

УДК 541.64:539(2+3)

## ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ СКВОЗНЫХ КАНАЛОВ В МИКРОПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА<sup>1</sup>

© 1998 г. Г. К. Ельяшевич, А. Г. Козлов, Е. Ю. Розова

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

Поступила в редакцию 02.10.97 г.

Принята в печать 03.11.97 г.

Размеры сквозных каналов в проницаемых микропористых пленках из ПЭ определены с помощью метода фильтрационной ячейки по протеканию жидкости, не смачивающей поверхность ПЭ (смесь этанола с водой в соотношении 30 : 70). Микропористые пленки были получены экструзией расплава ПЭ с последующими отжигом, одноосной вытяжкой и термофиксацией. Для каждого образца был определен максимальный размер сквозных каналов, рассчитаны размеры и число сквозных пор, а также их распределение по размерам в зависимости от условий формирования пористой структуры. Показано, что основные параметры процесса, такие как степень ориентации расплава при его течении, скорость и кратность вытяжки предварительно отожженных образцов при формировании пористой структуры оказывают существенное влияние на число сквозных каналов и их максимальный размер, в то время как положение максимума на кривой распределения числа этих каналов по размерам очень слабо изменяется при варьировании указанных параметров. Проведено сопоставление полученных результатов с данными электронной микроскопии и ртутной порометрии.

### ВВЕДЕНИЕ

Определение размеров пор и их распределения по размерам для систем, проницаемых для жидкостей и газов (в данном случае не рассматриваются системы, через которые газопроницаемость осуществляется по диффузионному механизму), является важной задачей как с научной точки зрения, так и с точки зрения использования таких систем в качестве микро- и ультрафильтрационных мембран. Для этих целей важно иметь не распределение всех пор по размерам, а оценку числа и размеров сквозных каналов, через которые осуществляются фильтрационные и сепарационные процессы.

Настоящая работа посвящена определению размеров пор и распределения их по размерам для микропористых пленок, получаемых с помощью экструзии расплава ПЭ с последующими отжигом, вытяжкой и термофиксацией пористой структуры [1–3]. Для оценки размеров пор мы использовали методы измерения скорости протекания жидкости через фильтрационную ячейку, ртутной порометрии и электронной микроскопии, а также измерения плотности образцов [4–6].

Каждый из этих методов характеризует разные типы пор и имеет свои достоинства и недостатки. Однако основное внимание в работе было уделено методу фильтрационной ячейки, по-

скольку этот метод позволяет получить с достаточной точностью распределение по размерам сквозных каналов, определяющих проницаемость образца.

Ртутная порометрия основана на погружении образца в капсулу с ртутью, которая затем при всестороннем давлении заполняет поры. Этот метод требует приложения высоких давлений, что может приводить к деформации пластичных материалов, в частности ПЭ, и искажать истинную картину распределения пор по размерам. Кроме того, получаемое указанным методом распределение по размерам пор включает в себя как сквозные каналы, так и поверхностные поры (тупиковые, не соединяющие две поверхности пленки), поэтому результаты ртутной порометрии можно рассматривать только в сопоставлении с результатами других методов.

Электронная микроскопия имеет перед другими методами преимущество наглядности, что позволяет представить общий характер пористой структуры, ее однородность, отличительные черты, распределение материала и пор по образцу, особенно в тех случаях, когда не требуется специального препарирования образцов, например, при получении электронных микрофотографий поверхности. Однако установить наличие сквозных каналов и оценить их размеры возможно только с помощью картин поперечного сечения. Для этого необходимо приготовить скол образца методом разлома в жидким азоте, что позволяет избежать деформации при получении скола и дает

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33384а).

возможность представить внутреннюю структуру образца. В случае ПЭ, имеющего очень низкую температуру стеклования ( $-160^{\circ}\text{C}$ ), не всегда удается осуществить закалку образца таким образом, чтобы затем произвести хрупкий разлом, вследствие чего в процессе приготовления скола образец может подвернуться деформированию и, следовательно, искажению структуры. Наши микропористые ПЭ-пленки являются ориентированными системами, поэтому такой скол можно получить, только сломав образец вдоль направления ориентации, так как в перпендикулярном направлении это сделать невозможно из-за высоких механических характеристик образца при температуре жидкого азота. Картину скола позволяют определить средний размер сквозных каналов, но надежную оценку максимального размера и распределение по размерам осуществить затруднительно.

Метод определения пористости посредством измерения плотности образца по взвешиванию дает только величину доли объема образца, занятой порами, разумеется без всякой идентификации их характера. Кроме того, данный метод имеет низкую точность, а для наших образцов является весьма низкочувствительным к изменению условий формирования пористой структуры, сильно влияющих на проницаемость мембран.

В то же время метод протекания жидкости через фильтрационную ячейку является неразрушающим, не требует специального препарирования образцов, и полученные этим методом результаты характеризуют только сквозные каналы; к тому же эксперимент в данном случае проводится в условиях, подобных тем, при которых обычно используют микрофильтрационные мембранны.

В основе метода [6] лежит измерение потока жидкости, не смачивающей мембрану, как функции давления, прикладываемого с помощью газа (например, воздуха) для продавливания жидкости в поры. Жидкость, смачивающая мембрану без приложения какого-либо давления (так называемая спонтанно смачивающая жидкость) может протекать через каналы любых размеров, так что приложении давления поток жидкости линейно увеличивается с давлением. Несмачивающая жидкость первоначально, когда все поры мембранны сухие, образует мениск на входе в каждую пору; приложение низкого давления, ниже некоторого минимального значения  $p_{\min}$ , также не приводит к возникновению потока через мембрану. При увеличении давления до значения  $p_{\min}$  поры наибольшего размера с радиусом  $r_{\max}$  становятся протекаемыми для несмачивающей жидкости, и поток жидкости через эти поры может быть измерен при данном давлении. Когда давление увеличивается, все более мелкие поры послед-

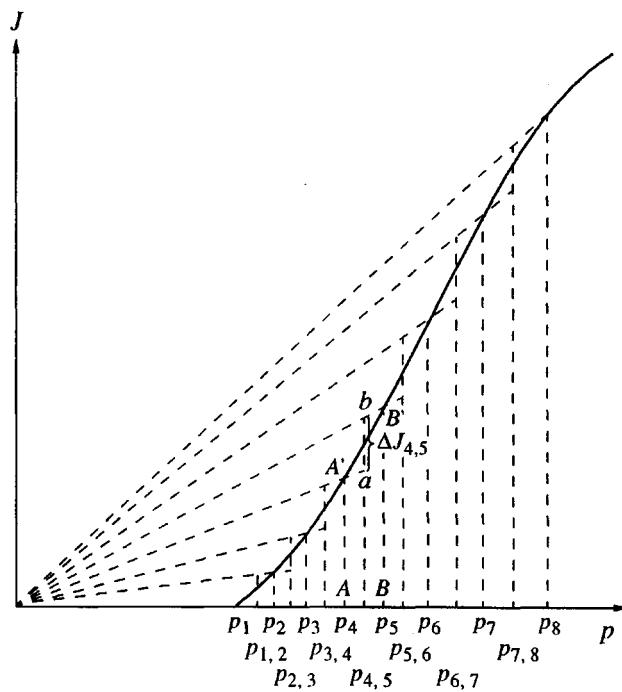


Рис. 1. Схематическое представление S-образной кривой в координатах поток–давление. При увеличении давления от  $p_4$  до  $p_5$  открываются поры с размерами соответственно в интервале между  $r_4 = 2\sigma/p_4$  и  $r_5 = 2\sigma/p_5$ , отмеченном на абсциссе отрезком  $AB$ . Эти поры обеспечивают увеличение потока жидкости  $\Delta J_{4,5}$  (отрезок  $ab$ ); при этом участок непрерывной кривой  $A'/B'$  заменяется ступенчатым участком  $A'abB'$ .

довательно становятся проницаемыми для данной жидкости до тех пор, пока при некотором  $p_{\max}$  вся мембрана не станет протекаемой – при более высоких давлениях дополнительные поры уже не открываются.

Зависимость вытекающего потока от давления основывается на допущении, что мембрана представляет собой пленку постоянной толщины, которую пересекают перпендикулярно поверхности параллельные цилиндрической формы капилляры. Радиусы капилляров изменяются между максимальным значением  $r_{\max}$  и минимальным  $r_{\min} = 0$ .

Кривая зависимости потока  $J$  от давления имеет в этом случае S-образную форму (рис. 1). На этом рисунке штриховая линия показывает аналогичную зависимость для случая спонтанно смачивающей жидкости, т.е. жидкости, смачивающей мембрану в отсутствие какого-либо давления (кривая Хагена–Пуазеля). Если поры рассматривать как систему каналов цилиндрической

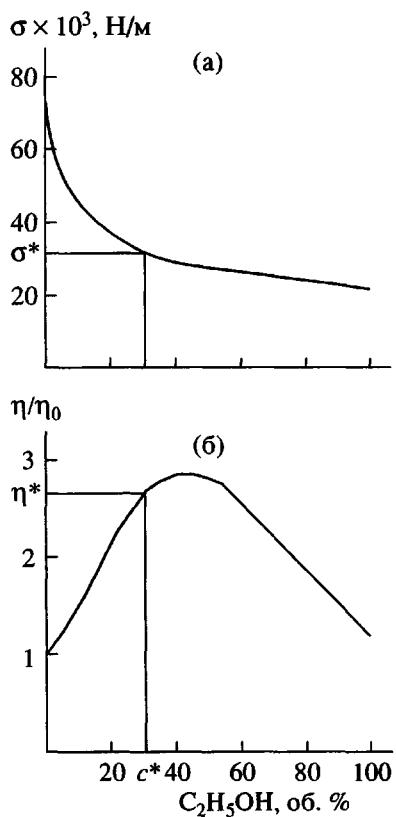


Рис. 2. Зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  от состава смеси этанол–вода (а) и вязкости  $\eta$  от состава смеси этанол–вода (б). а:  $\sigma^*$  – поверхностное натяжение смеси состава  $c^* = 30\%$  этанола, с которой проводился эксперимент; б:  $\eta_0$  – вязкость воды,  $\eta^*$  – вязкость смеси состава  $c^* = 30\%$  этанола.

формы, то радиус пор, открывающихся при данном давлении, связан с ним соотношением [7]

$$r = \frac{2\sigma}{p}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение пары мембрана–жидкость. Используя соотношение (1), можно перестроить S-образную кривую рис. 1 в координатах поток  $J$ –радиус пор  $r$ . Графическая обработка такой кривой (см. ниже) позволяет получить распределение по размерам пор.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы использовали метод фильтрационной ячейки для определения размеров пор в микропористых пленках из ПЭ, которые были приготовлены из ПЭНД коммерческой марки с  $M_w = 1.4 \times 10^5$ .

Эксперимент ставили следующим образом. Исследуемую пористую пленку помещали в фильтрационную ячейку, в которую подавали сжатый газ для продавливания жидкости через пленку.

Давление увеличивали медленно, чтобы установить точку появления потока жидкости  $p_{min}$ ; при дальнейшем увеличении давления измеряли скорость протекания жидкости через единицу площади пленки. Время измерения варьировали от 30 мин до 1.5 ч в зависимости от давления. Весь эксперимент проводили при комнатной температуре.

ПЭ является весьма гидрофобным материалом, поэтому для продавливания через его микропористую пленку воды требуется приложение слишком больших для наших условий эксперимента давлений. В то же время ПЭ хорошо смачивается практически всеми органическими жидкостями – спиртами, органическими растворителями и т.д., так что, например, этанол является для ПЭ спонтанно смачивающей жидкостью, непригодной для получения S-образной кривой (поверхностное натяжение воды  $72 \times 10^{-3}$ , а этанола –  $22 \times 10^{-3}$  Н/м). Из литературных данных известно [8], что для ПЭ спонтанно смачивающими жидкостями являются жидкости с  $\sigma < 32 \times 10^{-3}$  Н/м. Воспользовавшись данными для зависимости поверхности натяжения смеси этанол–вода [9] от состава этой смеси (рис. 2а), мы выбрали смесь, поверхность натяжения которой незначительно превышала величину  $\sigma^*$  для спонтанно смачивающей жидкости, так чтобы начало протекания ее через ПЭ-мембрану имело место при возможно меньших давлениях и тем самым представлялась бы возможность получить весь S-образный участок кривой поток–давление (или как можно большую его часть) в условиях нашего эксперимента. В качестве такой жидкости нами была выбрана смесь этанол : вода состава 30 : 70.

Нами были получены зависимости потока от давления, которые имели вид, аналогичный S-образной кривой рис. 1. Максимальный наклон S-образной части кривой соответствует области максимальной плотности пор. Величину потока рассчитывали по соотношению Хагена–Пузейля

$$J = \pi n r^4 A p t / (8 \eta d), \quad (2)$$

где  $n$  – число пор на 1 см<sup>2</sup>,  $A$  – поверхность площадь мембранны,  $t$  – время,  $\eta$  – вязкость текущей жидкости,  $d$  – толщина мембранны (длина сквозного канала).

Значение вязкости выбирали в соответствии с кривой зависимости  $\eta$  от состава смеси этанол–вода (рис. 2б) [10]. Как видно на этом рисунке, кривая  $\eta$ –состав смеси имеет максимум при содержании спирта<sup>1</sup> в воде 40%, так что вязкости

<sup>1</sup> Не случайно Д.И. Менделеев, изучавший эти смеси, предложил состав с 40% спирта в качестве оптимального рецепта для русской водки.

смесей оказываются больше вязкостей чистых компонентов: например, вязкость нашей смеси (30% этанола) в 2.662 раза больше вязкости воды при 20°C, которая составляет 1.002 сП.

Для оценки размеров пор и их распределения по размерам мы использовали графический метод обработки кривой рис. 1, которую с помощью выражения (1) перстраивали в кривую поток–радиус пор  $r$ . Разбив абсциссу на интервалы с одинаковым  $r_{i+1} - r_i$ , мы восставили перпендикуляры к середине каждого из участков при значениях  $r_{\text{ср}} = (r_i + r_{i+1})/2$ . Соединив пересечения перпендикуляров в соседних точках  $r_{\text{ср}}$  лучами с началом координат и определив разность длин перпендикуляров в точках пересечения с соответствующим лучом, можно рассчитать величину потока  $\Delta J_{i,i+1}$ , которая зависит от числа пор с радиусом  $r_{i,i+1}$ . Это число пор  $n_{i,i+1}$  определяется соотношением

$$n_{i,i+1} = (d/2\pi\sigma^4)p_{i,i+1}^3 \Delta J_{i,i+1}, \quad (3)$$

где  $\Delta J_{i,i+1}$  – количество жидкости, протекающей в единицу времени через единицу площади мембранны при давлении  $p_{i,i+1}$ .

Площадь, ограниченная кривой и абсциссой, является мерой части поверхности образца, занятой порами, радиусы которых лежат между  $r_i$  и  $r_{i,i+1}$ . Графические представления числа пор как функции их радиуса характеризуют распределение по размерам пор исследуемой мембранны в интервале от  $r_{\max}$  до  $r_{\min}$ , определяемого тем давлением, при котором кривая рис. 1 выходит на прямолинейный участок.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мы использовали данный метод, чтобы определить влияние основных параметров процесса получения исследуемых нами микрофильтрационных мембранны на размеры пор и их распределение по размерам.

Одним из главных параметров на первой стадии процесса является кратность фильерной вытяжки  $\lambda_\phi$ , которая определяет величину ориентации расплава в процессе кристаллизации и формирования исходной пленки. Нами было показано [2, 3], что получаемые после отжига и одноосного растяжения исходных (экструдированных) пленок мембранны оказываются непроницаемыми, т.е. не содержат сквозных каналов, если  $\lambda_\phi$  на первой стадии имело значение, меньшее некоторой пороговой величины  $\lambda_a$ , а из образцов, экструдированных при значениях  $\lambda_\phi > \lambda_a$ , были получены проницаемые мембранны, причем проницаемость  $G$  возрастала с увеличением  $\lambda_\phi$  (рис. 3а), т.е.  $\lambda_\phi$  является перколоционным параметром.

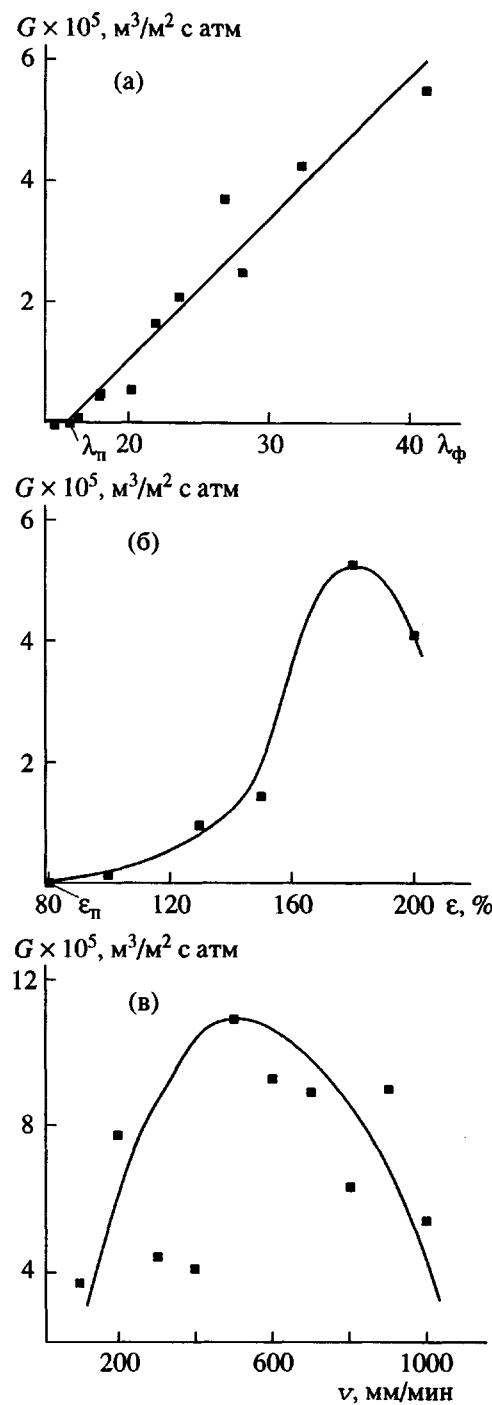


Рис. 3. Зависимость проницаемости микропористых пленок от кратности фильерной вытяжки  $\lambda_\phi$  на стадии экструзии (а), от кратности  $\epsilon$  (б) и скорости растяжения  $v$  (в) на стадии порообразования.

На рис. 4 представлено распределение пор по размерам, определенное с помощью графической обработки кривых типа изображенной на рис. 1 для наших мембранны с разными  $\lambda_\phi$  (по ординате отложена доля пор данного радиуса, рассчитанная

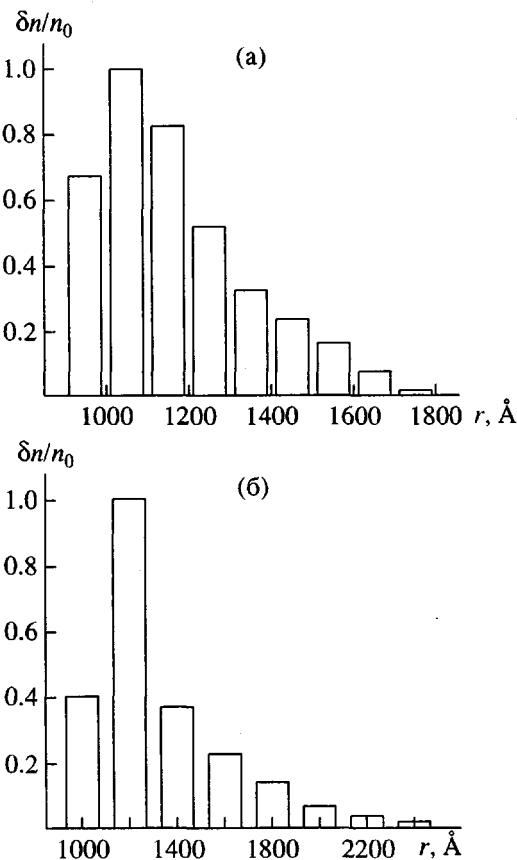


Рис. 4. Распределения по размерам сквозных каналов для двух микропористых образцов, полученных при значениях  $\lambda_\phi = 23.6$  (а) и 32.3 (б); значения  $n$  представлены по отношению к значению этой величины в максимуме кривой распределения  $n_0$ .

по отношению к числу пор с радиусом, отвечающим максимуму распределения).

Полученные нами распределения по размерам пор позволили ответить на вопрос, связано ли это повышение проницаемости только с увеличением числа пор или изменение  $\lambda_\phi$  приводит к изменению размеров сквозных каналов. Из рис. 5а видно, что с возрастанием  $\lambda_\phi$  появляются поры большего размера —  $r_{\max}$  увеличивается с ростом  $\lambda_\phi$ , достигая при максимальных значениях  $\lambda_\phi = 41.1$  величины примерно 4500 Å. Это видно и на рис. 4, который демонстрирует также, что поры максимального размера составляют небольшую часть от общего числа сквозных каналов в образце, в то же время размеры каналов, соответствующие максимуму на кривой распределения, остаются примерно одинаковыми, незначительно увеличиваясь от величины 1000 Å при  $\lambda_\phi = 23.6$  до 1200 Å при  $\lambda_\phi = 41.1$  (диаметр, принимаемый обычно за размер канала, соответственно в 2 раза больше).

Распределения по размерам сквозных каналов были нами получены для всех образцов с  $\lambda_\phi > \lambda_n$ . Они показали, что положение на кривой распределения области, включающей размеры основной части этих каналов, практически не зависит от  $\lambda_\phi$ ; эта область размеров является достаточно узкой и соответствует интервалу от 1000 до 2000 Å, причем число пор этого размера увеличивается с повышением  $\lambda_\phi$ , обеспечивая возрастание проницаемости в области  $\lambda_\phi > \lambda_n$  (рис. 6). Появление небольшого числа пор с максимальными размерами является, скорее всего, результатом слияния каналов меньшего размера.

Экстраполяция зависимости рис. 5а до пересечения с осью абсцисс показывает, что сквозные каналы исчезают ( $r_{\max} = 0$ ) при значении  $\lambda_\phi$ , равном пороговому  $\lambda_n = 15$  для рассматриваемых в настоящей работе мембран (как показали наши исследования, абсолютное значение  $\lambda_n$  зависит от молекулярной массы ПЭ, из которого изготовленна мембрана, и лежит в интервале от 13 до 18 для средних молекулярных масс).

Мы также исследовали влияние на распределение по размерам сквозных каналов основных параметров, контролирующих стадию образования пористой структуры в процессе одноосного растяжения исходных образцов после их отжига — завершающей стадии формирования кристаллической структуры пленки. Основными параметрами на этой стадии являются степень растяжения  $\epsilon$  и скорость растяжения  $v$ .

Зависимость проницаемости от  $\epsilon$  показывает переключение пороговое значение  $\epsilon_n$ , составляющее для нашего полимера величину несколько менее 100% (рис. 3б); максимального значения проницаемость достигает при  $\epsilon = 180\%$ , а затем при приближении к предельно достижимым степеням растяжения, равным в нашем случае ~200%, проницаемость заметно понижается, что свидетельствует о начале процесса разрушения образца, препятствующего развитию порообразования.

Полученные нами зависимости потока от давления для разных  $\epsilon$  показали, что в данном случае  $r_{\max}$ , как и при возрастании  $\lambda_\phi$ , увеличивается с повышением степени ориентации образца, однако, данная зависимость носит другой характер — этот рост постепенно замедляется с приближением к предельно возможным степеням растяжения, достигая величины около 4500 Å. Однако  $r_{\max}$  не показывает уменьшения при тех  $\epsilon$ , где  $G$  уже падает, поскольку сохраняются максимальные размеры каналов, достигнутые ими в процессе вытягивания при предшествующих значениях  $\epsilon$ , а начавшийся процесс разрушения препятствует образованию более крупных каналов.

Продолжение кривой рис. 5б (насколько это возможно сделать) до нулевого значения  $r_{\max}$  дает пороговое значение  $\epsilon = 70\%$ , практически совпадающее со значением, полученным из соответствующей зависимости  $G$ .

Рассчитанные нами распределения по размерам сквозных каналов показали, что значения размеров, соответствующие максимуму распределения, оказываются одинаковыми для всех  $\epsilon$  и равными  $\sim 1000-1200 \text{ \AA}$ . Однако образцы, полученные при низких  $\epsilon$  и обладающие низкой проницаемостью, содержат малое число пор, причем это поры малого размера, а с увеличением  $\epsilon$  и числа пор возрастает, и размеры их сдвигаются к большим значениям.

Существенно иной характер носит воздействие скорости растяжения  $v$  на процесс формирования сквозных каналов. Наличие максимума на кривой зависимости проницаемости полученной пористой структуры от скорости растяжения на стадии формирования этой структуры (рис. 3в) связано с тем, что при малых скоростях растяжения с процессом порообразования конкурирует процесс ориентации, приводящий к превращению исходной ламеллярной структуры в фибрillлярную в результате поворота ламелей и разворачивания складок при ориентирующем воздействии, т.е. идет процесс ориентационного упрочнения, который, как известно, наиболее эффективно осуществляется при малых скоростях деформирования. При больших скоростях растяжения процессу порообразования составляет конкуренцию процесс разрушения, так как при жестком режиме деформирования происходит раскол кристаллитов и разрушение самих ламелей. Оба процесса, каждый в своей области скоростей растяжения, препятствуют процессу порообразования, который состоит в том, что растяжение приводит к раздвижению и изгибу ламелей, так что между ними появляются разрывы сплошности – поры. Как показывает рис. 3в, существует область скоростей деформации, где превалирующим является этот процесс формирования сквозных пор, и проницаемость при некотором значении  $v$  (в нашем случае 500 мм/мин) достигает максимума. Данная зависимость позволяет также установить, при каких значениях  $v$  образование сквозных каналов не происходит – это скорости растяжения, меньшие 50 и большие 1100 мм/мин (начальная длина образца 100 мм), т.е. полученные в указанных режимах растяжения пористые образцы оказываются непроницаемыми ( $G = 0$ ).

Мы построили распределения по размерам сквозных каналов в зависимости от  $v$ . Сопоставление этих картин показало, что зависимости от  $v$  числа пор и максимального размера сквозных каналов носят такой же характер, как и зависимость проницаемости от  $v$ , а экстраполяция  $r_{\max}$  к

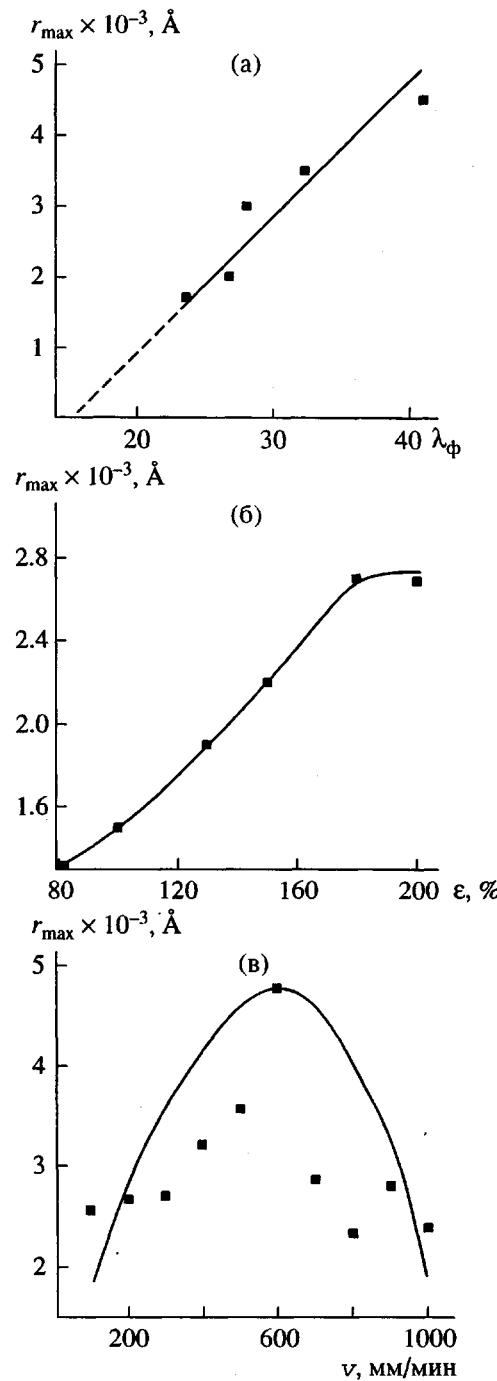


Рис. 5. Зависимости максимального размера сквозных каналов от кратности фильерной вытяжки  $\lambda_\phi$  (а), от степени  $\epsilon$  (б) и скорости растяжения  $v$  (в).

нулю (рис. 5в) отмечает тот же интервал скоростей, где превалирует процесс порообразования, который дает и зависимость  $G$  от  $v$ . Интервал  $v$ , соответствующий максимуму функции распределения, практически не меняется с изменением  $v$ , а

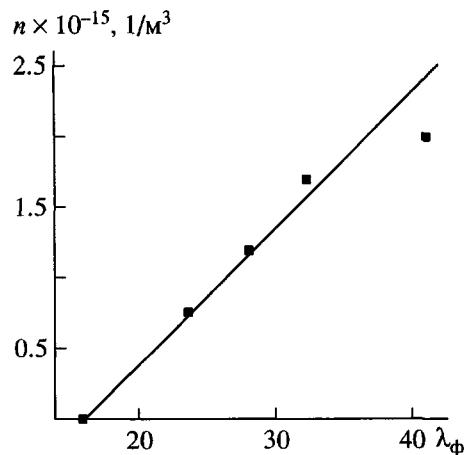


Рис. 6. Зависимость числа сквозных каналов на 1 м<sup>3</sup> (в интервале размеров от 900 до 1800 Å) от кратности фильтрной вытяжки  $\lambda_\phi$ .

повышение проницаемости в области малых  $v$  – левая часть кривой  $G = f(v)$  – обеспечивается как возрастанием общего числа сквозных каналов, так и увеличением  $r_{\max}$  (которое достигает величины 4300 Å при  $v = 600$  мм/мин), так же как понижение  $G$  на правой ветви – соответствующим понижением этих характеристик.

Зависимость  $G$  от  $v$  показывает также, что при изменении  $v$  в исследуемом интервале скоростей проницаемость меняется больше, чем в 3 раза (примерно такие же изменения наблюдаются и в числе сквозных каналов), в то время как общая пористость, измеренная по взвешиванию, т.е. по плотности образца, изменяется всего на несколько процентов, что свидетельствует о слабой чувствительности этого метода для оценки пропускной способности мембранны.

Мы рассчитали число сквозных каналов в выбранном интервале размеров, соответствующем области максимума функции распределения. Для одного из образцов с достаточно высокой степенью проницаемости ( $\lambda_\phi = 22.3$ ,  $\epsilon = 200\%$  и  $v = 500$  мм/мин) мы нашли, что в 1 м<sup>3</sup> содержится  $\sim 3.5 \times 10^{15}$  пор с размерами от 1200 до 2400 Å, что составляет при толщине пленки 15 мкм величину  $5 \times 10^6$  на 1 см<sup>2</sup> поверхности образца. Рассчитав площадь, занятую порами каждого размера, получаем, что в сумме около 0.5% поверхности образца занято сквозными каналами, и эти каналы находятся на расстоянии около 4 мкм друг от друга.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим, что метод фильтрационной ячейки является единственным методом, который позволяет надежно определить максимальный размер сквозных каналов, оценить долю каналов этого

размера в общем распределении пор по размерам и установить влияние основных параметров процесса формирования пористых структур на величину и число каналов с  $r_{\max}$ .

Изложенные выше результаты можно сопоставить с данными, полученными для рассматриваемых мембран другими методами. Электронные микрофотографии сколов наших наиболее проницаемых мембран [5, 11] демонстрируют наличие большого числа сквозных каналов, размеры которых лежат главным образом в интервале 1500–3000 Å, что соответствует интервалу радиусов 750–1500 Å и находится в полном согласии с результатами, полученными в настоящей работе с помощью фильтрационной ячейки.

Нами были также проведены исследования изучаемых мембран методом ртутной порометрии. Об ограничениях в применении этого метода уже упоминалось выше. Считается, однако, достаточно достоверным следующий признак: если распределение по размерам пор, полученное методом ртутной порометрии, имеет резкий максимум (всплеск) при некотором интервале значений радиуса пор, то это означает, что данный интервал соответствует размерам сквозных каналов. Для всех наших образцов, полученных при разных значениях  $\lambda_\phi$ , такой максимум был расположен в районе радиусов около 1000 Å. Если даже не придавать особого значения абсолютным величинам, определенным этим методом, хотя они и не противоречат данным других методов, то результаты ртутной порометрии определенно позволяют считать, что размер сквозных каналов в области максимума функции распределения практически не зависит от  $\lambda_\phi$ , а повышение проницаемости связано главным образом с увеличением числа сквозных пор и появлением некоторого количества пор большего размера.

Такой результат не кажется удивительным: хотя исследованные образцы мембран и имели разную степень ориентации, зависящую от  $\lambda_\phi$  и  $\epsilon$ , все они были приготовлены при одинаковых температурах кристаллизации и отжига, а именно эти параметры ответственны за такие характеристики кристаллической структуры как рентгеновский большой период, размер кристаллитов, степень кристалличности, определяющие размеры сквозных каналов; указанные характеристики были практически одинаковыми для всех мембран [12, 13].

Принимая также во внимание наблюдаемое нами увеличение проницаемости с ростом  $\lambda_\phi$  и  $\epsilon$  (рис. 3), можно сделать вывод, что размеры сквозных каналов в области максимума функции распределения определяются структурными характеристиками образца, а число сквозных пор и

их максимальный размер регулируются ориентационными параметрами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Розова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2035.
2. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Тез. докл. Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах" (К 90-летию академика В.А. Каргина). Москва, 21–23 января 1997 г. С. 2–92.
3. Ельяшевич Г.К., Бицкий А.Э., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 7. С. 1175.
4. Elyashevich G.K., Kudasheva O.V., Rosova E.Yu. // Abstrs 12th Int. Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Napoli, 1996. P. 297.
5. Кудашева О.В., Розова Е.Ю., Карпов Е.А., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1635.
6. Кестинг Р.В. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия, 1991. С. 54.
7. Cantor M. // Ann. Phys. (Newfoundland). 1892. V. 47. P. 399.
8. Van Krevelen D.B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 96.
9. Am. Inst. of Physics Handbook / Ed. by Dwight E. Grag. New York: McGraw-Hill, 1972. P. L-209.
10. CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-referencce of Chemical and Physical Data. Boca Raton, FL: CRC Press, 1987–1988. P. D-228.
11. Elyashevich G.K., Kudasheva O.V., Kozlov A.G., Rosova E.Yu. // Abstrs 3d Int. Symp. EUROMEMBRANE'97 "Progress in Membrane Science and Technology". The Netherlands (Twente), 1997. P. 229.
12. Rosova E.Yu., Karpov E.A., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K. // Abstrs 12th Int. Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Napoli, 1996. P. 317.
13. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Монева И.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 483.

### Sizes of Through-channels in Microporous Polyethylene Films

**G. K. El'yashevich, A. G. Kozlov, and E. Yu. Rozova**

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

**Abstract**—Sizes of through-channels in permeable microporous polyethylene (PE) films were determined from the percolation rate of a nonwetting liquid (ethanol : water (30 : 70)) through a PE membrane in a filtration cell. The film samples were manufactured by melt extrusion, followed by annealing, uniaxial drawing, and thermal fixing. For every sample, the largest size of through-channels was determined and the size, number, and size distribution of through pores were calculated as a function of the parameters controlling porous structure formation. The extent of melt orientation during extrusion and the drawing rate and draw ratio during processing of as-annealed samples (the major parameters of porous structure formation) are essential for the density of through-channels and their largest size, whereas the position of the peak in the channel-size distribution is only weakly responsive to variations of the specified parameters. The results are matched with electron microscopy and mercury porosimetry data.