

УДК 541.64:539.3

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА¹

© 2002 г. И. С. Куриндин*, А. В. Сидорович*, А. М. Ельяшевич**, Г. К. Ельяшевич*

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

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 06.08.2001 г.

Принята в печать 19.11.2001 г.

Методами термомеханики и изометрии исследованы пористые пленки ПЭ с различной степенью ориентации. Измерены механические характеристики пленок в направлениях, параллельном и перпендикулярном ориентации. Изучено влияние температуры термофиксации на усадку образцов в свободном состоянии. Получены температурные зависимости величины усадки пористых образцов при различных нагрузках. При нагревании в изометрических условиях с увеличением степени ориентации образцов возрастает величина развиваемого в них усилия, а ее зависимость от температуры имеет максимум.

ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства полимерных материалов, делающие их незаменимыми в различных областях, обусловлены многообразием элементов надмолекулярной организации, образующихся в процессе получения материала под влиянием различного рода воздействий на систему при формировании ее структуры. Объектами исследования в настоящей работе являются пористые пленки ПЭ, обладающие ориентированной ламеллярной структурой, которая формируется в процессе экструзии расплава с последующим отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией [1]. Степень ориентации полученных пористых пленок зависит от величины ориентационных воздействий, которым подвергаются образцы на разных этапах формирования их структуры и которые определяются кратностью фильтрной вытяжки на стадии экструзии и степенью одноосного растяжения отожженных образцов на стадии порообразования [2]. На стадии отжига также несколько увеличивается степень ориентации, поскольку отжиг осу-

ществляется в условиях закрепления концов образца [3, 4].

Ориентированная структура полученных пленок обеспечивает их высокие механические характеристики при высоких пористости и проницаемости для жидкостей и газов, связанной с наличием сквозных каналов в пористой структуре образцов [4, 5]. Это позволяет использовать такие материалы в качестве микрофильтрационных мембран, мембранных-сепарационных материалов различного назначения [6] и пористых подложек для композиционных мембранных систем [7].

Разнообразные возможности практического применения пористых полимерных пленок делают необходимым детальное исследование зависимости их механических свойств от температуры, поскольку в процессе использования пленки подвергаются деформационным и термическим воздействиям. В работе [8] было установлено, что пористые пленки в процессе нагревания в свободном состоянии дают усадку, которая может достигать десятков процентов. Наличие усадки свидетельствует о возникновении в пленках при нагревании сокращающих напряжений. Цель настоящей работы – исследование поведения пористых образцов ПЭ разной степени ориентации при нагревании

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32290).

E-mail: elya@hq.macro.ru (Ельяшевич Галина Казимировна).

под нагрузкой термомеханическим и изометрическим методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

Для получения пористых пленок использовали линейный ПЭНД с $M_w = 1.4 \times 10^5$, $M_w/M_n = 6-8$ и $T_{пл} = 132^\circ\text{C}$. Экструзию проводили при варьируемых значениях кратности фильерной вытяжки λ и температуре расплава 200°C . Экструдированные пленки отжигали при 130°C в течение 30 мин. Одноосное растяжение отожженных пленок, которое сопровождается процессом порообразования, происходило при комнатной температуре. Степень растяжения образцов на этой стадии 200%. На заключительной стадии, термофиксации, полученные пористые пленки выдерживали в зафиксированном состоянии в течение 30 мин при повышенных температурах для снятия внутренних напряжений и придания стабильности их форме. На этой стадии температуру термофиксации T_ϕ варьировали от 80 до 120°C .

Толщина полученных пористых ПЭ-пленок составляла 15–20 мкм. Они обладают пористостью 40–45% и содержат сквозные каналы с максимумом распределения по размерам, соответствующим 0.2–0.25 мкм [4, 5].

Зависимости величины усадки пленок от температуры и нагрузки определяли методом линейной дилатометрии. К пленкам прикладывали одноосное растягивающее напряжение и измеряли деформацию при постоянном напряжении, действующем непрерывно в течение всего процесса измерения, длительность которого определялась заданной постоянной скоростью повышения температуры образца (1 град/мин) и протяженностью исследуемого интервала температур.

Величину усадки S рассчитывали по изменению геометрических размеров образца в направлении его ориентации.

Напряжения, развивающиеся в исследуемых пленках при нагревании, определяли изометрическим методом. Сокращающие усилия регистрировали в процессе нагревания образцов с фиксированным положением его концов. Скорость повышения температуры была постоянной и равной 5 град/мин.

Механические характеристики пористых ПЭ-пленок оценивали по кривым напряжение-деформация, полученным при одноосном растяжении образцов на разрывной машине Р-5 (Иваново).

Механические характеристики пористых ПЭ-пленок с различной степенью ориентации

Кратность фильерной вытяжки λ	Напряжение при разрыве σ_p , МПа	Модуль упругости E , МПа	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %
16	$\frac{106}{13}$	$\frac{470}{770}$	$\frac{45}{4.6}$
18	$\frac{114}{11}$	$\frac{560}{820}$	$\frac{43}{3.9}$
21	$\frac{120}{10}$	$\frac{600}{740}$	$\frac{42}{4.4}$
23	$\frac{134}{11}$	$\frac{630}{690}$	$\frac{43}{4.2}$

Примечание. Разброс для всех измеренных величин составляет 10%. В числителе – параллельно оси ориентации, в знаменателе – перпендикулярно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Механические свойства пористых ПЭ-пленок

Общее представление о механических свойствах пористых ПЭ-пленок дает таблица, в которой приведены основные механические характеристики пленок, сформованных при различных кратностях фильерной вытяжки и соответственно различающихся степенью ориентации. Для всех образцов $T_\phi = 110^\circ\text{C}$. Видно, что пленки обладают ярко выраженной анизотропией механических свойств. В направлении ориентации пленки характеризуются несколько меньшим модулем упругости, на порядок большей прочностью на разрыв и в 20–25 раз большим относительным удлинением по сравнению с соответствующими величинами в направлении, перпендикулярном оси ориентации. Увеличение кратности фильерной вытяжки практически не оказывает заметного влияния на механические характеристики пористых ПЭ-пленок в направлении, перпендикулярном оси ориентации. В то же время в направлении оси ориентации с увеличением кратности фильерной вытяжки происходит рост разрывного напряжения и модуля упругости при некотором понижении разрывного удлинения.

Анизотропия механических свойств проявляется также и в реакции образцов на приложенную нагрузку при растяжении. В направлении ориентации кривая напряжение – деформация практически линейна вплоть до разрыва при 40–45%,

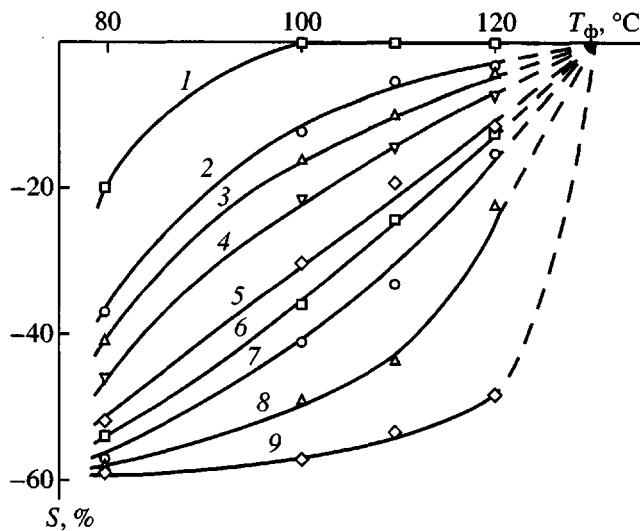


Рис. 1. Зависимость величины усадки пористых пленок ($\lambda = 18$) в направлении ориентации от T_ϕ при температуре эксперимента 25 (1), 50 (2), 60 (3), 70 (4), 80 (5), 90 (6), 100 (7), 110 (8) и 120°C (9).

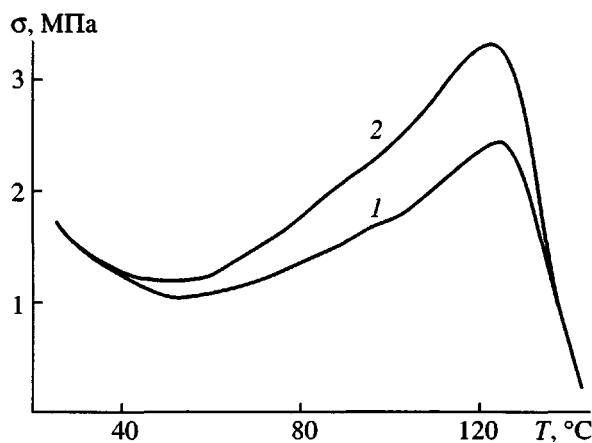


Рис. 2. Температурная зависимость развивающего напряжения в направлении ориентации пористых пленок для образцов с $\lambda = 16$ (1) и 23 (2).

как это характерно для ориентированных образцов. В направлении, перпендикулярном ориентации, при малых скоростях деформации в образцах наблюдается множественное шейкообразование и преобразование ламеллярной структуры в фибрillярную [9], в результате чего непрозрачный (молочно-белый) пористый образец становится прозрачным. На кривых растяжения это проявляется в наличии более, чем одного, участка текучести. При больших скоростях поперечного растяжения происходит хрупкий разрыв пленки уже при удлинениях 3–4%.

Усадка в свободном состоянии

Образцы, полученные в одинаковых условиях формирования структуры, но при различных температурах фиксации T_ϕ , нагревали в свободном состоянии до определенной температуры. Измеряли величину усадки S в направлении ориентации. Как было установлено ранее [8] и видно из рис. 1, значение S увеличивается с повышением температуры. С возрастанием T_ϕ усадка снижается, и тем самым обеспечивается более высокая термодеформационная стабильность образцов. Наименьшую усадку наблюдали для образцов, прошедших термофикацию при температурах, близких к температуре плавления ПЭ.

При нагревании образцов выше T_ϕ величина усадки практически не зависит от T_ϕ и приближается к максимальному значению, которое составляет 60%.

Изометрический нагрев

Происходящая при нагревании усадка образцов в направлении ориентации показывает, что в этом направлении возникают сокращающие напряжения, которые были оценены в опытах по изометрическому нагреву. На рис. 2 приведены кривые, полученные для двух образцов, различающихся кратностью фильерной вытяжки (для этих пленок $T_\phi = 110^\circ\text{C}$). Видно, что по мере нагревания сокращающее усилие сначала несколько уменьшается, достигая минимума при $T \sim 50^\circ\text{C}$, затем начинает расти вплоть до максимума при $T = 120\text{--}125^\circ\text{C}$, и, наконец, резко падает при приближении к температуре плавления. Как показывает рис. 2, в образце с большей степенью ориентации развивается более высокое сокращающее напряжение, максимальное значение которого составляет 2.5 МПа для образца с $\lambda = 16$ и 3.5 МПа для образца с $\lambda = 23$.

Термомеханические исследования

Пористые ПЭ-пленки, полученные при различных значениях кратности фильерной вытяжки λ и одинаковой $T_\phi = 110^\circ\text{C}$, подвергали нагреванию при фиксированной нагрузке (рис. 3). В направлении, перпендикулярном оси ориентации, усадка пленок при нагревании не наблюдалась. В направлении ориентации усадка отсутствовала вплоть до $T = 60^\circ\text{C}$ даже при самом низком из приложенных напряжений 0.3 МПа, которое в 3 раза меньше сокращающего напряжения при этой температуре в образце с закрепленными концами (ср. рис. 2 и 3). При 60°C в образце, нагреваемом при напряжении 0.3 МПа, начиналась усадка,

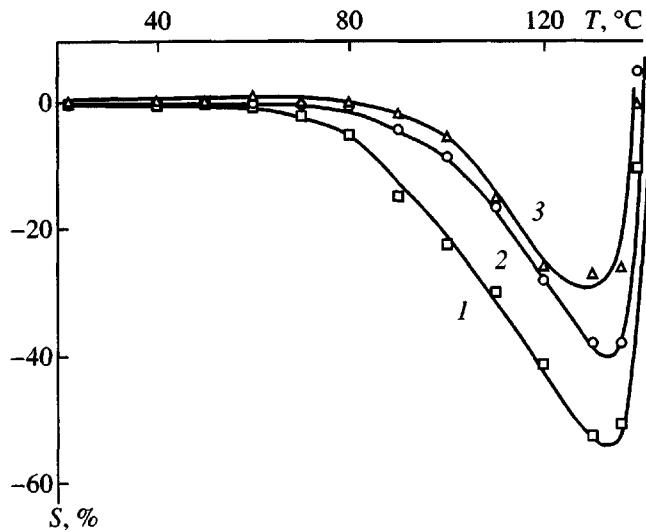


Рис. 3. Термомеханические кривые для пористых ПЭ-пленок ($\lambda = 16$) в направлении ориентации при $\sigma = 0.3$ (1), 1.0 (2) и 1.5 МПа (3).

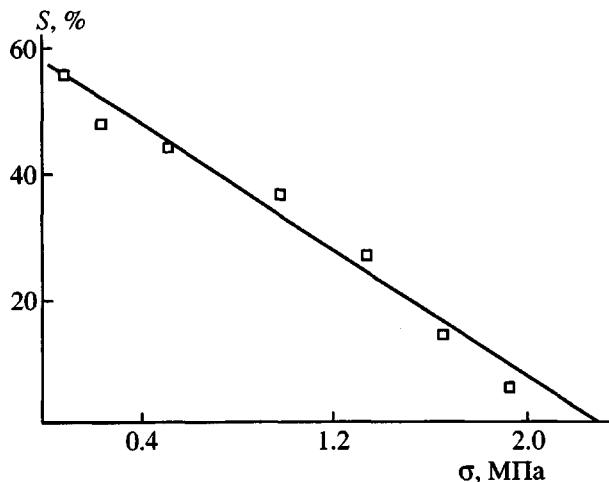


Рис. 4. Зависимость максимальной величины усадки от нагрузки для пористой ПЭ-пленки ($\lambda = 16$) в направлении ориентации.

причем максимум S соответствует температуре, близкой к температуре плавления. При больших значениях приложенного напряжения усадка начиналась при более высоких температурах и S достигает максимума также при $T = T_{\text{пл}}$. Максимальное значение S уменьшалось с ростом приложенного напряжения практически по линейному закону (рис. 4). Минимальное напряжение, при котором усадка пленок вообще не происходила (2.3 МПа), близко к максимальному напряжению, развивающемуся в пленках при нагревании в изометрическом режиме (ср. рис. 2 и 4). При нагревании выше $T_{\text{пл}}$

размер пленки под действием напряжения естественно не уменьшался, а увеличивался.

При снижении нагрузки до минимальных значений максимальная усадка приближалась к 60%, т.е. к значению, наблюдаемому при усадке образцов в свободном состоянии.

Таким образом, предлагаемый подход позволяет получить информацию о термодеформационном поведении ориентированных пористых образцов ПЭ в свободном состоянии и под нагрузкой, а также оценить напряжения, которые развиваются в образцах при их нагревании. Эта информация важна при использовании таких пленок в качестве мембранны-сепарационного материала в химических источниках тока, где сепаратор играет роль проницаемой для электролита мембраны, разделяющей пространство анода и катода. Например, в литиевых батареях, где необходимо предотвратить перегрев источника тока, чтобы избежать его возгорания и самовоспламенения, усадка сепаратора приводит к закрытию сквозных пор и прерыванию работы батареи. Исследуемые в данной работе пленки оказались весьма эффективными в этом отношении [5]. В других случаях, когда, напротив, положение сепаратора в батарее зафиксировано, необходимо иметь сведения о развивающемся в нем напряжении, которое должно быть заведомо ниже его разрывной прочности. Это условие соблюдается для исследованных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elyashevich G.K., Karpov E.A., Kozlov A.G. // Macromol.Symp. "Mechanical Behavior of Polymeric Materials" / Ed. by Kahovec J. 1999. V. 147. P. 91.
2. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Монева И.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 483.
3. Raab M., Scudla J., Kozlov A.G., Lavrentyev V.K., Elyashevich G.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. № 2. Р. 214.
4. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956.
5. Кудашева О.В., Розова Е.Ю., Карпов Е.А., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 10. С. 1635.
6. Elyashevich G.K., Kozlov A.G., Kuryndin I.S., Rosova E.Yu. // Mater. Lithium-Ion Batteries. NATO Science Series, 3-High Technology / Ed. by Julien C., Stoynov Z. The Netherlands: Kluwer Acad. Publ, 2000. V. 85. P. 597.
7. Розова Е.Ю., Полоцкая Г.А., Козлов А.Г., Ельяшевич Г.К., Благина М., Кудела В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 914.
8. Козлов А.Г., Курьндян И.С., Розова Е.Ю., Ельяшевич Г.К. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 425.
9. Peterlin A. // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. P. 126.

Thermomechanical Study of Oriented Porous Polyethylene Films

I. S. Kuryndin*, A. V. Sidorovich*, A. M. El'yashevich**, and G. K. El'yashevich*

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia*

***Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—Porous PE films with various orientation degrees were studied by thermomechanical and isometric techniques. The mechanical characteristics of films were measured in directions parallel and perpendicular to the orientation direction. The effect of thermofixation temperature on the shrinkage of samples without load was estimated. The temperature dependences of the shrinkage of porous samples at various loads were traced. Upon heating under isometric conditions, the value of strain developed in samples increases with the increasing degree of film orientation, and its temperature dependence shows a maximum.