

ارتباط عبورپذیری و نفوذ گازهای دی‌اکسید کربن و متان با حجم آزاد کسری در غشاهای آمیزه‌ای پلی (اتر-قطعه-آمید) و کوپلیمر پایه وینیل استات

حسین بی‌آزار^۱، مرتضی خوش‌بین^۱، مهدی عبداللهی^{۱*} و قادر خان بابایی^۲

۱- گروه مهندسی فرآیندهای پلیمریزاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۲- گروه پلیمری و پتروشیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۵/۷/۲۵

چکیده

غشاهای آمیزه‌ای از پلی (اتر-قطعه-آمید) و کوپلیمر وینیل استات/دی‌بوتیل مالئات به‌روش ریخته‌گیری محلولی تهیه شدند. نتایج آزمون عبورپذیری گاز نشان داد که افزایش مقدار کوپلیمر وینیل استات/دی‌بوتیل مالئات در آمیزه پلی (اتر-قطعه-آمید) باعث افزایش انتخاب‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن (CO_2) نسبت به گاز متان (CH_4) در غشاهای تولید شده تا دو برابر مقدار اولیه شد، در حالی که عبورپذیری هر دو این گازها نسبت به ماتریس اولیه کاهش یافت. با محاسبه مقادیر نفوذپذیری و حلالیت گاز CO_2 در غشاها، این نتیجه حاصل شد که کاهش عبورپذیری غشاء به دلیل کاهش نفوذپذیری گاز از غشای آمیزه‌ای است. برای فهم بیشتر این موضوع، مقدار حجم آزاد کسری (FFV) در ماتریس هر نمونه با استفاده از دو روش متفاوت، یک بار بدون توجه به گاز عبوری و بار دوم با در نظر گرفتن نوع گاز عبوری محاسبه و مشاهده شد که با افزایش مقدار کوپلیمر وینیل استات/دی‌بوتیل مالئات در ماتریس، حجم آزاد ماتریس کاهش می‌یابد. ارتباط میان مقادیر محاسبه‌شده حجم آزاد ماتریس با مقادیر نفوذپذیری و عبورپذیری گازها به کمک روابط موجود برای پلیمرها برقرار گردید و مشاهده شد، داده‌های نفوذپذیری و عبورپذیری اندازه‌گیری‌شده از غشاها و مقادیر محاسبه‌شده از FFV به خوبی در روابط مربوطه صدق می‌کنند.

کلمات کلیدی: پلی (اتر-قطعه-آمید)، کوپلیمر پایه وینیل استات، غشای آمیزه‌ای، حجم آزاد کسری، دی‌اکسیدکربن.

مقدمه

تحقیقات جداسازی گازها را به‌سمت استفاده از غشاها تغییر داده است [۱-۳]. در سال‌های اخیر، غشاهای پلیمری مختلفی از طریق اختلاط ماتریس با نانوذرات یا سایر انواع پلیمرها با هدف بهبود خواص گوناگون تهیه و بررسی شده‌اند [۴-۹].

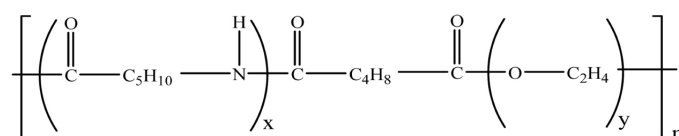
مشکلات فرآیندی گسترده‌ای که در حین روش‌های صنعتی جدا کردن CO_2 وجود دارند رویکرد

این کار هر چند که انتخاب‌پذیری CO_2 نسبت به CH_4 به دلیل ایجاد برهم‌کنش چهارقطبی میان CO_2 و گروه‌های استات، با افزایش مقدار کوپلیمر پایه پلی‌وینیل‌استات، افزایش پیدا کرد اما مقدار عبورپذیری CO_2 تا حدی کاهش یافت.

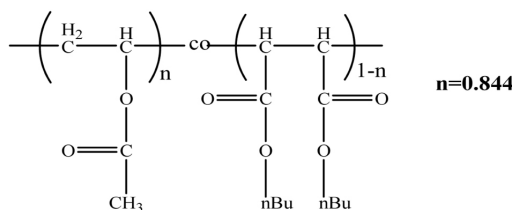
مطالعات زیادی برای تخمین عبورپذیری گازهای مختلف از غشاها انجام شده است [۲۲]. یکی از مهم‌ترین نظریه‌ها در این زمینه که بر پایه روش مشارکت گروه^۳ تنظیم شد، توسط لی و با استفاده از مفهوم حجم آزاد ارائه شد [۲۳]. در این روش $(V - V_0)$ به عنوان حجم آزاد مخصوص تعریف شد که در آن V حجم مخصوص پلیمر است که از چگالی به دست می‌آید و V_0 حجم مخصوص زنجیرهای پلیمر است که به کمک روش مشارکت گروه بانندی^۴ محاسبه می‌شود [۲۴-۲۷]. در روش بانندی از حجم واندروالس گروه‌های تشکیل‌دهنده واحد تکراری پلیمر استفاده می‌شود. پارک و پاول دریافتند که مقدار حجم آزاد ماتریس به نوع گاز عبوری وابسته است [۲۵]. آنها با تعریف ضرایب تصحیح برای هر گروه تشکیل‌دهنده ساختارهای شیمیایی و بسته به نوع گاز، مقادیر تصحیح شده حجم آزاد را به دست آوردند و درستی آن را برای بیش از ۱۰۰ نوع پلیمر سنجیدند.

دو پارامتر عبورپذیری و انتخاب‌پذیری، از مهم‌ترین مشخصات کاربردی غشاها هستند. مقدار عبورپذیری گاز از غشاء به صورت معمول از حاصل ضرب دو پارامتر نفوذپذیری و حلالیت گاز در غشاء به دست می‌آید. نفوذپذیری گاز، متأثر از حجم آزاد، یعنی مقدار فضای خالی است که در ماتریس پلیمر وجود دارد. حلالیت گاز نیز از میزان برهم‌کنش‌های فیزیکی و شیمیایی که میان گاز و پلیمر وجود دارد، تعیین می‌شود. انتخاب‌پذیری غشاء نیز از نسبت عبورپذیری دو گاز مربوطه به دست می‌آید [۱۰].

استفاده از کوپلیمر قطعه‌ای پلی (اتر-قطعه-آمید) تحت نام تجاری پی‌بکس^۱ (شکل ۱) به دلیل عبورپذیری خوب آن نسبت به CO_2 بسیار مورد توجه بوده و تلاش‌های زیادی در جهت بهبود خواص آن انجام گرفته است [۱۰-۱۷]. در بسیاری از پژوهش‌های انجام شده اگرچه موفقیت‌های خوبی در زمینه افزایش عبورپذیری CO_2 حاصل شده اما بهبود انتخاب‌پذیری CO_2 نسبت به گازهایی چون CH_4 به ندرت امکان‌پذیر بوده است [۱۸-۲۰]. به دلیل اهمیت جداسازی CO_2 از CH_4 در فرآیندهای صنعتی، افزایش CO_2 -دوستی^۲ غشاهای پایه پی‌بکس به کمک اختلاط آنها با پلیمرهای پایه وینیل‌استات (شکل ۱) بررسی شد [۲۱]. در



Pebax 1657 x/y=0.4/0.6



شکل ۱ ساختار شیمیایی (الف) پی‌بکس گرید ۱۶۵۷ [۱۷] و (ب) کوپلیمر وینیل‌استات/دی‌بوتیل مالئات [۲۹].

1. Pebax
2. CO_2 -Philicity
3. Group Contribution Method
4. Bondi

زیادی وابسته است اما همان طور که قبلا گفته شد مقدار حجم آزاد ماتریس مهم ترین عامل تعیین کننده آن می باشد [۲۶]. پژوهش های زیادی که در این حوزه انجام شده است نشان می دهد که رابطه نفوذپذیری و عبورپذیری گاز از غشاء به ترتیب توسط روابط ۴ و ۵ قابل ارائه است [۲۷ و ۲۸]:

$$D = Z \exp(-B / FFV) \quad (4)$$

$$P = D \times S = Z' \exp(-B / FFV) \quad (5)$$

در روابط بالا Z' ، Z و B ثوابت معادله هستند که به نوع و فشار گاز عبوری از غشاء وابسته اند. FFV نیز حجم آزاد کسری ماتریس است که از نسبت مقدار حجم آزاد مخصوص به کل حجم مخصوص ماتریس به دست می آید:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad (6)$$

در اینجا V حجم مخصوص پلیمر که از محاسبه تئوری چگالی پلیمر در دمای محیط به دست می آید (رابطه ۷) و V_0 حجم اشغال شده توسط زنجیرهای پلیمر می باشد. روش های متفاوتی برای به دست آوردن مقدار V_0 وجود دارند اما یکی از متداول ترین آنها روش مشارکت گروه بانندی است [۲۴]. در این روش حجم زنجیرهای پلیمر از حجم واندروالس گروه های تشکیل دهنده ساختار پلیمر $(V_w)_k$ به دست می آید:

$$V = \frac{M}{\rho_b} \quad (7)$$

$$V_0 = 1.3 \sum_{k=1}^n (V_w)_k \quad (8)$$

در روابط بالا M و ρ_b به ترتیب وزن مولکولی زنجیرهای پلیمر و چگالی مخلوط ماتریس و k مجموع تعداد گروه های تشکیل دهنده ساختار واحد تکراری زنجیر پلیمر است. به این ترتیب نمودار $\log(P)$ بر حسب $1/FFV$ برای بسیاری از جفت های گاز و پلیمر رسم شده و هم خوانی خوبی نیز نشان داده است [۲۳].

به منظور در نظر گرفتن تاثیر گاز n روی V_0 ، رابطه ۸ به شکل زیر بازنویسی شد [۲۵]:

$$V_0 = 1.3 \sum_{k=1}^m \gamma_{nk} (V_w)_k \quad (9)$$

آنها دریافتند که مقادیر جدید نسبت به روش بانندی با خطای کمتری با نفوذپذیری غشاها ارتباط برقرار می کند. هدف کار حاضر برقراری ارتباط منطقی میان عبورپذیری و نفوذپذیری گازهای CH_4 و CO_2 با مقدار حجم آزاد کسری غشاهای پی بکس اختلاط یافته با کوپلیمر وینیل استات / دی بوتیل مالئات است. مقدار حجم آزاد کسری با استفاده از دو روش مختلف بر مبنای روش های مشارکت گروه هستند، یک بار بدون توجه به نوع گاز و یک بار با در نظر گرفتن نوع گاز به دست می آید.

بخش تجربی

روش ساخت غشاهای متراکم در این کار به صورت کامل در مقاله قبلی توضیح داده شده است [۲۱]. مقدار عبورپذیری (P) با واحد barrer با توجه به مدل حلالیت- نفوذ و با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$P = D \times S = \frac{1}{76} \frac{V_b}{A} \frac{273.15}{T} \frac{l}{p} \frac{dp}{dt} \quad (1)$$

در رابطه بالا D ضریب نفوذ گاز (cm^2/s) و S ضریب حلالیت گاز ($cm^3/cm^3 \cdot bar$) در غشاء، l ضخامت غشاء (cm)، V_b حجم محفظه (cm^3)، T دما بر حسب کلونین (K)، A مساحت سطحی عبورپذیری غشاء (cm^2)، p فشار گاز خوراک ($cmHg$) که در این تحقیق 225 cm Hg (معادل با ۳ bar) انتخاب شد و dp/dt گرادیان گاز عبوری از غشاء است که نسبت به زمان محاسبه می گردد ($cmHg \cdot s^{-1}$). ضریب نفوذ نیز با روش تاخیر زمانی و طبق رابطه ۲ محاسبه می گردد [۲۱].

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

که در این رابطه θ تاخیر زمانی عبورکننده (s) است. انتخاب پذیری ایده آل غشاها برای CO_2 نسبت به CH_4 (α)، از نسبت عبورپذیری گونه خالص این دو گاز به دست می آید (رابطه ۳).

$$\alpha = \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}} \quad (3)$$

بخش نظری

اگرچه پارامتر نفوذپذیری گاز از غشاء به عوامل

افزایش یافته است و در ۳۰٪ وزنی از کوپلیمر به حداکثر مقدار خود رسیده است (شکل ۲). برخلاف افزایش انتخاب پذیری، عبورپذیری هر دو گاز CO₂ و CH₄ با افزایش مقدار کوپلیمر کاهش یافته‌اند (شکل ۳). مقدار پارامتر نفوذپذیری CO₂ برای آمیزه‌ها به کمک روش تاخیر زمانی (رابطه ۲) به دست آمد و سپس از روی داده‌های نفوذپذیری و عبورپذیری، حلالیت CO₂ در ماتریس محاسبه شد (جدول ۱). طبق انتظار با افزایش مقدار کوپلیمر در غشاء، حلالیت گاز CO₂ در آن افزایش پیدا کرده است (شکل ۴). با افزایش مقدار کوپلیمر، برهم کنش‌های چهار قطبی میان گاز قطبی و ماتریس افزایش پیدا کرده که باعث افزایش حلالیت گاز CO₂ شده است.

$$(FFV)_n = [V - (V_0)_n] / V \quad (10)$$

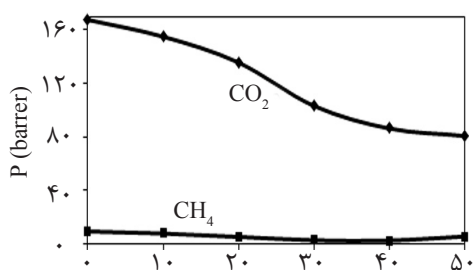
در اینجا γ_{nk} عامل تصحیح کننده‌ای است که برای هر گروه k، با توجه به نوع گاز n تعیین شده است [۲۵].

نتایج و بحث

در این مطالعه از نتایج تراوایی غشاهای آمیزه‌ای مرکب از کوپلیمر قطعه‌ای پی‌بکس و تا ۵۰٪ وزنی کوپلیمر وینیل استات/دی‌بوتیل مالئات حاوی ۸۴/۴٪ مولی وینیل استفاده می‌شود (جدول ۱) [۲۱]. از نتایج این کار می‌توان دریافت که مقدار انتخاب پذیری گاز CO₂ به گاز CH₄ با افزایش مقدار کوپلیمر وینیل استات/دی‌بوتیل مالئات در غشاها

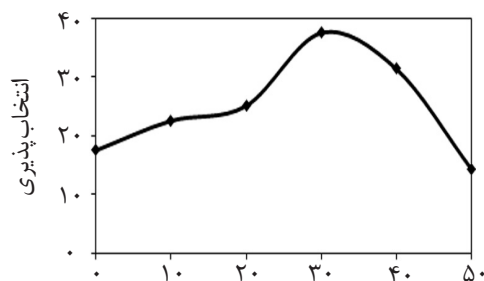
جدول ۱ مقادیر عبورپذیری CO₂ و CH₄ و انتخاب پذیری CH₄/CO₂ در غشاهای پی‌بکس خالص و مخلوط شده [۲۱].

انتخاب پذیری	تراوایی CH ₄ (barrer)	تراوایی CO ₂ (barrer)	نفوذپذیری CO ₂ (m ² /s 10 ⁻⁶)	حلالیت CO ₂ (cm ³ /cm ³ .bar)	آمیزه
۱۷/۵۷	۹/۵۱	۱۶۷/۱۳	۹/۸۷	۰/۱۲۷	پی‌بکس
۲۲/۵۹	۷/۹۳	۱۵۴/۶۹	۶/۴۸	۰/۱۷۹	۱۰٪ کوپلیمر
۲۵/۱۱	۵/۳۶	۱۳۵/۵۲	۵/۴۲	۰/۱۸۷	۲۰٪ کوپلیمر
۳۷/۴۷	۲/۷۶	۱۰۳/۳۵	۴/۰۱	۰/۱۹۳	۳۰٪ کوپلیمر
۳۱/۳۹	۲/۵۷	۸۶/۵۹	۳/۰۳	۰/۲۱۴	۴۰٪ کوپلیمر
۱۴/۴	۵/۶۳	۸۱/۰۲	۱/۵۵	۰/۳۹۲	۵۰٪ کوپلیمر



شکل ۳ پلی (وینیل استات/دی‌بوتیل مالئات) (درصد وزنی)

شکل ۳ تاثیر مقدار کوپلیمر وینیل استات/دی‌بوتیل مالئات در آمیزه روی عبورپذیری گازهای CO₂ و CH₄ غشاهای آمیزه‌ای.



شکل ۴ پلی (وینیل استات/دی‌بوتیل مالئات) (درصد وزنی)

شکل ۴ تاثیر مقدار کوپلیمر وینیل استات/دی‌بوتیل مالئات در غشاهای آمیزه‌ای روی انتخاب پذیری گاز CO₂ نسبت به CH₄.

$$1/\rho_b = w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2 \quad (11)$$

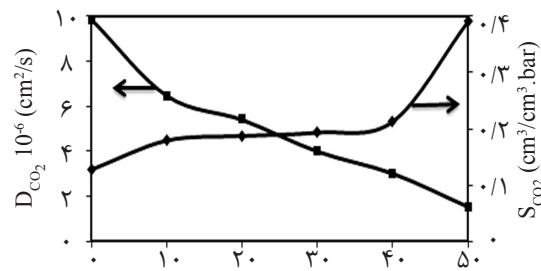
در رابطه فوق ρ_b چگالی آمیزه، w_1 و w_2 به ترتیب درصد وزنی اجزا ۱ و ۲ (پی بکس و کوپلیمر) در ماتریس و ρ_1 و ρ_2 به ترتیب چگالی این اجزا می‌باشند. افزایش چگالی در فیلم نشان‌دهنده کاهش مقدار کل حجم آزاد بین زنجیری و بنا به ارتباط مستقیم مقدار حجم آزاد با پارامتر نفوذپذیری، نشان‌دهنده کاهش نفوذپذیری گاز در غشاء نیز خواهد بود [۲۰]. برای اثبات این موضوع و نشان دادن ارتباط نفوذپذیری گاز با مقدار حجم آزاد از روش لی استفاده خواهد شد. با جاگذاری روابط ۷ و ۸ در رابطه ۶، رابطه ۱۲ به دست می‌آید:

$$FFV = 1 - \frac{1.3\rho_b \sum_{k=1}^n (V_W)_k}{M} \quad (12)$$

این رابطه برای ماتریس‌هایی که تنها از یک جزء ساخته شده‌اند قابل استفاده است اما برای ماتریس‌های چند جزئی کاربردی ندارد. برای رفع این مشکل، رابطه (۱۲) برای ماتریس‌های چند جزئی به شکل زیر اصلاح شد [۳۱]:

$$FFV = 1 - 1.3\rho_b \sum_{i=1}^p \frac{w_i \left(\sum_{k=1}^n (V_W)_k \right)_i}{M_i} \quad (13)$$

که در رابطه بالا w_i درصد وزنی هر کدام از اجزاء تشکیل‌دهنده ماتریس می‌باشد. ماتریس‌های مورد نظر از دو جزء پی بکس و کوپلیمر وینیل استات/دی بوتیل مالئات تشکیل شده‌است که هر کدام از این اجزاء نیز دو جزئی‌اند. پی بکس از دو جزء پلی اتیلن اکساید (PEO) و پلی آمید ۶ (PA6) و کوپلیمر نیز از دو جزء وینیل استات (VAc) و دی بوتیل مالئات (DBM) ساخته شده‌است. حجم اندروالس واحد تکراری هر یک از اجزاء تشکیل‌دهنده ماتریس به کمک روش بانندی محاسبه شده و به همراه وزن مولکولی واحد تکراری هر جزء در جدول ۳ آورده شده است. با استفاده از مقادیر جدول ۳ و جاگذاری آنها در رابطه (۱۳)، مقدار FFV برای هر کدام از غشاهای تولید شده به دست می‌آید که این مقادیر در جدول ۴ آورده شده‌اند.

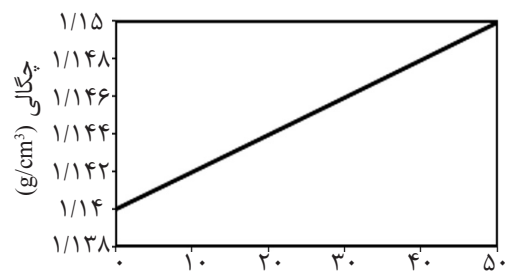


پلی (وینیل استات/دی بوتیل مالئات) (درصد وزنی)
شکل ۴ نفوذپذیری و حلالیت CO₂ در غشاهای آمیزه‌ای پی بکس و کوپلیمر وینیل استات/دی بوتیل مالئات.

اما پارامتری که افزایش عبورپذیری را با افزایش ترکیب درصد کوپلیمر محدود نموده، پارامتر نفوذپذیری گاز در غشاء است (شکل ۴). در جدول ۲ چگالی اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط‌ها آورده شده است. چگالی تئوری مخلوط‌های تشکیل‌شده با روش قانون مخلوط‌ها (رابطه ۱۱) قابل محاسبه است [۳۰]. بنا به این قانون و با فرض اینکه اختلاط به خوبی در ماتریس انجام شده است، با افزایش ترکیب درصد کوپلیمر وینیل استات در ماتریس پی بکس، چگالی فیلم حاصل نسبت به پی بکس خالص افزایش می‌یابد (شکل ۵).

جدول ۲ چگالی مواد استفاده شده در نمونه‌ها.

مرجع	چگالی (g.cm ⁻³)	ماده
[۱۷]	۱/۱۴	پی بکس خالص
[۲۹]	۱/۱۶	کوپلیمر وینیل استات/دی بوتیل مالئات



پلی (وینیل استات/دی بوتیل مالئات) (درصد وزنی)

شکل ۵ تغییر چگالی آمیزه بر حسب مقدار کوپلیمر پایه وینیل استات در آمیزه‌های پی بکس و کوپلیمر وینیل استات/دی بوتیل مالئات

جدول ۳ حجم واندروالس و وزن مولکولی واحدهای تشکیل دهنده ماتریس.

وزن مولکولی (g/mol)	حجم واندروالس (cm ³ /mol) ^a	اجزاء تشکیل دهنده ماتریس	
۴۴/۰۶	۲۴/۱۶	PEO	پی بکس
۱۱۳/۱۸	۶۴/۱۵	PA6	
۸۶/۰۹	۴۵/۸۸	VAc	کوپلیمر
۲۲۸/۲۸	۱۳۲/۶۸	DBM	

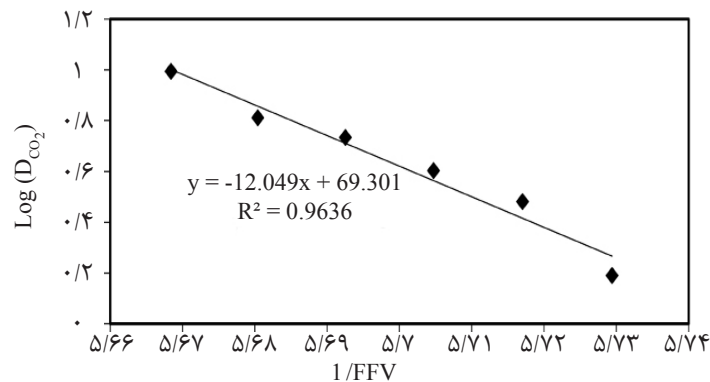
a: تمامی حجم‌های واندروالس به دست آمده در این جدول با استفاده از روش بانندی محاسبه شده‌اند [۲۷].

جدول ۴ حجم آزاد کسری محاسبه شده برای آمیزه‌های پی بکس و کوپلیمر وینیل استات/ دی بوتیل مالئات بدون در نظر گرفتن نوع گاز

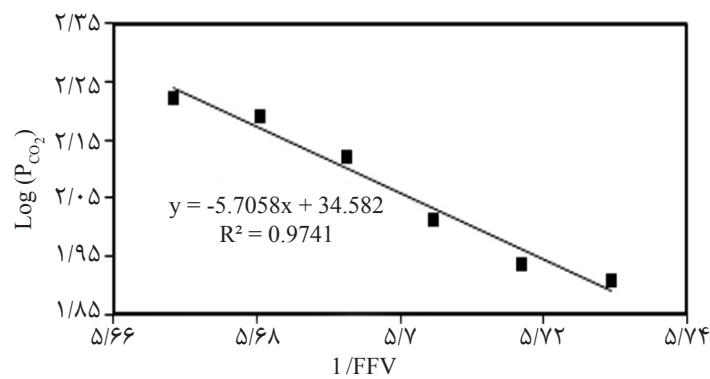
FFV/1	FFV	ρ_b (g/cm ³)	PEO (%wt)	PA6 (%wt)	VAc (%wt)	DBM (%wt)	آمیزه
۵/۶۶۸۴	۰/۱۷۶۴	۱/۱۴	۰/۶	۰/۴	۰	۰	پی بکس خالص
۵/۶۸۰۴	۰/۱۷۶۰	۱/۱۴۱۹	۰/۵۴	۰/۳۶	۰/۰۶۷۱	۰/۰۳۲۹	۱۰٪ کوپلیمر
۵/۶۹۲۵	۰/۱۷۵۶	۱/۱۴۳۹	۰/۴۸	۰/۳۲	۰/۱۳۴۲	۰/۰۶۵۸	۲۰٪ کوپلیمر
۵/۷۰۴۷	۰/۱۷۵۲	۱/۱۴۵۹	۰/۴۲	۰/۲۸	۰/۲۰۱۳	۰/۰۹۸۷	۳۰٪ کوپلیمر
۵/۷۱۷۰	۰/۱۷۴۹	۱/۱۴۷۹	۰/۳۶	۰/۲۴	۰/۲۶۸۴	۰/۱۳۱۶	۴۰٪ کوپلیمر
۵/۷۲۹۴	۰/۱۷۴۵	۱/۱۴۹۹	۰/۳	۰/۲	۰/۳۳۵۵	۰/۱۶۴۵	۵۰٪ کوپلیمر

داده‌ها بر می‌آید، داده‌های به دست آمده از مقادیر عبورپذیری و عکس حجم آزاد کسری به خوبی در رابطه (۵) صدق می‌کنند ($R^2=0/9741$) نمودار $\log(P)$ برحسب عکس حجم آزاد کسری برای گاز CH_4 نیز در شکل ۸ رسم شد. هر چند که داده‌های عبورپذیری این گاز تا اضافه شدن ۴۰٪ کوپلیمر وینیل استات/ دی بوتیل مالئات به خوبی در رابطه ۵ صادق است ($R^2=0/9453$) اما داده مربوط به اضافه شدن ۵۰٪ کوپلیمر به ماتریس انحراف زیادی را نسبت به خط عبور کرده از سایر نقاط نشان می‌دهد. با توجه به اطمینانی که نسبت به درستی داده مربوط به اضافه شدن ۵۰٪ کوپلیمر وجود دارد، به نظر می‌رسد این تفاوت در مقدار عبورپذیری ناشی از تغییر در اندازه حفرات به وجود آمده در فازهای پلی اتیلن اکساید و پلی آمید ۶ باشد که قبلاً با توجه به داده‌های DSC اثبات شده است [۲۱]. به منظور بررسی اثر نوع گاز در حجم زنجیرهای پلیمر (V_p) و مقدار FFV، از رابطه ۱۰ استفاده شد.

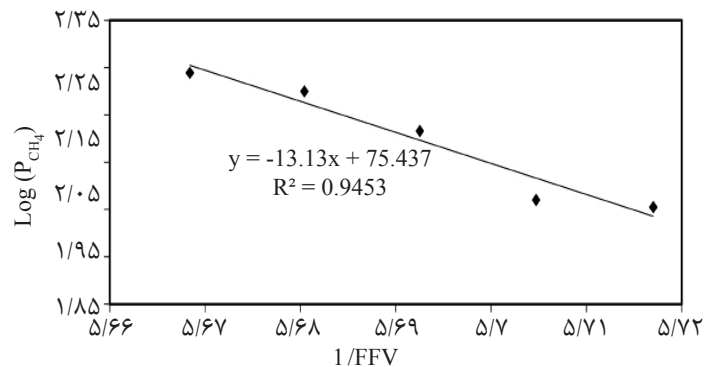
همان‌طور که از مقادیر FFV موجود در این جدول بر می‌آید مقدار حجم آزاد موجود در ماتریس با افزایش مقدار کوپلیمر کاهش یافته است. با رسم مقدار $\log(D)$ برحسب عکس حجم آزاد کسری، و عبور بهترین خط صاف ممکن، درستی یا نادرستی رابطه ۴ برای داده‌های موجود مشخص می‌گردد (شکل ۶) [۲۳]. همان‌طور که از شکل ۶ بر می‌آید مربع ضریب همبستگی داده‌های به دست آمده از نفوذپذیری و داده‌های حجم آزاد کسری محاسبه شده عددی بزرگ‌تر از ۰/۹ به دست آمده است ($R^2=0/9636$) که نشان می‌دهد نتایج این کار به خوبی در رابطه ۴ صادق است [۲۳]. از آنجا که طبق رابطه ۱ عبورپذیری ضریبی از نفوذپذیری گاز است، پس مقادیر FFV به دست آمده در جدول ۴ می‌توانند در رابطه ۵ نیز صادق باشند [۲۸]. برای صحت این موضوع داده‌های $\log(P)$ برحسب عکس حجم آزاد کسری در شکل ۷ رسم شده و بهترین نمودار ممکن از آن عبور داده شده است. همان‌طور که از این شکل و بهترین خط عبور داده شده از



شکل ۶ نمودار نفوذپذیری گاز CO₂ برحسب عکس حجم آزاد کسری (محاسبه شده بدون در نظر گرفتن نوع گاز).



شکل ۷ نمودار عبورپذیری گاز CO₂ برحسب عکس حجم آزاد کسری (محاسبه شده بدون در نظر گرفتن نوع گاز).



شکل ۸ نمودار عبورپذیری گاز CH₄ برحسب عکس حجم آزاد کسری (محاسبه شده بدون در نظر گرفتن نوع گاز).

جدول ۵ آمده است. مقادیر FFV جدید ماتریس نیز برای هر گاز با توجه به جدول ۵ به دست آمد (جدول ۶). نمودارهای Log (D) و Log (P) بر حسب عکس حجم آزاد کسری برای گاز CO₂ و نمودار Log (P) بر حسب عکس حجم آزاد کسری برای گاز CH₄ به ترتیب در شکل های ۹، ۱۰ و ۱۱ رسم شده اند.

به منظور استفاده راحت تر از این رابطه، روابط ۷ و ۹ در آن جاگذاری شد و شکل آن برای ماتریس های چند جزئی اصلاح شد [۳۱]:

$$FFV = 1 - \rho_b \sum_{i=1}^p \frac{w_i \left(\sum_{k=1}^m \gamma_{nk} (V_w)_k \right)_i}{M_i} \quad (14)$$

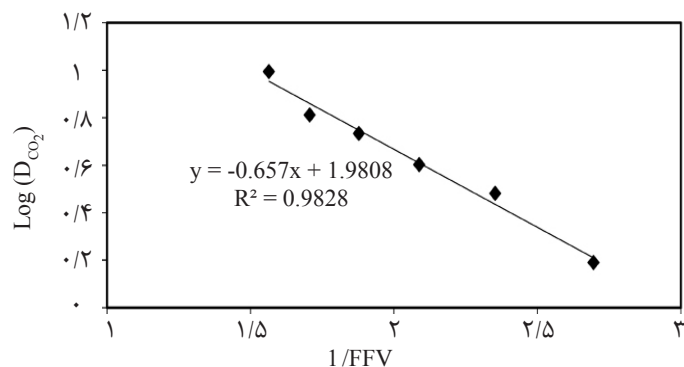
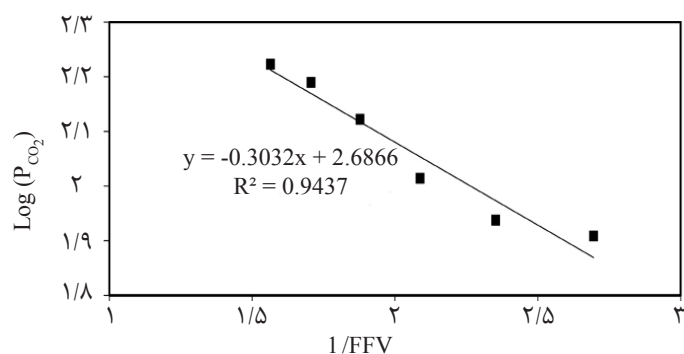
مقادیر حجم مخصوص زنجیره های هر کدام از اجزا ماتریس با توجه به نوع گاز محاسبه شده و در

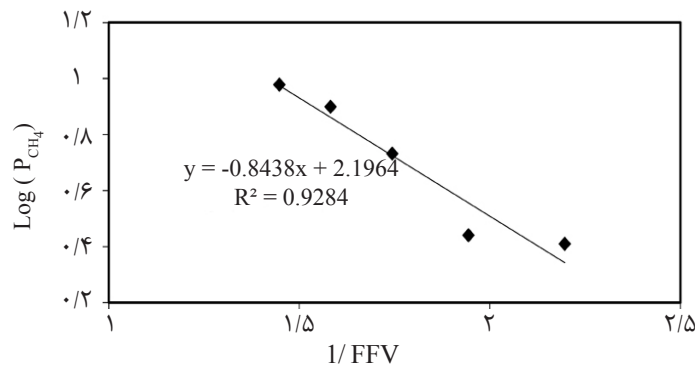
جدول ۵ حجم زنجیره‌های واحدهای تشکیل‌دهنده ماتریس با توجه به نوع گاز عبوری.

حجم زنجیره‌های واحدهای تشکیل‌دهنده با توجه به نوع گاز (cm ³ /mol)		اجزا تشکیل‌دهنده ماتریس CO ₂	
CH ₄	CO ₂		
۵۰/۲۱	۴۹/۲۰	PEO	پی‌بکس
۱۲۹/۳۴	۱۲۳/۴۳	PA6	
۵۷/۰۲	۵۷/۵۹	VAc	کوپلیمر
۱۹۵/۸۹	۱۹۳/۷۴	DBM	

جدول ۶ حجم آزاد کسری (FFV) محاسبه‌شده برای آمیزه‌های پی‌بکس و کوپلیمر وینیل‌استات/دی‌بوتیل‌مالئات با توجه به نوع گاز

CH ₄		CO ₂		آمیزه
FFV/1	FFV	FFV/1	FFV	
۱/۴۴۷۸	۰/۶۹۰۷	۱/۵۶۴۰	۰/۶۳۹۴	پی‌بکس
۱/۵۸۱۹	۰/۶۳۲۱	۱/۷۰۶۲	۰/۵۸۶۱	۱۰٪ کوپلیمر
۱/۷۴۴۰	۰/۵۷۳۴	۱/۸۷۷۶	۰/۵۳۲۶	۲۰٪ کوپلیمر
۱/۹۴۳۸	۰/۵۱۴۴	۲/۰۸۸۰	۰/۴۷۸۹	۳۰٪ کوپلیمر
۲/۱۹۶۴	۰/۴۵۵۲	۲/۳۵۲۶	۰/۴۲۵۱	۴۰٪ کوپلیمر
۲/۵۲۵۹	۰/۳۹۵۹	۲/۶۹۵۴	۰/۳۷۱۰	۵۰٪ کوپلیمر

شکل ۹ نمودار نفوذپذیری گاز CO₂ برحسب عکس حجم آزاد کسری (محاسبه‌شده با در نظر گرفتن نوع گاز).شکل ۱۰ نمودار عبورپذیری گاز CO₂ برحسب عکس حجم آزاد کسری (محاسبه‌شده با در نظر گرفتن نوع گاز).



شکل ۱۱ نمودار عبورپذیری گاز CH₄ برحسب عکس حجم آزاد کسری (محاسبه شده با در نظر گرفتن نوع گاز).

با توجه به جدول‌های ۴ و ۶ در می‌یابیم که مقدار FFV ماتریس زمانی که نوع گاز عبوری در نظر گرفته شده، بیش از مقادیر مشابه، بدون در نظر نگرفتن نوع گاز است. در توجیه این مقایسه می‌توان این نکته را در نظر گرفت، روش لی که بر اساس محاسبه حجم‌های واندروالس به‌روش بانندی است، از ابتدا حضور گاز و فضایی که به دلیل جابه‌جایی مولکول‌های و برهم‌کنش آنها با ماتریس به‌وجود می‌آید را در نظر نگرفته است و فقط بر مبنای حجم تئوری گروه‌های تشکیل دهنده ساختار شکل گرفته است. همان‌طور که در قسمت مقدمه گفته شد پارک و پاؤل اثبات کرده‌اند که هر کدام از این گروه‌های تشکیل دهنده ساختارهای مواد در برابر گازهای متفاوت، حجم‌های واندروالس متفاوتی دارند. با توجه به این موضوع می‌توان به این نتیجه رسید که FFV محاسبه شده در روش پارک و پاؤل به مقدار واقعی FFV موجود در ماتریس نزدیک‌تر باشد. همچنین مقدار FFV برای گاز CH₄ بیش از مقدار مشابه برای گاز CO₂ محاسبه شده است. این موضوع نیز به دو دلیل توجیه‌پذیر است. اول اینکه قطر دینامیکی گاز CH₄ بیش از گاز CO₂ است [۲]، بنابراین مولکول‌های گاز CH₄ حفرات بزرگ‌تری را در ماتریس پلیمری ایجاد می‌نمایند. ثانیاً برهم‌کنش بیشتر گاز CO₂ با ماتریس باعث می‌شود تراکم زنجیرهای ماتریس در برابر فشار گاز حفظ شده و در نتیجه تمایل گاز برای ایجاد فضا در ماتریس کاهش یابد [۲۰].

در هر نمودار معادله بهترین خط گذرنده از این نقاط و مربع ضریب همبستگی خط نسبت به نقاط نیز آورده شده است. مقدار مربع ضریب همبستگی بیش از ۰/۹ که برای هر کدام از این خطوط به‌دست آمده نشان از این دارند که داده‌های اندازه‌گیری شده از عبورپذیری و نفوذپذیری گازها و داده‌های محاسبه شده FFV به‌روش پارک و پاؤل، به‌خوبی در معادلات ارائه شده صدق می‌کنند. هر چند که ضریب همبستگی نمودار در شکل ۹ نسبت به شکل ۶ افزایش پیدا کرده و نشان از این دارد که مقادیر FFV به‌دست آمده از این روش بهتر از مقادیر FFV به‌دست آمده از روش لی در رابطه ۴ جواب داده‌اند اما مقادیر ضریب همبستگی در نمودارهای شکل‌های ۱۰ و ۱۱ کاهش اندکی نسبت به نمودارهای مشابه ارائه شده در شکل‌های ۷ و ۸ نشان می‌دهند. این کاهش در ضریب همبستگی این نمودارها می‌تواند در مرحله اول به این دلیل باشد که روش پارک و پاؤل عمدتاً به منظور برقراری ارتباط میان ضریب نفوذ با FFV استفاده می‌شود و در مرحله دوم اینکه این روش مخصوص پلیمرهای است که دمای شیشه‌ای شدنشان بالاتر از دمای محیط است [۲۵]، در حالی که جزء عمده‌ای از ماتریس غشاهایی که در این کار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند حاوی فازهای پلی‌اتیلن اکساید است و این فازها در دمایی بسیار کمتر از دمای محیط به ناحیه نرم شدن می‌رسند.

نتیجه گیری

روش مختلف، یک بار بدون توجه به نوع گاز و بار دوم با در نظر گرفتن نوع گاز محاسبه شد و مشاهده شد با افزایش مقدار کوپلیمر پایه وینیل استات در ماتریس، مقدار حجم آزاد غشاء کاهش می یابد. همچنین با مقایسه حجم های آزاد دو روش مختلف این نتیجه حاصل شد که نتایج به دست آمده از روش دوم به دلیل در نظر گرفتن برهم کنش های هر گروه شیمیایی تشکیل دهنده ساختار، به مقدار واقعی نزدیک تر است. ارتباط میان مقادیر محاسبه شده حجم آزاد ماتریس با مقادیر تجربی نفوذپذیری و عبورپذیری گازها به کمک روابط موجود برای پلیمرها برقرار شد.

تغییر مقادیر عبورپذیری و انتخاب پذیری غشاهای پایه پی بکس با افزایش مقدار کوپلیمر وینیل استات/ دی بوتیل مالئات در ماتریس مورد مطالعه قرار گرفت. مشاهده شد که افزایش انتخاب پذیری گاز CO_2 نسبت به گاز CH_4 با افزایش مقدار کوپلیمر در ماتریس، به دلیل افزایش حلالیت گاز در غشاء به دلیل افزایش برهم کنش های چهار قطبی میان گاز CO_2 و گروه های استات کوپلیمر است. همچنین کاهش عبورپذیری هر دو گاز CO_2 و CH_4 به کاهش نفوذپذیری گازها به دلیل افزایش چگالی ماتریس با افزایش مقدار کوپلیمر ارتباط داده شد. برای مطالعه بیشتر این موضوع، مقدار حجم آزاد ماتریس با دو

مراجع

- [1]. Y. Zhang J., Sunarso S., Liu and R. Wang, "Current status and development of membranes for CO_2/CH_4 separation: a review," International Journal of Greenhouse Gas Control., Vol. 12, pp. 84-107, 2012.
- [2]. Shimekit B. and Mukhtar H., "Natural gas purification technologies-major advances for CO_2 separation and future directions," INTECH Open Access Publisher Croatia., Europe., 2012.
- [3]. Scholes C. A., Stevens G. W. and Kentish S. E., "Membrane gas separation applications in natural gas processing," Fuel., Vol. 96, pp. 15-28, 2012.
- [4]. Murali R. S., Ismail A. F., Rahman M. A. and Sridhar S., "Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations," Separation and Purification Technology., Vol. 129, pp. 1-8, 2014.
- [5]. Kim J. H. and Lee Y. M., "Gas permeation properties of poly (amide 6-b-ethylene oxide)- silica hybrid membranes," Journal of Membrane Science., Vol. 193, No. 2, pp. 209-225, 2001.
- [6]. Murali R. S., Sridhar S., Sankarshana T. and Ravikumar Y., "Gas permeation behavior of Pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes," Industrial & Engineering Chemistry Research., Vol. 49, No. 14, pp. 6530-6538, 2010.
- [7]. Ha S. Y., Park H. B. and Lee Y. M., "Percolational effect of siloxane content in poly (amideimide siloxane) on the gas permeation behavior," Macromolecules., Vol. 32, No. 7, pp. 2394-2396, 1999.
- [8]. Nafisi V. and Hägg M. B., "Development of Nanocomposite membranes containing modified Si Nanoparticles in PEBA-2533 as a block Copolymer and 6FDA-Durene diamine as a glassy polymer," ACS applied materials & interfaces., Vol. 6, No. 18, pp. 15643-15652, 2014.
- [9]. Bernardo P., Jansen J. C., Bazzarelli F., Tasselli F., Fuoco A., Friess K., Izák P., Jarmarová V., Kačírková M. and Clarizia G., "Gas transport properties of Pebax/room temperature ionic liquid gel membranes," Separation and Purification Technology., Vol. 97, pp. 73-82, 2012.

- [10]. Liu S. L., Shao L. Chua M. L., Lau C. H., Wang H. and Quan S., "Recent progress in the design of advanced PEO-containing membranes for CO₂ removal," *Progress in Polymer Science.*, Vol. 38, No. 7, pp. 1089-1120, 2013.
- [11]. Wahab M. A. and Sunarti A., "Development of PEBAX based membrane for gas separation: a review," *International Journal of Membrane Science and Technology*, Vol. 2, pp. 79-91, 2015.
- [12]. Car A., Stropnik C., Yave W. and Peinemann K. V., "PEG modified poly (amide-b-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation," *Journal of Membrane Science.*, Vol. 307, No. 1, pp. 88-95, 2008.
- [13]. Bondar V., Freeman B. and Pinnau I., "Gas transport properties of poly (ether-b-amide) segmented block copolymers," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.*, Vol. 38, No. 15, pp. 2051-2062, 2000.
- [14]. Sridhar S., Suryamurali R., Smitha B. and Aminabhavi T., "Development of crosslinked poly (ether-block-amide) membrane for CO₂/CH₄ separation," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, Vol. 297, No. 1-3, pp. 267-274, 2007.
- [15]. Kim J. H., Ha S. Y. and Lee Y. M., "Gas permeation of poly (amide-6-b-ethylene oxide) copolymer," *Journal of Membrane Science*, Vol. 190, No. 2, pp. 179-193, 2001.
- [16]. Feng S., Ren J., Li H., Hua K., Li X. and Deng M., "Polyvinyl acetate/poly (amide-12-b-ethylene oxide) blend membranes for carbon dioxide separation," *Journal of Energy Chemistry.*, Vol. 22, No. 6, pp. 837-844, 2013.
- [17]. Tena A., Shishatskiy S. and Filiz V., "Poly (ether-amide) vs. poly (ether-imide) copolymers for post-combustion membrane separation processes," *RSC Advances.*, Vol. 5, No. 29, pp. 22310-22318, 2015.
- [18]. Feng S., Ren J., Li Z., Li H., Hua K., Li X. and Deng M., "Poly(amide-12-b-ethylene oxide) /glycerol triacetate blend membranes for CO₂ separation," *International Journal of Greenhouse Gas Control.*, Vol. 19, pp. 41-48, 2013.
- [19]. Khosravi T. and Omidkhah M., "Preparation of CO₂-philic polymeric membranes by blending poly (ether-b-amide-6) and PEG/PPG-containing copolymer," *RSC Advances.*, Vol. 5, No. 17, pp. 12849-12859, 2015.
- [20]. Yave W., Car A., Peinemann K. V., Shaikh M. Q., Rätzke K. and Faupel F., "Gas permeability and free volume in poly (amide-b-ethylene oxide)/polyethylene glycol blend membranes," *Journal of Membrane Science.*, Vol. 339, No. 1-2, pp. 177-183, 2009.
- [21]. Abdollahi M., Khoshbin M., Biazar H. and Khanbabaei G., "Preparation, morphology and gas permeation properties of carbon dioxide- selective vinyl acetate-based polymer/poly (ethylene oxide-b-amide 6) blend membranes," *Polymer.*, Vol. 121, pp. 274-285, 2017.
- [22]. Salame M., "Prediction of gas barrier properties of high polymers," *Polymer Engineering and Science.*, Vol. 26, No. 22, pp. 1543-1546, 1986.
- [23]. Lee W., "Selection of barrier materials from molecular structure," *Polymer Engineering and Science.*, Vol. 20, No. 1, pp. 65-69, 1980.
- [24]. Bondi A., "van der Waals volumes and radii," *The Journal of Physical Chemistry.*, Vol. 68, No. 3, pp. 441-451, 1964.
- [25]. Park J. and Paul D., "Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method," *Journal of Membrane Science.* Vol. 125, No. 1, pp. 23-39, 1997.

- [26]. Pixton M. and Paul D., "Gas transport properties of adamantane-based polysulfones," *Polymer*, Vol. 36, No. 16, pp. 3165-3172, 1995.
- [27]. Thran A., Kroll G. and Faupel F., "Correlation between fractional free volume and diffusivity of gas molecules in glassy polymers," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.*, Vol. 37, No. 23, pp. 3344-3358, 1999.
- [28]. Wang X. Y., Raharjo R. D., Lee H. J., Lu Y., Freeman B. and Sanchez I., "Molecular simulation and experimental study of substituted polyacetylenes: fractional free volume, cavity size distributions and diffusion coefficients," *The Journal of Physical Chemistry B.*, Vol. 110, No. 25, pp. 12666-12672, 2006.
- [29]. Farrokhi M., Abdollahi M. and Hemmati M., "Controlled radical copolymerization of vinyl acetate and dibutyl maleate by iodine transfer radical polymerization," *Polymer International.*, Vol. 63, No. 8, pp. 1494-1504, 2014.
- [30]. Gupta R. K., Kennel E. and Kim K. J., "Polymer nanocomposites handbook," CRC Press, 2009.
- [31]. Kusuma V. A., Freeman B. D., Borns M. A. and Kalika D. S., "Influence of chemical structure of short chain pendant groups on gas transport properties of cross-linked poly(ethylene oxide) copolymers," *Journal of Membrane Science*, Vol. 327, No. 1-2, pp. 195-207, 2009.