

تهیه و ارزیابی غشاهای شبکه آمیخته پلی وینیل کلراید-نانوذرات اکسیدروی به منظور جداسازی CO_2/CH_4 ، CO_2/N_2 و N_2/CH_4

پژوهش نفت

سال بیست و سوم

شماره ۷۵

صفحه ۸۹-۱۰۱ ۱۳۹۲

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۲/۲۲

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۸/۲۴

مریم محمدی، زهرا رجبی، عبدالرضا مقدسی* و سیدمحسن حسینی

دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

A-moghadassi@araku.ac.ir

واژه‌های کلیدی: غشاهای شبکه آمیخته، پلی وینیل کلراید، نانوذرات اکسیدروی، جداسازی گاز، انتخاب‌پذیری

مقدمه

امروزه اهمیت تکنولوژی جداسازی در صنایع مختلف به اثبات رسیده و غشاهای جداساز گاز به عنوان یک تکنولوژی رو به رشد در کنار سایر روش‌های جداسازی گاز از قبیل تقطیر تیریدی قرار گرفته است. لذا این غشاها توجه زیادی را به خود جلب کرده و مواد مختلفی برای تهیه غشاهای جداساز گاز به کار گرفته می‌شوند [۱-۳]. از میان این مواد، غشاهای پلیمری برای جداسازی گاز در بسیاری از فرایندها از قبیل خالص سازی گاز طبیعی به کار رفته است [۴]. شایان ذکر است که بزرگ‌ترین مشکل غشاهای پلیمری رابطه معکوس تراوایی و انتخاب‌پذیری است که محدودیت کاربردهای صنعتی این غشاها را به دنبال دارد. این حالت توسط رابطه حد بالای روبسون^۱ بیان

1. Robeson

چکیده

در این پژوهش غشاهای شبکه آمیخته پلی وینیل کلراید-نانوذرات اکسیدروی تهیه شده و به منظور بررسی خواص جداسازی گاز، مورد ارزیابی قرار گرفتند. اثر افزایش اکسیدروی و نیز فشار خوراک بر عملکرد جداسازی گاز این غشاها برای گازهای هلیوم، نیتروژن، متان و دی اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که تراوایی همه گازها با افزایش نانوذرات اکسیدروی روند افزایشی داشته است. تراوایی گازهای هلیوم، متان، دی اکسید کربن و نیتروژن در غشاهای شبکه آمیخته حاوی ۱۵٪ وزنی اکسیدروی در فشار ۸ bar، به ترتیب از ۳/۵۶، ۰/۰۰۷، ۰/۲۱ و ۰/۰۱ به ۴۹/۹، ۱۲، ۲۶/۴ و ۱/۶ نسبت به غشاهای بدون نانو ذرات افزایش یافته است. همچنین، تراوایی هر یک از گازهای مورد مطالعه با افزایش فشار خوراک ورودی، افزایش یافته و انتخاب‌پذیری جفت‌های گازی مذکور با افزایش فشار، روند کاهشی را دنبال کرده است. نتایج آزمون مقاومت مکانیکی نشان می‌دهد که استفاده از نانوذرات اکسیدروی در ساختار غشا توانسته است مدول کششی را به میزان ۱۱٪ بهبود دهد.

این غشاها با استفاده از این نانو ذرات بهبود می‌یابد. شماره و همکارانش [۲۷] فیلم‌های پلی آنیلین/نانوذرات اکسید روی را با استفاده از روش ریخته‌گری محلول تهیه کرده و خواص دی الکتریک این غشاها را مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که استفاده از نانوذرات اکسیدروی در فیلم پلیمری، سبب کاهش حرکت دوقطبی‌ها شده و کاهش خواص دی الکتریک را به دنبال دارد. این خاصیت به دلیل فعل و انفعالات مناسبی است که این ذرات با شبکه پلیمری برقرار کرده‌اند. در این مطالعه، اثر افزایش نانو ذرات اکسید روی و همچنین افزایش فشار خوراک، بر خواص انتقال گاز غشاهای PVC/ZnO مورد بررسی قرار گرفت. نانوذرات اکسید روی، دامنه‌های قطبی دارد که می‌تواند در افزایش تراوایی گازهای قطبی از قبیل CO₂ موثر بوده و در نهایت گزینش‌پذیری را افزایش دهد. PVC (پلی وینیل کلراید) یک پلیمر با دوام و انعطاف‌پذیر است که استحکام شیمیایی خوبی داشته و به علت تحرک پایین بخش‌های زنجیره‌های پلیمری، دارای تراوایی پایین می‌باشد [۲۸ و ۲۹]. می‌توان با افزودن نانوذرات ZnO بر مشکل پایین بودن تراوایی این پلیمر غلبه کرده و از مزایای خاص این پلیمر از قبیل استحکام بالا در فشارهای بالای گاز بهره برد. در این مطالعه، گازهای هلیوم، نیتروژن، متان و دی اکسید کربن برای بررسی خواص جداسازی گاز در این غشاها مورد مطالعه قرار گرفتند. مقاومت مکانیکی غشاهای تهیه شده نیز مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

مواد

PVC از پتروشیمی بندر امام ایران، تتراهیدروفوران (THF) به عنوان حلال از شرکت مرک آلمان و نانو ذرات اکسید روی (با سطح مقطع مؤثر ۷۰-۱۰۰ m²/gr و با قطر کنترل شده ۱۰ تا ۲۰ نانومتر) از پژوهشگاه صنعت نفت ایران تهیه گردید. گاز دی‌اکسیدکربن با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت فرا فن گاز و نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪، هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹٪ و متان با خلوص ۹۹/۹۵٪ از شرکت رهام گاز تهیه و برای بررسی خواص جداسازی گاز مورد آزمایش قرار گرفت.

می‌شود [۵]. طبق این رابطه با افزایش تراوایی، انتخاب‌پذیری کاهش می‌یابد و بالعکس. برای غلبه بر این محدودیت، روش‌های مختلفی به کار گرفته می‌شود که از آن جمله می‌توان به آلیاژسازی پلیمرها در تهیه غشا [۶-۸]، استفاده از غشاهای شبکه آمیخته [۴ و ۹ و ۱۰] و نیز استفاده از غشاهای کامپوزیت اشاره کرد [۱۱-۱۳].

در این بین، غشاهای شبکه آمیخته نقش مهمی را ایفا کرده و می‌تواند با به کارگیری پرکننده‌های غیر آلی در شبکه پلیمری آلی، تا حدودی بر توازن بیان شده در رابطه رابسون غلبه کنند [۱۴ و ۱۵]. برخی از پرکننده‌های معمول که در تهیه این غشاها مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از: سیلیکا [۹، ۱۲ و ۱۶]، ژئولیت [۱۷-۱۹] و اکسیدهای فلزی [۱۷ و ۲۰-۲۲].

در میان اکسیدهای فلزی، اکسید روی به علت داشتن خواص فیزیکی منحصر به فرد (استحکام کششی، کشیدگی در نقطه شکست) و خواص شیمیایی از قبیل استحکام شیمیایی، ثابت دی الکتریک پایین و علاوه بر این هزینه پایین و کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف مورد توجه قرار گرفته است. یکی از کاربردهای صنعتی نانو ذرات اکسید روی جذب سطحی گاز H₂S در شیرین‌سازی گاز است که به دلیل خواص جذب عالی این نانو ذرات می‌باشد [۱۷-۲۴]. مطابق تحقیقات شائو و همکاران ظرفیت جذب سطحی نانوذرات اکسید روی حدوداً ۴۰ مرتبه بزرگ‌تر از ظرفیت جذب این اکسید در اندازه میکرو است [۲۴]. یک برهم‌کنش قوی می‌تواند بین پلیمر آلی و نانو ذرات اکسید روی اتفاق بیفتد، به گونه‌ای که در هیبرید تهیه شده از نانوذرات اکسید روی و پلیمرها، خواص مکانیکی افزایش می‌یابد. اکسیانگ و همکاران با مطالعه کامپوزیت پلی (استایرن -کو- بوتیل آکریلات) لاتکس/نانو ذرات اکسید روی دریافتند که با افزودن بیش از ۹٪ وزنی نانو ذرات به پلیمر، استحکام کششی کامپوزیت افزایش می‌یابد [۲۵].

لی و همکارانش [۲۶] غشاهای شامل کیتوسان و نانو ذرات اکسید روی را تهیه کرده و نشان دادند که این نانو ذرات می‌تواند به صورت همگن در شبکه پلیمری پراکنده شوند. آنها همچنین خواص مکانیکی این غشاها را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که خواص مکانیکی

روش تهیه غشا

غشاهای جداساز گاز با روش ریخته‌گری محلول ساخته شدند. به این منظور ۳ gr از PVC به ۳۰ cc از حلال THF اضافه شد و با کمک همزن مکانیکی به مدت ۱۰ ساعت به خوبی هم‌زده شد و در نهایت یک محلول یکنواخت به دست آمد. شایان ذکر است که این محلول در پنج نمونه جداگانه تهیه شد. سپس مقادیر مختلفی از نانوذرات اکسید روی (در کنار محلول شاهد) با درصدهای وزنی ۱، ۵، ۱۰ و ۱۵ به محلول‌ها اضافه شده و در دمای اتاق به خوبی مخلوط شدند. پس از ایجاد ساختاری یکنواخت، به منظور جلوگیری از تجمع نانو ذرات، محلول به مدت ۴ ساعت در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد. در نهایت به مدت ۴ ساعت، محلول یکنواخت به دست آمده بر روی همزن مکانیکی قرار گرفت. سپس محلول بر روی یک صفحه شیشه‌ای ریخته‌گری شده و به مدت یک روز در دمای محیط (برای تبخیر کامل حلال) قرار گرفت. ضخامت غشا بعد از خشک شدن و تبخیر حلال حدود $40 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد.

روش اندازه‌گیری و محاسبات

تراوایی گاز با استفاده از روش فشار ثابت - حجم متغیر و به کمک دستگاهی که شامل سلول نگهدارنده غشایی از جنس فولاد ضد زنگ با مساحت مؤثر $15/90 \text{ cm}^2$ می‌باشد، اندازه‌گیری شد. در این دستگاه همچنین از یک جریان سنج به منظور تنظیم جریان استفاده شده است. دو تنظیم‌کننده فشار (از جنس فولاد ضدزنگ) نیز برای تنظیم فشار به کار گرفته شد. از طریق این دستگاه تراوایی گازهای مورد استفاده در این تحقیق مورد سنجش قرار گرفت. به این صورت که سمت بالادست سلول نگهدارنده که غشا در آن قرار گرفته است، گاز با فشار معین و ثابت و در سمت پایین دست غشا جوهر رنگی وجود دارد که می‌توان تغییر حجم آن را که ناشی از تراوش گاز در سمت بالادست غشا است، برحسب زمان به دست آورد. تراوایی غشا در سمت بالادست غشا با رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$P = \frac{VL}{At\Delta P} \frac{273.15p_0}{76T_0} \quad (1)$$

در این رابطه P (1Barrer = $10^{-10} / \text{cm}^2 \text{ s. cm Hg}$) تراوایی، V (cm^3) حجم ماده تراوشی جمع شده در سمت

پایین دست غشا در دوره زمانی t (s)، (به عبارتی V/t از شیب نمودار زمان - حجم محاسبه شده)، L (cm) ضخامت غشاء، A (cm^2) سطح مؤثر غشاء، ΔP (cm Hg) اختلاف فشار عبوری از غشاء، T_0 (K) و P_0 (cm Hg) به ترتیب دما و فشار محیط می‌باشند. گزینش پذیری ایده‌آل مربوط به تراوایی گازهای خالص A و B به صورت رابطه زیر تعریف می‌شود:

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

آنالیز FESEM

مورفولوژی غشاهای تهیه شده به وسیله دستگاه تست FESEM دانشگاه تهران (HITACHI, Model S4160) (FESEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. لازم به ذکر است که در این پژوهش به دلیل دقت و قدرت تفکیک پذیری بالاتر، تصاویر FESEM به تصاویر SEM ترجیح داده شد.

آزمون مقاومت مکانیکی

خواص مکانیکی غشاهای تهیه شده در یک آزمون گر کششی در 25°C و با سرعت 5 cm/min در پژوهشگاه پلیمر ایران مورد آزمون قرار گرفت. پیش از انجام آزمایش، نمونه‌ها در اندازه‌های استاندارد برش خوردند. لازم به ذکر است که نتیجه به دست آمده برای هر غشا از میانگین‌گیری نتایج سه آزمون به دست آمده است.

نتایج و بحث

اثر محتوی نانوذرات ZnO

با افزودن نانوذرات اکسید روی، تراوایی هر کدام از گازهای مورد آزمایش نسبت به تراوایی در غشاهای پلی وینیل کلراید افزایش یافته و با افزایش محتوی نانو ذرات، میزان تراوایی روند افزایشی دارد که این روند به طور واضح در جداول ۱ تا ۴ قابل مشاهده است. این رفتار در تناقض با پیش‌بینی‌های صورت گرفته براساس مدل ماکسول است. طبق این مدل با افزودن نانو ذرات غیر متخلخل، پیچ و خم و انحنا زنجیره‌های پلیمری افزایش می‌یابد که منجر به کاهش نفوذ گازها در غشا و در نتیجه، کاهش تراوایی گازها می‌شود. همچنین پیش‌بینی می‌شود که افزایش نانو ذرات روی تأثیر ناچیزی بر انتخاب‌پذیری جفت‌های گازی داشته باشد [۹ و ۳۰].

جدول ۱- تراوایی و انتخاب پذیری غشاهای PVC-ZnO در فشار ۲ bar

گزینش پذیری			تراوایی (بار)				پلیمر - محتوی نانوذره
N ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	He	
۲/۵	۳۱/۲۵	۱۲/۵	۰/۲۵	۰/۰۰۸	۰/۰۲	۱/۲۱	PVC-۰
۲/۱۶	۲۳	۱۰/۶۱	۰/۶۹	۰/۰۳	۰/۰۶۵	۳/۰۴	PVC-%۱
۰/۷۲	۴/۶	۶/۵۱	۲/۸	۰/۶	۰/۴۳	۴/۱۷	PVC-%۵
۰/۵۷	۴/۲۰	۷/۳۴	۸/۸	۲/۱	۱/۲	۵/۲۰	PVC-%۱۰
۰/۰۹	۲/۲۸	۲۳/۰۵	۲۴/۹	۱۰/۹	۱/۰۸	۴۵/۶	PVC-%۱۵

جدول ۲- تراوایی و انتخاب پذیری غشاهای PVC-ZnO در فشار ۴ bar

گزینش پذیری			تراوایی (بار)				پلیمر - محتوی نانوذره
N ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	He	
۲	۳۲/۸۵	۱۶/۴۲	۰/۲۳	۰/۰۰۷	۰/۰۱۴	۱/۹۲	PVC-۰
۲	۲۱/۲۱	۱۲/۲۵	۰/۷	۰/۰۳۳	۰/۰۶۸	۳/۹۹	PVC-%۱
۰/۷۴	۴/۴۷	۶	۲/۸۲	۰/۰۶۳	۰/۴۷	۴/۲۰	PVC-%۵
۰/۴۶	۴/۰۴	۸/۷۲	۸/۹	۲/۲	۱/۰۲	۵/۵۸	PVC-%۱۰
۰/۹	۲/۱	۲۳/۰۲	۲۵/۱	۱۱/۹	۱/۰۹	۴۷/۳	PVC-%۱۵

جدول ۳- تراوایی و انتخاب پذیری غشاهای PVC-ZnO در فشار ۶ bar

گزینش پذیری			تراوایی (بار)				پلیمر - محتوی نانوذره
N ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	He	
۱/۵	۲۷/۵۰	۱۸/۳۳	۰/۲۲	۰/۰۰۸	۰/۰۰۱	۲/۴۵	PVC-۰
۱/۸۴	۱۸/۹۴	۱۰/۲۹	۰/۷۲	۰/۰۳۸	۰/۰۷	۳/۸۸	PVC-%۱
۰/۷۵	۴/۲۸	۵/۷۴	۲/۸۷	۰/۶۷	۰/۴۷	۵/۲۶	PVC-%۵
۱/۱۲	۳/۵۸	۸/۱۳	۸/۹۵	۲/۵	۱/۱	۶/۳	PVC-%۱۰
۰/۱۲	۲/۱۵	۱۷/۰۶	۲۵/۶	۱۱/۹	۱/۵	۴۸/۵	PVC-%۱۵

جدول ۴- تراوایی و انتخاب پذیری غشاهای PVC-ZnO در فشار ۸ bar

گزینش پذیری			تراوایی (بار)				پلیمر - محتوی نانوذره
N ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	He	
۱/۴۲	۳۰	۲۱	۰/۲۱	۰/۰۰۷	۰/۰۱	۳/۵۶	PVC-۰
۱/۸۳	۲۰/۵	۱۱/۲۳	۰/۸۲	۰/۰۴	۰/۰۷۳	۴/۵۹	PVC-%۱
۰/۷۵	۴/۱۸	۳/۲۷	۲/۸۹	۰/۶۹	۰/۵۲	۶/۲	PVC-%۵
۰/۵۹	۳/۱۰	۵/۲۹	۹	۲/۹	۱/۷	۷/۴	PVC-%۱۰
۰/۱۲	۲/۲	۱۷/۶	۲۶/۴	۱۲	۱/۶	۴۹/۹	PVC-%۱۵

که در لایه‌های داخلی قرار دارند، به صورت قوی‌تری با سطح ذرات پیوستگی دارند. این پیوستگی به علت فعل و انفعال نیروهای دو قطبی با زنجیره‌هاست. لایه‌های بیرونی با لایه‌های داخلی فعل و انفعالات ضعیفی دارند که موجب می‌شود زنجیره‌های پلیمری واقع در لایه‌های بیرونی تحرک بیشتری داشته باشند و در نهایت حجم آزاد افزایش می‌یابد [۹]. با توجه به توضیحاتی که در مورد ساختار غشاهای تهیه شده بیان شد، می‌توان مکانیزم‌های انتقال حاکم را توجیه کرد. در مورد افزایش تراوایی هلیم با افزایش محتوی نانوذرات، با استفاده از نظریه ون [۳۶] می‌توان گفت مکانیزم غالب، نفوذ می‌باشد. این نظریه بیان می‌کند که برای گازهایی از قبیل هلیم که ضریب حلالیت و جذب لانگمویر آن‌ها پایین است، با توجه به کوچک بودن قطر سینتیکی، مکانیزم حاکم بر انتقال این گاز، مکانیزم نفوذ می‌باشد. با توجه به توضیحات بالا، با افزودن نانوذرات اکسید روی، نفوذ در غشا افزایش می‌یابد و تراوایی گاز هلیم نیز افزایش خواهد یافت. با توجه به قطبی بودن دی‌اکسیدکربن، مکانیزم حلالیت براساس برهم‌کنش بین این گاز قطبی با نانوذرات و نیز با بخش‌های قطبی در زنجیره‌های پلیمری، باعث افزایش حلالیت گاز در غشاهای شبکه آمیخته شده و افزایش تراوایی را به دنبال دارد. در این مطالعه نیز فعل و انفعال قوی بین دی‌اکسیدکربن و قلمروهای قطبی اکسید روی (و نیز با بخش‌های قطبی در زنجیره اصلی پلی‌وینیل کلراید) پارامتر دیگری است که می‌تواند بر افزایش تراوایی مؤثر باشد. بر هم‌کنش‌های موجود در مورد دی‌اکسیدکربن و بخش‌های قطبی در ساختار غشا، در مورد گازهای متان، نیتروژن و هلیم دیده نمی‌شود و این موضوع یکی از عواملی است که در افزایش بیشتر تراوایی گاز دی‌اکسیدکربن نسبت به سایر گازهای مورد مطالعه، تاثیر گذار است. مکانیزم جذب، مکانیزم دیگری است که می‌تواند بر تراوایی CO_2 و سایر گازهای مورد مطالعه در این تحقیق، تاثیر داشته باشد. افزودن نانوذرات سهم بسزایی در بالا بردن جذب و در نتیجه تراوایی دارد [۳۷].

تراوایی در این غشاها برای هلیم بیشترین مقدار را داراست و پس از آن دی‌اکسید کربن بیشترین تراوایی را به خود اختصاص داده است. نکته جالب توجه این است که در برخی حالات تراوایی نیتروژن از متان بیشتر است و در برخی موارد، برعکس این حالت اتفاق می‌افتد.

به طور کلی خواص انتقال گاز در غشاهای شبکه آمیخته آلی/ غیرآلی به طور عمده به ساختار غشا بستگی دارد و ساختار غشا نیز تا حدود زیادی به سطح تماس بین ذرات و پلیمر وابسته است. در غشاهای تهیه شده نیز با توجه به این که با افزودن نانو ذرات، تراوایی افزایش یافته است، در سطح تماس بین نانو ذرات و پلیمر، برخی از زنجیره‌های پلیمری به سطح نانوذرات متصل شده و در نتیجه فضاهای خالی در سطح تماس ایجاد شده است که افزایش حجم آزاد در غشا را به دنبال داشته و متعاقباً تراوایی افزایش می‌یابد [۳۱].

یکی از دلایلی که برای شکل‌گیری فضاهای خالی در سطح تماس ذکر شده است، نیروهای دافعه بین پلیمر و پرکننده می‌باشد [۳۲]. نفوذ و انتقال در شبکه‌های پلیمری پر شده با نانوذرات به ساختار پرکننده، درجه چسبندگی و سازگاری نسبی پرکننده و پلیمر بستگی دارد [۳۳]. همچنین، درصد فضاهای خالی با افزایش بارگیری ذرات افزایش می‌یابد [۹]. نظریه دیگری که در مورد افزایش تراوایی با افزودن محتوی نانوذرات غیرتراوا می‌توان بیان کرد، فرضیه تشکیل نانوگپ در اطراف نانوذرات می‌باشد. به علت سازگاری ضعیف بین سطح ذرات و پلیمر، زنجیره‌های پلیمری نمی‌توانند به حالتی سخت و مستحکم به سطح ذرات متصل شوند که موجب شکل‌گیری نانوگپ در اطراف نانوذرات می‌شود. بنابراین، مسیر نفوذ گاز کوتاه‌تر شده و نفوذ و در نهایت تراوایی گاز افزایش می‌یابد [۳۴].

همچنین، از آنجا که مولکول‌های ZnO قطبی هستند [۳۵]، ایجاد دو قطبی‌های لحظه‌ای در سطح تماس بین نانوذرات و زنجیره‌های پلیمری، ایجاد نیروهای بین‌مولکولی را در پی خواهد داشت. مدل چند هسته‌ای^۱ برای سطح تماس بین نانو ذرات اکسید روی و پلیمر، بیان می‌کند که سطح تماس شامل چندین لایه می‌باشد و زنجیره‌های پلیمری

است. این پدیده را شاید بتوان به کوچک‌تر بودن قطر سینتیکی نیتروژن نسبت به متان (جدول ۵) و بالاتر بودن ضریب نفوذ نیتروژن نسبت داد. لذا در این حالت (۱٪ وزنی اکسید روی) نفوذ، مکانیزم غالب می‌باشد. همان‌گونه که در جداول ۱ تا ۴ دیده می‌شود، با افزودن محتوی بیشتری از ZnO، تراوایی متان از نیتروژن بیشتر می‌شود. با توجه به توضیحات بالا، با افزودن مقادیر بیشتری از نانوذرات و افزایش تخلخل‌ها در غشا، جذب متان نسبت به نیتروژن افزایش بیشتری یافته است. همچنین، تراکم‌پذیری بالاتر آن مطابق جدول ۵ که منجر به افزایش حلالیت می‌شود، می‌تواند در افزایش تراوایی متان نسبت به نیتروژن تأثیرگذار باشد [۳۸].

جدول ۵- قطر سینتیکی و تراکم‌پذیری نفوذ کننده‌ها [۳۸]

گاز	تراکم‌پذیری (K)	قطر سینتیکی (Å)
دی‌اکسیدکربن	۱۹۵	۳/۳
متان	۱۴۹	۳/۸
نیتروژن	۷۱	۳/۶۴

اثر افزایش فشار روی تراوایی غشاهای PVC-ZnO

شکل‌های ۱ تا ۴ اثر افزایش فشار گاز بر تراوایی در غشاهای پرشده با ZnO را نشان می‌دهد. در غشاهای پرشده با نانوذرات اکسید روی، به طور کلی تراوایی گازها با افزایش فشار خوراک افزایش می‌یابد این موضوع بیان می‌کند که اندازه تخلخل‌ها در غشا به گونه‌ای است که رفتار انتقال گاز تا حدودی از جریان پوازی تبعیت می‌کند [۴۱]. مکانیزم جریان پوازی در غشاهای متخلخل حاکم است و در این مطالعه نیز با افزودن نانو ذرات به غشا، تخلخل ایجاد شده است. در مورد هلیم، وابستگی تراوایی با فشار طبق مدل جذب دوتایی قابل توجیه است که وابستگی فشار با مکانیزم نفوذ، توضیح داده می‌شود [۴۰]. همان‌طور که پیشتر عنوان شد، با افزودن نانوذرات اکسید روی، تخلخل افزایش یافته و تراوایی هلیم در غشا نیز با تبعیت از جریان پوازی با افزایش فشار، افزایش می‌یابد.

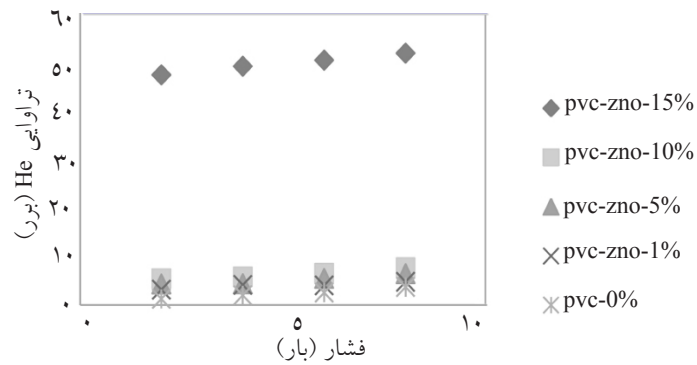
مکانیزم جذب داخل دیواره‌های تخلخل‌های کوچک اتفاق می‌افتد. منظور از جذب داخل دیواره‌های تخلخل، زمانی است که مولکول گازی به داخل غشا نفوذ کرده و بعد از آن باید از غشا و تخلخل‌های موجود عبور کند [۳۴]. شایان ذکر است که جذب سطحی و نفوذ دو عاملی هستند که در تراوایی گاز در غشاهای متخلخل تأثیر گذارند. به ویژه، اگر گاز تراکم‌پذیر باشد، مقدار قابل توجهی از گاز داخل دیواره‌های تخلخل جذب می‌شود که می‌تواند از طریق فرآیند جذب سطحی از میان غشا، طبق قانون فیک نفوذ نماید:

$$J_s = -D_s \frac{dc_s}{dx} \quad (۳)$$

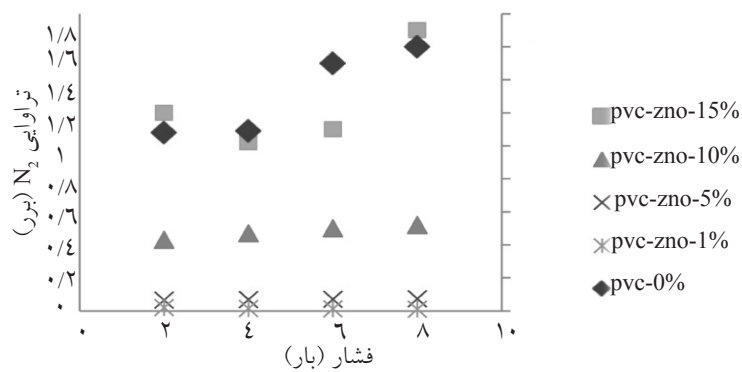
J_s سهم تراوش ناشی از نفوذ سطحی گازهای جذب شده و D_s ضریب نفوذ سطحی می‌باشد [۳۴]. مطابق قانون فیک هر چه غلظت گاز در تخلخل افزایش یابد، نفوذ نیز افزایش می‌یابد. پس عواملی که سبب افزایش غلظت گاز روی غشا می‌شود، منجر به افزایش نفوذ در غشا نیز می‌گردد. این موضوع موجب می‌شود که با توجه به تراکم‌پذیری گازها که در جدول ۵ نشان داده شده است، در پلیمرهای شبکه آمیخته جذب گازها به صورت $CO_2 > CH_4 > N_2$ باشد [۳۸ و ۳۹]. جذب گاز در پلیمرهای شیشه‌ای با تئوری جذب دو جمله‌ای [۴۰] بیان می‌شود. با توجه به این تئوری، غلظت کلی نفوذکننده‌ها (C) در پلیمر شیشه‌ای به صورت تابعی از فشار (p) بوده و به صورت زیر بیان می‌شود:

$$C = k_D p + C_H b p / (1 + b p) \quad (۴)$$

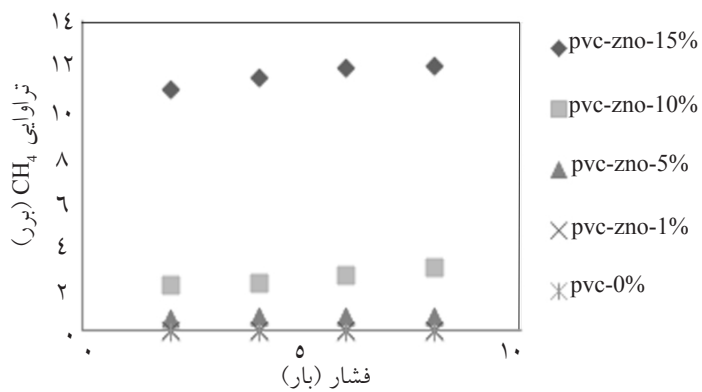
K_D ضریب انحلال قانون هنری، C_H ثابت اشباع حفره و b ثابت پیوستگی حفره می‌باشد که بیان‌گر نسبت نرخ ثوابت جذب و دفع گاز در حفره‌ها^۱ است. با توجه به اینکه در تخلخل‌ها نسبت سطح به حجم، بزرگ می‌باشد، می‌توان نتیجه گرفت که داخل تخلخل‌ها می‌تواند مکانی برای برهم‌کنش بین گازها و شبکه پلیمری فراهم شود که به افزایش نفوذ و حلالیت کمک می‌کند. این مکانیزم نیز می‌تواند عامل مؤثر دیگری در افزایش تراوایی دی‌اکسیدکربن نسبت به نیتروژن و متان در نظر گرفته شود. نکته جالب توجه در این پژوهش این است که در غشاهای حاوی ۱٪ وزنی نانو ذرات، تراوایی نیتروژن از متان بیشتر



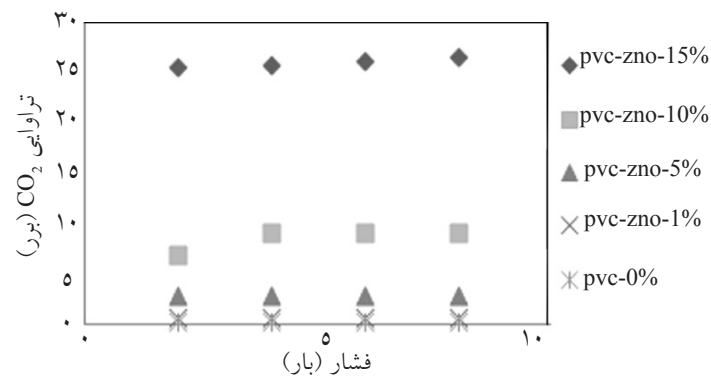
شکل ۱- تراوایی هلیم برحسب فشار غشاهای شبکه آمیخته PVC-ZnO



شکل ۲- تراوایی نیتروژن برحسب فشار غشاهای شبکه آمیخته PVC-ZnO



شکل ۳- تراوایی متان برحسب فشار غشاهای شبکه آمیخته PVC-ZnO



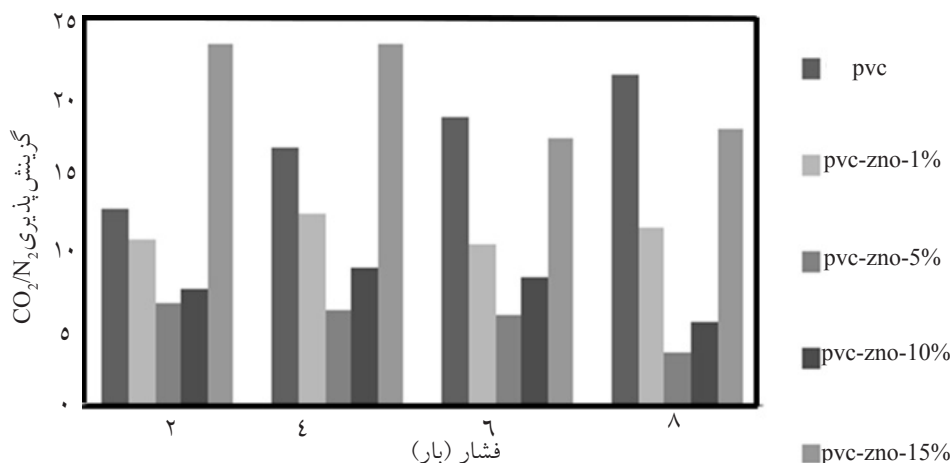
شکل ۴- تراوایی دی اکسیدکربن برحسب فشار غشاهای شبکه آمیخته PVC-ZnO

غلظت بیشتری از گاز دی اکسید کربن می تواند در دسترس با سطح غشا قرار گیرد و از آنجا که این گاز قطبی است با بخش های قطبی موجود در غشا فعل و انفعالاتی دارد که موجب افزایش حلالیت این گاز می شود [۳۷]. افزایش فشار دی اکسید کربن، فضاهای بین زنجیره ای در شبکه پلیمری را افزایش داده و این افزایش فاصله تحرک برخی از قسمت های زنجیره پلیمری را افزایش می دهد و منجر به ایجاد پلاستیزاسیون در غشا و افزایش تراوایی می شود [۴۲]. پدیده پلاستیزاسیون غشا را تخریب کرده و در نتیجه کاهش کیفیت غشا را به دنبال دارد. این پدیده نیز در افزایش تراوایی دی اکسید کربن با فشار تاثیرگذار است.

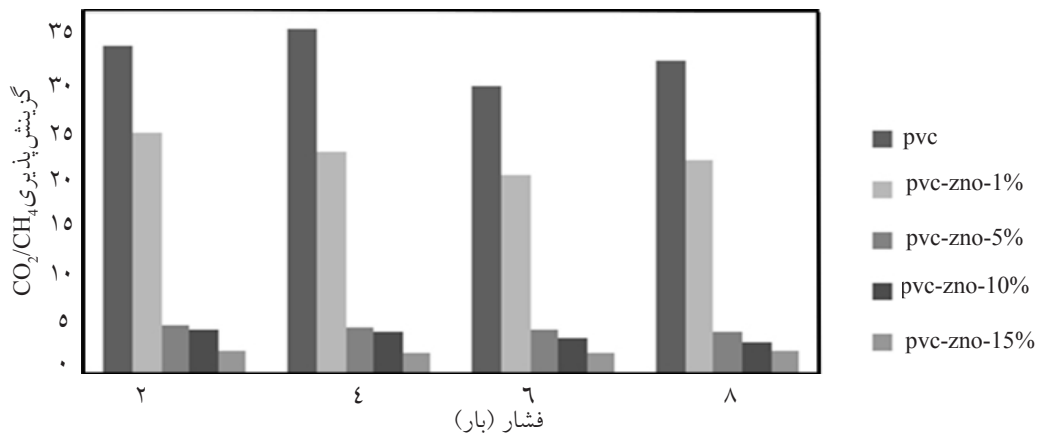
انتخاب پذیری غشاهای شبکه آمیخته PVC-ZnO

تغییرات انتخاب پذیری CO_2/N_2 با فشار در شکل ۵ رسم شده است. همان گونه که مشاهده می شود، انتخاب پذیری CO_2/N_2 با افزایش فشار و نیز با افزایش محتوی ZnO تا ۱۰٪ وزنی روند کاهشی دارد، در حالی که با افزایش نانوذرات به ۱۵٪ وزنی اکسید روی، انتخاب پذیری افزایش می یابد و به بیشترین مقدار خود در فشار ۲ bar، معادل ۲۳/۰۵ می رسد. در این ترکیب درصد، با افزایش فشار، انتخاب پذیری اندکی کاهش می یابد. با توجه به شکل ۶ انتخاب پذیری CO_2/CH_4 با افزایش محتوی ZnO و بالا رفتن فشار کاهش می یابد.

افزایش تراوایی نیتروژن با فشار را می توان به افزایش نفوذ آن با فشار نسبت داد، در مورد متان همان گونه که در جدول ۵ مشاهده می شود تراکم پذیری بالای متان موجب می شود تا با افزایش فشار علاوه بر افزایش حلالیت (با افزایش تراکم پذیری گازها در اثر افزایش فشار حلالیت نیز در غشا افزایش می یابد [۳۸])، غلظت نیز در تخلخل افزایش یابد. به عبارتی هم جذب سطحی متان روی سطح غشا افزایش می یابد و هم نفوذ آن با افزایش غلظت داخل تخلخل ها، طبق قانون فیک بیشتر می شود [۳۴]. از طرفی جذب این گاز داخل غشا نیز با افزایش فشار افزایش می یابد [۳۴، ۳۸ و ۴۰]. مکانیزم هایی که در مورد متان بیان شد، افزایش تراوایی متان را با افزایش فشار به دنبال دارد و از آنجا که متان نسبت به نیتروژن تراکم پذیری بالاتری دارد، این مکانیزم ها در مورد متان نسبت به نیتروژن مؤثرتر بوده و تراوایی متان با افزایش فشار نسبت به نیتروژن افزایش بیشتری خواهد داشت. مکانیزم های بیان شده درخصوص متان برای دی اکسید کربن نیز وجود دارد و این مکانیزم ها با توجه به تراکم پذیری بالاتر دی اکسید کربن (جدول ۵) قوی تر از متان عمل می کنند. به این معنی که جذب سطحی (طبق تئوری جذب دو جمله ای)، نفوذ و حلالیت آن بیشتر از متان است [۳۴]. لازم به ذکر است که عوامل دیگری در بالاتر بودن تراوایی این گاز نسبت به متان و نیتروژن نقش دارد. از جمله این که با افزایش فشار،



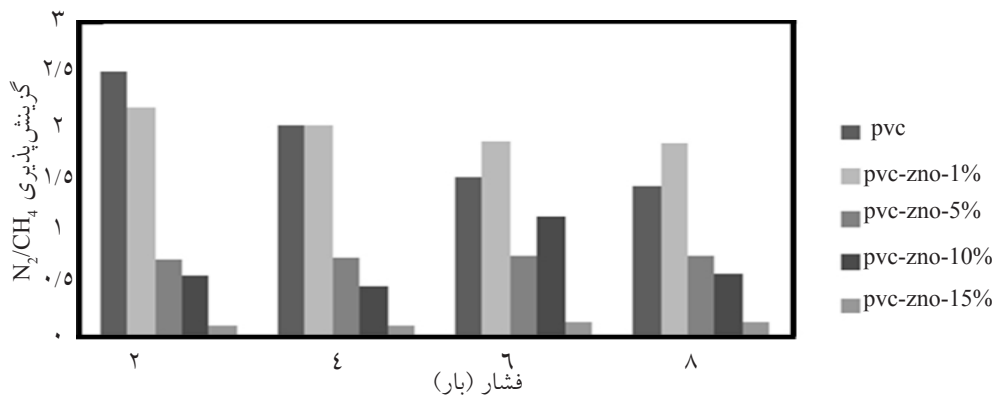
شکل ۵- انتخاب پذیری CO_2/N_2 با افزایش فشار در ترکیب درصد های مختلف ZnO



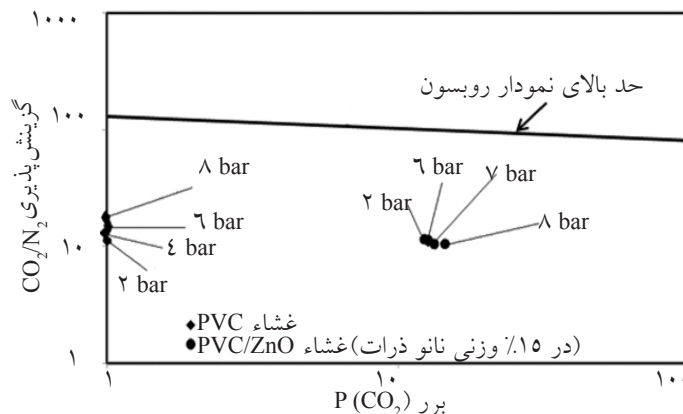
شکل ۶- انتخاب پذیری CO₂/CH₄ با افزایش فشار در ترکیب درصدهای مختلف ZnO

انتخاب پذیری N₂/CH₄ نیز مطابق شکل ۷ با افزایش فشار و افزایش ترکیب درصد اکسید روی کاهش می یابد که علت آن به رفتار تراوایی نیتروژن نسبت به متان مربوط می شود که پیش از این توضیح داده شد. همچنین در شکل ۸ مشاهده می شود که با افزودن نانو ذرات اکسید روی به غشاهای PVC، غشاهای تهیه شده به خط روبسون نزدیک شده اند و اضافه کردن نانو ذرات در جهت بهبود خواص غشا مؤثر بوده است.

با مراجعه به جداول ۱ تا ۴ مشاهده می شود که به جز در ۱٪ وزنی، مقادیر انتخاب پذیری CO₂/CH₄ نسبت به مقادیر کمتر CO₂/N₂ است. علت این پدیده را می توان به تراوایی بالاتر متان در مقایسه با نیتروژن نسبت داد. همچنین می توان گفت که در مقادیر پایین اکسید روی (۱٪ وزنی) مکانیزم های حاکم بر تراوایی متان از قبیل جذب چندان تأثیرگذار نیست. در این مورد، مکانیزم نفوذ حاکم است که نفوذ برای نیتروژن بیشتر از متان می باشد.



شکل ۷- انتخاب پذیری N₂/CH₄ با افزایش فشار در ترکیب درصدهای مختلف ZnO



شکل ۸- خط مرزی روبسون در جداسازی CO₂/N₂ و مقایسه برای غشاهای شبکه آمیخته PVC/ZnO

به گونه‌ای که عبور گاز را مشکل می‌کند و ۳- تجمع نانوذرات به گونه‌ای که کانال‌هایی برای عبور گاز ایجاد شود که افزایش بیشتر تراوایی را به دنبال دارد [۴۳]. با توجه به موارد ذکر شده، می‌توان رفتارهای متفاوت گازها در عبور از غشاهای تهیه شده را توجیه کرد.

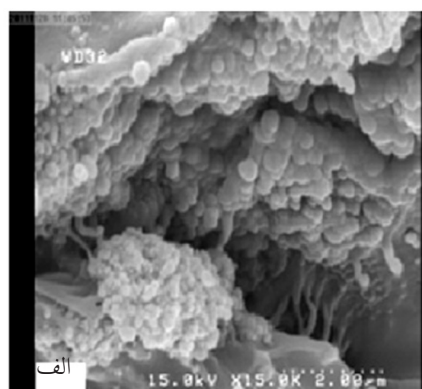
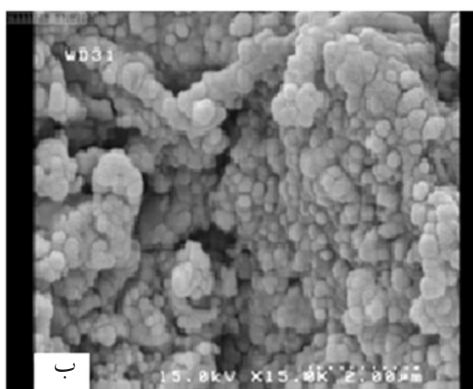
خواص مکانیکی غشاهای PVC-ZnO

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون مقاومت مکانیکی که به صورت خلاصه در جدول ۶ ارائه شده، خواص مکانیکی غشاهای PVC با افزودن نانوذرات افزایش یافته است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزودن نانوذرات اکسید روی به شبکه پلیمری PVC، افزایش مقاومت مکانیکی را شاهد هستیم. علاوه بر مقاومت مکانیکی بالای ساختار اکسید روی این موضوع می‌تواند به دلیل ناهمگنی موضعی [۴۴] در غشاهای تهیه شده در اثر افزودن نانوذرات اکسید روی به شبکه پلیمری باشد.

بررسی مورفولوژی غشاهای شبکه آمیخته PVC-ZnO

یک پدیده جالب توجه که در حین ساخت غشاهای شبکه آمیخته اتفاق افتاده و تا حدودی حائز اهمیت می‌باشد، تجمع نانوذرات به علت ته‌نشینی هنگام ساخت یا مهاجرت ذرات به سطح غشا در حین تبخیر حلال می‌باشد [۹]. در تصاویر FESEM به دست آمده از غشاهای تهیه شده، می‌توان به وضوح تجمع نانو ذرات را مشاهده کرد. تجمع این نانو ذرات روی خواص انتقال گاز در غشاهای هیبریدی بسیار تاثیرگذار می‌باشد. با افزودن نانو ذرات میزان تجمع در غشا نیز افزایش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۹ به وضوح دیده می‌شود، با افزایش بارگیری نانوذرات از ۱ به ۱۰٪ وزنی، تجمع نانوذرات افزایش یافته است. بنابراین، می‌توان گفت که پراکندگی نانو ذرات به شبکه غشایی احتمال ایجاد سه ساختار را فراهم می‌کند. که هر سه ساختار می‌تواند در یک غشا حضور داشته باشد. ۱- پراکندگی خوب بدون تجمع نانوذرات، ۲- تجمع نانوذرات



شکل ۹- تصاویر مقطع عرضی غشای PVC-ZnO (الف) شامل ۱٪ وزنی از ZnO و (ب) ۱۰٪ وزنی از ZnO

جدول ۶- خواص مکانیکی غشاهای PVC/ZnO

مدول کششی (MPa)	تنش در نقطه شکست (MPa)	کشش در نقطه شکست %	درصد وزنی اکسید روی
۴/۵۵	۲۰/۳۱	۵/۸۸	۱
۵	۲۱/۴۳	۴/۳۲	۵

به غشاهای PVC از خود نشان دادند. با افزایش محتوی نانو ذرات و در بیشتر موارد با افزایش فشار، تراوایی گازها افزایش یافت. این غشاها دارای فاکتور جداسازی مناسبی برای N_2/CO_2 هستند، ولی در بهبود انتخاب پذیری

نتیجه‌گیری

تأثیر افزودن نانوذرات اکسید روی و فشار خوراک بر روی خواص جداسازی گازی غشاهای PVC بررسی شد. این غشاها تراوایی بالاتری برای گازهای مورد مطالعه نسبت

وزنی اکسید روی کاهش یافته است. افزایش قابل ملاحظه تراوایی گازها در ۱۵٪ وزنی نانوذرات اکسیدروی، می‌تواند ایجاد روندی خاص و رسیدن به نقطه‌ای بهینه را در پی داشته باشد که در مورد غشاهای خاص و فشرده PVC (با تراوایی پایین) با افزودن نانوذرات در بالاتر از ۱۰٪ وزنی اتفاق می‌افتد. همچنین خواص مکانیکی غشا با افزودن نانو ذرات اکسید روی به میزان ۱۱٪ بهبود یافت.

جفت‌های گازی CO_2/CH_4 و N_2/CH_4 چندان مؤثر نمی‌باشند. با افزایش محتوی نانو ذرات در ۱۵٪ وزنی و فشار ۲ bar، فاکتور جداسازی N_2/CO_2 از ۱۲/۵ در غشاهای پلی وینیل کلراید به ۲۳/۰۵ افزایش یافت. در حالی که برای جفت‌های گازی CO_2/CH_4 و N_2/CH_4 به ترتیب انتخاب پذیری از ۳۱/۲۵ به ۲/۲۸ و از ۲/۵ به ۰/۰۹ رسیده است. یعنی مقادیر انتخاب‌پذیری با افزودن ۱۵٪

مراجع

- [1]. Hosseini S, Shung Chung T, "Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N_2/CH_4 and CO_2/CH_4 separation and hydrogen purification", Journal of Membrane Science, Vol. 328, PP. 174–185, 2006.
- [2]. Sen S, Banerjee S, "Gas transport properties of fluorinated poly (ether imide) films containing phthalimidine moiety in the main chain", Journal of Membrane Science, Vol. 350, PP. 53–61, 2010.
- [3]. Huang S. H, Hu C, Lee K. R, Liaw D. J and Lai J. Y, "Gas separation properties of aromatic poly (amide-imide) membranes", European Polymer Journal, Vol. 42, PP. 140–148, 2006.
- [4]. Zhang Y, J. Balkus K, Musselman I. H and P. Ferraris J, "Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 Nanoparticles", Journal of Membrane Science, Vol. 325, PP. 28–39, 2008.
- [5]. Robeson L.M., "The upper bound revisited", J. Membr. Sci. Vol. 320, pp. 90–400, 2008.
- [6]. Sen S, Dasgupta B and Banerjee B, "Effect of introduction of heterocyclic moieties into polymer backbone on gas transport properties of fluorinated poly (ether imide) membranes", Journal of Membrane Science, Vol. 343, PP. 97–103, 2009.
- [7]. Fang J., Kita H. and Okamoto K. I., "Gas permeation properties of hyperbranched polyimide membranes", J. Membr. Sci., Vol 182, PP. 254–256, 2001.
- [8]. Lin H., Wagner E. V., Raharjo R., Freeman B. D. and Roman I, "Highperformance polymer membranes for natural-gas sweetening", Adv. Mater., Vol. 18, PP. 39–44, 2006.
- [9]. Ahn J., Chung W. J., Pinnau I. and Guiver M. D., "Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation", Journal of Membrane Science, Vol. 314, PP. 123–133, 2008.
- [10]. Kim S., Pechar T. W., Marand E., "Poly (imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation", Desalination, Vol. 192, PP. 330–339, 2006.
- [11]. Kim S. and Marand S., "High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 114, PP. 129–136, 2008.
- [12]. Patel N. P., Miller A. C. and Spontak R. J., "Highly CO_2 -permeable and selective membrane derived from crosslinked poly (ethylene glycol) and its nanocomposites", Adv. Funct. Mater., Vol. 14, PP. 699–707, 2004.
- [13]. Hosseini S. S., Li Y., Chung T. S. and Liu Y, "Enhanced gas separation performance of nanocomposite membranes using MgO nanoparticles", Journal of Membrane Science, Vol. 302, PP. 207–217, 2007.
- [14]. Bum Park H., Ki Kim J., Yong Nam S. and Moo Lee Y., "Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid mem

- branes: preparation", characterization and gas separation properties, Journal of Membrane Science Vol. 220, pp. 59–73, 2003.
- [15]. Cong H., Radosz M., Towler M. F. and Shen Y., "Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation", Separation and Purification Technology, Vol. 55, PP. 281–291, 2007.
- [16]. Gomes D., Nunes S. P. and Peinemann K. V., "Membranes for gas separation based on poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)-silica nanocomposites", Journal of Membrane Science, Vol. 246, PP. 13–25, 2005.
- [17]. Breck D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, NY, 1974.
- [18]. Funk C. V. and Lloyd D. R., "Zeolite-filled microporous mixed matrix (ZeoTIPS) membranes: Prediction of gas separation performance", Journal of Membrane Science, Vol. 313, PP. 224–231, 2008.
- [19]. Zeng C., Zhang L., Cheng X., Wang H. and Xu N., "Preparation and gas permeation of nano-sized zeolite NaA-filled carbon membranes", Separation and Purification Technology, Vol. 63, PP. 628–633, 2008.
- [20]. Rong M. Z., Zhang M. Q., Zheng Y. X., Zeng H. M., Walter R. and Friedrich K., "Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites", Polymer, Vol. 42, PP. 167–183, 2001.
- [21]. Sairam M., Patil M. B., Veerapur R. S., Patil S. A. and Aminabhavi T. M., "Novel dense poly (vinyl alcohol)-TiO₂ mixed matrix membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures at 30 °C", J. Membr. Sci., Vol. 281, PP. 95–102, 2006.
- [22]. Zhang Y., Li J., Lin J., Li R. and Liang X., "Preparation and characterization of zirconium oxide particles filled acrylonitrile-methyl acrylate-sodium sulfonate acrylate copolymer hybrid membranes", Desalination, Vol. 192, PP. 198–206, 2006.
- [23]. Wang Y., Zhang Ch., Bi S. and Luo G., "Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor", Powder Technology, Vol. 202, 130–136, 2010.
- [24]. Shao C. H., Jiang A. X., Yan B., Li F. and Zhou B. B., "Research on the process condition of low temperature desulfur of nanocrystalline ZnO", Materials Science and Technology, Vol. 13 PP. 407–410, 2005.
- [25]. Xiong M., Gu G., You B. and Wu L., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 90, 1923, 2003.
- [26]. Li L. H., Deng J. C., Deng H. R., Liu Z. L. and Xin L., "Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes", Carbohydrate Research, Vol 345, PP. 994–998, 2010.
- [27]. Sharma B. K., Khare N., Dhawan S. K. and Gupta H. C., "Dielectric properties of nano ZnO-polyaniline composite in the microwave frequency range", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 477, PP. 370–373, 2009.
- [28]. Kesting R. E. and Fritzsche A. K. *Polymeric Gas Separation Membranes*; Wiley: New York, 1993.
- [29]. Hosseini S. M., Madaenia S. S., Khodabakhshi A. R. and Zendehnam A., "Preparation and surface modification of PVC/SBR heterogeneous cation exchange membrane with silver nanoparticles by plasma treatment", Journal of Membrane Science, Vol. 365, PP. 438–446, 2010.
- [30]. Barrer R. M., *Diffusion in Polymers*, Academic Press, New York, 1968.
- [31]. Merkel T. C., Freeman B. D., Spontak R. J., He Z., Pinnau I., Meakin P. and et al., "Ultrapervmeable, reverse-selective nanocomposite membranes", Science, Vol. 296, 19-22, 2001.
- [32]. Mahajan R., *Formation, characterization and modeling of mixed matrix membrane materials*, PhD thesis.

Univeristy of Texas at Austin, 2000.

[33]. Chunga T. S., Jiang L. Y., Li Y. and Kulprathipanja S., "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation", Prog. Polym. Sci., Vol. 32, PP. 483–507, 2007.

[34]. Baker R. W., *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2004.

[35]. Tanaka T., Kozako M., Fuse N. and Ohki Y., IEEE Trans. Dielectr. Electr, Vol. 12, 2005.

[36]. Lin W. H. and Chung T. H., "Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes", Journal of Membrane Science, Vol. 186, PP. 183–193, 2001.

[37]. Mousavi S. A., Sadeghi M., Motamed-Hashemia M., Pourafshari Chenar M., Roosta-Azad R. and Sadeghi M., "Study of gas separation properties of ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer membranes prepared via phase inversion method", Separation and Purification Technology, Vol. 62, PP. 642–647, 2008.

[38]. van den Bergh J., Zhu W., Gascon J., Moulijn J. A. and Kapteijn F., "Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane", Journal of Membrane Science, Vol. 316, PP. 35–45, 2008.

[39]. Marchese J., Garis E., Ansona M., Ochoa N. A. and Pagliero C., "Gas sorption, permeation and separation of ABS copolymer membrane", J. Membr. Sci., Vol. 221, PP. 185–197, 2003.

[40]. Koros W. J., Paul D. R. and Rocha A. A., "Carbon dioxide sorption and transport in polycarbonate", J. Polym. Sci.: Polym. Phys., Vol. 14, PP. 687, 1976.

[41]. Bird R. B., Stewart W. E. and Lightfoot E. L., *Transport phenomena*, 2nd ed. NewYork: John Wiley and Sons; 2002.

[42]. Ismail A. F. and Yaacob N., "Performance of treated and untreated asymmetric polysulfone hollowfiber membrane in series and cascade module configurations for CO₂/CH₄ gas separation system", Journal of Membrane Science, Vol. 275, PP. 151–165, 2005.

[43]. Takahashi a,b S., Paul D. R., "Gas permeation in poly(ether imide) nanocomposite membranes based on surface-treated silica. Part 1: Without chemical coupling to matrix", Polymer, Vol. 47, PP. 7519-7534, 2006.

[44]. Kim S., Chen L., Johnson J. K. and Marand E. "Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: theory and experiment", J Memb Sci, Vol. 294, PP. 147–158, 2007.