

В. І. Штомпель, Т. А. Поліщук, член-кореспондент НАН України
Ю. Ю. Керча

Особливості структури сумішей гідроксило- і карбоніловмісного полімерів

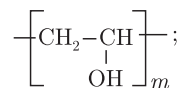
Методами ширококутового розсіювання рентгенівських променів і диференціальної сканувальної калориметрії досліджено структура сумішей полівінілового спирту — полівінілпіролідон (ПВС — ПВП). Встановлено, що кристалічна структура ПВС є більш досконалою, ніж у вихідному стані цього полімеру, коли масова концентрація аморфного ПВП в сумішах становить 10–50%. Це поліпшення кристалічної структури ПВС супроводжується екстремальним зниженням температури плавлення його кристалітів в процесі зростання інтенсивності при формуванні інтерполімерних комплексів.

Одним з основних напрямів сучасного полімерного матеріалознавства є вивчення кооперативних інтермолекулярних взаємодій у бінарних сумішах полімерів синтетичного та природного походження, в результаті існування яких відбувається формування інтерполімерних комплексів (ІПК). На даний час встановлено, що формування ІПК відбувається в бінарних сумішах як гомо-, так і кополімерів, які містять комплементарні полярні групи в макромолекулярних ланцюгах або в деяких їхніх блоках [1–3].

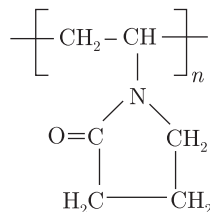
Незважаючи на значний масив публікацій, присвячених вивченню процесів формування у полімер-полімерних або полімер-олігомерних сумішах, більшість цих досліджень спрямована лише на доказ факту реалізації проходження комплексоутворення за допомогою одного або кількох експериментальних методів вивчення полімерів. Разом з тим системні дослідження структуроутворення при формуванні ІПК у бінарних сумішах комплементарних полімерів практично відсутні.

Авторами даного повідомлення комплексом сучасних методів було вивчено структуру бінарних сумішей гідроксило- і карбоніловмісного полімерів, в об'ємі яких утворюються інтермолекулярні водневі зв'язки.

Для проведення досліджень використовували такі водорозчинні полімери: полівініловий спирт (ПВС) виробництва фірми "Aldrich" із ММ = 9500:



полівінілпіролідон (ПВП) високого рівня очистки з ММ = 9000:



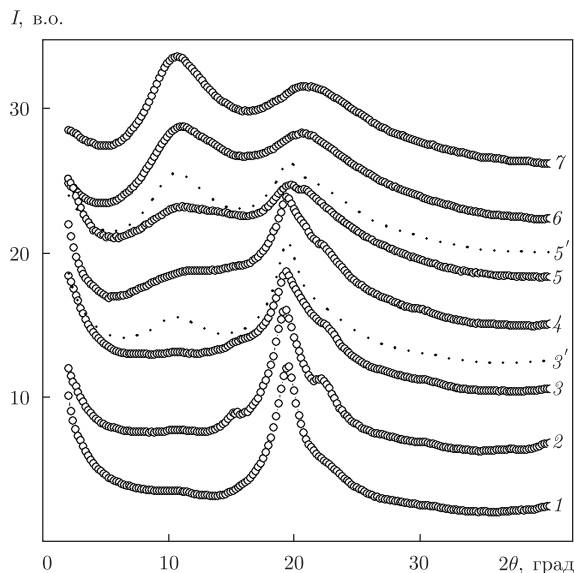


Рис. 1. Експериментальні (1–5) та адитивні (3', 5') ширококутові рентгенівські дифрактограми бінарних сумішей ПВС і ПВП, в яких масова концентрація ПВП становить, %: 0 (1); 10 (2); 30 (3); 50 (4); 70 (5); 90 (6); 100 (7)

Суміші отримували шляхом змішування відповідної кількості порошків ПВС й ПВП з подальшим доданням води у кількості, необхідній для утворення їх 10%-го водного розчину. Змішування полімерів виконували спочатку при температурі 20 °С протягом 30 хв, а потім при 65 °С — 1 год. Вихідні полімери та їх суміші досліджували у вигляді плівок, отриманих на поверхні політетрафтороетиленових пластин, попередньо нагрітих до 65 °С. Плівки висушували протягом 4 год при 65 °С, а потім при 20 °С до постійної маси.

Дослідження особливостей просторового розміщення фрагментів макромолекулярних ланцюгів при трансляції їх в об'ємі полімерних сумішей проводили при ширококутовому розсіюванні рентгенівських променів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 у CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром. Рентгенооптичну схему дифрактограми виконано методом Дебая–Шеррера (на “проходження” первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок).

Термічні властивості сумішей ПВС — ПВП вивчали методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра, конструкція якого є аналогічною з конструкцією калориметра, описаним у роботі [4] (у квазістаціонарному режимі зі швидкістю нагрівання калориметричного блока $(2 \pm 0,1)$ К/хв.).

Аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм чистих полімерів (рис. 1) показав, що ПВС є аморфно-кристалічним полімером, а ПВП — аморфним. На це вказує проявлення на дифрактограмі полівінілового спирту на фоні віртуального дифракційного максимуму за дифузним типом (“аморфного гало”) з кутовим положенням ($2\theta_{\text{max}}$) близько 20°, одного чіткого дискретного дифракційного максимуму при $2\theta_{\text{max}} = 19,3^\circ$ і менш чіткого максимуму малої інтенсивності при $2\theta_{\text{max}} \sim 22,5^\circ$, які характеризують кристалічну структуру цього полімеру. Оцінюючи ефективний розмір кристалітів (L) ПВС, полімер синтезували згідно з методом Шеррера [5], описаним в монографії А. Гіньє (Guinier, 1961),

$$L = 0,9\lambda(\beta \cos \theta_{\text{max}})^{-1}$$

(тут λ — довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання; β — кутова напівширина (ширина на половині висоти) дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру), встановлено, що $L \approx 7,3$ нм.

На ширококутовій рентгенівській дифрактограмі ПВП наявні два дифракційні максимуми за дифузним типом (“аморфних гало”) при $2\theta_{\max} \approx 10,5^\circ$ і $2\theta_{\max} \approx 20,8^\circ$. Інтерпретацію цієї дифрактограми проводили аналогічно з описаною раніше рентгенівською дифрактограмою атактичного полістиролу [5], при цьому основний за інтенсивністю дифракційний максимум на дифрактограмі ПВП ($2\theta_{\max} \approx 10,5^\circ$) характеризує близький порядок при трансляції у просторі (в об’ємі цього полімеру) фрагментів основних макроланцюгів, а вторинний максимум ($2\theta_{\max} \approx 20,8^\circ$) — близьку упорядкованість фрагментів піролідонових циклів. Середня відстань d між шарами фрагментів основних макроланцюгів ПВП, згідно з рівнянням Брегга [5]:

$$d = \lambda(2 \sin \theta_{\max})^{-1},$$

де $\lambda = 0,154$ нм (для CuK_α -випромінювання), дорівнює $0,84$ нм, а між шарами фрагментів піролідонових циклів — $0,43$ нм.

Відзначимо, що кристалічна структура ПВС у суміші, в якій його масова частка становить 90% , а ПВП — 10% , є більш досконалою, ніж кристалічна структура цього чистого полімеру. На це вказує проявлення на дифрактограмі суміші (поряд з основним за інтенсивністю дифракційним максимумом при $2\theta_{\max} = 19,1^\circ$) також двох чітких максимумів при $2\theta_{\max} = 15,2^\circ$ й $2\theta_{\max} = 22,0^\circ$, тоді як на дифрактограмі вихідного ПВС максимум при $2\theta_{\max} = 15,2^\circ$ був відсутнім, а максимум при $2\theta_{\max} \approx 20,8^\circ$ — ледь помітним (див. рис. 1, криві 1, 2). Така зміна кристалічної структури ПВС є наслідком інтенсивних інтермолекулярних взаємодій (водневих зв’язків) між полярними групами переважно аморфної частини макромолекул цього полімеру і карбонільними групами ПВП.

При подальшому зростанні масової концентрації ПВП у суміші до 30 і 50% усі зазначені вище дифракційні максимуми, що характеризують структуру кристалічної фази ПВС, зберігають своє кутове положення та співвідношення інтенсивностей, однак має місце кутове розширення головного за інтенсивністю дифракційного максимуму ($2\theta_{\max} = 19,1^\circ$), що, відповідно до рівняння Шерера, є зменшенням розмірів кристалітів полівінілового спирту, а отже, і рівня кристалічності суміші. Поява на дифрактограмі суміші, до складу якої входять однакові масові частки ПВС й ПВП компонентів (див. рис. 1, крива 4), дифракційного максимуму за дифузним типом зумовлена близькою упорядкованістю фрагментів основних макромолекулярних ланцюгів ПВП при трансляції їх в об’ємі полімерної суміші. Максимум перебуває в області більших кутів розсіювання ($2\theta_{\max} \approx 11,3^\circ$), порівняно з положенням аналогічно максимуму на дифрактограмі вихідного ПВП ($2\theta_{\max} \approx 10,5^\circ$), що вказує на меншу величину середньої відстані між шарами основних макромолекулярних ланцюгів ($d = 0,78$ нм) цього полімеру при знаходженні їх у суміші з аморфною частиною макромолекул ПВС.

Кутове розширення, поряд із послідовним зменшенням інтенсивності дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру ПВС, має місце аж до суміші з масовою часткою цього полімеру — 30% , а ПВП — 70% , при цьому на дифрактограмі суміші існує прояв основного за інтенсивністю дифракційного максимуму при $2\theta_{\max} \approx 19,4^\circ$ на фоні вторинного за інтенсивністю аморфного гало при $2\theta_{\max} \approx 20,5^\circ$ (див. рис. 1, крива 5). При досягненні масової частки ПВП у суміші 90% (10% масової частки ПВС) на дифрактограмі наявний прояв двох дифракційних максимумів за дифузним типом, кутова напівширина

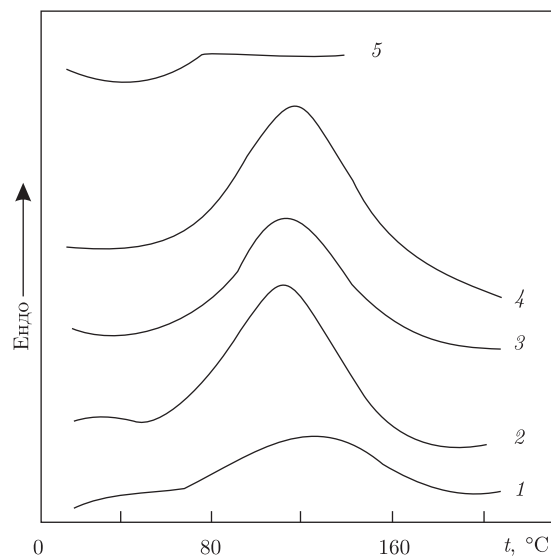


Рис. 2. Криві диференціальної сканувальної калориметрії бінарних сумішей ПВС й ПВП, у складі яких масова концентрація ПВП становить, %: 0 (1); 30 (2); 50 (3); 70 (4); 100 (5)

яких аналогічна з максимумом на дифрактограмі вихідного ПВП, однак співвідношення інтенсивностей і кутове положення їх дещо відрізняються (криві 6, 7).

Ознакою існування інтермолекулярної взаємодії в бінарних сумішах полімерів (олігомерів) є відхилення їх експериментальних ширококутових рентгенівських дифрактограм від розрахованих за принципом адитивних внесків компонентів сумішей у дифракційну картину [6]:

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

де w_1 , w_2 і I_1 , I_2 — їх масова частка і експериментальне значення інтенсивності розсіювання. Із існуючої відмінності експериментальних рентгенівських дифрактограм від розрахункових (див. рис. 1: криві 3, 3' і 5, 5') можна зробити висновок, що між компонентами досліджуваних сумішей протікають інтермолекулярні взаємодії (водневі зв'язки).

Як відомо, найбільш простим методом доказу сумісності або комплексоутворення компонентів бінарних сумішей полімерів є концентраційна залежність їх загальної температури склування, при цьому її позитивне відхилення від розрахованих за адитивною схемою вказує на формування компонентами суміші інтерполімерних комплексів, а негативне відхилення — на їхню сумісність [7]. Однак із представлених на рис. 2 кривих ДСК однозначно визначити можна лише температуру склування ПВП, середньоінтервальне значення якої дорівнює 66 °С. Разом з тим температура плавлення кристалічної фази ПВС виявилася чутливою до інтермолекулярної взаємодії компонентів сумішей. Так, з наведеної на рис. 3 концентраційної залежності температури (т. пл.) видно, що вона має екстремальний характер, при цьому її нижній екстремум (мінімальне значення т. пл.) приходить на масову концентрацію 80–70% ПВС (20–30% ПВП) у сумішах. У відповідності з теорією Р. Скотта (R.L. Skott, 1949, Vol. 163, P. 268–279) і методикою визначення термодинамічного параметра взаємодії Флорі–Хаггінса в бінарних сумішах аморфного і аморфно-кристалічного полімерів [8], виявлене зменшення температури плавлення кристалітів ПВС у сумішах із ПВП, вказує на їхню сумісність. Однак, виходячи з того, що формування інтерполімерних

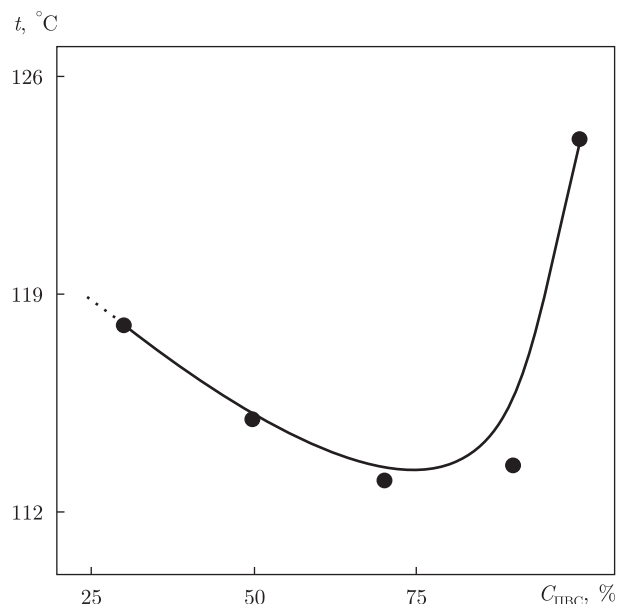


Рис. 3. Концентраційна залежність температури плавлення кристалітів ПВС у сумішах ПВС — ПВП

комплексів є граничним випадком сумісності двох полімерів у їхніх сумішах, і беручи до уваги значне (на $11\text{ }^\circ\text{C}$) зменшення температури плавлення кристалітів ПВС у сумішах із ПВП, можна зробити висновок про формування ІПК у їхньому об'ємі, при цьому максимальна інтенсивність комплексоутворення відзначена при масовій концентрації ПВП від 10 до 30% у сумішах із відповідною кількістю ПВС.

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що при масовому вмісті 10–50% ПВП у сумішах має місце формування інтерполімерних комплексів, як крайній випадок суміщення макроланцюгів ПВС й ПВП.

1. *Qui X., Jiang M.* Intermolecular complexation due to specific interactions. 1. The hydrogen-bonding complex between poly(methyl methacrylate) and modified polystyrene // *Polymer*. – 1994. – **35**, No 23. – P. 5084–5090.
2. *Yi J. Z., Goh S. H.* Miscibility of poly(methacrylic acid)/poly(4-vinylpyridine) blends and complexes investigated by high-resolution solid-state ^{13}C NMR // *Ibid.* – 2001. – **42**, No 24. – P. 9313–9316.
3. *Wang J., Cheung M. K., Mi Y.* Miscibility in blends of poly(4-vinylpyridine) / poly(4-vinylphenol) as studied by ^{13}C solid-state NMR // *Ibid.* – 2001. – **42**, No 7. – P. 3087–3093.
4. *Годовский Ю. К.* Теплофизические методы исследования полимеров. – Москва: Химия, 1976. – 216 с.
5. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.* Рентгенографические методы исследования полимеров. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
6. *Штомпель В. И., Керча Ю. Ю.* Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.
7. *Kwei T. K.* The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures // *J. Polym. Sci: Polym. Lett.* – 1984. – **22**, No 6. – P. 307–313.
8. *Nishi T., Wang T.* Melting points depression and kinetic effect of cooling on crystallization poly(vinyl fluoride) – poly(methyl methacrylate) mixtures // *Macromolecules*. – 1971. – **8**, No 6. – P. 909–915.

V. I. Shtompel, T. A. Polischuk, Corresponding Member of the NAS of Ukraine
Yu. Yu. Kercha

Peculiarities of the structure of blends of hydroxyl- and carboxyl-containing polymers

By using the methods of wide angle x-ray scattering and differential scanning calorimetry, the blends of poly(vinyl alcohol) and polyvinylpyrrolidone are investigated. It is established that, at a content of 10–50% of amorphous polyvinylpyrrolidone in the blends, the crystal structure of poly(vinyl alcohol) becomes more perfect as compared with that of pure polymer. This improvement of the crystal structure of poly(vinyl alcohol) is accompanied by an extreme decrease of the melting temperature of the crystalline phase of this polymer due to an increase of the intensity of interpolymeric complexes.