



Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2048914.1983



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## TPU membrane containing biodegradable PLA for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation

Hossein Alizadeh<sup>1</sup>, Mahdi Elyasi Kojabad<sup>2</sup>, Reza Lotfi mayan sofla<sup>1\*</sup>, Fatemeh Sajedi bejandi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of technology, Tabriz, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

Received: 24 Dec 2024 Accepted: 14 Feb 2024

### Abstract

In this research, polymeric membrane with high chemical and mechanical properties was prepared for CO<sub>2</sub> separation using biodegradable material. To this end, thermoplastic polyurethane (TPU) was synthesized from its raw materials and then was blended with polylactic acid (PLA). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction patterns (XRD), Atomic force microscopy (AFM), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile analysis were used to assess the chemical, physical and mechanical properties of the membranes. These analyses confirmed the chemical structure of the TPU and blends and observed that in the TPU-20%, the degree of crystallization reduced and the glass transition temperature is increased. It was also found that with the addition of PLA, the Tensile strength and Elongation at break increased. The optimum permeability was observed in TPU-20% (80 Barrer) and the better selectivity was obtained in TPU-30% (310). Ultimately, this study yielded a biodegradable membrane exhibiting excellent CO<sub>2</sub> separation capabilities.

**Keyword:** Thermoplastic Polyurethane, Polylactic Acid, CO<sub>2</sub> Separation, Membrane.

\* r\_lotfi@sut.ac.ir

### Please Cite This Article Using:

Alizadeh, H., Elyasi Kojabad, M., Lotfi mayan sofla, R., Sajedi bejandi, F., "TPU membrane containing biodegradable PLA for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", Journal of Farayandno – Vol. 19 – No. 88, pp. 5-18, In Persian, (2024).



DOI: 10.22034/farayandno.2025.2048914.1983



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## غشای TPU حاوی پلی لاکتیک اسید زیست تخریب پذیر به منظور جداسازی CO<sub>2</sub>

حسین علیزاده<sup>1</sup>، مهدی الیاسی کجاباد<sup>2</sup>، رضا لطفی میان سفلی<sup>1\*</sup>، فاطمه ساجدی بجنیدی<sup>1</sup>

<sup>1</sup> استادیار دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی سهند، ایران

<sup>2</sup> استادیار گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، بهبهان، ایران

دریافت: 1403/10/04 پذیرش: 1403/11/26

### چکیده

در این پژوهش، غشای پلیمری از مواد زیست تخریب پذیر با خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی بالا به منظور جداسازی CO<sub>2</sub> تهیه شد. بدین منظور، ترموپلاستیک پلی یورتان (TPU) از مواد اولیه خود سنتز شده و با پلی-لاکتیک اسید ترکیب شد. از آزمون‌های FTIR، DSC، XRD، AFM و استحکام مکانیکی برای ارزیابی ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی استفاده شد. مطابق این آزمون‌ها، ساختار شیمیایی TPU و آلیاژها تأیید شده و مشاهده شد که در 20%-TPU میزان بلورینگی به شدت کاهش و دمای انتقال شیشه‌ای افزایش یافت. علاوه بر این افزودن PLA، باعث ارتقای مقدار تنش و کرنش نسبت به TPU خالص شد. بیشترین میزان عبوردهی در TPU-20% دیده شده (80 Barrer) و بیشترین انتخابگری CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> در 30%-TPU (310) مشاهده گردید. همانطور که از آنالیز AFM ملاحظه شد. در نهایت این تحقیق، غشایی زیست تخریب پذیر با عملکرد جداسازی مناسب ارائه داد.

**کلمات کلیدی:** ترموپلاستیک پلی یورتان، پلی لاکتیک اسید، جداسازی CO<sub>2</sub>، غشا.

\* r\_lotfi@sut.ac.ir

## 1- مقدمه

پلی لاکتیک اسید (PLA) یکی از انواع پلیمرهای زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر است که دارای آب‌دوستی بالا، دوام خوب و فرایندپذیری آسان است. اما بسیار شکننده و دارای انعطاف‌پذیری کم و مقاومت کم در برابر ضربه است. افزایش چقرمگی PLA سال‌هاست توسط محققان مورد مطالعه قرار گرفته است. روش‌های بسیاری در این راستا مورد استفاده قرار گرفته است. کوپلیمریزاسیون با مونومرهای دیگر، افزودن نرم‌کننده‌ها، اختلاط با پلیمرهای انعطاف‌پذیر از جمله این روش‌هاست. یکی از روش‌هایی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد، ترکیب کردن با دیگر پلیمرها است. در این روش PLA با پلیمر دیگری با استفاده از یک حلال معمولی یا در حالت مذاب مخلوط می‌شود. مطالعات نشان داده است که این روش در بین روش‌های دیگر مناسب‌ترین روش است [1].

در بین الاستومرها، TPU از جمله پلیمرهایی است که دارای خواص ترموپلاستیک و همچنین دارای قابلیت بازیافت است. اگرچه خاصیت لاستیکی دارد، اما می‌تواند به‌عنوان یک ترموپلاستیک فرایند شود. این پلیمرها ترموپلاستیک الاستومر هستند و انعطاف‌پذیری بالایی دارند که با ساختار شبکه‌ای فیزیکی به هم متصل می‌شوند. TPUها برگشت‌پذیر حرارتی هستند که به‌صورت ترموپلاستیک قابلیت فرایند دارند. این پلیمرها دارای خواص عالی مانند: ضد سایش، مقاومت مکانیکی بالا، انعطاف‌پذیری در دمای پایین، ظرفیت تحمل وزن بالا، مقاومت در برابر آب، روغن و حلال‌ها، قابلیت ماشین‌کاری و خاصیت ارتجاعی بالا هستند [2]. TPU وقتی که با PLA ترکیب می‌شود خواص آن تغییر یافته و انعطاف‌پذیری، خواص ویسکوالاستیک، چقرمگی، دمای تبلور سرد، ویسکوزیته، مدول ذخیره، استحکام مذاب افزایش می‌یابد [3]. PLA در بسیاری از زمینه‌ها مانند دستگاه‌های زیست‌پزشکی، صنعت بسته‌بندی و خودرو استفاده می‌شود و ترکیب آن با TPU می‌تواند در غشاها، حسگرها، کاتالیزورها، الکترومغناطیسی، مهندسی بافت و مواد عایق استفاده شود. خواص نهایی مخلوط بر اساس مورفولوژی و بلورینگی تعیین می‌شود [4].

یکی از کاربردهای نوین TPU استفاده از آن در فرایند جداسازی غشایی است. عبارتی این مواد وقتی که بعنوان مواد پایه مورد استفاده برای ساخت غشاها استفاده می‌شوند غشای ساخته شده به‌طور معمول از قابلیت خوبی برای جداسازی ترکیبات مختلف برخوردار است. غشا مانعی است که مواد تشکیل‌دهنده مخلوط را جدا می‌کند. به این صورت که مواد خاص عبور و مواد غیرانتخابی عبور نمی‌کند. غشاها شامل بسیاری از مواد شناخته شده؛ مانند پلیمرها، مایعات و مواد غیرآلی هستند [5-7]. اگرچه TPU یکی از پلیمرهای مناسب برای جداسازی CO<sub>2</sub> می‌تواند باشد عبوردهی کم این ماده مانع از کاربرد گسترده این پلیمر در صنعت جداسازی غشایی می‌شود. در این راستا مواد یا پلیمرهایی به TPU اضافه می‌کنند تا عبوردهی آن را بهبود بخشند [8]. نوروژی و همکاران از یک ذره ترکیبی CNT@TiO<sub>2</sub> استفاده کرده و آن را به زمینه TPU اضافه کردند و توانستند به ضریب عبوردهی CO<sub>2</sub> را تا 88 Barrer و انتخابگری CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> را تا 75 ارتقا دهند [9]. صادقی و همکاران از سیانوریک کلراید به منظور بهبود عملکرد TPU استفاده کردند. آنها توانستند از طریق کنترل توزیع ذرات، برای CO<sub>2</sub> به ضریب عبوردهی 88 Barrer و برای انتخابگری CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> به عدد 46 برسند [10]. PLA بعنوان یک ترکیب زیست‌تخریب‌پذیر و ارزان یکی از ترکیباتی است که می‌تواند در اثر افزوده شدن به زمینه TPU منجر به ارتقا عملکرد جداسازی آن شود. علاوه بر این، این ترکیب می‌تواند از طریق برقراری پیوندهای هیدروژنی با زنجیرهای TPU منجر به تقویت استحکام مکانیکی آن شود. در این مطالعه، TPU از مواد اولیه خود سنتز شده و در ادامه PLA به صورت 10، 20 و 30 درصد وزنی با آن ترکیب شد.

الگوهای XRD برای ارزیابی ساختار کریستالی TPU استفاده شد. برای بررسی خواص حرارتی از آنالیز DSC استفاده شد. برای ارزیابی خواص مکانیکی از آزمون کششی و برای ارزیابی خواص عبوردهی گاز از غشا از آزمون عبوردهی گازهای CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> استفاده شد.

## 2- بخش تجربی

### 1-2- مواد و دستگاهها و روشها

تولون دی ایزوسیانات (TDI، Mw = 174/2 g/mol)، 1,4-بوتان دی ال (BDO، Mw = 90/12)، تولون (92/14) = دی متیل فرمامید (DMF، Mw = 73/09) از شرکت مرک (Merck, Germany) و PLA به صورت تجاری از شرکت Xiamen Keyuan Plastic Co.,Ltd خریداری شده اند. پلی کاپرولاکتون با جرم مولکولی 2000 از مواد اولیه خود سنتز شده استفاده شد. گازهای CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> با غلظت 99/95% توسط شرکت برفاب ایرانی خریداری شدند.

### 2-2- تهیه ترموپلاستیک پلی یورتان

برای تهیه ترموپلاستیک پلی یورتان، ابتدا حمام روغن در دمای 85 درجه سلسیوس ثابت نگه داشته می شود. 14/86 گرم PCL به رآکتور سه دهانه 100 میلی لیتری اضافه و 28 میلی لیتر تولون به آن افزوده می شود. بعد از پنج دقیقه TDI به آن اضافه و 2 تا 3 ساعت در دمای 85 درجه سلسیوس با سرعت مگنت 300rpm نگه داشته شد تا واکنش تکمیل و پیش پلیمر تهیه شود. سپس BDO به پیش پلیمر اضافه شد. مخلوط واکنش در همین حالت دمایی به مدت 24 ساعت نگه داشته شد تا واکنش تکمیل شود. پلیمر بدست آمده در آن معمولی به مدت 24 ساعت، دمای 80 درجه سلسیوس قرار داده شد تا حلال تبخیر شود. بعد از تبخیر حلال، به مدت 24 ساعت در دمای 110 درجه سلسیوس قرار داده می شود تا واکنش کامل و پلیمر نهایی به دست آید. لازم به ذکر است، در سنتز اشاره شده، 2 گرم PCL به عنوان مبنا در نظر گرفته شده که با نسبت 5/4/1 با ایزوسیانات و گسترش دهنده های زنجیره واکنش داده است که 5 مول به ایزوسیانات و 4 مول به زنجیر گستراننده و 1 مول به پلی ال مربوط می شود. بخش سخت این سنتز پلی یورتان 38% می باشد.

### 2-3- تهیه غشاهای TPU/PLA

برای تهیه آلیاژ، به مقدار مورد نیاز TPU برداشته و با نسبت وزنی 1 به 20 در حلال DMF در دمای 60 با سرعت 300 rpm مخلوط می شود تا به طور کامل حل شود. سپس PLA به مقدار مورد نیاز با ترکیب درصد وزنی 10، 20 و 30 به مخلوط اضافه شده و به مدت 24 ساعت هم زده می شود تا به طور کامل حل شود. مایع مخلوط در یک قالب تفلونی ریخته شده تا خشک شود و بعد از خشک شدن به مدت 48 ساعت در دمای 50 درجه سلسیوس درون آن حلال قرار داده می شود تا حلال DMF تبخیر شود.

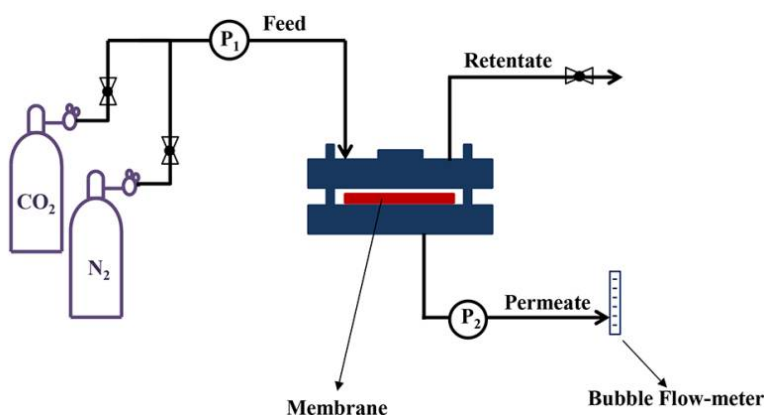
### 2-4- مشخصه یابی

طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) با استفاده از طیف سنج Bruker FTIR (Tensor 27، آلمان) با محدوده اندازه گیری 400 تا 4000 cm<sup>-1</sup> اندازه گیری شده و برای تعیین خصوصیات حرارتی از آزمون DSC (Netzsch DSC-200 F3, Germany) استفاده شد. در این راستا، ابتدا نمونه ها تا دمای 100 درجه سانتی گراد حرارت داده شدند و به مدت 3 دقیقه در این دما نگهداری شدند تا هرگونه تاریخچه حرارتی از بین برود. سپس نمونه ها تا دمای 90- درجه

سانتی گراد سرد شده و به مدت 3 دقیقه نگهداری شدند. در نهایت تا 200 درجه سانتی گراد حرارت داده شد. تمام مراحل حرارتی تحت محیط نیتروژن با سرعت گرمایش و سرمایش 10 درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌ها توسط یک پراش سنج اشعه ایکس (زیمنس D5000، آلمان) با استفاده از آند مسی با ولتاژ شتاب‌دهنده 35 کیلوولت و جریان 20 میلی‌آمپر به دست آمد. ریزساختار غشاها توسط دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساخت شرکت Nanosurf بررسی شد. برای بررسی خواص مکانیکی آلیاژهای TPU/PLA از دستگاه Zwick/Roell (Z010، آلمان) استفاده شد. در این آزمون، مقدار پیش بارگذاری 0/5 نیوتن و نرخ کشش 10 میلی‌متر بر دقیقه مطابق با استاندارد ASTM D 638 بود.

## 2-5- اندازه‌گیری ضریب عبوردهی گاز

بعد از خشک شدن کامل غشاها که در مرحله تهیه غشاها اشاره شد، ضریب عبوردهی گاز برای غشاهای ساخته شده با استفاده از مدول صفحه تخت در یک سیستم فشار ثابت و حجم متغییر اندازه‌گیری شد (شکل 1). غشاهای آماده شده در یک دیسک دایره‌ای به قطر 6 سانتی‌متر بریده شده و سپس در مدول غشایی که سطح موثر آن دیسکی به قطر 4/5 سانتی‌متر می‌باشد قرار داده شدند. اندازه‌گیری ضریب عبوردهی در فشارهای 3، 5 و 10 بار و دمای محیط برای گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  انجام شد. ضخامت غشاها از طریق کولیس دیجیتالی اندازه‌گیری شده و برای تعیین شدت جریان حجمی عبور گاز از غشاها از شار سنج حبابی استفاده شد. از معادله زیر برای محاسبه ضریب عبوردهی استفاده شد [11].



شکل 1- شماتیکی از سیستم ارزیابی ضریب عبوردهی گاز

$$P = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

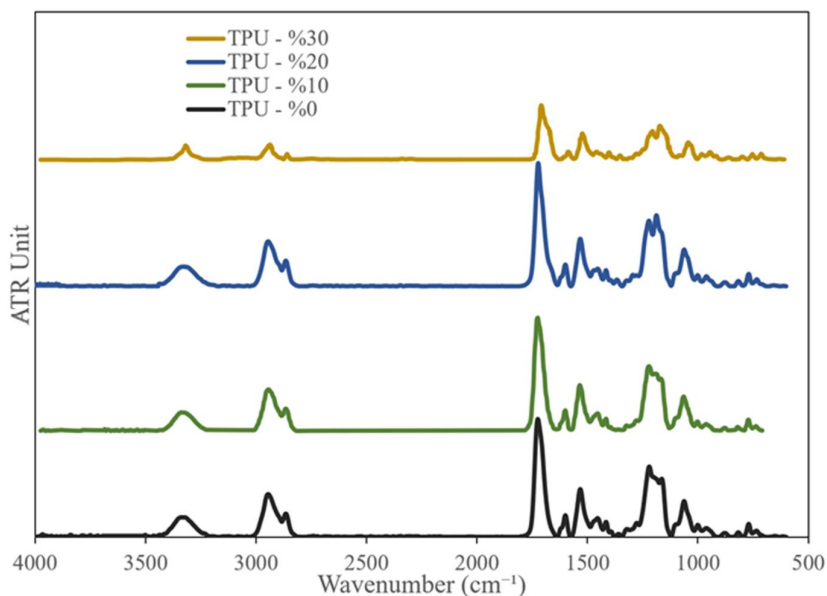
Q نشان‌دهنده آهنگ جریان حجمی گاز عبور کرده ( $\text{cm}^3/\text{s}$ )،  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) سطح موثر غشا ( $\text{cm}^2$ )،  $L$  ضخامت غشا ( $\text{cm}$ ) و  $\Delta p$  اختلاف فشار در طرفین غشا ( $\text{cmHg}$ ) می‌باشد. در این معادله عبوردهی بدست آمده بر حسب Barrer بیان می‌شود ( $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ cmHg s})$ ). برای محاسبه انتخابگری  $\text{CO}_2$  نسبت به  $\text{N}_2$  از معادله 2 استفاده شد [12].

$$\alpha = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{N}_2}} \quad (2)$$

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- آنالیز FTIR

برای مطالعه ساختار شیمیایی TPU و TPU/PLA از طیف بینی FTIR استفاده شد. و طیف های مربوط در شکل 2 آورده شده است. پیک در عدد موج  $3200$  تا  $3400$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به NH، پیوند هیدروژنی داده و نداده، پیک در عدد موج  $2800$  تا  $2950$  مربوط به ارتعاشات کششی CH-، پیک در عدد موج  $1680$  تا  $1750$  مربوط به C=O-، می باشد. با این موارد ساختارهای TPU و TPU/PLA تأیید می شود [13 و 14].



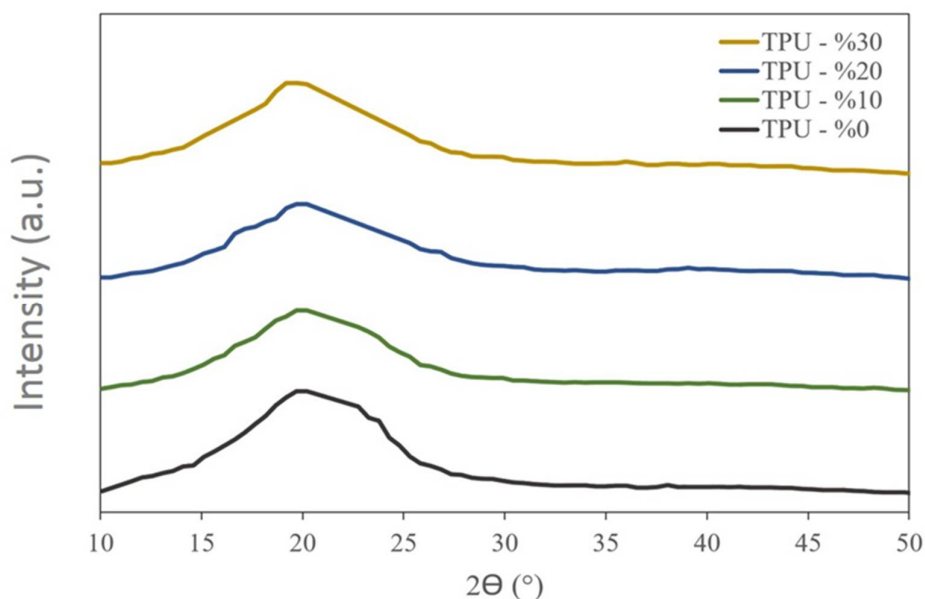
شکل 2- طیف سنجی FTIR برای غشای TPU و TPU/PLA با ترکیب درصدهای مختلف

#### 3-2- آزمون XRD

ساختار بلوری پلیمرها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) در شکل 3 مشخص شده و نتایج حاصل از آن در جدول 1 آورده شده است. در الگوهای بدست آمده، دو پیک مهم دیده می شود که یکی از آنها بلندتر است و دیگری را نیز در بر می گیرد. مطابق جدول 1 که در آن میزان بلورینگی نمونه ها از نسبت مساحت پیک های بلوری (A) (بعد از حذف پیک مبنای آمورف) به مساحت کل پیک های بلوری و آمورف (Aa) به دست آمده است (معادله 3)، مشخص است که با افزایش درصد PLA میزان بلورینگی به شدت کاهش می یابد. البته این روند کاهشی فقط تا میزان 20 درصد وزنی است. به طوری که می توان این نمونه را به صورت آمورف در نظر گرفت. بعد از افزایش درصد وزنی PLA، افزایش بلورینگی دیده می شود که ناشی از جدایش فاز PLA است [15]. لازم به ذکر است اندازه بلور نمونه ها با استفاده از رابطه شرر (معادله 4) طبق رابطه زیر محاسبه شد. در این رابطه  $L_{hkl}$  اندازه بلور عمود بر صفحه (hkl) ثابت شرر (برابر 0/9)،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس (برابر 0/154)،  $\theta$  زاویه براگ و  $\beta_{hkl}$  میزان پراش اشعه در نصف ارتفاع حداکثر می باشد.

$$X_c = \frac{A}{A + Aa} \times 100 \quad (3)$$

$$L_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta_{hkl}} \quad (4)$$



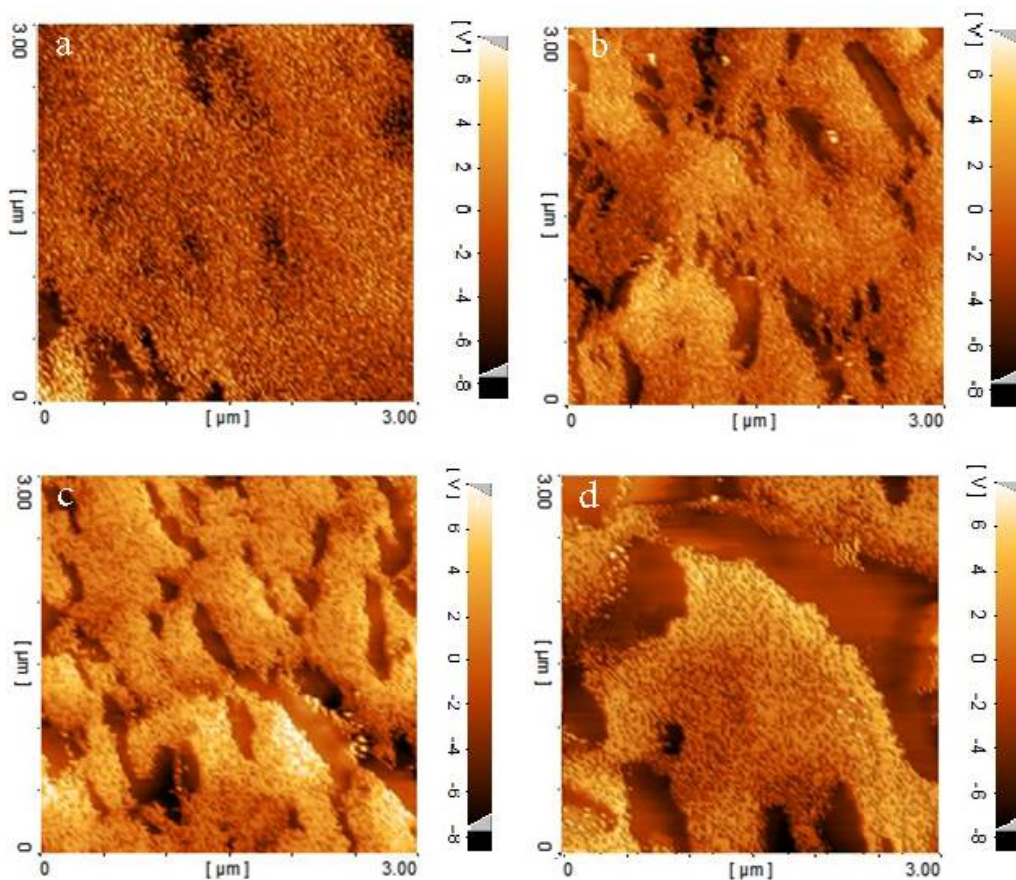
شکل 3- طیف XRD غشاهای تهیه شده

جدول 1- درجه تبلور و اندازه بلور برای صفحات بلوری 110 و 200 در نمونه‌های مختلف.

Sample	L <sub>110</sub> (nm)	L <sub>200</sub> (nm)	Degree of crystallinity (%)
TPU- %0	34.22	22.91	6.97
TPU- %10	34.02	18.70	1.13
TPU- %20	15.71	10.01	0.09
TPU- %30	33.25	19.91	4.25

### 3-3- آزمون AFM

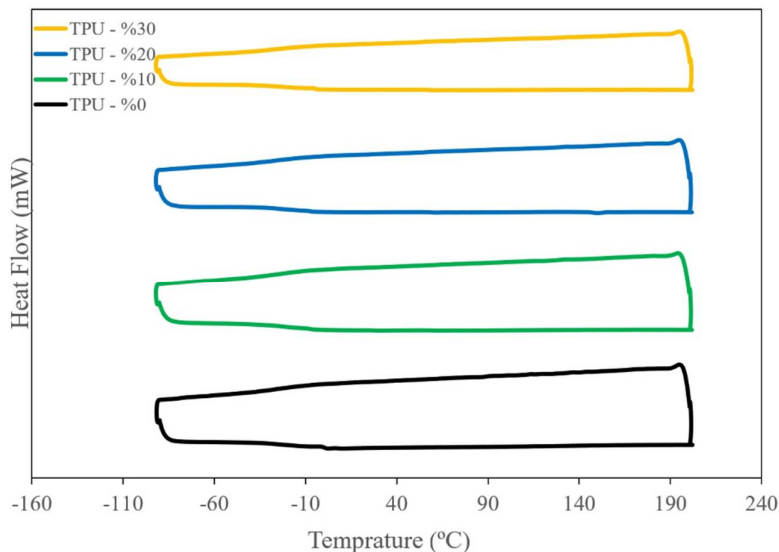
تصویر فازی غشاهای تهیه شده در شکل 4 نشان داده شده است. از مقایسه تصویر فازی غشای خالص و غشاهای حاوی PLA مشخص است که با افزودن PLA جدایش فازی در ساختار میکروفازی غشا اتفاق افتاده و با افزایش درصد آن جدایش فازی تشدید شده است به طوری که در 30 درصد به بیشترین مقدار خود رسیده است. این رفتار با نتایج حاصل از XRD هم خوانی داشته و تاییدی بر نحوه تغییر بلورینگی در اثر افزودن PLA می‌باشد.



شکل 4- تصویر AFM فازی از غشاهای تهیه شده (a TPU - %0، b TPU - %10، c TPU-%20، d TPU-%30)

### 3-4- آزمون DSC

آزمون DSC برای بررسی ویژگی‌های حرارتی نمونه‌ها انجام شد. نتایج به دست آمده نشان دهنده افزایش دمای انتقال شیشه با افزایش درصد PLA، ولی این افزایش تا نمونه TPU-%20 است. بعد از آن با افزودن اضافی تر PLA، مقدار  $T_g$  کاهش یافت (شکل 5 و جدول 2). PLA دارای گروه استری است که می‌تواند پیوند هیدروژنی با گروه یورتانی تشکیل دهد و میزان پیوند هیدروژنی را افزایش دهد که باعث افزایش  $T_g$  شود ولی در درصد‌های بالاتر از 20 درصد به دلیل جدایش فازی، پیوند هیدروژنی کاهش می‌یابد که همین عامل باعث کاهش  $T_g$  می‌شود. از آنجایی که بر اساس آنالیز DSC صورت گرفته از نمونه‌ها تا دمای 200 درجه سانتی‌گراد هیچ گونه تخریبی در نمونه‌ها مشاهده نشده است غشاهای تهیه شده در کاربردهای مختلف نظیر تصفیه گازهای حاصل از دودکش و یا شیرین سازی گاز طبیعی دارای قابلیت کارکرد می‌باشند.



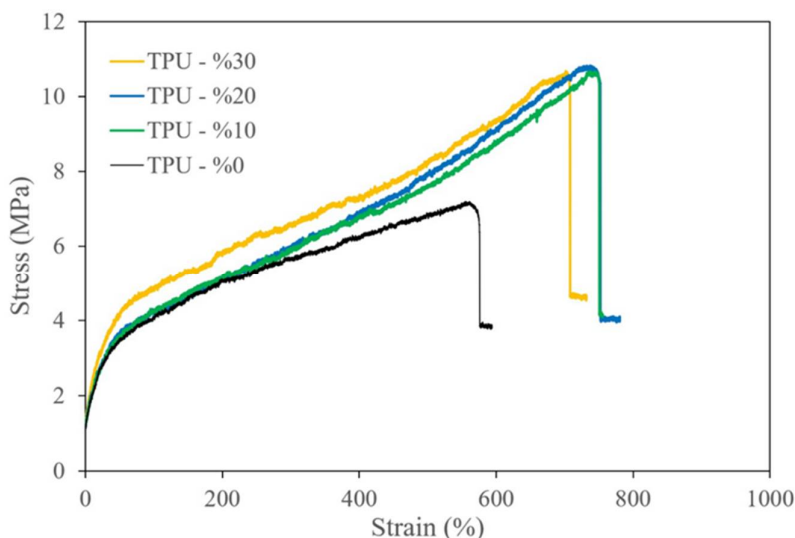
شکل 5- آزمون DSC نمونه‌های غشایی تهیه شده

جدول 2- دمای انتقال شیشه (T<sub>g</sub>) برای پلیمرها

Sample	T <sub>g</sub> (soft domain) (°C)
TPU - %0	-20.0
TPU - %10	-19.1
TPU - %20	-18.9
TPU - %30	-26.0

### 3-5- ویژگی‌های مکانیکی

آزمون تنش-کرنش برای ارزیابی رفتار مکانیکی نمونه‌ها انجام شد. مطابق شکل 6 و جدول 3، در TPU خالص میزان مدول 27/15 مگاپاسکال است که با افزودن PLA این مقدار کاهش یافت، در صورتی که با افزودن PLA به اندازه 20% وزنی این مقدار افزایش داشته و با افزودن PLA دوباره کاهش یافت. به‌طور کلی میزان تنش و کرنش با افزایش PLA نسبت به TPU خالص افزایش داشته و از این منظر بهترین حالت همان TPU-20% است. مدول یانگ و استحکام کششی در PLA بالای 20 درصد با کاهش مواجه بوده است. کاهش مدول یانگ و استحکام کششی در PLA بالای 20 درصد ناشی از جدایش فازی می‌باشد که حتی باعث کاهش نرخ کرنش نسبت به غشای حاوی 20 درصد PLA نیز شده است.



شکل 6-آزمون تنش- کرنش غشاهای تهیه شده

جدول 3- مدول یانگ، نقطه شکست و استحکام کششی غشاهای تهیه شده

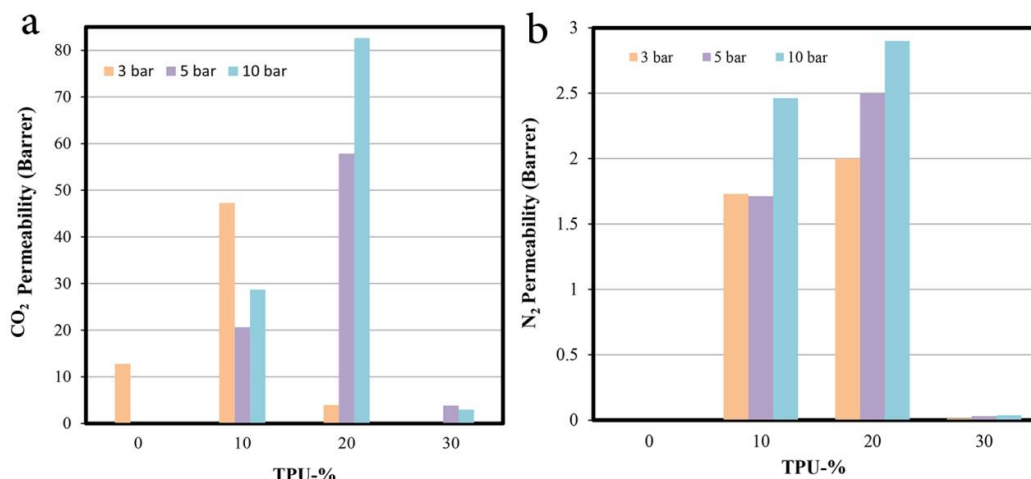
Sample	Young's modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)
TPU - %0	27.15	559.95	7.19
TPU - %10	15.43	738.46	10.67
TPU - %20	21.30	742.78	10.82
TPU - %30	18.65	701.78	10.68

### 3-6- عبوردهی گاز

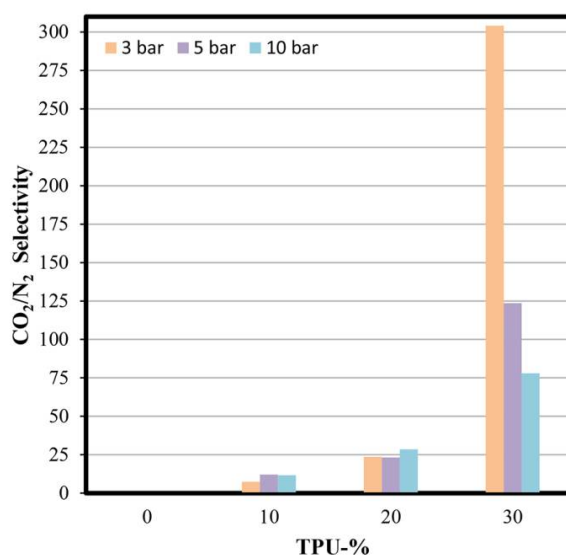
آزمون عبوردهی برای غشاهای در دمای محیط و فشارهای 3، 5 و 10 بار برای گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  به صورت مستقل انجام و میزان عبوردهی و انتخابگری محاسبه شد. عبوردهی گازها در شکل 7 و انتخابگری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  شکل 8 نشان داده شده است. از شکل 7 واضح است که میزان عبوردهی گاز  $\text{CO}_2$  در تمامی نمونه‌ها بیشتر از گاز  $\text{N}_2$  است. گاز  $\text{CO}_2$  چهار قطبی لحظه‌ای بوده و می‌تواند به راحتی در TPU حل شود. در واقع، مکانیسم عبور در غشاهای در سه مرحله شامل انحلال در سطح، نفوذ در عرض غشا و دفع شدن در طرف دیگر غشا است. گاز  $\text{CO}_2$  هم حلالیت بالایی نسبت به نیتروژن داشته و هم به دلیل داشتن اندازه کوچک نسبت به  $\text{N}_2$  سرعت نفوذ بیشتری دارد که باعث بیشتر بودن عبوردهی این گاز در مقایسه با عبوردهی  $\text{N}_2$  می‌شود [16].

مقایسه عبوردهی  $\text{CO}_2$  در غشاهای ساخته شده نشان می‌دهد افزایش درصد PLA باعث افزایش عبوردهی این گاز شده که بیشترین اندازه آن در 20 درصد وزنی می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل از مقایسه بلورینگی غشاهای، با افزایش درصد PLA، ساختار غشایی آمورف شده که این رفتار میزان عبوردهی غشا را افزایش می‌دهد اگر چه به دلیل افزایش درصد وزنی PLA و افزایش میزان بلورینگی در 30 درصد وزنی میزان عبوردهی به شدت کاهش می‌یابد. علاوه بر این مقایسه عبوردهی‌ها در فشارهای مختلف نشان می‌دهد که در تمامی نمونه‌ها با افزایش فشار میزان عبوردهی گاز  $\text{CO}_2$  نیز افزایش یافته است که دلیل این رفتار افزایش غلظت موثر گاز مورد نظر در اثر افزایش فشار می‌باشد [16]. همانطور که واضح است در TPU خالص هیچ عبور گازی دیده نمی‌شود که می‌تواند به دلیل زیاد بودن ساختار

بلورینگی آن باشد که اجازه عبور هیچ کدام از این دو گاز را نمی‌دهد. مقایسه انتخاب‌گری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  در غشاهای تهیه شده نشان می‌دهد با افزایش درصد PLA باعث افزایش انتخاب‌گری شده به طوری که در غشای حاوی 30 درصد وزنی، انتخاب‌گری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  تا 310 افزایش یافته است. دلیل این رفتار افت شدید عبوردهی  $\text{N}_2$  در این درصد به دلیل بلورینگی زمینه غشایی است. در غشای حاوی 30 درصد PLA افزایش جدایش فازی باعث افزایش بلورینگی شده که این افزایش بلورینگی افزایش تراکم زنجیرها در پی خواهد داشت. علاوه بر این، پیوندهای هیدروژنی زیاد در این غشا باعث سفت شدن آن و کاهش انعطاف پذیری زنجیرها در این درصد می‌شود. افزایش تراکم زنجیرها و به عبارتی کاهش فضای خالی بین زنجیرها از یک طرف و کاهش انعطاف پذیری زنجیرها از طرف دیگر باعث افت شدید عبوردهی در این غشا شده‌اند. از آنجایی که اندازه مولکول‌های  $\text{N}_2$  بیشتر از اندازه مولکول‌های  $\text{CO}_2$  می‌باشد. عبوردهی این گاز در اثر کاهش فضای خالی بین زنجیرها و انعطاف پذیری آنها بیشتر افت پیدا کرده و باعث افزایش شدید انتخاب‌گری در  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  در آن غشا شده است.



شکل 7- عبوردهی گازهای  $\text{CO}_2$  و  $\text{N}_2$  از غشاهای تهیه شده



شکل 8- انتخاب‌گری  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  برای غشاهای تهیه شده

### 3-7- مقایسه عملکرد جداسازی

جدول 4 تعدادی از کارهایی که محققان مختلف در زمینه بهبود عملکرد جداسازی TPU انجام داده اند را نشان می‌دهد. کاملاً مشخص است که عملکرد TPU حاوی 20 درصد PLA قابلیت رقابت با سایر غشاهای تهیه شده را دارد. این در حالی است که PLA ماده‌ای تجاری و ارزان بوده و از این رو غشای نهایی تهیه شده علاوه بر قابلیت رقابت با سایر غشاهای دارای قیمت تمام شده پایینی بوده و از نظر اقتصادی توجیه قابل توجهی خواهد داشت.

جدول 4- عملکرد جداسازی غشاهای تهیه شده در این تحقیق با سایر غشاهای

Membrane	Filler loading (wt%)	$P_{CO_2}$ (Barrer)	$\alpha_{CO_2/N_2}$	Ref.
TPU/Pebax1657	60	90	30	[17]
TPU/ Cyanuric chloride	10	88	46	[10]
TPU/Silica	5	6	42	[18]
TPU /CNT@TiO <sub>2</sub>	0.5	68	75	[9]
TPU/PLA	20	83	28	This study

### 4- نتیجه گیری

در این مطالعه، ترموپلاستیک پلی‌یورتان (TPU) از مواد اولیه خود سنتز شد. بدین منظور از پلی‌کاپرولاکتون 2000 (PCL 2000) به‌عنوان پلی‌ال، تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) به‌عنوان دی‌ایزوسیانات، 1 و 4 بوتان‌دی‌ال (BDO) به‌عنوان زنجیرگستراننده با ترکیب درصد مولی 1/5/4 استفاده شد. پلی‌لاکتیک اسید (PLA) با درصد وزنی 10، 20 و 30 با این پلیمر به‌صورت حلالی مخلوط شد و سپس فیلم غشایی از آن تهیه شد. ساختار شیمیایی نمونه‌ها مطابق طیف‌سنجی FTIR تأیید شد. مطابق الگوی XRD، در 20%-TPU میزان بلورینگی به‌شدت کاهش و حالت آمورف ایجاد شده است. بقیه نمونه‌ها بلورینگی دیده شد. نتایج آزمون DSC نشان‌دهنده کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) با افزایش PLA تا 20% است. افزودن PLA، مقدار تنش و کرنش نسبت به TPU خالص افزایش یافته است. آزمون عبوردهی گازهای CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> از غشای TPU خالص و آلیاژهای آن انجام گرفته و مشاهده شد که با افزایش درصد PLA میزان عبوردهی و انتخاب‌پذیری افزایش می‌یابد. بیشترین میزان عبوردهی در 20%-TPU دیده شده و بیشترین انتخاب‌پذیری CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> در 30%-TPU مشاهده شد. لازم به ذکر است در این پژوهش از TPU و PLA زیست‌سازگار و زیست‌تخریب‌پذیر استفاده شده است. هر دو پلیمر به دلیل وجود باندهای استری زیست‌تخریب‌پذیر می‌باشند. با توجه به اینکه PLA مورد استفاده صنعتی بوده و TPU سنتز شده نیز قابل سنتز با مواد صنعتی می‌باشد لذا هزینه مواد تهیه غشا پایین خواهد بود. در این راستا در صورتی که در پژوهش‌های آینده عملکرد غشای بهینه تهیه شده در این تحقیق، توسط گاز مخلوط و در حضور رطوبت و نیز در دماهای مختلف ارزیابی شود کمک شایانی در تعیین قابلیت کارکرد این غشاهای در شرایط صنعتی خواهد داشت.

**5- منابع**

- [1] Z. Qu, D. Yin, H. Zhou, X. Wang, S. Zhao, " Cellular morphology evolution in nanocellular poly (lactic acid)/thermoplastic polyurethane blending foams in the presence of supercritical N<sub>2</sub>", *European Polymer Journal*, vol.116, pp. 291-301, 2019.
- [2] H. Sun, J. Hu, X. Bai, Z. Zheng, Z. Feng, N. Ning, M. Tian, " Largely improved toughness of poly (lactic acid) by unique electrospun fiber network structure of thermoplastic polyurethane", *Polymer Testing*, vol. 64, pp. 250-253, 2017.
- [3] C. Das, K. A. Gebru, " Polymeric membrane synthesis, modification, and applications: electro-spun and phase inverted membranes", CRC Press, 2018.
- [4] M. Momeni, M.E. Kojabad, S. Khanmohammadi, Z. Farhadi, R. Ghalandarzadeh, A.A. Babaluo, M. Zare, "Impact of support on the fabrication of poly (ether-b-amide) composite membrane and economic evaluation for natural gas sweetening", *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol.62, pp.236–246, 2019.
- [5] P. Amirabedi, K. pourkhanali, "An Overview of Emission Sources , Separation Methods and Valuable Crops Producibile from CO<sub>2</sub>", *Journal of Farayandno*, vol.17, pp. 39–59, 2023.
- [6] M.E. Kojabad, M. Momeni, A.A. Babaluo, M.J. Vaezi, "PEBA / PSf Multilayer Composite Membranes for CO<sub>2</sub> Separation : Influence of Dip Coating Parameters", *Chemical Engineering & Technology*, vol.43, pp.1451–1460, 2020.
- [7] G. Energy, Z. Qin, Y. Ma, J. Wei, H. Guo, B. Wang, W. Jiang, L. Yao, L. Yang, Z. Dai, E.D. Eda, "Recent progress in ternary mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation Cellulose acetate Carbon nanotube", *Green Energy & Environment*, 2023.
- [8] S. Zare, A. Pouranfard, " Experimental and theoretical study of CO<sub>2</sub> absorpition by Water-Ionic liquid-Piperazine solution using the method of Constrained Mixture Design", *Journal of Farayandno*, vol. 17, pp. 39-59, 2023.
- [9] A.M. Norouzi, M.E. Kojabad, M. Chapalaghi, A. Hosseinkhani, A. Arabloo nareh, E. Nemati, "Polyester-based polyurethane mixed-matrix membranes incorporating carbon nanotube-titanium oxide coupled nanohybrid for carbon dioxide capture enhancement: Molecular simulation and experimental study", *J. Mol. Liq.*, vol. 360, pp. 119540, 2022.
- [10] M. Sadeghi, A. Shamsabadi, A. Ronasi, A. Pournaghshband Isfahani, M. Dinari, M. Soroush, "Engineering the dispersion of nanoparticles in polyurethane membranes to control membrane physical and transport properties", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 192, pp. 688-698, 2018.
- [11] M. Elyasi Kojabad, M. Nouri, A.A. Babaluo, A. Tavakoli, R. Sardari, Z. Farhadi, M. Moharrami, "Alumina-PEBA/ PSf Multilayer composite membranes for CO<sub>2</sub> separation: experimental and molecular simulation studies", *Sci. Iran.*, vol.30, pp.2043-2055, 2022.
- [12] M.E. Kojabad, A.A. Babaluo, A. Tavakoli, R.L.M. Sofla, H.G. Kahn mouei, "Comparison of acidic and basic ionic liquids effects on dispersion of alumina particles in Pebax composite membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: Experimental study and molecular simulation", *J. Environ. Chem. Eng.*, vol.9, pp.106116, 2021.
- [13] M.E. Kojabad, A. Babaluo, A. Tavakoli, "A novel semi-mobile carrier facilitated transport membrane containing aniline/poly (ether-block-amide) for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: Molecular simulation and experimental study", *Sep. Purif. Technol.*, vol.266, pp.118494, 2021.
- [14] M.E. Kojabad, A.A. Babaluo, A. Tavakoli, H.G. Kahn mouei, "A novel high-performance facilitated transport membrane by simultaneously using semi-mobile and fixed carriers for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation", *Process Saf. Environ. Prot.*, vol.156, pp.304–314, 2021.
- [15] P. Bernardo, G. Clarizia, "Enhancing Gas Permeation Properties of Pebax® 1657 Membranes via Polysorbate Nonionic Surfactants Doping", *Polym.*, vol. 12, 2020.
- [16] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, "Surfactants and Interfacial Phenomena", Fourth Edition, 2012.
- [17] V. Mozaffari, M. Sadeghi, A. Fakhar, G. Khanbabaeei, A.F. Ismail "Gas separation properties of polyurethane/poly(ether-block-amide) (PU/PEBA) blend membranes", *Sep. Pur. Technol.*, vol. 185,



pp. 202-214, 2017.

[18] A. Fakhari, M. Dinari, R. Lammertink, M. Sadeghi, "Enhanced CO<sub>2</sub> capture through bulky poly(urethane-urea)-based MMMs containing hyperbranched triazine based silica nanoparticles", Sep. Pur. Technol., vol. 241, pp. 116734, 2020.