



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

اثر پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) بر مورفولوژی و ساختار لایه نگهدارنده (Support layer) غشاء صفحه‌ای پلی اتر سولفون (PES)

جلال برزین^{۱*}، سید سیاوش مدائنی^۲ حمید میرزاده^۱

۱. پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۲. دانشکده فنی مهندسی دانشگاه رازی

چکیده

در این تحقیق پس از ساخت غشاء صفحه‌ای از پلی اتر سولفون بدون PVP و به همراه آن توسط فرایند جدایش فازی و با استفاده از غوطه‌وری محلول پلیمری در حمام غیر حلال، مطالعات SEM بر روی سطح، سطح مقطع و پشت غشاء انجام پذیرفت. نتایج بدست آمده نشان داد غشاء‌های تهیه شده دارای ساختاری نامتقارن می‌باشند. افزایش غلظت PES، باعث تغییر ساختار حفره‌ها در لایه نگهدارنده غشاء می‌گردد. همچنین حضور PVP در محلول پلیمری تا غلظتی خاص (۲/۸٪) به علت افزایش سرعت جابجایی حلال و غیرحلال در حمام انعقاد باعث افزایش اندازه حفره‌ها و کانال‌ها گردیده و در غلظتهای بالاتر (۵٪) باعث کاهش اندازه حفره‌ها و کانال‌ها می‌گردد.

کلمات کلیدی: غشاء، پلی اتر سولفون، پلی‌وینیل پیرولیدون، مورفولوژی، جدایش فازی

مقدمه

اولین کاربرد غشاء پلیمری در دهه ۶۰ توسط Loeb و Sourirajan جهت تصفیه آب به روش اسمز معکوس (RO) گزارش گردید. از آن زمان تاکنون غشاءهای پلیمری کاربرد وسیعی در صنایع غذایی، تصفیه آب، جداسازی مایعات و گازها و مصارف پیشرفته پزشکی یافته‌اند [۵-۱]. روشهای مختلفی جهت تهیه غشاءهای پلیمری با ساختارهای متقارن و نامتقارن ارائه شده است. یکی از متداولترین روشها جهت ساخت غشاءها با ساختار نامتقارن روش جدایش فازی می‌باشد. در این روش پس از تهیه محلولی یکنواختی از پلیمر، محلول توسط روش‌های مختلف شکل‌دهی مانند کشش فیلم و یا ریسندگی، شکل‌دهی شده و سپس در تماس مستقیم با ضدحلال پلیمر قرار می‌گیرد. در ساخت غشاءهای صفحه‌ای، فیلم پلیمری شکل‌دهی شده در حمامی از غیرحلال غوطه‌ور گردیده و پس از وقوع پدیده جدایش فازی، غشاء پلیمری به صورت فیلم نازکی در حمام تشکیل می‌گردد. جهت ساخت غشاء به صورت الیاف توخالی پس از ریسندگی محلول پلیمری از قالب مخصوص، مایع ضدحلال از داخل قالب به درون محلول پلیمری ارسال می‌گردد. سپس لیف رسییده شده مستقیماً و یا پس از طی مدت زمانی وارد حمام ضدحلال دیگری می‌گردد [۵]. صرف نظر از نحوه ساخت غشاء، پس از برخورد محلول پلیمری با ضدحلال و وقوع پدیده جدایش فازی، عموماً غشاء با لایه‌ای نازک و فشرده به عنوان پوسته (Skin layer) که وظیفه انتخاب‌گری ذرات را به عهده داشته و لایه‌ای متخلخل و حفره‌دار به عنوان لایه نگهدارنده (support layer) که وظیفه ایجاد استحکام مکانیکی برای لایه پوسته و ارسال مواد گذردهی شده از پوسته به خارج از غشاء را برعهده دارد، ایجاد می‌گردد. با توجه به اهمیت وظیفه لایه نگهدارنده در خواص و کارایی غشاء، بررسی ساختار و چگونگی ایجاد تغییر مورفولوژی این لایه نیز از اهمیت خاصی برخوردار می‌گردد. روش‌های مختلفی جهت ایجاد تغییرات در ساختار و مورفولوژی لایه نگهدارنده از قبیل تغییر دمای محلول پلیمری و یا حمام انعقاد، دادن زمان تاخیر به محلول پلیمری قبل از ورود به حمام انعقاد و تغییر ترکیب درصد حمام انعقاد پیشنهاد شده است. یکی از روش‌های موثر در تغییر ساختار و مورفولوژی لایه نگهدارنده استفاده از مواد افزودنی به محلول پلیمری می‌باشد [۶،۷]. در این مقاله اثر حضور پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان پلیمری آب دوست و حفره‌زا در تغییر ساختار غشاءهای صفحه‌ای تهیه شده از پلی‌اتر سولفون (PES) مورد بررسی قرار می‌گیرد.

تجربی

مواد

پلی‌اتر سولفون ساخت شرکت BASF آلمان، دی‌متیل استامید (DMAc) با خلوص بیش از ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک (حلال)، آب مقطر (ضد حلال)، پلی‌وینیل پیرولیدون ساخت شرکت Fluka

دستگاهها

فیلم کش (Film Applicator) فلزی ۴ موقعیتی، صفحات شیشه‌ای کاملاً مسطح به عنوان محل تشکیل فیلم از محلول پلیمری، حمام شیشه‌ای جهت بستر ضدحلال، دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل Cambridge S 360

روش تهیه نمونه‌ها

محلول یکنواخت، شفاف و بدون حباب پلیمری با درصدهای وزنی مختلف پلیمر وماده افزودنی در حلال و در دمای C ۲۳° با استفاده از همزن مکانیکی با دور ثابت تهیه گردید. سپس توسط فیلم کش ، لایه‌ای یکنواخت از فیلم بر روی صفحه شیشه‌ای کشیده شده و فیلم مذکور به درون حمام رسوب دهنده حاوی آب مقطر انتقال یافته و پس از ایجاد غشاء در حمام مذکور و جدا شدن آن از صفحه شیشه‌ای، غشاء مورد نظر به مدت ۲۴ ساعت در ظرف آب مقطر دیگری نگهداری و سپس خشک گردید. جهت بررسی سطح مقطع نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی غشاء‌ها در نیتروژن مایع شکسته شده و به همراه دیگر نمونه‌ها جهت بررسی سطح و پشت غشاء ، پوشش دهی طلا بر روی آنها انجام پذیرفته و سپس با میکروسکوپ الکترونی تصویر برداری انجام گرفت.

بحث و نتایج

تصویربرداری از سطح، پشت و سطح مقطع غشاء‌ها صورت پذیرفت. با تصویربرداری سطح مقطع غشاء‌ها، ساختار عمومی غشاء نامتقارن با سطحی نازک و کاملاً فشرده به عنوان پوسته (Skin layer) و لایه‌ای متخلخل و حفره‌دار به عنوان لایه نگه‌دارنده (Support layer) مشاهده گردید.

تصویربرداری از سطح غشاء‌ها با درصدهای مختلف PES و PVP، سطوحی کاملاً یکنواخت و بدون حفره و یا ضایعه‌ای را نشان داد. در شکل (۱-الف) تصویر SEM سطح غشاء ۱۲٪ PES بدون PVP با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ به عنوان نمونه نشان داده شده است که عدم حضور حفرات و ضایعات دیگر قابل مشاهده است. در شکل (۱-ب) تصویر SEM پشت غشاء ۱۲٪ PES بدون PVP با بزرگنمایی ۶۰۰۰ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، سطح پشت غشاء دارای حفراتی تقریباً منظم می‌باشد. حفرات مذکور در اصل امتداد کانالها و حفرات لایه نگه‌دارنده داخل غشاء می‌باشند. تصاویر مشابهی از سطح و حضور حفرات در پشت غشاء توسط wijmans و همکاران [۸]، برای سلولز استات گزارش شده است.

در شکل ۲، تصاویر سطح مقطع غشاء‌های تهیه شده در غلظت‌های ۱۲٪ الی ۲۲٪ وزنی PES، بدون حضور PVP نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت PES، ساختار حفره‌ها از حالت کانال‌مانند (channel like) به سمت حفرات انگشت مانند (finger like) میل نموده است. این تغییر ساختار حفره‌ها به علت افزایش غلظت پلیمر و در نتیجه کاهش سرعت جابجایی حلال و غیرحلال صورت پذیرفته است. اصولاً هرچه سرعت جابجایی حلال و غیرحلال در مرحله انعقاد بیشتر باشد، ایجاد حفره‌های بزرگ، حفره‌های انگشتی بزرگتر یا کانال‌ها بیشتر می‌باشد و هرچه سرعت کمتری در جابجایی حلال و غیرحلال در سیستم انعقاد حاکم باشد، ساختار غشاء به سمت حفره‌های کوچکتر حفره‌های اشکی مانند (tear like) و یا در نهایت ساختارهای بدون حفره و اسفنج‌گونه (sponge like) میل می‌نماید که به تبع این تغییر ساختار، راندمان فلاکس و گذردهی غشاء نیز کاهش می‌یابد. Barth و همکاران [۹]، Tam و همکاران [۱۰]، Dal-Cin

و همکاران [۱۱]، نیز چنین مشاهداتی در تغییر ساختار زیر لایه غشاء بر اثر افزایش غلظت پلیمر را مشاهده نموده‌اند که در گزارشات مختلفی برای پلی سولفون نیز گزارش گردیده است. در شکل ۳ تصاویر SEM سطح مقطع غشاهای تهیه شده از غلظت‌های مختلف PES به همراه ۲/۸٪ PVP نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت PVP از صفر به ۲/۸٪، حفره‌هایی بزرگتر و یا تعداد بیشتری حفره در مقایسه با تصاویر شکل ۲ و در مقادیر مشابه PES مشاهده می‌گردد. به عبارتی در این تغییرات، کانال‌ها به کانالهای بزرگتر، حفره‌های انگشت مانند به حفره‌های بزرگتر و یا کانال تبدیل شده‌اند. علت عمده این تغییر استفاده از PVP می‌باشد. حضور پلی‌وینیل پیرولیدون به عنوان پلیمری آب دوست و حفره‌زا در محلول پلیمری باعث افزایش سرعت جابجایی حلال و غیرحلال در حمام انعقاد گردیده که به تبع آن، انتظار افزایش اندازه حفره‌ها و کانال‌ها نیز برآورده گردیده است.

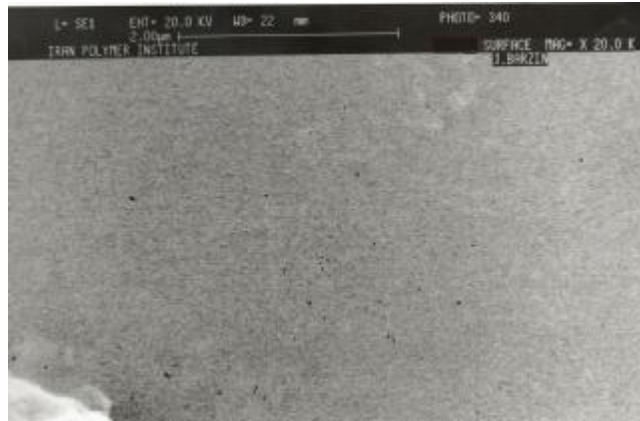
شکل ۴ تصاویر SEM غشاء با درصدهای مختلف PES حاوی ۵٪ PVP را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت PVP از ۲/۸٪ به ۵٪ تغییر ساختار غشاء مشاهده گردید. به عنوان نمونه ساختار غشاء ۱۲٪ PES حاوی ۲/۸٪ PVP از حالت کانالهای بزرگ، با افزایش PVP به ۵٪ وزنی تبدیل به حفرات انگشت مانند گردیده است. همچنین در ساختار دیگر غشاءهای ۱۵٪ الی ۲۲٪ PES حاوی ۲/۸٪ PVP نیز کانالهای بزرگ و حفرات انگشت مانند با افزایش PVP به ۵٪ تبدیل به حفرات انگشت مانند کوچکتر و با تعداد کمتری گردیده است. همچنین با افزایش غلظت پلی‌اتر سولفون از ۱۲٪ به ۲۲٪ در PVP ثابت ۵٪ نیز تغییر ساختار حفرات به حفرات کوچکتر و افزایش ناحیه اسفنجی در غشاءهای با غلظت بالاتر، کاملاً مشهود می‌باشد. این تغییر ساختار نیز قابل توجیه با افزایش غلظت و ویسکوزیته محلول‌های پلیمری به علت افزایش غلظت PVP و PES می‌باشد. در این حالت اگرچه به نظر می‌رسد افزایش PVP به علت آب‌دوستی ماده مذکور، باید افزایش سرعت جابجایی حلال و غیرحلال را به دنبال بیاورد، اما افزایش ویسکوزیته ناشی از تغییر غلظت PVP بر اثر آب دوستی آن برتری یافته و سرعت جابجایی حلال و غیرحلال کاهش می‌یابد. بنابراین هم در غلظت ثابت PES و تغییر غلظت PVP از ۲/۸٪ به ۵٪ این تغییر ویسکوزیته و کاهش سرعت جابجایی حلال و غیرحلال مشاهده شده و کاهش ابعاد حفرات دیده می‌شود و هم در غلظت ثابت ۵٪ PVP و افزایش غلظت PES از ۱۲٪ به ۲۲٪ این تغییر ساختار غشاء به علت کاهش سرعت جابجایی حلال و غیرحلال و در نتیجه کاهش ابعاد حفرات و افزایش ساختار اسفنجی در غشاءها به خوبی مشاهده می‌گردد. مشابه این تغییر ساختار و کاهش ابعاد حفره‌های موجود در غشاء با افزایش PVP، توسط Tam و همکاران [۱۰]، نیز مشاهده شد. در تحقیقات وی با افزایش PVP از حدی خاص و بحرانی نه تنها حفره‌زایی در ساختار غشاء افزایش نیافت بلکه به علت افزایش ویسکوزیته محلول و کاهش سرعت جابجایی حلال و غیرحلال، حفرات بزرگ به قطرات کوچکتر تبدیل شده و در نهایت در غلظت‌های بالاتر PVP، عدم حضور حفرات و ساختاری کاملاً اسفنجی را مشاهده نمود.

نتیجه‌گیری

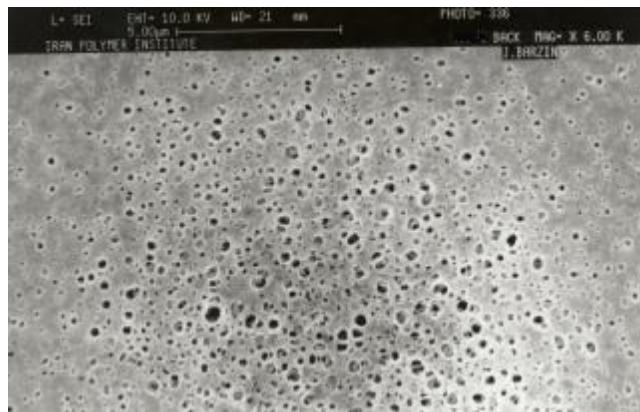
- غشاء های تهیه شده از پلی‌اتر سولفون به همراه PVP و یا بدون آن، به روش جدایش فازی در حمام انعقاد دارای ساختار نامتقارن می باشد.
- سطوح غشاء ها کاملاً یکنواخت و بدون حفره و پشت غشاءها عموماً دارای حفراتی تقریباً منظم می باشد.
- با افزایش غلظت PES، ساختار حفره‌ها از حالت channel like به finger like تبدیل می گردد.
- حضور پلی‌وینیل پیرولیدون به عنوان پلیمری آب دوست و حفره‌زا در محلول پلیمری تا غلظتی خاص به علت افزایش سرعت جابجایی حلال و غیرحلال در حمام انعقاد باعث افزایش اندازه حفره‌ها و کانال‌ها گردیده و در غلظتهای بالاتر به علت افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری و کاهش سرعت جابجایی حلال و غیرحلال باعث کاهش اندازه حفره‌ها و کانال‌ها گردید.

منابع و مراجع

1. G. Daufin, J. P. Escudier, H. Carrere, S. Berot, L. Fillaudeau and M. Decloux, Food Bioproducts Processing, 79, 88-102 (2001).
2. B. Girard and L. R. Fukumoto, Food Science and Technology, 32, 290-298 (1999).
3. T. Matsuura, Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes, CRC Press, Boca Raton, USA (1994).
4. S. Sourirajan and T. Matsuura, Reverse Osmosis and Ultrafiltration Process Principles, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada (1989).
5. J. Barzin, C. Feng, K.C. Khulbe, T. Matsuura, S.S. Madaeni and H. Mirzadeh J Membr Sci, 237, 77-85 (2004).
6. Kawata, T. Okamoto, H. Akasu and K. Komatsu, U.S. Patent, 5,340,480 (1994).
7. T. Kobayashi and K. Tanaka, U.S. Patent, 5,436,068 (1995).
8. J.G. wijmans, J.P.B. Baaij and C.A.Smolders , J Membr Sci, 14, 263-274 (1983).
9. C. Barth, M. C. Goncalves, A. T. N. Pires, J. Roeder and B. A. Wolf, J Membr Sci, 196, 287-299 (2000).
10. C. M. Tam, M. M. Dal-Cin and M. D. Guiver, J Membr Sci, 78, 123-134 (1993).
11. M. M. Dal-Cin, C. M. Tam, M. D. Guiver and T. A. Tweddle, J Appl Polym Sci, 54, 783-792 (1994).

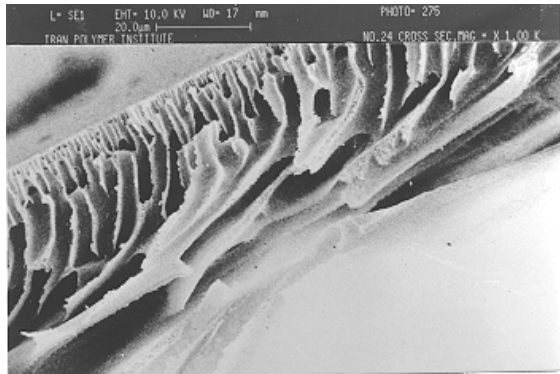


(الف)

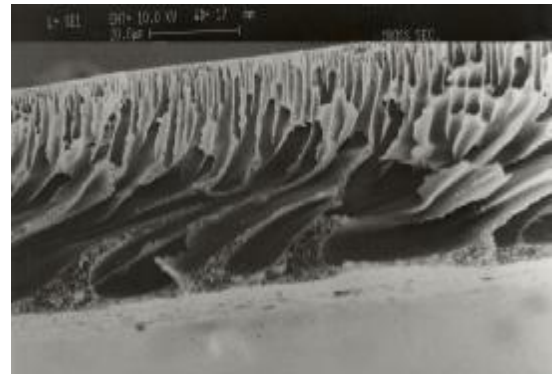


(ب)

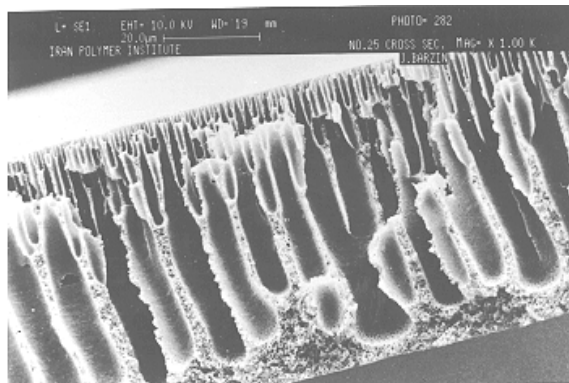
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی غشاء ۱۲٪ وزنی پلی اتر سولفون بدون افزودنی. سطح غشاء (الف)، پشت غشاء (ب)



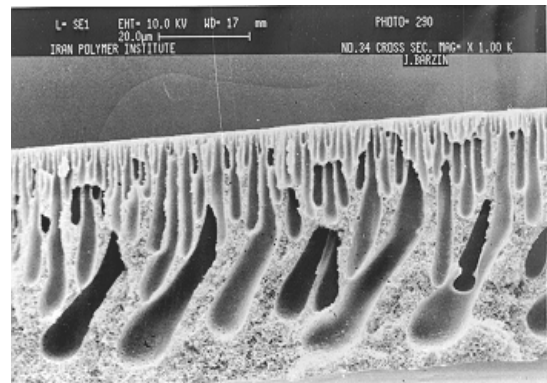
(الف)



(ب)

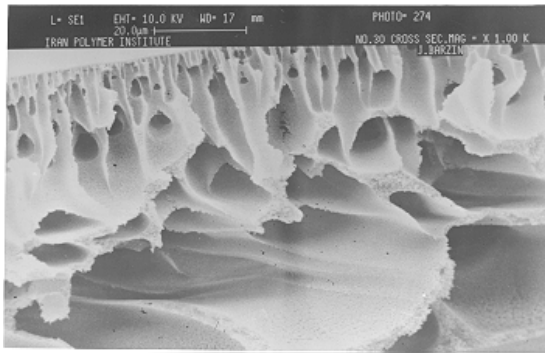


(ج)

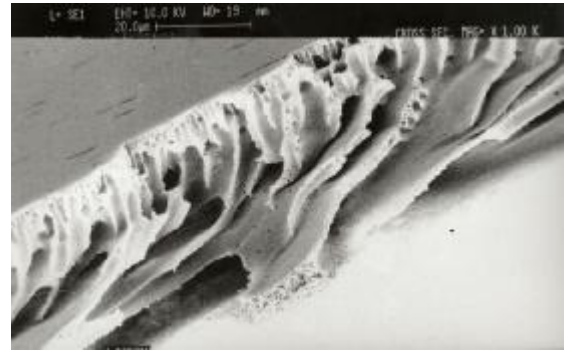


(د)

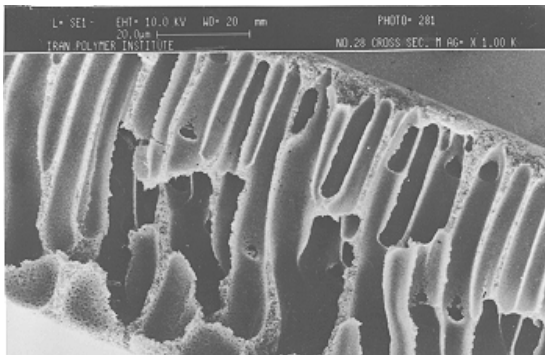
شکل ۲- تصاویر SEM سطح مقطع غشاء بدون PVP ۱۲٪ PES (الف)، ۱۵٪ PES (ب)، ۱۸٪ PES (ج)، ۲۲٪ PES (د)



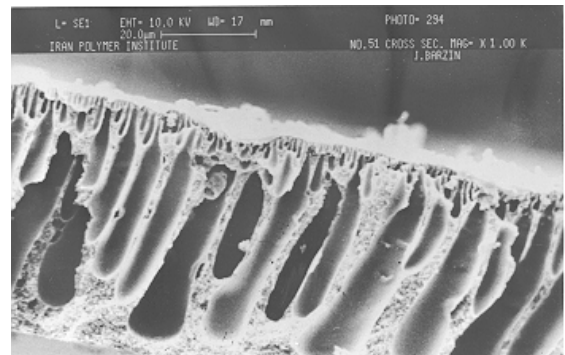
(الف)



(ب)

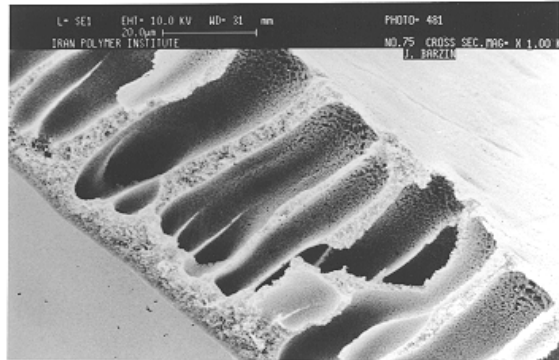


(ج)

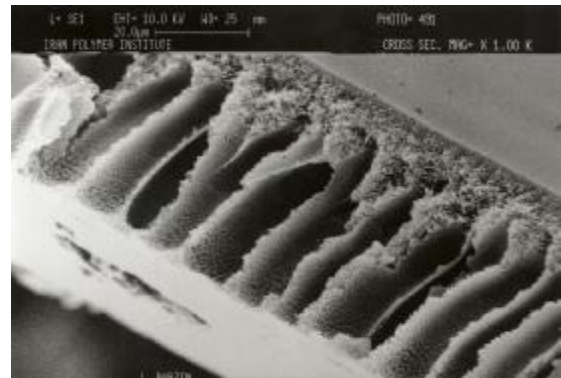


(د)

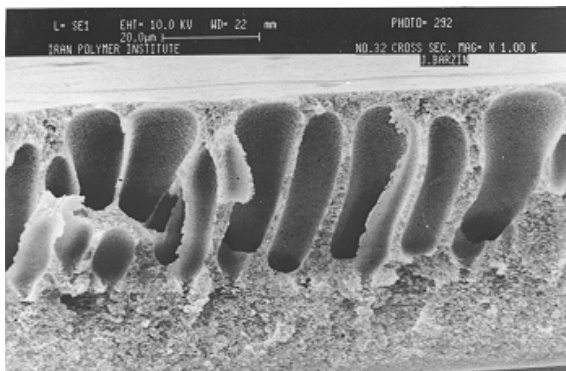
شکل ۳- تصاویر SEM سطح مقطع غشاءها با ۲/۸ PVP، ۱۲٪ PES (الف)، ۱۵٪ PES (ب)، ۱۸٪ PES (ج)، ۲۲٪ PES (د)



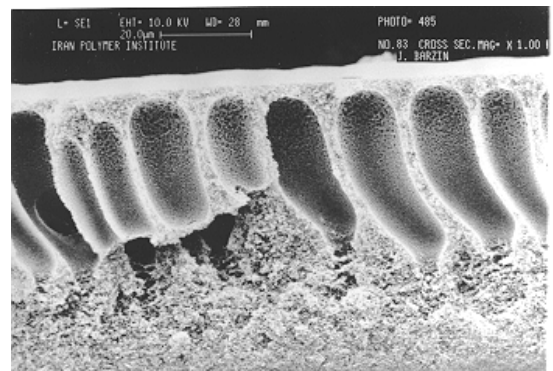
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۴- تصاویر SEM سطح مقطع غشاء با ۵٪ PVP، ۱۲٪ PES (الف)، ۱۵٪ PES (ب)، ۱۸٪ PES (ج)، ۲۲٪ PES (د)