

CO₂/CH₄ Separation via Polymeric Blend Membrane

H. Sanaeepur¹, A. Ebadi Amooghin¹, A.R. Moghadassi^{1*}, A. Kargari²,
D. Ghanbari³, Z. Sheikhi Mehrabadi⁴, and M. Nademi¹

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Arak,
P.O. Box: 38156-875, Arak, Iran
2. Department of Petrochemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran polytechnic), Mahshahr Campus, Mahshahr, P.O. Box: 415, Iran
3. Institute of Nano Science and Nano Technology, University of Kashan,
P.O. Box: 87317-51167, Kashan, Iran
4. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Arak, P.O. Box: 38156-879, Arak, Iran

Received 13 July 2009, accepted 4 May 2010

ABSTRACT

CO₂/CH₄ gas separation is a very important applicable process in upgrading the natural gas and landfill gas recovery. In this work, to investigate the membrane separation process performance, the gas permeation results and CO₂/CH₄ separation characteristics of different prepared membranes (via blending different molecular weights of polyethylene glycol (PEG) as a modifier with acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) as a backbone structure) have been studied. Furthermore, SEM analysis was carried out for morphological investigations. The effect of PEG content on gas transport properties on the selected sample was also studied. The effect of pressure on CO₂ permeation was examined and showed that at the pressure beyond 4 bar, permeability is not affected by pressure. The results showed that more or less in all cases, incorporation of PEG molecules without any significant increase in CH₄ permeability increases the CO₂/CH₄ selectivity. From the view point of gas separation applications the resultant data are within commercial attractive range.

Key Words:

permeability,
selectivity,
CO₂/CH₄ separation,
blend membrane,
ABS

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a-moghadassi@araku.ac.ir

جداسازی دیوکسید کربن - متان با استفاده از غشای پلیمری آمیخته‌ای

حمیدرضا سنایی پور^۱، آبتین عبادی عموقین^۱، عبدالرضا مقدسی^{۱*}، علی کارگری^۲، داود فنبیری^۳،
زهرا شیخی مهرآبادی^۴، محسن نادمی^۱

۱ - اراک، دانشگاه اراک، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۳۸۱۵۶-۸۷۵

۲ - پردیس ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، گروه مهندسی پتروشیمی، صندوق پستی ۴۱۵

۳ - کاشان، دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، صندوق پستی ۵۱۱۶۷-۸۷۳۱۷

۴ - اراک، دانشگاه اراک، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۸۱۵۶-۸۷۹

دریافت: ۸۸/۴/۲۲، پذیرش: ۸۹/۲/۱۴

چکیده

جداسازی گازهای دیوکسید کربن و متان از جمله فرایندهای بسیار مهم و پرکاربرد در زمینه ارتقای گاز طبیعی و بازیافت گاز زیرزمینی است. در این جا به منظور بررسی عملکرد فرایند جداسازی غشایی، نتایج آزمایشگاهی تراوایی گاز و ویژگی‌های جداسازی دیوکسید کربن - متان برای غشاهای مختلف مورد بحث قرار گرفته است. این غشاها (از راه آمیخته‌سازی پلی اتیلن گلیکول با وزن‌های مختلف مولکولی به عنوان پلیمر افزوده شونده و آکریلونیتریل - بوتادی ان - استیرن به عنوان ساختار اسکلتی) تهیه شده‌اند. به منظور تعیین خواص شکل‌شناسی غشا از تصاویر SEM استفاده شده است. اثر محتوای پلی اتیلن گلیکول بر خواص انتقال گاز در نمونه انتخابی، مطالعه شده است. افزون بر این، اثر فشار بر تراوایی دیوکسید کربن بررسی و مشخص شد، در بیش از ۴ bar فشار بر تراوایی بی اثر بوده است. نتایج نشان می‌دهد که تقریباً در تمام موارد، وارد کردن مولکول‌های پلی اتیلن گلیکول بدون تغییر بارزی در تراوایی متان، گزینش‌پذیری دیوکسید کربن - متان را افزایش می‌دهد. از دیدگاه کاربردهای جداسازی گاز، داده‌های به دست آمده در ناحیه مطلوب تجاری قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی

تراوایی،
گزینش‌پذیری،
جداسازی دیوکسید کربن و متان،
غشای آمیخته‌ای،
آکریلونیتریل - بوتادی ان - استیرن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

غشاهای پلیمری به دلیل تولید کم هزینه و کارایی اقتصادی و معقول، جای‌گزینی مطلوب برای فرایندهای جداسازی رایج (مانند تقطیر سرمایشی، جذب و جذب سطحی) هستند. از دیدگاه مواد سازنده غشا، اغلب پلیمرهای صنعتی موجود در تهیه غشا به کار گرفته شده‌اند. انتخاب ماده سازنده غشا اختیاری نیست، بلکه بر اساس خواص فیزیکی و شیمیایی گوناگون انجام می‌شود [۱]. از آن جا که تراوایی معیاری کمی از قابلیت عبوردهی غشا و گزینش پذیری یک معیار کیفی است، در طراحی غشا هر دو عامل را به طور هم زمان باید در نظر داشت [۲]. تا به حال، مطالعات زیادی برای افزایش کارایی غشاهای پلیمری انجام شده است. در این جا به برخی محورهای اصلی مورد بحث در این پژوهش‌ها اشاره می‌شود [۳-۶]:

- ۱- شرکت دادن گروه‌های قطبی (مانند آمین‌ها، کربوکسیل‌ها و...) و انعطاف پذیر،
 - ۲- اختلاط با حامل‌ها (غشاهای با حامل ثابت)، مانند گروه‌های آمینوی نوع اول به عنوان حامل دیوکسید کربن،
 - ۳- استفاده از یک زنجیر نرم مانند PDMS،
 - ۴- افزودن سازگارکننده (مانند استفاده از PS-b-PMMA به عنوان یک سازگارکننده در آمیخته PMMA- پلی متیل اتر)،
 - ۵- آمیخته سازی پلیمرها و درهم نفوذ شبکه‌های پلیمری (IPN)،
 - ۶- پیوندزدن عرضی شیمیایی و ایجاد یک شبکه تکیه گاهی بارگذاری شده به وسیله پیوندهای کووالانسی،
 - ۷- اصلاح ساختاری کوپلیمرهای قطعه‌ای با استفاده از کوپلیمر شدن قطعه‌ای یک پلیمر با خواص مکانیکی ویژه در ساختار آن، که از لحاظ جداسازی در ریزفاز، شکل دهنده یک نانو ساختار دارای پیوندهای عرضی فیزیکی ارائه دهنده خواص رضایت بخش باشد و
 - ۸- افزایش حجم آزاد با کاربرد نانوذرات در شبکه‌های پلیمر.
- از میان این روش‌ها، آمیخته سازی پلیمرها به عنوان روشی مطلوب استفاده می‌شود.

آمیخته سازی پلیمرها به منظور تولید غشاهای پلیمری جدید، یکی از تلاش‌های پژوهش‌گران در جهت افزایش کارایی و بهبود ویژگی‌های غشاهای پلیمری در جداسازی گاز است [۷]. غشاهای جداساز گاز تهیه شده به روش آمیخته سازی خواص مکانیکی بهبود یافته و تراوایی گاز بیشتری نشان داده‌اند که تمام این موارد مطلوب‌اند. به کمک آمیخته سازی، ترکیب مفیدی از مزایای هر پلیمر در یک فرآورده جدید قابل دستیابی است. افزون بر این، با این روش می‌توان خواصی را ایجاد کرد که در یک پلیمر منفرد یافت نمی‌شود. در مقایسه با سایر

فناوری‌های اصلاحی و هم چنین در مقایسه با سنتز مواد کاملاً جدید، آمیخته سازی پلیمر به دلیل سادگی فرایند، توان تولید مجدد و ویژگی‌های اقتصادی ترجیح داده می‌شود.

جداسازی دیوکسید کربن از مخلوط‌های گازی به وسیله غشای یکی از موارد جالب توجه در جداسازی غشایی گازهاست. در حذف دیوکسید کربن از مخلوط‌های گازی، غشاها در گستره وسیعی از کاربردها از جمله: ارتقای گاز طبیعی، بازیافت گاز زیرزمینی، ازدیاد برداشت نفت، پیش‌گیری از گرم شدن زمین (حذف دیوکسید کربن از گاز دودکش‌ها) و بسته‌بندی در صنایع غذایی استفاده می‌شوند [۸-۱۰]. با این وجود، یکی از چالش‌های عمده در فناوری جداسازی دیوکسید کربن بر پایه غشا کمبود غشاهایی با تراوایی و گزینش پذیری زیاد هم زمان است [۳].

در دهه اخیر، پژوهش‌های زیادی بر ارتقای کارایی غشا با استفاده از پلی‌اترها انجام شده است. پلی‌اتیلن گلیکول، به علت زنجیر اصلی انعطاف پذیر و نفوذپذیری رسوخ‌کننده‌های بزرگی مانند دیوکسید کربن و متان در آن، عمومی‌ترین پلی‌اتر به کار گرفته شده است. غشاهای با حامل ثابت، گزینش پذیری و پایداری زیادی دارند. گروه‌های آمینوی نوع اول و دوم به عنوان حامل ثابت قابلیت واکنش معکوس با دیوکسید کربن را دارند.

Yi و همکاران [۳]، غشای مرکبی دارای حامل ثابت با استفاده از آمیخته پلیمری PVAm/PEG20000 به عنوان لایه جداساز و یک غشای پلی‌اتر سولفون (PES) (که در فرآیند فواصل کردن استفاده می‌شود) به عنوان لایه نگه‌دارنده، تهیه کردند. آنها گزارش کردند، محتوای حامل مؤثر از دو پارامتر تأثیرپذیر است. نخست، محتوای کل حامل - گروه‌های آمینوی نوع اول تنها در پلیمر PVAm وجود دارند که با افزایش محتوای پلی‌اتیلن گلیکول کاهش می‌یابد. دیگری، بلورینگی است که با کاهش آن محتوای حامل مؤثر افزایش می‌یابد و برعکس. در نتیجه ترکیب این دو اثر، غشای با غلظت ۱۰٪ از پلی‌اتیلن گلیکول بیشترین سرعت تراوش دیوکسید کربن و گزینش پذیری دیوکسید کربن و متان را نشان داده است.

Yave و همکاران [۱۱] با بررسی تراوایی گاز و حجم آزاد در غشاهای آمیخته‌ای پلی (آمید - b - اتیلن اکسید) - پلی‌اتیلن گلیکول نتیجه گرفتند که در غشاهای لاستیکی شکل، تراوایی و گزینش پذیری را می‌توان به وسیله تغییر حجم آزاد کل، یعنی از راه کاربرد یک نرم‌کننده مناسب (مانند پلی‌اتیلن گلیکول) که بر حجم آزاد کل و افزایش پویایی زنجیر تأثیرگذار است، کنترل کرد.

Patel و همکاران [۲]، غشاهای آمیخته‌ای از پلی‌اترها بی‌شکل پلی (اتیلن گلیکول) دی‌آکریلات (PEGda) و پلی (پروپیلن گلیکول)

ترکیب با قطعه میانی شیشه‌ای، کار Marchese و همکاران است [۱۵]. آنها نشان دادند، در غشای ساخته شده از کوپلیمر آکریلونیتریل - بوتادی ان - استیرن (ABS) (Lustran®246)، تراوایی دیوکسید کربن از ۲/۹۷ در ۲۰°C به ۴/۹۵ در ۵۰°C افزایش می‌یابد. اما، گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان متناظر با آن از ۲۳/۵۷ به ۱۳/۹۴ کاهش می‌یابد. هم‌چنین، با افزایش فشار از ۲ تا ۱۰ bar، تغییر قابل ملاحظه‌ای در تراوایی دیوکسید کربن مشاهده نشد. آنها فرض کردند، اثر انحلال پذیری گزینشی دیوکسید کربن را می‌توان به وجود آکریلونیتریل در کوپلیمر ABS نسبت داد. در این شرایط، انحلال پذیری دیوکسید کربن با افزایش محتوای آکریلونیتریل در کوپلیمر افزایش می‌یابد در حالی که برای نیتروژن و اکسیژن کاهش پیدا می‌کند.

چنان که بحث شد، پلی اتیلن گلیکول به دلیل وجود سرهای قطبی در شاخه‌های اصلی و انعطاف پذیری زیاد زنجیر، انحلال پذیری گاز اسیدی قابل ملاحظه‌ای دارد. در حالی که به علت ویژگی‌های مکانیکی ضعیف، تهیه یک غشای مستقل از آن ممکن نیست. به نظر می‌رسد، از آمیخته‌سازی پلی اتیلن گلیکول با یک پلیمر دارای مقاومت مکانیکی بیشتر مانند ABS نتایج قابل پذیرشی محتمل باشد. در مقایسه با پلی استیرن، ABS از مقاومت شیمیایی زیادی در برابر مواد آلی، اسیدها (به استثنای اسیدهای اکسیدکننده غلیظ) و بازها برخوردار است. اغلب محصولات تولید شده از ABS دارای مقاومت زیادی در برابر شکست زیر تنش محیطی (ESC) هستند. افزون بر آن، در دمای ۴۰- تا ۱۰۰°C از مقاومت به ضربه خوب، دمای تغییر شکل گرمایی، سفتی، قابلیت فرایندپذیری خوب، هزینه متوسط [۱۶] و خواص بسیار مناسب شکل دهی فیلم برخوردارند. بنابراین، بسیار مطلوب است که ABS در ساخت غشای جداساز گاز استفاده شود و کارایی آن در این باره ارزیابی شود.

برای نفوذ دیوکسید کربن در پلیمرهای شیشه‌ای، قطر مؤثر $3/5 \text{ \AA}$ تلقی می‌شود (یا $3/56 \text{ \AA}$)، از اصلاح خطی LnD و σ_{LJ} گازهای اکسیژن، نیتروژن و متان در دماهای مختلف [۱۵]، که خیلی کوچک تر از قطر برخورد پتانسیل لنارد - جونز σ_{LJ} (۴ و $3/82 \text{ \AA}$) به ترتیب برای دیوکسید کربن و متان) و نسبتاً نزدیک به قطر سینتیکی σ_{kt} ($3/30$ و $3/80 \text{ \AA}$) برای دیوکسید کربن و متان) است [۱۵، ۱۷]. احتمالاً علت این است، مولکول‌های رسوخ‌کننده مزبور دارای شکلی میله مانند صلب یا مسطح، در مقایسه با کره هستند [۱۸]. بنابراین، قطر مؤثر نفوذ دیوکسید کربن نسبت به متان کوچک تر است. این مطلب به وسیله Tepl yakor و Meares به اثبات رسید [۱۹]. آنها قطر مولکولی مؤثر گاز دیگر یعنی متان را $3/18 \text{ \AA}$ به دست آوردند. افزون بر این، Hirayama و همکاران [۱۷]،

دی آکریلات (PPGda)، با افزودن پلی (اتیلن اکسید) نیمه بلوری تهیه کردند. به کمک آمیخته‌سازی هموپلیمرهای PEO در شبکه PEGda هم تراوایی دیوکسید کربن و هم گزینش پذیری دیوکسید کربن - هیدروژن کاهش یافت. افزودن PPGda در شبکه PEGda تراوایی دیوکسید کربن و هیدروژن را بر طبق قانون مخلوط‌ها افزایش می‌دهد. Li و همکاران [۱۲] نشان دادند، وزن مولکولی بیشتر پلی اتیلن گلیکول باعث پرکردن بین زنجیری فشرده‌تر در غشاهای آمیخته‌ای CA/PEG می‌شود. چرا که ضرایب تراوایی تقریباً تمام گازها به استثنای دیوکسید کربن تمایل بارزی به کاهش با افزایش وزن مولکولی پلی اتیلن گلیکول در غشاهای آمیخته‌ای دارد. به طور کلی، نفوذپذیری دیوکسید کربن در CA با آمیخته‌سازی PEG20000 افزایش ولی انحلال پذیری آن کاهش می‌یابد. هم‌چنین، افزایش محتوای PEG20000 در غشای آمیخته‌ای باعث افزایش گزینش پذیری دیوکسید کربن - نیتروژن و کاهش گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان می‌شود.

Patel و Spontak [۵]، با ایجاد پیوند عرضی فیزیکی با پلی اتیلن گلیکول، تراوش گازهای قطبی و غیرقطبی از میان یک کوپلیمر سه قطعه‌ای دارای ریزفاز منظم با قطعه میانی پلی اتر (پلی استیرن - b - اتیلن اکسید - b - استیرن) (SEOS) را بررسی کردند. آمیخته‌های امتزاج پذیر این کوپلیمر که شکل شناسی لایه لایه دارند، برای تعیین اثر ترکیب آمیخته بر ویژگی‌های رفتاری تراوایی - گزینش پذیری به کار برده شد. با انتخاب مناسب ترکیب آمیخته و هموپلیمر پلی اتیلن گلیکول، یک شکل شناسی بی شکل دارای فاز پیوسته پلی اتر با تراوایی و گزینش پذیری بهبود یافته دیوکسید کربن نسبت به گازهای غیرقطبی قابل دست‌یابی است.

Shao و همکاران [۱۳] گزارش کردند، برای پلی استیرن تجاری در دمای ۳۰°C و فشار ۱ atm، تراوایی دیوکسید کربن برابر $10/4 \text{ Barrer}$ است. در حالی که برای پلی ایمید (ماتریمید) در همین دما این مقدار $10/7 \text{ Barrer}$ است که از لحاظ تراوایی دیوکسید کربن در این دو پلیمر تجاری اختلاف زیادی دیده نمی‌شود. با توجه به گزارش Stern [۱۴]، تراوایی دیوکسید کربن برای پلی استیرن و پلی بوتادی ان استیرن در ۳۵°C و $12/4 \text{ Barrer}$ و گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان مربوط به آنها به ترتیب برابر ۱۶ و ۵ بوده است. چنان چه روشن است در پلی استیرن، افزایش محتوای لاستیکی در شبکه استیرن (تشکیل کوپلیمر پلی بوتادی ان - استیرن) به طور قابل توجهی تراوایی دیوکسید کربن را زیاد می‌کند. چرا که لاستیک بوتادی ان دارای زنجیرهای اصلی انعطاف پذیرتری است.

نمونه‌ای دیگر از کاربرد کوپلیمرهای حاوی قطعه سخت استیرن در

کمک بررسی ساختار غشاهای ساخته شده از این آمیخته و اثر شرایط عملیاتی بر تراوایی دیوکسید کربن مورد مطالعه قرار گرفته است.

تجربی

مواد

کوپلیمر آکریلونیتریل - بوتادی ان - استیرن (ABS)، با محتوای آکریلونیتریل حدود ۲۵٪، از شرکت Aldrich تهیه و پیش از مصرف به مدت ۲ h در دمای ۸۰°C خشک شد. پلی اتیلن گلیکول (PEG) با وزن‌های مولکولی ۴۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۴۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ خریداری شده از شرکت Merck) و دی کلرومتان (محصول شرکت Acros) بدون خلوص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

دیوکسید کربن با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت فرا فن گاز خریداری شد. متان با خلوص ۹۹/۹۵٪ از شرکت رهام گاز تهیه شد. این گازها در اندازه‌گیری‌های تراوایی به کار برده شد. تمام آزمون‌های تراوایی با استفاده از این گازها، برای هر نمونه حداقل سه مرتبه تکرار شدند. داده‌های گزارش شده، از دقت خوبی (خطای بین ۵ تا ۱۰٪) برخوردار بودند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

نحوه اندازه‌گیری و محاسبات

تراوایی گاز به کمک دستگاه نشان داده شده در شکل ۱ اندازه‌گیری شده است. سلول غشایی از فولاد زنگ نزن (دارای نگه دارنده صافی ساخت Millipore مدل 00 047 XX45، ۶ پیچ و دو واشر آب بندی) با مساحت مؤثر $15/90 \text{ cm}^2$ ساخته شده است. سلول در این حالت برای اندازه‌گیری تراوایی گاز خلوص بسیار مناسب است [۲۰]. جریان گاز ورودی با توجه به سرعت تراوش این ماده، به کمک یک جریان سنج (ساخت Fisher مدل 10A3137N 53RT2110) تثبیت شد. پیش از اندازه‌گیری، گاز پس از عبور از تنظیم‌کننده فشار (ساخت Veriflo Parker مدل IR40055K2P4B) و صافی گاز (ساخت Pall مدل Gaskleen®) از مخزن به سمت بالادست سلول وارد و فشار عبوری از غشا به کمک یک تنظیم‌کننده فشار برگشتی (ساخت GO مدل PR1-1F11Q3W111) ثابت نگه داشته می‌شود. افزایش خطی حجم گاز در سمت پایین دست غشا، که به عنوان نیم‌رخ غلظت حالت - پایدار آن در نظر گرفته می‌شود، با استفاده از بالارفتن مایع (آب) درون ستون، مقدار حجم ماده تراوشی جمع شده در بخش پایین دست غشا در زمان‌های مختلف، در دما و فشار آزمایشگاه (۲۵°C و ۶۲۰ mmHg) اندازه‌گیری می‌شود.

برای پلیمرهای لاستیکی از مقایسه گزینش پذیری پویا نتیجه گرفتند، این مقادیر مشابه مقادیر مربوط در پلیمرهای لاستیکی آب گریز است. این پیشنهاد نشان دهنده آن است که میل ترکیبی شبکه پلی اتیلن گلیکول به مولکول‌های دیوکسید کربن آن قدر کافی نیست که نفوذ دیوکسید کربن را کاهش دهد.

انتقال جرم در غشاهای آمیخته‌ای متراکم، از مدل انحلال - نفوذ توصیف می‌شود. تراوش، شامل جذب ماده رسوخ‌کننده به درون غشا و حرکت مولکول از میان «حفره‌های» تصادفی میان بخشی به وجود آمده از جابه‌جایی گرمایی زنجیرهای پلیمر در نظر گرفته می‌شود [۹]. به عنوان نخستین تقریب، تراوایی از حاصل ضرب انحلال پذیری در نفوذپذیری ماده رسوخ‌کننده در غشا به دست می‌آید. نفوذپذیری تابع اندازه و شکل ماده رسوخ‌کننده است. مولکول‌های گاز کوچک از غشا سریع‌تر نفوذ می‌کنند.

چنان‌چه پیش‌تر بحث شد، قطر سینتیکی دیوکسید کربن نسبت به متان کوچک‌تر و بنابراین نفوذپذیری‌های این گاز بزرگ‌تر است. از سوی دیگر، انحلال پذیری به طور فزاینده‌ای به میعان‌پذیری ماده رسوخ‌کننده و به همین نسبت به برهم‌کنش‌های ماده رسوخ‌کننده - غشا، بستگی دارد. دیوکسید کربن را می‌توان یک اسید لوئیس در نظر گرفت. در حالی که قطعه‌های آکریلونیتریل در ABS خواص بازی دارند. بنابراین، انحلال‌پذیری دیوکسید کربن در غشا به وسیله برهم‌کنش اسید - باز ضعیف بین مولکول‌های دیوکسید کربن و سرهای آکریلونیتریل بهبود می‌یابد. با وجود این، حلقه‌های حجیم فنیلن (قطعه‌های استیرن در ABS) در زنجیر پلیمر می‌توانند تحرک زنجیر را کاهش دهند.

از سوی دیگر، شرکت دادن پلی اتیلن گلیکول اثر منفی حلقه‌های فنیلن را تحت تاثیر قرار می‌دهد. پلی اتیلن گلیکول دمای تبدیل شیشه‌ای نسبتاً کمی دارد. از این رو انتظار می‌رود، شکنندگی غشا را کاهش دهد. هم‌چنین، با در نظر گرفتن این ویژگی در مولکول‌های دیوکسید کربن که به علت الکترون‌خواهی بیشتر O نسبت به C، ابر الکترونی در پیوند قطبی C=O به سمت اتم‌های اکسیژن متمایل است، پلی اتیلن گلیکول از گزینش‌پذیری دیوکسید کربن خوبی برخوردار می‌شود [۸، ۱۷]. از این رو، مولکول‌های دیوکسید کربن اگر چه غیرقطبی هستند، ولی در مقایسه با سایر گازها قطبش‌پذیری و ممان چهارقطبی زیادی دارند. انحلال‌پذیری زیاد دیوکسید کربن از میل ترکیبی بین مولکول‌های دیوکسید کربن و زنجیرهای قطبی پلی اتیلن گلیکول ناشی می‌شود.

در این جا، غشاهای پلیمری جداساز گاز تهیه شده از آمیخته‌سازی ABS، با وزن‌های مختلف مولکولی از پلی اتیلن گلیکول (PEG) در تراوش دیوکسید کربن - متان آزمایش شده‌اند. اثر آمیخته‌سازی PEG در عنوان یک آمیخته پلیمری جدید با ABS در زمینه جداسازی گاز، به

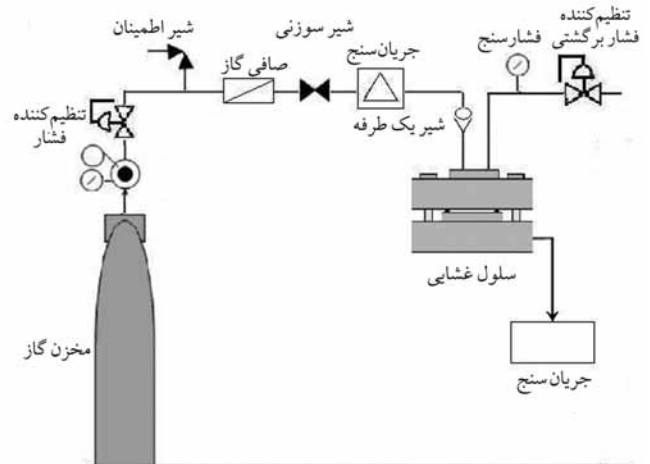
می‌کند. این تغییر حجم از روی افت فشار و به کمک معادله بویل - ماریوت ($P_0V_0=P_1V_1$) در دمای ثابت قابل اندازه‌گیری است. در معادله یاد شده، P_0 فشار اولیه مجموع مخزن و سلول غشایی، V_0 حجم اولیه آنها یا حجم گاز در حالت اولیه، P_1 فشار ثانویه پس از مدت زمان لازم برای جذب به حالت پایدار و V_1 حجم گاز در حالت ثانویه است که اختلاف این دو حجم مقدار انحلال پذیری را می‌دهد. به این ترتیب، با داشتن مقدار تراوایی از معادله (۱) و مقدار به دست آمده برای انحلال پذیری از آزمایش در محفظه جذب، به کمک معادله (۲) ضریب نفوذ D برای غشای مورد نظر قابل محاسبه است. گزینش پذیری ایده آل مربوط به تراوایی های گازهای خالص A و B به شکل معادله زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha_{A,B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (3)$$

بدون وجود برهم کنش های قوی بین پلیمر و غشا [۱۲] (رقابت جای گاهی [۱۵] یا اثر نرم کنندگی) و وابستگی تراوایی به فشار (اثر فشار جزئی)، گزینش پذیری گازهای مخلوط را می‌توان با ضریب جداسازی ایده آل گازهای خالص A و B ، با $\alpha_{A,B}$ ، 10% خطا تخمین زد.

روش تهیه غشا

ABS (پلیمر اسکلت غشا) به همراه پلیمر افزوده شونده برای تهیه غشای آمیخته به کار گرفته شده است. روش ریخته گری محلول و تبخیر حلال استفاده شده است. محلول های پلیمری ABS خالص و هم چنین ترکیب آن با پلیمر افزوده شونده، با انحلال 5% وزنی مقادیر از پیش معین شده از گونه های سازنده در دی کلرومتان به عنوان حلال ساخته شدند. به منظور شکل گیری محلول های پلیمری شفاف و همگن، مخلوط ها به مدت 5 h در دمای محیط هم زده شده و پس از آن حباب زدایی شدند. محلول عاری از حباب روی صفحه ای تمیز از جنس شیشه، به کمک یک فیلم کش غشایی دست ساز از جنس فولاد زنگ نزن که تیغه آن به وسیله دستگاه وایرکات با دقت برش کاری یک میکرون تراش کاری شده است، ریخته گری شد. تصویری از فیلم کش غشایی و فیلم پلیمری ایجاد شده به وسیله آن به شکل طرح واره در شکل ۲ آورده شده است. پس از تبخیر حلال در یک بازه زمانی 2 تا 3 روز در دما و فشار محیط، فیلم های متراکم از صفحه شیشه ای جدا شدند. به منظور خشک شدن کامل تر، غشا به مدت 12 h در گرم خانه (دمای خشک کردن برای غشاهایی که در آنها از انواع PEG جامد استفاده شده حداکثر 35 و برای انواع مایع حداکثر 30°C بوده است) قرار داده می‌شود. ضخامت



شکل ۱ - سامانه آزمون تراوایی غشای پلیمری.

به کمک دستگاه یاد شده، تراوش گازهای خالص (تک جزئی) اندازه گیری و تراوایی در حالت پایدار با معادله (۱) محاسبه شد:

$$P = \frac{VL(273.15)P_0}{At \sim P T_0} \quad (76) \quad (1)$$

در این معادله V (cm^3) حجم ماده تراوشی جمع شده در سمت پایین دست غشا در دوره زمانی t (s) (به عبارتی از شیب نمودار زمان - حجم محاسبه شده)، L (cm) ضخامت غشا، A (cm^2) سطح مؤثر غشا، ΔP (cmHg) اختلاف فشار عبوری از غشا و T_0 (K) و P_0 (cmHg) به ترتیب دما و فشار محیط اند.

هنگامی که فشار ماده تراوشی نسبت به فشار خوراک ناچیز باشد و نفوذ فیک از راه سرعت به عنوان محدود کننده انتقال ماده رسوخ کننده حاکم باشد، برای فرایند انحلال - نفوذ گاز در غشاهای پلیمری غیرمتخلخل ضریب تراوایی طبق معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$P=D \times S \quad (2)$$

در این جا، D متوسط ضریب نفوذ مؤثر غلظت و S ضریب انحلال پذیری بر اساس نسبت حجم گاز حل شده به حجم پلیمر بر فشار جزئی گاز در بخش بالادست غشاست. ضریب انحلال پذیری نیز به وسیله آزمایش در محفظه جذب اندازه گیری شد. به این منظور، مخزن دستگاه جذب را از گاز در فشار 1 bar پر کرده و به سلول غشایی پیش گفته، که محتوی غشای پلیمری مورد نظر با حجم معین است، متصل می‌شود. مقدار تغییر حجم گاز مقدار انحلال پذیری را مشخص

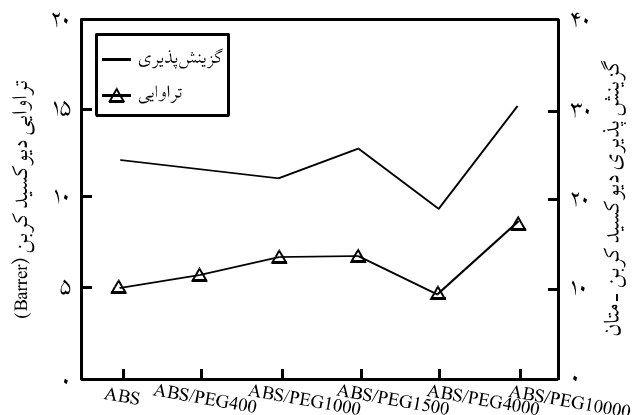
جدول ۱ - مقادیر تراوایی و گزینش پذیری غشاهای آمیخته‌ای در دمای 25°C و فشار ۱ bar.

گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان	تراوایی متان	تراوایی دیوکسید کربن**	غشا*
۲۴/۵۱	۰/۲۱۳	۵/۲۲	ABS
۲۳/۳۱	۰/۲۵۱	۵/۸۵	ABS/PEG400
۲۲/۵۷	۰/۳۰۳	۶/۸۴	ABS/PEG1000
۲۵/۷۵	۰/۲۶۸	۶/۹۰	ABS/PEG1500
۱۸/۸۷	۰/۲۵۶	۴/۸۳	ABS/PEG4000
۳۰/۳۱	۰/۲۹۰	۸/۷۹	ABS/PEG10000

* مقدار PEG در تمام نمونه‌ها ۱۰ درصد وزنی است.

** تراوایی $(\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{sPa}) = 7/5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{sHg}$ (STP)
 $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$

طور کلی، به نظر می‌رسد که با افزایش گروه‌های قطبی به یک پلیمر، چگالی انرژی چسبندگی آن زیاد می‌شود [۲۱]. این افزایش، از راه بالا بردن قابلیت غربال‌گری بر اساس اندازه، باعث کاهش ضریب نفوذ دیوکسید کربن و گزینش پذیری آن نسبت به متان می‌شود. با در نظر گرفتن آن که در این باره اکسیژن‌های اتری مستثنی هستند، شرکت دادن پلی اتیلن گلیکول در شبکه ABS باعث افزایش تراوایی دیوکسید کربن و گزینش پذیری آن نسبت به متان می‌شود [۲۲]. به نظر می‌رسد، قابلیت غربال‌گری بر اساس اندازه مولکولی در PEG4000، به علت



شکل ۳ - تراوایی دیوکسید کربن و گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان در غشاهای آمیخته‌ای ۱۰٪ (خطوط پیوسته برای ارتباط داده‌ها استفاده شده‌اند، دما 25°C و فشار ۱ bar).

غشاهای عاری از نقص حاصل، به وسیله عکس میکروسکوپ الکترون پویشی، بین ۱۸ تا $22 \mu\text{m}$ معین شدند.

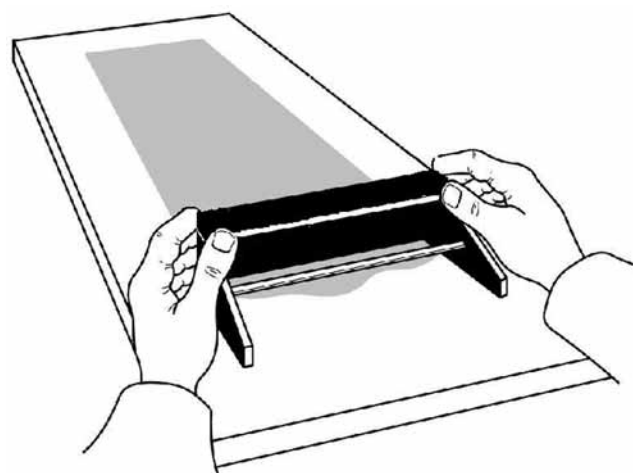
بررسی شکل‌شناسی با میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM)

به منظور مشاهده شکل‌شناسی غشاهای سطح و مقطع عرضی نمونه‌های غشایی، برای جلوگیری از تخریب ساختار مقاطع عرضی در عکس برداری الکترونی، به کمک دستگاه اندودکاری 005 sputter coater BAL-TEC SCD طلا اندود شدند. سپس، عکس برداری از غشاهای با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی Philips XL30 انجام شد.

نتایج و بحث

تراوایی و گزینش‌پذیری غشاهای آمیخته‌ای محتوی PEG با وزن‌های مولکولی مختلف

ضرایب تراوایی دیوکسید کربن و متان و نسبت تراوایی (گزینش‌پذیری) مربوط به آنها برای غشای ABS و غشاهای حاصل از آمیخته‌های آن با ۱۰ درصد وزنی 400، 1000، 1500، 4000، 10000 و PEG در دمای 25°C و فشار عبور از غشای ۱ bar در جدول ۱ به شکل خلاصه آورده شده است. در شکل ۳ نیز اثر پلی اتیلن گلیکول با وزن‌های مولکولی مختلف در غشاهای آمیخته‌ای بر ضرایب تراوایی دیوکسید کربن و ضرایب جداسازی ایده‌آل دیوکسید کربن نسبت به متان مقایسه شده است. چنان‌چه مشاهده می‌شود، به استثنای غشای حاوی PEG4000، تراوایی دیوکسید کربن از PEG400 تا PEG10000 افزایش می‌یابد. به

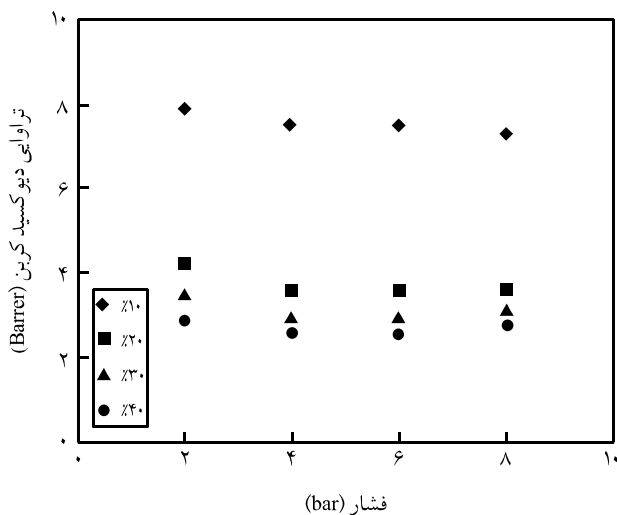


شکل ۲ - طرح‌واره‌ای از فیلم کش غشایی و فیلم پلیمری ایجاد شده به وسیله آن به روش ریخته‌گری محلول.

با کاهش فشار، تراوایی افزایش می‌یابد. روشن است که فشار گاز بالادست در گستره‌های فشار بیشتر، اثر قابل توجهی بر تراوایی دیوکسید کربن ندارد. البته، در هر مورد زیاد شدن تراوایی در اثر افزایش فشار، می‌تواند به دلیل افزایش جذب دیوکسید کربن با ممان‌های دو قطبی در غشایی باشد که از میل ترکیبی ترجیحی نسبت به این گاز برخوردار است (به ویژه در مجاورت پلی اتیلن گلیکول به عنوان پلیمر افزوده شده به شبکه). برای گازهای با قابلیت جذب شونده‌گی زیاد، مانند دیوکسید کربن، غلظت زیاد گاز در فشارهای بالا می‌تواند باعث افزایش انعطاف پذیری پلیمر و در نتیجه، نفوذ گاز و در نهایت تراوایی شود [۲۱]. افزون بر این با افزایش فشار، زیاده‌تر شدن انحلال پذیری گازی که میعان پذیری بیشتری دارد (دیوکسید کربن) باعث از دیاد ضریب تراوایی می‌شود [۲۳]. چنانچه در شکل ۵ آمده است، تراوایی برای غشاهای ABS/PEG10000 با محتوای PEG10000 مختلف، در گستره ۲ تا ۸ bar تغییر چندانی با فشار گاز بالادست ندارد. با توجه به مطالعه‌ای که Yampolskii و همکاران روی جداسازی دیوکسید کربن - متان انجام دادند [۱۸]، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن PEG10000، که از وزن مولکولی زیادی برخوردار است، به شبکه ABS باعث تراکم زنجیر مؤثرتر می‌شود. این امر می‌تواند دلیلی برای کاهش تراوایی دیوکسید کربن با افزایش محتوای PEG10000 از ۱۰ تا ۴۰ درصد وزنی باشد.

ارزیابی خواص ساختاری غشا به کمک SEM

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) سطح رویی و



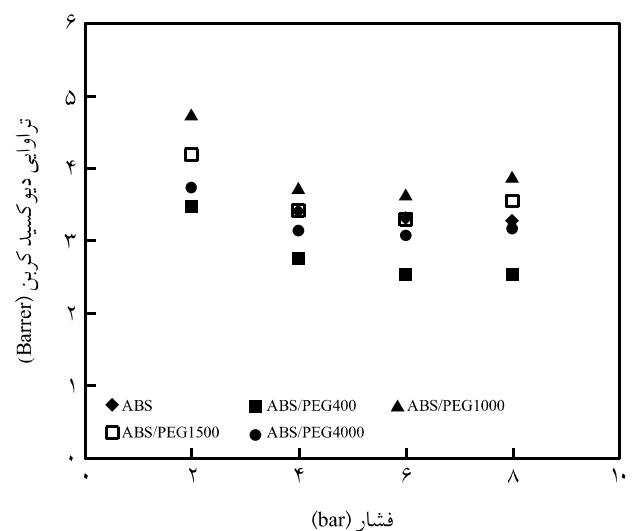
شکل ۵ - نمودار تغییرات تراوایی دیوکسید کربن بر حسب فشار عبوری از غشای ABS/PEG10000 در ترکیب درصدهای متفاوت PEG10000.

ماهیت نیمه بلوری نسبت به سایر پلی اتراهای مطالعه شده در این جا بیشتر باشد. در نتیجه، شرایط نامطلوبی برای عبور مولکولی از غشا به وجود می‌آورد. Lin و Freeman [۲۱]، این رفتار را به سخت شدن زنجیر پلیمر و به پیرو آن قابلیت غربالگری بر اساس اندازه، نسبت دادند. به عبارتی، اکسیژن‌های اتری قطبی در PEG4000 در مقایسه با سایر انواع پلی اتیلن گلیکول از اثر منفی بیشتری بر پویایی زنجیرهای پلیمر برخوردارند. علت این امر، افزایش چگالی انرژی چسبندگی است که انعطاف پذیری زنجیر را کاهش داده و در نتیجه باعث کاهش ضریب نفوذ دیوکسید کربن و گزینش پذیری آن نسبت به متان می‌شود.

غشاهای آمیخته‌ای محتوی ۱۰ درصد وزنی PEG10000 تراوایی بیشتری نسبت به سایر وزن‌های مولکولی پلی اتیلن گلیکول نشان می‌دهند. این موضوع با این یافته سازگاری دارد که زنجیرهای بزرگ‌تر پلی اتیلن گلیکول تراوایی دیوکسید کربن را مطلوب‌تر می‌سازند [۸]. به عبارت دیگر، پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی زیاده‌تر باعث افزایش بیشتر سرهای قطبی پلیمر موجود در غشاهای آمیخته‌ای می‌شود. این امر، موجب تمایل آشکار به افزایش ضریب تراوایی در اثر جذب، به ویژه برای دیوکسید کربن، می‌شود که از قطبیت‌های لحظه‌ای برخوردار است. از این رو، فقط بر غشای آمیخته‌ای با PEG10000 تمرکز شده است.

اثر فشار

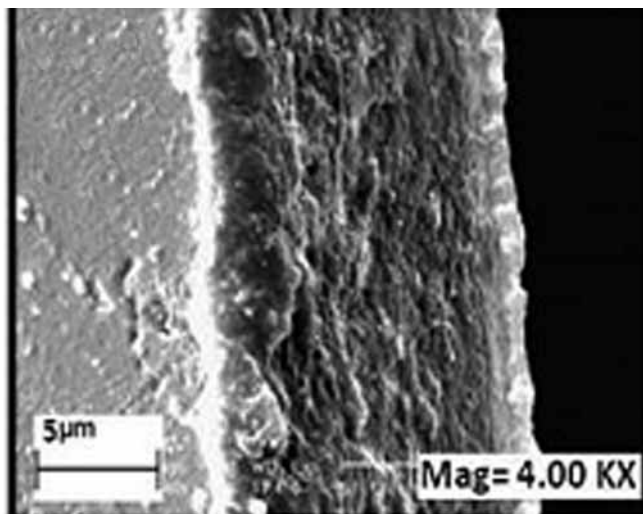
داده‌های تراوایی دیوکسید کربن به عنوان تابعی از فشار عبوری از غشا در گستره ۲ تا ۸ bar برای کوپلیمر ABS خالص و غشاهای آمیخته‌ای آن در شکل ۴ نشان داده شده است. چنانچه ملاحظه می‌شود، در کمتر از ۴ bar



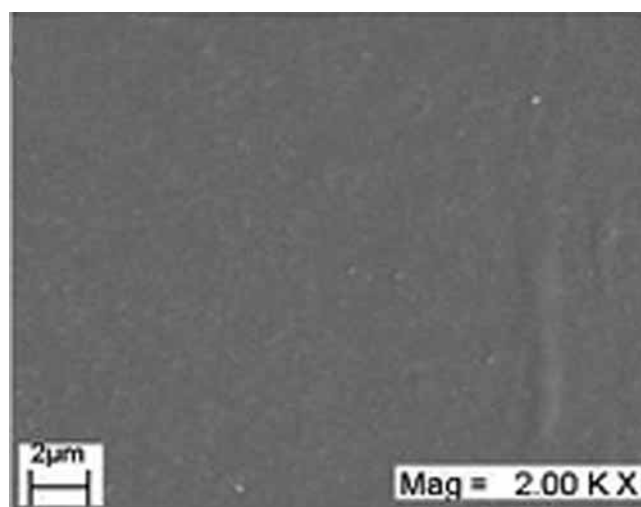
شکل ۴ - نمودار تغییرات تراوایی دیوکسید کربن بر حسب فشار عبوری از غشا.

بر شکل شناسی غشا نداشته است. در شکل های ۶-ب و د مقاطع عرضی غشا نشان داده شده‌اند. ساختار متراکم غشاها (که در غشای با محتوای ۱۰٪ پلی اتیلن گلیکول بارزتر است) از عدم مشاهده درشت حفره‌ها، نتیجه می‌شود. باید توجه شود، حفره‌هایی که در این شکل‌ها قابل مشاهده‌اند، در اثر تنش‌های وارد شده در مرحله ریخته‌گری محلول و نه تخلخل ذاتی غشا به وجود آمده‌اند. افزون بر این، تعداد اندکی لکه‌های روشن مشاهده شده نشان می‌دهد که دو پلیمر سازنده آمیخته غشا، در محدوده ترکیب مورد نظر انحلال‌پذیری جزئی دارند. این رفتار فازی، مؤید خواص جداسازی توصیف شده برای این غشاهاست.

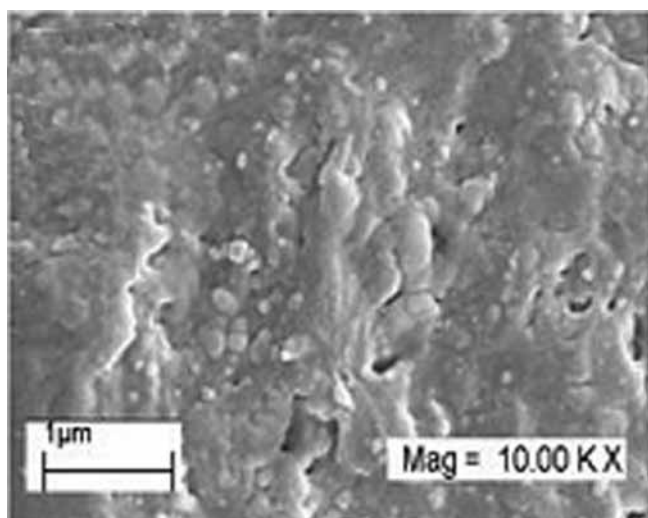
مقطع عرضی غشای ABS و آمیخته بهینه آن با پلی اتیلن گلیکول یعنی ABS/PEG10000(۱۰٪) را نشان می‌دهد. در شکل ۶-الف مشاهده می‌شود، ABS دارای شکل شناسی همگن است. در غشای آمیخته‌ای (شکل ۶-ج) در مقایسه با ABS خالص، با وارد شدن پلی اتیلن گلیکول، زبری سطح غشا به مقدار کمی افزایش یافته است. باید به این نکته توجه داشت که وجود هم‌زمان توده‌های برآمده کوچک و سطح زبر می‌تواند به دام افتادن مولکول‌های گاز بر سطح غشا و جذب بیشتر را آسان کند. تجمع ناچیز و بدون شکست بودن غشا نشان می‌دهد، پلی اتیلن گلیکول به طور یکنواخت پخش شده و آمیخته‌سازی پلیمرها اثر قابل ملاحظه‌ای



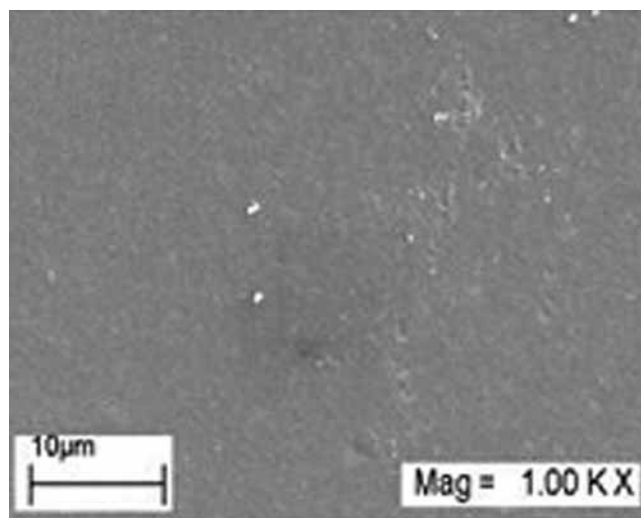
(ب)



(الف)

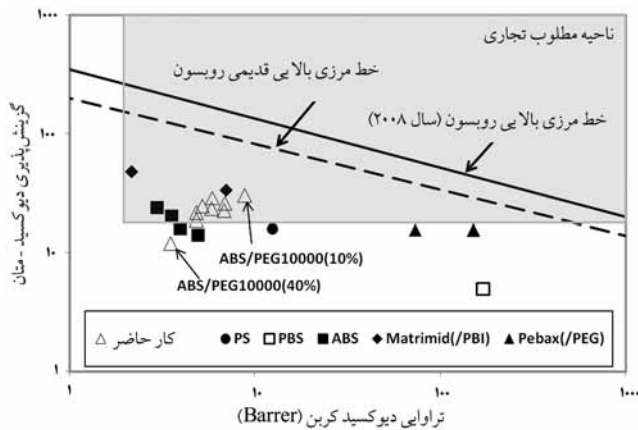


(د)



(ج)

شکل ۶- تصاویر SEM غشای ABS اولیه و غشای آمیخته‌ای ABS/PEG بهینه: (الف) سطح رویی ABS، (ب) مقطع عرضی ABS، (ج) سطح رویی ABS/PEG10000(۱۰٪) و (د) مقطع عرضی ABS/PEG10000(۱۰٪).



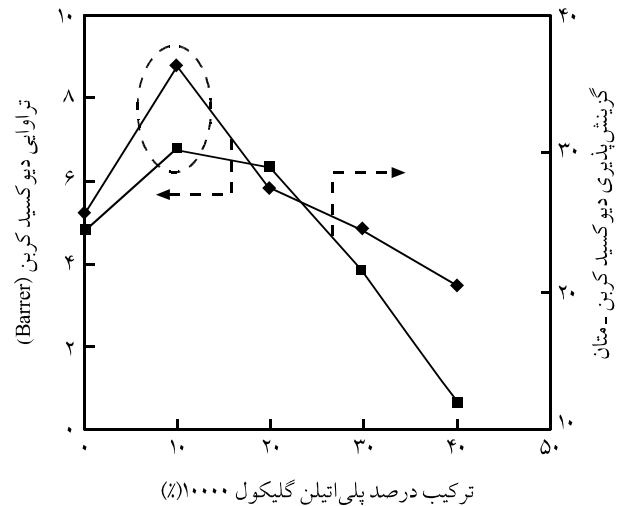
شکل ۸ - مقایسه جداسازی دیوکسید کربن - متان برای غشاهای آمیخته‌ای ABS/PEG و برخی پلیمرهای مطالعه شده پیشین [۲۷، ۲۶، ۱۴، ۱۵].

شده نشان می‌دهند [۲۵]. داده‌های کار حاضر، به ویژه ABS/PEG10000 ۱۰ درصد وزنی، نزدیک خط روبسون، ولی در زیر آن قرار می‌گیرند. اگرچه تقریباً تمام داده‌ها در زیر خط یادشده واقع شده‌اند، اما از لحاظ کاربردهای جداسازی گاز در ناحیه مطلوب تجاری قرار گرفته‌اند (به جز ABS/PEG10000 ۴۰ درصد وزنی که خارج از این ناحیه واقع شده است).

اثر PEG10000 بر افزایش گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان را می‌توان این گونه توصیف کرد، به علت زنجیر اصلی انعطاف پذیر در PEG10000، نفوذ مواد رسوخ کننده بزرگ ولی قطبش پذیرتر مانند دیوکسید کربن در آن آسان می‌شود. از سوی دیگر، سرهای قطبی پلی اتر به انحلال گاز در آن کمک کرده و از این راه گزینش پذیری دیوکسید کربن نسبت به متان بهبود می‌یابد. وارد کردن مولکول‌های پلی اتیلن گلیکول، تقریباً در تمام موارد، گزینش پذیری را بدون تغییر قابل توجهی در تراوایی متان افزایش می‌دهد. این امر نشان می‌دهد، شرکت دادن برهم کنش‌های بین مولکولی، برای جداسازی جفت‌گازهایی که ساز و کار حاکم انحلال - نفوذ و نه اندازه مولکولی باشد، مفید است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، وزن‌های مختلف پلی اتیلن گلیکول در شبکه ABS شرکت داده شدند تا غشاهای آمیخته‌ای ABS/PEG تهیه شوند. از نظر ساختار غشا، شکل‌شناسی همگن و بدون شکست غشاهای آمیخته‌ای حاصل، به وسیله عکس SEM تأیید شدند. مشخص شد، این غشاها از گزینش پذیری دیوکسید کربن خوبی برخوردارند. هم‌چنین، غشاهای



شکل ۷ - نمودار اثر ترکیب درصد پلی اتیلن گلیکول (۱۰۰۰۰٪) ترکیب درصد پلی اتر بر کارایی غشاهای آمیخته‌ای ABS/PEG10000.

گزینش پذیری دیوکسید کربن نسبت به متان

ضرایب تراوایی دیوکسید کربن و گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان به عنوان تابعی از محتوای PEG10000 در فشار ۱ bar در شکل ۷ نشان داده شده است. این مقادیر مؤید آن است که وجود پلی اتر، به ویژه در غشای محتوی ۱۰٪ از آن، تراوایی دیوکسید کربن را افزایش می‌دهد. بیشتر بودن تراوایی دیوکسید کربن (۸۷۹) و گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان (۳۰/۳۱) به وسیله یک بیضی در شکل متمایز شده‌اند. چنان که نشان داده شده است، بلورینگی بیشتر در شبکه پلیمر، نفوذ ماده رسوخ کننده را مشکل‌تر می‌کند [۲۴]. از آن جا که وزن مولکولی بیشتر در پلی اتر همراه با بلورینگی بیشتر در آن است، بنابراین مقادیر کمتر آن یعنی ۱۰ درصد وزنی دارای کمترین مقدار بلورینگی در غشاهای آمیخته‌ای است. برای محتوای کم PEG10000 در غشای آمیخته‌ای، چگالی تقریباً برابر چگالی غشاهای ABS است و از این رو ۱۰ درصد وزنی بهترین ترکیب درصد است. از سوی دیگر، افزایش انحلال پذیری دیوکسید کربن با افزودن PEG10000، حتی در مقادیر کم، باید در نظر گرفته شود. با در نظر گرفتن این دو موضوع، افزایش تراوایی دیوکسید کربن در محتوای PEG10000 کم و ازدیاد گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان و نیز کاهش این مقادیر در محتوای پلی اتر زیاد قابل توجه است.

در شکل ۸ گزینش پذیری دیوکسید کربن - متان به عنوان تابعی از تراوایی دیوکسید کربن برای پلیمرهای مطالعه شده پیشین و غشاهای پلیمری آمیخته‌ای کار حاضر آورده شده است. خطوط پیوسته و نقطه چین حد بالایی کنونی (سال ۲۰۰۸) و پیشین را برای پلیمرهای مطالعه

قدردانی

از پشتیبانی مالی دانشگاه اراک و حمایت‌های پارک علم و فناوری اراک صمیمانه سپاس‌گزاری می‌شود.

اختصارات

D ضریب نفوذپذیری (cm²/s)
 PA ضریب تراوایی گاز A (Barrer)
 PB ضریب تراوایی گاز B (Barrer)
 S ضریب انحلال پذیری (cm³(STP)/cm³ cmHg)
 $\alpha_{A,B}$ گزینش پذیری ایده‌آل
 σ_{kt} قطر سینتیکی ماده رسوخ کننده (Å)
 σ_{LJ} قطر لnard - جونز ماده رسوخ کننده (Å)

مزبور در گستره فشار ۱ تا ۸ bar پایدارند و فشار اثر زیادی بر تراوایی، به ویژه در بیشتر از ۴ bar نداشته است. از نتایج مشاهده شده، افزایش تراوایی با افزایش وزن مولکولی پلی اتیلن گلیکول قابل پیش بینی است. ABS/PEG10000 تراواترین غشا نسبت به دیوکسید کربن بود. هم چنین، غشای مزبور در جداسازی دی اکسیدکربن - متان بهتر از غشاهای مطالعه شده در کارهای قبلی عمل کرد. گزینش پذیری ABS/PEG10000 برای جداسازی دیوکسید کربن - متان، در محتوای پلی اتیلن گلیکول کم به علت انعطاف پذیری زیاد زنجیر و کمک به نفوذ ماده عبورکننده از غشاست و در محتوای بیشتر، ازدیاد انحلال پذیری در اثر برهم کنش با سرهای قطبی پلی اتر به عنوان عامل مؤثر دیگر در انتقال دیوکسید کربن نیز در نظر گرفته می‌شود.

مراجع

- Guizard C., Bac A., Barboiu M., and Hovnanian N., Organic-inorganic Hybrid Materials with Specific Solute and Gas Transport Properties for Membrane and Sensor Applications, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **354**, 91-100, 2000.
- Patel N.P., Hunt M.A., Lin-Gibson S., Bencherif S., and Spontak R.J., Tunable CO₂ Transport through Mixed Polyether Membranes, *J. Membr. Sci.*, **251**, 51-57, 2005.
- Yi C., Wang Z., Li M., Wang J., and Wang S., Facilitated Transport of CO₂ through Polyvinylamine/Polyethylene Glycol Blend Membranes, *Desalination*, **193**, 90-96, 2006.
- Bos A., Punt I.G.M., Wessling M., and Strathmann H., CO₂-induced Plasticization Phenomena in Glassy Polymers, *J. Membr. Sci.*, **155**, 67-78, 1999.
- Patel N.P. and Spontak R.J., Gas-transport and Thermal Properties of a Microphase-Ordered Poly(styrene-*b*-ethylene oxide-*b*-styrene) Triblock Copolymer and its Blends with Poly(ethylene glycol), *Macromolecules*, **37**, 2829-2838, 2004.
- De Sales J.A., Patrcio P.S.O., Machado J.C., Silva G.G., and Windmoller D., Systematic Investigation of the Effects of Temperature and Pressure on Gas Transport through Polyurethane/Poly(methylmethacrylate) Phase-separated Blends, *J. Membr. Sci.*, **310**, 129-140, 2008.
- Kuehne D.L. and Friedlander S.K., Selective Transport of Sulfur Dioxide through Polymer Membranes. 1. Polyacrylate and Cellulose Triacetate Single-Layer Membranes, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **19**, 609-616, 1980.
- Hu X., Tang J., Blasig A., Shen Y., and Radosz M., CO₂ Permeability, Diffusivity and Solubility in Polyethylene Glycol-grafted Polyionic Membranes and their CO₂ Selectivity Relative to Methane and Nitrogen, *J. Membr. Sci.*, **281**, 130-138, 2006.
- Du R., Feng X., and Chakma A., Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)/Polysulfone Composite Membranes for Gas Separations, *J. Membr. Sci.*, **279**, 76-85, 2006.
- Charmette C., Sanchez J., Gramain P., and Rudatsikira A., Gas Transport Properties of Poly(ethylene oxide-coepichlorohydrin) Membranes, *J. Membr. Sci.*, **230**, 161-169, 2004.
- Yave W., Car A., Peinemann K.V., Shaikh M.Q., Ratzke 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.
- Li J., Wang S., Nagai K., Nakagawa T., and Mau A.W.H., Effect of Polyethyleneglycol (PEG) on Gas Permeabilities and Permeabilities in its Cellulose Acetate (CA) Blend Membranes, *J. Membr. Sci.*, **138**, 143-152, 1998.
- Shao L., Low B.T., Chung T.S., and Greenberg A.R., Polymeric Membranes for the Hydrogen Economy: Contemporary Approaches and Prospects for the Future, *J. Membr. Sci.*, **327**, 18-31, 2009.
- Stern S.A., Polymers for Gas Separations: The Next Decade, *J. Membr. Sci.*, **94**, 1-65, 1994.

15. Marchese J., Garis E., Anson M., Ochoa N.A., and Pagliero C., Gas Sorption, Permeation and Separation of ABS Copolymer Membrane, *J. Membr. Sci.*, **221**, 185-197, 2003.
16. Whelan T., *Polymer Technology Dictionary*, 1st ed., Chapman and Hall, UK, 1994.
17. Hirayama Y., Kase Y., Tanihara N., Sumiyama Y., Kusuki Y., Haraya K., and Permeation Properties to CO₂ and N₂ of Poly(ethylene oxide)-Containing and Crosslinked Polymer Films, *J. Membr. Sci.*, **160**, 87-99, 1999.
18. Yampolskii Y., Pinnau I., and Freeman B., *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley and Sons, 2006.
19. Teplyakov V. and Meares P., Correlation Aspects of the Selective Gas Permeabilities of Polymeric Materials and Membranes, *Gas Sep. Purif.*, **4**, 66-74, 1990.
20. Damle S. and Koros W.J., Permeation Equipment for High-Pressure Gas Separation Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 6389-6395, 2003.
21. Lin H. and Freeman B.D., Gas Permeation and Diffusion in Cross-linked Poly(ethylene glycol diacrylate), *Macromolecules*, **39**, 3568-3580, 2006.
22. Lin H. and Freeman B.D., Materials Selection Guidelines for Membranes that Remove CO₂ from Gas Mixtures, *J. Mol. Struct.*, **739**, 57-74, 2005.
23. Lin H. and Freeman B.D., Gas Solubility, Diffusivity and Permeability in Poly(ethylene oxide), *J. Membr. Sci.*, **239**, 105-117, 2004.
24. Xu J. and Xu Z.L., Poly(vinyl chloride) (PVC) Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared from PVC/additives/solvent, *J. Membr. Sci.*, **208**, 203-212, 1999.
25. Robeson L.M., The Upper Bound Revisited, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400, 2008.
26. Hosseini S.S., Teoh M.M., and Chung T.S., Hydrogen Separation and Purification in Membranes of Miscible Polymer Blends with Interpenetration Networks, *Polymer*, **49**, 1594-1603, 2008.
27. Car A., Stropnik C., Yave W., and Peinemann K.V., PEG Modified Poly(amide-*b*-ethylene oxide) Membranes for CO₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **307**, 88-95, 2008.