

Preparation of Films or Porous Polyolefin films or Membranes via Stretching Method

Fatemeh Barzegari, Mohammad Razavi-Nouri and Jalil Morshedian*

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O.Box: 14975-112, Tehran, Iran

Abstract

Membranes are thin layers that act as selective barriers to separate the components of materials and control the mass transfer between different phases. Therefore, their two main responsibilities are selecting a component as well as permeability. Membranes according to their raw materials are classified into four categories named as polymeric, ceramic, metal and liquid types. Among these, polymeric membranes are the most favorable because of their availability in various chemical structures and also their optimum physical properties and lower prices. Polymeric membranes are produced using four main methods known as solution casting, stretching, template leaching and track etching. Among these methods, stretching technique is inexpensive and because no solvent is used in this process, stretching method has lower environmental impacts. Among different polymers, polyolefines such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP), due to their lower price, semi-crystallinity, good mechanical properties, chemical stability and easy processability, are more appropriate for manufacturing of polymeric membranes via stretching method. Porous membranes are used in the applications such as battery separators and drug delivery devices for controlling the permeation rate of chemical components. In this paper, we are going to present some useful information about the above-mentioned subject by reviewing the related published materials in this area.

Key words: polyethylene, polypropylene, stretching method, porous membrane, annealing, draw ratio.

* Corresponding author

Tel: +98 21 48662421

E-mail: j.morshedian@ippi.ac.ir

تهیه فیلم یا غشاء متخلخل پلی الفینی به روش کششی

فاطمه برزگری، محمد رضوی نوری و جلیل مرشدیان*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

چکیده

غشاء لایه‌ی نازکی است که اجزاء سیال را به طور انتخابی جدا و انتقال جرم بین فازها را کنترل می‌کند. بنابراین، دو وظیفه‌ی مهم قابلیت انتخاب و نفوذپذیری برعهده غشاء می‌باشد. غشاها براساس جنس مواد اولیه به چهار دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم می‌شوند. در بین غشاهای رایج، غشاء پلیمری به دلیل در دسترس بودن ساختارهای شیمیایی متنوع، خصوصیات فیزیکی بهینه و قیمت پایین تر کاربردی تر هستند. غشاهای پلیمری به وسیله‌ی چهار روش اصلی ریخته‌گری محلول، کششی، استخراجی و حک اثر تهیه می‌شوند. در میان این روش‌ها، روش کششی به نسبت ارزان تر بوده و به دلیل استفاده نکردن از حلال تأثیرات زیست محیطی کمتری دارد. دلیل اصلی اهمیت این روش ساختار دو فازی است که به محض کشش در فصل مشترک تمرکز تنش ایجاد می‌کند و باعث ایجاد حفره می‌شود. از میان پلیمرهای مختلف، پلی الفین-هایی چون پلی پروپیلن و پلی اتیلن به دلیل قیمت پایین تر، نیمه بلوری بودن، دارا بودن خواص مکانیکی خوب، پایداری شیمیایی و فرآیند پذیری آسان برای ساخت غشاهای پلیمری به روش کششی مناسب هستند. غشاء متخلخل معمولاً در فرآیندهای جداسازی مثل جداکننده باتری و کاربردهای داروسازی به منظور کنترل سرعت نفوذ اجزاء شیمیایی استفاده می‌شود. در این مقاله سعی بر آن است که با مرور منابع و مقالاتی که در این زمینه به چاپ رسیده است اطلاعات قابل استفاده‌ای در خصوص تهیه غشاهای متخلخل پلیمری به روش کششی ارائه شود.

کلید واژه: پلی اتیلن، پلی پروپیلن، روش کشش، غشاء متخلخل، آنیل کردن، نسبت کشش.

* مسئول مکاتبات

تلفن: ۰۲۱۴۸۶۶۲۴۲۱

ایمیل: j.morshedian@ippi.ac.ir

مقدمه

غشاء لایه نازکی است که می تواند اجزاء سیال را به طور انتخابی جدا کند. به عبارت دیگر، غشاء فاز سومی است که انتقال جرم بین فازها را کنترل می کند. بنابراین دو وظیفه مهم قابلیت انتخاب و نفوذپذیری بر عهده غشاء می باشد. در فرآیندهایی که غشاء استفاده می شود، اجزایی که از لحاظ ابعاد قابلیت عبور از غشاء را دارا می باشند، توسط نیروهای محرکه ای چون اختلاف فشار، غلظت، دما و یا پتانسیل الکتریکی از غشاء عبور می کنند. شکل ۱ طرحواره ای از جداسازی سامانه دوفازی به وسیله غشاء را نشان می دهد. برای اولین بار در اواخر دهه ۱۹۲۰ غشاهای برای استفاده در آزمایشگاه های بیولوژیکی به صورت تجاری تهیه شدند. در اوایل دهه ۱۹۶۰ و با تولید غشاهای نامتقارن، زمینه پیشرفت در صنعت ساخت غشاء و در نتیجه کاربردهای گسترده تر فرآیندهای غشایی در انجام جداسازی های گوناگون فراهم شد.

غشاهای را می توان با توجه به جنس ساختار تشکیل دهنده آن ها به چهار دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم کرد. از میان این چهار گروه، غشاهای پلیمری به دلیل وجود ساختمان های شیمیایی متفاوت، خصوصیات فیزیکی بهینه و قیمت پایین کاربردهای فراوانی دارند. البته غشاهای سرامیکی نیز در مقایسه با غشاهای پلیمری از مزایایی چون مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بالاتر، طول عمر زیادتر، کنترل مطلوب تر اندازه حفره ها در حین شکل گیری، کم تر بودن میزان گرفتگی در حین جداسازی و نیز قابلیت تمیز شدن در دماهای بالاتر برخوردارند که در سال های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. ساختار غشاء تأثیر به سزایی بر نحوه عملکرد و مکانیسم حاکم بر جداسازی دارد. غشاهای جامد به دو دسته غشاهای متخلخل و غشاهای غیر متخلخل تقسیم می شوند. غشاهای متخلخل می توانند بر حسب فرآیند ساخت و نیز خواص ذاتی ناشی از جنس غشاء به دو صورت متقارن و یا نامتقارن تهیه شوند. در غشاهای متقارن، جنس و ساختار در امتداد ضخامت غشاء ثابت و بدون تغییر است. این در حالی است که در غشاهای نامتقارن، جنس و یا حداقل ساختار غشاء در امتداد ضخامت آن تغییر می کند. در غشاهای متقارن، تخلخل و اندازه حفرات با حرکت از سطح فوقانی به سمت سطح زیرین غشاء ثابت و بدون تغییر است [۱-۳]. غشاهای متخلخل دارای کاربردهای گسترده ای هستند که از میان آنها می توان به مواردی چون الکترودیالیز، اسمز معکوس، اولترافیلتراسیون، میکروفیلتراسیون و جداکننده در باتری یون لیتیومی اشاره نمود [۲-۴]. این غشاهای به روش -

های مختلفی مانند روش ریخته‌گری محلول، روش کششی، روش استخراجی و روش حک اثر تهیه می‌شوند. در روش ریخته‌گری محلولی، ابتدا محلولی همگن متشکل از پلیمری آمورف و حلالی مناسب ساخته می‌شود. پلیمرهای آمورف فاقد قسمت‌های بلوری و سخت هستند، بنابراین در محدوده وسیعی از حلال‌های رایج قابل حل می‌باشند. آنگاه فیلمی هموار و یکنواخت از محلول همگن تهیه می‌شود. سپس به آن زمان کافی می‌دهند تا حلال موجود در غشاء تبخیر گردد. بعد از تبخیر حلال حفره‌های بسیار باریکی که ناشی از خروج حلال از درون غشاء می‌باشد، تشکیل می‌شود و فرآیند تولید غشاء به پایان می‌رسد. این روش را می‌توان به عنوان یک فرآیند با ماهیت عکس اختلاط شرح داد که در آن محلول پلیمری هموزن اولیه در طی یک فرآیند کنترل شده از یک حالت مایع به جامد منتقل می‌شود. این مرحله انتقال می‌تواند توسط روش‌های مختلفی صورت پذیرد که عبارتند از: جدایی فازی القا شده با حرارت، تبخیر کنترل شده‌ی حلال از سیستم‌های سه جزئی، رسوب دادن از فاز بخار و رسوب دادن غوطه‌وری. یکی از مشکلات اساسی در تهیه غشاهای تولید شده با این روش انتخاب مناسب سیستم حلال است [۵]. در روش استخراجی ابتدا با عمل گرمادهی، پلیمر انتخاب شده ذوب می‌شود و سپس ماده‌ای افزودنی به آن اضافه می‌شود. در ادامه، مذاب همگن متشکل از پلیمر و افزودنی در قالبی ورقه‌ای شکل سرد شده و آنگاه از درون حلالی مناسب عبور داده می‌شود. در طی عبور فیلم از حلال مذکور، عملیات استخراج افزودنی‌ها به انجام رسیده و حفرات ناشی از مکان‌هایی که افزودنی از آن خارج شده است، تخلخل و حفره‌های نهایی غشاء را می‌سازند [۱-۳]. روش حک اثر نیز برپایه ایجاد حفره‌های متعدد در یک فیلم یا ورق پلیمری استوار است. فرآیند تهیه غشاهای متقارن با استفاده از این روش دو مرحله‌ای بوده که ابتدا یک فیلم نازک پلیمری با استفاده از یک رآکتور هسته‌ای و یا دیگر منابع تابشی تحت پرتو دهی قرار می‌گیرد. انرژی حاصل از این پرتوها به گسسته شدن زنجیرهای پلیمری و در نتیجه، ایجاد ترک‌هایی در نواحی مختلف از سطح فیلم منجر می‌شود. در مرحله بعد فیلم مذکور از درون ظرفی حاوی یک محلول خورنده عبور داده می‌شود. ترک‌های حاصل از مرحله قبل در مقایسه با سایر نقاط موجود بر روی فیلم پلیمری از پتانسیل بیش‌تری جهت خورده شدن برخوردار بوده و در نتیجه، محل‌های مناسبی برای ایجاد سوراخ‌های نهایی غشاء محسوب می‌شوند. با افزایش زمان قرارگیری فیلم در معرض تابش، تعداد ترک‌ها و در نتیجه تعداد حفرات سطحی موجود بر روی غشاء افزایش می‌یابد. به صورت کلی

یون‌های پرانرژی باعث تغییرات ساختاری و شیمیایی در طول مسیرشان می‌شوند و به وسیله‌ی شکستن زنجیرهای پلیمری باعث آسیب زدن به ساختار ماده می‌شوند [۶]. در روش کششی معمولاً از پلیمرهایی با ساختار متشکل از دو بخش آمورف یا نرم و نیز بلورین یا سخت استفاده می‌شود. وجود بخش بلوری موجب می‌گردد که این پلیمرها در اکثر حلال‌های رایج قابل حل نباشند. لذا نمی‌توان با حل کردن در حلال و سپس خارج کردن فیلم از حلال غشاء را تهیه نمود. در سال‌های دهه ۱۹۷۰، روش تولید فیلم‌ها یا غشاهای میکرومتخلخل با استفاده از کشش فیلم‌های اکستروژن شده‌ی جهت‌دهی شده مطرح شد [۳-۱].

معمولاً رایج‌ترین روش‌ها به منظور تهیه غشاهای متخلخل پلیمری ریخته‌گری محلولی، فرآیند استخراجی و روش کششی است. در مقایسه با فرآیند استخراجی، روش کششی به نسبت ارزان‌تر بوده و تأثیرات زیست محیطی کمتری به دلیل استفاده نکردن از حلال دربردارد [۷-۸]. همچنین دلیل اصلی اهمیت فرآیند کششی تشکیل ساختار دو فازی است که به محض کشش در فصل مشترک، تمرکز تنش ایجاد می‌کند و در نتیجه بین فازها حفره ایجاد می‌شود. ساختارهای دو فازی را می‌توان از سه طریق مخلوط کردن دو پلیمر مخلوط نشدنی، اختلاط پلیمری با پرکننده معدنی و نیز استفاده از یک پلیمر نیمه بلوری با مورفولوژی به شکل هسته گذاری لایه‌ای می‌توان ایجاد کرد [۹]. جداکننده‌های باتری معمولاً از پلی‌الفین‌هایی مانند پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ساخته می‌شوند. پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن به خاطر ساختار بلورین و قیمت پایین مواد مناسبی هستند که در غشاهای متخلخل به کار برده می‌شوند [۴].

کشش خشک

بسیاری از پلیمرهای نیمه بلورین از قبیل پلی‌اتیلن پرچگال (HDPE) و پلی‌پروپیلن (PP) ایزوتاکتیک وقتی که تحت شرایط مناسب به صورت فیلم یا الیاف اکستروژن می‌شوند، یک مورفولوژی لایه‌ای انباشته مشاهده می‌شود. این شکل به دلیل تبلور القاء شده در اثر تنش ایجاد می‌شود. فیلم‌های با ساختار لایه‌ای انباشته می‌توانند پس از آنیل شدن و کشش در جهت ماشین به فیلم‌های ریزمتخلخلی تبدیل شوند که دارای حفره‌هایی در ابعاد میکرون هستند. در تولید این فیلم متخلخل به دلیل اینکه در آن از حلال یا مواد اضافی استفاده نمی‌شود، فرآیند خشک‌نامیده می‌شود [۹]. در این فرآیند که بر پایه کشش یک

فیلم پلیمری با ساختار لایه‌ای انباشته است، سه مرحله متوالی برای ایجاد غشاء متخلخل وجود دارد. این مراحل عبارتند از: (الف) تهیه فیلم اولیه که دارای مورفولوژی لایه‌ای است، (ب) آنیل کردن فیلم اولیه در دماهای بالا به منظور بهبود ساختار بلورین و (ج) کشش فیلم در دماهای پایین و بالا در جهت ماشین به منظور ایجاد حفره‌ها و بزرگ شدن آنها. همچنین در آخرین مرحله، فیلم در دمای بالا به منظور بهبود پایداری ابعادی غشاء متخلخل کشیده شده و مدتی در این حالت باقی می‌ماند. نکته داشتن فیلم در دمای بالا برای چند دقیقه باعث کاهش تنش‌های داخلی و پایداری ابعادی فیلم متخلخل می‌شود [۱۰-۱۱]. تخلخل نهایی فیلم‌های متخلخل به شکل فیلم اولیه، شرایط آنیل کردن و سرعت کشش وابسته است. تشکیل حفره به وسیله‌ی بلور نیازمند به وجود ساختار بلور آرایش یافته لایه‌ای است. بنابراین، فرآیند کشش خشک تنها برای پلیمرهای با میزان تبلور بالا به کار برده می‌شود [۱۱].

کشش ذرات

این فرآیند بر پایه کشش فیلم پلیمری است که دارای ذرات پرکننده باشد. در این روش چهار مرحله متوالی برای رسیدن به فیلم‌های متخلخل انجام می‌شود که عبارتند از: (الف) اختلاط رزین‌های پلیمری و افزودنی‌های دیگر مانند ذرات پرکننده به کمک گرم کردن و رسیدن به یک آمیزه یکنواخت، (ب) اکسترود کردن آمیزه تهیه شده به وسیله‌ی یک دای تخت و تهیه فیلم اولیه، (ج) کشش فیلم اولیه در دو جهت ماشین و عرضی در نسبت‌های کشش متفاوت و (د) خارج کردن ذرات پرکننده و تشکیل ساختار متخلخل [۱۲].

بررسی پارامترهای کلیدی جهت تولید غشاهای پلیمری به روش کشش خشک

فیلم اولیه

به منظور تهیه فیلم‌های متخلخل پلیمری به روش کششی لازم است که فیلم اولیه دارای ساختار هسته‌گذاری لایه‌ای باشد. هرچقدر جهت‌گیری بلورها در فیلم اولیه بیشتر باشد، جدایش لایه‌های بلورین بهتر صورت می‌گیرد و غشاء از تخلخل بیشتر و نفوذپذیری بالاتری برخوردار خواهد بود. مطالعات انجام شده در زمینه تولید فیلم‌های متخلخل پلیمری نشان می‌دهد که فیلم‌های اولیه به دو صورت فیلم تخت و فیلم دمشی تهیه می‌شوند. صادقی و همکاران [۸] چهار رزین مختلف را با استفاده از

فرآیندهای فیلم تخت و فیلم دمشی اکستروود کردند. سپس خصوصیات رزین و تاثیر متغیرهای فرآیند اکستروژن را روی شکل نهایی فیلم‌های متخلخل بررسی کردند. آنها متوجه شدند که آرایش لملا در فیلم‌های اولیه و نیز شرایط کشش، نقش قابل توجهی را در تشکیل ساختار فیلم‌های متخلخل ایفا می‌کنند. همچنین تغییرات ضخامت فیلم‌های اولیه تهیه شده به روش دمشی بسیار بیشتر از فیلم تخت بوده و بهتر است برای رسیدن به یک فیلم اولیه با ضخامت یکنواخت و مطلوب، از فیلم تخت استفاده شود. در حقیقت در فرآیند تولید فیلم تخت امکان اعمال دمش هوای سرد در هر دو جهت و در نتیجه رسیدن به ساختار لایه‌ای یکنواخت در هر دو سطح بیش تر است [۹]. طباطبایی و همکاران [۱۱] نقش جرم مولکولی را بر عملکرد فیلم-های متخلخل تهیه شده از PP مورد مطالعه قرار دادند. نتایج مطالعات آنها نشان می‌دهد زمانی که مقدار زنجیرهای با جرم مولکولی بالا در پلیمر افزایش یابد، ساختاری تشکیل می‌شود که دارای تخلخل بیشتر، اتصال داخلی زیادتر و چگالی بیشتری از حفره هاست. همچنین صادقی و همکاران [۸] ساختار و خواص به دست آمده از PP خطی و آمیزه‌ی آن با PP دارای شاخه‌های بلند را مورد مطالعه قرار دادند. آنها گزارش کردند که با افزودن مقدار کمی PP شاخه‌ای، تشکیل ساختار بلورین هسته‌گذاری شده بهبود می‌یابد و همچنین نفوذپذیری غشای تهیه شده نیز افزایش پیدا می‌کند.

دمش هوای سرد

در فرآیند فیلم تخت، دمش هوای سرد و دمای غلتک نقش تعیین کننده‌ای روی جهت‌گیری فازهای آمورف و بلوری دارند. برای فیلم‌های تهیه شده بدون دمش هوای سرد (N_AFR) ساختار گویچه‌ای و برای فیلم‌های تهیه شده با دمش هوای سرد (L_AFR) ساختار لایه‌ای مشاهده می‌شود. طباطبایی و همکاران [۱۱] تاثیر شرایط فرآیندی مختلف از جمله دمش هوای سرد را روی شکل شناسی و خواص مکانیکی فیلم‌های اولیه و فیلم‌های متخلخل PP مورد مطالعه قرار دادند. فیلم‌های اولیه تهیه شده با دمش هوای سرد و بدون دمش هوای سرد با دمای غلتک 120°C و نسبت کشش ۷۵ فرآورش شدند. شکل ۲ طرح‌واره‌ای از ساختار مولکولی PP خطی با وزن مولکولی بالا را نشان می‌دهد که بدون دمش هوای سرد و با دمش هوای سرد تهیه شده‌اند. شکل ۲-الف فیلم‌های اولیه تهیه شده بدون دمش هوای سرد و دمای غلتک بالا را نشان می‌دهد که دارای ساختار بلوری گویچه‌ای است. خط پر نمایانگر مسیر پارگی برای نمونه‌های پاره شده در جهت ماشین (MD) و خط چین

مسیر پارگی در جهت عرضی (TD) را نشان می‌دهد. شکل ۲-ب فیلم‌های اولیه تهیه شده با دمش هوای سرد را نشان می‌دهد که دارای ساختار بلوری به صورت لایه‌ای بوده و در جهت ماشین آرایش یافته‌اند. عدم پارگی نمونه‌ها در جهت TD به این علت است که در این حالت اندازه شیش برای ساختار شیش-کباب خیلی بزرگ‌تر از وقتی است که فیلم بدون دمش هوای سرد تهیه شود. بنابراین به دلیل وجود شیش‌های بلند، پارگی در جهت TD غیرممکن بوده و پارگی در جهت MD اتفاق می‌افتد. همچنین استفاده از دمش هوای سرد روی فیلم اولیه به محض خروج ازدای، ازدیاد قابل توجه مکان‌های هسته-گذاری، ایجاد ساختار شیش-کباب جهت یافته، ساختار بلوری یکنواخت‌تر و بهبود خواص در MD را سبب می‌شود. نتایج حاصل از مطالعات طباطبایی و همکاران روی فیلم‌های متخلخل PP نشان می‌دهد فیلم‌های متخلخلی که با دمش هوای سرد تهیه می‌شوند از چگالی حفره‌های بیشتر، درصد تخلخل بالاتر و نفوذپذیری بخار آب بیشتری برخوردار هستند.

شکل ۳ تاثیر دمای غلتک و دمش هوای سرد را روی رفتار حرارتی فیلم‌های اولیه PP با وزن مولکولی بالا نشان می‌دهد که به کمک اکستروژن و تحت کشش تهیه شده‌اند. نمودارهایی که در بالا قرار گرفته‌اند مربوط به فیلم‌هایی است که بدون دمش هوای سرد تهیه شده و دمای غلتک آنها به ترتیب ۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۲۰°C انتخاب شده است. برای این فیلم‌ها قله ذوب به ترتیب در دمای ۱۶۳، ۱۶۲ و ۱۵۶°C ظاهر می‌شود. همچنین برای فیلم تهیه شده با دمای غلتک ۱۲۰°C بدون دمش هوای سرد قله‌ای اضافی در دمای ۱۴۴°C و برای فیلم‌های تهیه شده در دمای غلتک ۱۱۰°C یک شانه در دمای ۱۵۶°C مشاهده می‌شود. این قله اضافی و شانه به دلیل وجود توزیع اندازه بایمودال بلور ایجاد می‌شود. در دمای غلتک ۱۰۰°C و یا کم‌تر از آن قله اضافی و شانه‌ای دیده نمی‌شود. نمودار ذوب نمونه‌های تهیه شده با دمش هوای سرد و دمای غلتک مشابه باریک بوده و دارای هیچگونه شانه‌ای نیست. مقایسه این دو دسته از نمودارها حاکی از آن است که دمش هوای سرد باعث می‌شود تا ساختاری با اندازه بلور یکنواخت‌تر ایجاد شود [۱۱].

شکل ۴-الف و ب به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح فیلم متخلخل تهیه شده بدون دمش هوای سرد و با استفاده از آن را نشان می‌دهد. شکل ۴-الف نشان می‌دهد که لملاها خیلی ضخیم بوده و حفرات به صورت غیر

یکنواخت تشکیل شده و از تعداد کمتری برخوردارند ولی شکل ۴-ب نشان می‌دهد که تعداد حفرات به صورت قابل توجهی نسبت به حالت قبل افزایش یافته است. در ضمن اندازه حفرات یکنواخت‌تر و لملاها نازک‌تر هستند [۱۱].

آنیل کردن

انجام عملیات حرارتی یا آنیل کردن مرحله‌ای است که بعد از تولید فیلم اولیه در دمایی نزدیک به دمای ذوب ماده انجام می‌شود. این مرحله در روش کشش خشک معمولاً در گرم‌خانه و تحت دما برای مدتی معین صورت می‌گیرد. آنیل کردن و اعمال کشش کمک قابل توجهی به بهبود فاز بلوری می‌کند. به کمک آنیل کردن به میزان کمی نقص‌های فاز بلوری از بین رفته و توزیع یکنواختی از ضخامت لملا بدست می‌آید [۱۱]. اگرچه آنیل کردن معمولاً برای زمانی کوتاه اتفاق می‌افتد اما نقشی اساسی در تولید فیلم‌های متخلخل بازی می‌کند. سه فاکتور کنترل‌کننده در این مرحله زمان و دمای آنیل کردن و کشش اعمال شده در مدت آنیل کردن است [۱۳]. وانگ و همکاران [۱۴] اثر دمای آنیل کردن را روی حفره‌های ایجاد شده بر سطح فیلم کشیده شده‌ای از PP مورد مطالعه قرار دادند. شکل ۵-الف تا ه تصاویری از سطح فیلم‌های متخلخل تهیه شده از PP در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. شکل ۵-الف برای حالتی است که فیلم اولیه آنیل نشده است و شکل ۵-ب تا ه به ترتیب مربوط به فیلم‌هایی است که در دماهای ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و 155°C آنیل شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود تفاوت قابل ملاحظه‌ای در تعداد حفره‌های ایجاد شده بر واحد سطح به چشم می‌خورد. در مورد فیلم اولیه که تحت عمل حرارتی قرار نگرفته است، تعداد کمی حفره روی سطح فیلم متخلخل دیده می‌شود که از توزیع اندازه ذرات نسبتاً پهنی برخوردار است. در مقابل، تعداد و توزیع حفره‌ها با افزایش دمای آنیل کردن به ترتیب بیشتر و باریک‌تر می‌شود.

مطالعات نشان می‌دهد که با افزایش زمان آنیل کردن نیز میزان تخلخل به صورت قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند. آفورد و همکاران [۱۵] تاثیر میزان کشش را روی تشکیل حفره‌ها بر سطح فیلم آنیل شده‌ای از PP مطالعه کردند. مطالعات آنها نشان می‌دهد وقتی فیلم‌های اولیه در نزدیکی دمای ذوب بلورهای β آنیل شوند، تخلخل در فیلم‌های کشیده شده به صورت قابل توجهی زیاد می‌شود. زمانی که فیلم‌های اولیه آنیل می‌شوند، چگالی زنجیرهای بین لملاها کاهش می‌یابد. زمانی که این فیلم

ها در دو جهت کشیده می‌شوند، لایه‌های بلورین چرخیده و در جهت جریان قرار می‌گیرند و حفره‌های اولیه بین لایه‌های بلور ایجاد می‌شوند. در اثر افزایش کشش، حفره‌های اولیه گسترش یافته و در نهایت حفره‌های بیش تری تولید خواهند شد. ذرات پرکننده به عنوان عوامل هسته‌گذاری ناهمگن عمل می‌کنند. همچنین این ذرات روی سرعت تبلور و شکل بلورها موثر بوده و اثر آنیل کردن را بهبود می‌دهند. این روند تا یک ترکیب درصد بهینه ادامه یافته و پس از آن با افزایش ذرات پرکننده تاثیر آنیل کردن کاهش پیدا می‌کند. کای و همکاران [۱۶] اثر میزان ذرات پرکننده SiO_2 را روی خصوصیات حرارتی فیلم PP آنیل شده مطالعه کردند. شکل ۶ نمودارهای آنالیز حرارتی فیلم‌های PP/ SiO_2 آنیل شده با مقادیر مختلف SiO_2 را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود بعد از آنیل کردن، ناحیه‌ای گرماگیر قبل از پیک ذوب اصلی ظاهر می‌شود. آنها متوجه شدند که به جز تبلور ثانویه، عمل ذوب و تبلور مجدد در طول آنیل کردن اتفاق می‌افتد و این عمل باعث ایجاد ساختارهای لایه‌ای متفاوتی می‌شود: (۱) ساختار لایه‌ای اولیه از طریق ذوب و تبلور مجدد پایدار می‌شود، (۲) بعضی از بلورهای ثانویه ضعیف نیز تشکیل می‌شوند که می‌توانند کشیده شده و به حفره‌های اولیه تبدیل شوند. با افزایش SiO_2 تا ۲٪ وزنی در پیک ذوب اصلی تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود. اما دمای اولیه ناحیه‌ی گرماگیر به سمت پیک ذوب اصلی حرکت کرده و به آن نزدیکتر می‌شود. همچنین نتایج نمودار آنالیز حرارتی نشان می‌دهد که در طول زمان آنیل کردن، ذرات SiO_2 در ناحیه‌ی آمورف به عنوان عوامل هسته‌زا عمل کرده و باعث می‌شوند تا اثر آنیل کردن بیشتر شود. بنابراین در نهایت ساختار لایه‌ای پایدارتری تشکیل می‌شود. وقتی مقدار SiO_2 به ۱۰٪ وزنی می‌رسد دمای اولیه ناحیه گرماگیر به سمت چپ حرکت می‌کند. این مسئله بیان کننده آن است که در این ترکیب درصد، اثر عمل آنیل کردن ضعیف‌تر شده است [۱۶].

زمانی که فاز پیوسته PP شامل ۱ تا ۲٪ وزنی SiO_2 است، اندازه حفره‌ها بزرگتر از حالتی است که مقدار SiO_2 به ۵ تا ۱۰ درصد وزنی افزایش پیدا می‌کند. جدول ۱ درصد تخلخل، مقدار گرلی (gurley) و متوسط قطر حفره‌ها در فیلم‌های متخلخل فوق را نشان می‌دهد. توضیح آنکه مقدار گرلی زمان لازم برای عبور مقدار معینی هوا (معمولاً ۱۰۰ ml) است که از میان سطح مشخصی از جداکننده عبور می‌کند. این جدول نشان می‌دهد که در مقایسه با فیلم فاقد پرکننده، مقدار گرلی

فیلم متخلخل PP زمانی که مقدار SiO_2 به ۲٪ وزنی می‌رسد، کمی کاهش می‌یابد ولی متوسط قطر حفره‌ها و تخلخل افزایش پیدا می‌کند. همچنین زمانی که مقدار SiO_2 بیش‌تر از ۲٪ وزنی است، متوسط قطر حفره‌ها و درصد تخلخل کاهش پیدا کرده ولی مقدار گرلی افزایش یافته و نفوذپذیری کمتر می‌شود. دلیل این نتایج آن است که وقتی مقدار SiO_2 کمتر از ۲٪ وزنی است، تاثیر کمی روی ساختار حفره دارد، اما وقتی مقدار آن به ۵٪ وزنی و بالاتر از آن می‌رسد، تخریب ساختار لایه‌ای اولیه اتفاق می‌افتد و باعث کاهش اندازه حفرات و نفوذپذیری هوا می‌شود [۱۶].

یادگاری و همکاران [۱۷] در بررسی تاثیر عمل آنیل کردن روی ساختار بلوری ناهمسانگرد فیلم‌های اولیه HDPE نشان دادند که آنیل کردن فیلم‌های جهت‌دهی شده نه تنها باعث رفع نقص فاز بلوری و تکامل بلورها می‌شود، بلکه می‌تواند باعث بهبود جهت‌گیری فاز بلوری شود. با این وجود، اثر آنیل کردن در بهبود جهت‌گیری بلورها در فیلم‌های تهیه شده با نسبت کشش پایین بیشتر قابل توجه است. از طرف دیگر، آنها دریافتند که آنیل کردن اثر قابل توجهی بر جهت‌گیری فاز آمورف ندارد. گروه صفار و همکاران [۱۸] نیز اثر شرایط آنیل کردن بر خواص فیلم‌های تهیه شده از PP و فیلم‌های متخلخل آن را مورد ارزیابی قرار دادند. آنها نشان دادند که آنیل کردن روش مناسبی برای بهبود خواص فیزیکی پلیمرهای نیمه بلورین است. در حین آنیل کردن نوآرایی زنجیرها رخ داده و لایه‌های بلورین ثانویه در ناحیه آمورف تشکیل می‌شوند. با افزایش دما و زمان آنیل کردن اندازه‌ی حفره‌ها و همچنین میزان تخلخل در فیلم‌های متخلخل بیشتر می‌شود.

مرحله‌ی کشش

رابطه‌ای مستقیم بین رشد قسمت‌های بلوری اطراف لملا‌ی اولیه در مدت آنیل کردن و تشکیل پل‌های اتصال اولیه هنگام کشش در دمای محیط وجود دارد. کشش سرد به منظور ایجاد ساختار حفره با عمل کشش در دمای پایین و سرعت کشش زیاد انجام می‌شود. در حالی که کشش گرم برای افزایش اندازه حفره‌ها با انجام کشش در دمای بالا و سرعت کشش کم صورت می‌گیرد [۱۷].

وو و همکاران [۱۹] به مطالعه خصوصیات ساختاری فیلم متخلخل PP به وسیله‌ی کشش گرم پرداختند. ساختار و خصوصیات فیلم‌های متخلخل تهیه شده به وسیله‌ی کشش گرم می‌تواند به وسیله دما و سرعت کشش کنترل شود. نتایج این

مطالعه نشان می‌دهد که مقدار گرلی فیلم متخلخل تهیه شده به وسیله‌ی کشش گرم در دمای 105°C و با سرعت کشش 10 mm/min برابر 151 S می‌باشد، در حالی که به وسیله‌ی کشش سرد و گرم مقدار آن به 305 S می‌رسد. همچنین گزارش شده است که نسبت به حالتی که فیلم‌های متخلخل به وسیله‌ی کشش گرم و سرد تهیه می‌شوند، فیلم‌های تهیه شده به وسیله‌ی کشش گرم از خصوصیات نفوذپذیری بهتر، طول بلندتر پل‌های اتصال (معادل اندازه حفره) و آرایش یافتگی بهتر پل‌های اتصال برخوردارند. این گروه ساختار و خواص فیلم‌های متخلخل تهیه شده به وسیله‌ی کشش سرد و گرم را در دما و سرعت‌های کشش مختلف با هم مقایسه کردند. شکل ۷ مورفولوژی سطح نمونه‌های کشیده شده با کشش سرد و گرم را نشان می‌دهد. نسبت کشش همه‌ی نمونه‌ها 120% می‌باشد. نتایج نشان داد که فیلم متخلخل تهیه شده با 25% کشش در دمای محیط و 95% کشش در دمای 105°C با سرعت کشش 10 mm/min دارای طول پل‌های اتصال کوتاه‌تر و یکنواخت‌تر از زمانی می‌باشد که کشش گرم در دمای 135°C با سرعت 50 mm/min انجام شده باشد (شکل ۸). متوسط اندازه حفره‌ها در حالت اول حدود $18/8\text{ nm}$ و در حالت دوم حدود 29 nm است.

تکنیک دیگری که برای تولید فیلم‌های متخلخل پلیمری به وسیله کشش مورد استفاده قرار گرفته است، استفاده از پلیمرهای امتزاج ناپذیر می‌باشد. گروه زانتوس و همکاران [۲۰] تهیه فیلم متخلخل پلیمری از آمیزه‌های پلیمری امتزاج ناپذیر را مورد بررسی قرار دادند. مطالعه آنها نشان داد که فرآیند کشش باعث جدایش سطح مشترک در آمیزه‌ی پلیمری ناسازگار PP و پلی استایرن (PS) شده و در اثر آن غشاء بوجود می‌آید. گزارش شده است که مهمترین عامل کنترل کننده‌ی اندازه‌ی حفره‌ها، پراکندگی جزء کوچکتر با توزیع باریک اندازه ذرات است.

بررسی پارامترهای کلیدی جهت تولید غشاهای پلیمری به روش کشش ذرات

مکانیسم تشکیل ساختار متخلخل در صورت وجود ذرات پرکننده کاملاً متفاوت از حالتی است که ذرات پرکننده وجود نداشته باشند. ویژگی فیلم‌های متخلخل به وسیله‌ی مقدار و اندازه ذرات پرکننده و نیز درصد کشش قابل کنترل است. در فرآیند کشش فیلم پلیمری دارای ذرات پرکننده، فاز پلیمری پیرامون این ذرات به وسیله‌ی کشش در جهت ماشین شکافته شده و سوراخ‌های کوچکی ایجاد می‌شوند. همچنین در اثر کشش فیلم در جهت TD شکل حفره‌ها از بیضی به دایره‌ای

تغییر می‌کند. در نهایت اتصال این حفره‌ها به یکدیگر باعث ایجاد حفره‌های پیوسته در عرض فیلم شده و فاز پلیمری با افزایش نسبت کشش به صورت لیفی درمی‌آید. سازوکار تشکیل حفره به صورت شماتیک در شکل ۹ نشان داده شده است [۲۱]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که اندازه ذرات تاثیر زیادی روی تخلخل ندارد اما آشکارا روی بیشترین اندازه حفره تاثیر گذار است [۱۲].

تاثیر نسبت کشش

پارک و همکاران [۲۲] تاثیر دمای کشش را روی فیلم‌های متخلخل HDPE پر شده با آلومینا با متوسط اندازه ذرات ۵۰ nm مطالعه کردند. این محققان رزین HDPE پر شده با آلومینا را اکستروود کرده و به کمک غلتک به صورت تک‌جهته کشیدند تا فیلم اولیه تهیه شود. آنگاه این فیلم‌ها درون حمامی از پروپیلن گلیکول در دمای کشش ۲۳ تا ۱۲۰ °C به منظور تشکیل حفره کشیده شدند. سپس فیلم‌های تهیه شده به این روش به آرامی تا دمای اتاق سرد شدند. در شکل ۱۰ تاثیر دمای کشش روی مورفولوژی فیلم‌های متخلخل HDPE پر شده با ۱۵٪ وزنی آلومینا مشاهده می‌شود. با توجه به شکل ۱۰ و نتایج گزارش شده در جدول ۲ که تخلخل و اندازه حفره‌های فیلم تهیه شده از HDPE پر شده با آلومینا را در دماهای کشش مختلف گزارش می‌دهد، می‌توان دریافت که با افزایش دمای کشش از ۲۳ به ۱۲۰ °C، میزان تخلخل فیلم HDPE پر شده با آلومینا افزایش پیدا کرده است. همچنین با افزایش دمای کشش، حفره‌ها به آسانی در فصل مشترک بین ذرات آلومینا و HDPE تشکیل می‌شوند. در دمای کشش ۲۳ °C، انتشار ترک در جهت کشش قابل مشاهده است. زمانی که دمای کشش ۱۲۰ °C انتخاب می‌شود، میزان تخلخل این فیلم‌ها به ۶۸/۶٪ می‌رسد که در مقایسه با دمای کشش ۲۳ °C تا ۲ برابر افزایش می‌یابد. البته در دمای کشش ۲۳ °C متوسط اندازه حفره‌ها ۴/۰۵ μm است که حدود ۴/۵ برابر بیش‌تر از متوسط اندازه حفره‌های تشکیل شده در دمای ۱۲۰ °C می‌باشد. مطالعات همچنین نشان می‌دهد که کشش در دمای ۲۳ °C باعث افزایش ترک‌ها در فصل مشترک ذرات آلومینا و HDPE می‌شود.

در تحقیقی که توسط ناگو و همکاران [۲۳] انجام شد، در ابتدا فیلم‌های اولیه تهیه شده از PP دارای ذرات کربنات کلسیم با اندازه ذرات $0.8 \mu\text{m}$ تحت کشش دوجته به فیلم‌های متخلخل تبدیل شده و سپس ذرات پرکننده به کمک اسید هیدروکلریک (HCl) از سیستم خارج شدند. این گروه تاثیر نسبت کشش روی میزان تخلخل و بیش‌ترین اندازه حفرات (D_{max}) فیلم‌های فوق را مورد بررسی قرار دادند. قبل از خارج کردن ذرات پرکننده با استفاده از HCl مشاهده شد که مقدار تخلخل بتدریج با افزایش نسبت کشش زیاد می‌شود. این مسئله به دلیل گسترده شدن حفره‌ها منطقی به نظر می‌رسد. ولی بعد از خارج کردن ذرات پرکننده مقدار تخلخل ابتدا افزایش، سپس اندکی کاهش پیدا می‌کند. گزارش شده است که در نسبت کشش کم، افزایش تخلخل به دلیل خروج ذرات پرکننده است. D_{max} قبل و بعد از خارج کردن ذرات پرکننده، با افزایش نسبت کشش افزایش پیدا کرده و میزان D_{max} بعد از خارج کردن ذرات پرکننده نسبت به قبل از آن بیش‌تر می‌شود.

میزوتانی و همکاران [۲۱] تاثیر نسبت کشش در جهت TD را بر نفوذپذیری بخار آب فیلم‌های متخلخل تهیه شده از PP مورد مطالعه قرار دادند. بررسی‌ها نشان داد که سرعت کشش در جهت MD و در جهت TD تاثیر روی نفوذپذیری بخار آب ندارد. این مسئله را می‌توان به آبگریز بودن فیلم‌های متخلخل PP نسبت داد. ضخامت فیلم‌های اولیه خروجی از حدیده (دای) به کمک سرعت خارج شدن فیلم‌ها قابل کنترل است. زمانی که PP پر شده اکستروود می‌شود، زنجیرهای PP در جهت MD آرایش یافته و مقدار درصد آرایش یافتگی آنها متأثر از نسبت کشش است. در اثر افزایش نسبت کشش، قبل و بعد از استفاده از HCl، ضخامت فیلم به وسیله کشش در جهت MD به شدت کاهش و سپس به وسیله کشش در جهت TD به آرامی کاهش پیدا می‌کند. ضخامت فیلم متخلخل در صورت وجود ذرات پرکننده بیشتر از حالتی است که ذرات پرکننده وجود ندارد، زیرا ذرات پرکننده به عنوان عاملی فضاگیر در سیستم عمل می‌کند [۲۳].

[۲۴] تاثیر نسبت کشش در جهت MD را روی استحکام کششی و ازدیاد طول در پارگی فیلم‌های متخلخل تهیه شده از PP نیز مطالعه کردند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش نسبت کشش، استحکام کششی در جهت MD افزایش و در جهت TD کاهش می‌یابد. علاوه بر این ازدیاد طول در پارگی این فیلم‌های متخلخل در جهت MD با افزایش نسبت کشش تا مقدار ثابتی کاهش می‌یابد، در صورتی که با افزایش نسبت کشش در جهت TD ابتدا ازدیاد طول افزایش و سپس کاهش پیدا می‌-

کند. این محققان همچنین تاثیر نسبت کشش در جهت TD را روی استحکام کششی و ازدیاد طول در پارگی فیلم‌های متخلخل فوق بررسی کردند. فیلم‌های اولیه تا ۲۰٪ در جهت MD و سپس در جهت TD کشیده شدند. افزایش نسبت کشش در جهت TD باعث کاهش استحکام کششی در جهت MD و افزایش آن در جهت TD می‌شود. در ضمن با افزایش نسبت کشش در جهت TD، ازدیاد طول در پارگی در جهت MD بتدریج افزایش می‌یابد. ولی ازدیاد طول در پارگی در جهت TD ابتدا کاهش یافته و سپس ثابت می‌شود [۲۱]. افزایش درصد کشش در جهت MD باعث افزایش حفره‌ها در این جهت می‌شود. علاوه بر این، کشش در جهت MD باعث جهت‌گیری فیبریل‌ها و زنجیرهای مولکولی پلیمر در جهت فوق می‌شود. همچنین میزوتانی و همکاران [۲۴] تاثیر درصد کشش را روی درصد تبلور فیلم‌های متخلخل تهیه شده از PP مطالعه کردند. با افزایش درصد کشش در جهت ماشین ابتدا درصد تبلور افزایش یافته و سپس به یک مقدار ثابت می‌رسد. همچنین، مشاهده شد که کشش در جهت TD روی درصد تبلور تاثیر قابل ملاحظه‌ای ندارد و درصد تبلور بعد از ۲۰٪ کشش در جهت MD تقریباً مشابه مقدار آن بعد از کشش در جهت TD است.

روش‌های ارزیابی فیلم‌های متخلخل پلیمری

آزمون‌هایی که برای ارزیابی فیلم‌های متخلخل پلیمری انجام می‌شوند شامل اندازه‌گیری درصد تخلخل، بیش‌ترین اندازه حفره، نفوذپذیری گاز نیتروژن، نفوذپذیری هوای گرلی، نفوذپذیری بخار آب و تصاویر گرفته شده از غشاء توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی هستند [۲۵-۲۶].

نتیجه‌گیری

غشاهای پلیمری که به روش کششی تهیه می‌شوند نسبت به سایر روش‌ها ارزان‌تر بوده و به دلیل عدم استفاده از حلال اثرات زیست محیطی کمتری دارند. به همین دلیل امروزه این روش بیش‌تر از سایر روش‌ها مورد توجه محققان قرار گرفته است. دو روش کلی که برای تولید غشاهای پلیمری به روش کششی به کار می‌روند، کشش خشک و کشش ذرات هستند. در روش کششی معمولاً از پلیمرهای نیمه بلورین مثل پلی‌الفین‌ها استفاده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد پارامترهای مختلفی روی تهیه غشاهای پلیمری به روش کششی تاثیر گذارند. زمانی که از پلیمر خالص برای تهیه غشاء به روش کششی استفاده می‌شود

بحث آرایش یافتگی لایه‌ها مطرح بوده و شرایط فرآیندی مثل اعمال دمش هوای سرد، دمای غلتک، نسبت کشش، مرحله‌ی آنیل کردن، درصد و دمای کشش حائز اهمیت هستند. در روش کشش ذرات، ذرات پرکننده به عنوان عامل ایجاد حفره در سیستم عمل کرده و وجود این ذرات باعث افزایش پایداری ابعادی و خواص مکانیکی نمونه‌ها می‌شود.

دید پس نشده

- [1] Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 7–21, 1996.
- [2] Porter I., and Mark C., *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, USA, 4-90, 1990.
- [3] Saljoghi E., Ghafarian V., and Akhvat A., Manufacturing Technology, Correction and Evaluation of Polymer Membranes, *Academic Jihad Publishing Organization*, 17-64, 2013.
- [4] Arora P. and Zhang Z., Battery Separators, *Chem. Rev.*, **104**, 4419–4462, 2004.
- [5] Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed M.M., and Li K., Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes, *J. Membr. Sci.*, **375**, 1-27, 2011.
- [6] Sartowska B., Starostaa W., Apelb P., Orelovitchb O., and Blonskayab I., Polymeric Track Etched Membranes - Application for Advanced Porous Structures Formation, *Proceedings of the IX International Conference ION*, Kazimierz Dolny, Poland, 819-821, 25-28 June, 2012.
- [7] Tabatabaei S.H., Carreau P.J., and Ajjji A., Microporous Membranes Obtained from PP/HDPE Multilayer Films by Stretching, *J. Membr. Sci.*, **345**, 148-159, 2009.
- [8] Sadeghi F., Ajjji A., and Carreau P.J., Analysis of Microporous Membranes Obtained from Polypropylene Films by Stretching, *J. Membr. Sci.*, **292**, 62–71, 2007.
- [9] Sadeghi F., Ajjji A., and Carreau P.J., Study of Polypropylene Morphology Obtained from Blown and Cast Film Processes: Initial Morphology Requirements for Making Porous Membrane by Stretching, *J. Plast. Film. Sheet.*, **21**, 199–216, 2005.
- [10] Venugopal G., Moore J., Howard J., and Pendalwar S., Characterization of Microporous Separators for Lithium-ion Batteries, *J. Power. Sources*, **77**, 34–41, 1999.
- [11] Tabatabaei S.H., Carreau P.J., and Ajjji A., Effect of Processing on the Crystalline Orientation, Morphology, and Mechanical Properties of Polypropylene Cast Films and Microporous Membrane Formation, *Polymer*, **50**, 4228–4240, 2009.
- [12] Nagō S., Nakamura S., and Mizutani Y., Structure of Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1527–1535, 1992.
- [13] Chen Ch., Lei C., Cai Q., Mo H., and Xu R., Influence of Annealing Time on the Structure and Properties of High-Density Polyethylene Microporous Membrane, *J. Plast. Film Sheet.*, **31**, 78-95, 2015.
- [14] Wang S., Saffar A., Ajjji A., Wu H., and Guo S.Y., Fabrication of Microporous

- Membranes from Melt Extruded Polypropylene Precursor Films via Stretching: Effect of Annealing, *Chinese J. Polym. Sci.*, **33**, 1028–1037, 2015.
- [15] Offord G.T., Armstrong S.R., Freeman B.D., Baer E., Hiltner A., Swinnea J.S., and Paul D.R., Porosity Enhancement in β Nucleated Isotactic Polypropylene Stretched Films by Thermal Annealing, *Polymer.*, **54**, 2577–2589, 2013.
- [16] Cai Q., Xu R., Chen X., Chen C., Mo H., and Lei C., Structure and Properties of Melt-Stretching Polypropylene/Silicon Dioxide Compound Microporous Membrane, *Polym. Compos.*, **37**, 2684-2691, 2016.
- [17] Yadegari A., Morshedian J., Khonakdar H.A., and Wagenknecht U., Influence of Annealing on Anisotropic Crystalline Structure of HDPE Cast Films, *Polyolefin. J.*, **3**, 1–9, 2016.
- [18] Saffar A., Ajji A., Carreau P.J., and Kamal M.R., The Impact of New Crystalline Lamellae Formation During Annealing on the Properties of Polypropylene Based Films and Membranes, *Polymer.*, **55**, 3156–3167, 2014.
- [19] Wu S., Lei C., Cai Q., Xu R., Hu B., and Shi W., Study of Structure and Properties of Polypropylene Microporous Membrane by Hot Stretching, *Polym. Bull.*, **71**, 2205–2217, 2014.
- [20] Xanthos M., Chandavasu C., Sirkar K.K., and Gogos C.G., Melt Processed Microporous Films from Compatibilized Immiscible Blends with Potential as Membranes, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 810–825, 2002.
- [21] Mizutani Y., Nakamura S., Kaneko S., and Okamura K., Microporous Polypropylene Sheets, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 221–227, 1993.
- [22] Park J.S., Gwon S.J., Lim Y.M., and Nho Y.C., Influence of the Stretching Temperature on an Alumina Filled Microporous High Density Polyethylene Membrane, *Mater. Design.*, **31**, 3215–3219, 2010.
- [23] Nagō S. and Mizutani Y., Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler: Effects of Stretching Ratio and Removing CaCO₃ Filler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1543–1553, 1998.
- [24] Nakamura S.H., Kaneko S.H., and Mizutani Y., Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 143–15, 1993.
- [25] Nagō S. and Mizutani Y., Microporous Polypropylene Sheets Containing Polymethylsilsesquioxane Filler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1815–1822, 1993.

[26] Nagō S. and Mizutani Y., Preparation of Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler: Effect of Draft Ratio, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 31–35, 1996.

دیر ایس نشہ

زیرنویس جداول

جدول ۱- خصوصیات غشاء متخلخل PP/SiO₂ با مقادیر مختلف SiO₂ [۱۶].

جدول ۲- تخلخل و اندازه حفرات غشاء تهیه شده از HDPE پر شده با ۱۵٪ وزنی آلومینا در دماهای کشش مختلف [۲۲].

زیرنویس اشکال

شکل ۱۰- طرحواره ای از جداسازی سامانه دو فازي به وسیله غشاء [۱].

شکل ۲- طرحواره ای از ساختارهای مولکولی برای (الف) فیلم تهیه شده بدون دمش هوای سرد و (ب) فیلم تهیه شده با دمش هوای سرد [۱۱].

شکل ۳- منحنی‌های DSC مربوط به فیلم‌های تحت تهیه شده در دماهای غلتک °C ۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۲۰ و نسبت کشش ۷۵ [۱۱].

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از سطح فیلم‌های متخلخل تهیه شده: (الف) بدون دمش هوای سرد و (ب) با دمش هوای سرد: دمای غلتک °C ۱۲۰ و نسبت کشش ۷۵ (TD در جهت عرض و MD در جهت طول صفحه کاغذ است) [۱۱].

شکل ۵- تصاویری از سطح فیلم‌های متخلخل تهیه شده به وسیله کشش (الف) فیلم اولیه تهیه شده از PP پس از اکستروژن و فیلم‌های آنیل شده از آن در (ب) ۱۰۰، (ج) ۱۲۰، (د) ۱۴۰ و (ه) ۱۵۵ °C [۱۴].

شکل ۶- نمودارهای تحلیل حرارتی فیلم‌های PP/SiO₂ آنیل شده با مقادیر مختلف SiO₂ [۱۶].

شکل ۷- مورفولوژی سطح فیلم متخلخل PP بعد از ۲۵٪ کشش سرد و سپس ۹۵٪ کشش گرم با سرعت کشش (الف) ۱۰ mm/min در دمای ۱۰۵ °C و (ب) ۵۰ mm/min در دمای ۱۳۵ °C [۱۹].

شکل ۸- توزیع اندازه حفره غشاء متخلخل PP بعد از ۲۵٪ کشش سرد و سپس ۹۵٪ کشش گرم با سرعت کشش (الف) ۱۰ mm/min در دمای ۱۰۵ °C و (ب) ۵۰ mm/min در دمای ۱۳۵ °C [۱۹].

شکل ۹- طرح شماتیکی از سازوکار تشکیل حفره در فیلم‌های دارای ذرات پرکننده [۲۱].

شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از سطح فیلم‌های متخلخل HDPE پر شده با ۱۵٪ وزنی آلومینا در دمای

کشش (الف) ۲۳°C (ب) ۸۰°C (ج) ۱۰۰°C و (د) ۱۲۰°C [۲۲].

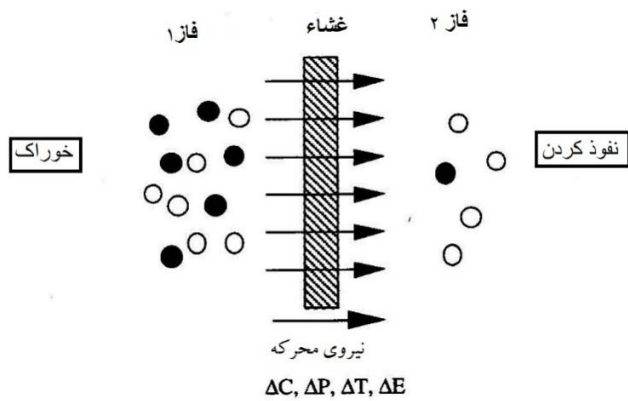
دید پس‌نشانده

جدول ۱- خصوصیات غشاء متخلخل PP/SiO₂ با مقادیر مختلف SiO₂ [۱۶].

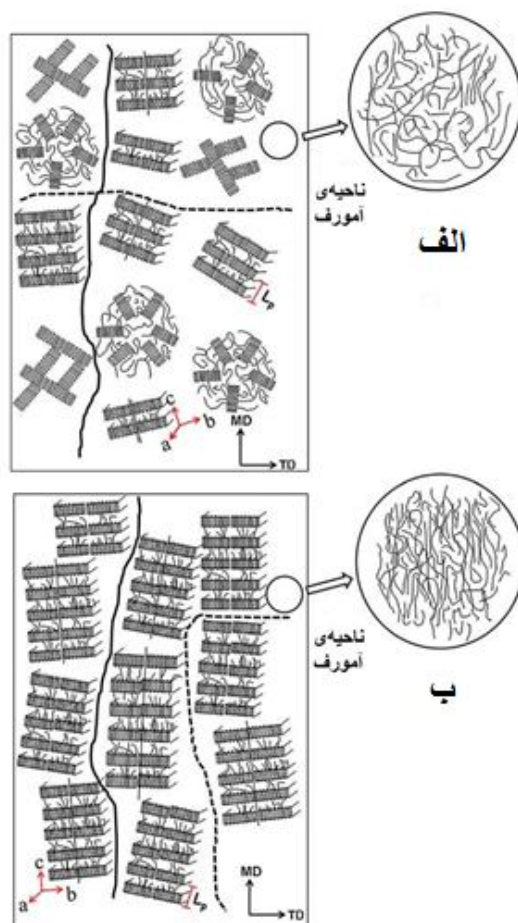
مقدار SiO ₂	٪۰	۰/۵٪	٪۱	٪۲	٪۵	٪۱۰
متوسط قطر حفرات	۲۸/۳	۳۲/۲	۳۲/۱	۳۲/۵	۲۳/۸	۲۲/۹
(nm)						
مقدار گرلی	۲۰۰	۲۰۸	۱۹۷	۱۹۴	۲۴۸	۲۴۳
(s/100ml)						
درصد تخلخل	۵۰/۴	۵۰/۲	۵۱/۳	۵۱/۵	۴۸/۶	۴۸/۲

جدول ۲- تخلخل و اندازه حفرات غشاء تهیه شده از HDPE پر شده با ۱۵٪ وزنی آلومینا در دماهای کشش مختلف [۲۲].

دما	تخلخل		اندازه حفره	
	مقدار متوسط	مقدار استاندارد	مقدار متوسط	مقدار استاندارد
	(٪)	(٪)	(nm)	(nm)
۲۳°C	۳۳/۱	۲/۰۸	۴۰۵۰	۶۲/۹۱
۸۰°C	۴۵/۳	۲/۶۴	۴۷۸	۱۰/۵۳
۱۰۰°C	۶۱/۰	۳/۱۰	۷۲۷	۱۰/۶۹
۱۲۰°C	۶۸/۶	۳/۳۸	۸۹۷	۱۲/۵۰

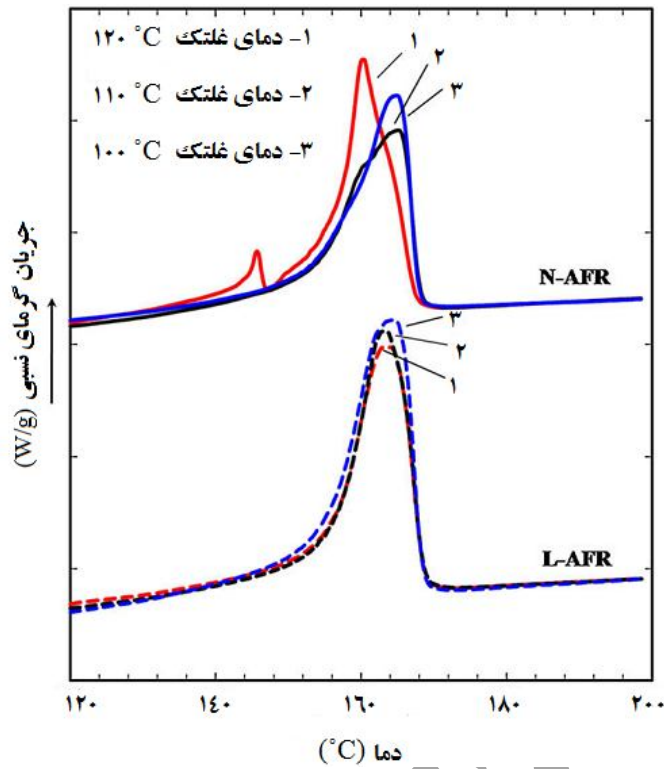


شکل ۱۰- طرحواره ای از جداسازی سامانه دو فازی به وسیله غشاء [۱].



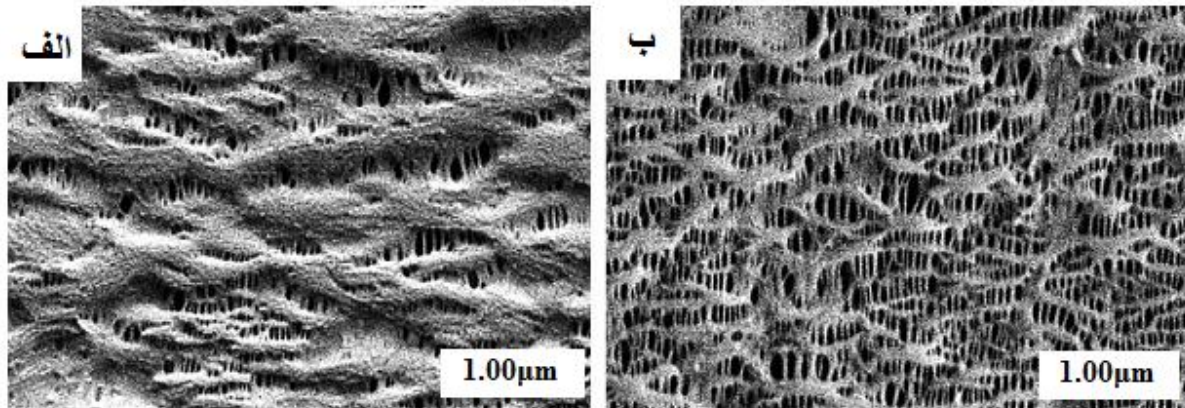
شکل ۲- طرحواره ای از ساختارهای مولکولی برای (الف) فیلم تهیه شده بدون دمش هوای سرد و (ب) فیلم تهیه شده

با دمش هوای سرد [۱۱].



شکل ۳- منحنی‌های DSC مربوط به فیلم‌های تخت تهیه شده در دماهای غلتک ۱۲۰، ۱۱۰، ۱۰۰ °C و ۱۲۰ و

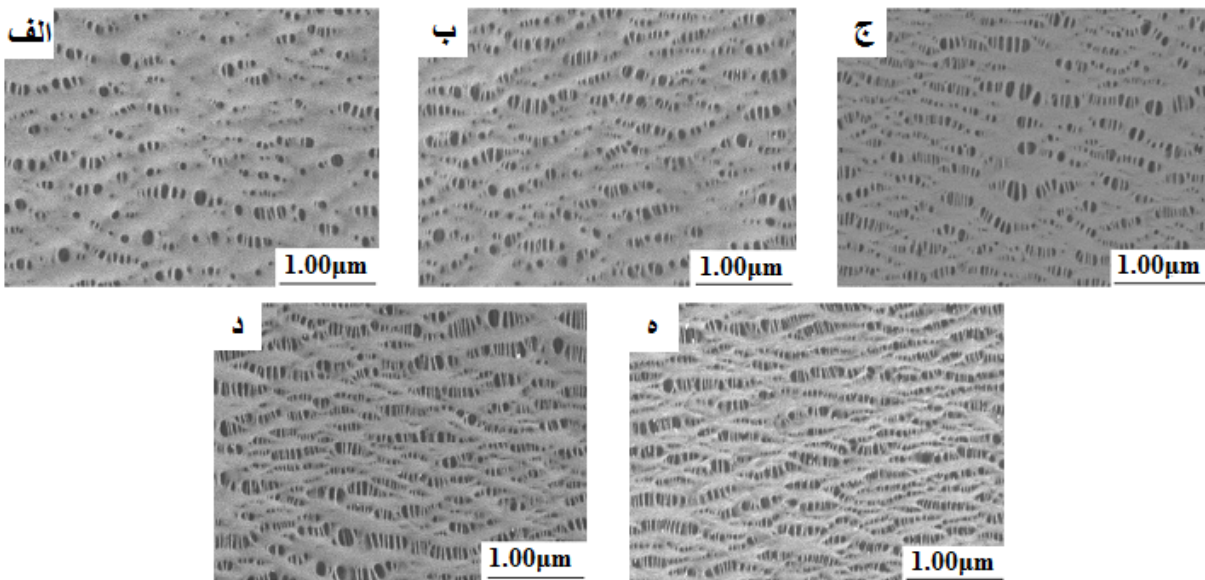
نسبت کشش ۷۵٪ [۱۱].



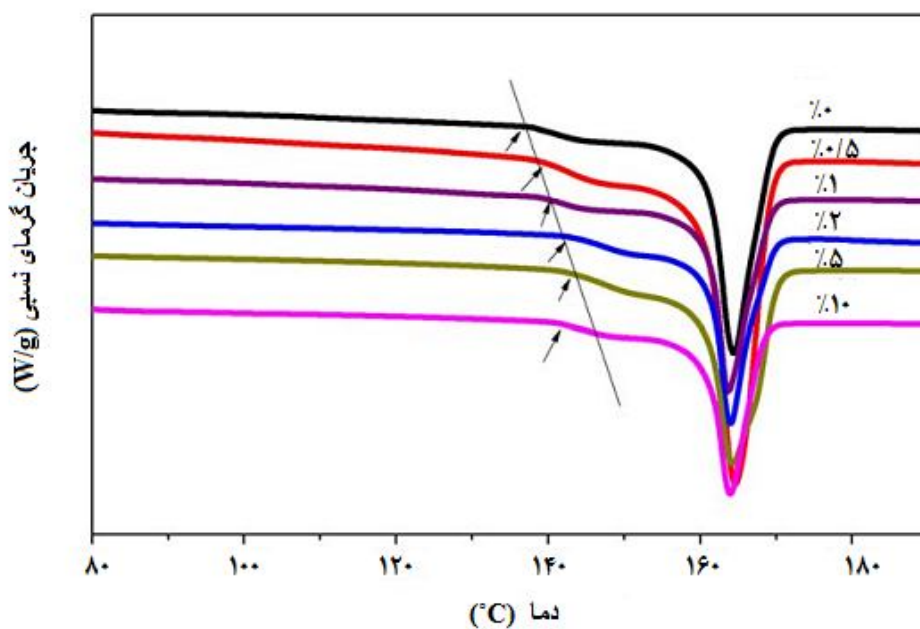
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از سطح فیلم‌های متخلخل تهیه شده: (الف) بدون دمش هوای سرد و

(ب) با دمش هوای سرد: دمای غلتک ۱۲۰ °C و نسبت کشش ۷۵ (TD) در جهت عرض و MD در جهت طول صفحه

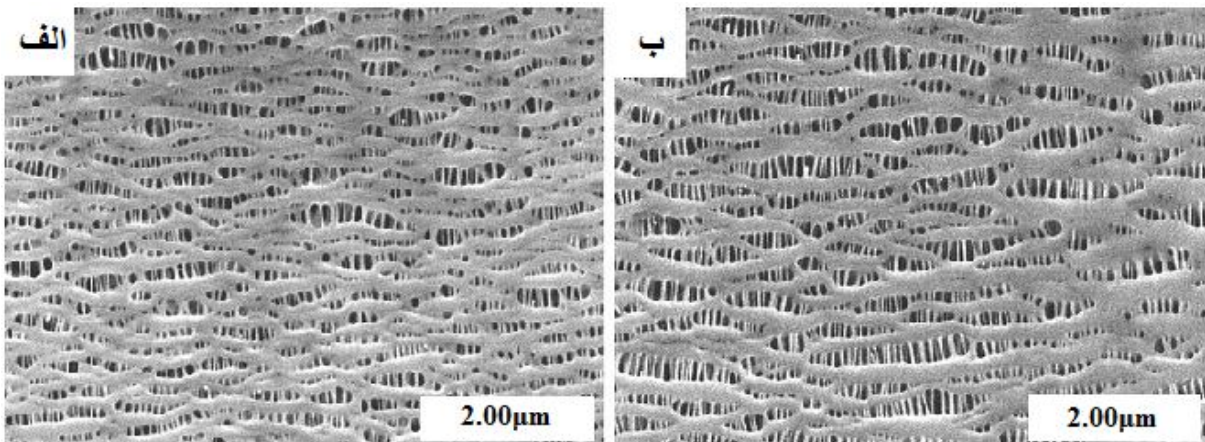
کاغذ است) [۱۱].



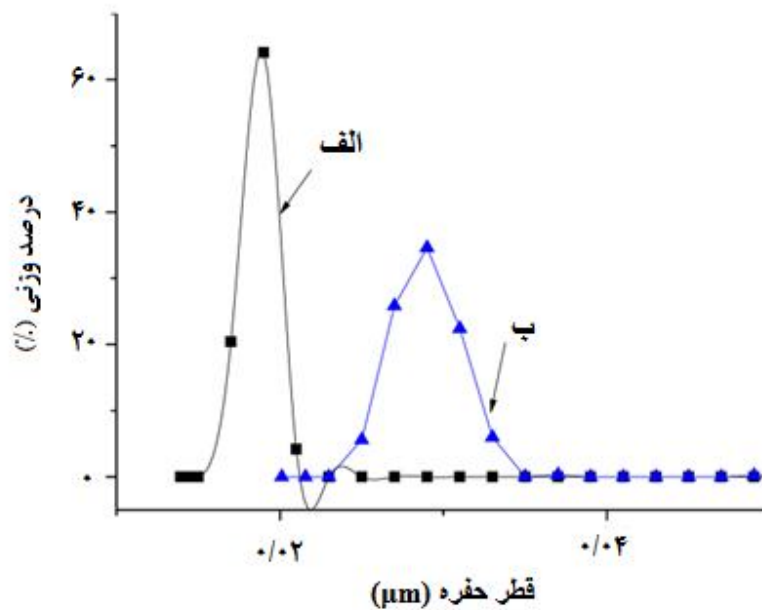
شکل ۵- تصاویری از سطح فیلم‌های متخلخل تهیه شده به وسیله کشش (الف) فیلم اولیه تهیه شده از PP پس از اکستروژن و فیلم‌های آنبیل شده از آن در (ب) ۱۰۰، (ج) ۱۲۰، (د) ۱۴۰ و (ه) ۱۵۵ °C [۱۴].



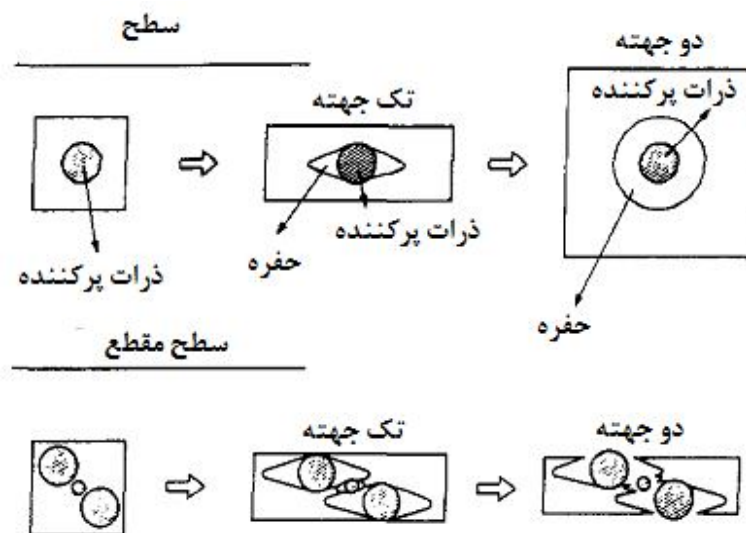
شکل ۶- منحنی‌های DSC مربوط به فیلم‌های PP/SiO₂ آنبیل شده با مقادیر مختلف SiO₂ [۱۶].



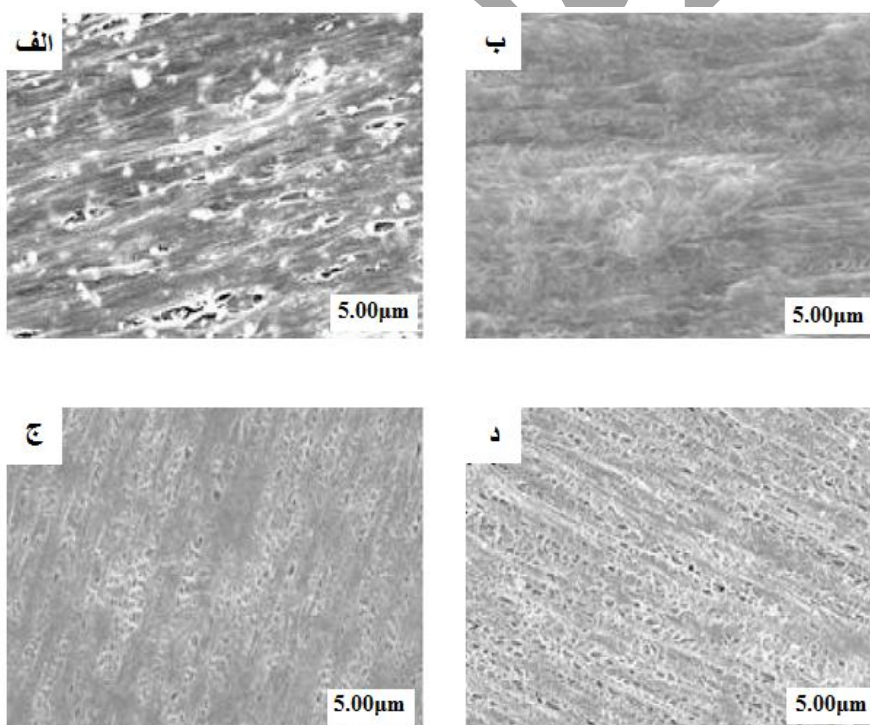
شکل ۷- مورفولوژی سطح فیلم متخلخل PP بعد از ۲۵٪ کشش سرد و سپس ۹۵٪ کشش گرم با سرعت کشش (الف) ۱۰ mm/min در دمای ۱۰۵°C و (ب) ۵۰ mm/min در دمای ۱۳۵°C [۱۹].



شکل ۸- توزیع اندازه حفره غشاء متخلخل PP بعد از ۲۵٪ کشش سرد و سپس ۹۵٪ کشش گرم با سرعت کشش (الف) ۱۰ mm/min در دمای ۱۰۵°C و (ب) ۵۰ mm/min در دمای ۱۳۵°C [۱۹].



شکل ۹- طرح شماتیکی از سازوکار تشکیل حفره در فیلم‌های دارای ذرات پرکننده [۲۱].



شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از سطح فیلم‌های متخلخل HDPE پر شده با ۱۵٪ وزنی آلومینا در

دمای کشش (الف) ۲۳°C (ب) ۸۰°C (ج) ۱۰۰°C و (د) ۱۲۰°C [۲۲].