

مروری بر تأثیر خواص جریان‌شناختی بسپارها در ساخت غشاءهای الیاف توخالی

وحیده غفاریان، سعید زینالی هریس*

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام‌نگار: zeinali@ferdowsi.um.ac.ir

چکیده

در این تحقیق رفتار جریان‌شناختی محلول‌های بسپاری در فرایند ساخت غشاءهای الیاف توخالی در حالتی که از رفتار شبه‌پلاستیک و یا نیوتونی تبعیت کنند، مورد توجه قرار گرفته و تأثیر این رفتار در ساختار و کارایی غشاءهای به‌دست‌آمده، ارزیابی شده‌است. تحقیقات انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد برای سیالات شبه‌پلاستیک با توجه به شرایط فرایند و سیال، با افزایش شدت برشی می‌توان به غشاءهایی با ساختار چگال، توزیع حفرات محدود و در نتیجه شار تراویده کم، به درصد دفع و انتخاب‌پذیری بالا دست یافت. حال آنکه افزایش شدت برشی برای سیالات نیوتونی منجر به ایجاد غشاءهایی با ساختار متخلخل و توزیع حفرات گسترده خواهد شد و طبیعتاً در این حالت شار تراویده افزایش می‌یابد و انتخاب‌پذیری کمتری قابل دست‌یابی خواهد بود.

کلمات کلیدی: غشاء الیاف توخالی، جریان‌شناسی، شدت برشی، تخلخل، شار، درصد دفع

۱- مقدمه

مواد آلی و غیر آلی مختلفی نظیر بسپارها، مواد فلزی و مواد معدنی ساخته می‌شوند، خواص آن‌ها به جنس و ساختمان‌شان وابسته بوده و توسط همین دو عامل نیز کنترل می‌شوند. غشاءها با توجه به کاربرد و طراحی مورد نظر در مدول‌های متفاوت جایگذاری می‌شوند. برای مدول‌های حلزونی^۱، قاب و صفحه‌ای^۲ و دیسکی^۳ از غشاءهای تخت^۴ و برای مدول‌های لوله‌ای^۵ و الیاف توخالی^۶ از غشاءهای لوله‌ای استفاده می‌کنند. عمده غشاءهای به‌کارگرفته شده در صنعت از نوع بسپاری می‌باشند لذا بررسی رفتار جریان‌شناختی محلول‌های سازنده غشاءها و همچنین بررسی تأثیر فرایند ساخت بر

فرایندهای غشائی در نیم قرن اخیر به تدریج جایگاه خود را در کاربردهای صنعتی پیدا کرده و امروزه به عنوان روش‌هایی جدید به جای بیشتر فرایندهای قدیمی همچون تقطیر، تبخیر، استخراج و فرایندهای قدیمی دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله مزایای فرایندهای غشائی نسبت به سایر فرایندهای جداسازی مشابه می‌توان به نیاز به فضای کمتر، کاهش مصرف انرژی، سازگاری با محیط زیست، کنترل و نگهداری راحت‌تر این سیستم‌ها اشاره کرد. به دلیل وجود چنین مزایایی تحقیقات جدید در زمینه ساخت غشاء و جایگزینی فرایندهای صنعتی متداول با فرایندهای غشائی به سرعت در حال گسترش است و محققان و پژوهشگران در سراسر دنیا وقت و هزینه زیادی را در این زمینه صرف می‌نمایند. غشاءها از

1. Spiral Wound
2. Plate and Frame
3. Disk
4. Flat Membrane
5. Tubular
6. Hollow Fiber

این رفتار و در نتیجه بر شکل‌گیری و کارایی غشاهای به‌دست‌آمده، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

ژنگ و همکاران [۱] تغییرات ترمودینامیکی و جریان‌شناختی محلول بسپاری پلی‌سولفون^۱ بر اثر افزودن پلی‌اتیلن‌گلایکول^۲ به محلول بسپاری را بررسی کرده و نشان دادند در غلظت‌های بالاتر از ۱۲٪ برای پلی‌اتیلن‌گلایکول، با در نظر گرفتن جریان‌شناسی محلول به‌دست‌آمده، می‌توان غشاهای تخت چگال و غیرمتخلخل به‌دست‌آورد. در تحقیقات یانگ و همکاران [۲] نیز بررسی جریان‌شناختی افزودن نانوذرات TiO₂ به محلول پلی‌سولفون برای ساخت غشاهای تخت نشان می‌دهد که رفتار محلول از حالت نیوتونی به غیرنیوتونی تغییر می‌کند و می‌توان غشایی با ساختار متفاوت‌تر و متخلخل‌تر ایجاد کرد.

فرایند ساخت غشاهای الیاف توخالی^۳ فرایندی پیچیده با تعداد زیادی از پارامترهای مؤثر می‌باشد که گاه برای تعیین شرایط بهینه عملیاتی آن از روش‌های تحلیل آماری و بهینه‌سازی نظیر تاگوچی^۴ استفاده می‌شود [۳]. این فرایند شامل سه جنبه اساسی فرایند تغییر فاز^۵، شرایط عملیاتی فرایند و جریان‌شناسی محلول می‌باشد. در فرایند تغییر فاز که به مفهوم خروج حلال از محلول بسپار و شکل‌گیری غشاء است، ساختار غشاء با دو عامل ترمودینامیک محلول و سینتیک انتقال، کنترل می‌شود [۴]. در مورد شرایط عملیاتی فرایند، مککولی و همکاران [۵] با بررسی شرایط مختلف نظیر شرایط الیاف‌ساز^۶، ارتفاع فاصله هوایی^۷، شار خروجی محلول درون الیاف^۸، غلظت حلال در آن و شرایط دیگر، شرایط بهینه‌ای را برای این فرایند به‌دست آورده‌اند. جنبه سوم این فرایند مباحث جریان‌شناختی محلول بسپاری سازنده غشاء است که بررسی تحقیقات فراوان نشان می‌دهد نوع و غلظت محلول و همچنین شدت برشی آن در فرایند ساخت بشدت بر شکل و کارایی غشاهای به‌دست‌آمده مؤثر است. علاوه بر آن، بررسی خواص ترمومکانیکی غشاء الیاف توخالی با کمک ضریب انبساط دمایی نشان می‌دهد که با افزایش شدت برشی محلول‌های غیرنیوتونی سازنده غشاء، این

خواص تقویت می‌شوند [۶ و ۷]. همچنین ادریس و همکاران [۸ و ۹] اشاره کردند که تنش خروجی محلول با تأثیر بر جهت‌گیری‌های مولکولی، به طور غیر مستقیم بر فرایند تغییر فاز تأثیر می‌گذارد.

پنگ و همکاران [۱۰] نیز با ارزیابی تأثیر دما بر جریان‌شناسی محلول‌های سازنده غشاهای الیاف توخالی دریافتند خواص گرانروکشسانی محلول بسپار نقش مهمی در ایجاد غشاهایی با ساختار مناسب، بدون عیب^۹، چگال^{۱۰} و انتخاب‌پذیر^{۱۱} دارند. همچنین با یافتن دمای مناسب برای هر محلول می‌توان غشایی با انتخاب‌پذیری مطلوب یافت اما باید در نظر داشت که با افزایش دما و در نتیجه کاهش تنش‌ها و گرانروی در محلول‌های مورد بررسی این تحقیق، وجود حفرات درشت^{۱۲} در غشاء افزایش یافته‌است که به عنوان عاملی نامطلوب تلقی می‌گردد.

در این تحقیق مطالعات انجام شده بر میزان تأثیر افزایش شدت برشی محلول‌های بسپاری سازنده غشاهای الیاف توخالی گردآوری شده‌است و نقش آن در شرایطی که محلول بسپار از رفتار نیوتونی و یا رفتار غیرنیوتونی شبه‌پلاستیک^{۱۳} تبعیت کند، بر قطر و تخلخل سطحی الیاف، اندازه و توزیع حفرات، شار تراوش کرده از غشاء (شار تراوه) و درصد دفع مواد مورد بررسی قرار گرفته‌است. جریان‌شناسی محلول‌های بسپاری با وزن مولکولی بالا پیچیده است. از طرفی با توجه به پیچیدگی فرایند ساخت غشاهای الیاف توخالی و همچنین تنوع پارامترهای مؤثر بر آن، گاه بررسی مباحث جریان‌شناختی فرایند دشوار می‌گردد. لذا این مطالعه می‌تواند با توجه به نوع و غلظت محلول‌های مورد نیاز، مبنا و راهنمایی برای ساخت غشاهای الیاف توخالی با کیفیت و انتخاب‌پذیری مطلوب باشد.

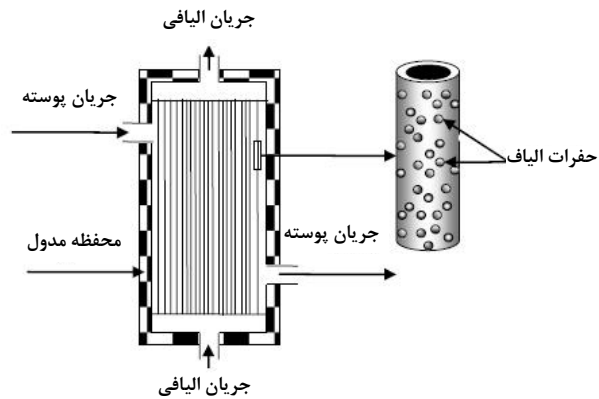
۲- ساخت غشاهای الیاف توخالی

در مدول‌های الیاف توخالی مانند آنچه در شکل (۱) نشان داده شده‌است، تعداد زیادی از الیاف با قطر کم به صورت یکپارچه در یک واحد قرار گرفته‌اند. بنابراین در این مدول‌ها سطح بسیار بزرگی از غشاء در واحد حجم وجود دارد. قطر داخلی و خارجی الیاف عموماً به ترتیب در گستره‌های (۰/۸mm-۰/۳mm) و (۰/۵mm-۱mm) انتخاب می‌شوند. سیستم‌های الیافی اگرچه از لحاظ مکانیکی ضعیف

9. Defect. Free
10. Dense
11. Selective
12. Macrovoid
13. Pseudo Plastic

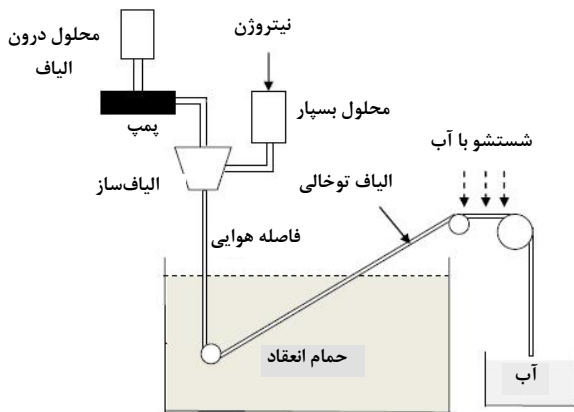
1. Polysulfone (PSF)
2. Polyethylene Glycol (PEG)
3. Spinning Process
4. Taguchi Method
5. Phase-invesion
6. Spinneret
7. Air Gap
8. Bore Fluid

هستند اما کاربرد نسبتاً گسترده‌ای در فرایندهای فراصاف کردن و اسمز معکوس به‌ویژه در صنایع غذایی دارند.



شکل ۱- مدول و غشاء الیاف توخالی

حمام انعقاد تقسیم نمود. وقتی محلول بسیار به داخل الیاف‌ساز فرستاده می‌شود، تنش برشی در این محفظه لوله‌ای ایجاد می‌شود که ماکزیمم مقدار آن در دیواره الیاف‌ساز خواهد بود. تا وقتی که سیال، غیرنیوتونی باشد، این تنش می‌تواند بر ساختار و جهت‌یابی مولکولی زنجیره‌های بسیاری در سطح خارجی الیاف تولید شده تأثیرگذار باشد. علاوه بر این، درشت‌مولکول‌های بسیاری، در صورتی که از قانون نیوتون تبعیت نکنند، در هنگام خروج از الیاف‌ساز ممکن است مطابق شکل (۳) پدیده تورم^۲ را تجربه کنند که منجر به تغییر سریع جهت مولکولی می‌شود به ویژه هنگامی که قبل از ورود به حمام، فضای خالی نیز در نظر گرفته شده باشد. پدیده دیگر که بر شکل‌گیری غشاء تأثیرگذار است پدیده کشیدگی^۳ محلول در اثر نیروی وزن در هنگام خروج از الیاف‌ساز است که می‌توان با تغییر تنش برشی تأثیر آن را کنترل کرد. بنابراین تنش‌های برشی به وجود آمده می‌توانند بر ساختار الیاف و در نتیجه بر کارایی جداسازی غشاءهای به‌دست‌آمده تأثیر ویژه‌ای داشته باشند.



شکل ۲- طرح اجمالی ساخت غشاءهای الیافی

در بررسی تأثیر شدت برشی بر کارایی غشاء، غلظت محلول بسیار در الیاف‌ساز نقش ویژه‌ای دارد زیرا محلول در غلظت‌های مختلف می‌تواند رفتار جریان‌شناختی متفاوتی داشته باشد و ممکن است در یک محدوده رفتار نیوتونی و در محدوده دیگر رفتار غلظتی، رفتاری نظیر سیال شبه‌پلاستیک و یا رفتارهای رئولوژیکی دیگر داشته باشد. در واقع ممکن است با افزایش تنش برشی برای محلول بسیار با خاصیت نیوتونی، نتیجه کاملاً متفاوتی در مقایسه با سیال مدل

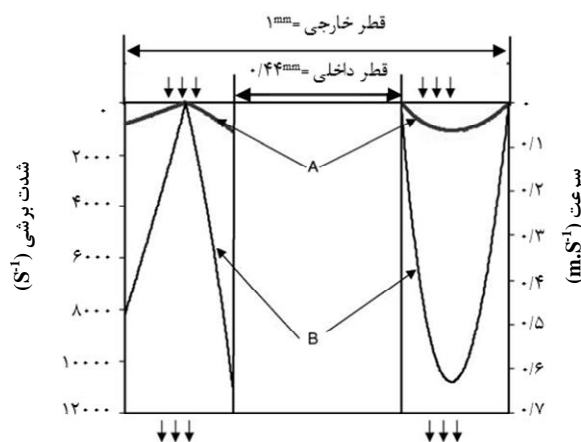
برای تهیه غشاءهای الیاف توخالی، ابتدا محلول بسیاری همگنی مشتمل بر بسیار، حلال و افزودنی‌های مورد نظر تهیه می‌شود و سپس برای ساخت غشاءها به فرم الیافی، مطابق شکل (۲) محلول بسیار تحت فشار نیترژن و محلول درون الیاف به کمک پمپ به الیاف‌ساز فرستاده می‌شوند. محلول درون الیاف مطابق شکل (۳) از بین محلول بسیاری عبور کرده و به عنوان یک منعقدکننده داخلی باعث می‌شود سطح داخلی الیاف متخلخل باشد. پس از تماس محلول‌های بسیاری و محلول داخل الیاف با یکدیگر، آنها از فاصله هوایی عبور کرده و وارد مخزن حاوی محلول منعقدکننده^۱ می‌شوند بنابراین سطح خارجی الیاف نیز متخلخل و انتخاب‌پذیر می‌شود [۱۱ و ۱۲]. از طرفی با به‌کارگیری این مخزن، جهت‌یابی مولکولی ایجاد شده در اثر تنش برشی موجود در الیاف‌ساز با سرد شدن، یکباره متوقف گردیده و الیاف بسیاری جامد به وجود می‌آیند. بعد از تشکیل غشاءهای الیافی، الیاف برای مدت حداقل ۱ روز در مخزن آب نگهداری می‌شوند تا حلال باقیمانده در آنها حذف گردد.

۳- جریان‌شناسی محلول بسیاری در ساخت غشاء الیاف توخالی

پارامترهای مؤثر بر فرایند ساخت الیاف توخالی را می‌توان به پارامترهای دخالت‌کننده در ۳ مرحله جریان‌شناسی محلول بسیاری در الیاف‌ساز، تشکیل الیاف در فضای خالی و جامد شدن الیاف در

1. Coagulant Bath

2. Die Swell
3. Elongation



شکل ۴- توزیع شدت برشی و سرعت محلول بسپار در الیاف‌ساز برای محلول‌های A و B با ترکیب یکسان اما شدت جریان ورودی متفاوت (QB=10QA) [۱۳]

۴- پارامترهای بررسی کارایی غشاء

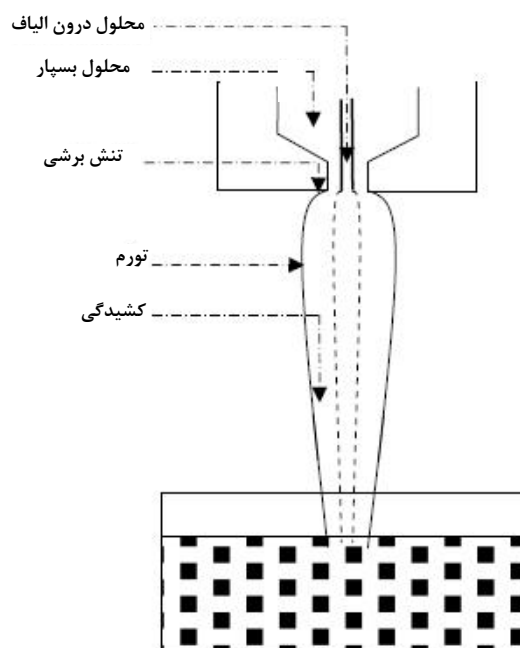
دو پارامتر اساسی در بررسی کارایی غشاء، شار تراوش شده از غشاء (شار تراویده) و همچنین میزان دفع مواد از غشاء می‌باشد. برای غشاهای الیاف توخالی شار تراویده غشاء مطابق رابطه (۱) محاسبه می‌شود:

$$J = \frac{Q}{\Delta P \cdot A} = \frac{Q}{n \pi D L \Delta P} \quad (1)$$

در این رابطه Q شدت جریان عبوری محلول مورد بررسی، ΔP اختلاف فشار مؤثر اعمال شده در دو طرف غشاء، A سطح مؤثر غشاء، n تعداد الیاف و D و L به ترتیب قطر خارجی و طول الیاف می‌باشند. علاوه بر اهمیت اندازه قطر خارجی الیاف تولید شده در شار تراویده، ضخامت این الیاف که در واقع تفاوت قطرهای داخلی و خارجی الیاف می‌باشد نیز به عنوان مقاومت در مقابل عبور جریان در جمله افت فشار در نظر گرفته می‌شود. برای تعریف میزان دفع مواد مختلف از غشاء از رابطه (۲) استفاده می‌شود که در آن C_F و C_P به ترتیب غلظت ماده مورد نظر در خوراک و جریان تراویده می‌باشد.

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F} \quad (2)$$

پاورلا^۱ و غیرنیوتونی برای ابعاد غشاء، تخلخل و خواص جداسازی آن حاصل گردد.



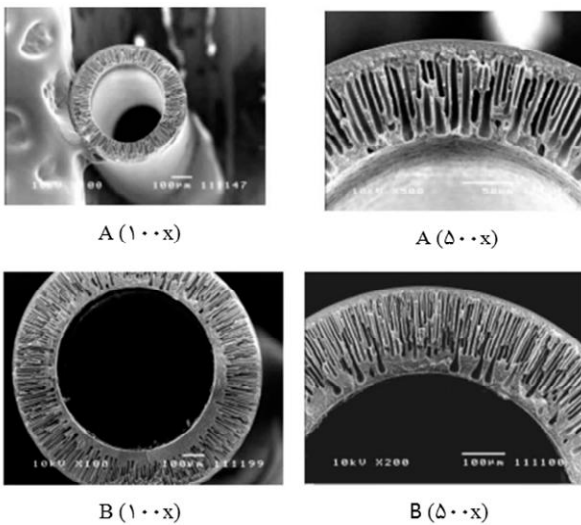
شکل ۳- طرح اجمالی ایجاد الیاف در الیاف‌ساز

به منظور ایجاد شدت برشی متفاوت در الیاف‌ساز، شدت جریان محلول بسپار ورودی به این محفظه در یک محدوده مشخص تغییر داده می‌شود. افزایش شدت جریان محلول ورودی به الیاف‌ساز، منجر به افزایش شدت برشی می‌گردد. مانند آنچه در شکل (۴) نشان داده شده است، ماکزیمم شدت برشی در دیواره خارجی و داخلی محفظه است. بنابراین با توجه به آن که عمدتاً سطح خارجی الیاف به عنوان لایه انتخابگر شناخته می‌شود، شدت برشی در این سطح به عنوان معیار اصلی برای بررسی تأثیر شدت برشی محلول بسپار بر شکل و کارایی غشاهای به‌دست آمده در نظر گرفته می‌شود. با به‌کارگیری جریان‌سنج‌های متفاوت، با توجه به محدوده مورد نظر برای شدت برشی، می‌توان خواص جریان‌شناختی محلول بسپار مورد نظر را در درون الیاف‌ساز بررسی کرد و رابطه بین تنش برشی و شدت برشی اعمال شده بر محلول را به‌دست آورد.

2. Permeate

1. Power law

سرعت تشکیل الیاف و همچنین انتقال جرم بین سطح خارجی الیاف و سیال منعقدکننده و همچنین بین سطح داخلی الیاف و محلول درون الیاف افزایش می‌یابد [۱۷]. لذا حتی در مورد سیالات نیوتونی نیز با افزایش شدت برشی، قطرهای خارجی و داخلی الیاف افزایش می‌یابند. اما با توجه به تفاوت فرایندهای انتقال در این دو سطح، افزایش قطر داخلی در مقایسه با افزایش قطر خارجی کمتر است لذا ضخامت الیاف تولیدی افزایش می‌یابد. رن و همکاران [۱۳] نشان دادند برای سیال غیرنیوتونی شبه‌پلاستیک رابطه افزایش ضخامت با قطر خارجی الیاف به صورت خطی است.



شکل ۵- تأثیر افزایش شدت برشی محلول بسیار غیر نیوتونی

بر قطر خارجی الیاف ($\gamma_B = 10 \gamma_A$) [۱۳]

به طور کلی مانند آنچه در شکل (۶) برای سیالات شبه‌پلاستیک نشان داده شده است، با جهت دادن مولکولی در شدت‌های برشی بالا می‌توان الیافی با سطح فشرده، ضخیم و هموارتر به دست آورد. در واقع در شدت‌های برشی بالاتر در مقایسه با شدت‌های برشی کم، زنجیره‌های بسیار در هنگام خروج از الیاف‌ساز به طور بهتری در یک ردیف خارج می‌شوند و این جهت‌یابی تقویت شده منجر به آن می‌شود که مولکول‌های بسیار به طور فشرده حرکت کرده و ساختار چگالتری به وجود آورند. با توجه به این شکل مشاهده می‌شوند، در شدت‌های برشی بالاتر تعداد حفرات درشت که به صورت نقاط روشن در غشاء نمایش داده می‌شوند، به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است که به همان علت ایجاد ساختار چگالتر می‌باشد. وجود این حفرات نقش بسیار مهمی در طول عمر غشاء دارند و عمدتاً

پارامتر مهم در بررسی میزان دفع مواد، تخلخل غشاء است که برای آزمودن این معیار در غشاء از میکروسکوپ الکترونی استفاده می‌شود. به این وسیله می‌توان شکل‌گیری^۱، تخلخل سطحی و مقطع عرضی غشاء را ارزیابی کرد. به منظور تعیین تابع توزیع اندازه حفرات غشاء اولترا، می‌توان از تابع متداول زیر استفاده کرد [۱۴ و ۱۵]:

$$f(d) = \frac{1}{\ln(\sigma)d\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(d/D')}{\ln(\sigma)} \right)^2 \right] \quad (3)$$

در رابطه (۳)، پارامترهای d ، D' و σ به ترتیب بیانگر قطر حفره، قطر متوسط هندسی و انحراف استاندارد هندسی می‌باشند. برای توصیف توانایی عبور دهی غشاء از پارامتر MWCO^۲ استفاده می‌شود که به مفهوم وزن مولکولی بسیار است که ۹۰٪ آن از غشاء دفع می‌شود.

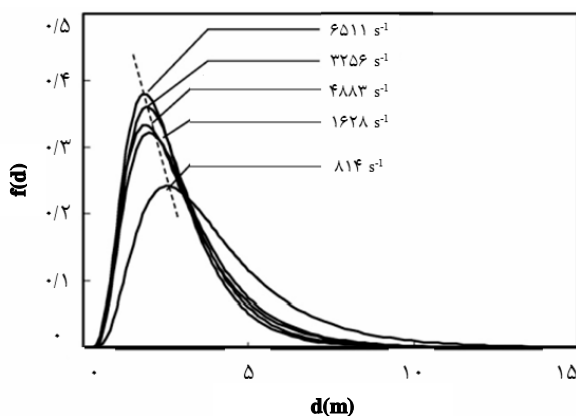
۵- تأثیر افزایش شدت برشی بر مشخصات ظاهری و عملیاتی غشاء الیاف توخالی

۵-۱ تأثیر افزایش شدت برشی بر شکل‌گیری الیاف

مانند آنچه در شکل (۳) نشان داده شده است، برای محلول بسیاری شبه‌پلاستیک در خروجی از الیاف‌ساز پدیده کشیدگی الیاف در فاصله هوایی بین الیاف‌ساز و حمام انعقاد وجود دارد که منجر به کاهش قطر خارجی الیاف می‌شود. از طرفی اگر بین الیاف‌ساز و حمام، فاصله هوایی وجود نداشته باشد تا از این کاهش قطر جلوگیری شود، تنش‌های ایجاد شده در اثر جهت‌یابی ماکرومولکول‌های درون الیاف‌ساز امکان آزاد شدن در فضای بیرون را نمی‌یابند لذا غشاءهای تولید شده از کیفیت خوبی برخوردار نبوده و میزان دفع مناسبی را نشان نمی‌دهند [۱۶]. با افزایش شدت برشی، مدت اقامت الیاف در فاصله هوایی کاهش و در نتیجه پدیده کشیدگی کاهش می‌یابد بنابراین مطابق شکل (۵) قطر خارجی الیاف حاصل افزایش می‌یابد. از طرفی سرعت تشکیل سطح غشاء و جامد شدن آن تابعی از سرعت انتقال جرم در بیرون کشیدن حلال در طی فرایند تغییر فاز می‌باشد. بنابراین با افزایش شدت برشی،

1. Morphology
2. Molecular Weight Cut-off

تجمع آنها منجر به ایجاد حفرات بزرگتر در سطح غشاء می‌شود. علت دیگر افزایش اندازه حفرات غشاء با افزایش شدت برشی، کشیدگی الیاف تولید شده است. با افزایش سرعت حرکت محلول بسپار، الیاف برای مدت کوتاهتری در حمام انعقاد قرار می‌گیرند لذا فرصت کمی برای منعقد شدن داشته و در هنگام خروج از حمام انعطاف‌پذیر می‌باشند. بنابراین وقتی به‌وسیله غلطک^۲ از حمام بیرون آورده می‌شوند، کشیدگی الیاف منجر به ایجاد حفرات بزرگ در آنها می‌شود. البته تأثیر عامل کشیدگی به میزان تعلیق بسپار مورد بررسی در مواد منعقدکننده نیز بستگی دارد اما پدیده توصیف شده با نتایج به‌دست آمده از تحقیق یانگ و چو مطابقت دارد [۲۱].

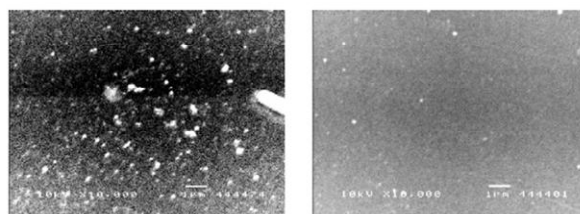


شکل ۷- تأثیر افزایش شدت برشی بر منحنی توزیع حفرات غشاء [۱۶]

۵-۳ تأثیر افزایش شدت برشی بر فشار تراویده غشاء

نتایج تحقیقات مختلف نشان می‌دهد در سیالات شبه‌پلاستیک، با افزایش شدت برشی محلول و در نتیجه جهت‌یابی مولکولی، MWCO غشاء کاهش می‌یابد. به عنوان مثال مانند آنچه در شکل (۸) نشان داده شده است، در تحقیقات رن و همکاران [۱۳] برای ساخت غشاء فراصافی پلی‌آمید (P-84)، با افزایش شدت برشی از 1640 s^{-1} به 8200 s^{-1} ، MWCO از مقدار 11000 Da به 1900 Da کاهش یافته‌است. بنابراین با محدودیت عبور مواد، شار عبوری از غشاء نیز کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش شدت برشی در فاصله بین الیاف‌ساز و حمام انعقاد، زنجیره‌های بسپاری زمان کافی برای رسیدن به تعادل ترمودینامیکی نخواهند داشت و پیش از آن

شکاف‌های غشاء از لبه‌های این حفرات آغاز می‌شود [۱۸ و ۱۹] لذا کاهش آنها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. حتی با افزایش شدت برشی محلول‌های بسیار با خاصیت نیوتونی نیز از تعداد حفرات درشت در ساختار غشاء به مقدار زیادی کاسته می‌شود.



γ-۸۱۴ (l/s)

γ-۶۵۱۱ (l/s)

شکل ۶- تأثیر افزایش شدت برشی بر سطح الیاف [۱۶]

۵-۲ تأثیر افزایش شدت برشی بر اندازه و توزیع حفرات غشاء

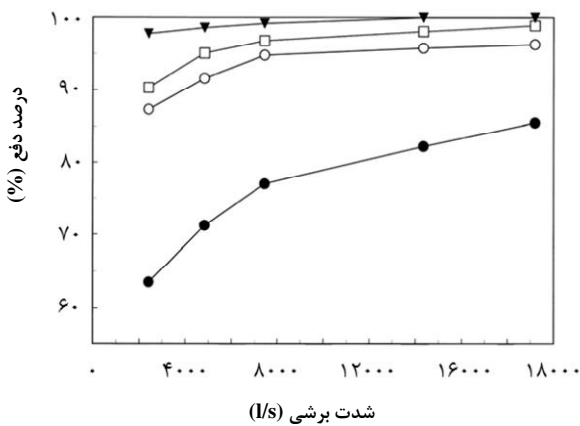
در شکل (۷) تأثیر افزایش شدت برشی بر توزیع حفرات غشاء‌های به‌دست آمده از محلول‌های بسپاری شبه‌پلاستیک نشان داده شده است. با توجه به این شکل، منحنی توزیع حفرات در شدت‌های برشی کم، نسبتاً عریض و با ارتفاع کم می‌باشد که بیانگر وجود گستره وسیعی از اندازه حفرات و وجود حفرات تقریباً بزرگ در غشاء است. حال آنکه با افزایش شدت برشی منحنی توزیع باریکتر شده و انحراف استاندارد آن کاهش می‌یابد. بنابراین تعداد حفرات بزرگ، محدودتر شده و گستره اندازه حفرات کمتر می‌شود و در واقع انتقال منحنی توزیع به سمت چپ نشان‌دهنده کاهش نسبی اندازه کل حفرات غشاء می‌باشد.

رن و همکاران [۲۰] نشان دادند محلول‌های بسپاری با خاصیت نیوتونی و گرانیوی کم، توزیع حفرات گسترده‌تری، در مقایسه با محلول مشابه ولی با گرانیوی بالاتر (در اثر تغییر غلظت بسپار)، دارند و محلول گرانیوی، تخلخل یکنواخت‌تری دارد. اگر چه با افزایش تنش برشی این نوع سیالات، جهت‌یابی مولکولی این سیالات تغییر می‌کند اما تأثیر این پارامتر برای سیالات نیوتونی کم و قابل صرف‌نظر کردن است. با افزایش شدت برشی، برخی گروه‌های مولکولی^۱ در محلول بسپار به ویژه آن‌هایی که در سطح خارجی الیاف قرار دارند، فرصت حرکت و خروج از الیاف‌ساز را می‌یابند که

2. Roller

1. Molecule Cluster

واقع دو عامل متضاد در هنگام خروج الیاف از فرایند ساخت بر تشکیل و خواص آن‌ها مؤثر است. نخست آنکه زنجیره‌های مولکولی تمایل به حرکت در یک ردیف و به صورت توده‌های بهم چسبیده دارند که باعث ایجاد غشاءهای چگال می‌شوند و دوم آنکه برای محلول‌های رقیق‌تر که در شدت‌های برشی بالا به واسطه کاهش درگیری‌های زنجیره‌ها، گرانشی کاهش می‌یابد و با وجود آنکه محلول غیرنیوتونی است، ساختاری متخلخل به‌وجود می‌آورد. در حالت اول جداسازی مطلوب‌تری نیز حاصل می‌شود اما عامل دوم نقش رقابتی دارد و ممکن است با افزایش شدت برشی و پس از رسیدن به شدت برشی بحرانی، عامل اول را خنثی کند [۲۲].



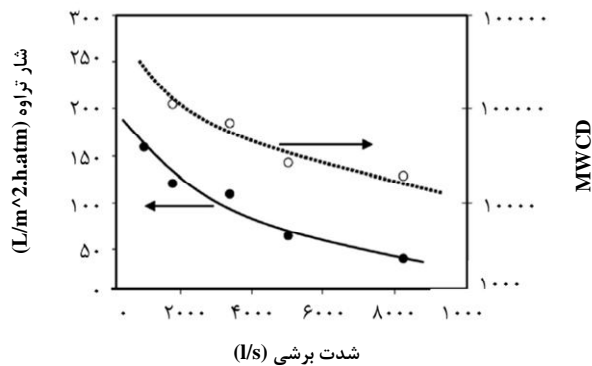
شکل ۹- تأثیر افزایش شدت برشی محلول غیرنیوتونی غشاءهای PVP و BSA بر درصد دفع مواد [۲۲]

به عنوان مثال چونگ و همکاران [۶] رابطه بین تنش و شدت برشی برای محلول‌های ۱۳٪ و ۲۱٪ پلی‌اتر سولفونی را به ترتیب معادل $\tau = 3/29.04 \gamma^{0.9465}$ و $\tau = 10/0.9 \gamma^{1.8729}$ به دست آورده‌اند که نشان می‌دهد محلول ۱۳٪ نسبت به محلول دیگر خاصیت شبه‌پلاستیکی کمتری دارد لذا ممکن است افزایش شدت برشی تنها در یک محدوده پایین شدت برشی، منجر به افزایش درصد دفع غشاء گردد. مطابق آنچه پیش‌بینی می‌شود برای غشاءهای ساخته شده از محلول‌های بسیاری با رفتار نیوتونی، با افزایش شدت برشی، درصد دفع مواد کاهش می‌یابد [۲۰].

۶- نتیجه‌گیری

با توجه به پیچیدگی‌ها و شرایط فرایند ساخت غشاءهای الیاف

سرد می‌شوند و شکل جامد به خود می‌گیرند بنابراین غشاءهای تولید شده با این شرایط، شار تراویده کمتری دارند.



شکل ۸- تأثیر افزایش شدت برشی محلول غیرنیوتونی بر MWCO و شار عبوری از غشاء [۱۳]

با توجه به افزایش متوسط اندازه حفرات غشاء با افزایش شدت برشی سیال نیوتونی، MWCO افزایش یافته‌است و در نتیجه شار تراویده به مقدار کمی افزایش یافته و سپس ثابت می‌شود [۲۰].

۴-۵ تأثیر افزایش شدت برشی بر درصد دفع مواد

نتایج بررسی میزان دفع مواد مورد آزمایش شامل گازها و یا محلول‌های مختلف از غشاءهای الیاف توخالی ساخته شده با محلول‌های شبه‌پلاستیک [۲۵ و ۲۴ و ۲۲ و ۱۶ و ۱۳] نظیر آنچه در شکل (۹) نشان داده شده‌است، بیانگر آن است که با افزایش شدت برشی محلول بسیار و در نتیجه کاهش متوسط اندازه حفرات غشاء و MWCO و همچنین چگال‌تر شدن ساختار غشاء، درصد دفع مواد برای غشاءهای بررسی شده افزایش یافته است. بنابراین غشاءهایی با انتخاب‌پذیری مطلوب‌تر از این نوع محلول‌ها به دست آمده است.

اما در برخی تحقیقات [۲۳ و ۱۷ و ۶] برای غشاءهای ساخته شده از محلول‌های شبه‌پلاستیک شدت‌های برشی بحرانی تعیین شده‌است که بعد از رسیدن به آن، در برخی موارد شار ثابت شده و یا در برخی دیگر کاهش یافته و سپس ثابت می‌شود. همچنین میزان دفع پس از رسیدن به مقدار ماکزیمم خود در این شدت برشی، تغییر محسوسی ندارد و یا کاهش می‌یابد. علت مشاهده شدت برشی بحرانی، محدوده غلظت محلول بسیار است زیرا محلول‌های بسیاری غلیظ رفتار جریان‌شناختی متفاوتی با محلول‌های رقیق دارند. در

- establishing hollow fiber macroscopic properties for membrane applications", *Journal of Membrane Science*, 124, 223-232, (1997).
- [6] Chung T. S., Qin J. J., Gu J., "Effect of shear rate within the spinneret on morphology, separation performance and mechanical properties of ultrafiltration polyethersulfone hollow fiber membranes", *Chemical Engineering Science*, 55, 1077-1091, (2000).
- [7] Qin J., Chung T. S., "Effect of dope flow rate on the morphology, separation performance, thermal and mechanical properties of ultrafiltration hollow fiber membranes", *Journal of Membrane Science*, 157, 35-51, (1999).
- [8] Idris A., Ismail A. F., Gordeyev S. A., Shilton S. J., "Rheology assessment of cellulose acetate spinning solution and its influence on reverse osmosis hollow fiber membrane performance", *Polymer Testing*, 22, 319-325, (2003).
- [9] Gordeyev S. A., Lees G. B., Dunkin I. R., Shilton S. J., "Super-selective polysulfone hollow fiber membranes for gas separation: rheological assessment of the spinning solution", *Polymer*, 42, 4347-4352, (2001).
- [10] Peng N., Chung T. S., Lai J. Y., "The rheology of Torlon® solutions and its role in the formation of ultrathin defect-free Torlon® hollow fiber membranes for gas separation", *Journal of Membrane Science*, 326, 608-617, (2009).
- [11] Chung T. S., Teoh S. K., Hu X., "Formation of ultrathin high-performance polyethersulfone hollow-fiber membranes", *Journal of Membrane Science*, 133, 161-175, (1997).
- [12] Chung T. S., Kafchinski E. R., Vora R., "Development of a defect-free GFDA-durene asymmetric hollow fiber and its composite hollow fibers", *Journal of Membrane Science*, 88, 21-36, (1994).
- [13] Ren J., Li Z., Wang F. S., Li D., "Development of asymmetric BTDA-TDI/MDI (P84) co-polyimide hollow fiber membranes for ultrafiltration: the influence of shear rate and approaching ratio on membrane morphology and performance", *Journal of Membrane Science*, 248, 177-188, (2005).
- [14] Ren J., Li Z., Wong F. S., "A new method for the prediction of pore size distribution and MWCO of ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 279, 558-569, (2006).
- [15] Jimenez D. B. M., Narbaitz R. M., Matsuura T., Chowdhury G., Pleizier G., Santerre J. P., "Influence of processing conditions on the properties of ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 231, 209-224, (2004).
- [16] Ren J., Li Z., 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", *Journal of Membrane Science*, 309, 196-208, (2008).

توخالی، در نظر گرفتن شرایط جریان‌شناختی محلول‌های سازنده این غشاهای جهت تهیه و ساخت غشاهای مطلوب، اجتناب‌ناپذیر است.

گردآوری مطالب ارائه شده در این زمینه نشان می‌دهد در صورتی که محدوده غلظتی محلول سازنده به گونه‌ای انتخاب شود که در محفظه ییاف‌ساز رفتار شبه‌پلاستیک داشته‌باشد، می‌توان با افزایش شدت جریان محلول ورودی و در نتیجه افزایش شدت برشی آن در محفظه، غشایی چگال و یکنواخت بدون حضور حفرات درشت ساخت که توزیع حفرات یکنواختی داشته و با وجود MWCO کمتر، شدت جریان کمتری نیز برای تراویده خواهد داشت. مطالعات انجام شده در مورد سیالات نیوتونی و شبه‌پلاستیک نشان می‌دهد ساختار و کارایی غشاهای به‌دست‌آمده از محلول‌های نیوتونی در تنش‌های برشی بالاتر تقریباً برعکس ساختار و کارایی غشاهای ساخته‌شده از سیالات شبه‌پلاستیک می‌باشند. البته در مورد هر دو سیال با افزایش شدت برشی، قطرهای داخلی و خارجی ییاف و همچنین ضخامت آن‌ها افزایش می‌یابد.

بنابراین با تعیین رفتار سیال در طی فرایند ساخت و به‌کارگیری شدت‌های برشی متفاوت، در نهایت می‌توان به اندازه حفرات، توزیع حفرات، انتخاب‌پذیری و ساختار مناسب برای یک غشای ییاف توخالی دست یافت.

مراجع

- [1] Zheng Q. Z., Wang P., Yang Y. N., "Rheological and thermodynamic variation in polysulfone solution by PEG introduction and its effect on kinetics of membrane formation via phase-inversion process", *Journal of Membrane Science*, 279, 230-237, (2006).
- [2] Yang Y. N., Jun W., Zheng Q. Z., Chen X. S., Zhang H. X., "The research of rheology and thermodynamics of organic-inorganic hybrid membrane during the membrane formation", *Journal of Membrane Science*, 311, 200-207, (2008).
- [3] Ifris A., Noordin M. Y., Ismail A. F., Shilton S. J., "Study of shear rate influence on the performance of cellulose acetate reverse osmosis hollow fiber membranes", *Journal of Membrane Science*, 202, 205-215, (2002).
- [4] Yilmaz L., Mchung A. J., "Analysis of non solvent-solvent-polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling", *Journal of Apply Polymer Science*, 31, 997-1018, (1986).
- [5] Mckelvey S. A., Clausi D. T., Koros W. J., "A guide to

- [17] Chung T. S., Lin W. H., Vora R. H., "The effect of shear rates on gas separation performance of 6FDA-durene polyimide hollow fibers", *Journal of Membrane Science*, 167, 55-66, (2000).
- [18] Strathmann H., Kock K., Amar E., Baker R. W., "The formation mechanism of asymmetric membranes", *Desalination*, 16, 179-203, (1975).
- [19] McKelvey S. A., Koros W. J., "Phase inversion, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymer asymmetric membranes", *Journal of Membrane Science*, 112, 29-39, (1996).
- [20] Ren J., Wang R., Zhang H. Y., Li Z., Liang D. T., Tay J. H., "Effect of PVDF dope rheology on the structure of hollow fiber membranes used for CO₂ capture", *Journal of Membrane Science*, 281, 334-344, (2006).
- [21] Yang M., Chou M., "Effect of post-drawing on the mechanical and mass transfer properties of polyacrylonitrile hollow fiber membranes", *Journal of Membrane Science*, 116, 279-291, (1996).
- [22] Qin J. J., Wang R., Chung T. S., "Investigation of shear stress effect within a spinneret on flux, separation and thermomechanical properties of hollow fiber ultrafiltration membranes", *Journal of Membrane Science*, 175, 197-213, (2000).
- [23] Chung T. S., Teoh S. K., Lau W. W. Y., Srinivasan M. P., "Effect of shear stress within the spinneret on hollow fiber membrane morphology and separation performance", *Ind. Eng. and Chem.* 37 (1998) 3930 and the subsequently correction, *Ind. Eng. and Chem.* 37 4903.
- [24] Ismail A. F., Shilton S. J., Dunkin I. R., Gallvin S. L., "Direct measurement of rheologically induced molecular orientation in gas separation hollow fiber membranes and effects on selectivity", *Journal of Membrane Science*, 126, 133-137, (1997).
- [25] Shilton S. J., Ismail A. F., Gough P. J., "Molecular orientation and the performance of synthetic polymeric membranes for gas separation", *Polymer*, 38, 2215-2220, (1997).