

УДК 541.64:547.452

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

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

Методом поляризационной ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано состояние низкомолекулярных соединений — тридекановой и гентадекановой кислот — в ориентированных полимерных матрицах ПТФЭ и ПЭ, полученных вытяжкой соответствующих полимеров в адсорбционно-активной среде — *n*-пропаноле. Исследованные вещества эпитетаксиально кристаллизуются в микропорах полимерных матриц. Ось углеводородной цепочки низкомолекулярных соединений ориентируется при этом вдоль оси вытяжки полимера. Темпера плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$  тридекановой кислоты в микропорах полимерных матриц меньше соответствующей величины для этой кислоты в свободном состоянии и интенсивно понижается с увеличением степени дисперсности кристаллитов тридекановой кислоты. Обнаружено значительное различие теплот плавления тридекановой кислоты в матрицах ПТФЭ и ПЭ.

Известно, что в процессе холодной вытяжки полимеров в адсорбционно-активной среде в них возникает анизотропная высокодисперсная пористая структура, основными элементами которой являются разобщенные в пространстве фибрillы — агрегаты ориентированных макромолекул толщиной  $\sim 100 \text{ \AA}$  [1, 2]. Было обнаружено, что различные низкомолекулярные вещества, введенные в пористую структуру полимера, возникающую в процессе его деформации в адсорбционно-активной среде, кристаллизуются с образованием высокоориентированных текстур [3]. Оказалось также, что теплофизические свойства закристаллизованных таким образом веществ существенно отличаются от соответствующих свойств этих же веществ, находящихся в свободном состоянии. Например [4], для низкомолекулярных добавок, введенных в ПЭТФ, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показано появление неизвестных ранее переходов в области плавления и кристаллизации. Обнаруженное в этих работах явление носит общий характер, так как наблюдается для различных пар полимер — низкомолекулярное вещество, однако механизм его остается невыясненным.

Очень перспективным, на наш взгляд, методом исследования состояния низкомолекулярных соединений в микропорах ориентированных полимерных матриц является метод поляризационной ИК-спектроскопии, который для изучения подобных систем до сих пор не применяли. Настоящая работа посвящена исследованию этим методом в совокупности с методом ДСК состояния низкомолекулярных органических кислот, включенных в пористую структуру полимеров, вытянутых в адсорбционно-активной среде.

В качестве полимерных матриц использовали неориентированный ПТФЭ толщиной 45 мкм и экструдированный полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) толщиной  $\sim 50$  мкм. Образцы готовили следующим образом. Полимерные пленки вытягивали на 200% в адсорбционно-активной среде — *n*-пропаноле — при  $25^\circ$ , затем в изометрических условиях высушивали их и вакуумировали в течение 3 ч при той же температуре, после этого выдерживали в растворе тридекановой (ТДК) или гентадекановой (ГДК) кислот в *n*-пропаноле при  $25^\circ$  в течение 30 мин, либо в расплаве ТДК при  $48^\circ$  в течение того же времени.

Концентрацию ТДК в растворе варьировали от 15 до 0,6 вес.%, ГДК – от 9 до 0,25 вес.%. Высушенные и вакуумированные образцы исследовали затем методами ИК-спектроскопии и ДСК. Съемку спектров осуществляли в поляризованном свете на спектрофотометре UR-20. Оптическую плотность полос поглощения рассчитывали по формуле  $D = \frac{2D_{\perp} + D_{\parallel}}{3}$  [5], где  $D_{\perp}$  и  $D_{\parallel}$  – оптические плотности в максимуме

полосы поглощения соответственно при перпендикулярном и параллельном направлении плоскости поляризации относительно оси вытяжки полимера. Дихроизм  $R$  определяли отношением  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  или  $D_{\perp}/D_{\parallel}$  так, чтобы величина  $R > 1$ . Концентрацию низкомолекулярного соединения в полимере (отношение веса кислоты к весу полимера, %) находили взвешиванием и с использованием коэффициента экстинкции полосы 2925 см<sup>-1</sup>, рассчитанного из спектров растворов ТДК и ГДК в CCl<sub>4</sub>. Изучение теплофизических свойств ТДК проводили на приборе фирмы «Du Pont» (термоанализатор 1090, 910 DSC) при скорости нагревания 2,5 и 10 град/мин.

В таблице приведены интерпретация полос поглощения [6, 7] и их дихроизм для наиболее подробно изученной в настоящей работе тридекановой кислоты, включенной в пористую структуру ПТФЭ и ПЭ. Если вектор изменения дипольного момента молекулы при нормальном колебании (вектор переходного момента) направлен преимущественно вдоль оси вытяжки полимерной пленки, то экспериментально измеренная величина  $D_{\parallel}/D_{\perp} > 1$ . Если же переходный момент направлен преимущественно перпендикулярно оси вытяжки полимера, то  $D_{\perp}/D_{\parallel} > 1$ . Поскольку направление переходного момента для каждого типа колебаний определенным образом связано с геометрией молекулы [5, 8], измеряя дихроизм соответствующих полос поглощения, можно делать выводы относительно ориентации молекул исследуемого соединения. Так, для валентных, ножничных и маятниковых колебаний CH<sub>2</sub>-групп угол между направлением переходного момента и осью цепи молекулы ТДК близок к 90° [8]. Принимая во внимание значение дихроизма этих полос (таблица), можно прийти к заключению, что молекулы ТДК (в кристаллической фазе), находящиеся в состоянии полностью вытянутого плоского транс-зигзага [6, 9], располагаются преимущественно вдоль оси вытяжки полимера. Анализ дихроизма всех наблюдаемых полос поглощения подтверждает этот вывод. Аналогичное заключение, как было нами показано, справедливо и для молекул ГДК. Такой тип ориентации определено указывает на эпитаксиальную кристаллизацию [10] исследованных низкомолекулярных веществ в микропорах ПТФЭ и ПЭ, поскольку микропоры в полимерах, вытянутых в поверхностно-активных жидкостях, асимметричны и обычно так же ориентированы вдоль оси растяжения полимера [1, 2].

На рис. 1 представлена зависимость дихроизма полос поглощения ва-

#### Полосы поглощения и дихроизм ТДК в матрицах ПЭ и ПТФЭ

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Колебания *	Дихроизм **	Полимерная матрица
685	Плоские деформационные колебания группы $\text{O} \cdots \text{C} \diagup \text{O} \cdots \text{H} \cdots$		ПЭ
725	Маятниковые колебания группы $-\text{CH}_2$	⊥	ПТФЭ
945	Неплоскостные деформационные колебания группы $-\text{C}=\text{O}-\text{H} \cdots$	⊥	ПЭ, ПТФЭ
1190–1330	Веерные колебания группы $-\text{CH}_2$		ПЭ
1415	Ножничные колебания группы $-\text{CH}_2$ в $\alpha$ -положении к карбоксильной группе	⊥	ПЭ, ПТФЭ
1435	Валентные колебания группы $-\text{C}=\text{O}$		ПЭ, ПТФЭ
1465	Ножничные колебания группы $-\text{CH}_2$	⊥	ПТФЭ
1710	Валентные колебания группы $\text{C}=\text{O} \cdots$	⊥	ПЭ, ПТФЭ
2853, 2925	Валентные колебания группы $-\text{CH}_2$	⊥	ПТФЭ
2690, 3030	Валентные колебания группы $-\text{O}-\text{H} \cdots$		ПТФЭ

\* – водородная связь между карбоксильными группами в циклических димерах ТДК.  
\*\* || –  $D_{\parallel}/D_{\perp} > 1$ , ⊥ –  $D_{\perp}/D_{\parallel} > 1$ .

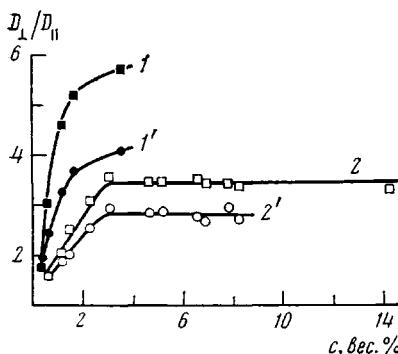


Рис. 1

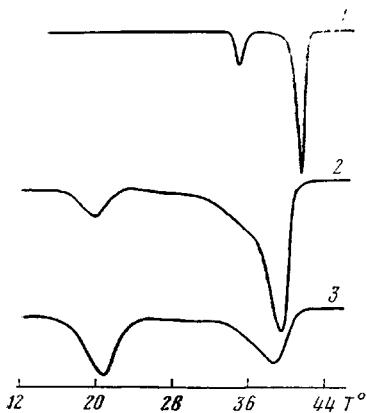


Рис. 2

лентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп исследованных низкомолекулярных соединений в ориентированной матрице ПТФЭ. Как следует из рис. 1, степень ориентации молекул ТДК остается постоянной в широком интервале концентраций, и лишь при малых содержаниях низкомолекулярного вещества в полимере (ниже ~3 вес. %) она резко понижается. Уменьшение степени ориентации (дихроизма) молекул, включенных в пористую структуру полимера, при низких концентрациях вещества очень отчетливо видно на примере более протяженных молекул ГДК, для которой при концентрации выше ~2 вес. % отношение  $D_{\perp}/D_{\parallel}$  изменяется лишь незначительно (рис. 1, кривые 1, 1'). Получить образцы с более высоким содержанием ГДК в полимере не удается из-за низкой ее растворимости в пропаноле. Наблюдаемый спад степени ориентации, на наш взгляд, не противоречит точке зрения, согласно которой в микропорах ПТФЭ происходит эпитаксиальная кристаллизация органических кислот. Снижение степени ориентации при низких заполнениях обусловлено, по-видимому, начинающимся процессом аморфизации очень мелких частиц низкомолекулярных соединений.

Проследить зависимость степени ориентации от заполнения для тридекановой кислоты в микропорах ПЭ не удается в силу отсутствия полос, достаточно интенсивных для определения дихроизма при малых концентрациях ТДК. Область 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  в данном случае не может быть использована из-за собственного поглощения ПЭ.

Для получения информации о термодинамических параметрах низкомолекулярных веществ в высокодисперсном состоянии в микропорах полимерных матриц методом ДСК проведено калориметрическое исследование системы ТДК – полимер при различных заполнениях микропор низкомолекулярным компонентом. Известно [11], что ТДК в свободном состоянии может находиться в двух кристаллических модификациях с темпе-

Рис. 1. Зависимость дихроизма полос поглощения валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп от содержания ГДК (1, 1') и ТДК (2, 2') в ориентированном ПТФЭ. 1, 2 – 2853; 1', 2' – 2925  $\text{cm}^{-1}$

Рис. 2. Калориметрические кривые плавления ТДК в свободном состоянии (1) и в ориентированной матрице ПТФЭ (2, 3).  $\text{стдк}=23,2$  (2) и 6,6% (3). Количество ТДК в навеске полимера для образцов 2 и 3 одинаково и составляет 3,3 мг

Рис. 3. Зависимость теплоты плавления ТДК в микропорах ориентированных матриц ПТФЭ (1) и ПЭ (2) от ее концентрации в полимере

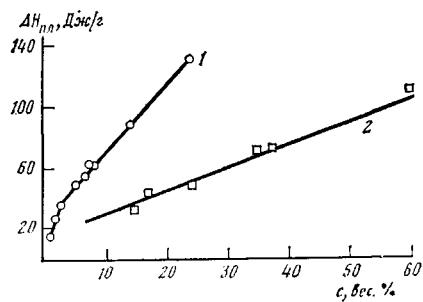


Рис. 3

турой перехода 34–35°: в низкотемпературной  $A'$ -форме и высокотемпературной  $C'$ -форме. В соответствии с этим на калориметрической кривой ТДК в свободном состоянии присутствуют два пика, один из которых (низкотемпературный) отвечает переходу из  $A'$ - в  $C'$ -форму, другой – плавлению (рис. 2). Методами ИК-спектроскопии и ДСК было показано [12], что для ТДК в микропорах ПЭ и ПТФЭ реализуется только высокотемпературная  $C'$ -модификация во всем исследованном температурном интервале от 15° до  $T_{\text{пл}}$  тридекановой кислоты. На калориметрической кривой ТДК в матрицах ПТФЭ (рис. 2) и ПЭ наблюдается только один широкий асимметричный пик, соответствующий фазовому переходу  $C'$ -форма – расплав. Пик при ~20° в системе ТДК – ПТФЭ принадлежит фазовому переходу в ПТФЭ [5]. Наличие широкого асимметричного со стороны низких температур пика ТДК, включенной в пористую структуру полимерных матриц, свидетельствует о плавлении низкомолекулярного компонента в микропорах в широком интервале температур.

Значение  $T_{\text{пл}}$  тридекановой кислоты (определенное по максимуму калориметрического пика) в микропорах полимерной матрицы (38–39°) ниже соответствующей величины для ТДК в свободном состоянии (41,5°) и понижается при уменьшении ее содержания в полимере. Так, при уменьшении количества ТДК в матрице ПЭ с 60 до 4%  $T_{\text{пл}}$  тридекановой кислоты понижается на 3,5°. В ПТФЭ максимальный сдвиг температуры плавления меньше и составляет 2,5°.

На рис. 3 приведена зависимость теплоты плавления ТДК (теплоты фазового перехода  $C'$ -форма – расплав) от ее содержания в матрицах ПТФЭ и ПЭ. В микропорах исследованных полимерных матриц она меньше соответствующей величины для ТДК в свободном состоянии (142 Дж/г) и интенсивно понижается с уменьшением степени заполнения микропор. Калориметрические кривые, полученные для образцов с различным содержанием ТДК в матрице ПТФЭ (рис. 2), хорошо иллюстрируют снижение  $\Delta H_{\text{пл}}$  тридекановой кислоты с уменьшением ее концентрации в микропорах. Значительное падение теплоты плавления было обнаружено ранее для бензола [13], а также для воды [14], включенных в пористую систему различных адсорбентов.

Обнаруженное нами понижение теплоты и температуры плавления тридекановой кислоты, находящейся в микропорах полимерных матриц, обусловлено, по-видимому, уменьшением энергии кристаллической решетки вещества при увеличении степени его дисперсности. Степень дисперсности низкомолекулярного компонента возрастает при уменьшении его концентрации в полимере. Снижение энергии кристаллической решетки вещества в высокодисперсном состоянии происходит, видимо, за счет большой объемной доли поверхностных молекул, энергетическое состояние (энергия взаимодействия с окружением) которых отличается от такового для молекул в объеме кристалла.

Существенное различие в теплотах плавления ТДК в ПТФЭ и ПЭ может быть связано с разным радиусом пор в ориентированных ПЭ и ПТФЭ и с энергией межмолекулярного взаимодействия кристаллических решеток низкомолекулярного соединения и полимерной матрицы.

Зависимость теплоты плавления ТДК от ее содержания в полимерной матрице в широком интервале концентраций представляет собой прямую линию (рис. 3). Отклонение от линейной зависимости, а именно еще более интенсивное падение  $\Delta H_{\text{пл}}$  для системы ТДК – ПТФЭ, наблюдается лишь в области низких концентраций (<3–4 вес. %), совпадающей с областью уменьшения степени ориентации (дихроизма) молекул ТДК (рис. 1). Совпадение концентрационных областей понижения степени ориентации и более интенсивного уменьшения теплоты плавления ТДК обусловлено, как уже отмечалось, началом аморфизации мелких частиц ТДК. В области же линейного изменения  $\Delta H_{\text{пл}}$  от концентрации степень кристалличности ТДК не должна изменяться. На это указывают данные ИК-спектроскопии. Анализ конформационного состояния молекул ТДК в матрице ПЭ по полосе 1220 см<sup>-1</sup> (*транс*-конформеры кристаллической фазы ТДК [6]) показал, что при уменьшении содержания ТДК в полимере от 37 до

7 вес.% концентрация транс-конформеров (относительная интенсивность полосы 1220 см<sup>-1</sup>) не изменяется.

Таким образом, состояние органических кислот (как, по-видимому, и всех низкомолекулярных соединений), находящихся в микропорах полимерных матриц, полученных вытяжкой в адсорбционно-активной среде, существенно отличается от состояния этих соединений, полученных в условиях свободной кристаллизации. Кристаллиты низкомолекулярного соединения ориентируются в процессе эпитаксиальной кристаллизации в микропорах полимерной матрицы вдоль оси вытяжки образца. Аморфизация низкомолекулярного соединения приводит к уменьшению степени ориентации его молекул в матрице полимера. Темпера плавления кристаллитов ТДК в микропорах ПЭ и ПТФЭ значительно снижена по сравнению с темперой плавления ТДК в свободном состоянии. Полученные результаты обусловлены уменьшением энергии кристаллической решетки вещества в высокодисперсном состоянии за счет большой объемной доли поверхностных молекул, на энергетическое состояние которых влияет тип полимерной матрицы.

В заключение хотелось бы отметить, что адсорбция низкомолекулярных соединений из расплава и растворов различной концентрации деформированными в адсорбционно-активной среде полимерными пленками является оригинальным и достаточно простым методом получения вещества в высокодисперсном состоянии. Полимерные пленки с диспергированным в них низкомолекулярным соединением являются очень удобным объектом для исследования особенностей высокодисперсного состояния вещества и характера фазовых переходов в нем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kambour R. P. Macromolec. Rew., 1973, v. 7, p. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
3. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 483.
4. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 243.
5. Дегант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 118, 125, 247.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 232, 249.
7. Holland R. F., Nielsen I. R. J. Molec. Spectr., 1962, v. 9, p. 436.
8. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966, с. 210.
9. Sydow E. Arkiv Kemi, 1956, v. 9, № 19, p. 231.
10. Tordella J. P., Dunion P. E. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, p. 81.
11. Stenhammar E., Sydow E. Arkiv Kemi, 1953, v. 6, № 29, p. 309.
12. Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 7, с. 1531.
13. Homma T., Shibusaki T. Repts. Progr. Polymer Phys. Japan, 1980, v. 23, p. 281.
14. Sivashinsky N., Tanny G. B. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 8, p. 2625.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
2.VI.1983

#### STUDY OF THE STATE OF LOW-MOLECULAR ORGANIC ACIDS IN ORIENTED POLYMER MATRICES

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

#### Summary

The state of low-molecular compounds – tridecane and heptadecane acids – in oriented PTFE and PE matrices prepared by stretching of corresponding polymers in adsorption-active medium – *n*-propanol – has been studied by polarization IR-spectroscopy and DSC methods. Both compounds are crystallized epitaxially in micropores of polymer matrices. The axis of the hydrocarbon chain of low-molecular compounds is oriented along the axis of stretching of the polymer. The heat of melting  $\Delta H_m$  of tridecane acid in micropores of polymer matrices is less than the corresponding value of this acid in free state. This value is intensively decreased with increasing of the degree of dispersity of crystallites of this acid. The essential difference in heats of melting of tridecane acid in PTFE and PE matrices is shown.