

Effects of Preparation Conditions on Morphology of Polyacrylonitrile Micro/Ultrafiltration Membrane and Its Application in Protein and Fat Separation from Milk

Seyed Ali Alavi¹, Ali Kargari^{1*}, Mohammad Karimi², Hamidreza Sanaeepur¹, and Somayeh Lariji¹

1. Membrane Processes Research Laboratory (MPRL), Department of Petrochemical Engineering, Amirkabir University of Technology, Mahshahr Campus, Mahshahr, P.O. Box: 415, Iran
2. Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, P.O. Box: 15914, Iran

Received 1 August 2013, accepted 7 January 2013

ABSTRACT

Polyacrylonitrile (PAN) micro/ultrafiltration membranes were prepared by phase inversion method. The effects of various preparation conditions including polymeric solution concentration, evaporation time, temperature, composition and residence time of the coagulation bath were investigated. Various important membrane characteristics such as pore size, bulk porosity, and mechanical and morphological properties were taken into the consideration. The characterizations were performed by measuring the bubble point, water flux, tensile strength and scanning electron microscopy (SEM) analyses. The results showed that by increasing the polymeric solution concentration from 13 to 17 wt%, the porosity and water flux were decreased. Moreover, the membrane skin layer was considerably thickened with a very significant decrease in its pore sizes which was achieved in ultrafiltration region. By increasing the evaporation time at atmospheric pressure, membrane skin layer was thickened and the pore sizes were decreased. Low coagulation bath temperatures (below 30°C) resulted in lower pore size, water flux, and an increase in membrane mechanical strength. Introduction of isopropanol (IPA) into the water coagulation bath led to lower coagulation rate and consequently, the formation of smaller pores became possible by using pure isopropanol as coagulation bath. Furthermore, by increasing the residence time in coagulation bath, a more porous structure with more uniform pore sizes were formed that showed better mechanical properties. Finally, the so-called ultrafiltration membranes were applied in concentration process of protein and milk fat. A protein rejection more than 93% was attained while a complete removal of milk fat was achieved.

Keywords:

ultrafiltration,
microfiltration,
polyacrylonitrile,
morphology,
protein separation

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kargari@aut.ac.ir

اثر شرایط ساخت بر شکل‌شناسی غشای پلی‌آکریلونیتریل میکروفرازیلترکردن و کاربرد آن در جداسازی پروتئین و چربی از شیر

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و ششم، شماره ۱،
صفحه ۶۳-۷۸، ۱۳۹۳
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

سید علی علوی^۱، علی کارگری^{۱*}، محمد کریمی^۲، حمیدرضا سنایی پورا^۱، سمیه لاریجی^۱

۱- ماهشهر، پردیس ماهشهر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، آزمایشگاه تحقیقاتی فرایندهای غشایی، صندوق پستی ۴۱۵
۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۵۹۱۴

دریافت: ۹۲/۵/۱۰، پذیرش: ۹۲/۱۰/۱۷

چکیده

در این پژوهش، غشای نامتقارن در محدوده میکرو تا فرافیلترکردن از ماده اولیه پلی‌آکریلونیتریل به روش وارونگی فاز تهیه شده است. اثر پارامترهای مهم و اثرگذار در ساخت غشا، شامل غلظت محلول پلیمری، زمان تبخیر در محیط، دمای حمام انعقاد و ترکیب آن و زمان ماندگاری در این حمام بررسی شده است. مشخصات مهم غشا مانند اندازه قطر حفره‌ها، مقدار تخلخل، شکل‌شناسی و استحکام مکانیکی آن به کمک آزمون‌های نقطه حباب، شار آب، مدول کششی و نیز میکروسکوپ الکترونی پویشی ارزیابی شده است. نتایج نشان داد، با افزایش غلظت پلیمر از ۱۳٪ به ۱۷٪ وزنی، مقدار تخلخل غشا و شار آب عبوری از آن کاهش یافته، پوسته غشا مشهودتر شده و اندازه حفره‌ها نیز کوچکتر شده است، به طوری که در گستره غشاهای فرافیلترکردن قرار گرفته است. همچنین با افزایش زمان تبخیر حلال در محیط، پوسته ضخیم‌تری با اندازه حفره‌های کوچکتر شکل گرفته است. استفاده از حمام انعقاد با دمای کمتر از ۳۰°C باعث استحکام مکانیکی بیشتر، اندازه حفره‌های کوچکتر و کاهش شار آب شد. با افزودن ایزوپروپانول به حمام انعقاد، سرعت لخته‌شدن کاهش یافت و اندازه حفره‌ها به کمترین مقدار (با استفاده از حمام ایزوپروپانول خالص) رسید. افزایش زمان ماندگاری در حمام نیز، باعث یکنواختی بیشتر حفره‌ها و تخلخل زیادتر و افزایش استحکام مکانیکی غشا شد. در نهایت، غشای فرافیلتر به دست آمده برای تغلیظ پروتئین و چربی شیر بررسی و ارزیابی شد. بیشترین مقدار پس‌زنی پروتئین برابر ۹۳٪ به دست آمد و چربی شیر نیز در جریان ماده تراویده این غشا به طور کامل حذف شد.

واژه‌های کلیدی

فرافیلترکردن،
میکروفیلترکردن،
پلی‌آکریلونیتریل،
شکل‌شناسی،
جداسازی پروتئین

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

kargari@aut.ac.ir

مقدمه

در چند دهه گذشته، استفاده از غشاهای پلیمری به موضوعی مهم در فرایندهای جداسازی تبدیل شده است. پژوهش در زمینه اصلاح پلیمرهای رایج یا تولید مواد پلیمری جدید به عنوان زمینه‌ای جذاب در علوم و فناوری پلیمرها مطرح است. استفاده از فرایند فرفایلتزر کردن به عنوان یکی از فرایندهای مهم و پرکاربرد در این زمینه برای تصفیه آب‌ها و پساب‌های صنایع شیمیایی، پزشکی و غذایی در حال گسترش است [۶-۱]. هم‌زمان با افزایش استفاده از انواع مواد پلیمری در ساخت غشاهای رایج پلی‌آکریلونیتریل (PAN) نه تنها جایگاه خود را از دست نداده است، بلکه از موقعیتی ممتاز نیز برخوردار شده است. این ماده، پلیمری در دسترس و ارزان‌قیمت با مقاومت شیمیایی و مکانیکی زیاد و پایداری گرمایی مناسب است. آبدوستی شایان توجه این پلیمر در مقایسه با سایر پلیمرها مانند پلی‌سولفون، پلی‌اتر سولفون، پلی‌پروپیلن و پلی‌وینیلیدین‌فلوئورید، باعث شده که به عنوان گزینه مناسب‌تر در مقایسه با سایر انواع مشابه، برای ساخت غشاهای فرفایلتزر کردن مطرح باشد [۷-۱۱].

غشاهای تجاری فرفایلتزر کردن PAN معمولاً به روش وارونگی فاز تهیه می‌شوند. در این باره، با جایگزینی حلال - ضدحلال در فیلم پلیمری، ساختاری نامتقارن با پوسته نازک گزینش‌پذیر در بالا و یک لایه میکرو- ماکرو حفره در زیر، که نقش نگه‌دارنده و تقویت‌کننده مکانیکی غشا را بر عهده دارد، تشکیل می‌شود. اندازه حفره‌ها (قطر و حجم آنها)، چگونگی اتصال این حفره‌ها با یکدیگر و نیز توزیع آنها در شبکه پلیمر اثر زیادی بر شار عبوری و گزینش‌پذیری این غشا دارد. بنابراین، پرواضح است که خواص نهایی غشای ساخته شده به روش وارونگی فاز، به مقدار زیادی به خواص شکل‌شناسی آن بستگی دارد [۱۵-۱۲]. به‌طور کلی پارامترهای سینتیکی مختلف مانند سرعت تبادل حلال - ضدحلال، به همراه پارامترهای ترمودینامیکی مانند برهم‌کنش‌های پلیمر- حلال - ضدحلال بر این پدیده اثرگذارند. این پارامترها حین ساخت غشا با انتخاب حلال و ضدحلال مناسب، غلظت محلول پلیمری، وجود افزودنی‌ها و مقدار آنها در محلول پلیمری یا در حمام انعقاد، زمان تبخیر در محیط، دمای حمام انعقاد، فرایندهای گرمایی و تکمیلی دیگر معین می‌شوند [۱۹-۱۶].

در بین عوامل مؤثر بر ساختار این غشاهای غلظت محلول پلیمری اهمیت ویژه‌ای دارد. باید گفت، با افزایش غلظت پلیمر، گرانیوی محلول نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه افزایش گرانیوی، سرعت تبادل حلال - ضدحلال در سطح مشترک کاهش می‌یابد که این موضوع باعث کاهش اندازه حفره‌ها و در نتیجه، کاهش شار آب و افزایش مقدار جداسازی به وسیله غشا می‌شود [۲۰، ۱۶، ۱۳].

نشان داده شده که افزودنی‌های آلی و معدنی ظرفیت تبادل حلال، سینتیک ترسیب و خواص ترمودینامیکی سامانه را تحت تأثیر قرار می‌دهند. با افزایش نمک‌های آنیونی مانند لیتیم کلرید و روی کلرید و نیز افزودن اسیدهای آلی مانند استیک اسید و پروپیونیک اسید در حمام انعقاد، حفره‌های درشت‌تری مشاهده شده است. افزون بر این، افزایش مقادیر قابل توجهی از حلال به حمام ضدحلال می‌تواند باعث کاهش چشمگیری در اندازه حفره‌ها یا حتی ناپدید شدن آنها شود [۱۳، ۷]. نشان داده شده که افزودن مقداری دی‌متیل‌استامید به عنوان حلال به حمام انعقاد، باعث تأخیر در جدایی فاز پلیمر - حلال - ضدحلال، پایداری بیشتر سامانه سه‌جزئی، کاهش حجم ویژه حفره‌ها در زیر لایه و قطر آنها در لایه پوسته می‌شود [۱۳]. همچنین، استفاده از افزودنی‌هایی مانند پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌اتیلن‌گلیکول با وزن مولکولی کم در محلول پلیمری نیز متداول است که سبب افزایش تخلخل و تشکیل درشت‌حفره‌ها در زیر لایه غشا می‌شود [۲۴-۲۱].

دمای حمام انعقاد نیز از عوامل معین‌کننده است، به طوری که با کاهش دمای حمام، زمان لخته‌شدن افزایش یافته و در نتیجه حفره‌های کوچک‌تر و استحکام مکانیکی بیشتری حاصل می‌شود. در این باره، تغییرات قابل توجهی در گستره دمایی $4-12^{\circ}\text{C}$ گزارش شده است [۲۵، ۱۹].

فرایندهای گرمایی و تکمیلی نیز به عنوان سایر عوامل مهم اثرگذار در کاهش اندازه حفره‌ها در ساخت غشاهای نانوفیلتر کردن از غشاهای فرفایلتزر کردن به‌طور گسترده استفاده شده‌اند [۲۶، ۲۲، ۱۰].

افزون بر مطالب گفته شده، زمان ماندگاری فیلم پلیمری در حمام انعقاد برای شکل‌گیری کامل آن نقش بسیار مهمی در افزایش پایداری غشای نهایی دارد، به‌ویژه در یکنواختی حفره‌های زیر لایه و نیز کاهش زبری سطح لایه رویی مؤثر است.

در این پژوهش، غشاهای نامتقارن PAN در محدوده میکروفیلتر کردن - فرفایلتزر کردن به روش وارونگی فاز ساخته شده است. آثار عوامل گوناگون چون غلظت PAN در محلول پلیمری، افزودن مقادیر مختلف ایزوپروپانول به عنوان افزودنی جدید در حمام انعقاد، دمای حمام، زمان تبخیر حلال در محیط و نیز زمان ماندگاری فیلم در حمام، بر شکل‌شناسی غشا و عملکرد آن بررسی شده است. غشاهای ساخته شده با آزمون‌های تراوایی آب، نقطه حباب، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و مقاومت کششی ارزیابی و بهینه‌سازی شدند. همچنین، قابلیت غشاهای مزبور در جداسازی پروتئین و چربی از شیر گاو آزمون بررسی شد. پژوهش حاضر اولین کار روی این پلیمر برای کاربرد مزبور در کشور است.

تجربی

مواد

PAN (هموپلیمر با متوسط وزن مولکولی $M_w = 80000$ DA و $T_g = 87^\circ\text{C}$) از بازار داخلی خریداری شد. دی‌متیل‌فرمامید (DMF) و ایزوپروپانول (IPA) از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. از آب مقطر به عنوان ضدحلال و نفت سفید تقطیرشده به عنوان مایع خیس‌کننده غشا استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای اندازه‌گیری شار عبوری آب و جداسازی پروتئین از شیر، محفظه غشایی ساخته شده از جنس پلکسی‌گلاس با سطح مقطع غشایی مؤثر $15/9\text{ cm}^2$ طراحی و ساخته شد. مقدار چربی و پروتئین تغلیظ شده با استفاده از دستگاه EKOMILK-KAM 98-2A معین شد. شکل‌شناسی سطح و مقطع عرضی غشا پس از خشک‌کردن نهایی هر نمونه، شکستن آن در نیتروژن مایع و پوشش‌دهی با طلا، با دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی KYKY-EM 3200 بررسی شد. همچنین، ضخامت نهایی غشا به وسیله ضخامت‌سنج رقمی Mitutoyo با دقت $\pm 1\ \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد. دستگاه آزمون مقاومت کششی EKTRON-TS 2000 برای تعیین استحکام کششی به کار گرفته شد. برای ریخته‌گری محلول پلیمری و ایجاد فیلم غشایی، از فیلم‌کش غشایی از جنس فولاد ضدزنگ با ضخامت ثابت $300\ \mu\text{m}$ استفاده شد.

روش‌ها

ساخت غشا

ابتدا برای حذف رطوبت، پودر PAN به مدت 5 h در خشک‌کن خلأ با دمای 75°C قرار داده شد. سپس، این پلیمر به نسبت‌های مشخص 13، 15 و 17٪ وزنی در حلال DMF با همزن مغناطیسی به مدت یک شبانه‌روز در دمای محیط حل شدند تا محلول پلیمری یکنواخت حاصل شود. این محلول به مدت 4 h در دمای 40°C به شکل ساکن قرار داده شد تا حباب‌زدایی شود. سپس، به کمک فیلم‌کش روی صفحه شیشه‌ای صاف یا لایه نگه‌دارنده متخلخل از الیاف بی‌بافت پلی‌استر که روی شیشه‌ای به شکل ثابت چسبانده شده بود، کشیده شد. پس از گذشت مدت زمان مشخصی برای تبخیر حلال در محیط، فیلم پلیمری به همراه شیشه به‌طور یکنواخت و ملایم در حمام انعقاد غوطه‌ور شد. پس از طی زمان ماندگاری مشخص در حمام انعقاد، فیلم پلیمری از شیشه جدا شده و با آب مقطر دوبار تقطیر شست‌وشو

داده شد و به مدت یک روز در دمای محیط خشک شد. پس از آن، فیلم پلیمری برای حذف حلال و ضدحلال باقی‌مانده به مدت 12 h در دمای 45°C در گرم‌خانه قرار داده شد.

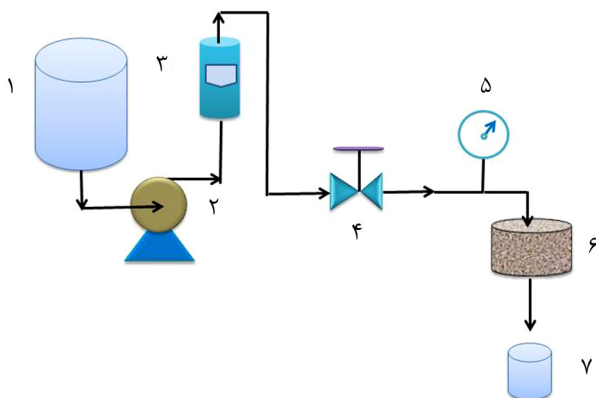
ارزیابی غشا

اندازه‌گیری شار آب خالص، مقدار جداسازی پروتئین و چربی شیر، اندازه‌گیری شار آب عبوری و جداسازی پروتئین از غشا با مدول استوانه‌ای بن‌بستی (Dead end) در فشار 1 bar برای آب خالص و 8/6 bar برای جداسازی پروتئین شیر انجام شد. بدین منظور، جریان مایع از مخزن به کمک پمپ دیافراگمی به مدول غشایی برقرار شده و شار عبوری از غشا با اندازه‌گیری حجم مایع تراویده از غشا در مدت زمان معین محاسبه شد. در طول مسیر جریان مایع، از تنظیم‌کننده برای کنترل فشار آن استفاده شد. این آزمایش روی شیر تازه نیز انجام شد تا مقدار پس‌زنی پروتئین و چربی که معیاری از اندازه حفره‌هاست، معین شود. سامانه آزمایشگاهی استفاده شده در شکل 1 نشان داده شده است. شار، پس‌زنی پروتئین و چربی شیر به کمک معادله‌های (1) و (2) محاسبه شدند:

$$Q = \frac{V}{At} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{C_F - C_P}{C_F} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله‌ها، V حجم مایع تراویده از غشا (L)، A مساحت مؤثر



شکل 1- سامانه آزمایشگاهی اندازه‌گیری شار آب عبوری از غشا: (1) مخزن خوراک، (2) پمپ دیافراگمی، (3) جریان‌سنج، (4) تنظیم‌کننده فشار، (5) فشارسنج، (6) مدول غشایی و (7) جریان‌سنج.

اندازه‌گیری مقدار جمع‌شدگی غشا

برای اندازه‌گیری مقدار جمع‌شدگی (کاهش ضخامت) غشا حین خشک‌شدن و تشکیل حفره‌ها، از اختلاف بین ضخامت اولیه و نهایی در فرایند ساخت غشا مطابق معادله (۵) استفاده شد. در این معادله، T_i ضخامت اولیه غشا پیش از فرایند انعقاد و T_f ضخامت نهایی آن پس از خشک‌شدن کامل است:

$$Sh (\%) = \frac{T_i - T_f}{T_i} \times 100 \quad (5)$$

استحکام کششی

اندازه‌گیری مدول کششی غشاهای ساخته شده طبق روش استاندارد آزمون استحکام کششی ASTM D882-00 انجام شد [۲۸]. طبق تعریف، استحکام کششی برابر با بیشترین نیروی وارد شده بر کوچک‌ترین سطح مقطع از نمونه و اندازه‌گیری تغییر شکل آن است که بر حسب نیرو به ازای واحد سطح (MPa یا psi) بیان می‌شود.

نتایج و بحث

اثر غلظت محلول پلیمری بر ساختار و شکل‌شناسی غشا

برای بررسی اثر غلظت محلول پلیمری بر ساختار و شکل‌شناسی غشای ساخته شده، ابتدا محلول‌های پلیمری با مقادیر مشخص ۱۳، ۱۵ و ۱۷٪ وزنی در حلال DMF با شرایط ریخته‌گری یکسان ضخامت اولیه فیلم $300 \mu\text{m}$ ، دمای محیط 30°C ، زمان تبخیر حلال در محیط ۳ min و حمام آب خالص با دمای 25°C تهیه شدند. نتایج بررسی تغییر غلظت پلیمر و اثر آن بر زمان لخته‌شدن (مدت زمانی که به طول می‌انجامد تا فیلم پلیمری ریخته‌گری شده روی شیشه، در اثر فرایند وارونگی فاز در حمام انعقاد رسوب کرده و از سطح شیشه جدا شود) (t_p)، تخلخل (ϵ)، جمع‌شدگی (Sh)، فشار نقطه حباب (p_b)، اندازه بزرگترین حفره ($d_{p,max}$)، شار آب خالص (Q_w) و مدول کششی (E) در جدول ۱ آمده است.

با افزایش غلظت پلیمر، گرانروی محلول به دلیل گره‌خوردگی بین زنجیرهای پلیمر افزایش می‌یابد. بنابراین، سرعت نفوذ ضدحلال در فیلم پلیمری برای جایگزینی با حلال کمتر شده و در نتیجه زمان لخته‌شدن به تأخیر می‌افتد. از سوی دیگر، با افزایش غلظت پلیمر در محلول ریخته‌گری، حجم جزئی پلیمر در محلول افزایش یافته و به همین نسبت مقدار حلال کمتر می‌شود. در نتیجه پس از خشک‌شدن نهایی غشا، مقدار تخلخل آن کاهش و مقدار جمع‌شدگی غشا نیز

غشا (m^2)، t زمان تراوش (h) و Q سرعت شار تراوش ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) است. همچنین، R درصد پس‌زنی، C_p و C_f به ترتیب غلظت جزء مدنظر ($\text{g}/100\text{mL}$) در جریان ورودی و جریان تراویده از غشاست. غلظت چربی شیر در جریان تراویده نیز با استفاده از دستگاه EKOMILK اندازه‌گیری شد که بر اساس طیف‌نورسنجی کار می‌کند.

اندازه حفره‌ها

اندازه بزرگ‌ترین حفره غشا به کمک آزمون نقطه حباب، با استفاده از نفت سفید تقطیرشده به عنوان مایع خیس‌کننده محاسبه شد. این آزمون مطابق استاندارد ASTM F 316-03 برای تعیین اندازه حفره‌های غشاها انجام شد. برای تعیین اندازه بزرگ‌ترین حفره، ابتدا غشا با لایه‌ای از مایع مدنظر خیس شد تا تمام حفره‌های غشا از مایع پر شود. سپس، با افزایش فشار گاز (نیترژن) در جریان بالادست تا نقطه تسلیم که نمایانگر عبور گاز از بزرگ‌ترین حفره در غشاست، اندازه قطر بزرگ‌ترین حفره در غشا مطابق معادله (۳) محاسبه شد [۲۷]:

$$d_{p,max} = \frac{0.415 \gamma}{p} \quad (3)$$

که در این معادله، $d_{p,max}$ قطر بزرگ‌ترین حفره غشا (μm)، γ کشش سطحی مایع خیس‌کننده (mN/m) و p فشار گاز (psi) است.

اندازه‌گیری مقدار تخلخل غشا

مقدار تخلخل غشا با استفاده از روش سنجش تخلخل به کمک مایع خیس‌کننده آب (روش‌های تر و خشک) معین شد. در این روش، نمونه‌های غشا با ابعاد مشخص بریده شدند و به مدت ۱۲ h در خشک‌کن خلأ با دمای 45°C قرار گرفته و وزن دقیق آنها با دقت چهار رقم اعشار معین شد. سپس، غشاها به مدت یک شبانه‌روز در آب غوطه‌ور شدند تا حفره‌های آن کاملاً از مایع پر شود. برای سهولت پر شدن حفره‌ها با مایع، از سدیم لوریل اتر سولفات ۱٪ به عنوان ماده کاهش‌دهنده کشش سطحی استفاده شد. پس از خارج کردن نمونه‌ها از آب و زدودن لایه آب سطحی، مجدداً توزین شدند. مقدار تخلخل توده‌ای غشا مطابق معادله (۴) محاسبه شد:

$$\epsilon (\%) = \frac{W_w - W_d}{\rho v} \times 100 \quad (4)$$

در این معادله، ϵ مقدار تخلخل متوسط حجمی غشا، W_w وزن نمونه تر (g)، W_d وزن نمونه خشک (g)، v حجم غشا (cm^3) و ρ چگالی مایع خیس‌کننده (g/cm^3) است.

جدول ۱- اثر غلظت پلیمر در محلول ریخته‌گری بر خواص غشا، زمان تبخیر حلال در محیط ۳ min، زمان ماندگاری فیلم در حمام انعقاد آب خالص ۲۴ h با دمای ۲۵°C.

E (MPa)	Q_w (L/m ² h)	$d_{p,max}$ (μm)	p_b (psi)	Sh (%)	ϵ (%)	t_c (s)	غلظت پلیمر (wt./)	نمونه غشا
۳/۸	۲۲۸/۴۱	۰/۴۵۱۰	۴	۳۷	۸۰	۴۰	۱۳	۱
۵/۱	۱۱۳/۴۹	۰/۱۳۸۸	۱۳	۴۵	۷۸	۱۰۰	۱۵	۲
۶/۱۳	۹۳/۸۵	۰/۰۹۰۰	۲۰	۶۶	۶۹	۱۲۵	۱۷	۳

به اینکه ساختار غشاهای ساخته شده نامتقارن است، وجود ماکرو- میکرو حفره‌های بندانگشتی در زیرلایه، در مقایسه با حفره‌های اسفنجی شکل، استحکام کششی بهتر و غشاهایی با خواص شکنندگی کمتری را ایجاد می‌کند.

اثر زمان تبخیر در محیط

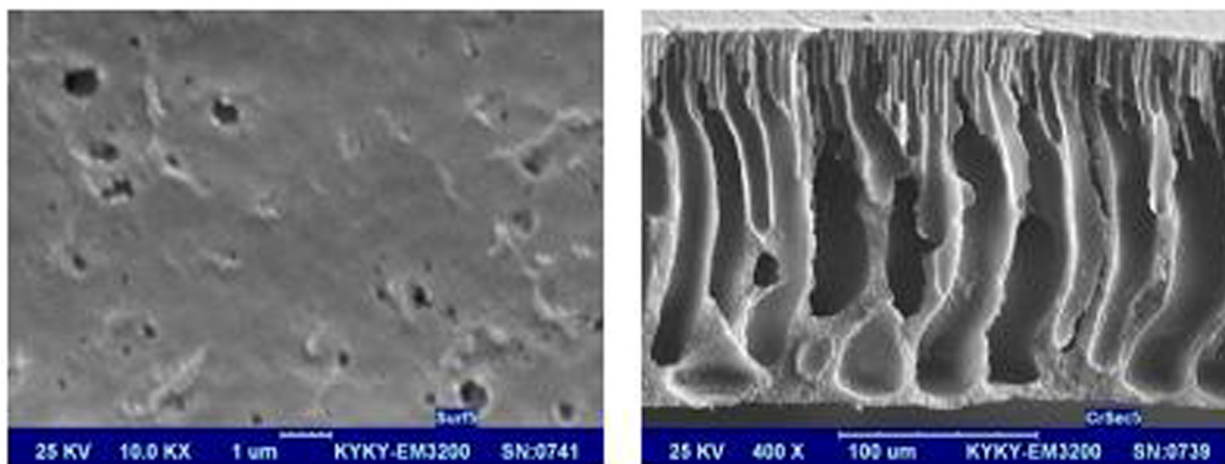
برای بررسی زمان تبخیر در محیط برای ایجاد لایه رویی غشا (وارونگی فاز خشک) و اثر این زمان بر شکل‌شناسی غشا، محلول‌های PAN با غلظت ۱۵٪ وزنی در حلال DMF تهیه شده و پس از ایجاد فیلم‌هایی با ضخامت اولیه ۳۰۰ μm و تبخیر در محیط به مدت ۵، ۶۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۴۰ و ۴۸۰ s، این فیلم‌ها در حمام انعقاد آب خالص با دمای ۲۵°C قرار داده شدند (وارونگی فاز مرطوب). نتایج بررسی زمان تبخیر در محیط و اثر آن بر مشخصات غشا در جدول ۲ آمده است. با افزایش زمان تبخیر در محیط، زمان لخته‌شدن که معیاری از سرعت تبادل حلال و ضدحلال است، نیز افزایش یافته است. تشکیل پوسته متراکم ضخیم‌تر در سطح رویی غشا که نقش مقاومت اضافه در انتقال جرم را دارد، باعث کاهش سرعت تبادل حلال و ضدحلال در حمام انعقاد شده است که این موضوع در تصاویر SEM (شکل ۲) نیز قابل مشاهده است. این موضوع دلیل روشنی برای کوچک‌تر شدن حفره‌هاست که باعث کاهش شار آب عبوری از غشا شده است (جدول ۲).

Sun و همکاران برای غشای نامتقارن فرافیلترکردن پلی‌فتالازینون اترسولفون کتون، و مدائنی و همکاران برای غشای آلبیازی فرافیلترکردن پلی‌وینیلیدن فلوئورید نشان دادند، با افزایش زمان تبخیر، ضخامت لایه رویی اسفنجی شکل بیشتر شده و مقدار شار آب عبوری از غشا کاهش می‌یابد [۲۵، ۳۱]. با افزایش زمان تبخیر، مقدار تخلخل توده غشا افزایش یافته و مقدار جمع‌شدگی غشا نیز زیادتر شده است. غشاهای با زمان‌های تبخیر بیشتر از ۳ min به دلیل افزایش زمان تبخیر سطحی حلال در محیط و تشکیل حفره‌های سطحی نامطلوب در اثر رطوبت موجود در محیط، نقص‌های سطحی زیادی دارند. موسوی و همکاران نشان دادند، در تهیه غشای الیاف توخالی پلی‌سولفون

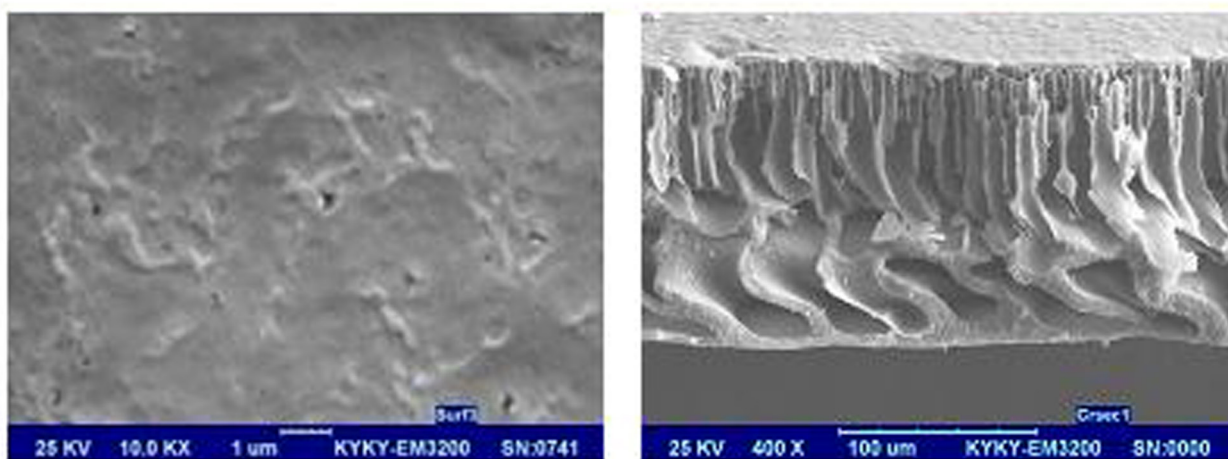
افزایش می‌یابد. همان‌طور که در جدول ۱ آمده است، با افزایش غلظت پلیمر و افزایش جمع‌شدگی غشا، عبور گاز از غشا مشکل‌تر شده و در نتیجه به فشارهای بیشتری نیاز است. بنابراین، با توجه به معادله (۳)، اندازه $d_{p,max}$ کوچک‌تر شده و مقدار شار آب عبوری نیز کم می‌شود. کاهش شار آب عبوری و نیز کاهش اندازه قطر حفره‌ها با افزایش غلظت پلیمر، توسط سایر پژوهشگران نیز تأیید شده است [۱۶، ۲۲، ۲۹، ۳۰]. Paul و همکاران [۳۰] با افزایش غلظت محلول PAN در حلال DMF از ۱۰٪ به ۱۵٪ وزنی، کاهش مقدار شار عبوری به مقدار ۷۴٪ را گزارش کرده‌اند. در مطالعه حاضر نیز با افزایش غلظت PAN از ۱۳٪ به ۱۵٪ وزنی، مقدار شار عبوری به مقدار ۴۱٪ کاهش یافت. مطابق گزارش Lohokare و همکاران [۱۶]، کاهش $d_{p,max}$ برای غشای نامتقارن PAN با افزایش غلظت پلیمر به شکل غیرخطی است.

استحکام مکانیکی غشا یا مقدار انعطاف‌پذیری آن در برابر فشار و پارگی به اندازه و توزیع حفره‌ها بستگی دارد. به‌طور کلی با کوچک‌تر شدن اندازه حفره‌ها، نیروهای وارد شده به غشا به وسیله حفره‌های ریزتر لایه‌رویی غشا بهتر انتقال داده می‌شود. در نتیجه، مقدار اتلاف تنش‌های مربوط به نیروهای وارد شده افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش استحکام غشا و کاهش شکنندگی آن است (جدول ۱).

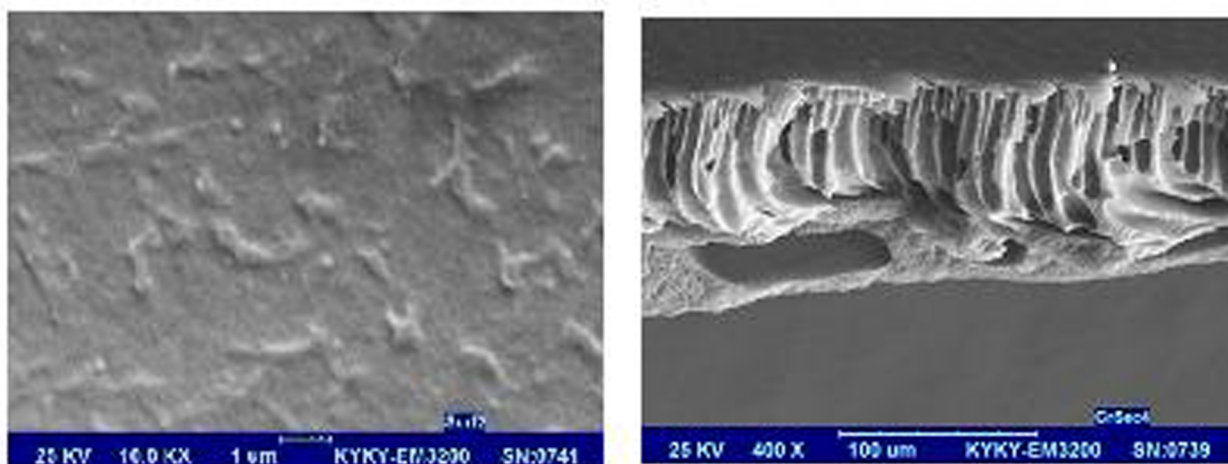
تصاویر SEM سطح و مقطع عرضی غشاهای مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است. این تصاویر نشانگر ساختاری نامتقارن با پوسته رویی دارای حفره‌های ریز و زیرلایه با حفره‌های میکرو- ماکرو در سطح مقطع غشاست. در تصاویر سطح غشاها مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت پلیمر در محلول ریخته‌گری حفره‌های سطح غشا بسیار ریزتر شده‌اند. در تصاویر مقطع عرضی، تشکیل پوسته رویی در غلظت ۱۷٪ مشهودتر است. با افزایش غلظت PAN در محلول پلیمری، تشکیل پوسته رویی آسان‌تر شده و نیز گستره اندازه حفره‌های غشا به سمت غشای فرافیلترکردن متمایل می‌شود که نتایج آزمون نقطه حباب این موضوع را تأیید می‌کند. این نتایج با مشاهدات Lohokare و همکاران نیز مطابقت دارد [۱۶]. همچنین، با توجه



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۲- اثر غلظت محلول پلیمری بر ساختار سطحی (تصاویر سمت چپ) و مقطع عرضی (تصاویر سمت راست) غشاهای PAN با غلظت: (الف) ۱۳٪، (ب) ۱۵٪ و (ج) ۱۷٪ وزنی در DMF.

جدول ۲- اثر زمان تبخیر در محیط بر خواص غشا (محلول PAN با غلظت ۱۵٪ وزنی، ضخامت اولیه فیلم $300 \mu\text{m}$ ، دمای محیط 30°C ، زمان ماندگاری فیلم در حمام انعقاد آب خالص ۲۴ h با دمای 25°C).

نمونه غشا	زمان تبخیر (s)	t_c (s)	ε (%)	Sh (%)	p_b (psi)	$d_{p,max}$ (μm)	Q_w (L/m ² h)	E (MPa)
۴	۵	۳۰	۷۱	۳۳	۵/۱	۰/۳۵۳	۱۴۹/۶۵	۳/۲
۵	۶۰	۶۵	۷۵	۴۰	۷	۰/۲۵۷	۱۴۷/۹۲	۳/۷
۶	۱۵۰	۹۰	۷۷	۴۲	۱۲	۰/۱۵۰	۱۲۸/۰۹	۴/۴
۲	۱۸۰	۱۰۰	۷۸	۴۵	۱۳	۰/۱۳۸۸	۱۱۳/۴۹	۵/۱
۸	۲۴۰	۱۳۰	۸۱	۶۲/۳	۲۰/۵	۰/۰۸۸	۱۰۶/۲۳	۴/۹
۹	۴۸۰	۱۵۰	۸۶	۶۵/۹۲	۲۲	۰/۰۸۲	۱۰۰/۵۸	۵/۳

Young و همکاران [۳۲] برای غشای ساخته شده از کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل در حمام انعقاد ترکیبی آب و ایزوپروپانول، نتیجه گرفتند که در دماهای زیاد (بیش از 65°C) سازوکار دوفازی شدن (مایع-مایع) در حمام انعقاد غالب است که منجر به تشکیل حفره‌های بزرگ در ساختار غشا می‌شود. این در حالی است که در دماهای کم (کمتر از 25°C) سازوکار تبلور پلیمر کنترل‌کننده ساختار است. در نتیجه رفتار فازی مشاهده شده در اثر افزایش یا کاهش دما اثر قابل ملاحظه‌ای بر شکل‌شناسی غشای نهایی دارد. بنابراین، با توجه به تصاویر SEM سطح مقطع عرضی غشا (شکل ۴)، پدیدار شدن درشت‌حفره‌ها در زیرلایه غشا در اثر افزایش دما می‌تواند ناشی از برتری سازوکار دوفازی شدن بر سازوکار تبلور پلیمر باشد که پیش از کامل شدن این دو فاز، در دیواره‌های حفره‌ها در تبلور پلیمر آغاز شده است [۳۳]. کاهش استحکام مکانیکی غشاها با افزایش دمای حمام و اختلاف آن با دمای ریخته‌گری می‌تواند در اثر بزرگ‌تر شدن شبکه‌های بلوری پلیمر و نایکنواختی حفره‌ها در ساختار غشا باشد که این نایکنواختی در تصاویر SEM مقطع عرضی غشاها در شکل ۳ مشهود است.

اثر ترکیب شیمیایی حمام

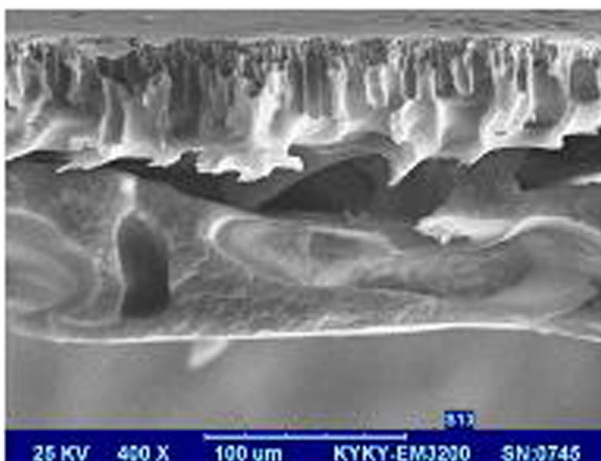
با افزودن مقادیر مختلف ایزوپروپانول به حمام انعقاد آب، اثر آن بر خواص غشا ارزیابی شد. با افزایش مقدار IPA به عنوان جزء افزودنی به حمام انعقاد، سرعت تبادل بین حلال و ضدحلال به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته که اثر آن بر افزایش مقادیر زمان لخته شدن در جدول ۴ آمده است. علت این رفتار، تمایل بیشتر مولکول‌های IPA در مقایسه با آب خالص برای انحلال‌پذیری در PAN و نیز برهم‌کنش قطبی قوی‌تر مولکول‌های آب با حلال محلول پلیمری (DMF) است [۳۴، ۳۵] (جدول ۵). در نتیجه اندازه حفره‌های غشا نیز کوچک‌تر شده است. Wang و همکاران [۳۶] نشان دادند، برای پلیمر آبریز پلی‌اتر ایمید استفاده از ضدحلالی با پارامتر انحلال‌پذیری قطبی و

افزایش فاصله هوایی (زمان تبخیر در محیط) سبب کاهش هم‌زمان قطر و تخلخل سطح بیرونی الیاف شده و نقص‌های سطح بیرونی آنها را نیز افزایش می‌دهد [۱۸]. استحکام کششی غشاهای تهیه شده نیز بررسی شد و نتایج نشان داد، با افزایش زمان تبخیر، مدول کششی نیز افزایش یافته است. افزایش مدول کششی به دلیل یکنواختی حفره‌های بندانگشتی و مقدار تخلخل بیشتر زیرلایه بوده است. از مقایسه نتایج ارائه شده در جدول‌های ۱ و ۲ چنین برمی‌آید که پارامتر زمان تبخیر در محیط در مقایسه با غلظت پلیمر در محلول پلیمری، اثر کمتری بر مشخصات غشا می‌گذارد. خواص شکل‌شناسی غشا نیز همان‌طور که در تصاویر SEM در شکل ۳ دیده می‌شود، با افزایش زمان تبخیر، پوسته متراکم روی غشا ضخیم‌تر شده است.

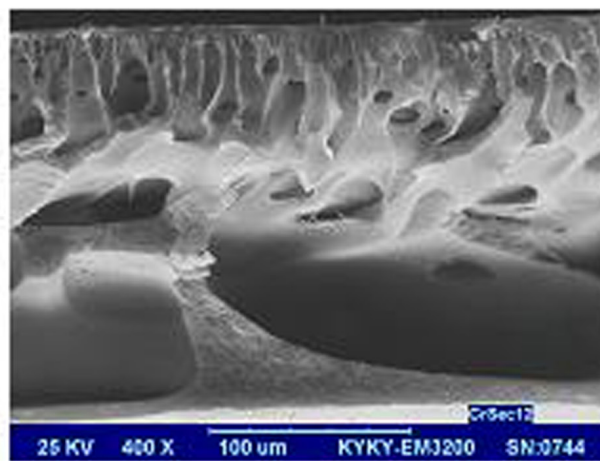
اثر دمای حمام

اثر دمای حمام انعقاد در محدوده دمایی $25-40^\circ\text{C}$ بررسی شد. این آزمون‌ها در شرایط غلظت ثابت ۱۵٪ وزنی، دمای محیط 30°C و زمان تبخیر در محیط ۳ min انجام شد. نتایج بررسی دمای حمام و اثر آن بر مشخصات غشا در جدول ۳ آمده است. با افزایش دمای حمام، سرعت تبادل حلال و ضدحلال (انتقال جرم) بیشتر شده و در نتیجه لخته شدن با سرعت بیشتری انجام می‌شود. همچنین با این افزایش سرعت انتقال جرم، تخلخل غشا و مقدار جمع‌شدگی آن نیز کم شده است. افزایش دمای حمام، باعث افزایش اندازه حفره‌ها و در نتیجه، افزایش شار آب عبوری شده است.

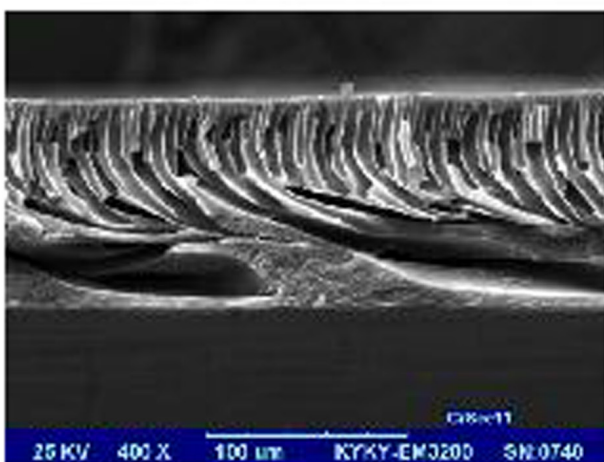
نکته قابل توجه این است که با افزایش دمای حمام، درشت‌حفره‌هایی در ساختار غشا با اندازه‌ای در گستره غشاهای میکروفیلترکردن (بزرگ‌تر از $1 \mu\text{m}$) ایجاد شده است. Buschatz و Scharnagle [۱۹] گزارش کردند، با کاهش دمای حمام به کمتر از 20°C کاهش محسوسی در اندازه حفره‌ها و در نتیجه افزایش درصد پس‌زنی غشا برای دکستران و نیز افزایش استحکام کششی غشا حاصل می‌شود.



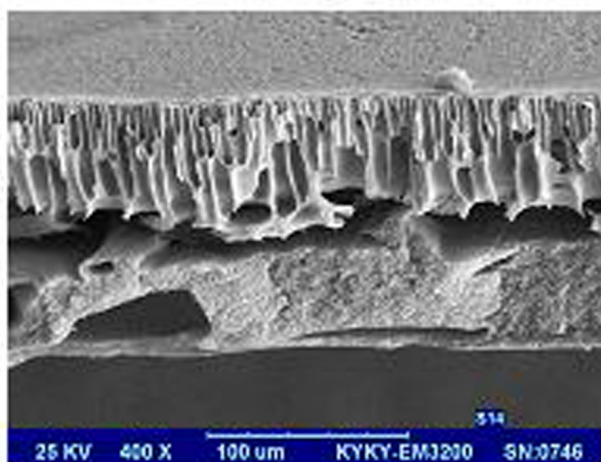
(ب)



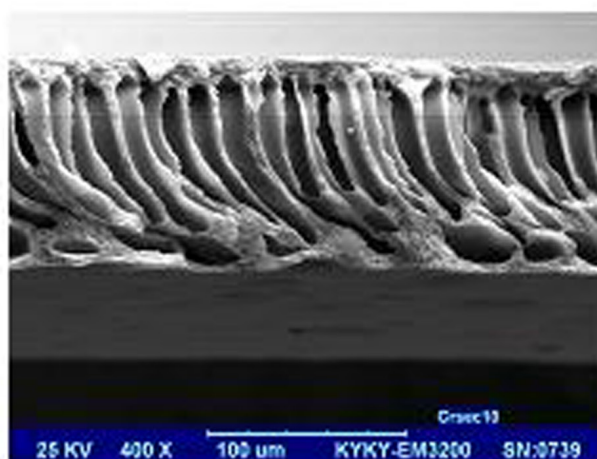
(الف)



(د)



(ج)



(ه)

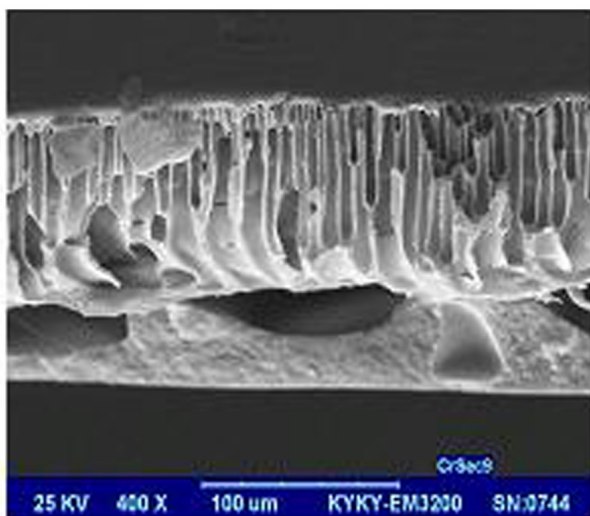
شکل ۳- اثر زمان تبخیر بر شکل‌شناسی غشاهای PAN: (الف) ۵ s، (ب) ۶۰ s، (ج) ۱۵۰ s، (د) ۲۴۰ s و (ه) ۴۸۰ s (غلظت ۱۵٪ وزنی، ضخامت اولیه فیلم ۳۰۰ μm ، دمای محیط ۳۰°C، زمان ماندگاری فیلم در حمام انعقاد آب خالص ۲۴ h با دمای ۲۵°C).

جدول ۳- اثر دمای حمام انعقاد بر خواص غشا (محلول PAN با غلظت ۱۵٪ وزنی، زمان تبخیر در محیط ۳ min، زمان ماندگاری فیلم در حمام انعقاد آب خالص ۲۴ h).

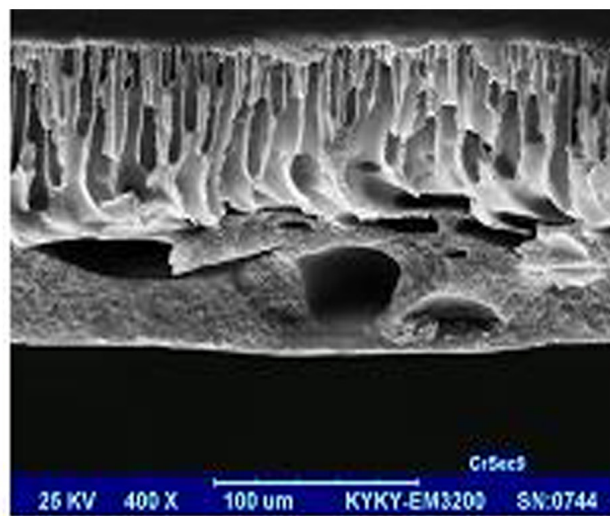
E (MPa)	Q_w (L/m ² h)	$d_{p,max}$ (μm)	p_b (psi)	Sh (%)	ϵ (%)	t_c (s)	دمای حمام (°C)	نمونه غشا
۵/۱	۱۱۳/۴۹	۰/۱۳۸۸	۱۳	۴۵	۷۸	۱۰۰	۲۵	۲
۴/۱	۱۳۸	۰/۲	۹	۴۳	۷۶	۸۵	۳۰	۱۰
۳/۲	۲۰۲	۰/۴	۴/۵	۳۹	۷۴	۷۰	۳۵	۱۱
۲/۶۳	۲۱۰	۰/۴۵	۴	۳۵	۶۶	۵۲	۴۰	۱۲

خالص در حمام انعقاد، باعث کاهش تخلخل به مقدار ۳۹٪ و افزایش جمع‌شدگی در حدود ۳۷٪ شد. مولکول‌های آب به دلیل داشتن پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر و

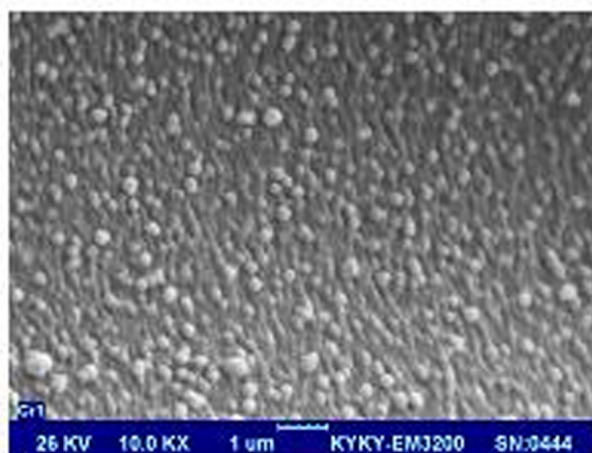
پیوند هیدروژنی کمتر، باعث امتزاج‌پذیری بهتر پلیمر - ضدحلال می‌شود و در نتیجه زمان انعقاد افزایش می‌یابد. همان‌طور که از نتایج جدول ۴ برمی‌آید، استفاده از IPA خالص در مقایسه با آب



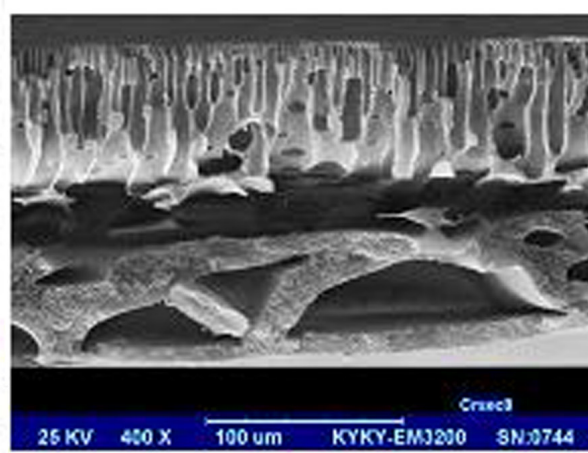
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۴- اثر دمای انعقاد بر ساختار غشای PAN: (الف) ۳۰°C، (ب) ۳۵°C و (ج) ۴۰°C و (د) بزرگ‌نمایی بدنه درشت‌حفره بندانگشتی غشا با دمای ۴۰°C، غلظت ۱۵٪ وزنی، زمان تبخیر در محیط ۳ min، زمان ماندگاری فیلم در حمام انعقاد آب خالص ۲۴ h.

جدول ۴- اثر ترکیب شیمیایی حمام انعقاد بر خواص غشا (محلول PAN با غلظت ۱۵٪ وزنی، زمان تبخیر در محیط ۳ min، زمان ماندگاری فیلم در حمام انعقاد ۲۴ h با دمای ۲۵°C).

E (MPa)	Q_w (L/m ² h)	$d_{p,max}$ (μm)	p_b (psi)	Sh (%)	ϵ (%)	t_c (s)	مقدار IPA (%wt)	نمونه غشا
۵/۱	۱۱۳/۴۹	۰/۱۳۸۸	۱۳	۴۵	۷۸	۱۰۰	۰	۲
۲/۵۵	۱۰۶	۰/۱۲۰	۱۴/۵	۵۱/۶۷	۷۶	۱۴۰	۵	۱۳
۲/۴۱	۹۲	۰/۱۰۶	۱۷	۵۴/۷۸	۷۱	۲۰۰	۱۵	۱۴
۲/۳۰	۸۸	۰/۰۹۷	۱۸/۵	۵۶/۲	۶۹	۳۱۲	۲۵	۱۵
۲/۲۲	۸۳	۰/۰۹۰	۲۰	۵۸/۸	۶۵	۵۶۶	۴۰	۱۶
۲/۱۵	۸۱	۰/۰۸۵	۲۲	۵۹/۲۱	۶۴	۸۲۱	۵۰	۱۷
۱/۸۳	۵۸	۰/۰۶۹	۲۶	۶۲	۵۶	۱۲۵۰	۱۰۰	۱۸

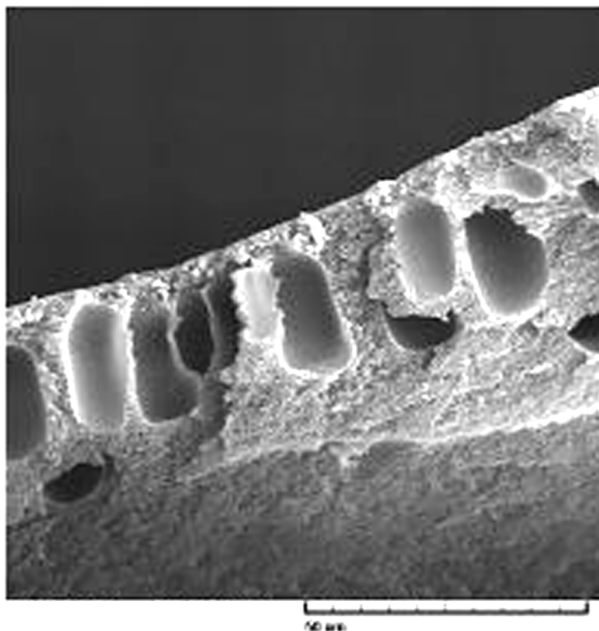
جدول ۵- پارامترهای انحلال‌پذیری ($MPa^{1/2}$) مواد شیمیایی مختلف [۲۹،۳۰].

ماده	δ_d	δ_p	δ_h	δ
DMF	۱۷/۴	۱۳/۷	۱۱/۳	*۲۴/۹
H ₂ O	۱۲/۳(۱۴/۳)	۳۱/۳	۳۴/۲	۴۷/۹(۴۸/۱)
IPA	۱۵/۸	۶/۱	۱۶/۴	۲۳/۶
PAN	۲۱/۷	۱۴/۱	۹/۱	۲۷/۴

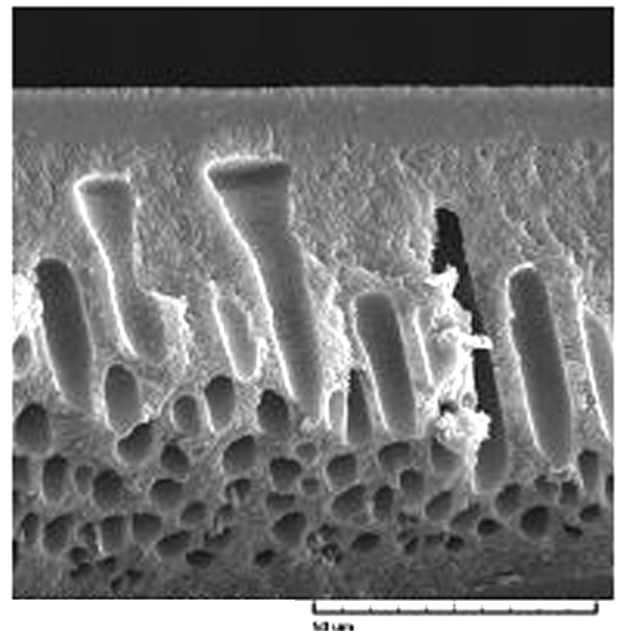
$$*\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

قطبیت بیشتر در مقایسه با IPA دارای سرعت تبادل بیشتری با DMF هستند که این افزایش سبب تشکیل درشت‌حفره‌های بندانگشتی در بدنه غشا و افزایش تخلخل در آن می‌شود. شار آب خالص نیز با کوچک‌تر شدن حفره‌های غشا و ضخیم‌شدن لایه چگال اسفنجی در حدود ۵۰٪ کاهش یافته است.

مدائتی و پورقربانی نتایج مشابهی برای غشای پلی‌وینیلیدن فلوئورید گزارش کرده‌اند [۳۰]، به طوری که با افزودن (v/v) ۲۰-۵۰٪ از IPA به حمام انعقاد (آب)، مقدار شار آب عبوری از غشا از



(ب)



(الف)

شکل ۵- اثر لایه نگه‌دارنده الیاف بی‌یافت بر خواص غشای ساخته شده در حمام انعقاد IPA، غشای ساخته شده: (الف) روی شیشه و (ب) روی نگه‌دارنده الیاف بی‌یافت (نمونه غشا پس از تکمیل مراحل ساخت، از روی لایه نگه‌دارنده جدا شده و سپس عکس برداری انجام شده است).

جدول ۶- اثر لایه نگه‌دارنده الیاف بی‌بافت بر خواص غشا (محلول PAN با غلظت ۱۵٪ وزنی، زمان تبخیر در محیط ۳ min، زمان ماندگاری فیلم در حمام انعقاد IPA خالص ۲۴ h با دمای ۲۵°C).

E (MPa)	Q_w (L/m ² h)	$d_{p,max}$ (μm)	p_b (psi)	Sh (%)	ε (%)	t_c (s)	نوع غشا	نمونه غشا
۱/۸۳	۵۸/۲۷	۰/۰۶۹	۲۶	۶۲	۵۶	۱۲۵۰	بدون لایه نگه‌دارنده	۱۸
۴/۳۵	۴۶/۴۳	۰/۰۵۴	۳۳	۴۶	۵۴	۱۳۰۰	با لایه نگه‌دارنده	۱۹

یعنی به مقدار (۲۷٪) کوچک‌تر شده است. Phadke و همکاران [۲۱] با کاربرد لایه‌های نگه‌دارنده از جنس الیاف بی‌بافت برای غشای نامتقارن PAN ساخته شده از محلولی با غلظت ۱۳٪ وزنی، ۳۰٪ کاهش اندازه حفره‌ها را (از قطر ۱/۸ μm به ۱/۲ μm) در مقایسه با غشای بدون لایه نگه‌دارنده گزارش کردند. در کار حاضر نیز جمع‌شدگی غشا در نمونه با لایه نگه‌دارنده نسبت به نمونه مشابه بدون این لایه، به‌طور قابل ملاحظه‌ای کمتر شده و مقدار تخلخل آن نیز کاهش یافته است (شکل ۵) که می‌تواند به دلیل چسبندگی سطحی بین غشا با لایه نگه‌دارنده در مقایسه با سطح شیشه باشد. درباره خواص مکانیکی، وجود لایه نگه‌دارنده استحکام کششی غشا را افزایش داده و می‌تواند از شکنندگی آن در فشارهای عملیاتی جلوگیری کند.

اثر زمان ماندگاری

اثر زمان ماندگاری فیلم پلیمری در حمام انعقاد بر خواص غشا نیز از جمله پارامترهایی است که کمتر در منابع علمی بررسی شده است. در این باره، می‌توان به کار Young و همکاران [۳۷] اشاره کرد. آنها اثر زمان ماندگاری فیلم پلیمری را در حمام انعقاد بر شکل‌شناسی غشای نامتقارن ارزیابی کردند. در این پژوهش، اثر زمان‌های ماندگاری مختلف ۸، ۱۶، ۲۴ و ۷۲ h بر خواص و شکل‌شناسی غشا بررسی شد. نتایج بررسی زمان ماندگاری و اثر آن بر مشخصات غشا در جدول ۷ آمده است. با افزایش زمان ماندگاری، مقادیر تخلخل و جمع‌شدگی

۶/۷۶ L/m²h به ۰/۴۲ L/m²h (یعنی در حدود ۱۶ برابر) کاهش یافت. همان‌طور که نتایج کار حاضر نیز نشان می‌دهد، با افزودن حدود ۵۰٪ وزنی از IPA به ترکیب حمام انعقاد، اندازه حفره‌ها در گستره غشاهای فرافیلترکردن قرار گرفته است که باعث کاهش شار آب عبوری از غشا از ۱۱۳/۴۹ L/m²h به ۸۱ L/m²h (یعنی در حدود ۱/۴۰ برابر) شده است. همچنین، افزایش مقدار IPA در حمام انعقاد باعث کاهش درشت‌حفره‌ها و ایجاد حفره‌های شبه‌اسفنجی در زیر لایه غشای نامتقارن شده (شکل ۵)، که نتیجه آن شکننده‌تر شدن غشا و کاهش استحکام کششی آن است. بدین ترتیب، کمترین مقدار مدول کششی در بین غشاهای ساخته شده مربوط به نمونه‌ای است که در حمام انعقاد IPA خالص ساخته شده است.

اثر لایه نگه‌دارنده بر ساختار و کارایی غشا

برای تقویت استحکام مکانیکی و کاهش تنش‌های وارد شده بر غشا حین ساخت، اغلب غشاهای فرافیلترکردن تجاری روی لایه الیاف بی‌بافت ساخته می‌شوند. در این پژوهش نیز، اثر وجود لایه الیاف بی‌بافت در زیر غشا به عنوان نگه‌دارنده هنگام ریخته‌گری محلول، روی نمونه دارای کوچک‌ترین اندازه حفره یعنی غشای حاصل از کاربرد IPA خالص در حمام انعقاد (با حفره‌های در گستره فرافیلترکردن) بررسی شد. در این باره همان‌طور که در جدول ۶ مشاهده می‌شود، زمان لخته‌شدن نسبت به نمونه بدون لایه نگه‌دارنده بیشتر و اندازه بزرگ‌ترین حفره نیز (از ۰/۰۶۹ μm به ۰/۰۵۴ μm)

جدول ۷- اثر زمان ماندگاری فیلم در حمام انعقاد بر خواص غشا روی لایه نگه‌دارنده (محلول PAN با غلظت ۱۵٪ وزنی، حمام انعقاد آب خالص با دمای ۲۵°C).

E (MPa)	Q_w (L/m ² h)	$d_{p,max}$ (μm)	p_b (psi)	Sh (%)	ε (%)	زمان ماندگاری در حمام (h)	نمونه غشا
۳/۵	۱۴۲/۴۹	۰/۳	۶	۴۰/۴۸	۶۹	۸	۲۰
۴/۱	۱۲۸/۹۳	۰/۱۷	۱۰/۵	۴۴/۷۹	۷۲	۱۶	۲۱
۵/۱	۱۱۳/۴۹	۰/۱۳۸۸	۱۳	۴۵	۷۸	۲۴	۲
۵/۸	۹۵/۷۵	۰/۰۷۲	۲۵	۶۷/۰۴	۸۵	۷۲	۲۲

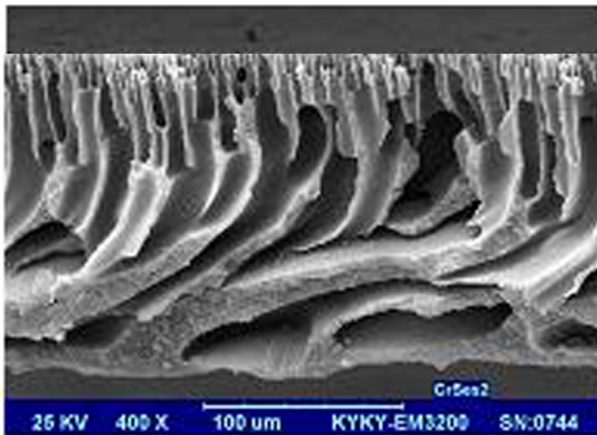
استحکام کششی را منجر می‌شود. به طوری که افزایش سه برابر زمان ماندگاری (از ۸ h تا ۲۴ h) مقاومت مکانیکی را تا ۴۰٪ افزایش می‌دهد.

بررسی جداسازی پروتئین شیر با غشا

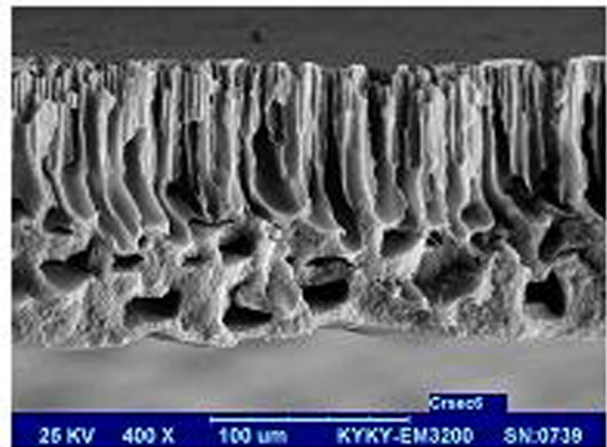
در کارهای انجام شده تاکنون نشان داده شده که شکل‌شناسی غشا به طور قابل ملاحظه‌ای بر عملکرد جداسازی شیر مؤثر است [۳۸، ۳۹]. رحیم‌پور و همکاران [۳۸] برای غشای نامتقارن پلی‌اتر سولفون با استفاده از ضدحلال آب نشان دادند، افزایش سرعت تبادل حلال - ضدحلال باعث نازک‌تر شدن پوسته رویی غشا و افزایش مقدار تخلخل توده غشا می‌شود. همچنین نشان دادند، غشایی با پوسته رویی چگال با ضخامت بیشتر و قطر حفره‌های کوچک‌تر و تخلخل کمتر

غشا افزایش یافته و اندازه حفره‌های آن کوچک‌تر شده و در نتیجه مقدار شار آب نیز کم شده است. با افزایش زمان ماندگاری فیلم پلیمری، غلظت حلال DMF در لایه مرزی تعادلی بین فیلم پلیمری و ضدحلال بیشتر می‌شود. در نتیجه با پایدار شدن سامانه تعادلی پلیمر- حلال- ضدحلال، سرعت تبادل حلال و ضدحلال کنترل شده و بنابراین قطر بزرگ‌ترین حفره در پوسته رویی کاهش می‌یابد. همچنین، در زمان‌های ماندگاری طولانی به دلیل داشتن زمان کافی برای به هم پیوستن ریزحفره‌ها و تشکیل درشت‌حفره‌ها و تبادل حلال زیادتر، یکنواختی بهتری در حفره‌های بندانگشتی زیر لایه مشاهده می‌شود [۱۳].

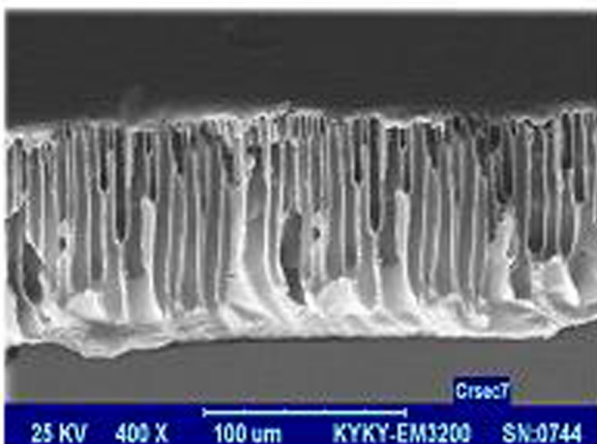
تصاویر SEM در شکل ۶ این مطلب را تأیید می‌کند. درباره خواص مکانیکی، افزایش یکنواختی ساختار بندانگشتی در زیر لایه، افزایش



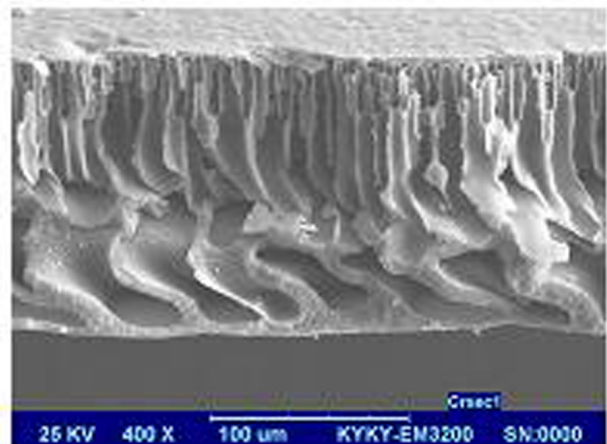
(ب)



(الف)

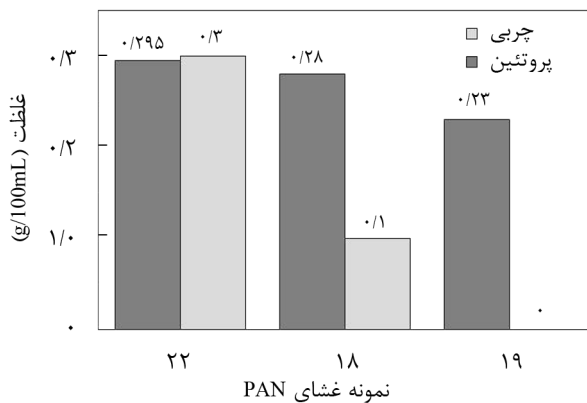


(د)



(ج)

شکل ۶- اثر زمان ماندگاری فیلم غشایی در حمام انعقاد بر خواص غشا: (الف) ۸ h، (ب) ۱۶ h، (ج) ۲۴ h و (د) ۷۲ h (غلظت ۱۵٪ وزنی، حمام انعقاد آب خالص با دمای ۲۵°C).

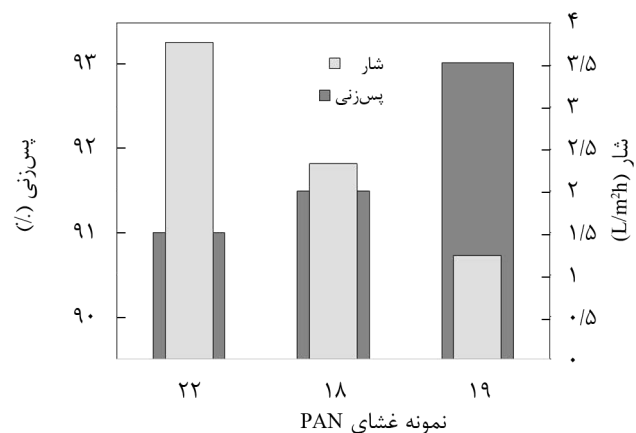


شکل ۸- مقدار غلظت پروتئین و چربی شیر در جریان ماده تراویده از غشای PAN در فشار خوراک ۸/۶ bar (غلظت اولیه پروتئین و چربی در جریان خوراک به ترتیب ۳/۳ و ۱/۵ g/100mL بوده است).

برای مقایسه در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، چربی شیر در جریان تراویده از غشای ۱۹، به‌طور کامل حذف شده است. این رفتار را می‌توان به اثر تغییر ساختار غشا در وارونگی فاز بر اثر تغییر در حمام انعقاد مربوط دانست. به‌طوری که نمونه‌های غشا ۱۸ و ۱۹ در حمام ایزوپروپانول خالص و نمونه ۲۲ در حمام آب خالص تهیه شدند. بنابراین در غشاهای ۱۸ و ۱۹ ضخامت پوسته رویی چگال بیشتر و مقدار تخلخل غشا کمتر شده است. وجود حفره‌های اسفنجی شکل در زیر لایه و آب‌رفتگی بیشتر غشا، نشان‌دهنده فشردگی بیشتر غشاست که باعث کاهش قابل ملاحظه مقدار شار عبوری و افزایش مقدار حذف چربی و پس‌زنی پروتئین شیر شده است.

نتیجه‌گیری

پارامترهای مختلف ساخت غشای میکرو - فرافیلترکردن نامتقارن پلی‌آکریلونیتریل به روش وارونگی فاز بر عملکرد و شکل‌شناسی غشا ارزیابی شده است. از بین عوامل بررسی شده، غلظت پلیمر در محلول و افزودن ایزوپروپانول به حمام انعقاد بیشترین اثر را در کوچک‌تر شدن اندازه حفره‌های غشا و کاهش شار آب عبوری داشتند. این تغییر اندازه حفره‌ها به دلیل افزایش گرانیوی محلول و کاهش سرعت لخته‌شدن غشا در اثر کاهش اختلاف پارامتر انحلال‌پذیری حلال و ضدحلال روی می‌دهد. البته با افزودن ایزوپروپانول به حمام انعقاد، مقدار استحکام مکانیکی غشا کاهش یافت. نتایج نشان داد، زمان ماندگاری در حمام انعقاد بیشترین اثر را بر تخلخل غشا داشت،



شکل ۷- شار عبوری از غشای PAN و درصد پس‌زنی پروتئین به وسیله این غشا در فشار خوراک ۸/۶ bar (غلظت اولیه پروتئین در جریان خوراک ۳/۳ g/100mL بوده است).

در توده زیرلایه آن باعث افزایش ضریب پس‌زنی و کاهش مقدار شار عبوری شیر می‌شود. در کار حاضر، عملکرد غشاهای فرافیلترکردن PAN در جداسازی پروتئین و چربی شیر (پگاه خوزستان)، با غلظت اولیه پروتئین ۳/۳ g/100mL و مقدار چربی ۱/۵ g/100mL، در فشار ثابت ۸/۶ bar ارزیابی شد.

هدف کلی از این آزمون، نشان دادن قابلیت این غشا برای کاربرد در صنایع لبنی است. از مهم‌ترین معیارها برای انتخاب این غشاها پس‌زنی مناسب پروتئین و چربی است. آزمون‌های انجام شده برای اثبات این نکته است، بنابراین همانند آزمون‌های استاندارد برای رسم منحنی برش وزن مولکولی برای غشاهای فرافیلترکردن که به روش بن‌بستی انجام می‌شود. این آزمون نیز با روش بن‌بستی انجام شد. پرواضح است، برای بررسی سایر جنبه‌های این کاربرد، باید آزمون‌های بیشتری به روش جریان متقاطع و پیوسته انجام شود تا قابلیت آن حین فرایند و با گذشت زمان مشخص شود.

بدین منظور از سه نمونه غشاهای ۱۸، ۱۹ و ۲۲ استفاده شد که کوچک‌ترین اندازه حفره‌ها را دارند. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، مقدار شار عبوری و ضریب پس‌زنی شیر به‌طور قابل ملاحظه‌ای به مقدار تخلخل و قطر اندازه حفره‌های غشا وابسته است. با کوچک شدن اندازه حفره‌ها، مقدار شار عبوری از ۳/۷۷ L/m²h برای غشای ۲۲ به ۱/۲۳ L/m²h برای غشای ۱۹ کاهش یافته است. درصد پس‌زنی پروتئین از ۹۱٪ برای غشای ۲۲ به ۹۳٪ برای غشای ۱۹ افزایش یافته است.

داده‌های مربوط به حذف چربی و پروتئین موجود در نمونه شیر

جداسازی پروتئین شیر بررسی و نشان داده شد که با اصلاحات انجام شده بر غشای میکروفیلتر کردن، دستیابی به ساختار فرافیلتر مقدور شده و در نتیجه مقدار جداسازی پروتئین و چربی شیر افزایش یافت.

به‌طوری که با افزایش زمان، مقدار تخلخل به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. با افزایش زمان تبخیر حلال در محیط، ضخامت پوسته غشا افزایش یافت. کاهش دمای حمام انعقاد نیز باعث کاهش اندازه حفره‌ها و افزایش استحکام مکانیکی غشا شد. عملکرد غشا در

مراجع

1. Mousa H.A., Investigation of UF Membranes Fouling by Humic acid, *Desalination*, **217**, 38-51, 2007.
2. Wang L., Su Y.L., Zheng L., Chen W., and Jiang Zh., Highly Efficient Antifouling Ultrafiltration Membranes Incorporating Zwitterionic Poly([3-(methacryloylamino) propyl]-dimethyl(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide), *J. Membr. Sci.*, **340**, 164-170, 2009.
3. Reddy A.V.R. and Patel H.R., Chemically Treated Polyethersulfone/Polyacrylonitrile Blend Ultrafiltration Membranes for Better Fouling Resistance, *Desalination*, **221**, 318-323, 2008.
4. Frățilă-Apachiței L.E. and Teodosiu C., Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes for Recycling of Refinery and Petrochemical Effluents, *Environ. Eng. Manag. J.*, **7**, 295-300, 2008.
5. Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Moghadassi A.R., Kargari A., Ghanbari D., Sheikhi Mehrabadi Z., and Nademi M., CO₂/CH₄ Separation via Polymeric Blend Membrane, *Iran. Polym. J. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 17-28, 2010.
6. Zamani Pedram M., Omidkhan M.R., Ebadi Amooghin A., Yaghani R., and Moghadam F., DEA-impregnated Cross-linked Poly(vinyl alcohol)/Glutaraldehyde Polymeric Systems as CO₂/CH₄ Gas Separation Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 477-489, 2013.
7. Jung B., Yoon J.K., Kim B., and Rhee H.W., Effect of Molecular Weight of Polymeric Additives on Formation Permeation Properties and Hypochlorite Treatment of Asymmetric Polyacrylonitrile Membranes, *J. Membr. Sci.*, **243**, 45-57, 2004.
8. Lohokare H.R., Muthu M.R., Agarwal G.P., and Kharul U.K., Effective Arsenic Removal Using Polyacrylonitrile-based Ultrafiltration (UF) Membrane, *J. Membr. Sci.*, **320**, 159-166, 2008.
9. Musale D.A., Kumar A., and Pleizier G., Formation and Characterization of Poly(Acrylonitrile)/Chitosan Composite Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **154**, 163-173, 1999.
10. Wang J., Yue Zh., Ince J.S., and Economy J., Preparation of Nanofiltration Membranes from Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **286**, 333-341, 2006.
11. Shen J., Li D., Jiang F., Qiu J.H., and Gao C.J., Purification and Concentration of Collagen by Charged Ultrafiltration Membrane of Hydrophilic Polyacrylonitrile Blend, *Sep. Purif. Technol.*, **66**, 257-262, 2009.
12. Khulbe K.C., Feng C.Y., and Matsuura T., *Synthetic Polymeric Membranes Characterization by Atomic Force Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
13. Yang S. and Liu Zh., Preparation and Characterization of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **222**, 87-98, 2003.
14. Jung B., Preparation of Hydrophilic Polyacrylonitrile Blend Membranes for Ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, **229**, 129-136, 2004.
15. Azari S., Karimi M., and Kish. M.H., Structural Properties of Poly(acrylonitrile) Membrane Prepared with Different Cast Thicknesses, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 2442-2448, 2010.
16. Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S., and Kharul U., Poly (acrylonitrile) based Ultrafiltration Membranes: Optimization of Preparation Parameters, *Desalination*, **282**, 46-53, 2011.
17. Eskandari M., Mohammadi N., Nazokdast H., and Rekabdar F., Morphology Control in Cellulose Acetate Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **11**, 225-235, 1999.
18. Mousavi S.A., Pourafshari Chanar M., Sadeghi M., and Ahmadian A.A., Fabrication of Polysulfone Hollow Fiber Membrane and Effects of Solvent and Air-gap on Its Morphology, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **19**, 459-465, 2007).
19. Scharnagle N. and Buschatz H., Polyacrylonitrile (PAN) Membranes for Ultra- and Microfiltration, *Desalination*, **139**, 191-198, 2001.

20. Mulder M.H.V., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1998.
21. Phadke M.A., Kulkarni S.S., Karode S.K., and Musale D.A., Poly(acrylonitrile) Ultrafiltration Membranes: II. Membrane Morphology and Permeation Characteristics, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2074-2085, 2005.
22. Nouzaki K., Nagata M., Arai J., Idemoto Y., Koura N., Yanagishita H., Negishi H., Kitamoto D., Ikegami T., and Haraya K., Preparation of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes for Wastewater Treatment, *Desalination*, **144**, 53-59, 2002.
23. Madaeni S.S., Semsarzadeh M.A., Pourmoghaddasi S., and Na'mani H., Study of the Effect of Acetic Acid and Polyethylene Glycol on Morphology and Performance of Poly(vinyl alcohol) Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **16**, 13-20, 2003.
24. Soroush A., Barzin J., and Barikani M., The Role of Polymeric Additives on the Morphology and Performance of a Porous Layer of Nanofiltration Composite Membranes Based on Polyether Sulfone, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 213-222, 2010.
25. Sun W., Li L., Chen C., and Li J., Effects of Operation Conditions, Solvent and Gelation Bath on Morphology and Performance of PPESK Asymmetric Ultrafiltration Membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3662-3669, 2008.
26. Jung B., Yoon J.K., Kim B., and Rhee H.W., Effect of Crystallization and Annealing on Polyacrylonitrile Membranes for Ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, **246**, 67-76, 2005.
27. Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test, Annual Book of ASTM Standard, F316-03, 2000.
28. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Annual Book of ASTM Standard, D882-00, 2001.
29. Ahmad A.L., Sarif M., and Ismail S., Development of an Integrally Skinned Ultrafiltration Membrane for Wastewater Treatment: Effect of Different Formulations of PSf/NMP/PVP on Flux and Rejection, *Desalination*, **179**, 257-263, 2005.
30. Paul D., Kamusewitz H., Hicke H.G., and Buschatz H., Separation Properties and Surface Morphology of Polyacrylonitrile Membranes, *Acta Polym.*, **43**, 353-355, 1992.
31. Madaeni S.S. and Pourghorbani R., Preparation of PVDF/PES Blend Membranes for Cold Sterilization of Water and Milk, *Adv. Polym. Technol.*, Vol. 1-12, 2011.
32. Young T.H., Cheng L.P., Hsieh C.C., and Chen L.W., Phase Behavior of EVAL Polymers in Water-2-Propanol Cosolvent, *Macromolecules*, **31**, 1229-1235, 1998.
33. Bakhteyari L. and Madaeni S.S., A Review on Theoretical Prediction of Morphology Polymeric Membranes Prepared by Phase Inversion Method, *Iran. Chem. Eng. J.*, **10**, 37-46, 2012.
34. Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers*, Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands, 4th ed., 2009.
35. Hansen C.M., *Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook*, CRC, New York, 2nd ed., 2007.
36. Wang D., Li K., and Teo W.K., Phase Separation in Polyetherimide/solvent/nonsolvent Systems and Membrane Formation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1789-1796, 1999.
37. Young T.W. and Chen L.W., Roles of Bimolecular Interaction and Relative Diffusion Rate in Membrane Structure Control, *J. Membr. Sci.*, **83**, 153-166, 1993.
38. Rahimpour R., Madaeni S.S., Amirinejad M., Mansourpanah Y., and Zereshki S., The Effect of Heat Treatment of PES and PVDF Ultrafiltration Membranes on Morphology and Performance for Milk Filtration, *J. Membr. Sci.*, **330**, 189-204, 2009.
39. Madaeni S.S. and Rahimpour R., Effect of Type of Solvent and Non-solvents on Morphology and Performance of Polysulfone and Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes for Milk Concentration, *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 717-724, 2005.