

УДК 541(49+64):539.2:537.3:537.63

Вплив постійного магнітного поля на структурну організацію та термомеханічні властивості полімер-металічних систем пектин– Cu^{2+} –поліетиленімін і сформованих із них нанокомпозитів

В.Л. Демченко, В.І. Штомпель, С.В. Рябов, Л.А. Гончаренко, С.М. Кобилінський

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

За допомогою комплексу структурних методів і термомеханічного аналізу досліджено вплив постійного магнітного поля на структуру та властивості потрійних поліелектроліт-металічних комплексів (ППМК), отриманих із стехіометричного поліелектролітного комплексу (ПЕК) на основі слабких поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну) та солі CuSO_4 , а також сформованих із них нанокомпозитів. Встановлено, що хімічне відновлення катіонів Cu^{2+} в об'ємі ППМК під дією постійного магнітного поля відбувається з утворенням нанокомпозиту на основі ПЕК і наночастинок тільки металічної фази Cu , тоді як у вихідному стані (без дії магнітного поля) формується нанокомпозит ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Методом термомеханічного аналізу показано, що для нанокомпозиту ПЕК– Cu , сформованого під дією постійного магнітного поля, характерне зростання температури структурного склування, тоді як для ПЕК і ППМК – зниження її величини.

Ключові слова: потрійний поліелектроліт-металічний комплекс, нанокомпозит, магнітне поле, структура, властивості.

Магнітне поле – один із ефективних засобів модифікації матеріалів [1–5]. Численні експериментальні дослідження свідчать про істотний відгук слабкомагнітних, зокрема полімерних, матеріалів [6–10], полімерних композиційних матеріалів [11], нанокластерів [12] на дію магнітного поля. Особливо перспективне збирання речовин з окремих атомів за допомогою силових полів [13, 14].

Експериментальне дослідження впливу магнітного поля на властивості ненаповнених полімерів почалося в 1970-х роках [15–17]. Нині питанням модифікації полімерних матеріалів дією магнітного поля займаються групи дослідників у різних країнах світу [14, 18, 19, 33]. Актуальність цих досліджень зумовлена можливістю регулювання структури і комплексу властивостей полімерних матеріалів у заданому напрямі.

Нині метод впливу магнітного поля знайшов широке застосування в різних галузях промисловості. Його використовують не тільки для покращення магнітних властивостей феромагнетиків [20], а й для модифікації структури та фізичних властивостей глинистих матеріалів [21], води й водних розчинів різних речовин [22], рідких кристалів [23], бавовняних волокон [24].

Експериментально встановлено, що вплив магнітного поля може бути використано: у процесі синтезу полімерів [25]; при затвердінні епоксидних смол [26, 27]; у процесі переробки полімерів і формування полімерних виробів [28]; при отриманні полімерних композитів,

які містять дрібнодисперсні і волокнисті наповнювачі [28].

Попри наявність численних публікацій, присвячених дослідженню дії постійного магнітного поля на структуру і властивості полімерів та їх композитів, наразі відсутні дані про вплив постійного магнітного поля на процеси сорбції та хімічного відновлення катіонів металів у потрійних поліелектроліт-металічних комплексах (ППМК).

Метою цієї роботи є дослідження впливу постійного магнітного поля на структуру та термомеханічні властивості потрійних поліелектроліт-металічних комплексів, отриманих на основі протилежно заряджених поліелектролітів (пектину й поліетиленіміну) та солі CuSO_4 , а також отриманих із них нанокомпозитів у результаті хімічного відновлення катіонів Cu^{2+} в об'ємі ППМК.

Експериментальна частина.

Для отримання ПЕК використовували слабкі поліелектроліти (ПЕ): аніонний поліелектроліт – пектин цитрусовий виробництва “Cargill Deutschland GmbH” (Німеччина), $M = 3 \cdot 10^4$; катіонний поліелектроліт – поліетиленімін розгалуженої будови (безводний) виробництва фірми “Aldrich”, $M_n = 1 \cdot 10^4$, $M_w = 2,5 \cdot 10^4$.

Плівки ПЕК формували шляхом змішування 5 %-вих водних розчинів пектину і ПЕІ, взятих за мольного співвідношення (МС) 1:1, за $T = 20 \pm 2$ °С. Отримані таким чином стехіометричні ПЕК виливали на політет-

Таблиця 1. Сорбційна ємність досліджуваних плівок

A, ммоль/г			
ПЕІ-Cu ²⁺ МС [ланка поліелектроліту]: [Cu ²⁺]=5	Пектин- Cu ²⁺	ППМК	ППМК (ПМП)
4,7	1,3	2,9	3,1

рафторетиленові (ПТФЕ) пластини і сушили за тієї ж температури до сталої маси. Сухі плівки ПЕК промивали в дистильованій воді до досягнення нейтрального рН і знову сушили за такої самої температури до сталої маси. Товщина плівок ПЕК становила 100 мкм.

Зразки ППМК отримували, занурюючи плівки ПЕК у водний розчин солі CuSO₄ з концентрацією 0,1 моль/л. При цьому прозорі безбарвні плівки ПЕК набували темно-синього кольору.

Хімічне відновлення катіонів Cu²⁺ в об'ємі ППМК виконували за допомогою NaBH₄ (МС [BH₄⁻] : [Cu²⁺] = 6) у лужному середовищі за рН 10,8 у суміші розчинників вода-ізопропанол (4:1 об.%) протягом 3 год за T=20±2 °C (до припинення виділення бульбашок газу). Концентрація NaBH₄ у водно-спиртовому розчині 0,1 моль/л. У результаті відновлення плівки ПЕК, які містили CuSO₄, змінювали колір із синього на темно-коричневий, що свідчить про утворення наночастинок Cu₂O в полімерній матриці [29].

Формування ПЕК, ППМК і нанокompозитів проводили як у вихідному стані, так і під дією постійного магнітного поля (ПМП) протягом 3 год між полюсами електромагніта (B=0,2 Тл), при цьому площину плівки зразка орієнтували перпендикулярно напрямку силових ліній магнітного поля (T=20±2 °C).

Сорбційну ємність (A, ммоль/г) плівок обчислювали за формулою [30]:

$$A = (C_n - C_p)V/m,$$

де: m – наважка сорбенту; V – об'єм розчину; C_n і C_p – початкова й рівноважна концентрація іонів міді.

Дані сорбційної ємності досліджуваних плівок наведено в табл. 1.

Особливості аморфної та аморфно-кристалічної структури ПЕК (пектин-ПЕІ), ППМК (пектин-Cu²⁺-поліетиленімін) і нанокompозитів ПЕК-Cu/Cu₂O або Cu вивчали методом ширококутової рентгенівської дифракції на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана "на проходження" первинного пучка випромінювання крізь досліджуваній зразок.

Мікрогетерогенну структуру (на нанорозмірному рівні) зазначених полімерних систем досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою камери КРМ-1, оснащеної щільним коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняють умову нескінченної висоти первинного пучка [31]. Профілі інтенсивності нормували на величину об'єму розсіювання рентгенівських променів і фактор послаблення первинного

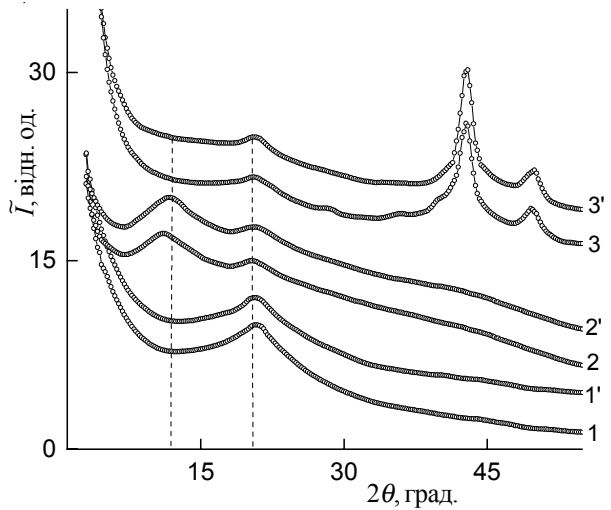


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідних зразків ПЕК (1); ППМК (2) та нанокompозиту ПЕК-Cu/Cu₂O (3) та їх аналогів ПЕК (1'); ППМК (2') та нанокompозиту ПЕК-Cu (3'), сформованих у ПМП

пучка досліджуваним зразком.

Всі рентгеноструктурні дослідження проводили в CuK_α-випромінюванні, монохроматизованому Ні-фільтром, за T=20±2 °C.

Розмір наночастинок Cu/Cu₂O та їх розподіл у полімерній матриці досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-1230 ("JEOL", Японія) з роздільною здатністю 0,2 нм.

Термомеханічні дослідження полімерних систем виконували методом пенетрації в режимі одновісного постійного навантаження (σ=0,5 МПа) на установці УИП-70М. Лінійний нагрів зразків здійснювали зі швидкістю 2,5 °C/хв у температурному інтервалі від 0 до +350 °C.

Результати досліджень та їх обговорення.

З аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного та сформованого у ПМП зразків ПЕК (рис. 1, криві 1, 1') видно, що обидва зразки аморфні, а вплив магнітного поля на тонку структуру ПЕК відсутній. Вихідний та сформований під дією ПМП стехіометричний ПЕК, утворений еквімольною кількістю аніонного й катіонного ПЕ, характеризується ближнім упорядкуванням при трансляції у просторі фрагментів протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів поліелектролітів, які входять до його складу. На це вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах вихідного та сформованого під дією постійного магнітного поля зразка ПЕК одного дифракційного максимуму дифузного типу за 2θ_m ≈ 20,8° (крива 1). Середня величина періоду ближнього впорядкування фрагментів елементарних макромолекулярних ланцюгів протилежно заряджених ПЕ в об'ємі ПЕК (середня брегівська відстань між макромолекулярними ланцюгами аніонного і катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК) становить 4,3 Å.

Утворення ППМК супроводжується зміною

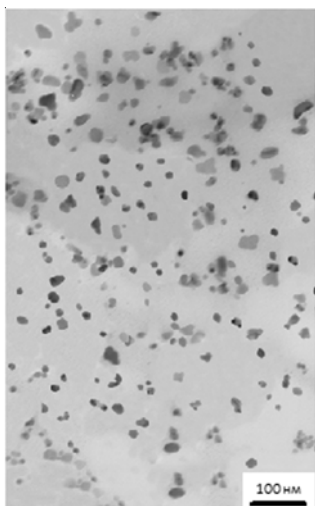


Рис. 2. Мікрофотографія ТЕМ нанокompозиту ПЕК–Cu/Cu₂O, отриманого при хімічному відновленні катіонів Cu²⁺ в ППМК за МС [BH₄⁻]/[Cu²⁺]=6

дифракційної картини. супроводжується зміною дифракційної картини. Про це свідчить прояв інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу за $2\theta_m \approx 11,2^\circ$ (крива 2) на фоні малоінтенсивного аморфного гало, яке, на відміну від вихідного ПЕК, має кутове положення за $2\theta_m \approx 20,4^\circ$ ($d \approx 4,3$ Å). Цей дифракційний максимум, у відповідності з роботою [32], характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів між центральними іонами (Cu²⁺) і лігандами, якими, ймовірно, виступають атоми азоту аміногруп ПЕІ і карбонільні атоми кисню аніонного ПЕ. Виходячи з кутового положення цього дифракційного максимуму на рентгенівській дифрактограмі ППМК, середня бреггівська відстань (d) між макромолекулярними ланцюгами ПЕ, координуваними катіонами Cu²⁺, становить 7,9 Å.

На дифрактограмі зразка ППМК, сформованого під дією ПМП, також спостерігається прояв головного за інтенсивністю дифракційного максимуму, але зміщеного в область більших кутів розсіювання рентгенівських променів (2θ) з $11,2$ до $11,8^\circ$ (криві 2, 2'). Це вказує на те, що в результаті дії постійного магнітного поля середня бреггівська відстань між макромолекулярними ланцюгами ПЕ, координуваними катіонами Cu²⁺, зменшується з 7,9 до 7,7 Å.

Раніше в роботі [33] методом ширококутової рентгенографії нами було встановлено, що оптимальним для відновлення за допомогою борогідриду натрію катіонів Cu²⁺ в об'ємі ППМК з наступним формуванням нанокompозитів ПЕК–Cu/Cu₂O є МС BH₄⁻/Cu²⁺=6. На дифрактограмах таких зразків зникає інтенсивний дифракційний максимум за $2\theta_m \approx 11,2^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів вище вказаного типу, натомість з'являються два малоінтенсивні дифракційні максимуми за $2\theta_m \approx 35,6$ і 40° , що, згідно з роботою [34], свідчить про утворення наноча-

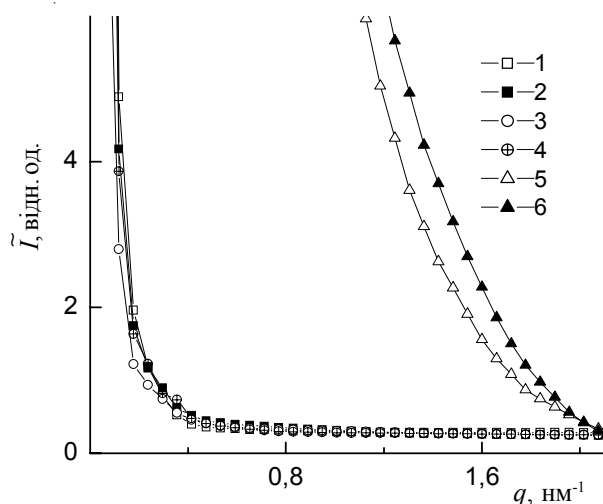


Рис. 3. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання вихідних зразків ПЕК (1), ППМК (2) та нанокompозиту ПЕК–Cu/Cu₂O (3) та їх аналогів ПЕК (4), ППМК (5) та нанокompозиту ПЕК–Cu (6), сформованих у ПМП

стинок Cu₂O в об'ємі ПЕК, і два інтенсивні максимуми за $2\theta_m \approx 42,8$ і $49,6^\circ$, які ідентифікують структуру металічної міді (крива 3).

Перетворення ППМК на нанокompозити, які містять наночастинки Cu/Cu₂O, також підтверджується даними трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 2). З мікрофотографії видно, що наночастинки середнього розміру близько 10 нм статистично розподілені в об'ємі ПЕК.

Проведений аналіз ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного та сформованого у ПМП нанокompозитів (рис. 1, криві 3, 3') виявив, що в результаті хімічного відновлення катіонів Cu²⁺ в об'ємі ППМК (МС [BH₄⁻]/[Cu²⁺]=6) під дією постійного магнітного поля утворюється нанокompозит на основі ПЕК і наночастинок металічної міді. На це вказує прояв двох дифракційних максимумів дискретного типу за $2\theta_m \approx 43$ і 50° зі зникненням двох дифракційних максимумів за $2\theta_m \approx 35,6$ і $40,0^\circ$, які вказували на наявність наночастинок Cu₂O в об'ємі ПЕК. Оцінка ефективного розміру (L) кристалітів наночастинок Cu/Cu₂O та Cu в об'ємі нанокompозиту, сформованого у вихідному стані та під дією ПМП, показала, що під дією постійного магнітного поля формуються значно більші кристаліти ($L \approx 6$ нм), ніж у вихідному стані ($L \approx 4,5$ нм).

Виявлені особливості впливу постійного магнітного поля на аморфну та аморфно-кристалічну структуру ПЕК, ППМК і нанокompозитів ПЕК–Cu/Cu₂O є підставою для дослідження мікрогетерогенного стану їхньої структури.

При проведенні аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних систем отриманих як у вихідному стані так і під дією ПМП, представлених у вигляді графіків як залежності \tilde{I} від q

Таблиця 2. Деякі структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	l_p , нм	Q' , відн.од.
ПЕК	–	6,2
ПЕК (ПМП)	22	6,15
ППМК	12	6,0
ППМК (ПМП)	30	8,9
ПЕК–Cu ₂ O	4,2	251,2
ПЕК–Cu (ПМП)	6,8	234,3

(рис. 3), так і $s^3 \tilde{I}$ від s^3 , згідно з роботами [35, 36], де \tilde{I} – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta = 2\pi s$, встановлено, що за винятком ПЕК, отриманого у вихідному стані, ці системи характеризуються мікрогетерогенною структурою, тобто існуванням в їхньому об’ємі контрасту електронної густини $\Delta\rho$ ($\Delta\rho = \rho - \langle \rho \rangle$, де ρ , $\langle \rho \rangle$ – локальне і середнє значення електронної густини). Це означає наявність не менше двох типів мікробластей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини (ρ). Примітно, що наноккомпозити типу ПЕК–Cu/Cu₂O та ПЕК–Cu мають вищу інтенсивність розсіювання, а, отже, і величину $\Delta\rho$ (криві 5, 6) порівняно з полімерними системами ПЕК і ППМК, сформованими у вихідному стані та під дією ПМП (криві 1–4). Водночас відсутність прояву інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення у просторі різного типу мікробластей гетерогенності.

Для напівкількісної оцінки відносного рівня гетерогенності структури досліджуваних полімерних систем порівнювали значення їх інваріанта Порода Q' [37]:

$$Q' = \int_0^\infty q \tilde{I}(q) dq,$$

величина якого незалежна (інваріантна) щодо форми мікробластей гетерогенності та безпосередньо пов’язана із середньоквадратичним значенням флуктуації електронної густини ($\langle \Delta\rho^2 \rangle$) в об’ємі двофазової системи:

$$Q' \propto \langle \Delta\rho^2 \rangle,$$

де: $\langle \Delta\rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$, при цьому φ_1 , φ_2 і ρ_1 , ρ_2 – об’ємна частка і електронна густина мікробластей гетерогенності ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$) у двофазовій системі. З порівняння значень інваріанта Q' для досліджуваних полімерних систем, отриманих як у вихідному стані, так і під дією ПМП (табл. 2), видно, що відносний рівень гетерогенності структури істотно зростає при переході від ПЕК і ППМК до наноккомпозитів на основі ПЕК і Cu/Cu₂O або Cu.

Ефективний розмір (порядок величини) мікробластей гетерогенності, існуючих в об’ємі досліджуваних полімерних систем, отриманих як у вихідному стані так і під дією ПМП, оцінювали методом авторів робіт [35, 36] шляхом розрахунку такого структурного параметра як діапазон гетерогенності (range of

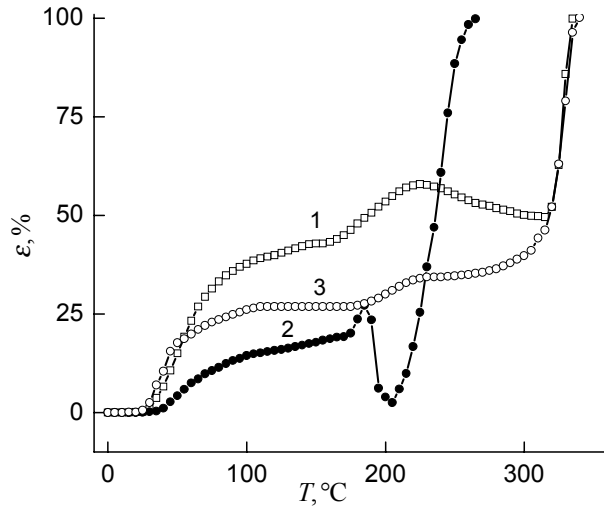


Рис. 4. Термомеханічні криві ПЕК (1), ППМК (2) і наноккомпозиту ПЕК–Cu/Cu₂O (3)

inhomogeneity) (l_p), який безпосередньо пов’язаний з усередненим діаметром мікробластей гетерогенності ($\langle l_1 \rangle$, $\langle l_2 \rangle$) в двофазовій системі:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle.$$

У результаті проведеного розрахунку параметра l_p встановлено, що ПЕК, сформований під дією постійного магнітного поля, характеризується мікрогетероген-

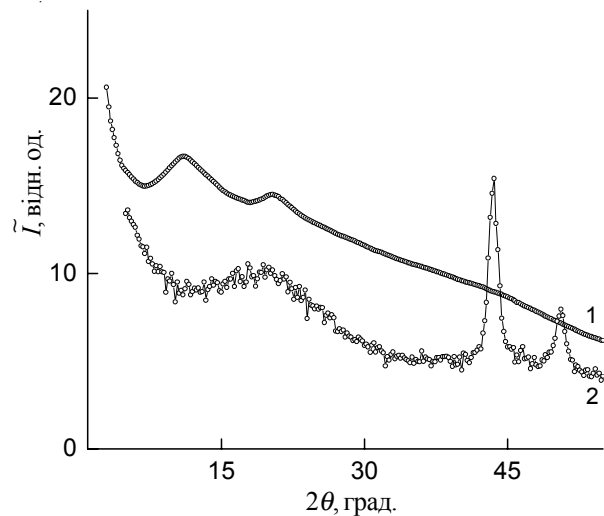


Рис. 5. Ширококутові рентгенівські дифрактограми ППМК при $T = 20 \pm 2$ °C (1) і $T = 190 \pm 2$ °C (2)

Таблиця 3. Температурні переходи склування та в’язкої течії досліджуваних полімерних систем

Зразок	T_g , °C	T_f , °C
ПЕК	53	319
ПЕК (ПМП)	50	314
ППМК	57	205
ППМК (ПМП)	53	215
ПЕК–Cu ₂ O	44	317
ПЕК–Cu (ПМП)	49	321

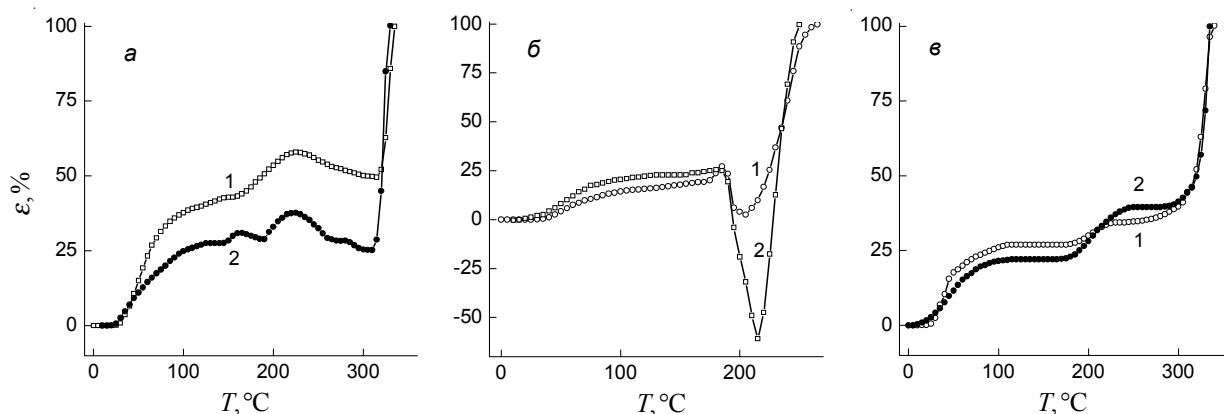


Рис. 6. Термомеханічні криві: *a* – ПЕК, отриманого у вихідному стані (1) і під дією ПМП (2); *б* – ППМК, отриманого у вихідному стані (1) і під дією ПМП (2); *в* – нанокompозитів, отриманих при хімічному відновленні катіонів Cu^{2+} в ППМК за МС $[\text{BH}_4^-]/[\text{Cu}^{2+}] = 6$ у вихідному стані на основі ПЕК і $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (1) і під дією постійного магнітного поля на основі ПЕК і Cu (2)

ною структурою, тоді як вихідний ПЕК структурно гомогенний. Показано, що в ППМК і нанокompозитах ПЕК– Cu , отриманих під дією ПМП, формуються значно більші мікробласті гетерогенності порівняно з їх вихідними аналогами (табл. 2).

Разом із проведеними дослідженнями впливу постійного магнітного поля на структурну організацію ПЕК, ППМК і нанокompозитів ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ вивчали термомеханічну поведінку цих систем, сформованих у вихідному стані та під дією ПМП.

Із термомеханічної кривої вихідного ПЕК (рис. 4, крива 1) видно, що в області температур від 25 до 145 °С і від 265 до 350 °С спостерігаються температурні переходи, пов'язані з температурою структурного склування і текучості відповідно. Крім цього, в інтервалі від 80 до 245 °С існує температурний перехід, пов'язаний, імовірно, з плавленням у об'ємі ПЕК кристалітів, які належать до аніонного ПЕ, наявного в їх складі [38].

Утворення ППМК супроводжується появою на термомеханічній кривій температурного переходу при $T = 205$ °С, пов'язаного з плавленням солі CuSO_4 в об'ємі полімеру, що приводить до його переходу у в'язкотекучий стан (крива 2). Із даної термомеханічної кривої можна зробити висновок, що зі збільшенням температури руйнуються потрійні поліелектроліт-металічні комплекси і послідовно здійснюються процеси кристалізації солі в інтервалі температур 185–205 °С і її плавлення. Це підтверджує аналіз дифракційних кривих ППМК, отриманих за різної температури. Як видно з дифрактограми ППМК (дослідження проводили за $T = 20 \pm 2$ °С, рис. 5, крива 2), сульфат міді у полімерній матриці перебуває в іонному вигляді (на дифрактограмі немає максимумів, що характеризують кристалічну структуру солі). Спостерігається інтенсивний дифракційний максимум дифузного типу при $2\theta_m \approx 11,2^\circ$, який характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів між центральними іонами Cu^{2+} і лігандами, в ролі яких, імовірно, виступають атоми азоту аміно-

груп ПЕІ і карбонільні атоми кисню аніонного ПЕ. З порівняння ширококутових рентгенівських дифрактограм зразків ППМК, прописаних при $T = 20 \pm 2$ °С і $T = 190 \pm 2$ °С (криві 1, 2) видно, що на дифрактограмі ППМК, прописаного при $T = 190 \pm 2$ °С, відсутній інтенсивний дифракційний максимум при $2\theta_m \approx 11,2^\circ$, що характеризує існування поліелектроліт-металічних комплексів. Натомість з'являються дифракційні максимуми при $2\theta_m \approx 43,5$ і $50,5^\circ$, що, згідно з роботою [33], характеризують структуру міді в об'ємі ПЕК.

З аналізу термомеханічних кривих вихідного ПЕК, ППМК і нанокompозиту ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (рис. 4) встановлено, що при переході від ПЕК до ППМК ПЕК– Cu^{2+} температура структурного силування (T_g) підвищується, а при переході від ППМК до нанокompозиту ПЕК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ – істотно знижується (табл. 3). Одночасно з величиною T_g спостерігається зниження температури переходу в в'язкотекучий стан (T_f) у ряду $T_{f(\text{ПЕК})} > T_{f(\text{ПЕК-Cu/Cu}_2\text{O})} > T_{f(\text{ППМК})}$.

З термомеханічних кривих зразків ПЕК, ППМК і нанокompозитів, отриманих за різних умов (рис. 6а–в), видно, що ПЕК і ППМК, сформовані під дією постійного магнітного поля, відзначаються зниженням величини T_g , тоді як для нанокompозиту ПЕК– Cu , сформованого під дією ПМП, характерне підвищення цієї величини. Крім того зразки ППМК і нанокompозит ПЕК– Cu , сформовані під дією ПМП, характеризуються вищими значеннями T_f (табл. 3). Це вказує на більш високу термостійкість цих полімерних систем у порівнянні з їх аналогами, отриманими без дії ПМП.

Отже, в результаті проведених досліджень методом ширококутової рентгенографії виявлено, що в результаті дії постійного магнітного поля при формуванні ППМК зменшується середня бреггівська відстань між макромолекулярними ланцюгами протилежно заряджених поліелектролітів, координованими катіонами Cu^{2+} , з 7,9 до 7,7 Å. Встановлено, що хімічне відновлення катіонів Cu^{2+} в об'ємі ППМК під дією постійного

магнітного поля відбувається з утворенням наноконструктури на основі ПЕК і наночастинок тільки металічної фази Cu, тоді як у вихідному стані (без дії ПМП) формується наноконструктив ПЕК–Cu/Cu₂O.

Установлено, що ПЕК, сформований під дією ПМП, характеризується мікрогетерогенною структурою на відміну від його аналога, який структурно гомогенний.

Література

1. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. л-ры, 1955. – 376 с.
2. Бозорт Р. Ферромагнетизм. – М.: ИЛ, 1956. – 784 с.
3. Селвуд П. Магнетохимия. – М.: ИЛ, 1958. – 457 с.
4. Дорфман Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь. – М.: ГИФМЛ, 1961. – 231 с.
5. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. – М.: Наука, 1980. – 302 с.
6. Лагутин А.С., Ожегин В.И. Сильные импульсные магнитные поля в физическом эксперименте. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.
7. Бадалов Д.С. Кинетика отверждения эпоксидных связующих: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 1984. – 20 с.
8. Пинчук А.И., Шаврей С.Д. // Физика твердого тела. – 2001. – **43**, вып. 1. – С. 39–41.
9. Лискутин С.Ю. Влияние импульсных магнитных и электрических полей на пластичность линейных аморфных полимеров: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Тамбов, 2000. – 20 с.
10. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // Физика твердого тела. – 1997. – **39**, вып. 9. – С. 1690–1692.
11. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Бенедик Н.Б. // Хім. промисловість України. – 2001. – № 6. – С. 32–36.
12. Звездин А.К., Костюченко В.В., Платонов В.В. // Успехи физических наук. – 2002. – **172**, № 11. – С. 1303–1306.
13. Suci-layev R., Sanyal A., Atay N.Z. // J. of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – **12**. – P. 2761–2766.
14. Chowdhury D. // Nanoscience Methods. – 2012. – **1**. – P. 37–49.
15. Молчанов Ю.М., Кисис Э.Р., Родин Ю.П. // Механика полимеров. – 1973. – № 4. – С. 737–761.
16. Молчанов Ю.М., Родин Ю.П., Кисис Э.Р. // Механика полимеров. – 1976. – № 3. – С. 916–918.
17. Молчанов Ю.М., Родин Ю.П., Кисис Э.Р. // Механика полимеров. – 1978. – № 4. – С. 583–587.
18. Левин М.Н., Постников В.В., Матвеев Н.Н. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2003. – **45**, № 2. – С. 217–223.
19. Вишневков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2008. – **50**, № 7. – С. 1141–1149.
20. Вонсонский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
21. Физико-химическая механика дисперсных структур в магнитных полях / Под ред. Н.Н. Круглицкого. – К.: Наук. думка, 1976. – 193 с.
22. Киргинцев А.Н., Соколов В.М. // Журн. физ. химии. – 1965. – **10**, № 9. – С. 2053–2056.
23. Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Коломиец И.П., Ковшик А.П. // Докл. АН СССР. – 1973. – **211**, № 4. – С. 821–824.
24. Калантаров М.И., Меликова Т.А., Расулов Н.Э. // Труды Азерб. научно-исслед. ин-та энергетики. – 1970. – **XIX**. – С. 79–82.
25. Шипилевский Б.А. Формирование и регулирование свойств эпоксидных композитов. – Ташкент: ФАН, 1979. – 112 с.
26. Демченко В.Л. Вплив магнітного і електричного полів на структуру та властивості систем на основі епоксидного полімеру, оксидів металів і поліаніліну: автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Київ, 2009. – 18 с.
27. Малезжик П.М. Анізотропія фізико-механічних властивостей епоксидних систем, сформованих в магнітному полі: автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Київ, 2013. – 20 с.
28. Персидская А.Ю. Влияние магнитных полей на физико-химические свойства полимерных материалов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2002. – 20 с.
29. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Валуева С. П., Никонорова Н. И., Занцохова М. Ф., Зезин А. А. // Рос. нанотехнологии. – 2006. – **1**, № 1. – С. 191–200.
30. Кобилінський С. М., Рябов С. В., Керча Ю. Ю. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2008. – № 5. – С. 28
31. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Coll. Interface Sci. – 1966. – **21**, N 1. – P. 24–34.
32. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. – К.: Наук. думка, 2008. – 248 с.
33. Демченко В.Л., Штомпель В.И. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 2014. – **56**, № 6. – С. 584–591.
34. Kou T., Jin C., Zhang C., Sun J., Zhang Z. // RSC Adv. – 2012. – **2**. – P. 12636–12643.
35. Ruland W. // J. Appl. Cryst. – 1971. – **4**, N 1. – P.70–73.
36. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – V.247. – S.835–843.
37. Porod G. General theory // Small-angle x-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. – London: Acad. Press, 1982.
38. Донченко Л.В., Фирсов Г.Г. Пектин: основные свойства, производство и применение. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 276 с.

Надійшла до редакції 13 січня 2015р.

Влияние постоянного магнитного поля на структурную организацию и термомеханические свойства полимер-металлических систем пектин– Cu^{2+} –полиэтиленимин и сформированных из них нанокомпозитов

В.Л. Демченко, В.И. Штомпель, С.В. Рябов, Л.А. Гончаренко, С.Н. Кобилинский

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

С помощью комплекса структурных методов и термомеханического анализа исследовано влияние постоянного магнитного поля на структуру и свойства тройных полиэлектролит-металлических комплексов (ТПМК), полученных из стехиометрического полиэлектролитного комплекса (ПЭК) на основе слабых полиэлектролитов (пектина и полиэтиленимина) и соли CuSO_4 , а также сформированных из них нанокомпозитов. Установлено, что химическое восстановление катионов Cu^{2+} в объеме ТПМК под действием постоянного магнитного поля происходит с образованием нанокомпозита на основе ПЭК и наночастиц только металлической фазы Cu , тогда как в исходном состоянии (без воздействия магнитного поля) формируется нанокомпозит ПЭК– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. Методом термомеханического анализа показано, что под действием постоянного магнитного поля для нанокомпозита ПЭК– Cu имеет место рост температуры структурного стеклования, тогда как для ПЭК и ТПМК характерно снижение величины T_g .

Ключевые слова: тройной полиэлектролит-металлический комплекс, нанокомпозит, магнитное поле, структура, свойства.

The influence of a constant magnetic field on the structure and thermomechanical properties of polymer-metal systems based on polyelectrolyte complexes of pectin and polyethyleneimine with copper ions and nanocomposites formed from these systems

V.L. Demchenko, V.I. Shtompel, S.V. Riabov, L.A. Goncharenko, S.M. Kobylinskiy

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

The effect of a constant magnetic field on the structure and properties of ternary polyelectrolyte–metal complexes (TPMC) obtained from a stoichiometric polyelectrolyte complex (PEC) based on pectin and polyethyleneimine with Cu^{2+} ions and nanocomposites formed from these ternary system have been studied by a number of structural techniques and thermomechanical analysis. It is revealed that as a result of chemical reduction a copper ions in the volume of TPMC under the influence of a constant magnetic field occurs with the formation of nanocomposites based on PEC and nanoparticles which consist of only metallic copper phase, whereas in the initial state (without exposure to a magnetic field) is formed nanocomposite PEC– $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$. By means of thermomechanical method it is found that under the influence of a constant magnetic field a glass transition temperature T_g increases for PEC– Cu and decreases for PEC and TPMC.

Key words: ternary polyelectrolyte–metal complexes, nanocomposite, magnetic field, structure, properties.