

УДК 541.64.539.3

## ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОРИЕНТАЦИИ<sup>1</sup>

© 2000 г. А. Г. Козлов, И. С. Курындин, Е. Ю. Розова, Г. К. Ельяшевич

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

Поступила в редакцию 05.07.99 г.

Принята в печать 13.09.99 г.

Микропористые пленки из ПЭ получены экструзией расплава с последующим отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией. Исследовано влияние основных ориентационных воздействий в процессе формирования пористой структуры (кратности фильерной вытяжки, степени и скорости растяжения отожженных образцов) на термодеформационное поведение пленок, определена зависимость величины усадки от температуры термофиксации. Показано, что образцы с высокой кратностью фильерной вытяжки имеют большую усадку по сравнению с менее ориентированными. Усадка пленок тем больше, чем ниже скорость растяжения отожженных образцов на стадии порообразования. Зависимость усадки от степени растяжения  $\epsilon$  имеет максимум при  $\epsilon = 150\%$ . Величина усадки уменьшается при повышении температуры фиксации образцов.

### ВВЕДЕНИЕ

Микропористые материалы применяются в различных областях, например, для фильтрации, разделения жидких сред, деаэрации и т.п. Кроме того, они могут использоваться в химических источниках тока как сепараторы – проницаемые для электролита мембранны, разделяющие пространство анода и катода. Для этого такие материалы должны обладать высокой проницаемостью, хорошими механическими характеристиками и высокой химической стабильностью. При использовании микропористых материалов в качестве сепараторов в литиевых батареях к ним предъявляются дополнительные требования, обеспечивающие безопасность работы источника тока. Поскольку вследствие саморазогрева такие источники тока подвержены воспламенению и даже взрыву, сепаратор должен препятствовать перегреву батареи выше определенной температуры (в случае литиевых батарей 100°C).

ПЭ химически стоек по отношению к различным органическим растворителям, кислотам и щелочам, что позволяет использовать сепарато-

ры из ПЭ в источниках тока с различными электролитами. Нами были приготовлены эластичные высокопроницаемые микропористые пленки из ПЭ, имеющие высокую механическую прочность. Наличие сквозных каналов, соединяющих обе поверхности пленки, обеспечивает протекание жидкостей и газов через образец. Проницаемость микропористой пленки зависит от размера и числа сквозных каналов, которые появляются в ней при трансформации ее структуры в процессе получения образца [1, 2].

Структура пленок формируется в результате ориентирующих и тепловых воздействий, которые приводят к возникновению высокоориентированной системы складчатых ламелей, соединенных проходными цепями и расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно направлению ориентации [1, 2]. Степень ориентации исходных образцов задается кратностью фильерной вытяжки  $\lambda$  на первой стадии формирования структуры (экструзии). Как показано рентгеновскими и оптическими методами [3, 4], а также измерениями скорости распространения ультразвука [5], на последующих стадиях степень ориентации возрастает. Некоторое увеличение степени ориентации, одинаковое для всех исходных образцов

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

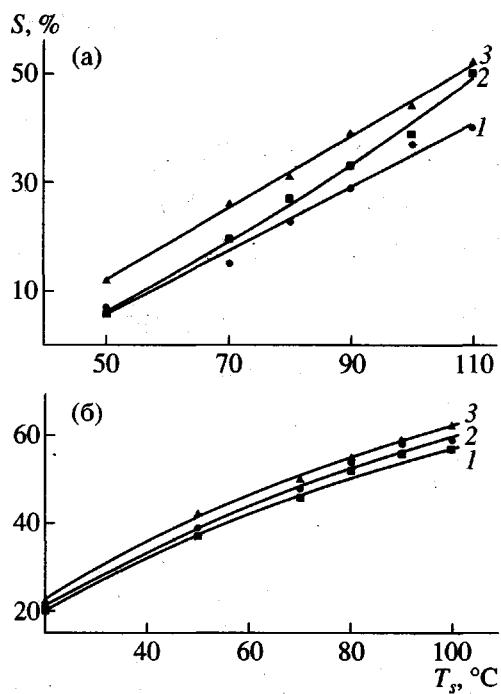


Рис. 1. Температурные зависимости усадки образцов, зафиксированных при 110 (а) и 80°C (б).  $\lambda = 15.4$  (1), 19.1 (2) и 22.2 (3).

независимо от  $\lambda$ , достигается и на второй стадии отжига при фиксированных размерах образца и температурах, близких к температуре плавления ПЭ, хотя основные структурные превращения на этой стадии связаны с увеличением толщины ламелей вследствие вовлечения цепей из аморфной части в кристаллиты [2]. Однако главный вклад в увеличение степени ориентации вносит одноосное растяжение отожженных образцов на третьей стадии порообразования [1, 4], когда в результате раздвижения и изгиба ламелей между ними возникают разрывы сплошности (поры). Увеличение степени ориентации на этой стадии зависит как от степени, так и от скорости растяжения. На четвертой стадии (термофиксации пористой структуры) осуществлялась стабилизация структуры вследствие снятия внутренних напряжений при длительном выдерживании образца при соответствующей температуре.

Будучи ориентированными, такие образцы при нагревании подвергаются усадке, приводящей к потере ориентации и закрытию пор. С повышением температуры величина усадки возрастает вследствие увеличения подвижности цепей и их способности к релаксации. Если такие образцы используются в качестве сепараторов в источнике тока, то при разогреве в процессе работы батареи пленка становится непроницаемой (усадка приводит к закрытию сквозных каналов) и

прерывает работу источника тока, предотвращая его перегрев [6].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления пленок использовали линейный ПЭВП с  $M_w = 1.4 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 6-8$  и  $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$ . Формование пленок осуществляли экструзией при температуре  $200^\circ\text{C}$ , отжиг проводили в течение 30 мин при  $130^\circ\text{C}$ . Кратность фильерной вытяжки  $\lambda$  варьировали от 14 до 24, степень одноосного растяжения на стадии порообразования  $\epsilon$  – от 50 до 250%, скорость растяжения – от 100 до 1000 мм/мин, а температуру термофиксации – от 80 до  $120^\circ\text{C}$ .

Микропористые пленки имели прочность 200 МПа, начальный модуль упругости 1000 МПа при разрывном удлинении 30% и высокую проницаемость (производительность). Проницаемость определяли методом фильтрационной порометрии по скорости протекания этилового спирта через пленку под давлением в фильтрационной ячейке. Проницаемость увеличивалась со степенью ориентации [1, 2], и для наиболее высокоориентированных образцов составляла  $8 \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{м}^2\text{c}/\text{атм}$ . Величину усадки определяли по изменению геометрических размеров образца при нагревании и рассчитывали как  $S = (l_0 - l_s)/l_0$ , где  $l_0$  – начальная длина образца,  $l_s$  – длина образца после усадки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние кратности фильерной вытяжки на усадку микропористых пленок

Исследованы пленки с кратностями фильерной вытяжки 14.7, 15.4, 18.1, 18.9, 19.1, 22.2, 23.6. Все образцы были сформованы, отожжены, вытянуты и термофиксированы в одинаковых условиях. Для всех образцов усадка практически линейно возрастала с температурой эксперимента, однако для пленок, экструдированных с высокими значениями кратности фильерной вытяжки, она была значительно больше. Для образца с  $\lambda = 23.6$ , термофиксированного при  $110^\circ\text{C}$ , величина усадки составляет около 53% при температуре усадки  $T_s = 120^\circ\text{C}$  (рис. 1а). Образец со значительно меньшей начальной степенью ориентации ( $\lambda = 14.7$ ) имеет усадку в таких же условиях около 45%. Таким образом, образец, имеющий высокую кратность фильерной вытяжки, обладает большей усадкой при всех температурах. Согласно данным работы [4], степень ориентации образцов существенно увеличивается с кратностью фильерной вытяжки. Это свидетельствует о том, что для об-

разцов с высокими значениями  $\lambda$  сетка ламелей оказывается более напряженной, чем и объясняется более высокая усадка данных образцов.

Для этих же образцов, зафиксированных при температуре термофиксации  $T_f = 80^\circ\text{C}$  (рис. 1б), усадка практически не зависит от кратности фильерной вытяжки. Сразу же после термофиксации наблюдается усадка данных образцов уже при комнатной температуре на величину  $\sim 20\%$ . Это означает, что температура фиксации  $80^\circ\text{C}$  оказывается недостаточной для того, чтобы снять напряжения, возникшие при растяжении отожженных образцов, и обеспечить их стабильность. В данном случае (рис. 1б) усадка также увеличивается со степенью ориентации образца, как и в предыдущем случае, но величины усадки при  $T_f = 80^\circ\text{C}$  значительно выше, чем при  $T_f = 110^\circ\text{C}$ .

#### *Влияние степени растяжения при порообразовании на усадку микропористых пленок*

Для изучения влияния степени растяжения  $\epsilon$  на усадку пористых образцов были выбраны пленки, экструдированные при  $\lambda = 22.2$ . Температура усадки для всех образцов варьировалась от 50 до  $120^\circ\text{C}$ . Исследование деформационного поведения образцов, растянутых до различных значений  $\epsilon$ , показало, что величина усадки имеет максимум при  $\epsilon = 150\%$  при всех температурах эксперимента (рис. 2). Это объясняется тем, что при растяжении имеет место конкуренция процесса ориентации, т.е. раздвижения и изгиба ламелей и деформации соединяющих их цепей, и процесса разрыва проходных цепей. Чем больше степень растяжения, тем большую роль играет второй процесс.

При малых удлинениях проходные цепи оказываются иенатянутыми, а ламели слабо изогнутыми. Под воздействием температуры изогнутые (напряженные) ламели, удерживаемые проходными цепями, стремятся вернуться в исходное положение, однако слабонапряженные или не соединенные проходными цепями ламели менее способны к такой деформации, в результате чего при малых  $\epsilon$  образцы имеют небольшую усадку. При промежуточных степенях растяжения ( $\epsilon \sim 150\%$ ) большинство проходных цепей оказывается развернутыми и напряженными, степень раздвижения и изгиба ламелей достигает достаточно больших величин, в то же время соединяющие их цепи еще выдерживают напряжение. Наблюдаемые в этом случае величины усадки являются максимальными, так как при больших удлинениях часть проходных цепей оказывается разорванной

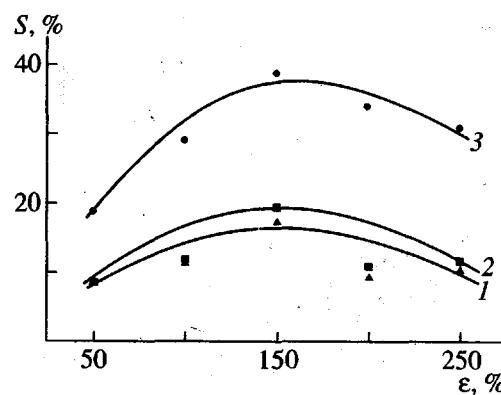


Рис. 2. Зависимость усадки образцов от степени растяжения  $\epsilon$  при температуре усадки 50 (1), 80 (2) и  $100^\circ\text{C}$  (3).

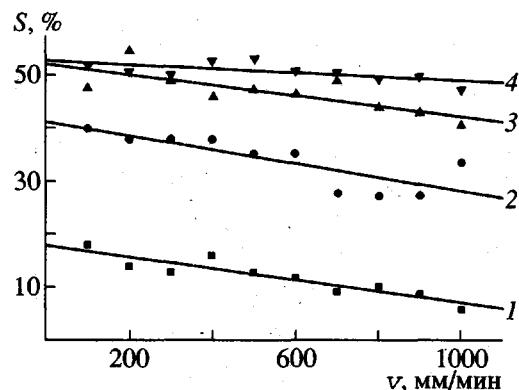


Рис. 3. Зависимость усадки образцов от скорости растяжения  $v$  при температуре усадки 80 (1), 100 (2), 110 (3) и  $120^\circ\text{C}$  (4).

и не вносит вклад в последующую релаксацию образца при нагревании.

#### *Влияние скорости растяжения при порообразовании на усадку микропористых пленок*

Зависимости величины усадки от скорости растяжения на третьей стадии исследованы для микропористых пленок, которые были экструдированы с кратностью фильерной вытяжки  $\lambda = 22.2$  и после стадии отжига растянуты на 200%. Результаты измерений усадки таких образцов представлены на рис. 3. Видно, что при всех температурах величина усадки уменьшается с ростом скорости растяжения  $v$ , и зависимости  $S(v)$  носят одинаковый (практически линейный) характер.

Уменьшение величины усадки при увеличении скорости растяжения можно объяснить тем, что при малых скоростях растяжения процесс ориен-

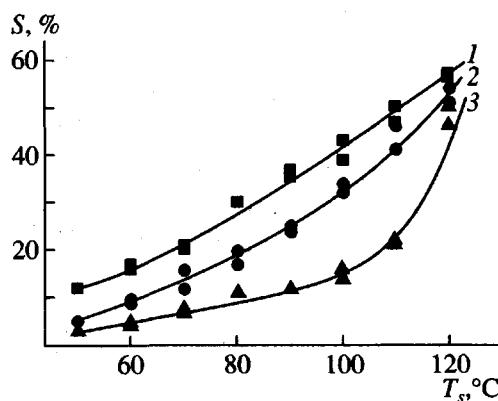


Рис. 4. Зависимость усадки от температуры при температуре термофиксации  $T_\phi = 100$  (1),  $110$  (2) и  $120$  °C (3).

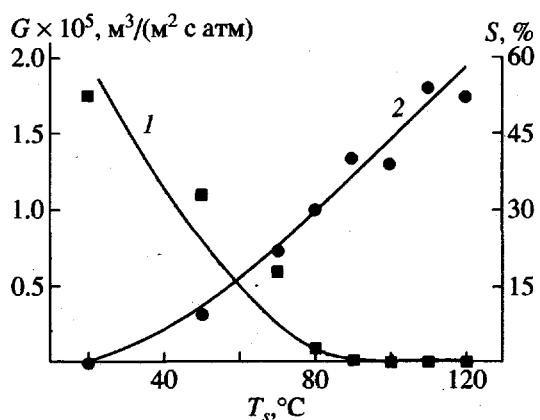


Рис. 5. Температурная зависимость проницаемости (1) и усадки (2) для образца с  $\lambda = 23.6$ .

тации, состоящий в данном случае в раздвижении ламелярных кристаллов и разворачивании цепей, происходит более эффективно, и могут быть достигнуты высокие степени деформации без разрывов цепей и разрушений кристаллитов. В то же время при высоких скоростях растяжения процесс разрушения начинает превалировать над процессами ориентационного деформирования. Уменьшение степени ориентационных изменений с увеличением скорости растяжения и приводит к снижению величины усадки при последующем нагревании.

#### Влияние температуры фиксации на усадку пористых образцов

Известно, что повышение температуры термофиксации увеличивает термостабильность образцов. Однако эффект стабилизации достигается не при любых температурах фиксации. Выше

было отмечено, что если термофиксацию проводили при  $80$  °C, то образцы давали значительную усадку уже при комнатной температуре. При увеличении температуры фиксации повышается и температура, при которой начинается усадка. Так, при температурах фиксации выше  $100$  °C усадка начинается только с  $50$  °C, причем чем выше температура фиксации, тем меньше усадка образцов при нагревании (рис. 4).

На рис. 4 также видно, что при температурах около  $120$  °C образцы имеют практически одинаковую величину усадки независимо от температуры термофиксации. Это объясняется тем, что при температурах выше  $100$  °C усадка образцов связана не только с релаксацией цепей в аморфной фазе, а и с подвижностью цепей в кристаллитах, которая появляется в ПЭ при  $110$  °C [7]. Появление подвижности цепей в кристаллитах способствует развитию процесса снятия внутренних напряжений, а дальнейшее повышение температуры и усиление теплового движения делает данный процесс еще более эффективным. Это видно по резкому возрастанию усадки при температурах около  $110$  °C для образцов, зафиксированных при  $110$  и  $120$  °C (рис. 4, кривые 2 и 3). Для указанных образцов снятие напряжений в аморфной части в значительной степени произошло уже во время термофиксации, поэтому основной вклад в усадку вносит возможность релаксации, появившаяся в результате "размораживания" движения цепей в кристаллитах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На рис. 5 представлены проницаемость микропористой ПЭ-пленки, претерпевшей усадку, и величина усадки в зависимости от температуры. Видно, что увеличение усадки с температурой приводит к снижению проницаемости образцов, которая при температуре около  $100$  °C падает до нуля. Эти данные подтверждаются проведенными нами ранее измерениями сопротивления пористых образцов в электролите [6]. Как было показано, сопротивление возрастает с температурой вследствие уменьшения размера каналов при усадке образца, а при  $100$  °C пленка становится непроницаемой для электролита, т.е. сквозные каналы оказываются полностью закрытыми.

Итак, исследования термодеформационного поведения пористых образцов ПЭ позволяют сделать вывод, что такие образцы могут быть использованы в качестве мембранны-сепарационного материала для литиевых источников тока, способного обеспечивать безопасность работы этих источников, предотвращая их перегрев.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
2. Карпов Е.А., Лаврентьев В.К., Розова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2035.
3. Rosova E.Yu., Karpov E.A., Lavrentyev V.K., Elyashевич G.K. // Abstrs 12th Int. Annual Meeting of the Polymer Processing Society. Napoli, 1996. P. 317.
4. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Монева И.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 483.
5. Raab M., Scudla J., Kozlov A.G., Moneva I., Elyashевич G.K. // Abstrs 18 th Disc. Conf. "Mechanical Behavior of Polymeric Materials". Prague, 1998. PC33.
6. Ельяшевич Г.К., Бицкий А.Э., Карпов Е.А., Розова Е.Ю. // IV Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах". М., 1996. Ч. 2. С. 209.
7. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 398.

## Thermodeformational Behavior of Microporous Polyethylene Films with Different Degrees of Orientation

A. G. Kozlov, I. S. Kuryndin, E. Yu. Rosova, and G. K. El'yashevich

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

**Abstract**—Microporous PE films were prepared by melt extrusion, subsequent annealing, uniaxial tensile drawing, and thermal fixation. The effect of principal orientational parameters associated with the development of porous structure (spin draw ratio, the tensile strain of the annealed samples, and strain rate) on the thermodeformational behavior of films was studied; the dependence of shrinkage on the temperature of thermal fixation was established. The samples with a higher draw ratio were shown to be characterized by a higher shrinkage as compared with the less oriented samples. The lower the strain rate of the annealed samples at the stage of pore formation, the higher the shrinkage. The dependence of shrinkage on tensile strain  $\epsilon$  passes a maximum at  $\epsilon = 150\%$ . As the temperature of the thermal fixation of the samples is increased, shrinkage decreases.