

УДК 541.64.132 : 548.0

## ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛСТЕАРАТА В ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ

Ф. М. Алиев, К. С. Поживилко

Методами малоуглового и широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей и дифференциальной сканирующей калориметрии впервые исследована кристаллическая структура, особенности плавления и кристаллизации полимерного кристалла в порах различных размеров. Выбор объекта исследования, особенностью которого является соизмеримость структурного элемента с размером объема кристаллизации, позволил экспериментально определить межфазную энергию кристалл—расплав, радиус критического зародыша и максимальный средний размер микрофазы, ниже которого кристалл не образуется.

Изучение физических свойств жидкостей и твердых тел в порах малых размеров привлекает большое внимание теоретиков и экспериментаторов. Это обусловлено тем, что такие исследования позволяют наиболее наглядно получать информацию о поверхностных и размерных эффектах в конденсированном состоянии вещества. Известными примерами таких эффектов являются сдвиги и размытие в порах температур фазовых переходов как первого, так и второго рода, а также невозможность на искривленной поверхности упаковки атомов, характерной для массивного кристаллического материала [1]. Отличие поверхностных свойств вещества от объемных может иметь принципиальный характер и проявляться в возникновении вблизи поверхности новых, отсутствующих в объеме, фаз и переходов между ними [2].

Несмотря на существенный прогресс в исследовании размерных эффектов в твердых телах [1, 3-5], по-прежнему остается актуальным вопрос, поставленный Вильсоном и Когутом [6]: «Как долго можно уменьшать объем и количество вещества без качественного изменения его свойств?»

До последнего времени остается неясным, возможна ли кристаллизация и каковы структурные особенности среды в том случае, когда характерный размер частиц кристаллизующегося вещества сравним с размером пор. Одним из путей решения поставленных задач является исследование структуры кристаллизующегося гребнеобразного полимера в пористых матрицах с развитой поверхностью. В этом случае ожидаемые эффекты, связанные с ориентирующим действием твердой поверхности на макромолекулу или ее фрагменты, могут проявиться наиболее ярко. Кроме того, размер структурной единицы полимера—макромолекулы соизмерим с характерным размером пор, а в случае микропор даже превышает его.

В настоящей работе методами малоуглового и широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были исследованы особенности кристаллической структуры и плавления кристаллизующегося гребнеобразного полимера—поливинилстеарата (ПВЭ-17) в микро- и макропорах.

В качестве матриц были использованы микропористые и макропористые силикатные стекла, структурные характеристики которых хорошо

изучены [7] и в интервале температур  $T=270 \div 380$  К практически остаются постоянными. Объемные доли пор, средние размеры и удельные поверхности раздела фаз использованных матриц были равны:  $\omega_1=0.38$ ,  $R_1=600 \text{ \AA}$ ,  $(S/V)_1=20 \text{ м}^2$  на  $1 \text{ см}^3$  (макропоры) и  $\omega_2=0.26$ ,  $R_2=60 \text{ \AA}$ ,  $(S/V)_2=100 \text{ м}^2$  на  $1 \text{ см}^3$  (микропоры). Синтез полимера проведен непосредственно в порах методом радикальной полимеризации по методике, описанной в [8]. Образцы были приготовлены в ИВС АН СССР и любезно предоставлены Л. В. Замойской и В. Н. Згонником. Молекулярная масса полимера была определена вискозиметрически и равна  $M=340\,000$ .

Рентгеновские измерения в области малых углов выполнены на малоугловой компактной камере Кратки производства фирмы «Anton Paar»

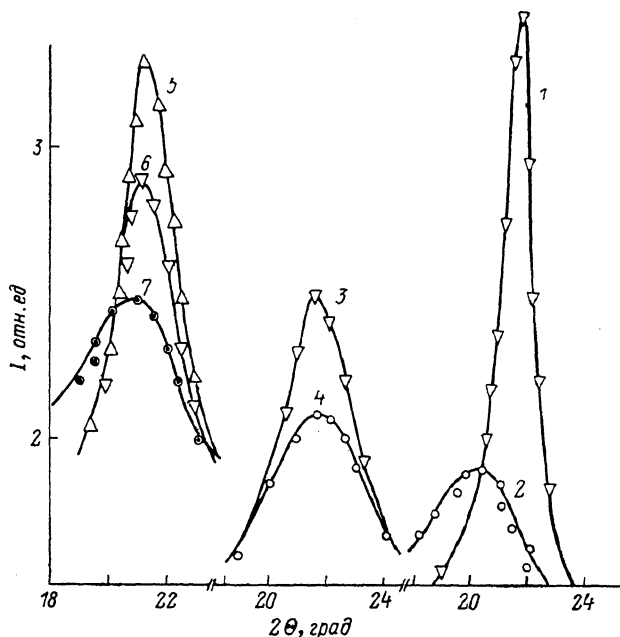


Рис. 1. Широкоугольные дифрактограммы ( $\theta$  — угол дифракции) для ПВЭ-17 в свободном состоянии (1, 2), в микропорах (3, 4) и в макропорах (5—7).

Т, К: 1 — 318; 2, 7 — 327; 3 — 295; 4 — 315; 5 — 321; 6 — 323.

(Австрия) в угловом интервале от  $1.5$  до  $180'$  на длине волны рентгеновского излучения  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -линия), что соответствует диапазону характерных размеров  $D_{\text{Бр}}$ , рассчитываемых по формуле Брэгга—Вульфа от  $3500$  до  $20 \text{ \AA}$ . В качестве монохроматора использовался никелевый фильтр. Порог накопления сигнала в каждой точке выбирался так, чтобы погрешность измерений интенсивности не превосходила  $2\%$ . Съемка рентгенограмм проведена при следующих параметрах камеры: ширина входной щели  $20 \text{ мкм}$ , размеры щели детектора  $40 \text{ мкм} \times 8 \text{ мм}$ , расстояние образец—приемник  $a=20 \text{ см}$ . Эти параметры обеспечивают угловое разрешение не хуже чем  $0.006^\circ$ . Управление и контроль за процессом съемки рентгенограмм и сбор данных осуществлялись с помощью ЭВМ.

Широкоугольные рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-УМ-1 в угловом интервале  $10\text{--}40^\circ$ , на длине волны  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -линия), в качестве фильтра использован графитовый монохроматор.

Калориметрические измерения проведены на микрокалориметре ДСМ-2 с навесками, масса которых варьировалась от  $10$  до  $50 \text{ мг}$ ; скорости сканирования  $6$  и  $12 \text{ К/мин}$ . Для более точного определения температур плавления и кристаллизации использовали нагревательный столик производства фирмы «Mettler» — модель FP-80 (Швейцария), а о фазовом пере-

ходе судили, наблюдая в поляризационный микроскоп исчезновение или появление оптической анизотропии. Параллельно плавление фиксировалось по исчезновению пика на широкоугольных дифрактограммах, а температуры плавления, определенные таким образом, полностью согласовались с данными прямых измерений.

Синтезированный полимер в свободном состоянии при температурах, меньших температуры плавления  $T_{пл} = 325$  К, обладает кристаллической структурой, обусловленной гексагональной упаковкой боковых радикалов в плоскости, перпендикулярной их оси, с периодом решетки  $d = 4.2$  Å, который определен из широкоугольной дифрактограммы (рис. 1, кривая 1) по стандартной методике и хорошо согласуется с известным значением [9].

ПВЭ-17, синтезированный в микро- и макропорах, также обладает кристаллической структурой, что следует из наличия пика на дифракто-

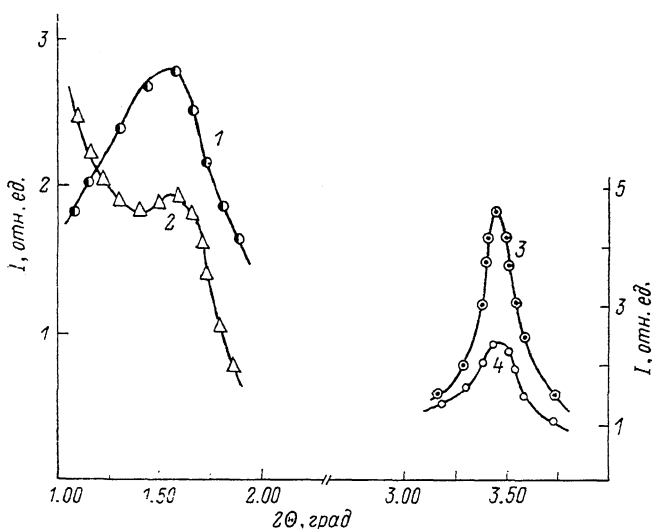


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы.  $T = 295$  К.

1, 2 — поливинилстеарат (левая шкала); 3, 4 — винилстеарат (правая шкала). 1, 3 — свободное состояние; 2, 4 — в макропорах.

граммах 3 и 5 (рис. 1), причем положение пика на всех дифрактограммах совпадает. Это означает, что ограничение объема кристаллизации не сказывается на величине периода  $d$ , соответствующего гексагональной упаковке боковых радикалов.

Малоугловые рентгенограммы для исследованных образцов, полученные в интервале углов  $2\theta = 0.5 \div 2^\circ$ , приведены на рис. 2. Наличие размытого максимума на рентгенограммах 1 и 2 связано с двухслойной упаковкой боковых цепей и соответствует величине большого периода  $D = 56$  Å. Такое значение  $D$  соответствует упаковке двух боковых радикалов и одного диаметра основной цепи и согласуется с малоугловым максимумом для мономера (рис. 2, кривые 3, 4), соответствующим однослойной упаковке с периодом  $d_1 = 26$  Å.

На рис. 3 изображены схемы однослойной упаковки низкомолекулярного винилстеарата, двухслойной упаковки гребнеобразных макромолекул поливинилстеарата и гексагональной упаковки боковых радикалов в плоскости, перпендикулярной их оси. В микропористом стекле рефлекс, определяющий большой период  $D = 56$  Å, отсутствует, что указывает на невозможность возникновения упорядоченности, период которой сравним с размером объема кристаллизации. Размер пор влияет также на термодинамические характеристики исследуемого кристаллизующегося полимера. Температуры и удельные теплоты плавления ПВЭ-17 в порах понижаются по сравнению с соответствующими значениями для полимера

в свободном состоянии и зависят от размера пор. Это видно из термограмм (рис. 4). Температуры плавления, определенные по положению пиков на кривых 1—3, соответствуют температурам исчезновения оптической анизотропии и исчезновения пиков на широкоугольных дифрактограммах и равны:  $T_{пл} = 325$  К (свободное состояние),  $T = 324$  К (в макропорах) и  $T_2 = 315$  К (в микропорах). Удельные теплоты плавления имели следующие значения (Дж/г):  $q = 67$  (свободное состояние),  $q_1 = 64$  (в макропорах),  $q_2 = 40$  (в микропорах).

Уменьшение температуры плавления твердой фазы в порах установлено для большого количества веществ в разных матрицах [1, 4, 5, 10-12].

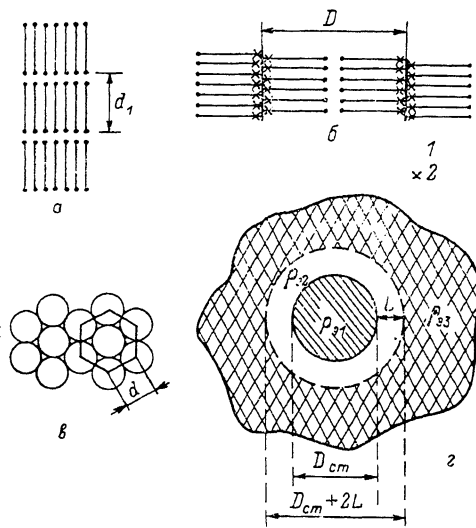


Рис. 3. Схемы однослойной упаковки винилстеарата (а), двухслойной упаковки гребнеобразных макромолекул (б), гексагональной упаковки боковых радикалов (в), поверхностный слой полимера (з).

$\rho_{31}$  — стекло,  $\rho_{32}$  — поверхностный слой полимера,  $\rho_{33}$  — полимер в межпоровом пространстве,  $\rho_{31} > \rho_{32} > \rho_{33}$ . 1 — группа  $\text{CH}_2$ , 2 — участок крепления бокового радикала.

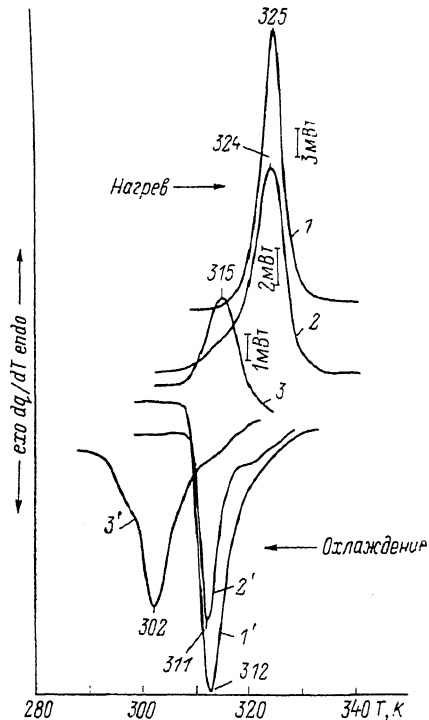


Рис. 4. Калориметрические кривые плавления (1—3) и кристаллизации (1'—3') ПВЭ-17 в свободном состоянии (1, 1'), в макропорах (2, 2') и в микропорах (3, 3').

Плавление в порах не имеет принципиального отличия от плавления свободных частиц в сильно дисперсном состоянии и в обоих случаях может рассматриваться как размерный эффект (имеется в виду размер плавящихся частиц, а не размерность пространства). Наличие искривленной поверхности поры может лишь способствовать нарушению дальнего позиционного порядка [1], а в предельном случае монослоя приводит к полному отсутствию такового. Сдвиг температуры плавления  $\Delta T = T_{пл} - T_1$ , 2 описывается формулой Томсона

$$\Delta T_{пл} = (2T_{пл}\Delta\sigma)/q\rho_s R, \quad (1)$$

где  $q$  — теплота плавления в свободном состоянии, приходящаяся на 1 г вещества;  $\rho_s \approx 1$  г/см<sup>3</sup>;  $\Delta\sigma = \sigma_{s, ст} - \sigma_{L, ст}$  — разность поверхностных энергий на границах раздела фаз кристалл—стекло ( $\sigma_{s, ст}$ ) и расплав—стекло ( $\sigma_{L, ст}$ ). Подстановка в формулу (1) экспериментальных значений:  $q = 67$  Дж/г,  $T_{пл} = 325$  К,  $R_1 = 600$  Å,  $\Delta T_{пл} = 1$  К (макропоры) и  $R_2 = 60$  Å,  $\Delta T_{пл} = 10$  К (микропоры) дает для микро- и макропор одинаковое значение  $\Delta\sigma = 6.2$  эрг/см<sup>2</sup>.

Уменьшение теплоты плавления полимерного кристалла в порах, как и в случае низкомолекулярных кристаллов в дисперсном состоянии [10], объясняется тем, что диспергирование кристалла переводит часть вещества в поверхностный слой, который выключается из кристаллизации. Это не исключает возможности возникновения в поверхностном слое полимера ориентационного порядка, навязанного стенкой поры, при отсутствии позиционного порядка подобно тому, как это имеет место в нематической фазе жидких кристаллов.

Экспериментальные данные по теплотам плавления позволяют оценить максимальный средний размер микрофазы  $\langle r_0 \rangle$ , ниже которого кристалл не образуется и, следовательно, теплота плавления такой частицы равна нулю. Для этого можно воспользоваться соотношением [10]

$$q_{1,2} \approx q(1 - \langle r_0 \rangle / \langle R \rangle), \quad (2)$$

где  $q_{1,2}$  — удельная теплота плавления в макро- или в микропорах, а средний размер микрофазы  $\langle R \rangle$  равен радиусу макро ( $R_1$ ) или микропоры ( $R_2$ ). Оценка по формуле (2) для макропор дает значение  $\langle r_0 \rangle \approx 27 \text{ \AA}$ , а для микропор  $\langle r_0 \rangle \approx 24 \text{ \AA}$ . Учитывая качественный характер рассуждений, полученные величины  $\langle r_0 \rangle$  можно считать совпадающими. Таким образом, если область кристаллизации имеет средние размеры, не превышающие 5—7 периодов решетки, то изменения макроскопических свойств будут иметь не только количественный характер (уменьшение температур и теплот плавления), но и качественный — кристаллическая решетка не образуется. Отсутствие рефлекса, соответствующего периоду  $D = 56 \text{ \AA}$  в порах с радиусом  $60 \text{ \AA}$ , можно считать прямым экспериментальным фактом, подтверждающим корреляцию между размером кристаллизующейся частицы и ее структурным параметром — периодом решетки.

Размер пор влияет не только на процесс плавления, но и на кристаллизацию введенного в поры вещества. Классическая теория [13] (см. также [12]) гетерогенного зародышеобразования в том случае, когда последнее происходит с образованием контакта зародыш—матрица только для одной грани кристаллита, определяет связь между радиусом критического зародыша  $r$  и понижением температуры кристаллизации  $\Delta T_{кр}$  в порах по сравнению с  $T_{пл}$  в свободном состоянии ( $\Delta T_{кр} = T_{пл} - T_{1,2,кр}$ ) следующим соотношением:

$$\Delta T_{кр} = \frac{(\sigma_{sL} + \Delta\sigma)}{r} \frac{T_{пл}}{q\rho_s}, \quad (3)$$

где  $\sigma_{sL}$  — межфазная (кристалл—расплав) поверхностная энергия. Указанный механизм зародышеобразования имеет место, если а)  $\Delta\sigma < \sigma_{sL}$ , б)  $\Delta T_{кр} > \Delta T_{пл}$ . В нашем случае оба эти неравенства выполняются. Если в формуле (3) интерпретировать [10, 12]  $r$  как размер частиц кристаллизующегося полимера, определяемый размером микропор, то, полагая  $r = R_2$  и используя экспериментальные значения  $\Delta T_{кр} = 23 \text{ K}$ ,  $\Delta\sigma = 6.2 \text{ эрг/см}^2$ , получим  $\sigma_{sL} = 22.3 \text{ эрг/см}^2$ , что по порядку величины совпадает с  $\sigma_{sL}$  молекулярных кристаллов [10–12]. Измерение сдвигов температур плавления и кристаллизации в порах — экспериментально более простая задача, чем аналогичные исследования для свободных маленьких частиц, так как размер пор фиксирован и заранее известен. Все величины, входящие в (3), кроме  $\sigma_{sL}$ , определяются в независимых экспериментах, поэтому измерение  $\Delta T_{пл}$  и  $\Delta T_{кр}$  в порах может рассматриваться как метод экспериментального определения  $\sigma_{sL}$ , что представляет интерес как самостоятельная задача.

Из формул (1), (3) следует выражение для радиуса критического зародыша, которое справедливо и при  $R > r$

$$r = \sigma_{sL} 2T_{пл} / (2\Delta T_{кр} - \Delta T_{пл}) q\rho_s. \quad (4)$$

При кристаллизации в макропорах радиус критического зародыша в общем случае не равен радиусу поры и формула (4) может быть использована для определения  $r$  по экспериментальным значениям  $\Delta T_{кр}$  и  $\Delta T_{пл}$ , которые в макропорах равны  $\Delta T_{кр}=14$  К,  $\Delta T_{пл}=1$  К и ранее определенному  $\sigma_{sL}$ . Расчет дает значение  $r=80$  Å. Отметим, что эта величина совпадает с размером кристаллита в поликристаллическом образце, определяемым из полуширины дифрактограммы  $I$  (рис. 1).

Кроме особенностей, определяющих понижение температур и теплот плавления ПВЭ-17 в порах по сравнению со свободным состоянием, и отсутствия двухслойной упаковки боковых радикалов в микропорах, имеется еще одно отличие в структуре полимера, синтезированного в макропорах. Это отличие проявляется в двух согласованных экспериментальных результатах: 1) на малоугловой рентгенограмме имеется пик, соот-

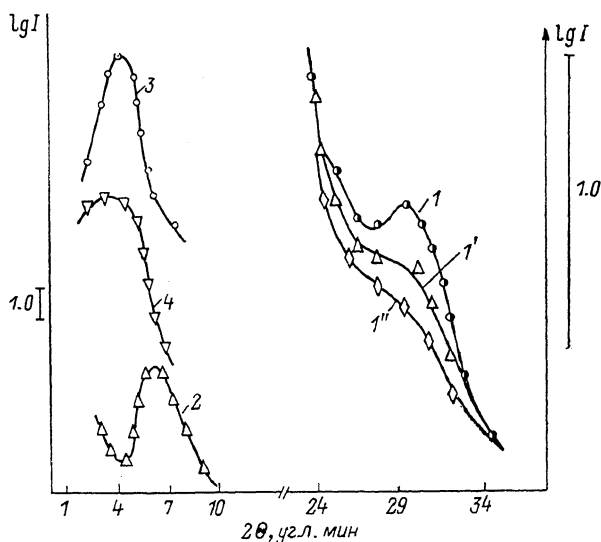


Рис. 5. Малоугловые рентгенограммы.

1, 1', 1'', 3, 4 — поливинилстеарат в макропорах; 2 — макропористое стекло. 1, 1', 1'' — правая шкала; 2—4 — левая шкала.  $T$ , К: 283 (1), 311 (1', 3), 351 (1''), 329 (4).

ветствующий периоду  $L=180$  Å (рис. 5, кривая 1), отсутствующий в свободном состоянии; 2) координата максимума, на рентгенограмме, полученной для пустой макропористой матрицы (рис. 5, кривая 2), которая, как было показано ранее [7], соответствует характерному размеру  $D_{сг}$  структурного элемента твердой фазы матрицы, после заполнения пор полимером сдвигается в область меньших углов (кривая 3) и соответствует увеличению характерного размера до значения  $D_1=D_{сг}+2L$ . Эти два факта могут быть связаны с образованием на стенке поры поверхностно упорядоченного слоя с ориентационным порядком в расположении боковых радикалов, одинаковой толщины по всей поверхности раздела фаз, равной  $180$  Å, который по рассеивающим свойствам отличается от остального полимера в межпоровом пространстве (рис. 3, г).

Пик, определяющий  $L=180$  Å, оказывается стабилизированным поверхностным ориентирующим действием стенки пор и размывается при более высоких температурах, чем  $T_{пл}$  (рис. 5, 1', 1''); при этом пик, соответствующий  $D_1=1290$  Å, также размывается (кривая 4).

Исследование физических свойств молекулярных кристаллов, помещенных в пористые силикатные матрицы с порами различных размеров, позволяет определить ряд основных термодинамических характеристик этих кристаллов, определение которых в свободном состоянии невозможно или встречает принципиальные трудности. Выбор объекта исследования,

особенностью которого является соизмеримость структурного элемента с размером объема кристаллизации, позволил экспериментально определить межфазную энергию кристалл—расплав, радиус критического зародыша и максимальный средний размер микрофазы, ниже которого кристалл не образуется. Использование пористых матриц с фиксированными структурными характеристиками служит экспериментальным приемом, дающим возможность эффективно исследовать поверхностные и размерные эффекты.

#### Список литературы

- [1] Богомолов В. Н., Колла Е. В., Кумзеров Ю. А. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 1. С. 28—31.
- [2] Kadanoff L. P. // Ann. of Phys. 1979. V. 120. P. 39—71.
- [3] Богомолов В. Н., Квятковский Б. Е., Колла Е. В. и др. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 7. С. 2173—2175.
- [4] Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. С. 359.
- [5] Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. С. 367.
- [6] Wilson K. G., Kogut J. // Phys. Reports. 1974. V. 12. № 2. P. 75—199.
- [7] Алиев Ф. М., Поживилко К. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2343—2348.
- [8] Алиев Ф. М., Замојская Л. В., Зарубин А. Б. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 760—762.
- [9] Платэ Н. А., Шibaев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. С. 303.
- [10] Волинский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М. и др. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1456—1462.
- [11] Алиев Ф. М. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 4. С. 969—975.
- [12] Волков А. В., Москвина М. А., Волинский А. Л. и др. Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1651—1657.
- [13] Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М.: Мир, 1979. С. 623.

Ленинградский институт  
точной механики и оптики  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
1 декабря 1988 г.