

## مروری بر پیش‌بینی نظری ریخت‌شناسی غشاهای بسپاری تهیه شده به روش تغییر فاز

سید سیاوش مدائنی\*، لیلا بختیاری

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده فنی و مهندسی، مرکز تحقیقات غشاء

پیام نگار: smadaeni@yahoo.com

### چکیده

این مقاله، مروری بر تحقیقات صورت گرفته در زمینه پیش‌بینی نظری ریخت‌شناسی غشاهای بسپاری می‌باشد که با روش تغییر فاز ساخته می‌شوند. ریخت‌شناسی غشاء تاثیر بسزایی بر عملکرد آن دارد. از اینرو، علم شناخت ریخت‌شناسی و آگاهی از ارتباط بین کارایی و ریخت‌شناسی بسیار حائز اهمیت است. اگر بتوان با کنترل شرایط محیطی حاکم بر فرایند ساخت غشاء، به ریخت‌شناسی مورد نظر و در نتیجه کارایی مورد انتظار از آن رسید، گام بزرگی در این جهت برداشته می‌شود. در این تحقیق، ابتدا مختصری به معرفی فنون مرسوم ساخت غشاء با روش تغییر فاز پرداخته شده، سپس چند نمونه از مقالات در زمینه چگونگی پیش‌بینی ریخت‌شناسی غشاء با استفاده از ترسیم دیاگرام فازی، مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به مطالعات انجام شده، جهت پیش‌بینی دیاگرام فازی سه جزئی، استفاده از نظریه (فلوری - هاگینز) بسیار حائز توجه است که انتهای مقاله به شرح این نظریه اختصاص یافته است. اخیراً، مدل محلول منظم تراکم پذیر نیز به این منظور به کار گرفته شده که به‌طور مختصر مورد بررسی قرار گرفته است.

کلمات کلیدی: ریخت‌شناسی، غشاء، پیش‌بینی، دیاگرام فازی

### ۱- مقدمه

(مایع-مایع)<sup>۱</sup> اطلاق می‌گردد. در حین انجام این فرایند، دو فاز مایع ایجاد می‌شود که یکی از این فازها غنی از بسپار و فاز دیگر فقیر از بسپار می‌باشد [۱ و ۲]. در واقع، محلول بسپاری تک فاز اولیه، در اثر عوامل خارجی مختلف، ناپایدار شده و به دو فاز تفکیک می‌گردد. در نهایت، فاز غنی از بسپار بدنه اصلی غشاء و فاز فقیر از بسپار (شامل حلال و ضد حلال) حفره‌ها را ایجاد می‌کند. یعنی در مرحله‌ای خاص حین فرایند دو فازی شدن، یکی از فازهای مایع (فاز غنی از بسپار)

امروزه اکثر غشاءهای تجاری رایج به روش تغییر فاز تهیه می‌شوند. این روش بسیار تطبیق پذیر بوده و لذا می‌توان انواع ساختار غشاءها (غشاءهای متخلخل و غشاءهای متراکم) را با این روش به‌دست آورد. تغییر فاز روشی است که به‌وسیله آن یک محلول بسپاری به شکل یک بسپار جامد، تغییر حالت می‌دهد. اغلب اوقات فرایند جامد شدن با گذر از یک حالت تک فازی (محلول یکنواخت بسپاری) به‌سوی یک حالت دو فازی آغاز می‌گردد که به آن دو فازی شدن

1. Liquid-Liquid Demixing

جدول ۱- روش‌های روش تغییر فاز [۲]

روش	فرایند تغییر فاز
غوطه وری	در اثر غوطه ور شدن فیلم در حمام غیرحلال، آب یا هر غیرحلال دیگری به درون فیلم نفوذ کرده و حلال خارج می‌گردد و حذف حلال سبب رسوب بسیار می‌شود.
جذب از فاز بخار	در تماس فیلم قالب‌گیری شده با یک محیط مرطوب، بخار آب به درون فیلم نفوذ کرده و سبب رسوب بسیار می‌گردد.
رسوب دهی حرارتی	سرد شدن فیلم بسیاری داغ به خاطر کاهش انحلال‌پذیری فیلم موجب رسوب‌دهی می‌شود.
تبخیر حلال	تبخیر حلال از محلول قالب‌گیری و تغییر یافتن ترکیب محلول سبب رسوب دادن فیلم می‌گردد.
ریخته‌گری خشک	در این فرایند از دو حلال، یکی فرار و دیگری غیر فرار استفاده می‌شود که با خارج شدن حلال فرار از روی فیلم بسیاری، تغییر فاز و به دنبال آن غشاء ایجاد می‌شود.

## ۲- پیش‌بینی ریخت‌شناسی غشاء با استفاده از ترسیم دیاگرام فاز

پیش‌بینی ساختار غشاء تهیه شده با هر یک از فنون تغییر فاز، به‌وسیله بررسی ترمودینامیکی (رفتار فاز) و سینتیکی (انتقال جرم) انجام‌پذیر است [۱۵ و ۱۶].

### ۲-۱ اثر دمای حمام انعقاد در تکنیک رسوب‌گذاری به‌وسیله غوطه وری

یانگ و همکارانش ترمودینامیک تعادلی سیستم سه جزیی (آب/دی‌متیل سولفوکساید<sup>۲</sup>/پلی اتیلن-کو-وینیل الکل)<sup>۳</sup> را در دماهای متفاوت بررسی کردند [۸]. یک شکل اجمالی از آن در شکل (۱) دیده می‌شود. در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، مرز باینودال زیر خط تبلور قرار می‌گیرد. در نتیجه، از نظر ترمودینامیکی، شرایط مطلوب برای روی دادن تبلور، زودتر از دو فاز شدن (مایع-مایع) ایجاد می‌شود. هرچند، هسته‌زایی حفره‌ها در دو فاز شدن (مایع-مایع) معمولاً سریع‌تر از هسته‌زایی بلورهای بسیار در تبلور می‌باشد. بنابراین، ترتیب واقعی این دو رویکرد، در فرایند جدایی فاز، به فاکتورهای سینتیک نیز وابسته است. ممکن است حتی اگر

به جامد تبدیل شده و بدین ترتیب ساختار جامد غشاء شکل می‌گیرد [۳]. اگرچه، روش‌های متعددی جهت رسوب محلول بسیاری وجود دارد، ایجاد یک فیلم نازک از محلول مورد نظر، بر روی یک نگهدارنده مناسب و غوطه وری آن در حمام ضد حلال، یک روش متداول برای تهیه غشاهای بسیاری در فرایند تغییر فاز است. این روش، تغییر فاز با استفاده از رسوب گذاری غوطه وری نامیده می‌شود [۱۰-۳]. با کنترل عوامل مؤثر در فرایند تغییر فاز می‌توان ساختار غشاء را کنترل کرد. به‌عنوان مثال درصد تخلخل غشاء را می‌توان با تغییر در عواملی از قبیل غلظت افزودنی‌ها و نوع غیر حلال تغییر داد [۱۱]. با توجه به پارامترهای قابل کنترل زیادی که در این فرایند نسبت به سایر روش‌های ساخت غشاءهای بسیاری وجود دارد، می‌توان با انجام آزمایش‌های مختلف، روش بهینه ای را برای ساخت غشاء با خواص مورد نظر یافت. همچنین تعدادی از محققین توانسته اند یک گام فراتر نهاده و با استفاده از نتایج آزمایش‌ها و مدلسازی ریاضی، به حالتی بهینه برای ساخت غشاء از طریق این فرایند دست یابند [۱۲]. روش‌های متفاوتی برای به ثمر رسیدن این تغییر فاز وجود دارد که عبارتند از:

#### ۱- تبخیر حلال

#### ۲- تغییر فاز با استفاده از گرما

#### ۳- تغییر فاز با استفاده از فاز بخار

#### ۴- تغییر فاز با استفاده از رسوب گذاری غوطه وری

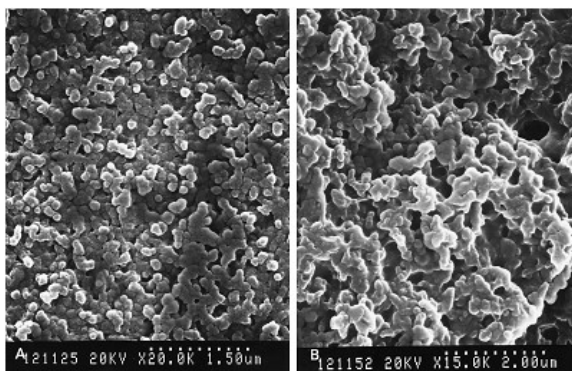
#### ۵- ریخته‌گری خشک<sup>۱</sup>

روش تغییر فاز با استفاده از دما، درمقایسه با سایر روش‌ها، مزایای ویژه‌ای دارد. این روش برای گستره وسیعی از بسپارها خصوصاً بسپارهای با انحلال‌پذیری پایین که در سایر روش‌ها مناسب نیستند، کاربرد دارد. این روش می‌تواند برای ایجاد غشاءهای متراکم، متخلخل و یا حتی متخلخل نا متقارن با تخلخل حدود ۹۰٪ به کار رود. روی هم‌رفته، تغییر فاز با استفاده از دما، بسیار انعطاف‌پذیرتر از سایر روش‌ها می‌باشد [۱۳ و ۱۴]. اکثر غشاءهای حاصله با روش تغییر فاز، با استفاده از روش رسوب‌سازی در اثر غوطه‌وری ساخته می‌شوند. هر کدام از روش‌های مورد استفاده در فرایند تغییر فاز، به روشی متفاوت، باعث رسوب دادن فیلم قالب‌گیری شده، می‌شوند که خلاصه آن در جدول (۱) آمده است.

2. Dimethyl Solfoxide (DMSO)  
3. Polyethylene -Co-Cinyl Alcohol (EVAL)

1. Dry-Cast

دارد. در دماهای پایین (به‌عنوان مثال ۲۵ درجه سلسیوس) غشاء با مکانیسم تبلور بسپاری ایجاد شده و دارای ریخت‌شناسی ذره‌ای<sup>۲</sup> (شکل (۲)) است. در صورتی‌که، در دماهای بالا (به‌عنوان مثال ۶۵ درجه سلسیوس) مکانیسم دو فازی شدن (مایع - مایع) در حمام انعقاد غالب می‌باشد و ریخت‌شناسی (خانه- خانه)<sup>۳</sup> (شکل (۳)) در غشاء تشکیل شده مشاهده می‌گردد. ریخت‌شناسی غشاء حاصل از این روش، در دماهای مابین این دو حالت، ترکیبی از دو ریخت‌شناسی ذکر شده می‌باشد. در نتیجه، در این بررسی ارتباط مستقیمی بین ریخت‌شناسی غشاء تشکیل شده و رفتار فازی، مشاهده شده است. به‌عبارت دیگر تبلور و دو فازی شدن (مایع- مایع) به یک اندازه در فرایند تشکیل غشاء اهمیت دارند. زمانی که حفره‌ها کروی شکل، بزرگ و منظم باشند، احتمال دارد که ابتدا دو فازی شدن (مایع- مایع) روی دهد و قبل از کامل شدن آن، در دیواره حفره‌ها تبلور بسپاری آغاز شده باشد. همچنین، ممکن است دو فازی شدن (مایع- مایع) و تبلور، همزمان رخ دهند [۱۰، ۱۶، ۱۷]. در نتیجه پیش‌بینی که با استفاده از دیاگرام فازی می‌توان داشت، با ریخت‌شناسی غشاهای ساخته شده در دماهای مختلف حمام انعقاد، کاملاً مطابقت دارد.



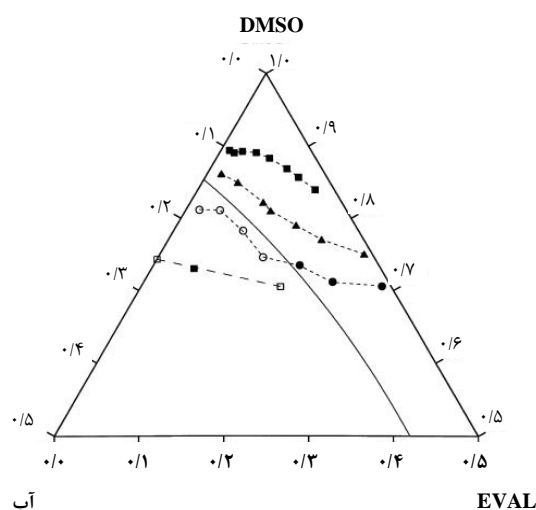
شکل ۲- عکس SEM غشاء ساخته شده با ۲۰ درصد وزنی از بسپار در دمای ۲۵ درجه سلسیوس [۱۷] (الف) سطح بالایی (ب) مقطع عرضی

## ۲-۲ اثر مدت تبخیر در فن تبخیر حلال

زمان تبخیر نه تنها نقش مهمی در پیدایش بزرگ حفره‌ها دارد، بلکه ریخت‌شناسی غشاء را از ساختار ذره ای تا اسفنجی شکل<sup>۴</sup> تغییر

2. Particulate
3. Cellular
4. Sponge-Like

باینودال زیر خط تبلور باشد، دو فازی شدن (مایع- مایع) در کل فرایند تغییر فاز غالب شود. برخلاف خط تبلور که تغییرات قابل توجهی با دما دارد، منحنی باینودال تنها اندکی تحت تأثیر دماست. در نتیجه، این دو نوع محدوده تبدیل فازی با بالا رفتن دما به هم نزدیک می‌شوند و سرانجام در دمای ۶۵ درجه سلسیوس، یکدیگر را قطع می‌کنند. بدین ترتیب، غشاءهایی که در دماهای بالا تهیه می‌شوند تمایل بیشتری به ساختار مشتق شده از دو فازی شدن (مایع- مایع) نسبت به ساختار تبلور نشان می‌دهند. چنین روندی، به‌خوبی از طریق عکس‌های پویش الکترونی میکروسکوپی<sup>۱</sup> که از غشاهای رسوب یافته در دماهای مختلف گرفته شده اثبات می‌شود [۹ و ۱۰].

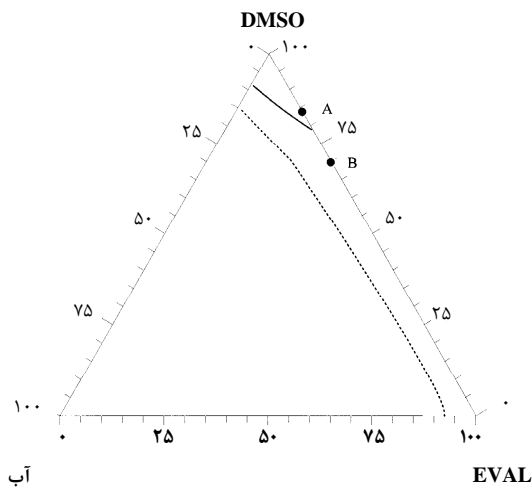


شکل ۱- دیاگرام فازی سیستم سه جزئی (آب/دی متیل) (سولفوکساید/پلی اتیلن-کو-وینیل الکل): (■) داده‌های تبلور در دمای ۲۵ درجه سلسیوس (-▲-) دمای ۴۵ درجه سلسیوس؛ (-●-) دمای ۶۵ درجه سلسیوس؛ (-○-) داده‌های باینودال در دمای ۶۵ درجه سلسیوس؛ (-) دمای ۲۵ درجه سلسیوس؛ (□-■-□) داده‌های تایلان [۹]

تأثیر دمای حمام انعقاد، بر ساختار غشاء بسپاری از جنس (پلی اتیلن-کو-وینیل الکل) که با روش تبخیر فاز ساخته می‌شود، بررسی شده است. نتایج این تحقیقات نشان داده که با تغییر دما، رفتار فازی سیستم تشکیل غشاء، تغییر می‌کند. در دماهای مختلف، امکان سنتز ریخت‌شناسی‌های متنوعی برای غشاء مورد نظر وجود

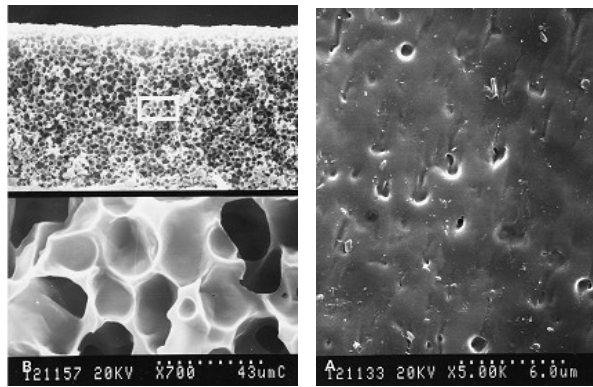
1. Scanning Electron Microscopy (SEM)

در محدوده ناحیه تک فاز روی محور (بسپار/ حلال) (نقطه A) قرار بگیرد، بعد از غوطه وری در حمام انعقاد، قبل از ناحیه دو فاز (مایع- مایع) وارد ناحیه دو فاز (مایع- جامد) می‌شود.



شکل ۴- دیاگرام فازی سیستم سه گانه (آب/دی متیل سولفوکساید/ پلی اتیلن-کو-وینیل الکل) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس [۱۸]؛ (-) خط تعادلی تبلور؛ (---) منحنی باینودال

البته، علاوه بر ترمودینامیک، سینتیک نیز نقش مهمی در تشکیل غشاء دارد. دو فاز شدن (مایع- مایع) معمولاً خیلی سریع پیش می‌رود، در حالی که، تبلور بسپار، به شدت وابسته به سرعت تبادل (حلال/ ضد حلال) است. بنابراین، اگر انتقال جرم بسیار سریع باشد، این امکان وجود دارد که دو فاز شدن (مایع- جامد) روی ندهد و فیلم نازک بسپاری تا زمانی که از محدوده باینودال عبور نکرده به صورت همگن باقی بماند. در نتیجه، ابتدا دو فاز شدن (مایع- مایع) روی می‌دهد و در ساختار غشاء تأثیر می‌کند. در حالی که، اگر انتقال جرم سریع نباشد، احتمالاً طی فرایند تشکیل غشاء از محلول بسپاری، تبلور صورت می‌گیرد. به طور کلی، مدتی که محلول غشایی قبل از وارد شدن به ناحیه دو فاز (مایع- مایع) در ناحیه دو فاز (مایع- جامد) قرار می‌گیرد، جهت تشخیص نوع جدایی فازی که روی خواهد داد، بسیار مهم است. به عنوان مثال، زمانی که دو سیستم، سینتیک نفوذ یکسانی داشته باشند، سیستمی که موقعیت آن از خط تعادلی تبلور و منحنی باینودال دورتر است، زمان بیشتری جهت متبلور شدن بسپار خواهد داشت. در مقابل، اگر دو



(الف) (ب)

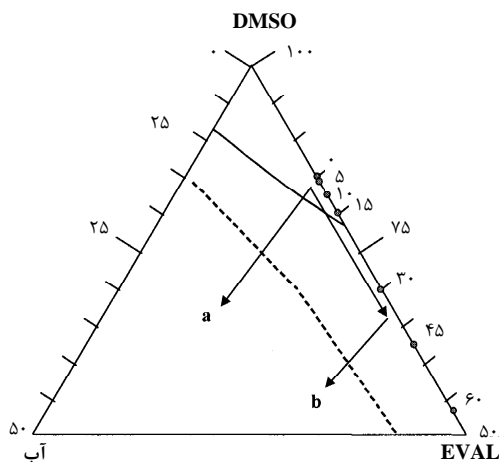
شکل ۳- عکس SEM غشاء ساخته شده با ۲۰ درصد وزنی از بسپار در دمای ۶۰ درجه سلسیوس [۱۷] (الف) سطح بالایی (ب) مقطع عرضی

می‌دهد. اگر غوطه وری فیلم نازک بسپاری در حمام آب، خیلی سریع روی دهد یا مدت تبخیر کمتر از ۱۵ دقیقه باشد، بزرگ حفره‌ها در غشاء دیده می‌شوند. اگر این زمان ۳۰ دقیقه باشد، از تعداد بزرگ حفره‌ها کاسته شده و ساختار اسفنجی شکل مشاهده می‌شود. در صورتی که مدت تبخیر بیشتر (۴۵ و یا ۶۰ دقیقه) باشد، یک ساختار متقارن مشاهده می‌شود که شامل محفظه نگهدارنده<sup>۱</sup> متشکل از ذرات تقریباً هم اندازه است. این حالت ناشی از تبلور بسپار (پلی اتیلن-کو-وینیل الکل) است که در آن، فرایند دو فاز شدن (مایع- جامد) غالب است. با توجه به دیاگرام فازی، فرایند تبلور، مستقیماً وابسته به میزان عمق ناحیه دو فاز (مایع- جامد) می‌باشد [۱۸].

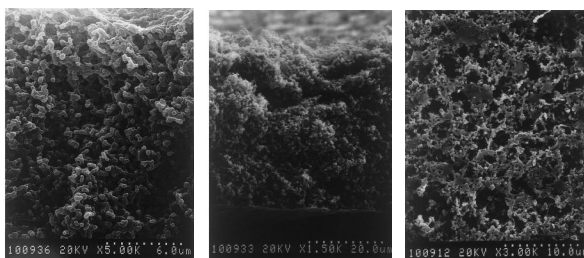
وضعیت ترمودینامیکی (رفتار فازی) و سینتیکی (انتقال جرم) فرایند، مشخص می‌کند که دو فاز شدن (مایع- جامد) و یا دو فاز شدن (مایع- مایع) غالب، باشد [۲۰، ۱۹، ۱۶، و ۵]. دیاگرام فازی سیستم سه گانه (آب/دی متیل سولفوکساید/ پلی اتیلن-کو-وینیل الکل) در دمای ۲۵ درجه سلسیوس بر پایه داده‌های ترمودینامیکی و آزمایشگاهی ترسیم و در شکل (۴) مشخص شده است. یک ناحیه تک فاز و دو ناحیه دو فاز (دو فاز (مایع- جامد) و دو فاز (مایع- مایع) در شکل مشاهده می‌شود. محدوده دو فاز (مایع- مایع) (باینودال) داخل ناحیه دو فاز (مایع- جامد) قرار گرفته است. بنابراین، اگر فیلم نازک بسپاری دارای ترکیبی باشد که

1. Support

در شکل (۶) ساختار ذره‌ای غشاء بخوبی مشهود است که تأثیر مستقیم تبخیر حلال می‌باشد و در شکل (۷) تصویری از غشاء بدون تبخیر حلال آمده است که سطحی متراکم است و در بدنه آن حفره‌های انگشتی مانند<sup>۱</sup> دیده می‌شود.



شکل ۵- مسیرهای رسوب برای محلول پلی اتیلن-کو-وینیل الکل ۱۵٪ وزنی در حمام آب [۱۸]: (-) خط تعادلی تبلور (---): مرز باینودال (الف) بدون تبخیر، (ب) با تبخیر (اعداد علامت‌گذاری شده مشخص‌کننده مدت تبخیر می‌باشند)



(الف) (ب) (ج)

شکل ۶- عکس SEM غشاء ساخته شده با ۱۵ درصد وزنی از بسپار (مدت تبخیر ۶۰ دقیقه) [۱۸]: (الف) سطح بالایی، (ب) مقطع عرضی، (ج) درشت‌نمایی از مقطع عرضی

سیستم رفتار فازی یکسانی داشته باشند، سیستم با سینتیک نفوذ کندتر، نیازمند زمان بیشتری است [۱۸].

تغییر مدت تبخیر حین تشکیل غشاء، تفاوت مشهودی در ریخت‌شناسی غشاءها ایجاد می‌کند. این اختلاف در صورت یکسان بودن دیاگرام فازی، به دلیل سینتیک نفوذ متفاوت ایجاد می‌شود. با توجه به تفاوت در مدت وقوع دو فازی شدن (مایع- مایع) و تبلور، احتمال روی دادن تبلور اثر تبخیر را بر روی غشاء متبلور بسپاری پیچیده می‌کند. مسیر متداول تشکیل غشاء، در شکل (۵) با خط (الف) نشان داده شده است. این مسیر از نقطه (0) آغاز شده که شامل ترکیبی از بسپار و حلال است، در ابتدا خط تبلور تعادلی و سپس مرز باینودال را بعلت تبادل حلال و ضدحلال قطع خواهد کرد. در نتیجه، ابتدا باید تبلور اتفاق بیافتد، ولی اگر فرایند نفوذ خیلی سریع باشد، مدتی که محلول بسپاری در ناحیه دو فازی (مایع- جامد) قرار می‌گیرد کوتاه است و زمان کافی جهت فرایند تبلور وجود نخواهد داشت. در نتیجه، فرایند دو فازی شدن (مایع- مایع) بر مکانیسم شکل‌گیری غشاء غالب شده و یک غشاء نامتقارن با حفره‌های (خانه- خانه) تشکیل می‌شود. وقتی که زمان کافی جهت دو فازی شدن (مایع- جامد) وجود داشته باشد، انتظار می‌رود فرایند تبلور روی دهد. بر پایه این مفهوم، مسیر ترکیب در شکل (۵) با خط (ب) نشان داده می‌شود. زمانی که حلال بجای تبادل نفوذی با غیر حلال، محلول بسپاری را به واسطه تبخیر ترک کند، از مرز باینودال عبور نخواهد کرد. بنابراین تبلور زمان کافی جهت پیشرفت دارد. نقاط مشخص شده روی محور (بسپار/ حلال)، مربوط به مدت تبخیر حلال می‌باشد که با توجه به شکل زیر در مدت‌های تبخیر کمتر از ۱۵ دقیقه، هنوز زنجیر بسپار در محلول تبخیر شده دیده می‌شود.

در واقع، تأثیر ۱۵ دقیقه تبخیر بر روی ساختار غشاء مشهود نیست. در مقابل، با افزایش این مدت به ۴۵ و یا ۶۰ دقیقه، محلول تبخیر شده در وضعیت نیمه پایداری از تبلور قرار می‌گیرد و ساختار غشاء ایجاد شده متراکمتر می‌شود. در نتیجه، فرایند تبخیر قابلیت متبلور شدن سیستم را افزایش می‌دهد و ساختار ذره‌ای برای غشاء ایجاد می‌کند [۱۸]. این ساختار در عکس‌های SEM گرفته شده از این غشاها (شکل‌های (۶) و (۷)) دیده می‌شود.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_1}{RT} &= \ln \phi_1 + 1 - \phi_1 - \frac{V_1}{V_2} \phi_2 - \frac{V_1}{V_3} \phi_3 \\ &+ (\phi_2 \chi_{12} + \phi_3 \chi_{13})(\phi_2 + \phi_3) - \frac{V_1}{V_2} \phi_2 \phi_3 \chi_{23} \\ &- h_1 h_2 \phi_2 \frac{d\chi_{12}}{dh_2} - \phi_1 \phi_2 \phi_3 \frac{\partial \chi_{13}}{\partial \phi_2} - \phi_1 \phi_3^2 \frac{\partial \chi_{13}}{\partial \phi_2} \\ &- \phi_1 \phi_3^2 \frac{\partial \chi_{13}}{\partial \phi_3} - \frac{V_1}{V_2} \phi_2^2 \phi_3 \frac{\partial \chi_{23}}{\partial \phi_2} - \frac{V_1}{V_2} \phi_2 \phi_3^2 \frac{\partial \chi_{23}}{\partial \phi_3} \\ &- \phi_1 \phi_2^2 \phi_3 \frac{\partial \chi_T}{\partial \phi_2} - \phi_1 \phi_2 \phi_3^2 \frac{\partial \chi_T}{\partial \phi_3} \\ &+ \chi_T \phi_2 \phi_3 (1 - 2\phi_1) \end{aligned}$$

(۲)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_2}{RT} &= \ln \phi_2 + 1 - \phi_2 - \frac{V_2}{V_1} \phi_1 - \frac{V_2}{V_3} \phi_3 \\ &+ \left(\frac{V_2}{V_1} \phi_1 \chi_{12} + \phi_3 \chi_{23}\right)(\phi_1 + \phi_3) - \frac{V_2}{V_1} \phi_1 \phi_3 \chi_{13} \\ &+ \frac{V_2}{V_1} h_1 h_2 \phi_1 \frac{d\chi_{12}}{dh_2} + \frac{V_2}{V_1} \phi_1 \phi_3 (\phi_1 + \phi_3) \frac{\partial \chi_{13}}{\partial \phi_2} - \frac{V_2}{V_1} \phi_1 \phi_3^2 \frac{\partial \chi_{13}}{\partial \phi_3} \\ &+ \phi_2 \phi_3 (\phi_1 + \phi_3) \frac{\partial \chi_{23}}{\partial \phi_2} - \phi_2 \phi_3^2 \frac{\partial \chi_{23}}{\partial \phi_3} + \frac{V_2}{V_1} \phi_1 \phi_2 \phi_3 (\phi_1 + \phi_3) \frac{\partial \chi_T}{\partial \phi_2} \\ &- \frac{V_2}{V_1} \phi_1 \phi_2 \phi_3^2 \frac{\partial \chi_T}{\partial \phi_3} + \frac{V_2}{V_1} \chi_T \phi_1 \phi_3 (1 - 2\phi_2) \end{aligned}$$

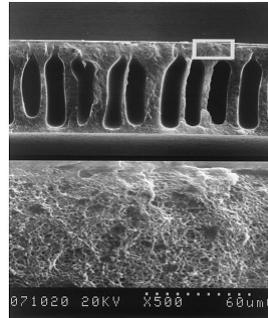
(۳)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mu_3}{RT} &= \ln \phi_3 + 1 - \phi_3 - \frac{V_3}{V_1} \phi_1 - \frac{V_3}{V_2} \phi_2 \\ &+ \left(\frac{V_3}{V_1} \phi_1 \chi_{13} + \frac{V_3}{V_2} \phi_2 \chi_{23}\right)(\phi_1 + \phi_2) - \frac{V_3}{V_1} \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \\ &- \frac{V_3}{V_1} \phi_1 \phi_2 \phi_3 \frac{\partial \chi_{13}}{\partial \phi_2} - \frac{V_3}{V_2} \phi_2^2 \phi_3 \frac{\partial \chi_{23}}{\partial \phi_2} + \phi_3 (\phi_1 + \phi_2) \\ &\times \left[ \frac{V_3}{V_1} \phi_1 \frac{\partial \chi_{13}}{\partial \phi_3} + \frac{V_3}{V_2} \phi_2 \frac{\partial \chi_{23}}{\partial \phi_3} \right] - \frac{V_3}{V_1} \phi_1 \phi_2^2 \phi_3 \frac{\partial \chi_T}{\partial \phi_2} \\ &+ \frac{V_3}{V_1} \phi_1 \phi_2 \phi_3 (\phi_1 + \phi_2) \frac{\partial \chi_T}{\partial \phi_3} + \frac{V_3}{V_1} \chi_T \phi_1 \phi_2 (1 - 2\phi_3) \end{aligned}$$

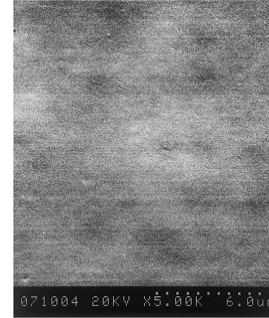
(۴)

$$h_1 = \phi_1 / (\phi_1 + \phi_2) \quad (۵)$$

$$h_2 = \phi_2 / (\phi_1 + \phi_2) \quad (۶)$$



(ب)



(الف)

شکل ۷- عکس SEM غشاء ساخته شده از ۱۵ درصد وزنی بسیار بدون تبخیر [۱۸]: (الف) سطح بالایی، (ب) مقطع عرضی

### ۳- پیش‌بینی دیاگرام فازي سه جزئی

بررسی مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که جهت پیش‌بینی دیاگرام فازي سیستم سه جزئی تشکیل غشاء استفاده از نظریه (فلوری - هاگینز) رایج‌تر است ولی به دلیل نیاز به محاسبه پارامترهای برهمکنش از طریق آزمایش‌های دشوار که گاهی انجام پذیر نمی‌باشند، اخیراً مدل محلول منظم تراکم پذیر جهت این پیش‌بینی بکار رفته و چون به داده‌ای آزمایشگاهی نیاز ندارد، استفاده از آن، در مقایسه با نظریه قبلی سهل‌تر است.

### ۳-۱- پیش‌بینی دیاگرام فازي سه جزئی بر پایه نظریه

(فلوری - هاگینز)

#### ۳-۱-۱- نظریه (فلوری - هاگینز)

این نظریه جهت بیان رفتار فازي محلول‌های بسیاری سه جزئی به کار می‌رود، به طوری که پارامترهای برهمکنش سه جزئی محاسبه شده و انرژی آزاد گیبس مخلوط برای محلول بسیاری به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 \\ &+ \chi_{23} n_2 \phi_3 + \chi_T n_1 \phi_2 \phi_3) \end{aligned} \quad (۱)$$

که  $i=1$  مربوط به ضدحلال،  $i=2$  مربوط به حلال و  $i=3$  مربوط به

بسیار است. پتانسیل شیمیایی سه جزء از معادلات زیر محاسبه می‌شود:

#### 1. Flory-Huggins

انرژی آزاد گیبس مخلوط، از معادله روبه‌رو برای اجزاء مختلف

$$G_{ij} = \left( \frac{\partial^2 \overline{\Delta G_m}}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right)_{v_{ref}} \text{ حاصل می‌شود.}$$

$$\begin{aligned} G_{22} &= \frac{1}{\phi_1} + \frac{v_1}{v_2 \phi_2} - 2g_{12} + 2(u_1 - u_2) \left( \frac{dg_{12}}{du_2} \right) \\ &\quad + u_1 u_2 \left( \frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right) \\ G_{23} &= \frac{1}{\phi_1} - (g_{12} + \chi_{13}) + \frac{v_1}{v_2} \chi_{23} + u_2 (u_1 - 2u_2) \left( \frac{dg_{12}}{du_2} \right) \\ &\quad + u_1 u_2 \left( \frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right) \\ G_{33} &= \frac{1}{\phi_1} + \frac{v_1}{v_3 \phi_3} - 2\chi_{13} - 2u_2^2 (1 - u_1) \left( \frac{dg_{12}}{du_2} \right) \\ &\quad + u_1 u_2^3 \left( \frac{d^2 g_{12}}{du_2^2} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

با جایگذاری معادلات شماره (۱۱) در معادله (۱۰) و به‌کارگیری معادلهٔ موازنه مواد و انتخاب  $\phi_3$ ، به‌عنوان متغیر مستقل با استفاده از حل عددی (روش نیوتن - رافسون)، مجهولات محاسبه می‌شوند [۲۴].

### ۳-۲ پیش‌بینی دیاگرام فازی از طریق مدل محلول منظم تراکم‌پذیر

این مدل جهت پیش‌بینی دیاگرام فازی نیازمند خواص اجزای خالص از جمله پارامتر انحلال‌پذیری، ضریب انبساط حرارتی و حجم مولی (هسته - سخت) <sup>۲</sup> می‌باشد. بدین طریق، منحنی باینودال، منحنی اسپینودال، و نقطه بحرانی با استفاده از محاسبات عددی محاسبه می‌شوند.

#### ۳-۲-۱ مدل محلول منظم تراکم‌پذیر

در این مدل، انرژی آزاد گیبس مخلوط در واحد حجم برای یک مخلوط سه جزیی بسپاری طبق معادله زیر محاسبه می‌شود.

پتانسیل شیمیایی هر جزء بین دو فاز ( $\alpha$  و  $\beta$ ) در فاز تعادلی (مایع-مایع) در یک دما و فشار خاص، برابر است [۲۳، ۲۲ و ۲۱].

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, 3) \quad (7)$$

### ۳-۱-۲ روش محاسبه منحنی باینودال

ترکیبات باینودال مخلوطی از یک فاز غنی و یک فاز تهی از بسپار است که با یکدیگر در تعادل ترمودینامیکی می‌باشند. خطی که یک جفت از ترکیبات تعادلی فاز غنی از بسپار ( $\phi_{1,A}, \phi_{2,A}, \phi_{3,A}$ ) و فاز تهی از بسپار ( $\phi_{1,B}, \phi_{2,B}, \phi_{3,B}$ ) را بهم وصل می‌کند، خط تایی <sup>۱</sup> نامیده می‌شود.

جهت تعیین ترکیبات خط تایی، لازم است شش مجهول ذکر شده اندازه‌گیری شوند. پنج رابطه بین آنها برقرار است که سه مورد آن از جایگذاری معادلات (۲) تا (۴) در معادله شماره (۱) و دو مورد باقیمانده از روابط موازنه مواد بین دو فاز تهی از بسپار و غنی از بسپار به‌دست می‌آید.

$$\sum \phi_{i,A} = \sum \phi_{i,B} \quad \forall i = 1, 2, 3 \quad (8)$$

جهت محاسبه این مجهولات، ترکیب بسپار در فاز تهی از بسپار،  $\phi_{3,B}$  را به‌عنوان متغیر مستقل در نظر گرفته و سایر مجهولات از حل پنج معادله مذکور با روش نیوتن - رافسون محاسبه می‌شوند [۲۴].

### ۳-۱-۳ روش محاسبه منحنی اسپینودال

مرز بین نواحی پایدار و نیمه پایدار، اسپینودال خوانده شده که با معادله زیر بیان می‌شود.

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi^2} = 0 \quad (9)$$

منحنی اسپینودال از رابطه زیر به‌دست می‌آید.

$$G_{22} G_{33} = (G_{23})^2 \quad (10)$$

شیمیایی اجزاء از معادلات ذکر شده محاسبه می‌شوند و انرژی آزاد گیبس همان‌طور که از معادله مربوطه برمی‌آید، به پارامترهای برهمکنش وابسته نمی‌باشد.

### ۳-۲-۳ روش محاسبه منحنی اسپینودال

روابط مربوط به محاسبه این منحنی به صورت زیر می‌باشد.

$$\Delta G_{22} \Delta G_{33} - \Delta G_{23}^2 = 0 \quad (16)$$

$$G_{22} = \frac{1}{\phi_1} + \left( \frac{1}{\phi_1} \right) \left( \frac{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_2}{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_1} \right) - 2 \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_2 \delta_{2,0})^2}{RT} V_1$$

$$G_{23} = \frac{1}{\phi_1} - \left( \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_2 \delta_{2,0})^2}{RT} + \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2}{RT} \right) V_1$$

$$+ \left( \frac{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_2}{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_1} \right) \frac{(\tilde{\rho}_2 \delta_{2,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2}{RT} V_2$$

$$G_{33} = \frac{1}{\phi_1} + \left( \frac{1}{\phi_3} \right) \left( \frac{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_3}{(N_3 v_3) \tilde{\rho}_1} \right) - 2 \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2}{RT} V_1 \quad (17)$$

با جایگذاری معادلات شماره (۱۷) در معادله (۱۶) و به‌کارگیری معادله موازنه مواد و انتخاب  $\phi_3$ ، به‌عنوان متغیر مستقل با استفاده از حل عددی و استفاده از نرم افزار متلب ۷، مجهولات محاسبه می‌شوند [۲۵].

### ۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، روش ترسیم دیاگرام فاز سه جزیی بر پایه نظریه (فلوری - هاگینز) همچنین مدل محلول منظم تراکم‌پذیر، مورد مطالعه قرار گرفته و چند نمونه از تحقیقات صورت گرفته در ارتباط با تطابق این دیاگرام با ریخت‌شناسی غشاء، بررسی شده است. از طریق پیش‌بینی این دیاگرام با روش نظری و شناخت و احاطه بر نواحی مختلف آن، می‌توان پیش‌بینی کرد که برای رسیدن به ریخت‌شناسی مورد نظر در چه جهتی از دیاگرام فاز باید پیش رفت. پیش‌بینی ریخت‌شناسی پیش از ساخت، گام مهمی در صنعت تولید غشاء می‌باشد. تاکنون پژوهش‌های اندکی به‌طور مستقیم

$$\Delta G_{mix} = KT \left( \frac{\phi_1 \tilde{\rho}_1}{N_1 v_1} \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2 \tilde{\rho}_2}{N_2 v_2} \ln(\phi_2) + \frac{\phi_3 \tilde{\rho}_3}{N_3 v_3} \ln(\phi_3) \right)$$

$$+ \phi_1 \phi_2 (\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_2 \delta_{2,0})^2 + \phi_1 \phi_3 (\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2$$

$$+ \phi_2 \phi_3 (\tilde{\rho}_2 \delta_{2,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2 \quad (12)$$

پتانسیل شیمیایی اجزاء از طریق معادلات زیر قابل محاسبه می‌باشد.

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln \phi_1 + 1 - \phi_1 - \left( \frac{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_2}{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_1} \right) \phi_2 - \left( \frac{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_3}{(N_3 v_3) \tilde{\rho}_1} \right) \phi_3 +$$

$$\left( \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_2 \delta_{2,0})^2}{RT} \phi_2 + \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2}{RT} \phi_3 \right) (\phi_2 + \phi_3) \mathcal{V}_1 -$$

$$\left( \frac{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_2}{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_1} \right) \left( \frac{(\tilde{\rho}_2 \delta_{2,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2}{RT} \right) \mathcal{V}_2 \phi_2 \phi_3 \quad (13)$$

$$\frac{\Delta \mu_2}{RT} = \ln \phi_2 + 1 - \phi_2 - \left( \frac{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_2}{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_2} \right) \phi_1 - \left( \frac{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_3}{(N_3 v_3) \tilde{\rho}_2} \right) \phi_3 +$$

$$\left( \left( \frac{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_1}{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_2} \right) \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_2 \delta_{2,0})^2}{RT} V_1 \phi_1 + \frac{(\tilde{\rho}_2 \delta_{2,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2}{RT} V_2 \phi_3 \right)$$

$$(\phi_1 + \phi_3) - \left( \frac{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_1}{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_2} \right) \left( \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2}{RT} \right) V_1 \phi_1 \phi_3 \quad (14)$$

$$\frac{\Delta \mu_3}{RT} = \ln \phi_3 + 1 - \phi_3 - \left( \frac{(N_3 v_3) \tilde{\rho}_1}{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_3} \right) \phi_1 - \left( \frac{(N_3 v_3) \tilde{\rho}_2}{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_3} \right) \phi_2 +$$

$$\left( \left( \frac{(N_3 v_3) \tilde{\rho}_1}{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_3} \right) \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2}{RT} V_1 \phi_1 + \left( \frac{(N_3 v_3) \tilde{\rho}_2}{(N_2 v_2) \tilde{\rho}_3} \right) \frac{(\tilde{\rho}_2 \delta_{2,0} - \tilde{\rho}_3 \delta_{3,0})^2}{RT} V_2 \phi_2 \right)$$

$$(\phi_1 + \phi_2) - \left( \frac{(N_3 v_3) \tilde{\rho}_1}{(N_1 v_1) \tilde{\rho}_3} \right) \left( \frac{(\tilde{\rho}_1 \delta_{1,0} - \tilde{\rho}_2 \delta_{2,0})^2}{RT} \right) V_1 \phi_1 \phi_2 \quad (15)$$

همان‌طور که گفته شد، پتانسیل شیمیایی هر جزء بین دو فاز  $\alpha$  و  $\beta$  در فاز تعادلی (مایع - مایع) در یک دما و فشار خاص، برابر است و از برابری آن مطابق روش قبل می‌توان ترکیب درصد اجزاء را محاسبه کرد [۲۵].

### ۳-۲-۳ روش محاسبه منحنی باینودال

روش محاسبه کاملاً مشابه محاسبه منحنی باینودال با استفاده از نظریه (فلوری - هاگینز) می‌باشد با این تفاوت که پتانسیل



- Polymer Science, 86, 1749–1761, (2002).
- [3] Germic, C.L., Zerjal, B., "Morphology Variety and Formation Mechanisms of Polymeric Membranes Stronpik Prepared by Wet Phase Inversion Maribor", Journal of Membrane Science, 279, 50–60, (2006).
- [4] Bulte, A.M.W., Folkers, B., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., "Membranes of semicrystalline aliphatic polyamide nylon 4,6: formation by diffusion-induced phase separation", Journal of Applied Polymer Science, 50, 3, (1993).
- [5] Cheng, L.P., Dwan, A.W., Gryte, C.C., "Membrane formation by isothermal precipitation in polyamide–formic acid– water systems I. Description of membrane morphology", Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 33, 211, (1995).
- [6] Bulte, A.M.W., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., Strathman, H., "Diffusion induced phase separation with crystallizable nylons. I. Mass transfer processes for nylon 4,6", Journal of Membrane Science, 121, 37– 49, (1996).
- [7] VandeWitte, P., Esselbrugge, H., Dijkstra, P.J., vandeBerg, J. W.A., Feijen, J.A., "Morphological study of membranes obtained from the systems poly lactidedioxane-methanol, poly lactide-dioxane-water, and poly lactide-N-methyl pyrrolidone-water", Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 34, 2569 – 2578, (1996).
- [8] Young, T.H., Lai, J.Y., You, W.M., Cheng, L.P., "Equilibrium phase behavior of the membrane forming water–DMSO–EVAL copolymer system", Journal of Membrane Science, 128, 55–65, (1997).
- [9] Young, T.H., Cheng, L.P., Hsieh, C.C., Chen, L.W., "Phase behavior of EVAL polymer in water-2-propanol cosolvent", Macromolecules, 31, 1221–1235, (1998).
- [10] Young, T.H., Wang, D.M., Hsieh, C.C., Chen, L.W., "The effect of the second phase inversion on microstructures in phase inversion EVAL membranes", Journal of Membrane Science, 146, 169-178, (1998).
- [11] Mulder, M., "Basic principles of membrane technology", Kluwer Academic Publication, Dordrecht, Boston, London, 72-138, (1996).
- [12] Yunlan, G., Mingren, S., Jiajun, H., "Optimization in the preparation of polysulfone ultrafiltration membranes", Desalination, 62, 173-182, (1987).
- [13] Luo, R.L., Young, T.H., Suna, Y.M., "Structure formation and characterization of EVAL membranes with cosolvent of isopropanol and water", Polymer, 44, 157–166, (2003).
- [14] Lioyd, D.R., Kinzer, K.E., Kim, S.S., "Microporous membrane formation via thermally- induced phase separation.II. Liquid—liquid phase separation", Journal of Membrane Science, 64, 1-11, (1991).
- [15] Cheng, L.P., Lin, H.I., Chen, L.W., Young, T.H., "Solute rejection of EVAL membranes with asymmetric and microparticulate morphologies", Polymer, 39, 2135–2142, (1998).

جهت پیش‌بینی ریخت‌شناسی صورت گرفته است. امید است با انجام تحقیقات بیشتر در این زمینه بتوان به این مهم دست یافت.

## ۵- فهرست علائم

$\phi_i$	: درصد حجمی جزء $i$
$\phi_{i,A}$	: ترکیب تعادلی فاز غنی از بسپار
$\phi_{i,B}$	: ترکیب تعادلی فاز تهی از بسپار
$n_i$	: تعداد مول‌های جزء $i$
$N_i$	: تعداد اجزاء
$R$	: ثابت گازها
$K$	: ثابت بولتزمن
$T$	: دما
$\chi_{ij}$	: پارامتر برهمکنش دو جزیی بین دو جزء $i$ و $j$
$\xi_{12}$	: پارامتر برهمکنش (ضدحلال / حلال)
$\chi_T$	: ضریب تصحیح تجربی
$\mu_i$	: پتانسیل شیمیایی جزء $i$
$\mu_i^0$	: پتانسیل شیمیایی حالت استاندارد
$V_i$	: حجم مولی جزء $i$
$V_u$	: حجم مولی بسپار
$V_i$	: حجم مولی (هسته- سخت)
$V_{ref}$	: حجم مولی جزء مرجع
$\overline{\Delta G_m}$	: انرژی آزاد گیبس مخلوط در واحد حجم
$\delta_{ij}$	: پارامتر انحلال‌پذیری
$\delta_{i,0}$	: پارامتر انحلال‌پذیری (هسته- سخت)
$\tilde{\rho}_i$	: چگالی (هسته- سخت)

## مراجع

- [1] Lee, K.W.D., Chan, P.K., Feng, X., "Morphology development and characterization of the phase-separated structure resulting from the thermal-induced phase separation phenomenon in polymer solutions under a temperature gradient", Chemical Engineering Science, 59, 1491 – 1504, (2004).
- [2] Malaisamy, R., Mahendran, R., Mohan, D., Rajendran, M., Mohan, V., "Cellulose acetate and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes. I. Preparation and characterization", Journal of Applied

- [16] Cheng, L.P., Young, T.H., You, Y.M., "Formation of crystalline EVAL membranes by controlled mass transfer process in water-DMSO-EVAL copolymer systems", *Journal of Membrane Science*, 145, 77-90, (1998).
- [17] Young, T.H., Cheng, L.P., You, W.M., Chen, L.Y., "Prediction of EVAL membrane morphologies using the phase diagram of water-DMSO-EVAL at different temperatures", *Polymer*, 40, 2189-2195, (1999).
- [18] T.H. Young, Y.H. Huang, L.Y. Chen, "Effect of solvent evaporation on the formation of asymmetric and symmetric membranes with crystallizable EVAL polymer", *Journal of Membrane Science*, 164, 111-120, (2000).
- [19] Cheng, L.P., Dwan, A.W., Gryte, C.C., "Membrane formation by isothermal precipitation in polyamide-formic acid-water systems II. Precipitation dynamics", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 33, 223-235, (1995).
- [20] Reuvers, A.J., van der Berg, J.W.A., Smolders, C.A., "Formation of membranes by means of immersion precipitation Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation", *Journal of Membrane Science*, 34, 45-65, (1987).
- [21] Young, T.H., Chuang, W.Y., "Thermodynamic analysis on the cononsolvency of poly (vinyl alcohol) in water-DMSO mixtures through the ternary interaction parameter", *Journal of Membrane Science*, 210, 349-359, (2002).
- [22] Cheng, L.P., Dwan, A.W., Gryte, C.C., "Isothermal phase behavior of nylon- 6-66, and 610 polyamides in formic acid-water systems", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 32, 1183-1190, (1994).
- [23] Lam, S.Y., Benoit, R.L., "Some thermodynamic properties of the dimethylsulfoxide-water and propylene carbonate-water systems at 25 °C", *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 718-722, (1974).
- [24] Barzin, J., Sadatnia, B., "Theoretical phase diagram calculation and membrane morphology evaluation for water/solvent/polyethersulfone systems", *Polymer*, 48, 1620-1631, (2007)
- [25] Maghsoud, Z., Navid Famili, M. H., Madaeni, S. S., "Phase Diagram Calculations of Water/Tetrahydrofuran/Poly(vinyl chloride) Ternary System Based on a Compressible Regular Solution Model", *Iranian Polymer Journal*, 19 (8), 581-588, (2010).