

В. Л. Демченко, В. І. Штомпель, С. В. Рябов, С. М. Кобилінський,
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

Мікрогетерогенна структура та термомеханічні властивості потрійних полімер–металевих систем

Комплексом структурних методів досліджено структурну організацію потрійних поліелектроліт–металевих комплексів, отриманих на основі поліелектролітного комплексу з еквімольним співвідношенням протилежно заряджених поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну) і катіонів перехідних металів Cu^{2+} або Ni^{2+} , а також нанокompatитів, наповнювачем яких були наночастинки Cu_2O або Ni^0 . Показано, що в результаті хімічного відновлення катіонів металів Cu^{2+} і Ni^{2+} в об'ємі потрійних поліелектроліт–металевих комплексів відбувається утворення нанокompatита із середнім розміром наночастинок Cu_2O — 8 нм та Ni^0 — 6 нм.

В останні роки значна увага приділяється полімерним нанокompatитам, у ролі наповнювача яких є нанорозмірні частинки різних металів або їх оксидів. Як правило, металеві наночастинки, що знаходяться в ультрадисперсному стані в полімерній матриці, мають специфічні властивості (підвищена твердість, напівпровідникова та провідникова провідності, висока хімічна активність), а також є ефективними каталізаторами в хімічних і фотохімічних процесах, що відкриває нові можливості до їх практичного використання [1, 2]. Крім того, існує можливість застосування полімерних нанокompatитів для отримання медичних і біологічних препаратів [3, 4].

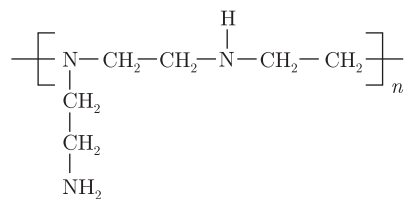
Загальні положення щодо синтезу і дослідження нанокompatитів, які включають наночастинки металів або їх оксидів, диспергованих у полімерній матриці, вже відомі та викладені в сучасних монографіях [2, 3]. Зокрема, серед основних методів отримання нанокompatитів виділяють методи подрібнення твердих речовин із подальшим введенням їх до полімерної матриці, а також відновлення іонів металів у полімерній матриці. Останній метод був нами використаний в ході роботи. Слід відзначити, що незважаючи на існування значної кількості публікацій, присвячених потрійним полімер–металевим системам, на сьогодні практично відсутні дослідження процесів їх структуроутворення.

У зв'язку з цим було поставлено за мету дослідити мікрогетерогенну структуру та термомеханічні властивості потрійних поліелектроліт–металевих комплексів (ППМК), отриманих з використанням протилежно заряджених поліелектролітів (пектину й поліетиленіміну) та іонів перехідних металів Cu^{2+} або Ni^{2+} і створених на їх основі нанокompatитів.

Для отримання вихідних поліелектролітних комплексів (ПЕК) використовували слабкі поліелектроліти (ПЕ):

аніонний ПЕ — пектин цитрусовий виробництва фірми “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина), $M_n = 3000\text{--}300000$.

катіонний ПЕ — поліетиленімін (ПЕІ) розгалуженої будови (безводний), виробництва фірми “Aldrich”, $M_n = 10000$, $M_w = 25000$, хімічну будову якого зобразити таким чином:



Формування ПЕК у мольному співвідношенні (МС) аніонного та катіонного ПЕ, що дорівнює 1 : 1, виконували шляхом змішування 5%-х водних розчинів пектину і ПЕІ при (22 ± 2) °С. Протонування аміногруп ПЕІ карбоксильними групами пектину відбувається з утворенням інtermолекулярних іонних груп, а отже, і ПЕК. Отримані розчини ПЕК виливали на політетрафторетиленові пластини та сушили їх при (22 ± 2) °С до постійної ваги.

Плівки ППМК отримували шляхом сорбції плівками ПЕК іонів перехідних металів з водних розчинів їх солей. Експериментально це здійснювали шляхом поміщення плівок ПЕК у водні розчини солей CuSO_4 або $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, концентрація яких становила $6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При цьому плівки ППМК набували колір, характерний для відповідних комплексно зв'язаних металів: у разі Cu^{2+} — темно-синій, а в разі Ni^{2+} — яскраво-фіолетовий, тоді як плівки вихідного ПЕК були прозорими.

Хімічне відновлення іонів перехідних металів здійснювали за допомогою NaBH_4 (МС $[\text{NaBH}_4]/[\text{Me}^{2+}] = 2$) у лужному середовищі — в суміші розчинників вода–ізопропанол (4 : 1% (об.)) впродовж 40 хв при (22 ± 2) °С (до припинення виділення бульбашок газу). В результаті відновлення, плівки ПЕК, які містили катіони Cu^{2+} або Ni^{2+} , набували темно-коричневого кольору, який, згідно з роботою [5], є свідченням утворення нанокompозитів на основі ПЕК і наночастинок Cu_2O або Ni^0 відповідно.

Ідентифікацію ПЕК, ППМК типу ПЕК– Me^{2+} і відповідних нанокompозитів здійснювали методом спектроскопії ІЧ Фур'є (FTIR) з використанням ІЧ-спектрометра “Tensor 37” фірми “Bruker”.

Особливості тонкої (на молекулярному рівні) структури досліджуваних систем виконували методом ширококутової рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, з рентгенооптичною схемою методом Дебая–Шеррера — на проходження первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок полімеру.

Мікрогетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) полімерних систем досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів з допомогою камери КРМ-1, забезпеченою щільним коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка в положенні досліджуваного зразка [6]. Профілі інтенсивності нормували на величину розсіюючого об'єму і фактор послаблення первинного пучка досліджуваним зразком полімеру.

Усі рентгеноструктурні дослідження проводили в CuK_α -випромінюванні, монохроматизованому Ni-фільтром, при (22 ± 2) °С.

Розмірність наночастинок та їх розподіл у полімерній матриці досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-1230 (фірма “JEOL”, Японія) з роздільною здатністю 0,2 нм.

Термомеханічні дослідження зразків полімерних систем виконували методом penetрації в режимі одновісного постійного навантаження $\sigma = 0,5$ МПа (установка TMA Q400EM фірми “TA Instruments”). Лінійний нагрів зразків виконували зі швидкістю 5 град/хв. Дослідження проводили в температурному інтервалі від -100 до 200 °С.

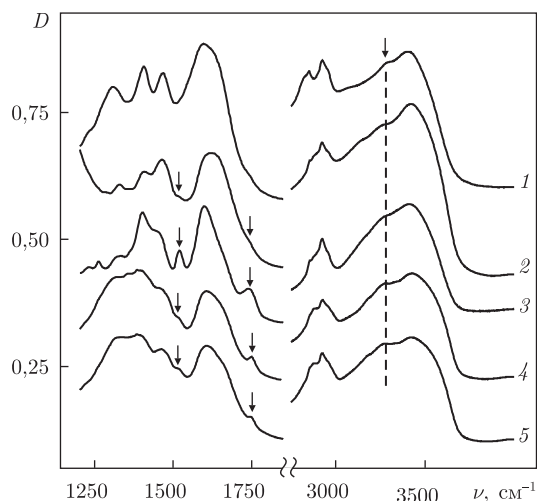


Рис. 1. ІЧ-спектри Фур'є вихідного ПЕК (1), ППМК ПЕК- Cu^{2+} (2) і нанокompозита ПЕК- Cu_2O (3), ППМК ПЕК- Ni^{2+} (4) і нанокompозита ПЕК- Ni^0 (5)

При порівнянні ІЧ-спектрів Фур'є (рис. 1) зразків як вихідного ПЕК з еквімольним співвідношенням аніонного та катіонного ПЕ, так і ППМК типу ПЕК- Me^{2+} і нанокompозитів встановлено, що на всіх спектрах присутня смуга поглинання при $\nu = 3280 \text{ cm}^{-1}$ (див. пунктирну лінію). Ця смуга, відповідно до статей [7, 8], свідчить про існування електростатичних взаємодій між аніонами ($-\text{COO}^-$) інтермолекулярних іонних груп ПЕК і протонами аміногруп, що знаходяться в макромолекулярних ланцюгах катіонного ПЕ. Проте введення катіонів Cu^{2+} до складу цього вихідного ПЕК з подальшим формуванням ПЕК- Cu^{2+} викликає появу в ІЧ-спектрі Фур'є двох ледь помітних смуг поглинання при $\nu = 1521 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 1742 \text{ cm}^{-1}$.

Ці дві смуги стають значно більш інтенсивними (див. на рис. 1, стрілки) після відновлення іонів міді з утворенням в об'ємі ПЕК наночастинок Cu_2O , що, ймовірно, зумовлено утворенням водневих зв'язків між атомами кисню даних наночастинок і протонами аміногруп катіонного ПЕ. Відповідно, ці дві інтенсивні смуги й ідентифікують перетворення ПЕК- Cu^{2+} у нанокompозит, що містить наночастинок Cu_2O .

Звертає на себе увагу той факт, що введення катіонів Ni^{2+} в об'єм ПЕК і формування в його міжмолекулярному просторі ППМК типу ПЕК- Ni^{2+} обумовлює також появу двох смуг поглинання при $\nu = 1516 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$ (див. на рис. 1, стрілки), однак після відновлення іонів нікелю з утворенням, відповідно до статті [5], наночастинок металічного нікелю (Ni^0), інтенсивність цих двох смуг лише незначно зменшується. Це зумовлено відсутністю взаємодій між наночастинками цього типу і полярними групами в макроланцюгах аніонного та катіонного ПЕ, що утворюють ПЕК.

Перетворення ПЕК- Me^{2+} у нанокompозит, що містить наночастинок Cu_2O або Ni^0 , також демонструють мікрофотографії останніх (рис. 2), при цьому середній розмір наночастинок Cu_2O й Ni^0 в об'ємі нанокompозитів становить 8 й 6 нм відповідно.

При проведенні аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних полімерних систем, представлених у вигляді графіків як залежності I від q (рис. 3), так і s^3I від s^3 (графіків Руланда) [9, 10], де I — інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta = 2\pi s$, встановлено, що за винятком

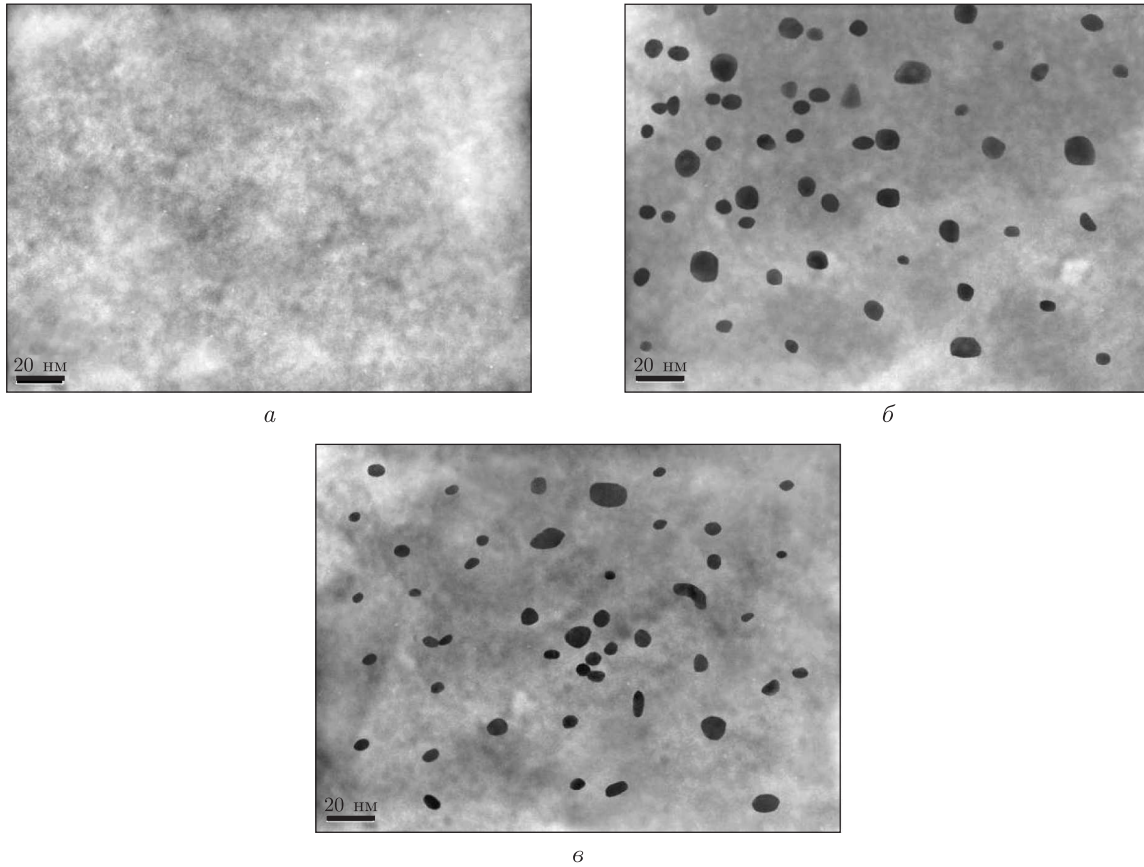


Рис. 2. Мікрофотографії ТЕМ вихідного ПЕК (а) і наноккомпозитів ПЕК- Cu_2O (б) та ПЕК- Ni^0 (в)

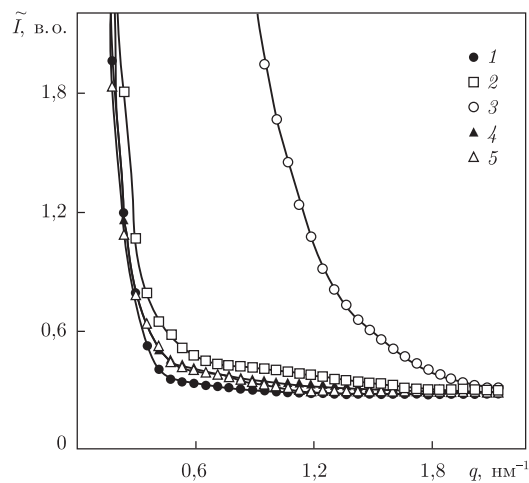


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів ПЕК (1), ППМК ПЕК- Cu^{2+} (2) і наноккомпозита ПЕК- Cu_2O (3), ППМК ПЕК- Ni^{2+} (4) і наноккомпозита ПЕК- Ni^0 (5)

вихідного ПЕК, усі вони характеризуються мікрогетерогенною структурою, тобто існуванням контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$, де ρ й $\langle\rho\rangle$ — локальне й середнє значення електронної густини). Це означає, що в об'ємі як ППМК типу ПЕК- Me^{2+} , так

і наноккомпозитів на основі ПЕК і Cu_2O або Ni^0 присутні не менше двох типів мікробластей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ρ . Зазначено, що ПЕК- Cu^{2+} , і особливо наноккомпозит ПЕК- Cu_2O , мають більш високу інтенсивність розсіювання, а отже, і контраст електронної густини $\Delta\rho$ (див. криві 2, 3) у порівнянні з полімерними системами ПЕК- Ni^{2+} і ПЕК- Ni^0 відповідно (див. криві 4, 5). Це зумовлено більш високою здатністю ПЕК до сорбції катіонів Cu^{2+} , а отже, і до їх комплексоутворення на відміну від катіонів Ni^{2+} [5]. Разом з тим відсутність прояву інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення в просторі мікробластей гетерогенності різного типу.

Оцінку ефективного розміру (порядку величини) мікробластей гетерогенності, існуючих в об'ємі ППМК типу ПЕК- Me^{2+} і отриманих з них наноккомпозитів, визначали методом авторів робіт [9, 10] шляхом розрахунку такого структурного параметра, як діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity) l_p , який безпосередньо пов'язаний з усередненим діаметром мікробластей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) у двофазній системі:

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

де ϕ_1 , ϕ_2 — об'ємна частка мікробластей ($\phi_1 + \phi_2 = 1$). У результаті проведеного розрахунку параметра l_p встановлено, що полімерні системи ПЕК- Cu^{2+} й ПЕК- Cu_2O мають значно менший ефективний розмір мікробластей гетерогенності, ніж ПЕК- Ni^{2+} й ПЕК- Ni^0 . Поряд з цим перехід від ПЕК- Cu^{2+} до наноккомпозитів ПЕК- Cu_2O супроводжується зменшенням практично в два рази ефективного розміру мікробластей гетерогенності, тоді як перехід від ПЕК- Ni^{2+} до наноккомпозитів ПЕК- Ni^0 призводить лише до незначного зменшення величини l_p (табл. 1).

При порівнянні термомеханічних кривих вихідного ПЕК, ППМК типу ПЕК- Cu^{2+} і наноккомпозиту ПЕК- Cu_2O (рис. 4, а) встановлено, що при переході від ПЕК до ПЕК- Cu^{2+} і до наноккомпозита істотно знижується температура структурного склування T_g (див. табл. 1). Також спостерігається зниження температури переходу в високоеластичний стан (T_{h-el}) у ряді ПЕК > ПЕК- Cu^{2+} > ПЕК- Cu_2O . Разом з тим прояв переходу зразків ПЕК і ПЕК- Cu^{2+} у в'язкоплинний стан відбувається при однаковій температурі ($T_{v-f} \sim 190$ °C). Однак при переході до наноккомпозитів ПЕК- Cu_2O , зафіксовано зниження величини температури прояву переходу у в'язкоплинний стан ($T_{v-f} = 180$ °C).

У свою чергу перехід від ПЕК до ПЕК- Ni^{2+} та наноккомпозита ПЕК- Ni^0 супроводжується також зниженням величини T_g , проте значно меншою мірою, ніж при переході до полімерних систем ПЕК- Cu^{2+} і ПЕК- Cu_2O . Разом з тим при цьому відбувається зростання величини T_{h-el} від 86 °C (ПЕК) до 87 °C (ПЕК- Ni^{2+}) і 95 °C (ПЕК- Ni^0). Поряд з цим відсутність на термомеханічних кривих переходу у в'язкоплинний стан зразків ППМК типу ПЕК- Ni^{2+} та наноккомпозита ПЕК- Ni^0 свідчить про більш високу термостійкість цих полімерних систем, у порівнянні з їх аналогами (ПЕК- Cu^{2+} і ПЕК- Cu_2O).

Таблиця 1. Деякі структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p , нм	t_g , °C	t_{h-el} , °C
ПЕК	–	57	86
ПЕК- Cu^{2+}	11	37	74
ПЕК- Cu_2O	6	17	53
ПЕК- Ni^{2+}	37	43	87
ПЕК- Ni^0	35	39	95

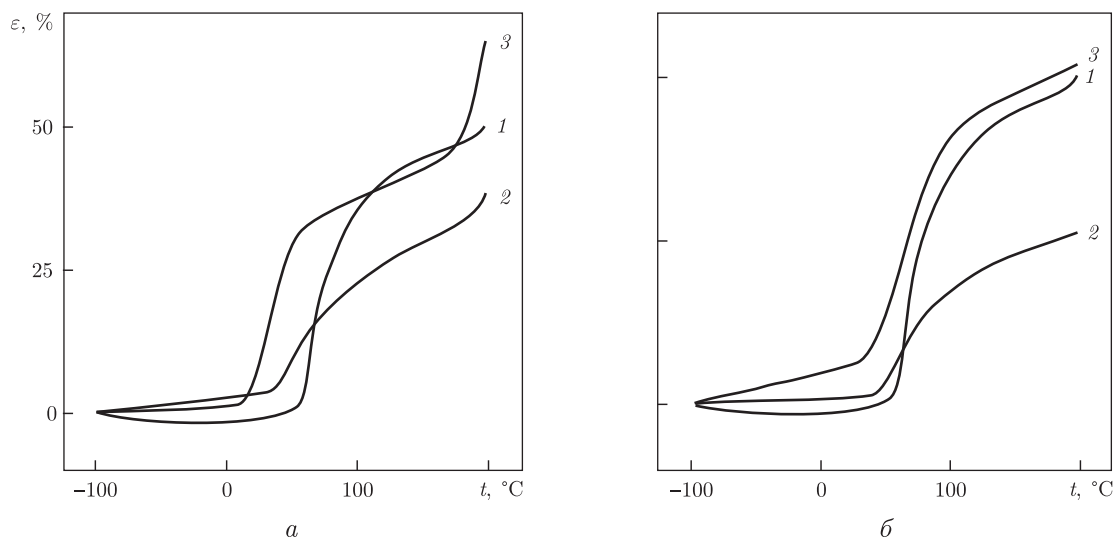


Рис. 4. Термомеханічні криві: а — ПЕК (1), ППМК ПЕК–Cu²⁺ (2) і нанокompозита ПЕК–Cu₂O (3); б — ПЕК (1), ППМК ПЕК–Ni²⁺ (2) і нанокompозита ПЕК–Ni⁰ (3)

Проведені дослідження показали, що перехід від ПЕК до ППМК–Me²⁺ супроводжується появою в ІЧ-спектрах двох смуг поглинання: в області частот 1516–1521 см⁻¹ та 1742–1750 см⁻¹, причому перехід від ППМК–Cu²⁺ до нанокompозита ПЕК–Cu₂O викликає значне зростання їх інтенсивності, а до нанокompозита ПЕК–Ni⁰ — лише незначне пониження.

Встановлено, що на відміну від ПЕК, ППМК–Me²⁺ і нанокompозити характеризуються мікрогетерогенною структурою, при цьому перехід від ППМК–Me²⁺ до нанокompозитів супроводжується в разі наночастинок Cu₂O зменшенням ефективного розміру l_p мікрообластей гетерогенності від 11 до 6 нм, а в разі наночастинок Ni⁰ — від 37 до 35 нм. Зміна параметра l_p при переході від ППМК–Me²⁺ до нанокompозитів повністю корелює зі зниженням величини структурного склування T_g за даними термомеханічного аналізу.

1. Gates B. C., Guezi L., Knosinger H. Metal Clusters in Catalysis. – Amsterdam: Elsevier, 1986. – 234 p.
2. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. – Москва: Химия, 2000. – 672 с.
3. Nicolais L. Metal-Polymer Nanocomposites. – New York: Wiley, 2005. – 319 p.
4. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2003. – 288 с.
5. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Валуева С. П. и др. От тройных интерполиэлектролит-металлических комплексов к нанокompозитам полимер-металл // Рос. нанотехнологии. – 2006. – 1, № 1. – С. 191–200.
6. Kratky O., Pilz I., Schmitz P. J. Absolute intensity measurement of small-angle x-ray scattering by means of a standard sample // J. Coll. Interface Sci. – 1966. – 21, No 1. – P. 24–34.
7. Goddard R. G., Cooper S. L. Polyurethane cationomers with pendant trialkylammonium groups // Macromolecules. – 1995. – 28, No 5. – P. 1390–1401.
8. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. Структура линейных полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 2008. – 248 с.
9. Ruland W. Small-angle scattering of two phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law // J. Appl. Cryst. – 1971. – 4, No 1. – P. 70–73.
10. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – B247. – S. 835–843.

В. Л. Демченко, В. И. Штомпель, С. В. Рябов, С. М. Кобылинский,
член-корреспондент НАН Украины **Ю. Ю. Керча**

Микрогетерогенная структура и термомеханические свойства тройных полимер-металлических систем

Комплексом структурных методов исследована структурная организация тройных полиэлектролит-металлических комплексов, полученных на основе полиэлектролитного комплекса с эквимольным соотношением противоположно заряженных полиэлектролитов (пектина и полиэтиленimina) и катионов переходных металлов Cu^{2+} или Ni^{2+} , а также нанокомпозитов, наполнителем которых являлись наночастицы Cu_2O или Ni^0 . Показано, что в результате химического восстановления катионов металлов Cu^{2+} и Ni^{2+} в объеме тройных полиэлектролит-металлических комплексов происходит образование нанокомпозита со средним размером наночастиц Cu_2O — 8 нм и Ni^0 — 6 нм.

V. L. Demchenko, V. I. Shtompel, S. V. Riabov, S. M. Kobylinskyu,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **Yu. Yu. Kercha**

Microheterogeneous structure and thermomechanical properties of triple polymer-metal systems

The structural organization of the triple polyelectrolyte-metal complexes based on a polyelectrolyte complex with equimolar relation of oppositely charged polyelectrolytes (pectin and polyethyleneimine) and transition metal cations Cu^{2+} or Ni^{2+} , and nanocomposites filled by nanoparticles Cu_2O or Ni^0 is investigated by a number of structural methods. It is shown that, due to the chemical reduction of cations Cu^{2+} in triple polyelectrolyte-metal complexes, the formation of nanocomposites with the average size of nanoparticles Cu_2O and Ni^0 to be 8 and 6 nm, respectively, takes place.