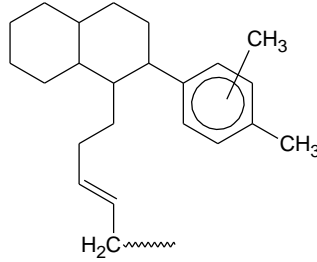


## تصنيع ومواصفات الأغشية البوليميرية غير المتناظرة باستخدام البوليمير (بولي إيزو برين) المحلّق جزئياً<sup>a</sup>



الدكتور حسين عبد الواحد \*

(قبل للنشر في 2006/6/12)

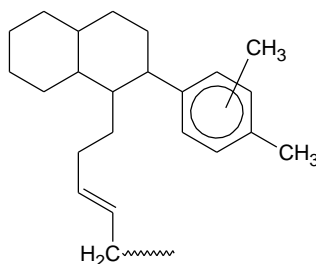
### □ الملخص □

أجريت عمليات تصنيع أغشية اصطناعية غير متناظرة ذات نفوذية انتقائية تتصف بخواص ميكانيكية وهيدروديناميكية عالية باستخدام البوليمير (بولي إيزو برين المحلّق جزئياً) تم في هذا العمل أيضاً دراسة سيلان الماء المقطر، والكحول الايثيلي المطلق، وكذلك تحولات وتغيرات الانتقائية من خلال هذه الأغشية البوليميرية، وتبين أنه من الضروري مراعاة عدد من الشروط (حددت في المناقشة)، التي يجب تحديدها بدقة حتى لا يتسوه الغشاء الناتج.

كلمات مفتاحية: أغشية بوليميرية غير متناظرة.

<sup>a</sup> نعني بالمحلّق جزئياً وجود حلقات سداسية مغلقة في السلسلة الخطية للبوليمير المذكور.  
\* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

## Synthesis and Specification of Polymeric Asymmetric Membranes Using Partial Cycled Polymer (Poly Isoprene)



Dr. Hussein Abdel Wahed\*

(Accepted 12/6/2006)

### □ ABSTRACT □

The synthetic asymmetric membranes with high selective influence, which have mechanic and hydrodynamic properties, have been synthesized using partial cycled polymer (Poly Isoprene). This work studies the flow of distilled water and absolute ethanol as well as the conversion and variation of selectivity through this polymeric membrane. It is shown that a number of conditions need to be met to prevent deformity of membranes. (See text).

Key words: Polymer membrane asymmetric

---

\* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia.

**مقدمة:**

يعرف الغشاء البوليميري أنه الحد الفاصل بين طورين، ويتميز أنه محدد ونوعي لمختلف المواد التي تتنازه بشكل انتقائي، وتتشكل الأغشية البوليميرية بنماذج وأشكال مختلفة، منها المستوي، ومنها المتموج، أو على شكل خيوط دقيقة تصنع جميعها تبعاً للغايات والتطبيقات المعدة من أجلها، وقد استخدمت الأغشية البوليميرية الاصطناعية في مجالات عديدة [1,2]، أهمها: فصل السكريات، والالبومين، والأملاح المعدنية، وفي تنقية الإنزيمات، وعزل الفيروسات، وتحديد الحجم، وتحديد الوزن الجزيئي التقريبي للجزيئات الضخمة، ومحليات مياه، بطريقة التناضح العكسي، وقد أظهرت التجارب أن هذه الأغشية عانت من صعوبات كثيرة أثناء عمليات الاستعمال، منها: النفوذية السيئة التي لم تتجاوب مع احتياجات الصناعة والمقاومة الضعيفة تجاه المواد الكيميائية، والبكتريا، والزمن القصير لحياتها في أثناء عمليات الاستخدام، وغيرها [3,4].

اتجه العلماء في محاولة لتخفيف هذه الصعوبات إلى تصنيع أغشية بوليميرية لا متناظرة مؤلفة من طبقتين: الأولى كثيفة ذات سماكة من 1 إلى 2 ميكرون، وتمثل المصفاة (الفلتر)، في حين أن الثانية ضعيفة الكثافة ذات سماكة من 100 وحتى 200 ميكرون، وتحتوي على فجوات كبيرة، وتمثل طبقة دعم ميكانيكي للطبقة الأولى. تتميز الطبقتان أنهما متمعتان بالتركيب الكيميائي نفسه، ومختلفتان بالشكل الفيزيائي من ناحية الثقوب أو الفجوات فقط. تتمتع الأغشية الاصطناعية البوليميرية غير المتناظرة مقارنة مع مثيلاتها المتناظرة بصفات مميزة [4]، أهمها:

1- سرعة مرور كبيرة للمحاليل من خلالها.

2- ضعف سد ثقوب المصفاة (الفلتر) فيها.

تتميز عملية الفصل، تبعاً لأقطار الفجوات الموجودة في الفلتر، بميزات متعددة، ففي الغشاء ذي الفجوات الكبيرة (50-0.01) ميكرون تعدد كمنخل جزيئي ميكانيكي (molecular sieves)، بينما ترتبط عملية الفصل بشكل مباشر مع سرعة عبور واجتياز المحاليل لهذه الأغشية المتجانسة ذات الطبقة الرقيقة (على شكل فلم) الكثيفة. يوضح الجدول (1) طرائق الفصل [5] باستخدام الأغشية الاصطناعية البوليميرية.

**الهدف من البحث:**

يتجلى الهدف من هذا البحث بإيجاد طرائق حديثة لتصنيع أغشية بوليميرية غير متناظرة ذات نفوذية انتقائية عالية، والتي بدورها تتمتع بفلتر عالية الدقة، وتستخدم في الكلية الاصطناعية (Dialysis)، والبنكرياس الاصطناعي الحيوي.

الجدول (1): طرائق الفصل باستخدام الأغشية الاصطناعية البوليميرية.

نوع الفصل	شكل الغشاء	القوة المستخدمة	طريقة الفصل	مجال التطبيق
التصفية الماكروية	ثقوب ماكروية متناظرة نصف قطر الثقب (10-0.1) ميكرون	ضغط هيدروليكي (1-0.1) بار	غريال ميكانيكي	تصفية (فلتره) بقصد التطهير
تصفية عالية الدقة	ثقوب ماكروية غير متناظرة نصف القطر (10-1) ميكرون	ضغط هيدروليكي (5-0.5) بار	غريال ميكانيكي	فصل محاليل الجزيئات الضخمة

فصل الأملاح والدقائق	انتثار	فرق في التركيز	غشاء غير متناظر نصف قطر الثقب (1-0.1) ميكرون	ضغط عكسي
فصل الأملاح والدقائق	انتثار	فرق بالتركيز	غشاء غير متناظر	دياليز
إزالة ملوحة مياه البحار	حجم و شحنة الجزيئات المكهربة	فرق بالكومون الكهربائي	غشاء مطعم بالايونات المتبدلة (موجبة-سالبة)	الكترودياليز
فصل مزيج غازي	ذوبانية وانتثار	ضغط هيدرو ستاتيكي و فرق بالتركيز	غشاء متجانس	فصل الغازات

ميكانيكية تشكل الأغشية الاصطناعية البوليميرية غير المتناظرة [6-7]:

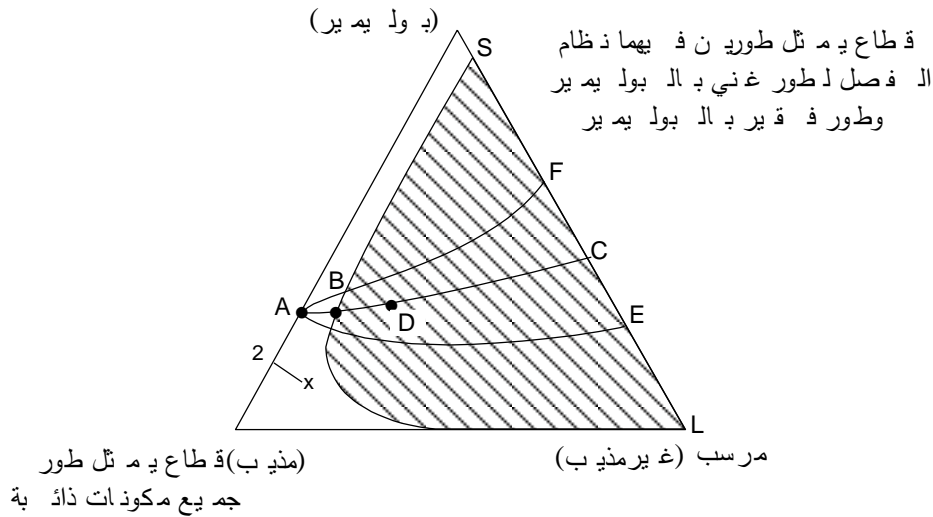
يتطلب الحصول على غشاء اصطناعي بوليميري ذات مواصفات جيدة، ومقاومة ميكانيكية عالية، معرفة

الأطوار الأساسية التي يتشكل منها النظام الثلاثي:

- الطور الصلب: الغني بالبوليمير والذي يتشكل بعد عملية الترسيب للغشاء، ويعطي القشرة أو الجلد (المصفاة).
- الطور السائل: الفقير بالبوليمير الذي يتشكل بعد عملية الترسيب، ويعمل كداعم لطبقة القشرة (الأولى).

تفسر مختلف الظواهر المرافقة بالاعتماد على العلاقة الترموديناميكية الحركية، وظاهرة انفصال الطور في النظام

الثلاثي بوليمير/ مذيب / مرسب، كما هو موضح في الشكل (1)، وتمثل كل قمة في هذا المثلث تركيباً معيناً، كما تمثل كل نقطة فيه المزيج الثلاثي. ونلاحظ في هذا التمثيل حالتين:



الشكل (1): مخطط يبين محتوى تشكل الغشاء الاصطناعي البوليميري

(مثلث الكولوديون الممثل لنظام ثلاثي متماثل - مذيب - غير مذيب).

A - تركيب المحلول البدائي، B - نقطة الترسيب، C - التركيب النهائي للغشاء، D -

نقطة بداية التصلب، E - التصلب في النقطة، F - بداية الترسيب، S - طور غني بالبوليمير، L - طور فقير بالبوليمير.

• طور تكون فيه جميع المكونات ذوابة.

• طورين أحدهما صلب غني بالبوليمير والأخر سائل فقير بالبوليمير.

تمثل النقطة A في مثلث التشكل خلال تشكل الغشاء المركب الأولي للمحلول الذي يعطي النقطة C بعد تبخر قسم من المحلول، وهو المركب بعد تبخر قسم من المذيب بعد فترة زمنية حتى نصل إلى النقطة C، حيث نلاحظ ظهور طورين متوازنين:

أ- طور صلب غني بالبوليمير يشكل البنية النهائية للغشاء الاصطناعي الذي يمثل بالنقطة S.

ب- طور سائل فقير بالبوليمير يعطي الفجوات اللازمة التي ستمتلئ بالمرسب يمثل تركيبها من خلال النقطة L. علماً أن تركيب النقطة C على المحور SL هو الذي يحدد الثقوب الإجمالية للغشاء، وأن عملية الترسيب خلال الخط AC تمثل مرور المكون A إلى الحالة C من خلال التبادل المتماثل بين المذيب والمرسب، و تتطابق النقطة B مع بداية عملية ترسيب البوليمير عندما يكون المذيب قد استبدل بالمرسب بشكل متماثل، وعندها تتزايد لزوجة الطور الغني بالبوليمير حتى نصل إلى النقطة D حالة المرحلة الصلبة. وهكذا تكون بنية الغشاء قد حددت تماماً من حيث توزع الثقوب، أما عددها الكلي فيرتبط بشكل مباشر بسرعة ترسيب البوليمير، وانتشار المذيب. يتم الحصول على المنحني AF من المعادلة التي تمثل الحالة العكسية لسرعة تشكل الغشاء التي يمكن مراقبتها من خلال إضافة بعض المواد مثل الفورم الدهيد - الفورم اميد - كلوريد الزنك - كلوريد المغنيزيوم وغيرها.

لقد أظهرت الدراسات أنه لا يمكن للطور المشكل للغشاء في الشكل السابق أن يعطي أية معلومات عن حجم الثقب، ولا عن بنية الغشاء الاصطناعي البوليميري غير المتناظر، لذلك فسرت عملية ترسيب البوليمير بعودة مشابهة لعملية التبلور من محلول مشبع - فوق مشبع وهنا يمكن وضع علاقة بين درجة فوق الإشباع، ونمو البلورات، فكلما كانت درجة فوق الإشباع مرتفعة كانت حجوم البلورات الناتجة صغيرة، وسرعة الترسيب كبيرة. تتم دراسة وتحديد مواصفات الأغشية الاصطناعية البوليميرية غير المتناظرة من خلال عدد من الثوابت التي بواسطتها نحصل على بعض الخصائص، مثل: الثخانة، وحجم الانتفاخ، والشكل الخارجي، وتوزيع الثقوب، والنفوذية، والانتقائية [8-9]. تعرف النفوذية أنها السرعة التي يجتاز فيها سائل ما سطحاً مقداره متر مربع من الغشاء الاصطناعي البوليميري تحت ضغط محدد، ودرجة حرارة معينة، ويعبر عنها بشكل عام بوحدة (ليتر/ يوم)، و تعطى بالعلاقة الآتية: لها:

$$L_{pn}^0 = \frac{Bp}{e}$$

حيث:  $L_{pn}^0$  = معامل النفوذية.

$Bp$  = ثابت مرتبط بالثقوب السطحية.

$e$  = ثخانة الغشاء (القشرة أو الفلتر).

تعرف النفوذية النوعية أنها إمكانية الاحتفاظ أو السماح بمرور الجزيئات الضخمة من خلال الغشاء الاصطناعي البوليميري وذلك تبعاً لحجومها التي ترتبط بدورها بالكتلة الجزيئية ونصف القطر الفراغي للجزيء، تحدد قيمة النفوذية النوعية من خلال عملية الفلترة عالية الدقة لمحاليل عيارية لجزيئات ضخمة معلومة الكتلة الجزيئية مثل البروتينات والدكستران وغيرها، ويعبر عنها رياضياً بالعلاقة الآتية:

$$\% R = \left( C_0 - \frac{C_p}{C_0} \right) \times 100$$

حيث:  $R$  = الانتقائية.

$$C_0 = \text{التركيز الأولي للمحلول قبل اجتيازه الغشاء.}$$

$$C_p = \text{التركيز النهائي للمحلول بعد اجتيازه الغشاء.}$$

يبين الجدول (2) قيم معامل النفوذ للماء خلال بعض أنواع الأغشية الاصطناعية البوليميرية.

الجدول (2)

النفوذية (ليتر/ يوم)	معامل النفوذية	الغشاء الاصطناعي البوليميري
2000	1.6	IRIS 3022
2000	3	UM 10
8000	10	IRIS 3038

## الطرائق والأجهزة المستخدمة:

أجريت هذه التجارب باستخدام وحدة فلتر مكونة من وحدة دائرية مثبت عليها الغشاء البوليميري غير المتناظر بسطح مقطع  $1 \text{ cm}^2$ ، وتحت ضغط متغير باستخدام اسطوانة غاز النتروجين.

## مناقشة النتائج العملية:

(1) دراسة انسياب الماء المقطر بدلالة حجم السائل المفلتر:

يمثل الشكل (2) انسياب (جريان) الماء المقطر بدلالة حجم السائل الناتج المفلتر عند ضغطين مختلفين، وتفسر هذه الظاهرة بالاعتماد على الفرضيتين الآتيتين:

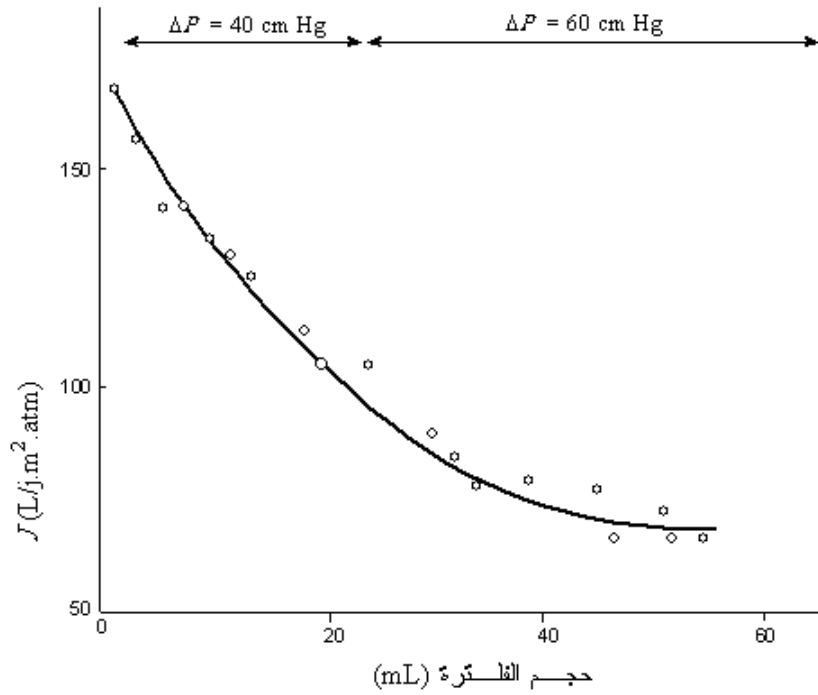
أ- انسداد بعض الثقوب في الغشاء بسبب الجزيئات المنحلة بالماء.

ب- خضوع الغشاء لعملية ارتصاص نتيجة زيادة الضغط الهيدروستاتيكي المطبق عليه والذي يؤدي إلى تناقص ملحوظ في المسامية الذي يعطي بدوره جريان بطيء للماء.

حيث يمثل PVP بولي فينيل بوليوريدون (متقرب الغشاء) و DBP دي بوتيل فتالات (مرسب)، و THF رباعي هيدروفيوران (مذيب)، و PI بولي إيزوبرين المحلَّق جزئياً (بوليمير مشكل للغشاء) زمن التبخر: 9 sec، في حمام إيتانول/ماء بنسبة 1 / 4 حجماً في الدرجة  $20^\circ \text{C}$ .

(2) دراسة انسياب الماء بدلالة الضغط:

حددنا تدفق الماء في شروط التجربة، حيث كانت درجة الحرارة  $20^\circ \text{C}$  وتحت ضغوط مختلفة، وتوصلنا إلى تناسب طردي بين التدفق والضغط، ونلاحظ من الخط البياني بالشكل (3) العلاقة التناسبية الرياضية بين الجريان والضغط.



الشكل (2): مخطط تغير النفوذية بدلالة حجم السائل الناتج عن الفلتر للماء المقطر تحت ضغطين مختلفين ويمثل محور العينات كمية النفوذية (باليوم بدلالة الضغط).

تركيب الكولوديون: P.I / T.H.F / D.B.P / P.V.P  
 (% وزنا): 14 81.5 3 1.5

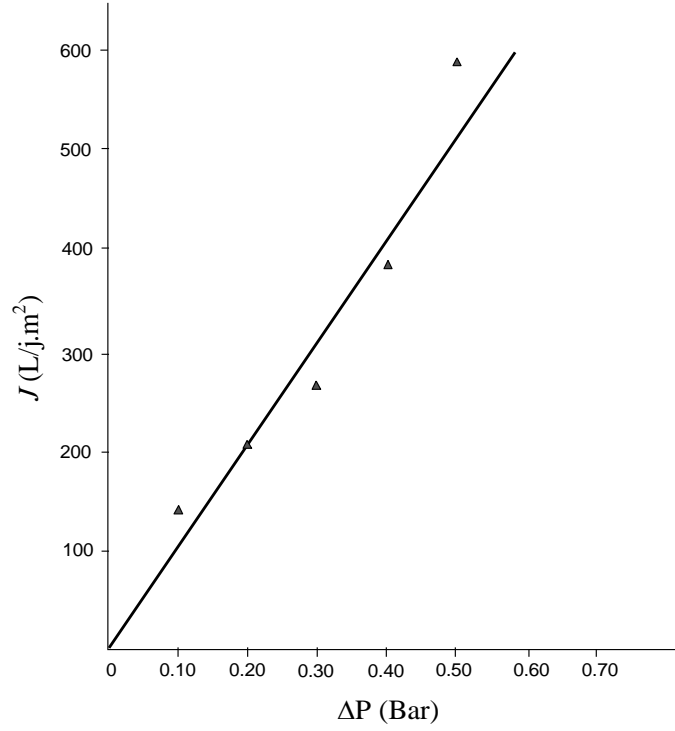
### 3) دراسة انسياب الكحول الايثيلي المطلق:

#### أ- انسياب الكحول بدلالة حجم السائل الفلتر:

أعيدت التجربة السابقة باستخدام الكحول الايثيلي المطلق بدلاً من الماء المقطر وتوصلنا إلى النتائج المبينة في الشكل (4)، والذي يوضح التناقص في عملية الجريان ثم الوصول إلى حالة الاستقرار والثبات بشكل أسرع مقارنة مع الماء المقطر، وفسرت هذه الظاهرة بخضوع الغشاء للارتصاص نتيجة الضغط المائي الساكن المطبق على سطح الغشاء، ونعني بذلك الضغط الناشئ عن تدفق الايتانول مع تشكل روابط هيدروجينية مثل الماء، ولكن مع اختلاف طفيف في القطبية. ويلاحظ أيضاً أن الانخفاض في تأثير الضغط يؤدي إلى ارتفاع في الجريان.

#### ب- انسياب الكحول بدلالة الضغط:

حصلنا من خلال هذه التجربة، كما هو موضح في الشكل (5)، على معلومات تعبر عن وجود تناسب قائم بين الجريان والضغط مقارنة باستعمال الماء. كما هو موضح في الشكل (5) نلاحظ أن القيم المهمة لنفوذية الكحول تعود إلى المسامية العالية الموجودة في الغشاء البوليميري المستخدم.

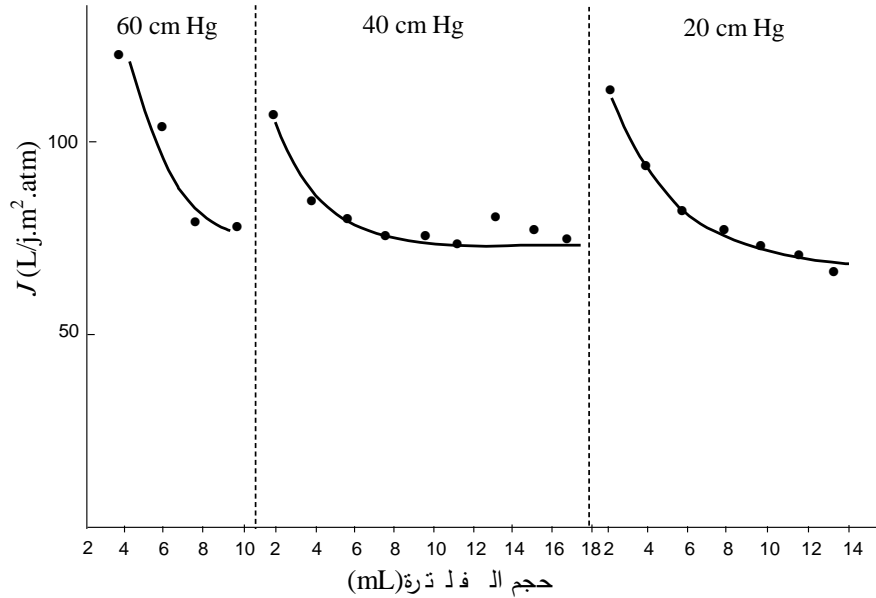


الشكل (3): مخطط تغير النفوذية للماء المقطر بدلالة الضغط.

الشروط: P.I / T.H.F / D.B.P / P.V.P

(% وزنا): 14 81.5 3 1.5

زمن التبخر: 9 sec، في حمام إيتانول/ماء بنسبة 1 / 4 حجما في الدرجة 20 °C.



الشكل (4): مخطط تغير النفوذية بدلالة حجم السائل المفلتر بالنسبة للإيتانول.

الشروط: P.I / T.H.F / D.B.P / P.V.P

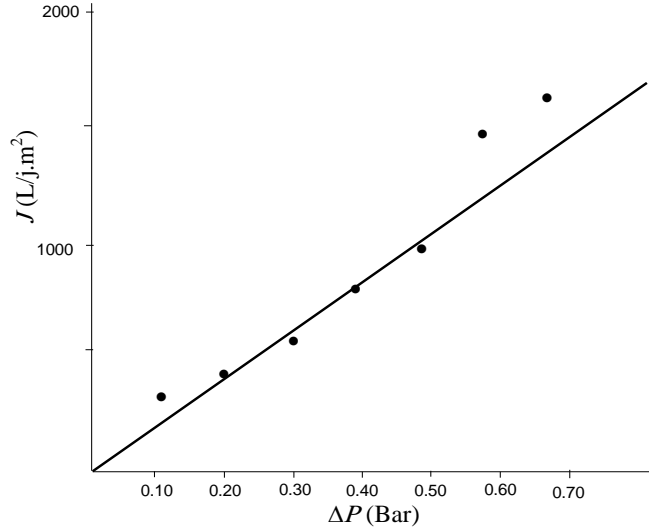
(% وزنا): 14 81.5 3 1.5

زمن التبخر: 9 sec، ضمن حمام إيتانول/ماء بنسبة 1/4 حجما.



#### 4) دراسة الانتقائية R:

حددنا الانتقائية الغشاء الاصطناعي البوليميري (البولي إيزو برين المحلق جزئياً) بدلالة الأوزان الجزيئية المختلفة لمحاليل عيارية، وباستخدام علاقة النفوذية المشار إليها سابقاً يشير الشكل (6) إلى تغير النفوذية بدلالة الأوزان الجزيئية المختلفة لمحاليل البولي اثيلين غليكول عند الدرجة 20 مئوية. ونلاحظ من الشكل السابق تزايد قيمة الانتقائية مع ارتفاع الوزن الجزيئي للبولي اثيلين غليكول.

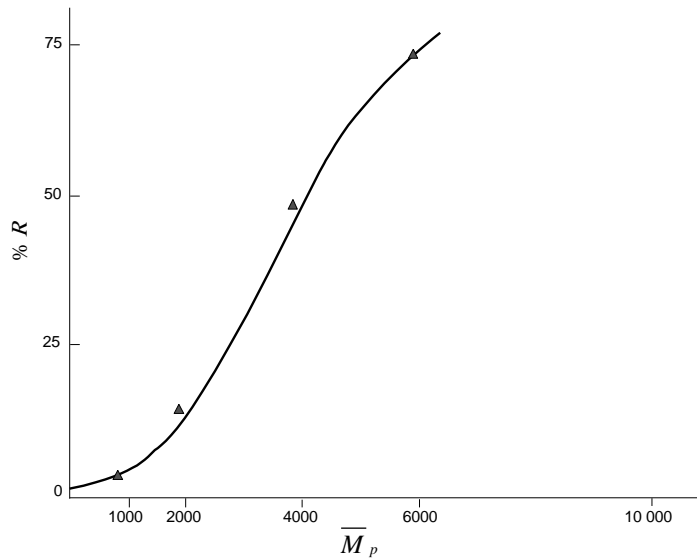


الشكل (5): مخطط تغير النفوذية للحلول المطلق بدلالة الضغط.

الشروط: P.I / T.H.F / D.B.P / P.V.P

(% وزنا): 14 81.5 3 1.5

زمن التبخر: 9 sec، ضمن حمام ايتانول/ماء بنسبة 1/4 حجما



الشكل (6): مخطط تغير الانتقائية (%R) بدلالة الأوزان الجزيئية المختلفة لمادة البولي اثيلين غليكول ضمن محلول مميّه بالدرجة 20 °C.

الشروط: P.I / T.H.F / D.B.P / P.V.P

(% وزنا): 14 81.5 3 1.5

زمن التبخر: 9 sec، الضغط: P = 20 cm.Hg، وزنا C = 1.5%

حيث PVP هو بولي فينيل بوليوريدون (منقَّب الغشاء) و DBP هو دي بوتيل فتالات (مرسب) THF هو رباعي هيدروفيوران ( مذيب ) PI هو بولي إيزوبرين الحلقي (بوليمير مشكل للغشاء).

## الاستنتاجات:

- يلاحظ مما تقدم أنه من الضروري مراعاة عدد من الثوابت، والعوامل التي يجب دراستها وتحديدها بدقة حتى لا يحدث هناك تشوه في الغشاء الناتج في أثناء عملية التصنيع، والتخلص من العيوب التي تعيق عمله، من أهمها :
  - لزوجة المحلول التي تتغير مع تغير نسبة البوليمير في نظام الكولوديون وكانت أفضل نسبة للبوليمير حصلنا عليها هي 14 % وزنا التي تؤدي لتشكيل الغشاء عالي الجودة.
  - سرعة انتشار المذيب خارج الطبقة الرقيقة (الفلم) والتي ترتبط بشكل رئيس بدخول المرسب إلى الوسط أثناء عملية تخثر الغشاء في حوض التغطيس
  - تشكل الغشاء الذي يتعلق بشكل رئيس بالتوازن الثلاثي لمكونات الكولوديون، وتجنب عملية انفصال الطور، وقد توصلنا إلى نتائج مميزة، وذلك باستخدام نسبة البوليمير 14%، ونسبة المذيب 81.5%، ونسبة المرسب 3%، حيث كان المذيب رباعي هيدروفيوران، ويؤدي دي بوتيل فتالات دور المرسب فقط.

## المراجع:

1. STRAHMANN H., SCHEIBLE P. and BACKER R. W., "Asymmetric Membranes" J. Appl. Polym. Sci. 1991. 15,811,
2. WIJMANS J. G., BAAOK J. P. B. and SMOLDERS C. A.; "Bioartificial Membranes" Jour. of Memb. Sci. 1996, 263.
3. HARTTA Y., ICHIKANA M. and HARADA K., "Bio-organ Polymers", Polym. Eng. and Sci., 2001, 17,372.
4. ORSETTI A., M.PUESH A., ZOUARI N., GUY C., PASSBOIS F.; *Journees de diabet. del` hotel dieu* (Paris)EDS. flammariion , 2003,66.
5. AGNIHOTRI R. FALCON K., D. L., "Bio-organ Polymers", J. Polym. Sci. PARTA1, 2002, 10, 1839.
6. SOCIETE FRANCAISE DE FILTRATION CONGRES FILTRAT, PARIS. EDIT. IDEXPO, PARIS, 2000.
7. AUDINOS R., Innov. Tech. Biol. Med. 6, (5), 2001, 622,.
8. HARIS F. L., HUMPHEREYS G. B. and SPIEGLER K. S.; "Membrane separation process" Eds. P. MEARES Elsevier. 2004.
9. DOTOWY O. and SOURIRAJAN S.;"Synthesis of Asymmetric Membranes", Appl. Polym. Sci. 1999, 19, 1449.