

The Role of Polymeric Additives on the Morphology and Performance of a Porous Layer of Nanofiltration Composite Membranes Based on Polyether Sulfone

A. Soroush, J. Barzin*, and M. Barikani

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 30 January 2010, accepted 28 August 2010

ABSTRACT

The role of polymeric additives such as PVP and PEG is studied with respect to the morphology of PES porous layer as a sublayer of nanofiltration composite membranes based on PES/PA. Results show that by phase inversion process of quaternary systems comprised of four components of polymer/solvent/non-solvent/additive and the diffusion of intertwined polymers some changes occur in membrane morphology with changes in their concentration. With addition of PVP, tear-like pores, finger-like and channel-like morphology change to enlarged channel cavities and by adding more PVP, membrane morphology changes further and spongy regions are extended in the membrane. Presence of PEG in casting solution delayed the precipitation time. By adding PEG, the solution viscosity is increased which is followed by decreases in diffusion rates of solvent/non-solvent in coagulation bath. Therefore, membrane morphology shifts to small pores and spongier region. Another effect of increased PEG content would be deformed PA layer formation in PES sublayer which affects membrane performance. However, PVP as an additive does not change membrane salt rejection very much while it leads to higher fluxes. A membrane with 2.5 percent PVP would perform by 40 percent flux increases, while a membrane with 5% PVP shows flux reductions even below the initial value. Contrary to PVP, the PEG content of 20 percent leads to 4 folds flux increases and in a membrane with 50 percent PEG, there is a flux increase by 7 folds and drop in salt rejection occurs by 50 percent and 70 percent, respectively.

Key Words:

composite membranes,
phase separation,
polyether sulfone,
polyvinyl pyrrolidone,
polyethylene glycol

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: j.barzin@ippi.ac.ir

بررسی اثر وجود افزودنی پلیمری بر شکل‌شناسی و کارایی لایه‌های غشای نانوفیلتر کامپوزیتی بر پایه پلی‌اتر سولفون

عادل سروش، جلال برزین*، مهدی باریکانی
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۸۱۷۱۰، پذیرش: ۸۹/۶/۶

چکیده

اثر وجود افزودنی‌های پلیمری پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) بر شکل‌شناسی لایه متخلخل پلی‌اتر سولفون (PES) به عنوان زیرلایه غشای نانوفیلتر کامپوزیتی تهیه شده از PES/PA بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد، فرایند جدایش فاز در سامانه‌های چهارتایی پلیمر-حلال-غیرحلال-افزودنی، متأثر از نفوذ دو پلیمر نسبت به یکدیگر است. بنابراین، تغییر غلظت افزودنی‌ها روی شکل‌شناسی غشا اثر می‌گذارد. با افزایش غلظت PVP در محلول پلیمر، حفره‌ها از شکل اشکی، انگشت مانند و کانالی به کانال‌ها و حفره‌های بزرگ تغییر شکل می‌یابند. با افزایش بیشتر این ماده، شکل‌شناسی غشا مجدداً دچار تغییر می‌شود و ابعاد کانال‌ها و حفره‌ها کاهش و فضای اسفنجی در غشا افزایش می‌یابد. با وجود PEG در محلول پلیمری، برای رسیدن به شرایط جدایش فاز زمان بیشتری نیاز است. با افزایش غلظت PEG و به تبع آن افزایش گرانی محلول، سرعت جابه‌جایی حلال و غیرحلال در حمام انعقاد کاهش می‌یابد و شکل‌شناسی غشا به سمت تشکیل حفره‌های کوچک‌تر و ناحیه اسفنج بیشتر پیش می‌رود. هم‌چنین، با افزایش غلظت PEG تشکیل لایه نازک پلی‌آمید (PA) بر سطح غشا دچار نقص می‌شود و به همان نسبت کارایی غشا در جداسازی نمک کاهش می‌یابد. بنابراین همان‌طور که انتظار می‌رود، وجود PVP اثر چندانی بر مقدار پس‌دهی غشا ندارد. ولی، روی مقدار شار اثر می‌گذارد. با افزایش PVP به مقدار ۲/۵ درصد، شار غشا افزایش ۴۰ درصدی نشان می‌دهد. با افزایش PVP به ۵ درصد، شار حتی به کمتر از مقدار نمونه بدون PVP کاهش می‌یابد. حال آن‌که مقدار پس‌دهی غشا تقریباً مستقل از غلظت PVP است. برخلاف PVP، وجود PEG اثر عمده‌ای هم بر شار و هم بر مقدار پس‌دهی غشا دارد، به طوری که وجود ۲۰ و ۵۰ درصد وزنی PEG موجب ۴ و ۷ برابر شدن شار و هم‌چنین کاهش ۵۰ و ۷۵ درصدی در مقدار پس‌دهی غشا می‌شود.

واژه‌های کلیدی

غشاهای کامپوزیتی،
جدایش فاز،
پلی‌اتر سولفون،
پلی‌وینیل پیرولیدون،
پلی‌اتیلن گلیکول

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

توسعه غشاهای کامپوزیتی چندلایه پلی‌آمیدی شامل لایه بالایی بسیار نازک و مترکم پلی‌آمید، لایه میانی متخلخل از جنس پلی‌سولفون یا پلی‌اترسولفون و لایه زیرین بی‌بافت پلی‌استر برای استفاده در فرایند اسمز معکوس در شیرین‌سازی آب دریا، نقطه عطفی در زمینه علوم و فناوری غشاها به حساب می‌آید [۷-۱۰]. یکی از بزرگ‌ترین مزایای این غشاها، افزایش مقدار شار آب به طور هم‌زمان با عدم کاهش مقدار پس‌دهی نمک است، چرا که در غشاهای کامپوزیتی هر یک از لایه‌ها نقش جداگانه‌ای دارند. لایه پلی‌آمید بالایی وظیفه حذف ناخالصی از آب (گزینش‌پذیری)، لایه میانی وظیفه انتقال سیال (نفوذپذیری) و لایه زیرین وظیفه تامین استحکام لازم برای کارایی غشا در فشارهای زیاد فرایند اسمز معکوس و نانوفیلترشدن را فراهم می‌سازند. بنابراین، یکی از مهم‌ترین مزایای استفاده از غشاهای کامپوزیتی چندلایه، امکان بهینه‌سازی جداگانه هر یک از لایه‌ها به منظور دست‌یابی به بهترین کارایی ممکن است [۸].

لایه گزینش‌گر پلی‌آمید، محصول فرایند پلیمرشدن تراکمی درجا از واکنش یک آمین چندعاملی و آسید کلرید یک کربوکسیلیک اسید چندعاملی در فصل مشترک دو حلال امتزاج‌ناپذیر است. دقت در انتخاب مونومر و طراحی شرایط بهینه پلیمرشدن بین سطحی، کلید دست‌یابی به لایه نازک پلی‌آمیدی با گزینش‌پذیری زیاد است [۹]. غشاهای کامپوزیتی با لایه نازک پلی‌آمیدی آروماتیک تشکیل شده طی پلیمرشدن بین‌سطحی محلول آبی متانیلن دی‌آمین (MPD) و تری‌مزوئیل کلرید (TMC) در نرمال هگزان به عنوان فاز آلی کارایی خوبی نشان داده‌اند. این غشاها کاربردهایی در تصفیه پساب‌ها و جداسازی مواد آلی از جریان مایعات یافته‌اند. در غشاهای کامپوزیتی افزون بر گزینش‌پذیری مناسب لایه نازک، مقدار شار جریان نیز از اهمیت زیادی برخوردار است. از این رو، به همان نسبت که شرایط پلیمرشدن بین‌سطحی لایه نازک پلی‌آمید به طور دقیق باید طراحی و اجرا شود، شرایط تهیه لایه میانی نیز درخور اهمیت است [۱۰-۱۳].

لایه میانی به لحاظ تامین مسیر مناسب با مقاومت کم در برابر جریان سیال، تامین استحکام مکانیکی لایه نازک پلی‌آمید و جلوگیری از شکستگی و حفظ کارایی این لایه در برابر فشار عملیاتی، دارای اهمیت زیادی است. برای تامین این خواص باید سطح بالایی لایه میانی دارای تخلخل لازم باشد تا پدیده درهم‌فرورفتن دو لایه میانی و بالایی انجام پذیرد و ضخامت لایه نازک نیز کنترل شود. هم‌چنین، شکل شناسی غشا باید به گونه‌ای باشد تا در برابر جریان عبوری سیال مقاومت قابل توجهی نشان ندهد.

غشای متخلخل میانی به وسیله فرایند جدایش فاز محلول پلیمری به روش غوطه‌وری در حمام غیرحلال تهیه می‌شود. در این فرایند، محلول یکنواخت پلیمری با ضخامت معینی روی یک سطح صاف و کاملاً صیقلی ریخته‌گری و سپس به حمام انعقاد حاوی غیرحلال پلیمر منتقل می‌شود. در درون حمام انعقاد، طی جا به جایی حلال و غیرحلال، محلول پلیمری از ناحیه پایدار تک‌فازی خارج شده و با ورود به ناحیه نیمه پایدار به دو فاز غنی و رقیق از پلیمر تبدیل می‌شود. با گذشت زمان، زنجیرهای پلیمری قابلیت تحرک خود را از دست داده و شکل شناسی نهایی غشا تثبیت می‌شود [۱۴، ۱۵]. فرایند شکل‌گیری غشا تابع شرایط انتقال جرم و ترمودینامیک اجزای تشکیل‌دهنده سامانه‌های سه یا چهارتایی محلول‌های پلیمری است که شامل پلیمر، حلال، غیرحلال و افزودنی است. با توجه به ترکیب محلول پلیمری و شرایط انعقاد، دو نوع جدایش آنی و با تأخیر انجام می‌پذیرد. غشاهایی که با جدایش آنی شکل می‌گیرند، عموماً دارای یک لایه نازک مترکم در سطح و ساختاری متخلخل در زیرلایه هستند. در حالی که غشاهایی که با جدایش با تأخیر تهیه می‌شوند، اغلب دارای ساختاری اسفنجی هستند. استفاده از افزودنی در محلول پلیمری روشی مرسوم و مناسب برای دست‌یابی به غشایی با ساختار شکل‌شناختی مشخص و خواص عبوری مد نظر است [۱۶، ۱۷]. برخی از افزودنی‌ها به ایجاد درشت‌حفره‌ها در ساختار غشا کمک کرده و برخی دیگر از تولید آنها جلوگیری می‌کنند که موجب ایجاد حفره‌های کوچک با اتصال‌های درونی می‌شوند [۲۰-۱۸]. از جمله این افزودنی‌ها به PVP و PEG می‌توان اشاره کرد. PVP پلیمری آب‌دوست و زیست‌سازگار است که اغلب در محلول‌های تشکیل‌دهنده غشای حاوی پلی‌اترسولفون و پلی‌سولفون به منظور افزایش آب‌دوستی غشای نهایی و رفع آب‌گریزی ذاتی این پلیمرها استفاده می‌شود. هم‌چنین، پلیمر مزبور باعث حفره‌زایی در غشای نهایی می‌شود [۲۱]. PEG که پلیمری آب‌دوست است، به عنوان افزودنی حفره‌زا در محلول‌های پلیمری استفاده می‌شود که اثر چشم‌گیری بر کارایی غشا داشته است [۲۲، ۲۳].

در این پژوهش، به منظور کنترل شکل شناسی غشای PES از افزودنی‌های پلیمری PVP و PEG استفاده شده است. اثر این افزودنی‌ها بر ساختار و کارایی غشاهای PES به عنوان زیرلایه غشای کامپوزیتی PES/PA بررسی شده است. سپس، با استفاده از روش پلیمرشدن تراکمی در سطح مشترک، از واکنش بین MPD و TMC یک لایه پلی‌آمید به عنوان لایه گزینش‌گر روی زیرلایه PES تشکیل شده و اثر وجود افزودنی‌های یاد شده بر ساختار و کارایی غشاهای نانوفیلتر حاصل بررسی شده است.

تجربی

مواد

برای تهیه غشاهای متخلخل زیرلایه غشای کامپوزیتی، از پلی اترسولفون (PES Ultrason E6020P) خریداری شده از شرکت BASF آلمان با وزن مولکولی 58000 g/mole به عنوان پلیمر پایه و از دی متیل استامید (DMAc) از شرکت Merck به عنوان حلال استفاده شد. هم چنین، از پلی وینیل پیرولیدون (PVP) از شرکت Fluka با وزن مولکولی 40000 g/mole و پلی اتیلن گلیکول (PEG) از شرکت Merck، با وزن مولکولی 600 g/mole به عنوان افزودنی پلیمری در ساخت غشا استفاده شد.

برای تهیه لایه نازک از متافیلین دی آمین (MPD) و تری مزوئیل کلرید (TMC) از شرکت Aldrich به عنوان مونومر و نرمال هگزان از شرکت Merck، آب مقطر به عنوان حلال فازهای آلی و آبی و از سدیم کلرید (NaCl) از شرکت Merck در تهیه محلول نمکی و انجام آزمون ارزیابی غشای نانوفیلتر استفاده شد.

دستگاه‌ها

دستگاه‌های استفاده شده عبارتند از:

- میکروسکوپ الکترونی پویشی

شکل‌شناسی سطح مقطع و سطح غشاها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Philips XL 30، مطالعه شد. نمونه غشاها در درون نیتروژن مایع شکسته شده و همراه با نمونه‌های بررسی سطح با طلا پوشش یافتند. سپس، شکل‌شناسی نمونه‌ها مطالعه شد.

- مجموعه آزمون کارایی غشا

ارزیابی کارایی غشاها با استفاده از سامانه طراحی شده توسط مولفان انجام شد. نمایی از این مجموعه در شکل ۱ مشاهده می‌شود. به منظور

برآورد مقدار پس دهی و شار جریان، غشاها در اندازه‌های مناسب بریده شده و با سطح موثر $4 \times 5 \text{ cm}^2$ در سلول آزمون در معرض خوراک ورودی قرار داده شد. در این آزمون، محلول 1000 ppm کلرید سدیم با دمای 25°C از مخزن خوراک، به وسیله پمپ با فشار 6 bar به سمت سلول آزمون ارسال و از سطح غشا به شکل جریان متقاطع عبور داده شد. بخشی از خوراک که از غشا عبور کرده و غلظت نمک آن کاهش یافته است از قسمت خروجی سلول خارج شده و به عنوان محصول فرایند جمع‌آوری می‌شود. بخش دیگر خوراک که از غشا عبور نمی‌کند، به وسیله لوله انتقال از سمت دیگر سلول خارج و به مخزن خوراک بازگردانده می‌شود. با اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی محصول و خوراک به کمک رسانایی سنج مدل Hanna به عنوان تابعی مستقیم از غلظت نمک، مقدار جداسازی غشا با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$R = (1 - \Delta p / \Delta f) \times 100 = (1 - C_p / C_f) \times 100 \quad (1)$$

که در آن R مقدار پس دهی، Δp و Δf به ترتیب رسانندگی الکتریکی محصول و خوراک و C_p و C_f غلظت نمک در محصول و خوراک است. حجم محصول عبوری از سطح موثر غشا در زمان معین طبق معادله (۲) به عنوان شار محصول گزارش شد:

$$\text{Flux} = V_p / A.t \quad (2)$$

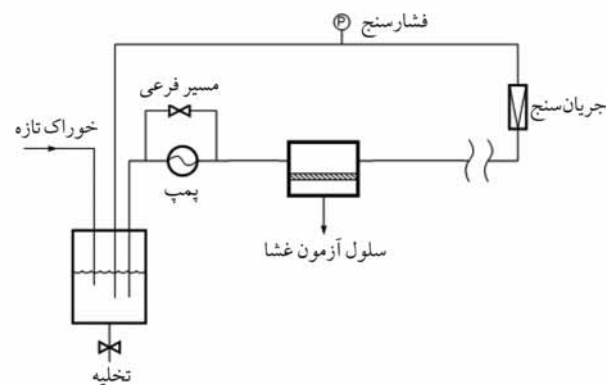
که در آن V_p حجم محصول، A سطح موثر غشا و t زمان لازم برای دست‌یابی به حجم V_p است.

روش‌ها

تهیه غشا

غشاهای PES با استفاده از روش رسوب‌گیری در اثر غوطه‌وری محلول پلیمری و طی فرایند جدایش فاز تهیه می‌شوند. ترکیب اجزای محلول‌های پلیمری استفاده شده برای تهیه غشا در جدول ۱ گزارش شده است.

برای ساخت غشاهای تک لایه، ابتدا پلیمر PES به مدت ۴ h در دمای 120°C در گرم‌خانه خلاء نگه‌داری می‌شود تا ذرات آب احتمالی جذب شده در سطح دانه‌ها از آن خارج شود. اجزای یک محلول پلیمری اعم از PES، حلال آلی و افزودنی طبق ترکیب مورد نظر در یک ظرف کاملاً در بسته مخلوط شده و به مدت ۲۴ h در دمای 25°C با هم‌زن مغناطیسی به آرامی هم‌زده می‌شود تا محلولی شفاف و بدون حباب حاصل شود.



شکل ۱ - نمای مجموعه آزمون غشا.

جدول ۱- ترکیب اجزای محلول‌های پلیمری تهیه شده.

شماره غشا	PES (%wt)	DMAc (%wt)	PVP (%wt)	PEG (%wt)
۱	۱۵	۸۵	-	-
۲	۱۵	۸۲/۵	۲/۵	-
۳	۱۵	۸۰	۵	-
۴	۱۵	۶۵	-	۲۰
۵	۱۵	۳۵	-	۵۰

نتایج و بحث

بررسی شکل شناسی غشاها

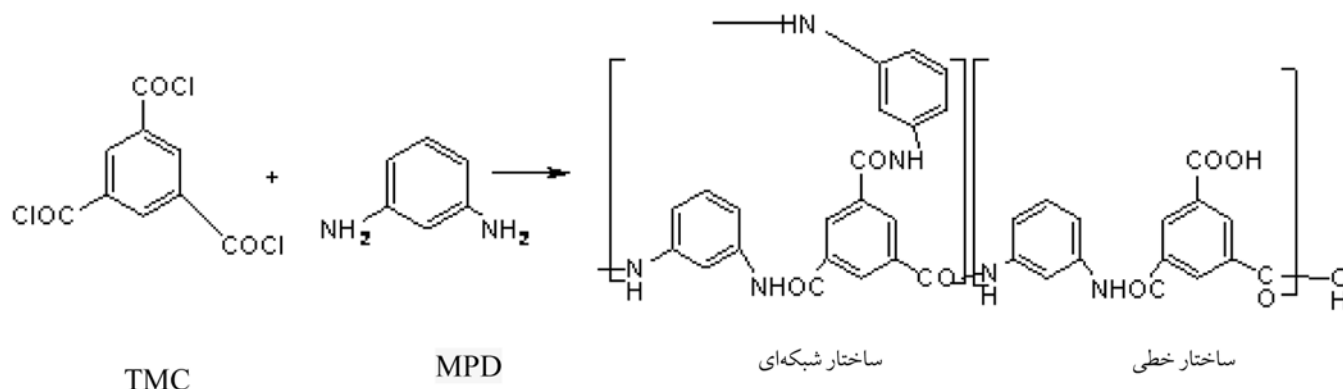
شکل ۳، تصویر میکروسکوپی غشای ۱۵ درصد پلی اترسولفون بدون افزودنی را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود، غشای یادشده ساختار عمومی یک غشای نامتقارن حاوی یک لایه نازک فشرده و یک لایه زیرین متخلخل را داراست. افزون بر این، لایه متخلخل زیرین دارای حفره‌هایی با ساختارهای انگشت مانند و کانالی است که از سطح بالایی غشا شروع و تقریباً تا سطح زیرین غشا ادامه می‌یابد.

ماهیت آب‌گریزی ذاتی PES، از معایبی است که می‌تواند کارایی غشاهای ساخته شده از این پلیمر مهندسی را در محیط‌های آبی کاهش دهد. با توجه به این خاصیت، از پلیمرهای آب دوست مانند PVP و PEG برای تغییر این رفتار استفاده می‌شود. این افزودنی‌ها علاوه بر افزایش آب دوستی غشا، خاصیت حفره‌زایی نیز دارند و بنابر این روی شکل شناسی غشا اثر می‌گذارند.

اثر افزودن PVP بر غشای زیر لایه تهیه شده از PES

از پلیمر PVP به مقدار ۲/۵ و ۵ درصد وزنی در ساخت غشای زیر لایه PES استفاده شد. شکل شناسی غشاهای حاصل در شکل ۴ مشاهده می‌شود. مقایسه تصاویر شکل ۴ با شکل ۳ نشان می‌دهد، وجود PVP باعث تغییر شکل حفره‌ها از حالت اشکی، انگشت مانند و کانالی به کانال‌ها و حفره‌های بزرگ‌تر شده است. هم چنین بررسی تصاویر شکل

سپس، محلول حاصل به وسیله فیلم کش با ضخامت اسمی $150 \mu\text{m}$ روی سطح شیشه‌ای کاملاً صاف و صیقلی قالب‌گیری می‌شود. در مرحله بعد، محلول قالب‌گیری شده، وارد حمام انعقاد حاوی غیرحلال پلیمر می‌شود که در این مطالعه آب مقطر است. غشای حاصل از این مرحله به منظور تثبیت ساختار به مدت ۲۴ h در آب مقطر نگه‌داری و با قرار دادن در بین دو صافی کاغذی خشک می‌شود. برای تهیه غشای کامپوزیتی، غشای PES ساخته شده در مرحله قبل وارد مرحله بعد، یعنی انجام پلیمرشدن بین سطحی مونومرهای MPD و TMC روی سطح غشای PES می‌شود. غشای متخلخل PES روی یک سطح فلزی با دقت چسبانده می‌شود به نحوی که سطح بالایی غشا در مجاورت هوا قرار گیرد. سپس، غشای مورد نظر در محلول آبی حاوی ۲ درصد وزنی MPD به مدت ۲ min خیس‌انده می‌شود. پس از این مرحله، غشا از محلول فاز آبی بیرون آورده شده و حلال اضافی به وسیله غلتک نرم لاستیکی از روی آن حذف می‌شود. سپس، غشای آغشته به مونومر MPD به مدت ۱۸۰ s در محلول ۰/۱ درصد TMC در نرمال هگزان قرار داده می‌شود. به این ترتیب، پلی‌آمید شبکه‌ای حاصل از پلیمرشدن بین سطحی MPD و TMC روی غشای متخلخل PES ایجاد می‌شود. پس از طی زمان یاد شده، غشا بلافاصله وارد گرم‌خانه با دمای 55°C شده و



شکل ۲- واکنش پلیمرشدن بین سطحی بین MPD و TMC و ساختار پلی‌آمید حاصل.

درصد، گرانروی محلول پلیمری افزایش می‌یابد. از این رو، سرعت جابه‌جایی حلال و غیرحلال کاهش یافته و جدایش فاز با سرعت کمتری اتفاق می‌افتد. بنابراین، سامانه به سمت تشکیل حالت اسفنجی بیشتری در غشای می‌رود [۲۰-۱۸].

بر اساس مطالعات Boom و همکاران، از جدایش فاز سامانه‌های چهارتایی (پلیمر - حلال - غیرحلال - افزودنی) دو فاز ایجاد می‌شود:

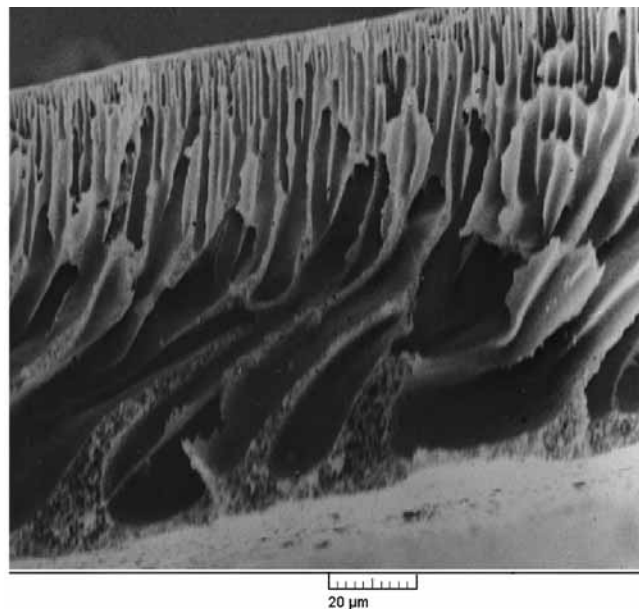
- ۱ - فاز غنی از پلیمر تشکیل دهنده غشا (PES)، حلال، غیرحلال و مقدار کم افزودنی و

- ۲ - فاز رقیق از پلیمر اصلی تشکیل دهنده غشا، حلال، غیرحلال و مقدار بیشتری افزودنی.

بر این اساس، جدایش فاز در سامانه‌های یاد شده ناشی از جدایش زنجیرهای پلیمری درهم تنیده در محلول پلیمری است. این فرایند جدایش به طور قابل ملاحظه‌ای آهسته‌تر از فرایند تعویض حلال - غیرحلال در بین محلول پلیمری و حمام انعقاد است که بلافاصله پس از غوطه‌وری آغاز می‌شود. بنابراین، پدیده مزبور که به طور عمده به وسیله نفوذ دو پلیمر نسبت به یکدیگر کنترل می‌شود، ساختار نهایی غشا را معین می‌کند [۲۱].

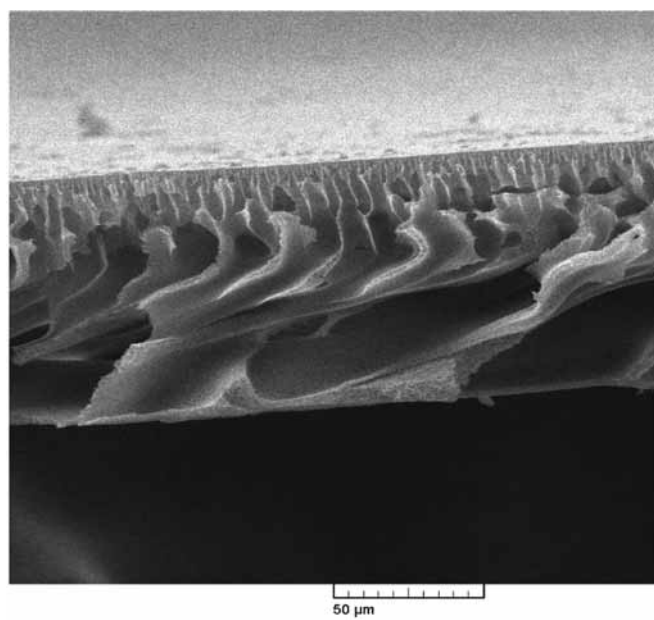
اثر افزودن PEG بر غشای زیرلایه تهیه شده از PES

در ادامه افزودنی PEG به مقادیر ۲۰ و ۵۰ درصد وزنی به محلول پلیمری (PES) اضافه شد. Lee و همکاران اثر افزودنی PEG را روی

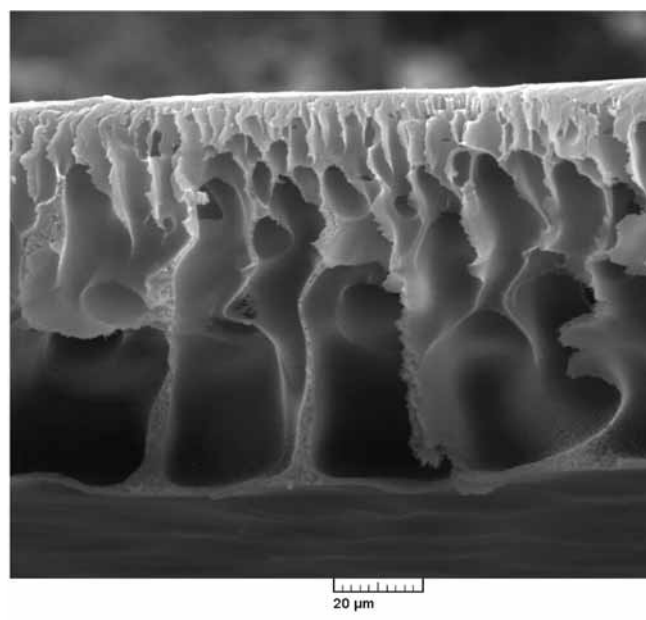


شکل ۳ - تصویر SEM از غشای ۱۵٪ پلی اتر سولفون.

۴ نشان می‌دهد، ابعاد حفره‌ها و کانال‌ها در غشای حاوی ۲/۵ درصد PVP (شکل ۴ - الف) بیشتر از غشای دارای ۵ درصد PVP (شکل ۴ - ب) است و فضای اسفنجی موجود بین کانال‌ها در غشای حاوی ۵ درصد PVP بیشتر از فضای اسفنجی مد نظر در غشای حاوی ۲/۵ درصد PVP است. این تغییر شکل‌شناسی نتیجه تغییرات ترمودینامیکی و ریولوژیکی محلول پلیمری است. در این حالت، با افزایش غلظت PVP از ۲/۵ تا ۵

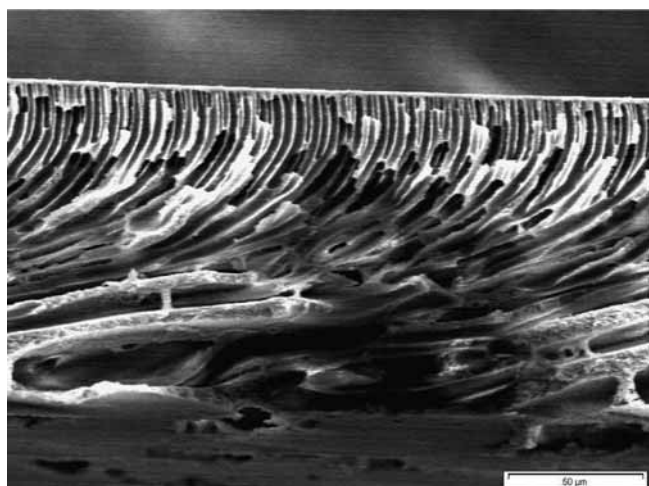


(ب)

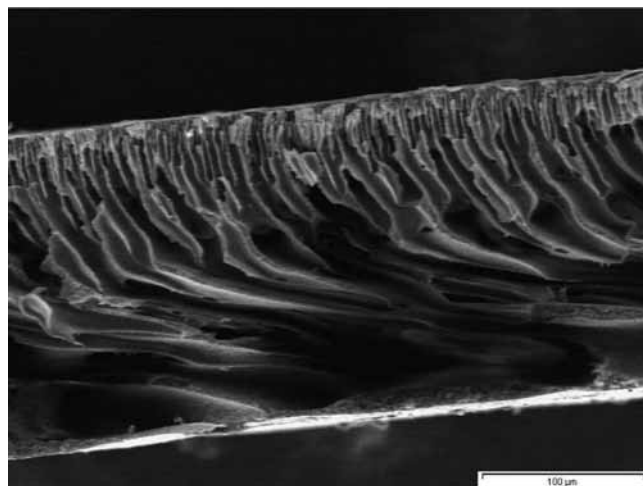


(الف)

شکل ۴ - تصویر SEM غشاهای پلی اتر سولفون با: (الف) ۲/۵٪ PVP و (ب) ۵٪ PVP.



(ب)



(الف)

شکل ۵- تصویر SEM غشاهای پلی اتر سولفون با: (الف) PEG %۲۰ و (ب) PEG %۵۰.

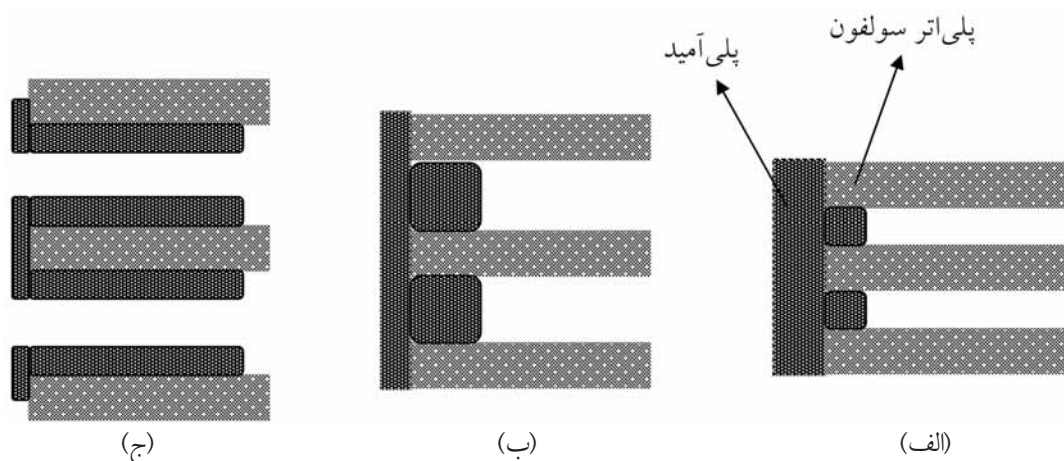
افزایش مقدار PEG نیز منجر به افزایش گرانروی محلول پلیمری می‌شود. از این رو، طی فرایند جدایش فاز برای تشکیل غشا، سرعت جا به جایی حلال و غیرحلال کاهش یافته که این امر موجب کاهش ابعاد حفره‌ها و افزایش فضای اسفنجی شکل در غشا شده است [۲۴].

اثر وجود افزودنی در غشای زیرلایه PES بر ساختار لایه نازک PA در غشای کامپوزیتی PES/PA

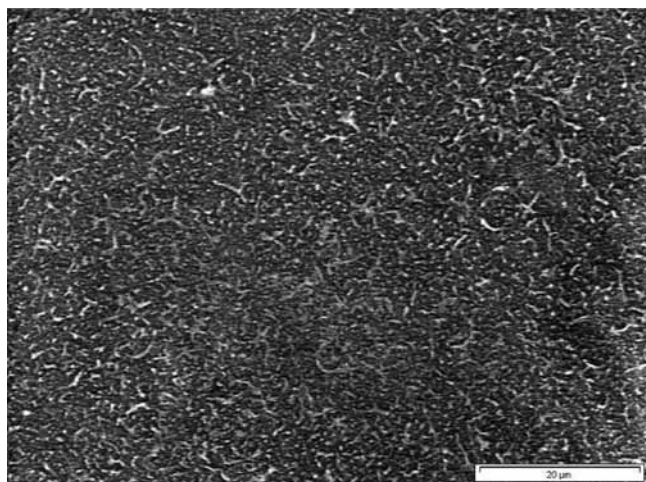
اندازه حفره‌های زیرلایه، اثر عمده‌ای بر درهم فرورفتن لایه نازک پلی آمید و زیرلایه پلی اتر سولفون دارد و در نتیجه ضخامت و کارایی این لایه را کنترل می‌کند. شکل ۶ به طور نمادین اثر شکل شناسی زیرلایه بر ساختار لایه نازک PA نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، هرچه ابعاد حفره‌ها در سطح زیرلایه کاهش یابد، مقدار کمتری از لایه

پلی سولفون بررسی کرده‌اند. آنها مشاهده کرده‌اند، با افزایش مقدار PEG در محلول پلیمری، گرانروی محلول تا حدود سه برابر بیشتر می‌شود و این افزایش گرانروی سرعت ته نشینی محلول پلیمری را کاهش می‌دهد. البته به دلیل سازگاری مناسب حلال DMAc و آب هم چنان سامانه از فرایند جدایش فاز آبی پیروی می‌کند [۲۳، ۲۲]. در شکل ۵، تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای PES حاوی PEG مشاهده می‌شود.

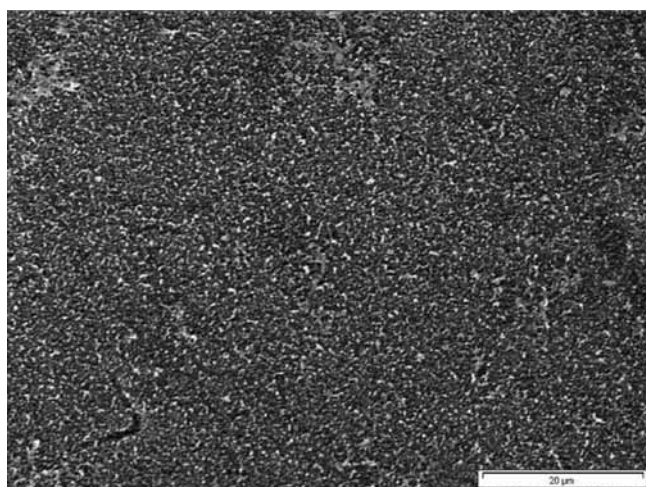
از مقایسه شکل ۵ با شکل ۳ مشاهده می‌شود، با وجود PEG در محلول پلیمری ابعاد کانال‌های تشکیل شده در غشا کاهش یافته و با افزایش مقدار PEG از ۲۰ به ۵۰ درصد این کاهش ابعاد بیشتر می‌شود. هم چنین، با افزایش مقدار PEG وجود نواحی اسفنجی شکل در شکل شناسی غشا نمود بیشتری یافته است. همانند افزایش PVP،



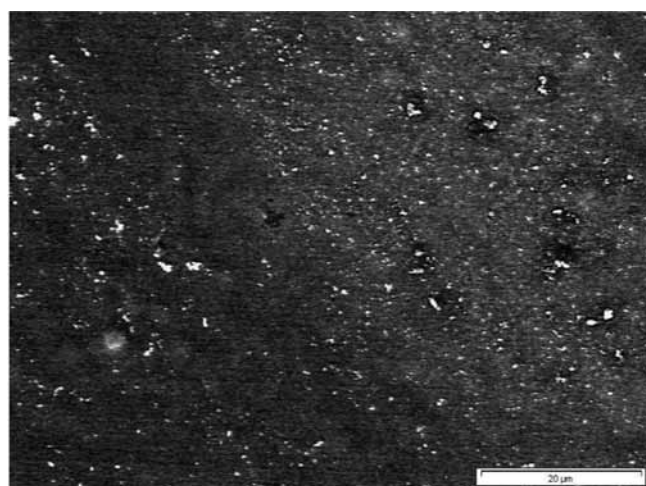
شکل ۶- اثر اندازه حفره‌های غشای زیر لایه بر درهم فرورفتنی و ضخامت لایه نازک غشای کامپوزیتی: (الف) ابعاد کوچک، (ب) ابعاد متوسط و (ج) ابعاد بزرگ.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۷ - تصویر سطح غشای کامپوزیتی با زیرلایه PES: (الف) بدون PEG، (ب) PES و ۲۰٪ PEG و (ج) PES و ۵۰٪ PEG.

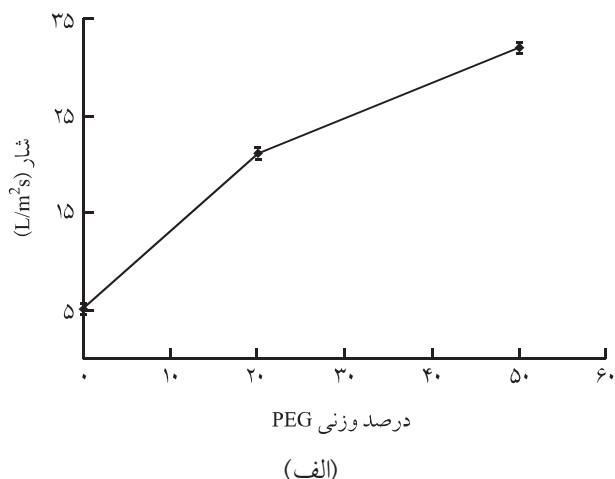
شکل گرفته پلی‌آمید به عنوان لایه فعال می‌تواند به غشای زیر لایه نفوذ کند و در نتیجه ضخامت این لایه و کارایی آن در حذف یون‌های نمک افزایش می‌یابد (شکل ۶ - الف). اگر ابعاد حفره‌های سطحی زیر لایه افزایش یابد (شکل ۶ - ب و ج)، لایه پلی‌آمید در حفره‌های زیر لایه نفوذ کرده و در نتیجه ضخامت لایه نازک PA کاهش می‌یابد. هرچه ابعاد حفره‌های سطحی زیر لایه به مقدار بیشتری افزایش یابد، کاهش ضخامت لایه نازک بیشتر می‌شود تا زمانی که در نهایت لایه نازک یاد شده، یکنواختی و به هم پیوستگی خود را از دست می‌دهد و غشای کامپوزیتی دیگر ساختار خود را به دست نمی‌آورد. شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح غشاهای کامپوزیتی دارای مقادیر مختلف افزودنی PEG و غشای کامپوزیتی بدون PEG را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۷ - الف مشاهده می‌شود، غشای زیر لایه بدون PEG حاوی سطحی متراکم و فشرده از PA است. با افزایش مقدار PEG (شکل ۷ - ب و ج) مقدار PA روی سطح کاهش می‌یابد، به طوری که در غشای حاوی ۵۰ درصد PEG در زیر لایه ابعاد حفره‌های سطحی به قدری افزایش یافته است که لایه PA روی سطح غشای کامپوزیتی کاهش چشمگیری داشته و یکنواختی خود را از دست داده است.

ارزیابی کارایی غشاهای کامپوزیتی

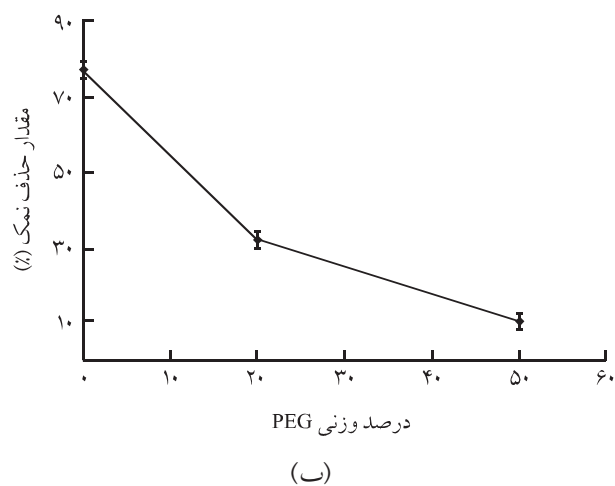
غشاهای کامپوزیتی تهیه شده با شرایط ارائه شده در جدول ۱ مورد آزمون ارزیابی کارایی در مقدار جدایش یون‌های یک ظرفیتی و تعیین مقدار شار عبوری از غشا قرار گرفتند. نتایج آزمون کارایی غشاهای کامپوزیتی و وابستگی آن به وجود افزودنی‌های PVP و PEG در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، وجود PVP اثر چندانی بر مقدار پس‌دهی غشا ندارد، ولی بر شار عبوری از غشا موثر است. با افزودن PVP به مقدار ۲/۵ درصد، شار افزایش ۴۰ درصدی نسبت به حالتی نشان داد که از PVP استفاده نشده بود و غشا حاوی PES خالص بود. اما، هنگامی که غلظت PVP در محلول پلیمری به مقدار ۵ درصد افزایش می‌یابد، شار عبوری از غشا کاهش نشان می‌دهد. این تغییرات در شار عبوری، ناشی از تغییرات ایجاد شده در شکل‌شناسی، تغییر ابعاد حفره‌ها و فضای اسفنجی موجود در لایه زیرین غشاست که بحث آن به طور کامل در بخش اثر PVP بر ساختار زیر لایه PES شرح داده شده است.

وجود PEG در غشای زیر لایه اثر چشم‌گیری بر کارایی غشای کامپوزیت داشته است. وجود پلیمر آب‌دوست PEG، آب‌دوستی غشای کامپوزیت را افزایش می‌دهد که این امر شار عبوری از غشا را به طور چشم‌گیری افزایش داده است. هم‌چنین، با توجه به شکل ۷ به دلیل ایجاد تخلخل در سطح غشای حاوی PEG و کاهش ضخامت یا حذف



درصد وزنی PEG

(الف)



درصد وزنی PEG

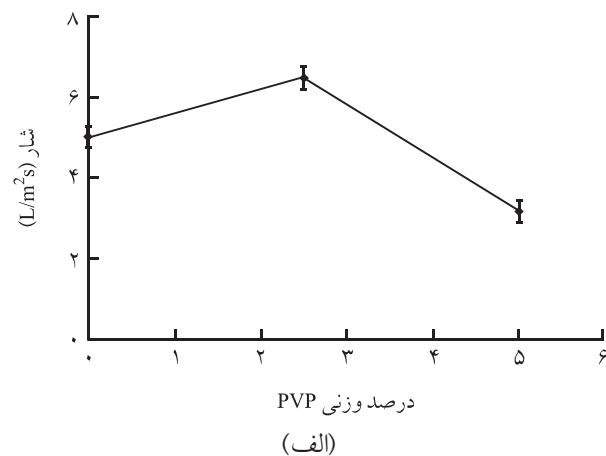
(ب)

شکل ۹- اثر وجود افزودنی PEG بر کارایی غشای کامپوزیتی.

در غشا افزایش می‌یابد. با وجود PEG در محلول پلیمری، برای رسیدن به شرایط جدایش فاز زمان بیشتری نیاز است. با افزایش مقدار غلظت PEG و به تبع آن افزایش گرانی محلول، سرعت جابه‌جایی حلال و غیرحلال در حمام انعقاد کاهش می‌یابد و شکل شناسی غشا به سمت تشکیل حفره‌های کوچک‌تر و ناحیه اسفنجی بیشتر پیش می‌رود. هم‌چنین، با افزایش غلظت PEG، تشکیل لایه نازک PA روی سطح غشا دچار نقص می‌شود و به همان نسبت کارایی غشا در جداسازی نمک‌ها کاهش می‌یابد.

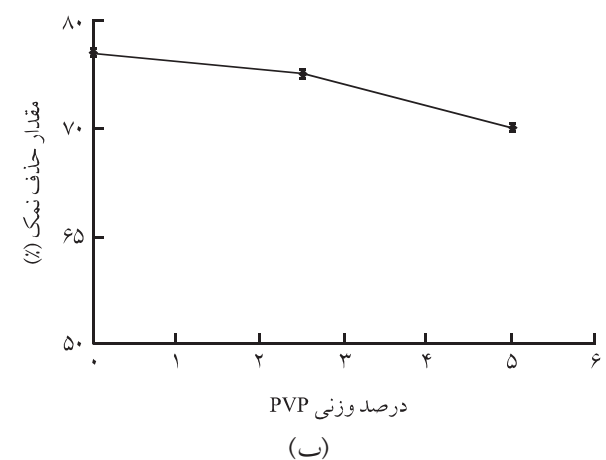
قدردانی

نویسندگان در این پژوهش از حمایت مالی صندوق حمایت از پژوهشگران (کد ۸۴۱۲۲) استفاده کرده‌اند که مراتب قدردانی خود را اعلام می‌دارند.



درصد وزنی PVP

(الف)



درصد وزنی PVP

(ب)

شکل ۸- اثر وجود افزودنی PVP بر کارایی غشاهای کامپوزیتی.

لایه فعال PA بر سطح غشا، کارایی لایه نازک پلی‌آمیدی کاهش یافته و در غشای با ۵۰ درصد PEG، تقریباً کارایی حذف نمک به طور کامل از دست رفته است.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، وجود افزودنی در محلول‌های پلیمری در مرحله تشکیل زیرلایه غشاهای کامپوزیتی، روی ساز و کار جدایش فاز محلول پلیمری اثر می‌گذارد و در نتیجه موجب تغییر در شکل شناسی و کارایی غشاهای کامپوزیتی نهایی می‌شود. با افزودن PVP تا حدی مشخص، حفره‌های موجود در زیرلایه از حالت اشکی، انگشتی و کانالی شکل به کانال‌ها و حفره‌های بزرگ تغییر شکل می‌دهند. با افزایش بیشتر آن شکل شناسی غشا به طور مجدد دچار تغییر می‌شود، ابعاد کانال‌ها و حفره‌ها کاهش یافته و وجود فضای اسفنجی

مراجع

1. Nunes S.P., Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH, Germany, 2006.
2. Ahmad A.L., Ooi B.S., Mohammad A.W., and Choudhury J.P., Effect of Constricted Polymerization Time on NF Membrane Characteristic and Performance: A Study Using Donnan Steric Pore Flow Model, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 394-399, 2004.
3. Vrijenhoek E.M., Hong S., and Elimelech M., Influence of Membrane Surface Properties on Initial Rate of Colloidal Fouling of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes, *J. Memb. Sci.*, **188**, 115-118, 2001.
4. Volchek K., Velicogna D., Obenauf A., Somers A., Wong B., and Tremblay A., Novel Applications of Membrane Processes in Soil Cleanup Operations, *Desalination*, **147**, 123-126, 2002.
5. Akbari A., Remigy J.C., and Aptel P., Treatment of Textile Dye Effluent Using a Polyamide-based Nanofiltration Membrane, *Chem. Eng. Proc.*, **41**, 601-609, 2002.
6. Paugam L., Taha S., Cabon J., and Dorange G., Elimination of Nitrate Ions in Drinking Waters by Nanofiltration, *Desalination*, **152**, 271-274, 2002.
7. Petersen R.J., Composite Reverse Osmosis and Nanofiltration Membrane, *J. Memb. Sci.*, **83**, 81-150, 1993.
8. Singh P.S., Joshi S.V., Trivedi J.J., Devmurari C.V., Rao A.P., and Ghosh P.K., Probing the Structural Variations of Thin Film Composite RO Membranes Obtained by Coating Polyamide over Polysulfone Membranes of Different Pore Dimensions, *J. Memb. Sci.*, **278**, 19-25, 2006.
9. Ghosh A., Jeong B.H., Huang X., and Hoek E.M.V., Impacts of Reaction and Curing Conditions on Polyamide Composite Reverse Osmosis Membrane Properties, *J. Memb. Sci.*, **311**, 34-45, 2008.
10. Meihong L., Sanchuan Y., Yong Z., and Congjie G., Study on Thin-film Nanofiltration Membrane for the Removal of Sulfate from Concentrated Salt Aqueous: Preparation and Performance, *J. Memb. Sci.*, **310**, 289-295, 2008.
11. Roh I.J., Kim J.J., and Park S.Y., Mechanical Properties and Reverse Osmosis Performance of Interfacially Polymerized Polyamide Thin Films, *J. Memb. Sci.*, **197**, 199-210, 2002.
12. Kwak S.Y., Jung S.G., Yoon Y.S., and Ihm D.W., Details of Surface Feature in Aromatic Polyamide RO Membranes Characterized by Scanning Electron and Atomic Force Microscopy, *J. Polym. Sci., B*, **37**, 1429-1440, 1999.
13. Freger V., Nanoscale Heterogeneity of Polyamide Membrane Formed by Interfacial Polymerization, *Lungmuir*, **19**, 4791-4797, 2003.
14. Barzin J. and Sadatnia B., Correlation between Macrovoid Formation and the Ternary Phase Diagram for Polyethersulfone Membranes Prepared from two Nearly Similar Solvents, *J. Memb. Sci.*, **325**, 92-97, 2008.
15. Barzin J. and Sadatnia B., Theoretical Phase Diagram Calculation and Membrane Morphology Evaluation for Water/Solvent/Polyethersulfone Systems, *Polymer*, **48**, 1620-1631, 2007.
16. Chakrabarty B., Ghoshal A.K., and Purkait M.K., Preparation, Characterization and Performance Studies of Polysulfone Membranes Using PVP as an Additives, *J. Memb. Sci.*, **315**, 36-47, 2008.
17. Chakrabarty B., Ghoshal A.K., and Purkait M.K., Effect of Molecular Weight of PEG on Membrane Morphology and Transport Properties, *J. Memb. Sci.*, **309**, 209-221, 2008.
18. Madaeni S.S., Rahimpour A., and Barzin J., Preparation of Polysulfone Ultrafiltration Membranes for Milk Concentration: Effect of Additives on Morphology and Performance, *Iran. Polym. J.*, **14**, 421-428, 2005.
19. Barzin J., Madaeni S.S., and Mirzadeh H., Effect of Preparation Conditions on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Polyether Sulfone (PES) and Polyvinylpyrrolidone (PVP), *Iran. Polym. J.*, **14**, 353-360, 2005.
20. 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.
21. Boom R.M., Wienk I.M., Van den Boomgaard T., and Smulders C.A., Microstructures in Phase Inversion Membranes. Part2. The Role of Polymeric Additives, *J. Memb. Sci.*, **73**, 277-292, 1992.
22. Kim J.H. and Lee K.H., Effect of PEG Additive on Membrane Formation by Phase Inversion, *J. Memb. Sci.*, **138**, 153-163, 1998.
23. Kim I.C. and Lee K.H., Effect of Poly(ethylene glycol) 200 on the Formation of a Polyetherimide Asymmetric Membrane and Its Performance in Aqueous Solvent Mixture Permeation, *J. Memb. Sci.*, **230**, 183-188, 2004.
24. Young T.H. and Chen L.W., Pore Formation Mechanism of Membranes from Phase Inversion Process, *Desalination*, **103**, 233-247, 1995.