

УДК 541.64:547.26:536.7

ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ЦЕТИЛОВОГО СПИРТА В МИКРОПОРАХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

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

Методом ДСК показано, что фазовый состав цетилового спирта, находящегося в высокодисперсном состоянии в микропорах полимерных матриц ПЭВП и ПТФЭ, существенно отличается от фазового состава цетилового спирта в свободном состоянии. Если при кристаллизации спирта из расплава и раствора в свободном состоянии при комнатной температуре образуются разные низкотемпературные модификации либо β -, либо γ -форма, то в исследованных полимерных матрицах в тех же условиях цетиловый спирт всегда кристаллизуется, давая смесь высокотемпературной α -модификации и одной из двух возможных низкотемпературных модификаций β , соотношение между которыми меняется с уменьшением заполнения микропор (с ростом степени дисперсности частиц цетилового спирта) в сторону увеличения содержания α -формы.

В работах [1, 2] на примере тридекановой кислоты было показано, что состояние низкомолекулярных веществ, закристаллизованных в ориентированных микропорах полимерных матриц, полученных вытяжкой в адсорбционно-активной среде, отличается от состояния этих же веществ, закристаллизованных в свободном состоянии.

Обнаружено, что в микропорах полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и ПТФЭ тридекановая кислота ориентируется вдоль оси вытяжки полимера и в исследованном температурном интервале ($15^\circ - T_{\text{пл}}$) находится в высокотемпературной кристаллической модификации, термодинамически устойчивой в обычном состоянии выше 34° .

В данной работе рассматриваются особенности фазового состояния цетилового спирта (ЦС) — представителя другого класса органических соединений, закристаллизованного в ориентированных порах ПЭВП и ПТФЭ.

В качестве полимерных матриц использовали экструдированный ПЭВП (пленки толщиной $d \sim 50$ мкм) и ПТФЭ (пленки с $d \sim 45$ мкм). Пленки 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. Концентрацию спирта в растворе варьировали от 4 до 30 вес. %. Высушенные и вакуумированные образцы исследовали затем методом ДСК. Содержание ЦС в полимере (в процентах), определяемое как отношение веса кислоты к весу полимера, находили взвешиванием.

Изучение теплофизических свойств ЦС проводили на приборе фирмы «Du Pont» (термоанализатор 1090, 910 DSC) при скорости нагревания 10 град/мин. Температуру фазовых переходов определяли по точке пересечения касательной к точке перегиба на низкотемпературном крыле кривой ДСК с базовой линией (штриховая линия на рис. 1).

Как известно, нормальным жирным спиртам, как и другим жирным соединениям, свойствен полиморфизм [3, 4]. С додеканола и до эйкозанола они обладают гексагональной высокотемпературной формой α , устойчивой вплоть до $T_{\text{пл}}$. Спирты с четным количеством атомов углерода, в том числе и ЦС, имеют две низкотемпературные модификации: орторомбическую β и моноклинную γ .

На рис. 1 приведены калориметрические кривые плавления для ЦС, закристаллизованного в свободном состоянии из раствора в пропаноле и

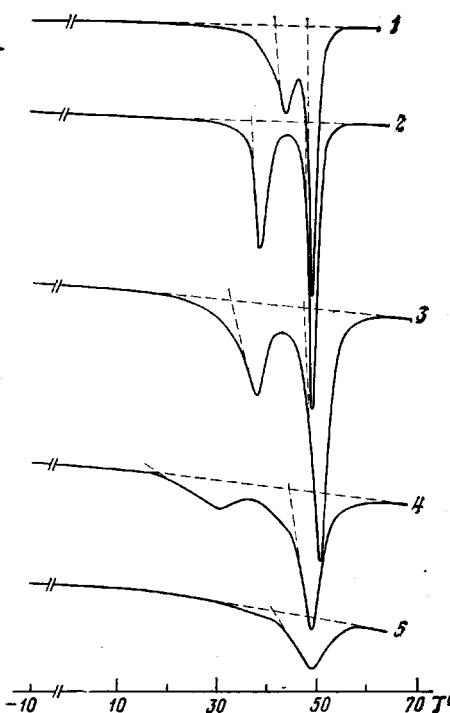


Рис. 1

Рис. 1. Калориметрические кривые плавления ЦС, закристаллизованного в свободном состоянии из раствора в пропаноле (1), из расплава (2) и в ориентированной матрице ПЭВП из расплава (3), из 30 (4) и 4%-ного раствора в пропаноле (5)

Рис. 2. Отношение A площадей низкотемпературного и высокотемпературного пиков калориметрической кривой плавления ЦС в зависимости от степени заполнения им микропор ориентированных ПЭТФ (1) и ПЭВП (2)

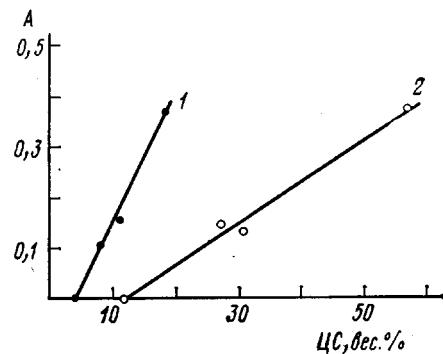


Рис. 2

расплава (кривые 1, 2 соответственно) и в ориентированной матрице ПЭВП (кривые 3–5). Кривая 3 относится к ЦС, полученному кристаллизацией в порах полимера из расплава, кривые 4 и 5 – к ЦС, закристаллизованному соответственно из концентрированного и разбавленного раствора в пропаноле. Как видно из рис. 1, при кристаллизации ЦС в свободном состоянии из расплава и из раствора в пропаноле получаются две различные низкотемпературные модификации. Известно [5, 6], что при кристаллизации ЦС из расплава образуется одна из двух возможных низкотемпературных кристаллических модификаций – β -форма, а при кристаллизации из раствора наблюдается преимущественно γ -форма. Таким образом, низкотемпературные пики на кривых 1 и 2 (рис. 1) относятся соответственно к фазовым переходам $\gamma\rightarrow\alpha$ и $\beta\rightarrow\alpha$. Высокотемпературный пик на калориметрических кривых отвечает переходу α -формы – расплав. Следует заметить, что β -форма со временем постепенно переходит в γ -форму [4, 6].

При кристаллизации ЦС в микропорах матриц ПЭВП и ПТФЭ как из расплава, так и из раствора образуется преимущественно одна из двух возможных низкотемпературных модификаций – β -форма, температура перехода которой в α -модификацию понижается при уменьшении степени заполнения микропор низкомолекулярным компонентом (рис. 1, кривые 3, 4). Температура фазовых переходов (как плавления, так и полиморфного превращения $\beta\rightarrow\alpha$) для ЦС в микропорах исследованных полимерных матриц уменьшается по сравнению со свободным состоянием. Для системы ЦС – ПЭВП такое снижение хорошо видно из рис. 1.

Существование ЦС в микропорах ПЭ и ПТФЭ преимущественно в β -форме при кристаллизации из раствора подтверждается совпадением калориметрических кривых, полученных при первоначальном и повторном нагревании образца выше $T_{\text{пл}}$. β -форма ЦС в полимерной матрице устойчива, о чем свидетельствует неизменное во времени (в течение более 6 мес) положение калориметрического пика.

На рис. 1 хорошо видно различие в форме калориметрических кривых ЦС в полимерной матрице и в свободном состоянии. В отличие от достаточно узких и симметричных пиков $\beta\rightarrow\alpha$ -перехода и плавления ЦС в свободном состоянии (кривая 2), широкие пики фазовых переходов ЦС в

микропорах ПЭ (кривые 3–5) обладают довольно высокой степенью асимметрии со стороны низких температур. Это свидетельствует о расширении температурного интервала плавления и полиморфного β – α -превращения ЦС за счет снижения температуры фазовых переходов спирта в различных по размеру микропорах полимерной матрицы. Полученный результат хорошо согласуется с данными работы [1, 2] для системы полимерная матрица – тридекановая кислота.

Обращает на себя внимание различное соотношение площадей низкотемпературного и высокотемпературного пиков для ЦС в свободном и высокодисперсном состоянии. Для ЦС, находящегося в микропорах полимера, отношение площади низкотемпературного пика к площади высокотемпературного на ~30% меньше, чем для ЦС в свободном состоянии. Следовательно, при кристаллизации в полимерной матрице часть ЦС уже изначально находится в высокотемпературной α -форме. При уменьшении содержания ЦС в матрице полимера соотношение площадей двух пиков изменяется: вклад низкотемпературной фазы уменьшается (рис. 1, кривая 4). Зависимость фазового состава (отношение площадей двух пиков на калориметрической кривой) ЦС от заполнения им микропор ПЭВП и ПТФЭ представлена на рис. 2. Из рисунка следует, что с уменьшением содержания ЦС в микропорах полимерной матрицы, т. е. с увеличением степени дисперсности частиц ЦС, вклад высокотемпературной фазы увеличивается, так что при содержании ЦС ~10–11% он находится в высокотемпературной α -модификации (рис. 1, кривая 5).

Необходимо отметить, что теплота плавления ЦС (α -формы) в полимерной матрице (плотное заполнение микропор при кристаллизации из расплава ЦС) составляет ~50% от теплоты плавления его в свободном состоянии и имеет тенденцию к снижению с уменьшением степени заполнения микропор (с увеличением степени дисперсности частиц ЦС). Аналогичный результат для системы тридекановая кислота – полимерная матрица получен нами в работе [2].

Ранее было показано [1, 2], что тридекановая кислота в микропорах ориентированных матриц ПЭВП и ПТФЭ существует только в высокотемпературной модификации. Полученные в данной работе результаты по фазовому состоянию ЦС в микропорах ПЭВП и ПТФЭ также свидетельствуют о более высокой устойчивости высокотемпературной фазы ЦС в микропорах полимерной матрицы по сравнению со свободным состоянием. Высокотемпературные фазы ЦС и тридекановой кислоты в области температур ниже температуры полиморфного перехода этих веществ в полимерной матрице являются неравновесными (переохлажденное фазовое состояние).

Таким образом, данные калориметрических исследований свидетельствуют о том, что фазовый состав ЦС, закристаллизованного в микропорах полимерных матриц ПЭ и ПТФЭ, существенно отличается от фазового состава ЦС в свободном состоянии. Если при кристаллизации ЦС из расплава и раствора в свободном состоянии образуются разные низкотемпературные модификации, соответственно либо β -, либо преимущественно γ -форма, то в исследованных полимерных матрицах ЦС всегда кристаллизуется, давая смесь высокотемпературной α -модификации и одной из двух возможных низкотемпературных модификаций β , соотношение между которыми меняется с уменьшением заполнения микропор (с ростом степени дисперсности частиц низкомолекулярного соединения) в сторону увеличения содержания α -формы.

Возникает вопрос о механизме описанного явления. Наличие неравновесных фаз было обнаружено ранее при исследовании неорганических веществ в высокодисперсном состоянии – металлов [7, с. 62] и двуокиси циркония [8]. В этих работах показано, что наиболее общей причиной возникновения неравновесных фаз и многих других особенностей вещества при его переводе в высокодисперсное состояние является зависимость термодинамического потенциала (свободной энергии) системы от свойств ее поверхности. Термодинамический потенциал системы в общем случае представляет собой сумму объемного и поверхностного вкладов. Поверх-

ностная составляющая свободной энергии (близкая к нулю в случае массивных образцов) возрастает с увеличением степени дисперсности вещества. Для исследуемых нами высокодисперсных систем низкомолекулярное соединение — полимер, для которых средний радиус пор (частиц) составляет $\sim 10\text{--}20$ нм [9, 10], вклад поверхностной составляющей свободной энергии в общий термодинамический потенциал становится существенным.

Конкретной причиной существования неравновесных высокотемпературных модификаций ЦС и тридекановой кислоты [1, 2] в полимерных матрицах является, по-видимому, резкое снижение скорости зародышеобразования низкотемпературной фазы исследуемых соединений за счет увеличения энергии активации этого процесса. Рост энергии активации зародышеобразования обусловлен большим (при одной и той же температуре) размером критического зародыша r_{kp} для низкомолекулярного соединения в микропорах полимерной матрицы по сравнению со свободным состоянием. Такое увеличение размера критического зародыша связано с меньшей величиной переохлаждения при полиморфном переходе низкомолекулярного соединения в матрице полимера из-за снижения равновесной температуры фазового перехода вещества в микропорах. Изменение температуры фазового перехода является следствием нарушения условий термодинамического равновесия двух фаз (при температуре фазового превращения массивных образцов) с переводом вещества в высокодисперсное состояние [7, с. 82]. При снижении температуры работа образования критического зародыша и его размер уменьшаются, однако растет величина энергии активации диффузии, так что в результате скорость зародышеобразования при полиморфном переходе для системы низкомолекулярное соединение — полимерная матрица оказывается ниже соответствующей величины для полиморфного перехода в свободном состоянии.

В работе [8] показано, что в объеме кристаллов различных соединений могут возникать упругие напряжения, величина которых обратно пропорциональна радиусу частиц вещества. Причиной возникновения таких напряжений является деформация поверхностного слоя кристаллитов на границе раздела фаз частица — среда. Упругие напряжения могут приводить к росту активационного барьера зародышеобразования и радиуса критического зародыша низкотемпературной фазы r_{kp} при полиморфном переходе, происходящем с изменением удельного объема вещества.

Таким образом, одной из причин устойчивости неравновесных высокотемпературных модификаций для низкомолекулярных соединений в микропорах полимерных матриц является снижение по сравнению со свободным состоянием скорости (рост энергии активации) зародышеобразования для низкотемпературных модификаций. Другая причина, на наш взгляд, состоит в несоответствии размеров пор полимерной матрицы, определяющей размер частиц низкомолекулярного соединения, и величины радиуса критического зародыша низкотемпературной модификации. В области температур, для которой скорость зародышеобразования еще достаточно высока, радиус критического зародыша низкотемпературной модификации может превышать размер пор частиц r . Этому способствует рост r_{kp} с уменьшением размера кристаллита фазы α благодаря возможному наличию упругих напряжений в объеме этой фазы [8]. Таким образом, в порах, для которых выполняется соотношение $r_{kp} > r$, образование низкотемпературной модификации становится невозможным.

Существование ЦС в порах полимерной матрицы в β -модификации, неустойчивой в свободном состоянии, обусловлено выравниванием термодинамических потенциалов β - и γ -фаз в высокодисперсном состоянии за счет разной величины поверхностной составляющей свободной энергии этих фаз. Поскольку поверхностная составляющая термодинамического потенциала может быть представлена как σS [11] (σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз ЦС — полимер, S — площадь поверхности), выравнивание термодинамических потенциалов низкотемпературных полиморфных модификаций ЦС можно объяснить тем, что $\sigma_{\gamma-\text{п}} > \sigma_{\beta-\text{п}}$, где $\sigma_{\gamma-\text{п}}$ и $\sigma_{\beta-\text{п}}$ — соответственно поверхностное натяжение на границе раздела фаз γ -полимер и β -полимер.

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. *Watanabe A.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1963, v. 36, № 3, p. 336.
4. *Watanabe A.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, v. 34, № 11, p. 1728.
5. *Abrahamsson S., Larsson G., Sydow E.* Acta Crystallogr., 1960, v. 13, N 10, p. 770.
6. *Davies M., Kybett B.* Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, № 8, p. 1608.
7. *Комник Ю. Ф.* Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1979.
8. *Иванов А. С., Любов Б. Я.* Поверхность, 1983, № 9, с. 104.
9. *Kambour R. P.* Macromol. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
10. *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
11. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 19.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11.I.1984

PHASE STATE OF CETYL ALCOHOL IN MICROPORES OF ORIENTED POLYMER MATRICES

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

S u m m a r y

It has been shown by DSC method that the phase composition of cetyl alcohol (CA) being in the high-dispersed state in micropores of HDPE and PTFE polymer matrices is essentially different than in the free state. The crystallization of CA from the melt and solution in the free state at room temperature results in the formation of different low-temperature modifications (β - or γ -form), while in polymer matrices under study for same conditions the crystallization of CA results in the formation of the blend of the high-temperature α -modification and one of the two possible low-temperature β -modifications. Their ratio is changed with decrease of filling of micropores (with increase of the degree of dispersity of CA particles) in direction of increasing of content of the α -form.