

## Fabrication of ZSM-5 Zeolite - Containing Polyethylene Membranes via Thermally Induced Phase Separation Method

Yoones Jafarzadeh<sup>1,2</sup>, Reza Yegani<sup>1,2\*</sup>, and Elham Shokri<sup>1,2</sup>

1. Chemical Engineering Faculty, 2. Membrane Technology Research Center; Sahand University of Technology, P.O. Box: 51335-1996, Tabriz, Iran

Received 12 October 2013, accepted 8 July 2014

### ABSTRACT

Simultaneous increase in the permeance coefficient and mechanical strength and decrease in membrane fouling pose a challenge to polymeric membrane researchers. In this work, polyethylene (PE) polymer membranes, to which ZSM-5 zeolite particles have been added, were fabricated via thermally induced phase separation (TIPS) method. The fabrication of membranes was carried out in two steps; in the first step, in a constant coagulating bath temperature, the ratio of zeolite to polymer varies within 0-30% range and the changes in the pure water permeance and mechanical strength were assessed. The results were indicative of 60% increase in pure water permeance, 300% increase in the mechanical strength and 400% increase in the ultimate tensile strength in pure water permeance test in the membrane containing 30 wt% of zeolite. In the second step of optimization of the membrane's structure and performance, the experimental design and response surface methodology (RSM) was applied to measure the individual and mutual effects of zeolite concentration, membrane's thickness and bath temperature parameters on the water permeance and mechanical strength. The results indicated that the water permeance improved with any increase in the zeolite concentration and coagulation bath temperature while the membrane's thickness scarcely affected the water permeance. The interesting point was that any increase in the membrane thickness improved mechanical strength. Finally, the performance of membranes was evaluated using the collagen solution. The results showed that the membranes containing zeolites were more fouling resistant and the degree of resistance increased by increasing the zeolite content.

#### Keywords:

polyethylene membrane,  
ZSM-5 zeolite,  
thermally induced phase  
separation,  
mechanical strength,  
water permeance

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryegani@sut.ac.ir

# ساخت غشاهای پلی اتیلنی دارای زئولیت ZSM-5 به روش جدایی فاز با القای گرمایی

یونس جعفرزاده<sup>۱</sup>، رضا یگانی<sup>۱\*</sup>، الهام شکری<sup>۲</sup>

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵  
۱- دانشکده مهندسی شیمی ۲- مرکز پژوهش‌های فناوری غشا

دریافت: ۹۲/۷/۲۰، پذیرش: ۹۳/۴/۱۷

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و هفتم، شماره ۵،  
صفحه ۳۷۱-۳۵۹، ۱۳۹۳  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

## چکیده

افزایش هم‌زمان مقدار تراوایی و استحکام مکانیکی و کاهش گرفتگی، از چالش‌های پیش روی پژوهشگران در ماتریس غشاهای پلیمری است. در این پژوهش، غشاهای پلیمری از جنس پلی اتیلن که ذرات زئولیت ZSM-5 به آن اضافه شده بود، به روش جدایی فاز با القای گرمایی ساخته شدند. ساخت غشاها در دو مرحله انجام شد. در مرحله اول، در ضخامت و دمای ثابت حمام انعقاد، مقدار زئولیت نسبت به پلیمر در محدوده ۰ تا ۳۰٪ وزنی تغییر داده شد و نتایج مربوط به تغییرات مقدار تراوایی آب خالص و استحکام مکانیکی با نسبت زئولیت به پلیمر ارزیابی شد. نتایج به دست آمده حاکی از افزایش ۶۰٪ مقدار تراوایی آب خالص، افزایش ۳۰٪ استحکام مکانیکی و نیز افزایش ۴۰٪ آستانه تحمل پارگی غشا در آزمون تراوایی آب خالص در غشا با غلظت ۳۰٪ وزنی زئولیت است. در مرحله دوم از بهینه‌سازی ساختار و عملکرد غشا، به روش طراحی آزمون پاسخ رویه، اثر انفرادی و متقابل عوامل اثرگذار از جمله غلظت زئولیت، ضخامت غشا و دمای حمام انعقاد روی مقدار تراوایی آب و استحکام مکانیکی غشا بررسی شد. نتایج به دست آمده حاکی از بهبود مقدار تراوایی آب با افزایش غلظت زئولیت و دمای حمام انعقاد است. در حالی که افزایش ضخامت غشا اثر چندانی بر بهبود تراوایی آب نداشت. نکته جالب اینکه افزایش ضخامت غشا فقط باعث بهبود استحکام مکانیکی غشا شد. در نهایت، عملکرد غشاهای ساخته شده در مرحله اول با استفاده از محلول کلاژن ارزیابی شد. نتایج به دست آمده نشان داد، غشاهای دارای زئولیت مقاومت بیشتری در برابر گرفتگی دارند و این مقاومت با افزایش مقدار زئولیت افزایش می‌یابد.

## واژه‌های کلیدی

غشای پلی اتیلنی،  
زئولیت ZSM-5،  
جدایی فاز با القای گرمایی،  
استحکام مکانیکی،  
تراوایی آب

## مقدمه

فناوری جداسازی غشایی در دهه‌های اخیر رشد قابل توجهی داشته و با بهره‌گیری از ویژگی‌ها و قابلیت‌های ویژه توانسته است، رقیب قدرتمندی برای سایر فرایندهای رایج جداسازی در صنایع شیمیایی به‌شمار آید. این فناوری نسبت به سایر فناوری‌ها، از مزایایی همچون هزینه‌های کم سرمایه‌گذاری و عملیاتی، مصرف کم انرژی و سهولت کاربرد برخوردار بوده و طیف گسترده‌ای از کاربردها را در صنایع مختلف نفت، گاز، پتروشیمی، دارویی و تصفیه آب و فاضلاب به خود اختصاص داده است [۱].

مهم‌ترین بخش فرایند غشایی، خود غشاست. بنابراین لازم است، پیش از هر چیز، غشای مناسب برای جداسازی مدنظر در فرایند ویژه انتخاب شود. برای چنین انتخابی، معیارهای گوناگونی وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به پایداری و استحکام مکانیکی در شرایط عملیاتی مدنظر، تراوایی زیاد و درنهایت گزینش‌پذیری مناسب غشا اشاره کرد [۲]. از میان انواع مختلف غشاهای پلیمری متداول‌ترین آنها در فرایندهای جداسازی هستند که قابلیت برخورداری از عملکرد مناسب در جداسازی سامانه‌های مختلف گازی و مایع را دارند.

با وجود این، غشایی ایده‌آل است که به‌طور هم‌زمان از تراوایی و گزینش‌پذیری زیاد برخوردار باشد. ایراد عمده غشاهای پلیمری پیروی آنها از منحنی تراوایی - گزینش‌پذیری بوده که به منحنی رابسون معروف شده است [۳]. منحنی مزبور به این مفهوم است که غشاهای پلیمری با تراوایی زیاد، گزینش‌پذیری کمی دارند.

برای رفع این مشکل، ایده غشاهای ماتریس ترکیبی (mixed matrix membranes, MMMs) ارائه شد. غشای ماتریس ترکیبی و غشای آلی - غیرآلی آن ترکیبی شامل ذرات غیرآلی پخش شده مانند زئولیت در ماتریس پلیمری است. در این غشاهای خواص انعطاف‌پذیری، فراورش‌پذیری و ارزانی پلیمرها با خاصیت جداسازی بسیار زیاد مواد متخلخل معدنی ترکیب شده است. بنابراین انتظار می‌رود، غشای حاصل به‌طور هم‌زمان از پتانسیل تراوایی و گزینش‌پذیری زیاد برخوردار باشد [۲، ۴]. با وجود این، ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی با مشکلاتی همراه است که از جمله آنها می‌توان به پخش نایکنواخت ذرات معدنی در ماتریس پلیمری، کلوخه‌ای شدن این ذرات و نیز سطح مشترک فازهای گسسته و پیوسته مانند وجود حفره در اطراف ذرات غیرآلی، سخت شدن زنجیرهای پلیمری در آن نواحی و درنهایت مسدود شدن حفره‌های ذرات معدنی به وسیله زنجیرهای پلیمری اشاره کرد [۵، ۶]. نکته مهمی که باید مورد توجه قرار گیرد، این است که غشاهای ماتریس ترکیبی پلیمری می‌توانند با پخش ماده معدنی در یک ماتریس چگال یا متخلخل پلیمری ساخته شوند. غشاهای ماتریس ترکیبی

چگال برای جداسازی گاز مناسب‌اند و ماتریس ترکیبی متخلخل نیز برای تصفیه مایعات استفاده می‌شوند. در غشاهای ماتریس ترکیبی چگال، مشکلات سطح مشترک بین پلیمر و ماده معدنی مشکل جدی است که در زمینه ماتریس پژوهش‌های زیادی انجام شده است [۲]. در حالی که این مشکل در غشاهای ترکیبی متخلخل مطرح نیست. در غشاهای ماتریس ترکیبی متخلخل، وجود ماده معدنی باعث کاهش زاویه تماس قطره آب می‌شود و آبدوستی غشا به‌طور نسبی افزایش می‌یابد. افزایش خاصیت آبدوستی غشا در فرایندهای مختلف جداسازی، به‌ویژه تصفیه آب و حذف ذرات زیستی، اهمیت خاصی دارد، چرا که این خاصیت با کاهش گرفتگی غشا نیز همراه است. اما همان‌طور که گفته شد، ماهیت غیرمتخلخل ماتریس پلیمری، امکان استفاده بهینه از این توانمندی بالقوه را در این دسته از غشاهای این برده است.

Yan و همکاران [۷] با استفاده از پلیمر PVDF و ذرات آلومینا به روش جدایی فاز، غشای ماتریس ترکیبی را سنتز کرده و ساختار غشا، مقدار افزایش آبدوستی و بازده خالص‌سازی پروتئین را در آن بررسی کردند. آنها با توجه به نتایج به‌دست آمده دریافتند، با افزودن ذرات آلومینا به پلیمر، مقدار تراوایی آب خالص در غشا تا حد قابل قبولی افزایش می‌یابد و این افزایش تراوایی را به افزایش آبدوستی غشا نسبت دادند.

Yang [۸] ذرات تیتانیم دی‌اکسید را به پلی‌سولفون اضافه کرده و به روش جدایی فاز، ساختار غشایی را ایجاد کرد. نتیجه به‌دست آمده مشابه نتیجه Yan و همکاران بود، به‌طوری که با افزودن ذرات تیتان، مقدار آبدوستی غشا به نحو قابل قبولی افزایش می‌یافت.

Hoek و همکاران [۹] ذرات مختلفی چون زئولیت، نقره و مس را در ماتریس پلیمری پلی‌سولفون پخش کرده و به روش جدایی فاز، غشای ماتریس ترکیبی را سنتز کردند. از بین غشاهای سنتز شده، غشای متخلخل دارای ذرات زئولیت به سبب چسبندگی مناسب ذرات به پلیمر، کارایی مناسب‌تری نسبت به سایر غشاهای تراوایی آب خالص و گزینش‌پذیری نسبت به آلبومین سرم گاوی (bovine serum albumin, BSA) نشان داد. بیشتر غشاهای ماتریس ترکیبی که تا به امروز ساخته شده‌اند، معمولاً به روش جدایی فاز براساس تبادل حلال - ضدحلال در دمای محیط هستند. به‌عنوان نمونه، برای ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی با ماتریس پلی‌اتر سولفون، پلی‌ایمید یا پلی‌وینیل استات، لازم است تا محلول همگنی از پلیمر - حلال - ماده معدنی تهیه شود [۱۰-۱۲]. عدم دسترسی به این دسته از پلیمرهای مهندسی و محدودیت‌های بسیار زیاد برای تأمین و خرید این مواد، از جمله افزایش هزینه‌های ارزی و تشدید تحریم‌ها، خرید و واردات مواد اولیه برای ساخت این غشاهای با مشکلات

پلی اتیلنی بررسی شده است. ابتدا در شرایط ثابت عوامل اثرگذار بر ساخت غشا (ضخامت غشا و دمای حمام انعقاد ثابت)، غلظت زئولیت در محلول غشایی بین ۰ تا ۳۰٪ وزنی نسبت به پلیمر، افزایش داده شد و نتایج مربوط به اثر این افزایش بر مقدار تراوایی آب خالص و استحکام مکانیکی غشا بررسی شد. در ادامه، پس از حصول اطمینان از اهمیت اثر مقدار زئولیت بر خواص غشا، با استفاده از طراحی آزمون اثر همزمان دو عامل دمای حمام انعقاد و ضخامت غشا روی مقدار تراوایی آب خالص و استحکام مکانیکی غشا بررسی شد تا اثر انفرادی و متقابل این عوامل روی غشاهای ساخته شده نیز مطالعه شود. در نهایت، گرفتگی غشاهای ساخته شده در مرحله اول با محلول کلاژن بررسی شد.

## تجربی

### مواد

پلی اتیلن سبک خطی با چگالی  $0.92 \text{ g/cm}^3$  از شرکت پتروشیمی تبریز، روغن معدنی به عنوان رقیق کننده با چگالی  $0.851 \text{ g/cm}^3$  از شرکت Acros، زئولیت ZSM-5 با نسبت Si/Al برابر ۴۰ از شرکت Aldrich و Zeochem و استون به عنوان استخراج کننده از شرکت خریداری شد.

### دستگاهها

در این پژوهش، مخلوط کن داخلی Brabender، گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل A 60 ساخت Shimadzu، دستگاه کشش مدل STM-5 و میکروسکوپ نیروی اتمی Mobile S (AFM) ساخت شرکت Nanosurf به کار گرفته شد.

### روشها

#### ساخت غشا

برای تهیه محلول همگنی از پلیمر - زئولیت - رقیق کننده و جلوگیری از کلوخه‌ای شدن ذرات زئولیت و پراکنش مناسب آنها در شبکه ماتریس پلیمری به ترتیب زیر عمل شد:

مقدار مورد نیاز زئولیت ZSM-5 به مدت ۲۴ h در دمای  $120^\circ\text{C}$  داخل گرم‌خانه خلأ خشک شد. برای توزیع و پراکنش مناسب ذرات زئولیت در داخل پلیمر از مخلوط کن داخلی Brabender استفاده شد. این دستگاه شامل سه صفحه گرمایی و یک محفظه به حجم ۵۰ mL است. دستگاه تا دمای  $170^\circ\text{C}$  گرم و روی  $60 \text{ rpm}$  تنظیم شد. مقدار مورد نیاز پلی اتیلن در داخل دستگاه ریخته و به مدت ۱۰ min زمان داده شد

جدی مواجه ساخته است. به طوری که در بسیاری از موارد با وجود حصول نتایج بسیار مناسب آزمایشگاهی، امکان انجام پژوهش در مقیاس های نیمه صنعتی نیز ناممکن است.

با ابداع روش جدایی فاز با القای گرمایی (TIPS)، امکان ساخت غشاهای از پلیمرهای بلوری و نیمه بلوری مانند پلی پروپیلن و پلی اتیلن که به طور عمده در تمام حلال‌ها انحلال ناپذیرند، فراهم شد. در این روش، مخلوط پلیمر و رقیق کننده تا دمای بیش از دمای ذوب پلیمر و کمتر از دمای جوش رقیق کننده، گرم شده و مخلوطی همگن تهیه می شود. سپس، این محلول در شکل مناسب ریخته گری شده و با کاهش دمای سامانه، جدایی فاز اتفاق می افتد که در نتیجه آن غشا با ساختار متخلخل حاصل می شود. بسته به ترکیب درصد پلیمر در مخلوط مزبور، سازوکارهای مختلفی برای جدایی فاز وجود دارد که معروف ترین آنها جدایی فاز مایع - مایع است [۱۳، ۱۴].

Funk [۱۵] با استفاده از ادغام مفاهیم مربوط به غشاهای ماتریس ترکیبی و روش TIPS نسل جدیدی از غشاهای کامپوزیتی با نام غشای ZeoTIPS را ارائه داد. بر اساس تعریف وی، ZeoTIPS غشایی است که در آن ذرات زئولیت با گزینش پذیری زیاد در ماتریس متخلخل پلیمری با اندازه تخلخل میکرونی توزیع شده اند.

غشاهای پلیمری حاصل از روش القای گرمایی ساختار میکرونی دارند و اندازه حفره های آنها با تغییر شرایط عملیاتی ساخت غشا تغییر می کند. در این روش، عوامل متعددی همچون دمای حمام انعقاد، ترکیب درصد محلول اولیه و نوع رقیق کننده روی روند جدایی فاز، تشکیل ساختار میکروسکوپی و در نهایت عملکرد غشای حاصل اثرگذار است [۱۶-۱۸]. با افزودن مواد معدنی به محلول پلیمر - رقیق کننده، تعداد پارامترهای مؤثر و مقدار اهمیت آنها در موارد گفته شده افزایش می یابد. مشاهده شده است، افزودن مواد معدنی موجب تغییر روند جدایی فاز یا تغییر چشمگیر نوع تخلخل به وجود آمده در ساختار غشا می شود [۱۵]. بنابراین، بررسی عوامل مؤثر بر ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی و تعیین آثار متقابل آنها اهمیت قابل توجهی دارد. بدین منظور لازم است تا با طراحی آزمون ها مقدار اثر و اهمیت هر یک از این عوامل به درستی معین شود.

از روش های طراحی آزمون، روش پاسخ رویه است که در مدل سازی و تحلیل مسائلی که در آن پاسخی دلخواه، تحت تأثیر متغیرهای چندگانه قرار می گیرد و نیز پژوهش هایی استفاده می شود که هدف بهینه سازی پاسخ دلخواه و انطباق آن با نیازهاست. پاسخ دلخواه در ماتریس ساخت غشاهای، می تواند استحکام مکانیکی، مقدار تراوایی و نیز گزینش پذیری آن باشد.

در پژوهش حاضر، اثر مقدار زئولیت ZSM-5 بر عملکرد غشای

محاسبه مقدار تراوایی را نشان می دهد:

$$J_w = \frac{Q}{A \cdot \Delta P} \quad (1)$$

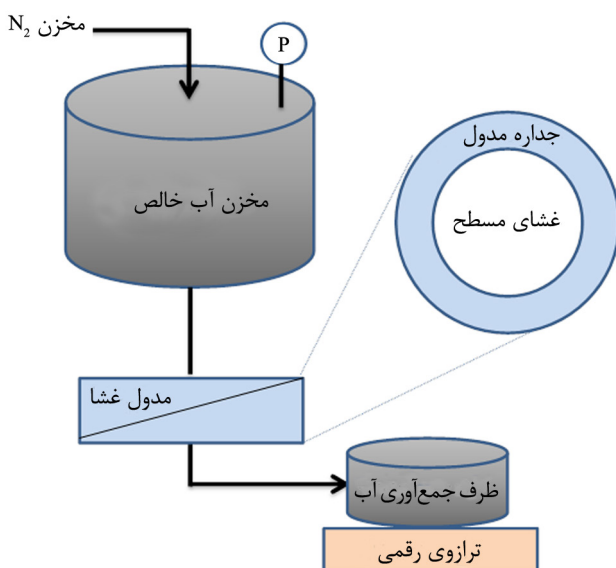
در این معادله، Q حجم آب عبور کرده در واحد زمان (L/h)، A سطح مقطع غشا (m<sup>2</sup>) و ΔP اختلاف فشار اعمال شده است. تمام آزمون‌ها در دمای ۲۷°C انجام شد. نمایی از دستگاه تراوایی آب خالص در شکل ۱ نشان داده شده است.

### تعیین زبری سطح

برای بررسی زبری سطح غشاها از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. نمونه‌های مربع شکل با ابعاد ۵ mm بریده شدند و بخشی از سطح آنها به شکل مربعی با ابعاد ۸ μm پوشش شد.

### ارزیابی عملکرد

برای بررسی اثر زئولیت روی عملکرد غشاهای ساخته شده و نیز مقاومت آنها در برابر گرفتگی، از محلول ۱ g/L پروتئین کلاژن به دست آمده از بافت پای مرغ در مرکز تحقیقات بافت دانشگاه صنعتی سهند، استفاده شد. محلول پروتئین کلاژن از غشا عبور داده شد و مقدار کاهش شار عبوری مایع از آن در زمان‌های مختلف برای ارزیابی روند گرفتگی و مطالعات مربوط استفاده شد. این آزمون‌ها نیز در دستگاهی مشابه با شکل ۱ بررسی شد، با این تفاوت که از همزن برای همزدن محلول استفاده شد.



شکل ۱- نمای کلی مدول تراوایی آب خالص.

تا ذوب شود. پس از آن، ذرات زئولیت به آن اضافه و به مدت ۳۰ min دیگر زمان داده شد تا مخلوطی یکنواخت حاصل شود. در طول مدت زمان انجام واکنش، اختلاط ذرات زئولیت در درون مخلوط پلیمری و رقیق‌کننده انجام شد. سپس، این مخلوط از دستگاه خارج و تا دمای محیط سرد شد. پس از آن، به قطعه‌های ریزتری برش داده شد.

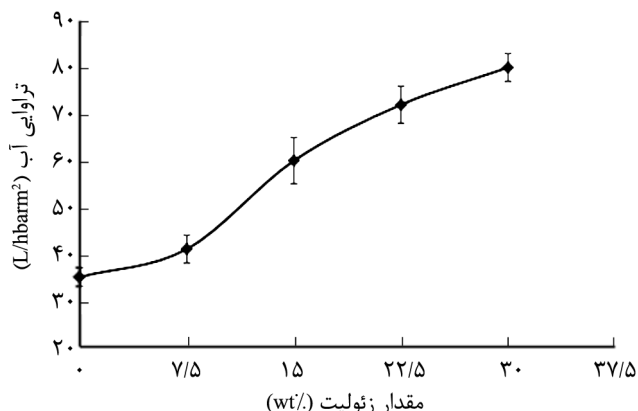
در ادامه، مخلوط زئولیت - پلیمر به همراه رقیق‌کننده در داخل محفظه اختلاط ریخته و به مدت ۲ h در دمای ۱۷۰°C با سرعت ۳۰ rpm همزده شد تا یکنواخت شود. پس از آن، ۳۰ min به مخلوط زمان داده شد تا حباب‌های هوا از آن خارج شود. مقداری از محلول آماده شده روی شیشه الکتروستاتیک از پیش گرم شده تا دمای محلول ریخته و با تیغه راهنما کشیده شد. ضخامت غشاهای تخت با تنظیم ارتفاع تیغه راهنما روی شیشه کنترل شد. سپس، شیشه به مدت ۱۵ min داخل حمام آب قرار داده شد تا جدایی فاز اتفاق بیفتد. پس از جدا شدن غشا از سطح شیشه، غشا به مدت ۲۴ h داخل استون قرار داده شد تا رقیق‌کننده آن استخراج شود. در نهایت، غشا به مدت ۱ h داخل خشک‌کن انجمادی قرار داده شد تا استون و رطوبت آن خارج شود. نتایج به دست آمده از گرماسنجی پوششی تفاضلی حاکی از استخراج کامل رقیق‌کننده و استخراج‌کننده از ساختار متخلخل پلیمری بود.

### تعیین مقدار استحکام مکانیکی

مقدار استحکام مکانیکی غشا با دستگاه کشش به دست آمد. نمونه‌ها با طول ۸ cm و عرض ۱ cm بریده شدند. ۵ cm از طول آنها به عنوان طول مؤثر در نظر گرفته شده و ۱/۵ cm از هر طرف برای محکم کردن دو طرف غشا در فک‌های دستگاه، استفاده شد. برای تکمیل مشخصات مربوط به هر نمونه در بخش نرم افزار دستگاه، ضخامت آنها با ریزسنج اندازه‌گیری شد. سرعت کشیده شدن در همه موارد ۵۰ mm/min بود. برای هر یک از نمونه‌ها، آزمون تعیین استحکام مکانیکی چهار مرتبه تکرار شد.

### تعیین مقدار تراوایی آب خالص

این آزمون طی فرایندی ناپیوسته در یک سامانه تراوایی آب با انتهای مسدود، انجام شد. برای اطمینان از دستیابی به شرایط پایدار برای هر نمونه، زمان نمونه‌گیری ۳۰ min پس از بازکردن شیرها در نظر گرفته شد. در این زمان، آب مقطر با فشار ۲/۵ bar از سطح هر غشا عبور داده شده و در شروع زمان نمونه‌گیری، فشار روی ۲ bar تنظیم شد. مقدار آب عبوری از سطح هر غشا در زمان ۵ min، با ترازو وزن شد. این آزمون برای هر نمونه چهار مرتبه تکرار شد. معادله (۱) نحوه



شکل ۲- تغییرات تراوایی آب خالص غشا با مقدار زئولیت اضافه شده به آن (غلظت پلیمر ۱۵٪ وزنی، ضخامت غشا ۲۵۰ μm و دمای حمام جدایی فاز ۳۰°C است).

مقایسه پارامتر انحلال پذیری هیلدبراند (Hildebrand) پلی اتیلن، روغن معدنی و زئولیت بهره برد. هر چند که این پارامتر برای زئولیت ZSM-5 گزارش نشده است، اما پیرو کار پژوهشی Funk و با فرض اینکه ماده معدنی سیلیکا بخش عمده‌ای از زئولیت را تشکیل می‌دهد، می‌توان برهم‌کنش بین زئولیت، روغن و پلیمر را با استفاده از معادله (۲) محاسبه کرد [۱۵]:

$$\varepsilon = 0.043 \delta - 0.519 \quad (2)$$

در این معادله،  $\varepsilon$  توان برهم‌کنش بین سطح زئولیت با پلیمر و رقیق‌کننده و  $\delta$  پارامتر انحلال پذیری پلیمر و رقیق‌کننده است. مقادیر این پارامترها در جدول ۲ آمده است. داده‌های این جدول نشان می‌دهد، توان برهم‌کنش بین زئولیت و پلی اتیلن از برهم‌کنش بین زئولیت و روغن معدنی بیشتر است. این بدان معناست که شباهت بین زئولیت و پلی اتیلن از شباهت بین زئولیت و روغن معدنی بیشتر است. Funk گزارش کرد، اگر مقدار چسبندگی و برهم‌کنش بین زئولیت و پلیمر از برهم‌کنش بین زئولیت و رقیق‌کننده بیشتر باشد، افزایش غلظت زئولیت در محلول اولیه باعث افزایش اندازه حفره‌های غشا می‌شود. این افزایش اندازه حفره‌ها، متناسب با افزایش غلظت

جدول ۲- مقادیر پارامتر انحلال پذیری و توان برهم‌کنش با زئولیت [۲۰].

| ماده              | پارامتر انحلال پذیری<br>( $(J/m^3)^{0.5} \times 10^{-3}$ ) | توان برهم‌کنش<br>( $(J/m^3)^{0.5} \times 10^{-3}$ ) |
|-------------------|--|---|
| پلی اتیلن سبک خطی | ۱۶/۵   | ۰/۱۹۰۵  |
| روغن معدنی        | ۱۴/۵   | ۰/۱۰۴۵  |

## طراحی آزمون

در بخش دوم، با توجه به نتایج به دست آمده از مرحله اول، برای بهینه‌سازی هم‌زمان استحکام مکانیکی و مقدار تراوایی آب به عنوان معیاری از نوع و مقدار تخلخل غشا، طراحی آزمون به روش پاسخ رویه و با غلظت ثابت پلیمر ۱۵٪ وزنی، غلظت متغیر زئولیت بین ۰ تا ۳۰٪ وزنی، دمای حمام بین ۰ تا ۶۰°C و ضخامت متغیر غشا از ۲۵۰ μm تا ۴۵۰ μm انجام شد. تمام عوامل در پنج سطح بررسی شدند. آزمون‌ها برای تخمین خطاهای ناشی از هر آزمون، با دو مرتبه تکرار در نظر گرفته شد. مقادیر متغیرها و سطوح آنها در جدول ۱ آمده است. هر یک از این متغیرها در پنج سطح به شکل کد شده از ۲- تا ۲+ تعریف شدند.

## نتایج و بحث

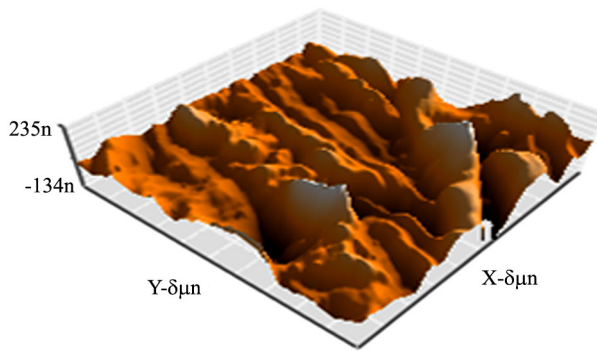
در این بخش، ابتدا اثر انفرادی غلظت زئولیت روی استحکام مکانیکی و مقدار تراوایی آب بررسی می‌شود. زیرا، اثر وجود ذرات زئولیت در ساختار میکروسکوپی غشاهای پلیمری با ساختار متخلخل کمتر شناخته شده است. در ادامه، اثر هم‌زمان و متقابل این پارامتر با دو عامل اثرگذار دیگر یعنی دمای حمام انعقاد و ضخامت غشا بررسی می‌شود. علت انتخاب دو عامل اخیر، نتایجی است که از پژوهش‌های انجام یافته درباره ماتریس غشاهای پلیمری به دست آمده و مشخص شده است، این دو عامل بیشترین اثر را در بین سایر عوامل اثرگذار به خود اختصاص داده‌اند [۱۹].

### اثر مقدار غلظت زئولیت بر تراوایی آب خالص

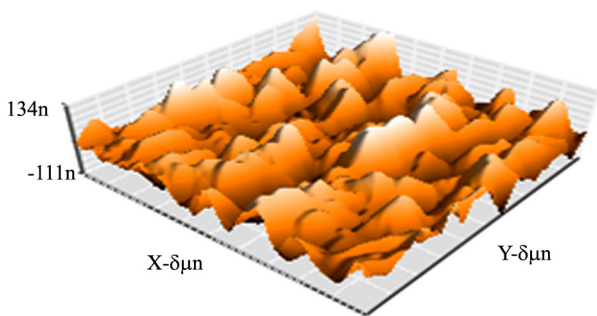
شکل ۲ تغییرات تراوایی آب خالص غشاها را با مقدار زئولیت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار زئولیت در محلول اولیه، مقدار تراوایی غشا افزایش یافته است. برای توجیه این مطلب می‌توان از

جدول ۱- پارامترهای استفاده شده در طراحی آزمون و سطوح آنها.

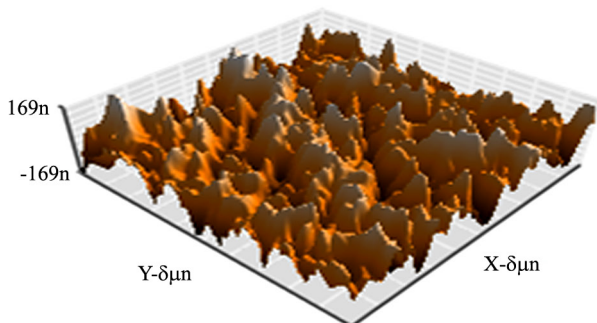
| کد | ضخامت غشا (μm) | دمای حمام (°C) | غلظت زئولیت (wt%) |
|----|----------------|----------------|-------------------|
| ۲+ | ۴۵۰            | ۶۰             | ۳۰                |
| ۱+ | ۴۰۰            | ۴۵             | ۲۲/۵              |
| ۰  | ۳۵۰            | ۳۰             | ۱۵                |
| ۱- | ۳۰۰            | ۱۵             | ۷/۵               |
| ۲- | ۲۵۰            | ۰              | ۰                 |



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۴- تصاویر AFM غشای پلی اتیلنی: (الف) خالص، (ب) دارای ۱۵٪ زئولیت و (ج) دارای ۳۰٪ زئولیت.

شکل ۴ نشان داده شده است، حاکی از افزایش زبری سطح و در نتیجه کاهش زاویه تماس غشاهای حاوی ذرات زئولیت است.

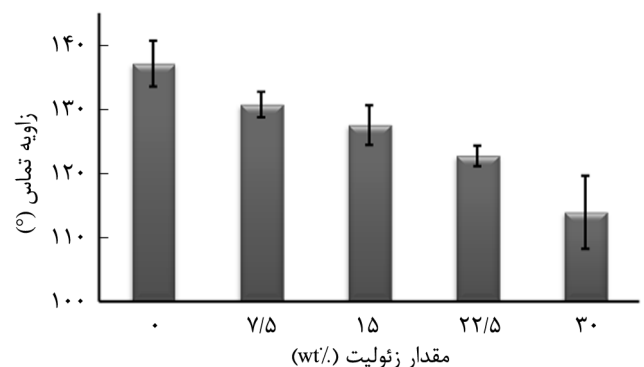
#### اثر مقدار غلظت زئولیت بر استحکام مکانیکی

شکل ۵ استحکام مکانیکی غشاهای ساخته شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار زئولیت در محلول اولیه استحکام غشا افزایش می‌یابد. تنش پارگی غشای با ۳۰٪ وزنی زئولیت تقریباً ۴

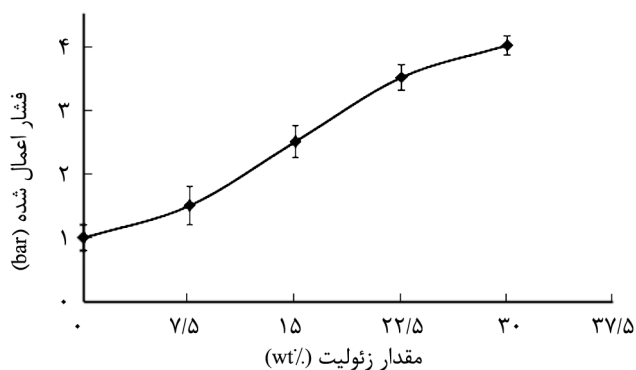
زئولیت به علت مهاجرت پلیمر حل شده به سطح ذرات زئولیت هنگام فرایند جدایی فاز در حمام انعقاد و کاهش غلظت پلیمر در توده محلول است. کاهش غلظت پلیمر، منجر به حرکت آسان‌تر قطره‌های رقیق‌کننده در اثر کاهش گرانشی محلول و رشد سریع‌تر قطره‌ها و در نهایت ایجاد حفره‌های درشت‌تر می‌شود.

دلیل دیگر افزایش تراوایی آب را می‌توان در افزایش خاصیت آبدوستی غشا با افزایش غلظت زئولیت جست‌وجو کرد. زئولیت استفاده شده در این پژوهش از نوع ZSM-5 با نسبت Si/Al برابر ۴۰ بود. Han و همکاران [۲۱] گزارش کردند، زاویه تماس ZSM-5 اصلاح نشده در حدود ۲۰° است. هر چند مقدار نسبت Si/Al در پژوهش آنها مشخص نشده است، اما با توجه به اینکه با افزایش مقدار این نسبت، مقدار آبگریزی ZSM-5 افزایش می‌یابد [۲۰]، بنابراین با در نظر گرفتن مقدار نسبتاً کم Si/Al برای زئولیت به کار رفته در این پژوهش، می‌توان نتیجه گرفت که ZSM-5 با نسبت Si/Al برابر ۴۰ در مقایسه با پلی اتیلن خاصیت آبدوستی بیشتری دارد. بنابراین، اضافه کردن ZSM-5 به ماتریس پلی اتیلن باعث افزایش آبدوستی غشاهای ماتریس ترکیبی و در نتیجه باعث افزایش تراوایی آب خالص شده است، زیرا پلی اتیلن به طور ذاتی آبگریز است. نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس مؤید این موضوع است. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، با افزایش مقدار زئولیت در غشا، زاویه تماس کاهش یافته است که این موضوع به افزایش خاصیت آبدوستی غشا مرتبط است.

بیان این نکته ضروری است که تغییر زاویه تماس بین قطره آب و سطح ماده، افزون بر مقدار آبدوستی سطح، به زبری آن نیز بستگی دارد. ثابت شده است، افزودن ذرات معدنی به داخل ماتریس پلیمری باعث افزایش زبری سطح می‌شود. افزون بر این، افزایش زبری سطح باعث کاهش زاویه تماس می‌شود. نتایج حاصل از آزمون AFM برای غشاهای پلی اتیلنی خالص و حاوی ۱۵٪ و ۳۰٪ زئولیت که در



شکل ۳- تغییرات زاویه تماس غشا با مقدار زئولیت.

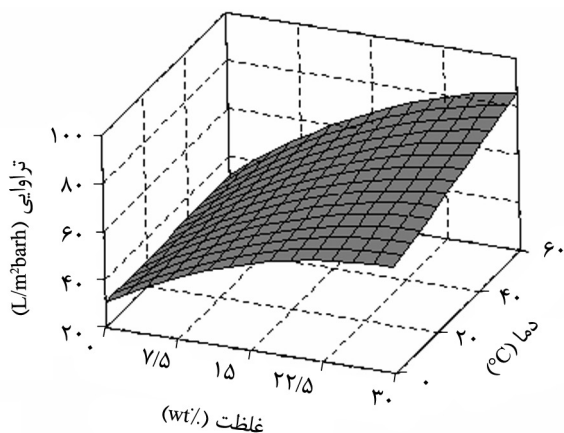


شکل ۶- اثر افزایش غلظت ژئولیت بر اختلاف فشار آستانه تحمل غشا (غلظت پلیمر ۱۵٪ وزنی، ضخامت غشا  $250 \mu\text{m}$  و دمای حمام جدایی فاز  $30^\circ\text{C}$  است).

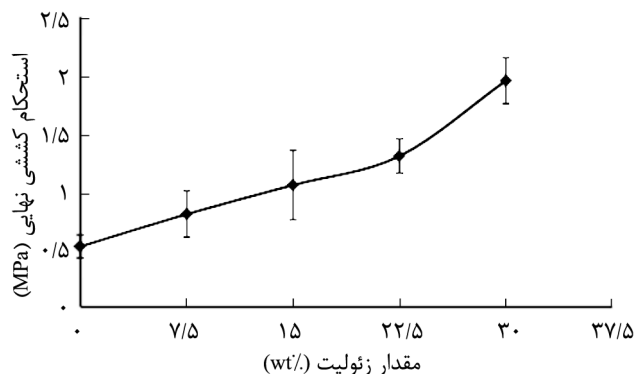
افزایش استحکام مکانیکی غشاهای ساخته شده می‌شود.

#### اثر هم‌زمان غلظت ژئولیت و دمای حمام جدایی فاز بر مقدار تراوایی آب خالص

شکل ۷ اثر هم‌زمان دمای حمام و غلظت ژئولیت را بر مقدار تراوایی آب خالص نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل نیز نشان داده شده است، با افزایش دمای حمام، مقدار تراوایی آب افزایش می‌یابد. این افزایش تراوایی، با توجه به افزایش تخلخل غشا نسبت به افزایش دمای حمام، قابل توجیه است. زیرا در روش جدایی فاز با القای گرمایی، با توجه به اینکه دمای حمام جدایی فاز باعث ایجاد ناپایداری در سامانه همگن پلیمری و جدایی فاز می‌شود، تغییر دمای حمام سرمایش محلول پلیمری، روی ساختار نهایی غشا کاملاً اثرگذار است. در ناحیه جدایی فاز مایع-مایع هر قدر محلول پلیمری آرام‌تر خنک شود، فاز رقیق از پلیمر فرصت بیشتری برای رشد دارد و



شکل ۷- نمودار سطحی اثر دمای حمام و غلظت ژئولیت بر مقدار تراوایی آب خالص.



شکل ۵- تغییرات استحکام مکانیکی غشا برحسب مقدار ژئولیت اضافه شده به آن (غلظت پلیمر ۱۵٪ وزنی، ضخامت غشا  $250 \mu\text{m}$  و دمای حمام جدایی فاز  $30^\circ\text{C}$  است).

برابر غشای بدون ژئولیت است. این موضوع ناشی از اثر تقویت‌کنندگی ژئولیت در شبکه ماتریس پلیمری است. افزایش استحکام غشا نشان می‌دهد، چسبندگی خوبی بین ذرات ژئولیت و پلیمر وجود دارد. روند مشاهده شده درباره افزایش استحکام کششی با افزایش ظرفیت ژئولیت در محلول پلیمری، منطبق با نتایج به دست آمده توسط Kim و همکاران [۲۲] است. آنها گزارش کرده‌اند، چسبندگی خوب ماتریس پلیمر و ذرات پرکننده معدنی منجر به افزایش مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. با این تفاوت که در پژوهش آنها، هدف فقط پخش ذرات معدنی در داخل شبکه متراکم پلیمری بوده، ولی در پژوهش حاضر، هدف ساخت غشای ماتریس ترکیبی با ماتریس پلیمری متخلخل است.

با توجه به اینکه غشاهای پلیمری در مدول تماس‌دهنده‌های غشایی یا در فرایندهای خالص‌سازی آب نصب می‌شوند، حصول اطمینان از مقاومت غشا در برابر اختلاف فشار اعمال شده بر دو طرف آن در داخل مدول‌ها، اهمیت بسزایی دارد. این اختلاف فشار در گازها به‌عنوان عامل افزایش اختلاف پتانسیل شیمیایی اجزا و در مایعات به‌عنوان نیروی محرکه فشاری ایفای نقش می‌کند. برای حصول اطمینان از نتایج به دست آمده و نیز برای بررسی تغییرات مقاومت غشا در برابر اختلاف فشار اعمال شده بر دو طرف آن با افزایش غلظت ژئولیت، در کنار انجام آزمون‌های تراوایی آب خالص آزمون تکمیلی انجام شد. بدین منظور، بیشترین فشاری اندازه‌گیری شد که غشاهای ساخته شده در مدول آزمون تراوایی آب خالص متحمل می‌شدند. نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل می‌توان دریافت، بیشترین اختلاف فشاری که غشا می‌تواند تحمل کند، با ازدیاد غلظت ژئولیت افزایش می‌یابد. بنابراین به‌عنوان نتیجه کلی می‌توان گفت، افزایش مقدار ژئولیت، باعث



که این پدیده به طور عمده به دلیل وجود لایه چگال حتی در سطح بیرونی غشاست. همان طور که مشاهده می شود، افزایش غلظت زئولیت حتی در دمای کم نیز مقدار تراوایی غشا را افزایش داده است. این موضوع به طور عمده به علت وجود تخلخل سطحی است و نشان می دهد، وجود زئولیت باعث از بین رفتن نسبی لایه چگال در دماهای کم حمام انعقاد شده است. تصاویر SEM در شکل ۸ نشان دهنده تشکیل حفره های سطحی با افزایش مقدار زئولیت است. به طوری که حتی در دمای کم حمام انعقاد نیز (شکل ۸-ب) تخلخل سطحی مشاهده می شود و با افزایش دمای حمام، این تخلخل حتی بیشتر هم شده است (شکل ۸-ج).

اثر افزودن زئولیت در حذف لایه متراکم سطحی نیز در تصاویر ۸-د تا ۸-و مشهود است، طوری که وجود زئولیت موجب حذف لایه متراکم شده و همین عامل در بهبود مقدار تراوایی نیز اثرگذار است. همچنین، نتایج مزبور تأییدکننده نتایج حاصل از افزایش مقدار تراوایی آب است.

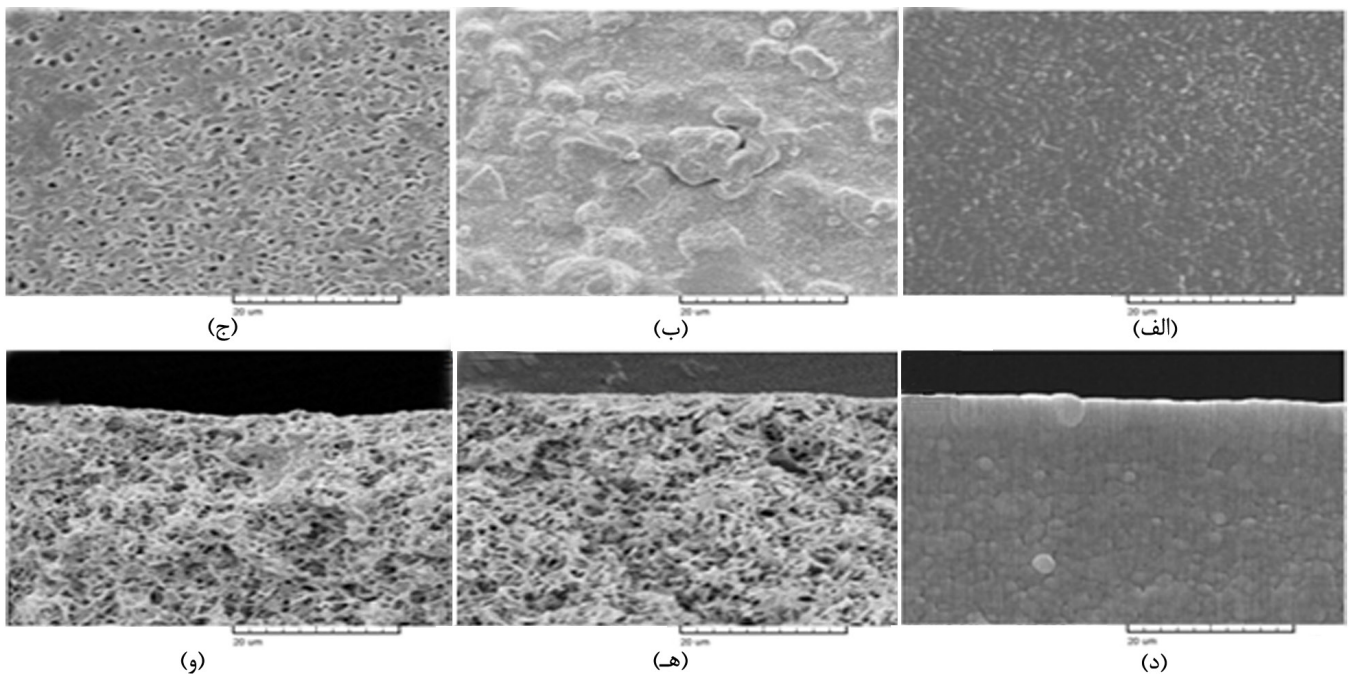
#### اثر هم زمان غلظت زئولیت و ضخامت غشا بر مقدار تراوایی آب خالص

شکل ۹ اثر هم زمان ضخامت غشا و غلظت زئولیت را بر مقدار تراوایی آب خالص نشان می دهد. همان طور که از شکل نیز استنباط می شود، با افزایش غلظت زئولیت، مقدار تراوایی آب خالص افزایش می یابد. این

مقدار تخلخل غشا افزایش می یابد. این نتیجه مشابه نتایج به دست آمده توسط Lin و همکاران [۲۳] است که اثر دمای حمام را بر غشاهای تخت پلی پروپیلن فاقد زئولیت بررسی کردند. افزون بر این، نتایج به دست آمده توسط شکری و همکاران [۲۴] و اکبری و همکاران [۲۵] نیز حاکی از اهمیت بسیار زیاد دمای حمام در تخلخل غشاست. همچنین، سرعت تغییر تراوایی آب خالص با دما در غشای بدون زئولیت کم است و با افزایش مقدار زئولیت، این سرعت رفته رفته افزایش می یابد.

دلیل این موضوع ناشی از افزایش آبدوستی و نیز افزایش اندازه حفره های غشا با اضافه کردن زئولیت است که در توجیه شکل ۶ به آن اشاره شد. از طرفی، سرعت تغییرات تراوایی آب خالص با مقدار زئولیت با کاهش دما کاهش می یابد. مفهوم اختلاف این است که سرمایش در دماهای بیشتر، باعث افزایش تخلخل غشا می شود. افزون بر این، مقایسه شیب خطوط سطح در دو دمای ۰ و ۶۰°C نشان می دهد، اثر غلظت زئولیت در دماهای زیادتر نسبت به دماهای کم بیشتر است. این نتایج نشان دهنده اهمیت اثر متقابل و هم زمان پارامترهاست، طوری که در غلظت زیاد زئولیت اثر دما، مشهودتر است.

شکل ۷ نشان می دهد، مقدار تراوایی آب نیز در ۰°C کم است



شکل ۸- تصاویر SEM از غشاهای پلی اتیلنی دارای ZSM-5: سطح بالایی غشای (الف) بدون زئولیت در دمای حمام ۰°C، (ب) دارای ۳۰٪ زئولیت در دمای حمام ۰°C و (ج) دارای ۳۰٪ زئولیت در دمای حمام ۳۰°C و (د) مقطع برشی غشای (د) بدون زئولیت در دمای حمام ۰°C، (ه) دارای ۳۰٪ زئولیت در دمای حمام ۰°C و (و) دارای ۳۰٪ زئولیت در دمای حمام ۶۰°C.

### اثر هم‌زمان غلظت زئولیت و دمای حمام جدایی فاز بر استحکام کششی

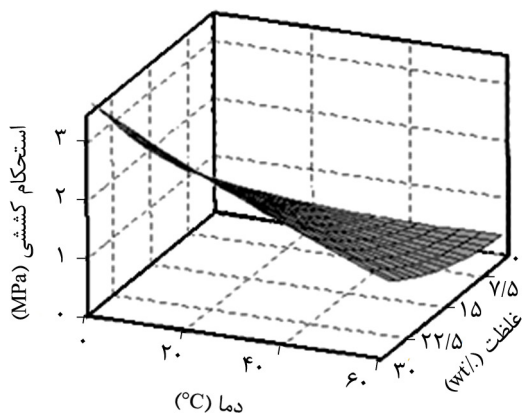
نتایج مربوط به اثر هم‌زمان دمای انعقاد و غلظت زئولیت بر استحکام کششی غشاهای ساخته شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به اینکه مقدار تخلخل غشا با ازدیاد دمای حمام افزایش می‌یابد، روند تغییرات استحکام کششی غشا عکس روند تغییرات تخلخل است. از این رو، نتایج به‌دست آمده در شکل ۱۰ درباره رابطه دمای حمام انعقاد و استحکام کششی غشا کاملاً قابل توجیه است. اما همان‌طور که در شکل نیز دیده می‌شود، مقدار افزایش استحکام کششی در دماهای کم نسبت به دماهای زیاد محسوس‌تر است. علت این پدیده را می‌توان به وجود لایه چگال در سطح بیرونی غشا نسبت داد که در تماس با حمام انعقاد است.

به بیان دیگر در دماهای بیشتر، دو پدیده در مقابل هم اتفاق می‌افتند. از طرفی، دمای زیاد حمام باعث رشد حفره‌ها و کاهش استحکام کششی غشا می‌شود. از طرف دیگر، افزایش غلظت زئولیت به علت خواص تقویتی آن، باعث افزایش استحکام کششی غشا می‌شود. از این رو، هر دو عامل دمای حمام و غلظت زئولیت تا حدی یکدیگر را خنثی می‌کنند که نتیجه آن، عدم مشاهده تغییرات محسوس در استحکام کششی غشا در دماهای زیاد است. اما، در دماهای کم و به‌ویژه در  $0^{\circ}\text{C}$ ، به علت وجود لایه چگال در سطح رویی غشا، استحکام کششی افزایش می‌یابد. این پدیده با فرار گرفتن در راستای افزایش غلظت زئولیت، باعث ازدیاد کاملاً محسوس استحکام کششی غشا می‌شود. به عبارت دیگر، افزایش نسبتاً زیاد استحکام مکانیکی در دماهای کمتر، به‌طور عمده از وجود لایه چگال در سطح بیرونی غشا ایجاد می‌شود. این اثر با خاصیت تقویت‌کنندگی زئولیت همراه شده و هم‌افزایی این دو خاصیت موجب افزایش قابل توجه استحکام مکانیکی غشا می‌شود.

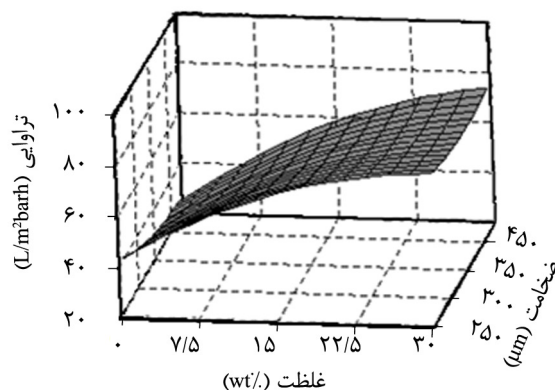
نکته جالب توجه در شکل ۱۰، تغییرات متفاوت استحکام مکانیکی

افزایش تراوایی آب خالص متناسب با ازدیاد غلظت زئولیت، تأییدکننده نتایج به‌دست آمده در شکل ۲ است. با توجه به مطالب گفته شده در بخش پیشین، اثر افزایش غلظت زئولیت بر تراوایی آب خالص و رابطه آن با افزایش تخلخل غشا قابل توجیه است.

نکته دیگری که از شکل ۹ استنباط می‌شود، کاهش مقدار تراوایی آب با افزایش ضخامت غشا در غشای بدون زئولیت است. هر چند که اثر ضخامت غشا در غلظت‌های زیاد زئولیت، تقریباً قابل چشم‌پوشی است، اما در غلظت‌های کم زئولیت، به‌ویژه در مقادیر بین ۰ تا ۷/۵٪، تغییر اندکی قابل ملاحظه است. اثر ضخامت غشا بر مقدار تراوایی آب خالص را در غلظت‌های کم زئولیت، می‌توان با توجه به روند به‌دست آمده در غشای پلی‌اتیلنی فاقد ذرات زئولیت تفسیر کرد که در سایر مقاله‌ها نیز به آن اشاره شده است [۲۵]. زیرا، با توجه به اینکه دمای محلول پلیمری با ورود به حمام کاهش می‌یابد تا جدایی فاز رخ دهد، در ضخامت‌های کمتر، به علت سهولت انتقال گرما در فاصله زمانی سفت‌شدن پلیمر، جدایی فاز بهتر انجام می‌شود. در این حالت، حفره‌ها رشد بیشتری دارند و در نتیجه تخلخل کلی غشا افزایش می‌یابد. افزایش تخلخل نیز باعث افزایش مقدار تراوایی آب خالص می‌شود. در غلظت‌های زیاد زئولیت با توجه به اینکه ذرات زئولیت باعث افزایش اندازه حفره‌ها می‌شوند، اثر منفی افزایش ضخامت روی اندازه حفره‌ها در برابر اثر مثبت غلظت زئولیت، خنثی می‌شود. به همین دلیل در غلظت‌های زیاد زئولیت، شیب منحنی تغییرات تراوایی آب خالص در برابر افزایش ضخامت ناچیز است. از طرف دیگر، شیب تغییرات تراوایی با مقدار زئولیت در ضخامت کم، کمتر از ضخامت زیاد است. به عبارت دیگر، افزایش تخلخل در غشا به‌واسطه افزایش غلظت زئولیت، اهمیت بیشتری نسبت به کاهش تخلخل غشا به دلیل افزایش ضخامت آن دارد.



شکل ۱۰- نمودار سطحی اثر غلظت زئولیت و دمای حمام جدایی فاز بر مقدار استحکام کششی غشا.

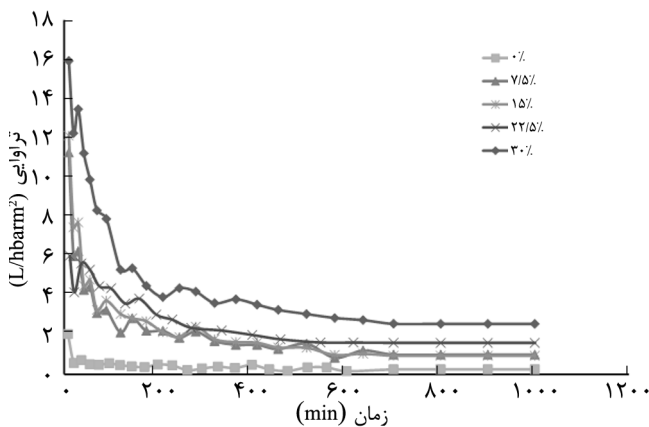


شکل ۹- نمودار سطحی اثر غلظت زئولیت و ضخامت غشا بر مقدار تراوایی آب خالص.

استحکام مکانیکی غشا تا نقطه پاره شدن کاهش می‌یابد. هر چند که این تغییرات در غشای فاقد زئولیت چندان محسوس نیست، اما این موضوع برای غشای حاوی ذرات زئولیت متفاوت است. همان‌طور که در نمودار نیز دیده می‌شود، در غلظت‌های کم زئولیت با افزایش ضخامت، تغییر محسوسی در استحکام کششی غشا حاصل نمی‌شود. مقدار کم افزایش استحکام متناسب با افزایش ضخامت را نیز می‌توان به اثر تغییرات ضخامت بر مقدار تخلخل ربط داد که در بخش پیشین به تفصیل شرح داده شده است. اما در غلظت‌های زیاد زئولیت، با افزایش ضخامت، مقدار زئولیت موجود در غشا افزایش می‌یابد. همین موضوع باعث می‌شود تا شاید بتوان اثر تقویت‌کنندگی ذرات زئولیت را با افزایش مقدار ذرات، توجیه کرد. به عبارت دیگر، با افزایش ضخامت غشا، هر دو عامل ضخامت و مقدار زئولیت هم‌زمان بر استحکام کششی غشا اثرگذارند و باعث افزایش آن می‌شوند. وجود تعداد بیشتری از ذرات زئولیت در بستر غشا، خاصیت تقویت‌کنندگی را افزایش داده و به‌طور هم‌افزا با ضخامت کلی غشا، استحکام مکانیکی غشا را به‌طور قابل توجهی افزایش می‌دهد.

#### اثر زئولیت بر مقاومت در برابر گرفتگی

برای بررسی کارایی غشاهای ساخته شده، جداسازی محلول کلاژن بررسی شد. شکل ۱۲ تغییرات شار عبوری از غشاهای پلی اتیلنی خالص و حاوی ترکیب درصدهای مختلف زئولیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل پیداست، مقدار شار عبوری از تمام غشاهای دارای زئولیت بیشتر از غشای پلی اتیلنی خالص است. شار زیاد عبوری از غشا به معنی مقاومت بیشتر غشا در برابر گرفتگی است. بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت، افزودن زئولیت به محلول اولیه غشاهای پلی اتیلنی باعث افزایش مقاومت در برابر گرفتگی

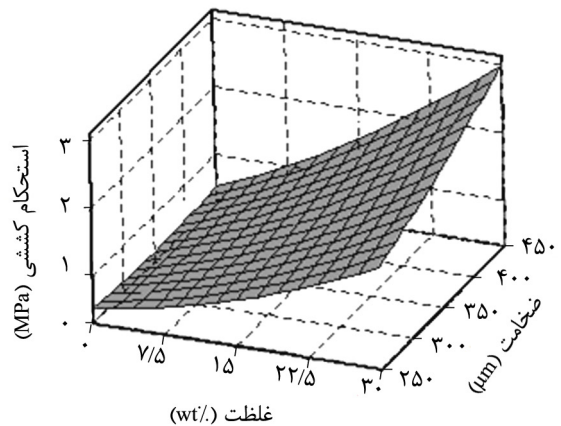


شکل ۱۲- تغییرات شار عبوری محلول کلاژن از غشا با مقدار زئولیت اضافه شده.

در دماهای کم و در غلظت‌های متفاوت زئولیت است. در منتهی‌الیه سمت راست شکل ۱۰ در جایی که دمای حمام و غلظت زئولیت  $0^{\circ}\text{C}$  است، استحکام مکانیکی مشاهده شده فقط به دلیل وجود لایه چگال است. در حالی که با افزایش مقدار زئولیت در همان دمای حمام، استحکام مکانیکی افزایش می‌یابد که ناشی از هم‌افزایی اثر لایه چگال و تقویت‌کنندگی زئولیت است. با توجه به این تصور عمومی که افزایش استحکام مکانیکی متناظر با کاهش تراوایی آب است، همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، در دمای کم حمام، وجود زئولیت مقدار تراوایی آب را افزایش داده است، بدین ترتیب می‌توان چنین استنباط کرد، وجود زئولیت افزون بر بهبود استحکام مکانیکی، مقدار تراوایی را نیز افزایش می‌دهد. این موضوع می‌تواند نکته‌ای جالب برای پژوهشگرانی باشد که هم‌زمان به دنبال تراوایی و استحکام هستند.

#### اثر هم‌زمان غلظت زئولیت و ضخامت غشا بر استحکام کششی

در شکل ۱۱ اثر هم‌زمان ضخامت غشا و غلظت زئولیت بر استحکام کششی غشا نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با ازدیاد غلظت زئولیت، استحکام کششی افزایش می‌یابد. همچنان که اشاره شد، این افزایش استحکام کششی متناسب با ازدیاد غلظت زئولیت را می‌توان به اثر تقویت‌کنندگی زئولیت در ماتریس پلیمری نسبت داد. افزون بر این، با افزایش ضخامت مقدار استحکام کششی غشا نیز افزایش می‌یابد. توجیه روند تغییرات استحکام کششی غشا در غشای پلیمری فاقد ذرات پخش شده در آن، مشابه با تغییرات تخلخل غشاست. تغییرات استحکام مکانیکی، عکس مقدار تغییرات تخلخل و تراوایی آب خالص غشاست و با کاهش ضخامت غشا و در پی آن افزایش مقدار تخلخل، به دلیل افزایش حفره‌ها،



شکل ۱۱- نمودار سطحی اثر ضخامت غشا و غلظت زئولیت بر استحکام کششی غشا.

بهبود عملکرد غشا با افزودن زئولیت، سه عامل مؤثر شامل غلظت زئولیت، ضخامت غشا و دمای حمام انعقاد انتخاب و آثار انفرادی و متقابل آنها روی مقدار تراوایی آب و استحکام مکانیکی غشا ارزیابی شد. نتایج به دست آمده حاکی از بهبود عملکرد غشا از لحاظ مقدار تراوایی آب با افزایش غلظت زئولیت و دمای حمام بود. در حالی که افزایش مقدار ضخامت غشا، اثر چندانی بر مقدار تراوایی آب نداشت. بیان این نکته مهم است که اثر ضخامت، به ویژه در غلظت‌های زیاد پلیمر ناچیز بود، در حالی که در مقادیر کمتر از غلظت پلیمر، تغییر هر چند کمی قابل مشاهده است. نکته جالب توجه اینکه، افزایش ضخامت غشا توانست مانع از کاهش استحکام مکانیکی آن شود که این موضوع نیز با افزایش مقدار زئولیت در ساختار غشا و اثر آن بر تقویت‌کنندگی غشاهای دارای زئولیت قابل توجیه است.

## مراجع

1. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., and Sastre A.M., *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC, USA, 3-5, 2009.
2. Chung T.S., Jiang L.Y., Li Y., and Kulprathipanja S., Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483-507, 2007.
3. Robeson L.M., Correlation of Separation Factor Versus Permeability Factor for Polymeric Membranes, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165-185, 1991.
4. Noble R.D., Perspectives on Mixed Matrix Membranes, *J. Membr. Sci.*, **378**, 393-397, 2011.
5. Moore T.T. and Koros W.J., Non-Ideal Effects in Organic-Inorganic Materials for Gas Separation Membranes, *J. Mol. Struct.*, **739**, 87-98, 2005.
6. Aroon M.A., Ismail A.F., Matsuura T., and Montazer-Rahmati M.M., Performance Studies of Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: A Review, *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 229-242, 2010.
7. Yan L., Li Y.S., and Xiang C.B., Preparation of Poly(vinylidene fluoride)(PVDF) Ultrafiltration Membrane Modified by Nano-Sized Alumina ( $Al_2O_3$ ) and Its Antifouling Research, *Polymer*, **46**, 7701-7706, 2005.
8. Yang Y., Zhang H., Wang P., Zheng Q., and Li J., The Influence of Nano-sized  $TiO_2$  Fillers on the Morphologies and Properties of PSF UF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **288**, 231-238, 2007.
9. Hoek E.M.V., Ghosh A.K., Huang X., Liang M., and Zink J.I., Physical-Chemical Properties, Separation Performance, and Fouling Resistance of Mixed-Matrix Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, **283**, 89-99, 2011.
10. Ismail A.F., Kusworo T.D., and Mustafa A., Enhanced Gas Permeation Performance of Polyethersulfone Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes Using Novel Dynasylan Aminosilane agent, *J. Membr. Sci.*, **319**, 306-312, 2008.
11. Pechar T.W., Kim S., Vaughan B., Marand E., Tsapatsis M., Jeong H.K., and Cornelius C.J., Fabrication and Characterization of Polyimide-Zeolite L Mixed Matrix Membranes for Gas Separations, *J. Membr. Sci.*, **277**, 195-202, 2006.
12. Mahajan R. and Koros W.J., Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2692-2696, 2000.
13. Lloyd D.R., Kim S.S., and Kinzer K.E., Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation, II. Lolid-Liquid Phase Separation, *J. Membr. Sci.* **64**, 1-11, 1991.
14. Kim S.S. and Lloyd D.R., Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation, III. Effect of Thermodynamic Interactions on the Structure of Isotactic Polypropylene Membranes, *J. Membr. Sci.*, **64**, 13-29, 1991.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، غشاهای تخت پلی اتیلنی دارای زئولیت به روش جدایی فاز با القای گرمایی ساخته شدند. فرایند ساخت این غشا طی دو مرحله بررسی شد. در مرحله اول، تنها عاملی که تغییر یافت، غلظت زئولیت بود و سایر عوامل ساخت نظیر دمای حمام و ضخامت غشا ثابت در نظر گرفته شد. پس از حصول اطمینان از

15. Funk C.V., *Microporous Mixed Matrix (ZeoTIPS) Membranes*, PhD Dissertation, The University of Texas at Austin, TX, 2008.
16. Lloyd D.R., Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation, I. Solid-Liquid Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **52**, 239-261, 1990.
17. Qiu Y.R., Matsuyama H., Gao G.Y., Ou Y.W., and Miao C., Effects of Diluent Molecular Weight on the Performance of Hydrophilic Poly(vinyl butyral)/Pluronic F127 Blend Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **338**, 128-134, 2009.
18. Kim S.S., Lim G.B.A., Alwattari A.A., Wang Y.F., and Lloyd D.R., Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation. V. Effect of Diluent Mobility and Crystallization on the Structure of Isotactic Polypropylene Membranes, *J. Membr. Sci.*, **64**, 41-53, 1991.
19. Akbari A., Yegani R., Jafarzadeh Y., and Dadgostar A., Application of Full Factorial Experimental Design to Investigate the Impact of Polymer Concentration and Coagulation Bath Temperature in Fabrication of Microporous PE Membranes via TIPS Method, *Proceeding of the AMS7*, Korea, 2012.
20. Barton A.F.M., *CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*, CRC, USA, 633-634, 1983.
21. Han X., Wang L., Li J., Zhan X., Chen J., and Yang J., Tuning the Hydrophobicity of ZSM-5 Zeolites by Surface Silanization Using Alkyltrichlorosilane, Tuning the Hydrophobicity of ZSM-5 Zeolites by Surface Silanization Using Alkyltrichlorosilane, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 9525-9531, 2011.
22. Kim H., Biswas J., and Choe S., Effects of Stearic Acid Coating on Zeolite in LDPE, LLDPE, and HDPE Composites, *Polymer*, **47**, 3981-3992, 2006.
23. Lin Y.K., Chen G., Yang J., and Wang X.L., Formation of Isotactic Polypropylene Membranes with Bicontinuous Structure and Good Strength via Thermally Induced Phase Separation Method, *Desalination*, **236**, 8-15, 2009.
24. Shokri E. and Yegani R., Central Composite Experimental Design Applied to Fabrication of LLDPE Microporous Membrane via Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Method, *J. Text. Polym.*, **1**, 85-90, 2013.
25. Akbari A., Yegani R., Razavi M.K., and Alikhani M., Preparation of High Density Polyethylene (HDPE) Membranes via Thermally Induced Phase Separation, *Proceeding of the 7th International Chemical Engineering Congress and Exhibition*, Kish, Iran, 2011.
26. Shi F., Ma Y., Ma J., Wang P., and Sun W., Preparation and Characterization of PVDF/TiO<sub>2</sub> Hybrid Membranes with Different Dosage of Nano-TiO<sub>2</sub>, *J. Membr. Sci.*, **389**, 522-531, 2012.