

Preparation and Characterization of Sintered Microporous Polymeric Filters

Meysam Salari and Gholamreza Pircheraghi*

Polymeric Materials Research Group (PMRG), Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, P.O. Box: 11365-9466, Tehran, Iran

Received: 30 December 2016, accepted: 29 August 2017

ABSTRACT

Nowadays, the filtration process is increasingly used in various areas such as water purification, food industries, air dust filtration systems and other separation applications. In this work, high density polyethylene (HDPE) microporous filters were fabricated under different pressures and processing durations using sintering process and then characterized by different techniques. It was expected that the microstructure and mechanical properties of the filters could be controlled by changing the fabrication parameters such as temperature, pressure, processing time and also by changing the properties of resin such as powder shape, particle size and rheological properties. In the first step, using the DSC, MFI, rheological and optical microscopy tests, a most suitable polymer powder was chosen in sintering process. The sintering temperature was fixed in the vicinity of melting temperature of the HDPE powder, based on DSC result. In order to evaluate the mechanical properties and porosity of the samples, the results obtained from the shear punch test, acetone drop permeability, gas permeability, transition optical microscopy and SEM were used, and then the effect of pressure and processing time parameters on the characteristics of the product was studied. Finally, it was concluded that it was possible to make microporous filters with suitable mechanical properties, using sintering process at controlled pressure and temperature conditions. It was observed that, by increasing the time and pressure, on the one hand the mechanical properties of the products increased, and on the other hand, their porosity and the gas permeability of the vents decreased.

Keywords:

high density polyethylene,
sintering process,
filtration,
porous polymer,
permeation

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pircheraghi@sharif.edu

Please cite this article using:

Salari M. and Pircheraghi Gh., Sintered Microporous Polymeric Filters: Preparation and Their Characterization., *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 311-323, 2017.

ساخت و شناسایی فیلترهای تفجوش میکرومتخلخل پلیمری

میثم سالاری، غلامرضا پیرچراغی*

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، گروه مواد پلیمری، صندوق پستی ۹۴۶۶-۱۱۳۶۵

دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۰ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۷

چکیده

امروزه فرایند فیلترکردن در کاربردهای مختلف از تصفیه آب و هوا، صنایع باطری‌سازی تا کاربردهای منحصربه‌فرد پزشکی به سرعت در حال گسترش است. در پژوهش حاضر، فیلترهای متخلخل پلیمری به‌عنوان درجه‌های خروج هوا از جنس پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) با روش تفجوشی در شرایط فشار و زمان متفاوت ساخته و بررسی شدند. می‌توان انتظار داشت، ریزساختار و خواص مکانیکی نمونه‌های تولید شده با تغییر عوامل فرایندی نظیر فشار، دما، زمان فرایند و نیز خواص رزین بررسی شده شامل شکل پودر، دانه‌بندی و خواص رئولوژی کنترل‌شده باشد. در گام نخست، با استفاده از اندازه‌گیری‌های شاخص جریان مذاب، گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) و میکروسکوپی نوری پودر پلیمری مناسب برای ساخت نمونه‌ها انتخاب شد. با توجه به نتایج DSC دمای فرایند تفجوشی در مجاورت تقریبی دمای ذوب پلیمر، ثابت در نظر گرفته شد و اثر زمان و فشار فرایند تفجوشی بررسی شد. سپس، از نتایج آزمون پانچ برشی برای بررسی خواص مکانیکی و نیز نتایج آزمون گازتراوایی، تراوایی قطره، میکروسکوپی نوری عبوری و الکترونی پویایی (SEM) برای سنجش مقدار و نوع تخلخل، استفاده شد. در نهایت در گام نخست مشاهده شد، با استفاده از روش تفجوشی می‌توان فیلترهایی میکرومتخلخل با خواص مکانیکی مناسب تولید کرد. پس از آن، اثرهای فشار و زمان فرایند بر خواص نمونه تولید شده بحث شد که سرانجام مشاهده شد، با افزایش این متغیرها، از یک سو چگالی فیلترهای تولید شده و خواص مکانیکی آن‌ها افزایش و از سوی دیگر مقدار تخلخل و قابلیت تراوایی گاز نمونه‌های ساخته شده به روش تفجوشی کاهش یافته است.

واژه‌های کلیدی

پلی‌اتیلن پرچگالی،
فرایند تفجوشی،
فیلترکردن
پلیمر متخلخل،
تراوایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

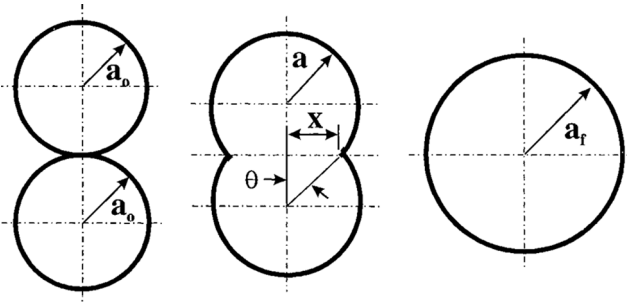
pircheraghi@sharif.edu

مقدمه

به فرایند فیلترکردن در تصفیه آب، صنایع غذایی، تصفیه هوا از ریزگردها و سایر زمینه‌های متفاوت بسیار توجه شده است [۱]. به‌عنوان مثال، در همین راستا از قطعه‌های متخلخل پلیمری به‌عنوان دریچه‌های خروج هوا در باطری‌های سربی-اسیدی استفاده شده است. این دریچه‌ها معمولاً از پلیمرهایی نظیر پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP) و پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) ساخته می‌شوند که با عبوردهی کنترل‌شده هیدروژن و اکسیژن و در پی آن ممانعت از ورود آلاینده‌ها به درون باطری از اختلال در عملکرد آن جلوگیری می‌کنند [۲]. از این میان، پلی‌اتیلن از جمله پلیمرهای نیمه‌بلوری است که به‌علت خواص مطلوب بسیاری از جمله استحکام زیاد، پایداری گرمایی، مقاومت شیمیایی عالی در برابر اسیدها و بازهای قوی و نیز هزینه کم ساخت غشاهای فیلترهای پلیمری در مقایسه با سایر مواد پلیمری تجاری بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳]. استحکام مکانیکی این ماده که با توجه به مقدار بلورینگی تعیین می‌شود، به ساختار زنجیری آن‌ها وابسته است. پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) که اساساً دارای زنجیرهای بدون شاخه‌های جانبی است، به‌علت بیشتر بودن نیروهای میان زنجیرهای آن استحکام مکانیکی بیشتری نسبت به سایر اعضای خانواده پلی‌اتیلن‌ها دارد. چگالی این پلیمر بین 0.94 g/cm^3 تا 0.97 g/cm^3 ، دمای ذوب آن بین 108°C تا 129°C و نیز دمای تبدیل شیشه‌ای آن تقریباً 80°C است که این محدوده دمایی، کاربرد گسترده‌تر این ماده پلیمری را موجب می‌شود [۴]. برای ساخت غشاهای تحت پلی‌اتیلن، می‌توان از روش‌هایی همچون ذوب-کشش، جدایی فاز با القای گرمایی (TIPS) و تف‌جوشی استفاده کرد [۵]. از این میان، تف‌جوشی روش مناسبی برای ساخت نمونه‌های متخلخل با شکل‌های ساده و تخت با استفاده از پودر پلیمری است. از مزیت‌های این روش می‌توان به نبود نیاز به استفاده از سایر افزودنی‌ها غیر از پودر پلیمری مدنظر و فقط اعمال فشار و دما برای شکل‌دهی نمونه اشاره کرد [۲]. فرنکل اولین معادله تحلیلی را برای توصیف سرعت به‌هم‌آمیختگی دو ذره کروی مشابه ارائه کرد که با جریان گرانیو انجام می‌شود [۶]. اگر شکل ۱ از سمت چپ به راست مراحل تف‌جوشی را به صورت طرح‌واره نشان دهد [۷]، آنگاه معادله (۱) مدل ارائه شده فرنکل برحسب پارامترهای توضیح داده شده است:

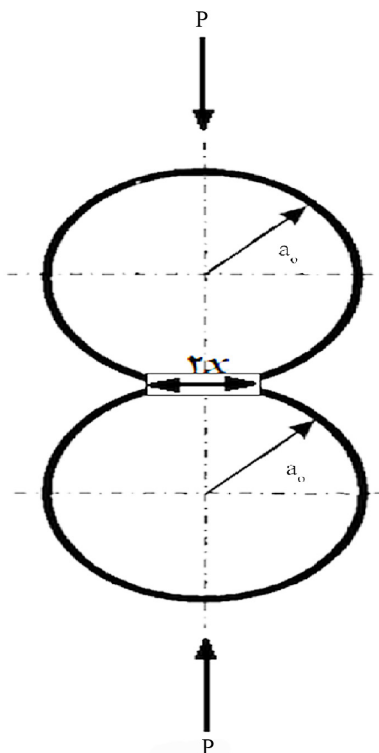
$$\frac{x}{a_0} = \left(\frac{3}{2} \frac{\Gamma t}{\eta a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

در این معادله، پارامترهای x ، Γ ، t ، η و a_0 به ترتیب اندازه بخش گردنی،



شکل ۱- سیر تدریجی انعقاد دو ذره کروی پلیمری طی فرایند تف‌جوشی [۷].

شعاع اولیه ذرات، تنش سطحی ذرات، زمان فرایند تف‌جوشی و گرانیو پلیمر هستند [۶]. از آنجا که انعقاد دو ذره پلیمری ناشی از درهم‌رفتگی زنجیر است و از محل تماس دو ذره آغاز می‌شود، بنابراین ابتدا تغییرشکل به‌طور موضعی در نزدیکی گردنی اتفاق می‌افتد و برهم‌کنش ذرات، حین فرایند تف‌جوشی تا زمانی که اندازه بخش گردنی ذرات کوچک بوده، ناچیز است. به همین علت، بررسی بخش گردنی اتصال دو ذره، بسیار حائز اهمیت است. زمانی که دو ذره پلیمری تحت نیروی خارجی اعمال شده، در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، به‌هم‌آمیختگی این دو، همان‌طور که به صورت



شکل ۲- طرح‌واره‌ای از انعقاد دو ذره کروی، در اثر بارگذاری خارجی و نیروهای بین‌سطحی چسبنده.

ساختار بلوری جدید پس از تبلور مجدد است. با نگاهی به مجموع مقالات انتشار یافته در زمینه تفجوشی پودرهای پلیمری می‌توان دریافت، عمده این پژوهش‌ها با رویکرد ساخت و بررسی نمونه‌های صلب با کمترین مقدار تخلخل متمرکزند، به گونه‌ای که وجود تخلخل و حفره‌ها در آنها به عنوان عیب‌های ساختاری تلقی شده‌اند [۱۱، ۱۲، ۱۵، ۱۶]. از این رو، به کارگیری این روش به منظور ایجاد ساختاری متخلخل و بررسی پارامترهای مؤثر با هدف کنترل اندازه حفره‌ها، بررسی نشده است. در پژوهش حاضر، ابتدا پودر پلیمر مناسب از میان پودرهای با خواص متفاوت برای ساخت نمونه‌های متخلخل تحت فرایند تفجوشی انتخاب شد. در گام بعدی خواص مکانیکی و رفتار تراوایی نمونه‌های متخلخل ساخته شده با این روش در فشار و زمان‌های مختلف ارزیابی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، سه نوع پودر پلیمری HDPE با شاخص‌های جریان متفاوت که از شرکت‌های پتروشیمی داخلی تهیه شده، به کار گرفته شده است. در **جدول ۱** برخی از مشخصات این پودرها آمده است. شایان ذکر است، در این پژوهش از هیچ ماده افزودنی یا کمک‌فرایندی استفاده نشده است. نمونه‌های HDA و HDB پودرهای خام حاصل از راکتور بودند که سابقه هیچ گونه عملیات گرمایی پس از فرایند پلیمر شدن نداشتند و هیچ نوع افزودنی برای بهبود فرایندپذیری به آنها اضافه نشده بود، در حالی که پودر HDC از آسیاب گرانول‌های استفاده شده در فرایند قالب‌گیری دورانی تهیه شد.

دستگاه‌ها

دمایای Samwon مدل SD-96M، گرماسنج پویسی تفاضلی (DSC) مدل TA-Q100، دستگاه اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب Gotech-، GT-7100-MI، رئومتر MCR301 ساخت شرکت Anton Paar،

جدول ۱- مشخصات پلیمرهای استفاده شده در ساخت نمونه.

نوع پودر	شاخص جریان مذاب (g/10min)	دمای ذوب (°C)	چگالی (g/cm ³)	تنش تسلیم (MPa)
HDA	۰/۰۴	۱۲۸	۰/۹۵۲	۲۵
HDB	۰/۴۵	۱۲۷/۵	۰/۹۴۵	۲۲
HDC	۳/۷۵	۱۲۷	۰/۹۳۸	۱۸

طرح‌واره در **شکل ۲** نشان داده شده است، در اثر نیروهای چسبنده و کشش سطحی انجام می‌شود. فرایندی که در منطقه گلویی حین انعقاد دو ذره پلیمری به وقوع می‌پیوندد، از سه مرحله مجزا تشکیل شده است [۸]:

۱- تماس چسبنده کشسان،
۲- فشرده شدن مجموعه با رشد گلوگاه تماسی ذرات در اثر نیروهای بین سطحی چسبنده که مطابق با تغییر شکل گرانروکشسان است و
۳- رشد نقطه تماسی ذرات به وسیله کشش سطحی که با جریان گرانرو انجام می‌شود.

درباره اثر متغیرهای مختلف بر چگونگی انعقاد ذرات حین تفجوشی می‌توان گفت، نگاه اجمالی به مدل فرنکل برآورد خوبی از اثر پارامتر زمان به دست می‌دهد و همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش این کمیت افزایش سرعت پیشرفت فرایند تفجوشی مشاهده می‌شود [۹]. تغییر پارامتر دما نیز با تغییر گرانروی در پیشرفت تفجوشی اثرگذار است، به گونه‌ای که افزایش دما، افزایش سرعت پیشرفت فرایند را منجر می‌شود که با رسم منحنی $\log \eta$ (لگاریتم گرانروی) بر حسب $1/T$ (معکوس دما) برای تفجوشی پلیمرهای مختلف می‌توان این اثر را مشاهده کرد [۱۰]. درباره اثر اندازه ذرات نیز می‌توان گفت، به طور کلی با فرض شکل هندسی یکسان هریک از ذرات در پودرهای پلیمری مدنظر با افزایش اندازه، مقدار تخلخل در ساختار افزایش می‌یابد [۱۱]. از آنجا که برای شکل‌دهی قطعه‌ها به روش تفجوشی از فشار خارجی استفاده می‌شود، می‌توان انتظار داشت، از یک سو با افزایش فشار، چگالی قطعه‌های تولید شده و خواص مکانیکی آنها افزایش و از سوی دیگر مقدار تخلخل و قابلیت تراوایی گاز از دریچه‌ها کاهش یابد [۱۱]. در مقیاس مولکولی نیز اتصال ذرات پلیمری حین فرایند تفجوشی طی سه مرحله زیر به وقوع می‌پیوندد که چگونگی تغییر موقعیت زنجیرها طی این مراحل تعیین‌کننده کیفیت اتصال آنهاست [۱۲-۱۴].

- افزایش تحرک‌پذیری زنجیرها در اثر ذوب شدن پلیمر که با انتقال آنها از ساختار بلوری به ساختاری بی‌شکل همراه است. طی این مرحله زنجیرها شرایط لازم را برای قرار گرفتن در معرض نفوذ از فصل مشترک کسب می‌کنند.

- نفوذ متقابل زنجیرهای پلیمری (interdiffusion) که با عبور از فصل مشترک، درهم‌درگیری آنها را در پی دارد.

- تبلور مجدد زنجیرها و تشکیل ساختار بلوری جدید پس از نفوذ متقابل زنجیرها به وقوع می‌پیوندد. این مرحله در اثر پدیده‌ای با عنوان هم‌تبلور (cocrystallization) تعیین‌کننده خواص مکانیکی نمونه تفجوش است. درصد هم‌بلورینگی نشان‌دهنده مقدار مشارکت زنجیرهای هر دو ذره پلیمری اتصال یافته در تشکیل

جدول ۲- شرایط فرایندی نمونه‌های ساخته شده با روش تف‌جوشی.

کد نمونه‌ها	دمای فرایند (°C)	فشار اعمال شده (kPa)	زمان فرایند (min)
R	۱۲۸	۷۳	۲۱۰
P1	۱۲۸	۳۵	۲۱۰
P2	۱۲۸	۹۵	۲۱۰
T	۱۲۸	۷۳	۴۲۰

گرماسنجی پویشی تفاضلی

برای تعیین دمای ذوب پودر پلیمری HDPE از گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) استفاده شد. برای انجام این آزمون به ۷ mg از پودر خام درون محفظه آلومینیمی قرار گرفت و نتایج طی چرخه سه‌مرحله‌ای از دمای صفر تا ۲۰۰°C با سرعت ۱۰°C/min حاصل شد. برای دستیابی به دقت بیشتر و حذف تاریخچه گرمایی احتمالی برای پودرهای مدنظر، این آزمون در سه چرخه انجام شد.

شاخص جریان مذاب

آزمون شاخص جریان مذاب (MFI) به منظور مقایسه رفتار سیالیت نمونه‌ها انجام شد. در اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب برای پودرها از وزنه‌ای به جرم ۲/۱۶ Kg در دمای ۱۹۰°C طبق استاندارد ISO 1133 استفاده شد.

آزمون رئولوژی

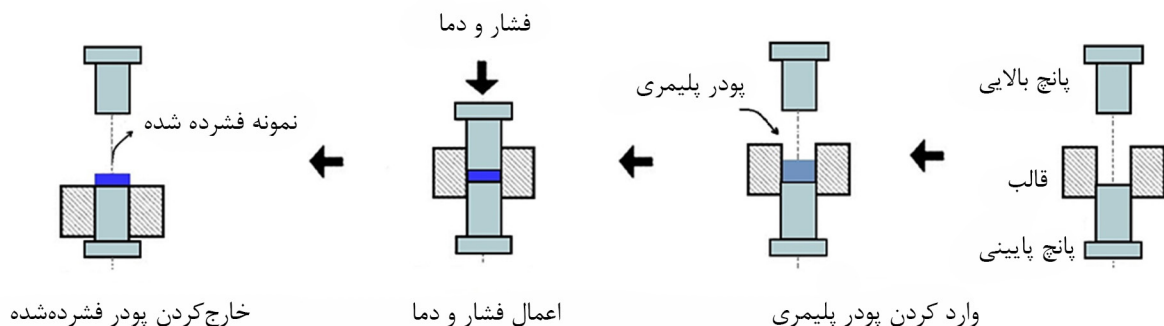
برای تعیین خواص رئولوژی مواد اولیه از آزمون برشی نوسانی استفاده شد. نتایج حاصل از آن براساس گرانروی مختلط (η^*) برحسب سرعت برش (ω) در محدوده ۱/۱۰ - ۰/۱ و در دمای ۱۷۰°C گزارش شد. با برازش مدل Carreau-Yasuda روی منحنی حاصل از η^* بر حسب ω که به شکل معادله (۲) مشاهده می‌شود،

میکروسکوپ نوری عبوری مدل Olympus-BX51، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل 2100AIS ساخت شرکت Seron Technology و دستگاه اندازه‌گیری خواص مکانیکی Hounsfield مدل H10KS به‌کار گرفته شد

روش‌ها

ساخت نمونه

در پژوهش حاضر، از میان سه نوع پودر HDPE متفاوت که برای ساخت نمونه‌ها در نظر گرفته شده بود، با توجه ویژگی‌های فرایند تف‌جوشی، یک پودر انتخاب شد. به‌منظور تهیه نمونه‌ها از دستگاه آزمایشگاهی ساخته شده با قابلیت کنترل دما و اعمال فشار به‌وسیله قالبی با قطر ۲/۱۵ cm استفاده شد. کنترل دما با دمای انجام شد. روشی که برای ساخت نمونه‌ها به‌کار گرفته شد، شامل دو مرحله بود. در مرحله اول پودر پلیمری در دمای ۱۲۰°C، به مدت ۳۰ min، زیر فشار مشخصی قرار گرفت. این مراحل در شکل ۳ به‌صورت طرح‌واره قابل مشاهده است. پس از اعمال شکل اولیه مدنظر، نمونه قرص‌شکل به درون گرم‌خانه برای تکمیل فرایند تف‌جوشی در دمای مشخص و زمان‌های تعیین شده انتقال یافت. دماهای اعمالی در هر یک از مراحل ساخت نمونه‌ها با توجه به نتایج آزمون DSC انتخاب شد. همچنین، محدوده فشار اعمال شده نیز در مرحله نخست ساخت نمونه‌ها، به روش تجربی فقط با هدف اطمینان از حفظ شکل هندسی نمونه‌ها برای انتقال به گرم‌خانه در نظر گرفته شد. اعمال حداقل مقدار فشار، برای از بین بردن تخلخل در ساختار ضروری است. برای ساخت نمونه‌ها با سازوکار تف‌جوشی، دمای انتخاب شده باید در محدوده تقریبی دمای ذوب ماده باشد [۲]. در جدول ۲، شرایط فرایندی اعمال شده، برای ساخت نمونه‌ها مشخص شده است. نمونه R به‌عنوان نمونه شاهد، نمونه‌های P1 و P2 به‌عنوان نمونه‌هایی برای بررسی اثر متغیر فشار و نمونه T نیز به منظور بررسی اثر متغیر زمان در نظر گرفته شدند.



شکل ۳- طرح‌واره‌ای از مرحله ابتدایی فرایند تف‌جوشی.

برخی ویژگی‌های مذاب پلیمر به دست می‌آید:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) [1 + (\dot{\gamma}\lambda)^a]^{n-1/a} \quad (2)$$

پارامترهای معادله (۲) پس از برازش آن بر منحنی حاصل شده تعیین می‌شود. همان‌طور که گفته شد، مقدار گرانشی در تنش برشی صفر و η_{∞} مقدار آن در سرعت‌های برش بسیار زیاد یا بی‌نهایت است. λ ثابتی، با واحد برحسب زمان بوده به طوری که $1/\lambda$ سرعت برش بحرانی است که گرانشی ماده شروع به کاهش می‌کند و از آن به عنوان زمان آسودگی پلیمر نام برده می‌شود [۱۷]. برازش مدل مزبور و در نتیجه محاسبه مقادیر گرانشی در تنش برشی صفر و زمان آسودگی پلیمرها با نرم‌افزار Rheoplus/32 V3.62 انجام شد.

میکروسکوپی نوری عبوری

برای سنجش و مقایسه اندازه ذرات هر یک از سه پودر پلیمری استفاده شده در این پژوهش و نیز مشاهده تخلخل موجود در لایه‌هایی جدا شده از نمونه‌های تهیه شده، از میکروسکوپ نوری عبوری استفاده شد. بدین منظور، تصاویری از مقدار مشخصی پودر پلیمری مدنظر و نیز لایه‌های جدا شده با قرارگرفتن روی سطح یک لام تهیه شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

بررسی ریزساختار سطح مقطع نمونه‌های تهیه شده، با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) انجام شد. نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس سطح شکست با لایه نازکی از طلا پوشش داده شده و در نهایت تصاویر از آن‌ها تهیه شد.

آزمون سنجش تخلخل

تخلخل نمونه‌ها از معادله (۳) پس از اندازه‌گیری چگالی آن‌ها محاسبه شد [۵]:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{\text{membrane}}}{\rho_{\text{polymer}}}\right) \quad (3)$$

در این معادله، ρ_{polymer} و ρ_{membrane} به ترتیب چگالی نمونه و پودر پلیمر را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری چگالی پس از اندازه‌گیری وزن نمونه‌های قرصی شکل با استفاده از ترازوی چهاررقمی، قطر و ضخامت نمونه‌ها برای محاسبه حجم، اندازه‌گیری شد. چگالی برای هر نمونه، سه مرتبه محاسبه و متوسط به عنوان نتیجه گزارش شد. گفتنی است، استفاده از روش ارشمیدس برای سنجش تخلخل، به علت چگالی کم نمونه‌های متخلخل پلیمری و شناورشدن آن‌ها روی

سطح آب امکان‌پذیر نبوده است.

آزمون تراوایی قطره

این آزمون با هدف بررسی کیفی تخلخل نمونه‌ها انجام شد و فقط اطلاعات قابل حصول، بررسی راه‌یابی یا عدم راه‌یابی حفره‌ها به هم است و نتیجه‌ای درباره شکل‌شناسی تخلخل و اندازه متوسط آن‌ها در بر ندارد. بنابراین، در این آزمون تمرکز اصلی روی بررسی کیفی تخلخل و امکان‌سنجی راه‌یابی به هم آن‌هاست. برای انجام آزمون، یک قطره استون آمیخته با جوهر روی نمونه قرار داده شد و پس از ۳۰ min، نفوذ و عبور جوهر از نمونه بررسی شد.

آزمون گاز تراوایی

برای اندازه‌گیری قابلیت تراوایی و نیز تخمین اندازه میانگین حفره‌های به هم‌راه‌یافته نمونه‌های ساخته شده، از آزمون تراوایی گاز با به‌کارگیری مجموعه آزمایشگاهی متشکل از مترکم‌کننده هوای Hyundai مدل AC-5025 و نیز جریان‌سنج TSI مدل ۴۰۴۶ استفاده شد. در نمونه‌های متخلخل همگنی که اندازه متوسط حفره‌ها آن بیشتر از ۱/۵ nm است، آمیزه‌ای از جریان‌های Knudsen و Poiseuille اتفاق می‌افتد [۱۸]. زیرا جریان Knudsen زمانی به وقوع می‌پیوندد که فاصله پویش آزاد میانگین مولکول‌های گاز عبوری از اندازه متوسط حفره‌های نمونه متخلخل مدنظر بزرگ‌تر باشد. در حالی که اگر فاصله پویش آزاد میانگین مولکول‌ها از اندازه متوسط تخلخل کوچک‌تر باشد، جریان آرام یا جریان Poiseuille در نمونه برقرار می‌شود [۱۹]. روش استاندارد گاز تراوایی، برای به دست آوردن اندازه میانگین حفره‌ها با فرض استوانه‌ای شکل بودن آن‌ها انجام شد [۲۰]. سرعت تراوایی کلی گاز عبوری (Q_g) از نمونه‌های میکرومتخلخل (m^3/s)، با احتساب اثر هر دو جریان Knudsen و Poiseuille مطابق با معادله (۴) است [۲۱]:

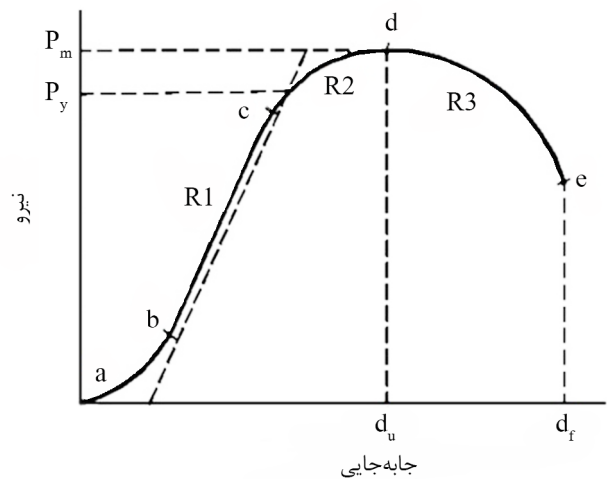
$$Q_g = \frac{2r_m \varepsilon}{3l_r} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{\Delta p A}{P_0} + r_m^2 \varepsilon P_m \frac{\Delta p A}{8\eta l_r P_0} \quad (4)$$

$$\Delta p = p_1 - p_2 \quad (5)$$

عبارت اول و دوم در معادله (۴) به ترتیب مربوط به جریان‌های Knudsen و Poiseuille است که در آن پارامترهای r_m شعاع متوسط حفره (m)، ε تخلخل نمونه‌ها، l_r طول حفره (m)، R ثابت جهانی گازها ($8.314 \text{ Pam}^2/\text{molK}$)، T دمای مطلق (K)، M وزن مولکولی گاز (m)، Δp کاهش فشار در دو طرف نمونه (Pa)، A سطح مقطع نمونه (m^2)، P_a فشار جو در اندازه‌گیری Q_g (Pa)، P_m فشار متوسط

آزمون پانچ برشی

آزمون پانچ برشی با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری خواص مکانیکی برای مقایسه و سنجش خواص مکانیکی نمونه‌های ساخته شده، انجام شد. مواقعی که نمونه‌ها برای بررسی خواص مکانیکی کوچک بوده یا دارای شکل هندسی خاصی باشند و آزمون کشش یا فشار امکان‌پذیر نباشد، از آزمون پانچ برشی استفاده می‌شود [۲۱]. نتایج حاصل از آزمون پانچ برشی مطابق نمودار موجود در شکل ۴، از سه بخش تشکیل شده است. بخش R1، منطقه خطی اولیه بوده که در شکل، فواصل میان نقاط b و c است. بخش R2، منطقه افزایش غیرخطی بار به همراه جابه‌جایی و فواصل میان نقاط c و d است، همچنین بخش R3، یعنی فاصله میان نقاط d و e، منطقه کاهش بار طی افزایش جابه‌جایی است که به شکست نهایی نمونه می‌انجامد. نمونه‌ها در این آزمون با توجه به مقادیر P_y مقدار بار تسلیم و P_m مقدار بار بیشینه، قابل مقایسه خواهد بود. اندازه‌گیری و تعیین P_y در این آزمون طبق معیار کرنشی به اندازه ۱٪ انجام می‌شود [۲۲، ۲۳].



شکل ۴- نمودار بارگذاری-جابه‌جایی رایج در آزمون پانچ برشی.

کم و زیاد در دو طرف نمونه η (Pa)، گرانیوی گاز P_1 (Pa s)، فشار زیاد در نظر گرفته شده برای انجام آزمون (Pa) و P_2 فشار کم است. معادله (۴) را به شکل معادله (۶) نیز می‌توان نوشت:

$$\frac{Q_g P_o}{\Delta p A} = \frac{2 r_m \varepsilon}{3 l_r} \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} + \frac{r_m^2 \varepsilon P_m}{8 \eta l_r} \quad (6)$$

که در آن:

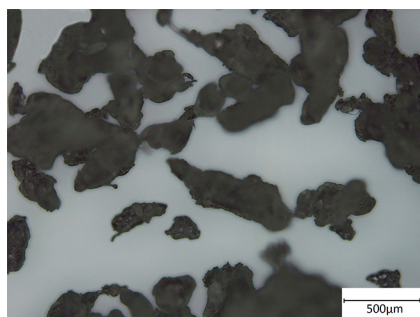
$$P_m = \frac{(p_1 + p_2)}{2} = \left(\frac{\Delta p}{2} + p_2\right) \quad (7)$$

برای محاسبه اندازه میانگین حفره‌ها با استفاده از معادله (۶)، گرانیوی هوا برابر با 1.983×10^{-5} Pas و وزن مولکولی آن 29 g/mol در نظر گرفته شده است [۲۰].

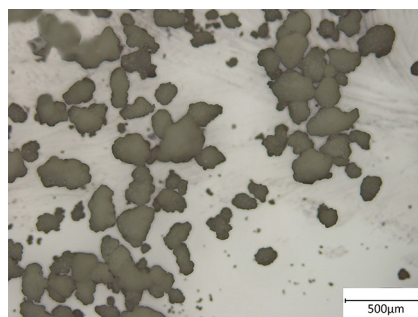
نتایج و بحث

انتخاب پودر مناسب

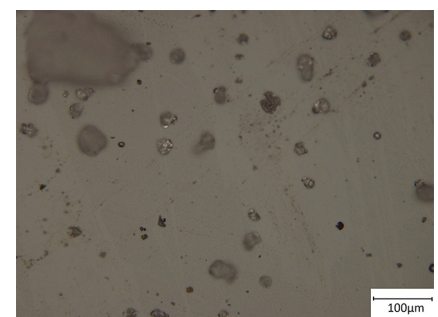
گام نخست در پژوهش حاضر، یافتن پودر پلیمر مناسبی برای ساخت نمونه‌های متخلخل با روش تف‌جوشی بوده است. معیارهای اصلی برای این هدف اندازه دانه پودر پلیمری برای دستیابی به تخلخل در ساختار و سیالیت پلیمر، برای امکان کنترل سرعت فرایند بوده است. برای بررسی اندازه دانه پودر پلیمری، در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی نوری عبوری از ذرات جداگانه هریک از سه پودر پلیمری پس از پراکندن آن‌ها روی لام، قابل مشاهده است. با توجه به مقیاس تصاویر مشاهده می‌شود، به ترتیب پودرهای HDA، HDB و HDC



(ج)

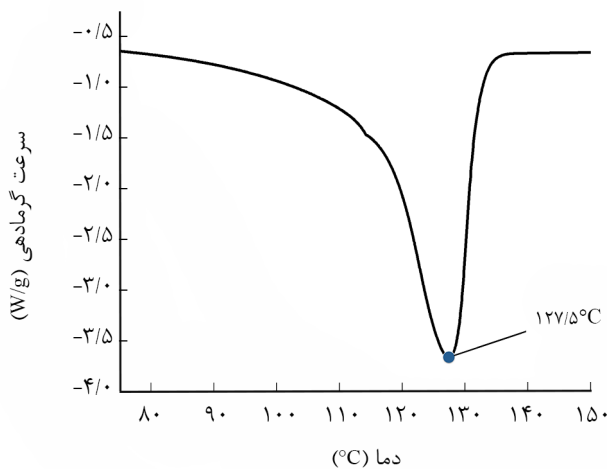


(ب)



(الف)

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی نوری عبوری از: (الف) HDA، (ب) HDB و (ج) HDC.

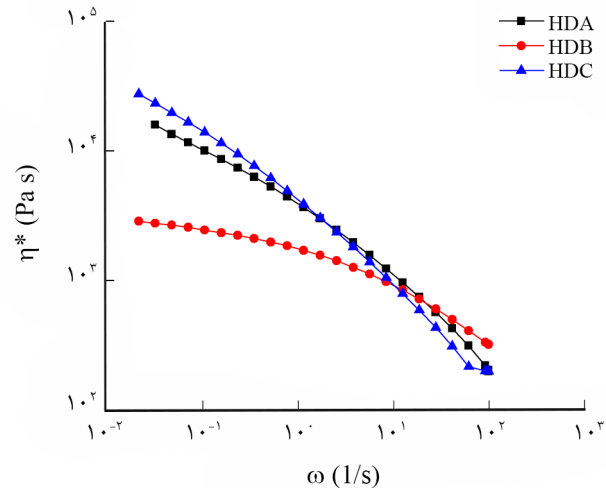


شکل ۷- نتیجه آزمون DSC برای پودر HDB در مجاورت دمای ذوب آن.

مدل فرنکل مطابق با معادله (۱) می‌توان دید، تقریباً سرعت فرایند برای HDC به ترتیب ۴ برابر و ۶/۵ برابر بیشتر از HDB و HDA است. در اثر این عامل، طی افزایش دما تا محدوده انجام فرایند، افزایش قابل ملاحظه سرعت تفجوشی به اشغال فضای خالی میان ذرات پلیمری و در نتیجه از بین رفتن متخلخل موجود در ریزساختار نمونه منجر می‌شود. بنابراین، پودر پلیمری HDA به علت اندازه ذرات بسیار کم و احتمال فشردگی زیاد و تشکیل نشدن حفره‌ها، کنار گذاشته شده و از دو پودر باقی‌مانده، HDB به‌عنوان بهترین پودر برای ساختن نمونه‌های متخلخل براساس دو معیار اندازه ذرات بزرگ و جریان‌پذیری کم انتخاب شد.

ساخت و شناسایی نمونه متخلخل

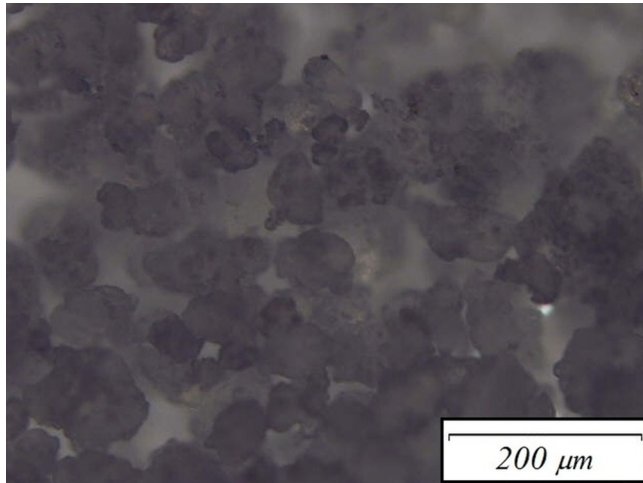
ابتدا با توجه به نتایج آزمون DSC مطابق با شکل ۷، دمای ساخت نمونه‌ها از پودر پلیمری مدنظر انتخاب شد. از آنجا که در فرایند تفجوشی، شرایط ماده در مجاورت دمای ذوب اهمیت قابل توجهی دارد، فقط پیک ذوب از نتیجه آزمون DSC ارائه شده است. با توجه به نتیجه این آزمون می‌توان علت در نظر گرفتن دمای ۱۲۰°C را در مرحله اولیه ساخت نمونه‌ها دریافت، زیرا در این دما به‌عنوان دمای آغاز پیک ذوب ماده، می‌توان از عدم تفجوشی ذرات به علت محفوظ ماندن ساختار بلوری از فرایند ذوب اطمینان داشت و فقط افزایش سطح تماس ذرات و بازچینش آن‌ها در اثر اعمال فشار قابل انتظار است. در حالی که حین تفجوشی پودرهای پلیمری در مرحله ثانویه ساخت نمونه‌ها نیز فاصله‌گرفتن از دمای میانی پیک ذوب ماده (۱۲۷/۵°C) به ذوب شدن و از بین رفتن تمام ساختار بلوری در



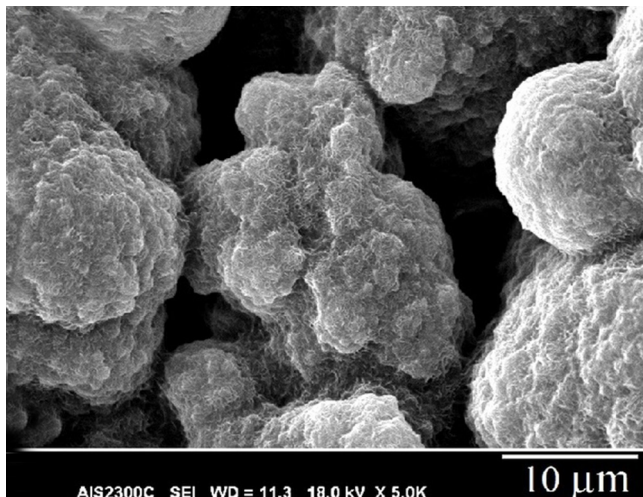
شکل ۶- گرانروی مختلط برحسب سرعت برش برای سه پودر پلیمری نشان داده شده.

دانه‌بندی کوچک‌تری نسبت به یکدیگر دارند. از آنجا که برای دستیابی به درصد تخلخل بیشتر، استفاده از پودر با دانه‌بندی‌های بیشتر مطلوب‌تر است [۱۱]، به‌نظر می‌رسد، نمونه HDC از این منظر مناسب‌تر باشد. اما از جنبه‌ای دیگر، با توجه به اینکه در دستیابی به ساختاری متخلخل فقط به اتصال جزئی ذرات پلیمری نیاز است و به‌هم‌آمیختگی کامل ذرات از وقوع چنین امری ممانعت می‌کند. به همین دلیل، کنترل سرعت به‌هم‌آمیختگی ذرات حین فرایند تفجوشی، اهمیت قابل ملاحظه‌ای دارد. بدیهی است، چنین کنترلی در پلیمری با گرانروی زیادتر بیشتر میسر است. بنابراین با توجه به نتایج آزمون MFI در جدول ۱، می‌توان انتظار داشت، سرعت فرایند تفجوشی برای پودر HDC بسیار بیشتر از HDB و HDA باشد. همچنین، در شکل ۶ منحنی گرانروی مختلط برحسب سرعت برش برای هر سه پودر پلیمری در دمای ۱۷۰°C نشان داده شده است که با برازش مدل Carreau-Yasuda بر آن، برخی خواص رئولوژی آن‌ها از قبیل زمان آسودگی و گرانروی در برش صفر مطابق با اطلاعات موجود در جدول ۳، محاسبه شده است. با استفاده از جدول ۳- گرانروی در برش صفر و زمان آسودگی پلیمرهای استفاده شده در ساخت نمونه‌ها.

نوع پودر	گرانروی در برش صفر، η_0 (Pa s)	زمان آسودگی، λ (s)
HDA	۱۴۲۴۷۰	۰/۵۷۱
HDB	۴۶۰۹۷	۰/۱۵۳
HDC	۳۴۵۲	۰/۰۰۴



(الف)



(ب)

شکل ۹- تصاویر: (الف) TEM از لایه‌های جداشده از نمونه R و (ب) SEM از سطح مقطع عرضی نمونه R.

به‌خوبی نمایانگر چگونگی اتصال ذرات پلیمری از نقاط تماس آن‌ها با یکدیگر در نمونه ساخته شده در دمای فرایند 128°C است. همچنین حفره‌ها به شکل مناطق تاریک، به‌وضوح در این نمونه قابل مشاهده است. سنجش کمی تخلخل نمونه‌ها برپایه اندازه‌گیری چگالی طبق معادله (۳) و سپس با استفاده از نتایج آزمون تراوایی هوا نیز انجام شد



شکل ۸- آزمون تراوایی قطره استون برای نمونه R.

مجموعه منجر می‌شود. در چنین شرایطی از بین رفتن تخلخل در ساختار یا تنها باقی‌ماندن برخی حفره‌های مجزا درون ساختار قابل انتظار است. به همین دلایل دمای فرایند تا حد زیادی در مجاورت دمای ذوب پلیمر به منظور دستیابی به ساختاری متخلخل و با حفره‌های به هم راه یافته، در نظر گرفته شد.

پس از ساخت نمونه‌های متخلخل، آزمون‌هایی برای تأیید تراوایی و وجود ساختاری به هم راه یافته در آن‌ها، مدنظر قرار گرفت. با ارزیابی کیفی و ظاهری رفتار این نمونه با مشاهده نتیجه آزمون تراوایی قطره که در شکل ۸ نشان داده شده است، می‌توان دریافت، نمونه ساختاری متشکل از حفره‌های به هم راه یافته و مرتبط با یکدیگر دارد که به نفوذ قطره استون آمیخته با جوهر از نمونه و خروج از طرف دیگر آن منجر می‌شود. بنابراین، با مشاهده رفتار نفوذ قطره هنگام قرارگرفتن بر سطح نمونه، می‌توان سنجشی از شرایط تخلخل آن به دست آورد. علت این موضوع را می‌توان در محل پیک در آزمون DSC جست‌وجو کرد، زیرا دستیابی به ساختاری متخلخل از روش تف‌جوشی فقط با اتصال سطحی ذرات با نفوذ متقابل زنجیرهای پلیمری امکان‌پذیر است و ماده، رفتار بینابینی از حالت جامد و مذاب نشان می‌دهد. در شکل ۹-الف، تصویر حاصل از میکروسکوپ نوری عبوری از لایه نازکی از نمونه R، دیده می‌شود. فضاهای موجود میان مناطق گلوبی اتصال ذرات با یکدیگر به‌صورت تخلخل و حفره‌های به هم پیوسته در ساختار باقی می‌مانند. در این نمونه به هم‌آمیختگی ذرات، تنها از نقاط تماسی آن‌ها با نفوذ متقابل زنجیرهای دو ذره پلیمری و در نهایت تشکیل بلورهای جدید طی فرایند تبلور مجدد، انجام می‌شود. توضیحات ارائه شده درباره ریزساختار نمونه‌ها را می‌توان در تصاویر حاصل از SEM از مقطع عرضی نمونه R نیز مشاهده کرد. شکل ۹-ب

جدول ۴- چگالی، تخلخل، تراوایی هوا و اندازه حفره‌ها برای نمونه‌های تهیه شده با روش تف‌جوشی.

کد نمونه	چگالی (g/cm^3)	تخلخل، e	تراوایی هوا (l/min)	شعاع متوسط تخلخل (m)
R	0.594 ± 0.015	0.371	8.0 ± 0.5	2.85×10^{-6}
P1	0.595 ± 0.002	0.370	11.0 ± 1.8	3.29×10^{-6}
P2	0.628 ± 0.008	0.335	6.7 ± 1.5	2.70×10^{-6}
T	0.611 ± 0.008	0.353	3.8 ± 0.7	1.92×10^{-6}

نتایج انتظار می‌رود، افزایش فشار اعمال شده در مرحله اولیه فرایند تفجوشی، افزایش چگالی و در نتیجه کاهش تخلخل، تراوایی و شعاع متوسط حفره‌ها را به دنبال داشته باشد [۲۴]. در حالی که اندازه‌گیری تخلخل برای دو نمونه R و P1 چنین نتیجه‌ای را تأیید نمی‌کند. از آنجا که این محاسبات برپایه تعیین چگالی ظاهری نمونه‌ها و با استفاده از اندازه‌گیری ابعاد هندسی آن‌ها انجام شده است. پیدایش چنین خطایی چندان دور از انتظار نیست و با توجه به نتایج تراوایی هوا، امکان وقوع خطا در اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها تقویت می‌شود. با مقایسه خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز می‌توان درباره اثر فشار اعمالی بر فرایند تفجوشی اظهار نظر کرد. آزمون پانچ برشی برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌هایی که در شرایط فشاری متفاوت ساخته شده‌اند، استفاده شد که در شکل ۱۰ نتایج این آزمون برای دو نمونه مشاهده می‌شود. در شکل ۱۰-ب، بیشینه باری که در محدوده تحمل هر یک از نمونه‌هاست، با یکدیگر مقایسه شده است. مشاهده می‌شود، با افزایش فشار، افزایش در بیشینه بار نمونه‌ها مشاهده می‌شود. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، مقاومتی که نمونه در برابر برش در آزمون پانچ برشی نشان می‌دهد تا حد زیادی به شرایط تفجوشی و مقدار تخلخل موجود در نمونه بستگی دارد. در این رابطه، کیفیت اتصال ذرات در منطقه گلوبی چسبیدگی آن‌ها بر مقاومت برشی نمونه‌ها بسیار مؤثر است. انعقاد دو ذره پلیمری تحت فشار، (طرح‌واره شکل ۲) از سه مرحله اساسی تشکیل می‌شود که در مرحله اول تماس چسبنده کشسان اتفاق می‌افتد. در مرحله دوم، فشردن مجموعه با رشد گلوگاه تماسی ذرات و در مرحله سوم، رشد نقطه تماسی که از طریق جریان گرانرو انجام می‌شود. اعمال فشار خارجی، سبب بازچینش ذرات روی یکدیگر می‌شود، در نتیجه سطح بیشتری از ذرات مجاور را در تماس با یکدیگر قرار می‌دهد. بنابراین عامل مزبور، سبب افزایش کیفیت تفجوشی طی مرحله اول آن یعنی تماس چسبنده کشسان می‌شود. بدین ترتیب می‌توان انتظار داشت، ذرات در نمونه‌هایی که زیر فشار بیشتری قرار گرفته‌اند، اتصال مستحکم‌تری در بخش گلوبی در اثر نفوذ مؤثر زنجیرها از سطح اتصال ذرات دارند و مقاومت بیشتری در برابر برش نشان می‌دهند. در نهایت می‌توان کاهش اندازه متوسط حفره‌ها را با افزایش مقاومت در برابر برش ماده متخلخل و تولید شده به روش تفجوشی، هم‌ارز دانست.

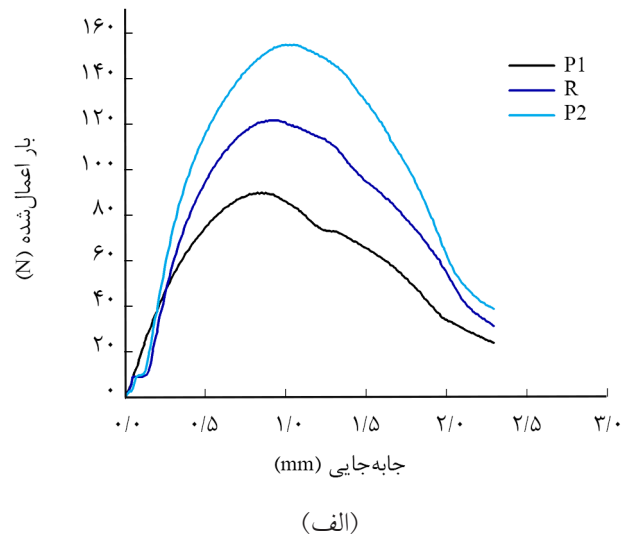
بررسی اثر زمان

مشابه با بررسی اثر پارامترهای دما و فشار، محاسباتی نیز برای اندازه‌گیری چگالی، تخلخل، تراوایی هوا و شعاع متوسط حفره‌ها

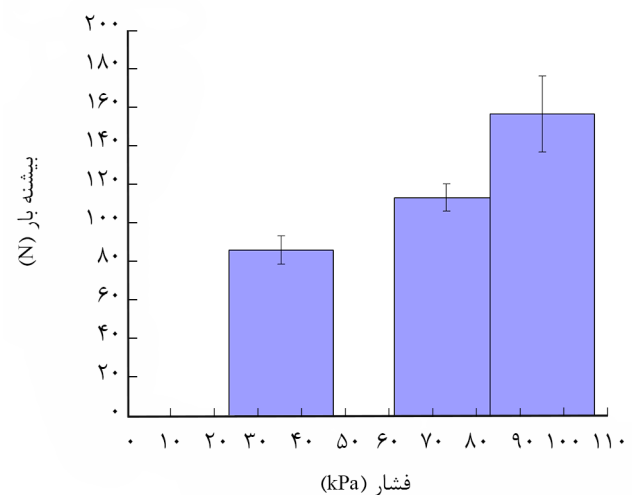
که در نهایت موجب دستیابی به شعاع متوسطی از اندازه حفره‌ها در هر نمونه، با به کارگیری معادله (۶) شد. از آنجا که در ساختار متخلخل، تنها حفره‌های به هم راه یافته، نقش تراوایی هوا را ایفا می‌کنند، بنابراین اعداد گزارش شده در جدول ۴، تخمینی از اندازه متوسط شعاع حفره‌ها با فرض به هم راه یافته و مرتبط بودن آن‌هاست. در این جدول داده‌های دیگری از نمونه‌ها، شامل چگالی، تخلخل و تراوایی هوا (l/min) نیز مشاهده می‌شود.

بررسی اثر فشار

سنجش تخلخل برای نمونه‌های R، P1 و P2 با اندازه‌گیری چگالی، تخلخل، تراوایی هوا و شعاع متوسط حفره‌ها انجام شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری این چهار کمیت در جدول ۴ آمده است. با توجه به

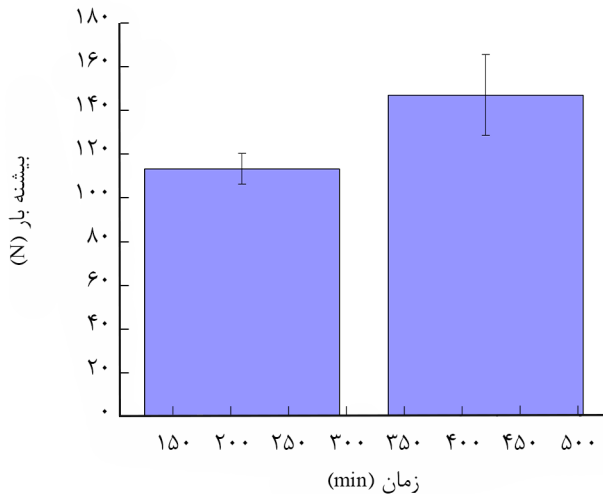


(الف)

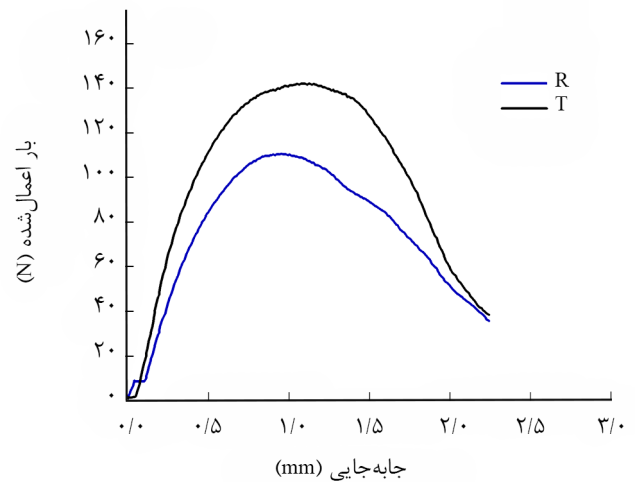


(ب)

شکل ۱۰-الف) نتیجه آزمون پانچ برشی برای نمونه‌های P1، P2 و R و (ب) مقایسه بیشینه بار قابل تحمل نمونه‌ها بر حسب فشار اعمال شده.



(ب)



(الف)

شکل ۱۱- (الف) نتیجه آزمون پانچ برشی برای نمونه‌های R و T و (ب) مقایسه بیشینه بار قابل تحمل نمونه‌ها برحسب زمان فرایند.

(Tm) انجام شود. زیرا، از یک سو زنجیرها قابلیت تحرک کافی برای نفوذ متقابل طی فصل مشترک را دارند. اما از سوی دیگر، تغییر حالت کامل فیزیکی به فاز مذاب رخ ندهد تا تحرک زیاد زنجیرها تخلخل دور ریزساختار را از بین نبرد. بنابراین با مقایسه خواص مکانیکی نمونه‌های ساخته شده در دو بازه زمانی متفاوت و مقاومت آن‌ها در برابر نیروی برشی، می‌توان سنجشی از کیفیت اتصال ذرات با یکدیگر در نمونه‌ها و در نهایت مقدار درهم‌نفوذکنندگی زنجیرها در آن‌ها حاصل کرد. همچنین با توجه به توضیحات پیشین درباره رفتار نمونه‌های تهیه شده در بازه‌های زمانی متفاوت، مشاهده روندی صعودی در چگالی و در پی آن کاهش در تخلخل نمونه‌ها با افزایش زمان تف‌جوشی، قابل انتظار است. به همین ترتیب کاهش در تراوایی و اندازه متوسط حفره‌ها، در ساختار نمونه‌ها نیز بدیهی به نظر می‌رسد. با وجود این، با مقایسه داده‌های جدول ۴ به نظر می‌رسد، اثر زمان تف‌جوشی بر مقدار حفره‌ها و ریزساختار متخلخل محصول شدیدتر از اثر فشار اعمالی در مرحله نخست است.

نتیجه‌گیری

با استفاده از فرایند تف‌جوشی با رویکرد حفظ تخلخل میان ذرات با کنترل شرایط فرایندی، می‌توان نمونه‌هایی متخلخل با شکل‌های ساده و تخت با استفاده از پودرهای پلیمری مناسب تهیه کرد، به گونه‌ای که پودر پلیمری با اندازه ذرات بزرگ‌تر همراه با گرانشی بیشتر با انجام فرایند تف‌جوشی در مجاورت دمای ذوب آن برای دستیابی

انجام شد که در این بخش این چهار کمیت برای نمونه‌های R و T محاسبه شده و در جدول ۴ آمده است. همچنین در شکل ۱۱-الف نتایج آزمون پانچ برشی برای نمونه‌های R و T نشان داده شده است. اثر افزایش زمان فرایند بر بیشینه بار قابل تحمل نمونه‌ها نیز در شکل ۱۱-ب دیده می‌شود. همان‌طور که می‌توان انتظار داشت، افزایش زمان فرایند در دمای مشخصی نیز افزایش مقاومت برشی نمونه را به همراه داشته است. با توجه به مطالب پیشین، نفوذ متقابل زنجیرها در طول فصل مشترک اتصال ذرات، مستلزم نفوذ و حرکت‌های مولکولی در مقیاس بزرگ است. بدیهی است، نفوذ همواره فرایندی وابسته به زمان است. اما، چگونگی جابه‌جایی و مسافت نفوذ زنجیرهای پلیمری طی گذر زمان به حالت فیزیکی پلیمر و گرانشی آن وابسته است. به‌طور طبیعی نفوذ متقابل در پلیمرهای با وزن مولکولی کمتر با سهولت بیشتر و در بازه زمانی کوتاه‌تری نسبت به پلیمرهای با زنجیرهای بلندتر به‌وقوع می‌پیوندد. در اتصال پلیمرها، فاصله متوسط درهم‌نفوذکنندگی (average interpenetration distance) طی فصل مشترک پلیمر-پلیمر تعریف می‌شود که تغییرات این فاصله برحسب گذر زمان روندی صعودی است. معیار فرایند تف‌جوشی ایده‌آل که ذرات پلیمری اتصالی کامل با یکدیگر یابند، برابری فاصله میانگین درهم‌نفوذکنندگی با شعاع ژیراسیون زنجیرهای پلیمر است [۱۲]. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، نکته حائز اهمیت این است که در نمونه‌های متخلخل، برای حفظ حفره‌ها درون ساختار فقط به درهم‌نفوذکنندگی جزئی، برای اتصال ذرات با یکدیگر از فصل مشترک آن‌ها نیاز است، به همین علت فرایند تف‌جوشی برای نمونه‌های متخلخل باید در محدوده دمایی بسیار نزدیک به دمای بیشینه ذوب

اعمال شده در مرحله نخست است. افزایش فشار اعمال شده در مرحله نخست و افزایش زمان تفجوشی نمونه‌ها، با اثر بر تشکیل و رشد منطقه گلوبی اتصال ذرات، بهبود کیفیت به هم آمیختگی ذرات و افزایش مقاومت آن‌ها در برابر برش و به طور هم‌زمان کاهش در تخلخل موجود در ساختار داخلی نمونه‌ها را به دنبال دارد.

به چنین ساختاری مناسب‌تر به نظر می‌رسد. در مطالعه اثر افزایش پارامترهای فرایندی از قبیل فشار و زمان مشاهده شد، ویژگی‌های نمونه‌های ساخته شده شامل مقاومت برشی و تراوایی آن‌ها تحت تأثیر این عوامل تغییر می‌کند، به طوری که اثر زمان تفجوشی بر مقدار حفره‌ها و ریزساختار متخلخل محصول شدیدتر از اثر فشار

مراجع

- Baker R.W., *Membrane Technology and Application*, John Wiley and Sons, California, Chapt. 1, 2004.
- Silverstein M.S., Cameron N.R., and Hillmyer M.A., *Porous Polymers*, John Wiley and Sons, New Jersey, Chapt. 8, 2011.
- Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Effects of TiO₂ and ZnO Nanoparticles on the Structure and Fouling Behavior of Polyethylene Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 477-493, 2016.
- Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley and Sons, New Jersey, Chapt. 14, 2005.
- Shoeyb Z., Yegani R., and Shokri E., Preparation and Characterization of HDPE/EVA Flat Sheet Membranes by Thermally Induced Phase Separation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 149-159, 2015.
- Bellehumeur C.T., Bisaria M.K., and Vlachopoulos J., An experimental Study and Model Assessment of Polymer Sintering, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 2198-2207, 1996.
- Bellehumeur C.T., Kontopoulou M., and Vlachopoulos J., The Role of Viscoelasticity in Polymer Sintering, *Rheol. Acta.*, **37**, 270-278, 1998.
- Scribber E., Eberle A.P.R., and Baird D.G., Viscoelastic Coalescence of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers: The Role of Transient Rheology, *J. Rheol.*, **49**, 1159-1175, 2005.
- Hornsby P.R. and Maxwell A.S., Mechanism of Sintering Between Polypropylene Beads, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2525-2533, 1992.
- Rosenzweig N. and Narkis M., Sintering Rheology of Amorphous Polymers, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1167-1170, 1981.
- Jayaraman G.S., Wallace J.F., Geil P.H., and Baer E., Cold Compaction Molding and Sintering of Polystyrene, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 529-536, 1976.
- Jauffrès D., Lame O., Vigier G., Doré F., and Douillard T., Sintering Mechanisms Involved in High-Velocity Compaction of Nascent Semicrystalline Polymer Powders, *Acta Mater.*, **57**, 2550-2559, 2009.
- Deplancke T., Lame O., Rousset F., Aguilu I., Seguela R., and Vigier G., Diffusion Versus Cocrystallization of Very Long Polymer Chains at Interfaces: Experimental Study of Sintering of UHMWPE Nascent Powder, *Macromolecules*, **47**, 197-207, 2014.
- Deplancke T., Lame O., Rousset F., Seguela R., and Vigier G., Mechanisms of Chain Reentanglement during the Sintering of UHMWPE Nascent Powder: Effect of Molecular Weight, *Macromolecules*, **48**, 5328-5338, 2015.
- Truss R.W., Han K.S., Wallace J.F., and Geil P.H., Cold Compaction Molding and Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 747-755, 1980.
- Doucet N., Lame O., Vigier G., Dore F., and Seguela R., Sintering Kinetics of UHMWPE Nascent Powders by High Velocity Compaction: Influence of Molecular Weight, *Eur. Polym. J.*, **49**, 1654-1661, 2013.
- Osswald T. and Rudolph N., *Polymer Rheology*, Carl Hanser, München, Chapt. 3, 2015.
- Uhlhorn R.J.R., Keizer K., and Burggraaf A.J., Gas and Surface Diffusion in Modified γ -Alumina Systems, *J. Member. Sci.*, **46**, 225-241, 1989.
- Keizer K., Uhlhorn R.J.R., and Burggraaf A.J., Gas Separation Mechanisms in Microporous Modified γ -Al₂O₃ Membranes, *J. Member. Sci.*, **39**, 285-300, 1988.
- Yasuda H. and Tsai J.T., Pore Size of Microporous Polymer Membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 805-819, 1974.
- Chakrabarty B., Ghoshal A.K., and Purkait M.K., SEM Analysis and Gas Permeability Test to Characterize Polysulfone Membrane Prepared with Polyethylene Glycol as Additive, *J.*

- Colloid Interface Sci.*, **320**, 245-253, 2008.
22. Guduru R.K., Darling K.A., Kishore R., Scattergood R.O., Koch C.C., and Murty K.L., Evaluation of Mechanical Properties Using Shear-Punch Testing, *Mater. Sci. Eng. A.*, **395**, 307-314, 2005.
23. Karthik V., Visweswaran P., Vijayraghavan A., Kasiviswanathan K.V., and Raj B., Tensile-Shear Correlations Obtained from Shear Punch Test Technique Using a Modified Experimental Approach, *J. Nucl. Mater.*, **393**, 425-432, 2009.
24. Azhdar B., Stenberg B., and Kari L., Development of a High-Velocity Compaction Process for Polymer Powders, *Polym. Test.*, **24**, 909-919, 2005.