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

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 29, No. 3, 231-247
August-September 2016
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

Preparation of Ethylene Vinyl Acetate/Zeolite 4A Mixed Matrix Membrane for CO_2/N_2 Gas Separation

Iman Khalilinejad[1], Ali Kargari[1,2*], and Hamidreza Sanaeepur[3]

1. Membrane Processes Research Laboratory, Department of Petrochemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Mahshahr Campus, P.O. Box: 415, Mahshahr, Iran
2. 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: 15 May 2015, accepted: 12 May 2016

ABSTRACT

A great contribution in research activities on carbon dioxide (CO_2) separation, as the most important challenge in greenhouse gases control, has been made to develop new polymeric membranes. In this case, mixed matrix membranes (MMMs), comprised of rigid particles dispersed in a continuous polymeric matrix, was proposed as an effective method to improve the separation properties of polymeric membranes. In this research, ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer and zeolite 4A powders were applied to prepare MMMs using solution casting/solvent evaporation method and CO_2/N_2 separation performance of the membranes was examined under different feed pressures (3-8 bar) and operating temperatures (25-50°C). Morphological and structural characterizations of the membranes were evaluated using scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), density and solvent-induced swelling measurements. The gas permeability measurements through the constant-volume method showed the permeability of two gases increased in the presence of zeolite 4A nanoparticles in the polymer matrix. Calculation of diffusivity coefficients of gases revealed that improvement in the diffusivity of all gases into membrane matrix was the main reason for permeability enhancement. In addition, the increase in the CO_2/N_2 ideal selectivity with the presence of zeolite 4A nanoparticles in the polymer matrix was attributed to the increment in CO_2/N_2 diffusion selectivity. Under optimum condition, with the addition of 10 wt% zeolite 4A nanoparticles into the membrane matrix, the CO_2 permeability increased from 20.81 to 35.24 Barrer and its related selectivity increased 20% compared to that of neat EVA membrane. Furthermore, the membrane performances increased upon feed pressure rise, while the selectivity decreased with the increase in temperature.

Keywords:
mixed matrix membrane,
ethylene vinyl acetate,
zeolite 4A,
gas separation,
carbon dioxide.

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

Please cite this article using:
Khalilinejad I., Kargari A., and Sanaeepur H., Preparation of Ethylene Vinyl Acetate/Zeolite 4A Mixed Matrix Membrane for CO_2/N_2 Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 231-247, 2016.

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

تهیه غشای ماتریس ترکیبی اتیلن وینیل استات-زئولیت 4A برای جداسازی گاز CO_2/N_2

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۳،
صفحه ۲۴۷-۲۳۱ ، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

ایمان خلیلی‌نژاد[۱]، علی کارگری[۲،۱*]، حمیدرضا سنایی‌پور[۳]

۱- ماهشهر، پردیس ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پتروشیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی، صندوق پستی ۴۱۵
۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
۳- اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۳۴۹-۸-۳۸۱۵۶

دریافت: ۱۳۹۴/۲/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۵/۲/۲۲

چکیده

سهم قابل توجهی از پژوهش‌های انجام شده در زمینه جداسازی گاز کربن دی‌اکسید (CO_2)، به‌عنوان مهم‌ترین چالش در کنترل گازهای گلخانه‌ای، به توسعه غشاهای پلیمری جدید اختصاص یافته است. در این باره، غشاهای ماتریس ترکیبی (MMMs)، یعنی ترکیبی از ذرات جامد پراکنده شده در شبکه پیوسته پلیمر، به‌عنوان راهکار مؤثری برای بهبود کارایی غشاهای پلیمری جداسازی گاز مطرح شده است. در این پژوهش، غشاهای ماتریس ترکیبی از کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) و زئولیت 4A به روش ریخته‌گری محلولی-تبخیر حلال ساخته شد و عملکرد آن‌ها در جداسازی CO_2 از نیتروژن (N_2)، در فشارهای ۸-۳ bar و دماهای عملیاتی مختلف ۵۰-۲۵ °C بررسی شد. شکل‌شناسی و ساختار این غشاها با آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، گرماوزن‌سنجی (TGA)، اندازه‌گیری چگالی و تورم حلالی بررسی شد. نتایج تراوایی گاز با استفاده از روش آزمون حجم ثابت نشان داد، تراوایی هر دو گاز در غشا با وجود ذرات زئولیت در شبکه پلیمر، به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. محاسبه ضرایب نفوذ گازها در شبکه غشا نشان داد، افزایش ضریب نفوذ با افزایش محتوای زئولیت، سهم عمده را در افزایش تراوایی گازها داشته است. همچنین، گزینش‌پذیری CO_2/N_2 با افزودن ذرات زئولیت در غشا، به دلیل بهبود گزینش‌پذیری نفوذی ایده‌آل (D_{CO2}/D_{N2}) افزایش یافته است. در حالت بهینه، تراوایی CO_2 از ۲۰/۸۱ Barrer برای غشای خالص به ۳۵/۲۴ Barrer برای غشای دارای ۱۰٪wt زئولیت افزایش یافت و گزینش‌پذیری ایده‌آل CO_2/N_2 مرتبط با آن نیز ۲۰٪ زیاد شد. افزون بر این، عملکرد غشاها با افزایش فشار بهبود پیدا کرد. همچنین، افزایش دما موجب افت گزینش‌پذیری آن‌ها شد.

واژه‌های کلیدی

غشای ماتریس ترکیبی،
اتیلن وینیل استات،
زئولیت 4A،
جداسازی گاز،
کربن دی‌اکسید

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
kargari@aut.ac.ir

مقدمه

جداسازی گاز از مهم‌ترین فرایندهای مهندسی شیمی به‌شمار می‌رود. در این باره، جداسازی کربن دی‌اکسید، به‌عنوان گازی که بیشترین حجم انتشار را در بین گازهای گلخانه‌ای دارد، از جریان گاز دودکش (flue gas) کارخانه‌ها دارای اهمیت ویژه‌ای است. بنابراین، از دیدگاه زیست‌محیطی همواره مهم‌ترین فرایندهای جداسازی به‌ویژه در زمینه کاهش گرمایش جهانی به‌شمار می‌رود. نیتروژن بیشترین سهم ترکیبات گازی دودکش‌های کارخانه‌هایی را دارد که سوخت فسیلی و زغال‌سنگ مصرف می‌کنند بنابراین، جداسازی گاز CO_2 از N_2 در مرحله پساسوختن (post-combustion) حائز اهمیت است [۱،۲]. با توجه به نیازهای صنعتی، محدوده گسترده‌ای از فناوری‌های جداسازی گاز مانند جذب فیزیکی، جذب شیمیایی، تقطیر سرمایشی و فرایندهای غشایی برای جداسازی CO_2 از ترکیب‌های گازی وجود دارد [۶-۳]. از آنجا که در فرایند جداسازی گاز به‌وسیله سامانه‌های غشایی، تغییر فاز وجود ندارد و هزینه‌های ثابت و فرایندی آن کم است، نسبت به سایر فناوری‌های جداسازی CO_2 از جریان‌های گازی ترجیح دارد [۱۱-۷].

هنگامی که خلوص زیاد مدنظر نباشد، غشاها مقرون به‌صرفه‌ترین و کارآمدترین فرایند جداسازی هستند [۷]. تاکنون بسیاری از غشاهای پلیمری به دلیل خواص بی‌نظیر آن‌ها، مانند مقاومت مکانیکی، سادگی در ساخت و کاربرد، فرایندپذیری و مصرف انرژی کم مطالعه شده‌اند [۱۹-۱۲]. با وجود این، جداسازی گاز با غشاهای پلیمری، همواره با چالشی اساسی یعنی وجود رابطه‌ای معکوس بین دو پارامتر حیاتی غشاها (تراوایی و گزینش‌پذیری) روبه‌رو بوده که کاربردهای صنعتی این دسته از غشاها را محدود کرده است [۲۳-۲۰]. مفهوم غشاهای ماتریس ترکیبی (MMMs) برای غلبه بر این معضل غشاهای پلیمری ارائه شد. در این دیدگاه، با ترکیب خواص مناسب ذرات معدنی با خواص آلی پلیمر، می‌توان به غشای جداساز گاز با تراوایی و گزینش‌پذیری زیاد و مقاومت مکانیکی و گرمایی مناسب دست یافت [۲۶-۲۴].

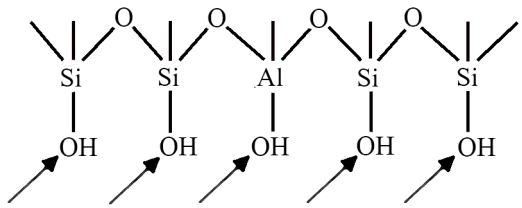
ذرات معدنی استفاده شده در ساخت این غشاها به دو دسته تراوا و ناتراوا تقسیم می‌شوند. ذرات تراوا (متخلخل) مانند زئولیت 4A می‌توانند تراوایی گاز را در ماتریس غشا افزایش دهند و با توجه به قطر منافذ آن‌ها در افزایش گزینش‌پذیری مؤثر واقع شوند [۲۷]. در جدول ۱ مختصری از نتایج مطالعات انجام شده در زمینه استفاده از زئولیت 4A در ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی جداساز گاز درج شده است. داده‌ها نشان می‌دهد، افزودن زئولیت 4A (با قطر منافذ حدود ۳/۸ Å) به ساختار پلیمر موجب بهبود عملکرد آن در تراوایی، گزینش‌پذیری یا هر دو شده است. طرح ۱-الف ساختار شیمیایی زئولیت 4A را نشان می‌دهد [۳۱].

اتیلن وینیل استات (EVA) کوپلیمر حاوی نواحی بلوری پلی‌اتیلن غیرقطبی و بخش‌های بی‌شکل قطبی پلی‌وینیل استات است که با تغییر درصد وزنی این بخش‌ها در ترکیب EVA، مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن تغییر می‌کند. ساختار شیمیایی EVA در طرح ۱-ب نشان داده شده است [۳۳]. این پلیمر به دلیل داشتن بخش‌های کربونیل قطبی، تاکنون در جداسازی کربن دی‌اکسید مورد توجه تعدادی از پژوهشگران قرار گرفته است [۳۶-۳۴].

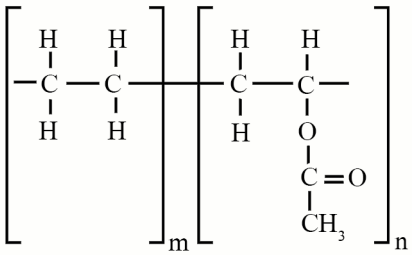
در این پژوهش، غشاهای ماتریس ترکیبی جدید زئولیت EVA/4A به روش ریخته‌گری محلولی ساخته شده است. اثر افزودن مقادیر مختلف بلورهای زئولیت 4A بر شکل‌شناسی و عملکرد غشا بررسی شده است. ارزیابی غشاهای ساخته شده با استفاده از آزمون‌های FTIR، DSC، TGA، SEM، تخمین کسر حجم آزاد (FFV) غشاها با استفاده از اندازه‌گیری چگالی و تورم حلالی آن‌ها انجام شد. همچنین، آزمون تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و نیتروژن (که خواص فیزیکی این گازها در جدول ۲ [۳۷] آمده است) به روش حجم ثابت انجام شد. در نهایت، اثر افزایش فشار گاز ورودی و نیز افزایش دمای عملیاتی بر تراوایی گازها و گزینش‌پذیری CO_2/N_2 بررسی شد.

جدول ۱- اثر زئولیت 4A بر عملکرد غشاهای ماتریس ترکیبی.

غشا	پیش از افزودن زئولیت 4A		پس از افزودن زئولیت 4A			مرجع
	تراوایی CO_2 (Barrer)	گزینش‌پذیری CO_2/N_2	مقدار زئولیت (wt٪)	تراوایی CO_2 (Barrer)	گزینش‌پذیری CO_2/N_2	
Pebax	۵۵/۸۰	۴۰/۲	۱۰	۹۷/۰۰	۵۴/۰	۲۸
Matrimid	۸/۵۰	۳۶/۲	۱۰	۱۲/۸۳	۳۴/۲	۲۹
PC	۸/۸۰	۳۳/۰	۱۰	۸/۲۰	۳۸/۹	۳۰
PVAc	۴/۵۰	۷۰/۸	۱۵	۳/۵۰	۹۵/۰	۳۱
PES	۲/۶۰	۳۲/۵	۲۰	۱/۴۰	۲۷/۲	۳۲



(الف)



(ب)

طرح ۱- ساختار شیمیایی: (الف) زئولیت 4A [۳۱] و (ب) اتیلن وینیل استات [۳۳].

تجربی

مواد

کوپلیمر اتیلن وینیل استات (Elvax® 265) شامل ٪wt ۲۸ وینیل استات (EVA-28) از شرکت DuPont آمریکا تهیه شد. پودر زئولیت 4A از شرکت Sigma-Aldrich آمریکا خریداری شد. آزمون پراکندگی نور دینامیکی (DLS) با استفاده از دستگاه پیشرفته Scatteroscope-I DLS ساخت شرکت Qudix کره جنوبی برای تعیین اندازه ذرات نانو و میکرو زئولیت 4A و توزیع اندازه آن‌ها براساس اندازه‌گیری شدت نور پراکنده شده از تعلیق حاوی این ذرات انجام شد. نتایج آزمون DLS (شکل ۱)، توزیع اندازه ذرات بلورهای زئولیت 4A را در گستره ۳۸ nm تا ۵۴۸ nm مشخص کرد. همچنین، شکل ۱ دارای پیکی در اندازه ذرات ۱۶۵ nm بوده که نشان‌دهنده متوسط اندازه ذرات زئولیت 4A در این پژوهش است. حلال‌های کلروفرم و نرمال هگزان از شرکت Merck آلمان تهیه شد. گازهای CO_2 و N_2 نیز از شرکت اکسیژن‌یاران ماهشهر خریداری شد. همه مواد پس از تهیه، بدون خالص‌سازی بیشتر مصرف شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشا

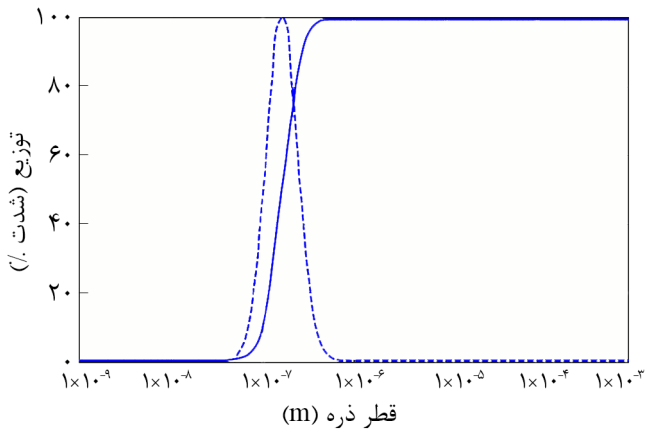
ماده اولیه غشای ماتریس ترکیبی، به روش اختلاط محلولی آماده‌سازی شد. بدین منظور، ابتدا مقادیر معینی از پلیمر EVA و پودر زئولیت در حلال کلروفرم با همزدن به‌مدت ۱۲ h در دمای ۵۰°C برای رسیدن به غلظت محلول نهایی ٪wt ۷ با یکدیگر ترکیب شدند. سپس، محلول نهایی در معرض حمام فراصوت Haver مدل USC200-80 (Haver and Boecker) ساخت آلمان قرار گرفت و پس از آن به‌مدت ۶ h دیگر همزدن ادامه یافت. ۵ min پیش از ریخته‌گری، محلول در معرض فراصوت میله‌ای Hielscher مدل UP400s ساخت آلمان قرار گرفت. سپس، محلول تهیه شده با تیغه ریخته‌گری با ضخامت ۸۰۰ µm روی سطح صاف شیشه‌ای ریخته‌گری شد و برای کنترل تبخیر حلال، سرپوش مناسبی روی آن قرار گرفت. پس از گذشت یک شبانه‌روز، برای تبخیر هرچه بهتر رطوبت و حلال‌های باقی‌مانده در غشای ساخته شده به‌مدت ۸ h درون گرم‌خانه خلأ Grieve مدل VC-280 ساخت آمریکا با دمای ۴۰°C قرار داده شد. با این روش غشاهای تک‌لایه با ضخامت متوسط ۱۲۰ µm ساخته شد. ضخامت غشاها از پنج نقطه معین با استفاده از ریزسنج رقمی Mitutoyo مدل MDC-MX Lite 293 ساخت ژاپن و میانگین‌گیری از آن‌ها اندازه‌گیری شد. در شکل ۲ مراحل ساخت این غشا نشان داده شده است.

جدول ۲- خواص فیزیکی گازهای CO_2 و N_2.

نوع گاز	قطر سینتیکی (Å)	T_c (K)
CO_2	۳/۳	۳۰۴/۱۵
N_2	۳/۶۴	۱۲۶/۲۵

ارزیابی غشاها

آزمون FTIR برای اطلاع از نحوه قرارگرفتن بلورهای زئولیت 4A



شکل ۱- نتایج آزمون DLS بلورهای زئولیت 4A استفاده شده در این پژوهش.

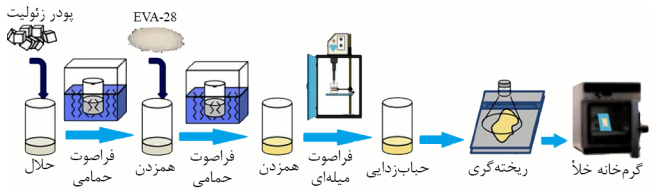
بین زنجیرهای پلیمری با استفاده از دستگاه طیف‌نورسنج Varian مدل ۱۰۰۰ ساخت آمریکا در بازه عدد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰ – ۴۰۰ انجام شد.

از آزمون DSC برای ارزیابی مقدار تغییرات فاز بلوری و بی‌شکل غشا با استفاده از دستگاه Mettler Toledo مدل 823-e ساخت سوئیس استفاده شد. برای این آزمون، ۵ mg از هر نمونه با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در بازه گرمایی ۱۰۰°C– تا ۱۰۰°C+ در جو گاز آرگون، گرما داده شد.

آزمون TGA برای بررسی مقاومت گرمایی غشا انجام شد. بدین منظور، نمونه در گستره دمایی ۲۰۰°C تا ۶۰۰°C در جو نیتروژن با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min با دستگاه PerkinElmer مدل Pyris 1 ساخت آمریکا گرما داده شد.

اندازه‌گیری چگالی، برای تخمین کسر حجم آزاد (FFV)، به روش غوطه‌وری انجام شد [۳۸]. در این روش، مقادیر وزن شده از غشاها درون استوانه مدرجی حاوی نرمال هگزان با چگالی معین (g/cm^3 ۰/۶۵۳) منتقل شد. از آنجا که چگالی غشاها بیشتر از نرمال هگزان بود، در کف ظرف قرار گرفتند. برای به حداقل رساندن مقدار تبخیر سطحی هگزان، درب ظرف با سلوفان پوشانده شد. سپس با سرنگ، مقادیری از حلال کلروفرم با چگالی معین (g/cm^3 ۱/۴۶۵) به ظرف اضافه شده و هم‌زمان، برای همگن‌شدن محلول به‌آرامی همزده شد. این کار با افزودن مقادیر مختلف کلروفرم ادامه یافت تا جایی که غشا از ته ظرف جدا شد و به حالت معلق در محلول درآمد. در این حالت، چگالی محلول و غشا برابر شد. بنابراین، چگالی محلول یک بار با چگالی‌سنج Thomas مدل 8350B22 ساخت آمریکا و بار دیگر با چگالی‌سنج رقمی Mettler Toledo مدل DM50 Liquiphysics™ ساخت سوئیس اندازه‌گیری و ثبت شد.

برای اندازه‌گیری تورم حلالی غشای مدنظر به‌وسیله مولکول‌های آب، ابتدا غشا برای حذف حلال و مایعات باقی‌مانده درون گرم‌خانه خلأ، کاملاً خشک شد. سپس، وزن آن با ترازوی رقمی Ohaus مدل Pioneer PA124c ساخت آمریکا اندازه‌گیری شد. در مرحله دوم، غشای چگال لاستیکی در حلال مدنظر (آب) در دمای ۳۰°C به‌مدت مشخصی غوطه‌ور و دوباره وزن آن اندازه‌گیری شد. در نهایت، پس



شکل ۲- مراحل ساخت غشای ماتریس ترکیبی زئولیت EVA/4A.

از اطمینان از ثابت‌شدن وزن نمونه پس از زمان معین، مقدار تورم حلالی مطابق معادله (۱) [۳۸] محاسبه شد:

$$\text{Swelling} = \frac{M_s}{M_d} \qquad (۱)$$

در این معادله، M_s و M_d به ترتیب وزن نمونه متورم و نمونه خشک هستند.

آزمون SEM برای بررسی نحوه پخش بلورهای زئولیت درون ساختار پلیمر با دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی KYKY مدل EM3200 ساخت چین در ولتاژ ۲۶ kV انجام شد. نمونه‌های غشا پیش از عکس‌برداری درون نیتروژن مایع شکسته شده و با دستگاه کندوپاش KYKY مدل SBC12 ساخت چین طلا اندود شدند.

آزمون تراوایی گاز به روش حجم ثابت در فشارهای خوراک ۳–۸ bar و دماهای ۲۵–۵۰°C انجام شد. شکل ۳–الف طرحی از سامانه اندازه‌گیری تراوایی گاز را نشان می‌دهد. محفظه نگه‌دارنده غشا از دو بخش استوانه‌ای از جنس فولاد ضدزنگ تشکیل شده که با واشرهای لاستیکی به‌خوبی آب‌بندی شده است (شکل ۳–ب).

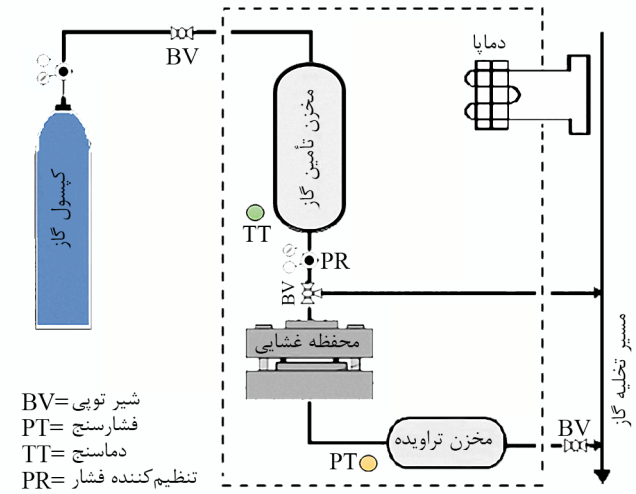
در این روش، تراوایی (P) برحسب Barrer معادل $cm^3(STP).cm.cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$ 10^{-10}، از معادله (۲) به‌دست می‌آید:

$$P = \frac{273.15\times10^{10}\,Vl}{AT\,(p\times76)}\left(\frac{dp}{dt}\right) \qquad (۲)$$

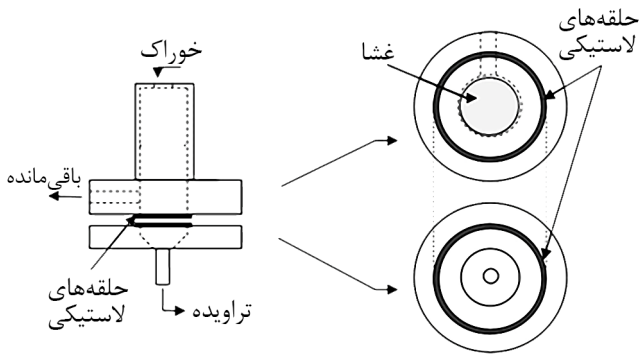
در این معادله، V حجم ثابت محفظه پایین‌دستی غشا (cm^3)، l ضخامت غشا (cm)، A سطح غشا (cm^2)، T دمای عملیاتی (°C)، p فشار خوراک (atm) و dp/dt سرعت افزایش پایای فشار در محفظه پایین‌دست غشا (atm/s) است که با فشارسنج رقمی Huba مدل PT-691 ساخت سوئیس اندازه‌گیری شد. ضریب نفوذ D ($cm^2.s^{-1}$) با روش محاسبه تأخیر زمانی (time-lag) (معادله ۳) به‌دست می‌آید [۳۹]:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \qquad (۳)$$

در این معادله، l ضخامت غشا (cm^2) و θ تأخیر زمانی (s) است که از اندازه‌گیری زمان لازم برای پایاشدن تراوایی نسبت به زمان محاسبه می‌شود. در روش تأخیر زمانی، افزون بر فرض پایابودن تراوایی در عرض غشا، فرض می‌شود که نفوذ گاز صرفاً در عرض غشا و یک‌بعدی انجام می‌شود. همچنین، ضریب انحلال‌پذیری متوسط S ($cm^3(STP).cm^3.cmHg$)، با داشتن تراوایی و ضریب نفوذ از معادله‌های (۲) و (۳)، در حالت پایا از معادله P=D×S به‌دست می‌آید. گزینش‌پذیری ایده‌آل گاز A نسبت به گاز B از تقسیم تراوایی



(الف)



(ب)

شکل ۳- طرحی از سامانه اندازه‌گیری تراوایی گاز.

آن‌ها از یک غشا، طبق معادله (۴) به‌دست می‌آید:

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{D_A}{D_B}\right)\left(\frac{S_A}{S_B}\right) = \alpha^D_{AB}\alpha^S_{AB} \qquad (۴)$$

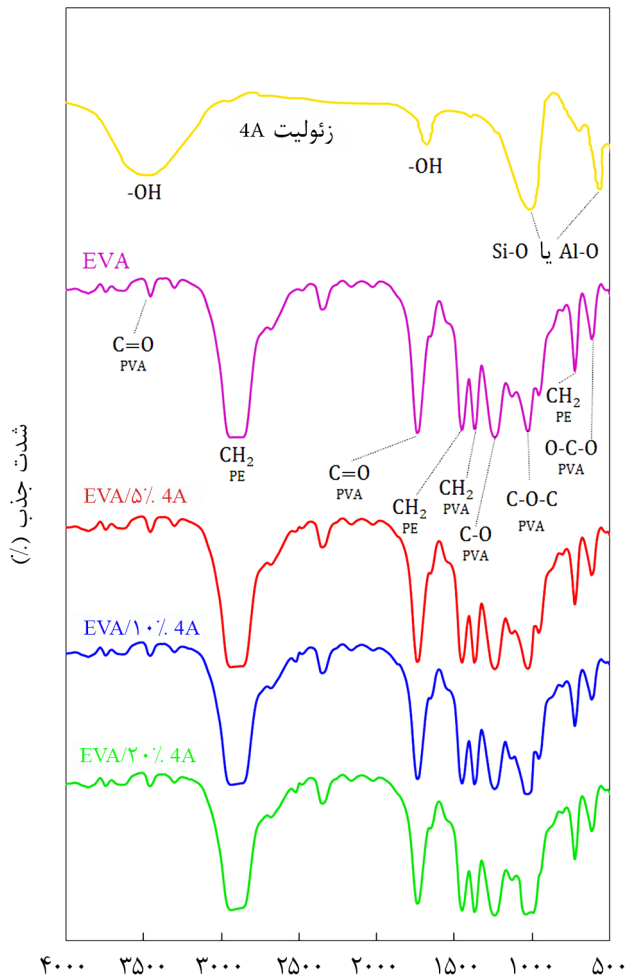
که در آن، α^D_{AB} و α^S_{AB} به ترتیب گزینش‌پذیری نفوذی و گزینش‌پذیری انحلالی هستند.

آزمون تراوایی برای هر نمونه غشا حداقل سه مرتبه تکرار شد و عدد گزارش شده در هر مورد، میانگین عددی این سه اندازه‌گیری است. داده‌های گزارش شده، دقت خوبی (با خطای بین ۳٪ تا ۷٪) دارند.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

شکل ۴ نتایج آزمون FTIR را برای زئولیت 4A، EVA و زئولیت EVA/4A نشان می‌دهد. در طیف زئولیت 4A، نوار جذبی پهن در عدد موجی ۳۲۵۵ cm^{-1} تا ۳۶۴۰ cm^{-1} و نیز نوار جذبی در ۱۶۵۰ cm^{-1} مربوط به گروه‌های هیدروکسیل (OH–) به دلیل وجود آب در زئولیت است. جذب‌ها در اعداد موجی ۱۰۰۳ و ۴۶۵ cm^{-1}، مربوط به ارتعاش‌های خمشی Si-O یا Al-O هستند [۴۰]. پیک‌های مشخصه بخش وینیل استات EVA عبارت از ۶۱۷، ۱۰۱۸، ۱۲۳۴، ۱۳۷۳، ۱۷۴۳ و ۳۴۶۵ cm^{-1} است که به ترتیب به ارتعاش‌های خمشی خارج صفحه‌ای O-C=O و ارتعاش‌های کششی C-O-C، کربوکسیل (C-O)، متیلن (CH_2)، کربنیل (C=O) و جذب اورتون (overtone) کششی کربونیل مربوط هستند. نوارهای جذبی در اعداد موجی ۷۲۵ و ۱۴۶۵ cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های گهواره‌ای (rocking) و خمشی متیلن مربوط هستند. همچنین، نوارهای مشخص شده در محدوده اعداد موجی ۲۸۷۰–۲۹۴۷ cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه متیلن (CH_2) در بخش

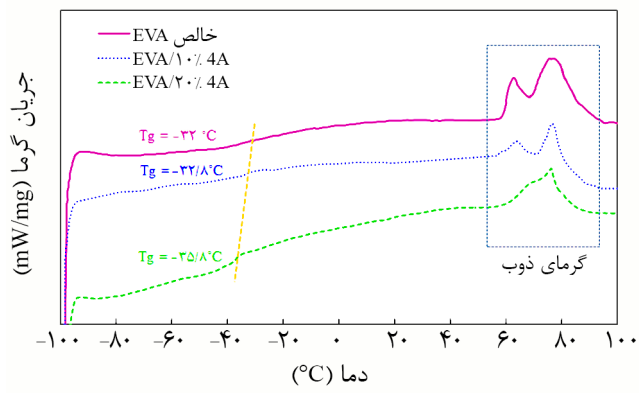


شکل ۴- نتایج FTIR برای زئولیت 4A، EVA و زئولیت EVA/4A.

پلی‌اتیلن تعلق دارند [۴۳-۴۱]. از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه غشاهای زئولیت EVA/4A مشخص است، نوارهای جذبی زئولیت 4A با نوارهای متناظر در طیف EVA هم‌پوشانی دارند. این موضوع، بیشتر در محدوده $1100\ cm^{-1}$ مشهود است که با افزایش درصد زئولیت 4A به دلیل اثر مشترک پیوندهای Si-O یا Al-O در زئولیت و ارتعاش‌های خمشی O-C-O در EVA شدت پیدا می‌کند. در نهایت می‌توان گفت، گروه‌های عاملی EVA و زئولیت 4A به‌کمک پیوندهای فیزیکی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند و تشکیل پیوند شیمیایی منتفی است.

گرماسنجی پویشی تفاضلی

برای اطلاع از مقدار بلورینگی شبکه غشاها، رفتار گرمایی غشای EVA خالص و غشاهای ماتریس ترکیبی زئولیت EVA/4A با آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی بررسی شد که نتایج در شکل ۵ آمده است. دمای انتقال شیشه‌ای غشای EVA خالص حدود ۳۲°C- بوده که نشان‌دهنده لاستیکی‌بودن این غشا در دمای محیط است. همچنین، شانه واقع بر منحنی‌ها در محدوده دمایی ۶۰°C تا ۹۰°C، مربوط به دمای ذوب غشاها هستند. در سایر مراجع نیز در گستره دمایی حدود ۵۰°C تا ۱۰۰°C یک شانه گرماگیر برای EVA مشاهده شده که دارای دو (یا چند) پیک دمایی است [۴۶-۴۴]. این شانه گرماگیر به ذوب‌شدن بلورهای شبکه EVA مربوط می‌شود. پیک‌های گرماگیر چندتایی (دوتایی در اینجا) در منحنی DSC می‌تواند به توزیع ضخامت لایه‌های شکل‌دهنده هر بلور و اندازه آن‌ها مربوط باشد. یعنی، برحسب ضخامت و اندازه لایه‌های شکل‌دهنده ناحیه بلوری، دمای ذوب متفاوت برای آن‌ها مشاهده می‌شود. نکته دیگر اینکه، تغییر در ساختار پیک‌های گرماگیر پلیمر (یا کامپوزیت پلیمری) نشان‌دهنده تغییرات ساختاری نواحی بلوری آن است. این تغییرات در پلیمر می‌تواند در اثر اتصالات عرضی شیمیایی، تاریخچه گرمایی و سایر عوامل مؤثر ایجاد شود. در



شکل ۵- نتایج آزمون DSC غشای EVA و زئولیت EVA/4A.

اینجا، چون شرایط آزمون DSC (گستره دمایی ۱۰۰°C- تا ۱۰۰°C+ و در جو گاز بی‌اثر) برای ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی پایدار (که در دمای ۱۴۰°C تا ۲۰۰°C تشکیل می‌شوند) مناسب نبوده، پس ایجاد پیوند عرضی و اثر این عامل منتفی است. با توجه به یکسان‌بودن شرایط آماده‌سازی همه نمونه‌ها برای انجام آزمون DSC، نقش ایجاد تاریخچه گرمایی یا از بین رفتن تاریخچه پیشین، قابل صرف‌نظر است. از سوی دیگر، واردکردن ذرات زئولیت در شبکه غشا و قرارگرفتن این ذرات در میان زنجیرهای EVA باعث ایجاد پیکربندی جدیدی در نواحی بلوری و بی‌شکل این پلیمر می‌شود. بنابراین، تنها عامل مؤثر در اینجا برای تغییر در محل و اندازه پیک‌های ذوب غشاها، مقادیر مختلف ذرات زئولیت بارگذاری شده در نمونه‌های غشایی مختلف است.

از نتایج آزمون DSC دو نکته کلی و مهم استخراج می‌شود:

- پس از افزودن ۱۰ و ٪۲۰ وزنی زئولیت، دمای انتقال شیشه‌ای غشاها از ۳۲°C- به دماهای کمتر کاهش می‌یابد،
- افزون بر تغییر مکان پیک‌های دماهای ذوب پس از افزودن زئولیت در شبکه غشا سطح زیر منحنی که نشانگر آنتالپی لازم برای ذوب غشاست به مقدار شایان توجهی کاهش می‌یابد.

نواحی ساختاری بلوری EVA در دو قالب شکل گرفته است:

- به‌هم نزدیک‌شدن و هم‌خط (یا موازی) شدن زنجیرهای خطی حاوی گروه‌های متیلنی غیرقطبی در بخش پلی‌اتیلنی کوپلیمر و
- ایجاد برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در زنجیرهای قطبی حاوی گروه‌های وینیل استات در بخش پلی‌وینیل استات کوپلیمر و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای مجاور.

پس از واردکردن ذرات زئولیت دارای گروه‌های هیدروکسیل، به علت سازگاری بیشتر این گروه عاملی با بخش پلی‌وینیل استات کوپلیمر، این ذرات به سمت بخش وینیل استات تمایل بیشتری نشان می‌دهند. بنابراین با ورود ذرات زئولیتی، پیوندهای هیدروژنی میان زنجیرهای بخش پلی‌وینیل استات سست شده و بیشتر ذرات زئولیتی در این بخش جای می‌گیرند. در نتیجه ساختار نواحی بلوری مربوط به این بخش و در پی آن، بلورینگی کوپلیمر EVA تغییر می‌کند [۴۶]. درجه بلورینگی (X_c) غشای EVA خالص و نیز غشاهای ماتریس ترکیبی زئولیت EVA/4A از معادله (۵) حاصل می‌شود:

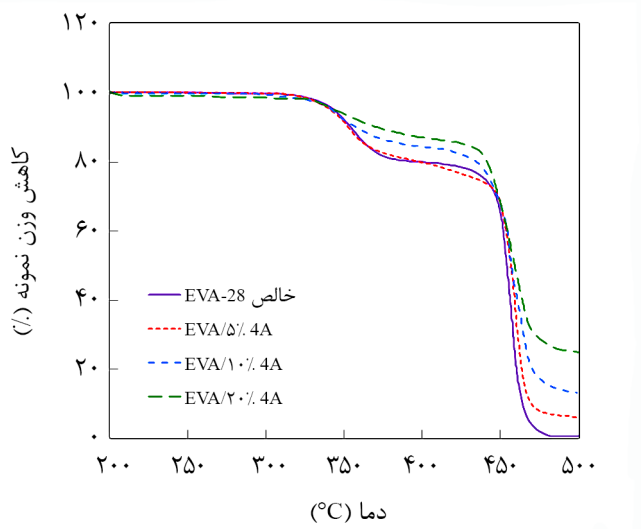
$$X_c = \frac{\Delta H_f}{W_{EVA}.\Delta H_f^*} \qquad (۵)$$

در این معادله، ΔH_f آنتالپی ذوب EVA است که با انتگرال‌گیری و محاسبه مساحت ناحیه زیر پیک‌های ذوب به‌دست می‌آید. ΔH_f^* آنتالپی ذوب پلی‌اتیلن خالص بوده که برابر با ۲۷۷/۱ J/g است [۴۷].

W_{EVA} درصد وزنی پلیمر EVA درون غشاهاست. درجه‌های بلورینگی محاسبه شده برای سه غشای خالص EVA، EVA/4A ۱۰٪ و ۲۰٪، به ترتیب برابر با ۱۴/۸، ۱۱/۱ و ۷/۳٪ است. این اعداد به‌وضوح نشان می‌دهد، وجود ذرات زئولیت در شبکه غشا موجب کاهش درجه بلورینگی و در نتیجه، افزایش سهم فاز بی‌شکل غشا شده است. کاهش دمای انتقال شیشه‌ای نیز شاهد دیگری بر این موضوع است [۳۶،۴۸-۵۱].

گرماوزن‌سنجی

پایداری گرمایی غشا برای ارزیابی حفظ عملکرد آن در عملیات در دماهای زیاد و مواقع بحران بررسی می‌شود. شکل ۶ پایداری گرمایی غشاهای EVA خالص و زئولیت EVA/4A سنتز شده را برحسب مقدار کاهش وزن (برحسب درصد) در مقابل افزایش دما نشان می‌دهد. در این شکل دمای تخریب، کاهش وزن و مقدار خاکستر باقی‌مانده غشاها در انتهای آزمون، به‌خوبی مشخص است. تخریب گرمایی غشای EVA شامل دو مرحله است. در مرحله اول کاهش وزن، که در بازه دمایی ۳۳۰°C تا ۳۷۰°C روی می‌دهد، بازشدن زنجیرهای پلیمری قطعه وینیل استات رخ می‌دهد. در این مرحله، حدود ۲۰٪ wt از غشا تجزیه و تخریب می‌شود. تخریب دوم از دمای ۴۴۵°C آغاز و در دمای ۴۸۰°C پایان می‌یابد که مربوط به تخریب بخش پلی‌اتیلن است [۵۲]. در این بازه ۷۸٪wt از غشا تخریب شده و حدود ۲٪ wt از وزن کل غشا به حالت خاکستر، در انتهای آزمون باقی می‌ماند. با وجود ذرات زئولیتی درون ساختار غشا انتظار می‌رود، تخریب غشا در دماهای بیشتری انجام شود. هرچند این مهم به دلیل کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) و بی‌شکل‌ترشدن



شکل ۶- پایداری گرمایی غشاهای EVA و زئولیت EVA/4A.

غشا روی نمی‌دهد. با وجود این، غشاهای ماتریس ترکیبی زئولیت EVA/4A همچنان پایداری مناسب خود را حفظ کرده و دمای تخریب آن‌ها نسبت به نمونه خالص کاهش نمی‌یابد. اتفاق مهم‌تری که در غشاهای ماتریس ترکیبی روی داده است، اینکه پس از افزودن ذرات زئولیتی به ساختار پلیمر، مقدار خاکستر باقی‌مانده آن‌ها پس از پایان یافتن فرایند تخریب، افزایش یافته است. به‌طور مثال در غشای EVA/4A ۲۰٪، مقدار خاکستر باقی‌مانده از ۲٪ wt (برای نمونه خالص) به ۲۵٪ wt افزایش یافته است. از این مقدار، ۲۰٪ wt مربوط به ذرات زئولیتی است که در این دما تخریب نمی‌شوند و بقیه مربوط به غشای پلیمری بوده که نسبت به حالت خالص، ۳٪wt افزایش داشته است. این افزایش، معیار مهمی در تعریف پایداری گرمایی غشاهای ماتریس ترکیبی به‌شمار می‌آید. هرچند سازوکار این افزایش ناشناخته باقی‌مانده است، اما یک دلیل می‌تواند این باشد که در دماهای بیشتر، ذرات زئولیتی موقعیت‌هایی سطحی برای جذب شیمیایی پلیمر فراهم می‌کنند. این موضوع موجب می‌شود، در دماهای زیاد، زئولیت‌ها و زنجیرهای پلیمری در سطح مولکولی با یکدیگر ترکیب شده و موادی با پایداری گرمایی بیشتر ایجاد کنند [۳۱].

محاسبات چگالی، کسر حجم آزاد و تورم حلالی

کسر حجم آزاد پلیمر از معادله (۶) محاسبه شده و نتایج آن در جدول ۳ آمده است:

$$FFV = 1 - 1.3 v_w \rho \qquad (۶)$$

در این معادله، V_w حجم واندروالس واحد تکرارشونده پلیمر (cm^3/g) و ρ چگالی (g/cm^3) غشاست. حجم واندروالس واحد تکرارشونده پلیمر EVA با استفاده از روش Bondi (روش سهم گروهی) محاسبه شد. جدول ۴ جرم مولکولی و حجم واندروالس گروه‌های شیمیایی تشکیل‌دهنده بخش تکرارشونده پلیمر اتیلن وینیل استات را نشان می‌دهد.

با درنظرگرفتن ۲۸٪ کل بخش تکرارشونده به‌عنوان وینیل استات و ۷۲٪ آن به‌عنوان پلی‌اتیلن (ساختار EVA-28 در طرح ۱ آمده است)، جرم مولکولی واحد تکرارشونده این پلیمر ۴۴/۳۲ g/mol و حجم واندروالس این جزء ۳۱/۷۶ cm^3/mol محاسبه شد. بنابراین، حجم واندروالس ۰/۷۱۶۸ cm^3/g محاسبه می‌شود. همان‌طور که در جدول ۳ آمده است، چگالی غشاهای ماتریس ترکیبی با افزایش محتوای زئولیت کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل افزایش حجم آزاد شبکه پلیمر و کاهش تراکم زنجیری است. بنابراین، چگالی غشا با افزودن ۲۰٪ wt از ذرات زئولیت در ساختار آن از ۰/۹۸۵ g/cm^3 به ۰/۸۷۴ g/cm^3 و حجم آزاد آن از ۸/۲٪ به ۱۸/۵٪ افزایش می‌یابد. این تغییرات

جدول ۳- مشخصات چگالی، کسر حجم آزاد و تورم حلالی غشاهای EVA و زئولیت EVA.

نوع غشا	چگالی (g/cm^3)	کسر حجم آزاد (٪)	تورم حلالی
EVA	۰/۹۶۰	۸/۲۰	۱/۴۰
EVA/۵٪ 4A	۰/۹۳۵	۱۰/۴۴	۱/۸۵
EVA/۱۰٪ 4A	۰/۹۰۵	۱۴/۷۳	۲/۳۱
EVA/۲۰٪ 4A	۰/۸۵۷	۱۸/۵۵	۴/۲۱

نشانگر آن است که ذرات زئولیت 4A می‌توانند با قرارگرفتن در میان زنجیرهای پلیمر موجب به‌وجود آمدن فضاهای آزاد در مقیاس میکرو و ایجاد فضای بازتر برای انتقال مولکول‌های گاز و در نهایت بهبود تراوایی غشای ماتریس ترکیبی شوند. همچنین، نتایج آزمون تورم حلالی (جدول ۳) نشان داد، پس از دو روز قراردادن غشاها در حمام آب، جرم آن‌ها افزایش یافته است. به‌طور مثال، مقدار تورم حلالی غشای حاوی ۲۰٪wt زئولیت نسبت به غشای خالص ۲۰۰٪ افزایش داشته است. این نتایج، با نتایج حاصل از افزایش حجم آزاد پلیمر تطابق خوبی دارد [۳۸].

میکروسکوپی الکترونی پویشی

شکل ۷ تصاویر SEM از سطح و مقطع غشای خالص EVA و غشای ماتریس ترکیبی زئولیت EVA/۱۰٪4A را نشان می‌دهد. از این تصاویر، تشکیل غشاهایی متراکم و بی‌نقص همراه با پخش مناسب ذرات زئولیتی در شبکه غشا مشخص است.

تراوایی

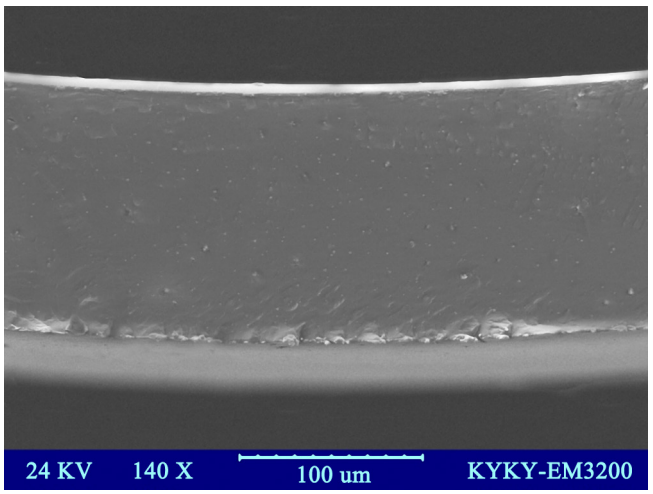
جدول ۵ اثر افزودن زئولیت 4A را بر تراوایی و گزینش‌پذیری ایده‌آل غشای پلیمری EVA نشان می‌دهد. این مطالعه نشان می‌دهد، غشاهای ماتریس ترکیبی حاوی زئولیت 4A، خواص تراوایی بهتری نسبت به غشای EVA خالص دارند. به‌طور کلی، تراوایی گاز CO_2 در این غشاها بیشتر از تراوایی گاز N_2 است. ماهیت لاستیکی اتیلن وینیل استات به تراوایی بیشتر گاز قطبش‌پذیر CO_2 منجر می‌شود [۵۴]. قطر سینتیکی کمتر گاز CO_2 (۳/۳ Å) نسبت به قطر سینتیکی نیتروژن (۳/۶۴ Å) موجب نفوذ بیشتر CO_2 نسبت به N_2 در غشا می‌شود. تراوایی بسیار کم گاز N_2 ناشی از خواص انحلال‌پذیری ضعیف و نفوذپذیری کم آن، به ترتیب به دلیل خنثی‌بودن یا بدون برهم‌کنش‌بودن و قطر سینتیکی بزرگ آن است.

سازوکار انحلال-نفوذ، سازوکار اصلی حاکم بر انتقال مولکول‌های گاز از غشاهای پلیمری است. از طرفی، انتقال گاز از درون زئولیت‌ها به نوع مواد تشکیل‌دهنده زئولیت، قطر منافذ و ساختار آن‌ها بستگی دارد. همچنین، ذرات زئولیتی به دلیل داشتن ساختار باز بلوری و منافذی با ابعاد چند آنگستروم، به‌عنوان یکی از بهترین مواد غربال مولکولی شناخته می‌شوند [۲۸،۵۵]. پس از افزودن زئولیت‌ها به ساختار EVA، تراوایی هر دو گاز در پلیمر افزایش می‌یابد و این بهبود با افزایش درصد زئولیت، بیشتر می‌شود. همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده شده، پس از افزودن فقط ۱۰٪wt زئولیت 4A به ساختار پلیمر، تراوایی CO_2 و N_2 به ترتیب ۱/۷ و ۱/۴ برابر می‌شود. بهبود تراوایی می‌تواند به دلیل ترکیبی از دو سازوکار انحلال-نفوذ و غربال مولکولی باشد. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، وجود ذرات زئولیتی در شبکه پلیمر به کاهش تراکم زنجیر و بی‌شکل‌ترشدن ساختار غشا منجر می‌شود. این تغییر، در بهبود نفوذپذیری مولکول‌های گاز بسیار مؤثر است و موجب افزایش تراوایی هر دو گاز در غشا می‌شود. همچنین، عامل مؤثر دیگر در افزایش نفوذپذیری مولکول‌های گاز در غشای ماتریس ترکیبی، وجود منافذ ذرات زئولیتی قرار گرفته در شبکه پلیمر است. سازوکار نفوذ فعال شده مولکول‌های گاز از راه جذب سطحی در دیواره منافذ و انتقال از آن‌ها، به افزایش نفوذپذیری این مولکول‌ها (به‌ویژه برای مولکول‌های CO_2) در غشا منجر می‌شود. در واقع، ضریب نفوذ مولکول‌های گاز با عبور از منافذ زئولیت‌های متخلخل در غشا بهبود چشم‌گیری پیدا می‌کند. شکل ۸ نفوذپذیری غشاها را برحسب درصد وزنی زئولیت 4A نشان می‌دهد. نفوذپذیری هر دو گاز با اندازه قطر سینتیکی آن‌ها نسبت عکس دارد. به‌طوری که CO_2 بیشترین ضریب نفوذ را در غشا نشان می‌دهد.

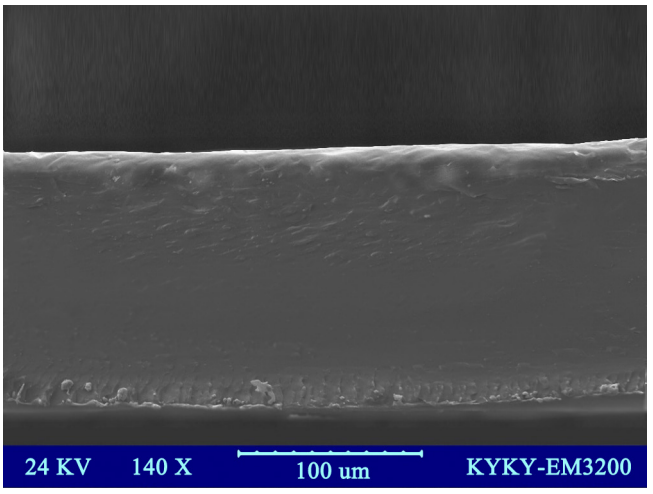
همان‌طور که پیداست، با افزایش درصد زئولیت 4A، ضریب نفوذ هر دو گاز در پلیمر افزایش یافته است. این موضوع همان‌طور که پیش‌تر هم بحث شد، به دلیل بی‌شکل‌ترشدن غشا و ایجاد مسیرهای بیشتر برای عبور مولکول‌های گاز و نیز تخلخل ذرات زئولیتی واقع در شبکه غشاست.

جدول ۴- جرم مولکولی و اجزای تشکیل‌دهنده واحد تکرارشونده پلیمر EVA.

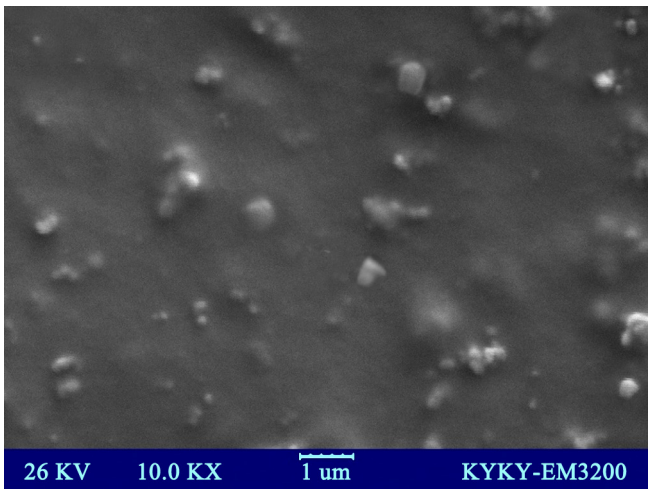
گروه شیمیایی	جرم مولکولی (g/mol)	v_w (cm^3/mol) [۵۳]
>C=O	۲۸/۰۱	۱۱/۷
> CH -	۱۲/۰۲	۶/۷۸
- CH_2 -	۱۴/۰۳	۱۰/۲۳
- CH_3	۱۵/۰۴	۱۳/۶۷
C_2H_4	۲۸/۰۷	۲۵/۵
- O -	۱۶	۵/۵



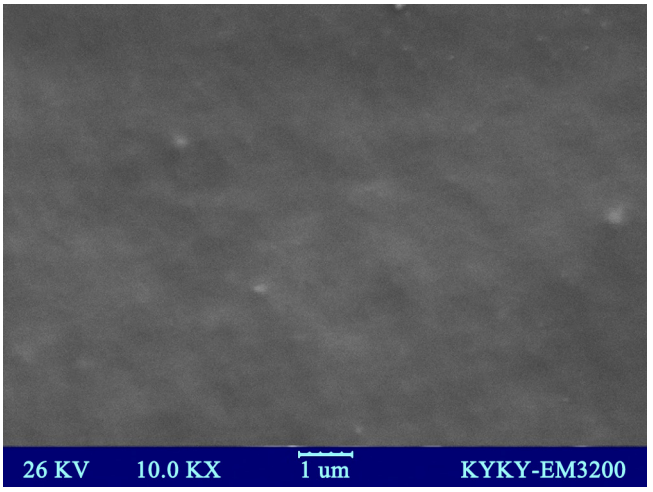
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۷- تصاویر SEM از مقطع غشای: (الف) EVA خالص و (ب) EVA/۱۰٪4A و سطح غشای (ج) EVA خالص و (د) EVA/۱۰٪4A.

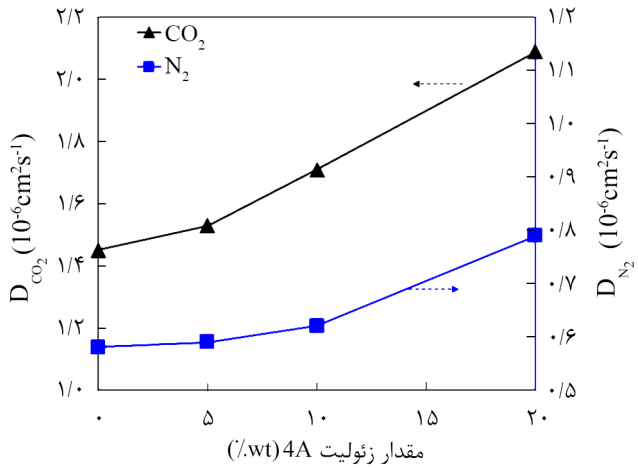
عامل مؤثر دیگر در سازوکار انحلال-نفوذ در تراوایی گازها، انحلال‌پذیری است. شکل ۸ مقدار انحلال‌پذیری گازها را در شبکه پلیمر نشان می‌دهد. انحلال‌پذیری گاز N_2 با افزایش درصد زئولیت، تقریباً ثابت مانده است. با وجود ۱۰٪ wt زئولیت 4A در ماتریس غشا، انحلال‌پذیری گاز قطبش‌پذیر CO_2 افزایش یافته است. این مسئله می‌تواند به دلیل برهم‌کنش مولکول‌های این گاز با گروه‌های عاملی هیدروکسیل (-OH) سطح زئولیت باشد که وجود این گروه‌ها در آزمون FTIR تأیید شد.

گزینش‌پذیری

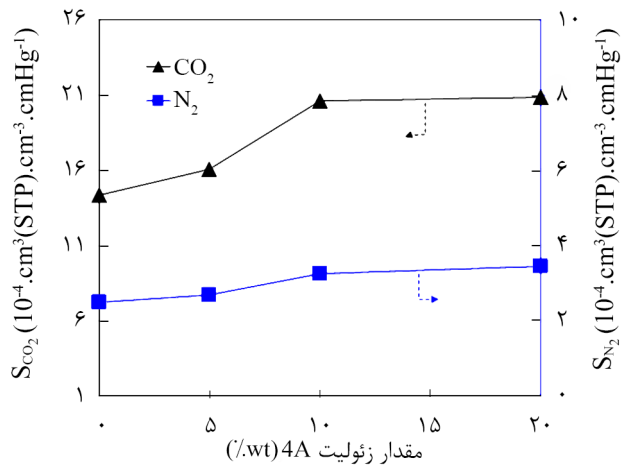
جدول ۵ نتایج محاسبات گزینش‌پذیری غشاهای EVA خالص و زئولیت EVA/4A را نشان می‌دهد. با افزایش ذرات زئولیتی تا ۱۰٪ wt به ساختار پلیمر، گزینش‌پذیری CO_2/N_2 به مقدار ۲۰٪ رشد داشته است. به‌طور کلی طبق معادله (۴)، گزینش‌پذیری به دو پارامتر گزینش‌پذیری نفوذی و گزینش‌پذیری انحلالی وابسته است. این دو پارامتر در این مطالعه محاسبه شدند که نتایج آن در شکل ۸ نشان داده شده است. با وجود اینکه پارامتر گزینش‌پذیری انحلالی

جدول ۵- نتایج آزمون تراوایی غشاهای EVA و زئولیت EVA/4A.

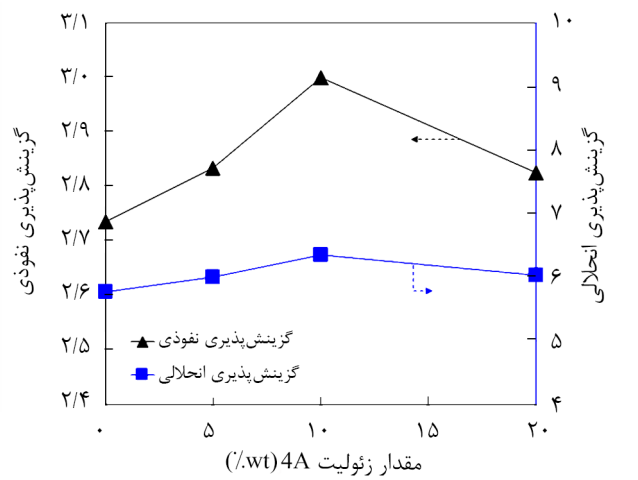
نوع غشا	تراوایی (Barrer)		گزینش‌پذیری
	CO_2	N_2	CO_2/N_2
EVA	۲۰/۸۱	۱/۳۲	۱۵/۸
EVA/۵٪ 4A	۲۴/۶۳	۱/۴۵	۱۷/۰
EVA/۱۰٪ 4A	۳۵/۲۴	۱/۸۵	۱۹/۰
EVA/۲۰٪ 4A	۴۳/۶۱	۲/۵۶	۱۷/۰



(الف)



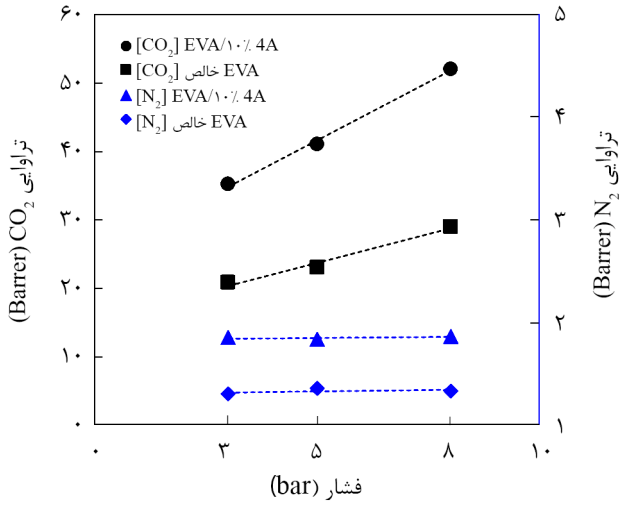
(ب)



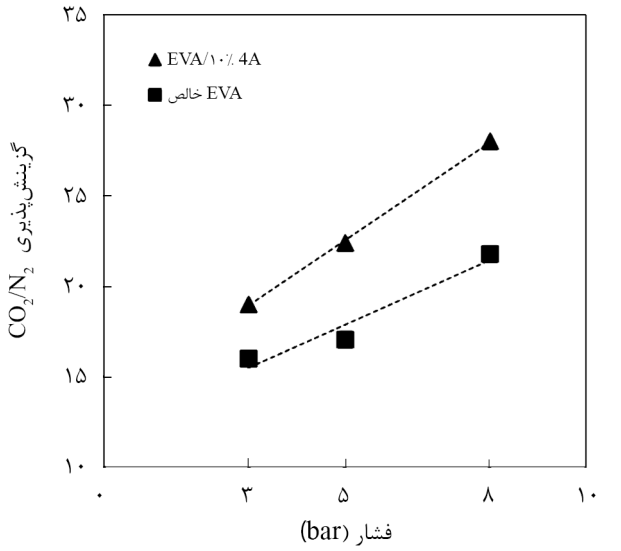
(ج)

شکل ۸- ضریب نفوذ (D)، ضریب انحلال‌پذیری (S)، گزینش‌پذیری نفوذی و گزینش‌پذیری انحلالی غشاهای EVA و زئولیت EVA/4A.

پس از وجود wt ٪۱۰ از زئولیت 4A بهبود اندکی نشان می‌دهد، اما افزایش گزینش‌پذیری به‌طور عمده به دلیل بهبود گزینش‌پذیری نفوذی غشاهای ماتریس ترکیبی است (شکل ۸). در واقع، منافذ بسیار کوچک زئولیت 4A به شکل مسیری برای عبور مولکول‌های کوچک‌تر (CO_2) و مانعی برای انتقال مولکول‌های بزرگ‌تر (N_2) عمل می‌کند. این موضوع موجب افزایش هرچه بیشتر ضریب نفوذ CO_2 در مقایسه با N_2 شده است. کاهش گزینش‌پذیری پس از افزودن wt ٪۲۰ زئولیت در ساختار غشا می‌تواند به دلیل کاهش شدید پارامتر گزینش‌پذیری نفوذی در اثر تجمع و کلوخه‌شدن ذرات زئولیتی باشد که باعث ایجاد فضاهای آزاد غیرگزینش‌پذیر در مقیاس میکرو، در



(الف)



(ب)

شکل ۹- اثر فشار خوراک بر تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای EVA و زئولیت EVA/4A.

فصل مشترک پلیمر-زئولیت می‌شود.

اثر فشار خوراک

از آنجا که از میان غشاهای مختلف، غشای زئولیت 4A ٪۱۰/EVA بهترین عملکرد را نشان داد، برای بررسی اثر فشار خوراک بر عملکرد غشا انتخاب شد. شکل ۹ اثر افزایش فشار خوراک بر تراوایی این غشا را در مقایسه با غشای EVA خالص نشان می‌دهد. با افزایش فشار از ۳ bar تا ۸ bar، تراوایی CO_2 به‌طور چشمگیری از ۳۵/۱ Barrer به ۵۲/۴ Barrer افزایش یافت، در حالی که تراوایی N_2 تقریباً ثابت ماند. افزایش تراوایی CO_2 در فشارهای بیشتر می‌تواند به دلیل افزایش انحلال‌پذیری ناشی از جذب بیشتر مولکول‌های CO_2 در شبکه پلیمر باشد [۵۶].

همچنین، شکل ۹ تغییرات گزینش‌پذیری را در اثر افزایش فشار خوراک نشان می‌دهد. با افزایش فشار از ۳ bar به ۸ bar، گزینش‌پذیری CO_2/N_2 در غشای حاوی ۱۰ ٪wt زئولیت 4A، از ۱۹ به ۲۸/۵ افزایش یافته است. افزایش گزینش‌پذیری CO_2 نسبت به N_2 به دلیل اثر نرم‌کنندگی قوی‌تر مولکول‌های گاز CO_2 در فشارهای (یا غلظت‌های) زیاد بر شبکه پلیمری غشاست که موجب انحلال بیشتر CO_2 در آن می‌شود [۵۷]. اثر فشار بر تراوایی غشاهای پلیمری با معادله (۷) بیان می‌شود [۵۸،۵۹]:

$$P = P^{\infty} + m\Delta p \qquad (۷)$$

در این معادله P^{∞} تراوایی غشا در فشار بی‌نهایت کم (یا محیط بسیار رقیق) است. m ضریبی است که اثر همه عوامل مانند ماهیت و اندازه گاز، نوع ذرات اضافه شده به ماتریس پلیمر، نفوذپذیری و انحلال‌پذیری را در خود جای داده است. Δp اختلاف فشار دو سمت (خوراک و تراویده) غشاست. مقادیر m برای غشاهای EVA و زئولیت 4A ٪۱۰/EVA در جدول ۶ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، CO_2 به دلیل اثر غالب نرم‌شوندگی، مقدار m بزرگ‌تری را به خود اختصاص داده و مقدار m کمتر گاز N_2 به دلیل اندازه قطر سینتیکی بزرگ‌تر این گاز است. مقادیر m برای غشای حاوی زئولیت 4A به مقدار محسوسی بیشتر از غشای خالص است. این موضوع می‌تواند مربوط به سهم بیشتر فاز بی‌شکل و وجود منافذ و مسیرهای بیشتر برای نفوذپذیری مولکول‌های گاز در غشای حاوی زئولیت 4A باشد.

اثر دمای عملیاتی

به‌طور کلی، افزایش دما اثر قابل توجهی بر تراوایی گازها در غشاهای پلیمری دارد. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، با افزایش

جدول ۶- مقادیر m (Barrer/bar) برای دو غشای EVA و زئولیت 4A ٪۱۰/EVA.

نوع غشا	m (Barrer/bar)	
	CO_2	N_2
EVA	۱/۲۷	۰/۰۰۵
EVA/۱۰٪ 4A	۳/۲۲	۰/۰۰۶

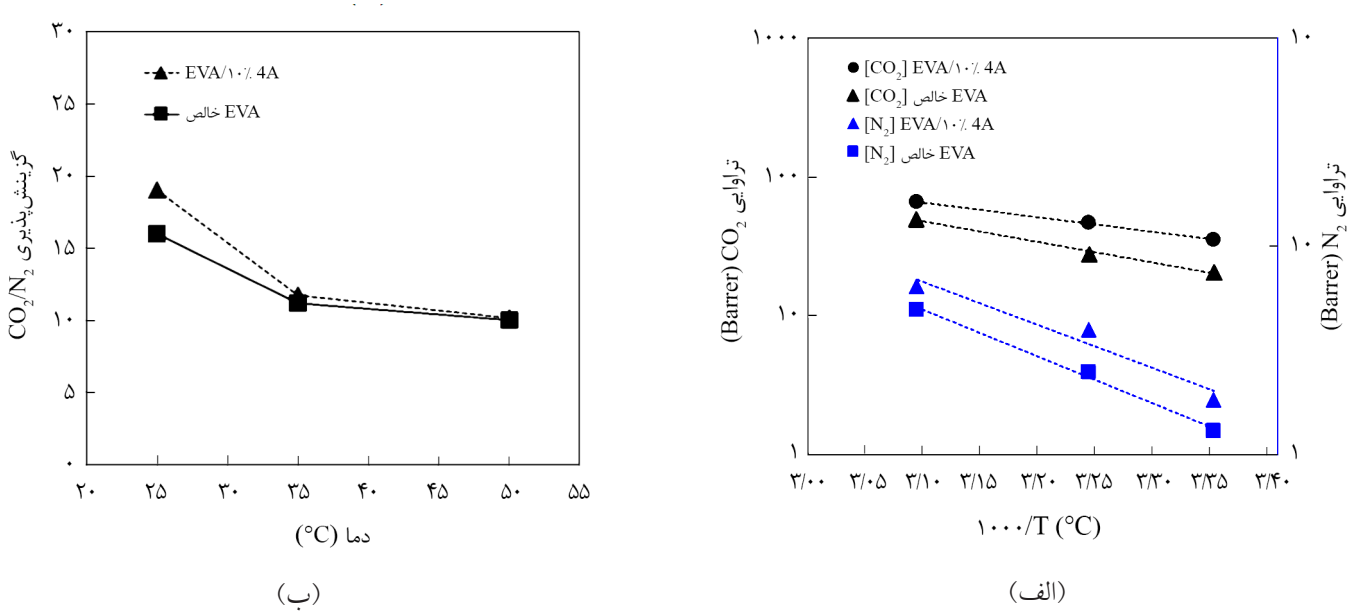
دما از ۲۵°C به ۵۰°C، تراوایی گازهای CO_2 و N_2 از هر دو غشای EVA خالص و غشای ماتریس ترکیبی افزایش چشم‌گیری می‌یابد. این افزایش می‌تواند به دلیل ازدیاد انرژی جنبشی مولکول‌های گاز در دماهای بیشتر باشد، که موجب زیادشدن نفوذپذیری گازها در پلیمر می‌شود. همچنین با افزایش دمای عملیاتی، تحرک زنجیرهای پلیمری بیشتر شده که به موجب آن انعطاف‌پذیری شبکه پلیمر بیشتر می‌شود و در نتیجه کسر حجم آزاد پلیمر (FFV) که ارتباط خطی آن با دما به شکل معادله (۸) بیان می‌شود، افزایش پیدا می‌کند [۵۷]:

$$FFV = FFV_{Tg} + \alpha_r (T - T_g) \qquad (۸)$$

در این معادله، FFV_{Tg} کسر حجم آزاد پلیمر در دمای انتقال شیشه‌ای و α_r ضریب انبساط حجمی کسر حجم آزاد در فاز لاستیکی است (T>Tg). معادله (۹)، ارتباط لگاریتمی تراوایی پلیمرها را با عکس دما نشان می‌دهد:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \qquad (۹)$$

که P_0 ضریب پیش‌نمایی، R ثابت جهانی گازها (kJ/mol.K)، T دمای عملیاتی (K) و E_p انرژی فعال‌سازی تراوایی گاز (kJ/mol) است. در واقع هرچه گاز تراوایی بیشتری نشان دهد، مقدار انرژی فعال‌سازی تراوایی آن گاز کمتر است. مقادیر E_p محاسبه شده برای تراوایی گازهای CO_2 و N_2 از غشای خالص EVA به ترتیب ۲۸/۸ و ۴۲/۸ kJ/mol است. این مقادیر پس از افزودن ۱۰ ٪wt زئولیت به ساختار غشا به ترتیب به ۱۹/۶ و ۳۹/۴ kJ/mol کاهش پیدا می‌کند. انرژی فعال‌سازی تراوایی به شکل حاصل جمعی از انرژی فعال‌سازی نفوذ (E_d) و آنتالپی جذب (ΔH_s) تعریف می‌شود. کمتربودن انرژی فعال‌سازی CO_2 نسبت به N_2 می‌تواند مربوط به قطر سینتیکی کوچک‌تر این گاز و نیز خواص انحلال‌پذیری بیشتر آن باشد که به ترتیب به مقادیر انرژی فعال‌سازی نفوذ کوچک‌تر و نیز آنتالپی منفی جذب بزرگ‌تر منجر می‌شود. همچنین، کاهش انرژی فعال‌سازی پس از افزودن ۱۰ ٪wt زئولیت به ساختار غشا، به کاهش انرژی فعال‌سازی نفوذ مربوط می‌شود، زیرا پس از افزودن زئولیت‌های متخلخل به ساختار



(ب) (الف)

شکل ۱۰- اثر دمای عملیاتی بر تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای EVA و زئولیت EVA/4A.

غشا، مسیرها، منافذ یا حتی حجم‌های اضافی بیشتری برای نفوذ گاز به‌وجود می‌آید که به نفوذپذیری گازها سرعت می‌بخشد.

همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده، گزینش‌پذیری CO_2/N_2 در هر دو غشای خالص و ماتریس ترکیبی با افزایش دما کاهش چشم‌گیری می‌یابد. این کاهش می‌تواند به دلیل کاهش انحلال‌پذیری گاز CO_2 در دماهای بیشتر باشد که به کم‌شدن ضریب گزینش‌پذیری انحلال منجر می‌شود و در نهایت کاهش گزینش‌پذیری کلی غشا را در پی خواهد داشت.

مقایسه کارایی غشاهای ماتریس ترکیبی سنتز شده با سایر غشاها

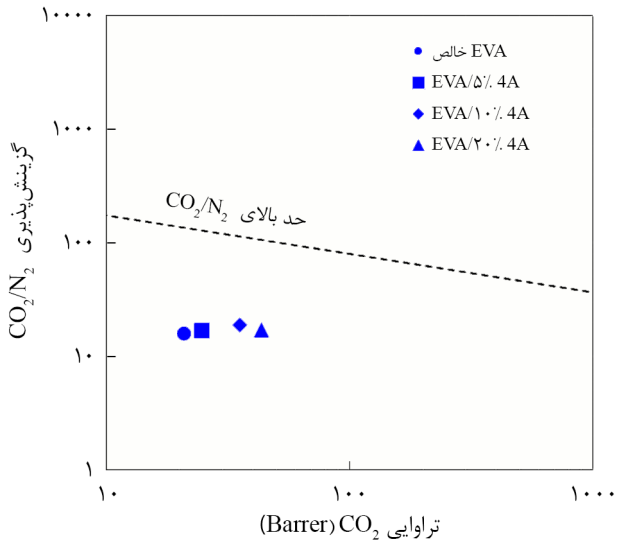
شکل ۱۱ مقایسه‌ای بین عملکرد غشاهای سنتز شده در این کار را با خط مرزی رابسون ۲۰۰۸ [۶۰] (به‌عنوان معیاری برای ارزیابی عملکرد غشاهای پلیمری) نشان می‌دهد. هر چند داده‌های تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای حاضر از این خط عبور نکرده‌اند (در زیر این خط مرزی قرار گرفته‌اند)، اما همان طور که مشخص است، وجود ذرات زئولیت 4A در پلیمر موجب بهبود عملکرد آن و نزدیک‌شدن به این خط شده است.

جدول ۷ نیز مقایسه‌ای بین عملکرد غشاهای سنتز شده در این کار با سایر غشاهای ساخته شده از جنس پلیمر EVA28 برای کاربرد در زمینه جداسازی CO_2 را از جریان‌های گازی نشان می‌دهد. ذرات سیلیکا و پلیمر پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) از جمله افزودنی‌های بسیار مؤثر در افزایش کارایی این غشا بوده‌اند. ذرات سیلیکا با اصلاح شکل‌شناسی غشا به سمت بی‌شکل‌ترشدن و بهبود خواص نفوذپذیری و انحلال‌پذیری گاز و پلیمر PEG نیز از راه بهبود خواص انحلال‌پذیری گاز در غشا می‌تواند کارایی غشای ساخته شده را افزایش دهد. همان‌طور که از مقایسه نتایج پیداست، اصلاح غشای EVA با افزودن ذرات زئولیت 4A به آن می‌تواند به‌عنوان رقیبی جدی برای بهبود کارایی غشا در مقایسه با روش‌های اصلاحی ذکر شده برای جداسازی گاز CO_2 مطرح باشد.

در نهایت نویسندگان برای ادامه این کار، ساخت و ارزیابی غشا (آمیخته) سه‌فازی زئولیت EVA/PEG/4A را پیشنهاد می‌کنند. PEG پلیمری است با ساختار بی‌شکل و قطبی که برهم‌کنش خوبی با CO_2

جدول ۷- مقایسه غشاهای کار حاضر و سایر غشاهای ساخته شده از EVA28 برای جداسازی CO_2.

نوع غشا	تراوایی (Barrer)		گزینش‌پذیری	مرجع
	CO_2	N_2	CO_2/N_2	
EVA/۱۰٪ Silica	۴۷/۸	۱/۷۰	۲۸/۱	۳۶
EVA/۱۰٪ PEG	۴۲/۱	۱/۵۰	۲۷/۹	۶۱
EVA/۱۰٪ 4A	۵۱/۱	۱/۸۰	۲۸/۴	کار حاضر



شکل ۱۱- مقایسه عملکرد غشاهای سنتز شده در این کار با خط مرزی رابسون (۲۰۰۸).

دارد و می‌تواند موجب بهبود عملکرد غشا شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، غشای پلیمری ماتریس ترکیبی اتیلن وینیل استات (EVA) و ذرات زئولیت 4A (۲۰٪ wt-۰) به روش ریخته‌گری محلولی-تبخیر حلال ساخته شد و عملکرد آن در جداسازی گاز CO_2 از N_2 در فشار خوراک ۸-۳ bar و دمای عملیاتی ۵۰-۲۵°C بررسی شد. نتایج آزمون FTIR تشکیل هر نوع پیوند شیمیایی جدید میان ذره و پلیمر را نفی کرد. تصاویر SEM ساختار غشای ماتریس ترکیبی را بی‌نقص و با پخش مناسب ذرات زئولیت نشان داد. از آزمون DSC مشخص شد، با وجود ذرات زئولیت 4A، سهم نواحی بی‌شکل ساختار غشا افزایش می‌یابد که به افزایش نفوذپذیری گاز منجر می‌شود. آزمون TGA بهبود خواص مقاومت گرمایی غشای ماتریس ترکیبی را نسبت به غشای خالص نمایان کرد. نتایج اندازه‌گیری چگالی، محاسبات FFV و تورم حلالی نشان داد، با وجود ذرات زئولیت 4A در ساختار غشا، کسر حجم آزاد پلیمر افزایش می‌یابد که با نتایج آزمون DSC مطابقت دارد. نتایج آزمون تراوایی گاز نشان داد، با افزودن ۱۰٪ wt زئولیت به ساختار غشا، تراوایی گاز CO_2 و N_2 نسبت به غشای خالص به ترتیب ۱/۷ و ۱/۴ برابر می‌شود. دلیل اصلی افزایش تراوایی همان‌طور که در اندازه‌گیری‌های ضریب نفوذ (D) مشخص شد، مربوط به افزایش نفوذپذیری گازها درون پلیمر به دلیل وجود مسیرها و منافذ بیشتر برای نفوذ مولکول‌ها در اثر وجود ذرات زئولیت است. همچنین، با افزودن ۱۰٪ wt زئولیت به ساختار غشا، گزینش‌پذیری CO_2/N_2 به مقدار ۲۰٪ افزایش یافت. این بهبود عملکرد، به افزایش گزینش‌پذیری نفوذی غشاها مربوط می‌شود. افزایش فشار خوراک، با افزایش انحلال‌پذیری CO_2 به افزایش چشم‌گیر تراوایی این گاز منجر شد و نیز به دلیل افزایش اثر نرم‌شوندگی CO_2 بر زنجیرهای پلیمری و نفوذپذیری بیشتر این گاز در فشارهای بیشتر، موجب بهبود گزینش‌پذیری غشاها شد. افزایش دمای عملیاتی موجب افزایش چشم‌گیر تراوایی گازها به دلیل ازدیاد انرژی جنبشی مولکولی آن‌ها و نیز انعطاف‌پذیرترشدن زنجیرهای پلیمری شد. با وجود این، گزینش‌پذیری به دلیل کاهش چگالش‌پذیری CO_2 در دماهای بیشتر کاهش محسوسی یافت.

مراجع

1. Rubin E. and De Coninck H., IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, UK Cambridge University, TNO Cost Curves CO_2 Storage, Part 2, 2005.
2. Kargari A. and Takht Ravanchi M., *Greenhouse Gases: Capturing, Utilization, and Reduction,* Liu G. (Ed.), InTech, Croatia, 330-, 2012.
3. Mondal M.K., Balsora H.K., and Varshney P., Progress and Trends in CO_2 Capture/Separation Technologies: A Review, *Energy*, **46**, 431-441, 2012.
4. Lee Z.H., Lee K.T., Bhatia S., and Mohamed A.R., Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: Evolution Towards Utilization of Nanomaterials, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **16**, 2599-2609, 2012.
5. Baker R.W. and Lokhandwala K., Natural Gas Processing with Membranes: An Overview, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2109-2121, 2008.
6. Takht Ravanchi M. and Kargari A., New Advances in Membrane Technology, *Advanced Technologies*, Jayanthakumaran K. (Ed.), InTech, Croatia, 369-394, 2009.
7. Brunetti A., Scura F., Barbieri G., and Drioli E., Membrane

Technologies for CO_2 Separation, *J. Membr. Sci.*, **359**, 115-125, 2010.

8. Merkel T.C., Lin H., Wei X., and Baker R., Power Plant Post-Combustion Carbon Dioxide Capture: An Opportunity for Membranes, *J. Membr. Sci.*, **359**, 126-139, 2010.
9. Shekhawat D., Luebke D.R., and Pennline H.W., A Review of Carbon Dioxide Selective Membranes: A Topical Report, US Department of Energy, 2003.
10. Bayat Y., Babaluo A.A., and Alizadeh R., Preparation of Thin Membrane Layers of Polyamide-Polyether Block Copolymer (PEBA) on the Ceramic Nanocomposite Support for Separation of CO_2 from CH_4 and N_2, *J. Sep. Sci. Eng.*, **4**, 69-75, 2013.
11. Rajabi Z., Afshar Taromi F., Kargari A., and Sanaeepur H., CO_2/N_2 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. Maier G., Gas Separation by Polymer Membranes: Beyond the border, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **52**, 4982-4984, 2013.
13. Robeson L.M., Polymer Membranes for Gas Separation, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 549-552, 1999.
14. Rezakazemi M., Ebadi Amooghin A., Montazer-Rahmati M.M., Ismail A.F., and Matsuura T., State-of-the-Art Membrane Based CO_2 Separation Using Mixed Matrix Membranes (MMMs): An Overview on Current Status and Future Directions, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 817-861, 2014.
15. Takht Ravanchi M., Kaghazchi T., and Kargari A., Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry: A Review, *Desalination*, **235**, 199-244, 2009.
16. Czyperek M., Zapp P., Bouwmeester H.J.M., Modigell M., Ebert K., Voigt I., Meulenberg W.A., Singheiser L., and Stöver D., Gas Separation Membranes for Zero-Emission Fossil Power Plants: MEM-BRAIN, *J. Membr. Sci.*, **359**, 149-159, 2010.
17. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A., and Kargari A., Preparation and Characterization of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene/Poly(vinyl acetate) Membrane for CO_2 Removal, *Sep. Purif. Technol.*, **80**, 499-508, 2011.
18. Yampolskii Y., Polymeric Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, **45**, 3298-3311, 2012.
19. Abedini R., Omidkhah M., and Dorosti F., Effect of Amine-Functionalized MIL 53 Metal Organic Frameworks on the Performance of Poly(4-Methyl-1-Pentyne) Membrane in CO_2/CH_4 Mixed Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),* **28**, 131-147, 2015.
20. Noble R.D., Perspectives on Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **378**, 393-397, 2011.
21. Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, 3rd ed., John Wiley and Sons, West Sussex, UK, 2012.
22. Zhao L., Riensche E., Menzer R., Blum L., and Stolten D., A Parametric Study of CO_2/N_2 Gas Separation Membrane Processes for Post-Combustion Capture, *J. Membr. Sci.*, **325**, 284-294, 2008.
23. Powell C.E. and Qiao G.G., Polymeric CO_2/N_2 Gas Separation Membranes for the Capture of Carbon Dioxide from Power Plant Flue Gases, *J. Membr. Sci.*, **279**, 1-49, 2006.
24. Vinh-Thang H. and Kaliaguine S., Predictive Models for Mixed-Matrix Membrane Performance: A Review, *Chem. Rev.*, **113**, 4980-5028, 2013.
25. Aroon M.A., Ismail A.F., Matsuura T., and Montazer-Rahmati M.M., Performance Studies of Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: A Review, *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 229-242, 2010.
26. Buonomenna M.G., Yave W., and Golemme G., Some Approaches for High Performance Polymer Based Membranes for Gas Separation: Block Copolymers, Carbon Molecular Sieves and Mixed Matrix Membranes, *RSC Adv.*, **2**, 10745-10773, 2012.
27. Chung T.S., Jiang L.Y., Li Y., and Kulprathipanja S., Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483-507, 2007.
28. Murali R.S., Ismail A.F., Rahman M.A., and Sridhar S., Mixed Matrix Membranes of Pebax-1657 Loaded with 4A Zeolite for Gaseous Separations, *Sep. Purif. Technol.*, **129**, 1-8, 2014.
29. Ahmad J. and Hägg M.B., Development of Matrimid/Zeolite 4A Mixed Matrix Membranes Using Low Boiling Point Solvent, *Sep. Purif. Technol.*, **115**, 190-197, 2013.
30. Sen D., Kalipcilar H., and Yilmaz L., Development of Zeolite Filled Polycarbonate Mixed Matrix Gas Separation Membranes, *Desalination*, **200**, 222-224, 2006.
31. Ahmad J. and Hägg, M.B., Preparation and Characterization of Polyvinyl Acetate/Zeolite 4A Mixed Matrix Membrane for Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **427**, 73-84, 2013.
32. Tantekin-Ersolmaz Ş.B., Atalay-Oral C., Tatlıer M., Erdem-Senatalar A., Schoeman B., and Sterte J., Effect of Zeolite Particle Size on the Performance of Polymer–Zeolite Mixed

Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **175**, 285-288, 2000.

33. Barnes S.E., Brown E.C., Sibley M.G., Edwards H.G.M., and Coates P.D., Vibrational Spectroscopic and Ultrasound Analysis for the in-Process Monitoring of Poly(ethylene vinyl acetate) Copolymer Composition During Melt Extrusion, *Analyst,* **130,** 286-292, 2005.
34. Marais S., Saiter J.M., Devallencourt C., Nguyen Q.T., and Metayer M., Study of Transport of Small Molecules Through Ethylene-*co*-Vinyl Acetate Copolymers Films. Part B: CO_2 and O_2 Gases, *Polym. Test.*, **21**, 425-431, 2002.
35. Mousavi S.A., Sadeghi M., Motamed-Hashemi M.M.Y., Pourafshari Chenar M., Roosta-Azad R., and Sadeghi M., Study of Gas Separation Properties of Ethylene Vinyl Acetate (EVA) Copolymer Membranes Prepared via Phase Inversion Method, *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 642-647, 2008.
36. Sadeghi M., Khanbabaei G., Saeedi Dehaghani A.H., Sadeghi M., Aravand M.A., Akbarzade M., and Khatti S., Gas Permeation Properties of Ethylene Vinyl Acetate–Silica Nanocomposite Membranes, *J. Membr. Sci.*, **322**, 423-428, 2008.
37. Reid R.C., Prausnitz J.M., and Poling B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
38. Murali R.S., Sridhar S., Sankarshana T., and Ravikumar Y.V.L., Gas Permeation Behavior of Pebax-1657 Nanocomposite Membrane Incorporated with Multi-walled Carbon Nanotubes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 6530-6538, 2010.
39. Barrer R.M. and Rideal E.K., Permeation, Diffusion and Solution of Gases in Organic Polymers, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 628-643, 1939.
40. Zou W., Bai H., Zhao L., Li K., and Han R., Characterization and Properties of Zeolite as Adsorbent for Removal of Uranium (VI) from Solution in Fixed Bed Column, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **288**, 779-788, 2011.
41. Bubb D.M., McGill R.A., Horwitz J.S., Fitz-Gerald J.M., Houser E.J., Stroud R.M., Wu P.W., Ringeisen B.R., Piqué A., and Chrisey D.B., Laser-Based Processing of Polymer Nanocomposites for Chemical Sensing Applications, *J. Appl. Phys.*, **89**, 5739-5746, 2001.
42. Kader F.A.E., Said G., Attia G., and Abo-El Fadl A.M., Study of Structural and Optical Properties of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Films Irradiated with γ-Rays, *Egypt. J. Phys.*, **37**, 111-126, 2006.
43. Liu Z., Jin J., Chen S., and Zhang J., Effect of Crystal Form and Particle Size of Titanium Dioxide on the Photodegradation Behaviour of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Low Density Polyethylene Composite, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 43-50, 2011.
44. Stark W. and Jaunich M., Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by Thermal Analysis DSC and DMA, *Polym. Test.*, **30**, 236-242, 2011.
45. Zhang F. and Sundararaj U., Nanocomposites of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA) and Organoclay Prepared by Twin-Screw Melt Extrusion, *Polym. Compos.*, **25**, 535-542, 2004.
46. Ramaraj B. and Yoon K.R., Thermal and Physicomechanical Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer and Layered Double Hydroxide Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 4090-4095, 2008.
47. Almeida A., Possemiers S., Boone M.N., De Beer T., Quinten T., Van Hoorebeke L., Remon J.P., and Vervaet C., Ethylene Vinyl Acetate as Matrix for Oral Sustained Release Dosage Forms Produced via Hot-Melt Extrusion, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **77**, 297-305, 2011.
48. 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.
49. Bernardo P., Jansen J.C., Bazzarelli F., Tasselli F., Fuoco A., Friess K., and Izák P., Gas Transport Properties of Pebax®/Room Temperature Ionic Liquid Gel Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **97**, 73-82, 2012.
50. Hashemifard S.A., Ismail A.F., and Matsuura T., Effects of Montmorillonite Nano-Clay Fillers on PEI Mixed Matrix Membrane for CO_2 Removal, *Chem. Eng. J.*, **170**, 316-325 2011.
51. Wang S., Liu Y., Huang S., Wu H., Li Y., Tian Z., and Jiang Z., Pebax–PEG–MWCNT Hybrid Membranes with Enhanced CO_2 Capture Properties, *J. Membr. Sci.*, **460**, 62-70, 2014.
52. Williams K.R., Analysis of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers: A Combined TGA/FTIR Experiment, *J. Chem. Educ.*, **71**, A195, 1994.
53. Bondi A., Van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441-451, 1964.
54. Bondar V.I., Freeman B.D., and Pinnau I., Gas Transport Properties of Poly(ether-*b*-amide) Segmented Block Copolymers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2051-2062, 2000.
55. Huang Z., Li Y., Wen R., May Teoh M., and Kulprathipanja S., Enhanced Gas Separation Properties by Using Nanostructured PES-Zeolite 4A Mixed Matrix Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*,

101, 3800-3805, 2006.

56. Sridhar S., Suryamurali R., Smitha B., and Aminabhavi T.M., Development of Crosslinked Poly(ether-*block*-amide) Membrane for CO_2/CH_4 Separation, *Colloid. Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.*, **297**, 267-274, 2007.
57. Lin H., Freeman B.D., Kalakkunnath S., and Kalika D.S., Effect of Copolymer Composition, Temperature, and Carbon Dioxide Fugacity on Pure-and Mixed-Gas Permeability in Poly(ethylene glycol)-Based Materials: Free Volume Interpretation, *J. Membr. Sci.*, **291**, 131-139, 2007.
58. Rabiee H., Ghadimi A., and Mohammadi T., Gas Transport Properties of Reverse-Selective Poly(ether-*b*-amide6)/[Emim] $[BF_4]$ Gel Membranes for CO_2/Light Gases Separation, *J. Membr. Sci.*, **476**, 286-302, 2014.
59. Khalilinejad I., Sanaeepur H., and Kargari A., Preparation of Poly(ether-6-*block* amide)/PVC Thin Film Composite Membrane for CO_2 Separation: Effect of Top Layer Thickness and Operating Parameters, *J. Membr. Sci. Res.*, **1**, 124-129, 2015.
60. Robeson L.M., The Upper Bound Revisited, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400, 2008.
61. Zamiri M.A., Kargari A., and Sanaeepur H., Ethylene Vinyl Acetate/Poly(ethylene glycol) Blend Membranes for CO_2/N_2 Separation, *Greenh. Gases Sci. Technol.*, **5**, 668-681, 2015.