

УДК 541.64:536.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ — КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МИКРОПОРАХ  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ**

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

Исследование методом ДСК процессов плавления и кристаллизации низкомолекулярных соединений в микропорах ориентированных полимерных матриц (изменение температуры плавления, понижение температуры кристаллизации и теплоты плавления) позволяет определить средний размер пор (частиц низкомолекулярных соединений) и поверхностные составляющие основных термодинамических потенциалов, характеризующих процесс плавления. Причиной изменения температуры, энталпии и энтропии плавления низкомолекулярных соединений, включенных в пористую структуру ориентированных полимерных матриц, по сравнению со свободным состоянием является изменение поверхностных составляющих основных термодинамических потенциалов при фазовых переходах.

В предыдущей работе [1] методом ДСК были исследованы термодинамические характеристики плавления низкомолекулярных соединений (НМС) — генайкозана, тридекановой кислоты (ТДК) и цетилового спирта (ЦС) в микропорах матриц ПЭ и ПТФЭ, ориентированных в расплатах этих веществ. Используя представления, развитые для описания термодинамики поверхностных явлений, были получены выражения для мольных значений энталпии  $\Delta H_m$ , энтропии  $\Delta S_m$  и изменения температуры  $\Delta T$  фазового перехода в высокодисперсной системе НМС — полимерная матрица

$$\Delta H_m = \Delta H_{mv} - \frac{2V_m}{r} \Delta h \quad (1)$$

$$\Delta S_m = \Delta S_{mv} - \frac{2V_m}{r} \Delta s \quad (2)$$

$$\Delta T_{\text{пп}} = T_v - T_A = \frac{2\Delta\sigma}{r} \frac{T_v}{\Delta H_{mv}/V_m}, \quad (3)$$

где  $\Delta h$ ,  $\Delta s$  и  $\Delta\sigma$  — изменения поверхностных составляющих основных термодинамических потенциалов (энталпии, энтропии, свободной энергии) при фазовом переходе в низкомолекулярном компоненте;  $\Delta H_{mv}$ ,  $\Delta S_{mv}$  — мольные теплота и энтропия фазового перехода НМС в свободном состоянии;  $T_v$ ,  $T_A$  — температуры фазовых переходов в свободном и связанным (в микропорах полимерных матриц) состоянии;  $r$ ,  $V_m$  — радиус частиц и мольный объем НМС.

На основании формул (1) — (3) в работе [1] была проведена оценка величин  $\Delta h$ ,  $\Delta s$  и  $\Delta\sigma$ , являющихся важными термодинамическими характеристиками процесса плавления НМС, дисперсированных в матрице полимера. Для расчета этих величин средний размер (диаметр) частиц НМС принимали равным 10 нм. Эта величина соответствует среднему диаметру пор, образующихся при деформации аморфно-кристаллических полимеров в адсорбционно-активной среде [2]. Однако известно [3], что размер микропор (а значит, и размер частиц НМС) зависит от типа

и условий деформации полимерного материала – среды, температуры, степени вытяжки. Поэтому представлялось важным найти независимый способ экспериментальной оценки размера микропор, образующихся при деформации полимерных матриц в среде НМС в каждом конкретном случае.

Для независимого определения радиуса пор – частиц в системе НМС – полимерная матрица можно попытаться провести совместный анализ данных по плавлению и кристаллизации НМС в микропорах полимерных матриц. В связи с этим в настоящей работе методом ДСК исследовали процессы плавления – кристаллизации НМС (генэйкозана, ТДК, ЦС) в матрицах ПЭТФ, ПК и ПА-6.

В качестве полимерных матриц использовали промышленные пленки ПА-6 марки ПК-4 толщиной  $d \approx 150$  мкм, аморфные пленки ПЭТФ ( $d \approx 200$  мкм) и ПК на основе бисфенола А ( $d \approx 200$  мкм). Образцы ПЭТФ и ПК готовили вытяжкой пленок в расплавах НМС по методике, описанной в работе [1]. ПА-6 вытягивали в охлажденном ацетоне, а затем переносили в расплав НМС. Степень вытяжки для ПЭТФ и ПА-6 составляла 100, для ПК 30%. В качестве НМС использовали генэйкозан и ТДК с температурами плавления, определенными по максимуму калориметрического пика, равными соответственно 313,2 и 315,6 К. Изучение теплофизических свойств генэйкозана и ТДК проводили на калориметре DSC-2 («Перкин–Эльмер») при скорости нагревания 5 град/мин.

Рассмотрим некоторые аспекты зародышеобразования при кристаллизации НМС в полимерных матрицах. Зародышеобразование в общем случае может протекать как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму. Гетерогенное образование зародышей предпочтительно, когда  $\Delta\sigma < \sigma_{кж}$ , где  $\sigma_{кж}$  – поверхностное напряжение (свободная энергия) на границе раздела кристалл – расплав [4]. В исследуемых микрогетерогенных системах это условие выполняется.

Гетерогенное зародышеобразование в микропорах может происходить двумя путями. Первый вариант связан с образованием контакта зародыш – матрица только для одной грани кристаллита НМС. Радиус критического зародыша по нормали к плоскости матрицы подложки в этом случае определяется следующим выражением [4]:

$$\Delta T_{kp} = \frac{(\sigma_{кж} + \Delta\sigma)}{r} \frac{T_v}{\Delta H_{mv}/V_m}, \quad (4)$$

где  $\Delta T_{kp}$  – понижение температуры кристаллизации  $T_{kp}$  в порах относительно температуры плавления вещества в свободном состоянии, т. е.  $\Delta T_{kp} = T_v - T_{kp}$ . Второй способ, которым может осуществляться зародышеобразование в узких порах, предполагает возникновение зародыша с образованием контакта его противоположных граней сразу с двумя противоположными стенками поры. В этом случае радиус критического зародыша (по нормали к плоскости контактирующих граней) связан с понижением температуры кристаллизации выражением, которое может быть получено из классической теории зародышеобразования [4]

$$\Delta T_{kp} = \frac{2\Delta\sigma}{r} \frac{T_v}{\Delta H_{mv}/V_m} \quad (5)$$

Формула (5) имеет смысл для  $\Delta\sigma > 0$ , когда работа образования критического зародыша положительна.

Не только процесс плавления, но и кристаллизация НМС, включенных в пористую структуру полимера, определяется размером пор полимерной матрицы. Это очень хорошо иллюстрируется калориметрическими кривыми плавления и кристаллизации НМС (рис. 1). Плавление и кристаллизация НМС на поверхности полимерных пленок проявляются в виде узких высокотемпературных пиков [5]. В микропорах же эти процессы приводят к появлению на калориметрических кривых широких низкотемпературных пиков, свидетельствующих о том, что кристаллизация НМС в микропорах протекает при такой температуре, при которой радиус критического зародыша становится равным радиусу поры [5]. Таким образом, в формулах (4), (5) параметр  $r$  интерпретируется как

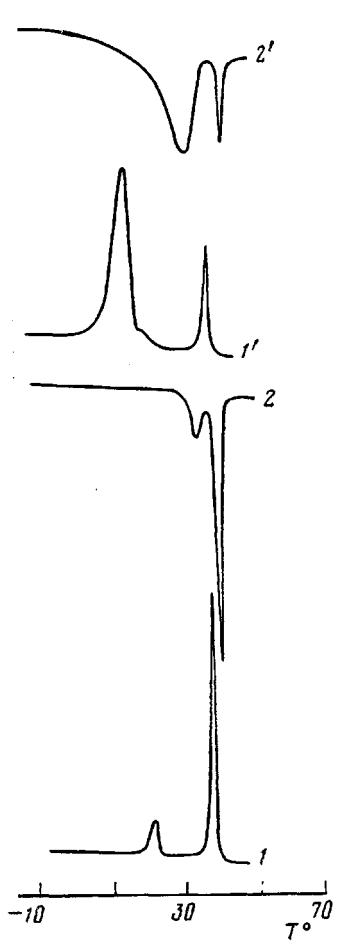
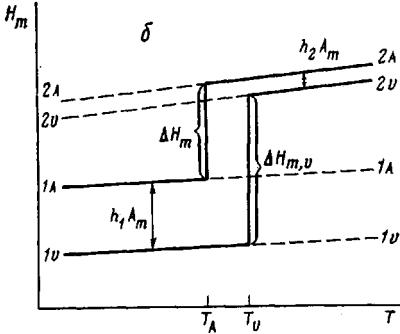
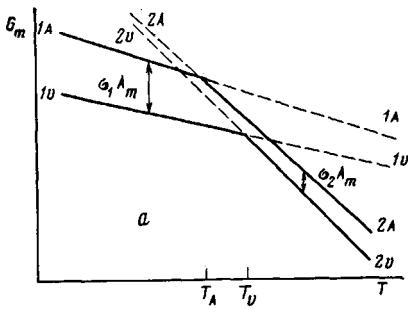


Рис. 1



δ

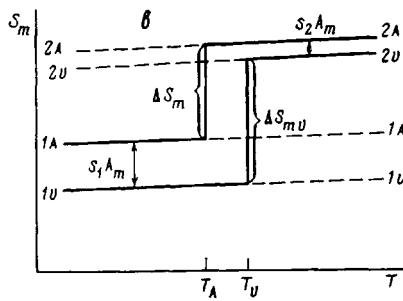


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрические кривые кристаллизации (1, 1') и плавления (2, 2') ТДК в микропорах ПЭТФ (1', 2') и в свободном состоянии (1, 2)

Рис. 2. Изменение термодинамических параметров – свободной энергии (а), энталпии (б) и энтропии (в) при переходе из низкотемпературной (1v, 1A) в высокотемпературную фазу (2v, 2A) для НМС в свободном состоянии (1v, 2v) и в микропорах полимерных матриц (1A, 2A)

размер частиц НМС, определяемый размером пор полимерной матрицы, т. е. имеет тот же самый смысл, что и в выражении (3) для зависимости  $\Delta T_{\text{пл}}$  от размера частиц НМС.

Принимая во внимание полное подобие формул (3) и (5), можно видеть, что при образовании критического зародыша в соответствии с выражением (5) понижение температур плавления и кристаллизации должно быть одинаковым, т. е. температура кристаллизации должна совпадать с температурой плавления вещества в микропорах. Однако поскольку для всех систем, исследованных в настоящей работе,  $\Delta T_{\text{кр}} > \Delta T_{\text{пл}}$  (табл. 1), связь радиуса критического зародыша с понижением температуры кристаллизации НМС в полимерных матрицах дается выражением (4).

Используя выражения (3) и (4), после разделения переменных получаем следующие уравнения для определения величин  $\Delta\sigma$  и  $r$ :

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{\text{кж}} \Delta T_{\text{пл}}}{2\Delta T_{\text{кр}} - \Delta T_{\text{пл}}} \quad (6)$$

$$r = \frac{\sigma_{\text{кж}}}{2\Delta T_{\text{кр}} - \Delta T_{\text{пл}}} \frac{2T_v}{\Delta H_{mv}/V_m} \quad (7)$$

Таблица 1

## Свободная поверхностная энергия систем НМС – полимерная матрица

Система		2r, нм	$\Delta\sigma$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	$\sigma_1/\sigma_2$	$\Delta T_{\text{пл}}^{\circ}$	$\Delta T_{\text{кр}}^{\circ}$
			мДж/м <sup>2</sup>					
ПЭТФ	Генэйкозан	6,5	0,6	5,0	5,6	1,1	0,8	11,3
	ЦС	6,5	2,8	5,0	7,8	1,6	4,0	17,5
	ТДК	5,0	4,7	1,4	6,1	4,4	10,0	26,0
ПК	Генэйкозан	6,5	2,5	4,5	7,0	1,6	3,5	13,5
	ЦС	6,5	2,8	4,5	7,3	1,6	5,0	18,0
	ТДК	5,0	3,4	1,2	4,6	3,8	7,0	24,0
ПА-6	Генэйкозан	11,0	0,6	6,8	7,4	1,1	0,5	7,1
	ЦС	7,0	2,5	6,8	9,3	1,4	4,0	15,7
	ТДК	5,0	5,7	1,4	7,1	5,1	13,0	28,0

Для расчета  $\Delta\sigma$  и  $r$  по формулам (6), (7) необходимо знание величины межфазной энергии кристалл – расплав  $\sigma_{\text{кж}}$ , оценку которой проводили с использованием уравнения Юнга для смачивания кристалла собственным расплавом [6]. Получены следующие значения  $\sigma_{\text{кж}}$ : для генэйкозана 17; ЦС 17,5 и ТДК 19,5 мДж/м<sup>2</sup>.

Значение свободной энергии на границе раздела расплав НМС – полимер  $\sigma_2$ , необходимое для оценки свободной энергии на межфазной границе кристаллит НМС – полимер  $\sigma_1$  по соотношению  $\sigma_1 = \sigma_2 + \Delta\sigma$ , рассчитывали аналогично тому, как это делалось в работе [1]. Для ПЭТФ, ПА-6 и ПК при расчете по этому уравнению использовали соответственно следующие значения дисперсионной  $\sigma^d$  и полярной  $\sigma^h$  составляющей их свободной энергии: 43,2; 40,8; 42,3 ( $\sigma^d$ ) и 4,1; 6,2; 3,7 мДж/м<sup>2</sup> ( $\sigma^h$ ). Расчет  $\sigma^d$  и  $\sigma^h$  для ПА-6 и ПК проведен в настоящей работе по параметрам растворимости [7]. Значения  $\sigma^d$  и  $\sigma^h$  для ПЭТФ взяты из работы [8], для НМС получены в работе [1].

Результаты расчета  $\Delta\sigma$  и  $r$  по формулам (6), (7), а также величин  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  приведены в табл. 1.

Как видно из этой таблицы, в исследованных системах НМС – полимерная матрица поверхностная свободная энергия на границе раздела фаз кристалл – полимер больше аналогичной величины на границе раздела расплав – полимер. Проанализируем, с чем может быть связано такое различие. Свободную поверхностную энергию в системе НМС – полимерная матрица на границе раздела расплав – полимер можно выразить через работу адгезии контактирующих фаз  $W_{\text{пж}}$  следующим образом [9]:

$$\sigma_2 = \sigma_{\text{жг}} + \sigma_{\text{пг}} - W_{\text{пж}}, \quad (8)$$

где  $\sigma_{\text{жг}}$  и  $\sigma_{\text{пг}}$  – поверхностное натяжение расплав – газ и полимер – газ.

Структура поверхности твердых кристаллических тел, как правило, характеризуется наличием большого числа дефектов, поэтому свободная поверхностная энергия границы раздела кристалл НМС – полимер (в отличие от фазовой границы расплав – полимер) должна содержать член  $\sigma_d$ , связанный с наличием дислокаций [9, 10]. С учетом вклада дислокаций в свободную поверхностную энергию выражение для свободной энергии поверхности раздела кристалл НМС – полимер может быть записано следующим образом:

$$\sigma_1 = \sigma_{\text{кг}} + \sigma_{\text{пг}} - W_{\text{пж}} + \sigma_d, \quad (9)$$

где  $\sigma_{\text{кг}}$  – поверхностное натяжение кристалл – газ;  $W_{\text{пж}}$  – работа адгезии в системе кристалл – полимер. Используя формулы (8), (9), получаем выражение для изменения свободной поверхностной энергии при плавлении НМС в микропорах полимерных матриц

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 - \Delta W + \sigma_d, \quad (10)$$

где  $\Delta\sigma = \sigma_{\text{кг}} - \sigma_{\text{жг}}$ ,  $\Delta W = W_{\text{пк}} - W_{\text{пж}}$ . Положительное значение  $\Delta\sigma$  для исследуемых в настоящей работе систем обусловлено наличием в выражении (10) двух существенно положительных членов  $\Delta\sigma_0$  и  $\sigma_d$ . При достаточно сильном (эпитаксиальном) взаимодействии между кристаллами НМС и полимерной матрицей, когда  $W_{\text{пк}}$  намного превосходит  $W_{\text{пж}}$ , величина  $\Delta\sigma$  в соответствии с формулой (10) может принимать отрицательные значения, что и наблюдается экспериментально для систем с генэйкозаном и ЦС в матрицах ПЭ и ПТФЭ [1].

Из табл. 1 следует, что для ГЭ в матрицах ПЭТФ и ПА-б величина  $\Delta\sigma$  очень мала. В работе [1] для всех НМС (генэйкозана, ЦС и ТДК) в матрицах ПЭ и ПТФЭ также получены невысокие значения  $\Delta\sigma < -1,5 \text{ мДж/м}^2$ . При переходе от генэйкозана к ТДК  $\Delta\sigma$ , а также  $\sigma_1/\sigma_2$  возрастают.

Приведенные экспериментальные факты, касающиеся зависимости  $\Delta\sigma$  от типа системы, позволяют сделать вывод о том, что для систем, в которых наблюдаются только дисперсионные взаимодействия (т. е. в тех случаях, когда хотя бы один компонент, либо полимер, либо НМС, не содержат полярных групп), величина  $\Delta\sigma$  минимальна. Сюда относятся все системы с генэйкозаном (кроме системы генэйкозан – ПК), а также все системы с ПЭ и ПТФЭ [1]. В тех же случаях, когда оба компонента системы обладают некоторой полярностью и помимо дисперсионных взаимодействий между компонентами возможны диполь-дипольные взаимодействия и водородные связи, величина  $\Delta\sigma$  становится существенно больше нуля.

Относительно высокие значения  $\Delta\sigma$  для системы генэйкозан – ПК (по сравнению с другими системами, содержащими генэйкозан) обусловлены отсутствием последовательностей  $\text{CH}_2$ -групп в ПК, что приводит к низкой энергии межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз кристаллит генэйкозана – ПК и, как следствие, к низкому значению  $W_{\text{пк}}$ , а следовательно, и  $\Delta W$  для этой системы.

Таким образом, изменение свободной поверхностной энергии на границе раздела фаз НМС – полимерная матрица при плавлении НМС  $\Delta\sigma$  определяется изменением свободной поверхностной энергии при плавлении этого соединения в свободном состоянии  $\Delta\sigma_0$  (типов НМС), а также энергией межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз в исследуемой системе (типов полимерной матрицы). Энергия межмолекулярного взаимодействия определяет концентрацию дефектов в поверхностном слое низкомолекулярного компонента, т. е. слагаемое  $\sigma_d$  в формуле (10), и величину члена  $\Delta W$  связанного с работой адгезии на границе раздела фаз НМС – полимер.

На основании экспериментально измеренных теплот и температур плавления генэйкозана и ТДК в полимерных матрицах по формулам (1), (2) с использованием среднего размера частиц НМС, определяемого в соответствии с выражением (7), были рассчитаны скачки удельных величин поверхностной энталпии  $\Delta h$  и энтропии  $\Delta s$  при плавлении этих соединений в микропорах. Измеренные методом ДСК теплоты плавления НМС в микропорах определяются в общем случае тремя факторами: фазовым составом, степенью кристалличности и энергетическими характеристиками межфазной поверхности НМС – полимерная матрица. Поскольку фазовый состав НМС в микропорах может отличаться от фазового состава этих соединений в свободном состоянии [11, 12], для выяснения влияния энергетического состояния поверхности на энталпию плавления вещества в настоящей работе определялась теплота только одного фазового перехода: высокотемпературная полиморфная модификация – расплав. Сравнивали соответствующие величины, полученные для НМС в микропорах и свободном состоянии.

Экспериментальные значения теплоты и энтропии плавления для ТДК и генэйкозана в полимерных матрицах и рассчитанные по формулам (1), (2) их поверхностные составляющие приведены в табл. 2. Полученные значения  $\Delta h$  и  $\Delta s$  – до некоторой степени формальные величины, поскольку в общем случае определяются не только состоянием поверх-

Таблица 2

## Термодинамические характеристики процесса плавления НМС в микропорах полимерных матриц

Система *	$\Delta H_m \cdot 10^{-3}$	$\Delta H_m, A \cdot 10^{-3}$	$\Delta S_m$	$\Delta S_m, A$	$\Delta h$	$\Delta \sigma$	$\Delta s$
	Дж/моль	Дж/моль·град	мДж/м <sup>2</sup>				
Системы с ТДК							
ПЭ	22,24	8,97	71	27	94,3	1,3	0,29
ПТФЭ	26,52	4,69	84	14	49,3	1,4	0,15
ПЭТФ	23,46	7,75	77	21	40,7	4,7	0,11
ПК	22,24	8,97	72	28	47,1	3,4	0,14
ПА-6	17,34	13,87	57	41	72,8	5,7	0,21
Системы с генэйкозаном							
ПЭ	35,89	19,28	114	62	126,5	-0,9	0,41
ПТФЭ	41,52	13,65	132	47	89,5	-0,8	0,29
ПЭТФ	49,53	5,64	159	17	24,0	0,6	0,07
ПК	40,34	14,83	130	46	63,3	2,5	0,19

\* Данные по ПЭ и ПТФЭ получены в работе [1].

ности частиц НМС, но и степенью их кристалличности, т. е. содержанием аморфной компоненты исследуемого вещества в системе.

Поверхностная энтропия на границе раздела расплав НМС – полимерная матрица, по-видимому, близка к нулю или принимает даже небольшие отрицательные значения. Это косвенно следует из данных, полученных методом ИК-спектроскопии [13, 14], согласно которым выше температуры плавления молекулы НМС в полимерных матрицах сохраняют некоторую степень ориентации и конформационной упорядоченности, характерной для кристаллического состояния. В связи с этим изменение поверхностной энтропии при плавлении НМС в микропорах должно быть приблизительно равно поверхностной энтропии на границе раздела кристалл НМС – полимер ( $\Delta s \approx s_i$ ). Принимая это во внимание, интересно сравнить величины  $s_i$ , полученные в настоящей работе, с имеющимися литературными значениями поверхностной энтропии. Поверхностная энтропия органических соединений на границе раздела жидкость – газ составляет  $\sim 0,1$  мДж/м<sup>2</sup>·град [15]. Данные по поверхностной энтропии органических соединений в кристаллическом состоянии в литературе нами не обнаружены. Наблюдаемое достаточно хорошее соответствие между рассчитанными в настоящей работе и литературными значениями поверхностной энтропии позволяет заключить, что определяемые по формулам (1), (2) формальные значения величин  $\Delta s$  и  $\Delta h$  не должны сильно отличаться от истинных значений этих параметров.

На основании представлений, развитых в работах [11–14] и в настоящей работе, относительно особенностей состояния НМС, диспергированных в микропорах ориентированных полимерных матриц, изменение основных термодинамических потенциалов в окрестности фазовых переходов НМС в исследуемых двухкомпонентных системах может быть проиллюстрировано графически (рис. 2). Как видно, изменение температуры, теплоты и энтропии фазового перехода (например, при плавлении) обусловлено наличием поверхностных составляющих соответствующих термодинамических потенциалов (свободной энергии, энталпии и энтропии), а также неодинаковой величиной этих составляющих для НМС в двух различных фазовых состояниях. Изменение (скакок) удельных поверхностных составляющих основных термодинамических потенциалов при фазовых переходах является причиной изменения температуры, энталпии и энтропии плавления НМС, включенных в пористую структуру ориентированных полимерных матриц, по сравнению со свободным состоянием.

Авторы выражают искреннюю признательность Ю. К. Годовскому за помощь в проведении калориметрических исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волков А. В., Москвина М. А., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1447.
2. Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н., Ребров А. В., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2341.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979.
5. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1456.
6. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Григоренко Н. Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев, 1983. С. 29, 80.
7. Koenhen D. M., Smolder C. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. P. 1163.
8. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 105.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979.
10. Уфимцев В. Б., Акчурин Р. Х. Физико-химические основы жидкотвердой эпигексации. М., 1983.
11. Москвина М. А., Волков А. В., Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2369.
12. Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1731.
13. Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1531.
14. Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2562.
15. Щукин Е. Д., Перецов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М., 1982.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
18.III.1986

## THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF MELTING-CRYSTALLIZATION PROCESSES OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS IN MICROPORES OF ORIENTED POLYMER MATRICES

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

### Summary

Study of the change of the melting point, decrease of crystallization temperature and melting heat in micropores of oriented polymer matrices by DSC method permits to determine the average size of pores (low-molecular compounds particles) and surface components of main thermodynamic potentials characterizing the melting process. The reason of the change of temperature, enthalpy and entropy of melting of low-molecular compounds incorporated into the porous structure of oriented polymer matrices comparing with the free state is the jump-like change of surface components of main thermodynamic potentials in phase transitions.