

УДК 678.01 : 539.2

Структура і властивості

Структурна організація бінарних сумішей карбоксиметилцелюлози і полі(диметиламіноетил)-метакрилату

В.І. Штомпель, О.М. Підгайний, Т.А. Поліщук, Ю.Ю. Керча

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

За допомогою методів рентгеноструктурного аналізу і диференційної скануючої калориметрії встановлено, що у водорозчинних сумішах карбоксиметилцелюлози та полі(диметиламіноетил)-метакрилату існують слабкі інtermолекулярні взаємодії. Показано, що суміщення полімерів має місце лише при вмісті 70 % мас. карбоксиметилцелюлози в їх суміші.

Як відомо, змішування полімерів – розповсюджений метод отримання полімерних матеріалів із властивостями, проміжними між властивостями вихідних компонентів [1]. Останнім часом актуальним напрямом досліджень високомолекулярних сполук є створення бінарних сумішей полімерів, здатних до формування інтерполімерних комплексів (ІПК), властивості яких можуть у деяких випадках значно відрізнятися від властивостей вихідних полімерів [2]. Формування ІПК є крайнім випадком суміщення комплементарних полімерів. Важливість вивчення комплексоутворення у бінарних сумішах таких полімерів полягає в тому, що аналогічні процеси відбуваються і в біологічних об'єктах [2, 3].

Суміщення двох полімерів у їх сумішах може реалізуватись лише за виконання умови:

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

де: E_{11} , E_{22} і E_{12} – енергія парних взаємодій однойменних і різнойменних макромолекул [4]. Ця умова стосується і взаємодії однойменних макромолекул із розчинником.

Раніше як при суміщенні, так і при комплексоутворенні в уретановмісних бінарних полімерних сумішах було встановлено існування екстремального характеру зміни їх мікрогетерогенної структури [5, 6]. Однак при вивченні процесів структуроутворення у бінарних сумішах карбоксиметилцелюлози та полівіпіролідону або полівілового спирту, між компонентами яких мали місце інtermолекулярні водневі зв'язки, таких структурних змін не виявлено [7].

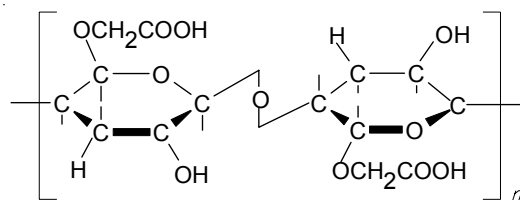
У зв'язку з цим ставилось за мету дослідити процеси структуроутворення у бінарних сумішах карбоксило- і аміновмісного полімерів, здатних до утворення інtermолекулярних йонних груп.

Експериментальна частина

Для отримання бінарних полімерних сумішей використовували полімери природного і синтетичного

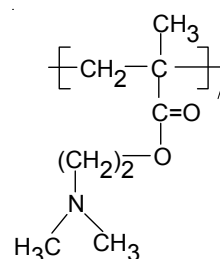
походження:

– карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), виробництва фірми “Merck”, ММ=56000, хімічна будова якої може бути подана у вигляді:



Ступінь заміщення ОН-груп на ОСН₂СООН-групи становить 84 %.

– як аміновмісний полімер використовували полі(диметиламіноетил)метакрилат (ПДМАЕМ) з ММ=50000, хімічна будова якого має вигляд:



Бінарні суміші на основі КМЦ і ПДМАЕМ отримували таким чином: спочатку відповідну кількість кожного з полімерів розчиняли в його розчиннику (за $T=90-95$ °С) – КМЦ у воді, а ПДМАЕМ в ацетоні, потім розчини полімерів з'єднували, перемішуючи за $T=100 \pm 2$ °С протягом 45 хв. до повної гомогенізації розчину.

Суміші досліджували у вигляді плівок, отриманих на тефлонових пластинах, попередньо прогрітих до температури розчину полімерів. Плівки сушили

спочатку за $T=70\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 год., а потім за $T=22\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

Концентрація полімерів у сумішах змінювалась від 0 до 100 % мас.

Особливості упорядкованості фрагментів макроланцюгів при трансляції їх у об'ємі бінарних сумішей полімерів синтетичного і природного походження досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая–Шеррера (на проходження первинного пучка рентгенівських променів через досліджуваний зразок полімеру).

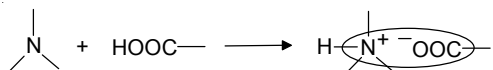
Наявність мікрообластей гетерогенності нанорозмірного типу в об'ємі полімерних сумішей досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою малокутової рентгенівської камери КРМ-1 із щільним коліматором, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка випромінювання [5,6]. Експериментальні профілі інтенсивності нормували на величину фактора послаблення первинного пучка випромінювання зразками композитів, а також на величину їх розсіювального об'єму.

Усі рентгеноструктурні дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, за $T=20\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$.

Термічні властивості сумішей полімерів синтетичного і природного походження досліджували методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) з використанням калориметра конструкції, аналогічної описаній у роботі [7]. Дослідження проводили у квазістаціонарному режимі зі швидкістю нагрівання калориметричного блока $2\pm 0,2\text{ град./хв}$.

Результати досліджень і їх обговорення

При створенні бінарних сумішей на основі КМЦ і ПДМАЕМ передбачалося, що в результаті взаємодії компонентів сумішей будуть утворюватися інтермолекулярні йонні групи типу:



Згідно з роботою [8], водорозчинні йоновмісні полімери утворюють клас поліелектролітів. Слід визначити, що зразки бінарних сумішей КМЦ і ПДМАЕМ здатні вільно розчинятися у воді, що є підставою для припущення про утворення в об'ємі цих сумішей інтерполіелектролітних комплексів.

У зв'язку з цим важливо було дослідити їх структурну організацію.

За даними ширококутової рентгенівської дифракції (рис. 1), КМЦ – аморфно-кристалічний полімер, а ПДМАЕМ – аморфний. Оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$) КМЦ, яку проводили із

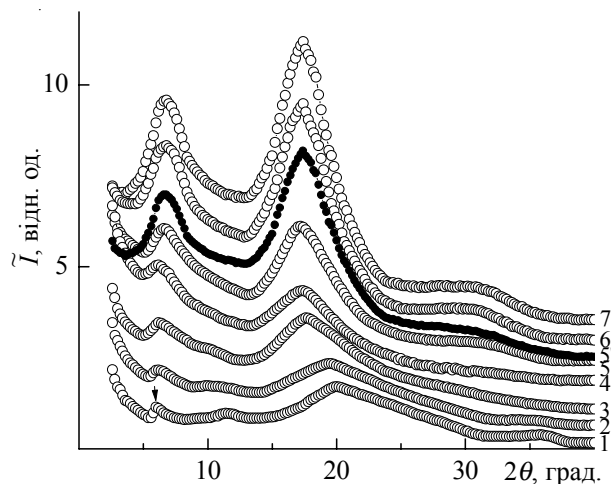


Рис. 1. Експериментальні (1–7) і розрахована (5') ширококутові рентгенівські дифрактограми КМЦ (1) і ПДМАЕМ (7), а також їх бінарних сумішей, у яких вміст ПДМАЕМ становить: 10 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5, 5') і 90 % мас. (6)

використанням співвідношення:

$$X_{кр} = \frac{Q_{кр}}{(Q_{кр} + Q_{ам})} \times 100,$$

де: $Q_{кр}$ і $Q_{ам}$ – площа під дифракційними максимумами, які, відповідно, характеризують кристалічну і аморфну структуру аморфно-кристалічного полімеру в єдиному для всього ряду сумішей інтервалі кутів розсіювання ($2\theta_1 \div 2\theta_2$), показала, що $X_{кр} \approx 30\%$.

Величину ефективного розміру L кристалітів, існуючих у об'ємі КМЦ, визначали за методом Шеррера [9]:

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

де: λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_α $\lambda=0,154\text{ нм}$), β – кутова напівширина (ширина на половині висоти) найбільш чіткого дифракційного максимуму, який характеризує кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімеру, кутове положення якого $2\theta_m$ (на дифрактограмі КМЦ вказаний стрілкою). Оцінка показала, що для КМЦ $L \approx 7,7\text{ нм}$. Однак при введенні у суміш з КМЦ лише 10 % мас. ПДМАЕМ величина L зменшується до 4,5 нм, при цьому $X_{кр} \approx 12\%$, а при послідовному зменшенні вмісту карбоксилівмісного полімеру у сумішах відбувається поступовий перехід до структури метакрилатного полімеру із третинними аміногрупами у бокових відгалуженнях – кристалічна фаза полімеру природного походження поступово стає розмитою і при 70 % мас. вона відсутня, при цьому спостерігається перехід до структури метакрилатного полімеру.

Як відомо [3], проявом існування інтерполімерної взаємодії в сумішах двох полімерів, зокрема КМЦ і

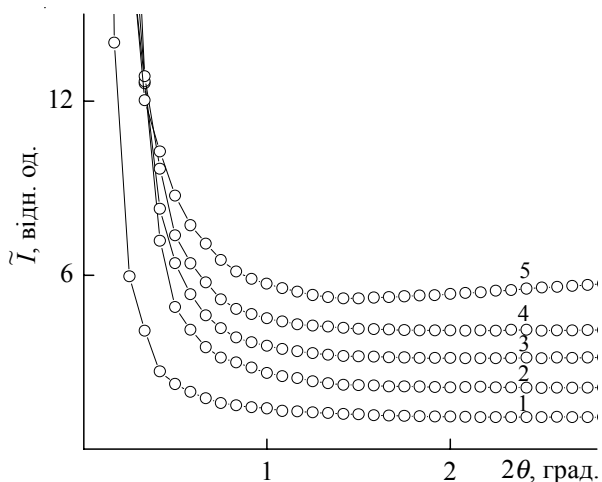


Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів КМЦ (1) і ПДМАЕМ (5), а також їх бінарних сумішей, у яких вміст ПДМАЕМ становить: 30 (2), 50 (3) і 70 % мас. (4)

ПДМАЕМ, є відмінність їхніх експериментальних рентгенівських дифрактограм від розрахованих за принципом адитивних внесків компонентів сумішей у дифракційну картину:

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

де: w_1, w_2 і I_1, I_2 – масова частка та експериментальні значення інтенсивності розсіювання рентгенівських променів компонентів сумішей ($w_1 + w_2 = 1$). Таке порівняння експериментальної і розрахованої ширококутових рентгенівських дифрактограм було виконане для суміші, що містить 70 % мас. КМЦ і 30 % мас. ПДМАЕМ (криві 5, 5'). Як видно із рис. 1, існує відмінність співвідношення інтенсивностей дифракційних максимумів, які характеризують аморфну структуру аміновмісного полімеру, хоча кутові положення всіх дифракційних максимумів співпадають. Це вказує на існування інтермолекулярної взаємодії між компонентами суміші.

З метою отримання більш повної характеристики структури досліджуваних полімерних сумішей на основі полімерів природного і синтетичного походження дослідили також їхню структуру на надмолекулярному рівні. Однак аналіз профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів бінарних сумішей КМЦ і ПДМАЕМ, поданих як у вигляді залежності \tilde{I} від 2θ (рис. 2), так і в координатах Руланда [10] – $s^3 \tilde{I}$ від s^3 , де \tilde{I} – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а s – наведене значення одиничного вектора у просторі зворотньої ґратки ($s = \lambda^{-1} 2 \sin \theta$), впливає, що як чисті полімери, так і їх суміші є структурно однорідними (гомогенними). Це означає, що значення контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де $\rho, \langle\rho\rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини в об'ємі псевдодвофазової системи) близьке до нуля як чистих полімерів синтетичного і природного походження, так і їх сумішей, незважаючи на існування

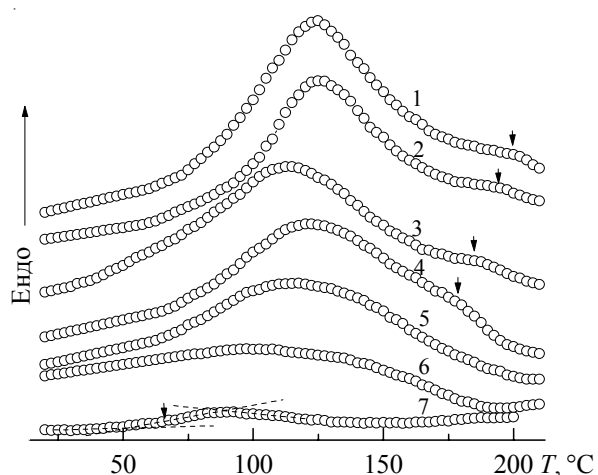


Рис. 3. Криві диференційної скануючої калориметрії КМЦ (1) і ПДМАЕМ (7), а також їх бінарних сумішей, у яких вміст ПДМАЕМ становить: 10 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5) і 90 % мас. (6)

аморфно-кристалічної структури КМЦ, тобто кристалів та аморфних мікрообластей нанорозмірного типу. Відсутність контрасту електронної густини в об'ємі КМЦ є наслідком незначної упорядкованості макромолекул у кристалах, судячи з низького рівня кристалічності $X_{кр}$ цього полімеру, що визначається хімічною будовою його макромолекул.

У повній відповідності з даними ширококутової рентгенографії є результати досліджень сумішей КМЦ і ПДМАЕМ методом диференційної скануючої калориметрії (рис. 3). Зокрема, вихідні полімери природного (КМЦ) і синтетичного (ПДМАЕМ) походження мають, відповідно, температуру плавлення $T_m = 124^\circ\text{C}$ і середньоінтервальне значення температури склування $T_g \approx 67^\circ\text{C}$ (на кривій 7 перетин пунктирних ліній вказує на початок і кінець температурного інтервалу сегментальної рухливості макромолекул ПДМАЕМ, а стрілка – її середину). Введення в суміш 10 % мас. аміновмісного полімеру не викликає зменшення величини T_m карбоксилівмісного полімеру, що є доказом суміщення полімерів на молекулярному рівні, ймовірно, внаслідок інтермолекулярних кулонівських взаємодій. Однак за вмісту 30 % мас. ПДМАЕМ у суміші із 70 % мас. КМЦ величина T_m зменшується до 114°C , що вказує на значну інтермолекулярну взаємодію. У відповідності з теорією [11] і методикою визначення термодинамічного параметра взаємодії Флорі-Хаггінса для бінарної суміші полімерів, один із яких є аморфно-кристалічним [12], зменшення T_m кристалів КМЦ у суміші із 30 % мас. ПДМАЕМ вказує на сумісність цих полімерів. На відміну від очікуваного поступового зменшення T_m при подальшому зростанні концентрації аміновмісного полімеру до 50 % мас., на термограмі нагрівання цієї суміші має місце прояв температури плавлення кристалів КМЦ за більш високої температури ($T_m = 122^\circ\text{C}$). При переважній кількості полімеру синтетичного походження

у сумішах (70 % мас.) кристалітів, утворених макромолекулами КМЦ, не виявлено, про що свідчить відсутність на термограмах нагрівання чіткого ендотермічного фазового переходу. Останнє може бути лише наслідком диспергування макромолекул КМЦ у об'ємі аміновмісного полімеру.

На закінчення слід відзначити, що високотемпературний перехід на термограмі нагрівання КМЦ за $T \approx 200$ °С (вказаний стрілкою), ймовірно, є проявом переходу полімеру у в'язко-текучий стан. Привертає увагу той факт, що зі зменшенням вмісту карбоксилівмісного полімеру в сумішах від 90 до 50 % мас. поступово спадає температура прояву даного переходу (показано стрілками).

Висновки

Встановлено, що КМЦ – аморфно-кристалічний полімер, а ПДМАЕМ – аморфний. При послідовному зростанні у сумішах вмісту аморфного полімеру від 10 до 90 % мас. і зменшенні в них відповідної кількості аморфно-кристалічного полімеру рівень кристалічності

і розмір кристалітів останнього швидко зменшуються і при вмісті 30 % мас. КМЦ у сумішах – кристалічність відсутня.

Показано, що введення 10 % мас. аміновмісного полімеру в суміш не впливає на величину T_{nl} КМЦ ($T_{nl} = 124$ °С), тоді як при вмісті 30 % мас. ПДМАЕМ має місце істотне її зменшення ($T_{nl} = 114$ °С), що вказує на суміщення полімерів внаслідок значної інтермолекулярної взаємодії між їхніми макромолекулами. При подальшій зміні співвідношення компонентів сумішей величина T_{nl} кристалітів КМЦ лише незначною мірою менша від температури плавлення карбоксилівмісного полімеру. Тільки для чистого ПДМАЕМ виявлено температурний перехід із склоподібного у вискоеластичний стан ($T_c \approx 67$ °С).

Автори щиро вдячні В.Ф. Матюшову за наданий аміновмісний полімер – полі(диметиламіноетил)-метакрилат.

Література

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. – 300 с.
2. Кабанов В.А., Паписов И.М. //Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1979. – **21**, № 2. – С. 243–281.
3. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.
4. Лебедев Е.В. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем / Под общ. ред. Ю.С. Липатова. – Киев: Наук. думка, 1987. – Т. 2. – С. 5–24.
5. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. – 1966. – **21**, № 1. – P. 24–34.
6. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
7. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1976. – 216 с.
8. Липатов Ю.С., Ноенко В.Г. // Синтез и физикохимия полимеров. – 1977. – Вып.21. – С. 83–90.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
10. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode fur die Rontgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – B.247. – S. 835–843.
11. Scott R.L. // J. Chem. Phys. – 1949. – **163**, N 2. – P. 268–279.
12. Nishi T., Wang T.T. // Macromolecules. – 1971. – **8**, N 6. – P. 909–915.

Надійшла до редакції 10 червня 2008 р.

Структурная организация бинарных смесей карбоксиметилцеллюлозы и поли(диметиламиноэтил)метакрилата

В.И. Штомпель, О.М. Пидгайный, Т.А. Полищук, Ю.Ю. Керча

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

С помощью методов рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что в водорастворимых смесях карбоксиметилцеллюлозы и поли(диметиламиноэтил)метакрилата существуют слабые интермолекулярные взаимодействия. Показано, что совместимость полимеров реализуется лишь при содержании 70 % мас. карбоксиметилцеллюлозы в их смеси.

Structure of binary blends based on carboxymethylcellulose and poly(dimethylaminoethyl)methacrylate

V.I. Shtompel', O.M. Pidgayniy, T.A. Polyschuk, Yu.Yu. Kercha

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

By using of wide- and small-x-ray-scattering and differentiale scanning calorimetry of weak intermoleculare interactions in the water-solution blends of carboxymethyl cellulose and polydimethylaminoethyl methacrylate were esteblished. It was esteblished that only with 70 % wt. of carboxymethyl cellulose in the blend the polymers were compatibility.