

## The Impact of Polysulfone Solution Concentration on the Morphology of the Support Layer in Thin-Film Composite Membranes

Samal Babanzadeh\*, Shahram Mehdipour-Ataei

Department of Polyurethane and Advanced Materials, Faculty of Polymer Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 17 March 2024, accepted: 24 August 2024

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Among different membrane processes, reverse osmosis is widely used in desalination, water treatment, and the preparation of ultra-pure water. Reverse osmosis membranes usually consist of three layers: a non-woven polyester, a porous polysulfone as a support layer, and a thin polyamide layer. The support layer of thin film composite membrane is an interface where interfacial polymerization occurs, therefore, the surface thickness and the porosity of the support layer have a significant effect on the formation of an integral and defect-free polyamide layer. Tiny pore size can lead to the formation of a defective polyamide layer, because of inadequate m-phenylenediamine monomers impregnated within the pores. On the other hand, the pore size cannot be very large, because when the polyamide layer goes down deeply into the pores, it could lead to an unstable and non-uniform selective layer that will eventually affect the performance of the thin film composite membrane.

**Methods:** First, polysulfone was synthesized from bis(4-chlorophenylsulfone) aromatic nucleophilic substitution condensation polymerization reaction with bisphenol A. To prepare a flat porous membrane, phase inversion method was used, and synthetic polysulfone was dissolved in dimethylacetamide solvent with different concentrations. The relationship between the concentration of polysulfone solution and the morphology of the porous layer was investigated. The interfacial polymerization of m-phenylenediamine and trimesoyl chloride was performed to form the polyamide layer on the polysulfone support layer.

**Findings:** The structure of polysulfone was confirmed by FTIR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. The molecular weight of PSF was determined. The morphology of the porous membrane prepared from polysulfone solution with different concentrations was examined by SEM, and finally, the performance of the thin film composite membrane, including water flux and salt rejection was measured.

#### Keywords:

polysulfone,  
thin-film composite  
membrane,  
water flux,  
salt rejection,  
support layer

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: S.Babanzadeh@ippi.ac.ir

#### Please cite this article using:

Babanzadeh S., Mehdipour-Ataei Sh., The Impact of Polysulfone Solution Concentration on the Morphology of the Support Layer in Thin-Film Composite Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, 37, 61-72, 2024.

# اثر غلظت محلول پلی سولفون بر شکل شناسی لایه نگه دارنده در غشاهای کامپوزیتی لایه نازک

سامال بابانزاده\*، شهرام مهدی پور عطائی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم پلیمر، گروه پلی یورتان و مواد پیشرفته، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۲۷، پذیرش: ۱۴۰۳/۶/۳

دسترسی پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هفتم، شماره ۱،

صفحه ۷۲-۶۱، ۱۴۰۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2024.3592.2304

## چکیده

**فرضیه:** در بین فرایندهای غشایی مختلف، فرایند اسمز معکوس کاربرد گسترده‌ای در نمک زدایی، تصفیه آب و تهیه آب بسیار خالص دارد. غشاهای اسمز معکوس معمولاً از سه لایه تشکیل می‌شوند. سه لایه تشکیل دهنده غشای اسمز معکوس عبارت از یک لایه کاغذ پلی استر بافته نشده، یک لایه نگه دارنده از جنس پلی سولفون و یک لایه نازک از جنس پلی آمید است. لایه نگه دارنده در غشاهای کامپوزیتی لایه نازک، سطح مشترکی است که پلیمر شدن بین سطحی در آن رخ می‌دهد، بنابراین ضخامت لایه سطحی و اندازه تخلخل‌های لایه نگه دارنده اثر بسزایی بر تشکیل یکپارچه و بدون نقص لایه گزینشی پلی آمیدی دارد. اندازه حفره‌های بسیار کوچک می‌تواند به تشکیل یک لایه گزینشی ناقص منجر شود، زیرا مونومرهای متافنیلن دی آمین به اندازه کافی در منافذ وارد نمی‌شوند. از طرف دیگر، حفره‌ها نباید خیلی بزرگ باشند، زیرا در آن صورت لایه پلی آمیدی به طور عمیق در حفره‌ها فرو رفته و به یک لایه گزینشی ناپایدار و غیریکنواخت منجر می‌شود که در نهایت عملکرد غشای کامپوزیتی لایه نازک را تحت تأثیر قرار خواهد داد.

**روش‌ها:** ابتدا از واکنش پلیمر شدن تراکمی جانشینی هسته دوستی آروماتیکی بیس فنول و بیس (۴-کلروفنیل سولفون)، پلی سولفون سنتز شد. برای تهیه غشای متخلخل تخت از روش وارونگی فاز استفاده شد و پلی سولفون سنتزی در حلال دی متیل استامید با غلظت‌های مختلف حل شد. رابطه غلظت محلول پلی سولفونی با شکل شناسی لایه متخلخل بررسی شد. برای تشکیل لایه پلی آمیدی روی لایه نگه دارنده پلی سولفونی از پلیمر شدن بین سطحی متافنیلن دی آمین و تری مزوئیل کلرید استفاده شد. **یافته‌ها:** ساختار پلی سولفون سنتزی با طیف سنجی FT-IR و <sup>1</sup>H-NMR تأیید شد. جرم مولکولی پلی سولفون سنتزی تعیین شد. شکل شناسی غشای متخلخل تهیه شده از محلول پلی سولفونی با غلظت‌های مختلف با SEM بررسی شد و در نهایت عملکرد غشای کامپوزیتی لایه نازک شامل شار آب و پس زنی نمک اندازه گیری شد.

## واژه‌های کلیدی

پلی سولفون،

غشای کامپوزیتی لایه نازک،

شار آب،

پس زنی نمک،

لایه نگه دارنده

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

S.Babanzadeh@ippi.ac.ir

## مقدمه

فرایندهای جداسازی غشایی در صنایع مختلفی نظیر صنایع شیمیایی، پتروشیمی، گاز، غذایی، دارویی و پزشکی کاربردهای زیادی دارند. فرایندهای غشایی در مقایسه با روش‌های جداسازی معمول نظیر تقطیر، تبخیر، جداسازی جزء به جزء و استخراج در بسیاری از موارد سریع‌تر، کارآمدتر و مقرون به صرفه‌تر هستند [۱، ۲]. در بین فرایندهای غشایی مختلف، اسمز معکوس نقش مهمی در نمک‌زدایی، تصفیه آب و تهیه آب بسیار خالص دارد. در فرایند جداسازی غشایی اسمز معکوس، غشای کامپوزیتی لایه نازک نقش مهمی را ایفا می‌کند. از زمان معرفی اولین غشای کامپوزیتی لایه نازک در دهه ۱۹۸۰ میلادی، عملکرد غشاهای کامپوزیتی لایه نازک بسیار مطلوب‌تر شده است و این غشاها هنوز از پیشرفته‌ترین غشاهای اسمز معکوس با کارایی ۱۰۰ برابر بهتر از اولین نسل این غشاها هستند. غشاهای تجاری اسمز معکوس معمولاً از سه لایه تشکیل می‌شوند. سه لایه تشکیل‌دهنده غشای اسمز معکوس عبارت از یک لایه پلی استر بافته‌نشده، یک لایه میانی از جنس پلی سولفون یا پلی اترسولفون و یک لایه گزینش‌پذیر نازک از جنس پلی آمید است [۳-۶].

در ۱۹۶۲ میلادی اولین غشای کاربردی اسمز معکوس از جنس سلولوز استات را Loeb و Sourirajan ساختند [۷، ۸]. این غشا به دلیل ساختار نامتقارن دارای شار عبوری آب و پس‌زنی نمک زیاد بود. Petersen و Cadotte اولین غشای کامپوزیتی لایه نازک مؤثر را از واکنش میان فینلن دی‌آمین و تری‌مزوئیل کلرید تهیه کردند. ساخت این غشا نقطه عطفی برای تهیه غشاهای اسمز معکوس در مقیاس زیاد و از لحاظ اقتصادی به صرفه شد که هنوز جز پیشرفته‌ترین غشاهای نمک‌زدایی هستند. غشاهای اسمز معکوس به صورت صفحه‌های مسطح تولید می‌شوند و عملکرد این غشاها با کنترل دست‌ورکارهای تهیه لایه نگهدارنده، لایه گزینش‌پذیر یا پوشش‌های به کاررفته همچنان در حال بهبود است. در غشاهای اسمز معکوس لایه گزینش‌پذیر و نگهدارنده، جداگانه تهیه می‌شوند. این روش تهیه، امکان انتخاب مواد مختلف و شکل‌شناسی‌های متفاوت را در بهبود، تنظیم خواص و ساختار غشای کامپوزیتی لایه نازک فراهم می‌سازد و امکان بهینه‌سازی هر لایه به‌طور مستقل متناسب با عملکرد آن‌ها وجود دارد. لایه گزینش‌پذیر بالایی نازک باید به اندازه کافی متراکم باشد تا شار آب و پس‌زنی نمک زیاد به دست آید و لایه نگهدارنده به اندازه کافی باید متخلخل باشد تا مقاومت کمی در برابر نفوذ داشته باشد و نیز استحکام مکانیکی را در لایه گزینش‌پذیر نازک در برابر فشارهای هیدرولیکی زیاد ایجاد کند. نتایج تجربی و مدل‌سازی نشان می‌دهد، ایجاد یک لایه نگهدارنده با شکل‌شناسی مناسب به‌عنوان سطح مشترکی

که در آن پلیمر شدن بین سطحی رخ می‌دهد، بر عملکرد شار نفوذی و پس‌زنی نمک غشای کامپوزیتی لایه نازک اثر بسزایی دارد [۹-۱۲]. لایه نگهدارنده متخلخل غشایی از پلیمرهای مختلفی مانند پلی سولفون، پلی اترسولفون [۱۳]، پلی فینیلن اکسید [۱۴]، پلی کربنات [۱۵]، پلی (فتالازینون اتر سولفون کتون)، پلی آکریلونیتریل، پلی پروپیلن [۱۶] و پلی اتریمید با استفاده از روش‌های وارونگی فاز تهیه می‌شود [۱۷-۲۱]. پلی سولفون‌ها به دلیل قیمت کمتر، در دسترس بودن، سازگاری با پلیمر شدن بین سطحی و مجموعه‌ای از خواص مطلوب نظیر پایداری گرمایی، شیمیایی و باکتریایی، پایداری ابعادی، استحکام مکانیکی، مقاوم بودن در محدوده گسترده از pH و بسیاری از خواص مطلوب دیگر مقبولیت گسترده‌ای را به‌عنوان پلیمر پایه در صنعت غشا به‌ویژه غشاهای کامپوزیتی لایه نازک دارند [۲۲-۲۵].

Ariono و همکاران [۲۶] اثر غلظت پلیمر را بر پایداری شار غشای فراصافشی پلی سولفونی بررسی کردند. غشاهای پلی سولفونی از غلظت‌های مختلف پلیمر (۱۴-۲۴٪ وزنی) در مجاورت ۲۵٪ وزنی پلی (اتیلن گلیکول) و ۴٪ وزنی استون تهیه شدند. شار آب خالص با افزایش غلظت از ۱۴٪ به ۲۴٪ وزنی از مقدار  $7 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$  به  $1230 \text{ L/m}^2 \cdot \text{h}$  به شدت کاهش یافت. Hamzah و همکاران [۲۷] غشاهای فراصافشی را برای جداسازی تریپسین، از محلول‌های پلی سولفون تجاری با غلظت‌های ۱۹-۱۵٪ وزنی تهیه کردند. با افزایش غلظت پلیمر ضریب نفوذپذیری غشا کاهش یافت. غشای تهیه‌شده از محلول ۱۹٪ اندازه حفره‌های کوچک‌تری را نشان داد و شکل‌شناسی حفره‌ها در تمام غشاهای تهیه‌شده، ساختار انگشت‌مانند داشتند. Ismail و همکاران [۲۸] غشای نامتقارن پلی سولفون را از پلیمر تجاری Udel P-3500 با غلظت‌های ۲۰-۳۰٪ تهیه کرده و اثر غلظت را بر خواص مکانیکی و شکل‌شناسی غشا بررسی کردند.

عوامل مؤثر بر ویژگی‌های لایه نگهدارنده و عملکرد غشای کامپوزیتی لایه نازک عبارت از غلظت پلیمر، دما، رطوبت هوا و انواع حلال‌ها و مواد افزودنی طی فرایند ساخت غشاست. افزون بر ساختار حفره و شکل‌شناسی لایه نگهدارنده، ویژگی شیمیایی آن نیز اثر زیادی بر تشکیل لایه گزینش‌پذیر پلی آمیدی دارد و ممکن است باعث تغییراتی در نفوذپذیری غشا و پس‌زنی شود و بر تمایل غشا به گرفتگی نیز اثرگذار است. لایه نگهدارنده بسیار آب‌گریز و متخلخل باعث تشکیل غشای زبرتر و نفوذپذیرتر می‌شود، در حالی که لایه نگهدارنده آب‌دوست باعث تشکیل غشای صاف و نازک‌تر با نفوذپذیری کم می‌شود [۲۹-۳۱]. متداول‌ترین روش تهیه لایه نگهدارنده وارونگی فاز است و عواملی مانند ترکیب محلول پلیمر (مانند نوع و غلظت پلیمر/افزودنی) و حمام انعقاد بر خواص لایه نگهدارنده حاصل اثر

فیلم‌های تهیه‌شده به روش قالب‌گیری محلولی با ابعاد  $10 \times 30 \text{ mm}^2$  برش داده شدند. ضخامت نمونه‌ها، پیش از قرارگیری میان فک‌های کششی دستگاه با میکروسنج اندازه‌گیری شد. آزمون با سرعت  $5 \text{ mm/min}$  در دمای محیط و در شرایط یکسان انجام شد. داده‌های به‌دست‌آمده به‌صورت نمودار تنش- کرنش رسم شدند و بیشینه استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست به‌دست آمد. عملکرد غشای اسمز معکوس در یک سامانه جریان متقاطع (cross-flow) با مدول غشایی مسطح از جنس استیل زنگ‌نزن با سطح فعال  $4 \times 210 \text{ m}^2$  ارزیابی شد. برای اندازه‌گیری شار عبوری آب از غشا، غشای تخت با ابعاد  $10 \times 4 \text{ cm}^2$  تهیه شد و در سلول جریان متقاطع قرار گرفت. با اندازه‌گیری حجمی تراوه و تقسیم آن بر حاصل ضرب سطح غشا در مدت زمان نفوذ، شار عبوری آب طبق معادله (۱) در زمان و فشارهای متفاوت محاسبه شد:

$$J = V / (A \cdot \Delta t) \quad (1)$$

$J$ ، شار آب عبوری ( $V$ ؛  $L/m^2 \cdot h$ )، حجم آب نفوذ کرده ( $L$ )؛  $A$ ، سطح ویژه غشا ( $m^2$ ) و  $\Delta t$  زمان نفوذ ( $h$ ) است.

برای اندازه‌گیری پس‌زنی نمک از غشا، محلول  $\text{NaCl}$  با غلظت  $2000 \text{ ppm}$  ساخته شده و به‌عنوان خوراک در سامانه استفاده شد. با استفاده از سامانه‌های رسانش‌سنج، رسانایی محلول اولیه خوراک و محلول نفوذ کرده اندازه‌گیری شد و با به‌کارگیری منحنی کالیبره‌کردن، غلظت نمک در خوراک و محلول نفوذ کرده به‌دست آمد و مقدار پس‌زنی نمک از معادله (۲) محاسبه شد:

$$R (\%) = \left( 1 - \frac{C_{\text{NaCl}}^{\text{permeat}}}{C_{\text{NaCl}}^{\text{feed}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

در این معادله،  $R$ ، مقدار پس‌زنی نمک (%).؛  $C_{\text{NaCl}}^{\text{permeat}}$ ، غلظت نمک در جریان تراوش یافته و  $C_{\text{NaCl}}^{\text{feed}}$ ، غلظت نمک در خوراک است.

### فرایند سنتز پلی سولفون (PSF)

در بالن دو دهانه  $100 \text{ mL}$  مجهز به ورودی گاز نیتروژن، تله تقطیر (Dean-stark)، چگالنده، همزن مغناطیسی، حمام روغن و دماسنج، مقدار استوکيومتری از مونومرها و پتاسیم کربنات در دما و زمان معین وارد واکنش شدند. برای دستیابی به پلیمری با جرم مولکولی مناسب، پارامترهای متفاوتی از جمله مونومر، دما و زمان واکنش به‌عنوان ملاک‌های اصلی در نظر گرفته شدند. از مونومرهای بیس (۴-فلوئوروفنیل سولفون) و بیس (۴-کلروفنیل سولفون) به‌عنوان

می‌گذارد. اثر تخلخل لایه نگه‌دارنده بر عملکرد غشا نیز مطالعه شد و نتایج نشان داد، لایه گزینشی تشکیل‌شده روی لایه نگه‌دارنده با تخلخل کم دارای تخلخل سطحی کم، ضخامت کمتر، اتصال‌های عرضی کمتر و پیوند ضعیف با لایه نگه‌دارنده است. در صورتی که، لایه‌های نگه‌دارنده بسیار متخلخل، لایه‌های گزینشی دارای اتصال‌های عرضی زیاد، ضخامت بیشتر و پیوند قوی با لایه نگه‌دارنده تشکیل می‌دهند و مشخص شد، لایه نگه‌دارنده با غلظت زیاد پلی‌سولفون، نفوذپذیری آب و زاویه تماس بیشتری را نشان می‌دهد.

از آنجا که غلظت پلیمر به‌عنوان یکی از پارامترهای مهم در تنظیم خواص غشا شناخته شده است، بنابراین، در کار پژوهشی حاضر اثر غلظت پلی‌سولفون بر قابلیت تشکیل فیلم بدون نقص و ساختار شکل‌شناسی لایه نگه‌دارنده و اثر نهایی آن بر عملکرد غشای کامپوزیتی لایه نازک حاصل بررسی شد.

## تجربی

### مواد

مواد شیمیایی استفاده‌شده از شرکت‌های Aldrich و Merck خریداری شدند. بیس (۴-کلروفنیل سولفون) و بیس فنول A با تولوئن خالص‌سازی شدند. پتاسیم کربنات درون آن خلأ در دمای  $120^\circ\text{C}$  به مدت  $24 \text{ h}$  خشک شد. حلال دی‌متیل استامید (DMAC) و تولوئن در مجاورت کلسیم هیدرید در خلأ تقطیر شدند و در مجاورت غربال مولکولی A ۴ نگه‌داری شدند.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل IFS48 برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی پلی‌سولفون سنتزی استفاده شد. طیف‌سنج  $^1\text{H-NMR}$  مدل Bruker Avance DPX با قدرت  $500 \text{ MHz}$  و حلال دی‌متیل سولفوکسید ( $\text{DMSO-d}_6$ ) نیز برای تأیید ساختار پلی‌سولفون به‌کار گرفته شد. برای تعیین جرم مولکولی پلیمر از سوانگار ژل تراوشی مدل Agilent 2100 در حلال تراهدیرو فوران و با استاندارد پلی‌استیرن استفاده شد. به‌منظور بررسی شکل‌شناسی سطح مقطع لایه نگه‌دارنده از میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی مدل VEGA \\\ ساخت شرکت TESCAN استفاده شد.

برای مطالعه خواص مکانیکی پلی‌سولفون تهیه‌شده، استحکام کششی فیلم‌های تهیه‌شده از پلیمر با دستگاه Universal Testing Machine مدل STM-20 ساخت شرکت SANTAM بررسی شد.

دی آمین در آب حل شده و برای مدت زمان معلومی روی غشای PSF متخلخل تهیه شده قرار گرفت. سپس، اضافه محلول دی آمین از سطح غشا جمع آوری شد و بقیه محلول با غلتک حذف شد. در مرحله بعدی محلول تری مزوئیل کلرید در هگزان با غلظت مشخص تهیه و روی سطح غشا ریخته شد و پس از مدت زمان مشخص، اضافه آن از روی سطح غشا حذف و با هگزان سطح غشا شسته شد. غشای نهایی درون حمام آب مقطر تا پیش از آزمون نگهداری شد.

## نتایج و بحث

### تهیه و شناسایی پلی سولفون

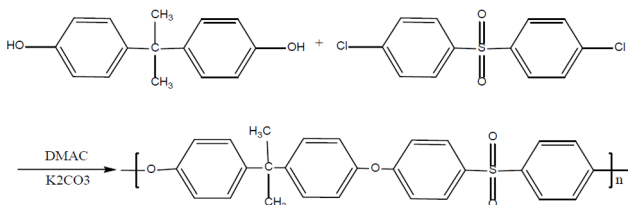
سنتز پلی سولفون طبق واکنش پلیمر شدن تراکمی جانیشینی هسته دوستی آروماتیک بین مونومر دی آلی و مونومر دی هالیدی با نسبت مولی برابر در مجاورت نمک بازی ضعیف پتاسیم کربنات و حلال دی متیل استامید با روش تقطیر همجوش در مجاورت حلال همجوش تولون انجام شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. خلوص و استوکیومتری دقیق مواد واکنشگر و نیز شرایط واکنش پلیمر شدن (دما و زمان) تعیین کننده رشد جرم مولکولی و در نتیجه خواص پلیمر نهایی خواهند بود. ساختار پلی سولفون سنتز شده با طیف سنجی های FTIR و  $^1\text{H-NMR}$  تأیید و شناسایی شد.

FTIR (KBr), ( $\text{cm}^{-1}$ ): C-H aliphatic 2965, S=O symmetric 1146, S=O asymmetric 1293, -O- aryl 1233  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ ), 7.8 (4H, aromatic), 7.2 (4H, aromatic), 6.9 (8H, aromatic), 1.6 (4H, aliphatic).

### بررسی خواص پلی سولفون سنتزی

جرم مولکولی PSF در حلال THF با روش GPC تعیین شد. متوسط



شکل ۱- سنتز پلی سولفون از بیس فنول A و بیس (۴-کلروفنیل سولفون) (۴ h در دمای  $140^\circ\text{C}$  و ۱۵ h در دمای  $165^\circ\text{C}$ ).

Fig. 1. Synthesis of polysulfone from bisphenol A and bis(4-chlorophenyl sulfone) (4 hours at  $140^\circ\text{C}$ , and 15 hours at  $165^\circ\text{C}$ ).

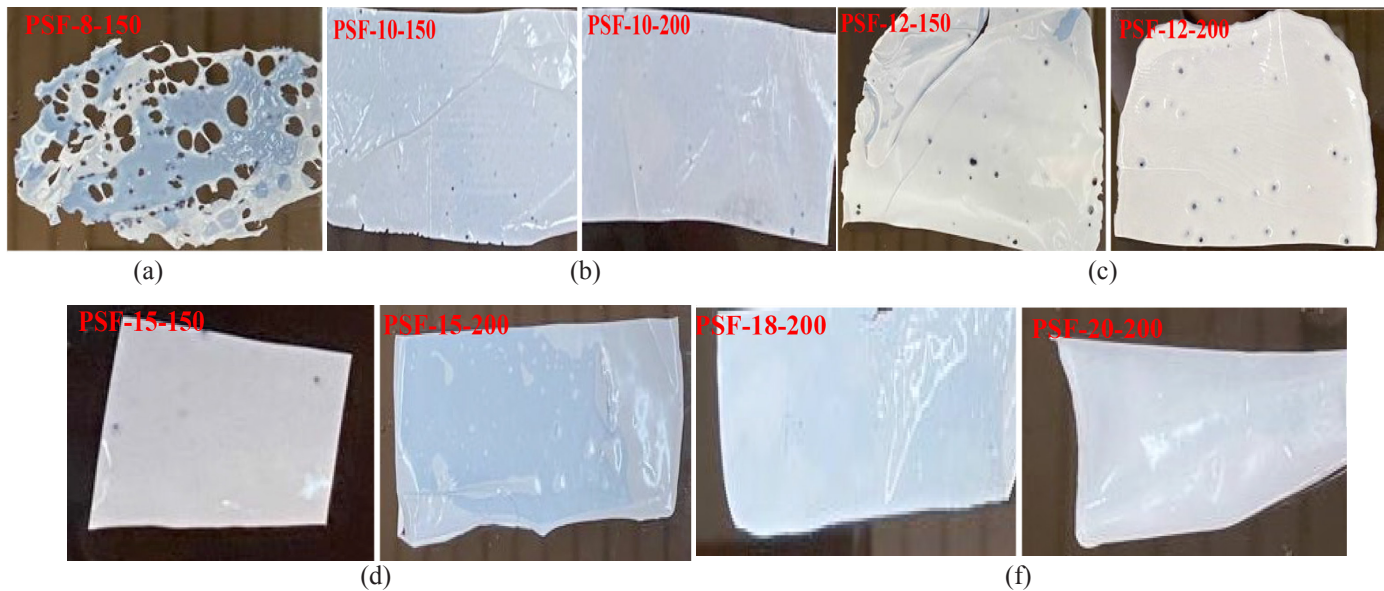
مونومرهای دی هالیدی و دمای واکنش از  $120^\circ\text{C}$  تا  $190^\circ\text{C}$  در دو مرحله و با زمان های متفاوت برای دستیابی به پلیمری با جرم مولکولی مطلوب استفاده شد. مشخص شد، استفاده از مونومر بیس (۴-فلوئوروفنیل سولفون) در شرایط یکسان به پلیمری با جرم مولکولی بیشتر در مقایسه با مونومر بیس (۴-کلروفنیل سولفون) منجر می شود. اما، از آنجا که مونومر بیس (۴-فلوئوروفنیل سولفون) نسبت به مونومر بیس (۴-کلروفنیل سولفون) در حدود ۲/۵ برابر قیمت بیشتری دارد. بنابراین ترجیح داده شد، از مونومر بیس (۴-کلروفنیل سولفون) استفاده شده و تمام شرایط برای دستیابی به پلیمری با جرم مولکولی زیاد برای این مونومر بهینه شود. به منظور انجام و تکمیل واکنش پلیمر شدن، دما طی دو مرحله تنظیم شد، به همین دلیل از دمای  $120^\circ\text{C}$  تا  $190^\circ\text{C}$  در دو مرحله و با زمان های متفاوت پلیمر تهیه شد. در نهایت، دمای بهینه انجام واکنش  $140^\circ\text{C}$  به مدت ۴ h و دمای بهینه تکمیل واکنش  $165^\circ\text{C}$  به مدت ۴۸ h تعیین شد. بدین ترتیب،  $3/7656\text{ g}$  بیس فنول A،  $4/6884\text{ g}$  بیس (۴-کلروفنیل سولفون)،  $2/5688\text{ g}$  نمک بازی پتاسیم کربنات،  $34\text{ mL}$  حلال DMAc خشک و  $13/6\text{ mL}$  تولون خشک وارد محیط واکنش شدند. طی برنامه گرمادهی، آب حاصل از واکنش از طریق رابط تله تقطیر به کمک تولون و با شیوه تقطیر همجوش، از مخلوط واکنش خارج شد. پس از ۴۸ h محلول تا دمای معمولی سرد شد و محتویات بالن در ضدحلال آب رسوب داده شد. پس از چند مرتبه شست و شو، رسوبات که به صورت رشته ای و سفیدرنگ بودند، به آون خلأ منتقل شده و در دمای  $110^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ h خشک شدند.

### تهیه لایه نکه دارنده پلی سولفونی

برای تهیه غشای متخلخل تخت از روش وارونگی فاز استفاده شد. برای به دست آوردن ضخامت ( $50-60\ \mu\text{m}$ ) و شکل شناسی مناسب لایه پلی سولفون، درصدهای وزنی مختلف پلیمر در حلال دی متیل استامید حل شد و با ضخامتهای مختلف ۵۰، ۱۵۰ و  $200\ \mu\text{m}$  فیلم کش Doctor Blade روی کاغذ پلی استر نفاخته که روی شیشه تخت و تمیز چسبانده شده بود، کشیده شد. سپس، برای خروج حلال از پلیمر و تشکیل فیلم متخلخل، بلافاصله درون حمام انعقاد آب مقطر در دمای  $27\pm 1^\circ\text{C}$  غوطه ور شد. غشاهای به دست آمده تا پیش از انجام آزمون ها درون حمام آب نگهداری شدند.

### تهیه لایه گزینش پذیر پلی آمیدی

برای تشکیل لایه پلی آمیدی از روش پلیمر شدن بین سطحی متا-فنیلن دی آمین و تری مزوئیل کلرید استفاده شد. غلظت مشخصی از



شکل ۲- تصاویر غشاهای تهیه شده با غلظت ها و ضخامت فیلم کش متفاوت.

Fig. 2. Images of the prepared membranes with different concentrations and film thicknesses.

شد. تصاویر غشاهای تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. غشاهای تهیه شده به صورت PSF-X-Y نام گذاری شدند که در آن X نشان دهنده غلظت محلول پلیمری تهیه شده بر حسب درصد و Y ضخامت فیلم کش بر حسب میکرومتر است. غشای PSF-8-150 تهیه شده از محلول ۸٪ به دلیل کم بودن بیش از حد گرانروی، نامناسب و دارای عیوب ساختاری بود (شکل ۲ (a)). غشای تهیه شده از محلول با غلظت های ۱۵-۲۰٪ طبق تصاویر عیوب ساختاری ظاهری نداشتند (شکل های ۲ (b)-(f))، اما با افزایش بیشتر غلظت (۲۵٪)، گرانروی محلول بیش از اندازه افزایش یافته بود و امکان کشیدن غشا با دستگاه فیلم کش نبود.

#### بررسی استحکام مکانیکی غشاهای تهیه شده

استحکام مکانیکی غشاهای تهیه شده با روش وارونگی فاز، هنگامی روی دوام آن ها اثرگذار است که در سامانه جریان متقاطع زیر فشار قرار می گیرند. بنابراین منحنی های تنش-کرنش غشاهای تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد، غشای PSF-20-200 بیشترین استحکام را دارد. غشاهای تهیه شده بر اساس غلظت ۱۲٪ و ضخامت  $200 \mu\text{m}$  (PSF-12-200) در بیشتر موارد، طبق شکل ۲ (c) عاری از نقص ظاهری نبودند و به سختی نمونه هایی برای انجام آزمون خواص مکانیکی تهیه شد. با توجه به نتایج و اینکه فیلم های انعطاف پذیری حاصل شدند که شکننده

وزنی جرم مولکولی ( $M_w$ )  $78230 \text{ g/mol}$ ، متوسط عددی جرم مولکولی ( $M_n$ )  $45897 \text{ g/mol}$  و  $M_w/M_n$  مقدار  $1/7$  به دست آمد. همان طور که از داده ها مشخص است، پلی سولفون سنتزی با کنترل شرایط واکنش پلیمر شدن (دما و زمان) از جرم مولکولی مناسب تر و چندپراکندگی بسیار باریک تر از پلی سولفون تجاری Ultrason S (ارائه شده توسط شرکت BASF،  $M_w = 60000 \text{ g/mol}$  و  $M_w/M_n = 4/3$ ) برخوردار است. گرانروی ذاتی PSF با گرانروی سنج Ubbelohde اندازه گیری شد. اطلاعات مربوط به گرانروی به عنوان ملاک مناسبی برای ارزیابی وزن مولکولی است. گرانروی ذاتی اندازه گیری شده برای PSF سنتزی در حلال NMP،  $0.879 \text{ dL/g}$  و برای Ultrason S مقدار  $0.555 \text{ dL/g}$  به دست آمد. با توجه به داده گرانروی ذاتی، پلیمر سنتزی از جرم مولکولی زیادی برخوردار است. چگالی فیلم تهیه شده از PSF مقدار  $1.24 \text{ g/cm}^3$  اندازه گیری شد (چگالی گزارش شده توسط شرکت BASF برای Ultrason S،  $1.23 \text{ g/cm}^3$  است). مقدار جذب آب فیلم پلیمری PSF پس از  $24 \text{ h}$  مقدار  $1.18\%$  به دست آمد، در حالی که مقدار جذب آب گزارش شده توسط شرکت BASF برای نمونه تجاری  $0.8\%$  است.

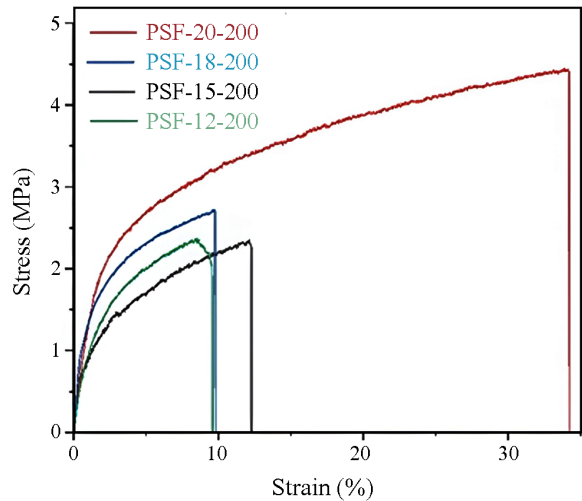
#### بررسی و تعیین غلظت مناسب محلول پلی سولفونی

برای تهیه لایه متخلخل پلی سولفونی، محلول با غلظت های مختلف (۲۵-۸٪ وزنی/حجمی) پلیمر در حلال دی متیل استامید تهیه

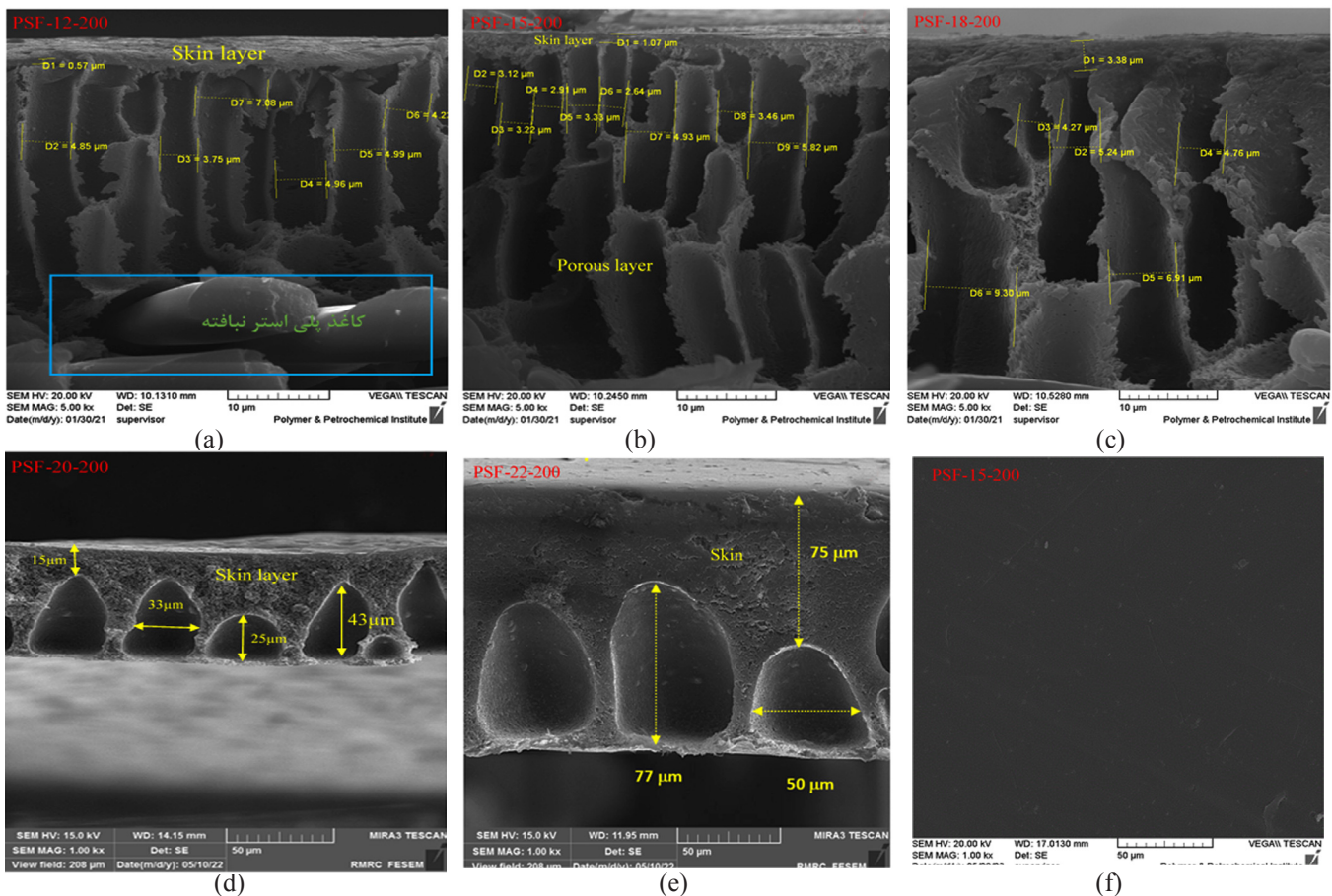
نبودند، می‌توان نتیجه‌گیری کرد، خواص مکانیکی غشاهای تهیه‌شده در محدوده قابل قبول هستند.

### بررسی شکل‌شناسی غشای متخلخل پلی سولفونی به‌عنوان لایه نگه‌دارنده غشای اسمز معکوس

با استفاده از تصاویر SEM مطالعه روی شکل‌شناسی غشاهای ساخته‌شده انجام شد. در شکل‌های ۴ (a) تا (e) تصاویر SEM غشاهای متخلخل تهیه‌شده از محلول‌های پلی سولفونی با غلظت‌های مختلف آورده شده است. تصاویر از مقطع عرضی غشاها (شکل‌های ۴ (a) تا (c)) حفره‌های انگشت‌مانند و به‌شکل کانال را برای غشاهای تهیه‌شده از محلول پلی سولفونی با غلظت‌های ۱۲-۱۸٪ نشان می‌دهد. تصویر از سطح غشا نیز (شکل ۴ (f))، سطحی یکنواخت و بدون نقص را نشان داد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت محلول پلیمری ضخامت لایه متراکم و نیز اندازه حفره‌های کانالی افزایش یافته است.



شکل ۳- منحنی‌های تنش- کرنش غشاهای تهیه‌شده با روش وارونگی فاز.  
Fig. 3. Stress-strain curves of the prepared membranes by phase inversion method.



شکل ۴- شکل‌شناسی سطح مقطع غشا متخلخل پلی سولفونی: (a) PSF-12-200، (b) PSF-15-200، (c) PSF-18-200، (d) PSF-20-200، (e) PSF-22-200، و (f) سطح غشای PSF-15-200.

Fig. 4. Cross-section morphology of polysulfone porous membrane: (a) PSF-12-200, (b) PSF-15-200, (c) PSF-18-200, (d) PSF-20-200, (e) PSF-22-200, and (f) surface of membrane PSF-15-200.

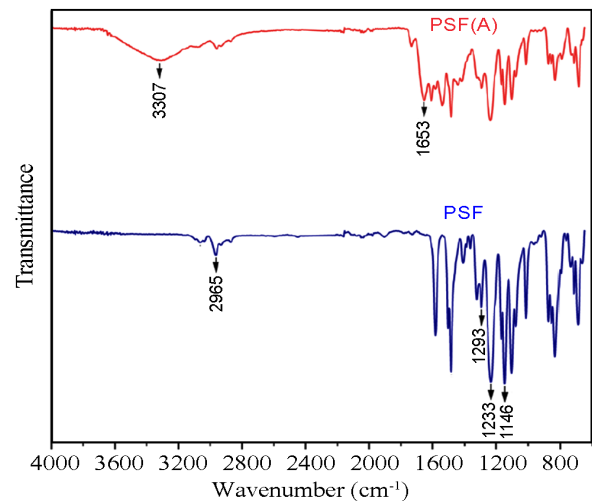
مشخص شدن غلظت متا-فنیلن دی آمین و تری مزوئیل کلرید و زمان غوطه وری غشا آزمایش های مختلفی طراحی شد. در نهایت، غلظت ۱/۵٪ از محلول دی آمین و ۰/۰۸٪ از محلول اسیدی به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد و زمان ماند ۲۰ min در هر دو محلول به عنوان بهترین زمان مشخص شد. برای ساخت غشای کامپوزیتی لایه نازک، غشای پلی سولفونی PSF-15-200 به عنوان لایه نگه دارنده انتخاب شد و ضخامت لایه پلی سولفونی تقریباً در محدوده ۵۰-۶۰  $\mu\text{m}$  اندازه گیری شد که در واقع ضخامت مناسب برای ساخت غشای کامپوزیتی لایه نازک PSF(A)-15-200 است. تشکیل لایه پلی آمیدی روی بستر متخلخل PSF-15-200 با طیف سنجی FTIR تأیید شد. در شکل ۵، طیف FTIR غشای کامپوزیتی نازک PSF(A)-15-200 نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، پیک های مشخص شده در طیف FTIR در عدد های موجی  $1653\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه کربونیل آمیدی و  $1516\text{ cm}^{-1}$  مربوط به N-H خمشی و  $3307\text{ cm}^{-1}$  مربوط به N-H کششی تشکیل لایه پلی آمیدی را تأیید می کند [۲۳،۳۲].

#### بررسی شکل شناسی غشای کامپوزیتی لایه نازک

در شکل ۶ تصاویر FE-SEM غشای کامپوزیتی لایه نازک PSF(A)-15-200 نشان داده شده است. تصویر از سطح غشا (شکل ۶ (c))، سطحی یکنواخت و تصاویر از مقطع عرضی غشا (شکل های ۶ (a) و (b))، لایه متراکم پلی آمید، شکل شناسی مناسب لایه متخلخل پلی سولفون و نیز کاغذ پلی استر نفاخته را نشان داد [۳۳].

#### بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده

برای بررسی عملکرد غشاهای تهیه شده، غشای کامپوزیتی لایه نازک



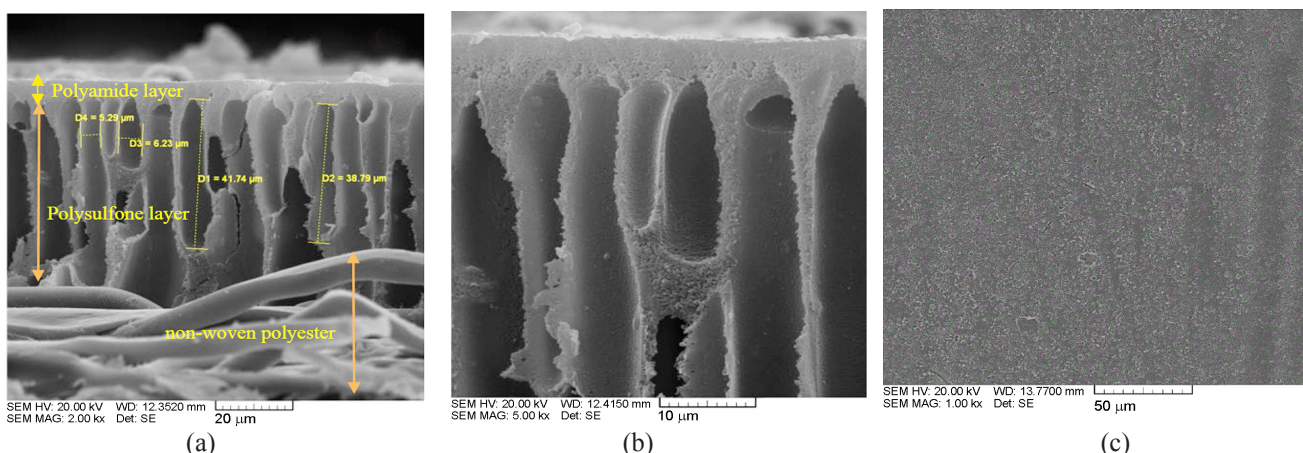
شکل ۵- طیف های FTIR غشای کامپوزیتی لایه نازک PSF(A)-15-200 و PSF.

Fig. 5. FT-IR spectra of thin-film composite PSF(A)-15-200 and PSF.

غشاهای تهیه شده از محلول پلی سولفونی با غلظت های ۲۰-۲۲٪ (شکل های ۴ (d) و ۴ (e)) حفره های بسته و مجزایی را داشتند و در این غشاها نیز با افزایش غلظت محلول پلیمری، اندازه حفره ها و ضخامت لایه چگال افزایش یافت، ضمن اینکه به نظر می رسد، شکل شناسی حاصل، شکل شناسی مناسبی برای لایه متخلخل نباشد.

#### تهیه و شناسایی غشای کامپوزیتی لایه نازک PSF (A)

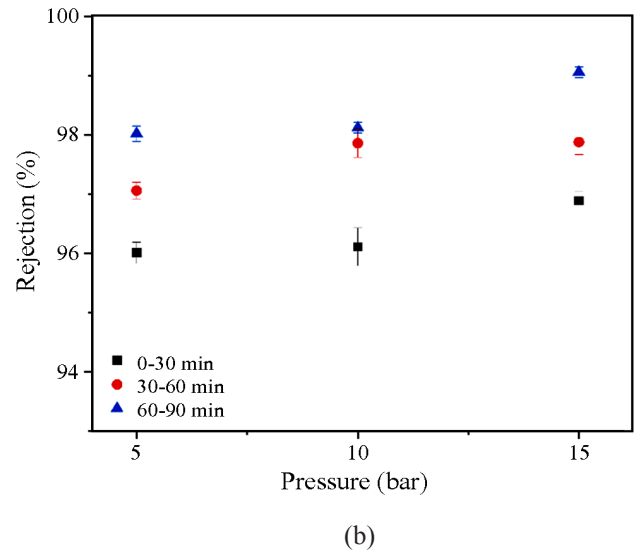
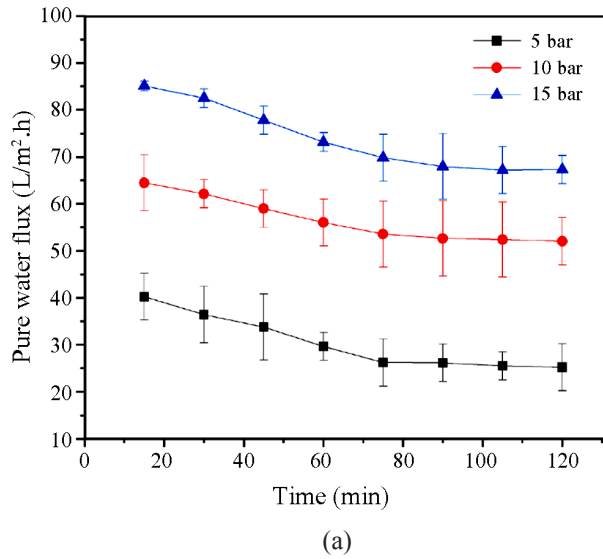
برای تشکیل لایه پلی آمیدی از روش پلیمر شدن بین سطحی استفاده شد. برای به دست آوردن شرایط بهینه، انجام پلیمر شدن بین سطحی،



شکل ۶- تصاویر FE-SEM (a)، (b) سطح مقطع غشای کامپوزیتی لایه نازک PSF(A)-15-200 و (c) سطح غشا.

Fig. 6. FE-SEM images (a), (b) cross-section of thin-film composite PSF(A)-15-200 and (c) membrane surface.



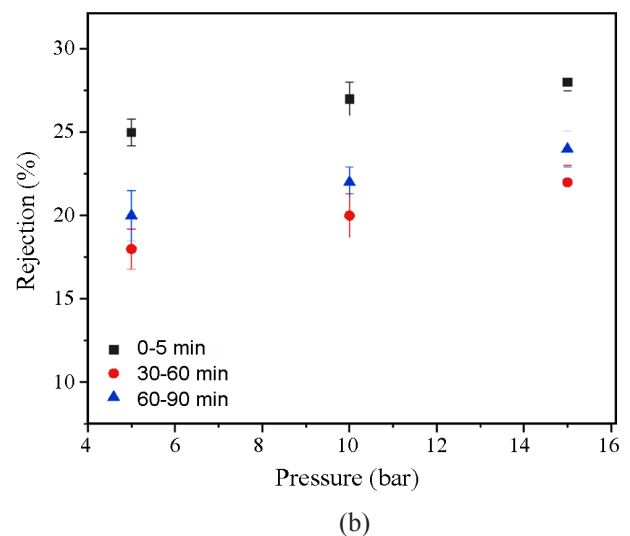
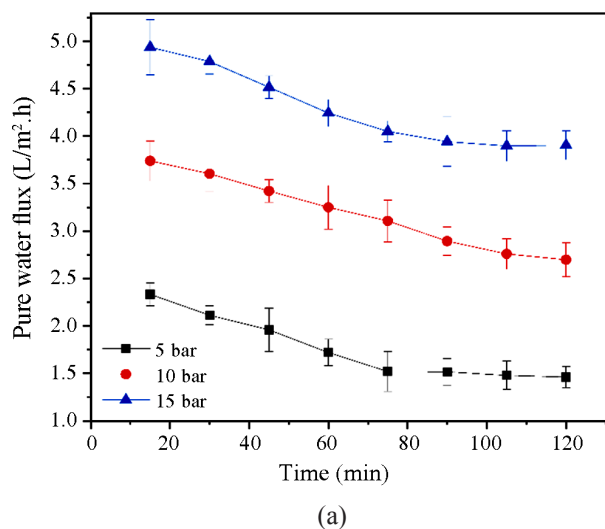


شکل ۷- تغییرات شار آب و پس زنی نمک در غشای PSF(A)-15-200.

Fig. 7. Changes in water flux and salt rejection of PSF(A)-15-200 membrane.

فشار وارد شده روی سطح آن است. پس از گذشت زمان حدود ۱ h شار آب تقریباً ثابت می شود که نمایانگر پایداری شار نسبت به زمان است. شار آب اندازه گیری شده با افزایش فشار از ۵ bar به ۱۵ bar افزایش نشان داد. شار آب خالص و پس زنی نمک در غشای کامپوزیتی لایه نازک PSF(A)-20-200 (شکل ۸) به دلیل نامناسب بودن شکل شناسی لایه، به شدت کاهش یافته است که نشان دهنده اثر غلظت محلول پلیمری روی شکل شناسی لایه نگه دارنده و در نهایت عملکرد غشاست. در جدول ۱ عملکرد غشاهای کامپوزیتی لایه

PSF(A)-15-200 به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. برای بررسی اثر شکل شناسی لایه نگه دارنده بر عملکرد نهایی غشای حاصل، غشای کامپوزیتی لایه نازک PSF(A)-20-200 نیز مطالعه شد. در شکل های ۷ و ۸، نمودارهای تغییرات شار آب خالص نسبت به زمان در فشارهای مختلف و مقدار پس زنی نمک در غشای کامپوزیتی لایه نازک رسم شده است. با توجه به نمودارهای شار آب خالص مشاهده شد، در ابتدای انجام آزمون عملکردی شار بیشتر است و با افزایش زمان شار آب کاهش می یابد که این کاهش نشان دهنده تراکم شدن غشای تحت



شکل ۸- تغییرات شار آب و پس زنی نمک در غشای PSF(A)-20-200.

Fig. 8. Changes in water flux and salt rejection of PSF(A)-20-200 membrane.

جدول ۱- مقایسه عملکرد (شار آب خالص) غشاهای تهیه‌شده در کار حاضر با پژوهش‌های مشابه.

Table 1. A comparison of the performance (pure water flux) of the prepared membranes in the present work with similar research studies.

Sample	Concentration of polysulfone solution (%)	Membrane type	Pure water flux (L.m <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Applied pressure (bar)	Reference
PSf-6	24	Ultrafiltration	7	1	[26]
PSf-1	14	Ultrafiltration	1230	1	[26]
PSf 15	15	Ultrafiltration	400	5	[27]
PSf 19	19	Ultrafiltration	10	5	[27]
PSf-17	17	Thin film composite	15	1	[34]
PSf-19	19	Thin film composite	7.5	1	[34]
PSF(A)-15-200	15	Thin film composite	25	5	-
			52	10	
			67	15	
PSF(A)-20-200	20	Thin film composite	1.5	5	-
			2.75	10	
			4	15	

تشکیل فیلم و نیز شکل‌شناسی لایه نگه‌دارنده بررسی شد. غلظت محلول پلی سولفون افزون بر اینکه بر اندازه و شکل‌شناسی تخلخل‌های لایه نگه‌دارنده اثرگذار است، بر تشکیل یکپارچه و مناسب لایه گزینشی پلی آمیدی نیز اثر دارد و در نهایت عملکرد غشای کامپوزیتی حاصل را در داشتن شار آب کافی و جداسازی نمک تحت تأثیر قرار می‌دهد. محلول پلی سولفونی با غلظت‌های ۱۵-۲۰٪ از قابلیت مناسبی برای تشکیل فیلم برخوردار بودند و غشاهای تهیه‌شده از آن‌ها عیوب ساختاری ظاهری نداشتند. با توجه به نتایج استحکام مکانیکی و اینکه فیلم‌های انعطاف‌پذیری حاصل شدند که شکننده نبودند، نتیجه‌گیری شد، خواص مکانیکی غشاهای تهیه‌شده در محدوده قابل قبول هستند. از بین غلظت‌های ۱۵٪ تا ۲۰٪، با توجه به تصاویر SEM غلظت ۱۵٪ از محلول پلی سولفون به دلیل شکل‌شناسی مناسب به عنوان غلظت بهینه برای تشکیل لایه نگه‌دارنده انتخاب شد و از پلیمرشدن بین‌سطحی برای تشکیل لایه گزینش‌پذیر پلی آمیدی روی لایه نگه‌دارنده پلی سولفونی استفاده شد. شار آب خالص غشای کامپوزیتی لایه نازک ۶۷-۲۵ L/m.h در فشارهای مختلف (۱۵-۵ bar) اندازه‌گیری شد و غشای حاصل عملکرد مناسبی را در پس‌رینی نمک (۹۸/۰۲-۹۹/۰۶٪) نشان داد.

نازک PSF(A)-15-200 و PSF(A)-20-200 که شامل لایه نگه‌دارنده پلی سولفونی و لایه پلی آمیدی است، با غشاهای تهیه‌شده در کارهای پژوهشی مشابه مقایسه شده است. جدول مقایسه‌ای نشان می‌دهد، انتخاب غلظت مناسب برای تهیه محلول پلی سولفونی می‌تواند در عملکرد غشاهای تهیه‌شده به صورت فراصافشی و کامپوزیتی لایه نازک اثر بسزایی داشته باشد، زیرا تخلخل و شکل‌شناسی مناسب لایه نگه‌دارنده به عنوان سطح مشترکی که در آن پلیمرشدن بین‌سطحی رخ می‌دهد، متأثر از غلظت محلول پلی سولفونی است.

## نتیجه‌گیری

از واکنش پلیمرشدن تراکمی جانشینی هسته‌دوستی آروماتیکی بیس‌فنول A و بیس (۴-کلروفنیل سولفون)، پلی سولفون با جرم مولکولی ۷۸۲۳۰ g/mol و چندپراکندگی بسیار باریک‌تر از پلی سولفون تجاری Ultrason S تهیه شد. چگالی فیلم تهیه‌شده از پلیمر ۱/۲۴ g/cm<sup>3</sup> و جذب آب آن پس از ۲۴ h، ۱/۱۸٪ اندازه‌گیری شد. از محلول پلی سولفون با غلظت‌های مختلف (۸-۲۵٪ وزنی) لایه نگه‌دارنده پلی سولفونی آماده شد و اثر غلظت‌های مختلف بر نحوه

## مراجع

1. Bassyouni M., Abdel-Aziz M.H., Zoromba M.S., Abdel-hamid S.M.S., and Drioli E., A Review of Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Purification, *J. Ind. Eng. Chem.*, **73**, 9-46, 2019.
2. Liu B., Chen C., Zhao P., Li T., Liu C., Wang Q., Chen Y., and Crittenden J., Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes with Substrate Layer Composed of Polysulfone Blended with PEG or Polysulfone Grafted PEG Methyl Ether Methacrylate, *Front Chem. Sci. Eng.*, **10**, 562-574, 2016.
3. Lee K.P., Arnot T.C., and Mattia D., A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination, Development to Date and Future Potential, *J. Membr. Sci.*, **370**, 1-22, 2011.
4. Choi W., Jeon S., Kwon S.J., Park H., Park Y.I., Nam S.E., Lee P.S., Lee J.S., Choi J., Hong S., Chan E.P., and Lee J.H., Thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes Prepared via Layered Interfacial Polymerization, *J. Membr. Sci.*, **527**, 121-128, 2017.
5. Saleh T. and Gupta V., *Membrane Classification and Membrane Operations, Nanomaterial and Polymer Membranes*, Elsevier, 55-82, 2016.
6. Baker R., *Membrane Technology and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 5 and 73, 1996.
7. Loeb S. and Sourirajan S., *Sea Water Demineralization by Means of a Semipermeable Membrane*, University of California, Department of Engineering, 117-132, 1963.
8. Figueiredo A.S., Garcia A.R., Minhalma M., Ilharco L., and Pinho M.N., The Ultrafiltration Performance of Cellulose Acetate Asymmetric Membranes: A New Perspective on the Correlation with the Infrared Spectra, *J. Membr. Sci. Res.*, **6**, 70-80, 2020.
9. Han G., Zhang S., Li X., Widjojo N., and Chung T-S., Thin Film Composite Forward Osmosis Membranes Based on Polydopamine Modified Polysulfone Substrates with Enhancements in Both Water Flux and Salt Rejection, *Chem. Eng. Sci.*, **80**, 219-231, 2012.
10. Lim Y.J., Goh K., Kurihara M., and Wang R., Seawater Desalination by Reverse Osmosis: Current Development and Future Challenges in Membrane Fabrication-A Review, *J. Membr. Sci.*, **629**, 119292-119322, 2021.
11. Lee K.P., Arnot T.C., and Mattia D., A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination-Development to Date and Future Potential, *J. Membr. Sci.*, **370**, 1-22, 2011.
12. Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, 3th ed., John Wiley and Sons, 207-251, 2012.
13. Son M., Choi H., Liu L., Celik E., Park H., and Choi H., Efficacy of Carbon Nanotube Positioning in the Polyethersulfone Support Layer on the Performance of Thin-Film Composite Membrane for Desalination, *Chem. Eng. J.*, **266**, 376-384, 2015.
14. Dmitrenko M., Sushkova X., Chepeleva A., Liamin V., Mikhailovskaya O., Kuzminova A., Semenov K., Ermakov S., and Penkova A., Modification Approaches of Polyphenylene Oxide Membranes to Enhance Nanofiltration Performance, *Membranes*, **13**, 534-554, 2023.
15. Zhu L., Jia W., Kattula M., Ponnuru K., Furlani E.P., and Lin H., Effect of Porous Supports on the Permeance of Thin Film Composite Membranes: Part I. Track-Etched Polycarbonate Supports, *J. Membr. Sci.*, **514**, 684-695, 2016.
16. Padaki M., Isloor A.M., Fernandes J., and Prabhu K.N., New Polypropylene Supported Chitosan NF-Membrane for Desalination Application, *Desalination*, **280**, 419-423, 2011.
17. Kim H.I. and Kim S.S., Plasma Treatment of Polypropylene and Polysulfone Supports for Thin Film Composite Reverse Osmosis Membrane, *J. Membr. Sci.*, **286**, 193-201, 2006.
18. Korikov A.P., Kosaraju P.B., and Sirkar K.K., Interfacially Polymerized Hydrophilic Microporous Thin Film Composite Membranes on Porous Polypropylene Hollow Fibers and Flat Films, *J. Membr. Sci.*, **279**, 588-600, 2006.
19. Kim E-S., Kim Y.J., Yu Q., and Deng B., Preparation and Characterization of Polyamide Thin Film Composite (TFC) Membranes on Plasma-Modified Polyvinylidene Fluoride (PVDF), *J. Membr. Sci.*, **344**, 71-81, 2009.
20. Zhao Y., Dai L., Zhang Q., Zhou S., and Zhang S., Chlorine-Resistant Sulfochlorinated and Sulfonated Polysulfone for Reverse Osmosis Membranes by Coating Method, *J. Colloid Interface Sci.*, **541**, 434-43, 2019.
21. Mocanu A., Rusen E., Diacon A., Isopencu G., Mustătea G., and Șomoghi R., Antimicrobial Properties of Polysulfone Membranes Modified with Carbon Nanofibers and Silver Nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, **223**, 39-45, 2019.
22. Xu F., Chen S., You M., and Meng J., Water and Salt Transport Properties of Zwitterionic Poly(arylene ether ketone) for Desalination Membrane Applications, *J. Membr. Sci.*, **687**, 122055-122065, 2023.

23. Khodami S., Babanzadeh S., and Mehdipour-Ataei S., Novel Pyridine-Based Polysulfone, Sulfonated Polysulfones, and Sonicated Sepiolite-Based Nanocomposites for Water Desalination, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **295**, 109951-109962, 2020.
24. Khodami S., Mehdipour-Ataei S., and Babanzadeh S., Preparation Characterization and Performance Evaluation of Sepiolite-Based Nanocomposite Membrane for Desalination, *J. Ind. Eng. Chem.*, **82**, 164-172, 2020.
25. Ostovar Z., Babanzadeh S., and Mehdipour-Ataei S., Polysulfone/Sepiolite Nanocomposites and Disulfonated Polysulfone as Desalination Membranes, *Chem. Eng. Res. Des.*, **198**, 357-369, 2023.
26. Ariono D., Aryanti P.T.P., Subagjo S., and Wenten I.G., The Effect of Polymer Concentration on Flux Stability of Polysulfone Membrane, *International Conference on Engineering, Science and Nanotechnology*. 2016 (ICESNANO 2016).
27. Hamzah S., Ali N., Ariffin M.M., Ali A., and Mohammad A.W., High Performance of Polysulfone Ultrafiltration Membrane: Effect of Polymer Concentration, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, **9**, 2543-2550, 2014.
28. Ismail N.M., Jakariah N.R., Bolong N., Anissuzaman S.M., Nordin N.A.H.M., and Razali A.R., Effect of Polymer Concentration on the Morphology and Mechanical Properties of Asymmetric Polysulfone (PSf) Membrane, *J. Appl. Membr. Sci. Technol.*, **21**, 33-41, 2017.
29. Ghosh A.K. and Hoek E.M.V., Impacts of Support Membrane Structure and Chemistry on Polyamide-Polysulfone Interfacial Composite Membranes, *J. Membr. Sci.*, **336**, 140-148, 2009.
30. Zhou Y., Yu S., Gao C., and Feng X., Surface Modification of Thin Film Composite Polyamide Membranes by Electrostatic Self-Deposition of Polycations for Improved Fouling Resistance, *Sep. Purif. Technol.*, **66**, 287-94, 2009.
31. Xie W., Geise G.M., Freeman B.D., Lee H.S., Byun G., and McGrath J.E., Polyamide Interfacial Composite Membranes Prepared from *m*-Phenylene Diamine, Trimesoyl Chloride and a New Disulfonated Diamine, *J. Membr. Sci.*, **403-404**, 152-161, 2012.
32. Singh P.S., Joshi S.V., Trivedi J.J., Devmurari C.V., Rao A.P., and Ghosh P.K., Probing the Structural Variations of Thin Film Composite RO Membranes Obtained by Coating Polyamide Over Polysulfone Membranes of Different Pore Dimensions, *J. Membr. Sci.*, **278**, 19-25, 2006.
33. Peng L.E., Yang Z., Long L., Zhou S., Guo H., and Tang C.Y., A Critical Review on Porous Substrates of TFC Polyamide Membranes: Mechanisms, Membrane Performances, and Future Perspectives, *J. Membr. Sci.*, **641**, 119871-119881, 2022.
34. Ding C., Yin J., and Deng B., Effects of Polysulfone (PSf) Support Layer on the Performance of Thin-Film Composite (TFC) Membranes, *J. Chem. Proc. Eng.*, **1**, 1-8, 2014.