

تأثیر مواد افزودنی به محیط بسپارش بر ویژگی‌های گاز تراوایی غشاهای کامپوزیتی (TFC) با لایه بالایی پلی آمیدی تهیه شده به روش پلیمریزاسیون بین سطحی (IP)

سعید رضایی، علیرضا شریف*⁺

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون

محمد کریمی

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی

چکیده: در این مقاله، تأثیر افزودن سدیم دو دسیل سولفات، به عنوان ماده سطح فعال، و کربنات سدیم، به عنوان ماده پذیرنده اسید، به سامانه واکنشی پلیمریزاسیون بین سطحی بر ویژگی‌های لایه بالایی و همچنین رفتار جدایش گاز غشاهای کامپوزیتی لایه نازک پلی آمیدی تهیه شده به روش پلیمریزاسیون بین سطحی مطالعه شد. نتیجه‌های به دست آمده از روش‌های پرتوسنجی فرسوخ و میکروسکوپ الکترونی روبشی بر نقش مهم افزودنی‌ها در تراکم ساختاری و ضخامت لایه بالایی دلالت داشت. بر این اساس، لایه بالایی نمونه تهیه شده در حضور هر دو افزودنی یاد شده، دارای بالاترین تراکم ساختاری و ضخامت و نمونه تهیه شده در نبود هر دو افزودنی دارای کم‌ترین ضخامت بود. همچنین، زبری سطح غشاهای تهیه شده با روش میکروسکوپی نیروی اتمی مطالعه و نشان داده شد که غشای تهیه شده در حضور سدیم کربنات، به تنهایی، بالاترین و غشای تهیه شده در حضور هر دو افزودنی، کم‌ترین زبری سطح (به ترتیب برابر با ۵۲۰ و ۱۴۸ نانومتر) را دارا هستند. داده‌های گاز تراوایی نشان داد که بالاترین شدت تراوش کربن دی اکسید (۲۵٫۲ GPU) در غشای دارای لایه بالایی تهیه شده در حضور سدیم کربنات، به تنهایی، رخ می‌دهد. این امر، به ضخامت کم و زبری سطح بالای لایه بالایی این غشا نسبت داده شد. همچنین، بالاترین گزینش پذیری برای کربن دی اکسید/متان (برابر با ۵۸) با استفاده از غشای کامپوزیتی تهیه شده با لایه بالایی پلیمری شده در حضور هر دو افزودنی به دست آمد. از سوی دیگر، برای کربن دی اکسید/نیتروژن و کربن دی اکسید/اکسیژن بالاترین گزینش پذیری‌ها (بترتیب برابر با ۶۳ و ۵۴) با به کارگیری غشای کامپوزیتی تهیه شده با لایه بالایی پلیمری شده در حضور سدیم دو دسیل سولفات، به تنهایی، به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: غشای کامپوزیتی لایه نازک؛ شدت تراوش؛ پلیمریزاسیون بین سطحی؛ جدایش گاز.

KEYWORDS: Thin film composite membrane; Permeance; Interfacial polymerization; Gas Separation.

+E-mail: asharif@modares.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

امروزه فناوری غشا جایگاه مهمی را در صنایع گوناگون به خود اختصاص داده و در گستره وسیعی از کاربردها مانند تولید و بهینه سازی مصرف انرژی، پزشکی و خالص سازی آمیزه های گازی و مایع مورد استفاده قرار می گیرد. در میان انواع ساختارهای غشایی، استفاده از غشاهای پلیمری به دلایلی از جمله سادگی فرایند پذیری، هزینه تمام شده کمتر، اندازه کوچکتر و اثرهای مخرب زیست محیطی اندک، بیش تر مورد توجه پژوهشگران و صاحبان صنایع گوناگون قرار گرفته است [۱] از سوی دیگر، افزایش قابلیت غشاهای پلیمری در عبور دادن سریع حجم چشمگیری از یک جزء، همزمان با جلوگیری از نفوذ سایر اجزای یک مخلوط در توده غشا و در شرایط عملیاتی گوناگون اصلی ترین چالش موجود در مسیر توسعه کاربردهای صنعتی این دسته از غشاها به شمار رفته و با وجود تلاش های فراوان علمی و فنی صورت گرفته در این زمینه هنوز تا دستیابی به مجموعه های غشائی پلیمری برخوردار از ویژگی های بیان شده راه درازی باقی است [۲].

استفاده از غشاهای پلیمری کامپوزیتی، متشکل از یک زیر لایه ضخیم متخلخل^(۱) و یک پوسته متراکم و بسیار نازک بالایی^(۲) راهکار مناسبی برای دستیابی همزمان به تراوایی^(۳) و گزینش پذیری^(۴) بالا در فرایندهای غشایی بشمار می رود [۳، ۴]. زیر لایه در حالت کلی یک غشای اولترافیلتراسیون یا میکروفیلتراسیون بوده و به عنوان محافظ و نگهدارنده پوسته نازک عمل می نماید.

از سوی دیگر، قابلیت گزینش پذیری غشاهای کامپوزیتی، به عنوان مهم ترین ویژگی ساختارهای غشایی، عمدتاً توسط لایه نازک بالایی کنترل می شود. در میان روش های تهیه لایه نازک، روش بسیاری بین سطحی (Interfacial Polymerization, IP)، برای تولید لایه بالایی پلی آمیدی، از برتری های مهمی مانند شکل دهی لایه فعال فوقانی بسیار نازک (۹۰۰-۱۰۰ نانومتر) بر سطح زیر لایه، ایجاد کمترین نقص های ساختاری و نیز در اختیار قرار دادن گروه های عاملی مورد نیاز به صورت کنترل شده برخوردار بوده و بنابراین تعداد زیادی از پژوهش های دانشمندان علوم غشائی به آن اختصاص یافته است [۵-۷].

در این روش، ابتدا زیر لایه متخلخل در محلول آبی دارای

مونومر آمینی غوطه ور می شود. پس از زمانی مشخص، زیر لایه اشباع شده از مونومر آمینی در تماس با محلول آبی دارای مونومر دارای گروه های اسید کلریدی قرار می گیرد تا واکنش بسپارش بین سطحی انجام شده و لایه بالایی پلی آمیدی بر زیر لایه شکل گیرد. در دهه ۱۹۶۰ میلادی مورگان^(۵) برای اولین بار استفاده از روش پلیمری شدن بین سطحی را برای تهیه غشاهای کامپوزیتی پیشنهاد نمود. با این حال توسعه بیش تر و توفیقات صنعتی این دسته از غشاها را باید مرهون تلاش های دانشمندان دیگر، از جمله کادوت^(۶) و همکاران دانست [۸]. ایشان با ایجاد اصلاحاتی در روش اولیه ساخت غشای کامپوزیتی لایه نازک به روش پلیمری شدن بین سطحی (IP-TFC) با استفاده از مونومرهایی مانند پیرازین و مخلوط تری مزوئیل کلرید و ایزوفتالویل کلرید، موفق به تولید غشاهایی با شار عبوری بالا و گزینش پذیری مناسب نسبت به خوراک های مایع شدند. با بهره برداری از روش معرفی شده، شرکت های گوناگونی به تولید انواع غشاهای کامپوزیتی و معرفی آنها به بازار فرایندهای جداسازی صنعتی پرداخته اند [۸].

تاکنون، غشاهای IP-TFC به طور عمده در فرایندهای غشایی اسمز معکوس و نانوفیلتراسیون مورد استفاده قرار گرفته و بنابراین، جنبه های گسترده تری از آن ها در فرایندهای یاد شده مورد بررسی واقع شده است [۹، ۱۰]. اما، به دلیل نوپا بودن و تعداد اندک پژوهش ها در زمینه جداسازی گازها با غشاهای کامپوزیتی ساخته شده به روش IP، هنوز کلیه عوامل مرتبط با ساختار لایه بالایی و تأثیرهای آن بر عملکرد غشا در فرایند جدایش گاز مطالعه نشده و دستیابی به تحلیلی جامع در این مورد، نیازمند پژوهش های بیش تر است. تمرکز بر جدایش گاز با استفاده از غشاهای IP-TFC، محدود به مطالعه های گروه ژری ونگ^(۷)، در دانشگاه تیانژین^(۸) چین، بوده است. پژوهش های ایشان در این زمینه از سال ۲۰۰۶ میلادی آغاز شده و در حال حاضر نیز ادامه دارد [۱۱-۱۶]. گروه پژوهشی یاد شده در طی این سالها به مطالعه اثر عامل های گوناگون مانند نوع و غلظت مونومرهای آسید کلریدی و آمینی، نوع حلال آبی و شرایط فرایندی مثل دما و زمان واکنش بر عملکرد غشاهای IP-TFC پلی آمیدی در فرایند جدایش گاز مبادرت نموده اند.

(۱) Porous substrate

(۲) Thin dense top layer

(۳) Permeability

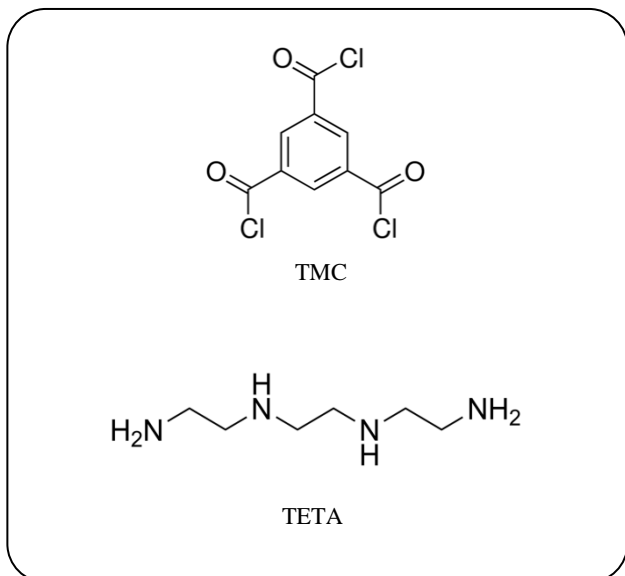
(۴) Selectivity

(۵) Morgan

(۶) Cadotte

(۷) Wang

(۸) Tianjin university



شکل ۱- ساختار شیمیایی مونومرهای مورد استفاده در بسپارش بین سطحی.

غشاهای به دست آمده در جداسازی جفت گازهای (CO_2/CH_4 و CO_2/N_2 , CO_2/O_2) مورد مطالعه قرار گرفته است.

بخش تجربی مواد

برای ساخت غشای زیرلایه از پلیمر پلی اتر سولفون^(۲) (PES) با جرم مولکولی متوسط وزنی ۴۹۰۰۰ گرم بر مول، فرآورده‌ی شرکت BASF آلمان استفاده شد. به منظور ایجاد تخلخل در غشا از پلی اتیلن گلیکول^(۳) (PEG) فرآورده‌ی شرکت Merck آلمان با جرم مولکولی متوسط وزنی ۲۰۰۰ گرم بر مول استفاده شد. همچنین از ان - متیل پیرولیدون^(۴) (NMP) فرآورده شرکت Merck آلمان به عنوان حلال بهره برداری شد.

برای ساخت لایه پلی آمیدی فوقانی از مونومرهای تری مزوئیل کلرید (۰،۹۹، TMC) و تری اتیلن تترا آمین^(۵) (۰،۹۹، TETA)، شکل ۱، هر دو فرآورده‌ی شرکت Merck استفاده شد. همچنین افزودنی های سدیم کربنات (Na_2CO_3)، به عنوان پذیرنده اسید در طی فرایند پلیمریزاسیون بین سطحی، و سدیم دو دسیل سولفات (SDS) از شرکت Merck، به عنوان ماده فعال سطحی، و حلال هگزان نرمال از شرکت دکتر مجللی تهیه شدند.

از سوی دیگر، به نظر می‌رسد که سایر مواد افزودنی، افزون بر مونومرها و حلال‌ها، در محیط واکنش پلیمریزاسیون بین سطحی نیز می‌توانند بر ویژگی‌های ساختاری لایه بالایی و در نتیجه بر رفتارهای تراوایی و گزینش پذیری غشاهای کامپوزیتی به دست آمده تأثیر گذار باشند [۱۷، ۱۸]. به عنوان نمونه، می‌توان به عامل‌هایی مانند حضور و بدون حضور ماده های پذیرنده اسید و فعال سطحی در این ارتباط اشاره نمود. این دو عامل، همواره و بدون تغییر در همه پژوهش‌های مرتبط با جدایش گاز، با استفاده از غشاهای IP-TFC مورد استفاده قرار گرفته‌اند و بررسی تأثیر آن‌ها در گاز تراوایی غشاها گوناگون مغفول مانده است. تنها، یک گروه پژوهشی در سال ۲۰۱۳ و در ادامه در سال ۲۰۱۴ میلادی [۱۷، ۱۸] به بررسی تأثیر به کارگیری و یا استفاده نکردن از مواد پذیرنده اسید و فعال سطحی در فرایند پلیمریزاسیون بین سطحی لایه بالایی بر ریخت شناسی و در نتیجه رفتار پس زنی نمک^(۱) غشاهای IP-TFC در فرایند اسمز معکوس پرداخته اند. ایشان، سرانجام پیشنهاد نمودند که می‌توان از طریق به کارگیری حساب شده این عامل‌ها، تراوایی و رفتار پس زنی غشاها را کنترل نمود.

اکنون، سوال این است که با توجه به تفاوت سازوکارهای عبور گازها با سازوکارهای عبور نمک از غشاهای متراکم، عامل‌های یاد شده چه تأثیری بر فرایند جدایش گاز با غشاهای IP-TFC خواهند داشت. همچنین، سوال دیگری که باید در پی پاسخ آن بود این که تغییر این عامل‌ها تراوایی هریک از گازهای مهمی مانند کربن دی اکسید، نیتروژن، متان و اکسیژن را به چه میزان تحت تأثیر قرار می‌دهند. به عبارت دیگر، در تراوش هر یک از گازهای یاد شده کدام عامل نقش مهم‌تری بازی می‌کند.

برای پاسخ به سوال‌های بالا و کمک به رفع ابهام‌های موجود که می‌تواند مبنای طراحی غشاهایی با ویژگی‌های کنترل شده قرار گیرد، در این پژوهش ۴ نوع غشا کامپوزیتی به روش بسپارش بین سطحی، در حضور یا بی حضور سدیم کربنات به عنوان پذیرنده اسید و سدیم دو دسیل سولفات به عنوان عامل سطح فعال، تهیه شدند. در ادامه سعی شده است تا ارتباطی منطقی بین ویژگی‌های لایه بالایی هریک از غشاهای تهیه شده با رفتار گاز تراوایی آنها برقرار شود. بدین منظور از گازهای کربن دی اکسید، نیتروژن، متان و اکسیژن استفاده شده است. همچنین عملکرد نهایی

(۱) Salt rejection

(۲) Polyethersulphone

(۳) Polyethylene glycol

(۴) N-Methylpyrrolidone

(۵) Triethylene tetramine

جدول ۱- نمونه‌های غشایی ساخته شده.

نام غشا	SDS	Na ₂ CO ₃
M	-----	-----
M _{No add}	خیر	خیر
M _{SDS}	بله	خیر
M _{Na2CO3}	خیر	بله
M _{both}	بله	بله

استفاده شد. همه‌ی غشاهای تهیه شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط نگهداری شده و سپس برای آزمون تراوایی گاز مورد استفاده قرار گرفتند.

روش‌ها

پرتوسنجی فروسرخ (ATR-FTIR)

برای بررسی ساختار شیمیایی و تغییر برهم کنش‌های نمونه‌ها، طیف فروسرخ تبدیل فوریه از آن‌ها با استفاده از پرتوسنجی فروسرخ (PerkinElmer spectrum version 10.03.06) در بازه‌ی ۶۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ تهیه شد. نکته چشمگیر این است که با توجه به ضخامت کم لایه فوقانی، برای بررسی طیف فروسرخ غشاهای اشاره شده از روش طیف سنجی فروسرخ کل تضعیف شده (ATR-FTIR) استفاده شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصویرهای SEM مقطع‌های عرضی شکست غشاها در نیتروژن مایع پس از پوشش دهی با لایه نازکی از طلا توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی SEM مدل Philips XL30 تهیه شد.

میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

برای بررسی زبری سطح غشاهای پلی آمیدی تهیه شده از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (Agilent Technologies, Inc, Santa Clara, CA) و در حالت غیر تماسی^(۱) استفاده شد.

اندازه‌گیری تراوایی گازها در غشا کامپوزیتی

تراوایی غشاهای کامپوزیتی تهیه شده نسبت به گازهای کربن دی اکسید (CO₂)، متان (CH₄)، اکسیژن (O₂) و نیتروژن (N₂) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و در فشار خوراک برابر با ۳ بار، با استفاده دستگاه سنجش تراوایی گاز ساخته شده در دانشگاه تربیت مدرس [۱۹] (شکل ۲) مورد بررسی قرار گرفت.

ساخت زیر لایه پلی اترسولفونی

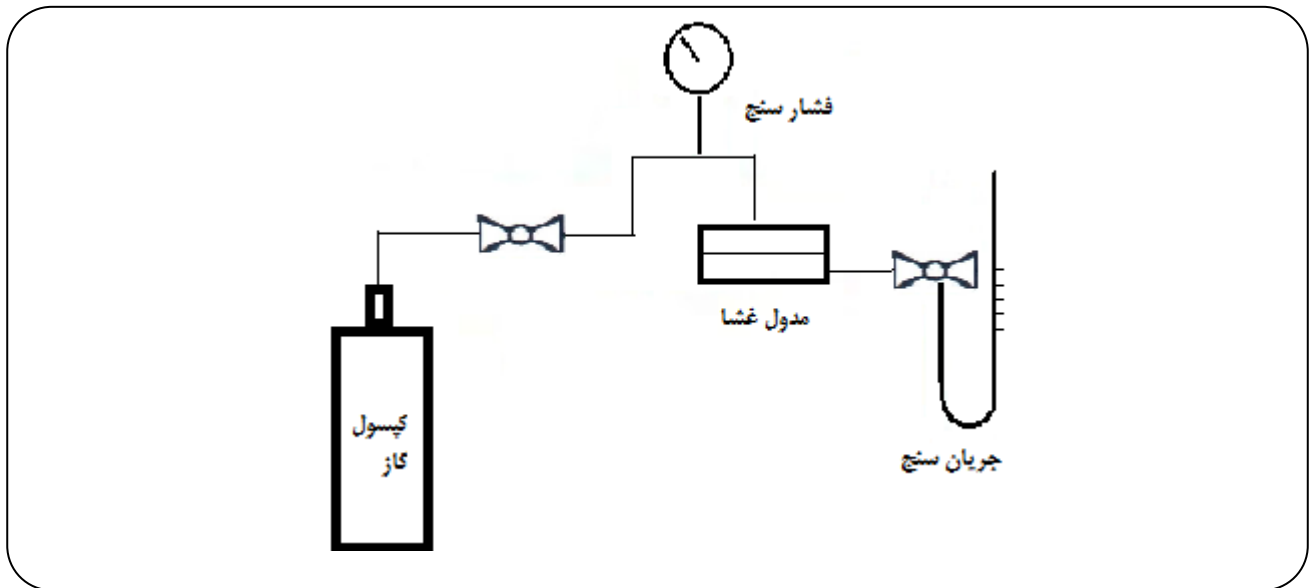
زیر لایه غشاهای کامپوزیتی از پلیمر پلی اترسولفون (PES, Merck) و به روش وارونگی فاز، مطابق با راهکار معمول گزارش شده در مرجع [۳]، تهیه شد. به طور خلاصه، مقدار ۱۵٪ وزنی پلی اترسولفون و ۱۰٪ وزنی پلی اتیلن گلیکول (PEG)، به عنوان عامل تخلخل زا، در ۷۵٪ وزنی حلال نرمال متیل پیرولیدون (NMP) حل شد. سپس، محلول فاقد حباب با استفاده از دستگاه فیلم کش دستی روی سطح شیشه قرار داده شد و مجموعه در حمام انعقاد، آب دی یونیزه با دمای ۵ درجه سلسیوس، غوطه ور شد. غشای ساخته شده (M) جدول ۱) در حمام آب دیگری نگه داری شد تا در مراحل بعد لایه پلی آمیدی بر روی آن اعمال شود.

ساخت لایه فوقانی پلی آمیدی

از مونومرهای تری اتیلن تترا آمین و تری مزوئیل کلرید برای تهیه لایه فوقانی پلی آمیدی استفاده شد. با توجه به اهداف کار حاضر، ۴ نوع غشا گوناگون تهیه شد (جدول ۱).

برای ساخت نمونه M_{No add} زیر لایه تهیه شده (M) ابتدا به مدت ۵ دقیقه در محلول آبی حاوی ۲/۸ wt% از مونومر TETA خیسانده شد و سپس به مدت ۵ دقیقه در تماس با محلول ۲ wt% از TMC در هگزان قرار گرفت. بدین ترتیب، لایه نازک پلی آمیدی بر سطح زیر لایه شکل گرفت. در تهیه غشا M_{SDS}، زیر لایه پلی اتر سولفونی، پیش از انجام فرایند پلیمریزاسیون به مدت ۴۸ ساعت در محلول آبی حاوی ۰/۱ wt% از سدیم دو سولفات (SDS) به عنوان ماده سطح فعال غوطه ور شد و سپس لایه فوقانی بر سطح آن منتقل شد. از سوی دیگر، برای تهیه M_{Na2CO3}، مراحل مانند روش تهیه نمونه M_{No add} بود با این تفاوت که فاز آبی افزون بر مونومر دارای ۲- wt% سدیم کربنات، به عنوان ماده پذیرنده اسید، نیز بود. سرانجام، در تهیه نمونه M_{both}، از ترکیب روش های تهیه نمونه های M_{SDS} و M_{Na2CO3}

(۱) Tapping Mode



شکل ۲- نمای کلی دستگاه اندازه‌گیری ویژگی‌های تراوایی.

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

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی ساختار لایه فوقانی

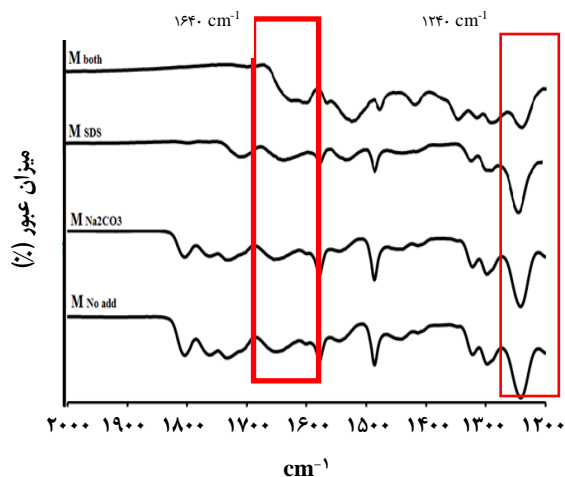
شکل ۳ طیف های ATR-FTIR غشاهای پلی‌اتر سولفونی اولیه (M) و کامپوزیتی جدول ۱ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که انتظار می‌رود، طیف پلی‌اتر سولفون اولیه فاقد قله‌های مربوط به ساختار پلی‌آمیدی است. قله‌های مشخصه در اعداد موجی ۱۱۰۵ و 1151 cm^{-1} ، مربوط به گروه S=O، 1240 cm^{-1} ، مربوط به گروه اتر آروماتیکی (C-O-C) و 1475 و 1579 cm^{-1} ، مربوط به حلقه آروماتیک، در طیف پلی‌اتر سولفون اولیه دیده می‌شود. از طرف دیگر، در نمونه‌های غشایی کامپوزیتی، قله‌های پهنی در حدود 3300 cm^{-1} ، مربوط به پیوند کششی آمیدهای نوع دوم، و قله‌های تیز تری در 1634 – 1650 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل و 1550 – 1541 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش خمشی N-H، دیده می‌شود. وجود این قله‌ها تشکیل لایه فوقانی پلی‌آمیدی بر روی زیرلایه پلی‌اتر سولفونی را اثبات می‌کند. شایان گفتن است، از آنجا که عمق نفوذ در روش ATR حداقل یک میکرومتر است و نیز ضخامت لایه بالایی به طور معمول کم‌تر از این مقدار می‌باشد، در طیف‌های مربوط به غشاهای کامپوزیتی قله‌های مرتبط با زیر لایه هم دیده می‌شود.

از روش زمان تأخیر برای اندازه‌گیری تراوایی گازهای خالص استفاده شد. روش زمان تأخیر معمول‌ترین روش جهت آزمون تراوایی گازها در غشاهای پلیمری است. در این روش نفوذ گاز در پلیمر از زمان صفر تا هنگامی که سرعت تراوایی پلیمر به یک عدد ثابت برسد، اندازه‌گیری و بررسی می‌شود. در کار حاضر، بررسی میزان گاز عبوری از غشا با روش فشار ثابت صورت گرفت. ضریب تراوایی گاز (P) در پلیمر طبق معادله‌ی زیر به دست می‌آید:

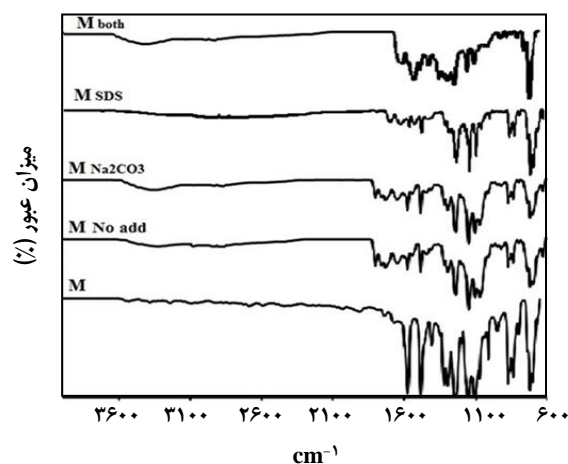
$$P = \frac{q\ell}{A(p_1 - p_2)} \quad (1)$$

در این معادله، P برحسب $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ ، q، شدت جریان گاز عبوری از غشا برحسب $\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{s}$ ، l، ضخامت غشا برحسب سانتی‌متر، P_1 و P_2 ، فشار گاز در بالادست و پائین دست بر حسب سانتی‌متر جیوه و A و سطح مقطع غشا برحسب سانتی مترمربع می‌باشد.

شایان ذکر است، معمولاً در غشاهای کامپوزیتی، به دلیل دشواری تعیین دقیق ضخامت لایه‌گزینش‌پذیر، مقدار ضریب تراوایی نرمال شده به ضخامت (P/l) به عنوان شدت تراوش^(۱) غشا گزارش و با واحد GPU بیان می‌شود ($1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ mol} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$). [۱۲]. آزمون تراوایی برای هر گاز حداقل سه مرتبه تکرار شد و مقدار میانگین مورد استفاده قرار گرفت. گزینش‌پذیری ایده‌آل غشاء برای هر جفت گاز A و B از معادله‌ی زیر محاسبه شد:



شکل ۴- طیف فرسرخ غشاهای کامپوزیتی در بازه ۱۲۰۰ تا ۲۰۰۰ cm^{-1} .



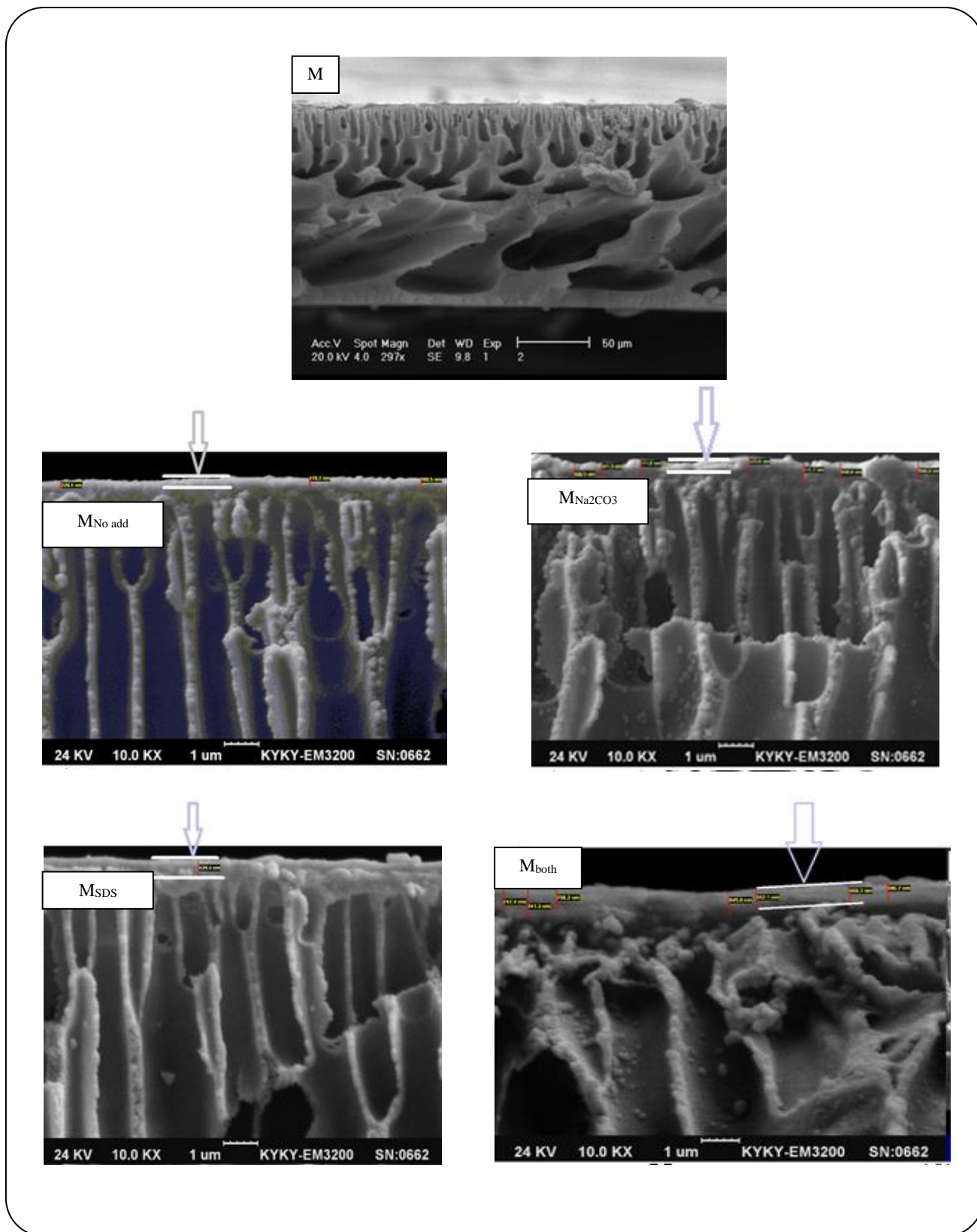
شکل ۳- طیف فرسرخ غشاهای پلی اترسولفونی اولیه و کامپوزیتی.

در میان غشاهای کامپوزیتی دارا هستند. برای توجیه تفاوت ضخامت‌های لایه بالایی نمونه‌های گوناگون می‌توان به نقش افزودنی‌ها در تهیه هریک از آن‌ها اشاره نمود. به عنوان نمونه، حضور نداشتن Na_2CO_3 در نمونه $M_{\text{No add}}$ باعث می‌شود که هیدروکلریک اسید به دست آمده از واکنش مونومرهای اسیدی و آمینی از محیط واکنش خارج نشده و بنابراین پیشرفت واکنش به خوبی صورت نگیرد. همچنین، در غیاب SDS، تماس کمتری بین دی اسید و مونومر آمینی برقرار می‌شود. این عامل‌ها به کاهش ضخامت لایه بالایی در نمونه $M_{\text{No add}}$ می‌انجامد. اما، به دلیل حضور SDS، نمونه M_{SDS} ضخامت لایه بالایی بالاتری از نمونه $M_{\text{No add}}$ و $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ نشان داد. ماده فعال سطحی SDS به دو روش در فرایند پلیمریزاسیون بین سطحی دخالت کرده و به توسعه و پیشرفت آن منجر می‌شود. از یک سو، ماده فعال سطحی، آلودگی‌های سطحی زیرلایه را برطرف نموده و برداشت مونومر آمینی توسط آن را در مرحله اول غوطه‌وری افزایش می‌دهد [۱۱]. از سوی دیگر، حضور ماده سطح فعال موجب آسانی نفوذ مونومر آبی به سمت محیط واکنشی شده و باعث می‌شود در یک زمان معین مقدار بیش‌تری پلیمر تشکیل شود.

همچنین، ضخامت لایه بالایی $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ از نمونه‌های M_{SDS} و M_{both} کم‌تر بوده و فقط به مقدار اندکی از $M_{\text{No add}}$ بیش‌تر است. این مسئله برخلاف انتظار از تأثیر ناچیز حضور Na_2CO_3 به تنهایی و در غیاب SDS بر توسعه تشکیل فیلم پلی آمیدی حکایت دارد. به نظر می‌رسد، Na_2CO_3 در غیاب SDS به یک رقابت با مونومر آمینی برای واکنش با مونومر آسید کلریدی وارد شده باشد.

شکل ۴ طیف‌های فرسرخ ۴ نمونه کامپوزیتی ساخته شده را در بازه عدد موجی ۱۲۰۰ تا 2100 cm^{-1} نشان می‌دهد. قله مربوط به گروه‌های کربوکسیلیک اسید در همه نمونه‌ها، جز نمونه M_{both} ، در حدود $1750-1730 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود. این قله نشانگر هیدرولیز مونومر TMC بوده و از باقی ماندن مقداری از مونومر TMC واکنش نداده در محیط حکایت می‌کند. بنابراین، دیده نشدن قله یاد شده در نمونه M_{both} بر توسعه تکامل یافته فرایند IP در حضور هر دو افزودنی SDS و Na_2CO_3 دلالت دارد. به عبارت دیگر، نمونه M_{both} باید از درجه شبکه‌ای شدن بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار باشد. در واقع، Na_2CO_3 به عنوان پذیرنده اسید، HCl تولیدی را از محیط واکنش خارج کرده و بنابراین تعادل واکنش را به نفع تولید پلی آمید بیش‌تر تغییر می‌دهد. همچنین، SDS امتزاج فاز آبی و آلی و تماس آن‌ها را با یکدیگر بهبود بخشیده و در نتیجه به برهم کنش‌های بیش‌تر بین آن‌ها منجر می‌شود.

تصویرهای SEM مقطع شکست نمونه‌های تهیه شده در شکل ۵ نمایش داده شده است. ساختار انگشتی و حفره‌ای زیرلایه پلی اتر سولفونی در تصویرها دیده می‌شود. همچنین، تصویرهای مربوط به غشاهای کامپوزیتی، تشکیل لایه نازک بالایی بر سطح زیرلایه را تأیید می‌نماید. اگر چه، استخراج کمیت ضخامت لایه بالایی از این تصویر از دقت کافی برخوردار نیست، می‌توان ضخامت لایه‌ها در نمونه‌های گوناگون را به طور کیفی مقایسه نمود. همان‌گونه که از شکل ۵ استنباط می‌شود، نمونه‌های $M_{\text{No add}}$ و M_{both} به ترتیب پایین‌ترین و بالاترین ضخامت لایه بالایی را



شکل ۵ - تصویرهای SEM مقطع عرضی غشاهای پلی اترسولفونی اولیه و کامپوزیتی.

جدول ۲- نسبت بین سطح‌های زیر قله‌های دیده شده در 1640 cm^{-1} و 1240 cm^{-1} در لایه بالایی غشاهای کامپوزیتی تهیه شده.

نوع غشا	A_{1640}/A_{1240}
$M_{\text{No add}}$	۰٫۳۷
$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$	۰٫۳۸
M_{SDS}	۰٫۴۳
M_{both}	۱٫۷۵

نتیجه‌های به دست آمده از تصویرهای SEM، از ترتیب: $M_{\text{SDS}} < M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} < M_{\text{No add}} < M_{\text{both}}$ برخوردار است.

شکل ۶ تصویرهای AFM سه بعدی تهیه شده از سطح غشاهای پلی‌اترسولفون اولیه و کامپوزیتی را نشان می‌دهد. با توجه به این که هنوز لایه بالایی بر روی غشای پلی‌اترسولفون اولیه اعمال نشده است، سطح آن به نسبت صاف به نظر می‌رسد. در تصویرهای AFM روشن‌تر شدن رنگ نشان‌دهنده افزایش ارتفاع (قله) و تیره شدن رنگ نشان‌دهنده کاهش ارتفاع (دره) است. ظاهر شدن تعداد اندکی نقطه و قله تیز به رنگ روشن، می‌تواند به نقص‌های موجود در سطح پلی اتر سولفون اولیه نسبت داده شود.

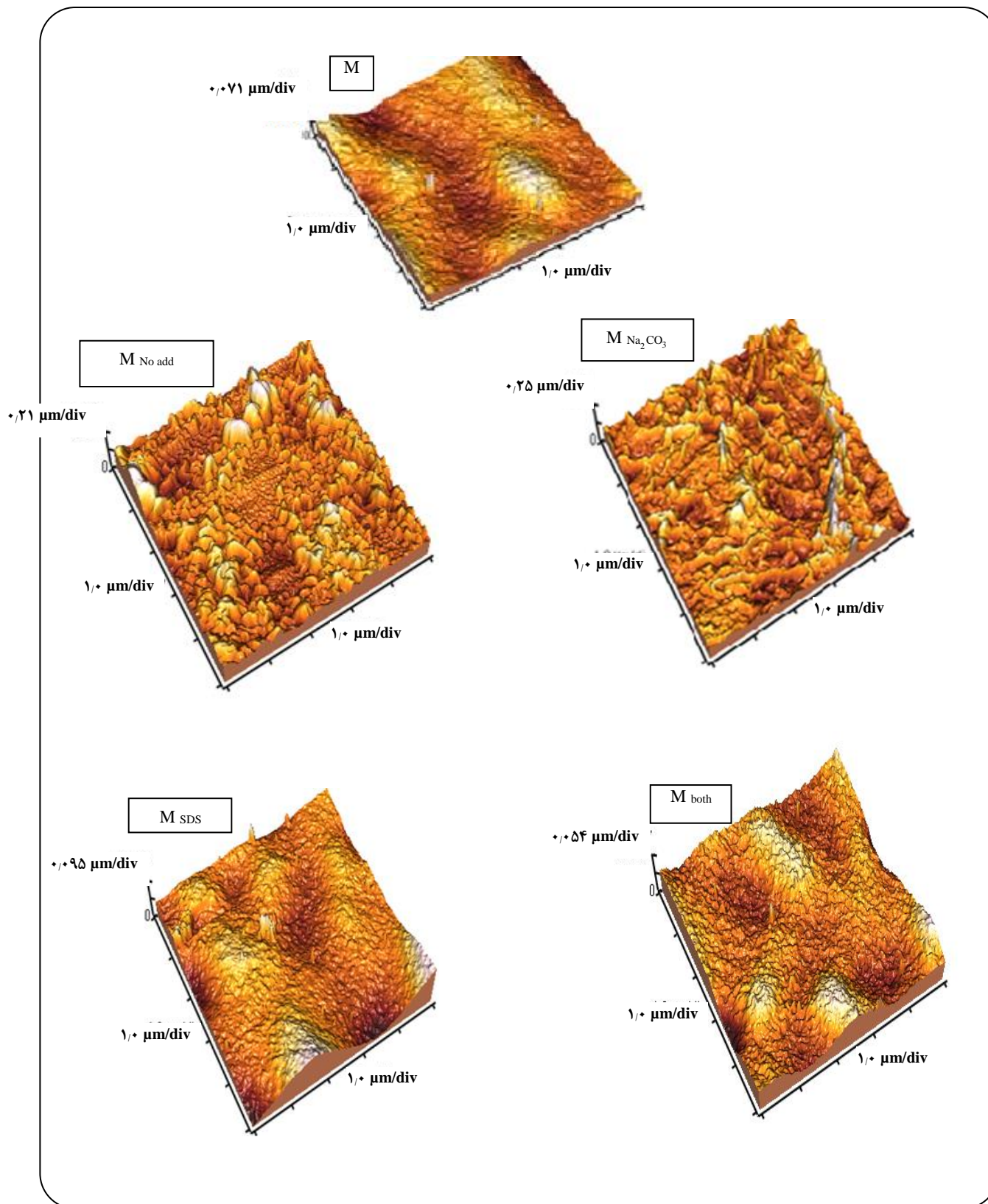
از سوی دیگر، تصویرهای AFM نمونه‌های کامپوزیتی، سطح‌های زبرتری را نشان می‌دهد. با بررسی و تحلیل تصویرهای AFM تهیه شده از سطح نمونه‌ها، زبری سطوح (R_{max}) محاسبه و در جدول ۳ خلاصه شده است.

جدول ۳ نشان می‌دهد که انجام پلیمریزاسیون بین سطحی و ایجاد لایه بالایی پلی آمیدی بر روی زیرلایه موجب افزایش زبری سطح در همه نمونه‌ها، نسبت به نمونه پلی اترسولفون اولیه، شده است. همچنین، دیده می‌شود که لایه‌های بالایی تهیه شده در عدم حضور ماده فعال سطحی (SDS)، سطح زبرتری از دو غشای کامپوزیتی دیگر دارند. همان‌گونه که پیش‌تر بیان شد، حضور ماده SDS به‌عنوان ماده سطح فعال دو اثر مستقیم بر روی سازوکار پلیمریزاسیون دارد. در ابتدا به دلیل خاصیت سطح فعالی، سطحی یکنواخت و مناسب برای انجام پلیمریزاسیون بین سطحی ایجاد می‌کند و دیگر آن که نفوذ مونومرهای آبی به محیط واکنشی را آسان می‌کند. بنابراین، به‌نظر می‌رسد ایجاد سطح یکنواخت برای انجام بسپارش بین سطحی، در تشکیل لایه بالایی صاف‌تر بر زیرلایه موثر بوده است.

این فرضیه با بررسی pH محلول آبی مونومر آمینی، در حضور و حضور نداشتن Na_2CO_3 ، بررسی شد. با افزودن Na_2CO_3 ، pH محلول آمینی از ۱۰ به بیش از ۱۱ افزایش یافت. به عبارت دیگر، باز قوی ناشی از آبکافت Na_2CO_3 در آب، همپای مونومر آمینی آماده واکنش با مونومر آسپیل کلریدی خواهد بود. این مسئله سرانجام بر واکنش TETA و TMC تاثیر منفی گذاشته و با کاهش ضخامت لایه بالایی نمونه $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ همراه بود.

سرانجام، نمونه M_{both} تاثیر حضور هم‌زمان هر دو افزودنی پذیرنده اسید و عامل فعال سطحی بر افزایش ضخامت لایه بالایی را نشان می‌دهد. استفاده هم‌زمان از Na_2CO_3 و SDS، ضخامت لایه بالایی نمونه M_{both} را به میزان چشمگیری نسبت به سایر نمونه‌ها افزایش داده است. در واقع، در اینجا، حضور SDS به‌عنوان ماده سطح فعال، با افزایش تماس بین مونومرهای آلی و آبی، رقابت مونومر آبی و Na_2CO_3 برای واکنش با مونومر آلی را به نفع مونومر آبی بر هم زده و سامانه را در جهت تکمیل بیش‌تر واکنش پلیمریزاسیون پیش می‌برد. بدین ترتیب، Na_2CO_3 وادار می‌شود تا به‌طور کامل تری نقش خود، به عنوان پذیرنده اسید، را در محیط واکنش بازی نماید.

همچنین، برای بررسی بیش‌تر تفاوت ضخامت لایه بالایی نمونه‌های گوناگون، می‌توان از طیف‌های ATR (شکل ۴) آن‌ها کمک گرفت. نسبت بین سطوح زیر قله‌های دیده شده در 1640 cm^{-1} (ارتعاش کششی گروه کربونیل پلی آمید) و 1240 cm^{-1} (مشخصه گروه اتر آروماتیکی زیر لایه پلی اترسولفونی، به عنوان قله مرجع)، A_{1640}/A_{1240} ، را می‌توان به‌طور مستقیم متناسب با ضخامت لایه بالایی پلی آمیدی فرض نمود [۱۳]. این نسبت با توجه به شکل ۴ برای نمونه‌های گوناگون محاسبه شده و در جدول ۲ آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود، نسبت مساحت‌ها، در موافقت با



شکل ۶ - تصویرهای AFM سه بعدی سطح غشاهای پلی اترسولفونی اولیه و کامپوزیتی.

جدول ۳- مقادیرهای زبری سطح غشاهای گوناگون.

نام غشا	(R_{max} , nm)
M	۱۱۶
$M_{No\ add}$	۴۴۰
$M_{Na_2CO_3}$	۵۲۰
M_{SDS}	۱۹۷
M_{both}	۱۴۸

جدول ۴- مقادیرهای شدت تراوش گازها در غشاهای گوناگون در فشار ۳ بار.

نمونه	شدت تراوش (GPU*)			
	CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂
$M_{No\ add}$	۱۹,۳۴±۰,۰۵	۰,۴۰±۰,۰۲	۰,۴۵±۰,۰۲	۰,۵۴±۰,۰۲
M_{SDS}	۸,۱۷±۰,۰۵	۰,۱۳±۰,۰۲	۰,۱۶±۰,۰۲	۰,۱۵±۰,۰۲
$M_{Na_2CO_3}$	۲۵,۲۰±۰,۰۵	۰,۴۶±۰,۰۲	۰,۶۲±۰,۰۲	۰,۶۳±۰,۰۲
M_{both}	۷,۵۳±۰,۰۵	۰,۱۲±۰,۰۲	۰,۱۳±۰,۰۲	۰,۱۵±۰,۰۲

جدول ۵- مقادیرهای گزینش پذیری غشاهای گوناگون در فشار ۳ بار.

نمونه	گزینش پذیری		
	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /O ₂
$M_{No\ add}$	۴۸ ± ۲,۴	۴۳ ± ۱,۹	۳۶ ± ۱,۳
M_{SDS}	۶۳ ± ۹,۷	۵۱ ± ۶,۴	۵۴ ± ۶,۴
$M_{Na_2CO_3}$	۵۵ ± ۲,۴	۴۱ ± ۱,۳	۴۰ ± ۱,۳
M_{both}	۶۰ ± ۱,۰	۵۸ ± ۸,۹	۵۰ ± ۶,۷

به نظر می‌رسد، حضور SDS، به دلیل‌های توضیح داده شده پیشین، از یک سو و نیز نقش سدیم کربنات در تکمیل فرایند و پیشرفت بیش‌تر پلیمریزاسیون بین سطحی، از سوی دیگر، موجبات تشکیل لایه‌ای به نسبت صاف بر زیرلایه پلی اتر سولفونی را فراهم آورده‌اند.

بررسی نتیجه‌های شدت تراوش گاز در غشاهای تهیه شده

جدول‌های ۴ و ۵ مقادیرهای شدت تراوش و گزینش پذیری گازهای گوناگون برای ۴ نوع غشا را در فشارخوراک ۳ بار نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، در میان گازهای مطالعه شده، گاز CO₂ بیش‌ترین شدت تراوش در هر چهار نوع غشا را داراست.

شکل ۶ نشان می‌دهد که سطح نمونه $M_{No\ add}$ ساختار قله - دره‌ای^(۱) دارد. زبری زیاد سطح این نمونه را می‌توان به حضور نداشتن ماده سطح فعال در ساخت لایه بالایی این غشا نسبت داد. از سوی دیگر، تعداد قله‌ها و دره‌های نمونه M_{SDS} نسبت به $M_{No\ add}$ کاهش یافته و از تیزی کمتری برخوردارند. همچنین، همان‌گونه که از شکل ۶ و جدول ۳ استنباط می‌شود، حضور Na₂CO₃ به تنهایی در مرحله تهیه لایه بالایی، به تشکیل سطحی زبر بر زیرلایه پلی اترسولفونی منجر شده است. سطح نمونه $M_{Na_2CO_3}$ به‌صورت قله‌ها و دره‌های پی‌درپی و در برخی نقطه‌ها با ساختار دانه‌ای ظاهر شده است. اما نکته جالب توجه آن است که استفاده هم‌زمان از هر دو افزودنی سدیم کربنات و SDS به ساخت لایه‌ای با کمترین زبری بر سطح زیرلایه انجامید.

(۱) Ridge- Volley

جدول ۶ - قطر سینتیکی و میعان پذیری گازهای گوناگون [۲۰].

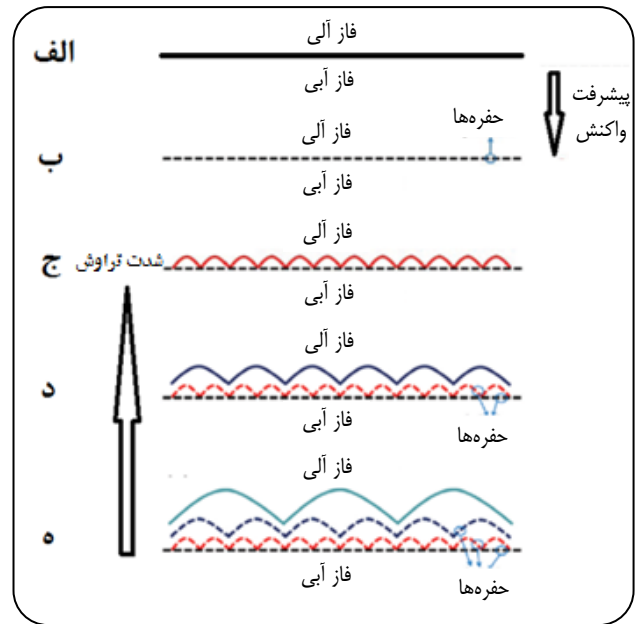
نوع گاز	قطر سینتیکی (آنگستروم)	میعان‌پذیری (کلوین)
کربن دی‌اکسید	۳,۳	۱۹۵
اکسیژن	۳,۵	۱۰۷
نیتروژن	۳,۶	۷۱
متان	۳,۸	۱۴۹

به عبارت دیگر، میعان‌پذیری بالاتر متان و اکسیژن نسبت به نیتروژن (جدول ۶) عامل مهم‌تری از اثر اندازه مولکولی در تعیین مقدار شدت تراوش در غشاهای کامپوزیتی بوده است.

شکل ۷، نمای شمایی چگونگی تشکیل لایه بالایی و تأثیر گذاری آن بر شدت تراوش گاز در غشا را نشان می‌دهد. در ابتدا و به محض برقراری تماس بین فازهای آلی و آبی، لایه‌ای بسیار نازک و متراکم شکل می‌گیرد (شکل ۷-الف). با افزایش ضخامت این لایه اولیه با زمان، انرژی آزاد سطح افزایش می‌یابد. بنابراین، به منظور جبران این افزایش، حفره‌های ایجاد می‌شود (شکل ۷-ب). این حفره‌ها راه را برای نفوذ بیش‌تر فاز آبی به سمت فاز آلی باز می‌کنند. تشکیل لایه متراکم و ایجاد حفره‌ها در آن بدین صورت ادامه می‌یابد تا جایی که دیگر نفوذ فاز آبی متوقف شود (شکل ۷-ج). هر عاملی که امتزاج‌پذیری فاز آبی و فاز آلی را افزایش دهد، توقف نفوذ فاز آبی را به تأخیر انداخته و موجب تشکیل لایه‌ای ضخیم‌تر بر سطح زیرلایه می‌شود. همچنین، نتیجه‌های پژوهش‌ها نشان داده است که با افزایش ضخامت لایه بالایی غشاها، شدت تراوش گازهای گوناگون در آن‌ها کاهش می‌یابد [۱۳]. بنابراین، می‌توان شدت تراوش کمتر گاز در نمونه‌های M_{SDS} و M_{both} نسبت به دو نمونه دیگر را به حضور ماده فعال سطحی SDS به‌عنوان عامل افزایش امتزاج‌پذیری فازهای آبی و آلی در تهیه لایه فوقانی دو نمونه و در نتیجه ضخامت بالاتر لایه بالایی آنها (در توافق با نتیجه‌های ATR و SEM) نسبت داد.

از سوی دیگر، چنان‌که دیده می‌شود، غشا $M_{Na_2CO_3}$ با وجود ضخیم‌تر بودن نسبت به غشا $M_{No\ add}$ ، مقدارهای شدت تراوش گاز بیش‌تری از آن نشان می‌دهد.

عامل ریخت‌شناختی دیگری که تأثیر آن بر ویژگی‌ها شدت تراوش گاز غشاهای پلیمری بیش‌تر مغفول مانده است، زبری سطح غشاها می‌باشد. بر این اساس، به‌نظر می‌رسد که تناقض



شکل ۷- ارتباط ضخامت لایه فوقانی غشا با شدت تراوش گازها در آن.

این امر، به قطر سینتیکی کم‌تر و میعان‌پذیری بسیار بالاتر گاز CO_2 (جدول ۶) در مقایسه با سایر گازها قابل نسبت دادن است. همچنین، گاز قطبی CO_2 می‌تواند با گروه‌های آمینی موجود در ساختار پلی‌آمید واکنش دهد و بنابراین، با سادگی بیش‌تری از غشا عبور کند. از طرف دیگر، سه گاز دیگر برهمکنش‌های خاص و چشمگیر با غشای پلیمری ندارند. به‌ویژه، گاز نیتروژن به‌دلیل ساختار شیمیایی خطی و بدون گشتاورهای قطبی دارای برهمکنش مؤثر و قابلیت انحلال‌پذیری در غشا نیست [۱].

جدول ۶ نشان می‌دهد که گازهای CH_4 (با وجود قطر سینتیکی بزرگ‌تر از N_2) و O_2 از مقدارهای شدت تراوش بالاتر از N_2 در غشاهای تهیه شده برخوردارند.

این رفتار، از حاکمیت یک سازوکار انحلال - نفوذ بر شدت تراوش گاز از غشاهای کامپوزیتی این پژوهش خبر می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر افزودن سدیم دو دسیل سولفات و سدیم کربنات به محیط واکنش بسپارش بین سطحی، بر ویژگی‌های لایه بالایی غشاهای کامپوزیتی لایه نازک مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌های کیفی با استفاده از روش‌های ATR, FT-IR و میکروسکوپ الکترونی نشان داد که نمونه M_{both} بالاترین و نمونه $M_{No\ add}$ پایین‌ترین ضخامت لایه بالایی را دارا هستند. همچنین، از روش میکروسکوپی نیروی اتمی برای مطالعه زبری سطح غشاهای استفاده شد. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده، انجام بسپارش بین سطحی به افزایش زبری زیرلایه پلی اتروسولفونی منجر شد. همچنین، نمونه $M_{Na_2CO_3}$ دارای بالاترین زبری سطح بود. این اثرها به ترتیب به نقش سدیم کربنات، به عنوان ماده پذیرنده اسید، و سدیم دو دسیل سولفات، به عنوان ماده سطح فعال، در تکمیل و آسان کردن واکنش بسپارش بین سطحی نسبت داده شد. مطابق انتظار، تغییرهای ایجاد شده در ویژگی‌های لایه بالایی، تأثیرهای چشمگیری بر شدت تراوش و گزینش‌پذیری گاز غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک تهیه شده داشت. بیش‌ترین مقدارهای شدت تراوش برای گاز CO_2 در فشار خوراک برابر با ۳ بار با استفاده از غشای ساخته شده با افزودنی سدیم کربنات برابر با $2/25$ GPU به‌دست آمد. همچنین، بالاترین مقدار گزینش‌پذیری برای جدایش گاز CO_2/N_2 با استفاده از غشای کامپوزیتی M_{SDS} و برابر با ۶۳ به‌دست آمد. همچنین، در جدایش CO_2/CH_4 غشای M_{both} با گزینش‌پذیری برابر ۵۸ و در جدایش CO_2/O_2 غشای M_{SDS} با گزینش‌پذیری برابر با ۵۴ دارای بالاترین عملکرد بودند.

قدردانی

نویسندگان از دانشگاه تربیت مدرس، و همچنین آقایان دکتر سمسارزاده و مهندس چهارزی به دلیل همکاری با گروه پژوهش حاضر قدردانی می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۹/۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۷/۵

کاهش نیافتن شدت تراوش گاز در غشا $M_{Na_2CO_3}$ نسبت به شدت تراوش گاز در غشا $M_{No\ add}$ ، با وجود ضخامت کمتر لایه بالایی دومی، با بررسی زبری سطح این دو غشا قابل توجیه باشد. همان‌گونه که جدول ۳ نشان می‌دهد، سطح لایه فوقانی غشا $M_{Na_2CO_3}$ زبرتر از سطح لایه فوقانی غشا $M_{No\ add}$ است. افزایش زبری سطح به معنای افزایش مساحت سطح مؤثر (نسبت سطح به حجم بیش‌تر) بوده و سطح تماس بین مولکول‌های گاز و غشا را بالا می‌برد. این مسئله به نوبه خود باعث می‌شود مولکول‌های گاز بیش‌تری بر سطح غشا جذب و ضمن انحلال در پلیمر با سادگی بیش‌تری به توده غشا تراوش نمایند [۴]. بنابراین، شدت تراوش گاز بالاتر در غشا $M_{Na_2CO_3}$ در مقایسه با غشا $M_{No\ add}$ به بیش‌تر بودن زبری سطح اولی نسبت داده می‌شود. همچنین، در تبیین تفاوت مقدارهای شدت تراوش گاز در نمونه‌های M_{both} و M_{SDS} ، افزون بر نقش ضخامت که پیش‌تر مورد بحث قرار گرفت، نباید نقش زبری سطح را نیز از نظر دور داشت. به عبارت دیگر، زبری سطح بالاتر غشای M_{SDS} در مقایسه با غشای M_{both} ، مقدارهای شدت تراوش گاز بالاتر در غشای اولی را تأیید می‌کند. از سوی دیگر، بر اساس نتیجه‌های جدول ۵، نمونه M_{SDS} بالاترین گزینش‌پذیری‌های CO_2/N_2 (برابر با ۶۳) و CO_2/O_2 (برابر با ۵۴) را نشان می‌دهد. اما، بالاترین گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 (برابر با ۵۸) متعلق به نمونه M_{both} بود. این نتیجه‌ها بر نقش بسیار مهم تکامل ساختاری و تراکم لایه بالایی در توانایی تمیز دادن گازهای گوناگون توسط غشای کامپوزیتی نهایی دلالت دارد. بنابراین، نمونه‌های $M_{Na_2CO_3}$ و $M_{No\ add}$ ، به دلیل تکامل نیافتن ساختاری، که پیش‌تر مورد بحث قرار گرفت، مقدارهای گزینش‌پذیری چشمگیری، در میان غشاهای تهیه شده در این پژوهش، برای هیچ یک از جفت گازهای مطالعه شده نشان ندادند. همچنین، نتیجه‌های جدول ۵ بیانگر آن است که گاز متان با سادگی بیش‌تری نسبت به گازهای نیتروژن و اکسیژن در غشای M_{SDS} نفوذ می‌نماید. این امر، با وجود اندازه مولکولی بزرگ‌تر متان بر وجود برخی برهمکنش‌های مساعد بین این مولکول و گروه‌های قطبی موجود در ساختار پلی امید اشاره دارد [۲۱]. با این حال، در تمایز قایل شدن بین گازهای کربن دی‌اکسید و متان، غشای M_{both} بهتر عمل می‌نماید. دلیل این امر را می‌توان درجه بالای تراکم ساختار لایه بالایی در این نمونه غشایی دانست که بر خلاف لایه بالایی با تراکم کم‌تر در غشای M_{SDS} ، مانع مهمی در برابر نفوذ گاز متان به‌شمار می‌رود.

مراجع

- [۱] سنایی‌پور، حمیدرضا؛ عبادی عموقین، آبتین؛ مقدسی، عبدالرضا؛ کارگری، علی؛ قنبری، داود؛ شیخی مهرآبادی، زهرا؛ قائمی، مجتبی؛ مطالعه خواص جداسازی گاز در غشای آلیاژی پلیمری جدید ABS/PVAc، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۰: ۴۳ تا ۵۱ (۱۳۹۰).
- [۲] آشویی، فرزاد؛ موسوی، سید عباس؛ روستا آزاد، رضا؛ طراحی و ساخت یک واحد آزمایشگاهی برای جداسازی هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید از متان با استفاده از تماس دهنده غشایی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۳: ۲۱ تا ۳۰ (۱۳۹۳).
- [3] Soroush, A., Barzin, J., Barikani, M., Faqthizadeh, M. [Interfacially Polymerized Polyamide Thin Film Composite Membranes: Preparation, Characterization and Performance Evaluation, Desalination, 287: 30-316 \(2012\).](#)
- [4] Yave W., Car A., Funari S., Nunes P., Peinemann K., [CO₂-Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance, Macromolecules, 43: 326-339 \(2010\).](#)
- [5] Zhou C., Shi Y., Sun C., Yu S., Liu M., Gao C., [Thin-Film Composite Membranes Formed by Interfacial Polymerization with Natural Material Sericin and Trimesoyl Chloride for Nanofiltration, J. Membr. Sci., 471:381-391 \(2014\).](#)
- [6] Lee K., Zheng J., Bargeman G., Kemperman A., Benes N., [pH Stable Thin Film Composite Polyamine Nanofiltration Membranes by Interfacial Polymerisation, J. Membr. Sci., 478: 75-84 \(2015\).](#)
- [7] Ma R., Ji Y., Weng X., An Q., Gao C., [High-Flux and Fouling-Resistant Reverse Osmosis Membrane Prepared with Incorporating Zwitterionic Amine Monomers via Interfacial Polymerization, Desalination, 381:100-110 \(2016\).](#)
- [8] Lau W.J., Ismail A.F., Misdan N., [A Recent Progress in Thin Film Composite Membrane: A Review. Desalination, 287: 190-199 \(2012\).](#)
- [9] Misdan N., Lau W.J., Ismail A.F., Matsuura T., Rana D., [Study on the Thin Film Composite Poly\(piperazine-amide\) Nanofiltration Membrane: Impacts of Physicochemical Properties of Substrate on Interfacial Polymerization Formation, Desalination, 344: 198-205 \(2014\).](#)
- [10] Perera D.H.N., Song Q., Qiblawey H., Sivaniah E., [Regulating the Aqueous Phase Monomer Balance for Flux Improvement in Polyamide Thin Film Composite Membranes, J. Membr. Sci., 487:74-82 \(2015\).](#)
- [11] Zhao J., Wang Z., Wang J., Wang S., [Influence of Heat-Treatment on CO₂ Separation Performance of Novel Fixed Carrier Composite Membranes Prepared by Interfacial Polymerization, J. Membr. Sci., 283:346-356 \(2006\).](#)
- [12] Xingwei Yu X., Wang Z., Wei Z., Yuan S., Zhao J., Wang J., Wang S., [Novel Tertiary Amino Containing Thin Film Composite Membranes Prepared by Interfacial Polymerization for CO₂ Capture, J. Membr. Sci., 362:265-278 \(2010\).](#)

- [13] Yuan F., Wang Z., Li S., Wang J., Wang S., [Formation–Structure–Performance Correlation of Thin Film Composite Membranes Prepared by Interfacial Polymerization for Gas Separation](#), *J. Membr. Sci.*, **421–422**:327-341 (2012).
- [14] Li S., Wang Z., Yu X., Wang J., Wang S., [High-Performance Membranes with Multi-permselectivity for CO₂ Separation](#), *Adv. Mater.*, **24**:3196-3200 (2012).
- [15] Li S., Wang Z., Zhang C., Wang M., Yuan F., Wang J., Wang S., [Interfacially Polymerized Thin Film Composite Membranes Containing Ethylene Oxide Groups for CO₂ Separation](#), *J. Membr. Sci.*, **436**:121-131 (2013).
- [16] He W., Wang Z., Li W., Li S., Bai Z., Wang J., Wang S., [Cyclic Tertiary Amino Group Containing Fixed Carrier Membranes for CO₂ Separation](#), *J. Membr. Sci.*, **476**:171-181 (2015).
- [17] Klaysom C., Hermans S., Gahlaut A., Craenenbroeck S., Vankelecom I., [Polyamide/Polyacrylonitrile \(PA/PAN\) Thin Film Composite Osmosis Membranes: Film Optimization, Characterization and Performance Evaluation](#), *J. Membr. Sci.*, **445**:25-39 (2013).
- [18] Hermans, S. [Simplified Synthesis Route for Interfacially Polymerized Polyamide Membranes](#), *J. Membr. Sci.* **451**: 148-156 (2014).
- [۱۹] سمسارزاده، محمد علی؛ وکیلی، اسحاق؛ تهیه و شناسایی غشاهای آمیخت های پلی یورتان - پلی دی متیل سیلوکسان/پلی آمید ۱۲ - قطعه - پلی تتر امتیلن گلیکول برای جداسازی گاز، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، **۲۶(۴)**: ۳۳۷ تا ۳۴۸ (۱۳۹۲).
- [20] Semsarzadeh M.A., Ghalei B., [Characterization and Gas Permeability of Polyurethane and Polyvinyl Acetate Blend Membranes with Polyethylene Oxide–Polypropylene Oxide Block Copolymer](#), *J. Member. Sci.*, **401-402**: 97-108 (2012).
- [21] Koolivand H., Sharif A., Razzaghi Kashani M., Karimi M., Koolivand Salooki M., Semsarzadeh M.A., [Functionalized graphene oxide/polyimide nanocomposites as Highly CO₂-Selective Membranes](#), *J. Polym. Res.*, **21**: 599, 1-12 (2014).