

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی نساجی

پروژه کارشناسی ارشد  
گرایش شیمی نساجی و علوم الیاف

عنوان:

کنترل تبلور در غشای نامتقارن پلی آمید ۶,۶ با استفاده از حلال الکل/هالید فلزی

نگارش:

پیمان سبحانی پور

اساتید راهنما:

دکتر محمد کریمی، دکتر محمد حقیقت کیش

آبان ۱۳۸۷



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلی تکنیک تهران)

بسمه تعالی

تاریخ: ۸۷/۹/۲۴

شماره:

کارشناسی - ارشد و دکترا

معاونت پژوهشی  
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

مشخصات دانشجوی:

نام و نام خانوادگی: پیمان سبحانی پور  
شماره دانشجویی: ۸۵۱۲۸۰۴۲  
دانشکده: ...مهندسی نساجی..... رشته تحصیلی: مهندسی نساجی... گروه: ...شیمی نساجی.....  
دانشجوی آزاد  بورسیه  معادل

مشخصات استاد راهنما:

نام و نام خانوادگی: ...محمد کریمی.....  
نام و نام خانوادگی: ...محمد حقیقت کیش.....  
درجه و رتبه: ..دکتري - استادیار.....  
درجه و رتبه: ..دکتري - استاد.....

مشخصات استاد مشاور:

نام و نام خانوادگی: -  
نام و نام خانوادگی: -  
درجه و رتبه: -  
درجه و رتبه: -

عنوان پایان نامه به فارسی: ..کنترل تبلور در غشای نامتقارن پلی آمید ۶/۶ با استفاده از حلال الکل/هالید فلزی.....  
عنوان پایان نامه به انگلیسی: **Crystallinity Control in Asymmetric Polyamide 6,6 Membrane Using Alcohol/Metal halide as Solvent**

نوع پروژه: کارشناسی  کارشناسی   
ارشد  بنیادی   
توسعه‌ای  نظری   
سال تحصیلی: ...۸۶-۸۷...  
دکترا  دکترا

تاریخ شروع: ...۸۶/۴/۱..... تاریخ خاتمه: ...۸۷/۴/۱..... تعداد واحد: ۶ سازمان تأمین کننده اعتبار: دانشگاه صنعتی امیرکبیر

واژه‌های کلیدی به فارسی: غشای پلی آمید ۶/۶، کنترل تبلور، کمپلکس نمک-الکل، مدل فلوری-هاگینز، رفتار فازی  
واژه‌های کلیدی به انگلیسی: **Polyamide 6,6 Membrane, Crystallinity Control, Salt-Alcohol Complex, Flory-Huggins Model, Phase Behavior**

مشخصات ظاهری	تعداد صفحات ۷۶	تصویر <input checked="" type="radio"/> جدول <input checked="" type="radio"/> نمودار <input checked="" type="radio"/> نقشه <input checked="" type="radio"/> واژه‌نامه <input type="radio"/>	تعداد مراجع ۳۴	تعداد صفحات ضمیمه ۲
زبان متن	فارسی <input checked="" type="radio"/> انگلیسی <input type="radio"/>	چکیده	فارسی <input checked="" type="radio"/> انگلیسی <input type="radio"/>	

یادداشت: -

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت‌های پژوهشی دانشگاه  
استاد: سهولت استفاده از تجهیزات اندازه‌گیری در موسسات دیگر

دانشجو: همه چیز مناسب است. نیاز به تغییری نمی باشد.

امضاء استاد راهنما: تاریخ: ۸۷/۹/۲۴

۱: ارائه به معاونت پژوهشی به همراه یک نسخه الکترونیکی از پایان نامه و فرم اطلاعات پایان نامه بصورت PDF همراه چاپ چکیده (فارسی انگلیسی) و فرم اطلاعات پایان نامه  
۲: ارائه به کتابخانه دانشکده (شامل دو جلد پایان نامه به همراه نسخه الکترونیکی فرم در لوح فشرده طبق نمونه اعلام شده در صفحه خانگی کتابخانه مرکزی)

تقدیم به مادر مهربان و پدر فداکارم

## چکیده

کنترل تبلور در غشای نامتقارن پلی‌آمید ۶,۶ با استفاده از حلال الکل/هالید فلزی

در این تحقیق، کمپلکس کلرید کلسیم-متانول به منظور انحلال گرانول پلی‌آمید ۶,۶ به کار گرفته شد. به منظور تولید غشا، محلول پلی‌آمید ۶,۶ با ضخامت  $200 \mu\text{m}$  بر روی سطح شیشه‌ای پهن گردید و سپس بلافاصله به حمام انعقاد (آب) منتقل شد. رفتار فازی سیستم سه‌تایی آب/کلرید کلسیم-متانول/پلی‌آمید ۶,۶ به کمک تعیین نقطه ابری شدن محلول پلیمری و مدل ترمودینامیکی فلوری-هاگینز بررسی گردید. سه پارامتر برهم‌کنش در این مدل مورد نیاز است که آن‌ها ثابت در نظر گرفته شدند. مقدار  $\chi_{12}$  بر اساس مراجع ۰/۴۷ در نظر گرفته شد. مقدار  $\chi_{13}$  از طریق آزمون تورم  $1/52$  و  $1/37$  به ترتیب در محلول آبی کلرید کلسیم و آب خالص بدست آمد. همچنین مقدار  $\chi_{23}$  از طریق برازش منحنی باینودال به داده‌های تجربی محاسبه شد. دو مقدار متمایز  $0/4$  و  $2$  برای  $\chi_{23}$  بدست آمد. تصاویر SEM نشان‌دهنده شکل‌گیری پوسته بسیار نازک و متخلخل برای غشا است. همچنین لایه زیرین غشا دارای بزرگ حفره است و هندسه منافذ سلولی است. مشاهده گویچه بر روی سطح غشا و دیواره بزرگ حفره وقوع تبلور در حین جدایی فازی را تایید می‌نماید. با این حال تخلخل بیش از ۸۰٪ برای غشا و دمای ذوب و درصد تبلور کمتر از معمول غشا از آزمون DSC چیرگی جدایش مایع-مایع را محتمل می‌نماید. مقدار  $11/07 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^2$  برای تراوایی غشا بدست آمد. همچنین غشای سنتز شده به طور متوسط قادر به پس‌زدن ۶۱/۵۷، ۸۳/۹۰ و ۱۰۰٪ رنگزاهای C.I. Direct Orange 34، C.I. Direct Blue 86 و C.I. Direct Blue 158 بود. این نتایج بیانگر عملکرد مطلوب غشای سنتز شده می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** غشای پلی‌آمید ۶,۶، کنترل تبلور، کمپلکس نمک-الکل، مدل فلوری-هاگینز، رفتار فازی

## فهرست مطالب

۱.....	فصل اول -مقدمه
۲.....	۱-۱ پیشگفتار
۳.....	۲-۱ اصول نظری حاکم بر محلول‌های پلیمری
۳.....	۱-۲-۱ چگونگی انحلال پلیمر در حلال
۴.....	۲-۲-۱ جدایی فازی محلول پلیمری
۶.....	۳-۲-۱ مکانیزم‌های جدایی فازی
۹.....	۴-۲-۱ مدل ترمودینامیکی جدایی فازی
۱۲.....	۳-۱ روش‌های بررسی ساختار و عملکرد غشا
۱۳.....	۴-۱ حلال‌های پلی‌آمید
۱۳.....	۵-۱ مکانیزم انحلال پلی‌آمید ۶, ۶ در متانول-کلرید کلسیم
۱۷.....	۶-۱ اثر نمک بر روی خواص پلی‌آمید
۲۱.....	۷-۱ تولید غشای پلی‌آمید
۲۹.....	فصل دوم -تجربیات
۳۰.....	۱-۲ مواد مورد استفاده
۳۱.....	۲-۲ بررسی تجربی رفتار فازی سیستم آب/کلرید کلسیم-متانول/پلی‌آمید ۶, ۶
۳۳.....	۳-۲ بررسی نظری رفتار فازی سیستم آب/کلرید کلسیم-متانول/پلی‌آمید ۶, ۶

۳۵	۲-۴ تهیه غشا از سیستم آب/کلرید کلسیم-متانول/پلی‌آمید ۶, ۶
۳۵	۲-۵ تعیین درصد تبلور فیلم‌های پلی‌آمید ۶, ۶
۳۶	۲-۶ تعیین درصد تخلخل غشا
۳۷	۲-۷ تعیین مقدار تراوایی غشا و پس‌زدگی رنگزا
۳۹	۲-۸ مطالعه میکروسکوپی ریزساختار غشا
۴۱	<b>فصل سوم - نتایج و بحث</b>
۴۲	۳-۱ ترسیم دیاگرام فازی تجربی سیستم آب/کلرید کلسیم-متانول/پلی‌آمید ۶, ۶
۴۳	۳-۲ اندازه‌گیری پارامتر برهم‌کنش آب-پلی‌آمید ۶, ۶
۴۵	۳-۳ محاسبه باینودال و خطوط رابط سیستم آب/کلرید کلسیم-متانول/پلی‌آمید ۶, ۶
۵۱	۳-۴ مقایسه‌ای با رفتار فازی سیستم متداول آب/اسید فرمیک/پلی‌آمید ۶, ۶
۵۳	۳-۵ اندازه‌گیری میزان تخلخل غشا
۵۴	۳-۶ اندازه‌گیری نقطه ذوب و درصد تبلور غشا
۵۶	۳-۷ اندازه‌گیری تراوایی غشا
۵۸	۳-۸ اندازه‌گیری عملکرد پس‌زدگی رنگزا توسط غشا
۵۹	۳-۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی
۶۴	<b>فصل چهارم - نتیجه‌گیری</b>
۶۷	<b>پیشنهادات</b>

٦٩ ..... منابع و مراجع

٧٥ ..... ضمائم



# فصل اول

## مقدمه



## ۱-۱- پیشگفتار

کنترل فرآیند جدایی فازی محلول پلیمری در اثر افزودن غیرحلال بمنظور تولید الیاف نساجی و غشای پلیمری دارای اهمیت بسزایی است. در حقیقت نحوه تشکیل ریزساختار مشخص‌کننده کاربرد نهایی محصول می‌باشد. عامل‌های گوناگونی بر روی نحوه تشکیل ریزساختار تاثیر گذار است. در حقیقت تغییر هر عامل در سیستم سه جزئی غیرحلال/حلال/پلیمر شامل نوع و ترکیب درصد اجزا، دمای فرآیند و غیره می‌تواند مکانیزم جدایی فازی و نحوه تشکیل ریزساختار را دستخوش تغییر نماید [۱].

طیف وسیعی از پلیمرها در تهیه الیاف و غشا مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلی‌آمیدها به سبب خواص برجسته مکانیکی و شیمیایی کاربرد زیادی دارند [۳-۱].

حلال متداول پلی‌آمیدها اسید فرمیک می‌باشد که نه تنها کار با اسید ناخوشایند است بلکه تا حدودی سبب تخریب پلی‌آمید نیز می‌گردد. استفاده از محلول الکلی برخی از نمک‌های هالید فلزی به عنوان حلال پلی‌آمیدها در مراجع گزارش شده است. در حقیقت کمپلکس نمک-الکل می‌تواند پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های پلی‌آمید را گسسته و سبب انحلال پلی‌آمید گردد [۴].

دو نوع جدایش مایع-مایع و جامد-مایع در اثر جدایی فازی محلول پلیمری روی می‌دهد. جدایش مایع-مایع سبب شکل‌گیری خلل و فرج و جدایش جامد-مایع سبب تشکیل ساختارهای بلورین در حین جدایی فازی محلول پلیمری می‌گردد. با توجه به ساختار نیمه بلورین<sup>۱</sup> پلی‌آمیدها، جدایش جامد-مایع در رقابت با جدایش مایع-مایع روی می‌دهد [۵].

<sup>۱</sup> Semicrystalline

در این تحقیق نحوه جدایی فازی سیستم سه جزئی آب/کلرید کلسیم-متانول/پلی‌آمید ۶,۶ و نوع ریزساختار تشکیل شده بررسی می‌گردد.

## ۲-۱- اصول نظری حاکم بر محلول‌های پلیمری

### ۱-۲-۱- چگونگی انحلال پلیمر در حلال

وقتی پلیمر در مجاورت حلالش قرار می‌گیرد، انحلال در چند مرحله صورت می‌گیرد. ابتدا پلیمر توسط حلال، تر می‌گردد. سپس حلال به درون پلیمر نفوذ کرده و آن را متورم می‌نماید. نهایتاً پلیمر از توده متورم شده به درون حلال نفوذ می‌نماید. در علم شیمی اصلی وجود دارد که انحلال دو ترکیب متشابه در یکدیگر را شامل می‌شود. از نظر کیفی، منظور از تشابه، یکسان بودن گروه‌های شیمیایی یا میزان قطبیت دو ترکیب است. از لحاظ کمی، قابلیت انحلال یک ترکیب در دیگری توسط معادله آشنای انرژی آزاد گیبس تعیین می‌شود.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1-1)$$

بطوریکه  $\Delta G_M$  تغییرات انرژی آزاد مخلوط،  $\Delta H_M$  تغییرات انتالپی مخلوط،  $\Delta S_M$  تغییرات انتروپی مخلوط و  $T$  دمای مطلق می‌باشد. مقدار منفی برای  $\Delta G_M$  بیان‌کننده انجام پذیر بودن انحلال است. از آنجاییکه در اثر اختلاط همیشه افزایش انتروپی وجود دارد، عبارت  $T\Delta S_M$  همواره مثبت می‌باشد و در نتیجه علامت  $\Delta G_M$  بستگی زیادی به علامت  $\Delta H_M$  دارد. جالب توجه این است که تغییرات گرمای اختلاط معمولاً مثبت

است و این مساله در جهت عکس انحلال عمل می‌نماید. البته وجود برهم‌کنش‌های قوی هیدروژنی بین مولکول‌های حلال و حل‌شونده سبب انجام پذیر بودن انحلال می‌گردد [۶].

### ۱-۲-۲- جدایی فازی محلول پلیمری

از دیدگاه ترمودینامیکی، هر عاملی که سبب ایجاد ناپایداری در محلول پلیمری گردد، باعث تشکیل فازهای غنی و فقیر از پلیمر می‌شود. در نتیجه این ناپایداری، جدایی فازی در محلول پلیمری اتفاق می‌افتد. فاز غنی از پلیمر، ماتریس و فاز فقیر از پلیمر خلل و فرج را تشکیل می‌دهد. عواملی که سبب ایجاد ناپایداری ترمودینامیکی و جدایی فازی محلول پلیمری می‌گردند عبارت از تغییرات دما<sup>۱</sup> و افزودن غیرحلال<sup>۲</sup> می‌باشند. نحوه جدایی فازی و مسیر انتقال جرم سیستم سه جزئی غیرحلال/حلال/پلیمر تعیین کننده ریزساختار نهایی تشکیل شده است که توسط دیاگرام فازی در دما و فشار ثابت مطالعه می‌گردد. شکل ۱-۱ یک دیاگرام فازی را نشان می‌دهد. مرز جدایش مایع-مایع، مرز باینودال<sup>۳</sup> نام دارد. در حقیقت دیاگرام فازی توسط این مرز به دو ناحیه همگن (ناحیه A) و ناهمگن (ناحیه B) تقسیم می‌گردد. از بخش‌های دیگر دیاگرام فازی، منحنی اسپینودال<sup>۴</sup>، خطوط رابط<sup>۵</sup> و نقطه بحرانی<sup>۶</sup> می‌باشد. تمامی این مولفه‌ها تنها از طریق محاسبات انرژی آزاد گیبس بدست می‌آید. فضای بین منحنی باینودال و اسپینودال ناحیه نیمه‌پایدار نامیده می‌شود. همچنین نقطه بحرانی، محل اتصال منحنی باینوادال و اسپینودال است.

<sup>۱</sup> Thermally Induced Phase Separation (TIPS)

<sup>۲</sup> Nonsolvent Induced Phase Separation (NIPS)

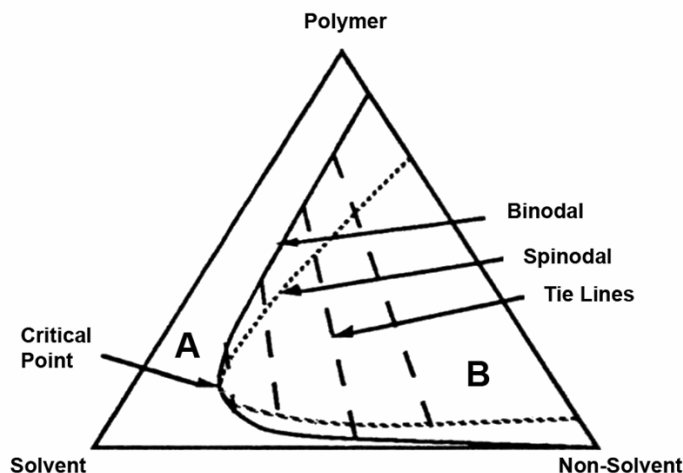
<sup>۳</sup> Binodal

<sup>۴</sup> Spinodal

<sup>۵</sup> Tie Line

<sup>۶</sup> Critical Point

روش تجربی برای تعیین منحنی باینودال، آزمون نقطه ابری شدن است. به اینصورت که ابتدا چندین محلول پلیمری با غلظت‌های مختلف پلیمر تهیه می‌گردد. سپس محلول‌های پلیمری با افزودن تدریجی قطرات غیرحلال تیتراسیون می‌شود. نقطه پایان تیتراسیون برابر با لحظه کدر شدن محلول پلیمری در نظر گرفته می‌شود. پس از محاسبه ترکیب درصد هر یک از اجزای غیرحلال، حلال و پلیمر در لحظه جدایی فازی و ترسیم نقاط در یک دیاگرام سه جزئی، مرز باینودال تجربی بدست می‌آید [۱, ۶, ۷].



شکل ۱-۱: دیاگرام فازی سیستم سه‌تایی [۱]

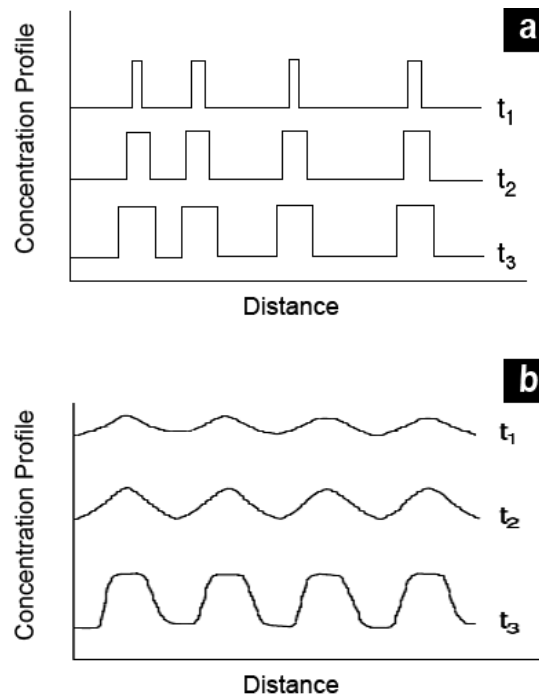
علاوه بر جدایش مایع-مایع که منجر به تشکیل ساختار متخلخل در حین جدایی فازی می‌گردد، فرآیندهای ژلینگی و جدایش جامد-مایع نیز ممکن است انجام پذیرد. ژلینگی عبارت از تشکیل یک شبکه سه بعدی در اثر اتصالات شیمیایی یا فیزیکی می‌باشد. هنگامیکه ژلینگی اتفاق می‌افتد، محلول پلیمری رقیق به یک سیستمی با ویسکوزیته بینهایت تبدیل می‌گردد. جدایش جامد-مایع مربوط به تشکیل بلور در حین جدایی

فازی محلول پلیمری است. پلیمرهایی که توانایی تشکیل بلور دارند (به عنوان مثال پلی آمیدهای آلیفاتیک)، جدایش جامد-مایع از خود نشان می دهند [۱].

### ۱-۲-۳- مکانیزم های جدایی فازی

دو مکانیزم عمده که بوسیله آن جدایی فازی اتفاق می افتد، تجزیه هسته‌زایی و رشد<sup>۱</sup> و اسپینودال می باشد. همانگونه که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، تجزیه هسته‌زایی و رشد مربوط به بخش نیمه پایدار می باشد و بر وجود سد انرژی و افت و خیز<sup>۲</sup> شدید غلظت دلالت می نماید. از سوی دیگر، در تجزیه اسپینودال سد انرژی ناچیز است و هرگونه افت و خیزی در غلظت می تواند رشد نماید. تفاوت اساسی این دو مکانیزم از آنجایی است که در تجزیه هسته‌زایی و رشد، اندازه هسته‌ها با زمان افزایش یافته و هندسه منافذ کروی است. در حالیکه تشکیل سیلندرهای بهم پیوسته در تجزیه اسپینودال محتمل می باشد. به عنوان مثال، تجزیه هسته‌زایی و رشد مکانیزم حاکم بر جدایی فازی نمک از محلول فوق اشباع خود می باشد [۶].

<sup>۱</sup> Nucleation and growth  
<sup>۲</sup> Fluctuation



شکل ۱-۲: افت و خیز غلظت در حین جدایی فازی، a: تجزیه هسته‌زایی و رشد b: تجزیه اسپینودال [۶]

مسیرهای مختلف انتقال جرم که منجر به مکانیزم‌های متفاوت جدایی فازی و ساختارهای متنوع

می‌گردد، توسط Stropnik و همکارانش [۸] بیان گردید. همانگونه که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است،

چهار مسیر انتقال جرم مختلف در دیاگرام فازی و ساختارهای مربوطه به شرح زیر مشخص گردیده است.

**مسیر ۱:** نرخ خروج حلال بیشتر از نرخ ورود غیرحلال است. در نتیجه غلظت پلیمر در محلول

رو به افزایش است و ساختار فشرده در اثر درگیری مولکول‌های پلیمر با یکدیگر حاصل می‌گردد.

**مسیر ۲:** سیستم وارد ناحیه نیمه پایدار می‌گردد و هسته‌زایی و رشد فاز فقیر از پلیمر اتفاق می‌افتد.

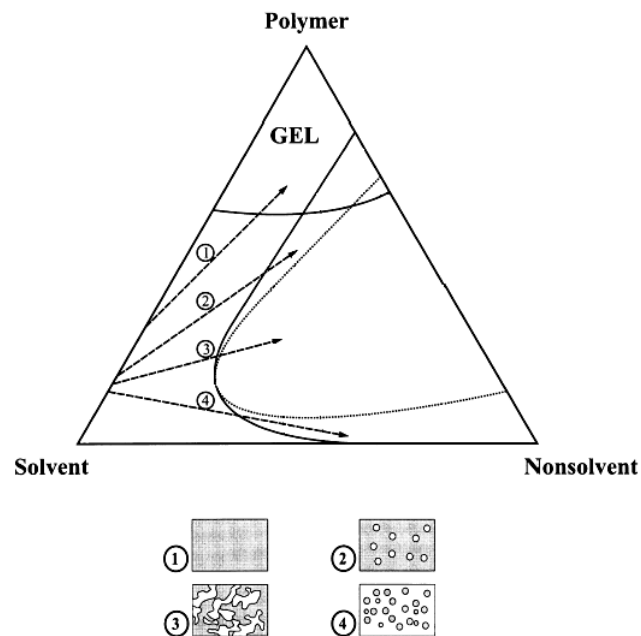
حاصل این مسیر جدایی فازی، ساختار اسفنجی است.

**مسیر ۳:** مسیر جدایی فازی سیستم را مستقیماً وارد ناحیه ناپایدار می‌گرداند. سیلندرهای بهم

پیوسته در اثر مکانیزم جدایی فازی اسپینودال در ساختار تشکیل می‌گردد.

**مسیر ۴:** در اینحالت هسته‌های فاز غنی از پلیمر در ماتریسی از فاز فقیر از پلیمر تشکیل می‌گردد

و تنها در حالتی که سرعت رشد هسته و غلظت آن بالا باشد، ساختار متراکم تشکیل می‌گردد.



شکل ۱-۳: مکانیزم‌های جدایی فازی پیشنهاد شده توسط Stropnik و همکارانش [۸]



## ۱-۲-۴- مدل ترمودینامیکی جدایی فازی

بمنظور تحلیل ترمودینامیکی رفتار فازی سیستم سه جزئی غیرحلال/حلال/پلیمر، غالباً مدل فلوری-هاگینز تعمیم یافته توسط Tompa مورد استفاده قرار می‌گیرد. تغییرات انرژی آزاد گیبس در اثر اختلاط در یک سیستم سه جزئی از رابطه ۱-۲ بدست می‌آید [۱۰].

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \quad (2-1)$$

بطوریکه  $n_i$  و  $\phi_i$  به ترتیب تعداد مول و کسر حجمی جز  $i$  می‌باشد. زیرنویس‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب معرف اجزای غیرحلال، حلال و پلیمر است.  $\chi_{ij}$  پارامتر برهم‌کنش فلوری-هاگینز بین اجزای  $i$  و  $j$  نامیده می‌شود. سه عبارت سمت چپ از سمت راست معادله ۱-۲ مربوط به ترم انتروپیک و سه عبارت بعدی مربوط به ترم انتالپیک است. پارامتر برهم‌کنش فلوری-هاگینز در معادله اصلی مستقل از غلظت اجزای سیستم سه جزئی است ولی در تحقیقات اخیر وابستگی این پارامتر به غلظت اجزا مشاهده شده است که با نماد  $g$  در معادله ظاهر می‌گردد. هر گونه کاربرد معادله ۱-۲ بمنظور تحلیل ترمودینامیکی رفتار جدایی فازی سیستم سه جزئی غیرحلال/حلال/پلیمر مستلزم تعیین سه پارامتر برهم‌کنش  $\chi_{12}$ ،  $\chi_{13}$  و  $\chi_{23}$  می‌باشد.  $\chi_{12}$  از طریق داده‌های انرژی آزاد مازاد در اثر اختلاط و یا از تعادل بخار-مایع بدست می‌آید.  $\chi_{13}$  از آزمون‌های تورم و جذب محاسبه می‌گردد. برای محاسبه  $\chi_{23}$ ، اسموتری فشار بخار و اسموتری غشا مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰، ۹، ۱].

در آزمون تورم، فیلم نازک پلیمری پس از خشک شدن و توزین درون محیط غیرحلال قرار داده می‌شود و میزان جذب تعادلی غیرحلال از طریق اختلاف وزن نمونه خشک و متورم شده محاسبه می‌گردد. مقدار پارامتر  $\chi_{13}$  بر اساس نظریه فلوری-هاگینز مطابق با رابطه ۳-۱ بدست می‌آید [۱۱، ۱۲].

$$\chi_{13} = -\frac{\ln(1-\phi_3) + \phi_3}{\phi_3^2} \quad (3-1)$$

بطوریکه  $\phi_3$  کسر حجمی پلیمر در نمونه متورم شده است. رابطه بالا از معادله فلوری-هاگینز بدست می‌آید. این در حالست که این مدل اساساً برای محلول‌های پلیمری ارائه شده است. بنابراین کاربرد معادله ۳-۱ بمنظور محاسبه پارامتر برهم‌کنش غیرحلال-پلیمر خالی از اشتباه نخواهد بود. کریمی و همکارانش تلاش کردند تا با بازنویسی معادلات نظریه شبکه ضمن در نظر گرفتن پلیمر بصورت شیشه‌ای-لاستیکی<sup>۱</sup> و ارائه مدل GRP خطاهای معادله ۳-۱ را بکاهند [۱۰].

در لحظه جدایی فازی سیستم سه‌تایی غیرحلال/حلال/پلیمر، فازهای غنی و فقیر از پلیمر به گونه‌ای رشد می‌نمایند که نهایتاً سیستم به حداقل انرژی و حداکثر بی‌نظمی دست یابد. اگر فاز غنی از پلیمر با A و فاز فقیر از پلیمر با B نشان داده شود، در لحظه جدایش مایع-مایع تغییرات پتانسیل شیمیایی فازهای A و B برای اجزای غیرحلال، حلال و پلیمر با یکدیگر برابر خواهد بود.

$$\Delta\mu_{i,A} = \Delta\mu_{i,B} \quad (i=1, 2, 3) \quad (4-1)$$

<sup>۱</sup> Glassy-Rubbery

بطوریکه  $\Delta\mu$  تغییرات پتانسیل شیمیایی می باشد و از رابطه ۵-۱ بدست می آید.

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_{i \neq j}} \quad (5-1)$$

بنابراین با مشتق گیری از معادله ۲-۱ توابع پتانسیل شیمیایی بدست می آیند. لازم به ذکر است که مقادیر پارامتر برهم کنش ( $\chi_{ij}$ ) در معادله ۲-۱ مستقل از غلظت اجزا در نظر گرفته شده اند.

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(\phi_1) - \phi_2^s - \phi_3^r + (1 - \phi_1)(1 + \chi_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3) - \chi_{23}\phi_2\phi_3^s \quad (6-1)$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln(\phi_2) + \phi_1\left(1 - \frac{1}{s}\right) + \phi_3\left(1 - \frac{r}{s}\right) + (1 - \phi_2)\left(\chi_{12}\frac{\phi_1}{s} + \chi_{23}\phi_3\right) - \chi_{13}\frac{\phi_1\phi_3}{s} \quad (7-1)$$

$$\frac{\Delta\mu_3}{RT} = \ln(\phi_3) - \frac{\phi_1}{r} - \frac{\phi_2^s}{r} - \chi_{12}\frac{\phi_1\phi_2}{r} + (1 - \phi_3)\left(1 + \chi_{13}\frac{\phi_1}{r} + \chi_{23}\frac{\phi_2^s}{r}\right) \quad (8-1)$$

بطوریکه مقادیر  $s$  و  $r$  به ترتیب نسبت حجم مولی غیرحلال به حلال و غیرحلال به پلیمر

می باشد. یک خط رابط دو فاز در حال تعادل با یکدیگر را به هم متصل می نماید. بطوریکه در این دو فاز

موازنه جرم برقرار می باشد ( $\phi_{1,A} + \phi_{2,A} + \phi_{3,A} = 1$  و  $\phi_{1,B} + \phi_{2,B} + \phi_{3,B} = 1$ ). با ثابت در نظر گرفتن

حداقل یکی از مجهولات (به عنوان مثال  $\phi_{3,B} = 0$ )، پنج معادله غیرخطی در یک دستگاه معادلات می‌بایست حل شوند. به منظور انجام محاسبات عددی، معادله ۹-۱ به عنوان تابع هدف کمینه می‌گردد.

$$F = \sum_{i=1}^3 (\Delta\mu_{i,A} - \Delta\mu_{i,B})^2 \quad (9-1)$$

با انجام محاسبات فوق و بدست آوردن ترکیب درصد اجزا در لحظه جدایی فازی و ترسیم این

داده‌ها در یک دیاگرام سه‌تایی می‌توان مرز جدایش مایع-مایع را بدست آورد [۱۰، ۱۳-۱۵].

### ۳-۱- روش‌های بررسی ساختار و عملکرد غشا

همانگونه که در بخش‌های قبلی اشاره شد، نحوه جدایی فازی محلول پلیمری مسئول چگونگی

شکل‌گیری ریزساختار غشا می‌باشد. هندسه منافذ، میزان تخلخل، اندازه منافذ، توزیع اندازه منافذ و تبلور،

پارامترهایی هستند که خصوصیات یک غشا را معرفی می‌نماید. روش‌های بررسی خصوصیات غشا شامل

روش‌های میکروسکوپی (نوری و الکترونی)، جذب نیتروژن، نفوذ جیوه، ترموپرومتری<sup>۱</sup> و غیره می‌باشد.

همچنین سنجش میزان تراوایی<sup>۲</sup> و پس‌زدگی<sup>۳</sup> غشا نیز درک بهتری از چگونگی ریزساختار غشا بدست

می‌دهد [۱۶، ۱۷].

<sup>۱</sup> Thermoporometry

<sup>۲</sup> Permeability

<sup>۳</sup> Rejection