

ساخت غشای نانوکامپوزیتی پلی وینیل الکل/سیلیکا به منظور بررسی خواص تراوایی گاز کربن دی اکسید و متان

ملیحه رهبر و بهاره کامیاب مقدس*

گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۸/۲۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۱۰/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۱۱/۲۵

چکیده

در این پژوهش، بهبود خواص تراوایی گازهای کربن دی اکسید و متان با استفاده از غشاهای نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل اتصال عرضی شده همراه با نانوذرات سیلیکا بررسی گردید و همچنین اثر درصد وزنی نانوذرات سیلیکا بر خواص تراوایی و گزینش پذیری گازهای کربن دی اکسید و متان مورد ارزیابی واقع شد. نتایج تراوش گازها در غشاهای نانوکامپوزیت نشان داد که غشای پلی وینیل الکل با ۱۵ درصد وزنی سیلیکا بهترین خواص جداسازی گاز را ارائه می دهد و افزایش تراوایی گازهای متان و کربن دی اکسید به ترتیب ۷/۵۴۸ و ۱/۴۵۶ بارر (Barrer) برای غشای ۱۵ درصد وزنی سیلیکا می باشد. همچنین با افزایش میزان نانوذره از ۰ تا ۱۵ درصد وزنی تراوش پذیری گازها افزایش و انتخاب پذیری کاهش می یابد. طوریکه انتخاب پذیری غشاء نانوکامپوزیتی از ۰ تا ۱۵ درصد در حدود ۵۵ درصد کاهش یافته و تراوایی دی اکسید کربن در غشاء بدون نانوذره در فشار ۴ بار با کمترین تراوایی ۵/۴ بارر و با ۱۵ درصد نانوذره در فشار ۲ بار به بیشترین تراوایی در ۷/۵۴۸ بارر رسید. در نهایت مورفولوژی و ساختار غشای تولید شده طبق شرایط بهینه با آزمایش های متعدد طیف سنجی مادون قرمز، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. در این آزمایشات مشخص شد که غشای پلی وینیل الکل اتصال عرضی شده دارای ضخامت ۲۲/۲۲ میکرومتر می باشد که این ضخامت عبورپذیری خوبی را ایجاد خواهد کرد.

واژه های کلیدی: تراوایی، گزینش پذیری، پلی وینیل الکل، نانوذرات سیلیکا، غشاء، نانوکامپوزیت.

۱- مقدمه

[۱،۲]. از اوایل دهه ۶۰ میلادی نیز در گستره وسیعی از فرآیندها و کاربردهای صنعتی، استفاده از غشاهای پلیمری سنتزی آغاز شده است [۳]. یکی از روش های بهبود قابلیت های غشایی استفاده از مواد نانو در بافت پلیمری است. به دلیل اندازه کوچک نانوذرات و نیز سطوح تماس بالای

در حال حاضر غشاها جایگاه ویژه ای در صنایع جداسازی پیدا کرده اند و کاربردهای وسیعی در زمینه های گوناگون جداسازی اعم از محلول های مایع و گازهای مختلف یافته اند

* **عده دار مکاتبات:** بهاره کامیاب مقدس

نشانی: گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

تلفن: ۰۷۱-۳۶۲۹۱۹۴۴، **دورنگار:** ۰۷۱-۳۶۲۹۱۹۴۴، **پست الکترونیکی:** kamyab@iaushiraz.ac.ir

آمده از آزمایشات متعدد نشان داد که با افزودن نانوذره کربن لوله‌ای به اندازه ۲٪ وزنی پلیمر در شرایط بهینه نرخ تبدیل اسید از ۵۲/۳۰٪ به ۹۹/۲۵٪ افزایش می‌یابد [۱۱]. کی‌شیه و همکارانش در سال ۲۰۱۷ روی افزایش انتخاب‌پذیری و تراوایی غشاهای ماتریسی ترکیبی کار کردند. آن‌ها روش جدیدی برای بهبود گزینش‌پذیری سیستم‌های ماتریس مختلط ارائه دادند. آن‌ها با طراحی یک پوشش از نانوذرات با چارچوب فلزی-آلی به صورت همزمان هر دو خاصیت انتخاب‌پذیری و تراوایی غشای کامپوزیتی را افزایش دادند [۱۲]. شیاهاوما و همکارانش در سال ۲۰۱۹ جهت افزایش همزمان تراوایی و گزینش‌پذیری و عملکرد ضد رسوب ویژگی‌های غشاء پلی‌آمید کامپوزیتی لایه نازک را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها با تعیین زبری این نوع غشا و تنظیم زبری مناسب روی بهترین میزان افزایش همزمان این سه خاصیت کار کردند [۱۳]. باتاچاریا و همکارانش در سال ۲۰۱۸ کاه برنج را به هدف جداسازی بهتر CO₂ به کمک غشاء نانو کامپوزیتی پلی‌اتر پلی‌آمیدی استخراج کردند. ویژگی جذاب این اثر در استفاده از نانوذرات سیلیکا به عنوان پرکننده برای سنتز غشای پلیمری نانو کامپوزیتی یاد شده جهت بهبود عملکرد آن در جداسازی CO₂ بوده است. افزایش تراوایی CO₂ از دستاوردهای این پژوهش بوده است [۱۴]. آلمینگن و همکارانش در سال ۲۰۱۹ تراوایی نسبی CH₄ و CO₂ را در ماسه سنگ‌های حاوی هیدرات بررسی کردند. تراوایی این دو ماده در شرایط مخزن برای مقادیر مختلف هیدرات و با غلظت‌های مختلف از آب نمک مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت [۱۵]. مهرداد و همکارانش در سال ۲۰۱۹ با استفاده از غشاء پلی‌وینیل کراید سعی در بهبود خواص تراوایی در سیستم جداسازی CH₄ و CO₂ نمودند. در این تحقیق جهت بهبود عملکرد غشاء پلی‌وینیل کرایدی از مایع یونی ۱ و وینیل ۱ و ۳ بوتی ایلیمیدازولیوم هالید با سه آنیون مختلف برمید، تیوسیانات و تترا فلوروبرات سعی در افزایش تراوایی غشاء شد [۱۶]. هدف اصلی و نوآوری این پژوهش بررسی و بهبود تراوایی

بین نانوذرات و فاز پلیمری، غشاهای ساخته شده از این مواد علاوه بر توانایی ایجاد برهمکنش مناسب با گاز جدا شونده و لذا انتخاب‌پذیری بالا، دارای مقاومت مکانیکی و حرارتی مطلوبی نیز خواهند بود [۸-۴]. امروزه تحقیقات وسیعی در آزمایشگاه‌های دانشگاهی و صنعتی به منظور بهبود شرایط اقتصادی فرآیندهای غشایی برای جداسازی گازها و همچنین برای توسعه کاربردهای این تکنولوژی انجام می‌شود. اساس هر فرآیند جداسازی غشایی، خود غشا است. بنابراین بسیاری از مطالعات به پیشرفت غشاها اختصاص یافته است تا هم گزینش‌پذیری بالاتر و هم عبوردهی بالاتری برای گازها، در مقایسه با غشاهایی که امروزه وجود دارند، بدست آید. لذا در این پژوهش با افزودن ذرات معدنی نانومتری به غشاء پلی‌وینیل الکل، سعی در بهبود خواص تراوایی گازهای کربن دی‌اکسید و متان خواهد شد. در سال ۲۰۱۳ حیدری و همکارانش تاثیر زمان اتصال عرضی را بر روی خواص حرارتی و مکانیکی غشای پلیمری PVA برای جداسازی آب از ایزو پروپانول را مورد بررسی قرار دادند. فوماریک اسید عامل اتصال عرضی در این روش می‌باشد. آن‌ها عمل اتصال عرضی را در دمای ۱۵۰ °C و در سه زمان مختلف ۱۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه انجام دادند. غشاها با استفاده از روش‌های FT-IR و TGA و XRD شناسایی شدند و نهایتاً دریافتند که افزایش زمان اتصال عرضی باعث تشکیل گروه‌های استری بیشتر می‌شود که نتایج FT-IR تایید کننده این موضوع می‌باشد [۹]. در سال ۲۰۱۴ صدیق و همکارانش به بررسی انتخاب‌گری کربن دی‌اکسید و متان توسط غشای نانو کامپوزیت پلی‌اتر بلاک آمید همراه نانوذره سیلیکا پرداختند. در شش مورد با افزایش نانوذره، مقدار عبورپذیری بررسی شد که در همه موارد عبورپذیری دی‌اکسید کربن بیشتر از متان بوده است. همچنین بیشترین مقدار عبورپذیری در ۱۰ درصد نانوذره گزارش شده است [۱۰]. در سال ۲۰۱۷ شاملی و عامری به سنتز غشای پلی‌وینیل الکل اتصال عرضی شده همراه نانوذرات کربن لوله‌ای جهت فرآیند استریفیکاسیون استیک اسید از اتانول پرداختند. نتایج بدست

وزنی از سیلیکا (بر مبتای پلیمر) را تهیه و به آب بدون یون اضافه شد و به مدت ۴ ساعت در همزن صوتی قرار داده شد تا محلول همگن بدست آمد و سپس فوماریک اسید و پلی وینیل الکل طبق مراحل فوق به محلول نانوسیلیکا اضافه شد تا غشای نانو کامپوزیت پلیمر سیلیکا بدست آمد.

در نهایت جهت انجام واکنش استری شدن فوماریک اسید و پلی وینیل الکل، غشاء به مدت ۶۰ دقیقه در آون خلاء با دمای °C ۱۵۰ قرار داده شد. غشاهای تهیه شده دارای ضخامت ۲۴ μm بودند، که توسط یک میکرومتر اندازه گیری انجام شد [۹].

۳- نتایج و بحث

در نتایج بدست آمده، تراوایی گازهای خالص کربن دی اکسید و متان در فشار ۲، ۴، ۶، ۸ بار و دمای °C ۳۰ به کمک نمودار اندازه گیری و ترسیم گردید. همچنین خصوصیات غشاهای نانو کامپوزیت بر اساس مفاهیم و دستگاه‌های شناسایی ساختار، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی انتقال فوریه مادون قرمز و آزمون پراش پرتو ایکس مورد تحلیل قرار گرفتند. در این تحقیق اثر فشار بر تراوش پذیری گازهای دی اکسید کربن و متان در غشاء نانو کامپوزیت پلی وینیل الکل-سیلیکا اتصال عرضی شده نیز مورد بررسی واقع شد.

۳-۱- بررسی نتایج طیف‌سنجی انتقال فوریه مادون قرمز غشاء نانو کامپوزیت ساخته شده

شکل (۱) نمودار مقایسه طیف‌سنجی انتقال فوریه مادون قرمز غشای پلی وینیل الکل را به صورت خالص با غشاهای نانو کامپوزیت ساخته شده با درصد‌های مختلف نانوذره از ۵ تا ۱۵ درصد، همراه با طیف انتقال فوریه مادون قرمز نانوذرات سیلیکا به صورت خالص نشان می‌دهد.

گازهای خالص متان و کربن دی اکسید با استفاده از غشاء ترکیبی پلی وینیل الکل اتصال عرضی شده با فوماریک اسید می‌باشد. همچنین از نانوذرات سیلیکا برای افزایش عملکرد از نظر استحکام، انتخاب پذیری و عبوردهی پلیمر استفاده شده است. عملکرد این غشاء نانو کامپوزیتی نیز با مقادیر مختلفی از نانوذرات سیلیکا مورد بحث بررسی قرار خواهد گرفت.

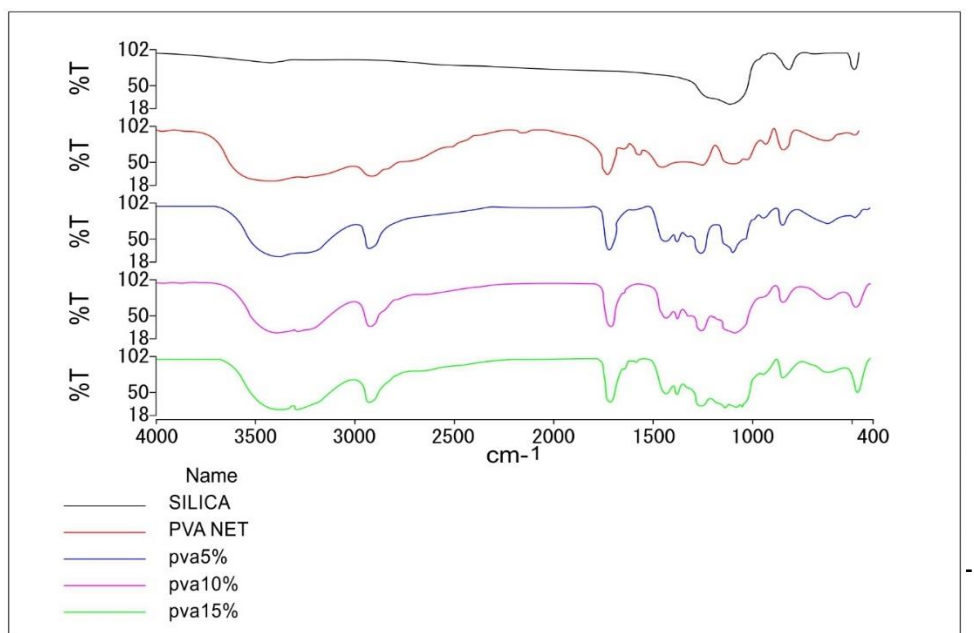
۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- روش ساخت غشاء PVA اتصال عرضی شده

برای ساخت غشاء، ابتدا محلول پلی وینیل الکل با غلظت ۳٪ وزنی از طریق مخلوط کردن آب یون زدوده با پلی وینیل الکل تهیه شد و سپس پلی وینیل الکل، در دمای °C ۹۰ در آب بدون یون به مدت ۶ ساعت هم زده شده و با نصب مبرد ماریچ از فرار حلال جلوگیری گردید. سپس مقدار مشخصی فوماریک اسید (۸٪ وزنی پلیمر) به محصول اضافه و به مدت ۱۴ ساعت در دمای °C ۶۰ روی هم‌زن قرار داده شد و مبرد نیز نصب گردید که طی این زمان فوماریک اسید بطور کامل در محلول قبلی حل شده و محلول شفاف بدست آید. جهت جداسازی حباب‌ها، محلول به مدت نیم ساعت در دمای آزمایش، بدون همزن نگه داشته شد تا حباب‌زدایی شود. در نهایت محلول آماده شده در ظرف پتری قالب‌ریزی شد و در دمای محیط آب آن تبخیر گردید. مدت زمان خشک شدن در این آزمایش، بسته به دمای محیط بین ۴۸ تا ۷۲ h طول می‌کشد. به این ترتیب غشایی با ضخامتی در حد ۲۴ μm بدست آمد. پس از جدا کردن غشاء از ظرف پتری جهت انجام واکنش استری شدن فوماریک اسید و PVA، غشاء به مدت ۶۰ min در آون خلاء با دمای °C ۱۵۰ قرار گرفت [۹].

۲-۲- روش ساخت غشاء PVA همراه نانوذره سیلیکا

جهت تهیه مخلوط نانوسیلیکا، ابتدا مقدار ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد



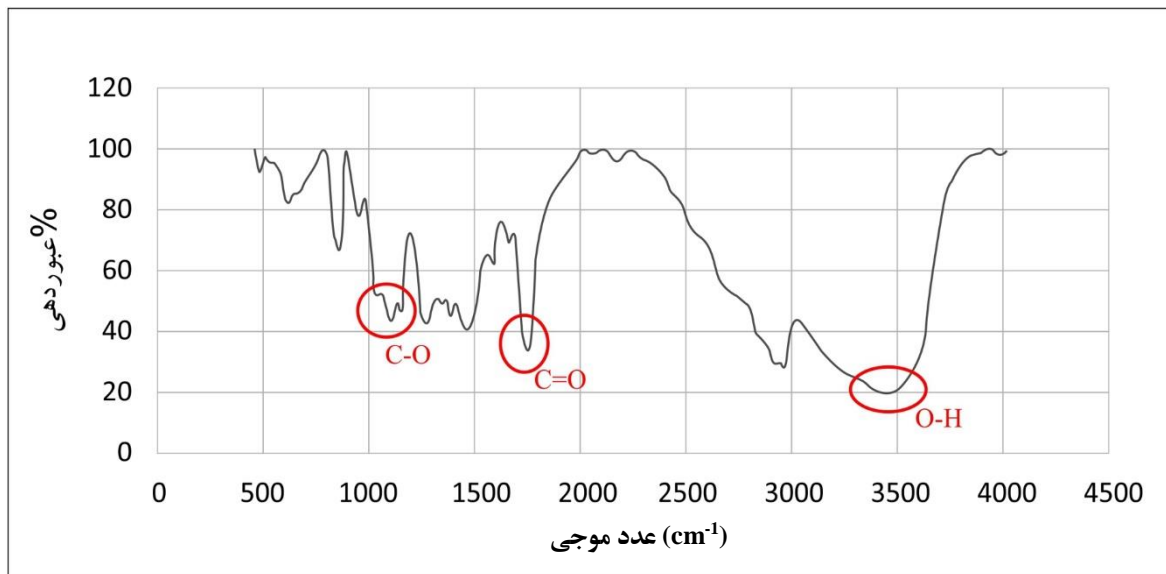
شکل ۱: نمودار مقایسه کلی طیف غشای پلی وینیل الکل با غشاهای نانوکامپوزیت و ذرات سیلیکا.

فوماریک اسید و همچنین پیوند دو گانه $C=C$ پلی وینیل الکل مورد بررسی قرار گرفته است که طی یک واکنش رادیکال آزاد، سبب اتصال دو زنجیره به یکدیگر می شود. در این منحنی پیک های مربوط به $C=C$ پلی وینیلی که در ناحیه $1600-1650 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می گردد، نشانگر این است که با رعایت نسبت های استوکیومتری پیوندهای دو گانه از یکدیگر جدا شدند و این نشان می دهد که فرآیند اتصال عرضی به خوبی انجام شده است. همچنین دو نمونه از این پیک ها در اعداد موجی 1735 cm^{-1} و 1140 cm^{-1} مشاهده می شوند که به ترتیب مربوط به پیک های کششی $C=O$ و $C-O$ یا همان گروه های استری می باشند. پیک مشاهده شده در عدد موجی $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$ نیز مربوط به گروه های هیدروکسیل ($O-H$) در پلی وینیل الکل و 1085 cm^{-1} مربوط به گروه های ($C-O-C$) می باشند. وجود پیک های مربوط به استر تایید کننده انجام واکنش بین پلی وینیل و عامل اتصال عرضی دهنده فوماریک اسید است.

همانطور که در شکل (۱) مشاهده می شود، وجود قله های جذب قوی در محدوده 1070 cm^{-1} نشانگر پیوندهای کششی نامتقارن مربوط به $Si-O-Si$ تشکیل ذرات سیلیکا است. همچنین وجود قله پهن در محدوده 3300 cm^{-1} حضور گروه های قطبی $O-H$ را در ذرات سنتز شده سیلیکا نشان می دهد و تاثیر پیوندهای نوسانی $Si-O-Si$ در ناحیه 430 cm^{-1} و کششی متقارن مربوط به $Si-O-Si$ سیلیکا در ناحیه 794 cm^{-1} قرار دارند. این طیف ها مربوط به نانوذرات سیلیکای افزوده شده به پلی وینیل الکل می باشند. با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا در غشاهای نانوکامپوزیت به ترتیب از ۵، ۱۰ و ۱۵ مطابق با نمودارهای بالا، قله ها حدوداً ۱۱۰۰ و ۴۷۰ مربوط به سیلیکا نمایان تر می شوند.

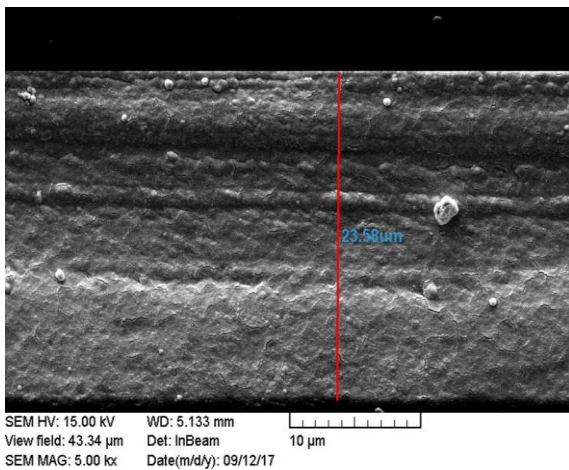
۳-۲- بررسی FTIR پلی وینیل الکل خالص

شکل (۲) نمودار طیف سنجی انتقال فوریه مادون قرمز پلی وینیل الکل خالص را نشان می دهد. در این شکل ساختار



شکل ۲: طیف‌سنجی انتقال فوری مادون قرمز پلی وینیل الکل خالص.

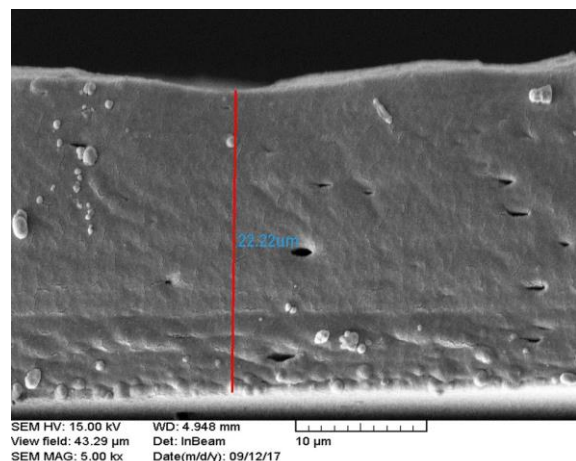
می‌باشد همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، سطح کاملاً یکنواخت می‌باشد. انتظار می‌رود با توجه به ضخامت غشای مورد نظر عبورپذیری خوبی را شاهد باشیم.



شکل ۴: تصویر مقطع عرضی غشای نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-سیلیکا ۱۵٪ درصد وزنی بزرگنمایی ۵۰۰۰.

آزمون SEM برای بررسی ویژگی‌های ریخت‌شناسی غشاها بکار می‌روند. همانطور که از شکل‌های (۳) و (۴) مشاهده می‌شود، در اثر تماس بین دو فاز پلیمری و معدنی ساختار شبکه پلیمری، هیچ‌گونه تجمع و کلوخه شدن نانوذرات در

۳-۳- تصاویر آزمون میکروسکوپ الکترونی پوشی غشاهای نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-سیلیکا شکل (۳) تصویر مقطع عرضی غشاء پلی وینیل الکل (PVA) اتصال عرضی شده و شکل (۴) تصویر مقطع عرضی غشای نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-سیلیکا ۱۵٪ درصد وزنی را نشان می‌دهد.



شکل ۳: تصویر مقطع عرضی غشای PVC با بزرگنمایی ۵۰۰۰.

با توجه به شکل (۳) مشاهده می‌شود که غشای پلی وینیل الکل اتصال عرضی شده دارای ضخامت ۲۲/۲۲ میکرومتر

جلوگیری نمایند. بنابراین با افزایش میزان سیلیکا، مناطق آمورف در غشاهای شبکه مرکب افزایش می‌یابد که برای تراوش از غشاء مطلوب می‌باشد. از طرف دیگر حضور سیلیکا در شبکه پلیمر، ساختاری سخت ایجاد می‌نماید، به صورتی که زنجیره‌ها توانایی کافی برای تحرک آزادانه ندارند.

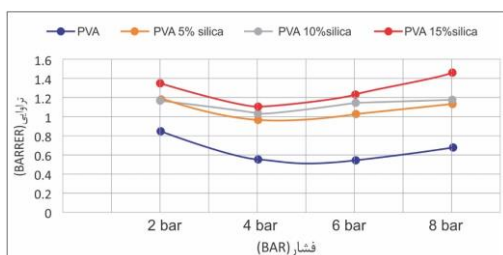
۳-۵- بررسی و تحلیل نتایج تراوایی گازها در

غشاهای نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-سیلیکا

تراوش پذیری گازهای دی اکسید کربن و متان با استفاده از روش حجم ثابت-فشار متغیر در دمای 30°C و فشار ۲، ۴، ۶ و ۸ بار برای تمامی غشاهای ساخته شده اندازه‌گیری شد. بطور کلی با توجه به مقادیر موجود در نمودارها می‌توان دریافت که ترتیب تراوش پذیری گازها به صورت زیر می‌باشد و با افزایش نانوذرات در تمام ساختارها نیز این ترتیب همچنان ثابت مانده است که این روند با منطقی که در مورد غشاء وجود دارد کاملاً همخوانی دارد:

$$P(\text{CH}_4) < P(\text{CO}_2) \quad (1)$$

حضور نانوذرات سیلیکا در شبکه پلیمری باعث برهمکنش بین زنجیره پلیمری و نانوذرات می‌شود که سبب می‌شود، از هم گسیختگی تراکم زنجیره پلیمری و در نتیجه میزان نفوذ گاز افزایش یابد. این در حالی است که افزایش انحلال پذیری گاز قطبی دی اکسید کربن در شبکه غشاء، باعث افزایش تراوش پذیری آن می‌شود.



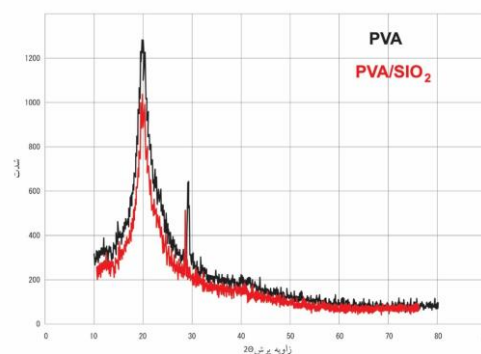
شکل ۶: تراوش پذیری گاز متان در غشاء نانوکامپوزیتی پلی وینیل الکل-سیلیکا در دمای 30°C و فشارهای مختلف.

ساختار پلیمر مشاهده نمی‌گردد و ذرات معدنی سیلیکا در ساختار غشاء بطور کاملاً یکنواخت پراکنده شده‌اند.

۳-۴- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس غشاهای

نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-سیلیکا

شکل (۵) نمودار اشعه ایکس مربوط به غشاهای نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل و پلی وینیل الکل/سیلیکا ۱۵ درصد وزنی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود پیک تیز موجود در $2\theta = 19.76^{\circ}$ برای کلیه غشاهای نشان دهنده یک ساختار نیمه بلوری برای تمامی آن‌ها می‌باشد.

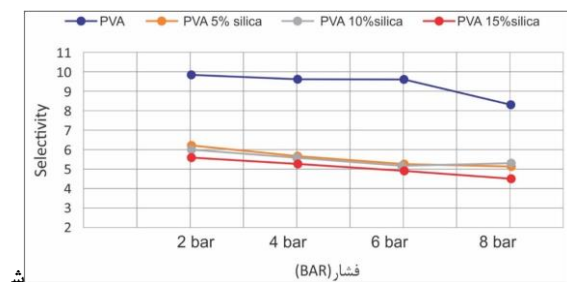


شکل ۵: طیف اشعه ایکس مربوط به غشاهای نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل و پلی وینیل الکل/سیلیکا ۱۵ درصد وزنی.

پلی وینیل الکل به دلیل حضور نامنظم گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره‌های خود فاقد یک نظم ساختاری خاص بوده و لذا از لحاظ نظم ساختاری پلیمری با ساختار بی‌نظم می‌باشد. اما به دلیل کوچک بودن گروه‌های هیدروکسیل و همچنین پیوندهای هیدروژنی بین این گروه‌ها از خود ساختاری نیمه بلوری نشان می‌دهد. از آنجا که عمل انتقال جرم از درون مناطق آمورف غشاء رخ می‌دهد، لذا کاهش در مناطق بلوری و در نتیجه افزایش مناطق آمورف در پلیمر اتفاقی مطلوب برای تشدید انتقال جرم می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که با افزودن سیلیکا به پلیمر سطح زیر پیک کاهش می‌یابد. این مطلب بیان می‌نماید که نانوذرات سیلیکا به صورت یکدست در شبکه پلیمر توزیع شده و ممکن است از طریق پیوند با گروه‌های هیدروکسیل پلیمر از تشکیل مناطق بلوری

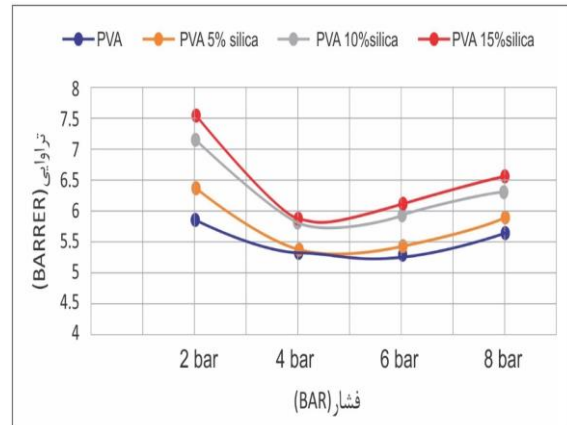
۳-۶- گزینش پذیری در غشاهای نانوکامپوزیت

با توجه به نمودار شکل ۸ و مقادیر بدست آمده برای گزینش پذیری، می توان گفت که در نتیجه سازگاری ضعیف سطح سیلیکا و پلیمر زنجیرهای پلیمر نمی توانند اتصال محکم با نانوذرات سیلیکا داشته باشند. بنابراین شکاف ها یا درزهای باریک پیرامون نانوذرات سیلیکا تشکیل می شود. مسیر نفوذ کوتاه شده و در نتیجه ضریب نفوذ و تراوایی افزایش می یابد. اما همان گونه که انتظار می رود با افزودن نانوذره به پلیمر خالص گزینش پذیری سیر نزولی دارد.



شکل ۸: گزینش پذیری گاز کربن دی اکسید نسبت به متان در غشاهای نانوکامپوزیت PVA-سیلیکا در ۳۰ °C و فشارهای مختلف.

غشاء نانوکامپوزیت ساخته شده در این تحقیق در مقایسه با غشاء نانوکامپوزیت پلی اتر پلی آمیدی ساخته شده توسط باتاچاریا در سال ۲۰۱۸ [۱۴] که به هدف افزایش تراوایی CO₂ با نانوذرات سیلیکا ساخته شده بود در فشار ۲ بار با حدود ۲۸ درصد افزایش از ۵/۹۲۳ بارر به ۷/۵۴۸ بارر افزایش یافت. همچنین از غشاء پلی وینیل کلرایدی مهرداد در سال ۲۰۱۹ [۱۶] نیز که به هدف بهبود خواص تراوایی در سیستم جداسازی CH₄ و CO₂ انجام شد و جهت بهبود عملکرد غشاء پلی وینیل کلرایدی از مایع یونی ۱ وینیل ۳ بوتی ایلیمیدازولیوم هالید استفاده شده بود نیز در فشار ۲ بار با استفاده از یون برم به ۶/۲۲۵ برای افزایش تراوایی CO₂ رسید. این در حالی است که با نانوکامپوزیت ساخته شده و تقویت شده با نانوذرات سیلیکا در این تحقیق تراوایی CO₂ با حدود ۲۱ درصد افزایش تراوایی به ۷/۵۴۸ بارر رسید.



شکل ۷: تراوش پذیری گاز کربن دی اکسید در غشاء نانوکامپوزیتی پلی وینیل الکل-سیلیکا در دمای ۳۰ °C و فشارهای مختلف.

در نمودارهای شکل ۶ و ۷ تاثیر فشار گاز دی اکسید کربن (۲ تا ۸ بار) بر تراوش پذیری و اثر نرم کنندگی، در غشاهای نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل-سیلیکا ساخته شده در دمای ۳۰ °C مورد بررسی قرار گرفته است.

از نمودار شکل ۷ می توان دریافت که تراوش پذیری گاز دی اکسید کربن با افزایش فشار از ۲ بار تا ۸ بار در غشاء ترکیبی پلی وینیل الکل-سیلیکا در دمای ۳۰ °C ابتدا روند نزولی تا ۴ بار را طی کرده سپس حالت صعودی در ۶ و ۸ بار را نشان داده است. افزایش تراوایی در فشارهای بالاتر به دلیل افزایش برهمکنش بین مولکول های دی اکسید کربن بوده که باعث می شود غلظت آنها بیشتر شده و تراوایی افزایش یابد. به بیان دیگر با افزایش فشار انتظار می رود حلالیت دی اکسید کربن افزایش یافته و با افزایش حلالیت به دلیل تاثیر نرم کنندگی ضریب نفوذ نیز افزایش یابد. همچنین به دلیل افزایش انحلال پذیری دی اکسید کربن که با افزایش فشار، میعان پذیری بیشتر می شود و تراوایی افزایش می یابد.

بنابراین در غشاهای نانوکامپوزیت پلی وینیل الکل با افزایش درصد وزنی سیلیکا، سهم گروه های قلیایی در غشاء کاسته شده و در نتیجه نیروی برهمکنش بین مولکول های دی اکسید کربن و غشاء کم می شود. اثر نرم شوندگی در فشار بالاتر (۴ بار) اتفاق می افتد.

۴- نتیجه گیری

کرد. در بررسی نتایج آزمون پراش اشعه ایکس، شکل‌های بدست آمده، مشخصاً در کلیه غشاهای ساخته شده یک قله در حدود ۲۰ درجه را نشان می‌دهند که با افزودن نانوذره سطح زیر پیک کاهش می‌یابد. این امر، نشان‌دهنده پخش یکنواخت است که از بلورینگی جلوگیری می‌کند. در واقع غشای پلیمری PVA را می‌توان آمورف در نظر گرفت چرا که در هیچ زاویه‌ای پیک خیلی تندی مشاهده نگردید. همچنین با افزودن نانوذره سیلیکا، پیک‌هایی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده وجود خاصیت کریستالی در غشاء است.

مراجع

- [۱] احمد رحیم پور، سید سیاوش مدائنی، غشاهای پلیمری: کاربرد، روش‌های ساخت و اصلاح آن‌ها، انتشارات دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، چاپ اول ۱۳۹۴.
- [2] K.C. Wong, P.S. Goh, A.F. Ismail. *Journal of Materials Chemistry A*, **41**, 2016, 15726.
- [3] S.N.A. Shafie, X.L. Wen, M. Nordin, A.H. Nik, N.S. Muhammad Roil Bilad, A.P. Zulfan, H.W. Mohd Dzul, *Advances in Polymer Technology*, **2019**, 2019, 1.
- [۴] وجیهه خانی، پروین علیزاده، "بررسی اثر اندازه نانوذرات بر خواص ذخیره‌سازی هیدروژن در نانو کامپوزیت‌های هیدرید منیزیم/کربن"، نشریه نانومواد، شماره ۳۴، ۱۳۹۷، ۲۴۱-۲۳۳.
- [5] S. Mosleh, M.R. Mozdianfard, M. Hemmati, G. Khanbabaee, *Journal of Polymer Research*, **23**, 2016, 1.
- [6] N.H. Khdary, M.E. Abdelsalam, *Journal of Chemistry*, **2017**, 2017, 1.
- [7] Y. Shen, W. Huixian, L. Jindun, Z. Yatao, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 2015, 1819.
- [8] M.N. Kajama, Y. Yildirim, U. Habu Taura, A.S. Grema, S. Abdulrahman. *In Nano Hybrids and Composites*, **21**, 2018, 43.
- [9] M. Heydari, A. Moheb, M. Ghiaci, M. Masoomi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 2013, 1640.
- [10] E. Seddigh, M. Azizi, E. Shirzaei Sani, *Chinese Journal of Polymer Science*, **32**, 2014, 402.
- [11] A. Shameli, E. Ameri, *Chemical Engineering Journal*, **309**, 2017, 381.
- [12] K. Xie, Q. Fu, J. Kim, H. Lu, Y., Zhao, *Journal of membrane science*, **535**, 2017, 350.
- [13] X. Ma, Z. Yang, Z. Yao, H. Guo, Z. Xu, *Journal of Colloid and Interface Science*, **540**, 2019, 382.
- [14] M. Bhattacharya, M.K. Mandal, *Journal of Cleaner Production*, **186**, 2018, 241.
- [15] S. Almenningen, J. Gauteplass, L.P. Hauge, T. Barth, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **177**, 2019, 880.
- [16] A. Mehrdad, N. Noorani, *Separation and Purification Technology*, **2019**, 2019, 1.

در این تحقیق، ساخت غشاهای نانوکامپوزیتی پلی وینیل الکل به همراه نانوذره سیلیکا با مقادیر مختلف نانوذرات انجام شد و تاثیر میزان نانوذره و همچنین غلظت پلیمر بر خواص غشاها با استفاده از آزمایش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری میزان تراوش پذیری غشاء با استفاده از روش فشار ثابت-حجم متغیر نشان داد که روند کلی تراوش پذیری در همه غشاها به صورت زیر می‌باشد که نشان از جداسازی بر اساس اندازه مولکول‌های گاز از میان غشاهای تهیه شده می‌باشد: $P(\text{CO}_2) > P(\text{CH}_4)$

در حالت کلی با افزایش نانوذره میزان تراوش پذیری گازهای متان و دی اکسید کربن افزایش یافت و همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد میزان انتخاب‌پذیری کاهش یافت. میزان افزایش تراوش‌پذیری گاز دی اکسید کربن با افزودن نانوذرات از سایر گازها بیشتر بود به گونه‌ای که در یک غلظت ثابت پلیمر، بیشترین افزایش تراوش‌پذیری در غشاهای نانو کامپوزیت ساخته شده مربوط به دی اکسید کربن بود که دلیل این امر قطبی بودن و میعان‌پذیر بودن این گاز می‌باشد که منجر به افزایش ضریب حلالیت و در نهایت افزایش تراوش‌پذیری می‌شود. آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی، طیف‌سنجی مادون قرمز و پراش اشعه ایکس برای بررسی مشخصه فیزیکی غشاء استفاده شد. آزمون میکروسکوپ الکترونی نشان داد که بر خلاف کلوخه‌های سیلیکا که در غلظت‌های بالای نانوذره ایجاد شده، مشهود است که ذرات توزیع شده در مقیاس نانومتری به خوبی با بستر پلیمری ارتباط برقرار کرده‌اند و هیچ‌گونه گسستگی بین پلیمر و ذره مشاهده نمی‌شود. پیوندهای ضعیف و اندروالسی بین ذرات نانو و بافت پلیمری نیز از دلایلی است که باعث شده تجمعی در ساختار پلیمر مشاهده نشود. آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز هم پیوندهای مورد انتظار در غشاهای ساخته شده را تایید