

پلیمرهای سیلیکونی: مروری بر سنتز، خواص و کاربرد در غشاهای جداسازی گازها

زهره طاهرخانی*

تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، گروه پژوهشی طراحی فرایندهای شیمیایی

چکیده ...

سیلیکون‌ها، مواد پلیمری الاستومری با فرمول عمومی R_2SiO هستند. حضور هم‌زمان گروه‌های «آلی» متصل به زنجیره اصلی «غیرآلی» باعث ایجاد ترکیبی از ویژگی‌های منحصر به فرد در مواد سیلیکونی می‌شود. این ویژگی‌های خاص شامل مقاومت در برابر حرارت، پایداری شیمیایی، عایق الکتریکی، مقاومت در برابر سایش، دوام بالا و مقاومت به ازن است. با این مشخصات ویژه، مواد سیلیکونی به طور گسترده‌ای برای جایگزینی محصولات در صنایع مختلف مانند صنایع هوافضا، خودرو، ساخت و ساز، برق و الکترونیک، پزشکی و ساخت غشاهای استفاده می‌شوند. اخیراً، با تقاضای بیشتر صنایع، این دامنه‌های کاربرد با سرعت زیادی در حال گسترش هستند. از میان پلیمرهای مختلفی که برای جداسازی گازها مورد استفاده قرار می‌گیرند، غشاهای سیلیکونی به علت انعطاف پذیری زیاد زنجیرهای آن دارای تراوایی زیادی نسبت به گازهای مختلف هستند و کاربردهای فراوانی در این زمینه پیدا کرده‌اند. از این رو در این مقاله پس از معرفی مواد سیلیکونی و روش‌های سنتز آنها، خصوصیات و کاربردهای این مواد در صنایع مختلف مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس با توجه به اهمیت و کاربرد فراوان این مواد در ساخت غشاهای جداسازی گازها، به طور ویژه کاربرد مواد مذکور در ساخت و بازده چنین غشاهایی با ارائه مطالعات اخیر بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای سیلیکونی
سنتز پلیمرها
غشاهای پلیمری
جداسازی گازها

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

Ztaherkhani@gmail.com

۱ مقدمه

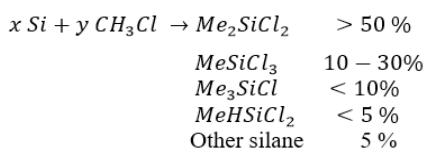
خوب حاصل از پلیمرهای آلی را نتیجه می‌دهد [۵]. با توجه به کاربرد فراوان این مواد در غشاهای جداسازی گازها، هدف این مقاله، مرور روش‌های سنتز پلیمرهای سیلیکونی، شناسایی خصوصیات این مواد و کاربردهای آن‌ها در صنایع مختلف به ویژه در غشاهای جداسازی گازها است. به این منظور، عملکرد مواد سیلیکونی در کopolymerهای قطعه‌ای و فناوری‌های معاصر کاربرد سیلیکون‌ها در غشای جداسازی گاز مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲ سنتز ترکیبات سیلیکونی

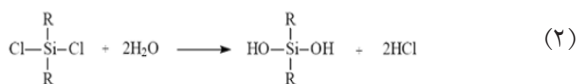
۲-۱ سنتز هوموپلیمرهای سیلیکون‌ها

پلیمرهای سیلیکونی طی سه مرحله (۱) سنتز کلروسیلان، (۲) آب‌کافت کلروسیلان، (۳) پلیمری شدن تراکمی ایجاد می‌شوند. سنتز کلروسیلان: امروزه سیلیکون به صورت تجاری از کلروسیلان تهیه می‌شود. کلروسیلان نیز از طریق واکنش راجو (Rochow) و با استفاده از پودر فلز سیلیکون و جریانی از متیل کلرید در بستر سیال اتفاق می‌افتد. واکنش اغلب در دمای 250°C - 350°C و در فشار ۱-۵ bar و در حضور کاتالیزورهای مس انجام می‌شود و مخلوط سیلان‌های متفاوت که به طور عمده شامل Me_2SiCl_2 است، به دست می‌آیند [۵-۶].

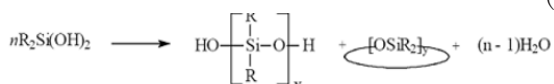
(۱)



آب‌کافت کلروسیلان: دی‌آکیل سیلان‌ها از آب‌کافت دی‌آکیل دی کلروسیلان مطابق واکنش‌های زیر تهیه می‌شوند. لیگومرهای خطی و حلقوی پلی دی‌آکیل سیلوکسان نیز توسط دی‌آکیل دی کلروسیلان از طریق واکنش (۳) ایجاد می‌شوند [۵-۶].



(۳)



این واکنش، ناهمگن و گرمازا است و از HCl به عنوان کاتالیزور استفاده می‌کند. این واکنش منتهی به ایجاد مخلوطی از لیگومرهای خطی و حلقه‌ای از طریق واکنش تراکمی درونی و

سیلیکون‌ها، مواد پلیمری الاستومری متشکل از سیلیسیم، کربن، هیدروژن و اکسیژن هستند. نام سیلیکون برای اولین بار در سال ۱۹۰۱ توسط کیپینگ (Kipping) برای توصیف ترکیبات جدیدی از مواد با فرمول عمومی R_2SiO ارائه شد و به سرعت گسترش یافت [۱-۳]. حضور هم‌زمان گروه‌های «آلی» متصل به زنجیره اصلی «غیرآلی» باعث ایجاد ترکیبی از ویژگی‌های منحصر به فرد در مواد سیلیکونی می‌شود. خصوصیات منحصر به فرد پلی سیلان‌ها ناشی از تغییر مکان گسترده الکترون‌ها در امتداد زنجیره اصلی سیلیکونی است و به ماهیت گروه‌های متصل به زنجیره اصلی، ترکیب بندی و وزن مولکولی پلیمر بستگی دارد. انرژی پیوند Si-O به طور قابل توجهی بیشتر از پیوند C-C است. این موضوع تأثیرات گسترده‌ای بر پایداری و مقاومت سیلیکون‌ها در برابر انواع پدیده‌ها دارد. به عنوان مثال، سیلیکون‌ها مقاومت حرارتی و اکسایش-حرارتی قابل توجهی دارند. سیلیکون‌ها به مراتب کمتر از پلاستیک‌های آلی توسط اشعه‌های الکترومغناطیسی (پرتو فرابنفش (UV)، آلفا، بتا و گاما) مورد حمله قرار می‌گیرند. مونومرها و پلیمرهای آلی سیلیکونی یکی از اجزای اصلی در طراحی مواد جدید برای مهندسی مواد جدید و کالاهای مصرفی هستند [۳-۴]. این مواد در صنایع مختلف مانند هوافضا (عملکرد دمای پایین و بالا)، الکترونیک (عایق الکتریکی)، مراقبت‌های بهداشتی (زیست‌سازگاری عالی) یا در صنایع ساختمان (مقاومت در برابر هوازدگی) کاربرد دارند. این مواد همچنین به عنوان ارتقادهنده‌های چسبندگی، مواد فعال سطحی، مواد روان‌کننده، کامپوزیت‌ها، رزین‌ها و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ترکیبات آلی-سیلیکونی همچنین به عنوان پایه پلیمری برای طراحی مواد غشایی استفاده می‌شوند. در گذشته، توجه اصلی شیمی‌دانان و محققان پلیمر در زمینه غشایی تنها به هوموپلیمرهای سیلوکسان جلب شد [۴-۵]. اما بعدها، کopolymerهای قطعه‌ای حاوی سیلوکسان نیز توجه زیادی به خود جلب کردند. غشاهای مبتنی بر کopolymerهای قطعه‌ای سیلوکسان دارای مقاومت مکانیکی مناسب بوده، عبورپذیری بالایی برای گازهای مختلف از خود نشان می‌دهند [۴-۵]. مولفه‌های عبورپذیری گاز، انتخاب پذیری و خصوصیات فیزیکی مکانیکی در این مواد را می‌توان با تغییر در ساختارهای مولکولی هر دو جزء سیلیکونی و آلی یا برهم‌کنش‌های درون زنجیری در کopolymer تغییر داد. در طراحی غشاهای جداسازی گاز کارآمد بر اساس کopolymerهای قطعه‌ای، دستیابی به ساختاری شیمیایی متشکل از ترکیبات سیلوکسان و آلی حائز اهمیت است. چنین ترکیبی نفوذپذیری بالای حاصل از سیلوکسان‌ها همراه با انتخاب پذیری

۳ خواص و کاربرد ترکیبات سیلیکونی

امروزه مواد سیلیکونی به دلیل خواص ویژه‌ای که دارند مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. این خواص شامل دمای انتقال شیشه‌ای پایین، انعطاف‌پذیری بالای زنجیر، مقاومت در برابر هوا، رطوبت و بخار، مقاومت در برابر خستگی، استحکام کششی و پارگی مناسب، هدایت حرارتی و بازدارندگی شعله، رسانایی الکتریکی، مقاومت در برابر مواد شیمیایی و روغن، عبورپذیربالای گاز و مقاومت در برابر پرتو فرابنفش، پایداری گرمایی و سرمای، آب‌گریز بودن، سازگاری زیستی، عبورپذیری بالای گاز، انرژی سطحی پایین، مقاومت بالا در برابر پلازما و ... است. به دلیل وجود چنین خواص منحصر به فردی بسیاری از صنایع از مواد سیلیکونی و فناوری آن استقبال کرده، همچنان به دنبال کشف کاربردهای جدید برای پاسخگویی به تقاضای بازار هستند. برخی از این کاربردها در زیر بحث شده است [۱ و ۱۱].

صنعت خودرو: یکی از کاربردهای وسیع مواد سیلیکونی، در صنعت خودرو است. ویژگی‌هایی مانند خواص عایق الکتریکی عالی، مقاومت در برابر گرما و مواد شیمیایی، خاصیت چسبندگی و مقاومت در برابر پارگی مناسب باعث کاربرد گسترده این مواد در تأمین قطعات خودرو شده است. نمونه‌هایی از کاربردها شامل درزگیرها، واشرها، اتصالات، لاستیک شمع، رادیاتور، مبدل‌های حرارتی، واشر پمپ آب، واشر سرسیلندر، روکش موتور، روکش سوپاپ، پمپ روغن و ... است [۱].

صنایع هواپیمایی و هوافضا: مقاومت در برابر درجه حرارت شدید و پایداری تحت تنش‌های شدید شیمیایی و محیطی از دلایل مهم کاربرد مواد سیلیکونی در صنایع هواپیمایی و هوافضا است. درزگیرهای لاستیکی سیلیکونی در آب‌بندی مناسب درب‌های داخلی و خارجی، پنجره‌ها و روکش‌ها استفاده می‌شود. مقاومت در برابر سیالات، مواد سیلیکونی را برای دیافراگم‌های کنترل سوخت، خطوط هیدرولیک و قطعه‌های گیره کابل، ایده آل می‌کند. همچنین این مواد در صفحه کلیدهای رایانه‌های روی فضا نیز استفاده می‌شوند [۱].

صنعت الکترونیک و کابل: صنایع الکترونیک از مواد سیلیکونی برای عایق‌بندی کابل‌ها، آب‌بندی و محافظت از مدارها، واشرهای موتور و واشرهای واحد کنترل استفاده می‌کنند. سیلیکون‌ها در صنعت الکترونیک به دلیل وجود کاربردهای بسیار ویژه برای آب‌بندی کردن قطعات، بسیار حیاتی هستند. لاستیک سیلیکون مایع با ولتاژ بالا برای انتقال و توزیع انرژی، ایده آل است. سیلیکون‌ها در تولید صنعتی موتورها با شیلنگ‌های گرم و خنک‌کننده نیز کاربردهای مهمی

بین مولکولی می‌شود. نسبت بین دو الیگومر به شرایط آب‌کافت (حلال، pH و غلظت) بستگی دارد [۱ و ۵-۶].

پلیمری شدن با واکنش تریید سیلیکون‌ها: الیگومرهای خطی و حلقه‌ای که با آب‌کافت دی‌آکیل‌دی-کلروسیلان به دست می‌آیند، برای ایجاد پلیمرهایی با طول زنجیره مناسب باید خطی (linear) یا پلیمری (حلقه‌ای) شوند. سیلان‌های حلقه‌ای خطی $(R_2SiO)_p$ باز شده، برای ایجاد زنجیره‌های خطی طولانی پلیمری می‌شوند و در حالت تعادل، مخلوطی از الیگومرهای حلقه‌ای حاصل می‌شود. نسبت حلقه‌ها به گروه‌های متصل، دما و حلال بستگی دارد. طول زنجیر پلیمر به حضور موادی که قابلیت ایجاد انتهای زنجیر را دارند بستگی دارد. پلیمرهای خطی نیز از طریق واکنش تراکمی، پلیمری شده، توزیعی از زنجیره‌ها با طول‌های متفاوت حاصل می‌شود [۱].

۲-۲ سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای حاوی ترکیبات سیلیکونی

در سال‌های اخیر تمایل به وارد کردن گروه‌های سیلوکسان به زنجیره اصلی پلیمرهای آلی به دلیل ایجاد مواد چندفازی افزایش یافته است. کوپلیمرهای قطعه‌ای حاوی ترکیبات سیلیکونی به روش‌های متفاوتی تولید می‌شوند. این روش‌ها شامل کوپلیمری شدن آنیونی زنده، پلیمری شدن تراکمی، پلیمری شدن افزایشی یا حتی فرایندهایی با کمک رادیکال آزاد است [۷]. اما مهم‌ترین روش سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای، پلیمری شدن آنیونی و پلیمری شدن کنترل شده رادیکالی است. روش پلیمری شدن آنیونی در مقیاس صنعتی نیز برای تهیه کوپلیمرهای قطعه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلیمری شدن کاتیونی نیز می‌تواند برای سنتز مونومرهایی که از طریق آنیونی پلیمری نمی‌شوند مورد استفاده قرار گیرد، اگر چه این نوع پلیمری شدن به صورت محدود مورد استفاده قرار می‌گیرد. اخیراً موارد متعددی از سنتز کوپلیمرهای دو یا سه قطعه‌ای شامل PDMS با استفاده از پلیمری شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) پلیمرهای مختلف مثل پلی‌استایرن و متاکریلات توسط شروع‌کننده‌های PDMS دو عاملی گزارش شده است. از این موارد می‌توان به سنتز کوپلیمرهای PDMS-b-PSt، PDMS-b-PBA، PMMA-b-PDMS-b-PMMA، PS-b-PDMA-b-PS، PBMA-b-PDMS-b-Pbma اشاره کرد [۸-۱۰]. امروزه ATRP به دلیل امکان کنترل ساختار زنجیر و اندازه قطعه‌ای، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی، بیشتر از روش‌های دیگر مورد توجه قرار گرفته است.

طریق سنتز و ارزیابی کویلیمرها قابل حصول است. علاوه بر این، ارتباط ریخت شناسی و ریزساختار کویلیمرها قطعه‌ای حاوی مواد سیلیکونی، ابزاری مفید برای طراحی مواد جدید با ویژگی‌های خاص برای کاربرد غشایی است [۱ و ۵]. انتخاب مناسب قطعه ساختاری می‌تواند عملکرد غشایی کویلیمرها قطعه‌ای PDMS را بسیار بهبود بخشد. مثال‌هایی از این کویلیمرها شامل، حاوی PDMS با پلی‌آمیدها [۱۹-۱۸]، پلی‌یورتان‌ها [۲۱-۲۰] است که توسط محققان مختلف گزارش شده است. در ادامه به بررسی این کویلیمرها در فناوری جداسازی گازها پرداخته می‌شود.

۴ کاربرد ترکیبات سیلیکونی در غشاهای جداسازی گاز

۴-۱ غشای پلی‌دی‌متیل سیلوکسان خالص

غشاهای پلی‌دی‌متیل سیلوکسان خالص به‌طور گسترده‌ای در ساخت غشاهای جداسازی گازها به‌کار گرفته شده‌اند. راب و همکاران [۱۵] میزان عبورپذیری گازهای متان، نیتروژن، اکسیژن و دی‌اکسیدکربن را از داخل غشاهای سیلیکونی بررسی کردند. مطابق با جدول ۱ دیده می‌شود که میزان عبورپذیری این گازها تفاوت زیادی با یکدیگر دارد؛ در حالی که میزان نفوذپذیری آن‌ها تقریباً مشابه است. این امر نشان‌دهنده تفاوت در حلالیت گازها در این غشاهاست. همچنین این امر تأیید می‌کند که عبورپذیری در غشاهای سیلیکونی عمدتاً با حلالیت کنترل می‌شود و نه نفوذپذیری. در مقایسه با این گازها، گاز He که نفوذپذیری بالا دارد، به‌دلیل حلالیت کم، عبورپذیری مشابه با گاز نیتروژن نشان می‌دهد [۱۵].

جدول ۱ میزان عبورپذیری، نفوذپذیری و حلالیت گازهای مختلف در غشا PDMS [۱۵]

حلالیت cm ³ (STP)/cm ³ .atm	نفوذپذیری ۱۰ ^۶ × (cm ² /s)	عبورپذیری ۱۰ ^۹ × (barrer)	گاز
۰/۱۲	۴۳	۶۵	H ₂
۰/۰۴۵	۶۰	۳۵	He
۲/۲	۱۱	۳۲۳	CO ₂
۰/۱۵	۱۵	۲۸	N ₂
۰/۳۱	۱۶	۶۲	O ₂
۰/۵۷	۱۳	۹۵	CH ₄

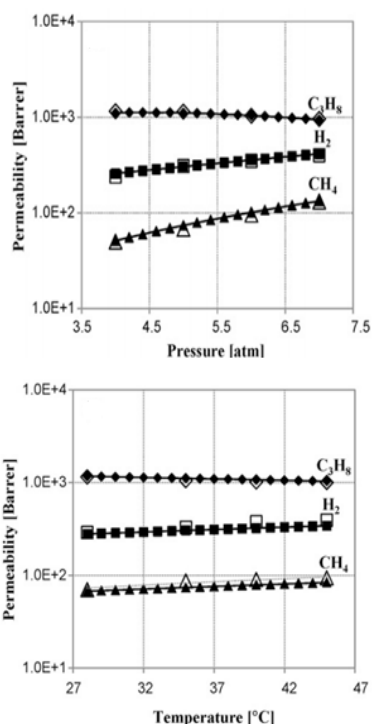
دارند. شیلنگ‌های سیلیکونی به‌دلیل پایداری در برابر نوسانات دما و استحکام ترکیب‌گی مناسب، در شرایط بحرانی نیز مقاوم باقی می‌مانند [۱،۱۲].

قالب‌سازی: سیلیکون‌ها برای ساخت انواع قالب‌های محکم و در عین حال انعطاف‌پذیر برای تولیدکنندگان صنعتی، هنرمندان یا صنعت‌گران ایده‌آل هستند. این مواد فرایندپذیری مناسبی داشته، به تجهیزات گران‌قیمت احتیاج ندارد و دارای زمان کارکرد و سرعت پخت قابل تنظیم هستند. انعطاف‌پذیری و ویژگی‌های برجسته ره‌ایش آن‌ها، به این معناست که مواد سیلیکونی به راحتی از مدل جدا شده، می‌توانند بارها و بارها استفاده شوند. نمونه‌های اولیه مواد سیلیکونی برای مدل‌های طراحی و کاری، مدل‌های مومی یا تولیدات کوچک استفاده شده است. قالب‌های سیلیکونی در تولید انواع مواد از جمله موم، گچ، بتن، رزین ریخته‌گری و آلیاژ مفید هستند. از مواد سیلیکونی در تولید نمونه‌های مشابه یافته‌های باستان‌شناسی، قطعات معماری، قطعات میلان، قطعات موزه، اقلام سنگی بازسازی شده و ... نیز استفاده می‌شود [۱].

مواد نیمه‌هادی: مواد نیمه‌هادی بر پایه سیلیکون‌ها در موتورهای صنعتی، لوکوموتیوها و منابع تغذیه با ولتاژ بالا، ابزارهای ارتباطی با فرکانس بالا مانند ایستگاه‌های پایه تلفن همراه، ماهواره‌ها و رادار و همچنین کاربردهای دمای بالا برای موتورهای هواپیما، حفاری نفت و وسایل الکترونیکی خودرو استفاده می‌شوند [۱].

کاربرد پزشکی: مواد سیلیکونی به‌دلیل دوام، سهولت در قالب‌گیری، زیست‌سازگاری با بدن و خواص مکانیکی مناسب کاربردهای فراوانی در ساخت تجهیزات پزشکی و اجزای مصنوعی مورد استفاده در بدن مانند دست و پا پیدا کرده‌اند. این مواد در مقایسه با سایر لاستیک‌ها سازگاری بیشتری با بافت بدن دارند و در برابر رشد باکتری‌ها مقاومت می‌کنند. همچنین پایداری ابعادی بسیار بالا در طول زمان دارند و در زمان استفاده دچار تغییر شکل نمی‌شوند [۱۳-۱۴].

ساخت غشا و جداسازی گازها: سیلیکون‌ها موادی بسیار انعطاف‌پذیر هستند که به‌دلیل خواص برجسته آن از جمله عبورپذیری زیاد گاز، پایداری اکسایشی خوب، انعطاف‌پذیری، فرایندپذیری آسان و هزینه کم، کاربردهای فراوانی در ساخت غشاهای جداسازی گاز پیدا کرده‌اند. باوجود عبورپذیری بالای غشاهای سیلیکونی، میزان انتخاب‌پذیری آن‌ها کم است و برای رفع این معضل، پژوهشگران استفاده از کویلیمرها قطعه‌ای یا آمیزه مواد سیلیکونی با سایر پلیمرها را پیشنهاد داده‌اند. رویکرد ترکیب خصوصیات مطلوب مواد سیلیکونی با سایر پلیمرها نیز از



شکل ۱ تأثیر دما و فشار بر عبورپذیری غشای PDMS [۱۷]

می شود، عبورپذیری گاز قابل تراکم C_3H_8 با افزایش فشار و دما کاهش می یابد.

درحالی که عبورپذیری گازهای سبک تر H_2 و CH_4 افزایش می یابد. زمانی که میزان فشار افزایش می یابد، میزان تحرک مولکول های کوچک در مقایسه با C_3H_8 بیشتر است و این باعث احتمال بیشتر برخورد مولکول های سبک با سطح غشا می شود. بنابراین جذب C_3H_8 در مقایسه با دو گاز دیگر با افزایش فشار، کاهش می یابد. باید توجه شود با وجود حلالیت بالاتر C_3H_8 ، میزان افزایش حلالیت آن با افزایش فشار، به دلیل ذکر شده نسبت به دو گاز دیگر کمتر است [۱۷].

بررسی میزان عبورپذیری در غشاهای سیلیکونی نشان می دهد که باوجود مقادیر بالای عبورپذیری، این غشاها توانایی پایینی در جداسازی گازها بر اساس اندازه مولکولی دارند که باعث می شود نفوذپذیری، تابعیت بسیار کمی از اندازه مولکولی گاز عبوری از غشا داشته باشد. در نتیجه در پلیمرهای سیلیکونی، انتخاب پذیری نهایی اغلب توسط اختلاف در حلالیت گازها در غشا تعیین می شود. بسیاری از محققان تلاش کرده اند که مقدار انتخاب پذیری گازها را در این غشاها بدون کاهش عبورپذیری از طریق وارد کردن گروه های پلیمری دیگر اصلاح کنند که در ادامه به آن ها اشاره می شود.

جدول ۲ عبورپذیری، حلالیت و نفوذپذیری گازهای مختلف در غشای سیلیکای خالص [۱۶].

گاز	عبورپذیری (barrer)	حلالیت $cm^3(STP)/cm^3.atm$	نفوذپذیری $10^4 \times (cm^2/s)$
H_2	۸۹۰	۰/۰۵	۱۴۰
O_2	۸۰۰	۰/۱۸	۳۴
N_2	۴۰۰	۰/۰۹	۳۴
CO_2	۳۸۰۰	۱/۲۹	۲۲
CH_4	۱۲۰۰	۰/۴۲	۲۲
C_2H_6	۳۳۰۰	۲/۲	۱۱/۳
C_3H_8	۴۱۰۰	۵/۰	۵/۱

مرکل و همکاران [۱۶] نیز عبورپذیری گازهای مختلف در غشای سیلیکای خالص شبکه ای شده را در دمای $30^\circ C$ بررسی کردند (جدول ۲). همان طور که مشاهده می شود، تأثیر ضریب حلالیت بر عبورپذیری، بیشتر از ضریب نفوذپذیری است. عموماً، انتخاب پذیری نفوذی با افزایش اختلاف اندازه دو جزء افزایش یافته، انتخاب پذیری حاصل از حلالیت با افزایش اختلاف بین تراکم پذیری دو جزء در یک مخلوط افزایش می یابد. بر اساس اندازه گاز نفوذکننده، انتظار می رود که عبورپذیری برای گازها با اندازه کوچک تر، مانند H_2 ، O_2 و N_2 در مقایسه با گازهای با اندازه مولکولی بزرگ تر مانند CH_4 ، C_2H_6 ، CO_2 و C_3H_8 بیشتر باشد. اما مشاهده می شود که گازهای قابل تراکم، عبورپذیری بالایی در PDMS دارند. با افزایش فشار و غلظت گاز نفوذکننده، تمایل به نرم شدن ماتریس پلیمری بیشتر می شود. این اثر منجر به افزایش نفوذ گازها به دلیل حرکت های بخشی ماتریس پلیمری می شود. از سوی دیگر، اعمال فشار بالا بر پلیمر باعث فشردن ماتریس پلیمری و کاهش حجم آزاد در دسترس و به دنبال آن کاهش ضریب نفوذ می شود. بر اثر رقابت و برهم کنش بین این دو عامل، ضریب نفوذ گازهای با جذب پایین مانند H_2 ، که خاصیت نرم کنندگی PDMS را ندارند، در مقایسه با گازهای قابل جذب دیگر دارای خاصیت نرم کنندگی، کم تر است.

قدیمی و همکارانش [۱۷] نیز غشای تک لایه PDMS خالص را به منظور جداسازی گازهای ترکیبی CH_4 ، C_3H_8 و H_2 تهیه کردند و تأثیر دما و فشار را بر روی بازده جداسازی بررسی کردند. شکل ۱ تغییرات میزان عبورپذیری گازهای مختلف را با فشار در غشای PDMS نشان می دهد. همان طور که مشاهده

جدول ۳ تأثیر میزان PDMS بر عبورپذیری گازها در غشاهای مختلف [۱۸].

پلیمر	P(H ₂)	P(CO ₂)	P(O ₂)	P(CH ₄)	P(N ₂)
PA	۸/۰۹	۶/۵۸	۱/۳۱	۰/۳۲	۰/۲۶
PA-PDMS-5	۱۰/۵۳	۸/۸۷	۱/۵۵	۰/۳۷	۰/۲۹
PA-PDMS-10	۱۳/۹۲	۱۱/۶۵	۲/۱۴	۰/۴۵	۰/۳۷
PA-PDMS-15	۱۷/۶۷	۱۴/۳۱	۲/۶۱	۰/۵۳	۰/۴۳
PA-PDMS-20	۲۲/۱۴	۱۸/۰۲	۳/۱۹	۰/۶۶	۰/۵۱

۲-۴ غشاهای پلی دی متیل سیلوکسان-پلی ایمید

امروزه غشاهای پلی ایمید (آمید)-پلی سیلوکسان (PI(AM)-POS) بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. دلیل این امر، توسعه روش‌های قابل دسترس برای سنتز تجاری این ترکیبات است. پلی ایمیدها به دلیل دمای بالای انتقال شیشه‌ای، پایداری حرارتی و مکانیکی و انتخاب پذیری بالا، گزینه مناسبی برای ساخت کویل‌های قطعه‌ای با پلی دی متیل سیلوکسان هستند. ورود ترکیبات سیلیکونی در غشاهای PI(AM)-POS باعث بهبود استحکام مکانیکی، چسبندگی، عبورپذیری گاز غشاها شده، جذب آب را کاهش می‌دهد. علاوه بر پایداری حرارتی و اکسایش بالای PI(A)-POS، ورود واحدهای سیلوکسان به آن‌ها دستیابی به خصوصیات غشایی کاملاً بهتر نسبت به هوموپلیمرها را امکان پذیر می‌سازد.

رن و همکاران [۱۸] مجموعه‌ای از غشاهای جداسازی گاز پلی آمید-پلی (دی متیل سیلوکسان) (PA-PDMS) را از طریق پلیمری شدن تراکمی سنتز کردند. عبورپذیری و انتخاب پذیری غشاها در دماها (۲۵-۵۵ °C) و فشارهای (۱-۳ atm) مختلف با استفاده از گازهای CH₄، CO₂، O₂، H₂ و N₂ مورد مطالعه قرار گرفت و اثر ساختار شیمیایی، میزان PDMS، فشار عملیاتی و دما بر عبورپذیری گازها بررسی و بحث شد. تأثیر

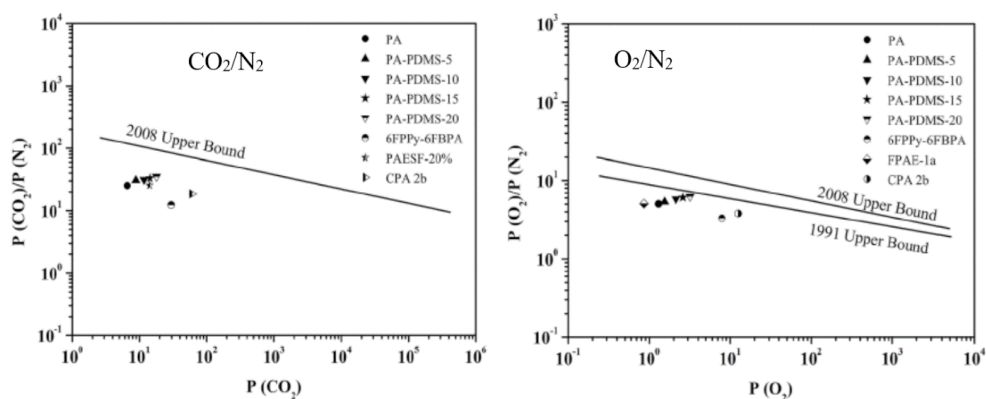
میزان PDMS بر عبورپذیری گازها در غشاهای مختلف در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عبورپذیری گازها با افزایش میزان PDMS افزایش می‌یابد که دلیل این امر خاصیت ارتجاعی بالای «پیوندهای O-Si-O» است. با افزایش میزان PDMS از ۵ به ۲۰ درصد، عبورپذیری گاز CO₂ در غشاهای PA-PDMS-x افزایش یافته است. به عنوان مثال، در غشا PA-PDMS-20 عبورپذیری گاز برابر با ۱۸/۰۲ barrer در ۲۵ °C و ۱ atm بوده، که بسیار بالاتر از غشا PA-PDMS-5 است. سایر گازها (H₂، O₂، N₂، CH₄) نیز رفتار عبورپذیری مشابهی نشان دادند. انتخاب پذیری غشاهای مختلف PA-PDMS-x در جدول ۴

ذکر شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، انتخاب پذیری با افزایش مقدار PDMS به صورت یکنواخت افزایش می‌یابد. غشای PA-PDMS-20، انتخاب پذیری بالاتری را برای $\alpha(O_2/N_2)=6/25$ و $\alpha(CO_2/N_2)=35/33$ را می‌توان به اندازه مولکولی کوچک تر CO₂ و نفوذپذیری راحت تر آن نسبت داد. این غشا همچنین انتخاب پذیری $\alpha(O_2/N_2)=7/01$ و $\alpha(CO_2/N_2)=41/84$ را در دمای ۳۵ °C و ۳ atm دارد، در حالی که میزان عبورپذیری گازهای CO₂ و O₂ در غشای مذکور به ترتیب برابر با ۲۹/۲۹ barrer و ۴/۹۱ است. میزان انتخاب پذیری مرتبط به جفت گازهای CO₂/N₂ و O₂/N₂ در برابر میزان عبورپذیری P(O₂) و P(CO₂) غشاهای PA-PDMSx در نمودارهای رایسون عبورپذیری/انتخاب پذیری رسم شده است (شکل ۲). همان‌طور که مشاهده می‌شود، غشاهای ساخته شده PA-PDMS-x نتایج بسیار امیدوارکننده‌ای را نشان می‌دهند، برای گازهای CO₂/N₂، نقطه داده PA-PDMS-20 نزدیک به خط رایسون در سال ۲۰۰۸ و برای جفت گازهای O₂/N₂ نزدیک به خط رایسون در سال ۱۹۹۱ است.

پارک و همکاران [۱۹]، کویل‌های پلی (ایمید سیلوکسان)/ذرات سیلیکا را از طریق فرایند سل ژل به عنوان غشای جداسازی گازها

جدول ۴ انتخاب پذیری غشاهای کویل‌های در دمای ۲۵ °C و فشار ۱ atm [۱۸].

پلیمر	$\alpha(H_2/N_2)$	$\alpha(H_2/CH_4)$	$\alpha(CO_2/N_2)$	$\alpha(CO_2/CH_4)$	$\alpha(O_2/N_2)$
PA	۳۱/۱۶	۲۵/۲۸	۲۵/۳۱	۲۰/۵۶	۵/۰۴
PA-PDMS-5	۳۶/۳۱	۲۸/۴۶	۳۰/۵۷	۲۳/۹۷	۵/۳۵
PA-PDMS-10	۳۷/۶۲	۳۰/۹۳	۳۱/۴۷	۲۵/۸۹	۵/۷۸
PA-PDMS-15	۴۰/۰۹	۳۳/۳۴	۳۳/۲۸	۲۷/۰۰	۶/۰۷
PA-PDMS-20	۴۳/۴۱	۳۳/۵۵	۳۵/۳۳	۲۷/۳۰	۶/۲۵



شکل ۲ نمودار رابسون جداسازی گازهای CO_2/N_2 و O_2/N_2 [۱۸].

تجاری مورد توجه زیادی هستند. غشاهای PU(Ur)-POS در مقایسه با سایر کوپلیمرهای حاوی سیلوکسان به طور هم زمان خواص پایداری و تحمل بار دینامیک و مقاومت بریدگی بالا دارند. مقاومت مکانیکی کوپلیمرهای PU(Ur)-POS از طریق پیوندهای هیدروژنی قوی نواحی آلی با گروه‌های اوره تأمین می‌شود. مقایسه غشاهای کوپلیمری PU(Ur)-POS و غشاهای اوره-یورتان از نظر خواص عبور پذیری گاز نشان می‌دهد که حتی در حضور ۵ درصد از ماده سیلوکسان، هر دو عبارت عبورپذیری غشاهای PU(Ur)-POS برای گازهای مختلف O_2 ، N_2 ، CO_2 ، H_2 ، CH_4 ، H_2S و همچنین انتخاب پذیری غشاها به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. خواص غشایی پلی یورتان (اوره)-پلی-سیلوکسان بر پایه دی فنیل متان دی ایزوسیانات، پلی اترها و بیس امینوپروپیل سیلوکسان در جدول ۵ خلاصه شده است [۲۰].

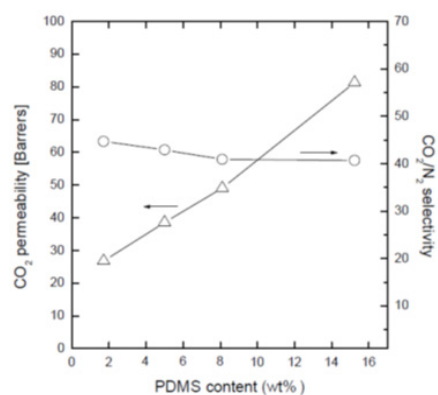
مطالعات SEM، TEM و دمای انتقال شیشه‌ای نشان می‌دهد که کوپلیمرهای PDMS/PU بر پایه پلی اتر، جدایی فاز مشخص تر از هوموپلیمرهای پلی اوره یورتان نشان می‌دهند که فقط از بخش‌های نرم جداگانه تشکیل شده است. همان طور که از جدول ۵ (نمونه‌های ۲، ۶، ۹ و ۱۲) مشخص است، افزودن مقدار کم PDMS در ماتریس‌های پلی یورتان-پلی اتر منجر به افزایش عبورپذیری و انتخاب پذیری برای گازهای $(\alpha=31-45)$ CO_2-N_2 نسبت به PU(Ur)-POS حاوی مقدار زیادی PDMS می‌شود. در همان زمان، افزودن مقدار کمی پلی اتر به فاز PDMS باعث کاهش عبور پذیری گاز در ماتریس PU(Ur) می‌شود و تأثیری در انتخاب پذیری گازهای O_2-N_2 ندارد، اما انتخاب پذیری گازهای CO_2/N_2 را افزایش می‌دهد [۲۰].

سمسارزاده و همکاران [۲۱]، غشاهای ترکیبی از پلی یورتان

تهیه کردند. نتایج نشان می‌دهد که افزودن فاز PDMS باعث افزایش نفوذپذیری گازهایی مانند CO_2 ، He (شکل ۳)، O_2 و N_2 می‌شود؛ درحالی که تأثیر کمی بر روی میزان انتخاب پذیری دارد. این امر ممکن است به دلیل محدودیت تحرک زنجیرها در حضور اجزای غیرآلی مانند شبکه سیلیس در ساختار غشا باشد. علاوه بر این، افزایش میزان سیلیس در غشاهای هیبریدی به طور قابل توجهی از کاهش انتخاب پذیری به خصوص در دمای بالا جلوگیری کند. افزایش میزان سیلیس در غشاهای هیبریدی منجر به تشکیل شبکه‌های سیلیکا شده، از این رو این اجزای معدنی، نرم شدن ماتریس آلی را از طریق حرکت بخشی حرارتی اجزای آلی محدود کرده، از کاهش فراوان انتخاب پذیری گاز جلوگیری می‌کند.

۳-۴ غشاهای پلی دی متیل سیلوکسان-پلی یورتان

در حال حاضر، غشاهای پلی یورتان (اوره)-پلی ارگانوسیلوکسان ها (PU(Ur)-POS) نیز به دلیل کاربردهای



شکل ۳ میزان عبورپذیری و انتخاب پذیری غشاهای کوپلیمر پلی دی متیل سیلوکسان-ایمید/سیلیکا [۱۹].

جدول ۵ عبورپذیری و انتخاب پذیری غشاهای پلی یورتان (اوره)-پلی سیلوکسان [۲۰].

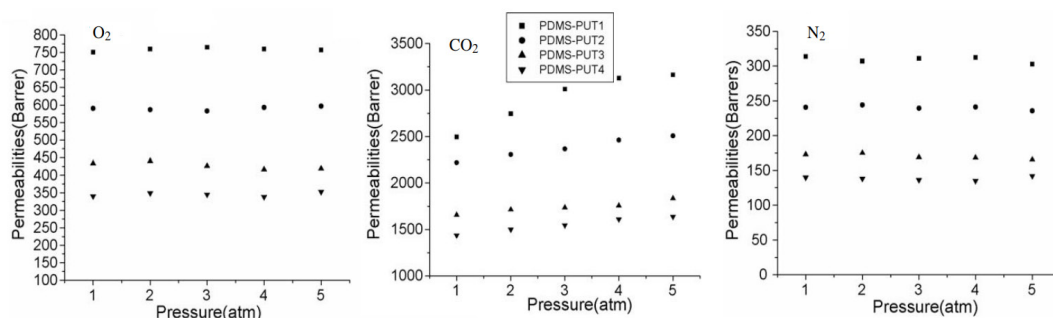
انتخاب پذیری		عبورپذیری (barrer)				
P(CO ₂)/P(N ₂)	P(O ₂)/P(N ₂)	P(CO ₂)	P(O ₂)	P(N ₂)		
۲۰/۶	۱/۹	۶۴	۶	۳/۱	PU (PTMO)	۱
۲۴/۸	۳/۱	۸۲	۱۰/۱	۳/۳	PUUr(PTMO/PDMS)	۲
۷/۶	۲/۳	۹۸۴	۲۹۲	۱/۳	PUUr(PDMS0.9 K1)	۳
۱۱/۲	۲/۳	۱۳۵۷	۲۷۶	۱/۲۱	PUUr(PDMS/PTMO)	۴
۲۲/۳	۳/۱	۳۵/۷	۴/۹	۱/۶	PU(PEO)	۵
۲۷/۴	۳/۵	۵۷/۶	۷/۳	۱/۲	PUUr(PEO/PDMS)	۶
۱۱/۵	۲/۳	۶۲۴	۱۲۷	۵۴	PUUr(PDMS/PEO)	۷
۱۶/۶	۲/۹	۳۳/۲	۵/۸	۲/۰	PU(PPO)	۸
۲۵/۲	۳/۱	۶۲/۹	۷/۸	۲/۵	PUUr(PPO/PDMS)	۹
۱۲/۱	۲/۳	۷۳۳	۱۳۸	۶۱	PUUr(PDMS/PPO)	۱۰
۴۱/۳	۵/۱	۴۶/۸	۷/۱	۱/۴	PU(EPE)	۱۱
۳۷/۳	۴/۵	۶۸/۶	۹/۴	۱/۲	PUUr(EPE/PDMS)	۱۲
۱۲/۱	۲/۴	۷۹۳	۱۵۷	۶۵/۸	PUUr(PDMS/EPE)	۱۳

حلالیت تقریباً یکسان O₂/N₂ است. مدهاوان و همکاران [۲۲] مجموعه‌ای از غشاهای PDMS-PU را بر اساس بخش نرم PDMS و بخش‌های سخت TDI، HMDI و MDI به منظور بررسی ارتباط بین ساختار و خواص انتقال گاز سنتز کردند. در شکل ۴ تغییرات میزان عبورپذیری گازهای CO₂، O₂ و N₂ با فشار در غشاهای پلی دی متیل سیلوکسان-پلی یورتان مشاهده

جدول ۶ انتخاب پذیری غشاهای مختلف در دمای ۲۵ °C و فشار ۸ bar [۲۱].

انتخاب پذیری				غشا PU(wt%)PA12- b-PTMG (wt%)
CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂	
۲۱/۵۸	۵/۸۹	۵/۱۵	۳/۶۵	۱۰۰/۰
۲۵/۶۷	۶/۹۳	۶/۰۷	۳/۷۰	۹۵/۵
۳۱/۱۹	۸/۳۱	۶/۹۹	۳/۷۵	۹۰/۱۰
۳۸/۲۵	۱۰/۱۳	۸/۰۲	۳/۷۷	۸۵/۱۵
۵۲/۷۶	۱۳/۷۷	۱۰/۲۰	۳/۸۲	۸۰/۲۰
۶۷/۰۰	۱۹/۱۴	۱۵/۷۶	۳/۵۰	۰/۱۰۰

سنتز شده (PU) بر پایه تولون دی ایزوسیانات (TDI)، پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) و پلی تترامیلن گلیکول (PTMG) با پلی آمید ۱۲-b-پلی تترامیلن-گلیکول (PA12-b-PTMG) را با استفاده از روش ریخته‌گری محلول تهیه کردند. مقایسه نتایج عبورپذیری گازها در غشاهای پلی یورتان و آمیزه‌ای (جدول ۶) نشان داد که غشاهای آمیزه‌ای از عبورپذیری بیشتری نسبت به CO₂ برخوردار هستند اما عبورپذیری کم‌تری نسبت به گازهای N₂، O₂ و CH₄ دارند و بنابراین، دارای مقادیر بالاتر انتخاب‌پذیری برای گازهای CO₂/N₂ و CO₂/CH₄ هستند. زنجیره‌های PA12-b-PTMG دارای واحدهای قطبی اکسیژن اتر هستند که می‌توانند با گاز قطبی CO₂ برهم‌کنش داشته باشند و حلالیت CO₂ را در غشاهای آمیزه‌ای PU/PA12-b-PTMG افزایش دهند به طوری که غشا آمیزه‌ای با ۲۰٪ وزنی PA12-b-PTMG بیشترین نفوذپذیری CO₂ برابر با ۱۰۵ barrer را در مقایسه با PU و سایر غشاها از خود نشان داد. در غشای آمیزه با ۲۰-۵٪ وزنی PA12-b-PTMG، افزایش انتخاب‌پذیری در گازهای (CO₂/CH₄=۱۰) و (CO₂/N₂=۵۲) مشاهده شد. درحالی‌که در انتخاب‌پذیری O₂/N₂ تغییر چندانی ایجاد نشد. دلیل این امر



شکل ۴ میزان عبورپذیری گازهای مختلف بر حسب فشار در غشای PDMS-PU [۲۲].

گاز O_2 و CO_2 در غشای ساخته شده با افزایش میزان PDMS-g-PS افزایش می یابد و در مقایسه با غشای CPVC مقادیر بالاتری از خود نشان می دهد. به عنوان مثال عبورپذیری برای گاز O_2 و CO_2 در غشاهای CPVC و PDMS-g-PS با نسبت ۱:۵ به ترتیب ۱۳ و ۲۱ بار بزرگ تر از غشاهای CPVC است. بنابر نتایج تجربی حاصل از آزمون DSC و تصاویر SEM، در غشای تشکیل شده از دو پلیمر، کاملاً جدایی مشهود است (شکل ۵) و اندازه فاز PDMS در ماتریس CPVC با افزایش میزان PDMS-g-PS در آمیزه افزایش می یابد. بنابراین گازها عمدتاً از PDMS عبور می کنند و عبورپذیری با افزایش میزان PDMS-g-PS در غشا افزایش می یابد [۲۳].

میرزایی و همکاران [۲۴] عبورپذیری گازهای CH_3 و C_3H_8 را از داخل غشاهای حاوی پیوند Si-O در زنجیره اصلی پلیمر بررسی کردند (جدول ۸). نتایج نشان داد، زمانی که گروه جانبی متصل به Si حجیم تر و دارای قطبیت بیشتر باشد، از میزان عبورپذیری کاسته می شود و زمانی که از CH_3 و C_8H_{17} به عنوان گروه جانبی استفاده می شود، بالاترین میزان عبورپذیری و انتخاب پذیری حاصل می شود [۲۴].

می شود. مطابق با شکل ۴، عبورپذیری گازهای O_2 و N_2 مستقل از فشار است. همان طور که در هر سه شکل دیده می شود مطابق با انتظار، با افزایش درصد PDMS میزان عبورپذیری گاز افزایش می یابد. دلیل این موضوع احتمالاً جدایی فازی فاز سخت و نرم حاصل از اختلاف پارامتر حلالیت و همچنین فاز PDMS توزیع شده در غشا است که مسیری با مقاومت کمتر را برای مولکول های گاز نفوذکننده ایجاد می کند. میزان انتخاب پذیری با تقسیم میزان عبورپذیری گازها در دما و فشار یکسان حاصل می شود. میزان انتخاب پذیری CO_2/N_2 با افزایش فشار افزایش می یابد اما در مورد O_2/N_2 میزان انتخاب پذیری، مستقل از فشار است [۲۲]. انتخاب پذیری برای جفت گازهای O_2/N_2 غشاهای سنتز شده در محدوده ۲/۳-۲/۵ و برای جفت گازهای CO_2/N_2 از ۸/۵ تا ۱۴/۵ است.

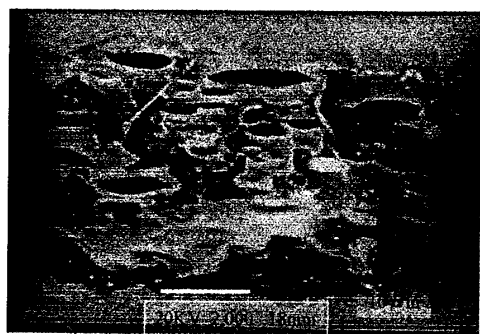
۴-۴ سایر غشاهای حاوی ساختار سیلیکونی

کیم و همکاران [۲۳] از کوپلیمر استایرن جفت شده با PDMS و آمیزه آن با CPVC (پلی وینیل کلرید کربوکسیلیک شده) برای جداسازی گازها استفاده کردند (جدول ۷). میزان عبورپذیری

جدول ۷ میزان عبورپذیری گازهای مختلف در غشای

CPVC/poly(PDMS-g-PS) [۲۳]

P_{CO_2}/P_{O_2}	P_{O_2} (barrers)	P_{CO_2} (barrers)	CPVC /Poly (PDMS-g-PS) (wt/wt)
۲/۰	۴/۲	۸/۵	۵/۱
۱/۴	۲/۹	۴/۲	۷/۱
۱/۴	۲/۷	۳/۸	۱۰/۱
۱/۴	۰/۹	۱/۳	۱۲/۱
۳/۳	۰/۲۰	۰/۶۵	۱/۰



شکل ۵ تصویر SEM غشا CPVC/poly(PDMS-g-PS) [۲۳].

جدول ۸ میزان عبورپذیری، نفوذپذیری و حلالیت گازها در غشاهای سیلوکسان [۲۴]

α_s	α_D	α_p	$P \times 10^{-2}$ (bar)		$S \times 10^{-2}$ (cm ³ .cm ⁻³ .cm Hg ⁻¹)		$D \times 10^6$ (cm ² .s)		پلیمر
			C ₃ H ₈ /CH ₄	C ₃ H ₈	CH ₄	C ₃ H ₈	CH ₄	C ₃ H ₈	
۱۴/۴	۰/۴۱	۵/۹	۸۵/۸	۱۴/۵	۸/۴۹	۰/۵۹	۱۰/۱	۲۴/۵	(CH ₃) ₂ Si-o-
۱۳/۰	۰/۳۶	۵/۶	۲۹/۶	۵/۳۴	۹/۱۰	۰/۷۰	۲/۷۲	۷/۵۹	(CH ₃)(C ₃ H ₇)Si-o-
۱۶/۳	۰/۴۰	۶/۴	۲۰/۳	۳/۱۴	۷/۸۱	۰/۴۸	۲/۶۰	۶/۵۴	(CH ₃)(C ₈ H ₁₇)Si-o-
۱۰/۵	۰/۲۸	۲/۹	۵/۸۴	۲/۰۱	۳/۷۸	۰/۳۶	۱/۵۵	۵/۵۸	(CF ₃ CH ₂ CH ₂)(CH ₃)Si-o-
۱۶/۲	۰/۲۴	۳/۹	۱/۳۹	۰/۳۶	۴/۸۷	۰/۳۰	۰/۲۹	۱/۲۲	(C ₆ H ₅)(CH ₃)Si-o-
۱۵/۸	۰/۱۶	۲/۶	۰/۲۷	۰/۱۰	۳/۶۹	۰/۲۳	۰/۰۷	۰/۴۴	(CH ₃) ₂ Si-P-C ₆ H ₄ -Si(CH ₃)-

۵ نتیجه گیری

به علت عبورپذیری زیاد نسبت به گازهای مختلف کاربردهای فراوانی در زمینه غشاها پیدا کرده‌اند. اما گزینش پذیری این غشاها پایین است و خواص فیزیکی ضعیف (مدول و استحکام پایین) دارند. بررسی مطالعات انجام شده نشان داد که استفاده از کوپلیمرهای قطعه‌ای این پلیمر با دیگر پلیمرهای شیشه‌ای با انتخاب پذیری بهتر نسبت به گازها و خواص مکانیکی (مدول و استحکام) بالاتر، ضعف‌های غشای سیلیکونی را پوشش داده، اثر هم‌افزایی در خواص و بازده غشاها ایجاد می‌کند.

مواد سیلیکونی به دلیل ویژگی‌های خاص مانند مقاومت در برابر حرارت، پایداری شیمیایی، عایق الکتریکی و ... مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند. این خواص ویژه از ساختار مولکولی منحصربه‌فرد این مواد نشأت گرفته است که برخلاف سایر پلیمرهای آلی، به طور همزمان در ساختار خود گروه‌های معدنی نیز دارند. با این مشخصات منحصربه‌فرد، کاربرد مواد سیلیکونی به طور گسترده‌ای در حال افزایش است. پلیمرهای سیلیکونی

مراجع

1. Shit S.C., Shah P.A., Review on Silicone Rubber, *Natural Academic Science Letter*, 36, 355–365, **2013**.
2. Tan X.M., Rodrigue D., A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part II: Production Techniques with Polyethylene, Polydimethylsiloxane, Polypropylene, Polyimide, and Polytetrafluoroethylene, *Polymers*, 11, 1310, **2019**.
3. Liravi F., Toyserkani E., Additive Manufacturing of Silicone Structures: A Review and Prospective, *Additive Manufacturing*, 24, 232-242, **2018**.
4. Noll W., Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, New York, **1968**.
5. Yampolskii Y., Finkelshtein E., Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers, John Wiley & Sons Ltd, USA, **2017**.
6. Hiyama T., Oestreich M., Organosilicon Chemistry: Novel Approaches and Reactions, John Wiley & Sons, Germany, **2020**.
7. Jerome R., Henriouille-Granville M., Robin J. J., Telechelic polymers: Synthesis, Characterization and Applications, *Progress in Polymer Science*, 16, 837-906, **1991**.
8. Semsarzadeh M.A., Abdollahi M., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl (Meth)Acrylates Initiated with Poly(Dimethylsiloxane) Macroinitiator: Synthesis and Characterization of Triblock Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 2423–2430, **2012**.
9. Limer A., Haddleton D.M., Amide Functional Initiators for Transition-Metal-Mediated Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 39, 1353-1358, **2006**.
10. Peng H., Cheng S., Fen L., Fan Z., Synthesis of Block Copolymers from PDMS Macroinitiators, *Polymer International*, 53, 833-837, **2004**.
11. He C., Li z., Silicon Containing Hybrid Copolymers, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, **2020**.
12. Neelova O.V., Panova T.A., Gazzaeva R.A., Koblova L.B., An Organosilicon Composition for Protection of Active Components of Electronic Products, *Polymer Science, Series D*, 12, 345–350, **2019**.
13. Fu S., Zhu M., Zhu Y., Organosilicon Polymer-derived Ceramics: An Overview, *Journal of Advanced Ceramics*, 8, 457–478, **2019**.
14. Giuseppina M., Alberto B., Guerra D., Belcari N., Medical Applications of Silicon Photomultipliers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, *Detectors and Associated Equipment*, 926, 118-128, **2019**.
15. Robb W.L., Thin Silicone Membranes-Their Permeation Properties and Some Applications, Annals of the New York Academy of Sciences, 146, 119-137, **1968**.
16. Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(Dimethylsiloxane), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38, 415-434, **2000**.
17. Ghadimi A., Sadrzadeh M., Shahidi K., Mohammadi T., Ternary Gas Permeation Through a Synthesized PDMS Membrane: Experimental and Modeling, *Journal of Membrane Science*, 344, 225–236, **2009**.
18. Ren L., Liu J., Synthesis and Gas Transport Properties of Polyamide Membranes Containing PDMS Groups, *RSC Advances*, 9, 9737-9744, **2019**.
19. Park H.B., Kim J.K., Nam S.Y., Imide-Siloxane Block Copolymer/Silica Hybrid Membranes: Preparation, Characterization and Gas Separation Properties, *Journal of Membrane Science*, 220, 59-73, **2003**.
20. Park H.B., Kim C.K., Lee Y.M., Gas Separation Properties of Polysiloxane /Polyether Mixed Soft Segment Urethane Urea Membranes, *Journal of Membrane Science*, 204, 257-269, **2002**.
21. Vakili E., Semsarzadeh M.A., Ghaleil B., Khoshbin M., Nasiri N., Characterization and Gas Permeation Properties of Synthesized Polyurethane -Polydimethylsiloxane/Polyamide -12b-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes, *Silicon*, 8, 75–85, **2016**.
22. Madhavan K., Reddy B., Poly(dimethylsiloxane-urethane) Membranes: Effect of Hard Segment in Urethane on Gas Transport Properties, *Journal of Membrane Science*, 283, 357–365, **2006**.
23. Kim H.J., Jeong Y.S. Lee Y.S., Membranes Composed of Carboxylated Poly (vinylchloride) and Poly(dimethylsiloxane)-graft-polystyrene: Preparation and Gas Permeability, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 5, 69-73, **1999**.
24. Mirzaee H., Mirzaee F., Modeling and Simulation Gas Separation by Membrane of Poly Dimethyl Siloxane, *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 24, 35–43, **2012**.

