

УДК 541(49+64):539.2

В. И. Штомпель, В. Л. Демченко, Ю. Ю. Керча, В. И. Унрод

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ Na-СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ГИДРОХЛОРИДА ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

Комплексом структурных методов исследована структура полиэлектролитных комплексов на основе сильных анионного и катионного полиэлектролитов. С помощью метода дифракции рентгеновских лучей установлено существование слоистых наноструктур в объеме поли-электролитных комплексов, сформированных макромолекулами противоположно заряженных полиэлектролитов, брегговское расстояние между слоями макромолекул которых равно 2,0 нм.

Ключові слова: *полиэлектролит, полиэлектролитные комплексы, ионные группы, структура, теплофизические свойства.*

В последние годы одним из основных направлений химии и физики полимеров является изучение структуры и свойств полиэлектролитных комплексов. Такая заинтересованность этими полимерными системами обусловлена тем, что они имеют широкое применение при решении важных практических задач в промышленности, экологии, медицине и нанотехнологии [1]. Формирование полиэлектролитных комплексов (ПЭК) осуществляется, преимущественно, путем смешения малоцентрированных (<6%) водных растворов анионного и катионного полиэлектролитов (ПЭ), при этом мгновенно протекают процессы молекулярного “узнавания” и самосборки разноименных макромолекул [2]. Однако несмотря на большое количество публикаций, посвященных преимущественно изучению физико-химических свойств ПЭК, исследования структуры этих полимерных систем практически отсутствуют [1].

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование структурной организации ПЭК в конденсированном состоянии, полученных на основе сильных анионного и катионного полиэлектролитов природного и синтетического происхождения.

Для формирования полиэлектролитных комплексов были использованы такие сильные полиэлектролиты:

– анионный полиэлектролит – Na-соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ), продукт фирмы Merck, степень замещения протонов гидроксильных групп на метилкарбоксилатные равна 85%;

– катионный полиэлектролит – гидрохлорид поли-4-винилпиридина (П4ВП-Cl), который получили протонированием пиридиновых циклов поли-4-винилпиридина (продукт фирмы Sigma–Aldrich, ММ = 60000) соляной кислотой.

Формирование ПЭК осуществляли путем смешения 5%-ых водных раст-

© Штомпель Володимир Іванович, докт. хім. наук, науковий співробітник Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України; Демченко Валерій Леонідович, канд. фіз.-мат. наук, науковий співробітник цього ж інституту; Керча Юрій Юрійович, член-кор. НАН України, докт. хім. наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України, головний науковий співробітник цього ж інституту; Унрод Володимир Ізяславович, канд. техн. наук, професор Черкаського державного технологічного університету.

воров Na-КМЦ и П4ВП-С1, взятых в заданном мольном соотношении, при $T = 95-97$ °С (то есть температуре растворения в воде анионного ПЭ), при этом практически мгновенно происходило образование сгустков. При выдержке в течение 2-х ч при $T = 60$ °С эти сгустки образовывали осадок, который и представлял собой ПЭК. Этот осадок отмывали водой до величины $pH = 6,5-6,8$ и осуществляли его высушивание при $T = 22 \pm 2$ °С до постоянного веса. Высушенные образцы ПЭК имели вид твердых бесформенных образований, которые исследовали в виде порошка, полученного с помощью лабораторной шаровой мельницы КМ-1.

ИК-спектральные исследования чистых ПЭ и полученных на их основе ПЭК осуществляли с помощью ИК-Фурье спектрометра Tensor 37 фирмы Bruker.

Теплофизические исследования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра оригинальной конструкции [3]. Скорость нагревания калориметрического блока составляла $2 \pm 0,1$ К/мин.

Структуру исходных полиэлектролитов и сформированных на их основе ПЭК исследовали методами широко- и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Широкоугольные рентгеновские исследования осуществляли с помощью дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена на “прохождение” первичного пучка излучения через исследуемый образец. Малоугольные рентгеновские исследования проводили с помощью малоугловой камеры КРМ-1, щелевая коллимация первичного пучка излучения которой выполнена по методу Кратки. Геометрические параметры камеры удовлетворяли условиям “бесконечной высоты коллимационной щели” [4]. Экспериментальные профили интенсивности нормировали на величину фактора ослабления первичного пучка исследованным образцом полимера и на его рассеивающий объем. Все рентгеноструктурные исследования выполняли в CuK_{α} -излучении, монохроматизованном Ni-фильтром при $T = 22 \pm 2$ °С.

При сопоставлении ИК-Фурье спектров исходных анионного и катионного ПЭ, а также полученных на их основе ПЭК (рис. 1, а), видно, что в спектре ПЭК, в составе которого мольная доля П4ВП-С1 составляет лишь 0,05 (кривая 2) появилась полоса при $\nu = 1737$ cm^{-1} , характерная для всех ПЭК на основе Na-КМЦ, независимо от типа катионного ПЭ (гидрохлорида полиэтиленimina, хитозана и других). Эта полоса является результатом ионного обмена между анионным и катионным ПЭ при формировании ПЭК с выделением низкомолекулярной соли [5]. При последовательном увеличении в ПЭК мольной доли катионного ПЭ интенсивность полосы при $\nu = 1737$ cm^{-1} изменяется экстремально, проходя через максимум при эквимольном соотношении противоположно заряженных ПЭ, что характерно для стехиометрического ПЭК.

В связи с этим, важно исследовать зависимость структуры ПЭК от содержания в их составе анионного и катионного ПЭ. При сопоставлении широкоугольных рентгеновских дифрактограмм чистых Na-КМЦ и П4ВП-С1 и полученных на их основе ПЭК, представленных на рис. 1, б обнаружено, что структура исходных ПЭ и ПЭК, полученных на их основе, существенно отличаются. Так, в исходном состоянии анионный ПЭ характеризуется ближним порядком при трансляции в пространстве как глюкозидных циклов основных макроцепей, так и их боковых ответвлений, то есть имеет аморфную структуру. На это указывает проявление на дифрактограмме Na-КМЦ (кривая 1) двух ассиметричных дифракционных максимумов со значительной угловой полушириной (аморфных

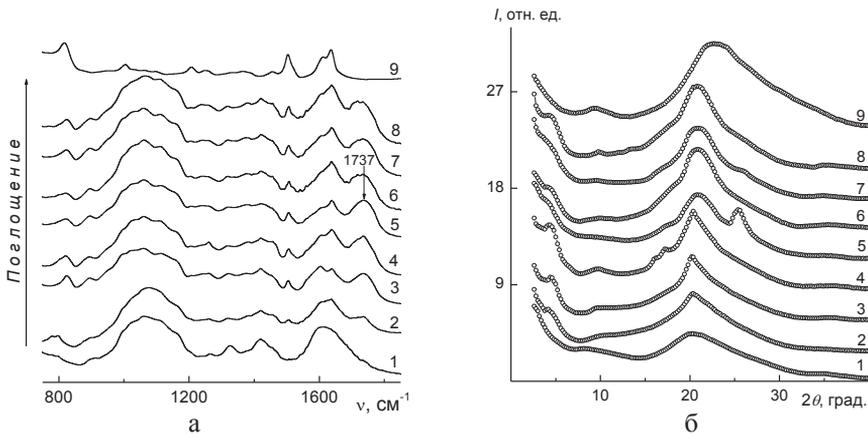


Рис. 1. ИК-Фурье спектры (а) и широкоугловые рентгеновские дифрактограммы (б) анионного (1) и катионного ПЭ (9), а также ПЭК, в которых мольная доля P4VP-Cl составляла 0,05 (2), 0,12 (3), 0,25 (4), 0,5 (5), 0,8 (6), 0,89 (7), 0,92 (8)

галло), угловое положение ($2\theta_m$) которых составляет $20,0^\circ$ и $8,7^\circ$ соответственно. Исходя из количества атомов (электронов) в глюкозидном цикле и его метилкарбоксилатном боковом ответвлении, следует, что более интенсивное аморфное галло ($2\theta_m \approx 20,0^\circ$) характеризует ближнее упорядочение при трансляции в пространстве (объеме образца Na-КМЦ) фрагментов основных макроцепей, а менее интенсивное ($2\theta_m \approx 8,7^\circ$) — ближний порядок при размещении в пространстве фрагментов метилкарбоксилатных боковых ответвлений. В свою очередь, катионный ПЭ также имеет ближнее упорядочение при трансляции в пространстве как основных макромолекулярных цепей, так и протонированных пиридиновых циклов. На это указывает проявление двух дифракционных максимумов диффузного типа различной интенсивности и угловой полуширины на дифрактограмме P4VP-Cl. Проведенный анализ атомного состава макромолекул этого ПЭ показал, что малоинтенсивный максимум при $2\theta_m \approx 9,4^\circ$ характеризует ближнее упорядочение основных макроцепей, а при $2\theta_m \approx 22,7^\circ$ — их боковых ответвлений (протонированных пиридиновых циклов).

При проведении анализа широкоугловых рентгеновских дифрактограмм образцов ПЭК (рис. 1, б) обнаружено, что, независимо от мольного соотношения анионного и катионного ПЭ в составе этих полимерных систем, имеет место проявление дифракционного максимума дискретного типа значительной интенсивности в области углов рассеяния ($2\theta_m$), близкой к первичному пучку излучения (при $2\theta_m \approx 4,4^\circ$). Этот максимум указывает на существование в объеме ПЭК слоистых наноструктур, образованных электростатически связанными противоположно заряженными макромолекулами полиэлектролитов. Исходя из углового положения этих дифракционных максимумов, расстояние d между центрами молекулярных слоев, в соответствии с уравнением Брегга:

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

где λ — длина волны излучения, составляет 2,0 нм.

Оценка эффективного размера кристаллитов L , проведенная по методу Шеррера [6]:

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

где β — угловая полуширина дифракционного максимума при $2\theta_m \approx 4,4^\circ$, показала, что $L \approx 4,0$ нм, то есть кристаллиты образованы тремя слоями противоположно

заряженных макромолекул.

Кроме этого, анализ рентгеновских дифрактограмм образцов ПЭК обнаружил, что даже при незначительной мольной доле (0,05) катионного ПЭ в ПЭК структура этих полимерных систем является квазикристаллической, которая существенно отличается от структуры исходных полиэлектролитов. На это указывает проявление дифракционных максимумов в области $2\theta_m \approx 17^\circ$ и $25,5^\circ$, на фоне мнимого аморфного гало (при $2\theta_m \approx 20,5^\circ$), а также дифракционного максимума дискретного типа при $2\theta_m = 20,4^\circ$ когда мольная доля катионного ПЭ в составе ПЭК возрастает от 0,05 до 0,25. В частности, оценка эффективного размера кристаллитов L с использованием наиболее четкого дифракционного максимума при $2\theta_m = 25,5^\circ$ на дифрактограмме стехиометрического ПЭК (рис. 1, б, кривая 5) показала, что $L \approx 4,6$ нм. На основе этого можно сделать вывод, что формирование квазикристаллической структуры в объеме всего ряда исследованных ПЭК является следствием образования слоистых наноструктур в результате кооперативных электро-статических взаимодействий между интермолекулярными ионными группами. Следует отметить, что рентгеновская дифрактограмма ПЭК, в составе которого мольная доля катионного ПЭ составляет 0,92, существенно отличается от дифрактограммы чистого П4ВП-С1 (рис. 1, б, кривые 8, 9).

Обнаруженное существование слоистых наноструктур в объеме ПЭК является основанием для изучения микрогетерогенной структуры этих полимерных систем. Однако при проведении анализа профилей интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходных ПЭ и полученных на их основе ПЭК, представленных в виде графиков зависимостей \tilde{I} от $2\theta_m$ (рис. 2, а) и $s^3\tilde{I}(s)$ от s^3 (графиков Руланда [7, 8]), где $s = \lambda^{-1}(2\sin\theta)$ — величина волнового вектора в пространстве обратной решетки, а \tilde{I} — интенсивность рассеяния без внесения коллимационной поправки (при щелевой коллимации первичного пучка) установлено, что лишь в объеме стехиометрического ПЭК (рис. 2, а, кривая 4) контраст электронной плотности $\Delta\rho \neq 0$. Оценка эффективного размера (l_p) микрообластей гетерогенности, существующих в объеме этого ПЭК, проведенная по методу авторов работы [8], показала, что $l_p \approx 40$ нм, что значительно больше, чем размер слоистых квазикристаллических наноструктур (по данным широкоугольной рентгенографии). Это обусловлено тем, что структурный параметр l_p характеризует как средний диаметр как квазикристаллических наноструктур, так и аморфных микрообластей в объеме ПЭК.

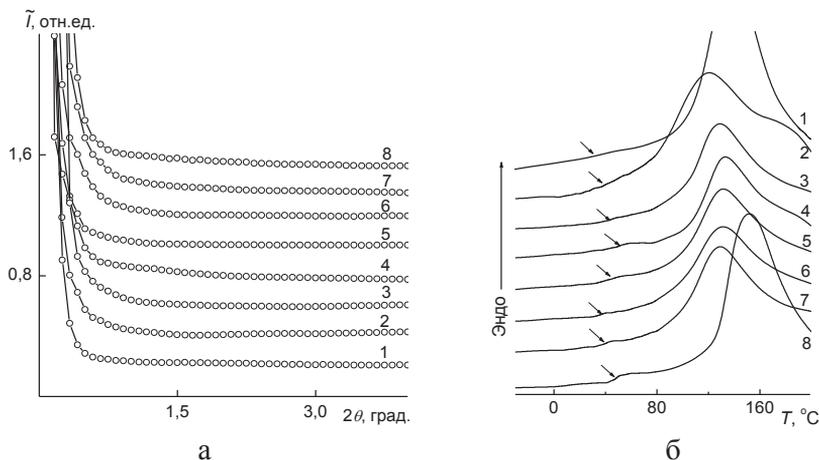


Рис. 2. Профили интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (а) и кривые ДСК (б) образцов Na-КМЦ (1) и П4ВП-С1 (8), а также ПЭК, в составе которых мольная доля П4ВП-С1 составляет: 0,08 (2), 0,25 (3), 0,50 (4), 0,80 (5), 0,89 (6) и 0,92 (7)

С рентгеноструктурными данными коррелируют и результаты теплофизических исследований ПЭК. При сопоставлении кривых ДСК (рис. 2, б) чистых ПЭ и ПЭК, обнаружено, что на них присутствует интенсивный эндотермический пик. Для аморфных полиэлектролитов этот пик характеризует испарение электростатически связанной воды из их объема. На кривых ДСК исследуемых ПЭК имеет место экстремальная концентрационная зависимость положения этого пика с прохождением его вершины через максимальную температуру ($T = 133$ °С) для стехиометрического ПЭК (кривая 4).

Аналогичную (экстремальную) концентрационную зависимость имеет также проявление процесса сегментальной подвижности (расстекловывание) электростатически связанных макромолекул анионного и катионного ПЭ в составе ПЭК (среднеинтервальные значения указанные стрелкой).

Выводы

Проведенными исследованиями установлено, что в объеме полиэлектролитных комплексов, полученных на основе Na-КМЦ и П4ВП-Cl, ионные группы, в которых находятся в боковых ответвлениях, формируется слоистая квазикристаллическая наноструктура, эффективный размер которой составляет около 4 нм, а брегговское расстояние между слоями противоположно заряженных макромолекул равно 2,0 нм.

Комплексом структурних методів досліджено структуру поліелектролітних комплексів на основі сильних аніонного та катіонного поліелектролітів. За допомогою методу дифракції рентгенівських променів встановлено існування шаруватих наноструктур в об'ємі полі-електролітних комплексів, сформованих макромолекулами протилежно заряджених полі-електролітів, брегівська відстань між шарами макромолекул яких дорівнює 2,0 нм.

Ключевые слова: *поліелектроліт, поліелектролітні комплекси, іонні групи, структура, теплофізичні властивості.*

The structure of polyelectrolyte complexes on the basis of strong anionic and cationic polyelectrolyte investigated by complex structural methods. Using XRD method, established the existence of layered nanostructures in volume polyelectrolyte complexes formed macromolecules oppositely charged polyelectrolytes, Bragg distance between the layers of these macromolecules is 2.0 nm.

Keywords: *polyelectrolyte, polyelectrolyte complexes, ion groups, structure, thermophysical properties.*

1. Кабанов В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 5–23.
2. Изумрудов В. А. Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 4. – С. 401–415.

II. Результати наукових досліджень

3. *Годовский Ю. К.* Теплофизические методы исследования полимеров / Ю. К. Годовский. – М.: Химия, 1976. – 216 с.
4. *Kratky O.* Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample / O. Kratky, I. Pilz, P. J. Schmitz // J. Coll. Interface Sci. – 1966. – Vol. 21, No. 1. – P. 24–34.
5. *Зезин А. Б.* Полиэлектролитные комплексы / А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева // Успехи химии и физики полимеров. – М.: Химия, 1973. – С. 3–30.
6. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. / А. Гинье. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
7. *Ruland W.* Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. – 1971. – Vol. 4, No. 1. – P. 70–73.
8. *Perret R.* Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgen-kleinwinkelstreuung von Hochpolymeren / R. Perret, W. Ruland // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – B. 247. – S. 835–843.