

УДК 541.64:539.25

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

© 1997 г. О. В. Кудашева, Е. Ю. Розова, Е. А. Карпов, Г. К. Ельяшевич

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 15.10.96 г.
Принята в печать 21.05.97 г.

Методом растровой электронной микроскопии исследована структура микропористых пленок полиэтилена. Получены электронно-микроскопические картины поверхностей и сколов для непроницаемых образцов и образцов с различной величиной проницаемости. Установлены корреляции между кратностью фильерной вытяжки, морфологией пленок и их проницаемостью. Показано, что рост проницаемости связан с увеличением числа сквозных каналов, размеры которых для наиболее высоко проницаемых образцов составляют 0.15–0.50 микрон.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время микропористые полимерные пленки находят все более широкое применение для фильтрации и разделения жидких сред, а также в качестве сепараторов в химических источниках тока, диафрагм для электролитических конденсаторов и электролитических мембран. Целесообразность использования ПЭ для изготовления таких пленок связана с его химической стойкостью как по отношению к органическим растворителям, так и к кислотам и щелочам.

Одной из наиболее важных характеристик микропористых материалов является размер пор и их распределение по размерам. Для определения этих характеристик используется ряд методов: метод фильтрационной ячейки, основанный на измерении скорости протекания жидкости через пористый образец в зависимости от приложенного давления; метод ртутной порометрии, при котором измеряется количество ртути, вошедшей в поры под действием всестороннего сжатия жидкости с находящимся в ней образцом, а также другие методы, среди которых особое место занимает электронная микроскопия. Возможности этого метода охватывают всю область размеров пор в микропористых системах (от сотен до тысяч ангстрем) и, кроме того, позволяют получить представление о форме пор и их расположении в образце, а также о структуре образца в целом. Несомненным преимуществом метода электронной микроскопии является также отсутствие в процессе измерения механической нагрузки на образец, которая может приводить к искажению формы и размеров пор [1, 2].

Микропористые пленки, изучаемые в настоящей работе, были получены экструзией расплава ПЭ [3] при высокой скорости течения с последую-

ющим отжигом закристаллизованных при комнатной температуре образцов, одноосной вытяжкой отожженных пленок и их термофиксацией.

Мы исследовали свойства микропористых пленок в зависимости от условий формирования их структуры. Исследования показали, что на каждой стадии процесса существует параметр, описывающий условия формирования структуры на этой стадии, который оказывает наиболее существенное (по сравнению с другими параметрами) влияние на свойства микропористых образцов, и прежде всего на появление в них проницаемости. Проницаемость пористых систем, т.е. их способность пропускать жидкости и газы, связана с появлением в указанных системах сквозных каналов, соединяющих поверхности образца.

На стадии экструзии в процессе кристаллизации образца при высокой скорости течения расплава и температуре кристаллизации, много ниже температуры плавления, формируется высокоориентированная структура, состоящая из достаточно протяженных складчатых ламелей, расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно направлению течения расплава (рис. 1а). На этой стадии наиболее важный параметр – кратность фильерной вытяжки λ_f , т.е. степень растяжения расплава, которая определяет степень ориентации закристаллизованного образца [4]. На стадии отжига определяющую для формирования структуры роль играет температура отжига $T_{\text{отж}}$ [5]. На стадии одноосного растяжения, где происходит трансформация образца, состоящего из кристаллических ламелей, в пористую систему в результате появления пор между раздвигаемыми и деформируемыми при растяжении образца ламелями (рис. 1б) основным

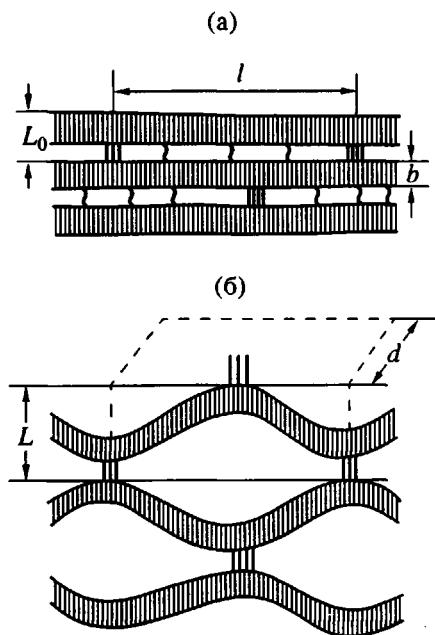


Рис. 1. Схематическое изображение структуры жесткоэластического образца до (а) и после (б) растяжения в направлении цепей молекул; L_0 – большой период в исходном образце, L – он же после деформации, b – толщина ламели, l – расстояние между сшивками, d – поперечный размер ламели.

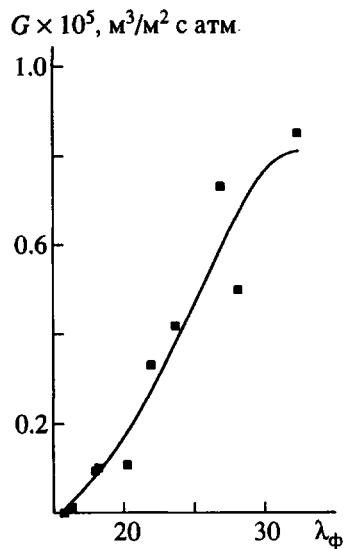


Рис. 2. Зависимость проницаемости пористых пленок G от кратности фильтрной вытяжки λ_ϕ . Проницаемость измеряли по скорости протекания этилового спирта.

параметром является степень (кратность) этого растяжения ϵ [3].

Характерная черта зависимостей проницаемости микропористых пленок от основных указан-

ных выше параметров λ_ϕ , $T_{\text{отж}}$ и ϵ – наличие пороговой величины данного параметра [6], а именно, при значениях параметра, меньших порогового, образцы оказываются непроницаемыми, и только при значении параметра, равном пороговому, в образце появляется проницаемость, которая затем увеличивается с ростом этого параметра. На рис. 2 представлена зависимость проницаемости от λ_ϕ , которая демонстрирует наличие порогового значения для данного параметра; аналогичные зависимости были получены для температуры отжига и степени растяжения отожженных образцов. Пороговые значения определяют условия, при которых критические явления, возникающие в образце при формировании пористой структуры, приводят к появлению проницаемости. Наличие порога протекания свидетельствует о том, что механизм возникновения проницаемости носит перколяционный характер, а появление сквозных каналов как необходимого условия протекания имеет место при достижении всей совокупности пороговых значений основных параметров [6].

В настоящей работе проведены электронно-микроскопические исследования микропористых пленок ПЭ с целью проанализировать влияние одного из основных параметров – кратности фильтрной вытяжки на структуру пористых образцов, установить отличия структуры проницаемых и непроницаемых образцов и оценить размеры пор и сквозных каналов в зависимости от величины λ_ϕ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пленки формовали из линейного ПЭНД с $M = 1.4 \times 10^5$, $M_w/M_n = 6-10$ и $T_{\text{пл}} = 132^\circ\text{C}$ на лабораторном экструдере с плоскощелевой фильтерой при температуре расплава 200°C ; кристаллизация образцов происходила на воздухе при комнатной температуре. Пленки отжигали в течение 30 мин при $T_{\text{пл}} = 130^\circ\text{C}$ на воздухе в условиях, не допускающих усадку образца. Отожженные пленки были вытянуты на 200% со скоростью 500 мм/мин (начальная длина образца 100 мм), в результате чего были получены микропористые образцы, отфиксированные затем при 120°C в течение 30 мин.

Объектами исследования служили образцы, полученные при различных значениях λ_ϕ : непроницаемый образец 1, полученный при $\lambda_\phi = 9.7$, меньшем порогового значения; проницаемые образцы 2 и 3 со значениями $\lambda_\phi = 23.6$ и 28, большими порогового значения (рис. 2). Величины $T_{\text{отж}}$ и ϵ были одинаковыми для всех образцов и имели значения выше пороговых.

Структуру пористых образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии на микроскопе MINISEM фирмы "AKASHI" (Япония).

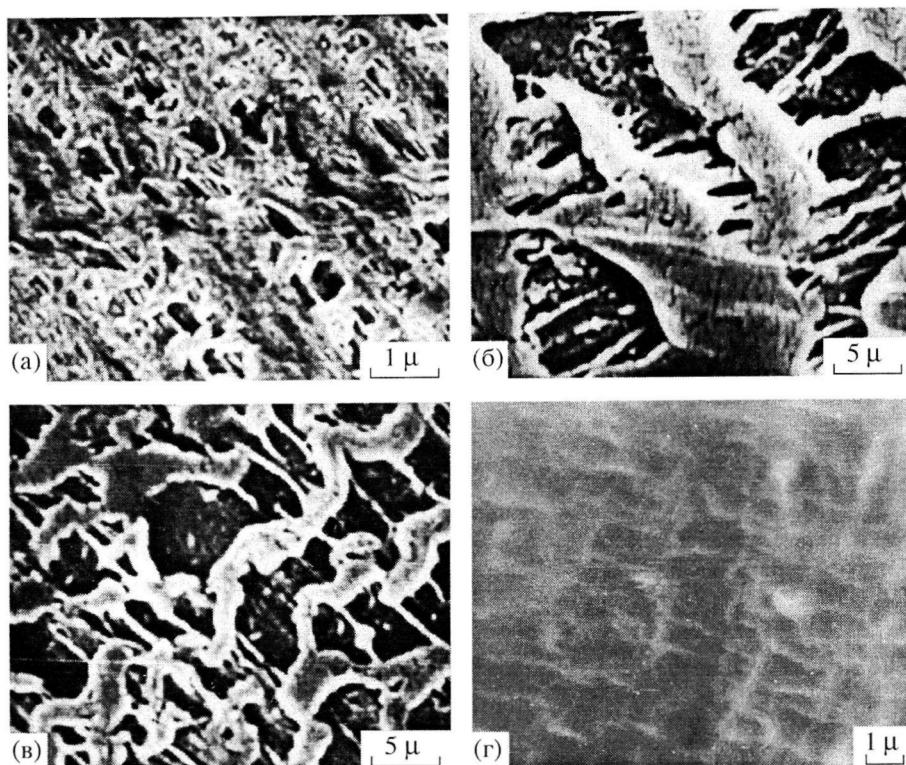


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности (а, б, в) и скола (г) образца 1.

Для получения проводящего слоя на исследуемую поверхность наносили слой золота толщиной 25–30 мкм методом катодного напыления. Были получены снимки поверхности пленок и их поперечных сечений в направлении ориентации, экспонированных в виде сколов, изготовленных при температуре жидкого азота.

Величину проницаемости микропористых пленок измеряли с помощью фильтрационной ячейки по скорости протекания жидкостей (этилового спирта и воды).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические фотографии поверхности непроницаемого образца, полученного при формировании пленки с $\lambda_{\phi} = 9.7$ (рис. 2), показывают большое количество плотного закристаллизованного материала, не содержащего пор (рис. 3а); имеется также некоторое количество неглубоких пор, довольно симметричной формы, весьма неоднородных по размерам, лежащих в пределах от 1.0 до 1.5 мкм. При большом увеличении (рис. 3б, 3в) видно, что противоположные края пор стянуты тяжами, расположенными вдоль оси вытяжки. Кроме того, при таких увеличениях заметно, что эти поры имеют малую глубину и не являются сквозными, поскольку на

снимках четко просматривается сплошной материал, лежащий под порами.

Скол, полученный вдоль оси вытяжки, демонстрирует морфологическую неоднородность по длине пленки. На одних участках видна структура, состоящая из замкнутых ячеек (рис. 3г), которые заполняют все сечение образца, в то же время на других участках только поверхностный слой имеет ячеистую структуру, а внутри образца видна большая асимметричная замкнутая полость, вытянутая вдоль направления растяжения и отделенная плотной стенкой от приповерхностного слоя.

Есть участки, где замкнутая ячеистая структура, разделенная вытянутыми вдоль оси вытяжки пустотами, занимает серединную часть скола, а на поверхности наблюдаются вытянутые перпендикулярно оси вытяжки каналы, ширина которых в 10–15 раз меньше длины, причем одной открытой стороной они выходят на поверхность, а другая упирается в стенку из плотного материала. Таким образом, несмотря на такое морфологическое разнообразие, микрофотографии показывают, что структура всех участков скола состоит из замкнутых, по крайней мере с одной стороны, элементов и не содержит сквозных каналов, вследствие чего образец и оказывается непроницаемым.

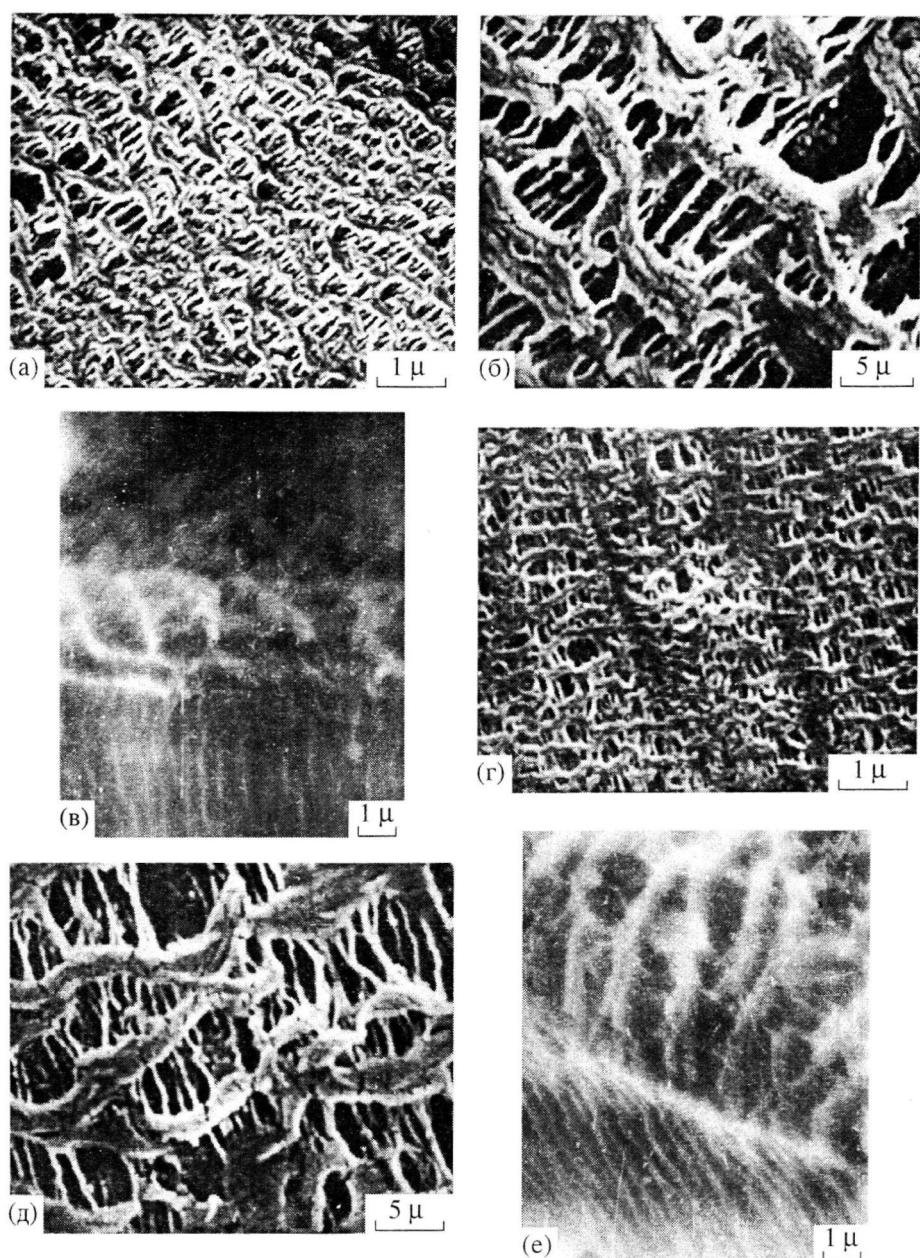


Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхности (а, б, г, д) и скола (в, е) образцов 2(а-в) и 3(г-е).

Картины поверхности проницаемых образцов (рис. 4а, 4б, 4г, 4д) отражают ламеллярную структуру закристаллизованного материала (ср. с рис. 1), причем кристаллический материал занимает значительно меньшую часть поверхности, чем находящиеся между кристаллическими образованиями поры.

Как показывает сравнение рис. 4а, представляющего картину поверхности проницаемого образца, полученного в результате формования $\lambda_{\phi} = 23.6$ с рис. 3а, возрастание степени ориентации приводит не только к резкому увеличению доли площади поверхности, занимаемой порами,

но и к изменению формы пор – они становятся более вытянутыми в направлении оси вытяжки. Поры имеют размеры от 1.8 до 2.2 мкм, т.е. имеют более узкое распределение по размерам, чем в непроницаемых образцах; толщина кристаллических образований между порами находится в интервале между 0.6 и 1.5 мкм. При большом увеличении (рис. 4б) видно, что при повышении степени ориентации λ_{ϕ} возрастает число тяжей, соединяющих противоположные края пор, но толщина тяжей существенно не меняется, оставаясь равной ~0.1 мкм. Кроме того, увеличилась глубина пор, т.е. значительно уменьшилось заметное на

микрофотографиях количество плотного материала, расположенного под порами.

Микрофотографии скола этого проницаемого образца свидетельствуют о том, что его поверхность является морфологически однородной по всей длине пленки. На картине скола (рис. 4в) видно, что у поверхности образца наблюдается ячеистая структура, аналогичная структуре непроницаемых образцов, но с той разницей, что в средней части образца она переходит в структуру, состоящую из вытянутых перпендикулярно поверхности образца узких каналов, переходящих один в другой. Отметим, что такой же элемент структуры, как узкие каналы, присутствовал в некоторой степени и в непроницаемых образцах, однако там они были с одной стороны замкнуты. Здесь же они "открываются" в ячеистую структуру, где по крайней мере часть ячеек в поверхностном слое соединяется с каналами, которые таким образом становятся сквозными, т.к. через ячеистый слой имеют выход на поверхность. Ширина каналов равна ~0.15–0.45 мкм, причем основная часть распределения по размерам приходится на интервал 0.15–0.3 мкм. Размеры поверхностных ячеек составляют 2.0 × 2.5 мкм.

Однако не все каналы, составляющие среднюю (внутреннюю) часть образца, являются сквозными, так как не все ячейки в поверхностном слое "открыты" каналам. Наличие замкнутых ячеек, не соединяющихся с каналами (на рис. 4в видны оба типа ячеек), и создают ограничения в проницаемости для данного образца.

Микропористые пленки, сформованные при $\lambda_{\phi} = 28$, обладают наибольшей проницаемостью среди образцов, полученных нами из данного полимера. На микрофотографиях поверхности этих образцов видна хорошо развитая пористая структура (рис. 4г, 4д). Как показывает их изучение, высокая проницаемость достигается в данном случае за счет увеличения числа сквозных каналов, а не их размеров: размеры каналов и поверхностных пор уменьшаются по сравнению с предыдущим, менее проницаемым образцом. Как видно на рис. 4г, 4д, поры имеют более симметричную, округлую форму, их размер составляет 1.0–1.3 мкм, а распределение по размерам становится более узким.

По сравнению с образцом 2 картины поверхности образца 3 (рис. 4г, 4д) демонстрируют также увеличение доли площади поверхности, занимаемой порами, и количества тяжей, толщина которых несколько уменьшается. На снимках, полученных при больших увеличениях (рис. 4д), практически не наблюдается заметного количества плотного материала под порами, что указывает на резкое увеличение глубины пор.

Микрофотографии скола (рис. 4е) свидетельствуют о большой морфологической однородно-

сти не только по всей длине образца, но и по его толщине: снимки показывают узкие каналы, переходящие один в другой и соединяющие между собой обе поверхности пленки, т.е. практически все каналы являются сквозными, что и обеспечивает высокую проницаемость микропористого образца. Каналы весьма однородны по форме и размерам, ширина их составляет ~0.15–0.55 мкм (т.е. в ~3 раза меньше ширины пор, наблюдавшихся на поверхности образца), причем основная масса каналов имеет размеры, как и для предыдущего образца, в интервале 0.15–0.3 мкм, но число пор этого размера стало существенно больше.

Отметим, что полученные нами микрофотографии сколов позволяют исследовать морфологическую картину в плоскости сечения образца вдоль направления ориентации и, следовательно, оценить размер элементов внутренней структуры только в этой плоскости. Нам не удалось приготовить скол образца в направлении, перпендикулярном направлению ориентации, и определить размеры сквозных каналов в этой плоскости. Однако с помощью зависимости проницаемости от давления в фильтрационной ячейке мы рассчитали максимальный размер сквозных каналов. Метод основан на том, что протекание несмачивающей пористый образец жидкости начинается только при некотором (отличном от нуля) давлении. Величина этого давления и поверхностное натяжение жидкости определяют максимальный размер сквозных каналов. По нашим измерениям он составляет 0.36 и 0.52 мкм для образцов 2 и 3 соответственно. Таким образом, эти результаты находятся в хорошем согласии с данными электронной микроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение электронно-микроскопических фотографий поверхности микропористых образцов с рис. 1б показывает явное сходство в деталях наблюданной структуры с предлагаемой нами моделью, что является несомненным ее подтверждением, а также свидетельствует о достаточной обоснованности механизма порообразования, лежащего в основе данной модели.

Сопоставление картин сколов проницаемых и непроницаемых образцов обнаруживает, что основные элементы структуры проницаемых образцов присутствуют и в непроницаемых образцах, однако недостаточное количество этих элементов и их замкнутость (как каналов, так и ячеек), а также наличие дефектов структуры (микрополостей, преград) при формировании ее в условиях небольших степеней ориентации не позволяют развиваться сквозным каналам, соединяющим обе поверхности образца и реализовать механизм переколяции, обеспечивающий сквозное протекание.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия, 1991.
2. Kenneth S.McGuire, Kevin W.Lawson, Douglas R.Lloyd // J. Membr. Sci. 1995. V. 99. P. 127.
3. Ельяшевич Г.К., Бицкий А.Э., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1175.
4. Rosova E.Yu, Karpov E.A., Lavrentiev V.K., Elyashevich G.K. // Twelth Intern. Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Extended Abstr. Napoli, 1996. P. 317.
5. Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Розова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2035.
6. Elyashevich G.K., Kudasheva O.V., Rosova E.Yu. // Twelth Intern. Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Extended Abstrs. Napoli, 1996. P. 297.

EM Study of Microporous Polyethylene Films

O. V. Kudasheva, E. Yu. Rozova, E. A. Karpov, and G. K. El'yashevich

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Prospect 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

The structure of microporous polyethylene films was studied by scanning electron microscopy (SEM). The SEM micrographs of fractured surfaces were obtained for both non-permeable PE films and the samples with various degrees of permeability. A correlation was established between the drawing ratio of samples in a die, the film morphology, and their permeability. It was demonstrated that the growth in the film permeability is caused by increase in the number of through channels with the size in most porous samples reaching 0.15–0.50 μm.