Archive of SID



اصلاح سطح نانو ذرات تیتانیم اکسید بهوسیله ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳- تتراترشیوبوتیل-کالیکس [۴] آرن و کاربرد آن در تهیهی غشاهای ماتریسی ترکیبی بر پایهی کوپلیمر پلی (اتر- بلاک- آمید) برای شیرینسازی گاز

رضا زادمرد (و*، عباس کاظمی و پوریا عباسزاده گملی

۱ – استادیار شیمی آلی، پژوهشکده علوم و فناوری های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران ۲– استادیار شیمی پلیمر، پژوهشکده علوم و فناوری پلیمر، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران ۳– کارشناس ارشد شیمی کاربردی، پژوهشکده علوم و فناوری های نوین، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۲، بازنگری: مرداد ۱۳۹۲، پذیرش: شهریور ۱۳۹۲

چکیده: برای بهبود ویژگیهای نانو ذرات تیتانیم اکسید و تأثیر آنها بر روی گزینش پذیری گازهای کربن دی اکسید از متان، سطح نانو ذرات بهوسیله ابرمولکول ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳- تتراترشیوبوتیل-کالیکس [۴] آرن اصلاح شد. ساختار سطح نانو ذرات تیتانیم اکسید بهوسیله کالیکس [۴] آرن، با به کارگیری طیفهای FT-IR و فوتولومینسانس آنها مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند. در تصاویر نانو ذرات اصلاح شده، SEM نواحی روشن مربوط به مولکولهای کالیکس [۴] آرن هستند. غشاهای ماتریسی ترکیبی پلی(اتر- بلاک- آمید) حاوی نانو ذرات اصلاح شده، با روش قالبگیری از محلول در مخلوطی از دو حلال اتانول/آب تهیه شدند. با اصلاح سطح نانو ذرات، تراوایی و گزینش پذیری کربن دی اکسید نسبت به غشاء پلی (اتر- بلاک- آمید) خالص افزایش داشته است. غشاهای تهیه شده بهوسیله روشهای FT-IR، DSC ، FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند.

واژههای کلیدی: نانو ذرات تیتانیم اکسید، ۵، ۱۱، ۱۷، ۲۳– تتراترشیوبوتیل، کالیکس [۴] آرن، غشا ماتریسی ترکیبی، پلی(اتر– بلاک– آمید)، قالب گیری از محلول^۱

مقدمه

با توجه به ویژگیهای نانوذرات تیتانیم اکسید و همچنین کالیکس آرنها، می توان با اصلاح سطح نانوذرات TiO₂ به وسیله ترکیبهای کالیکس [۴] آرن به ویژگیهای بهتر و مطلوب تری رسید. این ابرمولکولها دارای گروههای قطبی (OH، HS، HOA) در ناحیهی خود بوده که می توانند با فلزهای واسطه و حتی با عناصر فلزی گروه اول، برهم کنشهای مؤثر و قوی داشته و کمپلکسهای

پایداری را تشکیل دهند. کالیکس [۴] آرن با داشتن ۴ گروه قطبی OH در ناحیهی خود میتواند بهطور بسیار مؤثری با فلز واسطه ⁺⁴ کئوردینه شده و کمپلکس پایدار کالیکس–تیتانیم را تشکیل دهد. سطح انرژی کمپلکس تشکیل شده از سطح انرژی مولکول کالیکس و مولکول ₂ TiO تر است و سازوکار انتقال الکترونی در این نوع کمپلکس نیز از نوع انتقال بار الکترونی از لیگاند به فلز (LMCT) است [۱ و ۲]. از جمله کاربردهای نانوذرات در تهیهی

^{1.} Solution-casting

zadmard@ccerci.ac.ir ، مكاتبات SID.ir

اصلاح سطح نانو ذرات تيتانيم اكسيد بهوسيله ...

غشاهای ماتریسی ترکیبی در زمینه جداسازی گازهاست.

گاز طبیعی شامل ترکیبهای شیمیایی متفاوتی است که برخی از آنها مانند کربن دیاکسید و هیدروژن سولفید (گازهای ترش) بهعنوان آلایندههای گاز طبیعی شناخته می شوند. بدین منظور برای حذف یا به حداقل رساندن این ناخالصیها، فرایندهای شیرینسازی گاز طبیعی به مرحله اجرا درمی آید. یکی از این روشها، جداسازی ترکیبهای موجود در گاز طبیعی بهوسیله فرایندهای غشایی است [۳]. از جمله پلیمرهای مورد استفاده این فرایندها، کوپلیمر پلی(اتر-بلاک-آمید) است که یک ترموپلاستیک الاستومر با نام پلی(اتر-بلاک-آمید) است که یک ترموپلاستیک الاستومر با نام پلی(اتر-بلاک-آمید) است که یک ترموپلاستیک الاستومر با نام پلیآمیدی وبخشهای نرموانعطاف پذیر پلی اتری است [۴](شکل ۱).



شکل ۱ (الف) ساختار دو بعدی کوپلیمر پباکس–۱۶۵۷ و (ب) ساختار سه بعدی یک واحد ساختاری پایدار

بخشهای پلی آمیدویژگیهای مکانیکی فوق العادهای را برای این کوپلیمر فراهم کرده، به طوری که غشاهای تهیه شده از این کوپلیمر با ضخامت ۳۰ تا ۴۰ میکرون، میتوانند در فشار عملیاتی تا ۳۰ بار مورد استفاده قرار بگیرند. از سوی دیگر بخشهای نرم پلی اتری

با توجه به خاصیت انعطاف پذیری و تحرک زیاد زنجیرههای نرم پلی اتری، باعث تراوایی گازها (بهویژه گازهای قطبی از غیرقطبی) از میان غشاهای تهیه شده از این کوپلیمر می شوند [۴ و ۵]. شکل ۲ ریخت پیچیدهی کوپلیمر پباکس را نشان می دهد.



شکل ۲ شمای ریخت پباکس (A) قسمتهای سخت بلوری (B) قسمتهای سخت غیر بلوری انعطافناپذیر (C) فاز نرم آمورف پیوسته (D) فاز نرم بلوری (E) منطقهی حدواسط قسمتهای سخت بلوری و قسمتهای نرم غیر بلوری [۶]

بخش تجربی مواد و دستگاهها

نانوذرات تیتانیم اکسید (Degussa) (جدول ۱)، ۲۳٬۱۷٬۱۱۵ تتراترشیوبوتیل – کالیکس [۴] آرن، پباکس–۱۶۵۷ (Arkema) (جدول ۲)، اتانول، متانول، تولوئن، ضخامتسنج دیجیتال (GT-313-Al,Gotech)،دستگاه نشر میدانی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, MIRA, TESCA)، دستگاه طیفسنجی تبدیل فوریه زیرقرمز (FT-IR, Bruker, ISS-88)، دستگاه کالریمتری دیفرانسیلی روبشی (DSC, Perkin Elmer, TAC 7/DX)، فوتولومینسانس (Flouresence, JASCO, FP-6500).

(]	Degussa	کسید (تيتانيم	نانوذرات	فيزيكى	ویژگیهای	جدول ۱

مقدار	ویژگیها		
۲۹٫۸۶۵۸	وزن مولکولی (گرم بر مول)		
۱۸۲۰	نقطه ذوب (درجه سانتی گراد)		
۴,۲۳	چگالی (گرم بر سانتیمتر مکعب)		
۵۰±۱۵	مساحت سطح ویژه (گرم بر مترمربع)		
۲۱	اندازه ذرات (نانومتر)		

1. Pebax

(JARC) نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی ${\rm JARC}$

Archive of SID زادمرد و همکاران

> زیادی از آن شامل ساختار هگزاگونالی روتیل است، نوار پهن ظاهر شده در ^۱-O-Ti مربوط به ارتعاش خمشی Ti-O-Ti شبکهای است. نوار جذبی ظاهر شده در ^۱-۱۶۳۴ cm ۱۶۳۴ به ارتعاش کششی O-Ti نسبت داده می شود. نوار پهن در ^۱-Ti Ti نشان دهنده ی وجود آب در نمونه است (شکل ۴).



شکل ۳ اصلاح سطح نانو ذرات $_{2}$ TiO بهوسیله ابرمولکول کالیکس [۴] آرن



شکل ۴ طیفهای FT-IR (الف) نانو ذرات TiO₂ و MiO و شکل ۴ (اب) نانو ذرات TiO اصلاح شده

جدول ۲ ویژگیهای فیزیکی کوپلیمر پباکس –۱۶۵۷ (Arkema)

مقدار	ویژگیها
پلیاتیلناکساید (۶۰ درصد وزنی)	
/ پلیآمید ۶ (۴۰ درصد وزنی)	ماهیت پلیاتر/پلیآمید
(کوپلیمر نیم بلوری)	
_*.	دمای انتقال شیشهای
-1.	(۱۰ درجه سانتی گراد/ دقیقه)
7.4	نقطه ذوب
1 • 1	(۱۰ درجه سانتی گراد/ دقیقه)
1.14	چگالی (گرم بر سانتی متر
1/11	مكعب)، ISO 1183
٩٠	مدول کشسانی (Mpa)،
	ISO 527
١٣	تنش در ۵۰ درصد کرنش (./)،
	ISO 527

تهیه نانوذرات ₂TiO اصلاح شده بهوسیله ۲۳،۱۷،۱۱،۵ – تترا ترشیو بوتیل–کالیکس[۴] آرن

۲۳،۱۷،۱۱،۵ از ترشیو بوتیل–کالیکس [۴] آرن در مخلوطی از حلالهای متانول/تولوئن به مدت ۱۵ دقیقه همزده می شود تا سوسپانسیون یکنواخت و همگنی به دست آید. سپس مقدارهای مشخصی از نانو ذرات TiO₂ به آن افزوده شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سوسپانسیون به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد تا رسوب از محلول جدا شود . رسوب به دست آمده دوباره در ۱۰ میلی لیتر از مخلوط حلال متانول/ تولوئن در طی ۱۵ دقیقه به حالت سوسپانسیون در آمده سپس به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد تا به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفوژ شد تا پیوندهای ضعیف تشکیل دادهاند جدا شوند. در نهایت رسوب به دست آمده تحت خلاءء خشک شد و مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳).

بررسی نانوذرات ₂ TiO اصلاحشده با ترکیب ۲۳،۱۷،۱۱،۵ - تترا ترشیو بوتیل-کالیکس [۴] آرن طیفهای FT-IR نانوذرات ₂ TiO و نانوذرات ₂ TiO اصلاحشده با توجه به طیف ATR-FT-IR نانو ذرات ₂ TiO که بخش

SID.ir نشتریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

اصلاح سطح نانو ذرات تيتانيم اكسيد بهوسيله ...

مقایسهی طیفهای FT-IR نانو ذرات TiO, و نانو ذرات اصلاحشده، نشاندهندهی افزایش شدت پیکهای جذبی و همچنين جابهجايي پيکها به سمت فرکانسهاي پايين تر است. پیکهای جذبی با شدت متوسط که در ۲۹۵۶ cm⁻¹ و ۲۹۵۶ cm ظاهر شدهاند به ترتيب به ارتعاشات كششي متقارن و نامتقارن گروههای متیل در کالیکس [۴] آرن نسبت داده می شود. ظاهر شدن پیکهای جذبی در گسترهی ۱۶۰۰ cm^{-۱} به ارتعاشات کششی C=C حلقههای آروماتیک کالیکس [۴] آرن مربوط است. ییک جذبی در ۱۶۰۵ cm⁻¹ نیز مربوط به ارتعاشات کششی Ti−O است. بهدلیل برهم کنش بین مولکول های کالیکس [۴] آرن با نانوذرات تیتانیم اکسید، پیک جذبی مربوط به ارتعاشات کششی Ti-O به سمت فرکانسهای پایین تر جابه جا می شود [۷].

طيفهای فوتولومينسانس نانوذرات TiO, و نانوذرات TiO, و اصلاح شدہ

طیف نشری پهنی در گسترهی طول موج ۳۱۰ تا ۵۵۰ نانومتر برای نانو ذرات TiO₂ و هیبرید کالیکس [۴] آرن- تیتانیم ثبت شده است (شکل ۵). نشرهایی با شدت بیشینه (نوارهای اصلی) در طول موج تقریبی ۴۲۰ و ۴۶۵ نانومتر به انتقالات نوار–لبه ا در بلورهای روتیل مربوط می شود. نوارهای فرعی ظاهر شده (بهصورت شانه^۲) می توانند به نقصهای^۳ سطحی و ساختاری نانو ذرات و همچنین انتقالات الکترونی صورت گرفته در حالت آمورف روتیل مربوط شوند [٨]. با اصلاح سطح نانو ذرات TiO مشاهده می شود که شدت نشر نوارهای اصلی به دلیل ایجاد پیوند بین گروههای اکسیژن موجود در ناحیهی پایینی^۴ کالیکس [۴] آرن و اتم تیتانیم (هیبرید کالیکس [۴] آرن– تیتانیم) و در نتیجه انتقال بار الكتروني كاهش يافته است. سازوكار انتقال بار الكتروني در هيبريد كاليكس [۴] آرن– تيتانيم سنتز شده از نوع جهش هاي الكتروني ليكاند به فلز (LMCT) است [1]. در اين سازوكار، انتقال بار الکترونی از یک اوربیتال مولکولی پر و با سطح انرژی (اوربیتال مولکولی پیوندی سیگما و پای) به یک اوربیتال مولکولی خالی و

با سطح انرژی بالا (اوربیتال مولکولی غیر پیوندی یا ضد پیوندی) انجام مي گيرد.



شكل ۵ طيف نشرى فوتولومينسانس (الف) نانو ذرات TiO, و (ب) نانوذرات TiO, اصلاح شده

تصویرهای SEM از نانوذرات TiO, و نانوذرات اصلاحشده شكل ۶-الف نشان دهنده ي تصوير SEM نانوذرات TiO و شکل ۶-ب نیز تصویر SEM هیبرید کالیکس [۴] آرن-تیتانیم را نشان میدهد. در بعضی از نقاط تجمع ذرات اصلاح شده دیده می شود. تغییرهای ایجاد شده (نواحی روشن در شکل ۲) نشان دهندهی وجود ذرات کالیکس [۴] آرن روی نانو ذرات است.

> 3. Defects 4. Lower rim

1. Band-edge transitions

Archive of SID زادمرد و همکاران

صاف کردن با یک پتری دیش قالب گیری شده و در آون خلاء برای ۲۴ ساعت در دمای C° ۸۰ قرار گرفت. برای خشک شدن نهایی، غشا به مدت ۱ هفته در دمای محیط قرار می گیرد تا حلالهای باقیمانده و ترکیب های فرار دیگر از آن حذف شوند. ضخامت غشاهای تهیه شده بین ۳۰ تا ۴۰ میکرون بود.

بررسی غشاهای تهیه شده طیفهای تبدیل فوریه– زیر قرمز نمونهها

در طیف گروههای عاملی غشای پباکس خالص (شکل ۷-الف) پیکهای جذبی در^۱-۳۲۹۷ نشاندهندهی ارتعاش کششی N-H آمیدی، در ۲۸۷۰ cm⁻¹ نشاندهندهی ارتعاش آليفاتيک است. ارتعاش کششی متقارن C=O (O-C=O) در ۱۷۳۳ cm⁻¹ ظاهر می شود و به دلیل اثر الکترون کشندگی اکسیژن، پیوند C=O محکمتر گشته و در نتیجه فرکانس پیک جذبی افزایش می یابد. پیک جذبی در ۱۶۴۵ cm⁻¹ نشان دهنده ی ارتعاش کششی C=O (H-N-C=O) آمیدی است و دلیل کاهش فركانس گروه كربونيل اين است كه الكترونهاي غيرپيوندي روي نیتروژن با گروه کربونیل مزدوج شده (اثر رزونانسی) و در نتیجه فرکانس گروه کربونیل کاهش یافته است. پیک جذبی در cm⁻¹ ۱۵۴۴ بیانگر ارتعاش خمشی N-H آمیدی و در ۱۵۴۴ بيانگر ارتعاش كششى C-O است. مطالعه طيف زير قرمز اين غشا نشان میدهد که شدت پیکهای جذبی گروههای عاملی افزایش قابل ملاحظهای پیداکرده است که به دلیل فشردهشدن غشاء پلیمری و کاهش عبور است [۷] (شکل ۷).

تجزیه گرمایی (DSC)

از روی منحنی DSC دمای ذوب (T_m) گسترهی بلوری پلی آمید در غشای پباکس خالص 2° ۲۰۴ بهدست آمد. در T_m تغییرات انرژی آزاد گیبس برابر صفر است. با افزودن نانوذرات تیتانیم اکسید اصلاحشده به پباکس خالص، دمای ذوب نواحی پلی آمیدی به 2° ۲۰۰ کاهش مییابد. در این غشا مقدار فاز بلوری بخشهای پلی آمیدی به دلیل کاهش نظم ساختاری و ایجاد نقص نسبی در



شکل ۶ تصویرهای SEM (الف) نانو ذرات TiO₂ و (ب) نانو ذرات TiO₂ اصلاح شده

تهیهی غشای ماتریسی ترکیبی پباکس–۱۶۵۷ حاوی نانو ذرات _TiO اصلاح شده

ابتدا نانو ذرات $_{2}^{0}$ TiO اصلاح شده در مخلوط حلالهای اتانول و آب برای ۵ ساعت همزده شدند تا در حلال پخش شوند، برای پخش بهتر و جلوگیری از تجمع آنها به مدت ۱ ساعت تحت دمای $^{\circ}$ ۸۰ قرار گرفتند. سپس به مدت ۱ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. در مرحله بعد گرانول پباکس به سوسپانسیون به دست آمده افزوده شد و دوباره در دمای $^{\circ}$ ۸۰ برای مدت ۵ساعت بههمزده شد تا محلولی همگن به دست آید. پس از حباب زدایی و

SID.ir نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

اصلاح سطح نانو ذرات تيتانيم اكسيد بهوسيله ...

Archive of SID

شبکهی بلوری،کاهش داشته است. بنابراین، با کاهش فاز بلوری، انعطافپذیری زنجیرههای پلیمری افزایش داشته و دمای ذوب ناحیهی پلی آمیدی کاهش مییابد (شکل ۸).

ریختشناسی غشاهای تهیه شده (SEM)

تصویرهای SEM از سطح غشای پباکس خالص، ساختار رشتهای و الیافی قطعات پلی آمید را نشان میدهد و تصویرهای SEM غشاء پباکس/ نانو ذرات تیتانیم اکسید اصلاحشده با ترکیب کالیکس [۴] آرن تأثیر این افزودنی را بر ریخت غشای تهیه شده نشان میدهد (شکل ۹).

تصویر SEM از غشای پباکس/نانو ذرات تیتانیم اکسید اصلاح شده بیانگر این مطلب است که ساختار سطحی غشا از حالت لیفی به حالت شبه – گل (like-flower) تغییر یافته است. همچنین با توجه به این تصویر لایههایی (sheets) را روی سطح غشا میتوان مشاهده کرد که میتوان وجود این لایهها را به سخت شدن در فصل مشترک پلیمر – ذرات ارتباط داد. جدایش فازی در اثر افزودن این نوع از افزودنی بهروشنی مشاهده شده است.

بررسی ویژگیهای تراوایی و گزینش پذیری غشاهای تهیه شده اندازهگیری تراوایی

ویژگیهای تراوایی گازهای کربن دی کسید و متان از میان غشاهای پلیمری با استفاده از روش فشار-ثابت حجم- متغیر به انجام رسید. در این روش با در نظر گرفتن شرایط حالت پایا،



شکل ۲ طیفهای FT-IR (الف) غشای پباکس خالص و (ب) غشا پباکس+ نانو ذرات تیتانیم اصلاح شده با مولکولهای کالیکس- (۵٫۰ درصد وزنی)



شکل ۸ (الف) منحنی DSC برای غشای خالص و (ب) منحنی DSC برای غشا حاوی نانوذرات اصلاح شده (۵٫۵ درصد وزنی)



شکل ۹ تصویرهای SEM سطح (الف) غشاء پباکس خالص و (ب) غشای پباکس/ نانو ذرات تیتانیم اکسید اصلاح شده با ترکیب کالیکس [۴] آرن

غشاهای پلیمری برای یک دوره ی زمانی معین تحت فشار ثابت قرار گرفتند. نرخ حجمی جریان عبوری از میان غشا پلیمری به وسیله جریان سنج دیجیتال اندازه گیری شد. مساحت سطح مؤثر همه غشاها برابر ۵۶٬۷۱ cm² و همه آزمون های تراوایی در دما و فشار استاندارد انجام گرفتند. غشاء پلیمری تهیه شده در داخل سل غشایی قرار گرفته و به وسیله یک حلقه ی لاستیکی دایرهای شکل توخالی ثابت نگه داشته شد. سل غشایی از یک قسمت ورودی خوراک گاز و دو قسمت خروجی که یکی برای جزء گازی تراوش یافته از میان غشا و دیگری برای جزء گازی بازمانده تشکیل شده است. شکل ۱۰ شماتیک دستگاه



مورد استفاده برای اندازه گیری میزان تراوش گازهای کربن دی اکسید و متان را از میان غشا پلیمری نشان میدهد. ازمعادلهی زیر برای تعیین مقدار تراوایی استفاده شده است: J=(273.15/T*A)*(P₁/76)*(dv/dt) P=(j*l/P₂-P₁) در این رابطه T دمای مطلق بر حسب کلوین، A مساحت سطح

کر این رابطه ۲ دمای مطلق بر حسب کلوین، ۸ مساحک سطح dv/ مؤثر غشا، P_1 فشار سمت خوراک، dv/ مؤثر غشا، P_1 فشار سمت خوراک، dv/ th نسبت جریان حجمی اندازه گیری شده با جریان سنج و 1 ضخامت غشا هستند.

گزینش پذیری ایدهآل غشاهای تهیه شده با رابطهی زیر تعیین شد:

$$\alpha * i/j = (P_i/P_j) = (D_i/D_j) * (S_i/S_j)$$

نتيجهها و بحث

تراوایی گازهای متان و دیاکسید کربن برای غشای پباکس خالص در فشارهای متفاوت اندازه گیری شده است. نتیجههای بهدست آمده نشان داده است که، با افزایش فشار تراوایی کربن دیاکسید نیز افزایش یافته است. افزایش تراوایی کربن دیاکسید با افزایش فشار به اثر کشسان شدن ' غشا پلیمری ربط داده

1. Plasticization

SID.ir نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

٨

١٢

18

اصلاح سطح نانو ذرات تيتانيم اكسيد بهوسيله ...

میشود. به عبارت دیگر، در فشارهای بالا تراوایی گاز قطبی کربن دی اکسید تحت تأثیر فشار کشسان شدن قرار می گیرد. کشسان شدن زمانی اتفاق می افتد که مولکول های گاز کربن دی اکسید با غلظت بالا برروی سطح غشا جذب شده (غلظت کربن دی اکسید در غشا به اندازهی کافی بالا باشد). بنابراین، انحلال پذیری مولکول های اجزای گازی درون ماتریکس پلیمری افزایش یافته و مولکول های اجزای گازی درون ماتریکس پلیمری افزایش یافته و با افزایش فشار را دارد. با افزایش فشار خوراک گزینش پذیری کربن دی اکسید به متان از با افزایش فشار خوراک گزینش پذیری کربن دی اکسید به متان از که نشان دهنده ی کارایی مناسب این غشا پلیمری برای جداسازی در فشارهای بالاست (جدول ۳ و شکل های ۱۱ تا ۱۳).

تراوایی و گزینش پذیری کربن دی اکسید و متان برای غشاهای پباکس/ نانو ذرات تیتانیم اکسید اصلاحشده با کالیکس [۴] آرن مورد بررسی قرار گرفتند. نمودار زیر تأثیر این افزودنی ها را بر روی میزان تراوایی کربن دی اکسید و متان نشان می دهد. با اصلاح سطح نانو ذرات به وسیله ی ترکیب (۲) و با افزایش درصد این افزودنی درون ماتریکس پلیمری، تراوایی کربن دی اکسید نسبت به غشای پباکس خالص از ۳۷٫۷۸ به ۲۵٫۰۲ افزایش داشته است که آرن، افزایش حجم آزاد و افزایش انحلال پذیری کربن دی اکسید درون غشاء پلیمری مربوط است. با توجه به این که غشاهای تهیه به متان تراوایی نداشتند. بنابراین، گزینش پذیری می الای به متان تراوایی نداشتند. بنابراین، گزینش پذیری بالای غشاهای تهیه شده و همچنین ویژگیهای منحصر به فرد غشاها برپایه ی کوپلیمر پباکس–۱۶۵۷ است (شکل ۱۴).

نتيجهگيرى

سطح نانو ذرات تیتانیم اکسید بهوسیله ترکیبهایی که دارای ۴ گروه عاملی قطبی (OH-) در ناحیهی پایینی خود هستند مورد

فشار	(Barre	تراوایی(r	گزينش	الشذ	
(bar)	CO ₂	CH ₄	پذیری		
۴	24,81	۱٬۵۳۰	18,08		

.809

.,419

· . . V

36,77

8. 77

٨٠,۵٠

54,98

144.01

19411

بباكس-۱۶۵۷

خالص

جدول ۳ نتیجههای جداسازی گاز برای غشای پباکس خالص



شکل ۱۱ نمودار تغییرهای تراوایی نسبت به افزایش فشار





شکل ۱۲ نمودار سهبعدی تغییرهای تراوایی گازهای آزمایش شده نسبت به فشار

^{1.} Not determined

ترکیبها دارای حفراتی هستند که وقتی بر روی سطحی قرار میگیرند، درون این حفرات با توجه به ۴ گروه (OH-)، چگالی مثبت فازی پدید میآید. این موارد بر روی فعال شدن نانو ذرات تأثیر میگذارند. در غشای پباکس خالص، با افزایش فشار، تراوایی نسبت به کربن دیاکسید افزایش، در حالیکه تراوایی نسبت به متان کاهش یافته است. بنابراین، نسبت گزینش پذیری CO_2/CH_4 با افزایش فشار افزایش داشته است. در فشار ۴ بار تراوایی کربن دیاکسید در غشای پباکس/ نانو ذرات تیتانیم اکسید اصلاح شده با ترکیب کالیکس [۴] آرن نسبت به غشا پباکس خالص افزایش درصد افزودنی نسبت به غشاء پباکس–خالص افزایش داشته است درصد افزودنی نسبت به غشاء پباکس–خالص افزایش داشته است که نشان دهنده ی عملکرد مناسب این غشاها برای حذف کربن دیاکسید از متان است.

شکل ۱۴ نمودار تراوایی (بارر)– درصد افزودنی نانوذرات TiO_2 در فشار ۴ بار

اصلاح قرار گرفت این ترکیبها با داشتن ۴ گروه (OH-) امکان این را دارند که سازوکار انتقال الکترونی را از لیگاند به فلز انجام دهند و سبب فعال شدن سطح نانو ذرات شوند. افزون بر آن، این

مراجع

Polym. Sci. Polym. Phys., 38, 2051, 2000.

- [6] Reijerkerk, R.; Polyether Based Block Copolymer Membranes for CO₂ Separation, university of twente, Ph.D. thesis 2010.
- [7] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Introduction to spectroscopy, Thomson learning, 2001.
- [8] Kröger, F.A.; The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam, and Wiley, New York, 1964.

- Notestein, J.M.; Iglesia, E.; Katz, A.; Chem. Mater, 19, 4998, 2007.
- [2] Moni, L.; Rossetti, S.; Scoponi, M.; Marra, A. and Dondoni, A.; Chem. Commun., 46, 475– 477, 2010.
- [3] Baker, R.W.; Membrane Technology and Applications, 2nd edition, John wiley&Sons, 2004.
- [4] Liu, Li.; Chakma, A.; Feng, X.; J. Membr. Sci., 235, 43, 2004.
- [5] Bondar, V.I.; Freeman, B.D.; Pinnau, I.; J.

سال هفتم، شماره ۳، پاییز ۹۲

SID.ir تشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)