

Functionalized Zeolitic-Imidazole Frameworks-8 Based Poly(ether-*b*-amide) Nanocomposite Membrane for Carbon Dioxide/Methane Gas Separation: Synthesis and Characterization

Hamid Reza Amedi* and Masoud Aghajani

Department of Gas Engineering, Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology (PUT),
P.O. Box: 71183-61991, Ahvaz, Iran

Received: 7 February 2017, accepted: 7 May 2018

ABSTRACT

Hypothesis: The separation of carbon dioxide from methane is an important process in chemical industry and gas refineries from both economic and environmental perspectives. The conventional method for natural gas sweetening involves physical absorption by amines, but it has high operational cost. In this study, dual-layer mixed-matrix membranes based on poly(ether-*b*-amide), with trade name Pebax, containing zeolitic imidazolate frameworks-8 (ZIF-8) nanoparticles were synthesized and dispersed within the polymer matrix for separation of carbon dioxide/methane gas mixtures

Methods: To improve the distribution and compatibility of the nanoparticles in the polymeric matrix, the particles were modified by (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). The modified nanoparticles were characterized and examined using XRD, FTIR, and BET. The supporting polyether sulphone (PES) sublayer was synthesized by solution casting and wet phase separation methods. The optimum thickness of this layer in the casting solution stage was found to be 200 μm . The selective Pebax/ZIF-8 layer was subsequently formed by dry phase separation method. To compare and evaluate the effect of nanoparticles on gas separation performance, some mixed matrix membranes were synthesized with different nanoparticles loadings. The permeability test was performed toward carbon dioxide and methane gases.

Findings: The mobility of polymer chain increased with the presence of ZIF-8 particle. With increasing ZIF-8 loading in the mixed matrix up to 40 wt%, the selectivity and gas permeability changed to 10.6 and 169 barrer, respectively. APTES-modified particles showed the best performance. The bond between silane agent and the particle surface led to higher compatibility of particles in the polymeric matrix. The presence of APTES-modified particles also increased the selectivity and permeability at the same time. At 40% wt loading, the permeability and selectivity of carbon dioxide significantly increased to 925 barrer and 16, respectively. Also, the selectivity reduction was about 34% in a 1:1 molar mixture of carbon dioxide and methane.

Keywords:

mixed matrix membrane;
nanocomposite;
gas separation;
metal-organic structure;
aminosilane

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: amedi.hamidreza@gmail.com

Please cite this article using:

Amedi H.R. and Aghajani M., Functionalized Zeolitic-Imidazole Frameworks-8 Based Poly(ether-*b*-amide) Nanocomposite Membrane for Carbon Dioxide/Methane Gas Separation: Synthesis and Characterization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 3-14, 2018.

سنتز و شناسایی غشای نانوکامپوزیت پلی(اثر-b-آمید) بر پایه چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی عامل‌دار شده برای جداسازی گازهای کربن دی‌اکسید و متان

حمیدرضا آمدی*، مسعود آقاجانی

اهواز، دانشگاه صنعت نفت، دانشکده نفت، گروه مهندسی گاز، صندوق پستی ۶۱۹۹۱-۷۱۱۸۳

دریافت: ۹۵/۱۱/۱۹، پذیرش: ۹۷/۲/۱۷

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۱،

صفحه ۱۴-۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1556

چکیده

در این مطالعه، غشاهای دولایه ماتریس ترکیبی بر پایه پلی(اثر-b-آمید) با نام تجاری Pebax همراه با نانوذرات ZIF-8 (zeolitic imidazole framework-8) با ساختار آلی فلزی به عنوان ذرات پراکنش یافته درون شبکه پلیمری برای جداسازی دو گاز کربن دی‌اکسید و متان ساخته شد. ذرات به منظور بهبود سازگاری در شبکه پلیمر به وسیله عامل اتصال‌دهنده ۳-(آمینوپروپیل)تری‌اتوکسی‌سیلان (APTES) اصلاح شده و با فنون میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو X (XRD) و آزمون BET (Brunauer-Emmett-Teller) شناسایی و بررسی شدند. زیرلایه نگه‌دارنده پلی‌اثر سولفون (PES) با روش ریخته‌گری محلول و جدایی فاز مرطوب ساخته شد. سپس روی آن، لایه گزینشی Pebax/ZIF-8 با روش جدایی فاز خشک ایجاد شد. برای مقایسه و بررسی اثر ذرات بر بهبود عملکرد جداسازی گازها، غشاهای ماتریس ترکیبی با درصد وزنی متفاوت از ذرات پراکنش‌یافته ساخته شدند و تحت آزمایش تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان قرار گرفتند. وجود ذرات باعث افزایش تحرک زنجیرها و مقدار تراوایی گازها شد. به طوری که در مقدار بارگذاری ۴۰٪ وزنی از ذرات، مقدار تراوایی گاز کربن دی‌اکسید به ۱۶۹ barrer افزایش یافت. با سیلان‌دار کردن ذرات، خاصیت آب‌دوستی در غشای ماتریس ترکیبی ذره با Pebax بیشتر شد. تراکم زنجیرهای پلیمر با وجود ذرات ZIF-8 اصلاح‌شده در ماتریس پلیمری، بدون تغییر چندانی در کاهش مقدار گزینش‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید، به علت تشدید پیوند میان ذرات و پلیمر، افزایش یافت و با ایجاد پیوند با سطح ذره به سازگاری بهتر ذره در شبکه پلیمر منجر شد. با افزایش مقدار بارگذاری ذرات اصلاح‌نشده، گزینش‌پذیری غشا به شدت کاهش یافت. درحالی که در غشای ماتریس ترکیبی با ذرات اصلاح‌شده، مقدار کاهش گزینش‌پذیری با سرعت کمتری انجام شد. همچنین، در آزمون مخلوط گازها، تراوایی هر دو گاز نسبت به حالت خالص افزایش یافت، به طوری که در ترکیب هم‌مولار، گزینش‌پذیری به مقدار ۳۴٪ کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی

غشای ماتریس ترکیبی،
نانوکامپوزیت،
جداسازی گاز،
ساختار آلی فلزی،
آمینوسیلان

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
amedreza@gmail.com

مقدمه

جداسازی کربن دی‌اکسید از گاز طبیعی در صنایع شیمیایی به‌منظور جلوگیری از ایجاد ترکیبات اسیدی، تشکیل هیدرات، کاهش افت فشار و گازهای گل‌خانه‌ای و به‌طورکلی افزایش کارایی و بهبود شرایط محیط‌زیست امری ضروری است. جداسازی با غشا، به دلیل مصرف انرژی کم، سادگی در عملیات و اثربخشی در هزینه، در مقایسه با روش‌های متداول جداسازی مثل جذب فیزیکی با آمین‌ها، روشی جایگزین با بیشترین امیدبخشی است [۱،۲].

اخیراً در صنایع جداسازی گاز، استفاده از غشاهای پلیمری همانند پلی‌کربنات، پلی‌سولفون، پلی‌ایمید و پلی‌آمید به سبب کارایی زیاد، آسانی ساخت و تغییر مقیاس رو به افزایش نهاده است [۳،۴]. پلی (اتر-b-آمید)، PEBA، با نام تجاری Pebax، کوپلیمر دسته‌ای شامل پلی‌اتیلن اکسید و پلی‌آمید است. پلی‌اتیلن اکسید بخش نرم و لاستیکی زنجیر است و سبب افزایش تراوایی گازها می‌شود. از طرفی، پلی‌آمید بخش سخت و شیشه‌ای زنجیر پلیمری بوده و فراهم‌کننده خواص مکانیکی مناسب است. پلی‌اتیلن اکسیدها به علت وجود گروه‌های قطبی سبب ایجاد برهم‌کنش‌های شیمیایی غیرکووالانسی با کربن دی‌اکسید می‌شوند و نسبت به جذب گازها گزینش‌پذیر هستند. ولی به دلیل نداشتن ساختار بلوری مقاومت کم مکانیکی دارند، از این‌رو استفاده از آن‌ها به‌تنهایی در صنایع جداسازی گاز محدود شده است. ترکیب بهینه از نسبت بخش سخت با بخش نرم، خواص مکانیکی زیادی را بدون کاهش مقدار تراوایی غشای پلی (اتر-b-آمید) به همراه دارد [۵-۷].

اساسی‌ترین مشکل غشاهای پلیمری محدودیت میان افزایش گزینش‌پذیری و تراوایی است. روش‌های متنوعی برای افزایش و بهبود خواص غشاهای پلیمری در صنعت جداسازی گازها به‌کار گرفته شده است. از این روش‌ها، ساخت غشای ترکیبی با استفاده از پراکنش مواد آلی و ذرات معدنی است که فرصت بسیاری را برای مطالعه پژوهشگران به‌وجود آورده است. با ترکیب خواص مطلوب پلیمر و نانوذرات انتظار می‌رود، ماتریس ترکیبی با نمایش خواص بهتر قابلیت گذر از محدودیت گزینش‌پذیری و تراوایی را بیابد و به استانداردهای صنعتی نزدیک شود. ساختارهای آلی-فلزی، نانومواد متخلخلی هستند که در آن، کمپلکس فلزی با عامل اتصال‌دهنده آلی، ساختار بسیار متخلخل و قابل تنظیمی را به‌وجود آورده‌اند. این ساختار، ظرفیت بسیار زیادی برای به‌کارگیری در جداسازی و ذخیره‌سازی گاز، جداسازی مولکول‌ها، تزریق دارو و کاتالیزگر دارد. همچنین، به علت وجود لیگاندهای آلی در ساختار خود تطبیق‌پذیری مناسب‌تری با زنجیرهای پلیمری اطراف خود نسبت به ذرات معدنی

نیز دارند. صدها نوع مختلف از این مواد تا به امروز ساخته و بررسی شده‌اند، ولی در صنعت جداسازی گاز تنها ۲۹ نوع مختلف آن آزمایش شده‌اند که بیشترین آن‌ها مربوط به CuBTC، ZIF-90، MIL-53 و ZIF-8 است [۸-۱۰]. زئولیت-ایمیدازولات‌ها دسته‌ای از این موادند که در آن ایمیدازول به‌عنوان اتصال‌دهنده میان فلزات واسطه روی یا کبالت است. این مواد به دلیل اندازه حفره‌های یکنواخت، پایداری گرمایی و شیمیایی زیاد در صنعت جداسازی گاز بیشتر بررسی شده‌اند [۱۱].

وجود ذرات در غشای ماتریس ترکیبی پلیمرها مشکلاتی از قبیل توزیع غیریکنواخت و تجمع ذرات، مسدودشدن حفره‌های ذره با زنجیرهای پلیمری و مولکول‌های گاز عبوری را سبب می‌شود. همچنین، تفاوت در نیروی‌های بین‌مولکولی ذره و پلیمر سبب سفت‌شدن زنجیرهای اطراف ذره یا ایجاد فضای خالی میان آن‌ها می‌شود. از متداول‌ترین روش‌ها برای بهبود توزیع‌پذیری و تطبیق‌پذیری ذره، استفاده از عامل‌های سیلانی است. عامل‌های اتصال‌دهنده سیلان‌ها، ترکیبات شیمیایی بر پایه سیلیکون بوده که دارای دو گروه عاملی (یعنی یک گروه آلی و یک گروه غیرآلی) با فرمول کلی $R-(CH_2)_n-Si-X_3$ هستند. گروه غیرآلی X مانند متوکسی، اتوکسی و استوکسی و گروه آلی R مانند آمینو و اپوکسی بوده که پس از شاخه‌دارشدن روی سطح ذره به‌عنوان سطح‌فعال با برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی عمل می‌کنند [۱۲].

بررسی‌های بسیاری در زمینه ساخت غشای ماتریس ترکیبی بر پایه پلیمر Pebax با انواع مختلف ذرات مطالعه شده است. نفیسی و همکاران [۱۳] غشای ماتریس ترکیبی دوبلایه Pebax 2533/ZIF-8 برپایه غیرآلی با ضخامت حدود $30 \mu m$ را برای جداسازی کربن دی‌اکسید ساختند. در این بررسی نشان داده شد، خواص تراوایی و گزینش‌پذیری تا ۳۵٪ وزنی اندکی افزایش می‌یابد. برای بررسی اثر حلال بر اصلاح ذرات SAPO-34 با استفاده از عامل (۳-آمینوپروپیل) تری‌اتوکسی‌سیلان (APTES)، جنیدی و همکاران [۱۴] غشای ماتریس ترکیبی PS/SAPO-34 را بررسی کردند. در این بررسی برای ساخت غشای نامتقارن از روش جدایی فاز خشک-مرطوب استفاده شد. پس از انجام آزمایش‌های تراوایی گاز مشخص شد، غشای ماتریس ترکیبی با استفاده از ذرات اصلاح‌شده عملکرد بهتری را نسبت به ذرات بدون اصلاح نشان می‌دهد. همچنین، استفاده از حلال اتانول نسبت به ایزوپروپانول در اصلاح ذرات مقدار گزینش‌پذیری و تراوایی را به ترتیب به ۳۱ و ۷۰۶ GPU افزایش می‌دهد. در بررسی دیگری Zhang و همکاران [۱۵] ZIF-8 اصلاح‌شده با عامل سیلانی APTES را روی لوله موئین کوارتز با ضخامت قابل‌کنترل ایجاد

به‌طور جداگانه حل شدند. حل شدن این مواد در متانول سرعت زیادی دارد و پس از چند دقیقه همزدن پودر آن‌ها در متانول ناپدید شد. اما، ذرات بسیار ریزی از پیش‌مواد در متانول قابل دیدن هستند که مدت ۱ h زمان خوبی برای حل شدن کامل ذرات بزرگ این پودرهاست. پس از حل شدن، دو محلول به‌طور ناگهانی در ظرف در بسته‌ای ریخته شدند و همزدن آن‌ها به‌شدت ادامه یافت. پس از گذشت چند دقیقه رنگ شفاف محلول، کدر شد که نشانه شروع سنتز ذرات ZIF-8 در محلول است. برای انجام کامل واکنش و افزایش درجه بلورینگی نانوساختارها، محلول به مدت ۳۰ min همزده شد. پس از اتمام همزدن، برای شست‌وشوی ذرات، تعلیق حاصل در دستگاه مرکزگریز قرار گرفت. پس از هر ۱۵-۱۰ min مرکزگریزی با سرعت ۷۰۰۰ rpm نمونه خارج شده و مایع شفاف بالای ظرف بیرون ریخته شد. سپس، متانول تازه درون ظرف ریخته و به‌شدت همزده شد. این روند چند بار (۳ بار تا ۴ بار) تکرار شد. در دفعات آخر، برای تسریع زمان خشک شدن، می‌توان نرمال هگزان را جایگزین متانول کرد. پس از اتمام مراحل شست‌وشو، پودر خیس یا به عبارتی آغشته به متانول یا نرمال هگزان درون ظرف شیشه‌ای خالی شد و درون گرم‌خانه به مدت ۶ h در دمای ۸۰°C قرار گرفت. پس از خشک شدن پودر چسبیده به کف ظرف با قاشقک تراشیده و درون ظرف نمونه ریخته شد. بدین ترتیب، نانوذرات ZIF-8 ساخته شده و آماده آزمون‌های شناسایی شدند. جزئیات بیشتر روش سنتز در مراجع ۷ و ۱۸ موجود است.

اصلاح ذرات

برهم‌کنش میان گروه آمینی عامل اتصال‌دهنده و کمپلکس فلزی ساختار آلی فلزی می‌تواند از نوع واندروالسی یا کووالانسی باشد. با توجه به اوربیتال خالی در فلز روی و جفت الکترون موجود در نیتروژن، احتمال اشتراک الکترون‌ها بر سطح ذرات نسبت به توده ساختار افزایش می‌یابد [۱۹]. در مرحله اصلاح ذرات، ابتدا ۱ g از ذرات با ۱۰۰ mL متانول ترکیب شد. سپس، ۵۰ mL عامل مدنظر به آن افزوده شد. واکنش در دمای ۱۱۰°C در شرایط بازروانی به مدت یک شبانه‌روز ادامه یافت. سپس، ذرات اصلاح شده با مرکزگریزی جدا و سه مرتبه با متانول شست‌وشو داده شد. در نهایت، درون گرم‌خانه خلأ قرار داده شد تا حلال‌ها و مواد باقی‌مانده در حفره‌ها خارج شوند.

ساخت زیرلایه ننگه‌دارنده

برای ساخت زیرلایه ننگه‌دارنده پلی‌اتر سولفون ۱۸٪، ابتدا ۳/۱ g از پلیمر در ۱۵۰ mL حلال DMF حل شد. پس از حباب‌زدایی از

کردند. در مطالعه مشابهی، Huang و همکاران [۱۶،۱۷] ZIF-90 را به‌کمک APTES عامل‌دار کردند، به طوری که مقدار تراوایی کربن دی‌اکسید نسبت به متان بهبود یافت. هدف اصلی از این مطالعه، ساخت غشای ماتریس ترکیبی چندلایه با تراوایی زیاد کربن دی‌اکسید نسبت به متان است. براساس آزمایش‌ها و کارهای انجام شده، با افزایش مقدار بارگذاری ذرات، گزینش‌پذیری غشا به‌شدت کاهش پیدا می‌کند. برای بهبود تطبیق‌پذیری، ذرات نیز با عامل سیلان اصلاح شدند. طبق دانش ما ساخت و اصلاح ذرات ZIF-8 در شبکه پلیمری Pebax تاکنون بررسی نشده است. غشای پلی‌اتر سولفون (PES) با ضخامت ۵۰ μm به‌عنوان پایه و غشای ماتریس ترکیبی Pebax/ZIF-8 به‌عنوان لایه گزینش‌پذیر با ضخامت حدود ۵ μm ساخته شد. پس از شناسایی و تعیین مشخصات ذرات و غشاهای ساخته شده مقدار تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان آزمایش شد.

تجربی

مواد

در این مطالعه، برای سنتز و اصلاح ذرات از ۲-متیل ایمیدازول، روی نیترات شش آب و ۳-تری‌اتوکسی سیلان پروپیل آمین همگی ساخت شرکت Merck آلمان با خلوص ۹۹٪ استفاده شده است. همچنین، حلال‌های متانول، اتانول، نرمال هگزان، دی‌متیل فرمامید و آب یون‌زدوده با خلوص ۹۹/۹۹٪ نیز فراهم شد. برای ساخت غشا از پلی(اتر-b-آمید) Pebax 1657 ساخت شرکت آرکما شامل ۴۰٪ وزنی پلی‌آمید آلیفاتیک به‌عنوان بخش سخت و ۶۰٪ وزنی پلی‌اتیلن اکسید به‌عنوان بخش نرم استفاده شده است. همچنین، گازهای کربن دی‌اکسید و متان با خلوص ۹۹/۹۵٪ از شرکت گاز کاویان تهیه شدند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، پراش سنخ پرتو X، Shimadzu مدل Advance-D8، دستگاه اندازه‌گیری هم‌دمای جذب Micromeritics مدل TriStar، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه IR6800 مدل Jasco (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی پویشی Tescan مدل Mira3 به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتز ZIF-8

ابتدا پیش‌مواد، یکی شامل ۱/۵ g روی نیترات ۶ آب و دیگری ۱/۶۷ g از ۲-متیل ایمیدازول، به مدت حدود ۱ h، هر یک در ۱۰۰ mL متانول

ماتریس ترکیبی PEBA/ZIF-8 با فرایندی مشابه با غشای پلیمری خالص، ریخته و خشک شد.

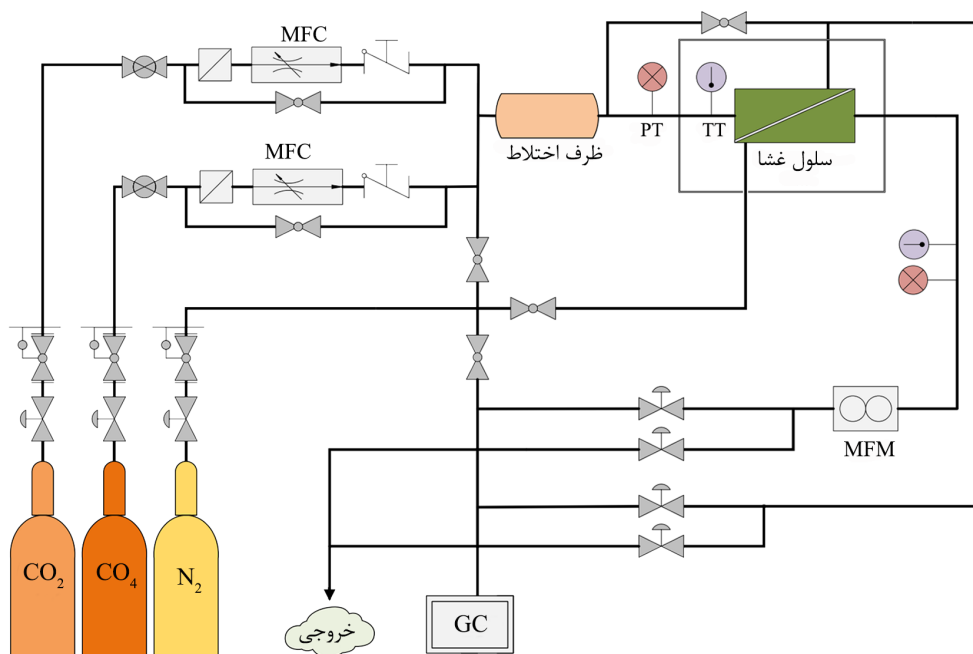
شناسایی

برای اطمینان از تشکیل فاز خالص ذرات و اندازه‌گیری بلورینگی آن‌ها، آزمایش پراش پرتو X با تابش مس و پتاسیم (40 mA و 30 kV) در فاصله زمانی 1 s و اندازه گام 0.1° در زاویه 2θ بین 1° تا 80° انجام شد. اندازه حفره‌ها و سطح مؤثر ذرات از اندازه‌گیری همدمای جذب و واجذب نیتروژن با روش BET (Brunauer-Emmett-Teller) در دمای 77 K با دستگاه Micromeritics به دست آمد. پیش از انجام آزمون، برای خروج ناخالصی‌ها از ذرات، نمونه پودرها در دمای 393 K به مدت 4 h در شرایط خلأ گاززدایی شدند. سپس، به منظور بررسی اثر ذرات بر ساختار Pebax، پیوندهای میان پلیمر و ذرات، انتقال یا تغییر شدت احتمالی آن پیوندها، از آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه استفاده شد. بازه بسامدی پرتوهای پراکنش یافته از 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} است. همچنین، برای نشان دادن وجود و توزیع مناسب ذرات در پلیمر در سطح مقطع غشا، از میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. تمام نمونه غشاها ابتدا به مدت 5 min درون نیتروژن مایع قرار داده شدند. پس از سردسازی، نمونه‌ها به دو نیم شدند. در اثر این نوع شکست، سطوح جانبی

محلول همگن با تیغه ریخته‌گری (casting knife) بر سطح شیشه با ضخامت $200 \mu\text{m}$ کشیده شد و بلافاصله درون حمام انعقاد آب قرار گرفت. پس از گذشت 5 h، به منظور خشک کردن غشا و خروج حلال و ضدحلال باقی‌مانده در غشا، نمونه‌ها به مدت یک شبانه‌روز در هوای آزاد قرار گرفتند.

ساخت لایه گزینش‌پذیر

برای ساخت غشای پلی(اتر-b-آمید) (1/5٪ وزنی) در حلال آب - اتانول با نسبت 30 به 70، ابتدا 2/8 g پلیمر با 150 mL اتانول و 65 mL آب مخلوط شد. مخلوط پس از 4 h هم‌خوردن در دمای 70°C به شکل محلول همگن درمی‌آید. سپس، حجم مشخصی از محلول همگن عاری شده از حباب پس از عبور از صافی، با آب پاش بر سطح غشای پایه پلی‌اتر سولفون افشانه و به مدت یک شبانه‌روز در دمای محیط خشک شد. در نهایت، برای اطمینان از خروج تمام حلال از درون غشا و عدم تغییر در وزن آن، غشا به مدت 6 h دیگر درون گرم‌خانه در دمای 65°C قرار داده شد. برای ساخت غشای ماتریس ترکیبی، ابتدا نانوذرات در همان حلال با درصدهای وزنی مختلف اضافه شد. پس از 2 h هم‌خوردن، محلول پلیمری کم‌کم به آن اضافه شد. به منظور پراکندگی بهتر ذرات، محلول درون حمام آب و یخ قرار گرفت و به مدت 20 min درون دستگاه فراصوت‌دهی قرار داده شد.



شکل ۱- نمایی از دستگاه اندازه‌گیری تراوایی غشا.

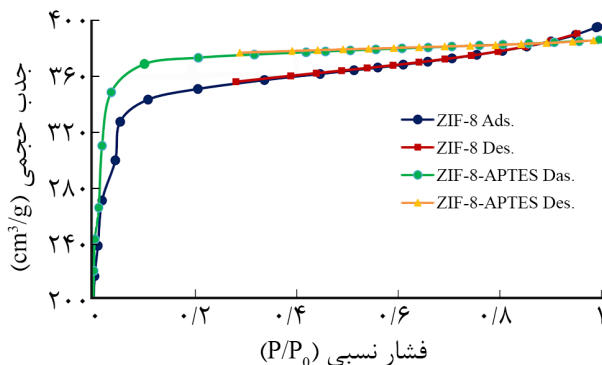
۲۰ مربوط به هر پیک با مقایسه با نقش آن‌ها در محیط‌ها و شرایط متفاوت تأیید می‌شود. پیک‌های ضعیف‌تر مشاهده شده در سایر زوایا، مربوط به ناخالصی‌ها و فازهای ناشناخته اجتناب‌ناپذیر هستند که به‌عنوان محصول جانبی واکنش ساخت ZIF-8 تشکیل شده‌اند. به‌طور کلی، اصلاح سطح با عوامل غیربلوری همچون سیلان‌ها، سبب کاهش مقدار بلورینگی ذرات پایه می‌شود. ولی در این مطالعه، با توجه به الگوی XRD ذرات اصلاح‌شده نسبت به ذرات اصلاح‌نشده، اندازه پیک‌ها در زوایای اصلی افزایش یافته است که تا حدودی بیانگر افزایش مقدار بلورینگی ذرات است.

مقدار جذب و دفع نیتروژن

نتایج مقدار جذب و دفع نیتروژن در دمای ۷۷ K تا فشار جو برای ذرات ZIF-8 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده در شکل ۳ نشان داده شده است. رفتار همه ذرات به شکل هم‌دمای نوع ۱ هستند که بیانگر ساختار میکروتخلخل است. در نمودارهای دفع هیچ‌گونه پسماندی به‌ویژه در فشار نسبی بیش از ۰/۴ دیده نمی‌شود که نشانگر تعداد بسیار کم میان‌تخلخل (mesopore) در ساختار ذرات است. داده‌های مربوط به آزمون BET در جدول ۱ نشان داده شده است. عامل اتصال‌دهنده سیلان‌ها با تعداد بیش از یک آلکوکسی گروه تمایل به تشکیل جزیره روی سطح ذرات را دارند که تا حدودی به گرفتگی حفره‌های ذرات نیز منجر می‌شود.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

در شکل ۴ نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری برای هر سه نمونه ذره نشان داده شده است. پیک موجود در 423 cm^{-1} مربوط به حالت ارتعاش پیوند Zn-N است. نوارهای که در ناحیه زیر 800 cm^{-1} ظاهر شده‌اند، معمولاً به علت خم شدن حلقه‌هاست.



شکل ۳- مقدار جذب و دفع نیتروژن برای ذرات ZIF-8 اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده.

بدون مشکل ایجاد می‌شوند. در نهایت پس از طلاکاری سطح غشا، عکس‌برداری انجام شد.

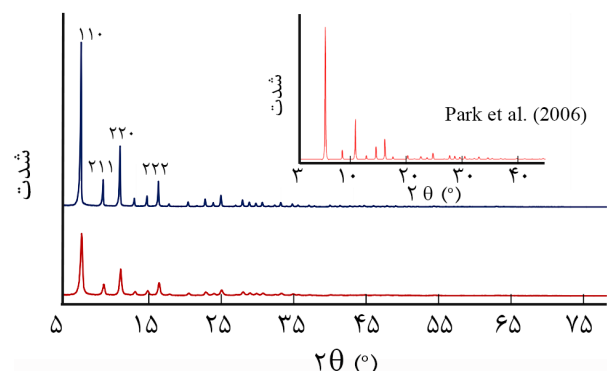
اندازه‌گیری تراوش گاز

تراوایی گازهای متان و کربن دی‌اکسید در غشاهای پلیمری در شرایط فشار ثابت انجام می‌گیرد. نمایی از دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. دستگاه قابلیت ترکیب سه نوع گاز با نسبت‌های مشخص با استفاده از کنترل‌کننده جریان جرمی نصب شده روی جریان خوراک را دارد. محفظه مربعی‌شکل سلول $5 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ با مساحت مؤثر 20 cm^2 به لوله‌هایی با قطر یک‌هشتم اینچ متصل شده و برای کنترل دما، کل محفظه درون گرم‌خانه قرار داده شده است. برای اندازه‌گیری جریان حجمی سیال، جریان خروجی از جریان‌سنج حبابی عبور داده می‌شود. همچنین، دستگاه قابلیت اتصال جریان باقی‌مانده یا تراویده را به گاز رنگ‌نگاری برای تجزیه گازهای ترکیبی دارد.

نتایج و بحث

پراش پرتو X

برای بررسی ساختار بلوری ذرات سنتز شده از آزمون پراش پرتو X (XRD) استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، فاز ZIF-8 تشکیل شده و در تمام نمونه‌ها از ساختار بلوری و خلوص زیادی برخوردارند. پیک‌های اصلی و عمده الگوی XRD ذرات پیش و پس از اصلاح، به ترتیب مربوط به بازتاب پرتو X از صفحه‌های (۱۱۰)، (۲۲۰)، (۲۲۲)، (۲۱۱) و (۳۱۰) در ساختار بلوری نانوذرات هستند. از مقایسه این شکل‌ها با نتایج سایر پژوهشگران می‌توان گفت، ساختار بلوری ایجاد شده مربوط به ZIF-8 است. زیرا، مکان زاویه



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X ذرات سنتز شده: (الف) اصلاح‌نشده و (ب) اصلاح‌شده در 50°C .

جدول ۱- داده‌های BET ذرات ZIF-8.

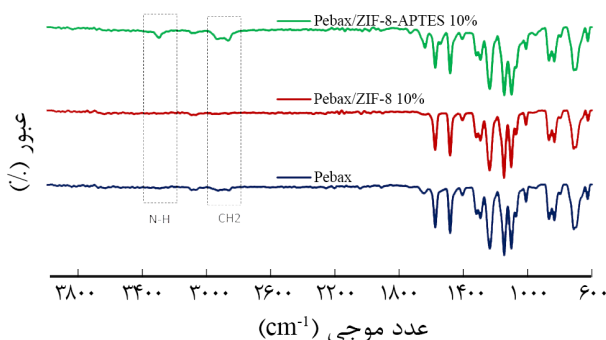
مساحت ذره (m ² /g)	کل حجم حفره‌ها (P/P ₀ = ۰/۹۹) (cm ³ /g)	قطر متوسط حفره (nm)	ذره
۱۴۶۷/۵	۰/۶۱۱	۱/۷۹	ZIF-8 اصلاح نشده
۱۳۶۳/۳	۰/۵۹۶	۱/۶۲	ZIF-8 اصلاح شده با APTES

است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است، اصلاح ذرات اثری بر ساختار بلوری آن‌ها نداشته است. در شکل‌های ۷ نمای جانبی غشای دولایه Pebax-PES مشاهده می‌شود. هنگام ساخت زیرلایه نگه‌دارنده PES ضخامت لایه ریخته‌گری شده روی شیشه حدود ۲۰۰ μm است که پس از جابه‌جایی حلال با ضدحلال و سپس تبخیر آن، ضخامت غشا در تمام نمونه‌ها به حدود ۴۰ μm کاهش می‌یابد. این ضخامت، بهینه‌ترین مقدار نسبت به پایداری غشا در شرایط فشاری ۵ bar و بیشترین مقدار تراوایی را می‌دهد. این لایه خود دارای دو ساختار متفاوت است. بخش پایین زیرلایه ساختار متخلخل شبه‌انگشتی با ضخامت حدود ۳۰ μm است. درحالی‌که بخش بالایی زیرلایه متصل به لایه گزینش‌پذیر، ساختار شبه‌اسفنجی ضخامت حدود ۱۰ μm دارد. هرچه سرعت جابه‌جایی حلال در لایه پلیمری با ضدحلال درون حمام انعقاد بیشتر باشد، سبب افزایش پدیده جدایش (demixing) می‌شود که با تشکیل حفره‌های شبه‌انگشتی همراه است. برعکس، هرچه سرعت این جابه‌جایی با تأخیر انجام گیرد، احتمال افزایش تخلخل‌های شبه‌اسفنجی افزایش می‌یابد. با توجه به تأخیر خروج حلال از لایه PES سمت صفحه شیشه‌ای، این بخش از زیرلایه به صورت تخلخل‌های شبه‌اسفنجی درآمده است. در تمام نمونه‌ها، لایه بسیار نازک گزینش‌پذیر روی سطح غشا با ضخامت حدود ۳ μm قابل مشاهده است. این لایه چگال بدون اشکال، از تبخیر حلال آب - متانول حاصل شده است. با توجه به پراکندگی مکانیکی مناسب پیش از ساخت غشای ماتریس ترکیبی، وجود ذرات در شبکه پلیمر بدون تغییر اندازه و تجمع است و توزیع یکنواختی نشان می‌دهند.

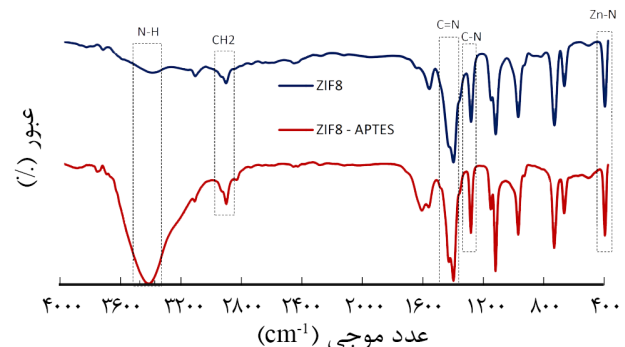
انتقالی از ۱۱۱۷ cm⁻¹ به ۱۱۴۷ cm⁻¹ مشاهده شده است که مربوط به تغییر حالت ایمیدازول به ایمیدازولات است. همچنین نبود هیچ‌گونه پیکی در ۱۸۵۰ cm⁻¹ بیانگر تشکیل ایمیدازولات است. پیک ظاهر شده در ۱۲۵۰ و ۱۴۲۰ cm⁻¹ به ترتیب نشانگر پیوند C-N و C=N است. همچنین، سیگنال جذب شده در ۱۵۸۵ cm⁻¹ اشاره به ارتعاش حلقه‌ها دارد که در ذرات اصلاح شده این مقدار کاهش یافته است. از این رو، دارای انعطاف‌پذیری کمتری هستند. ارتعاش کششی پیوندهای متقارن و نامتقارن CH₂ نیز به ترتیب در عدد موجی ۲۹۲۰ و ۲۹۵۰ cm⁻¹ ظاهر شده است. نوارهای جذبی در بازه ۲۲۰۰ cm⁻¹ تا ۳۳۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده بین نیتروژن گروه‌های پیرو و پیرونی است. ارتعاش خمشی و کششی پیوند مربوط به N-H به ترتیب در نوارهای ۱۶۲۳ و ۳۴۲۹ cm⁻¹ ظاهر شده است که مؤید وجود آمینوسیلان‌ها در سطح ذرات هستند [۲۰]. در شکل ۵ نتایج حاصل از آزمون FTIR برای ماتریس ترکیبی Pebax با ذرات ZIF-8 اصلاح شده و اصلاح نشده، نشان داده شده است. در ذرات اصلاح شده نوارهای مربوط به ارتعاش متقارن و نامتقارن CH₂ و پیوند N-H بیش از ذرات اصلاح نشده دیده می‌شوند که نشانگر وجود عامل اتصال‌دهنده سیلانی بر سطح ذره است.

میکروسکوپ الکترونی پویشی

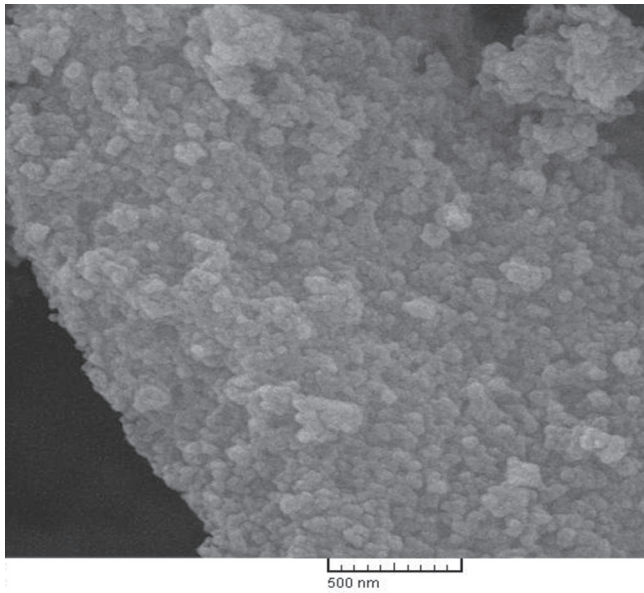
در شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی ذرات اصلاح نشده و شده نشان داده شده است. مشابه با مطالعات پیشین [۲۳-۲۱]، اندازه ذرات حدود ۱۰۰ nm بوده و دارای ساختار دوازده‌وجهی لوزی شکل



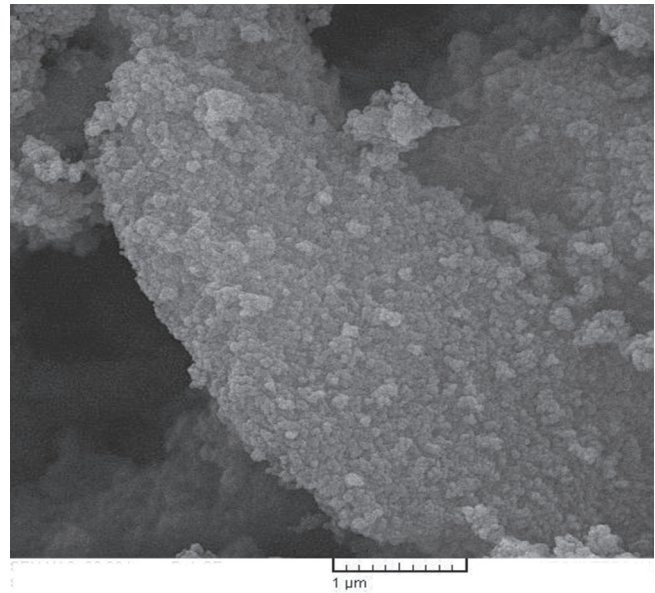
شکل ۵- طیف FTIR ماتریس ترکیبی Pebax با ذرات.



شکل ۴- طیف FTIR نمونه ذرات ZIF-8.



(ب)



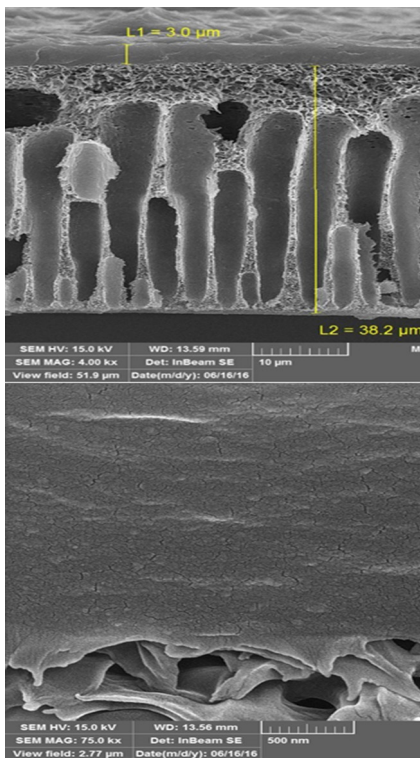
(الف)

شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی ذرات: (الف) ZIF-8 و (ب) ZIF-8-APTEs [۲۱].

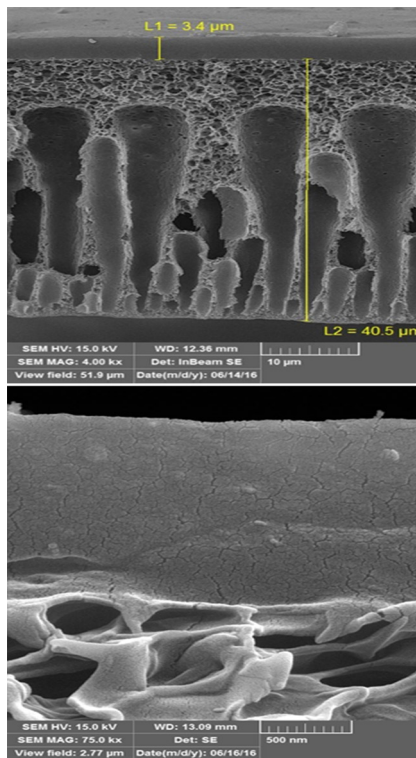
تراوایی گاز خالص

است. با توجه به اندازه‌گیری‌های انجام شده می‌توان از مقدار مقاومت زیرلایه نگه‌دارنده در برابر انتقال جرم صرف‌نظر کرد. از این‌رو، عامل اصلی انتقال گاز از درون لایه گزینش‌پذیر، براساس سازوکار انحلال و

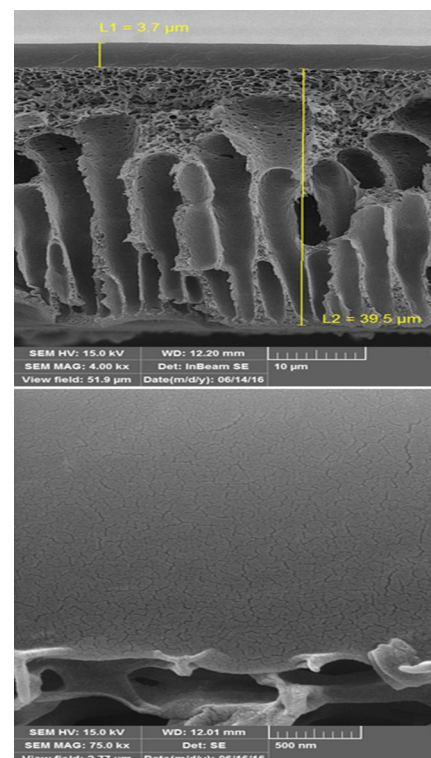
در این مطالعه، سامانه فشار ثابت برای اندازه‌گیری و محاسبه تراوایی گازها در نظر گرفته شده است. شرایط در دمای 35°C و فشار ۵ bar



(ج)

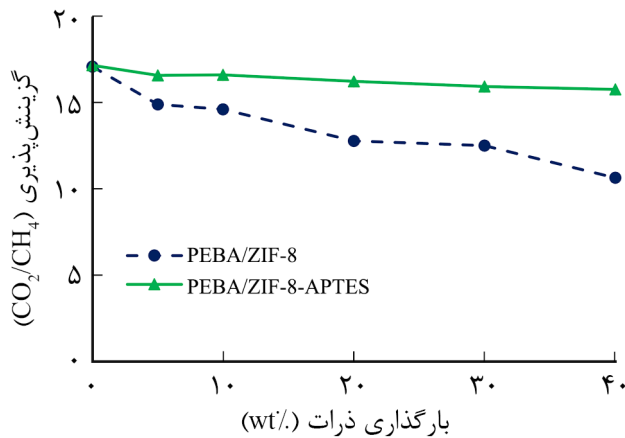


(ب)



(الف)

شکل ۷- نمای جانبی غشای ماتریس ترکیبی دولایه: (الف) PES-PEBA، (ب) PES-PEBA/ZIF-8 و (ج) PES-PEBA/ZIF-8-APTES [۲۱].



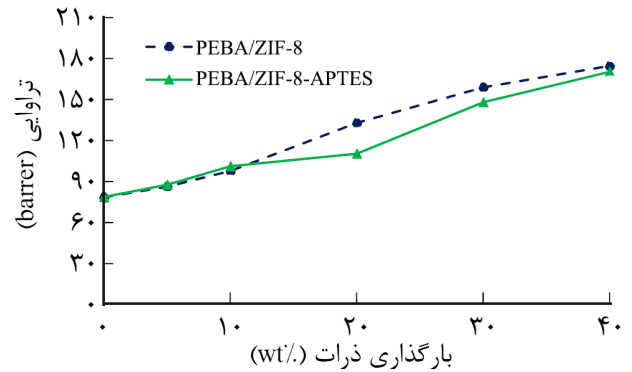
شکل ۱۰- گزینش پذیری گاز کربن دی‌اکسید نسبت به متان از غشای ماتریس ترکیبی Pebax-نانوذرات برحسب درصد وزنی ذرات.

در لایه گزینش‌پذیر سبب کاهش مقدار گزینش‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید نسبت به متان می‌شود. باید توجه داشت، این ذرات هنوز خاصیت ذاتی گزینش‌پذیری را دارند.

با وجود ذرات اصلاح‌شده زنجیرهای پلیمری اطراف ذرات، به علت برهم‌کنش میان سطح ذره و گروه‌های عاملی آن، متراکم‌تر می‌شوند. از سوی دیگر، وجود این ذرات اصلاح‌شده سبب افزایش خاصیت آبدوستی غشای ماتریس ترکیبی می‌شود [۱۵، ۱۹]. از این‌رو، از کاهش شدید گزینش‌پذیری گازها جلوگیری می‌شود. به‌طور کلی، بارگذاری ذرات اصلاح‌شده به مقدار ۴۰٪، مقدار تراوایی را تا ۱۰۵٪ افزایش داده است. این در حالی است که مقدار گزینش‌پذیری ذرات نیز تا حدودی (۶٪) کاهش یافته است.

تراوایی مخلوط‌گازها

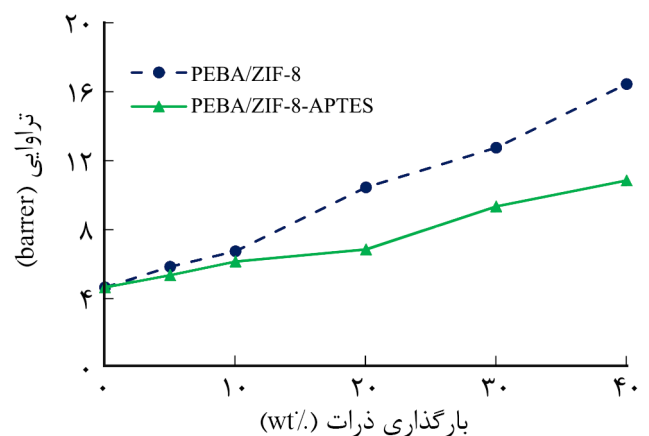
مقدار تراوایی هر یک از اجزا در فشار ۴ bar و دمای ۳۵°C برای غشای ماتریس ترکیبی PES/PEBA/ZIF-8-APTES به ازای تغییر درصد مولی کربن دی‌اکسید در خوراک بررسی شد. در جدول ۲ سرعت حجمی جریان تراویده و درصد مولی کربن دی‌اکسید آمده است. با افزایش جزء مولی کربن دی‌اکسید یعنی گونه با تراوایی بیشتر، مقدار سرعت حجمی جریان تراویده افزایش یافته است. برای تمام ترکیب درصدها مقدار تراوایی گازها بیشتر از حالت خالص آنهاست. علت آن می‌تواند رقابت میان گونه‌ها برای نفوذ هم‌زمان از درون غشا باشد. همچنین، وجود کربن دی‌اکسید در ترکیب با متان سبب نرم‌شدن بیشتر غشا می‌شود. از این‌رو، تراوایی متان نسبت به حالت خالص بیشتر افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که مقدار ضریب جداسازی و گزینش‌پذیری گازها از حالت خالص کمتر است. این



شکل ۸- تراوایی گاز کربن دی‌اکسید از غشای ماتریس ترکیبی Pebax-نانوذرات برحسب درصد وزنی ذرات.

نفوذ است. به سبب مقدار زیاد ضریب تراکم‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید (دمای بحرانی ۳۰۴ K) به متان (۱۹۰ K)، کم‌بودن قطر جنبشی کربن دی‌اکسید (۰/۳۳ nm) به متان (۰/۳۸ nm) و نیز ایجاد پیوند گاز کربن دی‌اکسید با گروه‌های قطبی موجود در Pebax، تراوایی گاز دی‌اکسید همواره در تمام غشاهای ساخته‌شده بیشتر از متان انجام می‌شود. نیم‌رخ تراوایی گازهای CO₂ و CH₄ در غشاهای نانوکامپوزیت به ترتیب در شکل‌های ۸ تا ۱۰ نشان داده شده است [۱۱، ۲۴].

با توجه به کاهش چگالی غشای ماتریس ترکیبی نسبت به پلیمر خالص [۱۳] و افزایش فضای خالی بین زنجیرها با وجود ذرات، مقدار تراوایی برای هر دو گاز متان و کربن دی‌اکسید افزایش یافته، به‌طوری‌که این افزایش نسبت به متان بیشتر است. این روند صعودی برای هر دو ذره تا مقدار مشخصی از بارگذاری انجام می‌شود، به‌گونه‌ای که برای ذرات اصلاح‌نشده در مقدار بارگذاری زیاد، به علت تجمع ذرات، توزیع‌پذیری نامناسب و کاهش تطبیق‌پذیری آن

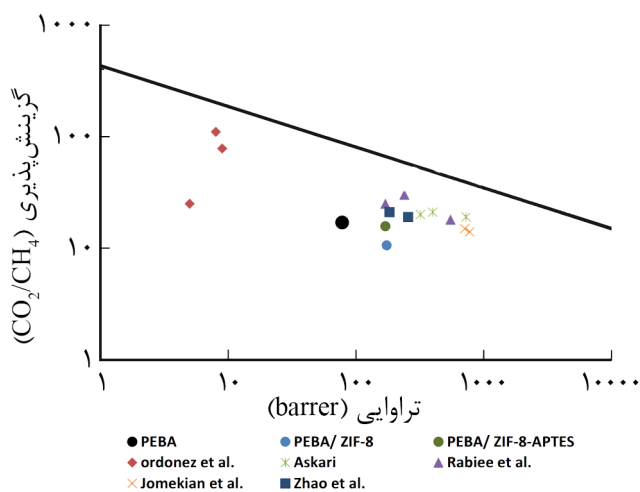


شکل ۹- تراوایی گاز متان از غشای ماتریس ترکیبی Pebax-نانوذرات برحسب درصد وزنی ذرات.

جدول ۲- درصد مولی پروپیلن و سرعت حجمی جریان تراویده بر حسب تغییر در ترکیبات خوراک.

گزینش پذیری کربن دی‌اکسید به متان	ضریب جداسازی	تراوایی (GPU)(barrer)		سرعت حجمی جریان تراویده (mL/min)	مقدار CO ₂ در جریان (/mol)	
		CH ₄	CO ₂		تراویده	خوراک
۱۵/۷۱	-	۱۵/۷۱	-	۳/۵۰	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰
۱۵/۱۱	۴/۱۲	۱۶/۱۶	۲۴۴/۱۸	۶/۲۳	۰/۳۲۱	۰/۱۰۳
۱۳/۱۳	۵/۳۹	۱۸/۷۹	۲۴۶/۷۱	۱۲/۵۸	۰/۶۴۶	۰/۲۵۳
۱۰/۲۸	۶/۳۶	۱۹/۶۵	۲۰۱/۸۹	۲۴/۹۲	۰/۸۷۲	۰/۵۱۷
۸/۲۰	۵/۹۶	۲۴/۵۲	۲۰۱/۰۷	۴۰/۱۳	۰/۹۵۱	۰/۷۶۵
۴/۸۳	۳/۸۱	۴۳/۰۰	۲۰۷/۷۱	۵۱/۷۲	۰/۹۷۸	۰/۹۲۱
۱۵/۷۱	-	-	۱۶۹/۴۵	۵۴/۹۱	۱/۰۰۰	۱/۰۰۰

جدایش فازی مرطوب استفاده شد. ضخامت بهینه برای ساخت این لایه در مرحله ریخته‌گری محلول ۲۰۰ μm بود که پس از جابه‌جایی حلال با ضدحلال و تبخیر آن تا حدود ۵۰ μm تراکم یافت. لایه گزینش‌پذیر پس از افشانش محلول روی سطح زیرلایه PES و جدایی فاز گرمایی تشکیل یافت. ذرات و غشاهای آماده شده با فنون FTIR، SEM و XRD بررسی شدند. با توجه به تجزیه XRD مشخص شد، ذره ZIF-8 به‌خوبی سنتز شده است. همچنین مشخص شد، پس از اصلاح ذرات با عامل سیلانی ساختار بلوری آن‌ها تغییر نکرده و حتی مقدار بلورینگی آن‌ها افزایش یافته است. سیلان‌ها با داشتن بیش از یک آلکوکسی تمایل به تشکیل جزیره‌ای از آمینوپروپیل سیلان‌ها روی سطح ذره را دارند که خود به شاخه‌دار شدن و تشکیل چندلایه‌ای منجر می‌شود. این مسئله در نهایت موجب گرفتگی احتمالی حفره‌ها شده و به‌طور اجتناب‌ناپذیری تا حدی باعث کاهش سطح ویژه و حجم حفره‌های ذره ZIF-8 می‌شود. وجود ذرات باعث افزایش تحرک بیشتر بین زنجیرها می‌شود. از این‌رو، مواضع بیشتری برای جذب مولکول‌های با تراکم پذیری بیشتر به‌وجود می‌آید. با افزایش ذرات ZIF-8 تا مقدار بارگذاری ۱۰٪ وزنی در ماتریس ترکیبی، مقدار گزینش‌پذیری و تراوایی گاز به‌ترتیب به ۱۴/۶ و ۹۷ barrer تغییر یافت. عامل سیلانی با ایجاد پیوند با سطح ذره به تطبیق‌پذیری بهتر ذره در شبکه پلیمر منجر شد. با وجود ذرات ZIF-8 اصلاح‌شده در شبکه پلیمری، تراکم زنجیرهای پلیمر بدون کاهش چندانی در مقدار گزینش‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید به علت تشدید پیوند میان ذره و پلیمر و افزایش خاصیت آب‌دوستی آن، افزایش یافت. غشای دولایه ماتریس ترکیبی PES/Pebax/ ZIF-8-APTES عملکرد امیدوارکننده‌ای برای جداسازی گاز کربن دی‌اکسید از متان نشان داد. به‌طوری‌که با مقدار بارگیری ۴۰٪ وزنی،



شکل ۱۱- مقایسه عملکرد جداسازی گاز کربن دی‌اکسید و متان بر اساس پلی (اتر-b-آمید).

کاهش در مخلوط ۹۲٪ کربن دی‌اکسید گازها بیشینه بوده و حدود ۷۵٪ برای ضریب جداسازی و ۶۹٪ برای گزینش‌پذیری گازهاست. به‌منظور مقایسه کار با سایر پژوهشگران، نتایج در شکل ۱۱ به همراه خط روبسون (Robson) نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، غشای دولایه ماتریس ترکیبی PES/Pebax شامل ذرات ZIF-8 ساخته، شناسایی و بررسی شد. به‌منظور بهبود عملکرد، افزایش تطبیق‌پذیری و توزیع‌پذیری در شبکه پلیمر، ذرات ZIF-8 سنتز شده به‌وسیله عامل اتصال‌دهنده آمینوسیلان اصلاح شدند. به‌منظور ساخت زیرلایه نگه‌دارنده PES از روش ریخته‌گری محلول و

قدردانی

از ستاد ویژه توسعه نانو فناوری و نیز از شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به پاس فراهم آوردن حمایت‌های مالی این پژوهش، صمیمانه قدردانی می‌شود.

مقدار تراوایی و گزینش‌پذیری آن به ۱۶۹ Barrer و ۱۶ افزایش یافت. در آزمون مخلوط گازها، تراوایی هر دو گاز نسبت به حالت خالص بیشتر شد، به طوری که در ترکیب هم‌مولار گزینش‌پذیری به مقدار ۳۴٪ کاهش یافت.

مراجع

- Pandey P. and Chauhan R., Membranes for Gas Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 853-893, 2001.
- Koros W. and Fleming G., Membrane-based Gas Separation, *J. Mem. Sci.*, **83**, 1-80, 1993.
- 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**, 505-517, 2017.
- Khalilnejad I., Kargari A., and Sanaeepur H., Preparation of Ethylene Vinyl Acetate/Zeolite 4A Mixed Matrix Membrane for CO₂/N₂ Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 231-247, 2016.
- Baker R.W. and Low B.T., Gas Separation Membrane Materials: A Perspective, *Macromolecules*, **47**, 6999-7013, 2014.
- Baker R.W., *Membrane Technology*, Wiley Online Library, 2000.
- Amedi H.R. and Aghajani M., Gas Separation in Mixed Matrix Membranes Based on Polyurethane Containing SiO₂, ZSM-5, and ZIF-8 Nanoparticles, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **35**, 695-702, 2016.
- Abedini R., Omidkhan M., and Dorosti F., Effect of Amine-Functionalized MIL-53 Metal Organic Frameworks on the Performance of Poly(4-methyl-1-pentyne) Membrane in CO₂/CH₄ Separation Gas Mixture, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 147-131, 2015.
- Abedini R. and Omidkhan M., A Mixed Matrix Membrane of Poly(4-methyl-1-pentyne) Filled with MIL 53 Particles and Its Application in Carbon Dioxide and Nitrogen Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 127-138, 2016.
- Qiu S., Xue M., and Zhu G., Metal-organic Framework Membranes: From Synthesis to Separation Application, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 6116-6140, 2014.
- Adams R., Carson C., Ward J., Tannenbaum R., and Koros W., Metal Organic Framework Mixed Matrix Membranes for Gas Separations, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **131**, 13-20, 2010.
- Beltran A.B., Nisola G.M., Cho E., Lee E.E.D., and Chung W.-J., Organosilane Modified Silica/Polydimethylsiloxane Mixed Matrix Membranes for Enhanced Propylene/Nitrogen Separation, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 337-345, 2011.
- Nafisi V. and Hägg M.-B., Development of Dual Layer of ZIF-8/PEBAX-2533 Mixed Matrix Membrane for CO₂ Capture, *J. Membr. Sci.*, **459**, 244-255, 2014.
- Junaidi M., Leo C., Ahmad A., Kamal S., and Chew T., Carbon Dioxide Separation Using Asymmetric Polysulfone Mixed Matrix Membranes Incorporated with SAPO-34 Zeolite, *Fuel Proc. Technol.*, **118**, 125-132, 2014.
- Kong L., Zhang G., Liu H., and Zhang X., APTES-assisted Synthesis of ZIF-8 Films on the Inner Surface of Capillary Quartz Tubes via Flow System, *Mater. Lett.*, **141**, 344-346, 2015.
- Huang A., Liu Q., Wang N., and Caro J., Organosilica Functionalized Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 Membrane for CO₂/CH₄ SEparation, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **192**, 18-22, 2014.
- Huang A., Wang N., Kong C., and Caro J., Organosilica-Functionalized Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 Membrane with High Gas-Separation Performance, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10551-10555, 2012.
- Jomekian A., Behbahani R., Mohammadi T., and Kargari A., Innovative Layer by Layer and Continuous Growth Methods for Synthesis of ZIF-8 Membrane on Porous Polymeric Support Using Poly(ether-block-amide) as Structure Directing Agent for Gas Separation, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **234**, 43-54, 2016.
- Zhang H. and Wang Y., Poly(vinyl alcohol)/ZIF-8-NH₂ Mixed Matrix Membranes for Ethanol Dehydration via Pervaporation, *AIChE J.*, **62**, 1728-1739, 2016.
- Pavia D., Lampman G., Kriz G., and Vyvyan J., *Introduction to*

Spectroscopy, Cengage Learning, 2008.

21. Amedi H.R. and Aghajani M., Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBA Mixed Matrix Membrane for Gas Separation Application, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **247**, 124-135, 2017.
22. Amedi H.R. and Aghajani M., Modified Zeolitic-Midazolate Framework 8/Poly(ether-block-amide) Mixed-Matrix Membrane for Propylene and Propane Separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46273-n/a, 2018.
23. Amedi H.R. and Aghajani M., Polyurethane Mixed Matrix Membranes for Propylene and Propane Separation, *Chem. Papers*, **1**, 1-9, 2018.
24. Zhang C., Dai Y., Johnson J.R., Karvan O., and Koros W.J., High Performance ZIF-8/6FDA-DAM Mixed Matrix Membrane for Propylene/Propane Separations, *J. Membr. Sci.*, **389**, 34-42, 2012.