

# بررسی اثر استیک اسید و پلی اتیلن گلیکول بر شکل شناسی و عملکرد غشای پلی وینیل الکل

## Study of the Effect of Acetic Acid and Polyethylene Glycol on Morphology and Performance of Polyvinyl Alcohol Membrane

سید سیاوش مدائنی<sup>\*</sup>، محمدعلی سمسارزاده<sup>\*</sup>، سهیلا پورمقدسی<sup>\*</sup>، حمید نعمانی<sup>۳</sup>

۱- کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۶۶

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۱۱

۳- کرمانشاه، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، دانشکده پزشکی، گروه بیوشیمی، صندوق پستی ۶۷۱۴۵/۱۵۶۸

دریافت: ۸۱/۱۰/۱۷؛ پذیرش: ۸۱/۳/۲۹

### چکیده

در این پژوهش، اثر افزودن استیک اسید و پلی اتیلن گلیکول بر شکل شناسی و عملکرد غشای پلی وینیل الکل تهیه شده به روش جدایی فاز بررسی شد. غشاها از محلول پلیمر شامل PVA، آب و استیک اسید یا PEG به وسیله رسوبگیری در اثر غوطه وری در حمام انعقاد  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  تهیه شدند. نتایج تجربی نشان می‌دهد که افزایش استیک اسید یا PEG به محلول پلیمر PVA منجر به تغییر مکانیسم تشکیل غشا و در نتیجه تغییر عملکرد و شکل شناسی غشای PVA می‌شود. افزایش غلظت استیک اسید موجب کاهش ضخامت پوسته و افزایش ضخامت و تخلخل و اندازه حفره لایه زیرین می‌شود. کاهش ضخامت و تراکم پوسته منجر به افزایش نفوذپذیری غشا و بهبود عملکرد آن می‌شود. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت استیک اسید در محلول پلیمر PVA، غلظت یون  $\text{H}_3\text{O}^+$  در محلول پلیمر افزایش یافته و در نتیجه سرعت ورود غیر حلال از حمام انعقاد به محلول پلیمر برای رسیدن به حالت تعادل اسید و باز نیز افزایش می‌یابد. همچنین، PEG که پلیمری قطبی و آبدوست است به شکل الکترولیت در محلول پلیمر عمل کرده و با افزایش غلظت یونها در محلول پلیمر، باعث افزایش سرعت ورود غیر حلال از حمام انعقاد به م محلول پلیمر می‌شود. در مقایسه با استیک اسید، افزودن PEG تأثیر کمتری بر بهبود عملکرد غشا (نفوذپذیری) و کاهش ضخامت پوسته و افزایش تخلخل لایه زیرین دارد.

### واژه‌های کلیدی

پلی وینیل الکل، غشای بی‌تقارن،  
جدایی فاز، استیک اسید،  
پلی اتیلن گلیکول

### مقدمه

برای هر فرایند جداسازی است. غشای بی‌تقارن در سطح مقطع از دولایه تشکیل می‌شود: یک لایه نازک و متراکم بالایی به عنوان پوسته که وظیفه عبور یا مقاومت در برابر عبور حل شونده‌ها را بر عهده دارد و دیگری شبکه‌ای متخلخل که زیر پوسته قرار می‌گیرد و از زمانی که غشای بی‌تقارن برای اولین بار توسط لوئیب و همکارش [۱] تهیه شد، پیشرفت‌های قابل توجهی در ابعاد مختلف این نوع غشا صورت گرفته است [۲]. پژوهش و مطالعه روی غشاها به دلیل ضرورت تولید غشاها بی‌با خواص جداسازی متنوع و ویژه

### Key Words

polyvinyl alcohol, asymmetric membrane, phase separation, acetic acid, polyethylene glycol

آبکافت ۹۸ درصد و پلیمر PEG با وزن مولکولی متوسط  $600 \text{ g/mol}$  و استیک اسید با خلوص ۹۷/۵ درصد ساخت شرکت مرک استفاده شده است.

#### دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از:

- میکروسکوپ الکترون پویشی برای بررسی شکل‌شناسی غشاوی تهیه شده و
- دستگاه دیالیز آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد غشاها.

#### روشها

##### تهیه غشا

غشاها به روش رسوبگیری در اثر غوطه‌وری تهیه شدند. ترکیب محلولهای پلیمر که برای تهیه غشا مصرف شده در جدول ۱ نشان داده شده است. ابتدا PVA در آب مقطر در دمای  $85^\circ\text{C}$  حل شده و پس از سرد شدن، بتدریج استیک اسید یا PEG به آن اضافه شد. پس از هواگیری از محلول پلیمر با استفاده از فیلم کش، لایه نازکی از آن به ضخامت  $100 \mu\text{m}$  در دمای محیط روی شیشه کشیده شد. برای انجام این کار محلول پلیمر روی شیشه ریخته شده و سپس فیلم کش روی آن کشیده می‌شود. تنظیم ضخامت فیلم حاصل با تغییرات درجه روحی این وسیله انجام پذیر است. لایه تشکیل شده بلا فاصله در حمام انعقاد که ترکیب آن محلول آبی  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $300 \text{ g/L}$ ) و  $\text{NaOH}$  ( $60 \text{ g/L}$ ) است، غوطه‌ور شد [۷].

با این روش فیلم پلیمر رسوب می‌کند و غشا تشکیل می‌شود. برای ثابتیت، غشا در حمام دارای عامل ایجاد پیوند عرضی با ترکیب محلول آبی  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $300 \text{ g/L}$ ) و  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $15 \text{ g}$ ) و گلوتارآلدهید ( $25 \text{ g/L}$ ) قرار داده شد [۶].

قسمت عمده ضخامت غشا را به خود اختصاص می‌دهد و فقط از پوسته محافظت می‌کند. بنابراین، توانایی یک غشا برای تقارن برای عبور دادن یا پس زدن یک حل شونده با توجه به شکل‌شناسی، اندازه حفره‌ها و تراکم پوسته تعیین می‌شود. به همین دلیل، باید امکان ساخت غشا برای تقارن با ساختار پوسته قابل کنترل را برای استفاده در کاربردهای مورد نظر بررسی کرد.

پلی وینیل الکل (PVA) پلیمری نیمه بلوری است که در آب بخوبی حل می‌شود و پایداری شیمیایی و گرمایی خوبی دارد و نفوذپذیری آن در برابر آب عالی است. از نظر زیستی با انسان سازگار و تخریب پذیر است. به همین دلیل در کاربردهای پزشکی نظر پوست، غضروف، عدسی چشمی، تارهای صوتی ترمیمی و اخیراً در کلیه مصنوعی به کار گرفته شده است [۳]. مهمترین عیب PVA مقاومت مکانیکی ضعیف آن در حالت تر نسبت به پاره شدن و شکستن است. وجود ترکیباتی با وزن مولکولی کم یا یک پلیمر دوم به عنوان افزودنی در سیستم تشکیل غشا برای کنترل ساختار آن و بهبود خواص مکانیکی به عنوان روشی مناسب و مؤثر برای بهبود عملکرد غشا رائه شده است [۴]. یک عامل قابل کنترل و بسیار مهم اضافه کردن ترکیبی با وزن مولکولی کم یا یک پلیمر به محلول پلیمر برای تغییر سرعت نفوذ حلال و غیرحلال است. در این مقاله، استیک اسید [۵] و پلی اتیلن گلیکول (PEG) [۶] به عنوان افزودنی برای کنترل ساختار غشا و بهبود عملکرد آن مورد استفاده قرار گرفته است.

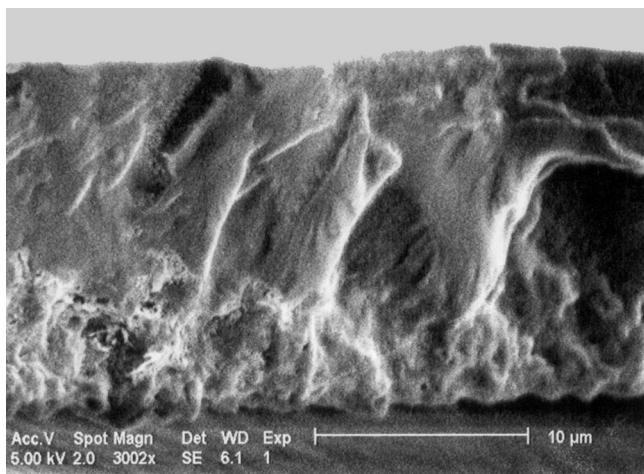
## تجربی

### مواد

برای تهیه غشاها از پلیمر PVA با وزن مولکولی  $72000 \text{ g/mol}$  و درجه

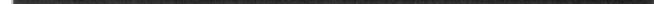
جدول ۱ - ترکیب محلولهای پلیمر برای تهیه غشاها.

PEG (g)	استیک اسید (g)	$\text{H}_2\text{O}$ (g)	PVA (g)	مواد	
				غشا	غشا
—	—	۸۹/۵	۱۰/۵	M	
—	۱۰/۵	۷۹	۱۰/۵	MA-۱	
—	۲۱	۶۸/۵	۱۰/۵	MA-۲	
—	۴۲	۴۷/۵	۱۰/۵	MA-۳	
—	—	۹۱/۵	۸/۵	P	
۸/۵	—	۸۳	۸/۵	P-۱	
۱۲/۷۵	—	۷۸/۷۵	۸/۵	P-۲	



(ب)

شکل ۱- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ از سطح مقطع غشاها با مقادیر مختلفی از PVA: (الف) ۱۰/۵ درصد (M) و (ب) ۸/۵ درصد (P).



(الف)

#### ارزیابی عملکرد غشا

برای ارزیابی عملکرد غشاها، یک دستگاه دیالیز آزمایشگاهی ساخته شد. این وسیله دارای دو بخش مشابه استوانه‌ای به حجم mL ۱۰۰ است که غشای مورد ارزیابی بین این دو بخش قرار می‌گیرد. در یک بخش سیال مورد آزمایش (سرم خون) و در بخش دیگر آب مقطر ریخته می‌شود. ناخالصیهای موجود در خون (اوره، کراتینین و اوریک اسید) بر اثر نفوذ مولکولی از غشا عبور می‌کند و به طرف آب منتقل شده و باعث تصفیه خون می‌شود.

از بررسی غلظت این ناخالصیهای در سرم خون اولیه و نیز در سیال دیالیز کننده (آب مقطر) می‌توان میزان عملکرد غشا در عبور ناخالصیهای را ارزیابی کرد. برای مقایسه توانایی غشاها، درصد کاهش اوره، کراتینین و اوریک اسید در زمانهای دو و پنج ساعت پس از شروع عمل دیالیز به

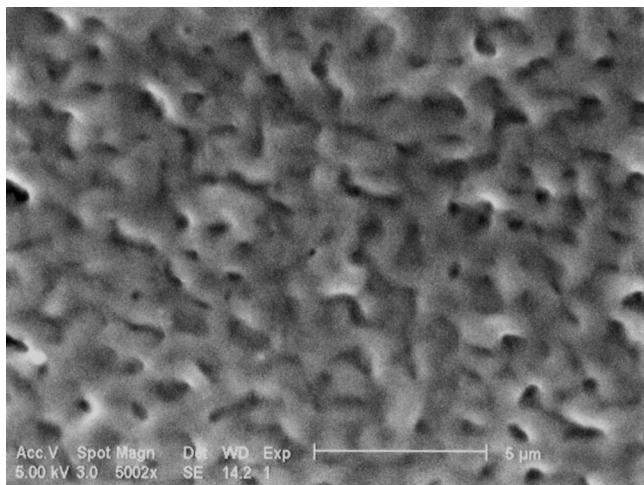
صورت زیر محاسبه می‌گردد:

= درصد کاهش ناخالصی

$$\frac{\text{غلظت در نمونه پس از گذشت زمان} - \text{غلظت در نمونه اولیه}}{\text{غلظت در نمونه اولیه}} \times 100$$

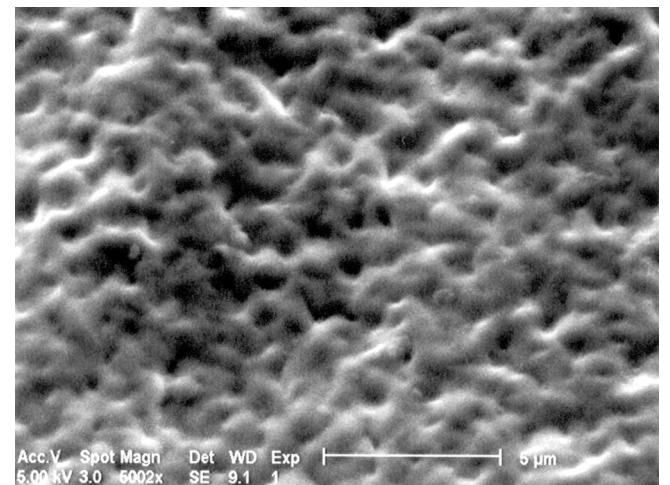
اشاره می‌شود که غلظتهای اوره، کراتینین و اوریک اسید در آزمایشگاه تشخیص طبی لقمان واقع در شهر کرمانشاه که سرم خون از آن تهیه می‌گردید به روش معمول این نوع آزمایشگاهها اندازه‌گیری شد. همچنین، مقادیر ناخالصی نمونه‌ها در این آزمایشگاه معین شد.

شکل‌شناسی غشا با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ها در سرما شکسته شده و به وسیله خشک کن انجام‌داده خشک گردیدند و پس از پوشش دهنی با طلا با SEM بررسی شدند.

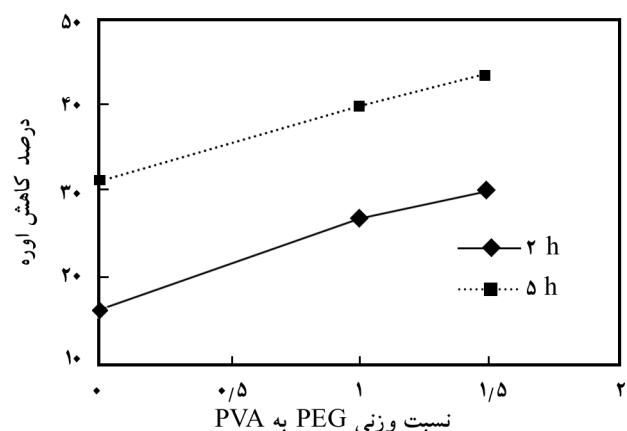


(ب)

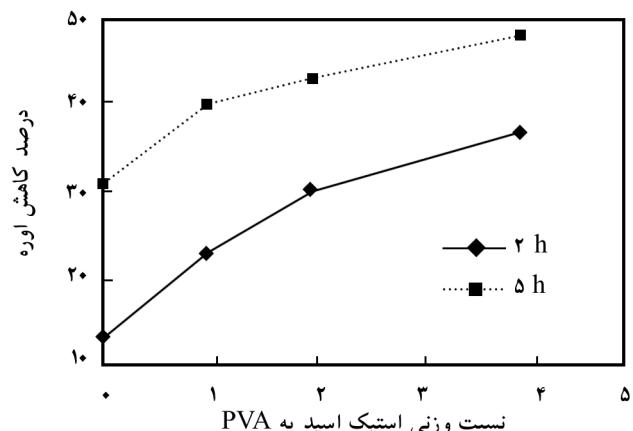
شکل ۲- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰ از سطح زیرین غشاها با مقادیر مختلفی از PVA: (الف) ۱۰/۵ درصد (M) و (ب) ۸/۵ درصد (P).



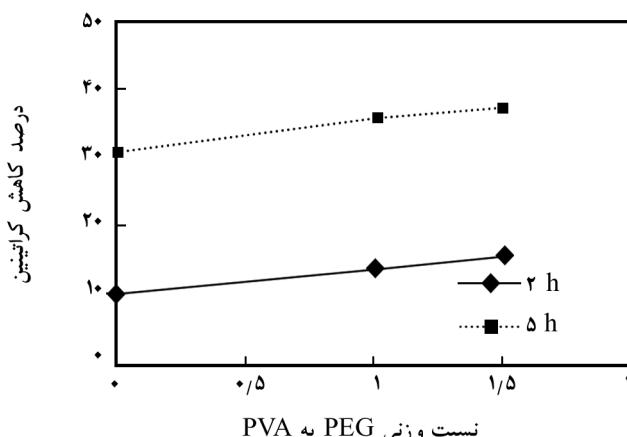
(الف)



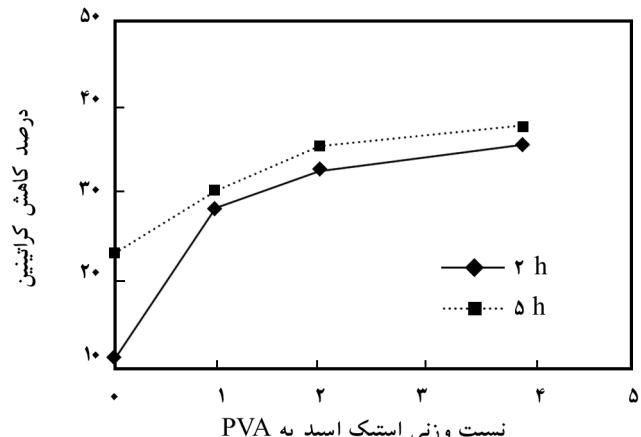
(الف)



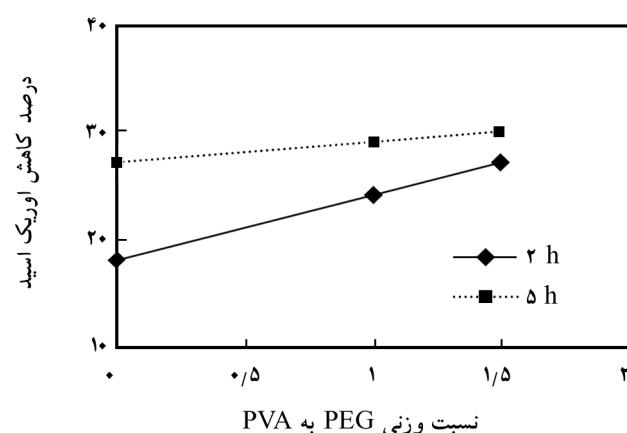
(الف)



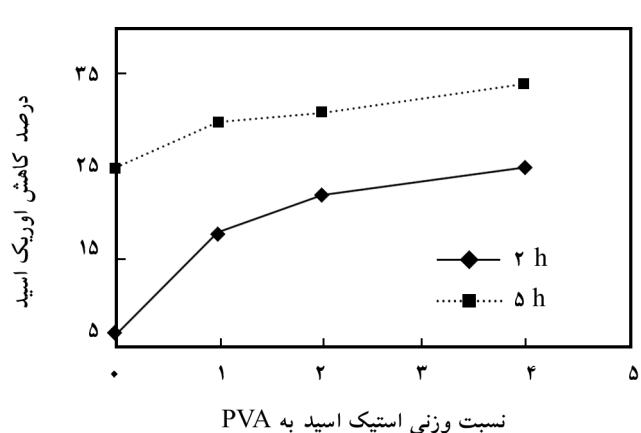
(ب)



(ب)



(ج)



(ج)

شکل ۴- اثر غلظت PEG بر درصد کاهش ناخالصیهای خون (عملکرد غشا): (الف) اوره، (ب) کراتینین و (ج) اوریک اسید.

شکل ۳- اثر غلظت استیک اسید بر درصد کاهش ناخالصیهای خون (عملکرد غشا): (الف) اوره، (ب) کراتینین و (ج) اوریک اسید.

## نتایج و بحث

همان‌طور که در عکس‌های SEM سطح مقطع غشاهای M و P (شکل ۱) دیده می‌شود، شکل‌شناسی غشای PVA تهیه شده به روش رسوب‌گیری در اثر غوطه‌وری بدون افروزدنی، غشای بی‌تقارن با پوسته‌ای ضخیم و متراکم است که بیشترین ضخامت را به خود اختصاص می‌دهد و لایه زیرین آن ضخامت و تخلخل بسیار کمی دارد (شکل ۲). در شکل ۱ اثر غلظت PVA بر ضخامت غشا مشهود است. هر چه غلظت PVA بیشتر باشد تراکم غشای نهایی و مقاومت مکانیکی آن بیشتر خواهد بود.

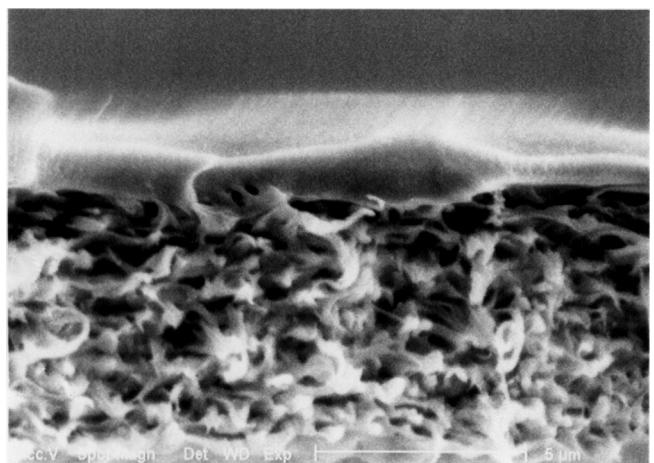
### اثر استیک اسید بر شکل‌شناسی و عملکرد غشای PVA

نتایج بدست آمده از ارزیابی عملکرد غشاها به صورت منحنی‌های درصد کاهش ناخالصیها (اوره، کراتینین و اوریک اسید) در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده است. با توجه به شکل ۳ می‌توان دریافت که وجود استیک اسید در محلول پلیمر باعث بهبود قابل ملاحظه عملکرد غشا شده و کاهش ناخالصیها در سرم خون بیشتر شده است. با افزایش غلظت استیک اسید در محلول پلیمر، میزان کاهش ناخالصیها و به عبارت دیگر نفوذ پذیری غشا افزایش یافته است. سرعت عمل دیالیز نیز با غلظت استیک اسید نسبت مستقیم دارد و با افزایش غلظت استیک اسید در مدت دو ساعت پس از شروع عمل دیالیز، درصد کاهش ناخالصیها بیشتر شده است. همان‌گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود با افزایش نسبت وزنی استیک اسید به PVA، شب منحنی کاهش می‌یابد. این مسئله نشان می‌دهد که توانایی استیک اسید برای بهبود ساختار غشا و افزایش کارایی آن محدودیت دارد. از نظر خواص مکانیکی وجود استیک اسید اثر زیادی بر مقاومت مکانیکی غشا ندارد، ولی میزان تورم غشا در حالت تر در مقایسه با حالت خشک زیاد است. از بررسی شکل‌شناسی غشاهای ساخته شده (شکل‌های ۵ و ۶) می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش استیک اسید حفره‌های تشکیل شده بزرگ‌تر و تراکم لایه زیرین غشا کمتر شده است.

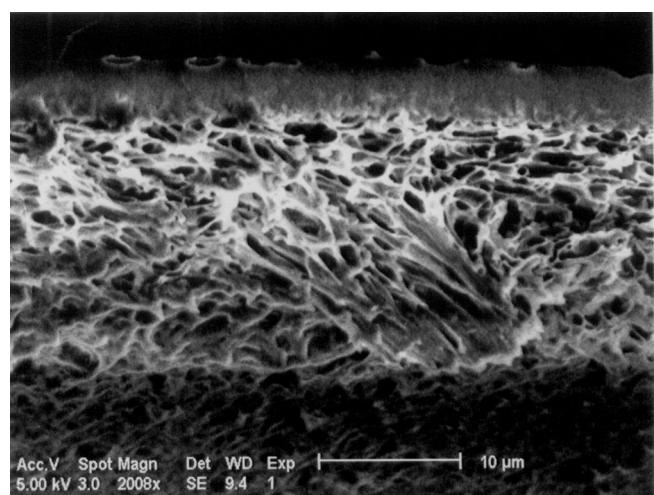
### اثر PEG بر شکل‌شناسی و عملکرد غشای PVA

با توجه به شکل ۴ می‌توان دریافت که افزایش غلظت PEG باعث کاهش بیشتر ناخالصیها در خون و بهبود عملکرد غشا شده است و به عبارتی نفوذپذیری غشا و در نتیجه سرعت عمل دیالیز بیشتر شده است.

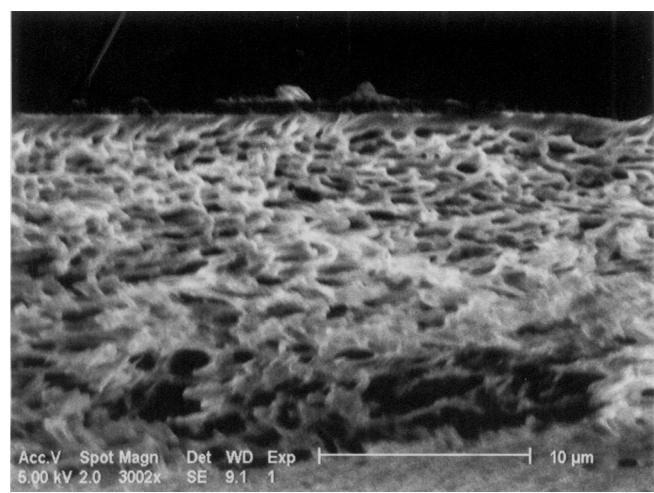
از نظر خواص مکانیکی، وجود PEG به عنوان نرم‌کننده باعث افزایش مقاومت مکانیکی غشا در مقابل اعمال نیروهای پارگی و کششی شده، ولی مقدار جمع شدگی غشا در حمام انعقاد زیاد شده است.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵- عکس‌های SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ از سطح مقطع غشاهای مقادیر مختلفی از استیک اسید : (الف) ۱۰/۵ درصد (AM-۱)، (ب) ۲۱ درصد (AM-۲) و (ج) ۴۲ درصد (AM-۳).

از بررسی شکل‌شناسی غشاهاي P (بدون افزایش PEG)، ۱-P (با افزایش ۸/۵ درصد PEG) و ۲-P (با افزایش ۱۲/۷۵ درصد PEG) نتایج زیر حاصل می‌گردد (شکلهای ۷ و ۸):

- وجود PEG به عنوان افزودنی باعث تغییر شکل‌شناسی غشاي PVA شده و منجر به کاهش ضخامت و تراکم پوسته و افزایش ضخامت، تخلخل و اندازه حفره‌ها در لایه زیرین غشاهاي ۱-P و ۲-P نسبت به غشا P شده است.

- افزایش غلظت PEG باعث کاهش ضخامت و تراکم پوسته و افزایش تخلخل لایه زیرین شده است.

- بررسی بعمل آمده از سطح پوسته غشاهاي ۱-P و ۲-P با دستگاه SEM تا بزرگنمایی ۴۰۰۰ نشان می‌دهد که سطح کاملاً صاف و بدون حفره است.

#### مقایسه اثر استیک اسید و PEG بر عملکرد غشا

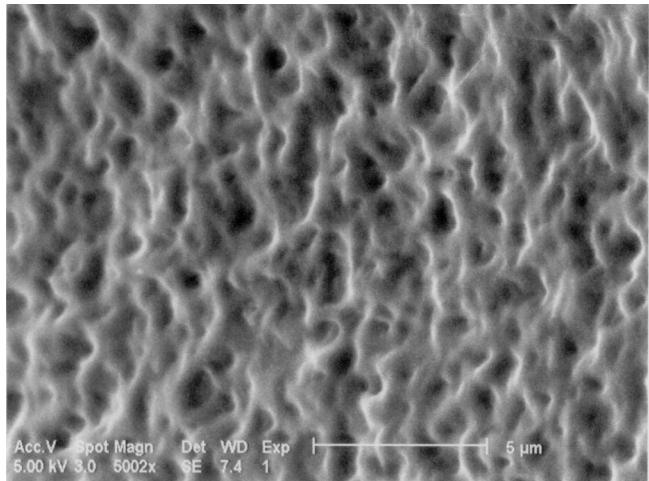
از مقایسه عملکرد غشاها در شکلهای ۳ و ۴ می‌توان دریافت که استیک اسید در بهبود عملکرد و افزایش نفوذپذیری غشا و سرعت عمل دیالیز از PEG بهتر بوده است. علاوه بر این استیک اسید به هر نسبتی در محلول PVA و امکان ساخت غشا با هر غلظتی از استیک اسید وجود دارد. ولی حلایت PEG در محلول PVA محدود است و به غلظت و درجه پلیمر شدن PVA و وزن مولکولی PEG بستگی دارد و هرچه این پارامترها بیشتر شود میزان حلایت PEG نیز کمتر می‌شود. از نظر خواص مکانیکی اثر PEG نسبت به استیک اسید در بهبود مقاومت مکانیکی غشا در برابر نیروی پارگی و کششی مشهودتر است.

بررسی شکل‌شناسی غشاهاي ۱-AM با ۱۰/۵ درصد استیک اسید و ۱-P با ۸/۵ درصد PEG نیز نشان می‌دهد که اثر استیک اسید نسبت به PEG در کاهش ضخامت پوسته، افزایش تخلخل و اندازه حفره و ضخامت لایه زیرین بیشتر است.

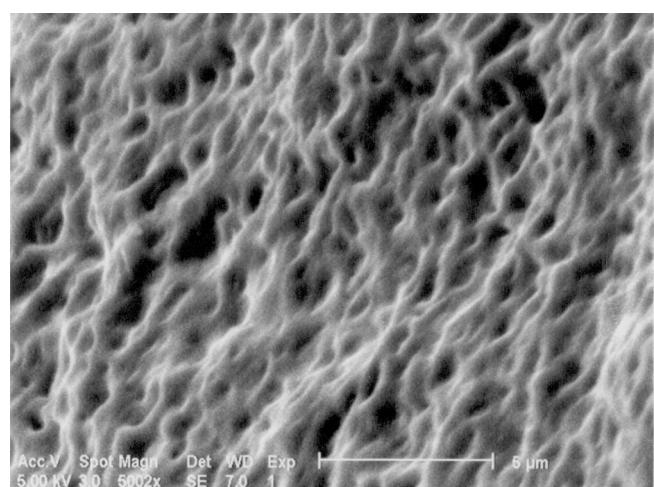
#### mekanisem تشکیل غشا

پوسته و لایه زیرین غشا بی تقارن دارای دو مکانیسم تشکیل متفاوت و در نتیجه دو شکل‌شناسی مختلف است. به منظور درک بهتر مکانیسم تشکیل غشا بی تقارن، مکانیسم تشکیل دو لایه به صورت جداگانه تجزیه و تحلیل می‌شود.

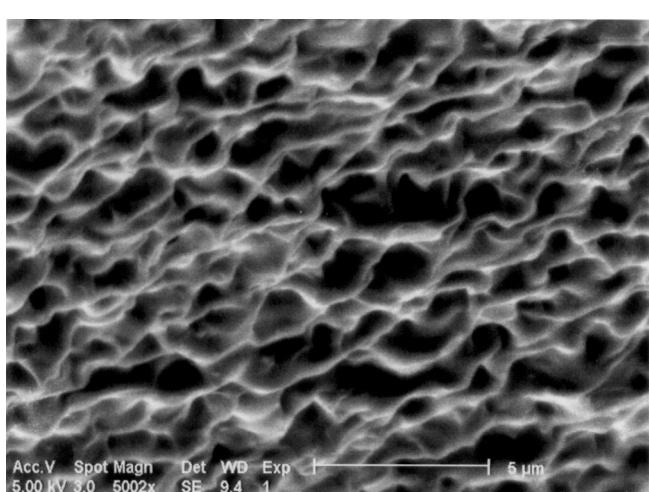
براساس مشاهدات انجام شده قبلی (شکل ۱)، غشا PVA بدون هر نوع افزودنی دارای یک لایه پوسته ضخیم و متراکم و یک لایه زیرین نازک و با تخلخل بسیار کم است. دلیل این امر آن است که هنگامی محلول PVA در حمام انعقاد غوطه ور می‌شود، ابتدا لایه پوسته در فصل مشترک محلول پلیمر - حمام انعقاد (در اثر رسوب PVA در حمام انعقاد) تشکیل می‌شود. آب موجود در محلول پلیمر در فصل مشترک



(الف)

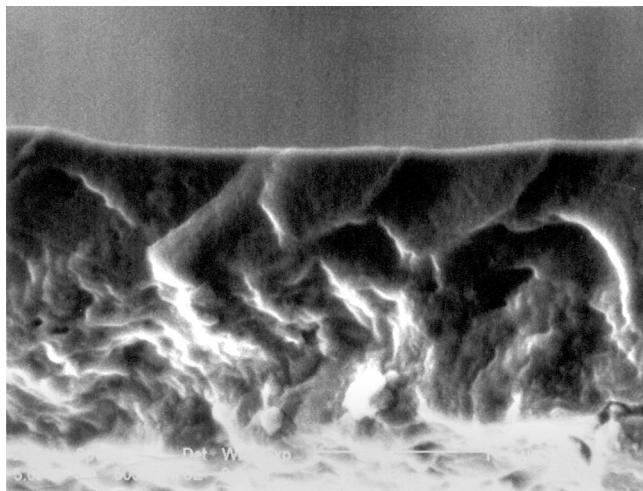


(ب)



(ج)

شکل ۶- عکس‌های SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰ از سطح زیرین غشاها با مقادیر مختلفی از استیک اسید : (الف) ۱۰/۵ درصد (۱-AM)، (ب) ۲۱ درصد (۲-AM) و (ج) ۴۲ درصد (۳-AM).



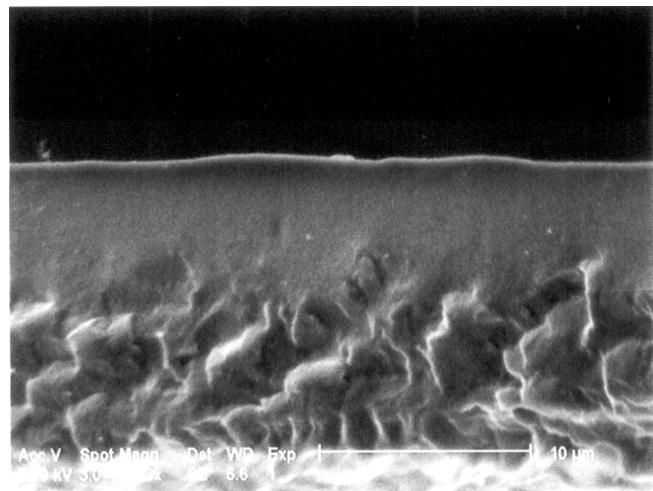
(ب)

شکل ۷- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۳۰۰۰ از سطح مقطع غشاها با مقادیر مختلفی از PEG: (الف) ۸/۵ درصد (P-۱) و (ب) ۱۲/۷۵ درصد (P-۲).

این گونه است که وجود این افزودنیها باعث کاهش غلظت PVA در محلول پلیمر و در نتیجه در فصل مشترک آن و حمام انعقاد می‌شود. بنابراین، سرعت رسوبگیری کاهش می‌یابد و در اثر آن ضخامت و تراکم پوسته کاهش پیدا می‌کند. به عبارت دیگر، مقاومت در برابر ورود جریان نفوذی از حمام انعقاد به درون محلول پلیمر، (لایه زیرین) کمتر می‌شود. اثر مهمتر وجود استیک اسید و PEG افزایش سرعت جریان ورودی از حمام انعقاد به درون محلول پلیمر در اثر افزایش غلظت یونهای موجود در محلول پلیمر و تلاش برای رسیدن به حالت تعادل الکتروستاتیکی است [۸].

#### مقایسه اثر استیک اسید و PEG بر شکل‌شناسی غشا

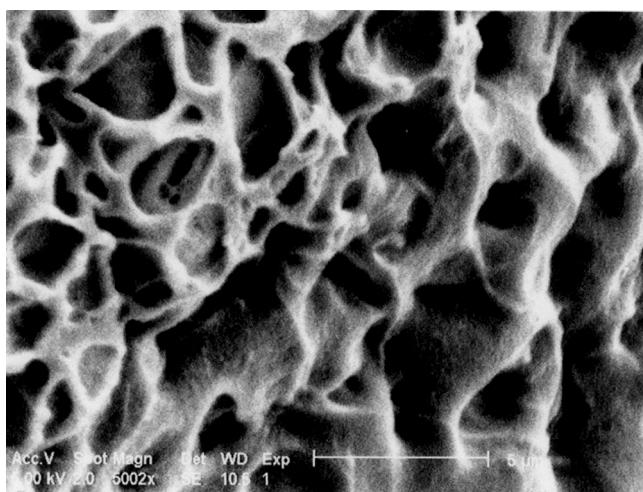
افزودن استیک اسید و PEG باعث افزایش غلظت یونها در محلول پلیمر می‌شود، ولی قدرت یون شدن استیک اسید از PEG بیشتر و وزن



(الف)

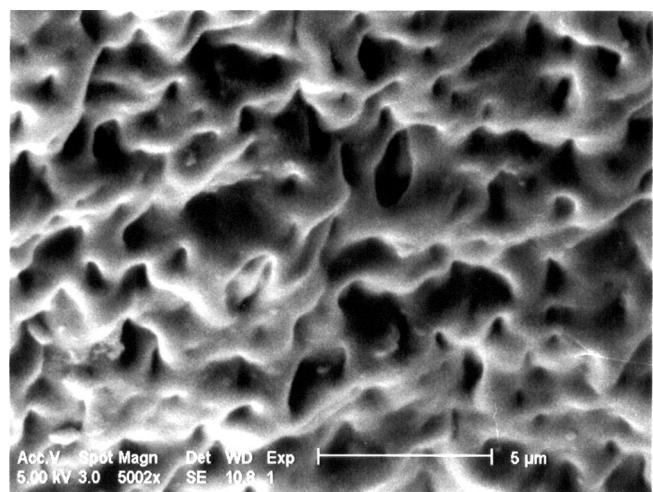
آن با حمام انعقاد تحت تأثیر غلظت زیاد یونهای حاصل از یون شدن نمک سدیم سولفات و سود در حمام انعقاد، بسرعت از محلول پلیمر خارج شده و وارد حمام می‌شود (آبگیری از پوسته). این امر باعث از دیدار غلظت موضعی پلیمر و افزایش گرانروی آن در فصل مشترک (پوسته) می‌شود. بدین ترتیب افزایش غلظت پلیمر در فصل مشترک منجر به خروج سریع آب و در نتیجه تشکیل یک پوسته ضخیم و متراکم می‌گردد.

از طرف دیگر، یک جریان نفوذی از حمام انعقاد به درون محلول پلیمر پس از تشکیل پوسته بوجود می‌آید که باعث ایجاد حفره در لایه زیرین در اثر جدایی فاز می‌شود، اما چون سرعت جریان خروجی آب از محلول پلیمر به حمام انعقاد بیشتر از سرعت جریان ورودی به آن از حمام انعقاد است، ضخامت و تراکم پوسته بیشتر از لایه زیرین است. نحوه اثر استیک اسید و PEG بر تشکیل غشای بی‌تقارن PVA به



(ب)

شکل ۸- عکسهای SEM با بزرگنمایی ۵۰۰۰ از سطح زیرین غشاها با مقادیر مختلفی از PEG: (الف) ۸/۵ درصد (P-۱) و (ب) ۱۲/۷۵ درصد (P-۲).



(الف)

عملکرد و شکل‌شناسی غشا PVA را تغییر دهد. برای توصیف نحوه اثر این افزودنیها بر مکانیسم غشا تمایل متقابل محلول پلیمر و حمام انعقاد برای رسیدن به حالت تعادل الکترواستاتیکی و جریانهای ورودی و خروجی به محلول پلیمر مطرح می‌شوند.

افزودن استیک اسید و PEG به محلول پلیمر PVA باعث افزایش سرعت جريان ورودی از حمام انعقاد به درون محلول پلیمر و افزایش سرعت جدایی فاز می‌شود. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که با کنترل غلظت استیک اسید یا PEG می‌توان ساختار غشای PVA را برای کاربردهای مختلف تغییر داد.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت شورای پژوهش‌های علمی کشور در اجرای این طرح ملی قدردانی می‌شود.

### نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که افزودن استیک اسید و PEG می‌تواند

### مراجع

- Loeb S. and Sourirajan S., Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane , *Adv. Chem. Ser.*; **38**, 117 - 139, 1963.
- Mulder M.; *Basic Principles of Membrane Technology*; Kluwer Dordrecht , 1991.
- Paul W. and Sharma C.P.; Polyacrylonitrile-Reinforced Polyvinyl Alcohol Membranes: Mechanical and Dialysis Performance , *J. Appl. Polym. Sci.*; **57**, 1447-1457, 1995.
- Kesting R.E.; *Synthetic Polymeric Membranes*; Wiley, New York, 1985.
- Chuang W.Y. and Young T.H., The Effect of Acetic Acid on the Structure and Filtration Properties of Polyvinyl Alcohol Membranes , *J. Membr. Sci.*; **172**, 241-251, 2000.
- Kensaku K., Polyvinyl Alcohol-Based Hollow Fiber Membrane and Process for Producing the Same , *US Pat. 5,976,433*; 1999.
- Sakurada I.; *Polyvinyl Alcohol Fibers*; Marcel Dekker, New York, 1985.
- Young T.H. and Chen L.W., A Two Step Mechanism of Diffusion-Controlled Ethylene Vinyl Alcohol Membrane Formation , *J. Membr. Sci.*; **57**, 69-81, 1991.