

УДК 539.24: 678.742.3: 532.685

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА

И.С. Курьиндин^a, С.И. Ивченко^b, О.О. Николаев^b, Г.К. Ельяшевич^a

^a Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация

^b Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Российская Федерация

Адрес для переписки: isk76@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 12.02.18, принята к печати 12.03.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-399-406

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Курьиндин И.С., Ивченко С.И., Николаев О.О., Ельяшевич Г.К. Пористая структура и функциональные свойства высокопроницаемых пленок полипропилена // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 3. С. 399–406. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-399-406

Аннотация

Получены пористые пленки полипропилена, содержащие сквозные каналы и проницаемые для жидкостей, методом, основанным на экструзии расплава полимера с последующими отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией. Исследовано влияние условий получения пленок на характеристики их пористой структуры и функциональные свойства – пористость и проницаемость – при проведении растяжения при комнатной температуре («холодная» вытяжка) и при включении в процесс стадии дополнительной («горячей») вытяжки. Методом фильтрационной порометрии измерены проницаемость, размеры и число сквозных пор. Определена общая пористость образцов как доля их объема, занятого порами, по измерению соотношения плотностей пористых и непористых пленок. Методом сканирующей электронной микроскопии получены картины поверхности пленок, которые демонстрируют характерные особенности их структуры. Определено влияние степени ориентации расплава при экструзии (фильрная вытяжка) на пористую структуру пленок. Установлено, что увеличение кратности фильрной вытяжки приводит к росту сквозной проницаемости, общей пористости и размеров пор. Показано, что возрастание степени ориентации при дополнительной «горячей» вытяжке позволяет повысить функциональные характеристики пористых образцов. В процессе получения пленок, включающем две стадии растяжения («холодную» и «горячую» вытяжки) были достигнуты значения общей пористости и проницаемости 60% и 400 л/(м²·ч·атм) соответственно, которые являются одними из самых высоких среди известных из научной и патентной литературы величин этих характеристик для полимерных пористых пленок и определяют эффективность их применения как фильтрационных материалов.

Ключевые слова

пористые пленки, полипропилен, проницаемость, размер пор, ориентация

Благодарности

Авторы статьи выражают признательность канд. хим. наук, ст. научн. сотр. ИВС РАН Н.Н. Сапрыкиной за проведение электронно-микроскопических исследований.

POROUS STRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF HIGHLY-PERMEABLE POLYPROPYLENE FILMS

I.S. Kuryndin^a, S.I. Ivchenko^b, O.O. Nikolaev^b, G.K. Elyashevich^a

^a Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation

^b St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, 190013, Russian Federation

Corresponding author: isk76@mail.ru

Article info

Received 12.02.18, accepted 12.03.18

doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-399-406

Article in Russian

For citation: Kuryndin I.S., Ivchenko S.I., Nikolaev O.O., Elyashevich G.K. Porous structure and functional properties of highly-permeable polypropylene films. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 399–406 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-3-399-406

Abstract

The porous polypropylene films, containing through channels and permeable for liquids, have been prepared by the method based on extrusion of polymer melt with subsequent annealing, uniaxial extension and thermofixation. We studied the effect

of film preparation conditions on the characteristics of porous structure and functional properties of the films (porosity and permeability) at the stages of extension at room temperature ("cold" drawing) and the additional stage ("hot" drawing). Permeability, size and the number of through pores were measured by filtration porosimetry. Overall porosity is determined as a portion of the sample volume occupied by pores by measuring the density ratio of porous and nonporous films. The film surface images, which demonstrate the characteristic features of the porous structure, have been obtained by scanning electron microscopy. The effect of melt orientation degree during extrusion (spin draw ratio) on the films porous structure is determined. It was found that the increasing of spin draw ratio leads to the growth in through permeability, overall porosity and pore sizes of the films. It was shown that the growth of orientation degree at the additional "hot" drawing stage gives the possibility to increase the functional characteristics of porous samples. In the films preparation process, which includes two stages of extension ("cold" and "hot" drawing), the values of overall porosity and permeability of 60 % and 400 l/(m²·h·atm), respectively, were reached. They are ones of the highest values as compared with values of these characteristics presented in the scientific and patent literature for polymer porous films and they determine the efficiency of their practical application as filtration materials.

Keywords

porous films, polypropylene, permeability, pore size, orientation

Acknowledgements

The authors are very grateful to Saprykina N.N., senior researcher of IMC RAS, for electron-microscopic studies.

Введение

Среди известных в настоящий момент способов получения пористых полимерных материалов [1–5] наибольший интерес вызывают так называемые «зеленые технологии», т.е. методы, в которых не используются какие-либо вредные вещества или добавки, а ущерб окружающей среде минимален или отсутствует. Данным требованиям отвечает метод, в основе которого лежит экструзия расплава полимера, а пористая структура формируется при растяжении пленок на воздухе. Необходимым условием для образования пор при растяжении является наличие специфической ориентированной структуры, которая сообщает образцу так называемые «жесткоэластические» свойства – способность к большим обратимым упругим деформациям [6–8]. Такие свойства образцам сообщает кристаллическая структура, которая в этом случае сформирована крупными ламеллярными кристаллами, состоящими из сложенных цепей. При одноосном растяжении жесткоэластических образцов происходит раздвижение ламелей, и между ними появляются пустоты – поры. К образованию жесткоэластических образцов и формированию пористой структуры при их деформации способны гибкоцепные кристаллизующиеся полимеры, такие как полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП). К преимуществам этих полимеров относятся также их химическая стойкость по отношению к кислотам, щелочам и растворам солей, высокая кристалличность и хорошие механические свойства.

Помимо традиционного применения в качестве мембранных материалов [1, 2] и сепараторов для химических источников тока [9], пористые пленки могут использоваться как матрицы для включения различного рода функционально-активных компонентов. Вследствие рассеяния света на стенках пор пористая пленка непрозрачна и имеет молочно-белую окраску. Однако при заполнении пор смачивающей жидкостью пленка становится прозрачной: как было показано в [10], светопропускание пористых образцов из ПЭ и ПП при смачивании органическими жидкостями увеличивается до величин порядка 85%. В связи с этим несомненный интерес представляет введение в объем пористой полимерной матрицы фотоактивных и фотохромных материалов, таких как жидкие кристаллы, красители и флуоресцентные неорганические вещества, а также получение композиционных систем с целью их применения в сенсорах, светоизлучающих диодах, фотовольтаических ячейках и гибких дисплеях [11–15]. В этих композиционных системах пористая пленка является матрицей, которая обеспечивает механическую целостность, прочность и эластичность, а вводимый активный компонент – требуемые функциональные свойства.

На характеристики пористых пленок (проницаемость, размеры сквозных каналов, пористость, механические свойства), формирование структуры которых происходит при сложных тепловых и ориентационных воздействиях, влияет множество параметров, регулирующих процесс их получения [7, 8, 16, 17]. Кроме того, как было показано в работе [18] на примере пористых ПЭ пленок, диапазон значений их основных характеристик может быть существенно расширен с помощью проведения модификации их пористой структуры, например, путем дополнительной вытяжки при повышенных температурах («горячей» вытяжки).

В задачу данной работы входило исследование влияния «горячей» вытяжки пористых пленок полипропилена, имеющих различную степень ориентации, на характеристики их пористой структуры. Выбор ПП для получения пористых пленок обусловлен тем, что по сравнению с ПЭ он обладает более высокой теплостойкостью и лучшими деформационно-прочностными свойствами.

Объекты и методы исследования

Для получения пористых пленок использовали гранулы изотактического полипропилена марки PPG 1035 (Ставролен, Россия) с молекулярной массой $M_w = 384\,000$, полидисперсностью $M_w/M_n = 4–5$ и температурой плавления 172°C.

Процесс получения исходных пористых пленок (ПП-1) пленок включал в себя стадии экструзии расплава полимера, отжига, одноосного растяжения при комнатной температуре и термофиксации (рис. 1).

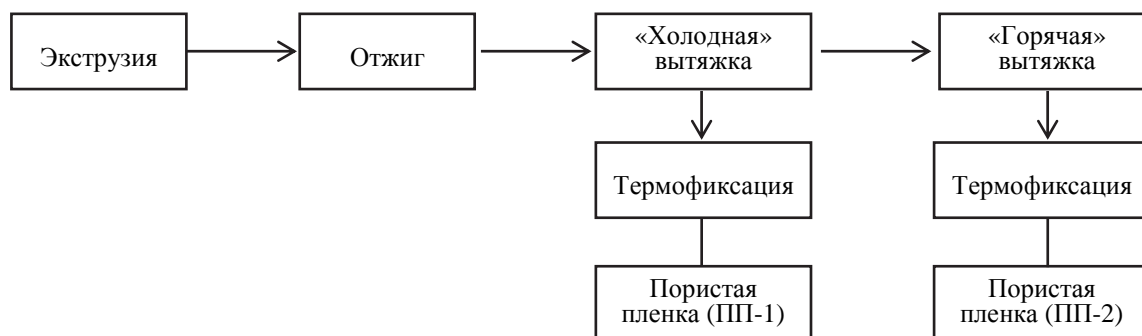


Рис. 1. Стадии процесса получения пористых пленок

Формование пленок проводили на лабораторном экструдере SCAMIA (Франция), снабженном плоскощелевой фильерой с зазором 1,5 мм, при температуре расплава на выходе из экструзионной головки 200°C. Кристаллизация полимера происходила на воздухе. Ориентационные воздействия на расплав характеризовали кратностью фильерной вытяжки (λ) и определяли ее как отношение скорости приема пленки к скорости ее выхода из формирующей головки. Кратность фильерной вытяжки варьировали от 20 до 85. Экструдированные пленки подвергали изометрическому (в условиях фиксации концов пленки) отжигу в течение 1 ч при температуре 170°C.

Одноосное растяжение отожженных пленок при комнатной температуре («холодную» вытяжку) проводили со скоростью 200%/мин до степени деформации 200%. Непосредственно на этой стадии происходит процесс порообразования.

Для придания стабильности геометрическим размерам пористой пленки, полученным в результате «холодной» вытяжки, выполняли их термофиксацию в течение 1 ч при температуре 130°C.

Готовые пористые пленки ПП-1 подвергали дополнительной вытяжке при повышенной температуре («горячей» вытяжке), которую осуществляли при 100°C со скоростью 10%/мин до степени деформации 50%. Полученные после «горячей» вытяжки пористые образцы (ПП-2) термофиксировали в течение 1 ч при 100°C.

В исследуемых пористых пленках существует три вида пор – открытые к поверхности, замкнутые (внутри образца) и сквозные каналы, соединяющие обе поверхности пленки. В связи с этим для описания пористой структуры пленок были выбраны следующие характеристики: общая пористость (она учитывает объемную долю всех видов пор в образце) и проницаемость для жидкости, обеспечиваемая сквозными каналами, а также число и размеры сквозных каналов.

Общую пористость образцов (P) рассчитывали по соотношению плотности исследуемых образцов и известной плотности непористой пленки полипропилена по формуле

$$P = [(\rho - \rho_n) / \rho] \cdot 100\%,$$

где ρ – плотность монолитной полипропиленовой пленки (900 кг/м³); ρ_n – плотность пористой пленки – рассчитывали как отношение массы пленки к ее объему: массу определяли по взвешиванию; толщину пленки, которая в зависимости от степени растяжения составляла от 17 до 44 мкм, измеряли цифровым микрометром «Vogel 0-50×0,001» (Германия), для измерения длины и ширины вырезали образец правильной (прямоугольной) формы.

Проницаемость пленок для жидкости (G) определяли по скорости протекания смачивающей ПП жидкости (этанол) под давлением 0,5 МПа через пористый образец, помещенный в фильтрационную ячейку, и рассчитывали по формуле

$$G = V / (S \cdot \tau \cdot p \cdot K),$$

где V – объем жидкости, протекающий через пористую пленку площадью S за время τ под действием давления p ; K – постоянная ячейки.

Распределения по размерам сквозных каналов получали методом фильтрационной порометрии при измерении потока несмачивающей жидкости (30%-ая смесь этанол-вода) через пленку в зависимости от давления [1, 16]. Для расчета числа и размеров сквозных каналов использовали формулу Хагена–Пуазейля, принимая допущение, что каналы имеют цилиндрическую форму, а оси цилиндров расположены перпендикулярно поверхности пленки.

Электронно-микроскопические исследования поверхности пористых пленок проводились на сканирующем электронном микроскопе SUPRA-55VP (ZEISS, Германия).

Результаты и обсуждение

Одноосное растяжение («холодная» вытяжка) отожженных ПП пленок сопровождается образованием пор уже при малых степенях деформирования, что можно наблюдать визуально по помутнению пленки. Нарастающее с увеличением степени растяжения помутнение пленок свидетельствует о том, что суммарный объем пор возрастает на всем протяжении процесса. При увеличении размеров и (или) числа пор происходит слияние изолированных пор и образование сквозных каналов по перколяционному механизму [19, 20]. Характерным пороговым параметром, регулирующим появление сквозных каналов и начало протекания жидкости через пленку, в данном процессе является общая пористость. Численное значение порога протекания зависит от соотношения кратности фильерной вытяжки, температуры отжига и степени одноосного растяжения, инициирующего образование пор: так, для ПП пленок пороговое значение общей пористости составляет 23% [8, 20].

В данном исследовании варьируемым параметром, определяющим влияние ориентирующих воздействий на характеристики пористых ПП пленок, являлась кратность фильерной вытяжки λ . Зависимость общей пористости образцов ПП-1 от λ (рис. 2, кривая 1) имеет два участка: на первом участке общая пористость растет с увеличением λ , а затем, на втором участке, эта зависимость становится слабее и практически выходит на плато. После достижения порогового значения кратности фильерной вытяжки ($\lambda_{п} = 20$) пленки становятся проницаемыми для жидкости. В области $\lambda > \lambda_{п}$ проницаемость образцов возрастает с λ (рис. 2, кривая 3).

Формирование пористой структуры при одноосном растяжении отожженных пленок сопровождается процессами ориентации и одновременно разрушения – разрывами части проходных цепей, соединяющих кристаллиты. Предельная степень растяжения, до которой могут быть вытянуты пленки, сохранив свою целостность, зависит от кратности фильерной вытяжки и уменьшается с ее увеличением. Для отожженных пленок, экструдированных при $\lambda > 85$, предельная степень растяжения оказывается ниже 200%, и пористые пленки с данной степенью растяжения методом «холодной» вытяжки не могут быть получены.

Дополнительная вытяжка при повышенных температурах также имеет ограничения по степени растяжения. Для пористых пленок ПП-2, экструдированных при $\lambda > 78$, предельная степень растяжения составляет менее 50%. Исходя из этого, был выбран диапазон использованных кратностей фильерной вытяжки от 35 до 78.

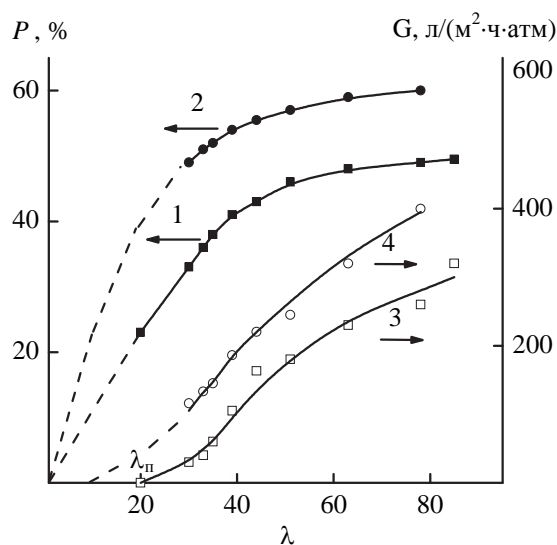


Рис. 2. Зависимости общей пористости (1, 2) и проницаемости (3, 4) пористых пленок ПП-1 (1, 3) и ПП-2 (2, 4) от кратности фильерной вытяжки

Как видно на рис. 2, дополнительная вытяжка при всех используемых кратностях фильерной вытяжки приводит к росту общей пористости в 1,2–1,4 раза и проницаемости в 1,5–2,0 раза. Кроме того, ход кривой 4 свидетельствует о смещении порога перколяции в сторону меньших λ . Это означает, что в результате дополнительной вытяжки непроницаемые образцы ПП-1, полученные при проведении экструзии при $\lambda < \lambda_{п}$, становятся проницаемыми, т.е. в них появляются сквозные каналы.

Максимальное значение проницаемости $G = 400$ л/(м²·ч·атм) было достигнуто для пленки ПП-2, которая подвергалась наибольшим ориентационным воздействиям в процессе формирования пористой структуры: кратность фильерной вытяжки $\lambda = 78$, «холодная» вытяжка на 200% и «горячая» вытяжка на

50%. Данное значение превышает величины проницаемости, приводимые в работах [7, 8] для пленок, полученных «холодной» вытяжкой.

Чтобы установить, с какими изменениями в структуре ПП пленок связано увеличение их проницаемости с ростом λ , были проведены измерения числа (количество пор n на единицу поверхности пленки) и размеров сквозных пор (диаметр пор d) методом фильтрационной порометрии.

На рис. 3 видно, что увеличение λ приводит к увеличению размера сквозных пор и при «холодной», и при двухстадийной вытяжках. Для образцов ПП-1 наблюдается небольшой рост среднего размера пор (от 105 до 150 нм – кривая 1) и существенное возрастание максимального размера (от 140 до 280 нм – кривая 2). «Горячая» вытяжка также вызывает сдвиг распределения сквозных каналов по размерам в сторону больших значений: например, для $\lambda = 78$ средний размер возрастает от 145 до 190 нм, а максимальный от 260 до 400 нм. Следует отметить, что чем более высокой была величина λ при экструзии, тем более эффективно происходит процесс увеличения размеров сквозных пор при вытяжках на стадиях порообразования.

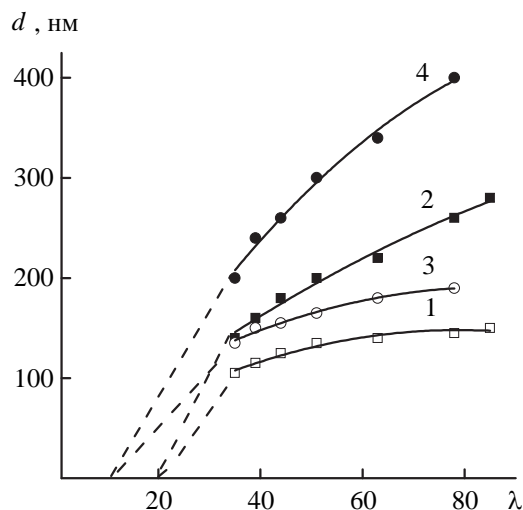


Рис. 3. Зависимости среднего (1, 3) и максимального (2, 4) размера сквозных каналов d для пористых пленок ПП-1 (1, 2) и ПП-2 (3, 4) от кратности фильерной вытяжки

Как сказано выше и видно на рис. 2 и 3, образование сквозных каналов и появление проницаемости в пленках, полученных «холодной» вытяжкой, происходит после достижения порогового значения кратности фильерной вытяжки ($\lambda_n = 20$). Дальнейшее ее увеличение до значения $\lambda \sim 60$ сопровождается ростом количества образующихся пор (рис. 4, кривая 1). Это хорошо согласуется с зависимостями общей пористости от λ (рис. 2, кривая 1), которые показывают в диапазоне $\lambda < 60$ наиболее интенсивный рост P при увеличении λ . Поскольку в этом диапазоне средний размер пор изменяется слабо, то можно заключить, что рост и проницаемости, и общей пористости образцов связан в большей степени с образованием новых пор. В области значений $\lambda > 60$ с ее увеличением наблюдается уменьшение количества сквозных каналов, что объясняется процессами слияния пор с образованием более крупных каналов.

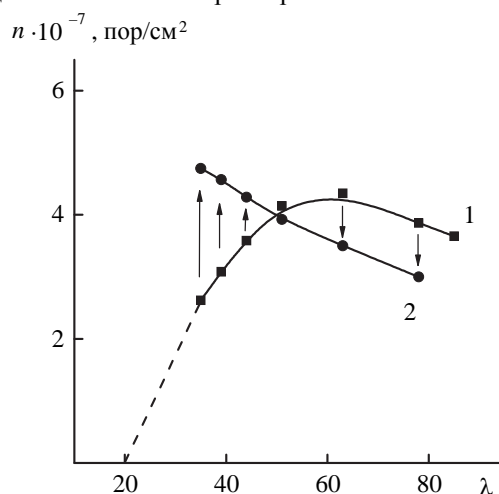


Рис. 4. Зависимости числа сквозных каналов n в пористых пленках ПП-1 (1) и ПП-2 (2) от кратности фильерной вытяжки

Как видно на рис. 4, «горячая» вытяжка в зависимости от того, при каких значениях кратности фильерной вытяжки были получены экструдированные пленки, может играть как позитивную, так и негативную роль, а именно, приводить либо к росту числа сквозных каналов, либо к его снижению. Если формование проводилось при $\lambda < 50$, то после «горячей» вытяжки число пор в образцах ПП-2 увеличивается по сравнению с их числом в образцах ПП-1. Если экструзия проводилась при более высоких λ , то после «горячей» вытяжки число пор становится меньше, чем было в образцах ПП-1. Это позволяет сделать вывод, что при проведении формования в области малых значений λ возрастание проницаемости после «горячей» вытяжки с увеличением λ связано с ростом и размеров, и числа пор, а при больших λ – с объединением пор между собой, так как в этом случае после «горячей» вытяжки число пор падает, а размер их растет.

Особенностью пористых пленок, получаемых используемым методом, является формирование в них развитой рельефной поверхности. Электронно-микроскопические картины демонстрируют ориентированный характер структуры пленок и возрастание масштаба рельефа поверхности после дополнительной вытяжки (рис. 5). Рельеф поверхности характеризуется двумя типами структурных элементов: протяженными, расположенными перпендикулярно направлению ориентации пленки крупными гребнеобразными структурами, и соединяющими их вытянутыми в направлении ориентации тонкими «мостиками» (тяжами). Между этими структурными образованиями на поверхности образца видны более глубокие участки – поры. На рис. 5 видно также, что после «горячей» вытяжки возрастает доля площади поверхности, занятой порами, изменяется форма поверхностных пор – они становятся более вытянутыми в направлении оси вытяжки, увеличивается также и длина тяжей, соединяющих края пор, что свидетельствует о росте степени ориентации образцов под действием «горячей» вытяжки.

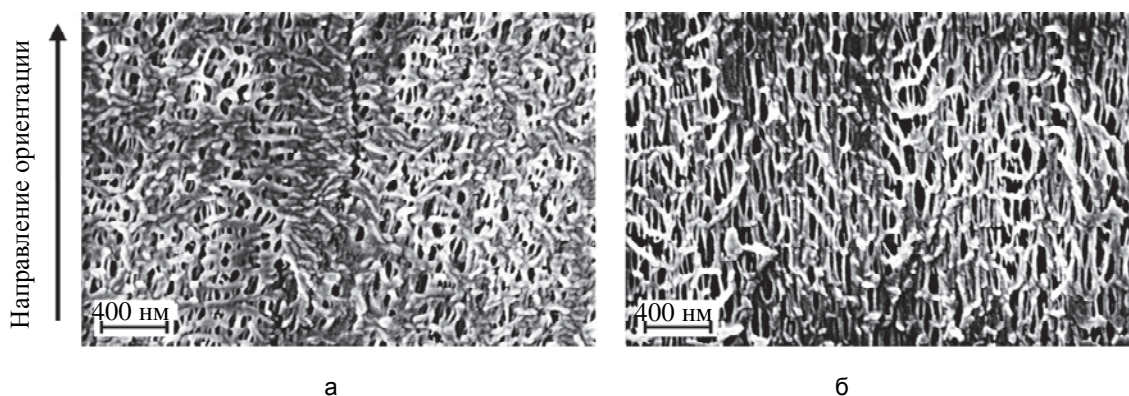


Рис. 5. Электронно-микроскопические картины поверхности пористых пленок ПП-1 (а) и ПП-2 (б), полученных при $\lambda=39$

Заключение

Проведенные исследования показали, что диапазон достигаемых в исследуемом процессе характеристик пористых пленок может быть существенно расширен с помощью «горячей» вытяжки, которая позволяет увеличить общую пористость и проницаемость образцов. Установлены степень и характер влияния кратности фильерной вытяжки на число и размеры сквозных каналов.

Для пористых пленок, характеризующихся общей пористостью 60% и средним размером сквозных каналов 190 нм, было достигнуто значение проницаемости 400 л/(м²·ч·атм), являющееся на сегодняшний день одним из самых высоких среди величин, приведенных в литературе.

Высокая проницаемость (производительность), малая толщина (17–25 мкм), устойчивость к действию химически агрессивных сред, а также термическая стабильность полипропилена в достаточно широком интервале температур эксплуатации (от 0 до 150°С) свидетельствуют о том, что полученные пористые пленки полипропилена могут быть эффективно использованы в качестве мембран для фильтрации частиц в жидкостях, сепараторов в химических источниках тока и эластичных подложек для получения композиционных систем, содержащих функционально-активные компоненты.

Литература

1. Kesting R.E. *Synthetic Polymer Membranes: A Structural Perspective*. 2nd ed. NY: John Wiley & Sons, 1985. 368 p.
2. Mulder J. *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer, 1991. 363 p.
3. Passaglia E. *Crazes and fracture in polymers // Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1987. V. 48. N 11. P. 1075–1100. doi: 10.1016/0022-3697(87)90119-3
4. Вольтинский А.Л., Ярышева А.Ю., Рухля Е.Г., Ефимов А.В.,

References

1. Kesting R.E. *Synthetic Polymer Membranes: A Structural Perspective*. 2nd ed. NY, John Wiley & Sons, 1985, 368 p.
2. Mulder J. *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer, 1991, 363 p.
3. Passaglia E. *Crazes and fracture in polymers. Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1987, vol. 48, no. 11, pp. 1075–1100. doi: 10.1016/0022-3697(87)90119-3
4. Volynskii A.L., Yu Yarysheva A., Rukhlya E.G., Efimov A.V.,

- Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Деформационное размягчение стеклообразных и кристаллических полимеров // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 10. С. 988–1006.
5. Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц. Использование ускорительной техники для изготовления ядерных мембран // Атомная энергия. 1989. Т. 67. С. 274–280.
 6. Park I.K., Noether H.D. Crystalline "hard" elastic materials // *Colloid and Polymer Science*. 1975. V. 253. N 10. P. 824–839. doi: 10.1007/bf01452402
 7. Ельяшевич Г.К., Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Бобровский А.Ю., Bukosek V. Пористая структура, проницаемость и механические свойства микропористых пленок из полиолефинов // ФТТ. 2012. № 9. С. 1787–1796.
 8. Курындин И.С., Лаврентьев В.К., Bukosek V., Ельяшевич Г.К. Перколяционные переходы в пористых пленках полиэтилена и полипропилена с ламелярной структурой // ВМС. Серия А. 2015. Т. 57. № 6. С. 497–503. doi: 10.7868/S2308112015060139
 9. Zhang S.S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2007. V. 164. N 1. P. 351–364. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065
 10. Ельяшевич Г.К., Курындин И.С., Розова Е.Ю. Светопропускание пористых полиолефиновых пленок в иммерсионных средах // Оптический журнал. 2017. Т. 84. № 7. С. 64–69.
 11. Шibaев В.П., Бобровский А.Ю., Ельяшевич Г.К. Жидкокристаллические и фотохромные композиты на основе пористых пленок полиэтилена // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. № 4. С. 107–118.
 12. Bobrovsky A., Shibaev V., Elyashevich G. Photopatternable fluorescent polymer composites based on stretched porous polyethylene and photopolymerizable liquid crystal mixture // *Journal of Materials Chemistry*. 2008. V. 18. P. 691–695. doi: 10.1039/B711929A
 13. Bobrovsky A., Shibaev V., Elyashevich G., Rosova E., Shimkin A., Shirinyan V., Cheng K.-L. Photochromic composites based on porous stretched polyethylene filled by nematic liquid crystal mixtures // *Polymers for Advanced Technologies*. 2010. V. 21. N 2. P. 100–112. doi: 10.1002/pat.1404
 14. Bobrovsky A., Shibaev V., Abramchuk S., Elyashevich G., Samokhvalov P., Oleinikov V., Mochalov K. Quantum dot-polymer composites based on nanoporous polypropylene films with different draw ratios // *European Polymer Journal*. 2016. V. 82. P. 93–101. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.06.017
 15. Pozhidaev E., Bobrovsky A., Shibaev V., Elyashevich G., Minchenko M. Ferroelectric liquid crystal composites based on the porous stretched polyethylene films // *Liquid Crystals*. 2010. V. 37. N 5. P. 517–525. doi: 10.1080/02678291003681386
 16. Ельяшевич Г.К., Козлов А.Г., Розова Е.Ю. Оценка размеров сквозных каналов в микропористых пленках из полиэтилена // ВМС. Серия А. 1998. Т. 40. № 6. С. 956–963.
 17. Ельяшевич Г.К., Розова Е.Ю., Карпов Е.А. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения // Патент РФ №2140936. 1997.
 18. Курындин И.С., Розова Е.Ю., Bukošek V., Ельяшевич Г.К. Влияние ориентационных воздействий на структуру и физико-механические свойства пористых пленок полиэтилена // ВМС. Серия А. 2010. Т. 52. № 12. С. 2123–2130.
 19. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. London: Taylor and Francis, 1994. 180 p.
 20. Bukošek V., Elyashevich G.K., Novikov D.V., Kuryndin I.S., Jelen A. Ordering effects and percolation in the structure formation process of the oriented polyolefin porous films // *Acta Chimica Slovenica*. 2017. V. 64. N 4. P. 980–987. doi: 10.17344/acsi.2017.3696
 - Yarysheva L.M., Bakeev N.F. Strain-induced softening of glassy and crystalline polymers. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol. 82, no. 10, pp. 988–1006. doi: 10.1070/RC2013v082n10ABEH004333
 5. Flerov G.N., Apel' P.Yu., Didyk A.Yu., Kuznetsov V.I., Oganesyana R.Ts. Use of accelerator technology for manufacturing of nuclear membranes. *Atomnaya Energiya*, 1989, vol. 67, pp. 274–280. (in Russian)
 6. Park I.K., Noether H.D. Crystalline "hard" elastic materials. *Colloid and Polymer Science*, 1975, vol. 253, no. 10, pp. 824–839. doi: 10.1007/bf01452402
 7. Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Lavrentyev V.K., Bobrovsky A.Yu., Bukosek V. Porous structure, permeability, and mechanical properties of polyolefin microporous films. *Physics of Solid State*, 2012, vol. 54, no. 9, pp. 1907–1916. doi: 10.1134/S1063783412090090
 8. Kuryndin I.S., Lavrentyev V. K., Elyashevich G.K., Bukosek V. Percolation transitions in porous polyethylene and polypropylene films with lamellar structures. *Polymer Science. Series A*, 2015, vol. 57, no. 6, pp. 717–722. doi: 10.1134/S0965545X15060139
 9. Zhang S.S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2007, vol. 164, no. 1, pp. 351–364. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065
 10. Elyashevich G.K., Kuryndin I.S., Rozova E.Yu. Optical transmission of porous polyolefin films in immersion media. *Journal of Optical Technology*, 2017, vol. 84, no. 7, pp. 481–485. doi: 10.1364/JOT.84.000481
 11. Shibaev V.P., Bobrovskii A.Yu., Elyashevich G.K. Liquid-crystal and photochromic composites based on porous polyethylene films. *Liquid Crystals and their Application Russian Journal*, 2006, no. 4, pp. 107–118. (in Russian)
 12. Bobrovsky A., Shibaev V., Elyashevich G. Photopatternable fluorescent polymer composites based on stretched porous polyethylene and photopolymerizable liquid crystal mixture. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, vol. 18, pp. 691–695. doi: 10.1039/B711929A
 13. Bobrovsky A., Shibaev V., Elyashevich G., Rosova E., Shimkin A., Shirinyan V., Cheng K.-L. Photochromic composites based on porous stretched polyethylene filled by nematic liquid crystal mixtures. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, vol. 21, no. 2, pp. 100–112. doi: 10.1002/pat.1404
 14. Bobrovsky A., Shibaev V., Abramchuk S., Elyashevich G., Samokhvalov P., Oleinikov V., Mochalov K. Quantum dot-polymer composites based on nanoporous polypropylene films with different draw ratios. *European Polymer Journal*, 2016, vol. 82, pp. 93–101. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.06.017
 15. Pozhidaev E., Bobrovsky A., Shibaev V., Elyashevich G., Minchenko M. Ferroelectric liquid crystal composites based on the porous stretched polyethylene films. *Liquid Crystals*, 2010, vol. 37, no. 5, pp. 517–525. doi: 10.1080/02678291003681386
 16. Elyashevich G.K., Kozlov A.G., Rozova E.Yu. Sizes of through-channels in microporous polyethylene films. *Polymer Science. Series A*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 567–573.
 17. Elyashevich G.K., Rozova E.Yu., Karpov E.A. Microporous polyethylene film and method for its production. *Patent RU2140936*, 1997.
 18. Kuryndin I.S., Rosova E.Yu., Bukošek V., Elyashevich G.K. Effect of orientation extension on the structure and physicomechanical properties of porous polyethylene films. *Polymer Science. Series A*, 2010, vol. 52, no. 12, pp. 1311–1317. doi: 10.1134/S0965545X10120096
 19. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. London, Taylor and Francis, 1994, 180 p.
 20. Bukošek V., Elyashevich G.K., Novikov D.V., Kuryndin I.S., Jelen A. Ordering effects and percolation in the structure formation process of the oriented polyolefin porous films. *Acta Chimica Slovenica*, 2017, vol. 64, no. 4, pp. 980–987. doi: 10.17344/acsi.2017.3696

Авторы

Курьиндин Иван Сергеевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация, Scopus ID: 6603222233, ORCID ID: 0000-0003-0613-9460, isk76@mail.ru

Ивченко Светлана Игоревна – студент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0001-5261-0298, ivsim@mail.ru

Николаев Олег Олегович – кандидат технических наук, доцент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Российская Федерация, Scopus ID: 7004083073, ORCID ID: 0000-0002-8013-7044, oleg1201@yandex.ru

Ельшешевич Галина Казимировна – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, 199004, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0002-9019-1028, elya@hq.macro.ru

Authors

Ivan S. Kuryndin – PhD, Senior scientific researcher, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation, Scopus ID: 6603222233, ORCID ID: 0000-0003-0613-9460, isk76@mail.ru

Svetlana I. Ivchenko – student, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, 190013, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0001-5261-0298, ivsim@mail.ru

Oleg O. Nikolaev – PhD, Associate Professor, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, 190013, Russian Federation, Scopus ID: 7004083073, ORCID ID: 0000-0002-8013-7044, oleg1201@yandex.ru

Galina K. Elyashevich – D.Sc., Professor, Chief Staff Scientist, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, 199004, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0002-9019-1028, elya@hq.macro.ru