

ساخت و ارزیابی عملکرد غشاهای هیبریدی کوپلیمر پلی-آمید-پلی اتر بر روی پایه‌های نانوساختار سرامیکی در جداسازی گازهای CO₂ و N₂

معصومه اخفش اردستانی^۱، علی اکبر بابالو^{۲*}، مجید پیروی^۱، میرکریم رضوی آقچه^۳، الهام جنت دوست^۱

۱- کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند تبریز- مرکز تحقیقات مواد نانوساختار

۲- دانشیار دانشکده مهندسی شیمی و مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند تبریز- مرکز تحقیقات مواد نانوساختار،

(a.babaluo@sut.ac.ir)*

۳- دانشیار دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند تبریز- مرکز تحقیقات مواد نانوساختار

چکیده

در این تحقیق ابتدا کوپلیمر پلی-آمید-پلی اتر سنتز شده، سپس غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی کوپلیمر پلی-آمید-پلی اتر بر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی تهیه و عملکرد این نوع غشاها در جداسازی جفت گازهای CO₂/N₂ مورد ارزیابی قرار گرفته است. اثر پارامترهای کلیدی غلظت محلول پلیمری و تعداد لایه‌های پلیمری پوشش داده شده بر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی، روی عملکرد غشاهای ساخته شده، بررسی شده است. همچنین ساختار شیمیایی و مورفولوژی کوپلیمر سنتز شده و غشاهای تهیه شده نیز از طریق آنالیزهای طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و میکروسکوپ نوری (OM) مورد مطالعه قرار گرفته، مشاهده شده است که در میان غشاهای تهیه شده با غلظت‌های مختلف محلول پلیمری ۲، ۱۰ و ۳۰٪ وزنی و تعداد دفعات مختلف پوشش‌دهی، غشاهای هیبریدی ساخته شده با چهار مرتبه پوشش‌دهی با محلول ۳۰٪ وزنی پلیمر، عملکرد بهتری را در جداسازی گاز CO₂ از خود نشان داده‌اند.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله :

دریافت ۳۰ فروردین ۱۳۸۸

دریافت پس از اصلاحات ۲۷ اردیبهشت ۱۳۸۸

پذیرش نهایی ۲۹ اردیبهشت ۱۳۸۸

کلمات کلیدی :

غشاهای هیبریدی

کوپلیمر پلی-آمید-پلی اتر

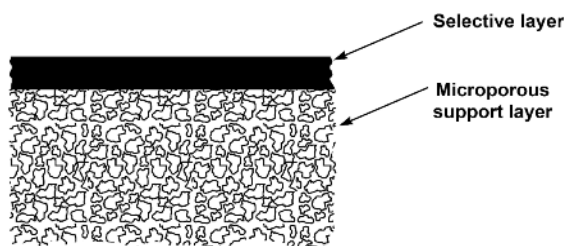
نانوکامپوزیت‌های سرامیکی

جداسازی گاز

۱- مقدمه

جداسازی گازهای CO_2/CH_4 ، $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ ، $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ و CO_2/N_2 بسیار مناسب هستند. در این غشاها، مولکولهای قطبی CO_2 و H_2S با گروه کربونیل فاز سخت کوپلیمر، برهمکنش قوی داشته، همچنین خاصیت الکترون دهنده گروههای آمین این برهمکنش را افزایش می‌دهد که منجر به افزایش حلالیت CO_2 و H_2S در غشا نسبت به نیتروژن و متان می‌گردد. از طرفی چرخش زنجیرها در فاز نرم پلی‌اتری عبوردهی لازم را برای گازهای CO_2 و H_2S تأمین می‌کند [۷]. برای گازهای قطبی نظیر سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن، عبوردهی با افزایش فشار افزایش می‌یابد اما برای گازهای غیرقطبی و کوچک نظیر نیتروژن نمودار عبوردهی بر حسب فشار دارای شیب کمتری است [۷،۸،۹،۱۰،۱۱،۱۲].

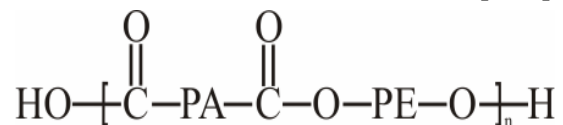
استفاده از غشاهای پلیمری به تنهایی به دلیل عبوردهی پایین آنها، عملکرد خوبی را در جداسازی نشان نمی‌دهد [۱۳]. در سالهای اخیر نوع جدیدی از غشاها تحت عنوان غشاهای هیبریدی تحولات چشم‌گیری در فرایندهای جداسازی گازها ایجاد کرده‌اند. این نوع غشاها شامل یک لایه چگال انتخاب‌پذیر بر روی یک نگهدارنده میکرو متخلخل هستند. ساختار کلی این نوع غشاها بطور نمایشی در شکل (۱) نشان داده شده است [۱۲].



شکل (۱): طرح غشاهای هیبریدی به طور نمایشی

اغلب از سیستم‌های هیبریدی آلی-آلی (لایه انتخاب‌پذیر پلیمری بر روی پایه‌های نگهدارنده پلیمری) برای جداسازی استفاده می‌شود. جایی که محیط خورنده، دمای بالا و فشارهای بالا نیاز نداشته باشیم،

پلی‌اتر بلاک آمیدها^۱ ترموپلاستیک الاستومرهایی هستند که شامل بلاک‌های سخت پلی‌آمید و بلاک‌های نرم پلی‌اتر می‌باشند. ساختار پلیمر بصورت یک زنجیر خطی از بخش‌های پلی‌اتر و پلی‌آمید است که در میان یکدیگر قرار گرفته‌اند. بخش‌های پلی‌آمید و پلی‌اتر از طریق اتصال‌های استر به یکدیگر متصل شده‌اند. ساختار شیمیایی آنها در زیر بطور نمایشی ارائه شده است [۴-۱].



که PE نشان دهنده بخش‌های پلی‌اتر و PA نشان دهنده بخش‌های پلی‌آمید است.

خواص ویژه و خاص این پلیمرها متأثر از طبیعت شیمیایی و مقدار نسبی هر یک از بخش‌های پلی‌آمید و پلی‌اتر است. ناسازگاری ترمودینامیکی بین دو بلاک پلی‌آمیدی و پلی‌اتری جدایش میکروفازی را در مورفولوژی کوپلیمر سبب شده که اختلاف قطبیت بالای دوفاز و تشکیل شبکه‌ای از پیوندهای هیدروژنی بین واحدهای پلی‌آمیدی از عوامل تشدید کننده این امر هستند. در مقابل، پیوند کووالانسی بین دو فاز مختلف از جدایش ماکروفازی در مورفولوژی کوپلیمر جلوگیری می‌کند. چندین خاصیت مهم ویژگی کل این گروه کوپلیمرها است: خواص مکانیکی بالا، عملکرد خوب در دماهای پایین، خواص دینامیکی نوب، قابلیت ترکیب-پذیری و فرایندپذیری آسان [۲،۳،۴،۵،۶].

غشاهای ساخته شده از PEBAها انتخاب‌پذیری خوبی در فرایندهای جداسازی گاز از خود نشان داده‌اند. در این غشاها، محدوده بلوری پلی‌آمید، استحکام مکانیکی و محدوده بی‌شکل پلی‌اتر عبوردهی بالا به دلیل حرکت زیاد زنجیره‌های اتری را تأمین می‌کند [۴]. عبوردهی گازهای مختلف از میان غشاهای ساخته شده از این کوپلیمرها، توسط محققان مختلفی مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که این غشاها در

¹ Poly(ether-block-amide) (PEBA)

همچنین ساختار شیمیایی و مورفولوژی کولیمر سنتز شده و غشاهای تهیه شده نیز از طریق آنالیزهای FT-IR، AFM، SEM و OM مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۲- تجربی

۲-۱ ساخت پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی

غشاهای نانوساختار سرامیکی به عنوان پایه‌های نگهدارنده غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی استفاده می‌شوند. روش ساخت آنها به این صورت است که ابتدا غشاهای سرامیکی لوله‌ای (قطر ۱۲ mm، ضخامت ۳ mm و طول ۷۵ mm) با استفاده از روش نوین شکل-دهی سرامیک‌های مهندسی تحت عنوان "قالبریزی ژل" ساخته می‌شوند [۱۸، ۱۹]. لایه‌های میانی پایه‌های نانوساختار به ترتیب با استفاده از پودرهای آلومینای زیرمیکرونی و نانومتری سنتز شده [۲۰، ۲۱]، به روش غوطه‌ورسازی کنترل شده روی سیستمهای نگهدارنده غشاها پوشش داده می‌شوند. لایه رویی نانومتری پایه-های نانوساختار با استفاده از فناوری نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از پودر آلومینای نانومتری به عنوان فاز زمینه (۶۰ nm) و پودر نانومتری زیرکونیا (۴۵ nm) [۲۲] به عنوان فاز دوم با نسبت وزنی ۶۱/۵ به ۳۸/۵ بر اساس نظریه فرکانس برخورد جزئی ذرات به روش غوطه‌ورسازی کنترل شده بر روی پایه‌ها پوشش داده می‌شوند [۲۳].

۲-۲ سنتز کولیمر پلی‌آمید-پلی‌اتر

مخلوطی از آدیپیک اسید (خریداری شده از شرکت Merck) و نایلون ۶ (خریداری شده از شرکت Sigma-Aldrich) در داخل راکتور شیشه‌ای مجهز به همزن مکانیکی و جریان گاز آرگون ریخته می‌شود. واکنش برای تشکیل پلی‌آمیدی با گروه‌های انتهایی کربوکسیلیک در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت انجام می‌شود. به راکتور محتوی نایلون ۶ با گروه‌های انتهایی کربوکسیلیک، پلی‌اتیلن اکساید (خریداری شده از شرکت Sigma-Aldrich) بر مبنای نسبت استوکیومتری مولی با توجه به مقدار نایلون ۶، کاتالیزور تترابوتوکساید تیتانیوم (خریداری شده از شرکت Merck) و پایدارکننده حرارتی Irganox1010 (خریداری شده از

غشاهای پلیمری به دلیل انتخاب‌پذیری خوب، زیاد استفاده می‌شوند. اما سیستم‌های هیبریدی آلی-غیرآلی در کنار مزایایی که دارند، دارای معایبی نیز هستند. غشاهای پلیمری عبوردهی و پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی پایینی دارند. بنابراین جایی که عبوردهی بالا، فشارهای بالا یا استحکام مکانیکی بالا لازم باشد باید به سراغ بقیه غشاها رفت. بهترین انتخاب در این مورد، استفاده از غشاهای غیرآلی مخصوصاً غشاهای سرامیکی است. با توجه به مزایا و معایب غشاهای پلیمری و سرامیکی، امروزه طراحی غشاهایی که ترکیبی از خواص مثبت غشاهای پلیمری و سرامیکی را دارا باشد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این سیستم‌ها تحت عنوان غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی نام برده می‌شوند. با استفاده از سیستم‌های هیبریدی آلی-غیرآلی شامل پایه‌های نگهدارنده سرامیکی و استفاده از لایه انتخاب‌پذیر پلیمری می‌توان از مزایای غشاهای سرامیکی نظیر استحکام مکانیکی، شیمیایی و حرارتی و عبوردهی بالا و در عین حال از انتخاب‌پذیری بالای غشاهای پلیمری استفاده کرد [۱۴، ۱۵]. پایه‌های نگهدارنده باید دارای عبوردهی بالا باشند و مقاومت کمی در برابر عبوردهی داشته باشند، لذا پایه‌های سرامیکی چند لایه‌ای با ساختار کنترل شده می‌توانند انتخاب مناسبی باشند. اخیراً برای کنترل ریزساختار قطعات سرامیکی، فرآیند ساخت را در مقیاس زیرمیکرونی و نانومتری کنترل می‌کنند. رسیدن به ریزساختارهایی یکنواخت و قابل کنترل که حفره‌ها به طور یکنواخت در ریزساختار غشاهای سرامیکی توزیع شده باشند، باعث می‌شود کارایی غشاها در فرآیندهای فیلتراسیون غشایی، به طور چشمگیری افزایش یابد که در سال‌های اخیر، نظر اکثر محققان را به خود جلب کرده است [۱۶، ۱۷].

در این تحقیق، کولیمر پلی‌آمید-پلی‌اتر سنتز شده، سپس غشاهای هیبریدی کولیمر پلی‌آمید-پلی‌اتر بر روی پایه‌های نانوساختار سرامیکی تهیه و عملکرد این نوع غشاها در جداسازی گازهای CO₂/N₂ مورد ارزیابی قرار گرفته است. اثر پارامترهای کلیدی؛ غلظت محلول پلیمری و تعداد لایه‌های پلیمری پوشش داده شده بر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی، بر روی عملکرد غشاهای ساخته شده بررسی شده است.

گرفته است.

۲-۵ آزمایشات عبوردهی گاز

آزمایشات عبوردهی گازها در یک مدول لوله‌ای با سطح مؤثر عبوردهی 227608 cm^2 برای گازهای خالص نیتروژن و دی‌اکسید کربن انجام می‌شود. فشار جریان بالادست (عبور نکرده) در محدوده ۶-۱ bar تغییر می‌کند. فشار جریان پایین‌دست (عبورکرده) همواره در فشار اتمسفریک نگه داشته می‌شود. دبی جریان عبورکرده از غشا با استفاده از یک فلومتر حبابی اندازه‌گیری می‌شود. عبوردهی جزء A از غشا توسط رابطه (۱) محاسبه می‌شود.

$$P_A = \left(\frac{J_A}{\Delta P} \right) \quad (1)$$

شار عبوری جزء J_A از غشا، A عبوردهی جزء P_A که اختلاف ΔP از غشا در واحد سطح در واحد زمان و A فشار در دو طرف غشا است. واحد متداول عبوردهی^۲ GPU^۲ بوده که GPU^۱ معادل $(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}) / (\text{cm}^3 \cdot \text{STP}) \cdot 10^{-6}$ است. انتخاب‌گری غشاها در حالت ایده‌آل (α_1) از نسبت عبوردهی گازهای دی‌اکسید کربن و نیتروژن نسبت به همدیگر در حالت خالص محاسبه می‌شود (رابطه (۲)).

$$\alpha_1 = \frac{J_{\text{CO}_2}}{J_{\text{N}_2}} \quad (2)$$

۳- ارائه نتایج و تحلیل یافته‌ها

۳-۱ پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی

برای کشیدن لایه‌های رویی پلیمری غشاها روی سیستم‌های نگهدارنده متخلخل برای جلوگیری از نفوذ مولکولهای پلیمر موجود در محلول پوشش‌دهی در حفرات سیستم‌های نگهدارنده، لازم است که اندازه حفرات سیستم نگهدارنده کوچکتر شود و سطوح بیرونی آنها باید اصلاح و ناهمواریهای موجود در سطوح بیرونی قطعه (از قبیل خطوط قالب) حذف شوند و قطعات برای کشیدن لایه‌های رویی پلیمری انتخاب‌پذیر، آماده

شرکت (Ciba Geigy) اضافه شده و واکنش کولیمیزاسیون ابتدا تحت فشار اتمسفریک به مدت ۲ ساعت و سپس تحت خلأ به مدت ۳ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد انجام می‌شود. کولیمیر تشکیل شده از راکتور خارج شده و در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شود.

۲-۳ ساخت غشاهای هیبریدی کولیمیر پلی‌آمید-

پلی‌اتر بر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی

غشاهای هیبریدی با استفاده از روش غوطه‌ورسازی^۱ ساخته می‌شوند. ابتدا محلول پلیمری در شرایط مختلف با غلظت‌های (۳۰-۲٪ وزنی) و دمای ۷۰-۸۰ درجه سانتیگراد و با استفاده از حلال‌های ۱- پروپانول و اسید فرمیک با نسبت حجمی ۲/۳ تهیه می‌شود. مخلوط مورد نظر به مدت چند روز همزده شود تا محلولی کاملاً شفاف حاصل شود. سپس سطح پایه‌های غشاهای هیبریدی با استفاده از محلول تهیه شده پوشش داده می‌شوند. اجازه داده می‌شود تا حلال به مدت ۲۴ ساعت در آن در دمای ۷۰-۸۰ درجه سانتیگراد تبخیر شود. برای تبخیر بیشتر حلال، غشاها در آن خلأ نیز به مدت ۲۴ ساعت خشک می‌شوند.

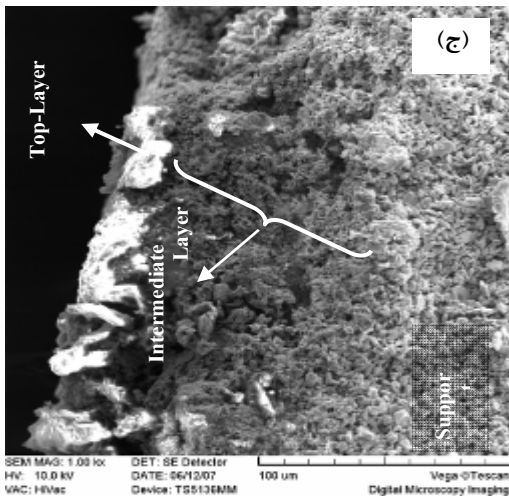
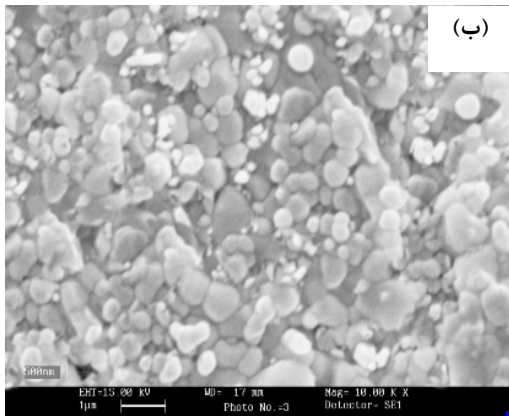
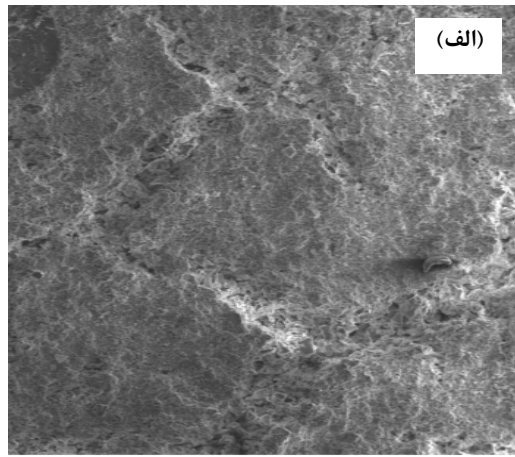
۲-۴ روش‌های شناسایی کولیمیر سنتز شده و

غشاهای هیبریدی تهیه شده

حضور گروه‌های استری بین بخش‌های آمید و اتر در ساختار کولیمیر سنتز شده با استفاده از طیف FTIR (UNICAM Matson 1000, in the wave number range 400-4000 cm^{-1}) مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه مورفولوژی کولیمیرهای سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی AFM, Dual Scope Tm C-21 scanning probe optical (microscope) انجام شده است. همچنین مورفولوژی سطح و سطح مقطع پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی و توپوگرافی سطح غشاهای هیبریدی تهیه شده به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM, (CamScan MV2300) و میکروسکوپ نوری (OM, Olympus PMG3) مورد بررسی قرار

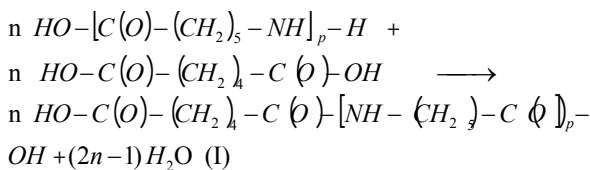
² Permeance

¹ Dip-Coating



شکل (۲): تصاویر SEM (الف) و (ب) سطح با بزرگنمایی-های مختلف و (ج) سطح مقطع پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی

- مرحله اول سنتز کوپلیمر:



شوند. چنانچه اشاره گردید لایه‌های میانی و رویی پایه-های نانوساختار به ترتیب با استفاده از پودرهای آلومینای زیرمیکرونی و نانومتری و زیرکونیای نانومتری با روش غوطه‌ورسازی کنترل شده روی سیستم‌های نگهدارنده غشاها پوشش داده می‌شوند. با کشیدن لایه‌های میانی زیرمیکرون علاوه بر ایجاد سطوحی صاف، اندازه حفرات نیز به اندازه مورد نیاز ریزتر شده‌اند به طوریکه از نفوذ ذرات نانومتری (آلومینا و زیرکونیا) لایه رویی پایه‌های نانوکامپوزیتی در حفرات سیستم نگهدارنده جلوگیری می‌شود. در لایه رویی نانوکامپوزیتی، توزیع یکنواخت ذرات نانومتری زیرکونیا در زمینه آلومینا مانع از تجمع و رشد ذرات شده و رسیدن به ساختارهای نانومتری را در سطح سیستم نگهدارنده، منجر شده است. با انجام مراحل پوشش‌دهی کیفیت سطح غشاها، مرحله به مرحله مطلوب‌تر شده و سطحی یکنواخت‌تر با ترک‌های کوچکتر حاصل می‌شود. مورفولوژی سطح و سطح مقطع پایه-های سرامیکی نانوکامپوزیتی ساخته شده، توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی و تصاویر حاصل در شکل (۲) ارائه شده است.

همانطور که از شکل (۲) مشاهده می‌شود پایه‌های نگهدارنده نانوکامپوزیتی ساخته شده دارای سطحی یکنواخت و بدون ترک هستند. همچنین تصویر SEM مربوط به سطح مقطع نمونه‌های بدست آمده نیز نشان دهنده ساختارهای چند لایه‌ای برای پایه‌های سرامیکی نانوکامپوزیتی ساخته شده است.

۲-۳ کوپلیمر پلی‌آمید-پلی‌اتر

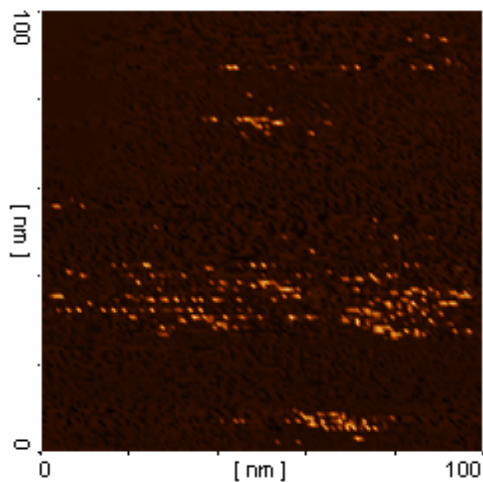
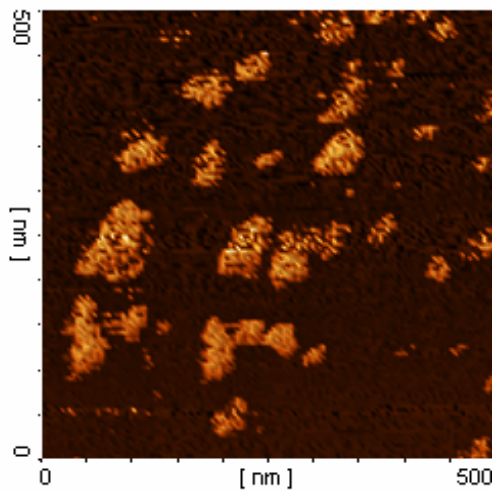
سنتز این کوپلیمر شامل دو مرحله بستن انتهای زنجیر با گروه کربوکسیل^۱ و کوپلیمریزاسیون^۲ است. در مرحله اول به منظور ایجاد اتصالات استری بین دو بلاک، گروه آمین موجود در پلی‌آمید با گروه‌های کربوکسیل موجود در آدیپیک اسید جایگزین می‌شود.

¹ End Capping

² Copolymerization

مشخصه‌های پیوندهای گروه‌های آمیدی است. همچنین پیک موجود در طول موج 1100 cm^{-1} (نقطه E در شکل ۳) به نوار کششی متقارن گروه اتری منسوب است. حضور یک پیک جذب در طول موج 1730 cm^{-1} که مربوط به هیچ کدام از پیک‌های مشخصه پلی‌آمید و پلی-اتر نیست و از مشخصه‌های نوار جذبی کربونیل گروه استری است، بیانگر ایجاد اتصالات استری در ساختار کوپلیمر سنتز شده می‌باشد.

مورفولوژی و ریزساختار کوپلیمر سنتز شده توسط تصاویر AFM بررسی شده نتایج حاصل بیانگر وجود ساختارهای جدایش یافته میکروفازی در این کوپلیمر بوده است (شکل ۴).

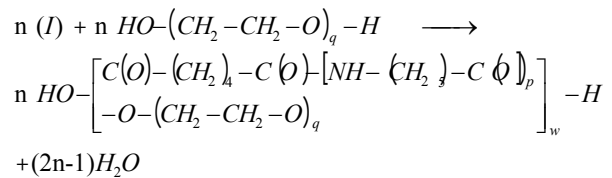


شکل (۴): تصاویر AFM از ریزساختار کوپلیمر سنتز شده در بزرگنمایی‌های مختلف

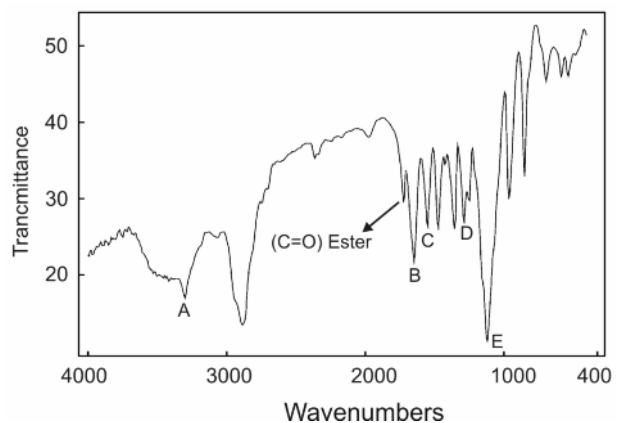
در تصاویر AFM مناطق سخت پلی‌آمیدی و نرم پلی‌اتری به ترتیب با رنگ‌های روشن و تیره مشخص

در مرحله بعد، واکنش پلیمری شدن با پلی‌اتر انجام می‌شود. جهت کنترل جرم مولکولی و رسیدن به ساختارهای بلوکی، نسبت واکنشگرها به دقت کنترل می‌گردد.

- مرحله دوم (نهایی) سنتز کوپلیمر:



همانطور که در مرحله دوم سنتز کوپلیمر نشان داده شده است، بلاک‌های سخت و نرم از طریق گروه‌های استر به یکدیگر متصل شده‌اند. یکی از مشخصه‌های مطرح در سنتز کوپلیمرهای پلی‌آمید-پلی‌اتر، حضور گروه‌های استری در ساختار کوپلیمر سنتز شده است که از واکنش گروه‌های کربوکسیلیک نایلون ۶ با گروه‌های هیدروکسیل پلی‌اتیلن اکساید حاصل شده است. جهت اطمینان از حضور این گروه‌ها در ساختار ماده حاصل و نیز تشخیص کوپلیمر نسبت به نوع آلیاژی، از طیف-سنجی FT-IR استفاده شده است. طیف FT-IR مربوط به کوپلیمر نایلون ۶-پلی‌اتیلن اکساید سنتز شده در شکل (۳) ارائه شده است.



شکل (۳): طیف FT-IR از نمونه کوپلیمر سنتز شده (پیک‌های مشخصه گروه آمیدی: A, B, C, D و پیک مشخصه گروه اتری: E)

بررسی طیف FT-IR کوپلیمر سنتز شده، نشان دهنده پیک‌هایی در اعداد موج $1646, 1542, 1284\text{ cm}^{-1}$ و 3300 (نقاط A, B, C, D در شکل ۳) بوده که از



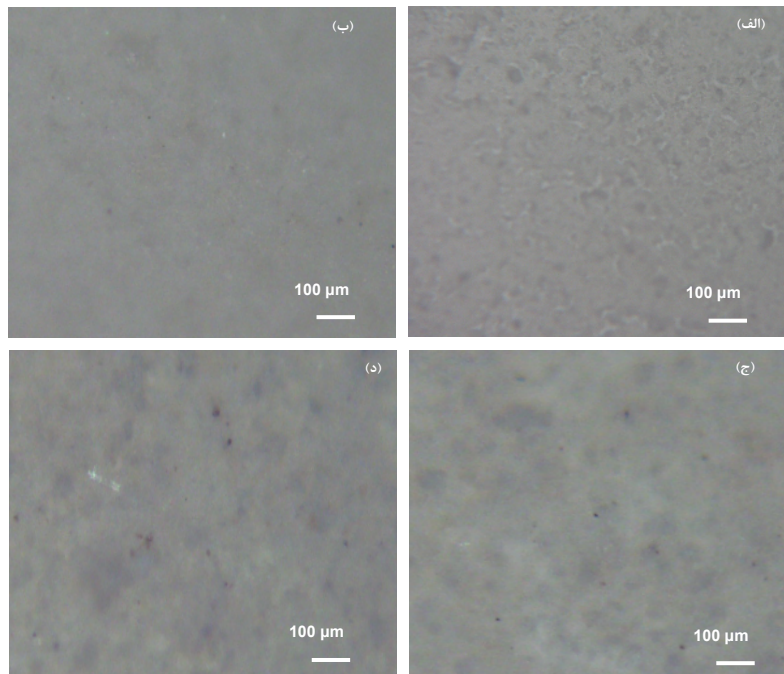
شکل (۵): غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی چند لایه کوپلیمر پلی آمید-پلی اتر

مورفولوژی سطح غشاهای مختلف هیبریدی تهیه شده بر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی با استفاده از تصاویر OM مورد بررسی قرار گرفته و در شکل (۶) نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپ نوری حاصل از سطح غشاهای هیبریدی نشان می‌دهند که هیچ گونه ترک و یا نقص در مقیاس ماکروسکوپی در ساختار غشا وجود ندارد.

شده اند. چنانچه از تصاویر ارایه شده مشخص است، علاوه بر پدیده جدایش میکروفازی در ریزساختار کوپلیمر، فاز سخت آمیدی بطور یکنواخت و همگن در فاز نرم زمینه اتری توزیع شده است. شایان ذکر است که نمونه سنتز شده با ریزساختار جدایش‌یافته میکروفازی دارای مورفولوژی تک‌توزیعی از حوزه‌های آمیدی با ریزساختارها و ابعاد نانومتری در فاز زمینه اتری است. بدیهی است که این نوع ریزساختارها و توزیع یکنواخت فاز سخت آمیدی در زمینه اتری، می‌تواند شرایط لازم و نقش موثر را روی عملکرد لایه‌های پلیمری در جداسازی گازها (از قبیل CO_2 و H_2S) فراهم نماید.

۳-۳ غشاهای هیبریدی کوپلیمر پلی آمید-پلی اتر بر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی

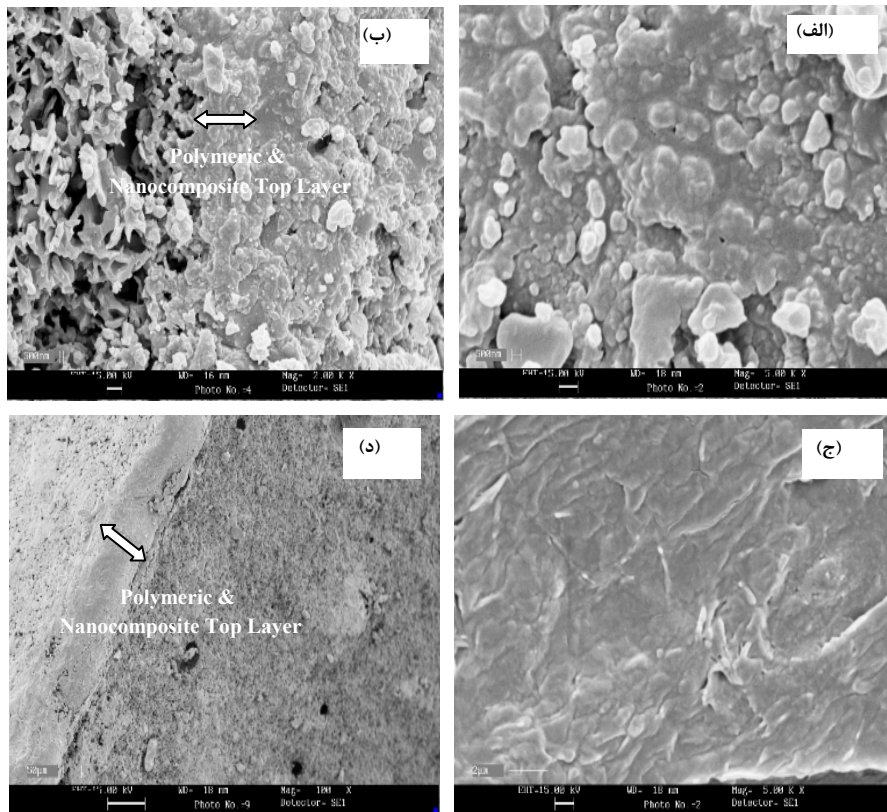
لایه رویی پلیمری انتخاب‌پذیر غشاهای هیبریدی چند لایه، با روش غوطه‌ورسازی کنترل شده بر روی پایه‌های نانوساختار کشیده شده است. چند نمونه از غشاهای هیبریدی ساخته شده با قطر حدود ۱۳ mm و طول ۷۰ mm و ضخامت حدود ۳/۲ mm در شکل (۵) نشان داده شده است.



شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ نوری سطح غشاهای هیبریدی آلی-غیرآلی (الف) قبل از پوشش‌دهی با محلول پلیمری، بعد از پوشش‌دهی با محلول پلیمری (ب) ۳٪ وزنی، (ج) ۱۰٪ وزنی و (د) ۳۰٪ وزنی

ولی نکته قابل توجه در این تصاویر این است که در غلظتهای بالاتر، لایه پلیمری تشکیل شده روی پایه‌های نانوکامپوزیتی از یکنواختی و ضخامت بالاتری برخوردار هستند.

برای بررسی دقیقتر مورفولوژی غشاهای هیبریدی ساخته شده، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است. تصاویر ارایه شده در شکل (۷) نشان می‌دهد که در مقیاس میکروسکوپی نیز هیچگونه ترک و یا نقصی در ریزساختار غشاها وجود ندارد.



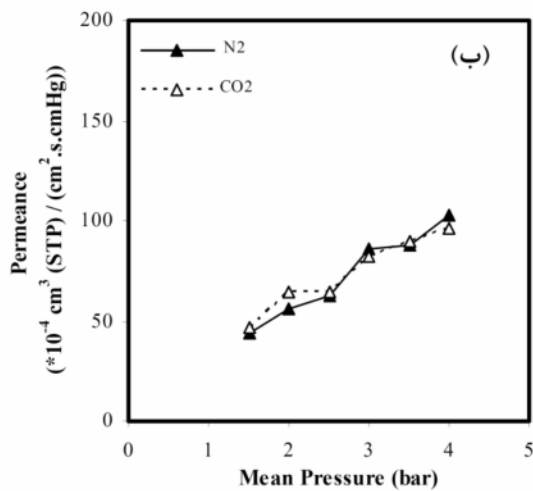
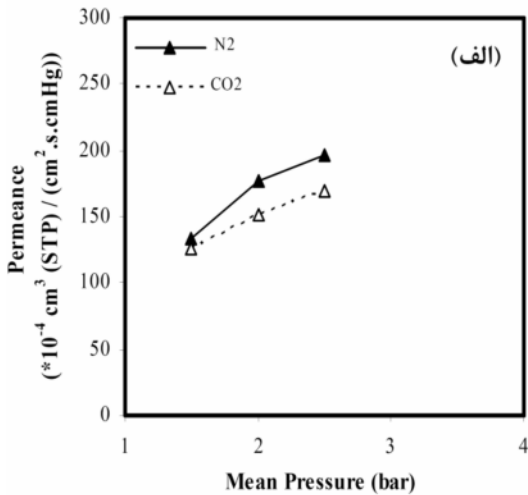
شکل (۷): تصاویر SEM از سطح و سطح مقطع غشاهای هیبریدی تهیه شده با چهار مرتبه پوشش‌دهی از محلول (الف) و (ب) ۱۰٪ وزنی و (ج) و (د) ۳۰٪ وزنی کopolymer بر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی

عبوردهی این غشاها نسبت به پایه‌های سرامیکی بدون لایه پلیمری به ویژه در دفعات بالای پوشش‌دهی، کاهش یافته است اما انتخاب‌پذیری این نوع غشاها برای مخلوط CO_2/N_2 در محدوده مکانیزم نودسون (≈ 0.8) بوده عملکرد خاصی برای جداسازی CO_2 نشان ندادند. به همین دلیل، پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی با محلول-های پلیمری با غلظتهای بالاتر (۱۰ و ۳۰٪ وزنی) پوشش داده شده و مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج عبوردهی و انتخاب‌پذیری غشاهای ۱ و ۲ مرتبه پوشش داده شده با محلول پلیمری ۱۰٪ وزنی، بهبود قابل توجهی را در عملکرد غشاها نشان ندادند اما میزان عبوردهی غشاهای ۳ و ۴ مرتبه پوشش داده شده

۳-۴ عملکرد غشاهای هیبریدی در جداسازی گازها

غشاهای هیبریدی مختلف، داخل مدول غشایی ساخته شده قرار گرفته و عملکرد آنها در محدوده فشارهای ۱-۶ bar و دمای محیط برای گازهای خالص نیتروژن و دی‌اکسید کربن بررسی شده است. پایه‌های نگهدارنده نانوکامپوزیتی سرامیکی با محلول پلیمری با غلظت‌های مختلف ۳، ۱۰ و ۳۰٪ وزنی پلیمر با تعداد دفعات ۱-۴ مرتبه پوشش داده شده و میزان عبوردهی گازهای N_2 و CO_2 از غشاهای هیبریدی چند لایه اندازه‌گیری شده است. میزان عبوردهی برای غشاهای هیبریدی ساخته شده با محلول ۳٪ وزنی پلیمر، نشان داد که اگرچه



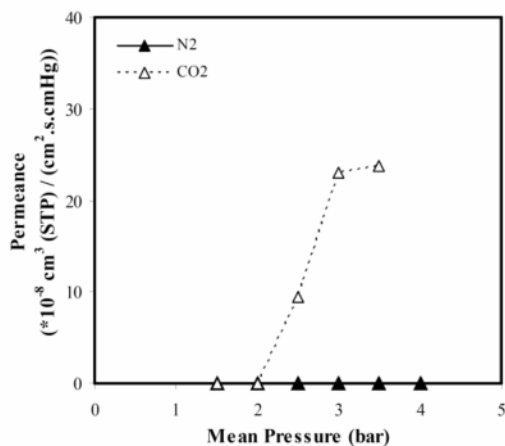
شکل (۸): عبوردهی گازهای N₂ و CO₂ از غشاهای هیبریدی ساخته شده از محلول ۱۰٪ وزنی کوپلیمر با (الف) سه مرتبه و (ب) چهار مرتبه پوشش‌دهی

در نهایت، پایه‌های نگهدارنده نانوکامپوزیتی با محلول ۳۰٪ وزنی پلیمر چهار مرتبه پوشش داده شدند که نتایج عبوردهی حاصل بصورت تابعی از فشار متوسط در شکل (۱۰) ارائه شده است. چنانچه از نتایج عبوردهی این غشا مشخص است، غشای هیبریدی سنتز شده هیچ گونه عبوردهی برای گازهای غیرقطبی (N₂) نشان نداده ولی عبوردهی آن برای گاز CO₂ در فشارهای بالاتر از ۲ اتمسفر قابل قبول است. به عبارتی دیگر انتخاب‌پذیری ایده‌آل این نوع غشاها برای جفت گازهای CO₂/N₂ به سمت بی‌نهایت میل می‌کند. دلیل این رفتار می‌تواند این باشد که لایه کاملی از پلیمر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی تشکیل شده و مکانیزم حلالیت-

با محلول پلیمری ۱۰٪ وزنی، بطور قابل توجهی نسبت به پایه‌های نگهدارنده کاهش یافته (شکل ۸) که نشان می‌دهد لایه پلیمری نسبتاً مطلوبی بر روی پایه‌های سرامیکی کشیده شده است تصاویر SEM نیز آن را تایید می‌کند (شکل ۷ الف و ب). همچنین انتخاب‌پذیری نیز از مقادیر به دست آمده بر اساس مکانیزم نفوذ نودسون بالاتر رفته که این نیز نشان می‌دهد مکانیزم حلالیت-نفوذ یعنی مکانیزم حاکم در غشاهای غیرمتخلخل پلیمری، می‌تواند در میزان عبور گازها از این نوع غشاها نقش حائز اهمیتی داشته باشد. اما همچنان انتخاب‌پذیری بدست آمده نیازمند بهبود بوده و باید افزایش یابد.

چنانچه از شکل ۸ الف و ب مشخص است با افزایش تعداد دفعات پوشش‌دهی، عبوردهی گازها بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد. ولی به دلیل اینکه با محلول پلیمری ۱۰٪ وزنی، لایه یکپارچه پلیمری روی پایه‌های سرامیکی نانوکامپوزیتی تشکیل نشده است (شکل ۷ الف و ب) نمی‌توان عملکرد بالایی را در جداسازی گاز CO₂ با این غشاها، انتظار داشت.

برای بهبود عملکرد غشاها و افزایش انتخاب‌پذیری، از محلول‌های پلیمری با غلظت بالا برای پوشش‌دهی لایه پلیمری استفاده گردید. برای این منظور، پایه‌های نگهدارنده نانوکامپوزیتی، با محلول ۳۰٪ وزنی پلیمر سه مرتبه پوشش داده شدند و عبوردهی و انتخاب‌پذیری غشاهای هیبریدی تهیه شده برای گازهای N₂ و CO₂ اندازه‌گیری شد که نتایج حاصل بصورت تابعی از فشار متوسط در شکل (۹) ارائه شده است. همانطور که از نتایج حاصل مشخص است غشاهای ساخته شده با ۳ مرتبه پوشش‌دهی با محلول ۳۰٪ وزنی کوپلیمر، انتخاب‌پذیری بالاتر از یک را برای دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن نشان می‌دهند که بیانگر غالب بودن مکانیزم حلالیت-نفوذ در عملکرد این نوع غشاها است. البته این نتایج نشانگر عملکرد مطلوب در فرایند جداسازی غشایی گاز CO₂ نبوده که دلیل آن احتمالاً مربوط به عدم تشکیل لایه پلیمری کاملاً یکنواخت روی پایه‌های نانوکامپوزیتی باشد.



شکل (۱۰): عبوردهی گازهای N₂ و CO₂ بر حسب فشار متوسط در غشاهای ساخته شده از محلول پلیمری ۳۰٪ وزنی کوپلیمر با چهار مرتبه پوشش‌دهی

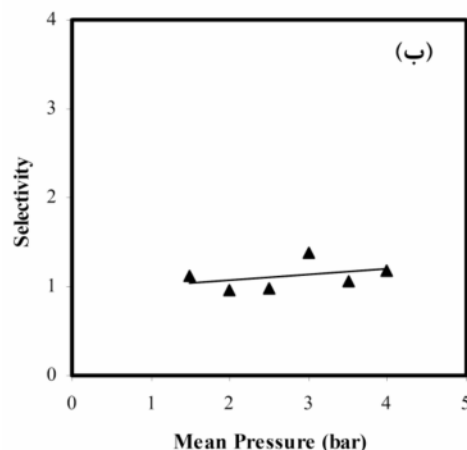
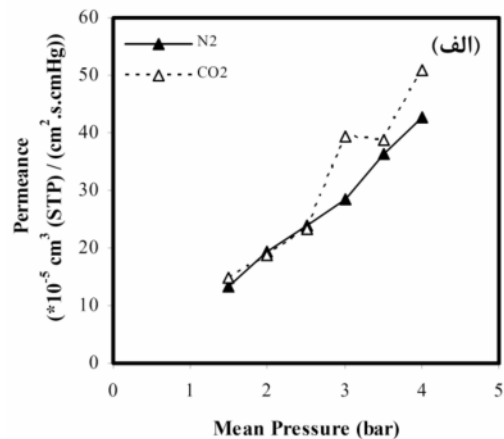
۴- جمع بندی

در این تحقیق، کوپلیمر پلی‌آمید-پلی‌اتر سنتز شد، سپس غشاهای هیبریدی کوپلیمر پلی‌آمید-پلی‌اتر بر روی پایه‌های نانوکامپوزیتی سرامیکی با روش غوطه-ورسازی کنترل شده تهیه و عملکرد این نوع غشاها در جداسازی جفت گازهای CO₂/N₂ مورد ارزیابی قرار گرفت.

تصاویر AFM مربوط به کوپلیمر سنتز شده نشان داد که پدیده جدایش میکروفازی در ریز ساختار کوپلیمر در مقیاسهای نانومتری به خوبی اتفاق افتاده است. همچنین تصاویر SEM نیز تأیید کردند که پایه‌های نگهدارنده نانوکامپوزیتی ساخته شده دارای سطحی یکنواخت و بدون ترک هستند. استفاده از لایه نانوکامپوزیتی در ساخت لایه رویی پایه‌های نگهدارنده نانوساختار سرامیکی باعث ایجاد لایه‌ای با حفرات نانومتری، با توزیع حفرات یکنواخت و سطحی عاری از ترک روی سطح پایه‌های نگهدارنده سرامیکی می‌شود. این لایه نانومتری، از نفوذ پلیمر به داخل حفرات پایه نگهدارنده سرامیکی چند لایه جلوگیری می‌کند.

تصاویر میکروسکوپ نوری حاصل از مناطق مختلف سطح غشاهای هیبریدی تهیه شده، نشان می‌داد که هیچ گونه ترک و یا نقص در ساختار غشا وجود نداشته و عیوب احتمالی موجود در سطح نیز اصلاح

نفوذ در این نوع غشاها، مکانیزم غالب می‌باشد وجود چنین ساختارهایی، در تصاویر SEM نیز کاملاً تأیید می‌شود (شکل ۷ ج و د). در این حالت، مولکول‌های قطبی CO₂ با گروه کربونیل فاز سخت کوپلیمر، برهم‌کنش قوی داشته، همچنین خاصیت الکترون‌دهندگی گروه‌های آمین این برهم‌کنش را افزایش می‌دهد که منجر به افزایش حلالیت CO₂ در لایه رویی پلیمری غشا نسبت به نیتروژن می‌گردد. البته عبوردهی گازها در این شرایط به شدت کاهش یافته است که یکی از دلایل اصلی آن می‌تواند ضخامت بالای لایه پلیمری باشد که با بهینه کردن شرایط فرایند پوشش‌دهی می‌توان به شرایط مطلوب‌تری دست یافت که کارهای تحقیقاتی در این زمینه همچنان ادامه داشته و در حال انجام است.



شکل (۹): (الف) عبوردهی گازهای N₂ و CO₂ بر حسب فشار متوسط در غشاهای ساخته شده از محلول پلیمری ۳۰٪ وزنی کوپلیمر با سه مرتبه پوشش‌دهی و (ب) انتخاب‌پذیری این نوع غشاها

[12] Final Report by Membrane Technology and Research; "Low-Quality Natural Gas Sulfur Removal/Recovery", 1998.

[13] H. X. Rao, F. N. Liu, Zi. Y. Zhang; "Journal of Membrane Science", 303 (2007) 132–139.

[۱۴] سید سیاوش مدائنی؛ "غشاهای و فرآیندهای غشایی"، انتشارات طاق بستان، ۱۳۸۱.

[15] P.T. Cardew, M.S. Le; "Membrane Processes: A Technology Guide", Athenaum Press Ltd., Gate Shead, Tyne and Wear, UK, 1998.

[16] A. Tavolaro, E. Drioli; "Advanced Materials", 11(12) (1999) 975–996.

[17] G. E. Romanos, Th. A. Steriotis, E. S. Kikkinides, N. K. Kanellopoulos, J. D. F. Ramsay, P. Langlois and S. Kallus; "Journal of European Ceramic Society", 21 (2001) 119–126.

[18] A.A. Babaluo, M. Kokabi, M. Manteghian, R. Sarraf Mamoori; "Journal of European Ceramic Society", 24 (2004) 3779.

[19] B. Bayati, A. A. Babaluo; "11th National Iranian Chemical Engineering Congress", Tehran, Iran, (2006).

[20] P. Ahmadian Namini, A.A. Babaluo, M. Peyravi, M. Akhfish, E. Jannatdoust; "Chemical Engineering Congress (IChEC 2008)", Kish Island, Iran, (2008).

[21] M. Tahmasebpour, A.A. Babaluo; Kish "Powder Technology", 191 (2009) 91-97.

[22] M. Tahmasebpour, A.A. Babaluo, M.K. Razavi Aghjeh; "Journal of the European Ceramic Society", 28 (2008) 773-778.

[23] H. Karimian and A.A. Babaluo; "International Seminar on Polymer Science and Technology", Amir Kabir University, Tehran, I.R.Iran., (2005).

شده است. در بررسی عملکرد این غشاهای جداسازی گازها مشاهده شد که در میان غشاهای هیبریدی تهیه شده با غلظت‌های مختلف محلول پلیمری ۳، ۱۰ و ۳۰٪ وزنی و تعداد دفعات مختلف پوشش‌دهی، غشاهای هیبریدی ساخته شده با چهار مرتبه پوشش‌دهی با محلول ۳۰٪ وزنی پلیمر، عملکرد مطلوب‌تری را در جداسازی جفت گازهای CO_2/N_2 از خود نشان دادند.

مراجع

[1] G. Hatfield, Y. Guo, W. Killinger; "Macromolecules", 26 (1993) 6350-6353.

[2] N. Alberola; "Journal of Applied Polymer Science", 36 (1988) 787-804.

[3] N.R. Legge, G. Holden, H.E. Schroeder; "Thermoplastic elastomers: a comprehensive review", New York, Hanser Publishers, (1987), Chapter 9.

[4] L. Liu, A. Chakma, X. Feng; "Journal of Membrane Science", 235 (2004) 43-52.

[5] R. J. Gaymans, P. Schwering, G. L. de Haan; "Polymer", 30 (1989) 974-977.

[6] Y. Yu, W. Jo; "Journal of Applied Polymer Science", 54 (1994) 585-591.

[7] G. Chatterjee, A.A. Houde, S.A. Stern; "Journal of Membrane Science", 135 (1997) 99–106.

[8] J.H. Kim, S.Y. Ha, Y.M. Lee; "Journal of Membrane Science", 190 (2001) 179–193.

[9] B. Wilks, M.E. Rezac; "Journal of Applied Polymer Science", 85 (2002) 2436–2444.

[10] V.I. Bondar, B.D. Freeman, I. Pinnau; "J. Polym. Sci. Polym. Phys.", 37 (1990) 2463–2475.

[11] V.I. Bondar, B.D. Freeman, I. Pinnau; "J. Polym. Sci. Polym. Phys.", 38 (2000) 2051–2062.

Fabrication and investigation of performance of poly amide- poly ether copolymer hybrid membranes based on the nanostructure ceramic supports in CO₂ & N₂ separation

M. Akhfash Ardestani¹, A. A. Babaluo², M. Peyravi¹, M. R. Aghjeh³, E. Jannatdoust¹

1. M.Sc. of Chemical Engineering, Sahand University of Technology-(NMRC)

2. Associate Prof. of Chemical and Polymer Engineering Departments, Sahand University of Technology-(NMRC)

3. Associate Prof. of Polymer Engineering Department, Sahand University of Technology-(NMRC)

Nanostructure Materials Research Center (NMRC)

ARTICLE INFO

Article history :

Received 19 April 2009

Received in revised form 17 May 2009

Accepted 19 May 2009

Keywords:

Hybrid membranes

Polyamide-polyether copolymer

Ceramic nanocomposites

Gas separation

ABSTRACT

In this work, polyamid-polyether block copolymer (PEBA) was synthesized as a selective top layer of nanostructure ceramic supports and their performance on separation of polar (CO₂) and non-polar (N₂) gases were evaluated. The effects of several parameters such as polymer solution concentration and number of coated layers on the performance of prepared composite membranes were investigated. PEBA/ceramic nanocomposite membranes were fabricated by dip-coating of ceramic nanocomposite porous support in 3, 10 and 30 wt. % of copolymer solutions with different dip-coating steps. Chemical and morphological studies on the synthesized copolymer and hybrid membranes were carried out by FT-IR spectroscopy, Atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). The results showed that hybrid membranes with 30 wt. % of copolymer solution with 4 dip-coating steps had better performance in the separation of CO₂ and N₂ processes.

All rights reserved.