

УДК 541.64 : 536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
ЦЕТИЛОВОГО СПИРТА В МИКРОПОРАХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ**

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

Методом поляризационной ИК-спектроскопии исследованы ориентация и фазовые переходы цетилового спирта в полимерных матрицах ПЭВП и ПТФЭ, деформированных в адсорбционно-активной среде. Фазовые переходы цетилового спирта в полимерных матрицах происходят в широком интервале температур ($\sim 25^\circ$ для процесса плавления и $\sim 15^\circ$ для полиморфного превращения), что обусловлено наличием широкого распределения пор по размерам в исследуемых системах и снижением температуры перехода при уменьшении размера частиц цетилового спирта. Энтропия и энталпия плавления цетилового спирта и тридекановой кислоты в микропорах полимерных матриц по сравнению со свободным состоянием уменьшаются.

В работах [1, 2] методом поляризационной ИК-спектроскопии и ДСК на примере тридекановой кислоты (ТДК) показано, что состояние низкомолекулярных соединений в микропорах ориентированных полимерных матриц ПЭВП и ПТФЭ, полученных вытяжкой в адсорбционно-активной среде, отличается от их состояния в макрокристаллах и свободном расплаве.

В данной работе методом поляризационной ИК-спектроскопии исследованы ориентация, фазовый состав и фазовые переходы представителя другого важного класса органических соединений — цетилового спирта (ЦС) в микропорах деформированных в адсорбционно-активной среде матриц ПЭВП и ПТФЭ. Предпринята попытка объяснения полученных в настоящей и предыдущих работах [1, 2] результатов с позиций термодинамики.

В качестве полимерных матриц использовали пленки экструдированного ПЭВП толщиной $d \sim 50$ мкм и ПТФЭ толщиной $d \sim 45$ мкм. Образцы готовили следующим образом. Пленки ПЭ и ПТФЭ вытягивали в адсорбционно-активной среде — *n*-пропаноле при 25° до степени вытяжки 200%, затем в изометрических условиях высушивали их и вакуумировали в течение 2 ч при комнатной температуре. После этого образцы выдерживали либо в расплаве ЦС в течение 30 мин при 52° либо в растворе ЦС в пропаноле при 25° в течение 30 мин. Высушенные и вакуумированные образцы исследовали затем методом поляризационной ИК-спектроскопии.

Спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в поляризованном свете. Оптическую плотность полосы поглощения находили по формуле $D = (2D_{\perp} + D_{\parallel})/3$ [3], где D_{\perp} и D_{\parallel} — оптические плотности в максимуме полосы поглощения соответственно при перпендикулярном и параллельном направлениях плоскости поляризации относительно оси вытяжки полимера. Дихроизм полос поглощения (R_{\perp}, R_{\parallel}) определяли следующими отношениями: $R_{\perp} = D_{\perp}/D_{\parallel}$, $R_{\parallel} = D_{\parallel}/D_{\perp}$. При температурных исследованиях образцы, зажатые между окошками из КБг, помещали в термостатируемую кювету. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,2^\circ$. Для регистрации спектра в области $400\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ использовали образец из трех сложенных вместе одинаковых пленок. Образцы ЦС готовили кристаллизацией из расплава между окошками из КБг. Концентрацию ЦС в полимере, определяемую в процентах как отношение веса спирта к весу полимера, находили взвешиванием.

Известно, что нормальным жирным спиртам свойствен полиморфизм [4, 5]. ЦС, в частности, обладает одной высокотемпературной модификацией α и двумя низкотемпературными — орторомбической β и моноклинной γ .

На рис. 1 представлены фрагменты ИК-спектров ЦС в ориентирован-

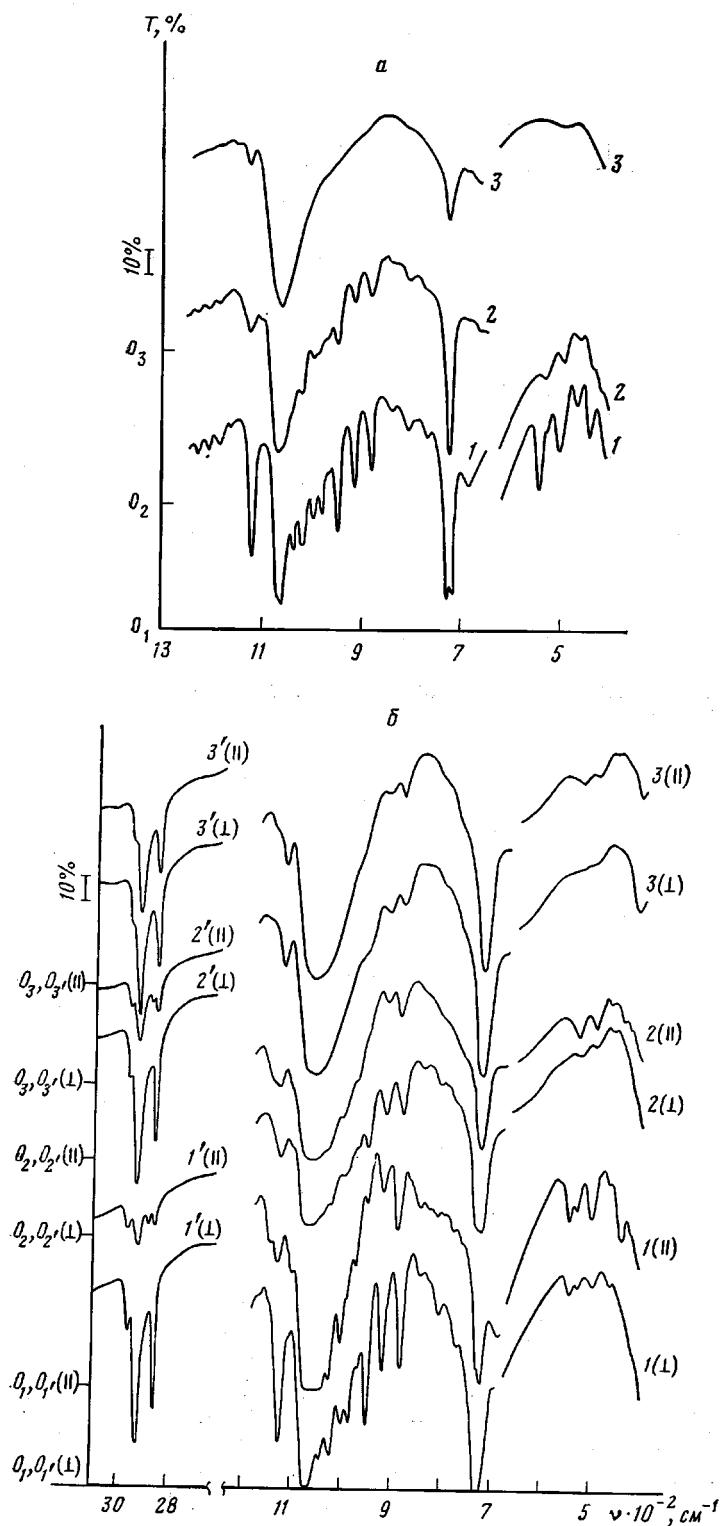


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ЦС в свободном состоянии (а) и в полимерных матрицах (б). а: 1 - 21; 2 - 44,4; 3 - 53°; б: 1-3 - ПЭ, 1'-3' - ПТФЭ; 1, 1' - 21; 2, 2' - 45,5; 3 - 53,2; 3' - 55,6°

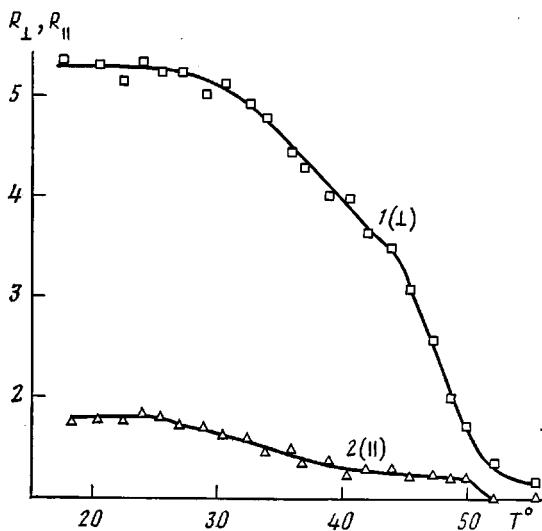


Рис. 2. Зависимость ИК-дихроизма полос поглощения 2920 (1) и $\sim 3340 \text{ см}^{-1}$ (2) для ЦС от температуры в матрице ПТФЭ. [ЦС]=3,2 вес.%

ных полимерных матрицах ПЭ и ПТФЭ и в свободном состоянии. Интенсивные полосы поглощения 885, 919, 951 и 1125 см^{-1} , наблюдаемые в спектре ЦС в матрице ПЭ, характерны для β -модификации [6]. Но более высокая интенсивность полосы 530 см^{-1} (по отношению к полосе 543 см^{-1}) в матрице ПЭ (рис. 1, б, спектр 1) по сравнению со свободным состоянием (рис. 1, а, спектр 1) указывает на то, что при кристаллизации ЦС в матрице ПЭ одновременно с β -модификацией образуется некоторое количество высокотемпературной α -модификации. Данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты, полученные методом ДСК [7].

Как видно из рис. 1, полосы поглощения ЦС в объеме полимерных матриц имеют достаточно высокий дихроизм. Перпендикулярный дихроизм полос валентных колебаний CH_2 -групп (2855 и 2920 см^{-1}), маятниково-крутильных колебаний CH_2 - (918 , 951 , 985 см^{-1}) и CH_3 -групп (885 см^{-1}) и параллельный дихроизм валентных колебаний С–С (970 , 1003 , 1028 см^{-1}) [6] определенно указывают на ориентацию молекул ЦС преимущественно вдоль оси вытяжки полимера [8]. Такой же тип ориентации обнаружен ранее для молекул тридекановой и гептадекановой кислот в матрицах ПЭ и ПТФЭ [2].

Для системы ЦС – ПТФЭ по дихроизму полосы валентных колебаний CH_2 -группы при 20° (рис. 2) рассчитывали значение функций ориентации f , среднего косинуса угла ориентации $\cos \phi$ и среднего угла ориентации ϕ молекул ЦС относительно оси вытяжки полимера. Расчет проводили по формуле [3, 9]

$$\frac{1/R - 1}{1/R + 2} = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \alpha - 1)f,$$

где $\alpha = 90^\circ$ [8] – угол между направлением переходного дипольного момента соответствующего колебания и осью молекулы ЦС; $f = 1/(3 \cos^2 \phi - 1)$. Величину f можно интерпретировать как долю молекул ЦС, полностью одноосноориентированных [3]. Для величин f , $\cos \phi$ и ϕ получены соответственно следующие значения: 0,74; 0,91 и $24^\circ 30'$. Довольно большое значение среднего угла ориентации может быть обусловлено существующим распределением осей пор по направлениям относительно оси вытяжки полимера.

Анализ наиболее общих причин ориентационных эффектов молекул низкомолекулярных соединений в асимметричных микропорах ориентированных полимерных матриц удобнее всего проводить на основе термодинамических представлений. Термодинамический потенциал (свободная

энергия) вещества в общем случае представляет собой сумму объемного и поверхностного вкладов [10, 11]. Поверхностная составляющая свободной энергии G_A (близкая к нулю в случае массивных образцов) возрастает с увеличением степени дисперсности вещества. Для исследуемых высокодисперсных систем полимер — низкомолекулярное соединение, для которых средний радиус пор (частиц) составляет величину $\sim 10\text{--}20$ нм [12], вклад поверхностной составляющей свободной энергии в общий термодинамический потенциал становится весомым. Он может быть представлен в следующем виде [13]: $G_A = \sum \sigma_i A_i$, где суммирование должно проводиться по всем поверхностям A_i с различными значениями удельных свободных поверхностных энергий σ_i . В исследуемых системах при определении величины G_A необходимо учитывать поверхность раздела низкомолекулярное соединение — полимер, а также межкристаллитную поверхность (поверхность контакта зерен-кристаллитов). При этом важен учет типа контактирующей грани кристаллита низкомолекулярного соединения, так как поверхностные энергии различных граней существенно различаются [10, 13, 14].

Величина G_A должна зависеть от характера ориентации кристаллитов низкомолекулярного соединения в асимметричных микропорах полимерных матриц, поскольку при изменении ориентации возможно изменение (с изменением типа контактирующей грани) как удельной свободной поверхностной энергии σ , так и величины соответствующих поверхностей раздела. Как известно, наиболее устойчивому состоянию любой системы соответствует минимум ее свободной энергии, поэтому характер ориентации низкомолекулярного соединения в асимметричных микропорах полимерных матриц будет определяться минимальным значением величины G_A .

Вычислить величину G_A для исследуемых низкомолекулярных соединений (ЦС, ТДК) в настоящее время не представляется возможным, так как неизвестны значения σ , необходимые для такого расчета. Однако можно оценить соотношение величин G_A для крайних случаев ориентации длинноцепочечных молекул низкомолекулярных соединений жирного ряда.

Если молекулы низкомолекулярного соединения ориентируются вдоль оси поры, то при плотном заполнении поры в системе присутствуют две поверхности раздела. Одна из них представляет собой межфазную поверхность полимер — грань кристаллита, плоскость которой совпадает с осью молекулы. Свободная энергия этой поверхности не должна быть высокой из-за сильного взаимодействия между молекулами полимера и низкомолекулярного соединения, направления осей которых совпадают (для кристаллизующегося полимера такое взаимодействие может быть эпитаксиальным). Другая — поверхность контакта кристаллитов. Ее свободная энергия должна быть низкой, так как контактирующие грани однотипны.

В случае, если молекулы низкомолекулярного соединения располагаются перпендикулярно оси поры, свободная энергия поверхности раздела полимер — грань кристаллита должна быть не ниже, чем в первом случае, поскольку взаимодействие между молекулами полимера и низкомолекулярного соединения, оси которых взаимно перпендикулярны, не сильное. Важно отметить, что во втором случае при ориентации длинноцепочечных низкомолекулярных соединений перпендикулярно оси вытяжки полимера для большинства пор из-за несоответствия между их диаметром и размером молекул низкомолекулярного соединения невозможно осуществить плотное заполнение. Для него часть молекул низкомолекулярного соединения ориентируется вдоль или под некоторым углом к оси вытяжки полимера. При этом появляется новая поверхность, представляющая собой область контакта различных граней низкомолекулярного соединения. Свободная энергия такой поверхности должна быть достаточно высокой, поскольку величина σ на границе контакта кристаллитов определяется степенью их разориентации относительно друг друга и возрастает с увеличением угла разориентации [15].

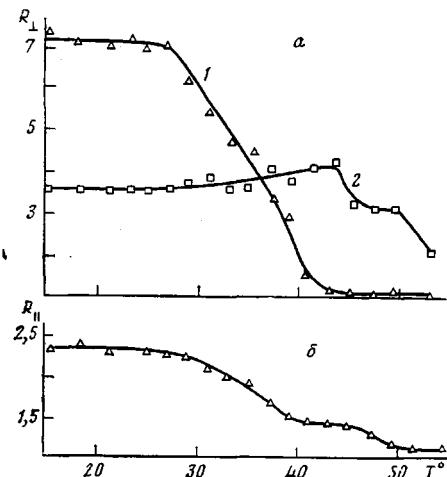


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость ИК-дихроизма полос поглощения ЦС от температуры в матрице ПЭ. а: 1125 (1), 918 см⁻¹ (2); [ЦС]=76 вес.%; б: 3320 см⁻¹; [ЦС]=51 вес.%

Рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности полосы поглощения 3320 см⁻¹ ЦС в свободном состоянии (1) и в матрице ПТФЭ (2) от температуры; [ЦС]=23 вес.%

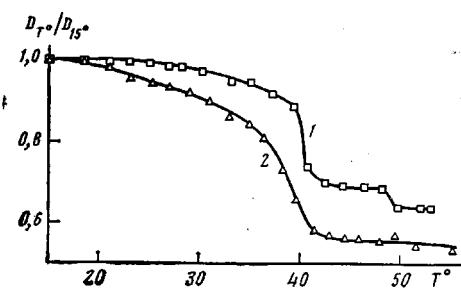


Рис. 4

При переходе от ориентированного вдоль оси вытяжки полимерной матрицы к неориентированному состоянию величина G_A системы низкомолекулярное соединение — полимер также должна возрастать из-за увеличения поверхности раздела между беспорядочно расположеными кристаллитами низкомолекулярного соединения.

Таким образом, свободная энергия системы полимер — низкомолекулярное соединение при ориентации молекул низкомолекулярного соединения вдоль оси асимметричной поры оказывается минимальной. Это соответствует наблюдаемому типу ориентации молекул ЦС, тридекановой и гептадекановой кислот [2] вдоль оси вытяжки ПЭ и ПТФЭ.

Рассмотрим различия в характере фазовых переходов ЦС, находящегося в микропорах ориентированных полимерных матриц и свободном состоянии. Для сравнительного исследования фазовых переходов ЦС в связанном и свободном состояниях строили и анализировали температурные зависимости спектральных параметров (дихроизма и интенсивности) соответствующих полос поглощения.

На рис. 2 представлено изменение дихроизма полос поглощения валентных колебаний метиленовых и гидроксильных групп ЦС, закристаллизованного в пористой структуре ПТФЭ. Падение дихроизма полосы поглощения СН₂-групп 2920 см⁻¹ обусловлено снижением их степени ориентации за счет транс-гом-переходов в метиленовой цепочке ЦС при его плавлении в матрице ПТФЭ. Снижение дихроизма полосы поглощения гидроксильных групп ~3340 см⁻¹ связано с полиморфным β-α-переходом. Изменение геометрии относительного расположения гидроксильных групп в результате такого перехода от орторомбической упаковки в β-форме к гексагональной в α-форме [6] может привести к изменению направления дипольного момента колебательного перехода относительно оси молекулы [3], а следовательно, и к снижению дихроизма соответствующей полосы поглощения. Постоянное (хотя и небольшое) значение дихроизма полосы поглощения гидроксильных групп в температурном интервале 40–50° обусловлено сохранением некоторой ориентации ОН-групп после плавления ЦС в микропорах ПТФЭ. Выше 50° дихроизм полосы ~3340 см⁻¹ падает до 1, что связано с нарушением остаточной ориентации гидроксильных групп в этой области температур.

Аналогичный температурный ход зависимости дихроизма полосы поглощения ОН-групп наблюдали для системы ПЭ — ЦС (рис. 3, б).

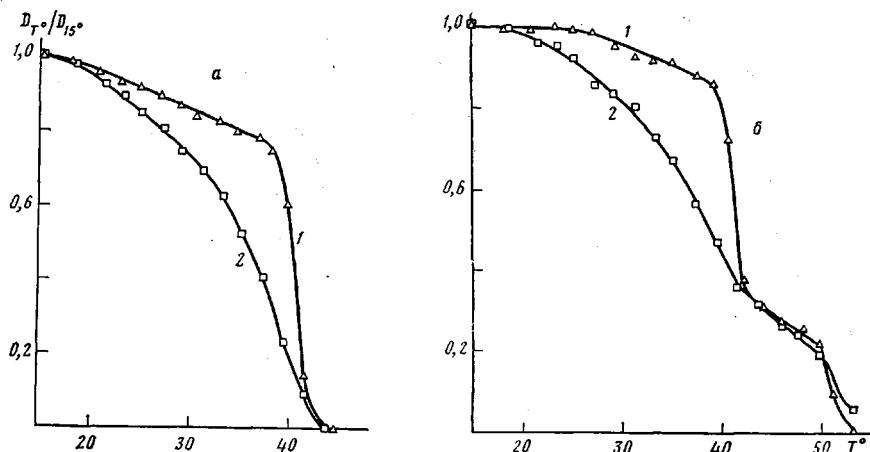


Рис. 5. Зависимость относительной оптической плотности полос поглощения 543 (а) и 951 см⁻¹ (б) для ЦС в свободном состоянии (1) и в матрице ПЭ (2) от температуры; [ЦС]=90 вес.%

На рис. 3, а приведена температурная зависимость дихроизма полос поглощения 1125 см⁻¹ (область валентных колебаний С—С [6]) и 915 см⁻¹ (маятниково-крутильные колебания CH₂-групп) для ЦС в матрице ПЭ. Резкое снижение дихроизма полосы 1125 см⁻¹ в температурном интервале 27–41° — следствие полиморфного перехода в ЦС. Такое изменение дихроизма обусловлено не снижением степени ориентации молекул ЦС, а, как и в случае валентных колебаний OH-групп, изменением направления вектора дипольного момента колебания при переходе из β- в α-фазу, поскольку дихроизм других полос поглощения (например, ~500, 918, 951 см⁻¹, рис. 1, б, спектры 1, 2) при таком переходе изменяется лишь незначительно и даже возрастает (рис. 3, а, спектр 2).

Начало фазового перехода для ЦС в полимерных матрицах можно связать с температурой, при которой начинает снижаться дихроизм полос поглощения, ~28° (рис. 2 и 3).

Сравнение температурного хода оптической плотности полосы валентных колебаний гидроксильных групп ~3320 см⁻¹ для ЦС в свободном и связанном (в микропорах полимерной матрицы) состояниях (рис. 4) свидетельствует о том, что снижение интенсивности этой полосы с температурой от ~28 до 41° для системы ЦС — ПТФЭ обязано полиморфному переходу.

На рис. 5 проведено сравнение температурных зависимостей оптической плотности полосы поглощения ЦС 543 и 951 см⁻¹ в матрице ПЭ и свободном состоянии. Полосу 543 см⁻¹, как и остальные, наблюдаемые в области 400–700 см⁻¹ (рис. 1), можно отнести к деформационным колебаниям CH₂OH-групп ЦС, связанных водородной связью. Полоса 543 см⁻¹ отсутствует в спектре α-модификации ЦС, поэтому изменение ее интенсивности для системы ЦС — ПЭ в области температур от ~28 до ~42° обусловлено полиморфным переходом.

Полоса 951 см⁻¹ — одна из группы полос в области 720–1000 см⁻¹, относящихся к маятниково-крутильным колебаниям CH₂-групп ЦС, метиленовая цепочка которого находится в конформации плоского транс-зигзага [6]. Снижение интенсивности этой полосы при полиморфном переходе должно быть вызвано изменением условий резонансного взаимодействия колебаний групп С—ОН и CH₂ в разных кристаллических модификациях ЦС [6] и не связано с конформационными перестройками метиленовой цепочки, так как в обеих кристаллических модификациях метиленовая цепочка сохраняет конформацию плоского транс-зигзага. Конформационные перестройки метиленовой цепочки ЦС являются причиной уменьшения интенсивности полосы 951 см⁻¹ при его плавлении. Это снижение для ЦС в матрице ПЭ с ростом температуры от ~28 до ~42° связано, по-видимому, как с полиморфным переходом, так и с процессом плавления

криSTALLитов ЦС. Выше этой температуры спад интенсивности определяется только процессом плавления ЦС.

Более интенсивное снижение оптической плотности полос поглощения ЦС в исследованных полимерных матрицах по сравнению со свободным состоянием в области температур до $\sim 28^\circ$, предшествующих началу фазовых превращений (рис. 4 и 5), обусловлено более резким изменением межмолекулярных взаимодействий с ростом температуры для ЦС в матрицах ПЭ и ПТФЭ [1].

Как видно из рис. 2–5, уменьшение дихроизма и интенсивности полос поглощения ЦС, находящегося в высокодисперсном состоянии в микропорах полимерных матриц, происходит плавно в широком интервале температур. На кривых температурной зависимости оптической плотности ЦС в свободном состоянии имеются участки более резкого изменения интенсивности, связанные с наличием хорошо проявляющихся фазовых переходов в массивных кристаллах ЦС. Относительная интенсивность полос поглощения ЦС в полимерных матрицах, как следует из рис. 4 и 5, ниже соответствующей величины для ЦС в свободном состоянии.

Таким образом, фактический материал по исследованию температурной зависимости спектральных параметров ЦС (рис. 2–5) свидетельствует о том, что фазовые переходы ЦС (как плавление, так и полиморфное превращение) в микропорах матриц ПЭ и ПТФЭ размыты, т. е. происходят в широком интервале температур, который составляет $\sim 25^\circ$ для процесса плавления и $\sim 15^\circ$ для полиморфного β – α -перехода.

Размытость фазовых переходов обусловлена снижением температуры перехода при уменьшении размера частиц вещества [10, 16, 17]. Размер частиц вещества определяется, в первую очередь, размером пор полимерной матрицы. Широкое распределение пор по размерам в матрицах, полученных вытяжкой в адсорбционно-активной среде [12], является причиной существования размытых фазовых переходов для низкомолекулярных соединений, включенных в объем полимерной матрицы.

В работе [10] при исследовании металлов в высокодисперсном состоянии проанализирована зависимость между изменением температуры фазовых переходов и размером частиц вещества. Если при фазовом превращении не происходит снижения удельной поверхности вещества (например, отсутствие коалесценции при плавлении частиц металла на подложке), изменение температуры фазового перехода может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta T = T_0 - T = \frac{a(\sigma_1 - \sigma_2) T_0}{\Delta H r},$$

где T_0 – температура плавления недиспергированного вещества; T – температура плавления частиц радиуса r ; a – коэффициент, зависящий от формы частицы; ΔH – энталпия плавления единицы объема вещества; σ_1 и σ_2 – соответственно удельная свободная поверхностная энергия низкотемпературной (полиморфная модификация) и высокотемпературной (высокотемпературная полиморфная модификация или расплав) фаз.

Приведенная формула справедлива для систем низкомолекулярное соединение – полимерная матрица, поскольку при фазовых переходах (в частности, при плавлении) удельная поверхность низкомолекулярного соединения, заполняющего микропоры полимера, не должна изменяться. Для систем низкомолекулярное соединение – полимерная матрица σ_1 и σ_2 представляют собой поверхностную энергию низкотемпературной и высокотемпературной фаз низкомолекулярного соединения на границе раздела с полимером. Наблюдаемое понижение температуры фазовых переходов для ЦС в микропорах полимерных матриц свидетельствует о том, что $\sigma_\beta > \sigma_\alpha > \sigma_p$, где σ_β , σ_α и σ_p – соответственно поверхностная энергия низкотемпературной β -фазы, высокотемпературной α -фазы и расплава ЦС на границе раздела с полимером.

Таким образом, изменение температуры фазовых переходов низкомолекулярного соединения в микропорах полимерных матриц определя-

ется как размером пор, так и типом полимерной матрицы. Влияние полимерной матрицы в данном случае определяется изменением удельной свободной поверхностной энергии $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ на границе раздела фаз низкомолекулярное соединение — полимер при фазовом переходе.

Следует отметить, что для металлов [10] и неорганических соединений (сегнетоэлектриков [11]) температура полиморфного перехода (в отличие от системы ЦС — полимерная матрица) растет с уменьшением размеров частиц. Этот эффект в работе [10] объясняется тем, что $\sigma_1 < \sigma_2$.

Размытость фазовых переходов (процесса плавления и полиморфного превращения), их перекрывание по температурной шкале приводит к тому, что в определенной области температур для системы ЦС — полимерная матрица возможно сосуществование сразу трех фазовых состояний — двух полиморфных модификаций (низкотемпературной β и высокотемпературной α) и расплава. По-видимому, в узких порах ЦС будет находиться в виде расплава, в средних — в виде α -модификации, в широких — в виде β -модификации. Полученные результаты указывают на то, что степень молекулярной упорядоченности в кристаллитах ЦС в микропорах полимерных матриц ниже соответствующей величины для ЦС в свободном состоянии. С термодинамической точки зрения такое снижение степени упорядоченности можно трактовать как увеличение энтропии кристаллитов низкомолекулярного соединения при переводе его в высокодисперсное состояние в объем полимерных матриц. Рост энтропии при переходе вещества в высокодисперсное состояние происходит за счет ее поверхностной составляющей [15].

В ИК-спектре ЦС в связанном состоянии в области расплава при $53,2^\circ$ наблюдается ряд полос регулярности $500, 530, 890, 915 \text{ см}^{-1}$. Дихроизм полос $500, 530$ и 915 см^{-1} при указанной температуре остается достаточно высоким (рис. 1, б, спектр 3; рис. 3, а, кривая 2). Эти полосы в свободном расплаве либо отсутствуют совсем, либо их интенсивность резко снижена (рис. 1, а, спектр 3). Таким образом, степень молекулярной упорядоченности связанного расплава выше соответствующей величины для ЦС в свободном состоянии. Подобное возрастание обусловлено некоторым падением энтропии ЦС в расплаве в микропорах полимерных матриц по сравнению со свободным состоянием. На возможное снижение энтропии системы при наличии достаточно сильного взаимодействия на границе раздела фаз жидкость — твердое тело или жидкость — жидкость указано в работе [15]. Аналогичные результаты по характеру молекулярной упорядоченности получены ранее для системы тридекановая кислота — полимерная матрица [1].

Следствием возрастания энтропии кристаллической фазы и ее снижения в фазе расплава при переводе низкомолекулярного соединения (ЦС, ТДК) в объем полимерной матрицы является снижение скачка энтропии при плавлении этих соединений в микропорах полимерных матриц по сравнению со свободным состоянием. Такое уменьшение энтропии плавления хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемым в работах [2, 7] снижением энталпии плавления ЦС и тридекановой кислоты, введенных в объем полимерных матриц. Энталпия ΔH и энтропия ΔS плавления связаны следующим образом:

$$\Delta H = \Delta S T_{\text{пл}},$$

где $T_{\text{пл}}$ — равновесная температура плавления вещества. Поскольку $T_{\text{пл}}$ в исследованных системах уменьшается с увеличением степени дисперсности вещества, одновременное снижение ΔS должно приводить и к снижению энталпии плавления вещества.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что температура фазовых переходов и термодинамические характеристики процесса плавления (энталпия, энтропия) для ЦС и ТДК, находящихся в высокодисперсном состоянии в пористой структуре матриц ПЭ и ПТФЭ, уменьшаются по сравнению с соответствующими величинами для исследованных низкомолекулярных соединений в свободном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1531.
2. *Москвина М. А., Волков А. В., Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2369.
3. *Дехант И., Данц Р., Киммерер В., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
4. *Watanabe A.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, № 3, p. 336.
5. *Watanabe A.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, v. 34, № 11, p. 1728.
6. *Tasumi M., Shimanouchi T., Watanabe A., Goto R.* Spectrochim. acta, 1964, v. 20, № 4, p. 629.
7. *Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 8, с. 1731.
8. *Збинден Р.* Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966, с. 210, 315.
9. *Новак И. И., Веттегрень В. И.* Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 706.
10. *Комник Ю. Ф.* Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979.
11. *Ролов Б. Н., Юркевич В. Э.* Фазовые переходы в твердых телах. Рига: Изд-во Латв. ун-та, 1977, ч. II, с. 34, 37.
12. *Kambois R. P.* Macromolec. Rew., 1973, v. 7, p. 1.
13. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 19, 28.
14. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 207.
15. *Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982.
16. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967, с. 195.
17. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982, с. 94.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26.IV.1984

STUDY OF ORIENTATION AND PHASE TRANSITIONS OF CETYL ALCOHOL IN MICROPORES OF ORIENTED POLYMER MATRICES

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

Summary

The orientation and phase transitions of cetyl alcohol in polymer matrices of HDPE and PTFE strained in adsorption-active media have been studied by polarized IR-spectroscopy method. Phase transitions of cetyl alcohol in polymer matrices proceed in the wide temperature range ($\sim 25^\circ$ for the melting process and $\sim 15^\circ$ for the polymorphic transformation) because of the wide size distribution of pores in systems under study and decrease of the temperature of the transition with decreasing of dimensions of cetyl alcohol particles. Entropy and enthalpy of melting of cetyl alcohol in micropores of polymer matrices are decreased comparing with the free state.