

## Текстура поверхности и перколяционные эффекты в микропористых ориентированных пленках полиолефинов

© Д.В. Новиков<sup>1</sup>, И.С. Курьиндин<sup>2</sup>, V. Vukošek<sup>3</sup>, Г.К. Ельяшевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> University of Ljubljana, Faculty for Natural Sciences and Engineering, Ljubljana, Slovenia

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

(Поступила в Редакцию 10 апреля 2012 г.)

Методом растровой электронной микроскопии проведен анализ структуры поверхности микропористых пленок полипропилена и полиэтилена, полученных экструзией расплава полимеров с последующими стадиями отжига, одноосной вытяжки и термофиксации образцов. Показано, что перколяции по порам соответствует аксиальная текстура поверхности, канальная структура которой описывается моделью фрактального кластера. Переход от открытых пор (каналов) к замкнутым порам приводит к формированию областей поверхности с биаксиальной текстурой. Рост плотности кластера твердой фазы сопровождается образованием однородной биаксиальной текстуры с периодом чередования плотности в двух взаимно перпендикулярных направлениях, одно из которых совпадает с направлением вытяжки пленок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00421-а) и проекта совместных исследований Российской академии наук и Университета г. Любляна (Словения) VI-RU/12-13-032.

### 1. Введение

В работах [1–3] разработан и обоснован способ получения микропористых пленок полиэтилена (PE) в результате экструзии расплава полимера с последующими стадиями отжига, одноосной вытяжки и термофиксации образцов. Такие пленки представляют особый интерес для физики твердого тела. Во-первых, в микропористых пленках реализуются перколяционные эффекты за счет образования сквозных каналов, обеспечивающих протекание по порам [1,2]. Во-вторых, пленки имеют ориентированную структуру, приводящую к анизотропии их макроскопических свойств. Как было показано в [3], на стадиях экструзии и отжига в пленках формируются кристаллические ламели, связанные проходными цепями и располагающиеся перпендикулярно направлению ориентации расплава при его течении через фильеру. В процессе последующей вытяжки пленок ламели разделяются на стопки субмикронного размера [4], между которыми возникают поры.

Впервые связь между перколяционными эффектами и ориентационным порядком в микропористых пленках PE установлена в работе [4]. С применением растровой электронной микроскопии (SEM) было показано, что при прочих фиксированных параметрах многостадийного процесса получения образцов степень пористости пленок регулируется значением кратности фильерной вытяжки  $\lambda_f$  расплава. При увеличении параметра  $\lambda_f$  на поверхности микропористых пленок PE был обнаружен переход от замкнутых пор к открытым порам (каналам). Было установлено, что перколяционный переход сопровождается появлением ориентационного порядка

(периодичности чередования плотности) в направлении вытяжки пленок на масштабе  $R < \xi$ , где  $\xi$  — корреляционный радиус флуктуаций плотности. Трансформация структуры поверхности микропористых пленок PE с ростом параметра  $\lambda_f$  завершается формированием периодической решетки стопок ламелей или суперрешетки ориентированных ламелей [4].

Отметим, что в работе [4] детально не изучалась текстура поверхности микропористых пленок PE как при варьировании масштаба  $R$  относительно величины  $\xi$ , так и при изменении степени пористости  $\Omega_p$ . В свою очередь известно [3,4], что от параметра  $\Omega_p$  зависит относительная объемная доля каждого из двух типов структурных элементов, формирующих рельеф поверхности пленок: стопок ламелей и соединяющих их „мостиков“ (тяжей). Поскольку размеры этих структурных образований существенно различаются, а направления их пространственной ориентации перпендикулярны друг другу, следует ожидать, что текстура поверхности микропористых пленок должна трансформироваться при варьировании параметров  $R$  и  $\Omega_p$ .

В настоящей работе методом SEM проведен сравнительный анализ структуры поверхности микропористых пленок PE и полипропилена (PP) при изменении параметра  $\lambda_f$  и фиксированных параметрах процесса получения образцов на стадиях отжига, одноосной вытяжки и термофиксации. Получены индикатрисы пространственного распределения плотности при изменении масштаба изучения ламеллярной структуры полимеров относительно величины  $\xi$ . Цель работы — установление корреляций текстуры поверхности, ориентационного порядка

и степени пористости  $\Omega_p$  пленок при варьировании отклонения от порога протекания по порам.

## 2. Объекты и методы исследования

Для получения пористых пленок использовался образец линейного РЕ с молекулярной массой  $M_w = 170\,000$  ( $M_w/M_n = 4-5$ ) и температурой плавления  $T_m = 405\text{ K}$ , а также образец изотактического РР ( $M_w = 380\,000$ ,  $M_w/M_n = 4-5$ ,  $T_m = 445\text{ K}$ ). Формирование пленок на стадии экструзии осуществлялось из расплава полимеров с применением плоскощелевой фильеры. Кристаллизация расплава происходила на воздухе. Степень ориентации расплава определялась кратностью фильерной вытяжки  $\lambda_f$  [1]. Экструдированные пленки подвергались отжигу в термостате в течение 30 min при 402 K для РЕ и при 443 K для РР. Одноосное растяжение образцов на стадии порообразования проводилось при комнатной температуре со скоростью 400% в минуту. Степень растяжения составляла 200%. Термофиксация микропористых пленок проводилась при 383 K в течение 30 min.

Электронно-микроскопические изображения поверхности пористых пленок были получены на сканирующем электронном микроскопе LEO 1550 FE SEM (Zeiss, Германия).

Компьютерная обработка изображений SEM (рис. 1) проводилась с использованием кластерной двухфазной модели (твердая фаза и поры) [4] на квадратной решетке, для которой  $r/\xi \approx 0.1$ , где  $r$  — расстояние между узлами. Доля двумерного пространства, занимаемая кластерами твердой фазы ( $\Omega_s$ ) и кластерами пор ( $\Omega_p$ ), рассчитывалась как отношение числа помеченных (относящихся к одной из двух фаз) узлов решетки к общему числу узлов.

Корреляционный радиус  $\xi$  флуктуаций плотности на поверхности пленок определялся с использованием зависимости  $\rho_s(R)$  для безразмерной (рассчитанной относительно плотности узлов опорной квадратной решетки) средней плотности  $\rho_s$  кластера твердой фазы в окружности радиуса  $R$  с центром в помеченном узле решетки. Величине  $\xi$  соответствует абсцисса точки излома зависимости  $\rho_s(R)$ , построенной в двойных логарифмических координатах [5]. Такое построение позволяет определить фрактальную размерность  $D$  изображения кластера твердой фазы на масштабах  $R < \xi$  и  $R > \xi$ , поскольку для фрактального кластера справедлив степенной закон:  $\rho_s(R) \sim R^{D-2}$  [6].

Индикатрисы плотности распределения кластера твердой фазы на поверхности пленок получались с использованием зависимости средней относительной плотности  $\rho$  помеченных узлов решетки (за вычетом фонового вклада решетки) в прямоугольнике площадью  $2rl$  от угла его ориентации  $\theta$ . Величина  $l$  одной из сторон прямоугольника задавалась равной  $\xi$  и  $2\xi$ , тем самым определялся тип текстуры поверхности на масштабах  $R < \xi$  и  $R > \xi$ .

Пространственное распределение кластеров фаз описывалось с помощью радиальной функции распределения  $g(R)$ , которая рассчитывалась по методике [4].

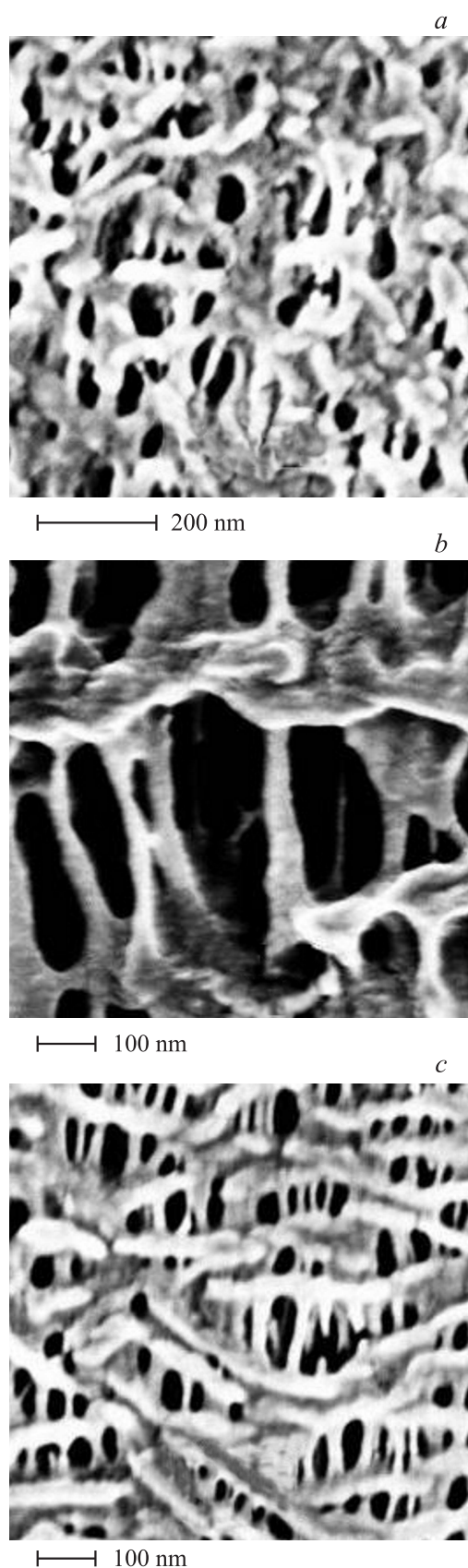


Рис. 1. SEM изображения поверхности микропористых пленок РР. Кратность фильерной вытяжки  $\lambda_f = 39$  (a), 63 (b), 78 (c).

Структурные параметры микропористых пленок РР

$\lambda_f$	Твердая фаза						Поры				
	$\Omega_s$ ( $\pm 0.03$ )	$\xi$ , nm	$D(\pm 0.03)$		$L_{\parallel}$ , nm	$L_{\perp}$ , nm	$\Omega_p$ ( $\pm 0.03$ )	$d$ , nm	$D$ ( $\pm 0.03$ ) $R < d$	$L_{\parallel}$ , nm	$L_{\perp}$ , nm
			$R < \xi$	$R > \xi$							
39	0.66	39	1.8	2	—	—	0.34	32	1.35	—	—
63	0.53	140	1.8*	1.92	240	—	0.47	130	1.7	—	260
78	0.71	66	1.76*	2	108	110	0.29	56	1.4	110	110

Примечание. Значения  $D$  на масштабе  $R < \xi$  рассчитаны с помощью функций  $g(R)$  и зависимостей  $\rho_s(R)$  (помечены звездочкой).

### 3. Результаты и их обсуждение

Электронные микрофотографии (рис. 1) свидетельствуют о том, что степень пористости  $\Omega_p$  поверхности микропористых пленок РР экстремально изменяется с ростом кратности фильерной вытяжки  $\lambda_f$  на стадии экструзии расплава полимера.

Данные таблицы подтверждают, что в двумерном отображении пористая структура пленок трансформируется при увеличении параметра  $\lambda_f$ . С ростом параметра  $\lambda_f$  происходит переход от замкнутых пор ( $\Omega_p < 0.45$ ) к каналной структуре ( $\Omega_p > 0.45$ ), а затем наблюдается обратный переход. Отметим, что критическое значение  $\Omega^* = 0.45 \pm 0.03$  соответствует порогу протекания [7] и может быть соотнесено с некоторым критическим значением  $\lambda_f^*$  [2]. В свою очередь доля  $\Omega_s$  твердой фазы на поверхности микропористых пленок РР при варьировании параметра  $\lambda_f$  соответствует бесконечному кластеру частиц, поскольку  $\Omega_s > 0.45$  (см. таблицу).

Согласно [4], в отличие от РР степень пористости  $\Omega_p$  пленок РЕ монотонно возрастает при увеличении параметра  $\lambda_f$ . Этот рост сопровождается необратимым переходом от замкнутых пор к открытым порам (каналам).

Общим для микропористых пленок исследованных образцов полиолефинов является то, что перколяционные эффекты связаны с формированием фрактальной структуры поверхности. Фрактальный кластер твердой фазы возникает вблизи порога протекания по порам.

Построенные в двойных логарифмических координатах зависимости  $\rho_s(R)$  для решеточной плотности кластеров твердой фазы на поверхности пленок РЕ и РР можно представить двумя прямолинейными отрезками (рис. 2). Эти отрезки по оси масштабов  $R$  разделены значением  $R = \xi$ . Отличный от нуля угловой коэффициент прямой при  $R < \xi$  свидетельствует о фрактальной структуре частиц (стопок ламелей), формирующих кластер твердой фазы (см. таблицу).

Для пленок с закрытыми порами распределение плотности кластера частиц в двумерном пространстве однородно на масштабе  $R > \xi$ , и его фрактальная размерность  $D$  равна 2 (кривая 1 на рис. 2, а, с и таблицу). Возникновение протекания по порам трансформирует

топологию кластера частиц, в результате чего он становится фрактальным с хаусдорфовой размерностью  $D = 1.92 \pm 0.03$ , рассчитанной по наклону прямой на участке  $R > \xi$  (рис. 2, b и таблицу). Это значение  $D$

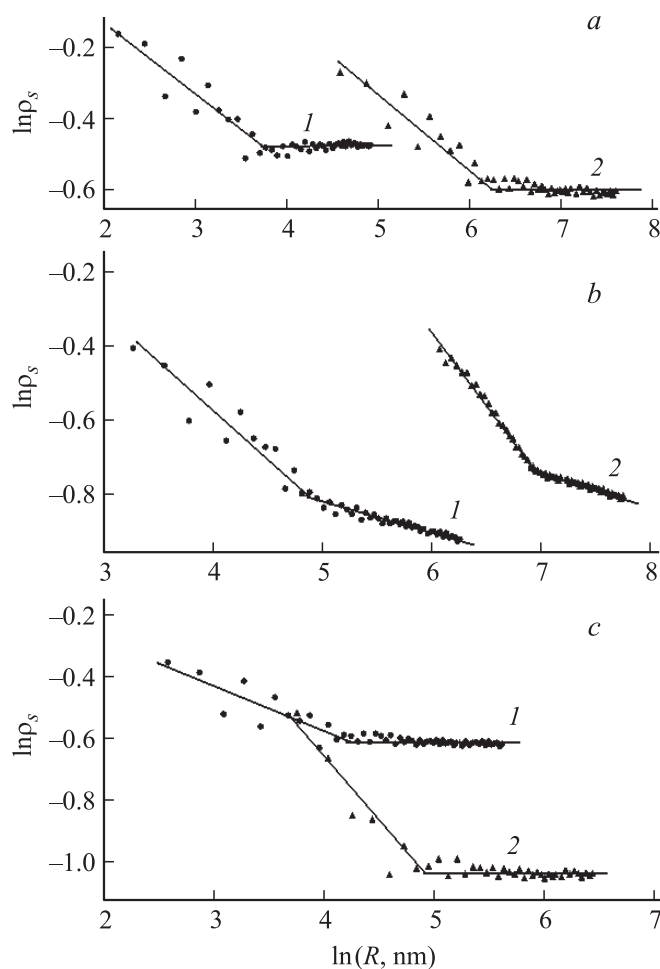
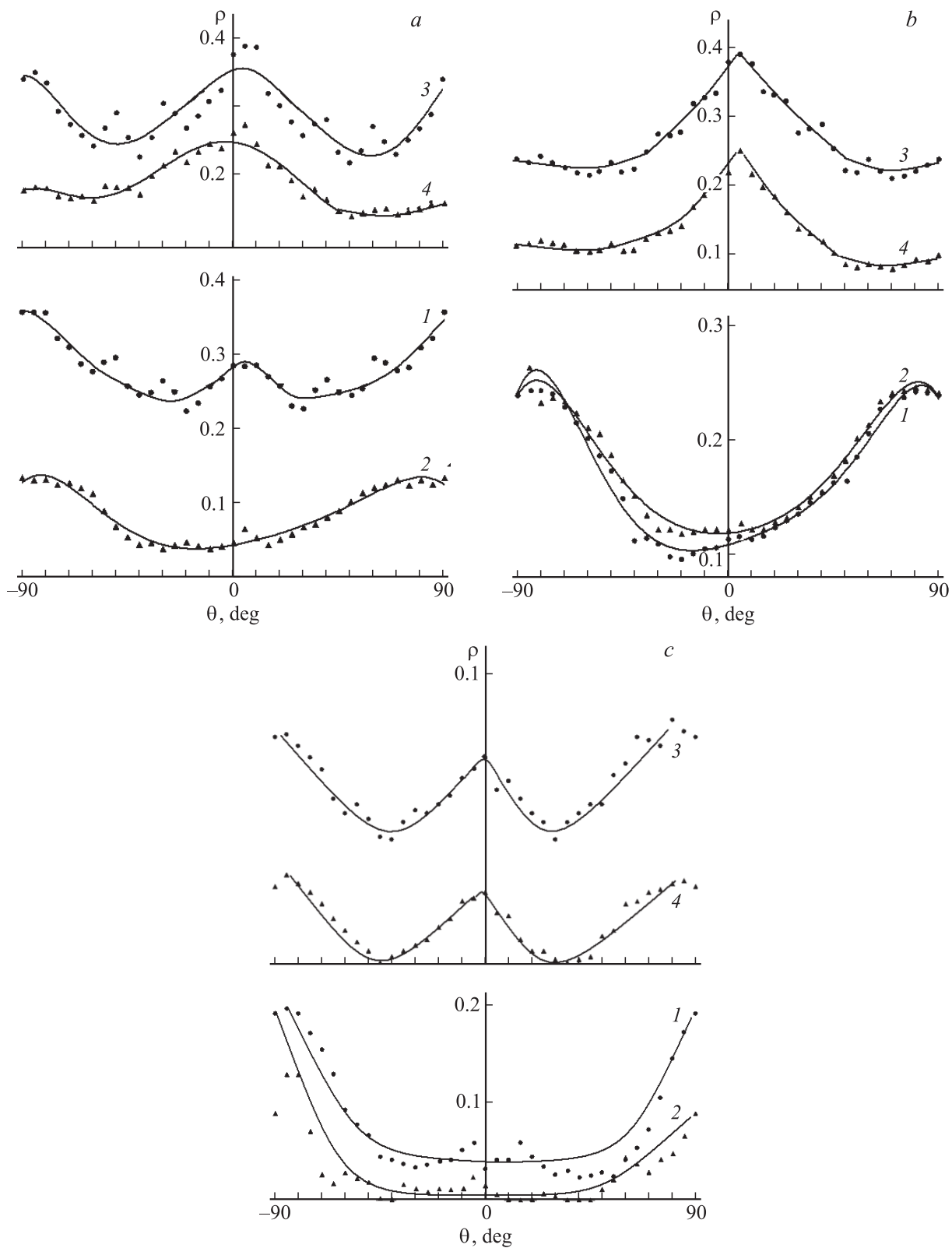


Рис. 2. Зависимости решеточной плотности  $\rho_s$  кластера твердой фазы от масштаба  $R$  в двойных логарифмических координатах. 1 — пленка РР, 2 — пленка РЕ. а — РР ( $\lambda_f = 39$ ), РЕ ( $\lambda_f = 24$ ); б — РР ( $\lambda_f = 63$ ), РЕ ( $\lambda_f = 42$ ); с — РР ( $\lambda_f = 78$ ), РЕ ( $\lambda_f = 69$ ).



**Рис. 3.** Индикатрисы средней плотности  $\rho$  пространственного распределения кластера твердой фазы в прямоугольнике со стороной  $l = \xi$  (1, 3) и  $l = 2\xi$  (2, 4). 1, 2 — образцы PE, 3, 4 — PP. *a* — PP ( $\lambda_f = 39$ ), PE ( $\lambda_f = 24$ ); *b* — PP ( $\lambda_f = 63$ ), PE ( $\lambda_f = 42$ ); *c* — PP ( $\lambda_f = 78$ ), PE ( $\lambda_f = 69$ ). Ось вытяжки пленок (ось  $s$ ) соответствует оси ординат ( $\theta = 0$ ).

практически одинаково для пленок PE и PP вблизи порога протекания по порам и близко к величине  $D$  для внутреннего перколяционного кластера [6].

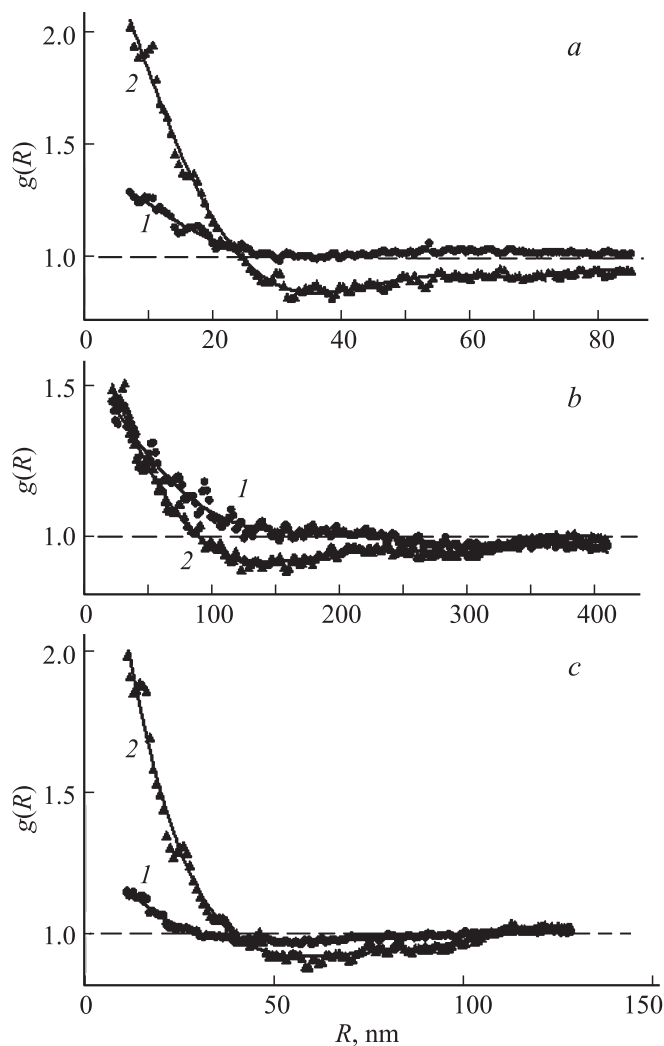
Отметим, что в микропористых пленках PE с ростом параметра  $\lambda_f$  формируется периодическая решетка стопок ламелей. При этом степень пористости поверхности ( $\Omega_p = 0.57$  при  $\lambda_f = 69$ ) существенно превышает критическое значение  $\Omega^*$  [4], однако пространственное распределение плотности кластера твердой фазы является однородным и соответствует  $D = 2$  (рис. 2, *c*, кривая 2).

Переход от закрытых пор к каналной структуре изменяет тип текстуры поверхности микропористых пленок полиолефинов, что выражается в трансформации индикатрис плотности  $\rho$  пространственного распределения кластера твердой фазы (рис. 3).

Кластеру с закрытыми порами в области  $\lambda_f < \lambda_f^*$  соответствует текстура, характер которой зависит от масштаба (рис. 3, *a*). В этом случае на масштабе корреляционного радиуса  $\xi$  поверхность пленок имеет биаксиальную (плоскостную) текстуру. Максимумы локальной плотности  $\rho$  (рис. 3, *a*, кривые 1 и 3) соответствуют двум взаимно перпендикулярным направлениям, одно из которых близко к направлению вытяжки пленок (оси  $s$ ). Угол разориентации одного из максимумов относительно оси  $s$  составляет 5–10 deg. Аналогичная разориентация ламелей в экструдированных и отожженных пленках PE была обнаружена методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в работе [3]. Отметим, что для пленки PE в отличие от PP максимум  $\rho$  вдоль оси  $s$  менее выражен по сравнению с максимумом в перпендикулярном направлении (рис. 3, *a*, кривая 1). На масштабе  $R > \xi$  текстура поверхности пленок является аксиальной с периодом чередования плотности 180 deg (рис. 3, *a*, кривые 2 и 4). Также сохраняется незначительная разориентация одного из экстремумов функций  $\rho(\theta)$  относительно оси  $s$ . При этом принципиальное отличие микропористых пленок PE и PP друг от друга состоит в том, что в направлении оси  $s$  для PP наблюдается максимум локальной плотности, а для PE — минимум.

Канальной структуре поверхности микропористых пленок полиолефинов вблизи порога протекания по порам соответствует аксиальная текстура поверхности, которая остается неизменной при увеличении масштаба (относительно величины  $\xi$ ). В этом случае также наблюдаются отмеченные выше особенности функций  $\rho(\theta)$  для пленок PE и PP (рис. 3, *b*, кривые 1, 2 и 3, 4 соответственно).

С ростом параметра  $\lambda_f$  в области  $\lambda_f > \lambda_f^*$  в микропористых пленках PE сохраняется однородная аксиальная текстура поверхности, а на поверхности пленок PP формируется однородная биаксиальная текстура, причем один из экстремумов функций  $\rho(\theta)$  четко соответствует направлению оси  $s$  (рис. 3, *c*, кривые 1, 2 и 3, 4 соответственно). Отметим, что, согласно [3], при увеличении параметра  $\lambda_f$  происходит упорядочение ламелей относительно оси ориентации расплава PE при его течении через фильеру.

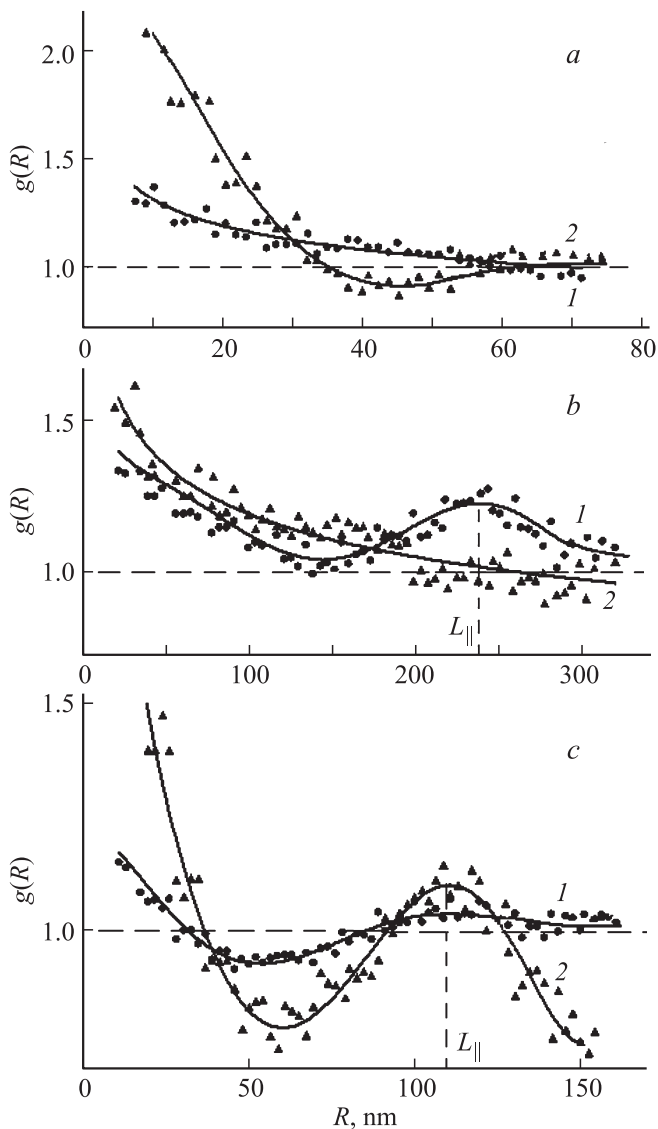


**Рис. 4.** Усредненные по направлениям радиальные функции  $g(R)$  распределения плотности кластеров фаз на поверхности пленок PP. 1 — твердая фаза, 2 — поры. Кратность фильерной вытяжки  $\lambda_f = 39$  (*a*), 63 (*b*), 78 (*c*).

Трансформация текстуры поверхности микропористых пленок полиолефинов при вариации параметра  $\lambda_f$  обусловлена изменением относительного вклада стопок ламелей и соединяющих их тяжей в пространственное распределение плотности кластера твердой фазы. На масштабе корреляционного радиуса  $\xi$  в направлении оси  $s$  плотность  $\rho$  в пленках PP больше в 1.5–3 раза (в зависимости от величины  $\Omega_p$ ) по сравнению с пленками PE (рис. 3). Также различаются значения прочности и модуля упругости образцов.

Усредненные по направлениям радиальные функции  $g(R)$  распределения кластеров фаз (рис. 4) в микропористых пленках PP имеют вид, типичный для структурно-неоднородных систем [7]. На начальном участке функции  $g(R)$  уменьшаются с ростом  $R$  по закону  $g(R) \sim R^{D-2}$  [4]. Значения  $D$  на масштабе  $R < \xi$ , рассчитанные для кластеров твердой фазы как с помощью функции  $g(R)$ , так и с помощью зависимости  $\rho_s(R)$ ,



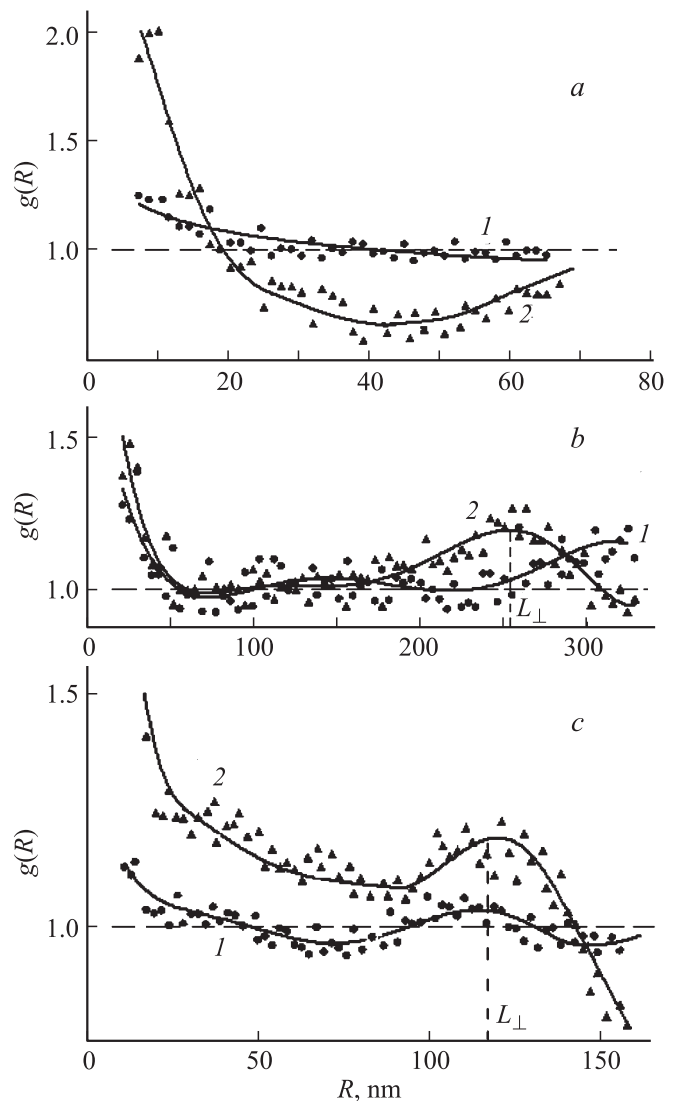


**Рис. 5.** Радиальные функции  $g(R)$  распределения плотности кластеров фаз на поверхности пленок РР вдоль направления вытяжки образцов (оси  $s$ ). 1 — твердая фаза, 2 — поры. Кратность фильерной вытяжки  $\lambda_f = 39$  (a), 63 (b), 78 (c).

в пределах погрешности совпадают (см. таблицу). Для кластеров пор уменьшение функций  $g(R)$  с ростом  $R$  ограничено масштабом  $R = d$  (см. таблицу), при этом величину  $d$  следует рассматривать в качестве среднего диаметра поры и средней ширины канала для замкнутых и открытых пор соответственно [4]. При переходе от замкнутых пор к каналам величина  $D$  возрастает, так же как и для пленок РЕ [4].

Функции  $g(R)$  кластеров фаз, рассчитанные вдоль направления вытяжки пленок РР, показывают (рис. 5), что перколяция по порам обуславливает возникновение периода  $L_{\parallel}$  чередования плотности кластера твердой фазы вдоль оси  $s$  (рис. 5, b, кривая 1). Величина периода  $L_{\parallel} \approx 250$  nm превышает значение корреляционного радиуса  $\xi \approx 140$  nm (см. таблицу) в отличие от пленок

РЕ, для которых в этом случае  $L_{\parallel} < \xi$  [4]. По этой причине канальная структура микропористых пленок РР сформирована отдельными блоками, представляющими собой суперпозицию стопок ламелей и связывающих их тяжей. Перколяция по порам в двумерном отображении осуществляется благодаря частичному разрыву тяжей. В пленках РЕ относительный статистический вес неразорванных тяжей меньше, чем в пленках РР (вследствие меньшего значения молекулярной массы полимера), и поэтому можно говорить лишь о периодическом чередовании стопок ламелей. Блочный характер канальной структуры пленок РР подтверждается при анализе функций  $g(R)$ , рассчитанных поперек направления оси  $s$  (рис. 6). В этом направлении наблюдается периодическое чередование пор с периодом  $L_{\perp}$  (рис. 6, b, кривая 2), близким по значению к периоду  $L_{\parallel}$  чередова-



**Рис. 6.** Радиальные функции  $g(R)$  распределения плотности кластеров фаз на поверхности пленок РР поперек направления вытяжки образцов. 1 — твердая фаза, 2 — поры. Кратность фильерной вытяжки  $\lambda_f = 39$  (a), 63 (b), 78 (c).

ния плотности кластера твердой фазы в противоположном направлении.

Особый интерес вызывает упорядочение ламелей при увеличении параметра  $\lambda_f$ . На поверхности микропористых пленок РЕ при этом возникает периодическая решетка стопок ламелей [4]. В свою очередь на поверхности пленок РР с ростом параметра  $\lambda_f$  происходит образование решетки особого типа, в которой периоды чередования плотности кластера твердой фазы и чередования пор  $L_{\parallel}$  и  $L_{\perp}$  практически совпадают и составляют  $\sim 110$  nm (рис. 5, с, рис. 6, с и таблица). Такая решетка имеет блочную структуру и, как следствие, обуславливает биаксиальную (плоскостную) текстуру поверхности.

#### 4. Заключение

Таким образом, общим свойством микропористых пленок полиолефинов является зависимость фрактальных свойств и текстуры поверхности от степени пористости  $\Omega_p$ . С ростом параметра  $\Omega_p$  происходит переход от биаксиальной (плоскостной) текстуры к аксиальной. Биаксиальная текстура поверхности обусловлена характером порообразования, определяемым жесткоэластическими свойствами ламеллярной структуры экструдированных пленок. Вблизи порога  $\Omega_p^*$  протекания по порам возникает аксиальная текстура поверхности пленок, формирующаяся за счет изменения относительных вкладов ориентированных стопок ламелей и связывающих их тяжей в пространственное распределение плотности кластера твердой фазы. При этом структура поверхности становится фрактальной с величиной  $D$ , близкой к размерности внутреннего перколяционного кластера.

#### Список литературы

- [1] Г.К. Ельяшевич, Е.Ю. Розова, Е.А. Карпов. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения. Патент РФ № 2140936. Приоритет от 15.04.97.
- [2] Г.К. Ельяшевич, А.Г. Козлов, Е.Ю. Розова. Высокомолекуляр. соединения А **40**, 956 (1998).
- [3] M. Raab, J. Scudla, A.G. Kozlov, V.K. Lavrentyev, G.K. Elyashevich. J. Appl. Polym. Sci. **80**, 214 (2001).
- [4] Д.В. Новиков, В.К. Лаврентьев, Г.К. Ельяшевич, В. Викошек. ФТТ **54**, 1783 (2012).
- [5] Д.В. Новиков, А.Н. Красовский. ФТТ **53**, 2242 (2011).
- [6] Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова, А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y.-London (1988). 260 p.].
- [7] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). С. 286. [J.M. Ziman. Models of Disorder. Cambridge Univ. Press, London (1979). 480 p.].