

بررسی روش‌های ساخت غشاهای پلیمری میکروفیلتراسیون

دکتر سید سیاوش مدائنی*، امیر هوشنگ طاهری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه رازی

پیام‌نگار: smadaeni@yahoo.com

چکیده

در طول ۲۰ سال اخیر فرایندهای غشائی در مقایسه با سایر روش‌های متداول جداسازی از قبیل تقطیر، جذب، دفع، استخراج و غیره پیشرفت وسیعی داشته‌اند. یکی از مهمترین فرایندهای غشائی، میکروفیلتراسیون است که کاربردهای بسیار گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد. غشاهای میکروفیلتراسیون از مواد مختلفی تهیه می‌شوند که از جمله این مواد، می‌توان به پلیمرها اشاره کرد. در این مقاله به معرفی روش‌های ساخت غشاهای پلیمری میکروفیلتراسیون پرداخته شده است.

کلمات کلیدی: غشاء پلیمری، میکروفیلتراسیون، ساخت، روش کششی، روش پخت، روش حک اثر، روش جدائی فاز

۱- مقدمه

برای ساخت غشاهای پلیمری میکروفیلتراسیون روشهای مختلفی وجود دارد. لازم به ذکر است که اطلاعات دقیق هر روش در انحصار کارخانجات سازنده و برخی از مراکز تحقیقاتی است و معمولاً منتشر نمی‌شود. انتخاب روش مناسب به ماده اولیه و ساختار مورد نیاز بستگی دارد. استفاده از هر روش، شکل خاص ساختمانی غشاء حاصله را نیز معین می‌کند.

به طور کلی، روش‌های ساخت غشاهای پلیمری میکروفیلتراسیون، به چهار روش، کششی، پخت، حک اثر و روش جدائی فاز تقسیم بندی می‌شوند.

در این مقاله روش‌های ساخت غشاهای پلیمری توضیح داده شده است.

۱- روش کششی

یکی از روش‌های تولید غشاهای میکرو فیلتراسیون، روش کششی است که در آن از چندین عملیات مکانیکی پشت سر هم برای

ساخت و تولید غشاء کمک گرفته شده است. اندازه حفره‌ها بستگی به نوع و میزان کشش دارد و می‌تواند بین ۰/۱ تا ۲۰ میکرون تغییر کند. تخلخل این غشاهای بالا و در حدود ۹۰ درصد است و گاهی به عنوان حفاظ در غشاهای مرکب به کار گرفته می‌شوند [۱].

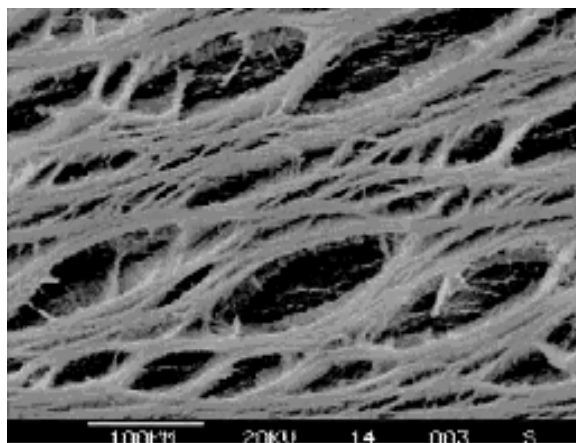
به دلیل انجام عملیات مکانیکی گوناگون بر روی پلیمر به منظور ساخت این دسته از غشاء ها، هر نوع پلیمری برای این روش مناسب نیست، در نتیجه، برای ساخت غشاء به این روش، از پلیمرهای نیمه کریستالی با مقاومت بالا استفاده می‌شود. از مهمترین پلیمرهای به کار رفته در این روش می‌توان به تفلون (PTFE) و پلی پروپیلن (PP) اشاره کرد [۲ و ۳].

این روش، شامل عملیات مکانیکی پشت سر هم نظیر اکستروژن^۱ تحت فشار قرار دادن بوسیله غلتک^۲، کشش، و گرمایش یا تثبیت حرارتی^۳ است.

برای تولید، ابتدا لایه ای نازک و همگن از پلیمر مذاب نیمه

1. Extrusion
2. Rolling
3. Heat Setting

همانطور که در شکل پیداست، حفره‌ها در راستای افقی^۴ گسترده شده‌اند.



شکل ۲- تصویر SEM از سطح غشاهای PTFE ساخته شده به روش کششی [۲]

علاوه بر جنس پلیمر از دیگر عوامل تاثیرگذار بر ساختار این نوع از غشاهای می‌توان به نسبت کشش طولی و عرضی، سرعت کشش و دمای مرحله تثبیت حرارتی اشاره کرد. این نوع از غشاهای معمولاً دارای ساختاری متقارن و با تخلخل بالا می‌باشند و برای فرایندهای فیلتراسیون و یا میکروفیلتراسیون به کار گرفته می‌شوند. علاوه بر این، به کمک این روش می‌توان تخلخل و اندازه حفره‌های غشاهای پلیمری دیگر و به خصوص میکروفیلتراسیون را افزایش داد. از دیگر مزایای این روش، کمتر بودن پارامترهای تاثیرگذار در ساخت غشاهای و سادگی فرایند تولید است. به دلیل تخلخل بالا، به کارگیری این نوع از غشاهای در فرایندهایی که شار عبوری از غشاهای مهم می‌باشد، توصیه شده است.

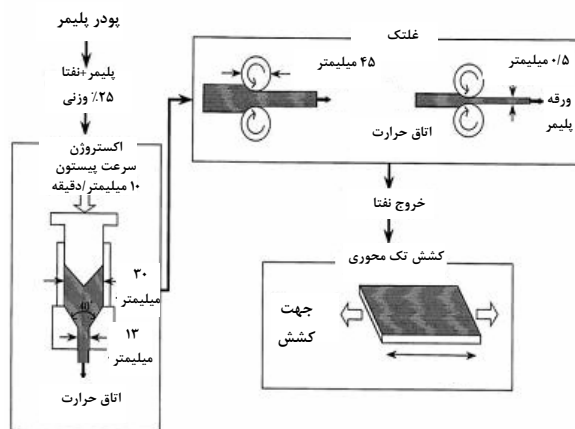
۲- روش پخت

این روش، به صورت گسترده در صنایع ذوب فلزات به منظور تهیه فیلترهای فلزی به کار گرفته شده است. در این فرایند پودرهای فلزی، سرامیکی و یا پلیمری تحت تأثیر دما و فشار گذاشته شده و به غشاهای متخلخل ورقه‌ای یا لوله‌ای تبدیل می‌شوند [۵]. مراحل کار به طور خلاصه به این صورت است که ابتدا پلیمر یا ماده سازنده

کریستالی تهیه می‌کنند و سپس این لایه را تحت فشار قرار می‌دهند. به این ترتیب، حفره‌هایی بسیار ریز به تعداد کم در این لایه ایجاد می‌شود. پس از این مرحله، لایه پلیمری در جهات مختلف و معمولاً متعامد کشیده می‌شود و در نتیجه حفره‌ها گسترش پیدا می‌کنند. حفره‌های بدست آمده در این روش تقریباً همشکل هستند و همگی در جهت کشش گسترده شده‌اند. مشکل عمده چنین غشاهایی، ضمن سادگی فرایند تولید، کنترل دقیق اندازه حفره‌ها و چگالی حفره‌هاست، بنابراین کشش باید کاملاً کنترل شده باشد.

لازم به ذکر است که چون پلیمرهای به کار گرفته شده در این روش معمولاً دارای استحکام زیادی می‌باشند، بنابراین برای تبدیل پلیمر به یک لایه نازک قبل از مرحله کشش، معمولاً آن را با روان‌کننده‌هایی^۲ نظیر نفتا یا نفت سفید مخلوط می‌کنند و سپس به کمک حرارت این روان‌کننده‌ها را از لایه پلیمری جدا می‌سازند [۳].

در شکل (۱) طرح اجمالی مراحل ساخت غشاهای به کمک این روش، آورده شده است:



شکل ۱- مراحل ساخت غشاهای متخلخل به روش کششی [۴]

در شکل (۱) فرایند ساخت غشاهای توسط کشش تک محوری^۳ (طولی) نمایش داده شده است. در شکل (۲) نیز یک نمونه از غشاهای متخلخل PTFE ساخته شده به روش کششی نشان داده شده است.

1. Pore Density
2. Lubricant
3. Uni-Axial

4. Horizontal

غشاء به شکل پودر آماده می‌شود و سپس با فشار به شکل یک لایه نازک با ضخامت ۱۰۰ تا ۵۰۰ میکرون در می‌آید. به این لایه تا دمای نزدیک به نقطه ذوب پلیمر، حرارت داده شده و فشار وارد می‌شود. ذرات در این دما به یکدیگر چسبیده و سطح خارجی غشاء متخلخل را می‌سازند. نیروهای موئینگی نیز باعث نوآرایی ذرات جامد می‌شوند به نحوی که حداکثر فشردگی و حداقل مساحت سطحی ایجاد می‌شود. فضای خالی بین ذرات نیز حفره‌ها را تشکیل می‌دهد (شکل (۳)).



شکل ۳- طرح اجمالی مراحل روش پخت

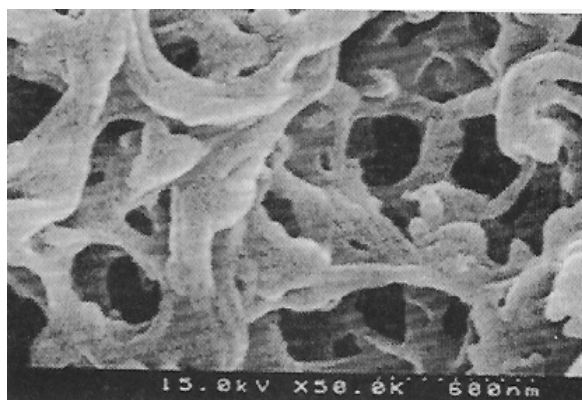
در این روش، حفره‌های به وجود آمده یکنواخت نخواهند بود زیرا حفره‌ها بر اثر چسبیدن ذرات به هم و گداخته شدن به وجود می‌آیند و در نتیجه حفره‌های پیچ در پیچ با قطرهای متفاوت تشکیل خواهند شد.

در روش پخت، اندازه حفره‌ها از ۰/۲ تا ۱۵ میکرون و میزان تخلخل نیز بسته به شرایط از ۱۰ تا ۹۸ درصد قابل تغییر است. هرچه اندازه ذرات پودر اولیه بزرگتر باشد، اندازه حفره‌ها و تخلخل افزایش می‌یابد [۵]. لازم به ذکر است که در این روش، آن دسته از پلیمرهایی که مقاومت اندکی نسبت به حرارت دارند و پیش از رسیدن به نقطه ذوب تجزیه می‌شوند، قابل استفاده نیستند. بنابراین، در این روش، از پلیمرهایی با مقاومت بالا نظیر PTFE استفاده می‌شود. دمای پخت برای پلیمرها به فاکتورهای مختلفی از قبیل طبیعت، وزن مولکولی، کریستالی بودن، نوع نرم کننده‌ها و فشار اعمال شده بستگی دارد.

در شکل (۴) یک نمونه عکس SEM از سطح مقطع یک غشاء پلیمری ساخته شده به روش پخت آورده شده است.

۳- روش حک اثر^۱

روش حک اثر، روشی منحصر به فرد برای تولید غشاءهایی با



شکل ۴- عکس SEM از سطح مقطع غشاء ساخته شده با روش پختن



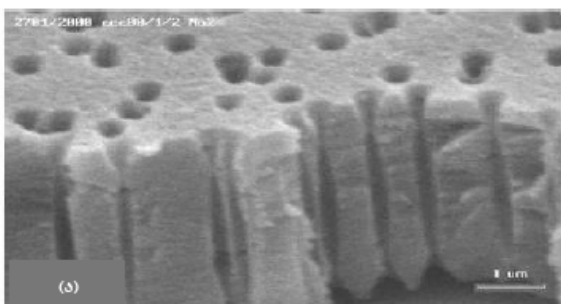
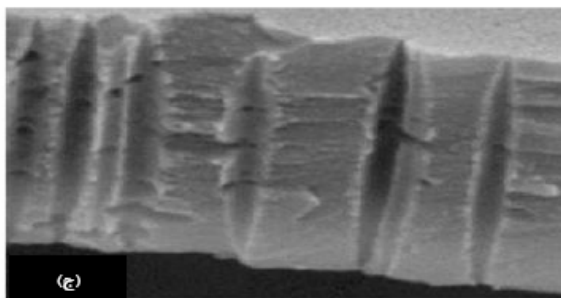
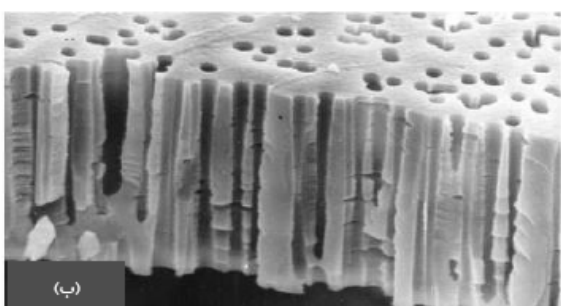
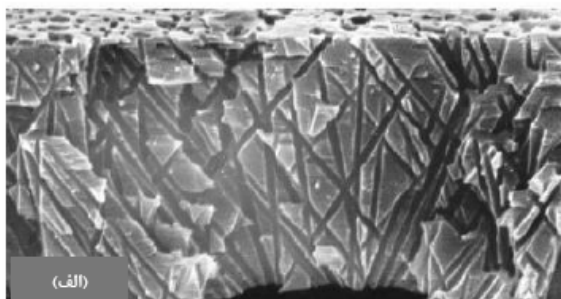
شکل ۵- مراحل مختلف ساخت غشاء به روش حک اثر

اندازه، شکل و چگالی حفره‌های^۲ این نوع از غشاءها با توجه به کاربرد و خصوصیات جداسازی، می‌تواند تغییر کند. هر چه لایه پلیمری زمان طولانی تری در معرض تأثیر حلال قرار گیرد، قطر حفره‌های غشاء بیشتر می‌شود. همچنین هر چه میزان و زمان تابش بیشتر باشد، تعداد حفره‌ها نیز بیشتر خواهد شد. بنابراین تخلخل و

2. Pore Density

1. Track-Etching

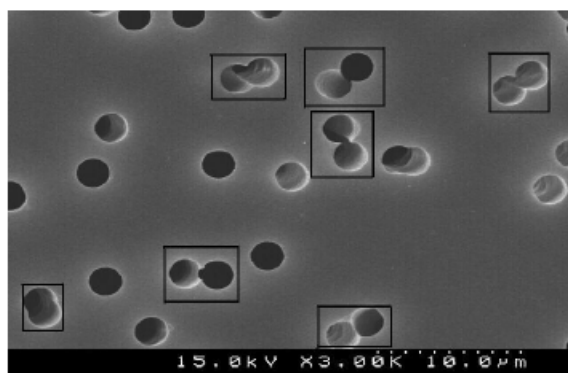
باشد. شکل (۷) انواع مختلفی از ساختار حفره‌ها در غشاء حک اثر را نشان می‌دهد.



شکل ۷- چند نمونه از غشاهای حک اثر با حفره‌های متفاوت، (الف) سطح مقطع غشاء حک اثر پلی کربنات با حفره‌های استوانه‌ای و غیر موازی، (ب) غشاء حک اثر پلی پروپیلن با حفره‌های نیمه استوانه‌ای و موازی، (ج) غشاء حک اثر پلی اتیلن تترافتالات با حفره‌های سیگاری شکل، (د) غشاء حک اثر پلی اتیلن تترافتالات با حفره‌های کراواتی شکل^۳.

3. Cigar-Like
4. Bow-Tie

اندازه حفره‌های غشاهایی که به روش حک اثر ساخته می‌شوند، با میزان تابش و مدت قرار گرفتن درون حلال، کنترل می‌شود. باید توجه داشت که در ساخت این نوع از غشاءها مجبور به پایین نگه داشتن تخلخل (در حدود ۱۵٪) می‌باشیم و یا به عبارتی برای پایین نگه داشتن همپوشانی حفره‌ها و در نتیجه پایین آمدن بازدهی غشاء، مدت بمباران یونی لایه پلیمری محدود است. در شکل (۶) نمونه‌ای از همپوشانی حفره‌ها در غشاهای حک اثر نشان داده شده است.



شکل ۶- نمونه ای از همپوشانی حفره‌ها در غشاهای حک اثر

غشاهای حک اثر به عنوان غشاهایی نازک و متخلخل با چگالی کم حفره‌ها شناخته شده‌اند. یک خصوصیت بی نظیر و منحصر به فرد در این نوع غشاءها مستقل بودن دو پارامتر مهم، یعنی، تعداد و اندازه حفره‌ها از یکدیگر است. قطر حفره‌ها می‌تواند از ۱۰ نانومتر تا حدود ۱۰ میکرون متغیر باشد. هیچ نوع دیگری از غشاءها این قابلیت را دارا نمی‌باشند [۶].

در بیشتر موارد، شکل هندسی حفره‌ها بسیار ساده و به صورت استوانه‌ای، مخروطی یا ترکیبی از این دو می‌باشد که می‌تواند منجر به روابط ساده میان پارامترهای ساختاری غشاء و خصوصیات انتقال از قبیل شدت جریان گاز و مایع گردد.

اگرچه غشاهای حک اثر عمدتاً متقارن هستند، ولی با کنترل شرایط می‌توان غشاهای حک اثر نامتقارن نیز تولید کرد. در این نوع غشاءها با تغییر شرایط تابش و یا مدت مجاورت پلیمر در حلال می‌توان حفره‌هایی با شکل و اندازه متفاوت ایجاد کرد. شکل حفره‌ها می‌تواند استوانه‌ای، مخروطی^۱، قیف مانند^۲، سیگاری شکل^۳ و غیره

1. Conical
2. Funnel-Like

از مزایای این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- مهمترین مزیت این روش عدم همپوشانی حفره‌ها و توزیع یکنواخت حفره هاست.
 - ۲- در روش اول محدودهٔ اختلاف قطر حفره‌ها با هم در حدود ۳۵٪ بود، ولی در این روش این مقدار به حدود ۷٪ کاهش یافت.
 - ۳- عدم آلودگی پرتوهای مواد هنگامی که انرژی یونی کمتر از سه کولن است.
 - ۴- انرژی بیشتر پرتوها و در نتیجه امکان استفاده از لایه‌های پلیمری با ضخامت بیشتر.
 - ۵- شرایط مناسبتر برای تولید غشاهایی با چگالی حفره‌های بالاتر.
 - ۶- کنترل آسانتر زاویهٔ برخورد پرتو و ایجاد حفره‌های موازی و یا ساخت غشاهایی با کاربرد ویژه.
- با وجود این، پایداری تابش و پرتوافکنی از شتابدهنده^۳ معمولاً پایین است. ایراد دیگر این روش قیمت بالای غشاء ساخته شدهٔ نهایی است. به هر صورت در چند سال اخیر استفاده از این روش برای ایجاد پرتو و در نتیجه ساخت غشاء، رشد بیشتری داشته است. در شکل (۹) چند نمونه از غشاهای مختلف ساخته شده به کمک این روش آورده شده است. در این شکل یک غشاء میکرو فیلتراسیون با حفره‌های ۳۵۰ میکرون و چگالی حفره‌ای^۴ متفاوت نمایش داده شده است.

۴- روش تبدیل (جدائی) فاز [۵]

اغلب غشاهای تجارتي مانند میکروفیلتراسیون، دیالیز، اسمز معکوس و... به این روش ساخته می‌شوند. این روش برای تعداد زیادی از پلیمرها و همچنین مواد غیر آلی به کار گرفته شده است. در این روش محلول پلیمری با جدائی فاز کنترل شده ای به دو فاز غنی از پلیمر و تهی از پلیمر تبدیل می‌شود. فاز غنی از پلیمر بلافاصله پس از جدائی فاز به صورت جامد در می‌آید و بدنهٔ اصلی غشاء را به وجود می‌آورد، در حالی که فاز تهی از پلیمر حفره‌های غشاء را به وجود می‌آورد و میزان تخلخل غشاء را مشخص می‌سازد. عملکرد این غشاءها به ریخت آنها که در حین جدائی فاز شکل گرفته است بستگی دارد.

دو روش کلی و اساسی برای ایجاد پرتو به منظور تضعیف پیوندهای لایهٔ پلیمری و تولید غشاء به روش حک اثر وجود دارد. یک روش بر مبنای استفاده از پرتوهای تولید شده در راکتور هسته ای و روش دوم بر مبنای ایجاد پرتو به کمک شتابدهنده است.

روش اول، تابش‌های حاصل از شکست هسته‌های سنگین مانند کالیفورنیم یا اورانیوم است که در سالهای ۱۹۶۴ تا ۱۹۷۵ توسط فلیچر^۱ بررسی شده‌اند. غشاءهای تولید شده به این روش نسبتاً ارزان هستند [۶].

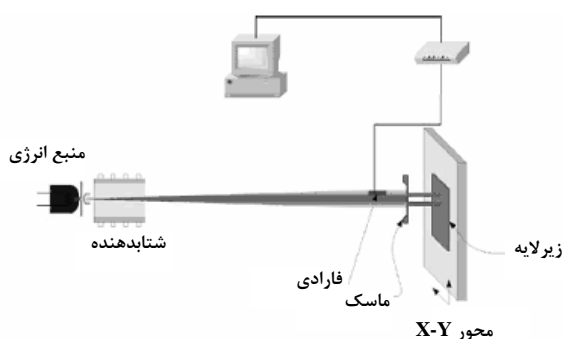
از محدودیت‌های این روش می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- آلودگی غشاء به مواد پرتوزا، که گاهی پاکسازی آن چندین ماه به طول می‌انجامد
- ۲- ضعیف بودن پرتوها و یا به عبارتی محدود بودن ضخامت غشاء
- ۳- محدودیت ایجاد حفره‌هایی با زاویه و یا توزیع پیش بینی شده
- ۴- امکان همپوشانی حفره‌ها و در نتیجه پایین آمدن بازدهی غشاء

غشاءهای نشان داده شده در شکل (۷) همگی به این روش ساخته شده‌اند.

دومین روش مبتنی بر تابش از شتابدهنده است که به این سیستم، لیتوگرافی^۲ نیز گفته می‌شود. پرتوهای تابشی می‌توانند ضرباتی یا پیوسته باشند. برای بمباران و تابش محدوده‌های وسیع، معمولاً از پرتو افکنی جارویی استفاده می‌شود [۷].

شکل (۸) طرح اجمالی نحوهٔ پرتو افکنی و سیستم لیتوگرافی را نشان می‌دهد.



شکل ۸- طرح اجمالی سیستم لیتوگرافی

3. Accelerator
4. Pore Density

1. Fleischer
2. Lithography

پیش شرط‌های لازم برای شروع فرایند جدائی فاز و شکل‌گیری غشاء به این روش عبارتند از:

۱- پلیمر بایستی در یک حلال یا مخلوطی از حلال‌ها قابل حل باشد که البته حلال یا مخلوط حلال‌ها می‌تواند شامل اجزای دیگری که با پلیمر دارای میل ترکیبی بسیار کمتری نسبت به حلال است، باشد.

۲- پلیمر بایستی دارای حداقل قطبیت و در نتیجه فعالیت در سطح باشد. فعالیت در سطح نه تنها به تشکیل محلول به صورت دو فاز مایع پراکنده و در هم کمک می‌کند بلکه باعث پایداری قطرات فازی پخش شده بلافاصله پس از تشکیل شان می‌شود.

جدائی فاز در محلول‌های پلیمری به چهار روش صورت می‌گیرد :

۴-۱ جدائی فاز با استفاده از درجه حرارت (TIPS)^۱

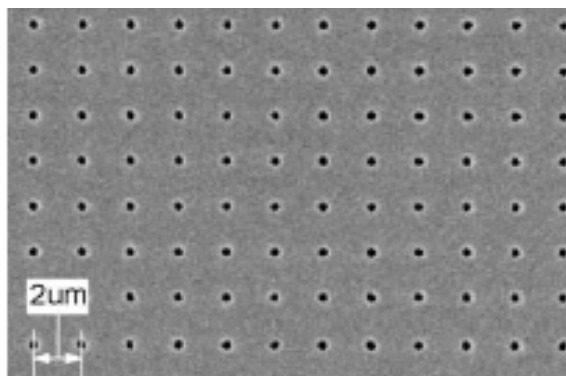
این فرایند در سال ۱۹۸۰ توسط کاسترو^۲ ابداع گردید و به این ترتیب پیشرفت قابل توجهی در فناوری ساخت غشاهای حاصله به روش جدایی فاز ایجاد شد [۳]. از این روش می‌توان برای محدوده وسیعی از پلیمرهای شدیداً قطبی یا ناقطبی و همچنین پلیمرهایی که به دلیل انحلال‌پذیری پایین در سایر روش‌های جدایی فاز قابل استفاده نیستند، بهره گرفت [۹،۸].

این روش بیشتر برای ساخت غشاهای میکروفیلتراسیون به کار گرفته شده است. در این روش از اصل کاهش انحلال‌پذیری حلال با کاهش دما استفاده می‌شود. مثلاً "برای یک سیستم محلول پلیمری، با دمای محلول بالا در صورت کاهش دما، حلال به غیر حلال تبدیل می‌شود و سیستم تک فازی به سیستم دو فازی تبدیل می‌گردد که در این صورت جدائی فاز اتفاق می‌افتد. حلال نیز در مرحله آخر بوسیله استخراج یا تبخیر و یا خشک کردن از غشاء خارج می‌شود.

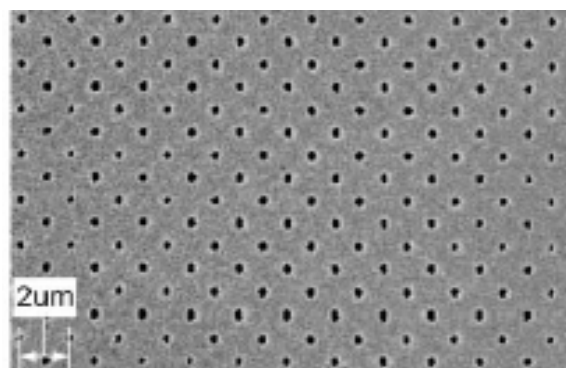
روش TIPS، عموماً منجر به تولید غشاء با ساختار متخلخل می‌شود، همچنین اگر سرمایه‌ش به صورت یکنواخت به محلول پلیمری اعمال شود، ساختاری متقارن بدست خواهد آمد.

این روش، جزئیات بسیاری دارد ولی به طور کلی از ۶ مرحله اساسی زیر تشکیل شده است [۱۰]:

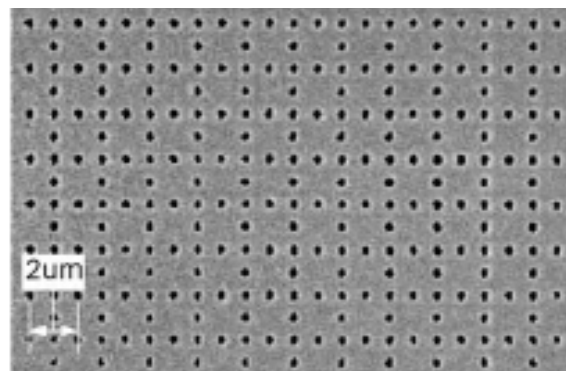
۱- پلیمر را همراه با حلال بالقوه در دمای بالا و نزدیک نقطه ذوب



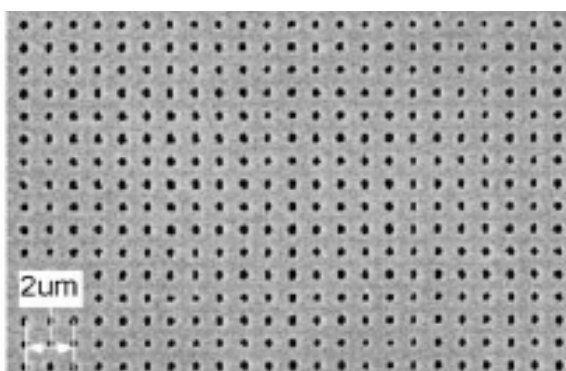
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۹- عکس SEM گرفته شده از غشاء میکروفیلتراسیون با

تعداد حفره در هر سانتی متر مربع مساوی:

(الف) ۲۵ میلیون (ب) ۵۰ میلیون (ج) ۷۵ میلیون (د) ۱۰۰ میلیون

1. Thermal Induced Phase Separation
2. Castro

در این روش، وزن و ضخامت نهایی غشاء، تابعی از مدت تبخیر و رطوبت نسبی محیطی است که تبخیر در آن صورت می‌گیرد.

اغلب محلول‌های پلیمری در روش تبخیر کامل از سه جزء پلیمر، حلال فرار و غیرحلال (سازنده حفره‌ها) تشکیل شده‌اند که اختلاف نقطه جوش بین حلال‌ها باید تقریباً ۳۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس باشد. به این دلیل که در روش خشک از غیرحلال‌ها برای ایجاد خلل و فرج استفاده می‌شود، ظرفیت حلال در سیستم برای تحمل کردن غلظت‌های پلیمری بالا شدیداً محدود می‌شود. از طرفی محلول پلیمری بایستی به اندازه کافی گرانش داشته باشد. این وضعیت با استفاده از پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا قابل کنترل است. هرچند که این پلیمرها دارای قابلیت حل شدن کمتری در مقایسه با پلیمرهای با وزن مولکولی پایین می‌باشند.

بعلاوه با تغییر غلظت پلیمر و یا غیرحلال‌ها در محلول پلیمری، می‌توان ساختار غشاء ساخته شده به کمک این روش را تغییر داد. در غلظت‌های بالا می‌توان از غیرحلال یک ساختار لایه‌ای مشاهده کرد که از یک پوسته نازک و یک ریزساختار متخلخل که تماماً شامل سلول‌های باز می‌باشد، تشکیل شده است. نهایتاً، در غلظت‌های پایین پلیمر و غلظت‌های بالای غیرحلال، لایه پوسته متراکم به کلی ناپدید می‌شود و هم سطح و هم نواحی داخلی فقط شامل سلول‌های باز همراه پارگی در دیواره‌ها می‌باشند.

عوامل اصلی در این فرایند که تخلخل و مشخصات حفره‌های غشاء ساخته شده با این روش را تعیین می‌کنند، عبارتند از:

۱. غلظت حجمی پلیمر در شروع دو فاز شدن، که با تخلخل غشاء نسبت عکس دارد.
۲. نسبت حجمی غیرحلال به پلیمر در شروع دو فاز شدن، که با تخلخل نسبت مستقیم دارد.
۳. تفاوت نقطه جوش حلال و غیرحلال که با اندازه حفره‌ها و تخلخل تناسب دارد.
۴. رطوبت نسبی که با اندازه حفره‌ها و تخلخل غشاء نسبت مستقیم دارد.
۵. حضور بیش از یک پلیمر با سازگاری ترجیحاً کمتر، تخلخل را افزایش می‌دهد.
۶. حضور یک پلیمر با وزن مولکولی بالا تخلخل را افزایش می‌دهد، به این دلیل که پلیمرهای سنگین، سازگاری کمتری با حلال دارند و سریع‌تر به صورت دو فاز در می‌آیند.

پلیمر مخلوط کرده به صورت همگن در می‌آوریم.

۲- محلول پلیمر به شکل دلخواه قالب گیری می‌شود.

۳- با شروع فرایند سرمایش، جدایی فازی آغاز می‌گردد.

۴- حلال بالقوه به کمک روش‌های مختلف از قبیل خشک کردن انجمادی^۱ یا استخراج به کمک حلال فرار دیگر از ساختار غشاء خارج می‌شود.

۵- در این مرحله پلیمر جامد یا همان غشاء بدست آمده خشک می‌شود.

۶- برخی اوقات از روش‌هایی نظیر روش کششی، برای بهبود ساختار غشاء در روش TIPS استفاده می‌شود [۱۱].

در این فرایند باید به این نکته نیز توجه کرد که اگر غشاء برای فرایندهای جداسازی گاز یا اولترافیلتراسیون مورد نیاز باشد، یک لایه پوسته بدون حفره و متراکم مطلوبست، ولی اگر بخواهیم غشاء در فرایندهای میکروفیلتراسیون به کار برده شود و سطح آن نیز متخلخل باشد، در آن صورت، لایه پوسته در معرض یک حلال مناسب در مدت کوتاه قرار داده شده و از بین برده می‌شود. مثلاً در مورد پلی پروپیلن، هگزان، حلال مناسبی است که پس از تشکیل غشاء و تثبیت آن باید با فرایندهای بعدی استخراج شود.

۴-۲ تبخیر حلال یا فرایند خشک (EIPS)^۲

فرایند خشک یا تبخیر حلال، قدیمی‌ترین و ساده‌ترین روش از سری روش‌های جدایی فاز برای ساخت غشاء است [۳]. طی این روش، که از آن بیشتر برای ساخت غشاءهای متقارن استفاده می‌شود، پلیمر در مخلوطی از یک حلال فرار و یک حلال با فراریت کمتر حل می‌شود و سپس تبخیر طی شرایط همرفت انجام می‌گیرد (شکل (۱۰)). در طول تبخیر حلال، انحلال پذیری پلیمر نیز کاهش می‌یابد و در نتیجه جدائی فاز اتفاق می‌افتد [۱۲ و ۱۳].



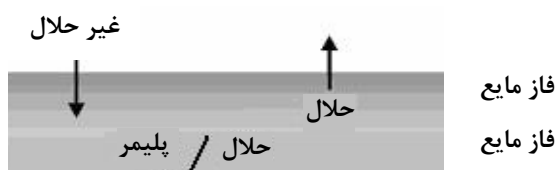
شکل ۱۰- جدائی فاز به کمک تبخیر حلال

1. Freeze-Drying
2. Evaporation Induced Phase Separation

از جمله خراشیدگی می‌شود. همچنین باعث افزایش توانائی غشاء در بدام انداختن ذرات کوچک می‌گردد. به هر صورت، اگرچه با کاهش شدید اندازه حفره‌ها از سطح غشاء به پایین، ممکن است غشاء به راحتی مسدود شود و شدت جریان از آن کاهش یابد، ولی می‌توان کاری کرد که حفره‌های غشاء به تدریج کوچک شوند.

۴-۴ رسوب گذاری بوسیله غوطه‌وری^۲ یا فرایند تر:

این روش توسط کستینگ^۳ به فرایند تر معروف شده است [۱۷]. اغلب غشاهای میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس و همچنین نگهدارنده‌های غشاءهای مرکب، به این روش ساخته می‌شوند [۲۰-۱۸]. به منظور ساخت غشاء با استفاده از این روش، محلول پلیمری را به صورت فیلم نازکی درمی‌آورند و در حمام غیر حلال قرار می‌دهند. در اثر نفوذ غیر حلال به درون فیلم و تبادل حلال و غیر حلال، سیستم از حالت تک فازی به حالت دوفازی تبدیل می‌شود و رسوب گذاری صورت می‌گیرد.



شکل ۱۲- طرح اجمالی فرایند تر

در این روش، به دلیل اینکه حداقل سه جزء درگیر هستند پیچیدگی فرایند بیشتر است. فرایندهای نفوذ و جابجائی نقش مهمی را در این روش بر عهده دارند.

عواملی که در ساختار این نوع از غشاء هاموثرند عبارتند از:

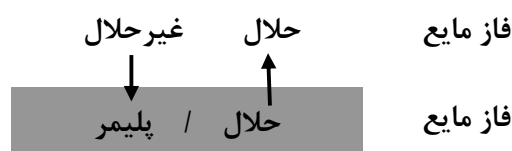
- غلظت سیستم حلال/ضدحلال و نوع آن
- غلظت پلیمر و نوع آن
- ترکیب حمام انعقاد
- ترکیب محلول پلیمری
- نوع و میزان مواد افزودنی

افزون بر موارد اشاره شده، موارد دیگری نیز هستند که در فهرست بالا به آنها اشاره نشده است مانند توزیع وزن مولکولی، توانایی

2. Immersion Precipitation
3. Kesting

۴-۳ جدائی فاز بوسیله فاز بخار (VIPS)^۱

رسوب گذاری بوسیله فاز بخار، به این صورت است که ابتدا یک محلول پلیمری شامل پلیمر حلال و یا غیرحلال، درون یک محفظه مناسب قالب ریزی می‌شود. در مرحله بعدی این محفظه که حاوی محلول پلیمری است، در معرض یک جریان هوای اشباع از بخار آب (غیرحلال) قرار می‌گیرد (شکل (۱۱)). رطوبت هوا، منجر به انتقال آرام آب از فاز بخار به فاز محلول پلیمری می‌شود. سپس بخار آب موجب جداسازی فازها در محلول پلیمری ناپایدار اولیه می‌گردد. پس از جدائی فاز، اجزای حلال و غیر حلال بوسیله دمیدن یک جریان هوای داغ و یا غوطه ور شدن در حمام غیرحلال (آب) از غشاء جدا می‌شود و ساختار نهائی غشاء شکل می‌گیرد [۱۵ و ۱۴].



شکل ۱۱- جدائی فاز بوسیله بخار

لازم به ذکر است که برای شروع عمل جدائی فاز به کمک این روش، رطوبت نسبی آب باید از یک میزان معین بیشتر باشد. به عنوان مثال در تحقیقی که پارک و همکارانش [۱۶] انجام دادند، برای شروع عمل جدائی فاز، رطوبت نسبی حتماً می‌بایستی بیشتر از ۶۵٪ می‌بود. در غیر این صورت، فعالیت بخار آب بسیار کمتر از مقداری خواهد بود که بتواند باعث جدائی فازی محلول پلیمری شود.

در این روش، باید به این نکته توجه کرد که تخلخل و اندازه حفره‌های غشاء ساخته شده به شدت توسط دو پارامتر زیر کنترل می‌شوند:

۱- غلظت پلیمر در محلول

۲- رطوبت نسبی هوا

کاهش غلظت پلیمر، رطوبت بالا و افزایش بخار حلال باعث می‌شود تا غشاء با تخلخل و اندازه بزرگتر ایجاد شود [۱۶].

از مزایای این نوع ساختار، می‌توان به سطح متخلخل با حفره‌های بزرگ اشاره کرد. این امر باعث مقاومت بیشتر غشاء در برابر صدماتی

1. Vapor Induced Phase Separation

- University Publication, Glasgow, United Kingdom, (2003).
- [4] Kitamura, T., Kurumada, K. I., Tanigaki, M., Ohshima, M. and Kanazawa, S. I., "Formation mechanism of porous structure in polytetrafluoroethylene (PTFE) porous membrane through mechanical operations", *Polymer Engineering and Science*, 39, 2256-2263, (1999).
- [6] Apel, P., "Track etching technique in membrane technology", *Radiation Measurements*, 34, 559-566, (2001).
- [7] Acharya, A. K., Yadav, P. K., Wate, S., Vijay, Y. K., Singh, F. and Avasthi, D. K., "Irradiation of large area Mylar membrane and characterization of nuclear track filter", *Bull, Mater, Science*. 27, 417-420, (2004).
- [8] Rakesh, H. and Douglass, S., "Characteristics of poly (ether ether ketone) microporous membranes prepared via thermally induced phase separation (TIPS) ", *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 2347-2355, (1997).
- [9] Matsuyama, H., Kakemizu, M., Maki, T., Tearamoto, M., Mishima, K. and Matsuyama, K., "Preparation of porous poly(oxymethylene) membrane with high durability against solvents by a thermally induced phase-separation method", *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1993-1999, (2001).
- [10] Ramaswamy, S., Greenberg, A. R. and Krantz, W. B., "Fabrication of poly (ECTFE) membranes via thermally induced phase separation", *Journal of Membrane Science*, 210, 175-180, (2002).
- [11] Li, D., Kernatz, A. R., Greenberg, A. R. and Sani, R. L., "Membrane formation via thermally induced phase separation (TIPS): Model development and validation", *Journal of Membrane Science*, 279, 50-60, (2006).
- [12] Prakash, S. S., Francis, L. F and Scriven, L. E., "Microstructure evolution in dry cast cellulose acetate membranes by cryo-SEM", *Journal of Membrane Science*, 283, 328-33, (2006).
- [13] Altinkaya, S. A. and Ozbas, B., "Modeling of asymmetric membrane formation by dry-casting method", *Journal of Membrane Science*, 230, 71-89, (2004).
- [14] Wang, I., Microfiltration membranes having high pore density and mixed isotropic and anisotropic structure, US Patent 5,906,742, (1997).
- [15] Wang, I., Highly asymmetric, hydrophilic, microfiltration membranes having large pore diameters, US Patent 6,045,899, (1996).
- [16] Park, H. C., Kim, Y. P., Kim, H. Y. and Kang, Y. S., "Membrane formation by water vapor induced phase inversion", *Journal of Membrane Science*, 156, 169-178, (1999).
- [17] Madaeni, S. S. and Rahimpour, A., *Industrial Membrane Processes (in Persian)*, Razi University Publications, Kermanshah, Iran, (2005).

کریستالی شدن یا جمع شدن محلول پلیمری، دمای حمام انعقاد و محلول پلیمری، فرایند خشک کردن غشاء و غیره که هر کدام می‌توانند به نوعی ساختار غشاء را تغییر دهند.

نتیجه‌گیری

میکروفیلتراسیون یکی از فرایندهای مهم غشائی است که نیروی محرکه آن اختلاف فشار است. مکانیزمی که بر اساس آن مواد موجود در سیال توسط غشاء جدا می‌شوند، به نوع و ساختار غشاء و جاذبه‌های بین ذرات و غشاء بستگی دارد. برای تولید غشاءهای پلیمری میکروفیلتراسیون روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است. بطور کلی روش‌های ساخت غشاءهای پلیمری میکروفیلتراسیون و نوع غشاءهای ایجاد شده به صورت زیر تقسیم بندی می‌شوند:

۱- روش کشتی: این روش منجر به ساخت غشاء متقارن با تخلخل بالا می‌گردد.

۲- روش پخت: با استفاده از این روش، غشاء متقارن با تخلخل متوسط ایجاد می‌گردد.

۳- روش حک اثر: به کمک این روش، معمولاً غشاء متقارن با تخلخل پایین تولید می‌شود.

۴- روش جدائی فاز: غشاءهای ساخته شده به این روش معمولاً نامتقارن‌اند و تخلخل آنها با توجه به شرایط، ممکن است کم یا زیاد باشد.

استفاده از هر روش شکل خاص ساختمانی غشای حاصله را نیز معین می‌کند.

مراجع

- [1] Elyashevich, G. K. and Olifirenko, A. S. and Pimenov A. V., "Micro- and nanofiltration membranes on the base of porous polyethylene films", *Desalination*, 184, 273-279, (2005).
- [2] Hao, X. and Zhang, J. and Guo, Y. and Zhang, H., "Studies on porous and morphological Structures of expanded PTFE Membrane through biaxial stretching technique", *International Nonwovens Journal*, 14, 31-38, (2005).
- [3] Kesting, R. E., *Synthetic Polymeric Membranes*, Wiley, New York, (1985).
- [5] Cousins, R. B., *Membrane Technology*, Strathclyde

- [18] Stropnik, C. and Kaiser, V., "Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes", *Desalination*, 145, 1-10, (2002).
- [19] Stropnik, C., Musil, V. and Brumen, M., "Polymeric membrane formation by wet-phase separation; turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes", *Polymer*, 41, 9227-9237, (2000).
- [20] Moon, E. J., Kim, J. W. and Kim, C. K., "Fabrication of membranes for the liquid separation Part 2: Microfiltration membranes prepared from immiscible blends containing polysulfone and poly (1-vinylpyrrolidone-*co*-acrylonitrile) copolymers", *Journal of Membrane Science*, 274, 244-251, (2006).