

تأثیر نانو ذرات سیلیکا بر کارایی غشای پلیمری آلیاژی ABS/PVAc برای جداسازی هلیم از متان

سمانه بنده‌علی^۱، عبدالرضا مقدسی^{۱*}، علی کارگری^۲، حمیدرضا سنایی پور^۲

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

۲. گروه مهندسی پتروشیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پردیس ماهشهر، ماهشهر، ایران

مشخصات مقاله

چکیده

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۸ اردیبهشت ۹۲

دریافت پس از اصلاح: ۲۳ تیر ۹۳

پذیرش نهایی: ۲۴ تیر ۹۳

کلمات کلیدی:

غشای نانو کامپوزیتی

جداسازی گاز

نانو ذرات سیلیکا

یکی از روش‌های عملی و مهم در زمینه بهبود عملکرد غشاهای پلیمری جداسازی گازها، افزودن مواد معدنی در شبکه پلیمر و ایجاد غشای شبکه آمیخته است. در این پژوهش، نخست اثر افزودن مقادیر مختلف پلی وینیل استات (PVAc) در ترکیب با اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن (ABS) برای تشکیل غشای آلیاژی ABS/PVAc به منظور جداسازی گاز هلیم از متان، بررسی شد. سپس، با انتخاب مطلوب‌ترین ترکیب غشایی از نظر تراوایی هلیم و گزینش پذیری آن نسبت به متان، اثر افزودن مقادیر مختلف نانو ذرات سیلیکا در شبکه این غشاء بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزودن ۳ درصد وزنی نانو ذره سیلیکا به غشای آلیاژی (20% ABS/PVAc) تغییرات قابل توجهی در مقدار تراوایی هلیم (از ۶/۳ به ۵۹ بار) ایجاد شد. این در حالی است که میزان گزینش پذیری از ۴۵ به ۶/۲ کاهش یافت. در گام آخر برای اصلاح گزینش پذیری، اثر سازگارکنندگی لاستیک استایرن بوتادین (SBR) با افزودن ۱۵-۳٪ وزنی از آن به غشای شبکه آمیخته (3% SiO₂/20% ABS/PVAc) آزموده شد. در نهایت مشخص شد که غشای محتوی ۱۵ درصد وزنی SBR، با میزان تراوایی ۴۲ بار برای هلیم و گزینش پذیری ۵۲ نسبت به متان، دارای مطلوب‌ترین خواص جداسازی می‌باشد. همچنین با تغییر فشار از ۱ به ۸ بار، مقدار تراوایی تا فشار ۴ بار کاهش یافت و در فشارهای بیشتر از آن تغییر قابل توجهی در مقادیر تراوایی مشاهده نشد.

۱- مقدمه

در پژوهش‌های انجام گرفته در زمینه تکنولوژی‌های پیشرفته (زیست‌محیطی، هسته‌ای، نظامی و ...) استخراج گاز هلیوم از منابع گاز طبیعی به طور قابل توجهی مورد بررسی قرار گرفته است [۱]. به منظور استفاده از گاز هلیوم، به جداسازی و فرآوری آن نیاز است. از روش‌های مختلفی برای جداسازی هلیوم استفاده شده که روش جداسازی غشایی، به دلیل قیمت کمتر، پیچیدگی کمتر در کنترل و آسانی فرآیند از مطلوبیت ویژه‌ای در پژوهش‌ها برخوردار می‌باشد [۲].

هم‌زمان با پیشرفت‌های به وجود آمده در پلیمرهای مهندسی به منظور استفاده از آن‌ها در ساخت غشاها، مطالعات زیادی در زمینه افزایش تراوایی و گزینش پذیری غشاهای شبکه آمیخته^۱ در حال انجام است [۳]. از جمله غشاهای شبکه آمیخته، غشاهای نانو کامپوزیتی پلیمری-معدنی را می‌توان نام برد. غشاهای نانو کامپوزیتی پلیمری-معدنی در مقایسه با انواع پلیمری، تراوایی گاز بالاتری دارند اما گزینش پذیری آن‌ها معمولاً کمتر می‌باشد. مواد نانو کامپوزیتی مزیت‌هایی از هر دو ماده را با هم ترکیب می‌کنند، یعنی انعطاف‌پذیری و فرآیندپذیری بالای پلیمرها و گزینش پذیری و پایداری حرارتی ذرات معدنی [۴].

بررسی غشاهای با شبکه آمیخته به صورت هدفمند و پیوسته، از دهه ۱۹۸۰ افزایش پیدا کرد. نتایج آزمایشگاهی تایید می‌کند که غشاهای با شبکه آمیخته بازده جداسازی بالاتری نسبت به غشاهای پلیمری خالص در بعضی جداسازی‌های مخلوط گازی نشان داده‌اند [۵]. گروه تحقیقاتی کوروس^۲ و همکارانش در دانشگاه جورجیا به ساخت غشاهای شبکه آمیخته با استفاده از پلی‌وینیل استات (PVAc) پرداختند و نشان دادند که با استفاده از این پلیمر ارزان قیمت و دارای کارایی نامطلوب برای کاربرد تجاری در جداسازی گازها به کمک ایجاد یک شبکه آمیخته (از این پلیمر به همراه ذرات معدنی ژئولیت ۴A)، می‌توان به خط مرزی روبسون نزدیک شد [۶]. در ارزیابی با خط مرزی روبسون، PVAc به تنهایی یک پلیمر مناسب نیست اما به دلیل اینکه انعطاف‌پذیری فوق‌العاده زیاد، خواص انتقال گاز مطلوبی داشته که به استفاده زیاد از آن منجر می‌شود [۷]. استفاده از این پلیمر برای تولید غشای شبکه آمیخته، تراوایی گاز پایینی را نتیجه می‌دهد ولی با این حال، از نظر اقتصادی یک ماده مناسب و مقرون به صرفه است

که به سادگی نمی‌توان آن را نادیده گرفت [۸]. از سوی دیگر، به خاطر مقاومت مکانیکی نسبتاً پایینی که دارد نمی‌توان این ماده را به تنهایی برای ساخت غشای پلیمری به کار برد [۹]. یک راه مناسب برای برون‌رفت از این مشکل، ایجاد ترکیبی آلیاژی از این پلیمر با پلیمرهای دیگر است. در این مورد، می‌توان از کوپلیمر اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن (ABS) استفاده کرد. سنایی پور و همکارانش [۱۰] با تهیه غشای آلیاژی ABS/PVAc با محتوای ۲۰٪ وزنی PVAc توانستند گزینش پذیری CO₂/CH₄ را در مقایسه با غشای ABS خالص به میزان ۱۸٪ بهبود دهند که البته این رشد گزینش پذیری، با کاهش تراوایی گاز CO₂ به همین میزان همراه بود [۱۱].

در پژوهش حاضر، با اضافه کردن نانو ذرات سیلیکا (SiO₂) به غشای آلیاژی اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن/پلی وینیل استات (ABS/PVAc)، با ایجاد یک ساختار غشایی شبکه آمیخته تلاش شده تا کارایی این غشاء برای جداسازی گاز هلیوم از متان افزایش یابد. همچنین، اثر سازگارکنندگی افزودن لاستیک استایرن بوتادین (SBR) به این ترکیب نیز مطالعه شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

الف) مواد

کوپلیمر اکریلونیتریل-بوتادین-استایرن (ABS)، با محتوای اکریلونیتریل حدود ۲۵٪، از شرکت Aldrich خریداری شد. پلی وینیل استات (PVAc) و دی‌کلرومتان (هر دو از شرکت Acros خریداری شد) و بدون خالصسازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از نانو ذرات سیلیکا (SiO₂) با قطر متوسط ۲۰ نانومتر با نام تجاری AEROSIL® 90 (خریداری شده از شرکت Degussa) استفاده شد. متان با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت رهام گاز خریداری شد. همچنین هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹۹٪ از شرکت فرافن گاز تهیه شد.

ب) تهیه غشاء

در اینجا برای تهیه غشاء از روش ریخته گری محلول و تبخیر حلال^۳ استفاده شد. به این منظور، پلیمرهای ABS و همچنین پلی‌وینیل استات (SBR) به ۲۰ میلی لیتر حلال دی‌کلرومتان اضافه شده و به منظور شکل‌گیری محلول پلیمری

¹ Mixed matrix membranes (MMMs)² W.J. Koros³ Solution casting and solvent evaporation

همچنین به منظور افزایش دقت اندازه‌گیری‌ها برای هر غشاء در ترکیب درصد مشخص، آزمون تراوایی حداقل سه بار تکرار شده و انحراف استاندارد از مقدار میانگین کمتر از $\pm 5\%$ می‌باشد [۱۵].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تراوایی و گزینش پذیری غشاهای ABS/PVAc

مقادیر تراوایی هلیم و گزینش پذیری هلیم نسبت به متان در غشاهای ABS/PVAc در جدول (۱) ارائه شده‌است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش محتوای پلی وینیل-استات، گزینش پذیری روند نوسانی از خود نشان می‌دهد. از آنجا که پلی وینیل استات استفاده شده دارای وزن مولکولی ۱۷۰۰۰۰ (یک وزن مولکولی زیاد) می‌باشد، در درصدهای بالاتر، ساختار غشای آلیاژی متراکم‌تر شده و نفوذ گاز در آن مشکل‌تر می‌شود. از سوی دیگر با افزایش تعداد گروه‌های قطبی کربونیل (افزودن محتوای پلی‌وینیل استات در آلیاژ)، انحلال‌پذیری گاز متان بیشتر می‌شود. لذا در اثر برآیند دو عامل افزایش انحلال‌پذیری و کاهش نفوذپذیری، روند مشخصی در تراوایی قابل پیش‌بینی نمی‌باشد. در مورد نفوذ هلیم، از آنجایی که این گاز بر اساس اندازه مولکولی کوچک خود (قطر مولکولی موثر هلیم: ۰/۲۶ nm و متان: ۰/۳۸ nm [۱۶]) از غشاء عبور می‌کند و میزان برهم‌کنش گاز-پلیمر (انحلال-پذیری) آن در غشاء کم می‌باشد، در نتیجه مکانیسم غالب در این مورد نفوذ (و نه انحلال‌پذیری) است.

با افزایش محتوای پلی وینیل استات با وزن مولکولی زیاد، مانعی برای نفوذ هلیم ایجاد می‌شود که در نتیجه تراوایی آن کاهش می‌یابد. اما با افزایش محتوای پلی وینیل استات به دلیل درهم‌گره خوردگی زنجیرهای پلیمری، تراوایی هلیم به میزان اندکی روند نوسانی از خود نشان می‌دهد. از توضیحات بالا، واضح است که گزینش پذیری هلیم/متان نیز در حضور پلی وینیل استات روند نوسانی خواهد داشت. گزینش پذیری هلیم/متان در محتوای ۲۰٪ وزنی PVAc به بیشترین مقدار خود (یعنی ۴۵) می‌رسد. بنابراین، این غشاء به عنوان غشای بهینه برای افزودن نانو ذرات سیلیکا در نظر گرفته شده و در ادامه خواص انتقال گاز در آن بررسی می‌شود.

شفاف و همگن، در دمای محیط به مدت ۶ ساعت به کمک یک همزن مغناطیسی هم زده شدند. سپس برای از بین بردن نقایص احتمالی به وجود آمده در حین شکل‌گیری غشاء، محلول‌های تهیه شده را به مدت ۱ تا ۲ ساعت بدون حرکت قرار داده تا از وجود حباب‌های ریز موجود در آن عاری شوند. همچنین برای تهیه غشای شبکه آمیخته، نانو ذرات سیلیکا را به محلول پلیمری آماده شده از قبل افزوده و به منظور تفکیک ذرات به هم چسبیده و پراکنش مناسب آن‌ها در محلول، به مدت ۳۰ دقیقه از اختلاط در حمام اولتراسونیک و در دمای اتاق استفاده شد. سپس سوسپانسیون تهیه شده توسط یک فیلم‌کش^۱ غشایی به ضخامت دلخواه بر روی شیشه ریخته‌گری شد [۱۲]. فیلم‌های غشاهای تهیه شده، به مدت یک روز در دمای محیط، سپس یک روز در خشک‌کن آزمایشگاهی با دمای 40°C و در نهایت به منظور حصول اطمینان از تخلیه حلال و بخارهای جذب شده، قبل از هر آزمایش به مدت ۱۲ ساعت در خشک‌کن خلأ آزمایشگاهی با دمای 40°C قرار داده شد. ضخامت غشاهای عاری از نقص حاصل، بین ۱۸ تا ۲۲ میکرومتر بود.

ج) اندازه‌گیری‌ها

از طریق سیستم اندازه‌گیری تراوایی موجود در آزمایشگاه و با استفاده از رابطه زیر، تراوایی گازهای خالص در حالت پایدار محاسبه گردید [۱۳]:

$$P = \frac{V L}{A t \Delta P} \frac{273.15 P_0}{T_0 76} \quad (1)$$

که در این رابطه P تراوایی بر حسب بارر^۲، V حجم ماده تراوشی جمع شده در سمت پایین دست غشاء در دوره زمانی t (s)، L ضخامت غشاء، A (cm²) سطح موثر غشاء، ΔP (cmHg) اختلاف فشار عبوری از غشاء، T_0 (K) و P_0 (cmHg) به ترتیب دما و فشار محیط می‌باشند. عبارت V/t نیز از شیب نمودار زمان-حجم محاسبه می‌شود.

با محاسبه تراوایی گازهای هلیم و متان، گزینش پذیری ایده‌آل غشاء از تقسیم تراوایی این دو گاز به دست می‌آید [۱۴]:

$$\alpha_{\text{He}/\text{CH}_4} = P_{\text{He}}/P_{\text{CH}_4} \quad (2)$$

¹ Casting knife

²Barrer; 1 Barrer = 1×10^{-10} cm³ (STP) cm/cm² s cmHg = 7.5×10^{-14} cm³ (STP) cm/cm² s Pa

جدول (۱) تراوایی و گزینش پذیری غشاهای ABS/PVAc؛ دمای ۲۰ °C، فشار ۱ بار

| غشا | تراوایی هلیم (بارر)* | تراوایی متان (بارر)* | گزینش پذیری هلیم/متان |
|-------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| ABS | ۶/۴ | ۰/۲۱ | ۳۰ |
| ABS/PVAc (10wt%) | ۷/۱ | ۰/۲۷ | ۲۶ |
| ABS/PVAc (20 wt%) | ۶/۳ | ۰/۱۴ | ۴۵ |
| ABS/PVAc (30 wt%) | ۶/۶ | ۰/۱۹ | ۳۵ |
| ABS/PVAc (40 wt%) | ۸/۱ | ۰/۲۲ | ۳۷ |

* تراوایی $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s cmHg} = 7.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s Pa}$

جدول (۲) تراوایی و گزینش پذیری غشاهای ABS/PVAc(20wt%) با مقادیر مختلف نانو ذرات سیلیکا؛ دمای ۲۰ °C، فشار ۱ بار

| غشا | تراوایی هلیم (بارر) | تراوایی متان (بارر) | گزینش پذیری هلیم/متان |
|---|---------------------|---------------------|-----------------------|
| ABS/PVAc(20wt%)/1%wt SiO ₂ | ۲۰۰ | ۴۵ | ۴/۴ |
| ABS/PVAc (20 wt%)/2%wt SiO ₂ | ۱۴۸ | ۴۵ | ۳/۲ |
| ABS/PVAc (20 wt%)/3%wt SiO ₂ | ۵۹ | ۹/۵ | ۶/۲ |
| ABS/PVAc (20 wt%)/4%wt SiO ₂ | ۷۷ | ۵۳۴ | ۲/۲ |
| ABS/PVAc (20 wt%)+5%wt SiO ₂ | ۱۱۲ | ۴۹ | ۲/۳ |

فضای خالی فصل مشترک را به خوبی می توان کنترل کرد [۱۸،۱۹].

در غشای ABS/PVAc(20wt%)/silica به دلیل حضور پلی وینیل استات و همچنین با افزایش مقدار سیلیکا، بلورینگی کاهش می یابد. با این کاهش ایجاد شده در مقدار قلمرو نواحی بلورین غیرقابل نفوذ، چنان نتیجه می شود که روند افزایش تراوایی گاز با افزایش محتوای نانو ذرات، ناشی از نفوذ در ناحیه آمورف باشد. در واقع، تغییرات مورفولوژی رخ داده بین سطح مشترک سیلیکا و زنجیرهای پلی وینیل استات باعث این افزایش ناحیه آمورف خواهد شد [۱۷]. بنابراین در مورد هلیم، می توان نتیجه گرفت که ازدیاد تراوایی به دلیل افزایش نفوذ است. اما در مورد متان چون یک گاز قابل میعان است، انحلال-پذیری نقش مهم تری در تراوایی آن خواهد داشت.

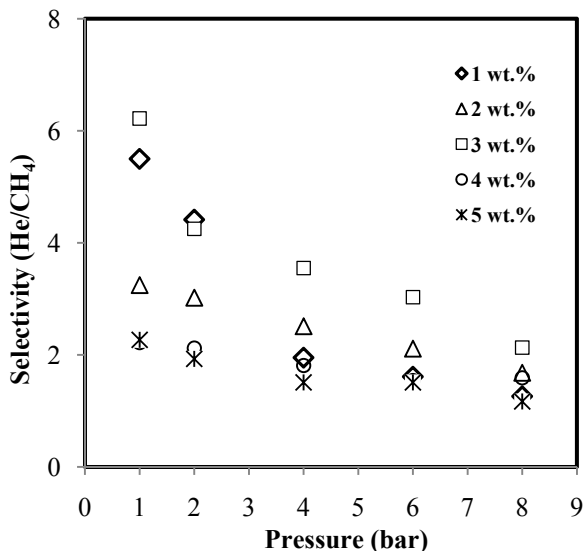
۳-۳- بررسی اثر فشار بر تراوایی و گزینش پذیری غشاهای ABS/PVAc(20 wt%)/silica

در شکل های (۱) و (۲) مقادیر تراوایی و گزینش پذیری هلیم بر حسب فشار برای ترکیب درصدهای مختلف نانو ذرات سیلیکا نشان داده می شود. همان طور که مشاهده می شود، تراوایی روند نزولی دارد. در رابطه با کاهش تراوایی با افزایش فشار در اثر حضور ذرات جامد در شبکه پلیمر، به ویژه پلیمر،

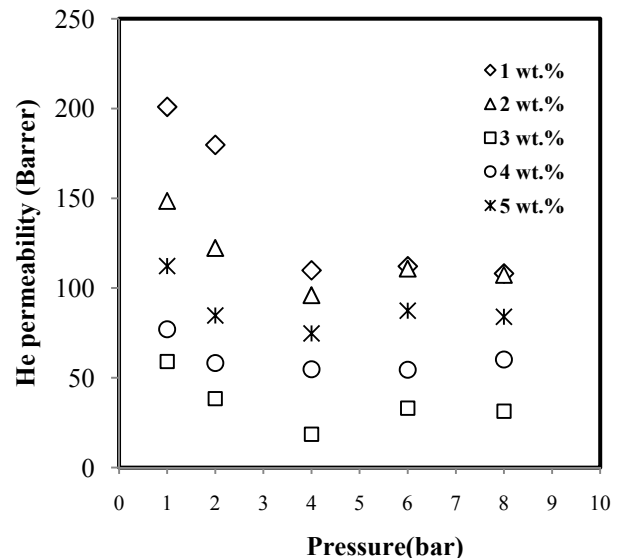
۲-۲- تراوایی و گزینش پذیری غشاهای ABS / PVAc (20 wt%) / silica

مقادیر تراوایی هلیم و گزینش پذیری هلیم/متان در غشاهای ABS/PVAc(20wt%)/silica برای ترکیب درصدهای مختلف نانو سیلیکا (از ۱ تا ۵٪ وزنی) در فشار ۱ بار و دمای ۲۰ °C در جدول (۲) آمده است. همان طور که مشاهده می شود با افزودن نانو ذرات سیلیکا تراوایی هلیم و متان نسبت به ABS/PVAc(20wt%) افزایش چشم گیری دارد. با وارد شدن نانو ذرات سیلیکا در پلیمرهای شیشه ای، خواص تراوایی گاز افزایش می یابد. همچنین پایداری حرارتی و مقاومت مکانیکی غشاهای شبکه آمیخته لاستیکی به طور قابل توجهی افزایش می یابد.

رفتار تراوایی گازها در غشاهای شبکه آمیخته به طور عمده با تغییر ضریب نفوذ گازها ارتباط دارد که ضریب نفوذ نیز با ساختمان غشای شبکه آمیخته و طبیعت گاز نفوذکننده در ارتباط است [۱۰]. در واقع مکانیزم اصلی انتقال در غشاهای نانو متخلخل، مکانیزم انحلال-نفوذ است [۱۷]. با این حال، نیروهای ضعیف بین مولکولی میان پلیمر و نانو ذرات سیلیکا به تشکیل فضاهای خالی در فصل مشترک دو فاز (پلیمر و سیلیکا) منتهی می شود که در نهایت باعث افزایش تراوایی گاز می گردد. با کنترل نیروهای بین مولکولی سیلیکا و پلیمر،



شکل (۲) نمودار گزینش پذیری هلیم نسبت به فشار برای ترکیب درصدهای مختلف نانو ذرات سیلیکا (از ۱ تا ۵ درصد)



شکل (۱) نمودار تراوایی هلیم نسبت به فشار برای ترکیب درصدهای مختلف نانو ذرات سیلیکا (از ۱ تا ۵ درصد)

از طرفی در غشاهای محتوی ۴ و ۵٪ وزنی سیلیکا، به دلیل نیروهای بین مولکولی میان گروه‌های OH اضافی مواد معدنی و گاز متان که حاوی پیوندهای قطبی است، انحلال‌پذیری طبق قانون هنری^۸ افزایش می‌یابد. اما در مورد هلیم، در ابتدا به دلیل اینکه این گاز عمدتاً توسط پدیده نفوذ از غشاء عبور می‌کند، با افزایش محتوای سیلیکا نفوذ این گاز کم شده و انحلال‌پذیری متان بیشتر می‌شود که برآیند این دو اثر، افزایش گزینش پذیری است. با افزایش محتوای نانو ذرات سیلیکا به بیش از ۳ درصد، به دلیل عدم کنترل نیروهای بین مولکولی سیلیکا و پلیمر، فضای خالی در فصل مشترک آن‌ها تشکیل می‌شود که در نهایت به مقدار زیادی تراوایی هلیم را افزایش می‌دهد. در حالت کلی، با افزایش نانو ذرات میزان انحلال‌پذیری افزایش می‌یابد که این مورد برای متان مشهودتر است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود بیشترین میزان گزینش-پذیری در غشای حاوی ۳٪ وزنی نانو سیلیکا (۶/۲) مشاهده شده است. در این خصوص، حضور نانو ذرات سیلیکا باعث افزایش فاصله متوسط میان زنجیرهای پلیمر و ایجاد شرایط بهتر برای نفوذ و انحلال بیشتر گاز می‌شود که در رقابت بین دو گاز برای عبور، مقدار افزایش تراوایی گاز کوچک‌تر (هلیم) در اثر نفوذ بر مقدار افزایش تراوایی گاز بزرگ‌تر (متان) در اثر انحلال بیشتر، غالب شده و در نتیجه گزینش پذیری هلیم نسبت به متان افزایش می‌یابد. بیشترین میزان تراوایی هلیم (۲۰۰ بار) در غشای حاوی ۱٪ وزنی سیلیکا مشاهده می‌شود.

PVAc باید گفت که تثبیت بخش‌های زنجیر پلیمری در مجاورت ذرات جامد از حساسیت پلیمر نسبت به افزایش تراوایی (ناشی از نرم شدن در اثر) گازها می‌کاهد (اثر ضدنرم-کنندگی^۷). همچنین در فشارهای پایین‌تر از فشار نرم‌شوندگی^۷ - یعنی کم‌ترین مقدار فشار لازم برای افزایش تراوایی در اثر اعمال فشار - [که در مقاله حاضر، تمام اندازه‌گیری‌ها در فشارهای کمتر از این مقدار انجام می‌شود]، با افزایش فشار گاز مقدار تراوایی برای تمام گازها کاهش می‌یابد [تا اینکه با گذر از یک مقدار کمینه در فشار نرم‌شوندگی، با ادامه افزایش فشار گاز مقدار تراوایی افزایش می‌یابد] [۲۳-۲۰،۶].

همچنین با افزایش نانو ذرات سیلیکا در غشای ABS/PVAc(20wt%)/(3wt%)silica در ابتدا میزان تراوایی گازها کاهش و بعد از آن در نتیجه حضور نانو ذرات سیلیکا افزایش می‌یابد. نانو ذرات سیلیکا باعث افزایش در فاصله متوسط میان زنجیرهای پلیمر می‌شود. این تغییرات ایجاد شده در ساختمان پلیمر به دلیل محدودیت چیدمان زنجیر، به کاهش تراوایی منتهی می‌شود و در نتیجه بهبود گزینش پذیری را نتیجه می‌دهد. محدودیت حرکت جزئی اجزای پلیمر باعث افزایش سختی ساختمان می‌شود و نفوذپذیری را کاهش داده که در مقایسه با انحلال‌پذیری، نقش مهمی را در اصلاح عملکرد پلیمر بازی می‌کند [۱۸].

بنابراین در غشای ABS/PVAc(20wt%)/(3wt%)silica بیشترین میزان گزینش پذیری (۶/۲۲) مشاهده می‌شود.

⁸ Henry's law

⁶ Antiplasticization

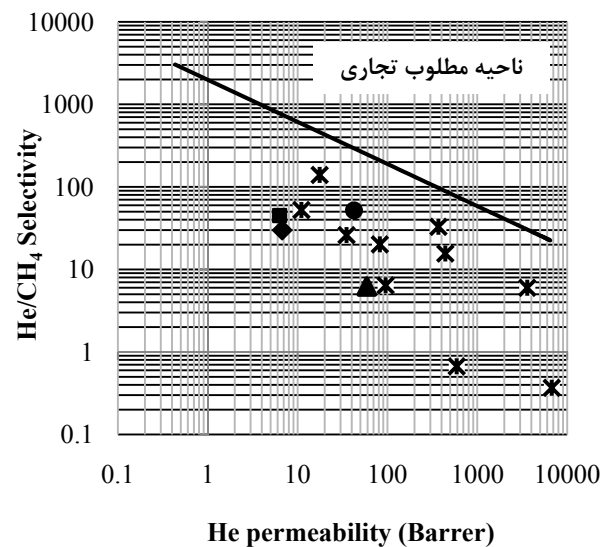
⁷ plasticization pressure

این مدل با بیانی برای ضریب نفوذ ماده رسوخ کننده به دست می‌آید [۲۵،۲۶]. مطابق این مدل با افزایش حجم آزاد پلیمر، افزایش نفوذ ماده رسوخ کننده قابل انتظار است. نانو ذرات، چیدمان زنجیرهای پلیمری را می‌شکنند و از این طریق با افزایش حجم آزاد میان زنجیرهای پلیمر، مقدار نفوذ و به تبع آن مقدار تراوایی افزایش می‌یابد. این مکانیزم توسط محققین بسیاری مورد استفاده قرار گرفته و علاوه بر این به عنوان مبنایی برای مدل‌های مبتنی بر مشاهدات آزمایشگاهی نیز بکار گرفته می‌شود [۲۷،۲۸].

مکانیزم افزایش انحلال پذیری بر مبنای برهم کنش میان ماده رسوخ کننده و نانو ذرات است. وجود گروه‌هایی مانند هیدروکسیل بر سطح نانو ذرات معدنی، موجب برهم کنش با گازهای قطبی مانند CO_2 و SO_2 شده و انحلال پذیری ماده رسوخ کننده در غشای نانو کامپوزیتی را افزایش می‌دهد و به این ترتیب، باعث افزایش تراوایی گاز می‌شود. به طور مثال کیم و لی^{۱۰} [۲۹] در مطالعات غشاهای نانو کامپوزیتی $BPPO_{dp}$ و سیلیکا نشان دادند که سیلیکای اصلاح نشده به صورت همگن در غشاء پخش می‌شود و در مقایسه با غشای $BPPO_{dp}$ خالص، بهبود قابل توجهی در تراوایی CO_2 و CH_4 حاصل می‌شود. این در حالی است که گزینش پذیری CO_2/CH_4 تغییری نمی‌کند. آن‌ها نشان دادند که تراوایی گازها با افزایش محتوای سیلیکا افزایش می‌یابد. بنابراین، نتیجه گرفتند که این نانو ذرات دارای قابلیت سازش پذیری بهتری بر $BPPO_{dp}$ می‌باشند. غشاهای نانو کامپوزیتی همگن با نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده به طور قابل توجهی تراوایی گاز را در مقایسه با غشاهای دارای سیلیکای اصلاح نشده - به دلیل کاهش نفوذپذیری گازهای CO_2 و CH_4 - کاهش می‌دهند. در غشاهای کامپوزیتی $silica/BPPO_{dp}$ افزایش تراوایی گاز نتیجه شکستن چیدمان زنجیرهای پلیمری نیست. فرض می‌شود که به دلیل سازگاری ضعیف سطح سیلیکا و پلیمر، زنجیرهای پلیمر برهم کنش زیادی با ذرات سیلیکا ندارند. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود مسیر نفوذ گاز کوتاه شده و بنابراین نفوذ و تراوایی گاز افزایش می‌یابد. در این خصوص، سطح نانو ذرات با پلیمر سازگار می‌شود که در واقع برهم کنش زیاد پلیمر و ذرات باعث عدم تشکیل نانو گپ^{۱۱} (یک فضای خالی نانومتری در اطراف ذره) می‌شود. از طرف دیگر مطالعه غشاهای نانو کامپوزیتی $BPPO_{dp}/COOH-CNT$ و $BPPO_{dp}/CNT$ نشان داد که فرضیه نانو گپ، این نتایج را توجیه می‌کند [۳۰].

که علت آن تشکیل فضاهای خالی در فصل مشترک دو فاز (پلیمر و سیلیکا) است که در نهایت باعث افزایش زیاد تراوایی گاز می‌شود.

در شکل (۳) مشاهده می‌شود که غشاهای شبکه آمیخته $ABS/PVAc(20wt\%)/silica$ در مقایسه با غشاهای آلیاژی $ABS/PVAc(20wt\%)$ در فشار ۱ و ۲ بار به خط مرزی روبسون [۲۴]، نزدیک‌ترند. اگرچه گزینش پذیری غشاهای شبکه آمیخته در مقایسه با غشاهای آلیاژی پایین‌تر است اما تراوایی فوق‌العاده زیادتر آن‌ها منجر به بهبود کلی خواص انتقال آن‌ها در این مقایسه می‌شود. همچنین غشای آلیاژی $ABS/PVAc(20wt\%)$ نسبت به ABS خالص به خط مرزی نزدیک‌تر بوده و دارای گزینش پذیری زیادتری است. به دلیل بار الکتریکی نانو ذرات سیلیکا نقص‌هایی در مورفولوژی غشاء وجود خواهد داشت، که با توجه به افزایش تراوایی حاصل از وجود آن‌ها، این نقص‌ها قابل چشم پوشی است [۱۹].



شکل (۳) مقایسه پتانسیل جداسازی گاز هلیوم از متان در غشاهای $ABS/PVAc(20\% \text{ wt})/silica(3)$ ، $ABS/PVAc(20\% \text{ wt})$ ، $ABS/PVAc(20 \text{ wt}\%)/SBR(15 \text{ wt}\%)/silica(3 \text{ wt}\%)$ و (\blacktriangle) با غشاهای دیگر

اضافه کردن نانو ذرات معدنی نفوذناپذیر به پلیمر، موجب کاهش نفوذپذیری گاز در آن می‌شود. همچنین اثرات حجم آزاد پلیمر بر ضرایب نفوذ ماده رسوخ کننده توسط مکانیک آماری مدل‌سازی شده و فرآیند نفوذ در مایعی متشکل از کره‌های سخت توسط کوهن و تورنبول^۹ حدس زده شده است.

¹⁰ J.H. Kim and Y.M. Lee

¹¹ Nano gap

⁹ M.H. Cohen and D. Turnbull

تأثیر نانو ذرات سیلیکا بر کارایی غشای پلیمری آلیاژی ABS/PVAc برای جداسازی هلیم از متان

نوسانات زیاد خود زنجیرهای SBR بوده که به تأمین انرژی مورد نیاز برای نفوذ کمک می‌کند.

۳-۴- تراوایی و گزینش پذیری غشاهای ABS/PVAc(20 wt%)/silica(3 wt%)/SBR
مقادیر تراوایی و گزینش پذیری غشاهای حاوی SBR (۵-۱۵٪)، در دمای ۲۰°C و فشار ۱ بار محاسبه شده و نتایج بدست آمده در جدول (۳) نشان داده شده‌اند.

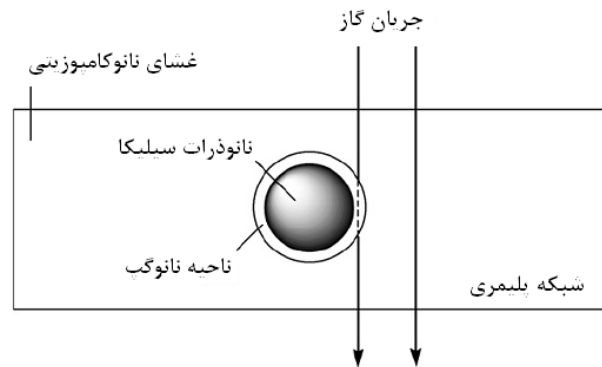
میزان گزینش پذیری با افزودن ۱۰٪ وزنی SBR به سیستم شبکه آمیخته، به شدت افت می‌کند. این افت گزینش پذیری ناشی از برطرف شدن مشهود نانو گپ‌های موجود در فصل مشترک نانو ذرات و پلیمر شبکه غشاء توسط SBR است. از سوی دیگر با افزایش محتوای لاستیک SBR در سیستم و جاگیری زنجیرهای آن در لابلای زنجیرهای شبکه غشاء، برای عبور بیشتر مولکول‌های کوچک‌تر هلیم فرصتی فراهم می‌شود. علت این امر فضای ایجاد شده ناشی از دور شدن زنجیرهای اصلی شبکه غشاء از همدیگر به دلیل حضور SBR و همچنین نوسانات زیاد خود زنجیرهای SBR بوده که به تأمین انرژی مورد نیاز برای نفوذ کمک می‌کند.

جدول (۳) تراوایی و گزینش پذیری غشاهای ABS/PVAc(20 wt%)/silica(3 wt%)/SBR

| گزینش پذیری هلیم/متان | تراوایی متان (بارر) | تراوایی هلیم (بارر) | درصد وزنی SBR |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------|
| ۶/۷ | ۵۴۵ | ۳۶۵۳ | ۵ |
| ۱/۵ | ۲۲۶ | ۳۲۹ | ۱۰ |
| ۵۲ | ۰/۸۲ | ۴۲ | ۱۵ |

۴- جمع‌بندی

در این پژوهش غشاهای نانو کامپوزیتی تهیه شده از افزودن نانو ذرات سیلیکا در آلیاژ پلیمری ABS/PVAc برای جداسازی هلیم از متان مورد ارزیابی قرار گرفت. تراوایی این غشاها در فشارهای ۱ تا ۸ بار بررسی شد. نتایج نشان داد که غشای شبکه آمیخته ABS/PVAc(20 wt%) با محتوای ۳٪ وزنی سیلیکا، مناسب‌ترین غشاء برای افزایش تراوایی هلیم است. همچنین به منظور ارتقاء گزینش پذیری غشای ذکر شده از پلیمر لاستیکی SBR استفاده شد که در نهایت مشخص شد غشای شبکه آمیخته ABS/PVAc(20 wt%)/silica(3wt%) با محتوای ۱۵٪ وزنی SBR از بالاترین گزینش پذیری هلیم نسبت به متان برخوردار است.



شکل (۴) تشکیل نانو گپ در غشای نانو کامپوزیتی BPP0_{dp}/Silica

همان‌طور که مشاهده شد بیشترین میزان گزینش پذیری (۶/۷) مربوط به غشای ABS/PVAc(20wt%)/(3wt%) silica است. در ادامه، برای بالا بردن گزینش پذیری آن، اثر سازگارکنندگی مربوط به افزودن لاستیک استایرن بوتادین (SBR) به این سیستم، مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

SBR، کوپلیمری تصادفی ساخته شده از استایرن و بوتادین است. به ازای هر مولکول استایرن در زنجیر این پلیمر، در حدود ۶ تا ۷ بوتادین موجود است. این ماده یک پلیمر لاستیکی با تراوایی خوب و مقاومت ساییدگی مناسب و پایداری بالا است [۳۱]. به دلیل وجود حلقه‌های درشت استایرن، این کوپلیمر از حجم آزاد زیادی برخوردار است. ساختمان شیمیایی پیوندهای کوپلیمر تأثیر مهمی بر خواص انتقال آن دارد چرا که به طور مثال ضرایب نفوذ با افزایش حجم آزاد افزایش می‌یابند. می‌توان توضیح داد که با افزایش محتوای استایرن در اینجا، سفتی پلیمر افزایش می‌یابد و باعث ایجاد مشکل در حرکت زنجیرها می‌شود، به این معنی که انتقال گازهای کوچک‌تر مشکل می‌شود [۳۲]. در واقع SBR به دلیل اینکه یک پلیمر لاستیکی است، باعث چسبندگی بهتر شبکه پلیمری به ذرات معدنی می‌شود.

میزان گزینش پذیری با افزودن ۱۰٪ وزنی SBR به سیستم شبکه آمیخته، به شدت افت می‌کند. این افت گزینش پذیری ناشی از برطرف شدن مشهود نانو گپ‌های موجود در فصل مشترک نانو ذرات و پلیمر شبکه غشاء توسط SBR است. از سوی دیگر با افزایش محتوای لاستیک SBR در سیستم و جاگیری زنجیرهای آن در لابلای زنجیرهای شبکه غشاء، برای عبور بیشتر مولکول‌های کوچک‌تر هلیم فرصتی فراهم می‌شود. علت این امر فضای ایجاد شده ناشی از دور شدن زنجیرهای اصلی شبکه غشاء از همدیگر به دلیل حضور SBR و همچنین

مراجع

- [14] J. Li, S. Wang, K. Nagai, T. Nakagawa, and A. W-H Mau (1998) "Effect of polyethyleneglycol (PEG) on gas permeabilities and permselectivities in its cellulose acetate (CA) blend membranes", *J. Membr. Sci.*, 138, 143-152.
- [15] S.T. Oyama, D. Lee, P. Hacıoğlu, and R.F. Saraf (2004) "Theory of hydrogen permeability in nonporous silica membranes", *J. Membr. Sci.*, 244, 45-53.
- [16] A.B. Beltran, G.M. Nisola, E. Cho, E.D. Lee, and W. Chung (2011) "Organosilane modified silica/polydimethylsiloxane mixed matrix membranes for enhanced propylene/nitrogen separation", *Appl. Surf. Sci.*, 258, 337-345.
- [17] M. Sadeghi, G. Khanbabaei, A.H. Saedi Dehaghani, M. Sadeghi, M.A. Aravand, M. Akbarzade, and S. Khatti (2008) "Gas permeation properties of ethylene vinyl acetate-silica nanocomposite membranes", *J. Membr. Sci.* 322, 423-428.
- [18] M. Sadeghi, M.A. Semsarzadeh, and H. Moadel (2009) "Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles", *J. Membr. Sci.*, 331, 21-30.
- [19] P.S. Goh, A.F. Ismail, S.M. Sanip, B.C. Ng, and M. Aziz (2011) "Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation" *Sep. Purif. Technol.*, 81, 243-264.
- [20] J.K. Ward and W.J. Koros (2011) "Crosslinkable mixed matrix membranes with surface modified molecular sieves for natural gas purification: II. Performance characterization under contaminated feed conditions", *J. Membr. Sci.*, 377 (2011) 82-88.
- [21] M. Minelli and G.C. Sarti (2013) "Permeability and diffusivity of CO₂ in glassy polymers with and without plasticization", *J. Membr. Sci.*, 435, 176-185.
- [22] J.S. Lee, W. Madden, and W.J. Koros (2010) "Antiplasticization and plasticization of Matrimid asymmetric hollow fiber membranes-Part A. Experimental", *J. Membr. Sci.*, 350, 232-241.
- [23] A. Bos, I.G.M. Pünt, M. Wessling, and H. Strathmann (1999) "CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers", *J. Membr. Sci.*, 155, 67-78.
- [24] L.M. Robeson (2008) "The upper bound revisited", *J. Membr. Sci.*, 320, 390-400.
- [25] T.C. Merkel, B.D. Freeman, R.J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A.J. Hill (2003) "Sorption, transport and structural evidence for enhanced free volume in poly(4 methyl-2-pentyne)/fumed silica nanocomposite membranes" , *Chem. Mater.*, 15, 109-123.
- [1] N.K. Das, R.K. Bhandari, P. Sen, B. Sinha (2004) "EXTRACTION OF HELIUM FROM TERRESTRIAL GASES", Variable Energy Cyclotron Centre.
- [2] S.S. Hosseini, T.S. Chung (2009) "Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification", *J. Membr. Sci.*, 328, 174-185.
- [3] A.R. Ladhe, P. Frailie, D. Hua, M. Darsillo, and D. Bhattacharyya (2009) "Thiol functionalized silica-mixed matrix membranes for silver capture from aqueous solutions: Experimental results and modeling", *J. Membr. Sci.*, 326, 460-471.
- [4] H. Cong, M. Radosz, B.F. Towler, and Y. Shen (2007) "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation", *Sep. Purif. Technol.*, 55, 281-291.
- [5] E.V. Perez, K.J. Balkus, J.P. Ferraris, and I.H. Musselman (2009) "Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations", *J. Membr. Sci.*, 328, 165-173.
- [6] R.T. Adams, J.S. Lee, T.-H. Bae, J.K. Ward, J.R. Johnson, C.W. Jones, S.Nair, and W. Koros (2011) "CO₂-CH₄ permeation in high zeolite 4A loading mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, 367, 197-203.
- [7] T. Whelan (1994) "Polymer technology dictionary", 1st ed., Chapman & Hall, UK.
- [8] D. Wang, W.K. Teo, and K. Li (2002) "Preparation and characterization of high flux polysulfone hollow fibre gas separation membranes", *J. Membr. Sci.*, 204, 247-256.
- [9] G. Gozzelino, and G. Malucelli (2004) "Permeation of methanol/methyl-t-butyl ether mixtures through poly(ethylene-co-vinyl acetate) films", *Colloid. Surface. A*, 235, 35-44.
- [10] H. Sanaeepur, A. Ebadi Amooghin, A. Moghadassi, A. Kargari, and D. Ghanbari (2011), "Study of the gas separation properties of ABS/PVAc blend membrane", *Iran. Chem. Chem. Eng. J.*, 30, 43-51.
- [11] J. Marchese, E. Garis, M. Anson, N.A. Ochoa, and C. Pagliero (2003) "Gas sorption, permeation and separation of ABS copolymer membrane", *J. Membr. Sci.*, 221, 185-197.
- [12] H. Sanaeepur, A. Ebadi Amooghin, A.R. Moghadassi, A. Kargari, D. Ghanbari, Z. Sheikhi Mehrabadi, and M. Nademi (2010), "CO₂/CH₄ separation via polymeric blend membrane", *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, 23, 17-28.
- [13] A. Ebadi Amooghin, H. Sanaeepur, A. Moghadassi, A. Kargari, D. Ghanbari, Z. Sheikhi Mehrabadi, and M. Ghaemi (2010), "Separation of CO₂/N₂ by ABS/PEG blend membrane", *Petrol. Res.*, 20, 12-26.

- [29] J.H. Kim and Y.M. Lee (2001) "gas permeation properties poly (amide-6-b-ethylene oxide)- silica hybrid membranes", *J. Membr. Sci.*, 193, 209–225.
- [30] H. Cong (2007) "Brominated poly (2,6-dephenyl-1, 4-phenylene oxide) and its silica nanocomposite membranes for gas separation" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 2567-2575.
- [31] S.M. Hosseini, S.S. Madaeni, and A.R. Khodabakhshi (2010) "Preparation and characterization of PC/SBR heterogeneous cation exchange membrane filled with carbon nano-tubes", *J. Membr. Sci.*, 362, 550–559.
- [32] H. Liu, X. Ding, J. Yi, L. Zhang, and S. Wu (2010) "Study on the gas permeabilities in styrene-butadiene rubber by molecular dynamics simulation", *Front. Chem. Eng. China*, 4, 257–262.
- [26] M.H. Cohen and D. Turnbull (1959) "Molecular transport in liquids and glasses", *J. Chem. Phys.*, 31, 1164–116.
- [27] J.C. Jansen, K. Friess, E. Tocci, M. Macchione, L. De Lorenzo, M. Heuchel, Y.P. Yampolskii, and E. Drioli (2010) "Amorphous glassy perfluoropolymer membranes of Hyflon AD[®]: Free volume distribution by photochromic probing and vapour transport properties", in: Y. Yampolskii and B. Freeman (Eds.), *Membrane gas separation*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England, pp. 59-109.
- [28] J.R. Fried (2006) "Molecular simulation of gas and vapor transport in highly permeable polymers", in: Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B.D. Freeman (Eds.), *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, England, pp. 95-136.

Influence of silica nanoparticles on the performance of ABS/PVAc polymeric blend membrane for separation of helium from methane

Samaneh Bandehali¹, Abdolreza Moghadassi^{1,*}, Ali Kargari², Hamidreza Sanaeepur²

1. Chemical Engineering Department, Arak University, Arak, Iran

2. Petrochemical Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Mahshahr, Iran

ABSTRACT

One of the most important and practical methods of improving performance of polymeric membranes for gas separation is the incorporation of inorganic fillers into polymeric membrane matrix. In present study, first, the influence of different amounts of PVAc in the ABS/PVAc blend membranes in the separation of helium from methane was investigated. Then, using the best composition in case of the He permeability and He/CH₄ selectivity, the effect of addition of silica nanoparticles into the membrane was studied. The results showed that addition of 3 wt% silica nanoparticles in the ABS/PVAc(20%) blend membrane, increases He permeability (from 6.3 to 59 barer), while selectivity of membrane reduces from 45 to 6.2. In order to modify selectivity, compatibilizing effect of SBR was examined adding 5-15 wt% SBR into the ABS/PVAc/SiO₂(3%) membrane. It was found that the membrane with 15% SBR loading, with the He permeability of 42 barer and the He/CH₄ selectivity of 52, has the best separation performance. Furthermore, He permeability decreased with increasing pressure from 1 to 4 bar, then it did not changes considerably with elevating pressures.

ARTICLE INFO

Article history:

Received: April 28, 2013

Revised: July 14, 2014

Accepted: July 15, 2014

Key words:

Nano-composite membrane

Gas separation

Silica nanoparticles

All right reserved.

* Corresponding author
a-moghadassi@araku.ac.ir