

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXIX

1987

№ 10

УДК 541.64:539.2:536.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ОРИЕНТАЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В МИКРОПОРАХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

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

Методом рассеяния рентгеновских лучей исследованы фазовый состав и ориентация длинноцепочечных алифатических низкомолекулярных соединений в микропорах ориентированных матриц ПЭВП, ПТФЭ, ПЭТФ, ПА-6 и ПК. При кристаллизации низкомолекулярных соединений в полимерах реализуется, как правило, высокотемпературная полиморфная модификация низкомолекулярных веществ. Характер ориентации введенных добавок зависит от типа полимерной матрицы. Эти факты объясняются наличием поверхностного и упругого вкладов в свободную энергию системы низкомолекулярное соединение – полимерная матрица. Устойчивая ориентация соответствует минимальному суммарному значению этих вкладов.

Известно, что вытяжка полимеров в среде, набухание в которой отсутствует либо в достаточной степени ограничено, позволяет вводить в их структуру различные низкомолекулярные соединения (НМС) [1]. При этом в полимере возникает анизотропная высокодисперсная пористая структура, основными элементами которой являются разобщенные в пространстве фибриллы толщиной ~10 нм. В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучен характер ориентации и фазовый состав ряда НМС, закристаллизованных в ориентированных матрицах ПЭВП, ПТФЭ, ПЭТФ, ПА-6 и ПК.

В качестве полимерных матриц использовали промышленные пленки экструдированного ПЭВП ($d \sim 70$ мкм), ПТФЭ ($d \sim 45$ мкм), ПА-6 марки ПК-4 ($d \sim 150$ мкм), аморфные пленки ПЭТФ ($d \sim 200$ мкм) и ПК на основе бисфенола А ($d \sim 200$ мкм). Все образцы (кроме ПА-6) готовили вытяжкой полимерных пленок в расплавах НМС. ПА-6 вытягивали в охлажденном ацетоне, а затем переносили в расплав НМС. Степень вытяжки для ПК составляла 30, для остальных полимеров 100%. В работе использовали следующие НМС квалификации ч.: генэйказан, петиловый спирт (ЦС), кислоты – ундекановую (УДК), додекановую (ДДК), тридекановую (ТДК), пентадекановую (ПДК) и доказановую кислоту (ДКК) марки «Ferak Berlin». Широкоугловые рентгенограммы получали на установке УРС-55 с камерой РКСО с излучением $\text{Cu}K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,54$ Å). Расчет межслоевого рассеяния НМС проводили по формуле Вульфа – Брэгга [2]

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \frac{\theta}{2} \operatorname{arctg} a/L},$$

где λ – длина волны, равная 1,54 Å; a – расстояние от центра рентгенограммы до рефлекса n -го порядка; L – расстояние образец – пленка; n – порядок рефлекса. Относительная ошибка определения межслоевого расстояния составляла $\sim \pm 1\%$, параметра ячейки $c \pm 1,4\%$. Точность измерения углового расстояния между рефлексами на рентгенограмме $\pm 30'$. Калориметрические кривые получены на приборе DSC-2 («Perkin – Elmer») при скорости нагревания 5 град/мин.

На рис. 1 представлены характерные рентгенограммы образцов ПЭТФ, ПЭВП и ПК, содержащих ДДК. Точечные рефлексы на рентгенограммах свидетельствуют о том, что во всех случаях НМС кристаллизуются в микропорах полимера с образованием высокоупорядоченных текстур. Аналогичная картина наблюдается и для других веществ – ЦС, генэйказана и ряда n -карбоновых кислот в исследуемых полимерных матрицах.

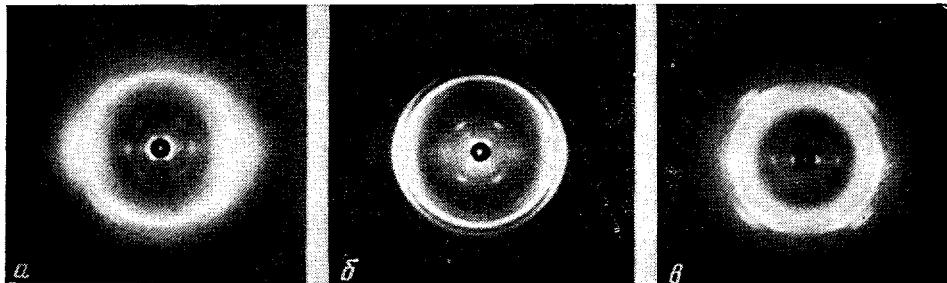


Рис. 1. Рентгенограммы ориентированных полимерных матриц ПЭТФ (а), ПЭВП (б) и ПК (в), содержащих ДДК

Рассмотрим фазовое состояние НМС в полимерных матрицах. В предыдущих работах [3, 4] было показано, что фазовый состав НМС, закристаллизованных в микропорах ориентированных полимерных матриц, может отличаться от фазового состава макрокристаллов. Методами ИК-спектроскопии и ДСК на примере ТДК и ЦС было обнаружено, что НМС в объеме полимерных матриц могут существовать в полиморфной модификации, неустойчивой в свободном состоянии при обычной температуре.

Как известно, жирным соединениям — *n*-парафинам, *n*-спиртам и *n*-карбоновым кислотам свойствен полиморфизм [5–7]. Кристаллическая структура каждой полиморфной модификации характеризуется своим межплоскостным расстоянием d_{001} , определив которое из данных рентгеноструктурного анализа, можно сделать вывод о фазовом состоянии НМС. В табл. 1 проведено сравнение результатов по расчету d_{001} для НМС в полимерных матрицах с известными из литературы значениями межслоевого расстояния для НМС в свободном состоянии. Результаты сравнения позволяют заключить, что точечные рефлексы на рентгенограммах являются следствием отражения от слоевых плоскостей 001. Независимость межслоевого расстояния (в пределах ошибок измерения) для данного НМС от типа полимерной матрицы указывает на то, что в разных матрицах реализуется одно и то же фазовое состояние этого соединения. Межслоевому расстоянию ЦС, закристаллизованного во всех указанных полимерах, соответствует β -форма, термодинамически неустойчивая при комнатной температуре в свободном состоянии [6]. Аналогичным образом ТДК в полимерных матрицах находится в высокотемпературной С-модификации, тогда как свободная ТДК кристаллизуется в А'-форме. Межслоевые расстояния генэйкозана незначительно отличаются друг от друга. Поэтому вывод о существовании генэйкозана в высокотемпературной модификации (в свободном состоянии устойчивой выше $32,6^\circ$ [8]) в полимерных матрицах был сделан с использованием метода ДСК. Кислоты УДК, ДДК и ПДК находятся в полимерных матрицах в тех же полиморфных модификациях, что и в блоке (макрокристаллах). Эти модификации, соответствующие высокотемпературной форме, устойчивы как в свободном состоянии, так и в полимере.

Различие в фазовом составе НМС, закристаллизованных в микропорах ориентированных полимерных матриц и в блоке, связано, как обсуждалось ранее [4], с увеличением вклада поверхностной составляющей свободной энергии в общий термодинамический потенциал системы при переходе НМС в высокодисперсное состояние. Увеличение степени дисперсности НМС будет приводить к возрастанию устойчивости тех кристаллических структур, для которых свободная поверхностная энергия на границе с полимером минимальна.

В данной работе ориентацию слоев НМС в полимерных матрицах находили по расположению на рентгенограммах рефлексов 001. Ориентация молекул в слое определяется кристаллической структурой НМС [5–7].

Результаты по определению ориентации НМС в различных полимерных матрицах обобщены в табл. 1. Параллельная и перпендикулярная ориентация молекул генэйкозана и ЦС относительно оси вытяжки поли-

Таблица 1

Ориентация и фазовый состав НМС в ориентированных полимерных матрицах и в свободном состоянии

НМС	Полимерная матрица	Ориентация	$d_{001}^* \cdot 10$, нм (НМС — полимер)	$d^{***} \cdot 10$, нм (НМС)
Генэйкозан	ПЭВП		28,8	
	ПТФЭ		28,6	28,65 (A) [8]
	ПЭТФ		28,8	28,92 (R) [8]
	ПА-6		28,8	
	ПК	⊥	28,5	
ЦС	ПЭВП		45,4	37,27 (γ) [9]
	ПТФЭ		45,4	43,83 (α) [9]
	ПЭТФ		45,4	
	ПА-6		45,4	44,90 (β) [9]
	ПК	⊥	45,4	
УДК	ПЭВП		26,1	
	ПЭТФ	⊥	25,9	25,68 (C') [10]
	ПК	⊥	26,1	
ДДК	ПЭВП		27,7	32,1 (A) [11]
	ПЭТФ	, ⊥	27,7	27,42 (C) [11]
	ПК	⊥	27,7	
ТДК	ПЭВП		30,1	35,35 (A') [12]
	ПТФЭ		29,8	
	ПЭТФ	, ⊥	30,1	30,0 (C') [12]
	ПА-6	, **	29,7	
	ПК	⊥	29,7	
ПДК	ПЭВП		35,5	40,2 (A') [11]
	ПЭТФ	, ⊥	35,6	35,88 (B') [13]
	ПК	⊥	35,8	35,75 (B') [11] 34,4 (C') [11]
ДКК	ПК	⊥	51,4	52,95 (B) [11] 48,3 (C) [11]

* d_{001} равно или кратно межслоевому расстоянию.

** Ориентация слабая.

*** Различные полиморфные модификации НМС обозначены греческими и большими латинскими буквами.

мера обозначена соответственно как || и ⊥. Слоевые плоскости при этом располагаются соответственно перпендикулярно или параллельно оси вытяжки образца. Параллельная ориентация с оси кристаллической ячейки *n*-карбоновых кислот (рис. 2), приблизительно совпадающей с осью молекулы [7], относительно оси вытяжки полимера обозначена индексом ||. Слоевые плоскости при этом наклонены к оси вытяжки полимера. Ориентация слоевых плоскостей *n*-карбоновых кислот вдоль оси вытяжки полимера (оси молекул при этом находятся под некоторым углом к ней), обозначена индексом ⊥.

В ПК все НМС ориентируются таким образом, что их слоевые плоскости расположены параллельно оси вытяжки полимера. Аналогично кристаллизуется УДК в матрице ПЭТФ. В этих случаях рефлексы от слоевых плоскостей находятся на экваторе рентгенограммы (рис. 1, *a*). В ПЭВП, ПТФЭ, ПА-6 и ПЭТФ молекулы генэйкозана и ЦС ориентируются параллельно оси вытяжки полимера (слоевые плоскости соответственно перпендикулярно), о чем свидетельствуют меридианальные рефлексы на рентгенограммах.

У систем *n*-карбоновая кислота — полимерная матрица (рис. 1) наблюдаются два типа точечных рефлексов — экваториальные (ПК, ПЭТФ) и диагональные (ПЭВП, ПТФЭ, ПЭТФ). Наличие экваториальных рефлексов в ПК указывает на параллельную ориентацию слоевых (001) плоскостей кислот относительно оси вытяжки ПК. Диагональные рефлексы в случае ПЭВП и ПТФЭ свидетельствуют о наклонном расположении слоевых

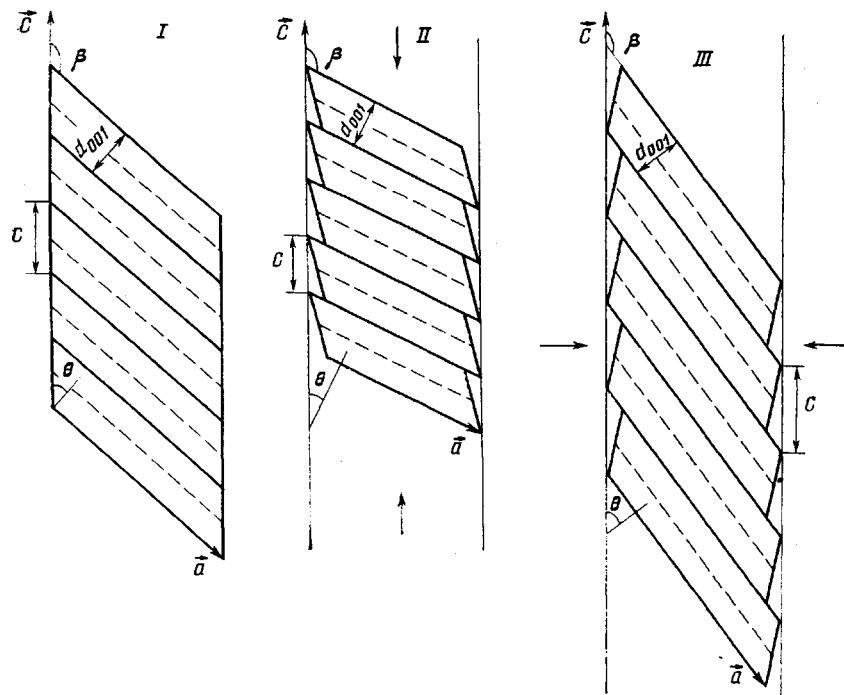


Рис. 2. Структура кристаллов *n*-карбоновых кислот в свободном состоянии (I) и схема их деформации в микропорах матриц ПЭВП (II) и ПЭТФ (III): сплошная линия — плоскость (001) CH_3 -групп; штриховая — плоскость (001) COOH -групп. Стрелками указано направление действия сжимающих напряжений

плоскостей НМС относительно оси вытяжки этих полимеров. В случае ПЭТФ наблюдаются сразу оба типа рефлексов (за исключением системы ПЭТФ — УДК). Поскольку все рефлексы расположены на одном и том же расстоянии от центра рентгенограммы и, следовательно, относятся к одним и тем же отражающим плоскостям (001), следует предположить, что в матрице ПЭТФ *n*-карбоновые кислоты характеризуются двумя типами ориентации, при которых слоевые плоскости располагаются как параллельно, так и под некоторым углом к оси вытяжки полимера.

Для каждой кристаллической модификации кислоты существует свой определенный угол θ между осью \vec{c} ячейки и нормалью к слоевой плоскости. Этот угол связан с параметрами ячейки — углом β между осями \vec{a} и \vec{c} ячейки и периодом идентичности вдоль оси \vec{c} . Угол θ , найденный из рентгенограммы как угловое расстояние между рефлексом от склоненных слоев кислоты и меридиональным направлением, позволяет выявить изменения, возникающие в кристаллической решетке НМС под влиянием

Таблица 2

Параметры кристаллической ячейки НМС в ориентированных полимерных матрицах и в свободном состоянии

Система		угол θ (НМС — по- лимер)	угол $\theta_{\text{лит}}$ (НМС)	угол β (НМС — по- лимер)	угол $\beta_{\text{лит}}$ (НМС)	$c \cdot 10$, нм (НМС — по- лимер)	$c_{\text{лит}} \cdot 10$, нм (НМС)
УДК	ПЭВП	31°	41°18'	121°	131°17'	30,4	34,18
	ПЭВП	36°	39°	126°	129°13'	34,2	
ДДК	ПЭТФ	42°	39°	132°	129°13'	37,3	35,39
	ПЭВП	32°	—	122°	—	35,5	—
ТДК	ПЭТФ	40°	—	130°	—	39,3	—
	ПТФЭ	30°	—	120°	—	34,4	—
ПДК	ПЭВП	34°	32°54'	—	—	42,8	42,58
	ПЭТФ	37°30'	32°54'	—	—	44,9	42,58

полимерной матрицы. В табл. 2 приведены экспериментальные значения угла θ , угла β и c ряда π -карбоновых кислот в полимерных матрицах и литературные значения этих же параметров для рассматриваемых соединений в свободном состоянии для одной и той же полиморфной модификации. В матрице ПЭВП у всех кислот угол θ меньше соответствующей величины для матрицы ПЭТФ. Значения угла θ , найденные из литературных данных [10, 13, 14] для кислот в свободном состоянии по формуле $\theta = \arccos d_{001}/c$, оказываются больше или приблизительно равны значению этого угла для кислот в матрице ПЭВП и меньше соответствующей величины для матрицы ПЭТФ. Параметры ячейки π -карбоновых кислот угол β и c также зависят от типа полимерной матрицы и могут отличаться от соответствующих величин для исследуемых соединений в свободном состоянии [10, 13, 14].

Такое изменение параметров ячейки и угла θ π -карбоновых кислот, свидетельствующее о деформации их кристаллической решетки, можно объяснить действием сжимающих напряжений со стороны полимерной матрицы на кристаллиты НМС. Изменение направления смещения параметров ячейки π -карбоновых кислот при переходе от ПЭВП к ПЭТФ (по сравнению со значением этих параметров в свободном состоянии) указывает на то, что сжимающие напряжения в случае ПЭВП действуют вдоль, а в случае ПЭТФ — перпендикулярно оси кристаллита НМС. Изменение кристаллической структуры π -карбоновых кислот под действием сжимающих напряжений в матрицах ПЭВП и ПЭТФ схематически представлено на рис. 2. Межплоскостное расстояние d_{001} , как следует из рис. 2, при такой деформации остается неизменным, что и наблюдается экспериментально (табл. 1). Деформацию кристаллитов π -карбоновых кислот с сохранением межплоскостного расстояния d_{001} , сопровождающуюся изменением угла наклона плоскости (001) к оси с ячейки можно объяснить механизмом трансляционного скольжения и поворота кристаллических блоков, содержащих димеры связанных водородной связью молекул кислоты, относительно друг друга под действием сжимающих напряжений. Такое скольжение должно осуществляться вдоль плоскостей (001), содержащих концевые CH_3 -группы, поскольку энергия межмолекулярного взаимодействия между блоками в этих плоскостях очень мала [7].

Изменение направления действия сжимающих напряжений в системах НМС — полимерная матрица при переходе от ПЭВП к ПЭТФ обусловлено, по-видимому, существенно разной морфологией микротрещин крезов для аморфно-кристаллических и стеклообразных полимеров. Если в случае стеклообразных полимеров каждая индивидуальная микротрещина пронизывает весь объем, все сечение полимерного образца [1], то для полимеров типа ПЭВП крезы локализованы в объеме образца, имеют замкнутую эллипсоидальную конфигурацию [15]. Упругие напряжения, возникающие при деформации ПЭВП, стремятся сблизить противоположные (связанные фибрillами) стенки локализованных в объеме микротрещин, что и является причиной появления сжимающих напряжений, направленных вдоль оси вытяжки полимерной матрицы. В случае ПЭТФ сжимающие напряжения, перпендикулярные оси вытяжки полимера, могут быть обусловлены существованием дальнодействующих сил притяжения [16] между фибрillами микротрещин.

Тип ориентации НМС, реализующийся в микропорах, отвечает минимальному значению поверхностной составляющей свободной энергии системы полимерная матрица — НМС. При исследовании процессов плавления и кристаллизации π -парафинов было показано, что свободная поверхностная энергия торцевой (состоящей из концевых CH_3 -групп) грани индивидуальных соединений ниже соответствующей величины для боковой (содержащей последовательности CH_2 -групп) грани [17]. При введении НМС в матрицу полимера образуется поверхность раздела кристалл НМС — полимер, причем каждому типу ориентации НМС соответствует свой тип грани, контактирующий с фибрillами микротрещин. Поверхностная энергия границы раздела в исследуемых двухкомпонентных системах снижается с ростом работы адгезии компонентов, определяе-

мой типом контактирующей грани НМС. Можно предположить, что энергия взаимодействия между боковой гранью НМС и поверхностью ориентированных фибрилл ПЭВП ввиду их структурного подобия (вытянутая последовательность CH_2 -групп) будет значительно превышать соответствующую величину для торцевой грани. В результате для всех НМС в матрицах ПЭВП поверхностная энергия межфазной границы боковая грань НМС – полимер может оказаться ниже энергии соответствующей грани разделя для торцевой грани. При таком соотношении поверхностных энергий боковой и торцевой граней НМС в матрице ПЭВП должна реализовываться ориентация, при которой боковая грань и оси молекул НМС располагаются вдоль оси вытяжки полимерной матрицы.

ПК представляет собой тип инертной матрицы для исследованных НМС поскольку в нем отсутствуют последовательности CH_2 -групп. Поверхностная энергия боковой грани НМС в матрице ПК (как и в свободном состоянии) останется выше поверхностной энергии торцевой грани. Это приведет к такой ориентации кристаллитов НМС, при которой торцевая грань будет располагаться вдоль оси вытяжки полимерной матрицы.

Кристаллиты π -карбоновых кислот, деформируясь в поле сжимающих напряжений полимерной матрицы, приобретают некоторый запас упругой энергии, которая наряду с поверхностной составляющей свободной энергии должна учитываться при анализе характера ориентации НМС в микропорах. Величина упругого вклада в свободную энергию системы зависит от анизотропии упругих свойств кристаллитов НМС и их ориентации в поле сжимающих напряжений полимерной матрицы. Модуль упругости НМС, обладающих слоевой структурой, в направлении перпендикулярном или вдоль плоскости слоя (плоскость скольжения) должен превышать модуль упругости в направлении под углом к плоскости скольжения. Уровень упругой энергии кристаллитов π -карбоновых кислот при действии сжимающих напряжений в направлении низкого модуля будет максимальен.

Изложенная точка зрения на роль упругой энергии при ориентации НМС в полимерных матрицах позволяет объяснить ориентацию π -карбоновых кислот в ПЭТФ следующим образом. Уровень упругой энергии, запасаемый кристаллитами π -карбоновых кислот, должен увеличиваться с ростом величины сжимающих напряжений. В связи с этим можно предполагать, что в узких порах ПЭТФ (с уменьшением расстояния между фибриллами и возрастанием сил притяжения между ними) при ориентации оси с кристаллитами вдоль оси вытяжки полимера (сжимающее напряжение действует при этом в направлении низкого модуля) кристаллиты кислот будут обладать более высоким запасом упругой энергии по сравнению с кристаллитами, заполняющими широкие поры. Такое изменение упругой энергии кристаллитов с изменением их размера, определяемого размером пор полимерной матрицы, может привести к тому, что для узких пор суммарная величина поверхностного и упругого вкладов в свободную энергию при ориентации боковой грани кристаллитов вдоль оси вытяжки полимерной матрицы окажется выше соответствующей величины для ориентации, при которой параллельно оси вытяжки образца располагается торцевая грань НМС. При таком соотношении суммарного вклада для узких и широких пор термодинамически устойчивой в узких порах оказывается последняя ориентация, дающая рефлексы на экваторе рентгенограммы. В широких порах упругий вклад меньше, и ориентация НМС будет определяться в основном поверхностной составляющей свободной энергии, которая (благодаря наличию последовательностей CH_2 -групп в ПЭТФ) меньше в первом случае, когда ось кристаллитов располагается вдоль оси вытяжки полимерной матрицы (рефлексы на диагоналях рентгенограммы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.; Химия, 1984.
2. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.; Атомиздат, 1977. с. 6.

3. *Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. т. 26. № 7. с. 1531.
4. *Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1985. т. 27. № 8. с. 1731.
5. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.; Наука, 1971. с. 61.
6. *Watanabe A.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1961. V. 34. № 11. p. 1728.
7. *Syдов Е.* // Arkiv Kemi. 1956. V. 9. № 19. p. 231.
8. *Maroncelli M., Song Ping Qi, Strauss H. L., Snyder R. G.* // J. Amer. Chem. Soc., 1982. V. 104. № 23. p. 6237.
9. *Watanabe A.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1963. V. 36. № 3. p. 336.
10. *Syдов Е.* // Acta Crystallogr., 1955. V. 8. p. 810.
11. *Stenhagen E., Sydow E.* // Arkiv Kemi. 1953. V. 6. № 29. p. 309.
12. *William L. Baun.* // J. Phys. Chem., 1961. V. 65. № 12. p. 2122.
13. *Syдов Е.* // Acta Crystallogr., 1954. V. 7. p. 823.
14. *Vand V., Morley W. M., Lomer T. R.* // Acta Crystallogr., 1951. V. 4. p. 324.
15. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Фартунин В. И., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. т. 25. № 3. с. 588.
16. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.; Мир. 1979.
17. *Hoffman J. D.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 4. p. 772.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29.IV.1986

PHASE COMPOSITION AND ORIENTATION OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS IN MICROPORES OF ORIENTED POLYMER MATRICES

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

S u m m a r y

Phase composition and orientation of long-chain aliphatic low-molecular compounds in micropores of oriented matrices of HDPE, PTFE, PETP, polyamide-6 and polycarbonate have been studied by X-ray scattering method. Crystallization of low-molecular compounds results as a rule in their high-temperature polymorphic modification. The character of orientation of introduced additives depends on the type of the polymer matrix. These facts are explained by the existence of the surface and elastic contributions into the free energy of the low-molecular compound – polymer matrix system. The stable orientation corresponds to the minimal total value of these contributions.