

## Суперрешетки ламелей в микропористых ориентированных пленках полиолефинов

© Д.В. Новиков<sup>1</sup>, Г.К. Ельяшевич<sup>1</sup>, В.К. Лаврентьев<sup>1</sup>, И.С. Курындин<sup>1</sup>, Н.Н. Сапрыкина<sup>1</sup>,  
Г.И. Воробьев<sup>2</sup>, А.В. Варламов<sup>2</sup>, V. Vikošek<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> University of Ljubljana,  
Ljubljana, Slovenia

E-mail: dvnovikov65@mail.ru, elya@hq.macro.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2012 г.)

Методами сканирующей электронной и атомной силовой микроскопии изучены структура и механизм образования суперрешеток ламелей в микропористых пленках полиолефинов (полиэтилена и полипропилена), полученных экструзией расплава полимера с последующими стадиями отжига, одноосной вытяжки и термофиксации. Показано, что с ростом величины кратности фильерной вытяжки расплава ( $\lambda_f$ ) в пленках происходит образование ориентированных анизометрических частиц — агрегатов ламелей. На стадии одноосной вытяжки отожженных пленок (порообразования) ансамбль частиц трансформируется в пространственную суперрешетку ламелей. С помощью компьютерной обработки электронно-микроскопических изображений поверхности пленок установлено, что единому механизму упорядочения ламелей соответствуют немонотонные зависимости корреляционного радиуса флуктуаций плотности, а также отношения периода чередования частиц в направлении вытяжки к их толщине, от параметра  $\lambda_f$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00421-а) и Проекта совместных исследований РАН и университета г. Любляна (Словения) VI-RU/12-13-032.

### 1. Введение

Микропористые пленки, получаемые методом, основанным на экструзии расплава полиолефинов [1], характеризуются многоуровневой (мультифрактальной) структурой. Такая структура образована стопками кристаллических ламелей, расположенных перпендикулярно направлению ориентации (вытяжки) образцов так, что цепи молекул в кристаллитах ориентированы в направлении вытяжки. Стопки ламелей соединены тонкими „мостиками“ (тяжами) и формируют каркас перколяционного кластера твердой фазы [2]. Полости кластера представляют собой поры, которые можно отнести к трем типам — поверхностным, замкнутым и сквозным [1]. Характерные размеры структурных элементов низшего масштабного уровня (отдельных ламелей) и высшего уровня (пор) могут отличаться на два–три порядка [2,3]. Необратимый характер процессов формирования многоуровневой надмолекулярной структуры обуславливает возможность ее самоорганизации [4] на различных стадиях получения микропористых пленок.

В микропористых пленках полиолефинов реализуются два вида самоорганизации структуры [1,2]. К первому виду относится перколяция по порам (образование сквозных пор) или геометрический фазовый переход, возникающий при достижении критической степени пористости пленок [1]. Второй вид связан с образованием периодической пространственной суперрешетки ламелей

в результате перехода беспорядок–порядок, приводящего к упорядочению агрегатов частиц — стопок ламелей [2]. Оба перехода происходят с ростом величины  $\lambda_f$  кратности фильерной вытяжки на стадии экструзии расплава полимера при условии, что прочие параметры многостадийного процесса получения пленок остаются фиксированными. По этой причине в работе [2] было высказано предположение, что стадия экструзии расплава предопределяет закономерности структурообразования при получении микропористых пленок используемым методом. Отметим, что на поверхности пленок перколяционный переход от изолированных пор к связанной сетке пористой фазы по шкале  $\lambda_f$  предшествует формированию суперрешетки ламелей [2].

В настоящей работе с применением сканирующей электронной микроскопии (SEM) проведен сравнительный анализ суперрешеток ламелей в микропористых пленках полиэтилена (PE) с различной молекулярной массой и полипропилена (PP). Методом атомной силовой микроскопии (AFM) исследована топография поверхности отожженных пленок PP, полученных при варьировании параметра  $\lambda_f$ .

Цель работы — обоснование единого механизма структурообразования микропористых пленок полиолефинов, включающего самоорганизацию системы, управляемую параметром  $\lambda_f$  на стадии экструзии расплава полимера.

Структурные параметры суперрешеток и ламелей в микропористых пленках полиолефинов

№	$l_{0\parallel}$ , nm	Твердая фаза							Пористая фаза				
		$\Omega_s$	$\xi$ $\mu\text{m}$ $\pm 5\%$	$l_{\parallel}$ $\mu\text{m}$	$L_{\parallel}$ $\mu\text{m}$ $\pm 5\%$	$L_{\perp}$ $\mu\text{m}$ $\pm 5\%$	$D$	$D_{\parallel}$	$D_{\perp}$	$d$ $\mu\text{m}$ $\pm 5\%$	$L_{\parallel}$ $\mu\text{m}$ $\pm 5\%$	$L_{\perp}$ $\mu\text{m}$ $\pm 5\%$	$D$
1	25	0.43	0.20	0.06	0.17	0.20	1.7	1.47	1.8	0.09	0.17	0.40	1.7
2	—	0.62	1.80	0.90	2.50	2.70	1.83	1.8	1.9	1.20	2.50	1.30	1.5
3	26	0.71	0.07	0.04	0.11	0.11	1.87	1.83	1.9	0.05	0.11	0.11	1.4

Примечание. Значения фрактальной размерности рассчитаны при  $R < \xi$  с погрешностью  $\pm 0.03$ .

## 2. Объекты и методы исследования

Для получения пористых пленок использованы промышленные образцы № 1 и № 2 линейного PE с молекулярной массой  $M_w = 170\,000$  ( $M_w/M_n = 4-5$ ) и  $M_w = 250\,000$  ( $M_w/M_n = 9-10$ ) соответственно, а также образец № 3 изотактического PP ( $M_w = 380\,000$ ,  $M_w/M_n = 4-5$ ). Формирование пленок на стадии экструзии осуществлялось с применением плоскошелевой фильеры. Кристаллизация расплава происходила на воздухе. Степень ориентации расплава определялась кратностью фильерной вытяжки  $\lambda_f$ . Экструдированные пленки подвергались отжигу при температуре, близкой к температуре плавления полимеров. Одноосное растяжение отожженных пленок на стадии порообразования проводилось при комнатной температуре до степени растяжения 200% со скоростью 400%  $\text{min}^{-1}$ . Завершающая стадия — термофиксация — обеспечивала релаксацию внутренних напряжений, возникающих при растяжении, и стабилизацию размеров пленок [1].

Электронно-микроскопические изображения поверхности пористых пленок получали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1550 FE SEM (ZEISS, Германия).

Компьютерная обработка SEM-изображений поверхности пористых пленок проводилась с использованием кластерной двухфазной модели на квадратной решетке [2,3]. Решеточные плотности кластеров твердой ( $\Omega_s$ ) и пористой ( $\Omega_p = 1 - \Omega_s$ ) фаз в двумерном отображении соответствовали относительной доле помеченных узлов решетки.

Пространственное распределение кластеров фаз изучено с помощью радиальной функции  $g(R)$  распределения решеточной плотности, имеющей на начальном участке степенную асимптотику:  $g(R) \sim R^{D-2}$ , где  $D$  — фрактальная размерность частиц [2]. Периоды чередования кластеров фаз вдоль ( $L_{\parallel}$ ) и поперек ( $L_{\perp}$ ) направления ориентации (вытяжки) пленок определены с помощью функций  $g(R)$ , рассчитанных по соответствующим направлениям [2].

В результате анализа решеточных моделей ориентированных ламелярных структур установлено, что толщина  $l_{\parallel}$  частиц удовлетворяет соотношению:  $l_{\parallel} = 0.8R_{\min}$ , где  $R_{\min}$  — позиция первого минимума функции  $g(R)$ , рассчитанной перпендикулярно направлению ориентации частиц. Эффективный размер пор  $d$  соотнесен

с величиной  $R_{\min}$  для усредненной по направлениям функции  $g(R)$  для пористой фазы [2]

Величина  $\xi$  корреляционного радиуса флуктуаций плотности определена с помощью зависимости „фрактальной“ [5] решеточной плотности  $\rho$  кластера твердой фазы от величины масштаба, построенной в дважды логарифмических координатах [3].

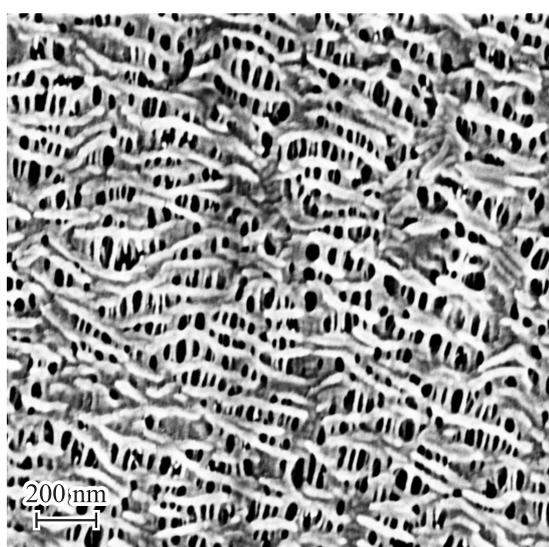
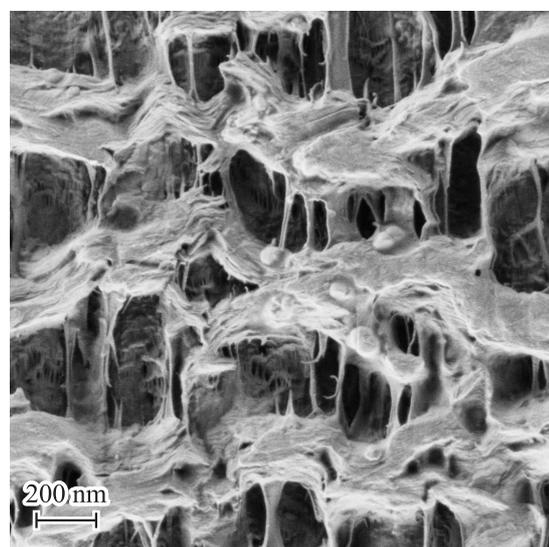
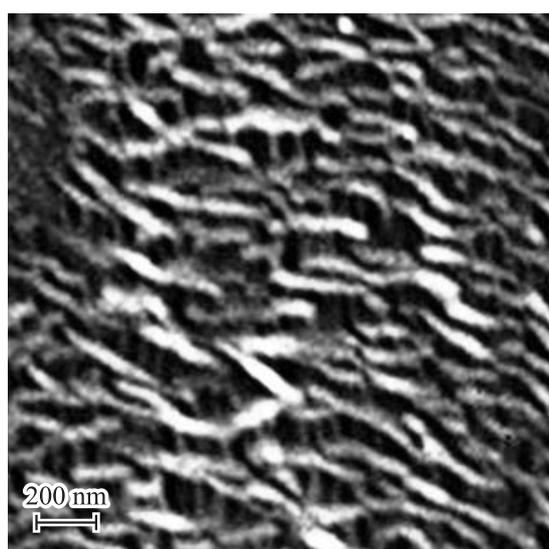
Для анализа типа ориентационного порядка исследован параметр  $f = |\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}| / (\rho_{\parallel} + \rho_{\perp})$ , где  $\rho_{\parallel}$  и  $\rho_{\perp}$  — значения плотности  $\rho$  помеченных узлов решетки, рассчитанные в направлении вытяжки пленок и в поперечном направлении соответственно. Плотности  $\rho_{\parallel}$  и  $\rho_{\perp}$  определены путем усреднения по ориентированным прямоугольникам (за вычетом фонового вклада решетки) [3]. При этом ширина прямоугольника задавалась равной удвоенному расстоянию  $r$  между узлами решетки, а длина  $l$  варьировалась.

Топография поверхности отожженных пленок PP исследована методом AFM (Solver Pro EC, Зеленоград, Россия).

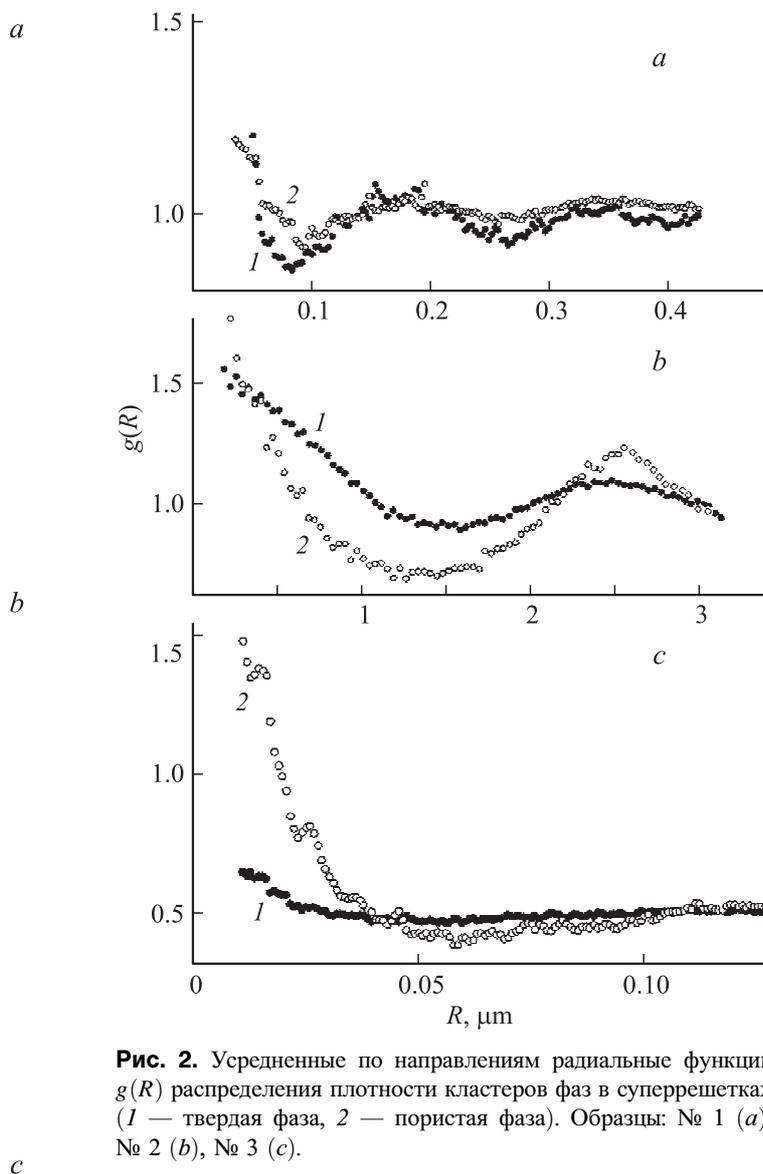
Величина большого периода  $d_0$  в отожженных пленках определена методом малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием камеры KRATKI. По значениям параметра  $d_0$  и рентгеновской степени кристалличности образцов  $\kappa$  рассчитана толщина  $l_{0\parallel}$  отдельных ламелей в направлении фильерной вытяжки пленок как  $l_{0\parallel} = \kappa d_0$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

В работе [1] установлено, что при фиксированной кратности одноосной вытяжки отожженных пленок PE и PP их объемная степень пористости  $\Omega_p$  возрастает с увеличением  $\lambda_f$  в области значений  $\lambda_f$ , меньших порогового, при котором в образце появляются сквозные каналы. При дальнейшем увеличении  $\lambda_f$  рост параметра  $\Omega_p$  замедляется, и зависимость  $\Omega_p$  от  $\lambda_f$  выходит на плато, на котором  $\Omega_p$  достигает некоторого постоянного значения. Достижение параметром  $\Omega_p$  постоянного значения можно соотнести с образованием на поверхности микропористых пленок особой периодической структуры кластера твердой фазы [2,3]. Такая структура характеризуется совпадением периодов  $L_{\parallel}$  чередования частиц твердой фазы и пор в направлении вытяжки пленок и может быть рассмотрена как суперрешетка



**Рис. 1.** SEM-изображения суперрешеток ламелей в микропористых пленках полиолефинов. Образцы: *a* — № 1 ( $\lambda_f = 69$ ); *b* — № 2 ( $\lambda_f = 78$ ); *c* — № 3 ( $\lambda_f = 78$ ).

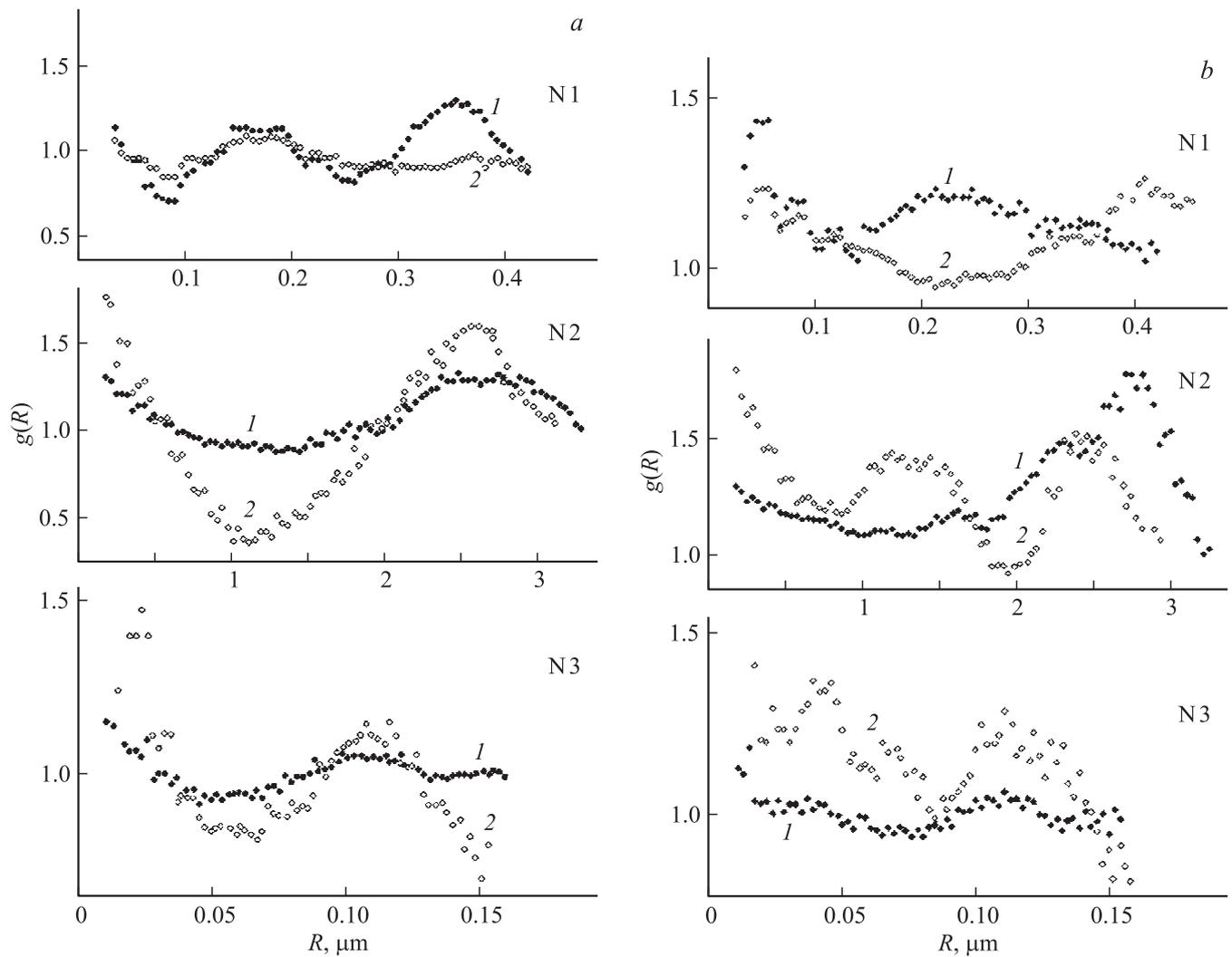


**Рис. 2.** Усредненные по направлениям радиальные функции  $g(R)$  распределения плотности кластеров фаз в суперрешетках (1 — твердая фаза, 2 — пористая фаза). Образцы: № 1 (*a*), № 2 (*b*), № 3 (*c*).

ориентированных ламелей [2]. Отметим, что значение параметра  $\lambda_f$ , при котором имеет место образование суперрешетки, зависит от условий получения образца и природы полимера.

На рис. 1 представлены SEM-изображения суперрешеток в образцах № 1–3, а на рис. 2 и 3 приведены функции  $g(R)$  для кластеров двух фаз, усредненные по направлениям, а также рассчитанные вдоль и поперек направления вытяжки пленок.

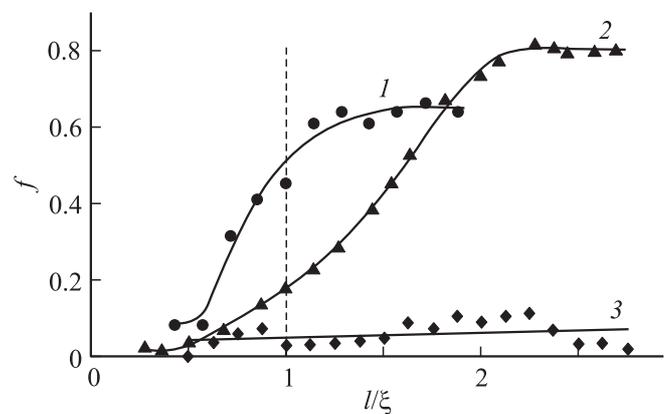
Данные таблицы и рис. 3 показывают, что суперрешетки имеют общие для всех исследованных пористых образцов особенности структуры. Во-первых, строго выполняется необходимое равенство периодов чередования  $L_{\parallel}$  для твердой и пористой фаз (рис. 3, *a*). Во-вторых, наблюдается периодичность чередования решеточной плотности двух фаз поперек оси вытяжки, причем соответствующие периоды  $L_{\perp}$  кратны друг другу (рис. 3, *b*). В-третьих, отношение периода  $L_{\parallel}$  чередования частиц (стопок ламелей) к их толщине  $l_{\parallel}$  составляет 2.7–2.8.



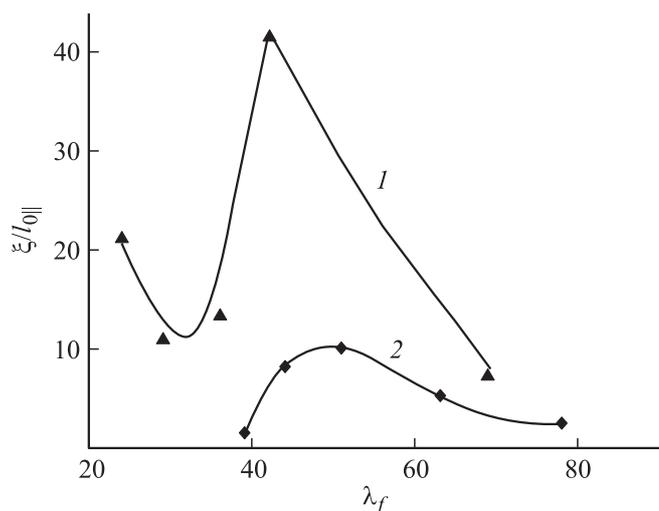
**Рис. 3.** Радиальные функции  $g(R)$  распределения плотности кластеров фаз в суперрешетках (1 — твердая фаза, 2 — пористая фаза). а) По направлению вытяжки пленок. б) Поперек направления вытяжки пленок. Образцы: № 1–3.

С ростом плотности  $\Omega_s$  кластера твердой фазы в суперрешетках происходят закономерные изменения (таблица). Резко уменьшается фрактальная размерность кластеров пористой фазы от  $D = 1.7$  до  $D = 1.4-1.5$ , что связано с потерей протекания по порам в двумерном отображении поверхности пленок. Трансформируется симметрия решеток, и изменяется текстура поверхности пленок [3]. При этом фрактальные размерности кластера твердой фазы (на масштабе  $R < \xi$ ), рассчитанные вдоль ( $D_{\parallel}$ ) оси вытяжки и перпендикулярно ( $D_{\perp}$ ) к ней, приближаются по значению друг к другу и к средней величине  $D$ . Функции  $g(R)$  для кластеров двух фаз, усредненные по направлениям, не выявляют периодичности структуры пористых пленок при увеличении параметра  $\Omega_s$  (рис. 2, кривые с).

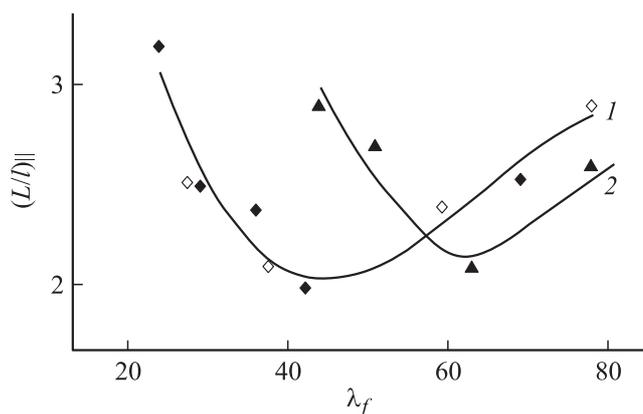
Как показывает рис. 4, для образца № 3 ориентационный параметр  $f$  с ростом длины  $l$  прямоугольника практически не изменяется и близок к нулю (рис. 4, кривая 3), что вместе с равенством  $L_{\parallel} = L_{\perp}$



**Рис. 4.** Зависимости ориентационного параметра  $f$  от масштабного фактора в суперрешетках. Образцы: № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3).



**Рис. 5.** Зависимости отношения корреляционного радиуса  $\xi$  к толщине ламели  $l_{0\parallel}$  от параметра  $\lambda_f$  в микропористых пленках. Образцы: № 1 (1), № 3 (2).



**Рис. 6.** Зависимости отношения периода  $L_{\parallel}$  чередования частиц к их толщине  $l_{\parallel}$  от параметра  $\lambda_f$  в микропористых пленках. 1 — образцы № 1 и 2; 2 — образец № 3.

для кластеров двух фаз свидетельствует об однородной биаксиальной [3] текстуре поверхности. Напротив, для образца № 1 при  $l < \xi$  параметр  $f$  резко увеличивается, а при  $l > \xi$  практически не изменяется (рис. 4, кривая 1). Такое поведение функции  $f(l)$  является следствием аксиальной [3] текстуры на масштабе корреляционного радиуса  $\xi$ . В случае образца № 2 рост  $f$  сменяется насыщением при  $l > 2\xi$  (рис. 4, кривая 2), что отражает неоднородность текстуры поверхности, тип которой зависит от масштаба изучения. Трансформация текстуры обусловлена изменением относительного вклада стопок ламелей и соединяющих их тяжей в пространственное распределение плотности кластера твердой фазы [3].

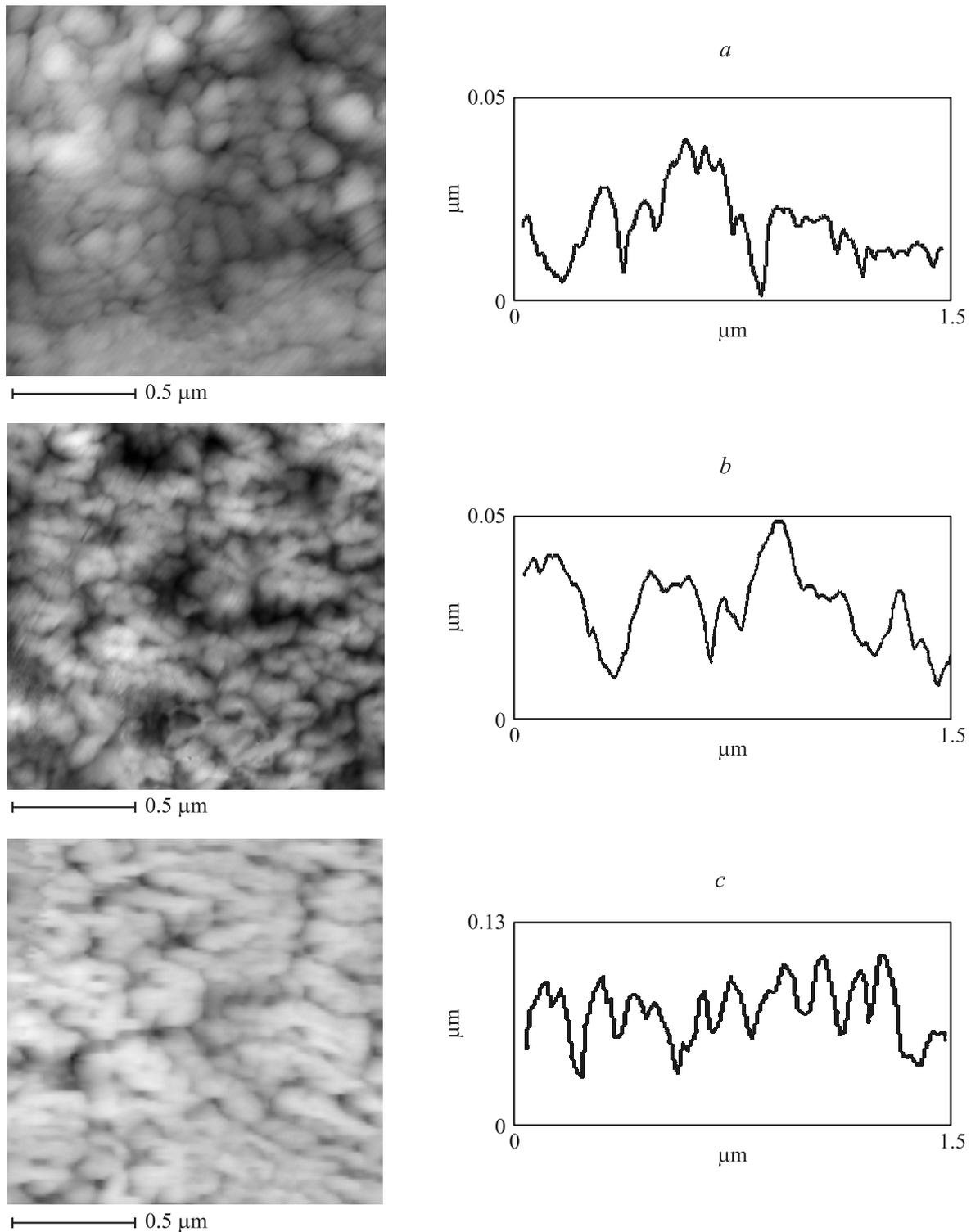
Для выявления генезиса суперрешеток ламелей рассмотрим общие закономерности изменения структуры микропористых пленок с ростом параметра  $\lambda_f$ . Во-первых, к таковым относится немонотонное поведе-

ние корреляционного радиуса  $\xi$  кластера твердой фазы (рис. 5). Максимум  $\xi$  по шкале  $\lambda_f$  предшествует формированию суперрешеток и сопряжен с возникновением перколяции по порам в двумерном ( $E = 2$ ) отображении поверхности [2,3]. Во-вторых, как установлено ранее [3], образование перколяционного кластера пористой фазы приводит к фрактализации поверхности на масштабе  $R > \xi$ . В результате поверхность становится мультифрактальной. На масштабе  $R < \xi$  фрактальные свойства поверхности определяются самоподобной структурой частиц — стопок ламелей, а на масштабе  $R > \xi$  фрактальная размерность поверхности близка к величине  $D \approx 1.9$  ( $E = 2$ ) для внутреннего перколяционного кластера [3,6]. Важно отметить, что при образовании суперрешетки фрактальная размерность кластера твердой фазы при  $R > \xi$  совпадает с евклидовой размерностью пространства, и в двумерном отображении  $D = 2$  [3].

Таким образом, упорядочение ламелей в микропористых пленках полиолефинов, регулируемое параметром  $\lambda_f$ , происходит по универсальному механизму самоорганизации в диссипативной системе. Такой механизм согласуется как с ростом флуктуаций [7], так и с возникновением пространственного самоподобия [8], предшествующими по шкале  $\lambda_f$  образованию суперрешеток ламелей.

Универсальный характер имеют также зависимости отношения  $L_{\parallel}/l_{\parallel}$  от параметра  $\lambda_f$  для частиц твердой фазы в микропористых пленках полиолефинов (рис. 6). Для двух образцов РЕ экспериментальные точки ложатся на одну кривую (кривая 1), сдвинутую по шкале  $\lambda_f$  относительно кривой для образца РР (кривая 2). Область минимума этих зависимостей соответствует росту флуктуаций плотности распределения частиц и фрактализации поверхности. Важно отметить, что с ростом  $\lambda_f$  при формировании суперрешеток ламелей или ансамблей ориентированных стопок ламелей выполняется условие  $L_{\parallel}/l_{\parallel} \approx e$ , где  $e$  — основание натурального логарифма. Такое значение параметра  $L_{\parallel}/l_{\parallel}$  соответствует термодинамически оптимизированной структуре ансамблей частиц [9,10], распределение по размеру которых задано максимумом энтропии „смешения“ элементов, принадлежащих двум структурным уровням, — ориентированных ламелей и их стопок.

Исследование методом AFM топографии поверхности отожженных пленок РР показывает, что уже на стадиях экструзии расплава полимера и последующего отжига происходит самоорганизация надмолекулярных образований, приводящая с ростом  $\lambda_f$  к формированию ориентационного порядка и квазипериодического распределения частиц в направлении фильерной вытяжки расплава. При увеличении параметра  $\lambda_f$  сначала наблюдается рост анизотропии частиц (рис. 7, *a, b*), после чего обнаруживаются достаточно протяженные структурные образования, наложенные друг на друга и вытянутые в направлении, перпендикулярном направлению молекулярной ориентации (рис. 7, *c*). Такие закономерности были отмечены ранее при изучении кристаллизации



**Рис. 7.** Двумерные АФМ-изображения (направление  $s$  ориентации расплава вертикально) и профилограммы (вдоль направления  $s$ ) поверхности отожженных пленок РР. Кратность  $\lambda_f$  фильерной вытяжки расплава: 39 (а), 51 (б), 78 (с).

текущих расплавов гибкоцепных полимеров [11]. При формировании ансамбля ориентированных частиц степень шероховатости поверхности возрастает более, чем в два раза, и возникают осцилляции высоты рельефа в направлении оси ориентации расплава со средним пери-

одом около  $0.1 \mu\text{m}$  (рис. 7, с). Это значение практически совпадает с величиной периода  $L_{\parallel}$  чередования частиц на поверхности микропористых пленок РР (таблица, образец № 3). Таким образом, порообразование на стадии одноосного растяжения отожженных пленок РР

приводит к расщеплению ориентированных надмолекулярных образований на более мелкие агрегаты — стопки ламелей, при этом периодичность чередования частиц сохраняется неизменной. Производство энтропии [7] внутри системы за счет увеличения числа частиц минимизируется ее уменьшением при образовании упорядоченной суперрешетки ламелей.

#### 4. Заключение

При формировании суперрешеток ламелей в микропористых пленках полиолефинов реализуется универсальный механизм самоорганизации частиц, управляемый значением  $\lambda_f$  кратности фильерной вытяжки расплава. На стадиях экструзии и последующего отжига с ростом параметра  $\lambda_f$  в пленках формируется ансамбль ориентированных надмолекулярных образований. На стадии одноосной вытяжки пленок такой ансамбль в результате необратимого расщепления структурных элементов преобразуется в пространственную решетку более мелких частиц — стопок ламелей (суперрешетку ламелей). Фундаментальная структура суперрешетки задается максимумом энтропии „смешения“ двух структурных элементов микропористых пленок — ориентированных ламелей и их агрегатов (стопок ламелей).

#### Список литературы

- [1] Г.К. Ельяшевич, И.С. Курындин, В.К. Лаврентьев, А.Ю. Бобровский, V. Bukošek. ФТТ **54**, 1787 (2012).
- [2] Д.В. Новиков, В.К. Лаврентьев, Г.К. Ельяшевич, V. Bukošek. ФТТ **54**, 1783 (2012).
- [3] Д.В. Новиков, И.С. Курындин, V. Bukošek, Г.К. Ельяшевич. ФТТ **54**, 2176 (2012).
- [4] В.Л. Гиляров. ФТТ **47**, 808 (2005).
- [5] Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990). С. 406.
- [6] Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова, А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y.–London (1988). 260 p.].
- [7] Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Пер. с англ. В.Ф. Пастушенко. Мир, М. (1979). 512 с. [G. Nicolis, I. Prigogine. Self-Organization in Nonequilibrium Systems. From Dissipative Structures to Order Through Fluctuations. Wiley-Interscience Publ., N.Y. (1977). 480 p.].
- [8] А.Н. Павлов, В.С. Анищенко. УФН **177**, 859 (2007).
- [9] H.G. Kilian, R. Metzler, B. Zink. J. Chem. Phys. **107**, 8697 (1997).
- [10] Х.Г. Килиан, В.И. Веттегрень, В.Н. Светлов. ФТТ **43**, 2107 (2001).
- [11] Г.К. Ельяшевич, С.Я. Френкель. В сб.: Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я. Малкина, С.П. Папкина. Химия, М. (1980). С. 72.