Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 29, No. 6, 561-572
February- March 2017
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

The Effects of Bore Fluid Composition and Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of Polysulfone Hollow Fiber Membranes in Collagen Separation

Nasrin Attari[1,2], Reza Yegani[1,2*], and Yoones Jafarzadeh[1,2]

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

Received: 3 June 2016, accepted: 12 December 2016

ABSTRACT

The effects of N-methylpyrrolidone (NMP) concentration in bore fluid and coagulation bath temperature were studied with respect to the structure as well as the performance of the polysulfone hollow fiber membranes. In order to determine the structural characteristics of prepared membranes, a set of analyses including scanning electron microscopy (SEM), mechanical strength test, pure water permeability and mean pore radius of surface pores were used and separation of 1 g/L solution of collagen protein was studied to determine the performance of the membranes. The obtained results from SEM analysis showed that at constant coagulation bath temperature, the increase in NMP concentration in bore fluid increased the number of pores in the inner surface of membranes, decreased the formation of finger-like voids and increased the mean pore radius of the pores and also sponge-like pores near the inner radius of hollow fiber membranes. Moreover, pure water permeability and mechanical strength of the prepared membranes increased about 160% and 44%, respectively with increases in the content of NMP in bore fluid. In addition, at constant NMP content of 40% in bore fluid, pure water permeability increased by above 92% as the coagulation bath temperature increased from 30°C to 50°C, whereas the mechanical strength decreased by 32%. Finally, it was revealed that the rejection of the prepared membranes in the separation of collagen protein solution decreased by increasing NMP content in the bore fluid at constant coagulation bath temperature and also deacreased by increasing coagulation bath temperature at constant NMP content in the bore fluid.

Keywords:

polysulfone,
hollow fiber membrane,
non-solvent induced phase separation,
microfiltration,
collagen

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ryegani@sut.ac.ir

Please cite this article using:
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.

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۶
صفحه ۵۷۲-۵۶۱، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

اثر ترکیب سیال نافذ و دمای حمام انعقاد بر ساختار و عملکرد غشاهای الیاف توخالی پلی‌سولفون در جداسازی کلاژن

نسرین عطاری[۱،۲]، رضا یگانی[۱،۲]*، یونس جعفرزاده[۱،۲]

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، صندوق پستی ۱۹۹۶-۵۱۳۳۵:
۱- دانشکده مهندسی شیمی، ۲-مرکز تحقیقات فناوری غشا

دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۲۲

چکیده

در پژوهش حاضر، اثر غلظت نرمال متیل پیرولیدون (NMP) بر سیال نافذ و دمای حمام انعقاد در ساختار و عملکرد غشاهای الیاف توخالی پلی‌سولفون (PSf) بررسی شد. برای تعیین مشخصات غشاهای تهیه شده از روش‌های گوناگون از جمله میکروسکوپی الکترونی پویشی و آزمون‌های استحکام مکانیکی، تراوایی آب خالص و تعیین شعاع متوسط حفره‌ها استفاده شد. برای مطالعه عملکرد غشاها، جداسازی محلول پروتئین کلاژن با غلظت g/L ۱ بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد، در دمای ثابت حمام انعقاد با افزایش غلظت NMP در سیال نافذ، تراکم حفره‌های انگشتی در ناحیه نزدیک به دیواره داخلی غشا کاهش و منطقه متخلخل و اسفنجی در شعاع بیشتری از سطح مقطع غشا پیشروی کرده است. همچنین، بر تعداد حفره‌های سطحی در سطح درونی غشا افزوده شده و شعاع متوسط حفره‌ها افزایش یافته است. افزون بر این مشخص شد، در شرایط گفته شده مقدار تراوایی آب خالص و استحکام مکانیکی غشاها به ترتیب بیش از ۱۶۰ و ٪۴۴ افزایش یافت. همچنین، در ترکیب ٪۴۰ وزنی NMP در سیال نافذ، با افزایش دمای حمام انعقاد از ۳۰°C تا ۵۰°C، تراوایی آب خالص بیش از ٪۹۲ افزایش یافته، ولی در مقابل استحکام مکانیکی به مقدار ٪۳۲ کاهش یافت. در نهایت مشخص شد، مقدار پس‌زنی پروتئین کلاژن با افزایش مقدار حلال NMP در سیال نافذ و دمای ثابت حمام انعقاد و همچنین با افزایش دمای حمام انعقاد در مقدار ثابت NMP در سیال نافذ کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

پلی‌سولفون،
غشای الیاف توخالی،
جدایی فاز با القای ضدحلال،
میکروفیلترکردن،
کلاژن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
ryegani@sut.ac.ir

مقدمه

امروزه فناوری غشایی به‌طور گسترده در صنایع مختلف همچون تصفیه آب و فاضلاب، غذایی و لبنی، داروسازی و پزشکی و گاز و پتروشیمی کاربرد پیدا کرده است. فرایندهای میکروفیلترکردن، ابرفیلترکردن، نانوفیلترکردن و اسمز معکوس جزء مهم‌ترین فرایندهای غشایی توسعه یافته دسته‌بندی می‌شوند [۴-۱]. فرایندهای مبتنی بر استفاده از غشاها در جداسازی و خالص‌سازی محلول‌های زیستی به‌عنوان فناوری قابل اعتماد مورد توجه و قبول قرار گرفته است [۵].

در سال‌های اخیر، استفاده از غشاهای پلیمری به دلیل سادگی ساخت، ارزان‌بودن و فرایندپذیری آن‌ها در مقایسه با غشاهای معدنی گسترش روزافزونی پیدا کرده‌اند. روش‌های گوناگونی برای ساخت غشاهای پلیمری وجود دارند که از جمله آن‌ها می‌توان به ردگذاری-حکاکی (track-etching)، کشش و جدایی فاز اشاره کرد. روش جدایی فاز مهم‌ترین روش تولید غشاهای پلیمری است و امروزه درصد زیادی از غشاهای استفاده شده در میکروفیلترکردن، ابرفیلترکردن، اسمز معکوس و جداسازی گازها با استفاده از این روش تهیه می‌شوند [۶،۷]. ساخت غشا به روش جدایی فاز شامل سه مرحله اساسی است. در مرحله اول محلول همگنی از پلیمر و یک حلال مناسب تهیه می‌شود. در مرحله دوم جدایی فاز القا می‌شود که به تشکیل دو فاز امتزاج‌ناپذیر منجر می‌شود، فاز غنی از پلیمر که ماتریس اصلی غشا را تشکیل می‌دهد و فاز رقیق از پلیمر که حفره‌های آن را به‌وجود می‌آورد. در نهایت، در مرحله سوم حلال باقی‌مانده در غشای جامد پلیمری استخراج و خشک می‌شود [۶]. روش مرسوم ساخت غشاهای پلیمری با استفاده از روش جدایی فاز با القای ضدحلال (NIPS) است که در آن ضدحلال با محلول پلیمری تماس پیدا کرده و در نتیجه آن توان انحلال‌پذیری پلیمر در حلال کاهش و جدایی فاز اتفاق می‌افتد. این پدیده ناشی از رسوخ ضدحلال به داخل محلول پلیمری در اثر فرایند نفوذ است.

به دلیل داشتن مقاومت گرمایی، شیمیایی و مکانیکی مناسب، پلی‌سولفون از جمله پلیمرهای سنتزی است که برای تهیه غشاهای پلیمری به‌کار می‌رود. غشاهای تهیه شده از پلی‌سولفون معمولاً نامتقارن هستند، ولی در شرایط خاص و کنترل شده از عوامل مؤثر در فرایند ساخت می‌توان غشاهای متقارن نیز تهیه کرد [۸]. ویژگی دیگر پلی‌سولفون خاصیت آبدوستی ذاتی آن است که باعث افزایش مقاومت گرفتگی غشای پلی‌سولفون در فرایندهای میکروفیلترکردن و ابرفیلترکردن می‌شود. در این فرایندها معمولاً مواد زیستی مانند پروتئین‌ها و میکروارگانیسم‌ها باعث گرفتگی غشا می‌شوند، زیرا ثابت شده است که غشاهای آبدوست در برابر گرفتگی مقاومت بیشتری نشان می‌دهند [۹].

به‌طور کلی، پارامترهای مختلف از جمله غلظت پلیمر در محلول اولیه، دمای حمام انعقاد، وجود یا نبود افزودنی در محلول اولیه و غلظت آن، نوع حلال و ترکیب درصد آن و در نهایت نوع ضدحلال و ترکیب درصد آن روی ساختار غشاهای پلیمری که با روش NIPS تولید می‌شوند، اثرگذار هستند. اگر هندسه غشا به شکل الیاف نازک توخالی باشد، به عوامل گفته شده باید سرعت ریسیدن، فاصله هوایی و سرعت تزریق سیال نافذ (bore fluid) را نیز اضافه کرد [۱۰].

معمولاً در غشاهای پلی‌سولفونی از روش NIPS برای ساخت غشا استفاده می‌شود. با توجه به مقاومت شیمیایی ذاتی پلی‌سولفون، انتخاب حلال برای اهداف عملی، محدود به دی‌متیل استامید (DMAc) یا نرمال متیل پرولیدون (NMP) می‌شود [۶]. بررسی‌های سینتیکی نشان می‌دهد، افزودنی و کاهش دمای حمام انعقاد، افزایش گرانروی محلول پلیمری و در نتیجه کاهش سرعت تبادل حلال و ضدحلال حین جدایی فاز را موجب می‌شوند. از این‌رو، برای دستیابی به ساختار اسفنجی و شکل یکنواخت‌تر از توزیع تخلخل و حفره‌ها، کاهش حفره‌های انگشتی و نیز افزایش مقدار تخلخل کلی، افزودنی‌های پلیمری مانند PVP و PEG استفاده می‌شود [۱۸-۱۱]. از جمله مهم‌ترین افزودنی‌های غشاهای پلی‌سولفون می‌توان به PEG اشاره کرد. این ماده افزودنی پلیمری خنثی و غیرسمی است. ویژگی آب‌دوستی PEG و وجود آن در ساختار مولکولی غشا در صورتی که از غشا خارج نشود، می‌تواند از جذب سطحی پروتئین و تسریع فرایند گرفتگی غشا جلوگیری کرده و عملکرد آن را بهبود بخشد [۱۶،۱۹].

شرایط سیال نافذ نیز از پارامترهای مهمی است که ساختار نهایی غشاهای الیاف توخالی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. Feng و همکاران، اثر تغییر غلظت حلال NMP در سیال نافذ را بر ساختار غشاهای الیاف توخالی از جنس PVDF بررسی کرده و دریافتند، با افزایش غلظت NMP در سیال نافذ، شکل‌شناسی نهایی سطح داخلی غشا الیاف نازک توخالی، از ساختار سطح غیرمتخلخل و لایه‌ای فشرده به سطح متخلخل سوق پیدا می‌کند که این پدیده موجب افزایش مقدار گذردهی آب خالص و کاهش مقاومت انتقال جرم می‌شود [۲۰]. یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در کنترل شکل‌گیری درشت‌حفره‌ها، دمای حمام انعقاد است. اهمیت کنترل این درشت‌حفره‌ها در ممانعت از کاهش استحکام مکانیکی و شکست غشاها در فرایندهای فشار زیاد است. در واقع مقدار دمای حمام انعقاد، شدت جدایی فاز و در نتیجه شکل‌شناسی غشا را کنترل می‌کند [۲۱،۲۲].

در پژوهش حاضر، اثر دمای حمام انعقاد، ترکیب درصد سیال نافذ و نیز وجود PEG در محلول اولیه روی ساختار غشاهای الیاف نازک

توخالی پلی‌سولفون بررسی شد. برای اولین بار، در بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده، فیلترکردن محلول کلاژن مدنظر قرار گرفت. از آنجا که کلاژن در ماتریس بیرونی سلول جانوران وجود دارد و به‌عنوان یکی از پروتئین‌های باارزش در تولید پروتئین‌های سنتزی و استخراجی به‌کار می‌رود، خالص‌سازی، تغلیظ و جداسازی آن حائز اهمیت است. در این کار، تهیه غشای الیاف نازک توخالی پلی‌سولفون و بررسی ساختاری و عمکردی آن بدین منظور انجام شد. از مهم‌ترین کاربردهای کلاژن، استفاده از آن به‌عنوان داربست در مهندسی بافت غضروف است. از جمله پروتکل‌های رایج استخراج و تغلیظ کلاژن، فرایندهای غشایی است.

تجربی

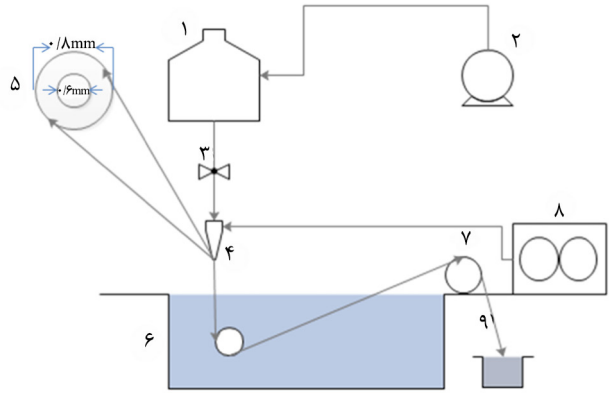
مواد

از پلی‌سولفون (Udel P-1700, Solvay)، به‌عنوان پلیمر پایه در تهیه محلول پلیمری و پلی‌اتیلن گلیکول خریداری شده از شرکت Merck با وزن مولکولی Da ۲۰۰۰۰ به‌عنوان افزودنی ضدحلال در محلول پلیمری استفاده شد. نرمال متیل-۲-پیرولیدون خریداری شده از شرکت Daejung با وزن مولکولی Da ۹۹/۱۳ به‌عنوان حلال و آب یون‌زدوده به‌عنوان ضدحلال در حمام انعقاد برای تهیه غشاهای الیاف توخالی به‌کار گرفته شد. پروتئین کلاژن تولید شده در مرکز تحقیقات مهندسی بافت دانشگاه صنعتی سهند با وزن مولکولی متوسط Da ۱۵۰۰۰۰ در آزمون عملکردی جداسازی مورد کاربرد واقع شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

ساخت غشاهای الیاف توخالی

غشاهای الیاف توخالی از جنس پلی‌سولفون، با روش جدایی فاز مطابق طرح ارائه شده در شکل ۱ تهیه شدند. پلیمر، حلال و افزودنی وزن شده و مواد پس از اختلاط در دمای ۵۰°C به‌مدت ۱۲ h با همزن‌های مغناطیسی همزده شده و محلول پلیمری تهیه شد. سپس، محلول همگن تهیه شده در مخزن دستگاه ساخت غشای الیاف توخالی، به‌مدت ۲۴ h به منظور حذف حباب‌های هوا، بدون همزدن در دمای محیط نگه‌داری شد. در نهایت در شرایط معین، شامل دمای ۳۷°C برای محلول پلیمری و سیال نافذ، سرعت ریسیدن برابر با ۲۰ m/min و فاصله هوایی ۴ cm، غشاهای الیاف توخالی پس از عبور از رشته‌ساز با قطر داخلی ۰/۶ mm و قطر خارجی ۰/۸ mm با فشار گاز نیتروژن برابر با ۲ bar و تزریق سیال نافذ، در حمام ضدحلال



شکل۱- نمای کلی از دستگاه ساخت غشای الیاف نازک توخالی با روش NIPS: (۱) مخزن محلول پلیمری، (۲) کمپرسور، (۳) شیر، (۴) رشته‌ساز، (۵) تصویر مقطعی از خروجی رشته‌ساز، (۶) حمام انعقاد، (۷) جمع‌کننده، (۸) دستگاه تزریق سیال نافذ و (۹) غشای الیاف نازک.

معلق شدند. در این حالت، جدایی فاز رخ داد و غشای الیاف توخالی شکل‌دهی شد. حین فرایند تشکیل غشا، مقداری از حلال آن خارج می‌شود. برای خارج‌شدن حلال باقی‌مانده، غشاهای تهیه شده به‌مدت چهار شبانه‌روز در حمام آب قرار گرفتند و هر روز آب آن‌ها عوض شد. غشاهای آماده شده در دمای محیط خشک و برای ارزیابی‌های مربوط آماده‌سازی شدند. شرایط کلی ساخت غشاهای الیاف نازک توخالی پلی‌سولفون در این پژوهش در جدول ۱ آمده است.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

برای ارزیابی ساختار میکروسکوپی غشاهای تهیه شده، از

جدول۱- شرایط ساخت غشاهای الیاف توخالی در حمام انعقاد آب یون‌زدوده.

شرایط	مقدار
ترکیب محلول پلیمری (٪wt) (PSf, PEG, NMP)	الف (٪۷۵، ٪۱۰، ٪۱۵) و ب (٪۸۵، ٪۰، ٪۱۵)
غلظت حلال در سیال نافذ (٪wt)	۰، ۴۰ و ۸۰
دمای حمام انعقاد (°C)	۳۰، ۴۰ و ۵۰
دمای محلول پلیمری و سیال نافذ (°C)	۳۷
فشار اکسترود شدن محلول پلیمری (bar)	۲
سرعت ریسیدن (m/min)	۲۰
فاصله هوایی (cm)	۴
قطر داخلی و خارجی رشته ساز (mm)	۰/۶، ۰/۸

میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Leo 440-I ساخت شرکت LEO انگلستان با ولتاژ ۱۵ kV استفاده شد. بدین منظور، ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش یافت و تصاویر SEM از نواحی مختلف سطح بیرونی، سطح داخلی و سطح مقطع غشاهای الیاف توخالی با بزرگ نمایی‌های مختلف تهیه شد. برای گرفتن تصویر سطح مقطع، ابتدا نمونه‌ها داخل نیتروژن مایع شکسته شدند.

آزمون استحکام مکانیکی

برای تعیین مقدار استحکام مکانیکی غشاهای الیاف توخالی، دستگاه کشش STM-5 ساخت شرکت سنتام ایران به‌کار گرفته شد. از هر غشا طول مؤثر ۵ cm درنظر گرفته شد. برای تکمیل مشخصات مربوط به هر نمونه در بخش نرم‌افزار دستگاه، قطر آن‌ها با ریزسنج به‌دست آمد. سرعت کشیده‌شدن در همه موارد ۵۰ mm/s بود. در هر یک از نمونه‌ها، برای به حداقل‌رساندن خطای آزمون، آزمون تعیین استحکام مکانیکی سه مرتبه تکرار شد.

آزمون تخلخل

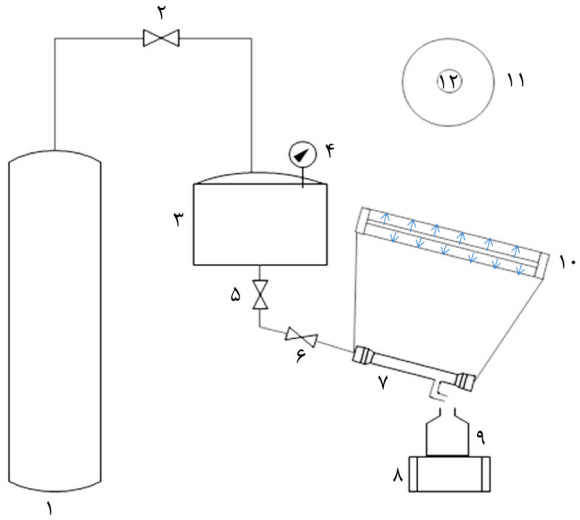
برای محاسبه مقدار تخلخل کلی غشاهای الیاف توخالی سه قطعه از هریک از نمونه‌ها در اندازه مشخص و یکسان بریده و درون گرم‌خانه با دمای ۱۰۰°C به‌مدت ۱ h خشک شد. سپس، وزن آن‌ها با استفاده از ترازوی رقمی اندازه‌گیری شد. تخلخل کلی براساس معادله (۱) و با استفاده از روش ارائه شده در مرجع ۲۳ با انجام سه تکرار محاسبه شد:

$$\varepsilon = \frac{(w_1 - w_2)/d_w}{\frac{w_1 - w_2}{d_w} + w_2/d_p} \qquad (۱)$$

ε تخلخل کلی، w_1 وزن غشای تر، w_2 وزن غشای خشک، d_w چگالی آب و d_p چگالی پلیمر است.

آزمون تراوایی آب خالص (PWP)

آزمون تراوایی آب خالص غشاها طی فرایند ناپیوسته به‌وسیله سامانه آزمایشگاهی شامل مدول انتهابسته متصل به مخزن حاوی آب خالص انجام شد. طرح این دستگاه و مدول‌های به‌کار رفته در شکل ۲ آورده شده است. ابتدا غشای مدنظر به‌مدت ۵ min در اتانول خیس شد تا نیروی محرکه لازم برای عبور آب از غشا فراهم شود. آب مقطر زیر فشار عملیاتی نسبی ۲ bar به ورودی الیاف توخالی تزریق شد. برای اطمینان از رسیدن به شرایط پایدار و حذف اثر پارامتر فشردگی غشا برای هر نمونه، مقدار تراوایی آب خالص ۱ h پس از بازکردن شیر ورودی و رسیدن به شیب داده‌ای پایا درنظر گرفته شد.



شکل۲- طرح کلی دستگاه تراوایی آب خالص و جداسازی پروتئین: (۱) کپسول نیتروژن، (۲)، (۵) و (۶) شیر، (۳) مخزن آب خالص یا محلول پروتئین کلاژن، (۴) فشارسنج، (۷) مدول غشا، (۸) همزن محلول پروتئین، (۹) ظرف جمع‌آوری محلول فیلتر شده، (۱۰) تصویر برش طولی از مدول غشا، (۱۱) تصویر دید از بالای مدول غشا و (۱۲) غشای داخل مدول.

مقدار آب عبوری از هر نمونه غشا در زمان ۱۰ min با ترازوی رقمی اندازه‌گیری شد. مقدار گذردهی به‌دست آمده، میانگین سه تکرار انجام شده با نمونه‌های مختلف از یک غشاست. مقدار گذردهی آب خالص به‌کمک معادله (۲) به‌دست آمده است [۲]:

$$J_w = \frac{Q}{A.\Delta P} \qquad (۲)$$

در این معادله، Q حجم آب عبور کرده در واحد زمان (L/h)، A مساحت جانبی غشای الیاف توخالی (m^2) و ΔP فشار اعمال شده به ورودی غشاست.

تعیین شعاع متوسط حفره‌ها

براساس آزمون تراوایی آب خالص، شعاع متوسط حفره‌های سطحی غشاها محاسبه شد. بدین منظور، ابتدا حجم آب خالص عبوری از غشاها اندازه‌گیری و سپس براساس معادله پیشنهادی Guerout-Elford–Ferry (GEF) مطابق معادله (۳) شعاع متوسط حفره‌ها محاسبه می‌شود [۹،۱۰]:

$$\gamma_m = \sqrt{\frac{8\eta dQ(2.9 - 1.75\varepsilon)}{\varepsilon A \Delta P}} \qquad (۳)$$

در این معادله، γ_m شعاع متوسط حفره‌ها، η گرانروی آب خالص، d

ضخامت غشا، Q حجم آب خالص عبوری از غشا، ε تخلخل کلی، A سطح جانبی غشا و ΔP فشار اعمال شده روی غشاست.

اندازه‌گیری غلظت و مقدار پس‌زنی و تراوایی پروتئین کلاژن

برای بررسی عملکرد غشاهای ساخته شده در فرایند تصفیه آب، جداسازی محلول کلاژن مطالعه شد. فرایند فیلترکردن در همان سامانه استفاده شده در فرایند تراوایی آب خالص انجام شد با این تفاوت که در مخزن به‌جای آب، محلول g/L ۱ کلاژن قرار گرفت. برای جلوگیری از ته‌نشین‌شدن پروتئین کلاژن، محلول داخل مخزن با سرعت rpm ۱۰۰ همزده شد. برای اندازه‌گیری غلظت کمی پروتئین، از دستگاه طیف‌سنج BIO QUEST CE2501 استفاده شد. غلظت کلاژن با استفاده از روش رسوب‌دهی کلاژن در واکنش با رنگ Siruis Red، تعیین شد. بدین منظور، کلاژن در محلول استیک اسید ۰/۵ مولار به‌مدت h ۲۴ حل شده و سپس مقدار μL ۱۰۰ از آن با mL ۱ محلول ۵۰ میکرومولار Siruis Red مخلوط شد. پس از قرارگرفتن در دستگاه مرکزگریز با سرعت rpm ۲۲۰۰، رسوب باقی‌مانده با mL ۱ محلول پتاسیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال حل شده و مقادیر جذب در دستگاه طیف‌نورسنج در طول موج nm ۴۴۰ ثبت شد. به منظور حصول دقت، اندازه‌گیری نمونه‌ها سه مرتبه تکرار شد. مقدار حذف (rejection) پروتئین به‌کمک غشا، از معادله (۴) محاسبه می‌شود:

$$R(\%) = 1 - \frac{C_{permeate}}{C_{feed}} \times 100 \qquad (۴)$$

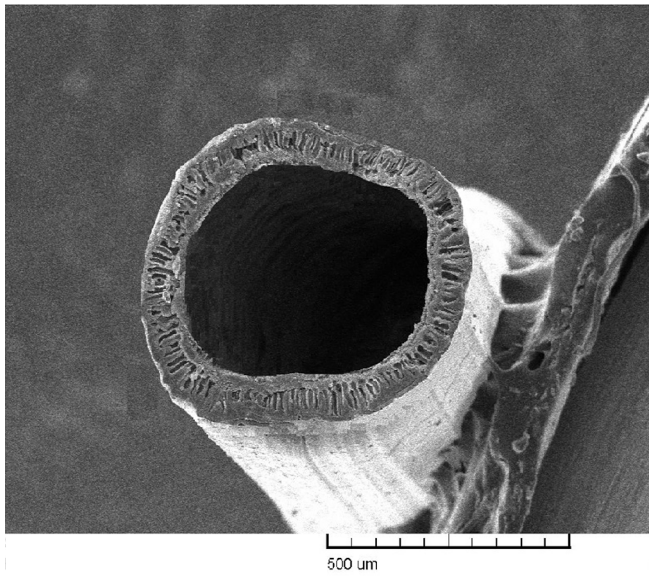
در این معادله، $C_{permeate}$ و C_{feed} به ترتیب غلظت کلاژن در فاز عبوری از غشاها و خوراک است.

نتایج و بحث

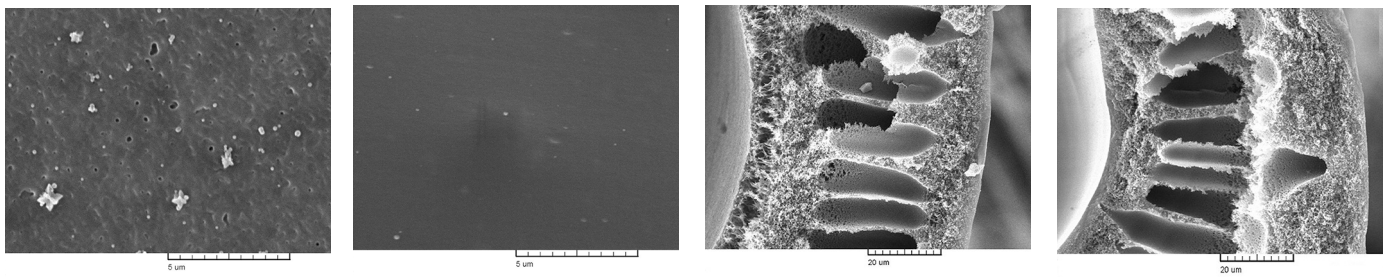
میکروسکوپی الکترونی پویشی

شکل ۳، نشانگر مقطع دایره‌ای غشای الیاف نازک توخالی است که از محلول پلیمری پلی‌سولفون حاوی افزودنی PEG، سیال نافذ متشکل از ٪۸۰ وزنی حلال NMP و دمای حمام انعقاد ۴۰°C تهیه شده است. در این تصویر تقارن و یکنواختی ضخامت غشا مشهود است. شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب نشان‌دهنده اثر ترکیب درصد سیال نافذ و دمای حمام انعقاد روی ساختار میکروسکوپی غشاهای ساخته شده هستند. با این تفاوت که در نتایج نشان داده شده در شکل ۴، دمای حمام در ۴۰°C ثابت بوده و اثر افزودن حلال NMP بر سیال نافذ بررسی شده است. در حالی که در نتایج نشان داده شده در شکل ۵، ترکیب درصد سیال نافذ ثابت بوده و اثر تغییر دمای حمام انعقاد بررسی شده است.

شکل ۴، تصاویر SEM از سطح مقطع و سطح داخلی (به ترتیب الف و ب) غشاهای الیاف توخالی تهیه شده از محلول با ترکیب درصد الف طبق جدول ۱ در دمای حمام انعقاد ۴۰°C و ترکیب درصدهای مختلف NMP در سیال نافذ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴-الف قابل مشاهده است، در غشاهای ساخته شده با سیال نافذ محتوی ٪۸۰ وزنی حلال، تراکم حفره‌های انگشتی در ناحیه نزدیک به دیواره داخلی غشا کاهش یافته است، به‌طوری که بخش متخلخل و اسفنجی در شعاع بیشتری از سطح مقطع غشا پیشروی کرده است. این پدیده در نتایج کار راهبری سی‌سخت و همکاران نیز مشاهده شده است [۲۰]. در توجیه این تفاوت ساختاری می‌توان چنین اذعان داشت که وجود سیال نافذ در غشاهای الیاف توخالی موجب می‌شود تا به محض خارج‌شدن محلول پلیمری از داخل رشته‌ساز، جدایی فاز از سمت داخلی آن آغاز شود. بنابراین، به‌کار بردن سیالی که سازگاری بیشتری با محلول پلیمری دارد، شدت جدایی را کاهش داده و زمان جدایی را افزایش می‌دهد. این پدیده به نوبه خود باعث کاهش حفره‌های انگشتی و افزایش حفره‌های سطحی، در سطح داخلی غشا می‌شود. با توجه به اینکه عامل اصلی ایجاد ساختار اسفنجی در سطح داخلی غشا وجود حلال در سیال نافذ است، با وجود حلال NMP در این سیال، اختلاف غلظت میان سیال نافذ و محلول پلیمری کاهش



شکل ۳- تصویر SEM از سطح مقطع دایره‌ای غشای الیاف نازک توخالی ساخته شده از محلول پلیمری حاوی PEG و سیال نافذ متشکل از ٪۸۰ حلال NMP در دمای ۴۰°C از حمام انعقاد.



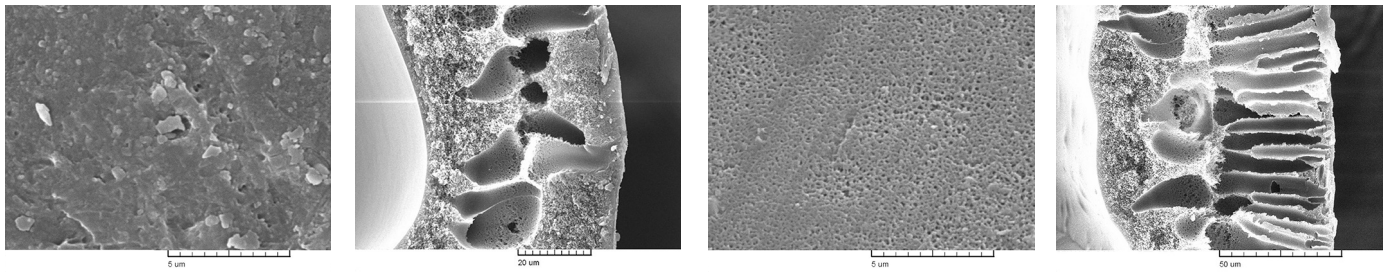
(الف) (ب) (ج) (د)

شکل ۴- تصاویر SEM از غشاهای ساخته شده در ترکیب درصدهای مختلف سیال نافذ و دمای حمام انعقاد ثابت در ۴۰°C: سطح مقطع غشا با سیال نافذ (الف) بدون NMP و (ب) محتوی NMP ٪۸۰ و سطح داخلی غشا با سیال نافذ (ج) بدون NMP و (د) محتوی NMP ٪۸۰.

می‌یابد و موجب کاهش سرعت نفوذ ضدحلال به داخل محلول پلیمری و کندشدن جدایی فاز می‌شود [۲۴،۲۵]. با مشاهده تصاویر ۴-ب مربوط به سطح داخلی الیاف توخالی مشخص می‌شود که با افزایش غلظت حلال NMP در سیال نافذ، مقدار تخلخل سطحی غشاها افزایش یافته است.

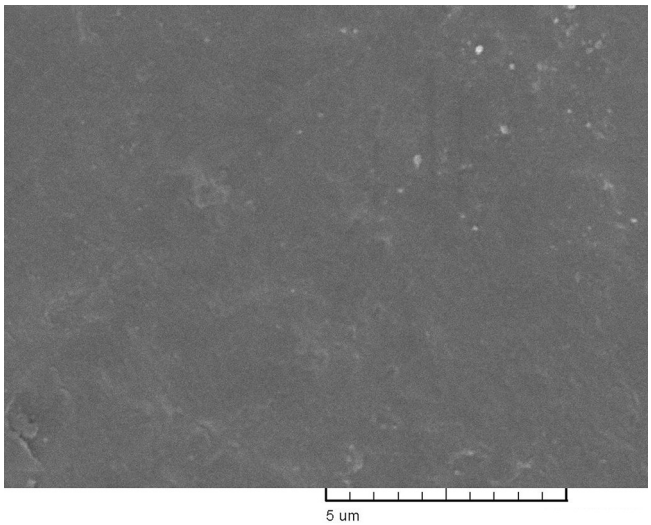
در شکل ۵، تصاویر SEM از سطح مقطع (الف) و سطح بیرونی (ب) غشاهای الیاف توخالی تهیه شده از محلول با ترکیب درصد (الف) طبق جدول ۱ به روش جدایی فاز با القای ضدحلال در غلظت ثابت ٪۴۰ وزنی حلال NMP در سیال نافذ و دماهای مختلف حمام انعقاد ارائه شده است. تصاویر نشان داده شده حاکی از کاهش اندازه درشت‌حفره‌ها در توده غشا و افزایش محدوده ساختار اسفنجی در سطح خارجی غشا با افزایش دمای حمام انعقاد از ۳۰°C به ۵۰°C است. با دقت در تصاویر ۵-الف، واضح است که با وجود افزایش تعداد حفره‌های انگشتی، اندازه حفره‌ها با افزایش دمای حمام انعقاد، به نسبت کوچک‌تر شده‌اند. همچنین با توجه به تصاویر ۵-ب مشاهده می‌شود، تخلخل سطح خارجی الیاف توخالی نیز با افزایش دمای حمام انعقاد، افزایش یافته است. گفتنی است، نتایج کار Loh و همکاران مؤید نتایج این پژوهش است [۲۲]. به منظور توجیه این ملاحظات از دو دیدگاه سینتیکی و ترمودینامیکی بهره گرفته شد. از دیدگاه سینتیکی، چنین می‌توان اذعان داشت، با افزایش دمای حمام انعقاد، گرانروی محلول پلیمری به‌سرعت کاهش می‌یابد و مولکول‌های پلیمر آزادانه حرکت می‌کنند که موجب کاهش مقاومت در تعویض حلال و ضدحلال می‌شود. بنابراین، افزایش دمای حمام انعقاد، جدایی فاز را تسهیل کرده و با کاهش مقاومت در برابر تعویض حلال و ضدحلال، شدت تعویض آن دو افزایش یافته و موجب افزایش تعداد حفره‌های انگشتی می‌شود [۲۴،۲۵].

از دیدگاه ترمودینامیکی، افزایش دما با توجه به معادله $\Delta G_m=\Delta H_m-T\Delta S_m$ باعث کاهش انرژی گیبس اختلاط محلول و در نتیجه پایدارترشدن آن می‌شود. بنابراین، جدایی فاز تأخیری را القا می‌کند و این موضوع به شکل‌گیری درشت‌حفره‌های کوچک‌تر و کوتاه‌تر و نیز افزایش تخلخل سطحی منجر می‌شود. به عبارت دیگر پایداری سامانه، فرصت کافی برای تبادل آهسته حلال و ضدحلال را فراهم می‌کند که این موضوع خود عامل تشکیل ساختار سلولی است. همچنین، با افزایش دمای حمام انعقاد، امتزاج‌پذیری پلیمر با حلال افزایش می‌یابد. به‌عبارت دیگر، مقدار ضدحلال مورد نیاز برای جدایی محلول پلیمری افزایش یافته و از این رو جدایی مولکول‌های پلی‌سولفون با

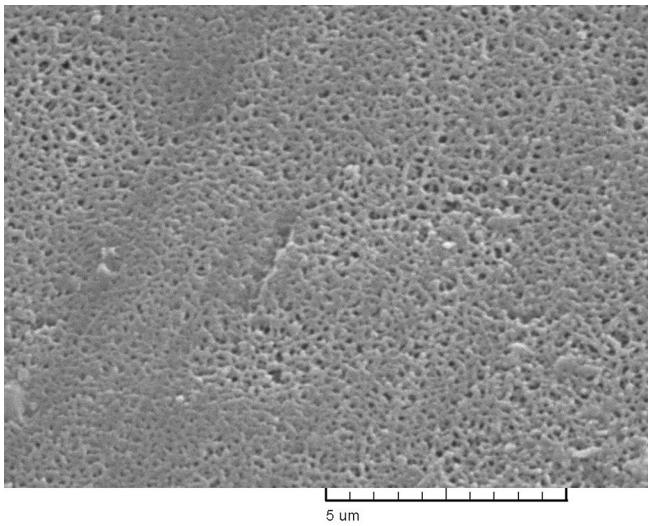


(الف) (ب) (ج) (د)

شکل ۵- تصاویر SEM از غشاهای ساخته شده در دماهای مختلف از حمام انعقاد و ترکیب درصد ثابت ٪۴۰ وزنی NMP در سیال نافذ: سطح مقطع غشا (الف) ۳۰°C و (ب) ۵۰°C و سطح بیرونی غشا (ج) ۳۰°C و (د) ۵۰°C.



(الف)



(ب)

شکل ۶- تصاویر SEM از سطح بیرونی غشاهای ساخته شده با محلول‌های پلیمری حاوی PEG: (الف) ۰٪ و (ب) ۱۰٪ در دمای حمام ثابت ۴۰°C و ترکیب ثابت ۴۰٪ وزنی از NMP در سیال نافذ.

نیروی محرکه کمتر که مترادف با حرکت کندتر است، انجام می‌گیرد و مقدار تخلخل سطحی افزایش می‌یابد.

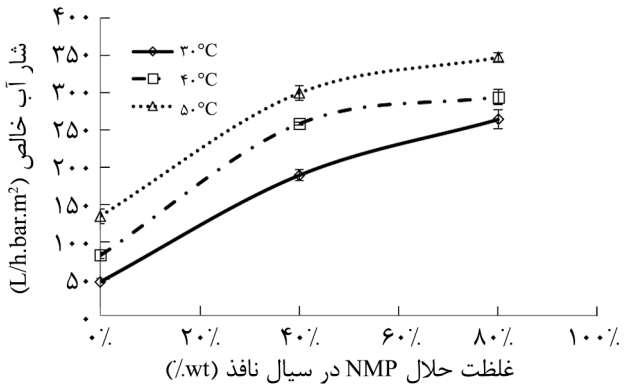
درباره اثر دمای حمام انعقاد بر مقدار تخلخل، موارد بحث شده برای غشاهای محتوی PEG و بدون آن صادق است. اما می‌توان گفت، چون PEG، در آب با دمای بیشتر، سریع‌تر و راحت‌تر حل می‌شود، بنابراین با افزایش دمای حمام از ۳۰°C به ۵۰°C، مقدار و سرعت خروج PEG از ساختار غشا افزایش یافته و به موجب این موضوع، افزون بر تخلخل سطحی، بر تخلخل عمقی نیز افزوده می‌شود. همان‌طور که در تصاویر SEM نشان داده شده در شکل ۶ مشخص است، با افزایش غلظت افزودنی PEG، از ۰ به ۱۰٪ وزنی، افزایش تخلخل سطحی و کاهش تعداد حفره‌های انگشتی مشاهده می‌شود. در گرانروی زیاد محلول پلیمری با کم‌شدن سرعت نفوذ ضدحلال، سرعت جدایی فاز به تأخیر می‌افتد و در نتیجه زمان بیشتری برای رشد فاز رقیق از پلیمر فراهم می‌شود. به عبارت دیگر، اختلاف زمانی ایجاد شده در فاصله شروع جدایی فاز و پایان آن موجب می‌شود که فاز رقیق از پلیمر به رشد کافی برسد. با زیادشدن زمان رشد فاز رقیق از پلیمر حفره‌های موجود در سطح رویی می‌توانند بزرگ‌تر شوند، زیرا در این ناحیه از غشا، هسته‌زایی و رشد فاز رقیق از پلیمر رخ می‌دهد. بدین ترتیب، با افزایش غلظت PEG در محلول و در نتیجه افزایش گرانروی، اندازه حفره‌های سطحی بزرگ‌تر شده و این موضوع در افزایش مقدار تخلخل کلی مؤثر است. همچنین، با توجه به تصاویر سطح بیرونی غشاها در شکل ۶، می‌توان متوجه شد که با افزایش غلظت افزودنی در محلول پلیمری از ۰ تا ۱۰٪ وزنی، تخلخل سطحی افزایش می‌یابد.

تراوایی آب خالص و شعاع متوسط حفره‌ها

شکل ۷، تغییرات مقدار تراوایی آب خالص برحسب غلظت حلال NMP در سیال نافذ و دمای حمام انعقاد را برای محلول پلیمری نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، تراوایی آب خالص الیاف توخالی با افزایش غلظت حلال NMP در سیال نافذ و دمای حمام انعقاد بهبود می‌یابد که به ترتیب در اثر افزایش تخلخل سطح داخلی و سطح خارجی است.

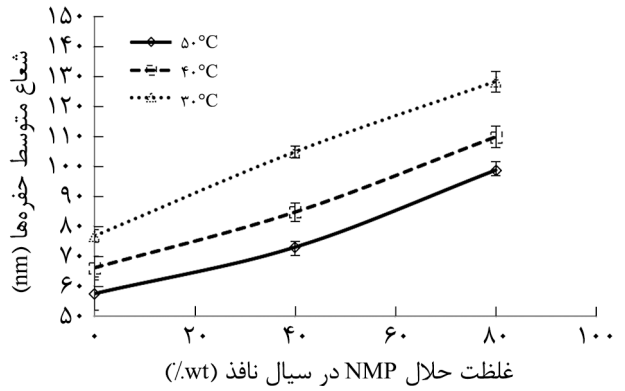
با توجه به اینکه در معادله تراوایی آب خالص (معادله ۲)، زمان و اختلاف فشار در مخرج کسر قرار دارند، بنابراین هر اندازه آب در زمان کوتاه‌تر و با اعمال فشار کمتری از غشا عبور کند، مقدار شار آب خالص ($L/m^2.bar.h$) بیشتر می‌شود. بدین ترتیب، افزایش تعداد حفره‌های سطحی نقش مهمی در افزایش تراوایی آب دارد، زیرا عبور از سطحی با تخلخل زیاد، به اعمال فشار کمتری نیاز دارد. بدین ترتیب انتظار می‌رود، در غشاهایی که مقدار تخلخل سطحی زیادی دارند، مقدار تراوایی نیز بیشتر باشد که نتایج حاصل از شکل ۷ این مطلب را تأیید می‌کند. نتایج به‌دست آمده از سایر مراجع نیز مؤید نتایج پیشین به‌دست آمده درباره غشاهای تخت پلی‌سولفونی هستند [۲۴،۲۵].

در سیال نافذ متشکل از ترکیب آب–حلال، وجود حلال NMP در سیال، مانع از خروج سریع حلال از داخل محلول پلیمری می‌شود. بنابراین، غلظت فاز رقیق از پلیمر روی سطح داخلی افزایش می‌یابد و بدین ترتیب مقدار تخلخل سطح داخلی بیشتر می‌شود. از این‌رو، مقدار شار آب خالص با افزایش غلظت NMP در سیال نافذ، روند



شکل ۷- شار آب خالص برحسب ترکیب درصد NMP در سیال نافذ در دماهای مختلف از حمام انعقاد برای غشاهای ساخته شده با محلول پلیمری حاوی ٪۱۵ درصد وزنی PSf، ٪۷۵ وزنی NMP و ٪۱۰ وزنی PEG.

افزایشی دارد. با افزایش دمای حمام انعقاد، به موجب افزایش تخلخل سطحی، مقدار تراوایی آب خالص بهبود می‌یابد که توجیه افزایش تخلخل سطحی، در بخش آزمون میکروسکوپی ارائه شده است. در غشاهای بدون افزودنی PEG، مقدار تراوایی بسیار کم است و با افزایش مقدار PEG، افزایش چشمگیری در مقدار تراوایی آب خالص مشاهده می شود. از آنجا که انتظار می‌رود، در غشاهای با مقدار زیاد تخلخل سطحی، مقدار تراوایی نیز بیشتر باشد، با افزایش غلظت PEG مقدار تخلخل سطحی افزایش می‌یابد که این افزایش به بهبود مقدار تراوایی منجر شده است. همچنین، اثر دیگر افزودنی PEG در فرایند ساخت غشای الیاف توخالی باقی‌ماندن آن در ساختار غشای پلیمری است. از آنجا که افزودنی PEG خاصیت آبدوستی دارد، بر آبدوستی ذاتی پلی‌سولفون می‌افزاید و اثر بسزایی در بهبود آب خالص دارد. نتایج پژوهش سلجوقی و همکاران مطابق نتایج آزمون



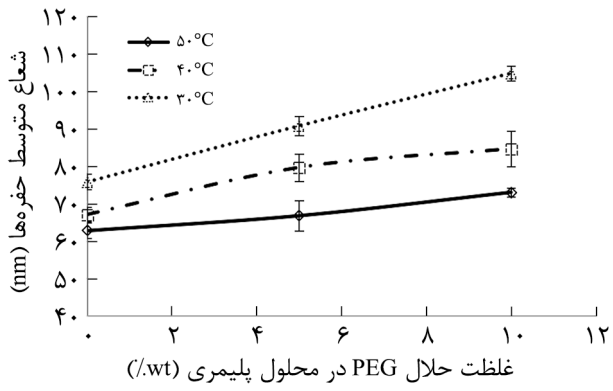
شکل ۸- اثر دمای حمام و غلظت NMP در سیال نافذ بر شعاع متوسط حفره‌های غشاها.

گذردهی آب خالص غشاهای الیاف نازک در کار پژوهشی حاضر است [۲۶].

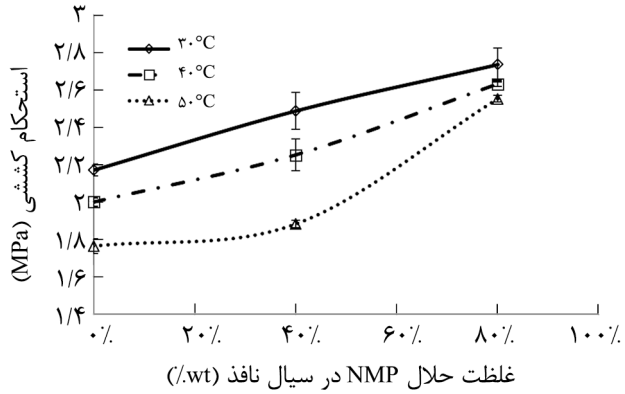
نتایج اندازه‌گیری شعاع متوسط حفره‌ها در شکل ۸ نیز مؤید نتایج تراوایی آب خالص است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش ترکیب درصد حلال NMP در سیال نافذ باعث افزایش شعاع متوسط حفره‌های سطحی و در نتیجه بهبود مقدار تراوایی آب خالص غشاها می‌شود. از طرف دیگر، با افزایش دمای حمام انعقاد اندازه درشت‌حفره‌ها کاهش یافته، ولی ناحیه ساختار اسفنجی و تخلخل سطحی بهبود می‌یابد. مقایسه نتایج نشان داده شده در شکل ۹ حاکی از این است که افزایش شعاع متوسط حفره‌های سطحی در اثر افزایش افزودنی PEG در محلول پلیمری است که مؤید اثر متقابل پارامترهای مزبور نیز است. بدین ترتیب، اثر دمای حمام انعقاد در غشای خالص و فاقد افزودنی PEG کمتر بوده و با افزودن ٪۱۰ وزنی PEG به محلول پلیمری، اثر دما روی شعاع متوسط حفره‌ها افزایش یافته است.

استحکام مکانیکی

شکل ۱۰، تغییرات استحکام مکانیکی را برحسب غلظت حلال NMP در سیال نافذ و دمای حمام انعقاد نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، استحکام مکانیکی الیاف توخالی با افزایش غلظت حلال NMP در سیال نافذ بهبود می‌یابد، در حالی که با افزایش دمای حمام انعقاد، استحکام مکانیکی کاهش می‌یابد. توجیه افزایش استحکام مکانیکی الیاف توخالی با افزایش غلظت حلال در سیال نافذ را می‌توان به رابطه عکس میان تخلخل و استحکام مکانیکی نسبت داد. زیرا با افزایش تخلخل، مقاومت غشا کاهش می‌یابد. بدین ترتیب وجود ساختار اسفنجی، نبود حفره‌های انگشتی و نیز کم‌بودن تعداد حفره‌های سطحی نقش مهمی در بهبود استحکام مکانیکی غشا دارد. در این مورد نیز زیاد بودن استحکام مکانیکی را می‌توان به کاهش



شکل ۹- اثر دمای حمام و غلظت PEG در محلول پلیمری بر شعاع متوسط حفره‌های غشاها.



شکل ۱۰- استحکام کششی برحسب ترکیب درصد NMP در سیال نافذ در دماهای مختلف از حمام انعقاد برای غشاهای ساخته شده با محلول پلیمری حاوی ۱۵٪ وزنی PSf، ۷۵٪ وزنی NMP و ۱۰٪ وزنی PEG.

حفره‌های انگشتی و افزایش محدوده ساختار اسفنجی سطح داخلی غشا، نسبت داد.

همچنین با افزایش دمای حمام انعقاد، تخلخل کلی غشا افزایش می‌یابد. این موضوع در اثر افزایش تعداد حفره‌های انگشتی و افزایش محدوده ساختار اسفنجی سطح خارجی غشاست. استحکام مکانیکی و تخلخل معمولاً با هم نسبت عکس دارند. از این‌رو، استحکام مکانیکی با افزایش دمای حمام انعقاد، کاهش می‌یابد. زیرا، با اینکه اندازه درشت‌حفره‌ها کاهش می‌یابد، ولی افزایش تعداد این حفره‌ها موجب افت مقاومت غشا در برابر پارگی می‌شود.

در بین انواع تخلخل‌ها، تخلخل انگشتی که به‌طور کلی در توده غشا مشاهده می‌شود، باعث کاهش شدید استحکام مکانیکی می‌شود. از آنجا که در اندازه‌گیری تخلخل به‌طور عمده تخلخل عمق غشا اندازه‌گیری می‌شود، بنابراین کاهش تخلخل به‌طور عمومی با کاهش تعداد حفره‌های انگشتی همراه است که این مسئله موجب افزایش استحکام مکانیکی می‌شود. با ازدیاد غلظت PEG، اندازه حفره‌های انگشتی و نیز تخلخل عمقی افزایش می‌یابد. از این‌رو، استحکام مکانیکی کاهش می‌یابد. علت اصلی کاهش استحکام مکانیکی با

جدول ۲- مقدار پس‌زنی کلاژن در غشاهای ساخته شده.

مقدار NMP در سیال نافذ (٪)	دمای حمام انعقاد (°C)		
	۵۰	۴۰	۳۰
۰	۸۳	۸۷	۹۴
۴۰	۸۰	۸۴	۸۹
۸۰	۷۸	۸۲	۸۷

افزایش غلظت PEG در محلول پلیمری، افزایش اندازه حفره‌های انگشتی در ساختار غشاهای الیاف توخالی است. نکته جالب اینکه نوع تخلخل نقش بسزایی در تقسیم‌بندی غشاها و تعیین غشای بهینه دارد به‌طوری که تخلخل توده‌ای عامل تعیین‌کننده در استحکام مکانیکی غشاست. در حالی که تخلخل سطحی، نقش عمده‌ای در تراوایی آب خالص دارد و کمتر در تعیین مقاومت غشا دخیل است.

عملکرد غشاها

برای اندازه‌گیری کمی مقدار کلاژن جداسازی شده از محلول اولیه، نسبت غلظت کلاژن در محلول عبوری به محلول اولیه در زمان‌های مختلف با استفاده از طیف‌نورسنج اندازه‌گیری شد. با توجه به جدول ۲، مشاهده می‌شود، مقدار پس‌زنی غشاهای ساخته شده با افزایش غلظت NMP در سیال نافذ و نیز با افزایش دمای حمام انعقاد کاهش می‌یابد. همان‌طور که گفته شد، افزایش دمای حمام انعقاد باعث افزایش تراوایی آب خالص غشاها می‌شود و این موضوع می‌تواند ناشی از افزایش شعاع متوسط حفره‌ها باشد. در نتیجه، مقدار عبور مولکول‌های کلاژن نیز افزایش و بازده جداسازی یا مقدار پس‌زنی کاهش می‌یابد. دلیل مشابهی را نیز می‌توان برای کاهش پس‌زنی با افزایش مقدار NMP در سال نافذ متصور شد.

نتیجه‌گیری

غشاهای پلیمری از جنس پلی‌سولفون به روش جدایی فاز از راه تبادل حلال-ضدحلال ساخته شد و اثر سه پارامتر دمای حمام انعقاد، ترکیب درصد سیال نافذ و غلظت افزودنی PEG در محلول پلیمری بر استحکام مکانیکی، مقدار تراوایی آب خالص، شعاع متوسط حفره‌ها، نوع و مقدار تخلخل و بازده جداسازی کلاژن بررسی شد. نتایج تجربی و تصاویر SEM نشان داد، افزایش دمای حمام انعقاد موجب افزایش تخلخل عمقی و سطحی شده، شعاع متوسط حفره‌ها و استحکام مکانیکی را کاهش داده و در مقابل موجب بهبود مقدار تراوایی آب خالص شده است. همچنین، در نتیجه افزایش غلظت NMP در سیال نافذ به‌طور هم‌زمان استحکام مکانیکی، شعاع متوسط حفره‌ها و مقدار تراوایی آب خالص بهبود یافت. این موضوع به دلیل افزایش تخلخل سطحی داخلی و ساختار اسفنجی غشاست. همچنین، افزایش غلظت PEG در محلول پلیمری به ۱۰٪ وزنی موجب افزایش تخلخل سطحی، کاهش حفره‌های انگشتی و افزایش شعاع متوسط در ساختار غشا شد. غشاهای ساخته شده در فیلترکردن محلول

کلاژن بررسی و مشخص شد، مقدار پس‌زنی پروتئین کلاژن به‌وسیله غشاهای ساخته شده با ازدیاد دمای حمام انعقاد و مقدار NMP در سیال نافذ افزایش می‌یابد.

مراجع

1. Baker R.W., *Membrane Technology and Application*, Wiley, Chichester, 4-8, 2004.
2. Nunes S.P. and Peinemann K.V., *Membrane Technology in the Chemical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 11-36, 2001.
3. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., and Sastre A.M., *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC, Boca Raton, 3-5, 2009.
4. Choi S.H., Chung J.W., Priestley R.D., and Kwak S., Functionalization of Polysulfone Hollow Fiber Membranes with Amphiphilic β-Cyclodextrin and Their Applications for the Removal of Endocrine Disrupting Plasticizer, *J. Membr. Sci.*, **409-410,** 75-81, 2012.
5. Susanto H., Stahra N., and Ulbricht M., High Performance Polyethersulfone Microfiltration Membranes Having High Flux and Stable Hydrophilic Property, *J. Membr. Sci.*, **342,** 153-164, 2009.
6. Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd ed., Kluwer Academic, Dordrecht, 1996.
7. Li N.L., Fane A.G., Ho W.S.W., and Matsuura T., *Advanced Membrane Technology and Applications*, Wiley, New Jersey, 101-104, 2008.
8. Zhang Z., Zn Q., Liu Y., Zhou Y., Qian J., and Gao C., Fabrication of Polysulfone Ultrafiltration Membranes of a Density Gradient Cross Section with Good Antipressure Stability and Relatively High Water Flux, *Desalination*, **269,** 239-248, 2011.
9. Jafarzadeh Y. and Yegani R., Analysis of Fouling Mechanisms in TiO_2 Embedded High Density Polyethylene Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design,* **93**, 684-695, 2015.
10. Sedaghat M., Investigation of Effective Parameters on the Structure of PVDF Hollow Fiber Membranes Prepared via NIPS Method to be Used in Microfiltration Process, MSc Thesis, Sahand University of Technology, Iran, 2012.
11. Ohya H., Shiki S., and Kawakami H., Fabrication Study of Polysulfone Hollow-Fiber Microfiltration Membranes: Optimal Dope Viscosity for Nucleation and Growth, *J. Membr. Sci.,* **326**, 293-302, 2009.
12. Ohya H., Fabrication of Gradient Stracture Hollow Fiber Microfiltration Membranes Using Nonsolvent Induced Phase Separation, Tokyo Metropolitan University, 2009.
13. Chakrabarty B., Ghoshal A.K., and Purkait M.K., Effect of Molecular Weight of PEG on Membrane Morphology and Transport Properties, *J. Membr. Sci.,* **309**, 209-221, 2008.
14. Kim I.C. and Lee K., Effect of Poly(ethylene glycol) 200 on the Formation of a Polyetherimide Asymmetric Membrane and Its Performance in Aqueous Solvent Mixture Permeation, *J. Membr. Sci.,* **230**, 183-188, 2004.
15. Kim J.H. and Lee K., Effect of PEG Additive on Membrane Formation by Phase Inversion, *J. Membr. Sci.*, **138**, 153-163, 1998.
16. Sennur D., Characteristics of Polycarbonate Membranes with Polyethylene Glycol Prepared via Dry/Wet-Phase Inversion Methods, *Desalination*, **200**, 42-43, 2006.
17. Xu A., Yang A., Young S., deMontigny D., and Tontiwachwuthikul P., Effect of Internal Coagulant on Effectiveness of Polyvinylidene Fluoride Membrane for Carbon Dioxide Separation and Absorption, *J. Membr. Sci.*, **311**, 153-158, 2008.
18. Zheng Q.Z., Wang P., and Yang Y., Rheological and Thermodynamic Variation in Polysulfone Solution by PEG Introduction and Its Effect on Kinetics of Membrane Formation via Phase-Inversion Process, *J. Membr. Sci.*, **279** 230-237, 2006.
19. Shen C., Meng Q., and Zhang G., Chemical Modification of Polysulfone Membrane by Polyethylene Glycol for Resisting Drug Adsorption and Self-assembly of Hepatocytes, *J. Membr. Sci.*, **369**, 474-481, 2011.
20. Rahbari-sisakht M., Ismail A.F., and Matsuura T., Effect of Bore Fluid Composition on Structure and Performance of Asymmetric Polysulfone Hollow Fiber Membrane Contactor for CO_2 Absorption, *Separat. Purificat. Technol.,* **88**, 99-106, 2012.
21. Conesa A., Gum T., and Palet C., Membrane Thickness and Preparation Temperature as Key Parameters for Controlling the Macrovoid Structure of Chiral Activated Membranes (CAM), *J. Membr. Sci.,* **287**, 29-40, 2007.

22. Loh C.H. and Wang R., Effects of Additives and Coagulant Temperature on Fabrication of High Performance PVDF/ Pluronic F127 Blend Hollow Fiber Membranes via Nonsolvent Induced Phase Separation, *Chinese J. Chem. Eng.*, **20**, 71-79, 2012.
23. Sedaghat M., Yegani R., Jafarzadeh Y., and Tavakoli A., The Effect of LiCl and Coagulation Bath Temperature on the Structure and Performance of PVDF Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 301-311, 2015.
24. Amirabedi P., Yegani R., and Aghjeh M.K.R., Experimental Design Applied to Fabrication of PSf Membranes via NIPS Method Part 1: Influential Parameters on Membrane Porosity and Mechanical Strength, *J. Text. Polym.*, **1**, 24-30, 2013.
25. Amirabedi P. and Yegani R., Experimental Design Applied to Fabrication of PSf Membranes via NIPS Method Part2: Influential Parameters on Pure Water Permeability and Selection Criteria for Optimum Membrane in MF Process, *J. Text. Polym.*, **1**, 30-36, 2013.
26. Saljoughi E., Amirilargani M., and Mohammadi T., Effect of PEG Additive and Coagulation Bath Temperature on the Morphology, Permeability and Thermal/Chemical Stability of Asymmetric CA Membranes, *Desalination*, **262**, 72-78, 2010.