

بررسی اثر زیر لایه حمایت کننده بر عملکرد تراوش تبخیری غشاهای شبکه مرکب حمایت شده برای جداسازی آب و ایزوپروپانول

زهره ریسی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد دهلران، دهلران، ایران

احمد محب، مرتضی صادقی*، محدثه نجفی ارانی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: در این مطالعه غشاهای شبکه مرکب حمایت شده با پلی اتر سولفون و پلی اتر سولفون سولفون شده برای جداسازی آب از مخلوط آبی ایزوپروپانول تهیه شده‌اند. غشاهای ساخته شده شامل یک زیر لایه متخلخل از جنس پلی اتر سولفون و یک لایه نازک کامپوزیتی از پلی وینیل الکل و نانولوله‌های تیتانیومی می‌باشند. در واقع، به منظور ساخت لایه بالایی انتخاب گر این غشاها، نانولوله‌های تیتانیومی سنتز شده به روش هیدروترمال در پلی وینیل الکل توزیع شده‌اند. همچنین برای بررسی تأثیر زیر لایه بر عملکرد جداسازی غشاها و مقاومت‌های انتقال جرم، سولفوناسیون پلی اتر سولفون انجام گرفته است. سپس عملکرد جداسازی غشاهای تهیه شده در تراوش تبخیری خوراک آبی شامل ۹۰ درصد وزنی ایزوپروپانول در دمای ۵۰ °C ارزیابی شده است. نتیجه‌ها دلالت داشته‌اند که ضخامت زیر لایه و ویژگی‌های شیمیایی آن تأثیر به‌سزایی بر نتیجه‌های جداسازی داشته است. در واقع کاهش اختلاف آب دوستی بین زیر لایه و لایه بالایی غشاها، موجب تشکیل لایه مرزی مشترک بدون نقص و ایده‌آل بین دو قسمت تشکیل دهنده غشاها شده است. همچنین وجود گروه‌های سولفون در لایه مرزی مشترک، تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل لایه بالایی و گروه‌های سولفون لایه حمایت کننده و بهبود سازگاری بین لایه‌های غشاها باعث چسبندگی بیش‌ترین لایه‌ها شده است. در نتیجه، انتقال جرم گزینشی آب در عرض غشاهای پلی وینیل الکل شده است. همچنین نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داده است که زیر لایه حمایت کننده علاوه بر تامین استحکام فیزیکی غشاها، به عنوان یک مقاومت انتقال جرم نیز بر جداسازی آب و الکل اعمال نموده است. نتیجه‌های مشاهده شده نشان داده است که غشاها شامل ۴ درصد وزنی نانولوله که توسط زیر لایه پلی اتر سولفون سولفون شده تهیه شده‌اند مشخصه جداسازی ۴۸۲۸ و شار ۰/۲۹ kg/m²h را در جداسازی آب از مخلوط ۹۰ درصد وزنی ایزوپروپانول نشان داده‌اند.

واژگان کلیدی: تراوش تبخیری، غشاهای شبکه مرکب، لایه حمایت کننده، پلی اتر سولفون، سولفوناسیون،

نانولوله‌های تیتانیوم

KEYWORDS: *Pervaporation, Supported Mixed Matrix Membranes, Polyethersulfone, Sulfonation, Titanate Nanotubes*

مقدمه

بنابراین نانولوله‌های کربنی بایستی برای توزیع شدن در زمینه‌های پلیمری مورد اصلاح‌های سطحی قرار بگیرند که این اصلاح‌ها شامل فرایندهای هزینه‌بردار، زمان‌بر و گاهی پیچیده مانند پلیمریزاسیون در محل^۴ می‌باشد. نانولوله‌های تیتانیومی (TNTs)^۵ نه تنها ویژگی‌های خاص و متمایز ساختاری نانولوله‌های کربنی را دارند بلکه به دلیل داشتن گروه‌های آب‌دوست هیدروکسیل بر سطوح دیواره‌هایشان، ذاتاً آب‌دوست بوده و امکان توزیع ساده‌تر در زمینه‌های پلیمری را دارند. مطالعه‌ها در این زمینه دلالت بر انتشار تعداد معدودی از مطالعه‌های انجام شده در زمینه استفاده از نانولوله‌های تیتانیومی برای ساخت غشاهای شبکه مرکب و چاپ تنها دو مطالعه برای اهداف تراوش تبخیری دارد [۹، ۸]. لیو و همکاران [۸] نانولوله‌های تیتانیومی توزیع شده در کیتوزان^۶ را که توسط زیرلایه پلی‌اکریلونیتریل^۷ حمایت شده‌اند برای جداسازی آب از ایزوپروپانول مورد بررسی قرار داده‌اند. همچنین در مطالعه اولیه که پیش‌تر گزارش شده است عملکرد جداسازی غشاهای شبکه مرکب شامل نانولوله‌های تیتانیومی سنتز شده توزیع شده در پلی‌وینیل‌الکل طی فرایند تراوش تبخیری مورد ارزیابی قرار داده شده است [۹]. نتیجه‌ها نشان داد که غشا شامل ۴ درصد وزنی از نانولوله‌های سنتز شده قادر به جداسازی آب از خوراک شامل ۹۰ درصد وزنی ایزوپروپانول در دمای ۵۰°C با شار و مشخصه‌های جداسازی به ترتیب ۰/۰۲۹ kg/m² h و ۵۹۴۵ شده‌اند.

از سوی دیگر تهیه‌ی غشاهای حمایت شده^۸ یک استراتژی مؤثر دیگر برای بهبود شار تراوش یافته در عرض غشاها می‌باشد که در این غشاهای حمایت شده لایه رویی نقش لایه انتخاب‌گر با ضخامت کم‌تر را ایفا می‌کند که مسئولیت انتقال جرم‌گزینی مولکول‌ها را بر عهده دارد و توسط یک لایه با ضخامت بیش‌تر متخلخل حمایت می‌شود که استحکام مکانیکی کل ساختار غشا را تامین می‌نماید [۱۰، ۱۱]. اولین نمونه صنعتی غشاهای پلی‌وینیل‌الکل که در تراوش تبخیری برای جداسازی آب از اتانول مورد استفاده قرار داده شده است و اصطلاحاً GFT نامیده می‌شود از یک لایه

آبگیری از ایزوپروپانول به‌طور گسترده مورد توجه می‌باشد زیرا این ماده در صنایع بسیاری همچون رنگ و جوهر، الکترونیک و نیمه‌هادی‌ها، رزین‌ها و غیره مصرف‌های بالایی دارد. همچنین ایزوپروپانول به‌طور گسترده به‌عنوان ماده پاک‌کننده و تمیزکننده و حلال به‌کار رفته و نقش بسزایی در تولید بیش از بیست نوع فرآورده شیمیایی را دارد. به‌گونه‌ای که ایزوپروپانول از جمله بیست حلال پر مصرف در صنایع بسیار یاد می‌شود. متأسفانه ناخالصی همراه با این ماده آب می‌باشد که با ایزوپروپانول تشکیل آزنوتروپ می‌دهد که سال‌ها با روش‌های متداولی همچون تقطیر مورد آب‌گیری قرار گرفته است. به‌علت مصرف‌های بالای انرژی و مقرون‌به‌صرفه نبودن این فرایندها، امروزه مطالعه‌های گسترده‌ای برای روش‌های جایگزینی همچون غشایی مورد توجه قرار گرفته است. اگرچه پلیمرها برای تهیه غشاها بسیار استفاده می‌شوند اما به علت عدم پایداری گرمایی، مکانیکی و نیز پایداری شیمیایی در برابر حلال‌های را ندارند توزیع نانومواد در ماتریسی از پلیمرها برای مرتفع نمودن نقیصه‌های غشاهای پلیمری مطرح شده‌اند [۱]. در سال‌های اخیر توزیع نمودن نانولوله‌های کربنی^۱ (CNTs) در زمینه‌های پلیمری برای تهیه‌ی غشاهای شبکه مرکب^۲ تراوش تبخیری^۳ مورد توجه بسیاری قرار گرفته است که به‌علت ویژگی‌ها و ساختار هندسی لوله‌ای خاص و متمایز نانولوله‌ها می‌باشد [۲، ۳]. به نظر می‌رسد نانولوله‌ها امکان عبور سریع‌تر و راحت‌تر مولکول‌ها را به روش دیواره‌های بدون اصطکاک و ساختار لوله‌ای بلند خود فراهم می‌کنند [۲، ۴]. متأسفانه نانولوله‌های کربنی به‌علت وجود نیروهای قوی واندروالسی بین دیواره‌هایشان تمایل زیادی به انباشتگی یافتن دارند که توزیع مناسب و قابل قبول آن‌ها را در زمینه‌های پلیمری به چالش اصلی کاربرد این ترکیب‌ها در تهیه غشاها تبدیل نموده است [۲، ۵، ۶]. علاوه بر این، ماهیت ذاتاً آب‌گریز نانولوله‌های کربنی، کاربرد آن‌ها را در تهیه غشاهای آب‌دوست برای جداسازی آب از مخلوط‌های آلی را با مشکل روبه‌رو کرده است [۷].

(۱) Carbon nanotubes

(۳) Pervaporation

(۵) Titanate nanotubes

(۷) Polyacrylonitrile (PAN)

(۲) Mixed matrix membranes (MMMs)

(۴) In-situ polymerization

(۶) Chitosan

(۸) Supported membranes

غشاهای شبکه‌مرکب و غشاهای حمایت‌شده با لایه‌های انتخابگر کم ضخامت را باهم دارند. پناهین و همکاران جداسازی تراوش تبخیری آب و اتانول را با استفاده از غشاهای شبکه‌مرکب حمایت‌شده با پلی‌اترسولفون مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۹]. اما هدف و تمرکز مطالعه آن‌ها بررسی تأثیر دو نوع اصلاح گوناگون نانولوله‌های کربنی بوده است. همچنین هو^۱ و همکاران نانولوله‌های فرآورش شده با اسید را در زمینه‌ای از مخلوط پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌وینیل‌آمین^{۱۱} توزیع کرده‌اند و از پلی‌سولفون^{۱۲} به‌عنوان زیرلایه حمایت‌کننده استفاده کرده‌اند که البته هدف مطالعه آن‌ها بررسی توزیع نانولوله‌های کربنی بوده است [۲]. امیری‌لارگانی و همکاران اثرهای اصلاح غیر کووالانسی نانولوله‌های کربن را در ساختن غشاهای حمایت‌شده از پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌اکریلونیتریل بررسی نموده‌اند [۲۰]. به‌طور خلاصه برای بهبودی عملکرد جداسازی غشاهای شبکه‌مرکب از پلی‌وینیل‌الکل و تیتانیوم نانولوله‌های سنتز شده در این مطالعه غشاهای شبکه‌مرکب یاد شده توسط دو زیرلایه گوناگون از جنس‌های پلی‌اترسولفون و پلی‌اترسولفون سولفون‌شده تهیه شده‌اند تا بتوان هم‌زمان برتری‌های ساخت غشاهای شبکه‌مرکب و غشاهای حمایت‌شده را برای مقاصد جداسازی گردهم آورد. مطابق با مطالعه‌های انجام شده تاکنون غشاهای شبکه‌مرکب شامل لایه‌روی از جنس پلی‌وینیل‌الکل و نانولوله‌های تیتانیومی و لایه حمایت‌کننده پلی‌اترسولفون یا پلی‌اترسولفون سولفون‌شده ساخته نشده‌اند.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

پلی‌وینیل‌الکل (وزن مولکولی ۶۰۰۰۰) با درجه هیدرولیز ۹۸ درصد، ایزوپروپانول، گلو تار آلدهید (محلول آبی ۵۰ درصد)، استیک اسید و سولفوریک اسید (۹۸ درصد) از شرکت مرک خریداری شده‌اند. پودر تیتانیوم اکسید از شرکت سورنتک^{۱۳} تهیه شده است و پلی‌اترسولفون (۳۵۰۰۰ گرم بر مول) از شرکت بی‌ای‌اس‌اف^{۱۴} تهیه شده است. دی‌متیل‌فرمامید^{۱۵} نیز از شرکت تات کم خریداری شده است.

رویی از پلی‌وینیل‌الکل تشکیل شده است که توسط زیرلایه‌ای از جنس پلی‌اکریلونیتریل^۱ (PAN) حمایت شده است [۱۲]. پلی‌وینیل‌الکل یک پلیمر آب‌دوست است که برای تهیه غشاها به منظور جداسازی مفید نشان داده است [۱۳، ۱۴]. یکی از عامل‌های مؤثر بر عملکرد جداسازی غشاها، ضخامت آن‌ها می‌باشد و مطابق با قانون اول فیک^۲ با کاهش ضخامت می‌توان شار را افزایش داد [۱۲]. بنابراین در ادامه مطالعه‌ها، برای بهبودی عملکرد تراوش تبخیری غشاهای پلی‌وینیل‌الکل برای مقاصد صنعتی، کاهش ضخامت غشاهای شبکه‌مرکب شامل نانولوله‌های تیتانیومی (که پیش‌تر نتیجه‌های قابل قبولی نشان داده‌اند [۹] با تهیه غشاهای حمایت‌شده توسط پلی‌اترسولفون^۳ (PES) مورد توجه قرار گرفته شده است. آیا لایه حمایت‌کننده بر توانایی جداسازی غشاها در فرایند تراوش تبخیری تأثیر دارد یا این که زیر لایه تنها استحکام مکانیکی ساختار را تأمین می‌نماید هنوز مورد مطالعه‌های گوناگون قرار دارد [۱۵، ۱۶]. فنگ^۴ و همکاران دیدند که مشخصه‌های جداسازی به‌دست آمده برای غشاهای نازک سیلیکونی^۵ برای جداسازی آب از ایزوپروپانول با کاهش ضخامت غشاها بهبود یافته است [۱۷]. همچنین لایه‌های حمایت‌کننده با ساختارهای گوناگون توسط تن^۶ و همکاران برای ارزیابی نقش مقاومت زیرلایه بر انتقال جرم در فرایند تراوش تبخیری تهیه شده است و گزارش شده است که لایه حمایت‌کننده شاید یک مقاومت قابل توجه دیگر را در غشاها ایجاد کرده است [۱۱]. هاوونگ^۷ و همکاران تأثیر زیرلایه پلی‌سولفون^۸ را بر رفتار جداسازی لایه‌های نازک کیتوسان در آب‌گیری از ایزوپروپانول بررسی کرده‌اند [۱۸]. آن‌ها ملاحظه نمودند که لایه زیرین در نتیجه‌ها تراوش تبخیری دخالت داشته است. اما هاید^۹ و همکاران گزارش داده‌اند که ضخامت پلی‌وینیل‌الکل می‌تواند بر شار غشاها اثرگذار باشد در حالی که مشخصه‌های جداسازی بدون تغییر باشند [۱۵]. به‌طور خلاصه توزیع نمودن نانولوله‌ها و ساخت غشاهای حمایت‌شده از جمله راهکارهای پیشنهادی برای بهبودی نتیجه‌های جداسازی در فرایند تراوش تبخیری می‌باشند. در نتیجه به‌نظر می‌رسد تهیه غشاهای شبکه‌مرکب حمایت‌شده برتری‌های

(۱) Polyacrylonitrile

(۳) Polyethersulfone

(۵) Silicone

(۷) Haung

(۹) Hyder

(۱۱) Polyvinylamine (PVAm)

(۱۳) Sorentecs

(۱۵) Dimethylformamide (DMF)

(۲) Fick's first law

(۴) Feng

(۶) Tan

(۸) Polysulfone

(۱۰) Hu

(۱۲) Polysulfone (PSF)

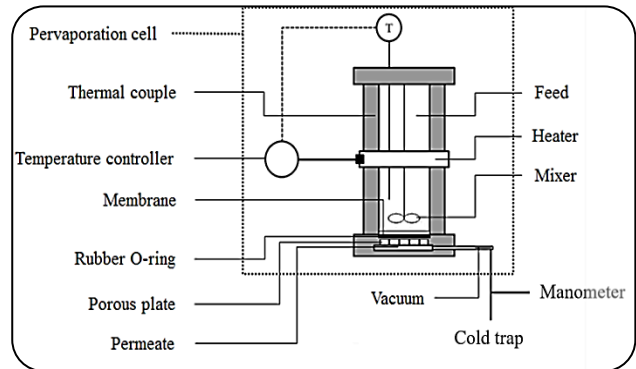
(۱۴) BASF

UP200S فرایند شدند. در این حین ۰/۶ گرم پلی‌وینیل‌الکل در مقدار معین آب یون‌زدایی شده در دمای ۹۰ °C به مدت زمان ۶ ساعت حل شد تا محلول ۵ درصد وزنی از پلیمر به دست آید. درصد‌های وزنی نانولوله‌های تیتانیوم به پلی‌وینیل‌الکل برای ساختن لایه‌ی رویی از ۰ تا ۱۰ درصد بر اساس جرم پلیمر متغیر بود بنابراین برای نام‌گذاری لایه رویی از نام‌گذاری PVA-T-x استفاده شده است که در آن T معرف نانولوله‌های تیتانیوم و x معرف درصد وزنی آن‌ها در غشاها می‌باشد. سپس دو محلول نانولوله‌ها و محلول پلیمری در دمای ۵۰ °C مخلوط شده‌اند و مخلوط به دست آمده به مدت زمان ۲۴ ساعت هم‌زده شده‌اند. سپس مخلوط به دست آمده به مدت زمان ۱ ساعت با میله سنجش فراصوت هم‌زده شدند. در ادامه ۵ میکرولیتر گلو تار آلدهید به عنوان عامل شبکه‌ای شدن پلی-وینیل‌الکل و ۵ میکرولیتر اسید کلریدریک به عنوان کاتالیست واکنش شبکه‌ای شدن پلیمر اضافه شدند و مخلوط به دست آمده شده به مدت زمان ۱۵ دقیقه در دمای محیط هم‌زده شد. برای تهیه غشا‌های PVA-T-x که بدون زیرلایه حمایت‌کننده می‌باشند محلول نهایی در پتری‌دیش شیشه‌ای ریخته شده است تا به مدت زمان ۳۶ ساعت در دمای محیط خشک شود. اما برای تهیه غشا‌های حمایت‌شده توسط زیرلایه که به صورت PVA-T-x/PES یا PVA-T-x/SPES نام‌گذاری شده‌اند، مقدار معینی از مخلوط به دست آمده در پتری‌دیش شیشه‌ای که پیش‌تر زیرلایه مورد نظر به آن چسبانیده شده بود ریخته شد. پس از ۳۶ ساعت غشاها به‌طور کامل در دمای محیط خشک شد تا مورد استفاده قرار گیرند.

آزمایش‌های تراوش تبخیری

آزمایش‌های تراوش تبخیری کاملاً همانند با آنچه توسط حیدری و همکاران [۲۳] توسط یک دستگاه که در شکل ۱ نشان داده شده است انجام گرفته است.

نخست غشاهایی با سطح مؤثر ۱۹/۲۶ سانتی‌متر مربع بر روی یک صفحه سیلیکونی قرار داده شده است. سپس محلول آبی شامل ۹۰ درصد وزنی ایزوپروپانول در محفظه خوراک قرار داده شده است در حالی که یک هم‌زن پیوسته خوراک را یکنواخت می‌نماید. دمای محفظه خوراک توسط یک گرمکن کمربندی مجهز شده با کنترل‌کننده دما در ۵۰ °C ثابت نگه داشته شده است. در حالی که فشار در سمت خوراک اتمسفریک بوده است یک پمپ خلا (Vacubrand, MD1, GMBH, Germany) برای تامین فشار



شکل ۱ - شماتیک از دستگاه تراوش تبخیری مورد استفاده [۹]

تهیه پلی‌اتر سولفون سولفون‌ه شده (SPES)

نخست ۱۰ گرم پلی‌اتر سولفون و ۱۵۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید در یک بالن شیشه‌ای سه دهانه مجهز شده با کندانسور و ورودی و خروجی نیتروژن ریخته شد. مخلوط یاد شده در دمای محیط به مدت زمان ۴۸ ساعت تحت هم‌زدن شدید قرار گرفت [۲۱، ۲۲]. سپس محلول پلیمری به صورت تدریجی در مخلوط آب و یخ یون‌زدایی شده در حال هم‌زدن ریخته شد [۲۲]. در پایان مخلوط به دست آمده صافی شد و چندین بار با آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد.

تهیه زیرلایه‌های حمایت شده

روش جابه‌جایی فاز^۱ برای ساختن زیرلایه‌های حمایت‌کننده استفاده شده است. یک محلول شامل ۱۵ درصد وزنی از پلی‌اتر سولفون یا پلی‌اتر سولفون سولفون‌ه شده (SPES) در دی‌متیل‌فرمامید در دمای محیط تهیه شده است. سپس محلول پلیمری تهیه شده بر روی الیاف بافته نشده پلی‌استر که بر صفحه‌های شیشه‌ای قرار داده شده بودند توسط یک کارد ریخته‌گری^۲ ریخته شده‌اند در ادامه صفحه‌های شیشه‌ای فوراً در حمام‌هایی از آب یون‌زدایی شده در دمای محیط به مدت زمان ۴۸ ساعت قرار داده شده‌اند. فیلم‌های به دست آمده پس از خشک شدن در دمای محیط می‌توانند برای ساخت غشا‌های حمایت شده به کار بروند.

ساخت غشاها

نانولوله‌های تیتانیومی به روش هیدروترمال مطابق با روش بیان شده در مرجع [۹] سنتز شدند. سپس محلول آبی نانولوله‌ها به مدت زمان ۲ ساعت توسط میله سنجش فراصوت مدل

(۱) Phase inversion

(۲) Casting knife

سانتی متر از هر غشای کاملاً خشک شده توسط یک ترازو با دقت 0.0001 گرم توزین شده است که جرم خشک (W_d) نمونه می‌باشد. سپس هر نمونه در خوراک آبی شامل ۹۰ درصد وزنی از ایزوپروپانول به مدت زمان ۴۸ ساعت در دمای 50°C غوطه‌ور شده‌اند. پس از جذب رطوبت سطحی نمونه‌های متورم شده با استفاده از دو تکه دستمال خشک تمیز، مجدداً جرم نمونه تورم یافته (W_s) اندازه‌گیری شده است و درصد تورم غشاها ($SD\%$) با استفاده از معادله (۳) تخمین زده شد:

$$SD\% = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3)$$

برای غشا‌های حمایت شده توسط پلی‌اترسولفون یا پلی‌اترسولفون سولفون شده میزان تورم لایه انتخاب‌گر بالایی پس از کم کردن جرم معادل زیرلایه‌های حمایت کننده محاسبه شده است [۱۶].

مشخصه‌یابی

آزمون طیف‌سنجی فوریه (FT-IR) در بازه اعداد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ توسط یک دستگاه با مدل Jasco FT/IR-680 Plus به منظور تعیین گروه‌های عاملی پلی‌اترسولفون سولفون شده و غشا‌های بدون زیرلایه حمایت کننده انجام گرفته شد. میزان سولفوناسیون پلی‌اترسولفون با آزمایش‌های ظرفیت تبادل یونی (IEC) و آنالیز عنصری CHNSO به کمک دستگاه Eager 300 EA 1112 تعیین شد. پس از تعیین ظرفیت تبادل یونی به روش تیتراسیون مطابق با روش بیان شده توسط رحیم‌پور و همکاران [۲۴] درجه سولفوناسیون پلی‌اترسولفون به روش معادله (۴) تعیین شد:

$$M_{polymer} + 103DS_{IEC} = \frac{1000DS}{IEC} \quad (4)$$

در این معادله DS_{IEC} درجه سولفوناسیون پلیمر به روش تعیین ظرفیت تبادل یونی، IEC ظرفیت تبادل یونی، $M_{polymer}$ وزن مولکولی واحد تکرار شونده پلی‌اترسولفون و عدد ۱۰۳ مربوط به وزن مولکولی گروه SO_3Na می‌باشد. برای تعیین ظرفیت تبادل یونی مقدار 0.3 گرم از پلی‌اترسولفون به مدت زمان ۲۴ ساعت در 30 میلی‌لیتر از محلول آبی ۲ مولار کلرید سدیم غوطه‌ور شد. سپس تیتراسیون با استفاده از محلول آبی 0.1 مولار سدیم هیدروکسید در حضور شناساگر فنل‌فتالین انجام شده است. بنابراین ظرفیت تبادل یونی از معادله (۵) محاسبه شده است:

$$IEC \left(\frac{\text{mequiv.}}{\text{g}} \right) = \frac{V_{NaOH} - V_{NaCl}}{1000W_{dry}} \quad (5)$$

کمتر از 5 میلی‌متر جیوه در سمت فراورده استفاده شده است. به منظور جمع‌آوری فراورده تراویده به دماهای پایین نیاز می‌باشد که توسط یک سامانه سرماساز تامین شده است. سامانه سرماساز موجب می‌شود تا فاز بخار خارج شده از سل در دماهای پایین‌تر از میعان و گاهی کم‌تر از نقطه انجماد در فشار سامانه قرار گرفته و فراورده تراوشی به صورت مایع و یا حتی جامد در ظروف جمع‌آوری فراورده که به عنوان تله بخار شناخته می‌شوند ذخیره شود. در این دستگاه از مبرد R-۲۲ استفاده شده است که قابلیت کاهش دما تا 41°C را دارا می‌باشد. محفظه یخچال مجهز به کنترل کننده دما بوده و از لوله‌های U شکل با جنس پیرکس به عنوان تله بخار برای میعان و جمع‌آوری فراورده تراوش شده استفاده شده است. تله بخار در درون محفظه یخچال قرار گرفته و توسط لوله‌های ورودی و خروجی به ترتیب به سل غشایی و پمپ خلاء مرتبط شدند. در این آزمایش از دو تله بخار به موازات یکدیگر استفاده شده است. یکی از تله‌های بخار در زمان راه اندازی سامانه و دیگری پس از به حالت پایدار رسیدن آن مورد استفاده قرار گرفته می‌شود. یک ترازو با دقت 0.01 گرم برای محاسبه جرم فراورده تراوش یافته استفاده شده است بنابراین شار فراورده تراوش یافته عبارت است از:

$$J = \frac{W}{A t} \quad (1)$$

که در معادله (۱)، W جرم فراورده جمع‌آوری شده بر حسب کیلوگرم، A سطح مؤثر غشا بر حسب متر مربع و t زمان بر حسب ساعت می‌باشد. میزان آب و ایزوپروپانول موجود در فراورده به دست آمده با استفاده از یک دستگاه رفرکتومتر مدل PrismaTech به روش مقایسه نتیجه‌های ضریب شکست خوانده شده از دستگاه برای فراورده با یک نمودار استاندارد که در آن محور عمودی شاخص رفرکتومتري و محور افقی درصد وزنی الکل در نمونه می‌باشد به دست آورده شد. پس از محاسبه درصد وزنی آب و ایزوپروپانول در فراورده مقدار مشخصه جداسازی مطابق با معادله (۲) محاسبه شده است:

$$SF = \frac{y_w/1 - y_w}{x_w/1 - x_w} \quad (2)$$

در این معادله y_w و x_w به ترتیب کسرهای وزنی آب در فراورده و خوراک می‌باشند.

درصد تورم

میزان تورم یافتگی غشا‌های تهیه شده به روش آزمایش‌های تورم تعیین شده است. نخست یک قطعه با اندازه‌های $1/5$ در $1/5$

ساختار لایه‌ها در غشاهای شبکه‌مرکب حمایت‌شده تهیه شده‌اند. آزمون‌های پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) با استفاده از دیفرکتومتر Bruker X-ray مدل (D8 Advance, Germany)، آزمون پایداری گرمایی (TGA) با استفاده از یک دستگاه Bahr-Sta503 analyzer و ویژگی‌های مکانیکی (Tensile test) با استفاده از یک دستگاه Universal testing Machine (Zwick Model 1446-60) برای مشخصه‌یابی نمودن و همچنین مطالعه تأثیر افزودن نانولوله‌ها به غشاهای و حضور آن‌ها در لایه بالایی شبکه‌مرکب انجام گرفته است.

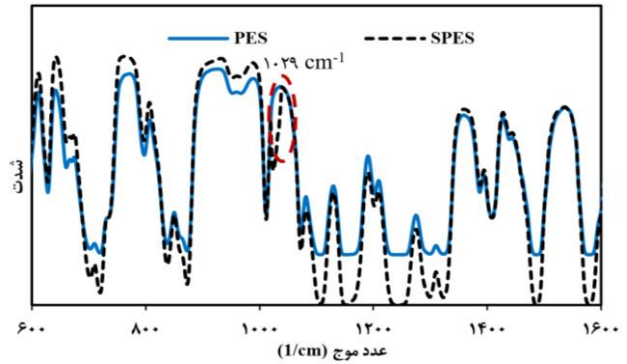
نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی پلی‌اتر سولفون سولفون‌شده

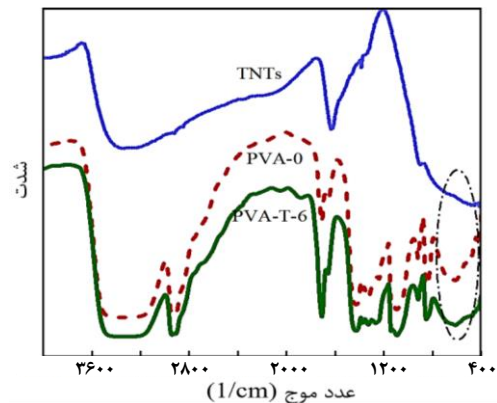
شکل ۲ طیف FT-IR را برای پلی‌اتر سولفون پیش و پس از سولفوناسیون نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود حضور یک پیک واضح در عدد موج 1029 cm^{-1} نشانگر وجود گروه S=O کششی در ساختار پلی‌مر سولفون‌شده می‌باشد که دلالت بر سولفوناسیون موفق پلی‌اتر سولفون دارد. همچنین میزان سولفوناسیون انجام گرفته مطابق با نتیجه‌های تعیین ظرفیت تبادل یونی و آنالیز عنصری حدوداً ۱۷٪ می‌باشد.

مشخصه‌یابی غشاهای

همان‌گونه که در شکل ۳ می‌توان دید برای غشای خالص PVA-0 وجود پیک‌هایی در اعداد موجی 1703 cm^{-1} و 1404 ، 1063 ، ترتیب متناظر با پیوندهای استری و اتری C-O-O، CO-O می‌باشند که همگی نشانگر اتصال عرضی شدن موفق بین گروه‌های هیدروکسیل از زنجیره‌های پلی‌وینیل‌الکل و گروه‌های آلدهیدی در ساختار گلوکار آلدهید می‌باشند [۲۳]. علاوه بر این وجود یک پیک در عدد موجی 2898 cm^{-1} می‌تواند نشانگر وجود باندهای CH_2 - در همه‌ی غشاهای باشد. وجود یک پیک پهن در بازه‌های 3200 تا 3400 cm^{-1} نیز به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار پلی‌وینیل‌الکل و نیز گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح دیواره‌های نانولوله‌های تیتانیومی سنتز شده می‌باشد [۲۶، ۹]. همان‌گونه که در شکل ۳ مشخص است وجود پیک پهن در بازه‌های اعداد موج 400 – 800 cm^{-1} نشانگر وجود باندهای Ti-O مربوط به نانولوله‌های تیتانیومی در غشاهای شبکه‌مرکب می‌باشد [۲۸، ۲۷، ۹]. مطابق با شکل ۴ الگوی XRD غشای PVA-0 شامل یک پیک تیز در $2\theta = 20$ است که مربوط به ساختار بلوری



شکل ۲ - طیف FT-IR پلی‌اتر سولفون قبل و بعد از سولفوناسیون



شکل ۳ - طیف FT-IR نانولوله‌های تیتانیوم سنتز شده و تعدادی از غشاهای

در معادله (۵)، V_{NaOH} و V_{NaCl} به ترتیب حجم هیدروکسید سدیم و کلرید سدیم می‌باشند و W_{dry} جرم پلیمر اولیه خشک می‌باشد. درصد سولفوناسیون به‌دست آمده از آنالیز عنصری ($\% DS_{EA}$) با استفاده از داده‌های آزمون CHNSO به کمک معادله (۶) محاسبه شده است [۲۵]:

$$\%DS_{EA} = \frac{\left(\frac{\%S}{100} \times M_{\text{polymer}}\right) - M_S}{M_S - \left(\frac{\%S}{100} \times M_{\text{SO}_3H}\right)} \quad (6)$$

که در این معادله $\%S$ میزان درصد گوگرد گزارش شده در آنالیز CHNSO می‌باشد. همچنین M_{polymer} ، M_S و M_{SO_3H} به ترتیب وزن مولکولی پلی‌اتر سولفون، گوگرد و گروه SO_3H می‌باشند.

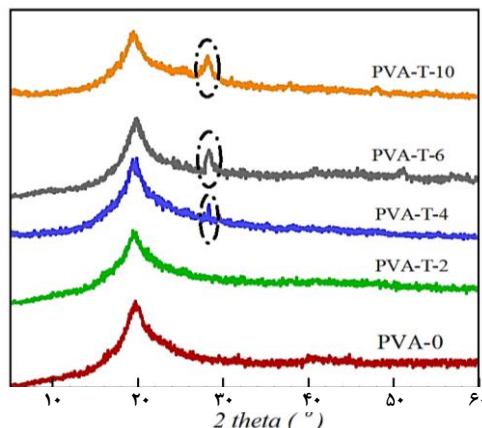
تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FESEM) با کمک دستگاه MIRA3TESCAN-XMU برای مطالعه و بررسی ساختار و ریخت‌شناسی زیرلایه‌های متخلخل پلی‌اتر سولفون پیش و پس از سولفوناسیون، بررسی توزیع نانولوله‌ها در ساختار غشاهای شبکه‌مرکب بدون زیرلایه و نیز به منظور مطالعه

(۱) Field emission scanning electron microscope (FESEM)

(۲) X-Ray diffraction (XRD)

جدول ۱ - خلاصه نتیجه‌های استخراج شده از آزمون TGA

غشاهای	T (°C)			Char yield %
	۵٪	۱۰٪	۵۰٪	
PVA-۰	۱۴۱	۲۷۷	۳۹۰	۷/۳۹±۰/۶۴
PVA-T-۲	۲۲۱	۲۷۳	۳۹۲	۱۰/۶۲±۱/۷۱
PVA-T-۴	۲۳۰	۳۱۰	۴۰۶	۱۱/۴۴±۰/۶۲
PVA-T-۶	۲۴۵	۳۲۵	۴۲۱	۱۲/۰۴±۰/۹۶
PVA-T-۱۰	۱۲۱	۲۱۴	۳۲۲	۱۳/۳۹±۲/۱۷

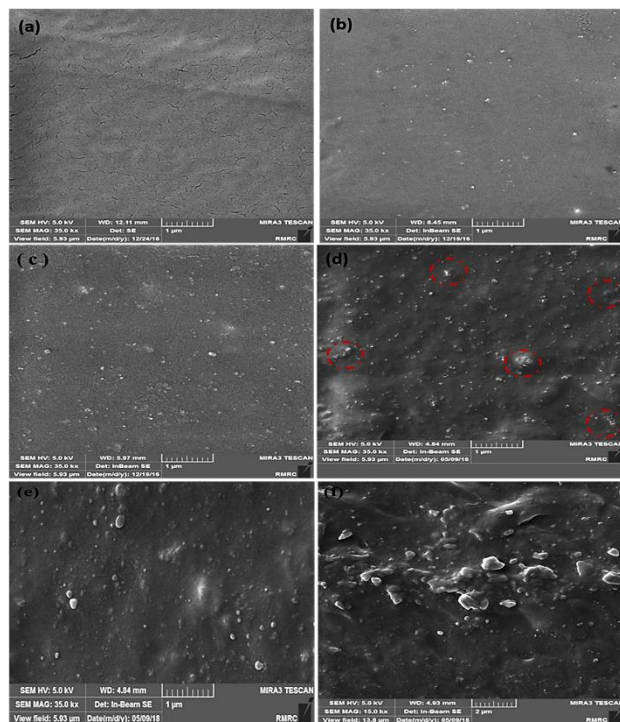


شکل ۴ - الگوی XRD تعدادی از غشاهای

پلی‌وینیل‌الکل می‌باشد. مقایسه شدت پیک‌ها برای غشاهای گوناگون نشان می‌دهد که با افزودن نانولوله‌های تیتانیومی ساختار بلوری غشاهای تغییر محسوسی نداشته‌اند به استثنای غشای PVA-T-۲ که ملاحظه می‌شود که افزودن ۲ درصد وزنی از نانولوله‌ها موجب کاهش بلورینگی غشا شده است.

تصویرهای FESEM از مقطع غشاهای شبکه مرکب PVA-T-۲، PVA-T-۶ و PVA-T-۱۰ برای مطالعه و مقایسه تغییرها در ریخت‌شناسی این غشاهای با غشای PVA-۰ در شکل ۵ ارائه شده‌اند. نقطه‌های روشن قابل دیدن در غشاهای شبکه مرکب ذکر شده نشانگر سرهای TNTs هستند.

با مشاهده این تصویرها می‌توان گفت در غشاهای PVA-T-۲ یک چسبندگی خوب بین نانولوله‌های آب‌دوست و زمینه پلیمری PVA وجود داشته است که می‌تواند به علت تشکیل پیوند بین گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح TNTs ها و گروه‌های هیدروکسیلی موجود در ساختار PVA و نیز همخوانی بین آب‌دوستی نانولوله‌ها با پلی‌وینیل‌الکل باشد [۹،۶]. همچنین با افزایش کسر وزنی نانولوله‌های تیتانیومی از ۲ به ۱۰ درصد وزنی تعداد نقطه‌ها روشن زیادتر شده است که به دلیل افزایش تعداد نانولوله‌ها می‌باشد. اما مقایسه بین شکل‌ها بر این امر دلالت دارد که در غشاهای شبکه مرکب شامل مقدارهای بیش‌تری از نانولوله‌های تیتانیوم، فاصله بین نانولوله‌ها کم‌تر بوده اما توزیع نانولوله‌ها در زمینه پلیمری دلخواه بوده است. مطابق با تصویرهای ملاحظه می‌شود که زمانی که مقدار نانولوله‌ها به ۱۰ درصد وزنی افزایش یافته است مناطقی با انباشتگی‌هایی از نانولوله‌ها قابل رویت می‌باشد. شکل ۶ و جدول ۱ نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون پایداری گرمایی غشاهای را در بازه دمایی ۷۰۰-۱۰۰ °C نشان می‌دهند.



شکل ۵ - تصویرهای FESEM از مقطع غشاهای (a) PVA-۰، (b)، (c) PVA-T-۲، (d)، (e)، (f) و PVA-T-۱۰

برای ارزیابی کمی پایداری گرمایی غشاهای گوناگون، دمایی را که در آن ۵، ۱۰ و ۵۰ درصد وزنی از جرم کل نمونه اولیه کاهش می‌یابد به ترتیب با $T_{5\%}$ ، $T_{10\%}$ و $T_{50\%}$ مشخص شده است که به‌عنوان دماهای تخریب نمونه‌ها شناخته می‌شوند. همچنین درصد وزنی ماده باقی‌مانده در پایان آزمون پایداری گرمایی به‌عنوان Char yield % مشخص شده است.

مطابق با شکل ۶ و جدول ۱ ملاحظه می‌شود که توزیع نانولوله‌های تیتانیومی با مقدارهای ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی باعث بهبود پایداری گرمایی غشاهای شده است که دلالت بر توزیع خوب و مناسب این پرکننده‌ها علاوه بر برهم‌کنش‌های مناسب آن‌ها با زمینه پلیمری دارد. اما با افزایش بیش‌تر نانولوله‌های تیتانیوم مشاهده شده

جدول ۲ - خلاصه نتیجه‌های آزمون پایداری مکانیکی برای تعدادی از غشاهای

غشاهای	بیشینه تنش قابل تحمل (MPa)	مدول یانگ (GPa)
PVA-0	۶۲/۱۳	۱/۷۵
PVA-T-۲	۶۹/۸۲	۱/۹۶
PVA-T-۴	۷۲/۰۱	۲/۰۲
PVA-T-۶	۷۵/۰۱	۲/۱۰
PVA-T-۱۰	۵۹/۹۵	۱/۶۸

جدول ۳ - خلاصه نتیجه‌های آنالیزهای ظرفیت تبادل یونی و آنالیز عنصری برای تعیین میزان سولفوناسیون پلی‌اتر سولفون

نمونه	آنالیز CHNSO					آزمایش IEC	
	C	H	S	O	DS _{EA}	IEC	DS _{IEC}
	درصد					درصد	
PES	۶۰/۵۵	۳/۶۷	۱۳/۰۵	۲۲/۱۴	-	-	-
SPES	۵۶/۷۸	۳/۴۱	۱۵/۲۵	۲۴/۶۱	۱۷/۱	۰/۷۲	۱۷/۷

انباشتگی نانولوله‌ها و عدم توزیع خوب آن‌ها می‌باشد. تصویرهای FESEM از مقاطع غشاهای گوناگون شبکه مرکب PVA-T-x نیز دلالت بر توزیع مناسب نانولوله‌ها در غشاهای PVA-T-۲ و PVA-T-۶ دارد در حالی که توده‌هایی از تجمع نانولوله‌ها در غشای PVA-T-۱۰ در شکل ۷ به روشنی دیده شده‌اند که تاییدگر نتیجه‌های آزمون‌های پایداری گرمایی و مکانیکی می‌باشند.

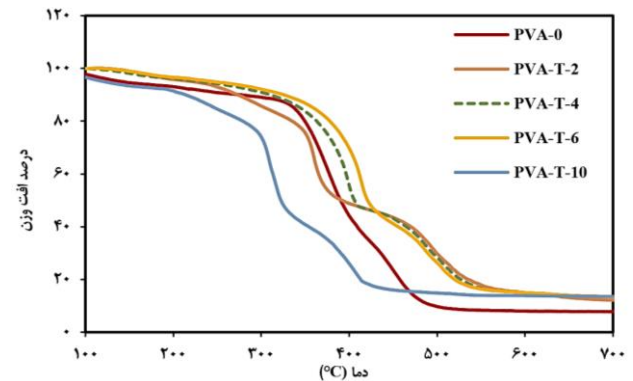
همچنین تصویرهای FESEM از مقطع زیرلایه‌های متخلخل در شکل ۷ قسمت a و b نشان می‌دهد که ریخت‌شناسی پلی‌اتر سولفون پس از سولفوناسیون کاملاً تغییر کرده است و پلی‌اتر سولفون سولفون‌شده یک ساختار انگشتی-شکل^۱ واضح با تخلخل‌های بیش‌تر دارد [۲۲]. مقایسه تصویرها در شکل‌های ۷ قسمت‌های c و d نشان می‌دهد که یک لایه مرزی مشترک در مرز مشترک دو لایه بالایی انتخاب‌گر و لایه زیرین حمایت‌کننده غشاهای PVA-T-x/PES و PVA-T-x/SPES وجود دارد. همانگونه که در شکل ۷ قسمت d می‌توان دید تشکیل لایه مرزی مشترک هموار و بدون نقایص باعث تشکیل لایه بالایی بدون نقصی شده است. شکل ۷ قسمت f نشان می‌دهد که ضخامت لایه بالایی شبکه مرکب ۱۰-۵ میکرون است در حالی که ضخامت زیرلایه پلیمری متخلخل ۸۰-۷۰ میکرون می‌باشد.

درصد سولفوناسیون پلی‌اتر سولفون به روش آزمایش‌های ظرفیت تبادل یونی (DS_{IEC}%) و نیز به روش آنالیز عنصری (DSEA%) تعیین شده است که در جدول ۳ ملاحظه می‌شوند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد ظرفیت تبادل یونی (IEC) ۰/۷۱۶۷ میلی‌اکی‌والان بر گرم و درجه سولفوناسیون به صورت تقریبی ۰/۱۷ یا همان ۱۷ درصد می‌باشد.

نتیجه‌های آزمایشگاهی

غشاهای حمایت شده با پلی‌اتر سولفون (PVA-T-x/PES)

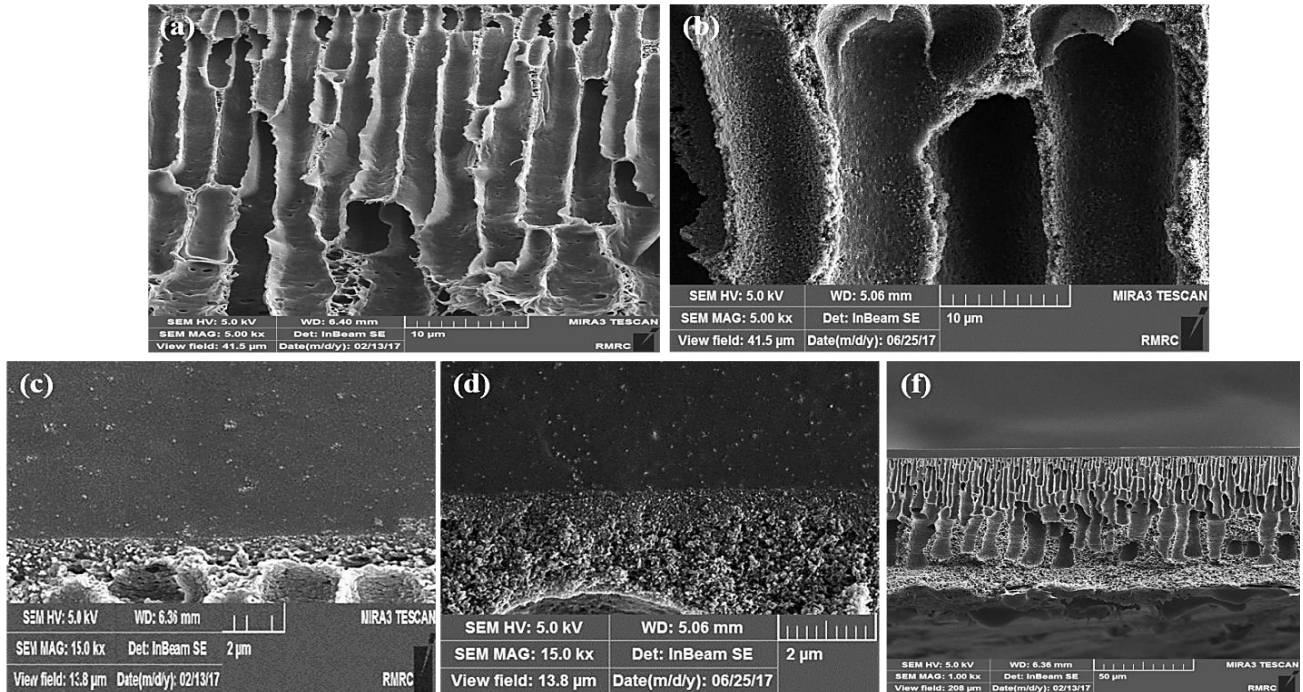
در شکل ۸ عملکرد تراوش تبخیری غشاهای شبکه مرکب



شکل ۶ - نمودار آزمون TGA برای تعدادی از غشاهای

است که پایداری گرمایی غشا کاهش می‌یابد که نشانگر عدم توزیع خوب نانولوله‌ها در زمینه پلی‌وینیل‌الکل می‌باشد. در واقع با افزایش مقدار نانولوله‌ها، امکان انباشتگی یافتن آن‌ها بیش‌تر شده است و در نتیجه وجود یکدسته روزنه‌ها و فضاهای خالی در ساختار لایه شبکه مرکب موجب تضعیف ویژگی‌های گرمایی این غشاهای شده است. جدول ۲ ویژگی‌های مکانیکی لایه شبکه مرکب PVA-T-x را به‌طور خلاصه نشان می‌دهد. مشاهده شده است که با افزودن ۲ درصد وزنی از نانولوله‌های تیتانیومی به پلی‌وینیل‌الکل مدول یانگ و مقاومت کششی به ترتیب به میزان ۱۲٪ و ۱۲/۳۷٪ افزایش داشته است که به علت توزیع مناسب و برهم‌کنش‌های خوب پرکننده‌ها با زمینه پلیمری می‌باشد. برای غشاهای شامل ۴ و ۶ درصد وزنی از نانولوله‌های تیتانیومی مشاهده می‌شود که مدول یانگ به مقدار ۱۵/۴٪ و ۲۰٪ بهبود داشته‌اند. سخت‌شدن زنجیره‌های پلیمر می‌تواند تأثیر بسزایی بر ویژگی‌های مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها بگذارد. در واقع در غشاهای یاد شده سخت‌شدن زنجیره‌ها و برهم‌کنش‌های خوب بین نانولوله‌ها و زمینه پلی‌وینیل‌الکل عامل افزایش قابل‌توجه در پایداری مکانیکی می‌باشد. اما همان‌گونه که نتیجه‌های آزمون پایداری گرمایی نشان داد با افزایش بیش‌تر مقدار نانولوله‌های تیتانیوم، استحکام مکانیکی غشا کاهش داشته است که در نتیجه

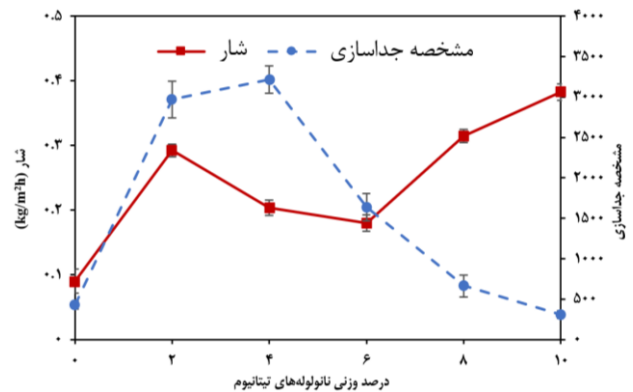
(۱) Finger-like



شکل ۷ - تصویرهای FESEM از ساختار پلی اترسولفون (a)، پلی اترسولفون سولفونه شده (b)، غشای PVA-T-۴/PES (c، f) و غشای (d) PVA-T-۴/PES

نانولوله‌های تیتانیومی، کاهش در مشخصه جداسازی دیده می‌شود. این در حالی است که روند تغییرها در شار فرآورده تراوش یافته متفاوت بوده است به گونه‌ای که با افزایش در مقدار توزیع نانولوله‌ها تا ۶ درصد وزنی، شار کاهش یافته است. اما زمانی که مقدار نانولوله‌ها از ۶ تا ۱۰ درصد وزنی تغییر کرده است شار به میزان شایان توجهی افزایش یافته است.

مطابق با آن چه در بخش مشخصه‌یابی غشاهای بیان شد نتیجه‌های آزمون‌های XRD، پایداری گرمایی، ویژگی‌های مکانیکی و تصویرهای FESEM بر توزیع مناسب نانولوله‌های تیتانیومی و بهبود ویژگی‌های گرمایی و مکانیکی غشای PVA-T-۲ در مقایسه با غشای پلی‌وینیل‌الکل ساده دلالت داشته است. در واقع برهم‌کنش‌های مناسب بین نانولوله‌های تیتانیوم و پلی‌وینیل‌الکل و سازگاری بین آن‌ها موجب کاهش در بلورینگی غشای PVA-T-۲ در قیاس با غشای PVA-۰ شده است که پیش‌تر در بخش مشخصه‌یابی به آن پرداخته شده است. بنابراین میزان ناحیه‌های بی‌شکل در غشا شامل ۲ درصد وزنی از نانولوله‌ها بیش‌تر از مقدار این ناحیه‌ها برای غشای ساده پلیمری بوده است و از آن جا که انتقال جرم تنها در ناحیه‌های بی‌شکل امکان‌پذیر است شار غشای PVA-T-۲/PES افزایش داشته است. از سوی دیگر برهم‌کنش‌های



شکل ۸ - نتیجه‌های شار و مشخصه جداسازی برای غشاهای PVA-T-x/PES

حمایت شده با پلی اترسولفون (PVA-T-x/PES) را در آب‌گیری از خوراک آبی شامل ۹۰ درصد وزنی ایزوپروپانول در دمای ۵۰ °C دیده می‌شود. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود توزیع نانولوله‌های تیتانیومی تأثیر قابل‌ملاحظه‌ای بر شار و مشخصه جداسازی غشاهای داشته است. در واقع، نخست با افزایش درصد وزنی نانولوله‌های تیتانیومی مشخصه جداسازی افزایش داشته است تا به بیش‌ترین مقدار ۳۲۱۶ برای غشای PVA-T-4/PES که شامل ۴ درصد وزنی از نانولوله‌ها می‌باشد رسیده است. سپس با افزایش بیش‌تر مقدار

که برای غشاهای شبکه مرکب بدون زیرلایه PVA-T-x با ضخامت ۵۰ میکرون بوده است دلالت دارد که با کاهش ضخامت غشاها با ساختن غشاهای حمایت شده، شار به میزان قابل ملاحظه افزایش داشته است. در حالی که کاهش در مشخصه جداسازی رویت شده است. افزایش در شار مطابق با قانون اول فیک قابل پیش بینی می باشد در حالی که کم تر بودن مشخصه جداسازی برای غشاهای PVA-T-x/PES در مقایسه با غشاهای PVA-T-x تاییدگر trade-off رایج بین شار و مشخصه جداسازی در غشاها می باشد. بنابراین تغییرهای چشمگیر در مشخصه جداسازی با وجود زیرلایه حمایت کننده نشان دهنده این است که عملکرد جداسازی غشاها تحت تأثیر وجود زیر لایه می باشد.

اثر ویژگی های زیرلایه بر عملکرد تراوش تبخیری غشاها

برای بررسی تأثیر ویژگی های آب دوستی زیرلایه حمایت کننده و در ادامه تلاش برای بهبودی نتیجه های جداسازی غشاهای تهیه شده، عملکرد تراوش تبخیری غشاهای PVA-T-x/SPES در شکل ۹ نشان داده شد. قابل دیدن است که با سولفوناسیون زیرلایه و تغییر ویژگی های زیرلایه، مقدارهای شار و مشخصه جداسازی تغییر کرده است.

در ضمن انجام آزمایش های تراوش تبخیری دیده شد که استحکام مکانیکی و چسبندگی دو لایه تشکیل دهنده غشاهای PVA-T-x/SPES بیش تر از غشاهای PVA-T-x/PES می باشد. در واقع می توان گفت بهبود آب دوستی زیرلایه پلی اترسولفون سولفون شده منجر به سازگاری و چسبندگی بهتر این لایه با لایه بالایی آب دوست شده است. بنابراین سازگاری و چسبندگی بیش تر دو لایه اصلی تشکیل دهنده غشاهای PVA-T-x/SPES با کاهش کشش سطحی مسئول افزایش پایداری ساختاری این غشاها می باشد [۲۱]. تشکیل لایه مرزی مشترک هموار و بدون نقص در غشاهای PVA-T-x/SPES که توسط تصویرهای FESEM تایید شد دلالت بر بهبود سازگاری و تمایل به آب بین زیرلایه پلی اترسولفون سولفون شده و لایه شبکه مرکب بالایی دارد. از سوی دیگر می توان گفت برهم کنش های بین گروه های سولفون SPES و گروه های هیدروکسیل موجود در لایه بالایی غشاها، می تواند موجب بهبودی ویژگی های لایه مرزی مشترک تشکیل شده و نیز چسبندگی بهتر دو لایه اصلی بالایی و حمایت کننده شود. به طور خلاصه تشکیل لایه مرزی ایده آل و بدون نقص با کاهش

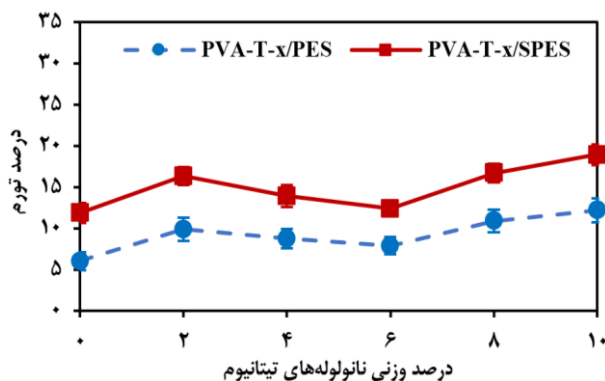
بین نانولوله ها و پلی وینیل الکل امکان عبور گزینش پذیر مولکول های آب را در عرض این غشا فراهم نموده است که باعث افزایش در مشخصه جداسازی این غشا شده است. علاوه بر این، توزیع نانولوله های تیتانیوم موجب افزایش آب دوستی کل لایه PVA-T-۲ در مقایسه با لایه پلی وینیل الکل ساده شده است که جذب بیش تر و انتخابی مولکول های آب توسط غشا را در سمت خوراک مهیا کرده است و در نتیجه شار و مشخصه جداسازی آب بهبود یافته اند.

با افزایش مقدار نانولوله های تیتانیوم از ۲ تا ۶ درصد وزنی، برهم کنش های بیش تر بین نانولوله ها و پلی وینیل الکل افزایش در سخت شدن زنجیره های پلیمر را به همراه داشته است که در بخش مشخصه یابی به آن پرداخته شد. در نتیجه با افزایش درصد وزنی نانولوله ها از ۲ به ۴، کاهش تحرک زنجیره های پلی وینیل الکل و افزایش تراکم غشاها^۱ باعث افزایش در مشخصه جداسازی غشای PVA-T-۴/PES شده است. در غشاهای با زنجیره های سخت شده^۲، مولکول ها از دو مسیر امکان عبور از عرض غشا را دارند. نخست مولکول های آب می توانند از بین زنجیره های آب دوست پلیمر نفوذ کنند. ثانیاً نانولوله های تیتانیومی می توانند امکان عبور مولکول ها را به روش لوله های بدون اصطکاک خود فراهم نمایند. در مورد غشای PVA-T-۶/PES می توان نتیجه گرفت که شدت سخت شدگی زنجیره های پلی وینیل الکل به حدی زیاد بوده است که انتقال جرم به روش نانولوله ها کنترل کننده انتقال جرم بوده است. بنابراین از آن جا که اندازه مولکول های آب و ایزوپروپانول کوچک تر از قطر نانولوله ها بوده است این مولکول ها به صورت غیرانتخابی از فضای درونی نانولوله ها عبور کرده اند. در نتیجه مشخصه جداسازی غشای PVA-T-۶/PES از مقدار متناظر آن برای PVA-T-۴/PES کم تر بوده است [۹].

با افزایش بیش تر نانولوله های تیتانیوم در غشاها به ۸ و ۱۰ درصد وزنی، مطابق با نتیجه های به دست آمده از آزمون های XRD پایداری گرمایی، ویژگی های مکانیکی و تصویرهای FESEM می توان نتیجه گرفت که نانولوله ها انباشتگی یافته اند. معمولاً تشکیل ناحیه ها شامل انباشتگی های همراه با تشکیل روزنه ها و فضاهای خالی و افزایش حجم های آزاد موجود در غشا می باشد. بنابراین دیده شده است که با افزایش میزان نانولوله ها از ۸ تا ۱۰ درصد شار افزایش و مشخصه جداسازی کاهش داشته است. مقایسه نتیجه های به دست آمده برای شار و مشخصه جداسازی غشاهای PVA-T-x/PES با نتیجه های گزارش شده در کار پیشین [۹]

(۱) Density

(۲) Rigidified chains



شکل ۱۰- نتیجه‌های درصد تورم غشاهای مختلف شبکه مرکب حمایت شده

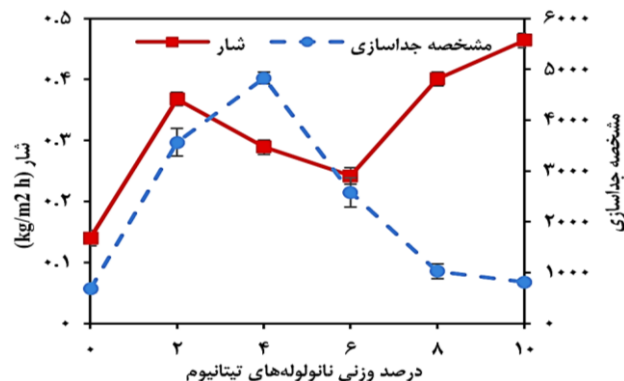
ایزوپروپانول نشان می‌دهد. مقایسه داده‌های این جدول نشان می‌دهد که غشاهای PVA-T-x/PES و PVA-T-x/SPES توانسته‌اند به طور موفقیت آمیز و قابل قبولی آب را از مخلوط آب و ایزوپروپانول جدا نمایند. برای ارزیابی نتیجه‌های عملکرد تراوش تبخیری غشاها استفاده از شاخص PSI متداول می‌باشد که مطابق با معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$PSI = J \times (SF - 1) \quad (7)$$

در این معادله J و SF به ترتیب شار و مشخصه جداسازی غشا هستند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، برای بهبود عملکرد تراوش تبخیری غشاهای پلی‌وینیل‌الکل دو روش اصلاح به صورت هم‌زمان اعمال شده است. از یک سو و مطابق با نتیجه‌های مطالعه‌ی پیشین [۹] نانولوله‌های تیتانیومی ذاتا آب‌دوست در زمینه پلی‌وینیل‌الکل توزیع شده‌اند و از سوی دیگر برای ساختن غشاهای با ضخامت کم اما با استحکام مکانیکی قابل قبول برای مقاصد صنعتی ساختن غشاهای حمایت شده مورد بررسی قرار گرفته است. بنابراین نخست غشاهای شبکه مرکب حمایت شده توسط زیرلایه متخلخل پلی‌اتر سولفون برای جداسازی آب از ایزوپروپانول تهیه و استفاده شده‌اند. سپس در ادامه انجام اصلاح‌ها برای بهبود توانایی جداسازی غشاها اصلاح زیرلایه حمایت کننده با سولفوناسیون نمودن پلی‌اتر سولفون انجام شده است. نتیجه‌ها نشان داده که کاهش ضخامت لایه پلی‌وینیل‌الکل با افزایش در شار همراه بوده است. همچنین مشاهده شد که ویژگی‌های لایه مرزی مشترک تشکیل شده بین دو لایه اصلی غشاهای حمایت شده تأثیر بسزایی بر شار و مشخصه جداسازی غشاها داشته است. به طور خلاصه بهبودی تمایل به آب



شکل ۹ - نتیجه‌های شار و مشخصه جداسازی برای غشاهای PVA-T-x/SPES

در مقاومت در برابر انتقال جرم غشاهای PVA-T-x/SPES عامل اصلی بهبودی عملکرد جداسازی این غشاها در قیاس با غشاهای PVA-T-x/PES می‌باشد. بنابراین نتیجه می‌شود که گونه‌های تراوش یابنده در ضمن عبور از عرض غشاهای PVA-T-x/SPES با مقاومت‌های انتقال جرم کم‌تر روبه‌رو شده‌اند که شار بیش‌تر این غشاها را به همراه داشته است. همچنین تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه‌های سولفونیک اسیدی پلی‌اتر سولفون سولفون شده و گروه‌های هیدروکسیل موجود در لایه‌ی انتخاب‌گر می‌تواند موجب تشکیل کانال‌های آب‌دوستی در لایه مشترک شود [۲۹]. تشکیل کانال‌های آب‌دوست و وجود گروه‌های اسید سولفونیک در لایه مشترک به عبور انتخابی مولکول‌های آب منجر شده است. در نتیجه مشخصه‌های جداسازی غشاهای حمایت شده با پلی‌اتر سولفون بزرگ‌تر از مقدارهای متناظر برای غشاهای با زیرلایه از جنس پلی‌اتر سولفون می‌باشد. وجود کانال‌های آب‌دوست و وجود گروه‌های سولفون آب‌دوست در لایه میانی و مشترک در غشاهای PVA-T-x/SPES افزایش در تورم این غشاها را در قیاس با گونه‌های لایه نازک حمایت شده توسط پلی‌اتر سولفون به دنبال داشته است (شکل ۱۰). بنابراین تشکیل غشاها با نقص‌های کم‌تر و افزایش در تورم غشاهای لایه نازک اصلاح شده باعث افزایش شار این غشاها شده است.

مقایسه نتیجه‌های عملکرد تراوش تبخیری به دست آمده با نتیجه‌های

مطالعه‌های پیشین

جدول ۴ نتیجه‌های عملکرد تراوش تبخیری تعدادی از مطالعه‌های مرتبط گذشته و نتیجه‌های به دست آمده در این مطالعه را به اختصار در جداسازی آب از خوراک شامل ۹۰ درصد وزنی

جدول ۴ - مقایسه نتیجه‌های مطالعه‌های انجام شده برای ساخت غشاهای شبکه مرکب در جداسازی آب از خوراک شامل ۹۰ درصد وزنی ایزوپروپانول

مرجع	توضیحات	PSI	J (kg/m ² h)	SF	ضخامت (μm)	دما (°C)	غشا
[۵]	Oxidized CNTs by acid treatment	۷۹	۰/۰۹۶	۸۱۷	۲۵	۳۰	PVA-CNTs-۱
[۵]	Oxidized CNTs by acid treatment	۱۴۱	۰/۰۷۹	۱۷۹۴	۲۵	۳۰	PVA-CNTs-۲
[۲۹]	PAH-w-CNTs	۱۹۷	۰/۲۰۷	۹۴۸	۱۵	۳۰	PVA-CNTs-۱/PAN
[۳۰]	CS-w-CNTs	۱۳۹۷	۰/۲۱۷۶	۶۴۱۹	۵۰	۳۰	NaAlg-CNTs-۲
[۸]	PASP-g-TNTs	۹۳۴۳	۱/۴۹۸	۶۲۳۷	۵۰-۹۰	۸۰	CS-TNTs-۶/PAN
[۲۶]	PANI ¹ -f-TiO ₂ nanoparticles	∞	۰/۰۲۲	∞	۵۰-۵۵	۳۰	PVA-TiO ₂ -1
[۲۶]	TiO ₂ nanoparticles	∞	۰/۰۲۵	∞	۵۰-۵۵	۳۰	PVA-TiO ₂
[۳۱]	silane agents	۵۳	۰/۶۰	۸۹۱	۳۰-۴۰	۳۰	PVA-(APTEOS ² +TEOS ³)
[۳۲]	silane agents	۴۲	۰/۰۲۷	۱۵۸۰	۱۸	۳۰	PVA-APTEOS
[۳۳]	zeolite	۵۰	۰/۲۲	۲۳۳	۷۰-۸۰	۳۰	PVA-NaX
[۳۳]	zeolite	۶۰	۰/۱۸	۳۲۸	۷۰-۸۰	۳۰	PVA-NaA
[۳۴]	Silicalite-1	۱۰۹	۰/۰۸	۱۲۹۵	۵۰	۳۰	PVA-(Silicalite-1)
[۳۳]	zeolite	۷۳	۰/۱۸	۴۱۰	۷۰-۸۰	۳۰	PVA-KA
[۹]	TNTs	۲۶۶	۰/۰۷	۴۰۶۵	۵۰-۵۵	۵۰	PVA-T-۲
[۹]	TNTs	۱۷۲	۰/۰۴۸	۵۵۲۰	۵۰-۵۵	۵۰	PVA-T-۴
[۹]	TNTs	۱۰۹	۰/۱۲۶	۱۲۰۰	۵۰-۵۵	۵۰	PVA-T-۱۰
این مطالعه	TNTs	۸۶۸	۰/۲۹۳	۲۹۶۸	۵-۱۰	۵۰	PVA-T-۲/PES
این مطالعه	TNTs	۳۷۷	۰/۴۶۴	۸۱۴	۵-۱۰	۵۰	PVA-T-۱۰/PES
این مطالعه	TNTs	۱۳۹۵	۰/۲۹	۴۸۲۸	۵-۱۰	۵۰	PVA-T-۴/SPES

لایه حمایت کننده و سازگاری آن با لایه بالایی باعث کاهش در

مقاومت انتقال جرم غشاها شده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۰۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵

مراجع

- [1] Ameri E., Moheb A., Roodpeyma S., Vapor-Permeation-Aided Esterification of Isopropanol/Propionic Acid using NaA and PERVAP® 2201 Membrane, *Chem. Eng. J.*, **162**: 355-363 (2010).
- [2] Hu S.Y., Zhang Y., Lawless D., Feng X., Composite Membranes Comprising of Polyvinylamine-Poly(Vinyl Alcohol) Incorporated with Carbon Nanotubes for Dehydration of Ethylene Glycol by Pervaporation, *J. Membr. Sci.*, **417-418**: 34-44 (2012).
- [3] Lu J., Nguyen Q., Zhou J., Ping Z.H., Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Vinyl Pyrrolidone) Interpenetrating Polymer Network: Synthesis and Pervaporation Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**: 2808-2814 (2003).
- [4] Skoulidas A.I., Ackerman D.M., Johnson J.K., Sholl D.S., Rapid Transport of Gases in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **89**: 185901 (2002).

(۱) Polyaniline

(۲) 3-Aminopropyl triethoxysilane (APTEOS)

(۳) Tetraethoxysilane (TEOS)

- [5] Shirazi Y., Tofighy M.A., Mohammadi T., [Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes/Poly Vinyl Alcohol Nanocomposite Membranes for Dehydration of Isopropanol](#), *J. Membr. Sci.*, **378**: 551-561 (2011).
- [6] Zheng J., Li M., Yu K., Hu J., Zhang X., Wang L., [Sulfonated Multiwall Carbon Nanotubes Assisted Thin-Film Nanocomposite Membrane with Enhanced Water Flux and Anti-Fouling Property](#), *J. Membr. Sci.*, **524**: 344-353 (2017).
- [7] Fontananova E., Grosso V., Aljlil S.A., Bahattab M.A., Vuono D., Nicoletta F.P., Curcio E., Drioli E., Profio G.D., [Effect of Functional Groups on the Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes/Polyvinylidene fluoride Composite Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **541**: 198-204 (2017).
- [8] Liu G., Yang D., Zhu Y., Ma J., Nie M., Jiang Z., [Titanate Nanotubes-Embedded Chitosan Nanocomposite Membranes with High Isopropanol Dehydration Performance](#), *Chem. Eng. Sci.*, **66**: 4221-4228 (2011).
- [9] Raeisi Z., Moheb A., Sadeghi M., Abdolmaleki A., Alibouri M., [Titanate Nanotubes-Incorporated Poly\(Vinyl Alcohol\) Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Separation of Water-Isopropanol Mixtures](#), *Chem. Eng. Res. Des.*, **145**: 99-11 (2019).
- [10] Wang M.G.Y., Chung T.S., [Pervaporation Dehydration of Ethylene Glycol through Polybenzimidazole \(PBI\)-based Membranes. 1. Membrane Fabrication](#), *J. Membr. Sci.*, **363**: 149-159 (2010).
- [11] Tan S., Li L., Zhang Z., Wang Z., [The Influence of Support Layer Structure on Mass Transfer in Pervaporation of Composite PDMS-PSF Membranes](#), *Chem. Eng. J.*, **157**: 304-310 (2010).
- [12] Devi D.A., Smitha S., Sridhar S., Aminabhavi T.M., [Pervaporation Separation of Dimethylformamide/Water Mixtures through Poly\(Vinyl Alcohol\)/Poly\(Acrylic Acid\)Blend Membranes](#), *Sep. Purif. Tech.*, **51**: 104-111 (2006).
- [13] Torabi B., Ameri E., [Methyl Acetate Production by Coupled Esterification-Reaction Process using Synthesized Cross-Linked PVA/Silica Nanocomposite Membranes](#), *Chem. Eng. J.*, **288**: 461-472 (2016).
- [14] Shamel A., Ameri E., [Shesis of Cross-Linked PVA Membranes Embedded with Multi-Wall Carbon Nanotubes and their Application to Esterification of Acetic Acid with Methanol](#), *Chem. Eng. J.*, **309**: 381-396 (2017).
- [15] Hyder M.N., Huang R.Y.M., Chen P., [Effect of Selective Layer Thickness on Pervaporation of Composite Poly\(Vinyl Alcohol\)-Poly\(Sulfone\) Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **318**: 387-396 (2008).
- [16] Vankelecom I.F.J., Moermans B., Verschueren G., Jacobs P.A., [Intrusion of PDMS Top Layers in Porous Supports](#), *J. Membr. Sci.*, **158**: 289-297 (1999).
- [17] Feng X., Huang R.Y.M., [Separation of Isopropanol from Water by Pervaporation using Silicone-based Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **74**: 171-181 (1992).
- [18] Huang R.Y.M., Pal R., Moon G.Y., [Crosslinked Chitosan Composite Membrane for the Pervaporation Dehydration of Alcohol Mixtures and Enhancement of Structural Stability of Chitosan/Polysulfone Composite Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **160**: 17-30 (1999).

- [19] Panahian S., Raisi A., Aroujalian A., [Multilayer Mixed Matrix Membranes Containing Modified-MWCNTs for Dehydration of Alcohol by Pervaporation Process](#), *Desal.*, **355**: 45-55 (2015).
- [20] Amirilargani M., Tofighy M.A., Mohammadi T., Sadatnia B., [Novel Poly\(Vinyl Alcohol\)/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol: Poly\(Sodium 4-Styrenesulfonate\) as a Functionalization Agent](#), *Indust. Eng. Chem. Res.*, **53**: 12819-12829 (2014).
- [21] Li L., Wang Y., [Sulfonated Polyethersulfone Cardio Membranes for Direct Methanol Fuel Cell](#), *J. Membr. Sci.*, **246**: 167-172 (2005).
- [22] Rahimpour A., Madaeni S.S., Ghorbani S., Shockravi A., Mansourpanah Y., [The Influence of Sulfonated Polyethersulfone \(SPES\) on Surface Nano-Morphology and Performance of Polyethersulfone \(PES\) Membrane](#), *Appl. Surf. Sci.*, **256**: 1825-1831 (2010).
- [23] Heydari M., Moheb A., Ghiaci M., Masoomi M., [Effect of Cross-Linking Time on the Thermal and Mechanical Properties and Pervaporation Performance of Poly\(Vinyl Alcohol\) Membrane Cross-Linked with Fumaric Acid used for Dehydration of Isopropanol](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**: 1640-1651 (2013).
- [24] Martos A.M., Sanchez J.Y., Várez A., Levenfeld B., [Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone](#), *Polym Test.*, **45**: 185-193 (2015).
- [25] Geng J., Jiang Z., Wang Y., Yang D., [Carbon-Modified TiO₂ Nanotubes with Enhanced Photocatalytic Activity Synthesized by a Facile Wet Chemistry Method](#), *Scripta Materialia*, **59**: 352-355 (2008).
- [26] Sairam M., Patil M.B., Veerapur R.S., Patil S.A., T.M. Aminabhavi, [Novel Dense Poly\(Vinyl Alcohol\)-TiO₂ Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Separation of Water-Isopropanol Mixtures at 30°C](#), *J. Membr. Sci.*, **281**: 95-102 (2006).
- [27] Muniyappan S., Solaiyammal T., Sudhakar K., Karthigeyan A., Murugakoothan P., [Conventional Hydrothermal Synthesis of Titanate Nanotubes: Systematic Discussions on Structural, Optical, Thermal and Morphological Properties](#), *Mod. Elect. Mater.*, **3**: 174-178 (2017).
- [28] Sahu A.K., Selvarani G., Bhat S.D., Pitchumani S., Sridhar P., Shukla A.K., Narayanan N., Banerjee A., Chandrakumar N., [Effect of Varying Poly\(Styrene Sulfonic Acid\) Content in Poly\(Vinyl Alcohol\)-Poly\(Styrene Sulfonic Acid\) Blend Membrane and its Ramification in Hydrogen-Oxygen Polymer Electrolyte Fuel Cells](#), *J. Membr. Sci.*, **319**: 298-305 (2008).
- [29] Amirilargani M., Ghadimi A., Tofighy M.A., Mohammadi T., [Effects of Poly \(Allylamine Hydrochloride\) as a New Functionalization Agent for Preparation of Poly Vinyl Alcohol/Multiwalled Carbon Nanotubes Membranes](#), *J. Membr. Sci.*, **447**: 315-324 (2013).
- [30] Sajjan A.M., Jeevan Kumar B.K., Kittur A.A., Kariduraganavar M.Y., [Novel Approach for the Development of Pervaporation Membranes using Sodium Alginate and Chitosan-Wrapped Multiwalled Carbon Nanotubes for the Dehydration of Isopropanol](#), *J. Membr. Sci.*, **425-426**: 78-88 (2013).

- [31] Razavi S., Sabetghadam A., Mohammadi T., [Dehydration of Isopropanol by PVA–APTEOS/TEOS Nanocomposite Membranes](#), *Chem. Eng. Res.Des.*, **89**: 148-155 (2011).
- [32] Zhang Q.G, Liu Q.L., Chen Y., Chen J.H., [Dehydration of Isopropanol by Novel Poly\(vinyl alcohol\)–Silicone Hybrid Membranes](#), *Indust. Eng. Chem. Res.*, **46**: 913-920 (2007).
- [33] Gao Z., Yue Y., Li W., [Application of Zeolite-Filled Pervaporation Membrane](#), *Zeolites*, **16**: 70-74 (1996).
- [34] Adoor S.G., Prathab B., Manjeshwar L.S., Aminabhavi T.M., [Mixed Matrix Membranes of Sodium Alginate and Poly\(Vinyl Alcohol \(for Pervaporation Dehydration of Isopropanol at Different Temperatures](#), *Polymer*, **48**: 5417-5430 (2007).