

# ساخت غشای الیاف توخالی پلی سولفون و اثر حلال و فاصله هوایی بر شکل شناسی آن

## Fabrication of Polysulfone Hollow Fiber Membrane and Effects of Solvent and Air-gap on its Morphology

سید عباس موسوی، مهدی پورافشاری چنار\*، مرتضی صادقی، عباسعلی احمدیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، مرکز رشد فناوری پلیمر، شرکت پارسینا پویا پلیمر، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۱۲/۲، پذیرش: ۸۵/۴/۱۳

### چکیده

در این پژوهش، برای اولین بار در ایران، غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون به روش وارونگی فاز مرطوب - خشک ساخته شد. سپس آثار فاصله هوایی و نوع حلال بر ساختار غشاهای ساخته شده بررسی شد. اثر نوع حلال بر ساختار غشای الیاف توخالی با حلالهای دی متیل فرمامید و N - متیل پیرولیدون و بررسی شکل شناسی غشا به روش میکروسکوپی الکترون پویشی انجام شد. استفاده از حلال N - متیل پیرولیدون در ساخت محلول پلی سولفون منجر به لایه‌های سطحی با خلل و فرج انگشتی در ساختار غشا شد، درحالی‌که الیاف ساخته شده از محلول پلی سولفون در حلال دی متیل فرمامید لایه‌های سطحی با ساختار اسفنجی شکل دارند. تفاوت در شکل شناسی غشای پلی سولفون در حلال N - متیل پیرولیدون و دی متیل فرمامید ناشی از تفاوت در قابلیت انحلال پذیری و مقدار برهمکنش حلال - ضدحلال بکار رفته است که با مقدار پارامتر انحلال پذیری هانسن توضیح داده شد. در ضمن، مشاهده شد که با افزایش فاصله هوایی، قطر خارجی الیاف و نیز تخلخل ایجاد شده در لایه‌های سطحی الیاف کاهش یافته. در نتیجه تراکم سطح بیرونی الیاف افزایش می‌یابد.

### واژه‌های کلیدی

غشا، الیاف توخالی، فاصله هوایی، نوع حلال، وارونگی فاز

### مقدمه

برای جداسازی گازها، به طور گسترده به سمت تولید غشاهای الیاف توخالی متمایل شده و تاکنون واحدهای تولید غشای بسیار زیادی نصب و بهره برداری شده‌اند. از میان شرکتها و گروههای فعال در زمینه ساخت، توسعه و راه اندازی سامانه‌های غشایی مبتنی بر

الیاف توخالی به لوله‌های موئین با قطر کمتر از ۱ mm اطلاق می‌شود که در آنها جداره الیاف به عنوان سطح گزینش پذیر عمل می‌کند. این نوع غشاها به دلیل اشغال حداقل فضا و نسبت سطح به حجم بسیار زیاد بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. صنعت تولید غشا، به ویژه تولید غشا

### Key Words

membrane, hollow fibers, air gap, solvent type, phase inversion

دی متیل استامید و دی متیل فرمامید و ضد حلالهای آب و گروهی از الکلها بررسی شد [۱۶، ۱۷]. ارزیابی نتایج نشان می دهد که با افزایش برهمکنش بین حلال و ضد حلال قابلیت انحلال پذیری حلال در محلول پلیمر کاهش یافته، وارونگی فاز سریعتر اتفاق می افتد. همچنین، مشخص شد که به علت آگریز بودن پلی سولفون، حلال N - متیل پیرولیدون به علت قطبیت کمتر نسبت به دی متیل استامید حلال کارآمدتری برای این پلیمر محسوب شده، انعقاد پلیمر در مقادیر بیشتری از ضد حلال اتفاق می افتد.

در راستای پژوهش سایر پژوهشگران، در این پژوهش برای اولین بار در ایران غشای الیاف توخالی پلی سولفون ساخته شد، اثر نوع حلال با انتخاب حلالهای N - متیل پیرولیدون و دی متیل فرمامید و اثر فاصله هوایی بر ساختار نهایی غشا بررسی شد.

## تجربی

### مواد و دستگاهها

در این پژوهش، از پلی سولفون با نام تجاری ۶۰۱۰ Ultrason محصول شرکت BASF آلمان با مشخصات فیزیکی ارائه شده در جدول ۱، همچنین حلالهای دی متیل فرمامید تجاری و N - متیل پیرولیدون محصول شرکت Merck و آب مقطر یک بار تقطیر شده به عنوان ضدحلال استفاده شد.

بررسی شکل شناسی غشاهای تولیدی به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل XL۳۰ ساخت شرکت Philips کشور هلند انجام شد. نمونه های غشا ابتدا در نیتروژن مایع در مقطع عرضی شکسته شده، سپس لایه ای بسیار نازک به ضخامت  $250 \text{ \AA}$  از فلز طلا روی سطح مورد مطالعه پوشش داده شد.

### روشها

#### ساخت و بررسی غشا

ساخت غشا الیاف توخالی با فرایند وارونگی فاز خشک - مرطوب انجام شد، برای این منظور در ابتدا محلول ۱۷ درصد وزنی پلیمر در حلالهای

جدول ۱ مشخصات فیزیکی پلی سولفون استفاده شده در این پژوهش.

چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )	دمای انتقال شیشه ( $^{\circ}\text{C}$ )	گرانروی ( $\text{mL/g}$ )	متوسط وزن مولکولی ( $\text{g/mol}$ )	$M_w/M_n$
۷۲۴	۱۸۷	۸۱	۴۵۰۰۰-۵۵۰۰۰	۴-۵

مدولهای الیاف توخالی می توان به شرکتهای بزرگی چون Air Products، Air Liquid، Natco، Kvaerner، Praxair اشاره کرد. در کنار توسعه کاربردهای الیاف توخالی و تجاری سازی، فعالیتهای پژوهشی زیادی نیز روی این نوع از غشاها متمرکز شده است. عمده این پژوهشها بر دو محور متمرکز شده است:

- انتخاب مواد پلیمری جدید برای ساخت غشا، به منظور دستیابی به تراوایی و گزینش پذیری زیاد و

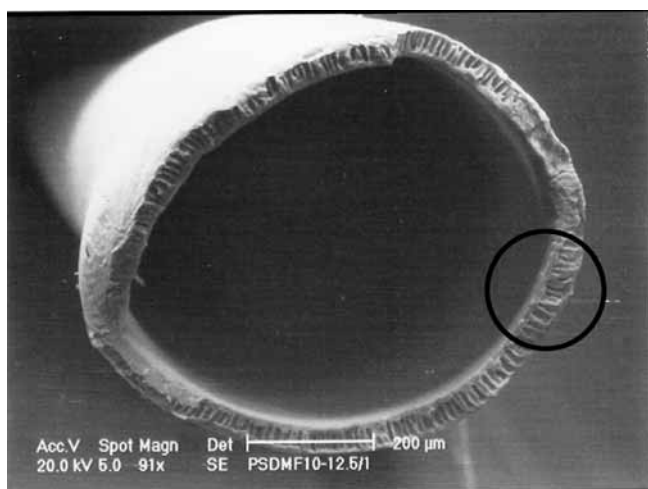
- بررسی اثر شرایط عملیاتی ساخت غشا، برای حصول ساختارهایی با ضخامت کمتر لایه چگال و افزایش تراوایی غشا.

از جمله فعالیتهای پژوهشی انجام شده در این دو زمینه می توان به بررسی اثر عواملی مانند نوع پلیمر [۱-۳]، ترکیب اجزای محلول پلیمری [۴، ۵]، سرعت جامد شدن پلیمر [۶] و اثر افزودنیها [۷، ۸] اشاره کرد.

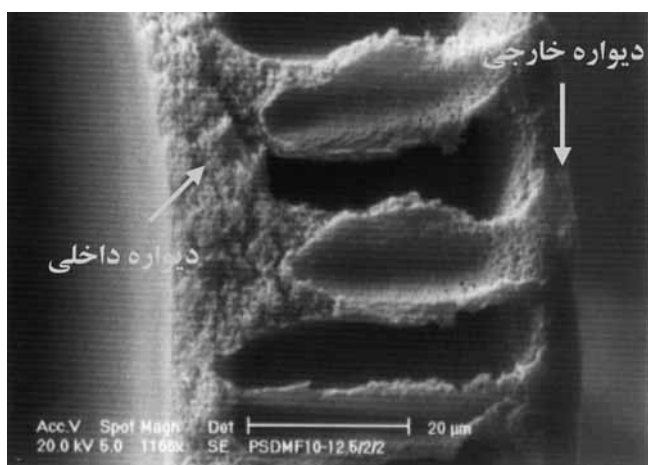
نوع حلال بکار رفته در ساخت محلول پلیمری، ترکیب محلول (نوع افزودنیها) و فاصله هوایی در فرایند وارونگی فاز خشک - مرطوب از عوامل مهم اثرگذار بر ساختار و کارایی غشاهای الیاف توخالی محسوب می شوند. در چند سال اخیر پژوهشهای زیادی در زمینه اثر شرایط عملیاتی ساخت غشا بر ساختار و کارایی غشاهای الیاف توخالی از جنس پلی اتر سولفون انجام شده است [۹-۱۳]. در راستای بررسی اثر فاصله هوایی، مشخص شد که غشاهایی که به روش وارونگی فاز مرطوب ساخته می شوند (بدون فاصله هوایی) گزینش پذیری بیشتر و تراوایی کمتری در مقایسه با غشاهای ساخته شده به روش وارونگی فاز خشک - مرطوب (فاصله هوایی ۰/۵) دارند [۱۰]. اثر فاصله هوایی، برای فواصل بیشتر (تا ۱۴/۴ cm) بررسی و مشخص شد که در فواصل بیشتر (بیش از ۰/۵ cm) با افزایش فاصله تراوایی غشا به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. این کاهش تراوایی به کاهش حفره های انگشتی (finger-like pores) لایه سطحی نسبت داده شد و به همین علت گزینش پذیری غشا افزایش یافت [۹].

با بررسی اثر فاصله هوایی بر ساختار غشاهای الیاف توخالی از جنس پلی اتر ایمید مشخص شد که اثر فاصله هوایی بستگی به ترکیب محلول (حلال ثانویه، ترکیبات فرآر و ضد حلال) پلیمری دارد. بدین منظور، اثر افزودن حلال ثانویه بر محلول پلیمری و امتزاج پذیری آن با آب و ماده فرآر ارزیابی شد [۱۴]. اثر افزودن تتراییدروفوران و اتانول به محلول پلی سولفون در دی متیل استامید نیز بررسی شد. البته این پژوهش بیشتر به اثر اندازه رشته ساز و مدلسازیهای مربوط متمرکز شده است [۱۵]. در پژوهشی دیگر، اثر نوع حلال و ضدحلال بر فرایند وارونگی فاز در پلی سولفون و پلی اتر سولفون با انتخاب حلالهای N - متیل پیرولیدون و دی متیل استامید و در پلی اتر ایمید با انتخاب حلالهای N - متیل پیرولیدون،

ساخته شدند. شکل‌های ۲ و ۳ تصاویر SEM از مقطع شکست غشاهای الیاف توخالی حاصل از محلول پلی سولفون در حلال دی متیل فرمامید را به ترتیب برای فواصل هوایی ۱۲/۵ و ۲۵ cm نشان می‌دهند. در هر دو مورد ساختار غشا، اسفنجی شکل همراه با حفره‌های درشت است. مقایسه شکل‌های ۲ (ب) و ۳ (ب) نشان می‌دهد که با افزایش فاصله هوایی، کشیدگی حفره‌های درشت از سمت جداره داخلی به سمت جداره بیرونی بیشتر شده، ضخامت لایه خارجی کاهش و ضخامت لایه داخلی افزایش می‌یابد. همچنین، یکنواختی ضخامت در دیواره داخلی با افزایش فاصله هوایی افزایش می‌یابد. ضخامت متوسط دیواره خارجی و داخلی غشا در فاصله هوایی ۱۲/۵ cm به ترتیب برابر با ۴/۲ و ۸/۵  $\mu$  و در فاصله هوایی ۲۵ cm نیز ضخامت متوسط دیواره بیرونی



(الف)



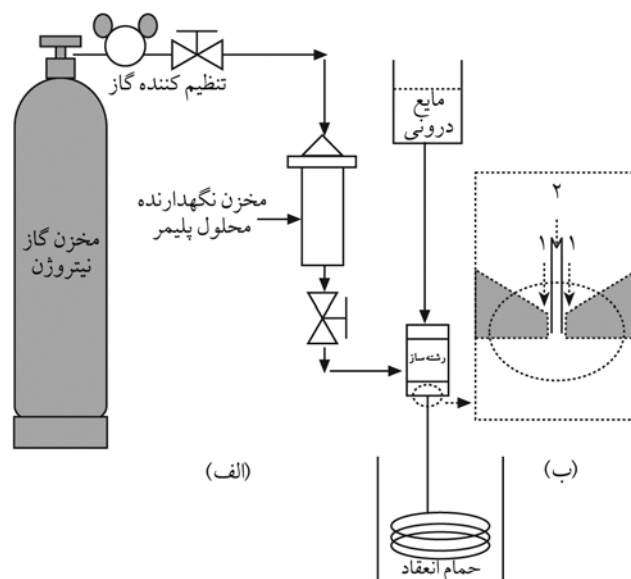
(ب)

شکل ۲ تصویر SEM از مقطع غشای پلی سولفون در دی متیل فرمامید با فاصله هوایی ۱۲/۵ cm.

دی متیل فرمامید و N - متیل پیرولیدون تهیه شد. در غلظت ۱۷ درصد وزنی پلیمر گرانروی محلول بیشتر از ۵۰۰ cPS بوده که مناسب فرایند وارونگی فاز خشک - مرطوب است [۱۸]. سپس، محلول تهیه شده با اعمال خلأ ۰/۵ bar گازگیری شده، برای ساخت الیاف توخالی به مجموعه ساخت غشا که نمایی کلی آن در شکل ۱ نشان داده شده است، منتقل شد (مخزن نگهدارنده محلول پلیمر). سپس، محلول پلیمری با اعمال فشار نیتروژن در محدوده ۵-۱۵ psia به سمت قطعه رشته‌ساز جریان یافته، از مسیر ۱ در شکل ۱ (ب) خارج می‌شود. هدایت و تنظیم سرعت جریان آب مقطر (مایع درونی، bore liquid) به سمت رشته‌ساز نیز با نیروی ثقل و تنظیم ارتفاع آن انجام شد. الیاف خروجی از قطعه پس از طی مسافت لازم (۱۲/۵ و ۲۵ cm) در هوای آزاد وارد حمام انعقاد شدند. الیاف بدست آمده به مدت حداقل دو روز در آب مقطر باقی ماندند تا خروج حلال از بافت غشا کامل شود. کلاف تهیه شده نیز به مدت یک هفته در دمای محیط خشک شد. ساختار و شکل شناسی غشای تولید شده به روش میکروسکوپی الکترون پویشی بررسی شد.

## نتایج و بحث

در این پژوهش، اثر فاصله هوایی و نوع حلال بر شکل شناسی غشاهای الیاف توخالی از جنس پلی سولفون بررسی شد. برای بررسی اثر فاصله هوایی بر ساختار نهایی غشا، نمونه‌هایی با دو فاصله هوایی مختلف



(الف)

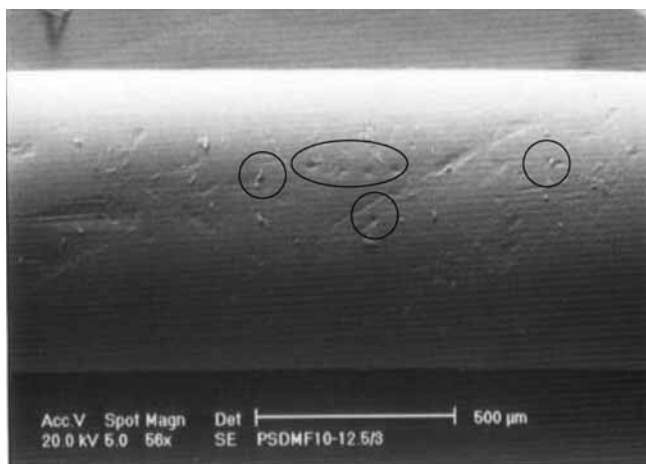
(ب)

شکل ۱ نمایی کلی از: (الف) تجهیزات ساخت غشای الیاف توخالی و (ب) خروجی قطعه‌ای رشته‌ساز.

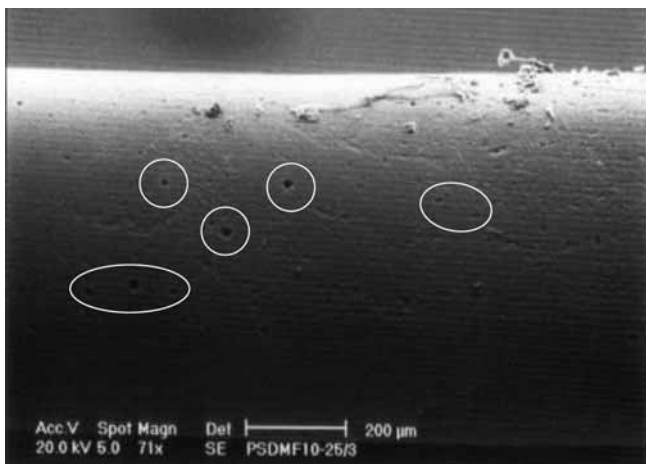
افزایش تعداد هسته های فاز رقیق از پلیمر در ساز و کار هسته گذاری و رشد در فرایند وارونگی فاز، دیواره بیرونی غشا متراکم تر شده، لایه ای چگال در سمت بیرون غشا ایجاد می شود [۱۹].

فرایند وارونگی فاز در لایه داخلی بلافاصله و همزمان با خروج محلول پلیمری از رشته ساز آغاز می شود، جدایی محلول از سمت داخل به خارج در طول مدتی که غشا از فاصله هوایی عبور می کند، انجام می شود [۷].

شکل ۴ تصویر SEM از سطح بیرونی نمونه های الیاف توخالی ساخته شده از محلول پلیمر را در دی متیل فراماید و دو فاصله هوایی ۱۲/۵ و ۲۵ cm نشان می دهد. در سطح بیرونی هر دو غشای ساخته شده نقایصی به شکل حفره های ریز وجود دارد. اندازه گیری با SEM نشان



(الف)

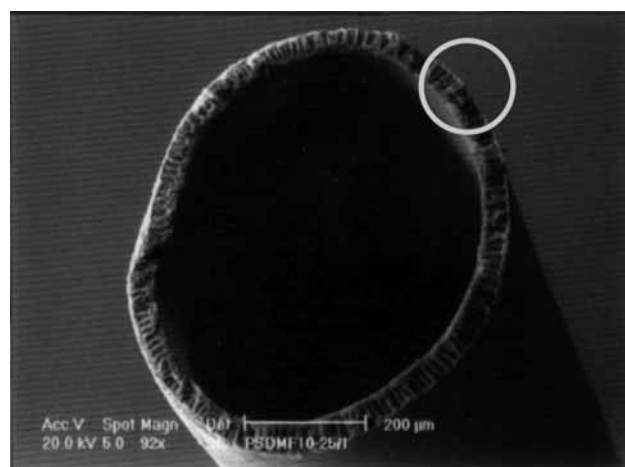


(ب)

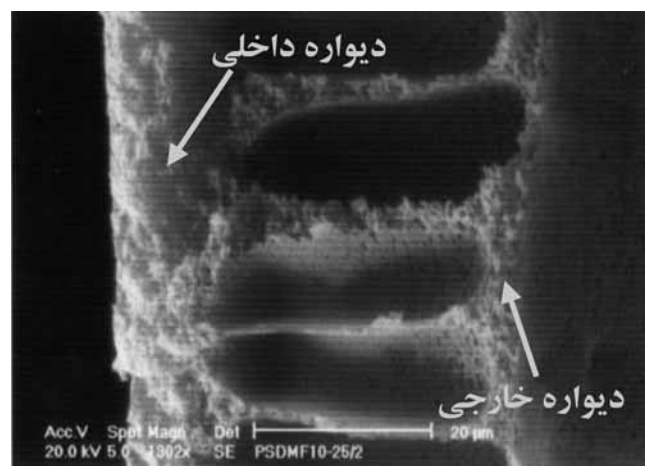
شکل ۴ تصویر SEM از سطح بیرونی الیاف توخالی حاصل از محلول پلی سولفون در دی متیل فراماید با فاصله هوایی متفاوت: (الف) ۱۲/۵ و (ب) ۲۵ cm.

۲/۶  $\mu$  و دیواره داخلی ۱۰/۶  $\mu$  است. علت این امر را می توان به انعقاد آهسته تر دیواره بیرونی نسبت به دیواره داخلی در فواصل هوایی بیشتر مربوط دانست [۱]. زیرا، در حالت فاصله هوایی ۲۵ cm، جداره بیرونی الیاف بعد از گذشت زمانی حدود ۲ برابر حالت فاصله هوایی ۱۲/۵ cm در مجاور حمام انعقاد قرار می گیرد و در این مدت فرایند انعقاد تنها در جداره داخلی در حال انجام است. همین مسئله باعث جابه جایی بیشتر فاز رقیق پلیمر به سمت جداره بیرونی می شود، به طوری که جداره داخلی غشا ضخیم تر و جداره بیرونی نازکتر می شود.

با اندازه گیری حفره های بخش اسفنجی به وسیله SEM مشخص شد که اندازه آنها از مقدار متوسط ۶۳۱ nm در غشای بدست آمده از فاصله هوایی ۱۲/۵ cm به مقدار متوسط ۳۳۱ nm در غشای حاصل از فاصله هوایی ۲۵ cm کاهش یافته است، یعنی با افزایش فاصله هوایی، به علت



(الف)



(ب)

شکل ۳ تصویر SEM از مقطع غشای پلی سولفون در دی متیل فراماید با فاصله هوایی ۲۵ cm.

وابسته به برهمکنش قطبی و غیرقطبی این اجزاست. سازگاری یک جفت از اجزا به طور کمی می تواند به کمک اختلاف بین پارامترهای انحلال پذیری هانسن بیان شود. هرچه اختلاف بین پارامترهای انحلال پذیری دو جزء کمتر باشد، انحلال پذیری آنها بیشتر است. در جدول ۲ پارامتر انحلال پذیری هانسن برای حلالها و ضد حلال بکار رفته در این پژوهش ذکر شده است. برهمکنش قطبی اجزا به قابلیت ایجاد پیوندهای هیدروژنی بستگی دارد که با پارامتر  $\delta_H$  نشان داده می شود. برهمکنش غیرقطبی به ماهیت آبریز اجزا بستگی دارد.

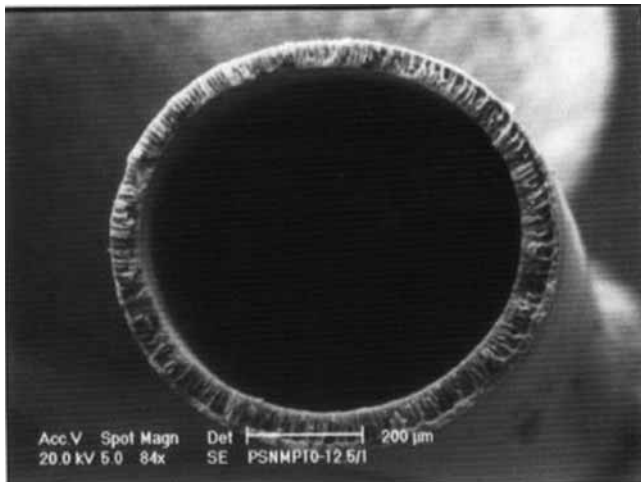
در بررسی اثر حلالهای N-متیل پیرولیدون و دی متیل فرمامید روی ساختار غشای پلی اتر امید مشخص شد که ضدحلالهایی نظیر آب، متانول و اتانول که دارای پارامتر  $\delta_H$  بزرگتری هستند، برهمکنش

می دهد که قطر این حفره ها از مقدار حداکثر  $12 \mu m$  در فاصله هوایی  $12/5 cm$  به مقدار  $15 \mu m$  تا  $20 \mu m$  برای فاصله هوایی  $25 cm$  افزایش می یابد که ناشی از وارونگی فاز در لایه خارجی غشا قبل از قرار گرفتن در حمام انعقاد و بهم پیوستن بیشتر فاز رقیق از پلیمر در سطح غشا در فاصله هوایی  $25 cm$  است [۱].

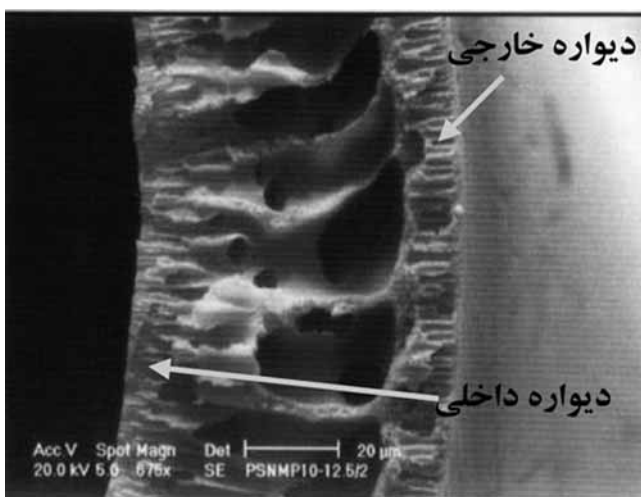
با اندازه گیری قطر خارجی این غشاها با استفاده از قابلیت SEM در اندازه گیری فاصله طولی و عرضی شکلها، مشخص شد که قطر خارجی الیاف بدست آمده در فواصل هوایی  $12/5$  و  $25 cm$  به ترتیب برابر  $763$  و  $740 \mu m$  است. نتایج مشابهی نیز در غشای حاصل از استات سلولوز گزارش شده است [۷]. با تغییر فاصله هوایی از  $5/5$  به  $8/8 cm$  مقدار قطر خارجی غشا از  $960$  به  $940 \mu m$  کاهش یافته است. کشیده شدن بیشتر الیاف نوظهور در اثر نیروی وزن با افزایش فاصله هوایی موجب کاهش قطر خارجی غشای می شود.

شکل ۵ تصویر SEM از مقطع الیاف توخالی پلی سولفون را در N-متیل پیرولیدون نشان می دهد. همان طور که در این شکل نشان داده شده است، این غشا ساختار متخلخل انگشتی دولایه ای دارد که در لایه داخلی خلل و فرج از سطح داخلی غشا آغاز شده، تا نزدیکی لایه خارجی ادامه می یابد. لایه داخلی غشای نسبت به لایه خارجی ضخیم تر و بین لایه داخلی و خارجی درشت حبابهایی ایجاد شده است. انتقال جرم سریع در فصل مشترک محلول - ضد حلال در مراحل اولیه جامد شدن و جریانهای شعاعی در محیط انعقاد داخلی سبب ایجاد تخلخل انگشتی و موئین در لایه سطحی می شود [۲۰، ۲۱]. با توجه به این که انتقال جرم در مراحل اولیه از سمت داخل انجام می شود، فاز جامد ایجاد شده سبب کاهش سرعت انتقال حلال از سمت داخل و ایجاد لایه متخلخل لوله ای پس از قرار گرفتن لایه خارجی غشا در محیط انعقاد، با انجام فرایند وارونگی فاز از سمت بیرون می شود.

تفاوت شکل شناسی غشای پلی سولفون در N-متیل پیرولیدون و دی متیل فرمامید ناشی از تفاوت در قابلیت انحلال پذیری و تفاوت مقدار برهمکنش حلال - ضد حلال بکار رفته است. نوع حلال بکار رفته در نوع محصول و ساختار نهایی غشا بسیار اثرگذار است، مثلاً اگر پلیمر با حلالهایی نظیر تترا هیدروفوران و استون و ضد حلال آب بکار رود، غشای حاصل دارای ساختار چگال خواهد بود، ولی اگر از حلالهایی با قطبیت بیشتر نظیر دی متیل سولفو کسید و دی متیل فرمامید و ضد حلال آب استفاده شود، غشایی با ساختار متخلخل بوجود می آید. این اختلاف به لحظه ای که فرایند وارونگی اتفاق می افتد نسبت داده می شود. در مورد اول، وارونگی تأخیری و در مورد دوم وارونگی لحظه ای اتفاق می افتد [۲۲]. در سامانه پلیمر - حلال - ضد حلال مقدار سازگاری جفتهای حلال - ضد حلال، پلیمر - حلال و پلیمر - ضد حلال



(الف)



(ب)

شکل ۵ تصویر SEM از مقطع غشای پلی سولفون در N-متیل پیرولیدون با فاصله هوایی  $12/5 cm$ .

جدول ۲ پارامتر انحلال پذیری  $(J/cm^3)^{1/5}$  هانسن برای حلالها و ضدحلال بکار رفته در این پژوهش\*.

ماده	$\delta_t$	$\delta_d$	$\delta_h$	$\delta_p$
N - متیل پیرولیدون	۲۲/۹۳	۱۸	۷/۱۶	۱۲/۲۷
دی متیل فرمامید	۲۲/۷۴	۱۷/۴	۱۰/۲۳	۱۳/۷
آب	۴۷/۸۴	۱۵/۵۵	۴۲/۳۴	۱۵/۹۶

\* زیروندهای  $\delta_t$  و  $\delta_p$  به ترتیب نشانگر پیوند هیدروژنی، پراکنشی، قطبی و کل هستند.

وجود N - متیل پیرولیدون به عنوان حلال برای پلیمر به علت برهمکنش بهتر آن با پلیمر و برهمکنش ضعیفتر آن با آب دارای وارونگی کندتری نسبت به دی متیل فرمامید است. بنابراین، فرصت لازم برای بهم پیوستن هسته های فاز رقیق از پلیمر به علت انعقاد آهسته تر نسبت به دی متیل فرمامید را داراست. در نتیجه، در راستای خروج حلال از پلیمر مجموعه ای مجاری موازی (تخلخل انگشتی) در ساختار پلیمر ایجاد می شود.

در ساختار غشاهای حاصل از هر دو محلول پلی سولفون در N - متیل پیرولیدون و دی متیل فرمامید درشت حبابهایی محصور بین پوسته داخلی و خارجی جداره مشاهده می شود که نتیجه وارونگی فاز لحظه ای است. به طور کلی بر همکنش حلالهای N - متیل پیرولیدون و دی متیل فرمامید با آب زیاد است و موجب وقوع وارونگی فاز لحظه ای در محلول می شود. این درشت حبابها حاصل فرایند وارونگی مایع - مایع هستند. هسته فاز رقیق از پلیمر موجب تشکیل این درشت حبابها می شود. با ایجاد هسته های فاز رقیق از پلیمر و رشد آنها به علت نفوذ حلال در آن، تا جایی که غلظت پلیمر در جداره این هسته به مقدار لازم برسد (تا جامد شدن بوجود آید)، درشت حبابها ایجاد می شوند [۲۲].

### نتیجه گیری

در این پژوهش، غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون به روش وارونگی فاز مرطوب - خشک ساخته شد. بر اساس نتایج تجربی بدست آمده، افزایش فاصله هوایی سبب کاهش قطر الیاف، کاهش تخلخل سطح بیرونی و افزایش نقایص در سطح بیرونی غشا شده است. بر اساس تحلیلهای انجام شده مشخص شد که در حالت استفاده از حلال دی متیل فرمامید ساختار غشا، اسفنجی شکل همراه با درشت حبابهایی در عرض است، در حالی که ساختار غشا حاصل از محلول پلی سولفون در N - متیل پیرولیدون به شکل انگشتی دو لایه است. تفاوت بدست آمده در ساختار غشا با تغییر حلال، به علت تفاوت در قابلیت انحلال پذیری حلال و سرعت جامد شدن محلول پلیمری است.

### مراجع

- Shen L.Q., Xu Z.K., Liu Z.M. and Xu Y.Y., Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes of Sulfonated Polyetherimide/Polyetherimide Blends: Preparation, Morphologies and Anti-fouling Prop-

erties, *J. Membr. Sci.*, **218**, 279-293, 2003.

2. Xu Z.K., Shen L.Q., Yang Q., Liu F., Wang S.Y. and Xu Y.Y., Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes from Poly(ether imide):

ضعیفتری با پلی اتر ایمید دارند. علت برهمکنش ضعیف آب با این پلیمر، آبرگیز بودن پلی اتر ایمید است. همچنین، در بررسی اثر حلالهای N - متیل پیرولیدون و دی متیل استامید روی پلی سولفون معین شد که به علت قطبیت بیشتر دی متیل استامید نسبت به N - متیل پیرولیدون، قابلیت انحلال پذیری دی متیل استامید برای پلی سولفون که پلیمری آبرگیز است کمتر از قابلیت انحلال پذیری N - متیل پیرولیدون است. بنابراین، برهمکنش قطبی آب و الکل با دی متیل استامید بیشتر از N - متیل پیرولیدون بوده، انعقاد پلیمر با وجود مقدار کمتری از ضدحلال در محلول پلیمری اتفاق خواهد افتاد. نتیجه امر این است که وارونگی فاز در محلول پلی سولفون در دی متیل استامید سریعتر از محلول پلی سولفون در N - متیل پیرولیدون وقوع می یابد [۱۶، ۱۷].

با توجه به جدول ۲ مقدار  $\delta_h$  حلال دی متیل فرمامید بیشتر از حلال N - متیل پیرولیدون است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که دی متیل فرمامید حلالی قطبی تر نسبت به N - متیل پیرولیدون است. همچنین، برهمکنش بین مولکولهای دی متیل فرمامید و پلی سولفون کمتر است و برهمکنش قطبی ضد حلال آب با دی متیل فرمامید نسبتاً بیشتر از N - متیل پیرولیدون و آب است. بنابر آنچه قبلاً ذکر شد، این امر موجب می شود که اثر انحلال پذیری حلال دی متیل فرمامید در محلول کاهش یافته و سریعتر از N - متیل پیرولیدون وارونگی اتفاق افتد. به همین علت ایجاد هسته های فاز رقیق از پلیمر و انعقاد سریع پلیمر در محلول مشاهده می شود که با خروج حلال حبابهای اسفنجی در (بخشهای ظاهر آچگال) سامانه تشکیل می شود.

- Preparation, Morphologies and Properties, *J. Membr. Sci.*, **223**, 105-118, 2003.
3. Huang Q., Seibig B. and Paul D., Polycarbonate Hollow Fiber Membranes by Melt Extrusion, *J. Membr. Sci.*, **161**, 287-291, 1999.
  4. Albrecht W., Weigel Th., Schossig-Tiedemann M., Kneifel K., Peinemann K.-V. and Paul D., Formation of Hollow Fiber Membranes from Poly(ether imide) at Wet Phase Inversion Using Binary Mixtures of Solvents for the Preparation of the Dope, *J. Membr. Sci.*, **192**, 217-230, 2001.
  5. Xiuli Y., Hongbin C., Xiu W. and Yongxin Y., Morphology and Properties of Hollow-Fiber Membrane Made by PAN Mixing with Small Amount of PVDF, *J. Membr. Sci.*, **146**, 179-184, 1998.
  6. Strathmann H., Production of Microporous Media by Phase Inversion Process, *Materials Science of Synthetic Membranes*, Lloyd D.R. (Ed.), ACS Symposium Series, Washington, **269**, 165-196, 1985.
  7. Qin J.J., Li Y., Lee L.-S. and Lee H., Cellulose Acetate Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Made from CA/PVP 360 K/NMP/Water, *J. Membr. Sci.*, **218**, 173-183, 2003.
  8. Liu Y., Koops G.H. and Strathmann H., Characterization of Morphology Controlled Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes by the Addition of Polyethylene Glycol to the Dope and Bore Liquid Solution, *J. Membr. Sci.*, **223**, 187-199, 2003.
  9. Chung T.-S. and Hu X., Effect of Air-gap Distance on the Morphology and Thermal Properties of Polyethersulfone Hollow Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1067-1077, 1997.
  10. Qin J.-J. and Chung T.-S., Effects of Orientation Relaxation and Bore Fluid Chemistry on Morphology and Performance of Polyethersulfone Hollow Fibers for Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **229**, 1-9, 2004.
  11. Cao C., Chung T.-S., Chen S.B. and Dong Z.J., The Study of Elongation and Shear Rates in Spinning Process and its Effect on Gas Separation Performance of Poly(ether sulfone) (PES) Hollow Fiber Membranes, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 1053-1062, 2004.
  12. Chung T.-S., Teoh S.K. and Hu X., Formation of Ultrathin High-performance Polyethersulfone Hollow-fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **133**, 161-175, 1997.
  13. Qin J.-J., Wang R. and Chung T.-S., Investigation of Shear Stress Effect within a Spinneret on Flux, Separation and Thermomechanical Properties of Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **175**, 197-213, 2000.
  14. Wang D., Li K. and Teo W.K., Preparation of Asymmetric Polyetherimide Hollow Fiber Membrane with High Gas Selectivities, *J. Membr. Sci.*, **208**, 419-426, 2002.
  15. Gordeyev S.A. and Shilton S.J., Forced Convection Spinning of Gas Separation Hollow Fibre Membranes: Some Underlying Factors, Mechanisms and Effects, *J. Membr. Sci.*, **229**, 225-233, 2004.
  16. Wang D., Li K. and Teo W.K., Phase Separation in Polyetherimide/Solvent/ Nonsolvent Systems and Membrane Formation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1789-1796, 1999.
  17. Wang D., Li K., Sourirajan S. and Teo W.K., Phase Separation Phenomena of Polysulfone/Solvent/Organic Nonsolvent and Polyethersulfone/Solvent/Organic Nonsolvent Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1693-1700, 1993.
  18. Kesting R.E. and Fritzsche A.K., Polymeric Gas Separation Membranes, John Wiley & Sons, New York, Chap. 5, 1993.
  19. Carruthers S.B., Ramos G.L. and Koros W.J., Morphology of Integral-skin Layers in Hollow-fiber Gas Separation Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 399-411, 2003.
  20. Xu Z.-L. and Qusay F.A., Polyethersulfone (PES) Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared by PES/Non-solvent/NMP Solution, *J. Membr. Sci.*, **233**, 101-111, 2004.
  21. Torrestiana-Sancheza B., Ortiz-Basurto R.I. and Brito-De La Fuente E., Effect of Non-solvents on Properties of Spinning Solutions and Polyethersulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **152**, 19-28, 1999.
  22. Mulder M.H.V., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, Netherland, Chap. 3, 1996.