

УДК 541.64:536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ
СИСТЕМЕ ТРИДЕКАНОВАЯ КИСЛОТА — ОРИЕНТИРОВАННАЯ
ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА**

**Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л.,
Бакеев Н. Ф.**

Методом поляризационной ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на ориентацию и состояние тридекановой кислоты, закристаллизованной в ориентированных полимерных матрицах ПЭ и ПТФЭ, полученных вытяжкой полимеров в адсорбционно-активной среде — *n*-пропаноле. В микропорах полимеров тридекановая кислота в исследованном температурном интервале от 15° до $T_{пл}=38-39^{\circ}$ находится в *C'*-форме, термодинамически устойчивой в обычном состоянии выше 34°. В области температур ниже $T_{пл}$ структура тридекановой кислоты менее упорядочена по сравнению с ее структурой в объемных кристаллах. Выше $T_{пл}$ состояние тридекановой кислоты в матрицах ПЭ и ПТФЭ, наоборот, характеризуется большим порядком, чем в свободном расплаве при той же температуре. Процесс плавления тридекановой кислоты в микропорах исследованных полимерных матриц происходит в гораздо более широком температурном интервале, чем для ее макрокристаллов.

В работе [1] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было обнаружено, что характер фазовых переходов для низкомолекулярных соединений, включенных в пористую структуру полимерных матриц и находящихся в свободном состоянии, резко отличается. В настоящей работе для исследования характера фазовых переходов в низкомолекулярных соединениях, находящихся в высокодисперсном состоянии в микропорах полимерных матриц, полученных вытяжкой в адсорбционно-активной среде, нами использован ранее не применявшаяся для подобных систем метод температурной поляризационной ИК-спектроскопии в совокупности с методом ДСК.

В качестве полимерных матриц использовали экструдированный ПЭ в виде пленок толщиной $d \sim 50$ мкм и ПТФЭ с $d \sim 45$ мкм. Пленки ПТФЭ и ПЭ вытягивали в адсорбционно-активной среде — *n*-пропаноле при 25° до степени вытяжки 200%, затем в изометрических условиях высушивали их и вакуумировали в течение 1 ч при 20–25°. После этого образцы выдерживали либо в расплаве тридекановой кислоты (ТДК) в течение 30 мин при 48°, либо в растворе ТДК в *n*-пропаноле при 25° в течение 30 мин. Концентрация ТДК в растворе составляла 8 вес. %. Высушенные и вакуумированные образцы исследовали затем методами ИК-спектроскопии и ДСК.

Съемку спектров осуществляли на спектрофотометре UR-20 в поляризованном свете с использованием селенового поляризатора. Оптическую плотность полосы поглощения определяли по формуле: $D = \frac{2D_{\perp} + D_{\parallel}}{3}$ [2], где D_{\perp} и D_{\parallel} — оптические плот-

ности в максимуме полосы поглощения соответственно при перпендикулярном и параллельном направлении плоскости поляризации относительно оси вытяжки полимера. Дихроизм R определяли отношением D_{\perp}/D_{\parallel} . При температурных исследованиях образцы, зажатые между окнами из бромистого калия, помещали в термостатируемую кювету. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,2^{\circ}$. Образцы ТДК готовили кристаллизацией из расплава между окнами из КBr.

Изучение теплофизических свойств ТДК проводили на калориметре DSC-2 («Perkin — Elmer») при скорости нагревания 2,5 град/мин.

Из рентгеноструктурных исследований известно, что при температурах ниже 34° ТДК находится в триклинической *A'*-форме [3]. При 34° наблю-

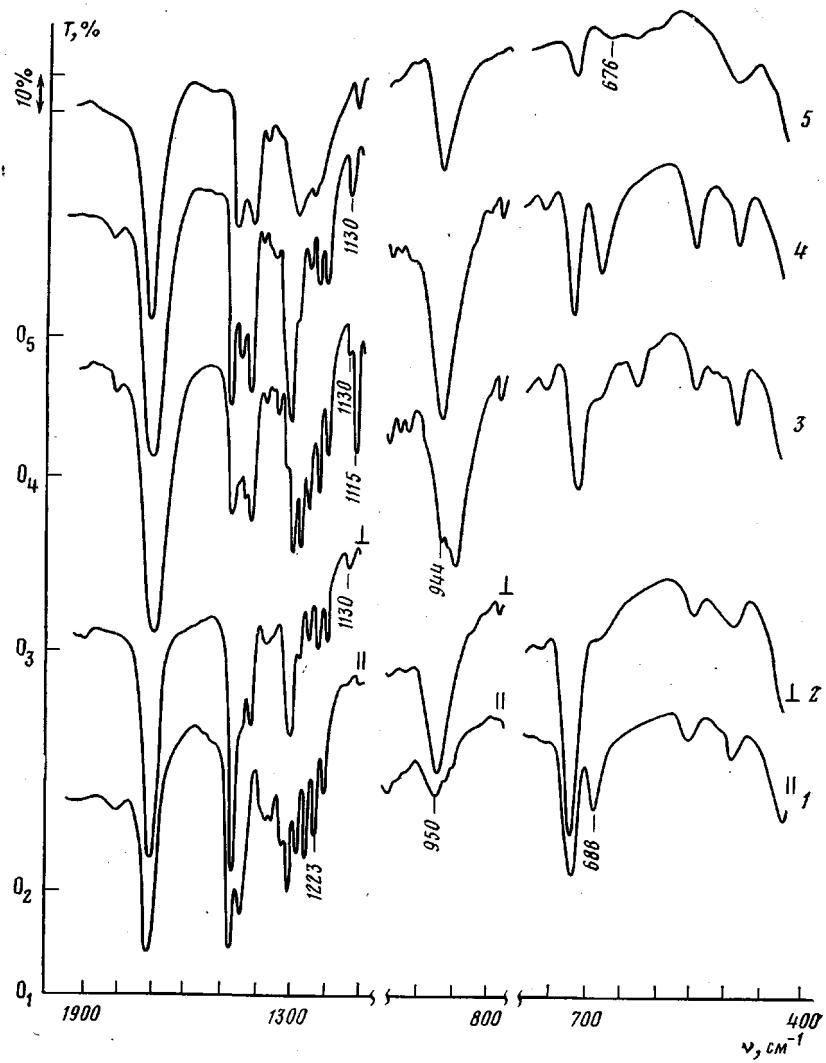


Рис. 1

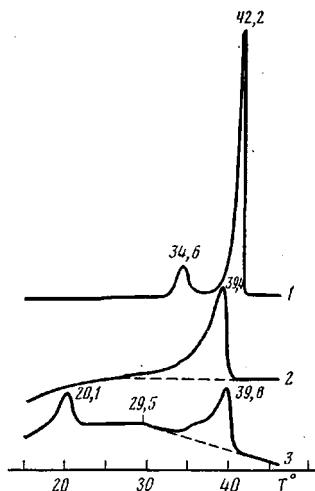


Рис. 1. ИК-спектры ТДК при 22° в матрице ПЭ (1, 2) и в свободном состоянии при 20 (3), 35 (4) и 42° (5). \perp , \parallel – перпендикулярная и параллельная оси вытяжки ПЭ плоскости поляризации

Рис. 2. Калориметрические кривые плавления ТДК в свободном состоянии (1) и в полимерных матрицах ПЭ (2) и ПТФЭ (3)

Рис. 2

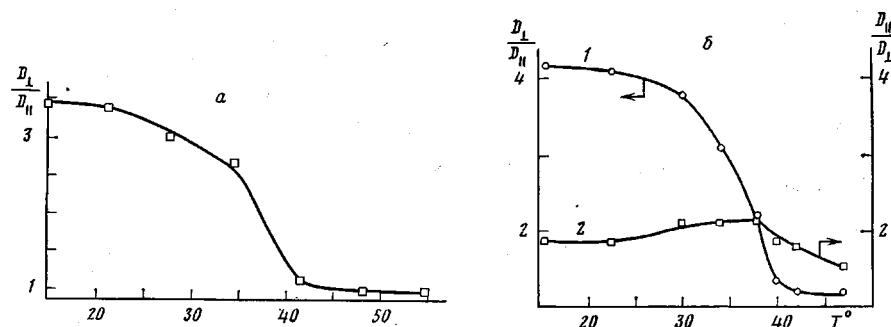


Рис. 3. Зависимость ИК-дихроизма полос поглощения от температуры для ТДК в ПТФЭ (а) при $v=2925 \text{ см}^{-1}$ (содержание ТДК в ПТФЭ=2,1 вес.%) и для ТДК в ПЭ (б) при $v=945$ (1), и 1220 см^{-1} (2) (содержание ТДК в ПЭ 14 вес.%)

дается фазовый переход из триклининой A' -формы в другую кристаллическую модификацию — C' -форму, которая затем плавится при $\sim 42^\circ$ [4].

На рис. 1 представлены ИК-спектры ТДК, закристаллизованной в свободном состоянии (кривые 3—5) и в матрице ПЭ (кривые 1, 2). Как видно, спектры ТДК, находящейся в различных кристаллических модификациях, не идентичны. Особенно резкое отличие в ИК-спектрах двух кристаллических модификаций ТДК наблюдается в областях 600—700 (колебания с участием COOH-групп), 890—950 (внеплоскостные колебания OH-групп) и 1190—1330 cm^{-1} (веерные колебания CH₂-групп) [5, 6]. Кроме этого, для C' -формы характерно отсутствие узкой и достаточно интенсивной полосы 1115 cm^{-1} , которая хорошо наблюдается в спектре A' -формы ТДК (область валентных колебаний С—С углеводородной цепочки [5]). Сравнение ИК-спектров ТДК, закристаллизованной в полиэтиленовой матрице и в свободном состоянии (рис. 1), свидетельствует о том, что ТДК в микропорах ПЭ находится в высокотемпературной C' -форме, термодинамически неустойчивой при комнатной температуре. Спектральная картина для системы ТДК—ПТФЭ позволяет сделать аналогичный вывод о состоянии ТДК в микропорах ПТФЭ.

Полученные результаты подтверждаются калориметрическими данными. На рис. 2 приведены кривые ДСК для ТДК в свободном состоянии (кривая 1) и в высокодисперсном в ПЭ (кривая 2) и в ПТФЭ (кривая 3). Два пика на кривой 1 соответствуют фазовым переходам в ТДК: переход на A' в C' -форму ($34,6^\circ$) и плавление ($42,2^\circ$). В полимерной матрице, как видно из кривых 2 и 3, ТДК существует только в одной фазе во всем исследованном температурном интервале. Фазовые переходы при $39,4$ и $39,8^\circ$ соответствуют плавлению ТДК в матрице ПЭ и ПТФЭ (интенсивный пик при $20,1$ и размытый при $29,5^\circ$ на кривой 3 отвечают фазовым переходам чистого ПТФЭ [2]). Реализация термодинамически менее устойчивой модификации может быть обусловлена близостью кристаллографических параметров образующейся при эпитаксиальной кристаллизации формы соединения и подложки [7, 8].

Высокое значение дихроизма полос поглощения ТДК (рис. 1, кривые 1, 2; рис. 3) является следствием ориентации молекул, закристаллизованных в асимметричных микропорах деформированных полимерных матриц.

На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости спектральных параметров (соответственно дихроизма и оптической плотности) полос поглощения ТДК в исследованных полимерных матрицах. На рис. 4 кроме этого приведена для сравнения температурная зависимость интенсивности полос поглощения 1220 и 685 см^{-1} ТДК в свободном состоянии. Полоса 1220 см^{-1} — одна из прогрессии полос, характеризующих наличие в исследуемой системе молекул ТДК в конформации плоского транс-зигзага [9]. Интенсивность этой полосы резко изменяется при фазовых переходах в ТДК. Снижение интенсивности полосы 1220 см^{-1} при переходе тридекановой кислоты из A' в C' -форму вызвано, по-видимому, не кон-

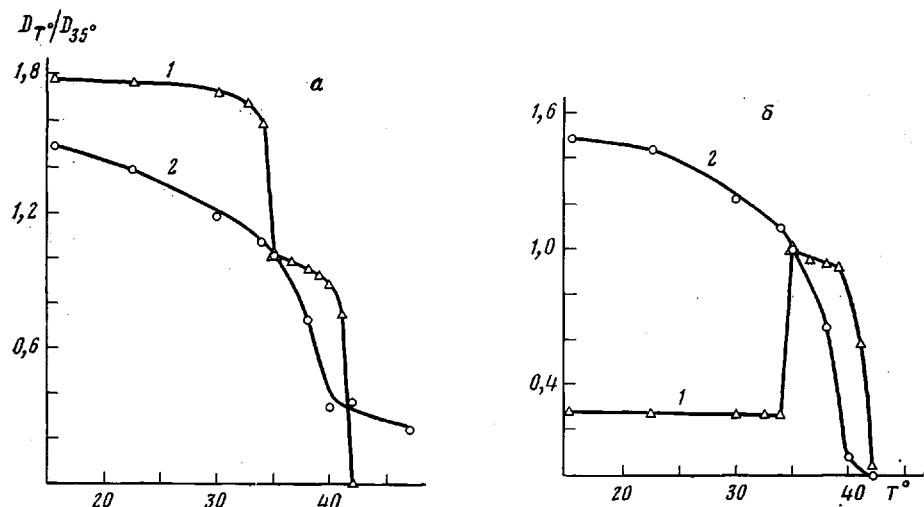


Рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности полос поглощения ТДК в свободном состоянии (1) и в матрице ПЭ (2) от температуры при $v=1220$ (а) и 685 см^{-1} (б). За единицу принята оптическая плотность полос поглощения при 35°

формационными перестройками в метиленовой цепочке, а изменением величины производной дипольного момента по нормальной координате соответствующего колебания при переходе из одной кристаллической модификации в другую. Падение же интенсивности полосы 1220 см^{-1} в процессе плавления кислоты обязано главным образом *транс-гош-переходам* в молекуле ТДК.

Для полосы 685 см^{-1} характерно резкое изменение интенсивности при изменении дальнего порядка в расположении молекул ТДК. Поглощение на частоте 685 см^{-1} практически исчезает при плавлении кристаллов ТДК (рис. 1, кривая 5; рис. 4, б, кривая 1), поэтому изменение интенсивности этой полосы может служить мерой нарушения структуры кристаллической решетки при исследовании процесса плавления ТДК.

Как видно на рис. 4, при температурах $>35^\circ$ в некотором температурном интервале (в котором ТДК в свободном и высокодисперсном состояниях находится в одной и той же C' -форме) относительная интенсивность этих полос для тридекановой кислоты в микропорах полимерной матрицы ниже соответствующей величины для ТДК в свободном состоянии. Приемая во внимание вышеприведенную интерпретацию полос 1220 и 685 см^{-1} , можно сделать вывод о том, что состояние ТДК в микропорах полиэтиленовой матрицы характеризуется большей конформационной неоднородностью и менее совершенной кристаллической решеткой по сравнению со строением макрокристаллов этой кислоты.

Температура плавления (температура, соответствующая области наиболее быстрого падения спектрального параметра, рис. 3, 4) для ТДК, находящейся в высокодисперсном состоянии в микропорах матриц ПТФЭ и ПЭ, составляет $38-39^\circ$, что ниже $T_{\text{пл}}$ этого соединения (42°), закристаллизованного в свободном состоянии (рис. 4, кривая 1).

Уменьшение дихроизма и интенсивности полос поглощения ТДК, находящейся в высокодисперсном состоянии, происходит плавно в широком интервале температур (дихроизм падает в интервале $18-20^\circ$ (рис. 3, кривые 1), оптическая плотность — во всем исследованном температурном интервале (рис. 4, кривые 2)). На кривых же температурной зависимости оптической плотности ТДК в свободном состоянии имеются участки очень резкого изменения интенсивности, связанные с наличием хорошо проявляющихся фазовых переходов в ТДК (рис. 4, кривые 1). Четко регистрируемые изменения спектральных параметров (дихроизма и интенсивности) полос поглощения тридекановой кислоты в высокодисперсном состоянии при температурах на $\sim 20^\circ$ ниже равновесной $T_{\text{пл}}$ ТДК (42°) указывают на то, что процесс плавления этой кислоты в микропорах ис-

следованных полимерных матриц происходит в гораздо более широком температурном интервале, чем это имеет место для макрокристаллов ТДК.

Данные ДСК хорошо согласуются с результатами спектральных исследований. В отличие от узкого и симметричного пика плавления ТДК в свободном состоянии широкий пик плавления ТДК в микропорах исследованных полимерных матриц обладает высокой степенью асимметрии со стороны низких температур. Это прямо свидетельствует о снижении температуры плавления и расширении температурного интервала плавления для ТДК, включенной в пористую структуру полимерных матриц, по сравнению с ТДК в свободном состоянии.

Достаточно заметное уменьшение интенсивности полос 1220 и 685 см^{-1} в начальной области исследованного интервала температур от 15 до 20 – 25° связано не с процессом плавления ТДК, а обусловлено изменением межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке ТДК под действием температуры [6, 10]. Такое изменение межмолекулярных взаимодействий должно быть следствием некоторого возмущения (изменения параметров) кристаллической решетки низкомолекулярного соединения, которое предшествует процессу плавления (разрушения) решетки.

Структура полимеров, деформированных в адсорбционно-активной среде, характеризуется широким распределением пор по размерам (от 10 до 1000 \AA , средний диаметр пор при этом составляет величину $\sim 100\text{ \AA}$ [11]). Широкий интервал $T_{\text{пл}}$, наблюдаемый методами ИК-спектроскопии и ДСК для ТДК, находящейся в высокодисперсном состоянии в микропорах полимерных матриц ПЭ и ПТФЭ, а также аналогичные результаты, полученные ранее для других систем методом ДСК в работе [1], объясняются, на наш взгляд, тем, что степень совершенства кристаллической решетки низкомолекулярного соединения зависит как от радиуса микропоры, так и (в пределах одной микропоры) от расстояния рассматриваемого слоя низкомолекулярного вещества от границы раздела с полимером. При увеличении температуры сначала плавится наиболее дефектно построенные кристаллиты низкомолекулярного соединения. К ним можно отнести кристаллиты, заполняющие наиболее узкие поры, а также те из них, которые находятся в более крупных порах, но располагаются вблизи поверхности раздела низкомолекулярное соединение – полимер. Часть вещества, находящаяся в объеме достаточно крупных пор и обладающая более совершенно построенной кристаллической решеткой, имеет соответственно и более высокую температуру плавления, которая приближается с ростом радиуса поры к равновесной $T_{\text{пл}}$ низкомолекулярного соединения.

Важно отметить, что дихроизм полосы 1220 см^{-1} , определяемый ориентацией только тех молекул, которые находятся в конформации полностью вытянутого *транс*-зигзага, с ростом температуры в интервале 15 – 38° не уменьшается (а даже несколько возрастает), дихроизм же полосы 945 см^{-1} , характеризующий ориентацию большей части всех молекул ТДК (молекулярные димеры ТДК) при этом уменьшается. Падение дихроизма полосы 945 см^{-1} сопровождается уменьшением интенсивности полосы 1220 см^{-1} (рис. 4, *a*, кривая 2).

Результаты исследования температурной зависимости дихроизма и интенсивности полос 1220 и 945 см^{-1} в матрице ПЭ позволяют сделать заключение, что общая разориентация молекул ТДК в микропорах полимера с ростом температуры связана с конформационными перестройками молекул ТДК, а не с изменением ориентации всего кристаллита ТДК как целого, поскольку степень ориентации углеводородных цепочек ТДК в конформации *транс*-зигзага (судя по дихроизму полосы 1220 см^{-1}) не ухудшается.

Снижение степени ориентации углеводородных цепочек ТДК в конформации плоского *транс*-зигзага происходит при температурах $>38^\circ$ в области интенсивного плавления ТДК (излом на кривой зависимости дихроизма полосы 1220 см^{-1} от температуры).

В области температур выше $T_{\text{пл}}$ состояние ТДК, находящейся в микропорах полимера, также отличается от ее состояния в свободном расплаве.

Как видно из рис. 3, б, даже при температурах $\geq 42^\circ$ дихроичное отношение полос 945 и особенно 1220 см⁻¹ ТДК в матрице ПЭ отличается от единицы, а концентрация молекул ТДК в транс-конформации не равна нулю (рис. 4, а, кривая 2). Следовательно, в микропорах полимера расплавленная ТДК сохраняет больший порядок, чем в свободном состоянии при той же температуре. По-видимому, ориентированная структура полимера оказывает влияние на расплавленную в микропорах ТДК, что приводит к частичному сохранению ее ориентации и упорядоченности. Этот результат вполне закономерен. В литературе имеются указания на структурирование и ориентацию жидких пленок органических соединений, в частности длинноцепочечных жирных кислот, на твердых неорганических поверхностях [12].

Авторы выражают искреннюю признательность Ю. К. Годовскому за проведение калориметрических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 243.
2. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
3. Midori G., Eiichi A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, № 8, p. 2111.
4. Stenhamn E., Sydow E. Arkiv Kemi, 1953, v. 6, № 29, p. 309.
5. Holland R. F., Nielsen J. R. J. Molec. Spectr., 1962, v. 9, p. 436.
6. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970.
7. Мойся Е. Г. В кн.: Структурные особенности полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, вып. 17, с. 104.
8. Wittmann J. C., Lotz B. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, p. 1853.
9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 249.
10. Новейшие инструментальные исследования структуры полимеров/Под ред. Кенига Дж. М.: Мир, 1982, с. 112.
11. Kambour R. P. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 251.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3.II.1983

STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN HIGH-DISPERSED SYSTEM: TRIDECANE ACID — ORIENTED POLYMER MATRIX

Moskvina M. A., Volkov A. V., Volynskii A. L., Bakeev N. F.

Summary

The temperature effect on orientation and state of tridecane acid (TDA) crystallized in oriented polymer matrices (HDPE and PTFE) prepared by stretching of polymers in adsorption-active medium (*n*-propanol) has been studied by polarizational IR-spectroscopy and differential scanning calorimetry methods. In micropores of polymers in the temperature range from 15° up to melting point (38-39°) TDA exists in the C'-form being thermodynamically stable in usual state above 34°. At temperatures below T_m the structure of TDA is less ordered comparing with its structure in volume crystals. Above T_m the state of TDA in PE and PTFE matrices is characterized by higher order, than in free melt at the same temperature. The melting of TDA in micropores of studied polymer matrices proceeds in the wider temperature range, than of its macrocrystals.