

## Preparation and Characterization of Polyurethane-Polydimethylsiloxane/Polyamide12-*b*-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation

Mohammad Ali Semsarzadeh\* and Eshagh Vakili

Polymer Engineering Group, Chemical Engineering Department, Tarbiat Modares University,  
P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 8 May 2013, accepted 16 July 2013

### ABSTRACT

Blend membranes of synthesized polyurethane based on toluene diisocyanate (TDI), polydimethylsiloxane (PDMS) and polytetramethylene glycol (PTMG) with polyamide12-*b*-PTMG were prepared by solution casting technique. The synthesized polyurethane-polydimethylsiloxane and PU-PDMS/polyamide12-*b*-PTMG blend membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). In the FTIR spectrum of the synthesized PU-PDMS, the disappearance of NCO stretching vibration at  $2270\text{ cm}^{-1}$  was used to confirm the completion of the reaction. According to our DSC results, the use of higher polyamide12-*b*-PTMG content in PU-PDMS/polyamide12-*b*-PTMG blends led to greater compatibility between the two phases. The SEM images showed that the blends with polyamide12-*b*-PTMG (20 wt%) were significantly more homogeneous in the micrometric scale compared to other samples. Gas transport properties have been determined for  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and He gases and the obtained permeability values were correlated with the properties of the blends. The comparison of the results with that of the pure PU-PDMS membrane showed that the blend membranes had a higher permeability toward  $\text{CO}_2$  and lower toward  $\text{N}_2$  gas. The blend membrane with 20 wt% polyamide12-*b*-PTMG showed higher  $\text{CO}_2$  permeability ( $\approx 105$  Barrer) compared to PU-PDMS membrane. By introduction of polyamide12-*b*-PTMG into PU-PDMS matrix a perceptible rise in helium ideal selectivity of the blend membranes was observed. In blend membranes with 5-20 wt% polyamide12-*b*-PTMG contents, an enhancement of  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  (244%),  $\text{He}/\text{N}_2$  (20%) and  $\text{CO}_2/\text{He}$  (103%) selectivity factor was observed. The experimental permeability values of the blend membranes were compared with the calculated permeability based on a modified additive logarithmic model.

#### Keywords:

gas separation,  
membrane,  
permeability,  
polyurethane-polydimethyl-  
siloxane,  
polyamide12-*b*-PTMG

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [semsarzadeh@modares.ac.ir](mailto:semsarzadeh@modares.ac.ir)

# تهیه و شناسایی غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان/پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول برای جداسازی گاز

محمدعلی سمسارزاده\*، اسحاق وکیلی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه پلیمری‌زاسیون، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۲/۲/۱۸، پذیرش: ۹۲/۴/۲۵

## چکیده

در این پژوهش، غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان (PU) سنتز شده بر پایه تولوئن‌دی‌ایزوسیانات، پلی‌تترامتیلن گلیکول (PTMG) و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) به همراه پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول (PA12-b-PTMG) با روش تبخیر حلال تهیه شدند. پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان سنتز شده و غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-b-PTMG به کمک FTIR، DSC و SEM شناسایی شدند. نتایج به دست آمده از FTIR برای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نشان داد، قله مربوط به ارتعاش کششی پیوند NCO در  $2270\text{ cm}^{-1}$  کاملاً محو شده است که این موضوع نشان‌دهنده کامل شدن واکنش نهایی است. بر اساس نتایج DSC، با افزایش مقدار PA12-b-PTMG در غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-b-PTMG، سازگاری بین دو فاز بیشتر می‌شود. در تصاویر SEM مشاهده شد، در غشای آمیخته‌ای با ۲۰٪ وزنی از PA12-b-PTMG، آمیخته به‌طور قابل توجهی در مقیاس بسیار ریز همگن است. خواص تراوایی گاز از غشاهای آمیخته‌ای به کمک گازهای نیتروژن، کربن دی‌اکسید و هلیوم بررسی شد و تراوایی گازهای نام برده با خواص آمیخته ارتباط داده شد. مقایسه نتایج مقدار تراوایی غشای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان خالص و غشاهای آمیخته‌ای نشان داد، این غشاها نسبت به گاز کربن دی‌اکسید بیشترین مقدار تراوایی و نسبت به گاز نیتروژن کمترین مقدار تراوایی را دارند. غشای آمیخته‌ای با ۲۰٪ وزنی از PA12-b-PTMG دارای بیشترین تراوایی نسبت به گاز کربن دی‌اکسید ( $\approx 1.05$  Barrer) بود. با اضافه شدن PA12-b-PTMG به ماتریس PU/PDMS، افزایش گزینش‌پذیری ایده‌آل گاز هلیوم در غشاهای آمیخته‌ای مشاهده شد. در میان غشاهای آمیخته‌ای با ۲۰-۵٪ وزنی از پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول افزایش مقدار گزینش‌پذیری جفت گازهای  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  تا حدود ۲۴۴٪،  $\text{He}/\text{N}_2$  تا حدود ۲۰٪ و  $\text{CO}_2/\text{He}$  تا حدود ۱۰۳٪ مشاهده شد. داده‌های تجربی تراوایی غشاهای آمیخته‌ای با داده‌های تراوایی محاسبه شده بر اساس مدل لگاریتمی افزایشی بهبود یافته، مقایسه شد.

## واژه‌های کلیدی

جداسازی گاز،  
غشا، تراوایی،  
پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل  
سیلوکسان،  
پلی‌آمید ۱۲ - قطعه -  
پلی‌تترامتیلن گلیکول

## مقدمه

امروزه غشا در صنایع شیمیایی جایگاه مهمی به دست آورده است و دارای کاربردهای فراوانی در جداسازی گازها، اسمز معکوس، دارورسانی و دیالیز است. ویژگی اساسی غشاها، کنترل سرعت تراوایی مواد شیمیایی از آنهاست. در ساخت غشاها با توجه به کاربردی که دارند، هدف خاصی دنبال می‌شود، مثلاً در دارورسانی، هدف متعادل کردن سرعت تراوایی دارو از مخزن به بدن است. در کاربردهای جداسازی، هدف این است که یک جزء از مخلوط آزادانه از غشا عبور کند، درحالی‌که از عبور سایر اجزا جلوگیری شود.

در این پژوهش، یکی از مهم‌ترین کاربردهای فرایندهای غشا که جداسازی گازهاست، مطالعه شده و ویژگی‌های آنها بررسی شده است. بهبود عملکرد و افزایش بازده غشا در کاربرد آن، اثر مستقیم بر اقتصاد فرایند دارد. بنابراین، شناسایی عوامل اثرگذار بر ارتقای توانمندی غشا در جداسازی گاز از ضروریات دست‌یابی به اهداف گفته شده است [۶-۱].

آمیخته کردن پلیمرهای مختلف برای ساخت غشاهایی با خواص برتر نسبت به اجزای خالص اولیه آمیخته به منظور دست‌یابی به خواص جداسازی بهتر همیشه مورد توجه پژوهشگران بوده است. بازده جداسازی گاز در غشاهای آمیخته‌ای به‌طور عمده به ترکیب درصد، خواص انتقال و ریزساختار فازها مرتبط است.

در غشاهای آمیخته‌ای همگن، فرایند نفوذ تحت تأثیر برهم‌کنش بین اجزای سازنده آمیخته است، درحالی‌که در غشاهای آمیخته‌ای ناهمگن، پدیده‌های بین‌سطحی و لاستیکی یا شیشه‌ای بودن اجزای آمیخته اثر بسزایی بر نفوذپذیری غشاهای آمیخته‌ای دارد. همچنین، در سامانه‌های آمیخته‌ای ناهمگن، جدایی فازها ممکن است در مقیاس ریز یا درشت رخ دهد. مقدار ناهمگنی و نیز روش ساخت غشا می‌تواند بر خواص انتقال‌پذیری غشای نهایی اثرگذار باشد [۷۸].

از بهترین ویژگی‌های پلی‌یورتان (PU)، تغییرپذیری در ساختار آن است. این موضوع امکان سنتز پلیمرهایی با خواص ویژه و منحصر به فرد را فراهم می‌کند. در پلی‌یورتان‌های چندجزئی، قطعه سخت مانند پرکننده یا شبکه اتصال عرضی فیزیکی عمل می‌کنند. این قطعه‌ها به شکل بلوری یا بی‌شکل شیشه‌ای هستند، درحالی‌که قطعه نرم به شکل فازهای لاستیکی با انعطاف‌پذیری زیادند.

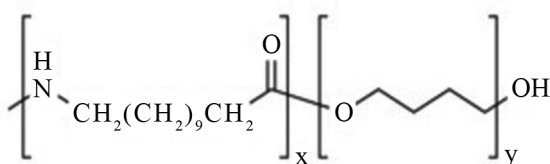
نسبت قطعه سخت به نرم را می‌توان در مرحله سنتز پلیمر برای به‌دست آوردن پلی‌یورتانی با ویژگی‌های منحصر به فرد تغییر داد. این پلیمرها ممکن است، ویژگی‌های بسیار مناسبی از لحاظ خواص مکانیکی و گرمایی به دلیل ساختار شیمیایی ویژه و نیز وجود جدایی فاز بین قطعه‌های نرم و سخت، داشته باشند. پلی‌یورتان بر

پایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) از پلیمرهای مورد توجه برای ساخت غشا در جداسازی گازهاست. این موضوع به‌طور عمده به دلیل وجود پیوندهای سیلوکسانی و خواص تراوایی زیاد گازها و بخارهای آلی در این پلیمرهاست [۹].

پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌ترامتیلن‌گلیکول (PA12-*b*-PTMG) نوعی از کوپلیمرهای دوجزئی (پلی‌آمید - قطعه - پلی‌اتر) شامل اکسیژن‌های اتری است که توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. ساختار این پلیمر دوجزئی در طرح ۱ نشان داده شده است. این پلیمر دوجزئی شامل زنجیرهای خطی منظم از پلی‌آمید سخت (پلی‌آمید ۱۲) به عنوان قطعه سخت و پلی‌اتر انعطاف‌پذیر (پلی‌ترامتیلن‌گلیکول) به عنوان قطعه نرم است.

بخش‌های سخت و بلوری پلی‌آمید مقاومت مکانیکی را تأمین می‌کند و بخش بی‌شکل تشکیل‌دهنده مناطقی با تراوایی زیاد است که این موضوع به دلیل حرکات بخشی زیاد قطعه‌های نرم است. خواص تراوایی گاز کوپلیمرهای پلی‌آمید - قطعه - پلی‌اتر را پیش‌تر پژوهشگران مختلف بررسی کرده‌اند. Liu و همکاران از پلیمرهای دوجزئی (پلی‌آمید - قطعه - پلی‌اتر)، برای جداسازی پلی‌پروپیلن از نیتروژن استفاده کردند. Kim و همکاران از این پلیمرهای دوجزئی برای جداسازی گازهای قطبی از غیرقطبی استفاده کردند. Liu و همکاران از غشاهای آمیخته‌ای پلی‌آمید - قطعه - پلی‌اتر - پلی‌پروپیلن‌گلیکول برای جداسازی گاز کربن دی‌اکسید از گازهای هیدروژن، بوتان و متان استفاده کردند [۱۰-۱۲]. در پژوهش حاضر، از آمیخته کردن پلیمر دوجزئی (PA12-*b*-PTMG) با PU/PDMS برای جداسازی هلیوم از کربن دی‌اکسید و نیتروژن استفاده شد.

فرایند جداسازی کربن دی‌اکسید از گازهای هیدروکربنی و سایر گازها برای غنی‌سازی و بهبود درصد خلوص هیدروکربن‌ها اهمیت بسیاری در صنایع نفت و پتروشیمی دارد [۱۳]. از طرفی، با کشف منابع عظیم گاز هلیوم در حوزه گازی پارس جنوبی بین ایران و قطر و الزام در استخراج و خالص‌سازی این گاز راهبردی نادر در رقابت با کشورهای حوزه خلیج فارس، توجه به قابلیت‌های زیاد (طراحی و مهندسی درشت‌مولکول) در ساخت غشاهای پلیمری خاص کارآمد



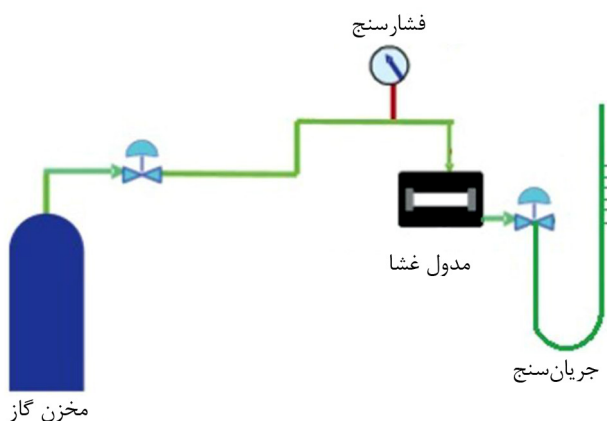
طرح ۱- ساختار پلیمر دوجزئی PA12-*b*-PTMG

نوع پیوندهای شیمیایی ایجاد شده در مراحل مختلف ساخت از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل FTS-7 BIO-RAD استفاده شد. برای تهیه تصویر از سطح مقطع غشاهای آمیخته‌ای، شناساگر پراش بازگشتی و الکترون ثانویه مدل XL30 ساخت شرکت Phillips هلند، به کار گرفته شد. همچنین برای رسانا کردن سطح نمونه‌ها از آلیاژ طلا - پالادیم استفاده می‌شود که با دستگاه پوشاننده ساخت شرکت BAL-TEC مدل SCDOOS روی نمونه‌ها نشانداده شد. برای بررسی خواص گرمایی غشاهای ساخته شده از دستگاه DSC ساخت شرکت NETZSCH آلمان استفاده شد. این آزمون در محدوده دمایی  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $200^{\circ}\text{C}$  با سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و زیر جو نیتروژن انجام شد. برای بررسی تراوایی گازهای  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$  و  $\text{He}$  به وسیله غشاهای ساخته شده از دستگاه آزمون تراوایی گاز ساخته شده در دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد. طرح کلی این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است.

از روش زمان تأخیر، که معمول‌ترین روش برای آزمون تراوایی گازها در غشاهای پلیمری است، برای بررسی تراوایی گازهای خالص بهره گرفته شد [۲]. در این آزمون، ابتدا غشاهای تهیه شده درون سلول دستگاه نصب شدند. ضخامت غشاهای ساخته شده حدود  $150\ \mu\text{m}$  و قطر مؤثر غشا نیز حدود  $3/9\ \text{cm}$  بود. آزمون تراوایی برای هر گاز سه مرتبه تکرار شد که مقدار خطای به دست آمده حدود  $7\% \pm$  بود. این مقدار خطا به طور عمده به دلیل خطاهایی ناشی از اندازه‌گیری شار عبور گاز، ضخامت غشا و مساحت مؤثر غشاست.

#### سنتز پلی‌یورتان = پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان

پلی‌یورتان بر پایه تولوئن‌دی‌ایزوسیانات، پلی‌تترامتیلن گلیکول،



شکل ۱- طرح کلی دستگاه اندازه‌گیری تراوایی گاز.

ضرورتی اجتناب‌پذیر است. در این موارد افزون بر قدرت جداسازی غشای پلیمری، خواص مکانیکی غشا نیز حائز اهمیت است. در این حالت، استفاده از موادی برای ساخت غشا اولویت دارد که در تولید آنها خواص مکانیکی به عنوان عاملی معین‌کننده تنظیم‌شدنی و قابل کنترل باشد. آمیخته پلیمری را می‌توان به عنوان یکی از این نوع مواد برای ساخت غشای پلیمری استفاده کرد. همان‌طور که اشاره شد، خواص تراوایی گاز پلی‌یورتان بر پایه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و نیز پلیمرهای دوجزئی (پلی‌آمید - قطعه - پلی‌اتر)، را پژوهشگران متعدد بررسی کرده‌اند.

در این پژوهش و برای اولین بار، غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/ PA12-b-PTMG ساخته و خواص تراوایی و گرمایی گاز ارزیابی شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، با اضافه کردن پلیمر دوجزئی پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول به ماتریس پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، مقدار بلورینگی و نیز گروه‌های اتری و در پی آن مقدار قطبیت در آمیخته افزایش یافت. با انجام هم‌زمان این دو مورد، کارایی غشاهای آمیخته‌ای در جداسازی گازهای قطبی از غیرقطبی افزایش پیدا کرد. در نهایت داده‌های تراوایی گازها با نتایج به دست آمده از مدل لگاریتمی بهبود یافته مقایسه و تطابق خوبی بین نتایج تجربی و مدل مشاهده شد.

## تجربی

### مواد

پلی‌تترامتیلن گلیکول ( $M_w = 2000\ \text{g/mol}$ ) از شرکت پتروشیمی اراک تهیه شد. پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ( $M_n = 5600\ \text{g/mol}$ ) دارای گروه هیدروکسیل در دو انتهای زنجیر و پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول از شرکت Aldrich تهیه شدند. ۱، ۴- بوتان دی‌ال به عنوان زنجیرافزا، تولوئن‌دی‌ایزوسیانات به عنوان قطعه سخت پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، ۱- بوتانول و ۱- پروپانول به عنوان حلال و دی‌بوتیل قلع دی‌لورات از شرکت Merck آلمان تهیه شدند.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

پلیمر شدن پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در راکتور ناپیوسته ساخته شده در دانشگاه تربیت مدرس انجام شد. این راکتور مجهز به همزن با سرعت قابل کنترل ساخت شرکت Heidolph است. محیط انجام واکنش پلیمر شدن، مخزن شیشه‌ای مقاوم به گرماسی که دمای مخزن واکنش به وسیله حمام روغن کنترل می‌شود. برای تشخیص

## نتایج و بحث

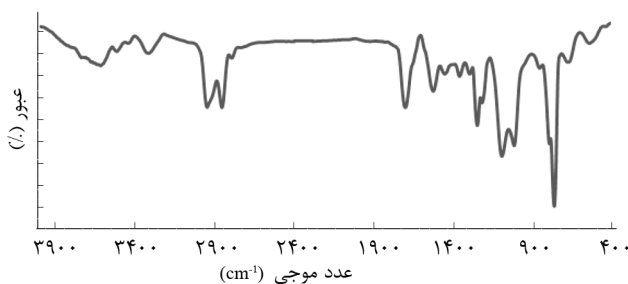
## نتایج آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

برای ارزیابی مراحل ساخت پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان استفاده شده در تولید غشا، از آزمون FTIR بهره گرفته شد. با استفاده از این روش و با تحلیل طیف به دست آمده، پیوندهای شیمیایی ایجاد شده در ساختار ماده به دست آمده شناسایی و بررسی شدند. طیف FTIR پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان تهیه شده در شکل ۲ آمده است.

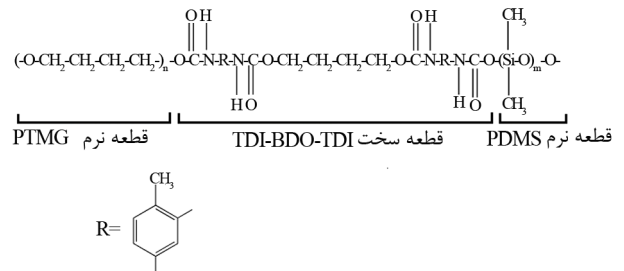
قله مربوط به گروه N-H که در عدد موجی  $3320 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود، نشان‌دهنده پیوند N-H در گروه یورتان است. قله مربوط به گروه C=O در عدد موجی  $1708 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده پیوند C=O در گروه شیمیایی یورتان بوده و قله ظاهر شده در  $1025 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به وجود گروه‌های اتری C-O-C است، قله‌های هویدا در  $2858 \text{ cm}^{-1}$  و  $2950 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به پیوندهای کششی نامتقارن و متقارن  $\text{CH}_2$  موجود در ساختار پلی‌تترامیلن‌گلیکول است. قله مشاهده شده در  $1257 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی  $\text{CH}_3$  در  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  است. قله‌های نمایان شده در  $1100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی پیوند Si-O-Si، در  $1025 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی پیوند C-O-C و در  $774 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش گهواره‌ای (rocking) پیوند  $\text{CH}_3$  در  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، قله مربوط به ارتعاش لرزشی کششی گروه ایزوسیانات (NCO) در  $2270 \text{ cm}^{-1}$  کاملاً محو شده است که این موضوع نمایانگر کامل شدن واکنش نهایی است. با توجه به اطلاعات یاد شده، تشکیل گروه شیمیایی یورتان در ماده حاصل از مخلوط کردن بوتان‌دی‌ال - پلی‌تترامیلن‌گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان - تولوئن‌دی‌ایزوسیانات در راکتور تأیید شد [۱۵، ۱۶].

## مشاهده ریزساختار غشاهای تهیه شده

برای مشاهده اثر ترکیب درصد PA12-b-PTMG و PU/PDMS ریزساختار آمیخته‌ها پس از تبخیر حلال به وسیله میکروسکوپ الکترونی



شکل ۲- طیف FTIR پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان سنتز شده.



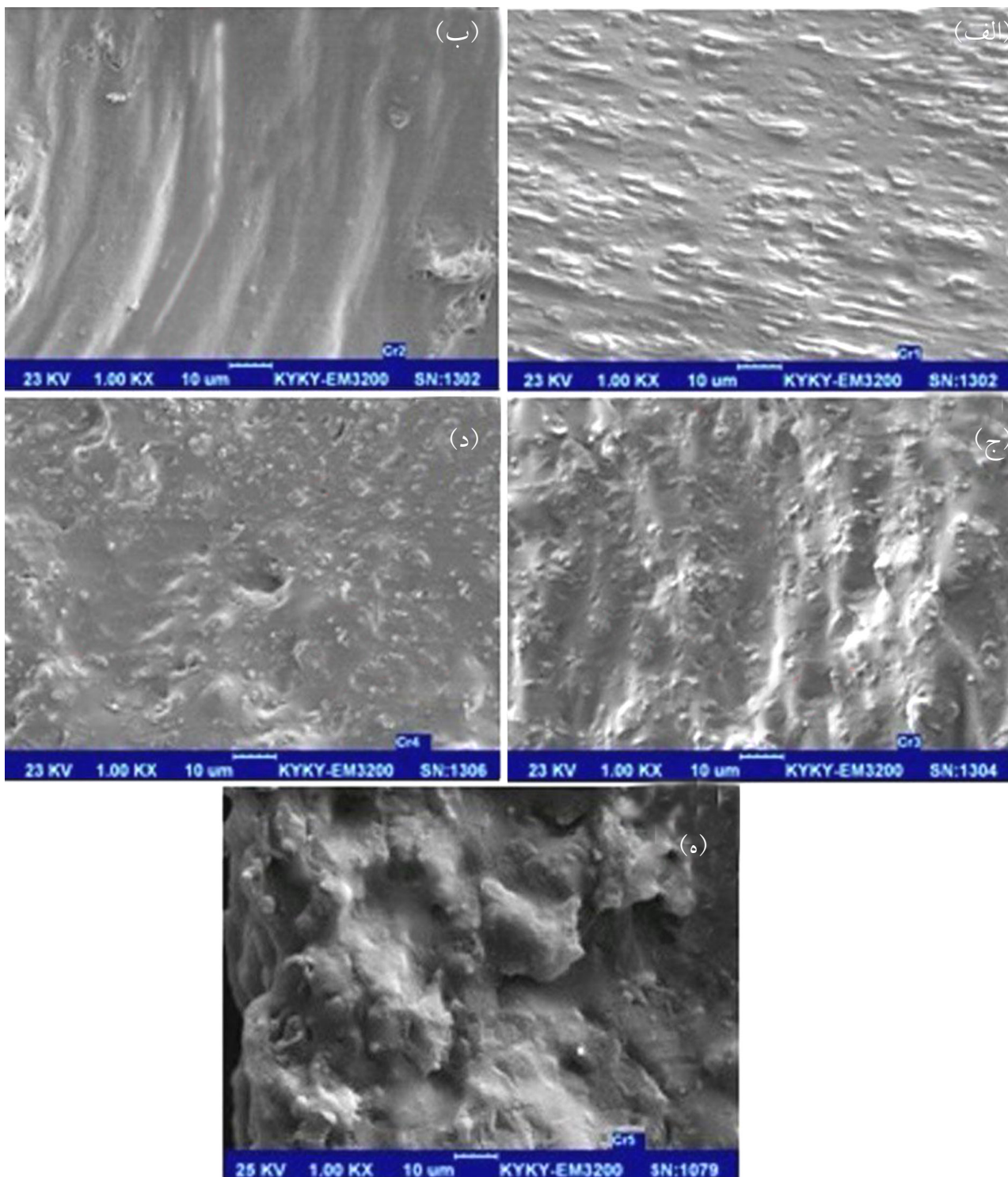
طرح ۲- ساختار شیمیایی پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان سنتز شده به روش دومرحله‌ای.

پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و بوتان‌دی‌ال تهیه شده است که ساختار شیمیایی پلیمر سنتز شده، در طرح ۲ آمده است. پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان از روش دومرحله‌ای سنتز شد [۱۴]. نسبت مولی بوتان‌دی‌ال - پلی‌تترامیلن‌گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان - تولوئن‌دی‌ایزوسیانات برابر ۲/۱/۱ انتخاب شد. نسبت مولی پلی‌تترامیلن‌گلیکول به پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نیز برابر ۲ به ۱ بود. برای تهیه پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به روش دومرحله‌ای، ابتدا پلی‌تترامیلن‌گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در گرم‌خانه خلأ در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت حدود ۵ h خشک شدند. بوتان‌دی‌ال نیز در دمای  $40^\circ\text{C}$  در گرم‌خانه خلأ زیر فشار ۵۰ mbar خشک شد. تولوئن‌دی‌ایزوسیانات نیز به‌طور خالص استفاده شد. در ادامه پلی‌تترامیلن‌گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در راکتور در دمای  $70^\circ\text{C}$  زیر جو نیتروژن با دور همزن ۲۵۰ rpm به مدت ۱ h با هم مخلوط شدند. سپس، مقدار معینی از تولوئن‌دی‌ایزوسیانات طی زمان ۲ h قطره قطره به سامانه اضافه شد. پس از اتمام اضافه شدن تولوئن‌دی‌ایزوسیانات به سامانه، کاتالیزور (دی‌بوتیل‌قلع دی‌لورات) به سامانه اضافه شد و فرایند همزدن تا ۱ h دیگر ادامه یافت. سپس دمای سامانه، به  $40^\circ\text{C}$  کاهش یافت و در مدت ۲ تا ۵ min بوتان‌دی‌ال نیز به سامانه اضافه شد. در پایان، ماده سنتز شده به داخل پتری‌دیش منتقل و در گرم‌خانه معمولی در دمای  $80^\circ\text{C}$  قرار داده شد.

## ساخت غشاهای PU-PDMS/PA12-b-PTMG

برای ساخت غشاهای PU-PDMS/PA12-b-PTMG از محلول ۱۰٪ وزنی PU-PDMS/PA12-b-PTMG در مخلوط دوجزئی نرمال پروپانول - نرمال بوتانول با درصد حجمی ۱ به ۳ استفاده شد. در نهایت با استفاده از روش تبخیر حلال، غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان/پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامیلن‌گلیکول با ترکیب درصدی ۵/۹۵، ۰/۱۰۰، ۱۵/۸۵، ۲۰/۸۰ و ۱۰۰/۰ ساخته شد.





شکل ۳ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی سطح مقطع غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-b-PTMG با درصد‌های وزنی مختلف: (الف) ۰/۱۰۰، (ب) ۵/۹۵، (ج) ۱۰/۹۰، (د) ۱۵/۸۵ و (ه) ۲۰/۸۰.

می‌رسد. با افزایش مقدار ترکیب درصد پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامیلن گلیکول در پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان امتزاج‌پذیری بیشتر می‌شود. Polosmak افزایش امتزاج‌پذیری را

در شکل ۳ مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد، پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامیلن گلیکول در ماتریس پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به شکل نواحی کوچکی پخش شده است و امتزاج‌پذیری جزئی به‌نظر

در پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان هیچ پیک گرماگیر دیگری مثل پیک ذوب مشاهده نمی‌شود. این موضوع نمایانگر تشکیل نشدن ساختار بلوری در پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان است که این مسئله باعث افزایش تراوایی غشای حاصل می‌شود [۱۸]. همان‌طور که در شکل ۴-۵ مربوط به PA12-b-PTMG مشاهده می‌شود، یک پیک گرماگیر در دمای  $142/1^{\circ}\text{C}$  نمایان است که مربوط به دمای ذوب بلور پلی‌آمید ۱۲ است. با کاهش درصد پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامیلن گلیکول در پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان پیک ذوب پلی‌آمید ۱۲ به دمای کمتر منتقل شده و گرمای تشکیل بلورهای پلی‌آمید ۱۲ نیز که متناظر با مساحت سطح زیر پیک است، کاهش می‌یابد. این نتایج ممکن است، مربوط به اثر نرم‌کنندگی پلی‌یورتان-پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان باشد که باعث تخریب ساختار بلوری پلی‌آمید ۱۲ می‌شود.

همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است، دمای انتقال شیشه‌ای آمیخته‌ها در مقایسه با پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان خالص به دماهای بیشتر منتقل شده است. به نظر می‌رسد، این موضوع به دلیل برهم‌کنش بین پلی‌آمید ۱۲ و پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و ایجاد امتزاج‌پذیری بین اجزای این آمیخته باشد.

در پلیمرهای نیمه‌بلوری فرض بر این است که مولکول‌های گاز فقط از بخش‌های بی‌شکل عبور می‌کنند [۱۹]. از این رو، به‌دست آوردن مقدار بلورینگی نمونه‌ها مدنظر قرار گرفت. چون در دمایی که تراوایی گاز مطالعه شد، ممکن است ساختار بلوری در نمونه‌ها وجود داشته باشد، فرض شد که فازهای بلوری فقط شامل ساختار پلی‌آمید ۱۲ باشد. بنابراین، درجه بلورینگی،  $X_c$  (گرم بلور/ گرم آمیخته) در پلی‌آمید ۱۲ به کمک معادله (۱) تخمین زده شد [۲۰]:

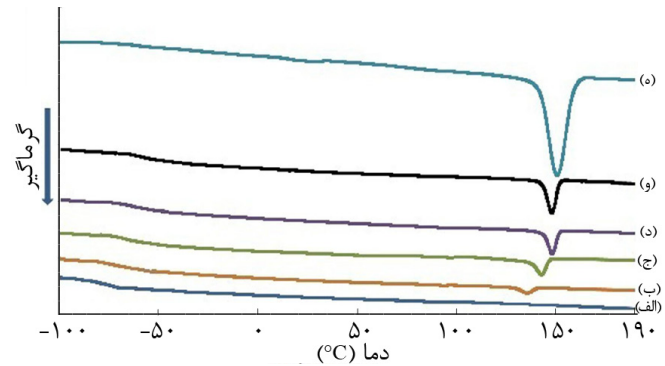
$$X_c = \frac{\Delta H_f}{w\Delta H_f^0} \quad (1)$$

در این معادله،  $\Delta H_f$  آنتالپی تشکیل بلور پلی‌آمید ۱۲  $\Delta H_f^0$ ، (J/g)

جدول ۱- چگالی و خواص گرمایی PU/PDMS و غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-b-PTMG به‌دست آمده از منحنی‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی.

$\phi_a^b$ (%)	$X_c^a$ (%)	$\Delta H_f$ (J/g)	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	PA12-b-PTMG (wt%)
۱۰۰	N/A	N/A	-۷۹/۱	۱/۲۳	۰
۹۶/۴۱	۰/۷۶	۱/۸۹	-۷۵/۳	۱/۲۱	۵
۹۲/۷	۱/۵۶	۳/۸۸	-۷۳/۱	۱/۲۰	۱۰
۸۸/۹۸	۲/۳۸	۵/۶۴	-۶۸/۳	۱/۱۹	۱۵
۸۵/۸	۳/۲۴	۷/۹۸	-۶۵/۳	۱/۱۸	۲۰

(a) درصد بلورینگی و (b) درصد فاز بی‌شکل در PU/PDMS و آمیخته‌های پلیمری است.



شکل ۴- منحنی‌های DSC غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-b-PTMG با ترکیب درصد وزنی مختلف: (الف) ۰/۱۰۰، (ب) ۵/۹۵، (ج) ۱۰/۹۰، (د) ۱۵/۸۵، (و) ۲۰/۸۰ و (ه) PA12-b-PTMG.

به تشکیل پیوندهای هیدروژنی با انرژی زیاد نسبت داد که ناشی از آمیخته‌کردن پلی‌آمید ۱۲ و پلی‌یورتان است [۱۷]. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، هنگامی که مقدار پلیمر دو جزئی پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامیلن گلیکول در ماتریس پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ۵ درصد وزنی است، این پلیمر دو جزئی به شکل ساختار رشته‌ای در ماتریس اصلی پخش شده است و با افزایش ترکیب درصد وزنی این پلیمر دو جزئی تا ۲۰ درصد وزنی، اختلاط دو فاز به شکلی است که تشخیص دو فاز از یکدیگر دشوار می‌شود.

#### نتایج گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

رفتار گرمایی پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان خالص، پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترامیلن گلیکول و نیز غشاهای آمیخته‌ای ساخته شده به روش گرماسنجی پویشی تفاضلی بررسی و نتایج در شکل ۴ آمده است. با توجه به این شکل در نمونه پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، مقدار دمای انتقال شیشه‌ای  $79^{\circ}\text{C}$ - است.

جدول ۲- تراوایی گازهای خالص به وسیله غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-b-PTMG در دمای ۲۵°C و فشار ۱۰ atm.

تراوایی (Barrer)			درصد وزنی غشای آمیخته‌ای
N <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub>	
۳/۱۷ ± ۰/۲	۳۲/۰۰ ± ۲/۷	۶۸/۴ ± ۴/۳	۰/۱۰۰
۲/۹۶ ± ۰/۲	۳۰/۰۰ ± ۱/۷	۷۶/۰۰ ± ۵/۲	۵/۹۵
۲/۶۳ ± ۰/۲	۲۷/۵ ± ۱/۶	۸۲/۰۰ ± ۵/۲	۱۰/۹۰
۲/۳۱ ± ۰/۱	۲۶/۴ ± ۱/۶	۸۸/۴ ± ۵/۶	۵/۸۵
۱/۹۹ ± ۰/۱	۲۴/۲۰ ± ۱/۳	۱۰۵/۰۰ ± ۶/۹	۲۰/۸۰
۲/۰۰ ± ۰/۳	۲۲/۰۰ ± ۱/۷	۱۳۴/۰۰ ± ۹/۳	۱۰۰/۰

نیترژن برای غشای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و سایر غشاهای آمیخته‌ای نسبت داد. همچنین مشاهده شد، با افزایش PA12-b-PTMG به PU-PDMS گزینش‌پذیری جفت گازهای CO<sub>2</sub>/He افزایش یافت. این موضوع به دلیل افزایش تراوایی گاز کربن دی‌اکسید به علت افزایش گروه‌های قطبی در آمیخته پلیمری و نیز کاهش تراوایی گاز هلیوم به دلیل افزایش مقدار بلورینگی در آمیخته است. همچنین، گزینش‌پذیری جفت گازهای He/N<sub>2</sub> نیز مقداری بهبود یافت. این موضوع بیانگر اثر بیشتر افزایش مقدار پلی‌آمید ۱۲- قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول بر کاهش تراوایی گاز نیترژن نسبت به گاز هلیوم است.

در غشاهای آمیخته‌ای همگن خواص انتقال گاز مانند تراوایی و گزینش‌پذیری با مدل‌های مختلفی تخمین زده می‌شود [۲۴]. تراوایی آمیخته‌های امتزاج‌پذیر را به‌طور تجربی می‌توان به کمک معادله لگاریتمی (۳) بیان کرد:

$$\ln P_b = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 \quad (3)$$

جدول ۳- گزینش‌پذیری جفت گازهای خالص به وسیله غشاهای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-b-PTMG در دمای ۲۵°C و فشار ۱۰ atm.

گزینش‌پذیری ایده‌آل			درصد وزنی غشای آمیخته‌ای
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /He	He/N <sub>2</sub>	
۲۱/۵۷	۲/۱۳	۱۰/۹۰	۰/۱۰۰
۲۵/۶۷	۲/۵۳	۱۰/۱۳	۵/۹۵
۳۱/۱۷	۲/۹۸	۱۰/۴۵	۱۰/۹۰
۳۸/۲۶	۳/۳۴	۱۱/۴۲	۵/۸۵
۵۲/۷۶	۴/۳۳	۱۲/۱۶	۲۰/۸۰
۶۷/۰۰	۶/۰۹	۱۱/۰۰	۱۰۰/۰

انتالپی تشکیل بلور خالص پلی‌آمید ۱۲ (۲۴۶ J/g) [۱۲] و w درصد وزنی پلی‌آمید ۱۲ در آمیخته است. جزء حجمی پلیمر بلور،  $\phi_c$  به کمک معادله (۲) محاسبه شد:

$$\phi_c = \left( \frac{\rho}{\rho_c} \right) X_c \quad (2)$$

که  $\rho$  چگالی آمیخته و  $\rho_c$  چگالی بلور پلی‌آمید ۱۲ (۱/۰۳۴ g/cm<sup>3</sup>) در دمای محیط است [۲۱]. از این مقدار برای محاسبه جزء حجمی فاز بی‌شکل در غشاهای آمیخته‌ای استفاده شد. درجه بلورینگی و مقادیر جزء حجمی فاز بی‌شکل به‌دست آمده از منحنی‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی در جدول ۱ آمده است.

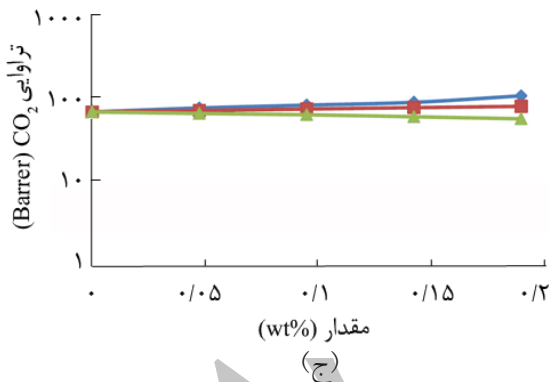
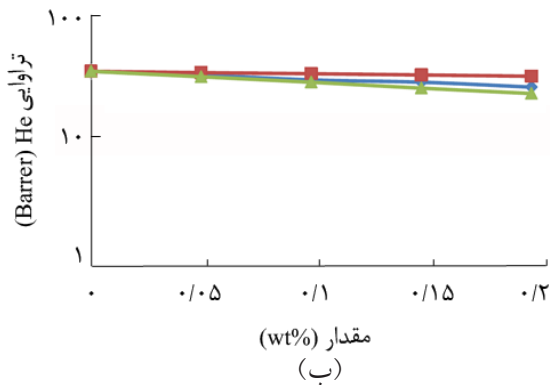
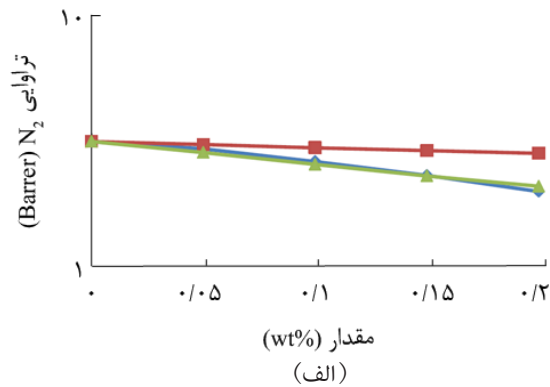
### تراوایی گاز در غشای آمیخته‌ای PU-PDMS/PA12-b-PTMG

غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان- پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان/پلی‌آمید ۱۲- قطعه - پلی‌تترامتیلن گلیکول طبق روش آمده در بخش تجربی تهیه و پس از آماده‌سازی در آزمون تراوایی گاز استفاده شدند. نتایج حاصل از تراوایی گازهای N<sub>2</sub>، He و CO<sub>2</sub> در فشار ۱۰ bar در جدول ۲ آمده است. همان‌طورکه از نتایج این جدول مشخص است، تراوایی گاز کربن دی‌اکسید نسبت به سایر گازها بیشتر است. دلایل این بیشتر بودن به شکل بیضوی مولکول‌های این گاز بازمی‌گردد که باعث کم‌تر بودن قطر سینتیکی آن نسبت به سایر گازها، قطبی بودن و میعان‌پذیری بیشتر آن شده و نیز باعث افزایش ضریب انحلال‌پذیری می‌شود [۲۲]. از دلایل مهم دیگر تراوایی زیاد گاز کربن دی‌اکسید، اثر وجود پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان است. زیرا این پلیمر از جمله پلیمرهایی است که انحلال‌پذیری زیادی در گاز کربن دی‌اکسید دارد.

گاز نیترژن هم به دلیل اینکه ماهیت غیرقطبی و خنثی دارد، انحلال‌پذیری آن در غشاهای آمیخته‌ای کم است. بنابراین، مقادیر تراوایی آن نسبت به سایر گازها کمتر است. گاز هلیوم نیز مانند گاز نیترژن ساختاری غیرقطبی و خنثی دارد و تراوایی کمتری نسبت به گاز کربن دی‌اکسید دارد. اما تراوایی آن نسبت به گاز نیترژن بیشتر است. این موضوع ممکن است، به دلیل قطر سینتیکی کوچک‌تر این گاز نسبت به گاز نیترژن باشد [۲۳].

با توجه به مقادیر تراوایی گازها، مقدار گزینش‌پذیری غشاهای آمیخته‌ای برای جفت گازهای He/N<sub>2</sub>، CO<sub>2</sub>/He، CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>، بررسی و در فشار ۱۰ atm به‌دست آمد که نتایج در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که در این جدول آمده است، بیشترین مقدار گزینش‌پذیری مربوط به جفت گازهای CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> است. این نتیجه را می‌توان به بیشترین مقدار تراوایی گاز کربن دی‌اکسید و کمترین مقدار تراوایی گاز





شکل ۵- نتایج تراوایی گازها در غشاهای شامل درصد‌های مختلف از PA12-b-PTMG: (الف)  $N_2$ ، (ب) He و (ج)  $CO_2$  (نتایج مدل لگاریتمی افزایشی، ◆ نتایج تجربی و ▲ نتایج مدل لگاریتمی تغییر یافته با اثر بلورینگی و  $\gamma=1$ ).

داده‌های تجربی بیشتر است.

مدل لگاریتمی در پیش‌بینی تراوایی گازها تغییرات ساختاری پلیمرها را در نظر نمی‌گیرد. اختلاف بین تراوایی گاز به دست آمده از داده‌های تجربی و مدل لگاریتمی به این دلیل است که در مدل لگاریتمی بلورینگی و انحلال‌پذیری آمیخته در نظر گرفته نمی‌شود. این مدل کاهش تحرک‌های فاز بی‌شکل ناشی از فاز بلوری و

که  $P_b$  تراوایی گاز غشای آمیخته‌ای همگن،  $\phi_1$  و  $\phi_2$  جزء حجمی پلیمر ۱ و ۲ در آمیخته و  $P_1$  و  $P_2$  مقدار تراوایی پلیمرهای خاص ۱ و ۲ است [۲۵].

خواص تراوایی گازها در پلیمرهای نیمه‌بلوری معمولاً بر این فرض مدل می‌شود که فاز بلور همان نقاط غیرقابل عبوری هستند که در فاز بی‌شکل پخش شده‌اند. سپس، مدل‌ها برای بررسی اثر بلورینگی بر انحلال‌پذیری و نفوذپذیری گسترش یافتند. در پلیمرهای لاستیکی، اثر بلورینگی بر جذب سطحی مواد نفوذکننده معمولاً به کمک معادله (۴) بیان می‌شود:

$$S_A = S_{A,a} \phi_a \quad (4)$$

که  $S_A$  ضریب انحلال‌پذیری مشاهده شده،  $S_{A,a}$  ضریب انحلال‌پذیری پلیمر بی‌شکل و  $\phi_a$  جزء حجمی فاز بی‌شکل است. اثر بلورینگی بر نفوذپذیری معمولاً به کمک معادله (۵) بیان می‌شود:

$$D_A = \frac{D_{A,a}}{\gamma \tau} \quad (5)$$

در این معادله،  $D_{A,a}$  ضریب نفوذ در فاز بی‌شکل پلیمر،  $\tau$  عامل انحنا و  $\gamma$  عامل عدم تحرک زنجیرهاست.  $\tau$  عامل انحنا ی فاز بی‌شکل ناشی از وجود فاز بلوری است که در فاز بی‌شکل پراکنده شده است. ساده‌ترین معادله‌ای که اثر بلورینگی را بر عامل انحنا بیان می‌کند، در معادله (۶) داده شده است:

$$\tau = \frac{1}{\phi_1} \quad (6)$$

عامل عدم تحرک زنجیر،  $\gamma$ ، محدودیت تحرک‌های بخشی فاز بی‌شکل را که ناشی از بخش بلور هست، توضیح می‌دهد. در ساده‌ترین حالت این مقدار برابر ۱ در نظر گرفته می‌شود (بدون عامل عدم تحرک زنجیر)، تراوایی گاز به کمک معادله (۷) بیان می‌شود [۲۶، ۲]:

$$P_A = S_A D_A = P_{A,a} \phi^2 \quad (7)$$

داده‌های تراوایی گاز غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان/پلی‌آمید ۱۲- قطعه - پلی‌تترامیلین گلیکول به کمک معادله لگاریتمی افزایشی پیش‌بینی شده است (معادله ۳) در شکل ۵). همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، تراوایی‌های تخمین زده با مدل لگاریتمی بجز برای گاز کربن دی‌اکسید از

Robeson در شکل ۶ مقایسه شد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، داده‌های به‌دست آمده از غشاهای آمیخته‌ای به مرز بالای نمودار Robeson نزدیک است که این مسئله نشان‌دهنده گزینش‌پذیری مناسب جفت گازهای  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  این غشاهای آمیخته‌ای در مقایسه با سایر غشاهای پلیمری است [۲۷].

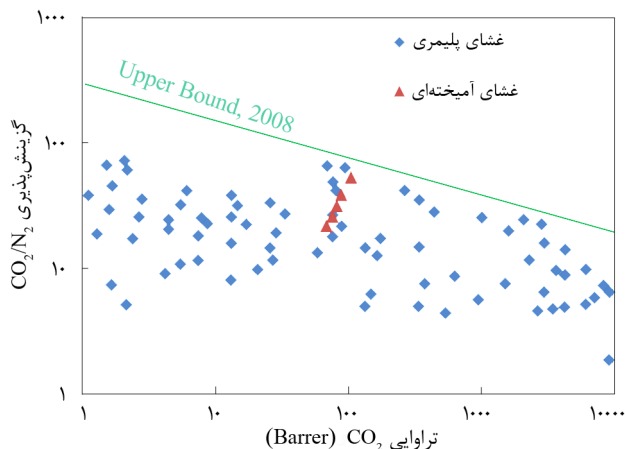
## نتیجه‌گیری

نتایج FTIR نشان داد، پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با نسبت مولی اجزا (بوتان‌دی‌ال - پلی‌تترا‌متیلن‌گلیکول و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان - تولوئن‌دی‌ایزوسیانات) برابر ۲/۱/۱ با موفقیت سنتز شد. پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان پلیمری مناسب برای ساخت غشاهای لاستیکی به منظور جداسازی گاز است.

وجود همزمان ساختارهای اتری و آمیدی در پلیمر دوجزئی پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترا‌متیلن‌گلیکول موجب افزایش تراوایی و انتخاب‌پذیری در گازهای عبوری می‌شود. غشاهای آمیخته‌ای  $\text{PU-PDMS/PA12-b-PTMG}$  به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌وسیله حلال دوجزئی شامل نرمال پروپانول و نرمال بوتانول با نسبت حجمی ۱ به ۳ به عنوان حلال ساخته شد. این حلال هیچ مشکلی از قبیل زل‌شدگی ایجاد نکرد. زنجیرهای پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترا‌متیلن‌گلیکول اکسیژن‌های اتری دارند که می‌تواند با گاز کربن دی‌اکسید وارد برهم‌کنش شوند و باعث انحلال‌پذیری گاز کربن دی‌اکسید در ماتریس پلیمر و در نتیجه افزایش تراوایی این گاز به وسیله غشاهای آمیخته‌ای  $\text{PU-PDMS/PA12-b-PTMG}$  شوند.

نتایج آزمون تراوایی گازها نشان داد، با افزایش مقدار ترکیب درصد پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترا‌متیلن‌گلیکول از ۵ تا ۲۰ درصد وزنی در ماتریس پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، مقدار گزینش‌پذیری ایده‌آل جفت گازهای  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  حدود ۲۴۴٪،  $\text{He}/\text{N}_2$  حدود ۲۰٪ و  $\text{CO}_2/\text{He}$  حدود ۱۰۳٪ افزایش یافت.

نتایج آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی نشان داد، با افزایش پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترا‌هیدروفوران به ماتریس پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، پیک مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به مقادیر کمتر منتقل شد که این پدیده می‌تواند برهم‌کنش بین قطعه‌های نرم پلی‌یورتان - پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و زنجیرهای پلی‌آمید ۱۲ - قطعه - پلی‌تترا‌متیلن‌گلیکول را نشان دهد. نتایج حاصل از مقایسه داده‌های تجربی تراوایی گازها و مدل لگاریتمی بهبود یافته، تطابق قابل قبولی را در این غشاهای نشان داد.



شکل ۶- نمودار Robeson گزینش‌پذیری کربن دی‌اکسید - نیتروژن با تغییر عبورپذیری کربن دی‌اکسید.

در نتیجه مقدار کاهش تراوایی گاز ناشی از بلورینگی سامانه را در نظر نمی‌گیرد. داده‌های تراوایی به‌دست آمده از مدل لگاریتمی را می‌توان با معادله (۸) بهبود بخشید [۲]:

$$P_{b,c} = P_b \phi_a^2 \quad (8)$$

که  $P_b$  و  $P_{b,c}$  تراوایی‌های آمیخته‌های پلیمری محاسبه شده بر اساس مدل لگاریتمی است که به ترتیب با در نظر گرفتن اثر ناحیه بلوری بر تراوایی گاز و بدون آن است. داده‌های تراوایی گازهای نیتروژن، اکسیژن و متان به‌دست آمده از روش تجربی و نیز مقادیر محاسبه شده با مدل به وسیله غشاهای آمیخته‌ای با مقادیر مختلف از  $\text{PU-PDMS/PA12-b-PTMG}$  و برابر ۱، در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، داده‌های تراوایی گاز تخمین زده شده با این مدل و داده‌های به‌دست آمده از روشی تجربی انطباق خوبی با هم دارند، بجز برای تراوایی گاز کربن دی‌اکسید که این موضوع در شکل ۵ نشان داده شده است، این اختلاف بین مدل و داده‌های تراوایی کربن دی‌اکسید به دلیل وجود برهم‌کنش‌های بین آمیخته پلیمری و گاز کربن دی‌اکسید است، به دلیل قطبی‌بودن گاز و آمیخته پلیمری و نیز به علت داشتن اکسیژن‌های اتری تمایل زیادی به حل کردن گازهای قطبی دارد [۱۰]، به همین دلیل انحلال‌پذیری و در نتیجه تراوایی گاز کربن دی‌اکسید زیاد است و انحلال‌پذیری زیاد گاز در آمیخته پلیمری به کمک مدل پیش‌بینی نمی‌شود.

نتایج عبورپذیری گاز به‌دست آمده از غشاهای آمیخته‌ای پلی‌یورتان/پلی‌لوریل‌لاکتام - قطعه - پلی‌تترا‌هیدروفوران با منحنی

## مراجع

- Baker R.W., *Membrane Technology and Application*, John Wiley and Sons, California, 2004.
- Semsarzadeh M.A. and Ghalei B., Characterization and Gas Permeability of Polyurethane and Polyvinyl Acetate Blend Membranes with Polyethylene Oxide-Polypropylene Oxide Block Copolymer, *J. Membr. Sci.*, **401-402**, 97-108, 2012.
- Ghosal K. and Freeman B.D., Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview, *Polym. Adv. Technol.*, **5**, 673-697, 1994.
- Wolinska-Grabczyk A. and Jankowski A., Gas Transport Properties of Segmented Polyurethanes Varying in the Kind of Soft Segments, *Sep. Purif. Technol.*, **57**, 413-417, 2007.
- Zamani Pedram M., Omidkhan M.A., Ebadi Amooghin A., Yaghani R., and Moghadam F., DEA-Impregnated Cross-Linked Polyvinyl Alcohol/Glutaraldehyde Polymeric Systems as CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gas Separation Membranes, Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 477-489, 2013.
- Chen X. and Kaliaguine S., Mixed Gas and Pure Gas Transport Properties of Copolyimide Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 380-389, 2013.
- Minnatha M.A., Unnikrishnan G., and Purushothamana E., Transport Studies of Thermoplastic Polyurethane/Natural Rubber (TPU/NR) Blends, *J. Membr. Sci.*, **379**, 361-369, 2011.
- Patricio P.S.O., de Sales J.A., Silva G.G., Windmoller D., and Machado J.C., Effect of Blend Composition on Microstructure, Morphology, and Gas Permeability in PU/PMMA Blends, *J. Membr. Sci.*, **271**, 177-185, 2006.
- Madhavan K. and Reddy B.S.R., Poly(dimethylsiloxane-urethane) Membranes: Effect of Hard Segment in Urethane on Gas Transport Properties, *J. Membr. Sci.*, **283**, 357-365, 2006.
- Liu L., Chakma A., and Feng X., Propylene Separation from Nitrogen by Poly(ether block amide) Composite Membranes, *J. Membr. Sci.*, **279**, 645-654, 2006.
- Kim J.H., Ha S.Y., and Lee Y.M., Gas Permeation of Poly (amide-6-b-ethylene oxide) Copolymer, *J. Membr. Sci.*, **190**, 179-193, 2001.
- 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, *J. Membr. Sci.*, **339**, 177-183, 2009.
- Nunes S.P. and Pienmann R.W., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, John Wiley and Sons, Weinheim, 2001.
- Sadeghi M., Semsarzadeh M.A., Barikani M., and Ghalei B., The Effect of Urethane and Urea Content on the Gas Permeation Properties of Poly(urethane-urea) Membranes, *J. Membr. Sci.*, **354**, 40-47, 2010.
- Tsi H.Y., Chen C.C., Tsen W.C., Shu Y.C., and Chuang F.S., Characteristics of the Phase Transition of Poly(siloxane/ether urethane) Copolymers, *Polym. Test.*, **30**, 50-59, 2011.
- Wang Y.Z., Hsu Y.C., Wu R.R., and Kao H.M., Synthesis and Structure Properties of Polyurethane Based Conducting Copolymer I. <sup>13</sup>C NMR Analysis, *Synth. Met.*, **132**, 151-160, 2003.
- Pesetskii S.S., Fedorov V.D., Jurkowski B., and Polosmak N.D., Blends of Thermoplastic Polyurethanes and Polyamide 12: Structure, Molecular Interactions, Relaxation, and Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1054-170, 1999.
- Lin H. and Freeman B.D., Gas Solubility, Diffusivity and Permeability in Poly(ethylene oxide), *J. Membr. Sci.*, **239**, 105-117, 2004.
- Li H., Freeman B.D., and Ekiner O.M., Gas Permeation Properties of Poly(urethane-urea)s Containing Different Polyethers, *J. Membr. Sci.*, **369**, 49-58, 2011.
- Zhang F. and Stühn B., Crystallization and Melting Behavior of Low Molar Weight PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers, *Colloid Polym. Sci.*, **285**, 371-379, 2006.
- Li L., Koch M.H.J., and de Jeu W.H., Crystalline Structure and Morphology in Nylon-12: A Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study, *Macromolecules*, **36**, 1626-1632, 2003.
- Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A., Kargari A., Moradi S., and Ghanbari D., A Novel Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Poly(ethylene glycol) Membrane: Preparation, Characterization, and Gas Permeation Study, *Polym. Adv. Technol.*, **23**, 1207-1218, 2012.
- Robeson L.M., Polymer Membranes for Gas Separation, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 549-552, 1999.
- Car A., Stropnik C., Yave W., and Peinemann K.V., PEG Modified Poly(amide-b-ethylene oxide) Membranes for CO<sub>2</sub> Separation, *J. Membr. Sci.*, **307**, 88-95, 2008.
- Robeson L.M., Polymer Blends in Membrane Transport Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 11859-11865, 2010.

26. Ghalei B. and Semsarzadeh M.A., *Preparation of Gas Separation Membranes Based on Polyurethane Polyvinyl acetate and Silica Micro Particles*, PhD Thesis, Tarbiat Modares University, February 2013.
27. Robeson L.M. The Upper Bound Revisited, *J. Membr Sci.*, **320**, 390-400, 2008.

Archive of SID