

اصلاح شیمیایی سطح غشاهای ترکیبی پلی اتر سولفون / پلی ایمید به وسیله دی آمین‌های کوناگون برای حذف فلزهای سنگین و رنگ‌ها

فاطمه محمودپوریان، یعقوب منصورپناه*[†]، فرحمن حکیم پور

آزمایشگاه تحقیقاتی غشاء، دانشگاه لرستان، خرم آباد، لرستان

چکیده: در این پژوهش، به منظور بهبود و افزایش کارایی غشاهای پلیمری، سطح غشای پلیمری ترکیبی PES/PI با دی آمین‌های کوناگون اصلاح شده و عملکرد آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. سه نوع دی آمین کوناگون به نام‌های اتیلن دی آمین (EDA، یک آمین آلیفاتیک)، پیرازین (PIP، یک آمین حلقوی) و فنیلن دی آمین (PPD، یک آمین آروماتیک) به عنوان اصلاح کننده مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان دهنده افزایش توانایی پس زنی غشای اصلاح شده با اتیلن دی آمین نسبت به یون مس از حدود ۳۵٪ به بیش از ۷۰٪ است (حدود ۱۰۰٪ افزایش توانایی پس زنی دیده شده). از سوی دیگر میزان پس زنی غشاهای نسبت به یون سرب از حدود ۲۹٪ به بیش از ۵۵٪ افزایش یافت. هم چنین، غشاهای اصلاح شده افزایش ملموسی برای حذف رنگ‌های آلی از خود نشان داده‌اند. تغییر در مقدار زاویه تماس غشاهای اصلاح شده گویای آب دوست تر شدن این دسته از غشاهاست که به نوبه خود موجب تغییر در عملکرد غشاهای اصلاح شده است. بررسی ویژگی‌های فیزیکو شیمیایی غشاهای با استفاده از روش‌های شناسایی ATR-IR، SEM و EDX و AFM نشان دهنده اصلاح موفقیت آمیز غشاهای با دی آمین‌ها به ویژه اتیلن دی آمین و افزایش کارایی آنهاست.

کلمات کلیدی: غشای نانوفیلتراسیون، ترکیب پلیمری، اصلاح سطح، دی آمین، اتصال عرضی

KEYWORDS: Nanofiltration membranes; Polymeric blend; Surface modification; Diamine; Cross linking

مقدمه

با استفاده از فناوری مرسوم ساخت فیلم‌ها، می‌توان فیلم‌هایی بدون شیار و ترک و با مقاومت مکانیکی خوب ساخت. ساخت و توسعه فناوری‌های ساخت غشاهای نامتقارن یکی از بزرگ‌ترین کشف‌ها این زمینه در دهه‌های اخیر بوده است. غشاهای نامتقارن از یک لایه بسیار نازک به نام لایه سطحی یا لایه جداساز بر روی یک لایه نگاه‌دارنده بسیار ضخیم تر و متخلخل تشکیل یافته‌اند. لایه سطحی و لایه زیری آن می‌توانند در یک مرحله یا مراحل مجزا تشکیل شوند. در غشاهای مرکب به‌طور معمول لایه‌های ایجاد شده از مواد ساختمانی متفاوتی ساخته شده‌اند ولی این موضوع عمومیت ندارد. می‌توان غشای مرکبی ساخت

در سال‌های اخیر فرآیندها و فناوری‌های جداسازی غشایی از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی رشد و گسترش پیدا کرده‌اند. امروزه غشاهای تولید آب آشامیدنی از آب دریا، تصفیه پساب‌های صنعتی، تفکیک محلول‌های ماکرومولکول در صنایع دارویی و غذایی، حذف اوره و دیگر مواد سمی از سامانه خون، شیرین‌سازی گاز طبیعی، بازیافت گازهای ارزشمند در فرآیندهای پتروشیمی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. از آنجا که شدت انتقال اجزا از درون غشا با ضخامت غشا نسبت وارون دارد، به همین دلیل غشاهای باید تا حد امکان نازک باشند.

*E-mail: mansourpanah.y@lu.ac.ir & jmansourpanah@yahoo.com

* عهده دار مکاتبات

در کار حاضر یک غشای ترکیبی از پلیمرهای پلی اتر سولفون (پلیمر پایه) و پلی ایمید ساخته شده است. دلیل استفاده از پلی ایمید ایجاد مواضع اتصالات کووالانسی با استفاده از حلقه ایمیدی پلی ایمید بوده است که به سادگی به وسیله آمین ها مورد حمله قرار می‌گیرد [۱۶]. بدین منظور برای نخستین بار اثر حضور سه نوع دی آمین گوناگون (آلیفاتیک (EDA)، آروماتیک (PPD) و حلقوی (PIP)) با ساختارها و عملکردهای متفاوت به منظور برقراری اتصال‌های کووالانسی و تغییر ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سطح غشا مورد بررسی قرار گرفته است. باز شدن حلقه ایمیدی و سپس اتصال آمین ها سبب تغییر در ویژگی‌های سطحی غشاهای ترکیبی شده، در نتیجه عملکرد و کارایی غشاها تغییر یافته است. به دلیل تغییرهای یاد شده و هم چنین حضور گروه‌های عاملی جدید، انتظار می‌رود میزان پس زنی غشاها نسبت به فلزهای سنگین و رنگهای آلی تغییرهای محسوسی داشته باشد. از روش‌های شناسایی مانند EDX، AFM، SEM، ATR-IR، زاویه تماس و EDX به منظور بررسی ویژگی‌ها و تغییرهای به‌دست آمده در غشاهای ساخته شده استفاده شده است تا ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی غشاها مورد ارزیابی قرار گیرد.

بخش تجربی

مواد

پلی اتر سولفون (با وزن مولکولی ۵۸ کیلو گرم بر مول) و پلی ایمید (با وزن مولکولی ۴۵ کیلو گرم بر مول) به ترتیب از شرکت های BASF و Alfa Aser آلمان تهیه شدند. دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، (۴-فنیل‌دی‌آمین (PPD)، پی‌پرازین (PIP)، اتیل‌دی‌آمین (EDA)، پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۶۰۰ (PEG₆₀₀)، n - هگزان و ایزوپروپانول، و هم چنین نمک‌های CuSO₄ و Pb(NO₃)₂ با ویژگی‌های بالا نیز از شرکت Merck خریداری و مورد استفاده قرار گرفتند. در تمام مرحله‌های کار از آب مقطر استفاده شده است.

تهیه غشا ترکیب پلیمری PES/PI و اصلاح آن با دی آمین ها

در این مطالعه نخست یک غشا ترکیبی (مخلوط) از PES و PI ساخته شد و سپس سطح فوقانی آن با انجام چند واکنش شیمیایی مورد اصلاح قرار گرفت تا یک لایه اصلاح شده بر روی غشا ایجاد شود و عملکرد غشاها تغییر یابد.

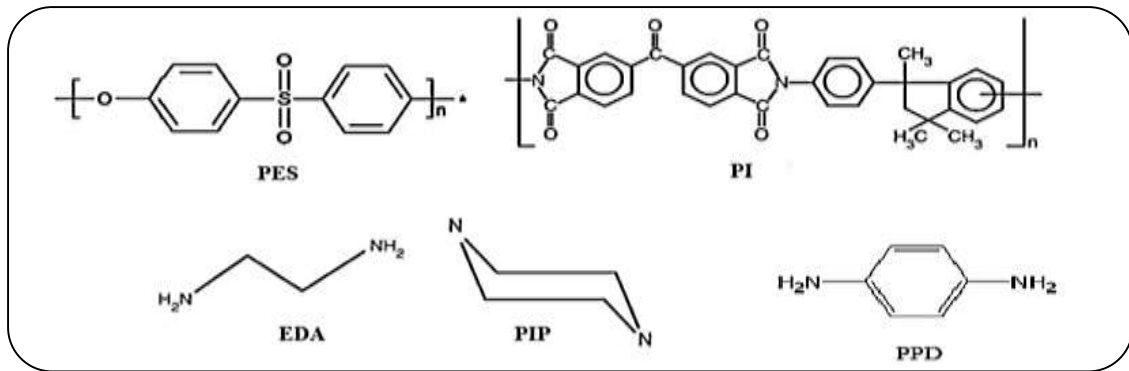
محلول پلیمری اولیه شامل PES (۱۷ درصد وزنی) و PI (۲ درصد وزنی) در حلال DMF و (۴-دی اکسان (نسبت ۵۰/۵۰) و ۵ درصد وزنی PEG به عنوان افزودنی ساخته شد. این محلول

که دو لایه آن از یک جنس باشند. ولی روش ساخت این لایه‌ها لزوماً با هم متفاوت است. لایه زیری نقش نگه‌دارنده و تامین کننده مقاومت مکانیکی را دارد و لایه نازک بالایی کار اصلی جداسازی را انجام می‌دهد. از آنجا که لایه نازک بالایی بسیار نازک است می‌توان شار بالایی را انتظار داشت. به همین خاطر غشاهای مرکب به دلیل ساختار نامتقارنی که دارند، بهترین گزینه برای بسیاری از فرآیندهای جداسازی صنعتی می‌باشند. به‌طور عموم این دسته از غشاها با استفاده از روش تغییر فاز و یا یکی از فناوری‌های ساخت غشاهای مرکب ساخته می‌شوند.

امروزه به طور روز افزونی استفاده از غشاهای پلیمری برای جداسازی مواد آلی و معدنی مورد توجه قرار گرفته است [۳، ۲]. این فرایند جداسازی باعث شده است که حجم پساب‌های خروجی از واحدها بیش از ۵۰ درصد کاهش یابد [۴]. بیش‌تر غشاهای پلیمری از پلیمرهای آبریز نظیر پلی سولفون، پلی اتر سولفون، پلی ایمید و پلی وینیلیدین فلوراید ساخته می‌شوند. این دسته پلیمرها مقاومت شیمیایی، مکانیکی و حرارتی مطلوبی از خود نشان می‌دهند. ولی این دسته غشاها به خاطر خصلت آبریزی که دارند برای پدیده بسته شدن غشایی (Fouling) مستعد بوده و در نتیجه میزان شار و عملکرد آن‌ها در طول فرآیند صاف کردن کاهش شدید پیدا می‌کند [۶، ۵]. یکی از روش‌هایی که می‌تواند این اثر ناخواسته را تا حدی کاهش دهد اصلاح شیمیایی و تغییر ویژگی‌های سطحی غشاها می‌باشد. از جمله این روش‌ها می‌توان به اتصال فوتوشیمیایی مواد پلیمری، مونومرها و گرہ‌های عاملی آب‌دوست و هم چنین پوشاندن سطح به وسیله مواد پلیمری آب‌دوست و غیره اشاره نمود [۸، ۷].

پلی اتر سولفون (PES) و پلی ایمید (PI) جز پلیمرهای مورد استفاده در ساخت غشا هستند که به خاطر ویژگی‌های آسان تشکیل لایه پلیمری در ساخت غشاهای پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بسیاری از پژوهش‌ها از ترکیب و مخلوط پلیمرها در ساخت غشا استفاده می‌شود اما باید دقت داشت که این پلیمرها با هر نسبتی با هم ترکیب نمی‌شوند [۱۰، ۹].

فلزهای سنگین آلاینده‌های سمی هستند که به دلیل اثرهای مضر خود بر روی فیزیولوژی و سامانه‌های زیست محیطی انسان حتی در غلظت کم باید از جریان‌های آبی حذف شوند [۱۱]. روش‌های معمول جذب و رسوب شیمیایی برای حذف یون‌های فلزی از پساب‌های آبی استفاده شده است [۱۲-۱۴]. با این حال استفاده از فرآیندهای جداسازی غشایی یک فناوری مناسب از نظر صرفه جویی در انرژی است که برای جداسازی گزینشی یون‌های فلزی سنگین پیشنهاد شده است بدون آن‌که ارزش شیمیایی فلزها دچار تغییر شود [۱۵].



شکل ۱- ساختار PES، PI، EDA، PIP و PPD

کردن غشا در فشار ۸ بار، شار همه غشاها به مدت ۱۰ دقیقه با فشار عملیاتی ۶ bar و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس اندازه گیری شد. در مرحله بعد محلول های ppm ۵۰۰ از CuSO_4 و $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ تهیه شده و به عنوان خوراک استفاده شدند تا سرعت تراوش و پس زنی غشاها نسبت به آن‌ها مشخص شود. میزان پس زنی غشاء از رابطه‌ی (۱) محاسبه می شود:

$$R\% = \left[1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_f} \right] \times 100 \quad (1)$$

λ_f و λ_p به ترتیب به هدایت یون‌ها در جریان خروجی از غشا (permeate) و خوراک (feed) اشاره دارند. میزان پس زنی یون‌ها با اندازه‌گیری میزان هدایت محلول‌ها توسط هدایت سنج Hana مدل ۸۷۳۳ (ساخت کشور ایتالیا) اندازه گیری شد.

بررسی ویژگی‌های شیمیایی

تغییر شیمیایی غشاها با استفاده از یک طیف سنج FT-IR آلمانی مجهز به یک دستگاه انعکاس دهنده (ATR) بررسی شد. انعکاس دهنده (ATR) دستگاه را قادر به بررسی سطوح غیر شفاف می‌کند. برای هر نمونه ۳۲ اسکن اندازه گیری می‌شود. دقت تفکیک و رزولوشن دستگاه 4 cm^{-1} است.

بررسی ریخت شناسی غشا

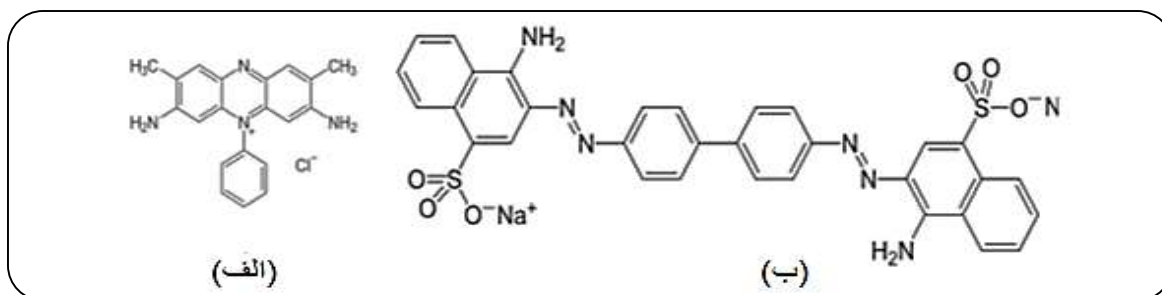
سطح غشاها با استفاده از دستگاه FE-SEM (مدل Mira3 ساخت کشور چک) مورد بررسی قرار گرفت. غشاها پس از پوشش داده شدن با طلا، با میکروسکوپ الکترونی مورد روبش قرار گرفتند. برای آنالیز میزان زبری، صافی و ریخت شناسی سطح غشاء از میکروسکوپ نیرو اتمی (AFM) استفاده شد. ابزار AFM

به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به وسیله هم‌زن با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه هم‌زده شد. بعد از تشکیل یک محلول یکنواخت، محلول قالب ریزی برای تکمیل فرآیند حباب زدایی برای ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شد. سپس این محلول ریخته‌گری بر روی یک شیشه مناسب ریخته شده و به وسیله‌ی یک فیلم کش ویژه به طور کامل یکنواخت و با ضخامت ۲۵۰ میکرومتر کشیده شد. در ادامه و بدون وقفه، محلول ریخته‌گری شده در حمام انعقاد (آب) غوطه ور شده تا تغییر فاز رخ دهد و محلول پلیمری با خروج DMF و H_2O دی‌اکسان به عنوان حلال، رسوب کرده و غشای پلیمری تشکیل شد. برای تکمیل فرآیند تغییر فاز، غشا به مدت ۲۴ ساعت در حمام آب نگه داشته شد. در ادامه برای زمان یک شبانه روز غشاها بین دو برگه کاغذ صافی نگه داشته شدند تا به‌طور کامل خشک شوند. در مرحله بعد و برای انجام واکنش‌های شیمیایی بر روی سطح غشا و باز نمودن حلقه ایمیدی، غشاهای تهیه شده در محلولی که شامل ۵ درصد وزنی حجمی دی‌آمین‌های گوناگون در ایزوپروپانول است برای مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شدند تا عمل اتصال عرضی تکمیل شود. سپس غشاهای اصلاح شده از حمام بیرون آورده شد و برای مدت ۲ ساعت وارد حمام آب شدند تا هرگونه دی‌آمین اضافی و باقی‌مانده روی سطح غشا خارج شود. سپس غشاهای تهیه شده بین کاغذ صافی قرار گرفته تا به طور کامل خشک شوند. ساختارهای شیمیایی PES، PI، EDA، PPD و PIP در شکل (۱) نشان داده شده است.

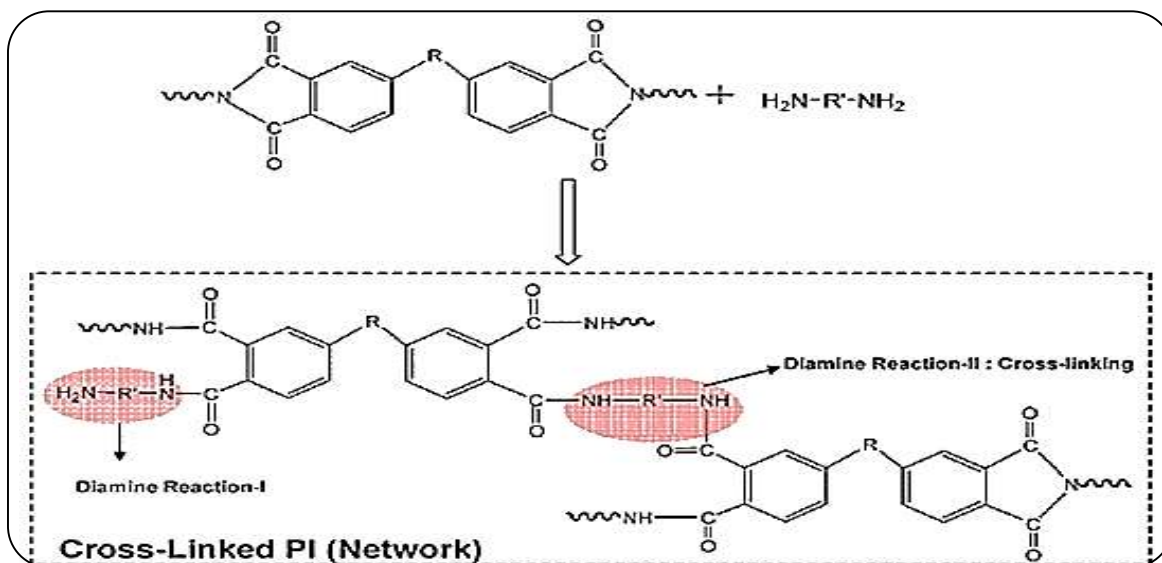
بررسی ویژگی‌های غشا

اندازه‌گیری کارایی غشاء و حذف فلزات سنگین

یک ورقه غشایی به اندازه 22 cm^2 تهیه شده و در درون سل غشایی دستگاه نانوفیلتراسیون قرار داده شد. بعد از عملیات فشرده



شکل ۲- ساختار مولکولی سافرانین (الف) و کانگو قرمز (ب)



شکل ۳- مکانیسم تشکیل آمین نوع دوم (واکنش اتصال عرضی) و آمین نوع اول

جرم مولکولی 696 g/mol مورد استفاده قرار گرفت. ساختار مولکولی دو رنگ سافرانین و کانگو قرمز در شکل (۲) دیده می شود. محلول های مجزا خوراک شامل سافرانین و کانگو قرمز با غلظت 500 mg/L برای ارزیابی میزان کارایی حذف رنگ ها مورد بررسی قرار گرفت. از طیف سنج UV - Vis برای به دست آوردن پس زنی غشاها نسبت به رنگ ها استفاده شد. مقدار نور جذب شده توسط محلول با استفاده از تابع قانون بیر - لامبرت محاسبه می شود. جذب برای سافرانین در طول موج $276/5 \text{ nm}$ و برای کانگو قرمز در طول موج $341/5 \text{ nm}$ خوانده شد.

نتیجه ها و بحث

طیف شیمیایی غشاها

در شکل (۳) چگونگی واکنش بین یک دی آمین و حلقه ایمیدی پلی ایمید نشان داده شده است. احتمال انجام دو نوع واکنش بین

یک میکروسکوپ نوری الکترونی (مدل C-۲۱ دانمارک) می باشد. قطعه های کوچکی از غشاها با مساحت تقریبی 1 cm^2 بریده شد و بر روی یک سطح شیشه ای چسبانده شد. سپس غشاها در یک اندازه حدود $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}$ اسکن شده و دیده شدند. پارامترهای زبری سطح غشا با مشاهده اطلاعات ارتفاع از تصویرهای AFM و با استفاده از نرم افزار SPM محاسبه شد. پارامترهای زبری سطح غشا توسط عبارت های زیر توضیح داده شده اند:

S_a : میانگین زبری سطح

S_q : ریشه میانگین مربع ارتفاع های Z

S_z : میانگین تفاوت بین بلندترین پیک و عمیق ترین حفره

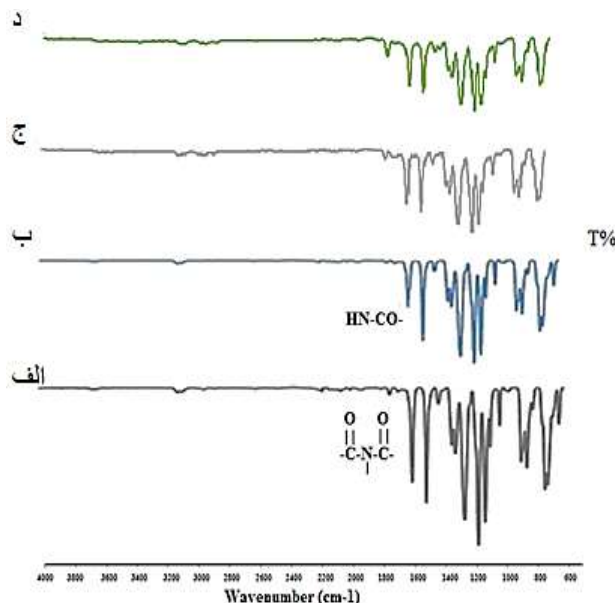
اندازه گیری میزان حذف رنگ ها

در این کار توانایی غشاها اصلاح شده برای پس زنی رنگ ها با وزن مولکولی متفاوت مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور دو رنگ سافرانین با جرم مولکولی 350 g/mol و کانگو قرمز

آنالیز FE-SEM-EDX

تصویرهای SEM نشان می دهند که در حضور اصلاح کننده های دی آمینی ساختار و سطح غشاهای ساخته شده تغییر نموده است. شکل ۵ - الف تصویر تهیه شده از سطح غشا PES/PI اصلاح نشده را نشان می دهد. همان طور که از این تصویر مشخص است این غشا دارای سطحی صاف، یکنواخت و بدون چین خوردگی است. شکل ۵ - ب مربوط به غشای اصلاح شده با EDA (اتیلن دی آمین) می باشد که سطحی متراکم تر، زبرتر و دانه مانند نسبت به غشای اصلاح نشده را نشان می دهد. تصویر ۵ - ج غشا اصلاح شده با PIP (پیرازین) را نشان می دهد. این غشا دارای سطحی متراکم و زبر است. در سرانجام شکل ۵ - د مربوط به غشا اصلاح شده با PPD (پارا فنیلن دی آمین) است که سطحی صاف تر از دو غشای پیشین را نشان می دهد. تصویرهای گرفته شده از سطح غشاها نشان می دهد که ریخت شناسی سطح غشا با افزودن دی آمین های گوناگون (به ویژه EDA و PIP) به ترکیب پلیمری و ایجاد اتصال با گروه های ایمیدی دچار تغییر شده و همین امر موجت تغییر در عملکرد غشاها شده است.

از سوی دیگر به وسیله طیف EDX حضور دی آمین ها در ساختار غشا تأیید شده است. شکل (۶) طیف های EDX غشاهای ترکیبی پلیمری پایه و اصلاح شده را نشان می دهد. با توجه به نتیجه ها عددی درصد های وزنی اتم ها، افزایش درصد نیتروژن در غشاها (به دلیل ایجاد اتصالات عرضی) بیانگر موفقیت آمیز بودن فرآیند اصلاح شیمیایی سطح غشاهاست. با توجه به نتیجه های طیف EDX مشخص می شود که درصد نیتروژن در غشای اصلاح شده با اتیلن دی آمین و پیرازین به ترتیب حدود ۱۱/۰۹ و ۱۰/۶۲٪ است، در حالی که این مقدار برای غشا اصلاح شده با پارافنیلن دی آمین حدود ۹/۲۳٪ است. با توجه به نتیجه های به دست آمده می توان گفت که پارافنیلن دی آمین به دلیل اینکه یک آمین آروماتیک است و زوج الکترون نیتروژن آن درگیر رزونانس با حلقه فنیل است دارای فعالیت کمتری برای حمله به گروه کربونیل ایمید است و در نتیجه کمتر با گروه ایمید اتصال برقرار می کند. از طرفی واکنش یک گروه آمینی در پارا فنیلن دی آمین، گروه دیگر را غیر فعال تر می کند بدین ترتیب احتمال برقراری اتصال دو گروه ایمید توسط این دی آمین کم تر است. می توان نتیجه گرفت که اتصالات عرضی بیش تری به وسیله اتیلن دی آمین و پیرازین در ساختار غشاهای ترکیبی حاصل می شود که منجر به متراکم تر شدن سطح غشاهای اصلاح شده می شود. در نتیجه انتظار می رود ویژگی های ساختاری و عملکردی غشاها نظیر شار و میزان پس زنی دچار تغییر شوند.

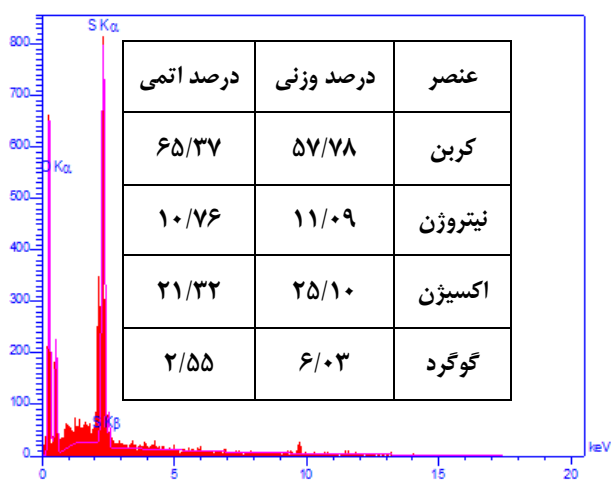


شکل ۴- مقایسه طیف ATR-IR غشا اصلاح نشده (الف) اصلاح شده (ب) EDA (ب) اصلاح شده با PIP (ج) و اصلاح شده با PPD (د)

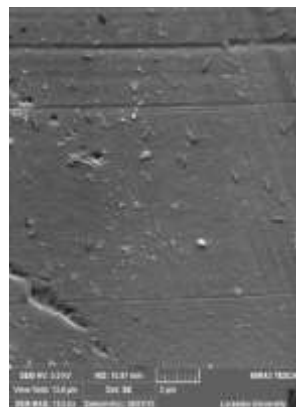
دی آمین و پلی ایمید وجود دارد. یکی از این واکنش ها منجر به تشکیل یک آمین نوع I می شود در حالی که واکنش دوم باعث ایجاد اتصالات عرضی و تشکیل آمین نوع II خواهد شد. مکانیسم مربوط به این واکنش ها در شکل (۳) نشان داده شده است.

آنالیز ATR-IR

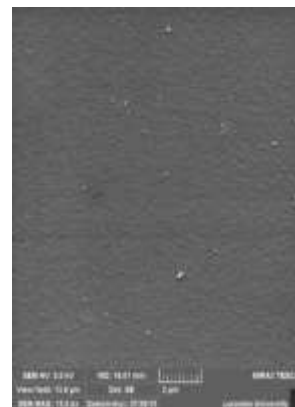
ساختار شیمیایی غشاهای اصلاح شده توسط آنالیز ATR-IR مورد بررسی قرار گرفته و نتایج در شکل (۴) نشان داده شده است. وجود پلی ایمید به وسیله طیف های جذبی 1722 cm^{-1} (کششی نامتقارن C=O گروه های ایمید)، 1722 cm^{-1} (کششی متقارن C=O گروه های ایمید) و 1374 cm^{-1} (کششی C-N در گروه های ایمید) مشخص می شود. مقایسه طیف های ATR-IR غشاها ثابت می کند که نه تنها شدت پیک های گروه های کربونیل کاهش یافته بلکه مقداری شیفت و جابجایی به فرکانس های بالاتر رخ داده است که نشان دهنده تبدیل گروه های ایمیدی به گروه های آمیدی در غشاهای اصلاح شده است. شایان ذکر است که با توجه به درصد کم پلی ایمید در ساختار و بدنه غشای ترکیبی و باطبع محدودیت های موجود در جهت گیری مواد واکنش دهنده، امکان دیدن پیک های بزرگ در اثر تغییرهای ایجاد شده کاهش می یابد. ولی نتیجه های به دست آمده از دیگر روش های شناسایی موجود می تواند تأیید مثبتی در زمینه انجام اصلاح سطح غشاها باشند.



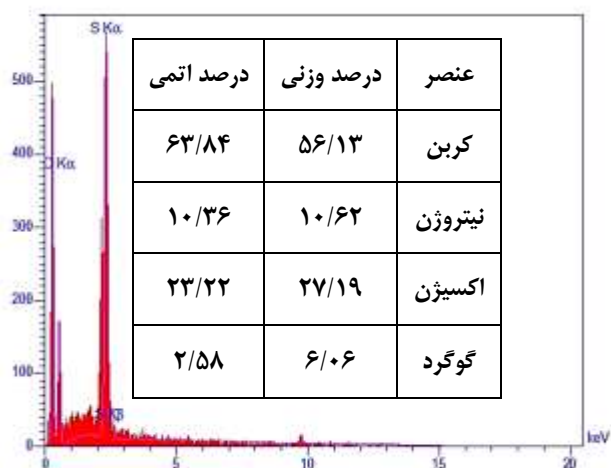
(ب)



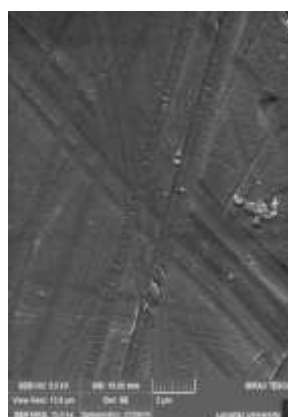
(ب)



(ف)



(ج)

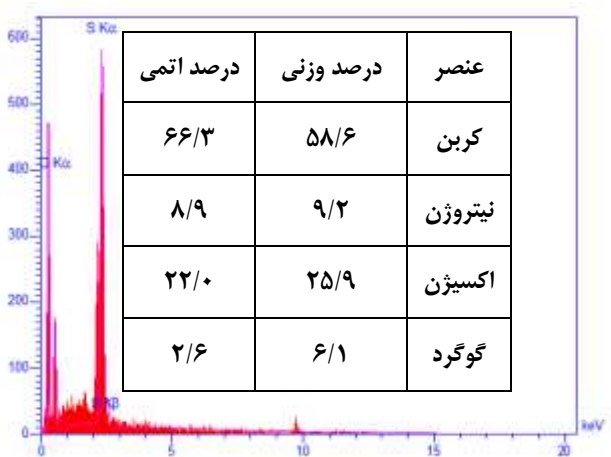


(د)

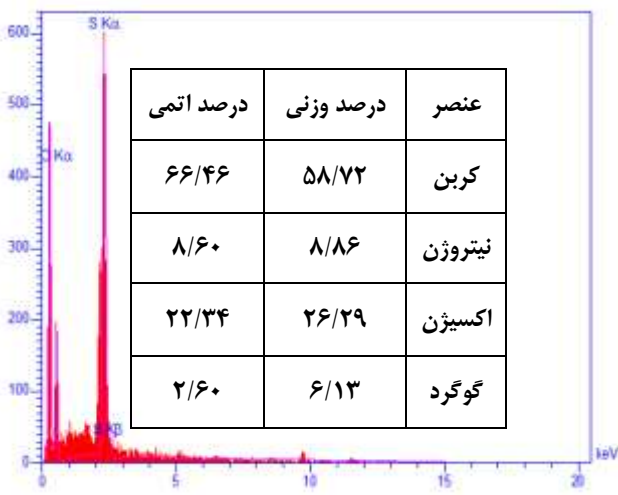


(ج)

شکل ۵- تصاویر SEM از ریخت شناسی سطح غشاهای اصلاح نشده (الف) اصلاح شده با EDA (ب) اصلاح شده با PIP (ج) و اصلاح شده با PPD (د)



(د)



(الف)

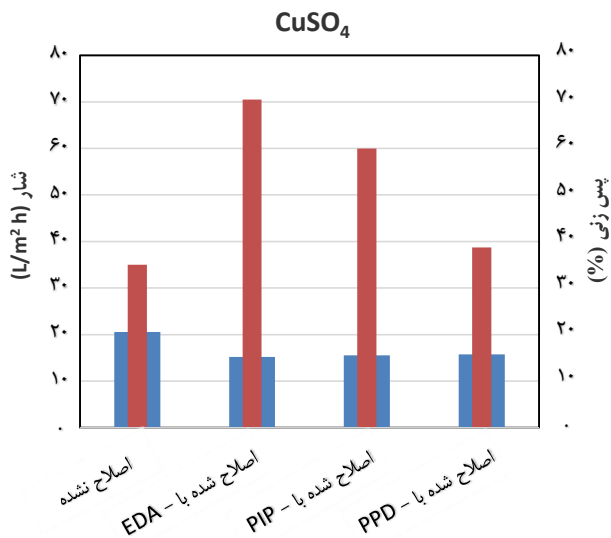
شکل ۶- طیف EDX سطح غشاهای اصلاح نشده (الف) اصلاح شده با EDA (ب) اصلاح شده با PIP (ج) و اصلاح شده با PPD (د)

بررسی عملکرد غشاها

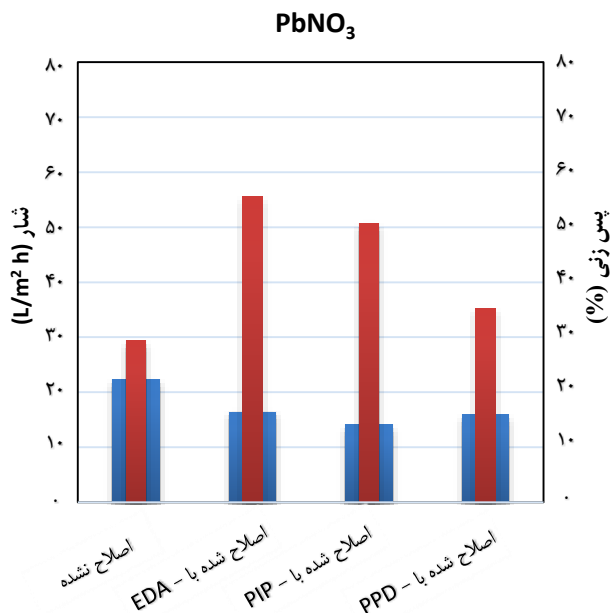
اثر حضور دی آمین‌های گوناگون بر میزان شار و پس زنی غشاها

میزان شار و پس زنی غشاها نسبت به دو محلول نمکی مس و سرب در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده میزان پس زنی غشاها با افزایش دی آمین‌ها افزایش می‌یابد. حضور دی آمین‌ها بخصوص اتیلن دی آمین و پیرازین، به دلیل اتصال بهتر دی آمین‌ها با گروه‌های ایمیدی موجود، باعث کاهش اندازه حفره‌های غشا شده که همین عامل باعث پس زنی بیشتر غشاهای اصلاح شده نسبت به غشای اصلاح نشده می‌شود. در واقع در حضور EDA و PIP تخلخل سطح کاهش می‌یابد. کاهش تخلخل به نوبه خود منجر به کاهش شار و افزایش میزان پس زنی غشا می‌شود. مطابق شکل (۷) میزان شار برای غشای اصلاح نشده حدود $20/56 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ می‌باشد که برای غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی آمین، پیرازین و فیلین دی آمین به ترتیب حدود $15/53$ ، $15/23$ و $15/23 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ به دست آمده است. از سویی میزان پس زنی یون مس برای غشا اصلاح نشده حدود ۳۵٪ است که این پارامتر در غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی آمین، پیرازین، و فیلین دی آمین به ترتیب حدود ۷۰/۵، ۶۰ و ۳۸/۷٪ حاصل شده است. مقدار پس زنی بیشتر غشاهای اصلاح شده می‌تواند به اندازه حفرات غشا ربط داده شود. میزان پس زنی یون سرب برای غشاهای اصلاح نشده و اصلاح شده با اتیلن دی آمین، پیرازین، و فیلین دی آمین به ترتیب نزدیک $29/4$ ، $55/5$ ، $50/6$ و $35/29$ ٪ به دست آمد (شکل (۸)). میزان شار عبوری از غشا اصلاح شده با 41 - فیلین دی آمین نسبت به اتیلن دی آمین بیشتر و پس زنی آن کمتر می‌باشد. اتیلن دی آمین یک مولکول با سایز کوچک است که تشکیل یک شبکه اتصال فشرده می‌دهد، در حالیکه 41 - فیلین دی آمین یک ساختار حلقوی با ممانعت فضایی بیشتر تر ارائه می‌دهد که نتیجه آن غشایی است با ساختار بازتر که در نتیجه آن شار افزایش و پس زنی کاهش می‌یابد. در غشای اصلاح شده با پیرازین به عنوان یک دی آمین حلقوی، شار کم تر و پس زنی نسبت به غشا اصلاح نشده افزایش یافته است. همچنین می‌توان گفت پارافیلین دی آمین دارای آروماتیسیتته بالاتری نسبت به پیرازین است و این امر باعث آبدوستی کمتر غشا شده در نتیجه شار کم‌تری حاصل خواهد شد (نتیجه‌های آبدوستی در بخش‌های پیش‌رو داده می‌شود).

می‌توان افزایش میزان پس زنی در غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی آمین و پیرازین را به ایجاد اتصالات عرضی بیشتر تر این دو دی آمین با گرو ه‌های ایمیدی روی سطح و درون منافذ غشا نسبت به پارافیلین دی آمین نسبت داد.



شکل ۷- نتیجه‌های شار و پس زنی غشاها نسبت به یون Cu^{2+}



شکل ۸- میزان شار و پس زنی غشاها نسبت به یون Pb^{2+}

اندازه‌گیری‌های زاویه تماس در شکل (۹) و جدول (۱) آمده است. غشا اصلاح شده با EDA کمترین مقدار زاویه تماس یعنی ۵۱ درجه را نشان می‌دهد. درحالی‌که غشا پلی اتر سولفون اصلاح نشده دارای زاویه تماس ۹۱ درجه می‌باشد. از طرف دیگر مقدار زاویه تماس برای غشاهای اصلاح شده با PIP و PPD حدود ۵۸ و ۸۴ درجه به دست آمد. کاهش زاویه تماس نشان دهنده افزایش

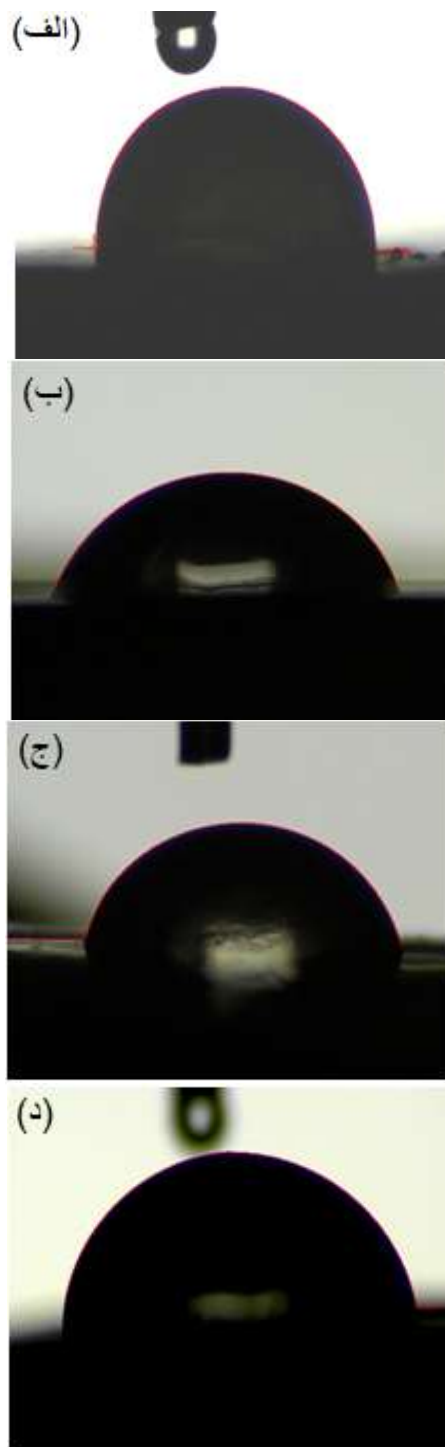
جدول ۱- نتایج عددی اندازه گیری زاویه تماس

| غشاء | زاویه تماس (°) |
|------------|----------------|
| PES/PI | ۹۱ |
| PES/PI/EDA | ۵۱ |
| PES/PI/PIP | ۵۸ |
| PES/PI/PPD | ۸۴ |

با PIP نسبت به دو غشای دیگر زاویه تماس بیش تری نشان می دهد که نشان دهنده کاهش میزان آب دوستی غشا به دلیل استفاده از یک مونومر آروماتیک در ساختار غشا و حضور گروه فنیل در آن می باشد. دیگر دلیل کم بودن میزان آب دوستی غشاء اصلاح شده با فنیلن دی آمین می تواند به کراس لینک ناقص این دی آمین با گروه ایمیدی باشد (همان گونه که پیشتر اشاره شد). تصویر اندازه گیری زاویه تماس غشا پایه (الف)، اصلاح شده با اتیلن دی آمین (ب)، غشای اصلاح شده با پیرازین (ج) و غشا اصلاح شده با ۴و۱- فنیلن دی آمین (د) در شکل (۹) نشان داده شده است.

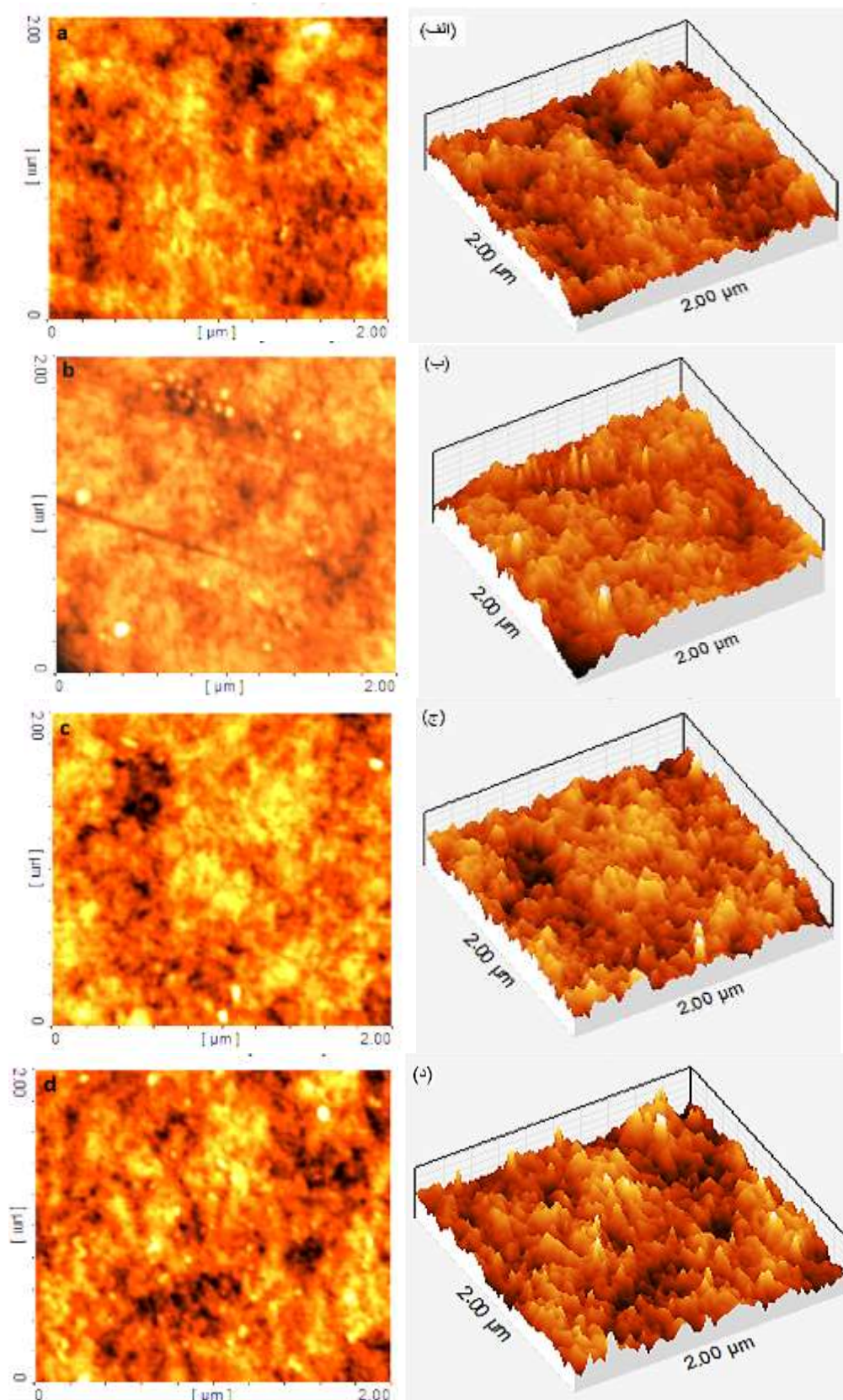
از طرفی مقدار پس زنی برای هر دو یون فلز سنگین برای غشای اصلاح شده نسبت به اصلاح نشده افزایش پیدا کرده است که این امر به این واقعیت نسبت داده می شود که افزون بر فشرده تر کردن ساختار سطحی غشاها توسط دی آمین ها، گروه های عاملی روی سطح غشا از جمله NH_2 از طریق مکانیسم تبادل یونی و کیلیت شدن می تواند با فلزات سنگین پیوند دهند و از این طریق باعث حذف یون فلزی از محلول آبی شوند [۱۶]. این توانایی در غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی آمین و پیرازین به دلیل توانایی ایجاد اتصالات عرضی بیشتر نسبت به ۴و۱- فنیلن دی آمین (با توجه به طیف EDX و درصد بیشتر نیتروژن)، بیشتر است. میزان پس زنی بیش تر یون Cu^{2+} نسبت به یون Pb^{2+} به خاطر شعاع هیدراته بزرگ تر یون Cu^{2+} نسبت به یون Pb^{2+} می باشد [۱۸]. از سوی دیگر میزان پس زنی بیش تر برای یون مس نسبت به سرب می تواند به دلیل توانایی بیشتر فلز واسطه مس در تشکیل کیلیت با گروه های عاملی NH_2 سطحی بوده که در نتیجه آن دافعه هم نام بیش تری برای یون مس ایجاد می کند.

تصویرهای AFM به دست آمده (شکل (۱۰)) این ادعا را بیش تر ثابت می کنند منطقه های تاریک گودال ها و چاله های سطحی (حفره های سطحی) روی سطح غشا را نشان می دهند. میانگین سایز این گودال ها و پارامترهای زبری سطح غشا، با استفاده از نرم افزار SPM محاسبه شد. مقاله های گوناگونی موجود هستند که با استفاده از تصویرهای AFM ریخت شناسی سطح غشا و پارامترهای زبری غشا را بررسی نموده اند [۲۰، ۱۹].



شکل ۹- تصویرهای اندازه گیری زاویه تماس غشا پایه (الف)، غشای اصلاح شده با اتیلن دی آمین (ب)، غشای اصلاح شده با پیرازین (ج) و غشای اصلاح شده با ۴و۱- فنیلن دی آمین (د)

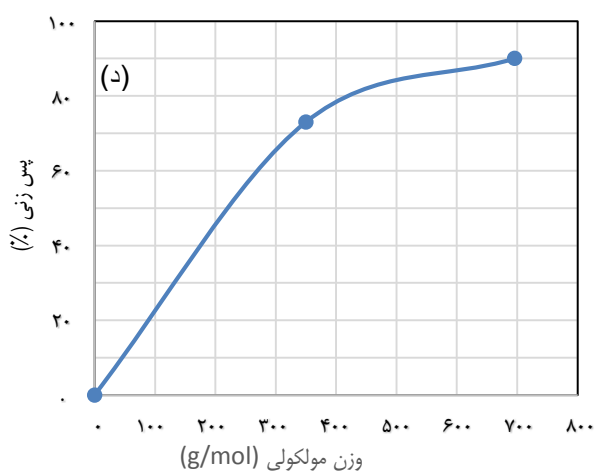
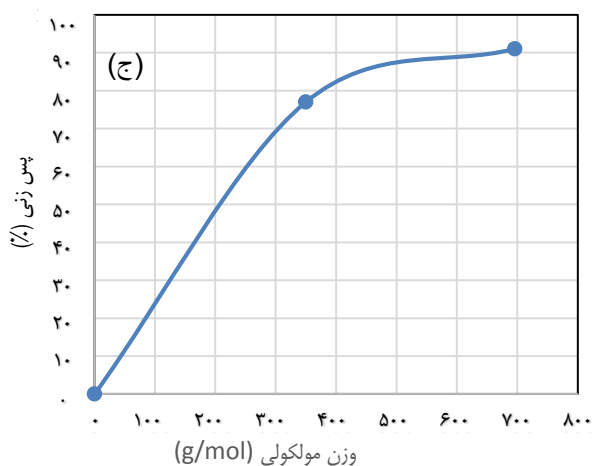
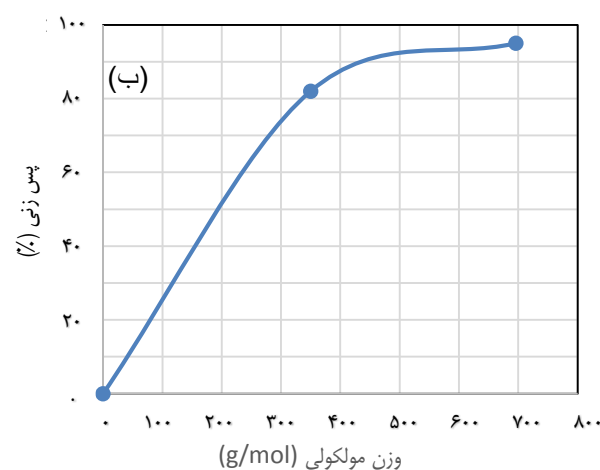
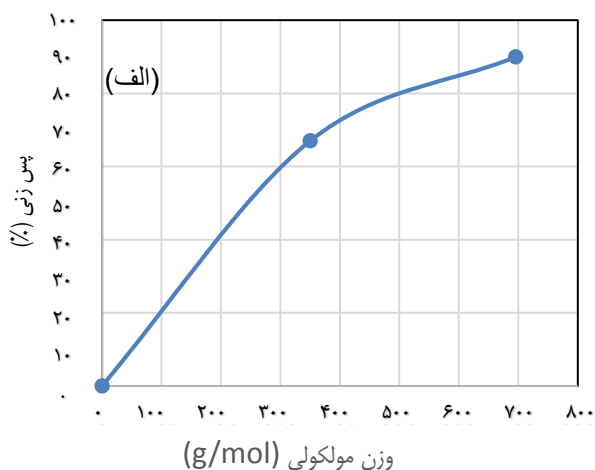
میزان آب دوستی غشا می باشد. غشا اصلاح شده با PIP نیز زاویه تماس کم تری نسبت به غشا پایه دارد. از سوی دیگر غشای اصلاح شده



شکل ۱۰- تصاویرهای AFM از سطح غشا پایه (الف) و غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی آمین (ب)، پیرازین (ج)، و پارافنیلن دی آمین (د)

جدول ۲- میانگین سایز حفره‌های سطحی و پارامترهای زبری سطح

| (nm) | | | اندازه میانگین حفره‌های سطحی غشا | غشاء |
|------|------|------|----------------------------------|------------|
| Sq | Sz | Sa | | |
| ۸/۵ | ۵۰/۵ | ۶/۸ | ۲۴۰ (±۲۰) | PES/PI |
| ۳۶/۹ | ۱۹۳ | ۳۱/۳ | ۸۰ (±۱۰) | PES/PI/EDA |
| ۱۷/۲ | ۱۰۵ | ۱۳/۸ | ۱۰۵ (±۱۵) | PES/PI/PIP |
| ۱۱/۳ | ۸۸/۲ | ۷/۷ | ۲۰۹ (±۱۸) | PES/PI/PPD |



شکل ۱۱- منحنی حذف رنگ برای غشا اصلاح نشده (الف)، اصلاح شده با اتیلن دی آمین (ب)، پیرازین (ج) و ۴-فنیلن دی آمین (د)

پارامترهای زبری در این غشا افزایش یافته است. شکل ۱۰ - ج به خوبی نشان می‌دهد که غشا نسبت به غشا اصلاح نشده مقداری زبرتر شده است. در جدول (۲) میانگین اندازه روزنه‌ها و پارامترهای زبری سطح غشاها با هم مقایسه شده اند. با توجه به جدول (۲) در غشا اصلاح شده با اتیلن دی آمین میانگین زبری از ۶/۸ nm کاهش به ۳۱/۳ nm افزایش و اندازه روزنه‌های از ۲۴۰ nm به ۸۰ nm یافته است. همچنین، در غشا اصلاح شده با پیرازین میانگین زبری

همان‌گونه که تصاویرهای AFM نشان می‌دهند، تغییرهای چشمگیری در سطح غشاها دیده می‌شود. شکل (۱۰- الف) که تصویر مربوط به غشای PES/PI اصلاح نشده می‌باشد، دارای سطحی صاف تر و اندازه روزنه‌ها سطحی بزرگ‌تری نسبت به دیگر غشاهاست. در حضور اتیلن دی آمین به عنوان عامل ایجاد کننده اتصال‌های عرضی، ویژگی‌های سطح به مقدار فراوانی تغییر یافته است. شکل ۱۰ - ب به خوبی نشان می‌دهد که سطح فشرده تر و زبرتر شده و

جدول ۳- مقاومت غشاهای برابر حلال متانول

| غشاء | قبل از قرار گرفتن در متانول | | | بعد از قرار گرفتن در متانول | | |
|------------|-----------------------------|---------------------------------|---|-----------------------------|---------------------------------|---|
| | شار L/m ² h | پس زنی (%) CuSO ₄ | پس زنی (%) Pb(NO ₃) ₂ | شار L/m ² h | پس زنی (%) CuSO ₄ | پس زنی (%) Pb(NO ₃) ₂ |
| PES/PI | ۲۹/۵۹ | ۳۵ | ۲۹/۴ | ۱۲۸/۵ | ۱۰ | ۶/۶۶ |
| PES/PI/EDA | ۱۵/۲۳ | ۷۰/۵ | ۵۵/۵ | ۳۷/۱۴ | ۳۰ | ۲۲/۲ |
| PES/PI/PIP | ۱۵/۵۳ | ۶۰ | ۵۰/۶ | ۳۴/۷۹ | ۳۰ | ۲۶/۶۶ |
| PES/PI/PPD | ۱۵/۷۶ | ۳۸/۷ | ۳۵/۲ | ۲۲/۲ | ۲۵/۸ | ۲۶/۵ |

جدول ۴- مقاومت غشاهای برابر حلال n-هگزان

| غشاء | قبل از قرار گرفتن در n-هگزان | | | بعد از قرار گرفتن در n-هگزان | | |
|------------|------------------------------|---------------------------------|---|------------------------------|---------------------------------|---|
| | شار L/m ² h | پس زنی (%) CuSO ₄ | پس زنی (%) Pb(NO ₃) ₂ | شار L/m ² h | پس زنی (%) CuSO ₄ | پس زنی (%) Pb(NO ₃) ₂ |
| PES/PI | ۲۰/۵۹ | ۳۵ | ۲۹/۴ | ۲۷/۷۲ | ۲۳/۸ | ۲۲/۵۳ |
| PES/PI/EDA | ۱۵/۲۳ | ۷۰/۵ | ۵۵/۵ | ۱۶،۳۵ | ۶۴/۷ | ۵۵،۰ |
| PES/PI/PIP | ۱۵/۵۳ | ۶۰ | ۵۰/۶ | ۱۶/۹۲ | ۶۱/۹ | ۴۹،۲ |
| PES/PI/PPD | ۱۵/۷۶ | ۳۸/۷ | ۳۵/۲ | ۲۴/۳۷ | ۲۸/۵ | ۳۲/۸۵ |

نمک‌ها و شار باشد. با توجه به اندازه بزرگ‌تر کنگو قرمز نسبت به سافرانین می‌توان این ادعا را داشت که همه غشاهای توانایی پس زنی بیشتر از ۹۰٪ برای این رنگ را نشان می‌دهند. ولی برای رنگ سافرانین و با توجه به اندازه و جرم مولکولی کوچک‌تر، توانایی غشاهای برای حذف رنگ سافرانین به‌طور کامل متفاوت است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که غشای اصلاح شده با اتیلن دی‌آمین بیش‌ترین پس زنی و کم‌ترین اندازه حفره را دارد.

مقاومت غشا در برابر حلال‌های آلی

به منظور بررسی میزان مقاومت غشاهای در حلال‌های آلی قطبی و غیر قطبی، مقدار پس زنی و شار این غشاهای پیش و پس از قرارگیری در حلال‌های متانول و n-هگزان مورد ارزیابی قرار گرفته و نتیجه‌ها در جدول‌های (۳) و (۴) نشان داده شده‌ست. بر طبق نتیجه‌های جدول (۳)، پس از قرار دادن غشاهای در حلال متانول، شار افزایش و پس زنی کاهش پیدا می‌کند که این موضوع نشان دهنده افزایش میزان تخلخل و ویژگی توری غشاهاست. همچنان که از داده‌های جدول (۳) دیده می‌شود میزان شار غشا اصلاح نشده $29/5 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ است که با قرارگیری در حلال متانول به حدود $128/5 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ افزایش یافته است. این تغییر و افزایش شار در غشاهای اصلاح شده با دی‌آمین‌ها نیز مشاهده می‌شود اما نسبت به غشای اصلاح نشده کم‌تر است. این امر نشان دهنده افزایش مقاومت غشاهای اصلاح شده

به $13/8 \text{ nm}$ تغییر یافته و سایز حفرات به 105 nm رسیده است. در غشاء اصلاح شده با فنیلن دی‌آمین میزان زبری و اندازه حفره‌های سطحی به ترتیب به حدود $7/74$ و 209 نانومتر کاهش یافت. ایجاد نشدن حفره‌های عرضی مناسب بین زنجیره‌های پلیمری نسبت به دیگر دی‌آمین‌ها سبب تشکیل یک ساختار بازتر نسبت به دیگر غشاهای اصلاح شده می‌شود.

توانایی حذف رنگ‌ها

توانایی و میزان پس زنی غشاهای ساخته شده نسبت به دو رنگ سافرانین و کنگورد در شکل (۱۱) نشان داده شده است. میزان حذف رنگ سافرانین با جرم مولکولی (350 g/mol) توسط غشا پایه، غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی‌آمین، پیرازین و اصلاح شده با 41 و 73 فنیلن‌دی‌آمین به ترتیب حدود 67 ، 82 ، 77 و 73 ٪ به دست آمد. این مقادیر برای رنگ کنگورد با جرم مولکولی (696 g/mol) برای غشا پایه، و غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی‌آمین، پیرازین و اصلاح شده با 41 فنیلن‌دی‌آمین به ترتیب به حدود 90 ، 95 و 90 ٪ تغییر یافت. با توجه به نتیجه‌ها می‌توان گفت که در حضور دی‌آمین‌ها، اندازه حفره‌های کاهش یافته و برای غشای اصلاح شده با اتیلن دی‌آمین به کم‌ترین مقدار می‌رسد. افزایش دی‌آمین‌ها به غشا پایه موجب کاهش تخلخل و افزایش پس زنی رنگ‌ها می‌شود که این نتیجه می‌تواند در تطابق با تغییر در پس زنی

با نام‌های اتیلن دی‌آمین، ۱-۴-فنیلن دی‌آمین و پپرازین به عنوان عامل ایجاد کننده اتصال‌های عرضی برای اصلاح ساختار غشاها به کار گرفته شدند. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که شار و پس زنی غشاها در طول اصلاح به طور چشمگیری افزایش یافته است. در میان دی‌آمین‌های استفاده شده، اتیلن‌دی‌آمین به عنوان عامل دلخواه‌تر اصلاح کننده سطح غشا نسبت به دیگر دی‌آمین‌ها عمل نموده است. غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی‌آمین توانایی پس زنی بالاتری برای فلزات سنگین و رنگ‌ها از خود نشان دادند. در غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی‌آمین اندازه حفره‌ها سطحی کاهش یافت که نتیجه آن افزایش عملکرد پس زنی غشاها می‌باشد. هم چنین، مقاومت غشاهای اصلاح شده با دی‌آمین‌های گوناگون در برابر حلال‌های آلی افزایش یافته است که در این میان اثر حضور پارافینل دی‌آمین مطلوب‌تر از سایر دی‌آمین‌ها بوده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۱۱

نسبت به متورم شدن در حلال متانول است. در مورد پس زنی نیز می‌توان دید که توانایی پس زنی غشای اصلاح نشده نسبت به سولفات سرب حدود ۷۸٪ کاهش می‌یابد در صورتی که این تغییرها برای غشاهای اصلاح شده با اتیلن دی‌آمین، پپرازین و پارافینل دی‌آمین به ترتیب حدود ۵۸، ۵۰ و ۳۴٪ است. از سوی دیگر میزان شار و پس زنی غشاها پس از قرار گرفتن در حلال n-هگزان تغییرات نسبتاً کمتری را در مقایسه با حلال متانول نشان داده است که این موضوع نشان دهنده مقاومت و ثبات بیش‌تر غشاهای اصلاح شده در مقابل حلال n-هگزان (حلال آلی غیر قطبی) نسبت به حلال متانول (حلال آلی قطبی) است.

نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش اصلاح سطح غشاهای ترکیبی PES/PI با استفاده از دی‌آمین‌های گوناگون به عنوان اتصال دهنده عرضی و بهبود دهنده ویژگی‌های جداسازی بوده. سه دی‌آمین گوناگون

مراجع

- [۱] غلامزاده، محمد ابراهیم؛ کارگری، علی؛ ذکایی آشتیانی، فرزین، مدل سازی و حل تقریبی جداسازی نیتروژن و متان در یک مدول غشایی پیچشی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۵(۱): ۵۷ - ۶۹، ۱۳۹۵.
- [2] Huang R., Chen G., Sun M., Gao C., Preparation and Characterization of Quaterinized Chitosan/poly(acrylonitrile) Composite Nanofiltration Membrane from Anhydride Mixture Cross-linking, *Separation and Purification Technology*, 58(3): 393-399 (2008).
- [۳] نعمتی، مهسا؛ حسینی، سید محسن؛ مدائنی، سید سیاوش؛ کرانیان، پروانه؛ جدی، فاطمه، بررسی اثر سولفوناسیون پلیمر پایه بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی غشاهای نانوکامپوزیتی تبادل کاتیونی ناهمگن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۵(۱): ۹۹ - ۱۱۰، ۱۳۹۵.
- [4] Madaeni S.S., Mansourpanah Y., COD Removal from Concentrated Wastewater Using Membranes, *Filtration+ Separation*, 40(6): 40-46 (2003).
- [5] Osada Y., Nakagawa T., "Membrane Science and Technology", CRC Press, New York, p 289 (1992).
- [6] Bet-Moushoul E., Mansourpanah Y., Farhadi K., Nikbakht, A.M., Investigation of the Performance and Solvent-resistant Properties of NH₂-Modified MWCNTs/PES-based Mixed Matrix Membranes for Biodiesel Separation, *Energy & Fuels*, 30(5): 4085-4095 (2016).
- [7] Zargar, M., Hartanto, Y., Jin, B., Dai, Sh., Understanding Functionalized Silica Nanoparticles Incorporation in thin Film Composite Membranes: Interactions and Desalination Performance, *Journal of Membrane Science*, 521: 53-64 (2017).

- [8] Steen M.L., Hymas L., Havey E.D., Capps N.E., Castner D.G., Fisher E.R., Low Temperature Plasma Treatment of Asymmetric Polysulfone Membranes for Permanent Hydrophilic Surface Modification, *Journal of Membrane Science*, **188**(1): 97-114 (2001).
- [9] Powell C.E., Duthie X.J., Kentish S.E., Qiao G.G., Stevens G.W., Reversible Diamine Cross-linking of Polyimide Membranes, *Journal of Membrane Science*, **291**(1): 199-209 (2007).
- [10] Qiu, W., Liu, Lu., Koros, W., Effect of Block Versus Random Copolyimide Structure on Hollow Fiber Membrane Spinnability, *Journal of Membrane Science*, **529**: 150-158 (2017).
- [11] Ajji, Z., Ali, A., Separation of Copper Ions from Iron Ions Using PVA-g-(Acrylic Acid/N-vinyl Imidazole) Membranes Prepared by Radiation-induced Grafting, *Journal of Hazardous Materials*, **173**(1-3): 71-74 (2010).
- [12] Lin S.H., Juang, R.S., Heavy Metal Removal from Water by Sorption Using Surfactant-Modified Montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, **92**(3): 315-326 (2002).
- [13] Kim S.J., Lim K.H., Park Y.G., Kim J.H., Cho, S.Y., Simultaneous Removal and Recovery of Cadmium and Cyanide Ions in Synthetic Wastewater by Ion Exchange, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **18**(5): 686-691 (2001).
- [14] Kim, S.J., Lim, K.H., Park, Y.G., Kim, J.H., Cho, S.Y., Simultaneous Removal and Recovery of Cadmium and Cyanide Ions in Synthetic Wastewater by Ion Exchange, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **18**: 686-691 (2001).
- [15] Okushita, H., Shimidzu, T., Membrane Separation of Ga³⁺ by Selective Interaction of Ga³⁺ with N-octadecanoyl-N-phenylhydroxylamine, *Journal of Membrane Science*, **116**(1): 61-65 (1996).
- [16] Mansourpanah, Y., Madaeni, S.S., Adeli, M., Rahimpour, A., Farhadian, A., Surface Modification and Preparation of Nanofiltration Membrane from Polyethersulfone/Polyimide Blend-Use of New Material (PEG-triazine), *Journal of Applied Polymer Science*, **112**: 2888-2895 (2009).
- [17] Hafiane A., Lemordant D., Dhahbi M., Removal of Hexavalent Chromium by Nanofiltration, *Desalination*, **130**(3): 305-312 (2000).
- [18] Liu Y., Chung T.S., Wang R., Li D.F., Chng, M.L., Chemical Cross-linking Modification of Polyimide/Poly (ether sulfone) Dual-Layer Hollow-Fiber Membranes for Gas Separation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**(6): 1190-1195 (2003).
- [19] Bodalo-Santoyo A., Gomez-Gomez E., Maximo-Martin M.F., Hidalgo-Montesinos A.M., Spiral-Wound Membrane Reverse Osmosis and the Treatment of Industrial Effluents, *Desalination*, **160**(2): 151-158 (2004).
- [20] Gao J., Sun S.P., Zhu W.P., Chung T.S., Chelating Polymer Modified P84 Nanofiltration (NF) Hollow Fiber Membranes for High Efficient Heavy Metal Removal, *Water research*, **63**: 252-261 (2014).