

کنترل شکل شناسی در غشای سلولوز استات

Morphology Control in Cellulose Acetate Membrane

مهناز اسکندری^۱، ناصر محمدی^۱، حسین نازک دست^۱، فاطمه رکابدار^۲

۱. دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرو

دریافت: ۶۶/۶/۷۷، پذیرش: ۷۷/۱۱/۷۷

چکیده

استفاده از غشاهای نامتوازن سلولوز استات، به دلیل داشتن پوسته‌ای متراکم و تراوا روی زیرلایه‌ای متخلخل و سخت، از موثرترین روشهای نمک زدایی از آب شور بشمار می‌رود. این غشا هنوز هم بطور گسترده موضوع مطالعه و تحقیق و از پرمصرفترین غشاها در صنایع جداسازی است. از آنجا که معمولترین روش تولید این غشا عومله‌وری در حمام ضد حلال است، در این پژوهش از راه تغییر غلظت محلول پلیمری، نوع حلال و درصد آن در بستر ضد حلال ساختارهای متفاوت تهیه و درباره آنها مطالعه و بررسی شده است. روش مطالعه، مقایسه شکل شناسی ایجاد شده با استفاده از تصاویر SEM، زمان تاخیر، چگالی و ضخامت غشای سلولوز استات است.

واژه‌های کلیدی: غشا، حمام ضدحلال، شکل شناسی، لایه پوسته، زیرلایه

Key Words: membrane, non-solvent bath, morphology, skin layer, sublayer

نماتقارن است (شکل ۱).

در این فرایند پوسته‌ای متراکم و تراوا روی زیرلایه‌ای متخلخل و سخت ایجاد می‌شود. لایه متراکم پوسته، مانعت بیشتری در برابر عبور جزء جدا شونده ایجاد می‌کند. از طرف دیگر، به دلیل ضخامت ناچیز آن ($0.5 - 2.0 \mu m$) فشار زیادی در عمل جداسازی لازم نیست. زیرلایه متخلخل، به دلیل مقاومت مکانیکی مناسب، از تغییر شکل پوسته در اثر اعمال فشار جلوگیری می‌کند. در عین حال، به دلیل تخلخل فراوان، افت فشار در آن بسیار ناچیز است. از زمان پژوهشگران یاد شده تاکنون اصلاحات فراوانی روی غشاهای پلیمری صورت گرفته که به رشد روزافزون این صنعت منجر شده است [۲،۳].

در این پژوهش، اثر متغیرهای غلظت محلول پلیمری، نوع حلال و درصد آن در بستر ضدحلال بر ساختار درونی و شکل شناسی نهایی غشای سلولوز استات بررسی می‌شود. به علاوه، تغییر زمان تاخیر در جدایی فازها، ضخامت و چگالی غشاهای حاصل در نتیجه تغییرات

مقدمه

غشا مانعی است فیزیکی که به جزء یا اجزای مشخصی از مخلوط اجازه عبور می‌دهد. در این فرایند اختلاف فشار، غلظت، دما یا پتانسیل الکتریکی به عنوان نیروی رانش عمل می‌کند [۱]. انرژی کم لازم برای جداسازی، پیوسته بودن فرایند، عدم نیاز به مواد افزودنی، سهولت تغییر ابعاد فرایند از نمونه آزمایشگاهی به نیمه صنعتی و صنعتی، ارزانی، تنوع شکل فیزیکی، آلودگی محیطی کم و بازده جداسازی زیاد از جمله برتریهای استفاده از غشا نسبت به سایر روشهای جداسازی است [۱،۲]. از سوی دیگر، به دلیل تنوع مواد اولیه پلیمری و روشهای ساخت غشا از آنها، این مواد بطور وسیع در ساخت غشاهای صنعتی مصرف می‌شوند [۱،۲].

دوران طلایی غشاهای پلیمری با کشف لئوب و موریراجان در سال ۱۹۶۰ میلادی آغاز شد. روش این دو پژوهشگر غوطه‌وری فیلم نازکی از محلول پلیمر در بستر ضدحلال و دستیابی به یکت غشای

بدین ترتیب که نخست روی آنها با ۶ لایه نوار چسب، مربعی با ابعاد $12 \times 12 \text{ cm}^2$ ایجاد می‌گردد. ارتفاع مربع ایجاد شده با این روش 200μ است که برای ضخامت فیلم بدست آمده از محلول پلیمر پیشنهاد شده است. حجم بستر برای تمام نمونه‌ها 1000 ml است. با توجه به این امر هر بار حجم حلال و ضدحلال برای آماده‌سازی بستر محاسبه می‌شود (۶-۲).

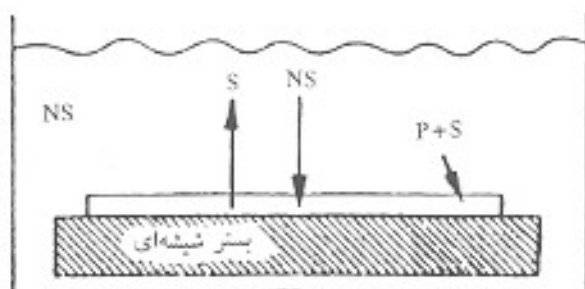
برای تهیه فیلم از محلول پلیمری، ابتدا یک لایه از آن روی یک ضلع حفره ایجاد شده منتقل می‌گردد و سپس با یک شیشه پاریک دارای لیه سنگ خورده محلول با سرعت یکنواخت در حفره توزیع می‌شود. فیلم ایجاد شده 30 s در دمای معمولی می‌ماند تا تبخیر سطحی صورت گیرد. سپس، همراه با شیشه حامل آن وارد حمام انعقاد می‌شود. همه نمونه‌ها پس از چند دقیقه به رنگ سفید مات درمی‌آیند، اما حتی پس از جامد شدن به آنها فرصت کافی برای رسیدن به حالت پایدار داده می‌شود. هر نمونه به مدت 30 min در حمامی با دمای $70-80^\circ \text{C}$ قرار می‌گیرد تا عملیات گرمایی صورت گیرد. در مرحله بعد، نمونه‌ها در دمای معمولی وارد یک حمام آب مقطر می‌شود و سرانجام فیلم بدست آمده از این روش بین دو کاغذ صافی در دمای اتاق خشک می‌شود.

اندازه‌گیری زمان تاخیر

زمان تاخیر معیاری از وقوع جدایی فازی در محلول پلیمر است [۷]. جدایی فازی هر محلول را به دو گروه جدایی تاخیری و جدایی آنی تقسیم می‌کنند. زمان تاخیر، زمانی است که پس از سپری شدن آن محلول همگن پلیمری دو فازی می‌گردد. هر چه این زمان طولانیتر باشد، جدایی فازها بیشتر از طریق هسته‌گذاری و رشد است و هر چه کوتاهتر باشد تمایل به جدایی هر دو فاز پیوسته بیشتر خواهد بود. البته، نمی‌توان با قاطعیت اظهار نظر کرد که کدام یک از این دو نوع جدایی سهم کاملی در جدایی فازی دارند [۴، ۷]. اندازه‌گیری دقیق این زمان تنها با دستگاه‌های طیف‌سنجی امکانتیزر است، ولی در این پژوهش تلاش شد تا مقدار تقریبی آن اندازه‌گیری شود. به عبارت دیگر، فاصله زمانی بین ورود فیلم محلول پلیمری به بستر انعقاد تا زمانی که کاملاً سفید، مات و جامد می‌شود برای هر فیلم به عنوان معیاری از زمان تاخیر در نظر گرفته شد.

تهیه نمونه SEM

برای ایجاد سطوح شکست طبیعی در غشای خشک شده، هر نمونه در حمام نیتروژن غوطه‌ور می‌شود تا به زیر نقطه تری برسد. سپس، نمونه‌هایی با ابعاد $1 \times 0.5 \text{ cm}^2$ با عمل خمش تهیه می‌شود. این قطعه کوچک با خمیر مخصوص، تثبیت می‌گردد و در دستگاه پوشش دهی



شکل ۱. فرایند انعقاد به روش غوطه‌وری در حمام ضد حلال: (S) حلال، (P) پلیمر، (N) ضد حلال و صفحه شیشه‌ای به عنوان بستر تشکیل فیلم [۷]. شرایط فرایند نیز گزارش می‌شود.

تجربیه

مواد

سلولوز اسنات (CA) با وزن مولکولی $30,000 \text{ g/mol}$ ، دیوکسان با خلوص ۹۹ درصد (حلال)، استون با خلوص ۹۹ درصد (حلال) و آب مقطر (ضد حلال) که تمام مواد بجز آب از شرکت‌های مرک و هوست تهیه شده‌اند.

دستگاهها

صفحات شیشه‌ای به ضخامت ۶ mm و به ابعاد $30 \times 30 \text{ cm}^2$ به عنوان محل تشکیل فیلم از محلول، حمامی از جنس فولاد ضد زنگ به ابعاد $40 \times 55 \times 10 \text{ cm}^3$ به عنوان بستر ضد حلال، حمام آب گرم با حداکثر دمای 100°C ، ترازوی رقمی با دقت 0.0001 g ، دستگاه پوشش دهی طلا و میکروسکوپ الکترون پوششی ساخت کمبریج مدل ۳۳۶۰.

روشها

تهیه محلول پلیمر

محلول پلیمر با غلظتهای ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی تهیه می‌شوند. گرانیروی محلولهای حاصل زیاد است، در نتیجه باید از همزن مکانیکی و بالنهای در بسته برای اختلاط آنها استفاده کرد. بسته بودن در بالن بویژه در مورد تهیه محلول استون اهمیت دارد. محلول تهیه شده در ظرفهای شیشه‌ای با درهای غیر قابل نفوذ نگهداری می‌شود.

تهیه غشا

برای تهیه غشا از صفحات شیشه‌ای با ضخامت ۶ mm استفاده می‌شود.

بستر ضد حلال است که در آن غلظت حلال، ضد حلال و پلیمر به یک مقدار تعادلی می‌رسند. این مقادیر را حالت ترمودینامیکی معین می‌کند که مقدار آن توسط اسمولندرز و روورز به صورت تئوری از چند متغیر محاسبه شده است [۸،۹]. البته مقدار پلیمر در این مرز بسیار اندک است، زیرا زنجیر پلیمری به دلیل طولی بودن حرکت کمتری برای نفوذ به بستر ضد حلال دارد. در ادامه شکل شناسی مربوط به سه حلال دیوکسان، استون و مخلوط استون - دیوکسان به نسبت ۵۰:۵۰ بررسی می‌شود.

دیوکسان

با توجه به تشابه تصاویر SEM بدست آمده از محلولهای ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی سلولوز استات در حلالها و بسترهای مختلف، تنها تصاویر مربوط به یک غلظت ارائه می‌شود. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، ساختار حاصل از غشا، در حالتی که بستر ضد حلال ضد حلال (آب) است، کاملاً متخلخل است. مجراهایی بلند و کشیده در ضخامت غشا مشاهده می‌شود که دیواره‌های آنها نیز متخلخل است. دلیل این امر تمایل به اختلاط شدید دیوکسان - آب و اختلاف غلظت شدید

ملا روی سطح شکست آن، یک لایه طلا به ضخامت ۴۰Å ایجاد می‌شود. سپس، با چسب گرافیک به پایه متصل می‌گردد.

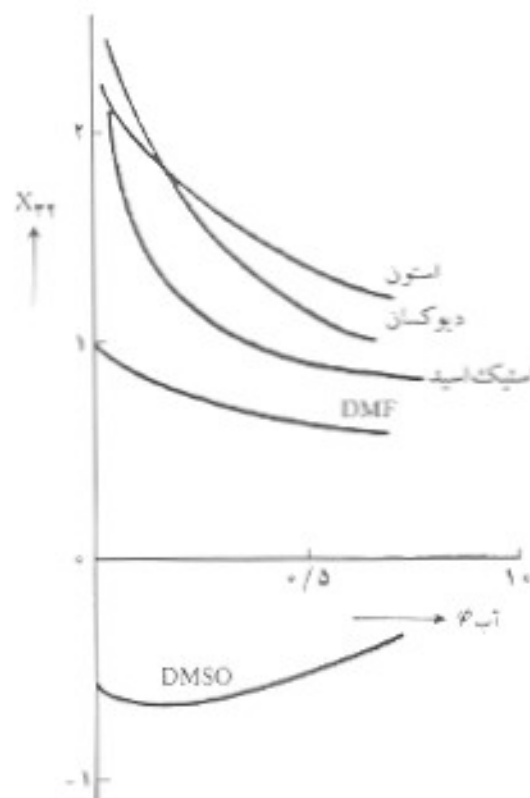
اندازه‌گیری چگالی

در حین تصویربرداری از مقطع نمونه‌ها یا دستگاه SEM، ضخامت آنها نیز در سه تا شش نقطه اندازه‌گیری می‌شود و از غشاهای خشک شده همان نمونه دایره‌هایی به قطر ۵۵ mm با دستگاه پانچ از نواحی مختلف سطح فیلم تهیه می‌شود. تعداد این دایره‌ها معمولاً بین پنج تا دوازده عدد است. این قطعات با ترازوی با دقت 10^{-4} توزین و از طریق آماری مرتب و متوسط‌گیری می‌شود و چگالی تمام غشاها با دقت ۹۵ درصد محاسبه می‌شود.

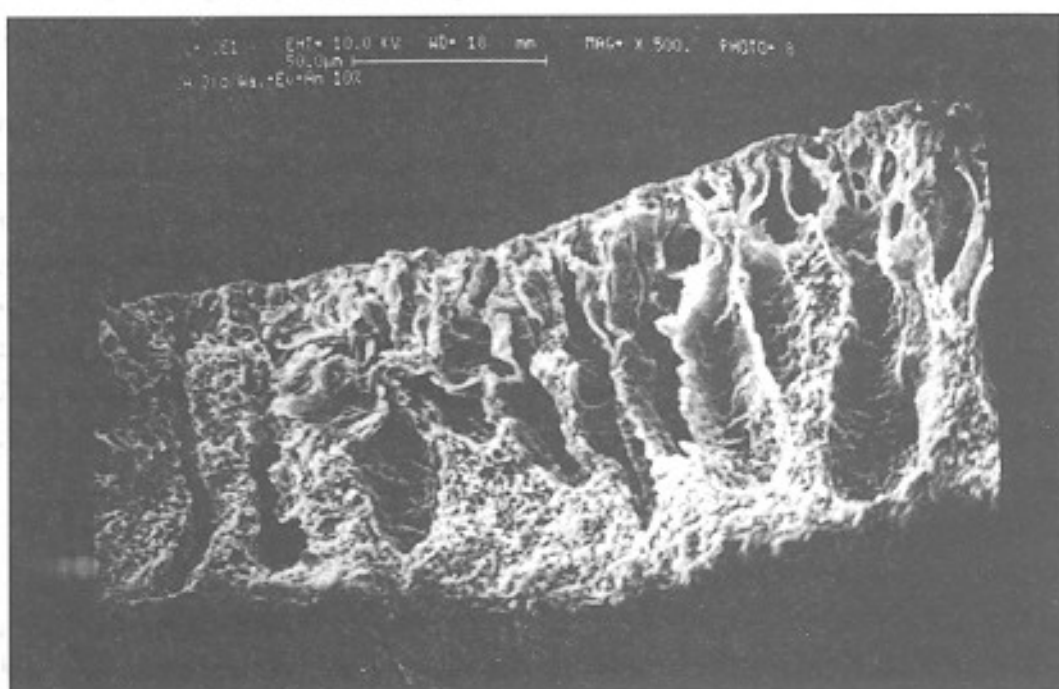
نتایج و بحث

در بخش تجربی اشاره شد که هر فیلم از محلول پلیمری به مدت ۳۰ s در هوای آزاد قرار می‌گیرد. در نتیجه، در سطح فیلم محلول پلیمری تبخیر سطحی صورت می‌گیرد. به عبارت دیگر، مقداری از حلال یا جذب انرژی از محیط اطراف به صورت مولکولی وارد محیط و فضای آزاد می‌شود. از آنجا که انرژی تبخیر یک مول دیوکسان تقریباً یک برابر نیم انرژی تبخیر یک مول استون است، در دمای ثابت محیط و در زمان ثابت تبخیر سطحی (۳۰ s) می‌توان پیش‌بینی کرد که مقدار کل استون تبخیر شده از سطح بیش از دیوکسان است. از طرف دیگر، چون در این فیلمها سطح بسیار بزرگتر از عمق است اسطح 12.12 cm^2 و عمق 0.200 cm این تفاوت قابل توجه خواهد بود. بنابراین، ضخامت لایه تراکم (که غلظت محلول در آن افزایش می‌یابد) فیلم محلولهای سلولوز استات در استون در یک غلظت ثابت بیش از محلولهای دیوکسان است. نکته دوم مقدار ضریب برهم‌کش حلال - ضد حلال است، که در یک جزء حجمی ثابت از آب (ضد حلال) که بیش از ۲۰ درصد است، مقدار این ضریب برای استون بیش از دیوکسان است (شکل ۲). هرچه مقدار ضریب برهم‌کش حلال - ضد حلال بیشتر باشد، تمایل به اختلاط این دو کمتر است. به عبارت دیگر، در جزء حجمی زیاد آب همواره زوج دیوکسان - آب نسبت به زوج استون - آب تمایل بیشتری به اختلاط دارند. در تمام سیستمهای بکار رفته در این پژوهش جزء حجمی زیاد آب بیش از ۲۰ درصد است، پس می‌توان ادعا کرد که در تمام این موارد میزان تمایل به اختلاط سیستمهای شامل دیوکسان - آب بیش از استون - آب است.

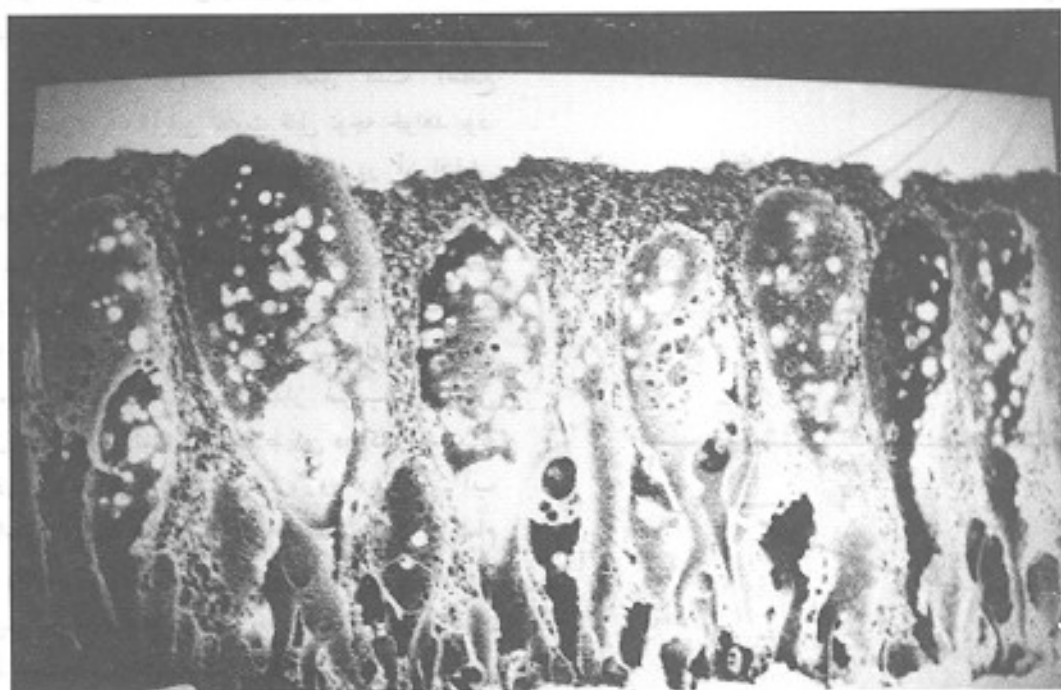
نکته سوم مرز تعادلی است. منظور از مرز تعادلی یک لایه نازک از مخلوط حلال و ضد حلال در محل تماس محلول پلیمری و



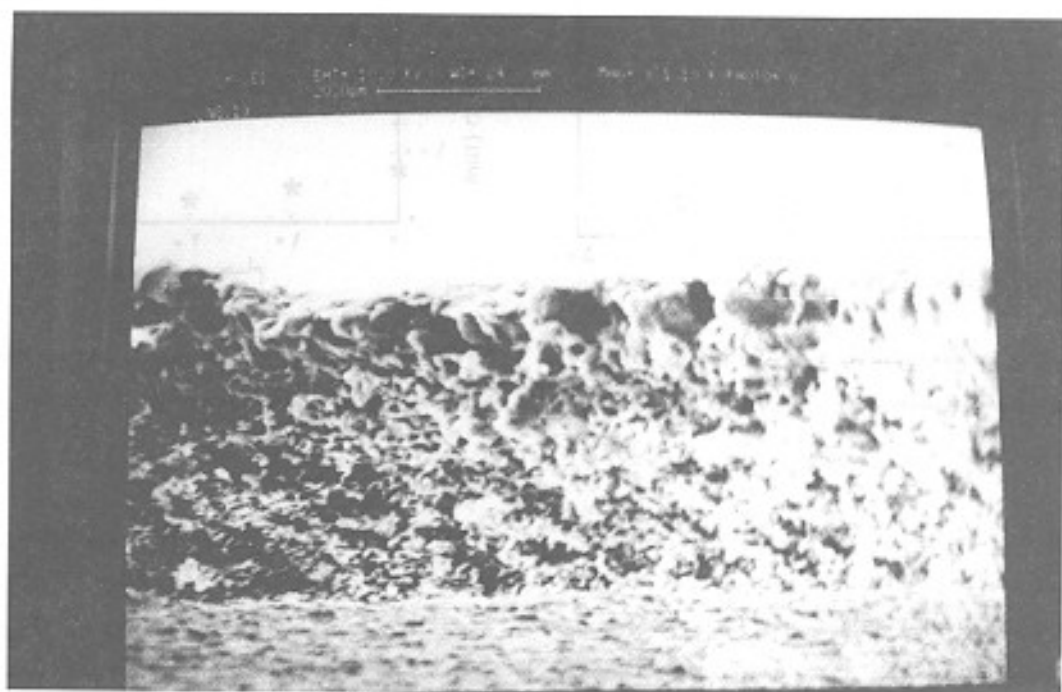
شکل ۲ - ارتباط ضریب برهم‌کش حلال-آب (ضد حلال) به جزء حجمی آب در سیستم [۹].



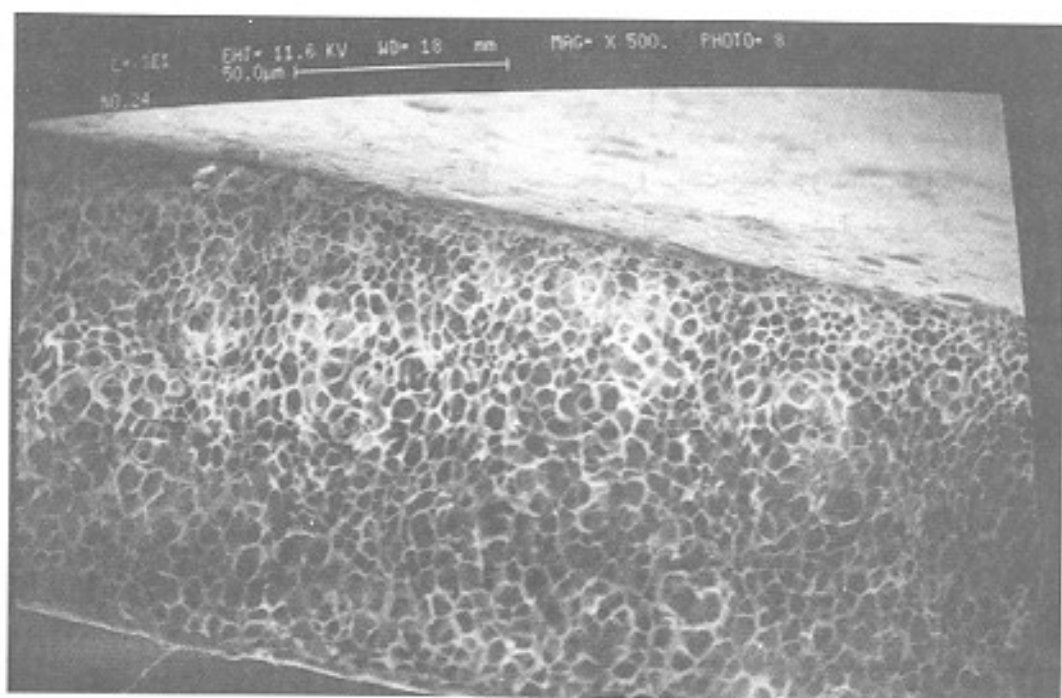
شکل ۳- محلول پلیمری سلولوز استات در دیوکسان ۱۰ درصد حجمی (بستر ضد حلال: ۱۰۰ درصد وزنی آب).



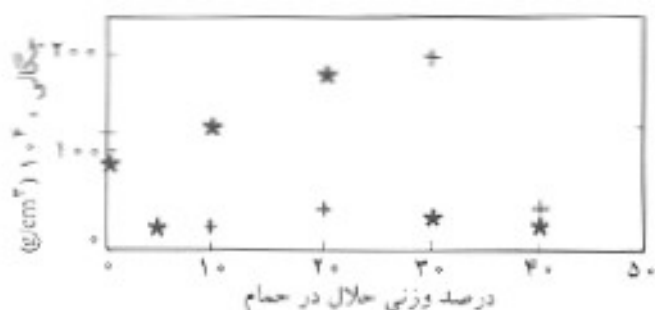
شکل ۴- محلول پلیمری سلولوز استات در دیوکسان ۱۰ درصد حجمی (بستر: ۹۰ درصد وزنی آب و ۵ درصد وزنی دیوکسان).



شکل ۵- محلول پلیمری سلولوز استات در دیوکسان ۱۰ درصد حجمی (بستر): ۹۰ درصد وزنی آب و ۱۰ درصد وزنی دیوکسان).



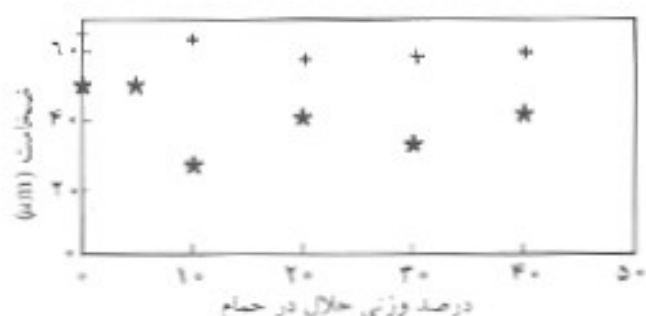
شکل ۶- محلول پلیمری سلولوز استات در دیوکسان ۱۵ درصد حجمی (بستر): ۶۰ درصد وزنی آب و ۴۰ درصد وزنی دیوکسان).



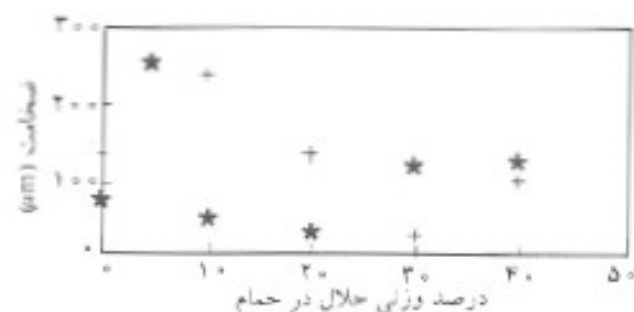
شکل ۹- اثر حلال موجود در بستر انعقاد بر چگالی غشا: (*) ۱۰ درصد حجمی و (+) ۱۵ درصد حجمی محلول سلولوز استات در دیوکسان.

حلال حبس شده در فیلم محلول پلیمری تحت فشار قرار می‌گیرد. این فشار به دیواره مجراهای غشا منتقل و در نتیجه در مرز مجراها یک پوسته ایجاد می‌شود که ضخیمتر از حالت قبل است و علاوه بر آن، مجرا تغییر شکل می‌دهد و شکلی شبیه اشک کشیده شده درمی‌آید. از طرف دیگر، چون جریان ضد حلال نفوذی در فیلم محلول پلیمری مقداری حلال نیز دارد، پلیمر حل شده در فیلم محلول پلیمری به دلیل اختلاف غلظت در فیلم محلول و حلال موجود در مجراها به درون آنها نفوذ می‌کند، ولی چون غلظت ضد حلال در مجراها بسیار زیاد است، سرعت دچار جدایی قازی شده‌وبه همین دلیل به صورت قطرات سفیدی ظاهر می‌شوند (شکل ۱۴).

با افزایش مقدار حلال در بستر ضد حلال (۱۰ درصد وزنی در محلول ۱۰ درصد حجمی و ۳۰ درصد وزنی در محلول ۱۵ درصد حجمی) سرعت ایجاد مرز تعادلی افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، سرعت ایجاد مرز تعادلی بیش از سرعت نفوذ ضد حلال در فیلم محلول پلیمری است. به همین دلیل، تبادل حلال - ضد حلال تنها از طریق پوسته صورت می‌گیرد، ولی خروج حلال از فیلم محلول پلیمری بیش از ورود ضد حلال به آن است. این امر باعث ایجاد یک شکل شناسی

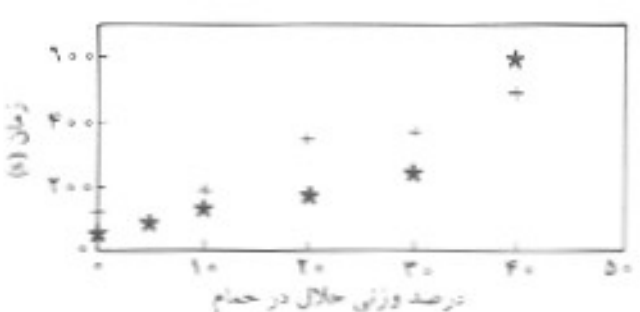


شکل ۱۰- اثر حلال موجود در بستر انعقاد بر ضخامت غشا: (*) ۱۰ درصد حجمی و (+) ۱۵ درصد حجمی محلول سلولوز استات در استون.



شکل ۷- اثر حلال موجود در بستر انعقاد بر ضخامت غشا: (*) ۱۰ درصد حجمی و (+) ۱۵ درصد حجمی محلول سلولوز استات در دیوکسان.

ضد حلال در دو محیط بستر و فیلم محلول پلیمری است که به ایجاد یک پتانسیل شیبایی قوی جهت رانش ضد حلال به درون فیلم محلول می‌انجامد. اما، این جریان نفوذی در رقابت با تشکیل مرز تعادلی است. از آنجا که سرعت نفوذ ضد حلال در فیلم محلول بیش از سرعت ایجاد مرز تعادلی است، ابتدا ضد حلال به صورت جریانهای شدید وارد فیلم محلول می‌شود و سپس مرز تعادلی در پشت سر این جریانهای نفوذی ایجاد می‌گردد. پس از ایجاد پوسته، در ضخامت غشا جدایی قازی کامل می‌شود که این جایگاهی حلال - ضد حلال هم از طریق پوسته و هم از طریق مجراها صورت می‌گیرد. با افزایش مقدار کمی حلال در بستر ضد حلال (۵ درصد وزنی در محلولهای ۱۰ درصد حجمی و ۱۰ درصد وزنی در محلولهای ۱۵ درصد حجمی) این شکل شناسی حفظ می‌شود، ولی مجراها از حالت کشیده به حالت گلابی تغییر شکل می‌دهند و در درون آنها قطراتی سفید رنگ ملاحظه می‌شود. شکل مجراها مویب آن است که هنوز هم سرعت جریان نفوذی بیش از حالت اولیه است. دلیل این تغییرات وجود مقدار کمی حلال در بستر ضد حلال است که باعث می‌شود مرز تعادلی سریعتر از حالت قبل ایجاد گردد. از آنجا که پوسته ایجاد شده در پشت مجراها ضخیمتر است، ضد



شکل ۸- اثر حلال موجود در بستر انعقاد بر زمان تاخیر: (*) ۱۰ درصد حجمی و (+) ۱۵ درصد حجمی محلول سلولوز استات در دیوکسان.

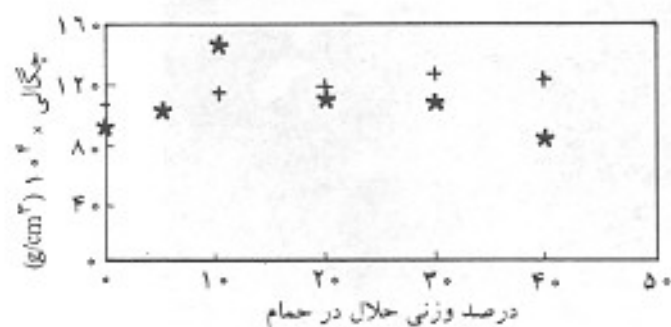
نمک زدایی می‌انجامد (شکل ۷).

زمان تاخیر با افزایش حلال به حمام ضد حلال افزایش می‌یابد. این امر از افزایش سرعت ایجاد مرز تعادلی ناشی می‌شود که امکان ورود جریانهای نفوذی شدید را کاهش می‌دهد. به همین دلیل، جدایی فازی با تاخیر بیشتر صورت می‌گیرد. زمان تاخیر تقریباً در تمام حالتها و درصدهای حلال در حمام ضدحلال برای محلول ۱۵ درصد حجمی بیشتر از محلول ۱۰ درصد حجمی است. دلیل این امر آن است که برای تشکیل مرز تعادلی، مقدار حلال ثابتی باید در زمان طولانی تر از فیلم محلول پلیمری خارج شود، اما غلظت و گرادیان بالاتر محلول ۱۵ درصد حجمی خروج حلال را مشکلتر می‌سازد (شکل ۸).

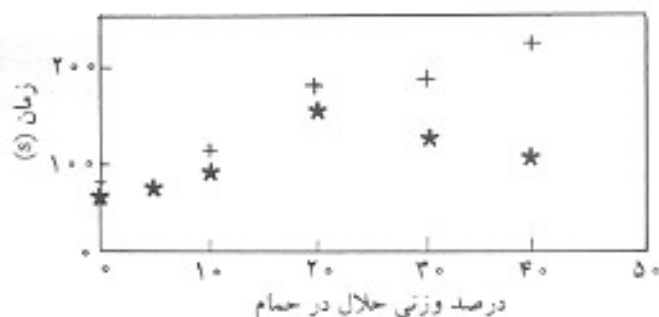
با افزایش درصد حلال در حمام ضدحلال، چگالی ابتدا کاهش و سپس افزایش شدیدی نشان می‌دهد، ولی در انتها به یک مقدار ثابت میل می‌کند که از مقدار اولیه کمتر است. افت شدید مربوط به ناحیه‌ای است که در غشا مجراهای کشیده ظاهر می‌شود و افزایش بعدی نیز مربوط به تشکیل شکل‌شناسی کلوخه‌ای است. در ناحیه با چگالی ثابت شکل‌شناسی لانه زنبوری حاکم است، ولی همان طور که ملاحظه می‌شود، برخلاف ضخامت که با ضخامت اولیه یکسان است، چگالی نهایی از مقدار اولیه کمتر است. دلیل این پدیده را می‌توان ساختار همگن و دیواره‌های یکسان و نازک لانه زنبوریه دانست (شکل ۹). در ضمن، چگالی در هر دو غلظت محلول اولیه یکسان است که نشانه پایداری ساختار لانه زنبوری است.

استون

عملکرد محلول سلولوز استات در استون بسیار متفاوت است. اول اینکه پوسته ایجاد شده در اثر تبخیر سطحی در این حالت متراکمتر است، زیرا استون فرارتر از دیوکسان است. به علاوه، تمایل به اختلاط استون-آب کمتر از دیوکسان-آب است. وقتی فیلم محلول پلیمری در



شکل ۱۲- اثر حلال موجود در بستر انعقاد بر چگالی غشا: (+) ۱۵ درصد حجمی محلول سلولوز استات در استون.



شکل ۱۱- اثر حلال موجود در بستر انعقاد بر زمان تاخیر: (+) ۱۵ درصد حجمی محلول سلولوز استات در استون.

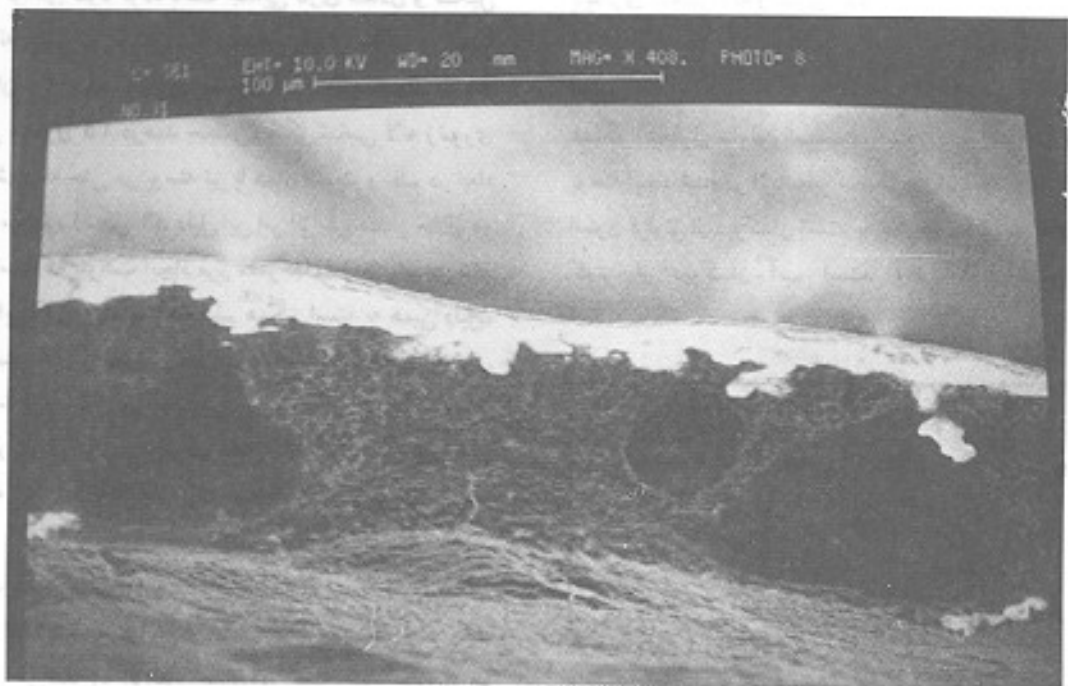
کلوخه‌ای می‌شود (شکل ۱۵).

با افزایش حلال در بستر ضد حلال به مقدار ۲۰ درصد وزنی در محلول ۱۰ درصد حجمی و ۳۰ درصد وزنی در محلول ۱۵ درصد حجمی پوسته ایجاد شده ضخیمتر می‌شود که دلیل آن سریعتر شدن تشکیل مرز تعادلی است. در این حالت، شکل‌شناسی جدید مخلوطی از ساختار کلوخه‌ای و لانه زنبوری نامنظم است. دلیل این امر را می‌توان در توزیع نامناسب جریان نفوذی ضدحلال در فیلم محلول پلیمری دانست که از یک طرف باعث ایجاد نواحی کلوخه‌ای و از طرف دیگر در نواحی نفوذ کرده باعث جدایی فازی متعادل و تشکیل شکل‌شناسی لانه زنبوری می‌شود. با رسیدن مقدار حلال در بستر ضدحلال به میزان ۳۰ درصد وزنی در محلول ۱۰ درصد حجمی و ۴۰ درصد وزنی در محلول ۱۵ درصد حجمی، شکل‌شناسی لانه زنبوری کامل ایجاد می‌شود که حتی در پوسته نیز با همان شدت و نظم در ابعاد کوچکتر تکرار می‌شود (شکل ۱۶). دلیل این امر افزایش مقدار حلال در بستر ضدحلال است که سرعت ایجاد مرز مشترک را چند برابر می‌کند. از سوی دیگر، این مرز در تمام سطح فیلم همگن است. به همین دلیل، جریان نفوذی ضدحلال را بطور یکسان در سطح فیلم محلول پلیمری توزیع می‌کند. خروج حلال نیز به همین ترتیب با سرعت یکسان در واحد سطح صورت می‌گیرد، بنابراین در تمام نقاط شرایط جدایی فازی یکسان است که این امر به ایجاد یک ساختار لانه زنبوری همگن می‌انجامد.

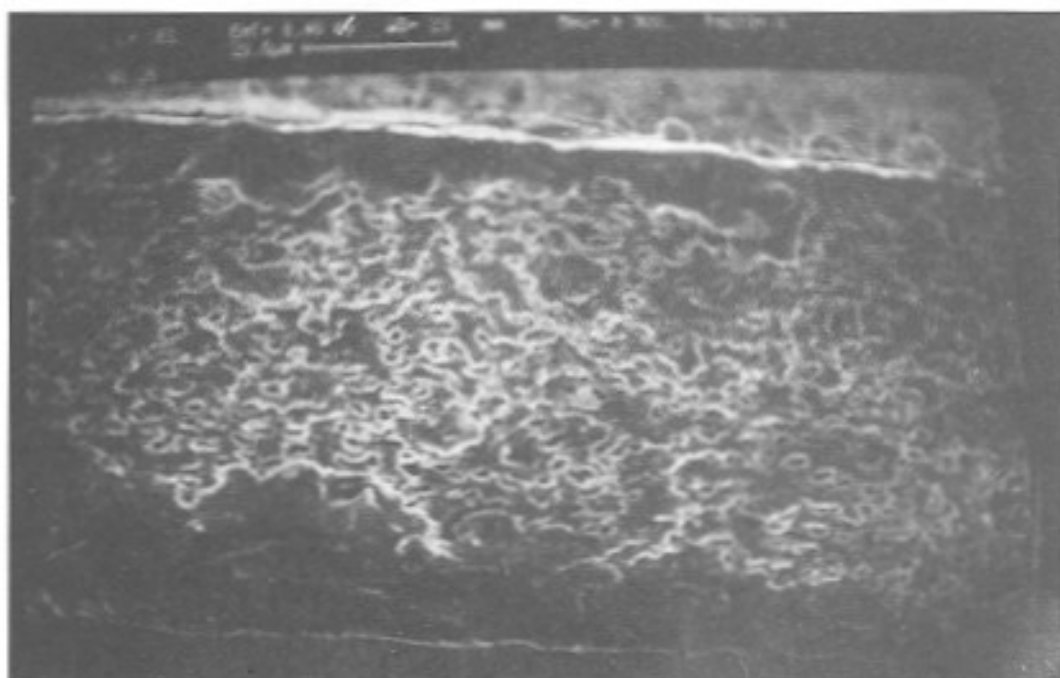
ضخامت غشای حاصل از محلولهای ۱۰ درصد حجمی و ۱۵ درصد حجمی، ابتدا بشدت افزایش و سپس کاهش می‌یابد و به یک مقدار ثابت میل می‌کند (با افزایش حلال در بستر ضد حلال). اما ضخامت اولیه و نهایی یکسان است، با این تفاوت که محصول حالت اول یک ساختار ناهمگن است که در اثر فشار جریان آب نمک به هنگام عمل جداسازی براحتی پاره یا مسدود می‌شود و به کاهش درصد



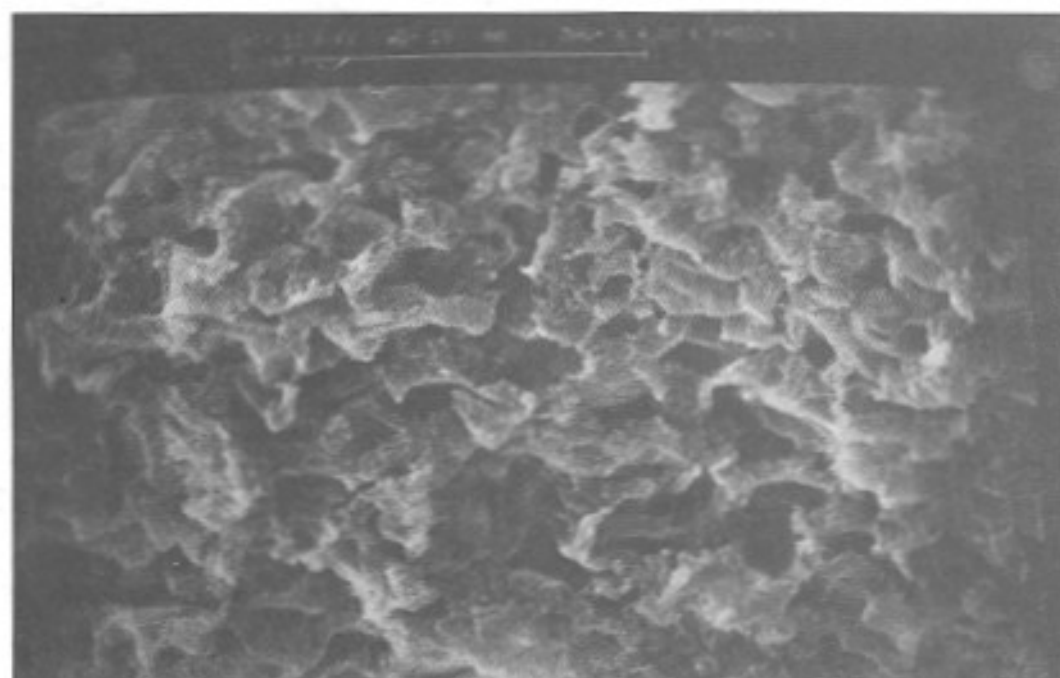
شکل ۱۳ - شکل شناسی غشای حاصل از سلولوز استات (۱۰ درصد حجمی) در مخلوط استون-دیوکسان به نسبت ۵۰:۵۰ و بستر ۱۰۰ درصد آب.



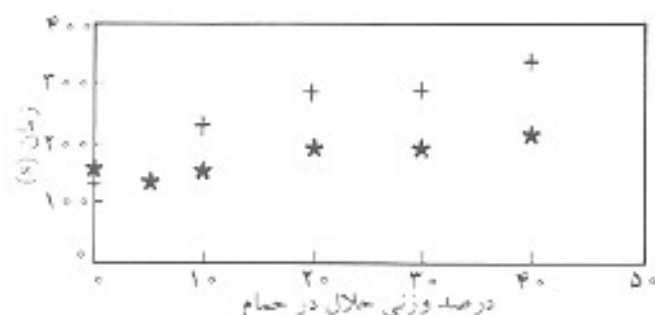
شکل ۱۴ - شکل شناسی غشای حاصل از محلول سلولوز استات (۱۰ درصد حجمی) در مخلوط استون-دیوکسان به نسبت ۵۰:۵۰ و بستر ۹۵ درصد وزنی آب و ۵ درصد وزنی مخلوط.



شکل ۱۵ - شکل‌شناسی غشای حاصل از محلول سلولوز استات (۱۰ درصد حجمی) در مخلوط استون-دیوکسان به نسبت ۵۰:۵۰ و بستر ۷۰ درصد وزنی آب و ۳۰ درصد وزنی مخلوط.



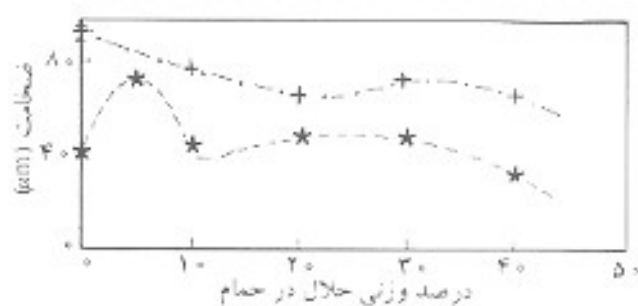
شکل ۱۶ - شکل‌شناسی غشای حاصل از محلول سلولوز استات (۱۰ درصد حجمی) در مخلوط استون-دیوکسان به نسبت ۵۰:۵۰ و بستر ۶۰ درصد وزنی آب و ۴۰ درصد وزنی مخلوط.



شکل ۱۸- اثر حلال موجود در بستر انعقاد بر زمان تاخیر: (+) ۱۵ درصد حجمی و (*) ۵۰:۵۰ درصد حجمی مخلوط استون-دیوکسان به نسبت ۵۰:۵۰.

مخلوط ۵۰-۵۰ استون-دیوکسان

در این حالت مجموعه‌ای از پدیده‌های مشاهده شده در دو مورد یادشده ظاهر می‌شود (شکل ۱۳). بنظر می‌رسد که تخریب سطحی باعث ایجاد یک پوسته متراکم می‌شود. با رسیدن حلال در بستر ضدحلال به میزان ۵ درصد وزنی ساختار حاصل مخلوطی از شکل‌شناسیهای مربوط به استون و دیوکسان است. دیوکسان باعث ایجاد یک جریان نفوذی شدید می‌شود، ولی چون مقدار دیوکسان کمتر از حالت مخلوط دیوکسان است، تعداد جریانهای نفوذی کمتر است. پوسته ایجاد شده نیز ضخیمتر است. به همین دلیل، فشار ثانویه باعث ایجاد مجراهای گلانی شکل می‌شود (شکل ۱۴)، با این تفاوت که ضخامت بیشتر است و دلیل آن گرادیان کمتر محلول پلیمری نسبت به حالتی است که حلال تنها دیوکسان است. اما اثری از ذرات سفید رنگ مشاهده نمی‌شود، زیرا مقدار دیوکسان در مجراها کمتر از حالت دیوکسان تنهاست، بویژه اینکه پلیمر برای حل شدن در حلال با دیوکسان پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهد، ولی با استون چنین پیوندی ظاهر نمی‌شود. با بیشتر شدن مقدار مخلوط حلالها در بستر ضد حلال شکل‌شناسی به ساختار لانه زنبوری تبدیل می‌شود، ولی دیواره‌های آن به صافی حالت دیوکسان نیست، بلکه شبیه گلبرگهایی است که روی یکدیگر انباشته شده‌اند. به عبارت دیگر، مثل اینکه در ساختاری کلوخه‌ای، هوا دمیده شده باشد (شکل ۱۵). با افزایش غلظت محلول پلیمری به ۱۵ درصد حجمی ترتیب شکل‌شناسی غشا تغییر می‌کند. در بستر آب خالص، شکل‌شناسی به صورت کلوخه‌ای متراکم است. با افزودن حلال به بستر ضدحلال شکل‌شناسی کلوخه‌ای کامل می‌شود و با ادامه افزایش حلال به یک شکل‌شناسی لانه زنبوری، ولی در ابعادی بسیار کوچک، میل می‌کند (شکل ۱۶). ضخامت غشا با افزایش حلال به بستر ضد حلال تقریباً ثابت می‌ماند (شکل ۱۷). زمان تاخیر در هر دو غلظت افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش سرعت تشکیل مرز تعادلی است (شکل ۱۸).



شکل ۱۷- اثر حلال موجود در بستر انعقاد بر ضخامت غشا: (+) ۱۵ درصد حجمی و (*) ۵۰:۵۰ درصد حجمی مخلوط سلولوز استات در مخلوط استون-دیوکسان به نسبت ۵۰:۵۰.

حمام انعقاد غوطه‌ور می‌شود، پوسته موجود در سطح فیلم محلول و تمایل کم استون-آب به اختلاط مانع از ورود جریان نفوذی شدید آب به داخل فیلم محلول می‌گردد. بنابراین، مجراهای موجود در محلولهای دیوکسان یا ساختار لانه زنبوری مشاهده نمی‌شود، بلکه تنها یک شکل‌شناسی کلوخه‌ای بسیار متراکم ظاهر می‌شود. علت ظهور این شکل‌شناسی حروح بسیار بیشتر حلال از فیلم محلول پلیمری در مقایسه با ورود ضدحلال به فیلم است. در همه این حالتها، مرز تعادلی با سرعتی بیش از سرعت نفوذ ضدحلال در فیلم محلول ایجاد می‌گردد.

در این حالت، ضخامت غشا نوسان بسیار اندکی دارد. به عبارت دیگر، با افزودن حلال در بستر ضدحلال شکل‌شناسی و ضخامت غشا ثابت می‌ماند که این امر ناشی از لایه بسیار متراکم ایجاد شده در سطح فیلم در اثر تخریب سطحی است (شکل ۱۰).

زمان تاخیر در هر دو غلظت با افزایش حلال در بستر ضدحلال افزایش می‌یابد، ولی این افزایش به شدت محلولهای دیوکسان نیست. این امر نشان می‌دهد که ایجاد لایه متراکم در هنگام تخریب سطحی عاملی قویتر از ایجاد مرز تعادلی است (در محلولهای استون). در تمام غلظتها زمان تاخیر برای محلولهای ۱۵ درصد حجمی بیش از ۱۰ درصد حجمی است. به عبارت دیگر، برای ایجاد مرز تعادلی در غلظت ۱۵ درصد حجمی زمان طولانی‌تر لازم است تا مقدار استون لازم وارد مرز تعادلی شود. هنگامی که مقدار حلال در حمام ضد حلال به ۳۰ تا ۴۰ درصد وزنی می‌رسد، زمان تاخیر کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان چنین بیان کرد که با نفوذ ضدحلال در فیلم محلول پلیمری مقداری حلال هم نفوذ می‌کند که باعث کاهش گرادیان فیلم محلول پلیمری می‌شود (شکل ۱۱).

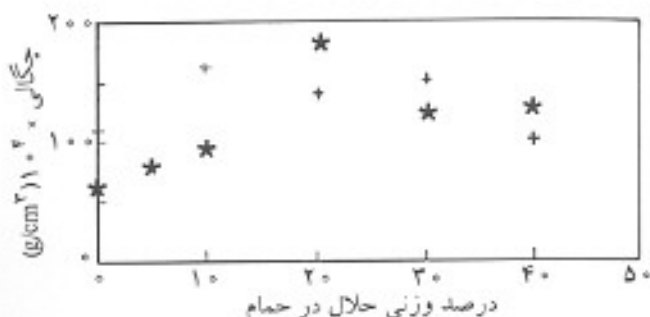
چگالی همه غشاهای حاصل از محلولهای استون تقریباً ثابت است و نوسان کمی دارد که با توجه به شکل‌شناسی غشاها و ضخامت آنها قابل درک است (شکل ۱۲).

قدردانی

بدین‌وسیله از مسئولان پژوهشگاه پلیمر پژوهشگاه صنعت نفت به دلیل کمکهای بی‌شائبه قدردانی می‌شود.

مراجع

- ۱- اسلام عبدالعظیم، نازکدست حسین، احمدی علی، تهیه غشاهای سلولوز استات و بررسی پارامترهای موثر بر ساختمان و خواص آن؛ پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، مهر ۱۳۷۴.
- ۲- اسکندری مهناز، محمدی ناصر، نازکدست حسین، رکابدار فاطمه؛ ساخت و بهینه‌سازی غشای استات سلولوز جهت نمک‌زدایی از آب، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، بهمن ۱۳۷۵.
3. Kesting R. E.; *Synthetic Polymeric Membranes; A Structural Perspective*; Mc Graw Hill, New York, 1985.
4. Smolders C.A., Reuvers A. J., Boom R. M and Wienk I. M. Microstructures in Phase Inversion Membranes. Part I. Formation of Macrovoids; *J. Mem. Sci.*; 73, 1992.
5. Evidence for Spinodal Decomposition and Nucleation and Growth Mechanism During Membrane Formation, S. P. Nones and T. Inoue; *J. Mem. Sci.*; 111, 1996.
6. Strathmann H., Scheilbe P. and Baker R. W., A Rational for the Preparation of Leob-Sourirajan Type Cellulose Acetate Membrane; *J. Appl. Poly. Sci.*; 15, 311, 1971.
7. Van De Witte P. et al., Phase Separation Processes in Polymer Solution in Relation to Membrane Formation; *J. Mem. Sci.*; 117, 1, 1996.
8. Reuvers A. J., Van Den Berg J. W. A. and Smolders C. A., Formation of Membranes by means of Immersion Precipitation, Part I: A Model to Describe Mass Transfer during Immersion Precipitation; *J. Mem. Sci.*; 24, 1987.
9. Reuvers A. J. and Smolders C.A., Part II: The Mechanisms of Formation of Membranes Prepared from the System Cellulose-Acetate/Acetone/water; *J. Mem. Sci.*; 24, 1987.



شکل ۱۹- اثر حلال موجود در بستر انعقاد بر چگالی غشا: (*) ۱۰ درصد حجمی و (+) ۱۵ درصد حجمی محلول سلولوز استات در مخلوط استون-دیوکسان به نسبت ۵۰:۵۰.

چگالی ابتدا افت کمی پیدا می‌کند و سپس افزایش می‌یابد و بعد به یک مقدار ثابت میل می‌کند (شکل ۱۹).

نتیجه‌گیری

با افزودن حلال در بستر ضد حلال در محلولهای ۱۰ درصد حجمی، زمان تاخیر در محلول دیوکسان تغییرات شدیدتری نشان می‌دهد، ولی در محلول ۱۵ درصد حجمی زمان تاخیر در هر سه محلول زیاد می‌شود، زیرا مقدار حلال در سیستم کاهش می‌یابد و گرانی محلول پلیمری افزایش پیدا می‌کند.

با افزایش حلال در بستر ضد حلال بیشترین تغییر شکل‌شناسی در محلولهای دیوکسان مشاهده می‌شود که علت آن تمایل به اختلاط زیاد دیوکسان-آب است. همراه با تغییرات شکل‌شناسی، شدیدترین تغییر ضخامت نیز متعلق به محلولهای دیوکسان است، ولی ضخامت غشای مربوط به محلولهای استون و استون-دیوکسان به نسبت ۵۰:۵۰ چندان تغییری نمی‌کند. به علاوه، در محلول ۱۵ درصد حجمی مقدار بیشتری حلال در بستر ضد حلال برای رسیدن به حداکثر ضخامت لازم است.

چگالی در هر سه نوع حلال با هر دو غلظت یک مقدار حداکثر دارد و سپس کاهش می‌یابد و به یک مقدار ثابت می‌رسد. این تغییرات در محلولهای استون و استون-دیوکسان کمتر است. در هر سه نوع حلال در محلولهای غلیظتر درصد بیشتری از حلال در بستر برای رسیدن به حداکثر چگالی لازم است.