

14,07

Пористая структура, проницаемость и механические свойства микропористых пленок из полиолефинов

© Г.К. Ельяшевич¹, И.С. Курындин¹, В.К. Лаврентьев¹, А.Ю. Бобровский², V. Vukošek³

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ University of Ljubljana, Faculty for Natural Sciences and Engineering, Ljubljana, Slovenia

E-mail: elya@hq.macro.ru

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2011 г.)

В окончательной редакции 29 февраля 2012 г.)

Пористые пленки из полиолефинов — полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) — получены в процессе, основанном на экструзии расплава с последующими отжигом, растяжением и термофиксацией. Исследовано влияние условий получения пленок на их морфологию, пористость, число и размеры сквозных каналов и механические свойства. Установлено, что существенное влияние на характеристики пористой структуры оказывают степень ориентации расплава при экструзии, температура отжига и степень одноосного растяжения пленок. Определены пороговые значения этих параметров, при которых в пленках формируются сквозные каналы. Методом фильтрационной порометрии показано, что ПЭ-пленки имеют большую проницаемость для жидкостей, чем ПП (240 и 180 л/м² · h · атм соответственно). Пористая структура ПЭ-пленок характеризуется большими размерами сквозных пор, чем у ПП-образцов (средние размеры пор составляют 210 и 160 нм соответственно), в то же время ПП-пленки содержат большее число сквозных каналов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 10-03-00421-а и № 11-03-12054-офи-м), Министерства образования и науки РФ (госконтракт 14740.12.0856) и проекта совместных исследований Российской академии наук и университета г. Любляна (Словения) VI-RU/10-11-015.

1. Введение

Особенностью гибкоцепных кристаллизующихся полимеров, таких как полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП), является их способность к образованию большого числа различных надмолекулярных структур, которые определяют функциональные свойства материалов на основе этих полимеров. Так, получение ПЭ- и ПП-пленок в условиях больших фильерных вытяжек при экструзии расплава и высоких температурах отжига приводит к образованию ориентированных структур, состоящих из крупных ламеллярных кристаллов, соединенных жесткими мостиками натянутых проходных цепей. Образец при этом обладает высокой степенью кристалличности и низкой плотностью аморфной части. Такая структура сообщает пленкам жесткоэластические свойства — способность к большим обратимым деформациям и высокий модуль упругости [1–6]. При одноосном растяжении жесткоэластических образцов в них появляются разрывы сплошности — поры и сквозные каналы. Полученные пористые пленки становятся микрофильтрационными мембранами, проницаемыми для жидкостей и газов.

В результате обширных исследований жесткоэластических систем был разработан метод получения пористых пленок [7], который имеет важные преимущества перед другими способами получения пористых материалов, так как он основан на экструзии расплава полимера без использования растворителей и других токсичных

добавок, что обеспечивает экологическую безопасность технологическому процессу. Кроме того, этот метод позволяет производить высокопроницаемые пористые пленки из наиболее дешевых и крупнотоннажных полимеров (ПЭ и ПП), которые отличаются химической стойкостью, устойчивы к световым и тепловым воздействиям, обладают хорошей водо- и влагостойкостью. Благодаря высокой проницаемости (низкому сопротивлению массопереносу), малой толщине и хорошим механическим свойствам пористые пленки находят широкое применение в качестве мембран для фильтрации и разделения жидких сред [7–10], сепараторов в химических источниках тока [11,12], а также эластичных подложек для введения активных компонентов и получения композиционных систем [13–15].

Функциональные характеристики пористых пленок (пористость, размеры пор, удельная поверхность) зависят от условий формирования пористой структуры. Данная работа посвящена исследованию влияния основных параметров процесса получения пленок на их морфологическую структуру, размеры сквозных каналов, транспортные и механические свойства.

2. Объекты и методы исследования

Для получения пористых пленок использовали промышленные марки линейного ПЭ ($M_w = 170\,000$,

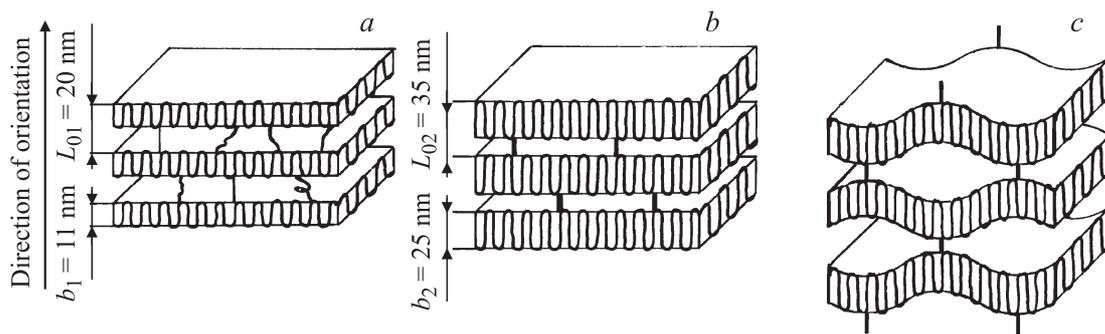


Рис. 1. Модель структуры ПЭ-образцов, сформированной на стадиях экструзии (а), отжига (б) и одноосного растяжения (с). L_{01} и L_{02} — рентгеновский большой период в экструдированном и отожженном образцах, b_1 и b_2 — толщина ламели в экструдированном и отожженном образцах.

$M_w/M_n = 4-5$, $T_m = 132^\circ\text{C}$) и изотактического ПП ($M_w = 380\,000$, $M_w/M_n = 4-5$, $T_m = 172^\circ\text{C}$).

Проницаемость пористых пленок определяли по скорости протекания смачивающей ПЭ- и ПП-жидкости (этанол) в фильтрационной ячейке. Распределения по размерам сквозных каналов получали методом фильтрационной порометрии при измерении потока несмачивающей жидкости (смеси этанол–вода) в зависимости от давления [10]. Размеры сквозных каналов рассчитывали по методу Пуазейля при допущении, что они имеют форму параллельно расположенных цилиндров, перпендикулярных поверхности пленки.

Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проводились на камере KRATKI с входной щелью $60\,\mu\text{m}$, расходимость первичного пучка составляла $3.5\,\text{mrad}$, использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$.

Общую пористость образцов измеряли гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле

$$P = [(\rho - \rho_p)/\rho] \cdot 100\%,$$

где ρ — плотность плотной пленки, значения которой составляют 950 и $900\,\text{kg/m}^3$ для ПЭ- и ПП-пленки соответственно, ρ_p — плотность пористой пленки, определенная по взвешиванию.

Электронно-микроскопические исследования поверхности пористых пленок проводились на сканирующем электронном микроскопе LEO 1550 FE SEM (ZIESS, Германия).

Удельную поверхность образцов определяли методом термической десорбции азота с поверхности исследуемых пленок и рассчитывали по уравнению БЭТ (Сорбтометр-М, г. Новосибирск, Россия).

Исследование механических свойств пленок проводили на разрывной машине Р-5 (г. Иваново, Россия). Прочность, модуль упругости и относительную деформацию при разрыве измеряли при одноосном растяжении образцов со скоростью $100\%/min$. Величины обратной деформации ER_{100} и работы обратной деформации A_R/A_D определяли при циклическом нагружении пленок до степени растяжения 100% со скоростью $100\%/min$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Процесс формирования пористой структуры. Процесс получения пористых пленок включает следующие стадии [7]: экструзия расплава через плоскощелевую фильеру, отжиг в изометрических условиях, одноосное растяжение при комнатной температуре (стадия порообразования) и термофиксация. Условия проведения каждой стадии процесса характеризуются рядом параметров, в разной степени влияющих на структуру и свойства пористых пленок. Основными параметрами являются кратность фильерной вытяжки при экструзии (λ), температура отжига (T_{ann}), степень растяжения (ϵ) при порообразовании и температура термофиксации. Исследования структуры и свойств пористых пленок проводили при варьировании этих параметров в широких пределах.

Процесс формирования надмолекулярной структуры при получении пористых пленок схематически представлен на рис. 1. Первая стадия — экструзия — проводится в условиях приложения к расплаву растягивающих напряжений. Кристаллизация расплава в этом случае приводит к образованию ориентированной структуры, состоящей из достаточно протяженных складчатых кристаллов (ламелей), расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно направлению течения расплава (направлению ориентации) (рис. 1, а). Ламели соединены между собой относительно небольшим числом проходных цепей разной длины, статистически распределенных по поверхности ламелей. От условий кристаллизации при охлаждении расплава зависят основные параметры надмолекулярной структуры, такие как толщина и совершенство ламелей, число проходных цепей и их распределение по длинам [16,17].

На второй стадии — отжиге образцов в изометрических условиях — происходит совершенствование кристаллической структуры, а именно, резкое увеличение размеров кристаллитов и рентгеновского большого периода (рис. 1, б) в результате вовлечения сегментов макромолекул из аморфной части в кристаллиты. Вследствие этого растет толщина ламелей, уменьшается число

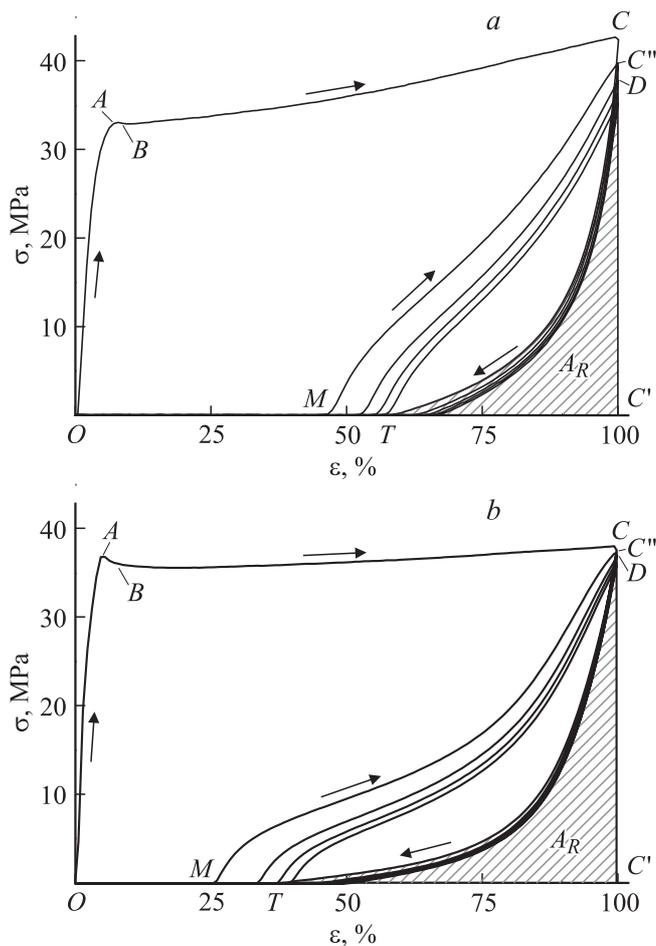


Рис. 2. Кривые напряжение-деформация для отожженных ПЭ- (a) и ППИ- (b) пленок при циклическом нагружении.

проходных цепей в аморфной части, сужается их распределение по длинам и увеличивается число „мостиков“, состоящих из натянутых проходных цепей [16,17].

Деформационные свойства отожженных пленок исследовали методом циклического нагружения и характеризовали величинами обратимой упругой деформации и работой обратимой деформации (рис. 2). Обратимую деформацию ER_{100} рассчитывали как отношение величины деформации образца после снятия нагрузки (отрезок MC') к величине его полной деформации при растяжении на первом цикле (отрезок OC')

$$ER_{100} = MC' / OC' \cdot 100\%.$$

Работу обратимой деформации A_R/A_D определяли как отношение работы упругой деформации образца после снятия нагрузки (заштрихованная площадь $DC'T$) к полной работе растяжения на соответствующем цикле (площадь OCC' для первого цикла и $MC''C'$ для второго):

$$A_R/A_D(\text{первый цикл}) = DC'T / OCC' \cdot 100\%,$$

$$A_R/A_D(\text{второй цикл}) = DC'T / MC''C' \cdot 100\%.$$

На кривой напряжение–деформация можно выделить три области (рис. 2). Начальная линейная часть кривой OA описывает упругую деформацию образца до предела текучести. Модуль упругости в этой части кривой определяется только аморфными областями, где проходные цепи несут основную нагрузку. Во второй части кривой ABC (область за пределом текучести) ход кривой резко изменяется: после короткого промежуточного процесса (участок AB), наблюдается линейное увеличение напряжения, но наклон прямой становится значительно меньше (BC). Участок BC иллюстрирует факт упругого изгиба ламелей [2], т.е. энергетическую природу деформации на этом участке. Если бы вторая часть кривой напряжение–деформация была связана только с чисто упругой деформацией изгиба ламелей, то наклон этой части кривой должен был бы зависеть только от модуля упругости сетки ламелей. Однако растяжение реальной сетки ламелей со статистическим распределением напряженных проходных цепей приводит не только к упругому изгибу ламелей, но также и к некоторым необратимым изменениям структуры — разрыву проходных цепей и наиболее слабых связей, а также вытягиванию некоторых проходных макромолекул из ламелей и расщепление кристаллитов. Необратимые изменения в образце, наряду с релаксацией в аморфных областях, определяют значение напряжения на этой стадии растяжения и уменьшают наклон кривой в области BC на рис. 2.

После остановки растяжения в точке C (рис. 2) необратимые процессы прекращаются, и их вклад в напряжение деформации исчезает. Напряжение почти сразу падает до величины, соответствующей упругости сетки ламелей (точка D на рис. 2). В течение обратимого процесса, когда расстояние между зафиксированными концами исследуемого образца уменьшается с постоянной скоростью, накопленная упругая энергия ламелей высвобождается, и напряжение продолжает падать. Для идеальной сетки ламелей этот процесс должен описываться линейной зависимостью, проходящей через точки D и M , где положение точки M характеризует долю обратимой деформации в общей величине деформации. Тем не менее, макромолекулярные цепи в вытянутых конформациях, образовавшихся при растяжении, препятствуют быстрому восстановлению их исходной формы вследствие релаксационных процессов, требующих определенного времени, поэтому кривая напряжение–деформация проходит ниже линии DM и пересекает ось абсцисс в точке T .

Повторные циклы нагрузка–разгрузка имеют ход, подобный кривой на первом цикле, за исключением их незначительного смещения к большим деформациям: каждая последующая кривая лежит ниже кривой для предыдущего цикла. Этот сдвиг связан с непрерывным разрушением напряженных связей между ламелями. Модуль упругости сетки ламелей уменьшается, и напряжение оказывается ниже при том же самом значении деформации. При повторении циклов нагрузка–разгрузка

Таблица 1. Механические свойства отожженных пленок при циклическом нагружении¹

Образец	Температура отжига, °С	Модуль упругости, E , МПа	Обратимая деформация, ER_{100} , %	Работа обратимой деформации, A_R/A_D , % Первый цикл	Работа обратимой деформации, A_R/A_D , % Второй цикл
ПЭ-пленка	130	1300	55	10	36
ПП-пленка	170	2000	75	12	38

¹ Характеристики определены в направлении ориентации пленок.

число слабых связей уменьшается, также как и число актов разрушения, так что после каждого цикла кривые напряжение—деформация становятся все ближе друг к другу и, в конце концов, становятся практически совпадающими.

Как видно из табл. 1, отожженные пленки наряду с высоким модулем упругости характеризуются высокими значениями обратимой деформации ER_{100} и работы обратимой деформации. Такая комбинация механических свойств характеризует эти образцы как жесткоэластические системы [1–7]. Формирование жесткоэластической структуры, обладающей способностью к большим обратимым деформациям, является необходимым условием для образования пор при одноосном растяжении на следующей (третьей) стадии процесса — стадии порообразования.

Структурные превращения на стадии отжига приводят к увеличению степени кристалличности и снижению плотности аморфной фазы. В результате вхождения большей части проходных цепей в кристаллиты аморфная часть образца оказывается обедненной проходными цепями, причем практически все проходные цепи в отожженных образцах становятся напряженными, образуя жесткие мостики, соединяющие кристаллиты.

Процесс порообразования осуществляется при одноосном растяжении отожженных образцов (жесткоэластических систем) при комнатной температуре. В зависимости от скорости растяжения проявляются разные механизмы деформации. При малой скорости растяжения (< 20–50%/min) деформация осуществляется по механизму ориентационной вытяжки [18] с разворотом ламелей в направлении растяжения, „разматыванием“ цепей и образованием фибриллярных структур, и реализуется как переход через „шейку“. Как известно, такой процесс (он типичен для гибкоцепных аморфно-кристаллических полимеров) носит энтропийный характер, и переход к фибриллярной структуре является необратимым — после снятия растягивающего напряжения первоначальная ламеллярная структура образца не восстанавливается. При высоких скоростях растяжения (> 400–500%/min) превалирует механизм разрушения ламелей и разрыв соединяющих их „мостиков“ проходных цепей. В области средних скоростей растяжения, при которых осуществляется процесс порообразования, деформация идет по энергетическому механизму [1–3,19], характерному для

деформации низкомолекулярных твердых тел, и состоит в изгибе и раздвижении участков ламелей между мостиками проходных цепей, в результате чего между ними появляются пустоты — поры (рис. 1, *c*). При возрастании степени растяжения увеличиваются размеры и число пор, которые сливаются между собой, образуя сквозные каналы.

Важно отметить, что этот процесс обратим при растяжении до значительных величин деформации (55–75% — табл. 1), в то время как обычно упругая обратимая деформация для полимеров составляет 5–10%. Этот факт можно наблюдать визуально: при растяжении на стадии порообразования прозрачные отожженные пленки становятся молочно-белыми, непрозрачными, вследствие рассеяния света на стенках пор. После снятия напряжения структура образцов восстанавливается, они снова становятся прозрачными. Для фиксации образовавшейся пористой структуры и снятия внутренних напряжений, возникающих в результате деформационных воздействий, проводили выдерживание пленок в растянутом состоянии при повышенных температурах (термофиксация). Образец выдерживали в изометрических условиях в течение 30 min при 110 и 130°С для пористых пленок ПЭ и ПП соответственно, что обеспечивало релаксацию внутренних напряжений и стабилизацию размеров пористой пленки.

3.2. Влияние кратности фильерной вытяжки на характеристики пористых пленок. Для определения влияния кратности фильерной вытяжки (λ) при формовании пленок на стадии экструзии на характеристики пористой структуры были исследованы образцы, полученные при значениях λ от 30 до 120 для ПЭ-пленок и от 30 до 60 для ПП. Степень растяжения на стадии порообразования составляла 200%.

Важной характеристикой пористых систем является общая пористость — доля объема образца, занятая порами. В исследуемых пленках существует три вида пор: поверхностные, замкнутые и сквозные. Все эти поры вносят вклад в общую пористость. Как видно на рис. 3, зависимость общей пористости от кратности фильерной вытяжки имеет два участка (кривые 1). На первом участке общая пористость образцов растет с увеличением кратности фильерной вытяжки, а затем выходит на плато.

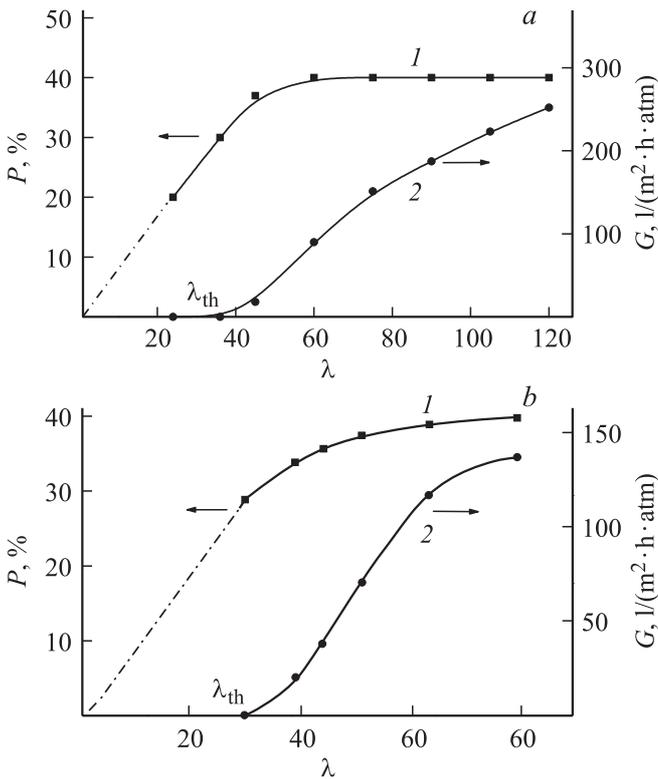


Рис. 3. Зависимость общей пористости P (1) и проницаемости G (2) пористых ПЭ- (а) и ПП- (b) пленок от кратности фильерной вытяжки.

Известно, что перколяция (появление сквозных каналов) в пористых системах наблюдается, когда их общая пористость достигает $\sim 27-30\%$. Действительно, на рис. 3 видно, что на зависимости проницаемости (G) от кратности фильерной вытяжки есть некоторое пороговое значение λ_{th} . Если формование пленок проводится при λ , больших λ_{th} , то полученные в данном процессе пористые образцы содержат сквозные каналы, соединяющие обе поверхности пленки, которая становится проницаемой для жидкости. При λ , меньших λ_{th} , проницаемость полученных образцов $G = 0$. В области $\lambda > \lambda_{th}$ увеличение кратности фильерной вытяжки приводит к возрастанию проницаемости образцов (рис. 3). В области λ , близких к λ_{th} , изменяется ход зависимости общей пористости P от λ : рост P замедляется и кривая выходит на плато. Таким образом, при пороговом значении λ_{th} изменяется характер пористой структуры — при меньших значениях λ поры существуют в виде отдельных полостей, и они определяют вклад в общую пористость, а при больших λ происходит слияние полостей с образованием сквозных каналов и поверхностных пор. На кривых для обоих образцов видно, что процесс слияния пор не влияет на общую пористость, что и приводит к прекращению ее роста при фильерных вытяжках, больших λ_{th} .

Чтобы установить, с какими изменениями в структуре ПЭ- и ПП-пленок связано увеличение их проницае-

мости с ростом фильерной вытяжки, были проведены измерения числа и размеров сквозных каналов методом фильтрационной порометрии. Полученные результаты (табл. 2) показывают, что с увеличением λ проницаемость возрастает в результате действия двух факторов: возникновения новых сквозных каналов и увеличения их размеров.

3.3. Влияние температуры отжига на характеристики пористых пленок. Отжиг экструдированных ПЭ-пленок проводили при варьировании температуры T_{ann} от 100 до 130°C , ПП-пленок — от 162 до 171°C . Степень одноосного растяжения для всех образцов составляла 200%. Результаты по влиянию температуры отжига на проницаемость и общую пористость представлены на рис. 4. Как видно на этом рисунке, зависимости проницаемости от T_{ann} , также как и кривые рис. 3, свидетельствуют о перколяционном механизме образования сквозных каналов.

Пористые ПЭ пленки, полученные при температурах отжига ниже 100°C , непроницаемы для жидкостей, а при $T_{ann} > 100^\circ\text{C}$ появляется проницаемость, которая резко увеличивается при приближении T_{ann} к температуре плавления ПЭ (рис. 4, а, кривая 2). Кривая 1 на рис. 4, а показывает, что повышение температуры отжига приводит к увеличению общей пористости образцов, причем в отличие от графиков на рис. 3, она не выходит на предельное значение, а непрерывно возрастает с T_{ann} во всем использованном интервале температур. Все

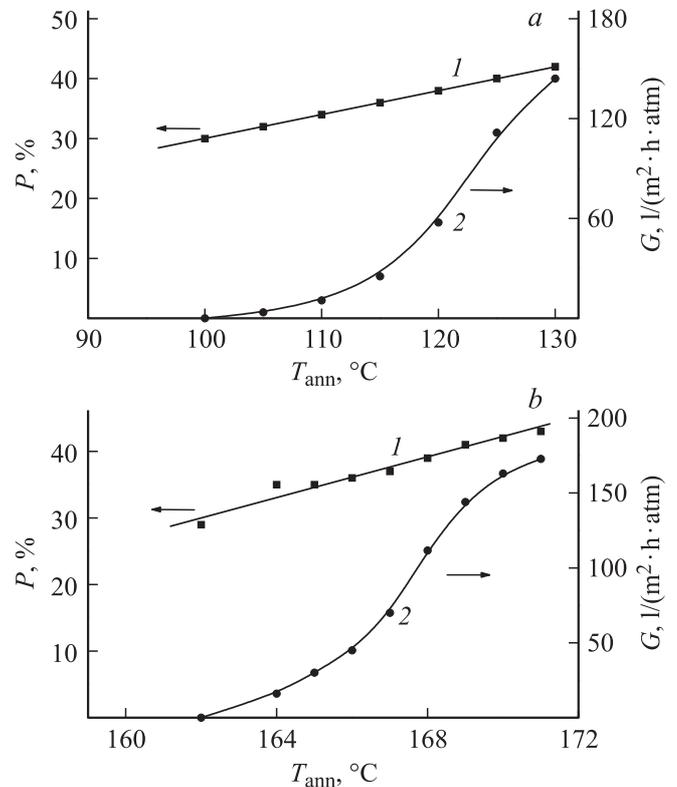


Рис. 4. Зависимость общей пористости P (1) и проницаемости G (2) ПЭ- (а) и ПП- (b) пленок от температуры отжига.

Таблица 2. Влияние кратности фильерной вытяжки на число и размеры сквозных пор

Образец	Кратность фильерной вытяжки	Толщина, μm	Число пор, $n \cdot 10^{-7}, 1/\text{cm}^2$	Средний размер пор, nm	Максимальный размер пор, nm
Пористая	60	16	1.0	190	640
ПЭ-пленка	120	9	2.0	210	1200
Пористая	40	25	0.6	140	400
ПП-пленка	60	17	2.0	160	180

Таблица 3. Влияние температуры отжига на число и размеры сквозных пор

Образец	Температура отжига, $^{\circ}\text{C}$	Число пор, $n \cdot 10^{-7}, 1/\text{cm}^2$	Средний размер пор, nm	Максимальный размер пор, nm
Пористая	110	0.3	180	380
ПЭ-пленка	130	1.5	210	800
Пористая	164	0.5	140	180
ПП-пленка	170	3.0	160	400

ПЭ-образцы, прошедшие отжиг при температурах выше 100°C , оказываются проницаемыми для жидкостей.

Зависимости общей пористости и проницаемости от $T_{\text{отж}}$ для ПП-пленок носят характер, аналогичный графикам рис. 4, *a*. Как видно на рис. 4, *b*, пористые ПП-образцы становятся проницаемыми, если отжиг проводится при $T_{\text{отж}} > 162^{\circ}\text{C}$, и их проницаемость возрастает при дальнейшем повышении $T_{\text{отж}}$.

На рис. 4 видно, что максимальные величины проницаемости достигаются при проведении отжига при температурах, близких к температуре плавления полимера. Этот результат свидетельствует о непосредственной связи характеристик пористой структуры пленок с их кристаллической структурой: известно, что размер кристаллитов и степень кристалличности также увеличивается с температурой отжига [19,20].

Данные измерений числа и размеров сквозных каналов (табл. 3) показывают, что увеличение проницаемости пористых ПЭ- и ПП-пленок с температурой отжига в большей степени связано с увеличением числа образующихся сквозных каналов, чем с увеличением их размеров.

3.4. Влияние степени одноосного растяжения на характеристики пористых пленок. Одноосное растяжение отожженных ПЭ- и ПП-пленок сопровождается образованием пор уже при малых степенях деформирования (ε). Чтобы определить влияние ε на характеристики пористой структуры пленок, были исследованы образцы, полученные при значениях ε от 50 до 250%. Скорость растяжения составляла 200%/min. Как показывают зависимости общей пористости образцов от ε (рис. 5, кривые 1), суммарный объем пор (величина P) возрастает на всем протяжении процесса растяжения. Пористые ПЭ- и ПП-пленки становятся проницаемыми при пороговом значении степени растя-

жения $\varepsilon_{\text{th}} \sim 50\text{--}70\%$. Дальнейшее увеличение ε приводит к возрастанию проницаемости образцов.

Как видно по измеренным значениям числа и размеров сквозных каналов (табл. 4), возрастание проницаемости ПЭ- и ПП-образцов со степенью растяжения связано с образованием новых пор и увеличением их раз-

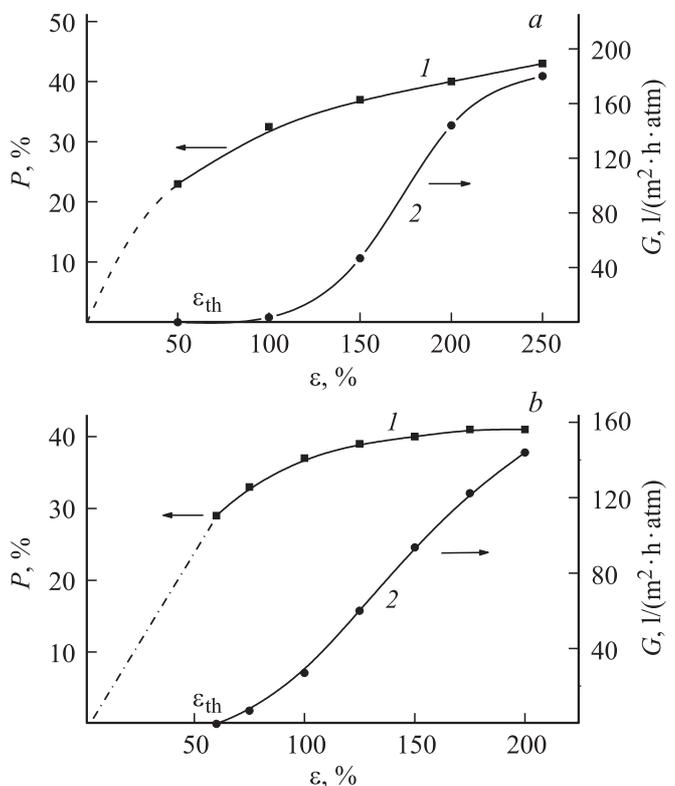
**Рис. 5.** Зависимость общей пористости P (1) и проницаемости G (2) ПЭ- (*a*) и ПП- (*b*) пленок от степени растяжения.

Таблица 4. Влияние степени растяжения на число и размеры сквозных пор

Образец	Степень растяжения, %	Число пор, $n \cdot 10^{-7}, 1/\text{cm}^2$	Средний размер пор, nm	Максимальный размер пор, nm
Пористая ПЭ-пленка	150	0.5	190	520
Пористая ПП-пленка	250	1.5	210	960
Пористая ПЭ-пленка	100	1.0	140	200
Пористая ПП-пленка	200	2.5	160	320

меров. С ростом ε размеры каналов, соответствующие максимуму на кривой распределения, увеличиваются на 20–30 nm; а максимальный размер — в 1.5–2 раза.

3.5. Сравнительный анализ характеристик пористой структуры ПЭ- и ПП-пленок. Для сравнения характеристик пористой структуры ПЭ- и ПП-пленок были выбраны образцы, полученные в одинаковых условиях — при $\lambda = 60$ и $\varepsilon = 200\%$ и имеющие близкие значения толщины и проницаемости. На рис. 6 и в табл. 2 представлены распределения по размерам сквозных каналов, полученные методом фильтрационной порометрии. Видно, что максимальный и средний размеры сквозных пор в ПП-пленках меньше, чем в ПЭ-образцах. Размеры сквозных каналов у ПЭ- и ПП-пленок находятся преимущественно в диапазоне 140–300 nm и 120–240 nm соответственно. В то же вре-

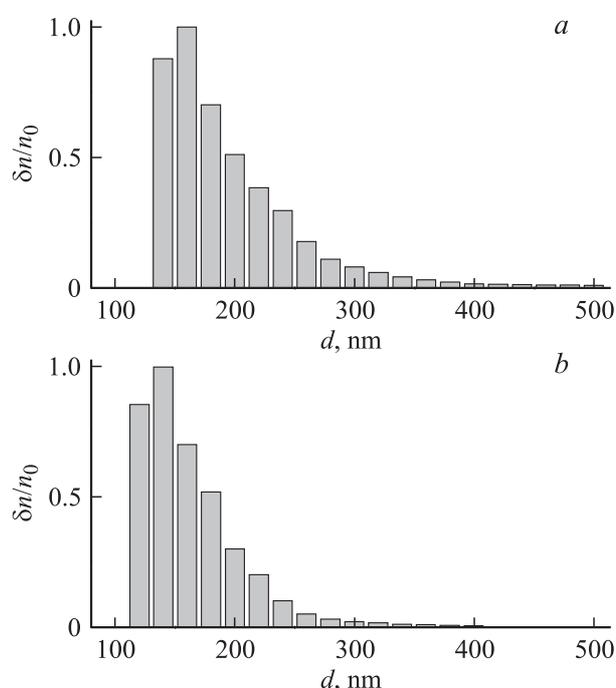


Рис. 6. Распределения по размерам сквозных каналов для пористых ПЭ- (a) и ПП- (b) пленок, полученные методом фильтрационной порометрии. d — диаметр пор; $\delta n/n_0$ — число сквозных пор в интервале размеров от d_i до d_{i+1} по отношению к числу пор с размером, соответствующем наиболее вероятному значению функции распределения.

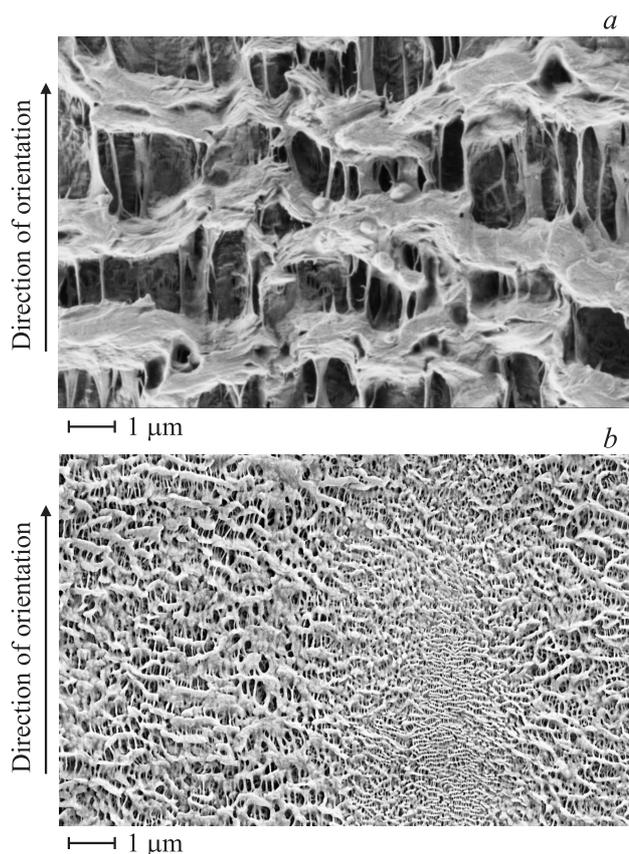


Рис. 7. Электронно-микроскопические картины поверхности пористой ПЭ- (a) и ПП- (b) пленки.

мя ПП образцы, полученные при одинаковом с ПЭ пленками значении λ (в табл. 2 для $\lambda = 60$), характеризуются значительно бóльшим количеством сквозных каналов, чем ПЭ.

Особенностью пористых пленок, получаемых используемым методом, является сильно развитая рельефная поверхность. Электронно-микроскопические картины (рис. 7) показывают, что рельеф поверхности ПЭ- и ПП-пленок формируется двумя типами структурных элементов: протяженные, расположенные перпендикулярно направлению ориентации пленки, крупные гребнеобразные структуры и соединяющие их вытянутые в направлении ориентации тонкие „мостики“ (тяги). Между этими структурными образованиями на поверх-

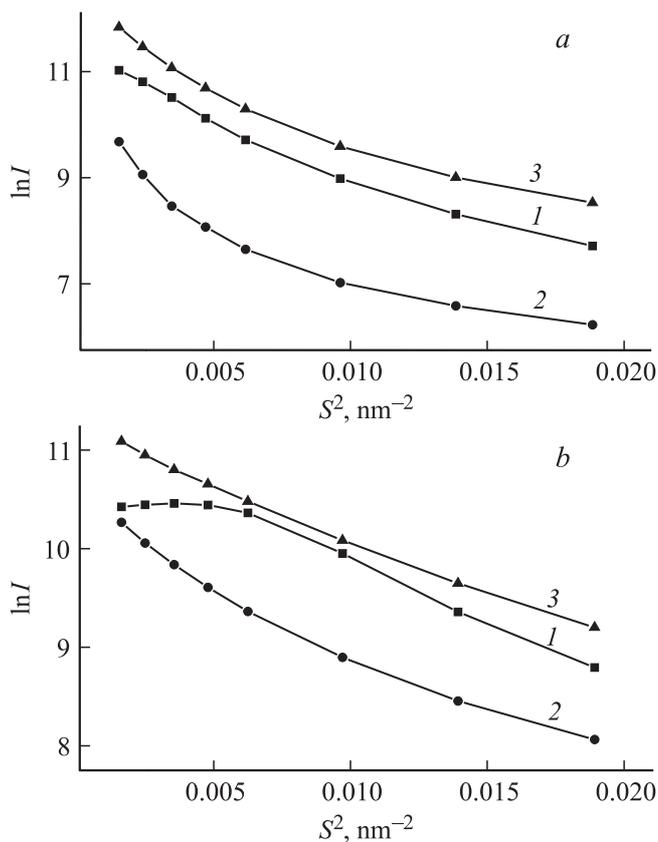


Рис. 8. Начальные участки кривых МУРР для ПЭ- (а) и ПП- (б) пористых пленок в направлении ориентации (1), в перпендикулярном направлении (2) и для механически дезориентированных образцов (3).

ности образца видны более глубокие участки — поры. Как видно на рисунке, ПП-образцы характеризуются меньшими размерами структурных элементов рельефа поверхности, и существенно большим их количеством, чем ПЭ-пленки. Эти особенности пористой структуры, а также наличие большего числа сквозных пор и меньшего их размера, свидетельствуют о том, что ПП-пленки имеют более развитый рельеф, чем ПЭ, что подтверждается измерениями удельной поверхности, которая составляет для пористых ПЭ-образцов $41 \text{ m}^2/\text{g}$, а для ПП-пленок $83 \text{ m}^2/\text{g}$.

Структуру пористых пленок исследовали методом МУРР. На рис. 8 приведены начальные участки кривых МУРР в координатах логарифм интенсивности I — квадрат волнового вектора S^2 для пористых образцов ПЭ и ПП, снятых вдоль (кривые 1) и поперек (кривые 2) направления ориентации. Кривые 3 представляют данные для образцов, полученных многократным сложением произвольно ориентированных отрезков пористых ПЭ- и ПП-пленок. Согласно закону аддитивности, суммарная кривая рассеяния в этом случае адекватна кривой рассеяния изотропного образца, что позволяет рассчитать по методу Гинье радиус инерции рассеивающих элементов

(в данном случае пор) и оценить их геометрический размер. Согласно теории Гинье [21], кривая рассеяния системой однородных не взаимодействующих частиц в координатах: логарифм интенсивности — квадрат волнового вектора представляет собой прямую, по наклону которой можно вычислить радиус инерции частиц R_g , непосредственно связанный с ее геометрическим размером, по формуле [22]

$$R_g^2 = 3(\ln I_1 - \ln I_2)/(S_2^2 - S_1^2).$$

Расчет радиуса инерции по теории Гинье для ориентированных систем не является корректным, однако разница в наклоне начальных участков кривых позволяет установить наличие анизотропии формы рассеивающих частиц, каковыми в данном случае являются поры. Как видно на рис. 8, начальные участки всех кривых, за исключением кривой для ПП, снятой вдоль оси вытяжки, хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Расчет значений углов наклона начальных участков кривых МУРР показывает, что поры представляют собой эллипсы с примерным соотношением больших и малых полуосей 1.4, которые ориентированы малыми полуосями вдоль направления вытяжки.

Из значений радиуса инерции, полученных для изотропных образцов (кривые 3), с учетом формы были рассчитаны размеры пор в ПЭ- и ПП-пленках. На кривой для ПП, снятой вдоль оси ориентации, наблюдается дискретный рефлекс в области $2\theta = 5'$, что соответствует рентгеновскому большому периоду (БП) в расположении пор, равному 100 nm . На кривой, снятой поперек оси ориентации, присутствует только диффузное рассеяние. Мы предполагаем, что такая картина МУРР отражает внутреннюю структуру, сформированную стопками ламелей, а дискретное рассеяние возникает за счет регулярного чередования единичных ламелей (и стопок ламелей) и межламелярных пустот. Рассчитанный по методу Гинье диаметр пор составляет $40\text{--}50 \text{ nm}$, но это оценочный размер, поскольку точно не известен фактор. Полученный результат хорошо согласуется с величиной БП. Сквозные поры получают в результате слияния более мелких, они располагаются между стопками ламелей и имеют большие размеры, которые метод МУРР не позволяет оценить.

Надмолекулярная структура ПЭ имеет такой же характер, как и у ПП-образцов, однако, для ПЭ-пленок большой период не наблюдается, но на кривой 1 для ПЭ в области малых углов наблюдается „выполживание“, так что можно предположить, что на кривой имеется рефлекс, увидеть который не позволяют возможности малоугловой камеры. БП, соответствующий этому рефлексу, может составлять $150\text{--}250 \text{ nm}$. Размеры пор в ПЭ, рассчитанные по методу Гинье, составляют примерно $100\text{--}120 \text{ nm}$. Таким образом, данные МУРР, как и измерения размеров сквозных каналов, показывают, что размер пор в ПЭ-пленках больше, чем в ПП-образцах, при одинаковых значениях общей пористости. Следо-

Таблица 5. Механические свойства пористых пленок¹

Образец	Толщина, μm	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
Пористая ПЭ-пленка	16	105/10	500/600	110/6.0
Пористая ПП-пленка	17	130/12	1100/500	105/5.0

¹ В числителе приведены значения характеристик в направлении ориентации, в знаменателе — в перпендикулярном.

вательно, по данным МУРР размеры структурных элементов, формирующих микрорельеф поверхности ПП-пленок, примерно в два раза меньше, чем у ПЭ, что находится в полном соответствии с данными по величинам удельной поверхности и электронной микроскопии.

При сравнении данных по размерам пор, полученным методами фильтрационной порометрии и МУРР, необходимо учитывать, что эти методы дают разные характеристики пористой структуры пленок. Данные, полученные по измерениям скорости протекания жидкости через образец, позволяют рассчитать размеры только сквозных пор, в то время как МУРР дает валовые значения размеров пустот (разрывов сплошности) в образце. В их число, кроме сквозных пор, входят и замкнутые, и поверхностные (тупиковые, открытые только к одной поверхности) поры, которые могут иметь как ббльшие, так и меньшие размеры, чем сквозные. Вполне понятно, что размеры пор, полученные этими двумя методами, не могут быть одинаковыми. Что касается метода сканирующей электронной микроскопии, то он представляет картины поверхности пленок, которые показывают характер рельефа поверхности и позволяют оценить масштаб формирующих его элементов.

3.6. Механические свойства пористых пленок. На рис. 7 видно, что исследуемые пористые пленки имеют ориентированную структуру, что обусловлено деформирующими воздействиями, которым они подвергаются на стадиях экструзии и одноосного растяжения. Ориентированный характер структуры пленок приводит к появлению анизотропии механических свойств, что подтверждается данными, представленными в табл. 5. В направлении ориентации пленки имеют на порядок ббльшую разрывную прочность и в 20 раз ббльшее относительное удлинение при разрыве, чем в перпендикулярном направлении. Как видно в табл. 5, пористые ПП-пленки имеют в направлении ориентации существенно более высокие значения прочности и модуля упругости, чем ПЭ-образцы.

Отметим, что полученные пористые пленки обладали высокой механической прочностью при малой толщине, что является существенным обстоятельством с точки зрения ресурсосбережения при их производстве — из 1 kg полимера можно получить 100–120 м² пористой пленки.

4. Заключение

Исследование процесса получения пористых пленок, основанного на экструзии расплавов полиолефинов, позволило установить влияние условий формирования пористой структуры на ее характеристики — число и размеры сквозных каналов, проницаемость и общую пористость. Результаты этих исследований позволили определить оптимальные значения величин ориентирующих и тепловых воздействий в процессе приготовления образцов и получить прочные и эластичные пористые пленки с высокими транспортными характеристиками: достигнутые значения проницаемости для жидкости составили 240 и 180 л/м² · h · atm для ПЭ- и ПП-пленок соответственно. Размеры сквозных каналов являются важным фактором при определении областей практического использования пористых материалов. Преимуществом данного процесса является возможность варьировать максимальный размер сквозных каналов в широком диапазоне. Транспортные и механические свойства пористых пленок играют определяющую роль при их применении в качестве микрофильтров в процессах фильтрации и сепараторов в химических источниках тока, где высокая проницаемость обеспечивает снижение внутреннего сопротивления батареи, и, следовательно, повышает ее эффективность.

Список литературы

- [1] B.S. Spague. J. Macromol. Sci., Phys. **8**, 157 (1973).
- [2] I.K. Park, H.D. Noether. Colloid. Polym. Sci. **253**, 824 (1975).
- [3] J.R. Dees, J.E. Spruiell. J. Appl. Polym. Sci. **18**, 1053 (1974).
- [4] S.L. Cannon, G.B. McKenne, W.O. Statton. J. Polym. Sci., Macromol. Rev. **11**, 209 (1976).
- [5] Г.К. Ельяшевич, Е.Ю. Розова, Е.А. Карпов. Высокомогл. соед. Б **33**, 723 (1991).
- [6] S. Hild, W. Gutmannsbauer, R. Luthi, J. Fuhrmann, H.-J. Guntherotd. J. Polym. Sci. Polym. Phys. **34**, 1953 (1996).
- [7] Г.К. Ельяшевич, Е.Ю. Розова, Е.А. Карпов. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения. Патент РФ № 2140936, приоритет от 15.04.97.
- [8] S.-Y. Lee, S.-Y. Park, H.-S. Song. Polymer. **47**, 3540 (2006).
- [9] M. Mulder. Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991). 363 p.
- [10] П.Е. Кестинг. Синтетические полимерные мембраны. Структурный аспект. Химия, М. (1991). 336 с.

- [11] W.-C. Yu, N.C. Gastonia. USA Patent № 6.057.060 (2000).
- [12] S.S. Zhang. *J. Power Sources*. **164**, 351 (2007).
- [13] G.K. Elyashevich, A.S. Olifirenko, A.V. Pimenov. *Desalination*. **184**, 273 (2005).
- [14] М.А. Смирнов, Н.В. Боброва, Z. Pientka, Г.К. Ельяшевич. *Высокомолекуляр. соединения* **47**, 1231 (2005).
- [15] A. Bobrovsky, V. Shibaev, G. Elyashevitch. *Journal of Materials Chemistry*. **18**, 691 (2008).
- [16] Г.К. Ельяшевич, А.Г. Козлов, Е.Ю. Розова. *Высокомолекуляр. соединения А* **40**, 956 (1998).
- [17] M. Raab, J. Scudla, A.G. Kozlov, V.K. Lavrentyev, G.K. Elyashevich. *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 214 (2001).
- [18] М.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Надмолекулярная структура полимеров*. *Химия*, Л. (1977). 240 с.
- [19] Е.А. Карпов, В.К. Лаврентьев, Е.Ю. Розова, Г.К. Ельяшевич. *Высокомолекуляр. соединения А* **37**, 2035 (1995).
- [20] Ф.Х. Джейл. *Полимерные монокристаллы*. *Химия*, Л. (1968). 552 с.
- [21] A. Guinier, G. Fournet. *Small-angle Scattering of X-ray*. Wiley, New York (1955). 268 p.
- [22] L.A. Feigin, D.I. Svergun. *Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering*. Plenum. Press, New York (1987). 335 p.