



ارائه شده توسط:

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتبر

غشای کopolymer^۱ جدید ضد رسوب PVDF-g-THFMA ساخته شده توسط

پلیمریازسیون رادیکالی غیرفعال شده برگشت پذیر القا شده نوری با Cu (II)

چکیده

در این مطالعه، با استفاده از کopolymer دو محیط دوست^۲ جدید PVDF متصل شده به تتراهیدروفورفوریل متاکریلات (PVDF-g-THFMA)، یک غشای پلی (وینیلیدین فلوراید) (PVDF) ضد رسوب جدید ساختیم. این کopolymer توسط پلیمریازسیون رادیکالی غیرفعال شده ی برگشت پذیر القا شده ی نوری Cu(II) سنتز شد. کopolymer دو محیط دوست توسط تشدید مغناطیسی هسته H و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه شناسایی شد. ریخت شناسی کopolymer با استفاده از میکروسوپ روبش الکترونی^۳ بررسی شد. نفوذ پذیری و آب دوستی غشاها به ترتیب بر اساس شار آب خالص و زاویه تماس پویا ارزیابی شد. خواص ضد رسوب غشاها توسط اجرای فیلتراسیون با استفاده از محلول سرم آلبومین گاوی (BSA) ارزیابی شد. غشاهای کopolymer PVDF-g-THFMA شار خالص تا ۲۹۳,۹ $L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ و برش وزن مولکولی ۳۹,۵ kDa را نشان دادند. بعد از فیلتراسیون محلول BSA، غشاهای کopolymer PVDF-g-THFMA با آب یون زدایی شده شسته شد و نسبت بازیابی شده ی شار آب خالص به مقدار ۸۹,۱٪ رسید. غشای اصلاح شده عملکرد فیلتراسیون و خواص ضد رسوب خوبی را نشان دادند.

واژگان کلیدی: غشای پلی (وینیلیدین فلوراید)، پلی (وینیلیدین فلوراید) متصل شده به تتراهیدروفورفوریل متاکریلات، پلیمریازسیون رادیکالی غیرفعال شده ی برگشت پذیر القا شده ی نوری Cu (II)، تغییر آب دوستی، خواص ضد رسوب

۱. مقدمه

¹ Copolymer

² Amphiphilic

³ Scanning electron microscopy

در میان پلیمرهای تجاری، پلی (وینیلیدین فلوراید) (PVDF) به عنوان مواد غشایی توجه بسیاری را به خود معطوف کرده است که این به دلیل خواص عالی مانند قدرت مکانیکی بالا، پایداری حرارتی و مقاومت شیمیایی فوق العاده نسبت به حلال های آلی، اسیدها و باز های متعدد است (۳-۱). با این وجود، تجاری سازی غشاهای PVDF محدود است. انرژی سطحی PVDF بسیار پایین است که منجر به خیس شدگی کم و ماهیت آب گریزی قوی غشاهای PVDF می شود. به دلیل ماهیت آب گریزی آن ها، غشاهای PVDF تاثیر گذار هستند هنگامی که برای محلول های آبی حاوی پروتئین مورد استفاده قرار می گیرند. این هزینه ی عملیات را افزایش و طول عمر غشاهای PVDF را کاهش می دهد.

تلاش های بسیاری صورت گرفته است تا آب دوستی غشاهای PVDS را بهبود بخشد. پوشش لایه ی آب دوست بر سطح غشاهای PVDS (۴)، اتصال PVDS از طریق ابزار متعدد مانند تابش دهی نور فرابنفش (UV)، پلاسما، تابش دهی با انرژی بالا و پلیمریزاسیون کنترل شده/زنده مانند پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)، و پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم برگشت پذیر (RATRP) (۸-۵)، و معرفی پلیمرهای آب دوستی (۹)، پلیمرهای دو محیط دوست، و نانوذرات معدنی در شبکه غشا در اصلاح غشاهای PVDS موثر واقع شده است (۱۰-۱۲).

طی سالیان اخیر، ATRP آغاز شده ی نوری-شیمیایی که هم دارای مزایای ATRP و هم پلیمریزاسیون نوری است به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته شد (۱۳-۱۴). با استفاده از این روش، کوپلیمرهای PVDF با وزن مولکولی از پیش تعیین شده و توزیع وزن مولکولی باریک می تواند سنتز شود. در مقایسه با ATRP، القا شده ی نوری شامل انرژی فعال سازی کمتر، سرعت واکنش بیشتر و دمای واکنش کمتر است (۱۵). Yagci و همکاران روش پلیمریزاسیون رادیکالی غیرفعال شده ی برگشت پذیر القا شده ی نوری (RDRP) Cu (II) را توسعه داده اند. Cu(II) برای فرآیند پلیمریزاسیون در این روش از اهمیت بالایی برخوردار است (۱۶-۱۸). طی چند سال گذشته، RDRP القا شده ی نوری Cu(II) توجه بسیاری به خود معطوف کرده است و اصلاحات متعددی برای آن انجام شده است (۱۹). به منظور جبران واکنش های خاتمه ی رادیکالی اجتناب ناپذیر در ATRP متعارف، غلظت بالایی از کاتالیزر Cu(I) استفاده شده است. RDRP Cu(II) غلظت کاتالیزر مس مورد استفاده را تا حد زیادی

کاهش داده است بدون اینکه فرآیند پلیمرزسیون را تحت تاثیر قرار دهد. در مقایسه با معرف های کاهنده ی سنتی، نور عامل معرف کاهنده ی پاک و موثری برای $Cu(II)$ است. راکتور شدت نور دریافتی می تواند توسط کنترل اندازه تجهیزات واکنش (راکتور درون آن قرار گیرد) تغییر یابد و زمان پلیمرزسیون می تواند از طریق خاموش یا روشن کردن منبع نور کنترل شود. می توانیم با اتصال خاص درجه از طریق کنترل اندازه تجهیزات واکنش و زمان واکنش، پلیمر بدست آوریم (۲۰). استفاده از کوپلیمر دو محیط دوست می تواند آب دوستی غشاهای PVDS در یک مرحله در طول ساخت غشا را بهبود بخشد (۲۱، ۲۲). با توجه به توانایی خودادغامی آن، این کوپلیمر ها اندازه تخلخل یکنواخت، توزیع اندازه تخلخل باریک و شار بالای آب به غشاهای PVDF دارند. تعاملات قوی بین توده پلیمر و زنجیره های آب گریز کوپلیمرهای دو محیط دوست می تواند به طور موثر سازگاری و پایداری شبکه غشای PVDF را افزایش دهد (۲۳، ۲۴). کوپلیمرهای دو محیط دوست مانند PVDF متصل با پلی (متیل متاکریلات) (PVDF-g-) (PMAA)، PVDF متصل شده با پلی (هیدروکسیزیل متاکریلات) (PVDF-g-PHEMA) و PVDF متصل شده با پلی (اتیلین گلیکول) متیل اتر متاکریلات (PVDF-g-PEGMA) سنتز شده است (۱۷-۲۵). غشاهای PVDF با استفاده از این کوپلیمرهای دو محیط دوست به عنوان افزودنی، آب دوستی و خواص ضد رسوبی عالی ای را نشان داد. اخیراً، کوپلیمرهای دو محیط دوست مانند PVDF کلوروتریفلورواتیلین) متصل شده ی پلی (متیل متاکریلات) (P(VDF-co-CTFE)-g-PMMA) از طریق RDRP القا شده ی نوری $Cu(II)$ سنتز شده است (۲۸). بواسطه ی این مطالعات، غشای کوپلیمر دو محیط دوست PVDF در این مطالعه توسعه یافت. در طول سنتز غشاهای کوپلیمر دو محیط دوست PVDF، تعدد زیادی از بخش های آب دوست به سطح غشا انتقال داده می شود که در خلل منظمی ادغام می شود. در نتیجه، چنین غشاهایی خواص ضد رسوب و شار بالایی را نشان داد.

در این مطالعه، کوپلیمر دو محیط دوست جدید PVDF متصل با تتراهیدروفریول متاکریلات (PVDF-g-THFMA) از طریق RDRP (نوعی ATRP) القا شده ی نوری $Cu(II)$ سنتز کردیم (۲۹). این کوپلیمر برای توسعه ی غشای PVDF اولترا فیلتراسیون ضد رسوب را از طریق جداسازی فاز القا شده ی غیرحلال مورد استفاده قرار دادیم. در این مطالعه، THFMA برای ساخت PVDF متصل کوپلیمر برای اولین بار مورد استفاده قرار گرفت. نتایج

نشان داد که RDRP القا شده ی نوری (Cu (II) رویکرد موثری برای تغییر غشاهای PVDF است. تا جایی که می دانیم هیچ گزارشی در مورد اصلاح غشاهای PVDF با استفاده از این رویکرد وجود ندارد. ساختار شناسی غشاهای آماده شده با استفاده از میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) بررسی شد. عملکرد غشاهای کوپلیمر PVDF-g-THFMA بر اساس شار آب خالص، برش وزن مولکولی (MwCO)، رد سرم آلبومین گاوی (BSA) و آزمایشات فیلتراسیون پروتئین ارزیابی شد.

۲. تجربی

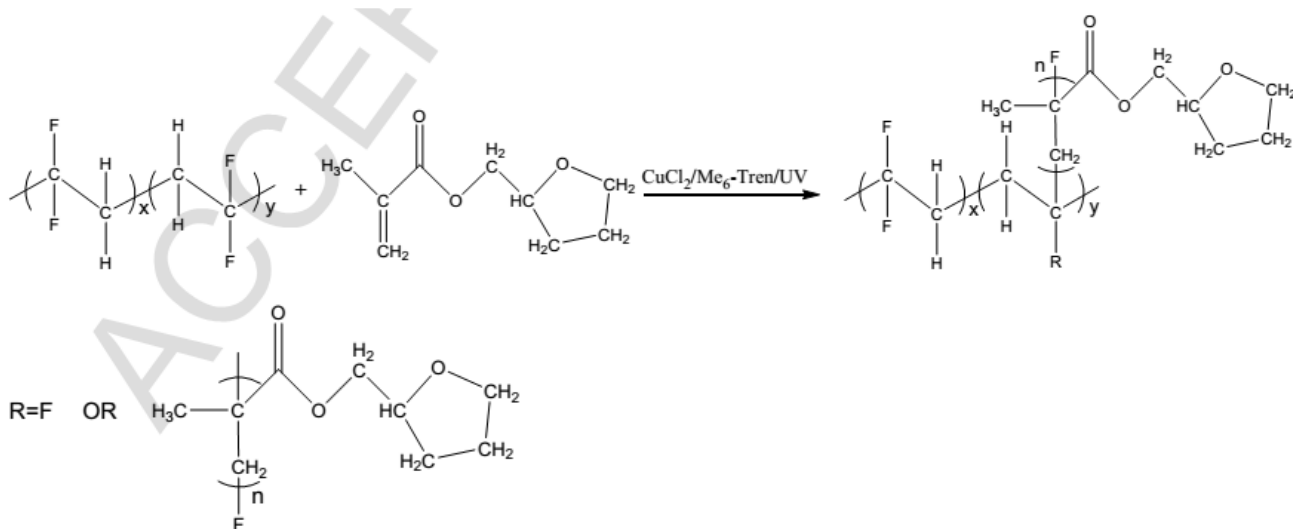
۲.۱ مواد

PVDF (Solef ۱۰۱۵، تقریباً 570,000–600,000 g/mol in Mw) از Solvay Specialty Polymers شانگهای خریداری شد و در آن خلا حتی تا ۶۰درجه سانتی گراد ذخیره شد. THFMA، دکستران با وزن مولکولی 10000، 40000, 70000 و Da 500000 و tris (دی متیل آمینو) اتیل) آمین (Me₆-Tren) از Sigma-Aldrich شانگهای خریداری شد. کلرید مس (II) توسط شرکت صنعتی Aladdin شانگهای تامین شد. ۱-متیل-۲-پیرولیدینون (NMP) توسط Sinopharm Chemical Reagent Co در شانگهای تامین شد. BSA (67,000 Da) از شرکت Huixing Biochemical Reagent شانگهای تامین شد. سدیم کلرید (NaCl) توسط شرکت شیمیایی Xilong چین تامین شد. پتاسیم کلرید (KCL)، دیسیدیم هیدروژن فسفات دوازده آبه (Na₂HPO₄·12H₂O) از شرکت Shanghai Lingfeng Chemical Reagent چین خریداری شد. آب یون زدایی شده (DI) با استفاده از سیستم Milli-Q بدست آمد (US, Millipore). همه ی حلال ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه خالص بودند.

۲.۲ سنتز و خالص سازی PVDF-g-THFMA

ابتدا، ۰٫۵ گرم از PVDF و ۰٫۰۱ گرم از CuCl₂ در ۸ میلی لیتر NMP در محفظه ای خودساخته از جنس کوارتزحل شد در حالیکه مدام هم زده می شد تا پودر PVDF کاملاً حل شود. آرگون (۱ ساعت) مورد استفاده قرار گرفت تا اکسیژن حل شده در NMP را گاز زدایی کند. برای محلول ناشی، ۰٫۰۳ میلی لیتر Me₆-Tren و ۴ میلی لیتر

THFMA اضافه شد. محفظه ی بسته شده در راکتور UV قرار گرفت و واکنش در تابش UV ۳۶۵ nm با هم زدن در دمای محیط آغاز شد. بعد از ۶ ساعت، مخلوط واکنش در آب DI رسوب داده شد و سپس سه بار با استفاده از اتیل الکل شسته شد. استخراج کننده سوکسیله برای خالص سازی محصول به مدت ۳۶ ساعت مورد استفاده قرار گرفت تا مونومرهای THFMA واکنش نکرده و هوموپلیمر THFMA حذف شوند. حلال مورد استفاده در استخراج کننده سوکسیله مخلوطی از بنزن و کلوروفرم (v/v=1/1) بودند. محصول خالص شده در آن خلا در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. واکنش اتصال در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. سنتز کوپلیمر PVDF-g-THFMA

۲.۲. شناسایی کوپلیمر PVDF-g-THFMA

طیف تشدید مغناطیسی هسته H (NMR) از کوپلیمر PVDF-g-THFMA با استفاده از AVANCE Av-300 بدست آمد (Bruker، سوئیس). دی متیل سولفوکساید- d_6 ($DMSO-d_6$)، برای حل کردن نمونه مورد استفاده قرار گرفت. کسر مولی و کسر وزنی THFMA در کوپلیمر دوماحیط دوست PVDF-g-THFMA با استفاده از معادلات (۱) و (۲) به ترتیب محاسبه شد (۲۵)

$$\varphi_m(THFMA) = \frac{\frac{1}{9}(I_b + I_c + I_d)}{\frac{1}{9}(I_b + I_c + I_d) + \frac{1}{2}(I_{hh} + I_{ht})} \quad (1)$$

$$\varphi_w(THFMA) = \frac{\varphi_m(THFMA) \cdot M_{THFMA}}{\varphi_m(THFMA) \cdot M_{THFMA} + (1 - \varphi_m(THFMA)) \cdot M_{PVDF(unit)}} \quad (2)$$

که $\varphi_m(THFMA)$ و $\varphi_w(THFMA)$ به ترتیب نشان دهنده ی کسر مولی و کسر وزنی THFMA در کوپلیمر PVDF-g-THFMA است، I_x نشان دهنده ی مساحت سطح زیر پیک مرتبط در طیف NMR، M_{THFMA} and $M_{PVDF(unit)}$ نشان دهنده ی وزن مولکولی واحدهای THFMA و PVD است و hh و ht به ترتیب به $CF_2CH_2CF_2CH_2-$ و $-CF_2CH_2CF_2CH_2-$ اشاره می کند.

ترکیب شیمیایی کوپلیمر PVDF-g-THFMA و غشای PVDF آگازین با استفاده از طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه بررسی شد (FTIR, Nicolet, ۸۷۰۰, US).

۲.۴ آماده سازی غشا

غشاهای هموپلیمر PVDF و کوپلیمر PVDF-g-THFMA توسط جداسازی فاز القا شده ی غیرحلال با NMP به عنوان حلال و آب DI به عنوان حمام انعقاد غیرحلال ساخته شدند. قبل از حل شدن، PVDF و PVDF-g-THFMA در آون خلا در ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند تا آب جذب شده را حذف کنند. PVDF و PVDF-g-THFMA به دقت اندازه گیری شدند قبل از اینکه به بالن ته گرد حاوی NMP اضافه شوند. بالن گرم شد و در حمام آب در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت هم زده شد تا محلول همگن بدست آید و در حمام آب قرار داده شد تا کاملاً گاز زدایی شود. محلول دوپ در صفحه ی شیشه ای توسط دستگاه خود ساخته ی قالب ریزی با فاصله ثابت ۱۵۰ با سرعت $3.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ قالب ریزی شد. غشای در پیدایش یافته به مدت ۲۰ ثانیه در معرض هوا قرار گرفت و سپس در آب DI در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) و با رطوبت نسبی ۶۰٪ غوطه ور شد. غشای حاصل به مدت ۱۲ ساعت در آب DI غوطه ور بود تا همه ی حلال های باقیمانده را حذف کند

و آب DI بعد از ۴ ساعت جایگزین شد. پیش از شناسایی، غشاها در آب DI حفظ شد. ترکیب محلول های قالب ریزی در جدول ۱ داده شده است.

جدول ۱ ترکیب محلول های قالب ریزی غشا

Membrane code	NMP ^a (wt%) ^b	PVDF (wt%)	PVDF-g-THFMA (wt%)
P10	90	10	/
P15	85	15	/
P20	80	20	/
T10	90	/	10
T15	85	/	15
T20	80	/	20

۲.۵.۱ شناسایی غشاها

۲.۵.۲ ساختار

سطح بالای و مقطعی غشاها با استفاده از SEM بررسی شد (Hitachi S-4800 ژاپن). نمونه ها در نیتروژن مایع شکسته شدند. سطح و سطح متقاطع غشاها با طلا پوشیده شد قبل از اینکه تحلیل SEM انجام شود.

۲.۵.۲.۱ اندازه گیری EDX

به منظور بررسی بخش های THFMA در غشای کوپلیمر PVDF-g-THFMA، طیف سنجی پراکنش پرتو ایکس (EDX) (که به SEM مجهز است) مورد استفاده قرار گرفت. توزیع عناصر مانند اکسیژن، کربن و فلوئورین در کل سطح مقطعی غشا مورد بررسی قرار گرفت. نمونه های آزمایش در حضور نیتروژن مایع آماده شدند.

۲.۵.۲.۲ اندازه گیری زاویه تماس پویا

آب دوستی سطح غشاها بر اساس زاویه تماس پویای آن ها ارزیابی شد که با استفاده از اندازه زاویه تماس اندازه گیری شد (DSA 100, Kruss، آلمان). زوایای تماس با استفاده از قطره آب DI 3.0-4.0 μ L در دمای محیط اندازه گیری شد. به صورت متوسط حداقل پنج مشاهده (پنج موقعیت متفاوت در هر غشا) مورد استفاده قرار گرفت.

۲.۵.۲.۳ عملکرد فیلتراسیون

شار آب خالص (J_{wl}) از غشاهای با استفاده از دستگاه فیلتراسیون با انتهای بسته اندازه گیری شد (Amicon 8400، US، Millipore) که محدوده غشا موثر $4.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ دارد. فشار کار با استفاده از کپسول گاز نیتروژن کنترل شد و اندازه گیری ها در دمای محیط انجام شد. آب DI به عنوان عامل فیلتراسیون مورد استفاده قرار گرفت. نخست، غشاهای تحت فشار ۱٫۵ bar به مدت ۲۰ دقیقه تراغشا فشرده شدند. زمانی که شار ثابت بدست آمد، اندازه گیری ها تحت فشار تراغشا ۱٫۰ bar انجام شد. شار خالص آب با استفاده از معادله (۳) محاسبه شد

$$J_{wl} = \frac{V}{A\Delta t} \quad (3)$$

که V حجم آب DI است (L)، A محدوده موثر غشاهای (m^2)، و Δt زمان فیلتراسیون (ساعت) است.

۲٫۲٫۵ MWCO

MWCO از غشاهای با استفاده از دستگاه جریان تقاطعی اندازه گیری شد. محلول آبی دکستران با وزن مولکولی متفاوت (۱۰۰۰۰، ۴۰۰۰۰، ۷۰۰۰۰ و ۵۰۰۰۰۰ Da) در محلول خوراک مورد استفاده قرار گرفت. محلول دکستران به مدت ۱ ساعت با فشار ۱ bar و دمای اتاق جریان داشت. محلول های خوراک و نفوذ کننده با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوا آنالیز شدند (Waters، GPC، آمریکا). وزن مولکولی دکستران که حدود ۹۰٪ حفظ شد به عنوان MWCO در نظر گرفته شدند.

۲٫۵٫۶ مقاومت رسوب

خواص ضد رسوب غشاهای اصلاح شده با انجام آزمایش های نفوذ پذیری با BSAA به عنوان آلاینده مدل ارزیابی شدند. دستگاه اندازه گیری مورد استفاده مانند مورد استفاده شده توسط اندازه گیری MWCO بود. عملیات مانند اندازه گیری شار آب خالص بود. آب DI توسط محلول بافر نمک فسفات (PBS) ($\text{pH} = 7.4$) حاوی BSA جایگزین شد. محلول PBS یک محلول آبی حاوی NaCl (۸۰ گرم)، KCL (۰٫۲ گرم)، $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (۳٫۶۳ گرم)، KH_2PO_4 (۰٫۲۴ گرم) و آب DI (۱ L) بود. شار محلول BSA بعد از هر ۱۰ دقیقه برای ۴۰ دقیقه اول و بعد از هر ۱۵ دقیقه برای زمان باقی مانده ثبت می شد. زمان آزمایش ۱۲۰ دقیقه بود. بعد از نفوذ محلول BSA، غشاهای کاملاً

با آب DI شسته شدند. شار آب خالص بازیابی شده (J_{w2}) دوباره اندازه گیری شد. نسبت بازیابی شار آب (FRR) توسط معادله (۴) محاسبه شد.

$$FRR(\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (4)$$

رد BSA مقیاسی از خواص جداسازی غشا هست. غلظت های BSA در طرفین خوراک و نفوذ کننده توسط طیف سنج UV در ۲۸۰ nm اندازه گیری شد. رد BSA (R) غشاها توسط معادله (۵) محاسبه شد

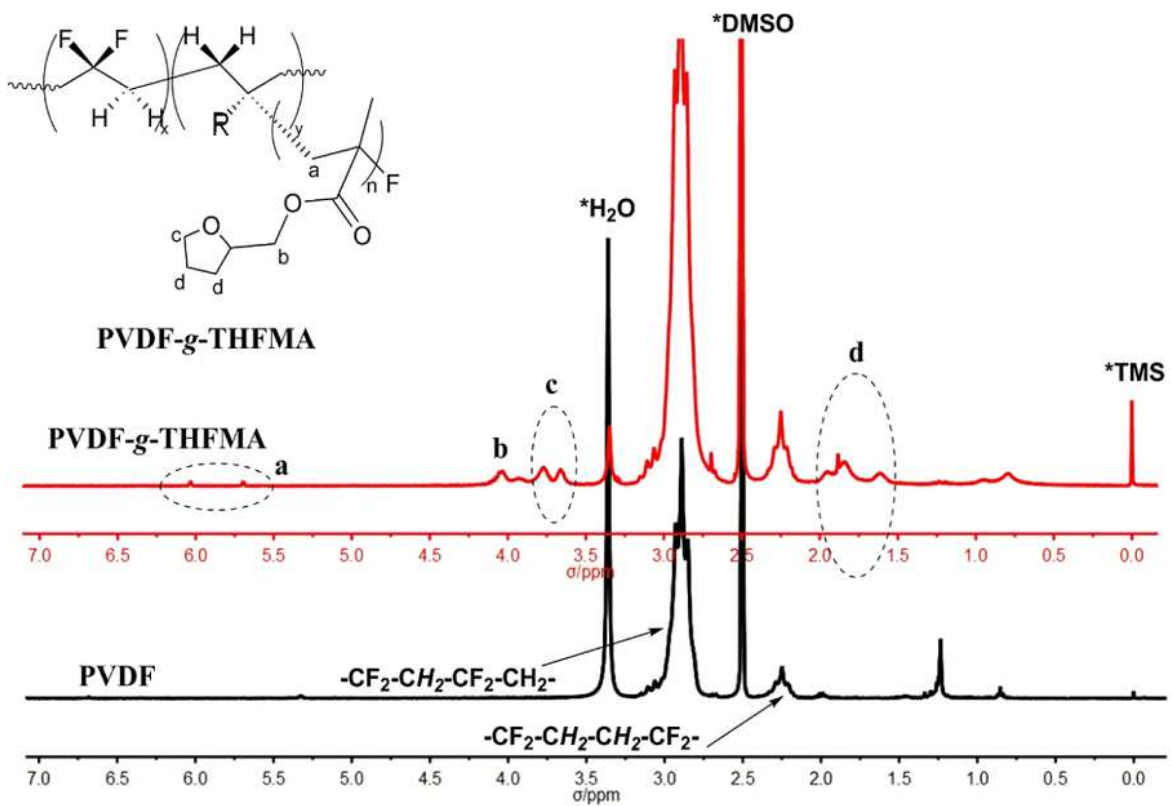
$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (5)$$

که $C_p(g/L)$ و $C_f(g/L)$ به ترتیب غلظت محلول های BSA خوراک و نفوذ کننده است.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. شناسایی NMR

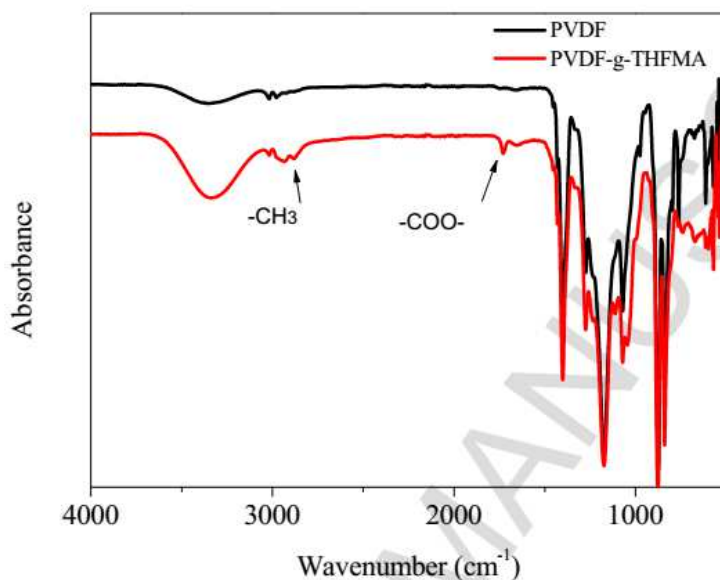
ساختارهای PVDS و PVDF-g-THFMA توسط H NMR تایید شد. شکل ۲ مجموعه ای از پیک های مشخص منطبق با پروتون های موجود در THFMA را نشان می دهد (که در PVDF وجود ندارد)، که حضور THFMA در کوپلیمر PVDF-g-THFMA را تایید می کند. پیک هایی در ۲,۲۵ و ۲,۸۹ ppm منطبق با گروه های $CF_2CH_2CH_2CF_2-$ (hh) and $-CF_2CH_2CF_2CH_2-$ (ht) را نشان می دهد. پیک b با گروه متالین مطابقت دارد. پیک های c و d می تواند به حلقه ی هتروسیکل اکسیژنه شده در تتراهیدروفرریل متاکیلات نسبت داده شود. کسرهای مولی (۱,۳) و (۷,۷) THFMA در کوپلیمر PVDF-g-THFMA به ترتیب با معادلات (۱) و (۲) محاسبه شد.



شکل ۲. طیف های H NMR از PVDF و PVDF-g-THFMA

۳.۲. تحلیل FTIR

اتصال مونومر THFMA بر PVDF توسط انجام تحلیل FTIR غشاها تایید شد. در شکل ۳، پیک ها در ۲۹۳۹ و ۲۸۷۷ cm^{-1} منطبق با ارتعشا کششی -CH₃ در -CH و پیک در ۱۷۳۱ cm^{-1} منطبق با ارتعاش کششی -C=O در -COO- است. نتایج FTIR تایید می کند که غشای کوپلیمر PVDF-g-THFMA به طور موفقیت آمیز سنتز شد.



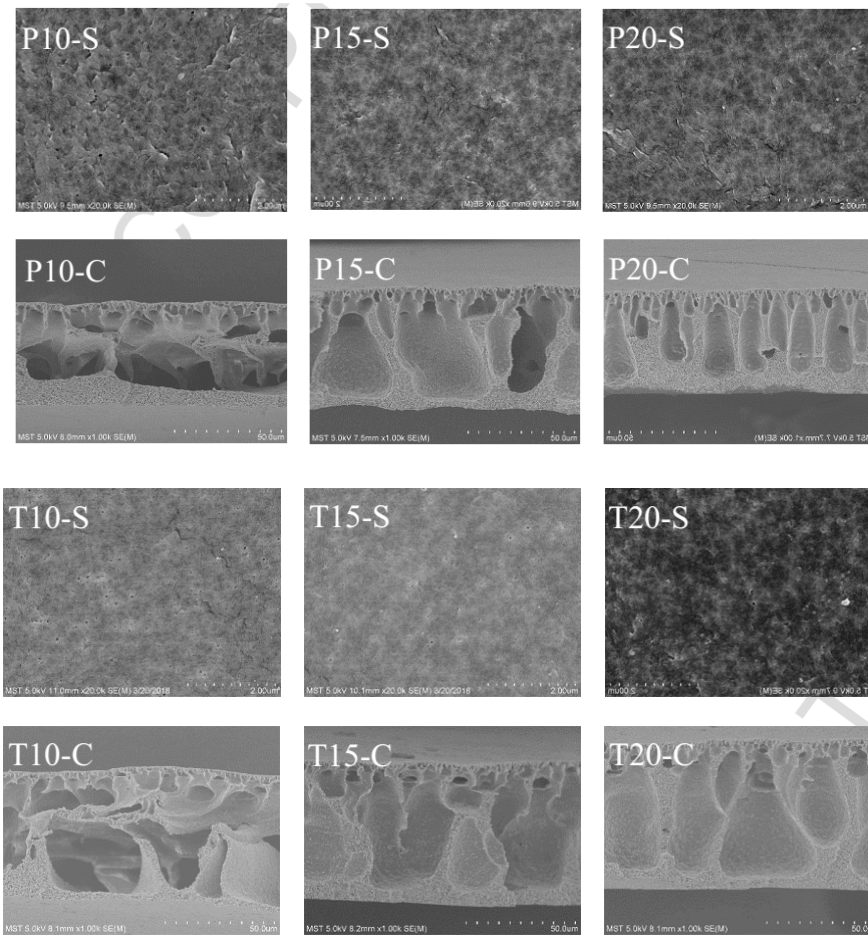
شکل ۳. طیف های FTIR از PVDF و PVDF-g-THFMA.

۳,۲. مشخصه یابی غشا

۳,۳,۱. ریخت شناسی غشاها

به منظور بررسی تاثیر THFMA بر ریزساختار غشاها، زیرساختهایشان توسط SEM مشاهده شد. شکل ۴ نشان می دهد که غشای PVDF P20-C شامل تعداد بسیاری از تخلخل های انگشت مانند است، در حالیکه غشای کوپلیمر PVDF-g-THFMA T20-C شامل تعداد زیادی فضای خالی است. زمانی که غلظت محلول قالب گیری پایین باشد، هم غشاهای هموپلیمر PVDF (P10-C) و کوپلیمر PVDF-g-THFMA نشان دهنده ی ساختار خالی زیاد بود. در طول تغییر فاز، پلیمرهای آب دوست زمان تغییر فاز کوتاه تری نسبت به پلیمرهای آب دوست داشتند، بنابراین سوراخ های انگشت مانند بیشتری را شکل می دهند (۳۰). از آنجاییکه اتم های اکسیژن در THFMA می توانستند به سادگی پیوند هیدروژنی با اتم های هیدروژنی در مولکول های آب شکل دهند، غشاهای کوپلیمر PVDF-g-THFMA نسبت به غشاهای PVDF آب دوست تر هستند. می توان برداشت کرد که بخش های THFMA آب دوست به سطح غشا در طول تغییر فاز رسیده است و بنابراین منجر به شکل دهی تخلخل یکنواخت تعداد زیادی بر سطح غشا می شود. بخش های THFMA آب دوست در طول حرکتشان به سمت سطح غشا همدیگر را دفع می

کنند که منجر به شکل دهی تعداد زیاد تخلخل یکنواخت می شود. Liu گزارش داد که انباشت کopolymer دوماحیط دوست مانند پلی (استیرین-*b*-*۴*-وینیلپیریدین) (PS4VP) منجر به شکل دهی تخلخل یکنواخت شد (۳۱). می توان از شکل ۴ مشاهده شود که تخلخل در غشای کopolymer T10-S PVDF-g-THFMA همگن تر از غشای P10-S PVDF بودند.

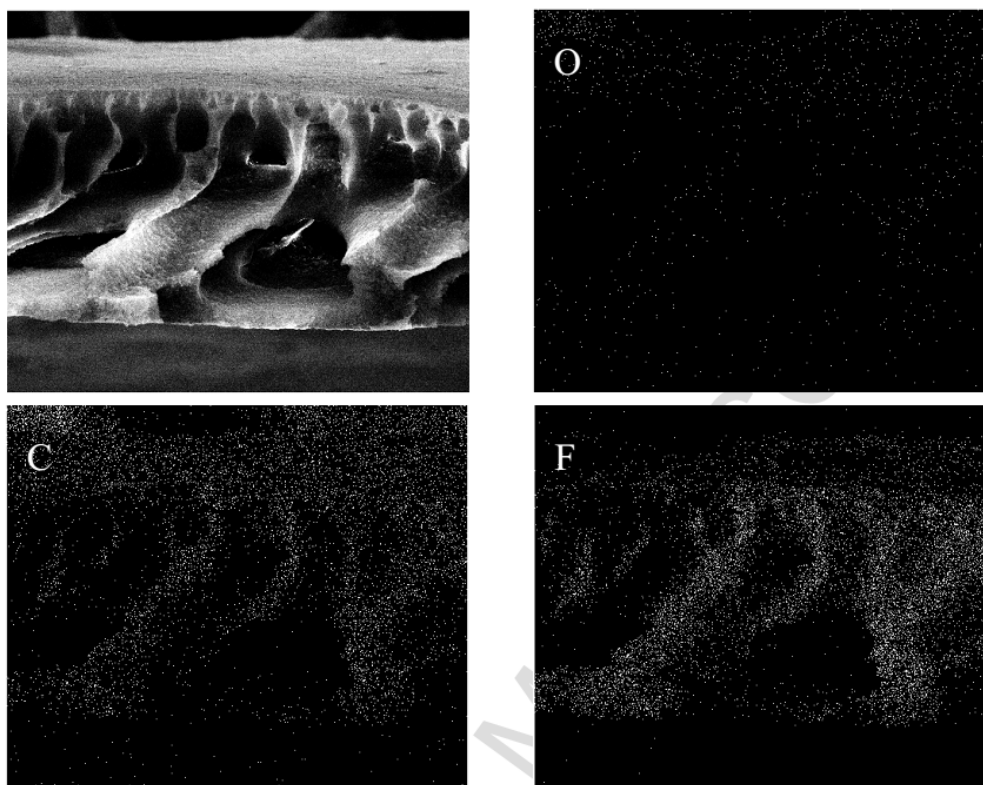


شکل ۴. زیرساخت سطح بالا و متقاطع (P10, P15, P20) PVDF و کopolymer (T10, T15, T20) PVDF-g-THFMA با انعقاد در دمای اتاق (20 °C) و رطوبت نسبی حدود ۶۰٪ است. S و C به ترتیب به سطح بالا و متقاطع غشا اشاره می کند.

۳.۳.۲. تحلیل EDX

توزیع اتم های اکسیژن در غشاهای کopolymer PVDF-g-THFMA توسط EDX تجهیز شده بر SEM تحلیل شد. شکل ۵ نشان می دهد که اتم های اکسیژن بیشتر بر سطح غشا توزیع شد، در حالیکه اتم های کربن و فلورین به

صورت یکنواخت در سراسر سطح مقاطع غشا توزیع شده بود. این نشان دهنده ی بخش های THFMA در بالای سطح غشا در طول تغییر فاز است. حضور بخش های THFMA بر سطح بالای غشا منجر به شکل دهی تعداد زیادی از تخلخل یکنواخت است. سطح مقاطع غشای کopolymer PVDF-g-THFMA ساختار آزاد تری نشان داد و تعداد بیشتر فضای خالی در مقایسه با غشای PVDF را نشان می دهد.

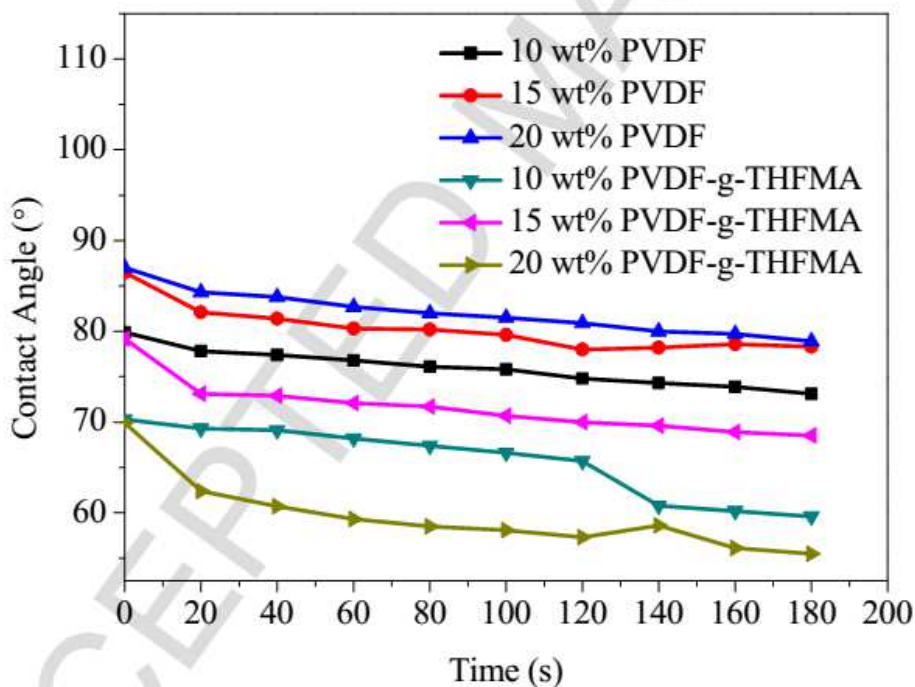


شکل ۵. توزیع اتم های O, C و F در سطح مقطعی غشای کopolymer PVDF-g-THFMA

۳.۳.۳. اندازه گیری زاویه تماس پویا

آب دوستی سطوح غشای کopolymer PVDF و PVDF-g-THFMA توسط اندازه گیری زوایای تماس پویایشان ارزیابی شد. شکل ۶ نشان می دهد که زاویه تماس اولیه غشای کopolymer PVDF-g-THFMA کوچک تر از غشای PVDF در غلظت های محلول قالب گیری متفاوت است. بعد از ۳ دقیقه، غشای کopolymer PVDF-g-THFMA کاهش بسیاری در زاویه تماس در مقایسه با غشای PVDF نشان داد. این نشان می دهد که زاویه تماس سطح غشای کopolymer PVDF-g-THFMA در بالاترین میزان کاهش یافته است. بنابراین، می توان بیان کرد که حضور بخش های

THFMA آب دوستی غشاهای PVDF را بهبود می بخشد. این می تواند به این حقیقت نسبت داده شود که بخش های THFMA آب دوست به سطح غشا حرکت می کند. این نتایج با نتایج EDX همگام بود (بخش ۳,۳,۲). در طول تغییر فاز، بخش های THFMA به سطح غشا حرکت می کرد، که توزیع شان را به سطح بالای غشا ممکن می سازد. اتم های اکسیژن در بخش های THFMA به راحتی با مولکول های آب آبدار می شوند، بنابراین آب دوستی غشاهای کوپلیمر PVDF-g-THFMA را بهبود می بخشد.



شکل ۶. زوایای تماس پویا از غشای کوپلیمر PVDF و PVDF-g-THFMA

۳,۳,۴. عملکرد فیلتراسیون

شار آب خالص و MWCO پارامترهای مهم برای تحلیل خواص نفوذ کننده و رد غشا است. همانطور که می توان از جدول ۲ مشاهده کرد، با نسبت محلول قالب گیری، غشای اصلاح شده شار آب خالص بالایی نسبت به غشای PVDF نشان می دهد. شارهای آب خالص غشاهای کوپلیمر T20 و T15 PVDF-g-THFMA به ترتیب ۴۰,۷ و ۱۶۷,۵ $L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ است که ۶,۳ و ۶,۴ برابر بالاتر از غشاهای P20 و P15 PVDF است. شار آب خالص T10 ۲۹۳,۹ $L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$ است، که بالاتر از غشای PVDF P10 است ($130.8 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$). غشاهای کوپلیمر

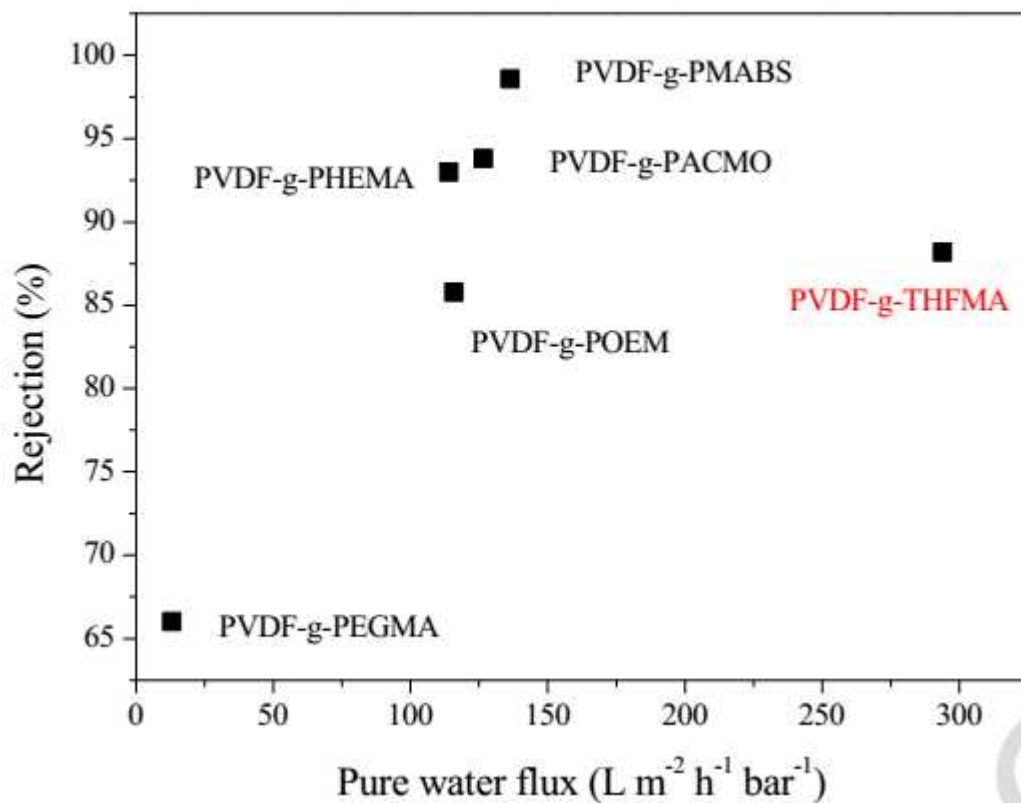
PVDF-g-THFMA تعداد زیادی از تخلخل انگشت مانند دارد که منجر به مقاومت انتقال آب در میان آن ها می شود. از آنجاییکه بالای سطح غشای کopolymer PVDF-g-THFMA شامل تعداد زیادی از تخلخل است، شار آب خالص آن ها بالاتر از غشاهای PVDF است. نتایج اندازه گیری زاویه تماس (بخش ۳,۳,۳). نشان داد که بعد از ۳ دقیقه آزمایش، زوایای تماس P10, P15 و P20 به ترتیب ۷۳,۱، ۷۸,۳، ۷۸,۹ است، در حالیکه T10, T15, T20 به ترتیب ۵۹,۶، ۶۸,۵، و ۵۵,۵ است. دریافت شد که سطح غشاهای اصلاح شده آب دوست و خیس بود. یکی از دلایل شار آب خالص بودن شکل دهی لایه آبی بر سطح شان است.

به دلیل انباشت زنجیره های THFMA در طول شکل دهی غشای کopolymer PVDF-g-THFMA، تعداد زیادی از خلل های یکنواخت بر سطحش شکل گرفت. MWCO غشای اصلاح شده پایین تر از غشای PVDF بود. MWCO از غشاهای همopolymer PVDF P20 به ترتیب ۲۳,۶ و ۱۴,۱ kDa است. به عبارت دیگر، MWCO از غشاهای کopolymer T15 و PVDF-g-THFMA T20 به ترتیب ۱۲,۲ و ۱۱,۶ kDa است.

همچنین غشای کopolymer PVDF-g-THFMA توسعه یافته در این مطالعه را با MABS- [34], PACMO- [27], PHEMA- [33], POEM- [32], PEGMA- [35] اصلاح شده (۳۵) که پیشتر گزارش شد مقایسه کردیم. همانطور که می توان از شکل ۷ مشاهده کرد، رد BSA و شار آب خالص غشای کopolymer PVDF-g-THFMA بالاتر از غشاهای اصلاح شده با POEM و PEGMA بود که به طور رایج مونمرهای آب دوست را مورد استفاده قرار می دهد. نرخ رد غشاهای کopolymer PVDF-g-THFMA (۰,۸۸,۲) پایین تر از غشاهای PVDF اصلاح شده با PACMO و MABS بود. با این وجود، غشاهای اصلاح شده توسعه یافته در این مطالعه شار آب خالص بالاتر نشان دادند (که به $293.9 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ می رسد).

جدول ۲ شار آب خالص و MWCO غشاهای کopolymer PVDF و PVDF-g-THFMA

Membrane code	Pure water flux ($Lm^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)	MWCO ^a (kDa)
P10	130.8±33.6	45.6±6.5
P15	26.2±0.3	23.6±3.5
P20	6.5±1.5	14.1±4.1
T10	293.9±114.7	39.5±5.4
T15	167.5±16.0	12.2±4.4
T20	40.7±2.1	11.6±2.0



شکل ۷. مقایسه ی غشای کوپلیمر PVDF-g-THFMA و دیگر غشاهای اصلاح شده کوپلیمر دو محیط دوست. PVDF-g-PEGMA یک PVDF متصل شده با پلی (اتیل گلیکول)متیل اتر متاکریلات (PEGMA)، PVDF-g-PEM متصل با پلی (اکسیتیلین متاکریلات) (POEM)، PVDF-g-PHEMA یک PVDF ممتصل با پلی (هیدروکسیتیل متاکریلات) (PHEMA)، PVDF-g-PACMO یک PVDF متصل با پلیکریلومورفولین (PACMO) و PVDF-g-PMABS یک PVDF متصل به ۴ متاکریلامیدوبزنزنسولفوریک اسید (MABS) است.

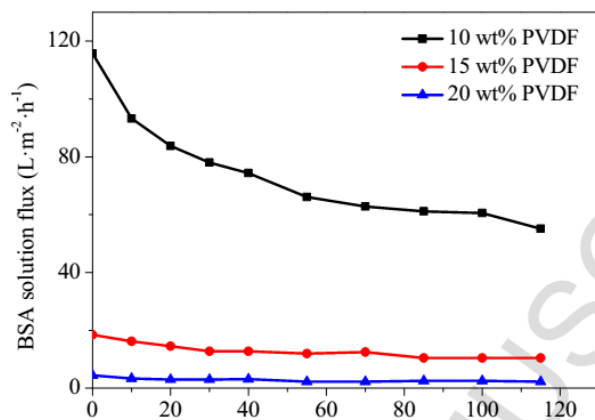
۳,۳,۵. عملکرد ضد رسوب

سودیم آلژینات (SA)، هومیک اسید (HA) و BSA به طور رایج برای ارزیابی مقاومت رسوب گذاری غشاها مورد استفاده بودند. در این مطالعه از محلول BSA برای ارزیابی خواص ضد رسوب غشاها مورد استفاده قرار گرفتند. جدول ۳ رد BSA و نسبت بازیابی شار آب خالص غشا را بعد از شستن با آب DI ارائه می دهد. می توان از جدول مشاهده کرد که رد BSA غشای کوپلیمر PVDF-g-THFMA بالاتر از غشای PVDF بود. رد BSA برای غشای کوپلیمر PVDF-g-THFMA T15 ۹۱,۳٪ بود در حالیکه برای P15 ۸۷,۳٪ بود. رد BSA غشاهای کوپلیمر T10 و T20 PVDF-g-THFMA به ترتیب ۸۸,۲٪ و ۸۵,۴٪ است که بالاتر از مورد بدست آمده برای غشای هوموپلیمر P10 (۷۴,۵٪) و P20 (۸۳,۰٪) PVDF است. نسبت های بازیابی شار آب خالص بعد از پاک کردن غشاها با آب تمیز اندازه گیری شد. نسبت های بازیابی غشاهای کوپلیمر PVDF-g-THFMA (حداقل ۸۴,۵٪) بالاتر از غشاهای هوموپلیمر PVDF (حداکثر ۷۷,۱٪) است.

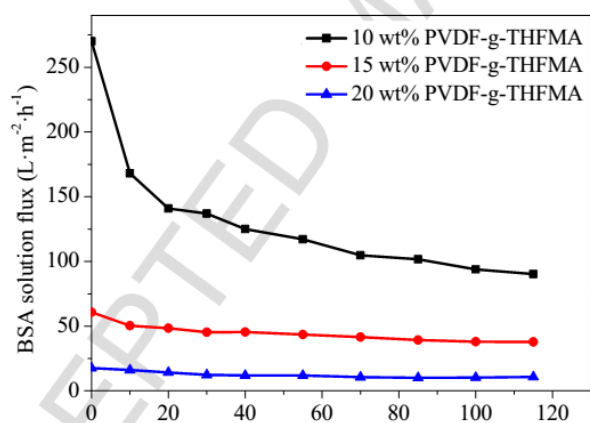
به منظور بررسی مقاومت رسوب غشاها، آزمایش های فیلتراسیون BSA آن ها اجرا شد. نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. می توان از این شکل مشاهده کرد که غشاهای کوپلیمر PVDF-g-THFMA شار ثابت BSA بالاتری نسبت به غشاهای PVDF منطبق نشان داد. شار ثابت T10 و PVDF-g-THFMA T15 به ترتیب ۹۰,۳ و ۳۷,۹ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ بود در حالیکه غشاهای P10 و PVDF P15 به ترتیب ۵۵,۲ و ۱۰,۵ $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ بود. این نتایج حاکی از آن است که توانایی ضد رسوب غشاهای PVDF می تواند با اتصال بخش های THFMA به آن ها بهبود یابد.

جدول ۳. نسبت رد و بازیابی BSA شار آب خالص برای غشاهای کوپلیمر PVDF و PVDF-g-THFMA

Membrane code	BSA rejection (%)	Recovery ratio (%)
P10	74.5±1.6	75.6±2.5
P15	87.3±2.2	73.8±3.6
P20	83.0±3.4	77.1±3.4
T10	88.2±4.3	87.6±2.8
T15	91.3±3.5	89.1±3.1
T20	85.4±2.3	84.5±3.9



(a)



(b)

شکل ۸. شار محلول BSA (الف) غشاهای کوپلیمر PVDF و PVDF-g-THFMA

۴. نتیجه گیری

کوپلیمر دو محیط دوست جدید PVDF-g-THFMA سنتز شد و سپس برای ساخت غشای کوپلیمر PVDF-g-THFMA مورد استفاده قرار گرفت. RDRP القا شده ی نوری Cu(II) ، برای اولین بار جهت سنتز کوپلیمر به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که غشای کوپلیمر PVDF-g-THFMA آب دوستی و مقاومت به آلودگی را نشان داد. زاویه تماس غشای اصلاح شده بعد از ۳ دقیقه از آزمایش به ۵۵,۵ درجه رسید. حداکثر شار آب خالص غشای کوپلیمر PVDF-g-THFMA به $293,9 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ رسید و نسبت بازیابی شار آب خالص بعد از فیلتراسیون BSA به ۸۹,۱٪ رسید که بسیار بالاتر از غشای PVDF اولیه است.

References

- [1] K. Yoon, B.S. Hsiao, B. Chu, High flux ultrafiltration nanofibrous membranes based on polyacrylonitrile electrospun scaffolds and crosslinked polyvinyl alcohol coating, *J. Membr. Sci.* 338 (2009) 145-152.
- [2] W. Lang, Z. Xu, H. Yang, W. Tong, Preparation and characterization of PVDF-PFSA blend hollow fiber UF membrane, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 123-131.
- [3] A. Figoli, S. Simone, A. Criscuoli, S.A. AL-Jlil, F.S. Al Shabouna, H.S. Al-Romaih, E. Di Nicolò, O.A. Al-Harbi, E. Drioli, Hollow fibers for seawater desalination from blends of PVDF with different molecular weights: Morphology, properties and VMD performance, *Polymer.* 55 (2014) 1296-1306.
- [4] K. Ko, Y. Yu, M. Kim, J. Kweon, H. Chung, Improvement in fouling resistance of silver-graphene oxide coated polyvinylidene fluoride membrane prepared by pressurized filtration, *Sep. Purif. Technol.* 194 (2018) 161-169.
- [5] N. Hilal, V. Kochkodan, L. Al-Khatib, T. Levadna, Surface modified polymeric membranes to reduce (bio)fouling: a microbiological study using *E. coli*, *Desalination.* 167 (2004) 293-300.
- [6] P. Wang, K.L. Tan, E.T. Kang, K.G. Neoh, Plasma-induced immobilization of poly(ethylene glycol) onto poly(vinylidene fluoride) microporous membrane, *J. Membr. Sci.* 195 (2002) 103-114.
- [7] M. Ejaz, S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, Fabrication of patterned high-density polymer graft surfaces. 1. Amplification of phase-separated morphology of organosilane blend monolayer by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Macromolecules.* 35 (2002) 1412-1418.
- [8] F. Liu, B. Zhu, Y. Xu, Improving the hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride) porous membranes by electron beam initiated surface grafting of AA/SSS binary monomers, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2096-2101.
- [9] J.M.N.A. Martin Masuelli, SPC/PVDF membranes for emulsified oily wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 688-693.
- [10] S. Wang, T. Li, C. Chen, S. Chen, B. Liu, J. Crittenden, Non-woven PET fabric reinforced and enhanced the performance of ultrafiltration membranes composed of PVDF blended with PVDF-g-PEGMA for industrial applications, *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 1072-1079.
- [11] J. Zhang, Z. Wang, Q. Wang, C. Pan, Z. Wu, Comparison of antifouling behaviours of modified PVDF membranes by TiO₂ sols with different nanoparticle size: Implications of casting solution stability, *J. Membr. Sci.* 525 (2017) 378-386.
- [12] Y. Lu, S.L. Yu, B.X. Chai, Preparation of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research, *Polymer.* 46 (2005) 7701-7706.
- [13] K.S.J.B. Dominik Konkolewicz, Visible light and sunlight photoinduced ATRP with ppm of Cu catalyst, *Macroletters.* 1 (2012) 1219-1223.
- [14] J.M.E.A. Ková, Photochemically mediated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using ppm amounts of catalyst, *Macromolecules.* 45 (2012) 5859-5865.
- [15] S.J.A.N. Yusuf Yagci, Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities, *Macromolecules.* 43 (2010) 6245-6260.
- [16] M.A. Tasdelen, M. Uygun, Y. Yagci, Photoinduced controlled radical polymerization, *Macromol. Rapid. Commun.* 211 (2011) 2271-2275.
- [17] M.A. Tasdelen, M. Uygun, Y. Yagci, Studies on photoinduced ATRP in the presence of photoinitiator, *Macromol. Chem. Phys.* 212 (2011) 2036-2042.
- [18] M.A. Tasdelen, M. Çiftci, M. Uygun, Y. Yagci, Possibilities for Photoinduced controlled radical polymerizations, *Acs. Sym. Ser.* 1100 (2012) 59-72.

- [19] B. Wenn, M. Conradi, A.D. Carreiras, D.M. Haddleton, T. Junkers, Photo-induced copper-mediated polymerization of methyl acrylate in continuous flow reactors, *Polym. Chem.* 5 (2014) 3053-3060.
- [20] X. Hu, N. Zhu, Z. Fang, Z. Li, K. Guo, Continuous flow copper-mediated reversible deactivation radical polymerizations, *Eur. Polym. J.* 80 (2016) 177-185.
- [21] F. Liu, Y. Xu, B. Zhu, L. Zhu, F. Zhang, Preparation of hydrophilic and fouling resistant poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.* 345 (2009) 331-339.
- [22] Y. Zhao, Y. Qian, B. Zhu, Y. Xu, Modification of porous poly(vinylidene fluoride) membrane using amphiphilic polymers with different structures in phase inversion process, *J. Membr. Sci.* 310 (2008) 567-576.
- [23] B. Reining, H. Keul, H. H Cker, Amphiphilic block copolymers comprising poly(ethylene oxide) and poly(styrene) blocks: synthesis and surface morphology, *Polymer.* 43 (2002) 7145-7154.
- [24] B.F.W.A. Jian-Jun Qin A, A high flux ultrafiltration membrane spun from PSU/PVP(K90)/DMF/1,2-propanediol, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 139-147.
- [25] B. Liu, C. Chen, T. Li, J. Crittenden, Y. Chen, High performance ultrafiltration membrane composed of PVDF blended with its derivative copolymer PVDF-g-PEGMA, *J. Membr. Sci.* 445 (2013) 66-75.
- [26] J.F. Hester, P. Banerjee, Y.Y. Won, A. Akthakul, M.H. Acar, A.M. Mayes, ATRP of amphiphilic graft copolymers based on PVDF and their use as membrane additives, *Macromolecules.* 35 (2002) 7652-7661.
- [27] S. Yan, Z. Wang, X. Gao, C. Gao, Antifouling PVDF ultrafiltration membranes incorporating PVDF-g-PHEMA additive via atom transfer radical graft polymerizations, *J. Membr. Sci.* 413-414 (2012) 38-47.
- [28] X. Hu, G. Cui, Y. Zhang, N. Zhu, K. Guo, Copper(II) photoinduced graft modification of P(VDF-co-CTFE), *Eur. Polym. J.* 100 (2018) 228-232.
- [29] C.A. Smolders, A.J. Reuvers, R.M. Boom, I.M. Wienk. Microstructures in phase-inversion membranes. Part I. Formation of macrovoids, *J. Membr. Sci.* 73 (1992) 259-275.
- [30] H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, R.W. Baker, The formation mechanism of asymmetric membranes, *Desalination.* 16 (1975) 179-203.
- [31] Y. Liu, T. Liu, Y. Su, H. Yuan, T. Hayakawa, X. Wang. Fabrication of a novel PS4VP/PVDF dual-layer hollow fiber ultrafiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 506 (2016) 1-10.
- [32] N.A. Hashim, F. Liu, K. Li, A simplified method for preparation of hydrophilic PVDF membranes from an amphiphilic graft copolymer, *J. Membr. Sci.* 345 (2009) 134-141.
- [33] M.R.M. Abed, S.C. Kumbharkar, A.M. Groth, K. Li, Economical production of PVDF-g-POEM for use as a blend in preparation of PVDF based hydrophilic hollow fibre membranes, *Sep. Purif. Technol.* 106 (2013) 47-55.
- [34] J. Liu, X. Shen, Y. Zhao, L. Chen, Acryloylmorpholine-grafted PVDF membrane with improved protein fouling resistance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 18392-18400.
- [35] F. Chen, X. Shi, X. Chen, W. Chen, Preparation and characterization of amphiphilic copolymer PVDF-g-PMABS and its application in improving hydrophilicity and protein fouling resistance of PVDF membrane, *Appl. Surf. Sci.* 427(2018)787-797.



این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

لیست مقالات ترجمه شده ✓

لیست مقالات ترجمه شده رایگان ✓

لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI ✓

سایت ترجمه فا ؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معتبر خارجی