

Modification of Poly(ether-*b*-amide) Membrane Properties Using Glycerol for CO₂/N₂ Gas Separation

Reyhane Ahmadi¹, Hamidreza Sanaeepur^{1,2*}, Abtin Ebadi Amooghin^{1,2},
and Ali Heydari³

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Arak University,
Postal Code: 38156-8-8349, Arak, Iran

2. Institute of Nanosciences and Nanotechnology, Arak University, Postal Code: 3848177584, Arak, Iran

3. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Shahreza Branch,
Islamic Azad University, Postal Code: 86145-311, Shahreza, Iran

Received: 27 July 2018, accepted: 12 December 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Carbon dioxide (CO₂) separation from flue gases as a green-house gas produced from the combustion of fossil fuels is one of the main concerns in controlling the green-house gas emissions. Among the various technologies employed for gas separation, membrane technology due to its many advantages has attracted more attentions.

Methods: A new blend membranes were prepared by solution casting/solvent evaporation method from poly(ether-*b*-amide) (Pebax) – as a backbone structure – and glycerol as an additive in the membrane matrix. CO₂ and N₂ permeability rates were measured at pressures of 2-10 bar and temperature of 25°C. Afterwards, the CO₂/N₂ gas permeation properties were determined. Moreover, the effect of different glycerol loadings (0-25 wt%) in the membrane matrix and also the effect of feed pressure on CO₂ permeability and CO₂/N₂ selectivity were investigated. Morphological characteristics of the prepared membranes were determined by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared (FTIR) analyses.

Findings: The achieved results showed that by addition of glycerol to Pebax matrix, CO₂ permeability was decreased somewhat but the CO₂/N₂ selectivity was considerably increased. At pressure of 10 bar, CO₂/N₂ selectivity of the blend membrane with 15 wt% glycerol was 172% higher than that of pure Pebax, while the CO₂ permeability declined only by about 23%. Therefore, the blend membrane containing 15 wt% glycerol with a good CO₂ permeability and a high CO₂/N₂ selectivity was selected as the optimum membrane. The FE-SEM observations revealed the compatibility and homogeneity of glycerol in the Pebax matrix. The XRD analysis determined that the addition of glycerol decreases the membrane crystallinity and the d-spacing between the polymer chains. The DSC results revealed that the insertion of glycerol in the membrane structure decreased the glass transition temperature. The FTIR spectra showed no new absorption band except for those for the constituent species, which suggests a physical interaction between Pebax and glycerol.

Keywords:

blend membrane,
Pebax,
glycerol,
carbon dioxide,
nitrogen

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h-sanaeepur@araku.ac.ir

Please cite this article using:

Ahmadi R., Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., and Heydari A., Modification of Poly(ether-*b*-amide) Membrane Properties Using Glycerol for CO₂/N₂ Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 461-474, 2019.

اصلاح خواص غشای پلی(اتر-*b*-آمید) با استفاده از گلیسرول برای جداسازی گاز CO₂/N₂

ریحانه احمدی^۱، حمیدرضا سنایی پور^{۲*}، آبتین عبادی عموقین^۱، علی حیدری^۳

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

۲- اراک، دانشگاه اراک، مؤسسه علوم نانو و نانو تکنولوژی، کد پستی ۳۸۴۸۱۷۷۵۸۴

۳- شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کدپستی ۳۱۱-۸۶۱۴۵

دریافت: ۱۳۹۷/۵/۵، پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۲۱

چکیده

فرضیه: جداسازی کربن دی اکسید (CO₂) از گازهای خروجی دودکش‌ها به‌عنوان گاز گلخانه‌ای حاصل از سوختن سوخت‌های فسیلی از دغدغه‌های اصلی در کنترل انتشار گازهای گلخانه‌ای است. از میان فناوری‌های مختلف جداسازی گاز، فناوری غشایی به دلیل مزایای فراوان، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است.

روش‌ها: در این پژوهش، غشاهای آمیخته‌ای جدیدی از پلی(اتر-*b*-آمید) (Pebax) به‌عنوان ساختار اسکلتی غشا و گلیسرول به‌عنوان ماده افزودنی در شبکه غشا، به روش ریخته‌گری محلول-تبخیر حلال تهیه شدند. تراوایی گازهای CO₂ و نیتروژن (N₂) در فشار خوراک ۱۰-۲ bar و دمای ۲۵°C اندازه‌گیری شد. سپس، گزینش‌پذیری CO₂/N₂ و نیز ضرایب نفوذ و انحلال گازها محاسبه شد. همچنین، اثر افزودن ترکیب درصدی وزنی مختلف گلیسرول (۰-۲۵٪) در ساختار غشا و اثر فشار خوراک بر تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ نیز بررسی شد. برای تعیین خواص شکل‌شناسی غشاهای تهیه‌شده، از آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)، پراش پرتو X (XRD)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، با افزودن گلیسرول در شبکه Pebax، تراوایی CO₂ تا حدودی کاهش‌یافته اما گزینش‌پذیری CO₂/N₂ به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. در فشار ۱۰ bar، گزینش‌پذیری غشای آمیخته‌ای با ۱۵٪ وزنی گلیسرول ۱۷۲٪ بیشتر از غشای Pebax خالص شد و تراوایی CO₂ فقط به مقدار ۲۳٪ کاهش یافت. بنابراین، غشای آمیخته‌ای دارای ۱۵٪ وزنی گلیسرول به دلیل داشتن تراوایی مناسب CO₂ و بیشترین مقدار گزینش‌پذیری CO₂/N₂، به‌عنوان غشای بهینه انتخاب شد. تصاویر FE-SEM غشای Pebax-گلیسرول بیانگر سازگاری مناسب و همگنی گلیسرول در ماتریس Pebax بود. آزمون XRD مشخص کرد، افزودن گلیسرول سبب کاهش بلورینگی غشا و کم‌شدن فاصله بین زنجیرهای پلیمر می‌شود. نتایج DSC نشان داد، با افزودن گلیسرول در ساختار غشا، دمای انتقال شیشه‌ای اندکی کمتر می‌شود. آزمون FTIR هیچ نوار جذبی جدیدی در مقایسه با نوارهای مربوط به مواد تشکیل‌دهنده غشا نشان نداد که نشانگر برهم‌کنش فیزیکی بین Pebax و گلیسرول است.

واژه‌های کلیدی

غشای آمیخته‌ای،
Pebax،
گلیسرول،
کربن دی اکسید،
نیتروژن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

h-sanaeepur@araku.ac.ir

مقدمه

کربن دی‌اکسید (CO₂) از گازهای گلخانه‌ای است که مقدار زیاد آن موجب آلودگی محیط زیست می‌شود [۱]. به عبارت دیگر، CO₂ با فعالیت‌های انسانی به‌طور جدی افزایش یافته و این موجب برهم خوردن تعادل اثر گلخانه‌ای طبیعت شده است. افزایش اثر گلخانه‌ای از دوره زمانی انقلاب صنعتی آغاز شد. در این زمان مقدار CO₂ موجود در جو ۲۸۰ ppm بود [۲]. CO₂ موجود در جو به‌طور طبیعی و نیز صنعتی تولید می‌شود. منابع طبیعی تولید CO₂ عبارت‌اند از [۲،۳]:

- سوزاندن جنگل‌ها (وقتی درختان می‌سوزند، CO₂ ذخیره‌شده در آن‌ها در جو رها می‌شود)؛
- فوران‌های آتشفشانی،
- اقیانوس‌ها (مقدار عظیمی از CO₂ را هم جذب و هم آزاد می‌کنند) و
- درختان، گیاهان، علف‌ها و سایر پوشش‌های گیاهی که به‌عنوان منابع عظیمی از کربن شناخته شده‌اند. نصف کربن ذخیره‌شده در گیاهان، پس از مردن و تجزیه‌شدن آن‌ها در جو آزاد شده و نصف دیگر آن به‌وسیله خاک جذب می‌شود. تنفس گیاهان زنده، حیوانات، حشرات و حتی انسان‌ها نیز باعث تولید CO₂ می‌شود. روش‌های صنعتی تولید CO₂ عبارت‌اند از [۲-۴]:

- استفاده از سوخت‌های فسیلی، یعنی زغال سنگ، نفت و گاز. این سوخت‌ها از کربن گیاهان و حیواناتی ساخته شده‌اند که میلیون‌ها سال پیش در زیر زمین به‌خاک سپرده شدند و در معرض فشار و دمای زیادی قرار گرفتند. وقتی این کربن به شکل انرژی قابل استفاده تبدیل شده و به‌عنوان سوخت سوزانده شود با اکسیژن ترکیب شده و مقدار زیادی CO₂ در جو رها می‌شود،

- جنگل‌زدایی؛

- فعالیت‌های کشاورزی و

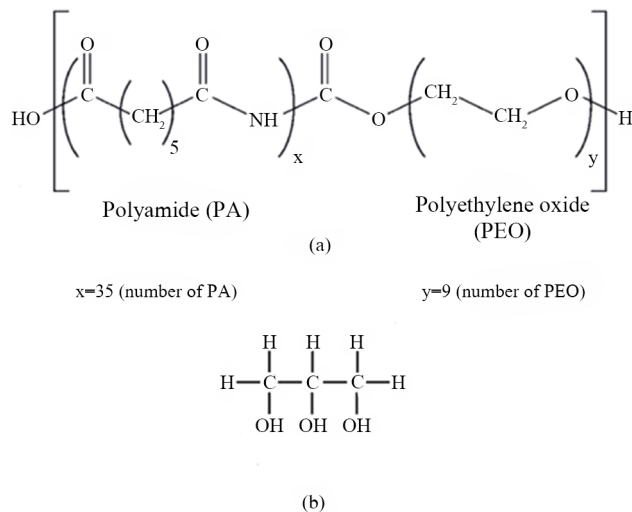
- توسعه شهری.

به‌طور معمول، جداسازی از مراحل پرهزینه در صنایع شیمیایی و پتروشیمی است [۵]. در حقیقت، اهمیت فرایندهای جداسازی و دستگاه‌ها و تجهیزات مربوط به آن به اندازه‌ای است که در بسیاری از صنایع، بخش عمده قیمت تمام‌شده یک محصول مربوط به هزینه‌های جداسازی و خالص‌سازی آن است. به همین دلیل، یافتن روش جداسازی ساده‌تر و با هزینه کمتر می‌تواند تأمل‌برانگیز باشد [۶]. امروزه توسعه جداسازی CO₂ از جمله فرایندهای مهم به‌شمار می‌آید. با توجه به اینکه این گاز در صنایع مختلف از جمله نوشابه‌سازی، دفع آتش و فرایندهای ازدیاد برداشت از مخازن نفت کاربرد زیادی دارد، جداسازی آن بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۷-۱۰]. فناوری‌های متداول برای جداسازی (یا به‌طور عمده حذف) CO₂ عبارت از

جذب شیمیایی (با آمین) و فیزیکی، جذب با مایع‌های جاذب به‌کمک تماس‌دهنده‌های غشایی و جداسازی به‌وسیله غشاهای جداساز گاز است. جدیدترین و در عین حال پربازده‌ترین این روش‌ها، استفاده از فناوری غشایی است [۱۴-۱۱]. فرایندهای غشایی در مقایسه با سایر فرایندهای جداسازی مزایای مشخصی دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به ساخت آسان غشاها، مصرف انرژی کم این فرایندها و از همه مهم‌تر هزینه کمتر نسبت به سایر روش‌ها اشاره کرد [۱۹-۱۵].

امروزه پژوهشگران به‌دنبال یافتن غشاهایی هستند که از نظر تراوایی و نیز گزینش‌پذیری نتایج قابل قبولی داشته باشند. افزایش تراوایی موجب کاهش سطح غشای مورد نیاز شده و این عامل سبب کاهش هزینه‌های مصرفی می‌شود. از سوی دیگر، افزایش گزینش‌پذیری سبب افزایش خلوص ماده می‌شود [۲۳-۲۰]. در این میان، توسعه غشاهای آمیخته‌ای برای جداسازی CO₂ نسبتاً موفقیت‌آمیز بوده است. گفتنی است، امروزه استفاده از آمیخته‌های پلیمری به علت هزینه کمتر آن‌ها در مقایسه با پلیمرهای سنتزی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۴]. کوپلیمر قطعه‌ای پلی(اتر-b-آمید) با نام تجاری Pebax (پباکس) به دلیل داشتن گروه‌های دوستدار CO₂ می‌تواند به‌طور مشخصی جذب این گاز را افزایش دهد. همچنین، ساختار منحصر به فرد (نرم-سخت) این کوپلیمر باعث افزایش سازگاری بین پلیمر (به‌عنوان فاز پیوسته) و فاز پراکنده می‌شود [۲۵]. در زمینه بهبود عملکرد این غشا به روش آمیخته‌سازی، بررسی‌های فراوانی انجام شده است که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

Feng و همکاران [۲۴] با ساخت غشاهای آمیخته‌ای Pebax 1074/PVAc دریافتند، با افزایش پلی(وینیل استات) در شبکه Pebax، گزینش‌پذیری CO₂/CH₄ افزایش می‌یابد. Reijerkerk و همکاران [۲۶] با افزودن هم‌زمان پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و پلی‌اتیلن‌گلیکول به Pebax 1657، افزایش شایان توجهی را در تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری آن نسبت به هیدروژن ایجاد کردند. Yave و همکاران [۲۷] گزارش کردند، افزودن پلی‌اتیلن‌گلیکول به Pebax سبب افزایش ضرایب نفوذ و انحلال‌پذیری غشا (به دلیل افزایش حجم آزاد و مشارکت گروه‌های اتیلن‌اکسید) می‌شود. Dia و همکاران [۲۸] با افزودن مایع یونی [TETA][TFA] (تری‌اتیلن تترآمونوم-تری‌فلوئوروآستات) به غشای Pebax مشاهده کردند، تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. با وجود بخار آب، غشای دارای ۳۰٪ وزنی [TETA][TFA] بهترین عملکرد جداسازی را در فشار ۷/۱ bar و رطوبت نسبی ۷۵٪ نشان داد. با افزایش بیشتر رطوبت نسبی، تراوایی افزایش و گزینش‌پذیری کاهش یافت. Bernardo و همکاران [۲۹]، با افزودن مایعات یونی



شکل ۱- ساختار شیمیایی: (a) Pebax 1657 (بر اساس اطلاعات شرکت سازنده وزن مولکولی قطعه پلی اتر ۱۵۰۰ g/mol گزارش شده است [۳۳،۳۴]) و (b) گلیسرول.

Figure 1. Chemical structure of (a) Pebax 1657 (Based on the manufacture's information the molecular weight of the polyether block is reported (1500 g/mol), [33,34]), and (b) glycerol.

تجربی

مواد

کوپلیمر قطعه‌ای Pebax[®]MH 1657 از شرکت Arkema فرانسه تهیه شد. گلیسرول (گلیسرین) و حلال ۱-بوتانول از شرکت Merck آلمان خریداری شدند. گازهای CO₂ و N₂ با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت اکسیژن یاران خریداری شده و در اندازه‌گیری‌های تراوایی استفاده شدند.

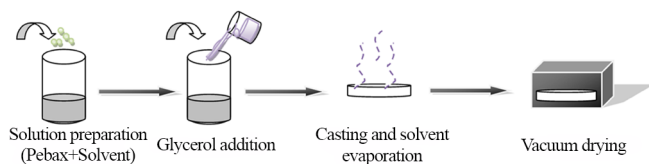
دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه غشا

پیش از تهیه غشاها، دانه‌های Pebax به مدت یک شبانه‌روز درون گرم‌خانه با دمای ۹۰°C قرار داده شدند تا از بخار آب و آلودگی‌های جذب‌شده عاری شود. برای تهیه غشاها ابتدا محلول ۳٪ وزنی Pebax در حلال ۱-بوتانول تهیه شد. برای انحلال از سامانه تبخیر و میعان حلال (به منظور بازگردانی آن) استفاده شد. از آب به‌عنوان سیال خنک‌کننده در چگالنده آزمایشگاهی برای میعان حلال استفاده شد. با همزدن و اعمال گرمای هم‌زمان بر این سامانه، به مدت ۴۸ h و در دمای جوش حلال (حدود ۱۲۰°C)، محلولی از Pebax در حلال

[bmim][TfO] (۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم-تری فلئورومتان سولفونات) و [emim][BF₄] (۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم-تترافلئوروبورات) به غشای Pebax مشاهده کردند. تراوایی CO₂ در هر دو حالت به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت. Shishatskiy و همکاران [۳۰] با افزودن ترکیبات آمونیوم چهارتایی به Pebax نشان دادند، برای برخی غشاهای اصلاح‌شده، گزینش‌پذیری انحلال افزایش داشته، ولی به دلیل کاهش شدید گزینش‌پذیری نفوذی، گزینش‌پذیری ایده‌آل غشا در برخی موارد کاهش یافته است. قدیمی و همکاران [۳۱] با افزودن پلی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌آکریلات به غشای Pebax 1657 نشان دادند، به دلیل کاهش اثر گزینش‌پذیری نفوذی و تقویت اثر انحلال در مجاورت این ماده، با افزایش Tg غشا، تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری نفوذی آن نسبت به نیترژن، متان و هیدروژن افزایش می‌یابد. ربیعی و همکاران [۳۲] با بررسی اثر افزودن گلیسرول تری‌استات (GTA) به غشای Pebax 1657 دریافتند، در فشار ۴ bar و دمای ۲۵°C تراوایی CO₂ در غشای دارای ۸۰٪ وزنی GTA در مقایسه با غشای خالص، ۸ برابر می‌شود. با وجود مقداری کاهش در گزینش‌پذیری CO₂/N₂، عملکرد کلی غشا برای جداسازی CO₂/N₂ قابل قبول به نظر می‌رسد (زیرا عدد گزینش‌پذیری غشا بیشتر از ۵۰ گزارش شده است که همچنان مقدار قابل قبول و مناسبی است).

در این پژوهش، سعی شد با تهیه غشاهای جدید آمیخته‌ای Pebax-گلیسرول به روش ریخته‌گری محلولی-تبخیر حلال، اثر افزودن مقادیر مختلف گلیسرول بر تراوایی گازهای CO₂ و N₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ مطالعه شود. همچنین، اثر فشار بر عملکرد غشاهای تهیه‌شده بررسی شد. از آزمون‌های FE-SEM برای تعیین خواص شکل‌شناسی غشاها، XRD برای بررسی بلورینگی و فواصل بین زنجیرهای پلیمری و DSC به منظور بررسی تغییر دمای انتقال شیشه‌ای و بلورینگی غشاها در مجاورت گلیسرول استفاده شد. **شکل ۱** ساختار شیمیایی Pebax 1657 و گلیسرول و **جدول ۱** نیز برخی خواص فیزیکی Pebax 1657 و گلیسرول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در ساختار شیمیایی گلیسرول که کوچک‌مولکولی مایع است، سه گروه عاملی هیدروکسیل (-OH) وجود دارد که می‌تواند در افزایش انحلال‌پذیری گاز CO₂ مؤثر باشد. همچنین انتظار می‌رود، این گروه‌های هیدروکسیل برای ایجاد آمیخته‌ای مناسب با گروه کربونیل (C=O) Pebax برهم‌کنش مناسبی داشته باشد.



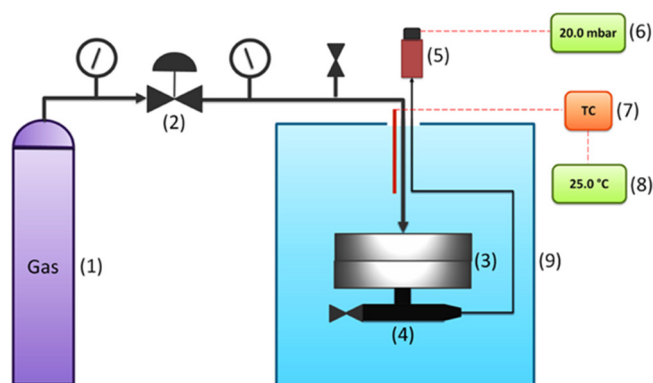
شکل ۲- طرحی از مراحل ساخت غشا.

Fig. 2. A schematic of the membrane preparation procedure.

فشار نسبی با دقت $\pm 0.3\%$ کل مقیاس قابل اندازه‌گیری (یعنی $1 \text{ bar} \pm 0.1$) (Type 691, Huba Control, Würenlos) ساخت سوئیس و متصل به یک نمایشگر (مولتی‌متر) رقمی Autonics مدل MT4W ساخت کره استفاده شد.

گفتنی است، برای افزایش دقت اندازه‌گیری‌ها، هر اندازه‌گیری برای یک غشا با ترکیب درصد مشخص سه بار تکرار شد و مقدار گزارش‌شده متوسط عددی اندازه‌گیری‌هاست. برای اندازه‌گیری تراوایی گاز خالص با روش حجم ثابت-فشار متغیر (روش تأخیر زمانی)، از سرعت افزایش فشار گاز در حالت پایدار (dp/dt) ، از معادله (۱) استفاده شد [۳۵]:

$$P = \frac{27315 \times 10^{10} V l}{AT(p_0 \times 76)} \left(\frac{dp}{dt} \right) \quad (1)$$



شکل ۳- طرحی از سامانه اندازه‌گیری تراوایی گاز: (۱) کپسول گاز، (۲) رگولاتور فشار، (۳) مدول غشایی، (۴) محفظه پایین دست غشا، (۵) فرستنده فشار، (۶) نمایشگر فشار، (۷) حسگر دما (۸) نمایشگر دما و (۹) حمام با دمای ثابت.

Fig. 3. Schematic diagram of the experimental setup for the gas permeability measurement: (1) gas cylinder, (2) pressure regulator, (3) membrane holder, (4) downstream chamber, (5) pressure transmitter, (6) pressure indicator, (7) temperature sensor, (8) temperature indicator, and (9) constant temperature bath.

جدول ۱- برخی از خواص فیزیکی Pebax 1657 و گلیسرول.

Table 1. Some physical properties of Pebax 1657 and glycerol.

Material	Density (g/cm ³)	Melting point (°C)	Molecular weight (g/mol)
Pebax 1657	1.14	204	~1438*
Glycerol	1.26	18.17	92.09

* Based on the data from ref. [34].

* بر اساس داده‌های مرجع [۳۴].

به‌دست آمد. گفتنی است، با جوشیدن و بازگردانی حلال به‌مدت ۴۸ h در دمای حدود 120°C (که خیلی بیشتر از دمای جوش آب یعنی 100°C است)، می‌توان از تبخیر و حذف کامل مولکول‌های آب احتمالی باقی‌مانده در دانه‌های Pebax، به‌طور 100% مطمئن شد. سپس، محلول صاف شد تا کلوخه‌های پلیمر و آلودگی‌های احتمالی حذف شوند و محلول یکنواخت و تقریباً شفاف حاصل شود. پس از ساکن گذاشتن محلول به‌مدت ۱ h، هم‌زمان با کاهش تدریجی دمای محلول تا رسیدن به حدود 40°C (یعنی 15°C – 10°C بیشتر از دمای محیط) حباب‌زدایی از محلول نیز انجام شد. سپس، محلول حاصل در قالبی تمیزی (استوانه تفلونی با قطر ۷ cm و ارتفاع ۱ cm) قالب‌گیری شد که روی سطح کاملاً تراز‌شده‌ای قرار گرفته بود. پس از تبخیر حلال به‌مدت ۳ روز در دمای محیط، فیلم حاصل به‌مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه خلاً در دمای 70°C قرار داده شد تا حلال باقی‌مانده تبخیر شود. سپس غشای به‌دست آمده در محیطی عاری از رطوبت نگهداری شد تا برای آزمون تراوایی گاز آماده باشد. برای غشاهای آمیخته‌ای Pebax-گلیسرول نیز از محلولی استفاده شد که در قسمت قبل به‌دست آمد. بدین منظور، درون بطری شیشه‌ای با درپوش پلاستیکی مقدار مشخصی از محلول صاف‌شده Pebax ریخته و تا دمای 45°C گرم شد. در این زمان، به مقدار از پیش معین (مقادیر 0 – 25% وزنی) گلیسرول افزوده شد و عمل اختلاط به‌مدت ۴ h ادامه یافت. پس از اختلاط کامل، محلول به‌دست آمده به روش گفته‌شده در بالا، قالب‌گیری شد. پس از گذشت ۳ روز در دمای محیط، فیلم حاصل به‌مدت ۲۴ h دیگر درون گرم‌خانه خلاً با دمای 50°C نگهداری شد تا حلال به‌طور کامل خارج شود. طرحی از مراحل ساخت غشا در شکل ۲ نشان داده شده است.

اندازه‌گیری تراوایی

تراوایی گاز به روش حجم ثابت در فشار خوراک 10 – 2 bar و دمای 25°C با استفاده از دستگاهی که در شکل ۳ آمده اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری تغییرات فشار در سمت پایین دست غشا از فرستنده

با استفاده از آزمون DSC، از محاسبه مساحت زیر پیک‌های نمودار استفاده شد که مقدار آنتالپی ذوب بلورها (ΔH_m) را به دست می‌دهد. سپس، مقدار مساحت به دست آمده بر مقدار ΔH° (مقدار آنتالپی پلیمر در حالت صددرصد بلوری) تقسیم شد. از آزمون XRD برای تعیین خواص ریزساختاری غشاها استفاده شد. این آزمون به کمک دستگاه X'Pert Pro، ساخت شرکت Panalytical سوئیس دارای آند مس با طول موج برابر 1.78897 \AA انجام شد. برای محاسبه فاصله بین زنجیره‌های پلیمر از قانون Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) استفاده شد که در آن، d فاصله بین زنجیره‌ها، θ زاویه پراش، λ طول موج پرتو X و n عدد صحیح و برابر ۱ است [۵]. همچنین برای تعیین مقدار بلورینگی غشاها با استفاده از آزمون XRD، برای هر نمونه ابتدا سطح زیر تمام پیک‌ها با روش انتگرال‌گیری محاسبه شد. سپس، سطح زیر پیک‌های بلوری به مجموع سطوح زیر پیک‌های بلوری و بی‌شکل تقسیم شد. برای بررسی گروه‌های عاملی و مشاهده تغییرات ایجادشده در ساختار شیمیایی Pebax، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR) Bruker مدل VEATOR22 ساخت آمریکا در محدوده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ به کار گرفته شد.

نتایج و بحث

بررسی ویژگی‌های ساختاری غشا

بررسی FE-SEM

شکل ۴ تصاویر مقطع عرضی غشای Pebax خالص و غشاهای Pebax-گلیسرول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشای تهیه‌شده از Pebax خالص دارای مقطعی یکنواخت و بدون نقص است. البته در برخی تصاویر، لکه‌هایی مشاهده می‌شود که می‌تواند نشانگر قطعه‌های ریز پلیمری به وجود آمده حین شکستن نمونه غشایی درون نیتروژن، ذرات گردوغبار نشسته بر غشا یا نایکنواختی ایجادشده هنگام پوشش‌دهی نمونه با طلا باشد. مطابق آنچه در تصاویر دارای بزرگ‌نمایی بیشتر از غشاها مشاهده می‌شود، غشاهای Pebax-گلیسرول در مقایسه با غشای Pebax خالص دارای مقطع ناهموارتر اما همچنان یکنواخت بوده که حاکی از سازگاری و پخش مناسب گلیسرول در شبکه Pebax است.

بررسی الگوهای XRD

الگوهای XRD غشاهای تهیه‌شده از Pebax خالص و Pebax-گلیسرول (۵، ۱۵ و ۲۵٪ وزنی) در **شکل ۵** نشان داده شده است.

در این معادله، P تراوایی گاز (Barrer)، V حجم ثابت محفظه پایین دست غشا (cm^3)، l ضخامت غشا (cm) (در اینجا به طور متوسط $220 \mu\text{m}$)، p_0 فشار خوراک (atm)، dp/dt سرعت افزایش فشار در حالت پایدار در سمت پایین دست غشا (atm/s)، A مساحت مؤثر غشا (cm^2) (در اینجا برابر با $15/9 \text{ cm}^2$) و T دمای مطلق (K) است. برای انتقال گاز در غشاهای چگال می‌توان از سازوکار انحلال-نفوذ برای بیان تراوایی برحسب حاصل ضرب عاملی سینتیکی (ضریب نفوذ، D) در عامل ترمودینامیکی (ضریب جذب یا انحلال، S) استفاده کرد [۳۶، ۳۷]:

$$P = S \times D \quad (2)$$

در این معادله، D و S به ترتیب ضریب نفوذ (cm^2/s) و ضریب انحلال ($\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg} / (\text{STP}) \text{cm}^3$) متوسط هستند. ضریب نفوذ را می‌توان با استفاده از معادله (۳) تقریب زد [۳۸]:

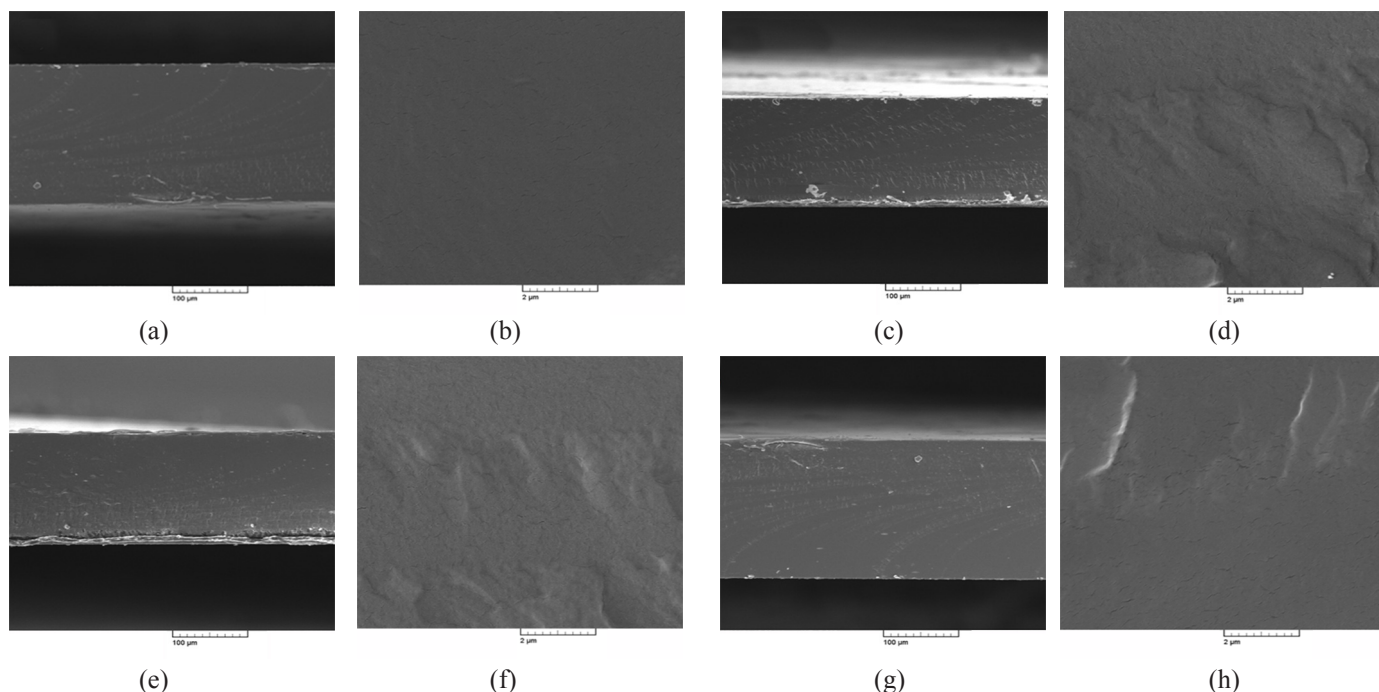
$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (3)$$

در این معادله، θ تأخیر زمانی (s) بوده و از تقاطع بخش خطی (ناحیه حالت پایدار) منحنی فشار-زمان با محور زمان به دست می‌آید. در نتیجه مقدار ضریب انحلال نیز به کمک مقادیر ضریب نفوذ و تراوایی و با استفاده از معادله (۲) ($S = P/D$) قابل محاسبه است. افزون بر این، گزینش‌پذیری ایده‌آل گاز خالص A نسبت به B با استفاده از تقسیم مقادیر تراوایی مربوط به آن‌ها که در شرایط یکسانی اندازه‌گیری شده باشد، قابل محاسبه است [۳۹]:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (4)$$

ارزیابی غشاها

برای انجام آزمون FE-SEM و به منظور مشاهده شکل‌شناسی غشاها از میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی TESCAN مدل MIRA2 ساخت جمهوری چک استفاده شد. نمونه‌های غشایی پیش از عکس‌برداری درون نیتروژن مایع شکسته شده و با دستگاه کندوپاش BAL-TEC SCD 005 ساخت کشور لیختنشتاین (Liechtenstein)، طلا اندود شدند. آزمون DSC برای ارزیابی مقدار تغییرات فاز بلوری و بی‌شکل غشا با استفاده از دستگاه Mettler Toledo مدل DSC1 ساخت سوئیس انجام شد. برای این آزمون، ۸ mg از هر نمونه با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در بازه دمایی 100°C تا 250°C زیر جو گاز نیتروژن، گرما داده شد. برای محاسبه مقدار بلورینگی غشاها



شکل ۴- تصاویر FE-SEM از مقطع عرضی غشاها در دو بزرگ‌نمایی کمتر و بیشتر: (a) و (b) Pebax خالص، (c) و (d) Pebax-گلیسرول ۵٪ وزنی، (e) و (f) Pebax-گلیسرول ۱۵٪ وزنی، (g) و (h) Pebax-گلیسرول ۲۵٪ وزنی.

Fig. 4. FE-SEM cross-sectional images of the membranes at lower and higher magnification (a) and (b) pure Pebax, (c) and (d) Pebax/Gl (5 wt%), (e) and (f) Pebax/Gl (15 wt%), (g) and (h) Pebax/Gl (25 wt%).

غشا در مقایسه با غشای Pebax خالص اندکی رشد داشته است. این تغییر می‌تواند ناشی از برهم‌کنش خوب گروه‌های هیدروکسیل گلیسرول با گروه‌های کربونیل Pebax باشد. این برهم‌کنش‌ها باعث جذب مولکول گلیسرول از سرهای قطبی آن به زنجیرهای Pebax شده و به دلیل وجود سه گروه عاملی هیدروکسیل در گلیسرول (دو گروه هیدروکسیل در دو سر انتهایی مولکول گلیسرول و یک گروه هیدروکسیل در میان مولکول)، امکان جذب آن به وسیله دو زنجیر Pebax مجاور هم وجود دارد. در اثر این کشش‌ها، فاصله زنجیرهای Pebax از یکدیگر کمتر شده و با نزدیک شدن آن‌ها، امکان ایجاد نواحی بلوری بیشتر می‌شود.

بررسی دمانگشت‌های DSC

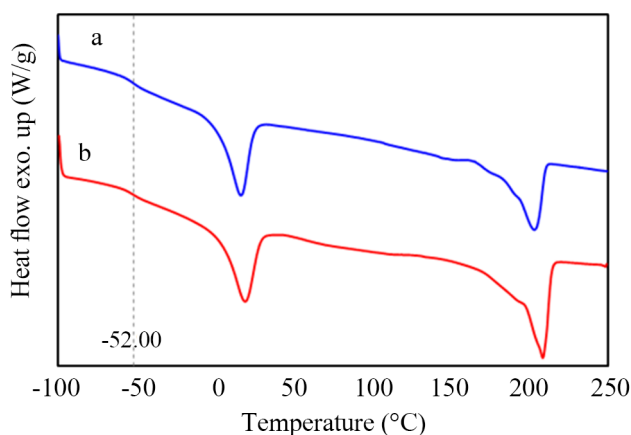
از آزمون DSC برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) نمونه‌های غشا، نحوه امتزاج‌پذیری اجزای آمیخته پلیمری و نیز تعیین بلورینگی غشاها Pebax خالص و Pebax-گلیسرول ۱۵٪ وزنی استفاده شد. دمای انتقال شیشه‌ای می‌تواند نشانی از مقاومت گرمایی پلیمر باشد. هر چه این دما بیشتر باشد، مقاومت گرمایی پلیمر بیشتر است. با توجه به نتایج در شکل ۶، دمای انتقال شیشه‌ای Pebax خالص 52°C - بوده

غشای Pebax 1657 دارای پیک‌های مختلفی در موقعیت‌های ۲۰ معادل با ۱۱، ۲۴ و $49/9^{\circ}$ است که پیک‌های ۲۰ معادل ۲۴ و $49/9^{\circ}$ مربوط به ناحیه بلوری بخش پلی‌آمید و پیوند هیدروژنی است [۴۰، ۴۱]. وجود گلیسرول در ساختار Pebax (به دلیل امکان ایجاد اختلال در پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربونیل زنجیرهای Pebax) می‌تواند موجب کاهش بلورینگی غشا و نیز افزایش حجم آزاد به سمت ساختاری با انبساط بیشتر شود. این تغییرات باعث افزایش تحرک زنجیرهای پلیمر و کاهش تراکم زنجیرها در شبکه غشا می‌شود که نتیجه این موضوع می‌تواند نزدیک شدن زنجیرهای پلیمر (در اثر افزایش تحرک زنجیرهای پلیمر) و کاهش فاصله بین زنجیری (d-spacing) و در نتیجه کاهش تراوایی غشای Pebax-گلیسرول ۱۵٪ وزنی در مقایسه با غشای Pebax خالص باشد. برای تأیید این ادعا، مقادیر بلورینگی غشاها دارای مقادیر مختلف گلیسرول محاسبه شده و مقادیر به دست آمده از محاسبات به همراه نتایج مربوط به محاسبات فاصله بین زنجیرها در جدول ۲ آمده است. در این باره، برای محاسبه بلورینگی هر نمونه غشا، سطح زیر پیک‌های بلوری به مجموع سطوح زیر پیک‌های بلوری و بی‌شکل نمونه تقسیم می‌شود. شایان ذکر است، در مقادیر گلیسرول کم (۵٪) بلورینگی

هستند. در سامانه امتزاج پذیر، دمای انتقال شیشه‌ای سامانه به دمای انتقال شیشه‌ای فاز حاکم نزدیک تر است. در این پژوهش، نیز دمای انتقال شیشه‌ای غشای Pebax-گلیسرول ۱۵٪ وزنی ۵۲/۹۳°C- گزارش شده است که به دمای انتقال شیشه‌ای Pebax (۵۲°C-) که فاز حاکم بوده، نزدیک تر است. درجه بلورینگی غشاها با استفاده از معادله (۵) محاسبه شد که در این معادله ΔH_m آنتالپی ذوب بلورهاست و با محاسبه مساحت زیر پیک‌های مربوط در نمودار به دست می‌آید. ΔH^0 نیز آنتالپی ذوب پلیمر در حالت صددرصد بلوری پلیمر است که برای قطعه‌های پلی آمید و پلی اتر در Pebax به ترتیب برابر ۲۳۰ و ۱۶۶/۴ J/g است [۴۵،۴۶]:

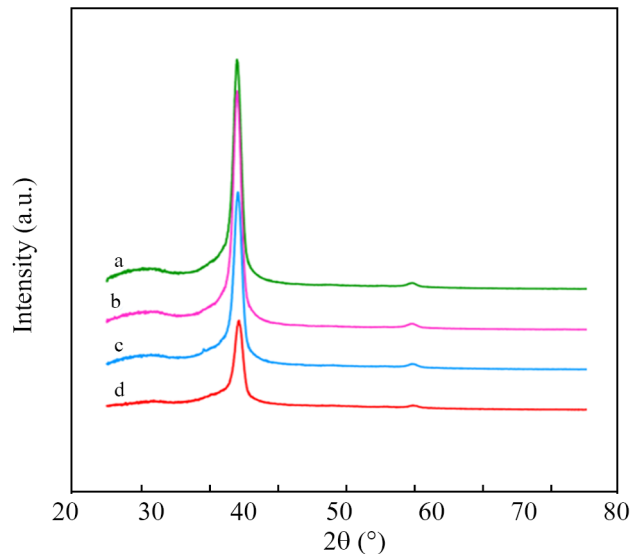
$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0} \quad (5)$$

در **جدول ۳** نتایج محاسبات درجه بلورینگی با استفاده از آزمون DSC برای غشاهای Pebax خالص و Pebax-گلیسرول ۱۵٪ وزنی آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن گلیسرول (که دارای دمای انتقال شیشه‌ای خیلی کم است) در شبکه پلیمری Pebax، سبب کاهش درجه بلورینگی غشای حاصل شده است. در واقع، به دلیل برهم‌کنش گروه‌های هیدروکسیل گلیسرول و گروه‌های کربونیل Pebax، پیوند هیدروژنی بین گروه‌های کربونیل زنجیرهای پلیمری دچار اختلال می‌شود و تحرک زنجیرهای پلیمری افزایش می‌یابد که موجب کاهش بلورینگی (مطابق با نتایج حاصل از XRD) می‌شود.



شکل ۶- دمانگاشت‌های DSC غشاها: (a) Pebax خالص و (b) Pebax-گلیسرول ۱۵٪ وزنی.

Fig. 6. DSC thermograms of the membranes: (a) pure Pebax and (b) Pebax/Gl (15 wt%).



شکل ۵- الگوهای XRD غشاها: (a) Pebax خالص و Pebax-گلیسرول ۵٪ وزنی، (b) ۵٪ وزنی، (c) ۱۵٪ وزنی و (d) ۲۵٪ وزنی.

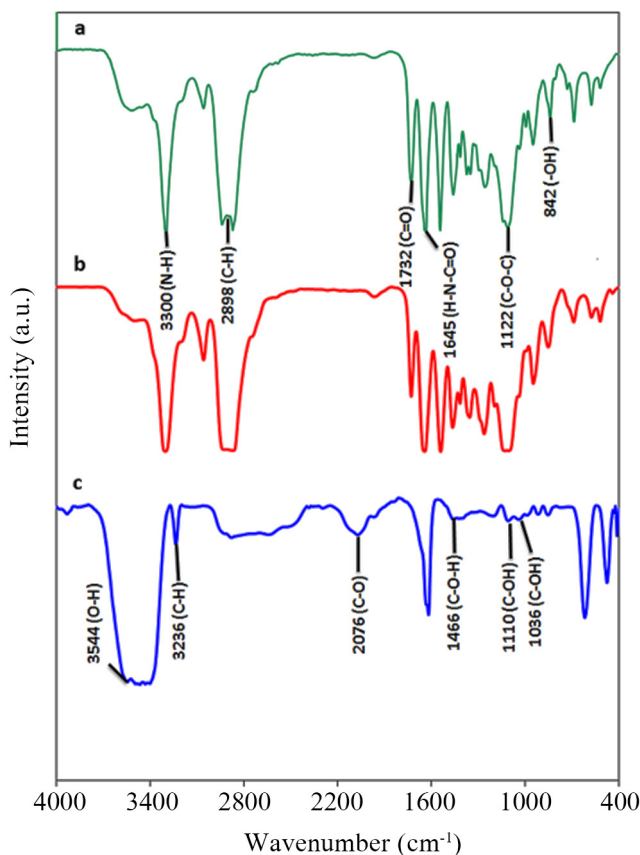
Fig. 5. XRD patterns of the membranes: (a) pure Pebax, and Pebax/Gl (b) 5 wt%, (c) 15 wt% and (d) 25 wt%.

که مربوط به بخش نرم آن یعنی پلی اتیلن اکسید است و با نتایج دیگران همخوانی دارد [۴۲-۴۴]. همان‌طور که در این **شکل** مشاهده می‌شود با افزودن گلیسرول، دمای انتقال شیشه‌ای اندکی کمتر شده و به ۵۲/۹۳°C- رسیده است که بیانگر کاهش بلورینگی غشا و تقویت خاصیت لاستیکی Pebax است. درباره امتزاج پذیری Pebax-گلیسرول نیز می‌توان از داده‌های مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای استفاده کرد. در واقع، اگر سامانه تشکیل شده از دو یا چند جزء (با دماهای انتقال شیشه‌ای متفاوت)، تنها یک دمای انتقال شیشه‌ای به دست دهد، بیانگر آن است که مواد تشکیل دهنده سامانه امتزاج پذیر

جدول ۲- مقادیر بلورینگی و فاصله بین زنجیرها در غشاهای Pebax خالص و Pebax-گلیسرول (۵، ۱۵، ۲۵٪ وزنی) با استفاده از آزمون XRD

Table 2. The d-spacing and crystallinity values (based on the XRD results) for the pure Pebax and Pebax/Gl (5, 15 and 25 wt%) membranes.

Membranes	Crystallinity (%)	d-Spacing (Å)
Pebax	30.42	3.692
Pebax/Gl (5 wt%)	33.55	3.691
Pebax/Gl (15 wt%)	28.85	3.674
Pebax/Gl (25 wt%)	21.18	3.659



شکل ۷-طیف‌های FTIR: (a) غشای Pebax خالص، (b) غشای Pebax-گلیسرول (۱۵٪ وزنی) و (c) گلیسرول مایع.

Fig. 7. FTIR spectra of: (a) pure Pebax membrane, (b) Pebax/Gl membrane (15 wt%), and (c) pure Gl.

گروه هیدروکسیل در میان مولکول، امکان جذب آن به وسیله دو زنجیر Pebax مجاور هم وجود دارد. در اثر این کشش‌ها، فاصله زنجیرهای Pebax از یکدیگر کمتر شده و با نزدیک شدن آن‌ها، امکان ایجاد نواحی بلوری بیشتر می‌شود. همان‌طور که در بخش قبل

بررسی طیف‌سنجی FTIR

نتایج طیف‌سنجی FTIR برای Pebax، گلیسرول و غشای بهینه در این مطالعه (Pebax-گلیسرول ۱۵٪ وزنی) در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۷ (a) مشاهده می‌شود، غشای Pebax خالص دارای نوارهای جذبی در عددهای موجی ۱۷۳۲، ۱۱۲۲، ۸۴۲ و 2893 cm^{-1} است که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه‌های OH، C-O-C، C=O و CH_3 مربوط می‌شود. افزون بر این، نوارهای مشاهده‌شده در موقعیت‌های 1645 cm^{-1} و 3300 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های H-N-C=O و CH_3 است [۴۸]. در شکل ۷ (c) نیز، نوارهای مشاهده‌شده در موقعیت‌های 3544 ، 3236 ، 2076 و 1466 cm^{-1} تا 1110 cm^{-1} به ترتیب وجود گروه‌های O-H، C-H، C-O، C-O-H، C-OH و C-OH را در گلیسرول تأیید می‌کند [۴۹،۵۰]. همچنین، طیف FTIR غشای Pebax-گلیسرول (شکل ۷ (b)) هیچ نوار جذبی بجز آنچه مربوط به مواد تشکیل‌دهنده غشاست، ظاهر نشده است و فقط شدت برخی از این نوارها تغییر کرده که نشانگر برهم‌کنش فیزیکی Pebax و گلیسرول است.

تراوایی و گزینش‌پذیری

در جدول ۴ مقادیر تراوایی CO_2 و N_2 و نیز گزینش‌پذیری CO_2/N_2 ، ضرایب نفوذ و انحلال برای غشاهای Pebax-گلیسرول اندازه‌گیری شده در فشار ۲ bar و دمای 25°C آمده است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری تراوایی گازها در این جدول نشان می‌دهد، در فشار ثابت با افزودن ۵٪ وزنی گلیسرول در ساختار غشای Pebax، تراوایی CO_2 کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش، برهم‌کنش خوب گروه‌های هیدروکسیل گلیسرول با گروه‌های کربونیل Pebax است. این برهم‌کنش‌ها باعث جذب مولکول گلیسرول از سرهای قطبی خود به زنجیرهای Pebax شده و به دلیل وجود سه گروه عاملی هیدروکسیل در گلیسرول (دو گروه هیدروکسیل در دو سر انتهایی مولکول گلیسرول و یک

جدول ۳- مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای، آنتالپی ذوب و درجه بلورینگی غشاهای Pebax خالص و Pebax-گلیسرول ۱۵٪ وزنی با استفاده از آزمون DSC. Table 3. Glassy transition temperature, melting enthalpy and degree of crystallinity values (based on the DSC results) of the pure Pebax and Pebax/Gl (15 wt%) membranes.

Membrane	T_g ($^\circ\text{C}$)	$\Delta H_{m, \text{PEO}}$ (J/g)	$\Delta H_{m, \text{PA}}$ (J/g)	$X_{c, \text{PEO}}$ (%)	$X_{c, \text{PA}}$ (%)	$X_{c, \text{Total}}$ (%)
Pebax	-52	22.313	25.987	22.35	25.25	24.71
Pebax/Gl (15 wt%)	-52.93	22.193	25.875	22.23	28.12	24.58
Glycerol*	-70	-	-	-	-	-

*The T_g data of glycerol was adopted from ref. [47].

*داده مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای گلیسرول خالص از مرجع [۴۷] گرفته شده است.

جدول ۴- مقادیر تراوایی گازهای CO₂ و N₂، گزینش پذیری CO₂/N₂، ضرایب نفوذ و انحلال پذیری این گازها در غشاهای آمیخته‌ای Pebax-گلیسرول در فشار ۲ bar و دمای ۲۵°C.

Table 3. CO₂ and N₂ permeability, CO₂/N₂ selectivity and the diffusion and solubility coefficients values of the gases in Pebax and Pebax/GI (5, 15 and 25 wt%) blend membranes at pressure of 2 bar and temperature of 25°C.

Membrane	CO ₂ Permeability* (P _{CO₂})	CO ₂ Diffusion coefficient** (D _{CO₂})	CO ₂ Solubility coefficient*** (S _{CO₂})	N ₂ Permeability* (P _{N₂})	N ₂ Diffusion coefficient** (D _{N₂})	N ₂ Solubility coefficient*** (S _{N₂})	Diffusion selectivity (D _{CO₂} /D _{N₂})	Solubility selectivity (S _{CO₂} /S _{N₂})	Selectivity (P _{CO₂} /P _{N₂})
Pebax	51.02	50	0.0102	0.637	4.55	0.00140	11.00	7.29	80.2
Pebax/GI (5 wt%)	32.00	7.50	0.0427	0.346	0.852	0.00407	8.80	10.50	92.4
Pebax/GI (10 wt%)	35.21	8.01	0.0440	0.234	0.335	0.00700	23.92	6.28	150.3
Pebax/GI (15 wt%)	37.34	8.31	0.0449	0.195	0.281	0.00693	29.61	6.48	191.9
Pebax/GI (20 wt%)	38.41	10.70	0.0358	0.296	0.718	0.00412	14.91	8.69	129.6
Pebax/GI (25 wt%)	45.32	18.40	0.0246	0.569	1.91	0.00298	9.65	8.26	79.6

*Permeability (1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³(STP).cm/(cm².s.cmHg))

*تراوایی (1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³(STP).cm/(cm².s.cmHg))

**Diffusion coefficient (cm²/s) × 10⁸

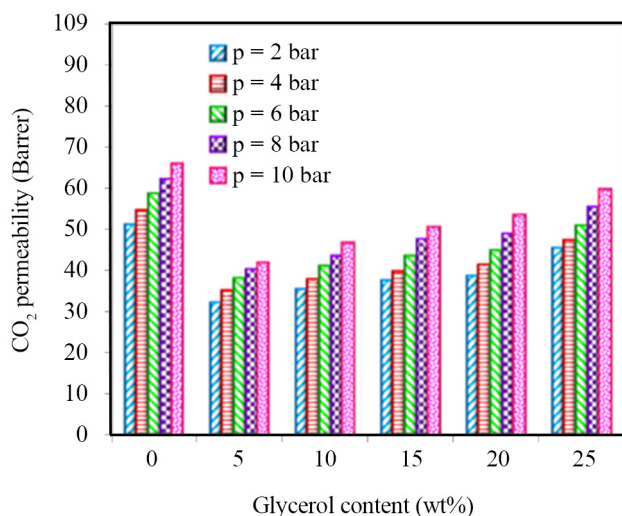
**ضریب نفوذ (cm²/s) × 10⁸

*** Solubility coefficient [cm³(STP)/(cm³.cmHg)]

***ضریب انحلال پذیری [cm³(STP)/(cm³.cmHg)]

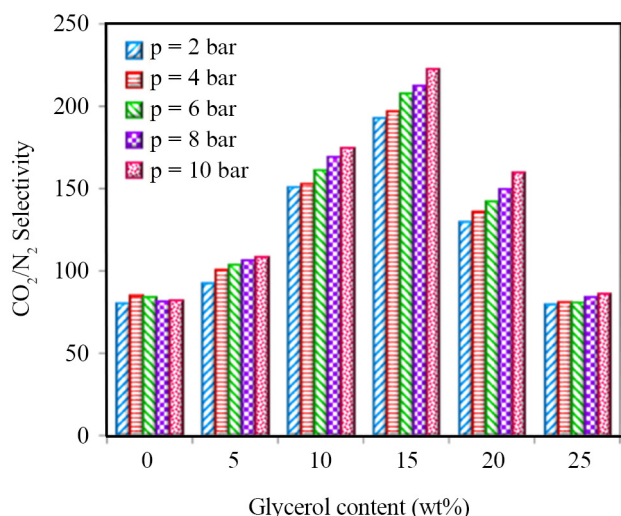
غلبه آن بر کاهش بلورینگی، تراوایی این گاز همچنان کاهش می‌یابد. زیرا، N₂ از نظر اندازه نسبت به CO₂ گاز بزرگ‌تری است و افزون بر این، عبور این گاز از غشا، نفوذ-کنترل است (مرتب‌بزرگی داده‌های ضریب نفوذ این گاز در مقایسه با ضریب انحلال آن در غشا در جدول ۴ شاهد این ادعاست). در مقدار ۱۵٪ وزنی گلیسرول، تراوایی N₂ به حداقل مقدار رسیده است. اما پس از آن، با افزایش مقدار گلیسرول، یعنی ۲۰٪ و به‌ویژه در ۲۵٪، مولکول‌های گلیسرول که

شرح داده شد، بلوری شدن در مقدار ۵٪ وزنی گلیسرول با استفاده از آزمون XRD بررسی و افزایش بلورینگی تأیید شد. از آنجا که عبور مولکول‌های گاز از این نواحی بلوری کندتر انجام می‌شود، تراوایی نیز کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، با افزایش مقدار گلیسرول تا ۲۵٪ وزنی، پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های کربونیل بخش پلی‌آمید دچار اختلال می‌شود و هم‌زمان با آرایش جدید زنجیرها، بلورینگی کاهش می‌یابد. از طرفی مولکول‌های گلیسرول که در ماتریس Pebax پخش شده‌اند، فرصت می‌یابند تا به یکدیگر نزدیک شده و با افزایش انحلال‌پذیری CO₂ در نواحی غنی از گلیسرول، به افزایش تراوایی CO₂ کمک شود. افزون بر این، نفوذ در مایعات (گلیسرول) نسبت به نفوذ در جامدات (Pebax) بسیار بیشتر است. این موضوع با توجه روند مشاهده‌شده در افزایش ضرایب نفوذ با افزایش مقدار گلیسرول در جدول ۴ قابل تأیید است. در فشار ۲ bar برای غشاهای آمیخته‌ای با افزایش مقدار گلیسرول از ۵٪ به ۲۵٪، تراوایی CO₂ بیش از ۴۲٪ افزایش داشته است، هر چند که در مقایسه با Pebax خالص تراوایی CO₂ حدود ۱۱٪ کاهش یافته است.



شکل ۸- اثر مقدار گلیسرول و فشار بر تراوایی CO₂ در غشای آمیخته‌ای.
Fig. 8. Effect of glycerol content and feed pressure on the CO₂ permeability of blend membrane.

درباره گاز غیرقطبی N₂، با افزایش مقدار گلیسرول از ۰٪ تا ۵٪ وزنی، تراوایی N₂ به دلیل افزایش بلورینگی (که در پاراگراف قبل به‌طور کامل بحث شد)، متراکم‌تر شدن ساختار غشا و در نتیجه کاهش فضاهای خالی کم شده است. در مقادیر بیش از ۵٪ وزنی گلیسرول، یعنی ۱۰٪، هر چند بلورینگی کمتر می‌شود (که در نتیجه این کاهش، تراوایی باید زیاد شود)، ولی با کاهش d-spacing (تراکم زنجیرها) و



شکل ۱۰- اثر مقدار گلیسرول و فشار بر گزینش پذیری CO₂/N₂ در غشای آمیخته‌ای.

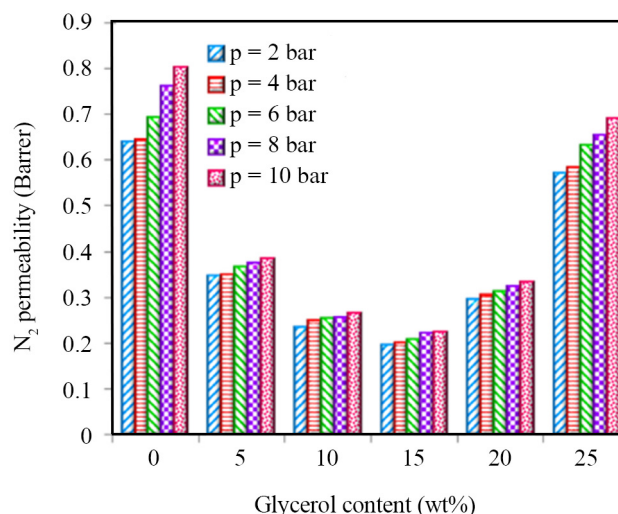
Fig. 10. Effect of glycerol content and feed pressure on the CO₂/N₂ selectivity of blend membrane.

نزدیک به دمای محیط (جدول ۵)، با افزایش فشار، غلظت آن در شبکه پلیمر افزایش می‌یابد. با توجه به برهم‌کنش زیاد CO₂ و گروه‌های عاملی هیدروکسیل و کربونیل زنجیرهای پلیمر، این افزایش غلظت به اثر نرم‌شوندگی منجر می‌شود که باعث عبور راحت‌تر مولکول‌های CO₂ از میان شبکه پلیمر شده و در نتیجه، تراوایی بیشتری حاصل می‌شود.

در شکل ۹ نیز با افزایش فشار، تراوایی N₂ افزایش می‌یابد. در واقع، در گازهای سبک مانند N₂ که برهم‌کنش خاصی با زنجیرهای پلیمر ندارند، تراوایی بیشتر تحت تأثیر نفوذ است. با افزایش فشار، نیروی محرکه انتقال جرم زیاد می‌شود که در نتیجه آن نفوذ و تراوایی افزایش می‌یابد. در شکل ۱۰ نیز به دلیل اثر بیشتر فشار بر تراوایی CO₂، با افزایش فشار گزینش‌پذیری CO₂/N₂ افزایش می‌یابد. با افزایش فشار از ۲ bar به ۱۰ bar، گزینش‌پذیری غشای آمیخته‌ای بهینه با ۱۵٪ وزنی گلیسرول، ۱۶٪ افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، غشاهای آمیخته‌ای Pebax-گلیسرول (۲۵٪-۰ وزنی) به روش ریخته‌گری محلولی-تبخیر حلال ساخته شدند. با بررسی تراوایی گازهای خالص، عملکرد غشاهای آمیخته‌ای در جداسازی گاز CO₂ از N₂ در فشار خوراک ۱۰-۲ bar و دمای ۲۵°C بررسی



شکل ۹- اثر مقدار گلیسرول و فشار بر تراوایی N₂ در غشای آمیخته‌ای.

Fig. 9. Effect of glycerol content and feed pressure on the N₂ permeability of blend membrane.

در ماتریس Pebax پخش شده‌اند، فرصت می‌یابند تا به یکدیگر نزدیک شده و فازهای غنی از گلیسرول در مقیاس مولکولی تشکیل شوند. این نواحی غنی از مایع گلیسرول، باعث عبور شایان توجه مولکول‌های N₂ می‌شوند، زیرا نفوذ در مایعات (گلیسرول) نسبت به نفوذ در جامدات (Pebax) بسیار بیشتر است. این موضوع با توجه به روند مشاهده‌شده در افزایش ضرایب نفوذ مولکول‌های N₂ با افزایش مقدار گلیسرول در جدول ۴ قابل تأیید است.

اثر فشار بر تراوایی و گزینش‌پذیری

شکل‌های ۸ تا ۱۰ به ترتیب نمودارهای تغییر تراوایی کربن دی‌اکسید، تراوایی نیتروژن و گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید-نیتروژن را با تغییر فشار در بازه ۱۰-۲ bar و مقدار گلیسرول (۲۵٪-۰ وزنی) نشان می‌دهد. در شکل ۸ مشاهده می‌شود، با افزایش فشار، تراوایی CO₂ افزایش می‌یابد. زیرا، افزایش فشار نیروی محرکه بیشتری را برای انتقال جرم فراهم می‌کند که در اثر آن نفوذ از میان حجم آزاد غشا افزایش می‌یابد. همچنین، به دلیل میعان‌پذیری زیاد گاز CO₂ در دماهای

جدول ۵- خواص گازهای استفاده‌شده در این پژوهش [۵۱].

Table 5. Properties of the gases used in this work [51].

Gas	Kinetic diameter (Å)	Condensability (K)
CO ₂	3.30	195
N ₂	3.64	71

گلیسرول در ساختار غشا سبب کاهش بلورینگی غشا می‌شود. وجود مقدار کم گلیسرول در ساختار Pebax موجب کاهش فاصله بین زنجیری و نیز توزیع حجم آزاد به سمت ساختاری با انبساط کمتر و منظم‌تر می‌شود. این تغییرات باعث کاهش تحرک زنجیرهای پلیمر و افزایش تراکم زنجیرها در شبکه غشا می‌شود که نتیجه این موضوع کاهش تراوایی غشای Pebax-گلیسرول ۵٪ در مقایسه با غشای Pebax خالص است. همچنین آزمون DSC نشان داد، پس از افزودن گلیسرول، دمای انتقال شیشه‌ای غشا اندکی کمتر شد که حاکی از تقویت خاصیت لاستیکی Pebax در مجاورت گلیسرول است. آزمون FTIR نیز مشخص کرد، هیچ نوار جذبی جدیدی در اثر آمیخته‌سازی ظاهر نشده است که نشان می‌دهد، برهم‌کنش بین Pebax و گلیسرول فیزیکی بوده است.

شد. همچنین، ضرایب نفوذ و انحلال‌پذیری این گازها محاسبه شد. با افزودن گلیسرول در ماتریس Pebax، تراوایی CO₂ نسبت به غشای Pebax خالص مقداری کاهش یافت. اما، گزینش‌پذیری CO₂/N₂ به‌طور چشمگیری افزایش یافت. در فشار ۱۰ bar، گزینش‌پذیری غشای آمیخته‌ای با ۱۵٪ وزنی گلیسرول، ۱۷۲٪ بیشتر از غشای پلیمری Pebax خالص است، در حالی که تراوایی CO₂، ۲۳٪ کاهش یافت. بنابراین غشای آمیخته‌ای دارای ۱۵٪ وزنی گلیسرول، با داشتن تراوایی مناسب CO₂ و بیشترین مقدار گزینش‌پذیری CO₂/N₂ به‌عنوان غشای بهینه انتخاب شد. تصویر SEM غشای Pebax خالص، مقطع یکنواخت و بدون نقصی را نشان داد. تصویر SEM غشای Pebax-گلیسرول نیز بیانگر سازگاری و پخش مناسب گلیسرول در شبکه Pebax بود. آزمون XRD مشخص کرد، افزایش

مراجع

1. 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 Mixed Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 131-147, 2015.
2. Casper J.K., *Greenhouse Gases: Worldwide Impacts*, Infobase, New York, 2010.
3. Sanaeepur S., Sanaeepur H., Kargari A., and Habibi M.H., Renewable Energies: Climate-Change Mitigation and International Climate Policy, *Int. J. Sustain. Energ.*, **33**, 203-212, 2014.
4. Ghasemi Estahbanati E., Omidkhan M., and Ebadi Amooghin A., Interfacial Design of Ternary Mixed Matrix Membranes Containing Pebax 1657/Silver-Nanopowder/[BMIM][BF₄] for Improved CO₂ Separation Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 10094-10105, 2017.
5. 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.
6. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A., 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.
7. 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. Purif. Technol.*, **80**, 499-508, 2011.
8. 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.
9. Khalilnejad I., Kargari A., and Sanaeepur H., Preparation and Characterization of (Pebax 1657+Silica Nanoparticle)/PVC Mixed Matrix Composite Membrane for CO₂/N₂ Separation, *Chem. Pap.*, **71**, 803-818, 2017.
10. Ebadi Amooghin A., Sanaeepur H., Omidkhan M., and Kargari A., Ship-In-A-Bottle, a New Synthesis Strategy for Preparing Novel Hybrid Host-Guest Nanocomposites for Highly Selective Membrane Gas Separation, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 1751-1771, 2018.
11. 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.
12. Khalilnejad I., Sanaeepur H., and Kargari A., Preparation of Poly(ether-6-block-amide)/PVC Thin Film Composite Membrane for CO₂ Separation: Effect of Top Layer Thickness and Operating Parameters, *J. Membr. Sci. Res.*, **1**, 124-129, 2015.
13. Ebadi Amooghin A., Sanaeepur H., Zamani Pedram M.,

- Omidkhan M. and Kargari A., New Advances in Polymeric Membranes for CO₂ Separation, *Polymer Science: Research Advances, Practical Applications and Educational Aspects*, Méndez-Vilas A. and Solano-Martín A. (Eds.), Formatex Research Center, Badajoz, Spain, 354-368, 2016.
14. 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.
 15. Rezakazemi M., Ebadi Amooghin A., Montazer-Rahmati M.M., Ismail A.F., and Matsuura T., State-of-the-Art Membrane Based CO₂ Separation Using Mixed Matrix Membranes (MMMs): An Overview on Current Status and Future Directions, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 817-861, 2014.
 16. Sanaeepur H., Kargari A., Nasernejad B., Ebadi Amooghin A., and Omidkhan M., A Novel Co²⁺ Exchanged Zeolite Y/Cellulose Acetate Mixed Matrix Membrane For CO₂/N₂ Separation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **60**, 403-413, 2016.
 17. Abedini R. and Omidkhan M., A Mixed Matrix Membrane of Poly(4-methyl-1-pentyne) Filled with MIL 53 Particles and Its Application in Separation of Carbon Dioxide and Nitrogen Gas Mixtures, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 127-138, 2016.
 18. Zamani Pedram M., Omidkhan M.R., Ebadi Amooghin A., Yaghani R., and Moghadam F., DEA Impregnated Cross-Linked Polyvinyl Alcohol/Glutaraldehyde Polymeric Systems as CO₂/CH₄ Gas Separation Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 477-489, 2013.
 19. 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.
 20. Bandehali S., Kargari A., Moghadassi A., Sanaeepur H., and Ghanbari D., Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly(vinyl acetate)/Nanosilica Mixed Matrix Membrane for He/CH₄ Separation, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **9**, 638-644, 2014.
 21. Kargari A. and Sanaeepur H., Application of Membrane Gas Separation Processes in Petroleum Industry, Pant K.K., Sinha S., and Bajpai S. (Eds.), *Advances in Petroleum Engineering I Refining*, LLC, Houston, USA, 592-622, 2015.
 22. Ebadi Amooghin A., Omidkhan M., Sanaeepur H., and Kargari A., Preparation and Characterization of Ag⁺ Ion-Exchanged Zeolite-Matrimid®5218 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation, *J. Energy Chem.*, **25**, 450-462, 2016.
 23. Alavi S.A., Kargari A., Karimi M., Sanaeepur H., and Larjii 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.
 24. Feng S., Ren J., Li H., Hua K., Li X., and Deng M., Polyvinyl Acetate/Poly(amide-12-*b*-ethylene oxide) Blend Membranes for Carbon Dioxide Separation, *J. Energ. Chem.*, **22**, 837-844, 2013.
 25. Dong G., Li H., and Chen V., Challenges and Opportunities for Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 4610-4630, 2013.
 26. 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. Membr. Sci.*, **352**, 126-135, 2010.
 27. Yave W., Car A., Peinemann K.V., Shaikh M.Q., Rätzke K., and Faupel F., Gas Permeability and Free Volume in Poly(amide-*b*-ethylene oxide)/Polyethylene Glycol Blend Membranes, *J. Membr. Sci.*, **339**, 177-183, 2009.
 28. Dia Z., Bai L., Navik Hval K., Zhang X., Zhang S., and Deng L., Pebax®/TSIL Blend Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation, *Sci. China Chem.*, **59**, 538-546, 2016.
 29. Bernardo P., Jansen J.C., Bazzarelli F., Tasselli F., Fuoco A., Friess K., Izák P., and Jarmarová V., Gas Transport Properties of Pebax/Temperature Ionic Liquid Gel Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **97**, 73-82, 2012.
 30. Shishatskiy S., Pauls J.R., Nunes S.P, and Peinemann K.-V., Quaternary Ammonium Membrane Materials for CO₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **359**, 44-53, 2010.
 31. Ghadimi A., Amirilargani M., Mohammadi T., Kasiri N., and Sadatnia B., Preparation of Alloyed Poly(ether block amide)/Poly(ethylene glycol diacrylate) Membranes for Separation of CO₂/H₂ (Syngas Application), *J. Membr. Sci.*, **458**, 14-26, 2014.
 32. Rabiee H., Soltanieh M., Mousavi S.A., and Ghadimi A., Improvement in CO₂/H₂ Separation by Fabrication of Poly(ether-*b*-amide6)/Glycerol Triacetate Gel Membranes, *J. Membr. Sci.*, **469**, 43-58, 2014.
 33. Car A., Yave W., Peinemann K.-V., and Stropnik C., Tailoring Polymeric Membrane Based on Segmented Block Copolymers for CO₂ Separation, *Membrane Gas Separation*, Yampolskii Y. and Freeman B.D. (Eds.), , John Wiley and Sons Ltd., United Kingdom, 227-253, 2010.
 34. Reijerkerk S.R., *Polyether Based Block Copolymer Membranes for CO₂ Separation*, PhD Thesis, Membrane Science

- and Technology group, University of Twente, Enschede, Netherlands, 2010.
35. 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.
 36. Ranjbaran F., Omidkhah M.R., and Ebadi Amooghin A., The Novel Elvaloy4170/Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes: Fabrication, Characterization and Gas Separation Study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **49**, 220-228, 2015.
 37. 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.
 38. Ebadi Amooghin A., Omidkhah M., and Kargari A., The Effects of Aminosilane Grafting on NaY Zeolite-Matrimid®5218 Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation, *J. Membr. Sci.*, **490**, 364-379, 2015.
 39. Alavi S.A., Kargari A., Sanaeepur H., and Karimi M., Preparation and Characterization of PDMS/Zeolite 4A/PAN Mixed Matrix Thin Film Composite Membrane for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ Separations, *Res. Chem. Intermed.*, **43**, 2959-2984, 2017.
 40. Kim J.H., Ha S.Y., and Lee Y.M., Gas Permeation of Poly(amide-6-*b*-ethylene oxide) Copolymer, *J. Membr. Sci.*, **190**, 179-193, 2001.
 41. Kim J.H. and Lee Y.M., Gas Permeation Properties of Poly(amide-6-*b*-ethylene oxide)-Silica Hybrid Membranes, *J. Membr. Sci.*, **193**, 209-225, 2001.
 42. Rahman M., Filiz V., Shishatskiy S., Abetz C., Neumann S., Bolmer S., Khan M.M., and Abetz V., Pebax with PEG Functionalized POSS as Nanocomposite Membranes for CO₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **437**, 286-297, 2013.
 43. Dai Y., Ruan X., Yan Z., Yang K., Yu M., Li H., Zhao W., and He G., Imidazole Functionalized Graphene Oxide/Pebax Mixed Matrix Membranes for Efficient CO₂ Capture, *Sep. Purif. Technol.*, **166**, 171-180, 2016.
 44. Shamsabadi A.A., Seidi F., Salehi E., Nozari M., Rahimpour A., and Soroush M., Efficient CO₂-Removal Using Novel Mixed-Matrix Membranes with Modified TiO₂ Nanoparticles, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4011-4025, 2017.
 45. Car A., Stropnik C., Yave W., and Peinemann K.-V., Pebax/Polyethylene Glycol Blend Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation: Performance with Mixed Gases, *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 110-117, 2008.
 46. Wu H., Fang X., Zhang X., Jiang Z., Li B., and Ma X., Cellulose Acetate-Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Blend Membrane for Pervaporation Separation of Methanol/MTBE Mixtures, *Sep. Purif. Technol.*, **64**, 183-191, 2008.
 47. PerkinElmer, T_g of Glycerine Using a Stainless Steel Gauze Scaffold, <https://www.perkinelmer.com>, Available in 2011.
 48. Hosseinzadeh Beiragh H., Omidkhah M., Abedini R., Khosravi T., and Pakseresht S., Synthesis and Characterization of Poly(ether-*block*-amide) Mixed Matrix Membranes Incorporated by Nanoporous ZSM-5 Particles for CO₂/CH₄ Separation, *J. Chem. Eng.*, **11**, 522-532, 2016.
 49. Kongjao S., Damronglerd S., and Hunsom M., Purification of Crude Glycerol Derived from Waste Used-Oil Methyl Ester Plant, *J. Chem. Eng.*, **27**, 944-949, 2010.
 50. Gomez Siurana A., Marcilla A., Beltran M., Berenguer D., Martinez Castellanos I., and Menargues S., TGA/FTIR Study of Tobacco and Glycerol-Tobacco Mixtures, *Thermochim. Acta*, **573**, 146-157, 2013.
 51. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A., Kargari A., Moradi S., and Ghanbari D., A Novel Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly(ethylene glycol) Membrane: Preparation, Characterization, and Gas Permeation Study, *Polym. Adv. Technol.*, **23**, 1207-1218, 2012.