

Polystyrene Porous Films Prepared by Non-solvent Induced Phase Separation Process: Structure-Thermodynamic Parameters Relationship

Seyed Morteza Ghasemi^{1,2*} and Amir Kholghi¹

1. Faculty of Polymer Engineering, 2. Institute of Polymeric Materials; Sahand University of Technology, Tabriz, Postal Code 5331817634, Iran

Received: 26 August 2021, accepted: 20 November 2021

ABSTRACT

Hypothesis: The porosity and pore size of polystyrene (PS) porous films prepared by immersion precipitation can be adjusted by varying the composition of the ingredients. The effect of composition variations on the characteristics of porous films can be elucidated by thermodynamic parameters.

Methods: A PS/chloroform solution with additives (polystyrene-*block*-poly(acrylic acid), polyethylene glycol (PEG), and glycerol) and/or non-solvent (2-propanol) was prepared. Then, the solution was cast and immersed in a 2-propanol/chloroform coagulation bath. The resultant porous film was imaged by scanning electron microscopy (SEM) and investigated by image analysis. The phase diagram of system was plotted through experimental measurements (cloud point) and theoretical method. The thermodynamic properties of the solution and coagulation bath were evaluated using non-solvent osmotic pressure difference ($\Delta\Pi_{NS}$) and solvent osmotic pressure difference ($\Delta\Pi_S$) between the solution and coagulation bath. Moreover, the approaching ratio of solution ($AR_{Solution}$) and bath (AR_{Bath}) to the binodal curve was also obtained.

Findings: The porosity and pore size of the films increased with decreasing the polymer concentration and adding the additives to the casting solution. By decreasing polymer concentration from 17 wt% to 12 wt%, the film structure changed from dense to porous (35% porosity and average pore diameter 2.8 μm). Addition of small amounts of PEG 400 and glycerol to the solution (20% by weight relative to PS) significantly increased the porosity of the films from 35% to 54% and 66%, respectively. The porosity and pore size decreased first and then increased with adding non-solvent to the solution. Adding solvent to the bath helps increase porosity. Addition of non-solvent to the solution and addition of solvent to the bath were accompanied by decreasing solvent quality ($AR_{Solution}$ increase) and decreasing precipitation power of coagulant (AR_{Bath} increase) for the polymer, respectively. The increase in porosity and pore size was mainly associated with increasing $\Delta\Pi_{NS}$ and decreasing $\Delta\Pi_S$.

Keywords:

porous membrane film,
polystyrene,
immersion precipitation,
osmotic pressure,
prediction

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Ghasemi@sut.ac.ir

Please cite this article using:

Ghasemi S.M. and Kholghi A., Polystyrene Porous Films Prepared by Non-solvent Induced Phase Separation Process: Structure-Thermodynamic Parameters Relationship, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 403-415, 2021.

فیلم‌های متخلخل پلی‌استیرنی تهیه‌شده با فرایند جدایی فاز القایی با ضدحلال: ارتباط ساختار-پارامترهای ترمودینامیکی

سید مرتضی قاسمی^{۱*}، امیر خلقی^۱

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، کد پستی ۵۳۳۱۸۱۷۶۳۴-۱- دانشکده مهندسی پلیمر، ۲- پژوهشکده مواد پلیمری

دریافت: ۱۴۰۰/۶/۴، پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۲۹

چکیده

فرضیه: تخلخل و اندازه منفذ فیلم‌های متخلخل پلی‌استیرنی (PS) تهیه‌شده به کمک روش رسوب‌دهی با غوطه‌وری با تغییر ترکیب اجزا تنظیم‌پذیر است. اثر تغییر ترکیب اجزا بر خواص فیلم‌های متخلخل با مشخصه‌های ترمودینامیکی قابل تبیین است.

روش‌ها: محلول PS-کلروفرم به‌همراه افزودنی‌ها (کوپلیمر قطعه‌ای (پلی‌استیرن-پلی‌آکرلیک اسید)، پلی‌اتیلن‌گلیکول) و گلیسرین) یا ضدحلال (۲-پروپانول) تهیه شد. سپس، محلول ریخته‌گری شده و در حمام انعقاد ۲-پروپانول-کلروفرم غوطه‌ور شد. فیلم متخلخل حاصل با میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) تصویربرداری و با آزمون تصویری ارزیابی شد. نمودار فازی سامانه با اندازه‌گیری‌های تجربی (نقطه ابری‌شدن) و روش نظری رسم شد. خواص ترمودینامیکی محلول و حمام انعقاد با اختلاف فشار اسمزی ضدحلال ($\Delta\Pi_{NS}$) و اختلاف فشار اسمزی حلال ($\Delta\Pi_S$) بین محلول و حمام انعقاد ارزیابی شد. افزون بر این، نسبت نزدیکی محلول ($AR_{Solution}$) و حمام (AR_{Bath}) به منحنی دوگره‌ای (باینودال) نیز به دست آمد.

یافته‌ها: تخلخل و اندازه منفذ فیلم‌ها با کاهش غلظت پلیمر محلول و اضافه‌کردن افزودنی‌ها به محلول ریخته‌گری افزایش یافت. با کاهش غلظت پلیمر از ۱۷ wt% به ۱۲ wt% ساختار فیلم از چگال (متراکم) به متخلخل (تخلخل ۳۵% و متوسط قطر منفذ ۲/۸ μm) تغییر کرد. افزودن مقادیر نسبتاً کمی از PEG 400 و گلیسرین به محلول ریخته‌گری (۲۰٪ وزنی نسبت به PS) موجب افزایش شایان توجه تخلخل فیلم‌ها از ۳۵٪ به ترتیب به ۵۴٪ و ۶۶٪ شد. با افزودن ضدحلال به محلول، تخلخل و اندازه منفذ ابتدا کاهش و سپس افزایش یافت. افزودن حلال به حمام انعقاد به افزایش تخلخل فیلم‌ها کمک کرد. افزودن ضدحلال به محلول و حلال به حمام انعقاد به ترتیب با کاهش کیفیت حلال (افزایش $AR_{Solution}$) و کاهش قدرت رسوب‌دهی منعقدکننده (افزایش AR_{Bath}) برای پلیمر همراه بودند. افزایش در تخلخل و اندازه منفذ فیلم به‌طور عمده با افزایش $\Delta\Pi_{NS}$ و کاهش $\Delta\Pi_S$ همراه بود.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

Ghasemi@sut.ac.ir

واژه‌های کلیدی

فیلم غشایی متخلخل،

پلی‌استیرن،

رسوب‌دهی با غوطه‌وری،

فشار اسمزی،

بیش‌بینی

مقدمه

روش جدایی فاز القایی با ضدحلال (رسوب‌دهی با غوطه‌وری) (non-solvent induced phase separation, NIPS) از جمله مهم‌ترین کاربردی‌ترین روش‌های ساخت فیلم‌های متخلخل غشایی است [۱]. در این روش، محلول پس از شکل‌دهی به حمام انعقاد منتقل می‌شود و در اثر تبادل جرم حلال-ضدحلال فیلم غشایی به‌دست می‌آید. به‌محض غوطه‌وری محلول ریخته‌گری‌شده در حمام انعقاد، پوسته غنی از پلیمر در فصل مشترک محلول-منعقدکننده به‌وجود می‌آید [۲]. زیر پوسته تشکیل‌شده، هسته‌های رقیق از پلیمر ممکن است، به‌وجود آیند و رشد کنند. توسعه ساختار غشا به سرعت تبادل حلال-ضدحلال و عوامل تثبیت‌کننده شکل‌شناسی (گرانروی زیاد و انتقال‌های فازی جامد-مایع همچون ژل‌شدن، شیشه‌ای‌شدن و بلوری‌شدن) وابسته است [۳،۴].

ساختار غشا نیز به نوبه خود بر عملکرد تراوایی و جداسازی غشایی نهایی اثرگذار خواهد بود [۵،۶]. مشخصه‌های مختلفی بر ساختار غشا مؤثرند که از جمله آن‌ها می‌توان به غلظت پلیمر [۷-۹]، اصلاح پلیمر [۱۰]، وجود افزودنی [۹،۱۱] و ضدحلال در محلول [۱۲]، استفاده از مخلوط حلالی [۱۱]، وجود پرکننده [۸]، دمای محلول [۱۲]، نوع منعقدکننده [۷]، وجود حلال در حمام انعقاد [۱۳]، دمای حمام انعقاد [۷،۱۳]، رطوبت محیط [۹]، زمان تبخیر [۷]، ضخامت اولیه محلول ریخته‌گری [۸،۹] و آب‌کافت مستقیم غشا [۱۴] اشاره کرد.

با پیش‌بینی ساختار و در نتیجه عملکرد غشایی می‌توان با صرف هزینه و زمان کمتر به غشاهای دلخواه دست یافت. از این‌رو، پژوهشگران مختلفی برای پیش‌بینی و برقراری ارتباط میان مشخصه‌های موادی و فرایندی با ساختار غشا تلاش کرده‌اند. برخی با حل معادله‌های بقای جرم و در نظر گرفتن نفوذ اجزا در یکدیگر سعی کردند، مسیر تغییر غلظت محلول ریخته‌گری‌شده در حمام انعقاد را مشخص کنند [۱۷-۱۵]. با توجه به نمودار غلظت پلیمر و نحوه ورود به (قطع) بخش دوفازی، نمودار فازی ساختار غشای نهایی قابل پیش‌بینی بود. در ادامه، مدل‌سازی فرایند نفوذ بهبود داده شد و برای پیش‌بینی ساختار سامانه‌های غشایی مختلف به‌کار رفت [۲۱-۱۸]. برای پیش‌بینی بهتر و دقیق‌تر ساختار غشا، فرایند جدایی فاز سامانه در بخش دوفازی و نحوه تشکیل منفذها به‌کمک شبیه‌سازی با روش‌های مونت‌کارلو [۲۳،۲۲]، شبکه بولتزمن [۲۴]، میدان فازی مبتنی بر معادلات Cahn-Hilliard [۲۷-۲۵] و دینامیک ذره‌ای اتلافی [۲۸] نیز دنبال شده است. با وجود این، حل معادله‌های لازم در این مدل‌سازی‌ها پیچیده و نیازمند داده‌های اولیه فراوان است.

دسته دیگر پژوهشگران سعی کردند، با نگاه پدیده‌شناسانه ارتباط ساختار غشا با مشخصه‌های موادی-فرایندی را برقرار کنند.

رسوب آبی و تأخیری محلول در حمام انعقاد به ترتیب به تشکیل ساختارهای انگشت‌مانند و اسفنجی مرتبط شد [۲۹]. از این‌رو، مقدار رسوب پلیمر به اندازه بخش دوفازی نمودار فازی [۳۰]، ضریب نفوذ ضدحلال-حلال [۳۱-۳۴]، گرمای اختلاط محلول (حلال)-ضدحلال [۳۴،۳۵]، نسبت نزدیکی محلول به بخش دوفازی [۳۶]، مشخصه برهم‌کنش اجزا [۳۷،۳۴] و گرانروی محلول [۳۸] مرتبط شد. مقدار رشد هسته‌های فرضی در زیر پوسته تازه شکل‌گرفته در محلول غوطه‌ور شده به ورود ضدحلال و گرانروی محلول (η) اطراف هسته وابسته بوده که با نسبت $\Delta\Pi_{NS}/\eta$ قابل بیان است [۳]. اختلاف $\Delta\Pi_{NS}$ فشار اسمزی میان محلول ریخته‌گری و حمام انعقاد است که بیانگر مقدار تمایل ضدحلال برای ورود به محلول است. با افزایش نسبت $\Delta\Pi_{NS}/\eta$ احتمال تشکیل منفذها افزایش می‌یابد. این نسبت مقایسه نیروی محرکه برای رشد هسته‌ها با نیروی سرکوب‌کننده رشد (عامل تثبیت‌کننده شکل‌شناسی) است که برای ارزیابی تحول ساختاری غشاها استفاده شده است [۳۹،۴۰،۳۶،۲]. اخیراً مدل پدیده‌شناسانه نسبت کشش لیف به گرانروی محلول (DDR/η) برای ارزیابی تحول ساختاری و در نتیجه عملکرد جداسازی گازی لیاف توخالی غشایی به‌کار گرفته شده است [۴۱].

پلیمرهای بر پایه استیرن از جمله پلیمرهای متداول با حجم تولید زیاد در جهان هستند. از طرف دیگر، مونومر استیرن انعطاف‌پذیری بسیار زیادی برای پلیمر شدن با روش‌های مختلف نشان داده است. اما، ماهیت آب‌گریز پلی‌استیرن (PS) موجب شده است که به‌ندرت برای ساخت فیلم‌های غشایی به روش رسوب‌دهی با غوطه‌وری به‌کار رود [۴۲،۴۳]. برای بهبود ساختار منفذی در غشاهای تهیه‌شده از پلی‌استیرن از افزودنی‌های کوپلیمر قطعه‌ای پلی‌اتیلن اکسید)-پلی‌پروپیلن اکسید)-پلی‌اتیلن اکسید (پلورونیک F127) [۴۲] و ریزبلورهای سدیم کلرید [۴۳] استفاده شد که مقدار ورود منعقدکننده (آب) به محلول را افزایش دادند و به‌عنوان عامل منفذزا نیز عمل کردند. اما، در نبود برهم‌کنش‌های ویژه میان محلول و ضدحلال ایجاد ساختار متخلخل غشایی با دشواری همراه خواهد بود. به‌عنوان مثال، با استفاده از ضدحلال متانول به‌عنوان منعقدکننده و تولوئن به‌عنوان حلال، غشای PS نسبتاً متراکم با منفذها اندک حاصل شد [۴۴]. راهکار دیگری که در دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است، بر اساس کوپلیمرهای قطعه‌ای بر پایه PS است [۴۸-۴۵]. وجود قطعه قطبی‌تر و نیز ضدحلال‌دوست در کنار قطعه پلی‌استیرنی و جدایی میکروفازی کوپلیمر قطعه‌ای به تشکیل پوسته دارای منفذهای هم‌اندازه و ایجاد ساختار غشایی منحصر به‌فرد کمک کرده است. به فرایند تولید چنین غشاهایی از کوپلیمرهای قطعه‌ای به‌اختصار SNIPS

شکل استفاده شدند. کوپلیمر قطعه‌ای پلی‌استیرن-پلی(آکرلیک اسید) (PS₇₈₅-b-PAA₁₅₅) با روش پلیمرشدن رادیکالی کنترل‌شده انتقال زنجیر جدایشی-افزایشی برگشت‌پذیر (RAFT) سنتز [۴۵] و به‌عنوان افزودنی در تهیه فیلم‌های متخلخل به‌کار گرفته شد. اعداد پایین‌نویس بیانگر درجه پلیمرشدن هر قطعه پلیمری هستند.

دستگاه‌ها

شکل‌شناسی و ساختار سطح مقطع فیلم‌های تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Prox ساخت شرکت Phenom هلند بررسی شد.

روش‌ها

تهیه محلول پلیمری و ساخت فیلم متخلخل

برای تهیه محلول ابتدا PS درون ظرف درب‌بسته‌ای در کلروفورم حل شد و سپس ضدحلال و سایر افزودنی‌ها به آن اضافه شد. در ادامه، محلول به‌مدت یک شبانه‌روز با کمک همزن مغناطیسی هم‌زده شد. محلول‌های به‌دست‌آمده پس از استراحت و حباب‌زدایی به‌مدت ۲ h، با ضخامت $240 \pm 10 \mu\text{m}$ روی شیشه ریخته‌گری شده و سپس درون حمام انعقاد غوطه‌ور شدند. فیلم‌های حاصل پس از گذشت یک روز از حمام خارج و در هوای آزاد خشک شدند. ترکیب درصد وزنی اجزای محلول‌های به‌کاررفته در ساخت فیلم‌های متخلخل در جدول ۱ آمده است.

در نام‌گذاری نمونه‌ها با نام اختصاری، درصد وزنی پلیمر، حلال و ضدحلال‌ها به‌ترتیب آمده است. نام اختصاری به‌کاررفته برای

(خودگردایش و جدایی فاز القایی با ضدحلال) (self-assembly-NIPS) گفته می‌شود.

مدل‌های پیش‌بینی تحول ساختاری غشا به‌طور عمده برای سامانه‌هایی به‌کار رفته است که دارای برهم‌کنش ویژه (هیدروژنی یا قطبی قوی) بوده‌اند. از این‌رو، در پژوهش حاضر برای اولین بار سامانه پلی‌استیرن-کلروفورم-۲-پروپانول به‌عنوان مدل مطالعاتی انتخاب شد. این سامانه بدون برهم‌کنش‌های ویژه میان اجزا بوده و PS نیز پلیمری بی‌نظم است. در نتیجه، تحلیل نتایج حاصل و ارزیابی مدل‌های پدیده‌شناسانه برای ارتباط ساختار-مشخصه‌های موادی با پیچیدگی‌های کمتری همراه خواهد بود. به‌عبارت بهتر، این سامانه می‌تواند به‌عنوان مدل ساده‌ای برای ارزیابی مدل‌های پیش‌بینی ساختار غشا به‌کار رود. از طرف دیگر، در نبود برهم‌کنش‌های ویژه، راهکار افزایش تخلخل با تغییر مشخصه‌های موادی در این سامانه دنبال شد. همچنین، با توجه به اینکه داده‌های تجربی اندکی درباره رسوب‌دهی با غوطه‌وری PS وجود دارد، نتایج حاصل می‌تواند به ساخت غشاها از کوپلیمرهای قطعه‌ای بر پایه PS با روش SNIPS نیز کمک کند.

تجربی

مواد

پلی‌استیرن (PS) نوع GPPS1160 از پتروشیمی تبریز، کلروفورم و ۲-پروپانول از شرکت قطران‌شیمی، پلی(اتیلن گلیکول) (۴۰۰ (PEG 400)) از شرکت Merck و گلیسرین از شرکت داروسازی حنان تهیه و به‌همان

جدول ۱- ترکیب‌بندی‌های محلول (درصد وزنی) به‌کاررفته در ساخت فیلم متخلخل.

Table 1. Solution compositions, in weight percent, used for the fabrication of porous film.

Solution code *	PS	Chloroform	2-Propanol	PEG 400	Glycerol	PS-b-PAA
P ₁₂ C ₈₈	12	88	-	-	-	-
P ₁₇ C ₈₃	17	83	-	-	-	-
P ₁₂ C ₈₂ Pr ₆	12	82	6	-	-	-
P ₁₂ C ₇₄ Pr ₁₄	12	74	14	-	-	-
P ₁₂ C _{85.6} PEG _{2.4}	12	85.6	-	2.4	-	-
P ₁₂ C _{85.6} G _{2.4}	12	85.6	-	-	2.4	-
P ₁₂ C _{85.6} B _{2.4}	12	85.6	-	-	-	2.4
P ₁₂ C _{79.6} Pr ₆ B _{2.4}	12	79.6	6	-	-	2.4

* P: PS, C: Chloroform, Pr: 2-Propanol, PEG: PEG 400, G: Glycerol, B: Block copolymer of PS-b-PAA.

The subscript numbers are the weight percentage of components.

از حل مشتقات اول و دوم انرژی آزاد گیبس [۴۹] استفاده شد. مشخصه برهم‌کنش اجزا نیز با مدل Flory-Huggins (FH) و نیز با استفاده از مشخصه‌های Hansen به دست آمد:

$$\chi_{FH} = \frac{v(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (1)$$

$$\chi_{Hansen} = \alpha \frac{v}{RT} [(\delta_{1d} - \delta_{2d})^2 + 0.25(\delta_{1d} - \delta_{2d})^2 + 0.25(\delta_{1d} - \delta_{2d})^2] \quad (2)$$

v حجم مولی مخلوط، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق است. δ_1 مشخصه حل‌پذیری کلی و δ_{1d} ، δ_{1p} و δ_{1h} به ترتیب مشخصه‌های حل‌پذیری پراکنشی، قطبی و هیدروژنی مواد هستند (جدول ۲). ضریب تصحیح α مقدار ثابتی بین ۰ تا ۱ است که Hansen مقدار ۱ را پیشنهاد داده است [۵۰-۵۲]. منحنی‌های فازی پیش‌بینی‌شده با مشخصه Hansen با $\alpha=1$ در مقایسه با مشخصه Flory-Huggins به نقاط تجربی نزدیک‌تر بودند. برای سامانه PS-کلروفرم-۲-پروپانول، ضریب $\alpha=0.7$ نزدیک‌ترین پیش‌بینی به نقاط کدری را داد. برای سامانه PEG 400-PS-کلروفرم-۲-پروپانول ضریب تصحیح α بین ۰/۶ تا ۰/۶۶ نزدیک‌ترین منحنی به داده‌های تجربی را داد. یکی از دلایل اصلی برای نبود انطباق کامل منحنی‌های نظری با نتایج تجربی را می‌توان نبود وابستگی غلظتی مشخصه‌های برهم‌کنش به کاررفته مرتبط دانست. منحنی‌های فازی نظری سامانه پلی‌استیرن-گلیسرین-کلروفرم-۲-پروپانول نیز با مشخصه‌های برهم‌کنش مختلف به همراه ترکیب درصد مخلول و حمام به کاررفته در شکل ۱ آمده است.

پتانسیل شیمیایی ضدحلال (۲-پروپانول، جزء ۱) و حلال (کلروفرم، جزء ۲) در سامانه‌های سه‌جزئی با معادله‌های (۳) و (۴) به دست آمد:

$$\Delta\mu_1^{Solution} = \log(\phi_1) - s\phi_2 - r\phi_3 + (1 + \chi_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3)(1 - \phi_1) - s\chi_{23}\phi_2\phi_3 \quad (3)$$

جدول ۲- پارامترهای حل‌پذیری اجزای مخلول.

Table 2. Solubility parameters of solution components.

Component	δ (MPa ^{1/2})	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_p (MPa ^{1/2})	δ_h (MPa ^{1/2})
PS	19.26	18.6	4.5	2.9
Chloroform	19	17.8	3.1	5.7
2-Propanol	23.5	15.8	6.1	16.4
PEG400	21.6	16.6	3.7	13.3
Glycerol	36.2	17.4	12.1	29.3

پلی‌استیرن، کلروفرم، ۲-پروپانول، PEG 400، گلیسرین و کوپلیمر قطعه‌ای PS-*b*-PAA به ترتیب P, C, Pr, PEG, G و B بود. به عنوان مثال، محلول دارای ۱۲:۶:۷۹/۴:۶ درصد وزنی پلی‌استیرن-کلروفرم-۲-پروپانول/کوپلیمر قطعه‌ای به شکل P₁₂C_{79.6}Pr₆B_{2.4} نام‌گذاری شد.

ساختار فیلم متخلخل

برای بررسی ساختار فیلم‌ها، ابتدا نمونه درون نیتروژن مایع شکسته شده و پس از پوشش‌دهی با لایه نازکی از طلا، سطح مقطع آن با دستگاه SEM تصویربرداری شد. درصد تخلخل و متوسط قطر منفذ فیلم‌ها با آزمون تصویری تعیین شد [۳۶]. درصد تخلخل با برنامه‌ای بر پایه نرم‌افزار Matlab و روش شمارش پیکسلی مشخص شد. از نرم‌افزار اندازه‌گیری ریزساختار نه‌امین‌پردازان آسیا نیز برای تعیین قطر منفذهای فیلم استفاده شد.

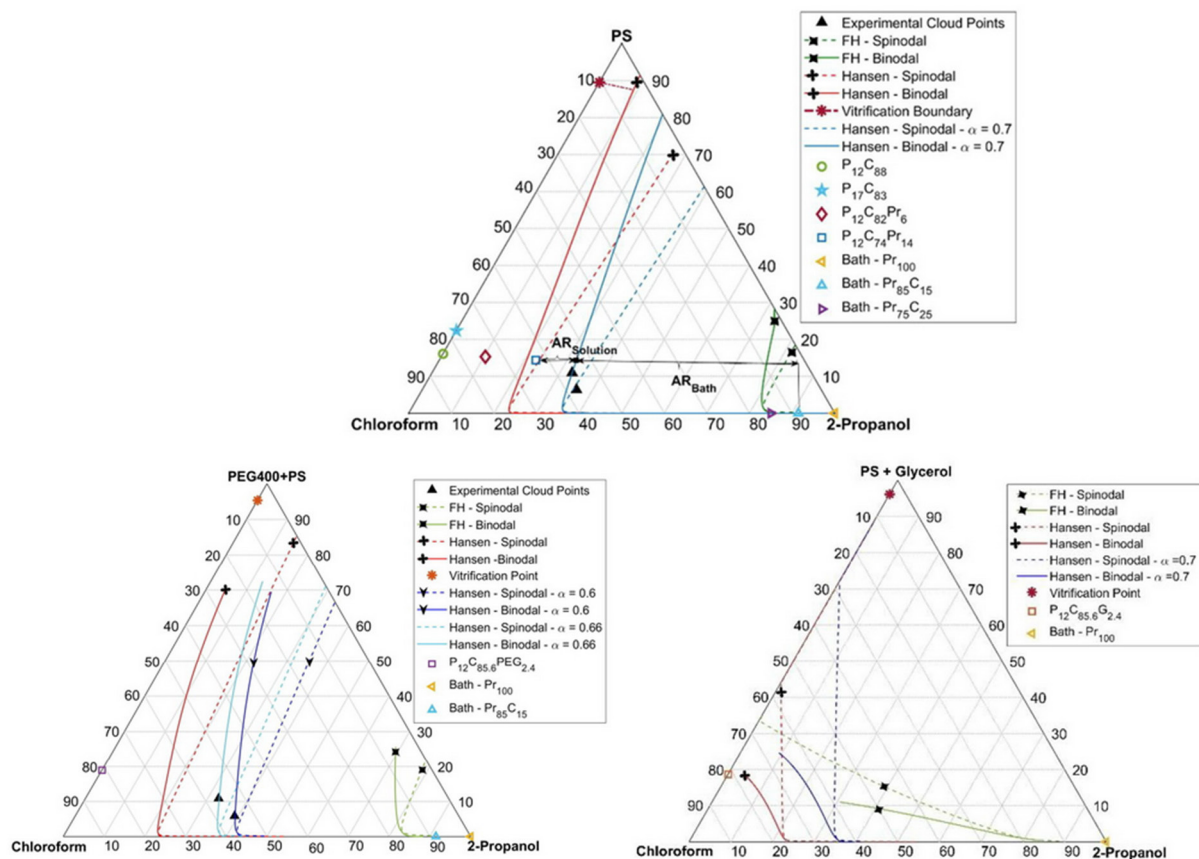
تعیین نقاط ابری شدن

برای رسم نمودار فازی سامانه‌ها ابتدا پلیمر با غلظت مشخصی در حلال و داخل یک ویال درب بسته حل شد. سپس در حالی که محلول به کمک همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شد، ضدحلال با سرنگ و قطره‌قطره با سرعت بسیار کم به محلول اولیه اضافه شد تا اینکه حالت محلول از شفاف به کدر تغییر یابد. سرعت افزودن ضدحلال به محلول به نحوی تنظیم می‌شد که محلول پس از افزودن هر قطره به صورت همگن و شفاف درآید و سپس قطره بعدی اضافه می‌شد. محلول کدرشده به مدت چند ساعت هم‌زده شد تا این اطمینان حاصل شود که جدایی فاز رخ داده است. سپس، ترکیب درصد محلول کدرشده با وزن‌سنجی تعیین و به عنوان نقطه کدری ثبت شد.

نتایج و بحث

برهم‌کنش اجزا و نمودار فازی

برهم‌کنش اجزا نقش اساسی در تعیین ساختار نهایی فیلم غشایی ایفا می‌کند. براینکه این برهم‌کنش‌ها را می‌توان در نمودار فازی جمع کرد. نمودار فازی سامانه‌های پلی‌استیرن-کلروفرم-۲-پروپانول و پلی‌استیرن-پلی(اتیلن گلیکول)-۴۰۰-کلروفرم-۲-پروپانول با روش کدری‌سنجی تعیین شد (شکل ۱). افزون بر این، ترکیب درصد محلول‌های پلیمری و حمام‌های استفاده‌شده برای ساخت فیلم‌های متخلخل در نمودارهای فازی مشخص شده‌اند. برای رسم نظری منحنی‌های فازی



شکل ۱- نمودارهای فازی تجربی و نظری سه‌تایی و شبه‌سه‌تایی سامانه‌های پلی‌استیرنی برحسب درصد حجمی اجزا به‌همراه ترکیب درصد محلول‌های ریخته‌گری و حمام انعقاد و مرز شیشه‌ای شدن. نسبت وزنی PEG-400-PS و PS-گلیسیترین ثابت و برابر ۵ است. منحنی‌های نظری با مشخصه برهم‌کنش Flory-Huggins (FH) و مشخصه Hansen با مقادیر مختلف ضریب تصحیح (α) رسم شده است.

Fig. 1. Experimental and theoretical ternary and pseudo-ternary phase diagrams of the polystyrene systems in volume percentage, including the composition of solutions, coagulation bath, and vitrification boundary. The weight ratios of PS/PEG 400 and PS/glycerol are constant and equal to 5. The theoretical curves have been plotted using the Flory-Huggins (FH) interaction parameter and the Hansen parameter with different values of the correction constant (α).

پتانسیل شیمیایی ضدحلال (۱) و حلال (۲) در حمام انعقاد با معادله‌های زیر به‌دست آمد:

$$\Delta\mu_1^{\text{Batch}} = \log(\phi_1) - s\phi_2 + (1 + \chi_{12}\phi_2)(1 - \phi_1) \quad (7)$$

$$s\Delta\mu_2^{\text{Batch}} = s\log(\phi_2) - \phi_1 + (s + \chi_{12}\phi_1)(1 - \phi_2) \quad (8)$$

بدین ترتیب اختلاف فشار اسمزی ضدحلال بین محلول و حمام انعقاد ($\Delta\Pi_{\text{NS}}$) و اختلاف فشار اسمزی حلال بین محلول و حمام انعقاد ($\Delta\Pi_{\text{S}}$) به‌شکل زیر محاسبه شد:

$$s\Delta\mu_2^{\text{Solution}} = s\log(\phi_2) - \phi_1 - r\phi_3 + (s + \chi_{12}\phi_1 + s\chi_{23}\phi_3)(1 - \phi_2) - \chi_{13}\phi_1\phi_3 \quad (4)$$

پتانسیل شیمیایی ضدحلال (۱) و حلال (۲) در سامانه چهارجزئی PEG400-PS-کلروفرم-۲-پروپانول نیز با معادله‌های زیر محاسبه شد:

$$\Delta\mu_1^{\text{Solution}} = \log(\phi_1) - s\phi_2 - r\phi_3 - t\phi_4 + (1 + \chi_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3 + \chi_{14}\phi_4)(1 - \phi_1) - s\chi_{23}\phi_2\phi_3 - s\chi_{24}\phi_2\phi_4 - s\chi_{34}\phi_3\phi_4 \quad (5)$$

$$s\Delta\mu_2^{\text{Solution}} = s\log(\phi_2) - \phi_1 - r\phi_3 - t\phi_4 + (s + \chi_{12}\phi_1 + s\chi_{23}\phi_3 + s\chi_{24}\phi_4)(1 - \phi_2) - \chi_{13}\phi_1\phi_3 - \chi_{14}\phi_1\phi_4 - r\chi_{34}\phi_3\phi_4 \quad (6)$$

به تشکیل فیلم متراکم‌تر با منفذهای کمتر کمک کند. افزون بر این‌ها، کیفیت حلال و حمام انعقاد را به ترتیب می‌توان با نسبت نزدیکی محلول (AR_{Solution}) و حمام (AR_{Bath}) به منحنی دوگره‌ای تخمین زد [۳۶] (شکل ۱ و جدول ۳).

$$AR_{\text{Solution}} = \frac{(\phi_{\text{NS}}/\phi_{\text{S}})_{\text{Solution}}}{(\phi_{\text{NS}}/\phi_{\text{S}})_{\text{Binodal}}} \quad (11)$$

$$AR_{\text{Bath}} = \frac{(\phi_{\text{S}}/\phi_{\text{NS}})_{\text{Solution}}}{(\phi_{\text{S}}/\phi_{\text{NS}})_{\text{Binodal}}} \quad (12)$$

ϕ_{S} و ϕ_{NS} به ترتیب کسر حجمی ضدحلال و حلال در محلول، نقطه دوگره‌ای متناظر و حمام انعقاد هستند. نقطه دوگره‌ای متناظر، ترکیب درصد متناظر با محلول با غلظت پلیمر یکسان روی منحنی دوگره‌ای است. با افزایش AR از ۰ به ۱ کیفیت حلال و منعقدکننده کاسته می‌شود. از طرف دیگر، AR_{Solution} و AR_{Bath} به ترتیب با عکس $\Delta\Pi_{\text{NS}}$ و $\Delta\Pi_{\text{S}}$ متناسب هستند. در ادامه، از پارامترهای ترمودینامیکی معرفی شده برای تبیین اثر مشخصه‌های موادی مختلف بر ساختار فیلم‌های متخلخل تهیه‌شده استفاده شد.

جدول ۳- خواص ترمودینامیکی محلول‌ها و حمام‌های انعقاد و مشخصه‌های فیلم‌های متخلخل.

Table 3. Thermodynamic properties of solutions and coagulation baths and characteristics of porous films.

Solution *	Bath *	D [#] (μm)	Porosity (%)	$\Delta\Pi_{\text{NS}}$ (bar)	$\Delta\Pi_{\text{S}}$ (bar)	AR_{Solution}	AR_{Bath}
P ₁₂ C ₈₈	Pr ₁₀₀	2.8 ± 0.5	35	1936	1935	0	0
P ₁₂ C ₈₈	Pr ₈₅ C ₁₅	3.2 ± 0.7	38	1910	576	0	0.055
P ₁₂ C ₈₈	Pr ₇₅ C ₂₅	1.8 ± 0.8	27	1891	426	0	0.104
P ₁₇ C ₈₃	Pr ₁₀₀	-	-	1906	1931	0	0
P ₁₇ C ₈₃	Pr ₇₅ C ₂₅	1.4 ± 0.4	4	1861	422	0	0.112
P ₁₂ C ₈₂ Pr ₆	Pr ₁₀₀	0.6 ± 0.4	31	465	1894	0.234	0
P ₁₂ C ₇₄ Pr ₁₄	Pr ₁₀₀	2.8 ± 1.1 ♀	72	267	1845	0.605	0
P ₁₂ C ₇₄ Pr ₁₄	Pr ₇₅ C ₂₅	3.8 ± 1.6 †	75	221	336	0.605	0.104
P ₁₂ C _{85.6} PEG _{2.4}	Pr ₁₀₀	3.6 ± 0.8	54	1963	1955	0	0
P ₁₂ C _{85.6} PEG _{2.4}	Pr ₈₅ C ₁₅	2.9 ± 0.8	62	1937	592	0	0.061
P ₁₂ C _{85.6} G _{2.4}	Pr ₁₀₀	16.0 ± 23.5 ♥	66	1962	1921	0	0
P ₁₂ C _{85.6} B _{2.4}	Pr ₁₀₀	0.4 ± 0.3 ♣	12	-	-	-	-
P ₁₂ C _{79.6} Pr ₆ B _{2.4}	Pr ₁₀₀	0.9 ± 0.8 ♣	33	-	-	-	-

* P: PS, C: Chloroform, Pr: 2-Propanol, PEG: PEG 400, G: Glycerol, B: Block copolymer of PS-b-PAA. The subscript numbers are the weight percentage of components.

The average pore diameter of membrane.

♀ The pores in the membrane cross-section can be divided into two parts, the near of membrane skin layer (bath/solution interface) with a diameter of 1.2 ± 0.5 μm and the underneath of top layer with a diameter of 3.2 ± 0.7 μm.

† The pores in the membrane cross-section can be divided into two parts, the near of membrane skin layer (bath/solution interface) with a diameter of 1.4 ± 0.6 μm and the underneath of top layer with a diameter of 4.6 ± 0.9 μm.

♥ It contains macrovoids with a diameter of 49.1 ± 13.4 μm and microvoids with a diameter of 2.1 ± 0.5 μm.

♣ It contains sponge-like pores that comprise large and small voids with a diameter of 1.2 ± 0.4 μm and 0.3 ± 0.1 μm, respectively.

♠ It contains large and small pores with a diameter of 2.1 ± 0.9 μm and 0.5 ± 0.2 μm, respectively.

محلول گزارش شده است که این رخداد به افزایش گرانیوی محلول نسبت داده شده بود [۲،۴،۳۵].

اثر غلظت ضدحلال در محلول

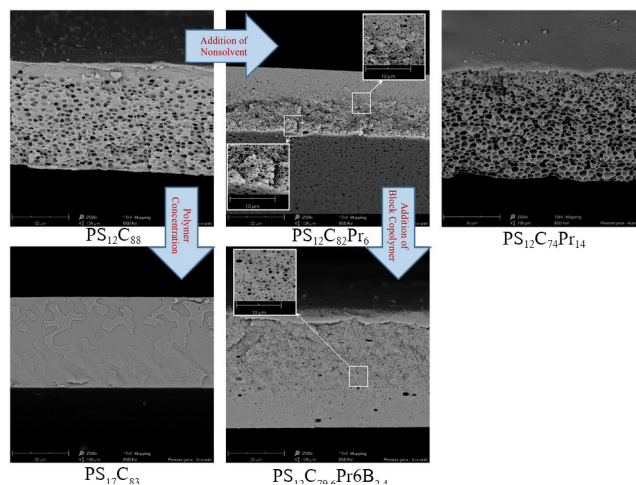
اثر افزودن ضدحلال ۲-پروپانول به محلول ریخته‌گری بر ساختار فیلم‌های متخلخل تشکیل‌شده به‌روش رسوب‌دهی با غوطه‌وری در حمام ۲-پروپانول در شکل ۲ آمده است. با آزمون تصویری قطر متوسط منفذها و تخلخل فیلم به ترتیب $2/8 \mu\text{m}$ و ۳۵٪ به دست آمد (جدول ۲). با افزایش غلظت پلیمر به ۱۷٪ وزنی ($\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$) فیلمی چگال و بدون منفذ تشکیل شد (شکل ۲). افزایش غلظت محلول از $\text{PS}_{12}\text{C}_{88}$ به $\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$ موجب کاهش $\Delta\Pi_{\text{NS}}$ و $\Delta\Pi_{\text{S}}$ به ترتیب به مقدار ۳۰ و ۴ بار شده است (جدول ۳). به عبارت بهتر، افزایش غلظت پلیمر تمایل ورود ضدحلال به محلول را در مقایسه با خروج حلال از آن بیشتر کاهش داده است. غلظت بیشتر $\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$ موجب افزایش گرانیوی محلول نیز می‌شود. وابستگی گرانیوی محلول نیمه‌غلظ به غلظت پلیمر با توان $3/12$ [۵۳] تا $4/8$ [۵۴] گزارش شده است. از این‌رو، گرانیوی محلول $\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$ در حدود ۳ تا ۵ برابر گرانیوی $\text{PS}_{12}\text{C}_{88}$ خواهد بود. بنابراین، کاهش $\Delta\Pi_{\text{NS}}$ و افزایش گرانیوی موجب کاهش قابلیت رشد هسته‌های احتمالی به دلیل کاهش نسبت $\Delta\Pi_{\text{NS}}/\eta$ در محلول $\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$ و ایجاد ساختار بدون منفذ و چگال در فیلم نهایی شده است (شکل ۲). در کارهای پژوهشی دیگر نیز کاهش تخلخل غشا با افزایش غلظت ریخته‌گری نیز گزارش شده است.

با افزایش مقدار ضدحلال در محلول اولیه، $\Delta\Pi_{\text{NS}}$ کاهش و $\text{AR}_{\text{Solution}}$ افزایش یافته است (جدول ۳) که به ترتیب نشان‌دهنده کاهش تمایل ضدحلال برای ورود به محلول و کاهش کیفیت مخلوط حلالی برای پلیمر است. انتظار اولیه این بود که با کاهش $\Delta\Pi_{\text{NS}}$ تخلخل فیلم‌ها کاهش یابد و ابعاد منفذها کوچک‌تر شود. اگرچه این موضوع از $\text{PS}_{12}\text{C}_{88}$ به $\text{PS}_{12}\text{C}_{82}\text{Pr}_6$ صادق بوده اما در $\text{PS}_{12}\text{C}_{74}\text{Pr}_{14}$ با ایراد همراه است. چرایی این تناقض را این‌گونه می‌توان توجیه کرد که افزودن ضدحلال ۲-پروپانول به محلول موجب نزدیک‌تر شدن ترکیب درصد محلول به بخش دوفازی نمودار فازی (افزایش $\text{AR}_{\text{Solution}}$) و در نتیجه کاهش کیفیت حلال برای پلیمر شده است. بنابراین با غوطه‌وری محلول ریخته‌گری‌شده در حمام ۲-پروپانول، پلیمر با سرعت بیشتری در فصل مشترک محلول-منعقدکننده رسوب کرده و پوسته را تشکیل داده است. با توجه به وجود ضدحلال در محلول اولیه و نزدیکی ترکیب درصد محلول به بخش دوفازی (شکل ۱) امکان تشکیل و رشد هسته‌های اولیه (نوسان‌های غلظتی) در لایه‌های زیری پوسته فراهم شده است. این موضوع را می‌توان به‌عنوان عامل کاهش ضخامت پوسته در فیلم متخلخل $\text{PS}_{12}\text{C}_{74}\text{Pr}_{14}$ معرفی کرد. به عبارت

اثر غلظت پلیمر محلول

ساختار سطح مقطع فیلم تهیه‌شده از محلول دارای ۱۲٪ وزنی پلی‌استیرین (محلول $\text{PS}_{12}\text{C}_{88}$) به‌روش رسوب‌دهی با غوطه‌وری در حمام ۲-پروپانول در شکل ۲ آمده است. با آزمون تصویری قطر متوسط منفذها و تخلخل فیلم به ترتیب $2/8 \mu\text{m}$ و ۳۵٪ به دست آمد (جدول ۲). با افزایش غلظت پلیمر به ۱۷٪ وزنی ($\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$) فیلمی چگال و بدون منفذ تشکیل شد (شکل ۲).

افزایش غلظت محلول از $\text{PS}_{12}\text{C}_{88}$ به $\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$ موجب کاهش $\Delta\Pi_{\text{NS}}$ و $\Delta\Pi_{\text{S}}$ به ترتیب به مقدار ۳۰ و ۴ بار شده است (جدول ۳). به عبارت بهتر، افزایش غلظت پلیمر تمایل ورود ضدحلال به محلول را در مقایسه با خروج حلال از آن بیشتر کاهش داده است. غلظت بیشتر $\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$ موجب افزایش گرانیوی محلول نیز می‌شود. وابستگی گرانیوی محلول نیمه‌غلظ به غلظت پلیمر با توان $3/12$ [۵۳] تا $4/8$ [۵۴] گزارش شده است. از این‌رو، گرانیوی محلول $\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$ در حدود ۳ تا ۵ برابر گرانیوی $\text{PS}_{12}\text{C}_{88}$ خواهد بود. بنابراین، کاهش $\Delta\Pi_{\text{NS}}$ و افزایش گرانیوی موجب کاهش قابلیت رشد هسته‌های احتمالی به دلیل کاهش نسبت $\Delta\Pi_{\text{NS}}/\eta$ در محلول $\text{PS}_{17}\text{C}_{83}$ و ایجاد ساختار بدون منفذ و چگال در فیلم نهایی شده است (شکل ۲). در کارهای پژوهشی دیگر نیز کاهش تخلخل غشا با افزایش غلظت



شکل ۲- اثر غلظت پلیمر و افزودن ضدحلال (۲-پروپانول، Pr) و کوپلیمر قطعه‌ای $\text{PS}-b\text{-PAA}$ (B) بر ساختار سطح مقطع فیلم‌های متخلخل تهیه‌شده به‌روش رسوب‌دهی با غوطه‌وری در حمام ۲-پروپانول.

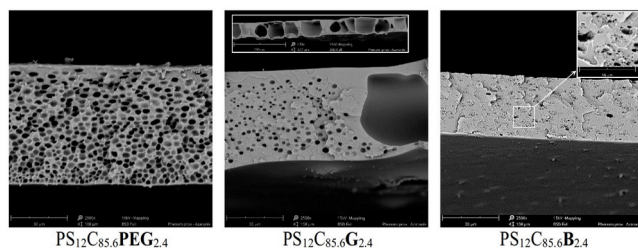
Fig. 2. Effects of polymer concentration and addition of non-solvent (2-propanol, Pr) and PS-*b*-PAA block copolymer (B) on cross-sectional structure of porous films prepared by immersion precipitation in a 2-propanol bath.

PEG 400 تمایل ورود ضدحلال به محلول را در مقایسه با خروج حلال از آن تا حدودی بیشتر افزایش داده است. از طرف دیگر، PEG 400 با PS ناسازگار است و وجود آن در محلول می‌تواند به افزایش نوسان‌های غلظتی محلول و در نتیجه شتاب‌دهی فرایند هسته‌گذاری کمک کند. PEG 400 گرانیوی بیشتری (در حدود ۵۰ برابر) نسبت به ۲-پروپانول دارد که در نتیجه خروج (نفوذ) آهسته‌تری از محلول غوطه‌ور شده در حمام خواهد داشت [۳۴]. بنابراین، PEG 400 با شتاب‌دهی هسته‌گذاری و افزایش ورود ضدحلال فرصت بیشتری برای رشد مندها فراهم کرده است.

افزودن ۲/۴٪ وزنی گلیسرین به محلول $PS_{12}C_{88}$ نیز به افزایش شایان توجه تخلخل فیلم از ۳۵٪ به ۶۶٪ و تشکیل مندهای بسیار بزرگ با قطر متوسط $49 \mu m$ کمک کرد (نمونه $PS_{12}C_{85.6}G_{2.4}$ در شکل ۳ و جدول ۳). افزودن گلیسرین به محلول $PS_{12}C_{88}$ موجب افزایش ۲۶ واحدی $\Delta\Pi_{NS}$ و کاهش ۱۴ واحدی $\Delta\Pi_S$ شده است (جدول ۳). به عبارت بهتر، وجود گلیسرین تمایل ورود ضدحلال به محلول را تا حدودی افزایش داده است، در حالی که از تمایل خروج حلال از محلول کاسته است. از سوی دیگر، گلیسرین در مقایسه با PEG 400 و ۲-پروپانول گرانیوی بسیار بیشتری دارد (حدود ۴۶۰ برابر ۲-پروپانول) و تمایل بسیار کم با PS دارد. بنابراین، گلیسرین با شتاب‌دهی هسته‌گذاری و افزایش ورود ضدحلال به ایجاد فازهای رقیق از پلیمر بزرگ‌تر و در نتیجه تشکیل مندهای بسیار بزرگ در مقطع فیلم کمک کرده است.

اثر حمام انعقاد

با افزودن کلروفورم به ۲-پروپانول، قدرت رسوب‌دهی حمام انعقاد کم



شکل ۳- اثر افزودن کوپلیمر قطعه‌ای PS-b-PAA (B)، گلیسرین (G) و PEG 400 (PEG) بر ساختار سطح مقطع فیلم‌های متخلخل تهیه‌شده از رسوب‌دهی با غوطه‌وری در حمام ۲-پروپانول.

Fig. 3. Effects of adding PS-b-PAA block copolymer (B), glycerol (G), and PEG 400 (PEG) on cross-sectional structure of porous films prepared by immersion precipitation in a 2-propanol bath.

بتر، وجود ضدحلال در محلول، مسئول اصلی ایجاد و رشد مندها بوده است و در نتیجه کاهش مقدار ورود ضدحلال از حمام (کاهش نقش کمتری در ایجاد ساختار نمونه $PS_{12}C_{74}Pr_{14}$ ایفا کرده است. این نکته نیز باید در نظر گرفته شود، مدل $\Delta\Pi_{NS}/\eta$ برای مرحله رشد هسته‌های احتمالی به وجود آمده توسعه یافته است [۳] که به نظر می‌رسد، برای بهبود پیش‌بینی آن در نظر گرفتن مرحله هسته‌گذاری اجتناب‌ناپذیر باشد.

اثر وجود افزودنی در محلول

افزودن ۲/۴٪ وزنی کوپلیمر قطعه‌ای دومحیط‌دوست PS-b-PAA (معادل ۲۰٪ وزنی نسبت به PS) به محلول $PS_{12}C_{88}$ موجب تغییر شایان توجه ساختار سطح مقطع فیلم متخلخل شد (نمونه $PS_{12}C_{85.6}B_{2.4}$ در شکل ۳). در سطح مقطع فیلم مندهای اسفنجی دارای مندهای بزرگ و کوچک قابل مشاهده است که در کل سطح مقطع از پوسته تا بخش زیری فیلم پراکنده شده‌اند. برخلاف نمونه $PS_{12}C_{88}$ ، در $PS_{12}C_{85.6}B_{2.4}$ پوسته ضخیم و مشخصی قابل تشخیص نیست و محل تشکیل مندها را شاید بتوان به بخش‌های دارای کوپلیمر و به‌ویژه قطعه PAA نسبت داد. تخلخل و اندازه مندهای $PS_{12}C_{85.6}B_{2.4}$ در مقایسه با $PS_{12}C_{88}$ کاهش یافته است. کاهش تخلخل و اندازه مندها با افزودن کوپلیمر قطعه‌ای را شاید بتوان به افزایش گرانیوی محلول به دلیل افزایش غلظت کلی پلیمرها نسبت داد که موجب سرکوب رشد هسته‌ها شده است. از طرف دیگر، افزودن ۲/۴٪ وزنی کوپلیمر قطعه‌ای به محلول $PS_{12}C_{82}Pr_6$ موجب افزایش اندازه و توزیع اندازه مندها و افزایش اندک تخلخل فیلم شد (نمونه $PS_{12}C_{79.6}Pr_6B_{2.4}$ در شکل ۲). فیلم $PS_{12}C_{79.6}Pr_6B_{2.4}$ نیز دارای برخی مندهای نسبتاً بزرگ‌تر و البته پراکنده است که شاید بتوان آن‌ها را به وجود کوپلیمر قطعه‌ای نسبت داد. قطعه PAA تمایلی نسبت به بخش‌های PS ندارد و در حلال کلروفورم حل‌پذیر نیست. اما، با ۲-پروپانول سازگار است. بنابراین انتظار می‌رود، افزودن کوپلیمر قطعه‌ای دومحیط‌دوست PS-b-PAA تشکیل هسته‌های اولیه در محلول ریخته‌گری را آسان کرده و در نتیجه زمان بیشتری برای رشد این هسته‌ها فراهم شده است که به مندهای بزرگ پراکنده در سطح مقطع فیلم انجامیده است.

افزودن تنها ۲/۴٪ وزنی PEG 400 به محلول $PS_{12}C_{88}$ موجب افزایش شایان توجه تخلخل فیلم از ۳۵٪ به ۵۴٪ و افزایش ابعاد مندها شد (نمونه $PS_{12}C_{85.6}PEG_{2.4}$ در شکل ۳ و جدول ۳). افزودن PEG 400 به محلول $PS_{12}C_{88}$ موجب افزایش $\Delta\Pi_{NS}$ و $\Delta\Pi_S$ به ترتیب به مقدار ۲۷ و ۲۰ bar شده است (جدول ۳). به عبارت بهتر، وجود

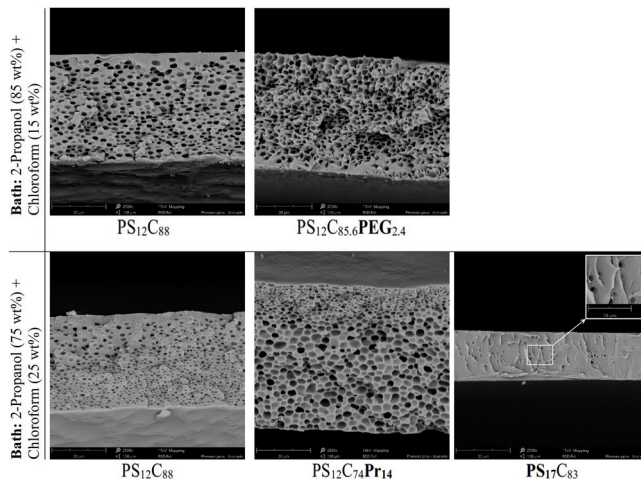
حلال در حمام انعقاد از تمایل ورود ضدحلال به محلول نیز اندکی کاسته است (کاهش $\Delta\Pi_{NS}$) که این موضوع می‌تواند به کاهش اندازه منفذها منجر شود. اثر دوگانه افزودن حلال به حمام انعقاد بر ساختار غشا پیش‌تر نیز تشریح شده بود [۵۷]. کاهش $\Delta\Pi_S$ در مقایسه با $\Delta\Pi_{NS}$ چشمگیرتر بوده است. نکته شایان توجه این است که در تمام نمونه‌ها، کاهش توان حمام انعقاد موجب افزایش تعداد منفذها در واحد سطح مقطع شده و در اکثر آن‌ها باعث افزایش تخلخل فیلم نیز شده است. اما، کاهش اندازه و تعداد درشت‌منفذهای غشا و در نهایت ایجاد ساختار اسفنجی با افزودن مقادیر شایان توجه از حلال به حمام انعقاد توسط پژوهشگران گزارش شده است [۱۳، ۵۸].

نتیجه‌گیری

فیلم‌های متخلخل پلی‌استیرنی با حلال کلروفرم و افزودنی‌های مختلف به روش رسوب‌دهی با غوطه‌وری در حمام انعقاد دارای نسبت‌های مختلف ۲-پروپانول-کلروفرم تهیه شدند. اثر مشخصه‌های موادی بر ساختار فیلم‌های متخلخل با تمایل ورود ضدحلال به محلول (اختلاف فشار اسمزی ضدحلال، $\Delta\Pi_{NS}$) و تمایل خروج حلال از محلول (اختلاف فشار اسمزی حلال، $\Delta\Pi_S$) بحث شد. افزایش تخلخل و اندازه منفذهای فیلم با تغییر مشخصه‌های موادی (کاهش غلظت پلیمر محلول، وجود افزودنی، و افزودن حلال به حمام انعقاد) به‌طور عمده با افزایش $\Delta\Pi_{NS}$ و کاهش $\Delta\Pi_S$ همراه بود. افزون بر این، به کمک افزودنی با گرانشی بیشتر (گلیسرین < PEG 400-پروپانول) فیلم با تخلخل بیشتر و منفذهای بزرگ‌تر به‌وجود آمد که به خروج آهسته‌تر افزودنی از محلول و افزایش تمایل ضدحلال برای ورود به محلول نسبت داده شد. وجود حلال در حمام انعقاد با کاهش قدرت رسوب‌دهی منعقدکننده (افزایش نسبت نزدیکی حمام AR_{Bath}) به افزایش تخلخل فیلم کمک کرد.

مراجع

- Nunes S.P., Culfaz-Emecen P.Z., Ramon G.Z., Visser T., Koops G.H., Jin W., and Ulbricht M., Thinking the Future of Membranes: Perspectives for Advanced and New Membrane Materials and Manufacturing Processes, *J. Membr. Sci.*, **598**, 117761, 2020.
- Ghasemi S.M. and Mohammadi N., The Prediction of



شکل ۴- اثر افزودن حلال کلروفرم به حمام انعقاد ۲-پروپانول بر ساختار سطح مقطع فیلم‌های متخلخل تهیه‌شده از محلول‌های مختلف. Fig. 4. Effects of adding chloroform solvent to 2-propanol bath on cross-sectional structure of porous films prepared from different solutions.

شد. اثر حمام دارای ۱۵٪ و ۲۵٪ وزنی کلروفرم بر ساختار فیلم‌های تهیه‌شده در شکل ۴ آمده است. تخلخل و اندازه منفذهای نمونه $PS_{12}C_{88}$ با افزودن ۱۵٪ وزنی کلروفرم به حمام انعقاد افزایش و با افزودن ۲۵٪ وزنی کلروفرم کاهش یافت (جدول ۳). در نمونه‌های $PS_{12}C_{85.6}PEG_{2.4}$ ، $PS_{12}C_{74}Pr_{14}$ و $PS_{17}C_{83}$ نیز استفاده از حمام دارای حلال کلروفرم باعث افزایش تخلخل فیلم‌ها شد. اما، متوسط قطر منفذها در نمونه اول کاهش و در سایر نمونه‌ها افزایش یافت. افزودن کلروفرم به حمام انعقاد موجب کاهش تمایل خروج حلال از محلول (کاهش $\Delta\Pi_S$) و کاهش توان انعقاد حمام (افزایش AR_{Bath}) می‌شود (جدول ۳). به‌طور کلی انتظار می‌رود، به‌دلیل خروج آهسته‌تر حلال از محلول غوطه‌ور شده فرصت بیشتری برای رشد منفذها فراهم شود و در نتیجه اندازه منفذها و تخلخل افزایش یابد. از طرف دیگر، وجود

Polymeric Membrane Characteristics Prepared via Nonsolvent Induced Phase Separation by the Apparent Coagulation Time, *Polymer*, **54**, 4675-4685, 2013.

- Bazarjani M.S., Mohammadi N., and Ghasemi S.M., Ranking the Key Parameters of Immersion Precipitation Process and Modeling the Resultant Membrane Structural Evolution, *J.*

- Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1529-1538, 2009.
4. Zadhoush A., Hosseini S.S., and Mousavi S.M., The Importance and Influence of Rheological Properties of Polymer Solutions in Phase Inversion Process and Morphology of Polymeric Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 351-371, 2015.
 5. Tan X. and Rodrigue D., A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly(vinylidene fluoride), *Polymers*, **11**, 1160, 2019.
 6. Molla-Abbasi P., Fabrication of Conductive Polymer Composite Gas Sensors by Immersion Precipitation Method, *Indian J. Sci. Technol.*, **8**, 1-6, 2015.
 7. Alavi S.A., Kargari A., Karimi M., Sanaeepur H., and Lariji S., Effects of Preparation Conditions on Morphology of Polyacrylonitrile Micro/Ultrafiltration Membrane and Its Application in Protein and Fat Separation from Milk, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 63-78, 2014.
 8. Daria M., Fashandi H., Zarrebini M., and Mohamadi Z., Contribution of Polysulfone Membrane Preparation Parameters on Performance of Cellulose Nanomaterials, *Mater. Res. Express*, **6**, 015306, 2018.
 9. Mohammadi Esfarjani P., Fashandi H., Karevan M., and Moheb A., Tuning Poly(vinyl chloride) Membrane Morphology to Suit Vacuum Membrane Distillation: Focusing on Membrane Preparation Process Based on Phase Separation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.*, **630**, 127610, 2021.
 10. Mousavi G., Bakeri Jafarkolaei G., and Mirimani S.M., Modification and Performance Enhancement of PVC Ultrafiltration Membrane by Grafting of Sulfonated Polystyrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 243-254, 2020.
 11. Seyed Hakim R., Maghsoud Z., and Halabian R., Fabrication and Evaluation of Polycaprolactone/Olive Oil Scaffolds by Phase Inversion for Tissue Engineering, *Eur. Polym. J.*, **150**, 110394, 2021.
 12. Ghodsi A., Fashandi H., Zarrebini M., and Mirzaei M., Controlling the Morphology of PVDF Hollow Fiber Membranes by Promotion of Liquid-Liquid Phase Separation, *Adv. Eng. Mater.*, **20**, 1701169, 2018.
 13. Attari N., Yegani R., and Jafarzadeh Y., The Effects of Bore Fluid Composition and Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of Polysulfone Hollow Fiber Membranes in Collagen Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 561-572, 2017.
 14. Cheraghali R. and Maghsoud Z., Enhanced Modification Technique for Polyacrylonitrile UF Membranes by Direct Hydrolysis in the Immersion Bath, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 48583, 2020.
 15. Cohen C., Tanny G.B., and Prager S., Diffusion-Controlled Formation of Porous Structures in Ternary Polymer Systems, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **17**, 477-489, 1979.
 16. Reuvers A.J., van den Berg J.W.A., and Smolders C.A., Formation of Membranes by Means of Immersion Precipitation: Part I. A Model to Describe Mass Transfer during Immersion Precipitation, *J. Membr. Sci.*, **34**, 45-65, 1987.
 17. Tsay C.S. and Mchugh A.J., Mass Transfer Modeling of Asymmetric Membrane Formation by Phase Inversion, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **28**, 1327-1365, 1990.
 18. Cheng L.-P., Soh Y.S., Dwan A.-H., and Gryte C.C., An Improved Model for Mass Transfer during the Formation of Polymeric Membranes by the Immersion-Precipitation Process, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **32**, 1413-1425, 1994.
 19. Fernandes G.R., Pinto J.C., and Nobrega R., Modeling and Simulation of the Phase-Inversion Process during Membrane Preparation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3036-3051, 2001.
 20. Khansary M.A., Marjani A., and Shirazian S., On the Search of Rigorous Thermo-Kinetic Model for Wet Phase Inversion Technique, *J. Membr. Sci.*, **538**, 18-33, 2017.
 21. Ahmad T., Guria C., and Mandal A., Kinetic Modeling and Simulation of Non-Solvent Induced Phase Separation: Immersion Precipitation of PVC-Based Casting Solution in a Finite Salt Coagulation Bath, *Polymer*, **199**, 122527, 2020.
 22. Termonia Y., Monte Carlo Diffusion Model of Polymer Coagulation, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 3678-3681, 1994.
 23. He X., Chen C., Jiang Z., and Su Y., Computer Simulation of Formation of Polymeric Ultrafiltration Membrane via Immersion Precipitation, *J. Membr. Sci.*, **371**, 108-116, 2011.
 24. Akthakul A., Scott C.E., Mayes A.M., and Wagner A.J., Lattice Boltzmann Simulation of Asymmetric Membrane Formation by Immersion Precipitation, *J. Membr. Sci.*, **249**, 213-226, 2005.
 25. Zhou B. and Powell A.C., Phase Field Simulations of Early Stage Structure Formation during Immersion Precipitation of Polymeric Membranes in 2d and 3d, *J. Membr. Sci.*, **268**, 150-164, 2006.

26. Abolhasani M.M., Naebe M., Shirvanimoghaddam K., Fashandi H., Khayyam H., Joordens M., Pipertzis A., Anwar S., Berger R., Floudas G., Michels J., and Asadi K., Thermodynamic Approach to Tailor Porosity in Piezoelectric Polymer Fibers for Application in Nanogenerators, *Nano Energy*, **62**, 594-600, 2019.
27. Padilha Júnior E.J., Staudt P.B., Tessaro I.C., and Medeiros Cardozo N.S., A New Approach to Phase-Field Model for the Phase Separation Dynamics in Polymer Membrane Formation by Immersion Precipitation Method, *Polymer*, **186**, 122054, 2020.
28. Wang X.-L., Qian H.-J., Chen L.-J., Lu Z.-Y., and Li Z.-S., Dissipative Particle Dynamics Simulation on the Polymer Membrane Formation by Immersion Precipitation, *J. Membr. Sci.*, **311**, 251-258, 2008.
29. Strathmann H., Kock K., Amar P., and Baker R.W., The Formation Mechanism of Asymmetric Membranes, *Desalination*, **16**, 179-203, 1975.
30. Ruaan R.-C., Chang T., and Wang D.-M., Selection Criteria for Solvent and Coagulation Medium in View of Macrovoid Formation in the Wet Phase Inversion Process, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1495-1502, 1999.
31. Yong S.K., Hyo J.K., and Un Y.K., Asymmetric Membrane Formation Via Immersion Precipitation Method. I. Kinetic Effect, *J. Membr. Sci.*, **60**, 219-232, 1991.
32. Zheng Q.-Z., Wang P., Yang Y.-N., and Cui D.-J., The Relationship between Porosity and Kinetics Parameter of Membrane Formation in PSf Ultrafiltration Membrane, *J. Membr. Sci.*, **286**, 7-11, 2006.
33. Wang Z. and Ma J., The Role of Nonsolvent in-Diffusion Velocity in Determining Polymeric Membrane Morphology, *Desalination*, **286**, 69-79, 2012.
34. Mazinani S., Darvishmanesh S., Ehsanzadeh A., and van der Bruggen B., Phase Separation Analysis of Extem/Solvent/Non-Solvent Systems and Relation with Membrane Morphology, *J. Membr. Sci.*, **526**, 301-314, 2017.
35. Frommer M.A. and Messalem R.M., Mechanism of Membrane Formation. VI. Convective Flows and Large Void Formation during Membrane Precipitation, *Product R&D*, **12**, 328-333, 1973.
36. Ghasemi S.M. and Mohammadi N., The Trend of Membrane Structure Evolution under Shear and/or Elongation Flow Fields of Immersion Precipitated Spun Tapes, *J. Membr. Sci.*, **460**, 185-198, 2014.
37. Ghasemi S.M. and Alavifar S.S., The Role of Physicochemical Properties in the Nanoprecipitation of Cellulose Acetate, *Carbohydr. Polym.*, **230**, 115628, 2020.
38. Li J.-F., Xu Z.-L., and Yang H., Microporous Polyethersulfone Membranes Prepared under the Combined Precipitation Conditions with Non-Solvent Additives, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 251-257, 2008.
39. Arbab S., Noorpanah P., Mohammadi N., and Soleimani M., Designing Index of Void Structure and Tensile Properties in Wet-Spun Polyacrylonitrile (PAN) Fiber. I. Effect of Dope Polymer or Nonsolvent Concentration, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3461-3469, 2008.
40. Check-Ab T.J., Maghsoud Z., and Mousavi S.M., The Prediction of Cellulose Acetate Membrane Characteristics by Recent Phenomenological Models, *Desalination and Water Treatment*, **103**, 28-39, 2018.
41. Yousefimehr N. and Mohammadi N., Can Key Material and Process Based Parameters Address the Permeance/Selectivity Trade-Offs in Polymer Membranes?, *J. Polym. Res.*, **28**, 227, 2021.
42. Mulijani S. and Mulanawati A., Enhanced Performance of Asymmetric Polystyrene Membrane by Incorporation of Pluronic F127 and Its Application for Pervaporation Separation, *Procedia Chem.*, **4**, 360-366, 2012.
43. Luetchford K.A., Wung N., Argyle I.S., Storm M.P., Weston S.D., Tosh D., and Ellis M.J., Next Generation in Vitro Liver Model Design: Combining a Permeable Polystyrene Membrane with a Transdifferentiated Cell Line, *J. Membr. Sci.*, **565**, 425-438, 2018.
44. Matsuyama H., Yano H., Maki T., Teramoto M., Mishima K., and Matsuyama K., Formation of Porous Flat Membrane by Phase Separation with Supercritical CO₂, *J. Membr. Sci.*, **194**, 157-163, 2001.
45. Foroutani K., Ghasemi S.M., and Pourabbas B., Molecular Tailoring of Polystyrene-Block-Poly(acrylic acid) Block Copolymer toward Additive-Free Asymmetric Isoporous Membranes via Snips, *J. Membr. Sci.*, **623**, 119099, 2021.
46. Radjabian M. and Abetz V., Advanced Porous Polymer Membranes from Self-Assembling Block Copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, **102**, 101219, 2020.
47. Foroutani K., Ghasemi S.M. and Pourabbas B., Ordered Isoporous Membranes from Ionic Diblock Copolymers via

- Snips: Optimizing Effective Factors with a Structural Survey, *Prog. Org. Coat.*, **161**, 106554, 2021.
48. Rahman M.M., Selective Swelling and Functionalization of Integral Asymmetric Isoporous Block Copolymer Membranes, *Macromol. Rapid Commun.*, **42**, 2100235, 2021.
49. Van Vught F.A., *Membrane Formation by Phase Inversion in Multicomponent Polymer System*, PhD Thesis, University of Twente, 1998.
50. Lindvig T., Michelsen M.L., and Kontogeorgis G.M., A Flory–Huggins Model Based on the Hansen Solubility Parameters, *Fluid Phase Equilib.*, **203**, 247-260, 2002.
51. Wei Y.-M., Xu Z.-L., Yang X.-T., and Liu H.-L., Mathematical Calculation of Binodal Curves of a Polymer/Solvent/Nonsolvent System in the Phase Inversion Process, *Desalination*, **192**, 91-104, 2006.
52. Hansen C.M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC, 2007.
53. Heo Y. and Larson R.G., The Scaling of Zero-Shear Viscosities of Semidilute Polymer Solutions with Concentration, *J. Rheol.*, **49**, 1117-1128, 2005.
54. Riazi K., Kübel J., Abbasi M., Bachtin K., Indris S., Ehrenberg H., Kádár R., and Wilhelm M., Polystyrene Comb Architectures as Model Systems for the Optimized Solution Electrospinning of Branched Polymers, *Polymer*, **104**, 240-250, 2016.
55. Smolders C.A., Reuvers A.J., Boom R.M. and Wienk I.M., Microstructures in Phase-Inversion Membranes. Part 1. Formation of Macrovoids, *J. Membr. Sci.*, **73**, 259-275, 1992.
56. Lin K.-Y., Wang D.-M. and Lai J.-Y., Nonsolvent-Induced Gelation and Its Effect on Membrane Morphology, *Macromolecules*, **35**, 6697-6706, 2002.
57. Guillen G.R., Pan Y., Li M., and Hoek E.M.V., Preparation and Characterization of Membranes Formed by Nonsolvent Induced Phase Separation: A Review, *Indust. Eng. Chem. Res.*, **50**, 3798-3817, 2011.
58. García-Fernández L., García-Payo M.C., and Khayet M., Mechanism of Formation of Hollow Fiber Membranes for Membrane Distillation: 1. Inner Coagulation Power Effect on Morphological Characteristics, *J. Membr. Sci.*, **542**, 456-468, 2017.