

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی نساجی

پروژه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی نساجی و علوم الیاف

عنوان:

مقایسه منافذ پوسته درغشای مرکب پوسته نازک و فیلم پلیمری به دست آمده در

فرآیند خشک-تر

نگارش:

سیده محدثه موسوی

اساتید راهنما:

دکتر محمد کریمی و دکتر محمد علی مالک

استاد مشاور:

دکتر سید حسین امیرشاهی

آبان ۱۳۸۷



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

بسمه تعالی

فرم اطلاعات پایان نامه
کارشناسی - ارشد و دکترا

تاریخ:
شماره:

معاونت پژوهشی
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

مشخصات دانشجو:

نام و نام خانوادگی: سیده محدثه موسوی
شماره دانشجویی: ۸۵۱۲۸۰۳۳
دانشکده: مهندسی نساجی
رشته تحصیلی: مهندسی نساجی
گروه: شیمی نساجی و علوم الیاف

معادل

بورسیه

دانشجوی آزاد

مشخصات استاد راهنما:

نام و نام خانوادگی: دکتر محمد کریمی
نام و نام خانوادگی: دکتر رضا محمد علی مالک
درجه و رتبه: استادیار
درجه و رتبه: استادیار

مشخصات استاد مشاور:

نام و نام خانوادگی: دکتر سید حسین امیرشاهی
نام و نام خانوادگی:
درجه و رتبه: استاد
درجه و رتبه:

عنوان پایان نامه به فارسی: مقایسه منافذ پوسته در غشای مرکب پوسته نازک و غشای به دست آمده در فرآیند خشک/تر

عنوان پایان نامه به انگلیسی: Comparison of porosity in skin layer for dry/wet casting membrane and TFC membrane

نوع پروژه: کارشناسی ارشد
کاربردی بنیادی
سال تحصیلی: ۸۶-۸۷ دکتری
نظری توسعه‌ای

تاریخ شروع: ۸۶/۷/۱ تاریخ خاتمه: ۸۷/۸/۱۸ تعداد واحد: ۶ سازمان تأمین کننده اعتبار:

واژه‌های کلیدی به فارسی: غشای مرکب لایه نازک، قالب‌گیری خشک/تر، تراوایی، پس‌زنی

واژه‌های کلیدی به انگلیسی: Thin Film Composite Membrane, Dry/Wet Casting, Permeability, Rejection

تعداد صفحات ضمیمه ۱۷	تعداد مراجع ۳۴	<input type="radio"/> واژه‌نامه <input type="radio"/> نقشه <input checked="" type="radio"/> نمودار <input checked="" type="radio"/> جدول <input checked="" type="radio"/> تصویر	تعداد صفحات ۷۹	مشخصات ظاهری
<input checked="" type="radio"/> انگلیسی	<input checked="" type="radio"/> فارسی	<input type="radio"/> چکیده <input checked="" type="radio"/> انگلیسی	<input checked="" type="radio"/> فارسی	زبان متن

یادداشت

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت‌های پژوهشی دانشگاه

استاد:

استاد راهنما: دکتر سید حسین امیرشاهی

دانشجو:

تاریخ:

امضاء استاد راهنما:

۸۷/۹/۱۱

چکیده

فیلتراسیون غشا به عنوان سدی انتخابی بین دو سیال عمل می نماید. غشاهای نانوفیلتراسیون دارای ساختار متخلخل و حفره‌هایی با قطر کمتر از ۲ نانومتر هستند و دارای عملکردی بین غشای ترافیلتراسیون و اسمز معکوس می باشند. در این تحقیق جهت دست‌یابی به غشای پلی‌اکریلونیتریل با خاصیت نانوفیلتراسیون، دو روش غشای مرکب لایه نازک و قالب‌گیری خشک/تر مورد بررسی قرار گرفته است. از آن‌جا که ضخامت و اندازه حفره در غشای به دست آمده حائز اهمیت است، قابلیت عبور مواد رنگزا از طریق غشا، مورد بررسی قرار گرفته و میزان تخلخل آن ارزیابی شده است. نتایج بیان‌کننده این مطلب است که غشای تولید شده از طریق قالب‌گیری خشک/تر نسبت به غشای مرکب لایه نازک از نظر تراوایی عملکردی مطلوب داشته اما در پس‌زنی عملکرد ضعیفی را از خود نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: غشای مرکب لایه نازک، قالب‌گیری خشک/تر، تراوایی، پس‌زنی

Thin Film Composite Membrane, Dry-Wet Casting, Permeability, Rejection

فهرست مطالب

فصل اول	۱
مقدمه	۱
۱-۱- تاریخچه	۲
۲-۱- مفاهیم اولیه در مورد فیلتراسیون و فرآیندهای غشایی	۳
۱-۲-۱- غشاهای متخلخل	۶
۲-۲-۱- غشاهای غیرمتخلخل	۷
۳-۱- تعریف فرآیند جدایی فازی و مکانیسم آن	۱۰
۱-۳-۱- دیاگرام جدایی فازی	۱۲
۴-۱- غشاهای حاصل از فرآیند جدایی فازی	۱۳
۱-۴-۱- رسوب از فاز بخار	۱۳
۲-۴-۱- رسوب به وسیله تبخیر کنترل شده	۱۴
۳-۴-۱- فرآیند جدایی فازی در اثر القای حرارتی	۱۴
۴-۴-۱- جدایی فازی به وسیله رسوب غوطه‌وری	۱۴

۱۶	۵-۱- شکل‌گیری غشا در سیستم‌های سه جزیی
۱۶	۶-۱- شکل‌گیری بزرگ‌حفره
۱۶	۷-۱- غشای مرکب لایه نازک
۱۷	۱-۷-۱- غشای میکروفیلتراسیون
۱۸	۲-۷-۱- غشای الترافیلتراسیون
۱۹	۳-۷-۱- غشای نانوفیلتراسیون
۲۰	۴-۷-۱- غشای اسمز معکوس
۲۵	۸-۱- غشاهای تهیه شده به روش قالب‌گیری خشک/تر
۲۸	۹-۱- مقایسه غشاهای تهیه شده به روش‌های جدایی فازی خشک/تر و TFC
۲۸	۱-۹-۱- روش‌های فیزیکی
۲۹	۲-۹-۱- روش‌های هندسی
۳۰	فصل دوم
۳۰	آزمایشات و محاسبات
۳۲	۱-۲- مواد مورد استفاده
۳۳	۲-۲- تهیه غشای مرکب لایه نازک
۳۳	۱-۲-۲- تهیه زیرلایه از جنس PAN
۳۴	۲-۲-۲- پوشش‌دهی غشاهای آماده شده و تهیه TFC
۳۴	۳-۲- تهیه غشای PAN به روش قالب‌گیری خشک/تر
۳۵	۴-۲- تهیه نمونه برای مشاهدات میکروسکوپ الکترونی
۳۶	۵-۲- اندازه‌گیری میزان تراوایی و پس‌زنی غشاها
۳۶	۱-۵-۲- ابزار و نحوه کارکرد آن در آزمایش‌ها
۳۶	۲-۵-۲- تعیین میزان تراوایی غشاها

۳۷	۲-۵-۳- تعیین میزان پس زنی غشاها
۳۷	۲-۶- بررسی داده‌ها و رسم نمودار MWCO
۳۷	۲-۷- تعیین اندازه شعاع حفره غشاها
۳۹	فصل سوم
۳۹	نتایج و بحث
۴۰	۳-۱- اندازه‌گیری میزان تراوایی غشاها
۴۲	۳-۲- اندازه‌گیری میزان پس زنی غشاهای مختلف
۴۶	۳-۳- رسم نمودار MWCO
۴۸	۳-۳-۱- تعیین اندازه شعاع حفره غشاها
۴۸	۳-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی
۵۴	فصل چهارم
۵۴	نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۵۵	۴-۱- نتیجه‌گیری
۵۶	۴-۲- پیشنهادات
۵۸	فهرست منابع
۶۱	پیوست
۷۹	Abstract

فصل اول

مقدمه

۱-۱- تاریخچه

کاربرد غشاهای میکروفیلتراسیون^۱ دارای سابقه زیادی است و امروزه نیز از نظر تجاری مورد توجه می‌باشد. این نوع از غشاها بعد از کشف نیتروسولولز در سال ۱۸۴۶ به‌طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفت [۱]. غشاهای نیتروسولولزی متقارن، در سال ۱۸۵۵ توسط فریک^۲ آلمانی ساخته شد. به‌دنبال آن، این نوع از غشاها به‌وسیله آغشته نمودن یک لوله آزمایشی توسط محلول کلونیدی به‌دست آمد. در سال ۱۸۷۲ اولین غشاهای نیتروسولولزی که با آب منعقد شده بود در آلمان عرضه گردید [۱].

صنعت ساخت غشا برای دهه‌های متمادی ادامه داشت و این موضوع در آلمان بیشتر مشهود بود. بچهولد^۳ در سال ۱۹۰۶ غشایی را با تغییر در اندازه حفره‌ها و به‌وسیله تغییر در غلظت پلیمر ساخت. در سال ۱۹۰۷ غشاهای نیتروسولولزی به‌روش جدایی فازی تر^۴ در آلمان و به‌دنبال آن غشاهای نیتروسولولزی به‌روش جدایی فازی^۵ در آمریکا تهیه گردید [۱]. در سال ۱۹۱۷ در انگلیس نیز غشاهای استات سلولز و نیتروسولولز متخلخل به‌روش رسوب‌سازی/تورم ساخته شد. زیگمندی^۶ در سال ۱۹۲۲ غشای نیتروسولولزی متخلخلی را به‌روش جدایی فازی خشک و خشک/تر ارائه داد که در آن بخار آب عامل جدایی فازی بود. سپس در سال بعد، غشاهای نیتروسولولزی به‌طور مداوم در فرانسه ساخته شد. تولید غشا از سال ۱۹۲۷ به‌طور تجاری آغاز گردید، البته در این سال غشاهای نیتروسولولزی در دانمارک عرضه گردید که در آن بخارآب/حلال عامل جدایی فازی بود. در همین

^۱ Microfiltration

^۲ Frick

^۳ Bechhold

^۴ Wet Phase Inversion

^۵ Phase Inversion

^۶ Zsigmondy

سال، در آمریکا نیز با افزایش میزان عامل متورم‌کننده در محلول قالب‌گیری، غشای متخلخل^۱ به‌دست آمد. در سال ۱۹۲۸ غشاهایی در آلمان تهیه شد که در آن نیتروسولولز در مخلوط حلال/غیرحلال منعقد گردید. اولین مشاهدات میکروسکوپی فرآیند جدایی فازی در سال ۱۹۳۰ در انگلیس حاصل شد. در سال ۱۹۳۶ در فرانسه، غشاهای حاصل از جدایی فازی استات سلولز از محلول‌های پرکلرات منیزیم اشباع شده به‌دست آمد. مکانیسم جدایی فازی غشاهای نیتروسولولزی تهیه شده به‌روش جدایی فازی خشک در سال ۱۹۶۰ در آلمان مورد بررسی قرار گرفت. بالاخره در سال ۱۹۶۳ غشاهای استات سلولز کاملاً نامتقارن جهت فرآیند اسمز معکوس^۲ در آمریکا ساخته شد. در ابتدا غشاهای موجود در بازار از نوع میکروفیلتراسیون بود ولی بعدها غشاهای اسمز معکوس و الترافیلتراسیون^۳ نیز به بازار عرضه گردید [۱].

۱-۲- مفاهیم اولیه در مورد فیلتراسیون و فرآیندهای غشایی

فیلتراسیون یا جداسازی اجزای یک مخلوط سیال، بر مبنای تفاوت در اندازه ذرات انجام می‌گیرد. در کاربردهای معمول، جدایی ذرات امتزاج‌ناپذیر جامد را از جریان‌های گازی یا مایع، فیلتراسیون می‌نامند [۲]. فیلتراسیون غشا در زمینه‌های دیگری نیز به‌کار برده می‌شود که می‌توان به جدایی مواد حل شده در جریان‌های مایع و نیز جداسازی مخلوط‌های گازی اشاره نمود.

نقش ابتدایی یک غشا، عمل نمودن به‌صورت سد انتخابی^۴ است. غشا باید به اجزای معینی اجازه عبور داده و برخی از اجزا را در محلول نگه دارد. غشا را در حالت کلی می‌توان به‌صورت زیر تعریف کرد: ناحیه‌ای که به‌صورت غیرممتد بین دو سیال قرار گرفته و یا فازی که به‌صورت یک سد عمل می‌کند تا از انتقال جرم جلوگیری نماید اما به یک یا چند بخش اجازه عبور از طریق خود را می‌دهد. تعریف ارائه شده ماکروسکوپی است درحالی‌که جدایی باید در سطح میکروسکوپی شرح داده شود. شکل ۱-۱ تعریفی از طبقه‌بندی فرآیندهای جدایی غشا را نشان می‌دهد. در این شکل، تفاوت فرآیند سانتریفوژ^۵ با فرآیندهای غشایی مورد بررسی قرار گرفته است. سانتریفوژ فرآیندی ناشی از اختلاف چگالی مناسب بین دو فاز جدا شده می‌باشد.

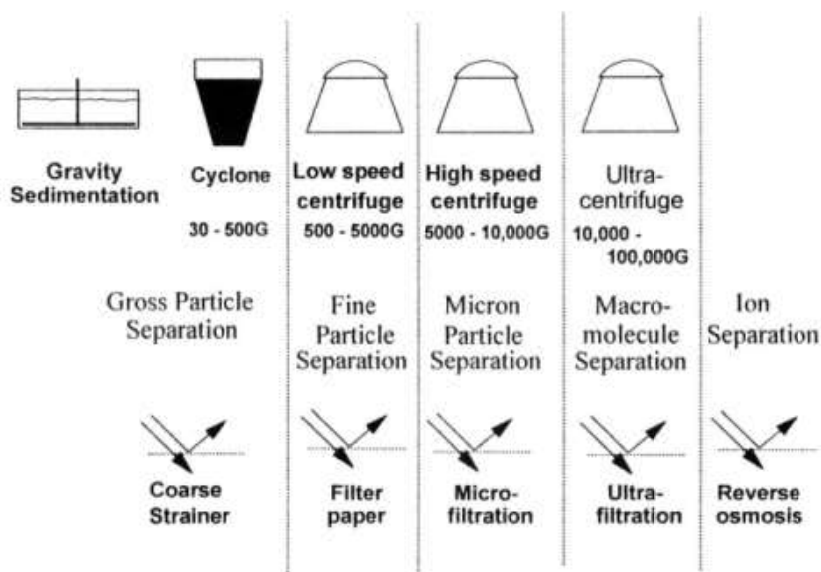
¹ Porous Membrane

² Reverse Osmosis

³ Ultrafiltration

⁴ Selective barrier

⁵ Centrifuge



شکل ۱-۱: مقایسه فرآیندهای فیلتراسیون و سانتریفوژ [۳].

غشا می‌تواند نازک یا ضخیم بوده و ساختار آن نیز می‌تواند به صورت یکنواخت یا نایکنواخت باشد. علاوه بر این، غشا می‌تواند به حالت گازی، مایع، جامد و یا ترکیبی از این‌ها باشد. در حالت کلی می‌توان فاکتورهای مهم در غشاها را به صورت زیر تقسیم‌بندی نمود [۲]:

۱- ماهیت غشا (طبیعی یا مصنوعی)

۲- ساختار غشا (متخلخل یا غیرمتخلخل^۱، ویژگی‌های ریزساختاری^۲ آن یا غشاهای مایع)

۳- کاربرد غشا (جداسازی فاز گازی، گاز-مایع، مایع-مایع و حالت‌های دیگر)

۴- مکانیسم عملکرد غشا (جذب/نفوذی، تبادل یونی/اسمزی و یا غشاهای غیرانتخابی/خشتی)

در تقسیم‌بندی که غشاها را از نظر ریزساختار مورد بررسی قرار داده، غشا در ابتدا به سه بخش تقسیم شده است: متراکم^۳، متخلخل، مرکب و سپس غشاهای متخلخل خود نیز به دو دسته متقارن^۴ و نامتقارن^۵ تقسیم می‌شود. ساختار غشا معمولاً به دو صورت اسفنج-مانند^۶ و انگشت-مانند^۷ می‌باشد. حفره‌های انگشت-مانند در بیشتر موارد که غیرحلال از حمام انعقاد وارد محلول پلیمری

^۱ Nonporous

^۲ Morphological

^۳ Dense membrane

^۴ Symmetric

^۵ Asymmetric

^۶ Sponge-Like

^۷ Finger-Like

شده شکل می‌گیرد. این ساختار بزرگ‌حفره‌ای^۱ ممکن است باعث ناپایداری مکانیکی غشاها در فشارهای بالا گردد. ساختار اسفنج-مانند را می‌توان از طریق روش‌هایی مانند افزایش غلظت پلیمر، افزایش ویسکوزیته به‌وسیله اضافه نمودن عامل ایجادکننده پیوندهای عرضی، تعویض حلال و افزودن حلال به حمام غیرحلال به‌دست آورد [۴].

اگر نرخ نفوذ غیرحلال به‌درون فاز رقیق^۲ از پلیمر بیشتر از نرخ خروج حلال باشد، در این صورت بزرگ‌حفره‌های به‌وجود آمده مناسب است. غشا می‌تواند فعال یا غیرفعال باشد که به ماهیت غشا مربوط می‌شود. غشاهای غیرفعال از طریق تغییر فشار، غلظت یا دما عمل می‌کند. راندمان یا عملکرد غشا توسط دو عامل به‌گزینی^۳ و تراوایی^۴ تعیین می‌شود [۲]. به‌گزینی غشا نیز با یکی از دو عامل پس‌زنی^۵ (R) و فاکتور جدایی^۶ (α) بیان می‌شود [۲]. پس‌زنی بهترین گزینه برای بیان انتخاب‌کنندگی غشا یا به‌گزینی آن می‌باشد. ماده حل‌شده به‌طور جزئی یا کلی باقی می‌ماند درحالی‌که مولکول‌های حلال (آب) به‌راحتی از غشا عبور می‌نمایند. بنابراین، میزان پس‌زنی از معادله ۱-۱ به‌دست می‌آید.

$$\%R = \frac{c_f - c_p}{c_f} = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) * 100 \quad (1-1)$$

C_f غلظت ماده حل‌شده در قسمت تغذیه و C_p غلظت ماده حل‌شده در قسمت نفوذ کرده می‌باشد. از آن‌جا که عامل پس‌زنی بدون بعد است بنابراین، نوع واحدهایی که برای بیان غلظت مورد استفاده قرار می‌گیرد تأثیری بر میزان آن ندارد. به‌گزینی غشا نسبت به مخلوط‌های گازی و مخلوط‌هایی از سیال‌های آلی، به‌طور معمول به‌وسیله عواملی مانند فاکتور جدایی بیان می‌شود. برای مخلوطی که شامل جز ۱ و ۲ است فاکتور جدایی به‌صورت $\alpha_{1/2}$ بیان می‌شود که در معادله ۱-۲ نشان داده شده است:

$$\alpha_{1/2} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2} \quad (2-1)$$

y_1 و y_2 غلظت اجزای ۱ و ۲ در قسمت تراوش شده و x_1 و x_2 غلظت اجزا در قسمت تغذیه است. به‌طورکلی تراوایی غشا از طریق معادله ۱-۳ تعیین می‌گردد:

¹ Macrovoid
² Poor Phase
³ Selectivity
⁴ Permeability
⁵ Rejection
⁶ Separation factor

(۳-۱) نفوذپذیری * قابلیت انحلال = تراوایی

به نقل از جانسن^۱ [۵] رېسون^۲ رابطه بین تراوایی غشاهای پلیمری و به‌گزینی ناشی از نفوذ^۳ را به‌دست آورد. در یک غشا، به‌گزینی تا حدودی ثابت می‌ماند درحالی‌که تراوایی با ضخامت غشا رابطه معکوسی دارد. غشاهای صنعتی شامل لایه فوقانی^۴ متراکم بسیار نازکی است (ضخامت کمتر از $0.5 \mu\text{m}$) که توسط لایه زیرین متخلخل تقویت می‌شود. لایه فوقانی یا پوسته، نرخ انتقال را تعیین می‌کند درحالی‌که لایه زیرین متخلخل، تنها به‌صورت یک تقویت‌کننده عمل می‌نماید و قابلیت گذردهی بیشتری نسبت به پوسته دارد. نرخ نفوذ به‌طور معکوس متناسب با ضخامت واقعی لایه فوقانی است، در این صورت غشاهای نامتقارن نرخ نفوذ (جریان آب) بسیار بالاتری را نسبت به غشاهای متقارن (یکنواخت) با ضخامت یکسان نشان می‌دهد. مقاومت در برابر انتقال جرم، توسط ضخامت کلی غشا تعیین می‌شود و کاهش در ضخامت غشا منجر به افزایش نرخ نفوذ می‌گردد. غشاها را می‌توان بر اساس میزان حفره‌های موجود در سطح نیز به دو دسته غشاهای متخلخل و غشاهای غیرمتخلخل تقسیم‌بندی کرد.

۱-۲-۱- غشاهای متخلخل

این غشاها دارای حفره‌های ثابتی بوده و مقدار آن برای غشاهای میکروفیلتراسیون حدود $0.1-10 \mu\text{m}$ و برای غشاهای ترافیلتراسیون حدود $2-100 \text{ nm}$ می‌باشد [۲]. تعریفی که برای تخلخل وجود دارد منطبق با تعریفی است که از سوی IUPAC [۲] ارائه شده است:

- بزرگ حفره‌ها^۵: $50 \text{ nm} <$

- مزو حفره‌ها^۶: $50 \text{ nm} <$ اندازه حفره $< 2 \text{ nm}$

- کوچک حفره‌ها^۷: $2 \text{ nm} >$

به این ترتیب می‌توان بیان کرد که تخلخل غشاهای میکروفیلتراسیون در حد بزرگ حفره‌ها است درحالی‌که، غشاهای ترافیلتراسیون در لایه فوقانی خود دارای تخلخلی حدود مزو حفره‌ها می‌

¹ Jansen

² Robeson

³ Permselectivity

⁴ Top layer

⁵ Macro pores

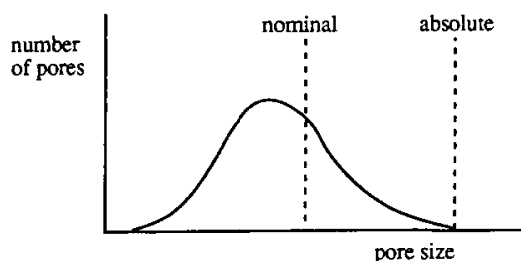
⁶ Meso pores

⁷ Micro pores

باشد. بنابراین، تعریف تخلخل بزرگ حفره‌ها و مزوحفره‌ها را پوشش می‌دهد.

در این نوع از غشاها اندازه حفره^۱ و توزیع اندازه حفره^۲ به‌طور مؤثری ذرات یا مولکول‌هایی را که توسط غشا برگردانده یا عبور داده می‌شود را تعیین می‌نماید. بنابراین، نوع مواد اهمیت کمی را در تعیین عملکرد جدایی دارد. به‌عبارت دیگر، غشاها ی جدایی گازی^۳ یا پیش‌تبخیر^۴ متراکم، حفره‌های ثابتی نداشته و نوع مواد در عملکرد جدایی آن‌ها تأثیرگذار است. به‌گزینی یا انتخاب‌کنندگی غشا عموماً توسط ابعاد حفره‌ها تعیین می‌شود بنابراین، در هنگام کاربرد غشا نوع مواد تنها در بین پدیده‌هایی مانند جذب سطحی و ثبات شیمیایی بر روی عملکرد غشا تأثیرگذار است.

مشکل اصلی در غشاها ی میکروفیلتراسیون و الترافیلتراسیون، کاهش جریان به‌دلیل مسدود شدن آن‌ها می‌باشد. بنابراین، انتخاب نوع ماده به‌عنوان عاملی تأثیرگذار در رفع این مشکل (براساس جلوگیری از مسدود شدن غشاها، توانایی تمیز نمودن غشاها در مراحل بعدی، کاربرد در مخلوط‌های غیرآبی یا در دماهای بالا، مقاومت شیمیایی و حرارتی مواد پلیمری) دارای اهمیت است. حفره‌ها در غشاها ی میکروفیلتراسیون و الترافیلتراسیون اندازه یکسانی نداشته و به‌صورت توزیعی از اندازه‌ها است. شکل ۱-۲ توزیع اندازه حفره‌ها را در این غشاها نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲: توزیع اندازه حفره در غشای معین [۲].

۲-۲-۱- غشاها ی غیرمتخلخل

غشاها ی غیرمتخلخل به‌منظور جداسازی در مقیاس مولکولی به‌کار برده می‌شود. عوامل مهمی چون ماهیت شیمیایی، ریزساختار غشای پلیمری و وجود برهم‌کنش میان پلیمر و نفوذکننده‌ها بیشتر از وزن مولکولی یا اندازه مولکولی برای بیان عملکرد غشا مناسب است [۲].

^۱ Pore Size

^۲ Pore Size Distribution

^۳ Gas Separation

^۴ Pervaporation

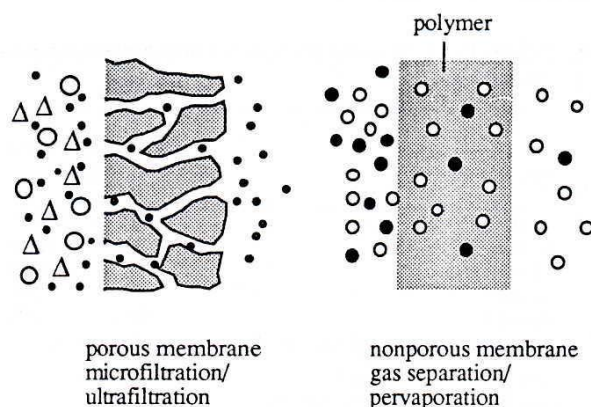
انتقال از طریق غشاهای غیرمتخلخل به وسیله مکانیسم نفوذ محلول بوده و جدایی از طریق تفاوت‌های قابلیت انحلال و یا تراوایی صورت می‌گیرد. بنابراین، چنین غشاهایی نمی‌تواند به وسیله روش‌هایی که برای بررسی غشاهای متخلخل به کار می‌رود مورد ارزیابی قرار گیرد. برای ارزیابی غشاهای غیرمتخلخل روش‌های زیر مورد توجه می‌باشد:

- قابلیت نفوذ

- حکاکی پلاسما^۱

- آنالیز سطحی

شکل ۱-۳ غشاهای متخلخل و غیرمتخلخل را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۳: شماتیک غشای متخلخل و غیرمتخلخل [۲].

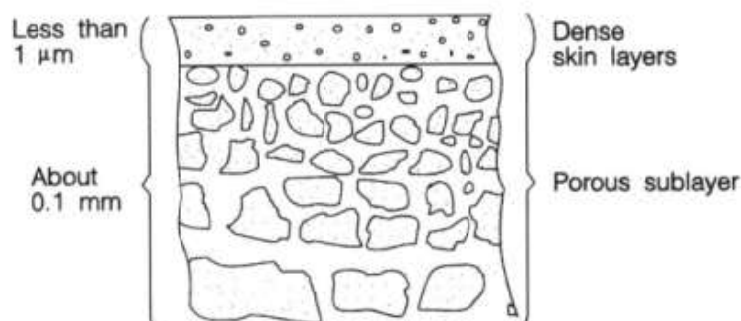
این غشاها در جداسازی گازها و پیش‌تبخیر به کار برده می‌شود. برای این فرآیندها، غشاهای ترکیبی یا نامتقارن مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این نوع از غشاها، عملکرد آن (به‌گزینی و تراوایی) توسط خواص ذاتی مواد تعیین می‌گردد. بر اساس روش دیگری نیز می‌توان غشاها را به دو دسته غشاهای متقارن و نامتقارن تقسیم نمود [۲]:

۱- متقارن شامل غشاهای متخلخل سیلندری، متخلخل و یکنواخت می‌شود. محدوده ضخامت غشاهای متقارن (متخلخل یا غیرمتخلخل) به‌طور تقریبی از $10-200 \mu\text{m}$ است.

۲- ساختار نامتقارن در غشاها نیز معمولاً با جابه‌جایی حلال و غیرحلال ایجاد می‌شود به

¹ Plasma Etching

طوری که، ممکن است این پدیده منجر به شرایط متفاوت برای جدایی فازی در لایه‌های دورتر از سطح گردد. شکل ۱-۴ غشاهای نامتقارن را به صورت شماتیک نشان می‌دهد.



شکل ۱-۴: نمای شماتیک سطح مقطع عرضی یک غشای نامتقارن [۲].

این غشاها در حالت کلی شامل یک لایه نازک متراکم بوده که پاسخ‌گوی فرآیند جدایی است و لایه فعال سطحی نامیده می‌شود. این لایه توسط زیرلایه متخلخلی که استحکام مکانیکی غشا را فراهم می‌کند تقویت می‌گردد. ضخامت کامل غشا در حدود 0.1 mm می‌باشد در حالی که، ضخامت لایه فعال سطحی تنها $100\text{--}300 \text{ nm}$ است. غشاها به‌طور معمول توسط فرآیندهای جدایی فازی تهیه می‌شود. متداول‌ترین نوع این فرآیندها در سیستم تولید غشا که در این جا سه جزیی است و شامل حلال، غیرحلال و پلیمر می‌باشد NIPS^۱ و VIPS^۲ است [۶].

فرآیند جدایی فازی NIPS مانند قالب‌گیری تر و قالب‌گیری غوطه‌وری، روش معمول برای تولید غشاهای پلیمری نامتقارن می‌باشد. محلول شفاف (دپ) شامل پلیمر، حلال و معمولاً یک غیرحلال به شکل مناسبی مانند صفحه تخت یا الیاف توخالی^۳ قالب‌گیری می‌شود و سپس با یک غیرحلال که قابل امتزاج با حلال است تماس می‌یابد. جابه‌جایی حلال با غیرحلال منجر به جدایی فازی و شکل‌گیری شبکه پلیمری سه‌بعدی متخلخل می‌شود [۶]. در فرآیند جدایی فازی VIPS فیلم قالب‌گیری شده پیش از غوطه‌وری در حمام انعقاد ابتدا در معرض هوای مرطوب قرار می‌گیرد. در چنین سیستم‌هایی آب به‌عنوان غیرحلال عمل می‌کند و انتقال آن همراه با مرحله قرار گرفتن در معرض هوای مرطوب بوده و منجر به جدایی فازی می‌شود [۶].

^۱ Nonsolvent-induced phase separation

^۲ Vapor-induced phase separation

^۳ Hollow fiber

۱-۳- تعریف فرآیند جدایی فازی و مکانیسم آن

جدایی فازی فرآیندی است که در آن پلیمر به صورت کنترل شده از حالت مایع به جامد (منعقد شده) انتقال می‌یابد. به عبارت دیگر، فرآیندی است که در آن محلول پلیمری تبدیل به شبکه بزرگ مولکولی متورم یا ژل مانند سه بعدی می‌شود. فرآیند جامد سازی اغلب به صورت جدایی مایع/مایع^۱ می‌باشد [۷].

تعریف دیگری که از جدایی فازی می‌توان ارائه داد عبارت است از: فرآیندی که در آن با تغییر دما جدا شدن فاز در محلول پلیمری یکنواخت اتفاق می‌افتد. به این ترتیب که محلول را در حمام غیرحلال غوطه‌ور ساخته (فرآیند تر) یا این که در معرض اتمسفر غیرحلال قرار دهند (فرآیند خشک) [۸، ۴]. در فرآیند حرارتی، جزیی که وزن مولکولی کمی دارد در دماهای بالا معمولاً به صورت حلال و در دماهای پایین به صورت غیرحلال رفتار کرده و بعد از شکل‌گیری ساختار متخلخل از بین می‌رود. در جدایی فازی هم‌دما، به طور معمول محلول پلیمری درون حمام غیرحلال (فرآیند تر) غوطه‌ور شده و به این ترتیب جابه‌جایی بین حلال و غیرحلال انجام می‌گیرد که منجر به جدایی فازی می‌شود. فاز غنی^۲ از پلیمر بستر متخلخل را شکل داده و فاز رقیق از پلیمر حفره‌ها را ایجاد می‌نماید. ریزساختار به وجود آمده معمولاً نامتقارن بوده و پوسته به‌گزینی، روی سطح ایجاد می‌شود [۴]. ساختار حفره‌ها به طور عمده توسط جدایی فازی تعیین می‌شود. پلیمرهای قابل تبلور باعث رخ دادن دو نوع جدایی فازی در طی شکل‌گیری غشا می‌گردد [۴]: جدایی مایع/مایع و جدایی جامد/مایع^۳.

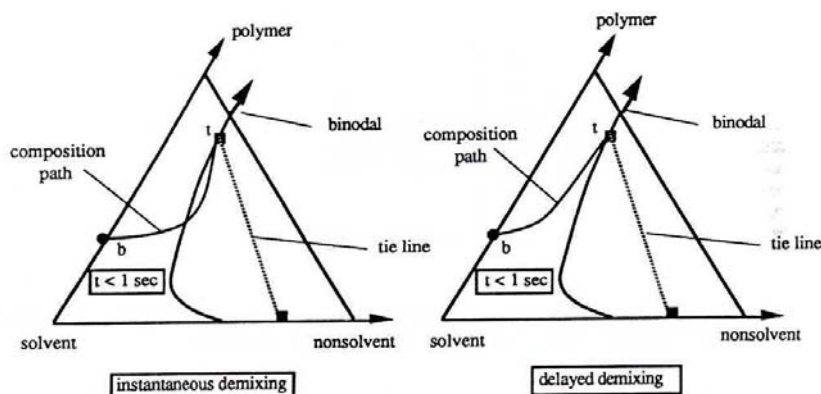
در جدایی مایع/مایع، ریزساختار سلولی حاصل می‌شود که در آن حفره‌های به دست آمده از فاز رقیق از پلیمر توسط بستر غشا (ناشی از فاز غنی از پلیمر) احاطه شده است. این نوع از جدایی در مورد پلیمرهای آمورف و دارای بلورینگی کم اتفاق می‌افتد [۴]. جدایی مایع/مایع خود نیز به دو دسته تقسیم شده که هر کدام منجر به ساختار متفاوتی در غشا می‌شود: جدایی مایع/مایع آنی و جدایی مایع/مایع آهسته.

شکل ۱-۵ مسیر ترکیب درصد یک فیلم پلیمری را به صورت شماتیک در زمان کوتاهی از غوطه‌وری نشان می‌دهد ($t < 1$).

¹ Liquid-Liquid demixing

² Rich Phase

³ Solid-Liquid demixing



شکل ۱-۵: نمای شماتیک مسیر ترکیب درصد فیلم قالب‌گیری شده بلافاصله بعد از غوطه‌وری؛ t و b به ترتیب بالا و پایین فیلم هستند. شکل سمت چپ جدایی مایع/مایع به صورت آنی و شکل سمت راست مکانیسم جدایی مایع/مایع آهسته را نشان می‌دهد [۹].

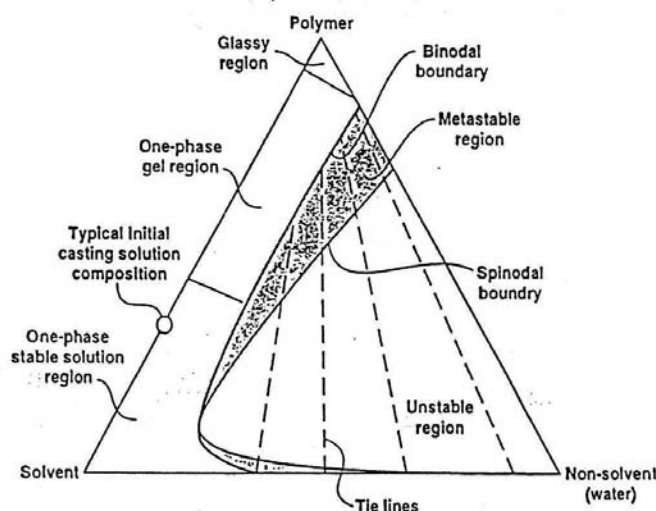
در هر نقطه از مسیر ترکیب درصد، غلظت فیلم و زمان فرآیند مشخص می‌باشد. برای زمان‌های بعدی، مسیر ترکیب درصد دیگری وجود خواهد داشت. زمانی که جدایی فازی مایع/مایع به صورت آنی رخ دهد، غشاهای به دست آمده دارای لایه فوقانی نسبتاً متخلخلی (با تخلخل ریز^۱ و پوسته نازک) بوده که این موضوع باعث شکل‌گیری غشاهای متخلخل می‌گردد (میکروفیلتراسیون و الترافیلتراسیون). علاوه بر این، ساختار زیرلایه‌ای به صورت اسفنج-مانند یا دارای بزرگ‌حفره‌هایی به شکل انگشت-مانند می‌باشد. در صورتی که جدایی از نوع آهسته باشد، غشاهایی با لایه فوقانی نسبتاً متراکم به دست می‌آید که در نتیجه، باعث شکل‌گیری غشاهای متراکم می‌گردد (جدایی گازی و پیش‌تبخیر) [۴]. ساختار به وجود آمده در نوع دوم، بدون پوسته یا دارای پوسته کلفت بوده و ریزساختار آن نیز اسفنج-مانند و عاری از بزرگ‌حفره می‌باشد.

جدایی جامد/مایع، بخش‌های قابل تبلور پلیمرهایی است که غشاهایی را به وسیله متصل نمودن ذرات شکل می‌دهد. ریزساختار ناشی از این نوع جدایی، به صورت گویچه‌های بلوری می‌باشد [۸]. دو نوع مکانیسم جدایی فازی وجود دارد [۹]: هسته‌گذاری و رشد و تجزیه اسپینودال.

^۱ Microporous

۱-۳-۱- دیاگرام جدایی فازی^۱

یک دیاگرام فازی سه جزئی تصویری هندسی از رفتار ترمودینامیکی پلیمر، حلال و غیرحلال ارائه می‌دهد. عناصر اساسی یک دیاگرام فازی مرز باینودال^۲، فاصله امتزاج‌پذیری^۳، نقطه بحرانی^۴ و همچنین خط‌های رابط^۵ می‌باشد. شکل ۱-۶ نوعی دیاگرام فازی سیستم‌های سه جزئی را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۶: دیاگرام فازی سیستم سه جزئی [۹].

گوشه‌های مثلث بیان‌کننده پلیمر، حلال و غیرحلال خالص است. نقطه قرار گرفته بر روی یک ضلع مثلث، نشان‌دهنده مخلوط دو جزئی می‌باشد که در گوشه‌های آن قرار دارد. هر نقطه درون مثلث نیز مخلوطی از سه جز را نشان می‌دهد. در این ناحیه، یک منحنی اسپینودال^۶ و یک منحنی باینودال را می‌توان مشاهده کرد. خط‌های رابط ترکیب درصد دو فاز در حال تعادل را نشان می‌دهد. باینودال ناحیه همگن را از محدوده امتزاج‌ناپذیری جدا می‌کند. در ناحیه همگن هر سه جز با یکدیگر قابل امتزاج می‌باشد. در فاصله امتزاج‌ناپذیری هیچ ترکیبی به صورت پایدار در دما و فشار داده شده وجود ندارد، ولی با این حال دو فاز امتزاج‌ناپذیر ایجاد می‌گردد. یکی از این فازها فاز رقیق از پلیمر و دیگری فاز غنی از پلیمر است. ترکیب درصدهای هر یک از این دو فاز روی منحنی باینودال قرار

¹ Phase Diagram

² Binodal

³ Miscibility gap

⁴ Critical point

⁵ Tie line

⁶ Spinodal Curve

دارد و نقاطی که بیانگر این دو فاز است توسط خط رابط به یکدیگر متصل می‌شود. منحنی اسپینودال ناحیه نیمه پایدار را از ناحیه ناپایدار جدا می‌کند و نشان دهنده ناحیه‌ای است که در آن تمامی نوسانات احتمالی غلظت، باعث ناپایداری شده و جدایی فازی آنی صورت می‌گیرد. نقطه بحرانی محل تقاطع منحنی باینودال و اسپینودال می‌باشد.

در غلظت‌های بالای پلیمر، زنجیرها ممکن است در تماس با یکدیگر قرار گرفته و به حالت ژله‌ای درآید، این ناحیه را ناحیه ژلینگی می‌نامند. تشکیل ساختار بعد از این جدایی فازی شروع می‌شود و تا زمانی که زنجیرهای پلیمر به علت گره خوردگی شدید یا رفتن به فاز بلور بی-حرکت شود، ادامه می‌یابد. بنابراین، وقتی فاز غنی از پلیمر وارد ناحیه ژلینگی می‌شود تشکیل ساختار بسیار کند می‌گردد. در نتیجه، ناحیه تشکیل ساختار بین منحنی باینودال و خط رابطی که فاز غنی از پلیمر آن در فاز ژلینگی قرار دارد واقع می‌شود [۱۰].

۱-۴- غشاهای حاصل از فرآیند جدایی فازی

با کنترل مرحله ابتدایی جدایی فازی، می‌توان ریزساختار غشا را کنترل نمود. به عبارت دیگر، می‌توان غشاهای متخلخل و غیرمتخلخل را به این صورت به دست آورد. مفهوم جدایی فازی محدوده وسیعی از روش‌های مختلف مانند جدایی فازی تر، جدایی فازی خشک/تر، جدایی فازی حرارتی و رسوب‌سازی غوطه‌وری را پوشش می‌دهد [۲].

۱-۴-۱- رسوب از فاز بخار^۱

این روش برای اولین بار توسط زیگمندی [۲] به کار برده شد. فیلم قالب‌گیری شده که شامل پلیمر و حلال می‌باشد در اتمسفر دارای بخار قرار می‌گیرد (فاز بخار شامل یک غیرحلال اشباع شده با حلال است). غلظت بالای حلال در فاز بخار، از تبخیر حلال در فیلم قالب‌گیری شده جلوگیری می‌نماید. شکل‌گیری غشا به دلیل نفوذ غیرحلال به درون فیلم قالب‌گیری شده رخ می‌دهد، غشای به دست آمده نیز دارای ساختار متخلخل بدون لایه فوقانی است.

^۱ Precipitation from the vapor phase