

1. Гребенкин М. Ф., Иващенко А. В. Жидкокристаллические материалы. – Москва: Химия, 1989. – 288 с.
2. Matraszek J., Mieczkowski J., Szydłowska J., Gorecka E. Nematic phase formed by banana-shaped molecules // *Liquid Crystals*. – 2000. – **27**, No 3. – P. 429–436.
3. Pat. 139852 DDR. Int. Cl<sup>3</sup> C07D 319/04. Verfahren zur Herstellung kristallin – flüssiger substituierter 1,3-Dioxane / Н. – М. Vorbrodt, S. Deresch, D. Demus, Weißflog. – No 209707. – Publ. 23.01.80.
4. Kresse H., Wiegeleben A., Demus D., Zschke H. Synthese und Eigenschaften substituierter 1,3-Dioxane // *J. prakt. Chem.* – 1981. – В. 323. – S. 902–913.
5. Pat. 4200580 US Int. Cl<sup>2</sup> C07D 319/04. Dioxanylphenylbenzoate liquid compounds / Y. Hsu. – No 17634. – Publ. 29.04.80.
6. Мурза М. М., Сафаров М. Г. Синтез и мезоморфные свойства производных 1,3-диоксана // V Конф. соцстран по жидким кристаллам: Тез. докл. (Одесса, 1983). – Одесса, Б. и., 1983. – Т. 1, ч. 1. – 40 с.
7. Безбородов В. С., Петрович А. П., Гринкевич О. А., Мартишонюк В. В. Синтез и мезоморфные свойства *транс*-2-алкил-5-карбокситранс-1,3-диоксанов и их производных // *Журн. орган. химии*. – 1985. – **21**, вып. 2. – С. 440–442.
8. Безбородов В. С. Синтез и мезоморфные свойства *цис-транс*-2-алкил-5-метил-5-карбокситранс-1,3-диоксанов и их производных // Там же. – 1989. – **25**, вып. 2. – С. 337–359.
9. Вейганд-Хильгеттаг. Методы эксперимента в органической химии. – Москва: Химия, 1968. – 944 с.
10. Gray G. W., Brynmor J. Mesomorphism and chemical constitution. Part III. The effect of halogen substitution on the mesomorphism of the 4-alkoxibenzoic acids // *J. Chem. Soc.* – 1954. – P. 2556.
11. Пат. 5633 (2005). Україна. Бюл. изобрет. 2005. – № 3. – / Новікова Н. С. Кіліменчук О. Д., Кіндраг'єва Р. В., Деркач Л. Г. 4(4-н-Алкоксибензоїлокси)-3-бромбензойні кислоти, як проміжні сполуки для синтезу рідкокристалічних матеріалів.
12. *Органикум*. Практикум по органической химии. – Москва: Мир, 1979. – Т. 1. – 543 с.
13. Nystron R. F., Brown W. G. Reduction of organic compounds by lithium aluminium hydride. I. Aldehydes, ketones, esters, acid chlorides and acid anhydrides // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1947. – **69**. – P. 1197–1199.

Фізико-хімічний інститут  
ім. А. В. Богатського НАН України, Одесса

Поступило в редакцію 27.02.2007

УДК 661.728.8:539.2

© 2007

В. І. Штомпель, В. О. Овсянкіна, член-кореспондент НАН України  
Ю. Ю. Керча

## Особливості структури сумішей карбоксиметилцелюлози та карбоніл- або гідроксилвмісного полімеру

*By using methods of x-ray structural analysis, we have established that there is a small amount of intermolecular hydrogen bonds between polar groups of carboxymethylcellulose and polyvinylpyrrolidone. As a result, the structure of these blends is homogeneous. This is a consequence of the noncompatibility of the blend components. The intensity of intermolecular hydrogen bonds is increased in the blends of carboxymethylcellulose and poly(vinyl alcohol) that leads to the appearance of the microheterogeneous structure of blends which are enriched by poly(vinyl alcohol). It's the sign of a partial compatibility of components of this compound.*

Одним з простих методів модифікації полімерів для досягнення заданих властивостей є створення на їх основі бінарних сумішей з відповідним полімером (олігомером), який проявляє

одну чи кілька необхідних властивостей [1]. Залежно від величини енергії парних взаємодій різно- ( $E_{12}$ ) та однойменних ( $E_{11}$ ,  $E_{22}$ ) макромолекул, компоненти сумішей будуть несумісними:

$$E_{11} > E_{12} < E_{22},$$

сумісними:

$$E_{11} \leq E_{12} \geq E_{22}$$

або утворювати інтерполімерні комплекси, як крайній випадок їх суміщення:

$$E_{11} < E_{12} > E_{22}.$$

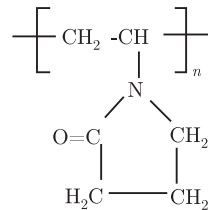
Як відомо, структура суміші термодинамічно несумісних компонентів є наслідком суперпозиції структури кожного компонента [2], тоді як структура сумішей сумісних полімерів або інтерполімерних комплексів (ІПК) може не мати ознак структури компонентів [3–5], оскільки особливо у випадку ІПК можливе утворення нового типу полімерного матеріалу [3].

У зв'язку з цим, було поставлено за мету вивчити особливості перебігу процесів структуроутворення та взаємодії компонентів у бінарних сумішах карбоксиметилцелюлози та карбоніл- або гідроксилвмісного полімеру.

Для проведення досліджень використовували такі водорозчинні полімери:

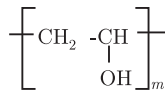
карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), виробництва фірми “Merck”, ММ = 56000, ступінь заміщення ОН-груп на ОСН<sub>2</sub>СООН-групи становить 84%;

полівінілпіролідон (ПВП) з хімічною будовою



є полімером високого рівня очистки з ММ = 9000;

полівініловий спирт (ПВС) з хімічною будовою



є полімером виробництва фірми “Aldrich” з ММ = 9500.

Отримання сумішей виконували шляхом змішування відповідної кількості порошоків 1 і 2 полімерів з подальшим додаванням води до утворення 20%-го водного розчину. Змішування полімерів проходило спочатку при  $t = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$  протягом 30 хв, а потім при  $t = (85 \pm 1)^\circ\text{C}$  протягом 2 год. Суміші досліджували у вигляді плівок, отриманих на поверхні тетрафтороетиленових пластин. Висушування плівок здійснювали на повітрі ( $t = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ) до постійної ваги. Позначення сумішей відображало вміст у їх складі масової частки ПВП або ПВС.

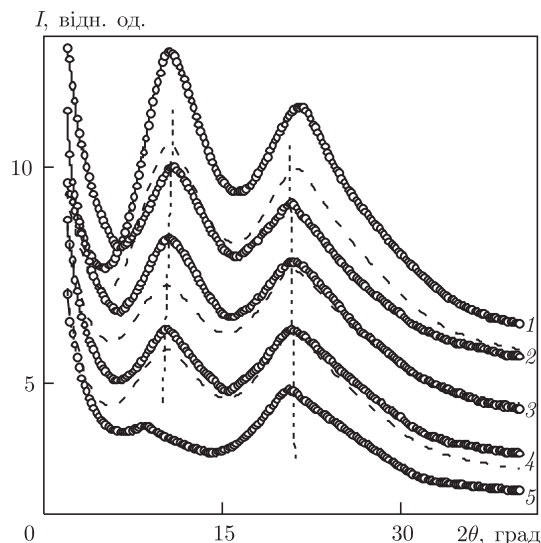


Рис. 1. Експериментальні (кружки) та розраховані (пунктир) ширококутові рентгенівські дифрактограми бінарних сумішей КМЦ і ПВП, в яких масова частка ПВП становила: 0 (1), 0,3 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), 1,0 (5)

Характер просторового розташування фрагментів макроланцюгів вихідних полімерів і їх сумішей вивчали методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шеррера (на “проходження” первинного пучка випромінювання через зразок, що вивчається).

Мікрогетерогенну структуру сумішей досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1 із щілинним коліматором, виконаним за методом Краткі, геометричні параметри якої задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка випромінювання [6]. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного пучка зразками сумішей, а також на їх розсіювальний об’єм. Процедуру внесення колімаційної поправки в нормовані профілі інтенсивності (приведення їх до точкової колімації) виконували за методом Шмідта [7].

Усі дослідження проводили в  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром.

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм бінарних сумішей КМЦ і карбонільмісного полімеру (ПВП) (рис. 1) показав, що як вихідні гомополімери, так і отримані на їх основі суміші є аморфними. Прояв двох асиметричних та різних за інтенсивністю дифракційних максимумів на рентгенівській дифрактограмі КМЦ (ПВП-0), кутове положення ( $2\theta_{\text{max}}$ ) яких дорівнює  $8,5^\circ$  і  $20,5^\circ$ , вказує на близький порядок при трансляції у просторі фрагментів як основних макроланцюгів, що складаються із глюкозидних циклів, так і їх бокових (метилкарбоксільних) відгалужень. Середня бреггівська відстань ( $d$ ) між основними макроланцюгами, з урахуванням кутового положення основного за інтенсивністю дифракційного максимуму ( $2\theta_{\text{max}} = 20,5^\circ$ ), становить 0,43 нм, а між їх боковими відгалуженнями — 1,04 нм.

У свою чергу, на ширококутовій рентгенівській дифрактограмі вихідного ПВП (ПВП-1) теж присутні два дифракційні максимуми дифузного типу при  $2\theta_{\text{max}} = 10,6^\circ$  і  $2\theta_{\text{max}} =$

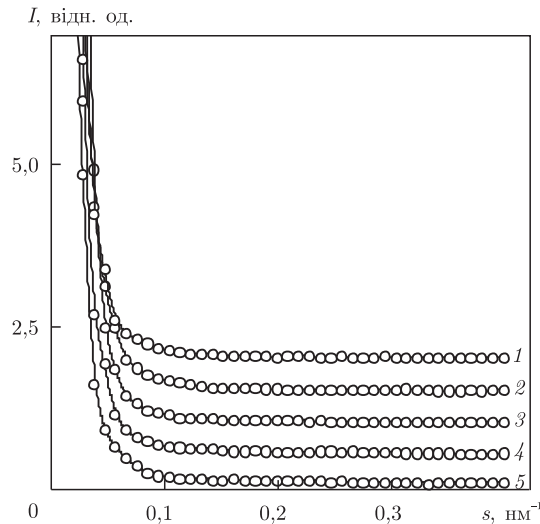


Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів бінарних сумішей КМЦ і ПВП, в яких масова частка ПВП становила: 0 (1), 0,3 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), 1,0 (5)

$= 21,5^\circ$ . Як відомо, основний за інтенсивністю дифракційний максимум  $2\theta_{\max} = 10,6^\circ$  характеризує близький порядок при трансляції у просторі фрагментів піромелітових циклів [5], тоді як дифракційний максимум  $2\theta_{\max} = 20,5^\circ$  вказує на близький порядок у просторовому розміщенні фрагментів вінілових (основних) макроланцюгів.

Враховуючи те, що третинні атоми азоту ПВП екрановані основними макроланцюгами та піромелітовими циклами [1, 8] від протонування їх, наприклад,  $\text{COOH}$ -групами КМЦ, то полімер–полімерна (інтермолекулярна) взаємодія між макромолекулами КМЦ і ПВП може реалізуватися лише завдяки  $\text{H}$ -зв'язкам. Ознакою існування інтерполімерної взаємодії в сумішах КМЦ – ПВП може бути відхилення їх експериментальних ширококутових дифрактограм від розрахованих за принципом адитивних внесків компонентів сумішей у дифракційну картину:

$$I_{\text{add}} = w_1 I_1 + w_2 I_2,$$

де  $w_1, w_2$  і  $I_1, I_2$  – масова частка та експериментальні значення інтенсивності розсіювання рентгенівських променів компонентів сумішей. Як випливає з відмінності експериментальних й адитивних ширококутових рентгенівських дифрактограм (криві 2–4), між компонентами сумішей існують інтермолекулярні  $\text{H}$ -зв'язки.

Дослідженнями методом малокутового розсіювання рентгенівських променів (рис. 2) доведено, що як вихідні карбоксил-(ПВП-0) і карбонільвмісний (ПВП-1) полімери, так і їх суміші характеризуються гомогенністю структури. На це вказують різкий спад інтенсивності на профілях розсіювання та проходження через початок координат графіків Руланда [9], представлених у вигляді функції  $s^3 \tilde{I}(s) - f(s^3)$ , де  $s$  – скалярна величина одиничного вектора у просторі зворотної ґратки ( $s = 2 \sin \theta / \lambda$ );  $I(s)$  – інтенсивність розсіювання без поправки на колімаційну похибку. Однак у випадках суміщення або утворення інтерполімерних комплексів у сумішах двох полімерів має місце екстремальна зміна мікрогетерогенної структури [4, 10], навіть коли вихідні полімери характеризуються гомогенним або слабгогетерогенним станом структури [11].

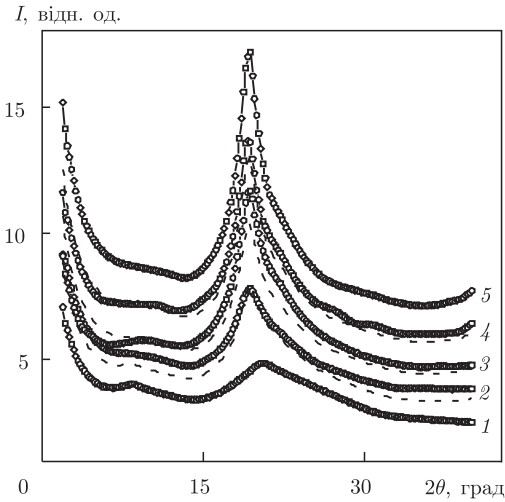


Рис. 3. Експериментальні (кружки) та розраховані (пунктир) ширококутові рентгенівські дифрактограми бінарних сумішей КМЦ і ПВС, в яких масова частка ПВС становила: 0 (1), 0,33 (2), 0,50 (3), 0,67 (4), 1,00 (5)

Таким чином, проведені структурні дослідження бінарних сумішей карбоксил- і карбонільвмісного полімерів (КМЦ і ПВП) дозволяють зробити висновок, що в даних системах існує незначна кількість інtermолекулярних Н-зв'язків, однак компоненти сумішей залишаються термодинамічно несумісними. У зв'язку з цим, виникає необхідність проведення досліджень сумішей карбоксиметилцелюлози і гідроксилвмісного полімеру, тобто ПВС. Так, аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм сумішей КМЦ — ПВС (рис. 3) показав, що в сумішах аморфного (КМЦ) та аморфно-кристалічного (ПВС) полімерів існують структурні зміни, які не є характерними для вихідних полімерів. Зокрема, прояв дифракційного максимуму дифузного типу при  $2\theta_{\max} = 8,5^\circ$  на дифрактограмі похідної целюлози (ПВС-0) характеризує близький трансляційний порядок метилкарбоксильних бокових відгалужень макроланцюгів цього полімеру. В свою чергу, на ширококутовій дифрактограмі ПВС-1 має місце прояв (на фоні "аморфного гало" при  $2\theta_{\max} \sim 20^\circ$ ) лише чіткого дифракційного максимуму при  $2\theta_{\max} = 19,4^\circ$ , що характеризує кристалічну структуру цього полімеру. Ефективний розмір кристалітів ( $L$ ) ПВС, згідно з рівнянням Шеррера [12]:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_{\max}},$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання;  $\beta$  — кутова півширина дифракційного максимуму, за яким відбувається розрахунок, дорівнює 7,3 нм. Звертає на себе увагу той факт, що в кутовій області  $2\theta = 6,7 \dots 13,0^\circ$  на дифрактограмі ПВС-1 зміну інтенсивності розсіювання рентгенівських променів має вигляд прямої лінії при відсутності прояву дифракційного максимуму. Однак на дифрактограмі суміші ПВС-0,67 в указаній кутовій області має місце прояв чіткого дифракційного максимуму дифузного типу при  $2\theta_{\max} \approx 10,6^\circ$ , що свідчить про структурні зміни, викликані інtermолекулярною взаємодією компонентів цієї суміші. Характерно, що зі зменшенням вмісту ПВС і збільшенням відповідної кількості КМЦ у сумішах даний дифракційний максимум зміщується в кутову область його прояву на дифрактограмі КМЦ (ПВС-0), при цьому кутове положення ( $2\theta_{\max}$ ) дифракційного максимуму становить  $9,8^\circ$  (ПВС-0,50) і  $9,3^\circ$  (ПВС-0,33), тобто

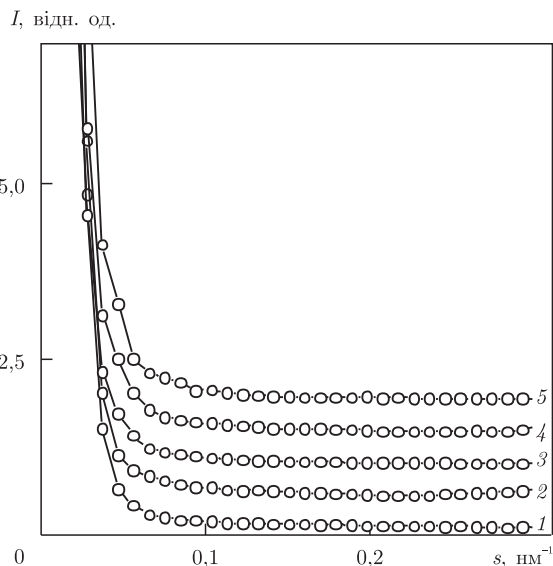


Рис. 4. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів бінарних сумішей КМЦ і ПВС, в яких масова частка ПВС становила: 0 (1), 0,33 (2), 0,50 (3), 0,67 (4), 1,00 (5)

має місце зменшення інтенсивності полімер–полімерних взаємодій у міру зростання вмісту КМЦ у сумішах.

Порівняння експериментальних дифракційних кривих та розрахованих за принципом адитивних внесків компонентів сумішей КМЦ – ПВС вказує на те, що у випадку відсутності інтермолекулярних взаємодій дифракційних максимумів (при  $2\theta_{\max} = 8,5^\circ$ ) на дифрактограмі ПВС-0 мав би місце на всіх дифракційних кривих сумішей даного типу.

Виявлене існування інтермолекулярних взаємодій, інтенсивність яких зменшується у міру збільшення вмісту КМЦ у сумішах КМЦ – ПВС, знаходить підтвердження і в даних малокутової рентгенографії. Так, на підставі аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання цих систем, представлених як у вигляді залежності  $I - f(s)$  (рис. 4), так і в координатах Руланда [9], зроблено висновок, що мікрогетерогенність структури має місце для ПВС-1, а також у сумішах ПВС-67 і ПВС-0,5, однак періодичність при розташуванні мікрообластей гетерогенності у просторі відсутня. На це вказує відсікання відрізка на осі ординат при апроксимації графіків Руланда до значень  $s = 0$ , а також відсутність інтерференційного максимуму на профілях інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів вихідного ПВС та сумішей, в яких масова частка ПВС становить 0,67 і 0,50, проте найвищим рівнем гетерогенності структури, судячи з величини інваріанта Порода [13], характеризується суміш ПВС-0,67. Отже, якщо складовими мікрогетерогенної структури чистого ВПС є кристаліти та аморфні мікрообласті, то зростання рівня гетерогенності в сумішах ПВС-0,67 є наслідком утворення значної кількості інтермолекулярних водневих зв'язків.

Розрахунок такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності ( $l_p$ ), значення якого безпосередньо пов'язане з середнім діаметром мікрообластей гетерогенності ( $\langle l_1 \rangle$ ,  $\langle l_2 \rangle$ ) у двофазовій системі [9]:

$$l_p = \phi_2 \langle l_1 \rangle + \phi_1 \langle l_2 \rangle$$

(тут  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  – об'ємна частка полімерів у суміші), показав, що зі збільшенням масової частки

ПВС у сумішах від 0,5 до 0,67 величина параметра  $l_p$  зростає з 6,9 до 11,1 нм, тоді як для вихідного ПВС-1  $l_p \approx 7,5$  нм.

Таким чином, проведеними структурними дослідженнями встановлено, що в бінарних сумішах аморфних полімерів (КМЦ — ПВП) існує лише незначна кількість інтермолекулярних Н-зв'язків, однак компоненти сумішей залишаються термодинамічно несумісними. Інтенсивність інтермолекулярних Н-зв'язків є дещо вищою у сумішах аморфного та аморфно-кристалічного полімерів (КМЦ — ПВС) і зумовлює появу мікрогетерогенності структури в їх об'ємі, коли масова частка ПВС становить 0,5 до 0,67, що є ознакою часткової сумісності компонентів сумішей даного складу.

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. – Москва: Химия, 1980. – 300 с.
2. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
3. Кабанов В. А., Паписов И. М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 1979. – **21**, № 2. – С. 243–281.
4. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю., Сухорукова С. А. и др. Исследование структурной морфологии смесей полиуретансемикарбазид – поливинилпирролидон // Там же. – 2001. – **43**, № 1. – С. 129–134.
5. Штомпель В. И. Микрофазовая структура и свойства модифицированных уретансодержащих полимеров: Дис. ... д-ра хим. наук / Ин-т химии высокомолек. соединений НАН Украины. – Киев, 2003. – 309 с.
6. Kratky O., Pilz I., Schmitz P. Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample // J. Colloid and Interface Sci. – 1966. – **21**, No 1. – P. 24–34.
7. Schmidt P. W., Hight R. J. Slit height corrections in small angle x-ray scattering // J. Appl. Crystallogr. – 1960. – **13**, No 1. – P. 480–483.
8. Kaczmarek H., Szalla A., Kaminska A. Study of poly(acrylic acid) – poly(vinylpyrrolidone) complexes and their photostability // Polymer. – 2001. – **42**, No 15. – P. 6057–6069.
9. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid-Z. + Z. Polym. – 1971. – B. 247. – S. 835–843.
10. Chen J., Zhang J., Zhu T. et al. Blends of thermoplastic polyurethane and polyether-polyimide: preparation and properties // Polymer. – 2001. – **42**, № 4. – P. 1493–1500.
11. Керча Ю. Ю., Штомпель В. И., Гайдук Р. Л. Особенности процессов структурообразования при формировании интерполимерных комплексов в смесях аминсодержащего полиуретана и сополимера стирола с акриловой кислотой // Высокомолек. соединения. – 2005. – **45**, № 1. – С. 130–136.
12. Гинье А. Рентгенография кристаллов: Теория и практика. – Москва: Физматгиз, 1961. – 604 с.
13. Porod G. General theory // Small-angle x-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. – London: Acad. press, 1982. – P. 17–51.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 07.02.2007