

Preparation of Porous Polyolefin Films or Membranes through Stretching Method

Fatemeh Barzegari, Mohammad Razavi-Nouri, and Jalil Morshedian*
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 20 August 2017, Accepted: 17 January 2018

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 functions include: component selectivity and the permeability characteristics. Membranes according to their material sources are classified into four categories referred as polymeric, ceramic, metal and liquid types. Among these, polymeric membranes are the most favorable materials because of their availability in various chemical structures, their optimum physical properties and lower prices. Polymeric membranes are produced by four main methods known as solution casting, stretching, template leaching and track etching. Among them, 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 process ability, are more appropriate for manufacturing of polymeric membranes by stretching method. Porous membranes are used in applications such as battery separators and drug delivery devices for controlling the permeation rate of chemical components. In this paper, we present some useful information on the above subject by reviewing the related published works in this area.

Key Words

polyethylene,
polypropylene,
stretching method,
porous membrane,
annealing

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: j.morshedian@ippi.ac.ir

تهیه فیلم یا غشای متخلخل پلی‌اولفینی با روش کشش

فاطمه برزگری، محمد رضوی نوری، جلیل مرشدیان*
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۶/۵/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۶/۱۰/۲۷

غشا لایه نازکی است که اجزای سیال را به‌طور گزینشی جدا کرده و انتقال جرم بین فازها را کنترل می‌کند. بنابراین، دو وظیفه مهم گزینش‌پذیری و نفوذپذیری بر عهده غشاست. غشاها براساس جنس مواد اولیه به چهار دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم می‌شوند. در بین غشاهای رایج، غشای پلیمری به‌دلیل در دسترس بودن با ساختارهای شیمیایی متنوع، خواص فیزیکی بهینه و قیمت کمتر کاربردی‌تر است. غشاهای پلیمری با چهار روش اصلی ریخته‌گری محلول، کشش، استخراج و حک اثر تهیه می‌شوند. در میان این روش‌ها، روش کشش به‌نسبت ارزان‌تر بوده و به‌دلیل استفاده‌نکردن از حلال آثار زیست‌محیطی کمتری دارد. دلیل اصلی اهمیت این روش ساختار دوفازی است که به محض کشش در فصل مشترک تمرکز تنش ایجاد می‌کند و باعث ایجاد حفره می‌شود. از میان پلیمرهای مختلف، پلی‌اولفین‌هایی چون پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن به‌دلیل قیمت کمتر، نیمه‌بلوری بودن، دارا بودن خواص مکانیکی خوب، پایداری شیمیایی و فرایندپذیری آسان برای ساخت غشاهای پلیمری با روش کشش مناسب هستند. غشای متخلخل معمولاً در فرایندهای جداسازی مثل جداکننده باتری و کاربردهای داروسازی به‌منظور کنترل سرعت نفوذ اجزای شیمیایی استفاده می‌شود. در این مقاله سعی بر آن است که با مرور منابع و مقالاتی که در این زمینه به‌چاپ رسیده است، اطلاعات قابل استفاده‌ای درباره تهیه غشاهای متخلخل پلیمری با روش کشش ارائه شود.

چکیده



فاطمه برزگری



محمد رضوی نوری



جلیل مرشدیان

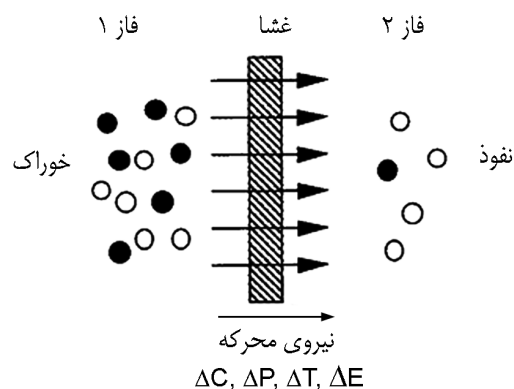
واژگان کلیدی

پلی‌اتیلن،
پلی‌پروپیلن،
روش کشش،
غشای متخلخل،
تابکاری

مقدمه

غشا لایه نازکی است که می‌تواند اجزای سیال را به‌طور گزینشی جدا کند. به عبارت دیگر، غشا فاز سومی است که انتقال جرم بین فازها را کنترل می‌کند. بنابراین، دو وظیفه مهم گزینش‌پذیری و نفوذپذیری برعهده غشاست. در فرایندهایی که غشا استفاده می‌شود، اجزایی که از لحاظ ابعاد قابلیت عبور از غشا را دارند، با نیروهای محرکه‌ای چون اختلاف فشار، غلظت، دما یا پتانسیل الکتریکی از غشا عبور می‌کنند. شکل ۱ طرحواره‌ای از جداسازی سامانه دوفازی به‌وسیله غشا را نشان می‌دهد. برای اولین بار در اواخر دهه ۱۹۲۰ میلادی غشاها برای استفاده در آزمایشگاه‌های زیستی به‌طور تجاری تهیه شدند. در اوایل دهه ۱۹۶۰ و با تولید غشاهای نامتقارن، زمینه پیشرفت در صنعت ساخت غشا و در نتیجه کاربردهای گسترده‌تر فرایندهای غشایی در انجام جداسازی‌های گوناگون فراهم شد.

غشاها را می‌توان با توجه به جنس ساختار تشکیل‌دهنده آن‌ها به چهار دسته پلیمری، سرامیکی، فلزی و مایع تقسیم کرد. از میان این چهار گروه، غشاهای پلیمری به دلیل وجود ساختارهای شیمیایی متفاوت، خواص فیزیکی بهینه و قیمت کم کاربردهای فراوانی دارند. البته غشاهای سرامیکی نیز در مقایسه با غشاهای پلیمری از مزایایی چون مقاومت گرمایی، مکانیکی و شیمیایی بیشتر، طول عمر زیادتر، کنترل مطلوب‌تر اندازه حفره‌ها در حین شکل‌گیری، کم‌تر بودن مقدار گرفتگی در حین جداسازی و نیز قابلیت تمیزشدن در دماهای زیادتر برخوردارند که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. ساختار غشا اثر بسزایی بر نحوه عملکرد و سازوکار حاکم بر جداسازی دارد. غشاهای جامد به دو دسته غشاهای متخلخل و نامتخلخل تقسیم می‌شوند. غشاهای متخلخل می‌توانند بر حسب فرایند ساخت و نیز خواص ذاتی ناشی از جنس غشا به دو شکل متقارن یا نامتقارن تهیه شوند. در غشاهای



شکل ۱- طرحواره‌ای از جداسازی سامانه دوفازی با غشا [۱].

مقارن، جنس و ساختار در امتداد ضخامت غشا ثابت و بدون تغییر است. این در حالی است که در غشاهای نامتقارن، جنس یا حداقل ساختار غشا در امتداد ضخامت آن تغییر می‌کند. در غشاهای متقارن، تخلخل و اندازه حفره‌ها با حرکت از سطح فوقانی به سمت سطح زیرین غشا ثابت و بدون تغییر است [۳-۱].

غشاهای متخلخل دارای کاربردهای گسترده هستند که از میان آن‌ها می‌توان به مواردی چون الکترودیالیز، اسمز معکوس، فرایلتکردن، میکروفیلترکردن و جداکننده در باتری یونی لیتیومی اشاره کرد [۴-۲]. این غشاها با روش‌های مختلف مانند روش‌های ریخته‌گری محلول، کشش، استخراج و حک اثر تهیه می‌شوند. در روش ریخته‌گری محلول، ابتدا محلول همگنی متشکل از پلیمر بی‌شکل و حلال مناسب ساخته می‌شود. پلیمرهای بی‌شکل فاقد قسمت‌های بلوری و سخت هستند، بنابراین در گستره‌ای از حلال‌های رایج انحلال‌پذیرند. آنگاه فیلم هموار و یکنواختی از محلول همگن تهیه می‌شود که به آن زمان کافی داده می‌شود تا حلال موجود در غشا تبخیر شود. پس از تبخیر حلال، حفره‌های بسیار باریکی ناشی از خروج حلال از درون غشا تشکیل می‌شوند و فرایند تولید غشا به پایان می‌رسد.

این روش را می‌توان به عنوان فرایندی با ماهیت عکس اختلاط در نظر گرفت. در روش مزبور محلول پلیمری همگن اولیه طی فرایند کنترل‌شده‌ای از حالت مایع به جامد منتقل می‌شود. این مرحله انتقال می‌تواند با روش‌های مختلفی انجام شود که عبارت از جدایی فاز القاشده گرمایی، تبخیر کنترل‌شده حلال از سامانه‌های سه‌جزئی، رسوب‌دهی از فاز بخار و رسوب‌دهی غوطه‌وری است. از مشکلات اساسی تهیه غشاهای تولیدشده با این روش انتخاب مناسب سامانه حلال است [۵].

در روش استخراج ابتدا با عمل گرمادهی، پلیمر انتخاب‌شده ذوب شده و سپس ماده افزودنی به آن اضافه می‌شود. در ادامه، مذاب همگن متشکل از پلیمر و افزودنی در قالب ورقه‌ای شکل سرد شده و آنگاه از درون حلال مناسبی عبور داده می‌شود. طی عبور فیلم از حلال مزبور، عملیات استخراج افزودنی‌ها به‌انجام رسیده و حفره‌های ناشی از مکان‌هایی که افزودنی از آن خارج شده است، تخلخل و منافذ نهایی غشا را می‌سازند [۳-۱].

روش حک اثر نیز برپایه ایجاد حفره‌های متعدد در فیلم یا ورق پلیمری استوار است. فرایند تهیه غشاها با استفاده از این روش دو مرحله‌ای است. ابتدا فیلم نازک پلیمری با استفاده از راکتور هسته‌ای یا سایر منابع تابشی تحت پرتودهی قرار می‌گیرد. انرژی حاصل از این پرتوها به گسسته‌شدن زنجیرهای پلیمری و

در نتیجه، ایجاد ترک‌هایی در نواحی مختلف از سطح فیلم منجر می‌شود. در مرحله بعد فیلم یادشده از درون ظرف حاوی محلول خورنده عبور داده می‌شود. ترک‌های حاصل از مرحله قبل در مقایسه با سایر نقاط موجود روی فیلم پلیمری از پتانسیل بیشتری برای خوردگی برخوردارند. در نتیجه محل‌های مناسبی برای ایجاد منافذ نهایی غشا محسوب می‌شوند. با افزایش زمان قرارگیری فیلم در معرض تابش، تعداد ترک‌ها و در نتیجه تعداد حفره‌های سطحی موجود روی غشا افزایش می‌یابد. به‌طور کلی، یون‌های پرانرژی باعث تغییرات ساختاری و شیمیایی در طول مسیر می‌شوند و با شکستن زنجیرهای پلیمری باعث آسیب‌زدن به ساختار ماده می‌شوند [۶]. در روش کشش معمولاً از پلیمرهایی با ساختار متشکل از دو بخش بی‌شکل یا نرم و نیز بلوری یا سخت استفاده می‌شود. وجود بخش بلوری موجب می‌شود، این پلیمرها در اکثر حلال‌های رایج انحلال‌پذیر نباشند. از این رو، نمی‌توان با حل کردن در حلال و سپس خارج کردن فیلم از حلال غشا را تهیه کرد. در دهه ۱۹۷۰، روش تولید فیلم‌ها یا غشاهای میکرومتخلخل با استفاده از کشش فیلم‌های اکستروژده شده مطرح شد [۳-۱]. معمولاً رایج‌ترین روش‌ها به‌منظور تهیه غشاهای متخلخل پلیمری ریخته‌گری محلول، فرایند استخراج و کشش است. در مقایسه با فرایند استخراج، روش کشش به‌نسبت ارزان‌تر بوده و آثار زیست‌محیطی کمتری به‌دلیل استفاده نکردن از حلال دربردارد [۷، ۸]. همچنین، دلیل اصلی اهمیت فرایند کشش، تشکیل ساختار دوفازی است که به‌محض کشش در فصل مشترک، تمرکز تنش ایجاد می‌کند و در نتیجه بین فازها حفره ایجاد می‌شود. ساختارهای دوفازی را می‌توان از سه راه مخلوط کردن دو پلیمر امتزاج‌ناپذیر، اختلاط پلیمری با پرکننده معدنی و نیز استفاده از پلیمر نیمه‌بلوری با شکل‌شناسی به‌شکل هسته‌گذاری لایه‌ای ایجاد کرد [۹]. جداکننده‌های باتری معمولاً از پلی‌اولفین‌هایی مانند پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ساخته می‌شوند. پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن به‌خاطر ساختار بلوری و قیمت کم مواد مناسبی هستند که در غشاهای متخلخل به‌کار برده می‌شوند [۴].

کشش خشک

بسیاری از پلیمرهای نیمه‌بلوری از قبیل پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) و پلی‌پروپیلن (PP) هم‌آرایش وقتی که در شرایط مناسب به‌شکل فیلم یا الیاف اکستروژده می‌شوند، شکل‌شناسی لایه‌ای انباشته مشاهده می‌شود. این شکل به‌دلیل تبلور القاشده در اثر تنش ایجاد می‌شود. فیلم‌های با ساختار لایه‌ای انباشته می‌توانند پس از تابکاری و کشش

در جهت ماشین به فیلم‌های ریزمتخلخلی تبدیل شوند که دارای حفره‌های در ابعاد میکرون هستند. در تولید این فیلم متخلخل به‌دلیل اینکه از حلال یا مواد اضافی استفاده نمی‌شود، فرایند خشک نامیده می‌شود [۹].

در این فرایند که برپایه کشش فیلم پلیمری با ساختار لایه‌ای انباشته است، سه مرحله متوالی برای ایجاد غشای متخلخل وجود دارد. این مراحل عبارت‌اند از:

- ۱- تهیه فیلم اولیه دارای شکل‌شناسی لایه‌ای،
 - ۲- تابکاری فیلم اولیه در دماهای زیاد به‌منظور بهبود ساختار بلوری و
 - ۳- کشش فیلم در دماهای کم و زیاد در جهت ماشین به‌منظور ایجاد حفره‌ها و بزرگ‌شدن آن‌ها.
- همچنین در آخرین مرحله، فیلم در دمای زیاد به‌منظور بهبود پایداری ابعادی غشای متخلخل کشیده شده و مدتی در این حالت باقی می‌ماند. نگه‌داشتن فیلم در دمای زیاد برای چند دقیقه باعث کاهش تنش‌های داخلی و پایداری ابعادی فیلم متخلخل می‌شود [۱۰، ۱۱]. تخلخل نهایی فیلم‌های متخلخل به شکل فیلم اولیه، شرایط تابکاری و سرعت کشش وابسته است. تشکیل حفره به‌وسیله بلور نیازمند وجود ساختار بلور آرایش‌یافته لایه‌ای است. بنابراین، فرایند کشش خشک تنها برای پلیمرهای با مقدار تبلور زیاد به‌کار برده می‌شود [۱۱].

کشش ذرات

این فرایند بر پایه کشش فیلم پلیمری دارای ذرات پرکننده است. در این روش، چهار مرحله متوالی برای رسیدن به فیلم‌های متخلخل انجام می‌شود:

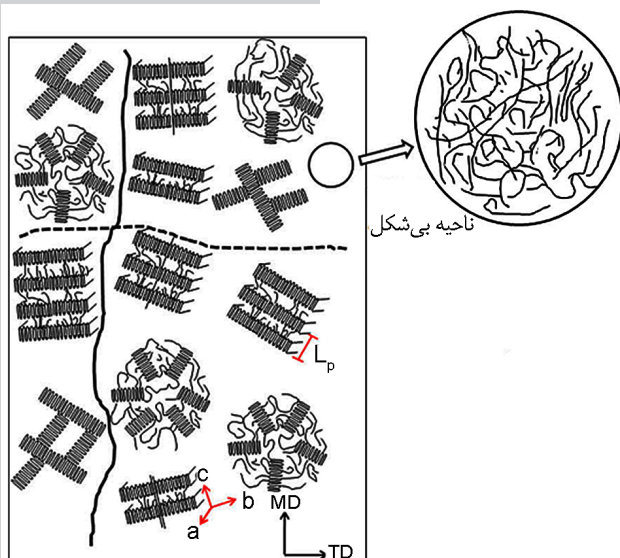
- الف- اختلاط رزین‌های پلیمری و سایر افزودنی‌ها مانند ذرات پرکننده به کمک گرم کردن و دستیابی به آمیزه یکنواخت،
- ب- اکستروژده کردن آمیزه تهیه‌شده به‌وسیله دای تخت و تهیه فیلم اولیه،
- ج- کشش فیلم اولیه در دو جهت ماشین و عرضی در نسبت‌های کشش متفاوت و
- د- خارج کردن ذرات پرکننده و تشکیل ساختار متخلخل [۱۲].

بررسی پارامترهای کلیدی در تولید غشاهای پلیمری با روش

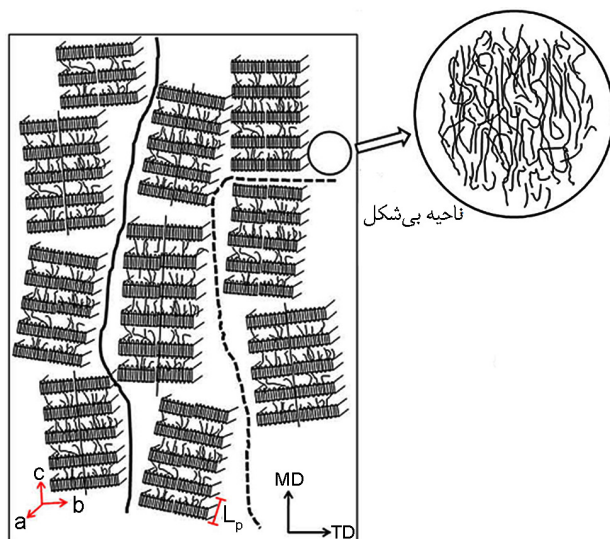
کشش خشک

فیلم اولیه

به‌منظور تهیه فیلم‌های متخلخل پلیمری با روش کشش لازم است



(الف)



(ب)

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

۱۲۰°C و نسبت کشش ۷۵ فراوری شدند. شکل ۲ طرحواره‌ای از ساختار مولکولی PP خطی با وزن مولکولی زیاد را نشان می‌دهد که با و بدون دمش هوای سرد تهیه شده‌اند.

شکل ۲-الف فیلم‌های اولیه تهیه شده بدون دمش هوای سرد و دمای غلتک زیاد 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 لایه‌ای بوده و در جهت ماشین آرایش یافته‌اند. علت عدم پارگی نمونه‌ها در جهت

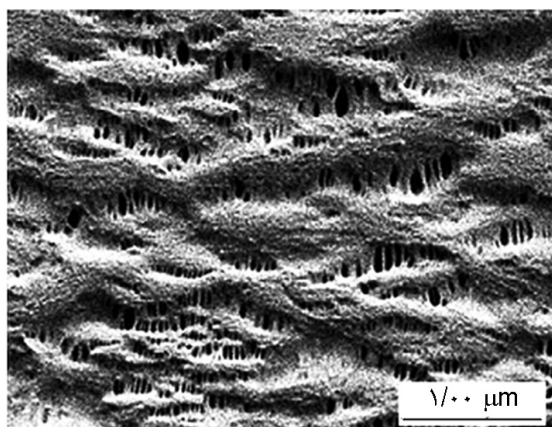
که فیلم اولیه دارای ساختار هسته‌گذاری لایه‌ای باشد. هر قدر جهت‌گیری بلورها در فیلم اولیه بیشتر باشد، جدایش لایه‌های بلوری بهتر انجام شده و غشا از تخلخل و نفوذپذیری بیشتری برخوردار می‌شود. مطالعات انجام شده در زمینه تولید فیلم‌های متخلخل پلیمری نشان می‌دهد، فیلم‌های اولیه به دو صورت تخت و دمشی تهیه می‌شوند.

صادقی و همکاران [۸] چهار رزین مختلف را با استفاده از فرایندهای فیلم‌های تخت و دمشی اکستروژن کردند. سپس ویژگی‌های رزین و اثر متغیرهای فرایند اکستروژن را بر شکل نهایی فیلم‌های متخلخل بررسی کردند. آن‌ها دریافتند، آرایش لایه‌ها در فیلم‌های اولیه و نیز شرایط کشش، نقش درخور توجهی را در تشکیل ساختار فیلم‌های متخلخل ایفا می‌کند. همچنین، تغییرات ضخامت فیلم‌های اولیه تهیه شده با روش دمشی بسیار بیشتر از فیلم تخت بوده و بهتراست برای دستیابی به فیلم اولیه با ضخامت یکنواخت و مطلوب، از فیلم تخت استفاده شود. در حقیقت در فرایند تولید فیلم تخت امکان اعمال دمش هوای سرد در هر دو جهت و در نتیجه دستیابی به ساختار لایه‌ای یکنواخت در هر دو سطح بیشتر است [۹].

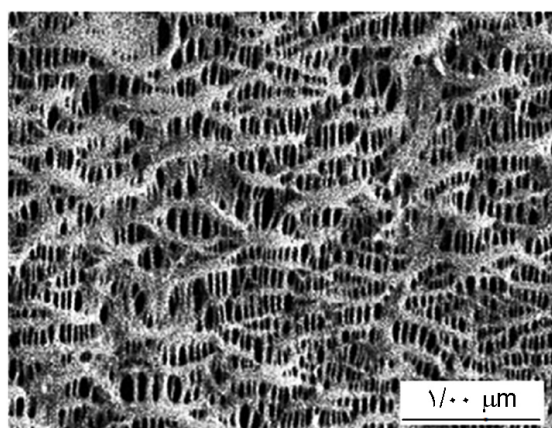
طباطبایی و همکاران [۱۱] نقش جرم مولکولی را بر عملکرد فیلم‌های متخلخل تهیه شده از PP مطالعه کردند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان می‌دهد، زمانی که مقدار زنجیرهای با جرم مولکولی زیاد در پلیمر افزایش یابد، ساختاری با تخلخل بیشتر، اتصال داخلی زیادتر و چگالی بیشتری از حفره‌ها ایجاد می‌شود. همچنین صادقی و همکاران [۸] ساختار و خواص به دست آمده از PP خطی و آمیزه آن با PP دارای شاخه‌های بلند را مطالعه کردند. آن‌ها گزارش کردند، با افزودن مقدار کمی PP شاخه‌ای، تشکیل ساختار بلوری هسته‌گذاری شده بهبود یافته و نفوذپذیری غشای تهیه شده نیز افزایش می‌یابد.

دمش هوای سرد

در فرایند فیلم تخت، دمش هوای سرد و دمای غلتک در جهت‌گیری فازهای بی‌شکل و بلوری نقش تعیین‌کننده 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] اثر شرایط فرایند مختلف از جمله دمش هوای سرد را بر شکل‌شناسی و خواص مکانیکی فیلم‌های اولیه و متخلخل PP مطالعه کردند. فیلم‌های اولیه تهیه شده با دمش هوای سرد و بدون آن با دمای غلتک



(الف)



(ب)

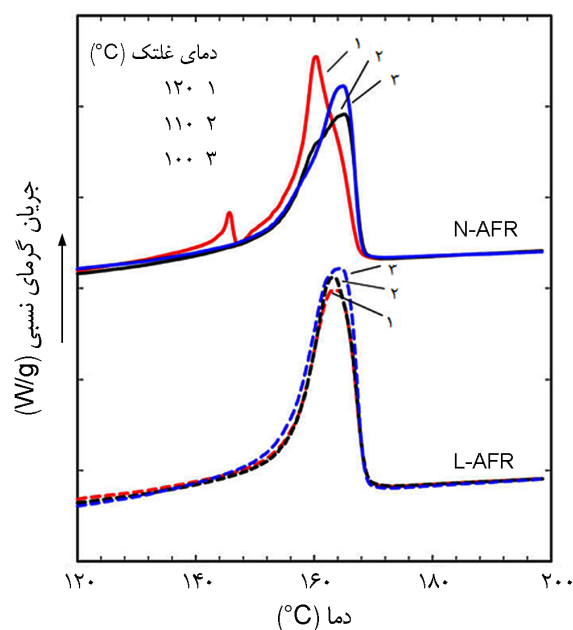
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از سطح فیلم‌های متخلخل تهیه‌شده: (الف) بدون و (ب) با دمش هوای سرد، دمای غلتک 120°C و نسبت کشش ۷۵ (TD در جهت عرض و MD در راستای طول صفحه کاغذ است) [۱۱].

اضافی و شانه‌ای دیده نمی‌شود. نمودار ذوب نمونه‌های تهیه‌شده 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].

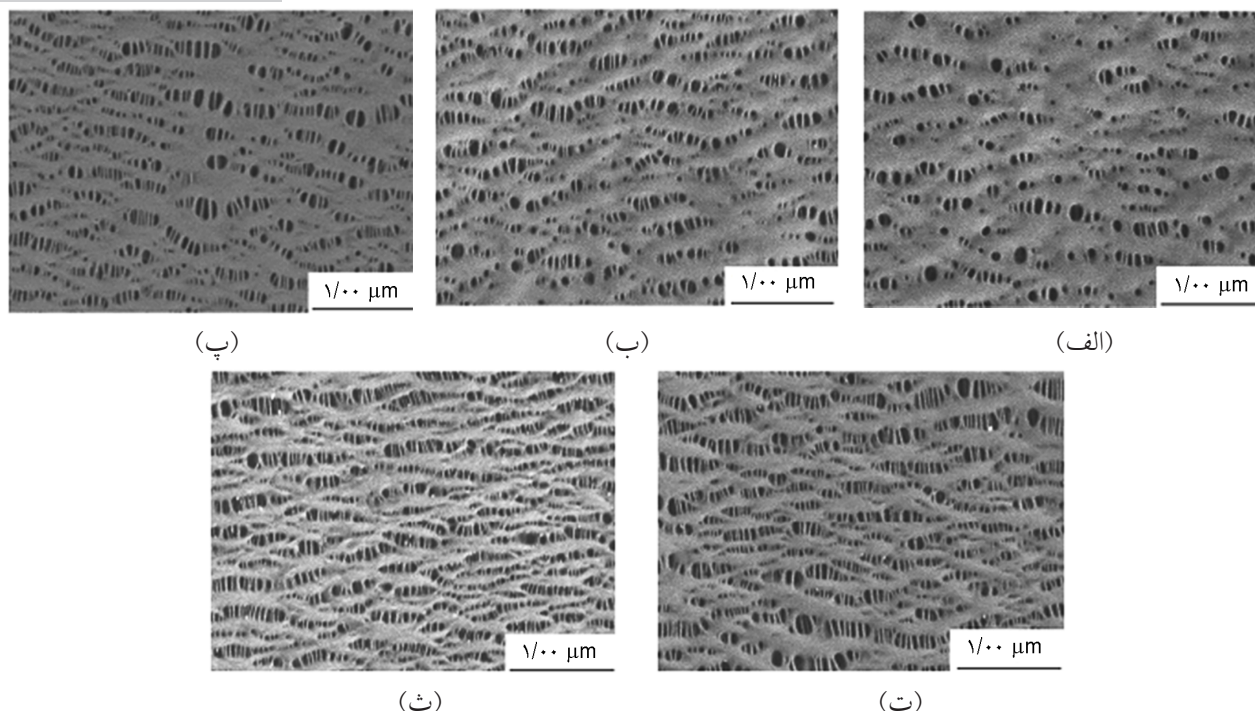
شکل‌های ۴-الف و ب به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از سطح فیلم متخلخل تهیه‌شده بدون دمش هوای سرد و با استفاده از آن را نشان می‌دهد. شکل ۴-الف نشان می‌دهد، لایه‌ها خیلی ضخیم‌اند و حفره‌های غیریکنواخت تشکیل شده و از تعداد کمتری برخوردارند. ولی شکل ۴-ب نشان می‌دهد، تعداد حفره‌ها به‌طور درخور توجهی نسبت به حالت قبل افزایش یافته است. در ضمن، اندازه حفره‌ها یکنواخت‌تر و لایه‌ها نازک‌تر هستند [۱۱].

TD آن است که در این حالت اندازه شیش در ساختار شیش‌کباب 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 از دای، ازدیاد درخور توجه مکان‌های هسته‌گذاری، ایجاد ساختار شیش-کباب جهت یافته، ساختار بلوری یکنواخت‌تر و بهبود خواص در MD را سبب می‌شود. نتایج حاصل از مطالعات طباطبایی و همکاران درباره فیلم‌های متخلخل PP نشان می‌دهد، فیلم‌های متخلخلی که با دمش هوای سرد تهیه می‌شوند از چگالی حفره‌ها و درصد تخلخل بیشتر و نفوذپذیری بخار آب بیشتری برخوردار هستند.

شکل ۳ اثر دمای غلتک و دمش هوای سرد را بر رفتار گرمایی فیلم‌های اولیه PP با وزن مولکولی زیاد نشان می‌دهد که به کمک اکستروژن و تحت کشش تهیه شده‌اند. نمودارهای بالایی به فیلم‌هایی مربوط‌اند که بدون دمش هوای سرد تهیه شده‌اند و دمای غلتک آن‌ها به ترتیب 100°C ، 110°C و 120°C انتخاب شده است. برای این فیلم‌ها قله ذوب به ترتیب در دمای 163°C ، 162°C و 156°C ظاهر می‌شود. همچنین برای فیلم تهیه‌شده با دمای غلتک 120°C بدون دمش هوای سرد قله اضافی در دمای 144°C و برای فیلم‌های تهیه‌شده در دمای غلتک 110°C یک شانه در دمای 156°C مشاهده می‌شود. این قله اضافی و شانه به دلیل وجود توزیع اندازه دوشیوه‌ای بلور ایجاد می‌شود. در دمای غلتک 100°C یا کمتر از آن قله



شکل ۳- منحنی‌های DSC مربوط به فیلم‌های تخت تهیه‌شده در دماهای غلتک 100°C ، 110°C و 120°C و نسبت کشش ۷۵ [۱۱].



شکل ۵- تصاویری از سطح فیلم‌های متخلخل تهیه‌شده با کشش: (الف) فیلم اولیه PP پس از اکستروژن و فیلم‌های تابکاری شده آن در دمای (ب) ۱۰۰°C، (پ) ۱۲۰°C، (ت) ۱۴۰°C و (ث) ۱۵۵°C [۱۴].

تابکاری

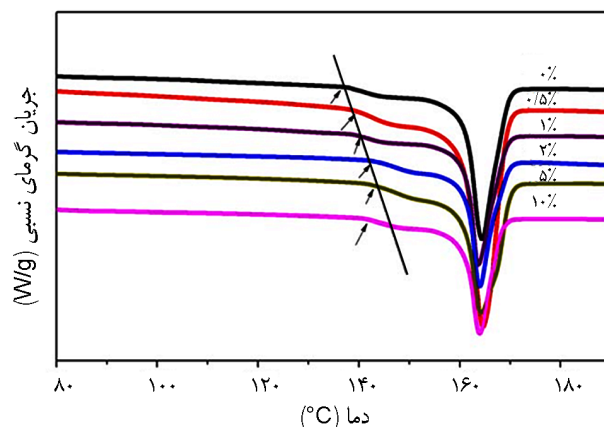
حفره روی سطح فیلم متخلخل دیده می‌شود که از توزیع اندازه ذرات نسبتاً پهنی برخوردارند. در مقابل، تعداد و یکنواختی اندازه حفره‌ها در فیلم‌های تابکاری‌شده به‌طور درخور توجهی بهبود پیدا می‌کند. در ضمن، تعداد و توزیع حفره‌ها با افزایش دمای تابکاری به‌ترتیب بیشتر و باریک‌تر می‌شود.

مطالعات نشان می‌دهد، با افزایش زمان تابکاری نیز مقدار تخلخل به‌طور درخور توجهی افزایش پیدا می‌کند. Offord و همکاران [۱۵] اثر مقدار کشش را بر تشکیل حفره‌ها روی سطح فیلم تابکاری‌شده PP مطالعه کردند. مطالعات آن‌ها نشان می‌دهد، وقتی فیلم‌های اولیه در نزدیکی دمای ذوب بلورهای β تابکاری شوند، تخلخل در فیلم‌های کشیده‌شده به‌طرز شایان توجهی زیاد می‌شود. زمانی که فیلم‌های اولیه تابکاری می‌شوند، چگالی زنجیرهای بین لایه‌ها کاهش می‌یابد. زمانی که این فیلم‌ها در دو جهت کشیده می‌شوند، لایه‌های بلوری چرخیده و در جهت جریان قرار می‌گیرند و حفره‌های اولیه بین لایه‌های بلور ایجاد می‌شوند. در اثر افزایش کشش، حفره‌های اولیه گسترش می‌یابند و در نهایت حفره‌های بیشتری تولید می‌شوند.

ذرات پرنکننده به‌عنوان عوامل هسته‌گذاری ناهمگن عمل می‌کنند. این ذرات روی سرعت تبلور و شکل بلورها نیز موثر بوده و اثر تابکاری را بهبود می‌دهند. این روند تا ترکیب درصد بهینه‌ای ادامه

انجام عملیات گرمایی یا تابکاری مرحله‌ای است که پس 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 در مدت معینی انجام می‌شود. تابکاری و اعمال کشش کمک شایان توجهی به بهبود فاز بلوری می‌کند. به کمک تابکاری مقدار کمی از نقص‌های فاز بلوری از بین می‌رود و توزیع یکنواختی از ضخامت لایه‌ها به‌دست می‌آید [۱۱]. اگرچه تابکاری معمولاً برای زمانی کوتاه اتفاق می‌افتد، اما نقش اساسی در تولید فیلم‌های متخلخل بازی می‌کند. سه عامل کنترل‌کننده در این مرحله زمان و دمای تابکاری و کشش اعمال‌شده در مدت تابکاری است [۱۳].

Wang و همکاران [۱۴] اثر دمای تابکاری را بر حفره‌های ایجادشده روی سطح فیلم کشیده‌شده PP مطالعه کردند. شکل ۵-الف تا ۵-ت تصاویری از سطح فیلم‌های متخلخل تهیه‌شده از PP را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. شکل ۵-الف برای حالتی است که فیلم اولیه تابکاری نشده است. شکل‌های ۵-ب تا ۵-ه به‌ترتیب به فیلم‌های تابکاری‌شده در دماهای ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۵۵°C مربوط‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تفاوت درخور توجهی در تعداد حفره‌های ایجادشده بر واحد سطح به‌چشم می‌خورد. برای فیلم اولیه که تحت عملیات گرمایی قرار نگرفته است، تعداد کمی



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

می‌یابد و پس از آن با افزایش ذرات پرکننده اثر تابکاری کاهش پیدا می‌کند. Cai و همکاران [۱۶] اثر مقدار ذرات پرکننده SiO₂ را بر خواص گرمایی فیلم PP/SiO₂ تابکاری شده با مقادیر مختلف SiO₂ را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، پس از تابکاری، ناحیه گرماگیری پیش از پیک ذوب اصلی ظاهر می‌شود. آن‌ها متوجه شدند، به‌جز تبلور ثانویه، عمل ذوب و تبلور مجدد در طول تابکاری اتفاق می‌افتد. این عمل باعث ایجاد ساختارهای لایه‌ای متفاوتی می‌شود:

- ۱- ساختار لایه‌ای اولیه از راه ذوب و تبلور مجدد پایدار می‌شود،
 - ۲- برخی از بلورهای ثانویه ضعیف نیز تشکیل می‌شوند که می‌توانند کشیده شده و به حفره‌های اولیه تبدیل شوند.
- با افزایش SiO₂ تا ۲٪ وزنی در پیک ذوب اصلی تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود. اما دمای اولیه ناحیه گرماگیر به سمت پیک ذوب اصلی حرکت می‌کند و به آن نزدیک‌تر می‌شود. همچنین، نتایج نمودار تجزیه گرمایی نشان می‌دهد که در طول زمان تابکاری، ذرات SiO₂ در ناحیه بی‌شکل به‌عنوان عوامل هسته‌زا عمل می‌کنند و

باعث می‌شوند تا اثر تابکاری بیشتر شود. بنابراین، در نهایت ساختار لایه‌ای پایدارتری تشکیل می‌شود. وقتی مقدار SiO₂ به ۱۰٪ وزنی می‌رسد، دمای اولیه ناحیه گرماگیر به سمت چپ حرکت می‌کند. این مسئله بیانگر ضعیف‌تر شدن اثر عمل تابکاری در این ترکیب درصد است [۱۶].

زمانی که فاز پیوسته PP شامل ۱٪ تا ۲٪ وزنی SiO₂ است، اندازه حفره‌ها بزرگ‌تر از حالتی است که مقدار SiO₂ به ۵٪ تا ۱۰٪ وزنی افزایش پیدا می‌کند. جدول ۱ درصد تخلخل، مقدار گرلی (gurley) و متوسط قطر حفره‌ها در فیلم‌های متخلخل مزبور را نشان می‌دهد. زمان لازم برای عبور مقدار معینی هوا (معمولاً ۱۰۰ mL) از میان سطح مشخصی از جداکننده را مقدار گرلی گویند. این جدول نشان می‌دهد، در مقایسه با فیلم بدون پرکننده، مقدار گرلی فیلم PP متخلخل زمانی که مقدار SiO₂ به ۲٪ وزنی می‌رسد، کمی کاهش می‌یابد، ولی متوسط قطر حفره‌ها و تخلخل افزایش پیدا می‌کند. همچنین، زمانی که مقدار SiO₂ بیشتر از ۲٪ وزنی است، متوسط قطر حفره‌ها و درصد تخلخل کاهش یافته، مقدار گرلی افزایش می‌یابد و نفوذپذیری کمتر می‌شود. دلیل این است که وقتی مقدار SiO₂ کمتر از ۲٪ وزنی است، اثر کمی روی ساختار حفره دارد. اما وقتی مقدار آن به ۵٪ وزنی و بیشتر از آن می‌رسد، تخریب ساختار لایه‌ای اولیه اتفاق می‌افتد و باعث کاهش اندازه حفره‌ها و نفوذپذیری هوا می‌شود [۱۶].

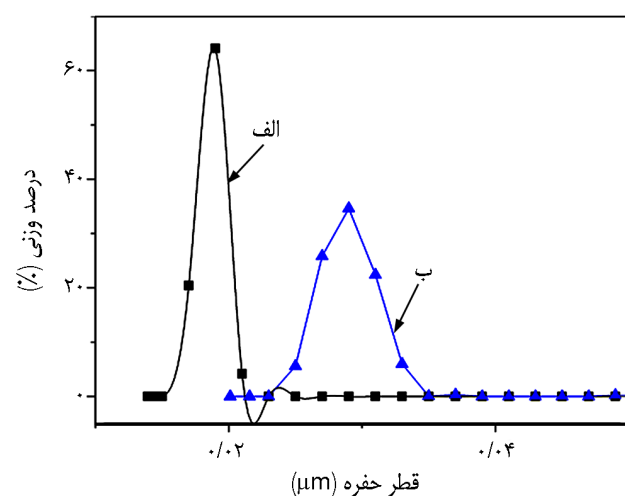
یادگاری و همکاران [۱۷] در بررسی اثر عمل تابکاری روی ساختار بلوری ناهمسانگرد فیلم‌های اولیه HDPE نشان دادند، تابکاری فیلم‌های جهت‌دهی شده، نه تنها باعث رفع نقص فاز بلوری و تکامل بلورها می‌شود، بلکه می‌تواند باعث بهبود جهت‌گیری فاز بلوری شود. با وجود این، اثر تابکاری بر بهبود جهت‌گیری بلورها در فیلم‌های تهیه‌شده با نسبت کشش کم بیشتر درخور توجه است. از سوی دیگر آن‌ها دریافتند، تابکاری اثر شایان توجهی بر جهت‌گیری فاز بی‌شکل ندارد. گروه صفار و همکاران

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

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

Wu و همکاران [۱۹] به مطالعه خواص ساختاری فیلم متخلخل PP به وسیله کشش گرم پرداختند. ساختار و خواص فیلم‌های متخلخل تهیه شده با کشش گرم می‌تواند به وسیله دما و سرعت کشش کنترل شود. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد، مقدار گرلی فیلم متخلخل تهیه شده با کشش گرم در دمای 105°C و با سرعت کشش 10 mm/min برابر $151\text{ s}/100\text{ mL}$ است، در حالی که با کشش سرد و گرم مقدار آن به 305 s می‌رسد. همچنین گزارش شده است، فیلم‌های تهیه شده با کشش گرم نسبت به فیلم‌های متخلخل تهیه شده با کشش گرم و سرد از خواص نفوذپذیری بهتر، پل‌های اتصال بلندتر (معادل اندازه حفره) و آرایش یافتگی بهتر پل‌های اتصال برخوردارند. این گروه ساختار و خواص فیلم‌های متخلخل تهیه شده با کشش سرد و گرم را در دما و سرعت‌های کشش مختلف با هم مقایسه کردند. شکل ۷ شکل‌شناسی سطح نمونه‌های کشیده شده با کشش سرد و گرم را نشان می‌دهد. نسبت کشش همه نمونه‌ها 120% است. نتایج نشان داد، 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 است که کشش گرم در دمای 135°C با سرعت 50 mm/min انجام می‌شود (شکل ۸). متوسط اندازه حفره‌ها در حالت اول حدود $18/8\text{ nm}$ و در حالت دوم حدود 29 nm است.

فن دیگری که برای تولید فیلم‌های متخلخل پلیمری با کشش به کار گرفته می‌شود، استفاده از پلیمرهای امتزاج‌ناپذیر است. گروه Xanthos و همکاران [۲۰] تهیه فیلم متخلخل پلیمری از آمیزه‌های پلیمری امتزاج‌ناپذیر را بررسی کردند. مطالعه آن‌ها نشان داد، فرایند

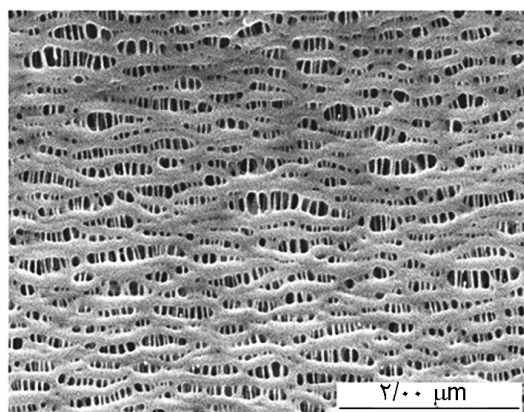


شکل ۸- توزیع اندازه حفره غشای متخلخل PP پس از 25% کشش سرد و سپس 95% کشش گرم با سرعت کشش: (الف) 10 mm/min در دمای 105°C و (ب) 50 mm/min در دمای 135°C [۱۹].

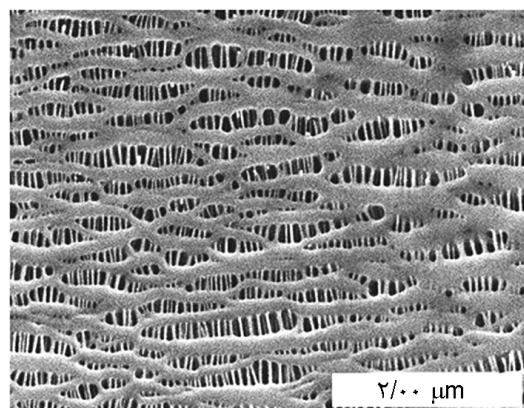
[۱۸] نیز اثر شرایط تابکاری بر خواص فیلم‌های تهیه شده از PP و فیلم‌های متخلخل آن را ارزیابی کردند. آن‌ها نشان دادند، تابکاری روش مناسبی برای بهبود خواص فیزیکی پلیمرهای نیمه‌بلوری است. در حین تابکاری نوآرایی زنجیرها رخ می‌دهد و لایه‌های بلوری ثانویه در ناحیه بی‌شکل تشکیل می‌شوند. با افزایش دما و زمان تابکاری اندازه حفره‌ها و همچنین مقدار تخلخل در فیلم‌های متخلخل بیشتر می‌شود.

مرحله کشش

رابطه مستقیمی میان رشد قسمت‌های بلوری اطراف لایه‌های اولیه در مدت تابکاری و تشکیل پل‌های اتصال اولیه هنگام کشش در دمای محیط وجود دارد. کشش سرد به منظور ایجاد ساختار حفره با عمل کشش در دمای کم و سرعت کشش زیاد انجام می‌شود. در حالی که کشش گرم برای افزایش اندازه حفره‌ها با انجام کشش در دمای زیاد و سرعت کشش کم استفاده می‌شود [۱۷].

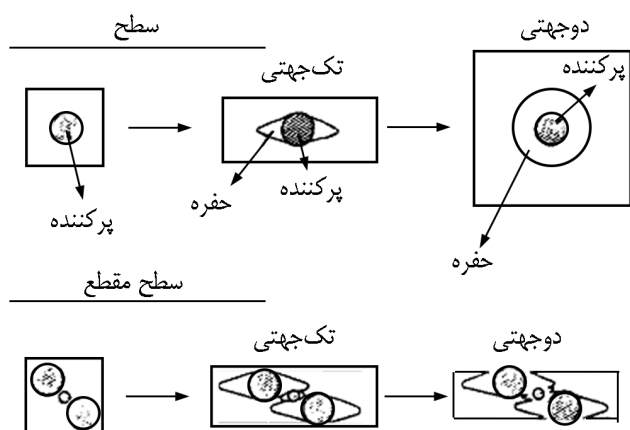


(الف)



(ب)

شکل ۷- شکل‌شناسی سطح فیلم متخلخل PP پس از 25% کشش سرد و سپس 95% کشش گرم با سرعت کشش: (الف) 10 mm/min در دمای 105°C و (ب) 50 mm/min در دمای 135°C [۱۹].



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

شکل ۱۰ و نتایج گزارش شده در جدول ۲ از تخلخل و اندازه حفره‌های فیلم تهیه شده از HDPE پر شده با آلومینا در دماهای کشش مختلف، می‌توان دریافت، با افزایش دمای کشش از 23°C به 120°C ، مقدار 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 23°C ، انتشار ترک در جهت کشش قابل مشاهده است. زمانی که دمای کشش 120°C انتخاب می‌شود، مقدار تخلخل این فیلم‌ها به $68/6\%$ می‌رسد که در مقایسه با دمای کشش 23°C تا 2 برابر افزایش می‌یابد. البته در دمای کشش 23°C متوسط اندازه حفره‌ها $4/05\text{ }\mu\text{m}$ است که حدود $4/5$ برابر بیشتر از متوسط اندازه حفره‌های تشکیل شده در دمای 120°C است. همچنین مطالعات نشان می‌دهند، کشش در دمای 23°C باعث افزایش ترک‌ها در فصل مشترک ذرات آلومینا و HDPE می‌شود.

در پژوهش Nagō و همکاران [۲۳]، ابتدا فیلم‌های اولیه تهیه شده از PP دارای ذرات کلسیم کربنات با اندازه ذرات $0/8\text{ }\mu\text{m}$ تحت کشش دوجتهی به فیلم‌های متخلخل تبدیل شدند. سپس، ذرات پرکننده با کمک هیدروکلریک اسید (HCl) از سامانه خارج شدند. این گروه اثر نسبت کشش بر مقدار تخلخل و بیشینه اندازه حفره‌های (D_{max})

کشش باعث جدایش سطح مشترک در آمیزه پلیمری ناسازگار PP و پلی‌استیرن (PS) شده و در اثر آن غشا به وجود می‌آید. گزارش شده است، مهم‌ترین عامل کنترل‌کننده اندازه حفره‌ها، پراکندگی جزء کوچک‌تر با توزیع باریک اندازه ذرات است.

بررسی پارامترهای کلیدی در تولید غشاهای پلیمری با روش کشش ذرات

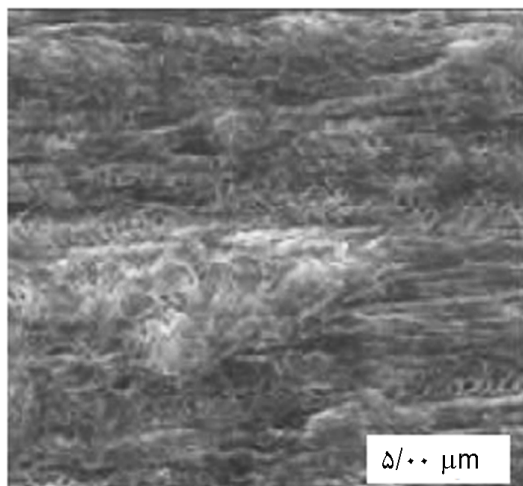
سازوکار تشکیل ساختار متخلخل در صورت وجود ذرات پرکننده با حالت بدون آن‌ها کاملاً متفاوت است. ویژگی فیلم‌های متخلخل با مقدار و اندازه ذرات پرکننده و نیز درصد کشش قابل کنترل است. در فرایند کشش فیلم پلیمری دارای ذرات پرکننده، فاز پلیمری پیرامون این ذرات با کشش در جهت ماشین شکافته شده و سوراخ‌های کوچکی ایجاد 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 شکل لیفی درمی‌آید. سازوکار تشکیل حفره به‌طور نمادین در شکل ۹ نشان داده شده است [۲۱]. بررسی‌ها نشان می‌دهد، اندازه ذرات اثر زیادی بر تخلخل ندارد، اما آشکارا روی بیشترین اندازه حفره اثرگذار است [۱۲].

اثر نسبت کشش

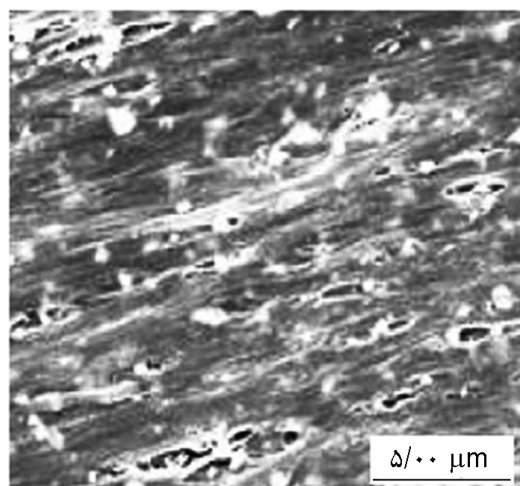
Park و همکاران [۲۲] اثر دمای کشش را بر فیلم‌های متخلخل HDPE پر شده با آلومینا با متوسط اندازه ذرات 50 nm مطالعه کردند. این پژوهشگران رزین HDPE پر شده با آلومینا را اکستروژن کرده و به کمک غلتک به‌طور تک‌جهتی کشیدند تا فیلم اولیه تهیه شود. آنگاه این فیلم‌ها درون حمامی از پروپیلن گلیکول در دمای کشش 23°C تا 120°C به‌منظور تشکیل حفره کشیده شدند. سپس، فیلم‌های تهیه شده با این روش به آرامی تا دمای معمولی سرد شدند. در شکل ۱۰ اثر دمای کشش روی شکل‌شناسی فیلم‌های متخلخل HDPE پر شده با 15% وزنی آلومینا مشاهده می‌شود. با توجه به

جدول ۲- تخلخل و اندازه حفره‌های غشای HDPE پر شده با 15% وزنی آلومینا در دماهای کشش مختلف [۲۲].

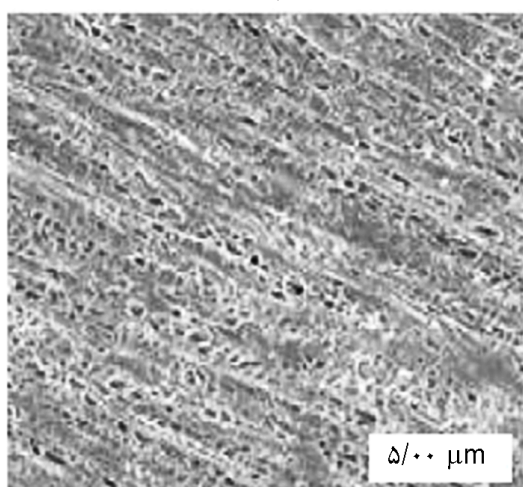
اندازه حفره‌ها (nm)		مقدار تخلخل (%)		دما ($^{\circ}\text{C}$)
۶۲/۹۱	۴۰۵۰	۲/۰۸	۳۳/۱	۲۳
۱۰/۵۳	۴۷۸	۲/۶۴	۴۵/۳	۸۰
۱۰/۶۹	۷۲۷	۳/۱۰	۶/۱	۱۰۰
۱۲/۵۰	۸۹۷	۳/۳۸	۶۸/۶	۱۲۰



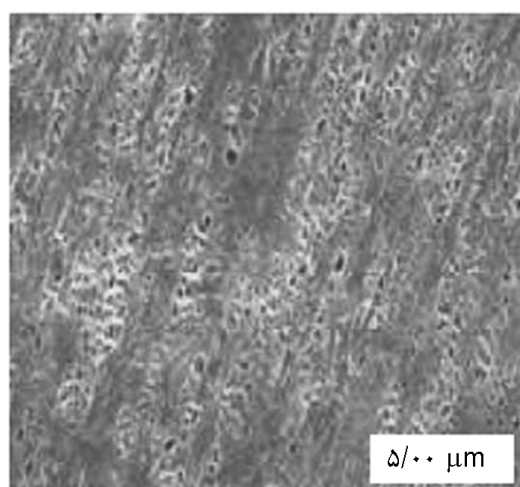
(ب)



(الف)



(ت)



(پ)

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، (پ) ۱۰۰°C و (ت) ۱۲۰°C [۲۲].

نفوذپذیری بخار آب اثری ندارد. این مسئله را می‌توان به آب‌گریز بودن فیلم‌های متخلخل PP نسبت داد. ضخامت فیلم‌های اولیه خروجی از دای به کمک سرعت خروج فیلم‌ها قابل کنترل است. زمانی که PP پر شده اکستروود می‌شود، زنجیرهای آن در جهت MD آرایش می‌یابند 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 با کشش در جهت MD به شدت کاهش و سپس با کشش در جهت TD به آرامی کاهش پیدا می‌کند. ضخامت فیلم متخلخل با وجود ذرات پرکننده بیش از حالتی است که ذرات پرکننده وجود ندارد. زیرا ذرات پرکننده به عنوان عامل فضاگیر در سامانه عمل می‌کند [۲۳].

Mizutani و همکاران [۲۴] اثر نسبت کشش در جهت MD را

فیلم‌های مزبور را بررسی کردند. پیش از خارج کردن ذرات پرکننده با استفاده از HCl مشاهده شد، مقدار تخلخل به تدریج با افزایش نسبت کشش زیاد می‌شود. این مسئله به دلیل گسترده شدن حفره‌ها منطقی به نظر می‌رسد. ولی پس از خارج کردن ذرات پرکننده مقدار تخلخل ابتدا افزایش و سپس اندکی کاهش پیدا می‌کند. گزارش شده است، 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 می‌کند و مقدار D_{max} پس از خارج کردن ذرات پرکننده نسبت به پیش از آن بیشتر می‌شود.

Mizutani و همکاران [۲۱] اثر نسبت کشش در جهت TD را بر نفوذپذیری بخار آب فیلم‌های متخلخل PP مطالعه کردند. بررسی‌ها نشان داد، سرعت کشش در جهت‌های MD و TD بر

روش های ارزیابی فیلم های متخلخل پلیمری

آزمون هایی که برای ارزیابی فیلم های متخلخل پلیمری انجام می شوند، شامل اندازه گیری درصد تخلخل، بیشترین اندازه حفره، نفوذپذیری گازهای نیتروژن، هوا (با روش گرلی) و بخار آب و تصاویر گرفته شده از غشا با میکروسکوپ الکترونی پویشی هستند [۲۵، ۲۶].

نتیجه گیری

غشاهای پلیمری که به روش کشش تهیه می شوند، نسبت به سایر روش ها ارزان ترند و به دلیل عدم استفاده از حلال آثار زیست محیطی کمتری دارند. بدین علت، امروزه این روش بیش از سایر روش ها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. دو روش کلی کشش که برای تولید غشاهای پلیمری به کار می روند، کشش خشک و کشش ذرات هستند. در روش کشش معمولاً از پلیمرهای نیمه بلوری مثل پلی اولفین ها استفاده می شود. نتایج نشان می دهند، پارامترهای مختلفی بر تهیه غشاهای پلیمری با روش کشش اثرگذارند. زمانی که از پلیمر خالص برای تهیه غشا با این روش استفاده می شود، بحث آرایش یافتگی لایه ها مطرح می شود و شرایط فرایند مانند اعمال دمش هوای سرد، دمای غلتک، نسبت کشش، مرحله تابکاری، درصد و دمای کشش حائز اهمیت هستند. در روش کشش ذرات، ذرات پرکننده به عنوان عامل ایجاد حفره در سامانه عمل می کنند. وجود این ذرات باعث افزایش پایداری ابعادی و خواص مکانیکی نمونه ها می شود.

مراجع

- Mulder M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic, The Netherlands, 7-21, 1996.
- Porter I. and Mark C., *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes, USA, 4-90, 1990.
- Saljoghi E., Ghafarian V., and Okhovvat A., *Manufacturing Technology, Modification and Evaluation of Polymer Membranes*, Academic Jihad Publishing Organization (Persian), 17-64, 2013.
- Arora P. and Zhang Z., Battery Separators, *Chem. Rev.*, **104**, 4419-4462, 2004.
- 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.
- 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.
- Tabatabaei S.H., Carreau P.J., and Ajji A., Microporous Membranes Obtained from PP/HDPE Multilayer Films by Stretch-

- ing, *J. Membr. Sci.*, **345**, 148-159, 2009.
8. Sadeghi F., Ajji 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., Ajji 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 Pandalwar S., Characterization of Microporous Separators for Lithium-ion Batteries, *J. Power Sources*, **77**, 34-41, 1999.
11. Tabatabaei S.H., Carreau P.J., and Ajji 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 C., 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-ing*, **31**, 78-95, 2015.
14. Wang S., Saffar A., Ajji A., Wu H., and Guo S.Y., Fabrication of Microporous Membranes from Melt Extruded Polypropylene Precursor Films via Stretching: Effect of Annealing, *Chin. 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, *Polyolefins 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., Chandavas 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. Des.*, **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., Kaneko S., and Mizutani Y., Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO₃ Filler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 143-150, 1993.
25. Nagō S. and Mizutani Y., Microporous Polypropylene Sheets Containing Polymethyl-silsesquioxane 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.