

بررسی میزان بارگذاری نانورس کلویسیت ۱۵A بر عملکرد جداسازی رنگ‌های مستقیم از محلول‌های  
آبی توسط غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite15A

عاطفه حکیمی راد<sup>۱</sup>، مجید پاکیزه<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی [hakimirad78@yahoo.com](mailto:hakimirad78@yahoo.com)

۲- استاد تمام، عضو هیئت علمی گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی [pakizeh@ferdowsi.um.ac.ir](mailto:pakizeh@ferdowsi.um.ac.ir)

در این پژوهش غشاهای زمینه مختلط با استفاده از پلیمر پلی‌اتر سولفون به عنوان زمینه پلیمری و نانورقه‌های کلویسیت ۱۵A به عنوان پرکن، با هدف بهبود عملکرد جداسازی رنگ‌های مستقیم black22 و orange102 از محلول‌های آبی ساخته شدند. نتایج به دست آمده برای غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite15A که به روش وارونگی فازی ساخته شدند، حاکی از آن بود که با افزایش مقدار بارگذاری نانورس، شار تراوه در فشار ۳ (bar) برای غشای پلی‌اتر سولفون خالص از  $40 \pm 3$  ( $L/m^2.h$ ) به  $89 \pm 8$  ( $L/m^2.h$ ) برای غشای نانوکامپوزیت PES-5 افزایش یافت. نتایج آزمون زاویه تماس و درصد تخلخل نیز موید این نتیجه بود. اما با افزایش مقدار بیشتری از نانوذره (بیشتر از ۷٪ وزنی) به زمینه پلیمری PES، علی‌رغم افزایش پارامتر آب‌دوستی، با افزایش ضخامت لایه‌ی گزینش‌پذیر، شار تراوه عبوری به  $80 \pm 5$  ( $L/m^2.h$ ) برای غشای PES-9 رسید. همچنین، با افزایش مقدار نانوذره از ۰ تا ۵٪ وزنی، درصد دفع برای رنگ‌های black22 و orange102 به ترتیب از ۹۵٪/۹۰٪ و ۹۳٪/۸۸٪ برای غشای PES-5 کاهش یافت. در حالی که درصد دفع برای غشای PES-9، به ترتیب ۹۸٪/۹۵٪ به دست آمد. از آنجا که تصاویر SEM سطح، تجمع نانورقه‌های را در زمینه‌ی پلیمری غشاها نشان دادند، این امر می‌تواند دلیلی برای تغییرات درصد دفع این دو رنگ باشد.

کلمات کلیدی: غشاهای زمینه مختلط، کلویسیت ۱۵A، جداسازی رنگ‌های مستقیم، black22, orange102

۱. مقدمه

بسیاری از صنایع از رنگ‌ها برای رنگ کردن محصولاتشان استفاده می‌کنند. بنابراین ایجاد پساب‌های رنگی در این صنایع غیر قابل اجتناب است که در این میان صنعت نساجی به دلیل حجم زیاد پساب‌های رنگی با طبیعت پیچیده و متغیر، جزو صنایع آلوده‌کننده طبقه‌بندی شده‌اند [۱].

\*آدرس ایمیل نویسنده مسئول: [pakizeh@ferdowsi.um.ac.ir](mailto:pakizeh@ferdowsi.um.ac.ir)

امروزه با وجود کمبود منابع آب و همچنین به منظور حفظ محیط زیست، روش هایی برای جلوگیری از آلودگی این منابع ارزشمند وجود دارد که می توان به کاهش حجم پساب تولیدی و انجام عملیات تصفیه بر روی آنها اشاره نمود. به طوری که با انجام این فرآیند، پساب تصفیه شده را به استانداردهای لازم محیط زیستی رسانده و بتوان آن را دوباره در صنعت یا سایر مصارف نظیر کشاورزی مورد استفاده قرار داد تا از اتلاف آن همچنین زیان رساندن به محیط زیست کاسته شود [۲]. اگرچه روش های زیادی برای تصفیه این پساب ها وجود دارد اما نمی توان ادعا کرد که تنها با استفاده از یک روش می توان به استانداردهای لازم دست پیدا کرد. بعضی از این روش ها به دلیل هزینه بر بودن از لحاظ اقتصادی قابل استفاده نیستند. برخی دیگر از این روش ها را به دلیل محدودیت و عواقب زیان آور پس از استفاده، نمی توان آنها را به کار برد. از عمده ترین و پرکاربردترین روش ها، می توان روش های فیزیکی (روش ته نشینی)، روش های بیولوژیک (روش لجن فعال)، روش های شیمیایی (انعقاد سازی، جذب، اکسیداسیون پیشرفته و ...) و روش فیلتراسیون غشایی را نام برد که از این میان روش غشایی بر خلاف روش های قدیمی، امکان استفاده مجدد از پساب ها وجود دارد. اولترافیلتراسیون یکی از روش های غشایی مورد استفاده می باشد که قادر به تصفیه ی پساب نساجی حاوی رنگ های کلوییدی و تولید پساب مطابق با قوانین محیط زیست برای تولید آب برای استفاده مجدد در صنعت نساجی به کار رود [۳].

از آنجا که انتخاب پرکن و پلیمر مناسب عاملی تاثیرگذار و کلیدی در ساخت غشای زمینه مختلط است. پلیمر پلی اترسولفون (PES)، پلیمری است که به طور وسیعی در آماده سازی غشا به سبب دارا بودن ویژگی هایی چون مقاومت مکانیکی و حرارتی بالا، در دسترس بودن کاربردهای متنوعی دارد [۴]. در حالی که قابلیت استفاده غشای پلیمری خالص PES برای فیلتراسیون محلول های آبی به دلیل ایجاد پدیده گرفتگی محدود شده است که این امر ناشی از ماهیت این پلیمر می باشد [۵]. مشخصه ی مهم آب دوستی می تواند توسط اصلاح PES با افزودنی ها بهبود داده شود. بنابراین در پژوهش حاضر، از درجه ۶۰۲۰ این پلیمر که با توجه به نتایج مطالعه دارائی و همکاران [۶] در ارزیابی عملکرد جداسازی غشای PES، بازده بالای دفع رنگ ها را داراست. اخیرا استفاده از نانورس، به ویژه نانورقه های صفحه ای مونت موریلونیت در ساخت غشاهای زمینه مختلط بسیار رواج یافته است. سازگاری با محیط زیست، مقاومت گرمایی بالا، آب دوست تر بودن نسبت به پلیمرهای آب گریزی مثل PES، خاصیت جذب سطحی رنگ با توجه به نتایج مطالعه دارائی و همکاران [۷] در ارزیابی عملکرد جداسازی غشای ترکیبی PVDF/Cs-Cloisite 15A و همچنین فراوانی در طبیعت و قیمت مناسب می تواند از دلایل انتخاب این مواد به عنوان پرکن باشد.

از این رو، در این پژوهش غشاهای زمینه مختلط با مقدار مشخصی از نانوذره (۹٪ و ۵،۳،۱ و ۰٪) و نیز غشای PE خالص به روش وارونگی فازی ساخته شدند. آزمون های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، زاویه تماس، تخلخل به منظور تعیین مشخصات غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A ساخته شده، مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین عملکرد جداسازی این غشاها با استفاده از آزمون شار آب خالص و درصد دفع رنگ مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۲. مواد و روش ها

۱،۲. مواد

پلیمر پلی اترسولفون با وزن مولکولی ۶۲۰۰۰ Da خریداری شده از شرکت باسف\*، به عنوان زمینه پلیمری به کار رفته است. حلال مورد استفاده N-دی متیل فرمامید (DMF)† ساخت شرکت مرک‡ و پلی وینیل پیرولیدون (PVP)§ با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰ Da تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج به عنوان ایجاد کننده حفرات\*\* به محلول پلیمری افزوده شد. خاک رس اصلاح شده مونت موریلونیت با نام تجاری کلوسیت ۱۵A که به عنوان پرکن در زمینه پلیمری PES به کار رفته، از شرکت Southern Clay Products تهیه گردید. حلال دی متیل با درصد خلوص ۹۸٪ ساخت شرکت مرک††، برای تهیه محلول پلیمری استفاده گردید. رنگ های مستقیم black22 و orange102 به ترتیب با وزن مولکولی های Da ۸۲۲/۶۷ و ۱۶۱۴/۱۷ ساخت شرکت Chembase شانگهای چین، خوراک مورد استفاده در جداسازی غشایی بود.

۲،۲. تجهیزات مورد استفاده در ساخت غشا

در این بخش به معرفی مختصر تجهیزات استفاده شده در این پژوهش پرداخته می شود. در طی فرآیند ساخت غشا از تجهیزاتی چون ترازوی دیجیتالی ساخت شرکت AND با دقت اندازه گیری ۰/۰۰۱ g برای توزین مواد و همزن دیجیتالی آلفا مدل D-500 ساخت ایران با قابلیت تنظیم دما، برای همزدن و یکنواخت کردن محلول استفاده شد. برای پراکندگی کامل ذرات درون محلول پلیمری از حمام فراصوت (Ultrasonic Cleaner) مدل PS-30A ساخت کشور چین با توان صوت دهی ۱۸۰ W و بسامد ۴۰ kHz استفاده شد. ضخامت غشاها با دستگاه ریزسنج دیجیتالی ساخت شرکت INSIZE با دقت ۱ μm اندازه گیری شد. همچنین برای خشک کردن نهایی نانورس اصلاح شده از آون مدل Universalschrank UNB200 ساخت شرکت آلمان استفاده شد و دستگاه spectrophotometer-UV، مدل optizen pop ساخت شرکت mecasys کشور کره، برای آنالیز نمونه های تراوه مورد استفاده قرار گرفت.

۳،۲. آماده سازی غشای خالص و غشاها ی زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

ابتدا شرایط ساخت یک غشای زمینه مختلط مطلوب بررسی شده و به دنبال آن شرایط در ساخت غشای خالص نیز اعمال گردید. به منظور ساخت غشای خالص، محلول ریخته گری را که شامل پلیمر PES (۲۰٪ وزنی) در حلال DMF و پلیمر PVP (در غلظت ثابت ۲٪ وزنی) به آن افزوده شد. البته لازم به ذکر است که جهت اطمینان از حل شدن کامل پلیمر در محلول، ابتدا مقدار کمی از وزن کل پلیمر (۲۰٪ وزنی) به سوسپانسون حاصل (حلال و افزودنی PVP) افزوده نموده و مدت ۳۰ min تا حل شدن کامل آن همزده شده سپس باقیمانده پلیمر به محلول افزوده شد و در نهایت به مدت ۱۰h تا حل شدن کامل پلیمر در محلول روی همزن با دمای C ۵۰° و دور ۱۵۰rpm، همزده شد و محلول یکنواخت حاصل را به منظور حباب زدایی در دمای محیط نیز به مدت ۱۰h در دور ۵۰rpm، روی همزن قرار داده شد. غشاها به روش جدایش فازی‡‡ ساخته شدند. ابتدا محلول پلیمری بر روی سطحی صیقلی و صاف ریخته شده، سپس توسط فیلم کش فیلم پلیمری با ضخامت ۲۰۰ μm ایجاد گردید و فوراً در حمام انعقاد حاوی آب مقطر به مدت ۲۴ h غوطه ور گردید.

\* BASF

† N-Dimethyl Form amide (DMF)

‡ Merck

§ Polyvinyl pyrrolidone (PVP)

\*\* Pore former

†† Phase inversion

در فرآیند ساخت غشای زمینه مختلط، ابتدا حلال به همراه مقدار مشخصی از نانورس (۱.۳، ۵.۷ و ۹٪ وزنی از پلیمر) بعد از اینکه به مدت ۱۰ min در دمای محیط همزده شد، به مدت ۲ h در دمای ۲۵°C در حمام فراصوت به منظور پراکندگی کامل نانورس ها، قرار گرفت. پس از آن، افزودنی PVP را به سوسپانسیون حاصل اضافه گردید و در انتها پلیمر به نحوی که در بخش ساخت غشای خالص بیان شد، به محلول افزوده گردید و مابقی فرآیند ساخت غشای زمینه مختلط همانند ساخت غشای خالص می باشد. ترکیب درصد محلول ریخته گری برای غشای زمینه مختلط PES-5، برای مثال یک نمونه محلول پلیمری با وزن ۵ g حاوی ۱ g پلیمر PES و ۰/۱ g افزودنی PVP و همچنین ۰/۰۵ g پرکن کلویسیت ۱۵A می باشد و مابقی این محلول را حلال DMF به مقدار ۳/۸۵ g تشکیل می دهد. ترکیب درصد محلول ریخته گری برای ساخت غشاهای زمینه مختلط ساخته شده در این پژوهش، در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: ترکیب درصد محلول ریخته گری در غشاهای PES/Cloisite 15A ساخته شده در این پژوهش

کد غشا	PES (wt. %)	PVP (wt. %)	DMF (wt. %)	Cloisite 15A (wt. %) (از درصد وزنی PES)
Neat PES	۲۰	۲	۷۸	۰
PES-1	۲۰	۲	۷۷/۸	۱
PES-3	۲۰	۲	۷۷/۴	۳
PES-5	۲۰	۲	۷۷	۵
PES-7	۲۰	۲	۷۶/۶	۷
PES-9	۲۰	۲	۷۶/۲	۹

#### ۴.۲. آزمون های تعیین مشخصات

به منظور تعیین چگونگی کیفیت پراکندگی نانورس ها، در محلول پلیمری و تعیین ساختار مقطع عرضی و سطح غشا، میزان آب دوستی و تخلخل، مقاومت مکانیکی و حرارتی، عملکرد غشاهای زمینه مختلط ساخته شده از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، زاویه تماس، آزمون تخلخل و آزمایش فیلتراسیون استفاده شد.

#### ۱.۴.۲. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

یکی از روش های بررسی میزان و نحوه پراکندگی لایه های نانورس در زمینه پلیمری استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس می باشد. این الگوها برای غشاهای نانوکامپوزیت PES/Cloisite15A توسط پراش سنج اشعه ایکس مدل Transmission Spinner PW3064/60 در شرکت کفا دانشگاه صنعتی شریف تهران، در محدوده زاویه ۲۰<۳۰ و ۱/۵ با گام ۰/۰۲۶ تحت ولتاژ ۴۰kV و ۴۰mA انجام شد. اندازه فاصله بین لایه ای، لایه های نانورس توسط قانون براگ (رابطه ی (۱)) تعیین می شود [۸]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

در این رابطه  $d$  فاصله‌ی بین صفحات نانورس،  $\lambda$  طول موج اشعه‌ی ایکس،  $\theta$  زاویه بین پرتو تابیده شده و صفحات پراکنده شده و  $n$  عددی ثابت (صحیح) است و معمولاً برابر با واحد در نظر گرفته می‌شود.

### ۲،۴،۲. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، روشی برای مشاهده ساختار و ارزیابی مورفولوژی، نمایش پرکن‌های مورد استفاده در غشاهای نانوکامپوزیتی و حضور عیوب ایجاد شده در اثر افزودن پرکن‌ها به زمینه‌ی پلیمری و همچنین تغییر در تعداد و اندازه حفرات سطحی و میزان دقیق ضخامت غشاها را ارائه می‌دهد. تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف از سطح و مقطع عرضی غشاها با به‌کارگیری دستگاه مدل LEO1450VP ساخت شرکت Zei آلمان متعلق به آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد تهیه شدند.

آماده‌سازی و پوشش‌دهی غشاهای پلیمری با طلا- پالادیم با استفاده از دستگاه پوشش‌دهنده مدل SC7620 (Quorum Technologies England) صورت گرفت و برای تصویربرداری مطلوب از سطح مقطع غشا نمونه‌ها در نیتروژن مایع خشک‌شده شدند.

### ۳،۴،۲. آزمون زاویه تماس

رطوبت‌پذیری هر سطح به‌وسیله‌ی زاویه تماس بین قطره مایع با سطح جامد مشخص می‌گردد. زاویه‌ی تماس صفر درجه به معنای خیس شدن کامل سطح و آب‌دوست بودن آن و زاویه  $180^\circ$  درجه به معنای خیس نشدن و آب‌گریز بودن آن است.

زاویه تماس غشاهای ساخته شده در این پژوهش در آزمایشگاه جرم دانشکده علوم دانشگاه فردوسی اندازه‌گیری شد. به منظور کاهش میزان خطای آزمایشگاهی بر روی سطح هر غشا پنج قطره آب مقطر در نقاط مختلف سطح غشا گذاشته شد. بعد از گذشت زمان  $1 \text{ min}$  و رسیدن به حالت پایا از آنها عکس‌برداری شد. زاویه گزارش شده متوسط مقادیر به دست آمده است. این آزمون برای هر نمونه سه بار تکرار شد.

### ۴،۴،۲. آزمون تخلخل (محتوای آب)

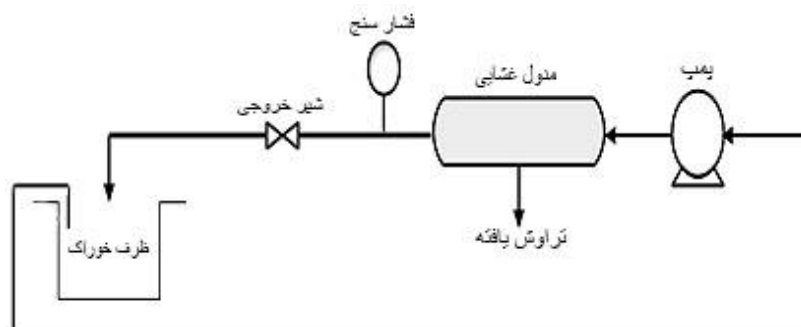
تخلخل غشا عبارت است از کسر حجمی فضاهای خالی موجود در ساختار آن. روشی به نام غوطه‌وری\* که یک تکنیک نسبتاً ساده اولیه جهت اندازه‌گیری میزان تخلخل غشا محسوب شده و البته از دقت زیادی برخوردار نمی‌باشد [۹]. به منظور انجام این آزمون ابتدا غشاها پس از این که به مدت  $48 \text{ h}$  در آب مقطر نگهداری شد، سطح بالا و پایین آن توسط کاغذ صافی خشک شده و توزین شدند. سپس به منظور خشک کردن این غشا بین دو کاغذ صافی قرار داده شد و به مدت  $48 \text{ h}$  در محیط قرار گرفت. پس از حصول اطمینان از خشک شدن کامل غشاها، وزن غشای خشک نیز اندازه‌گیری شد. به منظور کم کردن خطای آزمایشگاهی تخلخل هر غشا، ۳ بار اندازه‌گیری شد. درصد تخلخل (درصد محتوای آب) غشاها با استفاده از رابطه‌ی (۲) محاسبه می‌شود [۱۰]:

$$P\% = \frac{W_w - W_d}{A \times \delta \times \rho_w} \quad (2)$$

\* Soaking

در رابطه‌ی فوق  $W_w$  (g) وزن غشا خیس،  $W_d$  (g) وزن غشا خشک،  $\delta$  (cm) ضخامت غشا در حالت خیس،  $A$  (cm<sup>2</sup>) مساحت سطح غشا و  $\rho_w$  (g/cm<sup>3</sup>) دانسیته آب مقطر می‌باشد.

۵.۲. آزمون‌های تراوایی و جداسازی غشاهای زمینه مختلط برای ارزیابی عملکرد تراوایی و توانایی جداسازی غشاهای ساخته شده از واحد آزمایشگاهی عبوردهی موجود در آزمایشگاه استفاده شد. اجزای این واحد آزمایشگاهی به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱: شمایی از واحد آزمایشگاهی عبوردهی مورد استفاده در این پژوهش

به منظور ارزیابی عملکرد غشاها ابتدا به مدت ۲h آزمون آب مقطر بر روی آن‌ها انجام گرفت. این مدت به منظور پایدار شدن شار آب خالص، غشا در فشارهای بالاتر (۵ bar) تحت فشار قرار گرفت. شار آب خالص عبوری مطابق رابطه (۳) محاسبه گردید [۱۱].

$$J = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (۳)$$

در این رابطه  $J$ ،  $V$ ،  $A$  و  $\Delta t$  به ترتیب شار آب خالص (L/m<sup>2</sup>.h)، حجم آب عبوری از غشا (L)، سطح مقطع غشا (m<sup>2</sup>) و  $\Delta t$  بر حسب (h)، مدت زمان عبور آب از غشا می‌باشد. این آزمون به مدت ۲h تا رسیدن به شار پایا به طول انجامید. در این مدت نمونه‌گیری از جریان تراوه در فواصل زمانی ۱۵ min به‌طور مرتب انجام گرفت. نحوه‌ی نمونه‌گیری وزنی بود، به‌طوری‌که با استفاده از آن، شار حجمی با محاسبه دانسیته در دمای آزمایش محاسبه شد.

به منظور اندازه‌گیری شار تراوه پس از فیلتراسیون شار آب خالص، مخزن خوراک با محلول‌های رنگ حاوی غلظت ۳۰ppm از هر رنگ D-black22 و D-orange102، به‌طور جداگانه تهیه شد و به مدت چند دقیقه توسط همزن الکتریکی در ۳۰۰ rpm مخلوط شد. دمای خوراک در طول آزمون در دمای  $20 \pm 2$  °C تنظیم شد و اختلاف فشار ۳ bar در مراحل مختلف روی غشا اعمال گردید. محاسبه شار تراوه نیز همانند شار آب خالص از رابطه (۳) صورت گرفت.

پس از پایا شدن شار تراوه عبوری از غشا، مرحله دوم آزمایش، اندازه‌گیری درصد دفع نمونه تراوه انجام شد. درصد دفع غشاها مطابق رابطه (۴) محاسبه شد.

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (۴)$$

در این رابطه R درصد دفع،  $C_p$  و  $C_f$  به ترتیب غلظت تراوه و غلظت خوراک بر حسب ppm می باشد. برای تعیین غلظت رنگ های D-orange102 و D-black22، در نمونه تراوه با اندازه گیری جذب آنها به ترتیب در طول موج های 495 nm و 482 nm با استفاده از اسپکتروفوتومتر انجام شد و با رسم منحنی جذب، غلظت هر حل شونده از قانون لامبرت بیر\* محاسبه شد [12].

۳. آزمون های مشخصه یابی غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

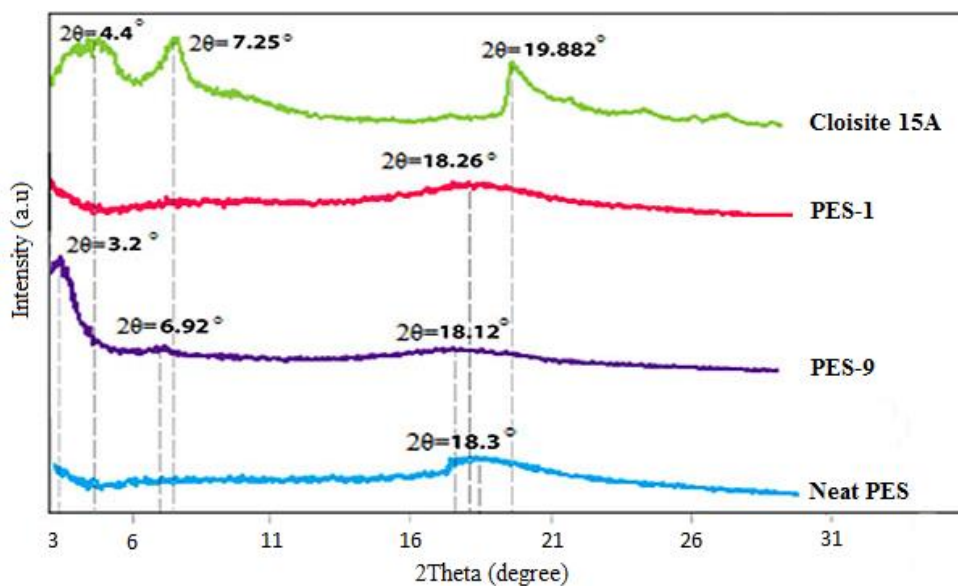
۱.۳. آزمون پراش اشعه ی ایکس (XRD)

شکل ۲، الگوی پراش برای نمونه ی کلویسیت خالص، سه قله کریستالی در  $2\theta_1 = 4.4^\circ$ ،  $2\theta_2 = 7.25^\circ$  و  $2\theta_3 = 19.88^\circ$  را نشان می دهد. قله دوم فاصله ی بین دسته های (gallery) نانورس را نشان می دهند. این قله تلفیق مولکول های تالو در ساختار رس تجاری خریداری شد، را نشان می دهد [13]. قله اول در الگوی پراش مربوط به فاصله اولیه ی بین لایه هاست که مطابق با رابطه (۱) برابر با  $2010.99 \text{ \AA}$  می باشد.

شکل ۲، الگوی پراش را برای غشای پلی اترسولفون خالص و غشاهای زمینه مختلط PES-1 و PES-9 نشان می دهد. در الگوی پراش تهیه شده از غشای خالص، قله ای که ناشی از ساختار آن است در  $2\theta_1 = 18.26^\circ$  مشاهده می شود. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود قله کریستالی مربوط به ساختار پلیمر PES در هر دو غشاهای PES-1 و PES-9 مشاهده می شود. در نمونه PES-1 دو قله کریستالی مربوط به ساختار نانورس در  $2\theta_1 = 4.4^\circ$ ،  $2\theta_2 = 7.25^\circ$  تقریباً ناپدید شده است و تنها یک قله کریستالی در  $2\theta_1 = 18.26^\circ$  مشاهده می شود که انتقال یافته قله کریستالی  $2\theta_3 = 19.88^\circ$  می باشد. ناپدید شدن دو قله کلویسیت و جابجایی تنها یک قله از آن می تواند ناشی از ساختار ورقه ورقه و درج شده پرکن کلویسیت در فاز پلیمری باشد. پهن شدگی پیک ها نیز می تواند ناشی از ورقه ورقه شدن نانورس مورد نظر باشد [11، 13]. اما زمانی که مقدار بیشتری از نانورس در زمینه پلیمری غشاهای زمینه مختلط استفاده شده است، هر سه قله کریستالی مربوط به کلویسیت اما با زاویه های کمتر  $2\theta_1 = 3.2^\circ$  و  $2\theta_2 = 6.92^\circ$ ،  $2\theta_3 = 18.12^\circ$  مشاهده شد. جابجایی قله ها به سمت چپ احتمالاً ناشی از نفوذ و درج شدگی زنجیره های پلیمری به درون دسته های نانورس و افزایش فاصله ی بین لایه ها و توده های رس به ترتیب به میزان  $27569 \text{ \AA}$  و  $12765 \text{ \AA}$  است. با توجه به نتایج می توان گفت که نمونه PES-1 به طور همزمان دارای ساختارهای ورقه ورقه و درج شده می باشد. در نمونه PES-9 مشاهده می شود که هر سه قله به سمت چپ منتقل شده اند که این انتقال قله می تواند نشان دهنده ساختار درج شده برای نانوکامپوزیت مورد نظر باشد.

دارائی و همکاران [7] که به بررسی اثر افزودن کلویسیت 15A بر غشای ترکیبی فیلم نازک PVDF و نانوکامپوزیت کیتوسان پرداختند. این محققان دریافتند که با افزایش مقدار کلویسیت، نانورقه های به صورت درج شده در فاز پلیمری ظاهر می گردند.

\* Lambert Beer's law



شکل ۲: الگوی پراش پرتوی ایکس برای غشاهای Neat PES و PES-1, PES-9

#### ۲,۳. تاثیر Cloisite 15A بر مورفولوژی غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

تصاویر SEM مربوط به مورفولوژی سطح غشای خالص و غشاهای زمینه مختلط در شکل ۳ (a تا f) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۳a مشاهده می‌شود، سطح غشای خالص دارای پستی و بلندی بوده و همچنین حفرات سطحی که به صورت نقاطی تیره‌تر از رنگ زمینه قابل مشاهده هستند. همچنین همان‌طور که در شکل ۳ (b تا f) در زمینه پلیمری غشاهای زمینه مختلط، توده‌های سفید رنگ مشاهده می‌شود که حاکی از وجود نانورس در ساختار این غشاها می‌باشد. همان‌گونه که از تصاویر سطح غشاهای زمینه مختلط مشهود است، با افزایش مقدار نانورس، تعداد حفرات سطحی افزایش یافته که دلیل آن به خاصیت ضدحلالی (آب‌دوستی) این پرکن مربوط می‌شود [۱۴]. به‌طوری‌که با افزایش مقدار نانورس در محلول پلیمری، در اثر تمایل دوسویه ضدحلال و محلول پلیمری محل‌های نفوذ بیشتری در فصل مشترک بین ضدحلال و فیلم پلیمری حین فرآیند انعقاد ایجاد می‌شود که سبب به‌وجود آمدن تعداد حفرات بیشتری در سطح غشاهای زمینه مختلط می‌شود [۱۵]. همچنین با افزایش مقدار بارگذاری نانورس در غشاهای نانوکامپوزیت ساخته شده، تخلخل سطحی آنها افزایش می‌یابد [۱۰].

با توجه به تصاویر مقطع عرضی غشای خالص و غشاهای زمینه مختلط که در شکل ۴ (a تا f) مشاهده می‌شود، واضح است که همه‌ی غشاها دارای ساختاری نامتقارن شامل لایه‌ی بالایی با میکروحفرات\* متصل به آن (لایه‌گزینه‌پذیر) و ماکروحفرات<sup>†</sup> انگشت مانند در زیرلایه می‌باشد. با افزایش بارگذاری نانورس از ۱٪ تا ۵٪ وزنی، تعداد ماکروحفرات انگشتی افزایش و طول آنها کاهش یافته است. علاوه بر این، ضخامت لایه‌ی گزینه‌پذیر از  $2/3 \pm 0/5 \mu\text{m}$  برای غشای PES خالص به  $0/7 \pm 0/4 \mu\text{m}$  برای غشای PES-5 می‌رسد در حالی‌که ضخامت این لایه به ازای بارگذاری‌های بیشتر کلوسیت ۱۵A روند متفاوتی را دنبال می‌کند به طوری‌که از  $1/7 \pm 0/2 \mu\text{m}$  برای غشای PES-7 به  $2/51 \pm 0/8 \mu\text{m}$

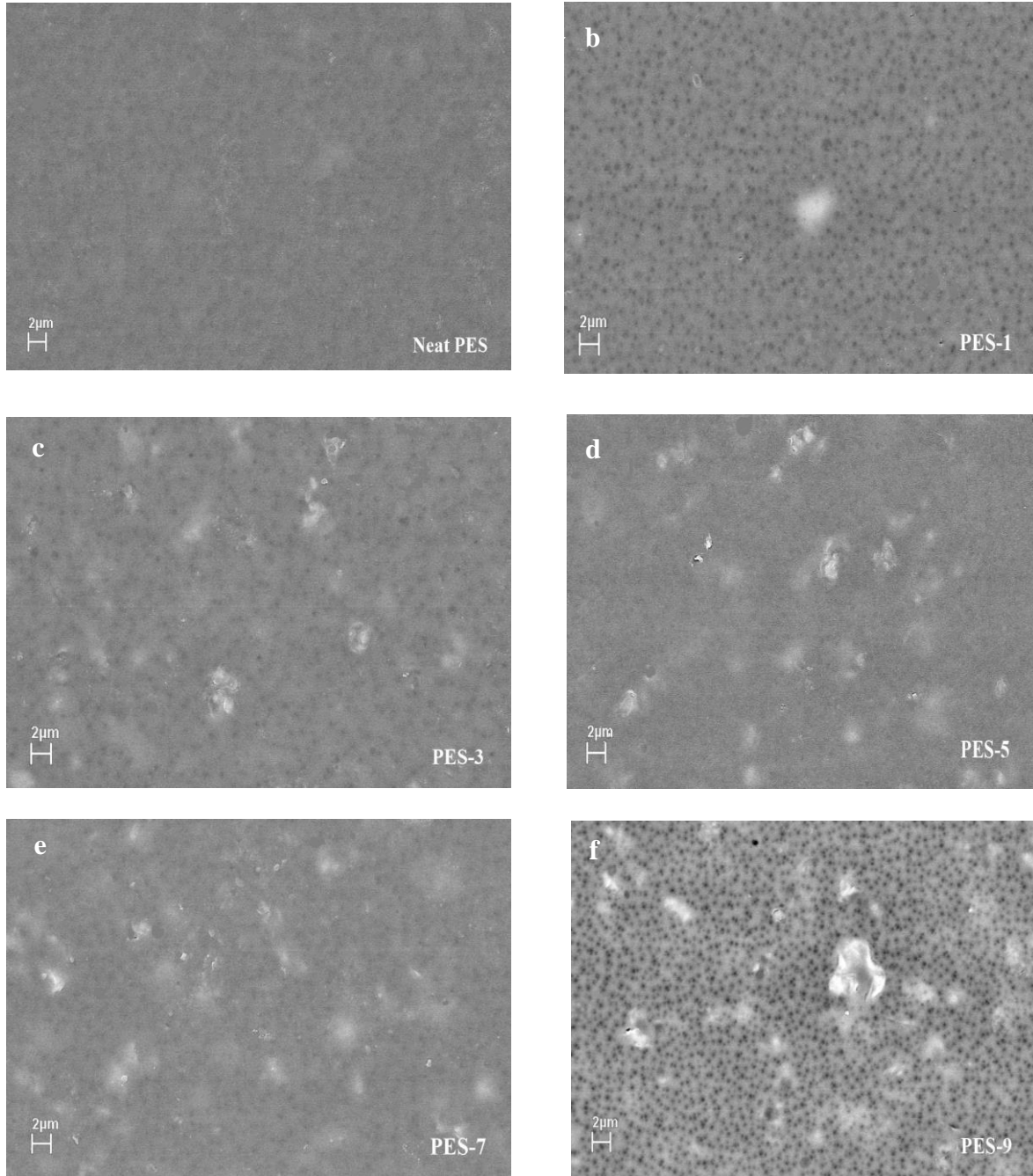
\* Micro pore

† Macro pore

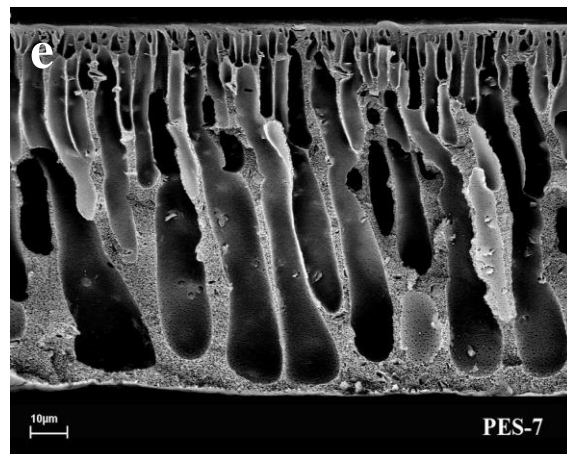
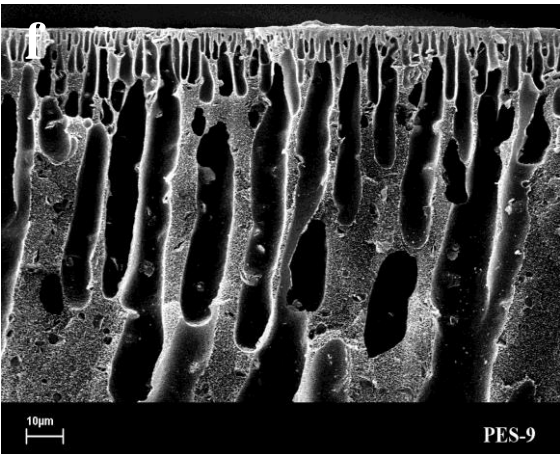
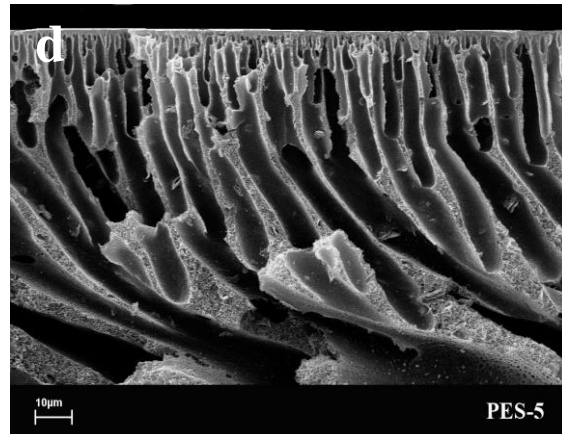
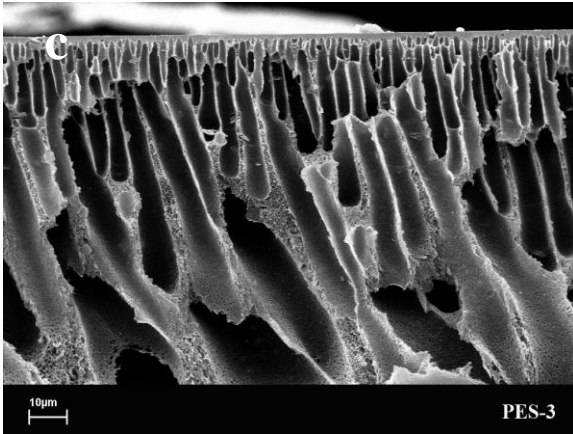
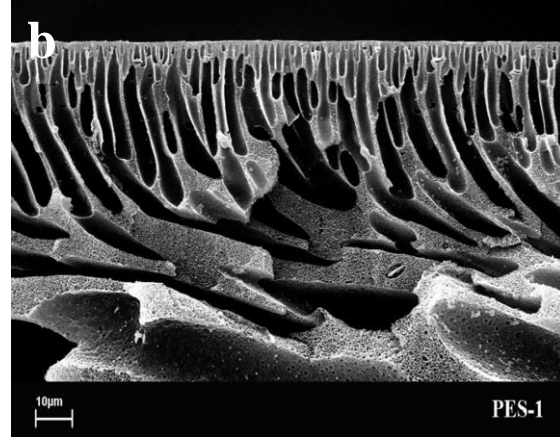
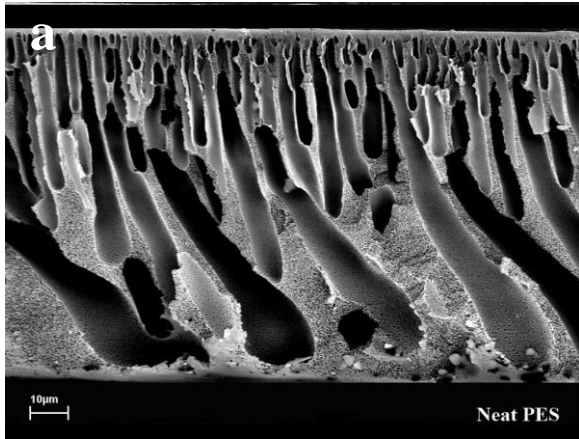


برای غشای PES-9 افزایش یافته است. در واقع می‌توان گفت که وجود نانورس در محلول پلیمری بر فرآیند ترسیب فازی و ساختار نهایی غشا اثرگذار می‌باشد.

همان‌طور که در بخش ۱،۳ بیان شد، مقادیر کم نانورس در محلول پلیمری ساختار نانوکامپوزیتی ورقه‌ورقه شده را ایجاد می‌کند که برهمکنش میان زنجیره‌های پلیمری را کاهش می‌دهد [۱۶]. از طرف دیگر، نانورس کلوسیت ۱۵A آب دوست تبادل حلال و ضدحلال را تسریع می‌بخشد که این ناشی از برهمکنش مناسب بین نانورس و ضدحلال می‌باشد. هر دو پدیده ذکر شده، به اختلاط آبی محلول پلیمری حین فرآیند انعقاد منجر می‌شود [۱۰]. در نتیجه برای غشاهای نانوکامپوزیت حاوی ۱٪ تا ۵٪ وزنی، ضخامت لایه‌ی گزینش‌پذیر کاهش یافته و تشکیل ماکروحفرات انگشتی در زیرلایه افزایش می‌یابد. این مشاهده با نتایج به‌دست آمده در مطالعه دهکردی و همکاران [۱۰] در ساخت غشای سلولز استات و نانورس کلوسیت ۱۵A به عنوان پرکن در تطابق می‌باشد. درحالی‌که، با افزایش مقدار پرکن بیشتر از ۵٪ وزنی در محلول پلیمری، ویسکوزیته محلول حاصل افزایش می‌یابد. از طرف دیگر پیوند هیدروژنی بین نانورس و حلال DMF، نرخ تبادل حلال (خروج DMF) را کاهش می‌دهد و ورود ضدحلال (آب) به فیلم پلیمری افزایش می‌یابد [۱۷]. این پدیده منجر به تاخیر در انعقاد فاز غنی از پلیمر در حضور نانورس کلوسیت ۱۵A می‌شود، به‌طوری‌که رشد ماکروحفرات در زیرلایه غشا متوقف می‌شود. علاوه بر این ضخامت لایه گزینش‌پذیر غشاهای حاصله (PES-7 و PES-9) افزایش یافته و با توجه به نتایج آزمون تخلخل که در ادامه بیان خواهد شد، تخلخل این غشاها کاهش می‌یابد [۱۸، ۱۹].



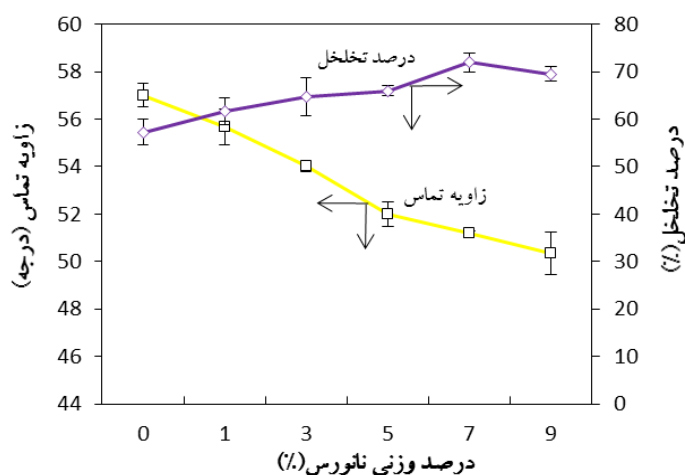
شکل ۳: تصاویر از سطح غشاهای زمینه مختلط (بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰X)



شکل ۴: تصاویر SEM از مقطع عرضی غشاهای زمینه مختلط (بزرگ‌نمایی X ۲۵۰۰)

۳،۳. تاثیر میزان بارگذاری نانورس بر آب دوستی و تخلخل غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A در شکل ۵ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، بزرگترین زاویه تماس متعلق به غشای خالص به دلیل ماهیت با آب دوستی کمتر آن می باشد. با افزایش غلظت نانورس از ۰ تا ۹٪ وزنی میزان زاویه تماس قطره آب با سطح غشاهای زمینه مختلط ساخته شده، از ۵۷ درجه به ۵۱ درجه می رسد. آب دوستی ذرات پرکن نسبت به پلیمر خالص PES بیشتر است. از عوامل آب دوستی نانورس می توان به حضور یون های آب دوست نیمه قطبی آمونیوم اشاره کرد [۷]. از طرفی، افزودن نانورس به محلول پلیمری سبب ناپایداری ترمودینامیکی آن شده و نانورقه ها به منظور کاهش انرژی فصل مشترک به سطح غشا مهاجرت کرده و خواص آب دوستی خود را به غشا القا می کنند و باعث جذب سطحی بیشتر آب و بهبود تراوش پذیری شار تراوه عبوری از آن می شوند [۲۰]. همین امر باعث افزایش خاصیت آب دوستی غشاهای زمینه مختلط حاوی این نانورقه های می شود و با افزایش میزان نانوذره این خاصیت تقویت شده و کمترین مقدار زاویه تماس مربوط به غشای زمینه مختلط PES-9 که حاوی بیشترین میزان نانورس است، می باشد. قائمی و همکاران [۲۱] در بررسی میزان آب دوستی در اثر نانورس کلوسیت ۱۵A به پلی اترسولفون به نتیجه ای مشابه با این پژوهش دست یافتند.

همچنین شکل ۵ بیانگر آن است که تغییر تخلخل برای غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A، ابتدا روند افزایشی دارد. به طوری که درصد تخلخل از ۵۷٪ برای غشای خالص به ۷۲٪ برای غشای زمینه مختلط PES-7 می رسد. در حالی که تغییرات تخلخل برای غشای PES-9 نسبت به غشای PES-7، به مقدار ۲/۵٪ کاهش می یابد. این تغییرات به نتایج حاصل از آزمون SEM مربوط می شود. همان طور که در بخش ۲،۳ بیان شده، افزایش غلظت نانورس در محلول پلیمری، سبب غلبه پارامتر آب دوستی در فرآیند ترسیب فازی شده که به اختلاط آبی فاز غنی از پلیمر منجر می شود و در نهایت تخلخل غشاهای حاصل افزایش می یابد. اما با افزودن مقدار بیشتری از نانورس (بیشتر از ۷٪ وزنی) به محلول پلیمری، در فرآیند ترسیب فازی پارامتر ویسکوزیته بر پارامتر آب دوستی غلبه کرده و این پدیده منجر به تاخیر در انعقاد فازی شده که سبب می شود رشد ماکرو حفرات متوقف شوند. این امر نشان دهنده کاهش تخلخل غشاهای زمینه مختلط حاوی مقادیر بالای کلوسیت ۱۵A می باشد.

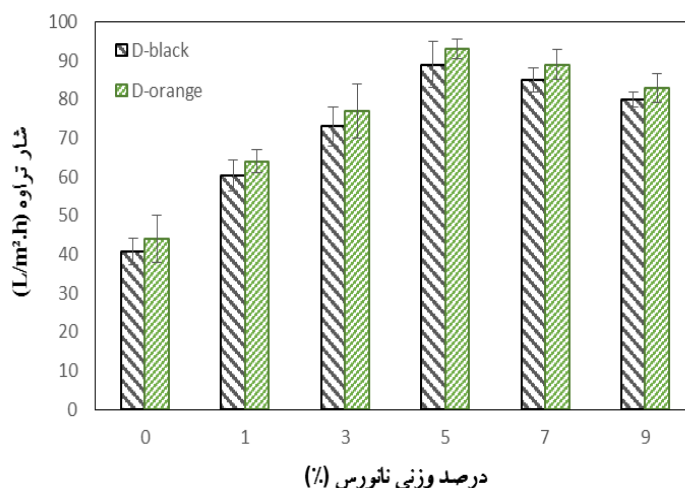


شکل ۵: تخلخل و زاویه تماس غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

۴،۳. اثر Coisite 15A بر عملکرد غشا

در شکل ۶ اثر مقدار نانو رس را بر شار تراوه غشای PES/Cloisite15A نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، شار تراوه برای رنگ D-orange بیشتر از شار تراوه برای رنگ D-black می باشد. این امر می تواند ناشی از اختلاف وزن مولکولی این دو رنگ باشد. از آنجا که اندازه مولکولی رنگ D-black (۱۶۲۱ Da) تقریباً دو برابر اندازه مولکولی رنگ D-orange (۸۲۶ Da) می باشد [۲۹]، در نتیجه این عامل سبب می شود که شار تراوه رنگ D-orange بیشتر از شار تراوه رنگ D-black شود.

با توجه به این شکلف روندی افزایشی در میزان شار برای غشاهای زمینه مختلط نسبت به غشای خالص دیده می شود. این مسأله می تواند به دلیل افزایش میزان آب دوستی، کاهش ضخامت لایه ی گزینش پذیر و افزایش در تعداد حفرات (تخلخل سطحی) در سطح غشا باشد [۲۹]. همچنین عیوب ایجاد شده در سطح غشاهای زمینه مختلط در اثر تجمع نانورقه های کلویسیت سبب عبور حجم بیشتری از مولکول های حلال و حل شونده شود. در نتیجه شار عبوری از غشا افزایش می یابد در مقایسه میان غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A، مشاهده می شود که شار عبوری از غشاها تا محتوای ۵٪ وزنی، روند افزایشی و پس از آن روند کاهشی دارد.

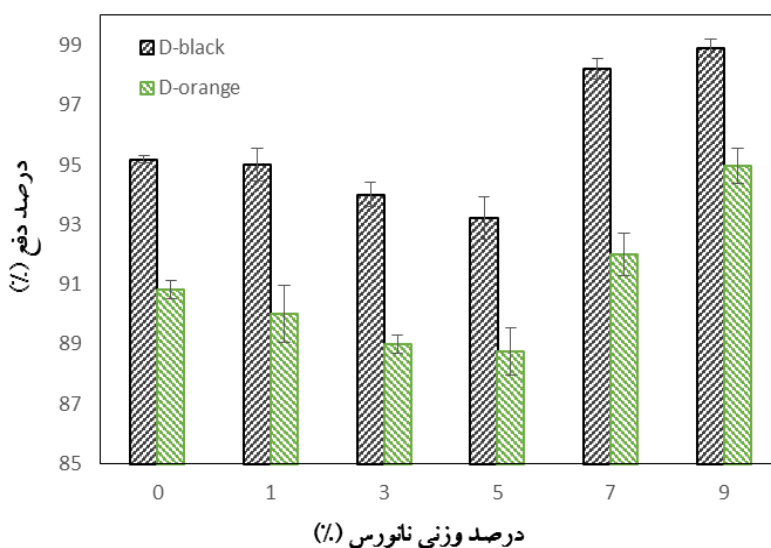


شکل ۶: تغییرات شار تراوه غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

همان طور که در بخش ۲،۳ بیان شد، دلیل کاهش شار عبوری از غشاهای PES-7 و PES-9 می تواند ناشی از این امر باشد که در مقادیر بالای بارگذاری نانورس در محلول ریخته گری باعث افزایش ویسکوزیته محلول گردیده و در نتیجه نرخ تبادل حلال و ضدحلال کند می شود [۲۲]. این پدیده از تشکیل ماکرو حفرات مانع کرده و تخلخل غشا کاهش می یابد. این کاهش تخلخل و افزایش ضخامت لایه ی گزینش پذیر سبب کاهش شار عبوری از غشا می شود. همچنین دلیل دیگر برای این کاهش شار، می تواند ناشی از مسدود شدن حفرات سطحی غشا در اثر مهاجرت نانورقه های آب دوست به سطح غشا باشد. عملکرد غشاها به مورفولوژی سطح، تعداد میکرو حفرات نزدیک لایه ی سطحی غشا و ماکرو حفرات موجود در زیر لایه ی غشا بستگی دارد [۳۰]. نتایج مربوط به درصد دفع رنگ های D-black و D-orange از محلول های آبی توسط غشاهای ساخته شده، در شکل ۷ مشاهده می شود. مطابق این شکل، تغییرات درصد دفع دارای دو روند تغییر می باشد.

مشاهده می‌شود که میزان درصد دفع به ترتیب برای رنگ‌های D-black و D-orange از مقدار ۹۵/۲٪ و ۹۰/۸٪ برای غشای خالص به ۹۳/۲٪ و ۸۸/۸٪ برای نمونه PES-5 می‌رسد. درحالی که با افزایش مقدار بارگذاری نانورس، درصد دفع این دو رنگ به ۹۸/۹٪ و ۹۵٪ برای نمونه PES-9 می‌رسد. چنانچه از نتایج پیداست با افزایش جرم مولکولی رنگ درصد دفع افزایش می‌یابد. در نتیجه میزان دفع مربوط به D-Black بیشتر از میزان دفع رنگ D-orange می‌باشد. از طرفی دو فاکتور مهم و تاثیرگذار بر عملکرد غشا عبارتند از: خواص سطحی غشا از جمله آب‌دوستی و همچنین ساختار سطح غشا و زیر لایه‌ی آن می‌باشد.

همان‌طور که پیشتر بیان شد، از تصاویر SEM قابل مشاهده است که ضخامت لایه‌ی گزینش‌پذیر برای غشای پلی اترسولفون خالص بیشتر از غشاهای زمینه مختلط ساخته شده می‌باشد. از طرفی حضور نانورس در فاز پلیمری علاوه بر ایجاد حفرات در سطح غشا، باعث افزایش در میزان آب‌دوستی این غشاها می‌گردد که نتایج آزمون زاویه تماس تاییدکننده این امر است. با افزایش مقدار نانورس به محلول پلیمری، تعداد حفرات سطحی غشاهای زمینه مختلط حاصل افزایش می‌یابد [۳۱]. اما وجود این پرکن در فاز پلیمری نمی‌تواند عاملی برای افزایش در اندازه حفرات ایجاد شده باشد [۴]. در نتیجه با افزایش مقدار نانورس در محلول پلیمری تعداد حفرات سطحی افزایش و ضخامت لایه‌ی گزینش‌پذیر کاهش می‌یابد که سبب افزایش شار تراوه و کاهش درصد دفع غشاهای زمینه مختلط PES-1 تا PES-5 می‌شود.



شکل ۷: مقادیر درصد دفع برای غشاهای زمینه مختلط PES/Cloisite 15A

علاوه بر این، همانطور که از شکل‌های ۳b تا ۳d مربوط به تصاویر SEM سطح غشاهای حاوی مقادیر ۰.۱ تا ۰.۵٪ وزنی، تجمع نانورس در درون زمینه پلیمری غشا مشاهده شد که این تجمع نانورس‌ها با نتایج XRD در تطابق می‌باشد. در نتیجه دلیل کاهش درصد دفع رنگ با افزودن مقادیر ۰.۱ تا ۰.۵٪ وزنی از کلویسیت ۱۵A احتمالاً می‌تواند در اثر عیوب\* ایجاد شده در سطح غشا باشد که این اثر با ضخامت کم لایه گزینش‌پذیر تشدید یافته است. در نتیجه این امر سبب عبور ناخواسته مولکول‌های رنگ می‌شود و درصد دفع کاهش می‌یابد [۴].

\* Defects

همین طور در اثر پراکندگی ضعیف نانورقه های در این غشاهای سبب کاهش تعداد جایگاه های فعال در دسترس برای ذرات حل شونده رنگ می شود که می تواند دلیلی برای کاهش درصد دفع این غشاهای زمینه مختلط باشد [۷]. همچنین حذف کم رنگ توسط این غشاهای می تواند در اثر تجمع مولکول های رنگ روی سطح غشا شده که سبب ایجاد گرادیان غلظت در سطح غشا شده است، باشد. این امر عبور مولکول های رنگ را از طریق غشا تسهیل می کند [۷]. اما از آنجا که در مقادیر بیشتر بارگذاری نانورس (بیشتر از ۷٪ وزنی) به دلیل مهاجرت نانورقه های به لایه ی گزینش پذیر، حفرات سطحی غشا مسدود می شوند [۳۲]. همچنین مطابق نتایج اندازه گیری ضخامت لایه گزینش پذیر غشاهای ساخته شده، ضخامت لایه ی گزینش پذیر غشاهای PES-7 و PES-9 به ترتیب ۱۴۲/۷٪ و ۲۵۹/۴۵٪ نسبت به غشای PES-5 افزایش یافت. از طرفی با توجه به نتایج آزمون تخلخل، درصد تخلخل برای غشای PES-9، ۷/۱۴٪ نسبت به غشای PES-7 کاهش یافت. همچنین با توجه به تصاویر SEM مقطع عرضی غشای PES-9، اسفنجی شدن ساختار غشا نیز از عواملی تاثیرگذار بر کاهش شار عبوری و افزایش درصد دفع غشا می باشند.

#### ۴. نتیجه گیری

غشای نانوکامپوزیت PES/Cloisite 15A که با افزودن نانورس کلویسیت ۱۵A در محلول پلیمری PES و توسط ادغام دو روش پراکندگی محلول و روش ترسیب فازی آماده سازی شد نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد که در مقیاس نانو پراکندگی نانو ورقه های کلویسیت، ساختارهای نانوکامپوزیتی درج شده را تشکیل داده است. با توجه به نتایج SEM، افزودن مقادیر متفاوت از نانورس سبب می شود که تعداد حفرات سطحی افزایش یافته و همچنین ضخامت لایه گزینش-پذیر تا محتوای ۵٪ وزنی نانورس کاهش و به ازای بارگذاری های بیشتر از آن، ضخامت این لایه افزایش می یابد که این امر سبب کاهش شار و افزایش درصد دفع در بارگذاری های پرکن گردید.

#### مراجع

1. Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M., & Tabrizi, N. S. (2005), "Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies." *Journal of Colloid and interface Science*, vol.288.2, pp. 371-376.
2. Cheremisinoff, N.P. (2002), "Handbook of air pollution prevention and control." Butter worth-Heinemann publisher.
3. Choo, K.H., Choi, S.J., & Hwang, E.D. (2007), "Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system." *Desalination*, vol.202.1, pp.262-270.
4. Zhu, J., Tian, M., Zhang, Y., Zhang, H., & Liu, J. (2015), "Fabrication of a novel "loose" nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan-Montmorillonite nanosheets for dyes purification." *Chemical Engineering Journal*, vol.265, pp.184-193.

5. Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A., Abe, A., & Bloch, D.R. Ed.(1989),"Polymer Handbook." New York etc: Wiley, vol. 7.

6. Daraei, P., Madaeni, S.S., Ghaemi, N., Khadivi, M.A., Rajabi, L., Derakhshan, A.A., & Seyedpour, F.(2013), "PAA grafting onto new acrylate-alumoxane /PES mixed matrix nano-enhanced membrane: Preparation, characterization and performance in dye removal." Chemical Engineering Journal, vol.221, pp.111-123.

7. Daraei, P., Madaeni, S.S., Salehi, E., Ghaemi, N., Ghari, H.S., Khadivi, M.A. & Rostami, and E.(2013), "Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support: Preparation, characterization and performance in dye removal." Journal of Membrane Science, vol.436, pp.97-108.

8. Kuan, H.C., Chuang, W.P., Ma, C.C.M., Chiang, C.L., & Wu, H.L.(2005),"Synthesis and characterization of a clay/waterborne polyurethane nanocomposite. Synthesis and characterization of a clay/waterborne polyurethane nanocomposite." Journal of Materials Science, vol.40.1, pp.179– 185.

9. Warren, B.E.(1969), "X-ray Diffraction." Courier Corporation.

۹. ا. سلجوقی، و. غفاریان، ا. اخوت.(۱۳۹۲)، " فناوری ساخت، اصلاح و ارزیابی غشاهای پلیمری"، انتشارات جهاد دانشگاهی.

10. Dehkordi, F.S., Pakizeh, M., & Namvar-Mahboub, M.(2015),"Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMt) nanocomposite membrane for humic acid removal . "Applied Clay Science, vol.105, pp.178–185.

11. Hwang, L.L., Tseng, H.H., & Chen, J.C.(2011)," Fabrication of poly phenyl sulfone /polyetherimide blend membranes for ultrafiltration applications: The effects of blending ratio on membrane properties and humic acid removal performance."Journal of Membrane Science, vol.384, pp.72– 81.

12. A.M. Alsari, K.C. Khulbe, T. Matsuura. (2001), "The effect of sodium dodecyl sulfate solutions as gelation media on the formation of PES membranes", J. Membr. Sci. 188279–293.

13. Jaafar, J., Ismail, A.F., & Matsuura, T.(2009), "Preparation and barrier properties of SPEEK/Cloisite15A® /TAP nanocomposite membrane for DMFC application."Journal of Membrane Science, vol.345.1, pp.119-127.



14. Srivastava, H.P., Arthanareeswaran, G., Anantharaman, N., & Starov, V.M.(2011), "Performance of modified poly (vinylidene fluoride) membrane for textile wastewater ultrafiltration." *Desalination*, vol.282, pp.87-94.
15. Ahmad, A.L., Puasa, S.W., & Abiding, S.(2006),"Crossflow ultrafiltration for removing direct-15 dye from wastewater of textile industry." *Journal on Science and Technology for Development*, vol.23.3, pp. 207-216.
16. Alexandre, B., Langevin, D., Mederic, P., Aubry, T., Couderc, H., Nguyen, Q.T., Saiter, A., & Marais, S.(2009), "Water barrier properties of polyamide12/montmorillonite nanocomposit membranes: Structure and volume fraction effects. " *Journal of Membrane Science*, vol.328.1, pp.186-204.
17. Liu, Y., Zhang, S., Zhou, Z., Ren, J., Geng, Z., Luan, J., & Wang, G.(2012), "Novel sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux for treatment of dye solutions." *Journal of Membrane Science*, vol.394, pp.218-229.
18. Kawiecka-Skowron, J., & Majewska-Nowak, K.(2011), "Effect of dye content in a treated solution on performance of the UF ceramic membrane." *Environment Protection Engineering*, vol.37.2, pp.5-12.
19. Amini, M., Arami, M., Akbari, A., & Mahmoodi, N.M.(2009), "Preparation of Nano filtration membranes via uv photo grafting technique for separation of acid dyes at different pH values." *Journal of Color Science Technology*, vol.2, pp.237-247.
20. Sun, M., Su, Y., Mu, C. & Jiang, Z .(2009)" ,Improved antifouling property of PES ultrafiltration membranes using additive of silica-PVP nanocomposite." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.49.2, pp.790–796.
21. Ghaemi, N., Madaeni, S.S., Alizadeh, A., Rajabi, H., & Daraei, P.(2011), "Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides." *Journal of Membrane Science*, vol.382.1, pp.135-147.
22. Zuhairun, A.K., Ismail, A.F., Matsuura, T., Abdullah, M.S., & Mustafa, A.(2014), "Asymetric mixed matrix membrane incorporating organically modified clay particle for gas separation." *Chemical Engineering Journal*, vol.241, pp. 495-503.
23. Mohomane, S.M., Djokovic, V., Thomas, S., & Luyt, A.S.(2011)," Polychloroprene nanocomposites filled with different organically modified clays: Morphology, thermal degradation and stress relaxation behavior." *Polymer Testing*, vol.30.5, pp.585-593.

24. Hashemifard, S.A., Ismail, A.F. & Matsuura, T.(2011)," Effects of montmorillonite nanoclay fillers on PEI mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> removal." *Chemical Engineering Journal*, vol.170.1, pp.316-325.
25. Lu, H., Hu, Y., Li, M., Chen, Z., & Fan, W.(2006)," Structure characteristics and thermal properties of silane-grafted-polyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion ." *Composites Science and Technology*, vol.66.15, pp.3035–3039.
26. Garg, P., Singh, R.P., & Choudhary, V.(2011)," Pervaporation separation of organic azeotrope using poly (dimethyl siloxane)/clay nanocomposite membranes. Pervaporation separation of organic azeotrope using poly (dimethyl siloxane)/clay nanocomposite membranes. " *Separation and Purification Technology*, vol.80.3, pp.435–444.
27. Unnikrishnan, L., Mohanty, S., Nayak, S.K., & Singh, N.(2012)," Synthesis and characterization of polysulfone/clay nanocomposite membranes for fuel cell application." *Applied Polymer Science*, vol.124.
28. Jaafar, J., Ismail, A.F., Matsuura, T., & Nagai, K.(2011),"Performance of SPEEK based polymer–nanoclay inorganic membrane for DMFC. " *Journal of Membrane Science*, vol.382.1, pp.202-211.
29. Yi, Z., Zhu, L., Cheng, L., Zhu, B. & Xu, Y.(2012),"A readily modified polyethersulfone with amino-substituted groups: its amphiphilic copolymer synthesis and membrane application." *Polymer*, vol.53, pp.350–358.
30. Reuvers, A.J., & Smolders, C.A.( 2012), "Formation of membranes by means of immersion precipitation. Part II. The mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate–acetone–water." *Journal of Membrane Science*, vol.34.1, pp.67–861987.
31. Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Rajabi, L., Zinadini, S., & Derakhshan, A.A.(2012), "Boehmite nanoparticles as a new nanofiller for preparation of antifouling mixed matrix membranes. " *Journal of Membrane Science*, vol.401, pp.132–143.
32. Zinadini, S., Zinatizadeh, A.A., Rahimi, M., Vatanpour, V., & Zangeneh, H.(2014), "Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates." *Journal of Membrane Science*, vol.453, pp.292-301.