

## Inner Surface Modification of Polysulfone Hollow Fiber Membrane Through Polydopamine Coating Treatment

Reza Saghafi<sup>1\*</sup>, Mehdi Hatami<sup>1</sup>, Alireza Yousefi<sup>1</sup>, Vida Sadi<sup>1</sup>,  
Mohammadreza Yazdanpanah<sup>2</sup>

1. Textile Engineering Group, Department of Engineering, 2. Department of Polymer Science and Engineering; University of Bonab, Postal Code 5551395133, Bonab, Iran
3. Polymer Engineering Group, Department of Engineering, Sahand University of Technology, Postal Code 5331841133, Tabriz, Iran

Received: 1 February 2022, accepted: 12 June 2022

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Hemodialysis is a procedure in which a dialyzer is used to clean the blood from waste products such as urea. Man-made membranes are often used to make hemodialysis dialyzers. Most of the employed polymers are not well compatible with blood. Coating method with hydrophilic polymers is a very simple and effective method that is used to improve the hydrophilic and biocompatible properties of produced membranes. Polydopamine is one of the hydrophilic polymers that has been considered for its high hydrophilic properties and good adhesion to cover membranes.

**Methods:** The coating of the inner surface of hollow fiber membranes was applied for the first time. The polysulfone membrane was coated with polydopamine solution, injected at specified time and pressure. The structural and permeability properties of the membrane treated by this technique were compared with the untreated membrane and the membrane whose outer surface was coated with polydopamine solution.

**Findings:** No statistically significant change in hydraulic permeability and pore size of hollow fiber membranes was observed after treatment at 95% confidence level. Also, studies were performed by scanning electron microscopy and X-ray energy diffraction spectroscopy techniques on the cross-sectional area of hollow fibers before and after treatments. The results of X-ray energy diffraction spectroscopy technique showed that the amount of elemental oxygen on the inner surface of hollow fibers that were internally coated with polydopamine has significantly increased. The mechanical properties of hollow fiber membranes were also evaluated. The statistical analysis of the treated and untreated membranes showed that the strength of the membrane treated by injection technique in comparison with untreated and external surface treated membranes has significantly increased at 95% confidence level.

#### Keywords:

hemodialysis,  
polydopamine,  
polysulfone,  
hollow fiber,  
injection

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [saghafi@ubonab.ac.ir](mailto:saghafi@ubonab.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Saghafi R., Hatami M., Yousefi A., Sadi V., Yazdanpanah M., Inner Surface Modification of Polysulfone Hollow Fiber Membrane Through Polydopamine Coating Treatment, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 53-67, 2022.

# اصلاح سطح درونی غشای الیاف توخالی پلی سولفون طی عمل آوری پوششی با پلی دوپامین

رضا ثقفی<sup>۱\*</sup>، مهدی حاتمی<sup>۲</sup>، علیرضا یوسفی<sup>۲</sup>، ویدا سعدی<sup>۱</sup>، محمدرضا یزدان پناه<sup>۳</sup>

بناب، دانشگاه بناب، دانشکده مهندسی، کد پستی ۵۵۵۱۳۹۵۱۳۳: ۱- گروه مهندسی نساجی،

۲- گروه مهندسی شیمی و پلیمر

۳- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، کد پستی ۵۳۳۱۸۴۱۱۳۳

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۲، پذیرش: ۱۴۰۱/۳/۲۲

## چکیده

**فرضیه:** خالص سازی خون (همودیالیز) فرایندی است که در آن دیالیزکننده به منظور پاک سازی خون از مواد زائد مانند اوره به کار گرفته می شود. برای ساخت دیالیزکننده های خالص ساز خون اغلب از غشاهای بشرساخته استفاده می شود. بیشتر این پلیمرها سازگاری خوبی با خون ندارند. پوشش دهی با پلیمرهای آبدوست روش بسیار ساده و مؤثری است که برای افزایش خواص آبدوستی و زیست سازگاری به کار گرفته می شود. پلی دوپامین یکی از پلیمرهای زیست سازگار با گروه های عاملی کاتکولی است که تاکنون با توجه به خواص آبدوستی زیاد و چسبندگی مناسب برای پوشش دهی غشاها مورد توجه قرار گرفته است.

**روش ها:** در این پژوهش، برای اولین بار سطح درونی غشاهای الیاف توخالی پوشش دهی شد. پوشش دهی غشای پلی سولفون با تزریق محلول پلی دوپامین انجام شد. خواص ساختاری و تراوایی غشای عمل آوری شده با این روش با غشای عمل آوری نشده و غشایی مقایسه شد که سطح بیرونی آن با محلول پلی دوپامین پوشش دهی شده بود.

**یافته ها:** تغییر معنی داری در تراوایی هیدرولیکی و اندازه منافذ غشاهای الیاف توخالی پس از عمل آوری های انجام شده با سطح اطمینان ۹۵٪ دیده نشد. همچنین مطالعات با روش های میکروسکوپی الکترونی پوششی و طیف نمایی پراش انرژی پرتو X روی سطح مقطع الیاف توخالی پیش و پس از عمل آوری انجام شد. نتایج طیف نمایی پراش انرژی پرتو X نشان می دهد، مقدار عنصر اکسیژن سطح درونی الیاف توخالی که در عمل آوری های داخلی قرار گرفته به طور محسوسی افزایش یافته است. بررسی آماری نتایج استحکام غشاهای عمل آوری شده نشان می دهد، استحکام غشای عمل آوری شده با روش تزریقی در مقایسه با غشای عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح بیرونی، افزایش معنی دار را با سطح اطمینان ۹۵٪ نشان می دهد.

## واژه های کلیدی

خالص سازی خون،

پلی دوپامین،

پلی سولفون،

الیاف توخالی،

تزریق

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

## مقدمه

مرحله پایانی بیماری کلیه (end stage renal disease, ESRD) یکی از بیماری‌های مهلک در دنیاست که فرد و جامعه را متحمل پرداخت هزینه‌های سنگین اقتصادی و اجتماعی می‌کند [۱،۲]. صدها هزار بیمار در سراسر دنیا درگیر بیماری‌های کلیوی بوده در حالی که اهداکنندگان کلیه بسیار اندک و کمتر از تعداد بیماران هستند [۳]. فرد بیمار برای ادامه حیات نیازمند درمان‌های جایگزین مانند خالص‌سازی خون (دیالیز خون) است [۴]. در فرایند خالص‌سازی خون از دیالیزکننده به منظور پاک‌سازی خون از مواد زائد مانند غشاهای بشرساخته، تولید شده‌اند. پلی سولفون، پلی آمید، پلی (متیل متاکریلات)، پلی اترسولفون، پلی اترسولفون پلی آمید، مثال‌های خوبی از پلیمرهای سنتزی هستند که در تولید غشاهای خالص‌ساز خون استفاده می‌شوند. غشاهای آب‌دوست برای خالص‌سازی خون ترجیح داده می‌شوند، اما بیشتر این پلیمرهای بشرساخته سازگاری خوبی با خون ندارند. می‌توان از روش‌های اختلاط، پیوندزنی پلیمری و پوشش‌دهی با پلیمرهای آب‌دوست برای آب‌دوست کردن بیشتر الیاف توخالی تولیدشده استفاده کرد. روش پیوندزنی معمولاً اثرهای شایان توجهی بر آب‌دوستی پلیمرها دارد. اما، همراه با فرایندهای پیچیده‌ای است که به تجهیزات گران‌قیمت نیاز دارد و برخی خواص مکانیکی غشا را به شدت کاهش می‌دهد [۵،۶].

روش اختلاط با پلیمرهای آب‌دوست به راحتی انجام می‌شود. استفاده از افزودنی‌های پلیمری با وزن مولکولی زیاد مانند پلی (وینیل پیرولیدون) (PVP) و پلی (اتیلن گلیکول) (PEG) موجب بهبود خواص آب‌دوستی و زیست‌سازگاری غشاهای مصرفی در صافش خون می‌شوند. به کارگیری این پلیمرها برای بهبود ویژگی‌های غشاهای مصرفی در صافش خون به دلیل ایجاد خواص دلخواه در غشاهای مصرفی از جمله کاهش جذب سطحی پروتئین‌های خون که باعث بسته شدن منافذ غشاها در پالایش خون می‌شود، موضوع متداول در تولید غشاهای صافشی خون کارآمد است [۷،۸]. اولین دیالیزکننده‌های کارآمد در پالایش خون را شرکت Fresenius-Kawasumi در سال ۱۹۸۳ به بازار عرضه کرد. در گواهی ثبت اختراع این غشا گزارش شده غشای عرضه شده با ترکیب پلیمرهای پلی سولفون پلی (وینیل پیرولیدون) و حلال دی‌متیل استامید به روش وارونگی فاز تولید شده است. از غشای نام‌برده که دارای خواص آب‌دوستی و زیست‌سازگاری عالی است، امروزه به عنوان یکی از غشاهای کارآمد در صافش خون استفاده می‌شود. اختلاط روشی مطلوب و کاراست، اما به دلیل امتزاج‌پذیری ضعیف پلیمر آب‌دوست اضافه شده که گاهی در وارونگی فاز رخ

می‌دهد [۹-۱۱]، باید با دقت لازم انجام شود [۱۲-۱۴]. پوشش‌دهی با پلیمرهای آب‌دوست روشی بسیار ساده و مؤثر بوده که به راحتی در مقیاس‌های بزرگ صنعتی امکان‌پذیر است [۱۵-۱۸].

پلی دوپامین یکی از پلیمرهای آب‌دوست بوده که تاکنون با توجه به خواص آب‌دوستی زیاد و چسبندگی مناسب برای پوشش‌دهی غشاها مورد توجه قرار گرفته است. دوپامین یکی از مهم‌ترین انتقال‌دهنده‌های رشته‌های مراکز عصبی بوده و بسیاری از بیماری‌های عصبی و روانی به اختلال در ترشح و عملکرد آن مربوط است. این ترکیب برحسب نوع گیرنده می‌تواند محرک یا بازدارنده باشد. ساختار مولکول دوپامین از یک واحد کاتکول تشکیل یافته که با زنجیر اتیل به واحد آمینی متصل شده است. همانند اکثر آمین‌ها، دوپامین نیز باز آلی است و با محیط اسیدی واکنش اسید-باز می‌دهد. دوپامین برای مصارف پزشکی و آزمایشگاهی به صورت نمک هیدروکلرید عرضه می‌شود [۱۴].

پلی دوپامین از اکسایش دوپامین تشکیل می‌شود و به ویژه در پوشش‌دهی سطوح اهمیت زیادی دارد. پلی دوپامین دارای ویژگی‌های مشابه ترشحات چسب صدف است و قابلیت چسباندن به لایه‌های زیر آب را بدون آماده‌سازی سطح دارد. این پلیمر از واکنش پلیمرشدن با استفاده از غلظت کم دوپامین در یک محلول آبی هوادهی شده در pH‌های پایه تشکیل می‌شود. در مطالعات انجام شده، پس از پوشش‌دهی سطوح و پایانش مرحله پلیمرشدن ضخامت لایه پلی دوپامین بین ۲۰ و ۶۵ nm گزارش شده است [۱۷-۱۵]. پلی دوپامین را می‌توان روی گستره‌ای از مواد اعمال کرد. مانند پلی تترافلوئورواتیلن که مقاومت زیادی در برابر چسبندگی دارد. افزون بر این، مواد معدنی مانند فلزات و اکسیدهای فلز می‌توانند با پلی دوپامین پوشش یابند [۱۹،۲۰]. همچنین، هنگامی که پلی دوپامین روی ماده‌ای اعمال می‌شود، خواص سطح آن بیش از ماده زیرین است که این موضوع امکان سازگاری الیاف آلی یا نانولوله‌های کربن را فراهم می‌کند. اخیراً مطالعات زیادی درباره اصلاح سطح و ارتقای خواص آب‌دوستی و زیست‌سازگاری غشاهای استفاده شده در صافی‌های تصفیه هوا، اسمزی معکوس و نانوصافش و صافش خون با پلی دوپامین انجام شده است [۲۱-۲۴].

Pravin و همکاران [۱۹] با عمل آوری پوششی پلی دوپامین سطح غشای پلی اتر سولفون را اصلاح کردند. نتایج بیانگر افزایش چشمگیر مقدار آب‌دوستی بود، همچنین طی این مطالعه شرایط بهینه برای عمل آوری از قبیل زمان پوشش‌دهی و غلظت به دست آمد. Shah و همکاران [۲۲] غشای مسطح فراصافشی پلی (وینیلیدن فلوئورید) را با پلی دوپامین اصلاح سطحی کردند. نتایج افزایش چشمگیر مقدار

شد. اصلاح سطح درونی غشای الیاف توخالی پلی سولفون با تزریق محلول پلی دوپامین آماده شد که با توجه به روش پیشنهادی ثقفی و همکاران انجام شد. خواص مکانیکی، مقدار آب دوستی، تراوایی هیدرولیکی غشای عمل آوری شده با نمونه اولیه و نمونه های پوشش دهی شده در سطح بیرونی مقایسه شدند.

## تجربی

### مواد

دیالیزکننده نوع F80 از شرکت تجهیزات پزشکی هلال ایران، دوپامین هیدروکلرید ۹۸٪ و بافر تریس (هیدروکسی متیل) آمینومتان  $(\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3)$  از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شدند.

### صافی دیالیزکننده شرکت تجهیزات پزشکی هلال ایران

صافی دیالیزکننده مدل F80 تهیه شده از شرکت تجهیزات پزشکی هلال ایران از نوع شار زیاد بوده و غشای الیاف توخالی آن از نوع پلی سولفون Fresenius بود. این الیاف با محلول پلیمری متشکل از پلی سولفون، پلی (وینیل پیرولیدون) و حلال دی متیل استامید با روش وارونگی فازی تولید شدند. در گواهی ثبت اختراع شرکت Fresenius نسبت پلی (وینیل پیرولیدون) موجود در ماتریس غشای تولیدی ۷٪ وزنی و نسبت پلی سولفون موجود ۹۳٪ وزنی اعلام شده است. طبق مشخصات اعلامی شرکت تولیدکننده، قطر خارجی و داخلی غشای الیاف توخالی پلی سولفون نام برده به ترتیب ۲۰۰ و ۴۰  $\mu\text{m}$  بود.

### دستگاه ها و روش ها

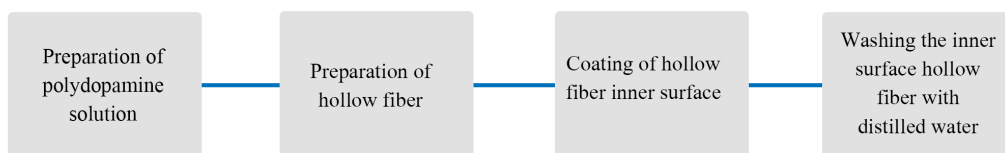
#### عمل آوری پوششی سطح درونی الیاف توخالی با پلی دوپامین

فرایند عمل آوری پوششی سطح درونی الیاف توخالی با پلی دوپامین شامل مراحل آماده کردن محلول پلی دوپامین، آماده سازی الیاف توخالی برای تزریق، پوشش دهی سطح داخلی الیاف توخالی با تزریق محلول دوپامین و شست و شوی سطح داخلی الیاف با تزریق از آب مقطر بود.

آب دوستی غشای اصلاح شده را نشان داد. همچنین مشخص شد، اگر اصلاح سطحی غشای نام برده بیش از زمان ۲ h انجام شود، منافذ غشا دچار گرفتگی شده که موجب کاهش مقدار شار غشای اصلاح شده می شود. فلاح نژاد و همکاران [۲۵] با ایجاد خلأ، سطح درونی نانولوله های تیتانیم اکسید را با محلولی شامل آب و دوپامین هیدروکلرید اصلاح کردند تا از آن برای تهیه غشای نانوکامپوزیتی مسطح پلی سولفون-نانوذرات تیتانیم اکسید استفاده کنند. نتایج بیانگر افزایش مقدار شار غشای اصلاح شده به دلیل افزایش آب دوستی و ایجاد منافذ حاصل از اضافه شدن نانوذرات در مقایسه با غشای خام پلی سولفون بود.

مطالعه پژوهش های پیشین نشان می دهد، تمام مطالعات انجام شده برای بهبود آب دوستی و زیست سازگاری غشاهای الیاف توخالی روی اصلاح سطح و پوشش دهی بیرونی الیاف توخالی متمرکز بوده و برای پوشش دهی سطح درونی این الیاف تلاشی انجام نشده است. با توجه به این موضوع که در دیالیزکننده های استفاده شده در فرایند خالص سازی خون، خون در کانال داخلی و مایع دیالیزکننده در سطح بیرونی غشاهای الیاف توخالی استفاده شده جریان دارد و سطح درونی الیاف با خون در تماس مستقیم است، اصلاح سطح درونی این الیاف توخالی می تواند ارتقای خواص این سطح از قبیل افزایش تراوایی، کاهش چسبندگی مواد عبوری از داخل لیف به دیواره ها و جلوگیری از بسته شدن منافذ موجود در دیواره داخلی الیاف را فراهم کند که این موضوع افزایش بازده و کاهش زمان عملیات را به دنبال دارد. در مطالعه های ثقفی و همکاران روشی را برای عمل آوری سطح درونی الیاف توخالی با نام روش تزریق پرفشار معرفی کردند. در این روش سطح داخلی غشای الیاف توخالی پلی سولفون دارای پلی (وینیل پیرولیدون) با تزریق محلول هیپوکلریت تحت عمل آوری قرار می گیرد، نتایج، عملکرد بیشتر این عمل آوری در افزایش شار غشاهای عمل آوری شده را در مقایسه با هیپوکلریت سنتی نشان داد [۱۳، ۱۲].

در این مطالعه برای اولین بار سطح درونی غشای الیاف توخالی پوشش دهی شد. از غشای الیاف توخالی نوع پلی سولفون و محلول در حال پلیمر شدن پلی دوپامین به عنوان ماده پوشش دهنده استفاده



شکل ۱- فرایند عمل آوری پوششی سطح درونی الیاف توخالی با پلی دوپامین.

Fig. 1. The process of polydopamine coating treatment of the inner surface of hollow fiber.

### عمل آوری پوششی سطح بیرونی الیاف توخالی با پلی دوپامین

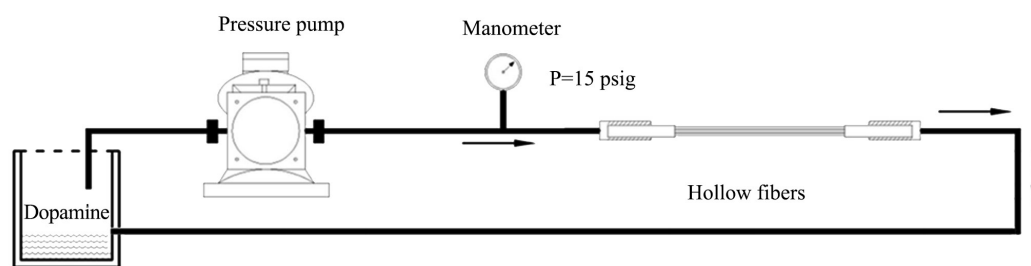
برای پوشش دهی سطح بیرونی غشای الیاف توخالی پلی سولفون، الیاف داخل محلول پلی دوپامین که در پلیمر شدن درجا بود، به مدت 60 min قرار گرفتند. برای جلوگیری از تجمع ذرات پلیمری، تلاطم محلول پلی دوپامین با امواج فراصوت انجام شد. سپس، به منظور تمیز کردن سطح بیرونی از مواد اضافی به جامانده، غشاهای الیاف عمل آوری شده به مدت 60 min با آب مقطر شست و شو داده شدند.

### اندازه گیری استحکام فشاری (آزمون بی نقصی)

بر اساس استاندارد ISO 8637 غشاهای الیاف توخالی استفاده شده در عملیات خالص سازی خون باید در آزمون استحکام فشاری (بی نقصی) قرار گیرند. در این روش غشاهای الیاف توخالی باید در فشاری معادل 1/5 برابر فشار پیشنهادی تولیدکنندگان (بیان شده در دستورکار مصرف) در آزمون قرار گیرند. فشار استاندارد برای مصرف غشاهای خالص ساز خون مطابق این استاندارد 700 mmHg و معادل 13/5 psig است. با توجه به جدول های تولیدکنندگان غشاهای الیاف توخالی، فشار پیشنهادی مصرفی برای غشاهای الیاف توخالی در بازه 9-15 psig قرار دارد [26]. در این مطالعه با رعایت استاندارد مربوط و برای کسب اطمینان بیشتر، 25 psig به عنوان فشار آزمایش استحکام فشاری غشاهای الیاف توخالی تعیین شد. با رزین اپوکسی چسب اندود، طول مؤثر 100 mm برای هر رشته در نظر گرفته شد. سپس با برشی دقیق، سطح مقطع مناسب برای تزریق مایع در مجاری رشته ها تهیه شد. در مرحله بعد الیاف در ماژول قرار گرفتند و سمت خروجی ماژول مسدود شد. آب مقطر با پمپ سرنگی با فشار 25 psig به درون الیاف تزریق و تغییرات فشار و نیز مقدار شار خروجی غشاهای الیاف توخالی تولیدی به مدت 30 s اندازه گیری شد. گفتنی است، افزایش ناگهانی شار یا کاهش فشار بیش از 2/5 psig به مدت 30 s بیانگر وجود نقص خراشیدگی در الیاف است. با توجه به موارد یاد شده هیچ نوع نقصی در غشاهای الیاف توخالی دیده نشد که در عمل آوری سطح بیرونی و درونی با پلی دوپامین قرار گرفته بودند.

که در شکل 1 نشان داده شده است.

با بررسی مطالعات انجام شده غلظت پلی دوپامین و زمان پلیمر شدن طبق مطالعه Cheng و همکاران [24] برای پوشش دهی الیاف توخالی پلی سولفون انتخاب شد. برای تهیه محلول پلی دوپامین، 0/2 g دوپامین هیدروکلرید و 0/12 g تریس بافر اندازه گیری شده با ترازوی دیجیتال دقیق نانوژیوهان مدل DLS 100-5، در 100 mL آب مقطر مخلوط شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. pH محلول روی 8/5 تنظیم شد. هم زدن با همزن مغناطیسی در 25°C به مدت 10 min انجام شد. دسته ای 10 رشته ای از الیاف توخالی تهیه شده، با اندازه 150 mm برش خورده و دو سر الیاف برش خورده با طول 25 mm در چسپ تهیه شده از رزین اپوکسی قرار گرفتند تا طول مؤثر 100 mm برای تزریق به دست آید. پس از سفت شدن رزین اپوکسی، با برشی دقیق سطح مقطع مناسبی برای تزریق محلول پلی دوپامین فراهم شد. به منظور پوشش دهی سطح درونی الیاف توخالی، محلول پلی دوپامین تهیه شده که تحت پلیمر شدن درجا قرار داشت، با پمپ تحت فشار 15 psig و طی مدت 50 min به درون مجاری داخلی الیاف تزریق شده و از انتهای دیگر الیاف خارج شد همان گونه که در شکل 2 نشان داده شده است. از آنجا که طی پلیمر شدن، پلی دوپامین تهیه شده در زمان های ابتدایی پلیمر شدن، دارای ابعاد ریزتر است و پس از گذشت زمان، به دلیل تجمع ذرات تشکیل شده شروع به رسوب دهی می کند، بنابراین برای جلوگیری از این فرایند و تزریق مؤثر ذرات به داخل غشا، از همزن مغناطیسی PIT 300 ساخت ایران و نیز دستگاه فراصوت Adeeco APU100 ساخت ایران امواج فراصوت برای ایجاد تلاطم در محلول پلی دوپامین استفاده شد. همچنین با فشار تزریق مناسب و ایجاد سرعت شار ورودی مناسب احتمال تشکیل ذرات بزرگ پلی دوپامین داخل کانال غشای الیاف توخالی کاهش می یابد. در مرحله بعد، به منظور تمیز کردن سطح درونی از مواد اضافی به جامانده با تزریق آب مقطر به داخل کانال الیاف توخالی سطح درونی غشاهای عمل آوری شده به مدت 60 min شست و شو داده شد.



شکل ۲- پوشش دهی سطح درونی الیاف توخالی با تزریق محلول پلی دوپامین.

Fig. 2. Coating the inner surface of hollow fibers by injecting of polydopamine solution.

برای محاسبه مساحت هر یک از منافذ تعداد کل پیکسل‌های هر روزنه شمارش شد. در حقیقت مساحت هر منفذ (Si) برابر با تعداد پیکسل‌های موجود در هر منفذ (ni) است. همچنین از طیف‌نمایی پاشنده انرژی پرتو X (EDX) برای تعیین درصد وزنی عناصر اکسیژن، نیتروژن و گوگرد موجود در سطح درونی غشای الیاف توخالی عمل‌آوری شده استفاده شد.

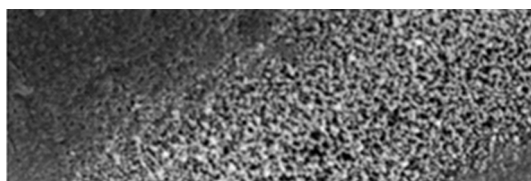
#### اندازه‌گیری تراوایی هیدرولیکی و پس‌زنی نمک

در این مطالعه تراوایی هیدرولیکی غشای الیاف توخالی اولیه و عمل‌آوری شده با ماژول آزمایشگاهی طراحی شده توسط Liao و همکاران اندازه‌گیری شد [27]. ماژول آزمایشگاهی طراحی شده همانند ماژول واقعی دیالیز بود که در اندازه کوچک‌تری ساخته شد. با کوچک‌تر شدن ابعاد ماژول می‌توان غشاهای الیاف توخالی را به صورت مجزا مورد آزمون قرار داده و در نتیجه خطای به دست آمده از اثر متقابل غشاهای الیاف توخالی بر یکدیگر را کاهش داد. پس از آماده‌کردن دسته الیاف توخالی برای تزریق، آب مقطر دارای دمای  $25^{\circ}\text{C}$  با پمپ سرنگی تعبیه شده داخل کانال‌های الیاف توخالی تزریق شد. به دلیل وجود اختلاف فشار در دو طرف و وجود پدیده فراصافش، آب از منافذ غشای لیف توخالی به سمت بیرون لیف جریان می‌یابد و این افزایش با اندازه‌گیری افزایش حجم آب موجود در بورت اندازه‌گیری شده و مقدار تراوایی هیدرولیکی ( $L_p$ ) از معادله (۲) تعیین شد:

$$L_p = \frac{\Delta V / \Delta t}{PA} \quad (2)$$

در این معادله،  $V$  حجم آب فراصاف شده در زمان  $t$ ،  $P$  متوسط اختلاف فشار موجود در دو سمت غشا و  $A$  مساحت سطح جانبی غشاست که از معادله (۳) به دست می‌آید:

$$A = n\pi (i.d)L \quad (3)$$



(a)



(b)

شکل ۳- عکس‌های سطح مقطع غشای الیاف توخالی پلی سولفون: (a) اولیه و (b) دودویی شده.

Fig. 3. Images of polysulfone hollow fiber membrane cross section: (a) primary and (b) binary.

#### مطالعه سطح مقطع الیاف توخالی با میکروسکوپی الکترونی پویشی

برای تهیه سطح مقطع مناسب برای انجام مطالعات با روش میکروسکوپی الکترونی، غشاهای الیاف توخالی تولید شده، داخل نیتروژن مایع منجمد شدند با شکستن الیاف منجمد شده نمونه‌هایی با سطح مقطعی مناسب برای ارائه به میکروسکوپ الکترونی پویشی تهیه شد. الیاف درون گرم‌خانه قرار گرفتند تا رطوبت موجود در آن تا حد ممکن خارج شود. پس از پوشش‌دهی الیاف توخالی با طلا، عکس‌هایی با بزرگ‌نمایی مختلف به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Quanta 200 ساخت شرکت FEI آمریکا گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، ابتدا تصویرهای SEM با اندازه‌های  $200 \times 600$  پیکسل تهیه شده و به حالت دودویی (binary) تبدیل شدند. برای انجام مراحل پردازش تصویر از الگوریتمی در محیط نرم‌افزار R2016a Matlab استفاده شد. نخست تصویرهای تهیه شده به پنجره‌هایی با اندازه‌های کوچک‌تر تقسیم‌بندی شدند. هر یک از پنجره‌ها با حد آستانه‌ای جداگانه مربوط به ارزش‌های پیکسل آن پنجره و با استفاده از معادله (۲) به حالت دودویی تبدیل شدند. اندازه پنجره‌ها طوری انتخاب شد که با توجه به دودویی شدن تصویرها کمترین حذف جزئیات تصویر رخ دهد. سپس، با قراردادن دوباره پنجره‌های دودویی شده در کنار هم، تصویر مطلوب برای اندازه‌گیری تخلخل به کمک پردازش تصویر به دست آمد:

$$B_i = M - \frac{SD}{2} \quad (1)$$

در این معادله،  $B_i$  حد آستانه،  $M$  میانگین مقدارهای پیکسل‌های هر پنجره و  $SD$  انحراف از معیار مقدارهای پیکسل‌های شناسایی شده در هر پنجره هستند. با توجه به امکان تفکیک و علامت‌گذاری هر یک از روزنه‌ها با استفاده از دستور برچسب‌زنی در نرم‌افزار Matlab، هر یک از روزنه‌ها به‌تنهایی شناسایی شدند و برای هر یک از آن‌ها عدد ویژه‌ای اختصاص یافت. در مرحله بعد مساحت سطح منافذ غشای الیاف توخالی با استفاده از الگوریتم‌های نوشته شده تعیین شد.

## نتایج و بحث

### بررسی های میکروسکوپی

در شکل ۴ عکس نمای نزدیک (close-up) میکروسکوپی الکترونی پوششی تهیه شده از سطح مقطع غشای الیاف توخالی پلی سولفون نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود، سطح درونی و بیرونی و نیز ساختار روزنه ها به طور کامل نامتقارن و ناهمسان شکل گرفته اند و هیچ ساختار حفره انگشتی در ساختار غشاهای تولیدی دیده نمی شود. با توجه به اندازه منافذ پوسته درونی و بیرونی الیاف توخالی پلی سولفون و نبود ساختارهای حفره انگشتی در آن می توان نتیجه گرفت، در تولید غشای الیاف توخالی نام برده از مایع داخلی و مایع حمام انعقاد دارای درصد مناسبی از حلال استفاده شده است. تأخیر به وجود آمده در انعقاد سطح بیرونی و درونی الیاف توخالی فرصت خروج تمام حباب های هوا را از ساختار غشای تولیدی فراهم آورده و منافذ با اندازه مناسب در پوسته بیرونی و درونی غشای الیاف توخالی شکل گرفته اند. برای بررسی اثر عمل آوری های انجام شده بر اندازه منافذ غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون، سه جامعه آماری عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح درونی و سطح بیرونی تعریف شد. ۱۰ نمونه از هر جامعه آماری انتخاب شد و میانگین اندازه منافذ به دست آمده با روش پردازش تصویری نمونه های نام برده با روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مقایسه شد و از نرم افزار SPSS نسخه ۲۶ برای تحلیل های آماری استفاده شد. میانگین اندازه منافذ و مقدار تخلخل به دست آمده با روش پردازش تصاویر ۱۰ نمونه از جامعه های آماری عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح بیرونی و درونی در جدول ۱ آمده است. همچنین، در جدول ۲ نتیجه مقایسه میانگین های منافذ غشاهای مربوط به جامعه های مزبور با روش تحلیل واریانس نشان داده شده است. معنادار بودن اختلاف میانگین ها بین جامعه های تعیین شده بر اساس مقدار P (P-value) ارزیابی شد که در جدول با عبارت Sig. نشان داده شده است. با توجه به بیشتر بودن مقدار P از ۰/۰۵، فرض اختلاف بین میانگین های منافذ غشاهای الیاف توخالی بین جامعه های مختلف رد می شود، به عبارتی عمل آوری های انجام شده اثر معنی داری بر اندازه منافذ غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون در فاصله اطمینان ۹۵٪ نداشته است. با توجه به زمان کم پلیمر شدن، قطر ذرات پلی دوپامین در حد چند نانومتر بوده و بسیار کوچک تر از اندازه منافذ غشای الیاف توخالی پلی سولفون است که حدود ۱ μm ارزیابی شد. در نتیجه با سطوح بیرونی و درونی غشای الیاف توخالی تغییر معنی داری در متوسط اندازه منافذ اندازه گیری شده رخ نداده است.

در این معادله، L طول غشای الیاف توخالی، n تعداد غشاهای الیاف توخالی و id قطر داخلی غشاهای الیاف توخالی استفاده شده در صافش است. همچنین، گزینش پذیری غشاهای عمل آوری شده و نشده با روش تعیین مقدار پس زنی اوره از معادله (۴) بررسی شد:

$$R (\%) = [1 - (Cp/Ct)] \times 100 \quad (4)$$

در این معادله، Cp و Ct به ترتیب مقدار غلظت اوره محلول خروجی از غشا (تراویده) و غلظت اوره محلول ورودی هستند.

### اندازه گیری تخلخل الیاف توخالی پیش و پس از عمل آوری پوششی سطح درونی با دوپامین

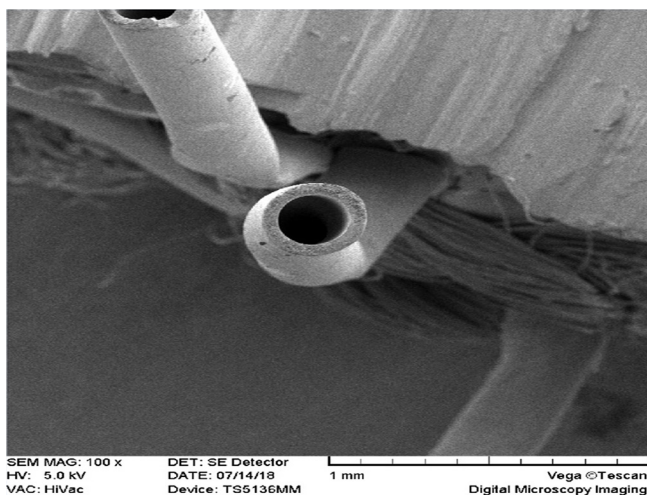
وزن سنجی آب جذب شده به عنوان روشی متداول در مطالعه مقدار تخلخل غشاها توسط پژوهشگران به کار گرفته شده است [۲۸، ۲۹]. در این روش، غشاهای الیاف توخالی درون گرم خانه در دمای ۱۰۵°C به مدت ۲۴ h قرار گرفتند تا رطوبت موجود در آن ها کاملاً تبخیر شود. سپس، وزن نمونه های خشک خام و عمل آوری شده با ترازوی دیجیتال دقیق مدل نانوپژوهان مدل DLS 5-100 اندازه گیری شد. پس از آن نمونه های خشک شده به مدت ۲۴ h در آب مقطر قرار گرفتند و دوباره وزن نمونه ها اندازه گیری شد تا مقدار آب جذب شده نمونه ها تعیین شود. در نهایت، مقدار تخلخل نمونه ها از معادله (۵) تعیین شد:

$$\varepsilon_v = \frac{(W_{wet} - W_{dry}) / \rho_{H_2O}}{(1/4)\pi L(D_o^2 - D_i^2)} \quad (5)$$

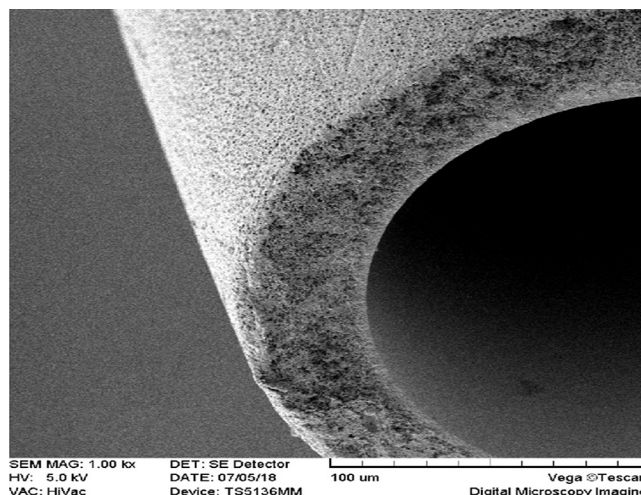
در این معادله،  $\varepsilon_v$  مقدار تخلخل غشای الیاف توخالی،  $W_{dry}$  وزن نمونه خشک،  $W_{wet}$  وزن نمونه تر،  $\rho_{H_2O}$  چگالی آب، L طول غشای الیاف توخالی و  $D_o$  و  $D_i$  به ترتیب قطر داخلی و خارجی الیاف توخالی هستند.

### اندازه گیری استحکام الیاف توخالی پیش و پس از عمل آوری پوششی سطح درونی آن با پلی دوپامین

بررسی استحکام الیاف توخالی پیش و پس از عمل آوری پوششی سطح درونی آن با پلی دوپامین انجام شد. از استحکام سنج STM-20 ساخت شرکت سنتام ایران برای ارزیابی خواص مکانیکی غشای لیف توخالی استفاده شد. فاصله اولیه بین فک ها و سرعت آزمایش به ترتیب روی ۲/۵ cm و ۵۰ mm/min تنظیم شد. برای حداقل کردن خطای تجربی و بررسی تکرار پذیری آزمون ها، اندازه گیری استحکام برای هر نمونه شش مرتبه تکرار و میانگین نتایج گزارش شدند.



(a)



(b)

شکل ۴- ریزنگارهای SEM سطح مقطع غشای الیاف توخالی پلی سولفون.

Fig. 4. SEM micrographs of cross section polysulfone hollow fibres membrane.

روی پوسته درونی الیاف عمل آوری شده دیده نمی شود. این موضوع را می توان به وجود جریان محلول پلی دوپامین حاصل از روش تزریقی در کانال داخلی الیاف توخالی مرتبط دانست که احتمال رسوب دهی ذرات بزرگ پلیمری و تجمع این ذرات را روی پوسته درونی الیاف توخالی کاهش داده است. ضخامت پوسته درونی الیاف توخالی پیش و پس از عمل آوری اندازه گیری شد که به ترتیب برابر ۴۰۶ و ۴۷۳ nm بود. ضخامت لایه پلی دوپامین پوشش یافته حدود ۷ nm ارزیابی شد. با توجه به نحوه پلیمر شدن اکسایشی دوپامین که در محیط قلیایی رخ می دهد، پروتون های حاصل از فرایند اکسایش در محیط قلیایی مصرف می شود و ضخامت لایه پلیمر شده با افزایش زمان پلیمر شدن افزایش می یابد. نتایج تعیین ضخامت پلی دوپامین پوشش یافته با توجه به زمان پلیمر شدن ۶۰ min، با نتایج قطر اندازه گیری شده غشای مسطح پلی سولفون اصلاح شده در زمان مشابه در مطالعه Cheng و همکاران همخوانی دارد [۲۴].

جدول ۲- تحلیل واریانس اندازه منفذ غشاهای عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح بیرونی و درونی.

Table 2. Analysis of variance for pore size of untreated internal and external treated membranes.

Variation	Sum of squares	df	Mean square	F	Sig.
Between Groups	0.000	2	0.000	0.006	0.994
Within Groups	0.452	27	0.017		
Total	0.452	29			

در شکل ۵ عکس SEM از سطح بیرونی غشای الیاف توخالی پیش و پس از عمل آوری پوششی نشان داده شده است. همان طور که در شکل نشان داده شده است، تغییری در شکل و اندازه منافذ سطح بیرونی الیاف توخالی پس از عمل آوری پوششی آن دیده نمی شود. همچنین تعداد محدودی از میکروذرات پلیمری روی سطح بیرونی غشای عمل آوری شده قابل دیدن است که نشان می دهد، تجمع محدودی از ذرات رسوب دهی شده در محدوده اندازه ۵۰ nm تا ۸۰۰ nm روی سطح بیرونی وجود دارد، هر چند گرفتگی در منافذ موجود در پوسته بیرونی غشای عمل آوری شده دیده نمی شود.

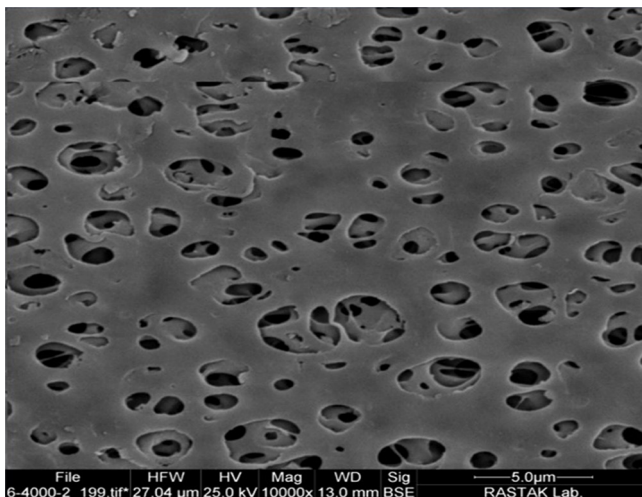
در شکل ۶ ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی سطح مقطع غشای الیاف توخالی پیش و پس از عمل آوری پوششی سطح درونی آن با پلی دوپامین نشان داده شده است. بررسی سطح درونی الیاف توخالی عمل آوری شده تزریقی نشان می دهد، ذرات رسوب دهی شده

جدول ۱- مشخصه های ساختاری اندازه گیری شده از عکس های دودویی شده غشای الیاف توخالی.

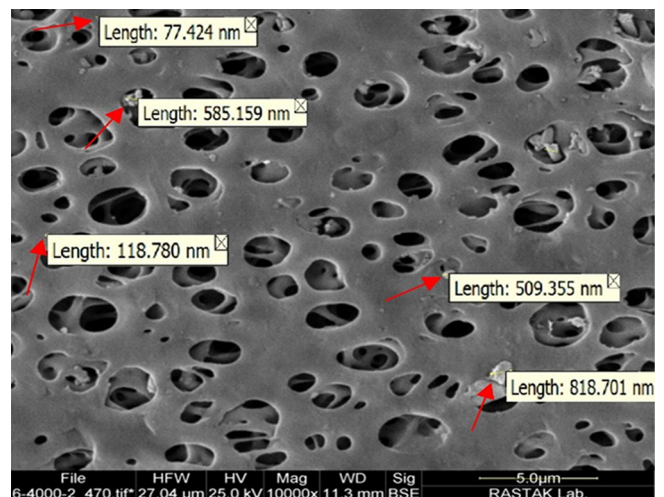
Table 1. Structural characteristics measured from hollow fiber membrane binary images.

Membrane type	Mean pore area ( $\mu\text{m}^2$ )	STD (pore size)	Porosity (%)
Untreated	3.474	0.078	65.23
Inner surface treated	3.469	0.079	65.78
Outer surface treated	3.472	0.069	65.59





(a)



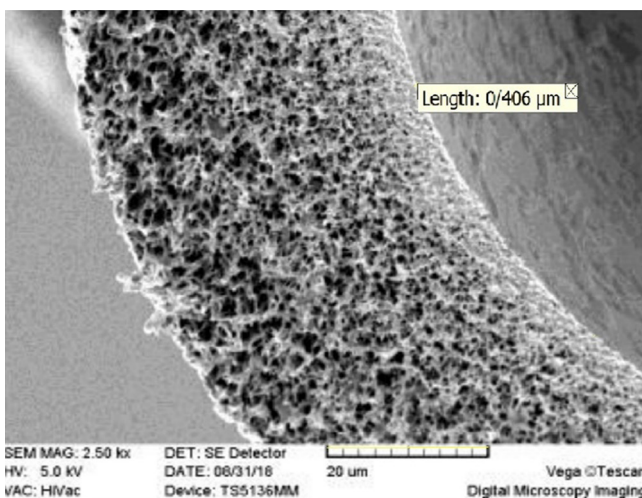
(b)

شکل ۵- ریزنگارهای SEM از سطح بیرونی غشای لیاف توخالی پیش و پس از عمل آوری پوششی: (a) نمونه خام و (b) نمونه عمل آوری شده در سطح بیرونی.

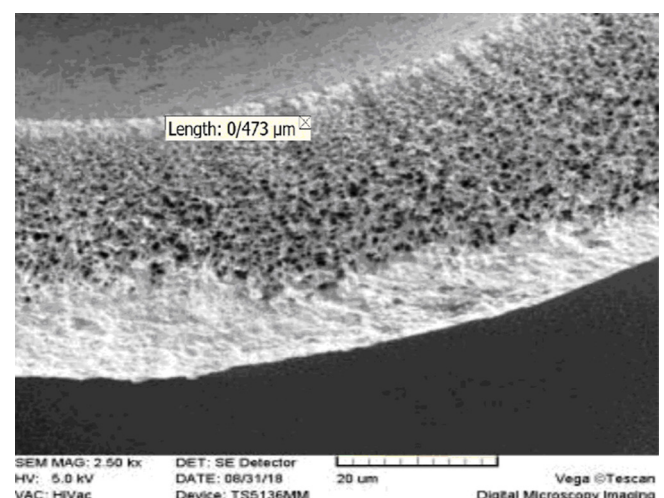
Fig. 5. SEM micrographs of the hollow fiber membrane outer surface before and after coating treatment: (a) raw sample and (b) outer treated sample.

گوگرد سطح درونی غشای لیاف توخالی به ترتیب ۱۶/۸، ۴۸/۰۴ و ۳۵/۸۸٪ وزنی بوده که پس از عمل آوری پوششی بیرونی انجام شده به مقدارهای وزنی ۱۷/۵، ۴۹/۰۲ و ۳۵/۸۸٪ و پس از عمل آوری پوششی درونی به مقدارهای وزنی ۱۸/۵، ۵۵/۰۷ و ۲۳/۴۳٪ تغییر

ریزنگارهای SEM تهیه شده از سطح مقطع غشای لیاف توخالی عمل آوری شده و اولیه همراه با نتایج طیف‌نمایی پاشنده انرژی پرتو X در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج طیف‌نمایی پاشنده انرژی پرتو X نشان می‌دهد، درصد وزنی عناصر نیتروژن، اکسیژن و



(a)



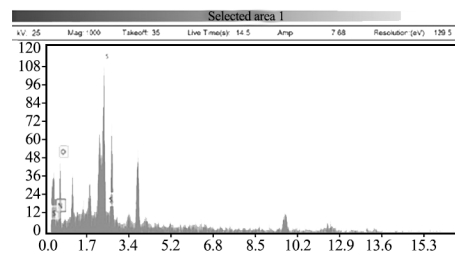
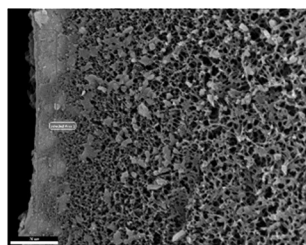
(b)

شکل ۶- ریزنگارهای SEM سطح مقطع غشای لیاف توخالی پیش و پس از عمل آوری پوششی سطح درونی آن با پلی دوپامین: (a) نمونه خام و (b) نمونه عمل آوری شده در سطح درونی.

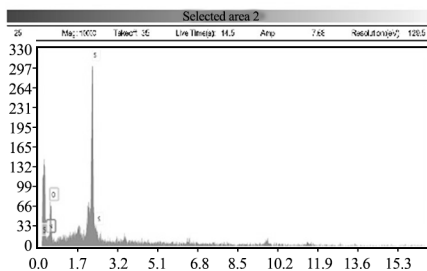
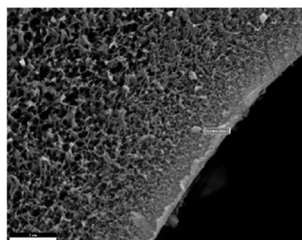
Fig. 6. SEM micrographs of hollow fiber membrane cross section before and after polydopamine inner surface coating treatment (a) raw sample and (b) inner surface treated sample.

عمل آوری آن افزایش یافته که به دلیل وجود گروه‌های مختلف آمینی و هیدروکسیل در لایه پوشش یافته با پلی دوپامین است. در صورتی که در غشای الیاف توخالی که عمل آوری در سطح بیرونی آن انجام شده است، مقدار عناصر ذکر شده تغییر چندانی محسوس نداشت است. هنگام پلیمر شدن دوپامین، گروه‌های کاتکولی پلیمر می‌شوند و در ساختار پلیمر نهایی گروه‌های عاملی هیدروکسیل و آمین به تعداد زیادی وجود دارند. پس از پوشش دهی سطح درونی غشای الیاف توخالی پلی سولفون این گروه‌ها روی این سطح الیاف پوشش یافتند و با عمل آوری سطح، ترکیب درصد این سطح را به دلیل چسبندگی عالی به سطح پلیمر تغییر می‌دهند. بنابراین کاهش محسوس درصد وزنی گوگرد به صورت گروه عاملی سولفون در ساختار سطح درونی

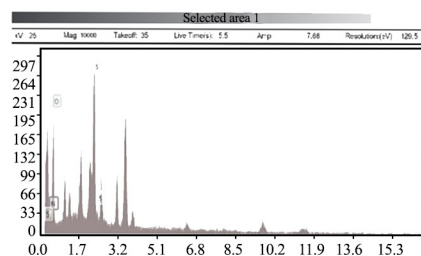
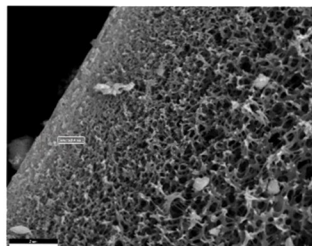
یافته است. ساختار مولکولی پلی دوپامین شامل یک واحد کاتکول و یک گروه عاملی آمین است و می‌تواند در محلول قلیایی ضعیف برای تشکیل ساختار درشت مولکولی به عنوان پلی دوپامین پلیمر شود. وقتی دوپامین در محلول بافری از داخل کانال غشای الیاف توخالی عبور داده شود از خود پلیمر شدن در سطح داخلی، لایه‌ای ایجاد می‌کند. به دلیل رسوب دهی و چسبندگی این پلیمر در محلول، پوشش سیاه رنگی از پلی دوپامین در سطح داخلی ظاهر می‌شود. این لایه سیاه ایجاد شده غنی از گروه‌های مختلف آمینی و هیدروکسیل است. نحوه اتصال پلی دوپامین به بستر پوسته درونی الیاف توخالی در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که در نتایج آمده است، درصد عناصر اکسیژن و نیتروژن در پوسته درونی غشای الیاف توخالی پس از



(a)



(b)



(c)

شکل ۷- عکس‌های SEM از سطح مقطع الیاف توخالی پلی سولفون و نتایج طیف‌نمایی پراش انرژی پرتو X نمونه‌ها: (a) عمل آوری نشده، (b) عمل آوری شده در سطح بیرونی و (c) عمل آوری شده در سطح درونی.

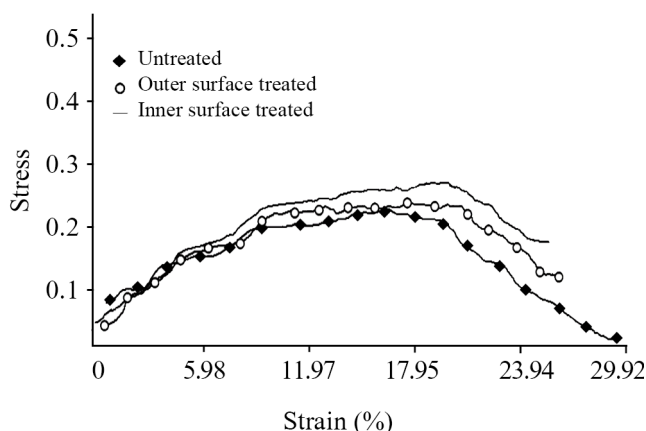
Fig. 7. SEM images of polysulfone hollow fiber cross section and X-ray energy diffraction spectroscopy results: (a) untreated sample, (b) outer treated sample, and (c) inner treated sample.

جدول ۴- تحلیل واریانس تراوایی هیدرولیکی غشاهای عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح درونی و بیرونی.

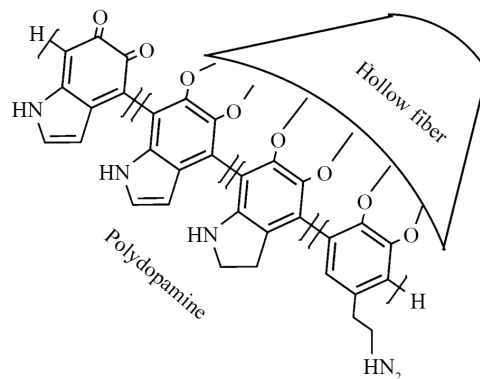
Table 4. Analysis of variance for hydraulic permeability of untreated, internal and external treated membranes.

Variation	Sum of squares	df	Mean square	F	Sig.
Between Groups	0.000	2	0.000		
Within Groups	0.000	27	0.000	1.041	0.367
Total	0.000	29	-		

غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون. ۱۰ نمونه از هر جامعه آماری انتخاب شد و میانگین تراوایی هیدرولیکی به دست آمده نمونه‌های نام برده با روش تحلیل واریانس یک طرفی در سطح اطمینان ۹۵٪ مقایسه شد. میانگین تراوایی هیدرولیکی به دست آمده ۱۰ نمونه از جوامع آماری عمل آوری نشده، عمل آوری شده در سطح بیرونی و درونی در جدول ۳ آمده است. همچنین، در جدول ۴ نتیجه مقایسه میانگین‌های تراوایی هیدرولیکی جوامع نام برده با روش تحلیل واریانس نشان داده شده است. معنادار بودن اختلاف بین میانگین‌ها بر اساس مقدار P ارزیابی شد. با توجه به بیشتر بودن مقدار P از ۰/۰۵، فرض اختلاف بین میانگین‌ها رد می‌شود. بنابراین عمل آوری‌های انجام شده اثر معنی داری بر تراوایی غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون در سطح اطمینان ۹۵٪ نداشته‌اند. می‌توان نتیجه‌گیری کرد، به دلیل قطر کوچک ذرات پلیمری پوشش یافته گرفتگی در روزه‌های غشای الیاف توخالی پوشش یافته رخ نداده و تغییر شایان توجهی در مقدار تراوایی



شکل ۹- منحنی تنش کرنش غشاهای الیاف توخالی عمل آوری شده و نشده.  
Fig. 9. Stress-strain curve of treated and untreated hollow fiber membranes.



شکل ۸- اتصال پلی دوپامین به سطح درونی غشای الیاف توخالی پلی سولفون.

Fig. 8. Binding of polydopamine to the inner surface of polysulfone hollow fiber membrane.

غشایی دیده می‌شود که عمل آوری در سطح درونی آن انجام شده است. با توجه به افزایش درصد وزنی اکسیژن موجود در سطح درونی غشای الیاف توخالی آب دوستی این سطح افزایش می‌یابد. بر اساس پژوهش‌های پیشین زیست‌سازگاری سطح درونی بهبود یافته و چسبندگی مواد عبوری و جذب سطحی پروتئین کاهش می‌یابد.

#### تخلخل غشاهای الیاف توخالی

نتایج تخلخل با روش وزن سنجی آب جذب شده نشان می‌دهد، تخلخل برای غشای الیاف توخالی عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح بیرونی و درونی به ترتیب ۶۷/۴۸، ۶۷/۸۲، ۶۷/۶۳٪ است و تغییر چشمگیری در تخلخل غشای لیف توخالی پلی سولفون پس از عمل آوری پوششی با پلی دوپامین رخ نداده است. همچنین می‌توان پی برد، مقدار تخلخل محاسبه شده با روش وزن سنجی آب جذب شده با مقدار تخلخل به دست آمده از روش پردازش عکس‌های SEM سطح مقطع غشاهای الیاف توخالی همخوانی دارد.

#### تراوایی هیدرولیکی غشاهای الیاف توخالی و پس زنی اوره

برای بررسی اثر عمل آوری‌های انجام شده بر تراوایی هیدرولیکی

جدول ۳- تراوایی هیدرولیکی غشاهای عمل آوری شده و نشده.

Table 3. Treated and untreated membranes hydraulic permeability.

Membrane type	LP (cm/smmHg)	STD
Untreated	$1.82 \times 10^{-6}$	$9.6 \times 10^{-8}$
Inner surface treated	$1.75 \times 10^{-6}$	$9.9 \times 10^{-8}$
Outer surface treated	$1.78 \times 10^{-6}$	$1.1 \times 10^{-8}$

جدول ۷- آزمون Duncan استحکام غشاهای عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح درونی و بیرونی.

Table 7. Analysis of Duncan for strenght of untreated, internal and external treated membranes.

Test	Treatment	N	Subset for alpha = 0.05	
			1	2
Waller-Duncan <sup>a,b</sup>	1.00	10	0.2180	-
	2.00	10	0.2270	-
	3.00	10	-	0.2740

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

(a) Uses Harmonic Mean Sample Size = 10.000.

(b) Type 1/Type 2 Error Seriousness Ratio = 100.

۰/۰۵، فرض اختلاف بین میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۵٪ تأیید شد و با توجه به معنی‌داری اختلاف بین سطوح مختلف، آزمون Duncan برای مقایسه میانگین‌های سطوح موجود به کار گرفته شد (جدول ۷). نتایج این آزمون نشان می‌دهد، بین گروه ۱ که شامل استحکام غشاهای عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح بیرونی هستند، با گروه ۲ که دربرگیرنده استحکام غشاهای عمل آوری شده با روش تزریقی هستند، اختلاف معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۵٪ وجود دارد. با توجه به قرارگرفتن استحکام غشاهای عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح بیرونی در گروه تفاوت معنی‌داری بین این دو عمل آوری در سطح اطمینان ۹۵٪ وجود ندارد و عمل آوری سطح بیرونی اثر معنی‌داری بر استحکام غشای الیاف توخالی پلی سولفون نداشته است. می‌توان نتیجه گرفت، با توجه به فشار استفاده شده در عمل آوری تزریقی، مقدار نفوذ ذرات پلیمر شده پلی دوپامین به منافذ غشا در مقایسه با روش عمل آوری سطح بیرونی بیشتر بوده است. این موضوع باعث اضافه شدن ذرات پلیمر شده بیشتری به ماتریس غشای عمل آوری شده و در نتیجه افزایش استحکام آن شده است. نفوذ مؤثر ذرات پلیمر شده پلی دوپامین در ماتریس غشا را می‌توان توجیه مناسبی برای افزایش معنی‌دار استحکام غشای الیاف توخالی پلی سولفون پس از عمل آوری با روش تزریقی دانست.

### نتیجه گیری

مقایسه آماری میانگین اندازه منافذ و تراوایی هیدرولیکی غشاهای عمل آوری شده و نشده با روش تحلیل واریانس نشان داد، عمل آوری‌های انجام شده اثر معنی‌داری بر اندازه منافذ و تراوایی هیدرولیکی غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون در سطح اطمینان

جدول ۵- استحکام غشاهای الیاف توخالی عمل آوری شده و نشده  
Table 5. Strength of treated and untreated hollow fiber membranes.

Membrane type	Strenght (g/tex)	STD
Untreated	0.22	0.037
Inner surface treated	0.23	0.40
Outer surface treated	0.27	0.035

هیدرولیکی نمونه‌های عمل آوری شده نسبت به نمونه عمل آوری نشده وجود ندارد. مطالعه مقدار پس‌زنی اوره غشاهای عمل آوری نشده و غشاهای عمل آوری شده در سطح بیرونی و درونی نشان داد، درصد پس‌زنی اوره غشاهای عمل آوری شده و نشده برابر با ۰/۰۴ است و تغییری در مقدار پس‌زنی اوره پس از عمل آوری‌های سطح بیرونی و درونی غشای الیاف توخالی پلی سولفون دیده نمی‌شود. با توجه نبود تغییر محسوس در اندازه منافذ غشای پلی سولفون پس از عمل آوری‌های سطح بیرونی و درونی تغییری در مقدار تراوایی هیدرولیکی و پس‌زنی اوره غشاهای عمل آوری شده در مقایسه با غشای عمل آوری نشده رخ نداده است.

### استحکام و ازدیاد طول غشاهای الیاف توخالی

منحنی تنش-کرنش غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون اولیه و عمل آوری شده سطح بیرونی و درونی آن با پلی دوپامین در شکل ۹ نشان داده شده است. همچنین میانگین نتایج استحکام الیاف توخالی پلی سولفون (۱۰ نمونه) پیش و پس از عمل آوری پوششی سطح بیرونی و درونی آن با پلی دوپامین در جدول ۵ آمده است در جدول ۶ نتایج مقایسه میانگین‌های استحکام جوامع نام‌برده با روش تحلیل واریانس نشان داده شده است. معناداربودن اختلاف بین میانگین‌ها بر اساس مقدار P ارزیابی شد. با توجه به کم‌تر بودن مقدار P از جدول ۶- تحلیل واریانس استحکام غشاهای عمل آوری نشده و عمل آوری شده در سطح درونی و بیرونی.

Table 6. Analysis of variance for strenght of untreated, internal and external treated membranes.

Variation	Sum of squares	df	Mean square	F	Sig.
Between Groups	0.018	2	0.009	6.424	0.005
Within Groups	0.038	27	0.001		
Total	0.056	29			

عمل آوری شده در سطح بیرونی داری اختلاف معنی دار در سطح اطمینان ۹۵٪ است. با توجه به استفاده از فشاری بیش از فشار جو در عمل آوری تزیینی مقدار نفوذ ذرات پلی دوپامین به منافذ غشا در مقایسه با عمل آوری در سطح بیرونی بیشتر است. این موضوع با اضافه کردن بیشتر ذرات پلیمر شده به ماتریس غشای عمل آوری شده، افزایش استحکام غشای عمل آوری شده با روش تزیینی را به همراه داشته است. نتایج این مطالعه نشان می دهد، پوشش دهی سطح درونی غشای الیاف داخلی پلی سولفون که با تزریق محلول پلی دوپامین در زمان و فشار تعریف شده انجام شد، بهبود آب دوستی و افزایش زیست سازگاری پوسته درونی را بدون ایجاد تغییر معنی دار در خصوصیات تراوایی و ساختاری غشای عمل آوری شده به همراه داشته است. همچنین می توان پی برد، عمل آوری پوششی سطح درونی غشاهای الیاف توخالی با پلی دوپامین با توجه به قابلیت ارتقای خواص پوسته درونی الیاف توخالی عمل آوری شده بسیار کارآمد است و می توان از آن برای بهبود زیست سازگاری غشاهای الیاف توخالی استفاده شده در فرایند خالص سازی خون استفاده کرد. هر چند با توجه به تماس مستقیم سطح درونی غشاهای الیاف توخالی پوشش یافته با خون در فرایند خالص سازی خون، امکان جدا شدن ذرات پلی دوپامین پوشش یافته و ورود آنان به محیط خون وجود دارد و باید آزمایش های بررسی سلامت این روش در شرایط آزمایشگاهی و طبیعی انجام شود.

۹۵٪ نداشته است. با توجه به زمان کم پلیمر شدن، قطر ذرات پلی دوپامین در حد چند نانومتر بوده و بسیار کوچک تر از اندازه منافذ غشای الیاف توخالی پلی سولفون است. در نتیجه با اصلاح سطوح درونی و بیرونی غشای الیاف توخالی تغییر معنی داری در متوسط اندازه منافذ اندازه گیری شده رخ نداده است. با توجه به نبود تغییر معنی دار در اندازه منافذ غشاهای عمل آوری شده، تغییر معنی داری نیز در تراوایی هیدرولیکی و مقدار پس زنی اوره غشاهای عمل آوری شده در مقایسه با غشای عمل آوری نشده دیده نمی شود. نتایج طیف نمایی پراش انرژی پرتو X نشان داد، مقدار عناصر اکسیژن و نیتروژن پوسته درونی الیاف توخالی که سطح درونی آن با پلی دوپامین عمل آوری شده است، به طور محسوسی افزایش یافته و کاهش محسوسی نیز در درصد عنصر گوگرد رخ داده است. همچنین، تغییری در مقدار عناصر اکسیژن، نیتروژن و گوگرد پوسته داخلی الیاف توخالی پس از عمل آوری پوششی بیرونی دیده نمی شود. می توان گفت، با توجه به افزایش درصد وزنی اکسیژن، مقدار آب دوستی و زیست سازگاری سطح درونی غشای الیاف توخالی پلی سولفون پس از عمل آوری پوششی این سطح نسبت به نمونه عمل آوری نشده بهبود یافته است. با توجه به زمان عمل آوری و انتخاب شار مناسب تزریق، ذرات پلیمری با اندازه درشت روی سطح درونی الیاف پوشش یافته دیده نمی شود و گرفتگی در روزنه های الیاف توخالی وجود ندارد. بررسی آماری نتایج استحکام غشاهای عمل آوری شده نشان می دهد، استحکام غشای عمل آوری شده با روش تزیینی در مقایسه با غشای عمل آوری نشده و

## مراجع

1. The United States Renal Data System (USRDS), Excerpts from the USRDS 2008 Annual Data Report: Atlas of Endstage Renal Disease in the United States, *Am. J. Kidney*, **1**, S1, 2000.
2. Beladi Musavi S.S., Hayati F., Alemzadeh Ansari M.J., Valavi E., Cheraghian B., and Shahbazian H., Survival at 1, 3, and 5 Years in Diabetic and Nondiabetic Hemodialysis Patients, *Iran. J. Kidney Diseases*, **4**, 74-77, 2010.
3. Pandya P. and Farrington K., Haemodialysis, *Medicine*, **31**, 66-69, 2003.
4. Nafar M., Monsavi S.M., Mhdavi M., Pour-Reza-Gholi F., Firoozan A., and Einollahi B., Burden of Chronic Kidney in Iran, *Iran J. Kidney*, **2**, 138-192, 2008.
5. Nakata M. and Kumazawa H., Gas Permeability and Permselectivity of Plasmatretead Polyethylene Membranes, *J. Appl. Surf. Sci.*, **101**, 383-387, 2006.
6. Zhu L.P., Zhu B.K., Xu L., Feng Y.X., Liu F., and Xu Y.Y., Corona-Induced Graft Polymerization for Surface Modification of Porous Polyethersulfone Membranes, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6052-6059, 2007.
7. Deshmukh S.P. and Li K., Effect of Ethanol Composition in Water Coagulation Bath on Morphology of PVDF Hollow-Fibre Membranes, *J. Membr. Sci.*, **150**, 75-85, 1998.
8. Wang D., Li K., and Teo W.K., Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **163**, 211-220, 1999.
9. Yang Q., Chung T.-S., and Weber M., Microscopic Behavior of Polyvinylpyrrolidone Hydrophilizing Agents on Phaseinversion Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes for Hemofiltration, *J. Membr. Sci.*, **326**, 322-331, 2009.
10. Su B., Fu P., Li Q., Tao Y., Li Z., Zao H., and Zhao S.C., Evaluation

- of Polyethersulfone Highflux Hemodialysis Membrane In Vitro and In Vivo, *J. Mater. Sci.*, **19**, 745-751, 2008.
11. Hayama M., Yamamoto K., Kohori F., and Sakai K., How Polysulfone Dialysis Membranes Containing Polyvinylpyrrolidone Achieve Excellent Biocompatibility?, *J. Membr. Sci.*, **234**, 41-49, 2004.
  12. Saghafi R., Zarrebini M., Semnani D., and Mahmoodi M.R., Novel Method for Treatment of Hollow Fiber Membranes Using Hypochlorite, *J. Text. Inst.*, **105**, 962-970, 2014.
  13. Saghafi R., Zarrebini M., Semnani D., and Mahmoodi M.R., High Pressure Injection Technique for Hypochlorite Treatment of Polysulfone Hollow Fibre Membranes, *Indian J. Fibre Text. Res.*, **40**, 405-413, 2015.
  14. Volkow N.D., Wang G.J., Kollins S.H., Wigal T.L., Newcorn J.H., Telang F., Fowler J.S., Zhu W., Logan J., Ma Y., Pradhan K., Wong C., and Swanson J.M., Evaluating Dopamine Reward Pathway in ADHD: Clinical Implications, *J. Am. Med. Assoc. (JAMA)*, **302**, 1084-1091, 2009.
  15. Lee H., Dellatore S.M., Miller W.M., and Messersmith P.B., Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings, *Adv. Mater.*, **20**, 1619-1623, 2007.
  16. Postma A., Yan Y., Wang Y., Zelikin A.N., Tjipto E., and Caruso F., Self-Polymerization of Dopamine as a Versatile and Robust Technique to Prepare Polymer Capsules, *Chem. Mater.*, **21**, 3042-3044, 2009.
  17. McCloskey B.D., Park H.B., Ju H., Rowe B.W., Miller D.J., Chun B.J., Kin K., and Freeman B.D., Influence of Polydopamine Deposition Conditions on Pure Water Flux and Foulant Adhesion Resistance of Reverse Osmosis, Ultrafiltration, and Microfiltration Membranes, *Polymer*, **51**, 3472-3485, 2010.
  18. An Z., Dai F., Wei C., Zhao Y., and Chen L., Polydopamine/Cysteine Surface Modified Hemocompatible Poly(vinylidene fluoride) Hollow Fiber Membranes for Hemodialysis, *Biomater. Res.*, 1-9, 2018. DOI.org/10.1002/jbm.b.34106
  19. Pravin G., Choi W., Hong Kim K., Park C.H., Choi W.K., and Lee H.K., Synthesis, Characterization and Surface Modification of PES Hollow Fiber Membrane Support with Polydopamine and Thin Film Composite for Energy Generation, *Chem. Eng. Sci.*, **243**, 137-146, 2014.
  20. Wang J., Guo H., Shi X., Yao S., Qing W., Liu F., and Tang C.Y., Fast Polydopamine Coating on Reverse Osmosis Membrane: Process Investigation and Membrane Performance Study, *J. Colloid Interface Sci.*, **535**, 239-244, 2019.
  21. Davari S., Omidkhan M., and Salari S., Role of Polydopamine in the Enhancement of Binding Stability of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **622**, 126694, 2021.
  22. Shah V., Prasetya N., and Li K., Polydopamine Modification of High-Performance PVDF Ultrafiltration Membranes Prepared by the Combined Crystallisation and Diffusion (CCD) Method, *J. Membr. Sci.*, **635**, 1-12, 2021.
  23. Monsef K., Homayoonfal M., and Davar F., Modification of Structural Properties of Nanocomposite Membranes for Improving Dye Separation from Textile Effluents, *Iran. J. Polym. Sc. Technol. (Persian)*, **31**, 475-492, 2019.
  24. Cheng C., Shuang L., Zhao W., Wei Q., Nie S., Sun S., and Zhao C., The Hydrodynamic Permeability and Surface Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes with Mussel-Inspired Polydopamine Coatings, *J. Membr. Sci.*, **417**, 228-236, 2012.
  25. Fallahnejad Z., Bakeri Jafarkolaei G.R., and Fauzi I., Improvement Modified with Performance Membrane Nanotubes Oxide Titanium, *Iran. J. Polym. Sc. Technol. (Persian)*, **33**, 291-304, 2020.
  26. Operation and Maintenance Manual-UF-6-HF Ultrafiltration System, Con-Serv Manufacturing, 2013.
  27. Liao Z., Klein E., Poha C.P., Huang Z., Lu J., Hardy P.A., and Ga D., Measurement of Hollow Fiber Membrane Transport Properties in Hemodialyzers, *J. Membr. Sci.*, **256**, 176-183, 2005.
  28. Thuyavan Y.L., Anantharaman N., Arthanareeswaran G., and Ismail A.F., Impact of Solvents and Process Conditions on the Formation of Polyethersulfone Membranes and Its Fouling Behavior in Lake Water Filtration, *J. Chem. Technol.*, **91**, 2568-2581, 2016.
  29. Marino T., Galiano F., Simone S., and Figoli A., DMSO EVOL™ as Novel Non-toxic Solvent for Polyethersulfone Membrane Preparation, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 14774-14785, 2019.