

Fabrication and Investigation of Polyamine Thin Film Composite Membrane Based on Poly(2,5-benzimidazole) with High Chemical Stability

Ali Bali Eslami¹, Majid Peyravi^{1*}, Mohsen Jahanshahi¹, and Hamzeh Hosseinpour²

1. Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology,

Postal Code 4714871167, Babol, Iran

2. Nuclear Science and Technology Research Institute (NSTRI), P.O. Box 14155-1339, Tehran, Iran

Received: 28 July 2018, accepted: 4 February 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Despite the wide application of nanofiltration (NF) membranes in aqueous solutions, their potential usage in the treatment of organic solution has been considered. However, it is still a challenge to develop polymeric solvent resistant nanofiltration membranes (SRNF) that can be applied in a broad range of organic solvents. There are many polymers with high resistance to solvents such as polyimide (PI) and polybenzimidazole (PBI) which used for making ultrafiltration membrane for SRNF. Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) is a sort of polymer with similar or even better chemical structure than PBI.

Methods: At first, a high-purity poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) polymer was synthesized. In the next step, ABPBI and polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes were synthesized. TFC polyamine membranes were prepared by the interfacial polymerization (IP) of polyethylenimine and cyanuric chloride. Finally, the physical and chemical structure as well as chemical stability and membrane performance of UF and TFC membranes obtained by ABPBI polymer were evaluated and compared with those of PVDF membrane.

Findings: Chemical stability tests including solubility, gel content and swelling degree indicated much higher stability of ABPBI membrane. The swelling degree in ethanol, methanol and n-hexane for ABPBI and PVDF membranes were 0.0132, 0.175, 0.01 and 0.9, 0.808, 0.34, respectively. The water fluxes for ABPBI-PA and PVDF-PA membranes were 20 and 26 kg/m².h and the rejection for 10 ppm aqueous solution of crystal violet (CV, 408 g/mol) was 85 and 81, respectively.

Keywords:

thin film composite membrane,
poly(2,5-benzimidazole),
organic solvent nanofiltration,
polyamine top-layer,
chemical stability

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: majidpeyravi@nit.ac.ir

Please cite this article using:

Bali Eslami A., Peyravi M., Jahanshahi M., and Hosseinpour H., Fabrication and Investigation of Polyamine Thin Film Composite Membrane Based on Poly(2,5-Benzimidazole) with High Chemical Stability, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 31, 553-563, 2019.

ساخت و بررسی غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمینی بر پایه پلی (۲،۵-بنزیمیدازول) با پایداری شیمیایی زیاد

علی بالی اسلامی^۱، مجید پیروی^{۱*}، محسن جهانشاهی^۱، حمزه حسین پور^۲

۱- بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده مهندسی شیمی، کدپستی ۴۷۱۴۸۷۱۱۶۷

۲- تهران، مؤسسه تحقیقات فناوری و علوم هسته‌ای، صندوق پستی ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵

دریافت: ۱۳۹۷/۵/۶، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۱۵

چکیده

فرضیه: با وجود کاربرد گسترده غشاهای نانوفیلترکردن در محلول‌های آبی، قابلیت استفاده آن‌ها در تصفیه حلال‌های آلی نیز جالب توجه است. با وجود این، هنوز چالش توسعه غشاهای نانوفیلترکردن پلیمری مقاوم در برابر حلال به منظور استفاده در محدوده گسترده‌ای از حلال‌های آلی وجود دارد. پلیمرهای بسیاری با مقاومت زیاد در برابر حلال‌ها وجود دارند که از این میان می‌توان به پلی‌ایمید (PI) و پلی‌بنزیمیدازول (PBI) اشاره کرد که برای ساخت لایه نگه‌دارنده غشاهای مقاوم در برابر حلال استفاده می‌شوند. پلی (۲،۵-بنزیمیدازول) (ABPBI) نوعی پلیمر با ساختار شیمیایی مشابه یا حتی بهتر نسبت به پلی‌بنزیمیدازول است.

روش‌ها: ابتدا پلیمر پلی (۲،۵-بنزیمیدازول) با خلوص زیاد سنتز شد. در مرحله بعد، غشاهای ABPBI و پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) سنتز شدند. غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک (TFC) پلی آمینی با روش پلیمرشدن بین‌سطحی و از واکنش بین پلی‌اتیلن ایمین (PEI) و سیانوریک کلرید به دست آمدند. در پایان، ساختار، خواص فیزیکی و شیمیایی، پایداری شیمیایی و عملکرد غشاهای پایه و کامپوزیتی فیلم نازک حاصل از پلیمر ABPBI با غشاهای حاصل از PVDF مقایسه شدند. **یافته‌ها:** آزمون‌های پایداری شیمیایی شامل حل‌پذیری، مقدار ژل و درجه تورم حاکی از پایداری بسیار زیاد غشای ABPBI بوده است. درجه تورم در حلال‌های اتانول، متانول و نرمال هگزان برای غشای پایه ABPBI به ترتیب ۰/۱۷۵، ۰/۰۱۳۲ و ۰/۰۱۷۵ و ۰/۰۱ و ۰/۰۱ برای PVDF به ترتیب ۰/۸۰۸ و ۰/۳۴ بوده است. شار عبوری آب از غشاهای پلی آمینی ABPBI-PA و PVDF-PA به ترتیب برابر با ۲۰ و ۲۶ kg/m².h و مقدار پس‌زنی محلول آبی دارای ۱۰ ppm رنگ‌دانه بلور بنفش به ترتیب برابر ۸۵ و ۸۱٪ بود.

واژه‌های کلیدی

غشای کامپوزیتی فیلم نازک، پلی (۲،۵-بنزیمیدازول)، نانوفیلترکردن حلال آبی، لایه رویی پلی آمینی، پایداری شیمیایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

majidpeyravi@nit.ac.ir

مقدمه

نانوفیلتر کردن حلال‌های آلی (organic solvent nanofiltration, OSN) یا نانوفیلتر کردن مقاوم به حلال (solvent resistant nanofiltration, SRNF) فناوری نوپهوری برای جداسازی مولکولی در حلال‌های آلی است. SRNF فرایند غشایی زیر فشار با هدف جداسازی اجزای موجود در حلال‌های آلی با وزن مولکولی کم در محدوده ۱۲۰۰-۲۰۰ Da است [۱،۲]. این فناوری توجه پژوهشگران زیادی را در سال‌های اخیر جلب کرده است. با توجه به اینکه OSN در مقایسه با فرایندهای مرسوم از قبیل استخراج و تقطیر اثر نامطلوبی روی محیط‌زیست ندارد، کاربرد گسترده‌ای در صنایع با حجم زیاد مصرف حلال مانند داروسازی، غذایی و پتروشیمی دارد [۲،۳].

ساختار اغلب غشاهای استفاده‌شده در زمینه SRNF، کامپوزیتی فیلم نازک (TFC) است [۴،۵]. این غشاها از لایه نازکی بر پایه نگه‌دارنده متخلخل پلیمری تشکیل می‌شوند که معمولاً از نوع غشاهای فرافیلتر کردن هستند [۶]. برای ساخت غشای فیلم نازک از روش پلیمر شدن بین سطحی استفاده می‌شود. در این روش، ابتدا بستر غشا درون محلول آبی دارای مونومر آمینی غوطه‌ور می‌شود. سپس در محلول آلی دارای مونومر آلی قرار می‌گیرد. از آنجا که این دو محلول کاملاً درهم امتزاج‌ناپذیرند، در سطح مشترک این دو فاز واکنش پلیمر شدن انجام شده و لایه مترام گزینش‌پذیر تشکیل می‌شود [۷]. لایه زیری در این نوع غشاها افزون بر تعیین استحکام مکانیکی غشا، نقش بسزایی را در پایداری شیمیایی غشا نسبت به لایه رویی گزینش‌پذیر ایفا می‌کند. برای ساخت پایه نگه‌دارنده غشاهای OSN، از پلیمرهای مختلف استفاده می‌شود که از متداول‌ترین آن‌ها می‌توان به پلی‌ایمید (PI)، پلی‌بنزیمیدازول (PBI) و پلی‌آکریلونیتریل (PAN) اشاره کرد [۸-۱۱].

خواص فیزیکی و شیمیایی لایه زیری غشا را می‌توان با روش‌های مختلف بهبود داد. یکی از این روش‌ها، استفاده از مواد شیمیایی مختلف و نیز کاربرد ماتریس‌های پلیمری ترکیبی برای اصلاح و اتصال عرضی غشاست. این عملیات می‌تواند اثرهای مثبتی بر ساختار و عملکرد غشا مانند استحکام مکانیکی و شیمیایی، اندازه حفره‌ها، آب‌دوستی و بار سطحی داشته باشد. غشاهای شبکه‌ای شده شیمیایی را می‌توان برای محدوده گسترده‌ای از حلال‌ها شامل حلال‌های خورنده نظیر دی‌متیل‌فرامید (DMF)، دی‌متیل‌استامید (DMAc) و N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) استفاده کرد. Vanherck و همکاران [۱۲] غشای نامتقارن با لایه رویی مترام دارای مقاومت زیاد را در برابر حلال‌های آلی خورنده مطالعه کردند. در این مطالعه، آن‌ها با استفاده از پیوند عرضی شیمیایی بین زایلن‌دی‌آمین با غشای نامتقارن پلی‌ایمید موفق به سنتز این غشای مقاوم شدند. غشای حاصل مقاومت زیادی

را در برابر حلال‌های آلی خورنده نظیر دی‌متیل‌فرامید (DMF) و دی‌متیل‌استامید (DMAc) نشان داد [۱۲].

همچنین پیروی و همکاران [۱۳] با استفاده از اصلاح پایه نگه‌دارنده پلی‌سولفون موفق به ساخت غشای نانوفیلتر کردن کامپوزیتی فیلم نازک مقاوم در برابر حلال شدند. آن‌ها با ترکیب کوپلیمر پلی‌اتر سولفید سولفون سولفون‌دار شده با پلی‌سولفون توانستند افزون بر مقاومت شیمیایی، عملکرد غشا را نیز به‌طور شایان توجهی افزایش دهند [۱۳].

Dutczak و همکاران [۱۴] نیز با استفاده از دی‌ایزوسیانات، غشای پلی‌آمید امید شبکه‌ای شده مقاوم به حلال سنتز کردند. غشای حاصل، افزون بر استحکام مکانیکی مناسب، مقاومت شیمیایی زیادی را برابر حلال بسیار خورنده NMP داشته است [۱۴]. استفاده از پلیمرهای با پایداری شیمیایی زیاد در برابر حلال برای ساخت لایه زیری غشاها به‌عنوان گزینه دیگری در ساخت غشاهای مقاوم به حلال به‌شمار می‌آید. با توجه به پایداری ذاتی این پلیمرها، به پیوندهای عرضی در این غشاها نیازی نیست. از متداول‌ترین این پلیمرها می‌توان به پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌اتراترکتون (PEEK)، پلی‌فیلن سولفون (PPSU) و پلی‌بنزیمیدازول (PBI) اشاره کرد [۱۹-۱۵].

پلی(۵،۲-بنزیمیدازول) (ABPBI)، پلیمر آروماتیک مفیدی از خانواده پلی‌بنزیمیدازول (PBI) است که پایداری گرمایی زیاد و نیز استحکام مکانیکی مناسبی دارد [۲۰]. مونومر استفاده‌شده در سنتز ABPBI، ۴،۳-دی‌آمینوبنزوئیک اسید است که در مقایسه با مونومر (۳،۳-دی‌آمینوبنزدین) که برای سنتز PBI استفاده می‌شود، بسیار ارزان‌تر و با محیط‌زیست نیز سازگارتر است [۲۱]. ABPBI به علت حذف دو پیوند سیگما از زنجیر آن، دارای ساختار سخت‌تر و بسته‌تری نسبت به PBI است. همچنین، وجود پیوندهای هیدروژنی قوی در زنجیر آن موجب ایجاد ساختاری مستحکم و افزایش مقاومت شیمیایی آن در برابر حلال‌های قوی آلی شده است. حل‌پذیری محدود این پلیمر در حلال‌های شیمیایی کاربرد آن را در ساخت غشاهای SRNF بسیار توجیه‌پذیر می‌کند [۲۲].

در سنتز لایه رویی غشاهای TFC نیز روش پلیمر شدن بین‌سطحی و ایجاد پیوندهای عرضی قوی از جنس پلی‌آمید، پلی‌آمین و پلی‌یورتان می‌تواند لایه‌ای با مقاومت زیاد نسبت به حلال‌های شیمیایی ایجاد کند. در این راستا، استفاده از آمین‌های پلیمری مانند پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) به‌عنوان پلی‌الکترولیتی با بار مثبت و ساختار مولکولی حجیم و شاخه‌ای خواص منحصر به فردی مانند پایداری گرمایی زیاد و استحکام مکانیکی و شیمیایی مطلوب به لایه گزینش‌پذیر می‌دهد [۲۳، ۶]. از طرفی، مونومرهای آلی و مشتقات کلردار تری‌آزین مانند سیانوریک

اسید (DABA) در پلی فسفریک اسید (PPA) سنتز شد (شکل ۱). فرایند سنتز در بالن سه دهانه ۱ L انجام شد. برای اختلاط محتویات ظرف از همزن مکانیکی استفاده شد که از دهانه بالایی درون ظرف قرار گرفته بود. همچنین، گاز نیتروژن و لوله محافظ پر شده با کلسیم کلرید در سایر دهانه ها گذاشته شدند. ابتدا، مقدار ۵۰۰ g از PPA درون بالن ریخته شد. سپس، دمای ظرف با گرم کن به 170°C رسانده شد. سپس، ۲۵ g از DABA به ظرف مدنظر در حال اختلاط اضافه شد. پس از گذشت ۱ h، دمای ظرف به 200°C افزایش یافت و به مدت ۳۰ min مخلوط شد. سپس، محلول پلیمری به داخل آب ریخته شده و برای خثی سازی با آب مقطر شست و شو داده شد. پس از خثی سازی با آب، پلیمر به منظور حذف اسیدهای باقی مانده در داخل آن، به مدت ۱۶ h درون محلول ۱۰٪ وزنی سدیم هیدروکسید نگه داری و پس از آن با آب مقطر شسته شد. در نهایت، محصول پلیمری به مدت ۱۵ h درون استون خیسانده و در پایان به مدت ۲۴ h برای خشک شدن درون گرم خانه خلأ قرار گرفت.

ساخت پایه غشایی ABPBI

برای ساخت غشاهای نامتقارن با لایه رویی مترکم از روش تغییر فاز به کمک رسوب گذاری غوطه وری استفاده شد. به منظور آماده سازی محلول قالب ریزی، مقدار ۱ g پلیمر ABPBI داخل ۹۹ g متان سولفونیک اسید به عنوان حلال ریخته شد و به مدت ۴۸ h در دمای 70°C روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. محلول تهیه شده پیش از استفاده، حدود ۳۰ min بدون حرکت ماند تا حباب های درون آن کاملاً از بین بروند. محلول یکنواخت حباب زدایی شده روی پارچه بافته نشده ای از جنس پلی استر ریخته شد و با استفاده از تیغه فیلم کش که روی ضخامت اسمی $20\ \mu\text{m}$ تنظیم شده بود، قالب ریزی شد. سپس، به منظور انجام فرایند رسوب گذاری غوطه وری، به مدت ۲۴ h داخل آب به عنوان ضد حلال قرار گرفت. سرانجام غشا به مدت ۲۴ h برای خشک شدن در جو محیط بین کاغذ صافی قرار داده شد.

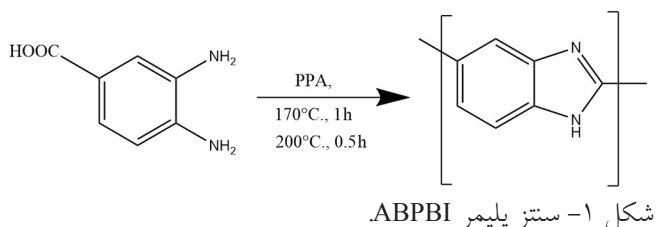


Fig. 1. Synthesis of ABPBI polymer.

کلرید (CC) در واکنش با آمین های چند عاملی، پیوندهای پلی آمین با مقاومت زیاد در شرایط شیمیایی حلالی و اسیدی دما زیاد تشکیل می دهند. در پژوهش حاضر، تمرکز روی ساخت غشای کامپوزیتی فیلم نازک با مقاومت شیمیایی زیاد، به ویژه نسبت به حلال روی پایه نگه دارنده ABPBI بوده که تاکنون بررسی نشده است. این ماده مقاومت زیادی در برابر اکثر حلال های خورنده دارد. همچنین، از واکنش بین سطحی پلی اتیلن ایمین و سیانوریک کلرید برای ساخت لایه رویی گزینش پذیر استفاده شده است. در مرحله بعد، نانوغشاهای سنتزی از نظر ساختار فیزیکی شیمیایی و عملکرد آن ها از لحاظ مقاومت به حلال، نفوذ پذیری و پس زنی رنگ دانه به طور جامع بررسی شدند.

تجربی

مواد

۴،۳-دی آمینوبنزوئیک اسید (DABA)، متان سولفونیک اسید (MSA)، پلی فسفریک اسید (PPA) و سیانوریک کلرید از شرکت Merck تهیه شدند. پلی اتیلن ایمین با وزن مولکولی ۲۵ kDa از شرکت Sigma Aldrich تهیه شد. همچنین، پلی وینیلیدن فلورئورید (PVDF)، حلال های دی متیل فلورئورید (DMF)، دی متیل سولفوکسید (DMSO) و نرمال متیل پیرولیدون (NMP) و رنگ دانه بلور بنفش (CV) از شرکت Merck تهیه شدند.

دستگاه ها و روش ها

برای بررسی پیوندهای شیمیایی و گروه های عاملی تشکیل شده در ساختار غشاها، طیف سنج FTIR-ATR مدل Bruker-IFS48 ساخت آلمان به کار گرفته شد. برای بررسی شکل شناسی سطح غشاهای سنتزی از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Philips-X130 استفاده شد. درجه آب دوستی غشاها با دستگاه اندازه گیری زاویه تماس مدل KSV Cam Optical، ساخت فنلاند اندازه گیری شد. از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل EasyScan II ساخت سوئیس برای بررسی توپوگرافی سطح غشاها بهره گرفته شد. همچنین، برای تعیین مقدار غلظت اجزای عبوری در فاز عبور کرده و خوراک، طیف نورسنج UV مدل U-2800 ساخت شرکت Hitachi ژاپن به کار گرفته شد.

سنتز پلیمر ABPBI

پلیمر ABPBI به روش تغلیظ مونومرهای ۴،۳-دی آمینوبنزوئیک

تغییری در جرم خیس غشاهای متورم دیده نشود و به اصطلاح غشا به لحاظ درجه اشباع‌شدن به تعادل برسد. در این حالت، درجه تورم غشاهای SRNF از معادله (۲) به دست آمد:

$$GC = 100 \times \frac{M_{wet}}{M_{dry}} \quad (1)$$

$$SD = \frac{1}{\rho} \left(\frac{M_{wet} - M_{dry}}{M_{dry}} \right) \quad (2)$$

M_{wet} و M_{dry} به ترتیب وزن غشاهای SRNF پیش و پس از غوطه‌وری و ρ چگالی حلالی است که غشاها در آن غوطه‌ور شدند.

بررسی عملکرد غشاهای SRNF

برای بررسی عملکرد غشاهای مقاوم به حلال ساخته شده در محیط‌های آلی از سامانه آزمایشگاهی جریان متقاطع استفاده شد. سامانه مدنظر دارای سطح مؤثر 40 cm^2 بود. فرایند نانوفیلتر کردن تمام غشاهای مقاوم به حلال در فشار 5 bar و دمای 25°C انجام شد. شار عبوری از غشا از معادله (۳) به دست آمد:

$$J = \frac{m}{A \Delta t} \quad (3)$$

در این معادله، m برابر مقدار جریان عبوری (kg)، A سطح مؤثر غشا (m^2) و Δt زمان فرایند نانوفیلتر کردن (h) است. همچنین، مقدار پس‌زنی خوراک از معادله (۴) به دست آمد:

$$R(\%) = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (4)$$

در این معادله، C_p و C_f به ترتیب غلظت اجزای عبوری در فاز عبوری و خوراک هستند. غلظت اجزای عبوری در فاز عبوری و خوراک با استفاده از دستگاه UV در طول موج 590 nm تعیین شد. خوراک استفاده شده در این پژوهش، محلول 10 ppm رنگ‌دانه بلور بنفش در آب بود.

نتایج و بحث

ساختار سطح غشاها

برای بررسی ساختار شیمیایی پلیمر و اطمینان از صحت سنتز ABPBI و نیز تشکیل لایه پلی‌آمین روی پایه‌های غشا، آزمون FTIR انجام شد.

ساخت پایه غشایی PVDF

برای ساخت پایه PVDF، DMF به عنوان حلال به کار گرفته شد. از مقادیر ۱۶٪ وزنی PVDF و ۱٪ وزنی پلیمر آب‌دوست پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) در محلول قالب‌ریزی برای افزایش تخلخل غشای پایه استفاده شد. زمان لازم برای ساخت این محلول در دمای معمولی با استفاده از همزن مغناطیسی حدود ۲۴ h بود. محلول تهیه شده برای حباب‌زدایی به مدت ۱۲ h بدون حرکت نگه‌داشته شد تا حباب‌های آن کاملاً از بین روند. مراحل قالب‌ریزی و رسوب‌گذاری غوطه‌وری مشابه مراحل بیان شده در بخش پیشین بود [۲۴، ۲۵].

ساخت غشای کامپوزیتی فیلم نازک مقاوم به حلال

برای سنتز غشای پلی‌آمین با مونومرهای آمینی، زیرلایه‌های نامتقارن تهیه شده با ABPBI و PVDF، در محلول دارای ۲٪ وزنی PEI در آب مقطر در دمای محیط به ترتیب به مدت ۹۰ و ۶۰ min غوطه‌ور شدند. برای اطمینان از خروج حلال اضافی باقی مانده روی سطح غشاها و نیز حذف حباب‌های کوچک تشکیل شده، سطح زیرلایه‌های غوطه‌ور شده با غلتک اسفنجی نرم تمیز شدند. به منظور تشکیل پیوندهای عرضی در لایه نازک، زیرلایه‌های پلیمری اشباع شده از محلول آبی در محلول آلی دارای ۰/۱۵٪ (وزنی/حجمی) مونومر CC در نرمال هگزان به مدت ۴۰ s غوطه‌ور شدند. افزایش زمان واکنش پیوند عرضی در محلول آلی سبب تراکم بیشتر فیلم نازک پلی‌آمین می‌شود. از سوی دیگر، افزایش غلظت مونومرهای فعال موجود در محلول‌های آلی و آبی نیز اثر مشابهی دارد. از این رو، می‌توان ضخامت و تراکم فیلم نازک متخلخل تشکیل شده را که به شدت بر عملکرد غشا (کاهش شار عبوری و افزایش مقدار پس‌زنی) مؤثرند، با استفاده از پارامترهای گفته شده کنترل کرد. در نهایت برای تکمیل واکنش پیوند عرضی، غشاهای حاصل در کوره در دمای 90°C به مدت 10 min پخت شدند.

تعیین پایداری شیمیایی غشاهای SRNF

برای تعیین مقدار ژل (GC)، نخست غشاهای SRNF ساخته شده، وزن و سپس درون حلال آلی بسیار خورنده نظیر DMF غوطه‌ور شدند. گفتنی است، پیش از غوطه‌وری، پوشش نگه‌دارنده پلی‌استری از غشاها جدا شد. پس از دو هفته غوطه‌وری، حلال باقی مانده روی غشا با پارچه گرفته شد و غشاهای تلقیح شده دوباره وزن شدند. مقدار ژل از معادله (۱) به دست آمد. برای تعیین درجه تورم غشاها (SD)، غشاهای غوطه‌ور شده درون حلال‌های آلی و خورنده در فاصله‌های زمانی معین وزن شدند. این عمل تا جایی ادامه می‌یابد تا

۴ (c) و (d) دیده می شود، لایه کاملاً یکنواخت، نرم و عاری از هر نوع ترک و نقص سطحی روی پایه های غشایی، پوشش یافته است. غشاهای TFC سنتز شده با PEI/CC سطحی نسبتاً صاف و بدون ماکروتخلخل دارند که از مشخصه غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمینی است [۲۴]. همچنین، شکل های ۴ (e) و (f) تصاویر سطح مقطع عرضی غشاهای TFC پلی آمینی را نشان می دهند. در شکل ۴ (e) غشای کاملاً متراکم دیده می شود که این تراکم به دلیل ساختار سخت و فشرده پلیمر ABPBI است. همچنین، در این شکل غشای PVDF-PA دارای شکل شناسی انگشتی است که حاکی از سرعت زیاد تبادل حلال-ضدحلال طی تشکیل ساختار متخلخل غشاست [۲۷].

توپوگرافی سطح (AFM)

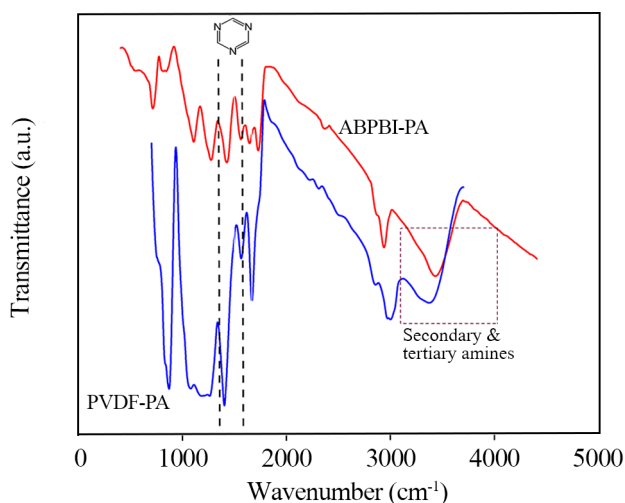
برای بررسی توپوگرافی سطح غشاهای مقاوم به حلال ساخته شده، آزمون تصویربرداری سه بعدی AFM در اندازه پوشش $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ انجام شد (شکل ۵). همان طور که انتظار می رفت، واکنش پلیمر شدن بین سطحی سبب تغییر توپوگرافی سطح غشاهای پایه شده است. پارامترهای زبری سطح غشاهای UF و TFC در جدول ۱ فهرست شده است. طبق نتایج این جدول و براساس پژوهش های گذشته [۲۸]، واکنش بین CC و PEI به عنوان درشت مولکول با گروه های عاملی فراوان آمینی، لایه نرم با درجه زبری کم تشکیل می دهد. بیشترین مقدار زبری برای غشای PVDF به دست آمده است. درجه آب دوستی غشاهای سنتز شده با اندازه گیری زاویه تماس قطره های آب با سطح غشاها نیز در جدول ۱ آمده است. بیشترین مقدار آب دوستی برای

شکل ۲ طیف ATR-FTIR مربوط به پلیمر سنتزی ABPBI را نشان می دهد. پیک های ظاهر شده در 3150 و 3400 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی پیوند هیدروژنی N-H و ارتعاش کششی پیوند N-H گروه آمین آزاد نسبت داده شد. پیک های ظاهر شده در موقعیت های 1628 ، 1570 ، 1448 و 1431 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش های کششی و خمشی C=N و ارتعاش های کششی C=C گروه ایمیدازول بوده که نشانگر سنتز موفق پلیمر ABPBI است [۲۱].

همچنین، شکل ۳ مربوط به لایه پلی آمینی روی پایه های فرافیلتری ABPBI و PVDF است. پیک های ظاهر شده در موقعیت های 876 ، 1275 و 1431 cm^{-1} مربوط به غشای پایه PVDF است [۲۶]. لایه رویی گزینش پذیر دارای پیک هایی است که به گروه های آمین و حلقه های تری آزین مربوط می شود. تشکیل کامل پیوندهای عرضی به وسیله CC با گروه های آمینی فعال PEI به دلیل عوامل محدودکننده نظیر زنجیر بلند مولکولی و وزن مولکولی زیاد PEI امکان پذیر نیست. به همین دلیل، گروه های فعال واکنش نداده در بدنه پلیمر وجود دارند. بنابراین، پیک پهن مشاهده شده در محدوده $3100-3500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش های کششی گروه N-H آمین آزاد واکنش نداده پس از تشکیل پیوندهای عرضی است. همچنین، نوارهای کششی و خمشی مربوط به پیوند C=N از حلقه تری آزین را می توان در طول موج های 1418 و 1550 cm^{-1} مشاهده کرد.

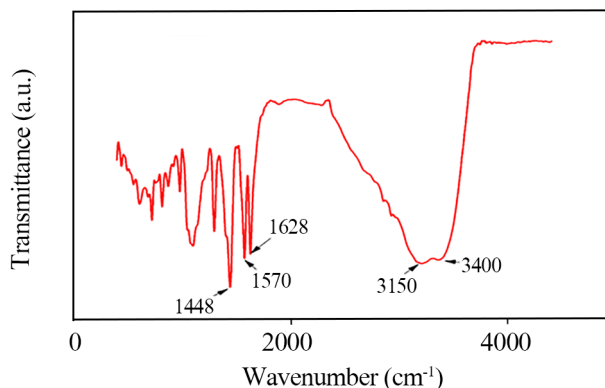
شکل شناسی سطح

تصاویر SEM از سطح رویی غشاهای مقاوم به حلال در شکل های ۴ (c) و (d) نشان داده شده است. برای تشخیص بهتر تشکیل فیلم نازک روی پایه های غشایی، تصاویر سطح رویی غشاهای پایه فرافیلتری نیز در شکل های ۴ (a) و (b) آمده است. با مقایسه این شکل ها با شکل های



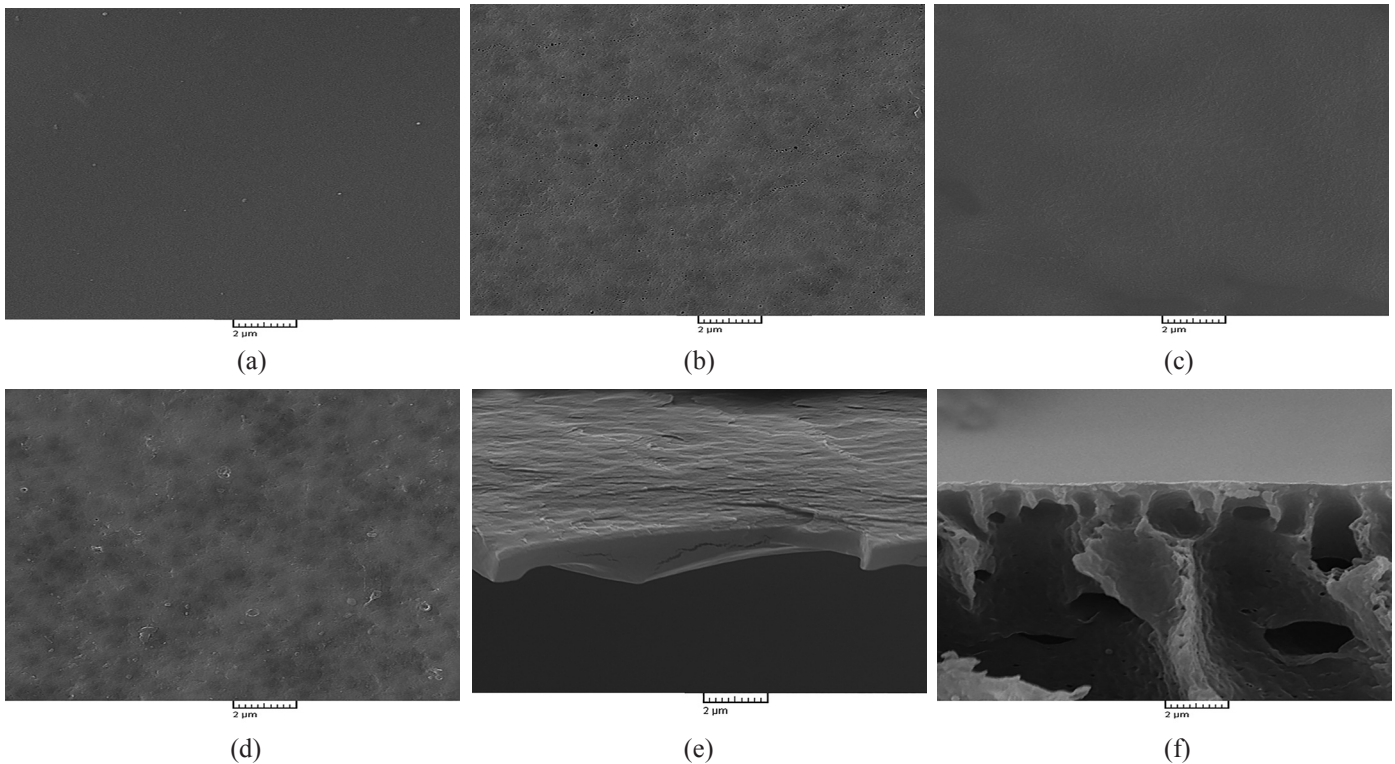
شکل ۳- طیف FTIR غشاهای TFC سنتز شده.

Fig. 3. FTIR spectrum of TFC synthesized membranes.



شکل ۲- طیف FTIR پلیمر ABPBI سنتز شده.

Fig. 2. FTIR spectrum of ABPBI synthesized polymer.



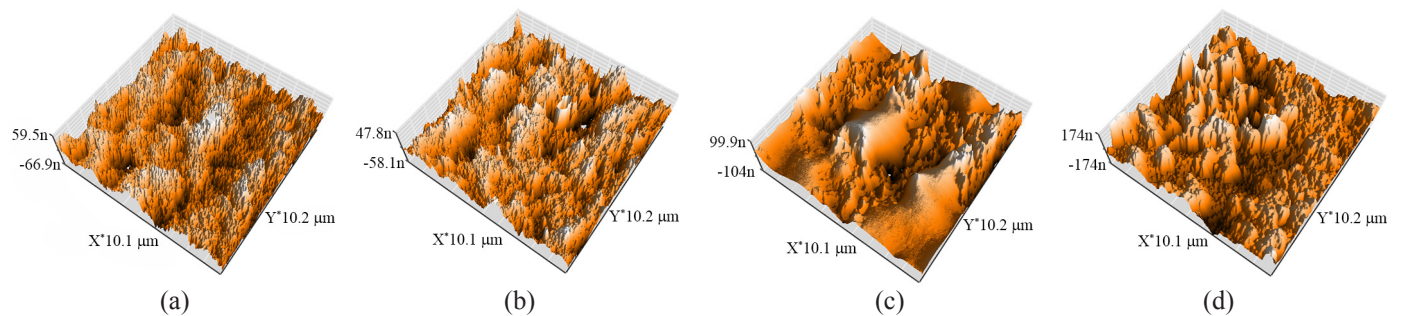
شکل ۴- تصاویر SEM سطح و مقطع عرضی غشاهای: (a) ABPBI، (b) PVDF، (c) ABPBI-PA، (d) PVDF-PA، (e) ABPBI-PA، and (f) PVDF-PA.

عاملی همسو با مقدار آب دوستی است، اما زبرتر شدن سطح پس از تشکیل لایه پلی آمینی به عنوان عامل ناهمسو سبب کاهش آب دوستی شده است.

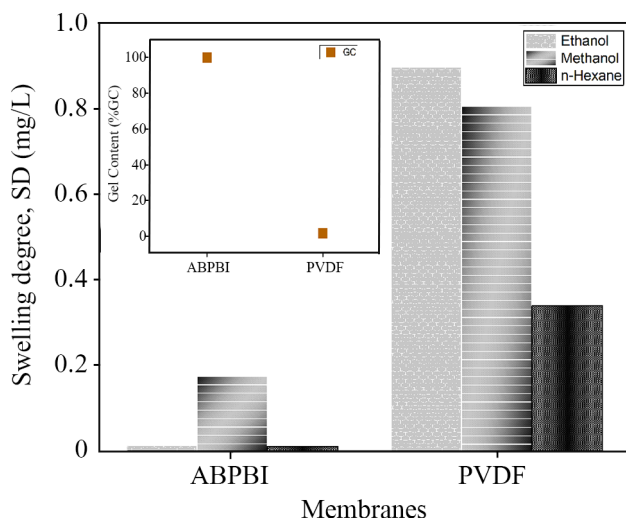
عملکرد غشاهای TFC پلی آمینی مقاومت به حلال

جدول ۲ حل پذیری پلیمر سنتز شده ABPBI را در مقایسه با پلیمر

غشای ABPBI به دست آمده است. وجود تعداد زیادی گروه های آمین در ساختار پلیمر ABPBI، دلیل آب دوستی غشای ABPBI است. مقدار زاویه تماس و نیز زبری غشاهای پایه پس از پلیمر شدن بین سطحی افزایش یافته است. به عنوان قانون کلی دو عامل (۱) افزایش مقدار زبری سطح و (۲) کاهش گروه های آب دوست سطحی سبب افزایش مقدار زاویه تماس سطح غشا می شوند [۲۹]. در غشاهای حاضر، اگر چه افزایش گروه های شیمیایی سطح به عنوان



شکل ۵- تصاویر AFM سه بعدی از سطح رویی غشاهای TFC و UF: (a) ABPBI-PA، (b) PVDF-PA، (c) ABPBI، and (d) PVDF.



شکل ۶ - مقدار ژل و درجه تورم غشاهای UF مقاوم به حلال.

Fig. 6. Gel content and swelling degree of solvent resistant UF membranes.

نفوذپذیری

در این پژوهش، عملکرد غشاها از نظر شار محلول آبی و پس زنی CV محلول در آب بررسی شد. شکل ۷ شار محلول آبی غشاهای پایه و نیز غشاهای TFC را در فشار عملیاتی ۵ bar نشان می دهد. شار آبی عبوری پس از پلیمر شدن بین سطحی به طور چشمگیری کاهش می یابد که این به دلیل تشکیل لایه متراکم پلی آمینی روی غشای پایه است. به طور کلی، غشاهای پلی آمینی نسبت به غشاهای پلی آمیدی، شار کمتری دارند [۳۰]. با توجه به اینکه لایه رویی غشا نقش غالبی را نسبت به پایه نگه دارنده در تعیین مقدار شار ایفا می کند، با توجه به مشابه بودن لایه رویی، مقدار شار هر دو نوع غشای TFC پلی آمینی تقریباً یکسان است. به طوری که مقدار شار آب عبوری از غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک ABPBI-PA و PVDF-PA به ترتیب برابر ۲۰ و ۲۶ kg/m².h است. از آنجا که شار غشای پایه PVDF به مراتب بیشتر از غشای پایه ABPBI است، این اختلاف را می توان به ساختار

جدول ۱- پارامترهای نرمی سطح و زاویه تماس غشاهای UF و TFC.

Table 1. Surface roughness parameters and contact angles of UF and TFC membranes.

Membrane	Surface roughness			Contact angle (°)
	S _z (nm)	S _q (nm)	S _a (nm)	
ABPBI	118.36	5.04	2.30	48±1
ABPBI-PA	254	26.26	20	75±1
PVDF	348.84	29.16	22.81	80±1
PVDF-PA	219.73	22.07	17.05	82±1

PVDF نشان می دهد. همان طور که دیده می شود، پلیمر سنتز شده ABPBI نه تنها در حلال های ناقطبی، بلکه در حلال های بسیار قوی و خورنده با قطبیت زیاد مثل DMF، NMP، DMSO، DMAc و نیز اتانول و متانول حل نمی شود. در حالی که PVDF به راحتی در اکثر حلال ها حل می شود. این پایداری زیاد نسبت به حلال را می توان به ساختار مستحکم ناشی از پیوندهای هیدروژنی قوی بین زنجیرهای ABPBI نسبت داد.

نتایج تعیین مقدار ژل و بازده بسیار زیاد، حاکی از پایداری غشای ABPBI نسبت به غشای PVDF است. مقدار ژل برای ABPBI تقریباً کامل و برای PVDF بسیار ناچیز بوده است. همچنین، درجه تورم غشاها به عنوان معیاری از پایداری شیمیایی بررسی شده است. بیشینه مقدار تورم برای غشای PVDF در شکل ۶ مشاهده شده است. هنگامی که غشا در معرض مستقیم حلال (آلی) قرار می گیرد، نفوذ حلال به درون حفره های غشا و در نتیجه فضاهای خالی بین زنجیرهای پلیمری افزایش می یابد. این موضوع موجب کاهش گزینش پذیری و عملکرد بهینه غشا می شود. دلیل تفاوت در مقدار تورم بین دو غشا، اختلاف فضاهای خالی بین دو پلیمر است که با توجه به ساختار بسته پلیمر ABPBI، مقدار تورم برای این غشا به مراتب کمتر از غشای PVDF است [۲۲].

جدول ۲- حل پذیری پلیمر سنتز شده.

Table 2. Solubility of synthesized polymer.

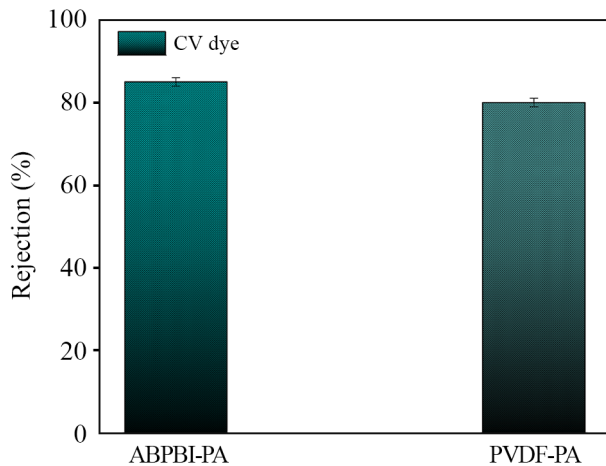
Polymer	Solvent*						
	NMP	DMF	DMAc	DMSO	n-Hexane	Methanol	Ethanol
ABPBI	-	-	-	-	-	-	-
PVDF	+	+	+	+	-	-	-

* Solubility of polymer was measured at a polymer concentration of 0.05 gm/L.

* (+) Soluble, (-) Insoluble.

* حل پذیری پلیمر در غلظت ۰/۰۵ g/mL پلیمر اندازه گیری شد.

* (-) کاملاً نامحلول و (+) کاملاً محلول است.



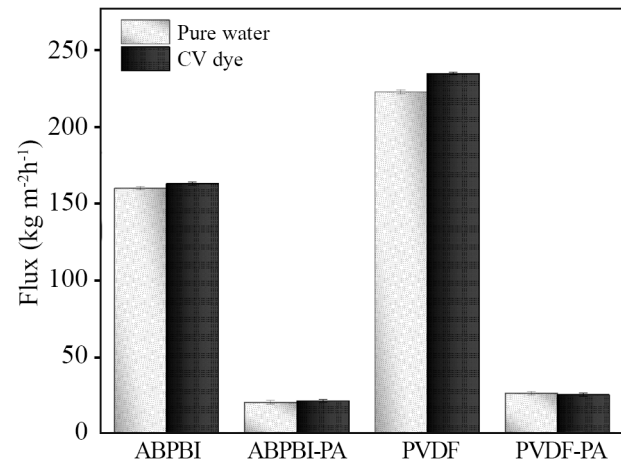
شکل ۸- پس‌زنی غشاهای نانوفیلترکردن TFC.

Fig. 7. Rejection of TFC nanofiltration membranes.

همان‌طور که در جدول ۳ دیده می‌شود، درصد مقدار ژل برای غشای سنتز شده ABPBI در این پژوهش بیشتر از غشاهای پلی‌ایمیدی و بنزیمیدازولی بوده که حاکی از مقاومت زیاد این غشا از لحاظ پایداری شیمیایی است. همچنین، مقدار پس‌زنی غشا برای رنگ‌دانه بلور بنفش حدود ۸۵٪ است که تفاوت شایان توجهی را با سایر غشاها ندارد. این نتایج گواه عملکرد مناسب غشای سنتز شده در این پژوهش برای پس‌زنی رنگ‌دانه‌هاست.

نتیجه‌گیری

پلیمر ABPBI به‌عنوان پلیمر مقاوم به حلال، سنتز و در ساخت غشای SRNF به‌کار گرفته شد. پایداری شیمیایی و عملکرد غشاهای پایه از جنس ABPBI و PVDF و نیز غشاهای TFC پلی‌آمین بر پایه



شکل ۷- شار عبوری آب از غشاهای سنتز شده.

Fig. 7. Water flux for obtained membranes.

متراکم غشای ABPBI مربوط دانست. شکل ۸ مقدار پس‌زنی غشاهای TFC را نشان می‌دهد. مقدار پس‌زنی غشاهای TFC برای ABPBI-PA و PVDF-PA به ترتیب برابر با ۸۵٪ و ۸۱٪ است. پژوهش‌های پیشین، نقطه ایزوالکتریک غشاهای پلی‌آمین ساخته شده با PEI را بین ۷/۵-۸ نشان دادند. همچنین، MWCO غشای PEI/CC در محدوده ۴۰۰-۶۰۰ Da بوده که در محدوده غشاهای نانوفیلتر است [۳۱]. با توجه به اینکه وزن مولکولی CV به‌عنوان جز حل‌شونده در خوراک حدود ۴۰۷ Da بوده و بار سطحی آن نیز مثبت است، می‌توان سازوکار جداسازی را افزون بر اندازه (اثرهای غربال مولکولی) و تحرک‌پذیری ذرات تا حد زیادی به برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک میان سطح غشا و ذرات باردار موجود در خوراک نسبت داد [۳۲]. همچنین برای بررسی مقدار پایداری و عملکرد غشاهای سنتز شده در این مطالعه، نتایج این پژوهش با پژوهش‌های پیشین در زمینه SRNF مقایسه شدند.

جدول ۳- مقایسه نتایج پژوهش حاضر با پژوهش‌های پیشین در زمینه SRNF.

Table 3. Comparing the results obtained in this research with previous research on SRNF.

Membrane	Polymer	Solvent	Gel content (%)	Solute	Molecular weight (Da)	Rejection (%)	Ref.
PBI-DBX	Benzimidazole	DMF	97	PEG	2000	90	33
p-Xylylene dichloride crosslinked PBI	Benzimidazole	THF	98.3	CV	408	95	34
XDA crosslinked P84 PI	Polyimide	DMF	95	RB	1017	95	35
PA/Matrimid 5218 PI	Polyimide	DMF	95	CV	408	91	8
ABPBI-PA	Poly(2,5-benzimidazole)	DMF	99	CV	408	85	this study

در پس زنی رنگدانه بلور بنفش با بار سطحی مثبت نشان داده و ۸۵٪ از CV را از محلول آبی تصفیه کرده است. بنابراین، غشای ABPBI غشای بسیار مقاوم در برابر حلال‌های خورنده با عملکرد مناسب در مقدار شار و پس زنی است.

این دو نوع پلیمر بررسی شد. نتایج بررسی پایداری شیمیایی غشاها، حاکی از مقاومت شیمیایی زیاد غشای ABPBI در برابر حلال‌های قوی و خورنده مانند DMF و DMSO در مقایسه با PVDF بود. همچنین، غشای کامپوزیتی فیلم نازک ABPBI-PA عملکرد مناسبی

مراجع

- Marchetti P., Jimenez Solomon M.F., Szekely G., and Livingston A.G., Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chem. Rev.*, **114**, 10735-10806, 2014.
- Vandezande P., Gevers L.E., and Vankelecom I.F., Solvent Resistant Nanofiltration: Separating on a Molecular Level, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 365-405, 2008.
- Cheng X.Q., Konstas K., Doherty C.M., Wood C.D., Mulet X., Xie Z., Ng D., Hill M.R., Shao L., and Lau C.H., Hyper-Cross-linked Additives that Impede Aging and Enhance Permeability in Thin Polyacetylene Films for Organic Solvent Nanofiltration, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 14401-14408, 2017.
- Sairam M., Loh X.X., Li K., Bismarck A., Steinke J.H.G., and Livingston A.G., Nanoporous Asymmetric Polyaniline Films for Filtration of Organic Solvents, *J. Membr. Sci.*, **330**, 166-174, 2009.
- Kong H., Song J., and Jang J., One-step Fabrication of Magnetic γ -Fe₂O₃/Polyrhodanine Nanoparticles Using In Situ Chemical Oxidation Polymerization and Their Antibacterial Properties, *Chem. Commun.*, **46**, 6735-6737, 2010.
- Rahimpour A., Jahanshahi M., Peyravi M., and Khalili S., Interlaboratory Studies of Highly Permeable Thin Film Composite Polyamide Nanofiltration Membrane, *Polym. Adv. Technol.*, **23**, 884-893, 2012.
- Hermans S., Dom E., Mariën H., Koeckelberghs G., and Vankelecom I.F.J., Efficient Synthesis of Interfacially Polymerized Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, **476**, 356-363, 2015.
- Peyravi M., Jahanshahi M., Rahimpour A., Javadi A., and Hajavi S., Novel Thin Film Nanocomposite Membranes Incorporated with Functionalized TiO₂ Nanoparticles for Organic Solvent Nanofiltration, *Chem. Eng. J.*, **241**, 155-166, 2014.
- Xing D.Y., Chan S.Y., and Chung T.S., The Ionic Liquid [EMIM] OAc as a Solvent to Fabricate Stable Polybenzimidazole Membranes for Organic Solvent Nanofiltration, *Green Chem.*, **16**, 1383-1392, 2014.
- Xu Y., You F., Sun H., and Shao L., Realizing Mussel-Inspired Polydopamine Selective Layer with Strong Solvent Resistance in Nanofiltration Toward Sustainable Reclamation, *ACS Sustain Chem. Eng.*, **5**, 5520-5528, 2017.
- Tham H.M., Wang K.Y., Hua D., Japip S., and Chung T.S., From Ultrafiltration to Nanofiltration: Hydrazine Cross-linked Polyacrylonitrile Hollow Fiber Membranes for Organic Solvent Nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, **542**, 289-299, 2017.
- Vanherck K., Vandezande P., Aldea S.O., and Vankelecom I.F., Cross-linked Polyimide Membranes for Solvent Resistant Nanofiltration in Aprotic Solvents, *J. Membr. Sci.*, **320**, 468-476, 2008.
- Peyravi M., Rahimpour A., and Jahanshahi M., Thin Film Composite Membranes with Modified Polysulfone Supports for Organic Solvent Nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, **423**, 225-237, 2012.
- Dutczak S., Cuperus F., Wessling M., and Stamatialis D., New Crosslinking Method of Polyamide-Imide Membranes for Potential Application in Harsh Polar Aprotic Solvents, *Sep. Purif. Technol.*, **102**, 142-146, 2013.
- Kosaraju P. and Sirkar K., Interfacially Polymerized Thin Film Composite Membranes on Microporous Polypropylene Supports for Solvent-Resistant Nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, **321**, 155-161, 2008.
- Jansen J.C., Darvishmanesh S., Tasselli F., Bazzarelli F., Bernardo P., Tocci E., Friess K., Randova A., Drioli E., and Van der Bruggen B., Influence of the Blend Composition on the Properties and Separation Performance of Novel Solvent Resistant Polyphenylsulfone/Polyimide Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **447**, 107-118, 2013.
- da Silva Bursal J., Peeva L.G., Kumbharkar S., and Livingston

- A., Organic Solvent Resistant Poly(ether-ether-ketone) Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **479**, 105-116, 2015.
18. Hua D. and Chung T.S., Polyelectrolyte Functionalized Lamellar Graphene Oxide Membranes on Polypropylene Support for Organic Solvent Nanofiltration, *Carbon*, **122**, 604-613, 2017.
19. Kharul U. and H. Lohokare, Porous ABPBI [Poly(2,5-benzimidazole)] Membrane and Process of Preparing the Same, *US Pat.*, 8,715,783, 2014.
20. Wang J.T.-W. and Hsu S.L.C., Enhanced High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells Based on Polybenzimidazole and Ionic Liquids, *Electrochim. Acta*, **56**, 2842-2846, 2011.
21. Asensio J.A., Borrós S., and Gómez-Romero P., Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Phosphoric Acid-Impregnated Poly(2,5-benzimidazole) Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A304-A310, 2004.
22. Kumbharkar S.C. and Kharul U.K., New N-substituted ABPBI: Synthesis and Evaluation of Gas Permeation Properties, *J. Membr. Sci.*, **360**, 418-425, 2010.
23. Gherasim C.V., T. Luelf Roth H., and Wessling M., Dual-Charged Hollow Fiber Membranes for Low-Pressure Nanofiltration Based on Polyelectrolyte Complexes: One-Step Fabrication with Tailored Functionalities, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 19145-19157, 2016.
24. Sedaghat M., Yegani R., Jafarzadeh Y., and Tavakoli A., The Effect of LiCl and Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of PVDF Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 301-311, 2015.
25. Chang X., Wang Z., Quan S., Xu Y., Jiang Z., and Shao L., Exploring the Synergetic Effects of Graphene Oxide (GO) and Polyvinylpyrrolidone (PVP) on Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Ultrafiltration Membrane Performance, *Appl. Surf. Sci.*, **316**, 537-548, 2014.
26. Zhang X., Shen L., Lang W.Z., and Wang Y., Improved Performance of Thin-Film Composite Membrane with PVDF/PFSA Substrate for Forward Osmosis Process, *J. Membr. Sci.*, **535**, 188-199, 2017.
27. Jafarzadeh Y., Mirzababaei M., Shahbazi M.J., Ghofrani B., Esmaeili E., Rezaei N., and Moradi M., Preparation, Characterization and Analysis of Fouling Mechanisms of TiO₂-Embedded PVDF Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 543-558, 2017.
28. Lee K.P., Bargeman G., de Rooij R., Kemperman A.J., and Benes N.E., Interfacial Polymerization of Cyanuric Chloride and Monomeric Amines: pH Resistant Thin Film Composite Polyamine Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **523**, 487-496, 2017.
29. Peri J., Infrared Study of OH and NH₂ Groups on the Surface of a Dry Silica Aerogel, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2937-2945, 1966.
30. Lee K.P., Zheng J., Bargeman G., Kemperman A.J.B., and Benes N.E., pH Stable Thin Film Composite Polyamine Nanofiltration Membranes by Interfacial Polymerisation, *J. Membr. Sci.*, **478**, 75-84, 2015.
31. Lee K.P., Zheng J., Bargeman G., Kemperman A.J., and Benes N.E., pH Stable Thin Film Composite Polyamine Nanofiltration Membranes by Interfacial Polymerisation, *J. Membr. Sci.*, **478**, 75-84, 2015.
32. Childress A.E. and Elimelech M., Effect of Solution Chemistry on the Surface Charge of Polymeric Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **119**, 253-268, 1996.
33. Valtcheva I.B., Kumbharkar S.C., Kim J.F., Bhole Y., and Livingston A.G., Beyond Polyimide: Crosslinked Polybenzimidazole Membranes for Organic Solvent Nanofiltration (OSN) in Harsh Environments, *J. Membr. Sci.*, **457**, 62-72, 2014.
34. Chen D., Yu S., Yang M., Li D., and Li X., Solvent Resistant Nanofiltration Membranes Based on Crosslinked Polybenzimidazole, *RSC Adv.*, **6**, 16925-16932, 2016.
35. Vanherck K., Cano-Odena A., Koeckelberghs G., Dedroog T., and Vankelecom I., A Simplified Diamine Crosslinking Method for PI Nanofiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **353**, 135-143, 2010.