

ساخت غشای نانومتخلخل پلی(وینیلیدن فلوئوراید) و بررسی عملکرد آن

آرش یونس نیالهی^{•*}

کاشان، دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

احمد اکبری

کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده معماری و هنر، گروه فرش

مجید بوجاران

کاشان، دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو

چکیده: در این پژوهش، غشای نانومتخلخل پلی(وینیلیدن فلوئوراید) (PVDF) از روش ترغیب جدایی فازی به وسیله غیرحلال در دمای محلول‌سازی ۷۵°C و دمای حمام انعقاد ۲۰°C تهیه شد. مکانیسم تشکیل غشای PVDF (ریخت‌شناسی) و عملکرد آن (شار آب خالص و بازده پس‌زنی ۷ ترکیب زیستی) نیز مورد بررسی قرار گرفت. در تشکیل این غشا، جدایی بینودالی مکانیسم غالب بوده و بلورینگی و جدایی اسپینودالی سبب تشکیل ساختار گرانولی در سطح غشا و دیواره درشت‌تهی جاها شدند. اندازه حفره‌های غشا به وسیله روش بارت - جوینر - هالاندا (BJH) اندازه‌گیری شد. این روش نشان داد که اندازه حفره‌های این غشا در مقیاس نانو است (یعنی ۲۷-۱۸ نانومتر). شار آب خالص و پس‌زنی ترکیب زیستی دکستران آبی در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال برای این غشای PVDF به ترتیب ۲۳/۶۰ L/m²h و ۹۲/۵٪ بودند که به وسیله دستگاه فراتصفیه مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی: پلی(وینیلیدن فلوئوراید)، روش جدایی فازی، بلورینگی، جدایی اسپینودالی، فراتصفیه، پس‌زنی.

KEY WORDS: Poly(vinylidene fluoride), Phase separation method, Crystallization, Spinodal decomposition, Ultrafiltration, Retention.

مقدمه

دارای غشای تبادل پروتون^(۱) به کار می‌رود [۱-۴]. یکی از کاربردهای مهم غشای این پلیمر در جداسازی فرآورده‌های لبنی با استفاده از فرایند فراتصفیه^(۲) می‌باشد. پلی(وینیلیدن فلوئوراید)

پلیمر پلی(وینیلیدن فلوئوراید) (PVDF) یک پلیمر نیمه‌بلوری است و به‌طور عمده برای تهیه غشاهای متخلخل و یا غیرمتخلخل در صنایع گوناگون همچون جداسازی غشایی و پیل سوختی

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: yunessnia_lehi@grad.kashanu.ac.ir

• نشانی دیگر: قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی قائمشهر، باشگاه پژوهشگران جوان

(۱) Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

(۲) Ultrafiltration

ترکیب درصد محلول پلیمری، دمای محلول پلیمری و حمام انعقاد و غیره [۱۰]. هر کدام از این عوامل، نوع جدایی فازی را در غشای در حال تشکیل تغییر می‌دهد که در نتیجه آن ساختارهای متفاوتی به دست می‌آیند. این عوامل به‌طور عمده در بیشتر مقاله‌ها با پلیمرهای متفاوت مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۷-۱۱]. نوع پلیمر نیز به علت تأثیری که در انتخاب حلال و غیرحلال و نقشی که در شکل‌گیری نمودار فازی سه جزیی دارد، یکی از اثرگذارترین عواملها در تعیین ساختار غشا می‌باشد. ساختار غشاهای تهیه شده با استفاده از پلیمر بی‌شکل با پلیمر نیمه‌بلوری یا بلوری متفاوت است. ساختار غشاهای تهیه شده با پلیمر بی‌شکل به طور معمول نامتقارن یا آنیزوتروپ^(۶) و دارای درشت‌تهی^(۷) [۸] و با پلیمر بلوری به طور معمول متقارن است [۱۸] ولی غشاهای تهیه شده با پلیمر نیمه‌بلوری هم می‌توانند نامتقارن باشند و هم متقارن [۱۹، ۵]. افزون بر این، عملکرد غشاهای متخلخل به‌طور معمول به وسیله اندازه روزنه‌ها تعیین می‌شود از این رو انتخاب مواد غشا می‌تواند یک عامل بسیار مهم به حساب بیاید [۱۰]. با انتخاب درست پلیمر می‌توان بهترین ساختار و عملکرد را به دست آورد.

در این پژوهش سعی شده است با استفاده از پلیمر پلی(وینیلیدن فلئوراید) به‌عنوان یک پلیمر نیمه‌بلوری، N و -N- دی‌متیل فرم‌آمید به‌عنوان حلال و آب به‌عنوان غیرحلال، مکانیسم کامل تشکیل غشا بیان شود و ویژگی‌های غشای به‌دست آمده با دیگر غشاها مورد مقایسه قرار گیرد. سامانه سه جزیی انتخاب شده در این پژوهش برای تهیه غشا آرمانی است. این بررسی می‌تواند توجه خاصی به کنترل ساختار غشا باشد که چالشی در ساخت صنعتی آن است. همچنین می‌تواند روند تولید غشاهای به دست آمده از پلیمرهای بلوری یا نیمه‌بلوری را آسان‌تر کند. ساختار غشای به دست آمده در این پژوهش با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و نیروی اتمی و عملکرد آن با استفاده از دستگاه فراتصفیه مورد ارزیابی قرار گرفته است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

پودر پلیمر پلی(وینیلیدن فلئوراید) با جرم مولکولی ۵۳۴۰۰۰ گرم بر مول،

دارای ویژگی‌های چشمگیری مانند: مقاومت مکانیکی و گرمایی بالا، ویژگی‌های الکتریکی خوب و مقاوم بودن در برابر مواد اسیدی است که سبب می‌شود این پلیمر برای کاربرد در محیط‌های بسیار سخت مانند: عبور تبخیری^(۱)، تقطیر غشایی و حذف مواد اسیدی یک گزینه مناسب باشد [۴-۱]. افزون بر اینها، پلی(وینیلیدن فلئوراید) حلالیت بالایی در بیشتر حلال‌های آلی متداول دارد [۷-۵]. این حلال‌ها، ناحیه‌های بی‌شکل و بلوری پلی(وینیلیدن فلئوراید) را به طور کامل در دمای ۶۰ درجه سلسیوس حل می‌کنند. بر این اساس می‌توان از این حلال‌ها برای تهیه غشا از روش ترغیب جدایی فازی به وسیله غیرحلال^(۲) با ریخت‌شناسی، تخلخل و عملکردهای متفاوت استفاده نمود [۹، ۸].

جدایی فازی فرایندی است که در آن یک محلول پلیمری در یک روش کنترل شده از حالت مایع به جامد تبدیل می‌شود. فرایند جامد شدن، بیشتر وقت‌ها به وسیله انتقال از یک حالت مایع یکنواخت به دو مایع غیرقابل انحلال آغاز می‌شود. در یک مرحله خاص در طول جدایی فازی، یکی از فازهای مایع (که دارای غلظت پلیمر بیشتر است) جامد شده و یک بستر جامد تشکیل می‌دهد. فاز دیگر که دارای غلظت کمتری از پلیمر است سبب تشکیل حفره‌ها در غشا می‌شود. با کنترل مرحله اولیه جدایی فازی، ریخت‌شناسی غشا می‌تواند تعیین و غشاهای متخلخل و غیرمتخلخل می‌توانند تهیه شوند [۱۰]. مفهوم جدایی فازی بازه‌ی گسترده‌ای از روش‌ها را دربرمی‌گیرد. بیشتر غشاهای جدایی فازی و تجاری موجود به روش ترغیب جدایی فازی به وسیله غیرحلال تهیه می‌شوند. به طور آزمایشگاهی در این روش، یک محلول پلیمری (شامل پلیمر و حلال) روی یک بستر مناسب ریخته شده و در یک حمام انعقاد شامل یک غیرحلال، معلق می‌شود و انعقاد به علت تبادل حلال و غیرحلال اتفاق می‌افتد [۱۰-۸]. جدایی فازی در محلول پلیمری این روش می‌تواند به چند صورت انجام گیرد مانند: جدایی^(۳) مایع - مایع (شامل جدایی بینودالی^(۴) و یا اسپینودالی^(۵)) و جدایی جامد - مایع (یا بلورینگی).

عوامل‌های گوناگونی می‌توانند بر روی این فرایند و در نتیجه ریخت‌شناسی و عملکرد غشا تأثیر بگذارند، مانند: نوع سامانه حلال - غیرحلال، غلظت پلیمر، ترکیب درصد حمام انعقاد،

(۱) Pervaporation

(۲) Non-solvent Induced Phase Separation (NIPS)

(۳) Demixing

(۴) Binoal demixing

(۵) Spinoal decomposition

(۶) Anisotropic

(۷) Macrovoid

جدول ۱- ویژگی‌های مواد مورد استفاده برای اندازه‌گیری پس‌زنی غشا و محلول خوراک آنها.

نام ماده	جرم مولکولی (g/mol)	محلول خوراک	طول موج جذب (nm)
ویتامین B12	۱۳۵۵	غلظت اولیه ۴۰۰ ppm در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفاتنی (pH=۷/۴)	۳۶۳
سیتوکروم C	۱۲۳۲۷		۵۳۵ و ۴۱۰
میوگلوبین	۱۷۰۰۰		۴۱۰
آلبومین سرم گاوی	۶۵۰۰۰		۲۰۰-۲۴۰
اوره‌آز	۴۸۹۰۰۰		۲۷۸
دکستران آبی	۲۰۰۰۰۰۰		۲۸۰
کلاژن نوع ۱	۱۳۰۰۰۰		غلظت اولیه ۱۰۰ ppm در محلول آبی ۱ درصد وزنی استیک‌اسید
			۲۷۵

تا اطلاعات دقیق‌تری برای ساختار و عملکرد به‌دست آید [۱۶]. شرایط به کار برده شده برای ساخت غشا بر اساس مقاله‌ها به‌دست آمده است.

ویژگی‌های غشا

ریخت‌شناسی غشای به‌دست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO 1455VP, England) و میکروسکوپ نیروی اتمی (Solver PRO, Russia) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای ساختار سطح مقطع در میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه غشا در نیتروژن مایع شکسته و با استفاده از پلاتین پوشیده شد. همچنین برای اندازه‌گیری اندازه حفره‌ها از روش جذب سطحی گاز نیتروژن (NOVA 2000 version 7.11, QuantaChrome Corporation, USA) استفاده شد [۱۰].

عملکرد غشا

آزمایش‌های شار عبوری آب خالص و پس‌زنی برای بررسی عملکرد غشا با استفاده از دستگاه فراتصفیه انجام شد (شکل ۱). در این آزمایش‌ها از غشای با سطح مؤثر جداسازی ۳۲ سانتی‌متر مربع، سرعت تغذیه ۷ لیتر بر دقیقه (بر روی سطح غشا) و دمای عملیاتی ۳۲ درجه سلسیوس استفاده شد. همه اطلاعات غلظت خروجی برای پس‌زنی با استفاده از اسپکتروفتومتر فرابنفش و در طول موج مربوطه به‌دست آمد (جدول ۱).

نقطه ذوب ۱۶۵ درجه سلسیوس و چگالی ۱/۳۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب و حلال N و N-دی‌متیل فرم‌آمید با نقطه جوش ۱۶۳ درجه سلسیوس و چگالی ۰/۹۴ گرم بر سانتی‌متر مکعب به ترتیب از شرکت ALDERICH و MERCK تهیه شدند. از آب دوبار تقطیر شده به‌عنوان حمام انعقاد استفاده شد. ویتامین ب۱۲، سیتوکروم C، میوگلوبین، آلبومین سرم گاوی، اوره‌آز و دکستران آبی که از شرکت SIGMA و کلاژن نوع ۱ که از شرکت CALBIOCHEM تهیه شده بودند نیز برای بررسی عملکرد غشای تشکیل شده استفاده شدند (جدول ۱).

روش‌ها

تهیه غشا

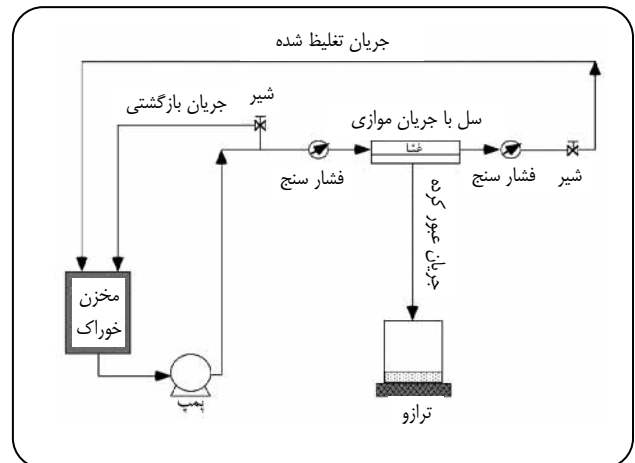
ابتدا، محلول پلی(وینیلیدن فلئوراید) با حل کردن پودر پلیمر در حلال N و N-دی‌متیل فرم‌آمید با غلظت ۲۰ درصد وزنی در دمای ۷۵ درجه سلسیوس تهیه شد. محلول پلیمری به مدت یک روز به‌صورت مغناطیسی هم خورد تا پلیمر بتواند به طور کامل در حلال حل شود. بعد از آن، محلول یکنواخت به‌دست آمده به وسیله یک فیلم‌کش^(۱) با شکاف ۳۵۰ میکرومتر بر روی شیشه کشیده شد. سپس لایه به‌دست آمده که بر روی شیشه قرار دارد، در حمام آب دوبار تقطیر با دمای ۲۰ درجه سلسیوس برای مدت یک روز غوطه‌ورسازی شد تا جدایی فازی اتفاق افتد. بعد از انعقاد کامل، غشا به یک حمام آب خالص دیگر منتقل شد تا حلال به طور کامل از آن خارج شود. این روش سه بار برای تهیه غشا تکرار شد

(۱) Film applicator

N و N-دی متیل فرم‌آمید و آب جایگزین یکدیگر می‌شوند که باعث کاهش ویژگی حلال‌پوشی زنجیره‌های پلی(وینیلیدن فلوئوراید) و ورود آب به غشای در حال تشکیل می‌شود. در نتیجه این اتفاق، لایه محلول پلی(وینیلیدن فلوئوراید) به ژل تبدیل شده و منعقد می‌شود.

ولی چگونگی انعقاد برای پلیمرهای بی‌شکل، نیمه‌بلوری و بلوری متفاوت است. برای پلیمرهای بی‌شکل هنگامی که فرایند انعقاد اتفاق می‌افتد، ساختار مارپیچی زنجیره‌های پلیمر از بین می‌رود و درگیری یا گره‌خوردگی‌هایی^(۱) بین زنجیره‌ها ایجاد می‌شود. در نتیجه این درگیری، لایه پلیمری تبدیل به ژل شده و همزمان با ورود غیرحلال و خروج حلال، ساختار غشا تشکیل می‌شود [۸،۹،۲۰،۲۱]. یعنی در فرایند ساخت، فاز فقیر از پلیمر^(۲) بر روی سطح لایه به وجود می‌آید که سبب ورود غیرحلال به داخل لایه و تشکیل درشت‌تهی‌جاها و ادامه جدایی فازی در داخل لایه می‌شود. براساس نمودار فازی سه جزئی، تغییر ترکیب درصد لایه پلیمری به طور مستقیم از مرز بینودال عبور کرده و جدایی فازی اتفاق می‌افتد (جدایی فازی بینودالی) [۸،۱۰،۲۰،۲۱]. شکل ۲ (الف)، تغییر ترکیب درصد لایه سلولز استات (یک پلیمر بی‌شکل) - استون را در حمام انعقاد متفاوت نشان می‌دهد [۲۰]. در این لایه، فرایند رسوب‌گذاری نسبت به انواع دیگر پلیمرها به تندی اتفاق می‌افتد و به طور آزمایشگاهی نیز بعد از غوطه‌ور شدن لایه پلیمری که شفاف است، فوراً به رنگ شیری مات تغییر رنگ می‌دهد [۸،۹،۲۰]. این تغییر نشان دهنده غالب بودن ریخت‌شناسی جدایی بینودالی در پلیمرهای بی‌شکل است. ساختار غشا با این نوع پلیمرها دارای یک پوسته ضخیم و زیرلایه متخلخل دارای حفره‌ها یا درشت‌تهی‌جاها است [۸]. در اینجا نمونه‌ای از این نوع غشا که از پلی‌سولفون تهیه شده، آورده شده است (شکل ۳ (الف)) [۲۲]. پلی‌سولفون یک پلیمر بی‌شکل است و ساختاری آئیزوتروپ در غشای خود نشان می‌دهد. البته این نوع مکانیسم می‌تواند در پلی(وینیلیدن فلوئوراید) و در شرایط خاص اتفاق افتد (با استفاده از غیرحلال آب، شکل ۲ (ب)) [۵،۲۳]. این مکانیسم، مکانیسم اصلی در غشای تهیه شده در این پژوهش است ولی تفاوت‌هایی بین آنها و ساختار به‌دست آمده آنها وجود دارد.

در پلیمرهای بلوری زمانی که محلول نسبت به بلورینگی فوق اشباع است، زنجیره‌ها به طور منظم بر روی یکدیگر تا شده یا



شکل ۱- دستگاه فراتصفیه استفاده شده برای بررسی عملکرد غشا.

محلول ۰/۱ مولار بافر فسفاتی در خوراک ۶ ترکیب زیستی با استفاده محلول آبی Na_2HPO_4 و NaH_2PO_4 تهیه شد که برای تنظیم pH به آن محلول آبی ۰/۱ میلی‌مولار سود و ۰/۱ میلی‌مولار فسفریک اسید افزوده شد. این آزمایش‌ها ۵ بار تکرار شدند تا اطلاعات دقیقی از عملکرد غشا به‌دست آید.

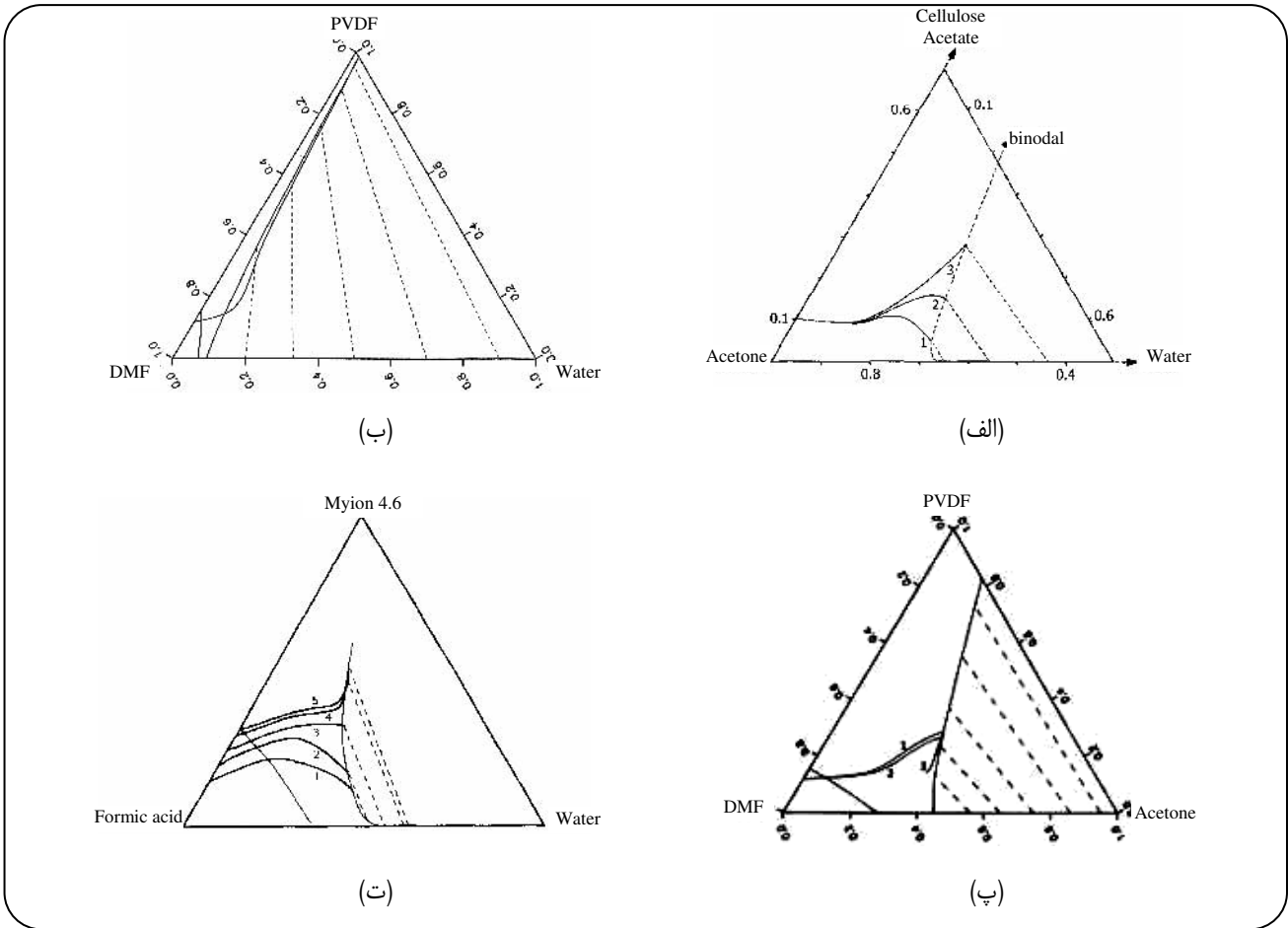
نتیجه‌ها و بحث

ریخت‌شناسی غشا

برای اینکه بتوان ساختار غشای پلی(وینیلیدن فلوئوراید) را مورد تجزیه و تحلیل قرار داد، ابتدا باید فرایند ساخت این غشا بررسی شود. در فرایند تشکیل غشای پلی(وینیلیدن فلوئوراید)، ابتدا پلیمر در حلال N و N-دی متیل فرم‌آمید و در دمای ۷۵ درجه سلسیوس به طور کامل حل می‌شود. به طور عموم، انحلال نواحی بلوری موجود در پلی(وینیلیدن فلوئوراید) نیازمند بیشتر بودن انرژی برهم‌کنش پلیمر-حلال از انرژی بین زنجیره‌های پلیمری است. زمانی که این اتفاق نیافتد ناحیه بلوری به تقریب بدون تغییر مانده و به‌علت نفوذ حلال درون فاز بی‌شکل پلیمر، این پلیمر متورم می‌شود. بر این اساس از حلال N و N-دی متیل فرم‌آمید برای حل کردن استفاده شده است که برهم‌کنش‌هایی قوی بین آن و زنجیره‌های پلیمری پلی(وینیلیدن فلوئوراید) تشکیل می‌شود. در این حالت زنجیره‌های پلیمر پلی(وینیلیدن فلوئوراید) آرامش پیدا کرده و رفتاری شبیه به یک مارپیچ منبسط از خود نشان می‌دهند. پس از غوطه‌ورسازی لایه محلول پلیمری در حمام انعقاد،

(۱) Entanglements

(۲) Polymer poor phase



شکل ۲- نمودار فاز سه جزئی (الف) سلولز استات-استون-آب [۲۰]، (ب) پلی(وینیلیدن فلئوراید)-N و N-دی‌متیل فرم‌آمید-آب [۲۳]، (پ) پلی(وینیلیدن فلئوراید)-N و N-دی‌متیل فرم‌آمید-اکتانول [۲۳] در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و (ت) نایلون ۴،۶-اسید فرمیک-آب [۲۴] در دمای ۳۰ درجه سلسیوس.

به عبارتی چین خورده^(۱) و در محلول بلورینه می‌شوند. در نتیجه این بلورینگی، در محلول هسته‌های بلوری پلیمر تشکیل می‌شوند. این هسته‌ها رشد کرده و به یکدیگر متصل می‌شوند و ساختار کلی غشا را تشکیل می‌دهند [۱۹]. در نمودار فاز سه جزئی این پلیمرها ناحیه بلورینگی بسیار بزرگی وجود دارد [۱۹] که برای پلیمرهای بی‌شکل یا در غلظت‌های بسیار بالا اتفاق می‌افتد [۲۵] یا وجود ندارد [۲۶]. براساس این نمودار، ترکیب درصد لایه پلیمری به گونه‌ای تغییر می‌کند که ابتدا باید از ناحیه بلورینگی عبور کرده و سپس وارد ناحیه بینودال شود و سرانجام جدایی فاز اتفاق می‌افتد (جدایی فاز بلورینگی، شکل ۲ (ت)) [۲۴]. ساختار غشا با این نوع پلیمرها متقارن بوده و دارای توزیع اندازه حفره‌های محدود و باریک است. شکل ۳ (ب) این ساختار را برای

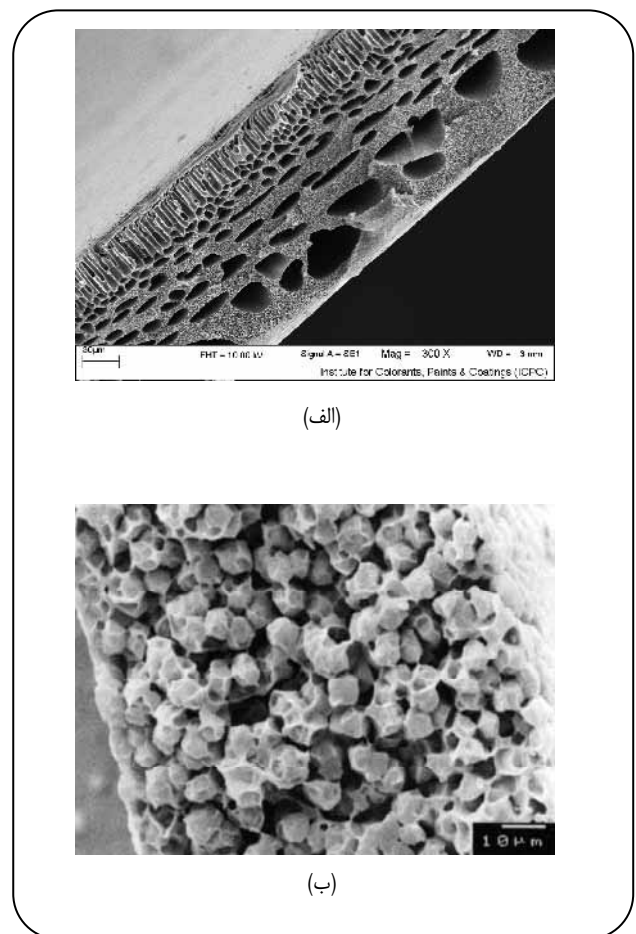
سامانه نایلون ۴،۶-اسید فرمیک - آب به خوبی نشان می‌دهد [۱۸]. البته این نوع مکانیسم نیز می‌تواند در پلی(وینیلیدن فلئوراید) و در شرایط ویژه اتفاق افتد (با استفاده از غیرحلال ۱-اکتانول، شکل ۲ (پ)) [۱۹]. تاکنون تفاوت ساختاری و مکانیسمی تشکیل غشا با پلیمرهای بی‌شکل و بلوری بیان شد. بر اساس آنچه که گفته شد می‌توان فهمید که در طی فرایند جدایی فاز برای پلی(وینیلیدن فلئوراید)، ژل‌شدگی لایه می‌تواند هم با جدایی فاز بینودالی (درگیری زنجیره‌ها) و هم با بلورینگی (تاخوردگی زنجیره‌ها) اتفاق افتد. به عبارت دیگر این دو جدایی فاز با هم دیگر رقابت می‌کنند و بر ساختار غشا تأثیر می‌گذارند. البته امکان جدایی اسپینودالی هم وجود دارد و در برخی مقاله‌ها به آن اشاره شده است [۲۷-۲۹].

(۱) Folding

افزون بر این، پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) یک ماده آب گریز است و ورود آب به داخل لایه پلیمری به نسبت آهسته می‌شود (به عبارت دیگر کند شدن سرعت جدایی فازی). بر این اساس فرصت برای بلورینگی در لایه پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) وجود دارد تا ساختار را تغییر دهد در فرایند تشکیل غشا، سرعت بلورینگی پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) رابطه نزدیکی با سرعت تبادل N و N-دی‌متیل فرم‌آمید و آب دارد. این موضوع به ضریب نفوذ N و N-دی‌متیل فرم‌آمید و آب و دمایی که فرایند در آن رخ می‌دهد، وابسته است [۳۰]. بنابراین بلورینگی تأثیر بسیار چشمگیری بر روی تخلخل و عملکرد غشا می‌گذارد. همچنین در سامانه سه جزیی استفاده شده در این پژوهش، از آب که به‌عنوان یک حمام انعقاد سخت^(۳) به حساب می‌آید، استفاده شده است. این سبب می‌شود که ناحیه بلورینگی نسبت به پلیمرهای بلوری در نمودار فازی کوچک‌تر شده و ساختار نامتقارن در غشا بیشتر ترجیح شود [۵، ۱۹].

در شکل‌های ۴ و ۵، ساختار داخلی و سطحی غشای پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) به خوبی نشان داده شده است. ساختار داخلی غشای پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) تهیه شده (شکل ۴ الف)) نشان می‌دهد که جدایی فازی بین‌دالی غالب است ولی با تجزیه و تحلیل دقیقی که انجام گرفت مشخص شد بلورینگی و حتی جدایی اسپینودالی نیز در مرحله‌های بعد اتفاق می‌افتد. یعنی در حالی که فرایند جدایی فازی بین‌دالی ساختار حفره‌ای و کلی غشا را تثبیت کرده (تشکیل فازهای غنی و فقیر از پلی(وینیلیدن فلئوئوراید))، به هم پیوستن آنها و تشکیل غشا و حفره، بلورینگی و جدایی اسپینودالی فاز ژل اطراف دیواره و تخلخل غشا را تحت تأثیر قرار می‌دهند. به‌علت غالب بودن جدایی فازی بین‌دالی، غشای پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) تشکیل شده شامل پوسته متراکم و توده متخلخل بوده که دارای حفره‌های سلولی یا درشت‌تهی‌جاها است. در طول جدایی فازی بین‌دالی، ناخالصی‌ها که در اینجا N و N-دی‌متیل فرم‌آمید و آب هستند داخل لایه پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) رقیق گیر کرده و حفره‌های خالی موجود در غشا را ایجاد می‌کنند. فاز غنی از پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) نیز با تجمع شبکه پلیمر، یک شبکه به هم متصل را ایجاد می‌کند.

اکنون چگونگی تشکیل قسمت‌های مختلف غشای پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) و تأثیر بلورینگی و جدایی اسپینودالی مورد بررسی قرار می‌گیرد. پوسته غشا اولین و مهمترین قسمتی است که در عملکرد غشا با محلول درون مخزن جداسازی تماس پیدا می‌کند.



شکل ۳- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) غشای پلی‌سولفون [۲۲] و (ب) غشای نایلون ۴،۶ [۱۸].

نمودار فازی برای سامانه سه جزیی پلی(وینیلیدن فلئوئوراید)-N و N-دی‌متیل فرم‌آمید-آب در شکل ۲ (ب) نشان داده شده است. این نمودار فازی توسط لی‌آو - پینگ چنگ^(۱) و همکاران به‌دست آمده است و این جدایی فازها را تأیید می‌کند [۵].

براساس این نمودار، ترکیب درصد محلول پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) تهیه شده در این پژوهش در ناحیه ژل‌شدگی قرار دارد. هرگاه این محلول در دمای اتاق و برای یک ساعت بماند، به‌علت اینکه محلول نسبت به بلورینگی در حالت نیمه‌پایدار قرار دارد، ژل‌شدگی به روش بلورینگی اتفاق می‌افتد. این محلول در اثر تغییر ناچیز غلظت مستعد تشکیل هسته‌های پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) است. این روند به چسبندگی^(۲) و کشش خوب این محلول و درگیری‌های زنجیره‌های پلی(وینیلیدن فلئوئوراید) ربط داده می‌شود [۵].

(۱) Liao-Ping Cheng

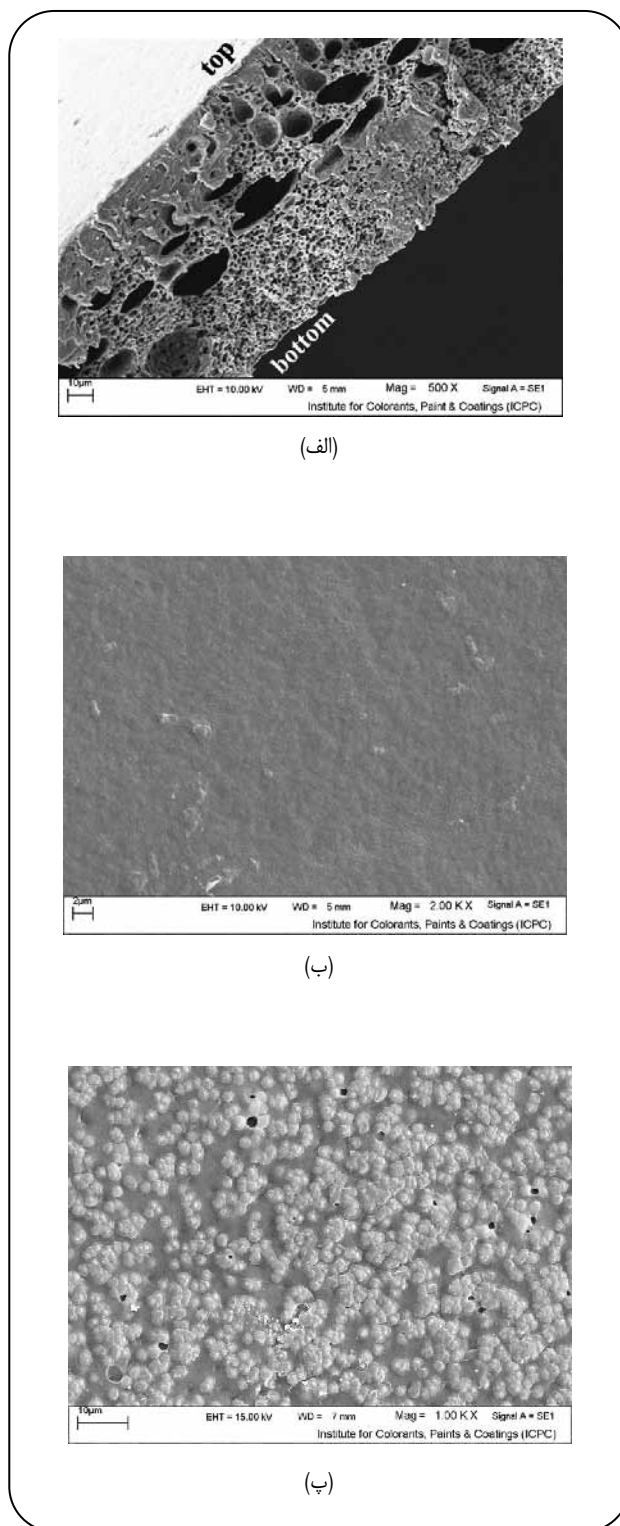
(۲) Viscoelasticity

(۳) Harsh coagulation bath

به علت اینکه جدایی بینودالی در فرایند تشکیل غشای پلی(وینیلیدن فلئوراید) غالب است، پوسته در فصل مشترک لایه پلی(وینیلیدن فلئوراید) و حمام انعقاد و هنگامی که غلظت در این فصل مشترک زیاد است، تشکیل می‌شود (شکل ۴ الف)). در حقیقت با ایجاد فشار مولکول‌های آب (بعنوان یک غیرحلال سخت) بر روی لایه پلی(وینیلیدن فلئوراید) آب گریز، این پوسته متراکم تشکیل می‌شود. پوسته یا لایه ژل سخت تا حدی از ورود آب و سپس هسته‌زایی مایسل‌های فقیر از پلی(وینیلیدن فلئوراید) و تشکیل میکروحفره‌ها جلوگیری می‌کند [۵،۸،۲۰]. این کار به بلورینگی و حتی جدایی اسپینودالی فرصت می‌دهد تا بر روی ساختار داخلی غشا تأثیر بگذارند.

در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی کم (شکل ۴ ب)) و تصویر دو و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (شکل ۵) ریخت‌شناسی سطح پوسته غشای پلی(وینیلیدن فلئوراید) نشان داده شده است. این ریخت‌شناسی با ریخت‌شناسی غشاهایی که با استفاده از پلیمرهای بی‌شکل تشکیل شده‌اند، متفاوت است. این اولین تفاوت غشاهای با پلیمر بی‌شکل و نیمه‌بلوری است. پوسته غشای پلی(وینیلیدن فلئوراید) با گرانول‌ها نانومقیاس پر شده است (۲۵۰-۲۰۰ نانومتر). این گرانول‌ها از سطح غشا بیرون زده‌اند که برآمدگی‌های آشکاری را روی سطح غشا ایجاد می‌کنند [۶]. مرزهای بین گرانول‌ها خطی است و گاهی اوقات از داخل سطح، نانوشیارهایی خارج می‌شوند. ساختار گرانولی در تمام غشاهای پلی(وینیلیدن فلئوراید) تهیه شده (برای دقت بیشتر در ساخت) با اندازه و تراکم یکسان دیده شده است. تشکیل این ساختار در غشاهای پلی(وینیلیدن فلئوراید) شبیه ساختاری است که با سرد کردن محلول پلیمری به دست می‌آید.

تشکیل این گرانول‌ها را به جدایی اسپینودالی نسبت داده‌ایم. در فرایند تشکیل غشا، برهم‌کنش بین N و N-دی‌متیل فرم‌آمید و آب بسیار زیاد است و با غوطه‌ور سازی لایه پلی(وینیلیدن فلئوراید) در حمام انعقاد، یک تبادل سریع بین N و N-دی‌متیل فرم‌آمید و آب بر روی لایه اتفاق می‌افتد. همچنین در نتیجه جرم مولکولی بالای مولکول پلی(وینیلیدن فلئوراید)، آنها به اندازه کافی تحرک ندارند تا جدایی فازی انجام شود و یک زمان آسایش^(۱) مشخصی برای آن وجود دارد. در اثر حرکت قسمت‌هایی از زنجیره پلی(وینیلیدن فلئوراید)، N و N-دی‌متیل فرم‌آمید و آب می‌توانند



شکل ۴- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) سطح مقطع، (ب) سطح رویی و (پ) سطح زیرین غشای پلی(وینیلیدن فلئوراید) تهیه شده.

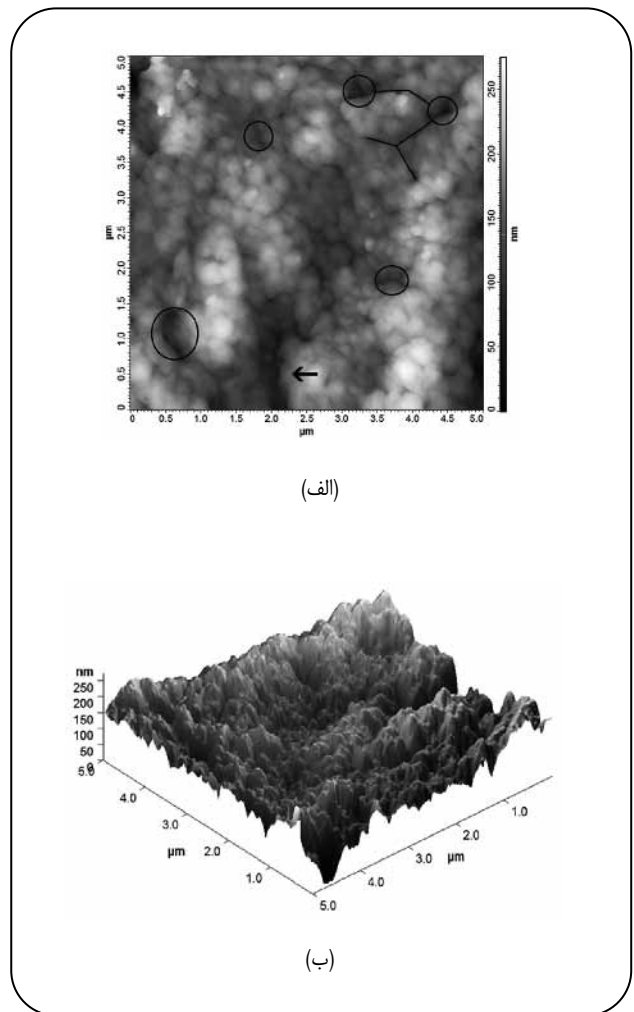
(۱) Relaxation time

همچنین در شکل ۴ (ب) با بزرگنمایی کم، تعداد زیادی نقطه سیاه وجود دارد. در حقیقت نقطه‌های سیاه حفره نیستند، آنها دره‌هایی روی سطح غشای پلی(وینیلیدن فلوئوراید) هستند. این دره‌ها به خوبی در شکل ۵ دیده می‌شوند. دره‌ها می‌توانند به کوچکی چند ده نانومتر و بعضی به بزرگی کمتر از میکرومتر باشند [۶]. همان‌گونه که در شکل ۵ (ب) دیده می‌شود، تعداد پستی و بلندی‌های سطح غشای پلی(وینیلیدن فلوئوراید) زیاد است، اما عمق آنها به تقریب کم می‌باشد.

افزون بر این در سطح پوسته، حفره‌های غیردایره‌ای^(۱) (پیکان در شکل ۵ (الف)) و تعدادی حفره بسیار کوچک (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) دیده شده که برخی از آنها به درشت‌تهی‌جای‌های زیر پوسته متصل شده‌اند (شکل ۴ (الف)). این تفاوت دوم بین غشاهای ساخته شده از پلیمرهای بی‌شکل و پلی(وینیلیدن فلوئوراید) است. در غشاهای بی‌شکل، حفره‌های دایره‌ای هستند [۲۲]. ما تشکیل این حفره‌ها را به فاز فقیر از پلی(وینیلیدن فلوئوراید) در جدایی اسپینودالی نسبت داده‌ایم [۳۱-۲۷]. به عبارت دیگر تشکیل شکاف بین گرانول‌ها، حفره‌های سطح غشا را تولید می‌کنند که توزیع اندازه آنها به تخلخل سطحی غشا وابسته است. وجود گرانول‌ها و فاز فقیر از پلی(وینیلیدن فلوئوراید) جدایی اسپینودالی در سطح سبب کاهش اندازه حفره‌ها و افزایش فراوانی آن شده است.

در زیر پوسته ناحیه‌ای وجود دارد که توسط درشت‌تهی‌جاها پر شده است، به طوری که اندازه حفره‌های نزدیک سطح کوچک‌تر و هرچه از پوسته دور شویم بزرگ‌تر و گسترده‌تر می‌شوند. دلایل تشکیل این ماکروتهی‌جاها در غشاهای تهیه شده توسط روش جدایی فازی به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است [۲۱، ۲۰، ۱۸]. بهترین مکانیسم توسط اسمولدرز^(۲) و همکاران پیشنهاد شده است که جدایی بینودالی و رشد نفوذی حفره‌ها و سلول‌ها را عامل تشکیل درشت‌تهی‌جاها می‌داند [۲۰]. این مکانیسم با مکانیسم ما به خوبی هم‌خوانی دارد.

تفاوت سوم که بین غشاهای ساخته شده از پلیمرهای بی‌شکل و نیمه‌بلوری وجود دارد، ساختار دیواره درشت‌تهی‌جاها است (شکل ۶). دیواره داخلی درشت‌تهی‌جاها غشای تهیه شده نسبت به دیواره درشت‌تهی‌جاها در غشاهای بی‌شکل تخلخل کمتری دارد [۲۲]. همچنین در غشاهای تهیه شده، دیواره اطراف درشت‌تهی‌جاها دانه‌دار بوده که معرف بلورینگی بعد از جدایی فازی



شکل ۵ - تصویرهای (الف) دو بعدی و (ب) سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح غشای پلی(وینیلیدن فلوئوراید) تهیه شده. دایره، فلش و خط به ترتیب به عنوان حفره دایره‌ای، حفره غیر دایره‌ای و ترک می‌باشند.

در میان ماریچ‌های آن نفوذ کنند. هنگامی که غلظت ثابت است، ترکیب درصد محلول به سرعت از ناحیه نیمه‌پایدار بین مرز بینودالی و اسپینودالی بدون این که جدایی فازی اتفاق افتد، عبور می‌کند. بعد از زمان آسایش، مولکول‌های پلی(وینیلیدن فلوئوراید) حرکت و نفوذ را آغاز کرده و جدایی اسپینودالی به سرعت اتفاق می‌افتد [۲۰، ۲۱]. سرانجام در طول یکپارچه شدن فازهای غنی از پلی(وینیلیدن فلوئوراید) در سطح، انرژی بین سطحی فازهای غنی از پلی(وینیلیدن فلوئوراید) سبب کروی شدن این ناحیه‌ها و سرانجام سبب تشکیل گرانول‌ها بر روی سطح غشا می‌شود [۲۹-۲۷].

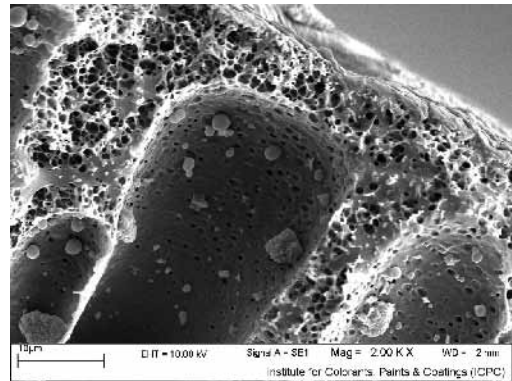
(۱) Non-circular pores

(۲) C.A. Smolders

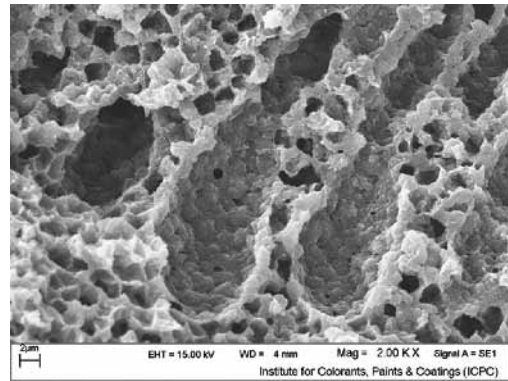
بینودالی است. البته در غشاهای پلیمر بلوری ساختار داخلی بسیار متخلخل است و درشت‌تهی‌جا نیز تشکیل نمی‌شود [۱۹]. در طول فرایند تشکیل غشای پلی(وینیلیدن فلئوراید)، لایه بین سطحی با غلظت بالا اطراف مایسل‌های فقیر از پلی(وینیلیدن فلئوراید) تشکیل می‌شود. سپس مایسل‌ها به سمت پایین رشد کرده و با نفوذ آب درشت‌تهی‌جاها تشکیل می‌شوند و لایه غلیظ به‌طور تدریجی جامد می‌شود [۸،۲۰]. به‌علت تشکیل پوسته در غشای پلی(وینیلیدن فلئوراید)، جابه‌جایی N و N-دی‌متیل فرم‌آمید و آب در داخل بسیار آهسته می‌شود به طوری که بلورینگی زمان بیشتری در اختیار دارد تا زنجیره‌های پلی(وینیلیدن فلئوراید) بر روی هم‌دیگر تا خورده و بلورینه شوند. بلورینگی بعد از جدایی بینودالی اتفاق می‌افتد و دیواره متراکم پلی(وینیلیدن فلئوراید) دانه‌دار می‌شود. ساختار این دیواره و تفاوت آن با دیواره غشاهای بی‌شکل و بلوری در شکل ۶ به خوبی نشان داده شده است.

همان‌گونه که در شکل ۶ دیده می‌شود، میزان تخلخل دیواره درشت‌تهی‌جاها در غشاهای ساخته شده با استفاده از پلیمرهای نیمه‌بلوری (پلی(وینیلیدن فلئوراید))، بی‌شکل (پلی‌سولفون) و بلوری به ترتیب افزایش می‌یابد. بر این اساس تخلخل غشا به‌طور چشمگیر وابسته به اندازه این ذره‌ها می‌باشد. تغییر در درجه اتصال گرانول‌های پلی(وینیلیدن فلئوراید) با تغییر عوامل ساخت غشا می‌تواند تخلخل و عملکردهای متفاوتی را برای ما با استفاده از این غشا به‌وجود آورد. در شکل ۷ توزیع اندازه حفره‌ها و میزان تخلخل غشای پلی(وینیلیدن فلئوراید) به خوبی نشان داده شده است. برای اندازه‌گیری توزیع حفره‌ها و تخلخل از روش جذب سطحی گاز نیتروژن با الگوریتم بارت - جوینر - هالندا^(۱) استفاده شده است. این روش مناسب‌ترین و دقیق‌ترین روش نسبت به دیگر روش‌ها برای این کار است [۱۰]. کمترین اندازه حفره و با فراوانی بالا در این غشا، ۲۷-۱۸ نانومتر است. بین درشت‌تهی‌جاها فضاهای متخلخل یا اسفنج مانند ۱۰۰-۳۵۰ نانومتری نیز وجود دارد. این ساختار سلولی و اسفنجی از فاز فقیر از پلی(وینیلیدن فلئوراید) که در زمان فرایند جدایی بینودالی تشکیل می‌شوند، تولید شده‌اند. این ریخت‌شناسی سلولی در نیمه پایینی غشا آشکار است [۲۰].

شکل ۴ (پ) نشان دهنده ریخت‌شناسی سطح زیرین غشای تهیه شده است. دانه‌های بلوری پلی(وینیلیدن فلئوراید) به خوبی در این شکل مشخص است و می‌توان آنها را به بلورینگی در فرایند نسبت داد. این چهارمین تفاوت است. اندازه بلورهای



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۶ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از دیواره ماکروتھی‌جاها در غشای (الف) پلی‌سولفون [۲۲] و (ب) پلی(وینیلیدن فلئوراید) تهیه شده در این پژوهش و (پ) پلی(وینیلیدن فلئوراید) در حمام ۱-اکتانول [۱۹].

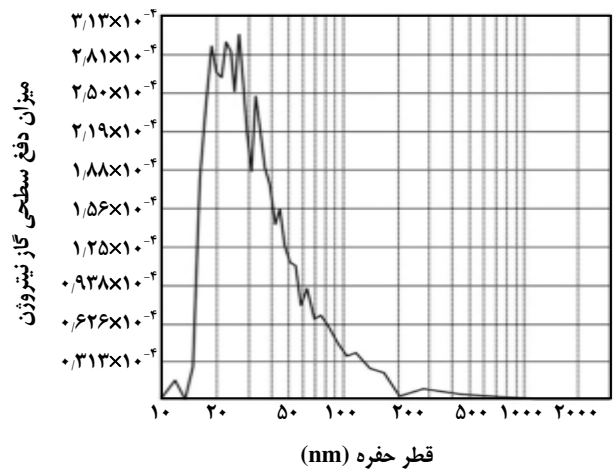
(۱) Baret-Joyner-Halenda algorithm (BJH)

غشای پلی(وینیلیدن فلوئوراید) تهیه شده در این مقاله و دیگر مقاله‌ها و همچنین غشاهای پلیمرهای دیگر مانند: پلی‌سولفون و سلولز استات به عنوان پلیمرهای بی‌شکل و نایلون ۶۶ به عنوان پلیمر بلوری انجام شده است (جدول ۲). در فرایند ساخت تمام غشاها از آب به عنوان حمام انعقاد استفاده شده است.

این مقایسه مشخص کرد که شار عبوری آب خالص از غشاهای پلیمرهای بی‌شکل کمتر از غشاهای پلیمری نیمه‌بلوری و آن نیز کمتر از پلیمر بلوری است. همان‌گونه که در شکل ۶ مشخص است، هرچه میزان بلورینگی پلیمری که در ساخت غشا مورد استفاده قرار می‌گیرد افزایش یابد، میزان تخلخل زیاد شده و در نتیجه آن میزان شار آب خالص عبوری نیز افزایش می‌یابد. در مورد پلیمر پلی(وینیلیدن فلوئوراید) علاوه بر بلورینگی، جدایی اسپینودالی نیز به افزایش تخلخل در غشا (بیشتر در سطح غشا) کمک نموده است. با تشکیل حفره‌های غیردایره‌ای، اندازه حفره‌ها نسبت به غشاهای بی‌شکل افزایش یافته است. این مورد را می‌توان درباره پس‌زنی گسترش داد. همان‌گونه که در جدول ۲ آورده شده است، پس‌زنی غشاهای بی‌شکل بسیار بالاتر از غشاهای نیمه‌بلوری و آن نیز از غشاهای بلوری است. دلیل این روند را می‌توان این‌گونه توضیح داد که به علت بلورینگی و دانه‌ای شدن ساختار غشا، اندازه حفره‌های سطحی افزایش یافته و در نتیجه آن پس‌زنی مواد کاهش می‌یابد. بر این اساس کاربرد می‌تواند با استفاده از یک پلیمر مناسب، یک عملکرد بهینه و مناسب در فرایند مورد نظر خود داشته باشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فرایند تشکیل غشا با روش ترغیب جدایی فازی به‌وسیله غیرحلال با استفاده از پلیمر نیمه‌بلوری پلی(وینیلیدن فلوئوراید) مورد بررسی قرار گرفت. ساختار غشای تهیه شده شامل پوسته، درشت‌تهی‌جاها و بخش اسفنجی بود که کمی با ساختار پلیمرهای بی‌شکل تفاوت داشت که شامل ۱- تشکیل گرانول‌ها بر روی سطح پوسته غشا بر اثر جدایی اسپینودالی. ۲- تشکیل حفره‌های غیردایره‌ای بر روی پوسته بر اثر جدایی اسپینودالی. ۳- دانه‌ای شدن دیواره درشت‌تهی‌جاها بر اثر بلورینگی. ۴- تشکیل هسته‌های بلوری در سطح زیرین غشا بر اثر بلورینگی. براساس نمودار فازی سه جزئی این پلیمر، تغییر ترکیب درصد لایه محلول پلیمر ابتدا از ناحیه بلورینگی عبور کرده سپس وارد ناحیه بینودال می‌شد که بیانگر مکانیسم تشکیل غشا است.



شکل ۷- توزیع اندازه حفره‌ها و میزان تخلخل غشای پلی(وینیلیدن فلوئوراید) با استفاده از روش جذب سطحی گاز نیتروژن.

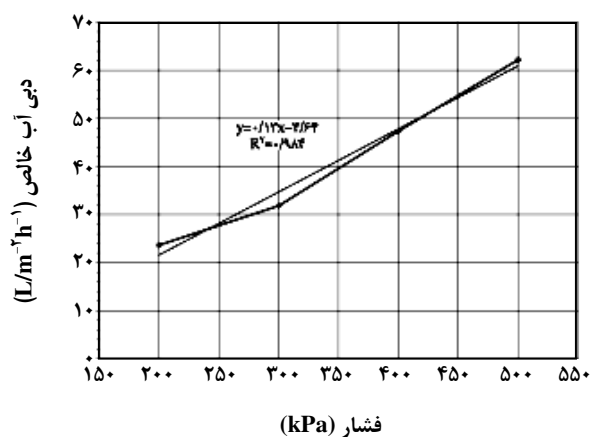
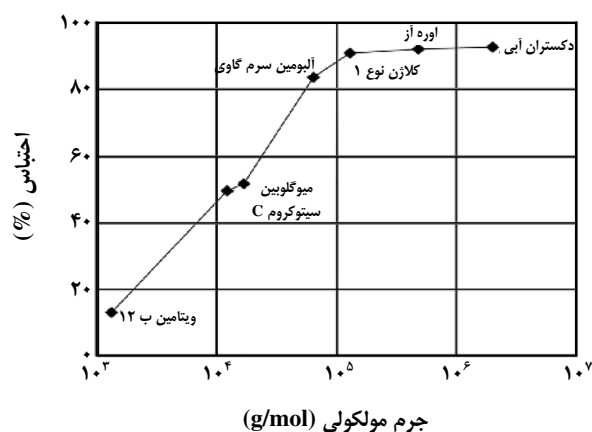
تشکیل شده در این سطح کمتر از ۴ میکرومتر است. با مقایسه سطح پوسته و سطح زیرین غشا می‌توان دید که هسته‌های بسیار کمتری در سطح زیرین غشا نسبت به پوسته تشکیل شده و اندازه آنها بزرگ‌تر است. دلیل این مشاهده را می‌توان این‌گونه بیان کرد که چون آب دیرتر به قسمت زیرین لایه پلی(وینیلیدن فلوئوراید) می‌رسد دیرتر جدایی فازی یا جامد شدن اتفاق می‌افتد و بنابراین بلورها رشد می‌کنند. افزون بر این، به علت وجود ناحیه‌های بی‌شکل در لایه، شکاف‌هایی در سطح زیرین غشا به‌وجود آمده تا N و N-دی‌متیل فرم‌آمید و آب در حین جابه‌جایی از لایه عبور کنند.

عملکرد غشا

عملکرد غشای پلی(وینیلیدن فلوئوراید) تهیه شده که شامل شار آب خالص و پس‌زنی ویتامین B₁₂، سیتوکروم C، میوگلوبین، آلبومین سرم گاوی، اوره‌آز، دکستران آبی و کلاژن نوع ۱ است نیز با استفاده از دستگاه فراتصفیه موجود در آزمایشگاه بررسی شد. شار آب خالص (لیتر بر مترمربع بر ساعت) این غشا در یک دامنه وسیع فشار عبوری (۲۰۰-۵۰۰ کیلوپاسکال) با کاربردهای فراتصفیه انجام گرفته که در شکل ۸ (الف) نشان داده شده است. هر نقطه نمایانگر میانگین مقدار ۵ آزمایش انجام شده در این پژوهش است. پس‌زنی ترکیب‌های زیستی برای این غشا در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال آزمایش شد که در شکل ۸ (ب) نشان داده شده است. بیشترین مقدار پس‌زنی در بین این ترکیبات، ۹۲/۵ درصد برای دکستران آبی بوده است. مقایسه‌ای نیز بین

جدول ۲- ویژگی‌های عملکردی غشاهای پلی(وینیلیدن فلئوراید)، پلی سولفون، سلولز استات و نایلون ۶۶ تهیه شده از مقاله‌ها.

منبع	جرم مولکولی (g/mol)	ماده مورد نظر	پس زنی (%)	شار عبوری آب خالص (LMH ¹)	سطح فعال غشا (cm ²)	فشار (bar)	نوع دستگاه فیلتراسیون	ضخامت غشا (μm)	نوع پلیمر	
این مقاله	۲۰۰۰۰۰۰	دکستران آبی	۹۲٫۵	۲۳٫۶۰	۳۲	۲	جریان متقاطع ^۲	۸۳٫۷۸	پلی(وینیلیدن فلئوراید)	
[۳۲]	-	پروتئین آب پنیر	۹۵	۵٫۹	۶۶	۲	جریان متقاطع	-		
[۳۳]	۶۷۰۰۰	آلبومین سرم گاوی	۵۰٫۲	۹٫۲۰	۲۴	۲	انتها بسته ^۳	-		
[۳۴]	-	-	-	۴٫۰۸	۱۱٫۹	۱	انتها بسته	۷۲		
				۵٫۹۳		۱٫۵				
				۶٫۶۴		۲				
				۹٫۲۶		۲٫۵				
				۱۳٫۳۹		۳				
[۳۵]	۶۷۰۰۰	آلبومین سرم گاوی	۸۳٫۳۴	۹٫۲۵	-	۱	انتها بسته	-		
[۳۶]	۳۵۰۰۰	پلی اتیلن گلیکول	۵۵	۱۰٫۴	۳۴٫۲	۸	انتها بسته	۶۴		
[۳۷]	۴۰۰۰	پلی اتیلن گلیکول	۹۰	۱۷۸٫۴	۱۹٫۶	۱۷٫۲۵	جریان متقاطع	۸۰	پلی سولفون	
[۳۸]	۲۰۰۰۰	پلی اتیلن گلیکول	۹۰	۱۵	۲۸٫۷	۱	-	۱۵۰	سلولز استات	
	۶۷۰۰۰	آلبومین سرم گاوی	۹۸٫۷							
[۳۹]	۲۳۶٫۲۷	کاربامازپین	۶۰٫۱	۲۳٫۵	۱۳٫۲	۱۰٫۵	جریان متقاطع	۱۸		
	۲۰۶٫۲۸	ایبوپروفن	۵۹٫۱							
	۲۷۸٫۳۳	سولفامتازین	۸۵٫۲							
[۴۰]	۱۳۵۵٫۳۷	ویتامین B۱۲	۴۹٫۰۶	۱۷۸٫۲	۱۵٫۲	۱۵	انتها بسته	بیشتر از ۵۰		نایلون ۶۶
	۵۰۴٫۴۲	رافینوز	۷۶٫۸۸							



شکل ۸- (الف) شار آب خالص در دامنه فشار عبوری ۲۰۰-۵۰۰ کیلوپاسکال و (ب) پس زنی ترکیب‌های زیستی در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال برای غشای پلی(وینیلیدن فلئوراید).

بلورینگی پلیمر بر روی عملکرد آن تأثیر گذاشته و باعث افزایش شار آب خالص عبوری و کاهش پس‌زنی مواد می‌شود. در مورد پلیمرهای نیمه‌بلوری، جدایی اسپینودالی به این تغییرها کمک می‌کند.

همچنین با استفاده از روش جذب سطحی نیتروژن مشخص شد که اندازه حفره‌ها با فراوانی بالا برای غشای تهیه شده در مقیاس نانو بوده (یعنی ۱۸-۲۷ نانومتر) و دارای عملکرد شار آب خالص ۲۳/۶۰ لیتر بر مترمربع بر ساعت و پس‌زنی ۹۲/۵ درصدی دکستران آبی در فشار ۲۰۰ کیلوپاسکال است. سرانجام، با مقایسه عملکرد غشاهای پلی(وینیلیدن فلوئوراید)، پلی‌سولفون، سلولز استات و نایلون تهیه شده در دیگر مقاله‌ها مشخص شد که میزان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱/۱۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۴/۱۷

مراجع

- [1] Tan X., Tan S.P., Teo W.K., Li K., Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Hollow Fibre Membranes for Ammonia Removal from Water, *J. Membr. Sci.*, **271**, p. 59 (2006).
- [2] Khayet M., Matsuura T., Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride Membranes for Membrane Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, p. 5710 (2001).
- [3] Han L.F., Xu Z.L., Yu L.Y., Wei Y.M., Cao Y., Performance of PVDF/Multi-Nanoparticles Composite Hollow Fibre Ultrafiltration Membranes, *Iran. Polym. J.*, **19**, p. 553 (2010).
- [4] Gao K., Hu X., Dai C., Yi T., Crystal Structures of Electrospun PVDF Membranes and Its Separator Application for Rechargeable Lithium Metal Cells, *Mater. Sci. Eng. B*, **131**, p. 100 (2006).
- [5] Cheng L.P., Lin D.J., Shih C.H., Dwan A.H., Gryte C.C., PVDF Membrane Formation by Diffusion-Induced Phase Separation-Morphology Prediction Based on Phase Behavior and Mass Transfer Modeling, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **37**, p. 2079 (1999).
- [6] Lin D.J., Chang C.L., Chang C.L., Chen T.C., Cheng L.P., Fine Structure of Poly(vinylidene fluoride) Membranes Prepared by Phase Inversion from a Water/N-Methyl-2-pyrrolidone/Poly(vinylidene fluoride) System, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **42**, p. 830 (2004).
- [7] Lin D.J., Chang H.H., Chen T.C., Lee Y.C., Cheng L.P., Formation of Porous poly(vinylidene Fluoride) Membranes with Symmetric or Asymmetric Morphology by Immersion Precipitation in the Water/TEP/PVDF System, *Eur. Polym. J.*, **42**, p. 1581 (2006).
- [8] Strathmann H., Kock K., The Formation Mechanism of Phase Inversion Membranes, *Desalination*, **21**, p. 241 (1977).
- [9] Stropnik, Č., Kaiser, V., Polymeric Membranes Preparation by Wet Phase Separation: Mechanisms and Elementary Processes, *Desalination*, **145**, p. 1 (2002).
- [10] Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997).
- [11] Barzin J., Madaeni S.S., Mirzadeh H., Effect of Preparation Conditions on Morphology and Performance of Hemodialysis Membranes Prepared from Polyether Sulphone and Polyvinylpyrrolidone, *Iran. Polym. J.*, **14**, p. 353 (2005).

- [12] Lin D.T., Cheng L.P., Kang Y.J., Chen L.W., Young T.H., Effects of Precipitation Conditions on the Membrane Morphology and Permeation Characteristics, *J. Membr. Sci.*, **140**, p. 185 (1998).
- [13] Li D., Chung T.S., Ren J., Wang R., Thickness Dependence of Macrovoid Evolution in Wet Phase-Inversion Asymmetric Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, p. 1553 (2004).
- [14] Yeow M.L., Liu Y.T., Li K., Morphological Study of Poly(Vinylidene Fluoride) Asymmetric Membranes: Effects of the Solvent, Additive, and Dope Temperature, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, p. 1782 (2004).
- [15] Cheng L.P., Effect of Temperature on the Formation of Microporous PVDF Membranes by Precipitation from 1-Octanol/DMF/PVDF and Water/DMF/PVDF Systems, *Macromolecules*, **32**, p. 6668 (1999).
- [16] Buonomenna M.G., Macchi P., Davoli M., Drioli E., Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes by Phase Inversion: The Role the Casting and Coagulation Conditions Play in Their Morphology, Crystalline Structure and Properties, *Eur. Polym. J.*, **43**, p. 1557 (2007).
- [17] Madaeni S.S., Rahimpour A., Barzin J., Preparation of Polysulphone Ultrafiltration Membranes for Milk Concentration: Effect of Additives on Morphology and Performance, *Iran. Polym. J.*, **14**, p. 421 (2005).
- [18] Bulte A.M.W., Folkers B., Mulder M.H.V., Smolders C.A., Membranes of Semicrystalline Aliphatic Polyamide Nylon 4,6: Formation by Diffusion-Induced Phase Separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, p. 13 (1993).
- [19] Cheng L.P., Young T.H., Fang L., Gau J.J., Formation of Particulate Microporous Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes by Isothermal Immersion Precipitation from the 1-Octanol/Dimethylformamide/Poly(Vinylidene Fluoride) System, *Polymer*, **40**, p. 2395 (1999).
- [20] Smolders C.A., Reuvers A.J., Boom R.M., Wienk I.M., Microstructures in Phase-Inversion Membranes. Part 1. Formation of Macrovoids, *J. Membr. Sci.*, **73**, p. 259 (1992).
- [21] Boom R.M., Wienk I.M., van den Boomgaard Th., Smolders C.A., Microstructures in Phase-Inversion Membranes. Part 2. The Role of Polymeric Additive, *J. Membr. Sci.*, **73**, p. 277 (1992).
- [22] Akbari A., Homayonfal M., Jabbari V., Synthesis and Characterization of Composite Polysulfone Membranes for Desalination in Nanofiltration Technique, *Water Sci. Technol.*, **62**, p. 2655 (2010).
- [23] Young T.H., Cheng L.P., Lin D.J., Fane L., Chuang W.Y., Mechanisms of PVDF Membrane Formation by Immersion-Precipitation in Soft (1-Octanol) and Harsh (Water) Nonsolvents, *Polymer*, **40**, p. 5315 (1999).
- [24] Bulte A.M.W., Mulder M.H.V., Smolders C.A., Strathmann H., Diffusion Induced Phase Separation with Crystallizable Nylons. I. Mass Transfer Processes for Nylon 4,6, *J. Membr. Sci.*, **121**, p. 37 (1996).

- [25] Wijmans J.G., Kant J., Mulder M.H.V., Smolders C.A., Phase Separation Phenomena in Solutions of Polysulfone in Mixtures of a Solvent and a Nonsolvent: Relationship with Membrane Formation, *Polymer*, **26**, p. 1539 (1985).
- [26] Barzin J., Sadatnia B., Theoretical Phase Diagram Calculation and Membrane Morphology Evaluation for Water/Solvent/Polyethersulfone Systems, *Polymer*, **48**, p. 1620 (2007).
- [27] van Aartsen J.J., Theoretical Observations on Spinodal Decomposition of Polymer Solutions, *Eur. Polym. J.*, **6**, p. 919 (1970).
- [28] Bucknall C.B., Gomez C.M., Quintard I., Phase Separation from Solutions of Poly(ether Sulfone) in Epoxy Resins, *Polymer*, **35**, p. 353 (1994).
- [29] Nashi T., Wang T.T., Kwei T.K., Thermally Induced Phase Separation Behavior of Compatible Polymer Mixtures, *Macromolecules*, **8**, p. 227 (1975).
- [30] Gregorio Jr., R., Sousa Borges, D., Effect of Crystallization Rate on the Formation of the Polymorphs of Solution Cast Poly(Vinylidene Fluoride), *Polymer*, **49**, p. 4009 (2008).
- [31] Mendelsohn J.D., Barrett C.J., Chan V.V., Pal A.J., Mayes A.M., Rubner M.F., Fabrication of Microporous Thin Films from Polyelectrolyte Multilayers, *Langmuir*, **16**, p. 5017 (2000).
- [32] Bottino A., Capannelli G., Monticelli O., Piaggio P., Poly(Vinylidene Fluoride) with Improved Functionalization for Membrane Production, *J. Membr. Sci.*, **166**, p. 23 (2000).
- [33] Yan, L., Wang, J., Development of a New Polymer Membrane - PVB/PVDF Blended Membrane, *Desalination*, **281**, p. 455 (2011).
- [34] Lin D.-J., Chang C.-L., Huang F.-M., Cheng L.-P., Effect of Salt Additive on the Formation of Microporous Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes by Phase Inversion from LiClO₄/Water/DMF/PVDF System, *Polymer*, **44**, p. 413 (2003).
- [35] Yuan Z., Dan-Li X., Porous PVDF/TPU Blends Asymmetric Hollow Fiber Membranes Prepared with the Use of Hydrophilic Additive PVP (K30), *Desalination*, **223**, p. 438 (2008).
- [36] Nunesa S.P., Peinemann K.V., Ultrafiltration Membranes from PVDF/PMMA Blends, *J. Membr. Sci.*, **73**, p. 25 (1992).
- [37] Rajesh S., Senthilkumar S., Jayalakshmi A., Nirmala M.T., Ismail A.F., Mohan D., Preparation and Performance Evaluation of Poly (Amide-Imide) and TiO₂ Nanoparticles Impregnated Polysulfone Nanofiltration Membranes in the Removal of Humic Substances, *Collo. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **418**, p. 92 (2013).
- [38] Han B., Zhang D., Shao Z., Kong L., Lv S., Preparation and Characterization of Cellulose Acetate/Carboxymethyl Cellulose Acetate Blend Ultrafiltration Membranes, *Desalination*, **311**, p. 80 (2013).
- [39] Rana D., Scheier B., Narbaitz R.M., Matsuura T., Tabe S., Jasim S.Y., Khulbe K.C., Comparison of Cellulose Acetate (CA) Membrane and Novel CA Membranes Containing Surface Modifying Macromolecules to Remove Pharmaceutical and Personal Care Product Micropollutants from Drinking Water, *J. Membr. Sci.*, **409**, p. 346 (2012).

- [40] Leo C.P., Lingawati A., Mohammad A.W., Ghazali Z., Effects of γ -Aminopropyltriethoxysilane on Morphological Characteristics of Hybrid Nylon-66-Based Membranes Before Electron Beam Irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, p. 3339 (2011).