

# بررسی ویژگی‌های عبوردهی غشای نانو کامپوزیتی PVA/PEBA با کاربرد نانو لوله کربنی برای جداسازی CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub>

آرزو قادی\*<sup>+</sup>، احمد بحرینی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، آمل، مازندران، ایران

حبیب اله بحرینی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

راضیه عظیم پناه

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

**چکیده:** در این پژوهش جداسازی گازهای متان و کربن دی اکسید با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیتی شامل پلی اتر بلاک آمید و پلی وینیل الکل به عنوان پلیمر، همراه با نانو لوله کربنی چند دیواره مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های پژوهش‌های بسیار نشان می‌دهد ترکیب‌های پلی اتر بلاک آمید کارایی بسیار خوبی در ساخت غشاهای پلیمری در زمینه جداسازی گاز دارند. با این حال تلاش‌ها برای بهبود ویژگی‌های تراوش پذیری و انتخاب پذیری این گونه غشاها در حال انجام است. در این پژوهش غشای ساخته شده با استفاده از روش قالب‌گیری محلول و با ترکیب درصد ۸۰ به ۲۰ برای پلی اتر بلاک آمید / پلی وینیل الکل ساخته شد و از نانو لوله کربنی به میزان ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی استفاده شد. ریخت شناسی و ساختار غشاهای ساخته شده به وسیله آزمون‌های XRD، FT-IR، FE-SEM و TGA مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری میزان تراوش پذیری غشاهای ساخته شده با استفاده از روش فشار ثابت - حجم متغیر انجام گرفت. با افزایش فشار تا ۸ بار، میزان تراوش پذیری گاز کربن دی اکسید و متان افزایش یافت و بیش‌ترین میزان تراوایی برای گازهای کربن دی اکسید و متان به ترتیب ۴۲۶ و ۳۶/۴۴ بار بود. میزان انتخاب پذیری برای گازهای دوتایی کربن دی اکسید - متان با افزایش مقدار نانو ذره افزایش یافت و بیش‌ترین مقدار در غشای شامل ۲ درصد نانو لوله کربنی و فشار ۸ بار به میزان ۱۱/۶۹ دیده شد.

**کلمات کلیدی:** جداسازی گاز - پلی اتر بلاک آمید - پلی وینیل الکل - نانو لوله کربنی چند جداره.

**KEYWORDS:** Gas separation, Polyether block amide, Poly vinyl alcohol, Multi-wall carbon nanotube.

## مقدمه

در سال‌های اخیر پیشرفت‌های زیادی در زمینه عملکرد غشاهای پلیمری برای جداسازی گاز صورت گرفته و درک ما از ارتباط بین ساختار غشاهای پلیمری و ویژگی‌های جداسازی گاز آنها که همان تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری بالاتر می‌باشد، افزایش یافته است. یک ماده غشایی باید از مقاومت شیمیایی، پایداری گرمایی و مکانیکی خوب در شرایط عملیاتی خاص غشایی (تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری بالا) برخوردار باشد و بتواند خواص جداسازی خود را در محیط و شرایط سخت حفظ کند و همچنین از نظر اقتصادی به صرفه باشد [۱، ۲].

کربن دی‌اکسید یکی از گازهای گلخانه‌ای است که منابع اصلی انتشار آن شامل احتراق سوخت‌های فسیلی، نیروگاه‌ها و پالایشگاه‌های نفت و گاز می‌باشد.

از جمله غشاهایی که تا کنون برای شیرین‌سازی گاز طبیعی استفاده شده‌اند می‌توان به غشاهای پلی‌فسفازین، پلی‌اتر اورتان اوره، پلی‌اتر اورتان، سلولز استات و غشاهای ساخته شده از پلی‌اتر بلاک آمید<sup>۱</sup> (PEBA) اشاره کرد از میان این غشاهای PEBA، غشاهای جایگاه ویژه‌ای را در شیرین‌سازی جریان‌های گازی به خود اختصاص داده‌اند. این غشاهای با نام تجاری PEBAX استفاده می‌شوند و ضمن انتخاب‌پذیری بسیار بالا و مقاومت بسیار زیاد در مقابل مواد شیمیایی، شار عبور مناسبی را نیز از خود نشان می‌دهند. قابلیت بالای غشای PEBA سبب شده است که امروزه این نوع غشاهای در دنیا به طور ویژه در جداسازی گازهای اسیدی مورد توجه قرار گیرند.

پلی‌اتر بلاک آمیدها از دو بخش متفاوت پلی‌اتیلن اکساید به عنوان فاز آمورف یا نرم و بخش پلی‌آمید به عنوان فاز بلوری یا سخت تشکیل شده‌اند. در زنجیره آمورف، تراوایی گازها بر انتخاب‌پذیری آنها غالب بوده، درحالی که بخش بلوری، نقش عمده را در انتخاب‌پذیری گازها بازی می‌کند. به عبارت دیگر این پلیمرها دارای یک بخش بی‌شکل هستند که موجب تراوایی گازها به ویژه گازهای قطبی و همچنین چسبندگی بین افزودنی‌ها با پلیمر را می‌گردد و بخش بلوری وظیفه ایجاد مقاومت مکانیکی در ساختار پلیمر را فراهم می‌سازد [۳، ۴، ۵]. جیانگ<sup>۲</sup> و همکاران عملکرد کربن دی‌اکسید را بوسیله‌ی غشای ترکیبی پلی‌اتر بلاک آمید / پلی‌اتیلن گلایکول شامل نانولوله‌های کربنی چند دیواره را مطالعه نمودند. آنها در پژوهش‌های خود از حلال

اتانول و آب به نسبت ۷۰ به ۳۰ درصد استفاده نمودند و پلی‌اتیلن گلایکول در وزن‌های مولکولی متفاوت نیز استفاده و تأثیر آن را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که پلی‌اتیلن با وزن مولکولی پایین‌تر باعث عبورپذیری بیش‌تری می‌شود [۶].

جاذبی‌زاده و خضرائی<sup>۳</sup> بر روی غشای نانو کامپوزیت پلی‌اتر بلاک آمید و پلی‌اتیلن گلایکول، شامل نانو ذره روی اکسید پژوهش کردند و تراوش‌پذیری کربن دی‌اکسید و متان را با استفاده از این غشاء بررسی کردند. آنها در تحقیق خود از روش فشار ثابت و حجم متغیر استفاده نمودند و همچنین بر روی اثرهای دما و فشار بر روی ویژگی‌های نفوذی پژوهش کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که بیشترین مقدار عبورپذیری برای گاز دی‌اکسید کربن برابر ۴۴/۶ بار، برای گاز متان برابر ۲/۱۹۳ بار و مقدار انتخاب‌پذیری این دو گاز برابر ۲۰/۳۹ می‌باشد [۷].

سعادتی و پاکیزه<sup>۴</sup> غشای پلی‌اتر بلاک آمید / پلی‌سولفون شامل نانو لوله‌های کربنی چند دیواره اصلاح شده را بررسی نمودند. آنها ابتدا پایه‌ای از جنس پلی‌سولفون ساختند، سپس پلی‌اتر بلاک آمید را روی آن نشانند. همچنین از نانو لوله‌های کربنی با درصد‌های ۱، ۵، ۱۰ و ۲ درصد وزنی نسبت به پلیمر استفاده کردند. نتیجه ریخت‌شناسی سطح نشان داد که نانو ذره‌ها به خوبی درون پلیمر پراکنده شده‌اند. همچنین نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که با افزایش درصد نانو ذره، استحکام کششی، خاصیت هیدرولیکی و ثبات دمایی افزایش می‌یابد [۸]. محمدی<sup>۵</sup> و همکاران ساخت غشای پلی‌اتر بلاک آمید شامل نانولوله‌های کربنی چند دیواره را بررسی کردند. آن‌ها اثر تراوش‌پذیری و انتخاب‌پذیری گازهای کربن دی‌اکسید و متان را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از دی‌متیل فرم آمید به عنوان حلال پلیمر استفاده کردند و از نانو ذره با درصد‌های ۱، ۱/۵، ۲ و ۲/۵ درصد وزنی نسبت به پلیمر استفاده نمودند. همچنین تراوش‌پذیری گاز را در فشار ۲ الی ۸ بار در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بررسی کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد غشای نانو کامپوزیت ۲/۵ درصد بیش‌ترین عبورپذیری را دارا می‌باشد. همچنین آنالیز FE-SEM نشان داد که ذره‌ها به خوبی در سطح پلیمر پخش شده‌اند [۹].

کریستین<sup>۶</sup> و همکاران غشای پلی‌وینیل الکل و نانو سلولز را برای جداسازی دی‌اکسید کربن و نیتروژن مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که میزان عبورپذیری در این غشاء، همانند غشای پلی‌وینیل الکل همراه با نانولوله کربنی می‌باشد. بنابراین نانولوله‌های کربنی که تجزیه‌پذیر و غیر سمی هستند را می‌توان جایگزین نانو سلولز کرد [۱۰].

(۱) polyether block amide

(۳) Jazebizadeh

(۵) Mohammadi

(۲) Jiang

(۴) Saadati

(۶) Kristin

جدول ۱: تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش

نام دستگاه	مدل دستگاه	شرکت سازنده	کشور سازنده
آون ساده	EN-120	Nuve	ترکیه
آون خلا	LVO-240	Lab Tech	کره
همزن صوتی	LUC-410	Brockr	آلمان
ترازو دیجیتال	HR-200	A & D	ژاپن
هیتر	D500	Alpha	ایران

۷۰ درجه سلسیوس درون آون قرار دادیم. همچنین برای عاری سازی غشاء از حلال، به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس درون آون خلا قرار گرفت [۱۲].

#### روش عامل‌دار کردن نانو لوله کربنی

نانو لوله کربنی چند دیواره به وزن ۰/۵۲۳ گرم با نسبت حجمی ۱:۳ نیتریک اسید و سولفوریک اسید آمیخته و به مدت یک ساعت در دمای ۵۰ °C در همزن صوتی قرار داده شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق بازروانی شد. سپس محلول حاصل را با آب مقطر شستشو داده تا به pH برابر ۷ برسد. محصول بدست آمده جهت خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در آون خلأ با دمای ۷۵ درجه سلسیوس قرار داده شد. برای اطمینان از عامل‌دار شدن و افزوده شدن گروه کربوکسیل به نانو لوله کربنی چند جداره، آزمون تبدیل فوریه فرسرخ (FT-IR) گرفته شد و مورد بررسی قرار گرفت [۹].

#### ساخت غشاء نانو کامپوزیتی نانو لوله کربنی چند دیواره

نانو لوله عامل‌دار شده به نسبت های ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی به حلال دی متیل فرم آمید افزوده شد و به مدت ۴ ساعت درون همزن صوتی در دمای ۵۰ درجه سلسیوس قرار گرفت و در ادامه مطابق ساخت غشای بدون نانو ذره ساخته شد [۸].

#### دستگاه‌ها و روش‌های شناسائی ساختار مولکولی غشاها

در این پژوهش، برای دیدن شکل شناسی سطح مقطع غشاها و به منظور بررسی چگونگی توزیع نانو لوله کربنی در غشاها از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۱</sup> مدل MARIA ساخت شرکت TE-SCAN کشور جمهوری چک موجود در آزمایشگاه بیم گستر تابان استفاده شد.

به منظور بررسی ساختار غشاها ساخته شده از روش طیف سنجی انتقال فوریه فرسرخ<sup>۲</sup> استفاده شد. غشاها ساخته شده، توسط

در این مقاله پلی اتر بلاک آمید، پلی وینیل الکل و نانو لوله کربنی چند دیواره برای ساخت غشاها نانو کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفتند. نانو لوله‌های کربنی چند دیواره به عنوان فاز پراکنده، می‌توانند با قرارگیری در بین زنجیره های پلیمری، فاز پیوسته در غشاها نانو کامپوزیت ایجاد نموده و حجم آزاد شبکه‌های پلیمری را افزایش دهند و باعث بهبود تراوایی گاز گردند. از سوی دیگر نانو لوله‌های کربنی چند دیواره عامل‌دار شده یک بار مثبت می‌توانند با بخش‌های پلیمری برهمکنش داشته و موجب افزایش حلالیت و جذب گاز دی اکسید کربن شوند و به دنبال آن ارتقای انتخاب‌پذیری غشا نسبت به گاز دی اکسید کربن گردند [۱۱].

بنابراین، تأثیر افزودن نانو لوله کربنی چند دیواره در غشای پلیمری بر ویژگی انتقالی گازی آن، توسط آزمایش‌های تراوایی گازهای کربن دی اکسید و متان در شرایط عملیاتی گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. تراوایی و انتخاب‌پذیری غشاها نانو کامپوزیت اندازه‌گیری شد. همچنین تأثیر افزودنی‌ها بر ساختار و ریخت شناسی غشاها توسط آنالیزهای گوناگون به منظور امکان سنجی استفاده از غشاها مورد بررسی قرار گرفت.

#### بخش تجربی

##### مواد

پلی اتر بلاک آمید گرید ۱۶۵۷ از شرکت آرکما فرانسه، پلی وینیل الکل با جرم مولکولی ۷۲۰۰۰، دی متیل فرم آمید، نیتریک اسید و سولفوریک اسید از شرکت مرک آلمان خریداری شدند و نانو لوله کربنی از شرکت آمریکایی US نانو تهیه شد.

#### تجهیزهای مورد استفاده در ساخت غشا

ویژگی‌های دستگاه‌های مورد استفاده در جدول ۱ آمده است.

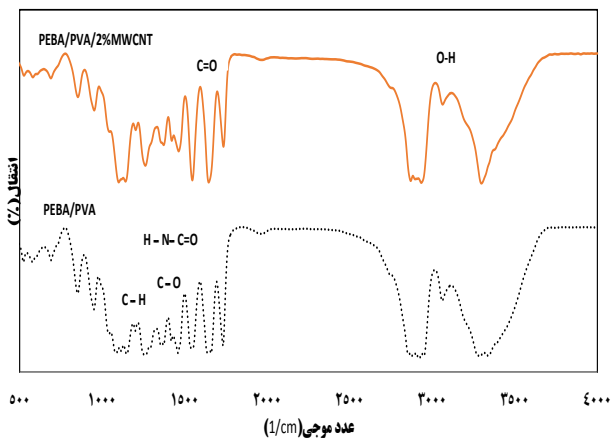
#### روش ساخت غشا

##### روش ساخت غشای کامپوزیتی

برای ساخت غشای کامپوزیتی پلی اتر بلاک آمید - پلی وینیل الکل، نخست یک محلول ۶ درصد وزنی پلیمری با نسبت‌های ۸۰ درصد وزنی از پلی اتر بلاک آمید و ۲۰ درصد وزنی از پلی وینیل الکل در حلال دی متیل فرم آمید و در دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس برای مدت ۱۲ ساعت بر روی گرمکن همزن‌دار تهیه شد. مخلوط تهیه شده را بر روی پتری دیش تفلونی ریخته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای

(۱) FE-SEM

(۲) FTIR



شکل ۱- طیف سنجی تبدیل فروسرخ غشای پلی اتر بلاک آمید - پلی وینیل الکل/ نانولوله کربنی

طیف‌های انتقال فوریه مادون قرمز غشاء پلی وینیل الکل نشان می‌دهد که پیک‌هایی در محدوده  $1/cm$  ۱۴۵۰ مربوط به C-H خمشی و پیک‌های در محدوده  $1/cm$  ۱۳۰۰-۹۰۰ مربوط به C-H کششی می‌باشد. پیک دیده شده در عدد موج  $1/cm$  ۳۵۰۱ -  $1/cm$  ۳۲۰۰ مربوط به گروه هیدروکسیل (O-H) در پلی وینیل الکل می‌باشد. طیف‌های انتقال فوریه فروسرخ غشاء پلی اتر بلاک آمید را نشان می‌دهد که پیک‌هایی در محدوده  $1/cm$  ۱۱۱۰ مربوط به C-O خمشی و پیک‌های در محدوده  $1/cm$  ۱۵۴۵ و  $1/cm$  ۱۶۳۲ مربوط به H-N-C=O و C=O- گروه آمید و پیک‌های بازه  $1/cm$  ۱۲۴۵ مربوط به گروه اتر می‌باشند. همچنین پیک‌های بازه  $1/cm$  ۱۳۳۱۸ مربوط به N-H و پیک‌های بازه  $1/cm$  ۲۹۰۵ مربوط به C=O می‌باشند. پیک موجود در ناحیه  $1/cm$  ۱۳۰۰-۱۰۰۰ مربوط به گروه C-O که همان گروه اتری است که نشان از واکنش بین پلیمرها می‌باشد.

در طیف گروه‌های عاملی غشای پلی اتر بلاک آمید / پلی وینیل الکل پیک‌های جذبی در  $1/cm$  ۳۲۹۷ نشان‌دهنده ارتعاش کششی N-H آمیدی و در  $1/cm$  ۲۸۷۰ نشان‌دهنده ارتعاش C-H آلیفاتیک است. ارتعاش کششی متقارن C=O ( $1/cm$  ۱۷۳۳) ظاهر می‌شود و به دلیل اثر الکترون کشندگی اکسیژن، پیوند C=O محکم‌تر گشته و در نتیجه فرکانس پیک جذبی افزایش می‌یابد. پیک جذبی در  $1/cm$  ۱۶۴۵ نشان‌دهنده ارتعاش کششی C=O (H-N-C=O) آمیدی است [۱۳]. دلیل کاهش فرکانس گروه کربونیل این است که الکترون‌های غیرپیوندی روی نیتروژن با گروه کربونیل مزدوج شده (اثر رزونانسی) و در نتیجه فرکانس گروه کربونیل کاهش یافته است. پیک جذبی

دستگاه طیف‌سنجی انتقال فوریه فروسرخ JASCO FT/IR-6300 ساخت کشور ژاپن موجود در دانشگاه اصفهان در محدوده  $1/cm$  ۴۰۰ تا  $1/cm$  ۴۰۰۰ مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور بررسی بلورینگی و تغییرات ساختاری احتمالی در بستر پلیمر از دستگاه X-ray استفاده شد. برای انجام این آزمون از دستگاه پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> مدل PW1730، ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند موجود در آزمایشگاه بیم گستر تابان استفاده شد. همچنین در این مقاله برای بررسی و کشف نحوه رفتار غشاء پلیمری در مقابل گرما، از دستگاه آنالیز گرمایی<sup>۲</sup> مدل Q600 شرکت TA استفاده شد.

### روش بررسی تراوایی گاز

تراوایی گاز با استفاده از روش فشار ثابت-حجم متغیر و به کمک دستگاهی که شامل محفظه نگهدارنده غشایی از جنس فولاد ضد زنگ می‌باشد، اندازه‌گیری شد. در این دستگاه جریان گاز ورودی به کمک یک رگولاتور تنظیم و تثبیت شد. گاز تراوش یافته از قسمت پایین سل غشایی به یک محفظه حجم معلوم (مانومتر) که در شرایط اتمسفریک نگهداری شده است وارد شد. هم‌زمان تغییرهای ستون آب در مانومتر برحسب زمان ثبت شد. با تغییرهای فشار گاز ورودی در محدوده ۲ تا ۸ بار و در دمای ۳۰ درجه سلسیوس مقادیر ضرایب تراوایی با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد.

$$P = \frac{Q \times L}{\Delta P \times A} \quad (1)$$

در این رابطه P (1 Barrer =  $10^{-10} cm^3 cm/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$ ) تراوایی، Q دبی عبوری گاز (به عبارتی از شیب نمودار زمان-حجم محاسبه شده) L (cm) ضخامت غشاء،  $\Delta P$  (cmHg) اختلاف فشار عبوری از غشاء، A ( $cm^2$ ) سطح مؤثر غشا می‌باشند. انتخاب‌پذیری ایده آل مربوط به تراوایی گازهای خالص A و B به صورت رابطه (۲) محاسبه شد.

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

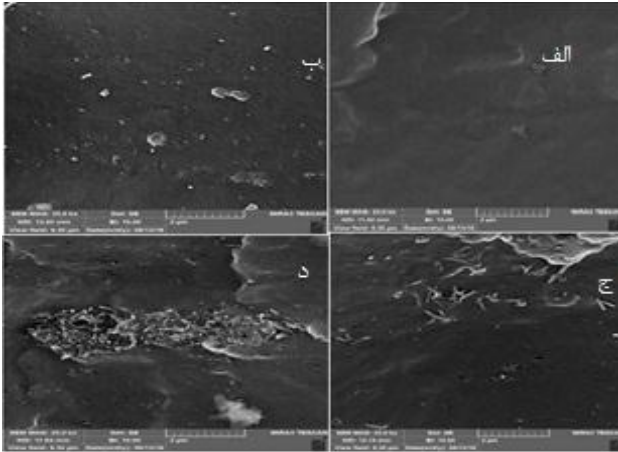
### نتیجه‌ها و بحث

#### آزمون فوریه مادون قرمز

نتیجه‌های طیف‌های فروسرخ نانو لوله کربنی نشان دادند (شکل ۱) که پیک‌ها  $1/cm$  ۳۴۰۰-۳۵۰۰ مربوط به گروه O-H و پیک‌های  $1/cm$  ۱۷۰۰-۱۵۰۰ مربوط به گروه C=O می‌باشد که بیانگر عامل دار شدن نانو لوله کربنی است.

(۱) XRD

(۲) TGA



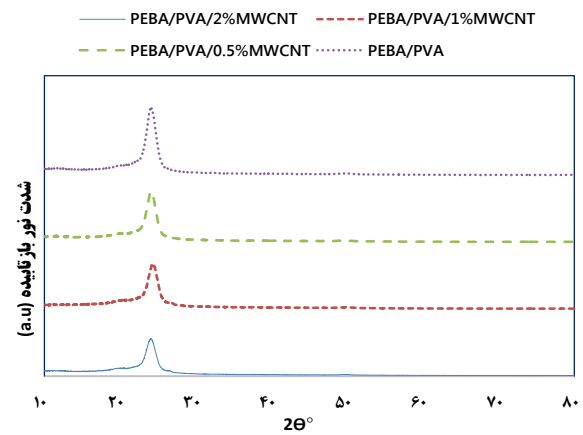
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM

(الف) PEBA/PVA      (ب) PEBA/PVA/MWCNT (0/5%)  
 (ج) PEBA/PVA/MWCNT (1/1)      (د) PEBA/PVA/MWCNT (2/2)

یک سطح مشترک بسیار مناسب بین نانو ذرات و پلیمر برقرار شده است. بنابراین می‌توان یک انتخاب‌پذیری مناسب از غشاهای انتظار داشت. همان‌طور که در تصاویر مشخص است با افزایش درصد نانو لوله کربنی، زبری سطح مقطع افزایش یافته و حضور توده‌ای نانو ذرات این را نشان می‌دهد. در درصد‌های بالای نانو لوله کربنی همچون غشاء ۲ درصد، تجمع ذرات نانو لوله کربنی در ماتریس پلیمر بیشتر شده است. همچنین ضخامت غشای سنتز شده حدود ۶۵ میکرون است.

### آزمون آنالیز گرمایی

پایداری گرمایی غشاهای در شکل ۴ نشان داده شده است. TGA و DTG غشاهای تهیه شده از Pebax/PVA و MWCNTs/Pebax/PVA ۲٪ را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود هر دو غشای موردارزیابی از الگوی گرمایی همانندی پیروی می‌کنند. نخستین مرحله کاهش وزن در غشاهای در محدوده‌ی دمایی ۲۵ الی ۳۰۰ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد که مربوط به تبخیر حلال و رطوبت جذب شده در طول فرایند سنتز پلیمر است و حدود ۴ درصد از وزن پلیمر در این مرحله کاهش می‌یابد. مرحله دوم کاهش وزن، در ناحیه دمایی ۳۰۰ الی ۴۰۰ درجه سلسیوس صورت می‌گیرد که در حدود ۳۶ درصد کاهش وزن دیده می‌شود. این مرحله مربوط به تجزیه‌ی زنجیره‌های پلیمری است. مرحله‌ی بعدی کاهش وزن در بازه ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سلسیوس است که ۵۴ درصد وزنی غشا کاهش می‌یابد و تنها ۵ درصد از جسم باقی می‌ماند. بنابراین مرحله‌های اصلی تخریب غشای پلیمری در ناحیه‌ی بعد از ۳۵۰ درجه سلسیوس اتفاق می‌افتد که مربوط به فرایند تخریب زنجیره‌های پلیمری و همچنین فرایندهایی چون کربونیزاسیون



شکل ۲- آزمون پراش اشعه ایکس غشاء پلی اتر بلاک آمید - پلی وینیل الکل / نانولوله کربنی

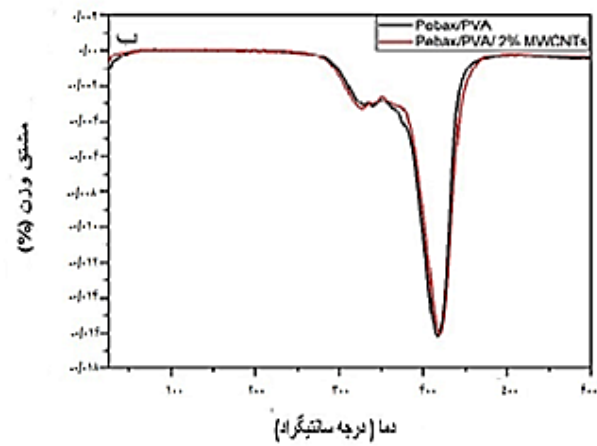
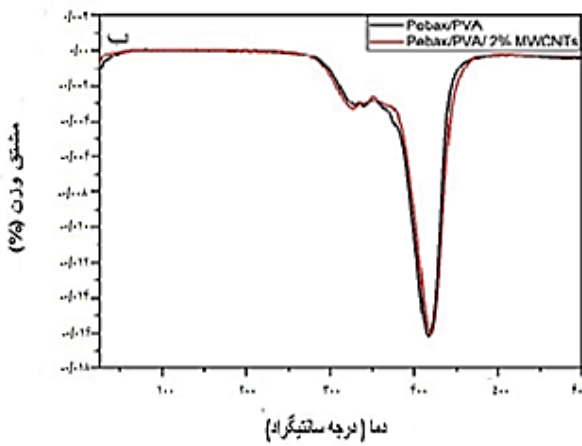
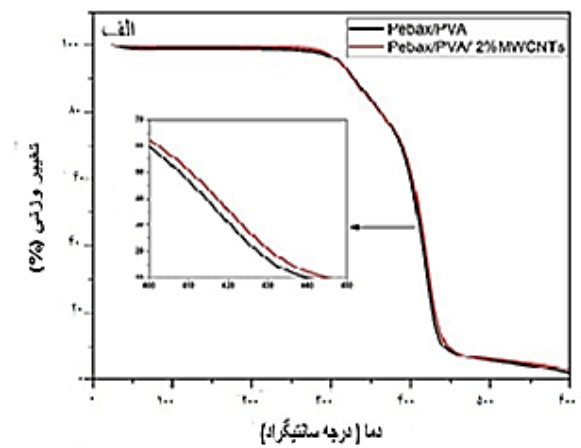
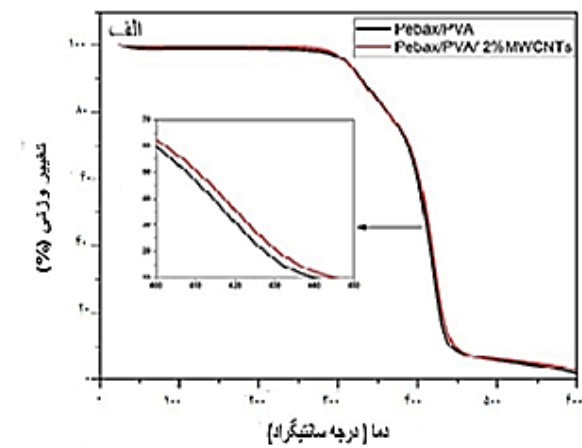
در  $1544 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر ارتعاش خمشی N-H آمیدی و در  $1104 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر ارتعاش کششی C-O است.

### آزمون پراش پرتو ایکس

پیک تیز دیده شده در  $\theta=25^\circ$  برای همه غشاهای (شکل ۲)، نشان دهنده یک ساختار نیمه بلوری برای همه آن‌ها می‌باشد. اگرچه شدت این پیک با افزودن نانو لوله کربنی به پلیمر کاهش می‌یابد. این مطلب اثبات می‌نماید که نانو لوله‌های کربنی به خوبی در شبکه پلیمر توزیع شده و ممکن است بپیوند با گروه‌های هیدروکسیل پلیمر از تشکیل مناطق بلوری جلوگیری نمایند [۱۴]. بنابراین با افزایش میزان نانو لوله کربنی، مناطق آمورف در غشاهای شبکه مرکب افزایش می‌یابد که برای تراوش گاز از غشای دلخواه می‌باشد. از سوی دیگر حضور نانو لوله کربنی در شبکه پلیمر، ساختاری سخت ایجاد می‌نماید. به صورتی که زنجیره‌ها توانایی کافی برای تحرک آزادانه ندارند.

### آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی

به منظور بررسی ساختار، ریخت شناسی و نحوه توزیع نانو ذرات در غشاهای ترکیبی و غشاهای نانو کامپوزیت از این آنالیز استفاده شد. تصاویر SEM از غشاء پلی اتر بلاک آمید / پلی وینیل الکل و غشاهای نانو کامپوزیت در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غشای خالص ساختاری کاملاً یکنواخت دارد و در مورد غشاهای نانو کامپوزیت که در شکل ۳ آورده شده است به دلیل پیوندهای ضعیف واندروالس بین ذرات نانو و بافت پلیمری، نانو لوله‌های کربنی بدون ایجاد تجمع و تداخل به خوبی در شبکه پلیمر پخش شده‌اند و همچنین به دلیل وجود زنجیره‌های آمورف در پلیمر، نانو لوله کربنی به خوبی و بدون نقص توسط پلیمر احاطه شده‌اند [۱۱]. در واقع



شکل ۴- الف: TGA و ب: DTG غشاهای تهیه شده از Pebax/PVA/2%MWCNTs و Pebax/PVA

شکل ۴- الف: TGA و ب: DTG غشاهای تهیه شده از Pebax/PVA/2%MWCNTs و Pebax/PVA

که ترتیب تراوش پذیری گازها به صورت زیر می‌باشد و با افزایش نانو ذره‌ها در همه ساختارها نیز این ترتیب همچنان ثابت مانده است که این روند با منطقی که در غشاهای وجود دارد به‌طور کامل هم خوانی دارد:

$$P_{CH_4} < P_{CO_2}$$

با اضافه کردن نانولوله کربنی در شبکه پلیمری برهم کنش بین زنجیره پلیمری و نانو ذرات زیاد شده است که این امر سبب از هم گسیختگی تراکم زنجیره پلیمری و در نتیجه افزایش میزان نفوذپذیری گاز می‌شود. این در حالی است که افزایش انحلال پذیری گاز دی اکسید کربن در شبکه غشاء، باعث افزایش تراوش پذیری آن می‌شود. در شکل ۶ دیده می‌شود افزودن نانو لوله کربنی باعث افزایش تراوایی غشاء نسبت به دی اکسید کربن در فشارهای گوناگون شده است.

تأثیر فشار بر ویژگی‌های تراوایی گازها در غشاهای تهیه شده در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و فشارهای ۲، ۴، ۶ و ۸ بار در شکل‌های ۵ و ۶ مورد بررسی قرار گرفت. بطور کلی فشارها می‌توانند از سه روش

زنجیره‌های پلیمری تخریب شده می‌باشد. این نتایج بیانگر این است که غشاهای مورد ارزیابی از پایداری گرمایی دلخواهی برخوردارند. در شکل ۴- الف مشاهده می‌شود که دمای تجزیه‌ی غشای نانوکامپوزیت Pebax/PVA/2%MWCNTs در مقایسه با غشای تهیه شده از Pebax/PVA در حدود ۵ الی درجه سلسیوس بالاتر است. این افزایش در پایداری حرارتی، در نتیجه‌ی ترکیب شدن نانوذرات به بافت پلیمر است. پیوند بین نانوذره‌های MWCNTs و بافت پلیمر صلب بودن زنجیره پلیمری را افزایش داده و در نتیجه، انرژی بیش‌تری برای تخریب زنجیره‌های پلیمری نیازمند است.

#### بررسی خواص تراوایی و انتخاب‌پذیری

تراوش‌پذیری گازهای دی اکسید کربن و متان با استفاده از روش فشار ثابت - حجم متغیر در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و فشار ۲، ۴، ۶ و ۸ بار برای تمامی غشاهای ساخته شده اندازه‌گیری شد. به طور کلی با توجه به مقدارهای موجود در شکل‌های ۵ و ۶ می‌توان دریافت

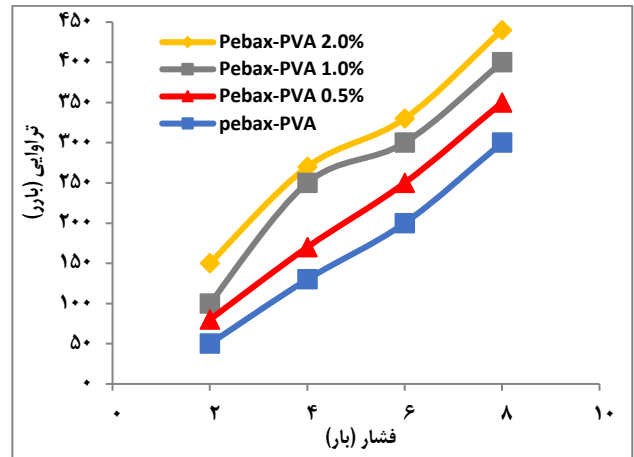
جدول ۲: مقایسه تراوایی غشاهای نسبت به گاز کربن دی اکسید در دمای ۳۰ درجه سلسیوس

ردیف	نوع غشا	فشار (بار)	تراوایی CO <sub>2</sub> (بارر)	منبع
۱	PVA/CNF	۸	۳۹	[۶]
۲	PEBA/PEG/CNT	۲	۴۴/۶	[۷]
۳	PEBA/MWCNT	۲	۱۳۴/۲	[۱۰]
۴	PEBA/PVA/MWCNT	۸	۴۲۶	مطالعه انجام شده

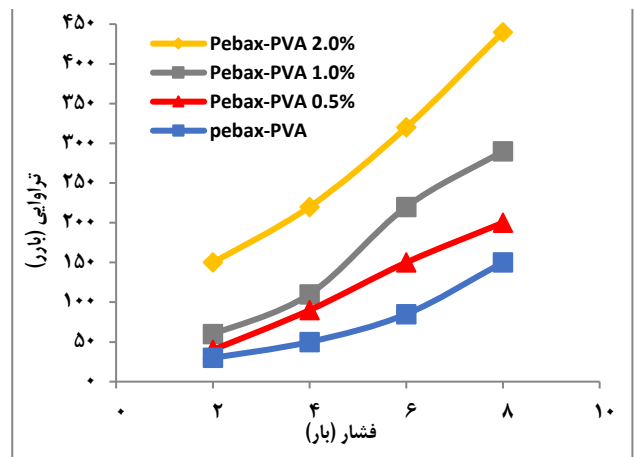
همان‌گونه که پیش‌تر هم پیش‌بینی شده بود، تراوش پذیری کربن دی اکسید تفاوت زیادی با گاز متان دارد. این تفاوت به دلیل میعان‌پذیری بالای کربن دی اکسید در کنار قطر سینتیکی کوچک آن است. کربن دی اکسید دارای این خاصیت می‌باشد که باعث نرم‌شدگی غشای شده و زنجیره‌های پلیمری را از یک دیگر باز می‌کند. از طرف دیگر پلیمرهای لاستیکی، جداسازی را براساس اندازه مولکولی گازها انجام می‌دهند. عامل تعیین‌کننده در فرایند انحلال - نفوذ میزان میعان پذیری گاز می‌باشد، در نتیجه میعان‌پذیری بالای کربن دی اکسید، باعث افزایش تراوش پذیری آن نسبت به متان شده است.

با توجه به مقادیر بدست آمده انتخاب‌پذیری و تراوایی می‌توان گفت، که غشای بهینه ساخته شده، غشای نانو کامپوزیت حاوی ۲ درصد نانو لوله کربنی می‌باشد و با افزایش میزان نانو لوله کربنی از مقدار ۰/۵ تا ۲ درصد، موجب سازگاری ضعیف سطح نانو لوله کربنی و پلیمر شده و زنجیره‌های پلیمر نمی‌توانند اتصال محکم با نانو لوله کربنی داشته باشند. بنابراین شکاف‌ها یا درزهای باریک پیرامون نانو لوله‌های کربنی ایجاد شد و مسیر نفوذ کوتاه شده و در نتیجه تراوایی افزایش می‌یابد. در جدول ۲ مروری بر غشاهای پلیمری PEBA انجام شد که نتایج بیانگر افزایش تراوایی کربن دی اکسید در غشا نانو کامپوزیتی PEBA/PVA/MWCNT نسبت به ترکیب‌های دیگر می‌باشد.

شکل ۷ بیانگر مقدار انتخاب‌پذیری غشا نسبت به گازهای متان و دی اکسید کربن می‌باشد. با توجه به ویژگی‌های یگانه پلیمر پلی اتر بلاک آمید و ترکیب آن با پلی وینیل الکل و افزودن نانو لوله کربنی چنددیواره به شبکه پلیمر هم تراوایی و هم انتخاب‌پذیری غشا نسبت به دی اکسید کربن در مقایسه با متان به طور هم‌زمان و چشمگیری افزایش یافته است.



شکل ۵- تراوش پذیری گاز متان در غشاهای نانو کامپوزیتی پلی اتر بلاک آمید/ پلی وینیل الکل- نانو لوله کربنی در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و فشارهای گوناگون



شکل ۶- تراوش پذیری گاز دی اکسید کربن در غشاهای نانو کامپوزیتی پلی اتر بلاک آمید/ پلی وینیل الکل- نانو لوله کربنی در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و فشارهای گوناگون

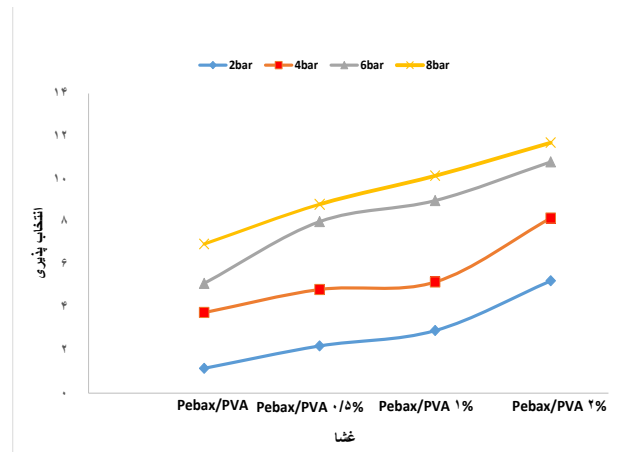
بر غشاهای پلیمری اثرگذار باشند. نخست افزایش فشار می‌تواند زنجیره‌های پلیمری را متراکم کرده و حجم آزاد جزئی آن را کم کند. از سویی افزایش فشار می‌تواند به عنوان عاملی مؤثر برای نفوذ گاز عمل کند و تراوایی را افزایش دهد. سومین اثر افزایش فشار نیز، افزایش غلظت گازها در غشاء است که می‌تواند باعث پلاستیکی شدن غشاء گردد و بر ویژگی‌های انتقال گازی آن اثر گذارد [۱۵]. مطالعات زیادی نشان داده است که با افزایش فشار در غشاهای پلیمری، تراوایی برای گازهای میعان پذیر مانند دی اکسید کربن افزایش می‌یابد، در حالی که برای گازهای سبک مانند متان، نیترژن و هیدروژن این روند به صورت کاهشی یا بدون تغییر است [۱۶، ۱۷].

غشای پلیمری ترکیبی حاوی پلی اتر بلاک آمید و پلی وینیل الکل را می‌توان آمورف در نظر گرفت چرا که در هیچ زاویه‌ای پیک خیلی تندی مشاهده نشده است. با افزودن نانو لوله های کربنی پیک‌ها پهن تر می‌شوند که نشان دهنده‌ی وجود خاصیت کریستالی در غشاء است. نتیجه‌های آنالیزها انجام شده نشان داد که نانو لوله کربنی بخش بلوری غشاها را کاهش داده و با زنجیره آمورف پلیمر برهمکنش داشته، که هر دو عامل می‌توانند باعث بهبود ویژگی‌های انتقالی گازهای قطبی شوند. آزمون TGA بهبود ویژگی‌های غشا را اثبات نمود. افزون بر این نتیجه‌های آزمایش‌های تراوایی گازهای خالص نشان داد که در غشای بهینه پلی اتر بلاک آمید دارای ۲ درصد نانولوله کربنی در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و فشار ۸ بار می‌باشد که انتخاب‌پذیری نسبت به غشای بدون ذره برای گاز کربن دی‌اکسید نسبت به متان از ۵,۲۴ به ۱۱,۶۹ رسیده است.

### قدردانی

بدین‌وسیله از معاونت پژوهشی و مسئولان گروه مهندسی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد آیت الله املی تشکر و قدرانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۴/۰۷/۱۳۹۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۵/۱۰/۱۳۹۹



شکل ۷- انتخاب‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید نسبت به متان در غشاهای نانوکامپوزیتی پلی اتر بلاک آمید/ پلی وینیل الکل - نانو لوله کربنی در دمای ۳۰ درجه سلسیوس و فشارهای گوناگون

### نتیجه‌گیری

آزمون‌های SEM، FTIR، XRD و TGA برای بررسی مشخصه فیزیکی غشاء استفاده شد. آزمون SEM نشان داد بر خلاف کلوخه‌های نانولوله‌های کربنی که در غلظت‌های بالای نانو ذره ایجاد شده، مشهود است که ذره‌های توزیع شده در مقیاس نانومتری به خوبی با بستر پلیمری ارتباط برقرار کرده‌اند و هیچ‌گونه گسستی بین پلیمر و نانو ذره مشاهده نمی‌شود. پیوندهای ضعیف واندروالس بین ذرات نانو و بافت پلیمری نیز از دلایلی است که باعث شده تجمعی در ساختار پلیمر دیده نشود. آزمون FT-IR هم بیانگر پیوندهای مورد انتظار در غشاهای ساخته شده بود. نتیجه‌های آزمون XRD نشان داد که کلیه غشاهای ساخته شده یک قله پهن در حدود ۲۴ درجه دارند و

### مراجع

- [1] Robson L.M., *The Upper Bound Revisited*, *Journal of Membrane Science*, **320**: 390-400 (2008).
- [2] Li B., Duan Y., Luebke D., Morreale B., *Advances in CO<sub>2</sub> Capture Technology: A Patent Review*, *Applied Energy*, **102**: 1439-1447 (2013).
- [3] Powell C. E., Qiao G. G., *Polymeric CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Gas Separation Membranes for the Capture of Carbon Dioxide From Power Plant Ue Gases*, *Journal of Membrane Science*, **279**: 1-49 (2006).
- [4] Ren X., Ren J., Li H., Feng S. Deng M., *Poly (Amide- B-Ethylene Oxide) Multilayer Composite Mem-Brane for Carbon Dioxide Separation*, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **8**: 111-120 (2012).
- [5] Abedini R., Mosayebi A., Mokhtari M., *Improved CO<sub>2</sub> Separation of Azide Cross Linked PMP Mixed Matrix Membrane Embedded by Nano CuBTC Metal Organic Framework*, *Process Safety and Environmental Protection*, **114**: 229-239 (2018).



- [6] Wang S., Liu Y., Huang S., Wu H., Li Y., Tian Z., Jiang Z., [Pebax-PEG-MWCNT Hybrid Membranes with Enhanced CO<sub>2</sub> Capture Properties](#), *Journal of Membrane Science*, **460**: 62–70 (2014).
- [7] Jazebizadeh M.H., Khazraei S., [Investigation of Methane and Carbon Dioxide Gases Permeability Through PEBAX/PEG/ZnO Nanoparticle Mixed Matrix Membrane](#), *Silicon*, **9(5)**: 775–784 (2017).
- [8] Saadati J., Pakizeh M., [Separation of Oil/Water Emulsion Using a New PSf/Pebax/F-MWCNT Nanocomposite Membrane](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **71**: 265–276 (2017).
- [9] Azizi N., Arzani M., Mahdavi H.R., Mohammadi T., [Synthesis and Characterization of Poly\(Ether-Block-Amide\) Copolymers/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34(9)**: 2459–2470 (2017).
- [10] Kristin S., [PVA/Nanocellulose Nanocomposite Membranes for CO<sub>2</sub> Separation from Flue Gas](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **81**: 93–102 (2019).
- [11] Zhao D., Ren J., Wang Y., Qiu Y., Li H., Hua K., Li X., Ji J., Deng M., [High CO<sub>2</sub> Separation Performance of Pebax®/CNTs/GTA Mixed Matrix Membranes](#), *Journal Membrane Science*, **521**: 104–113 (2017).
- [12] Kheirtalab M., Abedini R., Ghorbani M., [Investigation of Performance of Pebax / Poly\(vinyl Alcohol\) Blend Membrane for Carbon Dioxide Separation from Nitrogen](#), *Journal Applied Research in Chemical – Polymer Engineering*, 55-69 (2020).
- [13] Zhao C., Ji L., Liu H., Hu G., Zhang Z., Yang M., Yang Z., [Functionalized Carbon Nanotubes Containing Isocyanate Groups](#), *Journal of solid state chemistry*, **177**: 4394-4398 (2004).
- [14] Mphahlele N., [Metal Octacarboxyphthalocyanine/Multi-Walled Carbon Nanotube Hybrid for the Development of Dye Solar Cells](#), *ICFPAM*, (2013).
- [15] Rabiee H., Ghadimi A., Mohammadi T., [Gas Transport Properties of Reverse-Selective Poly\(Ether-B- Amide \)/\[Emim\]\[BF \] Gel Membranes for CO /Light Gases Separation](#), *Journal of Membrane Science.*, **476**: 286-302 (2015).
- [16] Amooghin A. E., Omidkhah M., Kargari A., [The Effects of Aminosilane Grafting on Na Zeolite-Matrimid Mixed Matrix Membranes for CO /CH Separation](#), *Journal of Membrane Science*, **490**: 364-379 (2015).
- [17] Loloei M., Omidkhah M., Moghadassi A., Amooghin A. E., [Preparation and Characterization of Matrimid Based Binary and Ternary Mixed Matrix Membranes for CO Separation](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **39**: 225-235 (2015).