

key words

Poly(ether-block-amide)
CO₂/CH₄ separation
Magnesium oxide
Permeability
Selectivity

Fabrication of nanocomposite membrane based on poly(ether-block-amide)/polyvinyl alcohol filled with magnesium oxide nanoparticles in order to investigate selective permeability properties

Sanaz Ebrahimi¹, Hassan Ebadi-Dehaghani^{*2}, Majid kolahdoozan¹, Elham Ameri³

1.Department of Polymer Chemistry, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran

2.Department of Chemical Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran

3.Department of Chemical Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

Abstract

Research subject: One potential method for improving nanocomposite mixed matrix membranes is through the incorporation of nanoparticles and compounds containing hydroxyl and carboxyl groups. These components are believed to facilitate the penetration of CO₂ gas. In this study, we aimed to investigate the selectivity and permeability of a nanocomposite membrane composed of poly(ether-block-amide)/polyvinyl alcohol (Pebax/PVA) and magnesium oxide (MgO) nanoparticles. Previous research has indicated that the addition of MgO to the Pebax/PVA matrix can enhance CO₂ permeability by creating intermolecular spaces.

Research approach: A Pebax/PVA nanocomposite membrane was prepared using a solution casting method, with a weight ratio of 80:20 and a 10% content of MgO nanoparticles. The performance of the Pebax/PVA/MgO nanocomposite membrane was evaluated for the separation of CH₄ and CO₂ gases using various tests.

Main results: The membranes were characterized through Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and field emission scanning electron microscopy (FESEM) tests. FESEM images showed an increase in surface roughness with the addition of nanoparticles, and the nanoparticles were observed to be well dispersed within the polymer matrix. XRD analysis indicated that MgO nanoparticles exhibited stronger interactions with PVA chains compared to Pebax chains. Peaks observed in the 42° and 62° regions were attributed to the positioning of MgO nanoparticles within the polymer chains. Various parameters, including polyvinyl alcohol and MgO nanoparticle content, pressure, and temperature, were studied as independent variables to assess their effects on the permeability of CH₄ and CO₂ gases. The permeability of the constructed membranes was measured, and it was observed that the addition of MgO significantly enhanced the permeability of both CH₄ and CO₂ gases.

*To whom correspondence should be addressed:
ebadi@iaush.ac.ir

ساخت غشای نانوکامپوزیتی بر پایه پلی (اتر-قطعه-آمید) / پلی‌وینیل الکل پر شده با نانوذرات اکسیدمنیزیم به منظور بررسی خواص عبورپذیری انتخابی

ساناز ابراهیمی^۱، حسن عبادی دهقانی^{۲*}، مجید کلاهدوزان^۱، الهام عامری^۲

گروه شیمی پلیمر، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران
گروه مهندسی شیمی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران
گروه مهندسی شیمی، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: یکی از روش‌های بهبود غشاهای ماتریس مخلوط نانوکامپوزیتی استفاده از نانوذره‌ها و ترکیبات حاوی گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل است که می‌تواند انتخابی مناسب برای کمک به نفوذ بیشتر گاز CO_2 باشد. در پژوهش حاضر، گزینش-پذیری و نفوذ پذیری پلی (اتر-قطعه-آمید) / پلی‌وینیل الکل (Pebax/PVA) در مجاورت نانوذره اکسیدمنیزیم (MgO) بررسی شد. طبق تحقیقات پیشین حضور MgO در ماتریس Pebax/PVA با ایجاد فضای بین مولکولی، می‌تواند نفوذپذیری CO_2 را افزایش دهد.

روش تحقیق: در این پژوهش، غشای نانوکامپوزیتی پلی (اتر-قطعه-آمید) / پلی‌وینیل الکل (Pebax/PVA) با نسبت وزنی ۸۰ به ۲۰ حاوی ۱۰٪ نانوذره اکسیدمنیزیم (MgO) به روش ریخته‌گری محلول ساخته شد. عملکرد نانوکامپوزیت Pebax/PVA/MgO به‌منظور جداسازی گازهای CH_4 و CO_2 با آزمون‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج اصلی: مشخصه‌یابی غشاهای ساخته‌شده به‌وسیله آزمون‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بحث قرار گرفت. تصاویر FESEM نشان داد زبری سطح با افزودن نانوذرات افزایش یافته و نانوذرات به‌خوبی در ماتریس پلیمری پراکنده شده‌اند. براساس تجزیه و تحلیل نتایج XRD نانوذره MgO برهم‌کنش بیشتری با زنجیره‌های PVA نسبت به زنجیره‌های Pebax دارد. همچنین قله‌هایی در نواحی 42° و 62° به‌دلیل قرارگرفتن نانوذره اکسیدمنیزیم در میان زنجیره‌های پلیمر تشکیل می‌شود. پارامترهای مختلفی شامل محتوای پلی‌وینیل الکل و محتوای نانوذره MgO، فشار و دما به‌عنوان متغیرهای مستقل انتخاب و اثرات آن‌ها بر نفوذپذیری گازهای CH_4 و CO_2 مطالعه شد. اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری غشاهای ساخته‌شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد میزان نفوذپذیری CH_4 و CO_2 با افزودن MgO به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی

پلی (اتر-قطعه-آمید)

اکسیدمنیزیم

جداسازی CH_4 / CO_2

تراوایی

انتخاب‌پذیری

*مسئول مکاتبات:

ebadi@iaush.ac.ir

۱ مقدمه

امروزه انتشار گاز CO_2 از احتراق سوخت‌های فسیلی به یکی از نگرانی‌های اساسی گرمایش جهانی تبدیل شده است. نیروگاه‌ها، پالایشگاه‌های نفت و کارخانه‌های سیمان از مهم‌ترین منابع تولید کننده CO_2 هستند. CO_2 موجود در گاز طبیعی، باعث مشکلات خاصی از جمله خوردگی در تجهیزات حمل‌ونقل است که باید تصفیه شود تا کیفیت مورد نیاز فراوری صنعتی را برآورده کند [۲۰]. روش‌های متعددی برای جداسازی CO_2 از جریان‌های گاز، مانند جذب، شستشوی آمینی و تقطیر از سوی محققان بررسی شده است؛ اما این روش‌ها معمولاً با چالش‌هایی مانند نیاز به حلال، بازیابی حلال، شرایط عملیاتی سخت و هزینه‌های عملیاتی بالا همراه بوده‌اند. در دهه ۱۹۶۰ لئوب و همکارانش به ساخت فرایندهای جداسازی غشایی با توانایی عبوردهی بالا به‌منظور تصفیه آب دست یافتند [۳]. در اواخر دهه ۱۹۷۰ اولین واحد صنعتی جداسازی غشایی برای بازیافت هیدروژن از گاز طبیعی مورد استفاده قرار گرفت [۴]. با پیشرفت فناوری، امروزه استفاده از غشاها در طیف گسترده‌ای از کاربردها، جایگاه خاصی پیدا کرده‌اند. غشاها هیبریدی آلی-معدنی، که به‌عنوان غشاها ماتریس مخلوط (Mixed matrix membrane, MMMs) شناخته می‌شوند، دسته‌ای از نانوکامپوزیت‌ها را تشکیل می‌دهند که به‌طور فعال برای تمام غشاها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در واقع، MMMها به‌طور موثر خواص مواد مختلف را ترکیب کرده و امکان بهره‌گیری از موادی مانند نانوذرات را در جداسازی‌های مولکولی فراهم می‌کنند [۵]. استفاده از MMMها در زمینه جداسازی مخلوط گازی از قبیل شیرین‌سازی گاز طبیعی، بازیابی و خالص‌سازی هیدروژن، نمک‌زدایی از آب شور، جداسازی هوا و حذف ترکیبات آلی فرار به‌دلیل مزایای منحصر به فرد آن از جمله مصرف انرژی کم، جداسازی در دمای محیط، دستیابی به تمامی فازهای جداسازی شده، انعطاف‌پذیری در نحوه عملکرد و سادگی فرایند در سال‌های اخیر رشد چشم‌گیری یافته است [۶]. اساس فرایند جداسازی گازها تراوش گاز بر مبنای میزان اختلاف جذب گازها در ماده غشا و نفوذ و جریان آن‌ها از درون غشا است. در سال‌های اخیر انواع مختلفی از غشاها ماتریس مخلوط برای جداسازی CO_2 مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۸].

پلیمرهای مورد استفاده در جداسازی گازها به‌عنوان غشاها غیرمخلخل شناخته می‌شوند و به دو نوع شیشه‌ای و لاستیکی طبقه‌بندی می‌شوند. غشاها لاستیکی از پلیمرهایی با قابلیت استفاده در دمایی بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای مانند پلی‌دی‌متیل پلی‌اتیلن‌اکسید (Polyethylene oxide, PEO) تهیه می‌شوند که بسیار نرم و انعطاف‌پذیر هستند. این غشاها دارای تراوایی پایین و انتخاب‌پذیری بالایی

هستند که جداسازی در این غشاها بر مبنای اختلاف انحلال‌پذیری اجزا انجام می‌گیرد. غشاها شیشه‌ای از مواد پلیمری آریخت (Amorphous) در دمای پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای مانند پلی‌امید (Polyimide, PI) تهیه می‌شوند. این پلیمرها در مقایسه با پلیمرهای لاستیکی به‌دلیل محدود بودن تحرک قطعه‌های مولکولی درونی، انتخاب‌پذیری نفوذی بیشتری دارند [۱۰]. از مهم‌ترین پلیمرها در جداسازی گاز می‌توان به پلی‌امیدها، پلی‌ایمیدها، پلی‌متاکریلات، پلی-فنیل‌اکسید، پلی‌بنزایمیدازول و پلی‌سولفون‌ها اشاره کرد.

تاکنون تحقیقات متعددی در راستای بهبود خواص گزینش‌پذیری پلیمرها با افزودن نانوذرات به بستر پلیمری انجام شده است. پلی‌(اتر-قطعه-آمید)ها (PEBA (Poly(ether-block-amide) از نوع الاستومرهای گرمانرم (Thermoplastic elastomers, TPE) بدون نیاز به نرم‌کننده‌ها هستند [۱۱]. درشت‌مولکول‌های آن‌ها شامل بخش‌های انعطاف‌پذیر پلی‌اتری است که با استفاده از گروه‌های استری به بخش‌های پلی‌امید خطی و سخت متصل می‌شوند. با تغییر انواع و نسبت‌های قطعه‌های مونومر، می‌توان طیف وسیعی از خواص فیزیکی و مکانیکی را به‌دست آورد. این کوپلیمرها در اوایل دهه ۱۹۸۰ تولید شده‌اند و امروزه با نام تجاری Pebax در دسترس هستند. پلی‌(اتر-قطعه-آمید)ها به‌دلیل خواصی مانند مقاومت خوب در برابر مواد شیمیایی، انعطاف‌پذیری و استحکام بالا به‌طور گسترده برای جداسازی غشا مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۲] و [۱۳]. در همین حال، از کوپلیمرهایی مانند پلی‌(اتر-قطعه-آمید) یا Pebax در جداسازی گاز استفاده می‌شود. Pebax از بخش پلی‌اتر نرم (PE) و پلی‌امید (Polyamide, PA) سخت تشکیل شده است. در میان ساختارهای مختلف Pebax، Pebax با ۶۰ درصد وزنی PEO و ۴۰ درصد وزنی PA، گزینش CO_2 برتری نسبت به گازهای سبک، مانند N_2 و CH_4 نشان داده است. علاوه بر این، عملکرد جداسازی گاز Pebax را می‌توان با کامپوزیت کردن ترکیباتی که دارای گروه‌های هیدروکسیل در ساختار خود هستند بهبود داد [۱۴-۱۶]. در ادامه برخی از تحقیقات مطالعه شده در این زمینه آورده شده است.

رضا و همکاران [۴] در سال ۲۰۲۳ عملکرد جداسازی گاز CO_2 با غشا مخلوط Pebax/maltitol/ZIF-۸ را با کارایی بالا را گزارش کردند. نتایج TGA نشان داده است که دمای تجزیه غشاها با افزایش بارگذاری ZIF-۸ در ماتریس Pebax افزایش می‌یابد. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل نفوذپذیری گاز در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰ بار نشان داده است که غشای Pebax/maltitol/ZIF-۸ بالاترین نفوذپذیری CO_2 را در ۴۲۹/۵۷ بارر دارد. همچنین، بالاترین مقادیر انتخابی برای

آن در جداسازی گاز H_2/CO_2 گزارش شد. انتقال گاز در مخلوط‌های PVA خالص و PVA-IL با محتوای مایع یونی کم و افزودن مایع یونی منجر به افزایش نفوذپذیری گاز و انتخاب‌پذیری H_2/CO_2 شد. غشاهای حاوی مایع یونی بالای ۲۰ درصد وزنی به دلیل سازوکار غالب کنترل‌شده با حلالیت، برای CO_2 نفوذپذیرتر بودند. غشا کامپوزیتی PVA-IL با ۵۳ درصد وزنی مایع یونی افزایش قابل توجهی در نفوذپذیری گاز برای هر دو گاز، H_2 حدود ۱۵۰ برابر به میزان ۸/۶۵ بارر و نفوذپذیری CO_2 حدود ۲۴۰۰ برابر تا ۶۶/۹ بارر را نشان داد [۲۰].

در این پژوهش غشای ماتریس مخلوط با افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به‌منظور جداسازی CO_2 تهیه شد. از Pebax به‌عنوان پلیمر پایه برای ساخت غشا با ۸۰٪ وزنی و از پلی‌وینیل الکل (PVA) با ۲۰٪ وزنی به دلیل داشتن گروه هیدروکسیل استفاده شد. از نانوذره اکسیدمنیزیم به‌عنوان نانوذره با بارگذاری ۱۰٪ وزنی به ماتریس مخلوط به‌منظور بالا بردن گزینش‌پذیری و نفوذپذیری استفاده شد. شناسایی غشاهای ساخته‌شده به‌وسیله آزمون‌های FTIR، XRD و FESEM مورد بحث قرار گرفت. پارامترهای مختلف شامل محتوای پلی‌وینیل الکل و محتوای نانوذره MgO، فشار و دما به‌عنوان متغیرهای مستقل انتخاب و اثرات آن‌ها بر نفوذپذیری گازهای CH_4 و CO_2 مطالعه شد. همچنین اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری غشاهای ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد اولیه شیمیایی

از پلی (اتر-قطعه-آمید) با نام تجاری Pebax-۱۶۵۷، پلی‌وینیل الکل برای ساخت غشاهای پلیمری استفاده شد که به‌ترتیب از شرکت‌های Arkema فرانسه و Merk آلمان خریداری شدند. همچنین برای ساخت غشای نانوکامپوزیتی از نانوذره اکسیدمنیزیم (Magnesium oxide) با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر و خلوص ۹۵ درصد از شرکت USNANO تهیه و استفاده شد. مشخصات شیمیایی مواد در جدول ۱ آورده شده است. از دی‌متیل‌استامید (Dimethylacetamide) به‌شکل مایع بی‌رنگ، به‌عنوان حلال قطبی استفاده شد.

۲-۲ شناسایی (Characterization) و بررسی

جدول ۱ مشخصات شیمیایی مواد استفاده شده

Table 1-1 Chemical characteristics of the materials used.

	Magnesium oxide	Polyvinyl alcohol	Poly(ether-block-amide)
Molecular weight (g/mol)	3044/40	09/86	-
Melting point (°C)	-	230	134-174
Density (g/cm ³)	58/03	19/01	303/01

جداسازی N_2/CO_2 و CH_4/CO_2 به‌ترتیب ۶۹/۳۱ و ۲۶/۵۹ در دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد و ۱۰ بار گزارش شده بود. طبق نتایج گزارش‌شده نفوذپذیری CO_2 ، CO_2/N_2 و گزینش CH_4/CO_2 با افزایش فشار بهبود یافته است.

سنایی‌پور و همکاران [۱۷] اثر ترکیب استات‌سلولز با Pebax را برای افزایش خواص جداسازی CO_2 به روش ریخته‌گری تهیه و عملکرد آن در جداسازی گاز را بررسی کردند. نتایج نفوذپذیری نشان داد که نفوذپذیری و انتخاب‌پذیری CO_2 برای غشای کامپوزیتی استات‌سلولز/ Pebax در مقایسه با استات‌سلولز خالص به‌ترتیب ۲۵٪ و ۵۹٪ افزایش یافته است. عزیزی و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۱۸ عملکرد جداسازی CH_4/CO_2 را با غشای مخلوط Pebax/PEG-۲۰۰ گزارش دادند. اثر بارگذاری‌های مختلف PEG-۲۰۰ بر نفوذپذیری CH_4 و CO_2 و مقادیر انتخابی CH_4/CO_2 مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد غشای مخلوط Pebax/PEG-۲۰۰ با بارگذاری ۴۰ درصد وزنی میزان نفوذپذیری CO_2 و گزینش‌پذیری CH_4/CO_2 به‌ترتیب ۳۵۱/۶۵ و ۹/۱۷ در مقایسه با Pebax خالص بسیار بالاتر بود. در سال ۲۰۱۹ حاتمی و همکاران [۱۹] از غشای کامپوزیتی پلی (اتر-قطعه-آمید)/ پلی‌سولفون، انتقال گاز N_2 ، CH_4 و CO_2 در حضور نانو ذره ZIF-۹۰ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزودن پلی‌سولفون به غشای پلی (اتر-قطعه-آمید) انتخاب‌پذیری CH_4/CO_2 و CO_2/N_2 را به میزان قابل توجهی افزایش می‌دهد. در مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۹، غشای نانوکامپوزیت Pebax با درصدهای وزنی مختلف اکسیدآلومینوم (Al_2O_3) به‌منظور جداسازی گازهای CH_4 و CO_2 تهیه نرخ نفوذ آن‌ها بررسی شد. نتایج، میزان نفوذپذیری CO_2 و گزینش‌پذیری CO_2/CH_4 غشاهای نانوکامپوزیت Pebax/ Al_2O_3 در فشار ۳ بار به‌ترتیب ۱۵۹/۲۷ و ۲۴/۷۳ نشان داد. بررسی‌های تصاویر FESEM توزیع نانوذرات Al_2O_3 را در ماتریس پلیمری به‌صورت یکنواخت و غشا را با ساختارهای بدون نقص نشان دادند. همچنین بررسی مقاومت حرارتی غشای نانوکامپوزیتی Pebax/ Al_2O_3 افزایش پایداری حرارتی قابل توجهی را با افزودن نانوذره Al_2O_3 به ماتریس Pebax نشان داد [۱۶]. مطالعه‌ای با بررسی غشای مخلوط بر پایه پلی‌وینیل الکل (Polyvinyl alcohol, PVA) و مایع یونی ۱-اتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم دی‌سیانامید (PVA-IL۲۴) به‌روش ریخته‌گری محلول تهیه و عملکرد

نانوذرات و غشاهای ساخته شده

از دستگاه تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) ساخت شرکت ترمو (Thermo) با مدل دستگاهی Avatar برای شناسایی خواص و ترکیبات گروه‌های عاملی غشای کامپوزیتی ساخته شده در محدوده $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی ماهیت بلورینگی و اندازه بلورهای غشاهای ساخته شده از دستگاه پراش پرتو (XRD) فیلیپس (Philips) (با مدل دستگاهی PW1730) الگوی XRD ثبت شد. با توجه به منحصر به فرد بودن طیف غشاها ساختار بلوری نمونه‌ها قبل و بعد از اضافه کردن نانوذره مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی و مطالعه پراکندگی و همچنین ساختار غشاهای ساخته شده از میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) با استفاده از مدل دستگاهی MIRA III ساخت شرکت TESCAN استفاده شد. همچنین از روش زمان تأخیر برای بررسی تراوایی گازهای CO_2 و CH_4 استفاده شد. این روش معمول‌ترین آزمون برای تراوایی گاز در غشاهای پلیمری است. در این روش نفوذ گاز در پلیمر از زمان صفر تا زمانی که سرعت تراوایی پلیمر به یک عدد ثابت برسد، اندازه‌گیری و مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای بررسی میزان گاز تراوش یافته از غشا و ثبت دبی گاز عبوری از روش فشار ثابت استفاده شد.

زمان تأخیر از طریق رابطه (۱) محاسبه شد:

$$\theta = l^2 / 6D \quad (1)$$

که در آن θ زمان تأخیر (s)، ضخامت غشا (cm) و ضریب نفوذ گاز در غشا (s/cm^2) است که با اندازه‌گیری شیب خط در حالت پایا، دبی گاز عبوری برحسب زمان (Q) به دست می‌آید. در ادامه ضریب تراوایی گاز در پلیمر طبق رابطه (۲) محاسبه شد:

$$P = \frac{Q \cdot L}{(P_1 - P_2) \cdot A} \quad (2)$$

که در آن P ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$) ضریب تراوایی گاز در پلیمر، Q ($\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{s}$) دبی گاز عبوری از غشا، L (cm) ضخامت غشا، P_1 و P_2 فشار گاز در بالادست و پایین دست، A (cm^2) سطح مقطع غشا هستند. واژه STP در واحد بارر بیانگر حجم گاز در دما و فشار استاندارد معادل $273/15$ کلوین و 760 تور است. در دما و فشار استاندارد یک مول از هر گاز دارای حجم $22/4$ لیتر است.

واحد ضریب تراوایی در سامانه SI مطابق رابطه زیر بیان می‌شود:

$$P = \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \quad (3)$$

با مشخص شدن ضریب نفوذ و ضریب تراوایی گاز در غشا با استفاده از رابطه انحلال-نفوذ، ضریب حلالیت گازهای مورد مطالعه در هر غشا از رابطه (۴) به دست می‌آید [۲۱].

$$S = P/D \quad (4)$$

گزینش پذیری ایده‌آل با رابطه زیر محاسبه شد:

$$\alpha = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CH}_4}} \quad (5)$$

۲-۳ ساخت غشا

۱-۳-۲ ساخت غشای پلی (اتر-قطعه-آمید) - پلی‌وینیل الکل

به منظور ساخت پلی (اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل ابتدا محلول با ۳ درصد وزنی با انحلال $0/3$ گرم پلیمر پلی (اتر-قطعه-آمید) و پلی‌وینیل الکل با نسبت‌های وزنی $20:80$ (پلی‌وینیل الکل : پلی (اتر-قطعه-آمید)) در 10 سی‌سی حلال دی‌متیل استامید در دمای 120 درجه سانتی‌گراد با قرار گرفتن در داخل دستگاه فراصوت به‌طور کامل پراکنده شدند. سپس به منظور تشکیل محلول همگن و یکنواخت برای ریخته‌گری غشا، به مدت 12 ساعت بر روی همزن مغناطیسی حاوی پتری‌دیش تفلون قالب‌ریزی شد و در ادامه در دمای 75 درجه سانتی‌گراد به مدت 12 ساعت در داخل آن قرار گرفت. پس از تشکیل فیلم مورد نظر، عملیات حرارتی به منظور خروج حلال و بهبود خواص غشای حاصل به مدت 4 ساعت در آن خلا قرار گرفت. غشای کامپوزیتی پلی (اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل با کد Pebax/PVA نام‌گذاری شد.

۲-۳-۲ ساخت غشای نانوکامپوزیت پلی (اتر-قطعه-آمید) / پلی‌وینیل الکل / نانوذره اکسید منیزیم

به منظور ساخت غشای مرکب پلی (اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل/نانوذره اکسید منیزیم، ابتدا 10 درصد وزنی از نانوذره اکسید منیزیم در حلال دی‌متیل استامید در دستگاه فراصوت (Ultrasonic homogenizer) با دمای 45 درجه سانتی‌گراد به مدت 2 ساعت قرار داده شد تا ذرات اکسید منیزیم به‌طور یکنواخت پراکنده شود. سپس مقدار $0/2$ از پلی (اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل در دمای 120 درجه سانتی‌گراد به محلول اضافه شد. در ادامه به منظور تشکیل محلول همگن و یکنواخت

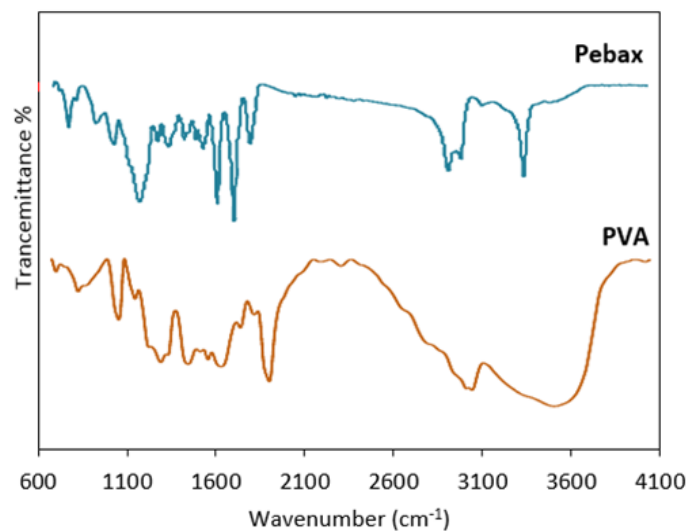
۳ نتایج و بحث

۱-۳ شناسایی

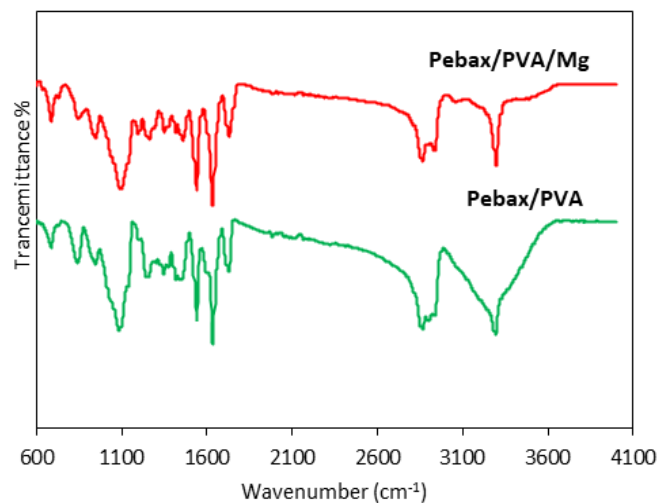
۱-۱-۳ طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)

برای بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی غشاهای کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی ساخته‌شده از طیف FTIR استفاده شد. نتایج حاصل از این بررسی برای غشای کامپوزیتی Pebax/PVA و غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO در شکل ۱ و شکل ۲ آورده شده است. با توجه به شکل ۱، قله‌های ظاهرشده برای پلی(اتر-قطعه-آمید) در 3300 cm^{-1} و 2860 cm^{-1} به ترتیب به

برای ریخته‌گری غشا، برای مدت زمان مشخصی بر روی همزن مغناطیسی حاوی حرارت قرار گرفت. سپس محلول آماده‌شده در پتری‌دیش تفلون قالب‌ریزی شد و در دمای 75 درجه سانتی‌گراد به مدت 12 ساعت در داخل آن قرار گرفت تا خشک شود. پس از تشکیل فیلم، عملیات حرارتی برای خروج حلال و بهبود خواص غشا به مدت 4 ساعت در آن خلا قرار داده شد. غشای نانوکامپوزیتی پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل/نانوذره منیزیم‌اکسید با کد Pebax/PVA/MgO نام‌گذاری شد.



شکل ۱ طیف تبدیل فوریه فروسرخ پلی‌وینیل الکل و کوپلیمر پلی(اتر-قطعه-آمید)
Figure 1. Fourier transform infrared spectrum of PVA and Pebax copolymer

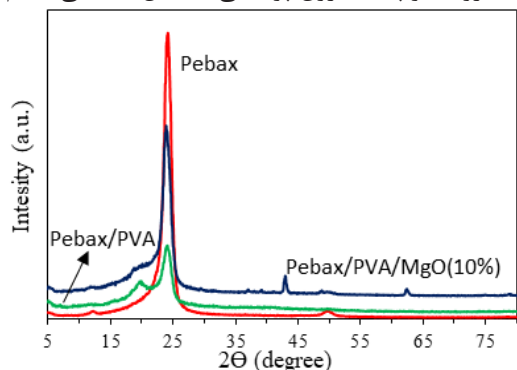


شکل ۲ طیف تبدیل فوریه فروسرخ غشاهای تهیه‌شده
Figure 2. Fourier transform infrared spectrum of prepared membranes

ندارد و با توجه به تیزبودن قله‌ها نانوذره اکسیدمنیزیم دارای تبلور بالایی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تمام پلیمرها، در محدوده 24° قله شاخصی را نشان می‌دهند. قله ظاهرشده را می‌توان به بلورهای کوچک توزیع‌شده در ترکیب غشای پلیمری نسبت داد [۲۴ و ۲۵]. با توجه به شکل ۳ با افزودن ۱۰ درصد وزنی از نانوذره اکسیدمنیزیم به مخلوط پلیمری پلی (اتر-قطعه-آمید) / پلی‌وینیل الکل، از شدت قله در نواحی 24° کاسته شده است. روند نزولی غشاهای کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی مشاهده‌شده دلالت بر کاهش مقدار بلورینگی غشاها دارند. همچنین افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به مخلوط پلیمری سبب ایجاد قله‌هایی در نواحی 42° و 62° شده است. این امر را می‌توان ناشی از قرار گرفتن نانوذرات اکسیدمنیزیم در میان زنجیره‌های پلیمر دانست که مانع از کنار هم قرار گرفتن و اتصال ذرات پلیمر به هم می‌شوند. از سویی دیگر افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم سبب پهن‌تر شدن قله‌ها شده است که نشان‌دهنده کاهش خاصیت بلوری و کمک به آریخت‌شدن غشای نانوکامپوزیتی است. در حقیقت اکسیدمنیزیم با کاهش بخش بلوری غشاها و افزایش زنجیره آریخت پلیمر باعث ارتقای ویژگی‌های انتقالی گاز دی‌اکسیدکربن شده است.

۳-۳-۳ میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM)

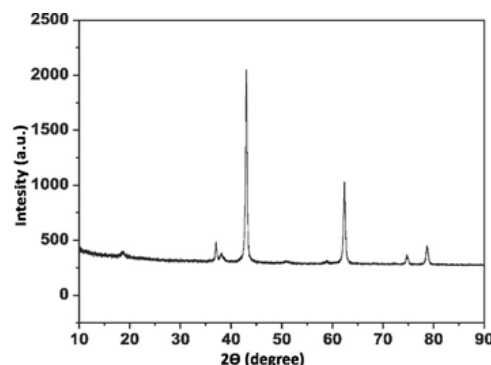
بررسی مورفولوژی غشاهای کامپوزیتی، Pebax ۱۶۵۷، Pebax/PVA و نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO با استفاده از میکروسکوپ الکترون پویشی گسیل میدانی انجام شد.



شکل ۳ طیف پراش پرتو ایکس غشاهای تهیه‌شده
Figure 3. X-ray diffraction spectrum of the prepared membranes

تصاویر حاصل از مقطع عرضی غشاهای ساخته‌شده در شکل ۴ (a-c) آورده شده است. همان‌طور که در شکل ۴-c مشاهده می‌شود، تصاویر پلی (اتر-قطعه-آمید) دارای ساختار بافتی و توزیع نامنظم است و همچنین تعداد حفرات کروی شکل نیز دیده می‌شود. با توجه به تصاویر شکل ۴-a غشای کامپوزیتی پلی (اتر-قطعه-آمید) / پلی‌وینیل الکل دارای ساختار نامنظمی و توزیع نامنظم است. این نامنظمی را می‌توان ناشی از عدم امتزاج‌پذیری غشاهای پلی (اتر-قطعه-آمید) و پلی‌وینیل

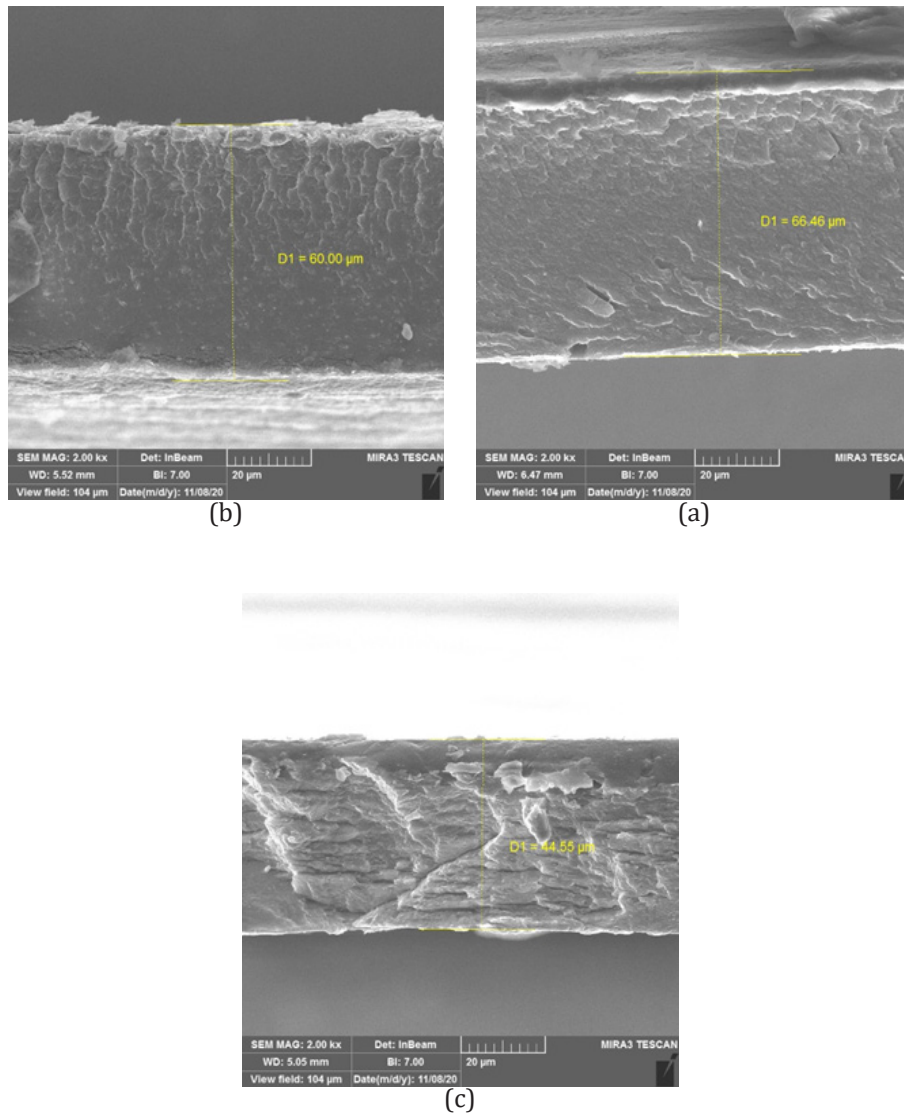
ارتعاش کششی N-H و گروه آلیفاتیک C-H مربوط می‌شوند. همچنین قله‌های جذبی ظاهرشده در نواحی 1720 cm^{-1} ، 1630 cm^{-1} و 1100 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای H-N-C=O، C=O، و C-O هستند. با توجه به منحنی شکل ۱، قله‌های مشاهده‌شده برای پلی‌وینیل الکل در نواحی 3300 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی O-H حاصل از پیوند هیدروژنی بین مولکولی و درون مولکولی هستند. همچنین قله‌های جذبی مشاهده شده در نواحی 1742 cm^{-1} و 1140 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوندهای C=O و C-O حاصل از گروه استات باقی‌مانده در ساختار هستند. قله جذبی 1627 cm^{-1} نیز بیانگر گروه‌های کربونیل است. قله 1147 cm^{-1} بیانگر وجود نواحی بلوری در ساختار زنجیره‌ی پلی‌وینیل الکل است که ناشی از کشش متقارن پیوند C-C یا C-O، که در اثر پیوند هیدروژنی درون مولکولی تشکیل شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود در طیف FTIR غشای Pebax/PVA به دلیل برهم‌کنش بین پلی (اتر-قطعه-آمید) و پلی‌وینیل الکل موقعیت مکانی قله‌ها اندکی تغییر یافته است. این را می‌توان به تعامل مناسب میان اتم‌های کربن و نیتروژن پلی (اتر-قطعه-آمید) و اتم هیدروژن پلی‌وینیل الکل ارتباط داد [۱۲، ۲۰، ۲۲ و ۲۳]. موقعیت مکانی H-N-C=O در پلی (اتر-قطعه-آمید) از 1600 cm^{-1} به 1630 cm^{-1} در غشای آمیخته Pebax/PVA تغییر یافته است. علاوه بر این پیوند کششی O-H در پلی (اتر-قطعه-آمید) از 3300 cm^{-1} به 3325 cm^{-1} در غشا آمیخته Pebax/PVA منتقل شده است. به همراه تغییرات ذکر شده از میزان شدت



قله‌ها نیز کاهش یافته است.

۳-۲-۲ پراش پرتو ایکس (XRD)

ساختارهای پلیمر Pebax ۱۶۵۷، نانوذره MgO، غشای کامپوزیتی Pebax/PVA و غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO توسط پراش پرتو X (XRD) بررسی شد. شکل ۳ پراش پرتو X غشاهای ساخته‌شده را نشان می‌دهد. بررسی ساختاری نانوذرات MgO در شکل ۳ نشان می‌دهد که هیچ فاز ناخالصی در الگوی XRD وجود



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی: a) Pebax/PVA، b) Pebax/PVA/MgO و c) Pebax
 Figure 4. Field emission scanning electron microscope images: a) Pebax/PVA, b) Pebax/PVA/MgO, and c) Pebax

غشا

با توجه به مطالعات پیشین با افزایش فشار در غشاهای پلیمری، تراوایی گاز دی‌اکسیدکربن افزایش می‌یابد [۲۹]، در حالی که برای گازهای سبک مانند متان این روند به صورت کاهش یا بدون تغییر است [۳۰]. با توجه به نتایج آزمایش‌ها، تراوش‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن نسبت به متان بیشتر است. میزان تراوایی بیشتر گاز دی‌اکسیدکربن در مقایسه با متان در غشا Pebax/PVA/MgO را می‌توان ناشی از برهم‌کنش دی‌اکسیدکربن و اثر نرم‌کنندگی متان بر پلیمر دانست. علاوه بر این، یکی دیگر از دلایل تراوش‌پذیری بیشتر CO_2 در مقایسه با CH_4 ، بالا بودن دمای بحرانی CO_2 در مقایسه با گاز CH_4 است. دی‌اکسیدکربن از نظر اندازه مولکولی از گاز متان مورد مطالعه، کوچک‌تر و دارای میعان‌پذیری بالاتری است [۳۱ و ۳۲]. نتایج تراوش‌پذیری گاز CO_2 و CH_4 در فشارهای ۲، ۴، ۶ و ۸ بار و دماهای ۲۵، ۳۵،

الکل نسبت به یکدیگر دانست [۲۶]. از تصاویر حاصل از نانوکامپوزیت پلی (اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل/اکسیدمنیزیم در شکل ۴-b می‌توان دریافت با افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به پلیمر در طول مراحل تهیه غشا، بافت و ساختار غشا در مقایسه با کامپوزیت پلی (اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل الکل تفاوت چشمگیری یافته است [۲۷ و ۲۸]. همانگونه که مشاهده می‌شود بافت غشا نانوکامپوزیت حاصل دارای توزیع یکنواخت با ساختار منسجم و حفراتی منظم تشکیل شده است که این امر منجر به بهبود عملکرد غشا شده است.

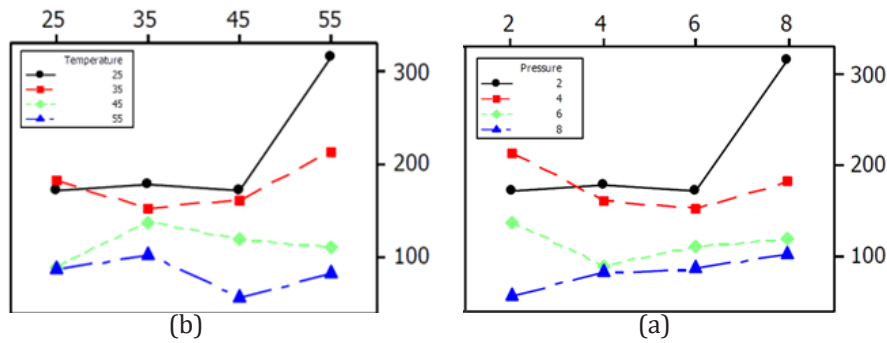
۳-۳-۴ بررسی تراوایی گازهای CH_4 و CO_2 توسط غشاهای ساخته‌شده

برای درک رفتار تراوایی مخلوط گاز در غشا نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO اثر پارامترهای دما و فشار مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۳-۱-۴ بررسی تراوایی گاز CO_2 و CH_4 در

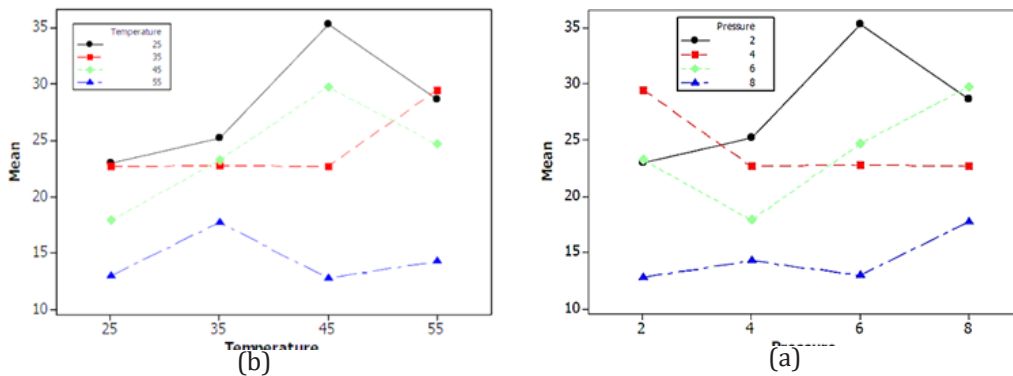
پلیمری سبب برهم کنش ضعیف بین زنجیره پلیمری و نانوذرات شده است که با ایجاد ازهم گسیختگی زنجیره پلیمری سبب افزایش میزان نفوذپذیری گاز شده است. سازگاری ضعیف بین زنجیره پلیمری و نانوذرات باعث ایجاد شکاف‌های باریک پیرامون نانوذرات شده و با کوتاه کردن مسیر، میزان تراوایی افزایش می‌یابد.

۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد توسط غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ و ۶ مشاهده می‌شود، مقادیر تراوش‌پذیری گاز از طریق غشای نانوکامپوزیتی با افزایش فشار به دلیل افزایش نیروی محرکه ناشی از انتقال جرم و حلالیت گازها افزایش می‌یابد. با افزایش



شکل ۵ (a) اثر فشار بر میزان تراوش‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن در غشای Pebax/PVA/MgO و (b) اثر دما بر میزان تراوش‌پذیری گاز دی‌اکسیدکربن در غشای Pebax/PVA/MgO

Figure 5. a) The effect of pressure on the permeability of CO₂ gas in Pebax/PVA/MgO membrane and b) The effect of temperature on the permeability of CO₂ gas in Pebax/PVA/MgO membrane.



شکل ۶ (a) اثر فشار بر میزان تراوش‌پذیری گاز متان در غشای Pebax/PVA/MgO و (b) اثر دما بر میزان تراوش‌پذیری گاز متان در غشای Pebax/PVA/MgO

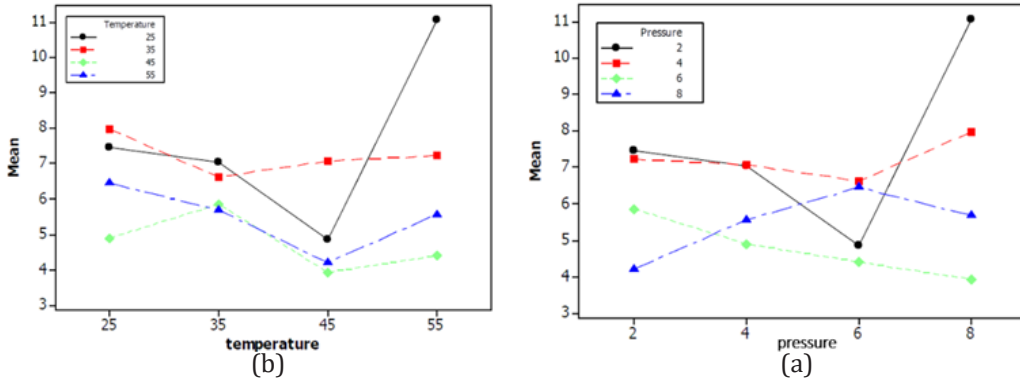
Figure 6. a) The effect of pressure on the permeability of CH₄ gas in Pebax/PVA/MgO membrane and b) The effect of temperature on the permeability of CH₄ gas in Pebax/PVA/MgO membrane

همچنین می‌توان گفت حضور نانوذره اکسیدمنیزیم در پلیمر حرکت زنجیره‌های پلیمری و نفوذ مولکول‌های بزرگ را CH₄ را بین حفرات غشا محدود کرده است. محدود کردن و سخت شدن حرکت زنجیره‌های پلیمری سبب کاهش تراوایی گاز متان می‌شود. علاوه بر این، تنها راه نفوذ به مولکول‌های متان از طریق حجم آزاد پلیمر است. در نتیجه به دلیل وجود پلیمر شیشه‌ای و سخت شدن زنجیره‌های پلیمری، نفوذپذیری گاز CH₄ کاهش یافت. بررسی تغییرات تراوش‌پذیری با دما برای غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO در شکل

فشار از ۲ به ۸ بار، تراوش‌پذیری گاز CO₂ و CH₄ افزایش یافته است. در غشای لاستیکی، تراوش‌پذیری گازهای سبک و غیرقطبی مانند متان مستقل از فشار است و با افزایش فشار تراوش‌پذیری ثابت می‌ماند، ولی تراوش‌پذیری گازهای چگالش‌پذیر با افزایش فشار، افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به تمایل بیشتر CO₂ با گروه‌های اتر قطبی Pebax ارتباط داد که با افزایش فشار، میزان جذب CO₂ در غشا افزایش یافته و به دنبال آن حلالیت نیز افزایش می‌یابد [۳۳]. افزودن ۱۰ درصد ورنی نانوذره اکسیدمنیزیم به شبکه

ترکیبات افزودنی برای جداسازی CO_2 و CH_4 استفاده شد. غشای پلیمری ماتریس مخلوط با موفقیت به روش ریخته‌گری تهیه شد. عملکرد غشا در فشارهای ۲، ۴، ۶ و ۸ بار و دماهای ۲۵، ۳۵، ۴۵ و ۵۵ درجه سانتی‌گراد بررسی شد. آزمون‌های FTIR، FESEM، و XRD به‌منظور

b-۵ و شکل b-۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما به ۵۵ درجه سانتی‌گراد تراوایی افزایش می‌یابد. وابستگی دمایی تراوش پذیری برای گازهای CO_2 و CH_4 در غشا احتمالاً به دلیل تأثیر دوگانه نفوذ و حلالیت است [۳۴].



شکل ۷ اثر نانوذره بر میزان تراوش پذیری گاز دی‌اکسیدکربن در غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO
Figure 7. The effect of nanoparticles on the permeability of CO_2 gas in Pebax/PVA/MgO nanocomposite membrane

ارزیابی غشای تهیه‌شده استفاده شد. نتایج طیف FTIR حضور گروه‌های عاملی پلی(اتر-قطعه-آمید) و پلی‌وینیل‌الکل و همچنین حضور گروه‌های عاملی نانوذره اکسیدمنیزیم در غشای کامپوزیتی و غشای نانوکامپوزیتی را تأیید کرد. مطالعه حاصل از طیف XRD نشان داد افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به بافت پلیمری پلی(اتر-قطعه-آمید)/پلی‌وینیل‌الکل، شدت قله در دو تنای 24° درجه کاهش می‌یابد. همچنین قله‌هایی در نواحی 42° و 62° به دلیل قرارگرفتن نانوذره اکسیدمنیزیم در میان زنجیره‌های پلیمر تشکیل می‌شود. بررسی‌های تصاویر FESEM نشان داد نانوذره اکسیدمنیزیم در شبکه پلیمری توزیع یکنواخت‌تری داشته و سازگاری مناسبی بین دو فاز پلیمری و معدنی وجود دارد. نتایج بررسی‌های مطالعه حاضر نشان داد حضور گروه‌های قطبی و اتری در ساختار پلیمری در برهم‌کنش با مولکول‌های گاز CO_2 سبب افزایش تراوش پذیری گاز دی‌اکسیدکربن می‌شوند. با افزودن نانوذره اکسیدمنیزیم به غشا پلیمری تراوش پذیری و گزینش پذیری گازهای CO_2 و CH_4 نسبت به غشای خالص افزایش یافت. همچنین سبب کاهش اثرات ناشی از نرم‌شدگی غشا شد. علاوه بر این، حضور PVA در ماتریس غشای پلیمری باعث افزایش تعداد نقاط بلوری بالقوه درون غشا شد که مانع عبور گاز از غشا می‌شود. بررسی پارامتر تغییرات فشار نیز نشان داد با افزایش فشار از ۲ به ۸ بار، تراوش پذیری گاز CO_2 و CH_4 افزایش یافته است.

۲-۴-۳-۳ بررسی گزینش‌پذیری گاز CO_2 و CH_4 در غشا

نتایج حاصل از بررسی گزینش‌پذیری در شکل ۷ ارائه شده است. بررسی مقادیر به‌دست‌آمده از غشای نانوکامپوزیتی Pebax/PVA/MgO در مطالعه گزینش‌پذیری نشان داد، در نتیجه سازگاری سطح نانوذره اکسیدمنیزیم و پلیمر، زنجیره‌های پلیمر می‌توانند برهم‌کنش قوی با نانوذرات اکسیدمنیزیم داشته باشند. این برهم‌کنش قوی با ایجاد شکاف یا درزهای باریک پیرامون نانوذره اکسیدمنیزیم سبب افزایش گزینش‌پذیری گازها می‌شود. یکی دیگر از دلایل افزایش هم‌زمان نفوذپذیری و گزینش‌پذیری، عدم وجود حفره‌های غیرانتخابی در ساختار غشاها است. نکته مهمی که باید به آن توجه داشت این است که به دلیل خاصیت گزینش‌پذیری پلیمرهای شیشه‌ای، وجود پلیمر پلی‌وینیل‌الکل در غشای Pebax باعث افزایش گزینش‌پذیری می‌شود [۳۵و۲]. از طرفی ذرات اکسیدمنیزیم تنها اجازه عبور دی‌اکسیدکربن را می‌دهند و با جذب بیشتر CO_2 به همراه خاصیت گزینش‌پذیری مولکولی پلیمر شیشه PVA، گزینش‌پذیری گاز CO_2 را نسبت به گاز متان افزایش می‌دهد [۷]. در فشارهای بالاتر به دلیل تقویت نیروی محرکه و اثر نرم‌شوندگی تراوایی و گزینش‌پذیری افزایش می‌یابند.

۴ نتیجه‌گیری

در این مطالعه از غشای Pebax@۱۶۵۷، به‌عنوان ماتریس پلیمری و از PVA و نانوذره اکسیدمنیزیم به‌عنوان

مراجع

- [1] Miri S., Omidkhah M., Ebadi Amooghin A. and Matsuura T., Membrane-Based Gas Separation Accelerated by Quaternary Mixed Matrix Membranes, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 84, 103655, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103655>.
- [2] Kalantari S., Omidkhah M., Ebadi Amooghin A., Matsuura T., Superior Interfacial Design in Ternary Mixed Matrix Membranes to Enhance the CO₂ Separation Performance, *Journal of Applied Materials Today*, 18, 100491, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100491>.
- [3] Cheng S.Q., Lin Q., Li S.L., Guo Y.X., Han X.L., Sun Y., Recent Advancements in Supramolecular Macrocycles for Two-Dimensional Membranes for Separations, *Journal of Green Chemistry*, 25, 7026-7040, 2023. <https://doi.org/10.1039/d3gc01996a>.
- [4] Bakhtin D.S., Sokolov S.E., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V., Samoilov V.O., Mitigation of Physical Aging of Polymeric Membrane Materials for Gas Separation: A Review, *Membranes (Basel)*, 13, 1-17, 2023. <https://doi.org/10.3390/membranes13050519>.
- [5] Dai Y., Niu Z., Luo W., Wang Y., Mu P., Li J., A Review on the Recent Advances in Composite Membranes for CO₂ Capture Processes, *Separation and Purification Technology*, 307, 122752, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122752>.
- [6] Farashi Z., Azizi S., Rezaei-Dasht Arzhandi M., Noroozi Z., Azizi N., Improving CO₂/CH₄ Separation Efficiency of Pebax-1657 Membrane by Adding Al₂O₃ Nanoparticles in its Matrix, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 72, 103019, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.103019>.
- [7] Khoshhal Salestan S., Pirzadeh K., Rahimpour A., Abedini R., Poly (ether-block amide) Thin-Film Membranes Containing Functionalized MIL-101 MOFs for Efficient Separation of CO₂/CH₄, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105820, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105820>.
- [8] Ahmad I., Alayande A.B., Jee H., Wang Z., Park Y.J., Im K.S., Nam S.Y., Bae T.H., Yang E., Recent Progress of MXene-based Membranes for High-Performance and Efficient Gas Separation, *Diamond and Related Materials*, 135, 109883, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109883>.
- [9] Yang H., Liang S., Zhang P., Zhang X., Lu P., Liu Y., Cao X., Li Y., Wang Q., Improved CO₂ Separation Performance of Mixed Matrix Membranes via Expanded Layer Double Hydroxides and Methanol Post-Treatment, *Journal of Membrane Science*, 670, 1-11, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121345>.
- [10] Zhang Y., Wang Y., Xia H., Gao P., Cao Y., Jin H., Li Y., A Hybrid ZIF-8/ZIF-62 Glass Membrane for Gas Separation, *Chemical Communications*, 58(68), 9548-9551, 2022. <https://doi.org/10.1039/d2cc03179e>.
- [11] Clarizia G., Bernardo P., Polyether Block Amide as Host Matrix for Nanocomposite Membranes Applied to Different Sensitive Fields, *Membranes (Basel)*, 12, 1096, 2022. <https://doi.org/10.3390/membranes12111096>.
- [12] Wong K.C., Goh P.S., Ismail A.F., Enhancing Hydrogen Gas Separation Performance of Thin Film Composite Membrane through Facilely Blended Polyvinyl Alcohol and PE-BAX, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(37), 19737-19748, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.079>.
- [13] Ebadi R., Maghsoudi H., Babaluo A.A., Fabrication and Characterization of Pebax-1657 Mixed Matrix Membrane Loaded with Si-CHA Zeolite for CO₂ Separation from CH₄, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 90, 103947, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103947>.
- [14] Wang Z.X., Sun W.S., Zhang W.H., Li S., Yin M.J., An Q.F., Construction of High-Performance Thin-Film Composite Membrane for CO₂ Separation via Interface Engineering, *Separation and Purification Technology*, 322, 124348, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124348>.
- [15] Cheng J., Yang C., Hou W., Liu N., Xia R., Chen Z., Zhang H., Liu J., Carbon Nanotubes Grown on ZIF-L(Zn@Co) Surface Improved CO₂ Permeability of Mixed Matrix Membranes, *Journal of Membrane Science*, 670, 121356, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121356>.
- [16] Vasileiou A.N., Theodorakopoulos G.V., Karousos D.S., Bouroushian M., Sapalidis A.A., Favvas E.P., Nanocarbon-Based Mixed Ma-

- trix Pebax-1657 Flat Sheet Membranes for CO₂/CH₄ Separation, Membranes (Basel). 13, 470, 2023. <https://doi.org/10.3390/membranes13050470>.
- [17] Sanaeepur H., Ahmadi R., Sinaei M., Kargari A., Pebax-Modified Cellulose Acetate Membrane for CO₂ /N₂ Separation, Journal of Membrane Science and Research, 5(1), 25–32, 2019. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2018.85813.1190>.
- [18] Azizi N., Reza M., Mohammad H., Zarei M.. Study of CO₂ and CH₄ Permeation Properties through Prepared and Characterized Blended Pebax-2533 / PEG-200 Membranes, Silicon, 10, 1461-1467, 2018.
- [19] Hatami A., Salahshoori I., Rashidi N., Nasirian D., The Effect of ZIF-90 Particle in Pebax/Psf Composite Membrane on the Transport Properties of CO₂, CH₄ and N₂ Gases by Molecular Dynamics Simulation Method, Chinese Journal of Chemical Engineering, 28(9), 2267–2284, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.011>.
- [20] Klepić M., Setničková K., Lanč M., Žák M., Izák P., Dendisová M., Fuoco A., Jansen J.C., Friess K., Permeation and Sorption Properties of CO₂-Selective Blend Membranes based on Polyvinyl Alcohol (PVA) and 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide ([EMIM][DCA] Ionic Liquid for Effective CO₂/H₂ Separation, Journal of Membrane Science, 597, 117623, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117623>.
- [21] Wang C., Wu J., Cheng P., Xu L., Zhang S., Nanocomposite Polymer Blend Membrane Molecularly Re-engineered with 2D Metal-Organic Framework Nanosheets for Efficient Membrane CO₂ Capture, Journal of Membrane Science, 685, 121950, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121950>.
- [22] Kheirtalab M., Abedini R., Ghorbani M., A Novel Ternary Mixed Matrix Membrane Comprising Polyvinyl Alcohol (PVA)-Modified Poly(ether-block-amide) (Pebax®1657)/ Graphene Oxide Nanoparticles for CO₂ Separation, Process Safety and Environmental Protection, 144, 208-224, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.027>.
- [23] Martínez-Izquierdo L., Malankowska M., Sánchez-Laínez J., Téllez C., Coronas J., Poly(ether-block-amide) Copolymer Membrane for CO₂/N₂ Separation: The Influence of the Casting Solution Concentration on its Morphology, Thermal Properties and Gas Separation Performance, Royal Society Open Science, 6, 190866, 2019. <https://doi.org/10.1098/rsos.190866>.
- [24] Vatani M., Raisi A., Pazuki G., Mixed Matrix Membrane of ZSM-5/Poly(ether-block-amide)/ Polyethersulfone for Pervaporation Separation of Ethyl Acetate from Aqueous Solution, Microporous and Mesoporous Materials, 263, 257–267, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.030>.
- [25] Sridhar S., Kalyani S., Ravikumar Y.V.L., Muralikrishna T.S.V.N., Performance of Composite Membranes of Poly(ether-block-amide) for Dehydration of Rthylene Glycol and Ethanol, Separation Science and Technology, 45(3), 322–330, 2010. <https://doi.org/10.1080/01496390903409468>.
- [26] Nobakht D., Abedini R., Improved Gas Separation Performance of Pebax®1657 Membrane Modified by Poly-alcoholic Compounds, Journal of Environmental Chemical Engineering, 10(3), 107568, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107568>.
- [27] Ghanbari R., Marandi A., Nazarzadeh E., Development of Melamine-based Covalent Organic Framework-MOF Pearl-like Heterostructure Integrated Poly(ether-block-amide) for CO₂/CH₄ Separation, Journal of Environmental Chemical Engineering, 11, 109269, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109269>.
- [28] Chen D., Li L., Semiat R., He X., Process Parametric Investigation of Graphene-Oxide-Embedded Composite Membranes for Boosting CO₂/N₂ Separation, Energy and Fuels, 37(15), 11187–11196, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01927>.
- [29] Luo J., Guo R., Zhang M., Li J., Gas Permeation Properties of Polymer Membranes Containing Pendant Tertiary Amine Groups, High Performance Polymers, 28(9), 1005–1014, 2023. <https://doi.org/10.1177/0954008315620287>.
- [30] Satilmis B., Lanč M., Fuoco A., Rizzuto C., Tocci E., Bernardo P., Clarizia G., Esposito E., Monteleone M., Dendisova M., Friess K., Budd P.M., Jansen J.C., Temperature and Pressure Dependence of Gas Permeation in Amine-Modified PIM-1, Journal of Membrane Science, 555, 483–496, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.039>.

[31] Alizadeh G., Abedini R., Rahimpour A., Kheirtalab M., Effect of MIL-53 Metal Organic Frameworks on Performance of Pebax/PEG Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation, *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 3, 69–79, 2019. <http://arcpe.modares.ac.ir/article-38-34654-en.html>.

[32] Hassanzadeh H., Abedini R., Ghorbani M., CO₂ Separation over N₂ and CH₄ Light Gases in Sorbitol-Modified Poly(ether-block-amide) (Pebax 2533) Membrane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(36), 13669–13682, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02760>.

[33] Isanejad M., Azizi N., Mohammadi T., Pebax Membrane for CO₂/CH₄ Separation: Effects of Various Solvents on Morphology and Performance, *Journal of Applied Polymer Science*, 134(9), 1–9, 2017. <https://doi.org/10.1002/app.44531>.

[34] Feng X., Qin Z., Lai Q., Zhang Z., Shao Z.W., Tang W., Wu W., Dai Z., Liu C., Mixed-Matrix Membranes Based on Novel Hydroxamate Metal–Organic Frameworks with Two-Dimensional Layers for CO₂/N₂ Separation, *Separation and Purification Technology*, 305, 122476, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122476>.

[35] Kheirtalab M., Abedini R., Ghorbani M., Investigation of Performance of Pebax/ Poly(vinyl alcohol) Blend Membrane for Carbon Dioxide Separation from Nitrogen, *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 3, 55-71, 2020. <http://arcpe.modares.ac.ir/article-38-41646-en.html>.