Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian), Vol. 28, No. 5, 421-436 December 2015-January 2016 ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

Fabrication of Polyethersulfone-Based Symmetric Membrane by Applying Pause Stage in Coagulation

Mohammad Vahedi¹, Jalal Barzin^{1*}, and Mojegan Kowsari²

1. Department of Biomaterials, Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute,

P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

2. Department of Biotechnology, Agriculture Biotechnology Researches Institute of Iran,

P.O. Box: 31535-1897, Karaj, Iran

Received: 2 March 2015, accepted: 20 June 2015

ABSTRACT

hase inversion is a common method for preparation of polymeric membranes. It is noticeable that most of the membranes prepared by this method have an asymmetrical structure. In this type of membranes, separation of particles occurs only by top dense layer in a high operating pressure. On the other hand, the separation process using symmetric membranes containing surface pores occurs on the top surface and in the depth of the membrane at lower operating pressure. In this research, preparation of polyethersulfone-based membranes was performed through the phase inversion method by dimethylacetamide as a solvent and water as the nonsolvent. Changing the coagulation conditions by applying one pause stage in an environment with the precise control of temperature and humidity, along with using polyvinylpyrrolidone as a hydrophilic additive, were attempted in order to control the porosity and structural changes of the membrane. Scanning electron microscopy (SEM) images, bubble point test, porosity, and mean pore radius measurements were used to study the structure of the prepared membranes. The performance of the membranes was evaluated by pure water permeation test and elimination of bacteria from cell culture medium. The results obtained illustrate that the implemented method is capable of preparation of membranes with symmetrical structure and pore diameter less than 0.4 µm featuring acceptable pure water flux and bacteria removalability. It was also observed that increase in the concentration of polyvinylpyrrolidone additive leads to an increase in porosity, permeation and pore size of the membrane samples. On the other hand, the tensile strength and elongation-at-break of the membrane samples were reduced upon increasing in polyvinylpyrrolidone concentration.

(*)To whom correspondence should be addressed. E-mail: j.barzin@ippi.ac.ir

Keywords:

membrane, polyethersulfone, symmetrical structure, phase inversion, two-stage coagulation

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

ساخت غشای متقارن برپایه پلیاترسولفون با استفاده از اعمال مرحله توقف در انعقاد

محمد واحدى'، جلال برزين'*، مژگان كوثري'

۱– تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلیمرهای زیستسازگار، صندوق پستی ۱۱۲–۱٤۹۷۵ ۲– کرج، پژوهشکده بیوتکنولوژی کشاورزی ایران، گروه بیوتکنولوژی، صندوق پستی ۱۸۹۷–۳۱۵۳۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۱، پذیرش: ۱۳۹٤/۳/۳۰

سال بیست و هشتم، شماره ۵. صفحه ۴۳۶–۴۲۱، ۴۳۴ ISSN: 1016-3255 Online ISSN: 2008-0883

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

چکيده

وارونگی فازی، روشی متداول برای ساخت غشاهای پلیمری است و اغلب غشاهای ساخته شده به این روش، ساختار نامتقارن دارند. جداسازی ذرات در این نوع غشاها با لایه متراکم سطحی و در فشار عملکردی زیاد انجام می شود. از سوی دیگر، در غشاهای متقارن دارای حفرههای سطحی، جداسازی افزون بر سطح، در عمق غشا و فشار عملکردی کمتر انجام می شود. در پژوهش حاضر، ساخت غشاها بريايه يلى اترسو لفون با استفاده ازحلال دى متيل استاميد و ضدحلال آب به روش وارونگی فازی انجام شد. برای کنترل تخلخل و تغییر ساختار غشا از افزودنی آبدوست پلی وینیل پیرولیدون و نیز تغییر شرایط انعقاد، با اعمال یک مرحله توقف در محیطی با کنترل دقیق دما و رطوبت استفاده شد. برای بررسی ساختار غشاهای تهیه شده، تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی پویشی، آزمونهای نقطه حباب، تعیین تخلخل و تعیین شعاع متوسط حفرهها به کار گرفته شد. همچنین، عملکرد غشاها با استفاده از محاسبه تراوایی آب خالص و انجام آزمون حذف باکتری از محیط کشت سلول ارزیابی شد. نتایج حاصل نشان داد، با استفاده از روش انعقاد اجرا شده در این پژوهش، میتوان به غشاهایی با ساختار متقارن، حفرههایی با قطر كمتر از ν/۴ μm، تراوایی مناسب آب خالص و قابلیت حذف باکتری دست یافت. همچنین مشاهده شد، افزایش غلظت افزودنی پلیوینیل پیرولیدون موجب افزایش تخلخل، تراوایی و اندازه حفرههای نمونههای غشایی میشود. از سوی دیگر، استحکام کششی و نیز ازدیاد طول تا پارگی نمونههای غشايي با افزايش غلظت افزودني يلي وينيل يير وليدون كاهش يافته است.

واژههای کلیدی

غشا، پلیاترسولفون، ساختار متقارن، وارونگی فازی، انعقاد دومرحلهای

* مسئول مكاتبات، پيامنگار: j.barzin@ippi.ac.ir

مقدمه

فرایندهای متداول جداسازی معمولاً پرهزینه و انرژی بر بوده و در برخی شرایط موجب بروز مشکلات زیست محیطی می شوند. در فرایندهای غشایی، جداسازی معمولاً بدون تغییر فاز در خوراک و محصول انجام می شود و بدون صرف انرژی زیاد، محدوده گسترده ای از جنس و ابعاد ذرات قابل جداسازی هستند [۳-۱]. غشاهای استفاده شده در صنعت از مواد مختلف و با ساختارهای گوناگون تهیه می شوند که در این میان، پلیمرها از مهم ترین مواد برای ساخت غشاها به شمار می آیند. غشاهای ساخته شده از پلیمرهایی چون سلولوز استات، پلی آکریلونیتریل، پلی آمید، پلی ایمید، پلی وینیل الکل، تفلون، پلی سولفون و پلی اتر سولفون به طور گسترده در تصفیه آب، صنایع لبنی، فرایندهای پتروشیمیایی، پیل های سوختی و انواع

پلی اترسولفون (PES) از مهم ترین مواد پلیمری است که به دلیل داشتن خواص مطلوبی از قبیل مقاومت اکسایشی، گرمایی و آبکافتی و نیز خواص مکانیکی مناسب، به تنهایی یا با استفاده از افزودنی های متداولی همچون پلی وینیل پیر ولیدون (PVP) به طور گسترده در انواع فرایندهای جداسازی غشایی در پزشکی و صنعت استفاده شده است [۱۰–۱۱].

غشاهای پلیمری بهطور کلی از دو ساختار اصلی پیروی میکنند. غشایی که اندازه و ساختار حفرهها در عمق آن، از یک سمت به سمت دیگر تغییر شایان توجهی نکند، متقارن و غشایی که اندازه و ساختار حفرهها در آن از یک سمت غشا به سمت دیگر تغییر یابد، غشای نامتقارن نامیده می شود. غشاهای نامتقارن شامل یک لایه نازک چندمیکرونی به نام پوسته و یک لایه متخلخل با ضخامت بیشتر بهعنوان پایه هستند [17].

از فرایندهای مهمی که در شکل دهی غشاهای پلیمری به طور گسترده استفاده می شود، انعقاد محلول های پلیمری طی پدیده وارونگی فازی است [۱۸]. انعقاد عبارت از جامد شدن محلول پلیمری در اثر حذف حلال و شکل گیری ریز ساختارهای ویژه است. حلال موجود در محلول پلیمری به روش های مختلفی قابل خروج از محلول است که تغییر دما، تبخیر حلال یا افزودن ضدحلال به محلول پلیمری از این قبیل است. اما آنچه اینجا از فرایند انعقاد مدنظر است، فرایندی است که در آن محلول پلیمری درون حمام انعقاد در مجاورت ضدحلال قرار گرفته و در پی آن با جابه جایی حلال و ضد حلال، پلیمر ته نشین می شود. سهولت شکل دهی به محلول پلیمری، نیاز نداشتن به تجهیزات گران قیمت و تهیه منحصر به فرد برخی محصولات از عواملی است که شکل دهی غشاهای پلیمری به روش انعقاد را توسعه داده است [۱۹].

برای دستیابی به انواع ساختارهای غشاهای پلیمری با کاربردهای مختلف، در فرایند ساخت و انعقاد محلول پلیمری، عوامل مؤثری وجود دارد که با تغییر و کنترل هدفمند هر یک از آنها می توان متناسب با کاربرد مدنظر به ساختارهای مشخصی دست یافت. از این عوامل می توان به غلظت پلیمر پایه و نیز نوع و غلظت افزودنی استفاده شده در محلول پلیمری، دما و محتویات حمام انعقاد اشاره کرد.

Stropnik و همکاران [۲۰،۲۱] مطالعات جامع و گستردهای را روی ساختار و شکلشناسی غشا تشکیل شده با فرایند وارونگی فازی انجام دادهاند. آنها در گزارشهایی ساختارهای غشاهایی چون پلی سولفون، سلولوز استات، پلی یورتان و پلی متیل متاکریلات را معرفی کرده و اثر غلظت پلیمر و ضخامت فیلم پلیمری را بر نحوه تشکیل حفرهها بررسی کردند.

سلجوقی و همکاران [۲۲] غشای نامتقارن برپایه سلولوز استات (CA) (وزن مولکولی O۲۰۰۰ g/mol) را به روش وارونگی فازی و با استفاده از حلال NMP، ضدحلال آب و افزودنی PVP با وزن مولکولی Iorov g/mol تهیه کرده و پس از بررسی شکل شناسی غشا، اثر تغییر دمای حمام انعقاد و غلظت افزودنی را بر ساختار آن بررسی کردند. آنها دریافتند، افزایش غلظت PVP از ۲۰ تا /۳ موجب افزایش حفرههای سطح مقطع غشا و نیز تراوایی آب خالص می شود و افزایش بیشتر PVP از /۳ تا /۲ موجب کاهش حفرههای سطح مقطع غشا و در پی آن تراوایی آب خالص می شود. آنها در استفاده کرده و مباحتارهای به دست آمده را بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزایش غلظت PEG از ۲۰ تا /۲۰ موجب تشکیل حفرههای نشان داد، افزایش علظت PEG از ۲ تا /۱۰ موجب تشکیل حفرههای نشان داد، افزایش ملطت OT از ۱۰ موجب تشکیل حفرههای استفاده کرده و مباحتارهای به دست آمده را بررسی کردند. نتایج

Ahmed و همکاران [۲٤] برای ساخت غشای نامتقارن PES از ترکیب حلالهای DMF و استون استفاده کردند. بدین منظور از روشهای وارونگی فازی و ضدحلال آب بهره بردند. همچنین، آنها از لیتیم کلرید (LiCl) بهعنوان افزودنی استفاده کردند که این موضوع قابلیت تراوایی آب خالص از غشا را افزایش داد.

برزین و همکاران [۱۳–۱۱] اثر غلظت پلیمر و افزودنی PVP و نیز تغییر شرایط حمام انعقاد را بر شکل شناسی و کارایی غشا با کاربرد همودیالیز بررسی کردند. آنها تراوایی اوره، اوریک اسید و کراتینین از غشا را بررسی کرده و غلظت این سموم را به روش های استاندارد در آزمایشگاه تشخیص پزشکی معین کردند. همچنین مشاهده کردند، با افزایش غلظت PES، ساختار کانالمانند در مقطع غشا به ساختار انگشتمانند تبدیل می شود. با افزایش بیشتر غلظت PES محمد واحدی و همکا*ر*ان

اندازه و تعداد حفرههای انگشتمانند در غشا کاهش یافته و موجب ایجاد ساختار اسفنجمانند بیشتری میشود. افزون بر این، استفاده از افزودنی PVP، موجب افزایش اندازه و تعداد حفرههای کانالمانند و انگشتمانند شده و نیز آبدوستی غشا شد. این موضوع به افزایش سرعت تبادل حلال و ضدحلال به دلیل وجود PVP نسبت داده شد. همچنین اشاره شد، PVP بهعنوان پلیمر حفرهزای انحلال پذیر در آب به شکل گیری غشاهایی با منافذ کانالمانند و انگشتمانند بیشتر و بزرگ تر منجر میشود. با افزایش بیشتر PVP ساختار غشا از حالت کانالمانند به انگشتمانند تغییر یافت و در ادامه به افزایش وجود ساختار اسفنجی منجر شد. این موضوع به افزایش گرانروی محلول پلیمری نسبت داده شد که موجب کاهش سرعت تبادل حلال و ضدحلال میشود.

و همکاران [۲۵] برای تولید غشا از CA در حلال استون، به روش مشابهی کار کرده و در آن از CO ابربحرانی بهعنوان ضدحلال استفاده کردند. سپس اثر غلظت پلیمر، فشار و دمای CO₂ ابربحرانی را روی شکل شناسی غشاهای حاصل تحلیل و بررسی کردند. آنها مشاهده کردند، چگالی بیشتر CO₂ که با افزایش فشار یا کاهش دما ایجاد می شود، همراه با غلظت کم CA، فرایند وارونگی فازی را تسریع کرده و اندازه حفرههای غشا را افزایش می دهد.

Temtem و همکاران [۲٦] غشای متقارن برپایه پلی سولفون (PS) را با بهکارگیری روش وارونگی فازی با استفاده از حلالهای مختلف و گاز CO₂ به عنوان ضدحلال تهیه کردند که از نظر تجهیزات لازم در مقایسه با روش بهکار رفته در پژوهش حاضر، پرهزینه و دشوار است. آنها در بررسی اثر نوع حلال بر ساختار غشا مشاهده کردند، تراوایی آب خالص با افزایش اندازه مولکولی حلال، افزایش مییابد.

Li و همکاران [۲۷،۲۸] با استفاده از افزودنی PEG به روش مشابه استفاده شده در پژوهش حاضر، یعنی تلفیق جدایی فاز با بخار ضدحلال و سپس غوطهوری در ضدحلال در فاز مایع، موفق به تهیه غشای پلیاترسولفونی با ساختار متقارن شدند. آنها مشاهده کردند، با افزایش غلظت این افزودنی، تراوایی آب خالص و نیز اندازه حفرهها در غشاهای ساخته شده، افزایش یافته است.

در پژوهش حاضر هدف، پیش بینی اثر پارامترهای مختلف فرایندی بر تغییر ساختار غشای نهایی یا به عبارت دیگر مهندسی ساختار غشاست که در آن بتوان از روشی نهچندان پیچیده به ساخت غشایی تکلایه با ساختار متقارن برپایه PES دست یافت تا با آن غشا بتوان ذراتی همچون باکتری را از محیط کشت سلول جداسازی کرد. برای دستیابی به این هدف، با استفاده از محلولهای پلیمری برپایه PES و DMAc و تعبیه یک مرحله توقف قابل کنترل پیش از انعقاد نهایی غشا، انواع ساختارهای غشا از نامتقارن تا متقارن حاصل شد.

تجربى

مواد

پلی اترسولفون (PES) با وزن مولکولی PMOI محصول شرکت BASF آلمان بهعنوان پلیمر پایه برای ساخت غشا استفاده شد. پلی وینیل پیرولیدون PVP K17 ساخت شرکت ره آورد تأمین ایران به عنوان افزودنی، حلال دی متیل استامید (DMAc) با خلوص ٪۹۹/۰ از شرکت DaeJung کره به عنوان حلال و آب مقطر به عنوان ضد حلال استفاده شد.

دستگاهها

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، مدل \/VEGA 3 SBH TESCAN, Brno ساخت جمهوری چک برای تصویربرداری از سطح مقطع و سطح نمونهها استفاده شد. دو مجموعه دستساز برای اندازه گیری تراوایی، انجام آزمون حذف باکتری و نیز تعیین فشار نقطه حباب و دستگاه آزمون کشش سنتام مدل STM-20 ساخت ایران برای بررسی خواص مکانیکی نمونهها به کار گرفته شد.

روشها ساخت غشا

غشاهای استفاده شده در این پژوهش به روش ریخته گری محلولهای پلیمری و روش وارونگی فازی تهیه شدند. بدین منظور، ابتدا محلولهای پلیمری با غلظتهای وزنی ۱۲ و ٪۱۰ از پلیمر PES و در مرحله وجود افزودنی با غلظتهای ۵، ۷/۵ ۱۰ و ٪۱۰ از از ۲۲/۵ در حلال DMA تهیه شده و بهمدت ۲۴ روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند. سپس، محلولهای آماده شده برای حبابزدایی بهمدت ۲۴ در گرمخانه خلأ قرار داده شدند تا وجود حباب در محلول ریخته گری باعث سوراخدارشدن و ایجاد ضایعه در غشا نشود. پس از تهیه محلولی همگن، شفاف و بدون حباب از پلیمر، لایهای یکنواخت و نازک از فیلم پلیمری با ضخامت ۳۳ روی صفحههای شیشهای کاملاً مسطح به وسیله فیلمکش دستی از جنس استیل مدل Bird wide ساخت انگلستان تهیه شد.

پس از شکل دهی محلول پلیمری روی سطح شیشه به شکل فیلمی نازک و یکنواخت، از دو روش برای جامد کردن و ساخت غشا استفاده شد. بخشی از فیلمهای پلیمری ریخته گری شده، به طور مستقیم و بدون تأخیر زمانی، در حمام انعقاد حاوی ضد حلال آب مقطر قرار گرفتند. مجموعه دیگری از فیلمهای پلیمری، پیش از ورود به حمام انعقاد، به مدت معین ۵، ۱۰ و min ۲۰ در محیطی با شرایط

دمایی و رطوبتی کنترل شده قرار گرفته و پس از طی شدن این زمان ماند، وارد حمام انعقاد شدند. این موضوع با هدف تعیین و کنترل ساختار شکل شناسی غشاها انجام شد. پس از اتمام فرایند انعقاد و تشکیل غشاهای جامد صفحهای پلیمری، این غشاها به محیط دیگری حاوی آب مقطر منتقل شده و پس از h ۲۶ از آن خارج و با هدف خشککردن نمونهها، هر یک بهمدت h ۲۶ میان دو کاغذ صافی نگهداری شدند [۲۹].

بررسی شکلشناسی با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

برای بررسی ساختار غشاهای ساخته شده، از روش تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. برای انجام این آزمون، بخشی از غشاهای ساخته شده، درون ظرفی حاوی نیتروژن مایع قرار گرفت، پس از گذشت مدت زمانی معین با استفاده از دو انبرک، غشاهای مدنظر درون نیتروژن مایع شکسته شده و سطح مقطع بدون نقص آن حاصل شد. سپس، سطح مقطع غشاها روی نگهدارندههای ویژه دستگاه قرار گرفت و پس از پوشش دهی طلا، تصویربرداری از سطح مقطع انجام شد. برای بررسی سطح نمونهها، پس از قراردادن بخشی از سطح غشا روی نگهدارندههای دستگاه و پوشش دهی طلا، تصویربرداری از سطح به طور مجزا انجام شد.

تعيين تخلخل

اندازه گیری تخلخل به روش وزنسنجی و با استفاده از معادله (۱) انجام شد:

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{\rho_w \times A \times I} \tag{1}$$

در این معادله، m_1 وزن غشا در حالت مرطوب (g), m_2 وزن غشا در حالت خشک (g), p_{γ} چگالی آب (³-(-94 g cm³)). A سطح مؤثر غشا (²m) و 1 ضخامت غشاست (m) [۲۷]. برای انجام این آزمون، از نمونههای غشایی قطعاتی با ابعاد ²m ۱×۱ بریده شده و به کمک ترازوی رقمی با دقت g ۲۰۰۰، وزن هر قطعه در حالت خشک اندازه گیری شد. در مرحله بعد، قطعات مزبور بهمدت سه روز در آب مقطر قرار داده شدند. پس از طی این مدت، نمونهها کاملاً در آب غوطهور شده و رنگ آنها از سفید مات به حالت نیمه شفاف درآمد. سپس، نمونههای مرطوب از آب خارج شده و با کاغذ صافی، به آرامی آب روی سطح و پشت آنها خشک و به کمک ترازو وزن مرطوب هر قطعه اندازه گیری شد. این آزمون روی سه قطعه از هر نمونه انجام و میانگین نتایج گزارش شد.

تعيين فشار نقطه حباب

آزمون نقطه حباب برای اندازه گیری قطر بزرگترین حفره موجود در غشا، بهکار گرفته شد. در این آزمون رابطه قطر حفره (r) و فشار نقطه حباب (ΔP) طبق معادله (۲) تعریف می شود:

$$\Delta P = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \tag{Y}$$

در این معادله، γ کشش سطحی مایع آزمون و θ زاویه تماس مایع آزمون و سطح جامد است [۳۰]. در این پژوهش، از آب مقطر بهعنوان مایع آزمون استفاده شد. برای انجام آزمون، از مجموعهای دستساز مطابق با طرح موجود در شکل ۱ استفاده شده است. این آزمون روی سه قطعه از هر نمونه انجام و میانگین نتایج گزارش شد.

همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، جریان گاز نیتروژن به مخزن نگهداری غشا متصل شده و با افزایش تدریجی فشار، گاز از سطح زیری بر غشا اعمال می شود. این افزایش تدریجی فشار تا زمانی ادامه می یابد که اولین جریان حباب پایدار، درون ستون مایع روی غشا مشاهده شود. در این حالت، فشار گاز نیتروژن ثبت شده، به عنوان فشار نقطه حباب درنظر گرفته می شود. با جایگزینی این فشار در معادله (۲)، قطر بزرگترین حفره موجود در غشا محاسبه می شود.

تعيين شعاع متوسط حفردها

شعاع متوسط حفرهها به روش سرعت فیلترکردن اندازهگیری شد. در این روش شعاع متوسط حفرهها (r_m) طبق معادله Guerout-Elford-Ferry (معادله ۳) محاسبه شد:

$$r_{\rm m} = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta lQ}{\varepsilon.A.\Delta P}}$$
 (*

در این معادله، η گرانروی آب (Pa.s ^{٤-} ۱۰^{-۱} ×۱۰۹)، ε تخلخل غشا، l ضخامت غشا (m)، ΔP فشار عملکردی آزمون و Q/A شار آب



محمد واحدى و همكاران

خالص عبوری از غشاست [۲۸].

خواص مكانيكي

خواص مکانیکی نمونههای غشایی تهیه شده، با آزمون کشش بررسی شد. این آزمون با سرعت کشش ۱۰ mm/min در دمای ۲۰°۲ انجام شد و نتایج گزارش شده برای هر نمونه، میانگین نتایج حاصل از تکرار آزمون روی سه قطعه از آن نمونه است.

تعیین مقدار تراوایی آب خالص

ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده، با استفاده از آزمون تراوایی و محاسبه شار تراوایی از غشا، از معادله (٤) انجام شد:

$$PWP = \frac{Q}{A \times T}$$
(£)

در این معادله، Q حجم آب خالص عبوری (L)، A سطح مؤثر غشا (m²) و T زمان عبوردهی (h) است [۲۷]. برای انجام این آزمون، از آب دوبار تقطیر و یک سلول غشایی انتها بسته استفاده شد که با اتصال به مخزن گاز نیتروژن و اعمال فشار MPa //۰، مقدار شار آب خالص عبور کرده از غشا در مدت زمانی معین، محاسبه شد. طرح سامانه غشایی مزبور، در شکل ۲ نشان داده شده است.

آزمون حذف باكترى

برای بررسی عملکرد نمونههای غشایی در جداسازی ذرات، فرایند فیلترکردن با هدف حذف باکتری از محیط کشت سلول آلوده انجام شد. این آزمون مشابه با آزمون تراوایی آب خالص، با استفاده از سامانه غشایی انتها بسته (شکل ۲) انجام شد. ابتدا غشاهای مدنظر درون سامانه غشایی قرار گرفته و کل مجموعه با استفاده از اتوکلاو



شکل ۲- نمای کلی مجموعه اندازهگیری شار.

در دمای ۲۰° ۲۰۱ و فشار ۲۸ bar ۱/۲ بهمدت min ۲۰ سترون شد. سپس، ۲۰۰ از محیط کشت سلول آلوده به باکتری در ستون مایع ریخته و با اعمال فشار گاز نیتروژن، فرایند فیلترکردن انجام شد. محصول فرایند در محفظه های سترون جمع آوری شد. در مرحله بعد، محفظه های سترون بهمدت ۸ ۸ به انکوباتور با دمای ۲۰°۵ انتقال معنف مقدار ۵ m۵ از محیط کشت آلوده به باکتری، بدون فیلترکردن به عنوان کنترل مثبت آزمون و مقدار ۳۵ م از محیط کشت آلوده به باکتری پس از فیلترکردن با استفاده از فیلتر تجاری به عنوان کنترل منفی آزمون درنظر گرفته شد و همراه سایر نمونه ها به انکوباتور انتقال یافتند. وجود و رشد باکتری در محیط کشت های فیلتر شده مشاهده و ثبت تغییر یا تغییر رنگ ظاهری نمایان می شود. برای مشاهده و ثبت تغییر یا تغییرنکردن رنگ آنها از عکس برداری با دوربین رقمی استفاده شد.

نتايج و بحث

تصاویر SEM غشاهای ۱۲ و ٪۱۵ وزنی از PES که به روش انعقاد بدون تأخير تهيه شدند، در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر سطح مقطع غشاها در شکل ۳ مشاهده می شود، ساختار غشاهای بهدست آمده نامتقارن بوده که دارای لایهای نازک و فشرده در سطح و بخشی متخلخل در بخش زیری آن است. بخش متخلخل زیری حفرههای کانالمانند دارد که از زیر لایه سطحی متراکم تا انتهای غشا ادامه يافته است. اين ساختار به سبب جابهجايي سريع حلال و ضدحلال و بهعبارت دیگر وارونگی فازی سریع به دلیل غوطهوری مستقیم فیلم پلیمری در ضد حلال ایجاد شده است [۱۲]. از مقایسه تصاویر سطح مقطع در شکل های ۳-الف و ۳-ب مشاهده می شود. با افزایش غلظت پلیمر، دیواره کانالهای ایجاد شده ضخیمتر و نیز عمق حفرهها و كانالها كوتاهتر شده است. همچنين با افزايش غلظت پلیمر، فضای اسفنجمانند بیشتری در مقطع غشا مشاهده می شود (شکل ۳-ب). علت این موضوع آن است که افزایش غلظت محلول پلیمری از ٪۱۲ به ٪۱۵ باعث کندشدن سرعت جابهجایی حلال و ضدحلال در حمام انعقاد شده که حاصل آن ایجاد کانالهای کوتاهتر و دیوارههای ضخیمتر و اسفنجیتر است [۱۲]. از آنجا که ساختار غشاهای بهدست آمده نامتقارن و دارای لایه سطحی نازک و فشرده است، همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، تصویر برداری تا بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر، حفرهای را در سطح غشا نشان نداد.

28



(الف) شکل ۳- تصاویر سطح مقطع در دو بزرگنمایی و سطح غشاهای تهیه

شکل ۱- مصاویر سطح مفطع در دو بزر کنمایی و سطح عسامای مهیه شده به روش انعقاد بدون تأخیر: (الف) ٪۲۱ PES و (ب) ٪PES او

اثر اعمال تأخير در مرحله انعقاد بر ساختار غشا

با هدف تغییر ساختار و شکل شناسی غشا، روش اعمال تأخیر در فرایند وارونگی فازی و انعقاد دومر حلهای طراحی شد. در این روش، با تغییر شرایط انعقاد، سرعت و شرایط پدیده وارونگی فازی تغییر کرده و در پی آن ساختارهای جدیدی حاصل شد. بدین منظور، نمونههایی با هر دو غلظت ۱۲ و ٪۱۰ از PES پس از مرحله ریخته گری، برای سه زمان ماند ۵، ۱۰ و ۱۰۰ ، در دمای ۲۰۲±۵۵ و رطوبت نسبی ٪۲۰ درون محفظه طراحی شده، قرار داده شدند. نمونهها پس از طی شدن زمان تأخیر، از محفظه مزبور بیرون آورده شده و درون حمام ضدحلال حاوی آب مقطر، غوطهور شدند. تصاویر SEM از سطح مقطع و سطح این نمونهها به ترتیب در شکل ٤ برای نمونههای حاوی ٪۱۲ از PES و در شکل ۵ برای نمونههای ۲۵٪ PES نشان داده شده است.

همانطور که از تصاویر SEM سطح مقطع غشاها در شکل ٤

مشاهده می شود، ساختار نمونه ها با زمان های ماند ٥ و min، نامتقارن است. اما، نسبت به نمونه غشای دارای غلظت مشابه (۱۲٪ PES) که بدون توقف در محفظه رطوبتدهی تهیه شد (شکل ۳)، کانالهای موازی با ابعاد کوچکتر مشاهده می شود که با افزایش زمان ماند، این کانالها کوتاهتر شده و فضای اسفنجی میان دیوارهها افزایش یافته است. درواقع، ساختار حفرهها از ساختار کانالمانند به ساختار انگشتمانند تبدیل شده است که این موضع ناشی از کندکردن سرعت جابهجایی حلال و ضدحلال با اعمال زمان ماند در فرایند وارونگی فازی است. بررسی نمونه های حاصل از ۲۰ min ماندگاری در محيط توقف نشان داد، مدت طولاني تر تأخير باعث خروج بيشتر حلال از محلول پلیمری پیش از ورود به حمام انعقاد شده و از طرفی به علت نبود رطوبت کافی در محفظه توقف، حفرههای اولیه ناشی از ورود ضدحلال در غشا ایجاد نشده است و غشا بدون ایجاد محیط متخلخل به شکل فیلمی نازک، شفاف و متراکم، تشکیل شده است. در بررسی تصایر SEM از سطح غشاها، به دلیل تراکم لایه سطحی، تا بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر حفرهای مشاهده نشد.

مقایسه تصاویر سطح مقطع نمونه ها در شکل ۵ با نمونه های حاوی ۱۳٪ از PES که با شرایط عملیاتی مشابه تهیه شدند (شکل ٤) نشان داد، نمونه های تهیه شده در زمان های ماند ۵ و min ۱۰، با هر دو غلظت ۱۲ و ۱۵٪ از PES ساختاری نامتقارن دارند، اما ضخامت دیواره کانال ها و حفره ها به دلیل افزایش غلظت پلیمر در نمونه های حاوی ٪۱۰ از PES بیشتر شده است. همچنین بررسی تصاویر شکل ۵ نشان داد، ساختار غشا با افزایش زمان ماند، از کانال های باز به کانال های بسته و حفره های انگشتی و پس از آن به حفره های اشکمانند تغییر شکل داده و نیز انگشتی و پس از آن به حفره های اشکمانند تغییر شکل داده و نیز مانند نمونه متشکل از ٪۲۲ PES که با شرایط فرایندی و زمان ماند مشابه مانند نمونه متشکل از ٪۲۲ PES که با شرایط فرایندی و زمان ماند مشابه مانند نمونه متشکل از ٪۲۲ PES که با شرایط فرایندی و زمان ماند مشابه مانند نمونه متشکل از ٪۲۲ PES که با شرایط فرایندی و زمان ماند مشابه و شفاف ایجاد شده است. بررسی تصایر MES از ساختار نامتخلخل، متراکم و شفاف ایجاد شده است. بروسی تصایر MES از ساختار نامتخلخل، متراکم ای PES (شکل ۵) نیز مشابه نمونه های ٪۲۱ (شکل ٤) تا بزرگنمایی و شفاف ایجاد شده است. برایم ندان داد، از کانان نداد.

با هدف تغییر در شرایط تأخیر، در مرحله بعد دمای محیط ماند در ۲°C±٤۵ ثابت نگه داشته شده و رطوبت نسبی تا مقدار ٪۷۰ افزایش یافت. تصاویر SEM بهدست آمده از نمونههای دارای ۱۲ و ٪۱۰ از PES تهیه شده در این شرایط، به ترتیب در شکلهای ۲ و ۷ نشان داده شده است.

بررسی تصاویر گزارش شده در شکل ۲ نشان داد، با افزایش رطوبت نسبی و در نتیجه فراوانی مولکولهای آب در محفظه رطوبتدهی،



(ب)

(الف)

شکل ٤- تصاویر سطح مقطع در دو بزرگنمایی و سطح غشاهای تشکیل شده از ٪PES ۱۲، با دمای ۲°۲±٤۵ و رطوبت نسبی ٪۲۰ در محیط تأخیر، در زمانهای ماند: (الف) min ۵، (ب) ۱۰ min و (ج) ۲۰ min.

> ذرات بخار آب بهطور گسترده در میان زنجیرهای پلیمری پخش شده و بهعنوان هستهای برای ایجاد حفرهها نقش ایفا میکند. اما در زمان تشکیل این حفرهها، کمبودن غلظت پلیمر (٪۱۲)، باعث کاهش سهم فاز غنی از پلیمر در فرایند وارونگی فازیی شده و در هر سه زمان ماند ۵، ۱۰ و ۲۰ min، غشاهایی با ساختارهای بسیار متخلخل ایجاد

شد که حفرههای نسبتاً بزرگی روی سطح آنها مشاهده شد. این نمونهها با توجه به نداشتن استحکام کافی، حتی در جابهجایی غشا، برای کاربرد بهعنوان فیلتر مناسب نبودند.

(ج)

با توجه به تصاویر گزارش شده از نمونههای تشکیل شده از ۲۵٪ PES در شکل ۷ مشاهده میشود، ساختار نمونهها نسبت به



(ب)

(الف)

شکل ۵– تصاویر سطح مقطع در دو بزرگنمایی و سطح غشاهای تشکیل شده از ٪PES ۱۹، با دمای ۲°C±٤٤ و رطوبت نسبی ٪۲۰ در محیط تأخیر، در زمان های ماند: (الف) min ۵، (ب) ۱۰ min و (ج) ۲۰

> نمونههای با غلظت مشابه که در دمای ۲°C±2 و رطوبت نسبی شرایط مشابه (شکل ٦) تغییر چشمگیری کرده است. در این حالت، حفرههای جدیدی در ساختار سطح مقطع غشا مشاهده شد که در این پژوهش، حفرههای لانه زنبوریمانند (honeycomb-like) نامگذاری

شدند. در این شرایط، ساختار جدید لانه زنبوریمانند در کل سطح مقطع غشا جایگزین ساختارهای کانالمانند شده و ساختار غشا به ساختاري متقارن تبديل شده است. با توجه به افزايش رطوبت نسبي و فراوانی مولکولهای آب در محفظه رطوبتدهی، ذرات بخار آب بهطور گسترده میان زنجیرهای پلیمری وارد شده و بهعنوان هستههای

(ج)



رایف) شکل ٦- تصاویر سطح مقطع و سطح غشاهای تشکیل شده از ۱۲٪ PES، با دمای ۲°۲±٤۵ و رطوبت نسبی ٪۷۰ در محیط تأخیر، در زمانهای ماند: (الف) min ٥، (ب) min ۱۰ و (ج) ۲۰ min.

> تشکیل حفرهها عمل کردهاند. در مقایسه با نمونههای دارای ۱۲٪ از PES (شکل ۲) با توجه به افزایش غلظت پلیمر از ۱۲٪ به ۱۰٪ و در نتیجه افزایش سهم فاز غنی از پلیمر، پس از جابهجایی حلال و ضدحلال، ساختار یکنواخت و منظمی به شکل لانه زنبوری تشکیل شده است. با توجه به تصاویر SEM سطح نمونهها در شکل ۷ مشاهده شد، تعدادی حفره روی سطح نمونهها ظاهر شده است. همچنین لایه متراکم سطحی، بسیار نازک شده و سلولهای بستهای در زیر این لایه مشاهده می شود که در صورت بازشدن، تبدیل به حفرههای سطحی می شوند.

> برای بررسی دقیق تر ساختارهای به دست آمده، خواص مکانیکی نمونه های ساخته شده با آزمون کشش بررسی شد و نتایج آن در جدول ۱ آمده است. همان طور که دیده می شود، به طور کلی با افزایش غلظت PES، استحکام کششی و از دیاد طول تا پارگی نمونه ها افزایش یافته است. این موضوع را می توان به افزایش سهم پلیمر به عنوان فاز مقاوم در برابر کشش و کاهش مقدار حفره های مقطع غشا به دلیل

افزایش غلظت پلیمر نسبت داد که با مشاهدات Al Malek و همکاران [۳۳] مطابقت دارد. در نمونههای حاوی هر دو غلظت PES که در رطوبت نسبی ٪۲۰ ساخته شدهاند، با افزایش زمان ماند استحکام کششی افزایش و ازدیاد طول تا پارگی کاهش یافته است. با توجه به تصاویر SEM این نمونهها مشاهده می شود، ساختار غشا از ساختاری با کانالهای بزرگ و باز (شکل ۳) به تدریج اسفتجی تر شده و اندازه و با کانالهای بزرگ و باز (شکل ۳) به تدریج اسفتجی تر شده و اندازه و تعداد حفرههای مقطع کاهش یافته است. ساختار این نمونهها نامتقارن است. بنابراین، لایهای متراکم دارد و همچنین زمان ماند افزایش تراکم در ساختار نمونههای نامتقارن که به واسطه افزایش زمان ماند رخ داده است، از طرفی موجب افزایش استحکام کششی و از سوی دیگر موجب بروز رفتار شکننده تر و در نتیجه کاهش از دیاد طول تا پارگی شده است. نمونههای دارای ٪۱۲ از SEP که ازدیاد طول تا پارگی شده است. همان طور که از تصاویر SEM ماختار آنها (شکل ۲) پیشبینی می شد، به دلیل ساختارهای بسیار



(الف) شکل ۷- تصاویر سطح مقطع در دو بزرگنمایی و سطح غشاهای تشکیل شده از ٪PES ۱۵، با دمای ۲°۲±٤۵ و رطوبت نسبی ٪۷۰ در محیط تأخیر، در زمانهای ماند: (الف) min ٥، (ب) min ۱ و (ج) ۲۰ min.

> متخلخل با حفرههای نسبتاً بزرگ، دارای کمترین استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نسبت به سایر نمونهها هستند. استحکام کششی نمونههای دارای ۲۰۱٪ PES که در رطوبت نسبی ۲۰۰٪ ساخته شدهاند، نسبت به نمونههای مشابه تهیه شده در رطوبت نسبی ۲۰۰٪ کم شده است، زیرا با توجه به ایجاد ساختار متقارن لانه زنبوری، ضخامت

لایه متراکم سطحی نسبت به نمونههای نامتقارن کاهش یافته است. همچنین، مطابق با روند مشاهده شده برای سایر نمونهها، استحکام کششی این غشاها نیز با افزایش زمان ماند افزایش یافته است. افزون بر این، غشاهای مزبور استحکام قابل قبولی برای حمل و نقل و استفاده برای فیلترکردن دارند. روند کاهش ازدیاد طول تا پارگی با

ازدیاد طول تا پارگی (٪)	استحکام کششی (MPa)	زمان ماند (min)	رطوبت نسبي (٪)	مقدار PES (./)
۲۱/۱±٤/٥	٤/٧٤±٠/٣١	•		
TO/E±T/V	٥/٨٧±•/•٦	٥	U.	
۱۸/۹±•/٦	$1/11\pm 1/1$	۱.	\ •	
۱ • / ٦± • / ٥	$1 \xi/V t \pm 1/\xi $	۲.		
۲۱/۱±٤/٥	٤/٧٤±•/٣١	•		
٣/٣±•/٢	۲/۷۳±۰/۰۹	٥	N.	
$\gamma/2 \pm 1/\lambda$	۳/۰۰±۰/٥٢	١.		
٣/١±٠/٩	$1/\Lambda = 1/\Lambda$	۲.		
٤٨/٥±٨/٧	٦/١١±٠/١٣	•		
37/0±7/7	٦/٨٤±•/٢٢	٥	Υ.	
3)/0±•/V	۱•/٥٨±•/١٦	9.		
\ \/Y±•/\	ν٤/λ٣±٢/λ٩	۲.		
٤٨/٥±٨/٧	٦/١١±٠/١٣	·		
۱۱/۳±۱/٤	0/11±•/٣٢		N.	
$TT/0\pm T/\Lambda$	0/WA±•/YW	۱.	v •	
۲۱/۳±۰/٥	٦/٥٤±٠/٥٦	۲.		

PES بدون وجود افزودني.	وزنی از	غلظت ۱۲ و ٪۱۵	از نمونههای با ۱	أزمون كشش ا	جدول ۱- نتايج
------------------------	---------	---------------	------------------	-------------	---------------

افزایش زمان ماند، که به دلیل افزایش تراکم رخ میدهد، تنها در نمونه با زمان ماند o min نقض شده که می توان آن را به وجود تعدادی حفره روی سطح این نمونه نسبت داد.

اثر افزودنی پلیوینیل پیرولیدون (PVP)

همان طور که در شکل های ۳ تا ۷ مشاهده شد، با تغییر عوامل مختلف، غشا با ساختارهای نامتقارن همراه با لایه سطحی فشرده (شکل های ۳ تا ٥) به سمت غشاهایی با ساختار متقارن دارای لایه سطحی با ضخامت کمتر تغییر یافت (شکل ۷). روی تمام غشاهای ساخته شده در مراحل قبل، آزمون تراوایی آب خالص در فشار های ۳/۸ انجام شد. نتایج نشان داد، در این فشار، غشاهای متقارن فاقد شار عبوری هستند و برای رسیدن به شار آب، باید فشارهای بیشتری اعمال شود. بنابراین، برای تغییر ساختار داخلی و ایجاد حفرههای سطحی در نمونههای دارای ساختار متقارن، با حفظ شرایط ساخت غشای متقارن (غلظت ٪۲۰ PES، دمای ۲۰۲±۵۵ و رطوبت نسبی ٪۷۰)، با هدف دستیابی به شار آب خالص در همان فشار عملکردی، در آمیزه

محلولهای پلیمری از افزودنی PVP K17 بهعنوان عامل آبدوست و حفرهزا [۱۳–۱۱] در چهار غلظت ۵، ۷/۵، ۱۰ و ٪۱۲/۵ استفاده شد. تصاویر SEM از ساختار سطح مقطع و سطح نمونههای مزبور در شکل ۸ نشان داده شده است.

همان طور که در این شکل مشاهده می شود، با وجود PVP در هر چهار غلظت مورد آزمون، غشاهایی با ساختار متقارن و حفره های لانه زنبوری حاصل شد که این حفره ها تراکم بیشتری نسبت به نمونه های به دست آمده با شرایط مشابه اما بدون PVP (شکل ۷) دارند. در این حالت، وجود PVP بهعنوان افزودنی آبدوست و حفره زا در محلول پلیمری، باعث جذب مولکول های بخار آب موجود در محفظه توقف در بخش گسترده و یکنواختی از زنجیرهای پلیمری می شود که این مولکول ها به عنوان هسته های فراوانی، ایجاد حفره های یکنواخت و لانه زنبوری را میسر می سازند. تصویربرداری از سطح نمونه ها که در شکل ۸ آمده، نشان داد، در ساختارهای به دست آمده با توجه به متقارن بودن ساختار غشا، لایه متراکم سطحی نسبت به حالت نامتقارن از بین رفته و این موضوع موجب پدیدارشدن حفره هایی روی سطح



شکل ۸- تصاویر سطح مقطع در دو بزرگ نمایی و سطح غشاهای تشکیل شده از ٪PES ۱۵، با دمای ۲°۲±٤۵ و رطوبت نسبی ٪۷۰ در محیط تأخیر، با غلظتهای: (الف) ٪٥، (ب) ٪٥/٥، (ج) ٪۱۰ و (د) ٪۱۲/٥ از افزودنی PVP K17.

غشا شده است. از طرفی، مشابه با نتایج کارهای گذشته برزین و همکاران در زمینه ساخت غشاهای نامتقارن پلیاترسولفونی با استفاده از افزودنی PVP [۱۳–۱۱]، با توجه به آبدوست بودن PVP، پس از خروج آن از فیلم پلیمری به حمام آب در زمان وارونگی فازی، حفرههایی روی سطح غشا ایجاد شد. این خروج باعث ایجاد ارتباط داخلی میان حفرههای لانه زنبوری و در پی آن موجب تراوایی بهتر آب خالص از غشا می شود.

مشابه با روند ارزیابی نمونههای تهیه شده در مراحل قبل، آزمون محاسبه مقدار شار آب خالص عبوری و نیز آزمون کشش برای ارزیابی خواص مکانیکی، روی نمونههای حاوی افزودنی PVP نیز انجام شد. افزون بر این، آزمونهای تعیین تخلخل، محاسبه شعاع متوسط حفرهها، تعیین نقطه حباب برای شناسایی قطر بزرگترین حفره و آزمون حذف

باکتری، بهطور اختصاصی روی نمونههای تراوا انجام شد. نتایج این آزمونها در جدول ۲ و نیز شگل ۹ نشان داده شده است.

همان طور که در جدول ۲ دیده می شود، در نمونه های غشایی تهیه شده با غلظت ثابت ٪۱۰ از پلیمر پایه، افزایش غلظت افزودنی PVP باعث افزایش تخلخل در این غشاها شده است. این موضوع به آن دلیل است که با افزایش غلظت PVP به عنوان افزودنی آبدوست و حفرهزا در محلول پلیمری، هسته های ایجاد حفره با مرکزیت PVP افزایش یافته و قابلیت حفرهزایی فیلم پلیمری بیشتر شده و درپی آن تخلخل در غشای حاصل نیز بیشتر شده است. با توجه به نتایج گزارش شده از آزمون فشار نقطه حباب و نیز تعیین شعاع متوسط حفرهها مشاهده می شود، با افزایش غلظت افزودنی آبدوست، ابعاد حفرهها اعم از قطر بزرگترین حفره اندازه گیری شده از فشار

ازدیاد طول تا پارگی (٪)	استحکام کششی (MPa)	شعاع متوسط حفرہ (μm)	شار آب خالص (L/m²h)	قطر بزرگترین حفره (μm)	تخلخل (٪)	مقدار افزودنی در غشا (٪)
۹ \/•±V/•	۸/۹۳±•/۲۱	•/••٣\±•/••••0	٩/٥٥	•/YY±•/••A	07±7	٥
$\Lambda V / \Lambda \pm \Lambda / V$	۸/•۳±•/٥٠	•/••٦\±•/•••٣	365/29	•/Y0±•/••£	٥٨±٣	V/O
$\Lambda 0/V \pm V/E$	٧/٥٣±•/•١	•/••VJ±•/•••A	$11/\Lambda\Lambda$	۰/٣٠±٠/٠١٦	10±1	١.
$\Lambda/\Psi\pm\Psi/\bullet$	٦/٧٧±٠/٧١	•/••VA±•/•••£	A4/A1	•/٣٣±•/••٦	V٠±٣	۱۲/٥

جدول ۲- نتایج ارزیابی نمونههای حاوی افزودنی PVP با غلظتهای مختلف در غشای /PES.

نقطه حباب و نیز اندازه شعاع متوسط حفرهها حاصل از معادله نقطه حباب و نیز اندازه شعاع متوسط حفرهها حاصل از معادله یافته است. این روند افزایش ابعاد حفرهها متناسب با افزایش غلظت PVP، با روند مشاهده شده در تصاویر SEM از سطح نمونههای دارای افزودنی مطابقت دارد. اما نکته حائز اهمیت آن است که محاسبات انجام شده از معادله Guerout-Elford-Ferry بر مبنای گرانروی آب، انجام شده از معادله Guerout-Elford-Ferry بر مبنای گرانروی آب تخلخل و ضخامت غشا، فشار عملکردی و دادههای شار آب خالص عبوری از غشاست. این عوامل (بهجز گرانروی آب) به ساختار ساختار لایه بیرونی غشا متفاوت است. همچنین، دادههای آزمون نقطه ساختار لایه بیرونی غشا متفاوت است. همچنین، دادههای آزمون نقطه و اولین جریان پایدار حباب گاز از مسیر پهن ترین کانال ممکن، محقق شده که به طور مشخص بزرگتر از دادههای بهدست آمده از معادله SEM محای است. همچنین، با توجه به تصاویر Math SEM



شکل ۹- نتایج آزمون حذف باکتری از نمونههای حاوی غلظتهای مختلف PVP K17: (الف) ٪۵، (ب) ٪۷/۰، (ج) ٪۱۰ و (د) ٪۱۲/۰ و نیز کنترلهای مثبت و منفی، پس از ۸ ۸ ماندن در انکوباتور.

نسبت به دادههای حاصل از آزمون نقطه حباب مشاهده می شود. این موضوع امکان پذیر است، زیرا شناسایی بزرگ ترین حفره غشا با آزمون نقطه حباب، با عبور گاز از مسیر کانال کاملی در عرض غشا انجام می شود. در حالی که ممکن است، حفره بزرگ تری در تصاویر SEM مطح غشا مشاهده شود که این حفره کانال مرتبط کاملی در سطح مقطع غشا نداشته و بنابراین در آزمون نقطه حباب مشخصهیابی نشده است. Li و همکاران [۲۷،۲۸] نیز گزارش کردند، با افزایش غلظت افزودنی PEG به عنوان پلیمر آبدوست، تراوایی آب خالص و نیز اندازه حفرهها در غشاهای ساخته شده برپایه PES، افزایش یافته است. این موضوع با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد.

همان طور که گفته شد، مطابق با نتایج جدول ۲ با افزایش غلظت افزودنی PVP شار آب خالص عبوری از غشا بیشتر شده است. این موضوع به دلیل افزایش تخلخل، بههم پیوستگی و ارتباط داخلی حفرهها، ناشی از افزایش غلظت PVP بهعنوان عامل حفرهزا در محلول پلیمری است که با نتایج حاصل از آزمون تخلخل ارائه شده در جدول ۲ و نیز نتایج دیده شده در کارهای برزین و همکارن [۱۳–۱۱] مطابقت دارد، با این تفاوت که در مقالههای آنها غشاهای تهیه شده ساختاری نامتقارن داشتند، اما در پژوهش حاضر، غشاهایی کاملاً متقارن با ساختارهای لانه زنبوری تهیه شد. با مقایسه نتایج موجود در جدولهای ۱ و ۲ مشاهده می شود، نمونههای حاوی افزودنی PVP نسبت به نمونههای فاقد افزودنی با شرایط فرایندی مشابه، از استحکام و ازدیاد طول تا پارگی بیشتری برخوردارند. این نتیجه را می توان به افزایش ارتباط داخلی حفرههای لانه زنبوری درون غشا، به دلیل استفاده از افزودنی PVP در مقایسه با نمونه فاقد افزودنی نسبت داد که با مطالعات امیری لارگانی و همکاران [۳۱] همخوانی دارد. بهنظر میرسد، افزایش ارتباط داخلی میان حفرههای لانه زنبوری درون غشا، باعث انتقال بهتر تنش و کاهش تجمع آن در میان زنجیرهای پلیمری شده و به همین دلیل افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی در این نمونهها مشاهده

غشای متقارن بر پایه پلیاترسولفون با استفاده از اعمال مرحله توقف در انعقاد

شده است. از سوی دیگر، با مقایسه نمونههای حاوی غلظتهای مختلف PVP در غلظت ثابت ٪۱۵ PES مشاهده شد، افزایش غلظت افزودنی PVP موجب ازدیاد مقدار تخلخل و حفرههای داخلی غشاها و نیز افزایش اندازه حفرههای سطحی آنها شده است. درنتیجه، این موضوع باعث کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نمونهها شده است که با مشاهدات امیری لارگانی و همکاران [۳۱] و نیز Al Malek و همکاران [۳۳] مطابقت دارد.

کارایی نمونههای حاوی PVP در حذف باکتری، با استفاده از نتایج آزمون فیلترکردن محیط کشت سلول آلوده بررسی شد (شکل ۹). همان طور که مشاهده می شود، محصول فیلترکردن نمونههای غشایی تهیه شده با هر چهار غلظت PVP، پس از گذشت ۸ ۸ استقرار در انکوباتور مانند نمونه فیلتر شده به وسیله فیلتر تجاری (کنترل منفی) هیچ تغییر رنگی نداشتند که این موضوع نشانه حذف کامل باکتری از محیط کشت سلول آلوده و نبود آنها در محصول فیلترکردن غشاهاست. در حالی که تغییر رنگ به نشانه رشد کامل باکتری در نمونه شاهد حاوی باکتری (کنترل مثبت) به خوبی مشاهده می شود. بنابراین می توان نتیجه گرفت، غشاهای متقارن حاوی PVP تهیه شده در این پژوهش، به خوبی قابلیت جداسازی باکتری از محیط کشت سلول را دارد.

نتیجه گیری

روش معمول وارونگی فازی شامل ریختهگری محلول پلیمری و

composite Membrane for Pervaporative Dehydration of Ethylene Glycol Aqueous Solution, *Polymer*, **48**, 2939-2945, 2007.

- Ranjbarzadeh-Dibazar A., Shokrollahi P., Barzin J., and Rahimi A., Lubricant Facilitated Thermo-Mechanical Stretching of PTFE and Morphology of the Resulting Membranes, *J., Membr. Sci.*, **470**, 458-469, 2014.
- Samtlebe M., Wagner N., Neve H., Heller K.J., Hinrichs J., and Atamer Z., Application of a Membrane Technology to Remove Bacteriophages from Whey, *Int. Dairy J.*, 48, 38-45, 2015.
- Akbarian-Feizi L., Mehdipour-Ataei S., and Yeganeh H., Investigation on the Preparation of New Sulfonated Polyimide Fuel Cell Membranes in Organic and Ionic Liquid Media, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 63, 149-160, 2014.
- Alavi S.A., Kargari A., Karimi M., Sanaeepur H., and Lariji S., Effects of Preparation Conditions on Morphology of Polyacry-

غوطهوری آن در حمام ضدحلال، روشی رایج برای ساخت غشاهای متخلخل یلیمری، بهویژه غشاهای پلیاترسولفونی است که اغلب ساختارهای بهدست آمده از این روش نامتقارن هستند. در پژوهش حاضر، با به کارگیری مرحله اضافی در این روش و استفاده از انعقاد دومرحلهاي، قابليت تهيه غشاهايي بريايه يلي اترسولفون با ساختار متقارن دارای حفرههای لانه زنبوریمانند ایجاد شد. همچنین، بهکارگیری عامل حفرهزای PVP بهعنوان افزودنی آبدوست، باعث ایجاد قابلیت زیاد تراوایی آب خالص در غشاهای متقارن بهدست آمده شد. نتایج حاصل از آزمونهای اندازه گیری تخلخل و تراوایی روی نمونههای دارای شار عبوری آب خالص، نشان داد، افزایش غلظت افزودني PVP از ٪٥ تا ٪١٢/٥ موجب افزايش تخلخل و ارتباط داخلی در ساختار متقارن غشا شده و در پی آن باعث افزایش مقدار شار عبوری آب خالص در این نمونهها شده است. نتایج آزمونهای نقطه حباب و اندازه گیری شعاع متوسط حفرهها و نیز مشاهده تصاویر SEM سطح نمونه های مزبور نشان داد، با افزایش غلظت PVP، قطر حفرهها تا کمتر از μm ٤/٠ افزایش یافته است. نتایج آزمون کشش از نمونههای حاوی افزودنی نشان داد، با افزایش غلظت PVP، استحکام و ازدیاد طول تا پارگی نمونهها کاهش یافته است. در نهایت، با توجه به نتایج آزمون جداسازی باکتری مشخص شد، نمونههای تراوای ساخته شده در این یژوهش، قابلیت جداسازی باکتری از محیط کشت سلول را دارند.

- Ho W.S.W. and Sirkar K.K., *Membrane Handbook*, Champan and Hall, New York, USA, 1992.
- Mulder M.H.V., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, 1996.
- Cooper A.R., *Polymeric Seperation Media*, Plenum, New York, USA, 1982.
- Praneeth K., Moulik S., Vadthya P., Bhargava S.K., Tardio J., and Sridhar S., Performance Assessment and Hydrodynamic Analysis of a Submerged Membrane Bioreactor for Treating Dairy Industrial Effluent, *J. Haz. Mat.*, 247, 300-313, 2014.
- Duan J., Pan Y., Pacheco F., Litwiller E., Lai Z., and Pinnau I., High-performance Polyamide Thin-Film-Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes Containing Hydrophobic Zeolitic Imidazolate Framework-8, *J. Membr. Sci.*, 476, 303-310, 2015.
- 6. Guo R., Ma X., Hu C., and Jiang Z., Novel PVA-Silica Nano-

مراجع

lonitrile Micro/Ultrafiltration Membrane and Its Application in Protein and Fat Separation from Milk, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 63-78, 2014.

بحمد واحدى و همكاران

- Barzin J., Madaeni S., and Mirzadeh H., Effect of Preparation Conditions on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Polyether Sulfone and Polyvinyl Pyrrolidone, *Iran. Polym. J.*, 14, 355-360, 2005.
- Barzin J., Madaeni S.S, Mirzadeh H., and Mehrabzadeh M., Effect of Polyvinylpyrrolidone on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Polyether Sulfone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3804-3813, 2004.
- Barzin J., Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Madaeni S.S., and Mirzadeh H., Characterization of Heat Treated PES-PVP Hemodialysis Membrane by Ultrafilteration and Atomic Force Microscopy, *J. Membr. Sci.*, 237, 77-85, 2004.
- Barzin J. and Sadatnia B., Theoretical Phase Diagram Calculation and Membrane Morphology Evaluation for Water/Solvent/ Polyethersulfone Systems, *Polymer*, 48, 1620-1631, 2007.
- Barzin J. and Sadatnia B., Correlation Between Macrovoid Formation and the Ternary Phase Diagram for Polyethersulfone Membranes Prepared from Two Nearly Similar Solvents, J. Membr. Sci., 325, 92-97, 2008.
- Zhao C., Xue J., Ran F., and Sun S., Modification of Polyethersulfone Membranes-A Review of Methods, *Prog. Mater. Sci.*, 58, 76-150, 2013.
- Setford S.J., A Basic Introduction ro Separation Science, Rapra Technology LTD, Shawbury, UK, 1995.
- Zhang W., Zhu Y., Liu X., Wang D., Li J., Jiang L., Jiang L., and Jin J., Salt-Induced Fabrication of Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic PAA-g-PVDF Membranes for Effective Separation of Oil-in-Water Emulsions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 856-860, 2014.
- Termonia Y., Fundamentals of Polymer Coagulation, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 33, 279-288, 1995.
- Stropnik C., Musil V., and Brumen M., Polymeric Membrane Formation by Wet-phase Separation, Turbidity and Shrinkage Phenomena as Evidence for the Elementary Processes, *Polymer*, 41, 9227-9237, 2000.
- Stropnik C., Germic L., and Zerjal B., Morphology Variety and Formation Mechanisms of Polymeric Membranes Prepared by Wet Phase Inversion, J. Appl. Polym. Sci., 61, 1821-1830, 1996.

- Saljoughi E. and Mohammadi T., Cellulose Acetate (CA)/Polyvinylpyrrolidone (PVP) Blend Asymmetric Membranes: Preparation, Morphology and Performance, *Desalination*, 249, 850-854, 2009.
- Saljoughi E., Amirilargani M., and Mohammadi T., Effect of PEG Additive and Coagulation Bath Temperature on the Morphology, Permeability and Thermal/Chemical Stability of Asymmetric CA Membranes, *Desalination*, 262, 72-78, 2010.
- Ahmed I., Idris A., and Che Pa N., Novel Method of Synthesizing Poly(ether sulfone) Membranes Containing Two Solvents and a Lithium Chloride Additive and Their Performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 1428-1437, 2010.
- Reverchon E. and Cardea S., Formation of Cellulose Acetate Membranes Using a Supercritical Fluid Assisted Process, J. Membr. Sci., 240, 187-195, 2004.
- 26. Temtem M., Casimiro T, and Aguiar-Ricardo A., Solvent Power and Depressurization Rate Effects in the Formation of Polysulfone Membranes with CO₂-Assisted Phase Inversion Method, J. Membr. Sci., 283, 244-252, 2006.
- Li J.F., Xu Z.L., Yang H., Feng C.P., and Shi J.H., Hydrophilic Microporous PES Membrane Prepared by PES/PEG/DMAc Casting Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 4100-4108, 2008.
- 28. Li J.F., Xu Z.L., and Yang H., Microporouspolyethersulfone Membranes Prepared Under the Combined Precipitation Conditions with Non-solvent Additives, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 251-257, 2008.
- Vahedi M. and Barzin J., Preparation of Symmetric Flat-sheet Membrane based on Poly(ethersulfone), Morphology and Structure Study, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, September 2014.
- Baker R.W., Membrane Technology and Applications, 2nd ed., John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2004.
- Amirilargani M., Saljoughi E., Mohammadi T., and Moghbeli M.R., Effects of Coagulation Bath Temperature and Polyvinylpyrrolidone Content on Flat Sheet Asymmetric Polyethersulfone Membranes, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 885-893, 2009.
- Al Malek S.A., Abu Seman M.N., Johnson D., and Hilal N., Formation and Characterization of Polyethersulfone Membranes Using Different Concentrations of Polyvinylpyrrolidone, *Desalination*, 288, 31-39, 2012.