

Polyethersulfone-mat Nanofibrous Electrospun Substrates for Application in Membranes: A Review

Sakine Khezli, Mojgan Zandi*, Jalal Barzin

Department of Polymeric Biomaterials, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 27 January 2015, Accepted: 21 April 2015

Polymerization
Quarterly, 2015
Volume 5, Number 4
Pages 4-15
ISSN: 2252-0449

Abstract

Polymeric membranes, as important separation tools, are used in various industries. These membranes are porous or dense and are categorized as symmetric or asymmetric membranes. In these devices, separation process is based on the size or structure of substrates. Nowadays, although different methods are used to fabricate separation membranes, but the use of nanofibers has attracted the researchers' attention considerably. Nanofibers are prepared by various methods which electrospinning as one of the appropriate, easy and economical ways has found many applications in different industrial fields, including fabrication of nanofibrous membrane applied in filtration process. High porosity (about 80%), highly interconnected pores and large ratio of surface area to volume are the characteristics of these membranes. On the other hand, polyethersulfone is a polymer with special properties including heat and chemical resistance, as well as biocompatibility. In these membranes, the selections of solvent, process and environmental conditions are very important and affects nanofibrous substrate properties. Nanofibrous membranes can be improved through chemical and physical modification methods. The paper provides an overview on the electrospinning process of polyethersulfone membrane.

Keywords

nanofibrous membrane,
electrospinning,
polyethersulfone,
mat,
application

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.zandi@ippi.ac.ir

مروری بر بسترهای نانولیفی الکتروریسی شده بر پایه پلی اتر سولفون برای کاربرد غشایی

سکینه خزلی، مژگان زندی*، جلال برزین

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه پلیمرهای زیست‌سازگار، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۷، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۱

غشاهای پلیمری از مهم‌ترین ابزار جداسازی در صنایع مختلف هستند. این غشاها متخلخل یا متراکم بوده و به انواع متقارن و نامتقارن تقسیم‌بندی می‌شوند. جداسازی در غشا بر اساس اندازه ذرات یا ماهیت انجام می‌شود. روش‌های متفاوتی برای تهیه غشاها استفاده می‌شود. استفاده از نانولیفای یکی از این روش‌هاست که امروزه به آن توجه شده است. نانولیفای پلیمری نیز با روش‌های مختلف ساخته می‌شوند. الکتروریسی از روش‌های مناسب، آسان و مقرون به صرفه برای تهیه آن‌هاست که کاربردهای بسیاری در زمینه‌های متنوع دارد. از جمله کاربردهای آن تهیه بسترهای نانولیفی برای مصارف غشایی است. از ویژگی‌های این غشاها می‌توان به تخلخل زیاد (در حدود ۸۰٪)، متصل بودن حفره‌ها به یکدیگر و نسبت زیاد مساحت سطح به حجم اشاره کرد. از طرفی، خواص ویژه پلیمر پلی اتر سولفون مانند مقاومت گرمایی، شیمیایی و زیست‌سازگاری با در نظر گرفتن مزیت‌های روش الکتروریسی توجه بسیاری از پژوهشگران را به غشاهای پلی اتر سولفونی تهیه شده با روش الکتروریسی جلب کرده است. در این مقاله، به اصول فرایند الکتروریسی برای تهیه غشاهای نانولیفی، به ویژه پلی اتر سولفونی و عوامل موثر بر این فرایند، مانند محلولی، دستگاهی و محیطی و اصلاحات انجام گرفته روی این غشاها پرداخته شده است. در تهیه این غشاها، انتخاب حلال مناسب، شرایط فرایندی و محیطی بسیار حائز اهمیت بوده و روی خواص نانولیفای اثرگذار است. غشاهای نانولیفی این امکان را دارند که با اصلاحات فیزیکی و شیمیایی خواص آن‌ها را بهبود بخشید.

چکیده



سکینه خزلی



مژگان زندی



جلال برزین

واژگان کلیدی

غشای نانولیفی،
الکتروریسی،
پلی اتر سولفون،
بستر،
کاربرد

مقدمه

امروزه، ساخت و تولید انواع غشاها (لایه‌ای که برخی از ذرات می‌توانند سریع‌تر از سایر ذرات از آن عبور کنند) برای کاربرد در صنایع غذایی، داروسازی، زیست‌فناوری، تصفیه آب و فاضلاب، پزشکی و سایر صنایع از نیازهای اساسی صنعت به شمار می‌روند [۱-۱۰]. بر اساس شکل‌شناسی، غشاها می‌توانند به غشاهای متقارن یا نامتقارن دسته‌بندی شوند. غشاهای متقارن دارای اندازه حفره‌های یکنواخت در سطح مقطع هستند. حفره‌های غشاهای نامتقارن معمولاً در سطح غشا کوچکترند. غشاهای کامپوزیتی نیز ترکیب هر دو ساختار را دارا هستند [۱۱-۱۳]. از نقطه نظر شکل‌شناسی، ابعاد حفره‌ها و کانال‌ها، غشاها به دو دسته متخلخل و متراکم تقسیم می‌شوند. غشاها معمولاً بر اساس اندازه حفره‌ها دسته‌بندی می‌شوند. شکل ۱ محدوده‌های قطر حفره‌های غشا را برای انواع فیلتر کردن نشان می‌دهد.

غشاهای پلیمری با روش‌های مختلف ساخته می‌شوند. این روش‌ها عبارتند از:

الف- فرایند ریخته‌گری،

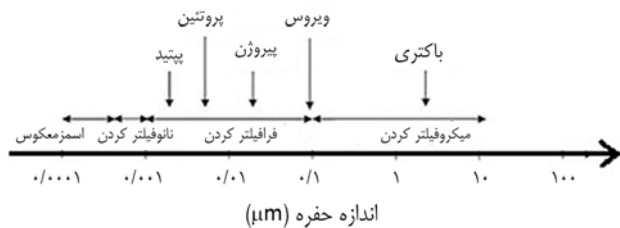
ب- ایجاد منفذ با پرتوهای پرنرژ (track-etch)،

پ- کشش،

ت- ساخت غشاهای کامپوزیتی و

ث- ساخت غشاهای نانولیفی [۱۱].

آنچه در اینجا به‌طور خلاصه بررسی می‌شود، ساخت غشاهای نانولیفی است. از روش‌های ساخت غشا، روش الکترونیکی است. نانوالیاف پلیمری، دسته مهمی از مواد نانو هستند که در چند سال اخیر، به دلیل نسبت زیاد سطح به جرم (حجم) و دارا بودن خواص ویژه برای کاربردهای پیشرفته، توجه زیادی را جلب کرده‌اند [۱۱]. این الیاف را می‌توان با روش‌هایی چون کشش، سنتز

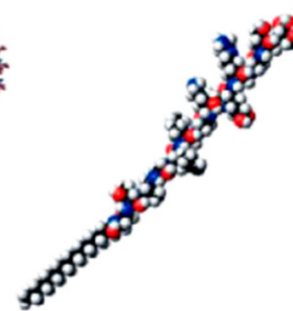
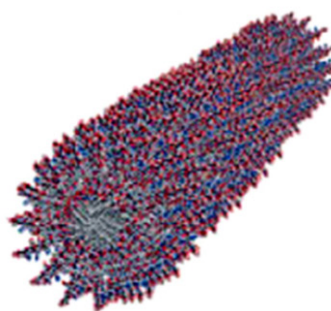
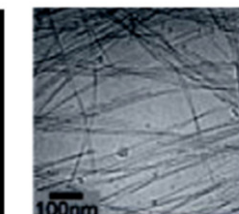
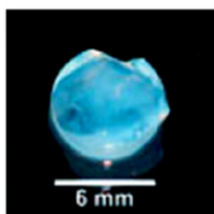


شکل ۱- محدوده قطر حفره‌های غشا برای انواع فیلتر کردن [۱۱].

قالب، جداسازی فازی، خودنصبی و الکترونیسی تهیه کرد [۱۴]. مقایسه این فرایندها در شکل‌های ۲ تا ۵ به‌طور نمایی آورده شده است [۱۵].

به‌طور کلی در خودنصبی، نانوالیاف از مولکول‌های کوچکی ساخته می‌شوند که نقش قطعه‌های اصلی سازنده را ایفا می‌کنند. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، یک مولکول کوچک (شکل ۲-الف) با سایر مولکول‌های کوچک پیوندهایی با آرایش مرکزگرا برقرار می‌کند. با قرار گرفتن این پیوندهای مرکزگرا در کنار هم نانولیف ایجاد می‌شود، شکل ۲-ب [۱۴]. برای تولید نانوالیاف به روش جداسازی فازی، ابتدا محلول پلیمری تهیه می‌شود. سپس، با استفاده از سازوکار سرمایش به شکل ژل درمی‌آید. پس از خروج حلال، ژل به محفظه خنک‌کننده - خشک‌کننده درحالت منتقل می‌شود. شکل ۳ این فرایند را به همراه نانوالیاف تهیه شده با این روش نشان می‌دهد [۱۴].

برای تولید نانوالیاف با استفاده از روش سنتز قالب، از قالبی از جنس اکسید فلزی، دارای روزنه‌هایی با قطر نانومتری استفاده می‌شود. محلول پلیمری درون قالب تزریق و با استفاده از پرتو فرابنفش پخت می‌شود. در سمت دیگر قالب، محلولی قرار می‌گیرد که پلیمر به محض تماس با آن جامد می‌شود. بدین ترتیب، نانوالیافی حاصل می‌شود که قطر آنها متأثر از اندازه حفره‌هاست،

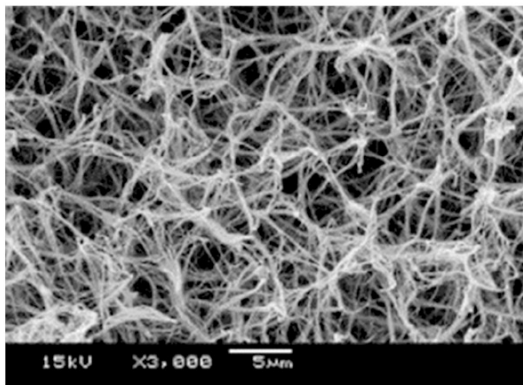


(ج)

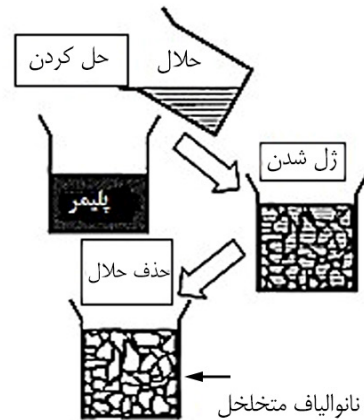
(ب)

(الف)

شکل ۲- تصویر نانولیف پیتیدی تهیه شده به روش خودنصبی: (الف) ساختار مولکولی، (ب) نانو ساختار و (ج) ساختار ریزمولکولی و درشت‌مولکولی یک شبکه نانولیفی [۱۵].



(ب)



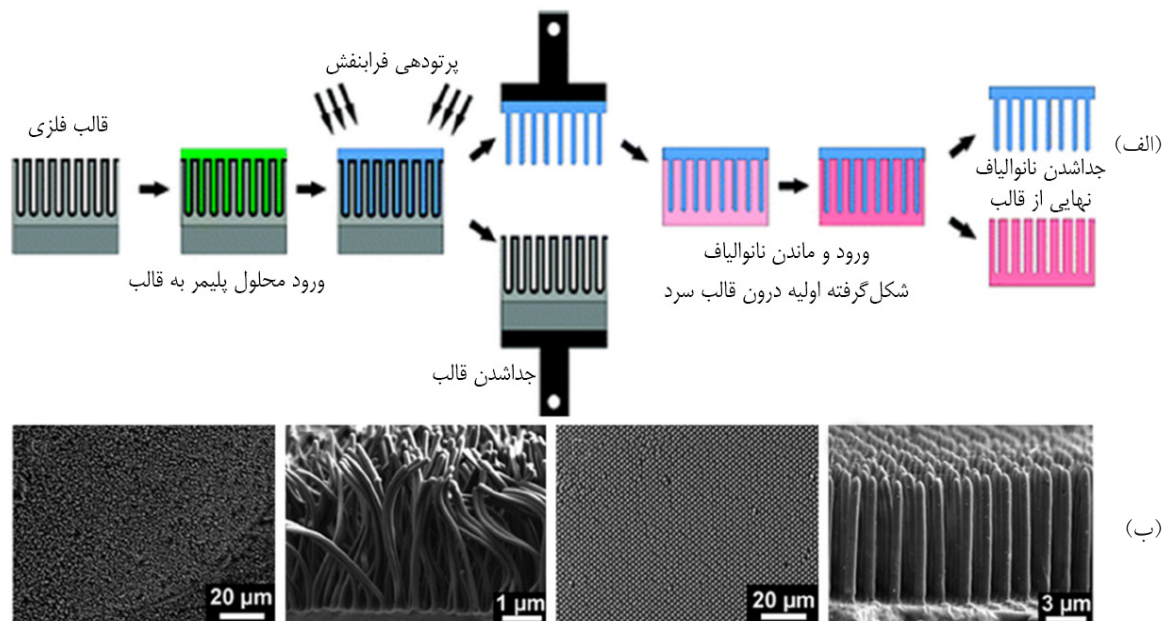
(الف)

شکل ۳- (الف) نمایی از روش تهیه نانولیف به روش جدایش فازی و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از نانولیف تشکیل شده به این روش [۱۵].

الکتروریسی عمومی‌ترین و بهترین روش برای تهیه نانولیف است. غشا از کاربردهای بسترهای تهیه شده به این روش است. این روش آسان و مقرون به صرفه است. از ویژگی‌های دیگر این غشاها تخلخل زیاد (در حدود ۸۰٪)، متصل بودن حفره‌ها به یکدیگر [۱۶] و نسبت زیاد مساحت سطح به حجم است. تخلخل زیاد امکان نفوذپذیری را افزایش داده و امکان گرفتگی غشا را کاهش می‌دهد. همچنین در الکتروریسی، قابلیت کنترل ضخامت غشا وجود دارد [۱۷].

شکل ۴ [۱۴].

در روش کشتی برای تولید نانولیف، پییتی در مقیاس میکرو به داخل یک ریزقطره مذاب پلیمری فرو برده می‌شود (شکل ۵). سپس، پییت با سرعت 0.0002 m/s به سمت بالا حرکت می‌کند. در نتیجه، مایع را نیز با خود می‌کشد، به طوری که یک نانولیف تهیه می‌شود. در فاصله‌ای که مذاب در حال کشیده شدن است، نانولیف خشک می‌شود [۱۱].



(ب)

شکل ۴- (الف) نمایی از نحوه تشکیل نانولیف با استفاده از روش ستر قالب و (ب) تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از یاف به دست آمده با این روش [۱۵].

سرنگ، به شکل یک لیف پرتاب می‌شود. جت ایجاد شده باردار است که این بار باعث ایجاد حرکات خمشی و شلاقی در لیاف می‌شود. در نهایت، لیاف مانند یک شبکه نفاخته روی سطح جمع‌کننده جمع می‌شوند.

به طور کلی، نیروهای وارد شده بر محلول پلیمری به چهار دسته مهم تقسیم می‌شوند:

الف- نیروهای الکتروستاتیک: نیرویی که میدان الکتریکی بر جت فوران کرده و باردار وارد می‌کند و شتاب جت، حاصل این نیروست،

ب- نیروهای کولنی: نیروی دافعه بین بارهای هم‌نام است که سبب کشیده شدن محلول در بین دو الکترود می‌شود،

ج- نیروی کشش سطحی: این نیرو باعث کاهش سطح و جمع شدن محلول شده و از ایجاد جت در ابتدای کار جلوگیری می‌کند،
د- نیروی گرانی: مربوط به گرہ خوردگی‌های موجود در محلول است و از کشیده شدن محلول در بین دو الکترود جلوگیری می‌کند [۱۴].

به طور خلاصه مهم‌ترین مواردی که در الکترونیسی باید در نظر گرفت، عبارتند از:

- حلال مناسب،
- فشاربخار حلال باید مناسب باشد تا حلال موجود در جت تبخیر شده و پیوستگی لیف حفظ شود. از طرفی، فشاربخار نباید به قدری زیاد باشد که لیف کاملاً به حالت خشک و جامد به جمع‌کننده برسد.

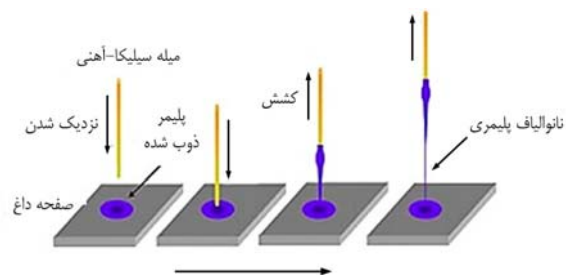
- گرانی و کشش سطحی حلال باید نه آنقدر زیاد باشد تا مانع از تشکیل جت شود و نه آنقدر کم که اجازه چکیدن آزادانه محلول پلیمری را از نوک سوزن بدهد.

- ولتاژ ایجاد شده از منبع تغذیه باید به اندازه‌ای باشد که بر گرانی و کشش سطحی محلول غلبه کند و جت پایدار تشکیل شود.

- فاصله بین نوک سوزن تا جمع‌کننده باید به اندازه کافی بزرگ باشد که برای تبخیر حلال در زمانی که لیاف در حال تشکیل‌اند، زمان لازم وجود داشته باشد [۱۸].

با دانستن اثر عوامل مختلف بر خواص لیاف می‌توان شکل‌شناسی‌های متفاوتی را داشت. این عوامل عبارتند از:

الف- عوامل محلولی از جمله نوع، وزن مولکولی و توزیع آن، ساختار (شاخه‌دار، خطی بودن و ...) و غلظت پلیمر، نوع حلال و خواص محلول پلیمری (گرانی، رسانایی و کشش سطحی)،
ب- عوامل دستگاهی مانند پتانسیل الکتریکی، سرعت خوراک‌دهی

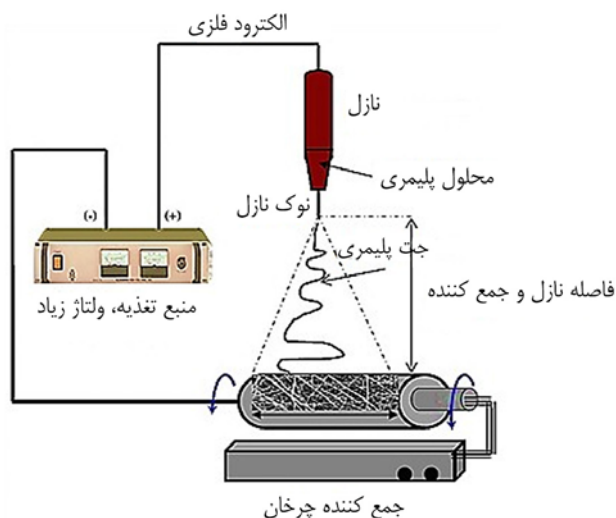


شکل ۵- نمایی از روش کشش برای تولید نانولیف [۱۱].

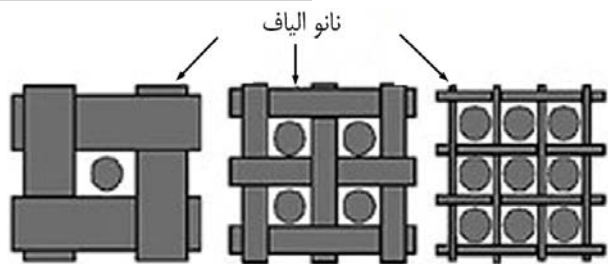
با استفاده از این روش، می‌توان انواع مختلف نانولیف، مانند متخلخل، توخالی و دارای هسته-پوسته و ساختارهای سه‌بعدی را تهیه کرد. افزون بر این به نظر می‌رسد، الکترونیسی تنها روشی است که برای تهیه نانولیف پیوسته در مقیاس زیاد برای کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود. نانولیف جمع‌آوری شده در ساختار غشا دارای استحکام کششی خوب، تراوایی بخار و رطوبت عالی، مقاوم در برابر نفوذ عامل‌های شیمیایی و زیستی، مساحت سطح بزرگ بر واحد جرم و قابلیت کنترل خواص غشا (اندازه حفره، تخلخل و ضخامت) هستند [۱۸].

اصول تشکیل غشاهای نانولیفی به روش الکترونیسی

در شکل ۶ نمای ساده‌ای از فرایند و سامانه الکترونیسی نشان داده شده است. الکترونیسی شامل سرنگ حاوی محلول پلیمر، دو الکترود (یک الکترود مستقر روی سوزن فلزی و دیگری متصل به جمع‌کننده رسانای متصل به زمین) و یک منبع تغذیه با ولتاژ زیاد در محدوده ۳۴-۶ kV است. قطره پلیمر تشکیل شده بر نوک سوزن به واسطه ولتاژ زیاد اعمال شده از نوک سوزن متصل به



شکل ۶- نمای ساده‌ای از فرایند و سامانه الکترونیسی [۱۴].



شکل ۸- ارتباط بین اندازه قطر حفره‌ها و مقدار کارایی غشا [۱۹].

اثر عوامل محلولی و دستگاهی بر خواص نانوالیاف

برای الکتروروسی پلیمر پلی‌اتر سولفون و یافتن حلال مناسب نمونه‌هایی با غلظت‌های ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰٪ در حلال‌های متیل استامید (DMAC)، دی‌متیل فرامید (DMF) و N,N-متیل پیرولیدون (NMP) در دمای ۵۰°C با سرعت تزریق ۸ mL/h و ولتاژهای ۲۴، ۲۶، ۲۸ و ۳۰ kV رسیده شدند. تمام آن‌ها در خلأ در دمای ۷۰°C به مدت ۲۴ h خشک شدند. نتایج نشان داد، به دلیل فشار بخار زیاد و دمای جوش کمتر، لیاف یکنواخت‌تری حاصل شد. از طرفی، با افزایش مقدار غلظت، تعداد دانه‌ها کاهش یافت. پس از اندازه‌گیری خواص مکانیکی، مانند کرنش کششی و کرنش در شکست مشخص شد، تشکیل دانه‌ها در لیاف، خواص مکانیکی را کاهش می‌دهد [۲۰].

در پژوهش دیگری، اثر نسبت حلال‌ها در سامانه حلال، غلظت حلال، نوع و مقدار افزودنی‌ها، رطوبت و سرعت تزریق روی شکل‌شناسی لیاف، قطر و چسبندگی بین لایه پلی‌اتر سولفون و پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) بررسی شده است. از دو حلال DMF و NMP استفاده شد. NMP دارای فشار بخار کم و فشار بخار DMF بیشتر است. نتایج حاکی از آن است، با افزایش DMF و کاهش NMP قطر لیاف افزایش یافت. با استفاده از PEO (پلی‌اتیلن اکسید) آبدوستی غشا افزایش و ریسندگی پلیمر آسان‌تر و پدیده تشکیل دانه‌ها کاهش یافت. با افزایش رطوبت و سرعت تغذیه، قطر افزایش و با کاهش سرعت تغذیه، لیاف یکنواخت‌تری حاصل شد. با سرعت تغذیه بیشتر، مقدار چسبندگی به لایه PET افزایش یافت [۲۱].

در پژوهشی، خواص فیلتر کردن غشاهای PES الکتروروسی شده بر اساس قطر متفاوت لیاف بررسی شده است. محلول‌هایی با غلظت ۱۵-۴۰٪ در DMAC تهیه و الکتروروسی شدند. قطر متوسط لیاف با افزایش غلظت PES و با افزایش سرعت تزریق خوراک افزایش یافت. نیم‌رخ قطر لیاف وابسته به سرعت تزریق، فاصله نازل تا جمع‌کننده و غلظت PES در محلول است. نیم‌رخ

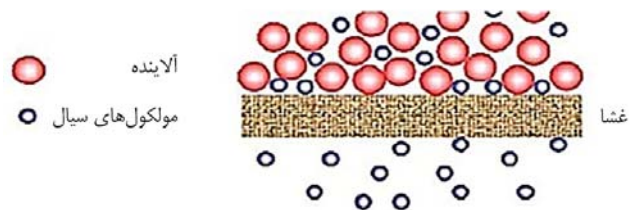
محلول پلیمری، فاصله بین نازل و جمع‌کننده و عوامل محیطی (دما، رطوبت و سرعت حرکت هوا در داخل دستگاه) [۱۸].

اثر خواص نانوالیاف بر کارایی فیلتر کردن

همان‌گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است، مقداری از ترکیبات به شکل انتخابی نفوذ کرده و مقداری از آن‌ها (مولکول‌های آلاینده) در سمت خوراک باقی می‌مانند که به وسیله غشا نگه داشته می‌شوند. غشا با دو معیار مهم و کلیدی سنجیده می‌شود: شار و گزینش‌پذیری. شار مربوط به سرعت انتقال ذرات از میان غشا و گزینش‌پذیری وابسته به خواص سطح غشاست که ذرات را سنجیده و به آنها اجازه عبور می‌دهد. خواص ساختاری غشا مانند تخلخل، اندازه حفره و توزیع آن، آبدوستی و آبگریزی، فشار کاربری و ضخامت، عوامل موثر بر این دو عامل (کارایی و کاربرد) در فیلتر کردن هستند.

در غشاهای لیفی همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، بازدهی و کاربرد فیلتر کردن به طور چشم‌گیری وابسته به قطر لیاف است. غشاهای نانولیفی به واسطه اندازه حفره‌های بسیار کوچک نفوذپذیری و گزینش‌پذیری زیادی دارند و این ویژگی آن‌ها را برای کاربردهای مختلف فیلتر کردن مناسب می‌کند. افزون بر این، خواص منحصر به فردی مانند مساحت سطح ویژه زیاد، اتصال حفره‌ها به یکدیگر و قابلیت عامل‌دار کردن در ابعاد نانومتری از مزایای دیگر این غشاهاست.

با اینکه مقدار تخلخل غشاهای تهیه شده به این روش به طور ذاتی زیاد است، می‌توان مقدار تخلخل را کنترل کرد. عواملی مانند قطر، ضخامت و مقدار درهم‌رفتگی لیاف بر مقدار تخلخل اثرگذارند. افزون بر آن، با کنترل شرایط می‌توان لیاف را نیز متخلخل ساخت. خواص مکانیکی بسترهای تهیه شده به استحکام نانوالیاف و مقدار چسبندگی آن‌ها به یکدیگر وابسته است. زاویه تماس غشاهای تهیه شده از نانوالیاف نسبت به غشاهای تهیه شده با سایر روش‌ها خود به خود کمتر بوده که به زبری سطح غشا مربوط است. در نتیجه، این غشاها آبدوست‌تر از سایر انواع است [۱۹].



شکل ۷- نمایی از نحوه کار غشا [۱۹].

جدول ۱- خواص غشاهای به دست آمده از نانوالیاف پلی اتر سولفون و اثر عوامل مختلف دستگاهی و محلولی [۲۲].

بازده فیلتر کردن (%)		اندازه حفره متوسط (μm)	قطر متوسط (μm)	سرعت جمع آوری (m/min)	ولتاژ (kV)	فاصله جمع کننده و نازل (cm)	سرعت تزریق (mL/h)	غلظت پلیمر (wt./)
*.۰/۳	*.۰/۱۲							
۹۹/۹۹۹۲	۹۹/۹۹۹۸	۱/۳	۰/۴	۱۸	۱۲	۲۰	۰/۲	۳۵
-	-	-	۰/۵	۹۰	۱۱/۳	۲۰	۰/۲	۳۵
-	-	-	۰/۴	۱۸	۱۳/۲	۲۵	۰/۲	۳۵
-	-	-	۰/۷	۱۸	۱۵	۲۰	۱	۳۵
-	-	-	۰/۷	۱۸	۱۱	۱۰	۰/۲	۳۷/۵
-	-	-	۰/۷	۱۸	۱۴/۵	۱۵	۰/۲	۳۷/۵
۹۹/۹۹۹۱	۹۹/۹۹۹۸	۲/۸	۰/۷	۱۸	۱۲/۶	۲۰	۰/۲	۳۷/۵
-	-	-	۰/۸	۱۸	۱۴/۳	۲۵	۰/۲	۳۷/۵
-	-	-	۰/۹	۱۸	۱۵/۸	۲۰	۱	۳۷/۵
۹۹/۹۹۹۸	۱۰۰/۰۰۰۰	۳	۰/۹	۱۸	۱۲/۶	۲۰	۰/۲	۴۰
۹۹/۹۹۹۸	۹۹/۹۹۷	۳/۲	۰/۹	۱۸	۱۲/۲	۲۰	۰/۵	۴۰
۹۷/۸	۹۶/۷	۵/۶	۱/۱	۱۸	۱۱/۳	۱۰	۱	۴۰
۹۹/۷	۹۹/۴	۴/۳	۱	۱۸	۱۲/۸	۲۰	۱	۴۰

* اندازه ذرات جداسازی شده برحسب μm.

از دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پلی اتر سولفون) به مدت ۶ h گرما داده شده و سپس در هوا به آرامی سرد شدند. گرما باعث نفوذ حلال باقی مانده به داخل سطح نانوالیاف شده و لایه‌ها مقداری به

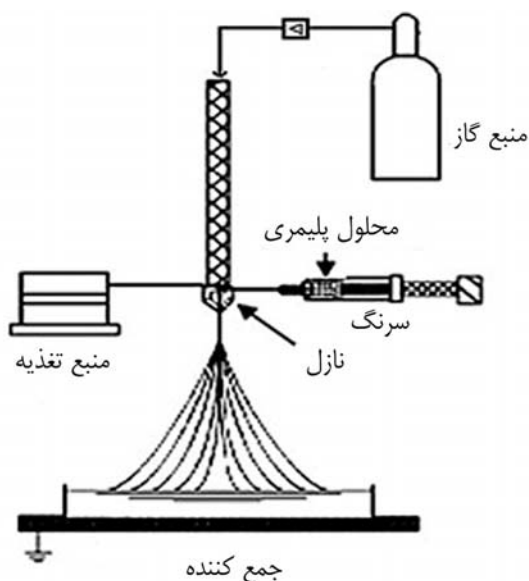
قطر الیاف و اندازه حفره‌ها و نیز خواص غشا در جدول ۱ آورده شده است [۲۲]. با بزرگ شدن قطر الیاف حفره‌ها بزرگتر شده است.

در کار دیگری، محلول‌های مشابهی از PES در DMF با غلظت ۲۲٪ وزنی تهیه و آزمایش شدند. با استفاده از روش جت-گاز، قطر الیاف ۲۲۰-۴۰ nm و دانه‌های کمتر و با الکتروریسی معمولی قطر الیاف در محدوده ۳۷۰-۱۴۰ nm بود. در شکل ۹ نمایی از فرایند الکتروریسی جت-گاز دیده می‌شود [۲۳].

اصلاحات انجام گرفته روی غشاها

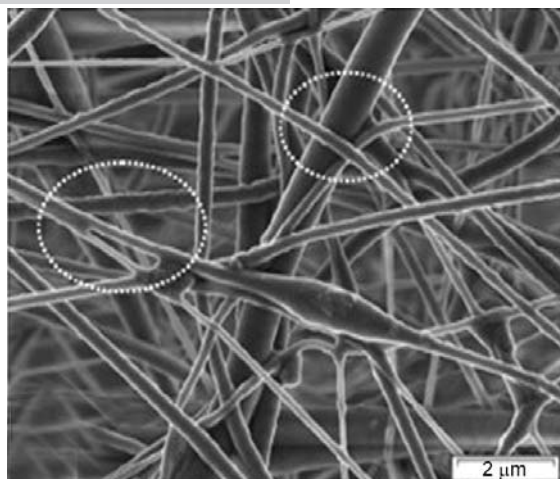
از مشکلات کار کردن با نانوالیاف، حمل و نقل سخت آنهاست. ریسندگی آنها روی یک لایه محافظ تقویتی راه خوبی برای حل این مشکل است. در پژوهشی، از پلی اتیلن ترفتالات نبافته به عنوان زیرلایه استفاده شده است. از سویی، ورقه شدن بسترهای نانولیفی مشکل دیگری است که باید کنترل شود. اصلاح گرمایی می‌تواند راه حل خوبی باشد. محلول ۲۰٪ از PES در DMF روی فویل آلومینیمی و بستر نبافته PET ریسیده شد. تعدادی از نمونه‌ها در گرم‌خانه در دمای ۱۹۰°C (بیش از دمای جوش DMF و کمتر

فصلنامه علمی-ترویجی، سال پنجم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۴

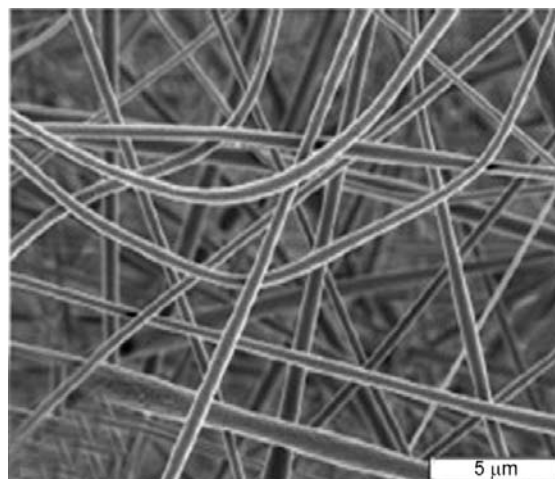


شکل ۹- نمایی از فرایند الکتروریسی جت-گاز [۲۳].





(ب)



(الف)

شکل ۱۰- اثر گرما بر ساختارهای نانولیفی: (الف) بستر اصلاح نشده و (ب) بستر اصلاح شده گرمایی [۱۷].

(R18) یا اکتادسیل تری متیل آمونیوم برمید (OTAB) استفاده شد. از آن جا که کنترل قطر لیاف و کاهش آن هم در فیلتر کردن و هم در مهندسی بافت و کشت سلول اهمیت دارد، این افزودنی‌ها با نسبت وزنی ۱ به ۵۰۰۰ تا ۱ به ۲۰ پلیمر به دوحیطدوست استفاده شد. مولکول‌های باردار مثل نمک‌ها رسانایی محلول را افزایش می‌دهند و قطر لیاف را کاهش می‌دهند. این افزایش نیروی کشش به دلیل دافعه بارهاست. همچنین، از سطح فعال‌های کاتیونی برای جلوگیری از تشکیل دانه استفاده می‌شود. محلول PES در DMSO از ۵۰٪ تا ۲۵٪ وزنی تهیه شد. R18 با درصدهای ۰/۳، ۰/۱، ۰/۰۳ و ۰/۵ و OTAB نیز با درصدهای ۰/۱، ۰/۰۱ و ۰/۵ به محلول افزوده شد. در مقدار ۵٪ از R18 قطر لیاف از ۵۶۸ nm به ۲۷۰ nm رسید. از طرفی، با استفاده از OTAB قطر لیاف از ۱۱۴۵ nm به ۳۳۰ nm در ۱٪ رسید [۲۵].

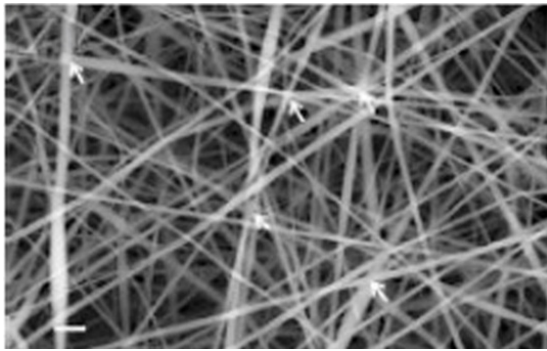
در سال ۲۰۱۲، از نانوذرات TiO_2 برای بررسی اثر این ذره بر ساختار و خواص غشا استفاده شده است. غلظت این نانوذرات به ترتیب ۰/۵، ۱، ۲، ۳٪ بود که پیش از انجام ریسندگی به محلول PES در DMAC اضافه شد. پس از انجام الکتروریسی، بسترها در دمای $70^\circ C$ به مدت ۲۴ h خشک شدند. با اضافه کردن این ذرات، سطوح لیاف ناهموار شد. قطر لیاف بین ۹۰ nm تا ۴۰۰ nm به دست آمد و مساحت سطح نیز از ۰/۵٪ تا ۲٪ افزایش یافت. همچنین، تا غلظت ۲٪ از TiO_2 ، ازدیاد آبدوستی غشا دیده شد. با افزایش مقدار نانوذرات به ترتیب ۱، ۲، ۳ و ۵٪ نفوذپذیری و شار کاهش یافت. مقدار ۲٪ از TiO_2 غلظت بحرانی بود. دلیل مساحت سطح غشا در ۲٪ است که بیشترین آبدوستی را دارد [۲۶].

هم می‌چسبند. در غشاهای اصلاح شده با گرما کاهش در مقدار شار کم و کاهش شار برای غشاهای اصلاح نشده زیاد بود. در غشاهای دارای زیرلایه، شار با زمان کاهش می‌یابد. رفتار شار و بازدهی فیلتر کردن در نانوالیاف اصلاح شده و اصلاح نشده برای اندازه ذرات زیر $1 \mu m$ تغییر چندانی ندارند. شکل ۱۰ اثر گرما را بر نانوالیاف نشان می‌دهد [۱۷].

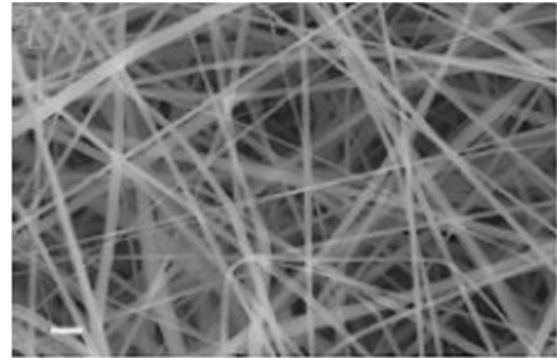
در مطالعه بعدی، به منظور افزایش خواص مکانیکی و آبدوستی غشای PES الکتروریسی شده، دو اصلاح انجام شده است. اولین اصلاح، به منظور تقویت خواص مکانیکی و دومین آن برای افزایش مقدار آبدوستی غشا انجام گرفت. موثرترین روش برای افزایش استحکام غشا، ایجاد اتصال بین لیاف به وسیله نقاط اتصال در شبکه است. بدین منظور، از مخلوط حلال‌ها از جمله DMF و NMP، یکی شامل فشاربخار زیاد (NMP) و دیگری شامل فشاربخار کم (DMF) استفاده شد. خواص مکانیکی مانند مدول و استحکام افزایش یافت. ایجاد نقاط اتصال به دلیل نفوذ حلال ایجاد شده است (شکل ۱۱). از این غشا برای تصفیه آب استفاده شده است.

برای افزایش آبدوستی غشاها، محلول‌های ۲۶ تا ۳۲ درصد وزنی PES در DMF استفاده شدند. سپس، غشاها با استفاده از آمونیوم پرسولفات (APS) اصلاح شدند. در نتیجه، زاویه تماس به 28° رسید. در نهایت، شار حاصل از این غشا در محدوده میکروفیلتر کردن بود [۲۴].

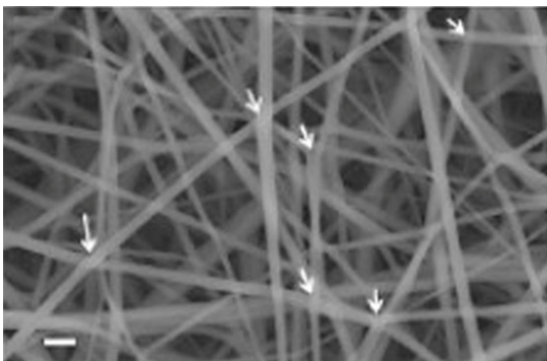
در پژوهش دیگری، برای کاهش قطر لیاف به دست آمده از PES و PCL از دوحیطدوست‌های باردار مثبت به نام اکتادسیل رودامین



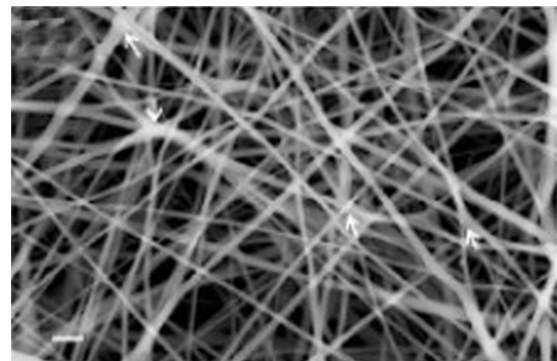
(ب)



(ف)



(د)



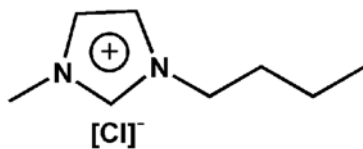
(ج)

شکل ۱۱- تصاویر SEM (در مقیاس ۲ μm) از غشای پلی اترسولفون ساخته شده از مخلوط DMF و NMP با غلظت‌های مختلف NMP: (الف) ۰، (ب) ۲۵٪، (ج) ۴۰٪ و (د) ۵۰٪ (غلظت کل محلول در نمونه‌ها ۲۰٪ بوده است) [۱۳].

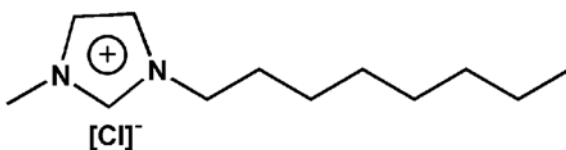
آن کاهش می‌یابد. مقدار بحرانی ۵٪ وزنی برای ZrO_2 وجود دارد که در آن بهترین خواص مکانیکی به دست می‌آید. این ذرات، نه تنها خواص مکانیکی خوبی را فراهم می‌کنند، بلکه افزایش آن‌ها، به خواص ساختاری مانند صافی سطح، بی‌دانه بودن و یکنواختی در قطر الیاف منجر می‌شود. در نتیجه، فیلتر کردن با کارایی بهتر

در مطالعه بعدی از فرایند سل - ژل برای افزودن TiO_2 استفاده شده است. این ذرات رسانایی محلول را افزایش داد و نانوالیاف بی‌دانه و یکنواخت و پرتخلخل با اندازه حفره‌های کوچک ایجاد کرد. با این کار، خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و آبدوستی و در نتیجه نفوذپذیری، طول عمر مفید افزایش و مصرف انرژی کاهش یافت. در این نوع از نانوالیاف ذرات در نزدیک سطح قرار می‌گیرند. تترابوتیل تیتانات (TBT) در رسانایی موثر است و در کاهش دانه‌ها سهم به سزایی دارد. در درصدهای زیر ۵٪، ذرات TiO_2 به عنوان نقاط شبکه کننده عمل می‌کنند که موجب تقویت خواص مکانیکی می‌شود. در درصدهای بیش از ۵٪، کلوخه‌هایی از ذرات تشکیل شده و خواص مکانیکی تضعیف می‌شود. مقدار تصفیه آب از املاح و ذرات موجود در آن، با غشای حاصل بسیار زیاد بود [۲۷].

در پژوهش دیگری، محلول PES شامل نانوذرات ZrO_2 (زیرکونیم اکسید) الکتروریسی شده است. این ذرات با مقادیر ۱، ۵ و ۷٪ وزنی به محلول اضافه شدند. آزمایش‌ها نشان داد، با افزودن این ذرات از ۱٪ تا ۵٪ خواص مکانیکی افزایش و پس از

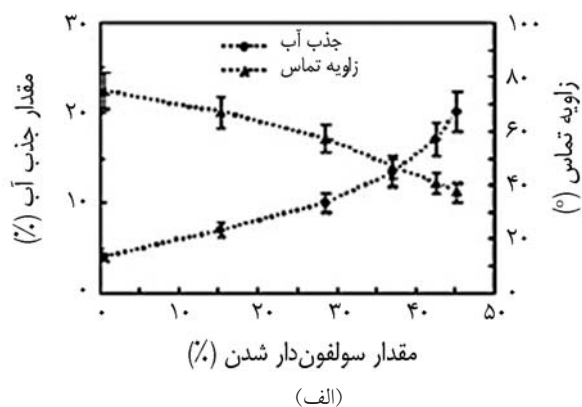
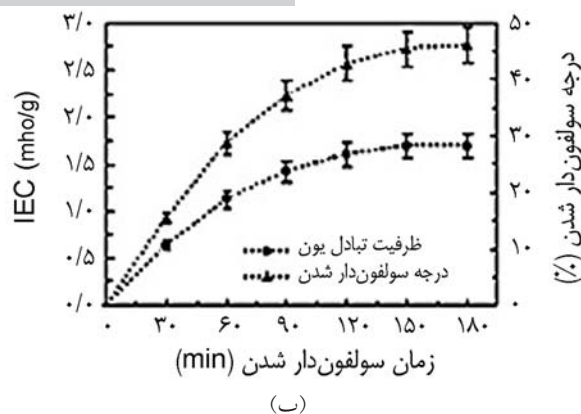


(الف) ۱-بوتیل - ۳-متیل-ایمیدازولیوم کلرید (BMIC)



(ب) ۱-اکتیل - ۳-متیل-ایمیدازولیوم کلرید (OMIC)

شکل ۱۲- ساختارهای دو یون BMIC و OMIC [۱۶].



شکل ۱۳- تغییرات درجه و زمان سولفوندار شدن با مقدار جذب آب، زاویه تماس و مقدار تبادل یون [۲۹].

برای این کاربردها به شمار می رود. اما آبریز بودن آن، این ویژگی‌ها را محدود می‌کند. به همین علت، بسترهای تهیه شده از پلی‌اتر سولفون به روش الکتروروسی استفاده شدند. محلول‌هایی از ۲۶٪ تا ۳۴٪ وزنی ساخته و با سرعت حجمی ۱ mL/h تا ۵ mL/h ریسیده شدند. قطعه‌هایی از غشا را در ۳۰۰ g دی‌کلرومتان در دمای معمولی قرار داده و سپس ۱۵ mL کلروسولفونیک اسید به طور منظم به محلول اضافه شد. در نهایت، نمونه با آب مقطر شست‌و شو داده شد. درجه سولفوندار شدن (DS) و ظرفیت تبادل یون متناسب با زمان سولفوندار شدن است. در این حالت، مقدار برداشت آب افزایش و با ازدیاد درجه سولفوندار شدن، زاویه تماس کاهش و آبدوستی افزایش یافت. این غشاها تا دمای ۲۸۰°C پایدار بودند. نتایج حاصل در شکل ۱۳ آورده شده است [۲۹].

نتیجه‌گیری

در تهیه غشاها به روش الکتروروسی، انتخاب حلال، پلیمر، شرایط محیطی و فرایندی دستگاه نقش بسزایی دارد که با کنترل این موارد می‌توان به غشاهایی با خواص متفاوت دست یافت. با تهیه نانولیف کامپوزیتی حاوی مواد تقویت کننده، می‌توان بسترها و غشاهای تهیه شده به این روش را بهبود بخشید و آن‌ها را برای کاربرد در مواد دارویی و غذایی مناسب ساخت. به دلیل وجود منافذ بسیار ریز، بسترهای نانولیفی نسبت سطح به حجم زیادی دارند که روی بارگذاری آنها اثر مطلوب‌تری می‌گذارد و آن‌ها را برای کاربردهای مختلف قابل استفاده می‌سازد.

انجام می‌شود. همچنین با ایجاد تخلخل زیاد، به مصرف انرژی کمتری منجر می‌شود. از طرفی، قابلیت ترشوندگی غشا به واسطه وجود نانوذرات افزایش زیادی می‌یابد. غشای به دست آمده قابلیت استفاده در تصفیه آب را داراست [۲۸].

در کار بعدی، PES الکتروروسی شده به عنوان لایه وسط، پلی‌اتیلن ترفتالات به عنوان محافظ مکانیکی و لایه آمین بسیار نازک با پلیمر شدن بین‌سطحی به عنوان لایه سدگر برای ساخت نوعی غشای نانولیفی فیلم نازک (TFNC) استفاده شده است. از دو نوع مایع یونی به عنوان افزودنی برای بهبود شار و نفوذ لایه سدگر استفاده شد. محلول PES در حلال DMF-NMP با نسبت ۶:۴ تهیه و لیاف با روش الکتروروسی روی لایه نفاخته PET جمع‌آوری شدند. سپس غشاهای تهیه شده در محلول نوعی پلی‌آمید و تری‌اتیل آمین در آب غوطه‌ور شدند. پس از آن، در محلولی از بنزن تری‌کربنیل تری‌کلرید (TMC) در هگزان غوطه‌ور و سپس خشک شدند. همچنین از دو نوع مایع یونی یعنی اکتیل متیل ایمیدازولیوم (OMIC) و بوتیل متیل ایمیدازولیوم کلرید (BMIC) به طور جداگانه در محلول پلی‌آمید مزبور استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد، به علت کوچکتر بودن یون BMIC، شار نفوذ کاهش و سرعت پس‌دهی نمک افزایش می‌یابد. در مقابل OMIC یون بزرگتری است و شار را افزایش، اما پس‌دهی نمک را کم می‌کند. ساختار این دو یون در شکل ۱۲ آمده است [۱۶].

تبادل‌گرهای یون، کاربردهای زیادی مانند نرم کردن آب، نمک‌زدایی، بازیافت فلزات و جریان کاهشی دارند. برای نمک‌زدایی باید خاصیت گزینش‌پذیری غشا مناسب باشد. همچنین، غشا باید خواص مکانیکی و شیمیایی مناسب و برای بازیافت فلز باید خاصیت جذب و دفع پربازدهی داشته باشد. PES گزینه خوبی

مراجع

1. Barzin J. and Esmaeili M., *Membrane Fouling and Regeneration Methods (Persian)*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, 50-60, 2009.
2. Barzin J., Madaeni S., Mirzadeh H., and Mehrabzadeh M., Effect of Polyvinyl Pyrrolidone on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Poly(ethersulfone), *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3804-3813, 2004.
3. Barzin J., Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Madaeni S.S., and Mirzadeh H., Characterization of Poly(ether sulfone) Hemodialysis Membrane by Ultrafiltration and Atomic Force Microscopy, *J. Membr. Sci.*, **237**, 77-85, 2004.
4. Barzin J., Madaeni S.S., and Mirzadeh H., Effect of Preparation Conditions on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Poly(ether sulfone) (PES) and Poly(vinylpyrrolidone) (PVP), *Iran. Polym. J.*, **14**, 353-360, 2005.
5. Madaeni S.S., Rahimpour A., and Barzin J., Preparation of Polysulfone Ultrafiltration Membranes for Milk Concentration: Effect of Additives on Morphology and Performance, *Iran. Polym. J.*, **14**, 421-428, 2005.
6. Barzin J., Madaeni S.S., and Poormoghadas S., Hemodialysis Membrane Prepared from Polyvinyl Alcohol: Effect of Preparation Conditions on Morphology and Performance, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2490-2497, 2007.
7. Barzin J. and Sadatnia B., Theoretical Phase Diagram Calculation and Membrane Morphology Evaluation for Water/solvent/poly(ethersulfone) Systems, *Polymer*, **48**, 1620-1631, 2007.
8. Madaeni S.S., Esmaeili M., and Barzin J., Preparation and Optimisation of Polyethersulphone-based Composite Membranes for Air Separation at Low Pressures, *Polym. Polym. Compos.*, **15**, 579-590, 2007.
9. Barzin J., and Sadatnia B., Correlation Between Macrovoid Formation and the Ternary Phase Diagram for Polyethersulfone Membranes Prepared from Two Nearly Similar Solvents, *J. Membr. Sci.*, **325**, 92-97, 2008.
10. Chae A., Shariaty M., Barzin J., and Matsuura T., Effects of Chitosan Membrane Morphology on Copper Ion Adsorption, *Chem. Eng. J.*, **165**, 46-5, 2010.
11. Charcosset C., *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics*, Elsevier, Britain, 2012.
12. Madaeni S.S., Barzin J., and Jokar Z., Evaluation of the Morphology and Performance of Poly(ether sulfone) Reverse Osmosis Composite and Non-Composite Membranes, *Polym. Polym. Compos.*, **17**, 101-108, 2009.
13. Soroush A., Barzin J., and Barikani M., The Role of Polymeric Additives on the Morphology and Performance of a Porous Layer of Nanofiltration Composite Membranes based on Poly(ether Sulfone), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 213-222, 2010.
14. Ramakrishna S., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, ??, National University of Singapore, 2005
15. Beachley V. and Wen X., Polymer Nanofibrous Structures: Fabrication, Biofunctionalization and Cell Interactions, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 868-89, 2010.
16. Yung L., Ma H., Wang X., Yoon K., Wang R., Hsiao B., and Chu B., Fabrication of Thin-film Nanofibrous Composite Membranes by Interfacial Polymerization Using Ionic Liquids as Additives, *J. Membr. Sci.*, **365**, 52-58, 2010.
17. Homaeigohars S., Buhr K., and Ebert K., Polyethersulfone Electrospun Nanofibrous Composite Membrane For Liquid Filtration, *J. Membr. Sci.*, **365**, 68-77, 2010.
18. Khayet M. and Matsuura T., *Membrane Distillation: Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2011.
19. Homaeigohar S.S., *Functional Electrospun Nanofibrous Membranes for Water Filtration*, PhD Thesis, National University of Singapore, 2011.
20. Shahgaldi S., Yaakob Z., Ghasemi M., Daud W., and Khadem D., Investigation of the Effect of Electrospun Polyethersulfone Nanofibers in Membrane, *Defect Diffusion Forum*, **312-315**, 607-612, 2011.
21. Tang Z., Qiu C., Jeffrey R., Yoon K., MA H., Lee E., Kopp C., Hsiao B., and Chu B., Design and Fabrication of Electrospun Polyethersulfone Nanofibrous Scaffold for High-flux Nanofiltration Membranes, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 2288-2300, 2009.
22. Nakata K., Kim S., Ohkoshi Y., Gotoh Y., and Nagura M., Electrospinning of Poly(ether sulfone) and Evaluation of the Filtration Efficiency, *Soc. Fiber Sci. Technol.*, **63**, 307-312, 2007.
23. Na Wei N., Wang M., Lin Y., Gong P., Yao Y., Li Y., and Man Y., Cyto-compatibility of Polyethersulfone Nanofibres Prepared by Gas-jet/Electrospinning, *Iran. Polym. J.*, **17**, 333-

- 343, 2008.
24. Yoon K., Hsiao B., and Chu B., Formation of Functional Polyethersulfone Electrospun Membrane for Water Purification by Mixed Solvent and Oxidation Processes, *Polymer*, **50**, 2893–2899, 2009.
 25. Lin K., Chua K., Gregory T., Lim S., and Mao H., Reducing Electrospun Nanofiber Diameter and Variability Using Cationic Amphiphiles, *Polymer*, **48**, 6384-6394, 2007.
 26. Khadem D.J., Yaakob Z., Shahgaldi S., Ghasemi M., Ramli W., and Daud W., Synthesis and Characterization of PES/TiO₂ Nanofibers Membrane, *Defect Diffusion Forum*, **312**: 613-619, 2011.
 27. Homaeigohar S.S., Mahdavi H., and Elbahri M., Extraordinarily Water Permeable Sol-gel Formed Nanocomposite Nanofibrous Membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, **366**, 51–56, 2012.
 28. Homaeigohar S.S. and Elbahri M., Novel Compaction Resistant and Ductile Nanocomposite Nanofibrous Microfiltration Membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, **372**, 6–15, 2012.
 29. Shabani I., Haddadi-Asl V., Seyedjafari E., Babaeijandaghi F., and Soleimani M., Improved Infiltration of Stem Cells on Electrospun Nanofibers, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **382**, 129–133, 2009.