

Polymerization
Quarterly, 2014
Volume 4, Number 3
Pages 4-21
ISSN: 2252-0449

Fluoropolymer Membranes: Some New Approaches in Preparation and Surface Modification

Mohammad Shahin, Mitra Tavakoli*

Department of Chemical and Polymer Engineering, Faculty of Engineering,
Yazd University, P.O. Box: 89195-741, Yazd, Iran

Received: 17 March 2014, Accepted: 7 September 2014

Abstract

Due to the mechanical strength and their significant chemical stability, fluoropolymers have been vastly utilized in designing and preparing separation membranes over the last decades. The most important uses include in membranous processes such as microfiltration, ultrafiltration, and membranous distillation which each one involves different mechanisms. The properties of the membranes and morphology have close relationship with flux rate, membranes' hydrophilicity or hydrophobicity, thermal and mechanical resistance, chemical stability as well as membranes' anti-fouling property. Today, by employing various methods in preparation and surface modification of the membranes, altering membrane properties and morphology is made possible to an acceptable extent. In this study, in addition to introducing fluoropolymers used in membrane fabrication, we discuss the main properties and structure of fluoropolymer membranes and recent advancements in the preparation and surface modification of membranes in general.

Key Words

fluoropolymer,
membrane,
membrane processes,
preparation,
surface modification

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mtavakoli@yazd.ac.ir

غشاهای فلوئوروپلیمر: بررسی رویکردهای نوین در تهیه و اصلاح سطحی

محمد شاهین، میترا توکلی*

یزد، دانشگاه یزد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، صندوق پستی ۷۴۱-۸۹۱۹۵

دریافت: ۱۳۹۲/۱۲/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۱۶

در چند دهه اخیر، فلوئوروپلیمرها به دلیل دارا بودن استحکام مکانیکی و پایداری شیمیایی بسیار ممتاز به طور گسترده در طراحی و آماده سازی غشاهای جداسازی استفاده شده اند. از برجسته ترین این کاربردها می توان به فرایندهای غشایی میکرو صاف کردن، فرا صاف کردن و تقطیر غشایی اشاره کرد که هر یک دارای سازوکارهای متفاوتی هستند. خواص و شکل شناسی غشا، رابطه تنگاتنگی با مقدار شار عبوری، آبدوستی یا آبگریزی غشا، مقاومت گرمایی و مکانیکی، پایداری شیمیایی و همچنین خواص ضد رسوبی آن دارد. امروزه به کارگیری روش های مختلف در زمینه آماده سازی و اصلاح سطحی غشا، ایجاد تغییر در خواص و شکل شناسی آن را تا حد قابل قبولی امکان پذیر ساخته است. در این پژوهش، ضمن معرفی فلوئوروپلیمرهای استفاده شده در ساخت غشا، خواص و ساختار آنها، غشاهای فلوئوروپلیمر و نیز پیشرفت های اخیر در زمینه آماده سازی و اصلاح سطحی این غشاها بررسی می شود.

بسیار ش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال چهارم، شماره ۴،
صفحه ۲۱-۴، ۱۳۹۳
ISSN: 2252-0449

چکیده



محمد شاهین



میترا توکلی

واژگان کلیدی

فلوئوروپلیمر،
غشا،
فرایندهای غشایی،
آماده سازی،
اصلاح سطحی

مقدمه

ما در دورانی زندگی می‌کنیم که کمبود منابع آبی و بیابان‌زایی همراه با افزایش جمعیت و توسعه اقتصاد، در حال افزایش است. این در حالی است که جمعیت جهان فقط از یک درصد منبع آب شیرین در کره زمین استفاده می‌کنند و برای ۹۹٪ دیگر عملاً امکان استفاده وجود ندارد. چنانچه برای این معضل راه حلی اندیشه نشود، وضع موجود وخامت بیشتری خواهد یافت [۱]. پس از آنکه Thomas Graham پدر علم غشا، در دهه دوم سال ۱۸۰۰ میلادی با انجام آزمایش‌هایی مبنی بر انتقال گازها و بخارها، اولین غشای سنتزی را ثبت کرد، توجه بسیاری از پژوهشگران برای تحقیق در این زمینه معطوف شد. ادامه این تحقیقات باعث شد تا اولین غشای تجاری در سال ۱۹۶۰ میلادی، در گستره وسیعی از کاربردهای صنعتی استفاده شود [۲]. امروزه، توسعه روزافزون فرایندهای غشایی همچون، میکروصاف کردن (microfiltration, MF)، فراصاف کردن (ultrafiltration, UF)، تقطیر غشایی (membrane distillation, MD) و غیره، پنجره جدیدی را بر فناوری‌های مرتبط با انرژی و کاربردهای زیستی گشوده است. از جمله این موارد با رویکردی گسترده، می‌توان به تصفیه آب‌ها، فاضلاب‌ها، پساب‌های صنعتی، زباله‌های رادیواکتیو صنعت هسته‌ای، کنترل رهایش دارو و سایر موارد اشاره کرد [۳-۵]. گسترش فرایندهای صنعتی ایجاب می‌کند تا غشاهایی متناسب با این فرایندها طراحی و آماده‌سازی شود. بدین ترتیب، پایداری مکانیکی، گرمایی و شیمیایی غشا، مقدار شار عبوری از

آن، گزینش‌پذیری غشا و نیز آبگریزی یا آبدوستی آن، از موارد مورد بحث در طراحی و آماده‌سازی غشاست. بنابراین، پژوهشگران برای ساخت این نوع غشاها، به پلیمرهایی با خواص برجسته روی آوردند [۲]. جدول ۱ به تعدادی از فرایندهای غشایی فلوئوروپلیمرها، همراه سازوکار اصلی آنها اشاره دارد.

خواص غشاهای فلوئوروپلیمر

فلوئوروپلیمرها ترکیبات منحصر به فردی با خواص قابل توجه هستند که در طول چند دهه گذشته توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. به‌طور کلی، این نوع پلیمرها دارای پایداری گرمایی، شیمیایی و مکانیکی زیادی هستند. پیوند شیمیایی قوی میان اتم کربن و فلوئور در شکل‌گیری این خواص نقش مؤثری را ایفا می‌کند. همچنین، وجود اتم فلوئور در فلوئوروپلیمرها کاهش قطبیت، کاهش کشش سطحی و در برابر آن افزایش الکترونگاتیوی را به ارمغان خواهد داشت [۶، ۷]. این ویژگی‌ها باعث شد تا فلوئوروپلیمرها و کوپلیمرهای آنها در طیف وسیعی از طراحی و آماده‌سازی غشاها استفاده شوند. جدول ۲ انواع فلوئوروپلیمرها و کوپلیمرهای آنها را به همراه فرایندهای غشایی نشان می‌دهد.

آماده‌سازی و اصلاح غشاهای فلوئوروپلیمر

روش‌های متعددی در آماده‌سازی غشاهای فلوئوروپلیمر به کار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش جدایی

جدول ۱- فرایندهای غشایی معمول در غشاهای فلوئوروپلیمر به همراه سازوکار کلی آنها [۸].

فرایند غشایی	اختصار	سازوکار کلی
میکروصاف کردن	MF	نیروی محرکه فشار باعث عبور مایع از میان تخلخل‌های غشا می‌شود.
فراصاف کردن	UF	نیروی محرکه فشار باعث عبور مایع از میان تخلخل‌های غشا می‌شود.
تقطیر غشایی	MD	نیروی محرکه گرما باعث عبور بخار آب از میان تخلخل‌های غشا می‌شود.
تبلور غشایی	Mcr	نیروی محرکه گرما باعث عبور بخار آب از میان تخلخل‌های غشا می‌شود.
امولسیون‌سازی غشایی	ME	نیروی محرکه فشار باعث عبور یک فاز از میان غشا و پراکنش در فاز دیگر می‌شود.
تبخیر تراوشی	PV	نیروی محرکه غلظت باعث عبور بخار از میان تخلخل‌های غشا می‌شود.
جداسازی در باترهای یونی لیتیومی	-	حامل‌های بار یونی منتقل و از تماس الکتریکی میان الکترودهای آند و کاتد جلوگیری می‌شود.
جداسازی گاز	-	نیروی محرکه فشار باعث عبور گاز از میان تخلخل‌های غشا می‌شود.
جاذب گاز	MGA	نیروی محرکه گرادیان غلظت باعث عبور گاز از میان تخلخل‌های غشا می‌شود.
تبادل پروتون	PEM	پروتون در غشا منتقل می‌شود.

جدول ۲- فرایندهای غشایی معمول در انواع فلئوروپلیمرها و کوپلیمرهای آنها [۸].

فرایندهای غشایی	پلیمر
MF, UF, MD, MCr, ME, PV	پلی وینیلیدن فلئورید (PVDF)
MF, UF, MD باتری‌های یونی لیتیومی، پیل سوختی، MD, UF, MF, V پیل سوختی، PV, MF, UF, MD, NF پیل سوختی باتری‌های یونی لیتیومی	پلی (وینیلیدن فلئورید-کو-تترا فلئورواتیلن)، P(VDF-co-TFE) پلی (وینیلیدن فلئورید-کو-هگزافلئوروپروپن)، P(VDF-co-HFP) پلی (وینیلیدن فلئورید-کو-کلروتری فلئورواتیلن)، P(VDF-co-CTFE) پلی (وینیلیدن فلئورید) پیوند شده با پلی استیرن سولفونیک اسید، PVDF-g-PSSA پلی (وینیلیدن فلئورید-تری فلئورواتیلن)، P(VDF-TrFE)
MGA, MD, PV	پلی تترافلئورواتیلن، PTFE
پیل سوختی، باتری‌های یونی لیتیومی پیل سوختی پیل سوختی، MD پیل سوختی	پرفلئوروسولفونیک اسید، PFSA پلی (تترا فلئورواتیلن-کو-پرفلئوروپروپیل وینیل اتر)، PFA پلی (تترافلئورواتیلن-کو-هگزافلئوروپروپیلن)، FEP پلی اتیلن تترافلئورواتیلن، ETFE
MD, UF, MF, PV	پلی اتیلن کلروتری فلئورواتیلن، ECTFE

حصول غشا، امروزه نیز اکثر غشاهای تجاری فلئوروپلیمر با استفاده از این روش آماده‌سازی می‌شوند. از سال‌های ۱۹۸۰ به بعد، تولید غشاهای فلئوروپلیمر با استفاده از روش‌های جدایی فاز

فاز، کشش، سخت شدن گرمایی، حک اثر، الکتروریسی و غیره اشاره کرد. در سال ۱۹۶۰، اولین غشای تجاری به روش جدایی فاز ساخته شد. به دلیل انعطاف‌پذیری در تولید و روند نسبتاً ساده

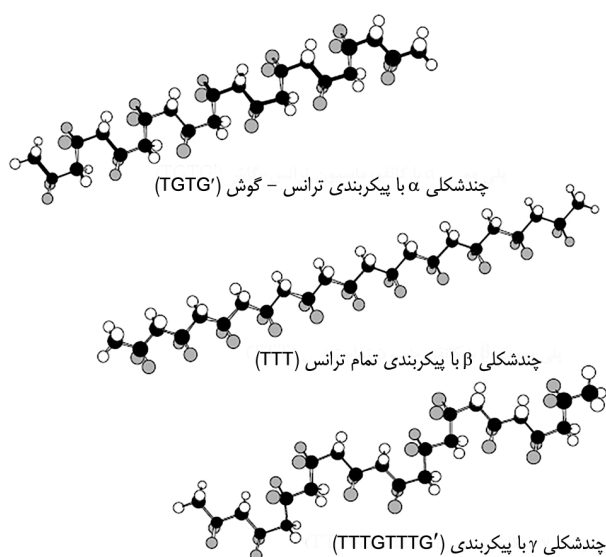
جدول ۳- روش‌های آماده‌سازی غشاهای فلئوروپلیمر [۸].

روش آماده‌سازی	سازوکار
جدایش فاز با القای ضدحلال (NIPS)	جدایش فاز با وسیله برهم‌کنش حلال در محلول پلیمری با ضدحلال در سامانه القا می‌شود.
جدایش فاز با القای بخار (VIPS)	جدایش فاز با نفوذ بخار ضدحلال در محلول القا می‌شود.
جدایش فاز با القای گرما (TIPS)	جدایش فاز با تغییرات دمایی در سامانه القا می‌شود.
ریخته‌گری محلول	محلول پلیمری در قالب ریخته شده و با تبخیر، تغلیظ و خشک می‌شود.
ریخته‌گری انجمادی	محلول پلیمری قالب‌گیری شده و در دمایی کمتر از دمای انجماد حلال، منجمد می‌شود.
الکتروریسی (ES)	محلول پلیمری برای آماده‌سازی نانوالیاف از میان افشانک با فشار روی الکتروود یا جمع‌کننده تزریق می‌شود.
تف‌جوشی	مولکول‌های پلیمری در دمای زیاد در یکدیگر نفوذ می‌کنند.
کشش	مذاب پلیمری در معرض جهت‌گیری قرار می‌گیرد.
حکاکی اثر	فیلم پلیمری چگال برای ایجاد حفره در معرض تابش قرار می‌گیرد.

جدول ۴- روش های اصلاح غشاهای فلئوروپلیمر [۸].

روش اصلاح	سازوکار
پوشش دهی سطح	یک لایه با ویژگی های خاص بر سطح غشای فلئوروپلیمر پوشش داده می شود.
پیوند زنی سطح	زنجیری با ویژگی های خاص بر سطح غشا پیوند زده می شود.
آمیخته سازی	در طول آماده سازی محلول، پلیمرها یا ذرات معدنی با فلئوروپلیمر آمیخته می شوند.
پرکردن منافذ	منافذ غشای فلئوروپلیمر با یک مایع یا ذرات معدنی پر می شود.
بیرون اندازی	پلیمر یا ذرات معدنی بر سطح غشای فلئوروپلیمر پراکنده می شوند.

از طرفی، هوموپلیمر PVDF دارای ساختاری نیمه بلوری با ۵۹/۴٪ وزنی فلئور و ۳٪ وزنی هیدروژن است. مقدار تبلور این پلیمرها متناسب با شرایط آماده سازی و تاریخچه گرمایی از ۷۰-۳۵٪ متغیر است. مشاهده شد که این پلیمر در درصد زیاد تبلور دارای تنش تسلیم زیاد، چقرمگی خوب و مقاومت زیاد در برابر خزش است. پلی وینیلیدن فلئورید در روغن ها، اسیدها و برخی حلال ها انحلال ناپذیر است و در برابر مایعات و گازها نفوذپذیری کمی دارد. دمای انتقال شیشه ای و ذوب این پلیمر به ترتیب 30°C - 40°C و 155°C - 192°C است. به طور کلی وزن مولکولی و توزیع آن، مقدار نظم یا بی نظمی در طول زنجیر، درصد بلورها و شکل آنها از عوامل اصلی اثرگذار بر خواص PVDF است [۶، ۱۱]. فاز بلوری PVDF دارای سه نوع پیکربندی مولکولی TTTGT' ، TTT ، TGTG' و همچنین پنج چندشکلی α ، β ، γ ، δ و ϵ است که در میان آنها احتمال وجود فازهای α ، β و γ محتمل تر است. فاز α دارای پیکربندی TGTG' ، فاز β دارای پیکربندی TTT و فاز γ دارای پیکربندی TTTGT' است [۷، ۱۲، ۱۳]. شکل ۱



شکل ۱- چندشکلی های اصلی PVDF [۱۲].

با القای گرما (thermally induced phase separation, TIPS) و الکتروریسی (electrospinning, ES) منجر به توسعه گسترده غشاهای میکروصاف کردن، فراصاف کردن و همچنین تولید غشاهای نانوصاف کردن (nanofiltration, NF) شد [۷، ۸]. جدول ۳ روش های عمده آماده سازی غشاهای فلئوروپلیمر و سازوکار اصلی آنها را نشان می دهد.

غشاهای فلئوروپلیمر آماده سازی شده با توجه به محیط جداسازی عمدتاً با مشکلات اساسی زیر مواجه هستند:

- ۱- رسوب آلودگی های محلول باعث افت شار غشا در طول دوره عملیاتی می شود.
- ۲- توزیع پراکنده تخلخل های شکل گرفته، موجب افزایش ناخالصی در عملیات جداسازی می شود.
- ۳- آبریز بودن غشاهای فلئوروپلیمر به دلیل ماهیت ذاتی آنها.
- ۴- گزینش پذیری ضعیف غشا در برخی عملیات جداسازی، به ویژه در تقابل با ذرات یونی.
- ۵- نقص یا کمبود برخی خواص فیزیکی و شیمیایی لازم در مواجه با محیط های متفاوت.

پژوهشگران با ابداع روش های اصلاح سطحی غشا توانستند تا حد زیادی خواص غشاهای فلئوروپلیمر، به ویژه خاصیت آبریزی را، اصلاح کنند. کلیه فرایندهای اصلاح پس از آماده سازی غشا و با توجه به پارامترهای لازم برای تقابل غشا با محیط جداسازی خاص انجام می شود [۷-۱۰]. جدول ۴ مهم ترین روش های اصلاح غشاهای فلئوروپلیمر و سازوکار اصلی آنها را نشان می دهد.

خواص و ساختار پلی وینیلیدن فلئورید (PVDF)

خواص برجسته ای همچون استحکام مکانیکی زیاد، پایداری گرمایی، مقاومت شیمیایی، آبریزی زیاد و فرایندپذیری خوب، زمینه ای شد تا پلی وینیلیدن فلئورید در ساخت غشاهای کارآمد به کار گرفته شود [۶، ۸].

در ۱۰ سال گذشته درباره غشای PVDF و کوپلیمرهای آن ارائه شده که گویای افزایش روند استفاده و همچنین انجام پژوهش‌های فعال در زمینه این دسته از غشاهاست.

آماده‌سازی غشای پلی‌وینیلیدن فلئورید

غشای PVDF اغلب با روش‌های جدایش فاز آماده‌سازی می‌شود. این روش به سه دسته جدایش فازی با القای ضدحلال (non-solvent induced phase separation, NIPS)، جدایش فازی با القای بخار (vapor induced phase separation, VIPS) و جدایش فازی با القای گرما تقسیم می‌شوند. روش‌های NIPS و TIPS در استفاده برای آماده‌سازی غشای PVDF کاربرد بیشتری دارند. در عین حال، استفاده از روش VIPS در تولید غشاهای PVDF برای کنترل بهتر فرایند آماده‌سازی مطالعه و بررسی شده است. این روش‌ها معمولاً برای تولید غشاهای میکروصاف کردن و فراصاف کردن استفاده می‌شوند [۸]. به تازگی استفاده از روش الکتروریسی در تولید غشای نانوالیاف PVDF از راه فرایند تقطیر غشایی توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. برخلاف فرایندهای غشایی MF و UF، در فرایند MD، غشا دارای خاصیت آبگریزی است. از موارد کاربردی MD می‌توان به عملیات نم‌زدایی در تصفیه آب اشاره کرد [۱۸].

جدایش فازی با القای بخار

در این روش، محلول پلیمری پس از آماده‌سازی، قالب‌گیری شده یا به اشکال مختلف ریخته می‌شود و در معرض بخار ضدحلال قرار می‌گیرد. با نفوذ بخار ضدحلال به درون محلول و تبادل با حلال، جدایش فازی در سامانه اعمال شده و در نهایت غشای PVDF متخلخل حاصل می‌شود. این روش، برای تهیه غشای PVDF با تخلخل زیاد بسیار مناسب است. شکل‌شناسی و خواص غشا در این روش بسته به نوع حلال، دمای انحلال PVDF، غلظت پلیمر و شرایط فرایندی می‌تواند متغیر باشد [۱۹، ۲۰].

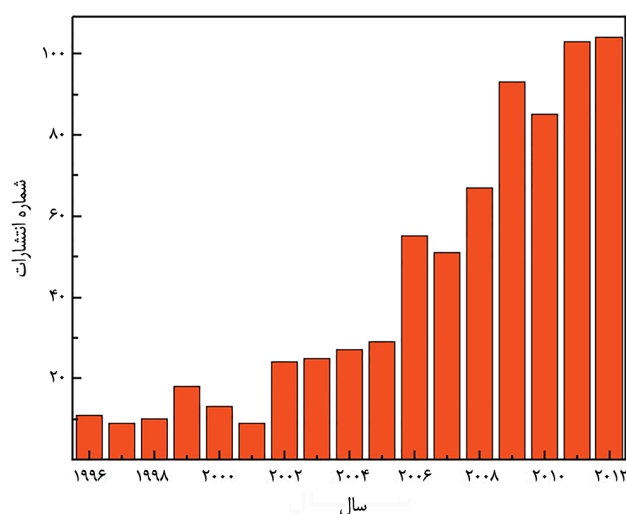
جدایش فاز با القای ضدحلال

در این روش، PVDF در حلالی مخصوص، حل شده تا محلولی همگن حاصل شود. سپس، محلول پلیمری روی یک نگه‌دارنده ریخته شده و در حمام حاوی ضدحلال غوطه‌ور می‌شود. تبادل حلال و ضدحلال سبب القای جدایش فازی در سامانه سه‌جزئی شده و غشای PVDF با تخلخلی در حد میکرون حاصل می‌شود. در این روش، شکل‌شناسی و خواص غشا به شدت تحت تأثیر نوع و

ساختار بلوری α ، β و γ را نشان می‌دهد. شکل α به لحاظ سینتیکی مطلوب‌تر و شکل β به لحاظ ترمودینامیکی پایدارتر است. از این میان، شکل β به دلیل خاصیت‌های پیزوالکتریک، فروالکتریک و پیروالکتریک بسیار محتمل‌تر و دارای خواصی برتر و مطلوب‌تر است. به همین دلیل، فنون تجربی بسیاری برای القای شکل β در ساختار PVDF رواج یافته است. برای مثال، دو پژوهشگر به نام‌های Matsushige و Takemura مشاهده کردند، در حالت تبلور از مذاب تحت فشار ۳۵۰ MPa شکل β در ساختار PVDF شکل می‌گیرد [۱۳، ۱۴]. در روش‌های دیگر همچون تغییر شکل کششی، استفاده از میدان الکتریکی قوی، تغییر شکل فشاری تک‌جهتی از فاز α ، به‌ویژه قالب‌گیری از محلول، فاز β به شکل کنترل شده در PVDF القا شده و به تناسب هر روش پلیمر خواصی متفاوت می‌یابد [۷].

غشای پلی‌وینیلیدن فلئورید

غشای PVDF به جهت خواص برجسته‌ای چون مقاومت شیمیایی عالی، پایداری گرمایی و خواص مکانیکی بسیار خوب، افزون بر استفاده در فرایندهای تبخیر تراوشی (pervaporation, PV) و تقطیر غشایی، به یکی از محبوب‌ترین غشاها برای استفاده در فرایندهای میکروصاف کردن، فراصاف کردن و نانوصاف کردن مبدل شده است [۷، ۸]. از کاربردهای غشای PVDF می‌توان به پیل‌های سوختی، باتری‌های لیتیومی، پوشش‌های حفاظتی در صنعت نساجی و سایر اشاره کرد [۱۵-۱۷]. شکل ۲، آماری از نشریات و وبگاه‌های علمی



شکل ۲- شمار مطالب علمی منتشر شده درباره غشای PVDF و کوپلیمرهای آن در وبگاه‌های علمی تا ۱۳ دسامبر سال ۲۰۱۲ میلادی [۷].

غلظت ضدحلال است [۲۱].

جدایش فاز با القای گرما (TIPS)

تولید غشای PVDF با استفاده از روش TIPS از اواخر سال ۱۹۸۰ به رسمیت شناخته شد. در آن سال، مقدار غشاهای میکروصاف کردن و فراصاف کردن بسیار افزایش یافت. در این روش، پلیمر درون یک حلال یا رقیق کننده با دمای جوش زیاد و وزن مولکولی کم در دمای زیاد مخلوط شده تا محلولی همگن حاصل شود. سپس، محلول همگن در دمایی کمتر از دمای محلول (معمولاً دمای محیط) به شکل مورد نظر قالب گیری شده و همزمان با کاهش دمای محلول، جدایش فاز در سامانه القا می شود. در نهایت پس از حذف حلال، غشای متخلخل PVDF به دست می آید [۸،۲۲]. پژوهشگران با تلفیق سازوکار روش های NIPS و TIPS، روشی جدید را برای آماده سازی غشای PVDF مطرح کردند. آنها از سامانه ضدحلال-حلال-PVDF بهره گرفتند. براین اساس، حلال و ضدحلال در دمای زیاد با PVDF مخلوط شده و با کاهش دما ضدحلال باعث القای جدایی فاز در سامانه می شود [۲۳]. این روش، با سامانه حلال-رقیق کننده-PVDF نیز آزمایش شده و خواص قابل توجهی به نمایش گذاشته است. از جمله محدودیت های روش تلفیقی NIPS و TIPS، محدودیت وجود حلال، ضدحلال یا رقیق کننده مناسب است [۲۴-۲۶].

انجماد

روش انجماد، حالت خاصی از روش TIPS است که در آن جدایش فاز با سازوکار سرمایشی القا می شود. در این روش، ابتدا چند درصد از پودر PVDF در یک حلال ویژه حل شده و سپس محلول، روی یک قالب شیشه ای ریخته می شود. قالب درون دستگاه منجمد کننده قرار داده شده و محلول تا بیش از دمای انجماد حلال، منجمد می شود. آنگاه، محلول منجمد در ضدحلال، که معمولاً آب است، غوطه ور می شود. در این حالت، برهم کنش های آب با حلال باعث جدایش فازی در سامانه شده و غشای متخلخل PVDF حاصل می شود. از مزایای این روش، می توان به مقدار زیاد شار عبوری از غشا، تشکیل منافذی در حد میکرون، عدم نیاز به گرما و صرف انرژی و خواص مکانیکی عالی اشاره کرد [۲۲]. شکل ۳ ریزنگار SEM غشای حاصل از روش انجماد با درصدهای متفاوت از PVDF را نشان می دهد.

الکتروریسی برای آماده سازی نانوالیاف PVDF

اولین بار در سال ۱۹۳۰ روش الکتروریسی برای تولید نانوالیاف پلیمری به کار گرفته شد. این روش در سال ۱۹۸۰ با گسترش

فناوری نانو، توسعه پیدا کرد. دستگاه های الکتروریسی از سه جزء اصلی منبع قدرت با ولتاژ زیاد، رشته ساز با قطر موئین و صفحه جمع کننده تشکیل می شوند. در این روش، محلول PVDF درون رشته ساز قرار می گیرد. نوک رشته ساز به یک منبع با ولتاژ زیاد متصل است. در همین راستا، هنگامی که محلول درون رشته ساز روبه پایین به شکل جت خارج می شود، نیروهای دافعه الکتروستاتیکی در سطح بر نیروهای کشش سطحی محلول غلبه می کنند. در نهایت، رشته هایی با قطر نانو روی صفحه جمع کننده می نشینند. همزمان با خروج محلول از رشته ساز، ولتاژ زیاد اعمال شده، باعث ایجاد گرما و در ادامه تبخیر حلال می شود. به همین دلیل، روش الکتروریسی را معمولاً در محفظه های شیشه ای ویژه انجام می دهند [۱۸،۲۷].

اصلاح غشای پلی وینیلیدن فلئورید

اصلاح غشای PVDF معمولاً به دو روش پوشش سطحی و پیوندزنی سطحی انجام می گیرد. هدف از این کار، افزایش مقاومت غشا در برابر گرفتگی و بهبود خواص، آبگریزی یا آبدوستی غشاست. در ادامه به نحوه انجام این فرایندها اشاره می شود [۸،۲۸].

پوشش سطحی

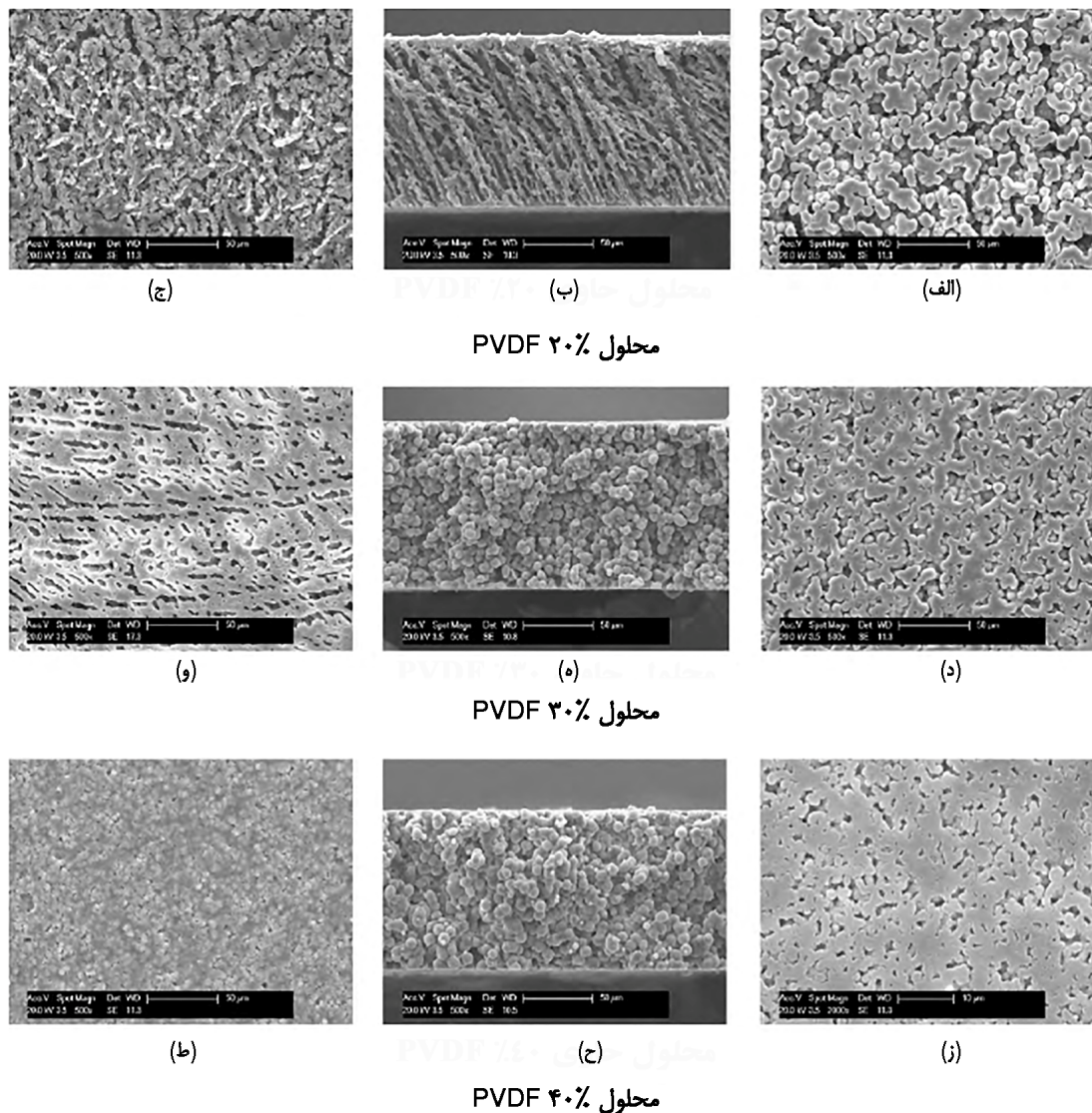
روش پوشش سطحی از ساده ترین روش ها برای بهبود آبدوستی سطحی غشای PVDF و افزایش مقاومت آن در برابر رسوب است. اصلاح در این روش از راه پوشش دهی یا تهنشین کردن یک لایه عاملی نازک انجام می شود. اتصالات میان لایه پوششی و غشای PVDF می تواند از راه جذب فیزیکی، پیوندهای عرضی یا سولفون دار کردن انجام شود. با وجود مزایای اشاره شده، این روش غالباً دارای دو شکل عمده است [۲۹،۲۸]:

۱- بی ثباتی لایه پوشش یافته به دلیل نیروهای ضعیف فیزیکی که بین لایه پوششی و سطح غشا برقرار است. لایه پوششی معمولاً در عملیات شست و شوی پی در پی اثر خود را از دست می دهد.

۲- کاهش شار عبوری از غشا به دلیل تجمع اجتناب ناپذیر لایه های پوشش یافته بر سطح تخلخل ها.

پیوندزنی سطحی

عملیات اصلاح در این روش معمولاً با دو رویکرد پیوندزنی از



شکل ۳- تصویر SEM: (الف)، (د) و (ز) سطح افقی، (ب)، (ه) و (ح) مقطع عرضی و (ج)، (و) و (ط) سطح زیرین غشای PVDF تهیه شده به روش انجمادی [۲۲].

با رویکرد اول نسبت به رویکرد دوم، ساده، مفید و پرکاربردتر است [۸،۳۱]. از جمله زیرگروه‌های اصلاح غشای پلی‌وینیلیدین فلئورید به روش پیوندزنی سطحی می‌توان به اصلاح سطحی این غشا به وسیله پیوندزنی با پلیمر شدن زنده کنترل شده، پلاسما، تابش فرابنفش (UV) و تابش باریکه الکترون (electron beam) اشاره کرد که از روش‌های با رویکرد اول بوده و در ادامه بررسی و شرح داده می‌شوند.

پیوندزنی با پلیمر شدن زنده کنترل شده

پلیمر شدن زنده کنترل شده ترکیبی از پلیمر شدن‌های رادیکال آزاد و یونی است. با این حال بر خلاف شرایط دشوار پلیمر شدن

(grafting from) و پیوندزنی به (grafting to) انجام می‌شود. در رویکرد اول، درجه پیوندزنی، طول و ساختار شاخه‌های پیوندی با پارامترهایی همچون مونومر، دما، حلال، مواد افزودنی و سایر شرایط واکنش قابل کنترل است. همچنین، اصلاح غشا در این رویکرد می‌تواند از پیوند با یک تک‌مونومر یا پیوند با مخلوطی از دو یا چند مونومر انجام شود. واسطه واکنش در روش‌های با رویکرد اول معمولاً حلال است. در رویکرد دوم، عملیات اصلاح معمولاً با عامل‌های جفت کننده بر سطح غشا انجام می‌شود که شاخه‌های پلیمری می‌توانند مستقیماً بر سطح غشا تجمع کنند. با این حال، واکنش‌پذیری کم جفت کننده‌ها در اکثر موارد، باعث محدودیت این روش شده است. اصلاح غشا در روش‌های

در نهایت، عملیات پیوندزنی سطحی ATRP در محلولی حاوی مونومر پلی اتیلن گلیکول مونومتاکریلات (PEGMA)، با کمپلکس فلزی Cu(I)Br انجام می‌شود تا غشای اصلاح شده PVDF-g-PEGMA با ساختار بررسی حاصل شود. همچنین، این ساختار می‌تواند طی عملیات گرمایی پس از فعال‌سازی سطح غشا با ازن، شکل گیرد. اما، غشای اصلاح شده در هر روش دارای ویژگی‌های متمایزی خواهد بود (شکل ۴ الف و ب) [۳۳].

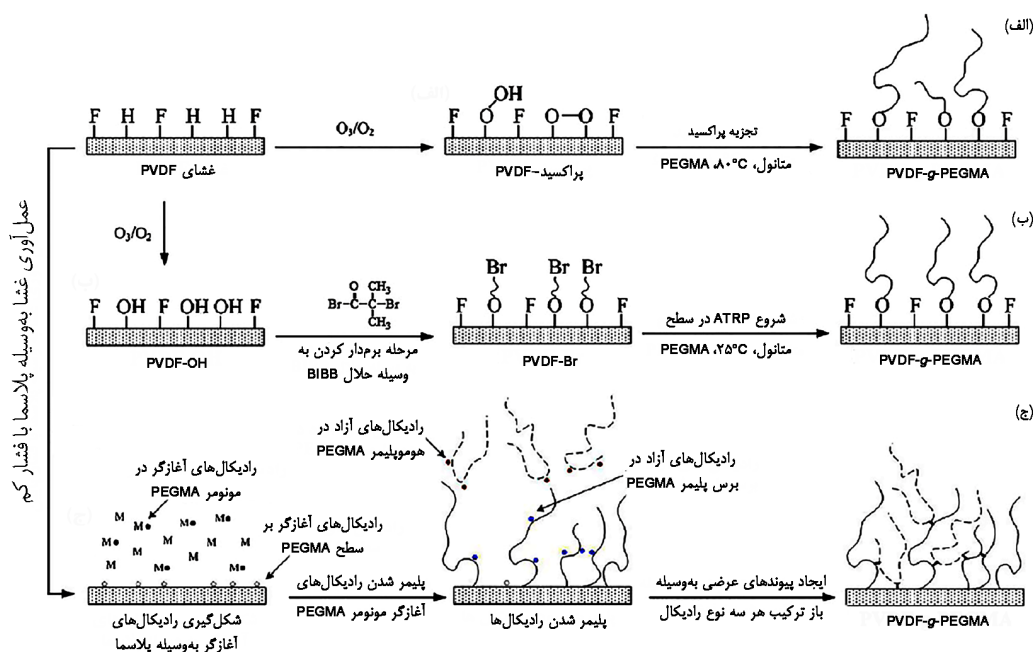
با وجود مزایای بسیار روش ATRP، مشکلاتی همچون سمی بودن گونه‌های هالیدی استفاده شده و اکسایش سریع کمپلکس‌های ایجاد شده با اکسیژن هوا، پژوهشگران را بر آن داشت تا روش پلیمرشدن بازگشت‌پذیر انتقال اتم (reversible atom transfer radical polymerization, RATRP) را برای غلبه بر نقص‌های روش ATRP، مطرح کنند. عملیات شروع پیوندزنی در این روش، با آغازگرهای رادیکالی بنزوئیل پراکسید (BPO) انجام می‌شود [۳۲].

روش پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی بازگشت‌پذیر (RAFT) از دیگر روش‌های مفید در پیوندزنی غشای PVDF است. این روش در سال ۱۹۹۸ میلادی کشف و به سرعت زمینه تحقیقات بسیاری از پژوهشگران شد. در RAFT عملیات شروع غالباً به روش‌های شیمیایی، گرمایی، پرتوافکنی یا اکسایشی-کاهشی

یونی، مانند عدم وجود آب، محدودیت در انتخاب مونومر و همچنین محدودیت‌های پلیمرشدن رادیکالی، پلیمرشدن زنده با بهره‌گیری از دو روش اشاره شده، با کاهش محدودیت‌ها در انجام عملیات پیوندزنی، نقش بسیار مؤثری را ایفا می‌کند [۳۰، ۳۲].

از انواع مختلف پلیمرشدن زنده می‌توان به پلیمرشدن انتقال (atom transfer radical polymerization, ATRP) و پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی بازگشت‌پذیر (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) اشاره کرد که در محدوده گسترده‌ای از پیوندزنی بر سطح غشای PVDF استفاده می‌شوند. افزون بر این، روش‌های یاد شده با ایجاد تغییرات در ساختار و طول زنجیرهای پیوندی موجب ایجاد هماهنگی در اندازه و توزیع تخلخل‌ها شده و از گرفتگی غشا تا حد زیادی جلوگیری می‌کنند [۳۰، ۳۲].

عملیات پیوندزنی بر سطح غشا در روش پلیمرشدن انتقال اتم معمولاً به وسیله کمپلکس‌های فلزی انجام می‌شود [۳۰]. در یکی از گزارش‌های ارائه شده از پیوندزنی سطحی غشا به روش ATRP، ابتدا غشای PVDF به وسیله ازن (O_3) عمل‌آوری شده و پس از غوطه‌وری در آب مقطر، PVDF-OH حاصل می‌شود. در مرحله بعد، فرایند برم‌دار کردن با استفاده از محلول ۲-برمو ایزوبوتیل برمید (BIBB) انجام می‌شود تا PVDF-Br تشکیل شود.



شکل ۴- نمایی از مراحل اصلاح غشای PVDF با کوپلیمر شدن پیوندی رادیکال‌های آغازگر بر سطح غشا: (الف) فعال‌سازی با ازن و به دنبال آن پلیمرشدن رادیکال‌ها با اعمال گرما، (ب) عمل‌آوری با ازن، برم‌دار کردن و به دنبال آن شروع ATRP در سطح و (ج) عمل‌آوری غشا با پلازما در فشار کم و به دنبال آن پلیمرشدن پیوندی رادیکال‌ها در سطح [۳۳].

تابش باریکه الکترون

در مقایسه با روش‌های پلاسما و تابش UV، پرتوافکنی با انرژی زیاد (مانند تابش گاما یا باریکه الکترون) از دیگر روش‌های کارآمد و مؤثر برای فعال کردن غشای PVDF و شروع فرایند کوپلیمردن پیوندی مونومرها بر سطح غشاست [۸]. در این روش، ابتدا غشا در معرض تابش قرار می‌گیرد و فعال می‌شود. در مرحله بعد، غشا در محلول حاوی مونومر غوطه‌ور شده و در ادامه پلیمرشدن پیوندی مونومرها بر سطح غشا انجام می‌شود. برای مثال، اگر برای اصلاح سطح از مونومر پلی‌اتیلن گلیکول مونومتاکریلات (PEGMA) در یک محیط آبی استفاده شود، آبدوستی غشا با درصد قابل توجهی افزایش می‌یابد. در این روش، رادیکال‌ها به طور عمده میان دو ناحیه بلوری و بی‌شکل شکل می‌گیرد. بدین جهت، اندازه خلل و فرج غشای PVDF بهبود یافته و مقدار شار عبوری از غشا افزایش می‌یابد [۸، ۳۷].

پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE)

PTFE در سال ۱۹۳۸ میلادی توسط Plukett Roy به طور آزمایشگاهی کشف و در سال ۱۹۵۰ با نام تفلون به عنوان یکی از مهم‌ترین ترکیبات فلوئوروپلیمر، توسعه تجاری پیدا کرد. در حال حاضر، این پلیمر مصرف ۶۰٪ از فلوئوروپلیمرهای جهان را به خود اختصاص داده است. به طور نمونه، در سال ۲۰۰۸ سرانه تولید تفلون در جهان $10^3 \times 181/5$ ton بوده است [۷]. امروزه، تفلون به دلیل خواص برجسته‌ای همچون، مقاومت گرمایی زیاد، پایداری شیمیایی خوب، آبگریزی زیاد و اصطکاک سطحی کم به ماده پرکاربردی در فرایندهای غشایی مبدل شده است.

ساختار و خواص پلی‌تترافلوئورواتیلن

PTFE دارای شاخه‌های بلند و غیرمنشعب با درصد زیادی از تبلور (حدود ۹۲٪ تا ۹۸٪) است. دمای ذوب این پلیمر تقریباً 327°C است. همچنین، ممانعت ناشی از اتم فلوئور در زنجیر کربنی، پیکربندی زیگزاگ را به این پلیمر القا می‌کند. با توجه به خواص اشاره شده، از مهم‌ترین معایب PTFE، عدم انحلال‌پذیری آن با حلال‌های رایج در دمای معمولی و جریان‌پذیری ضعیف آن حتی در بیش از دمای ذوب است [۷، ۲۰].

غشای پلی‌تترافلوئورواتیلن

از آنجا که PTFE دارای آبگریزی، پایداری گرمایی و شیمیایی

انجام می‌شود. برای انجام عملیات پیوندزنی بر سطح معمولاً از عامل RAFT یا انتقال زنجیر استفاده می‌کنند. عامل RAFT معمولاً ترکیبات تیوکربونیل مانند: دی‌تیواسترها، دی‌تیوکربامات‌ها و تری‌تیوکربنات‌ها و... هستند. از مزایای استفاده از عامل RAFT می‌توان به درجه توزیع (PDI) کم شاخه‌های سطحی و افزایش عملکرد غشا اشاره کرد [۳۴].

استفاده از پلاسما

امروزه پلاسما به عنوان یکی از روش‌های کاربردی در عملیات اصلاح سطح استفاده می‌شود. محیط پلاسما به وسیله تخلیه الکتریکی جریان مستقیم یا متناوب یا امواج فرکانسی بین دو صفحه رسانا به وجود می‌آید. این محیط شامل تعداد زیادی الکترون، یون‌های مثبت و منفی و رادیکال‌های آزاد است. برای انجام عملیات پیوندزنی بر سطح غشای PVDF، ابتدا گاز در محیط پلاسما تفکیک شده و به دلیل انرژی زیاد، محیط را یونی می‌کند. در این میان، پیوندهای ضعیف C-H به مواضع فعال مستعد فرایند شروع مبدل شده و پیوندزنی بر سطح غشا از همین نقطه انجام می‌گیرد [۳۳، ۳۵].

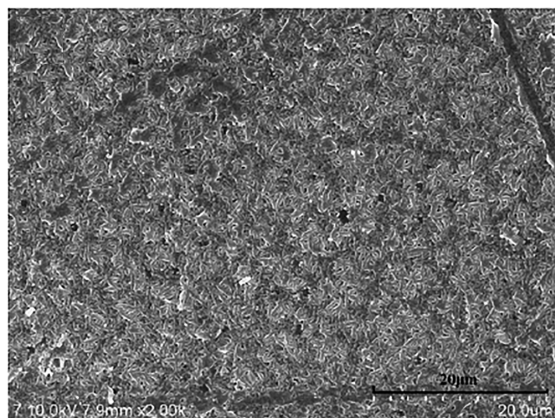
در یکی از گزارش‌های ارائه شده برای عملیات پیوندزنی در سطح غشا به روش پلاسما، ابتدا غشای PVDF در محلول حاوی ۵٪ وزنی پلی‌اتیلن گلیکول مونومتاکریلات (PEGMA) قرار داده می‌شود تا پوششی از مونومرهای PEGMA بر سطح غشا حاصل شود. سپس، غشا در معرض پلاسمای جریان قرار می‌گیرد. در نهایت، PEGMA بر سطح غشای پیوند یافته و غشای اصلاح شده PVDF-g-PEGMA حاصل شد (شکل ۴-ج) [۳۳].

تابش پرتوهای فرابنفش

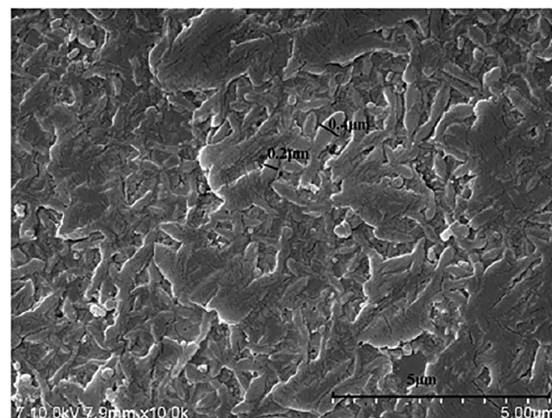
PVDF ذاتاً مقاومت خوبی در برابر پرتوهای UV (در محدوده طول موج ۴۰۰-۱۰۰ nm) دارد. در این روش، برای آغاز فرایند شروع از ترکیباتی همچون بنزوفنون استفاده می‌شود. بدین ترتیب که ابتدا غشا در محلول حاوی بنزوفنون غوطه‌ور می‌شود و سپس در معرض پرتوهای UV قرار می‌گیرد. این محلول می‌تواند حاوی مونومری باشد که قرار است در سطح غشا پیوند داده شود. در اثر تابش پرتوهای UV، پیوندهای ضعیف بنزوفنون شکسته شده و به آغازگر رادیکالی تجزیه می‌شود. با حمله رادیکال‌های ایجاد شده به عنصر هیدروژن، سطح غشا عامل‌دار شده، در مراحل بعد ترکیبات مورد نظر برای عملیات پیوندزنی با سطح غشا وارد واکنش می‌شوند [۸، ۳۶].

عملیات تصفیه یا خالص‌سازی از میان تخلخل‌های غشا عبور می‌کنند [۷]. از دیگر کاربردهای غشای PTFE صنایع نساجی و پوشش‌دهی است. برای نمونه می‌توان به غشاهای PTFE با نام تجاری Goretex اشاره کرد. Goretex پارچه‌ای ضدآب با قابلیت

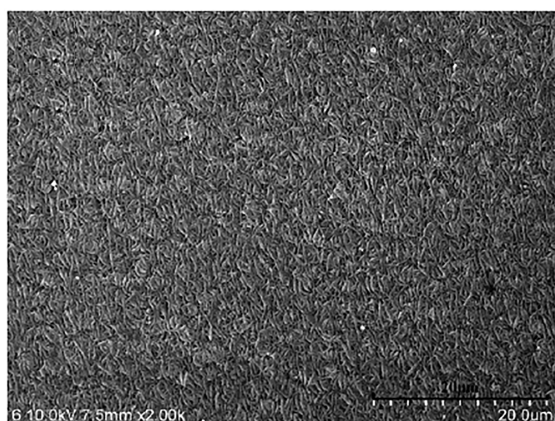
زیادی است، برای استفاده در فرایندهای تقطیر غشایی، غشای امولسیون‌سازی (membrane of emulsification, ME)، تبخیر تراوشی و غشای جاذب گاز (membrane of gas absorption, MGA) بسیار مناسب است. در این فرایندها عمدتاً گاز یا بخار برای



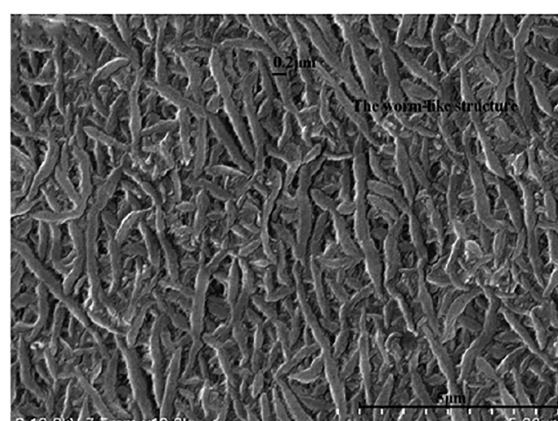
(ب)



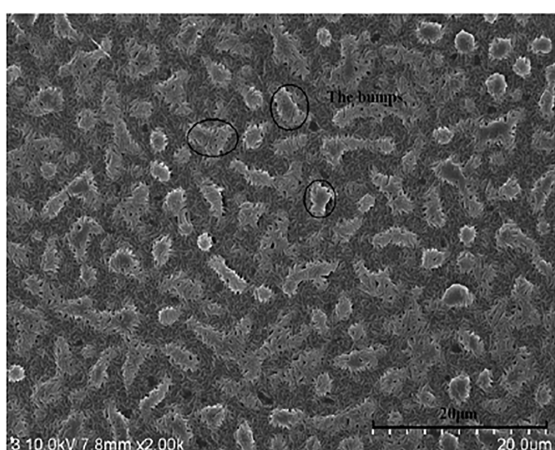
(الف)



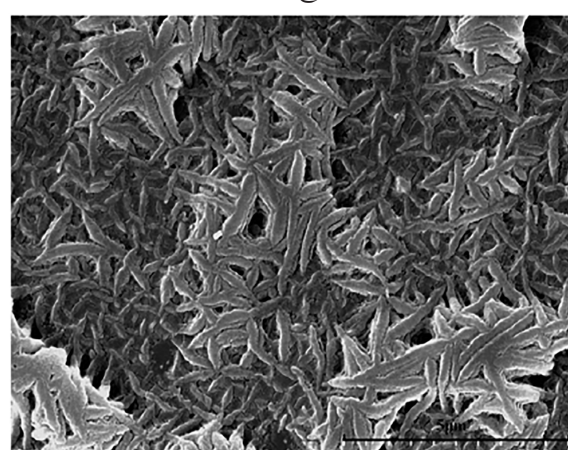
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۵- تصاویر SEM از غشای متخلخل PTFE حاصل از تف‌جوشی فیلم کامپوزیتی PTFE/PVA با نسبت‌های: (الف) و (ب) ۱ به ۱، (ج) و (د) ۲ به ۱ و (ه) و (و) ۴ به ۱ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف [۴۱].

غشا در فرایندهای میکروصاف کردن و فراصاف کردن بوده است. از این جهت، عملیات اصلاح غشا با هدف بهبود آبدوستی و افزایش خواص غشای PTFE انجام می‌گیرد. به طور کلی، عملیات اصلاح سطح غشای PTFE در دو مرحله، فعال‌سازی سطح غشا و پیوندزنی روی آن، انجام می‌شود. از آنجا که پیوندهای C-F در غشای PTFE دارای انرژی زیادی هستند، عملیات فعال‌سازی سطح غشا غالباً با روش‌هایی چون پلاسما، ازن (O_3)، تابش UV و باریکه‌های الکترون انجام می‌شود. همچنین، عملیات پیوندزنی در سطح غشا معمولاً با دو روش ATRP و RAFT انجام می‌شود [۷،۴۲].

در روش پلاسما، برای ایجاد یک بُرس کویلر شانه‌ای بر سطح غشای PTFE، ابتدا غشا در معرض گاز آرگون قرار می‌گیرد. سپس، برای انجام پلیمرشدن سطحی RAFT در محلول حاوی یک انتقال‌دهنده زنجیر به همراه مونومر گلیسیدیل متاکریلات قرار می‌گیرد. پس از پلیمرشدن، پلی‌گلیسیدیل متاکریلات (PGMA) بر سطح غشا، پیوند زده می‌شود (PTFE-g-PGMA). در مرحله بعد، برای برم‌دار کردن گروه‌های اپوکسی شکل گرفته، غشا در محلول ۲-برمو-۲-متیل پروپانویک اسید (BMPA) قرار می‌گیرد تا PTFE-g-PGMA-Br حاصل شود. در نهایت، غشای اصلاح شده (sodium 4-syrenesulfonated PTFE-g-PGMA-cb-PNaSS, PNass) با ساختار شانه‌ای از راه برقراری کمپلکس‌های فلزی $CuBr_2$ و $CuBr$ در محلول حاوی سدیم ۴-استیرن سولفونیک اسید (NaSS)، حاصل می‌شود [۴۳]. شکل ۶ نمایی از این مراحل را به تصویر می‌کشد.

عمل‌آوری غشا با ازن (O_3) از دیگر روش‌های اصلاح سطحی غشای PTFE است. در این روش، ابتدا سطح غشا با پلاسمای هیدروژن (H_2) عمل‌آوری می‌شود. پلاسمای هیدروژن انرژی زیادی دارد که می‌تواند تعدادی از پیوندهای C-F را شکسته و پیوندهای C-H را بر سطح غشا جایگزین کند. سپس، غشا در معرض گاز ازن (O_3) قرار می‌گیرد. در این حالت، پیوندهای فعال پراکسید جایگزین پیوندهای C-H شکل گرفته در عملیات پلاسمای هیدروژن می‌شوند. غشای فعال شده از مرحله قبل، در محلول حاوی ۱۰٪ مونومر پلی (۲-برموایزوبوتیریلوکسی) اتیل آکریلات (PBIEA) قرار داده می‌شود تا غشای PTFE-g-PBIEA شکل گیرد. در مرحله بعد، PTFE-g-PBIEA-ar-PNaSS با ساختار درختی از راه برقراری کمپلکس فلزی $CuCl_2$ و $CuCl$ در محلول حاوی سدیم ۴-استیرن سولفونات، ایجاد می‌شود. پس از عمل‌آوری نمونه در محلول HCl، گروه‌های سدیم سولفونات با گروه‌های هیدروژن سولفونات

تفاسی و تخلخل‌هایی در حد میکرون است. عملکرد این پارچه غشایی تا حدی مشابه پوست بدن انسان است. پارچه‌های Goretex از ۹ میلیون حفره ریز در هر اینچ ساخته شده‌اند. این حفره‌ها ۲۰ هزار بار کوچک‌تر از یک قطره آب و ۷۰۰ واحد بزرگ‌تر از یک مولکول بخار هستند. بدین ترتیب، حفره‌ها به سادگی اجازه عبور هوا و بخارهای تعریق بدن را به خارج از لباس می‌دهند [۱۷].

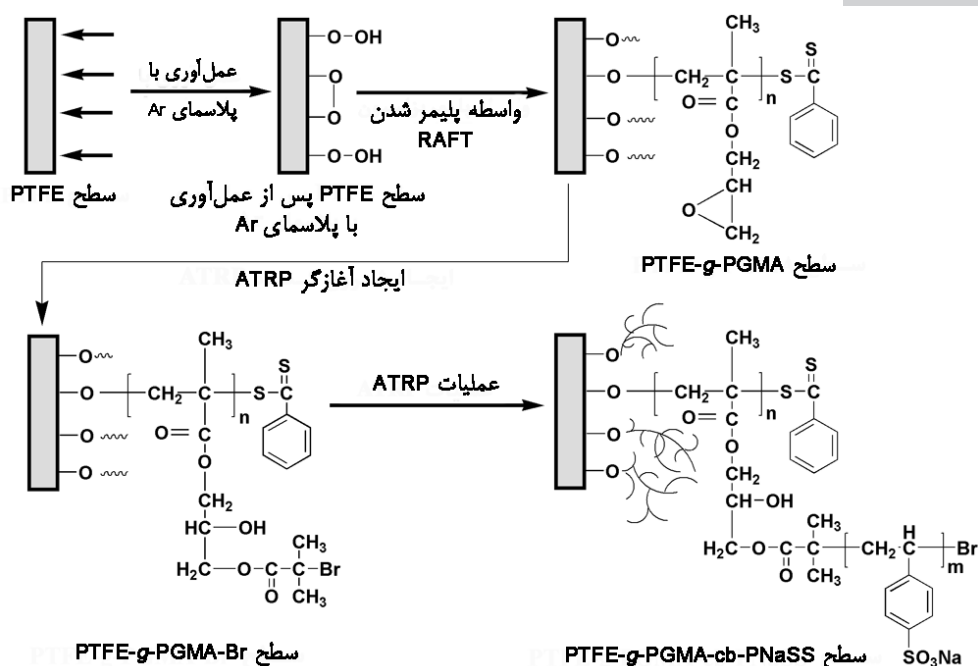
آماده‌سازی غشای پلی‌تترافلورواتیلن

همان‌طور که اشاره شد، PTFE در دمای معمولی با هیچ حلالی انحلال‌پذیر نیست. افزون بر آن، جریان‌پذیری این پلیمر حتی در بیش از دمای ذوب خود بسیار کم است. بنابراین، فرایندپذیری این پلیمر بسیار سخت است. در مقایسه با PVDF، اطلاعات اندکی از روش‌های آماده‌سازی غشای PTFE وجود دارد. با این حال، آماده‌سازی غشای این پلیمر عمدتاً به دو روش کشش و تف‌جوشی انجام می‌شود. در روش اول، فیلم هنگام خروج از یک دای صفحه‌ای در دمای مناسب (معمولاً $100^{\circ}C - 150^{\circ}C$) کمتر از دمای ذوب (PTFE)، برای تشکیل غشای متخلخل، تحت کشش یک‌محوری و دو‌محوری قرار می‌گیرد. در این روش، گرمای اعمال شده به هنگام خروج فیلم از دای و سرعت کشش از اهمیت زیادی برخوردار است [۳۸،۳۹]. غشای حاصل از روش کشش معمولاً دارای تخلخل‌هایی در حد میکرون است [۷،۳۸].

در جدیدترین روش تولید غشای PTFE، از مخلوط این پلیمر با پلی‌وینیل الکل (PVA) و سپس تف‌جوشی آنها استفاده می‌شود. در این روش، امولسیون PTFE به عنوان فاز پراکنده و محلول PVA به عنوان فاز پیوسته با یکدیگر مخلوط و عملیات همگن‌سازی با یک همزن سرعت ثابت انجام می‌گیرد. سپس، محلول به شکل فیلم روی یک صفحه شیشه‌ای قرار می‌گیرد. پس از غوطه‌وری صفحه در اتانول، فیلم کامپوزیتی PTFE/PVA شکل می‌گیرد. در نهایت، عملیات تف‌جوشی با دمای $360^{\circ}C$ انجام شد. در این دما، PVA تجزیه شده و غشای متخلخل PTFE حاصل می‌شود [۴۰،۴۱]. شکل‌شناسی و خواص غشا در این روش بسیار تحت تأثیر نسبت PTFE به PVA است. برای نمونه به تناسب بالا رفتن نسبت وزنی PTFE به PVA، خواص مکانیکی و آبگریزی غشا افزایش می‌یابد [۳۹]. شکل ۵ تصویر SEM غشای PTFE با نسبت‌های متفاوت از PTFE/PVA را به تصویر می‌کشد.

اصلاح غشای پلی‌تترافلورواتیلن

آبگریزی زیاد غشای PTFE همواره مانعی برای استفاده از این



شکل ۶- نمای کلی از اصلاح غشای PTFE [۴۳].

به طور گسترده در صنایع خودروسازی، سازه‌های کابلی، صنایع شیمیایی، صنایع خمیر و کاغذ، تولیدات نیمه‌رسانا، صافی‌های مقاوم در برابر مواد شیمیایی و صنایع ذخیره‌سازی مواد شیمیایی خورنده استفاده می‌شود. ویژگی‌های برجسته ECTFE زمینه‌ای شد تا در فرایندهای جداسازی غشایی از آن استفاده شود [۷].

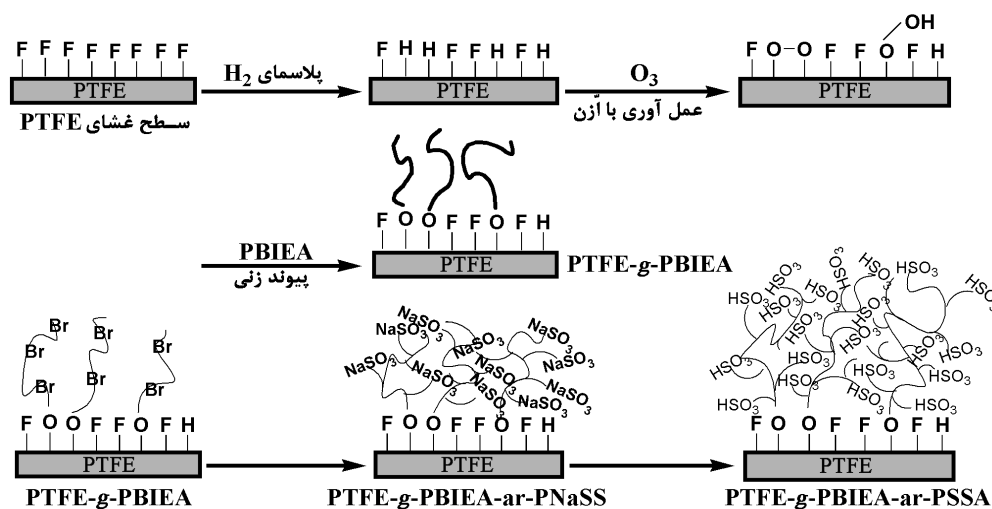
جایگزین می‌شوند. در نهایت، غشای آبدوست PTFE-g-PBIEA-ar-PSSA با ساختار درختی حاصل می‌شود [۴۲]. شکل ۷، نمایی از این مراحل را نشان می‌دهد.

پلی اتیلن کلروتری فلئورواتیلن

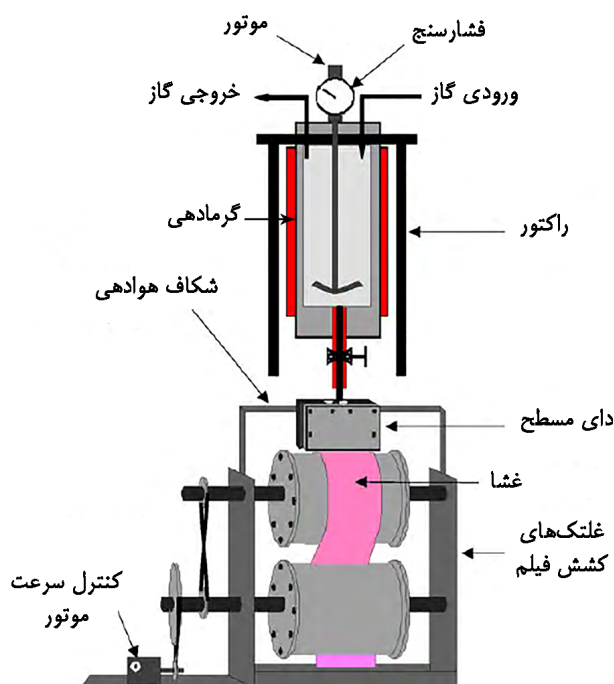
خواص و ساختار پلی اتیلن کلروتری فلئورواتیلن

ECTFE کوپلیمری متناوب از اتیلن و کلروتری فلئورواتیلن با مقاومت شیمیایی عالی، مقاومت در برابر سایش و پایداری مکانیکی

پلی اتیلن کلروتری فلئورواتیلن (ECTFE) با نام تجاری Halar به طور عمده توسط شرکت Solvay عرضه می‌شود. این فلئوروپلیمر



شکل ۷- نمای کلی از اصلاح غشای PTFE [۴۲].



شکل ۸- نمایی از دستگاه ریخته‌گری به روش TIPS برای تولید غشای ECTFE [۴۴].

۴- استخراج حلال با حلالی با فراریت بیشتر و
۵- خشک کردن غشای حاصل تا رسیدن به وزن ثابت.
سامانه‌ای که برای آماده‌سازی غشای ECTFE به کار گرفته می‌شود، در شکل ۸ نشان داده شده است. برای آماده‌سازی غشا ابتدا ECTFE و حلال دی‌بوتیل فتالات (DBP) در راکتور قرار می‌گیرد و در راکتور به منظور جلوگیری از اکسایش، محکم بسته می‌شود. پیش از گرمادهی به آمیزه، محیط راکتور به طور مکرر با گاز نیتروژن تخلیه و پاک‌سازی شد. سپس، عملیات همگن‌سازی آمیزه در دمای زیاد به وسیله یک همزن انجام شد. پس از همگن‌سازی و استراحت دادن به آمیزه برای حذف حباب‌ها، محلول همگن با فشار گاز نیتروژن از یک دای مسطح با شکافی در ابعاد مشخص خارج می‌شود و روی غلتک‌ها قرار می‌گیرد. همزمان با خروج آمیزه از دای، خنک‌سازی با سرعتی مشخص انجام می‌شود. همچنین، برای بهبود و افزایش تخلخل‌ها در سطح غشا، عملیات کشش با تنظیم سرعت غلتک فوقانی نسبت به غلتک زیرین انجام می‌شود. حلال به وسیله محلول ۲-پروپانول (IPA) از فیلم جامد جداسازی شده و در نهایت پس از عملیات خشک کردن در دمای معمولی تا رسیدن به وزن ثابت، غشای ECTFE حاصل می‌شود [۴۴].

خواص و شکل‌شناسی غشای تولید شده با روش TIPS به شکل پیش‌گفته، بسیار تحت تأثیر پارامترهایی چون سرعت کشش،

زیاد است. این کوپلیمر دارای دمای ذوبی در محدوده 100°C تا 200°C وابسته به وزن مولکولی است. همچنین، مقاومت زیاد این پلیمر در برابر تابش پرتوهای گاما، موجب شد تا پتانسیل خوبی در کاربردهای زیستی داشته باشد [۴۴]. فرایندپذیری بهتر ECTFE در مقایسه با PTFE، توجه بسیاری از پژوهشگران را برای به کارگیری آن در فرایندهای غشایی جلب کرده است [۴۵].

غشای پلی‌اتیلن کلروتری‌فلوئورواتیلن

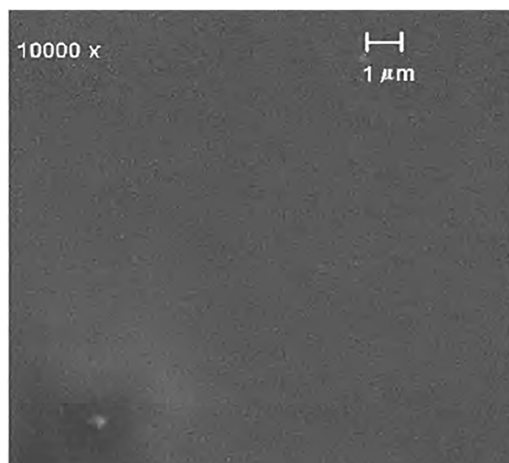
غشاهای به کار رفته در تصفیه آب عمدتاً از پلیمرهای PVDF و پلیمرهایی از خانواده پلی‌سولفون تشکیل می‌شوند. این پلیمرها دارای مزایای عمومی از جمله مقاومت در برابر اکسایش و پایداری بلندمدت هستند. با این حال، ثبات شیمیایی این پلیمرها در برخی فرایندها کافی نیست. به عنوان مثال، این پلیمرها نسبت به ازن دارای مقاومت نسبی کمی هستند. افزون بر این، PVDF نسبت به حمله محلول‌های سوزآور و بازها، مانند آمین‌ها بسیار حساس است. از سوی دیگر، در کاربردهایی مانند تقطیر غشایی، تنها آبگریزی غشا کافی نیست. خواص شیمیایی و مکانیکی غشا از جمله مسائلی است که باید در آن دقت داشت [۴۶].

غشاهای ECTFE، دارای تخلخل‌هایی در حد میکرون با خواص مکانیکی خوب، پایداری شیمیایی عالی و فرایندپذیری زیاد، گزینه مناسبی برای استفاده در فرایندهای تقطیر غشایی است. ECTFE قابلیت آن را دارد تا در دمای بیش از 100°C با مقدار کمی حلال، حل شود. همچنین، حلال‌های استفاده شده در ECTFE معمولاً غیرسمی بوده و بدین جهت برای استفاده در کاربردهای زیست‌محیطی بسیار مناسب است [۴۶].

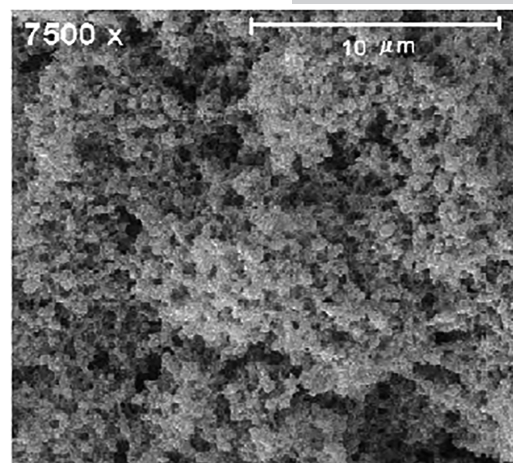
آماده‌سازی غشای پلی‌اتیلن کلروتری‌فلوئورواتیلن

گزارش‌های ارائه شده برای آماده‌سازی و اصلاح غشای ECTFE همچون غشای PTFE بسیار اندک هستند. با این حال، غشای ECTFE عمدتاً از روش جدایی فازی با القای گرما (TIPS) آماده‌سازی می‌شود. ECTFE در دمای معمولی در هیچ حلال شناخته شده‌ای انحلال‌پذیر نیست. اما در برخی از حلال‌ها در دماهای بیش از 100°C انحلال‌پذیر می‌شود. روش TIPS برای آماده‌سازی غشای ECTFE شامل ۵ مرحله است [۴۴، ۴۶]:

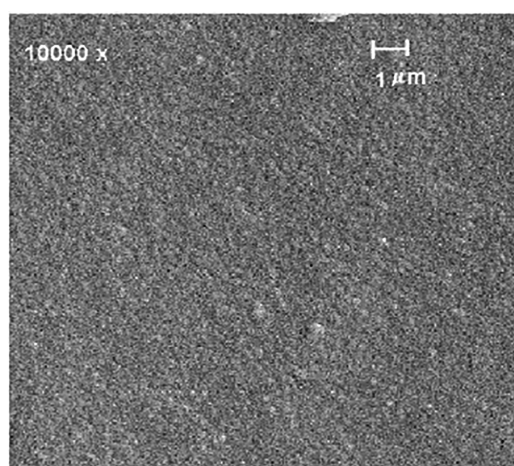
- ۱- همگن‌سازی محلول در دمای زیاد (حلال یا رقیق‌کننده باید دارای وزن مولکولی کم و دمایی نزدیک به دمای ذوب پلیمر باشد)،
- ۲- قالب‌گیری محلول پلیمری به شکل دلخواه،
- ۳- القای جدایش فازی همراه با سرد کردن محلول،



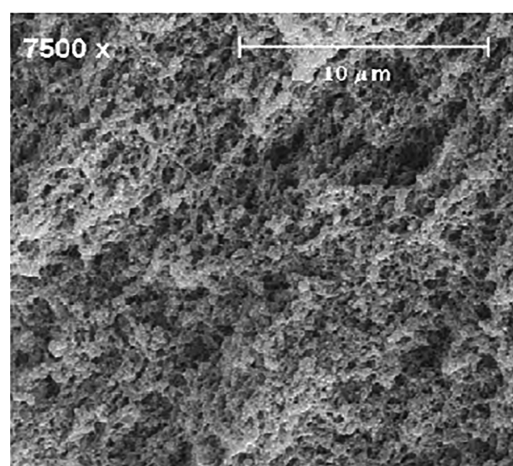
(ب)



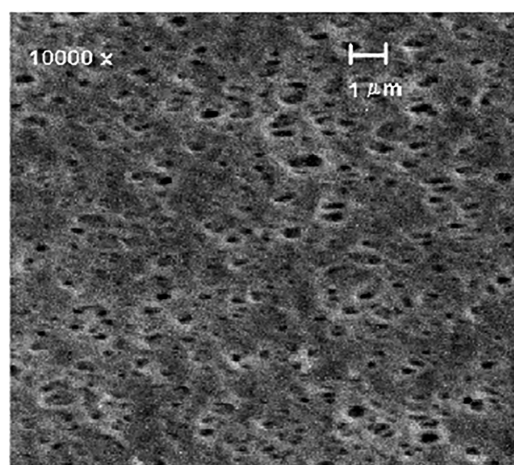
(الف)



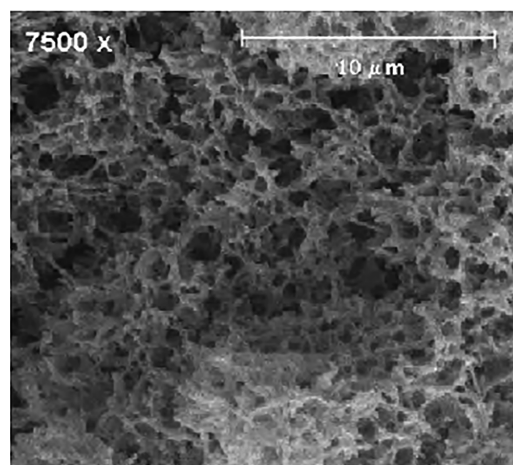
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۹- تصاویر SEM غشای ECTFE آماده‌سازی شده با ۳۰٪ وزنی از محلول ECTFE: از مقاطع عرضی قسمت خنک‌کاری شده از دمای ۲۳۰°C تا (الف) ۲۵°C، (ب) ۱۱۰°C، (ج) ۱۶۰°C و از سطوح ریخته‌گری شده بر غلتک‌ها (د) ۲۵°C، (ه) ۱۱۰°C و (و) ۱۶۰°C [۴۲].

سرعت خنک‌سازی و غلظت ECTFE در محلول قرار دارد [۴۴].
 گزارش‌های ارائه شده در زمینه اصلاح سطحی غشای ECTFE
 متفاوت را نمایش می‌دهد.

همچون: پتروشیمی، نساجی، تولیدات پزشکی و تصفیه‌خانه‌های شهری کاربرد دارند. از سوی دیگر، همراه با رشد صنعتی، فرایندهای غشایی روز به روز در حال گسترش است. افزون بر این، آماده‌سازی و اصلاح غشاهای استفاده شده در این فرایندها باید به تناسب این روند افزایشی، بهبود یابد. بر این اساس، پژوهش‌هایی در زمینه آماده‌سازی و اصلاح غشاهای فلئوروپلیمر همچنان ادامه دارد.

مراجع

1. Zhaoguang X.U., Yanqiu P.A.N., and Yalan Y.U., CFD Simulation on Membrane Distillation of NaCl Solution, *Front. Chem. Eng. China*, **3**, 293–297, 2009.
2. Kailash C., Khulbe C.Y.F., and Takeshi M., *Synthetic Polymeric Membranes*, Springer, Berlin, 1-18, 2008.
3. Judd S. and Jefferson B., *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*, Elsevier Advanced Technology, UK, 7-23, 2003.
4. Ritu D.A. and Mika E.T.S., Membrane Purification in Radioactive Waste Management: A Short Review, *J. Enviro. Radio.*, 76-84, 2012.
5. Richard W.B., *Membrane Technology and Application*, John Wiley & Sons, UK, 2, 15-84, 2004.
6. Drobný G.J., *Technology of Fluoropolymers*, CRC, New York, 17-51, 2001.
7. Cui Z., Drioli E., and Lee Y.M., Recent Progress in Fluoropolymers for Membranes, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1-35, 2013.
8. Liu F., Awanis H.N., Liu Y., Moghareh M.R., and Li K., Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes, *J. Mem. Sci.*, **39**, 327, 1-27, 2011.
9. Kang G.D. and Yi-ming C., Application and Modification of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes – A Review, *J. Mem. Sci.*, **463**, 145–165, 2014.
10. Yoo H. and Kwak S.Y., Surface Functionalization of PTFE Membranes with Hyperbranched Poly(amidoamine) for the Removal of Cu²⁺ Ions from Aqueous Solution, *J. Mem. Sci.*, **448**, 125–134, 2013.
11. Bruno A., From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF Containing Copolymers: Recent Developments and Future Trends, *Chem. Rev.*, **109**, 6632–6686, 2009.
12. Humphrey J. and Amin-Sanaye R., *Vinylidene Fluoride Poly-*

بسیار اندک است. با این حال، اتم کلر در این غشا، نقطه شروع مناسبی برای عملیات اصلاح شیمیایی غشاست [۴۶].

نتیجه‌گیری

غشاهای فلئوروپلیمر به دلیل خواص برجسته در صنایع مختلفی

mers, John Wiley & Sons, New York, 4, 2004.

13. Dillon D.R., Tenneti K.K., Li C.Y., Ko F.K., Sics I., and Hsiao B.S., On the Structure and Morphology of Polyvinylidene Fluoride–Nanoclay Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 1678–1688, 2006.
14. Mago G., Kalyon M.D., and Fisher T.F., Membranes of Polyvinylidene Fluoride and PVDF Nanocomposites with Carbon Nanotubes via Immersion Precipitation, *J. Nano. Mater.*, **2008**, 1-8, 2008.
15. Saunier J., Alloin F., Sanchez J.Y., and Maniguet L., Plasticized Microporous Poly(vinylidene fluoride) Separators for Lithium-Ion Batteries. III. Gel Properties and Irreversible Modifications of Poly(vinylidene fluoride) Membranes under Swelling in Liquid Electrolytes, *J. Polym. Sci.*, **42**, 2308–2317, 2004.
16. Lehtinen T., Sundholm G., Holmberg S., Sundholm F., Bjornbom P., and Bursell M., Electrochemical Characterization of PVDF-Based Proton Conducting Membranes for Fuel Cells, *Electro. Acta*, **43**, 1881-1890, 1998.
17. Gugliuzza A. and Drioli E., A Review on Membrane Engineering for Innovation in Wearable Fabrics and Protective Textiles, *J. Mem. Sci.*, **446**, 350–375, 2013.
18. Feng C., Khulbe K.C., Matsuura T., Gopal R., Kaur S., Ramakrishna S., and Khayet M., Production of Drinking Water from Saline Water by Air-Gap Membrane Distillation Using PolyVinylidene Fluoride Nanofiber Membrane, *J. Mem. Sci.*, **311**, 1–6, 2008.

19. Liu M., Xiao C., and Hu X., Effects of Non-Solvent Additives on PVDF Solution Viscosity and Membrane Performance, *Iran. Polym. J.*, **20**, 979-988, 2011.
20. Yip Y. and McHugh A.J., Modeling and Simulation of Non-solvent Vapor-Induced Phase Separation, *J. Mem. Sci.*, **271**, 163-176, 2006.
21. Li C.L., Wang D.L., Deratani A., Quemener D., Bouyer D., and Lai J.Y., Insight into the Preparation of Poly(vinylidene fluoride) Membranes by Vapor-Induced Phase Separation, *J. Mem. Sci.*, **361**, 154-166, 2010.
22. Mu C., Su Y., Sun M., Chen W., and Jiang Z., Fabrication of Microporous Membranes by a Feasible Freeze Method, *J. Mem. Sci.*, **361**, 15-21, 2010.
23. Rajabzadeh S., Maruyama T., Sotani T., and Matsuyama H., Preparation of PVDF Hollow Fiber Membrane from a Ternary Polymer/Solvent/Nonsolvent System via Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Method, *Sep. Purif. Technol.*, **63**, 415-423, 2008.
24. Shanga M., Matsuyama H., Teramoto M., Lloyd R.D., and Kubota N., Preparation and Membrane Performance of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation, *Polymer*, **44**, 7441-7447, 2003.
25. Ji G.L., Du C.H., Zhu B.K., and Xu Y.Y., Preparation of Porous PVDF Membrane via Thermally Induced Phase Separation with Diluent Mixture of DBP and DEHP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1496-1502, 2007.
26. Ji G.L., Zhu L.P., Zhu B.K., Zhang C.F., and Xu Y.Y., Structure Formation and Characterization of PVDF Hollow Fiber Membrane Prepared via TIPS with Diluent Mixture, *J. Mem. Sci.*, **319**, 264-270, 2008.
27. Bhardwaj N. and Kundu S.C., Electrospinning: A Fascinating Fiber Fabrication Technique, *Biotechnol. Adv.*, **28**, 325-347, 2010.
28. Kato K., Uchida E., Kang E.T., Uyama Y., and Ikada Y., Polymer Surface with Graft Chains, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 209-259, 2003.
29. Barona G.N.B., Jun Ch.B., and Jung B., Negatively Charged Poly(vinylidene fluoride) Microfiltration Membranes by Sulfonation, *J. Mem. Sci.*, **290**, 46-54, 2007.
30. Bhattacharya A. and Misra B.N., Grafting: A Versatile Means to Modify Polymers Techniques, Factors and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 767-814, 2004.
31. Zhao B. and Brittain W.J., Polymer Brushes: Surface-Immobilized Macromolecules, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 677-710, 2000.
32. Chen Y., Deng Q., Xiao J., Nie H., Wu L., Zhou W., and Huang B., Controlled Grafting from Poly(vinylidene fluoride) Microfiltration Membranes via Reverse Atom Transfer Radical Polymerization and Antifouling Properties, *Polymer*, **48**, 7604-7613, 2007.
33. Chang Y., Ko C.Y., Shih Y.J., Quemener D., Deratani A., Wei T.C., Wang D.M., and Lai J.Y., Surface Grafting Control of PEGylated Poly(vinylidene fluoride) Antifouling Membrane Via Surface-Initiated Radical Graft Copolymerization, *J. Mem. Sci.*, **345**, 160-169, 2009.
34. Wu X.M., Wang L.L., Wang Y., Gu J.S., and Yu H.Y., Surface Modification of Polypropylene Macroporous Membrane by Marrying RAFT Polymerization with Click Chemistry, *J. Mem. Sci.*, **421-422**, 60-68, 2012.
35. Chan C.M., Ko T.M., and Hiraoka H., Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons, *Surf. Sci. Rep.*, **24**, 1-54, 1996.
36. Rahimpour A., Madaeni S.S., Zereshti S., and Mansourpanah Y., Preparation and Characterization of Modified Nano-Porous PVDF Membrane with High Antifouling Property Using UV Photo-Grafting, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7455-7461, 2009.
37. Liu F., Du C.H., Zhu B.K., and Xu Y.Y., Surface Immobilization of Polymer Brushes onto Porous Poly(Vinylidene Fluoride) Membrane by Electron Beam to Improve the Hydrophilicity and Fouling Resistance, *Polymer*, **48**, 2910-2918, 2007.
38. Kurumada K.I., Kitamura T., Fukumoto N., Oshima M., Tanigaki M., and Kanazawa S.I., Structure Generation in PTFE Porous Membranes Induced by the Uniaxial and Biaxial Stretching Operations, *J. Mem. Sci.*, **149**, 51-57, 1998.
39. Kitamura T., Okabe S., Tanigaki M., Kurumada K.I., Oshima M., and Kanazawa S.I., Morphology Change in Polytetrafluoroethylene (PTFE) Porous Membrane Caused by Heat Treatment, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 809-817, 2000.
40. Huang Q.L., Xiao C.F., and Hu X.Y., A Novel Method to Prepare Hydrophobic Poly(tetrafluoroethylene) Membrane, and its Properties, *J. Mater. Sci.*, **45**, 6569-6573, 2010.
41. Huang Q.L., Xiao C.F., Hu X.Y., and Li X.F., Study on the Effects and Properties of Hydrophobic Poly(tetrafluoroethylene) Membrane, *Desalination*, **277**, 187-192, 2011.
42. Tu C.Y., Liu Y.L., Lee K.R., and Lai J.Y., Surface Grafting Polymerization and Modification on Poly(tetrafluoroethylene)

- Films by Means of Ozone Treatment, *Polymer*, **46**, 6976–6985, 2005.
43. Yu W.H., Kang E.T., and Neoh K.G., Controlled Grafting of Comb Copolymer Brushes on Poly(tetrafluoroethylene) Films by Surface-Initiated Living Radical Polymerizations, *Langmuir*, **21**, 450–456, 2005.
 44. JuhnRoh I.I., Ramaswamy S., Krantz W.B., and Greenberg A.R., Poly(ethylene chlorotrifluoroethylene) Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation (TIPS), *J. Mem. Sci.*, **362**, 211–220, 2010.
 45. Simone S., Figoli A., Santoro S., Galiano F., Alfadul S.M., Al-Harbi O.A., and Drioli E., Preparation and Characterization of ECTFE Solvent Resistant Membranes and Their Application in Pervaporation of Toluene/Water Mixtures, *Sep. Purif. Technol.*, **90**, 147–161, 2012.
 46. Muller J., A New Solvent Resistant Membrane Based on ECTFE, *Desalination*, **199**, 191–192, 2006.