

Закономерности упорядочения ламелей при формировании пористой структуры мембран из полипропилена

© Д.В. Новиков¹, Г.К. Ельшевич¹, В.К. Лаврентьев¹, И.С. Курындин¹, А. Anžlovar², V. Vukošek³

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН
Санкт-Петербург, Россия

² Chemical Institute,
Ljubljana, Slovenia

³ University of Ljubljana, Faculty for Natural Sciences and Engineering,
Ljubljana, Slovenia

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

(Поступила в Редакцию 30 мая 2013 г.

В окончательной редакции 24 июня 2013 г.)

По данным компьютерного анализа изображений сканирующей электронной микроскопии изучена ламелярная структура пористых мембран из полипропилена, полученных в процессе, включающем в себя экструзию расплава полимера, отжиг экструдированных пленок и их одноосное растяжение. Показано, что образование пор на стадии растяжения сопровождается упорядочением ламелей или их самоорганизацией, управляемой температурой отжига T_{ann} . Обнаружено два механизма самоорганизации в зависимости от кратности фильерной вытяжки на стадии экструзии расплава: в первом случае — с ростом T_{ann} происходит постепенный переход типа беспорядок–порядок, во втором — бифуркационный переход с немонотонным изменением параметра порядка. Обсуждаются условия получения регулярных пространственных решеток ламелей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00219) и Проекта совместных исследований РАН и университета г. Любляна (Словения) VI-RU/12-13-032.

1. Введение

В работах [1,2] обоснована структурная модель пористых мембран из полипропилена (PP), получаемых в результате многостадийного процесса [3], включающего экструзию расплава полимера, стадию отжига экструдированных пленок, их одноосное растяжение и термофиксацию. Было показано, что пористая структура мембран формируется за счет раздвижения ориентированных кристаллических ламелей, связанных проходными цепями, и возникновения между ламелями разрывов сплошности — пор. При этом ламели располагаются перпендикулярно направлению ориентации, а цепи молекул в кристаллитах — в направлении ориентации [1].

Ранее было установлено [1,2], что с ростом температуры T_{ann} отжига экструдированных пленок наряду с общей пористостью P и средним размером пор увеличивается степень упорядоченности ансамбля частиц в мембранах. При значениях T_{ann} , близких к температуре T_m плавления полимера, на стадии растяжения пленок (порообразования) возникает регулярная пространственная решетка кластера твердой фазы (рис. 1), характеризующаяся совпадением периодов чередования частиц и пор вдоль оси ориентации [2,4].

Формирование регулярной пространственной решетки — ансамбля ориентированных ламелей — происходит в результате их самоорганизации [4], или неравновесного перехода упорядочения [5], в нелинейной диссипативной системе. Для такого перехода складываются

все необходимые условия [1–4]: многоуровневая структура полимера; необратимый характер ее формирования; наличие связей (проходных цепей) между структурными элементами (ламелями), ограничивающих число степеней свободы частиц. Явление самоорганизации относится к особому классу универсальности [5] и широко изучается в настоящее время, например, при формировании

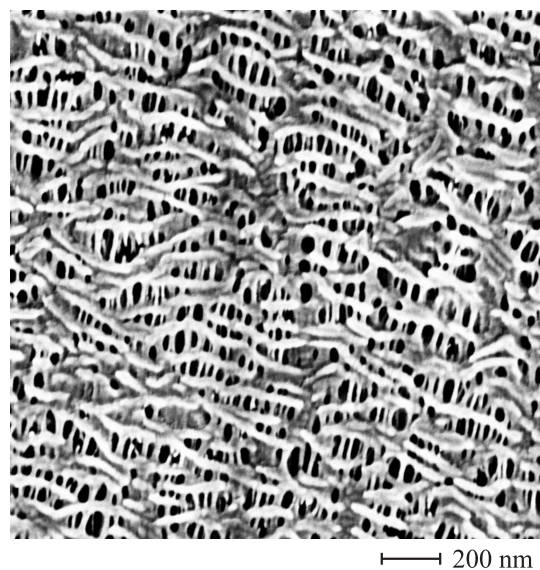


Рис. 1. Изображение SEM регулярной решетки ламелей на поверхности PP мембраны ($\lambda_{f2} = 78$, $T_{\text{ann}} = 443$ К).

состояний самоорганизованной критичности в процессе разрушения материалов [6], самосборке наночастиц [7], установлении ориентационного дальнего порядка в жидких кристаллах [8].

При получении пористых мембран используемым методом неравновесный переход упорядочения ламелей может осуществляться вследствие ориентационных воздействий на стадии одноосного растяжения пленок (порообразования). Производство энтропии в результате образования пористой фазы должно минимизироваться [9] за счет упорядочения частиц. В качестве управляющего параметра перехода можно рассматривать толщину ламелей, которая монотонно (линейно) увеличивается с ростом T_{ann} [2].

Изучение закономерностей самоорганизации ламелей представляет особый интерес в связи с возможностью применения пространственных решеток мембран в качестве матриц для полимерных композиционных материалов [10]. Однако в работе [2] трансформация структуры мембран с ростом T_{ann} была изучена в ограниченном диапазоне значений параметра T_{ann} , не охватывающем всю область изменения проницаемости. В свою очередь, как было показано в [4], в мембранах процессу самоорганизации ламелей по шкале T_{ann} предшествует другой кооперативный переход — перколяционный [11], связанный с возникновением объемного протекания по порам и проницаемой для жидкостей пористой структуры мембран. При фиксированной степени растяжения пленок на стадии порообразования (200%) критическая степень пористости $P^* = 0.22-0.23$ на пороге протекания является функцией температуры отжига T_{ann} и кратности фильерной вытяжки расплава при экструзии (λ_f) [1]. Следует ожидать, что с ростом T_{ann} увеличение степени пористости мембран в области $P > P^*$ будет сопровождаться различными эффектами самоорганизации частиц в зависимости от величины параметра λ_f . Действительно, величина λ_f , влияющая на ориентационный порядок ламелей в экструдированных пленках [12], должна обуславливать кооперативность процесса упорядочения частиц при получении мембран. В частности, нами обнаружено существенное влияние λ_f на особенности полиморфной структуры мембран, полученных при отжиге вблизи T_m . Было показано [2], что формирование структурных элементов на разных масштабных уровнях является одним из проявлений самоорганизации частиц и заключается в сосуществовании в мембранах областей чередования как отдельных ламелей, так и их агрегатов — стопок ламелей. При этом с увеличением λ_f размер и упорядоченность агрегатов возрастают [2].

В настоящей работе с помощью компьютерного анализа электронно-микроскопических изображений поверхности пористых пленок изучены степень упорядоченности ламелей, а также текстура и фрактальные свойства поверхности PP мембран, полученных в широком диапазоне изменения T_{ann} . Изученный диапазон охватывает состояния пористой фазы мембран ниже и выше

порога протекания P^* . Подробно рассмотрены особенности перколяционного перехода вблизи P^* . Предметом исследования в настоящей работе являются ансамбли отдельных ламелей, и, таким образом, не учитываются области поверхности мембран, в которых при растяжении пленок на стадии порообразования образуются более крупные надмолекулярные образования — агрегаты ламелей [2]. Нами использованы образцы мембран, полученные при двух значениях λ_f : $\lambda_{f1} = 44$ и $\lambda_{f2} = 78$. Выбор образцов обусловлен тем, что по данным атомной силовой микроскопии в экструдированных пленках PP ($T_{\text{ann}} = 443$ К) при $\lambda_{f2} = 78$ наблюдается заметная ориентация анизотропных надмолекулярных образований, расположенных перпендикулярно направлению экструзии, а при $\lambda_{f1} = 44$ ориентация этих образований выражена много слабее [4].

Целью настоящей работы является исследование кооперативности процесса упорядочения (самоорганизации) ламелей в мембранах при увеличении температуры отжига экструдированных пленок PP, а также анализ условий формирования однородных и регулярных пространственных решеток — ансамблей ламелей.

2. Объекты и методы исследования

Для получения пористых пленок использовали гранулы изотактического PP молекулярной массы $M_w = 380\,000$ ($M_w/M_n = 4-5$). Формование пленок на стадии экструзии расплава полимера осуществлялось с применением плоскощелевой фильеры. Кристаллизация расплава происходила на воздухе. Степень ориентации расплава задавали кратностью фильерной вытяжки λ_f . Экструдированные пленки подвергали отжигу в изотермических условиях, после чего при одноосном растяжении отожженных пленок происходило формирование пористой структуры мембран [13]. Процесс растяжения проводили при комнатной температуре до степени растяжения 200% (до кратности вытяжки, равной 3) со скоростью $400\% \text{ min}^{-1}$. Завершающая стадия — термофиксация — обеспечивала релаксацию внутренних напряжений, возникающих при растяжении, и стабилизацию размеров пленок [1].

Проницаемость G мембран определяли по измерению скорости протекания жидкости (этанола) через образец [14], а общую пористость P измеряли гравиметрическим методом [1].

Величина G увеличивается с ростом температуры отжига T_{ann} [1,2], при этом порог протекания P^* , зависящий от величины λ_f , соответствует $T_{\text{ann}} = T_1^* = 436$ К для $\lambda_{f1} = 44$ и $T_{\text{ann}} = T_2^* = 423$ К для $\lambda_{f2} = 78$ (рис. 2, *a, b*). Поэтому влияние температуры T_{ann} отжига на структуру мембран изучали в диапазонах 433–444 К ($\lambda_{f1} = 44$) и 421–444 К ($\lambda_{f1} = 78$), ограниченных справа температурой плавления $T_m = 445$ К.

Изображения поверхности мембран получали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1550 FE

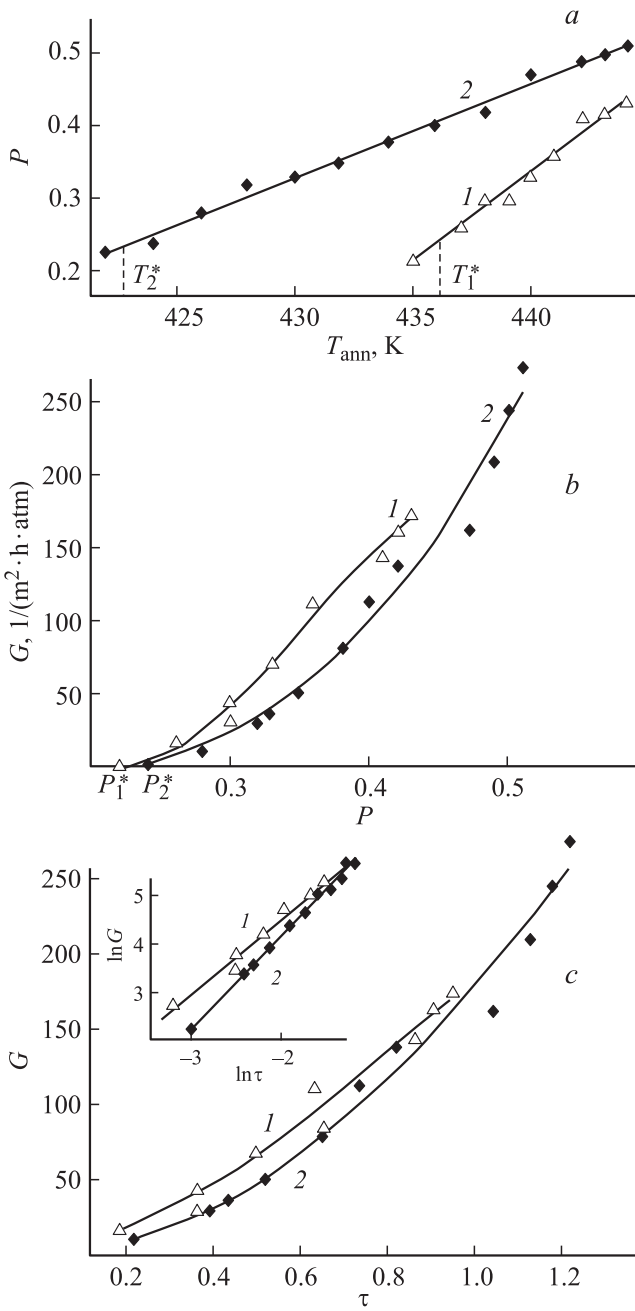


Рис. 2. Зависимости пористости P мембран от температуры отжига T_{ann} (a); проницаемости G от пористости P (b); проницаемости G от параметра τ (c). Образцы мембран: $\lambda_{f1} = 44$ (1), $\lambda_{f2} = 78$ (2).

(ZIESS, Германия). Компьютерную обработку изображений проводили с использованием кластерной двухфазной модели на квадратной решетке с отношением $r/\xi \approx 0.1$, где r — расстояние между узлами и ξ — корреляционная длина [11,15] флуктуаций плотности распределения кластеров фаз на решетке.

Корреляционную длину ξ отождествляли с абсциссой точки максимума усредненной по направлениям радиальной функции $g(R)$ [16] распределения кластеров

пористой фазы (рис. 3, a-d, кривая 2), а при отсутствии точки максимума использовали точку выхода функции $g(R)$ на асимптоту $g(R) = 1$.

Эффективный размер d и фрактальную размерность D кластеров пористой фазы определяли по начальному участку ($R < d$) падения кривой $g(R)$ с использованием степенной асимптотики: $g(R) \sim R^{D-2}$ (рис. 3, a-d, кривая 2) [16].

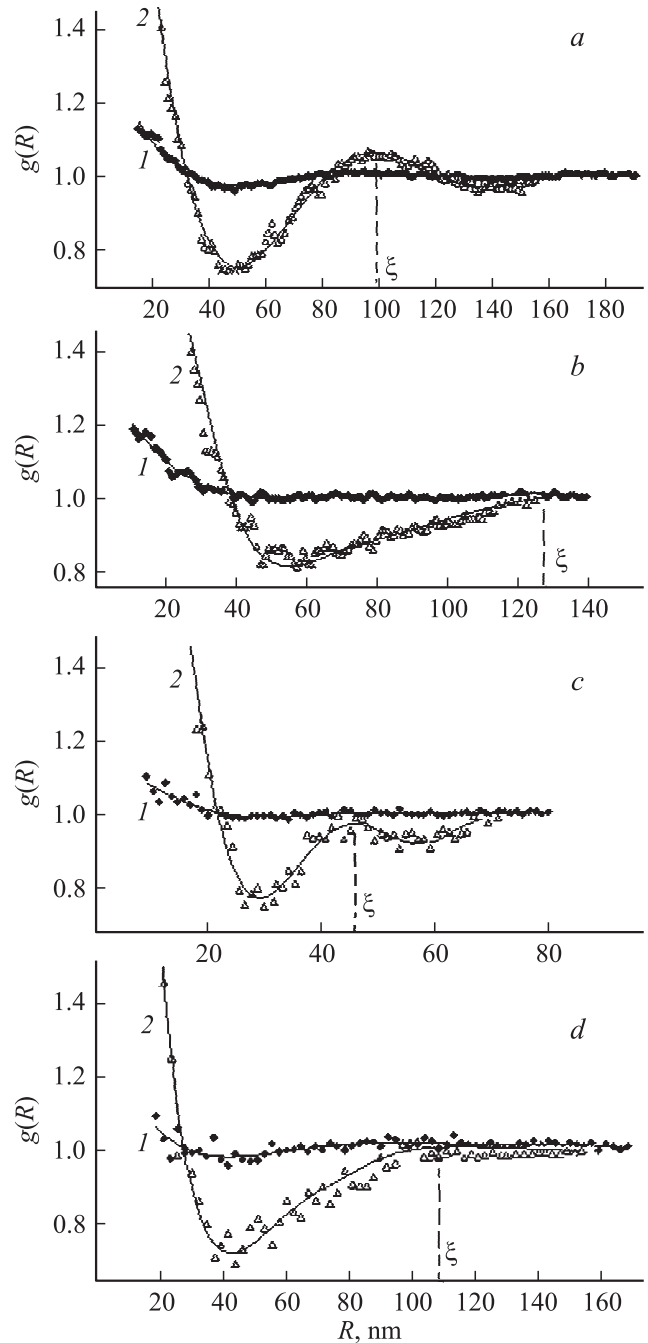


Рис. 3. Усредненные по направлениям радиальные функции $g(R)$ распределения плотности кластеров фаз в мембранах (1 — твердая фаза, 2 — пористая фаза). Образцы: $\lambda_{f1} = 44, T_{ann} = 433$ К (a); $\lambda_{f1} = 44, T_{ann} = 437$ К (b); $\lambda_{f2} = 78, T_{ann} = 421$ К (c); $\lambda_{f2} = 78, T_{ann} = 426$ К (d).

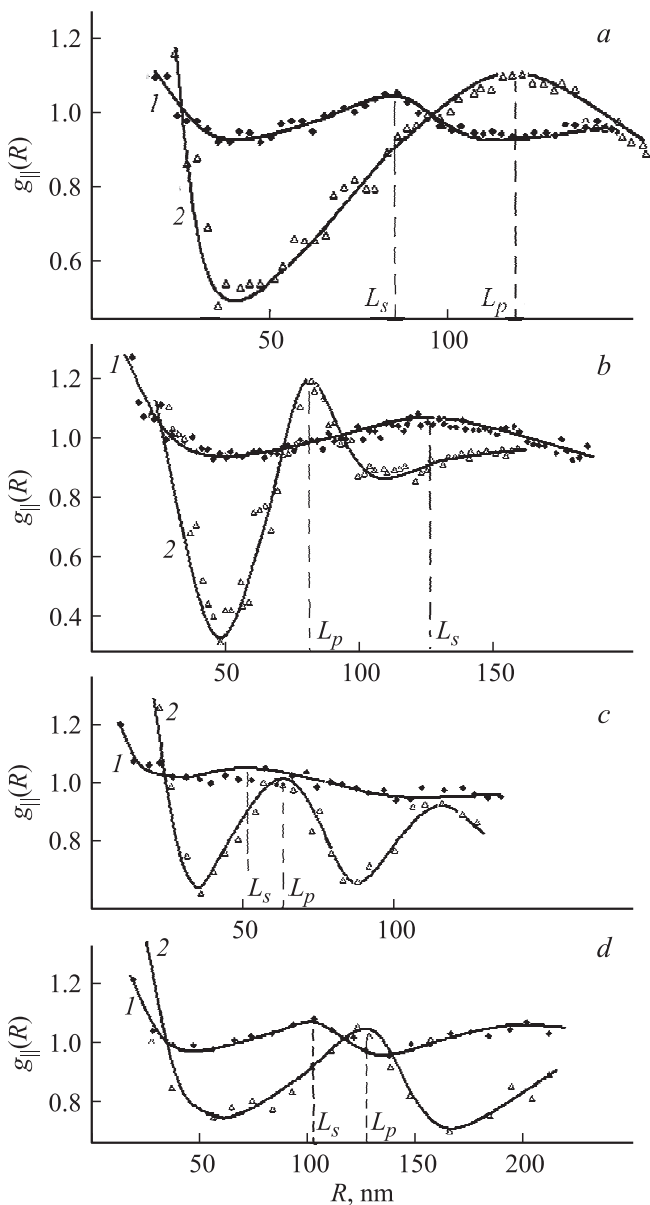


Рис. 4. Радиальные функции $g(R)_{\parallel}$ распределения плотности кластеров фаз в мембранах (1 — твердая фаза, 2 — пористая фаза). Образцы: $\lambda_{f1} = 44$, $T_{\text{ann}} = 433$ К (a); $\lambda_{f1} = 44$, $T_{\text{ann}} = 437$ К (b); $\lambda_{f2} = 78$, $T_{\text{ann}} = 421$ К (c); $\lambda_{f2} = 78$, $T_{\text{ann}} = 426$ К (d).

Угловые зависимости (индикатрисы) решеточной фрактальной [17] плотности ρ_s кластера твердой фазы мембран получали по методике [18] на масштабе прямоугольника площадью $2r\xi$ с центром в занятом узле решетки.

Для количественной оценки степени упорядоченности ламелей в мембранах использовали параметр координационного порядка вдоль оси s вытяжки пленок:

$$\varphi = |L_{s\parallel} - L_{p\parallel}| / (L_{s\parallel} L_{p\parallel})^{1/2},$$

где $L_{s\parallel}$ и $L_{p\parallel}$ — периоды чередования решеточной плотности кластеров твердой ($L_{s\parallel}$) и пористой ($L_{p\parallel}$)

фаз вдоль оси s . Регулярной пространственной решетке частиц соответствует значение $\varphi = 0$; с увеличением координационного беспорядка параметр φ возрастает [2]. Величины $L_{s\parallel}$ и $L_{p\parallel}$ определяли с использованием функций $g(R)_{\parallel}$ [16], рассчитанных по направлению оси s (рис. 4). Толщину l_{\parallel} частиц твердой фазы рассчитывали как $l_{\parallel} = 0.8R_{\text{min}}$ [4], где R_{min} — позиция первого минимума соответствующей функции $g(R)_{\parallel}$.

Величину d_0 большого периода в отожженных пленках PP в зависимости от температуры T_{ann} отжига определяли методом малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием камеры „KRATKI“.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структура мембран вблизи порога протекания P^* . Кластеры пористой фазы в PP мембранах вблизи P^* при $P < P^*$ распределены упорядоченно как в среднем по поверхности (рис. 3, a и 3, c, кривая 2), так и вдоль оси s вытяжки пленок (рис. 4, a и 4, c, кривая 2). Об этом свидетельствует наличие характерных максимумов соответствующих функций $g(R)$ и $g(R)_{\parallel}$. При этом величина среднего периода чередования пор ($L_p = \xi$) почти в 1.5 раза меньше его значения $L_{p\parallel}$ вдоль оси s , что отражает неоднородность (анизотропию) пространственного распределения плотности кластера твердой фазы. Анизотропию подтверждают индикатрисы распределения плотности ρ_s (рис. 5). В образце, экструдированном при $\lambda_{f1} = 44$, наблюдается выраженная аксиальная текстура поверхности с минимумом плотности вдоль оси s (рис. 5, a, кривая 1). Такая текстура формируется за счет подавляющего вклада ламелей, расположенных перпендикулярно оси ориентации. Вклад тяжей, соединяющих ламели и направленных вдоль оси ориентации, практически отсутствует. В случае $\lambda_{f2} = 78$ имеет место биаксиальная текстура (рис. 5, b, кривая 1) с преобладающим вкладом тяжей.

Степень координационного порядка вдоль оси s , характеризующаяся значением параметра φ , вблизи P^* ($P < P^*$) существенно зависит от величины λ_f (рис. 6, a): для $\lambda_{f1} = 44$ ($\varphi \approx 0.5$) она в пять раз меньше по сравнению с $\lambda_{f2} = 78$ ($\varphi \approx 0.1$). Отметим также, что для двух образцов мембран корреляционная длина ξ (рис. 6, b) и эффективный размер пор d (рис. 7, b) различаются почти в два раза. Однако доля пористой фазы в двумерном отображении поверхности практически одинакова (0.25 ± 0.05) и не изменяется с ростом T_{ann} [2].

Переход через порог протекания в область $P > P^*$ при критическом значении температуры отжига $T^*(\lambda_f)$ приводит к возникновению отличной от нуля проницаемости мембран (рис. 2, a, b) в результате образования в объеме материала перколяционного кластера пористой фазы. На поверхности мембран этому переходу соответствуют увеличение корреляционной длины ξ (рис. 6, b), уменьшение общей анизотропии распределения плотности ρ_s кластера твердой фазы (рис. 5, a, b; кривая 2)

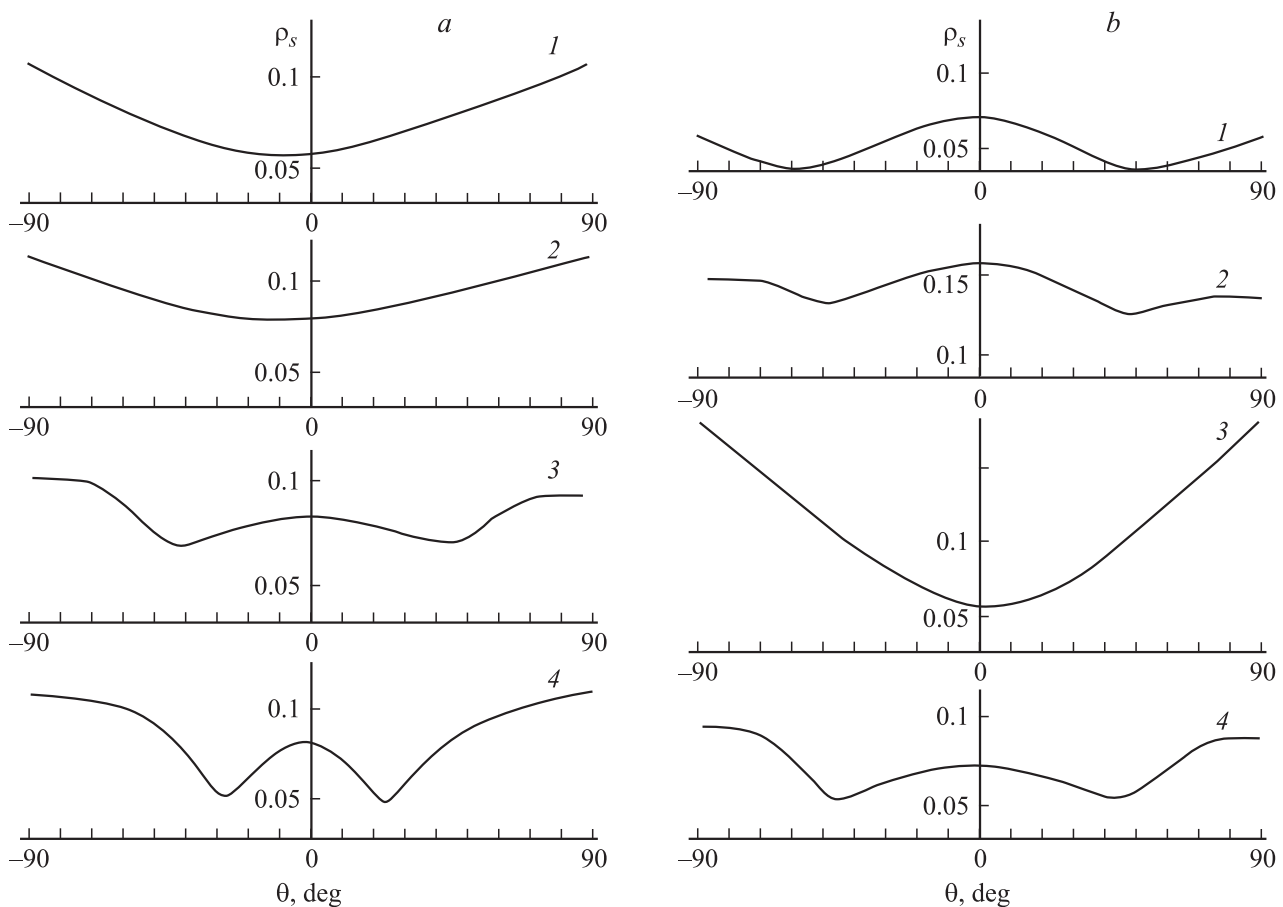


Рис. 5. Индикатрисы средней фрактальной решеточной плотности ρ_s пространственного распределения кластера твердой фазы в мембранах. Ось вытяжки пленок (ось s) соответствует оси ординат ($\theta = 0$ deg). *a* — образцы с $\lambda_{f1} = 44$: $T_{ann} = 433$ (1), 437 (2), 442 (3), 444 К (4). *b* — образцы с $\lambda_{f2} = 78$: $T_{ann} = 421$ (1), 432 (2), 434 (3), 443 К (4).

и разупорядочение распределения средней плотности кластеров пористой фазы (рис. 3, *b* и 3, *d*, кривая 2). Отмеченные явления имеют общий характер и наблюдаются при компьютерной реализации моделей роста решеточных кластеров [11]. Однако в зависимости от λ_f в структуре мембран с ростом T_{ann} при $T_{ann} > T^*$ ($P > P^*$) происходят и специфические изменения, являющиеся следствием процесса самоорганизации ламелей [2,4].

3.2. Трансформация структуры мембран с ростом T_{ann} в области $P > P^*$. В мембранах, полученных при $\lambda_{f1} = 44$, с ростом T_{ann} упорядочение ламелей происходит постепенно: параметр φ в области $T_1^* < T_{ann} < T_m$ уменьшается практически линейно и при $T_{ann} \rightarrow T_m$ приближается к нулю (рис. 6, *a*, кривая 1). Ряд других параметров, как то решеточная фрактальная плотность ρ_s кластера твердой фазы вдоль оси s (рис. 6, *c*, кривая 1) и отношение периода $L_{s\parallel}$ к толщине l_{\parallel} ламелей (рис. 6, *d*, кривая 1), с ростом T_{ann} увеличиваются также монотонно, достигая асимптотических значений вблизи T_m . Практически линейно и очень незначительно возрастают фрактальная размерность D и эффективный размер d кластеров пористой фазы (рис. 7, *a* и 7, *b*, кривая 1).

К характерным признакам неравновесного структурного перехода упорядочения (самоорганизации) частиц следует отнести, во-первых [5,9], немонотонное изменение корреляционной длины ξ внутри интервала $T_1^* < T_{ann} < T_m$. Рост флуктуаций плотности (величины ξ) в области $T_1^* < T_{ann} < 437$ К сменяется падением вблизи $T_{ann} = 439$ К и дальнейшим увеличением ξ в окрестности T_m (рис. 6, *b*, кривая 1). Вторым признаком является фрактализация [6] поверхности мембран на масштабе $R > \xi$: вблизи локального минимума ξ в узкой области по шкале T_{ann} формируется масштабно-инвариантная [15] (фрактальная) структура кластера твердой фазы мембран. При этом средняя фрактальная решеточная плотность ρ_s кластера на плоской решетке уменьшается с ростом R по степенному закону $\rho_s(R) \sim R^{D_s-2}$, где D_s — фрактальная размерность, которая меньше эвклидовой размерности пространства (рис. 8, *a*, кривая 2). Наконец, еще одной особенностью данного структурного перехода является изменение текстуры поверхности мембран (рис. 5, *a*), свидетельствующее о понижении симметрии системы [5]. Следует отметить, что текстура с ростом T_{ann} изменяется постепенно от аксиальной (рис. 5, *a*, кривые 1 и 2) вблизи T_1^*

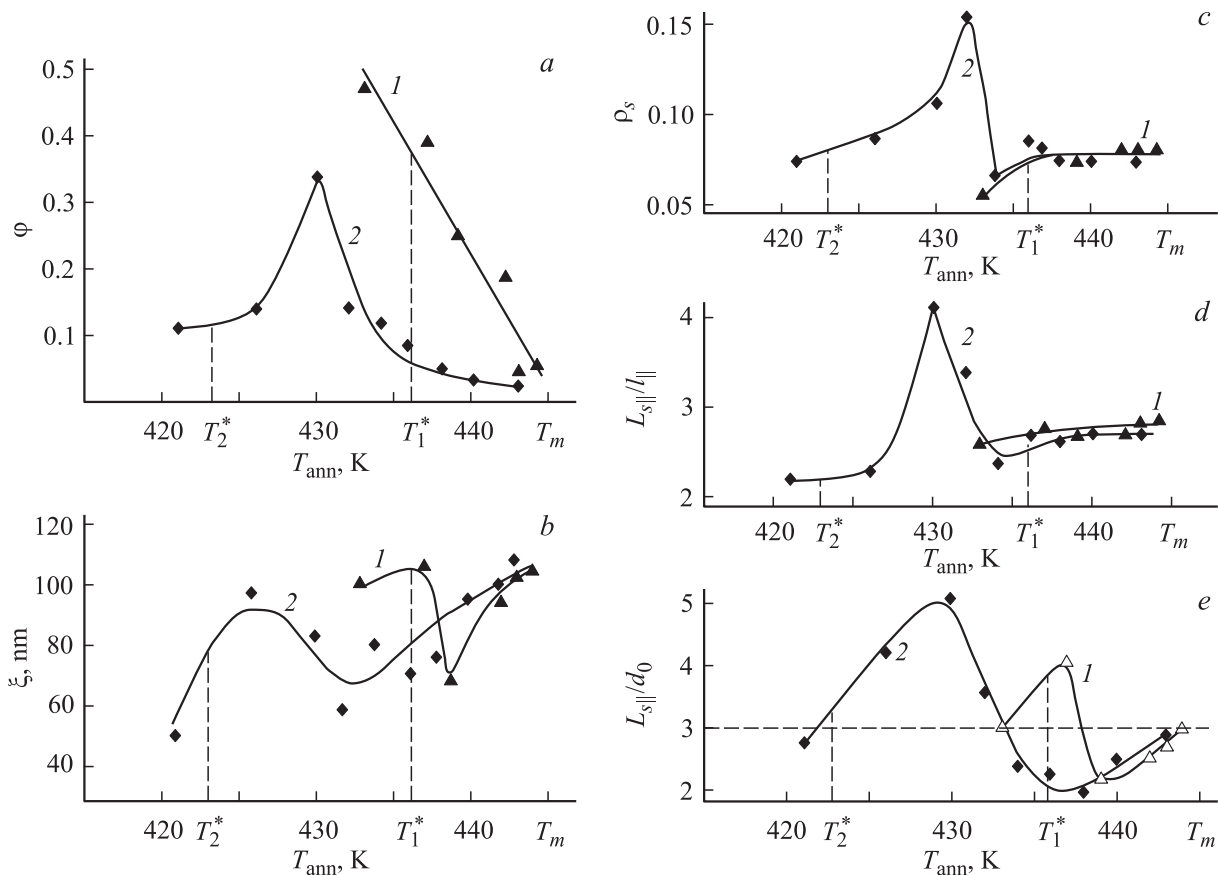


Рис. 6. Зависимости параметров топологической структуры мембран от температуры T_{ann} отжига пленок PP: параметра порядка ϕ (a); корреляционной длины ξ (b); решеточной фрактальной плотности ρ_s кластера твердой фазы в направлении оси s (c); отношения $L_{s\parallel}/l_{\parallel}$ периода чередования ламелей вдоль оси s к толщине частиц (d); отношения $L_{s\parallel}/d_0$ периода чередования ламелей в мембранах к большому периоду в пленках (e). Образцы мембран: $\lambda_{f1} = 44$ (1), $\lambda_{f2} = 78$ (2).

(или P^*) до типичной биаксиальной (рис. 5, a, кривые 3 и 4) вблизи T_m . Образование биаксиальной текстуры обусловлено увеличением числа тяжей, содержащих напряженные участки цепей макромолекул. Изменение текстуры вследствие уменьшения общей анизотропии согласуется с ростом фрактальной размерности кластеров пористой фазы от $D = 1.10$ до 1.40 ± 0.05 (рис. 7, a, кривая 1).

В мембранах, сформированных при $\lambda_{f2} = 78$, структурный переход упорядочения в интервале $T_2^* < T_{\text{ann}} < T_m$ происходит скачком в результате существенных структурных изменений кооперативного и флуктуационного характера. Отличительной особенностью такого бифуркационного перехода является немонотонное изменение степени упорядоченности частиц или параметра ϕ . Разупорядочение ламелей в области $T_2^* < T_{\text{ann}} < 430$ К резко сменяется их упорядочением при $T_{\text{ann}} > 430$ К (рис. 6, a, кривая 2), и в области $440 \text{ К} \leq T_{\text{ann}} < T_m$ формируется регулярная пространственная решетка ламелей ($\phi \approx 0$). Корреляционная длина ξ , так же как и в случае $\lambda_{f1} = 44$, изменяется немонотонно (рис. 6, a, кривая 2), однако изменения параметра ξ более значительны. В области локального минимума функции $\xi(T_{\text{ann}})$ при

$T_{\text{ann}} = 430\text{--}432$ К на масштабе $R > \xi$ происходит фрактализация структуры поверхности мембран (рис. 8, b, кривая 3). Немонотонное изменение с ростом T_{ann} испытывают также такие геометрические параметры как плотность ρ_s вдоль оси s (рис. 6, c кривая 2) и отношение $L_{s\parallel}/l_{\parallel}$ для ламелей (рис. 6, d, кривая 2).

В интервале $T_2^* < T_{\text{ann}} < T_m$ значительно возрастают фрактальная размерность D и эффективный размер d кластеров пористой фазы (рис. 7, a и 7, b, кривая 2). Рост D от 0.75 до 1.40 ± 0.05 указывает на изменение топологии кластеров за счет их агрегации (слияния пор).

Экстремум (максимум) приведенных на рис. 6 зависимостей для $\lambda_{f2} = 78$ (кривая 2) связан с появлением в системе неустойчивости, исходом которой становится новое более упорядоченное и соответственно менее симметричное состояние. Возникновение неустойчивых состояний мембран проявляется в немонотонном изменении текстуры поверхности с ростом T_{ann} (рис. 5, b). Биаксиальная текстура (кривые 1, 2) переходит при $T_{\text{ann}} = 434$ К в аксиальную (кривая 3), в которой отсутствует вклад тяжей, и при дальнейшем увеличении T_{ann} характерная для мембран биаксиальная текстура восстанавливается (кривая 4).

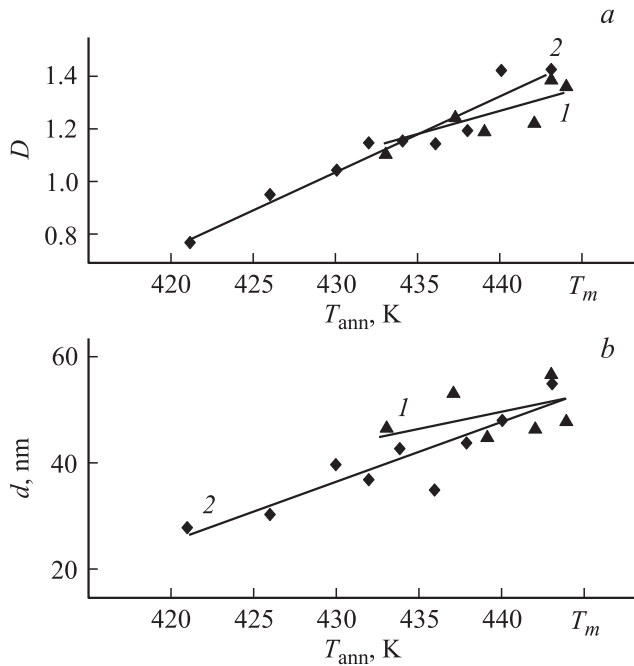


Рис. 7. Зависимости фрактальной размерности D (а) и эффективного размера d (б) кластеров пористой фазы в мембранах от температуры T_{ann} отжига пленок. Образцы мембран: $\lambda_{f1} = 44$ (1), $\lambda_{f2} = 78$ (2).

Самоорганизация элементов рельефа поверхности мембран, отображающих ламелярную структуру полимера, происходит на стадии одноосного растяжения пленок РР (порообразования). На это прямо указывает немонотонная зависимость от T_{ann} отношения периода $L_{s\parallel}$ в мембранах к большому периоду d_0 в отожженных пленках (рис. 6, е). Если бы на стадии растяжения пленок происходило простое линейное раздвижение ламелей, величина L_s/d_0 не зависела бы от T_{ann} и равнялась кратности вытяжки, равной 3. Условие $L_{s\parallel}/d_0 \approx 3$ как раз выполняется вблизи границ интервала $T^* < T_{\text{ann}} < T_m$, задающего область структурного перехода при самоорганизации ламелей. Отметим, что в работе [2] зависимость $L_{s\parallel}/d_0$ от T_{ann} не была обнаружена по причине ограниченности изученного интервала ΔT_{ann} .

Различия постепенного и бифуркационного механизмов самоорганизации структурных элементов системы обуславливают при переходе от λ_{f1} к λ_{f2} изменения в пространственной структуре перколяционного кластера пористой фазы мембран, рост которого происходит в области $T^* < T_{\text{ann}} < T_m$ по шкале T_{ann} . Определенную структурную информацию по этому поводу можно получить с использованием зависимости проницаемости G от степени пористости P (рис. 2, б), рассматривая G и P как функции T_{ann} . При анализе зависимости $G(P)$ мы будем пренебрегать изменением толщины мембран с ростом T_{ann} , которое в интервале $T^* < T_{\text{ann}} < T_m$ для изученных образцов составляет не более 30%.

Воспользуемся аналогией между проницаемостью G пористых мембран и электрической проводимостью σ двухфазной системы типа проводник–диэлектрик. Известно [19], что выше порога p^* образования непрерывного кластера проводящей фазы ($p > p^*$, p — объемная доля фазы) величина σ возрастает по степенному закону: $\sigma \sim (p - p^*)^t$. Критический индекс t зависит от мерности системы и модели образования сетки проводящей фазы. Для случайной сетки в трехмерном пространстве значение индекса t в среднем близко к 1.5 [20]. Это подтверждает компьютерное моделирование процесса случайной перколяции, приводящее к значению $t = 1.4$ [21] для непрерывной среды (континуальная модель) и к значению $t = 1.6$ [21,22] для простой кубической решетки.

На рис. 2, с представлены зависимости проницаемости G мембран от параметра $\tau = (P - P^*)/P^*$, который принят в теории критических явлений и характеризует степень отклонения от порога протекания. В зависимости от величины λ_f кривые $G(\tau)$ различаются, при этом описываются степенным законом $G \sim \tau^t$ в ограниченном интервале значений τ . Этот интервал соответствует

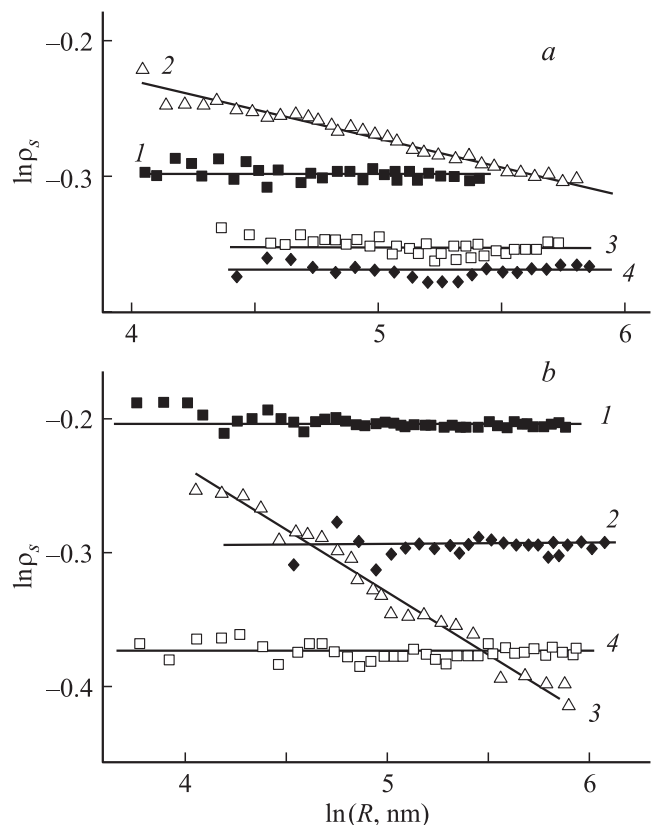


Рис. 8. Зависимости решеточной плотности ρ_s кластера твердой фазы мембран от масштаба R в двойных логарифмических координатах. На рис. а представлены образцы с $\lambda_{f1} = 44$; $T_{\text{ann}} = 437$ (1), 439 (2), 442 (3), 444 К (4). Фрактальная размерность D_s при $T_{\text{ann}} = 439$ К составляет 1.96 ± 0.02 . На рис. б представлены образцы с $\lambda_{f2} = 78$; $T_{\text{ann}} = 421$ (1), 426 (2), 432 (3), 434 К (4). Величина D_s при $T_{\text{ann}} = 432$ К составляет 1.89 ± 0.02 .

всему диапазону $T_1^* < T_{\text{ann}} < T_m$ в случае $\lambda_{f1} = 44$ и диапазону $430 \text{ K} < T_{\text{ann}} < T_m$ в случае $\lambda_{f2} = 78$.

В этих диапазонах происходит упорядочение ламелей ($\partial\varphi/\partial T_{\text{ann}} < 0$ на рис. 6, а). Показатель степени составляет $t = 1.5 \pm 0.1$ и $t = 1.89 \pm 0.05$ для кривых 1 и 2 соответственно. Индекс $t = 1.5$ характеризует протекание в случайно неоднородной среде, когда с ростом T_{ann} ламели упорядочиваются постепенно, а сетка перколяционного кластера пористой фазы вплоть до $T_{\text{ann}} \approx T_m$ неупорядочена. Увеличение критического индекса t от 1.5 до 1.9 свидетельствует о том, что в мембранах, полученных при $\lambda_{f2} = 78$, протекание осуществляется в среде с регулярной структурой. В этом случае упорядочение кластера твердой фазы мембран с ростом T_{ann} в области $T_{\text{ann}} > 430 \text{ K}$ происходит резко, причем пористая фаза в этом диапазоне представлена ориентированными сквозными каналами. Используя аналогию между проницаемостью и проводимостью, отметим, что индекс $t = 1.84$ возникает при моделировании электропроводности сильно нелинейной двухфазной структурно-неоднородной системы [23].

3.3. Регулярные пространственные решетки ламелей. Сравнительный анализ топологической структуры регулярных решеток ламелей в мембранах, приготовленных в условиях отжига пленок РР вблизи T_m , показывает, что в образцах, полученных при двух значениях $\lambda_{f1} = 44$ и $\lambda_{f2} = 78$, решетки имеют одинаковые параметры: средняя корреляционная длина ξ и период $L_{s\parallel}$ составляют около 110 nm [2–4]; биаксиальная текстура в плоскости поверхности с отношением плотности в направлении оси s к плотности в перпендикулярном направлении, равным ≈ 0.8 (рис. 5, а и 5, б, кривая 4); отношение $L_{s\parallel}/l_{\parallel} = 2.7\text{--}2.8$ (рис. 6, d).

Описанные выше регулярные решетки ламелей сосуществуют в мембранах с областями локализации более крупных надмолекулярных образований — агрегатов ламелей, толщина l_{\parallel} которых превышает толщину отдельной ламели в 3–10 раз в зависимости от λ_f и T_{ann} . Подобная иерархия элементов структуры пористых образцов наблюдается при получении мембран из пленок РР, отожженных выше 440 K [2]. Однако, если $T_{\text{ann}} \leq 440 \text{ K}$, то мембраны оказываются однородными по своей структуре, которая формируется ансамблями отдельных ламелей. С практической точки зрения именно такие мембраны могут быть использованы в качестве пространственно регулярных матриц для композиционных материалов. Однако необходимо учитывать, что степень упорядоченности пространственной решетки существенно зависит от параметров T_{ann} и λ_f . Одним из возможных вариантов регулярной полимерной матрицы является мембрана, полученная при $\lambda_{f2} = 78$ и $T_{\text{ann}} = 440 \text{ K}$.

4. Заключение

При получении пористых РР-мембран используемым методом создаются условия формирования регулярных пространственных структур в результате неравновесно-

го структурного перехода упорядочения (самоорганизации) кристаллических ламелей на стадии одноосного растяжения пленок (порообразования). Управляющим параметром такого перехода фактически является температура T_{ann} отжига экструдированных пленок, поскольку с ростом T_{ann} увеличивается толщина ламелей. Указанный переход происходит по двум механизмам — постепенному и бифуркационному — в зависимости от величины λ_f на стадии экструзии расплава полимера. Вопрос, почему система выбирает конкретный механизм самоорганизации, требует дальнейшего изучения. При этом необходимо учитывать взаимосвязь [2] процессов трансформации ламелярной структуры полимера на различных стадиях получения мембран — экструзии, отжига и одноосного растяжения пленок. Возможной причиной бифуркационного механизма является немонотонная зависимость от T_{ann} как степени кристалличности, так и толщины аморфной прослойки [2] в отожженных пленках РР. В результате этого изменяется подвижность ламелей при растяжении, что приводит к соответствующему изменению параметра порядка φ для мембран.

Общие черты механизмов самоорганизации (наличие области перехода по шкале T_{ann} , немонотонное изменение флуктуаций плотности, возникновение масштабно-инвариантных состояний и изменение симметрии системы) связаны с тем, что они являются выражением одного и того же структурного перехода, которому по шкале T_{ann} предшествует формирование перколяционного кластера пористой фазы мембран. В свою очередь, обнаруженные в работе механизмы различаются по степени кооперативности процесса структурообразования, и, как следствие, по своему значению для технологии получения упорядоченных надмолекулярных структур.

Список литературы

- [1] Г.К. Ельяшевич, И.С. Курьиндин, В.К. Лаврентьев, А.Ю. Бобровский, V. Vukošek. ФТТ **54**, 1787 (2012).
- [2] Д.В. Новиков, Г.К. Ельяшевич, В.К. Лаврентьев, И.С. Курьиндин, V. Vukošek. ФТТ **55**, 1852 (2013).
- [3] Г.К. Ельяшевич, А.Г. Козлов, Е.Ю. Розова. Высокомолекуляр. соединения А **40**, 956 (1998).
- [4] Д.В. Новиков, Г.К. Ельяшевич, В.К. Лаврентьев, И.С. Курьиндин, Н.Н. Сапрыкина, Г.И. Воробьев, А.В. Варламов, V. Vukošek. ФТТ **55**, 398 (2013).
- [5] Г. Хакен. Синергетика. Мир, М. (1980) 405 с. [H. Haken. Synergetics. Introduction and Advanced Topics. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2004). 321 p.].
- [6] В.Л. Гиляров. ФТТ **47**, 808 (2005).
- [7] Г.Э. Фолманис. В сб.: Фракталы и прикладная синергетика. Изд-во МГОУ, М. (2003), С. 303.
- [8] Л.М. Блинов. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. URSS, М. (2013). 480 с.
- [9] 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 Publication, N.Y. (1977). 480 p.]

- [10] А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопян. Принципы создания композиционных материалов. Химия, М. (1990). 240 с.
- [11] D. Stauffer, A. Aharony. Introduction to Percolation Theory. Taylor and Francis, London (1994). 179 p.
- [12] 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.
- [13] Г.К. Ельяшевич, Е.Ю. Розова, Е.А. Карпов. Патент РФ № 2140936. (1997).
- [14] Р.Е. Кестинг. Синтетические полимерные мембраны / Пер. с англ. под ред. В.К. Ежова. Химия, М. (1991), С. 54. [R.E. Kesting. Synthetic Polymeric Membranes. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1985). P. 44].
- [15] Е. Федер. Фракталы / Пер. с англ. Ю.А. Данилова и А.М. Шукурова. Мир, М. (1991). 254 с. [J. Feder. Fractals. Plenum Press, N.Y., London (1988). 260 p.].
- [16] Д.В. Новиков, В.К. Лаврентьев, Г.К. Ельяшевич, V. Bukošek. ФТТ. **54**, 1783 (2012).
- [17] Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. Химия, Л. (1990). С. 406.
- [18] Д.В. Новиков, И.С. Курындин, Г.К. Ельяшевич, V. Bukošek. ФТТ **54**, 2176 (2012).
- [19] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. УФН 117, 401 (1975).
- [20] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). С. 443. [J.M. Ziman. Models of Disorder. London: Cambridge Univ. Press, (1979). 480 p.].
- [21] В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко. Успехи химии. **LI**, 1336 (1983).
- [22] С.Р. Галлямов, С.А. Мельчуков. Вестн. Удмуртского ун-та. **4**, 112 (2010).
- [23] А.А. Снарский, К.В. Слипченко, В.А. Севрюков. ЖЭТФ **116**, 1462 (1999).