

Топологическая структура микропористых ориентированных пленок полипропилена

© Д.В. Новиков, И.С. Курындин, Г.К. Ельяшевич

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dvnovikov65@mail.ru, elya@hq.macro.ru

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2014 г.)

По данным сканирующей электронной микроскопии, гравиметрии и измерений проницаемости изучена пористая структура образцов мембран, полученных в многостадийном процессе, включающем растяжение отожженных пленок полипропилена, сформованных на стадии экструзии расплава полимера. Показано, что при увеличении кооперативности процесса упорядочения (самоорганизации) ламелей на стадии растяжения пленок (порообразования) топологическая модель пористой фазы мембран изменяется от модели (1) — случайной сети каналов — к модели (2) — ориентированных сквозных каналов. Переход между двумя моделями управляется значением кратности фильерной вытяжки расплава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 13-03-00219 и № 13-03-12071-офи-м).

1. Введение

В работе [1] изучены особенности процесса упорядочения (самоорганизации) кристаллических ламелей при получении пористых мембран из полипропилена (PP) в результате многостадийного процесса [2], включающего экструзию расплава полимера, отжиг экструдированных пленок, их одноосное растяжение и термофиксацию. Было показано [1], что самоорганизация ламелей происходит на стадии одноосного растяжения пленок (порообразования) и управляется температурой отжига (T_{ann}). В результате на поверхности мембран формируется регулярная (вдоль направления оси вытяжки s) решетка ламелей за счет раздвижения этих элементов структуры и образования между ними разрывов сплошности (пор). В такой решетке ламели ориентированы перпендикулярно оси s и связаны между собой проходными цепями (тяжами), а цепи молекул в кристаллитах ориентированы в направлении ориентации (рис. 1).

В работе [1] было обнаружено два механизма самоорганизации с ростом T_{ann} : постепенный и бифуркационный, второй из которых отличается более высокой кооперативностью процесса упорядочения ламелей. Эти механизмы соответствуют различным зависимостям параметра порядка (степени упорядоченности ламелей вдоль оси s) от T_{ann} . Выбор системой того или иного механизма зависит от кратности λ_s фильерной вытяжки расплава при экструзии.

Известно, что с ростом λ_s увеличиваются как ориентационный порядок ламелей [1], так и степень ориентации полимерных цепей [3]. Такое увеличение происходит нелинейно. Об этом свидетельствуют как немонотонная зависимость корреляционной длины от λ_s для мембран из полиолефинов [4], так и значительный разброс данных по двойному лучепреломлению в мембранах из полиэтилена, полученных при варьировании параметра λ_s [3].

Можно полагать, что нелинейный по λ_s характер изменения ориентации в мембранах отражает различные режимы формирования их структуры в зависимости от условий экструзии расплава полимера. При этом переход от одного режима к другому сопровождается изменением характера ориентации как самих молекул и надмолекулярных образований, так и кластеров пористой фазы. Особый интерес представляет ориентационный переход типа беспорядок—порядок по шкале λ_s , связанный с формированием в мембранах ориентированных сквозных каналов.

Как было показано ранее [5], процесс формирования пористой структуры мембран носит перколяционный характер, и на зависимости проницаемости G (скорости

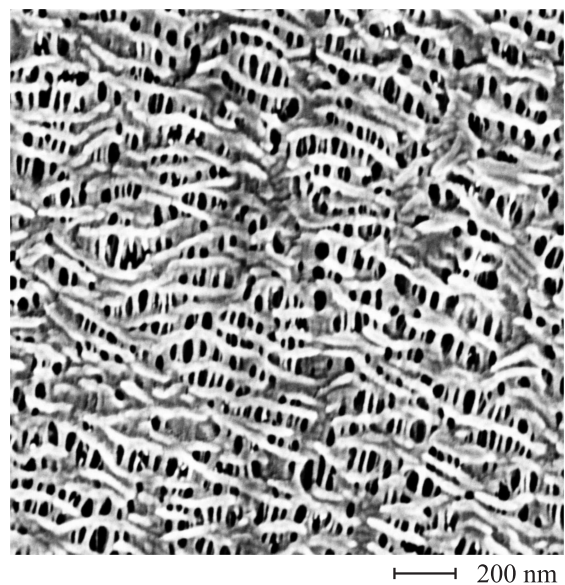


Рис. 1. Изображение SEM регулярной решетки ламелей на поверхности PP мембраны ($\lambda_{s1} = 78$, $T_{\text{ann}} = 443$ К).

потока жидкости через мембрану) от λ_s наблюдается порог протекания, для которого общая пористость P (объемная доля образца, занятая пораами) в случае мембран PP составляет $23 \pm 2\%$ [6]. В работе [1] на примере образцов мембран PP , сформованных при $\lambda_{s1} = 44$ и $\lambda_{s2} = 78$, была исследована зависимость G от параметра τ , где $\tau = (P - P^*)/P^*$ характеризует степень отклонения параметра P от порога протекания P^* . При фиксированных значениях λ_s и степени растяжения пленок параметр P в области $P > P^*$ варьировался за счет изменения T_{ann} (с увеличением T_{ann} наблюдается линейный рост P [6]). Было показано, что функция $G(\tau)$ имеет степенной вид: $G \sim \tau^t$ и характеризуется критическими индексами $t = 1.5$ и $t = 1.9$ для $\lambda_{s1} = 44$ и $\lambda_{s2} = 78$ соответственно. Отметим, что с ростом T_{ann} толщина мембран увеличивается не более чем на 20% (в пределах погрешности измерений), так что можно пренебречь влиянием толщины на ход зависимости $G(\tau)$.

С использованием аналогии между проницаемостью мембран и электропроводностью двухфазных систем типа проводник — диэлектрик [7,8] было высказано предположение [1], что изменение критического индекса t с ростом λ_s может быть связано с переходом от протекания в случайно неоднородной среде ($t = 1.5$) к анизотропной перколяции по ориентированным сквозным каналам ($t = 1.9$). Такой переход должен быть следствием увеличения кооперативности процесса упорядочения ламелей на стадии порообразования и формирования регулярной пространственной 3D-решетки частиц.

В настоящей работе представлена совокупность экспериментальных данных, которая подтверждает правильность высказанной ранее гипотезы о двух моделях топологической структуры пористой фазы мембран. Приведены расчеты по данным сканирующей электронной микроскопии (SEM), гравиметрии и измерений проницаемости. В отличие от работы [1], в которой основное внимание было уделено твердой фазе мембран, в настоящей работе подробно исследована эволюция кластеров пористой фазы при увеличении степени τ отклонения от порога протекания P^* в мембранах PP , сформованных при $\lambda_{s1} = 44$ и $\lambda_{s2} = 78$. При этом использованы мембраны, полученные в различных условиях отжига и имеющие различную пористость P .

Цель работы — обоснование различных моделей протекания в изученных образцах мембран, а также установление связи между кооперативным характером самоорганизации ламелей на стадии порообразования и формированием особой топологической структуры пористой фазы — ориентированных сквозных каналов.

2. Объекты и методы исследования

Для получения пористых пленок использованы гранулы изотактического PP молекулярной массы $M_w = 380000$ ($M_w/M_n = 4-5$). Формование пленок на стадии экструзии расплава полимера осуществлялось с

применением плоскощелевой фильеры. Кристаллизация расплава происходила на воздухе. Степень ориентации расплава задавалась кратностью фильерной вытяжки λ_s : $\lambda_{s1} = 44$ и $\lambda_{s2} = 78$. Экструдированные пленки отжигались в изотермических условиях. Пористая структура мембран формировалась на стадии одноосного растяжения отожженных пленок [2], которое проводилось при комнатной температуре; величина степени растяжения на этой стадии составляла 200% для всех исследованных образцов. Как и в работе [1], величина P образцов варьировалась в результате изменения T_{ann} в диапазоне $T^* < T_{ann} < T_m$, где T^* соответствует порогу протекания P^* и зависит от λ_s , а T_m — температура плавления полимера. На заключительном этапе осуществлялась термофиксация образцов с целью релаксации внутренних напряжений, возникающих при растяжении [2].

Проницаемость G мембран определялась по изменению скорости протекания жидкости (этанола) через образец [9], а общая пористость P — гравиметрическим методом [6].

Компьютерная обработка изображений SEM осуществлялась с использованием кластерной двухфазной модели на квадратной решетке с отношением $r/\xi \approx 0.1$, где r — расстояние между узлами и ξ — корреляционная длина [1] кластеров фаз. В рамках данной модели рассчитывались средняя решеточная плотность Ω_p кластеров пористой фазы (доля пористой фазы в двумерном пространстве), средние значения площади S кластеров и их концентрации C на решетке, а также радиальная функция $g_{cc}(R)$ распределения кластеров (корреляционная функция типа кластер-кластер) и радиальные функции $g(R)$ распределения решеточной плотности кластеров: усредненная по направлениям и рассчитанная по направлению оси s . Эффективный размер d и фрактальная размерность D кластеров пористой фазы определялись по начальному участку ($R < d$) падения кривых $g(R)$ с использованием степенной асимптотики: $g(R) \sim R^{D-2}$ [1].

Для анализа топологической структуры пористой фазы мембран использовались два подхода. Первый подход основан на общих принципах стереологии [10] и касается сравнения однотипных структурных характеристик (общей пористости) в объеме (P) и в двумерном изображении поверхности (Ω_p). В основе второго подхода лежит изучение проницаемости мембран в зависимости от размера d пор на поверхности и сравнение полученной экспериментальной зависимости с рассчитанной по закону Хагена—Пуазейля [9] при допущении, что сквозные каналы имеют форму цилиндров, расположенных перпендикулярно поверхности мембраны. Известно [11], что поток жидкости J через капиллярно-пористое тело в общем виде определяется законом Дарси: $J = K\Delta p/\eta\Delta x$, где Δp — перепад давления на обе стороны мембраны, η — вязкость фильтруемой жидкости, Δx — толщина мембраны, а константа K определяется пористой структурой и при теоретическом рассмотрении зависит от выбора модели реального тела. Для модели сквозных

капилляров $K = P \langle R_p^2 \rangle / 8$, где $\langle R_p^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус пор. В случае цилиндрических капилляров $P = N\pi R_p^2 \Delta x$, где N и R_p — их объемная концентрация и средний радиус соответственно, и для проницаемости $G = J/\Delta p$ при $N = \text{const}$ следует соотношение $G \sim R_p^4$ или $G \sim d^4$, вытекающее из закона Хагена-Пуазейля.

3. Результаты и их обсуждение

Анализ двумерных изображений SEM поверхности мембран позволяет проследить особенности порообразования с ростом пористости P или степени τ отклонения от порога протекания P^* . Средние значения концентрации C кластеров пористой фазы и их площади $S = \Omega_p / C$ в области $\tau > 0$ ($P > P^*$, $T^* < T_{\text{ann}} < T_m$) изменяются немонотонно (рис. 2), причем одинаковым образом для двух образцов ($\lambda_{s1} = 44$ и $\lambda_{s2} = 78$). При переходе через порог протекания P^* ($\tau = 0$) с ростом τ в области $\tau = 0-0.2$ (рис. 2, *a*) величина C увеличивается более чем в два раза за счет образования новых пор, а затем в области $\tau = 0.2-0.4$ падает до первоначального значения в результате слияния пор [6] (агрегации кластеров пористой фазы). Средняя площадь S кластеров изменяется при этом антибатно C (рис. 2, *b*): уменьшение S вызвано образованием новых пор меньшего размера, а последующий рост S обусловлен слиянием пор. В области $\tau > 0.4$ величина C практически не

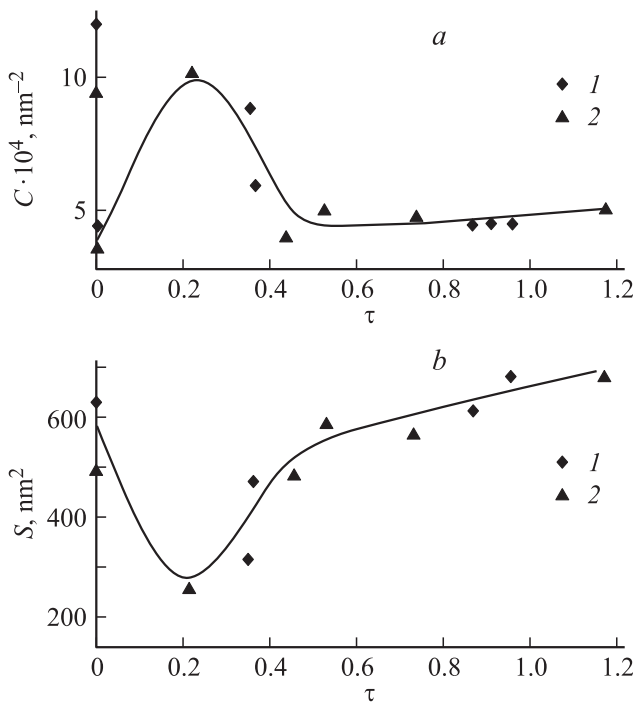


Рис. 2. Средние значения концентрации C (*a*) и площади S (*b*) кластеров пористой фазы как функции степени τ удаления от порога протекания P^* . Образцы мембран соответствуют различной температуре T_{ann} отжига пленок. Кратность фильерной вытяжки расплава: $\lambda_{s1} = 44$ (*1*), $\lambda_{s2} = 78$ (*2*).

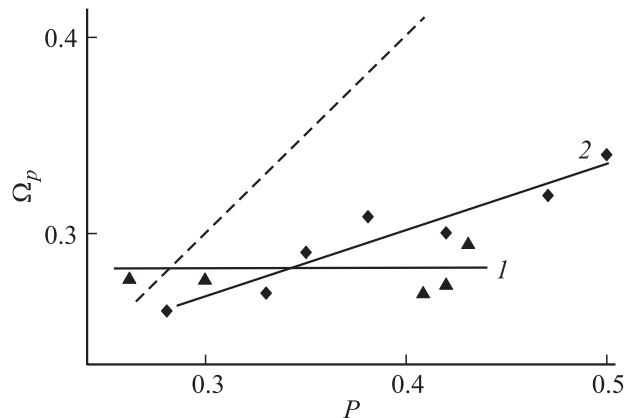


Рис. 3. Зависимости средней решеточной плотности Ω_p кластеров пористой фазы на поверхности мембран от их общей пористости P . Образцы мембран соответствуют различной температуре T_{ann} отжига пленок. Кратность фильерной вытяжки расплава: $\lambda_{s1} = 44$ (*1*), $\lambda_{s2} = 78$ (*2*). Штриховая линия соответствует равенству $\Omega_p = P$.

изменяется, а S слабо увеличивается, что соответствует росту пор в стационарных условиях, при которых происходит упорядочение ламелярной структуры мембран [1].

Исследование корреляций между двумерной решеточной плотностью Ω_p кластеров пористой фазы и объемной пористостью мембран P показывает (рис. 3), что в случае $\lambda_{s1} = 44$ (кривая *1*) Ω_p не зависит от P , а в случае $\lambda_{s2} = 78$ (кривая *2*) наблюдается линейная корреляция между этими параметрами. Равенство $\Omega_p = P$ (штриховая линия на рис. 3) справедливо для однородных систем [10]. Кластеры пористой фазы в изучаемых мембранах топологически неоднородны вследствие наличия трех видов пор: сквозных, замкнутых и поверхностных [6]. Установление линейной зависимости $\Omega_p(P)$ при переходе от λ_{s1} к λ_{s2} указывает на то, что среди трех видов пор начинают преобладать поры одного вида — сквозные каналы.

При переходе от λ_{s1} к λ_{s2} уменьшается анизотропия формы кластеров пористой фазы. На рис. 4 представлены усредненная по направлениям функция $g(R)$ (кривая *1*) и функция $g_{\parallel}(R)$, построенная по направлению s (кривая *2*) для образцов мембран, отвечающих λ_{s1} (рис. 4, *a*) и λ_{s2} (рис. 4, *b*). При этом мембраны были получены растяжением пленок, отожженных в одинаковых условиях (вблизи T_m). На масштабе $R < d$ наклон функций $g(R)$ и $g_{\parallel}(R)$ различен для λ_{s1} и значительно отличается в случае λ_{s2} . Рассчитанные значения фрактальных размерностей кластеров составляют: $D = 1.3$, $D_{\parallel} = 0.85(\lambda_{s1})$ и $D = D_{\parallel} = 1.4(\lambda_{s2})$. Сближение значений D и D_{\parallel} при переходе от λ_{s1} к λ_{s2} связано с уменьшением анизотропии формы кластеров и объясняется установлением преимущественной ориентации сквозных каналов перпендикулярно плоскости поверхности. Важно отметить, что рис. 4, *a* и 4, *b* относятся к мембранам, на поверхности которых существуют

регулярные пространственные решетки ламелей, тождественные друг другу по таким параметрам, как период $L_{s\parallel}$ чередования ламелей вдоль оси s , равный 110 nm, и отношение $L_{s\parallel}$ к толщине ламелей, равное 2.7–2.8 [1]. Практически идентичными являются также кривые $f(S)$ распределения кластеров пористой фазы по площади (рис. 5). Таким образом, уменьшение анизотропии фор-

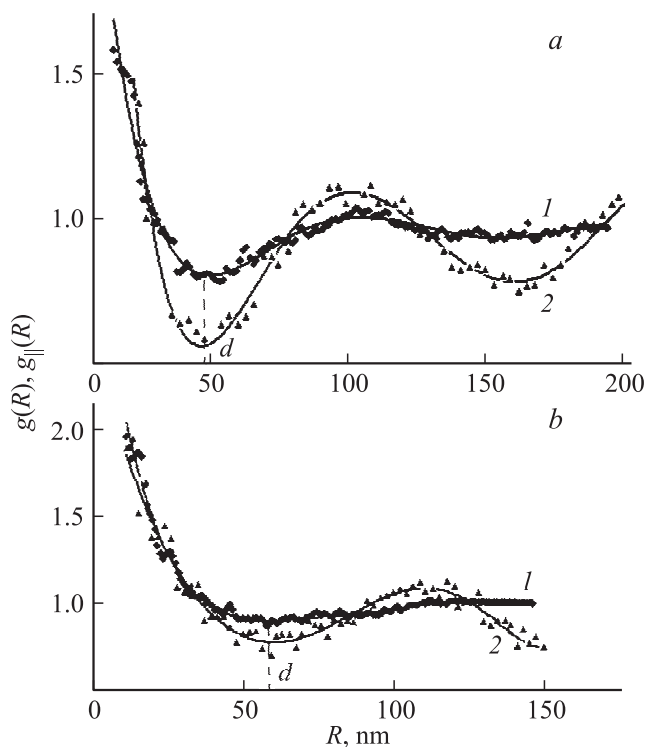


Рис. 4. Усредненная по направлениям радиальная функция $g(R)$ распределения плотности (1) и функция $g_{\parallel}(R)$, рассчитанная по направлению s (2), для кластеров пористой фазы на поверхности мембран. Образцы: $\lambda_{s1} = 44$, $T_{\text{ann}} = 444$ К (а); $\lambda_{s2} = 78$, $T_{\text{ann}} = 443$ К (б).

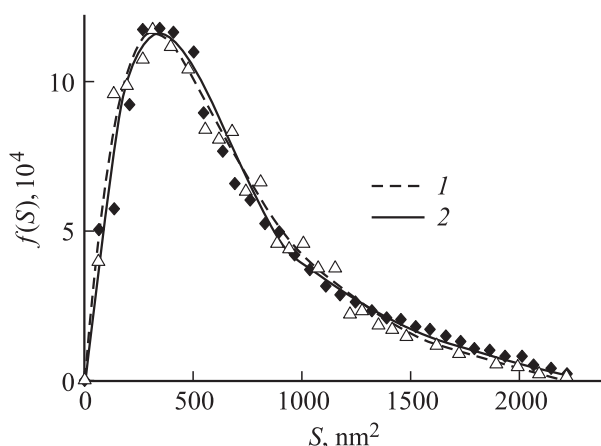


Рис. 5. Нормированные функции $f(S)$ распределения кластеров пористой фазы по площади в двумерном отображении поверхности мембран. Образцы: $\lambda_{s1} = 44$, $T_{\text{ann}} = 444$ К (1); $\lambda_{s2} = 78$, $T_{\text{ann}} = 443$ К (2).

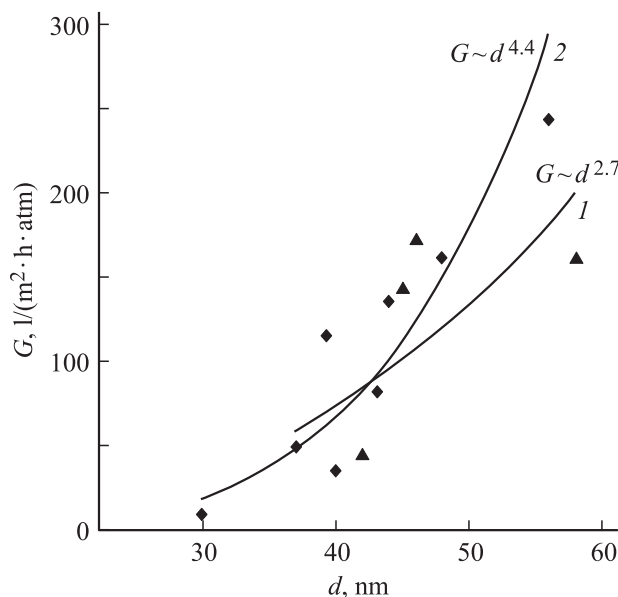


Рис. 6. Зависимости проницаемости G мембран от эффективного размера d кластеров пористой фазы на поверхности. Образцы мембран соответствуют различной температуре T_{ann} отжига пленок. Кратность фильерной вытяжки расплава: $\lambda_{s1} = 44$ (1), $\lambda_{s2} = 78$ (2).

мы кластеров пористой фазы на поверхности образцов является следствием взаимного упорядочения отдельных слоев ламелей (квазидвумерных решеток) по толщине мембраны.

На рис. 6 представлены зависимости проницаемости мембран G от эффективного размера пор d на поверхности образцов, сформованных при λ_{s1} и λ_{s2} . Экспериментальные точки соответствуют стационарному распределению кластеров пористой фазы на поверхности мембран, при котором концентрация C кластеров не изменяется при увеличении пористости (рис. 2, а). Зависимости $G(d)$ аппроксимированы степенной функцией. В случае $\lambda_{s2} = 78$ такая функция имеет вид $G \sim d^{4.4}$, что хорошо соответствует закону Хагена–Пуазейля ($G \sim d^4$ [9]) для модели ориентированных цилиндрических сквозных каналов. Для $\lambda_{s1} = 44$ аппроксиманта ($G \sim d^{2.7}$) существенно отклоняется от этого закона, что с учетом выполнения классического соотношения $G \sim \tau^{1.5}$ позволяет говорить о протекании по случайной сети каналов [1,12].

Ориентация сквозных каналов в объеме мембран приводит к увеличению ближнего порядка кластеров пористой фазы в двумерном отображении поверхности. На рис. 7 приведены радиальные функции $g_{cc}(R)$ распределения кластеров пористой фазы (корреляционные функции типа кластер–кластер) в регулярных пространственных решетках ламелей на поверхности двух образцов мембран. При переходе от λ_{s1} к λ_{s2} резко возрастает величина первого пика функции $g_{cc}(R)$ (ближний порядок), а величина второго пика (дальний порядок) практически не изменяется. Отметим, что при

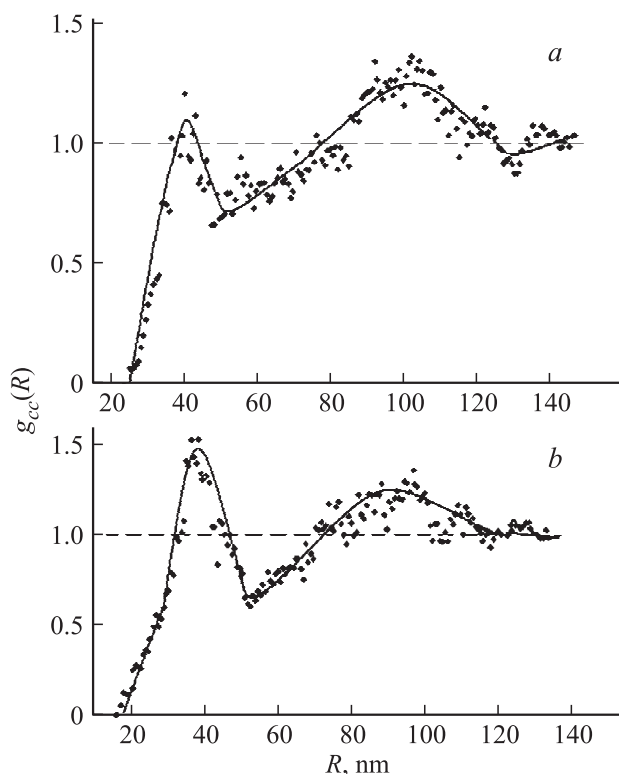


Рис. 7. Радиальные функции $g_{cc}(R)$ распределения кластеров пористой фазы на поверхности мембран. Образцы: $\lambda_{s1} = 44$, $T_{ann} = 444$ К (а); $\lambda_{s2} = 78$, $T_{ann} = 443$ К (б).

заданной T_{ann} позиция первого пика близка к эффективному размеру d кластеров пористой фазы, а позиция второго пика — к величине $L_{s\parallel}$ периода чередования ламелей. Таким образом, ориентационный 3D-переход, связанный с изменением топологической структуры пористой фазы мембран, в 2D-отображении является переходом типа беспорядок—порядок. В данном случае речь идет о ближнем порядке, поскольку дальний порядок предопределяется степенью упорядоченности ламелей, зависящей как от λ_s , так и от T_{ann} [1]. По совокупности представленных данных такой переход должен быть обусловлен образованием регулярной пространственной 3D-решетки ламелей.

4. Заключение

Таким образом, структуре пористой фазы изученных образцов мембран PP можно сопоставить две топологические модели: случайной сети каналов (модель 1) и ориентированных сквозных каналов (модель 2). Каждой модели отвечает свой скейлинг величины проницаемости G по мере удаления τ от порога протекания P^* . Выбор системой той или иной модели осуществляется на стадии одноосного растяжения пленок (порообразования) и зависит от степени кооперативности упорядочения ламелей или величины параметра λ_s . С ростом λ_s

кооперативность самоорганизации ламелей увеличивается и происходит переход от первой модели ко второй. Вопрос о том, каков характер перехода по шкале λ_s , требует дополнительного изучения.

Переход от модели 1 к модели 2 в двумерном отображении выражается как переход типа беспорядок—порядок и приводит к увеличению ближнего порядка кластеров пористой фазы мембран. По этой причине трансформацию топологической структуры мембран можно назвать самоорганизацией пористой фазы. Последняя является следствием формирования регулярной пространственной 3D-решетки ламелей на стадии порообразования.

Список литературы

- [1] Д.В. Новиков, Г.К. Ельяшевич, В.К. Лаврентьев, И.С. Курындин, А. Anzlovar, V. Bukošek. ФТТ **56**, 390 (2014).
- [2] Г.К. Ельяшевич, Е.Ю. Розова, Е.А. Карпов. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения. Патент РФ № 2140936 от 15.04.97.
- [3] Г.К. Ельяшевич, А.Г. Козлов, И.Т. Монева. Высокомолекуляр. соединения Б **40**, 483 (1998).
- [4] Д.В. Новиков, Г.К. Ельяшевич, В.К. Лаврентьев, И.С. Курындин, Н.Н. Сапрыкина, Г.И. Воробьев, А.В. Варламов, V. Bukošek. ФТТ **55**, 398 (2013).
- [5] Г.К. Ельяшевич, А.Г. Козлов, Е.Ю. Розова. Высокомолекуляр. соединения А **40**, 956 (1998).
- [6] Г.К. Ельяшевич, И.С. Курындин, В.К. Лаврентьев, А.Ю. Бобровский, V. Bukošek. ФТТ, **54**, 1787 (2012).
- [7] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. УФН **117**, 401 (1975).
- [8] В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко. Успехи химии **ЛП**, 1336 (1983).
- [9] Р.Е. Кестинг. Синтетические полимерные мембраны / Пер. с англ. Под ред. В.К. Ежова. Химия, М. (1991). С. 54. [R.E. Kesting. Synthetic Polymeric Membranes. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1985). P. 44].
- [10] E.R. Weibel. Stereological methods. V. 2 Theoretical Foundations. Academic Press, London (1980). 356 p.
- [11] М. Мулдер. Введение в мембранную технологию. Мир, М. (1999). 513 с. [M. Mulder. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Boston (1991). 463 p.]
- [12] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М.: (1982). С. 443. [J.M. Ziman. Models of Disorder. Cambridge Univ. Press, London (1979). 480 p.]