

УДК 541.64:536.7

**ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО УГЛЕВОДОРОДА В ПОРИСТОЙ
СТРУКТУРЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА,
ДЕФОРМИРОВАННОГО В ЖИДКОЙ СРЕДЕ**

**Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М.,
Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф.**

Изучены процессы кристаллизации *n*-октадекана в пористой структуре ПЭТФ, подвергнутого холодной вытяжке в адсорбционно-активной среде. Для диспергированного низкомолекулярного компонента наблюдается низкотемпературный пик кристаллизации, связанный с малыми размерами его фазы. Часть октадекана находится в порах столь малого размера, что он вообще не способен образовать кристаллическую решетку. С помощью калориметрических данных оценены параметры пористой структуры полимера, которые удовлетворительно согласуются с аналогичными данными, полученными другими способами.

Ранее [1] было показано, что при деформации в жидких средах в полимерах развивается специфическая пористая структура, непрерывно за полняемая окружающей жидкостью. Таким образом, в структуру полимера можно «доставить», а затем закристаллизовать (охлаждением расплава или испарением раствора) разнообразные низкомолекулярные вещества. Кристаллизация протекает с образованием высокоупорядоченных текстур, ориентированных относительно оси растяжения полимера в жидкой среде [2]. Такая ориентация обусловлена спецификой кристаллизации низкомолекулярного вещества в очень узких взаимно ориентированных порах полимера. Особое состояние веществ в таких порах отражается также и на их теплофизических свойствах [3]. В данной работе на примере нормального углеводорода *n*-октадекана рассмотрены особенности описанного выше явления.

В работе использовали промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ толщиной 600–800 мкм. Образцы растягивали с помощью ручных подвижных зажимов в расплаве *n*-октадекана при 50° и охлаждали в зажимах растягивающего устройства. Широкоугловые рентгенограммы получали на установке УРС-55 по стандартной методике. Калориметрические исследования проводили с помощью калориметра DSC-2 (Perkin – Elmer) при скорости охлаждения 2,5 град/мин. В работе использовали реагенты марки х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки.

На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов ПЭТФ, растянутых до различных степеней удлинения в расплавленном *n*-октадекане при 50°. После растяжения до необходимой степени удлинения образец полимера переносили в зажимах растягивающего устройства в ледяную воду, в ре-

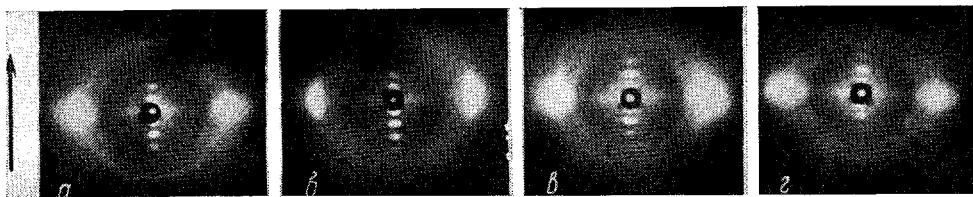


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПЭТФ, деформированных в *n*-октадекане на 100 (a), 200 (b), 300 (c) и 400% (d). Стрелкой показано направление растяжения

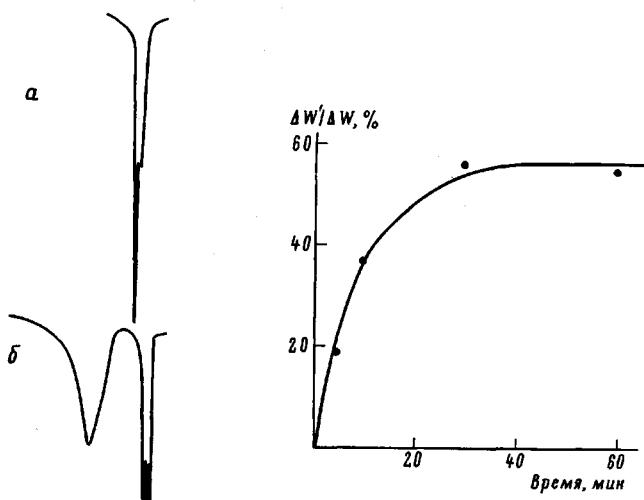


Рис. 3

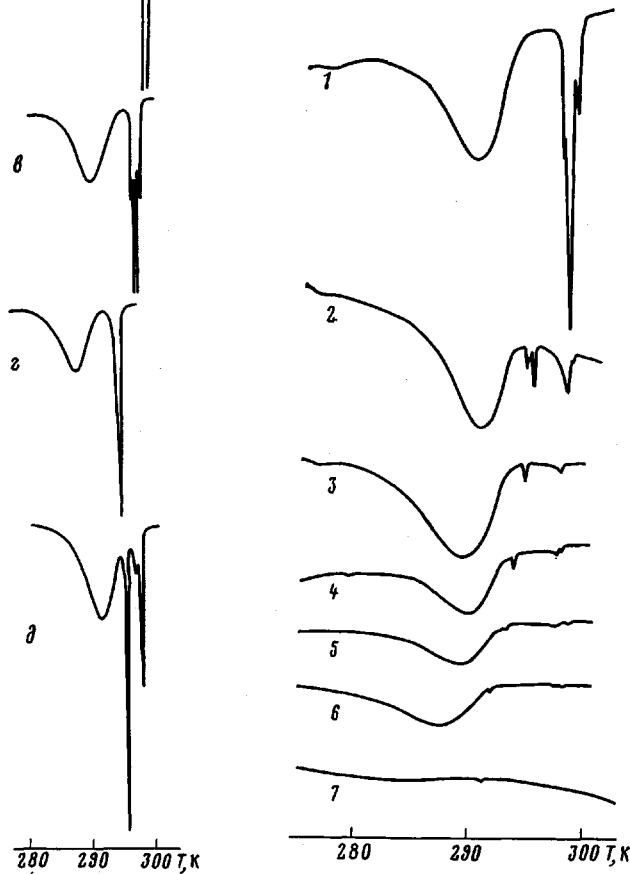


Рис. 2

Рис. 4

Рис. 2. Калориметрические кривые кристаллизации чистого n -октадекана (*a*) и n -октадекана, включенного в структуру ПЭТФ при различных степенях вытяжки полимера: *b* – 50, *c* – 200, *g* – 300; *d* – 400%

Рис. 3. Зависимость потери в весе отмыкаемых образцов от времени ($\Delta W'$ – количество отмытого вещества, ΔW – захваченного)

Рис. 4. Калориметрические кривые кристаллизации n -октадекана в образцах ПЭТФ после отмыки в течение 0 (*1*), 5 (*2*), 10 (*3*), 15 (*4*), 20 (*5*), 30 (*6*) и 60 мин (*7*)

зультате чего *n*-октадекан, заполнивший пористую структуру полимера, кристаллизовался в полимерной матрице. На рис. 1 хорошо видно, что такая кристаллизация происходит с образованием высокоупорядоченной текстуры. *n*-Октадекан кристаллизуется в структуре ПЭТФ с образованием упорядоченных слоев, расположенных перпендикулярно к оси растяжения полимера. В результате этого на рентгенограммах появляется меридиональный рефлекс, межплоскостное расстояние которого в точности соответствует длине молекулы *n*-октадекана (~25 Å). Следовательно, *n*-октадекан кристаллизуется слоями, в которых располагаются его полностью выпрямленные молекулы, что хорошо соответствует известным лит. данным [4], основанным на анализе рентгенограмм соответствующих монокристаллов. Этот результат свидетельствует о принципиальной возможности получения практически любых высокоупорядоченных текстур низкомолекулярных соединений. Такая возможность может быть использована при рентгеноструктурном определении параметров кристаллической решетки, поскольку в этом случае не надо выращивать совершенные монокристаллы, что часто является очень сложной задачей [4]. Ориентированная кристаллизация *n*-октадекана в полимерной матрице наблюдается при всех значениях деформации полимера (рис. 1). При больших удлинениях (300–400%) на рентгенограмме наряду с рефлексами *n*-октадекана появляются рефлексы, характерные для кристаллической структуры ориентированного ПЭТФ. Это обстоятельство объясняется резким облегчением кристаллизации полимера в процессе его вытяжки в адсорбционно-активных жидкостях, что впервые было описано в работах [5, 6].

Особенности кристаллизации в узких порах полимера существенным образом сказываются и на теплофизических свойствах введенного низкомолекулярного вещества. На рис. 2 представлены калориметрические кривые кристаллизации *n*-октадекана, включенного в пористую структуру ПЭТФ и находящегося в свободном состоянии. Хорошо видно, что в свободном состоянии углеводород кристаллизуется при 24°, что проявляется в виде несимметричного экзотермического пика. Последнее обстоятельство обусловлено, видимо, известным для предельных углеводородов переходом в области предплавления от ромбической к гексагональной упаковке [4]. В то же время для *n*-октадекана, находящегося в полимерной матрице, обнаруживаются резкие различия в теплофизических свойствах. Как видно на рис. 2, кристаллизация проходит как бы в два приема. Сначала наблюдается переход, совпадающий по температуре с соответствующим переходом в свободном *n*-октадекане, а затем – экзотермический пик при температуре на 6–8° ниже температуры плавления свободного *n*-октадекана. Хорошо видно, что основной вклад (~80%) в теплоту кристаллизации вносит низкотемпературный широкий пик.

Причины указанных различий в значительной степени удается выяснить, изучая процесс отмычки *n*-октадекана из пористой структуры ПЭТФ. Ранее было показано [7], что введенное в пористую структуру полимера в процессе холодной вытяжки в жидкой среде низкомолекулярное вещество может быть в значительной степени отмыто подходящим растворителем. На рис. 3 представлена зависимость относительного изменения веса образца ПЭТФ, содержащего 47% октадекана, от длительности его отмычки *n*-гексаном. Хорошо видно, что часть введенного *n*-октадекана действительно вымывается, однако значительное его количество остается внутри полимера.

На рис. 4 представлены калориметрические кривые кристаллизации образцов ПЭТФ, подвергнутых отмычке в *n*-гексане в течение различного времени. Видно, что в первую очередь отмывается та часть введенного *n*-октадекана, температура кристаллизации которого совпадает с температурой кристаллизации свободного *n*-октадекана (рис. 4, а). Дальнейшая отмычка постепенно приводит к удалению из полимера части *n*-октадекана, ответственной за низкотемпературный широкий пик кристаллизации (рис. 4, б – г). Хотя длительная отмычка и приводит к полному исчезновению температурных переходов в системе ПЭТФ – *n*-октадекан, а также

к исчезновению соответствующих рефлексов на рентгенограммах рис. 1, значительная доля углеводорода остается в полимере (рис. 3 и 4).

Анализ приведенных данных позволяет следующим образом объяснить наблюдаемые явления. Высокотемпературный кристаллизационный пик связан с небольшим количеством n -октадекана, находящимся, видимо, на поверхности образца в макроскопических неровностях его рельефа или в крупных порах. Естественно, что по теплофизическим свойствам эта часть n -октадекана заметно не отличается от свободного n -октадекана и в первую очередь вымывается из образца. Низкотемпературный широкий пик кристаллизации связан, очевидно, с той частью n -октадекана, которая находится непосредственно в пористой структуре ПЭТФ. Снижение темпе-

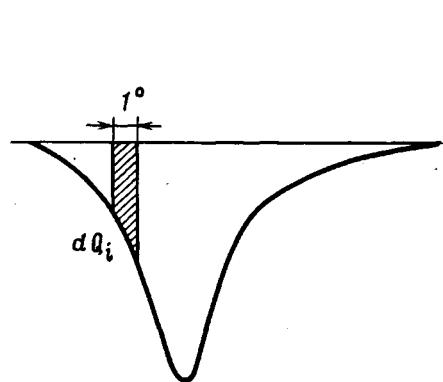


Рис. 5

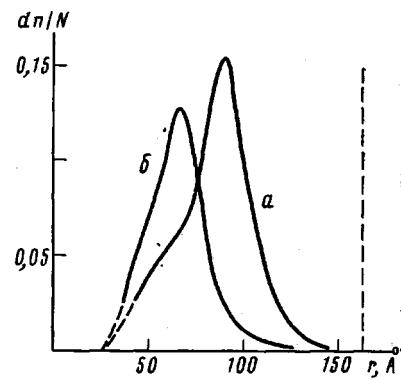


Рис. 6

Рис. 5. Схема, иллюстрирующая расчет распределения зародышей по размерам
Рис. 6. Кривые распределения по размерам для образцов ПЭТФ, деформированных на 50% (a) и 400% (б). Штриховыми линиями обозначены средний размер зародыша для кристаллизации n -октадекана в свободном состоянии

ратуры кристаллизации обусловлено зависимостью температуры перехода от размера образующего зародыша. Согласно формальной теории зародышеобразования

$$r = \frac{2\sigma T_{\text{пл}}}{\Delta H \Delta T}$$

где r — размер сферического зародыша, σ — поверхностное натяжение, ΔH — теплота плавления и ΔT — соответствующая величина переохлаждения.

Чем меньше размер зародыша, или протяженность участка новой фазы, тем ниже его температура кристаллизации. По величине переохлаждения можно оценить и размер характеристического зародыша, присущего кристаллизации свободного n -октадекана. Эта величина, вычисленная из данных дифференциально-сканирующей калориметрии составила ~ 165 Å. Размер зародыша оказывается значительно больше, чем размер большей части пор в структуре ПЭТФ, деформированного в адсорбционно-активной среде. Размеры кристаллизующейся фазы ограничены стенками пор и протяженность ее оказывается меньше, чем зародыш в свободном n -октадекане. В результате этого заметно снижается температура кристаллизации вещества, диспергированного до столь малых агрегатов. Распределение пор по размерам в полимере является достаточно широким (рис. 2), так как низкотемпературный пик кристаллизации весьма растянут по температурной шкале. Это обстоятельство позволяет использовать обнаруженное явление для оценки распределения по размерам пор, характерного для полимера, деформированного в адсорбционно-активной среде. С этой целью площадь, ограниченную низкотемпературным пиком кристаллизации и

базисной линией, делили на ряд сегментов, с интервалом в 1° (рис. 5). Площадь такого сегмента для каждой T_i можно рассматривать как теплоту кристаллизации dQ_i , соответствующую размеру зародыша r_i , кристаллизующегося с переохлаждением $\Delta T = T_0 - T_i$, где T_0 — температура плавления n -октадекана, находящегося в свободном состоянии ($T_0 = 300,6$ К). В свою очередь $dQ_i = \Delta H n(r_i) V(r_i) \rho$, где ΔH — теплота кристаллизации n -октадекана, $dn(r_i)$ — число зародышей с радиусом r_i , $V(r_i)$ — объем такого зародыша, ρ — плотность кристаллического n -октадекана. Отсюда можно получить $dn(r_i) = dQ_i / \Delta H \rho V(r_i)$. Нормирование кривых проводили, определяя $dn = dn(r_i) / N$, где $N = \sum_i dn(r_i)$. Кривая распределения строилась как зависимость dn от r для различных степеней растяжения ПЭТФ в n -октадекане.

На рис. 6 представлены нормированные кривые распределения пор по размерам для образцов ПЭТФ, растянутых в n -октадекане на 50 или 400%.

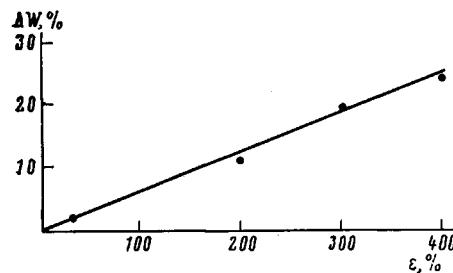


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость количества неотмытого n -октадекана от степени вытяжки полимера

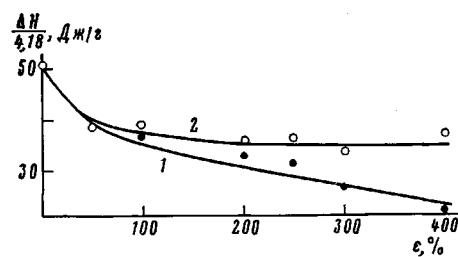


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость теплоты плавления n -октадекана, включенного в структуру ПЭТФ, от степени вытяжки полимера: 1 — без учета n -октадекана, остающегося после отмывки, 2 — с учетом этого количества n -октадекана

Хорошо видно, что увеличение степени вытяжки полимера приводит к заметному уменьшению эффективного радиуса пор, определенного по величине снижения температуры кристаллизации. Этот результат соответствует развитым ранее на основании других методов исследования представлениям об эволюции пористой структуры полимера в процессе его деформации в адсорбционно-активной среде [8, 9].

Однако полученные кривые распределения не могут, очевидно, в полной мере описать пористую структуру полимера. Как следует из рис. 3 и 4, после исчезновения теплофизических переходов и рентгеновских рефлексов в результате отмывки в образцах остается значительное количество n -октадекана. На рис. 7 показана зависимость количества n -октадекана, остающегося в структуре ПЭТФ после отмывки, от степени растяжения. Хорошо видно, что этот параметр растет с увеличением степени растяжения и достигает значительных величин (~25%). Представленные данные свидетельствуют о том, что в полимере, деформированном в адсорбционно-активной среде, имеется значительное количество микропустот столь малого размера, что находящийся в них n -октадекан не может образовать протяженную кристаллическую фазу. В результате этого на рис. 7 отсутствуют его фазовые переходы и рентгеновские рефлексы, характерные для кристаллической структуры. Возникает интересная возможность оценить размер агрегата молекул, ниже которого к нему не применимо термодинамическое понятие «фаза». В случае n -октадекана, как следует из рис. 6, этот размер равен ~25 Å.

Учитывая то обстоятельство, что часть вещества не принимает участия в кристаллизации, можно объяснить характерную зависимость теплоты плавления *н*-октадекана от степени растяжения полимера в адсорбционно-активной среде (рис. 8). Нулевая степень вытяжки соответствует теплоте плавления свободного *н*-октадекана. Хорошо видно, что теплота плавления вещества, диспергированного на мельчайшие агрегаты, резко уменьшается по сравнению с соответствующей величиной для вещества, находящегося в свободном состоянии.

Эффект уменьшения теплоты плавления вещества с увеличением степени его дисперсности хорошо известен [10]. Он объясняется тем, что диспергирование кристаллического тела переводит значительную долю его объема в поверхностный слой. Этот поверхностный слой является дефектом кристаллической структуры и выключается из кристаллизации. Для него можно принять $\Delta H=0$. С увеличением количества вещества, перешедшего в поверхностный слой, валовая величина теплоты кристаллизации должна уменьшаться. Количественно это положение можно сформулировать в виде приближенного соотношения

$$\Delta H \approx \Delta H_0 \left(1 - a \frac{S}{V} \right),$$

где S и V — поверхность и объем микрофазы, a — численный коэффициент. Полученное уравнение легко преобразовать к выражению

$$\Delta H \approx \Delta H_0 \left(1 - \frac{\langle r_0 \rangle}{\langle r \rangle} \right),$$

где $\langle r \rangle$ — средний размер микрофазы, а $\langle r_0 \rangle$ — максимальный средний размер микрофазы, которая при плавлении имеет $\Delta H=0$.

Последнее соотношение можно проверить экспериментально, поскольку известны величины $\Delta H_0=210$ Дж/г (рис. 8), $\langle r_0 \rangle \approx 25$ Å (рис. 6) и $\langle r \rangle = 163$ Å. При подстановке этих значений в формулу для определения H получим, что теплота плавления диспергированного в полимерной матрице *н*-октадекана составляет 156 Дж/г. Это находится в количественном соответствии с экспериментальными результатами, представленными на рис. 8.

Таким образом, введение в полимер, деформированный в адсорбционно-активной среде, низкомолекулярных органических соединений с одной стороны позволяет получить дополнительные данные о его пористой структуре, а с другой — возникает экспериментальная возможность исследования особенностей фазовых переходов в высокодисперсных системах, поскольку низкомолекулярный компонент диспергируется на мельчайшие агрегаты (десятки ангстрем).

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 314.
2. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 483.
3. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 243.
4. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, с. 64, 70.
5. Лапшина Н. Ф., Казарин Л. А., Козлов П. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 212.
6. Перцов Н. В., Мухаммед Я., Борисова Ф. Н., Козлов П. В. Физ.-хим. механика материалов, 1972, т. 8, № 1, с. 37.
7. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1266.
8. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.

9. Волынский А. Л., Логинов В. С., Плагэ Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2727.
10. Homma T., Shiibashi T. In: Report on progress in polymer physics in Japan, 1980, v. 23, p. 281.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.I.1983

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

**FEATURES OF PHASE TRANSITIONS OF HIGH-DISPERSED
LOW-MOLECULAR HYDROCARBON IN POROUS STRUCTURE
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE STRAINED
IN LIQUID MEDIUM**

*Volynskii A. L., Grokhovskaya T. Ye., Lukovkin G. M.,
Godovskii Yu. K., Bakeev N. F.*

S u m m a r y

The crystallization processes of *n*-octadecane in porous structure of PETP subjected to cold stretching in adsorption-active medium have been studied. For dispersed low-molecular component the low-temperature peak of crystallization is observed related with small dimensions of its phase. Some part of octadecane is in such small pores that its crystallization is impossible. The parameters of porous structure of the polymer have been evaluated with the aid of calorimetry and have coincided satisfactorily with results obtained by other methods.