

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.24: 678.742.3

ПЕРЕХОД ТИПА НЕСОРАЗМЕРНАЯ – СОРАЗМЕРНАЯ ФАЗА ПРИ ОДНООСНОЙ ВЫТЯЖКЕ МИКРОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА

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

Институт высокомолекулярных соединений, Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург

Методом, основанным на экструзии расплава, получены микропористые пленки полипропилена с различной степенью ориентации. Исследовано влияние дополнительной вытяжки на характеристики пористой структуры образцов. Проведен компьютерный анализ изображений сканирующей электронной микроскопии полученных пористых пленок. Показано, что дополнительная вытяжка (вдоль направления экструзии) приводит к упорядочению частиц твердой фазы – кристаллических ламелей и связывающих их тяжей – по типу образования соразмерных твердой и пористой фаз, для которых периоды чередования как вдоль, так и поперек оси вытяжки кратны по величине друг другу. Расчет распределения плотности фаз показал, что самоорганизация частиц твердой фазы сопровождается изменением их текстуры от биаксиальной к аксиальной и повышением степени однородности пространственной структуры. Измерены проницаемость, пористость, размеры пор и механические свойства пористых пленок до и после дополнительной вытяжки.

Ключевые слова: полипропилен, пористые пленки, проницаемость, структурные переходы, механические свойства.

В работах [1–3] с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучены особенности структурообразования в пористых пленках полиолефинов, полученных в многостадийном процессе [4; 5], включающем экструзию расплава полимера, отжиг экструдированных пленок, одноосное растяжение отожженных образцов (стадия порообразования) и термофиксацию. Ранее было установлено [5; 6], что структура экструдированных пленок формируется кристаллическими ламелями, которые расположены перпендикулярно направлению экструзии и связаны между собой проходными цепями (тяжами). На стадии одноосного растяжения

отожженных пленок происходит раздвижение ламелей и образование между ними разрывов сплошности (пор). При увеличении кратности фильерной вытяжки расплава при экструзии λ и степени одноосного растяжения отожженных пленок увеличивается число и размер пор, которые сливаются между собой, образуя сквозные каналы [4; 5] – пленка становится микрофильтрационной мембраной, проницаемой для жидкости.

В работе [3] с помощью анализа СЭМ картин поверхности пористых пленок полипропилена (ПП) было показано, что результат процесса самоорганизации кристаллических ламелей на стадии порообразования зависит от кратности фильерной вытяжки λ , определяющей степень ориентационного порядка ламелей в отожженных пленках. В пленке, полученной при высоких значениях $\lambda = 78$, формируется регулярная 3D решетка кристаллических ламелей. В двумерном отображении регулярная пространственная решетка ламелей характеризуется совпадением периодов чередования (L) решеточной плотности кластеров твердой (s) и пористой (p) фаз как вдоль ($L_{s\parallel}$ и $L_{p\parallel}$), так и поперек ($L_{s\perp}$ и $L_{p\perp}$) оси вытяжки (оси s): $L_{s\parallel} = L_{p\parallel} = L_{s\perp} = L_{p\perp} = 110$ нм. Поскольку в этом случае общая пористость мембраны P (доля объема образца, занятая порами) составляет 50%, твердую и пористую фазы в решетке можно считать соразмерными.

В пленке ПП, полученной при более низких $\lambda = 44$, регулярная 3D решетка ламелей отсутствует. Вдоль оси s выполняется условие $L_{s\parallel} = L_{p\parallel} = 110$ нм [2], однако поперек оси обнаруживается несоответствие радиальных функций $g(R)_{s\perp}$ и $g(R)_{p\perp}$ распределения решеточной плотности кластеров фаз. В этом случае твердая и пористая фазы являются несоразмерными, а общая пористость P составляет 41%. Несоразмерный характер твердой и пористой фаз является причиной более низкой проницаемости данной пленки в 1.5 раза по сравнению с пленкой, полученной при более высокой λ и образованной регулярной 3D решеткой ламелей.

Ранее было установлено [7], что дополнительная (так называемая «горячая») одноосная вытяжка микропористых пленок ПП при повышенных температурах, близких к температуре появления подвижности цепей в кристаллитах, существенно увеличивает их проницаемость. В результате такого воздействия проницаемость достигает предельного для регулярной 3D решетки ламелей значения.

В настоящей работе проведен компьютерный анализ изображений СЭМ микропористых пленок ПП, подвергнутых дополнительной («горячей») одноосной вытяжке. Цель работы – анализ закономерностей изменения свойств микропористых пленок ПП в результате увеличения их степени ориентации при экструзии и дополнительных растягивающих усилиях на основе представлений о структурном переходе упорядоченная по типу несоизмерная – соизмерная фаза.

Объекты и методы исследования

Для получения пористых пленок использовали гранулы изотактического ПП молекулярной массы $M_w = 380000$ ($M_w/M_n = 4-5$). Формование пленок при экструзии расплава полимера осуществляли на воздухе с применением плоскощелевой фильеры. Степень ориентации расплава задавали кратностью фильерной вытяжки λ : $\lambda_1=39$ (образец №1) и $\lambda_2=63$ (образец №2). Экструдированные пленки отжигали в изометрических условиях при $T_{отж} = 438$ К. Одноосное растяжение на стадии порообразования проводили при комнатной температуре вдоль направления экструзии до степени растяжения $\varepsilon_1 = 200\%$. Растянутые пленки подвергали термической стабилизации при температуре 403 К.

Дополнительную вытяжку полученных пористых пленок вдоль направления экструзии характеризовали степенью растяжения ε_2 , температура вытяжки составляла $T=373$ К. Важно отметить, что выбор ε_2 ограничен значением разрывного удлинения, которое уменьшается с ростом λ . По этой причине величина ε_2 составляла 100% для образца №1 и 50% для образца № 2. После окончания вытяжки пленки еще раз подвергали термической стабилизации.

Проницаемость G мембран определяли по измерению скорости протекания жидкости (этанола) через образец в фильтрационной ячейке [8]. Размеры сквозных каналов получали методом фильтрационной порометрии при измерении потока несмачивающей жидкости (смеси этанол–вода) через пленку в зависимости от давления [5; 8].

Общую пористость P (долю пор всех типов – сквозных, замкнутых и поверхностных) рассчитывали по разности плотности экструдированных и пористых образцов [7].

Механические характеристики пленок рассчитывали с помощью кривых напряжение–деформация (Разрывная машина 2166 Р-5, г. Иваново, Россия).

Компьютерную обработку изображений СЭМ осуществляли с использованием кластерной двухфазной модели на квадратной решетке с отношением $r/\zeta \approx 0.1$, где r – расстояние между узлами и ζ – средняя корреляционная длина кластеров фаз [1]. В рамках данной модели рассчитывали среднюю решеточную плотность Ω_p кластеров пористой фазы (доля пористой фазы в двумерном пространстве) и радиальные функции распределения решеточной плотности кластеров двух фаз: усредненная по направлениям $g(R)$, а также вдоль и поперек оси вытяжки (оси s) – $g(R)_{\parallel}$ и $g(R)_{\perp}$ соответственно.

Параметр ζ , а также эффективный размер d кластеров пористой фазы определяли с помощью соответствующей функции $g(R)$ [2].

Угловые зависимости (индикатрисы) решеточной плотности ρ кластера твердой фазы рассчитывали путем усреднения по прямоугольникам $2r \times \zeta$ с центрами в занятых узлах решетки [1].

Результаты и обсуждение

Исследуемые пористые пленки ПП, сформованные при кратностях фильерной вытяжки $\lambda_1=39$ (образец 1) и $\lambda_2=63$ (образец 2), обладали сквозной проницаемостью (табл. 1). Размер сквозных каналов был для них практически одинаков (130 и 135 нм для образцов 1 и 2 соответственно), но образец 2 содержит почти в 2 раза большее число пор – $4.5 \cdot 10^7$ 1/см², чем образец 1 ($2.5 \cdot 10^7$ 1/см²). Как видно в табл. 1, дополнительная вытяжка этих пленок до предельно возможной степени вытяжки (100% для образца 1 и 50% для образца 2) приводит к значительному увеличению всех характеристик пористой структуры – пористости, проницаемости и размера пор, значения которых достигают одинаковых величин для обоих образцов. Общая пористость пленок составляет 50%, т.е. поры занимают половину объема образца.

Таблица 1

Влияние дополнительной вытяжки на характеристики пористых пленок

Образец	Толщина, мкм	Пористость, %	Проницаемость, л/ м ² ч атм	Средний размер пор, нм
исходный образец № 1	33	38	80	130
образец № 1, дополнительно вытянутый	27	50	240	180
исходный образец № 2	22	44	150	135
образец № 2, дополнительно вытянутый	20	50	250	185

Пористые пленки, полученные в используемом процессе, обладают сильно развитой рельефной поверхностью, которая формируется на стадии порообразования. СЭМ картины пленок (рис. 1) отражают пористый характер структуры и масштаб рельефа поверхности, что дало основание для проведения исследования структуры пленок и структурных превращений методом статистического анализа данных картин.

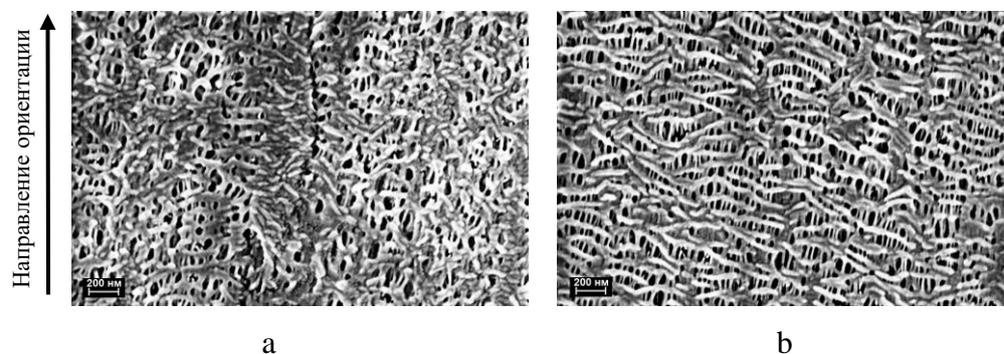


Рис. 1. Электронно-микроскопические картины поверхности пористых ПП пленок, полученных при $\lambda = 39$ (a) и $\lambda = 63$ (b)

Анализ двумерных изображений СЭМ поверхности пористых пленок показывает, что дополнительная вытяжка приводит к увеличению средней решеточной плотности Ω_p кластеров пористой фазы, их эффективного размера d , а также к уменьшению

корреляционной длины ζ кластеров фаз (рис. 2). Параметр Ω_p увеличивается на 70% для образца №1 и на 5% для образца №2, достигая значения 0.26 ± 0.03 , одинакового для обоих образцов. Эффективный размер пор d на поверхности при этом возрастает на 30% и 20% соответственно (рис. 2а–д, кривая 2). Общая пористость P в объеме образцов 1 и 2 увеличивается, принимая для обоих образцов значение $P=50\%$ (табл. 1). Отметим, что для исследуемых образцов, в которых имеет место преобладание сквозных ориентированных каналов среди других видов пор (замкнутых и поверхностных), наблюдается линейная корреляция между двумерной и трехмерной пористостью, при этом величине $P=50\%$ соответствует $\Omega_p = 0.33$ [3], что в пределах погрешности согласуется с полученными данными для образцов №1 и №2, подвергнутых дополнительной вытяжке.

Параметр ζ в ходе вытяжки мембран уменьшается на 3% и 30% для образцов №1 и №2 соответственно (рис. 2), достигая значения 110 нм для регулярной 3D решетки ламелей ПП. Уменьшение ζ при одновременном увеличении Ω_p свидетельствует о формировании более однородной пространственной структуры пленок. Последнее находит подтверждение при сравнении функций $g(R)$ для твердой и пористой фазы (рис. 2а,в и 2с,д, кривые 1, 2) образцов: вытяжка приводит к уменьшению площади, ограниченной кривыми $g(R)$ на масштабе $R > l_0$, где $l_0 = 26$ нм – толщина ламели [3].

Особого внимания заслуживает поведение функции $g(R)$ для твердой фазы в образце №2. В этом случае в ходе дополнительной вытяжки наблюдается переход от фрактального кластера твердой фазы (с хаусдорфовой размерностью $D=1.96$) к однородному кластеру ($D=2$), характерному для регулярной решетки ламелей [2]. Как известно [1–3], фрактальная структура кластера твердой фазы формируется в ряде образцов, при получении которых процесс самоорганизации ламелей не завершился. Для образца №2 переход типа фрактал $D_i \rightarrow$ фрактал D_j [9; 10] проявляется при изменении функции $g(R)$: в исходном образце она уменьшается с ростом R по степенному закону $g(R) \sim R^{D-2}$, где $D=1.96$ (рис. 2с, кривая 1), а после вытяжки $g(R)=1$, что соответствует $D=2$ (рис. 2д, кривая 1).

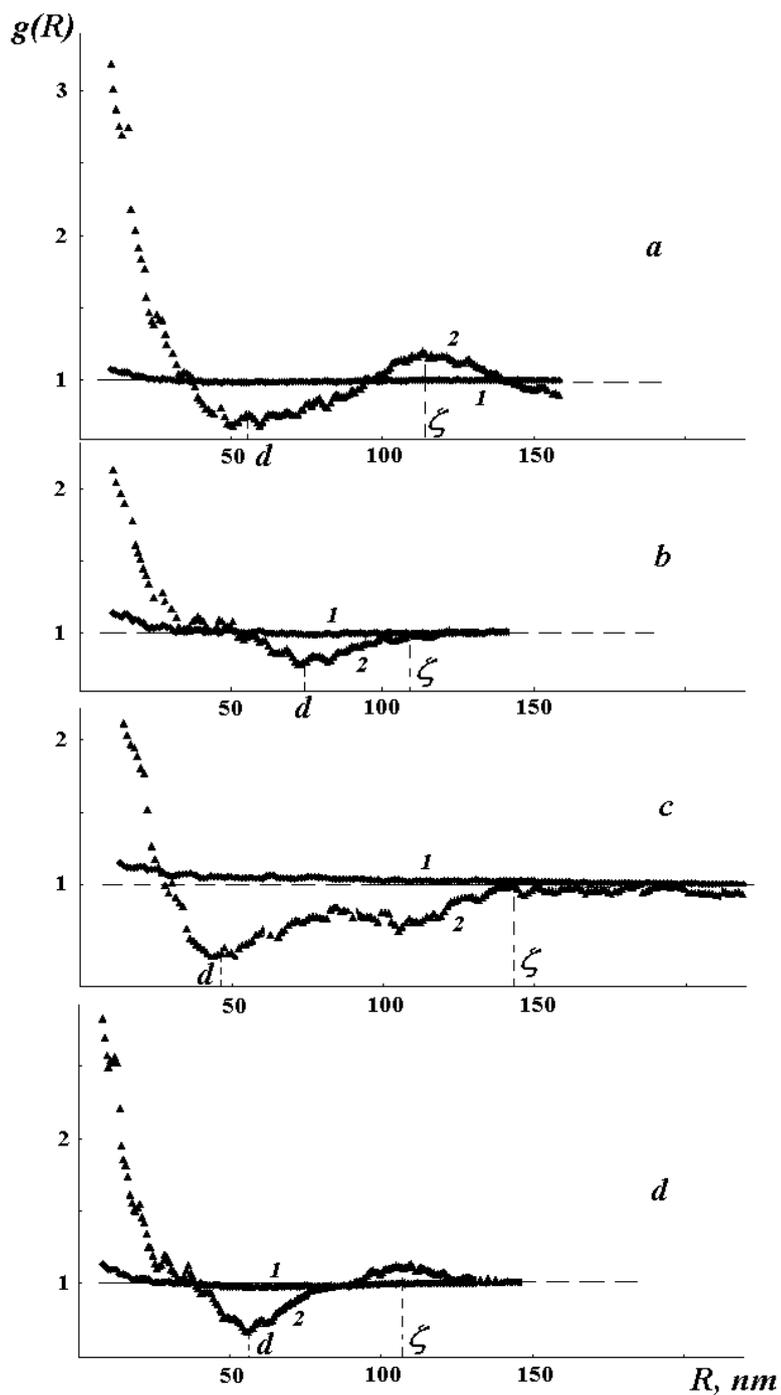


Рис. 2. Усредненные по направлениям радиальные функции $g(R)$ распределения плотности в пористых пленках: исходных – образец №1 (а), образец №2 (с); подвергнутых дополнительной вытяжке – образец №1 (b), образец №2 (d). 1– твердая фаза; 2– пористая фаза

Интенсивность максимумов функций $g(R)_{s\parallel}$ и $g(R)_{p\parallel}$ в результате вытяжки пленок возрастает (рис. 3), что указывает на упорядочение кластеров фаз. При этом период $L_{p\parallel}$ увеличивается в соответствии с кратностью дополнительной вытяжки (на 100% и 50% для образцов №1 и №2 соответственно). Увеличение же периода $L_{s\parallel}$ не соответствует степени вытяжки, поскольку различается степень деформации частиц твердой фазы – ламелей – и связывающих их тяжей.

В результате дополнительной вытяжки пористых образцов формируются соразмерные твердая и пористая фазы. При этом периоды чередования кластеров фаз как по направлению вытяжки, так и поперек становятся кратными друг другу. В образце №1: $L_{p\parallel} = 2L_{s\parallel} \approx 240$ нм (рис. 3b) и $L_{s\perp} = 2L_{p\perp} \approx 240$ нм (рис. 4b). В образце №2: $L_{p\parallel} = L_{s\parallel} \approx 130$ нм (рис. 3d) и $L_{s\perp} = 2L_{p\perp} \approx 70$ нм (рис. 4d). Важно отметить, что в исходных образцах твердая и пористая фазы несоразмерны. В исходном образце №1 поперек оси s периоды $L_{s\perp}$ и $L_{p\perp}$ не кратны друг другу (рис. 4а), хотя вдоль оси s $L_{s\perp} = L_{p\perp} \approx 90$ нм (рис. 3а). В исходном образце №2 соответствующие периоды как вдоль, так и поперек оси вытяжки не соответствуют друг другу (рис. 3с, рис. 4с).

Переход типа несоразмерные – соразмерные пористая и твердая фазы в результате дополнительной вытяжки образцов №1 и №2 сопровождается существенным ростом их проницаемости (в 3 раза), которая достигает значения $250 \text{ л / м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$, характерного для мембран с регулярной 3D решеткой ламелей ПП [2; 3].

Решетки ламелей в образцах №1 и №2, подвергнутых дополнительной вытяжке, существенно более анизотропны по сравнению с регулярной решеткой [3]. Если средняя корреляционная длина ζ кластеров фаз соответствует регулярной решетке (110 нм), то периоды чередования кластеров как твердой, так и пористой фазы вдоль и поперек оси вытяжки сильно различаются. Для образца №1: $L_{s\parallel} / L_{s\perp} = 0.5$, $L_{p\parallel} / L_{p\perp} = 2$; для образца №2: $L_{s\parallel} / L_{s\perp} = 2$, $L_{p\parallel} / L_{p\perp} = 4$.

В результате дополнительной вытяжки пористых образцов угловые зависимости плотности ρ кластера твердой фазы трансформируются (рис. 5): биаксиальная текстура (кривая 1) переходит в аксиальную (кривая 2). Ранее было показано [1], что для ПП пленок на масштабе ζ , как правило, характерна биаксиальная текстура. При этом значения ρ вдоль и поперек оси s совпадают благодаря равному вкладу ламелей и связывающих их тяжей в пространственное распределение плотности. Вытяжка пленок приводит к существенному увеличению ρ вдоль оси ориентации и соответствующему росту прочности и модуля упругости образцов в этом направлении (табл. 2). В поперечном направлении величина ρ несколько уменьшается, по-видимому, в

результате частичной разориентации ламелей вследствие разрыва части межламеллярных связей в процессе вытяжки.

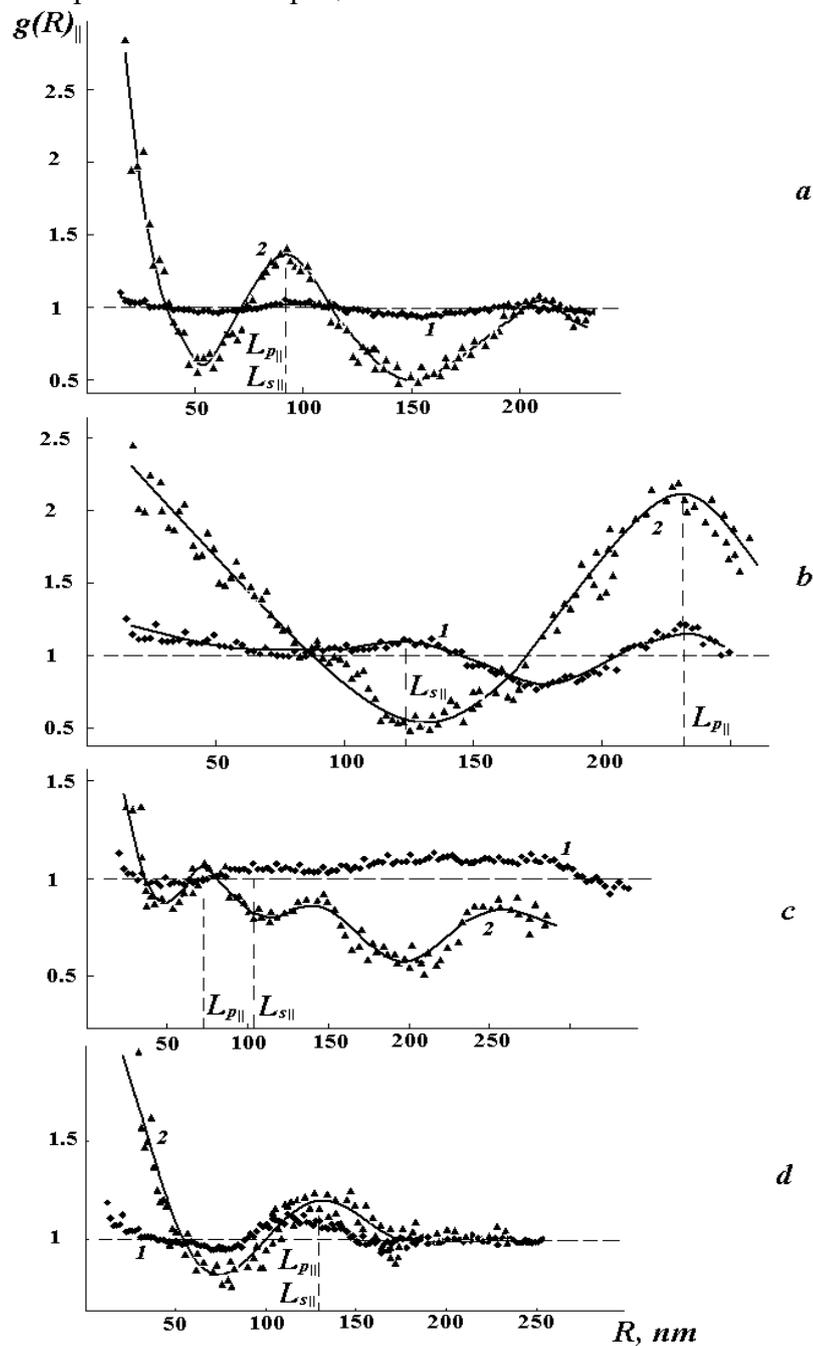


Рис. 3. Радиальные функции $g(R)_{||}$ распределения плотности кластеров фаз вдоль оси s в пористых пленках: исходных – образец №1 (a), образец №2 (c); подвергнутых дополнительной вытяжке – образец №1 (b), образец №2 (d). 1– твердая фаза; 2– пористая фаза

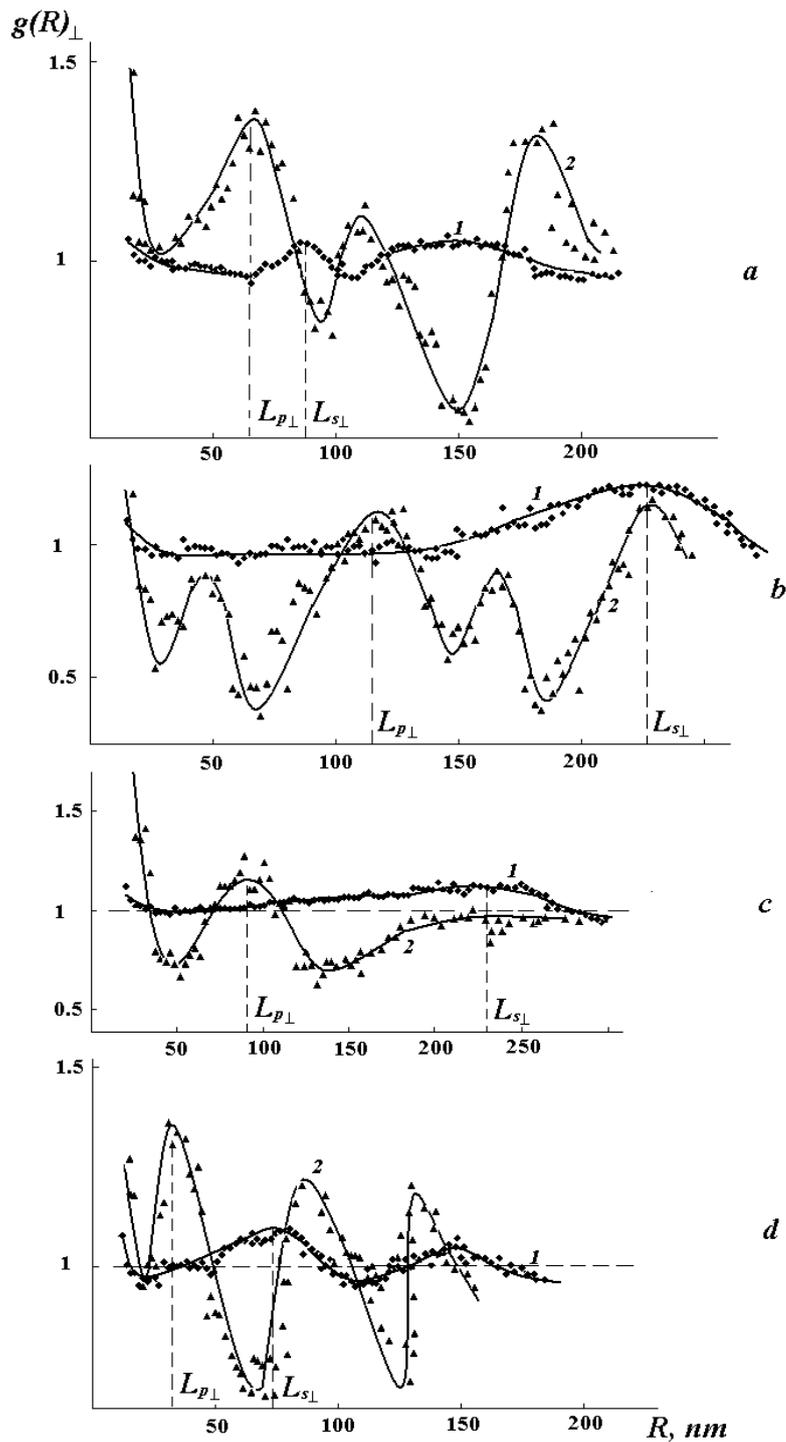


Рис. 4. Радиальные функции $g(R)_\perp$ распределения плотности кластеров фаз поперек оси s в пористых пленках: исходных – образец №1 (а), образец №2 (с); подвергнутых дополнительной вытяжке – образец №1 (b), образец №2 (d). 1– твердая фаза; 2– пористая фаза

Рис. 5a,b показывает, что чем больше была степень дополнительной вытяжки ε_2 , тем выше анизотропия плотности (параметра ρ). Этот результат подтверждается данными по анизотропии механической прочности и модуля упругости пленок (табл. 2). В то время как исходный образец 2 показывал более высокую анизотропию прочности, чем образец 1, т.к. был получен при большей λ , после дополнительной вытяжки более высокую анизотропию прочности имеет образец 1, который был вытянут с большей ε_2 . Соответственно анизотропия прочности в целом для образца 1 возросла в 2.7 раза, а для образца 2 – в 1.5 раза. Аналогичные изменения наблюдаются и для анизотропии модуля упругости, которая выросла в 4.6 раза для образца 1 и в 2.2 раза для образца 2, что демонстрирует определяющую роль степени дополнительной вытяжки для анизотропии механических свойств пористых пленок.

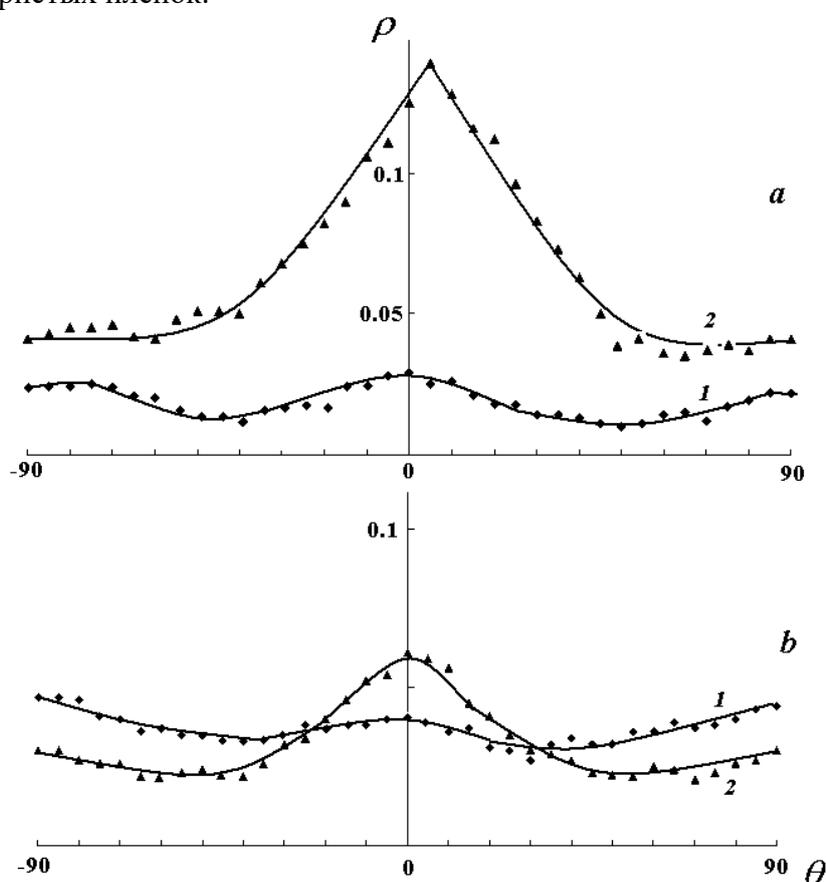


Рис. 5. Индикатрисы плотности ρ распределения кластера твердой фазы в пористых пленках до (кривая 1) и после (кривая 2) дополнительной вытяжки. Образцы пленок: №1(a); №2 (b). Ось вытяжки пленок (ось s) соответствует оси ординат ($\theta=0$ град.)

Т а б л и ц а 2

Механические свойства пористых пленок с различной степенью ориентации

Образец	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа	Удлинение при разрыве, %
исходный образец № 1	125 / 12.4	720 / 550	104 / 350
образец № 1, дополнительно вытянутый	200 / 7.2	1200 / 200	32 / 200
исходный образец № 2	146 / 10.0	810 / 400	81 / 200
образец № 2, дополнительно вытянутый	180 / 7.8	1050 / 230	47 / 140

Примечание. В числителе приведены значения характеристик в направлении ориентации, в знаменателе – в перпендикулярном направлении.

Таким образом, проведенный анализ показал, что дополнительное растяжение микропористых пленок с ориентированной структурой способствует процессу самоорганизации частиц твердой фазы в результате перехода несоизометричные – соизометричные твердая и пористая фазы, который приводит к росту проницаемости после дополнительной одноосной вытяжки в направлении ориентации. Соизометричные фазы формируют пространственную решетку, которая имеет как сходства, так и отличия с регулярной решеткой. Для обеих решеток средние параметры, такие, как корреляционная длина ζ , общая пористость P и решеточная плотность Ω_r кластеров пористой фазы, практически совпадают, обе решетки характеризуются кратными по величине периодами чередования кластеров фаз вдоль и поперек оси вытяжки. Общность строения решеток соответствует их одинаковой проницаемости и позволяет предположить подобную топологию пористой фазы по типу ориентированных сквозных каналов. В свою очередь, решетка ламелей в пористых пленках, подвергнутых дополнительной вытяжке, по сравнению с регулярной решеткой характеризуется увеличением анизотропии плотности ρ кластера твердой фазы, что предопределяет рост анизотропии механических свойств образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-03-00265)

Список литературы

1. Новиков Д.В., Курындин И.С., Vukošek V., Ельяшевич Г.К. // Физика твердого тела. 2012. Т. 54. С. 2176–2182.
2. Новиков Д.В., Ельяшевич Г.К., Лаврентьев В.К., Курындин И.С., Anzlovag A., Vukošek V. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. С. 390–398.
3. Новиков Д.В., Курындин И.С., Ельяшевич Г.К. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. С. 1012–1016.
4. Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения: патент РФ № 2140936. 1997.
5. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолекулярные соединения. 1998. Т. 40А. С. 956–963.
6. Raab M., Scudla J., Kozlov A.G., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. P. 214–222.
7. Курындин И.С., Сапрыкина Н.Н., Ельяшевич Г.К. // Известия Вузов. Технология легкой промышленности. 2012. Т. 17. С. 3–7.
8. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны // пер. с англ. под ред. В.К. Ежова. М.: Химия, 1991. 336 с.
9. Федер Е. Фракталы // пер. с англ. Ю.А. Данилова и А.М. Шукурова. М.: Мир, 1991. 254 с.
10. Folmanis G.E. // Proceedings of International Interdisciplinary Symposium "Fractals and Applied Synergetics, FaAS-03". Moscow. 2003. P. 303.

**TRANSITION INCOMMENSURATE – COMMENSURATE PHASES
AT UNIAXIAL STRETCHING OF THE MICROPOROUS
POLYPROPYLENE FILMS**

I.S. Kuryndin, D.V. Novikov, G.K. Elyashevich

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
St.Petersburg

Microporous polypropylene films were prepared in the process based on the melt extrusion at variation of orientation degree. Effect of additional uniaxial stretching on the characteristics of porous films structure has been investigated. Computer analysis of scanning electron microscopy images of the porous films surface was carried out. It has been shown that additional stretching in the extrusion direction leads to the ordering of the solid phase elements – crystalline lamellae and tie chains - and to the formation of the commensurate solid and porous phases. The alternation periods of these phases along the stretching direction and in perpendicular direction are multiple to each other. It is demonstrated by the calculation of density distribution of the phases that self-organization of solid phase elements is accompanied by the changes of their texture from biaxial to axial one and improvement of their space structure homogeneity. Permeability, porosity,

pore sizes and mechanical properties before and after additional stretching have been measured.

Keywords: *polypropylene, porous film, permeability, structure transitions, mechanical properties.*

Об авторах:

КУРЫНДИН Иван Сергеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, e-mail: isk76@mail.ru

НОВИКОВ Дмитрий Владимирович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, e-mail: dvnovikov65@mail.ru

ЕЛЪЯШЕВИЧ Галина Казимировна – профессор, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, e-mail: elya@hq.macro.ru