

Effect of Extractant, Take-up Speed and Bore Fluid Flow Rate on the Structure and Performance of LLDPE Hollow Fiber Membrane

Elham Shokri^{1*}, Zahra Shoeyb², Reza Yegani^{2,3}, and Habib Etemadi⁴

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Bonab, Postal Code 5551761167, Bonab, Iran

2. Faculty of Chemical Engineering, 3. Membrane Technology Research Center; Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran

4. Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Bonab, Postal Code 5551761167, Bonab, Iran

Received: 29 October 2018, accepted: 20 May 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Polymeric hollow fiber membranes with high area per unit volume are proper configurations in membrane technology. Linear low density polyethylene (LLDPE) with specific properties is a suitable polymer for fabrication of hollow fiber membrane through thermally-induced phase separation method. The aim of this study was to evaluate the effect of different extractants, take-up speed and bore fluid flow rate on the structure and performance of LLDPE hollow fiber membranes.

Methods: The LLDPE and mineral oil were heated in order to obtain a homogeneous solution and fed to spinneret. The hollow fiber extruded from the spinneret entered into a coagulation bath and then extracted by different extractants. The effects of ethanol, hexane and acetone with different solubility parameters were studied on the structure of membranes. In the following, the effect of take-up speed and bore fluid flow rate was studied with respect to the structure as well as performance of membranes extracted with acetone.

Findings: Membranes extracted with ethanol showed low porosity and water permeability which implied that ethanol cannot extract diluent. Due to similar solubility parameter of hexane and LLDPE, hexane swells the amorphous region of the polymer and it blocks the pores. Acetone extracted the diluent successfully and the SEM images confirmed porous structure of the membranes. The other results showed that pure water permeability, surface roughness and tensile strength of the hollow fiber membranes increased when the take-up speed was increased. In addition, raising the bore fluid flow rate improved the strength of the membrane while it reduced the water permeability. Finally, it was revealed that the rejection of membranes in the separation of collagen protein solution was increased by increasing bore fluid flow rate and also decreased slowly by increasing the take-up speed.

Keywords:

linear low density
polyethylene,
hollow fiber membrane,
extractant,
take-up speed,
bore fluid flow rate

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: elh.shokri@gmail.com

Please cite this article using:

Shokri E., Shoeyb Z., Yegani R., and Etemadi H., Effect of Extractant, Take-up Speed and Bore Fluid Flow Rate on the Structure and Performance of LLDPE Hollow Fiber Membrane, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 157-169, 2019.

اثر استخراج کننده، سرعت رسیدن و سرعت جریان سیال سوراخ کننده بر ساختار و عملکرد غشای الیاف توخالی پلی اتیلن کم چگالی خطی

الهام شکری^{۱*}، زهرا شعیب^۲، رضا یگانی^۳، حبیب اعتمادی^۴

۱- بناب، دانشگاه بناب، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۵۵۵۱۷۶۱۱۶۷

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، صندوق پستی ۵۱۳۳۵-۱۹۹۶

۲- دانشکده مهندسی شیمی، ۳- مرکز تحقیقات فناوری غشا

۴- بناب، دانشگاه بناب، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، کد پستی ۵۵۵۱۷۶۱۱۶۷

دریافت: ۱۳۹۷/۸/۷، پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۳۰

چکیده

فرضیه: غشاهای الیاف توخالی پلیمری با داشتن نسبت سطح به حجم زیاد، ساختارهای مناسبی در فناوری غشایی هستند. پلی اتیلن کم چگالی خطی به دلیل خواص ویژه‌ای که دارد، می‌تواند پلیمر مناسبی برای ساخت غشای الیاف توخالی با روش جدایی فاز گرماالقایی باشد. هدف این کار بررسی اثر استخراج کننده، سرعت رسیدن و سیال سوراخ کننده بر ساختار و عملکرد غشای پلی اتیلن کم چگالی خطی بود.

روش‌ها: پلی اتیلن کم چگالی خطی و روغن معدنی به عنوان رقیق کننده گرمادهی شدند تا محلول همگنی حاصل شود، سپس به داخل قالب شکل دهنده تزریق شدند. الیاف توخالی پس از خروج از قالب شکل دهنده وارد حمام انعقاد شده سپس با استخراج کننده‌های مختلف استخراج شدند. اثر اتانول، هگزان و استون با پارامترهای حل پذیری متفاوت بر ساختار غشاها مطالعه شد. در ادامه، اثر سرعت رسیدن و سرعت جریان سیال سوراخ کننده بر ساختار و عملکرد غشای استخراج شده با استون بررسی شد.

یافته‌ها: غشاهای استخراج شده با اتانول تخلخل و تراوایی آب خالص کمی نشان دادند، بدین معنی که اتانول قابلیت استخراج رقیق کننده از ساختار غشا را ندارد. هگزان نیز به دلیل داشتن پارامتر حل پذیری مشابه با پلی اتیلن کم چگالی خطی موجب تورم بخش بی شکل پلیمر و بسته شدن حفره‌های غشا شد. در حالی که استون به طور مؤثر رقیق کننده را از ساختار غشا خارج کرده است. تصاویر SEM نیز ساختار متخلخل غشا را تأیید کردند. سایر نتایج نشان داد، با ازدیاد سرعت رسیدن، تراوایی آب خالص، زبری سطح و استحکام کششی غشاهای الیاف توخالی افزایش می‌یابد. افزایش سرعت تزریق سیال سوراخ کننده نیز به بهبود استحکام مکانیکی و کاهش تراوایی آب غشاها منجر شد. در نهایت مشخص شد، مقدار پس زنی پروتئین کلارژن به وسیله غشاهای ساخته شده با افزایش سرعت جریان سیال سوراخ کننده افزایش یافته و با افزایش سرعت رسیدن کاهش ناچیزی یافت.

واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن کم چگالی خطی،
غشای الیاف توخالی،
استخراج کننده،
سرعت رسیدن،
سرعت جریان سیال
سوراخ کننده

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

elh.shokri@gmail.com

مقدمه

در دهه‌های اخیر، فرایند جداسازی غشایی به یکی از فناوری‌های مهم جداسازی تبدیل شده و توسعه چشمگیری یافته است [۱-۳]. از میان غشاهای متداول استفاده شده در فرایندهای جداسازی، غشاهای الیاف توخالی پلیمری به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم زیاد، بیشتر مورد توجه صنایع واقع شده‌اند [۶-۲]. پلی سولفون [۹-۷]، پلی اترسولفون [۱۲-۱۰]، سلولوز استات [۱۵-۱۳]، پلی وینیلیدن فلوئورید [۱۷، ۱۶]، پلی پروپیلن [۲۰-۱۸] و پلی اتیلن [۲۴-۲۱] رایج ترین پلیمرها در ساخت غشاهای الیاف توخالی پلیمری هستند. از میان این پلیمرها، ساخت غشاهای الیاف توخالی پلی اتیلنی به دلیل ارزانی و در دسترس بودن و مقاومت شیمیایی و گرمایی زیاد این پلیمر اهمیت ویژه‌ای دارد. هر چند از روش متداول جدایی فاز با ضدحلال به دلیل نبود حلال مناسب برای پلی اتیلن نمی‌توان در ساخت این غشا استفاده کرد. Lloyd و همکاران غشاهای متخلخل پلیمری از جنس پلی اتیلن و پلی پروپیلن را که حلال مشخصی در دمای معمولی ندارند، برای اولین مرتبه با روش جدایی فاز گرماالقایی ساختند [۲۷-۲۵]. در روش جدایی فاز گرماالقایی، محلول همگن پلیمر و رقیق کننده در دمای بیش از دمای ذوب پلیمر تهیه می‌شود. با کاهش دما، سامانه ناپایدار می‌شود و جدایی فاز اتفاق می‌افتد. برای ایجاد ساختار متخلخل، رقیق کننده به کمک استخراج کننده از سامانه خارج می‌شود. در نهایت، استخراج کننده نیز تبخیر شده و ساختار متخلخل غشا حاصل می‌شود [۲۹، ۲۸، ۲۵].

تاکنون کارهای متعددی برای بهبود خواص ساختاری و عملکردی غشاهای الیاف توخالی پلی اتیلنی انجام شده که بیشترین آن‌ها در زمینه پلی اتیلن پرچگالی است. اولین غشای الیاف توخالی از پلی اتیلن پرچگالی را Sun و همکاران [۲۱] با رقیق کننده روغن معدنی ساختند و ترمودینامیک جدایی فاز آن را مطالعه کردند. غشاهای ساخته شده به دلیل جدایی فاز جامد-مایع با سازوکار هسته‌زایی و رشد، ساختار گویچه‌ای را نشان دادند. Matsuyama و همکاران [۳۰] غشای پلی اتیلن پرچگالی را با رقیق کننده دی‌ایزودسیل فتالات ساختند و ساختار آن را با غشای ساخته شده با روغن معدنی مقایسه کردند. در ادامه، اثرهای فاصله هوایی و دمای حمام انعقاد نیز بر ساختار غشاهای ساخته شده بررسی شدند. نتایج نشان داد، دی‌ایزودسیل فتالات به جدایی فاز مایع-مایع منجر می‌شود و این غشاها در مقایسه با غشاهای ساخته شده با روغن معدنی، تخلخل و تراوایی آب خالص بیشتری دارند. همچنین، کاهش فاصله هوایی و افزایش دمای حمام انعقاد باعث ازدیاد مقدار تراوایی آب خالص غشاهای ساخته شده شد.

Wang و همکاران [۳۱] نشان دادند، در غشای الیاف توخالی ساخته شده با پلی اتیلن پرچگالی و مخلوط روغن سویا و دودکانول

جدایی فاز مایع-مایع اتفاق می‌افتد. سایر نتایج در این کار نیز نشان داد، افزایش دمای قالب شکل دهنده و فاصله هوایی به کاهش تخلخل سطحی غشاها منجر می‌شود. با توجه به اینکه نوع پلی اتیلن نیز می‌تواند بر ساختار و عملکرد غشا اثرگذار باشد، در این کار از پلی اتیلن کم چگالی خطی (LLDPE) برای ساخت غشا استفاده شد. این پلیمر اولین بار در سال ۱۹۷۰ تولید شد و به دلیل داشتن توزیع وزن مولکولی باریک و نیز نداشتن زنجیرهای جانبی بلند خواص مطلوبی دارد. مقدار بلورینگی پلی اتیلن کم چگالی خطی کمتر از نوع پرچگالی است و همین کاهش بلورینگی در ساختار پلیمر امکان ایجاد ساختارهای متفاوت با پلی اتیلن پرچگالی را فراهم می‌آورد. طبق مطالعات انجام شده، گزارش‌های ارائه شده در زمینه ساخت و کاربرد غشاهای پلی اتیلن کم چگالی خطی اندک است.

Villaluenga و همکاران [۳۲، ۳۳]، غشای تخت LLDPE را با روش اکستروژن کردن ساختند و از آن در تراوش تبخیری برای جداسازی تولوئن و الکل و نیز جداسازی گازهای نیتروژن، اکسیژن و کربن دی‌اکسید استفاده کردند. برای ساخت غشای LLDPE تخت با روش جدایی فاز گرماالقایی نیز کارهایی انجام شد و اثر پارامترهایی مانند دمای حمام انعقاد، ضخامت غشا و غلظت پلیمر بر خواص ساختاری و عملکردی غشا بررسی شد [۳۴]. افزون بر پارامترهای نام برده، نوع استخراج کننده و مدت زمان استخراج نیز بر ساختار و عملکرد غشاهای ساخته شده با روش جدایی فاز اهمیت زیادی دارند. استخراج کننده باید قابلیت خارج کردن کامل رقیق کننده را داشته باشد و به ساختار غشا آسیبی نرساند. در نهایت، این ماده باید بتواند به آرامی از ساختار غشا خارج شود تا موجب جمع شدگی نمونه نشود. طبق مطالعات انجام شده درباره اثر استخراج کننده، Matsuyama و همکاران [۳۵] اثر استخراج کننده‌های مختلف را بر مقدار جمع شدگی غشای پلی اتیلن پرچگالی بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند، با افزایش کشش سطحی بین غشا و استخراج کننده، مقدار جمع شدگی غشاها افزایش یافته و در نتیجه تخلخل و تراوایی آب خالص کاهش می‌یابد. نتایج گزارش شده نشان داد، پارامتر حل پذیری استخراج کننده اثری بر ساختار غشای پلی اتیلن پرچگالی ندارد. در کار حاضر، اتانول، هگزان و استون با پارامترهای حل پذیری متفاوت، به عنوان سه استخراج کننده متداول در ساخت غشا استفاده شدند و اثر زمان استخراج نیز بر ریزساختار، تخلخل، استحکام مکانیکی و تراوایی آب خالص غشا بررسی شد. در ادامه، برای بهبود ساختار غشای الیاف توخالی پلی اتیلن کم چگالی خطی ساخته شده با استخراج کننده مناسب، اثر سرعت رسیدن و سرعت جریان سیال سوراخ کننده بر ساختار و عملکرد غشا در خالص سازی و تغلیظ پروتئین کلاژن مطالعه شد.

تجربی

جدول ۱- شرایط تهیه غشای الیاف توخالی LLDPE

Table1. The conditions of LLDPE hollow fibre membrane preparation.

Parameter	Value
Pressure of nitrogen (bar)	3
Bore fluid flow rate (mm/min)	2
Take up speed (rpm)	2
Temperature of bath coagulation (°C)	30
Concentration of polymer solution (wt%)	25
Spinneret gap (cm)	0.5
Outer diameter of spinneret (μm)	800
Inner diameter of spinneret (μm)	600

مواد

از پلی اتیلن کم چگالی خطی خریداری شده از پتروشیمی تبریز با نام تجاری LL0209KJ، چگالی 0.921 g/cm^3 و MFI برابر 0.9 g/10 min به عنوان پلیمر برای ساخت غشا استفاده شد. روغن معدنی به عنوان رقیق کننده، اتانول، هگزان و استون به عنوان استخراج کننده و ایزوبوتانول برای اندازه گیری تخلخل از شرکت Merck خریداری و بدون خالص سازی اضافی به کار گرفته شدند. محلول کلاژن از مرکز تحقیقات بافت دانشگاه صنعتی سهند تهیه و در ارزیابی عملکرد غشا استفاده شد.

دستگاه ها و روش ها

ساخت غشای الیاف توخالی

برای ساخت غشاهای الیاف توخالی از سامانه ناپیوسته ساخته شده در دانشگاه صنعتی سهند استفاده شد [۳۶]. مقدار مشخصی از پلیمر و رقیق کننده به داخل مخزن اختلاط که با المنت های گرمایی گرم می شد، ریخته شد و با سرعت 30 rpm به مدت 2 h در دمای 200°C همزده شد. نمونه پس از هواگیری به کمک پمپ با فشار گاز نیتروژن به سمت قالب شکل دهنده هدایت شد. روغن معدنی به عنوان سیال سوراخ کننده از سمت داخلی قالب شکل دهنده تزریق شد تا ساختار الیاف توخالی ایجاد شود. الیاف تولید شده پس از خروج از قالب شکل دهنده، داخل حمام آب شدند تا جدایی فاز روی دهد و غشای متخلخل جامد تشکیل شود.

الیاف با دستگاه جمع کننده (winder) نخ ریزی شده (spinning) و سپس گره زده شدند و در حمام های آب قرار گرفتند تا پیش از کامل شدن جدایی فاز، حلال سوراخ کننده خارج نشود. پس از 24 h قرار گرفتن در آب، نمونه ها داخل استخراج کننده ها قرار گرفتند تا حلال خارج شده و در نهایت نمونه ها خشک شوند. پارامترهای عملیاتی ساخت غشا در **جدول ۱** آمده است.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

برای مشاهده ساختار متخلخل غشا و مقایسه روند رشد حفره ها در شرایط متفاوت، از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل LEO440-I ساخت شرکت LEO انگلستان با ولتاژ شتاب دهی 15 kV استفاده شد. از برش عرضی نمونه ها تصاویری با بزرگ نمایی های مختلف تهیه شد.

تعیین مقدار تخلخل

برای تعیین مقدار تخلخل، غشای ساخته شده وزن و سپس به مدت 24 h درون محلول ایزوبوتانول فرو برده شد. پس از این مدت، غشا از محلول خارج و پس از خشک کردن محلول روی سطح، دوباره وزن شد. با توجه به مقدار مایع جذب شده، تخلخل غشا از معادله (۱) محاسبه شد [۳۴]:

$$\varepsilon = \frac{(w_2 - w_1)\rho_1}{\rho_1 w_2 + (\rho_2 - \rho_1)w_1} \times 100\% \quad (1)$$

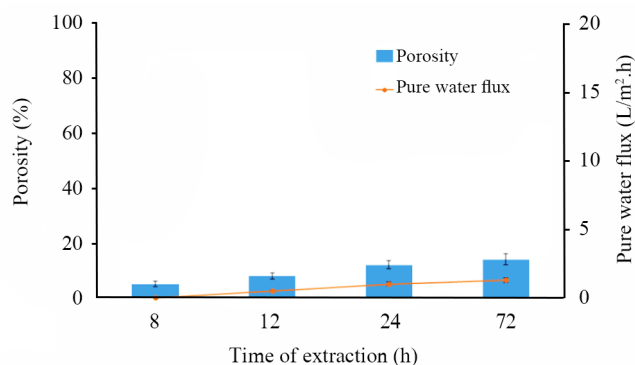
w_1 ، w_2 ، ρ_1 و ρ_2 به ترتیب نشانگر وزن اولیه غشا، وزن غشای فرو برده شده در مایع و چگالی های پلیمر و محلول هستند.

تعیین مقدار استحکام کششی

برای اندازه گیری مقدار استحکام کششی غشا از دستگاه کشش STM-5، SANTAM استفاده شد. بدین منظور، غشا با طول 5 cm و به طور عمودی در فک های دستگاه قرار گرفت و با سرعت ثابت کشش 50 mm/s کشیده شد تا زمانی که پاره شود. استحکام کششی بر اساس مساحت سطح مقطع غشا محاسبه شد. برای هر یک از نمونه ها، آزمون تعیین استحکام کششی سه مرتبه تکرار و متوسط نتایج گزارش شد.

تعیین مقدار تراوایی آب خالص

این آزمون طی فرایند ناپیوسته انتهامسدودی انجام شد که در آن غشای الیاف توخالی درون مدول قرار دارد. آب خالص با فشار از داخل غشای الیاف توخالی به خارج آن هدایت شد. به منظور اطمینان از دستیابی به شرایط پایدار برای هر نمونه، زمان نمونه گیری 30 min



شکل ۱- اثر زمان استخراج بر تخلخل و شار آب خالص غشاهای استخراج شده با اتانول.

Fig.1. Effect of extraction time on porosity and pure water flux of membranes extracted with ethanol.

غلظت به داخل استخراج کننده نفوذ کرده یا درون آن حل شود. بدین دلیل، سه استخراج کننده اتانول، هگزان و استون با پارامتر حل پذیری متفاوت مطابق مقادیر آمده در **جدول ۲**، برای ساخت غشای پلی اتیلن کم چگالی خطی انتخاب شدند.

شکل ۱ اثر استخراج کننده اتانول در زمان های مختلف ۸، ۱۲، ۲۴ و ۷۲ h بر تخلخل و تراوایی آب خالص را در غشاهای پلی اتیلنی کم چگالی خطی نشان می دهد. همان طور که نتایج نشان می دهد، غشاهای ساخته شده با اتانول حتی در زمان استخراج ۷۲ h، تخلخل و تراوایی آب بسیار کمی دارند. با توجه به اینکه پارامتر حل پذیری اتانول و روغن معدنی با یکدیگر تفاوت زیادی دارد، انتظار می رود، سازوکار استخراج بر اساس انتقال جرم باشد. بدین ترتیب که با توجه به اختلاف غلظت رقیق کننده در غشا و استخراج کننده، انتقال جرم رقیق کننده از غشا به سمت استخراج کننده انجام شود. از آنجا که پلی اتیلن کم چگالی خطی زنجیرهای تودرتو و بی شکل دارد، رقیق کننده در داخل این زنجیرها حبس شده و امکان خروج آسان آن وجود ندارد. همین موضوع مانع از استخراج مناسب رقیق کننده از ساختار غشا می شود. مقدار استحکام مکانیکی غشاهای استخراج شده با اتانول در **جدول ۳** آمده و با استحکام مکانیکی غشای پلی اتیلن پرچگالی و کامپوزیت پلی اتیلن کم چگالی خطی مقایسه شده است. مقدار استحکام غشاهای استخراج شده با اتانول از استحکام مکانیکی

پس از بازکردن شیرها در نظر گرفته شد. مقدار تراوایی آب از معادله (۲) محاسبه شد:

$$J_w = \frac{Q}{\Delta P \cdot A} \quad (2)$$

در این معادله، Q حجم نفوذ آب در واحد زمان، A مساحت سطح داخلی غشاهای الیاف توخالی و ΔP فشار تراغشایی را نشان می دهد. این آزمون برای هر نمونه سه مرتبه تکرار و متوسط نتایج گزارش شد.

تعیین مقدار زبری سطح

تصاویر شکل شناسی و زبری سطوح نمونه های غشایی، با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Nanosurf Mobile S ساخت شرکت Nanosurf مطالعه شد.

ارزیابی عملکرد غشا در تغلیظ کلاژن

برای بررسی عملکرد غشا از محلول ۱ g/L کلاژن استفاده شد. این محلول اولیه داخل سامانه تراوایی آب خالص قرار گرفت و برای جلوگیری از ته نشینی همزده شد. مقدار غلظت کلاژن در محلول عبوری از غشاهای ساخته شده به روش گفته شده در مقاله عطاری و همکاران [۳۶] با طیف سنج BIO QUEST CE2501 اندازه گیری شد. در نهایت، مقدار پس زنی غشاهای ساخته شده از معادله (۳) محاسبه شد:

$$R(\%) = 1 - \frac{C_p}{C_F} \times 100 \quad (3)$$

در این معادله، C_p و C_F به ترتیب غلظت کلاژن در محلول عبوری از غشا و خوراک اولیه هستند.

نتایج و بحث

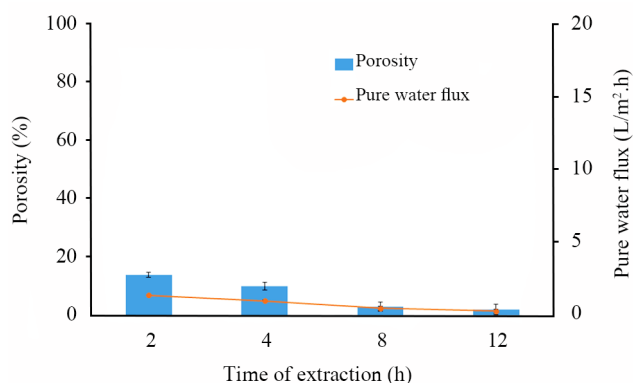
اثر استخراج کننده بر ساختار غشاها

رقیق کننده موجود در داخل ماتریس پلیمری می تواند به دلیل اختلاف

جدول ۲- پارامتر حل پذیری LLDPE، رقیق کننده و استخراج کننده ها.

Table 2. The solubility parameter of LLDPE, diluent and extractants.

Parameter	LLDPE	Mineral oil	Ethanol	Hexane	Acetone
Solubility parameter (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})	7.9	7.09	12.92	7.24	9.77



شکل ۲- اثر زمان استخراج بر تخلخل و شار آب خالص غشاهای استخراج شده با هگزان.

Fig. 2. Effect of extraction time on porosity and pure water flux of membranes extracted with hexane.

ایجاد کند. تصاویر SEM مربوط به غشاهای پلی اتیلن کم چگالی خطی استخراج شده با اتانول و هگزان با بزرگنمایی های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. تصاویر ۳ (a) و ۳ (b) نشانگر ساختار نامتخلخل و چگال نمونه استخراج شده با اتانول هستند. نبود قابلیت برای خارج کردن روغن معدنی از ساختار غشا، در این استخراج کننده که به دلیل اختلاف حل پذیری این دو ماده است، به ایجاد این ساختار منجر می شود. این نمونه ها نمی توانند عملکرد غشایی مناسب داشته باشند و نتایج آزمون تخلخل و تراوایی این نمونه ها نیز تأیید کننده این مطلب است.

ساختار نمونه های استخراج شده با هگزان در زمان ۲ h که در شکل های ۳ (c) و ۳ (d) نشان داده شده است، نشانگر تخریب ساختار

جدول ۳- استحکام مکانیکی غشای LLDPE استخراج شده با اتانول، غشای HDPE و کامپوزیت LLDPE.

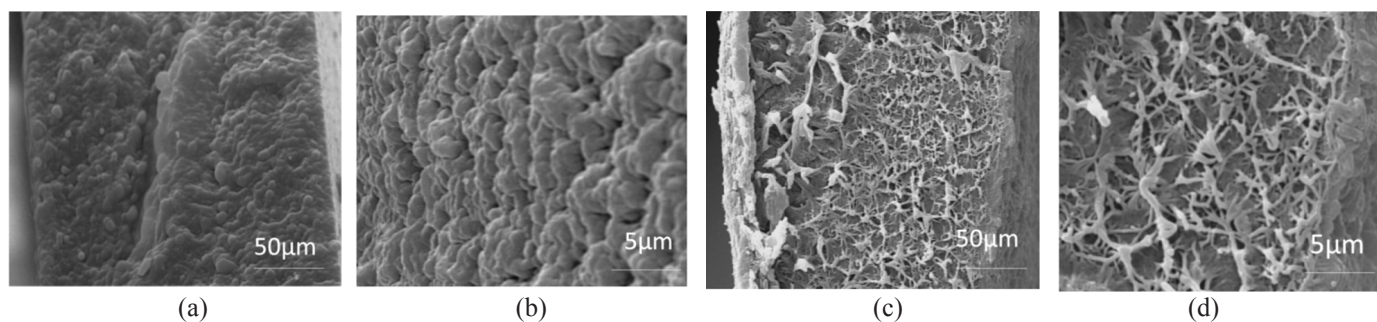
Table 3. Mechanical strength of LLDPE membrane extracted by ethanol, HDPE membrane and LLDPE composite.

Property	membrane		LLDPE composite
	LLDPE*	HDPE	
Mechanical strength (MPa)	17	0.7 [39]	21.5 [38]

غشای متخلخل پلی اتیلن پرچگالی بیشتر بوده و در حد استحکام مکانیکی کامپوزیت پلی اتیلن کم چگالی خطی است. این نتایج نشان می دهد، رقیق کننده نتوانسته از ماتریس پلیمری خارج شود و ساختار متخلخلی را ایجاد کند. همان طور که در مقاله های مختلف گزارش شده است، افزایش تخلخل غشا باعث کاهش استحکام مکانیکی آن می شود [۳۷].

هگزان به عنوان استخراج کننده متداول در ساخت بیشتر غشاها به ویژه غشای پلی اتیلن پرچگالی در مقالات گزارش شده است. بنابراین در کار حاضر نیز اثر هگزان در زمان های مختلف ۲، ۴، ۸ و ۱۲ h بر مقدار تخلخل و تراوایی آب خالص غشاها بررسی شده و نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است.

نتایج به دست آمده در شکل ۲ نشانگر وجود ساختار نامناسب غشایی است. غشاهای پلی اتیلنی ساخته شده با روش جدایی فاز گرماالقایی معمولاً تخلخلی بیش از ۵۰٪ دارند. بنابراین، تخلخل و تراوایی کم آب خالص در این غشاها نشان می دهد، این استخراج کننده نتوانسته است تا با استخراج رقیق کننده ساختار مناسب غشایی را

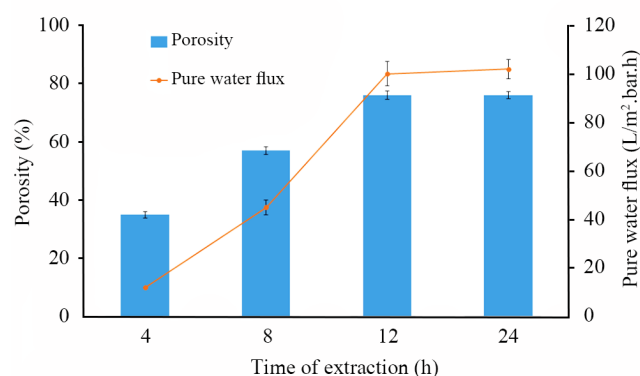


شکل ۳- تصاویر SEM غشاهای الیاف توخالی LLDPE: (a) برش عرضی سطح مقطع، (b) بزرگنمایی نزدیک سطح خارجی استخراج شده با اتانول به مدت ۷۲ h، (c) سطح مقطع، (d) بزرگنمایی نزدیک سطح خارجی استخراج شده با هگزان به مدت ۲ h.

Fig. 3. SEM images of the LLDPE hollow fiber membranes: (a) whole cross-section, (b) enlarged cross-section near the outer surface extracted with ethanol for 72 h, (c) whole cross-section, and (d) enlarged cross-section near the outer surface extracted with hexane for 2 h.

است. با توجه به اینکه هگزان شاخه‌های بی‌شکل را متورم می‌کند، برای غشاهای پلی‌اتیلنی پرچگالی که بلورینگی زیادی دارند، تورمی در ساختار غشا ایجاد نمی‌شود [۳۵]. از استون به‌عنوان سومین استخراج‌کننده در بازه‌های زمانی ۴، ۸، ۱۲ و ۲۴ h برای استخراج استفاده شد و نتایج تراوایی و تخلخل نمونه‌های حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، تخلخل و تراوایی آب خالص غشاها با افزایش زمان استخراج افزایش یافته و پس از ۱۲ h تغییر چندانی نمی‌کند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، ۱۲ h زمان مناسبی برای استخراج غشا با استون است و افزایش زمان، تخلخل و تراوایی آب خالص را بهبود نمی‌بخشد.

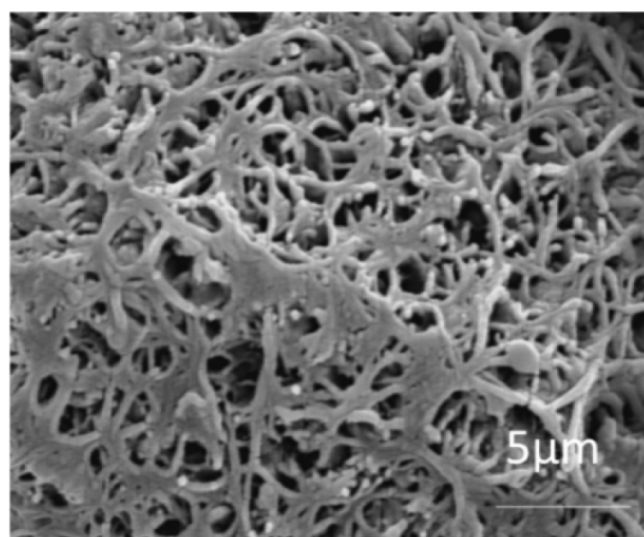
با توجه به نتایج جدول ۲، مقدار حل‌پذیری استون از اتانول بیشتر است و قدرت حل کردن رقیق‌کننده را می‌تواند داشته باشد. از طرف دیگر با توجه به اختلاف حل‌پذیری استون و پلیمر، مشکل تورم نیز مطرح نیست. بنابراین، استون در مدت زمان گفته‌شده می‌تواند ساختار مناسب و متخلخل غشایی با تراوایی زیاد آب را ایجاد کند. برای تأیید ساختار متخلخل غشایی، در شکل ۵ تصاویر SEM از نمونه استخراج‌شده با استون به مدت ۱۲ h با بزرگ‌نمایی‌های متفاوت نشان داده شده است. با توجه به این شکل، غشاهای استخراج‌شده با استون دارای ساختار متصل به هم هستند که ساختار مناسبی برای غشا به‌شمار می‌آید. در حالی که غشاهای ساخته‌شده با پلی‌اتیلن پرچگالی



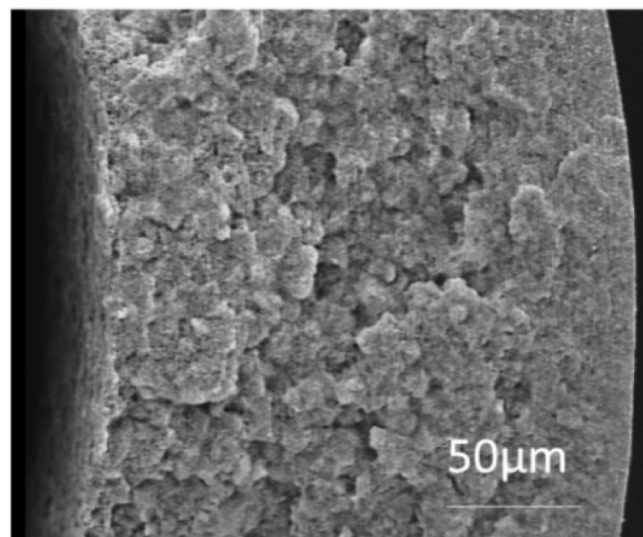
شکل ۴- اثر زمان استخراج بر تخلخل و شار آب خالص غشاهای استخراج‌شده با استون.

Fig. 4. Effect of extraction time on porosity and pure water flux of membranes extracted with acetone.

غشا و چسبیدن زنجیرهای پلیمری به هم است. چسبیدن زنجیرهای پلیمری به مسدود شدن حفره‌ها و از بین رفتن ساختار مناسب غشایی منجر می‌شود. در توجیه این پدیده می‌توان به نزدیک بودن پارامتر حل‌پذیری پلیمر و استخراج‌کننده اشاره کرد. با توجه به اختلاف کم پارامتر حل‌پذیری هگزان و پلی‌اتیلن، زنجیرهای بی‌شکل پلی‌اتیلن در هگزان متورم‌شده و حفره‌ها از بین رفته‌اند. این مشکل فقط برای پلیمرهایی با بلورینگی کم مانند پلی‌اتیلن کم‌چگالی خطی مطرح



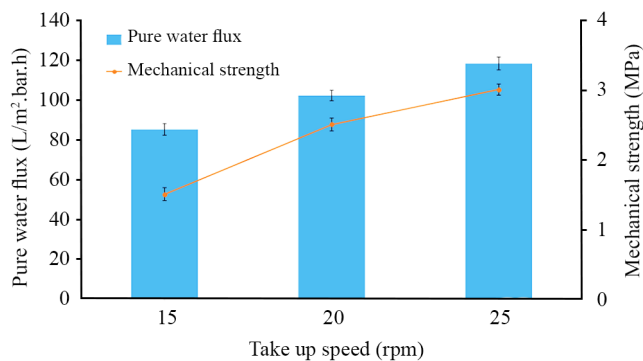
(a)



(b)

شکل ۵- تصاویر SEM غشای الیاف توخالی LLDPE استخراج‌شده با استون به مدت ۱۲ h: (a) برش عرضی سطح مقطع غشا و (b) بزرگ‌نمایی نزدیک سطح خارجی غشا.

Fig. 5. SEM images of the LLDPE hollow fiber membranes extracted with acetone for 12 h: (a) whole cross-section and (b) enlarged cross-section near the outer surface.



شکل ۷- اثر سرعت رسیدن بر شار آب خالص و استحکام مکانیکی غشاها.

Fig. 7. Effect of take up speed on pure water flux and mechanical strength of membranes.

تراوایی آب خالص می شود. Qiu و همکاران [۶] نیز گزارش کردند، در غشاهای الیاف توخالی از جنس پلی وینیل بوتیرال که با روش جدایی فاز گرماالقایی ساخته شده اند، ازدیاد سرعت رسیدن افزایش تراوایی را به همراه داشته است. درباره افزایش استحکام مکانیکی غشا با ازدیاد سرعت رسیدن، می توان ادعا کرد، تنش کششی در راستای رسیدن غشاهای الیاف توخالی و به دنبال آن جهت گیری زنجیرهای مولکولی افزایش می یابد. بنابراین، افزایش مشخصه های استحکامی ممکن است ناشی از افزایش جهت گیری و در نتیجه، به هم پیوستگی بیشتر زنجیرهای پلیمری در مسیر کشش الیاف باشد.

برای بررسی زبری سطح غشاهای ساخته شده در سرعت های رسیدن مختلف، تصاویر AFM از سطح بیرونی غشاها در شکل ۸ نشان داده شده است. همان طور که دیده می شود، با ازدیاد سرعت رسیدن زبری سطح افزایش یافته است. از عواملی که بر زبری سطح اثرگذار بوده، تخلخل سطح غشاست. با افزایش سرعت رسیدن طبق توضیحات ارائه شده، تخلخل سطحی افزایش و در نتیجه زبری سطح نیز زیاد می شود.

گفتنی است، مشخصه های فیزیکی غشای الیاف توخالی از جمله استحکام مکانیکی به ساختار زیرلایه بستگی دارد. در حالی که تراوایی آب خالص بیشتر به تخلخل سطحی وابسته است. با افزایش سرعت رسیدن، زیرلایه چگال تر شده و تخلخل سطحی افزایش می یابد. بنابراین تراوایی آب خالص و استحکام کششی غشا با افزایش سرعت رسیدن بیشتر می شود.

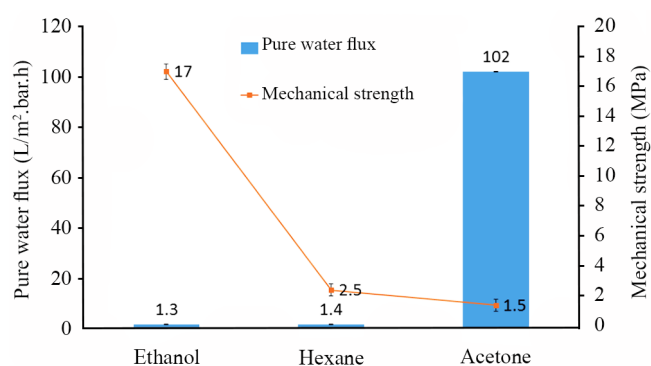
اثر سرعت جریان سیال سوراخ کننده بر ساختار غشا

اثر سرعت جریان سیال سوراخ کننده بر تراوایی آب خالص و استحکام

معمولاً ساختار برگه شکل دارند و در نتیجه تراوایی آب کمتری را نسبت به پلی اتیلن کم چگالی خطی نشان می دهند [۴۰]. برای مقایسه اثر این سه استخراج کننده، بیشترین مقدار تراوایی آب و استحکام مکانیکی هر یک از غشاهای استخراج شده با اتانول، هگزان و استون در شکل ۶ نشان داده شده است. مقایسه نتایج استخراج کننده ها نشان می دهد، نمونه های استخراج شده با اتانول و هگزان تراوایی آب بسیار کمی دارند که با توجه به توضیحات پیشین به دلیل نبود ساختار متخلخل غشایی است. استحکام مکانیکی غشای استخراج شده با استون به دلیل کم بودن مقدار بلورینگی این پلیمر کم بوده و زیاد بودن استحکام مکانیکی نمونه های استخراج شده با اتانول و هگزان به ترتیب به دلیل ساختار چگال و تخریب پلیمر است.

اثر سرعت رسیدن بر ساختار غشا

شکل ۷، مقدار تراوایی آب خالص و استحکام مکانیکی غشاهای الیاف توخالی را در سرعت های رسیدن مختلف نشان می دهد. مطابق نتایج این شکل، ازدیاد سرعت رسیدن، افزایش مقدار تراوایی آب و استحکام مکانیکی غشاها را به همراه داشته است. در نتیجه افزایش تراوایی آب خالص با افزایش سرعت رسیدن می توان به کم شدن زمان باقی ماندن الیاف در فاصله هوایی به محض خروج از قالب شکل دهنده اشاره کرد. تبخیر حلال در این فاصله هوایی، موجب افزایش غلظت پلیمر در نزدیکی سطح غشا و در نتیجه کاهش تخلخل سطحی می شود [۳۰]. اگرچه فاصله هوایی استفاده شده در این پژوهش اندک است، اما نمی توان اثر آن را نادیده گرفت. ممانعت از تبخیر حلال که از سرعت رسیدن بیشتر حاصل می شود، افزایش غلظت پلیمر را در سطح بیرونی کاهش می دهد و باعث افزایش



شکل ۶- اثر نوع استخراج کننده بر شار آب خالص و استحکام مکانیکی غشاهای ساخته شده.

Fig. 6. Effect of extractant type on pure water flux and mechanical strength of prepared membranes.

جدول ۴- استحکام مکانیکی و شار آب خالص غشاهای ساخته شده در دو سرعت جریان مختلف سیال سوراخ کننده.

Table 4. Mechanical strength and pure water flux of the prepared membranes at two different flow rates of bore fluid.

Parameter	Bore fluid flow rate (mm/min)	
	2	4
Mechanical strength (MPa)	3	3.8
Pure water flux (L/m ² .bar.h)	118	65

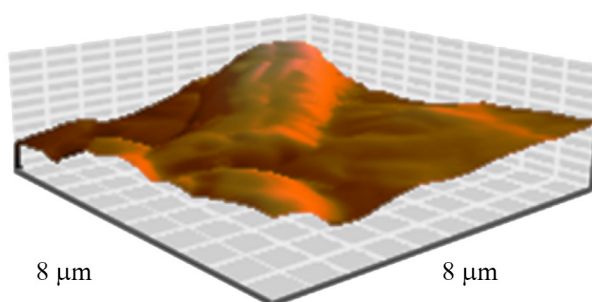
نمی شد. همان طور که در نتایج دیده می شود، در سرعت جریان ۴ mm/min تراوایی آب خالص کمتر و استحکام مکانیکی بیشتر از سرعت جریان ۲ mm/min است. در توضیح این پدیده می توان ادعا کرد، افزایش سرعت تزریق به دلیل انعطاف پذیری و نفوذ پذیری الیاف در مرحله تزریق سیال سوراخ کننده، می تواند به جریان شعاعی رقیق کننده در دیواره الیاف توخالی منجر شود. بنابراین، نفوذ سیال سوراخ کننده به لایه های درونی الیاف توخالی، افزایش تراکم فاز غنی از پلیمر را در سمت دیگر غشا موجب می شود. در نتیجه، لایه بیرونی متراکم تر و مقدار تراوایی آب کاهش می یابد. همچنین، لایه پوستی متراکم تر موجب می شود تا به نیروی بیشتری برای پاره شدن غشا نیاز باشد و استحکام کششی غشا با افزایش سرعت جریان سیال سوراخ کننده افزایش یابد. شکل ۹ تصاویر برش عرضی غشای الیاف توخالی در نزدیکی سطح بیرونی را برای دو سرعت جریان متفاوت سیال سوراخ کننده نشان می دهد. نتایج نشان می دهد، با افزایش سرعت جریان سیال سوراخ کننده، لایه بیرونی غشا متراکم تر شده است و این مشاهدات تأیید کننده نتایج تراوایی آب خالص و استحکام مکانیکی غشاست. تصاویر AFM غشاهای ساخته شده در دو سرعت جریان سیال سوراخ کننده در شکل ۱۰ نیز تأیید کننده نتایج تصاویر SEM است. با افزایش سرعت سیال سوراخ کننده در شکل ۱۰ (b) سطح چگال در سطح بیرونی افزایش یافته و در نتیجه زبری سطح نیز در مقایسه با شکل ۱۰ (a) به طور چشمگیری کاهش یافته است.

اثر سرعت ریسیدن و سرعت جریان سیال سوراخ کننده بر عملکرد غشا

مقدار پس زنی غشاهای پلی اتیلنی کم چگالی خطی برای محلول کلاژن در سرعت های ریسیدن و سرعت های جریان متفاوت سیال سوراخ کننده محاسبه شد و در جدول ۵ آمده است. همان طور که نتایج نشان می دهد، مقدار پس زنی غشاها با افزایش سرعت ریسیدن غشا کاهش می یابد. با توجه به اینکه با افزایش سرعت ریسیدن،

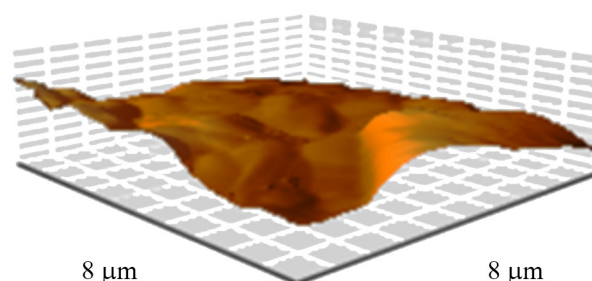
مکانیکی غشا در دو سرعت ۲ و ۴ mm/min در جدول ۴ آمده است. در سرعت های بیشتر الیاف پاره شدند و امکان ساخت وجود نداشت و در سرعت های کمتر نیز امکان تزریق مداوم سیال سوراخ کننده فراهم

$R_a = 27 \text{ nm}$



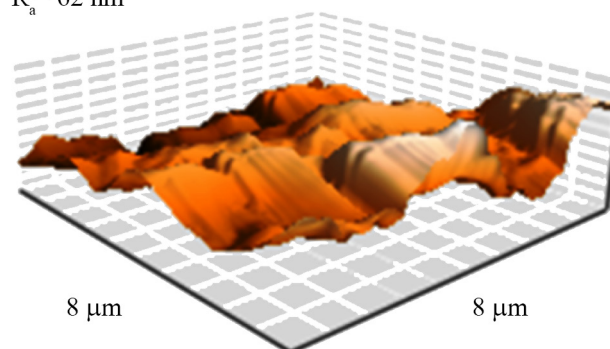
(a)

$R_a = 38 \text{ nm}$



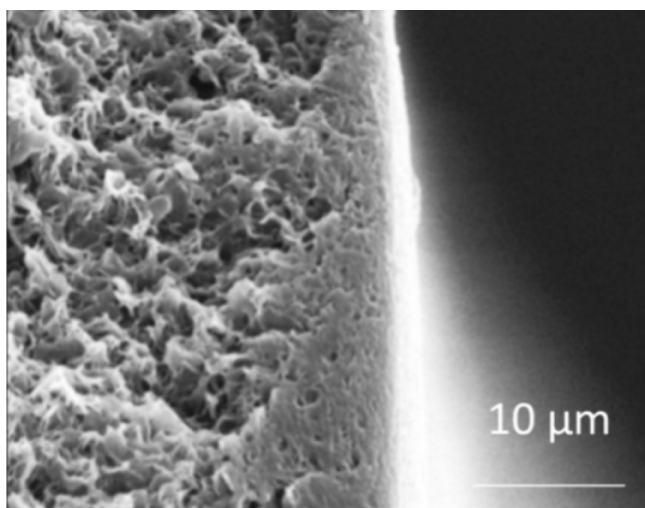
(b)

$R_a = 62 \text{ nm}$

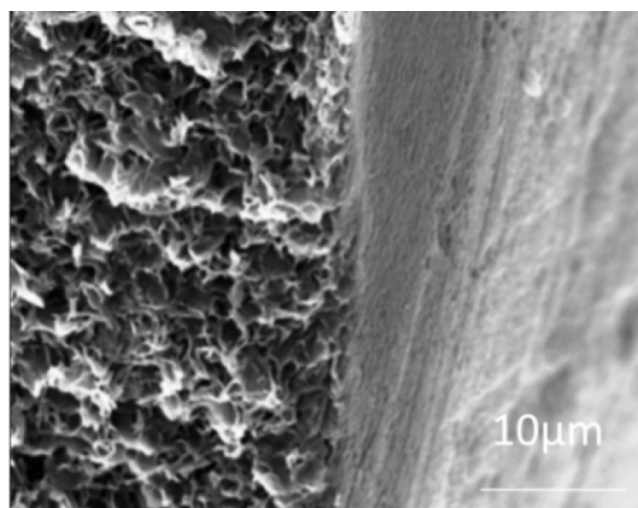


(c)

شکل ۸- تصاویر AFM سطح بیرونی غشاهای ساخته شده در سرعت های مختلف ریسیدن: (a) ۱۵ rpm، (b) ۲۰ rpm و (c) ۲۵ rpm.
Fig. 8. AFM images of the outer surface of the prepared membranes at different take up speeds: (a) 15 rpm, (b) 20 rpm, and (c) 25 rpm.



(a)



(b)

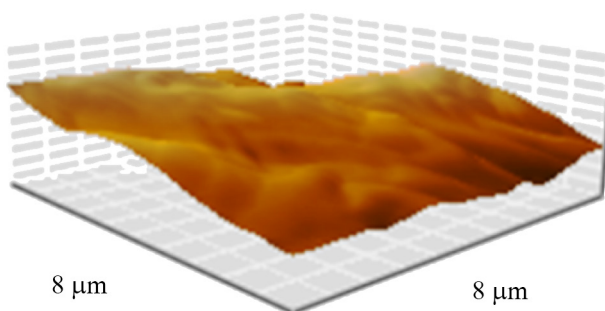
شکل ۹- تصاویر SEM برش عرضی غشاهای الیاف توخالی LLDPE در نزدیکی سطح بیرونی غشا با سرعت رسیدن ۲۵ rpm در دو سرعت جریان متفاوت سیال سوراخ کننده: (a) ۲ mm/min و (b) ۴ mm/min.

Fig. 9. SEM images of the cross-section of the LLDPE hollow fiber membranes near the outer surface with take up speed of 25 rpm at two different flow rates of bore fluid: (a) 2 mm/min and (b) 4 mm/min.

درصد پس زنی غشاها در سرعت های جریان زیاد سیال سوراخ کننده بیشتر از سرعت کم سوراخ کننده است. همان طور که در نتایج ساختاری این غشاها اشاره شد، افزایش سرعت جریان سیال سوراخ کننده به تشکیل لایه چگال سطحی منجر می شود و مقدار عبور کلاژن در سطح را کاهش می دهد.

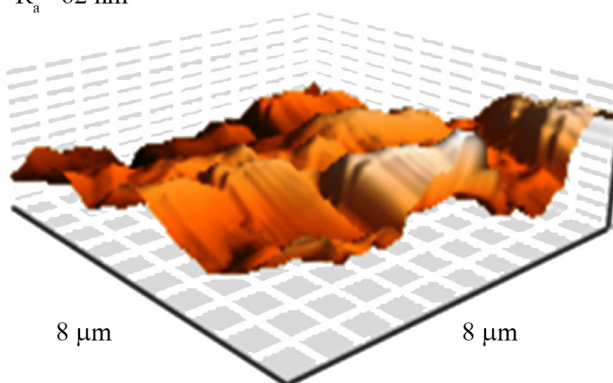
مقدار تخلخل سطحی و تراوایی آب خالص افزایش می یابد، غلظت کلاژن در جریان عبوری نیز افزایش و در نتیجه مقدار پس زنی کاهش می یابد. البته باید توجه کرد، اختلاف زیادی بین درصد پس زنی غشاها در سرعت های رسیدن مختلف وجود ندارد. در توجیه این مشاهده می توان گفت، احتمال حبس پروتئین های کلاژن پس از عبور از سطح در توده غشا وجود دارد.

$R_a = 21 \text{ nm}$



(a)

$R_a = 62 \text{ nm}$



(b)

شکل ۱۰- تصاویر AFM سطح بیرونی غشاهای ساخته شده با سرعت رسیدن ۲۵ rpm در دو سرعت جریان متفاوت سیال سوراخ کننده: (a) ۲ mm/min و (b) ۴ mm/min.

Fig.10. AFM images of the outer surface of the prepared membranes with take up speed of 25 rpm at two different flow rates of bore fluid: (a) 2 mm/min and (b) 4 mm/min.

حل کردن رقیق کننده را دارد و ساختار پلیمر را تخریب نمی کند. اثر سرعت رسیدن و سرعت جریان سیال سوراخ کننده به عنوان پارامترهای مهم عملیاتی در ساخت غشاهای الیاف توخالی بر ساختار و عملکرد غشا در خالص سازی کلاژن بررسی شدند. نتایج تجربی و تصاویر SEM نشان داد، مقدار تراوایی آب خالص، زبری سطح و استحکام مکانیکی غشاها با ازدیاد سرعت رسیدن افزایش می یابد. ازدیاد سرعت جریان سیال سوراخ کننده نیز موجب کاهش تراوایی آب خالص و افزایش استحکام مکانیکی غشا شد. عملکرد غشاها در جداسازی کلاژن نشان داد، ازدیاد سرعت رسیدن به دلیل افزایش تراوایی آب خالص باعث کاهش پس زنی کلاژن می شود. افزایش سرعت جریان سیال سوراخ کننده نیز به دلیل افزایش لایه چگال سطحی به کاهش تراوایی آب خالص و در نتیجه افزایش پس زنی کلاژن منجر شد.

مراجع

1. Warsinger D.M., Chakraborty S., Tow E.W., Plumlee M.H., Bellona C.H., Loutatidou S., Karimi L., Mikelonis A.M., Achilli A., Ghassemi A., Padhye L.P., Snyder S.A., Curcio S., Vecitis Ch.D., Hassan Arafat H.A., and Lienhard J.H., A Review of Polymeric Membranes and Processes for Potable Water Reuse, *Prog. Polym. Sci.*, **81**, 209-237, 2018.
2. Yan T., Ye Y., Ma H., Zhang Y., Guo W., Qin B., Dong W., Huu W., and Ngo H.H., A Critical Review on Membrane Hybrid System for Nutrient Recovery from Wastewater, *Chem. Eng. J.*, **348**, 43-156, 2018.
3. Goh P.S. and Ismail A.F., A Review on Inorganic Membranes for Desalination and Wastewater Treatment, *Desalination*, **434**, 60-80, 2018.
4. Li N., Liu F., Lu Q., Shi Y., Xiao C., and Cheng B., The Preparation and Study of Poly(vinylidene fluoride)/Ultra-high-Molecular-Weight Polyethylene/SiO₂ Hollow Fiber Membrane with Network Enhanced Structure, *React. Funct. Polym.*, **109**, 64-69, 2018.
5. Ahmad A.L., Otitoju T.A., and Ooi B.S., Hollow Fiber (HF) Membrane Fabrication: A Review on The Effects of Solution Spinning Conditions on Morphology and Performance, *J. Ind. Eng. Chem.*, **70**, 35-70, 2019.
6. Qiu Y.R. and Matsuyama H., Preparation and Characterization

جدول ۵- مقدار پس زنی کلاژن در غشاهای ساخته شده.

Table 5. Collagen rejection of the prepared membranes.

Bore fluid flow rate (mm/min)	Take up speed (rpm)		
	15	20	25
2	87	85	84
4	93	92	90

نتیجه گیری

اثر سه استخراج کننده اتانول، هگزان و استون بر ساختار غشاهای پلی اتیلنی کم چگالی خطی ساخته شده با روش جدایی فاز گرمالقای بررسی شد. استون به عنوان استخراج کننده ای انتخاب شد که قابلیت

of Poly(vinyl butyral) Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation with Diluent Polyethylene Glycol 200, *Desalination*, **257**, 117-123, 2010.

7. Bilydukevich A.V., Plisko T.V., Liubimova A.S., Volkov V.V., and Usosky V.V., Hydrophilization of Polysulfone Hollow Fiber membranes via Addition of Polyvinylpyrrolidone to the Bore Fluid, *J. Member. Sci.*, **524**, 537-549, 2017.
8. Mahmoudi N., Reed L., Moix A., Alshammari N., Hestekin J., and Servoss S.L., PEG-mimetic Peptoid Reduces Protein Fouling of Polysulfone Hollow Fibers, *Colloids Surf. B*, **149**, 23-29, 2017.
9. Attari N., Yegani R., and Jafarzadeh Y., The Effects of Bore Fluid Composition and Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of Polysulfone Hollow Fiber Membranes in Collagen Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 561-572, 2017.
10. Xu Zh.L. and Qusay F.A., Polyethersulfone (PES) Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared by PES/Non-solvent/NMP Solution, *J. Member. Sci.*, **233**, 101-111, 2004.
11. Alsahy Q.F., Salih H.A., Simone S., Zablouk M., Drioli E., and Figoli A., Poly(ether sulfone) (PES) Hollow-fiber Membranes Prepared from Various Spinning Parameters, *Desalination*, **345**, 21-35, 2014.

12. Razmjou A., Resosudarmo A., and Holmes R.L., and Mansouri J., The Effect of Modified TiO₂ Nanoparticles on the Polyethersulfone Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes, *Desalination*, **287**, 271-280, 2012.
13. Shibutani T., Shibutani T., Kitaura T., Ohmukai Y., Maruyama T., Nakatsuka S., Watabe T., and Matsuyama H., Membrane Fouling Properties of Hollow Fiber Membranes Prepared from Cellulose Acetate Derivatives, *J. Member. Sci.*, **376**, 102-109, 2011.
14. Jeon Y.W. and Shin M.S., Separation of Biogas Using Newly Prepared Cellulose Acetate Hollow Fiber Membranes, *Energy Procedia*, **136**, 219-224, 2017.
15. Chou W.L. and Yang M.C., Effect of Take-up Speed on Physical Properties and Permeation Performance of Cellulose Acetate Hollow Fibers, *J. Member. Sci.*, **250**, 259-267, 2005.
16. Li N., Xiao C., An S., and Hu X., Preparation and Properties of PVDF/PVA Hollow Fiber Membranes, *Desalination*, **250**, 530-537, 2010.
17. Hassankiadeh N.T., Cui Z., Kim K., Shin D.W., Sanguinetti A., Arcella V., Lee Y.M., and Drioli E., PVDF Hollow Fiber Membranes Prepared from Green Diluent via Thermally Induced Phase Separation: Effect of PVDF Molecular Weight, *J. Member. Sci.*, **471**, 237-246, 2014.
18. Nago S. and Mizutani Y., Microporous Polypropylene Hollow Fibers with Double Layers, *J. Member. Sci.*, **116**, 1-7, 1996.
19. Gu B., Du Q., and Yang Y., Microporous Hollow Fiber Membranes Formed From Blends of Isotactic and Atactic Polypropylene, *J. Member. Sci.*, **164**, 59-65, 2000.
20. Yang Y., Chen J., and Shi Y.P., Recent Developments in Modifying Polypropylene Hollow Fibers for Sample Preparation, *Trends Analyt. Chem.*, **64**, 109-117, 2015.
21. Sun H., Rhee K.B., Kitano T., and Mah S.I., High-density Polyethylene (HDPE) Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation. I. Phase Separation Behaviors of HDPE-Liquid Paraffin (LP) Blends and Its Influence on the Morphology of the Membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 2135-2142, 1999.
22. Li J.M., Xu Z.K., Liu Z.M., Yuan W.F., Hui X., Wang S.Y., and Xu Y.Y., Microporous Polypropylene and Polyethylene Hollow Fiber Membranes. Part 3. Experimental Studies on Membrane Distillation for Desalination, *Desalination*, **155**, 153-156, 2003.
23. Fu S.S., Matsuyama H., and Teramoto M., Ce(III) Recovery by Supported Liquid Membrane Using Polyethylene Hollow Fiber Prepared via Thermally Induced Phase Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **36**, 17-22, 2004.
24. Matsuyama H., Okafuji H., Maki T., Teramoto M., and Kubota N., Preparation of Polyethylene Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation, *J. Member. Sci.*, **223**, 119-126, 2003..
25. Lloyd D.R., Kim S.S. and Kinzer K.E., Microporous Membrane Formation via Thermally-Induced Phase Separation. II. Liquid-liquid Phase Separation, *J. Member. Sci.*, **64**, 1-11, 1991.
26. Lloyd D.R., Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation. I. Solid-liquid Phase Separation, *J. Member. Sci.*, **52**, 239-261, 1990.
27. Kim S.S. and Lloyd D.R., Microporous Membrane Formation via Thermally Induced Phase Separation. III. Effect of Thermodynamic Interactions on the Structure of Isotactic Polypropylene Membranes, *J. Member. Sci.*, **64**, 13-29, 1991.
28. Hanks P.L. and Lloyd D.R., Deterministic Model for Matrix Solidification in Liquid-liquid Thermally Induced Phase Separation, *J. Member. Sci.*, **306**, 125-133, 2007.
29. Matsuyama H., Berghmans S., and Lloyd D.R., Formation of Anisotropic Membranes via Thermally Induced Phase Separation, *Polymer*, **40**, 2289-2301, 1999.
30. Matsuyama H., Okafuji H., and Maki T., Preparation of Polyethylene Hollow Fiber Membrane via Thermally Induced Phase Separation, *J. Member. Sci.*, **223**, 119-126, 2003.
31. Wang J., Wang L., Ruan W., Zhang C., and Ji J., Rheology Behavior of High-Density Polyethylene/Diluent Blends and Fabrication of Hollow-Fiber Membranes via Thermally Induced Phase Separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 2186-2194, 2010.
32. Villaluenga J.P.G. and Seoane B., Experimental Estimation of Gas-transport Properties of Linear Low-Density Polyethylene Membranes by an Integral Permeation Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3013-3021, 2001.
33. Villaluenga J.P.G., Khayet M., Godino P., Seoane B., and Mengual J.I., Pervaporation of Toluene/Alcohol Mixtures through a Coextruded Linear Low-Density Polyethylene Membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 368-391, 2003.
34. Shokri E. and Yegani R., Central Composite Experimental Design Applied to Fabrication of LLDPE Microporous Membrane via Thermally Induced Phase Separation (TIPS) Method, *J. Text. Polym.*, **1**, 85-91, 2013.

35. Matsuyama H., Kim M., and Lloyd D.R., Effect of Extraction and Drying on the Structure of Microporous Polyethylene Membranes Prepared via Thermally Induced Phase Separation, *J. Member. Sci.*, **204**, 413-419, 2002.
36. Attari N., Yegani R., and Jafarzadeh Y., The Effectsof Bore Fluid Composition and Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of Polysulfone Hollow Fiber Membranes in Collagen Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 559-570, 2017.
37. Shokri E., Yegani R., Shoeyb Z., and Heidari S., Effect of PE-g-MA Compatibilizer on the Structure and Performance of HDPE/EVA Blend Membranes Fabricated via TIPS Method, *Chem. Eng. Res. Des.*, **100**, 237-247, 2015.
38. Jin-hua T., Guo-qin L., Huang C., and Lin-jian S., Mechanical Properties and Thermal Behaviour of LLDPE/MWNTs Nanocomposites, *Mater. Res.*, **15**, 1050-1056, 2012.
39. Shoeyb Z., Yegani R., and Shokri E., Preparation and Characterization of HDPE/EVA Flat Sheet Membranes by Thermally Induced Phase Separation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 149-159, 2015.
40. Jafarzadeh Y. and Yegani R., Analysis of Fouling Mechanisms in TiO₂ Embedded High Density Polyethylene Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **93**, 684-695, 2015.