

Fabrication of Polyethersulfone-Based Symmetric Membrane by Applying Pause Stage in Coagulation

Mohammad Vahedi¹, Jalal Barzin^{1*}, and Mojegan Kowsari²

1. Department of Biomaterials, Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Department of Biotechnology, Agriculture Biotechnology Researches Institute of Iran, P.O. Box: 31535-1897, Karaj, Iran

Received: 2 March 2015, accepted: 20 June 2015

ABSTRACT

Phase inversion is a common method for preparation of polymeric membranes. It is noticeable that most of the membranes prepared by this method have an asymmetrical structure. In this type of membranes, separation of particles occurs only by top dense layer in a high operating pressure. On the other hand, the separation process using symmetric membranes containing surface pores occurs on the top surface and in the depth of the membrane at lower operating pressure. In this research, preparation of polyethersulfone-based membranes was performed through the phase inversion method by dimethylacetamide as a solvent and water as the non-solvent. Changing the coagulation conditions by applying one pause stage in an environment with the precise control of temperature and humidity, along with using polyvinylpyrrolidone as a hydrophilic additive, were attempted in order to control the porosity and structural changes of the membrane. Scanning electron microscopy (SEM) images, bubble point test, porosity, and mean pore radius measurements were used to study the structure of the prepared membranes. The performance of the membranes was evaluated by pure water permeation test and elimination of bacteria from cell culture medium. The results obtained illustrate that the implemented method is capable of preparation of membranes with symmetrical structure and pore diameter less than 0.4 μm featuring acceptable pure water flux and bacteria removalability. It was also observed that increase in the concentration of polyvinylpyrrolidone additive leads to an increase in porosity, permeation and pore size of the membrane samples. On the other hand, the tensile strength and elongation-at-break of the membrane samples were reduced upon increasing in polyvinylpyrrolidone concentration.

Keywords:

membrane,
polyethersulfone,
symmetrical structure,
phase inversion,
two-stage coagulation

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: j.barzin@ippi.ac.ir

ساخت غشای متقارن برپایه پلی اترسولفون با استفاده از اعمال مرحله توقف در انعقاد

محمد واحدی^۱، جلال برزین^{۱*}، مژگان کوثری^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه پلیمرهای زیست‌سازگار،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- کرج، پژوهشکده بیوتکنولوژی کشاورزی ایران، گروه بیوتکنولوژی، صندوق پستی ۱۸۹۷-۳۱۵۳۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۳۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۵،
صفحه ۴۳۶-۴۲۱، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

وارونگی فازی، روشی متداول برای ساخت غشاهای پلیمری است و اغلب غشاهای ساخته شده به این روش، ساختار نامتقارن دارند. جداسازی ذرات در این نوع غشاها با لایه متراکم سطحی و در فشار عملکردی زیاد انجام می‌شود. از سوی دیگر، در غشاهای متقارن دارای حفره‌های سطحی، جداسازی افزون بر سطح، در عمق غشا و فشار عملکردی کمتر انجام می‌شود. در پژوهش حاضر، ساخت غشاها برپایه پلی اترسولفون با استفاده از حلال دی‌متیل استامید و ضدحلال آب به روش وارونگی فازی انجام شد. برای کنترل تخلخل و تغییر ساختار غشا از افزودنی آبدوست پلی‌وینیل‌پیرولیدون و نیز تغییر شرایط انعقاد، با اعمال یک مرحله توقف در محیطی با کنترل دقیق دما و رطوبت استفاده شد. برای بررسی ساختار غشاهای تهیه شده، تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی پویشی، آزمون‌های نقطه حباب، تعیین تخلخل و تعیین شعاع متوسط حفره‌ها به کار گرفته شد. همچنین، عملکرد غشاها با استفاده از محاسبه تراوایی آب خالص و انجام آزمون حذف باکتری از محیط کشت سلول ارزیابی شد. نتایج حاصل نشان داد، با استفاده از روش انعقاد اجرا شده در این پژوهش، می‌توان به غشاهایی با ساختار متقارن، حفره‌هایی با قطر کمتر از $0.4 \mu\text{m}$ ، تراوایی مناسب آب خالص و قابلیت حذف باکتری دست یافت. همچنین مشاهده شد، افزایش غلظت افزودنی پلی‌وینیل‌پیرولیدون موجب افزایش تخلخل، تراوایی و اندازه حفره‌های نمونه‌های غشایی می‌شود. از سوی دیگر، استحکام کششی و نیز ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های غشایی با افزایش غلظت افزودنی پلی‌وینیل‌پیرولیدون کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی

غشا،
پلی اترسولفون،
ساختار متقارن،
وارونگی فازی،
انعقاد دومرحله‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
j.barzin@ippi.ac.ir

مقدمه

فرایندهای متداول جداسازی معمولاً پرهزینه و انرژی‌بر بوده و در برخی شرایط موجب بروز مشکلات زیست‌محیطی می‌شوند. در فرایندهای غشایی، جداسازی معمولاً بدون تغییر فاز در خوراک و محصول انجام می‌شود و بدون صرف انرژی زیاد، محدوده گسترده‌ای از جنس و ابعاد ذرات قابل جداسازی هستند [۳-۱]. غشاهای استفاده شده در صنعت از مواد مختلف و با ساختارهای گوناگون تهیه می‌شوند که در این میان، پلیمرها از مهم‌ترین مواد برای ساخت غشاها به‌شمار می‌آیند. غشاهای ساخته شده از پلیمرهایی چون سلولوز استات، پلی‌آکریلونیتریل، پلی‌آمید، پلی‌وینیل الکل، تفلون، پلی‌سولفون و پلی‌اترسولفون به‌طور گسترده در تصفیه آب، صنایع لبنی، فرایندهای پتروشیمیایی، پیل‌های سوختی و انواع کاربردهای پزشکی استفاده شده‌اند [۱۰-۴].

پلی‌اترسولفون (PES) از مهم‌ترین مواد پلیمری است که به دلیل داشتن خواص مطلوبی از قبیل مقاومت اکسایشی، گرمایی و آبکافتی و نیز خواص مکانیکی مناسب، به‌تنهایی یا با استفاده از افزودنی‌های متداولی همچون پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) به‌طور گسترده در انواع فرایندهای جداسازی غشایی در پزشکی و صنعت استفاده شده است [۱۶-۱۱]. غشاهای پلیمری به‌طور کلی از دو ساختار اصلی پیروی می‌کنند. غشایی که اندازه و ساختار حفره‌ها در عمق آن، از یک سمت به سمت دیگر تغییر شایان توجهی نکند، متقارن و غشایی که اندازه و ساختار حفره‌ها در آن از یک سمت غشا به سمت دیگر تغییر یابد، غشای نامتقارن نامیده می‌شود. غشاهای نامتقارن شامل یک لایه نازک چندمیکرونی به نام پوسته و یک لایه متخلخل با ضخامت بیشتر به‌عنوان پایه هستند [۱۷].

از فرایندهای مهمی که در شکل‌دهی غشاهای پلیمری به‌طور گسترده استفاده می‌شود، انعقاد محلول‌های پلیمری طی پدیده وارونگی فاز است [۱۸]. انعقاد عبارت از جامدشدن محلول پلیمری در اثر حذف حلال و شکل‌گیری ریزساختارهای ویژه است. حلال موجود در محلول پلیمری به روش‌های مختلفی قابل خروج از محلول است که تغییر دما، تبخیر حلال یا افزودن ضدحلال به محلول پلیمری از این قبیل است. اما آنچه اینجا از فرایند انعقاد مدنظر است، فرایندی است که در آن محلول پلیمری درون حمام انعقاد در مجاورت ضدحلال قرار گرفته و در پی آن با جابه‌جایی حلال و ضدحلال، پلیمر ته‌نشین می‌شود. سهولت شکل‌دهی به محلول پلیمری، نیاز نداشتن به تجهیزات گران‌قیمت و تهیه منحصر به‌فرد برخی محصولات از عواملی است که شکل‌دهی غشاهای پلیمری به روش انعقاد را توسعه داده است [۱۹].

برای دستیابی به انواع ساختارهای غشاهای پلیمری با کاربردهای مختلف، در فرایند ساخت و انعقاد محلول پلیمری، عوامل مؤثری وجود دارد که با تغییر و کنترل هدفمند هر یک از آنها می‌توان متناسب با کاربرد مدنظر به ساختارهای مشخصی دست یافت. از این عوامل می‌توان به غلظت پلیمر پایه و نیز نوع و غلظت افزودنی استفاده شده در محلول پلیمری، دما و محتویات حمام انعقاد اشاره کرد. Stropnik و همکاران [۲۰، ۲۱] مطالعات جامع و گسترده‌ای را روی ساختار و شکل‌شناسی غشا تشکیل شده با فرایند وارونگی فاز انجام داده‌اند. آن‌ها در گزارش‌هایی ساختارهای غشایی چون پلی‌سولفون، سلولوز استات، پلی‌پورتان و پلی‌متیل‌متاکریلات را معرفی کرده و اثر غلظت پلیمر و ضخامت فیلم پلیمری را بر نحوه تشکیل حفره‌ها بررسی کردند.

سلجوقی و همکاران [۲۲] غشای نامتقارن بر پایه سلولوز استات (CA) (وزن مولکولی ۵۲۰۰۰ g/mol) را به روش وارونگی فاز با استفاده از حلال NMP، ضدحلال آب و افزودنی PVP با وزن مولکولی ۱۵۰۰۰ g/mol تهیه کرده و پس از بررسی شکل‌شناسی غشا، اثر تغییر دمای حمام انعقاد و غلظت افزودنی را بر ساختار آن بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، افزایش غلظت PVP از ۰ تا ۳٪ موجب افزایش حفره‌های سطح مقطع غشا و نیز تراوایی آب خالص می‌شود و افزایش بیشتر PVP از ۳٪ تا ۶٪ موجب کاهش حفره‌های سطح مقطع غشا و در پی آن تراوایی آب خالص می‌شود. آن‌ها در کار دیگری [۲۳] از PEG با وزن مولکولی ۴۰۰ Da به‌عنوان افزودنی استفاده کرده و ساختارهای به‌دست آمده را بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزایش غلظت PEG از ۰ تا ۱۰٪ موجب تشکیل حفره‌های بیشتر در لایه زیری غشا شده و این موضوع تراوایی آب خالص را افزایش می‌دهد.

Ahmed و همکاران [۲۴] برای ساخت غشای نامتقارن PES از ترکیب حلال‌های DMF و استون استفاده کردند. بدین منظور از روش‌های وارونگی فاز و ضدحلال آب بهره بردند. همچنین، آن‌ها از لیتیم کلرید (LiCl) به‌عنوان افزودنی استفاده کردند که این موضوع قابلیت تراوایی آب خالص از غشا را افزایش داد.

برزین و همکاران [۱۱-۱۳] اثر غلظت پلیمر و افزودنی PVP و نیز تغییر شرایط حمام انعقاد را بر شکل‌شناسی و کارایی غشا با کاربرد همودیالیز بررسی کردند. آن‌ها تراوایی اوره، اوریک اسید و کراتینین از غشا را بررسی کرده و غلظت این سموم را به روش‌های استاندارد در آزمایشگاه تشخیص پزشکی معین کردند. همچنین مشاهده کردند، با افزایش غلظت PES، ساختار کانال‌مانند در مقطع غشا به ساختار انگشت‌مانند تبدیل می‌شود. با افزایش بیشتر غلظت PES،

تجربی

مواد

پلی اترسولفون (PES) با وزن مولکولی 58000 g/mol محصول شرکت BASF آلمان به عنوان پلیمر پایه برای ساخت غشا استفاده شد. پلی وینیل پیرولیدون PVP K17 ساخت شرکت ره آورد تأمین ایران به عنوان افزودنی، حلال دی متیل استامید (DMAC) با خلوص $99/5\%$ از شرکت DaeJung کره به عنوان حلال و آب مقطر به عنوان ضدحلال استفاده شد.

دستگاهها

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، مدل VEGA 3 SBH\ TESCAN, Brno ساخت جمهوری چک برای تصویربرداری از سطح مقطع و سطح نمونه‌ها استفاده شد. دو مجموعه دست‌ساز برای اندازه‌گیری تراوایی، انجام آزمون حذف باکتری و نیز تعیین فشار نقطه حباب و دستگاه آزمون کشش سنتام مدل STM-20 ساخت ایران برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها به کار گرفته شد.

روش‌ها

ساخت غشا

غشاهای استفاده شده در این پژوهش به روش ریخته‌گری محلول‌های پلیمری و روش وارونگی فازی تهیه شدند. بدین منظور، ابتدا محلول‌های پلیمری با غلظت‌های وزنی ۱۲ و 15% از پلیمر PES و در مرحله وجود افزودنی با غلظت‌های ۵، $7/5\%$ و $12/5\%$ از PVP K17، در حلال DMAc تهیه شده و به مدت ۲۴ h روی همزن مغناطیسی قرار داده شدند. سپس، محلول‌های آماده شده برای حباب‌زدایی به مدت ۳ h در گرم‌خانه خلأ قرار داده شدند تا وجود حباب در محلول ریخته‌گری باعث سوراخ‌دار شدن و ایجاد ضایعه در غشا نشود. پس از تهیه محلولی همگن، شفاف و بدون حباب از پلیمر، لایه‌ای یکنواخت و نازک از فیلم پلیمری با ضخامت $150 \mu\text{m}$ روی صفحه‌های شیشه‌ای کاملاً مسطح به وسیله فیلم‌کش دستی از جنس استیل مدل Bird wide ساخت انگلستان تهیه شد.

پس از شکل‌دهی محلول پلیمری روی سطح شیشه به شکل فیلمی نازک و یکنواخت، از دو روش برای جامد کردن و ساخت غشا استفاده شد. بخشی از فیلم‌های پلیمری ریخته‌گری شده، به‌طور مستقیم و بدون تأخیر زمانی، در حمام انعقاد حاوی ضدحلال آب مقطر قرار گرفتند. مجموعه دیگری از فیلم‌های پلیمری، پیش از ورود به حمام انعقاد، به مدت معین ۵، ۱۰ و 20 min در محیطی با شرایط

اندازه و تعداد حفره‌های انگشت‌مانند در غشا کاهش یافته و موجب ایجاد ساختار اسفنج‌مانند بیشتری می‌شود. افزون بر این، استفاده از افزودنی PVP، موجب افزایش اندازه و تعداد حفره‌های کانال‌مانند و انگشت‌مانند شده و نیز آبدوستی غشا شد. این موضوع به افزایش سرعت تبادل حلال و ضدحلال به دلیل وجود PVP نسبت داده شد. همچنین اشاره شد، PVP به‌عنوان پلیمر حفره‌زای انحلال‌پذیر در آب به شکل‌گیری غشاهایی با منافذ کانال‌مانند و انگشت‌مانند بیشتر و بزرگ‌تر منجر می‌شود. با افزایش بیشتر PVP ساختار غشا از حالت کانال‌مانند به انگشت‌مانند تغییر یافت و در ادامه به افزایش وجود ساختار اسفنجی منجر شد. این موضوع به افزایش گرانیوی محلول پلیمری نسبت داده شد که موجب کاهش سرعت تبادل حلال و ضدحلال می‌شود.

Reverchon و همکاران [۲۵] برای تولید غشا از CA در حلال استون، به روش مشابهی کار کرده و در آن از CO_2 ابربحرانی به‌عنوان ضدحلال استفاده کردند. سپس اثر غلظت پلیمر، فشار و دمای CO_2 ابربحرانی را روی شکل‌شناسی غشاهای حاصل تحلیل و بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند، چگالی بیشتر CO_2 که با افزایش فشار یا کاهش دما ایجاد می‌شود، همراه با غلظت کم CA، فرایند وارونگی فازی را تسریع کرده و اندازه حفره‌های غشا را افزایش می‌دهد.

Temtem و همکاران [۲۶] غشای متقارن بر پایه پلی سولفون (PS) را با به‌کارگیری روش وارونگی فازی با استفاده از حلال‌های مختلف و گاز CO_2 به عنوان ضدحلال تهیه کردند که از نظر تجهیزات لازم در مقایسه با روش به‌کار رفته در پژوهش حاضر، پرهزینه و دشوار است. آن‌ها در بررسی اثر نوع حلال بر ساختار غشا مشاهده کردند، تراوایی آب خالص با افزایش اندازه مولکولی حلال، افزایش می‌یابد. Li و همکاران [۲۷، ۲۸] با استفاده از افزودنی PEG به روش مشابه استفاده شده در پژوهش حاضر، یعنی تلفیق جدایی فاز با بخار ضدحلال و سپس غوطه‌وری در ضدحلال در فاز مایع، موفق به تهیه غشای پلی اترسولفونی با ساختار متقارن شدند. آن‌ها مشاهده کردند، با افزایش غلظت این افزودنی، تراوایی آب خالص و نیز اندازه حفره‌ها در غشاهای ساخته شده، افزایش یافته است.

در پژوهش حاضر هدف، پیش‌بینی اثر پارامترهای مختلف فرایندی بر تغییر ساختار غشای نهایی یا به عبارت دیگر مهندسی ساختار غشاست که در آن بتوان از روشی نه‌چندان پیچیده به ساخت غشایی تک‌لایه با ساختار متقارن بر پایه PES دست یافت تا با آن غشا بتوان ذراتی همچون باکتری را از محیط کشت سلول جداسازی کرد. برای دستیابی به این هدف، با استفاده از محلول‌های پلیمری بر پایه PES و DMAc و تعبیه یک مرحله توقف قابل کنترل پیش از انعقاد نهایی غشا، انواع ساختارهای غشا از نامتقارن تا متقارن حاصل شد.

تعیین فشار نقطه حباب

آزمون نقطه حباب برای اندازه‌گیری قطر بزرگ‌ترین حفره موجود در غشا، به‌کار گرفته شد. در این آزمون رابطه قطر حفره (r) و فشار نقطه حباب (ΔP) طبق معادله (۲) تعریف می‌شود:

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (2)$$

در این معادله، γ کشش سطحی مایع آزمون و θ زاویه تماس مایع آزمون و سطح جامد است [۳۰]. در این پژوهش، از آب مقطر به‌عنوان مایع آزمون استفاده شد. برای انجام آزمون، از مجموعه‌ای دست‌ساز مطابق با طرح موجود در شکل ۱ استفاده شده است. این آزمون روی سه قطعه از هر نمونه انجام و میانگین نتایج گزارش شد.

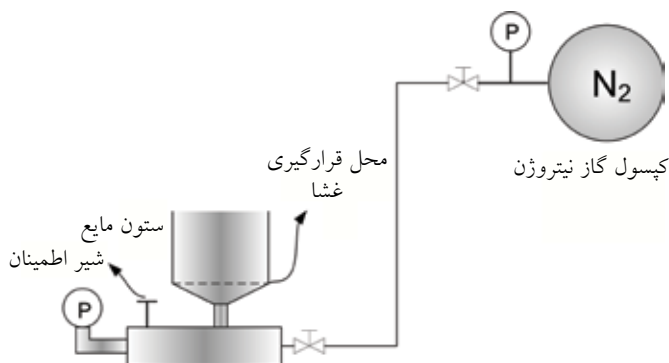
همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، جریان گاز نیتروژن به مخزن نگهداری غشا متصل شده و با افزایش تدریجی فشار، گاز از سطح زیری بر غشا اعمال می‌شود. این افزایش تدریجی فشار تا زمانی ادامه می‌یابد که اولین جریان حباب پایدار، درون ستون مایع روی غشا مشاهده شود. در این حالت، فشار گاز نیتروژن ثبت شده، به‌عنوان فشار نقطه حباب در نظر گرفته می‌شود. با جایگزینی این فشار در معادله (۲)، قطر بزرگ‌ترین حفره موجود در غشا محاسبه می‌شود.

تعیین شعاع متوسط حفره‌ها

شعاع متوسط حفره‌ها به روش سرعت فیلترکردن اندازه‌گیری شد. در این روش شعاع متوسط حفره‌ها (r_m) طبق معادله Guerout-Elford-Ferry (معادله ۳) محاسبه شد:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8\eta l Q}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (3)$$

در این معادله، η گرانیوی آب (8.9×10^{-4} Pa.s)، ε تخلخل غشا، l ضخامت غشا (m)، ΔP فشار عملکردی آزمون و Q/A شار آب



شکل ۱- نمای کلی مجموعه آزمون نقطه حباب.

دمایی و رطوبتی کنترل شده قرار گرفته و پس از طی شدن این زمان ماند، وارد حمام انعقاد شدند. این موضوع با هدف تعیین و کنترل ساختار شکل‌شناسی غشاها انجام شد. پس از اتمام فرایند انعقاد و تشکیل غشاهای جامد صفحه‌ای پلیمری، این غشاها به محیط دیگری حاوی آب مقطر منتقل شده و پس از ۲۴ h از آن خارج و با هدف خشک‌کردن نمونه‌ها، هر یک به مدت ۲۴ h میان دو کاغذ صافی نگهداری شدند [۲۹].

بررسی شکل‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

برای بررسی ساختار غشاهای ساخته شده، از روش تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. برای انجام این آزمون، بخشی از غشاهای ساخته شده، درون ظرفی حاوی نیتروژن مایع قرار گرفت، پس از گذشت مدت زمانی معین با استفاده از دو انبرک، غشاهای مدنظر درون نیتروژن مایع شکسته شده و سطح مقطع بدون نقص آن حاصل شد. سپس، سطح مقطع غشاها روی نگه‌دارنده‌های ویژه دستگاه قرار گرفت و پس از پوشش‌دهی طلا، تصویربرداری از سطح مقطع انجام شد. برای بررسی سطح نمونه‌ها، پس از قراردادن بخشی از سطح غشا روی نگه‌دارنده‌های دستگاه و پوشش‌دهی طلا، تصویربرداری از سطح به‌طور مجزا انجام شد.

تعیین تخلخل

اندازه‌گیری تخلخل به روش وزن‌سنجی و با استفاده از معادله (۱) انجام شد:

$$\varepsilon = \frac{m_1 - m_2}{\rho_w \times A \times l} \quad (1)$$

در این معادله، m_1 وزن غشا در حالت مرطوب (g)، m_2 وزن غشا در حالت خشک (g)، ρ_w چگالی آب (0.998 gcm^{-3})، A سطح مؤثر غشا (m^2) و l ضخامت غشاست (m) [۲۷]. برای انجام این آزمون، از نمونه‌های غشایی قطعاتی با ابعاد $1 \times 1 \text{ cm}^2$ بریده شده و به کمک ترازوی رقمی با دقت 0.0001 g وزن هر قطعه در حالت خشک اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد، قطعات مزبور به مدت سه روز در آب مقطر قرار داده شدند. پس از طی این مدت، نمونه‌ها کاملاً در آب غوطه‌ور شده و رنگ آن‌ها از سفید مات به حالت نیمه‌شفاف درآمد. سپس، نمونه‌های مرطوب از آب خارج شده و با کاغذ صافی، به آرامی آب روی سطح و پشت آن‌ها خشک و به کمک ترازو وزن مرطوب هر قطعه اندازه‌گیری شد. این آزمون روی سه قطعه از هر نمونه انجام و میانگین نتایج گزارش شد.

در دمای 121°C و فشار $1/2\text{ bar}$ به مدت 20 min سترون شد. سپس، 100 cm^3 از محیط کشت سلول آلوده به باکتری در ستون مایع ریخته و با اعمال فشار گاز نیتروژن، فرایند فیلتر کردن انجام شد. محصول فرایند در محفظه‌های سترون جمع‌آوری شد. در مرحله بعد، محفظه‌های سترون به مدت 48 h به انکوباتور با دمای 37°C انتقال یافت. مقدار 5 cm^3 از محیط کشت آلوده به باکتری، بدون فیلتر کردن به‌عنوان کنترل مثبت آزمون و مقدار 5 cm^3 از محیط کشت آلوده به باکتری پس از فیلتر کردن با استفاده از فیلتر تجاری به‌عنوان کنترل منفی آزمون در نظر گرفته شد و همراه سایر نمونه‌ها به انکوباتور انتقال یافتند. وجود و رشد باکتری در محیط کشت‌های فیلتر شده پس از مدت 48 h ، به شکل تغییر رنگ ظاهری نمایان می‌شود. برای مشاهده و ثبت تغییر یا تغییر نکردن رنگ آنها از عکس‌برداری با دوربین رقمی استفاده شد.

نتایج و بحث

تصاویر SEM غشاهای ۱۲ و ۱۵٪ وزنی از PES که به روش انعقاد بدون تأخیر تهیه شدند، در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر سطح مقطع غشاها در شکل ۳ مشاهده می‌شود، ساختار غشاهای به‌دست آمده نامتقارن بوده که دارای لایه‌ای نازک و فشرده در سطح و بخشی متخلخل در بخش زیری آن است. بخش متخلخل زیری حفره‌های کانال‌مانند دارد که از زیر لایه سطحی تراکم تا انتهای غشا ادامه یافته است. این ساختار به سبب جابه‌جایی سریع حلال و ضدحلال و به‌عبارت دیگر وارونگی فازی سریع به دلیل غوطه‌وری مستقیم فیلم پلیمری در ضدحلال ایجاد شده است [۱۲]. از مقایسه تصاویر سطح مقطع در شکل‌های ۳-الف و ۳-ب مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت پلیمر، دیواره کانال‌های ایجاد شده ضخیم‌تر و نیز عمق حفره‌ها و کانال‌ها کوتاه‌تر شده است. همچنین با افزایش غلظت پلیمر، فضای اسفنج‌مانند بیشتری در مقطع غشا مشاهده می‌شود (شکل ۳-ب). علت این موضوع آن است که افزایش غلظت محلول پلیمری از ۱۲٪ به ۱۵٪ باعث کند شدن سرعت جابه‌جایی حلال و ضدحلال در حمام انعقاد شده که حاصل آن ایجاد کانال‌های کوتاه‌تر و دیواره‌های ضخیم‌تر و اسفنجی‌تر است [۱۲]. از آنجا که ساختار غشاهای به‌دست آمده نامتقارن و دارای لایه سطحی نازک و فشرده است، همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، تصویر برداری تا بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر، حفره‌ای را در سطح غشا نشان نداد.

خالص عبوری از غشاست [۲۸].

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی نمونه‌های غشایی تهیه شده، با آزمون کشش بررسی شد. این آزمون با سرعت کشش 10 mm/min در دمای 25°C انجام شد و نتایج گزارش شده برای هر نمونه، میانگین نتایج حاصل از تکرار آزمون روی سه قطعه از آن نمونه است.

تعیین مقدار تراوایی آب خالص

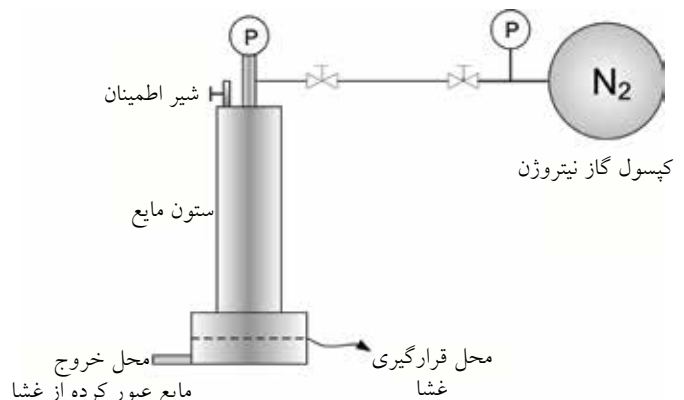
ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده، با استفاده از آزمون تراوایی و محاسبه شار تراوایی از غشا، از معادله (۴) انجام شد:

$$\text{PWP} = \frac{Q}{A \times T} \quad (4)$$

در این معادله، Q حجم آب خالص عبوری (L)، A سطح مؤثر غشا (m^2) و T زمان عبوردهی (h) است [۲۷]. برای انجام این آزمون، از آب دوبار تقطیر و یک سلول غشایی انتها بسته استفاده شد که با اتصال به مخزن گاز نیتروژن و اعمال فشار 0.3 MPa ، مقدار شار آب خالص عبور کرده از غشا در مدت زمانی معین، محاسبه شد. طرح سامانه غشایی مزبور، در شکل ۲ نشان داده شده است.

آزمون حذف باکتری

برای بررسی عملکرد نمونه‌های غشایی در جداسازی ذرات، فرایند فیلتر کردن با هدف حذف باکتری از محیط کشت سلول آلوده انجام شد. این آزمون مشابه با آزمون تراوایی آب خالص، با استفاده از سامانه غشایی انتها بسته (شکل ۲) انجام شد. ابتدا غشاهای مدنظر درون سامانه غشایی قرار گرفته و کل مجموعه با استفاده از اتوکلاو



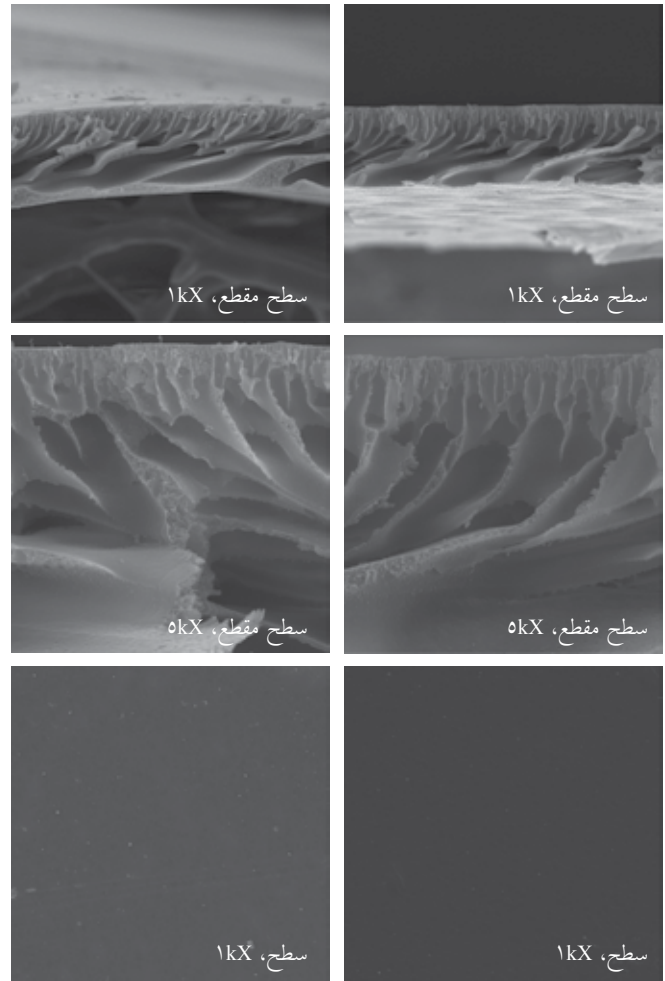
شکل ۲- نمای کلی مجموعه اندازه‌گیری شار.

مشاهده می‌شود، ساختار نمونه‌ها با زمان‌های ماند ۵ و ۱۰ min، نامتقارن است. اما، نسبت به نمونه غشای دارای غلظت مشابه (۱۲٪ PES) که بدون توقف در محفظه رطوبت‌دهی تهیه شد (شکل ۳)، کانال‌های موازی با ابعاد کوچک‌تر مشاهده می‌شود که با افزایش زمان ماند، این کانال‌ها کوتاه‌تر شده و فضای اسفنجی میان دیواره‌ها افزایش یافته است. در واقع، ساختار حفره‌ها از ساختار کانال‌مانند به ساختار انگشت‌مانند تبدیل شده است که این موضع ناشی از کند کردن سرعت جابه‌جایی حلال و ضدحلال با اعمال زمان ماند در فرایند وارونگی فازی است. بررسی نمونه‌های حاصل از ۲۰ min ماندگاری در محیط توقف نشان داد، مدت طولانی‌تر تأخیر باعث خروج بیشتر حلال از محلول پلیمری پیش از ورود به حمام انعقاد شده و از طرفی به علت نبود رطوبت کافی در محفظه توقف، حفره‌های اولیه ناشی از ورود ضدحلال در غشا ایجاد نشده است و غشا بدون ایجاد محیط متخلخل به شکل فیلمی نازک، شفاف و متراکم، تشکیل شده است. در بررسی تصاویر SEM از سطح غشاها، به دلیل تراکم لایه سطحی، تا بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر حفره‌ای مشاهده نشد.

مقایسه تصاویر سطح مقطع نمونه‌ها در شکل ۵ با نمونه‌های حاوی ۱۲٪ PES که با شرایط عملیاتی مشابه تهیه شدند (شکل ۴) نشان داد، نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های ماند ۵ و ۱۰ min، با هر دو غلظت ۱۲ و ۱۵٪ PES ساختاری نامتقارن دارند، اما ضخامت دیواره کانال‌ها و حفره‌ها به دلیل افزایش غلظت پلیمر در نمونه‌های حاوی ۱۵٪ PES بیشتر شده است. همچنین بررسی تصاویر **شکل ۵** نشان داد، ساختار غشا با افزایش زمان ماند، از کانال‌های باز به کانال‌های بسته و حفره‌های انگشتی و پس از آن به حفره‌های اشک‌مانند تغییر شکل داده و نیز افزایش ساختارهای اسفنجی، با وسعت بیشتری نسبت به نمونه‌های حاوی ۱۲٪ PES (شکل ۴) مشاهده شده است. در زمان ماند ۲۰ min، مانند نمونه متشکل از ۱۲٪ PES که با شرایط فرایندی و زمان ماند مشابه ساخته شده بود (شکل ۴-ج)، فیلم نازکی با ساختار نامتخلخل، متراکم و شفاف ایجاد شده است. بررسی تصاویر SEM از سطح نمونه‌های ۱۵٪ PES (شکل ۵) نیز مشابه نمونه‌های ۱۲٪ (شکل ۴) تا بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر، حفره‌ای را در سطح نشان نداد.

با هدف تغییر در شرایط تأخیر، در مرحله بعد دمای محیط ماند در $20 \pm 45^\circ\text{C}$ ثابت نگه داشته شده و رطوبت نسبی تا مقدار ۷۰٪ افزایش یافت. تصاویر SEM به دست آمده از نمونه‌های دارای ۱۲ و ۱۵٪ از PES تهیه شده در این شرایط، به ترتیب در **شکل‌های ۶ و ۷** نشان داده شده است.

بررسی تصاویر گزارش شده در شکل ۶ نشان داد، با افزایش رطوبت نسبی و در نتیجه فراوانی مولکول‌های آب در محفظه رطوبت‌دهی،



(ب)

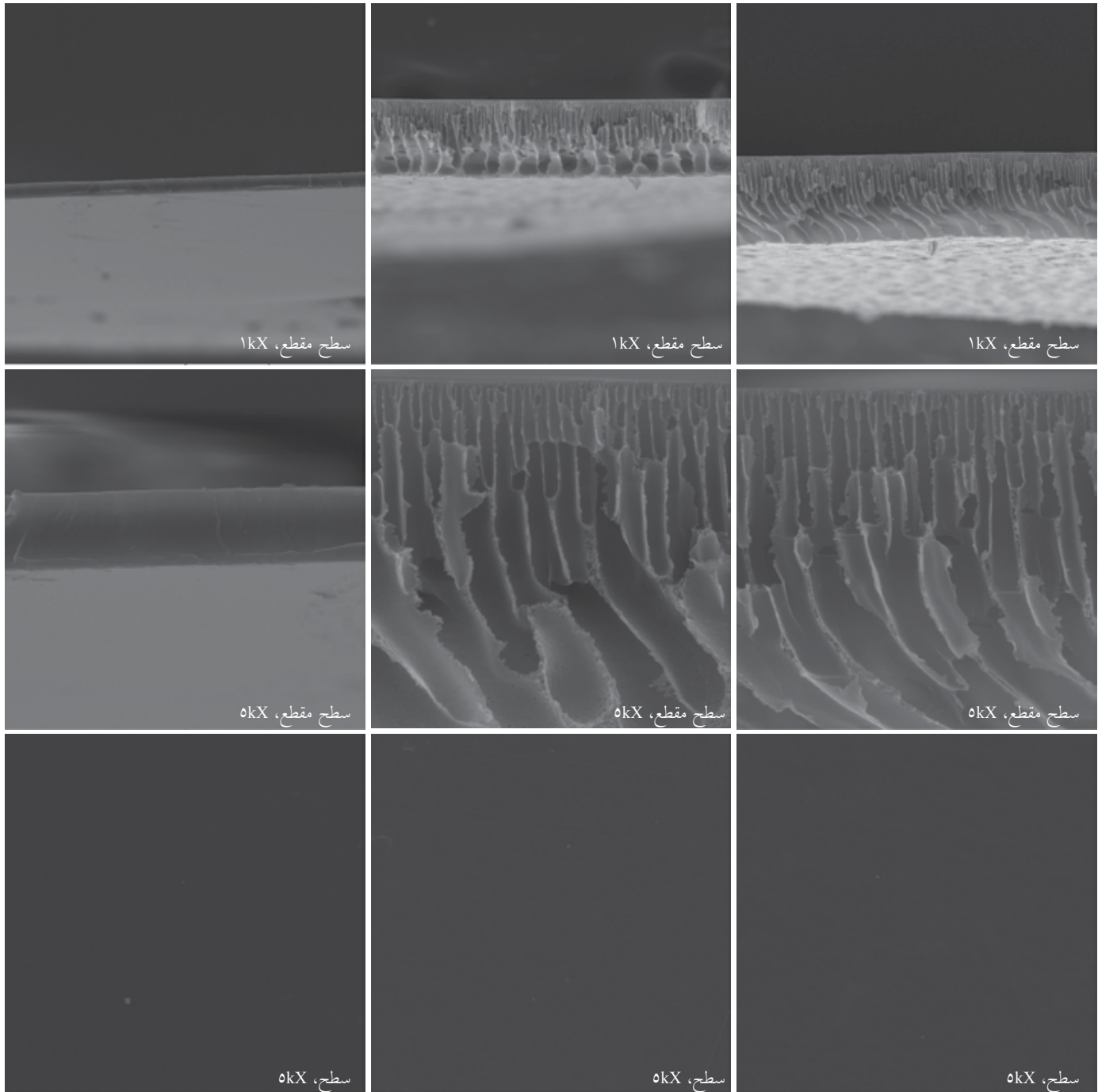
(الف)

شکل ۳- تصاویر سطح مقطع در دو بزرگ‌نمایی و سطح غشاهای تهیه شده به روش انعقاد بدون تأخیر: (الف) PES ۱۲٪ و (ب) PES ۱۵٪.

اثر اعمال تأخیر در مرحله انعقاد بر ساختار غشا

با هدف تغییر ساختار و شکل‌سناسی غشا، روش اعمال تأخیر در فرایند وارونگی فازی و انعقاد دومرحله‌ای طراحی شد. در این روش، با تغییر شرایط انعقاد، سرعت و شرایط پدیده وارونگی فازی تغییر کرده و در پی آن ساختارهای جدیدی حاصل شد. بدین منظور، نمونه‌هایی با هر دو غلظت ۱۲ و ۱۵٪ از PES پس از مرحله ریخته‌گری، برای سه زمان ماند ۵، ۱۰ و ۲۰ min، در دمای $20 \pm 45^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی ۲۰٪ درون محفظه طراحی شده، قرار داده شدند. نمونه‌ها پس از طی شدن زمان تأخیر، از محفظه مزبور بیرون آورده شده و درون حمام ضدحلال حاوی آب مقطر، غوطه‌ور شدند. تصاویر SEM از سطح مقطع و سطح این نمونه‌ها به ترتیب در **شکل ۴** برای نمونه‌های حاوی ۱۲٪ از PES و در **شکل ۵** برای نمونه‌های ۱۵٪ PES نشان داده شده است.

همان‌طور که از تصاویر SEM سطح مقطع غشاها در شکل ۴



(ج)

(ب)

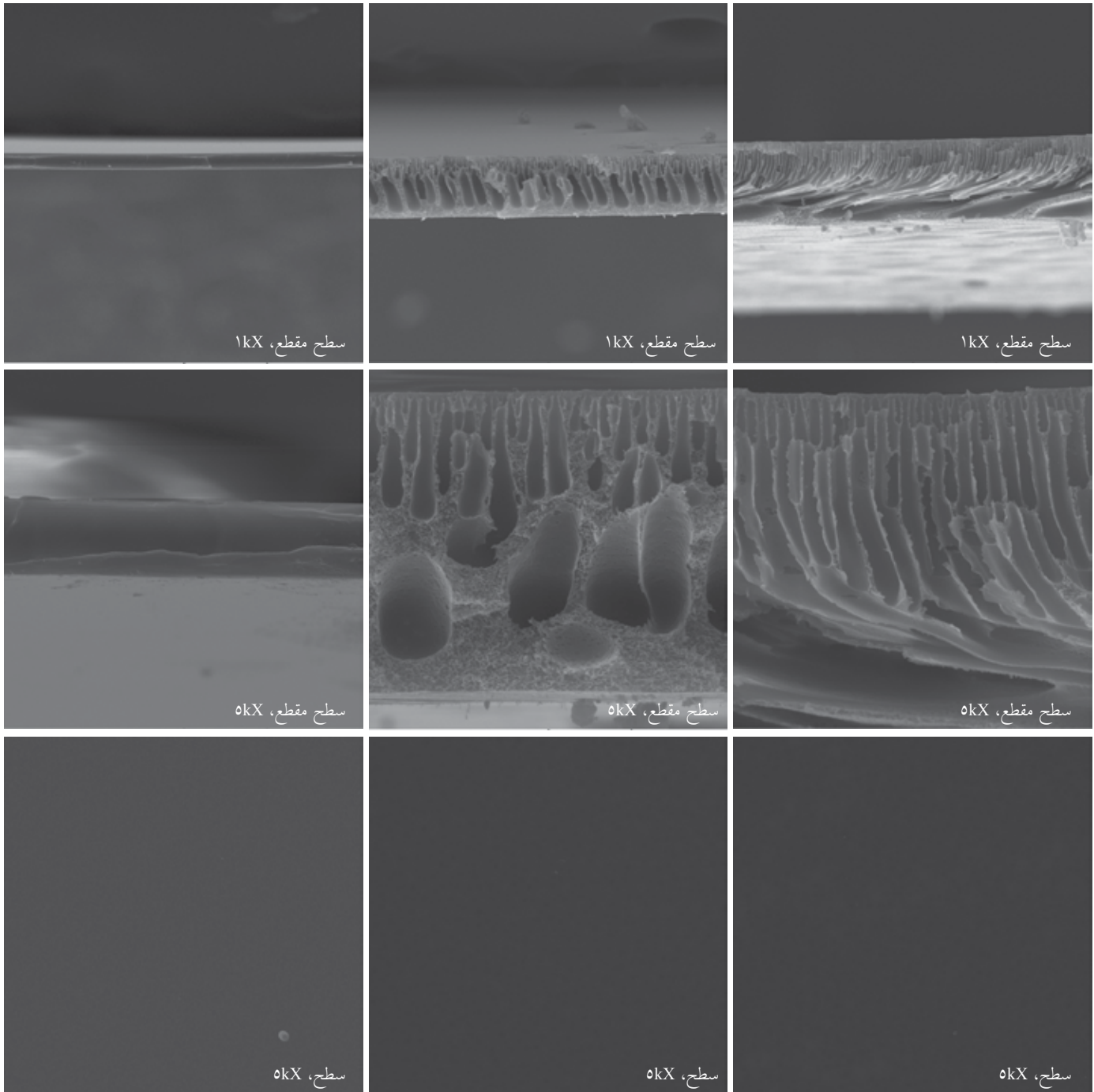
(الف)

شکل ۴- تصاویر سطح مقطع در دو بزرگ‌نمایی و سطح غشاهای تشکیل شده از ۱۲٪ PES، با دمای $45 \pm 2^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی ۲۰٪ در محیط تأخیر، در زمان‌های ماند: (الف) ۵ min، (ب) ۱۰ min و (ج) ۲۰ min.

شد که حفره‌های نسبتاً بزرگی روی سطح آن‌ها مشاهده شد. این نمونه‌ها با توجه به نداشتن استحکام کافی، حتی در جابه‌جایی غشا، برای کاربرد به‌عنوان فیلتر مناسب نبودند.

با توجه به تصاویر گزارش شده از نمونه‌های تشکیل شده از ۱۵٪ PES در شکل ۷ مشاهده می‌شود، ساختار نمونه‌ها نسبت به

ذرات بخار آب به‌طور گسترده در میان زنجیرهای پلیمری پخش شده و به‌عنوان هسته‌ای برای ایجاد حفره‌ها نقش ایفا می‌کند. اما در زمان تشکیل این حفره‌ها، کم‌بودن غلظت پلیمر (۱۲٪)، باعث کاهش سهم فاز غنی از پلیمر در فرایند وارونگی فاز می‌شود و در هر سه زمان ماند ۵، ۱۰ و ۲۰ min، غشاهایی با ساختارهای بسیار متخلخل ایجاد



(الف)

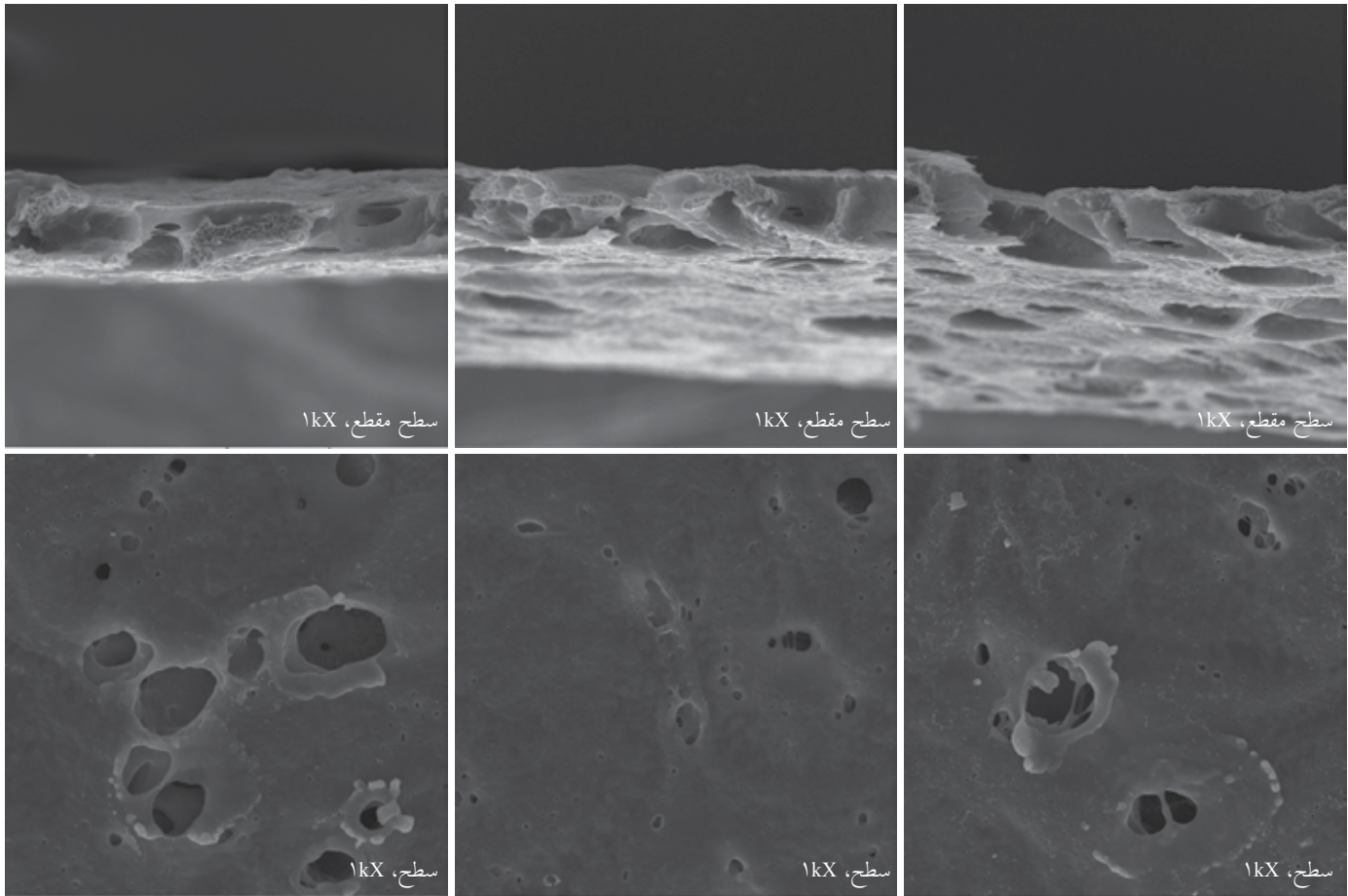
(ب)

(ج)

شکل ۵- تصاویر سطح مقطع در دو بزرگ‌نمایی و سطح غشاهای تشکیل شده از ۱۵٪ PES، با دمای $45 \pm 2^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی ۲۰٪ در محیط تأخیر، در زمان‌های ماند: (الف) ۵ min، (ب) ۱۰ min و (ج) ۲۰ min.

نمونه‌های با غلظت مشابه که در دمای $45 \pm 2^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی ۲۰٪ تهیه شدند (شکل ۵) و نیز نمونه‌های دارای ۱۲٪ از PES با شرایط مشابه (شکل ۶) تغییر چشمگیری کرده است. در این حالت، حفره‌های جدیدی در ساختار سطح مقطع غشا مشاهده شد که در این پژوهش، حفره‌های لانه زنبوری مانند (honeycomb-like) نام‌گذاری

شدند. در این شرایط، ساختار جدید لانه زنبوری مانند در کل سطح مقطع غشا جایگزین ساختارهای کانال مانند شده و ساختار غشا به ساختاری متقارن تبدیل شده است. با توجه به افزایش رطوبت نسبی و فراوانی مولکول‌های آب در محفظه رطوبت‌دهی، ذرات بنخار آب به‌طور گسترده میان زنجیرهای پلیمری وارد شده و به‌عنوان هسته‌های

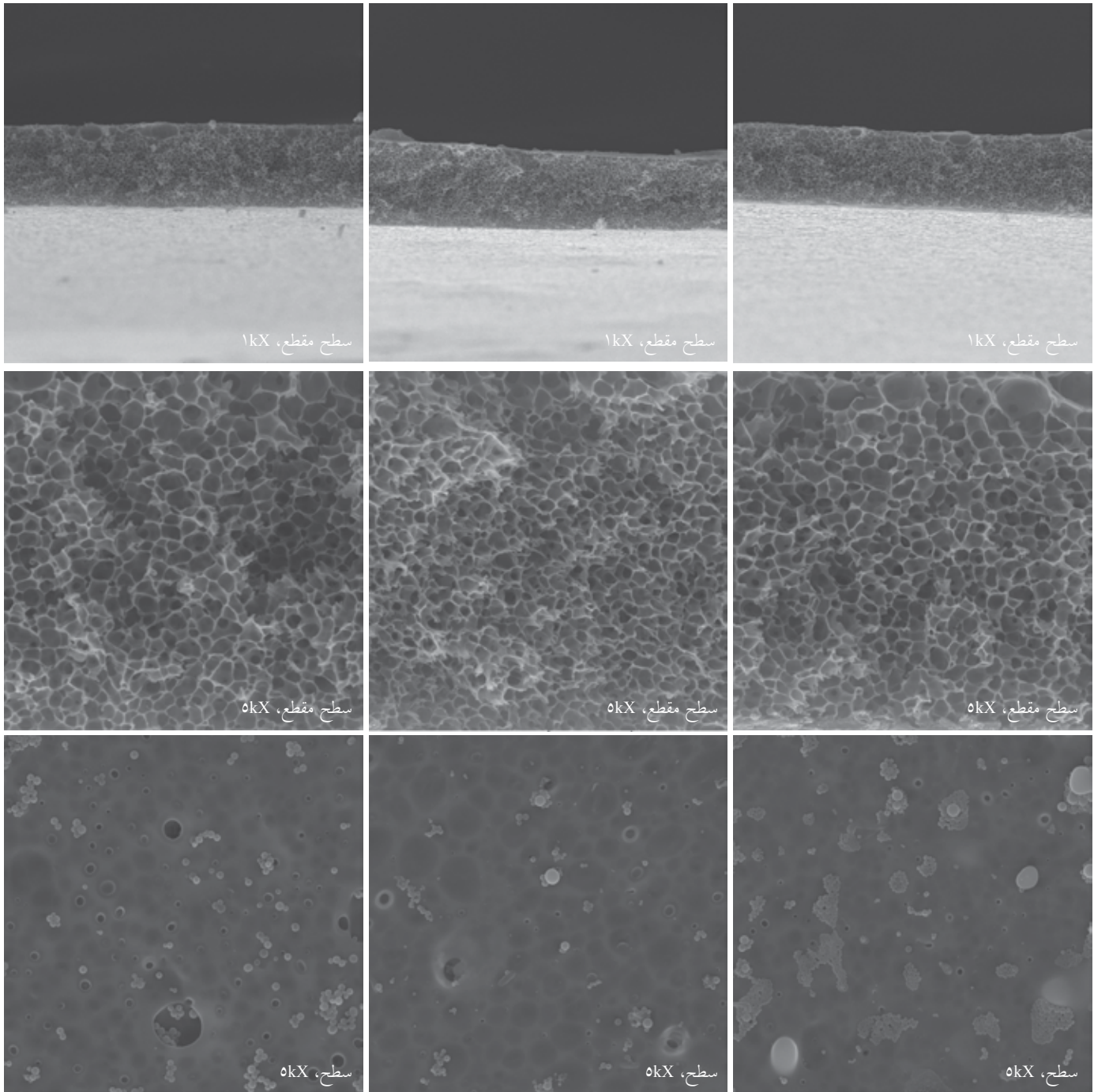


شکل ۶- تصاویر سطح مقطع و سطح غشاهای تشکیل شده از ۱۲٪ PES، با دمای $20 \pm 45^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی ۷۰٪ در محیط تأخیر، در زمان‌های نامند: (الف) ۵ min، (ب) ۱۰ min و (ج) ۲۰ min.

افزایش غلظت پلیمر نسبت داد که با مشاهدات Al Malek و همکاران [۳۲] مطابقت دارد. در نمونه‌های حاوی هر دو غلظت PES که در رطوبت نسبی ۲۰٪ ساخته شده‌اند، با افزایش زمان ماند استحکام کششی افزایش و ازدیاد طول تا پارگی کاهش یافته است. با توجه به تصاویر SEM این نمونه‌ها مشاهده می‌شود، ساختار غشا از ساختاری با کانال‌های بزرگ و باز (شکل ۳) به تدریج اسفنجی‌تر شده و اندازه و تعداد حفره‌های مقطع کاهش یافته است. ساختار این نمونه‌ها نامتقارن است. بنابراین، لایه‌ای متراکم دارد و همچنین زمان ماند ۲۰ min به تشکیل فیلمی کاملاً متراکم می‌انجامد (شکل‌های ۴ و ۵). افزایش تراکم در ساختار نمونه‌های نامتقارن که به واسطه افزایش زمان ماند رخ داده است، از طرفی موجب افزایش استحکام کششی و از سوی دیگر موجب بروز رفتار شکننده‌تر و در نتیجه کاهش ازدیاد طول تا پارگی شده است. نمونه‌های دارای ۱۲٪ PES که در رطوبت نسبی ۷۰٪ تهیه شده‌اند، همان‌طور که از تصاویر SEM ساختار آن‌ها (شکل ۶) پیش‌بینی می‌شد، به دلیل ساختارهای بسیار

تشکیل حفره‌ها عمل کرده‌اند. در مقایسه با نمونه‌های دارای ۱۲٪ از PES (شکل ۶) با توجه به افزایش غلظت پلیمر از ۱۲٪ به ۱۵٪ و در نتیجه افزایش سهم فاز غنی از پلیمر، پس از جابه‌جایی حلال و ضدحلال، ساختار یکنواخت و منظمی به شکل لانه زنبوری تشکیل شده است. با توجه به تصاویر SEM سطح نمونه‌ها در شکل ۷ مشاهده شد، تعدادی حفره روی سطح نمونه‌ها ظاهر شده است. همچنین لایه متراکم سطحی، بسیار نازک شده و سلول‌های بسته‌ای در زیر این لایه مشاهده می‌شود که در صورت بازشدن، تبدیل به حفره‌های سطحی می‌شوند.

برای بررسی دقیق‌تر ساختارهای به‌دست آمده، خواص مکانیکی نمونه‌های ساخته شده با آزمون کشش بررسی شد و نتایج آن در **جدول ۱** آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، به‌طور کلی با افزایش غلظت PES، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها افزایش یافته است. این موضوع را می‌توان به افزایش سهم پلیمر به‌عنوان فاز مقاوم در برابر کشش و کاهش مقدار حفره‌های مقطع غشا به دلیل



شکل ۷- تصاویر سطح مقطع در دو بزرگنمایی و سطح غشاهای تشکیل شده از ۱۵٪ PES، با دمای $45 \pm 2^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی ۷۰٪ در محیط تأخیر، در زمان‌های ماند: (الف) ۵ min، (ب) ۱۰ min و (ج) ۲۰ min.

لایه متراکم سطحی نسبت به نمونه‌های نامتقارن کاهش یافته است. همچنین، مطابق با روند مشاهده شده برای سایر نمونه‌ها، استحکام کششی این غشاها نیز با افزایش زمان ماند افزایش یافته است. افزون بر این، غشاهای مزبور استحکام قابل قبولی برای حمل و نقل و استفاده برای فیلترکردن دارند. روند کاهش ازدیاد طول تا پارگی با

متخلخل با حفره‌های نسبتاً بزرگ، دارای کمترین استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نسبت به سایر نمونه‌ها هستند. استحکام کششی نمونه‌های دارای ۱۵٪ PES که در رطوبت نسبی ۷۰٪ ساخته شده‌اند، نسبت به نمونه‌های مشابه تهیه شده در رطوبت نسبی ۲۰٪، کم شده است، زیرا با توجه به ایجاد ساختار متقارن لانه زنبوری، ضخامت

جدول ۱- نتایج آزمون کشش از نمونه‌های با غلظت ۱۲ و ۱۵٪ وزنی از PES بدون وجود افزودنی.

مقدار PES (%)	رطوبت نسبی (%)	زمان ماند (min)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)
۱۲	۲۰	۰	۴/۷۴±۰/۳۱	۲۱/۱±۴/۵
		۵	۵/۸۷±۰/۰۶	۳۵/۴±۳/۷
		۱۰	۶/۱۱±۰/۱۰	۱۸/۹±۰/۶
		۲۰	۶۴/۷۲±۰/۴۱	۱۰/۶±۰/۵
	۷۰	۰	۴/۷۴±۰/۳۱	۲۱/۱±۴/۵
		۵	۲/۷۳±۰/۰۹	۳/۳±۰/۲
		۱۰	۳/۰۰±۰/۵۲	۳/۶±۰/۸
		۲۰	۲/۸۷±۰/۳۶	۳/۱±۰/۹
۱۵	۲۰	۰	۶/۱۱±۰/۱۳	۴۸/۵±۸/۷
		۵	۶/۸۴±۰/۲۲	۳۶/۵±۲/۶
		۱۰	۱۰/۵۸±۰/۱۶	۳۱/۵±۰/۷
		۲۰	۷۴/۸۳±۲/۸۹	۱۱/۲±۰/۱
	۷۰	۰	۶/۱۱±۰/۱۳	۴۸/۵±۸/۷
		۵	۵/۱۱±۰/۳۲	۱۱/۳±۱/۴
		۱۰	۵/۳۸±۰/۲۳	۲۳/۵±۳/۸
		۲۰	۶/۵۴±۰/۵۶	۲۱/۳±۰/۵

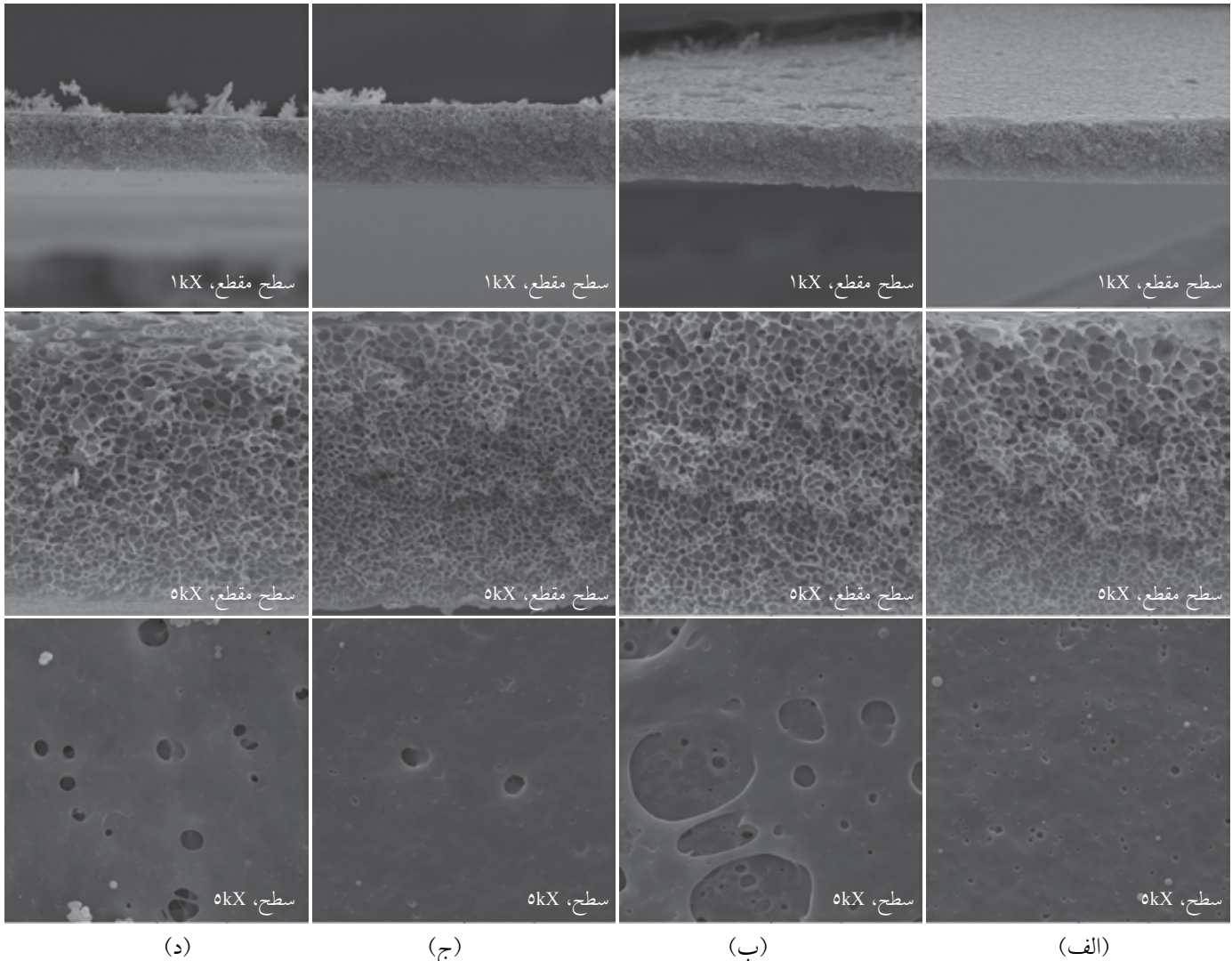
محلول‌های پلیمری از افزودنی PVP K17 به‌عنوان عامل آبدوست و حفره‌زا [۱۱-۱۳] در چهار غلظت ۵، ۷/۵، ۱۰ و ۱۲/۵٪ استفاده شد. تصاویر SEM از ساختار سطح مقطع و سطح نمونه‌های مزبور در شکل ۸ نشان داده شده است.

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با وجود PVP در هر چهار غلظت مورد آزمون، غشاهایی با ساختار متقارن و حفره‌های لانه زنبوری حاصل شد که این حفره‌ها تراکم بیشتری نسبت به نمونه‌های به‌دست آمده با شرایط مشابه اما بدون PVP (شکل ۷) دارند. در این حالت، وجود PVP به‌عنوان افزودنی آبدوست و حفره‌زا در محلول پلیمری، باعث جذب مولکول‌های بخار آب موجود در محفظه توقف در بخش گسترده و یکنواختی از زنجیرهای پلیمری می‌شود که این مولکول‌ها به‌عنوان هسته‌های فراوانی، ایجاد حفره‌های یکنواخت و لانه زنبوری را میسر می‌سازند. تصویربرداری از سطح نمونه‌ها که در شکل ۸ آمده، نشان داد، در ساختارهای به‌دست آمده با توجه به متقارن بودن ساختار غشا، لایه متراکم سطحی نسبت به حالت نامتقارن از بین رفته و این موضوع موجب پدیدار شدن حفره‌هایی روی سطح

افزایش زمان ماند، که به دلیل افزایش تراکم رخ می‌دهد، تنها در نمونه با زمان ماند ۵ min نقض شده که می‌توان آن را به وجود تعدادی حفره روی سطح این نمونه نسبت داد.

اثر افزودنی پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)

همان‌طور که در شکل‌های ۳ تا ۷ مشاهده شد، با تغییر عوامل مختلف، غشا با ساختارهای نامتقارن همراه با لایه سطحی فشرده (شکل‌های ۳ تا ۵) به سمت غشاهایی با ساختار متقارن دارای لایه سطحی با ضخامت کمتر تغییر یافت (شکل ۷). روی تمام غشاهای ساخته شده در مراحل قبل، آزمون تراوایی آب خالص در فشار ۰/۳ MPa انجام شد. نتایج نشان داد، در این فشار، غشاهای متقارن فاقد شار عبوری هستند و برای رسیدن به شار آب، باید فشارهای بیشتری اعمال شود. بنابراین، برای تغییر ساختار داخلی و ایجاد حفره‌های سطحی در نمونه‌های دارای ساختار متقارن، با حفظ شرایط ساخت غشای متقارن (غلظت ۱۵٪ PES، دمای ۴۵±۲°C و رطوبت نسبی ۷۰٪)، با هدف دستیابی به شار آب خالص در همان فشار عملکردی، در آمیزه



شکل ۸- تصاویر سطح مقطع در دو بزرگ نمایی و سطح غشاهای تشکیل شده از ۱۵٪ PES، با دمای $20 \pm 45^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی ۷۰٪ در محیط تأخیر، با غلظت‌های: (الف) ۵٪، (ب) ۷/۵٪، (ج) ۱۰٪ و (د) ۱۲/۵٪ از افزودنی PVP K17.

باکتری، به‌طور اختصاصی روی نمونه‌های تراوا انجام شد. نتایج این آزمون‌ها در **جدول ۲** و نیز **شکل ۹** نشان داده شده است.

همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، در نمونه‌های غشایی تهیه شده با غلظت ثابت ۱۵٪ از پلیمر پایه، افزایش غلظت افزودنی PVP باعث افزایش تخلخل در این غشاها شده است. این موضوع به آن دلیل است که با افزایش غلظت PVP به‌عنوان افزودنی آبدوست و حفره‌زا در محلول پلیمری، هسته‌های ایجاد حفره با مرکزیت PVP افزایش یافته و قابلیت حفره‌زایی فیلم پلیمری بیشتر شده و در پی آن تخلخل در غشای حاصل نیز بیشتر شده است. با توجه به نتایج گزارش شده از آزمون فشار نقطه حباب و نیز تعیین شعاع متوسط حفره‌ها مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت افزودنی آبدوست، ابعاد حفره‌ها عم از قطر بزرگ‌ترین حفره اندازه‌گیری شده از فشار

غشا شده است. از طرفی، مشابه با نتایج کارهای گذشته برزین و همکاران در زمینه ساخت غشاهای نامتقارن پلی اترسولفونی با استفاده از افزودنی PVP [۱۱-۱۳]، با توجه به آبدوست بودن PVP، پس از خروج آن از فیلم پلیمری به حمام آب در زمان وارونگی فازی، حفره‌هایی روی سطح غشا ایجاد شد. این خروج باعث ایجاد ارتباط داخلی میان حفره‌های لانه زنبوری و در پی آن موجب تراوایی بهتر آب خالص از غشا می‌شود.

مشابه با روند ارزیابی نمونه‌های تهیه شده در مراحل قبل، آزمون محاسبه مقدار شار آب خالص عبوری و نیز آزمون کشش برای ارزیابی خواص مکانیکی، روی نمونه‌های حاوی افزودنی PVP نیز انجام شد. افزون بر این، آزمون‌های تعیین تخلخل، محاسبه شعاع متوسط حفره‌ها، تعیین نقطه حباب برای شناسایی قطر بزرگ‌ترین حفره و آزمون حذف

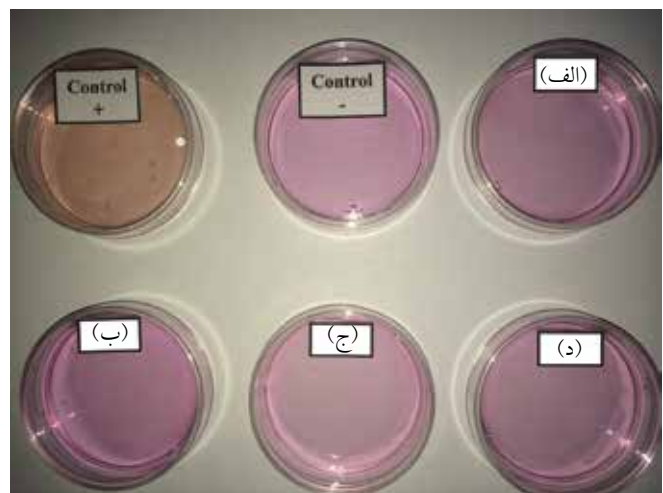
جدول ۲- نتایج ارزیابی نمونه‌های حاوی افزودنی PVP با غلظت‌های مختلف در غشای ۱۵٪ PES.

مقدار افزودنی در غشا (%)	تخلخل (%)	قطر بزرگ‌ترین حفره (μm)	شار آب خالص (L/m ² h)	شعاع متوسط حفره (μm)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)
۵	۵۶±۲	۰/۲۲±۰/۰۰۸	۹/۵۵	۰/۰۰۳۱±۰/۰۰۰۰۵	۸/۹۳±۰/۲۱	۹۱/۰±۷/۰
۷/۵	۵۸±۳	۰/۲۵±۰/۰۰۴	۳۴/۳۹	۰/۰۰۶۱±۰/۰۰۰۰۳	۸/۰۳±۰/۵۰	۸۷/۸±۸/۷
۱۰	۶۵±۱	۰/۳۰±۰/۰۱۶	۶۶/۸۸	۰/۰۰۷۶±۰/۰۰۰۰۸	۷/۵۳±۰/۰۱	۸۵/۷±۳/۴
۱۲/۵	۷۰±۳	۰/۳۳±۰/۰۰۶	۸۹/۸۱	۰/۰۰۷۸±۰/۰۰۰۰۴	۶/۷۷±۰/۷۱	۶۸/۳±۳/۰

نسبت به داده‌های حاصل از آزمون نقطه حباب مشاهده می‌شود. این موضوع امکان‌پذیر است، زیرا شناسایی بزرگ‌ترین حفره غشا با آزمون نقطه حباب، با عبور گاز از مسیر کانال کاملی در عرض غشا انجام می‌شود. در حالی که ممکن است، حفره بزرگ‌تری در تصاویر SEM سطح غشا مشاهده شود که این حفره کانال مرتبط کاملی در سطح مقطع غشا نداشته و بنابراین در آزمون نقطه حباب مشخصه‌یابی نشده است. Li و همکاران [۲۷،۲۸] نیز گزارش کردند، با افزایش غلظت افزودنی PEG به‌عنوان پلیمر آبدوست، تراوایی آب خالص و نیز اندازه حفره‌ها در غشاهای ساخته شده بر پایه PES، افزایش یافته است. این موضوع با نتایج پژوهش حاضر مطابقت دارد.

همان‌طور که گفته شد، مطابق با نتایج جدول ۲ با افزایش غلظت افزودنی PVP شار آب خالص عبوری از غشا بیشتر شده است. این موضوع به دلیل افزایش تخلخل، به‌هم‌پیوستگی و ارتباط داخلی حفره‌ها، ناشی از افزایش غلظت PVP به‌عنوان عامل حفره‌زا در محلول پلیمری است که با نتایج حاصل از آزمون تخلخل ارائه شده در جدول ۲ و نیز نتایج دیده شده در کارهای برزین و همکاران [۱۱-۱۳] مطابقت دارد، با این تفاوت که در مقاله‌های آن‌ها غشاهای تهیه شده ساختاری نامتقارن داشتند، اما در پژوهش حاضر، غشاهایی کاملاً متقارن با ساختارهای لانه زنبوری تهیه شد. با مقایسه نتایج موجود در جدول‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود، نمونه‌های حاوی افزودنی PVP نسبت به نمونه‌های فاقد افزودنی با شرایط فرایندی مشابه، از استحکام و ازدیاد طول تا پارگی بیشتری برخوردارند. این نتیجه را می‌توان به افزایش ارتباط داخلی حفره‌های لانه زنبوری درون غشا، به دلیل استفاده از افزودنی PVP در مقایسه با نمونه فاقد افزودنی نسبت داد که با مطالعات امیری لارگانی و همکاران [۳۱] همخوانی دارد. به‌نظر می‌رسد، افزایش ارتباط داخلی میان حفره‌های لانه زنبوری درون غشا، باعث انتقال بهتر تنش و کاهش تجمع آن در میان زنجیره‌های پلیمری شده و به همین دلیل افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی در این نمونه‌ها مشاهده

نقطه حباب و نیز اندازه شعاع متوسط حفره‌ها حاصل از معادله Guerout-Elford-Ferry و شار آب خالص عبوری از غشا افزایش یافته است. این روند افزایش ابعاد حفره‌ها متناسب با افزایش غلظت PVP، با روند مشاهده شده در تصاویر SEM از سطح نمونه‌های دارای افزودنی مطابقت دارد. اما نکته حائز اهمیت آن است که محاسبات انجام شده از معادله Guerout-Elford-Ferry بر مبنای گرانیروی آب، تخلخل و ضخامت غشا، فشار عملکردی و داده‌های شار آب خالص عبوری از غشا است. این عوامل (به‌جز گرانیروی آب) به ساختار لایه‌های مختلف در عمق غشا و ارتباط داخلی آن‌ها وابسته بوده که با ساختار لایه بیرونی غشا متفاوت است. همچنین، داده‌های آزمون نقطه حباب براساس عبور گاز از کانال‌های مرتبط در مقطع غشا و تشکیل اولین جریان پایدار حباب گاز از مسیر پهن‌ترین کانال ممکن، محقق شده که به‌طور مشخص بزرگ‌تر از داده‌های به‌دست آمده از معادله Guerout-Elford-Ferry است. همچنین، با توجه به تصاویر SEM سطح غشاهای دارای افزودنی (شکل ۸)، برخی حفره‌های بزرگ‌تر



شکل ۹- نتایج آزمون حذف باکتری از نمونه‌های حاوی غلظت‌های مختلف PVP K17: (الف) ۵٪، (ب) ۷/۵٪، (ج) ۱۰٪ و (د) ۱۲/۵٪ و نیز کنترل‌های مثبت و منفی، پس از ۴۸ h ماندن در انکوباتور.

غوطه‌وری آن در حمام ضدحلال، روشی رایج برای ساخت غشاهای متخلخل پلیمری، به‌ویژه غشاهای پلی اترسولفونی است که اغلب ساختارهای به‌دست آمده از این روش نامتقارن هستند. در پژوهش حاضر، با به‌کارگیری مرحله اضافی در این روش و استفاده از انعقاد دومرحله‌ای، قابلیت تهیه غشاهایی بر پایه پلی اترسولفون با ساختار متقارن دارای حفره‌های لانه زنبوری مانند ایجاد شد. همچنین، به‌کارگیری عامل حفره‌زای PVP به‌عنوان افزودنی آبدوست، باعث ایجاد قابلیت زیاد تراوایی آب خالص در غشاهای متقارن به‌دست آمده شد. نتایج حاصل از آزمون‌های اندازه‌گیری تخلخل و تراوایی روی نمونه‌های دارای شار عبوری آب خالص، نشان داد، افزایش غلظت افزودنی PVP از ۵٪ تا ۱۲/۵٪ موجب افزایش تخلخل و ارتباط داخلی در ساختار متقارن غشا شده و در پی آن باعث افزایش مقدار شار عبوری آب خالص در این نمونه‌ها شده است. نتایج آزمون‌های نقطه حباب و اندازه‌گیری شعاع متوسط حفره‌ها و نیز مشاهده تصاویر SEM سطح نمونه‌های مزبور نشان داد، با افزایش غلظت PVP، قطر حفره‌ها تا کمتر از $0.4 \mu\text{m}$ افزایش یافته است. نتایج آزمون کشش از نمونه‌های حاوی افزودنی نشان داد، با افزایش غلظت PVP، استحکام و ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها کاهش یافته است. در نهایت، با توجه به نتایج آزمون جداسازی باکتری مشخص شد، نمونه‌های تراوایی ساخته شده در این پژوهش، قابلیت جداسازی باکتری از محیط کشت سلول را دارند.

شده است. از سوی دیگر، با مقایسه نمونه‌های حاوی غلظت‌های مختلف PVP در غلظت ثابت ۱۵٪ PES مشاهده شد، افزایش غلظت افزودنی PVP موجب ازدیاد مقدار تخلخل و حفره‌های داخلی غشاها و نیز افزایش اندازه حفره‌های سطحی آن‌ها شده است. در نتیجه، این موضوع باعث کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌ها شده است که با مشاهدات امیری لارگانی و همکاران [۳۱] و نیز Al Malek و همکاران [۳۲] مطابقت دارد.

کارایی نمونه‌های حاوی PVP در حذف باکتری، با استفاده از نتایج آزمون فیلترکردن محیط کشت سلول آلوده بررسی شد (شکل ۹). همان‌طور که مشاهده می‌شود، محصول فیلترکردن نمونه‌های غشایی تهیه شده با هر چهار غلظت PVP، پس از گذشت ۴۸ h استقرار در انکوباتور مانند نمونه فیلتر شده به‌وسیله فیلتر تجاری (کنترل منفی) هیچ تغییر رنگی نداشتند که این موضوع نشانه حذف کامل باکتری از محیط کشت سلول آلوده و نبود آن‌ها در محصول فیلترکردن غشاهاست. در حالی که تغییر رنگ به نشانه رشد کامل باکتری در نمونه شاهد حاوی باکتری (کنترل مثبت) به‌خوبی مشاهده می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، غشاهای متقارن حاوی PVP تهیه شده در این پژوهش، به‌خوبی قابلیت جداسازی باکتری از محیط کشت سلول را دارد.

نتیجه‌گیری

روش معمول وارونگی فازی شامل ریخته‌گری محلول پلیمری و

مراجع

1. Ho W.S.W. and Sirkar K.K., *Membrane Handbook*, Chapman and Hall, New York, USA, 1992.
2. Mulder M.H.V., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, 1996.
3. Cooper A.R., *Polymeric Separation Media*, Plenum, New York, USA, 1982.
4. Praneeth K., Moulik S., Vadthya P., Bhargava S.K., Tardio J., and Sridhar S., Performance Assessment and Hydrodynamic Analysis of a Submerged Membrane Bioreactor for Treating Dairy Industrial Effluent, *J. Haz. Mat.*, **247**, 300-313, 2014.
5. Duan J., Pan Y., Pacheco F., Litwiller E., Lai Z., and Pinnau I., High-performance Polyamide Thin-Film-Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes Containing Hydrophobic Zeolitic Imidazolate Framework-8, *J. Membr. Sci.*, **476**, 303-310, 2015.
6. Guo R., Ma X., Hu C., and Jiang Z., Novel PVA-Silica Nano-composite Membrane for Pervaporative Dehydration of Ethylene Glycol Aqueous Solution, *Polymer*, **48**, 2939-2945, 2007.
7. Ranjbarzadeh-Dibazar A., Shokrollahi P., Barzin J., and Rahimi A., Lubricant Facilitated Thermo-Mechanical Stretching of PTFE and Morphology of the Resulting Membranes, *J. Membr. Sci.*, **470**, 458-469, 2014.
8. Samtlebe M., Wagner N., Neve H., Heller K.J., Hinrichs J., and Atamer Z., Application of a Membrane Technology to Remove Bacteriophages from Whey, *Int. Dairy J.*, **48**, 38-45, 2015.
9. Akbarian-Feizi L., Mehdi-pour-Ataei S., and Yeganeh H., Investigation on the Preparation of New Sulfonated Polyimide Fuel Cell Membranes in Organic and Ionic Liquid Media, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **63**, 149-160, 2014.
10. Alavi S.A., Kargari A., Karimi M., Sanaeepour H., and Larjij S., Effects of Preparation Conditions on Morphology of Polyacry-

- lonitrile Micro/Ultrafiltration Membrane and Its Application in Protein and Fat Separation from Milk, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 63-78, 2014.
11. Barzin J., Madaeni S., and Mirzadeh H., Effect of Preparation Conditions on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Polyether Sulfone and Polyvinyl Pyrrolidone, *Iran. Polym. J.*, **14**, 355-360, 2005.
 12. Barzin J., Madaeni S.S., Mirzadeh H., and Mehrabzadeh M., Effect of Polyvinylpyrrolidone on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Polyether Sulfone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3804-3813, 2004.
 13. Barzin J., Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Madaeni S.S., and Mirzadeh H., Characterization of Heat Treated PES-PVP Hemodialysis Membrane by Ultrafiltration and Atomic Force Microscopy, *J. Membr. Sci.*, **237**, 77-85, 2004.
 14. Barzin J. and Sadatnia B., Theoretical Phase Diagram Calculation and Membrane Morphology Evaluation for Water/Solvent/Polyethersulfone Systems, *Polymer*, **48**, 1620-1631, 2007.
 15. Barzin J. and Sadatnia B., Correlation Between Macrovoid Formation and the Ternary Phase Diagram for Polyethersulfone Membranes Prepared from Two Nearly Similar Solvents, *J. Membr. Sci.*, **325**, 92-97, 2008.
 16. Zhao C., Xue J., Ran F., and Sun S., Modification of Polyethersulfone Membranes-A Review of Methods, *Prog. Mater. Sci.*, **58**, 76-150, 2013.
 17. Setford S.J., A Basic Introduction to Separation Science, Rapra Technology LTD, Shawbury, UK, 1995.
 18. Zhang W., Zhu Y., Liu X., Wang D., Li J., Jiang L., Jiang L., and Jin J., Salt-Induced Fabrication of Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic PAA-g-PVDF Membranes for Effective Separation of Oil-in-Water Emulsions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 856-860, 2014.
 19. Termonia Y., Fundamentals of Polymer Coagulation, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 279-288, 1995.
 20. Stropnik C., Musil V., and Brumen M., Polymeric Membrane Formation by Wet-phase Separation, Turbidity and Shrinkage Phenomena as Evidence for the Elementary Processes, *Polymer*, **41**, 9227-9237, 2000.
 21. Stropnik C., Germic L., and Zerjal B., Morphology Variety and Formation Mechanisms of Polymeric Membranes Prepared by Wet Phase Inversion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1821-1830, 1996.
 22. Saljoughi E. and Mohammadi T., Cellulose Acetate (CA)/Polyvinylpyrrolidone (PVP) Blend Asymmetric Membranes: Preparation, Morphology and Performance, *Desalination*, **249**, 850-854, 2009.
 23. Saljoughi E., Amirilargani M., and Mohammadi T., Effect of PEG Additive and Coagulation Bath Temperature on the Morphology, Permeability and Thermal/Chemical Stability of Asymmetric CA Membranes, *Desalination*, **262**, 72-78, 2010.
 24. Ahmed I., Idris A., and Che Pa N., Novel Method of Synthesizing Poly(ether sulfone) Membranes Containing Two Solvents and a Lithium Chloride Additive and Their Performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 1428-1437, 2010.
 25. Reverchon E. and Cardea S., Formation of Cellulose Acetate Membranes Using a Supercritical Fluid Assisted Process, *J. Membr. Sci.*, **240**, 187-195, 2004.
 26. Temtem M., Casimiro T., and Aguiar-Ricardo A., Solvent Power and Depressurization Rate Effects in the Formation of Polysulfone Membranes with CO₂-Assisted Phase Inversion Method, *J. Membr. Sci.*, **283**, 244-252, 2006.
 27. Li J.F., Xu Z.L., Yang H., Feng C.P., and Shi J.H., Hydrophilic Microporous PES Membrane Prepared by PES/PEG/DMAc Casting Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 4100-4108, 2008.
 28. Li J.F., Xu Z.L., and Yang H., Microporous polyethersulfone Membranes Prepared Under the Combined Precipitation Conditions with Non-solvent Additives, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 251-257, 2008.
 29. Vahedi M. and Barzin J., *Preparation of Symmetric Flat-sheet Membrane based on Poly(ethersulfone)*, Morphology and Structure Study, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, September 2014.
 30. Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2004.
 31. Amirilargani M., Saljoughi E., Mohammadi T., and Moghbeli M.R., Effects of Coagulation Bath Temperature and Polyvinylpyrrolidone Content on Flat Sheet Asymmetric Polyethersulfone Membranes, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 885-893, 2009.
 32. Al Malek S.A., Abu Seman M.N., Johnson D., and Hilal N., Formation and Characterization of Polyethersulfone Membranes Using Different Concentrations of Polyvinylpyrrolidone, *Desalination*, **288**, 31-39, 2012.