

Preparation of Semipermeable polyvinylpyrrolidone Membranes and Study Their Chemical, Physical and Mechanical Properties

Khatoon Khalil Al-Hamad

Fawaz Ahmad Al- Deri

Ahmad Mohamd Al-Falah

Faculty of Sciences || Damascus University || Syria

Abstract: Been we had prepared three semipermeable membranes with different concentration of polyvinylpyrrolidone by the phase inversion process. This way is a basic method to get flat membranes. the membranes were tested for chemical properties (pH rang), and physical properties (viscosity and porosity), and mechanical properties (tensile strength and strain), The results showed that polyvinylpyrrolidone (8%, 12%,15%) membrane having the higher pH range, while the polyvinylpyrrolidone (15%) membrane having the higher tensile strength and strain, but it was having the lowest porosity, viscosity was measured in low concentration was showed that polyvinylpyrrolidone (2%) solution having the higher viscosity.

Keywords: Semipermeable membrane of polyvinylpyrrolidone, Phase inversion process.

تحضير أغشية نصف نفوذه من بولي فينيل بيروليدون ودراسة خواصها الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية

خاتون خليل الحمد

فواز أحمد الديري

أحمد محمد الفلاح

كلية العلوم || جامعة دمشق || سوريا

المخلص: تم تحضير ثلاثة أغشية مختلفة التركيز من بولي فينيل بيروليدون باستخدام طريقة تحول الحالة وتعتبر هذه الطريقة أساس في الحصول على أغشية مستوية. ودرست الخواص الكيميائية وهي (مجال ال pH). والخواص الفيزيائية وهي (اللزوجة والمسامية). والخواص الميكانيكية (قوة الشد والانفعال)، وقد أظهرت النتائج أن غشاء بولي فينيل بيروليدون عند التراكيز (8%, 12%, 15%) تحمل تغيرات مجال (pH= 3- 5)، في حين أن غشاء بولي فينيل بيروليدون ذي التركيز (15%) كان الأعلى من حيث قوة الشد والانفعال، لكنه كان الأدنى من حيث المسامية، وتم قياس اللزوجة عند التراكيز المنخفضة وكان التركيز (2%) هو الأعلى من حيث اللزوجة.

الكلمات المفتاحية: غشاء نصف نفوذ من بولي فينيل بيروليدون، طريقة تحول الحالة.

المقدمة:

تُعرف الأغشية بأنها حاجز انتقائي يمكن أن تمر عبره الغازات والسوائل بسرعات متفاوتة، حيث يفصل الغشاء بين طورين مختلفين دون التماس المباشر بينهما، أو هو غشاء يسمح لجزيئات وأيونات محددة بالنفوذ (Permeate) عبره، حيث تتحرك الجزيئات عبر الغشاء ضمن مفهوم يدعى الانتشار غالباً وتتعلق سرعة النفوذ بتركيز أو ضغط أو درجة حرارة الجزيئات في جهة معينة من الغشاء، ويمكن أن تتعلق أيضاً بحجم الجزيئات^[1,2]. تعتمد درجة انتقائية الغشاء على حجم مسام الغشاء، اعتماداً على حجم المسام يمكن تصنيفها إلى أغشية الترشيح الدقيق (MF)، الترشيح الفائق (UF)، الترشيح النانوي (NF)، وأغشية التناضح العكسي (RO)^[3]، يمكن أن تكون الأغشية أيضاً بسماكة مختلفة، مع بنية متجانسة أو غير متجانسة ويمكن أن تكون الأغشية محايدة أو مشحونة، ويمكن أن يكون نقل الجسيمات نشطاً أو غير فعال^[2,4]. ساهمت الأغشية النصف النفوذة في الكثير من العمليات الصناعية حيث تشغل الأغشية مكاناً هاماً جداً في التكنولوجيا الكيميائية. وكانت معتمدة صناعياً لعمليات فصل المعقدات المنحلة وعمليات تحلية مياه البحر وتنقية المياه العادمة للمصانع وتطبيقات أخرى تخص الإنسان. وقد استخدمت الأغشية البوليميرية الاصطناعية في مجالات عديدة أهمها: فصل السكريات، والالومين، والأملاح المعدنية. وفي تقنية الإنزيمات، وعزل الفيروسات، وتحديد الحجم، وتحديد الوزن الجزيئي التقريبي للجزيئات الضخمة، ومحليات المياه بطريقة التناضح العكسي، وقد أظهرت التجارب أن هذه الأغشية عانت من صعوبات كثيرة أثناء عمليات الاستعمال منها: النفوذية السيئة التي لم تتجاوب مع احتياجات الصناعة والمقاومة الضعيفة تجاه المواد الكيميائية، والبكتريا، والزمن القصير لحياتها في أثناء عمليات الاستخدام وغيرها^[5,6]. من ميزات الأغشية القدرة على التحكم بسرعة نفوذ المركبات أو الجزيئات الكيميائية عبرها، فمثلاً في مجال الأدوية تستخدم الأغشية في عملية تنظيم توزيع الدواء في الجسم من خلال تخفيض سرعة نفوذ الدواء من الحبة الدوائية إلى جسم الإنسان، وفي مجال تطبيقات الفصل الصناعية يكون الهدف من الأغشية السماح بمرور مكون واحد من المزيج وإعاقة مرور باقي مكونات المزيج^[7].

مشكلة البحث:

تعد الأغشية النصف نفوذة من أهم تطبيقات البوليمرات وتدخل في كل من تقنية المياه والمجالات الطبية، إنَّ تحضير الأغشية النصف نفوذة يحتاج إلى تقنية عالية للحصول على مواصفات مرغوبة من حيث السماكة وحجم المسام، نقدم في هذا البحث طريقة سهلة وبسيطة لتحضير تلك الأغشية مخبرياً.

مواد البحث وطرائقه:

المواد الكيميائية المستعملة:
بوليمر بولي فينيل بيروليدون مستورد من شركة SIGMA
الكلوروفورم (CHCl ₃)، كثافته (d=1.476-1.483 g/ml)، مستورد من شركة SIGMA-ALDRICH
التولوين (C ₆ H ₅ CH ₃)، كثافته (d=0.863-0.866 g/ml)، مستورد من شركة PANREAC QUIMICA SAU
حامض الهيدروكلوريك HCl
حامض الخليك CH ₃ COOH
هيدروكسيد الصوديوم NaOH
هيدروكسيد الأمونيوم NH ₄ OH

الأجهزة المختبرية المستعملة:
مقياس اللزوجة لآبل هود Ubbelohde Viscometer
جهاز اختبار الشد Tensile Tester من شركة (Testometric Company Testometric M350-10KN Ltd,Rochdale,UK)
جهاز قياس السماكة Thickness Instrument (Digimatic Caliper Mitutoyo 500-196).
ميزان الكتروني حساس Precisa 92SM-202A

الجزء العملي:

طريقة تحضير الغشاء:

يحضر غشاء بولي فينيل بيروليدون بطريقة الفصل المحرض حرارياً Thermally Induced Phase Separation: ويتم ذلك بتحضير عدد من المحاليل المتجانسة من بولي فينيل بيروليدون المنحل في الكلوروفورم بتركيز مختلفة (8,12,15 g PVP /100 ml Chloroform)، حيث تمزج المحاليل بواسطة خلاط مغناطيسي لعدد من الساعات (4-5 ساعات) بسرعة متوسطة (200-300 RPM) عند درجة حرارة من (25-50 C⁰) حتى تمام انحلال البوليمر بشكل كامل في الكلوروفورم والحصول على محلول متجانس، يترك المحلول جانباً لمدة ساعة أو أكثر حتى يتم التخلص من الفقاعات الموجودة فيه. وبعدها يتم صب المحلول المتجانس على سطح اللوح الزجاجي الأملس ويوزع المحلول بشكل متساوٍ على كامل السطح وبالسماكة نفسها بواسطة سكين الصب لمنع دخول فقاعات من الهواء داخل المحلول. يترك المحلول المصبوب على اللوح الزجاجي فترة من الزمن (24 ساعة) حتى يتبخّر كامل المحل من السطح الزجاجي، يفصل الغشاء عن السطح ويتم الحصول على الغشاء الشفاف^[8].

الخواص الكيميائية للغشاء البوليمري:

- تحديد الدالة الحامضية للغشاء البوليمري:

يحضر عدة محاليل منظمة Buffer solution مختلفة ال pH من (3-10) (HCl+CH₃COOH) و (NaOH+ NH₄OH) ويوزن الغشاء البوليمري أولاً بشكله الجاف، ومن ثم يتم نقع الغشاء في المحاليل المحضرة مدة يوم كامل، وبعدها يتم نقع الغشاء في الماء المقطر لمدة 3 دقائق للتخلص من أي آثار للمحاليل على الغشاء، ثم يجفف الغشاء بشكل جيد ويوزن الغشاء بعد التجفيف ونسجل الفرق في الوزن ما بين الغشاء الجاف والغشاء المعالج بالمحاليل مختلفة ال pH، نحدد ال pH المحلول الذي حصل فيها فقدان في وزن الغشاء ومنه يتم تحديد مجال ال pH الذي يعمل ضمنه الغشاء دون حصول تخرب في بنية الغشاء^[9].

الخواص الفيزيائية للغشاء البوليمري:

- تحديد مسامية الغشاء:

يتم تحديد المسامية بأخذ عينات من الغشاء المحضر ويتم وزنها قبل نقعها بالتولوين، ثم نقعها مدة 24 ساعة، بعدها نجفف الغشاء المعالج بشكل جيد، يطرح وزن الغشاء الجاف من وزن الغشاء المعالج باستخدام ميزان حساس^[10]. ويُعبر عن مسامية الغشاء بقسمة حجم المسام على كامل حجم الغشاء وتحسب من العلاقة:

$$P\% = \frac{(Ww - Wd) \times Pp}{(Ww - Wd) \times Pp + Wd \times Pi} \times 100\% \quad (1)$$

حيث أن W_w : وزن الغشاء المعالج بالتولوين (g)

W_d : وزن الغشاء الجاف الغير معالج (g)

P_i : كثافة التولوين (g/ml)

P_p : كثافة الغشاء البوليمري (g/ml) (وتساوي كثافة المحلول البوليمري المشكل للغشاء).

- تحديد اللزوجة النسبية وقيمة $K_{wert-Value}$ واللزوجة المميزة والوزن الجزيئي اللزوجي لمحاليل الأغشية عند تراكيز منخفضة:

يقصد باللزوجة: هي إحدى خواص السائل التي تعبر عن المقاومة التي تعانها جزيئات السائل عند حركتها أو مقياس مقاومة السائل للقص أو للتشوه الزاوي أو المقاومة التي تبديها الجزيئات ضد بعضها البعض عند تحركها^[11].
تتبع اللزوجة النسبية η_{rel} من معرفة الزمن اللازم لمرور كمية معينة من محلول البوليمر t خلال أنبوب شعري في جهاز أبل هود والزمن اللازم لمرور الكمية نفسها من المحل في الجهاز t_0 عند درجة الحرارة نفسها وذلك باستخدام العلاقة:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (2)$$

حيث أن t : الزمن اللازم لمرور المحلول في الجهاز (sec)

t_0 : الزمن اللازم لمرور المحل في الجهاز (sec)

يتم حساب قيمة $K_{wert-Value}$ لكل بوليمر حسب علاقة فيكيشنر:

$$\text{Log} \eta_{rel} = \left(\frac{75k^2}{1 + 1.5 \times k \times C} + k \right) \times C \quad (3)$$

حيث أن η_{rel} : اللزوجة النسبية

C : تركيز محلول البوليمر (g/100ml)

$$K_{wert-Value} = 1000 * k$$

ويتم حساب اللزوجة المميزة $[\eta]$ (g/dl) من العلاقة:

$$[\eta] = \frac{0.25(\eta_{rel} - 1) + (1.725 \log \eta_{rel})}{C} \quad (4)$$

حيث يتم حساب الوزن الجزيئي اللزوجي M_v من علاقة ماركوفينغ:

$$[\eta] = K \times M_v^\alpha \quad (5)$$

حيث أن (α, K) ثوابت تعتمد على طبيعة البوليمر والمحل ودرجة الحرارة^[11,12].

الخواص الميكانيكية للغشاء البوليمري:

يمكن تعريف الخواص الميكانيكية بأنها الخواص التي تتعلق بسلوك المادة عند تعريضها للأحمال المؤثرة سواءً أكانت هذه الأحمال استاتيكية أو ديناميكية متكررة، حيث أن الخواص الميكانيكية تستخدم كأساس للمقارنة بين المواد الهندسية المختلفة^[11].

يستخدم في جهاز قوة الشد نموذج العظمة حيث نقوم بقص الغشاء المحضر على شكل العظمة وبالأبعاد نفسها لكن بسماكة الغشاء المحضر.

- قوة الشد σ (N/cm^2): هو القوة F المطبقة على الغشاء على وحدة مساحة مقطع نموذج العظمة S [1,6,9] وتحسب قوة الشد من العلاقة:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (6)$$

حيث إن F : القوة المطبقة على الغشاء (N)
 S : مساحة مقطع نموذج العظمة (cm^2)

- الانفعال ε : هو التوتر المألوف منه الاستطالة في الطول نتيجة للتعرض إلى الإجهاد σ ، ويقصد بالاستطالة نسبة التغير في الطول إلى الطول الأصلي للنموذج [11,13,14] ويحسب الانفعال ε من العلاقة:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (7)$$

حيث أن L_0 : الطول الأولي للغشاء قبل تطبيق أي قوة عليه

L : الطول النهائي للغشاء قبل التمزق (cm)

- معامل المرونة (معامل يونغ) E (N/cm^2): هي قدرة المادة على استعادة أبعادها الأصلية بعد زوال الثقل المؤثر فيها، أو هو النسبة بين الإجهاد والانفعال [11,14] كما هو مبين بالعلاقة:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (8)$$

تحديد مورفولوجيا الأغشية البوليمرية:

- لمعرفة مورفولوجيا الأغشية استخدمنا جهاز المسح الإلكتروني SEM، حيث يؤخذ صور لسطح الأغشية لمعرفة حجم مسام الأغشية ومعرفة مدى تجانس سطح الغشاء.

النتائج والمناقشة:

تشكيل غشاء بولي فينيل بيروليدون:

- تبين لدينا أن الأغشية المحضرة من التراكيز (8%, 12%, 15%) من بولي فينيل بيروليدون أعطت أغشية متجانسة السطح ذات سماكة مقبولة نسبياً وخالية من العيوب والثقوب وتمت إزالتها بسهولة من سطح اللوح الزجاجي، في حين أن التراكيز المنخفضة (أقل من 8%) أعطت أغشية غير متجانسة السطح وذات سماكة منخفضة وملينة بالثقوب وكان هناك صعوبة في إزالتها من سطح اللوح الزجاجي، في حين أن التراكيز العالية (أكبر من 15%) كانت هناك صعوبة في انحلال البوليمر في المحل كما هو موضح بالجدول (1):

الجدول (1) العلاقة بين تركيز محلول بولي فينيل بيروليدون والغشاء المتشكل

النتيجة	السماكة	الغشاء المتشكل	تركيز محلول PVP % (v/w)
غير مناسب لتشكيل الأغشية	أقل من 0.02mm	غشاء رقيق جداً ضعيف مليء بالعيوب يوجد صعوبة في إزالته	من 1% إلى 5%
مناسب لتشكيل الأغشية	0.05-0.14mm	غشاء متوسط السماكة متجانس خالي من العيوب تمت إزالته بسهولة	من 8% إلى 12%

النتيجة	السماكة	الغشاء المتشكل	تركيز محلول PVP % (v/w)
مناسب لتشكيل الأغشية	0.16mm	غشاء سميك متجانس خالي من العيوب تمت إزالته بسهولة	%15
--	--	يوجد صعوبة في انحلال البوليمر في المحل	أكبر من %15

عمل أغشية بولي فينيل بيروليدون ضمن مجال pH:

بينت النتائج أن الغشاء ذي التركيز (8%, 12%, 15%) من بولي فينيل بيروليدون تحمل تغيرات مجال pH دون أن يحدث تخرب في بنية الغشاء المحضر كما هو موضح بالجدول 2:

الجدول (2) عمل غشاء بولي فينيل بيروليدون ضمن مجال pH

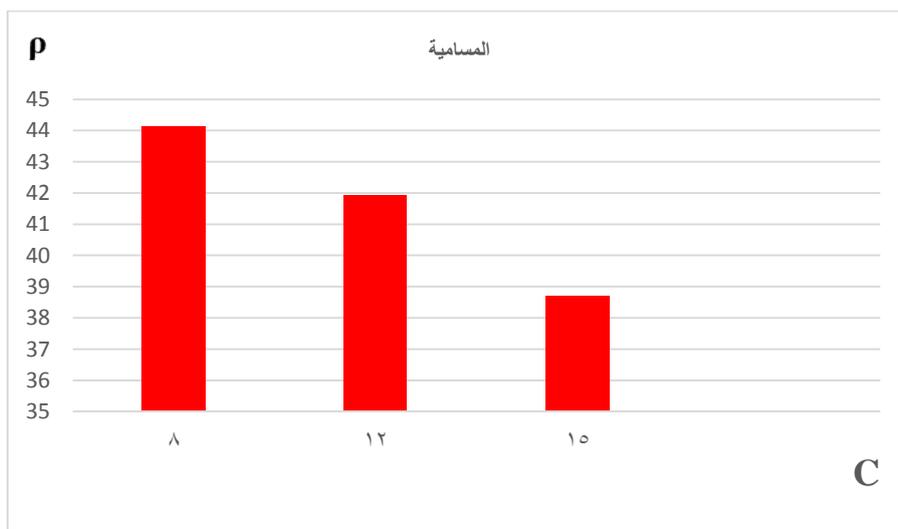
مجال pH عمل الغشاء	سماكة الغشاء (mm)	التركيز %	الغشاء
3→5	0.05mm	8%	بولي فينيل بيروليدون
3→5	0.14mm	12%	
3→5	0.16mm	15%	

تحديد مسامية الغشاء:

بينت النتائج أنه بزيادة تركيز المحلول البوليمري المشكل للغشاء تنخفض المسامية ويمكن تفسير ذلك بأنه بزيادة تركيز المحلول البوليمري تزداد سماكة الغشاء وبالتالي تزداد كثافته ويعود ذلك إلى بطء أو سرعة تبخر المحل وإلى الزمن الذي يستغرقه المحل للتبخر من سطح الغشاء وبالتالي تنخفض المسامية كلما ارتفع تركيز المحلول البوليمري المشكل للغشاء كما هو موضح بالجدول 3 والشكل 1:

الجدول (3) مسامية الغشاء البوليمري المحضر

المسامية %	سماكة الغشاء (mm)	التركيز %	الغشاء
44%	0.05mm	8%	بولي فينيل بيروليدون
41%	0.14mm	12%	
38%	0.16mm	15%	



الشكل (1) المسامية P% للأغشية المحضرة من بولي فينيل بيروليديون

اللزوجة النسبية وقيمة K_{wert} -Value واللزوجة المميزة والوزن الجزيئي اللزوي لمحاليل الأغشية عند تراكيز منخفضة:

تم تعيين اللزوجة النسبية من معرفة الزمن اللازم لمرور كمية معينة من المحلول t في جهاز آبل هود وأيضاً معرفة الزمن اللازم لمرور المحل في نفس الجهاز t0 عند درجة حرارة معينة وفق العلاقة (3) كما هو مبين بالجدول 4:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (3)$$

الجدول (4) زمن مرور المحلول البوليمري لبولي فينيل بيروليديون والمحل في جهاز آبل هود

البوليمر	تركيز المحلول البوليمري (g/100ml)	زمن مرور المحلول البوليمري t (sec)	زمن مرور المحل t0 (sec) (كلوروفورم)
بولي فينيل بيروليديون	0.5	18.34	14.13
	1	26.60	
	1.5	46.87	
	2	55.55	

بعد معرفة زمن مرور المحلول البوليمري والمحل في جهاز آبل هود يمكن حساب قيمة K_{wert} -Value واللزوجة المميزة من العلاقة (4,5):

$$\text{Log} \eta_{rel} = \left(\frac{75k^2}{1 + 1.5 \times k \times C} + k \right) \times C \quad (4)$$

$$[\eta] = \frac{0.25(\eta_{rel} - 1) + (1.725 \log \eta_{rel})}{C} \quad (5)$$

حيث يتم حساب الوزن الجزيئي اللزوي M_v من علاقة ماركوفينغ بالاعتماد على قيم α , K وفق العلاقة (6) كما هو موضح بالجدول 5:

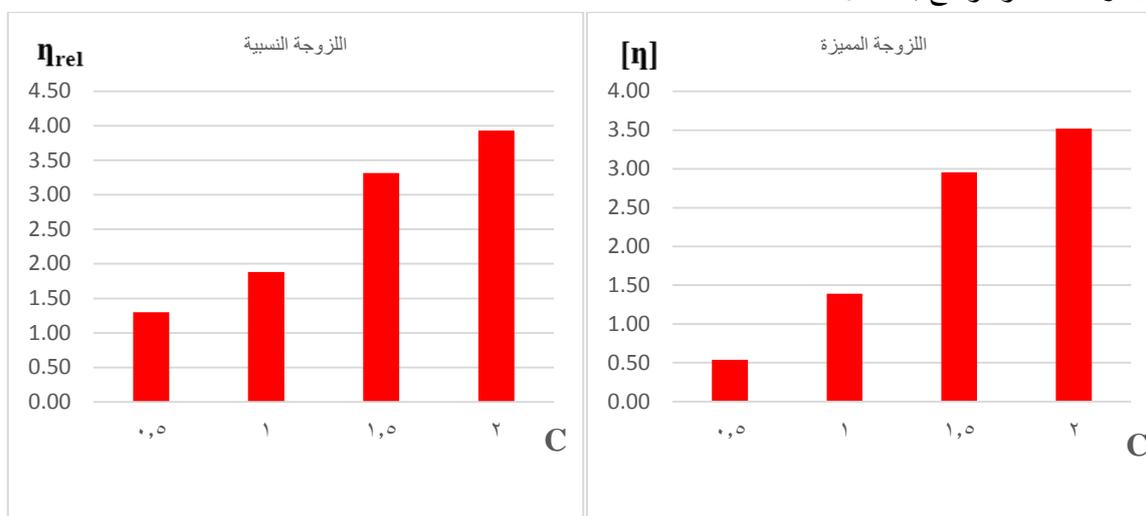
$$[\eta] = K \times M_v^\alpha \quad (6)$$

حيث أن: ($\alpha=0.64$, $K=0.00194$)

الجدول (5) اللزوجة النسبية واللزوجة المميزة والوزن الجزيئي اللزوي وقيمة K_{wert} -Value لمحلول بولي فينيل بيروليدون عند تراكيز منخفضة:

K_{wert} -Value	الوزن الجزيئي اللزوي M_v	اللزوجة المميزة $[\eta]$	اللزوجة النسبية η_{rel}	تركيز المحلول البوليمري (g/100ml)	البوليمر
57	240614.02	0.54	1.30	0.5	بولي فينيل بيروليدون
	1055566.41	1.39	1.88	1	
	3431887.43	2.95	3.32	1.5	
	4504371.36	3.52	3.93	2	

بينت النتائج أنّ اللزوجة النسبية واللزوجة المميزة تزداد بازدياد تركيز المحلول البوليمري لبولي فينيل بيروليدون كما هو موضح بالشكل 2:



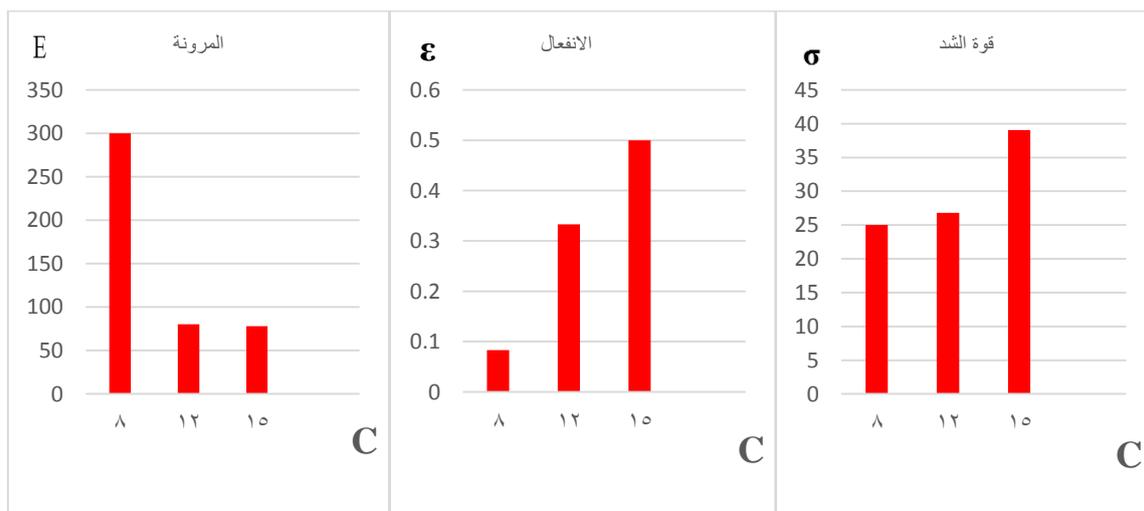
الشكل (2) اللزوجة النسبية η_{rel} واللزوجة المميزة $[\eta]$ لمحلول بولي فينيل بيروليدون

قوة الشد والانفعال والمرونة (معامل يونغ):

بينت النتائج أن الغشاء ذي التركيز 15% يتحمل قوة شد وانفعال أعلى ولكن لديه معامل مرونة (معامل يونغ) أدنى من الأغشية ذات التراكيز المنخفضة كما هو مبين بالجدول وموضح بالجدول 6 بالشكل 3:

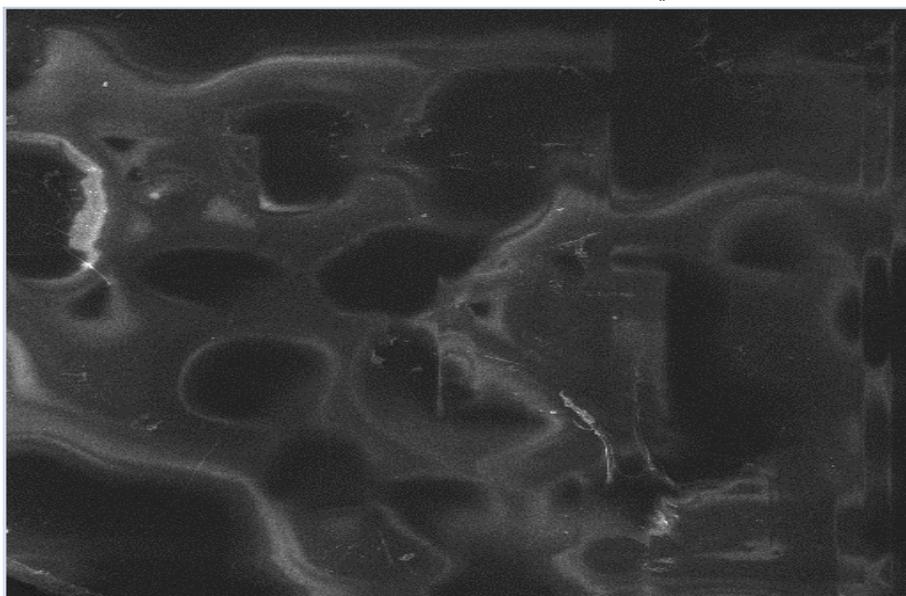
الجدول (6) قوة الشد والانفعال والمرونة للغشاء البوليمري المحضر

المرونة	الانفعال	قوة الشد	التركيز %	الغشاء
300	0.083	25	8%	بولي فينيل بيروليدون
80	0.333	26.78	12%	
78	0.50	39.06	15%	



الشكل (3) قوة الشد والانفعال ومعامل المرونة لغشاء بولي فينيل بيروليدون

تحديد مورفولوجيا الأغشية البوليمرية:



الشكل (4) صورة المجهر الإلكتروني SEM لغشاء بولي فينيل بيروليدون

المناقشة:

تم تحضير الأغشية ذات التركيز البوليمري المختلف بنجاح باستخدام طريقة تحول الحالة، وكانت لها القدرة على تحمل تغيرات pH، تنخفض نسبة المسامية للأغشية مع زيادة تركيز البوليمر، وتزداد اللزوجة النسبية واللزوجة المميزة والوزن الجزيئي اللزوجي بازدياد تركيز المحلول البوليمري والغشاء ذي التركيز (15%) يتحمل قوة شد وانفعال أعلى ولكن لديه أدنى معامل مرونة (معامل يونغ).

التوصيات:

يمكننا تطبيق هذه الطريقة على بوليمرات وخلات بوليمرية مختلفة عن البوليمرات المدروسة في البحث، ويمكن استخدام الأغشية المحضرة لغرض طبي مثل جهاز التنقية في الكلية الصناعية ولغرض صناعي في تنقية المياه.

قائمة المراجع:

- [1] Sae-Khow, O., Mitra, S., "Pervaporation in Chemical Analysis", Journal of Chromatography A 1217, (2010), pp: 2736-2746.
- [2] Cheryan, M., "Ultrafiltration and Microfiltration Handbook", CRC Press, Technology & Engineering, (1998) pp: 552.
- [3] Zahid, M., Rashid, A., Akram, S., Rehan, Z. A., & Razzaq, W... *A comprehensive review on polymeric nano-composite membranes for water treatment*. J. Membr. Sci. Technol, (2018), 8(2), pp: 1-20.
- [4] Mulder, M., "Basic Principles Of Membrane Technology", 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, LONDON, (1996), pp: 564.
- [5] HARTTA Y., ICHIKANA M. and HARADA K., "Bio-organ Polymers", Polym. Eng. And Sci, (2001), 17, pp: 372.
- [6] ORSETTI A., M. PUESH A., ZOUARI N., GUY C., PASSBOIS F.; "Journeesde diabet." del' hotel dieu (Paris) EDS. Flammarion, (2003), pp: 66.
- [7] Baker R. W., "Membrane Technology and Applications", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, (2004), pp: 538.
- [8] Kucera, J., "Reversa Osmosis Design, Processes, And Applications For Engineers", Co-Published By John Wiley & Sons Inc. Hoboken New Jersey And Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, (2010), 81, pp: 115-188.
- [9] Wailin, S., Pérezsicairos, S., Navarro, R., "Preparation, Characterization and Salt Rejection of Negatively Charge Polyamide Nanofiltration Membranes", J.Mex. Chem. Soc, (2007), 51(3), pp: 129-135.
- [10] Akbari, A., Yegani, R., "Study On the Impact of Polymer Concentration and Coagulation Bath Temperature On the Porosity of Polyethylene Membranes Fabricated Via TIPS Method", Journal Of Membrane And Separation Technology, (2012), 1, pp: 100-107.
- [11] AL-Deri, F., AL- Hamwi,M., " Colloids and macromolecules", Damascus University, Faculty of science, (2017), pp: 133-196.
- [12] Al-Ahmad, T., Al-Deri, F., "Intrinsic Viscosity $[\eta]$, K_{wert} -Value and Viscosity Average Molecular Relationship for Some Polymers", Damascus University Journal for Basic Sciences, (2012), Vol. 28, No 2, pp: 13-31.
- [13] Milisavljević, J., Petrović, E., Ćirić, I., Mančić, M., Marković, D., Dordević, M., "Tensile Testing for Different Types Of Polymer", Danubia-Adria Symposium, University Of Belgrade, Serbia, (2012), 29, pp: 266-269.
- [14] Kim, M., Lee, S., Kang, J., and Bae, K., "Preparations of Polypropylene Membrane with High Porosity in Supercritical CO2 and Its Application for Pemfc", j. ind. Eng. Chem, (2005), vol.11, no. 2, pp: 187-193.