تهیه و توصیف غشای الیاف توخالی پلی آنیلین/ پلی اکریلو نیتریل

فاطمه کوهستانی[1] | مهدی نوری[2]

چکیده

پلی‌آنیلین با استفاده از روش اکسیداسیون شیمیایی با موفقیت سنتز گردید. سپس غشای نامتقارن الیاف توخالی از مخلوط پلی‌آنیلین آندوپ شده / پلی‌اکریلونیتریل با غلظت‌های مختلف پلی‌آنیلین طی فرآیند ریسندگی خشک و تر تولید شد. اثر افزایش درصد پلی‌آنیلین آندوپ شده بر ساختار غشا، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) مورد بررسی قرار گرفت؛ علاوه برآن خواص مکانیکی الیاف از جمله استحکام و ازدیاد طول اندازه‌گیری شد. برای بررسی بار سطح غشاء، آب‌دوستی یا آب‌گریزی غشاء از آزمون زاویه تماس و ز تا پتانسیل استفاده شد.

بار سطحی غشای الیاف توخالی پلی‌اکریلونیتریل حاوی صفر درصد پلی‌آنیلین با پتانسیل ز تای ۱۲/۷۸ mV- و همچنین بار سطح غشای الیاف توخالی تهیه شده حاوی ۲/۵ درصد پلی‌آنیلین با پتانسیل ز تای سطح ۱۶/۱ mV- در pH خنثی منفی می‌باشد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پلی‌آنیلین آندوپ شده بار سطح غشا منفی‌تر و خاصیت آبگریزی غشا افزایش می‌یابد.

۱- مقدمه

مسائل اقتصادی در استفاده از غشاها در فرآیند جداسازی سبب توسعه غشاهای الیاف توخالی شده که نسبت سطح به حجم آنها بزرگ می‌باشد. از غشای الیاف توخالی به‌طور گسترده برای صنایع جداسازی، جداسازی گاز به دلیل سطح جداسازی بالا و انتخابگر، ویژگی انتقال جرمی عالی به دلیل ساختمان الیاف توخالی که این نوع الیاف می‌تواند دراصلاح آب (خالص‌سازی و نمک‌زدایی)، اولترافیلتراسیون، اسمزمعکوس، میکروفیلتراسیون، همودیالیز، جداسازی هیدروکربن‌ها توسط فرآیند تراوش تبخیری ، کاربرد داشته باشند. جداسازی غشایی یا فیلتراسیون غشایی به عنوان یکی از موثرترین تکنولوژی‌ها برای حذف آلودگی ها از آب به دلیل بازده بالا، عدم نیاز به مواد شیمیایی، برداشت یا حذف انتخابی، عملکرد آسان، قیمت پایین، مصرف انرژی کم و سازگاری با محیط می‌باشد. پلی‌آنیلین یک پلیمر رسانای آلی است که به راحتی سنتز شده و درکاربردهای مختلف و وسیعی استفاده می‌شود. فان و همکارانش نشان دادند که افزودن نانوالیاف پلی‌آنیلین به پلی‌سولفون باعث بهترشدن خواص آب‌دوستی و تراوایی غشایی و خواص گرفتگی غشای پلی‌سولفون شده‌است. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد پلی‌آنیلین، غشای الیاف توخالی از مخلوطی از پلی‌اکریلونیتریل/پلی‌آنیلین توسط فرآیند ریسندگی تر و خشک از طریق وارونگی فاز تهیه می‌شود تا پس از تهیه غشا الیاف توخالی در شرایط مختلف، ساختار داخلی، خواص مکانیکی این غشا بررسی گردد.

۲- تجربیات

۲-۱- مواد:

کوپلیمر اکریلونیتریل وینیل‌استات از کارخانه پلی‌اکریل ایران (اصفهان) متوسط وزن مولکولی g/mol ۷۰۰۰۰ تهیه شد. ان متیل پیرولیدین (NMP) به عنوان (حلال) و از آب مقطر به عنوان ضد حلال استفاده شد. پلی‌آنیلین مورد استفاده در آزمایشگاه تهیه و روش تولید این پلیمر به صورت پلیمریزاسیون اکسایشی آنیلین در محیط اسیدی می‌باشد.

۲-۲- سنتز پلی آنیلین

ابتدا ۳ میلی لیتر از آنیلین دوبار تقطیر شده در ۱۵۰ میلی لیتر از اسید کلریدریک ۱ نرمال حل شده و در حال هم زدن با همزن مغناطیسی در حمام یخ با دمای صفر تا پنج درجه سانتیگراد نگهداری شد. ۷۷/۳۲۵ گرم از پر سولفات آمونیوم به تدریج در ۳۵ میلیلیتر از اسید کلریدریک ۱ نرمال حل شد و در مدت ۲۰ دقیقه و به تدریج به محلول آنیلین در اسید هیدروکلریک اضافه گردید. واکنش پلیمریزاسیون به مدت ۴ ساعت در دمای صفر درجه انجام گردید. سپس برای آندوپ کردن پلی‌آنیلین ۱۵۰ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۱ نرمال مورد استفاده قرار گرفت و مخلوط حاصل به‌مدت ۴ ساعت هم خورده تا مخلوط که ابتدا به رنگ سبز تیره بود به رنگ آبی تیره درآمد.

۲-۳- تهیه غشای الیاف توخالی

غشای الیاف توخالی پلی‌آکریلونیتریل/پلی‌آنیلین توسط فرآیند ریسندگی تر و خشک از طریق وارونگی فاز با استفاده از حلال ان‌متیل پیرولیدین و ضد حلال آب تهیه شده است. برای تولید الیاف توخالی به روش تر وخشک، محلول ریسندگی با غلظت ۱۲ درصدوزنی پلی‌آکریلونیتریل تهیه و درصدهای مختلفی از پلی‌آنیلین صفر درصد، ۰/۵ درصد، یک درصد، ۲/۵ درصد و ۵ درصد وزنی نسبت به وزن پلیمر مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۴- بررسی خواص غشای الیاف توخالی

۲-۴-۱- بررسی مورفولوژی و اندازه‌گیری قطر داخلی و خارجی:

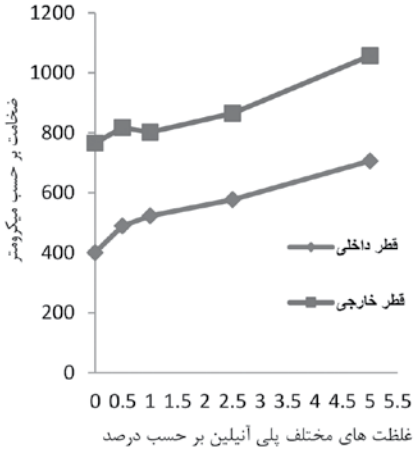
برای اندازه‌گیری قطر داخلی و خارجی الیاف توخالی، ضخامت دیواره آنها و مورفولوژی الیاف توخالی پلی‌اکریلونیتریل/ پلی‌آنیلین، از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

۲-۴-۲- بررسی خواص مکانیکی غشای الیاف توخالی

اندازه‌گیری استحکام، ازدیاد طول تا حدپارگی الیاف توسط دستگاه استحکام‌سنج صورت گرفت. برای هر نمونه حداقل ۱۰ اندازه‌گیری انجام شد و میانگین آن گزارش داده شد. استحکام محاسبه در دستگاه بر حسب CN/TEX میباشد. ازدیاد طول تا حد پارگی (ε) نیز از طریق معادله (۱) به دست می‌آیدکه ΔL نسبت ازدیاد طول و L_0 طول اولیه می‌باشد.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

معادله (۱)



نمودار ۱- مقایسه اندازه قطر داخلی و خارجی غشای الیاف توخالی از مقادیر مختلف پلی‌آنیلین

۲-٤-۳- بررسی زاویه تماس غشای الیاف توخالی

اندازه‌گیری زاویه تماس با قطره آب (با حجم ۴ میکرولیتر) توسط سیستم مجهز به یک دوربین CCD دارای نرم افزار سنجش زاویه تماس قطره با سطح انجام شده‌است.

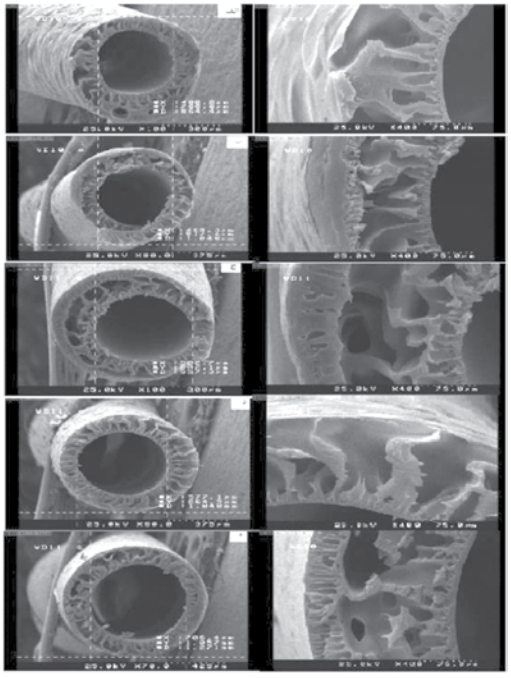
۲-٤-٤- ارزیابی بار سطح غشای الیاف توخالی توسط دستگاه زتا سایزر:

پتانسیل زتای اندازه‌گیری شده غشای الیاف توخالی حاوی ۰ درصد و ۲/۵ درصد پلی‌آنیلین تحت pH خنثی انجام شده است. آزمایش در دمای ۲۲ درجه سانتیگراد، رطوبت ۲۰ درصد و فشار ۱ اتمسفر انجام شده است. از هر نمونه ۵ اندازه‌گیری زتا پتانسیل انجام و میانگین آن گزارش داده‌شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- مطالعه ساختار توسط FE-SEM

تصویربرداری از سطح مقطع غشاها با غلظت‌های مختلف پلی آنیلین در شکل ۱ نشان داده شده است. با تصویربرداری سطح مقطع غشاها، ساختار عمومی غشاء نامتقارن با یک لایه نازک پوسته متراکم و کاملا فشرده بر روی سطح خارجی و لایه‌ای متخلخل و حفره‌دار به عنوان لایه نگدارنده مشاهده گردید. همانطور که از



شکل ۱ : تصویر FE-SEM مقطع عرضی الیاف توخالی تهیه شده به ترتیب حاوی الف) ۰، ب) ۰/۵، ج) ۱، د) ۲/۵، ه) ۵ درصد

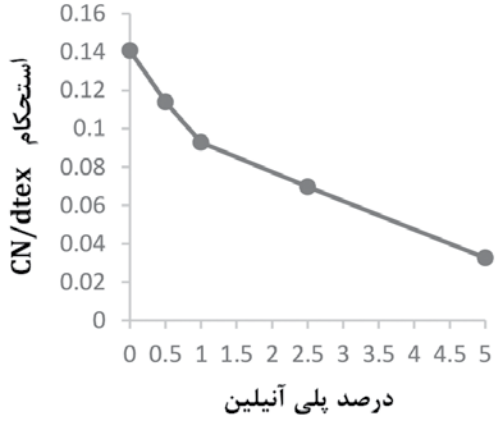
شکل دیده می‌شود تخلخل از سطح داخلی الیاف آغازشده و تا لایه خارجی ادامه می‌یابد. لایه خارجی دارای ضخامت کمتری از لایه داخلی است که میتوان آن را به فاصله شکاف هوای ۲۰ سانتیمتری تولید الیاف نسبت داد.

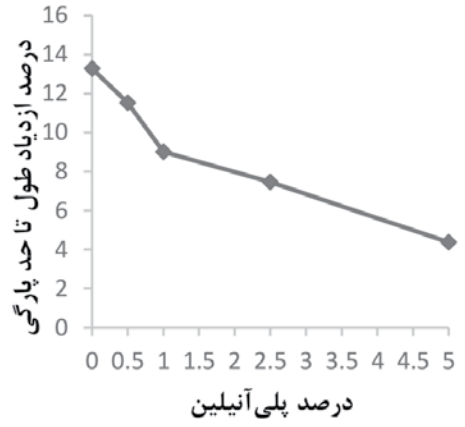
همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت پلی‌آنیلین اندازه حفره‌ها کاهش می‌یابد و ساختار الیاف متراکم‌تر می‌شود. همچنین با افزایش مقدار پلی‌آنیلین قطر داخلی و خارجی الیاف توخالی تهیه‌شده به ترتیب افزایش می‌یابد. نمودار ۱ اندازه قطر الیاف داخلی و خارجی الیاف را نشان می‌دهد.

۳-۲- بررسی خواص مکانیکی غشای الیاف توخالی

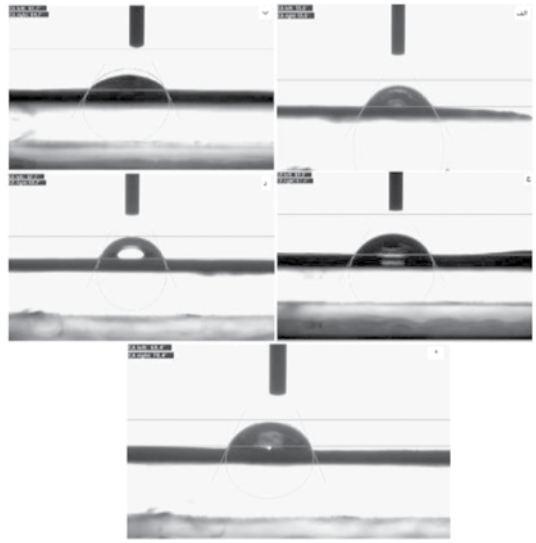
۲-۳-۱- بررسی استحکام و ازدیاد طول غشای الیاف توخالی حاوی مقادیر مختلف‌پلی‌آنیلین:

نمودار ۱ نشان‌دهنده استحکام الیاف توخالی حاوی مقادیر ۰، ۰/۵، ۱، ۲/۵ و ۵





نمودار ۲(راست) استحکام غشای الیاف توخالی حاوی درصدهای مختلف پلی‌آنیلین، نمودار ۳ (چپ): درصد ازدیاد طول تا حدپارگی الیاف توخالی حاوی مقادیر مختلف پلی‌آنیلین



شکل ۲ : تصاویر حاصل از آنالیز زاویه تماس از غشاهای تهیه شده با درصدهای مختلف پلی‌آنیلین الف) ۰ درصد، ب) ۰/۵درصد، ج) ۱ درصد، د) ۲/۵درصد، ه)۵ درصد

درصد پلی‌آنیلین نسبت به وزن پلیمر است.

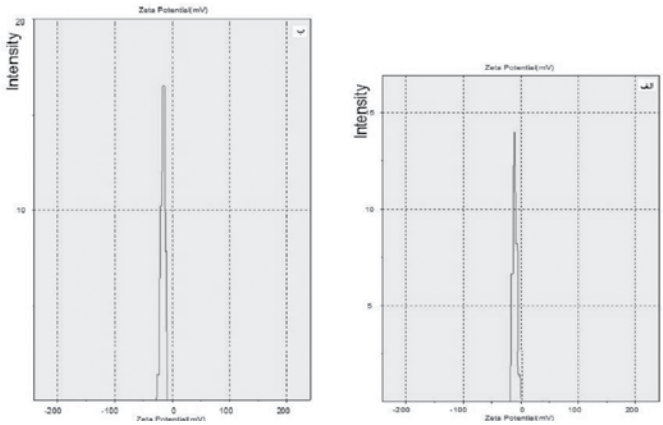
این نمودار نشان می‌دهد که استحکام الیاف تولید شده با افزایش درصد پلی‌آنیلین در دوپ ریسندگی کاهش می‌یابد. در نمودار ۲ ازدیاد طول الیاف تا حدپارگی در مقابل درصدهای مختلف پلی‌آنیلین نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصدهای پلی‌آنیلین ازدیاد طول الیاف کاهش می‌یابد.

۳-۳- بررسی خاصیت آب‌دوستی و آب گریزی غشای الیاف توخالی

جهت اندازه‌گیری زاویه تماس معمولاً چند قطره آب بر روی نقاط مختلف سطح یک غشا چکانده شده و سپس زاویه خط مماس بر قطرات نسبت به سطح افق تعیین می‌گردد. هرچه قطرات آب بیشتر بر روی سطح پهن شوند، زاویه مذکور θ کوچکتر شده و در نتیجه، غشا از آب‌دوستی بیشتری برخورداراست.زاویه θ در غشاهای آب دوست کوچک بوده و با افزایش در میزان آب دوستی غشا مقدار آن

درصد پلی‌آنیلین	CA Right	CA left
۰٪	°۶/۵۵	°۶/۵۵
۰٪/۵	°۷/۶۴	°۲/۶۱
۱٪	°۷/۶۷	°۳/۶۲
۲٪/۵	°۷/۶۹	°۳/۶۷
۵٪	°۴/۷۰	°۴/۶۹

جدول ۱ زاویه‌های حاصل از آنالیز زاویه تماس غشاهای الیاف توخالی تهیه شده



شکل ۳ : زتا پتانسیل اندازه‌گیری شده غشای الیاف توخالی حاوی الف) ۰ درصد پلی‌آنیلین ب) ۲/۵ درصد پلی‌آنیلین

به سمت ۰ درجه میل خواهد کرد. از شکل ۲ که تصاویر آنالیز زاویه تماس را نشان می‌دهد؛ واضح است که با افزایش غلظت پلی‌آنیلین آندوپشده در دوپ ریسندگی، زاویه تماس افزایش می‌یابد که مشخص‌کننده افزایش در آبگریزی غشا می‌باشد.

۳-۴- اندازه‌گیری بار سطح غشای الیاف توخالی توسط زتا پتانسیل

ویژگی الکتریکی غشای الیاف توخالی تهیه‌شده پلی‌اکریلونیتریل و الیاف توخالی پلی‌اکریلونیتریل /پلی‌آنیلین حاوی ۰ درصد و ۲/۵ درصد پلی‌آنیلین با استفاده از اندازه‌گیری پتانسیل زتا بررسی شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار پلی‌آنیلین پتانسیل زتا منفی‌تر شده و ۳/۳۲ – یا ۱۱/۴۹ درصد افزایش یافته است. شکل ۳، منحنی زتا پتانسیل مربوط به غشای الیاف توخالی حاوی ۲/۵ درصد پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد.

۴- نتیجه‌گیری کلی

غشاهای الیاف توخالی تهیه شده از پلی‌آکریلونیتریل با درصدهای مختلف پلی‌آنیلین، توسط فرآیند ریسندگی ترخشک از طریق وارونگی فاز با موفقیت تهیه شده و دارای ساختار نامتقارن می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد افزایش مقدار پلی‌آنیلین در محلول ریسندگی موجب کاهش خواص از جمله خواص مکانیکی (استحکام و ازدیادطول) می‌شود. مجتمع شدن ذرات پلی‌آنیلین میتواند موجب ناهمگن شدن ساختار داخلی و کاهش ازدیاد طول تا حد پارگی و استحکام الیاف شود. همچنین با افزایش مقدار پلی‌آنیلین آندوپ شده خاصیت آبگریزی غشا افزایش و بار سطح غشا منفی تر می‌شود. این ویژگی ایجاد شده در غشای الیاف توخالی به واسطه وجود پلی‌آنیلین آندوپ شده می‌تواند در بسیاری از موارد چون جداسازی مایعات با استفاده از در غشا کاربرد داشته باشد.

پی‌نوشت

۱- کارشناسی ارشد دانشگاه گیلان fatemeh.koohestani@gmail.com

۲- دانشیار دانشگاه گیلان mnouri69@guilan.ac

منابع در دفتر مجله موجود است