

Improved antifouling properties of Polyether sulfone membrane by Pluronic F-127 additive for hemodialysis application

Mehdi Mansour Sharifloo¹, Azadeh Ghaee^{*1}, Behrouz Sadatnia², Zahra Mansourpour³

1- Department of Life Science Engineering, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, Tehran

2- Department of Biomaterials, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran

3- School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran

Abstract

Hemodialysis is a process of purifying the blood of a person whose kidneys are not working normally. Polyethersulfone membrane has the most application in blood purification because of its unique features, but its hydrophobic nature results in poor biocompatibility. When PES-based membranes are contacted with blood, proteins tend to adsorb onto the polymer surface, and this protein layer causes any adverse effects such as the coagulation of blood cells and platelet adhesion. The biocompatibility of pristine PES membrane can be improved by different modification methods. The aim of this research is to improve polyethersulfone (PES) membrane hydrophilicity and antifouling properties by adding pluronic F-127, poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (PEO-PPO-PEO) block copolymer, to the dope solution. In this regard, PPO hydrophobic molecules are bound to PES chains due to hydrophobic-hydrophobic interactions, and membrane hydrophilicity would be improved because of hydrophilic PEO segments. To investigate the effect of adding pluronic F-127 on membrane performance, water contact angle, mechanical properties and filtration tests were carried out. Membranes morphology were characterized by SEM microscopy. Results showed that the addition of pluronic F-127 to the polymeric solution caused permeate flux increase up to 554 L/m²h due to membrane pore size growth and contact angle decrease. Moreover, addition of pluronic F-127 caused a decrease in the tensile strength of the PES/Pluronic F-127 membranes. PES/Pluronic F-127 membranes have improved fouling resistance compared to the pristine membrane.

Keywords

**Polyethersulfone
Pluronic F-127
Morphology
Hydrophilicity
Fouling**

*To whom correspondence should be addressed:

ghaee@ut.ac.ir

بهبود خاصیت ضد گرفتگی غشای پلی اترسولفون با افزودن پلورونیک اف-۱۲۷ در همودیالیز خون

مهدی منصور شریف‌لو^۱، آزاده غائی^{۲*}، بهروز سادات‌نیا^۳، زهرا منصورپور^۳

۱- بخش مهندسی پزشکی، گروه مهندسی علوم زیستی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران

۲- گروه پلیمرهای زیست‌سازگار، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۳- دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

چکیده

فرایند همودیالیز به منظور تصفیه خون بیمارانی که مبتلا به نارسایی کلیه هستند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. غشاهای همودیالیز معمولاً از پلی اترسولفون هستند که در کنار مزایای ویژه، آب‌گریزی آن سبب کاهش شدید زیست‌سازگاری غشای مورد استفاده می‌شود. در اثر تماس خون با غشاهای همودیالیز پلی اترسولفون، پروتئین‌های خون جذب سطح غشا شده و با تشکیل یک لایه پروتئینی سبب بروز مشکلاتی نظیر چسبندگی پلاکت‌ها و انعقاد سلول‌های خون می‌شود. امروزه با استفاده از روش‌های اصلاحی، آب‌دوستی و زیست‌سازگاری غشاهای پلی اترسولفونی را افزایش می‌دهند. در این تحقیق به منظور بهبود آب‌دوستی و جلوگیری از گرفتگی غشاهای پلی اترسولفون از کوپلیمر سه بلوکی دوگانه‌دوست پلورونیک اف-۱۲۷ به صورت پلی اتیلن اکسید-پلی پروپیلن اکسید-پلی اتیلن اکسید به عنوان افزودنی در ساخت غشا استفاده شده است. در این کوپلیمر جزء آب‌گریز پلی پروپیلن اکسید باعث چسبندگی پلورونیک به زمینه پلی اترسولفونی شده و جزء آب‌دوست پلی اتیلن اکسید سبب آب‌دوستی غشا می‌شوند. به منظور بررسی وجود یا عدم وجود پلورونیک اف-۱۲۷ در غشاهای ساخته شده، آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برای بررسی عملکرد غشاها به منظور دست‌یابی به بهترین درصد پلورونیک اف-۱۲۷، این غشاها تحت آزمون زاویه تماس با آب، استحکام مکانیکی و آزمایش‌های صافش قرار گرفتند. برای بررسی ریزساختار غشاها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. نتایج نشان دادند که با افزایش پلورونیک اف-۱۲۷ اندازه حفرات غشا افزایش و زاویه تماس کاهش یافته و در نتیجه شار عبوری غشا تا $554 \text{ L/m}^2\text{h}$ افزایش می‌یابد. خواص مکانیکی غشاها با افزودن پلورونیک اف-۱۲۷ به زمینه غشا با افت شدید مواجه می‌شود. نسبت بازبایی شار غشاهای پلی اترسولفون/پلورونیک اف-۱۲۷ نسبت به غشاهای پلی اترسولفون خالص تا ۱۲٪ افزایش داشته است.

مقدمه

جایگزینی فرایندهای جداسازی معمول با فرایندهای غشایی، امکان حفظ مقادیر عظیم انرژی را فراهم می کند. این امر نیازمند تولید غشاهایی با شار انتقال جرم بالا، بدون عیب و با عمر طولانی است. در بین مواد گوناگون که در ساخت غشاهای پلیمری به کار می روند، برخی پلیمرهای سنتزی خصوصیات و عملکرد جداسازی مناسبی داشته و به طور گسترده‌ای در این حوزه مورد استفاده قرار می گیرند. یکی از متداول ترین پلیمرها برای ساخت غشاهای پلی اترسولفون است. ارزان بودن، در دسترس بودن، مقاومت شیمیایی، پایداری حرارتی خوب و خواص مکانیکی مناسب این پلیمر، از مهم ترین دلایل انتخاب آن است. استفاده از غشاهای پلی اترسولفون معایبی نیز دارد که مهم ترین آن، آبگریزی این پلیمر به ویژه در کاربردهای تصفیه آب و کاربردهای پزشکی است که منجر به پدیده گرفتگی (fouling) حفرات غشا می شود. گرفتگی غشا به تجمع مواد روی سطح غشا یا داخل حفرات غشا گفته می شود که در نتیجه آن، عملکرد غشا تضعیف می شود. برهم کنش بین سطح غشا و اجزای محلول، نقشی اساسی در میزان گرفتگی دارد. غشاهای آب دوست به شدت آب را جذب کرده و با تشکیل لایه حمایتی پایدار که به وسیله مولکول های آب تشکیل می شود، جلوی رسیدن رسوبات به سطح غشا را می گیرند [۱]. برای نمونه در فراصافش مایعات حاوی پروتئین، گرفتگی به سبب جذب پروتئین و تجمع در فصل مشترک غشا و محلول رخ می دهد. اهمیت آب دوستی برای جلوگیری از جذب پروتئین به اثبات رسیده است. در واقع سطح آب دوست، آب زیادی را جذب می کند و باعث کاهش جذب پروتئین می شود [۲]. لذا محققان و با صنعت گران برای بهبود عملکرد آب دوستی غشاهای با هدف اصلاح سطح آن ها، تلاش کرده اند.

به طور کلی، روش های مورد استفاده به منظور اصلاح سطح غشا به دو دسته روش های فیزیکی و شیمیایی تقسیم می شوند که هر کدام مزایا و معایبی دارند. از جمله روش های فیزیکی می توان به مخلوط کردن

(blending) و پوشش دهی (coating) اشاره کرد. روش های شیمیایی نیز عبارتند از پیوندزنی پلیمرهای دارای عوامل فعال و گروه های عاملی. در روش مخلوط کردن، معمولاً ماده مورد نظر به ترکیب اولیه غشا افزوده می شود و با کنترل فرایند ساخت، این ماده به سطح آمده و موجب افزایش آب دوستی سطح غشای آب گریز می شود. مخلوط کردن ترکیبات آب دوست با غشا یکی از ساده ترین و ارزان ترین روش های بهبود آب دوستی غشا است. ذرات معدنی زیادی همچون نانوذرات نقره [۳]، نانولوله های کربنی [۴]، اکسید تیتانیوم [۵] و هیدروکسید منیزیم [۶] به منظور افزایش تراوایی و آب دوستی غشاهای مورد بررسی قرار گرفته اند. اما عمده ترین مشکل این ذرات، مسائل مربوط به سمیت آن ها و همچنین تحت تأثیر قرار گرفتن خواص مکانیکی غشاهای است. ترکیبات آلی زیادی نیز به منظور بهبود آب دوستی سطح غشا به ساختار آن ها افزوده شده اند. مخلوط کردن پلیمرهای آب دوستی همچون پلی وینیل پیرولیدن (Polyvinylpyrro-) (PVP) (lidone) [۷]، پلی اتیلن گلیکول [۸] و پلی اکریلیک اسید-کو-وینیل پیرولیدن (Poly(acrylic acid-co-vinyl pyr-) (rolidone) (PAA-co-PVP) [۹] با پلیمرهای سازنده غشا یکی از روش های مرسوم در جهت افزایش آب دوستی غشا است. افزودن پلی وینیل پیرولیدن به غشا نه تنها می تواند باعث افزایش آب دوستی سطح غشا شده و میزان جذب پروتئین را بر روی سطح کاهش دهد، بلکه به عنوان عامل ایجاد حفرات در غشا نیز به کار می رود. اصلاح سطح غشای پلی اترسولفون با استفاده از افزودن کوپلیمری سه بلوکی از متوکسی پلی اتیلن گلیکول-پلی یورتان- متوکسی پلی اتیلن گلیکول (Methoxyl Poly (ethylene glycol)-Polyurethane- Methoxyl Poly (mPEG-PU-mPEG) (ethylene glycol)) توسط هوآنگ (Huang) و همکارانش در سال ۲۰۱۱ بررسی شد. پس از مخلوط کردن کوپلیمر، آب دوستی و مقاومت در برابر گرفتگی پروتئین ها افزایش یافت [۱۰]. در سال ۲۰۱۱ ران (ran) و همکارانش، کوپلیمر سه بلوکی از پلی وینیل پیرولیدون- پلی متیل متاکریلات- پلی وینیل پیرولیدون را به صورت مستقیم با پلی اترسولفون مخلوط کردند

وجود پلورونیک اف-۱۲۷ در غشاهای ساخته شده آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برای بررسی عملکرد غشاها به منظور دست‌یابی به بهترین درصد پلورونیک اف-۱۲۷، این غشاها تحت آزمون زاویه تماس، استحکام مکانیکی و آزمایش‌های صافش قرار گرفتند. برای بررسی ریزساختار غشاها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است.

مواد و روش‌ها مواد مورد استفاده

پلی‌اترسولفون و پلورونیک اف-۱۲۷ به ترتیب از شرکت BASF آلمان و سیگما خریداری شدند. حلال مورد استفاده برای تهیه همه غشاها، ان-متیل-۲-پیرولیدون (N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)) خریداری شده از شرکت مرک آلمان بود. غیرحلال مورد استفاده در حمام انعقاد غشا نیز آب یون‌زدوده آزمایشگاهی بود.

روش ساخت غشاهای پلی‌اترسولفون/پلورونیک اف-۱۲۷

محلول‌های مورد استفاده برای ساخت هر کدام از غشاها، در جدول ۱ آورده شده است. در ادامه مقاله برای رعایت اختصار، هر غشا با مشخصه خاصی مورد اشاره قرار می‌گیرد. این مشخصه از حرف لاتین M که از ابتدای کلمه انگلیسی غشا گرفته شده است و شماره متناظر با شماره محلول تهیه غشا، تشکیل شده است. برای تهیه هر کدام از غشاها ابتدا محلول آن غشا با ترکیب شیمیایی مورد نظر ساخته شد و با استفاده از هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه در مدت زمان ۸ ساعت، محلول کاملاً یکنواختی تهیه شد. برای به دست آوردن غشای کاملاً صاف، یکنواخت و بدون عیب، محلول ساخته شده ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگه‌داری شد تا تمام حباب‌های آن خارج شده، محلول کاملاً یکنواخت شود. سپس این محلول بر روی شیشه کاملاً صاف و بدون کوچک‌ترین خراش که بر روی میز کار صاف و بدون شیب قرار گرفته بود ریخته شد. بلافاصله بعد از ریختن محلول بر روی سطح شیشه،

و غشاهای الیاف توخالی و تخت را ساختند. بلوک پلی‌وینیل پیرولیدون، حالت دندان‌دندان را روی سطح غشاها ایجاد کرد. در حالی که بلوک پلی‌متیل متاکریلات با درشت‌مولکول‌های پلی‌اترسولفون آمیخته شده و سبب تثبیت آب‌دوستی غشاها شد. پس از افزودن کوپلیمر سه‌بلوکی از پیش تهیه شده، غشاهای اصلاح شده، جذب پروتئین کمتری از خود نشان دادند [۱۱]. سلیمی و همکارانش [۱۲] در سال ۲۰۱۶ توانستند با افزودن مقدار اندکی از پلی‌اتراترکتون سولفون‌ه‌سولفون به ساختار غشای پلی‌اترسولفونی، تراوش پذیری غشا را افزایش دهند. افزودن این پلیمر به محلول پلیمری سازنده غشا موجب می‌شود تا گروه‌های سولفونات در ساختار پلی‌اتراترکتون سولفون‌ه‌سولفون در حین فرایند تبادل فاز در ساخت غشا به سطح غشا آمده و حال آنکه زنجیره پلی‌اتراترکتونی در میان زنجیره‌های پلی‌اترسولفون به دام انداخته می‌شود که اصطلاحاً به آن قفل‌شدگی مکانیکی می‌گویند. حضور گروه‌های سولفونات در سطح پلیمر موجب افزایش آب‌دوستی سطح غشا می‌شود. همچنین وانگ (Wang) و همکاران تأثیر مخلوط کردن غشاهای پلی‌اترسولفون با مجموعه‌ای از پولاکسومرها (polaxomer) با طول زنجیره‌های متفاوت (F127، F68، P123، L44 و F108) را بر ریزساختار و عملکرد غشاها ارزیابی کرده و مشاهده کرده‌اند که گرفتگی غشاها با افزایش طول زنجیره پلی‌اتیلن‌اکسید کاهش می‌یابد [۱۳].

در این تحقیق به منظور بهبود آب‌دوستی و جلوگیری از گرفتگی غشاهای پلی‌اترسولفون از کوپلیمر سه‌بلوکی دوگانه‌دوست پلورونیک اف-۱۲۷ (Pluronic F-127)، به صورت پلی‌اتیلن‌اکسید-پلی‌پروپیلن‌اکسید-پلی‌اتیلن‌اکسید، به عنوان افزودنی در ساخت غشا استفاده شده است و تأثیر افزودن آن بر خواص فیزیکی، مکانیکی و جداسازی غشاها که کمتر مورد توجه دیگر تحقیقات قرار داشته، مورد بررسی قرار گرفت. در این کوپلیمر جزء آب‌گریز پلی‌پروپیلن‌اکسید باعث چسبندگی پلورونیک به زمینه پلی‌اترسولفونی شده و جزء آب‌دوست پلی‌اتیلن‌اکسید سبب آب‌دوستی غشا می‌شود [۱۴]. به منظور بررسی وجود یا عدم

جدول ۱- فرمول بندی غشاهای مرکب متشکل از زمینه پلی اترسولفون و پلورونیک اف-۱۲۷

| ترکیب شیمیایی محلول ساخت غشا | | | W _{F127} /W _{PES} (%) | مشخصه غشا |
|------------------------------|-------------------|---------|---|-----------|
| PES (g) | Pluronic F127 (g) | NMP (g) | | |
| ۴/۵ | - | ۲۵/۵۰ | ۰ | M1 |
| ۴/۵ | ۰/۴۵ | ۲۵/۰۵ | ۱۰ | M2 |
| ۴/۵ | ۰/۹۰ | ۲۴/۶۰ | ۲۰ | M3 |
| ۴/۵ | ۱/۳۵ | ۲۴/۱۵ | ۳۰ | M4 |

تا ریزساختار سطح مقطع آن‌ها بدون کشیدگی یا تخریب و با کیفیت مناسبی قابل ارزیابی باشد. همچنین با توجه به اساس کار میکروسکوپ‌های الکترونی لازم است قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها توسط طلا پوشش داده شوند.

آزمون زاویه تماس

در این تحقیق برای بررسی آب دوستی/آب گریزی غشاها با استفاده از آزمون زاویه تماس آب از دستگاه Kruss مدل G10 ساخت آلمان استفاده شد. روش کار به این صورت بود که ابتدا سه نمونه از هر غشا بریده شد و در دمای محیط به طور کامل خشک شد. سپس، نمونه‌ها به صورت جداگانه و کاملاً تخت بر روی لام آزمایشگاهی به گونه‌ای قرار گرفتند که سمت فوقانی غشا در معرض آزمون باشد. بر اساس سازوکار دستگاه و به صورت مکانیکی، قطره‌ای آب بر روی غشا انداخته شد و بلافاصله از تصویری که توسط دوربین متصل به دستگاه روی صفحه نمایش تشکیل می‌شد عکسبرداری می‌شد. داده‌های گزارش شده میانگین سه آزمون برای هر غشا هستند.

آزمون استحکام مکانیکی

خواص مکانیکی غشاها از جمله مواردی است که باید مورد بررسی قرار گیرد. غشای مناسب باید انعطاف‌پذیری و استحکام کششی مناسبی داشته باشد تا در اثر شار عبوری، کارایی خود را از دست ندهد. استحکام مکانیکی غشاها با استفاده از دستگاه Zwick/Roell مدل Z050 ساخت آلمان بررسی شد. غشاها

فیلم‌کشی که روی ضخامت ۲۰۰ میکرون تنظیم شده بود از قسمت بالایی شیشه به آرامی و با سرعت ثابت به سمت پایینی شیشه حرکت داده شد تا لایه نازکی از محلول پلیمری روی آن تشکیل شود. در ادامه، شیشه درون ظرف حاوی آب یون زدوده (حمام انعقاد) که از قبل آماده شده بود قرار گرفت. با جابجایی حلال و غیرحلال غشای پایه پلی اترسولفونی پس از مدت زمان اندکی تشکیل و از سطح شیشه جدا و در حمام انعقاد شناور شد. در ادامه آب حمام را عوض کرده و تا زمان انجام تست‌های مربوطه غشا در داخل آن و در دمای محیط قرار گرفت. با گذشت زمان حلال‌های باقی‌مانده در ساختار غشا کاملاً خارج شدند.

آزمون‌های انجام شده بر روی غشاهای پلیمری

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR)

به منظور بررسی وجود پلورونیک اف-۱۲۷ در ساختار غشا از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری استفاده شد. این آزمون توسط طیف‌سنج پریکن‌المر (perkinelmer) ساخت آمریکا انجام شد. گستره طیف مورد استفاده از ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ بود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (MES)

برای مشاهده دقیق ریزساختار غشاها از میکروسکوپ الکترونی Bruker با بزرگ‌نمایی بالا مدل ایکس‌فلش ساخت آمریکا استفاده شد. قبل از بررسی سطح مقطع نمونه‌ها توسط میکروسکوپ لازم است غشاها در داخل نیتروژن مایع منجمد شده و سپس شکسته شوند

انجام شد.

هر کدام از غشاها ابتدا تحت فشار ۳ بار و به مدت ۳۰ دقیقه فشرده شدند. این کار برای اطمینان از سالم بودن و عدم وجود سوراخ یا هر نوع عیب دیگری در سطح غشا انجام شد. سپس فشار به مقدار عملیاتی ۲ بار کاهش پیدا کرده و به مدت ۱ ساعت تحت این فشار قرار گرفت. تمام آزمایش‌های فراصافش در فشار ۲ بار انجام شد. شار آب عبوری J_{w1} بر حسب $(L/m^2 h)$ از رابطه ۴ محاسبه شده است:

$$J_{w1} = \frac{V}{A t} \quad (۴)$$

که در این رابطه V حجم آب عبور کرده بر حسب لیتر، A سطح مقطع غشا بر حسب متر مربع و t مدت زمان عبور آب بر حسب ساعت است. بعد از این مرحله، سل و مخزن حاوی محلول به طور کامل تخلیه شدند و بلافاصله با محلول پروتئین با غلظت ۰/۵ میلی گرم آلومین سرم گاوی در هر میلی لیتر (۵۰۰ ppm) پر شدند. شار برای محلول پروتئین J_p نام گذاری شد و بر حسب $(L/m^2 h)$ اندازه گیری شد. بعد از صافش محلول پروتئین، غشاها به مدت ۲۰ دقیقه با آب مقطر شست و شو داده شدند. همچنین سامانه فراصافش نیز به طور کامل و در چند نوبت توسط آب مقطر شست و شو داده شد تا به طور کامل از محلول پروتئین پاک شود. در مرحله بعد مجدداً مشابه مرحله اول شار آب عبوری از غشاها J_{w2} بر حسب $(L/m^2 h)$ اندازه گیری شد.

ب- بررسی میزان پس زنی

با عبور دادن محلول حاوی آلومین سرم گاوی از غشا میزان پس زنی هر غشا با استفاده از رابطه (۵) اندازه گیری شد:

$$\text{میزان پس زنی (\%)} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (۵)$$

که در این رابطه C_p و C_f (بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر) به ترتیب غلظت‌های پروتئین آلومین سرم گاوی در محلول تغذیه و محلول عبور کرده از غشا بودند. برای تعیین دو عامل C_p و C_f به ترتیب زیر عمل شد:

با نرخ ثابت یک میلی متر در دقیقه تحت کرنش قرار گرفتند. مطابق با استاندارد D882 انجمن مواد و آزمون آمریکا، از هر غشا پنج نمونه با ابعاد $5 \text{ cm} \times 2/5 \text{ cm}$ برای اندازه گیری استحکام مکانیکی مورد آزمون قرار گرفت. استحکام کششی از تقسیم نیروی بیشینه وارد بر سطح محاسبه شد (رابطه ۱). میزان کرنش از رابطه ۲ و مدول یانگ غشا از تعیین شیب خط در مراحل اولیه نمودار تنش-کرنش به دست آمد (رابطه ۳) [۱۴].

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (۱)$$

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \times 100 \quad (۲)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (۳)$$

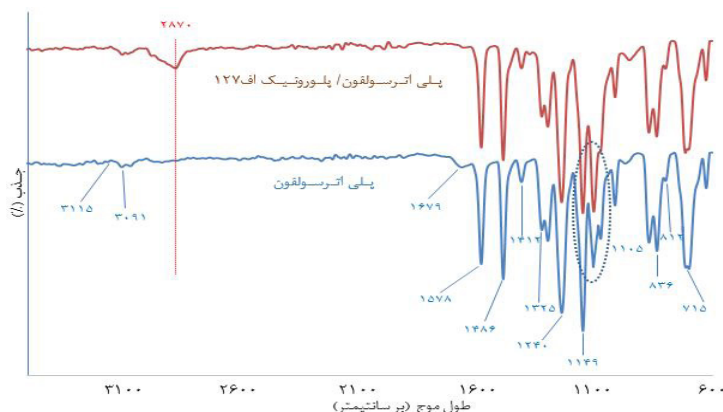
در این رابطه‌ها، F نیروی اعمال شده، A مساحت سطح مقطع اولیه، l_0 و l به ترتیب طول اولیه نمونه‌ها (فاصله دو فک) و طول نمونه در هنگام پاره شدن است.

آزمایش‌های صافش برای بررسی عملکرد غشا

در آزمایش‌های صافش برای بررسی عملکرد غشاها، آن‌ها در سه حوزه مورد آزمایش قرار گرفتند. این سه حوزه شار عبوری، بررسی میزان پس زنی و مقاومت در برابر گرفتگی هستند که در ادامه روش انجام هر کدام شرح داده خواهد شد.

الف- بررسی شار عبوری از غشا

به منظور بررسی و اندازه گیری شار عبوری از غشاهای مختلف ساخته شده، از سامانه صافش انتها بسته (dead-end) مجهز به هم‌زن استفاده شد. این سامانه به سیلندر گاز نیتروژن متصل است و مخزن حاوی محلول مورد نظر برای بررسی عملکرد عبور دهی/جداسازی غشاها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این سامانه از غشاهایی با سطح موثر $19/62$ سانتیمتر مربع استفاده شد. قسمت خوراک این سامانه تحت فشار گاز نیتروژن قرار داشت. تمام آزمایش‌های فراصافش در سرعت دوران ۴۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد



شکل ۱- تصویر طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه غشای زمینه پلی اترسولفون و غشای حاوی ۳۰٪ وزنی پلورونیک اف-۱۲۷

۳۰٪ وزنی پلورونیک اف-۱۲۷ را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به غشای پلی اترسولفون، اوج کششی حلقه بنزنی در 3091 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۱۶]. پیوندهای جذبی خمشی C-H حلقه بنزنی در 715 cm^{-1} ، 812 cm^{-1} و 836 cm^{-1} دیده می‌شوند. سه اوج که در 1412 cm^{-1} ، 1486 cm^{-1} و 1578 cm^{-1} واقع شده‌اند، مربوط به نوسان اسکلتی آروماتیک پیوند دوگانه C=C هستند [۱۶ و ۱۷]. پیوندهای جذبی در 1240 cm^{-1} و 1325 cm^{-1} به علت وجود پیوند کششی C-O-C ایجاد شده‌اند. همچنین اوج کششی پیوند S=O در 1149 cm^{-1} در ساختار پلی اترسولفون قابل مشاهده است و پیوند موجود در 1679 cm^{-1} نشانه کشش متقارن پیوند C-O مربوط به آنیون کربوکسیل است [۱۶، ۱۷]. پیوند جذبی واقع در 3115 cm^{-1} نیز کشش C-H آروماتیک‌ها را نشان می‌دهد [۱۷، ۱۸].

مطابق شکل، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه غشای مرکب پلی اترسولفون/پلورونیک اف-۱۲۷ و غشای پلی اترسولفونی خالص تا حد زیادی شبیه هم هستند و اوج‌های دو نمونه تقریباً بر هم منطبق هستند. اما، در 1105 cm^{-1} شاهد افزایش در شدت اوج جذب هستیم که نشان‌دهنده پیوند مشخصه کشش C-O-C مربوط به گروه اتر (ether group) بوده، مویید حضور پلورونیک اف-۱۲۷ است. این بدان معناست که اگر چه ممکن است قسمتی از پلورونیک اف-۱۲۷ در حین جابه‌جایی حلال و غیرحلال توسط غیرحلال شسته شده و از غشا

پس از پایان مرحله دوم صافش یعنی عبور دادن محلول حاوی پروتئین آلبومین سرم گاوی از غشا، با استفاده از دو ظرف کوچک از محلول خوراک حاوی این پروتئین و همچنین محلول عبور کرده از غشا و حاوی آلبومین سرم گاوی نمونه‌هایی جمع‌آوری شد. سپس غلظت پروتئین در این نمونه‌ها یعنی C_p و C_f با روشی مشابه با روش آقای ژانگ (Jhang) و همکارانش [۱۵] و با استفاده از دستگاه طیف‌سنج اشعه ماورای بنفش (UV-spectrophotometer) (Hach) مدل DR/4000U ساخت آمریکا در طول موج ۲۸۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

پ- بررسی عملکرد مقاومت در برابر گرفتگی غشاها در بررسی مقاومت در برابر جرم‌گرفتگی غشاها، عامل نسبت بازیابی شار (FRR) مورد استفاده قرار گرفت. داده‌های مورد نیاز این رابطه از سه مرحله صافش انجام شده در بخش آزمایش‌های صافش بررسی عملکرد غشا به دست آمد. برای محاسبه نسبت بازیابی شار از رابطه ۶ استفاده شد:

$$FRR = \left(\frac{Jw2}{Jw1} \right) \times 100\% \quad (6)$$

نتایج و بحث

ساختار شیمیایی

شکل ۱ تصویر طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه غشای پلی اترسولفون و غشای پلی اترسولفون حاوی

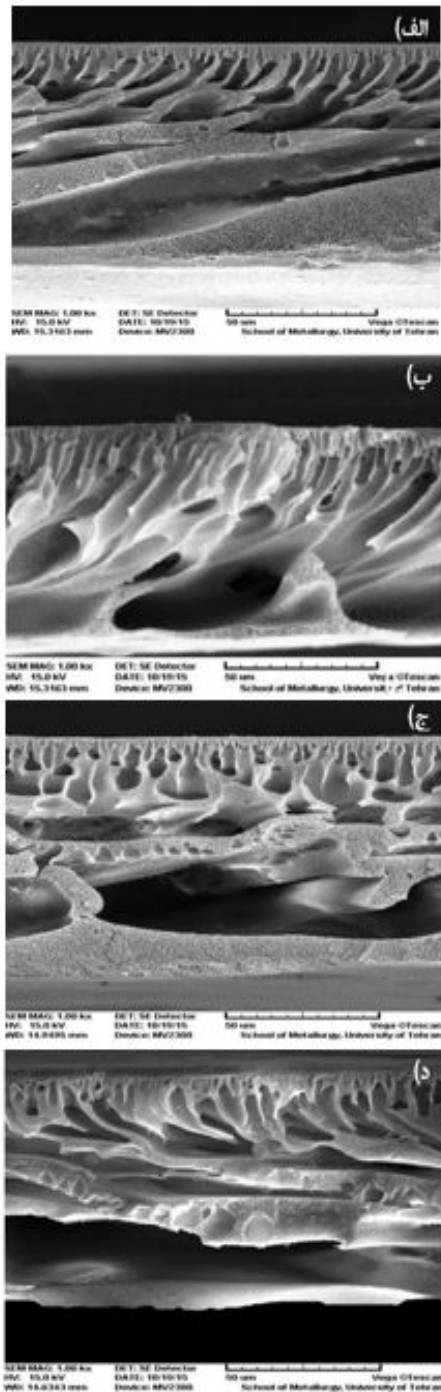
خارج شده باشد، ولی هنوز قسمتی از پلورونیک اف-۱۲۷ در زمینه غشا باقی مانده است. همچنین اوج جدیدی در 2870 cm^{-1} (مربوط به متیلن (Methylene)) در حضور پلورونیک اف-۱۲۷ ایجاد شده است [۱۹].

ریخت‌شناسی

تصاویر حاصل از بررسی غشاهای حاوی مقادیر مختلف پلورونیک اف-۱۲۷ که با میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آمده، در شکل ۲ نمایش داده شده است. بر اساس جدول ۱ این غشاهای مرکب حاوی صفر، ۱۰، ۲۰ و ۳۰٪ وزنی پلورونیک اف-۱۲۷ هستند. این تصاویر نشان می‌دهد که غشاهای متشکل از پلی اترسولفون و پلورونیک اف-۱۲۷ دارای ریزساختار نامتقارن شامل لایه بالایی متراکم، زیرلایه متخلخل و حفره‌هایی در مقیاس ماکرو که در قسمت‌های زیرین بسط یافته‌اند، هستند. از آنجا که پلورونیک اف-۱۲۷ دارای مولکول‌هایی دوگانه‌دوست متشکل از ذرات به شدت آب‌دوست پلی اتیلن اکسید و ذرات آب‌گریز پلی پروپیلن اکسید است، با افزودن این ماده به غشا، پایداری ترمودینامیکی سامانه کاهش یافته و در طی فرایند وارونگی فاز، نرخ نفوذ غیرحلال به داخل غشا در حال تشکیل افزایش یافته و حفرات بزرگتری تشکیل می‌شود [۲۰]. اما، از طرف دیگر با افزایش بیشتر میزان پلورونیک اف-۱۲۷ (تا ۳۰٪ وزنی) و با توجه به افزایش گرانیوی محلول، این موضوع منجر به جابه‌جایی آرام‌تر حلال/غیرحلال شده و مانع شکل‌گیری تخلخل‌های درشت کاملاً بسط یافته تا سطح پایینی غشا می‌شود و از طرف دیگر موجب افزایش ناحیه اسفنجی نیز شده است. این موضوع در شکل ۲ قابل مشاهده است و توسط ژائو و همکارانش نیز مشاهده شده است [۱۴].

تحلیل زاویه تماس آب

برای بررسی میزان آب‌دوستی و آب‌گریزی غشاها از آزمون زاویه تماس آب استفاده شده است. نتایج این آزمون که بر روی چهار غشای مذکور انجام گرفت در نمودار شکل ۳ نمایش داده شده است. همان‌طور که از

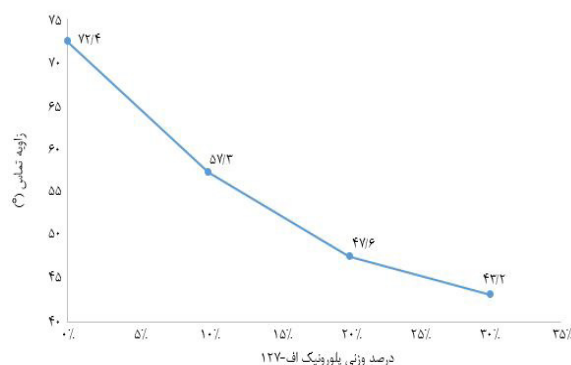


شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از غشاهای مرکب پلی اترسولفون/پلورونیک اف-۱۲۷ با میزان (الف) صفر، (ب) ۱۰، (ج) ۲۰، و (د) ۳۰٪ وزنی پلورونیک اف-۱۲۷

جدول پیداست با ورود پلورونیک اف-۱۲۷ به زمینه غشا، خواص مکانیکی آن با افت شدید مواجه شده است. وقوع این پدیده را از دو منظر می توان مورد بررسی قرار داد. اول به دلیل ماهیت خواص مکانیکی پلورونیک اف-۱۲۷ [۲۱] و دیگر اینکه با ورود پلورونیک اف-۱۲۷ به زمینه پلی اترسولفون میزان تخلخل غشای مرکب افزایش می یابد [۲۲]. هر چند با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نظر میزان تخلخل غشاهای M3 و M4 تفاوت چندانی با هم ندارند اما به نظر می رسد عامل اول یعنی خواص مکانیکی پایین پلورونیک اف-۱۲۷ سبب کاهش شدید خواص مکانیکی در غشای M4 شده است که البته تمامی غشاهای ساخته شده دارای خواص مکانیکی مناسبی برای این کاربرد هستند [۲۳]. همچنین آماندا و همکارانش، غشاهای فراصافش از جنس پلی وینیل الکل را با هدف استفاده در جداسازی های زیستی ساختند و مشاهده کردند که با وارد کردن پلورونیک اف-۱۲۷ به زمینه پلی وینیل الکل مدول کششی غشا از مقدار ۲۹۰ MPa به ۸/۷ MPa کاهش یافته است. این محققین کاهش شدید خواص مکانیکی غشاهای ساخته شده را به جذب شدید آب توسط اجزای آب دوست پلورونیک اف-۱۲۷ نسبت داده اند [۲۴].

نتایج آزمایش های صافش برای بررسی عملکرد غشاها

عملکرد صافش غشا از نظر عملکرد جداسازی و طول عمر استفاده به میزان زیادی به توانایی غشا در مقاومت



شکل ۳ - نمودار کاهش مقدار زاویه تماس آب با افزایش میزان پلورونیک اف-۱۲۷

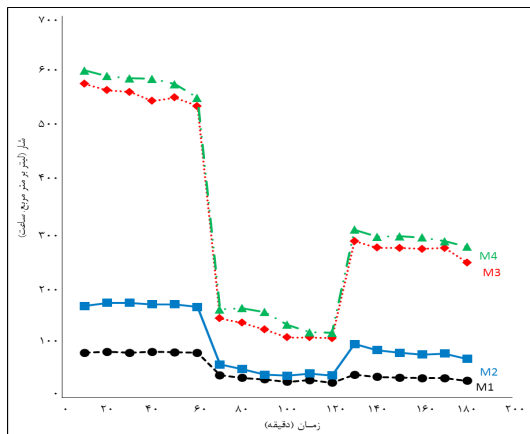
نمودار مشخص است غشایی که فقط از پلی اترسولفون تشکیل شده است بیشترین زاویه تماس آب (حدود ۷۲°) را دارد. با افزایش درصد پلورونیک اف-۱۲۷ آب دوستی غشای مرکب افزایش یافته است و در غشای M4 که بیشترین درصد وزنی پلورونیک اف-۱۲۷ را دارد زاویه تماس تا حدود ۴۳° کاهش یافته است. این مشاهده نشان می دهد که زنجیره های پلی اتیلن اکسید در غشاهای مرکب مخصوصاً در قسمت های سطحی افزایش یافته است [۱۴].

خواص مکانیکی

خصوصیات مکانیکی غشاهای مرکب، موضوع بسیار مهمی در به کارگیری عملیاتی آنها است. در جدول ۲ نتایج آزمون مکانیکی برای غشای خالص پلی اترسولفون و غشای مرکب متشکل از پلی اترسولفون/پلورونیک اف-۱۲۷ نشان داده شده است. همان طور که از نتایج

جدول ۲- نتایج آزمون مکانیکی برای غشای خالص پلی اترسولفونی و غشای مرکب متشکل از پلی اترسولفون/ پلورونیک اف-۱۲۷

| مشخصه غشا | حداکثر تنش قبل از پارگی (Rm) (Mpa) | مدول یانگ (Mpa) |
|-----------|------------------------------------|-----------------|
| M1 | ۳/۹۸ | ۸۲/۹۲ |
| M2 | ۲/۸۹ | ۶۱/۷۹ |
| M3 | ۲/۵۳ | ۵۵/۶۲ |
| M4 | ۱/۷۳ | ۲۸/۱۱ |



شکل ۴- نمودار شار آب خالص قبل و بعد از صافش پروتئین آلبومین سرم گاوی

میزان حفرات و تخلخل‌ها در برابر تداوم افزایش آب‌دوستی غشا (کاهش زاویه تماس آب) است. شار غشاهای M3 و M4 در این تحقیق نسبت به نمونه‌های تجاری بهتر هستند [۲۶].

بررسی میزان پس‌زنی

عامل ضریب پس‌زنی پروتئین آلبومین سرم گاوی در غشاهای مرکب متشکل از پلی‌اتر سولفون و پلورونیک اف-۱۲۷ به عنوان متغیری برای تحقیق درباره اندازه حفرات مورد استفاده قرار گرفت. جدول ۳ نتایج بررسی ضریب پس‌زنی را نشان می‌دهد. همه مقادیر بالای ۹۷٪ هستند و نشان می‌دهد که اندازه حفرات لایه رویی غشاهای مرکب کوچک‌تر از اندازه آلبومین سرم گاوی است. ولی همان‌طور که مشخص است

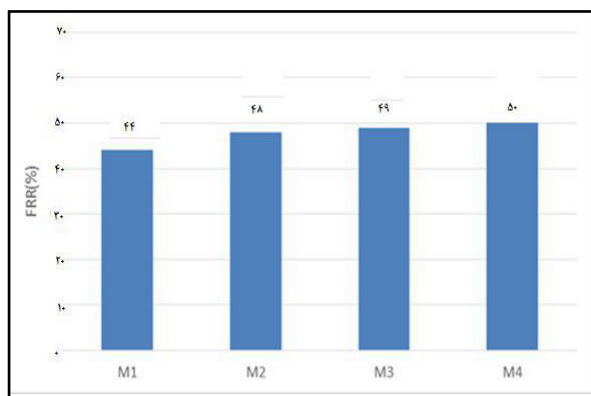
در برابر گرفتگی وابسته است. شار عبوری از غشا با بسیاری از اتفاقات مثل انسداد یا بسته شدن حفرات داخل غشا و همچنین قطبش غلظتی و شکل‌گیری لایه کیکی روی سطح غشا کاهش می‌یابد [۲۵]. غشای با کیفیت باید ویژگی‌هایی چون شار عبوری بالا، تمایل به گرفتگی پایین و نرخ پس‌زنی بالا در طی زمان‌های طولانی را داشته باشد. دلایل گرفتگی غشا موضوعی بسیار پیچیده است.

بررسی شار عبوری از غشاها

مطابق با آنچه در بخش‌های قبل توضیح داده شده است غشاهای M1، M2، M3 و M4 تحت عملیات صافش قرار گرفتند و نتایج این آزمون در شکل ۴ ارائه شده است. در این آزمون در سه بازه زمانی ۶۰ دقیقه‌ای مجزا به ترتیب آب خالص، محلول ۵۰۰ ppm آلبومین سرم گاوی و مجدداً آب خالص از غشاها عبور کرده‌اند. همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزایش میزان پلورونیک اف-۱۲۷ در غشاهای M2، M3 و M4، شار آب خالص عبوری نسبت به غشای فاقد پلورونیک اف-۱۲۷ (M1) افزایش یافته است و این موضوع را می‌توان ناشی از افزایش هم‌زمان آب‌دوستی غشا و تشکیل تخلخل‌ها در آن دانست [۲۱]. افزایش شار در غشای M4 نسبت به غشای M3 ناچیز است و این موضوع به علت کاهش میزان حفرات و تخلخل‌ها در غشای M4 نسبت به غشای M3 است. این نتیجه و تحلیل با نتایج مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۲) مطابقت دارد. بنابراین می‌توان گفت، افزایش خفیف شار آب خالص عبوری، ناشی از اثر غالب کاهش

جدول ۳- تغییرات ضریب پس‌زنی غشاهای M1، M2، M3 و M4 با تغییر مقدار پلورونیک اف-۱۲۷ در غشا

| ضریب پس‌زنی (%) | W_{F127}/W_{PES} (%) | مشخصه غشا |
|-----------------|------------------------|-----------|
| ۹۹/۹۸ | ۰ | M1 |
| ۹۹/۰۰ | ۱۰ | M2 |
| ۹۸/۰۵ | ۲۰ | M3 |
| ۹۷/۴۵ | ۳۰ | M4 |



شکل ۵- نسبت‌های بازیابی شار برای غشاهای حاوی مقادیر مختلف پلورونیک اف-۱۲۷

موضوع باعث افزایش طول عمر عملیاتی این غشاها می‌شود و در واقع می‌توان از این غشاها چندین بار در عملیات‌های جداسازی استفاده کرد [۲۷].

نتیجه‌گیری

به منظور بهبود آب دوستی و جلوگیری از گرفتگی غشاهای پلی اترسولفون از پلورونیک اف-۱۲۷ که کوپلیمر سه بلوکی دوگانه‌دوست به صورت پلی اتیلن اکسید-پلی پروپیلن اکسید- پلی اتیلن اکسید است به عنوان افزودنی در ساخت غشا استفاده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی غشاهای تهیه شده نشان داد که با افزایش میزان افزودنی، به دلیل غالب شدن نقش ترمودینامیک، ابتدا مقدار تخلخل‌های درشت در غشا افزایش می‌یابد اما با افزایش میزان افزودنی بیش تر از مقدار بحرانی به دلیل غلبه نقش گرانشی محلول، میزان تخلخل‌های درشت در غشا کاهش می‌یابد. نتایج زاویه تماس نشان داد که با افزایش درصد پلورونیک اف-۱۲۷ آب دوستی غشای مرکب افزایش یافته است. نتایج آزمون خواص مکانیکی نشان داد که با افزودن پلورونیک اف-۱۲۷ به زمینه غشا، خواص مکانیکی آن با افت شدید مواجه شده است. دلیل مشاهده این پدیده به ماهیت خواص مکانیکی پلورونیک اف-۱۲۷ و افزایش میزان تخلخل غشای مرکب با ورود پلورونیک اف-۱۲۷ به زمینه پلی اترسولفون نسبت داده شد. نتایج

با افزایش میزان پلورونیک اف-۱۲۷ در غشای ساخته شده، این عامل کاهش می‌یابد و نشان می‌دهد که با افزایش پلورونیک اف-۱۲۷ در محلول تهیه غشا، شاهد افزایش میزان و اندازه تخلخل‌های غشا بوده و مقادیر بیشتری آلبومین سرم گاوی امکان عبور از غشا را پیدا می‌کنند [۱۴]. کلیه غشاها پس زنی بهتری نسبت به نمونه مشابه تجاری دارند [۲۶].

بررسی عملکرد مقاومت در برابر گرفتگی غشاها

به منظور بررسی مقاومت در برابر گرفتگی زیستی غشاها نسبت بازیابی شار آن‌ها محاسبه شد. همان‌طور که در شکل ۴ (۶۰ دقیقه سوم) مشخص است، قابلیت نفوذ غشاها بعد از عبور محلول حاوی پروتئین از آن‌ها در سل صافش به علت جرم‌گرفتگی شدیداً کاهش یافته است. مطابق شکل ۴، بیشترین مقدار کاهش شار آب خالص پس از شست و شوی غشاها، برای غشای پلی اترسولفون خالص است. با این وجود، این کاهش شار برای غشاهای حاوی پلورونیک اف-۱۲۷ کم‌تر بود. نسبت‌های بازیابی شار غشاهای تهیه شده در شکل ۵ نمایش داده شده‌اند.

مقادیر بیشتر متغیر نسبت بازیابی شار برای یک غشا، نشان می‌دهد این غشا مقاومت در برابر گرفتگی ناشی از پروتئین بهتری دارد. در واقع این موضوع نشان می‌دهد که پس از شست و شوی کامل غشا با آب چه مقدار از پروتئین‌های جذب شده از سطح غشا و حفرات آن جدا شده‌اند. پس هرچه این نسبت بیشتر باشد، نشان دهنده بهتر بودن خواص مقاومت در برابر گرفتگی غشا خواهد بود و گرفتگی برگشت‌پذیر است. این متغیر برای غشای پلی اترسولفون خالص (مشابه نمونه تجاری) کمتر از مقدار آن برای غشاهای مرکب حاوی درصدهای مختلف پلورونیک اف-۱۲۷ بود. این موضوع نشان می‌دهد که با افزودن پلورونیک اف-۱۲۷ به غشا، ویژگی مقاومت در برابر گرفتگی زیستی آن افزایش می‌یابد. در بهترین حالت مربوط به غشای حاوی ۲۰٪ و ۳۰٪ وزنی پلورونیک اف-۱۲۷ درصد بازیابی شار غشا به ترتیب ۴۹ و ۵۰٪ است. این

نمونه تجاری مشخص شد که شار غشاهای M3 و M4 از نمونه‌های تجاری بهتر بوده و همچنین کلیه غشاها، پس‌زنی بیشتری نسبت به نمونه تجاری داشته‌اند. با توجه به خاصیت ضدگرفتگی مناسب غشای M4 این غشا می‌تواند جایگزین مناسبی برای نمونه‌های تجاری باشد.

آزمایش‌های صافش نشان داد که با افزودن پلورونیک اف-۱۲۷ به غشا، مقاومت آن در برابر گرفتگی زیستی تا حد زیادی افزایش می‌یابد. در بهترین حالت در غشاهای حاوی ۲۰٪ و ۳۰٪ وزنی پلورونیک اف-۱۲۷ درصد بازیابی شار غشا به ترتیب ۴۹ و ۵۰٪ محاسبه شد. با مقایسه نتایج به دست آمده از این تحقیق و

مراجع

- 1- Salimi E. and Ghaee A., Performance and Antifouling Enhancement of Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes Incorporated With highly Hydrophilic Hydroxyapatite Nanoparticles, RSC Advances, 6, 44480-44488, 2016.
- 2- Nady N., Franssen M.C., Zuilhof H. M., Eldin S.M., Boom R. and Schroën K., Modification Methods for Poly (Arylsulfone) Membranes: A Mini-review Focusing on Surface Modification, Desalination, 275, 1-9, 2011.
- 3- Huang J., Arthanareeswaran G. and Zhang K., Effect of Silver Loaded Sodium Zirconium Phosphate (Nano-AgZ) Nanoparticles Incorporation on PES Membrane Performance, Desalination, 285, 100-107, 2012.
- 4- Daraei P., Madaeni S.S., Ghaemi N., Khadivi M.A., Astinchap B. and Moradian R., Enhancing Antifouling Capability of PES Membrane Via Mixing With Various Types of Polymer Modified Multi-walled Carbon Nanotube, Journal of Membrane Science, 444, 184-191, 2013.
- 5- Luo M., Wen Q., Liu J., Liu H. and Jia Z., "Fabrication of SPES/Nano-TiO₂ Composite Ultrafiltration Membrane and Its Anti-fouling Mechanism, Chinese Journal of Chemical Engineering, 19, 45-51, 2011.
- 6- Dong C., He G., Li H., Zhao R., Han Y. and Deng Y., Antifouling enhancement of poly(Vinylidene Fluoride) Microfiltration Membrane by Adding Mg(OH)₂ Nanoparticles, Journal of Membrane Science, 387-388, 40-47, 2012.
- 7- Wang H., Yu T., Zhao C., and Du Q., Improvement of Hydrophilicity and Blood Compatibility on Polyethersulfone Membrane by Adding polyvinylpyrrolidone, Fibers and Polymers, 10, 1-5, 2009.
- 8- Wang Y.-q., Wang T., Su Y.-l., Peng F.-b., Wu H. and Jiang Z.-y., Protein-adsorption-resistance and permeation property of Polyethersulfone and Soybean phosphatidylcholine Blend Ultrafiltration Membranes, Journal of Membrane Science, 270, 108-114, 2006.
- 9- Li L., Yin Z., Li F., Xiang T., Chen Y. and Zhao C., "Preparation and Characterization of Poly(Acrylonitrile-acrylic acid-N-vinyl pyrrolidinone) Terpolymer Blended Polyethersulfone Membranes, Journal of Membrane Science, 349, 56-64, 2010.
- 10- Huang J., Xue J., Xiang K., Zhang X., Cheng C., Sun S., Zhao C., "Surface Modification of Polyethersulfone Membranes by Blending Triblock Copolymers of Methoxyl Poly (ethylene glycol)-polyurethane-methoxyl poly (ethylene glycol)," Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 88, 315-324, 2011.
- 11- Ran F., Nie S., Zhao W., Li J., Su B., Sun S., Zhao

- C., "Biocompatibility of Modified Polyethersulfone Membranes by Blending an Amphiphilic Triblock co-polymer of Poly (vinyl pyrrolidone)-b-poly (methyl methacrylate)-b-poly (vinyl pyrrolidone)," *Acta Biomaterialia*, 7, 3370-3381, 2011.
- 12- Salimi E., Ghaee A. and Ismail A.F., Improving Blood Compatibility of Polyethersulfone Hollow Fiber membranes Via Blending With Sulfonated Polyether ether Ketone, *Macromolecular Materials and Engineering*, 301, 1084-1095, 2016.
- 13- Y.-Q. Wang, Y.-L. Su, X.-L. Ma, Q. Sun, and Z.-Y. Jiang, Pluronic Polymers and Polyethersulfone Blend Membranes With Improved Fouling-resistant Ability and Ultrafiltration Performance, *Journal of membrane science*, 283, 440-447, 2006.
- 14- W. Zhao, Y. Su, C. Li, Q. Shi, X. Ning, and Z. Jiang, Fabrication of Antifouling Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Using Pluronic F127 as both Surface Modifier and Pore-forming agent, *Journal of Membrane Science*, 318, 405-412, 2008.
- 15- L. Yu, Y. Zhang, B. Zhang, J. Liu, H. Zhang, and C. Song, Preparation and Characterization of HPEI-GO/PES Ultrafiltration Membrane with Antifouling and Antibacterial Properties, *Journal of membrane science*, 447, 452-462, 2013.
- 16- Qu P., Tang H., Gao Y., Zhang L. and Wang S., "Polyethersulfone Composite Membrane Blended With Cellulose Fibrils, *BioResources*, 5, 2323-2336, 2010.
- 17- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., Randall G.E., *Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Small Scale Approach: Cengage Learning, Second ed., Brooks/Cole: Belmont, CA, 2005.*
- 18- Ge L., Zhu Z. and Rudolph V., Enhanced Gas Permeability by Fabricating Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Polyethersulfone Nanocomposite Membrane, *Separation and Purification Technology*, 78, 76-82, 2011.
- 19- Li B., Zhao W., Su Y., Jiang Z., Dong X. and Liu W., Enhanced Desulfurization Performance and Swelling Resistance of Asymmetric Hydrophilic Pervaporation Membrane Prepared Through Surface Segregation Technique, *Journal of Membrane Science*, 326, 556-563, 2009.
- 20- Loh C.H. and Wang R., Effects of Additives and Coagulant Temperature on Fabrication of High Performance PVDF/Pluronic F127 Blend Hollow Fiber Membranes Via Nonsolvent Induced Phase Separation, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20, 71-79, 2012.
- 21- Wang Y., Su Y., Sun Q., Ma X., Ma X. and Jiang Z., Improved Permeation Performance of Pluronic F127-Polyethersulfone Blend Ultrafiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, 282, 44-51, 2006.
- 22- Lv C., Su Y., Wang Y., Ma X., Sun Q. and Jiang Z., "Enhanced Permeation Performance of Cellulose Acetate Ultrafiltration Membrane by Incorporation of Pluronic F127, *Journal of membrane science*, 294, 68-74, 2007.
- 23- Q. Zhang, X. Lu, J. Liu, and L. Zhao, Preparation and Preliminary Dialysis Performance Research of Polyvinylidene Fluoride Hollow Fiber Membranes, *Membranes*, 5, 120-135, 2015.
- 24- A. Amanda, A. Kulprathipanja, M. Toennesen, and S. K. Mallapragada, Semicrystalline poly (Vinyl alcohol) Ultrafiltration Membranes for Bioseparations," *Journal of Membrane Science*, 176, 87-95, 2000.
- 25- S. Zinadini, A. A. Zinatizadeh, M. Rahimi, V. Vatanpour, and H. Zangeneh, Preparation of a Novel Antifouling Mixed Matrix PES Membrane by Embedding Graphene Oxide Nanoplates, *Journal of Membrane Science*, 453, 292-301, 2014.
- 26- Q. Zhang, X. Lu, Q. Zhang, L. Zhang, S. Li, and S. Liu, Flux and Passage Enhancement in Hemodialysis by Incorporating Compound Additive Into PVDF Polymer Matrix, *Membranes*, 6, 45, 2016.

27- Y.-q. Wang, T. Wang, Y.-l. Su, F.-b. Peng, H. Wu, and Z.-y. Jiang, "Remarkable Reduction of Irreversible Fouling and Improvement of The Permeation Proper-

ties of Poly (Ether Sulfone) Ultrafiltration Membranes by Blending With Pluronic F127, *Langmuir*, 21, 11856-11862, 2005.