

Modification and Performance Enhancement of PVC Ultrafiltration Membrane by Grafting of Sulfonated Polystyrene

Golshan Mousavi¹, Gholamreza Bakeri^{2*}, and Seyyed Mehdi Mirimani³

1. Faculty of Chemical Engineering, 2. Advanced Membrane Research Laboratory, 3. Faculty of Electrical and Computer Engineering; Babol Noshirvani University of Technology, P.O. Box 484, Babol, Iran

Received: 16 February 2020, accepted: 1 July 2020

ABSTRACT

Hypothesis: In this study, modification of polyvinyl chloride ultrafiltration membrane was done and the modified membrane was used in the ultrafiltration process for oil-in-water separation.

Methods: at first, PVC was dehydrochlorinated by sodium hydroxide. Then, the resulting dehydrochlorinated polyvinyl chloride (DHPVC) was grafted by styrene monomer and in the final step the grafted styrene was sulfonated by sulfuric acid. Ultrafiltration membranes were fabricated from PVC, DHPVC, styrene-grafted dehydrochlorinated polyvinyl chloride and sulfonated polymer by phase separation method and were evaluated, using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and pure water permeation flux, determination of mean pore size, porosity and water contact angle tests.

Findings: The presence of grafted functional groups was confirmed by FTIR spectra. SEM images showed that all the membranes had fingerlike pores and the difference in shape of the pores was due to the thermodynamic instability and viscosity of the polymer solutions. Due to the higher hydrophilicity of the polymer, the sulfonated membrane showed significant increase in pore size and pure water flux, compared to other membranes. The DHPVC membrane showed the lowest contact angle because of the detachment of chlorine as a hydrophobic agent, but for the other membranes there was little difference in their contact angles which could be related to the surface roughness. Subsequently, the oil/water separation experiments were performed by the membranes. The modified membranes showed good performance in the separation of oil and water and had less fouling than the PVC membrane. The rejection of oil particles was 100% for all membranes except the sulfonated membrane. The rejection of oil particles by the sulfonated membrane decreased, because of the higher pore size and significant increase in the flux.

Keywords:

polyvinyl chloride
membrane,
hydrophilicity
enhancement,
ultrafiltration,
oily emulsion separation,
polymer modification

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bakeri@nit.ac.ir

Please cite this article using:

Mousavi G., Bakeri G., Mirimani S.M., Modification and Performance Enhancement of PVC Ultrafiltration Membrane by Grafting of Sulfonated Polystyrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 244-255, 2020.

اصلاح و افزایش کارایی غشای فرافیلتری پلی وینیل کلرید با پیوندزنی پلی استیرن سولفون دار شده

گلشن موسوی^۱، غلامرضا باکری جعفرکلائی^{۱*}، سید مهدی میرایمانی^۳

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، صندوق پستی ۴۸۴:

۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲- آزمایشگاه تحقیقاتی فناوری‌های نوین غشایی، ۳- دانشکده مهندسی برق و کامپیوتر

دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۱۱

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، اصلاح غشای فرافیلتری پلی وینیل کلرید (PVC) انجام و از غشای اصلاح شده در فرایند فرافیلترکردن جداسازی آب و روغن استفاده شد.

روش‌ها: ابتدا، PVC با سدیم هیدروکسید هیدروکلرزدایی شد. سپس، PVC هیدروکلرزدایی شده (DHPVC) با مونومر استیرن پیوندزده شد و در مرحله آخر با سولفوریک اسید، استیرن پیوندی سولفون دار شد. افزون بر ساخت غشای بر پایه PVC و DHPVC، غشاهای فرافیلتری از پلی وینیل کلرید پیوندخورده با استیرن و نیز سولفون دار شده، با روش جدایی فاز ساخته شدند و ارزیابی غشاهای ساخته شده با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و شار عبور آب خالص، تعیین میانگین اندازه منفذها، مقدار تخلخل و زاویه تماس آب انجام شد.

یافته‌ها: وجود گروه‌های عاملی پیوندخورده با طیف‌های FTIR تأیید شد. عکس‌های SEM نشان داد، تمام غشاهای دارای منفذهای انگشتی شکل بودند و تفاوت در شکل منفذها به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی و گرانشی محلول پلیمری بود. غشای سولفون دار شده به دلیل آب دوستی بیشتر پلیمر، افزایش چشمگیری در اندازه منفذهای غشا و شار آب خالص نسبت به سایر غشاهای نشان داد. غشای DHPVC به دلیل جداسازی کلر به عنوان عاملی آب‌گریز دارای کمترین زاویه تماس آب با سطح غشا بود. اما، برای سایر غشاهای، تفاوت چندانی در زاویه تماس دیده نشد که می‌توان آن را به زبری سطح غشاهای مرتبط دانست. در ادامه، آزمون‌های جداسازی آب و روغن به وسیله غشاهای انجام شد. غشاهای اصلاح شده در جداسازی آب و روغن عملکرد خوبی را نشان دادند. همچنین گرفتگی کمتری نسبت به غشای پایه PVC داشتند. مقدار پس‌زنی ذرات نفت برای تمام غشاهای به جز غشای سولفون دار شده ۱۰۰٪ بود. در غشا سولفون دار شده به دلیل بزرگ‌تر بودن اندازه منفذ و افزایش بسیار زیاد شار، مقدار پس‌زنی ذرات نفت کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی

غشای پلی وینیل کلرید،
افزایش آب دوستی،
فرافیلترکردن،
جداسازی امولسیون نفتی،
اصلاح پلیمر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

bakeri@nit.ac.ir

مقدمه

امروزه یکی از جدی‌ترین مشکلات جامعه، کمبود آب شیرین است. در راستای این موضوع اکثر راه‌حل‌های پیشنهادی برای تصفیه آب بر اساس فرایندهای جداسازی از جمله الکترولیز، تبخیر، تقطیر، استخراج و جداسازی با استفاده از غشاست. در حال حاضر، فرایندهای غشایی روش جداسازی مناسب با هزینه، مصرف انرژی و فضای کمتر هستند که نسبت به سایر روش‌های جداسازی برتری پیدا کرده‌اند [۱].

فرایندهای غشایی که نیروی محرکه آن‌ها اختلاف فشار است به شکل مانع‌گزینی هستند و برای جداسازی ذرات نامحلول و معلق با اندازه‌های مختلف به‌کار گرفته می‌شوند. در صنعت از فرایندهای غشایی مانند اسمز معکوس، نافیلترکردن، فرافیلترکردن و میکروفیلترکردن استفاده می‌شود [۲]. اگرچه در فرایندهای جداسازی غشایی، روش اسمز معکوس جزو بهترین روش‌های تصفیه آب به‌شمار می‌آید، اما به دلیل هزینه زیاد کاربرد آن در برخی موارد اقتصادی نیست و روش‌هایی نظیر فرافیلترکردن، بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند.

فرافیلترکردن یکی از فرایندهای جداسازی غشایی با فشار کم است (معمولاً ۲ bar تا ۱۰ bar) که از غشاهای با اندازه منفذ $0.2 \mu\text{m}$ تا $2 \mu\text{m}$ در این فرایند استفاده می‌شود. از برتری‌های روش فرافیلترکردن می‌توان به صرف هزینه و انرژی کمتر، کاهش مقدار گرفتگی و رسوب‌گذاری و پس‌زنی اجزا با وزن مولکولی زیاد مانند پروتئین‌ها و جامدات معلق اشاره کرد [۳،۲].

از مهم‌ترین کاربردهای غشای فرافیلترکردن در صنعت می‌توان تصفیه آب، تصفیه پساب‌های صنعتی و لبنی و استفاده در صنایع غذایی، نوشیدنی و صنایع دارویی را برشمرد [۳،۴]. غشاهای از مواد آلی و غیرآلی مختلفی ساخته می‌شوند که با توجه به محیط فرایندی و شرایط عملکردی می‌توان بهترین جنس غشا را انتخاب کرد. به‌طور کلی، غشاهای را از لحاظ جنس می‌توان به چهار دسته مختلف پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع دسته‌بندی کرد [۲]. اغلب غشاهای تجاری که در صنعت استفاده می‌شوند، نوع پلیمری هستند. پلیمرهای متداول برای ساخت غشا شامل پلی‌سولفون (PSf)، پلی‌اتر سولفون (PES)، پلی‌آکریلونیتریل (PAN)، سلولوز استات (CA)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی‌وینیلیدن‌فلوئورید (PVDF) و پلی‌وینیل کلرید (PVC) هستند [۱،۵].

PVC به دلیل قیمت کم، انعطاف‌پذیری، بادوام‌بودن، پایداری گرمایی، مقاومت شیمیایی در برابر اسیدها و نیز حل‌پذیری در حلال‌های پرکاربرد مانند دی‌متیل فرامید (DMF)، تراهیدروفوران (THF)، دی‌متیل استامید (DMAc) و N-متیل پیرولیدون (NMP)

برای استفاده در ساخت غشا مورد توجه قرار گرفته است [۶،۷]. یکی از مشکلات اساسی در استفاده از غشای فرافیلتری PVC پدیده گرفتگی و رسوب‌گذاری غشاست که به‌طور عمده از انباشتگی مواد آلی بر سطح غشا طی عملیات به‌وجود می‌آید. گرفتگی غشا موجب کاهش کارایی آن می‌شود، شار عبور را در فرایند فرافیلترکردن کاهش و هزینه عملیاتی را افزایش می‌دهد. بهبود آبدوستی غشا به‌عنوان روشی مؤثر برای گرفتگی معرفی شده است [۸،۹]. از این‌رو، پژوهشگران تلاش‌های بسیاری برای کاهش گرفتگی غشا، افزایش آبدوستی و اصلاح آن از جمله پیوند با مونومرهای آبدوست [۱۰]، ترکیب با سایر پلیمرها [۱۱] و افزودن نانوذرات آبدوست [۱۲] انجام دادند.

Vigo و Uliana [۱۰] با پیوندزنی مونومرهای وینیل استات (VA) و هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) به‌کمک آغازگر بنزوئیل پروکسید (BPO) به پلیمر PVC و ساخت غشا با روش جدایی فاز نشان دادند، پیوندخوردگی این مونومرهای آبدوست موجب افزایش در آبدوستی غشا، شار آب خالص و نیز پس‌زنی ذرات دکستران در فرایند جداسازی می‌شود.

Babu و Gaikar [۱۱] اثر ترکیب پلیمر پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) را با پلیمر PVC از ۰/۵ تا ۲٪ وزنی بررسی کردند. نتایج نشان داد، با افزایش پلیمر PVP مقدار شار آب خالص افزایش یافت. اما مقدار پس‌زنی ذرات آلبومین سرم گاوی (BSA) از ۹۶٪ به ۸۰٪ کاهش یافت. ربیعی و همکاران [۷] با افزودن نانوذرات آبدوست تیتانیم دی‌اکسید (TiO_2) به محلول PVC، اثر TiO_2 را بر خواص غشاهای ساخته‌شده بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند با افزایش TiO_2 ساختار انگشتی‌شکل در غشا افزایش و زاویه تماس آب با سطح غشا کاهش می‌یابد. همچنین، با افزودن ۲٪ وزنی TiO_2 بیشترین مقدار تخلخل، میانگین اندازه منفذها و شار عبوری آب خالص در غشا دیده شد.

رجب‌زاده و همکاران [۵] آبدوستی غشای کوپلیمر وینیل کلرید را با پیوند مونومرهای آبدوست بر سطح آن افزایش دادند. آن‌ها غشای کوپلیمر وینیل کلرید-هیدروکسی اتیل متاکریلات برآمده را با روش جدایی فاز ساختند و به‌طور جداگانه به مونومرهای ۲-متاکریلوکسی اتیل فسفریل کلرید (MPC)، [۲-متاکریلوکسی اتیل] دی‌متیل (۳-سولفو پروپیل) آمونیوم هیدروکسید (MEDSAH) و پلی (اتیلن گلیکول) متیل اتر متاکریلات (PEGMA) پیوند زدند. نتایج بیانگر این موضوع است که غشاهای پیوندخورده دچار گرفتگی کمتری می‌شوند و غشاهای پیوندخورده با PEGMA و MPC به ترتیب دارای کمترین مقدار گرفتگی و بیشترین مقدار شار آب خالص بودند.

تجربی

مواد

پلی‌وینیل کلرید با کد E6834 از پتروشیمی اروند خریداری شد. تتراهیدروفوران (THF، ۹۹٪) به‌عنوان حلال، سدیم هیدروکسید (NaOH) (۹۸٪) برای انجام واکنش هیدروکلرزدایی PVC، سیکلوهگزان (۹۹/۵٪) و بنزوئیل پروکسید (BPO) (۷۵-۷۲٪) به‌عنوان آغازگر واکنش پیوندزنی از شرکت Merck آلمان تهیه شدند. حلال N-متیل پیرولیدون (۹۹٪) از شرکت Daejung کره جنوبی تهیه شد. سولفوریک اسید (۹۸٪) و نیترات نقره (۹۹/۸٪) به‌عنوان کاتالیزگر واکنش سولفون‌دار شدن از شرکت قطران شیمی، اتانول (۷۵٪) از صنایع شیمیایی دکتر مجللی و مونومر استیرن از شرکت بنیاد پلیمر گنبد خریداری شدند.

دستگاه‌ها

همزن مغناطیسی Medpip ساخت شرکت پل ایده‌آل پارس، همزن مکانیکی (C-7) از شرکت آرمان نواندیشان بهسان، دستگاه سنجش زاویه تماس CA-500A ساخت شرکت شریف سولار، میکرومتر رقمی مدل Mahr Micromar 40 EWR، طیف‌نورسنج مرئی-فرابنفش مدل CT-2200 ساخت شرکت ChromTech تایوان، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) VEGA\TESCAN-LMU ساخت شرکت جمهوری چک و طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Nicolet Avatar 360 (FTIR) ساخت شرکت Thermo آمریکا به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

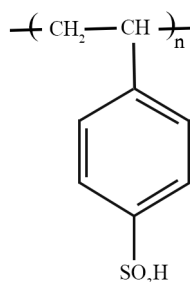
هیدروکلرزدایی کردن پلی‌وینیل کلرید

برای هیدروکلرزدایی کردن پلی‌وینیل کلرید (جداکردن مولکول HCl از مونومر وینیل)، ابتدا ۲۰ g پودر PVC در ۲۰۰ mL حلال THF در دمای ۴۰°C با همزن مغناطیسی به مدت ۵ h حل شد. سپس، ۱۲ g NaOH درون ۲۰ mL آب حل و قطره‌قطره به محلول پلیمری اضافه شد. مخلوط حاصل درون ظرف تفلونی اتوکلاو قرار گرفت و اتوکلاو درون گرم‌خانه در دمای ۱۳۰°C به مدت ۳ h قرار داده شد. پس از انجام واکنش و خنک شدن اتوکلاو، محتوای درون تفلون در مقدار زیادی آب ریخته شد و پلی‌وینیل کلرید هیدروکلرزدایی شده (DHPVC) زردرنگ (مایل به نارنجی) در آن رسوب کرد. پلیمر برای خنثی شدن چند مرتبه با آب یون‌زدوده شست‌وشو داده شد و پس از جداسازی با صافی، به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه با دمای ۵۰°C

از میان روش‌های مختلف اصلاح سطح، فرایند پیوندزنی از مؤثرترین روش‌ها برای اصلاح خواص پلیمر و در نتیجه بهبود عملکرد غشاست. پیوندزنی می‌تواند با دو روش پیوند بر سطح غشا یا پیوند با پلیمر باشد. پیوند با سطح غشا فقط خواص سطحی آن را تغییر می‌دهد، در حالی که پیوند با پلیمر می‌تواند خواص کلی غشا را تغییر دهد [۱۳].

در زمینه پیوندزنی مونومرها با PVC، قائمی و قرائی [۱۴] با جداکردن کلر و هیدروژن از PVC که به اصطلاح هیدروکلرزدایی گفته می‌شود و با استفاده از آغازگرهای بنزوئیل پراکسید (BPO) و آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) مونومر استیرن را به PVC پیوند زدند. تقی‌زاده و غفاری [۱۵] مونومر متیل متاکریلات را با حداکثر مقدار پیوندزنی ۳۲٪ به PVC پیوند زدند. Liu و همکاران [۱۶] با استفاده از پرتو الکترونی، ساختار PVC را تخریب کردند و مونومر آکرلیک اسید را به آن پیوند زدند. سپس، از پلیمر اصلاح‌شده در ساخت غشا استفاده کردند. نتایج افزایش در آب‌دوستی، شار آب خالص، میانگین اندازه منفذها و تخلخل غشا را نشان داده بود. Fu و همکاران [۱۷] برای افزایش تبادل پروتون غشا در پیل سوختی، غشای PVC پیوندخورده با استیرن را به کمک محلول کلروسولفونیک اسید و حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان سولفون‌دار کردند. نتایج حاکی از افزایش ظرفیت تبادل یون و نیز رسانندگی پروتون بوده است. نتایج نشان داد، با افزایش غلظت سولفونیک اسید در محلول درجه سولفون‌دار شدن کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت اسید، واکنش‌های جانبی از جمله تشکیل سولفونیل کلرید رخ می‌دهد که مانع از سولفون‌دار شدن بیشتر می‌شود و غلظت بیش از ۳۰٪ اسید در محلول، غشا را شکننده می‌کند.

در این پژوهش، از پلیمر PVC به دلیل برتری‌های بیان‌شده و ارزانی برای ساخت غشای فرافیلتری (UF) استفاده شد. غشای UF برای عملکرد بهتر و گرفتگی کمتر به آب‌دوستی بیشتری احتیاج دارد، به همین دلیل در پژوهش حاضر برای اصلاح و افزایش آب‌دوستی غشای PVC، کلر به‌عنوان عامل آب‌گریز از PVC جدا شد و گروه عاملی آب‌دوست سولفونیک با پیوندزنی استیرن با پلیمر و سپس سولفون‌دار شدن آن به PVC اضافه شد. در پژوهش‌های پیشین فقط عملیات پیوندزنی بر پلیمر انجام شد و از پلیمر اصلاح‌شده در کاربردی استفاده نشد. اما در این پژوهش، افزون بر اصلاح پلیمر و ساخت غشا از پلیمرهای اصلاح‌شده، خصوصیات و عملکرد غشاها نیز در فرایند فرافیلترکردن بررسی و نتایج این پژوهش با نتایج سایر پژوهشگران مقایسه شده است.



شکل ۱- سولفون‌دار شدن حلقه بنزنی.

Fig. 1. Sulfonation of benzene ring.

همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، گروه آب‌دوست سولفونیک (SO_3H) به حلقه بنزنی استیرن متصل شد.

تعیین درصد هیدروکلرزدایی پلی‌وینیل کلرید

درصد هیدروکلرزدایی پلی‌وینیل کلرید با روش وزن‌سنجی و از معادله (۲) محاسبه شد. در این معادله، w_1 و w_0 به ترتیب وزن پلیمر خشک PVC پیش و پس از انجام واکنش (بر حسب گرم) است. پلیمرها برای خشک شدن به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه با دمای 50°C قرار گرفتند و سپس وزن آن‌ها با ترازو اندازه‌گیری شد. $36/5$ و $62/5$ به ترتیب وزن مولکولی HCl و مونومر وینیل است [۲۰].

$$\text{Dehydrochlorination (\%)} = \frac{w_0 - w_1}{\frac{36.5}{62.5}} \times 100 \quad (2)$$

تعیین درصد پیوند خوردگی استیرن

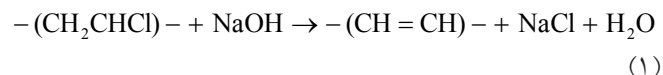
درصد پیوند خوردگی استیرن با اندازه‌گیری وزن پلیمر پیش و پس از پیوندزنی مطابق معادله (۳) محاسبه شد. بدین منظور، پلیمر DHPVC پیش و پس از پیوندزنی با استیرن به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه 50°C قرار گرفت تا کاملاً خشک شود و رطوبتی در آن وجود نداشته باشد. سپس، وزن آن با ترازو اندازه‌گیری شد [۱۵].

$$\text{Graft yield (\%)} = \frac{\text{weight of grafted DHPVC} - \text{weight of original DHPVC}}{\text{weight of original DHPVC}} \times 100 \quad (3)$$

تعیین مقدار سولفون‌دار شدن

مقدار $0/4$ g پلیمر سولفون‌دار شده خشک به 100 mL محلول $0/2$ M سدیم کلرید (NaCl) اضافه شده و مخلوط با همزن مغناطیسی

خشک شد [۱۴، ۱۸]. واکنش هیدروکلرزدایی شدن PVC طبق واکنش (۱) انجام شد، به طوری که با جداسدن کلر و هیدروژن از مونومر وینیل، پیوند یگانه کربن-کربن تبدیل به پیوند دوگانه می‌شود.



پیوندزنی استیرن با DHPVC (DHPVC-g-PS)

ابتدا، $0/06054$ g آغازگر BPO درون $35/718$ g حلال THF حل شد. سپس، $4/7$ g از DHPVC به محلول اضافه و در دمای 40°C با همزن مغناطیسی حل شد. سپس، $72/94$ g استیرن قطره‌قطره به محلول حین همزدن اضافه شد. محلول درون حمام روغن با همزن مغناطیسی به مدت ۲۴ h در دمای 55°C همزده شد. پس از اتمام واکنش، محلول درون 400 mL متانول سرریز شد تا استیرن واکنش نکرده موجود در محلول در متانول حل شود. جامد تشکیل شده چند مرتبه با متانول و آب یون‌زدوده شست‌وشو داده و پس از فیلترکردن برای خشک شدن درون گرم‌خانه با دمای 50°C به مدت ۲۴ h قرار داده شد. پلیمر حاصل مخلوطی از DHPVC، DHPVC-g-PS و پلی‌استیرن (PS) بود. برای جداسازی PS تشکیل شده، از روش سوکسله سیکلوهگزان استفاده شد [۱۴] به طوری که جامد درون مقدار کافی سیکلوهگزان در دمای 50°C به مدت ۶ h روی همزن مغناطیسی همزده شد تا PS موجود در پلیمر به طور کامل درون سیکلوهگزان حل شد. پس از آن، مخلوط واکنش چند مرتبه با متانول و آب یون‌زدوده شست‌وشو داده شد. پس از فیلترکردن، جامد باقی‌مانده که مخلوطی از DHPVC و DHPVC-g-PS بود، برای خشک شدن به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه با دمای 50°C قرار گرفت.

سولفون‌دار کردن DHPVC-g-PS ((DHPVC-g-PS))

مقدار $2/5$ g از DHPVC-g-PS درون 75 mL از THF روی همزن مغناطیسی با دمای 40°C به مدت ۱ h حل شد. 5 mL سولفوریک اسید قطره‌قطره به محلول اضافه و $0/05$ g نقره نیترات (AgNO_3) به عنوان کاتالیزگر واکنش به محلول اضافه شد. محلول درون حمام روغن با همزن مغناطیسی در دمای 55°C به مدت ۵ h همزده شد تا به رنگ قهوه‌ای تیره درآمد [۱۹]. پس از اتمام واکنش، محلول درون 800 mL آب سرریز شد تا رسوبی پلیمری گرانبه و قهوه‌ای‌رنگ تشکیل شود. رسوب پلیمری برای خنثی شدن، چند مرتبه با آب یون‌زدوده شست‌وشو داده شد. پس از فیلترکردن، محصول درون گرم‌خانه با دمای 50°C به مدت ۲۴ h قرار داده شد تا خشک شود.

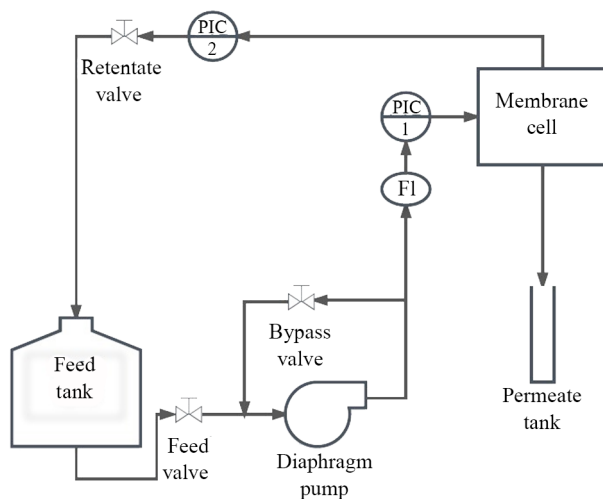
خارج شد. چسب دو طرف شیشه به آرامی جدا شد، غشا از روی شیشه برداشته شده و درون حمام آب یون زدوده دیگری قرار داده شد. پس از ۲۴ h غشا کاملاً خیس شد و با قالب از جنس پلکسی و تیغ جراحی با ابعاد دلخواه بریده شد.

زاویه تماس آب

با استفاده از زاویه تماس آب با سطح غشا می توان مقدار آب دوستی سطح غشا را ارزیابی کرد. زاویه تماس کوچک تر نشانگر آب دوستی بیشتر سطح است. زاویه تماس آب با سطح غشا با استفاده از دستگاه اندازه گیری زاویه تماس تعیین شد. قطره آب (با حجم ۴ μL) در تماس با سطح غشا در ۱۵ نقطه مختلف قرار گرفت و میانگین زاویه تماس آن ها گزارش شد.

شار عبوری آب خالص

با استفاده از سامانه فرافیلتر کردن غشایی صفحه تخت با ساختار جریان متقاطع (cross flow)، که طرحی از آن در شکل ۲ نشان داده شده است، شار عبوری آب خالص اندازه گیری شد. این سامانه شامل ماژول صفحه تخت غشایی، مخزن آب، فشارسنج و پمپ بود. غشای برش داده شده میان دو صفحه ماژول با سطح مقطع ۳۶ cm² قرار داده شد و برای فشرده سازی، تثبیت ساختار و ثابت ماندن شار، غشا حدود ۳ h زیر فشار ۲ bar آب خالص قرار گرفت. بخشی از آب از غشا عبور کرد و باقی مانده به مخزن خوراک بازگردانده و مقدار شار آب عبوری از غشا با استوانه مدرج در بازه زمانی مشخص اندازه گیری



شکل ۲- طرحی از فرایند فرافیلتر کردن غشایی.

Fig. 2. Schematic of membrane ultrafiltration process.

به مدت ۲۴ h همزده شد. حین اختلاط، تبادل یون میان یون های H⁺ با Na⁺ انجام شد. سپس، دو قطره محلول فنول فتالین به عنوان شناساگر به محلول اضافه و محلول با سدیم هیدروکسید ۰/۰۵ M تیتر شد. ظرفیت تبادل یون (ion-exchange capacity, IEC) پلیمر DHPVC-g-PS سولفون دار شده طبق معادله (۴) محاسبه شد. در این معادله V_{NaOH}، M_{NaOH} و W_d به ترتیب حجم (mL) و مولاریته محلول سدیم هیدروکسید و جرم پلیمر خشک (g) هستند. همچنین درجه سولفون دار شدن پلیمر طبق معادله (۵) محاسبه شد که M_p و M_f در این معادله به ترتیب وزن مولکولی مونومر استیرن (۱۰۴ g/mol) و گروه SO₃H (۸۱ g/mol) است [۲۱]:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{W_d} \quad (4)$$

$$DS = \frac{M_p \times IEC}{(1000 - M_f \times IEC)} \quad (5)$$

بررسی گروه های عاملی

از طیف سنجی FTIR برای بررسی صحت گروه های عاملی پیوند خورده به پلیمر DHPVC استفاده شد.

تهیه محلول پلیمری

مقدار مشخصی از پلیمرهای PVC، DHPVC، DHPVC-g-PS و S(DHPVC-g-PS) به مدت ۲۴ h درون گرم خانه با دمای ۵۰°C قرار داده شدند تا خشک شوند. سپس، محلول ۱۲٪ وزنی از این پلیمرها با حلال NMP درون ظرف شیشه ای درب دار با همزن مغناطیسی به مدت ۲ h در دمای ملایم تهیه شد. پس از آن، محلول برای حباب زدایی به مدت ۱ h درون حمام فراصوت قرار داده شد.

ساخت غشاها

برای ساخت غشاها، ابتدا سطح شیشه ای تخت با ابعاد ۳۵×۲۵ cm به کمک پنبه آغشته به استون به خوبی تمیز شد تا بدون هر نوع لک و غبار شود. سپس، چسب روی اکسید در دو طرف شیشه با عرض ۰/۵ cm از لبه های شیشه پوشانده شد تا ضخامت غشا را تشکیل دهد. محلول پلیمری در عرض بالای سطح شیشه ای ریخته و با لوله توپر شیشه ای، محلول با سرعت یکنواخت از بالا به پایین کشیده شد تا لایه نازک پلیمری روی سطح شیشه تشکیل شود. بلافاصله شیشه درون حمام آب یون زدوده در دمای محیط قرار داده شد تا با روش جدایی فاز، غشا تشکیل شود. پس از ۵ min تا ۱۰ min ساختار غشا شکل گرفت و شیشه به همراه غشای ساخته شده روی آن از آب

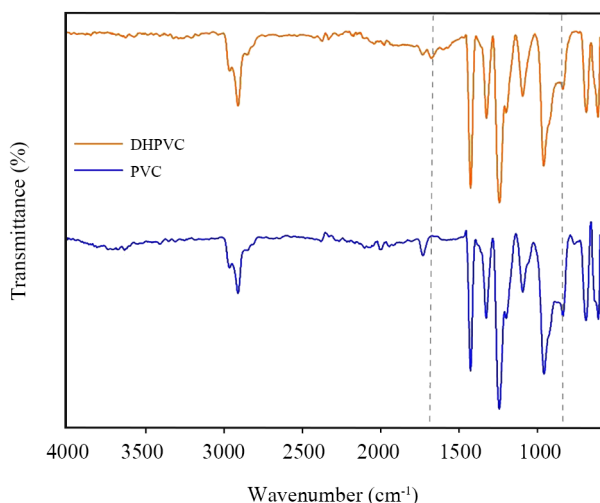
غلظت روغن در نمونه اندازه‌گیری شد. درصد پس‌زنی نفت سفید به‌وسیله غشاها طبق معادله (۸) محاسبه شد [۲۳]. C_p و C_f به ترتیب مقدار غلظت نفت سفید در آب خروجی از غشا و امولسیون نفتی خوراک است:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (8)$$

نتایج و بحث

بررسی گروه‌های عاملی

چهار غشای PVC، DHPVC (با مقدار هیدروکلرزدایی ۱۳٪)، DHPVC-g-PS (با ۵۶٪ پیوندزنی) و S(DHPVC-g-PS) (با ۱۰٪ سولفون‌دارشدن) ساخته شد. دلیل انتخاب DHPVC با ۱۳٪ هیدروکلرزدایی، حل‌نشدن DHPVC با مقدار هیدروکلرزدایی بیش از ۱۳٪ در حلال‌های مختلف همچون THF و NMP برای سنتز و ساخت غشا بود. در DHPVC-g-PS، بیشترین مقدار پیوندزنی استیرن بر PVC انتخاب شد. همچنین، سولفون‌دارشدن این پلیمر (DHPVC-g-PS) به مقدار بیش از ۱۰٪ موجب شکنندگی غشا می‌شد. برای بررسی ساختار شیمیایی پلیمرها و نیز پیوندزنی‌های انجام‌شده، آزمون FTIR انجام شد. طیف FTIR پلیمر DHPVC در مقایسه با PVC در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، نوار جذبی 837 cm^{-1} مربوط به گروه C-Cl است [۲۴] که در DHPVC با حذف کلر مقدار این نوار جذبی کمتر می‌شود. همچنین نوار جذبی 1676 cm^{-1} مربوط به گروه C=C شکل گرفته



شکل ۳- طیف‌های FTIR: PVC و DHPVC.

Fig. 3. FTIR spectra of PVC and DHPVC.

شد. پس از اینکه شار خروجی از غشا ثابت ماند، فشار روی ۱ bar تنظیم شد و پس از ۵ min شار آب عبوری اندازه‌گیری شد.

تخلخل و میانگین اندازه منفذهای غشا

تخلخل غشا بیانگر نسبت حجم منفذهای غشا به حجم کل غشاست که با معادله (۶) محاسبه شد [۲۲]. در این معادله، w_1 و w_2 به ترتیب وزن غشای تر و خشک (g) و ρ_w و ρ_p به ترتیب چگالی آب خالص (0.998 g/cm^3) و پلیمر است. برای اندازه‌گیری وزن غشای تر و خشک، با برش بخشی از غشای تر به کمک تیغ جراحی، وزن آن با ترازو اندازه‌گیری شد. سپس، غشا برای خشک‌شدن به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه با دمای 50°C قرار گرفت و دوباره وزن غشای خشک اندازه‌گیری شد. با استفاده از مقدار تخلخل غشا و شار آب خالص عبوری از غشا، میانگین اندازه منفذهای غشا با استفاده از معادله (۷) محاسبه شد [۲۲]:

$$\varepsilon = \frac{\frac{w_1 - w_2}{\rho_w}}{\frac{w_1 - w_2}{\rho_w} + \frac{w_2}{\rho_p}} \quad (6)$$

$$r_m = \sqrt{\frac{8\eta l Q (2.9 - 1.75\varepsilon)}{\varepsilon A \Delta P}} \quad (7)$$

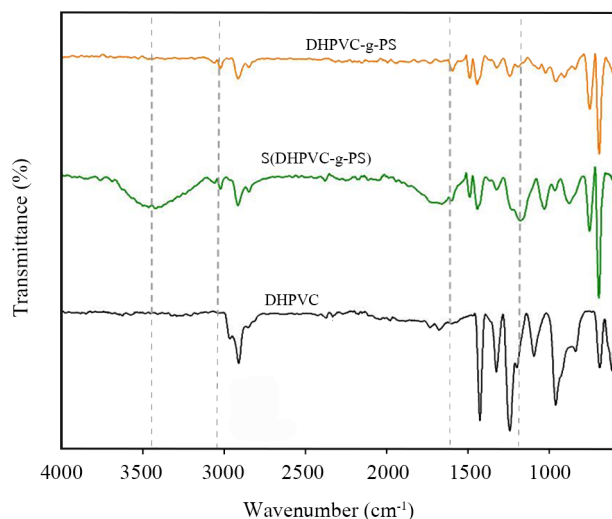
در این معادله، η گرانیوی آب خالص ($10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)، l ضخامت غشا (m)، Q شار آب خالص (m^3/s)، ΔP اختلاف فشار دو سمت غشا (Pa) اندازه‌گیری‌شده با فشارسنج و A مساحت مؤثر غشا (m^2) است.

میکروسکوپی الکترونی پوشی

عکس‌های کیفی ساختار غشاها با میکروسکوپ الکترونی پوشی (SEM) تهیه شد. غشاها با نیتروژن مایع شکسته شده و از سطح مقطع نمونه‌ها عکس‌برداری شد.

بررسی عملکرد غشاها در جداسازی آب و روغن

شار عبوری و مقدار پس‌زنی غشاهای صفحه تخت با سامانه فرافیلترکردن غشایی در فشار ۱ bar، به مدت ۱۲۰ min اندازه‌گیری شد. ابتدا، غشاها در فشار ۱ bar آب خالص به مدت ۳ h قرار گرفتند. پس‌آب و روغن سنتزی که از اختلاط ۶۰۰ ppm نفت سفید و ۱۰۰ ppm مایع ظرفشویی با همزن مکانیکی تهیه شد، در فشار ۱ bar روی غشاها فرستاده و شار عبوری از غشاها در زمان‌های مشخص اندازه‌گیری شد. مقایسه مقدار جذب پرتو UV نمونه‌ها با آب مقطر خالص با طیف‌نورسنج انجام شد و با استفاده از نمودار کالیبره‌کردن،



شکل ۴- طیف‌های FTIR: DHPVC، DHPVC-g-PS و S(DHPVC-g-PS)

Fig. 4. FTIR spectra of DHPVC, DHPVC-g-PS and S(DHPVC-g-PS).

میکروسکوپی الکترونی پوششی

عکس‌های میکروسکوپی الکترونی غشاهای P، D، R و S در شکل ۵ نشان داده شده است. تمام غشاهای منفذهای انگشتی شکل دارند که این موضوع به دلیل غلظت کم محلول‌های پلیمری است. فرایند تغییر فاز بدین ترتیب است که ضدحلال (آب) به محلول پلیمری حمله می‌کند و فرایند جدایی فاز رخ می‌دهد، به طوری که غشا به دو فاز غنی از پلیمر (بدنه غشا) و تهی از پلیمر (منفذهای غشا) تشکیل می‌شود [۷]. تفاوت شکل ساختار منفذها در غشاهای متفاوت به دلیل ناپایداری ترمودینامیکی و گرانیوی محلول پلیمری (در شکل ظاهری محلول‌ها دیده شد) است. هر چقدر محلول از نظر ترمودینامیکی ناپایدارتر و گرانیوی آن کمتر باشد، محلول سریع‌تر تغییر فاز می‌دهد و در نتیجه منفذهای انگشتی شکل نیز بیشتر می‌شود [۱۳].

هرچقدر پلیمر آب دوست‌تر باشد، موجب می‌شود مقدار حمله و

در DHPVC است [۲۵]. نوار جذبی 1730 cm^{-1} که در هر دو نمونه پلیمر دیده می‌شود، مربوط به گروه $\text{C}=\text{O}$ است که می‌تواند ناشی از ناخالصی‌های موجود در آب شست‌وشو مانند کربنات باشد و مربوط به خود ماده نیست. این نوار جذبی در مقاله‌های مرتبط نیز دیده شده است [۲۵، ۲۶].

طیف FTIR مربوط به مونومر استیرن پیوندخورده به DHPVC و نیز استیرن سولفون‌دار شده در شکل ۴ نشان داده شده است. نوارهای جذبی 3021 و 1593 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه‌های $\text{C}-\text{H}$ و $\text{C}=\text{C}$ در حلقه‌های آروماتیک مربوط به استیرن است [۱۴، ۲۷]. نوار جذبی عریض در محدوده 3420 cm^{-1} مربوط به گروه $\text{O}-\text{H}$ [۲۸] و نوار جذبی در 1117 cm^{-1} مربوط به $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ گروه SO_3H در پلیمر سولفون‌دار شده است [۱۷، ۲۹].

خواص غشاها

نتایج شار آب خالص، ضخامت، تخلخل، میانگین اندازه منفذها و زاویه تماس غشاهای PVC، DHPVC، DHPVC-g-PS و S(DHPVC-g-PS) به ترتیب با کدهای P، D، R و S در جدول ۱ آمده است. نتایج نشان داد، سطح غشای D به دلیل جدا شدن کلر از PVC به عنوان عاملی آب‌گریز، آب‌دوست‌تر شده و زاویه تماس آن از 95° به $85/7^\circ$ کاهش یافته است. همچنین در میان غشاهای D غشای دارای شار آب خالص کمتری نسبت به سایر غشاهای بود. این موضوع را می‌توان به اندازه منفذهای کوچک‌تر و مقدار تخلخل کمتر آن نسبت داد. زاویه تماس آب با سطح غشا R افزایش یافت که می‌تواند به دلیل وجود حلقه‌های بنزنی موجود در استیرن پیوندخورده به DHPVC و افزایش زبری سطح غشا باشد. در غشای S به دلیل وجود گروه‌های آب‌دوست SO_3H و در نتیجه آب‌دوستی بیشتر این پلیمر، نفوذ آب به داخل آن حین جدایی فاز افزایش یافته است و افزایش چشمگیری در اندازه منفذهای غشا و شار آب خالص نسبت به سایر غشاهای دیده می‌شود.

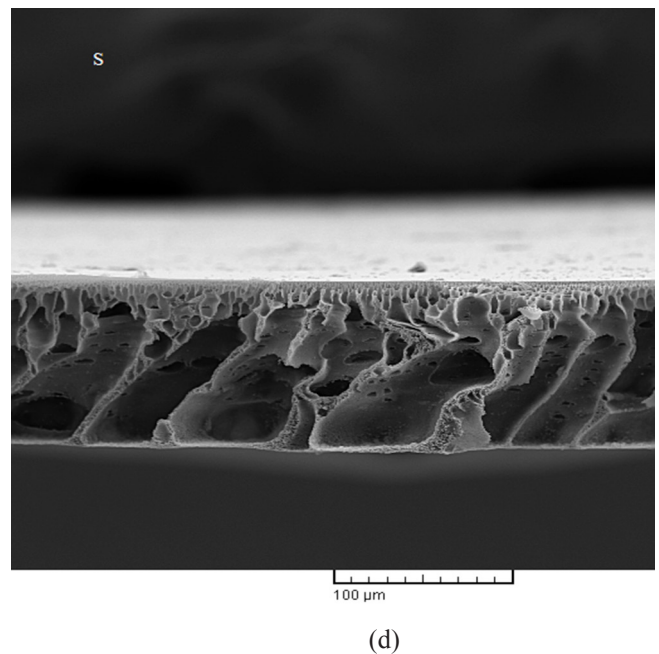
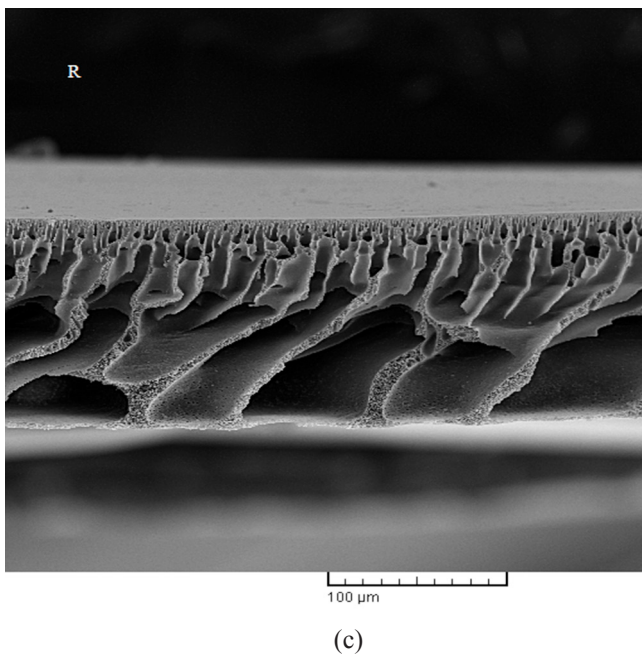
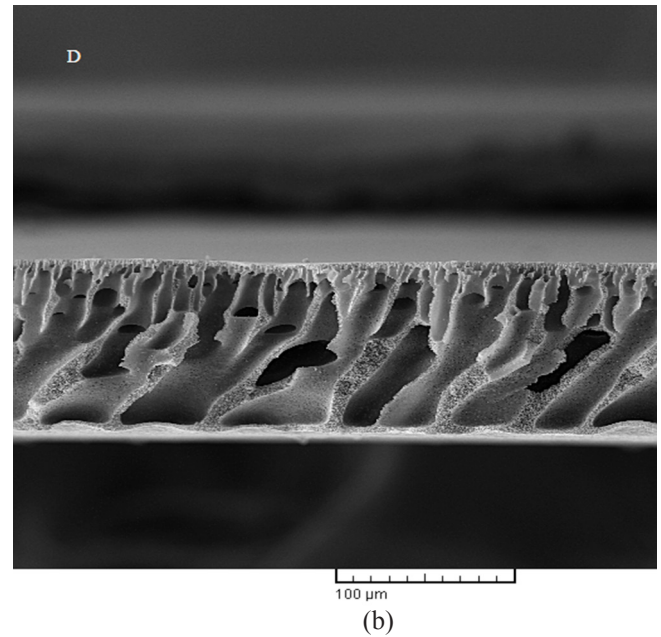
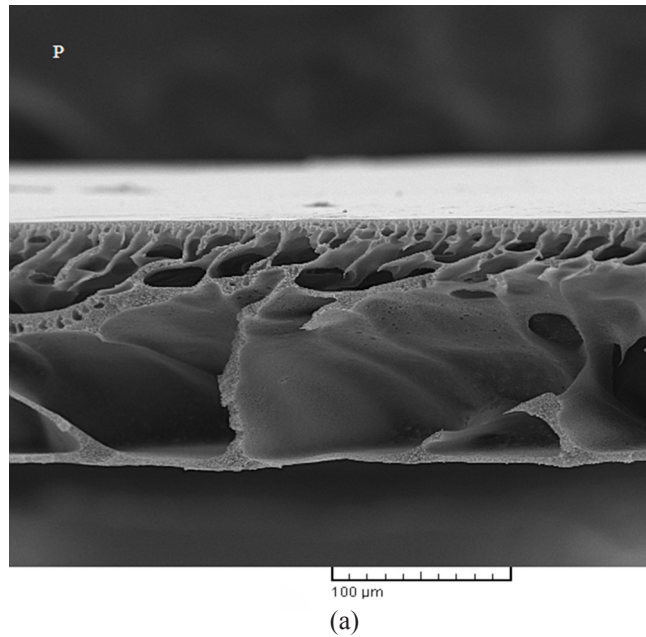
جدول ۱- مشخصات غشاهای PVC (P)، DHPVC (D)، DHPVC-g-PS (R) و S(DHPVC-g-PS) (S).

Table 1. Characteristics of PVC (P), DHPVC (D), DHPVC-g-PS (R) and S(DHPVC-g-PS) (S) membranes.

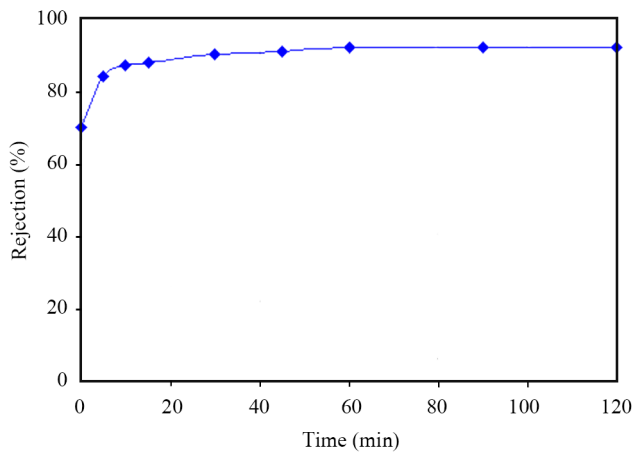
Membrane code	Pure water flux ($\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$)		Thickness (mm)	Porosity	Average pore size (nm)	Contact angle ($^\circ$)
	P = 2 bar	P = 1 bar				
P	400	200	0.140	0.89	31.00	95.0
D	310	143.3	0.110	0.83	23.32	85.7
R	305	155	0.129	0.84	25.95	95.6
S	575	305	0.117	0.84	34.66	92.7

کلی غشا را تعیین می‌کند [۷،۱۲] که با گراندترشدن محلول پلیمری، تخلخل کلی نیز کاهش یافت (جدول ۱). عکس مربوط به غشای S در شکل ۵ نشانگر بزرگ‌ترشدن حفره‌ها در لایه زیری غشا نسبت به غشای R است که پس از سولفون‌دارشدن، آب‌دوستی آن بیشتر شده و نفوذ آب در مرحله جدایی فاز سریع‌تر اتفاق می‌افتد.

نفوذ آب به سطح غشا در فرایند جدایی فاز افزایش یابد و در نتیجه تخلخل سطحی نیز بیشتر شود [۹]. همان‌طور که دیده می‌شود، در غشاهای R و S تخلخل سطحی نسبت به غشای D و در نتیجه شار آب خالص نیز افزایش می‌یابد. همچنین در جدول ۱ دیده می‌شود، غشای S به دلیل آب‌دوستی بیشتر دارای بیشترین شار آب خالص است. قدرت نفوذ ضدحلال به پلیمر مربوط به گراندروی محلول است و تخلخل



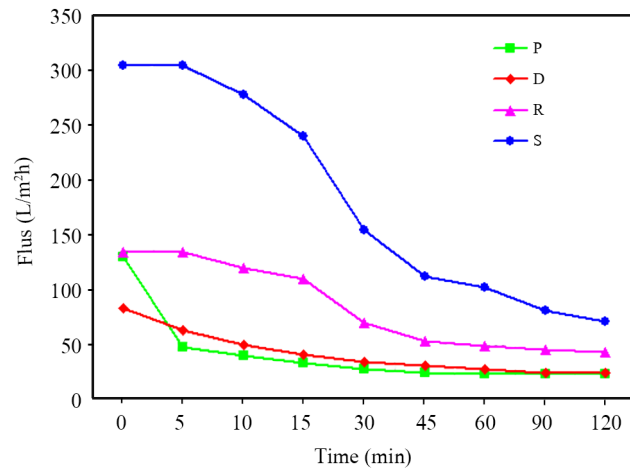
شکل ۵- عکس‌های SEM مقطع عرضی غشاهای: (a) PVC، (b) DHPVC، (c) DHPVC-g-PS، و (d) S(DHPVC-g-PS).
Fig. 5. SEM images of the cross section for the membranes: (a) PVC, (b) DHPVC, (c) DHPVC-g-PS, and (d) S(DHPVC-g-PS).



شکل ۷- پس زنی ذرات نفت به وسیله غشای S در فرایند فرافیلترکردن آب-نفت به مدت ۱۲۰ min (غلظت خوراک 600 ppm).

Fig. 7. The rejection of oil particles by the S membrane in oil/water ultrafiltration process for 120 min (feed concentration 600 ppm).

آب دوستی بیشتر آن نسبت به سایر غشاهای، دارای بیشترین مقدار شار عبوری در انتهای ۱۲۰ min (۷۱/۷ L/m²h) و بیشترین مقدار عبور آب از غشا طی ۱۲۰ min (۲۷۴/۱ L/m²) است که نسبت به غشای پایه P به ترتیب افزایشی برابر با ۴۸/۴ L/m²h و ۲۰۸/۹ L/m² دارد. به طور کلی، شار عبوری تمام غشاهای اصلاح شده در انتهای ۱۲۰ min و نیز مقدار عبور آب از غشاهای اصلاح شده طی ۱۲۰ min بیشتر از غشای پایه P است. مقدار پس زنی ذرات نفت برای تمام غشاهای به جز غشای S، ۱۰۰٪ بود. در غشای S به دلیل بزرگ تر بودن اندازه منافذ آن، که به افزایش بسیار زیاد شار آن منجر شده، مقدار پس زنی ذرات نفت کاهش یافته است. همان طور که در شکل ۷ نشان



شکل ۶- شار تراوایی غشاهای D، R و S در مقایسه با غشا P در فرایند جداسازی آب و نفت به مدت ۱۲۰ min (غلظت خوراک 600 ppm).

Fig. 6. The permeation flux of the D, R and S membranes in comparison with the P membrane in oil/water separation process over 120 min (feed concentration 600 ppm).

بررسی عملکرد غشاهای در فرایند فرافیلترکردن امولسیون نفتی

نمودار شار تراوایی امولسیون نفتی در شکل ۶ نشان داده شده است. مطابق با این شکل در تمام غشاهای با گذشت زمان شار تراوایی کاهش می یابد. این کاهش به دلیل نشست روغن روی سطح غشا و نیز ورود آن ها به داخل منافذهای غشاست که موجب گرفتگی و در نتیجه کاهش شار غشا می شود. همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، غشاهای R و S تا ۵ دقیقه اول شار ثابت دارند و پس از آن شار به ترتیب ۶۷/۹ و ۷۶/۵٪ کاهش یافت که نسبت به غشای پایه P با کاهش ۸۲٪ به ترتیب ۱۴/۱ و ۵/۵٪ کمتر بود. اگرچه غشای S به دلیل اندازه منافذهای بزرگ تر آن دارای کاهش شار زیادی است. اما به دلیل

جدول ۲- مقایسه نتایج پژوهش حاضر با نتایج سایر پژوهشگران در زمینه فرافیلترکردن غشایی.

Table 2. Comparison of the results of this research with other researchers in the field of ultrafiltration membrane.

Ultrafiltration membrane	Base polymer	Pure water flux (L/m ² h) P = 1 bar	Type of wastewater	Rejection (%)	Refrence
PVC/PVP blend	PVC	2996	BSA solution	80.3	11
TiO ₂ -PVC composite membrane (2 wt% TiO ₂)	PVC	217	BSA solution	98.0	7
PVC/PVF blend	PVC	323	BSA solution	90.2	30
DHPVC-g-PS (R membrane)	PVC	155	Oily wastewater	100	This research
S(DHPVC-g-PS) (S membrane)	PVC	305	Oily wastewater	92.0	This research

پیوندخورده اصلاح شد. سپس، با پلیمر به دست آمده در هر مرحله، غشای فرافیلتری ساخته شد. نتایج نشان داد، غشاهای اصلاح شده در فرافیلتر کردن جداسازی آب و روغن گرفتگی کمتری نسبت به غشا PVC داشتند و رفتار بهتری نشان دادند. مقدار جداسازی برای تمام غشاها به جز غشای سولفون دار شده ۱۰۰٪ بود و مقدار پس زنی ذرات نفت در غشا سولفون دار شده به دلیل بزرگ تر بودن اندازه منفذهای آن، با کاهش همراه بود. به طور کلی غشا بهینه در این پژوهش در دو حالت بیان می شود: (۱) اگر هدف شار زیاد باشد و درصد جداسازی اهمیت کمتر داشته باشد (مانند غشاهای استفاده شده در پیش تصفیه که ذرات درشت تر را از جریان حذف می کند)، غشای سولفون دار شده در فرایند جداسازی با بیشترین مقدار شار طی ۱۲۰ min نسبت به سایر غشاها، مقدار شار $71/7 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ و درصد جداسازی ذرات نفت ۹۲٪ در پایان ۱۲۰ min انتخاب می شود. (۲) اگر هدف جداسازی ۱۰۰٪ ذرات نفت باشد، غشای پیوندخورده با استیرن با بیشترین شار در فرایند جداسازی پس از غشای سولفون دار شده به مقدار $43/33 \text{ L/m}^2 \text{ h}$ در پایان ۱۲۰ min انتخاب می شود.

داده شده است، مقدار پس زنی غشای S در ابتدای فرایند جداسازی ۷۰٪ بود و با گذشت زمان افزایش یافت و در دقیقه ۶۰ به مقدار ثابت ۹۲٪ رسید. این موضوع به دلیل گرفتگی حفره های غشای S و در ادامه کوچک تر شدن آن هاست. به عبارت دیگر، کیک تشکیل شده روی سطح غشا همانند پیش صافی عمل می کند. در جدول ۲ نتایج پژوهش سایر پژوهشگران با مطالعه حاضر مقایسه شده است. همان طور که دیده می شود، غشای R بیشترین مقدار جداسازی (۱۰۰٪) را نسبت به سایر غشاهای داشت.

نتیجه گیری

در این پژوهش، غشاهای اصلاح شده PVC با روش جدایی فاز در شرایط یکسان ساخته شدند. برای بهبود عملکرد، افزایش آب دوستی و خواص ضد گرفتگی غشا، پلیمر PVC در سه مرحله به ترتیب با هیدروکلرزدایی، پیوندزنی با استیرن و در ادامه سولفون دار شدن استیرن

مراجع

- Satulu V., Mitu B., Altynov V.A., Lizunov N.E., Kravets L., and Dinescu G., Synthesis and Characterization of Porous Composite Membranes with Hydrophilic/Hydrophobic Sides, *Thin Solid Films*, **630**, 92-99, 2017.
- Madaeni S.S. and Rahimpour A., Industrial Membrane Process, Razi University, Kermanshah, **1**, 10-14, 2006.
- Xu Z., Liao J., Tang H., and Li N., Antifouling Polysulfone Ultrafiltration Membranes with Pendent Sulfonamide Groups, *J. Membr. Sci.*, **548**, 481-489, 2018.
- Chamberland J., Beaulieu-Carbonneau G., Lessard M.H., Labrie S., Bazinet L., Doyen A., and Pouliot Y., Effect of Membrane Material Chemistry and Properties on Biofouling Susceptibility During Milk and Cheese Whey Ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, **542**, 208-216, 2017.
- Rajabzadeh S., Sano R., Ishigami T., Kakihana Y., Ohmukai Y., and Matsuyama H., Preparation of Hydrophilic Vinyl Chloride Copolymer Hollow Fiber Membranes with Antifouling Properties, *Appl. Surf. Sci.*, **324**, 718-724, 2015.
- Xu J. and Xu Z.L., Poly(vinyl chloride)(PVC) Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared from PVC/Additives/Solvent, *J. Membr. Sci.*, **208**, 203-212, 2002.
- Rabiee, H., Farahani M.H.D.A., and Vatanpour V., Preparation and Characterization of Emulsion Poly(vinyl chloride)(EPVC)/TiO₂ Nanocomposite Ultrafiltration Membrane, *J. Membr. Sci.*, **472**, 185-193, 2014.
- Ao L., Liu W., Zhao L., and Wang X., Membrane Fouling in Ultrafiltration of Natural Water After Pretreatment to Different Extents, *Int. J. Environ. Sci.*, **43**, 234-243, 2016.
- Behboudi A., Jafarzadeh Y., and Yegani R., Preparation and Characterization of TiO₂ Embedded PVC Ultrafiltration Membranes, *Chem. Eng. Res. Des.*, **114**, 96-107, 2016.
- Vigo F. and Uliana, C., Ultrafiltration Membranes Obtained by Grafting Hydrophilic Monomers onto Poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1197-1209, 1989.
- Babu P.R. and Gaikar V.G., Preparation, Structure and Transport Properties of Ultrafiltration Membranes of Poly(vinyl chloride) and Poly(vinyl pyrrolidone) Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2606-2620, 2002.
- Rabiee H., Vatanpour V., Farahani M.H.D.A., and Zarrabi H., Improvement in Flux and Antifouling Properties of PVC

- Ultrafiltration Membranes by Incorporation of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles, *Sep. Purif. Technol.*, **156**, 299-310, 2015.
13. Tooma M.A., Najim T.S., Alsally Q.F., Marino T., Criscuoli A., Giorno L. and Figoli A., Modification of Polyvinyl Chloride (PVC) Membrane for Vacuum Membrane Distillation (VMD) Application, *Desalination*, **373**, 58-70, 2015.
 14. Ghaemy M. and Gharaebi I., Study of Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) in Solution and the Effect of Synthesis Conditions on Graft Copolymerization with Styrene, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1967-1979, 2000.
 15. Taghizadeh M.T. and Ghaffari S., Kinetics and Mechanism Studying of Graft Copolymerization of Acrylic Monomers on PVC, *J. Sci. I.R.I.*, **4**, 23-36, 2003.
 16. Liu F., Zhu B.K. and Xu Y.Y., Preparation and Characterization of Poly(vinyl chloride)-Graft-Acrylic Acid Membrane by Electron Beam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 291-296, 2007.
 17. Fu R.Q., Woo J.J., Seo S.J., Lee J.S., and Moon S.H., Sulfonated Polystyrene/Polyvinyl Chloride Composite Membranes for PEMFC Applications, *J. Membr. Sci.*, **309**, 156-164, 2008.
 18. Kameda T., Imai K., Grause G., Mizoguchi T., and Yoshioka T., Kinetics of the Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) in the Presence of NaOH and Various Diols as Solvents, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1595-1597, 2009.
 19. Holboke A.E. and Pinnell, R.P., Sulfonation of Polystyrene: Preparation and Characterization of an Ion Exchange Resin in the Organic Laboratory, *J. Chem. Educ.*, **66**, 613, 1989.
 20. Shin S.M., Yoshioka T., and Okuwaki A., Dehydrochlorination Behavior of Rigid PVC Pellet in NaOH Solutions at Elevated Temperature, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 349-353, 1998.
 21. Pamian M.J., Gashoul F., and Rowshanzamir S., Studies on the SPEEK Membrane with Low Degree of Sulfonation as a Stable Proton Exchange Membrane for Fuel Cell Applications, *Iran J. Hydrogen Fuel Cell.*, **3**, 221-232, 2017.
 22. Chen F., Shi X., Chen X., and Chen W., Preparation and Characterization of Amphiphilic Copolymer PVDF-g-PMABS and its Application in Improving Hydrophilicity and Protein Fouling Resistance of PVDF Membrane, *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 787-797, 2018.
 23. Sun C. and Feng X., Enhancing the Performance of PVDF Membranes by Hydrophilic Surface Modification via Amine Treatment, *Sep. Purif. Technol.*, **185**, 94-102, 2017.
 24. Ramesh S. and Chai M.F., Conductivity Dielectric Behavior and FTIR Studies of High Molecular Weight Poly(vinylchloride)-Lithium Triflate Polymer Electrolytes, *Mater. Sci. Eng. C.*, **139**, 240-245, 2007.
 25. Yoshioka T., Kameda T., Imai S., and Okuwaki A., Dechlorination of Poly(vinyl chloride) Using NaOH in Ethylene Glycol Under Atmospheric Pressure, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 1138-1141, 2008.
 26. Guo L., Shi G., and Liang Y., Poly(ethylene glycol)s Catalyzed Homogeneous Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) with Potassium Hydroxide, *Polym. J.*, **42**, 5581-5587, 2001.
 27. Grafia A.L., Martini R.E., and Barbosa S.E., Spray Process to Styrene Grafting onto Polyethylene Film Surface for Paintability Enhancement, *Prog. Org. Coat.*, **117**, 91-101, 2018.
 28. de Oliveira, A.J.B., de Aguiar A.P., de Aguiar M.R.M.P., and de Santa Maria L.C., How to Maintain the Morphology of Styrene-Divinylbenzene Copolymer Beads During the Sulfonation Reaction, *Mater. Lett.*, **59**, 1089-1094, 2005.
 29. Kordoghli B., Khiari R., Mhenni M.F., Sakli F., and Belgacem M.N, Sulfonation of Polyester Fabrics by Gaseous Sulfur Oxide Activated by UV Irradiation, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 9737-9741, 2012.
 30. Fan X., Su Y., Zhao X., Li Y., Zhang R., Zhao J., and Liu Y., Fabrication of Polyvinyl Chloride Ultrafiltration Membranes With Stable Antifouling Property by Exploring the Pore Formation and Surface Modification Capabilities of Polyvinyl Formal, *J. Membr. Sci.*, **464**, 100-109, 2014.