

The Importance and Influence of Rheological Properties of Polymer Solutions in Phase Inversion Process and Morphology of Polymeric Membranes

Ali Zadhoush^{1*}, Seyed Saeid Hosseini^{2*}, and Seyedeh Mohaddeseh Mousavi¹

1. Textile Engineering Department, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran

2. Chemical Engineering Department, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-111, Tehran, Iran

Received: 4 February 2015, accepted: 10 July 2015

ABSTRACT

Considering the rapid progress in applications of membrane separation technologies in various industries and the importance of morphologically asymmetrical membranes in governing the separation performance in membrane systems, control of this parameter in the membrane fabrication process is regarded as a prominent subject in this field. Hence, investigation on the rheological properties of polymer solutions, including viscoelasticity and gelation behavior and their influence on the membrane formation and morphological structure of the membranes including flat sheet and hollow fiber membranes is a prerequisite to produce asymmetric membranes with desirable characteristics. Phase inversion is the most widely used technique for the preparation of asymmetric membranes. The two major mechanisms of liquid-liquid and solid-liquid demixing in membrane fabrication process affect the morphology of the membranes. Therefore, controlling the phase inversion in the early stage can greatly influence the microstructure of the membrane. The rheological behavior of polymer solutions during the fabrication of membranes as well as other factors that influence the morphological structure of the membranes have been evaluated in the present study. In addition, the principles governing the rheology of polymer solutions such as viscoelasticity, shear and extensional viscosity play a crucial role in determining the membrane morphology and separation performance. Due to the interaction of the rheology of polymer solutions and phase inversion, the effects of changes in the rheological properties on the phase inversion and the formation of membranes with different structures and morphologies are studied. Furthermore, in addition to the analysis of the relaxation time and gelation mechanisms, discussions are provided on the determination of the final membrane morphology considering the competition between the domains growth and gelation rates.

Keywords:

rheological properties,
polymeric membranes,
morphology,
gelation rate,
phase inversion process

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: zadhoush@cc.iut.ac.ir

saeid.hosseini@modares.ac.ir

اهمیت و اثر خواص رئولوژی محلول‌های پلیمری در فرایند جدایی فاز و شکل‌شناسی غشاهای پلیمری

علی زاده‌وش^{۱*}، سید سعید حسینی^{۲*}، سیده محدثه موسوی^۱

۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۱-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۱/۱۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۱۹

چکیده

با توجه به توسعه روزافزون فناوری‌های غشایی در صنایع مختلف و نیز اهمیت شکل‌شناسی غشاهای نامتقارن در تعیین عملکرد فرایندهای جداسازی غشایی، کنترل این پارامتر موضوع مهمی در فرایند ساخت غشا به‌شمار می‌آید. از این‌رو، در این مقاله اثر خواص رئولوژیکی محلول‌های پلیمری از جمله رفتار گرانروکشسانی و ژل‌شدن بر شکل‌گیری (فرایند جدایی فاز) و شکل‌شناسی انواع غشاها (اعم از تخت و الیاف توخالی) بررسی شده است. مطالعات انجام شده نشان داد، جدایی فاز، فرایندی شاخص در تشکیل غشاهای نامتقارن است و دو سازوکار مهم جدایی مایع-مایع و جامد-مایع نیز عاملی مؤثر در تغییر شکل‌شناسی غشا به‌شمار می‌آید. بنابراین، با کنترل مرحله ابتدایی فرایند جدایی فاز، می‌توان ریزساختار غشا را کنترل کرد و ساختاری مطلوب به‌دست آورد. افزون بر این، رفتار رئولوژیکی محلول‌های پلیمری حین ساخت غشا نیز عاملی اثرگذار بر ساختار شکل‌شناسی غشا به‌شمار می‌آید. بنابراین، مطالعه و بررسی اصول حاکم بر رفتار رئولوژیکی محلول‌های پلیمری مانند گرانروکشسانی و گرانروی‌های برشی و کششی نقش مهمی در تعیین شکل‌شناسی و عملکرد جداسازی غشا ایفا می‌کند. در این مقاله، با توجه به اثر متقابل رئولوژی محلول‌های پلیمری و فرایند جدایی فاز، اثر تغییر ویژگی‌های رئولوژی محلول بر فرایند جدایی فاز و در نهایت تشکیل غشاهایی با شکل‌شناسی و ساختار متفاوت مطالعه شده است. همچنین، ضمن بررسی اثر مشخصه زمان استراحت محلول‌های پلیمری که در فرایند ساخت غشا قرار دارند و تحلیل ژل‌شدن و سازوکارهای آن، شکل‌شناسی نهایی غشا با توجه به رقابت میان سرعت رشد نواحی (فرایند جدایی فاز) و سرعت ژل‌شدن (رفتار رئولوژی) بحث شده است.

واژه‌های کلیدی

خواص رئولوژی،
غشاهای پلیمری،
شکل‌شناسی،
سرعت ژل‌شدن،
فرایند جدایی فاز

* مسئولان مکاتبات، پیام‌نگار:

zadhoush@cc.iut.ac.ir

saeid.hosseini@modares.ac.ir

فهرست

صفحه

مقدمه	۳۵۳
اثر خواص رئولوژی محلول‌های پلیمری بر ساخت غشاهای تخت و شکل‌شناسی آن‌ها	۳۵۶
اثر غلظت محلول پلیمری	۳۵۶
اثر گرانشی	۳۵۷
محلول‌های پلیمری بدون افزودنی	۳۵۷
محلول‌های پلیمری دارای افزودنی	۳۵۸
اثر جریان برشی حین فرایند ریخته‌گری	۳۵۹
اثر خواص رئولوژی محلول پلیمری بر ساخت غشاهای الیاف توخالی و شکل‌شناسی آن‌ها	۳۶۰
اثر گرانشی	۳۶۰
اثر جریان‌های برشی و کششی حین فرایند ریسندهی	۳۶۱
اثر جریان‌های برشی و کششی بر پدیده تورم پس از دای	۳۶۲
اثر زمان آسایش بر محلول‌های پلیمری	۳۶۲
ژل شدن در محلول‌های پلیمری و سازوکارهای آن	۳۶۳
ارتباط میان ژل شدن و فرایند جدایی فاز و اثر آن بر شکل‌شناسی غشا	۳۶۴
نتیجه‌گیری	۳۶۶
مراجع	۳۶۷

مقدمه

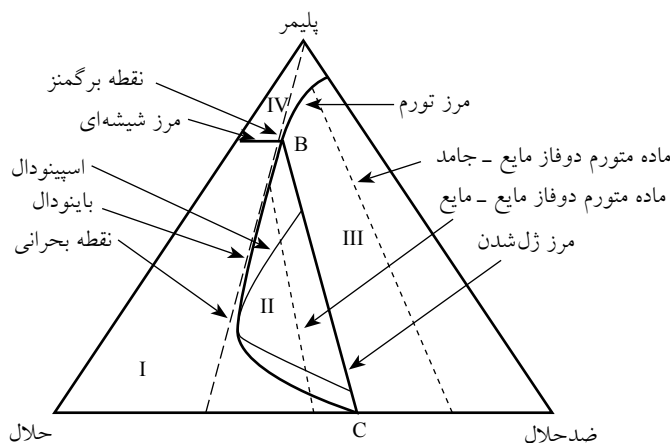
امروزه فرایندهای غشایی به‌کار رفته در صنعت رشد چشمگیری داشته و در مقایسه با سایر فناوری‌های جداسازی از جایگاه ویژه‌ای در صنایع مختلف برخوردار است. از این‌رو، با نگرشی به اهمیت استفاده از غشاهای پلیمری نامتقارن در صنعت، مطالعه شکل‌شناسی آن‌ها مورد توجه بسیاری از دانشمندان علم غشایی بوده است [۱، ۲]. تشکیل غشاهای نامتقارن، افزون بر مشخصه‌های سینتیکی مانند سرعت تبادل میان حلال و ضدحلال و سرعت فرایند جدایی فاز، به مشخصه‌های ترمودینامیکی مانند نمودار فاز، برهم‌کنش ضدحلال-پلیمر، برهم‌کنش ضدحلال-حلال و ثبات سطح مشترک نیز وابسته است [۳]. بنابراین، انتخاب مواد اولیه مانند پلیمر، حلال‌ها، ضدحلال‌ها و غلظت آن‌ها برای تولید غشاهای نامتقارن با توجه به کاربرد آن‌ها از اهمیت بسزایی برخوردار است. زیرا غشاهای نامتقارن به‌طور گسترده در کاربردهایی نظیر جداسازی گازها [۴-۶] و حذف مایعات [۷، ۸] استفاده شده و بهره‌برداری می‌شوند.

فرایند جدایی فاز از مهم‌ترین روش‌های ساخت غشاهای نامتقارن به‌شمار می‌آید. در این فرایند، محلول پلیمری به‌طور کنترل شده از حالت

مایع (محلول پلیمری) به جامد (شبکه درشت مولکولی متورم یا ژل مانند سه‌بعدی) انتقال می‌یابد. فرایند جدایی فاز را اولین بار Kesting [۹] برای تشکیل غشا معرفی و استفاده کرد. در فرایند جدایی فاز هم‌دم، به‌طور معمول محلول پلیمری یکنواخت درون حمام انعقاد (فرایند تر) غوطه‌ور شده و در اثر جابه‌جایی حلال و ضدحلال، سامانه‌ای دوفازی از فازهای غنی از پلیمر و رقیق از پلیمر تشکیل می‌شود. در این سامانه، فاز غنی از پلیمر که در تعادل با فاز رقیق از پلیمر است، بستر اصلی غشا را شکل می‌دهد و فاز رقیق از پلیمر، حفره‌ها را ایجاد می‌کند. ریزساختار به‌وجود آمده معمولاً نامتقارن بوده و به‌طور عمومی پوسته‌گزینش‌پذیر روی سطح غشا ایجاد می‌شود [۱۰، ۱۱]. با کنترل مرحله ابتدایی فرایند جدایی فاز، می‌توان ریزساختار غشا را کنترل کرد و غشاهایی با تخلخل متفاوت به‌دست آورد.

جدایی فاز محدوده گسترده‌ای از روش‌های مختلف، مانند جدایی‌های فاز تر، فاز خشک-تر و فاز گرمایی و رسوب‌سازی غوطه‌وری (immersion precipitation) را شامل می‌شود [۳]. با توجه به تغییر مشخصه‌های عملیاتی که فرایند جدایی فاز را در پی دارد، دو نوع سازوکار اصلی را می‌توان در نظر گرفت [۱۲]: جدایی فاز در اثر ژل شدن گرمایی (TIPS) و جدایی فاز القا شده نفوذی (diffusion induced phase separation, DIPS) که این نوع از جدایی فاز نیز به سه روش مختلف جدایی فاز با نفوذ ضدحلال (NIPS) [۳، ۱۲، ۱۳]، جدایی فاز با نفوذ بخار ضدحلال (vapor induces phase separation, VIPS) [۳، ۱۲-۱۴] و انعقاد از راه تبخیر کنترل شده [۳، ۱۲] انجام می‌شود.

شکل ۱ نمودار فازی سه‌جزئی و نمایی از رفتار ترمودینامیکی پلیمر، حلال و ضدحلال را نشان می‌دهد. در نمودار فازی سه‌جزئی، رأس‌های مثلث نشان‌دهنده اجزای خالص (پلیمر، حلال و ضدحلال)



شکل ۱- نمودار فازی سامانه سه‌جزئی [۹۰].

ژل شدن فاصله زمانی میان شروع جدایی و جامدشدن محلول پلیمری تعریف می‌شود [۱۵].

طبق رابطه پیچیده میان عامل‌های ترمودینامیکی و سینتیکی و نیز مقدار زمان تأخیر، فرایند جدایی مایع-مایع در غشا به دو نوع جدایی آنی و آهسته دسته‌بندی شده که هر یک می‌تواند به ساختار شکل‌شناسی متفاوتی در غشا منجر شود [۲۰]. زمان تأخیر در فرایند جدایی فاز مشخصه‌ای مهم در تعیین شکل‌شناسی غشا به‌شمار می‌رود. زمان تأخیر در جدایی آنی حدود ۱ s (یا حتی کمتر) و در جدایی آهسته در محدوده ثانیه تا دقیقه است [۱۳]. شکل ۲ طرح کلی مسیر ترکیب فیلم پلیمری را در زمان کوتاهی از غوطه‌وری نشان می‌دهد.

در هر نقطه از مسیر ترکیب، غلظت فیلم و زمان فرایند مشخص است و برای زمان‌های بعدی، مسیر ترکیب دیگری وجود خواهد داشت. به‌طور کلی از مدل‌های انتقال جرم سامانه‌های سه‌تایی برای محاسبه مسیر نفوذ و منحنی غلظت محلول پلیمری در مراحل اولیه غوطه‌وری استفاده می‌شود [۲۱، ۲۲]. با وقوع فرایند جدایی مایع-مایع آنی، منحنی غلظت پلیمر افزایش شیبی را در سطح مشترک حمام انعقاد فیلم نشان می‌دهد، در نتیجه غشاهای نامتقارن با شکل‌شناسی سلول باز به‌دست می‌آید [۱۱]. این غشاهای شامل لایه بالایی متراکم و نازک (پوسته) و زیرلایه متخلخل با ساختار اسفنجی شکل یا دارای درشت‌حفره‌های انگشتی است [۱۷، ۲۳]. به‌طور کلی، وجود درشت‌حفره‌ها در ساختار غشا موضوعی نامطلوب تلقی می‌شود، زیرا باعث ایجاد نقاط ضعیف و تحت تنش در فرایندهای زیر فشار زیاد مانند اسمز معکوس و جداسازی گاز می‌شود. در قاعده کلی، اگر محلول پلیمری استفاده شده در ساخت غشا سیالیت بیشتری داشته باشد، احتمال تشکیل درشت‌حفره‌ها افزایش می‌یابد. در نتیجه، کاهش سیالیت محلول پلیمری به‌عنوان یکی از راهکارهای کاهش یا حذف درشت‌حفره‌ها به‌شمار می‌آید [۲۴].

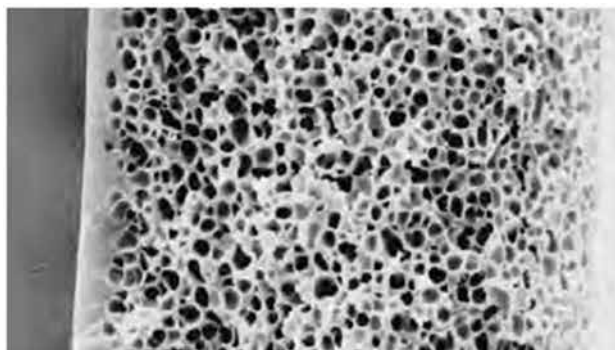
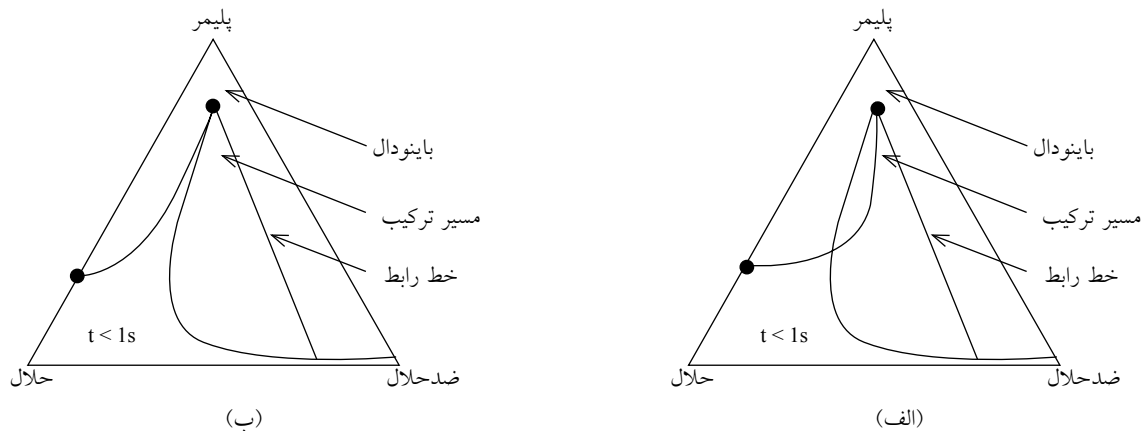
اگر جدایی مایع-مایع از نوع آهسته باشد، منحنی غلظت محلول پلیمری ریخته‌گری شده یا ریسیده شیب کمی داشته و ساختار غشای به‌دست آمده تقارن بیشتری دارد [۱۱]. به‌طور کلی، جدایی آهسته از تشکیل درشت‌حفره ممانعت می‌کند و در سامانه‌های پلیمری بی‌شکل، لایه بالایی متراکم و ضخیمی به‌وجود می‌آید که در نتیجه، باعث تشکیل غشاهای متراکم می‌شود (جداسازی گازی و تراوش تبخیری) [۱۰، ۲۵]. در روند جدایی جامد-مایع نیز در اثر تبلور بخش‌هایی از پلیمرهای نیمه‌بلوری، غشاهایی شکل می‌گیرد که ریزساختار آن‌ها دارای گویچه‌های بلوری است [۲۶]. چگونگی توقف فرایند جدایی مایع-مایع و در نتیجه شکل‌شناسی غشای به‌دست آمده تحت تأثیر زمان ژل شدن قرار دارد [۲۷]. از این رو، این

هستند و ضلع‌های مثلث نیز ترکیب مخلوط دوجزئی میان دو رأس را نشان می‌دهد. بدین ترتیب، اگر مخلوطی درون مثلث قرار گیرد، دارای هر سه جزء است [۱۳]. با توجه به شکل ۱، چهار ناحیه متفاوت در نمودار فازی وجود دارد.

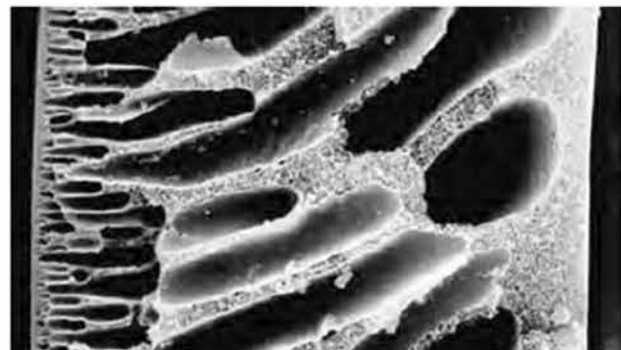
ناحیه I محلول پلیمری تک‌فاز، ناحیه II محلول دوفاز مایع-مایع، ناحیه III ماده متورم دوفاز مایع-جامد و ناحیه IV شیشه تک‌فاز است. در ناحیه تک‌فاز (I) نمودار فازی، تمام اجزا امتزاج‌پذیر بوده و محلول همگن است. در ناحیه II (در دما و فشار داده شده) هیچ ترکیبی پایدار نیست و محلول پلیمری برای کاهش انرژی آزاد اختلاط به دو فاز مایع غنی از پلیمر و رقیق از پلیمر جدا می‌شود. در ناحیه III، فاز پلیمری متورم شده و فاز مایع مخلوط مشاهده می‌شود. در این ناحیه، پلیمر در مخلوط حلال و ضدحلال متورم می‌شود و انحلال‌پذیر نیست. در ناحیه IV نیز محلول پلیمری به‌حالت شیشه‌ای رسیده و جامد می‌شود.

عناصر موجود در نمودار فازی شامل منحنی باینودال، منحنی اسپینودال، دمای بحرانی، نقطه برگمزن (Berghmans' point, B)، نقطه انعقاد بحرانی (C)، خطوط رابط، مرز ژل شدن، مرز شیشه‌ای شدن و مرز تورم است. نقطه برگمزن در حقیقت محل تلاقی منحنی باینودال با مرز ژل شدن است. در این نقطه، ساختار متخلخل فاز غنی از پلیمر شیشه‌ای می‌شود [۱۵]. محل تلاقی مرز ژل شدن با محور حلال-ضدحلال نیز نقطه انعقاد بحرانی نام دارد که بیانگر بیشترین غلظت حلال موجود در حمام انعقاد است، به‌شرطی که مانع از فرایند جامدشدن غشا نشود [۱۶]. فاصله میان منحنی‌های باینودال و اسپینودال منطقه نیمه‌پایدار بوده و منحنی اسپینودال آن را از ناحیه ناپایدار جدا می‌کند. منطقه ناپایدار نیز نشان‌دهنده محدوده‌ای است که در آن تمام نوسانات احتمالی غلظت باعث ناپایداری در محلول می‌شود و جدایی آنی اتفاق می‌افتد. در نمودار فازی، محل تلاقی مرزهای باینودال و اسپینودال نقطه بحرانی نامیده می‌شود.

طی فرایند شکل‌گیری غشا، با توجه به نوع پلیمر و شرایط انعقاد، دو روند جدایی مایع-مایع و جامد-مایع در سامانه رخ می‌دهد [۱۳، ۱۷]. در جدایی مایع-مایع، ریزساختار غشا از نوع سلولی بوده و در آن حفره‌های ناشی از فاز رقیق از پلیمر با بستر غشا (فاز غنی از پلیمر) احاطه شده است. به‌طور کلی، این نوع از جدایش در سامانه‌های پلیمری بی‌شکل یا دارای بلورینگی کمتر اتفاق می‌افتد [۱۰]. به‌طور کلی، دو مقیاس زمانی بزرگ زمان تأخیر و زمان ژل شدن در فرایند تشکیل غشا از اهمیت شایان توجهی برخوردار است [۳، ۱۳، ۱۵، ۱۸، ۱۹]. فاصله زمانی میان لحظه غوطه‌وری محلول پلیمری درون حمام انعقاد و شروع جدایی مایع-مایع زمان تأخیر نامیده می‌شود [۱۸]. درحالی‌که، زمان



(د)



(ج)

شکل ۲- مسیر ترکیب درصد فیلم ریخته‌گری شده بلافاصله پس از غوطه‌وری در حمام انعقاد: (الف) جدایی آبی، (ب) جدایی آهسته و تصویر SEM غشای حاصل از (ج) جدایی آبی و (د) جدایی آهسته [۱۱].

(رقیق برشی) هستند. در این سیالات، گرانیروی که مشخصه رئولوژی بسیار مهم و کنترل‌کننده در شکل‌شناسی غشا به‌شمار می‌رود، تابعی از شدت میدان جریان اعمالی است [۳۶، ۲۰]. شکل ۳ منحنی جریان این دسته از سیالات را نشان می‌دهد. به‌طور کلی، رفتار محلول‌های پلیمری از معادله قانون توانی (معادله ۱) پیروی می‌کند که یک رابطه غیرخطی است [۳۷]:

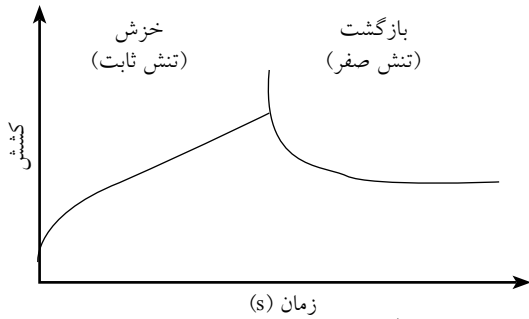
$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

در این معادله، $\dot{\gamma}$ سرعت برش و τ تنش برشی بوده و k و n نیز دو مشخصه تجربی برازش شده از منحنی جریان هستند، به‌طوری‌که k ضریب استحکام سیال و n توان قانون توانی سیال را نشان می‌دهد. مشخصه n به‌عنوان شاخص رفتار جریان شناخته شده و نوع رفتار غیرنیوتنی سیال را بیان می‌کند. اگر $n < 1$ باشد، سیال از نظر رئولوژی دارای رفتار غلیظ شدن برشی و اگر $n > 1$ باشد، رفتار رقیق شدن برشی در سیال حاکم است.

با توجه به خاصیت رقیق شدن برشی اغلب محلول‌های پلیمری، مولکول‌های پلیمر در اثر اعمال تنش در جهت جریان آرایش می‌یابند که

مقیاس زمانی نیز اهمیت زیادی در فرایند ساخت دارد. در سامانه‌های پلیمری نیمه‌بلوری، شرایط آهسته انعقاد مانع از وقوع جدایی مایع-مایع شده و از نظر ترمودینامیکی جدایی جامد-مایع با شروع فرایند تبلور اتفاق خواهد افتاد.

با توجه به اهمیت شکل‌شناسی غشاهای نامتقارن در تعیین عملکرد آن‌ها (جداسازی گازها، تراوش تبخیری و فرفیلترکردن)، کنترل این مشخصه در فرایند ساخت غشاموضوع ضروری به‌نظر می‌رسد [۳۰-۲۸]. طی سال‌های اخیر، پژوهشگران متعددی شرایط رئولوژی حاکم بر فرایند ساخت غشا را بررسی کرده و جنبه‌های مختلف مؤثر بر عملکرد آن را مورد توجه و کنکاش قرار داده‌اند [۳۴-۳۱]. رئولوژی سیال، نه تنها ثبات جریان و تنش‌ها را حین فرایند ساخت غشا معین می‌کند، بلکه ریزساختار و خواص مکانیکی غشاهای به‌دست آمده را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۵]. اصول حاکم بر رئولوژی محلول‌های پلیمری مانند گرانیروکشسانی، گرانیروی برشی و گرانیروی کششی نقش مهمی در تعیین شکل‌شناسی و عملکرد جداسازی غشا دارد [۳۵]. اغلب محلول‌های پلیمری استفاده شده در فرایند ساخت غشا (ریخته‌گری یا ریسندگی)، از نظر رئولوژی دارای رفتار غیرنیوتنی

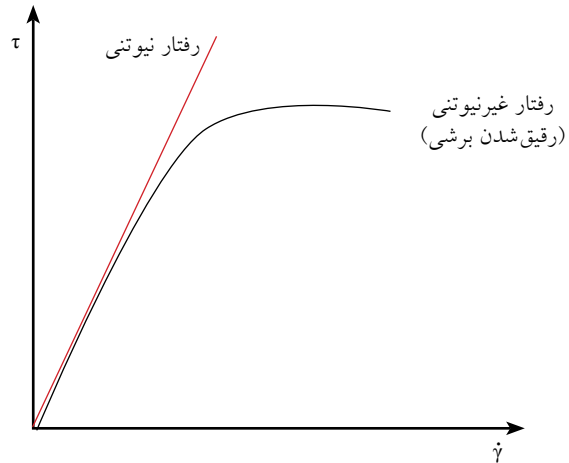


شکل ۴- خزش ایده‌آل و بازگشت خزش از تنش‌های برشی کم [۲۰].

پلیمری حین ساخت، نقش مهمی در تعیین عملکرد غشا دارد. از میان عوامل رئولوژی حائز اهمیت در ساخت غشاهای تخت، می‌توان به اثرهای غلظت، تغییرات گرانشی و سرعت برش حین ریخته‌گری محلول پلیمری اشاره کرد.

اثر غلظت محلول پلیمری

تغییر غلظت پلیمر، رفتار رئولوژی متفاوتی را برای محلول در پی دارد. افزایش غلظت پلیمر در محلول ریخته‌گری، به دلیل برهم‌کنش قوی‌تر میان حلال و پلیمر (اختلاف مشخصه انحلال‌پذیری میان حلال و پلیمر $\Delta\delta_{sp}$) و برهم‌کنش بیشتر میان ضدحلال و پلیمر (که کاهش انحلال‌پذیری حلال را برای پلیمر در پی دارد) به کاهش مقدار انعقاد منجر می‌شود. بنابراین، تجمع بیشتر مولکول‌های پلیمری از راه گره‌خوردگی زنجیرها اتفاق می‌افتد. با افزایش غلظت پلیمر در محلول، گرانشی نیز افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر، غلظت پلیمر و گرانشی با یکدیگر مرتبط هستند [۳۹]. افزایش غلظت پلیمر و گرانشی محلول در فرایند جدایی فاز خشک-تر، امتزاج‌پذیری سامانه را کاهش داده و فاصله جدایی بزرگی را در فرایند جدایی فاز ایجاد می‌کند که به سرعت انعقاد سریع و سازوکار جدایی فاز خشک‌تری منجر می‌شود تا فرایند جدایی فاز تر مربوط به زیرلایه آهسته انجام شود. افزون بر این، محلول ریخته‌گری با غلظت پلیمری بیشتر برهم‌کنش بیشتر حلال و ضدحلال $\Delta\delta_{sp}$ را نشان می‌دهد که تبادل نفوذی آهسته‌ای را میان حلال و ضدحلال در پی دارد. بنابراین، فرایندهای جدایی فاز و انعقاد زیرلایه در سرعت‌های آهسته‌ای انجام می‌شود. در نتیجه، غشاهای نامتقارنی با لایه پوسته‌ای ضخیم و متراکم با زیرلایه سلول‌بسته شکل می‌گیرد. مطالعات نشان داده است، ضخامت لایه بالایی و زمان جدایی با افزایش غلظت پلیمر افزایش می‌یابد که به دلیل اثر ممانعت گرانشی روی سرعت نفوذ میان حلال و ضدحلال است. به همین علت، جدایی فاز آهسته‌ای رخ داده و ریزساختاری با تخلخل کم و لایه بالایی متراکم و تا حدودی ضخیم تشکیل می‌شود [۳۹].



شکل ۳- منحنی جریان محلول‌های پلیمری [۲۰].

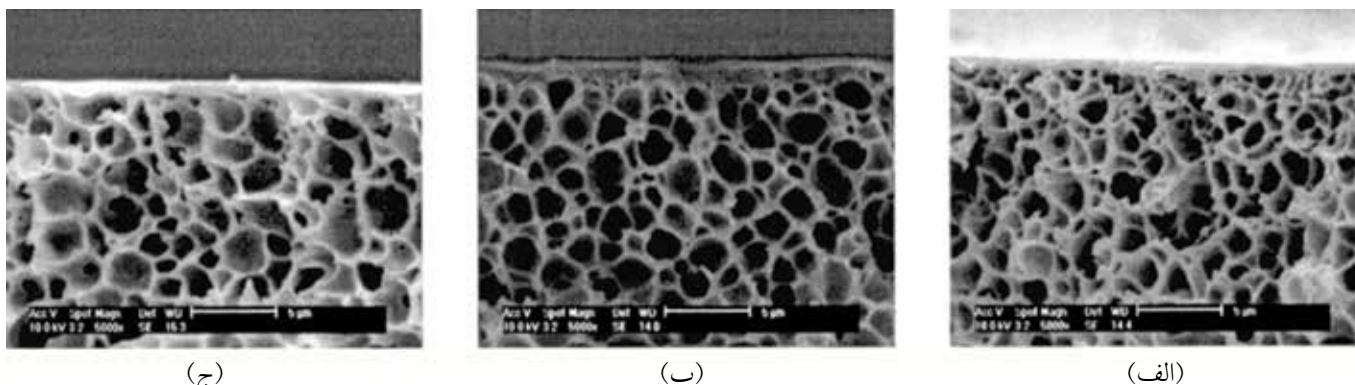
این موضوع از گرانش‌شناسی محلول پلیمری ناشی می‌شود [۳۳، ۳۸]. گرانش‌شناسی محلول‌های پلیمری به زمان آسایش محلول که به شکل مشخصه زمانی در منحنی زوال نمایی تنش بوده و نیز مقدار آرایش‌یافتگی مولکولی ناشی از برش وابسته است. در علم رئولوژی به ماده‌ای گرانش‌کشان اطلاق می‌شود که در رفتار مکانیکی آن ذخیره و اتلاف انرژی به طور هم‌زمان رخ دهد [۲۰]. سیالات گرانش‌کشان دارای نسبت تروتن (Trouton ratio) (معادله ۲) بزرگ‌تر از ۳ است و مقادیر بیشتر آن، خاصیت گرانش‌کشان بیشتری را برای محلول پلیمری در پی دارد [۲۰، ۳۷]. در این معادله، η_e گرانشی کششی ظاهری و η_0 گرانشی برشی صفر است.

$$T_r = \eta_e / \eta_0 \quad (2)$$

زمان آسایش با انجام آزمون خزش معین می‌شود که در نتیجه انجام آن، سیال گرانش‌کشان رفتاری مشابه با شکل ۴ نشان می‌دهد. با توجه به مطالب پیش‌گفته، مقاله پیش رو سعی دارد تا اثر رفتار رئولوژی محلول‌های پلیمری را بر شکل‌گیری (فرایند جدایی فازی) و شکل‌شناسی غشاهای تخت و یاف توخالی را با جزئیات مربوط بررسی کند. همچنین، راهکارهای مناسب و کاربردی برای کنترل شکل‌شناسی غشاهای پلیمری را به‌واسطه کنترل رقابت میان فرایند جدایی فاز و سرعت ژل شدن (به‌عنوان شاخصی از رفتار رئولوژی محلول پلیمری) پیشنهاد کند.

اثر خواص رئولوژی محلول پلیمری بر ساخت غشاهای تخت و شکل‌شناسی آن‌ها

مطالعات سال‌های اخیر نشان داده است، خواص رئولوژی محلول



(ج)

(ب)

(الف)

شکل ۵- اثر افزایش غلظت پلیمر بر شکل‌شناسی غشا: (الف) ۲۹/۷٪wt، (ب) ۲۲٪wt و (ج) ۱۵/۲٪wt [۳۹].

نوع ماده افزودنی است. مطالعات نشان داده است، گرانروی کم محلول، به شکل‌شناسی سلول باز با سلول‌های بزرگ منجر می‌شود. وزن مولکولی زیاد و غلظت زیاد پلیمر هر دو گرانروی محلول را افزایش می‌دهد و به دلیل ازدیاد مقدار گره‌خوردگی‌ها، باعث تشکیل شکل‌شناسی سلولی ظریف می‌شود. در این حالت، ژل شدن فاز غنی از پلیمر در فرایند جدایی فاز تسریع می‌شود [۴۳]. در اثر افزایش غلظت پلیمر، زنجیرهای پلیمری حل شده به یکدیگر نزدیک می‌شوند، در حالی که افزایش جرم مولی به بزرگ‌تر شدن ابعاد ماریپیچ‌های زنجیری در محلول منجر می‌شود. افزایش جرم مولی مشابه با افزایش غلظت پلیمر بدون افزایش در مقدار جامد کل سامانه، خواص رئولوژی محلول پلیمری را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۴۳]. شکل ۷ ساختار شکل‌شناسی غشاهای تهیه شده از محلول‌های پلیمری را با گرانروی متفاوت نشان می‌دهد.

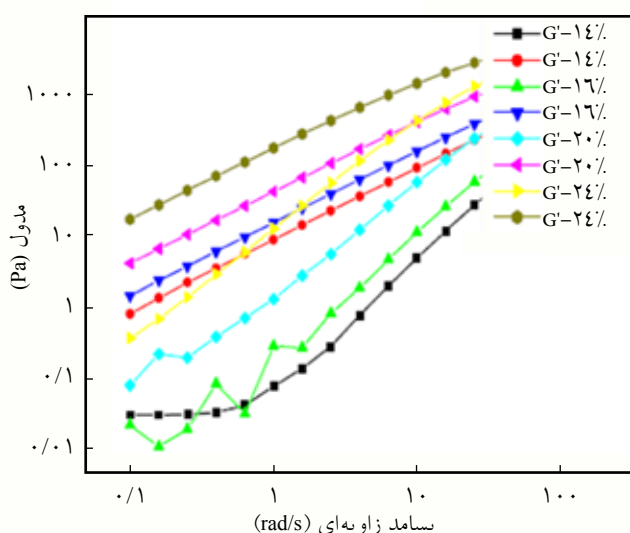
در پژوهش Ismail و همکاران [۳۹] روی ساخت غشاهای تخت، مشاهده شد، غلظت کم پلیمر در محلول ریخته‌گری به تشکیل لایه پوسته‌ای نازک با حفره‌های بزرگ یکنواخت و بدون لایه انتقالی مشخص در سراسر بستر غشا منجر شده است (شکل ۵). همچنین همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، Liu و همکاران [۴۰] دریافتند، با افزایش غلظت پلیمر در محلول، هر دو مدول اتلاف و ذخیره افزایش یافت. بنابراین، تغییرات غلظت محلول پلیمری بر رفتار گرانروکشسانی دینامیکی محلول‌های پلیمری نیز مؤثر است.

اثر گرانروی

گرانروی محلول ریخته‌گری اثر مهمی بر فرایند جدایی فاز دارد. گرانروی محلول ریخته‌گری می‌تواند سرعت تبادل میان حلال و ضدحلال را در طول فرایند جدایی فاز تحت تأثیر قرار دهد. بنابراین، گرانروی محلول ریخته‌گری به عنوان مشخصه‌ای مهم در تعیین سینتیک شکل‌گیری غشا و شکل‌شناسی سطح و سطح مقطع آن مورد توجه قرار گرفته است [۴۱]. اثر گرانروی محلول پلیمری بر ساختار غشاهای تخت را می‌توان در دو دسته عمده محلول‌های پلیمری دارای افزودنی و بدون افزودنی بررسی کرد.

محلول‌های پلیمری بدون افزودنی

در سامانه‌های دوجزئی با افزایش غلظت پلیمر، سهم ممانعت گرانروی در سرعت تبادل میان حلال و ضدحلال بر ناپایداری ترمودینامیکی موجود در فرایند جدایی فاز غالب است. با توجه به اینکه سرعت تبادل میان حلال و ضدحلال طی فرایند جدایی فاز نقش مهمی در کنترل شکل‌شناسی غشا دارد، بنابراین گرانروی محلول پلیمری می‌تواند با ایجاد ممانعت تبادل میان اجزا طی فرایند جدایی فاز، شکل‌شناسی غشا را تحت تأثیر قرار دهد [۴۲]. گرانروی محلول ریخته‌گری تحت تأثیر نوع، غلظت و جرم مولی پلیمر، حلال و



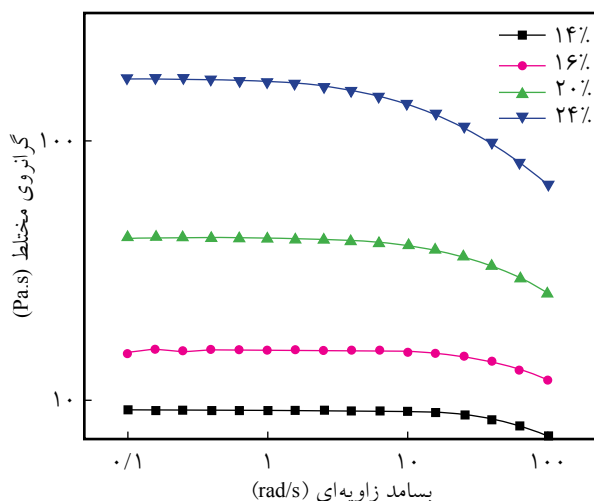
شکل ۶- تغییرات مدول (رفتار گرانروکشسانی دینامیکی) محلول‌های پلیمری نسبت به بسامد زاویه‌ای در غلظت‌های مختلف [۴۰].

یا کاهش دما افزایش می‌یابد. رفتار غیرنیوتنی از اهمیت بسیاری در فرایند و ساخت مواد پلیمری برخوردار است. از یک سو، کاهش گرانیوی، محلول پلیمری را آماده فرایندی مانند ریسنجی می‌کند و از سوی دیگر، کاهش این مشخصه به توسعه کشسانی در محلول پلیمری وابسته است.

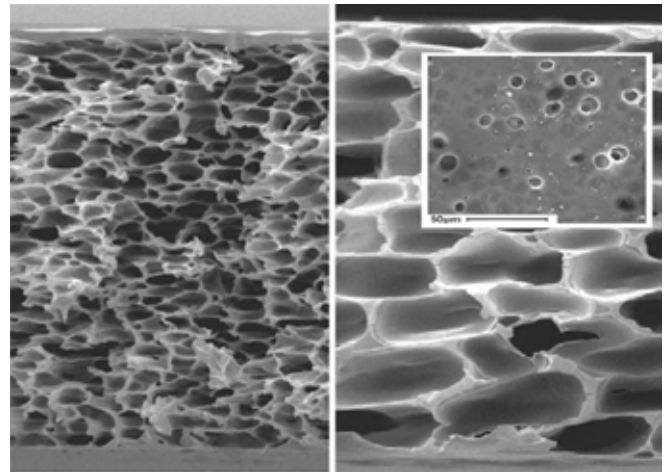
محلول‌های پلیمری دارای افزودنی

Yang و همکاران [۴۵] اثر افزایش نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید بر خواص رئولوژی و ترمودینامیکی محلول ریخته‌گری غشای پلی‌سولفون بررسی کردند. آن‌ها مشاهده کردند، گرانیوی محلول پلیمری فاقد نانوذرات در سرعت‌های برش متفاوت ثابت است. بنابراین، محلول دوجزئی از قانون گرانیوی نیوتن پیروی می‌کند. درحالی‌که، گرانیوی محلول پلیمری حاوی تیتانیم دی‌اکسید با افزایش سرعت برش افزایش یافت که نشان‌دهنده رفتار غیرنیوتنی محلول است. این پدیده نشان می‌دهد، خواص رئولوژی محلول ریخته‌گری با افزایش نانوذرات از سیال نیوتنی به غیرنیوتنی تغییر یافته و رابطه بسیار نزدیکی با سرعت همزدن محلول دارد. **شکل ۱۰** اثر سرعت برش بر خواص رئولوژی محلول ریخته‌گری را با مقادیر افزودنی متفاوت نشان می‌دهد.

Yang و همکاران دریافتند، علت افزایش گرانیوی محلول‌های ریخته‌گری در پی افزایش مقدار تیتانیم دی‌اکسید درون محلول پلیمری به واسطه افزایش غلظت محلول است که در اثر وجود نیروی برهم‌کنش میان درشت‌مولکول‌های پلی‌سولفون و نیز جذب سطحی زیاد گروه‌های هیدروکسیل خمیر تیتانیم دی‌اکسید بر زنجیرهای



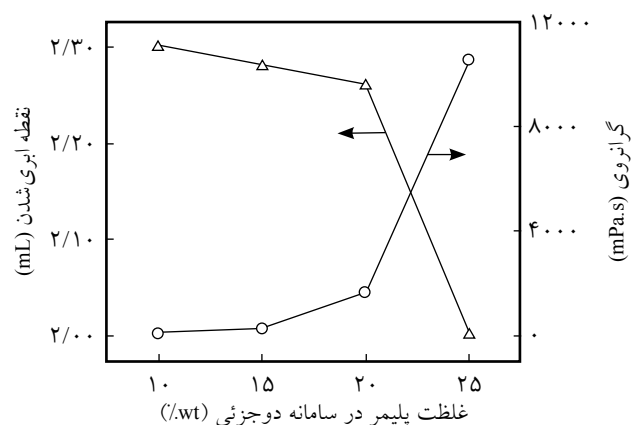
شکل ۹- تغییرات گرانیوی مختلط محلول‌های پلیمری نسبت به بسامد زاویه‌ای در غلظت‌های مختلف [۴۰].



شکل ۷- شکل‌شناسی‌های مختلف غشا تحت تأثیر گرانیوی محلول پلیمری: (الف) ساختار سلول باز و (ب) ساختار سلول ظریف [۴۳].

Zhang و همکاران [۴۴] اثر گرانیوی برشی صفر محلول ریخته‌گری را در ساخت غشاهای پلی‌سولفون به‌شیوه جدایی فاز بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، گرانیوی برشی صفر محلول‌های ریخته‌گری از مشخصه‌های بسیار مهم در تعیین شکل‌شناسی و تراوایی غشاهای پلیمری تهیه شده از فرایند جدایی فاز به‌شمار می‌آید. افزون بر این، مطالعات آن‌ها نشان داد، با افزایش غلظت پلیمر درون محلول پلیمری، گرانیوی افزایش یافته و به ازدیاد ناپایداری ترمودینامیکی محلول پلیمری منجر می‌شود که این پدیده نیز با اندازه‌گیری نقطه ابری شدن محلول تأیید شد (**شکل ۸**).

در بررسی‌های Liu و همکاران [۴۰] بر تغییرات گرانیوی با بسامد زاویه‌ای مشاهده شد، گرانیوی مختلط با افزایش بسامد زاویه‌ای کاهش یافت. بنابراین، گرانیوی مختلط نیز رفتار شبه‌پلاستیک دارد. گرانیوی مختلط محلول با افزایش غلظت محلول پلیمری (**شکل ۹**)



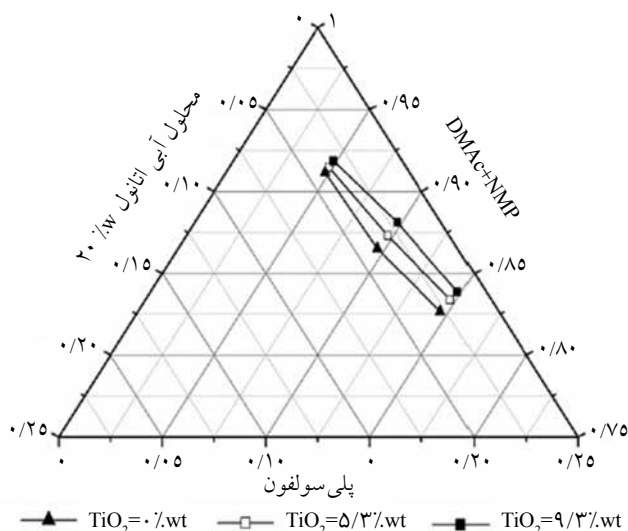
شکل ۸- اثر غلظت پلیمر بر نقطه ابری شدن و گرانیوی محلول‌های پلیمری [۴۴].

اثر جریان برشی حین فرایند ریخته‌گری

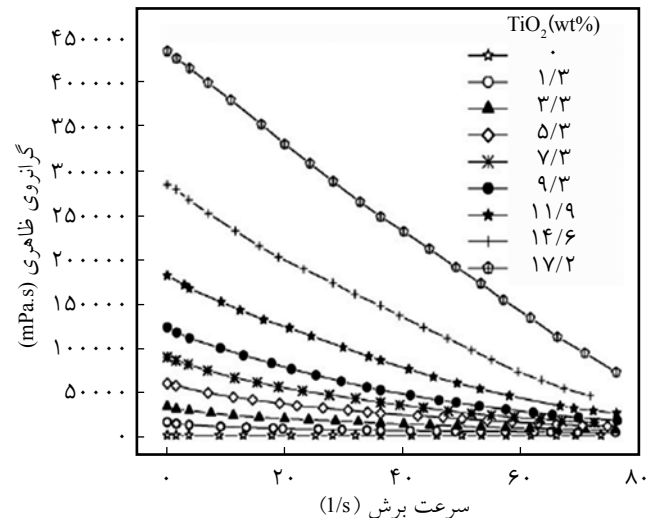
هنگام ریخته‌گری محلول پلیمری رقیق شده برشی دارای خاصیت گرانش‌کشسانی، مولکول‌های پلیمری آرایش‌یافتگی نسبی را در جهت ریخته‌گری محلول نشان می‌دهند. پس از فرایند ریخته‌گری، مولکول‌های پلیمری تمایل دارند تا به حالت ترجیحی و بدون تنش خود بازگردند. از این رو، بخشی از تغییر شکل کلی ایجاد شده در محلول پلیمری هنگام ریخته‌گری بازگشت‌پذیر است. در فرایند جدایی فاز خشک - تر، غشای ریخته‌گری شده تحت فرایند تبخیر انتقالی اجباری قرار می‌گیرد. در این حالت، جدایی فاز خشک به طور آبی پیشرفت کرده و بازآرایی، تغییر ایجاد شده در ناحیه پوسته غشا را از هر دو منظر صورت‌بندی و پیکربندی محدود می‌کند. بنابراین، مواد پلیمری شناسی برای آسایش ندارند. بدین ترتیب، آرایش‌یافتگی ناشی از برش درون پوسته تازه شکل‌گرفته غشا تثبیت (freeze) می‌شود [۳۳، ۴۷]. در فرایند جدایی فاز خشک-تر، با وجود ضدحلال درون محلول ریخته‌گری اثر مشخصه آسایش بر آرایش‌یافتگی مولکولی کاهش می‌یابد [۴۸].

برش می‌تواند نمودار فازی را از شکل طبیعی خارج کند. بنابراین، ترمودینامیک انعقاد را به طور شایان توجهی تغییر دهد [۳۴]. پایداری سامانه‌ها می‌تواند با توجه به شرایط محیط زیر برش افزایش یا کاهش یابد [۴۹]. سرعت برش از راه سرعت ریخته‌گری غشاهای تخت یا سرعت انتقال محلول پلیمری از درون رسته‌ساز معین می‌شود که در معادله (۳) نشان داده شده است:

$$\text{ضخامت غشا (m)} = \frac{\text{سرعت ریخته‌گری (m/s)}}{\text{سرعت برش (s}^{-1}\text{)}} \quad (3)$$



شکل ۱۱- نمودار فازی (نقطه ابری شدن) سامانه پلیمری چهارجزئی با مقادیر تیتانیم دی‌اکسید متفاوت [۴۵].



شکل ۱۰- اثر سرعت برش بر خواص رئولوژی محلول ریخته‌گری [۴۵].

پلیمری است. با افزودن تیتانیم دی‌اکسید به محلول ریخته‌گری به علت افزایش گرانشی، امکان حرکت مولکول‌های پلیمر و برخورد آن‌ها با یکدیگر کاهش یافته و در نتیجه سرعت تبادل میان حلال و ضدحلال و نیز آبکافت و متراکم شدن خمیر تیتانیم دی‌اکسید در فرایند جدایی فاز کم می‌شود. بنابراین، مولکول‌های پلی‌سولفون به آهستگی رسوب کرده و با توجه به شکل ۱۱ فرایند جدایی فاز آهسته‌ای را برای سامانه رقم می‌زند. افزون بر این، افزودن نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید درون محلول ریخته‌گری باعث افزایش حفره‌ها و ضخامت لایه بالایی می‌شود و ساختار زیرلایه را نیز از حالت درشت‌حفره به شبکه‌ای انتقال می‌دهد. به عبارت دیگر، با افزودن نانوذرات درون محلول پلیمری طی فرایند جدایی فاز، ناپایداری ترمودینامیکی (تسریع فرایند جدایی فاز) و آسایش از تنش میان پلیمر و تیتانیم دی‌اکسید افزایش می‌یابد. این پدیده به تشکیل حفره‌هایی روی لایه پوسته منجر می‌شود که از این راه تبادل حلال و ضدحلال انجام می‌شود.

Han و همکاران [۴۶] اثر افزودن PVP درون محلول ریخته‌گری را بر خواص رئولوژی محلول پلیمری بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، با افزودن PVP درون محلول پلیمری امتزاج‌پذیری محلول با ضدحلال کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، گرانشی محلول نیز با افزایش مقدار PVP در محلول افزایش یافت. از لحاظ سینتیکی، با افزایش PVP در محلول به دلیل افزایش گرانشی از نفوذ کلی جلوگیری شده و بنابراین، تبادل میان حلال و ضدحلال طی فرایند جدایی فاز تحت تأثیر قرار می‌گیرد. فرایند جدایی فاز در محلول ریخته‌گری حاوی PVP تحت تأثیر رابطه پیچیده میان افزایش ناپایداری ترمودینامیکی و ممانعت رئولوژی است.

سرعت برش و کشش حین فرایند، ترکیب حمام انعقاد داخلی و خارجی بر خواص رئولوژی محلول‌های پلیمری استفاده شده در ساخت غشاهای الیاف توخالی مؤثرند. بدیهی است، تغییر آن‌ها به تغییر ساختار شکل‌شناسی غشا منجر می‌شود [۴۴، ۵۱، ۵۲].

اثر گرانیروی

گرانیروی محلول از مشخصه‌های بسیار مهم در تعیین شکل‌شناسی و تراوایی غشاهای پلیمری تهیه شده بر مبنای فرایند جدایی فاز به‌شمار می‌آید [۲۰، ۳۵، ۴۰، ۴۴، ۵۳]. گرانیروی سامانه‌های پلیمری با توجه به نوع، غلظت و وزن مولکولی پلیمر، حلال و نوع ماده افزودنی متفاوت است. Jansen و همکاران [۴۳] با بررسی اثر گرانیروکشسانی محلول پلیمری بر شکل‌شناسی غشاهای نامتقارن دریافتند، گرانیروی کم محلول می‌تواند شکل‌شناسی سلول باز با اندازه بزرگ را برای غشا به‌همراه داشته باشد. درحالی‌که، استفاده از پلیمرهایی با وزن مولکولی یا غلظت زیاد باعث شکل‌گیری شکل‌شناسی سلولی ظریف می‌شود. این ساختار شکل‌شناسی به افزایش گرانیروی محلول پلیمری نسبت داده شده است که در اثر تقویت خاصیت گرانیروکشسانی ناشی از افزایش گره‌خوردگی (entanglement) زنجیرهای پلیمری است. افزون بر این، نتایج حاصل از مطالعات آن‌ها نشان داد، افزایش گرانیروی محلول در اثر گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمری، ژل شدن فاز غنی از پلیمر را در فرایند جدایی فاز تسریع می‌کند.

طبق نتایج مطالعات Jansen و همکاران، افزایش غلظت پلیمر در محلول و وزن مولکولی پلیمر اثر مشابهی بر رفتار رئولوژی محلول پلیمری دارد و گرانیروی آن را افزایش می‌دهد. بعدها Wang و همکاران [۱۶] جنبه‌های دیگری از اثر افزایش گرانیروی و خواص گرانیروکشسانی محلول را در فرایند ساخت غشا بررسی کردند. براساس یافته‌های آن‌ها سرعت تبادل حلال-ضدحلال به‌دلیل افزایش گرانیروی محلول پلیمری کاهش می‌یابد و جدایی فاز آهسته‌ای برای سامانه رقم می‌خورد. بنابراین، تغییر در گرانیروی محلول پلیمری سرعت جدایی فاز و دینامیک ژل شدن را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

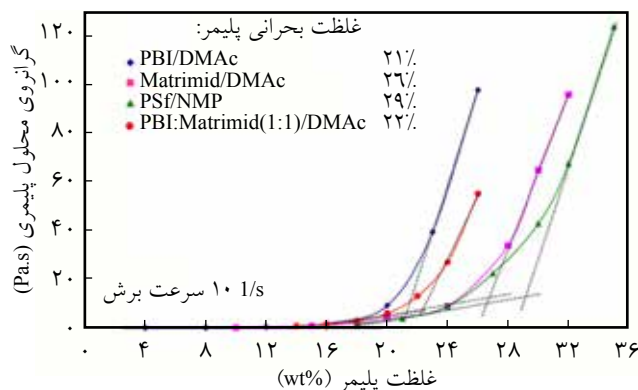
در نمودار گرانیروی برشی برحسب غلظت پلیمر (شکل ۱۲)، با افزایش غلظت پلیمر در سرعت برش ثابت، گرانیروی محلول افزایش می‌یابد. محل تلاقی دو مماس رسم شده در نمودار، غلظت بحرانی پلیمر را در محلول ریسندگی غشاهای الیاف توخالی نشان می‌دهد. در مقادیر کمتر از غلظت بحرانی، الیاف توخالی تولید شده به‌علت گرانیروی کم محلول و در اثر تنش‌های موجود در خط ریسندگی عیوب بسیار زیادی دارند. به‌طوری‌که، حتی پوشش دهی با لاستیک سیلیکون نیز نمی‌تواند غشای مناسبی از آن‌ها را برای جداسازی گاز

افزایش سرعت برش ریخته‌گری، آرایش‌یافتگی مولکولی را در پوسته غشاهای نامتقارن افزایش داده و گزینش‌پذیری آن‌ها را بهبود می‌دهد [۲۳، ۳۱]. تراوایی غشاهای نامتقارن نیز با افزایش سرعت برش ریخته‌گری کاهش می‌یابد که به‌دلیل افزایش آرایش‌یافتگی زنجیرهای مولکولی در پوسته غشاست [۳۱]. در فرایند ساخت غشا، سرعت برش بهینه (برش بحرانی) تعریف شده است، به‌طوری‌که غشاهای به‌دست آمده در چنین شرایطی دارای عملکرد (تراوایی و گزینش‌پذیری) و شکل‌شناسی بهینه با بهترین خواص ساختاری می‌شود. در مقادیر زیاد سرعت برش بحرانی، خواص غشاها روند معکوسی را نسبت به مقادیر کم سرعت برش بحرانی طی می‌کند. مقدار سرعت برش بحرانی، مشخصه‌ای بسیار مفید برای تخمین بهترین شرایط برای تهیه غشاهایی با عملکرد زیاد است. همچنین، می‌تواند به‌عنوان راهنما برای پیش‌بینی خواص ساختاری غشا به‌کار برده شود [۴۴].

Hassan و Ismail [۵۰] تغییرات سرعت برش را بر تراوایی نمک و پس‌زنی آن به کمک غشاهای پلی‌سولفون نانوفیلترکردن بررسی کردند. مطابق مشاهدات آن‌ها، با افزایش سرعت برش مقدار تراوایی نمک افزایش یافته، ولی مقدار پس‌زنی آن کاهش می‌یابد. آن‌ها دریافتند، با افزایش سرعت برش به مقادیر بیش از مقدار بحرانی آن، گرانیروی محلول پلی‌سولفون رقیق شده برشی به‌دلیل کاهش گره‌خوردگی زنجیرها به‌شدت کاهش می‌یابد. آن‌ها اثر تغییرات سرعت برش و غلظت پلیمر را بر خواص پس‌زنی نمک مطالعه کردند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد، اثر تغییرات غلظت بر پس‌زنی نمک بیشتر از سرعت برش است.

اثر خواص رئولوژی محلول پلیمری بر ساخت غشاهای الیاف توخالی و شکل‌شناسی آن‌ها

پژوهشگران مختلف رفتار رئولوژی محلول‌های پلیمری را در ساخت غشاهای تخت بررسی کردند و شرایط بهینه را برای دستیابی به شکل‌شناسی مطلوب با توجه به کاربرد نهایی غشا به‌دست آوردند. در حالی‌که در فرایند ریسندگی الیاف توخالی، مطالعات کمی در زمینه رئولوژی محلول‌های ریسندگی با تأکید بر خواص گرانیروکشسانی آن‌ها و اثر این مشخصه بر شکل‌شناسی غشایی انجام شده است که به‌دلیل پیچیدگی رفتار غیرنیوتنی محلول‌های پلیمری با وزن مولکولی زیاد و خواص گرانیروکشسانی و ژل شدن آن‌هاست [۳۵]. مشخصه‌هایی مانند گرانیروی محلول، نوع حلال و ضدحلال به‌کار رفته در محلول،



شکل ۱۲- نمودار گرانروی برشی برحسب غلظت برای یافتن غلظت بحرانی پلیمر در محلول [۵۵].

گرفته و اثر ترکیبی فاصله هوایی (تنش کششی) و تنش برشی را در شکل‌گیری غشا و بررسی داده‌های تجربی خود لحاظ نکردند [۴۸]. این مسئله عمده‌ترین دلیل تفاوت نتایج مطالعات Shilton با کارهای سایر پژوهشگران در این زمینه به‌شمار می‌رود. Ismail و همکاران [۳۲] در ۱۹۹۷، برای درک و شناخت بهتر مشخصه آرایش یافتگی مولکولی از روش طیف‌بینی زیرقرمز تخت قطبیده (plane-polarized infrared spectroscopy) برای اندازه‌گیری آن در لایه بالایی الیاف توخالی پلی‌سولفون ریسیده شده به‌روش خشک-تر استفاده کردند. اگرچه، Ismail نیز در این کار همانند سایر پژوهشگران، از آثار تنش کششی در فاصله هوایی چشم‌پوشی کرد.

در ۱۹۹۸، Chung و گروه پژوهشی او [۳۱، ۶۰، ۶۸] مطالعات گسترده‌ای را در زمینه مستقل کردن آثار تنش‌های برشی و کششی بر شکل‌گیری الیاف انجام دادند. آن‌ها، از آب به‌عنوان حمام انعقاد خارجی استفاده کردند و نسبت سرعت جریان محلول ریسندگی به سرعت جریان منعقدکننده داخلی را ثابت نگه‌داشتند. افزون بر این، Chung و همکاران جنبه‌های مختلفی از مشخصه‌های مؤثر در تعیین عملکرد و شکل‌شناسی غشاهای الیاف توخالی را در زمینه تنش‌های برشی بررسی کردند. نتایج مطالعات آن‌ها حاکی از این است که آرایش یافتگی ایجاد شده به وسیله تنش برشی قابلیت تغییر خواص مکانیکی و گرمایی الیاف را دارد [۶۰، ۶۸]. افزون بر این، تمام مطالعات موجود در زمینه بررسی آثار سرعت برش بر عملکرد غشاهای الیاف توخالی بیانگر وجود مشخصه سرعت برش بحرانی در سامانه ریسندگی و تولید غشاست.

Cao [۷۱] نیز از جمله کسانی است که در زمینه اثر سرعت برش و کشش بر شکل‌شناسی غشاهای الیاف توخالی مطالعاتی انجام داده است. نتایج پژوهش‌های او نشان داد، سرعت کشش باعث کشیدگی زنجیرهای پلیمری شده و فشردگی آن‌ها را در پوسته خارجی غشاهای

فراهم کند. در مقادیر بیشتر از غلظت بحرانی نیز به‌واسطه گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمری، گرانروکشسانی محلول ریسندگی افزایش یافته و در نتیجه لایه پوسته‌ای ضخیم و متراکمی تشکیل می‌شود [۵۴، ۵۵]. بنابراین، وجود غلظت پلیمری بهینه برای تولید غشاهای الیاف توخالی با پوسته متراکم موضوعی ضروری به‌نظر می‌رسد و مقدار آن برابر با مقدار غلظت بحرانی یا محدوده ۱-۲٪ بیشتر از غلظت بحرانی پلیمر است. این روش را بسیاری از پژوهشگران به‌عنوان قاعده‌ای کلی پذیرفته‌اند [۵۸-۵۶].

اثر جریان‌های برشی و کششی حین فرایند ریسندگی

خواص ساختاری و عملکردی غشاهای الیاف توخالی به دلیل آرایش یافتگی مولکولی ایجاد شده طی فرایند انتقال درون اکستروژن به مقدار زیادی تحت تأثیر شرایط جریان در فرایند ریسندگی است. به‌طور کلی، جریان‌های برشی و کششی دو مشخصه بسیار مهم جریان در فرایند ریسندگی غشاهای الیاف توخالی به‌شمار می‌آیند [۳۵، ۵۹]. از نظر رئولوژی، در فرایند تولید الیاف توخالی جریان برشی طی انتقال محلول پلیمری از درون رشته‌ساز و جریان کششی در فاصله میان رشته‌ساز و حمام انعقاد به آرایش‌یافتگی در الیاف منجر می‌شوند. اهمیت رئولوژی محلول پلیمری در فرایند ریسندگی توسط بسیاری از پژوهشگران مورد توجه قرار گرفته و با توجه به خاصیت گرانروکشسانی محلول پلیمری، مطالعات متعددی درباره اثر سرعت برش و کشش بر عملکرد و شکل‌شناسی غشاهای الیاف توخالی انجام شده است [۳۱-۳۳، ۴۸، ۵۹، ۶۸].

Aptel و همکاران [۶۶] برای اولین بار، وجود مشخصه آرایش‌یافتگی مولکولی در اثر عبور از رشته‌ساز را در ریسندگی الیاف توخالی به‌روش خشک-تر پیشنهاد دادند. آن‌ها طی مطالعات خود دریافتند، با افزایش سرعت جریان محلول ریسندگی، مقدار تنش برشی موجود در خط افزایش یافته و در مقابل عملکرد تراوایی غشاها کاهش می‌یابد. Aptel و همکاران در بررسی‌های خود از آثار جفت‌کنندگی (coupling effect) سرعت جریان منعقدکننده داخلی و سرعت جریان محلول ریسندگی بر شکل‌گیری الیاف صرف‌نظر کردند (سرعت جریان منعقدکننده داخلی را ثابت و سرعت جریان محلول ریسندگی را متغیر در نظر گرفتند). بعدها Shilton [۵۲] در سال ۱۹۹۴ ادعا کرد، با افزایش سرعت برش در فرایند ریسندگی الیاف توخالی، افزون بر گزینش‌پذیری غشا، تراوایی آن نیز افزایش یافته است که ناشی از تغییر در تخلخل سطح غشاست. این ادعا با یافته‌های پژوهشگران دیگری مانند Aptel مغایرت داشت. Shilton و همکاران [۶۷] در مقاله دیگری نیز همچنان روند سابق را در پیش

فاصله هوایی است [۷۲]. Pereira و همکاران [۷۳] در مطالعه خود بر اثر تورم پس از دای در ریسندگی غشاهای لیاف توخالی توانستند این پدیده نامناسب را با افزایش غلظت حلال درون منعقدکننده داخلی یا با افزایش مقدار فاصله هوایی حتی در شرایطی که منعقدکننده داخلی حاوی مقادیر زیادی از ضدحلال بود، از بین ببرند. استفاده از محلول پلیمری با غلظت زیاد نیز به دلیل افزایش گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمری مانع از وقوع تورم پس از دای می‌شود. افزون بر این، می‌توان با اعمال تنش کششی در فاصله هوایی به‌واسطه افزایش سرعت برداشت، از بروز چنین پدیده نامطلوبی جلوگیری کرد.

Widjojo و همکاران [۷۴] نیز تغییرات سطح خارجی لیاف توخالی را پس از خروج از رشته‌ساز در اثر اعمال کشش بررسی کردند. نتایج مطالعات آن‌ها کاهش و حذف پدیده تورم پس از دای غشاهای لیاف توخالی ریسیده شده را در اثر افزایش سرعت برداشت تأیید کرد. شکل ۱۴ تصویر میکروسکوپ نوری لیاف توخالی را پس از خروج از رشته‌ساز نشان می‌دهد.

اگرچه جریان کششی نقش مهمی در کاهش تورم پس از دای دارد، ولی نتایج مطالعات دیگری نشان داده است، جریان‌های برشی درون رشته‌ساز نیز می‌تواند به تشدید این پدیده نامطلوب کمک کند. طبق مطالعات Ran [۷۵] با افزایش سرعت برش بر محلول پلیمری در داخل رشته‌ساز، قطر داخلی و خارجی لیاف توخالی افزایش می‌یابد. بنابراین، محلول پلیمری در سرعت برش زیاد به علت خاصیت گرانبوکشسانی، پدیده تورم پس از دای بزرگی را هنگام خروج از رشته‌ساز متحمل می‌شود که به افزایش قطر خارجی غشاهای لیاف توخالی منجر می‌شود [۷۶] (شکل ۱۵).

اثر زمان آسایش بر محلول‌های پلیمری

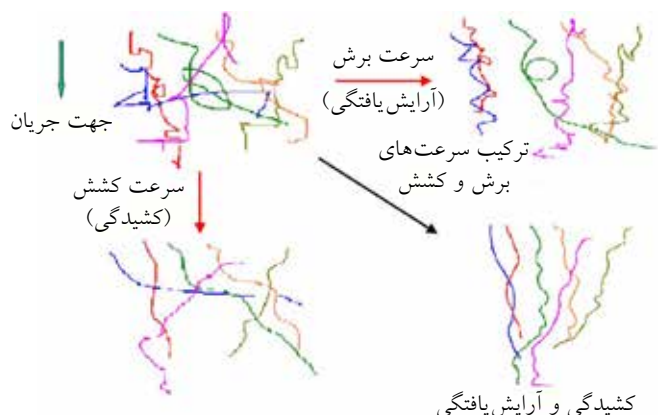
با توجه به آرایش‌یافتگی ایجاد شده به وسیله تنش برشی در لیاف توخالی، زمان آسایش در ساخت غشا از اهمیت بسزایی برخوردار است. با پیشرفت فرایند جدایی فاز، زمان آسایش به دلیل شروع جامد شدن محلول پلیمری افزایش می‌یابد و در مدتی که جدایی فاز به سرعت رخ می‌دهد، ماده پلیمری هیچ شانس برای استراحت نداشته و در نتیجه، آرایش‌یافتگی درون غشا تثبیت می‌شود [۲۰]. زمان آسایش، مقدار خاصیت گرانبوکشسانی محلول‌های پلیمری و در نتیجه مقدار آرایش‌یافتگی مولکولی ناشی از برش را نشان می‌دهد. به‌طورکلی، متوسط زمان آسایش در سرعت برش معین به تعداد گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمری در محلول وابسته است [۲۰].

لیاف توخالی در پی دارد. در حالی که، سرعت برش به آرایش‌یافتگی زنجیرهای پلیمری منجر می‌شود. وجود هم‌زمان دو مشخصه برش و کشش در سامانه نیز باعث می‌شود که زنجیرهای پلیمری به شکل آرایش‌یافته و کشیده شده در کنار یکدیگر قرار گرفته و چیدمان ساختاری فشرده‌ای را برای غشا به همراه داشته باشد. شکل ۱۳ سازوکار فرضی تغییر صورت‌بندی زنجیرهای پلیمری را با جریان‌های برشی و کششی نشان می‌دهد.

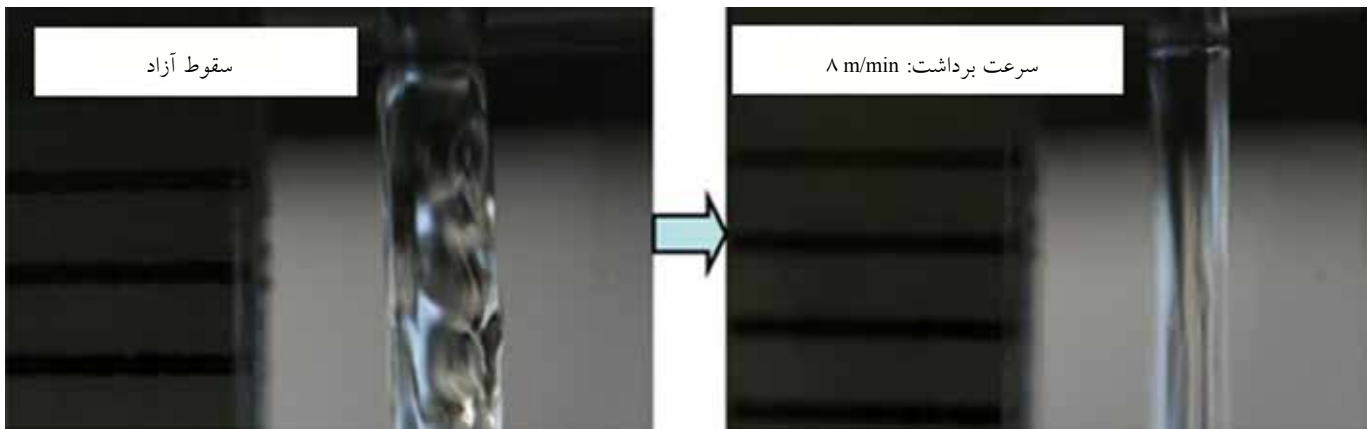
Chung و همکاران [۶۰] در مقاله‌ای با عنوان اثر تنش برشی درون رشته‌ساز بر شکل‌شناسی غشاهای لیاف توخالی و عملکرد جداسازی آن‌ها به این نتیجه دست یافتند که با توجه به خاصیت گرانبوکشسانی محلول پلیمری، در حالتی که تنش کششی موجود در خط ریسندگی مقدار ناچیزی باشد، آرایش‌یافتگی مولکولی ناشی از تنش برشی درون رشته‌ساز در فاصله هوایی کاهش می‌یابد و در غیر این حالت آرایش‌یافتگی تقویت می‌شود. با اندکی تأمل می‌توان دریافت، کاهش آرایش‌یافتگی در فاصله هوایی با دستیابی به گزینش‌پذیری زیاد در غشاها مغایرت داشته و جلوگیری از وقوع آن ضروری است. اگرچه، وجود مرحله خشک نیز در ریسندگی غشاهای لیاف توخالی برای داشتن لایه پوسته‌ای گزینش‌پذیر و نازک الزامی به نظر می‌رسد. بنابراین، می‌توان با اعمال کشش در فاصله هوایی از آسایش مشخصه آرایش‌یافتگی ایجاد شده در لیاف (تورم پس از دای) ممانعت کرد.

اثر جریان‌های برشی و کششی بر پدیده تورم پس از دای

تورم پس از دای که به دلیل انبساط گرانبوکشسان محلول پلیمری در خارج از رشته‌ساز رخ می‌دهد، پدیده‌ای نامطلوب در ریسندگی غشاهای لیاف توخالی به‌شمار می‌رود. دلیل آن، حذف تنش از روی محلول پلیمری و اثر تماس آزادانه سطح غشا با محیط پیرامون آن در



شکل ۱۳- سازوکار فرضی تغییر صورت‌بندی زنجیرهای پلیمری با جریان‌های برشی و کششی [۷۱].



شکل ۱۴- اثر افزایش سرعت برداشت (اعمال نیروی کشش) بر ناپایداری جریان پس از خروج از رشته‌ساز در ریسندگی غشاهای الیاف توخالی [۷۴].

بین رفتن آرایش یافتگی مولکولی می‌شود. از این رو، آرایش یافتگی مولکولی ناشی از برش ایجاد شده در غشاهای الیاف توخالی در فاصله زمانی مشخصی آسایش است که اگر انعقاد محلول پلیمری در محدوده این مقیاس زمانی رخ دهد، آرایش یافتگی مولکولی درون محلول پلیمری منعقد شده تثبیت می‌شود.

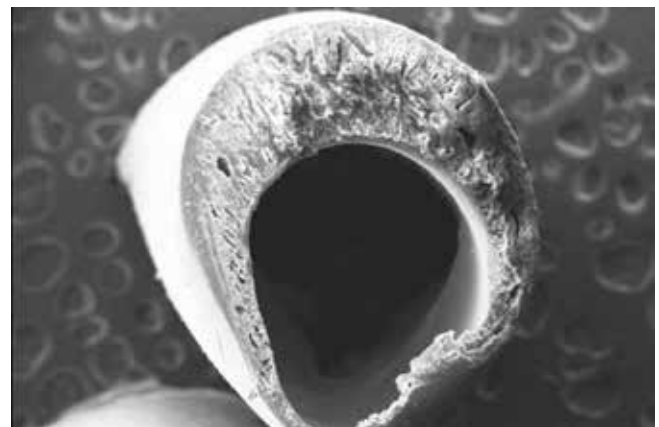
ژل شدن در محلول‌های پلیمری و سازوکارهای آن

Lin و همکاران [۷۸] با بررسی اثر افزودن ضدحلال درون محلول پلیمری و رفتار ژل شدن فیزیکی ناشی از آن و در نتیجه تثبیت ساختار غشا اظهار داشتند، پس از شروع فرایند جدایی فاز، غلظت پلیمر در فاز غنی از پلیمر افزایش می‌یابد و باعث افزایش گره‌خوردگی زنجیره‌های پلیمری می‌شود که در نهایت افزایش کشسانی و کاهش تحرک این فاز را در پی دارد. اگر مقدار گره‌خوردگی میان زنجیره‌های پلیمری به اندازه کافی زیاد باشد، به طوری که مدول ذخیره با مدول اتلاف برابر شود، تحرک فاز غنی از پلیمر برای تثبیت شکل‌شناسی غشا کاهش می‌یابد و ژل پلیمری شکل می‌گیرد (معادله ۴). بنابراین، وقوع پدیده ژل شدن به شرط برابری مدول اتلاف و مدول ذخیره در سامانه محلول پلیمری، امکان‌پذیر است (شکل ۱۶). از سوی دیگر، ژل شدن به‌عنوان سازوکاری برای تثبیت ساختار غشا طی فرایند شکل‌گیری آن در نظر گرفته شد.

$$G'(w) = G''(w) \quad (4)$$

ژل معمولاً به شکل شبکه‌ای سه‌بعدی حاوی مقداری مایع حبس شده، تعریف می‌شود. طی فرایند ژل شدن، اتصالاتی در محلول اولیه برای تشکیل شبکه‌ای سه‌بعدی ایجاد می‌شود تا استحکام

Gordeyev و Shilton [۷۷] رفتار رئولوژی محلول پلیمری زیر برش را بررسی کرده و با در نظر گرفتن خاصیت گرانبه‌کشسانی محلول ریسندگی، اثر زمان آسایش را بر آرایش یافتگی زنجیره‌های پلیمری ارزیابی کردند. مطالعات آن‌ها نشان داد، در تنش‌های برشی کم، گره‌خوردگی زنجیره‌های پلیمری در محلول شایان توجه بوده و زمان آسایش طولانی می‌شود، در حالی که در تنش‌های برشی بیشتر مولکول‌های میان دو اتصال (گره‌خوردگی) کشیده شده و زنجیره‌های پلیمری در جهت جریان آرایش می‌یابند که کاهش گرانبه‌ی محلول را در پی دارد. طبق اظهارات آن‌ها، هر محلول پلیمری دارای یک مشخصه زمان گره‌خوردگی (characteristic entanglement time) است. اگر مقیاس زمانی تغییر شکل (زمان استراحت) که عکس سرعت برش اعمالی تعریف می‌شود، کوتاه‌تر از زمان گره‌خوردگی زنجیره‌ها باشد آرایش یافتگی مولکولی در سامانه اتفاق می‌افتد. بنابراین، زمان گره‌خوردگی زنجیره‌ها عکس سرعت برش بحرانی در نظر گرفته می‌شود. به عبارت دیگر، می‌توان زمان گره‌خوردگی زنجیره‌ها را به شکل زمانی تعریف کرد که صرف از



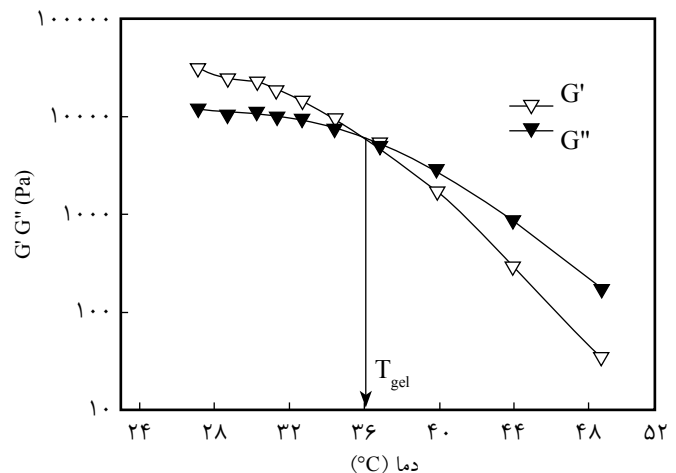
شکل ۱۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی غشای الیاف توخالی تغییر شکل یافته در اثر پدیده تورم پس از دای [۷۶].

مایع-مایع و شیشه‌ای شدن رخ دهد. در این سازوکار، پس از فرایند جدایی مایع-مایع، ژل شدن به دلیل توقف فرایند جدایی فاز با شیشه‌ای شدن فاز غنی از پلیمر اتفاق می‌افتد [۷۹].

سازوکار Vendeweerd در توضیح رفتار ژل شدن محلول‌های دو جزئی شامل پلیمر بی‌شکل و حلال موفق عمل کرد. این سازوکار، بعدها توسط Li [۸۲] برای توضیح رفتار ژل شدن فیزیکی پلیمر بی‌شکل در مخلوط حلال و ضدحلال توسعه یافت. با توجه به مطالب بیان شده، می‌توان عنوان کرد، ژل شدن فیزیکی، فرایند وابسته به سامانه است. برای مثال، تبلور ممکن است، به شکل سازوکاری برای تشکیل ژل فیزیکی در پلیمرهای نیمه‌بلوری به کار رود، ولی برای این سازوکار در پلیمرهای بی‌شکل پاسخگو نیست. همچنین، Francois و همکاران [۸۳] با رسم نمودار فازی برای سامانه پلی‌استیرن بی‌آرایش و کربن دی‌سولفید که دارای رفتار ژل شدن فیزیکی بود، به این نتیجه دست یافتند که سازوکار جدایی مایع-مایع توضیح آشکاری برای رفتار ژل شدن ژل‌ها در حلال‌های خوب ارائه نمی‌دهد.

ارتباط میان ژل شدن و فرایند جدایی فاز و اثر آن بر شکل‌شناسی غشا

رفتار رئولوژی محلول‌های ریسندگی حین فرایند جدایی فاز، ساختار شکل‌شناسی غشاها را تحت تأثیر قرار می‌دهد، به طوری که، اثر مشخصه‌های رئولوژی بر فرایند جدایی فاز شاخص مهمی در تولید غشا و عملکرد آن به‌شمار می‌آید. امروزه این پدیده همچنان توسط بسیاری از پژوهشگران بررسی می‌شود. برای اولین بار برای بررسی عوامل مؤثر بر فرایند جدایی فاز، در سال ۱۹۹۷، Wolf [۴۹] در مقاله خود با بررسی اثر برش و فشار بر انحلال پلیمر نشان داد، برش می‌تواند با توجه به قابلیت اجزای محلول به ذخیره انرژی در سامانه، ثبات فازی آن را افزایش یا کاهش دهد. همچنین، مطالعات وی بیانگر افزایش قابلیت ذخیره انرژی با افزایش گرانشی، زمان آسایش و سرعت برش است. افزون بر این، Wolf [۸۴] در مقاله دیگری درباره چگونگی اثر برش بر واپیچش (distortion) منطقه دوفازی در نمودار فازی بحث کرد. اگر محلول پلیمری دارای رفتار رقیق شدن برشی باشد، افزایش غلظت پلیمر در سامانه در سرعت‌های برش بیشتر مانع از افزایش انرژی ذخیره شده می‌شود که این موضوع نشان‌دهنده کاهش خاصیت گرانشی محلول پلیمری است. این رفتار، بزرگ شدن منطقه جدایی (امتزاج‌ناپذیری) را در نمودار فازی به دنبال دارد. Wolf [۸۵] در مطالعه دیگری با اندازه‌گیری کدورت‌سنجی

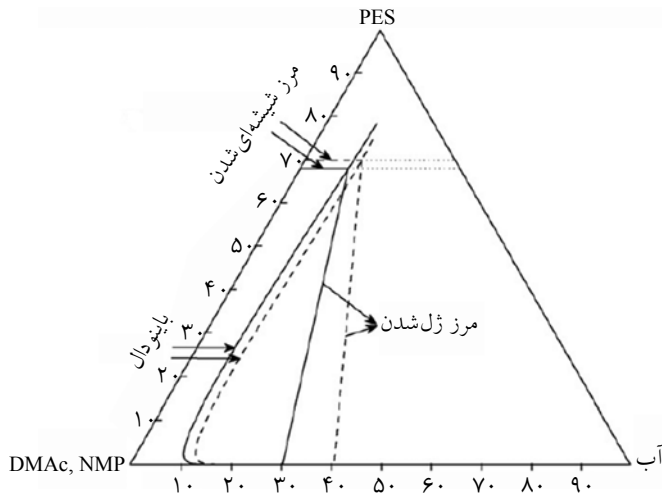


شکل ۱۶- تلاقی مدول ذخیره و مدول اتلاف و تعیین دمای ژل شدن [۷۸].

مکانیکی کافی برای ساختار ژل فراهم شود. این اتصالات می‌توانند با پیوندهای کووالانسی به وجود آید. در این حالت، از آن با عنوان ژل شیمیایی نام برده می‌شود. اگر اتصالات به وسیله پیوندهای فیزیکی ایجاد شود، ژل‌های فیزیکی یا برگشت پذیر گرمایی به وجود می‌آیند. Vendeweerd [۷۹] در سال ۱۹۹۱ با مطالعه بر محلول پلی‌متیل متاکریلات بی‌آرایش و رفتار جدایی فاز آن دریافت، در فرایند جدایی فاز تر، احتمال ژل شدن شیمیایی وجود ندارد. بعدها بررسی‌های Li [۱۵] در زمینه ژل شدن فیزیکی در مخلوط‌های پلیمری حاوی حلال و ضدحلال نیز تأییدی بر یافته‌های Vendeweerd شد. در مراجع و متون علمی چند سازوکار مختلف برای ژل شدن فیزیکی عنوان شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: ۱- شکل‌گیری میکروبلورها می‌تواند آغازگر فرایند ژل شدن باشد. به عبارت دقیق‌تر میکروبلورها می‌توانند به شکل اتصالاتی برای شبکه سه‌بعدی در نظر گرفته شوند. این سازوکار را اولین بار Burghardt [۸۰] در مطالعه رفتار ژل شدن فیزیکی محلول پلیمری پلی‌دی‌متیل فنیلن اکسید (PPO) و اثرهای آن بر ساختار شکل‌شناسی غشا پیشنهاد داد.

۲- برهم‌کنش ویژه میان پلیمر و حلال، سازوکار ممکن دیگری برای وقوع ژل شدن فیزیکی است. مطالعات پژوهشگران متعددی از جمله Damiel و همکاران [۸۱] نشان داد، شکل‌گیری کمپلکس میان پلیمر و حلال می‌تواند سختی زنجیرهای پلیمری را افزایش داده و در نتیجه شبکه الیاف‌مانندی (ژل) را تشکیل دهد.

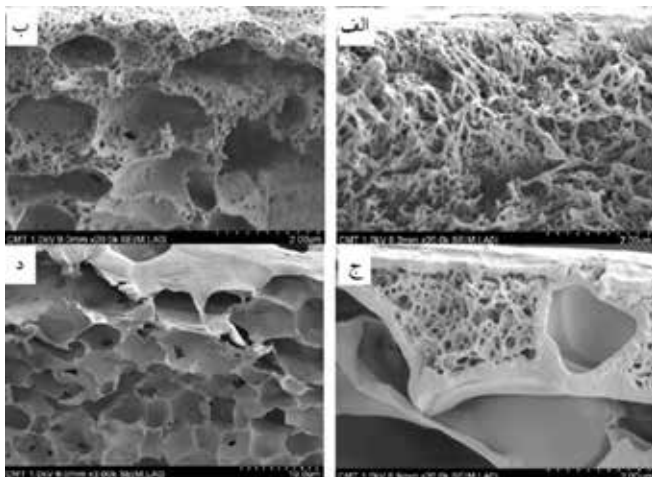
۳- سازوکار سومی که ایجاد ژل شدن فیزیکی را در محلول‌های پلیمری توجیه می‌کند، Vendeweerd پیشنهاد داد. طبق نتایج حاصل از مطالعات وی، ژل شدن می‌تواند به دلیل ترکیب جدایی



شکل ۱۷- اثر نوع حلال بر رفتار ترمودینامیکی محلول پلیمری و جابه‌جایی مرز ژل شدن و مرز شیشه‌ای شدن [۸۸].

اتفاق می‌افتد، می‌تواند به شکل‌گیری زیرلایه متخلخل منجر شود. افزون بر این، آن‌ها معتقدند، ژل شدن در غلظت‌های پلیمری زیاد مشاهده می‌شود و در غلظت‌های کم پلیمر، جدایی مایع-مایع سازوکار غالب در تثبیت ساختار غشاست. بعدها بررسی‌های Lin [۱۵] نشان داد، محلول پلیمری غلیظ با گرانیوی بسیار زیاد در حالت غوطه‌وری در حمام ضدحلال تحت فرایند جدایی فاز قرار می‌گیرد و نمی‌توان چنین سامانه‌ای را به‌عنوان ژل در نظر گرفت. بنابراین، سازوکار ژل شدن وابسته به گرانیوی نمی‌تواند تفاوت میان ژل و محلول پلیمری غلیظ را توضیح دهد و سازوکار مناسبی برای توضیح شکل‌گیری غشا باشد.

برزین و همکاران [۸۸، ۸۹] در مطالعات خود درباره اثر نوع حلال



شکل ۱۸- سطح مقطع عرضی غشاهای پلی‌سولفون در حلال NMP در زمان‌های مختلف قرارگیری در معرض رطوبت نسبی: (الف) ۲ min، (ب) ۳ min، (ج) ۴ min و (د) ۶ min [۱].

(turbidimetric measurement) نشان داد، میدان برش می‌تواند ناحیه امتزاج‌پذیری را در سامانه‌های درشت‌مولکولی افزایش دهد. به عبارت دیگر، جریان برشی می‌تواند ساختار نمودار فازی را تغییر داده و در نتیجه ترمودینامیک انعقاد را به‌طور شایان توجهی تحت تأثیر قرار دهد. پایداری سامانه‌ها نیز می‌تواند با توجه به شرایط محیط تحت برش افزایش یا کاهش یابد.

مطالعات دیگری را Gaides و همکاران [۸۶] در زمینه منشأ تشکیل ژل شدن در محلول‌های پلیمری و نیز ارتباط میان منحنی‌های سل-ژل و انتقال شیشه‌ای شدن نشان دادند که امکان وقوع ژل شدن در اثر تغییرات صورت‌بندی مولکول‌های پلیمری وجود دارد. همچنین، در سامانه‌های متشکل از پلیمرهای بی‌شکل برای تشکیل غشا، تشکیل ژل بدون رخداد پدیده شیشه‌ای شدن نیز محتمل است. از آنجا که نفوذ حلال و ضدحلال پس از شروع ژل شدن متوقف نمی‌شود، نفوذ مداوم آن‌ها ممکن است، به تشکیل غشای درون ناحیه شیشه‌ای منجر شود.

Van de Witte [۱۳] در تکمیل نتایج Gaides عنوان کرد، انتقال صورت‌بندی زنجیرهای پلیمری از حالت مارپیچ تصادفی به حالت بسیار منظم می‌تواند فرایند ژل شدن را تسریع کند. به عبارت دیگر، آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری در محلول تحت جریان‌های برشی و کششی، ژل شدن محلول پلیمری را تحت تأثیر قرار داده و به تغییر ساختار نهایی غشا منجر می‌شود. افزون بر این، با توجه به اینکه شکل‌گیری غشا به روش جدایی فاز فرایندی سریع بوده و پوسته غشا معمولاً در زمان بسیار کوتاهی (چند ثانیه) تشکیل می‌شود، سازوکار ژل شدن مرتبط با آن باید سریع باشد تا بتواند در فرایند شکل‌گیری شکل‌شناسی غشا ایفای نقش کند. فرایند ژل شدن ناشی از تبلور یا تشکیل کمپلکس پلیمر-حلال بسیار آهسته است. بنابراین، دو سازوکار نامبرده قابلیت ارائه توضیح مناسبی را برای رفتار ژل شدن محلول‌های پلیمری هنگام تشکیل غشا ندارند.

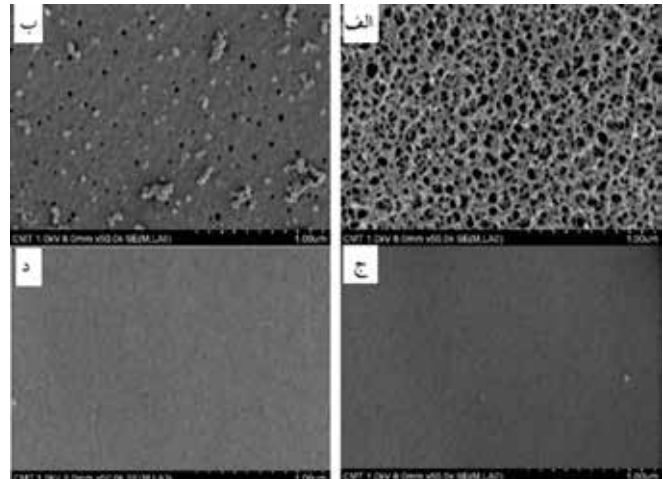
طبق مطالعات Lin [۷۸]، سازوکار لازم برای تثبیت ساختار غشا شیشه‌ای شدن فاز غنی از پلیمر است که می‌تواند مانع از ادامه فرایند جدایی مایع-مایع شود. از طرف دیگر، پژوهشگران دیگری مانند Wijmans و همکاران [۸۷] از سازوکار ژل شدن مرتبط با گرانیوی برای توضیح فرایند شکل‌گیری غشاهای پلیمری استفاده کردند. آن‌ها ژل شدن را به‌عنوان سازوکاری برای تشکیل پوسته در غشاهای تهیه شده به‌روش جدایی فاز ناشی از نفوذ ضدحلال (NIPS) در نظر گرفتند. این سازوکار، به‌واسطه گرانیوی زیاد محلول پلیمری ژل شده رخ می‌دهد و مانع از ادامه فرایند جدایی مایع-مایع می‌شود. در نهایت، فرایند جدایی مایع-مایع که به دنبال ژل شدن فاز غلیظ

به دلیل جابه‌جایی مرز شیشه‌ای شدن و مرز ژل شدن در نمودار فازی است (شکل ۱۷). Ren [۹۰] در سال ۲۰۱۰ در مقاله‌ای با بررسی کنترل شکل‌شناسی غشاهای تخت، اذعان داشت، فرایند شکل‌گیری غشا فرایندی رقابتی میان ژل شدن و جدایی فاز است.

Tsai و همکاران [۱] در مقاله‌ای با عنوان کنترل شکل‌شناسی غشاهای تخت تهیه شده به روش جدایی فاز ناشی از بخار ضدحلال (VIPS) از سازوکار ژل شدن در راستای تثبیت ساختار جدایی فاز شده در مرحله اولیه تجزیه اسپینودال بهره بردند. آن‌ها با در نظر گرفتن رقابت میان رشد نواحی و ژل شدن، اثر دو حلال مختلف را در حفظ ساختار شبکه‌ای غشاهای پلی‌سولفون بررسی کردند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد، در غشاهای پلی‌سولفون تهیه شده از محلول حاوی NMP، با گذشت زمان شکل‌شناسی سطح مقطع و سطح غشا از ساختار تورمانند (lacy structure) به ساختار سلولی تبدیل می‌شود (شکل‌های ۱۸ و ۱۹). در حالی که استفاده از ۲-پیرولیدینون (2P) به عنوان حلال در محلول، به افزایش گرانش‌کشسانی نواحی غنی از پلیمر منجر شده و ساختار تورمانند را در سطح مقطع غشا حفظ می‌کند (شکل ۲۰).

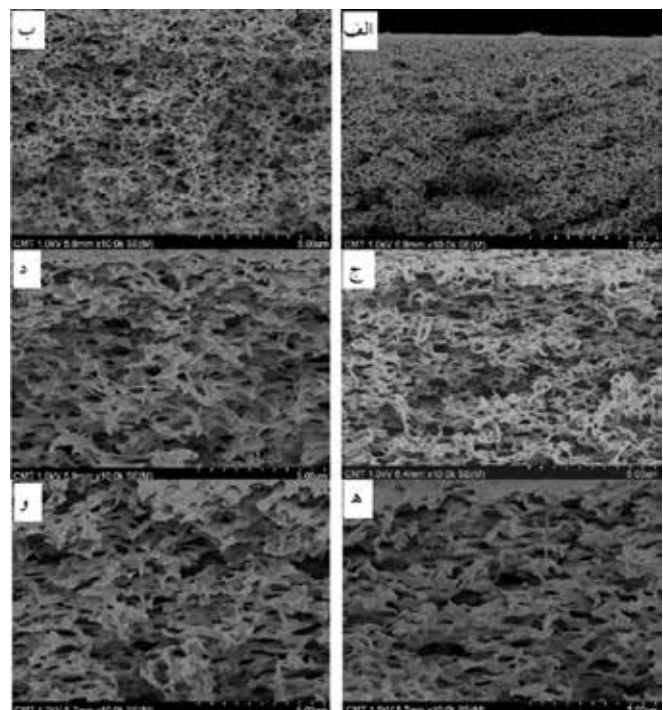
نتیجه‌گیری

جدایی فاز مهم‌ترین روش برای ساخت غشاهای نامتقارن به شمار می‌آید. با کنترل مرحله ابتدایی این فرایند، می‌توان ریزساختار غشا را کنترل کرد و غشاهای متخلخل یا نامتخلخلی را به دست آورد. همچنین، با توجه به نوع جدایی فاز در یک سامانه، غشای به دست آمده ساختار شکل‌شناسی متفاوتی دارد. رفتار رئولوژی محلول‌های پلیمری حین فرایند جدایی فاز، ساختار شکل‌شناسی غشاها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. با توجه به خاصیت رقیق‌شدن برشی اغلب محلول‌های پلیمری، مولکول‌های پلیمر در اثر اعمال تنش در جهت جریان آرایش می‌یابند که این مسئله از خاصیت گرانش‌کشسانی محلول پلیمری ناشی می‌شود. مشخصه‌هایی مانند غلظت و گرانش‌وی محلول، نوع حلال و ضدحلال به کار رفته در محلول، افزودن مواد افزودنی، سرعت برش و کشش حین فرایند، ترکیب حمام انعقاد (داخلی و خارجی) خواص رئولوژی محلول پلیمری را در ساخت غشا (تخت و الیاف توخالی) تحت تأثیر قرار می‌دهد. طبق مطالعات انجام شده ژل شدن به عنوان سازوکاری برای تثبیت ساختار غشا پذیرفته شده است. ژل شدن را می‌توان به عنوان پدیده ناشی از خاصیت گرانش‌کشسانی در محلول‌های پلیمری هنگام افزایش غلظت آن‌ها در نظر گرفت که در پیش‌برد جدایی فاز نیز مؤثر



شکل ۱۹- سطح غشاهای پلی‌سولفون در حلال NMP در زمان‌های مختلف قرارگیری در معرض رطوبت نسبی: (الف) ۲ min، (ب) ۳ min، (ج) ۴ min و (د) ۶ min [۱].

به کار رفته در سامانه پلیمری بی‌شکل دریافتند، موقعیت مرز ژل شدن و مرز شیشه‌ای شدن در نمودار فازی نقش مهمی در تعیین ساختار شکل‌شناسی غشاهای به دست آمده دارد. مطالعات آن‌ها نشان داد، ساختارهای نامتعارف ایجاد شده در غشاهای حاصل از جدایی مایع-مایع، با توجه به نوع و قدرت حلال به کار رفته در محلول‌های پلیمری



شکل ۲۰- سطح مقطع عرضی غشاهای پلی‌سولفون در حلال 2P در زمان‌های مختلف قرارگیری در معرض رطوبت نسبی (الف) ۰، (ب) ۰/۵ min، (ج) ۰/۷۵ min، (د) ۱ min، (ه) ۳ min و (و) ۳۰ min [۱].

محلول پلیمری و فرایند جدایی فاز ناشی از نفوذ ضدحلال (NIPS) شکل‌شناسی غشا را کنترل کرد. به عبارت دیگر، فرایند شکل‌گیری غشا فرایند رقابت میان ژل شدن و جدایی فاز است.

است. با تغییر موقعیت مرز ژل شدن و مرز شیشه‌ای شدن در نمودار فازی، می‌توان ساختار شکل‌شناسی متفاوتی را برای غشا به دست آورد. از این رو، می‌توان با کنترل شرایط ریخته‌گری یا ریسندگی

مراجع

1. Tsai J.T., Su Y.S., Wang D.M., Kuo J.L., Lai J.Y., and Deratani A., Retainment of Pore Connectivity in Membranes Prepared with Vapor-Induced Phase Separation, *J. Membr. Sci.*, **362**, 360-373, 2010.
2. Madaeni S.S. and Rahimpour A., Effect of Type of Solvent and Non-solvents on Morphology and Performance of Polysulfone and Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes for Milk Concentration, *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 717-724, 2005.
3. Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Netherlands, Kluwer Academic, 1991.
4. Xiao Y., Low B.T., Hosseini S.S., Chung T.S., and Paul D.R., The Strategies of Molecular Architecture and Modification of Polyimide-based Membranes for CO₂ Removal from Natural Gas-A Review, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 561-580, 2009.
5. Hosseini S.S., Omidkhal M.R., Zarringhalam Moghaddam A., Pirouzfard V., Krantz W.B., and Tan N.R., Enhancing the Properties and Gas Separation Performance of PBI-Polyimides Blend Carbon Molecular Sieve Membranes via Optimization of the Pyrolysis Process, *Sep. Purif. Technol.*, **122**, 278-789, 2014.
6. Hosseini S.S., Teoh M.M., and Chung T.S., Hydrogen Separation and Purification in Membranes of Miscible Polymer Blends with Interpenetration Networks, *Polymer*, **49**, 1594-1603, 2008.
7. Tamaddondar M., Pahlavanzadeh H., Hosseini S.S., Ruan G., and Tan N.R., Self-assembled Polyelectrolyte Surfactant Nanocomposite Membranes for Pervaporation Separation of MeOH/MTBE, *J. Membr. Sci.*, **472**, 91-101, 2014.
8. Najari S., Hosseini S.S., Omidkhal M., and Tan N.R., Phenomenological Modeling and Analysis of Gas Transport in Polyimide Membranes for Propylene/Propane Separation, *RSC Adv.*, **58**, 47199-47215, 2015.
9. Kesting R.E., Fritzsche A.K., Murphy M.K., Cruse C.A., Handermann A.C., and Malon R.F., The Second-Generation Polysulfone Gas-Separation Membrane. The Use of Lewis Acid: Base Complexes as Transient Templates to Increase Free Volume, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1557-1574, 1990.
10. Nunes S.P. and Peinemann K.V., *Membrane Technology*, Wiley-VCH, Germany, 2001.
11. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., and Sastre A.M., *Handbook of Membrane Separations*, CRC, Taylor and Francis, 2009.
12. Wang K.L., Chen J.P., Hung Y.T., Shammas N.K., and Ren J., *Membrane and Desalination Technologies*, Springer Science, USA, 2011.
13. van de Witte P., Dijkstra P.J., Berg J.W.A., and Feijen J., Phase Separation Processes in Polymer Solutions in Relation to Membrane Formation, *J. Membr. Sci.*, **117**, 1-31, 1996.
14. Park H.C., Kim Y.P., Kim H.Y., and Kang Y.S., Membrane Formation by Water Vapor Induced Phase Inversion, *J. Membr. Sci.*, **156**, 169-178, 1999.
15. Li S.G., Boomgaard T.V., Smolders C.A., and Strathmann H., Physical Gelation of Amorphous Polymers in a Mixture of Solvent and Nonsolvent, *Macromolecules*, **29**, 2053-2059, 1996.
16. Wang L., Li Z., Ren J., Li S.G., and Jiang C., Preliminary Studies on the Gelation Time of Poly(ether sulfones) Membrane-forming System with an Elongation Method, *J. Membr. Sci.*, **275**, 46-51, 2006.
17. Bulte A.M.W., Mulder M.H.V., Smolders C.A., and Strathmann H., Diffusion Induced Phase Separation with Crystallizable Nylons. Mass Transfer Processes for Nylon 4,6, *J. Membr. Sci.*, **121**, 37-49, 1996.
18. Reuvers A.J. and Smolders C.A., Formation of Membranes by Means of Immersion Precipitation: The Mechanism of Formation of Membranes Prepared from the System Cellulose Acetate-Acetone-Water, *J. Membr. Sci.*, **34**, 67-86, 1987.
19. Smolders C.A., Reuvers A.J., Boom R.M., and Wienk I.M., Microstructures in Phase-inversion Membranes. Part 1. Formation of Macrovoids, *J. Membr. Sci.*, **73**, 259-275, 1992.
20. Ismail A.F. and Yean L.P., Review on the Development of Defect-free and Ultrathin-Skinned Asymmetric Membranes for

- Gas Separation Through Manipulation of Phase Inversion and Rheological Factors, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 442-451, 2003.
21. Reuvers A.J., van den Berg J.W.A., and Smolders C.A., Formation of Membranes by Means of Immersion Precipitation: A Model to Describe Mass Transfer During Immersion Precipitation, *J. Membr. Sci.*, **34**, 45-65, 1987.
 22. Cheng L.P., Soh Y.S., Dwan A.H., and Gryte C.C., An Improved Model for Mass Transfer During the Formation of Polymeric Membranes by the Immersion-Precipitation Process, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. B*, **32**, 1413-1425, 1994.
 23. Shieh J.J. and Chung T.S., Effect of Liquid-Liquid Demixing on the Membrane Morphology, Gas Permeation, Thermal and Mechanical Properties of Cellulose Acetate Hollow Fibers, *J. Membr. Sci.*, **140**, 67-79, 1998.
 24. Won J., Park H.C., Kim U.Y., Kang Y.S., Yoo S.H., and Jho J.Y., The Effect of Dope Solution Characteristics on the Membrane Morphology and Gas Transport Properties: PES/g-BL/NMP System, *J. Membr. Sci.*, **162**, 247-255, 1999.
 25. Machado P.S.T., Habert A.C., and Borges C.P., Membrane Formation Mechanism based on Precipitation Kinetics and Membrane Morphology: Flat and Hollow® Fiber Polysulfone Membranes, *J. Membr. Sci.*, **155**, 171-183, 1999.
 26. Young T.H., Lin D.T., Chen L.Y., Huang Y.H., and Chiu W.Y., Membranes with a Particulate Morphology Prepared by a Dry-Wet Casting Process, *Polymer*, **40**, 5257-5264, 1999.
 27. Peinemann K.V., Maggioni J.F., and Nunes S.P., Poly(ether imide) Membranes Obtained from Solution in Cosolvent Mixtures, *Polymer*, **39**, 3411-3416, 1998.
 28. Hosseini S.S., Najari S., Kundu P.K., Tan N.R., and Roodashti S.M., Simulation and Sensitivity Analysis of Transport in Asymmetric Hollow Fiber Membrane Permeators for Air Separation, *RSC Adv.*, **105**, 86359-86370, 2015.
 29. Dehkordi J.A., Hosseini S.S., Kundu P.K., and Tan N.R., Mathematical Modeling of Natural Gas Separation Using Hollow Fiber Membrane Modules by Application of Finite Element Method through Statistical Analysis, *Chem. Prod., Proc. Model.*, DOI: 10.1515/cppm-2015-0052, 2016.
 30. Hosseini S.S., Dehkordi J.A., and Kundu P.K., Mathematical Modeling and Investigation on the Temperature and Pressure Dependency of Permeation and Membrane Separation Performance for Natural Gas Treatment, *Chem. Prod., Process Model.*, DOI: 10.1515/cppm-2015-0051, 2016.
 31. Chung T.S., Lin W.H., and Vora R.H., The Effect of Shear Rates on Gas Separation Performance of 6FDA-Durenepolyimide Hollow Fibers, *J. Membr. Sci.*, **167**, 55-66, 2000.
 32. Ismail A.F., Shilton S.J., Dunkin I.R., and Gallivan S.L., Direct Measurement of Rheologically Induced Molecular Orientation in Gas Separation Hollow Fibre Membranes and Effects on Selectivity, *J. Membr. Sci.*, **126**, 133-137, 1997.
 33. Shilton S.J., Ismail A.F., Gough P.J., Dunkin I.R., and Gallivan S.L., Molecular Orientation and the Performance of Synthetic Polymeric Membranes for Gas Separation, *Polymer*, **38**, 2215-2220, 1997.
 34. Sharpe I.D., Ismail A.F., and Shilton S.J., A Study of Extrusion Shear and Forced Convection Residence Time in the Spinning of Polysulfone Hollow Fiber Membranes for Gas Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **17**, 101-109, 1999.
 35. Peng N., Chung T.S., and Li K.Y., The Role of Additives on Dope Rheology and Membrane Formation of Defect-free Torlon® Hollow Fibers for Gas Separation, *J. Membr. Sci.*, **343**, 62-72, 2009.
 36. Hosseini S.S., Li Y., Chung T.S., and Liu Y., Enhanced Gas Separation Performance of Nanocomposite Membranes Using MgO Nanoparticles, *J. Membr. Sci.*, **302**, 207-217, 2007.
 37. Barnes H.A., *A Handbook of Elementary Rheology*, University of Wales, 2000.
 38. Shi L., Wang R., and Cao Y., Effect of the Rheology of Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) Dope Solutions on the Formation of Microporous Hollow Fibers Used as Membrane Contactors, *J. Membr. Sci.*, **344**, 112-122, 2009.
 39. Ismail A.F. and Lai P.Y., Effects of Phase Inversion and Rheological Factors on Formation of Defect-Free and Ultrathin-Skinned Asymmetric Polysulfone Membranes for Gas Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **33**, 127-143, 2003.
 40. Liu W., Cheng L., Zhang H., Zhang Y., Wang H., and Yu M., Rheological Behaviors of Polyacrylonitrile/1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Concentrated Solutions, *Int. J. Mol. Sci.*, **8**, 180-188, 2007.
 41. Yang S. and Liu Z., Preparation and Characterization of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes, *J. Membr. Sci.*, **222**, 87-98, 2003.
 42. Alaei Shahmirzadi M.A., Hosseini S.S., Ruan G., and Tan N.R., Tailoring PES Nanofiltration Membranes Through Systematic Investigations on the Effect of Prominent Design, Fabrication

- and Operational Parameters, *RSC Adv.*, 2015, DOI: 10.1039/c5ra05985b.
43. Jansen J.C., Macchione M., Oliviero C., Mendichi R., Ranieri G.A., and Drioli E., Rheological Evaluation of the Influence of Polymer Concentration and Molar Mass Distribution on the Formation and Performance of Asymmetric Gas Separation Membranes Prepared by Dry Phase Inversion, *Polymer*, **46**, 11366-11379, 2005.
 44. Zhang Z., An Q., Ji Y., Qian J., and Gao C., Effect of Zero Shear Viscosity of the Casting Solution on the Morphology and Permeability of Polysulfone Membrane Prepared via the Phase-Inversion Process, *Desalination*, **260**, 43-50, 2010.
 45. Yang Y., Jun W., Qing-zhu Z., Xue-si C., and Hui-xuan Z., The Research of Rheology and Thermodynamics of Organic-Inorganic Hybrid Membrane During the Membrane Formation, *J. Membr. Sci.*, **311**, 200-207, 2008.
 46. Han M.J. and Nam S.T., Thermodynamic and Rheological Variation in Polysulfone Solution by PVP and Its Effect in the Preparation of Phase Inversion Membrane, *J. Membr. Sci.*, **202**, 55-61, 2002.
 47. Wang D., Li K., and Teo W.K., Relationship Between Mass Ratio of Nonsolvent-Additive to Solvent in Membrane Casting Solution and Its Coagulation Value, *J. Membr. Sci.*, **98**, 233-240, 1995.
 48. Chung T.S., Qin J.J., and Gu J., Effect of Shear Rate within the Spinneret on Morphology, Separation Performance and Mechanical Properties of Ultrafiltration Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1077-1091, 2000.
 49. Wolf B.A., Improvement of Polymer Solubility: Influence of Shear and of Pressure, *Pure Appl. Chem.*, **69**, 929-233, 1997.
 50. Ismail A.F. and Hassan A.R., Formation and Characterization of Asymmetric Nanofiltration Membrane: Effect of Shear Rate and Polymer Concentration, *J. Membr. Sci.*, **270**, 57-72, 2006.
 51. Idris A. and Ahmed I., Viscosity Behavior of Microwave-Heated and Conventionally Heated Poly(ether sulfone)/Dimethylformamide/Lithium Bromide Polymer Solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 302-307, 2008.
 52. Shilton S.J., Bell G., and Ferguson J., The Rheology of Fibre Spinning and the Properties of Hollow-Fibre Membranes for Gas Separation, *Polymer*, **35**, 5327-5335, 1994.
 53. Mahmood D.S.A., Ismail A.F., Mustafa A., Ng B.C., and Abdullah M.S., Effect of the Solvent Type on the Formation and Physical Properties of Polyacrylonitrile Fibers via a Solvent-Free Coagulation Bath, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 2467-2472, 2011.
 54. Sukitpaneenit P. and Chung T.S., Molecular Elucidation of Morphology and Mechanical Properties of PVDF Hollow Fiber Membranes from Aspects of Phase Inversion, Crystallization and Rheology, *J. Membr. Sci.*, **340**, 192-205, 2009.
 55. Hosseini S.S., Peng N., and Chung T.S., Gas Separation Membranes Developed Through Integration of Polymer Blending and Dual-Layer Hollow Fiber Spinning Process for Hydrogen and Natural Gas Enrichments, *J. Membr. Sci.*, **349**, 156-166, 2010.
 56. Barsema J.N., Kapantaidakis G.C., van der Vegt N.F.A., Koops G.H., and Wessling M., Preparation and Characterization of Highly Selective Dense and Hollow Fiber Asymmetric Membranes Based on BTDA-TDI/MDI Co-polyimide, *J. Membr. Sci.*, **216**, 195-205, 2003.
 57. Liu R., Qiao X., and Chung T.S., The Development of High Performance P84 Co-polyimide Hollow Fibers for Pervaporation Dehydration of Isopropanol, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 6674-6686, 2005.
 58. Kapantaidakis G.C., Koops G.H., and Wessling M., Effect of Spinning Conditions on the Structure and the Gas Permeation Properties of High Flux Polyethersulfonepolyimide Blend Hollow Fibers, *Desalination*, **144**, 121-125, 2002.
 59. Idris A., Ismail A.F., Gordeyev S.A., and Shilton S.J., Rheology Assessment of Cellulose Acetate Spinning Solution and Its Influence on Reverse Osmosis Hollow Fiber Membrane Performance, *Polym. Test.*, **22**, 319-325, 2003.
 60. Chung T.S., Teoh S.K., Lau W.W.Y., and Srinivasan M.P., Effect of Shear Stress within the Spinneret on Hollow Fiber Membrane Morphology and Separation Performance, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3930-3938, 1998.
 61. 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.
 62. Ren J., Chung T.S., Li D.F., Wang R., and Liu Y., Development of Asymmetric 6FDA-2,6 DAT Hollow Fiber Membranes for CO₂/CH₄ Separation 1. The Influence of Dope Composition and Rheology on Membrane Morphology and Separation Performance, *J. Membr. Sci.*, **207**, 227-240, 2002.
 63. Ismail A.F., Ng B.C., and Abdul Rahman W.A.W., Effects of Shear Rate and Forced Convection Residence Time on Asym-

- metric Polysulfone Membranes Structure and Gas Separation Performance, *Sep. Purif. Technol.*, **33**, 255-72, 2003.
64. Gordeyev S.A., Lees G.B., Dunkin I.R., and Shilton S.J., Super-selective Polysulfone Hollow Fiber Membranes for Gas Separation: Rheological Assessment of the Spinning Solution, *Polymer*, **42**, 4347-4352, 2001.
 65. Ekiner O.M. and Vassilatos G., Polyaramide Hollow Fibers for H₂/CH₄ Separation II. Spinning and Properties, *J. Membr. Sci.*, **186**, 71-84, 2001.
 66. Aptel P., Abidine N., Ivaldi F., and Lafaille J.P., Polysulfone Hollow Fibers-Effect of Spinning Conditions on Ultrafiltration Properties, *J. Membr. Sci.*, **22**, 199-215, 1985.
 67. Shilton S.J., Bell G., and Ferguson J., The Deduction of Fine Structural Details of Gas Separation Hollow Fibre Membrane-Using Resistance Modelling of Gas Permeation, *Polymer*, **37**, 485-492, 1996.
 68. Qin J.J. and Chung T.S., Effect of Dope Flow Rate on the Morphology, Separation Performance, Thermal and Mechanical Properties of Ultrafiltration Hollow Fibre Membranes, *J. Membr. Sci.*, **157**, 35-51, 1999.
 69. 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.
 70. Wang R. and Chung T.S., Determination of Pore Sizes and Surface Porosity and the Effect of Shear Stress within a Spinneret on Asymmetric Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **188**, 29-37, 2001.
 71. Cao C., Chung T.S., Chen S.B., and Dong Z., 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.
 72. Widjojo N. and Chung T.S., Thickness and Air Gap Dependence of Macrovoid Evolution in Phase-Inversion Asymmetric Hollow Fiber Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7618-7626, 2006.
 73. Pereira C.C., Nobrega R., and Borges C.P., Spinning Process Variables and Polymer Solution Effects in the Die-Swell Phenomenon During Hollow Fiber Membranes Formation, *Braz. J. Chem. Eng.*, **17**, 599-602, 2000.
 74. Widjojo N., Chung T.S., Arifin D.Y., Weber M., and Warzelhan V., Elimination of Die Swell and Instability in Hollow Fiber Spinning Process of Hyperbranched Polyethersulfone (HPES) via Novel Spinneret Designs and Precise Spinning Conditions, *Chem. Eng. Sci.*, **163**, 143-153, 2010.
 75. Ren J., Li Z., and Wang R., Effects of the Thermodynamics and Rheology of BTDA-TDI/MDI Co-polyimide (P84) Dope Solutions on the Performance and Morphology of Hollow Fiber UF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **309**, 196-208, 2008.
 76. Mohd Suffian M., Rosalam S., Mohd Azlan I., and Chua B.L., Flow Instability of Dope Solution in Hollow Fiber Spinning Process for Different Flow Channel Length, *Borneo. Sci.*, **32**, 1-12, 2013.
 77. 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**, 225-33, 2004.
 78. Lin K.Y., Wang D.M., and Lai J.Y., Nonsolvent-induced Gelation and Its Effect on Membrane Morphology, *Macromolecules*, **35**, 6697-6706, 2002.
 79. Vandeweerd P. and Berghmans H., Temperature-Concentration Behavior of Solutions of Polydisperse, Atactic Poly(methyl methacrylate) and Its Influence on the Formation of Amorphous, Microporous Membranes, *Macromolecules*, **24**, 3547-3552, 1991.
 80. Burghardt W.R., Yilmaz L., and McHugh A.J., Glass Transition, Crystallization and Thermoreversible Gelation in Ternary PPO Solutions; Relationship to Asymmetric Membrane Formation, *Polymer*, **28**, 2085-2092, 1987.
 81. Daniel C., Deluca M.D., Guenet J.M., Brulet A., and Menelle A., Thermoreversible Gelation of Syndiotactic Polystyrene in Benzene, *Polymer*, **37**, 1273-1280, 1996.
 82. Kim J.Y., Kim Y.D., Kanamori T., Lee H.K., Baik K.J., and Kim S.C., Vitrification Phenomena in Polysulfone/NMP/Water System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 431-438, 1999.
 83. Francois J., Gan Y.S., and Guenet J.M., Sol-Gel Transition and Phase Diagram of the System Atactic Polystyrene-Carbon Disulfide, *Macromolecules*, **19**, 2755-2760, 1986.
 84. Wolf B.A., Thermodynamic Theory of Flowing Polymer Solutions and Its Application to Phase Separation, *Macromolecules*, **17**, 615-618, 1984.
 85. Wolf B.A. and Kramer H., Phase Separation of Flowing Polymer Solutions Studied by Viscosity and by Turbidity, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **18**, 789-794, 1980.
 86. Gaides G.E. and McHugh A.J., Gelation in an Amorphous Polymer: A Discussion of Its Relation to Membrane Formation,

- Polymer*, **30**, 2118-2123, 1989.
87. Wijmans J.G., Kant J., Mulder M.H.V., and Smolders C.A., Phase Separation Phenomena in Solutions of Polysulfone in Mixtures of a Solvent and a Nonsolvent Relationship with Membrane Formation, *Polymer*, **26**, 1539-1545, 1985.
88. Barzin J. and Sadatnia B., Correlation between Macrovoid Formation and the Ternary Phase Diagram for Polyethersulfone Membranes Prepared from Two Nearly Similar Solvents, *J. Membr. Sci.*, **325**, 92-97, 2008.
89. Barzin J. and Sadatnia B., Theoretical Phase Diagram Calculation and Membrane Morphology Evaluation for Water/Solvent/Polyethersulfone Systems, *Polymer*, **48**, 1620-1631, 2007.
90. Ren J., Zhou J., and Deng M., Morphology Transition of Asymmetric Polyetherimide Flat Sheet Membranes with Different Thickness by Wet Phase-Inversion Process, *Sep. Purif. Technol.*, **74**, 119-129, 2010.