

## Preparation of Asymmetric Flat-sheet Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes and Assessment of Their Performance in Membrane Distillation Systems

Mehrdad Asadolahi<sup>1\*</sup> and Mohammad Mohammadalipour<sup>2</sup>

1. Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111, Iran

2. Department of Polymer Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, 96179-76487, Iran

Received: 1 September 2025, accepted: 21 February 2026

### ABSTRACT

**Hypothesis:** The morphology of flat membranes, as one of the determining factors, plays a fundamental role in their functional properties, including permeability, selectivity, and mechanical strength. Precise adjustment of surface structure and membrane porosity enables optimization of separation processes and leads to significant improvements in efficiency and performance in industrial applications. Specifically, in the water and wastewater industry, controlling membrane morphology enhances fouling resistance and increases the operational lifetime of membranes.

**Methods:** In this study, an asymmetric poly(vinylidene fluoride) (PVDF) flat membrane was fabricated using the wet-casting method. To analyze the resulting morphology, a comprehensive kinetic and thermodynamic investigation of the polymer solutions was conducted to identify and explain the mechanisms governing the formation of the different layers in the asymmetric PVDF membrane structure.

**Findings:** Investigation of field-emission scanning electron microscopy (FESEM) images revealed that the upper surface (active layer), cross-section, and bottom surface of the membrane exhibited distinctly different morphologies. These differences were attributed to the thermodynamic behavior and mass transfer pathways within the various layers of the cast film. ATR-FTIR results further demonstrated that morphological changes in the membrane led to microstructural variations on the upper and bottom surfaces, ultimately strengthening the  $\beta$ -phase in the PVDF polymer chains at the bottom surface. In addition, contact angle measurements showed that the water contact angle on the upper surface was  $90^\circ$ , whereas on the bottom surface it was  $101^\circ$ . The performance of the prepared membranes was evaluated in a membrane distillation system, and the results showed that the best membrane had a salt rejection of 99% and a permeate flux of  $2.8 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ . Overall, it can be concluded that a precise understanding of the mechanisms governing the formation of different layers in asymmetric flat membranes enables control over the physical and chemical properties of the membrane surface, a goal partially achieved in this study.

#### Keywords:

thermodynamics,  
phase separation,  
asymmetric membrane,  
poly(vinylidene fluoride),  
active layer

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.asadolahi@tx.iut.ac.ir

#### Please cite this article using:

Asadolahi M., and Mohammadalipour M., Preparation of Asymmetric Flat-sheet Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Membranes and Assessment of Their Performance in Membrane Distillation Systems, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 271-283, 2025.

# تهیه غشای نامتقارن تخت پلی (وینیلیدن فلئورید) و ارزیابی کارایی آن در سامانه تقطیر غشایی

مهرداد اسدالهی<sup>۱\*</sup>، محمد محمدعلی پور<sup>۲</sup>

۱- دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، کد پستی ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

۲- سبزوار، دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، گروه مهندسی پلیمر، کد پستی ۹۶۱۷۹۷۶۴۸۷

دریافت: ۱۴۰۴/۶/۱۰، پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۲

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هشتم، شماره ۴،

صفحه ۲۸۳-۲۷۱، ۱۴۰۴

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2026.35763.2419

## چکیده

**فرضیه:** شکل‌شناسی غشاهای تخت به‌عنوان یکی از عوامل تعیین‌کننده، نقشی اساسی را در مشخصه‌های عملکردی آن‌ها از جمله تراوایی، گزینش‌پذیری و استحکام مکانیکی ایفا می‌کند. تنظیم دقیق ساختار سطح و مقدار تخلخل غشا، امکان بهینه‌سازی فرایندهای جداسازی را فراهم ساخته و بهبود شایان توجهی در بازده و کارایی آن‌ها در کاربردهای صنعتی ایجاد می‌کند. به‌طور خاص، در صنعت آب و فاضلاب، کنترل شکل‌شناسی غشا موجب ارتقای مقاومت در برابر پدیده گرفتگی و افزایش طول عمر عملیاتی غشا می‌شود.

**روش‌ها:** در این پژوهش، غشای تخت نامتقارن پلی (وینیلیدن فلئورید) (PVDF) به روش ریخته‌گری تر تهیه شد. به‌منظور تحلیل شکل‌شناسی حاصل، بررسی جامع سینتیکی و ترمودینامیکی محلول‌های پلیمری انجام شد تا سازوکارهای مؤثر بر شکل‌گیری لایه‌های مختلف در ساختار غشای نامتقارن PVDF شناسایی و تبیین شود.

**یافته‌ها:** بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی (FE-SEM) نشان داد، سطح بالایی (سطح فعال)، سطح مقطع و سطح زیرین غشا دارای شکل‌شناسی‌های کاملاً متمایز هستند. این تفاوت‌ها به رفتار ترمودینامیکی و مسیرهای انتقال جرم در لایه‌های مختلف فیلم ریخته‌گری شده وابسته است. نتایج آزمون ATR-FTIR نیز بیانگر آن بود که تغییرات در شکل‌شناسی غشا به تغییر ریزساختار در سطح بالایی و زیرین غشا منجر شده و در نهایت موجب تقویت فاز  $\beta$  در زنجیرهای پلیمری PVDF در سطح زیرین آن شده است. افزون بر این، نتایج آزمون زاویه تماس نشان داد، زاویه تماس قطره آب روی سطح بالایی غشا برابر با  $90^\circ$  و روی سطح زیرین آن معادل  $101^\circ$  است. در پایان عملکرد غشاهای تهیه‌شده در یک سامانه تقطیر غشایی ارزیابی شد که نتایج نشان داد، بهترین نمونه دارای پس‌زنی نمک ۹۹ درصدی و شار تراوش یافته  $2/8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  بود. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت، شناخت دقیق سازوکارهای حاکم بر تشکیل لایه‌های مختلف در غشاهای تخت نامتقارن، امکان کنترل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سطح غشا را فراهم می‌آورد که بخشی از این هدف با انجام این پژوهش محقق شده است.

## واژه‌های کلیدی

ترمودینامیک،

جدایی فاز،

غشای نامتقارن،

پلی (وینیلیدن فلئورید)،

لایه فعال

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
m.asadolahi@tx.iut.ac.ir

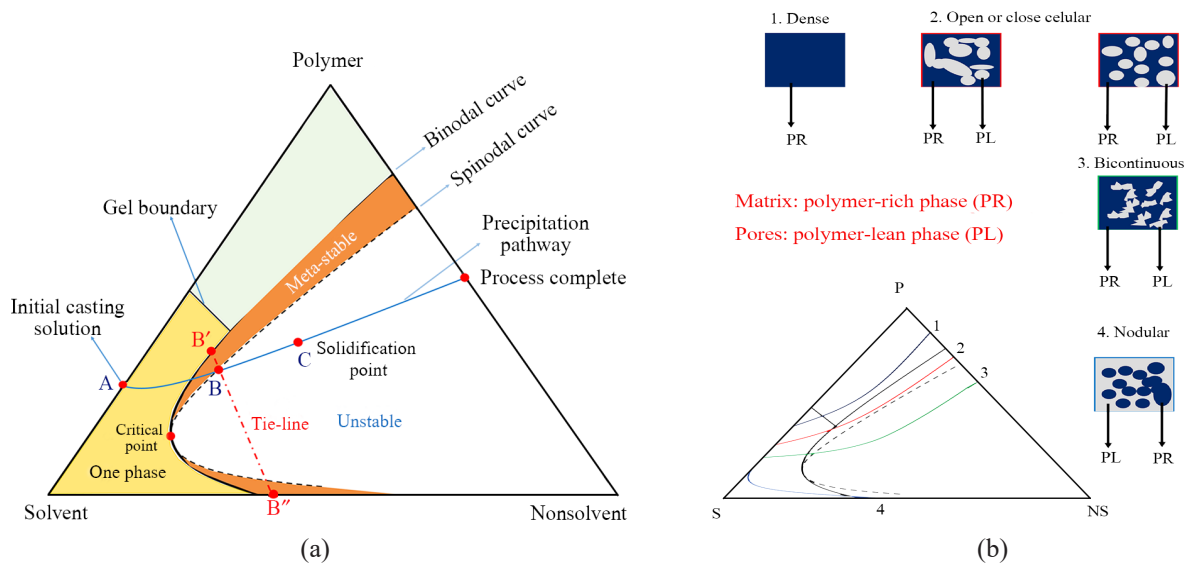
مقدمه

غشاهای پلیمری تخت نامتقارن دارای معماری ساختاری منحصر به فردی هستند، این غشاهای به گونه‌ای طراحی شده‌اند که یک لایه فعال بسیار نازک و متراکم عمل جداسازی را برعهده دارد و روی زیرآیندی (substrate) متخلخل با تخلخل و ضخامت بهینه برای حداقل کردن مقاومت انتقال جرم و تأمین استحکام مکانیکی قرار گرفته است [۱]. این الگوی نامتقارن از دهه ۱۹۶۰ با کار کلاسیک Loeb-Sourirajan بر غشاهای استات سلولوز در اسمز معکوس تثبیت شد [۲]، برقراری تعادل میان گزینش پذیری زیاد و شار عبوری از این غشاهای عملکرد قابل قبولی را برای آن‌ها فراهم کرده است، بر همین اساس پایه بسیاری از فناوری‌های جداسازی نوین در مقیاس صنعتی است.

مسیر غالب برای تولید غشاهای نامتقارن بهره‌گیری از روش جدایی فاز در سامانه‌های سه‌جزئی پلیمر/حلال/ناحلال است، جایی که رسوب ناگهانی پلیمر به واسطه تبادل حلال-ناحلال، گرادیان‌های غلظت و کشش سطحی، پوسته متراکم نزدیک به سطح و بستر اسفنجی یا انگشتی در زیرآیند (تکیه‌گاه لایه فعال) ایجاد می‌کند. کنترل دما، کنترل تیخیرحلال، افزودنی‌ها (نمک‌ها/پلیمرهای کمکی) و ترکیب حلال‌ها ابزارهای کلیدی برای تنظیم شکل‌شناسی، اندازه منافذ و ضخامت لایه فعال و زیرآیند هستند [۳].

به‌طور کلی، در محلول‌های پلیمری دارای پلیمرهای نیمه‌بلوری مانند PVDF، می‌توان انتظار داشت، بسته به شرایط فرایند، سازوکارهای

جدایی فاز جامد-مایع و مایع-مایع رخ دهد [۴]. بررسی منابع نشان می‌دهد [۵]، در محلول‌های پلیمری دارای پلیمرهای بی‌شکل، جدایی فاز تنها با سازوکار مایع-مایع انجام می‌شود و جدایی فاز جامد-مایع مشاهده نمی‌شود. در شکل ۱، طرح‌واره نمودار فازی سه‌جزئی برای یک پلیمر بی‌شکل ارائه شده است. در این نمودار، خطوط پیوسته و خط چین مشکی به ترتیب منحنی‌های باینودال و اسپینودال را نشان می‌دهند. ناحیه‌ای که بین این دو منحنی قرار گرفته است، به‌عنوان ناحیه نیمه‌پایدار (meta-stable) شناخته می‌شود که در آن سامانه نسبت به اختلالات کوچک حساس است و احتمال وقوع جدایی فاز در اثر ناپایداری موضعی وجود دارد. نقطه‌ای که منحنی باینودال و اسپینودال یکدیگر را قطع می‌کنند، به‌عنوان نقطه بحرانی شناخته می‌شود. منحنی باینودال مرز بین ناحیه امتزاج‌پذیر و امتزاج‌ناپذیر را مشخص می‌کند، در حالی که ناحیه امتزاج‌ناپذیر مایع-مایع به‌وسیله منحنی اسپینودال، که به‌صورت نظری محاسبه می‌شود، به دو بخش تقسیم می‌شود. بخش اول این ناحیه، ناحیه نیمه‌پایدار، به‌وسیله منحنی‌های باینودال و اسپینودال محدود می‌شود و در آن، سازوکار هسته‌زایی و رشد کنترل‌کننده فرایند جدایی فاز است. بخش دوم، ناحیه امتزاج‌ناپذیر، ناحیه ناپایدار نامیده می‌شود که با منحنی اسپینودال از ناحیه نیمه‌پایدار جدا می‌شود. در این ناحیه، سازوکار غالب فرایند جدایی فاز، تجزیه اسپینودال است که با تشکیل فازهای هم‌بافت و بدون نیاز به هسته‌زایی شروع شده و به ایجاد الگوهای ریزساختاری منظم در مقیاس نانو تا میکرو منجر می‌شود [۶]. این



شکل ۱- (a) طرح‌واره نمودار فازی سه‌تایی مربوط به یک پلیمر بی‌شکل و (b) مسیریهای متفاوت انتقال جرم.

Fig. 1. (a) Schematic of a ternary phase diagram for an amorphous polymer, and (b) different mass transfer pathways.

اصول بنیادین حاکم بر آن بررسی شد. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت، شکل‌شناسی غشاهای پلیمری حاصل از روش ریخته‌گری تر، به‌طور مستقیم تحت تأثیر رفتار فازی سامانه سه‌جزئی ناحلال/حلال/پلیمر قرار دارد. بنابراین، با تحلیل دقیق و مدیریت هوشمندانه ترمودینامیک و سینتیک جدایی فاز، امکان کنترل و هدایت ساختار نهایی غشا فراهم می‌شود.

انتقال جرم در لایه فعال و متراکم غشاهای نامتقارن در فرایندهای جداسازی محلولی نظیر اسمز معکوس، نانوصافش و سایر فرایندهای جداسازی، به‌طورعمومی براساس مدل انحلال-انتشار (solution-diffusion) تبیین می‌شود. در این مدل، ابتدا جزء مدنظر در ماتریس پلیمری حل شده، سپس در اثر گرادیان پتانسیل شیمیایی به‌صورت مولکولی درون لایه نفوذ کرده و در نهایت از سطح مقابل واجذب می‌شود. این چارچوب نظری که به‌طور جامع توسط Wijmans و Baker بررسی شده است، مبنای اصلی تعریف ضرایب نفوذپذیری و گزینش‌پذیری به‌شمار می‌رود و نقش کلیدی را در تحلیل و طراحی مدول‌های غشایی ایفا می‌کند [۸]. اهمیت صنعتی غشاهای تخت نامتقارن را می‌توان به‌خوبی در گستره متنوع کاربردهای آن‌ها مشاهده کرد. در حوزه آب و فاضلاب، غشاهای نامتقارن در فرایندهای اسمز معکوس، نانوصافش و فراصافش به‌عنوان هسته اصلی نمک‌زدایی آب دریا، منابع آب لب‌شور و بازیافت پساب‌های صنعتی به‌کار گرفته می‌شوند. آثار مرجع Bake و Mulder نیز تصویری جامع از مبانی نظری تا کاربردهای صنعتی این غشاها را ارائه کرده‌اند [۹،۱۰]. به‌طور کلی، غشاهای تخت نامتقارن به‌دلیل ترکیب منحصر به فردی از کارایی جداسازی، استحکام مکانیکی، مقیاس‌پذیری و انعطاف‌پذیری شیمیایی، به‌عنوان یکی از ستون‌های اصلی فناوری‌های غشایی شناخته می‌شوند. این ویژگی‌ها زمینه را برای استفاده گسترده آن‌ها در حوزه‌های کلیدی همچون نمک‌زدایی، تصفیه پساب و فرایندهای جداسازی پیشرفته فراهم کرده است. با وجود این، چالش‌هایی نظیر گرفتگی، ترشوندگی در تقطیر غشایی، محدودیت سازگاری با حلال‌ها در نانوصافش آلی و تعارض ذاتی میان نفوذپذیری و گزینش‌پذیری در جداسازی‌های گاز و مایع، همچنان به‌عنوان موانعی جدی مطرح هستند. از این‌رو، پیشرفت در این حوزه نیازمند رویکردی یکپارچه است که شامل طراحی فرمول‌بندی‌های نوآورانه، کنترل دقیق شرایط ساخت و توسعه راهبردهای عملیاتی کارآمد باشد. چنین چشم‌اندازی می‌تواند مسیر بهینه‌سازی عملکرد غشاهای نامتقارن را هموار ساخته و زمینه را برای گسترش نقش آن‌ها در صنایع مختلف تقویت کند.

در همین راستا آشتیانی و همکاران [۱۱]، در پژوهشی توانستند روشی

سازوکار نقش تعیین‌کننده‌ای در کنترل شکل‌شناسی نهایی محلول‌های پلیمری و به‌ویژه در شکل‌گیری ساختار غشاهای نامتقارن ایفا می‌کند. شکل‌شناسی نهایی غشا با توجه به نحوه توزیع و شکل منافذی که در اثر فرایند جدایی القایی با ناحلال ایجاد می‌شوند، توصیف می‌شود [۵]. همان‌طور که در شکل ۱ (b) مشاهده می‌شود، مسیر تبادل حلال و ناحلال نقش تعیین‌کننده‌ای در شکل‌گیری شکل‌شناسی فاز جامد دارد و می‌تواند به ایجاد ساختارهای متفاوتی منجر شود. مسیر تبادل حلال/ناحلال ۱ به تشکیل غشایی نامتخلخل منجر می‌شود. این حالت زمانی رخ می‌دهد که محلول پلیمری دارای غلظت اولیه نسبتاً زیاد باشد؛ در چنین شرایطی به‌دلیل گرانروی زیاد، نفوذ ناحلال به درون محلول پلیمری با سرعتی بسیار کند انجام می‌شود، در حالی که خروج حلال از محلول با سرعت بیشتری صورت می‌پذیرد. این ناپایداری در تعادل شارها باعث افزایش تدریجی غلظت پلیمر شده و در نهایت غلظت از مرز ژل‌شدن عبور می‌کند و ساختار نهایی غشا به‌صورت نامتخلخل شکل می‌گیرد. در مسیر تبادل حلال/ناحلال ۲، برهم‌کنش حلال و ناحلال به تشکیل ترکیب سه‌جزئی منجر می‌شود که در ناحیه نیمه‌پایدار قرار دارد. در این وضعیت، نوسان‌های غلظتی موجب آغاز جدایی فاز از طریق سازوکار هسته‌زایی و رشد می‌شود. در صورتی که رشد فاز فقیر از پلیمر ادامه یابد و محدود نشود، غشای حاصل دارای شکل‌شناسی سلولی باز (open celular) خواهد بود. اما اگر به‌دلیل جامدشدن فاز غنی از پلیمر (ماتریس)، رشد فاز فقیر متوقف شود، ساختار نهایی غشا به‌صورت سلولی بسته (close celular) شکل می‌گیرد. در مسیر تبادل ۳، برهم‌کنش حلال و ناحلال به تشکیل یک ترکیب سه‌جزئی منجر می‌شود که پس از عبور از ناحیه نیمه‌پایدار وارد ناحیه ناپایدار می‌شود. در این شرایط، با رسیدن سامانه به ناحیه دوفازی، حتی کوچک‌ترین نوسان‌های غلظتی کافی است تا جدایی فاز از راه سازوکار تجزیه اسپینودال رخ دهد و شکل‌شناسی نهایی غشا به‌صورت شبکه‌ای از کانال‌های پیوسته شکل گیرد. اگر فاز غنی از پلیمر به‌سرعت جامد شود، غشای حاصل دارای منافذی به‌هم‌پیوسته خواهد بود؛ اما در صورتی که فرایند جامدشدن با سرعت کمتری انجام شود، ساختار نهایی شباهت بیشتری به شکل‌شناسی حاصل از سازوکار هسته‌زایی و رشد پیدا خواهد کرد. مسیر تبادل ۴ شباهت زیادی به مسیر ۲ دارد، به این معنا که ترکیب سه‌جزئی وارد ناحیه نیمه‌پایدار می‌شود. با این تفاوت که در این مسیر، برخلاف مسیر ۲، هسته‌زایی در فاز غنی از پلیمر رخ می‌دهد. در نتیجه، فاز غنی از پلیمر به‌صورت ذرات یا گلوله‌های (nodular) پلیمری درون فاز غنی از حلال پراکنده می‌شود [۷].

در بخش قبل، مبانی ترمودینامیکی جدایی فاز القا شده با ناحلال و

## تجربی

### مواد

پودر هوموپلیمر پلی(وینیلیدن فلئوئورید) (PVDF) با میانگین وزن مولکولی ۴۹۵ kDa از شرکت Arkema Inc. فرانسه تهیه شد. حلال‌های دی‌متیل‌فرمامید (DMF) و استون (AC) و همچنین آب مقطر، از شرکت Sigma-Aldrich تأمین شد. تمام مواد اولیه بدون انجام مراحل خالص‌سازی یا پیش‌تصفیه استفاده شدند.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

#### نمودار فازی سه‌جزئی ناحلال/حلال/پلیمر

برای رسم نمودار فازی سه‌جزئی ناحلال/حلال/پلیمر، نقاط ابری و نقاط ژل‌شدن ناشی از بلورش به‌صورت تجربی تعیین شد. اندازه‌گیری نقاط ابری در دمای ثابت ۲۵ °C برای محلولی پلیمری PVDF/DMF:AC با نسبت ۱:۱ انجام شد. در این روش، به محلول‌های PVDF با غلظت‌های مختلف (۱٪ تا ۲۰٪ وزنی)، آب به‌صورت قطره‌ای و در حال هم‌زدن اضافه شد تا زمانی که محلول شفاف اولیه کدر شود. غلظتی که در آن تغییر حالت از شفاف به کدر رخ داد، به‌عنوان نقطه ابری ثبت شد. در طول آزمایش، دمای محلول به‌طور دقیق روی ۲۵ °C کنترل و ثابت نگه داشته شد. افزون بر این، مرز ژل‌شدن ناشی از بلورش نیز در همان دما براساس روش ساده و شناخته‌شده به‌طور تجربی تعیین شد. برای تعیین نقاط ژل‌شدن ناشی از بلورش، محلول‌های PVDF با غلظت‌های مختلف در محدوده ۱٪ تا ۲۰٪ وزنی تهیه شد. به این محلول‌ها مقدار مشخصی آب افزوده شد و دمای مخلوط پلیمر/حلال/ناحلال تا ۶۰ °C افزایش یافت تا انحلال کامل انجام شود. سپس، محلول شفاف و همگن به‌مدت یک هفته در یک محفظه با دمای ثابت ۲۵ °C نگه‌داری شد. در ادامه، افزودن آب ادامه یافت تا زمانی که محلول به ژل تبدیل شود. تعیین نقطه ژل‌شدن به‌صورت کیفی و با مشاهده بصری انجام شد؛ بدین ترتیب که در لحظه توقف جریان محلول در ظرف (پس از کج‌کردن آن)، نقطه ژل‌شدن ثبت شد. غلظت‌هایی که در آن محلول پلیمری به ژل تبدیل شد، به‌عنوان نقاط ژل‌شدن ناشی از بلورش گزارش شد. اتصال این نقاط به یکدیگر مرز ژل‌شدن ناشی از بلورش را مشخص کرد.

#### تهیه غشای ریخته‌گری شده

غشای پلیمری PVDF با روش جدایی فاز القایی با ناحلال تهیه شد. در همین راستا از روش رسوب‌دهی غوطه‌وری استفاده شد که زیر مجموعه روش جدایی فاز القایی با ناحلال هستند. یک محلول

ساده و کم‌هزینه را برای مهندسی غشاهای پلی(وینیلیدن فلئوئورید) (PVDF) ارائه کنند. آن‌ها با رسم نمودار فازی سه‌جزئی و روش جدایی فاز القایی با ناحلال امکان کنترل ریزساختار و حفظ هم‌زمان ویژگی‌های آب‌دوستی و آب‌گریزی را فراهم ساختند. غشاهای حاصل عملکرد چشمگیری در جداسازی آب-نفت با بازده حذف ۹۲٪ و شار زیاد را نشان داد. همچنین، در جداسازی گازهایی مانند CO<sub>2</sub> از H<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> نفوذپذیری و گزینش‌پذیری فراتر از حد Knudsen را به‌دست آوردند. Hou و همکاران [۱۲]، اثر حلال، غلظت پلیمر، افزودنی ناحلال و وجود بستر بی‌بافت را بر شکل‌شناسی غشا، تخلخل، اندازه منافذ، توزیع اندازه منافذ، آب‌گریزی و نفوذپذیری ارزیابی کردند. نتایج نشان دادند، وجود افزودنی‌های مختلف به همراه ترکیب حلال‌ها و ناحلال به‌صورت مؤثری می‌تواند شکل‌شناسی غشاهای تخت را کنترل کند. Zhang و همکاران [۱۳] تلاش کردند، اثر غلظت‌های مختلف ناحلال (آب) را بر محلول پلیمری PVDF دارای سطح فعال Tween 80 و شکل‌شناسی غشا بررسی کنند. در این پژوهش، ویژگی محلول پلیمری با آزمون پراکندگی نور دینامیک (DLS) بررسی شد. همچنین اثر دو دمای مختلف محلول ریخته‌گری بر خواص غشاها از نظر صافش، شکل‌شناسی، آب‌دوستی، خواص مکانیکی و بلورش ارزیابی شد. محمدی و همکاران [۱۴] با تغییر عوامل ساخت غشای پلی(وینیل کلرید) (PVC)، از جمله غلظت پلیمر و ضخامت فیلم ریخته‌گری، اثر این عوامل را بر شکل‌شناسی نهایی غشا بررسی کردند. نتایج نشان داد، دگرگونی‌های ایجادشده در ساختار و شکل‌شناسی غشا به‌طور چشمگیری عملکرد آن را در فرایند تقطیر غشایی تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این پژوهش نوآوری اصلی در تلفیق رویکرد جامع ترمودینامیکی و سینتیکی برای تبیین چگونگی شکل‌گیری ساختار غشاهای نامتقارن PVDF نهفته است، زیرا برخلاف مطالعات پیشین که بیشتر بر عملکرد غشا یا اثرهای کلی شکل‌شناسی تمرکز داشته‌اند، در این پژوهش با بهره‌گیری از نمودارهای فازی سه‌جزئی پلیمر، حلال و ناحلال فرایند تشکیل لایه فعال (سطح بالایی)، زیرآیند (لایه میانی) و سطح زیرین (سطح پایینی) غشا به‌شکل منظم و نظام‌مند تحلیل شده است و بدین ترتیب سازوکارهای ایجاد شکل‌شناسی در هر بخش از غشا با دقت تبیین شده است. همچنین ساختار نهایی و ویژگی‌های عملکردی غشاهای تولیدشده با مجموعه‌ای از آزمون‌های تجربی ارزیابی شده و عملکرد آن‌ها در فرایند تقطیر غشایی فاصله هوا AGMD بررسی شده است. پیوند میان شکل‌شناسی و کارایی عملی غشا تصویری یکپارچه و کاربردی از مسیر شکل‌گیری تا کارکرد نهایی ارائه می‌کند که در ادبیات علمی کمتر بحث شده است.

جدول ۱- کدهای اختصاص یافته به غشاهای تهیه شده.

Table 1. Codes assigned to prepared membranes.

Solvent composite	Polymer concentration (wt%)	Membrane code
DMF:AC-1:1	18	PM-1
DMF	18	PM-2

سیال سردکننده نیز ۲۰ L/h تنظیم شد. دمای جریان سرد در محدوده ۱۵±۵ °C و دمای خوراک که به طور مستقیم با سطح غشا در تماس بود، در بازه ۵±۶۰ °C کنترل شد. از محلول آب نمک (NaCl) با غلظت ۳۵ g/L به عنوان خوراک استفاده شد. برای ارزیابی عملکرد، شار تراوش یافته و درصد پس زنی نمک اندازه گیری شدند که این دو عامل به ترتیب با استفاده از معادله (۱) و (۲) محاسبه شدند:

$$J(\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}) = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

در معادله (۱)،  $\Delta m$ ،  $A$ ،  $t$  و  $J$  به ترتیب زمان عملیات (h)، سطح مؤثر غشا (m<sup>2</sup>)، تغییرات وزن آب شیرین جمع آوری شده (kg) و شار تراوش یافته (kg/m<sup>2</sup>.h) است. همچنین در معادله (۲)،  $C_p$ ،  $C_f$  و  $R$  به ترتیب رسانندگی الکتریکی آب جمع آوری شده، رسانندگی الکتریکی در سمت خوراک و مقدار پس زنی نمک (%) به وسیله غشاست.

## نتایج و بحث

### بررسی نمودار فازی سه جزئی ناحلال/حلال/پلیمر

نمودار فازی سامانه سه جزئی آب/DMF:AC/PVDF در دمای ۲۵ °C در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، این نمودار را می توان به سه ناحیه اصلی تقسیم بندی کرد:

۱- ناحیه امتزاج پذیر: این ناحیه با مرز ژل شدن ناشی از بلورش و محورهای ناحلال/حلال و حلال/پلیمر محدود می شود.

۲- ناحیه امتزاج ناپذیر جامد-مایع: این بخش میان محور حلال/پلیمر، منحنی باینودال و مرز ژل شدن ناشی از بلورش قرار دارد

۳- ناحیه امتزاج ناپذیر مایع-مایع: این ناحیه با منحنی باینودال و محورهای ناحلال/حلال و ناحلال/پلیمر محصور شده است.

ترکیبات مختلف سه جزئی (ناحلال/حلال/پلیمر) بسته به موقعیت

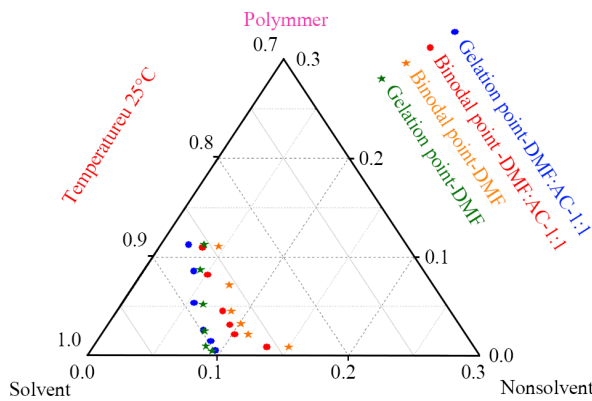
پلیمری یکنواخت از PVDF با غلظت ۱۸٪ وزنی با استفاده از حلال DMF و مخلوط دو حلال استون و DMF (نسبت ۱ به ۱ از DMF به استون (وزنی/وزنی)) تهیه شدند. بدین منظور، وزن مشخصی از پلیمر با حجم معینی از حلال های نام برده مخلوط شده و به مدت ۲۴ h در دمای ۴۰ °C به آرامی تحت هم زدن قرار گرفت. با هدف برطرف کردن حباب ها، محلول پلیمری به مدت ۲۴ h در دمای اتاق در حالت سکون نگهداری شد. برای تهیه غشا با روش IP، محلول پلیمری تهیه شده با استفاده از فیلم کش با ضخامت تنظیم پذیر روی یک صفحه شیشه ای ریخته گری شده و به مدت ۲۴ h در حمام آب غوطه ور شد تا تبادل حلال/ناحلال به طور کامل انجام شود. برای اطمینان از حذف کامل حلال باقی مانده، غشاهای آماده شده در حمام آب دیگری در دمای اتاق به مدت ۴۸ h با تغییر روزانه آب نگه داری شدند. در جدول ۱ شرایط آماده سازی و کد مربوط به غشاهای تهیه شده آمده است.

### مشخصه یابی غشاهای تهیه شده

به منظور بررسی شکل شناسی سطح غشاهای تهیه شده، از میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM Quanta 450 FEG, FEI) ساخت آمریکا در بزرگنمایی های مختلف استفاده شد. پیش از تصویربرداری، تمام نمونه ها با لایه نازکی از نانوذرات طلا به مدت ۳۰۰ s با دستگاه کندوپاش (sputtering) پوشانده شدند. برای شناسایی کیفی گروه های عاملی موجود در ساختار غشاهای تهیه شده، پیش و پس از اصلاح سطح، از طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه با بازتاب کلی تضعیف شده (ATR-FTIR) استفاده شد. این آزمون به کمک دستگاه Hartman and Braun Bomen.MB.series100 ساخت کانادا انجام شد. در شرایط آزمایش، وضوح طیفی برابر با ۸ cm<sup>-1</sup> و تعداد پویش ها ۱۶ بار در نظر گرفته شد.

برای ارزیابی ویژگی های آب گریزی و ترشوندگی غشاهای تهیه شده، آزمون اندازه گیری زاویه تماس انجام شد. در این روش، غشا روی سطحی صاف و هموار قرار داده شد و سپس قطره هایی با حجم ۵ μL تا ۱۰ μL از آب، روغن موتور و ایزوپروپانول با دقت روی سطح آن چکانده شد. پس از آن، از قطره قرار گرفته روی غشا با دوربین دیجیتال تصویربرداری انجام شد. در نهایت، با پردازش تصاویر به دست آمده، زاویه تماس قطره ها بر سطح غشا محاسبه و ثبت شد.

برای ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه شده، از یک سامانه تقطیر غشایی دارای فاصله هوا (AGMD) استفاده شد. در این سامانه، فاصله شکاف هوایی برابر ۴ mm در نظر گرفته شد. غشاها با ابعاد ۶×۴ cm<sup>2</sup> در محل خود قرار گرفتند و سرعت گردش جریان خوراک و



شکل ۳- نمودار فازی سه جزئی ناحلال/حلال/پلیمر برای PVDF/DMF/آب و نیز DMF/آب/(DMF:AC-1:1).

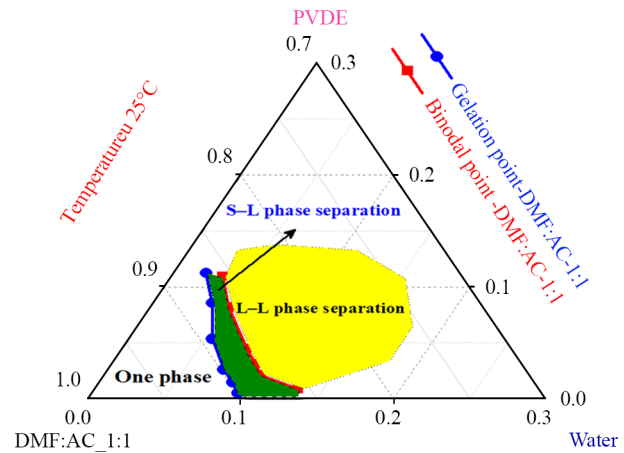
Fig. 3. Ternary phase diagram of non-solvent/solvent/polymer for PVDF/water/DMF as well as PVDF/water/(1:1-DMF:AC).

رئولوژیکی متفاوتی دارند و با خطوط پیوسته (tie-lines) مربوط به هم متصل می‌شوند. برخلاف فاز فقیر از پلیمر، فاز غنی از پلیمر بسیار غلیظ و دارای مدول کشسانی زیادی است [۱۷].

به منظور تحلیل دقیق‌تر رفتار فازی محلول‌های پلیمری تهیه شده با حلال‌های مختلف، نمودار فازی سه جزئی دو محلول پلیمری در شکل ۳ به صورت مقایسه‌ای در کنار یکدیگر رسم شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مرز باینودال مربوط به محلول پلیمری دارای حلال DMF در مقایسه با محلول تهیه شده از مخلوط حلال DMF:AC-1:1 به محور پلیمر-ناحلال نزدیک‌تر است. این موضوع بیانگر آن است که برای آغاز پدیده جدایی فاز در محلول پلیمری دارای DMF، به وجود مقدار بیشتری از ناحلال نیاز است. رفتار مشابهی نیز برای مرز ژل شدن ناشی از بلورش مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده اثر مستقیم نوع حلال بر نواحی تعادلی سامانه است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت، تغییر ماهیت حلال، حتی با وجود یک پلیمر ثابت، اثر قابل توجهی بر رفتار ترمودینامیکی محلول‌های پلیمری دارد. این تغییرات ترمودینامیکی به‌طور مستقیم بر فرایند جدایی فاز و در نهایت بر شکل‌شناسی نهایی غشاهای تهیه شده از این محلول‌ها اثرگذار بوده و می‌تواند به ایجاد ساختارهای متفاوت در مقیاس میکرو و نانو منجر شود.

#### شکل‌شناسی غشاهای تخت نامتقارن PVDF

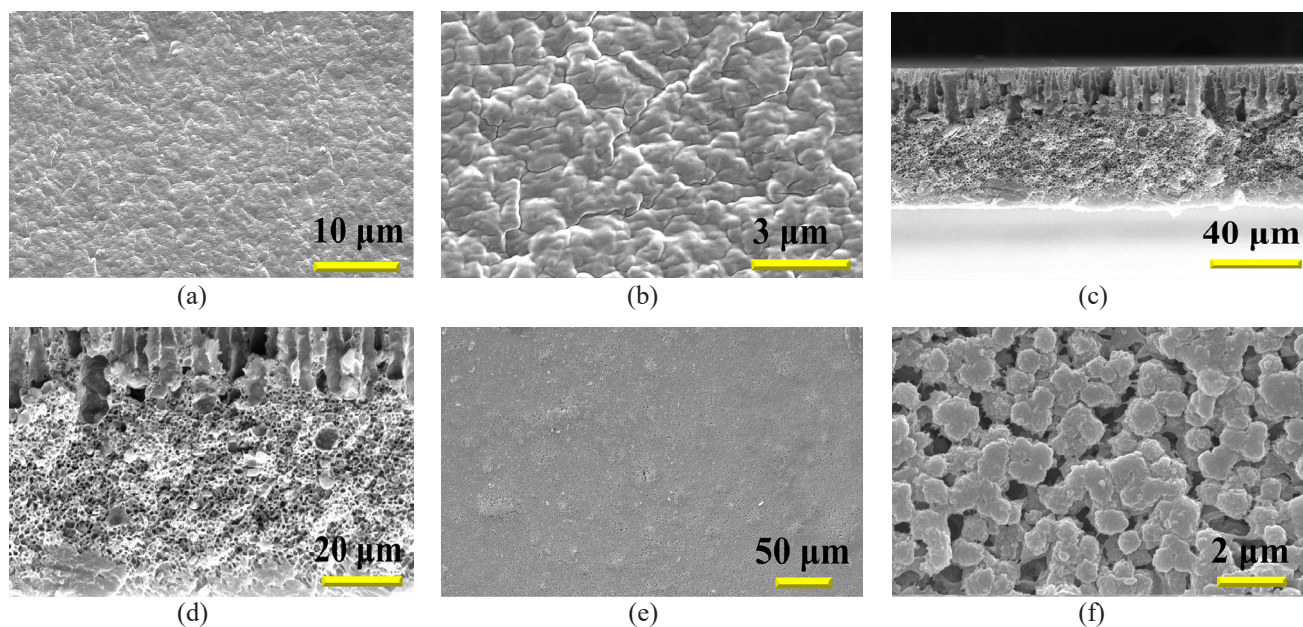
تصاویر FE-SEM از سطح بالایی، سطح مقطع و سطح زیرین غشاهای تهیه شده به روش ریخته‌گری با استفاده از محلول‌های پلیمری PVDF/DMF و PVDF/DMF:AC در شکل‌های ۴ و ۵



شکل ۲- نمودار فازی سه جزئی ناحلال/حلال/پلیمر برای PVDF، آب و حلال (DMF:AC-1:1). رنگ زرد: ناحیه جدایی فاز مایع-مایع و رنگ سبز: ناحیه جدایی فاز جامد-مایع.

Fig. 2. Non-solvent/solvent/polymer ternary phase diagram of PVDF, water, and solvent (DMF:AC 1:1) with different area of phase separation. yellow: liquid-liquid phase separation region and green: solid-liquid phase separation region.

خود در یکی از این نواحی، رفتارهای فازی متفاوتی بروز می‌دهند. در ناحیه امتزاج‌پذیر، سامانه از نظر ترمودینامیکی پایدار است. اما در مناطق امتزاج‌ناپذیر، سامانه ناپایدار بوده و این ناپایداری از طریق جدایی ترکیب به دو فاز هم‌زیست (coexisting phases) که در تعادل ترمودینامیکی قرار دارند، برطرف می‌شود. در ناحیه امتزاج‌ناپذیر جامد-مایع، ترکیبات ناپایدار سامانه دچار جدایی فاز می‌شوند؛ بدین ترتیب که یک فاز مایع در تعادل ترمودینامیکی با یک فاز جامد تشکیل می‌شود [۱۵]. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، فاز مایع روی مرز ژل شدن ناشی از بلورش قرار می‌گیرد، در حالی که فاز جامد متشکل از بلورهای PVDF بوده و در نمودار فازی در مجاورت گوشه مربوط به جزء پلیمری مشاهده می‌شود. در واقع، بلورهای PVDF به‌عنوان نقاط اتصال میان زنجیرهای پلیمری در فاز مایع عمل می‌کنند. این نقاط اتصال موجب برقراری پیوندهای فیزیکی میان زنجیرها می‌شود و در نتیجه شبکه سه‌بعدی پایدار شکل می‌گیرد. تشکیل این شبکه سه‌بعدی، تحول سامانه را به سوی ایجاد ژل هدایت می‌کند و سبب می‌شود، مخلوط نهایی از حالت مایع همگن به ژل پلیمری تبدیل شود. در ناحیه امتزاج‌ناپذیر مایع-مایع، برای یک ترکیب ناپایدار جدایی فاز به صورت تبدیل به دو فاز مایع رخ می‌دهد که در تعادل ترمودینامیکی هستند و به‌عنوان فازهای غنی و فقیر از پلیمر شناخته می‌شوند، [۱۶]. این فازهای مایع خواص

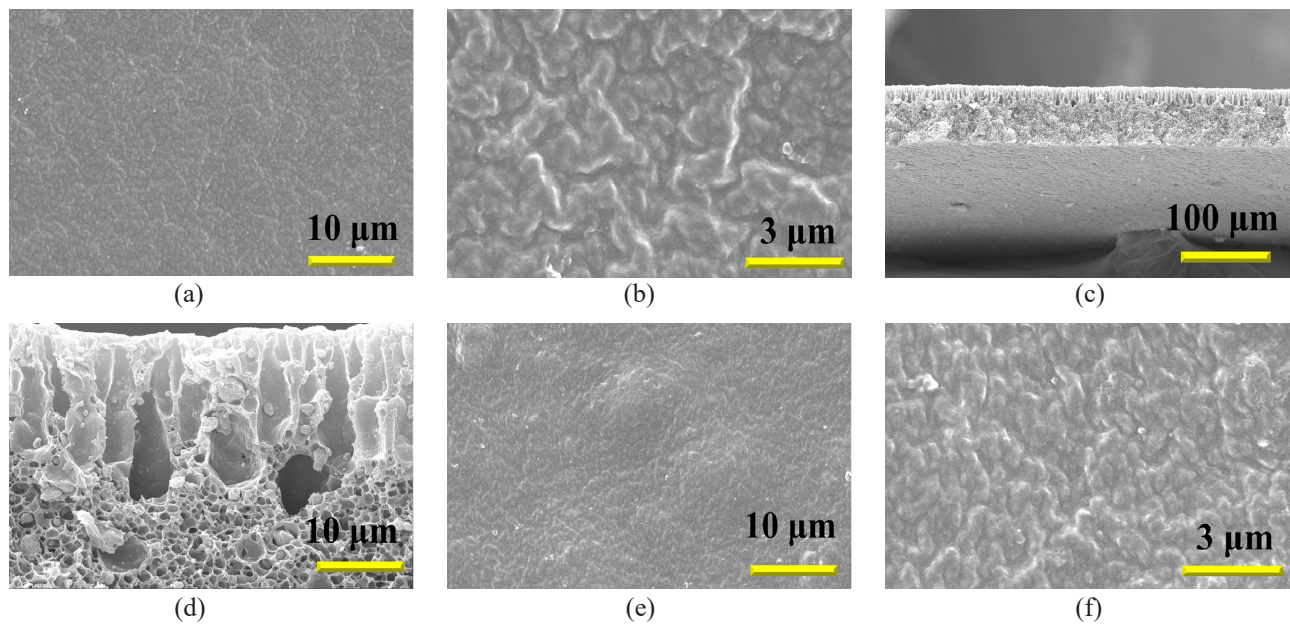


شکل ۴- تصاویر FE-SEM تهیه شده از غشای ریخته‌گری شده (PM-1) در دو بزرگ‌نمایی مختلف: (a-b) سطح بالایی، (c-d) سطح مقطع و (e-f) سطح زیرین غشاها.

Fig. 4. FE-SEM images of the cast membranes (PM-1) at two different magnifications: (a-b) the top surface, (c-d) the cross-section, and (e-f) the bottom surface of the membranes.

ناحلال کافی باشد. کاهش سرعت تبادل حلال/ناحلال و محدودیت دسترسی ناحلال در لایه زیرین، شرایط لازم برای وقوع این سازوکار را فراهم کرده و در نهایت به ایجاد شکل‌شناسی کروی متصل و منحصربه‌فرد در این بخش از غشا منجر شده است [۲۰]. لایه‌های مختلف فیلم ریخته‌گری شده می‌توانند مسیرهای متفاوتی را در فرایند تبادل حلال و ناحلال طی کنند [۴]. در نتیجه، هر یک از این لایه‌ها شکل‌شناسی خاص خود را به‌دست آورده و در نهایت غشایی با ساختار نامتقارن شکل می‌گیرد. همان‌طور که در تصاویر FE-SEM مشاهده می‌شود، سطح بالایی غشای PM-2 دارای ساختاری متراکم است. هرچند حفره‌های ریز در مقیاس نانومتری در این لایه وجود دارند، اما به دلیل ابعاد بسیار کوچک در تصاویر FE-SEM قابل رؤیت نیستند. با این حال، وجود این منافذ برای نفوذ ناحلال به درون محلول ریخته‌گری شده ضروری است و مطالعات پیشین نیز بر وجود آن‌ها تأکید کرده‌اند [۱۸]. در بخش میانی غشا، یعنی ناحیه بین سطح بالایی و سطح زیرین، دو ساختار مشخص قابل تفکیک است. در نیمه بالایی این بخش، حفره‌های بزرگ و کشیده‌ای مشاهده می‌شود که به ساختارهای انگشت‌مانند موسوم هستند. این ساختارها ناشی از نفوذ سریع ناحلال به درون فیلم ریخته‌گری هستند؛ فرایندی که موجب می‌شود، فیلم فرصت کافی برای ورود کامل به ناحیه

نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۴ (a) دیده می‌شود، سطح بالایی غشای PM-1 تهیه‌شده با روش رسوب غوطه‌وری دارای ساختار متراکم است، اما لایه نامبرده حفره‌های ریز در مقیاس نانومتر و آنگستروم دارد و چون نفوذ حلال از این منافذ ریز رخ می‌دهد [۱۸]. در لایه زیرین این بخش، حفره‌هایی با ساختار انگشت‌مانند مشاهده می‌شود و در ادامه، در ناحیه عمیق‌تر، ساختاری متخلخل با حفره‌های بسته قابل تشخیص است [۱۹]. نکته قابل توجه در ساختار زیرین غشای نامتقارن، که در شکل ۴ (c) نشان داده شده است، وجود کره‌های به‌هم‌پیوسته PVDF در سطح پایینی غشاست که به تشکیل معماری نامتقارن منجر می‌شود. این ویژگی به‌روشنی بیانگر آن است که در این ناحیه، سازوکار جدایی فاز جامد-مایع بر سازوکار جدایی فاز مایع-مایع غالب بوده است. به بیان دیگر، عامل اصلی شکل‌گیری این ساختار منحصربه‌فرد در لایه زیرین غشا، به زمان دسترسی طولانی‌تر به ناحلال و کندی تبادل حلال/ناحلال در این بخش بازمی‌گردد. از آنجا که سطح زیرین غشا در تماس مستقیم با بستر شیشه‌ای قرار دارد، فرایند نفوذ ناحلال به این ناحیه نسبت به سطح رویی و میانی با تأخیر بیشتری انجام می‌شود. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، در محلول‌های پلیمری نیمه‌بلوری نظیر PVDF، جدایی فاز از نوع جامد-مایع تنها در شرایطی رخ می‌دهد که زمان تماس حلال و



شکل ۵- تصاویر FE-SEM تهیه شده از غشای ریخته‌گری شده (PM-2) در دو بزرگ‌نمایی مختلف: (a-b) سطح بالایی، (c-d) سطح مقطع و (e-f) سطح زیرین غشاها.

Fig. 5. FESEM images of the cast membranes (PM-1) at two different magnifications: (a-b) the top surface, (c-d) the cross-section, and (e-f) the bottom surface of the membranes.

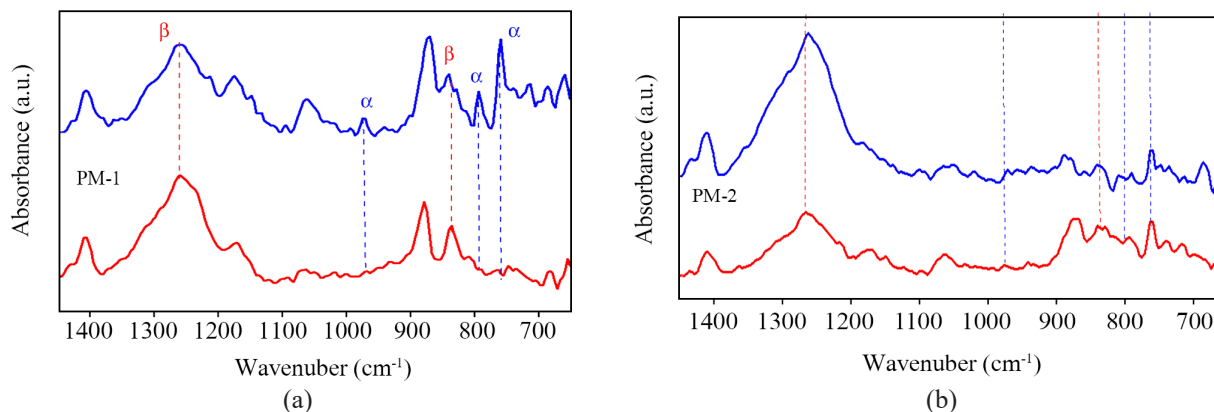
غشا، پیک‌های تیز و قوی در  $840$  و  $1275$   $\text{cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده غالب بودن فاز  $\beta$  است [۲۲]. این پیک‌ها ویژگی‌های ساختاری فاز قطبی  $\beta$  را نمایان می‌کنند و نشان می‌دهند، سطح زیرین تحت اثر مقدار تبادل حلال/ناحلال متفاوت قرار گرفته به همین دلیل هنگام شکل‌گیری غشا، به این فاز قطبی تبدیل شده است. به‌طور کلی در PVDF تفاوت اصلی میان فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  به نحوه آرایش زنجیر و مقدار قطبیت آن‌ها مربوط می‌شود. در فاز  $\alpha$  که چیدمان ناقطبی TGTG دارد، گروه‌های  $\text{CF}_2$  و  $\text{CH}_2$  در جهت‌های متناوب نسبت به محور زنجیر قرار می‌گیرند و جهت‌گیری متقارن آن‌ها موجب خستگی شدن دوقطبی مولکولی و ایجاد ساختاری ناقطبی می‌شود، در حالی که فاز  $\beta$  با آرایش کاملاً خطی و قطبی TTTT مشخص می‌شود و در این حالت گروه‌های  $\text{CF}_2$  و  $\text{CH}_2$  در امتداد زنجیر تقریباً هم‌راستا قرار گرفته و هم‌پوشانی جهت‌گیری آن‌ها موجب هم‌راستایی کامل دوقطبی‌های مولکولی و ایجاد بیشترین مقدار قطبیت می‌شود و در نتیجه این آرایش یافتگی خطی باعث ایجاد خواص متفاوتی در این پلیمر می‌شود [۲۳].

همچنین طیف ATR-FTIR مربوط به غشای PM-2 در شکل ۶ (b) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف‌های ثبت شده از سطح بالایی و سطح زیرین این غشا شباهت قابل توجهی

جامد شدن نداشته باشد و در نتیجه حفره‌های نسبتاً بزرگ شکل گیرد. در مقابل، در نیمه پایینی این لایه، ساختاری کروی با حفره‌های بسته دیده می‌شود که بیانگر آن است که مسیر انتقال جرم در این قسمت از منطقه نیمه‌پایدار در نمودار فازی عبور کرده است. این موضوع به صورت طرح‌وار در شکل ۱ نیز نشان داده شده است. برای سطح زیرین غشا PM-2 نیز مشاهده می‌شود، ساختار آن متراکم است، علت این ساختار متراکم قطع‌نشدن مرز باینودال در مسیر انتقال جرم برای فیلم پلیمری ریخته‌گری شده است.

### بررسی ریزساختارها و خواص ترشوندگی غشاهای تخت نامتقارن PVDF

طیف حاصل از آزمون ATR-FTIR از سطح رویی و زیرین غشای PM-1 در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در این طیف مشاهده می‌شود، سطح رویی غشا دارای پیک‌های مشخص در  $764$  و  $795$   $\text{cm}^{-1}$  است که به‌وضوح نشان‌دهنده غالب بودن فاز  $\alpha$  در این ناحیه است [۲۱]. این نتایج با ساختار غیرقطبی و معمولی فاز  $\alpha$  مطابقت دارد و بیانگر این است که سطح رویی غشا تحت تأثیر شرایط ریخته‌گری و تماس با ناحلال در طول فرایند جدایی فاز، به شکل فاز  $\alpha$  متبلور شده است. در مقابل، طیف مربوط به سطح زیرین



شکل ۶- طیف‌های ATR-FTIR (خط آبی) از سطح بالایی غشای PM-1 (خط قرمز) و از سطح زیرین غشای PM-1 (خط قرمز) و (b) از سطح بالایی غشای PM-2 (خط آبی) و از سطح زیرین غشای PM-2 (خط قرمز).

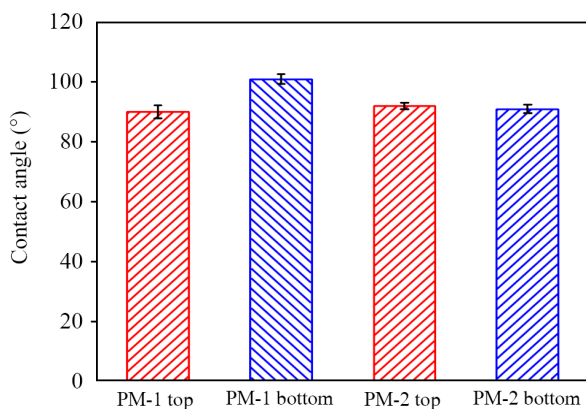
Fig. 6. ATR-FTIR spectra of (a) the top surface of PM-1 membrane (blue line) and from the bottom surface (red line) of the PM-1 membrane and (b) the top surface of PM-2 membrane (blue line) and from the bottom surface (red line) of the PM-2 membrane.

تأییدکننده ماهیت آب‌گریز این پلیمری است. نکته قابل توجه در این نتایج، اختلاف حدود  $10^\circ$  بین دو سطح غشاست. این پدیده را می‌توان با استناد به مدل Cassie-Baxter توضیح داد؛ به افزایش زاویه تماس سطوح آب‌گریز، افزایش زبری و سطح ویژه، به افزایش زاویه تماس منجر می‌شود [24]. علت اصلی این رفتار به محبوس شدن پاکت‌های هوا (air pocket) در مقیاس‌های میکرو و نانو در میان برجستگی‌های سطحی بازمی‌گردد. برای غشا PM-2 چون شکل‌شناسی سطح بالایی و سطح پایینی غشا یکسان است و هر دو تقریباً متراکم هستند، زاویه تماس آن‌ها در محدوده  $90^\circ$  قرار دارد. در این پژوهش نیز، همان‌طور

با طیف سطح بالایی غشای PM-1 دارند. در این طیف‌ها، وجود قله‌هایی در اعداد موجی  $764$  و  $795$  به‌وضوح قابل تشخیص است که به فاز  $\alpha$  PVDF نسبت داده می‌شوند. همچنین مشاهده یک قله نسبتاً پهن در عدد موجی  $1275$  بیانگر وجود فاز  $\beta$  در ساختار PVDF است. این هم‌پوشانی و تطابق طیفی نشان می‌دهد، ساختار بلوری لایه‌های PVDF در غشای PM-2 از ترکیبی از فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  تشکیل شده است. وجود هم‌زمان این فازها بیانگر اثر مستقیم شرایط تهیه غشا بر آرایش فضایی زنجیرهای پلیمری است.

تفاوت آشکار در ترکیب فازی بین سطح رویی و زیرین غشا به‌خوبی با مسیر جدایی فاز و شکل‌شناسی نهایی غشا هم‌خوانی دارد. این یافته‌ها بیانگر این است که فرایند ریخته‌گری غشا PVDF نه تنها بر توزیع فازها اثرگذار است، بلکه ساختار بلوری و ویژگی‌های سطحی غشا را نیز در هر دو سمت آن به‌طور متفاوت شکل می‌دهد. بنابراین، بررسی نتایج آزمون ATR-FTIR نشان می‌دهد، کنترل شرایط جدایی فاز و مسیر شکل‌گیری غشا می‌تواند به‌طور مستقیم بر توزیع فازهای  $\alpha$  و  $\beta$  و در نتیجه خواص فیزیکی و عملکردی غشا اثرگذار باشد.

نتایج آزمون زاویه تماس روی سطوح بالایی و زیرین غشاهای تهیه‌شده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که می‌دانید، PVDF به‌دلیل ماهیت آب‌گریز خود شناخته می‌شود و این ویژگی ذاتی سبب شده است تا به‌طور گسترده در فرایندهای جداسازی به‌ویژه در تقطیر غشایی استفاده شود. زاویه تماس  $90^\circ$  روی سطح بالایی غشای PM-1 و زاویه تماس  $101^\circ$  روی سطح زیرین این غشا

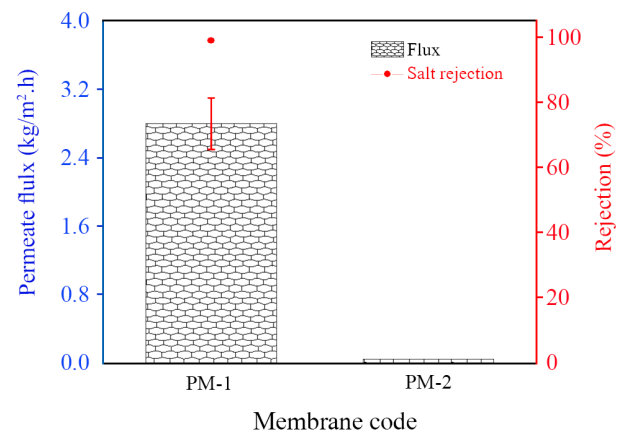


شکل ۷- زاویه تماس قطره آب روی سطح بالایی و زیرین غشاهای تهیه‌شده.

Fig. 7. Contact angle of water drop on the top and bottom surfaces of the prepared membranes.

آب در سمت مقابل با سطح سرد برخورد کرده و مجدداً میعان یافته و به صورت قطره‌های آب خالص جمع‌آوری می‌شوند. برای غشای PM-2، وجود ساختار متراکم در هر دو سطح بالایی و زیرین، مانعی جدی در برابر عبور بخار آب ایجاد می‌کند؛ به طوری که مولکول‌های آب درون ساختار گیرافتاده و امکان عبور از غشا را نمی‌یابند. بنابراین، چنین شکل‌شناسی برای غشاهای پلیمری نامتقارن در کاربرد شیرین‌سازی آب با روش تقطیر غشایی مناسب نیست. در مقابل، غشای PM-1 به دلیل برخورداری از شکل‌شناسی مناسب و به‌ویژه ساختار بازتر در سطح زیرین، مسیر انتقال جرم را آسان می‌کند. این ویژگی موجب عبور مؤثر بخار آب و در نتیجه دستیابی به شار قابل قبول و پس‌زنی نمک زیاد می‌شود. بر این اساس، غشای PM-1 گزینه مناسبی برای کاربرد در سامانه‌های تقطیر غشایی با هدف تصفیه و شیرین‌سازی آب به‌شمار می‌آید.

مقایسه عملکرد غشاهای مختلف به‌همراه غشای تهیه‌شده در این پژوهش در جدول ۲ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقادیر شار عبوری و درصد پس‌زنی نمک غشای توسعه‌یافته در این مطالعه در بازه‌ای قابل‌مقایسه با نتایج گزارش‌شده در مطالعات پیشین قرار دارد. با وجود این، در برخی گزارش‌ها که شارهای بیشتری ارائه شده‌اند، غشاها دارای تخلخل بیشتر و در نتیجه مسیرهای انتقال جرم گسترده‌تری بوده‌اند. این ویژگی به‌ویژه در غشاهای تهیه‌شده به روش الکتروسیسی به‌طور چشمگیری مشاهده می‌شود. از سوی دیگر، در سامانه‌هایی که از اعمال خلأ برای جمع‌آوری شار استفاده می‌شود، نظیر سامانه‌های تقطیر غشایی تحت خلأ (VMD)، انتظار ثابت مقادیر شار بیشتری وجود دارد. با وجود این، دو عامل یادشده یعنی تخلخل زیاد و مکش ناشی از خلأ، افزون بر افزایش شار، می‌توانند به‌عنوان نقاط ضعف بالقوه نیز مطرح شوند؛ زیرا این شرایط احتمال ترشدگی حفره‌های غشا را افزایش داده و در نهایت می‌تواند به کاهش پایداری و کاهش عملکرد غشا در فرایند تقطیر غشایی منجر شود.



شکل ۸- شار تراوش یافته اندازه‌گیری شده برای غشاهای تهیه‌شده در سامانه AGMD.

Fig. 8. Permeate flux measure for the prepared membranes in AGMD system.

که تصاویر FE-SEM نشان دادند، سطح زیرین غشا PM-1 دارای شکل‌شناسی متخلخل است. این ساختار متخلخل سبب افزایش زبری سطح و محبوس شدن پاکت‌های هوا شده و در نهایت زاویه تماس قطره آب روی سطح زیرین نسبت به سطح بالایی افزایش یافته است. نتایج ارزیابی عملکرد غشاهای تهیه‌شده در سامانه AGMD در شکل ۸ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار شار تراوش یافته برای غشای PM-1 برابر با حدود  $2/8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  است و مقدار پس‌زنی نمک آن در محدوده ۹۹٪ قرار دارد. این در حالی است که شار تراوش یافته برای غشای PM-2 تقریباً صفر است و حتی پس از گذشت زمان ۵ h از آغاز فرایند، هیچ‌گونه عبور مؤثر بخار آب از این غشا مشاهده نشده است. در فرایند تقطیر غشایی، انتقال جرم با تغییر فاز آب از حالت مایع به بخار در سمت خوراک و عبور این بخار از عرض غشا انجام می‌شود. سپس، مولکول‌های بخار

جدول ۲- مقایسه عملکرد غشاهای مختلف در فرایند تقطیر غشایی.

Table 2. Comparison of the performance of different membranes in the membrane distillation process.

Polymer	Fabrication method	MD configuration	Flux(kg/m <sup>2</sup> .h)	Rejection (%)	Ref.
PVDF	Electrospinning	AGMD	5	99	[25]
PVC	Phase separation (VIPS)	VMD	9.4	99	[14]
PVDF	Electrospinning	AGMD	4.2	99	[26]
PVDF	Phase separation (NIPS)	AGMD	2.8	99	This work

## نتیجه گیری

بر ریزساختار غشا اثر مستقیم دارد، به گونه‌ای که در سطح زیرین غشا PVDF افزایش چشمگیر فاز  $\beta$  نسبت به فاز  $\alpha$  مشاهده شد. این تغییر به شرایط متفاوت حاکم بر فرایند جدایی فاز هنگام تشکیل غشا نسبت داده می‌شود. افزون بر این، نتایج آزمون زاویه تماس نشان داد، سطح زیرین غشا دارای زاویه تماسی حدود  $10^\circ$  بیشتر از سطح رویی ( $90^\circ$ ) است. این اختلاف ناشی از شکل‌شناسی متخلخل و زبر سطح زیرین و محبوس شدن پاکت‌های هوا در مقیاس‌های میکرو و نانو است که به افزایش آب‌گریزی آن منجر می‌شود. همچنین عملکرد غشاهای تهیه‌شده در یک سامانه تقطیر غشایی ارزیابی شد که نتایج نشان داد، بهترین نمونه دارای پسرزی نمک ۹۹ درصدی و شار تراوش یافته  $2/8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  بود. در نهایت این پژوهش نشان داد، کنترل رفتار فازی محلول‌های پلیمری می‌تواند کلید اصلی در مهندسی شکل‌شناسی و درک سازوکار تشکیل ساختارهای متفاوت در غشاهای نامتقارن PVDF باشد. چنین دانشی امکان طراحی و تولید غشاهایی با ساختارهای هدفمند و متناسب با نیازهای صنعتی را فراهم می‌سازد و می‌تواند به توسعه کاربردهای پیشرفته غشاها در حوزه‌های مختلف منجر شود.

## مراجع

- Young T.H. and Chen L.-W.J.D., Pore Formation Mechanism of Membranes from Phase Inversion Process, *Desalination*, **103**, 233–247, 1995.
- Loeb S., Titelman L., Korngold E., and Freiman J.J.J., Effect of Porous Support Fabric on Osmosis through a Loeb-Sourirajan Type Asymmetric Membrane, *J. Membr. Sci.*, **129**, 243–249, 1997.
- Wienk I., Boom R., Beerlage M., Bulte A., Smolders C., and Strathmann H.J.J., *Recent Advances in The Formation of Phase Inversion Membranes Made from Amorphous or Semi-Crystalline Polymers*, *J. Membr. Sci.*, **113**, 361–371, 1996.
- Asadolahi M., Fashandi H., and Zamani H.J.C.E.J., Disclosing The Pivotal Role of Poly(vinylidene fluoride) Omniphobic Membrane Surface Morphology in Performance of Photo-thermal Vacuum Membrane Distillation, *Chem. Eng. J.*, **496**, 153970, 2024.
- Ghods A., Fashandi H., Zarrebini M., and Mirzaei M.J.A.E.M., Controlling The Morphology of PVDF Hollow Fiber Membranes by Promotion of Liquid-Liquid Phase Separation, *Adv. Eng. Mater.*, **20**, 1701169, 2018.
- Nunes S.P. and Inoue, T.J.J., Evidence for Spinodal Decomposition and Nucleation and Growth Mechanisms During Membrane Formation, *J. Membr. Sci.*, **111**, 93–103, 1996.
- Romay M., Diban N., and Urriaga A.J.P., Thermodynamic Modeling and Validation of the Temperature Influence in Ternary Phase Polymer Systems, *Polymers (Basel)*, **13**, 678, 2021.
- Soltanieh M. and GILL' W.N.J.C.E.C., Review of Reverse Osmosis Membranes and Transport Models, *Chem. Eng. Commun.*, **12**, 279–363, 1981.
- Baker R.W., *Membrane Technology and Applications*, John Wiley and Sons, 2023.
- Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Springer Science and Business Media, 2012.
- Ashtiani S., Khoshnamvand M., Čihal, P., Dendisová M., Randová A., Bouša D., Shaliutina-Kolešová A., Sofer Z., and Friess K.J.R., Fabrication Of A PVDF Membrane with Tailored Morphology And Properties via Exploring and Computing Its Ternary Phase Diagram for Wastewater Treatment And Gas Separation Applications, *RSC Adv.*, **10**, 40373–40383, 2020.
- Hou D., Dai G., Wang J., Fan H., Zhang L., Luan Z.J.S.,

- Preparation and Characterization of PVDF/Nonwoven Fabric Flat-Sheet Composite Membranes for Desalination Through Direct Contact Membrane Distillation, *Sep. Purif. Technol.*, **101**, 1–10, 2012.
13. Zhang P.Y., Yang H., and Xu Z.L.J.I., Preparation of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membranes via Nonsolvent Induced Phase Separation Process Using A Tween 80 And H<sub>2</sub>O Mixture as an Additive, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 4388–4396, 2012.
  14. Esfarjani P.M., Fashandi H., Karevan M., Moheb A.J.C., Physicochemical S.A., and Aspects, E., Tuning Poly(vinyl chloride) Membrane Morphology to Suit Vacuum Membrane Distillation: Focusing on Membrane Preparation Process Based on Phase Separation, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, **630**, 127610, 2021.
  15. Ghodsi A., Fashandi H., Zarrebini M., Abolhasani M.M., and Gorji M.J.R.A., Highly Effective CO<sub>2</sub> Capture Using Super-Fine PVDF Hollow Fiber Membranes with Sub-Layer Large Cavities, *RSC Adv.*, **5**, 92234-92253, 2015.
  16. Young T.-H., Cheng L.P., Lin D.-J., Fane L., and Chuang W.Y.J.P., Mechanisms of PVDF Membrane Formation by Immersion-Precipitation in Soft (1-octanol) and Harsh (water) Nonsolvents, *Polymer*, **40**, 5315-5323, 1999.
  17. Qiu C., Sun W., Wang T., and Tong Z.J.P., Phase Separation of Chemically Crosslinked Poly(N-butyl methacrylate-co-methacrylic acid) in Mixtures of N,N-Dimethyl Formamide and Water, *Polymer*, **254**, 125009, 2022.
  18. Ghasemi S.M. and Mohammadi N.J.P., The Prediction of Polymeric Membrane Characteristics Prepared via Nonsolvent Induced Phase Separation by the Apparent Coagulation Time, *Polymer*, **54**, 4675–4685, 2013.
  19. Guillen G.R., Ramon G.Z., Kavehpour H.P., Kaner R.B., and Hoek E.M.J.J., Direct Microscopic Observation of Membrane Formation by Nonsolvent Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **431**, 212–220, 2013.
  20. Fashandi H., Yegane A., Abolhasani M.M.J.F., and Polymers, Interplay of Liquid-Liquid and Solid-Liquid Phase Separation Mechanisms in Porosity and Polymorphism Evolution within Poly(vinylidene fluoride) Nanofibers, *Fibers Polym.*, **16**, 326-344, 2015.
  21. Cai X., Lei T., Sun D., and Lin L., A Critical Analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  Phases in Poly(vinylidene fluoride) Using FTIR, *RSC Adv.*, **7**, 15382-15389, 2017.
  22. Elmezayyen A.S., Reicha F.M., El-Sherbiny I.M., Zheng J., and Xu C.J.E.P.J., Significantly Enhanced Electroactive  $\beta$  Phase Crystallization and UV-Shielding Properties in PVDF Nanocomposites Flexible Films through Loading of ATO Nanoparticles: Synthesis and Formation mechanism, *Eur. Polym. J.*, **90**, 195-208, 2017.
  23. Wu T., Jin H., Dong S., Xuan W., Xu H., Lu L., Fang Z., Huang S., Tao X., and Shi L.J.S., A Flexible Film Bulk Acoustic Resonator Based on B-Phase Polyvinylidene Fluoride Polymer, *Sensors (Switzerland)*, **20**, 1346, 2020.
  24. Mohammadalipour M., Asadolahi M., Mohammadalipour Z., Behzad T., and Karbasi, S.J.I.J.o.B.M., Plasma Surface Modification of Electrospun Polyhydroxybutyrate (PHB) Nanofibers to Investigate Their Performance in Bone Tissue Engineering, *Int. J. Biol. Macromol.*, **230**, 123167, 2023.
  25. Asadolahi M., and Fashandi H.J.S., P., Creating Nature-Inspired Surface Roughness And Modifying Surface Chemistry of PVDF Electrospun Fibers Using Low-Pressure Plasma Towards Omniphobic Membrane for Long-Term Distillation, *Sep. Purif. Technol.*, **330**, 125442, 2024.
  26. Asadolahi M., and Fashandi H.J.I.J., Surface Modification of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Membrane by Low-Pressure Plasma Polymerization to Improve Long-Term Membrane Performance in Water Desalination Process Based on Air Gap Membrane Distillation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 151-162, 2022.