

## Preparation and Characterization of HDPE/EVA Flat Sheet Membranes by Thermally Induced Phase Separation Method

Zahra Shoeyb<sup>1,2</sup>, Reza Yegani<sup>1,2\*</sup> and Elham Shokri<sup>1,2</sup>

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

Received: 23 July 2014, accepted: 27 December 2014

### ABSTRACT

The adjustment of material composition in fabrication of modified polymeric membrane has been considered the most efficient and easiest method. For this purpose blended membranes of high density polyethylene (HDPE)–ethylene vinyl acetate (EVA) were prepared by thermally induced phase separation method. The impact of EVA in the presence of diluent on the crystallization temperature was assessed using differential scanning calorimetry (DSC). The obtained results showed that EVA has no significant effect on the crystallization temperature of HDPE. The absorption frequencies at 1248 and 1749  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, due to C-O and C=O stretching vibrations of EVA functional groups, confirmed the existence of EVA in HDPE membrane. The pure water permeability of HDPE/EVA blend was measured and compared with that of neat HDPE membrane. The results showed that an EVA content up to 2.5 wt% raised water permeability considerably and the leafy structure of the membranes contracted and the pure water permeation dropped with higher EVA content. The results of porosity measurement and scanning electronic microscopic (SEM) analysis also confirmed these findings. Contact angle measurements and atomic force microscopy (AFM) examinations and static absorption of collagen protein on the membrane surfaces revealed that EVA content up to 5 wt% lowered the hydrophobicity of the membrane. By EVA content above 10 wt%, due to the structural alteration on the membrane surface, the contact angle and the collagen absorption on the surface of membrane increased. The measurement of tensile strength showed that with increasing EVA content the mechanical properties of the membranes improved due to interactions of polar groups in EVA.

#### Keywords:

high density polyethylene,  
ethylene vinyl acetate,  
flat sheet membrane,  
thermally induced phase  
separation,  
water permeability

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryegani@sut.ac.ir

# آماده‌سازی و شناسایی غشاهای HDPE/EVA ورقی تخت به روش جدایی فاز با القای گرمایی

زهرا شعیب<sup>۱</sup>، رضا یگانی<sup>۲\*</sup>، الهام شکری<sup>۲</sup>

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

دریافت: ۹۳/۵/۱، پذیرش: ۹۳/۱۰/۶

## چکیده

با توجه به اینکه بهترین و ساده‌ترین روش برای بهبود غشاهای پلیمری، اصلاح ترکیب آنهاست، در پژوهش حاضر، غشاهای ترکیبی پلی اتیلن با چگالی زیاد (HDPE) به همراه اتیلن وینیل استات (EVA) به روش جدایی فاز با القای گرمایی تهیه شدند. اثر وجود EVA بر دمای بلوری شدن HDPE در مجاورت رقیق‌کننده، به کمک گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) شناسایی شد. براساس نتایج DSC، وجود EVA اثر چندانی بر دمای بلوری شدن HDPE نداشته است. آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) نشان داد، غشاهای دارای EVA در محدوده اعداد موجی ۱۲۴۸ و  $1749\text{ cm}^{-1}$  نیز دارای پیکانده که به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش‌های کششی پیوندهای C=O و C-O است. در نتیجه، این طیف وجود EVA را تأیید می‌کند. تراوایی آب غشاهای ترکیبی HDPE/EVA اندازه‌گیری و با غشاهای HDPE خالص مقایسه شد. نتایج نشان داد، وجود EVA تا ۲/۵٪ وزنی موجب افزایش قابل توجه تراوایی آب شده و با افزایش مقدار EVA، ساختار ورقی غشاها متراکم‌تر می‌شود. این موضوع کاهش تراوایی آب را در پی داشته است. نتایج به دست آمده به کمک آزمون تخلخل و تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویایی تأیید شد. نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس آب، میکروسکوپی نیروی اتمی و مقدار جذب ایستای پروتئین کلاژن روی سطح غشاها نشان داد، وجود EVA تا ۵٪ وزنی موجب کاهش آبریزی غشاهای ترکیبی شده است. با افزایش EVA تا ۱۰٪ وزنی به دلیل تغییرات ایجاد شده در شکل‌شناسی سطح، زاویه تماس آب و مقدار جذب کلاژن روی سطوح غشا افزایش یافته است. استحکام کششی غشاها نیز نشان داد، با افزایش نسبت وزنی EVA، استحکام غشاها به علت برهم‌کنش بین گروه‌های قطبی EVA بهبود می‌یابد.

## واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن با چگالی زیاد،  
اتیلن وینیل استات،  
غشای ورقی تخت،  
جدایی فاز با القای گرمایی،  
تراوایی آب

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[ryegani@sut.ac.ir](mailto:ryegani@sut.ac.ir)

## مقدمه

غشاهای فرایندهای غشایی با داشتن مزایایی چون کاهش مصرف انرژی به علت عدم تغییر فاز، امکان انجام عملیات جداسازی در دمای محیط، سهولت دستیابی به تمام فازهای جداسازی شده، انجام عملیات جداسازی با تجهیزاتی با وزن و حجم کم و نصب و عملیات ساده، از سایر روش‌های جداسازی متمایز شده‌اند [۱،۲].

در سال‌های اخیر، استفاده از غشاهای پلیمری به دلیل تولید کم هزینه و کارایی اقتصادی و معقول در صنایع مختلف گسترش یافته است [۳]. پلی‌اتیلن به دلیل داشتن خواص مطلوب بسیار، از جمله استحکام مکانیکی زیاد، پایداری گرمایی، پایداری شیمیایی و نیر هزینه کم در مقایسه با سایر مواد پلیمری تجاری، برای ساخت غشاهای پلیمری مورد توجه قرار گرفته است. پلی‌اتیلن را می‌توان به‌سادگی با استفاده از روش‌هایی چون ذوب-کشش، تف‌جوشی گرمایی و جدایی فاز با القای گرمایی (TIPS) به شکل غشاهای تخت یا الیاف توخالی تبدیل کرد [۴،۵]. غشاهای پلی‌اتیلنی ساخته شده به روش TIPS دارای تخلخل قابل کنترل، ساختار متنوع حفره‌ها و خواص مکانیکی عالی هستند و از این رو بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶،۷].

غشاهای پلی‌اتیلنی در زمینه‌های بسیاری از جمله جداسازی آب-روغن [۸]، جداسازی گاز [۹]، تقطیر غشایی [۱۰]، خالص‌سازی آب آشامیدنی و تصفیه پساب [۱۱] و صنعت برق [۱۲] استفاده می‌شوند. به دلیل عدم وجود گروه‌های عاملی قطبی در زنجیرهای مولکولی پلی‌اتیلن، غشاهای پلی‌اتیلنی زیست‌سازگاری و قابلیت ترشدن کمی دارند که کاربرد آنها را در جداسازی محلول‌های آبی محدود کرده است. هنگام به‌کارگیری غشاهای پلی‌اتیلنی ساخته شده به روش TIPS در تصفیه آب و فاضلاب، مواد درشت مولکول و کلئیدی که اغلب دارای ماهیت پروتئینی و چربی هستند، روی سطح غشا و دیواره حفره‌ها ته‌نشین شده و موجب گرفتگی غشا می‌شوند. با توجه به ماهیت آبریزبودن رسوبات ته‌نشین شده روی سطح غشا، کاهش آبریزی آن می‌تواند استحکام در برابر گرفتگی را افزایش دهد و در نتیجه موجب بهبود عملکرد غشا شود [۱۳].

از جمله روش‌های استفاده شده برای افزایش آبدوستی غشاهای پلیمری می‌توان به اصلاح سطح غشا با استفاده از پوشش سطحی [۱۴،۱۵] و پیوند سطح غشا با مونومرهای آبدوست [۱۶-۱۸] اشاره کرد. پوشش سطحی روش ناپایداری بوده و ممکن است حین استفاده از غشا، حذف شود. پیوند سطحی در مقایسه با روش پوشش سطحی پایداری شیمیایی بیشتری دارد. اما ممکن است، منجر به تغییراتی در توزیع اندازه حفره‌ها شده و تراوایی آب را کاهش دهد. از آنجا که هر دو روش گفته شده فرایندهای دومرحله‌ای و

گاهی پیچیده در آماده‌سازی غشاهای آبدوست به‌شمار می‌آیند، برای به‌کارگیری در مقیاس تولید صنعتی مناسب نیستند.

اصلاح ترکیب سازنده غشا، پرکاربردترین روشی است که در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود. با این روش، غشای آبدوست به همراه ویژگی‌های مطلوب دیگر، همزمان با فرایند آماده‌سازی غشا در یک مرحله، قابل دستیابی خواهد بود. تاکنون پژوهش‌های گسترده‌ای درباره استفاده از پلیمرهای آبدوست نظیر پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) [۱۹]، پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) [۲۰]، پرفلوئوروسولفونیک اسید (PESA) [۲۱] و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) [۲۲،۲۳] در ترکیب سازنده غشا انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد، این افزودنی‌ها می‌توانند افزون بر بهبود مقدار آبدوستی با تنظیم ترمودینامیک و سینتیک در محلول تشکیل‌دهنده غشا، شکل‌شناسی، اندازه حفره و توزیع اندازه حفره را نیز کنترل کنند [۲۴].

کوپلیمر آبدوست اتیلن وینیل استات (EVA) از پلیمرشدن اتیلن با وینیل استات (VA) تولید می‌شود. اتیلن وینیل استات‌های موجود از نظر مقدار وینیل استات و وزن مولکولی متوسط، با یکدیگر متفاوت‌اند. با افزایش نسبت کومونومر قطبی وینیل استات، به دلیل کاهش بخش بلوری، پلی‌اتیلن اصلاح شده به محصول شبه‌کشسانی تبدیل می‌شود. مشخصه‌هایی نظیر انعطاف‌پذیری در دمای کم، استحکام ضربه‌ای و استحکام شیمیایی زیاد و فرایندپذیری خوب EVA، پژوهشگران را بر آن داشت تا اثر این کوپلیمر را در ترکیب پلیمری PE/EVA مطالعه کنند [۲۵]. در این راستا، Ray و همکاران شکل‌شناسی و خواص دینامیکی و الکتریکی آلیاژهای LDPE/EVA را بررسی کردند [۲۶]. John و همکاران خواص دینامیکی و مکانیکی آلیاژهای HDPE/EVA را ارزیابی کردند [۲۷]. Faker و همکاران نیز شکل‌شناسی و خواص مکانیکی LDPE/EVA را بررسی کردند [۲۸]. نتایج پژوهش‌های انجام شده نشان داد، استحکام مکانیکی و کششی ترکیب پلیمری PE/EVA در مقایسه با PE خالص افزایش یافته است. همان‌طور که اشاره شد، از بین روش‌های بهبود خواص غشاهای پلیمری، روش تک‌مرحله‌ای ترکیب پلیمرها مناسب‌تر است. به همین منظور و با توجه به مزایای روش TIPS در ساخت غشاهای پلی‌اتیلنی، در این پژوهش غشاهای میکرومتخلخل از ترکیب پلی‌اتیلن خطی با چگالی زیاد-اتیلن وینیل استات (HDPE/EVA) به روش جدایی فاز با القای گرمایی تهیه شد. آثار ویژه افزودنی EVA بر دمای بلوری شدن سامانه HDPE و رقیق‌کننده و شکل‌شناسی غشا بررسی شد. همچنین، غشاهای ترکیبی HDPE/EVA از نظر عملیاتی از جمله مقدار تراوایی آب خالص، زاویه تماس، مقدار جذب سطحی پروتئین و استحکام کششی با غشاهای پلی‌اتیلنی خالص مقایسه شدند.

## تجربی

جدول ۲- ترکیب درصدی وزنی HDPE و EVA و روغن معدنی در مخلوط اولیه سازنده غشا.

کد نمونه‌های اولیه	HDPE/EVA/mineral oil (%/wt)
S-0	۲۰/۰/۸۰
S-2.5	۱۹/۵/۰/۵/۸۰
S-5	۱۹/۱/۸۰
S-10	۱۸/۲/۸۰
S-20	۱۶/۴/۸۰

HDPE/EVA که شامل ۰، ۲/۵، ۵، ۱۰ و ۲۰٪ وزنی از EVA بودند، به ترتیب M-0، M-2.5، M-5، M-10 و M-20 نام‌گذاری شدند که معادل با ترکیب HDPE/EVA/mineral oil به شکل S-0، S-2.5، S-5، S-10 و S-20 است.

## گرماسنجی پوشی تفاضلی

برای تعیین دمای بلوری شدن ترکیب HDPE/EVE در مجاورت روغن معدنی، از گرماسنج پوشی تفاضلی (DSC) مدل 200E3- NETZSCH-Maia استفاده شد. بدین منظور، مقداری از ترکیب‌های آماده شده HDPE/EVE/mineral oil با ترکیب درصدی که در جدول ۲ آمده است به سرعت در دمای محیط سرد شده تا مخلوط جامدی تهیه شود. مقدار اندکی از این نمونه‌های جامد درون قالب آلومینیمی مهر و موم شده و تا دمای ۲۰۰°C گرم شدند. نمونه‌ها حدود ۳ min در این دما نگه داشته شدند تا تاریخچه گرمایی آنها سپری شود. سپس، تا دمای ۲۵°C با سرعت ۱۰°C/min سرد شدند. پیک منحنی در فرایند بلوری شدن، دمای بلوری شدن را نشان می‌دهد.

## میکروسکوپی الکترونی پوشی

شکل‌شناسی سطح مقطع غشاها با تصاویر تهیه شده به کمک میکروسکوپ الکترونی پوشی (SEM) مدل MV2300CAM SCAN، ساخت جمهوری چک بررسی شد. بدین منظور، نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شده و پس از پوشش‌دهی تصاویر آنها با میکروسکوپ به دست آمد.

## اندازه‌گیری زاویه تماس و آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی

زاویه تماس ایستای آب غشاهای HDPE/EVA با زاویه‌سنج PGX در دمای محیط اندازه‌گیری شد. این زاویه‌سنج مجهز به میکروسکوپ مدل TSM-2، ساخت ایتالیاست. برای اندازه‌گیری زاویه تماس، ۲ μL

## مواد

برای انجام آزمون‌ها، پلی‌اتیلن با چگالی زیاد از شرکت پتروشیمی تبریز و اتیلن وینیل استات حاوی ۱۸٪ وزنی وینیل استات، از شرکت Hyundai کره تهیه شدند. روغن معدنی به‌عنوان رقیق‌کننده و n-هگزان به‌عنوان استخراج‌کننده از شرکت Merck خریداری شدند. همچنین، پروتئین کلاژن تهیه شده در مرکز تحقیقات بافت و سلول‌های بنیادی دانشگاه صنعتی سهند تبریز برای ارزیابی غشا استفاده شد. مشخصات تکمیلی مواد استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

## دستگاه‌ها و روش‌ها

## ساخت غشا

برای تهیه محلول همگن، مقدار مشخصی از HDPE و EVA به همراه روغن معدنی در دمای ۱۷۵°C با استفاده از همزن مکانیکی به مدت ۱ h با سرعت ۵۰ rpm همزده شد. در جدول ۲ درصدی وزنی HDPE، EVA و روغن معدنی برای تهیه مخلوط‌های پلیمری اولیه آمده است. غلظت کل پلیمر در همه نمونه‌ها در ۲۰٪ ثابت نگه داشته شد. پس از خارج شدن حباب‌ها، مقدار مشخصی از محلول پلیمری روی صفحه صاف شیشه‌ای و داغ ریخته شده و با استفاده از تیغه راهنما با ضخامت ۲۵۰ μm روی صفحه کشیده شد. صفحه‌های شیشه‌ای همراه با فیلم پلیمری به سرعت داخل حمام آب (دمای ۳۰°C) قرار گرفتند و به مدت ۳۰ min درون آب باقی ماندند. دلیل استفاده از حمام آب ۳۰°C این است که طبق پژوهش‌های انجام شده، غشا در این دما هم تخلخل بیشتر و هم استحکام مناسبی دارد. در این مرحله، بر اثر سرد شدن ناگهانی فیلم پلیمری، جدایی فاز رخ می‌دهد [۲۹]. پس از جداکردن فیلم‌ها از سطح صفحه‌های شیشه‌ای، نمونه‌ها به مدت ۲۴ h داخل n-هگزان قرار داده شدند تا رقیق‌کننده استخراج شود. در نهایت، نمونه‌های استخراج شده، به مدت ۲۴ h روی کاغذ صافی قرار گرفتند و در معرض هوا خشک شدند. غشاهای نهایی

جدول ۱- مشخصات پلیمرهای استفاده شده در ساخت غشا.

ماده	شاخص جریان مذاب، MFI (g/10min)	دمای ذوب (°C)	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )
پلی‌اتیلن با چگالی زیاد	۰/۳۵	۱۳۰	۰/۹۵
اتیلن وینیل استات*	۰/۲۲	۹۶	۰/۹۳۲

(\*): ۱۸٪ وزنی استات.

با انتهای مسدود انجام شد. ابتدا فشار غشا روی ۱/۵ bar تنظیم شد. پس از گذشت مدت زمان ۳۰ min، که مقدار عبور آب از سطح مقطع غشاها به روندی منظم و پایدار رسید، فشار روی ۱ bar تنظیم شد و برای دستیابی به شرایط پایدار، ۵ min در همین حالت نگه داشته شد. سپس، مقدار آب عبوری از غشاها در مدت زمان معین اندازه‌گیری شد. در نهایت، مقدار تراوایی آب با استفاده از معادله (۲) محاسبه شد:

$$J_w = \frac{Q}{\Delta P \cdot A} \quad (2)$$

در این معادله، Q حجم نفوذ آب در واحد زمان،  $\Delta P$  فشار تراغشایی و A مساحت مؤثر سطح غشا را نشان می‌دهد که در این سامانه  $4/91 \text{ cm}^2$  بوده است. این آزمون برای هر نمونه سه مرتبه تکرار و متوسط نتایج گزارش شد.

### گرفتگی غشا

برای ارزیابی خاصیت ضدگرفتگی غشا در برابر پروتئین، کلاژن به‌عنوان نمونه پروتئینی استفاده شد. محلول کلاژن با انحلال کلاژن در استیک اسید ۰/۵ M تهیه شد. محلول دارای pH برابر ۶/۹ (خنثی) بوده است. نمونه‌های غشا با مساحت سطح بیرونی  $15 \text{ cm}^2$ ، درون لوله آزمایش حاوی ۱۲ mL محلول کلاژن در سه بازه زمانی متفاوت غوطه‌ور شدند. غلظت کلاژن موجود در لوله آزمایش پیش و پس از قرارگرفتن غشا با طیف‌نورسنج مدل Bio Quest GE2501 اندازه‌گیری شد. مقدار جذب ایستای کلاژن در سطح غشا از اختلاف غلظت محلول، پیش و پس از قرارگرفتن غشا و با استفاده از منحنی کالیبره کردن محلول کلاژن، محاسبه شد. غلظت اولیه محلول کلاژن برای همه نمونه‌ها ۲۰۰۰ ppm بوده است.

## نتایج و بحث

### نمودار فازی

دمای بلوری شدن مخلوط پلیمری HDPE/EVA/mineral oil که حاوی ترکیب درصدی متفاوتی از EVA است، در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به اینکه روغن معدنی و HDPE هر دو غیرقطبی هستند، سامانه امتزاج‌پذیر تشکیل شده و در نتیجه در نمودار فازی این سامانه نقطه ابری شدن مشاهده نمی‌شود [۳۱]. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد، با وجود ترکیب درصدی مختلف EVA، دمای بلوری شدن در مقایسه با نمونه فاقد EVA تغییر چندانی نداشته است. منحنی‌های

آب روی سطح غشای خشک چکانده شد. از قطره‌های آب روی سطح غشا عکس گرفته شده و با نرم‌افزار زاویه تماس آب محاسبه شد. مقادیر گزارش شده، متوسط پنج مرتبه اندازه‌گیری از بخش‌های مختلف هر نمونه است. برای اندازه‌گیری ناهمواری و زبری سطح از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Nanosurf Mobile S استفاده شد. برای این کار، نمونه‌ها با ابعاد  $5 \text{ mm}^2$  برش داده شدند.

### طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح غشا، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل BRUKER-TENSOR 27 به کار گرفته شد.

### استحکام مکانیکی

مقدار استحکام کششی غشاها با دستگاه آزمون کشش مکانیکی مدل STM-5 SANTAM اندازه‌گیری شد. بدین منظور، نمونه‌ها با طول یکسان ۵ cm و عرض ۱ cm در فک‌های دستگاه قرار گرفته و با سرعت ۵۰ mm/s تا زمان پارگی کشیده شدند. استحکام کششی براساس تقسیم نیروی مورد نیاز برای پاره کردن غشا بر سطح مقطع غشاها محاسبه می‌شود. برای هر یک از نمونه‌ها، آزمون تعیین استحکام کششی سه مرتبه تکرار و متوسط نتایج گزارش شد.

### آزمون تخلخل

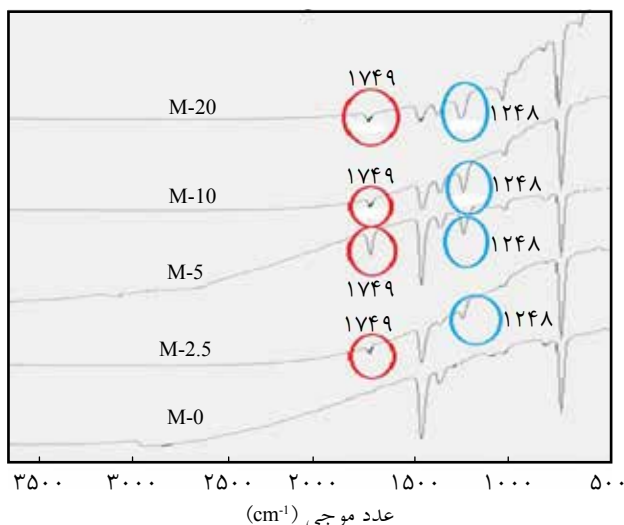
برای محاسبه درصد تخلخل کل غشاها از معادله (۱) استفاده شده که براساس اندازه‌گیری چگالی است [۳۰]:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{P_{\text{membrane}}}{P_{\text{polymer}}}\right) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله،  $P_{\text{membrane}}$  و  $P_{\text{polymer}}$  به ترتیب چگالی غشا و پودر پلیمر را نشان می‌دهند. وزن ابعاد معینی از نمونه‌های غشایی با استفاده از ترازوی رقمی اندازه‌گیری شد. برای محاسبه حجم، طول و عرض و ضخامت نمونه‌ها اندازه‌گیری شد که بر این اساس  $P_{\text{membrane}}$  قابل محاسبه می‌شود. برای هر نمونه سه مرتبه تخلخل کل محاسبه و متوسط به‌عنوان نتیجه گزارش شد. گفتنی است، در نمونه‌هایی که حاوی اتیلن وینیل استات هستند، چگالی متوسط پلی‌اتیلن و اتیلن وینیل استات با توجه به ترکیب درصد هر یک از آنها، استفاده شد.

### تراوایی آب

مقدار تراوایی آب طی فرایند ناپیوسته در یک سامانه گذردهی آب

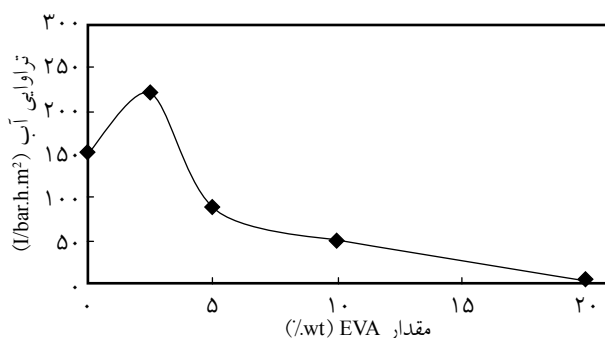


شکل ۳- طیف FTIR نمونه‌های غشای HDPE/EVA به ازای مقادیر مختلف ترکیب درصد وزنی EVA.

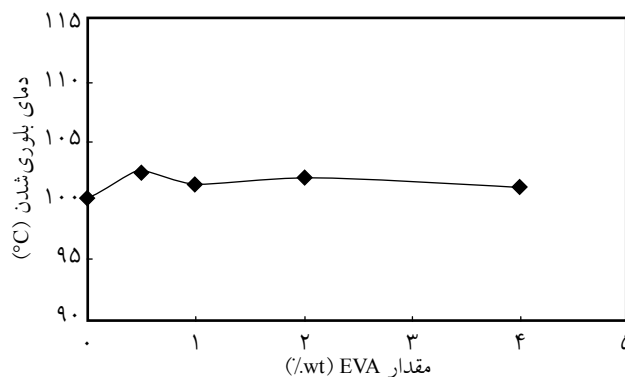
### اندازه‌گیری تخلخل و مقدار تراوایی آب خالص

نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقدار تراوایی آب غشای HDPE خالص و غشاهای ترکیبی HDPE/EVA در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، با افزودن مقدار EVA تا ۲/۵٪ وزنی، مقدار تراوایی افزایش یافته، در حالی که افزایش نسبت EVA تا ۵٪ وزنی منجر به کاهش قابل توجهی در مقدار تراوایی شده است. این روند کاهشی مقدار تراوایی در نسبت‌های بیشتر EVA ادامه یافته تا جایی که در نمونه‌های حاوی ۲۰٪ EVA، مقدار تراوایی بسیار اندک است.

برای بررسی بیشتر، درصد تخلخل غشاها نیز اندازه‌گیری شده که نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت، روند تغییرات تخلخل تقریباً مشابه با تراوایی آب از غشاها بوده است، به طوری که بیشترین تخلخل در ۲/۵٪ وزنی EVA حاصل شده و پس از آن روند نزولی در مقدار تخلخل غشاها دیده می‌شود. در توضیح



شکل ۴- مقدار تراوایی آب خالص نمونه‌های غشای HDPE/EVA به ازای مقادیر مختلف از EVA.

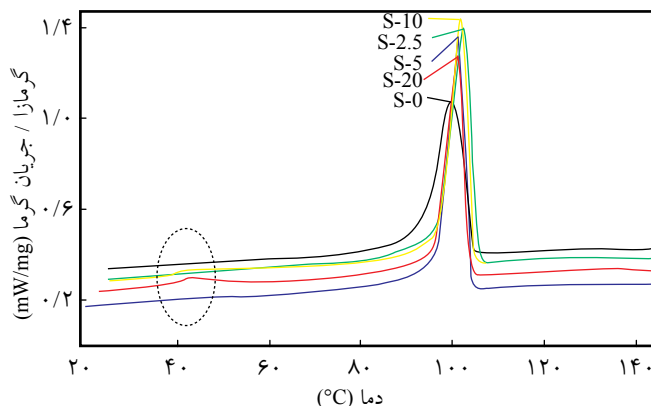


شکل ۱- دمای بلوری شدن ترکیبات HDPE/EVA/mineral oil به ازای مقادیر مختلف از EVA.

گرمای DSC برای ترکیبات HDPE/EVA/mineral oil در شکل ۲ نشان داده شده است. وجود دو پیک مجزا در نمونه‌های S-10 و S-20 که حاوی ترکیب درصد‌های وزنی بیشتر EVA هستند، نمایانگر فازهای متفاوت بلوری EVA و HDPE است که در دو دمای متفاوت بلوری شده‌اند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، فازهای بلوری HDPE و EVA با یکدیگر امتزاج ناپذیرند. Faker و همکاران نیز در پژوهشی که درباره آلیاژهای PE/EVA انجام دادند، این موضوع را گزارش کردند [۲۸].

### طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

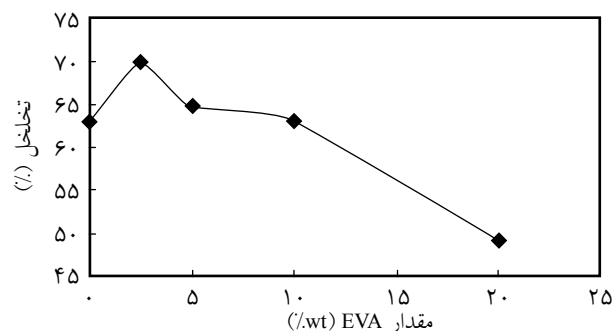
آزمون FTIR مربوط به نمونه‌های غشای دارای EVA با غشای فاقد EVA مقایسه و نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. محدوده عدد موجی  $1720-1750 \text{ cm}^{-1}$  نشانگر پیوندهای C=O (آلدهید) و محدوده  $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$  نمایانگر پیوندهای C-O است [۳۲]. با مقایسه نمودارها مشاهده می‌شود، در نمونه‌های دارای EVA، پیک‌های مربوط به پیوندهای C=O و C-O وجود دارند که حاکی از وجود گروه‌های وینیل استات در غشاهای ترکیبی ساخته شده است.



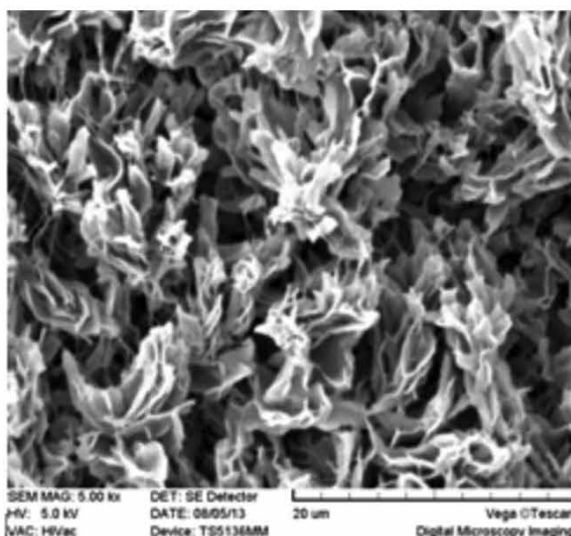
شکل ۲- دمانگاشت DSC ترکیبات HDPE/EVA/mineral oil به ازای مقادیر مختلف از ترکیب درصد وزنی EVA.



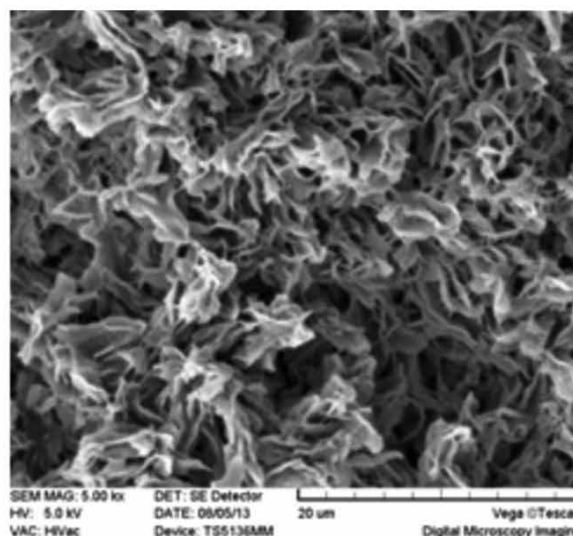
روند کاهشی مشاهده شده در مقدار تخلخل و نیز مقدار تراوایی آب با افزایش ترکیب درصد EVA، می‌توان گفت که دمای ذوب و بلوری شدن پلیمر PE نسبت به EVA بیشتر است [۲۸]، در نتیجه هنگام سردکردن محلول پلیمری، PE سریع‌تر از EVA بلوری می‌شود. از طرفی، با توجه پارامترهای انحلال‌پذیری HDPE و EVA، که به ترتیب برابر با  $16/2$  و  $18/8$  MPa است [۳۳]، می‌توان دریافت، HDPE و EVA سازگاری کمی با یکدیگر دارند. HDPE و EVA به‌طور جزئی در ناحیه بی‌شکل سازگارند. بنابراین، ساختار ورقی HDPE به‌سختی تشکیل شده و برای بلوری شدن، مولکول‌های



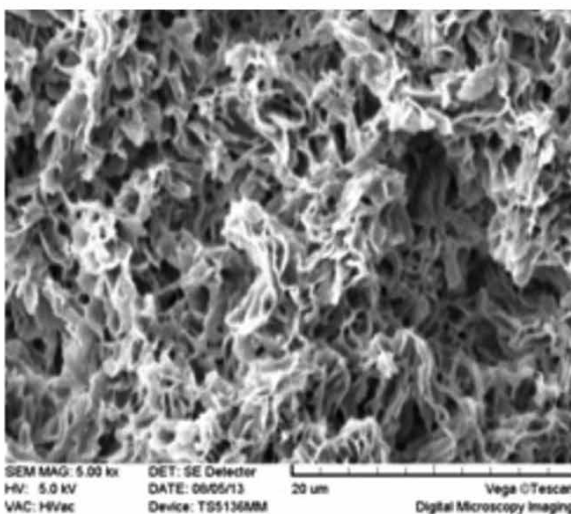
شکل ۵- تغییرات تخلخل نمونه‌های غشای HDPE/EVA به ازای مقادیر مختلف از EVA.



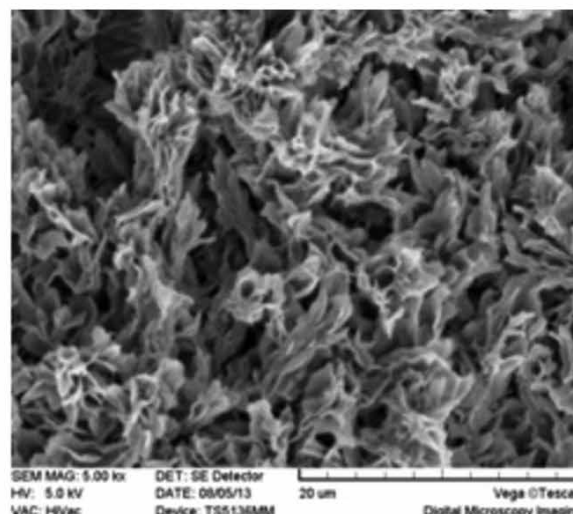
(ب)



(الف)



(د)



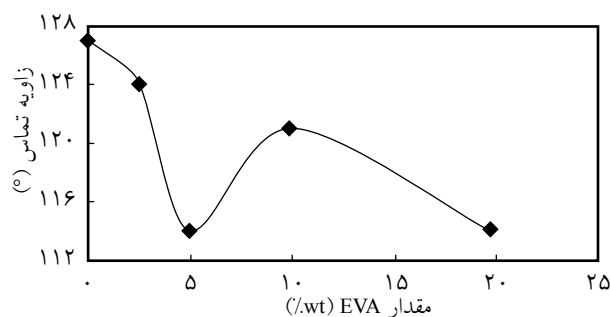
(ج)

شکل ۶- تصاویر SEM نمونه‌های غشای HDPE/EVA به ازای مقادیر مختلف از ترکیب درصد وزنی EVA: (الف) پلی‌اتیلن خالص (M-0) و پلی‌اتیلن دارای EVA، (ب) ۲/۵٪ وزنی (M-2.5)، (ج) ۱۰٪ وزنی (M-10) و (د) ۲۰٪ وزنی (M-20).

داده شده است، تأیید می‌کند، غشای M-2.5، در مقایسه با غشای M-0، تخلخل‌های بزرگ‌تری دارد. با افزایش EVA، ساختار غشا متراکم‌تر می‌شود که در نتیجه آن مقدار تراوایی آب حتی در مقایسه با غشاهای پلی‌اتیلنی خالص کاهش می‌یابد.

### زاویه تماس و میکروسکوپی نیروی اتمی

در شکل ۷ زاویه‌های تماس آب روی سطح غشاهای ترکیبی HDPE/EVA در شکل نمودار رسم شده است. نتایج نشان می‌دهد، با افزودن نسبت کوپلیمر EVA تا ۵٪ وزنی، زاویه تماس آب کاهش یافته است. در ادامه، با وجود افزایش مقدار EVA تا ۱۰٪ وزنی، زاویه تماس آب دوباره افزایش یافته است. در بررسی روند تغییر زاویه تماس قطره آب روی سطح به‌طور عمده به دو عامل تغییر آبدوستی و ناهمواری سطح می‌توان اشاره کرد. این دو عامل همواره با هم در رقابت‌اند و بر مقدار تغییر زاویه تماس اثر می‌گذارند. بدیهی است، مخلوط کردن پلیمر آبریز پلی‌اتیلن با پلیمر آبدوست اتیلن وینیل استات منجر به

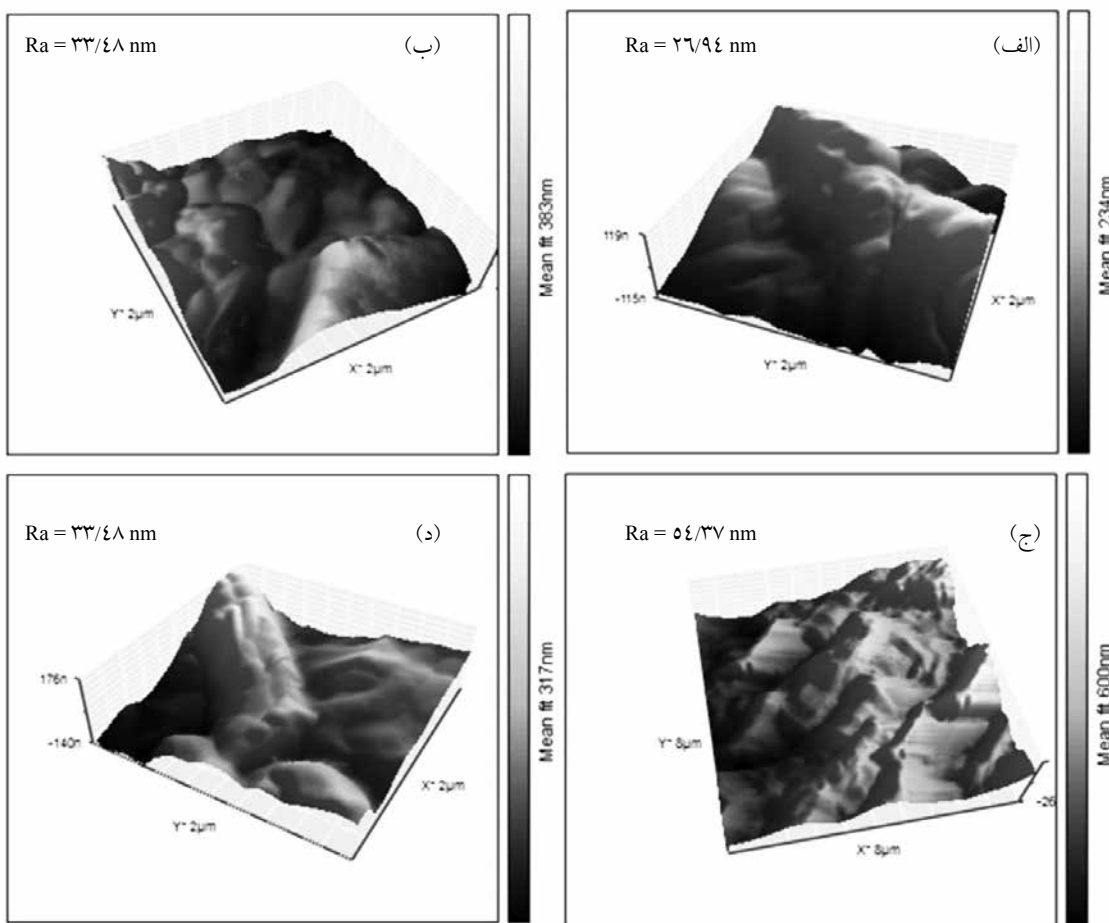


شکل ۷- زاویه‌های تماس آب روی سطح نمونه‌های غشای HDPE/EVA به ازای مقادیر مختلف از EVA.

EVA به‌ناچار به بیرون رانده می‌شوند. در نتیجه، تخلخل توده غشا کاهش می‌یابد که در نهایت کاهش تراوایی آب را به دنبال دارد.

### میکروسکوپی الکترونی پوششی

تصاویر SEM تهیه شده از سطح مقطع غشاها که در شکل ۶ نشان



شکل ۸- تصاویر AFM تهیه شده از سطح رویی نمونه‌های غشای HDPE/EVA به ازای مقادیر مختلف از EVA: (الف) پلی‌اتیلن خالص (M-0) و پلی‌اتیلن دارای EVA، (ب) ۵٪ وزنی (M-5)، (ج) ۱۰٪ وزنی (M-10) و (د) ۲۰٪ وزنی (M-20).



از غشاهای پلی اتیلنی در جداسازی آبی، مواد کلونیدی حتی بدون هیچ گونه عملیات فیلترکردن روی سطح غشا جذب شده و تجمع می‌یابند. بنابراین، هر قدر بتوان مقدار جذب را کاهش داد، می‌توان از گرفتگی غشا نیز جلوگیری کرد [۲۲]. شکل ۹، تغییرات مقدار کلاژن جذب شده بر واحد سطح غشاهای ترکیبی HDPE/EVA را به عنوان تابعی از درصد وزنی EVA در سه بازه زمانی متفاوت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، روند جذب کلاژن به وسیله غشاها مشابه با تغییرات زاویه تماس این نمونه‌هاست، به طوری که با افزایش زاویه تماس روی سطح غشا، مقدار کلاژن جذب شده بیشتر شده و با کاهش زاویه تماس، کلاژن کمتری به وسیله غشاها جذب شده است. از طرفی همان‌طور که انتظار می‌رفت، مقدار جذب از روزهای اول تا سوم افزایش یافته است، چرا که پروتئین‌های کلاژن زمان بیشتری برای جذب روی سطح غشا داشته‌اند.

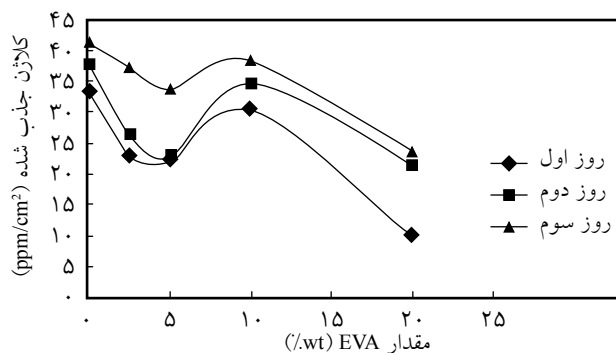
وجود کوپلیمر آبدوست EVA در ترکیب غشا به دلیل ماهیت آبدوستی که دارد، مقدار جذب پروتئین کلاژن را کاهش می‌دهد. پژوهش‌های بسیاری نشان داده است، وجود ناهمواری و زبری‌های سطح غشا، می‌تواند ذرات کلونیدی را روی سطح غشا جمع کند [۳۵، ۳۶]. بنابراین، با مقایسه نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس و جذب ایستای پروتئین می‌توان نتیجه گرفت، در ترکیب ۱۰٪ از EVA، ناهمواری‌های ایجاد شده روی سطح غشا هم موجب افزایش آبریزی سطح شده و هم افزایش جذب پروتئین روی آن را در پی داشته است. کاملاً مشابه روند تغییرات زاویه تماس آب روی سطح غشا، با افزایش محتوای EVA تا ۲۰٪ وزنی، باز هم مقدار جذب کلاژن کاهش می‌یابد.

### بررسی استحکام کششی غشا

شکل ۱۰ استحکام کششی غشاهای HDPE/EVA را برحسب درصد وزنی EVA نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، استحکام کششی غشاها با ازدیاد مقدار EVA افزایش یافته است. برهم‌کنش بین گروه‌های قطبی EVA موجود در ترکیب HDPE/EVA، موجب ایجاد پل‌هایی بین زنجیرهای پلیمری شده و افزایش استحکام را در پی دارد [۲۸]. ساختار به هم پیوسته غشاها بر اثر وجود EVA بین لایه‌های HDPE را نیز می‌توان عامل دیگری برای افزایش استحکام به شمار آورد.

### نتیجه‌گیری

غشای ترکیبی HDPE/EVA با موفقیت به روش جدایی فاز با القای

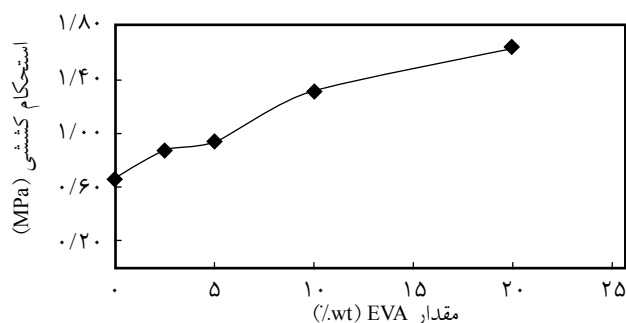


شکل ۹- تغییر مقدار جذب کلاژن بر واحد سطح نمونه‌های غشای HDPE/EVA به ازای مقادیر مختلف از EVA در روز.

افزایش آبدوستی غشا و کاهش زاویه تماس می‌شود، به شرط اینکه ناهمواری سطح تغییر چندانی نداشته باشد. بدین منظور برای تأیید این ادعا، تصاویر AFM در شکل ۸ برای ترکیب درصدهای ۵، ۱۰ و ۲۰٪ وزنی از EVA نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در ترکیب ۱۰٪ وزنی از EVA، زبری سطح در مقایسه با زبری سطح غشاهای حاوی ۵ و ۲۰٪ بیشتر است. از آنجا که در سطوح با زاویه تماس بیش از ۹۰°، افزایش زبری موجب افزایش زاویه تماس می‌شود، مقدار ترکیب ۱۰٪ وزنی از EVA بیشترین زاویه تماس را دارد [۳۴].

### بررسی جذب پروتئین

برای ارزیابی مقاومت غشا در برابر گرفتگی، مقدار جذب سطحی پروتئین کلاژن بررسی شد. همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، اکثر مواد کلونیدی که در میکروفیلترکردن‌های غشایی جداسازی می‌شوند، ماهیت پروتئینی داشته و آبریزند. از طرفی، پلی اتیلن نیز به دلیل فقدان گروه‌های عاملی قطبی، ماهیت آبریز دارد. با توجه به تمایل جذب دو ماده همسان به یکدیگر، در حالت استفاده



شکل ۱۰- استحکام کششی نمونه‌های غشای HDPE/EVA به ازای مقادیر مختلف از EVA.

تماس بوده است. استحکام کششی غشاها نیز با افزایش EVA در غشاها، به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. در نهایت با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت، به دلیل سازگاری اندکی که EVA با HDPE در ترکیب غشا نشان داد، استفاده از این کوپلیمر فقط در ترکیب درصدی کم مناسب است تا هم بتوان مقدار تراوایی آب را بهبود بخشید و هم مقدار گرفتگی غشا را کاهش داد و استحکام غشا نیز بهبود می‌یابد. برای استفاده بهینه‌تر از EVA، وجود سازگارکننده در ترکیب غشا ضروری به نظر می‌رسد که در پژوهش‌های بعدی مدنظر قرار گرفته است.

## مراجع

- Baker R.W., *Membrane Technology and Application*, John Wiley and Sons, California, 2004.
- Semsarzadeh M.A. and Vakili E., Preparation and Characterization of Polyurethane-Polydimethylsiloxane/Polyamide12-b-Polytetramethylene Glycol Blend Membranes for Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 337-348, 2013.
- Sanaeepur H., Ebadi Amooghini A., Moghadassi A.R., Kargari A., Ghanbari D., Sheikhi Mehrabadi Z., and Nademi M., CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation via Polymeric Blend Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 17-28, 2010.
- Matsuyama H., Okafuji H., Maki T., Teramoto M., and Kubota N., Preparation of Polyethylene Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **223**, 119-126, 2003.
- Zhu L.P., Jiang J.H., Zhu B.K., and Xu Y.Y., Immobilization of Bovine Serum Albumin onto Porous Polyethylene Membranes Using Strongly Attached Polydopamine as a Spacer, *Colloid Surface*, **86**, 111-118, 2011.
- Matsuyama H., Kim M., and Lloyd D.R., Effect of Extraction and Drying on the Structure of Microporous Polyethylene Membranes Prepared via Thermally Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **204**, 413-419, 2002.
- Matsuyama H. and Hayashi K., Effect of Polymer Density on Polyethylene Hollow Fiber Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 471-474, 2003.
- Al-Obeidani S.K.S., Al-Hinai H., Goosen M.F.A., Sablani S., Taniguchi Y., and Okamura H., Chemical Cleaning of Oil Contaminated Polyethylene Hollow Fiber Microfiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **307**, 299-308, 2008.
- Covarrubias C. and Quijada R., Preparation of Aluminophosphate/Polyethylene Nanocomposite Membranes and their Gas Permeation Properties, *J. Membr. Sci.*, **358**, 33-42, 2010.
- Li J.M., Xu Z.K., Liu Z.M., Yuan W.F., Xiang H., Wang S.Y., and Xu Y.Y., Microporous Polypropylene and Polyethylene Hollow Fiber Membranes. Part 3. Experimental Studies on Membrane Distillation for Desalination, *Desalination*, **155**, 153-156, 2003.
- Couffin N., Cabassud C., and Lahoussine-Turcaud V., A New Process to Remove Halogenated VOCs for Drinking Water Production: Vacuum Membrane Distillation, *Desalination*, **117**, 233-245, 1998.
- Kim J.Y., Lee Y., and Lim D.Y., Plasma-Modified Polyethylene Membrane as a Separator for Lithium-Ion Polymer Battery, *Electrochimica Acta*, **54**, 3714-3719, 2009.
- Liu J.H., Jen H.L., and Chung Y.C., Surface Modification of Polyethylene Membranes Using Phosphorylcholine Derivatives and their Platelet Compatibility, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2947-2954, 1999.
- Boributh S., Chanachai A., and Jiratananon R., Modification of PVDF Membrane by Chitosan Solution for Reducing Protein Fouling, *J. Membr. Sci.*, **342**, 97-104, 2009.
- Yang X., Wang R., Shi L., Fane A.G., and Debowski M., Performance Improvement of PVDF Hollow Fiber-based Membrane Distillation Process, *J. Membr. Sci.*, **369**, 437-447, 2011.
- Chen Y.W., Sun W., Deng Q.L., and Chen L., Controlled Grafting from Poly(vinylidene fluoride) Films by Surface-Initiated

- Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 3071-3082, 2006.
17. Li S.D., Wang C.C., and Chen C. Y., Preparation and Characterization of a Novel Bipolar Membrane by Plasma-Induced Polymerization, *J. Membr. Sci.*, **318**, 429-434, 2008.
  18. Kaur S., Ma Z., Gopal R., Singh G., Ramakrishna S., and Matsuura T., Plasma Induced Graft Copolymerization of Poly(methacrylic acid) on Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Nanofiber Membrane, *Langmuir*, **23**, 13085-13092, 2007.
  19. Rajabzadeh S., Liang C., Ohmukai Y., Maruyama T., and Matsuyama H., Effect of Additives on the Morphology and Properties of Poly(vinylidene fluoride) Blend Hollow Fiber Membrane Prepared by the Thermally Induced Phase Separation Method, *J. Membr. Sci.*, **423-424**, 189-194, 2012.
  20. Rajabzadeh S., Maruyama T., Ohmukai Y., Sotani T., and Matsuyama H., Preparation of PVDF/PMMA Blend Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Method, *Sep. Purif. Technol.*, **66**, 76-83, 2009.
  21. Lang W.Z., Xu Z.L., Yang H., and Tong W., Preparation and Characterization of PVDF–PFSA Blend Hollow Fiber UF Membrane, *J. Membr. Sci.*, **288**, 123-131, 2007.
  22. Zhang C., Bai Y., Sun Y., Gu J., and Xu Y., Preparation of Hydrophilic HDPE Porous Membranes via Thermally Induced Phase Separation by Blending of Amphiphilic PE-*b*-PEG Copolymer, *J. Membr. Sci.*, **365**, 216-224, 2010.
  23. Kim J.H. and Lee K.H., Effect of PEG Additive on Membrane Formation by Phase Inversion, *J. Membr. Sci.*, **138**, 153-163, 1998.
  24. Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Moghareh Abed M.R., and Li K., Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **375**, 1-27, 2011.
  25. Khonakdar H.A., Asadi Nezhad A., Yavari A., and Jafari S.H., Study on the Dynamic Melt Rheology of Low and High-density Polyethylene/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **18**, 229-234, 2006.
  26. Ray I. and Khashtgir D., Correlation Between Morphology with Dynamic Mechanical, Thermal, Physicomechanical Properties and Electrical Conductivity for EVA-LDPE Blends, *Polymer*, **34**, 2030-2037, 1993.
  27. John B., Varughnese K.T., Oommen Z., and Thomas S., Melt Rheology of HDPE/EVA Blends: The Effects of Blend Ratio, Compatibilization, and Dynamic Vulcanization, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 665-676, 2009.
  28. Faker M., Razavi Aghjeh M.K., and Ghaffari M., Rheology, Morphology and Mechanical Properties of Polyethylene/Ethylene vinyl acetate Copolymer (PE/EVA) Blends, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1834-1842, 2008.
  29. 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.
  30. Tang Y., Li N., and Liu A., Effect of Spinning Conditions on the Structure and Performance of Hydrophobic PVDF Hollow Fiber Membranes for Membrane Distillation, *Desalination*, **287**, 326-339, 2012.
  31. Lloyd R. and Kim S.S., 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.
  32. Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., and Vyvyan J.R., *Introduction to Spectroscopy*, Western Washington University, Bellingham, 4th ed., 2009.
  33. Mark E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University, 1999.
  34. Jafarzadeh Y. and Yegani R., Analysis of Fouling Mechanisms in TiO<sub>2</sub> Embedded High Density Polyethylene Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, **93**, 684-695, 2015.
  35. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Preparation, Characterization and Fouling Analysis of ZnO/Polyethylene Hybrid Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, **94**, 417-427, 2015.
  36. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Shokri E., Fabrication of ZSM-5 Zeolite Dispersed Polyethylene Membranes via Thermally Induced Phase Separation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 448-359, 2015.