژن ($3/64 \text{ \AA}$) کمتر است، پس با افزایش مقدار شبکه‌ای شدن، یعنی با افزایش غلظت اتیلن دی‌آمین، نفوذ گاز نیتروژن کاهش بیشتری نسبت به هیدروژن دارد، زیرا نفوذ گازهای دارای انحلال‌پذیری کم تابع قوی اندازه مولکول گاز است. در نتیجه، با افزایش مقدار شبکه‌ای شدن، گزینش‌پذیری نفوذی هیدروژن نسبت به نیتروژن و در نتیجه گزینش‌پذیری کلی آن‌ها افزایش می‌یابد.



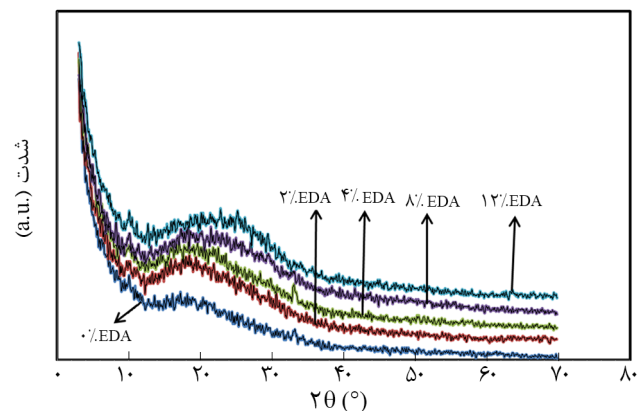
شکل ۳- طیف‌های FTIR غشای ماتریمید خالص و غشای شبکه‌ای شده با غلظت‌های مختلف اتیلن دی‌آمین (EDA).

۲۰ متناظر با نقطه بیشینه پیک‌ها به آرامی به سمت راست متمایل شده است، بنابراین مقدار 2θ افزایش یافته و طبق قانون براگ فاصله بین زنجیرهای پلیمر کاهش می‌یابد (جدول ۱) که نشان‌دهنده متراکم‌تر شدن ساختار شبکه‌ای پلیمر است.

جداسازی هیدروژن-نیتروژن به کمک غشای تهیه شده

اثر شبکه‌ای شدن بر عملکرد غشا

نتایج مربوط به تراوایی گازهای هیدروژن و نیتروژن و گزینش‌پذیری ایده‌آل هیدروژن-نیتروژن برای غشای ماتریمید خالص و غشای شبکه‌ای شده با غلظت‌های مختلف اتیلن دی‌آمین در فشار ۲ bar و دمای 25°C در **جدول ۲** خلاصه شده است. با افزایش غلظت اتیلن دی‌آمین (افزایش مقدار شبکه‌ای شدن) تراوایی هر دو گاز کاهش و گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد. همان‌طور که در تفسیر نتایج XRD آمد، در اثر شبکه‌ای شدن فاصله بین زنجیرهای پلیمر کم شده و در پی آن حجم آزاد بین زنجیرها کاهش می‌یابد که در نتیجه، ضریب نفوذ



شکل ۴- طیف‌های XRD غشای ماتریمید خالص و غشای شبکه‌ای شده با غلظت‌های مختلف اتیلن دی‌آمین (EDA).

جدول ۲- اثر شبکه‌ای کردن ماتریمید بر تراوایی و گزینش‌پذیری گازهای هیدروژن و نیتروژن در غشاهای کامپوزیتی ماتریمید - پلی‌وینیلیدن فلئورید با مقادیر مختلف عاملی شبکه‌ای کننده EDA (فشار ۲ bar و دمای ۲۵°C).

گزینش‌پذیری H ₂ /N ₂	تراوایی* (Barrer)		مقدار EDA (%)	نمونه
	H ₂	N ₂		
۵۶/۵	۱۳/۳۰	۰/۲۳۵	۰	۱
۵۹/۵	۱۲/۶۸	۰/۲۱۳	۲	۲
۶۲/۹	۸/۸۷	۰/۱۴۱	۴	۳
۶۵/۲	۶/۹۱	۰/۱۰۶	۸	۴
۷۹/۴	۵/۸۸	۰/۰۷۴	۱۲	۵

*1 Barrer = ۱۰^{-۱۰} cm³(STP)cm/cm²s cmHg

جذب شده در غشا و در نتیجه، کاهش تراوایی آن گاز می‌شود [۳۹،۴۰]. با افزایش درصد EDA در غشا و در نتیجه افزایش مقدار شبکه‌ای شدن زنجیرهای پلیمر، مقدار تحرک آن‌ها کاهش یافته و اثر فشار بر کاهش تراوایی کمتر شده است.

درباره اثر فشار بر تراوایی نیتروژن (شکل ۵-ب)، مشاهده می‌شود، با اندکی نوسان، در واقع، تراوایی نیتروژن خالص در غشای ماتریمید خالص با ازدیاد فشار از ۲ bar تا ۸ bar تقریباً ثابت مانده است. برای غشاهای شبکه‌ای شده با EDA نیز، تقریباً رفتاری مشاهده می‌شود، مشابه آنچه در تراوایی هیدروژن (شکل ۵-الف) دیده شد. به طور کلی، خطا در اندازه‌گیری تراوایی نیتروژن نسبتاً زیاد است، زیرا شار عبوری این گاز از غشای پرچگالی بسیار کم بوده و زمان اندازه‌گیری تراوایی معادل با آن بسیار طولانی است (در اینجا، حدود ۱۶ h) که این عوامل باعث افزایش خطای اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین می‌توان استدلال کرد، با در نظر گرفتن خطای اندازه‌گیری، تراوایی نیتروژن در تمام غشاهای با افزایش فشار روند کاهشی دارد.

نتایج بررسی اثر فشار بر گزینش‌پذیری H₂/N₂ (شکل ۶) نشان می‌دهد، با افزایش فشار در غشاهای دارای مقادیر مختلف EDA، روند متفاوتی وجود دارد. در غشای ماتریمید خالص، گزینش‌پذیری با افزایش فشار

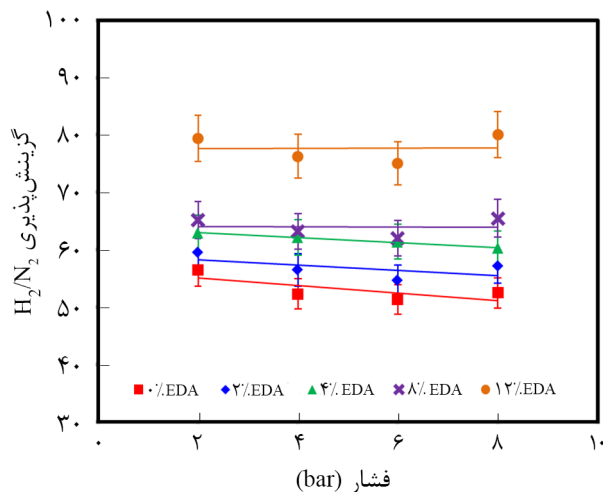
اثر فشار

شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب اثر تغییر فشار خوراک از ۲ bar تا ۸ bar بر تراوایی گازهای هیدروژن (شکل ۵-الف) و نیتروژن (شکل ۵-ب) و گزینش‌پذیری هیدروژن-نیتروژن (شکل ۶) را در غشاهای خالص و شبکه‌ای شده نشان می‌دهد. میانگین داده‌های اندازه‌گیری شده برای تراوایی هر گاز که از چند مرتبه تکرار آزمون تراوایی آن گاز در غشای مدنظر به دست آمده به شکل یک نقطه و مقدار خطای این اندازه‌گیری‌ها به شکل نوار خطا (±۵ درصد) روی آن نقطه در این شکل‌ها نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۵-الف مشاهده می‌شود، با افزایش فشار از ۲ bar تا ۶ bar، تراوایی هیدروژن کاملاً نزولی بوده و در ۸ bar کمی افزایش یافته است، به طوری که به شکل ظاهری روند داده‌ها صعودی دیده می‌شود. برای رفع این خطای چشمی، داده‌ها به شکل نقطه‌ای و به همراه نوار خطای آن‌ها در هر نقطه نشان داده شده‌اند. به طور کلی، کاهش تراوایی با ازدیاد فشار برای گازهای دارای انحلال‌پذیری کم در پلیمرهای شیشه‌ای، بسیار مشاهده شده است [۳۶-۳۸]. این روند کاهشی به دلیل متراکم‌تر شدن زنجیرهای پلیمر در اثر افزایش فشار گاز (تراکم مکانیکی غشا) و در نتیجه، کاهش فضاهای خالی غشاست که در جذب گاز سهم دارند. در نهایت، این تراکم باعث کاهش مقدار گاز

جدول ۳- چگالی و حجم آزاد جزئی (FFV) لایه گزینشی ماتریمید شبکه‌ای شده با غلظت‌های مختلف اتیلن دی‌آمین (EDA).

FFV	V ₀ (cm ³ /g)	V(cm ³ /g)	چگالی (g/cm ³)	مقدار EDA (%)
۰/۲۶۶	۰/۶۲۴	۰/۸۵۱	۱/۱۷۵	۰
۰/۲۶۳	۰/۶۲۴	۰/۸۴۷	۱/۱۸۰	۲
۰/۲۵۱	۰/۶۲۴	۰/۸۳۳	۱/۲۰۰	۴
۰/۲۲۱	۰/۶۲۴	۰/۸۰۲	۱/۲۴۶	۸
۰/۱۶۸	۰/۶۲۴	۰/۷۵۰	۱/۳۳۰	۱۲



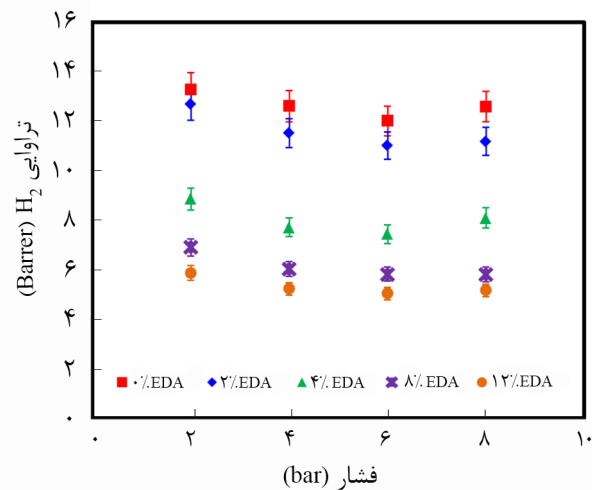
شکل ۶- اثر فشار بر گزینش‌پذیری هیدروژن-نیتروژن در غشای ماتریمید خالص و غشاهای شبکه‌ای شده با غلظت‌های مختلف اتیلن دی‌آمین (EDA).

مقدار FFV کاهش یافته است. با افزایش مقادیر بیشتری از EDA، شیب این نمودار کاهش بیشتری یافته به طوری که در محتوای ۸٪ از EDA، فشار تقریباً اثری بر گزینش‌پذیری ندارد. با افزایش EDA به ۱۲٪، گزینش‌پذیری نسبت به فشار تقریباً روند صعودی به خود گرفته است.

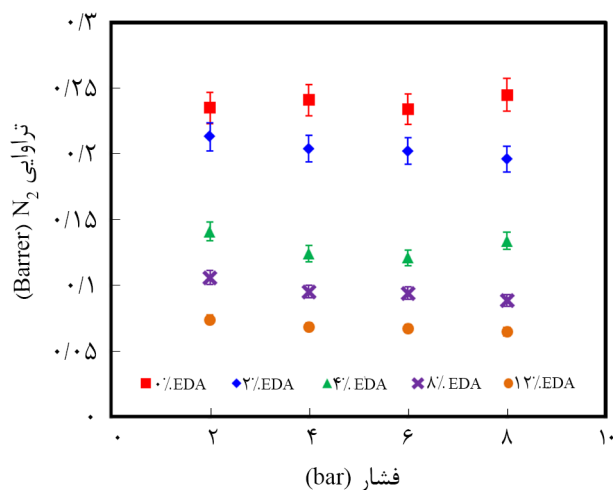
این نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار EDA در غشا، تحرک زنجیرها کاهش می‌یابد و با در نظر گرفتن افزایش فشردگی (لایه گزینشی) غشا در اثر افزایش فشار، مقدار تراوایی هر دو گاز کاهش می‌یابد. اما، این کاهش تراوایی برای هیدروژن در مقایسه با نیتروژن کمتر است که دلیل عمده آن کوچک‌تر بودن مولکول هیدروژن در مقایسه با نیتروژن است. بنابراین اثر شبکه‌ای شدن زنجیرهای ماتریمید بر تراوایی نیتروژن (مولکول بزرگ‌تر) بیشتر از تراوایی هیدروژن (مولکول کوچک‌تر) است.

مقایسه با نتایج موجود در سایر مراجع

مقایسه نتایج به دست آمده در این پژوهش با نتایج به دست آمده در سایر مراجع در **جدول ۴** آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نتایج تراوایی و گزینش‌پذیری دو گاز هیدروژن و نیتروژن با توجه به ساختار و ضخامت غشا، نوع حلال به کار رفته در ساخت آن و نیز دما و فشار عملیاتی، اختلاف زیادی را نشان می‌دهد. در غشاهای کامپوزیتی، نفوذ محلول پوشش‌دهی درون حفره‌های زیرلایه و مقاومت انتقال جرم در زیرلایه باعث کاهش تراوایی (و در برخی موارد کاهش گزینش‌پذیری) غشا می‌شود [۲۷، ۳۴، ۴۲].



(الف)



(ب)

شکل ۵- اثر فشار بر تراوایی گازهای: (الف) هیدروژن و (ب) نیتروژن در غشای ماتریمید خالص و غشاهای شبکه‌ای شده با غلظت‌های مختلف اتیلن دی‌آمین (EDA)، نوارهای خطا مقدار $\pm 5\%$ را نشان می‌دهد.

کاهش می‌یابد. این رفتار نشان می‌دهد، با افزایش فشار در اینجا، کاهش تراوایی هیدروژن به علت فشردگی لایه گزینشی بر افزایش تراوایی نیتروژن به دلیل نفوذ بیشتر این گاز در حفره‌های درشت، غلبه کرده و در نتیجه آن، گزینش‌پذیری H_2/N_2 کاهش یافته است. با افزایش مقادیر کم EDA، شیب نمودار گزینش‌پذیری برحسب فشار کاهش یافته است که نشانگر تحرک کمتر زنجیرهای پلیمری است، به طوری که با افزایش فشار، زنجیرها قابلیت کمتری برای جابه‌جا شدن و ایجاد فضای عبور برای تراوایی گازها دارند. نتایج جدول ۳ نیز تأیید می‌کند، با افزایش

جدول ۴- مقایسه نتایج به دست آمده در این پژوهش با سایر مراجع.

مرجع	گزینش پذیری H ₂ /N ₂	تراوایی (Barrer)		شرایط آزمون		ضخامت غشا (μm)	حلال	نوع غشا
		H ₂	N ₂	P (bar)	T (°C)			
۱	۹۷	۲۷/۱۶	۰/۲۸۰	۳-۵	۳۵	-	NMP	فیلم همگن
۲۷	۱۱۰/۹	۱۷/۷۵	۰/۱۶۰	۲	۳۵	۵۰-۱۰۰	THF	فیلم همگن
۳۸	۱۳۳/۹	۲۳/۹۴	۰/۱۸۰	۲	۳۰	۳۰-۵۰	CH ₂ Cl ₂	فیلم همگن
۴۱	۷۹/۵	۱۷/۵۰	۰/۲۲۰	۲	۳۵	۳۰-۴۰	CHCl ₃	فیلم همگن
۲۸	۵۰	۱۴/۰۲	۰/۲۸۰	۱-۳	۳۰	۰/۳۴	CHCl ₃	کامپوزیتی
کار حاضر	۵۶/۵	۱۳/۳۰	۰/۲۳۵	۲	۲۵	۸	CHCl ₃	کامپوزیتی
کار حاضر	۷۹/۴	۵/۸۸	۰/۰۷۴	۲	۲۵	۸	CHCl ₃	کامپوزیتی شبکه‌ای شده با ۱۲٪ EDA

نتیجه گیری

بلوری دارند و فاصله بین زنجیرهای پلیمر پس از شبکه‌ای شدن کاهش می‌یابد. همچنین، شبکه‌ای شدن باعث افزایش چگالی و در نتیجه، کاهش حجم آزاد جزئی لایه گزینشی شد. با افزایش مقدار شبکه‌ای شدن، تراوایی هر دو گاز هیدروژن و نیتروژن کاهش یافت. اما گزینش پذیری غشای ماتریمید خالص پس از شبکه‌ای کردن آن با استفاده از ۱۲٪ EAD، به مقدار ۴۱٪ افزایش یافت. با افزایش فشار، تراوایی هر دو گاز حداکثر به مقدار ۱۶٪ (در غشای شبکه‌ای شده با ۸٪ EAD) افزایش یافت و همچنین گزینش پذیری حداکثر به مقدار ۷٪ (برای غشای ماتریمید خالص) کاهش یافت.

غشاهای کامپوزیتی با زیرلایه متخلخل از جنس پلی‌وینیلیدن فلئوئورید و لایه گزینشی ماتریمید ۵۲۱۸ با موفقیت ساخته شد. لایه گزینشی با غلظت‌های مختلف (۱۲٪-۰ وزنی) از اتیلن دی‌آمین (EDA) شبکه‌ای شد. تصاویر SEM تشکیل یک لایه گزینشی ماتریمید بی‌عیب را روی زیرلایه متخلخل پلی‌وینیلیدن فلئوئورید تأیید کرد. آزمون FTIR نشان داد، واکنش بین گروه آمین EDA و گروه ایمید ماتریمید به تشکیل گروه آمیدی در پلیمر منجر شده و باعث شبکه‌ای شدن زنجیرهای آن می‌شود. آزمون XRD نشان داد، غشاهای شبکه‌ای شده ساختار

مراجع

- 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.
- Maluf S.S. and Assaf E.M., Ni Catalysts with Mo Promoter for Methane Steam Reforming, *Fuel*, **88**, 1547-1553, 2009.
- Peramanu S., Cox B.G., and Pruden B.B., Economics of Hydrogen Recovery Processes for the Purification of Hydroprocessor Purge and Off-gases, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **24**, 405-424, 1999.
- Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, 3rd ed., John Wiley and Sons, UK, 2012.
- Bernardo P., Drioli E., and Golemme G., Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4638-4663, 2009.
- Malek A. and Farooq S., Hydrogen Purification from Refinery Fuel Gas by Pressure Swing Adsorption, *AIChE J.*, **44**, 1985-1992, 1998.
- Hinchliffe A.B. and Porter K.E., A Comparison of Membrane Separation and Distillation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **78**, 255-268, 2000.
- Shamsabadi A.A., Kargari A., Babaheidari M.B., and Laki S., Separation of Hydrogen from Methane by Asymmetric PEI Membranes, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1680-1688, 2013.
- Shamsabadi A.A., Kargari A., and Babaheidari M.B., Preparation, Characterization and Gas Permeation Properties of PDMS/PEI Composite Asymmetric Membrane for Effective Separation of

- Hydrogen from H₂/CH₄ Mixed Gas, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 1410-1419, 2014.
10. Takht Ravanchi M., Kaghazchi T., and Kargari A., Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry, *Desalination*, **235**, 199-244, 2009.
 11. Rajabi Z., Afshar Taromi F., Kargari A., and Sanaeepur H., CO₂/N₂ Gas Separation Using Nanocomposite Membranes Comprised of Ethylene-Propylene-Diene Monomer/Multi-Walled Carbon Nanotubes (EPDM/MWCNT), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 211-224, 2015.
 12. Kargari A. and Sanaeepur H., *Application of Membrane Gas Separation Processes in Petroleum Industry*, Sinha S. and Pant K.K. (Eds.), *Advances in Petroleum Engineering*, **1**, Refining, USA, 592-622, 2015.
 13. Alavi S.A., Kargari A., Karimi M., Sanaeepur H., and Lariji S., Effects of Preparation Conditions on Morphology of Polyacrylonitrile Micro/Ultrafiltration Membrane and Its Application in Protein and Fat Separation from Milk, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 63-78, 2014.
 14. Vanherck K., Koeckelbergh G., and Vankelecom I.F., Crosslinking Polyimides for Membrane Applications: A Review, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 874-896, 2013.
 15. Aziz F. and Ismail A.F., Preparation and Characterization of Cross-linked Matrimid® Membranes Using Para-Phenylenediamine for O₂/N₂ Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **73**, 421-428, 2010.
 16. Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., and Freeman B.D., Energy-efficient Polymeric Gas Separation Membranes for a Sustainable Future: A Review, *Polymer*, **54**, 4729-4761, 2013.
 17. Hosseinkhani O., Kargari A., and Sanaeepur H., Facilitated Transport of CO₂ Through Co(II)-S-EPDM Ionomer Membrane, *J. Membr. Sci.*, **469**, 151-161, 2014.
 18. Sanaeepur H., Kargari A., and Nasernejad B., Aminosilane-Functionalization of a Nanoporous Y-type Zeolite for Application in a Cellulose Acetate Based Mixed Matrix Membrane for CO₂ Separation, *RSC Adv.*, **4**, 63966-63976, 2014.
 19. Sanaeepur H., Ebadi Amooghini A., Moghadassi A.R., Kargari A., Ghanbari D., Sheikhi Mehrabadi Z., and Nademi M., CO₂/CH₄ Separation via Polymeric Blend Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 17-28, 2010.
 20. Sanaeepur H., Nasernejad B., and Kargari A., Cellulose Acetate/Nano-Porous Zeolite Mixed Matrix Membrane for CO₂ Separation, *Greenh. Gases: Sci. Technol.*, **5**, 291-304, 2015.
 21. Liu Y., Wang R., and Chung T.S., Chemical Cross-Linking Modification of Polyimide Membranes for Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **189**, 231-239, 2001.
 22. Hillock A.M. and Koros W.J., Cross-linkable Polyimide Membrane for Natural Gas Purification and Carbon Dioxide Plasticization Reduction, *Macromolecules*, **40**, 583-587, 2007.
 23. Kita H., Inada T., Tanaka K., and Okamoto K.I., Effect of Photocrosslinking on Permeability and Permselectivity of Gases Through Benzophenone Containing Polyimide, *J. Membr. Sci.*, **87**, 139-147, 1994.
 24. Chen Y.X., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Diamino-organosilicone APTMDS: A New Cross-linking Agent for Polyimides Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **86**, 221-233, 2012.
 25. Xiao Y., Shao L., and Chung T.S., and Schiraldi D.A., Effects of Thermal Treatments and Dendrimers Chemical Structures on the Properties of Highly Surface Cross-Linked Polyimide Films, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3059-3067, 2005.
 26. Tin P.S., Chung T.S., Liu Y., Wang R., and Liu S.L., Pramoda K.P., Effects of Cross-linking Modification on Gas Separation Performance of Matrimid Membranes, *J. Membr. Sci.*, **225**, 77-90, 2003.
 27. Zhao H.Y., Cao Y.M., Ding X.L., Zhou M.Q., Liu J.H., and Yuan Q., Poly(ethylene oxide) Induced Cross-linking Modification of Matrimid Membranes for Selective Separation of CO₂, *J. Membr. Sci.*, **320**, 179-184, 2008.
 28. Peter J. and Peinemann K.V., Multilayer Composite Membranes for Gas Separation Based on Crosslinked PTMSP Gutter Layer and Partially Crosslinked Matrimid® 5218 Selective Layer, *J. Membr. Sci.*, **340**, 62-72, 2009.
 29. Shao L., Liu L., Cheng S.X., Huang Y.-D., and Ma J., Comparison of Diamino Cross-linking in Different Polyimide Solutions and Membranes by Precipitation Observation and Gas Transport, *J. Membr. Sci.*, **312**, 174-185, 2008.
 30. Shao L., Lau C.H., and Chung T.S., A Novel Strategy for Surface Modification of Polyimide Membranes by Vapor-Phase Ethylenediamine (EDA) for Hydrogen Purification, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **34**, 8716-8722, 2009.
 31. Nistor C., Shishatskiy S., Popa M., and Nunes S.P., Composite Membranes with Cross-linked Matrimid Selective Layer for Gas Separation, *Environ. Eng. Manag. J.*, **7**, 653-659, 2008.

32. Young T.H., Cheng L.P., Lin D.J., Fane L., and Chuang W.Y., Mechanisms of PVDF Membrane Formation by Immersion-precipitation in Soft (1-octanol) and Harsh (water) Nonsolvents, *Polymer*, **40**, 5315-5323, 1999.
33. Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Moghareh Abed M.R., and Li K., Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **375**, 1-27, 2011.
34. Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic, Dordrecht, 1997.
35. Freger V., Gilron J., and Belfer S., TFC Polyamide Membranes Modified by Grafting of Hydrophilic Polymers: An FT-IR/AFM/TEM Study, *J. Membr. Sci.*, **209**, 283-292, 2002.
36. Yampolskii Y., Pinnau I., and Freeman B.D., *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley and Sons, West Sussex, UK, 2006.
37. Koros W.J., Chern R.T., Stannett V., and Hopfenberg H.B., A Model for Permeation of Mixed Gases and Vapors in Glassy Polymers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **19**, 1513-1530, 1981.
38. David O.C., Gorri D., Ortiaga A., and Ortiz I., Mixed Gas Separation Study for the Hydrogen Recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ Post Combustion Mixtures Using a Matrimid Membrane, *J. Membr. Sci.*, **378**, 359-368, 2011.
39. Zamiri M.A., Kargari A., and Sanaeepur H., Ethylene Vinyl Acetate/Poly(ethylene glycol) Blend Membranes for CO₂/N₂ Separation, *Greenh. Gases: Sci. Technol.*, **5**, 668-681, 2015.
40. Shamsabadi A.A., Kargari A., Babaheidari M.B., and Laki S., Separation of Hydrogen from Methane by Asymmetric PEI Membranes, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1680-1688, 2013.
41. Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., and Balkus K.J., Gas Permeability Properties of Matrimid® Membranes Containing the Metal-Organic Framework Cu-BPY-HFS, *J. Membr. Sci.*, **313**, 170-181, 2008.
42. He G., Haung X., Xu R., and Zhu B., An Improved Resistance Model For Gas Permeation in Composite Membranes, *J. Membr. Sci.*, **118**, 1-7, 1996.