

تأثیر حلال بر روی ساختار و خصوصیات نفوذپذیری غشاء نانوکامپوزیت پلی‌سولفون^۱/سیلیکا

حامد رجبی^۱، مهدی پورافشاری چنار^۱، مرتضی صادقی^۲، علی بولوردی^۱

^۱دپارتمان مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

^۲دپارتمان مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

hamedrajabi@hotmail.com; pourafshari@um.ac.ir

چکیده

این تحقیق تأثیرات مختلف حلال‌ها را بر روی ساختار و خصوصیات نفوذ غشاء پلی‌سولفون/نانوذرات سیلیکا^۲ و همچنین رابطه بین توده‌ای شدن^۳ ذرات سیلیکا و نفوذپذیری غشاء نانوکامپوزیت پلی‌سولفون سیلیکا را بررسی می‌کند. نانوذرات سیلیکا بوسیله فرآیند سل-ژل^۴ توسط هیدرولیز و کندانسیشن تترا اتوکسی سیلان^۵ (TEOS) ساخته شد [۷]. همچنین غشاء نانوکامپوزیت پلی‌سولفون/سیلیکا بوسیله روش تغییر فاز حرارتی^۶ تولید شد. ان متیل پیرولیدون^۷ (NMP) و دی‌متیل استامید^۸ (Dmac)، تتراهیدروفوران^۹ (THF) و کلروفرم^{۱۰} به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفتند.

^۱ polysulfone
^۲ silica
^۳ agglomerate
^۴ sol-gel
^۵ Tetraethylorthosilicate
^۶ thermal phase inversion
^۷ N-MethylPyrrolidone
^۸ N, N-DimethylAcetamide
^۹ Tetrahydrofuran
^{۱۰} Chloroform

نتایج بدست آمده حاکی از افزایش انتخاب پذیری^{۱۱} دی اکسید کربن به نیتروژن و اکسیژن به نیتروژن در همه موارد بود. نفوذپذیری^{۱۲} به علت وجود ذرات نانو کاهش یافت. حلال بهتر نفوذپذیری، انتخاب پذیری و همچنین پراکنندگی بهتر را برای ذرات نانو در مقایسه با حلال های دیگر به همراه داشت.

کلمات کلیدی: پلی سولفون، سیلیکا، حلال، جداسازی گاز

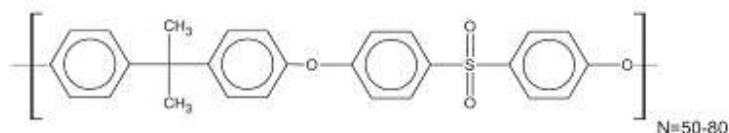
۱-۱. مقدمه

حلال یکی از فاکتورهای خارجی است که بر روی خصوصیات انتقال گاز از غشاهای پلیمری تأثیر می گذارد. به این دلیل که حلال خصوصیات فیزیکی و شیمیایی دارد که نه تنها باعث واکنش بین زنجیره پلیمر می شود بلکه باعث فرآیندهای جدایش فازی مختلفی در طول ساخت غشاء می شود. همین طور غشاء ساخته شده با حلال های مختلف می تواند مورفولوژی خصوصیات مختلفی داشته باشد [۱-۵]. موسوی و همکاران خصوصیات حلال را بر روی نفوذپذیری چند گاز خالص بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که حلال می توان بر روی دانسیته نهایی محصول تأثیر داشته باشد که این به خاطر لایه ای که پلیمر را می پوشاند است [۱]. Khulbe و همکاران اثر حلال را بر روی غشاء PPO بررسی کردند و پی بردند مورفولوژی غشاء با خصوصیات فیزیکی حلال تغییر می کند [۲،۴]. Kolonits و همکاران نشان دادند که فیلم تولید شده توسط اتیل استات یک ساختار چگال و لانه زنبوری دارد ولی غشاء تولید شده با کلروفرم ساختاری گرانولی دارد [۳]. Iqbal و همکاران اثر حلال را بر روی مورفولوژی و جداسازی CO_2/CH_4 در غشاء پلی کربنات بررسی کردند [۵].

^{۱۱} selectivity
^{۱۲} permeability

۲-۱. تجربی

پلی سولفون ((PSF (Udel-P1۷۰۰)) توسط Amoco Chemicals بدست آمده (شکل ۱-۱). پلی سولفون یک پلیمر شیشه ای^{۱۳} است با دمای گذار شیشه‌ای^{۱۴} ۱۸۵ درجه سانتی‌گراد و چگالی ۱.۲۴ kg/L [۱۰]. آن متیل پیرولیدون (NMP)، دی متیل استامید (Dmac)، تتراهیدروفوران (THF) و کلروفرم که به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفتند (شکل ۲-۱) از مرک^{۱۵} آلمان تهیه شدند. تتراتوکسی سیلان (TEOS)، ۳-گلیسیدیل اوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GOTMS)، اسید کلردریک و اتانول خشک برای تولید نانوذرات سیلیکا هم از مرک آلمان تهیه شد. گازهای خالص CO_۲، N_۲ و H_۲ (خلوص ۹۹.۹۹٪) از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران تهیه شد. پلی سولفون قبل از استفاده برای یک شبانه روز در آون خلأ خشک شد و بقیه مواد در خلوص آزمایشگاهی بودند و بلافاصله مورد استفاده قرار گرفتند.



شکل ۱-۱. ساختار شیمیایی پلی سولفون [۱۰]

Dmac	THF	NMP	Chloroform

شکل ۲-۱. ساختار شیمیایی حلال‌ها

^{۱۳} glassy

^{۱۴} Transition Temperature

^{۱۵} Merck

۲-۲-۱. آماده‌سازی غشاء پلی‌سولفون و کامپوزیت پلی‌سولفون/سیلیکا

برای تولید غشاء، ۱۰٪ وزنی پلی‌سولفون در Dmac در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت یک روز حل شد و بر روی سطح صاف در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد برای یک روز خشک شد. سپس برای از بین بردن حلال‌های باقی‌مانده درون آن خلأ ۷۰ درجه سانتی‌گراد برای سه روز دیگر قرار داده شد.

برای آماده‌سازی غشاء پلی‌سولفون-سیلیکا، پلیمر در هر کدام از حلال‌ها برای مدت یک روز حل شد و ۵٪ وزنی سیلیکا سل [۷] به محلول پلیمری اضافه شد و برای ۲ ساعت محلول به اختلاط رسید.

۳-۲-۱. تأیید مشخصات

مورفولوژی محصول بدست آمده برای بررسی پخش شدن مناسب ذرات سیلیکا در ماتریس پلیمری از SEM نوع (Oxford Wega\Tescan) استفاده شده است. نمونه‌های غشاء برای نمایان شدن سطح مقطع در نیتروژن مایع شکسته شدند و روی آن‌ها در خلأ با طلا پوشانده شد.

همین‌طور تأثیر نانوذرات سیلیکا در غشای پلیمری با استفاده از انتقال فوریه مادون قرمز FT-IR در رنج ۶۰۰ تا 4000 cm^{-1} مورد بررسی قرار گرفت.

۴-۲-۱. تست نفوذپذیری گاز

تست نفوذپذیری گاز بوسیله یک سیستم حجم ثابت/فشار متغیر [۶] با استفاده از گازهای هیدروژن (H_2)، نیتروژن (N_2)، دی‌اکسید کربن (CO_2) گرفته شد. در این سیستم سطح موثر دیسک غشایی دایره‌ای حدود 9 cm^2 است. سرعت نفوذپذیری در سیستم حجم ثابت بوسیله سرعت تغییرات فشار با زمان dp/dt در قسمت تراویده با حجم V_p بدست می‌آید.

$$(1-1) Q = ((V_P V_{STP}) / RT) / (dp/dt)$$

جایی که Q سرعت نفوذ گاز در دمای استاندارد و فشار STP است. شرایط STP یعنی دمای برابر ۲۷۳.۱۵k و فشار برابر ۱۰۱.۳ kpa و حجم یک مول گاز در این شرایط برابر $۲۲.۴۱۵ \text{ cm}^3/\text{mol}$ خواهد بود. R ثابت جهانی گاز است و T دمای مطلق سل غشایی خواهد بود [۸]. نفوذپذیری گاز با استفاده از فرمول زیر محاسبه می‌شود.

$$(1-2) P = (Ql) / (a(P_1 - P_2))$$

در جایی که P نفوذپذیری است و بر حسب Barrer (Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm/cm}^2 \cdot \text{S cmHg}$) محاسبه می‌شود. ضخامت غشاء است بر حسب (cm)، P_1 و P_2 فشار مطلق قسمت خوراک و تراویده بر حسب (cmHg) است و a سطح موثر غشاء بر حسب (cm^2) است. انتخاب‌پذیری غشاء بوسیله فرمول زیر محاسبه می‌شود.

$$(1-3) \alpha_{ij} = (p_i/p_j)$$

۳-۱. بحث و نتیجه گیری

۱-۳-۱. پلی سولفون، پلی سولفون سیلیکا ساخته شده با حلال‌های مختلف

کلروفرم، Dmac، NMP و THF توانایی مختلفی برای حل کردن پلی سولفون با مقدار مشخص ۱۰٪ وزنی دارند. NMP بهترین و سریع‌ترین حلال در مقایسه با حلال‌های دیگر است. (جدول ۱-۱) ضرایب حلالیت Hansen که یک معیار برای قدرت حلالیت حلال‌ها به شمار می‌رود آورده است. با توجه به این جدول ضرایب حلالیت کلی (6t) NMP از بقیه حلال‌ها به پلی سولفون نزدیک‌تر است در نتیجه بهترین حلال به

تأثیر حلال بر ساختار...

حساب می آید.

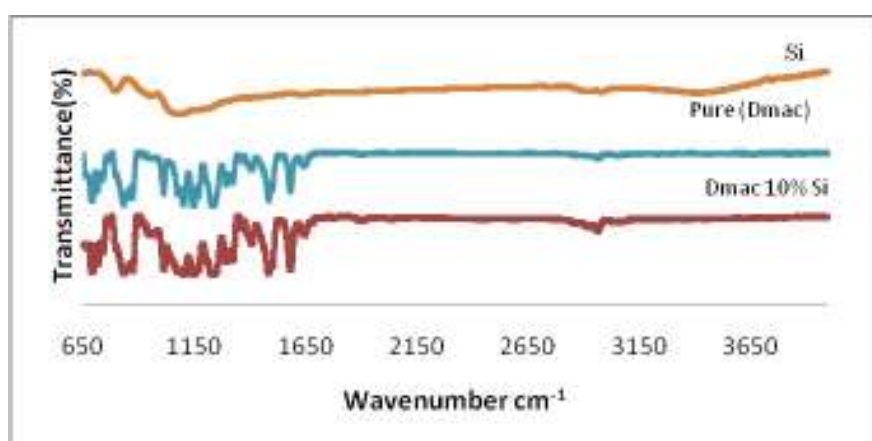
جدول ۱-۱. پارامتر حلالیت هانسن

Material	σ_D	σ_p	σ_h	σ_t	$ \sigma_t(\text{SPF})-\sigma_t $	V
PSF	19.7	8.3	8.3	22.93		
NMP	18	12.3	7.2	22.96	0.03	96.5
Chloroform	17.8	3.1	5.7	18.95	4.01	80.7
Aceton	15.5	10.4	7	20.1	1.15	74
Dmac	16.8	11.5	10.2	22.77	2.67	92.5
THF	16.8	5.7	8	19.46	3.31	81.7

۲-۳-۱. تأیید مشخصات غشاها

تأیید مشخصات سیلیکای خالص، پلی سولفون و غشای هیبریدی توسط FT-IR انجام شده که نتایج آن در (شکل ۳-۱) و نشان

داده شده است.

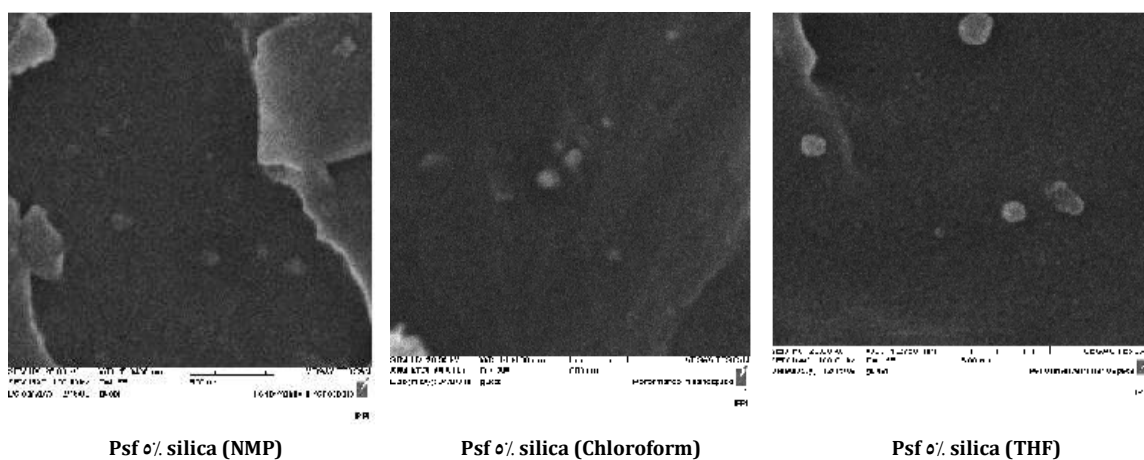


شکل ۳-۱. FT-IR سیلیکا، پلی سولفون و پلی سولفون+سیلیکا

در 1011cm^{-1} یک پیک ثابت برای همه طیف‌ها وجود داشت که همه طیف‌ها بر اساس آن پیک نرمالایز شدند.

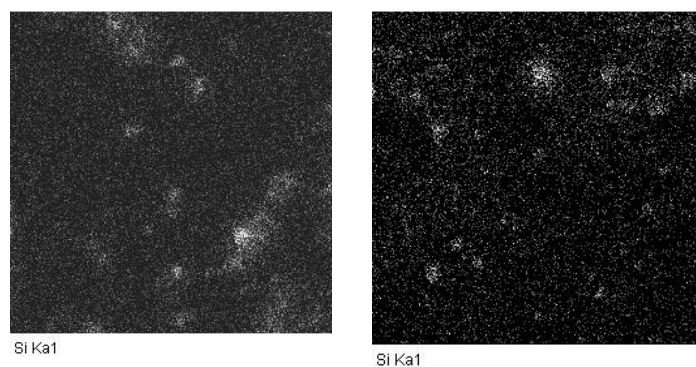
در (شکل ۴-۱) سه طیف پلی‌سولفون ساخته شده با حلال Dmac، سیلیکا و غشاء کامپوزیت پلی‌سولفون ۵٪ سیلیکا آورده شده است. با مقایسه طیف‌ها دو نقطه $850-950\text{ cm}^{-1}$ و همین‌طور $950-1350\text{ cm}^{-1}$ تأثیرات دو پیک قوی سیلیکا بر غشاء کامپوزیت قابل تشخیص است.

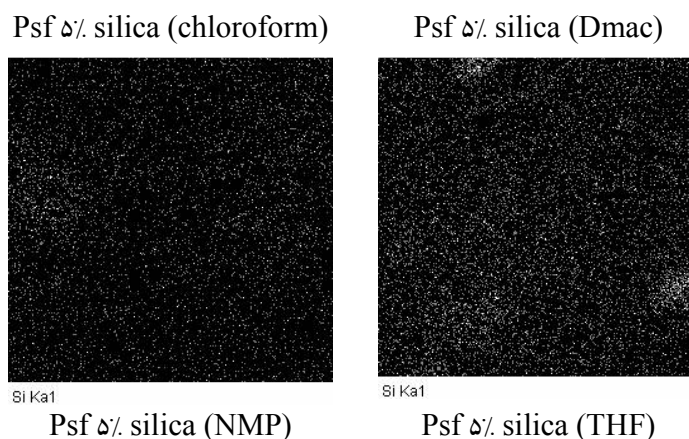
مورفولوژی غشاء پلی‌سولفون خالص و پلی‌سولفون سیلیکا ساخته شده با حلال‌های مختلف بوسیله SEM (شکل ۴-۱) در وضوح ۱۰۰۰۰ بررسی شده است. نانو ذرات سیلیکا در رنج ۵۰-۱۰۰ نانو متر وجود دارند البته تجمع ذرات هم غیر قابل اجتناب است [۹].



شکل ۴-۱. SEM غشاهای ساخته شده با حلال‌های مختلف

در (شکل ۵-۱) SEM-Mapping را داریم که نشان دهنده توزیع ذرات سیلیکا در سطح مقطع غشاء است. این تصاویر نشان‌دهنده تجمع در برخی از موارد هستند که این مطلب در غشاء ساخته شده توسط حلال NMP که بهترین حلال است کمتر خودش را نشان می‌دهد. پس یک نتیجه قابل توجه پراکندگی بهتر نانو ذرات سیلیکا با استفاده از حلال مناسب‌تر است.

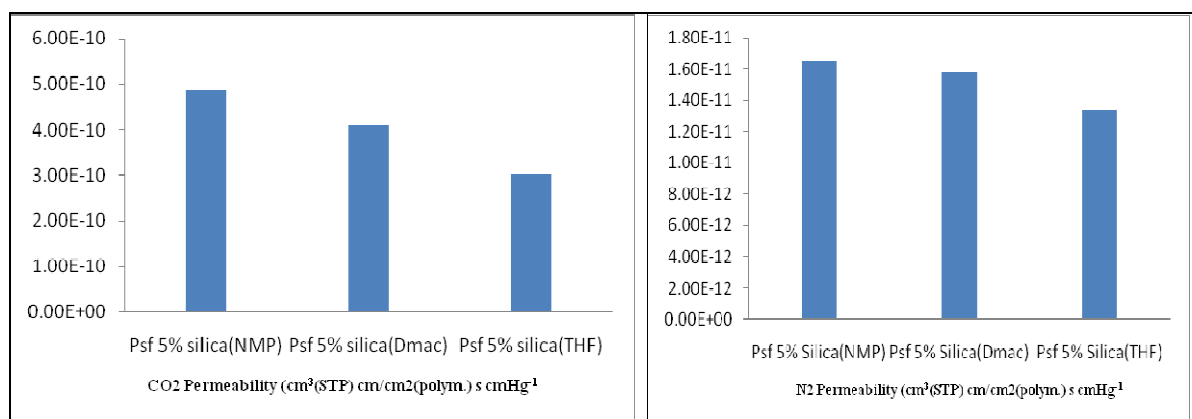


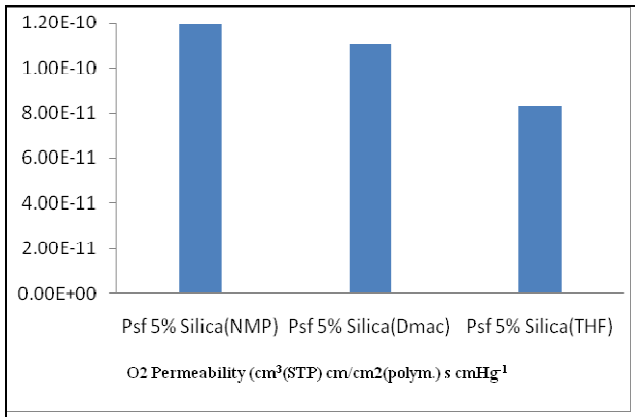


شکل ۱-۵. SEM-Mapping غشاهای نانو کامپوزیت

۳-۳-۱. تست نفوذ پذیری گاز

نفوذپذیری گازهای نیتروژن، اکسیژن و دی اکسید کربن در غشاء پلی سولفون و غشاء نانو کامپوزیت پلی سولفون سیلیکا تحت فشار ۱۰ بار و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد توسط سیستم حجم ثابت/فشار متغییر بررسی شده است. در شکل (۱-۶) نفوذپذیری غشاهای هیبریدی ساخته شده با هر کدام از حلال ها آورده شده که تأثیر استفاده از حلال های مختلف را نشان می دهد.

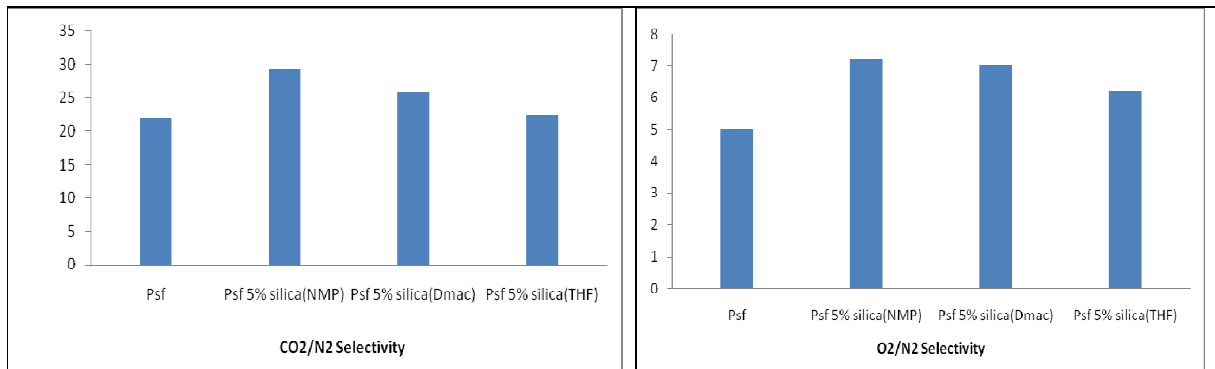




شکل ۱-۶. نفوذپذیری غشاء نانو کامپوزیت ساخته شده با حلال‌های مختلف

این شکل مشخص می‌کند که استفاده از حلال بهتر برای پلیمر می‌تواند نفوذپذیری غشاء را افزایش دهد. دلیل این امر می‌تواند به خاطر اثر مناسب تر حلال با پلیمر که باعث حرکت بلند زنجیره های پلیمر می‌شود باشد [۷]. همین‌طور با توجه به قطر مولکولی حلال‌ها مشخص می‌شود که حلال بهتر برای پلی سولفون دارای قطر مولکولی بیشتری است، در نتیجه در هنگام خروج از ماتریس پلیمر فضای خالی بیشتری ایجاد کرده که باعث افزایش نفوذپذیری می‌شود.

همین‌طور طبق (شکل ۱-۷) انتخاب پذیری CO₂/N₂ و CO₂/O₂ در غشاء نانو کامپوزیت به خاطر وجود ذرات سیلیکا افزایش پیدا کرده که این افزایش با استفاده از حلال بهتر محسوس تر بوده است.



شکل ۱-۷. انتخاب پذیری غشاهای نانو کامپوزیت

۴-۱. نتیجه گیری

در این تحقیق اثر حلال‌های مختلف بر مورفولوژی و خصوصیات انتقال غشاء نانو کامپوزیت پلی سولفون-سیلیکا مطالعه شد و نشان داده شد که وجود ذرات نانوسیلیکا باعث کاهش کلی نفوذپذیری کلیه گازها به خصوص گازهای غیر قطبی مثل نیتروژن در غشاء نانو کامپوزیت می‌شود. همچنین استفاده از حلال بهتر سبب نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به سایر حلال‌ها شده که این امر به خاطر تأثیر مناسب بین حلال و نانوذره بوده که باعث افزایش بلند زنجیره های پلیمر شده و همین طور به خاطر افزایش فضای خالی بین زنجیره های پلیمر تشخیص داده می‌شود.

۱-۵. منابع

[۱]	Seyyed Abbas Mousavi a, Morteza Sadeghi, M. Mohammad Yusef Motamed-Hashemia, Mahdi Pourafshari Chenar, Reza Roosta-Azad, Mohammad Sadeghi, Study of gas separation properties of ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer membranes prepared via phase inversion method, Separation and Purification Technology ۶۲ (۲۰۰۸) ۶۴۲-۶۴۷
[۲]	K.C. Khulbe, T. Matsuura, G. Lamarche, H.J. Kim, The morphology characterization and performance of dense PPO membranes for gas separation, J. Membr. Sci. ۱۳۵ (۱۹۹۷) ۲۲۱.
[۳]	V. Kolonits, Z.Z. Kolloid, Drying of thin polymer layers, Polymer ۲۲۶ (۱۹۶۸) ۴۰.
[۴]	K.C. Khulbe, T. Matsuura, G. Lamarche, A.M. Lamarche, X-ray diffraction analysis of dense PPO membranes, J. Membr. Sci. ۱۷۰ (۲۰۰۰) ۸۱.
[۵]	M. Iqbal, Z. Man, H. Mukhtar, Binay K. Dutta, Solvent effect on morphology and CO ₂ /CH ₄ separation performance of asymmetric polycarbonate membranes, Journal of Membrane Science ۳۱۸ (۲۰۰۸) ۱۶۷-۱۷۵.
[۶]	Tabe Mohammadi A., Matsuura T., Sourirajan S.; Design and construction of gas permeation system for the measurement of low permeation rates and permeate compositions; Journal of Membrane Science ۹۸ (۱۹۹۵) ۲۸۱-۲۸۶
[۷]	Morteza Sadeghi, Mohammad Ali Semsarzadeh, Homayoon Moadel, Enhancement of the gas separation properties of polybenzimidazole (PBI) membrane by incorporation of silica nano particles, Journal of Membrane Science ۳۳۱ (۲۰۰۹) ۲۱-۳۰.
[۸]	Boguslaw Kruczek, Membranes for gas separation made from high molecular weight sulfonated poly (Phenylene oxide). Effect of casting condition on morphology and performance of the membranes.
[۹]	Rajiv Mahajan, Ryan Burns, Michael Schaeffer, William J. Koros, Challenges in Forming Successful Mixed Matrix Membranes with Rigid Polymeric Materials
[۱۰]	Udel Polysulfone design guide By solvay advanced polymers