

УДК 541.64:539.3:537.8

## Структурна організація, морфологія і термомеханічні властивості потрійних поліелектроліт-металічних комплексів та отриманих із них наноккомпозитів

В. Л. Демченко, В. І. Штомпель

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

*Комплексом структурних методів досліджена структурна організація потрійних поліелектроліт-металічних комплексів, отриманих на основі поліелектролітних комплексів з еквімольним співвідношенням протилежно заряджених поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну) та іонів перехідних металів ( $Me^{2+}$ ), а також наноккомпозитів, наповнювачем яких були наночастинки  $Cu_2O$  або  $Ni^0$ . Встановлено, що в міжмолекулярному просторі всіх полімер-металічних систем існують метало-полімерні комплекси, при цьому перехід від потрійних поліелектроліт-металічних комплексів до наноккомпозитів супроводжується тенденцією до зменшення бреггівської відстані між шарами макромолекул, координуваних іонами металів. Показано, що в результаті хімічного відновлення катіонів металів  $Cu^{2+}$  або  $Ni^{2+}$  в об'ємі потрійних поліелектроліт-металічних комплексів відбувається утворення наноккомпозиту із середнім розміром наночастинок  $Cu_2O$  та  $Ni^0$  8 і 6 нм відповідно.*

**Ключові слова:** структура, поліелектролітний комплекс, потрійний поліелектроліт-металічний комплекс, іон металу, наноккомпозит.

Останнім десятиріччям значна увага вчених приділяється дослідженню полімерних наноккомпозитів з нанорозмірними частинками різних металів або їх оксидів [1–3] як наповнювачами. Металеві наночастинки, які перебувають в ультрадисперсному стані у полімерній матриці, мають специфічні властивості (підвищена твердість, напівпровідникова і провідникова провідності, висока хімічна активність), що відкриває нові можливості для їх практичного використання [1, 2].

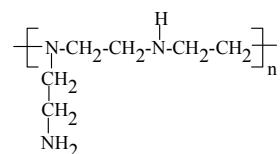
Загальні положення щодо синтезу та дослідження наноккомпозитів, що включають наночастинки металів або їх оксидів, диспергованих у полімерній матриці, викладені в роботах [2–4]. Серед основних методів отримання наноккомпозитів є методи подрібнення твердих речовин з подальшим введенням їх в об'єм полімеру або відновлення іонів металів у полімерній матриці [2]. Відновлення іонів металів ( $Me^{n+}$ ) відбувається в потрійних поліелектроліт-металічних комплексах (ППМК), отриманих шляхом введення солей металів в об'єм поліелектролітного комплексу (ПЕК) на основі двох протилежно заряджених поліелектролітів (ПЕ), з подальшим формуванням наноккомпозитів [5–7]. Незважаючи на існуючий ряд публікацій, присвячених дослідженню ППМК, на сьогодні практично відсутні дані про процеси структуроутворення в їх об'ємі.

У зв'язку з цим, метою цієї роботи було дослідження структури, морфології і термомеханічних властивостей потрійних поліелектроліт-металічних комплексів, отриманих на основі протилежно заряджених поліелектролітів (пектину і поліетиленіміну) та іонів перехідних металів  $Cu^{2+}$  або  $Ni^{2+}$ , а також отриманих із них наноккомпозитів у результаті хімічного відновлення іонів металів.

### Експериментальна частина.

Для отримання ПЕК використовували слабкі ПЕ:  
– аніонний ПЕ – пектин цитрусовий виробництва фірми Cargill Deutschland GmbH (Німеччина),  $MM = 3000–300000$ .

– катіонний ПЕ – поліетиленімін (ПЕІ) розгалуженої будови (безводний), виробництва фірми Aldrich,  $M_n = 10000$ ,  $M_w = 25000$ , хімічну будову якого можна подати у вигляді:



Формування ПЕК за мольного співвідношення (МС) аніонного та катіонного ПЕ, рівного 1:1, виконували шляхом змішування 5 %-вих водних розчинів пектину і ПЕІ за  $T = 22 \pm 2$  °С. Протонування аміногруп ПЕІ

карбоксильними групами пектину відбувається з утворенням інтермолекулярних іонних груп, а, отже, і ПЕК. Отримані розчини ПЕК виливали на політетрафторетиленові пластини і сушили їх за  $T = 22 \pm 2$  °С до постійної маси.

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  $\text{CuSO}_4$  або  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , концентрація яких становила  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л. При цьому, плівки ППМК набували кольору, характерного для відповідних комплексно зв'язаних металів: у разі  $\text{Cu}^{2+}$  – темно-синього, а в разі  $\text{Ni}^{2+}$  – яскраво фіолетового, тоді як плівки вихідного ПЕК були прозорими.

Хімічне відновлення іонів перехідних металів здійснювали за допомогою  $\text{NaBH}_4$  (МС  $[\text{NaBH}_4]/[\text{Me}^{2+}] = 2$ ) в лужному середовищі – в суміші розчинників вода-ізопропанол (4:1 % об.) протягом 40 хв. за  $T = 22 \pm 2$  °С (до припинення виділення бульбашок газу). В результаті відновлення плівки ПЕК, які містять катіони  $\text{Cu}^{2+}$  або  $\text{Ni}^{2+}$ , набували темно-коричневого кольору, який, у відповідності з роботою [5], є свідченням утворення нанокompatитів на основі ПЕК і наночастинок  $\text{Cu}_2\text{O}$  або  $\text{Ni}^0$  відповідно.

Ідентифікацію ПЕК, ППМК типу ПЕК- $\text{Me}^{2+}$  і нанокompatитів здійснювали методом ІЧ-Фур'є спектроскопії (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 за 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 за допомогою камери КРМ-1, забезпеченою щільним коліматором первинного пучка випромінювання, виконаним за методом Краткі. Геометричні параметри камери задовольняли умови нескінченної висоти первинного пучка в положенні досліджуваного зразка [8]. Профілі інтенсивності нормували на величину розсіюючого об'єму і фактор послаблення первинного пучка досліджуваним зразком полімеру.

Всі рентгеноструктурні дослідження проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні, монохроматизованому  $\text{Ni}$ -фільтром, за  $T = 22 \pm 2$  °С.

Розмірність наночастинок та їх розподіл в 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 пенетрації в режимі

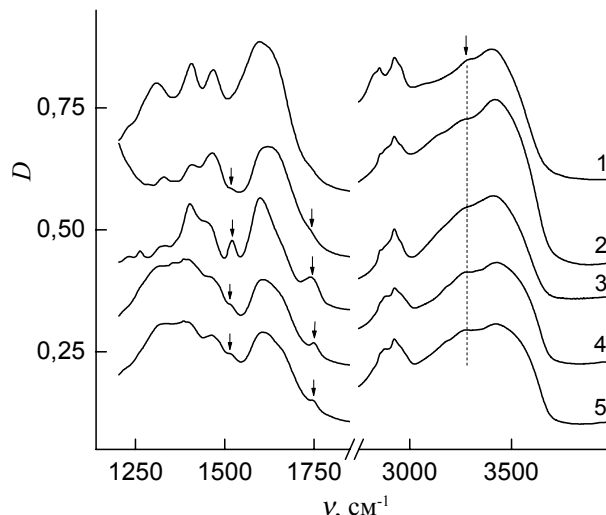


Рис. 1. ІЧ-Фур'є спектри: вихідного ПЕК (1); ППМК ПЕК- $\text{Cu}^{2+}$  (2); нанокompatиту ПЕК- $\text{Cu}_2\text{O}$  (3); ППМК ПЕК- $\text{Ni}^{2+}$  (4) і нанокompatиту ПЕК- $\text{Ni}^0$  (5)

одновісного постійного навантаження ( $\sigma$ ), рівного 0,5 МПа (установка ТМА Q400ЕМ фірми TA Instruments). Лінійний нагрів зразків виконували зі швидкістю 5 град/хв. Дослідження проводили в температурному інтервалі від -100 до +200 °С.

#### Результати досліджень та їх обговорення.

При порівнянні ІЧ-Фур'є спектрів (рис. 1) зразків як вихідного ПЕК з еквімольним співвідношенням аніонного та катіонного поліелектролітів, так і ППМК типу ПЕК- $\text{Me}^{2+}$  і нанокompatитів встановлено, що на всіх спектрах наявна смуга поглинання за  $\nu = 3280$   $\text{cm}^{-1}$  (вказана пунктирною лінією). Ця смуга, відповідно до робіт [9, 10], свідчить про існування електростатичних взаємодій між аніонами ( $-\text{COO}^-$ ) інтермолекулярних іонних груп ПЕК і протонами аміногруп в макромолекулярних ланцюгах катіонного ПЕ. Проте введення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  до складу цього вихідного ПЕК з подальшим формуванням ПЕК- $\text{Cu}^{2+}$  викликає появу в ІЧ-Фур'є спектрі двох ледь помітних смуг поглинання за  $\nu = 1521$  і  $1742$   $\text{cm}^{-1}$ .

Ці дві смуги стають значно більш інтенсивними (на рис. 1 вказані стрілками) після відновлення іонів міді з утворенням в об'ємі ПЕК наночастинок  $\text{Cu}_2\text{O}$ , що, ймовірно, зумовлено утворенням водневих зв'язків між атомами кисню наночастинок і протонами аміногруп катіонного ПЕ. Відповідно, ці дві інтенсивні смуги й ідентифікують перетворення ПЕК- $\text{Cu}^{2+}$  в нанокompatит, що містить наночастинок  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Привертає увагу той факт, що введення катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  в об'єм ПЕК і формування в його міжмолекулярному просторі ППМК типу ПЕК- $\text{Ni}^{2+}$  зумовлює також появу двох смуг поглинання за  $\nu = 1516$  і  $1750$   $\text{cm}^{-1}$  (на рис. 1 вказані стрілками), однак після відновлення іонів нікелю з утворенням, відповідно до роботи [5], наночастинок металічного нікелю ( $\text{Ni}^0$ ), інтенсивність цих двох смуг лише незначно зменшується. Це зумовлено

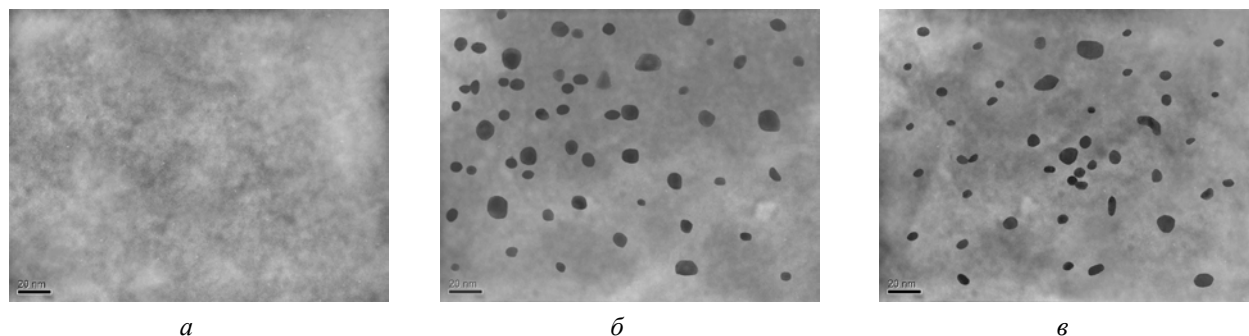


Рис. 2. Мікрофотографії ТЕМ: вихідного ПЕК (а); нанокompatивів ПЕК–Cu<sub>2</sub>O (б) та ПЕК–Ni<sup>0</sup> (в)

відсутністю взаємодій між наночастинками цього типу і полярними групами в макроланцюгах аніонного та катіонного поліелектролітів, що утворюють ПЕК.

Перетворення ПЕК–Me<sup>2+</sup> в нанокompatив, що містить наночастинки Cu<sub>2</sub>O або Ni<sup>0</sup>, також демонструють мікрофотографії останніх (рис. 2), при цьому середній розмір наночастинок Cu<sub>2</sub>O і Ni<sup>0</sup> в об'ємі нанокompatивів становить 8 і 6 нм відповідно.

При порівнянні ширококутових рентгенівських дифрактограм (рис. 3) слабких катіонного та аніонного поліелектролітів, використаних для формування ПЕК, виявлено, що ПЕІ характеризується ближнім впорядкуванням при трансляції в просторі фрагментів його макромолекулярних ланцюгів, тоді як пектин має аморфно-кристалічну структуру і, як показала оцінка ступеня його кристалічності, вона становить близько 65 %. Про це свідчить прояв на дифрактограмах ПЕІ (крива 1), незважаючи на розгалужену будову макроланцюгів цього полімеру, одного дифракційного максимуму дифузного (судячи з кутової напівширини) типу („аморфного гало“) з кутовим положенням ( $2\theta_m$ ) близько 19,2°. Середня відстань ( $d$ ) між шарами макромолекулярних ланцюгів в об'ємі ПЕІ,

у відповідності з рівнянням Брегга:  $d = n\lambda(2\sin\theta_m)^{-1}$ , де:  $n$  – порядковий номер дифракційного максимуму (для полімерів прийнято  $n = 1$  внаслідок релаксаційного характеру процесів структуроутворення в їх об'ємі), а  $\lambda$  – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання ( $\lambda = 0,154$  нм для CuK <sub>$\alpha$</sub> -випромінювання), становить 0,46 нм. У свою чергу, на рентгенівській дифрактограмі пектину, який має порошкоподібний вигляд (крива 2), наявна велика кількість синглетних і мультиплетних дифракційних максимумів на тлі уявного, аморфного гало та з вершиною за  $2\theta_m \approx 16,8^\circ$ , які характеризують кристалічну структуру цього полісахариду. Оцінка ефективного розміру кристалітів ( $L$ ) пектину, проведена за методом Шеррера [11]:  $L = K\lambda(\beta\cos\theta_m)^{-1}$ , де:  $K$  – постійна, пов'язана з формою кристалітів (за невідомої їх форми  $K = 0,9$ ), а  $\beta$  – кутова напівширина (ширина на половині висоти) дифракційного максимуму, показала, що  $L \approx 17,5$  нм (для розрахунків використовували синглетні дифракційні максимуми за  $2\theta_m = 18,7$  і  $30,8^\circ$ ). Разом з тим, плівка пектину, отримана з 5 %-вого водного розчину, тобто аналогічно з формуванням ПЕК, має лише контури основних за інтенсивністю груп

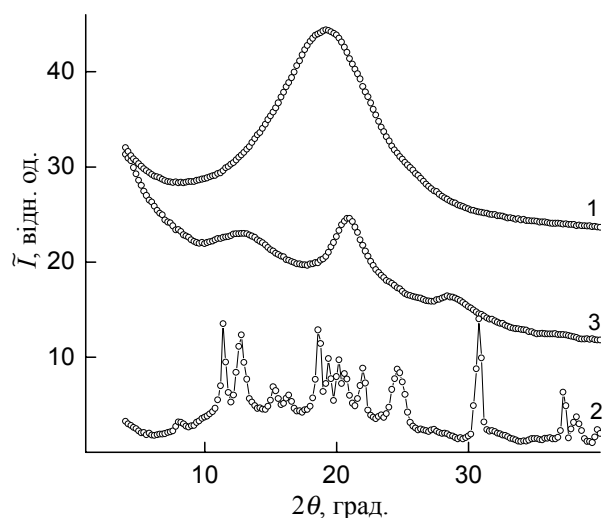


Рис. 3. Ширококутові рентгенівські дифрактограми: ПЕК (1) і пектину в вигляді порошку (2) або плівки, отриманої з водного розчину (3)

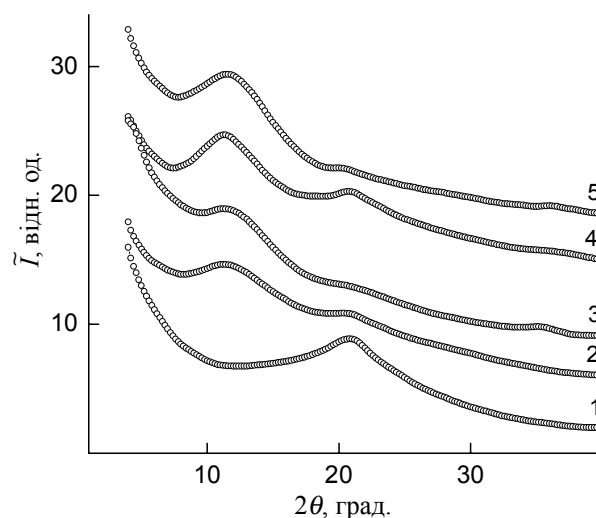


Рис. 4. Ширококутові рентгенівські дифрактограми: ПЕК (1); ППМК ПЕК–Cu<sup>2+</sup> (2); нанокompatиву ПЕК–Cu<sub>2</sub>O (3); ППМК ПЕК–Ni<sup>2+</sup> (4) і нанокompatиву ПЕК–Ni<sup>0</sup> (5)

дифракційних максимумів на дифрактограмах порошкоподібного зразка пектину (криві 3 і 2), засвідчуючи про низьку швидкість кристалізації пектину, а також про релаксаційний характер процесів структуроутворення в полімерах.

Разом з тим, вихідний ПЕК з еквімолярним співвідношенням аніонного та катіонного ПЕ характеризується ближнім впорядкуванням фрагментів складових його протилежно заряджених макромолекулярних ланцюгів, про що свідчить прояв на його рентгенівській дифрактограмі (рис. 4, крива 1) одного дифракційного максимуму дифузного типу за  $2\theta_m \approx 20,9^\circ$ . При цьому, середня бреггівська відстань між шарами комплементарних макромолекул аніонного та катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК становить 0,42 нм, тобто дещо менша, ніж у об'ємі катіонного ПЕ. Разом з тим, введення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  в об'єм вихідного ПЕК і утворення ППМК типу ПЕК- $\text{Cu}^{2+}$  супроводжується зміною дифракційної картини, про що свідчить прояв, поряд з малоінтенсивним "аморфним гало", яке, на відміну від вихідного ПЕК, має кутове положення  $2\theta_m \approx 20,7^\circ$ , інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу за  $2\theta_m \approx 11,5^\circ$ . Цей дифракційний максимум, відповідно до роботи [10], характеризує існування в міжмолекулярному просторі ПЕК металополімерних комплексів донорно-акцепторного типу між центральними іонами  $\text{Cu}^{2+}$  і лігандами, якими, ймовірно, виступають карбонільні атоми кисню аніонів ( $-\text{COO}^-$ ) інтермолекулярних іонних груп.

У свою чергу, введення в об'єм ПЕК катіонів  $\text{Ni}^{2+}$  також приводить до формування аналогічних ППМК типу ПЕК- $\text{Ni}^{2+}$  в міжмолекулярному просторі ПЕК, про що свідчить поява на рентгенівській дифрактограмі, крім "аморфного гало" за  $2\theta_m \approx 20,8^\circ$ , яке характеризує ближній порядок фрагментів макроланцюгів аніонного та катіонного ПЕ в об'ємі ПЕК, дифракційного максимуму дифузного типу за  $2\theta_m \approx 11,3^\circ$  (рис. 4, крива 4).

Виходячи з кутового положення цього дифракційного максимуму на рентгенівських дифрактограмах ПЕК- $\text{Me}^{2+}$ , середня бреггівська відстань ( $d$ ) між шарами макромолекулярних ланцюгів, координованих катіонами  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$  становить 0,77 і 0,78 нм відповідно.

Після проведення хімічного відновлення катіонів металів ( $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$ ) за допомогою борогідриду натрію на рентгенівській дифрактограмі нанокompозиту на основі ПЕК і  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 4, крива 3) спостерігається зростання інтенсивності дифракційного максимуму, що характеризує існування полімер-металічних комплексів в об'ємі ПЕК, з незначним зміщенням його в область більших кутів розсіяння рентгенівських променів ( $2\theta$ ): з  $11,5$  до  $11,8^\circ$ , бреггівська відстань між шарами макромолекул, координованих катіонами  $\text{Cu}^{2+}$ , зменшується з 0,77 до 0,75 нм відповідно. Поряд з цим, також має місце зменшення

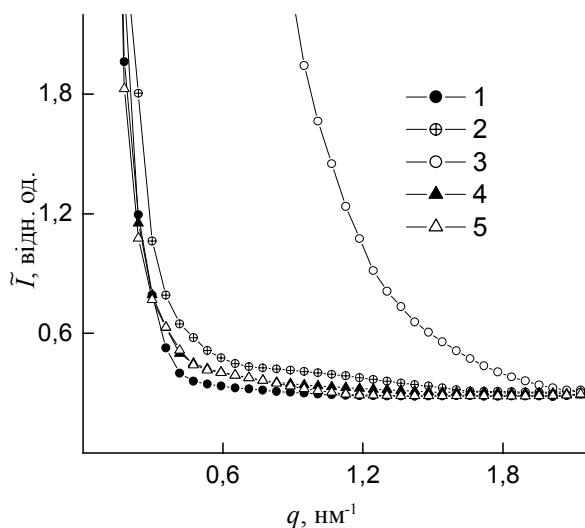


Рис. 5. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів: ПЕК (1); ППМК ПЕК- $\text{Cu}^{2+}$  (2); нанокompозиту ПЕК- $\text{Cu}_2\text{O}$  (3); ППМК ПЕК- $\text{Ni}^{2+}$  (4) і нанокompозиту ПЕК- $\text{Ni}^0$  (5)

інтенсивності "аморфного гало", яке характеризує ближній порядок фрагментів макромолекулярних ланцюгів аніонного та катіонного ПЕ при розміщенні їх в об'ємі ПЕК, зі зміщенням його в область менших кутів розсіяння з  $2\theta_m 20,7$  до  $20,1^\circ$ . Це вказує на тенденцію до збільшення бреггівської відстані між цими макромолекулами з 0,43 до 0,44 нм. Аналогічні зміни дифракційної картини спостерігаються і на рентгенівській дифрактограмі нанокompозиту (рис. 4, крива 5) на основі ПЕК і  $\text{Ni}^0$ : збільшення інтенсивності дифракційного максимуму, що характеризує існування полімер-металічних комплексів, з одночасним його зміщенням в область більших значень  $2\theta$ : з  $11,3$  до  $11,6^\circ$ , тобто зменшення відстані  $d$  між шарами макромолекул, координованих катіонами  $\text{Ni}^{2+}$ , з 0,78 до 0,76 нм. Також відбувається зменшення інтенсивності і зсув в область менших кутів розсіяння рентгенівських променів (з  $20,8$  до  $20,0^\circ$ ) "аморфного гало", що вказує на ближній порядок при розміщенні в просторі фрагментів макроланцюгів ПЕ і пектину в об'ємі ПЕК, що вказує на тенденцію до збільшення  $d$  між шарами цих макроланцюгів з 0,43 до 0,44 нм. Причиною спостережуваних змін рентгенівських дифрактограм після хімічного відновлення борогідридом натрію катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  може бути, з одного боку, неповне їх відновлення, а з іншого – участь борогідриду натрію, як типової солі  $\text{Na}^+(\text{BH}_4)^-$  [12], у комплексоутворенні з функціональними групами протилежно заряджених ПЕ в ПЕК. Про відновлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ni}^{2+}$  з утворенням наночастинок  $\text{Cu}_2\text{O}$  і  $\text{Ni}^0$ , відповідно до роботи [5], свідчить прояв малоінтенсивного дифракційного максимуму за  $2\theta_m 35,5$  і  $36,1^\circ$  на рентгенівських дифрактограмах нанокompозитів на основі ПЕК і  $\text{Cu}_2\text{O}$  або  $\text{Ni}^0$  відповідно (рис. 4, криві 3,

Таблиця. Деякі структурні параметри досліджуваних полімерних систем

Зразок	$l_p$ , нм	$T_g$ , °C	$T_{h-el}$ , °C
ПЕК	–	57	86
ПЕК–Cu <sup>2+</sup>	11	37	74
ПЕК–Cu <sub>2</sub> O	6	17	53
ПЕК–Ni <sup>2+</sup>	37	43	87
ПЕК–Ni <sup>0</sup>	35	39	95

5), що підтверджується даними електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 2).

При проведенні аналізу профілів малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних полімерних систем, поданих у вигляді графіків, як залежності  $\tilde{I}$  від  $q$  (рис. 5), так і  $s^3\tilde{I}$  від  $s^3$  (графіків Руланда) [13, 14], де  $\tilde{I}$  – інтенсивність розсіювання без внесення колімаційної поправки, а  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta = 2\pi s$ , встановлено, що за винятком вихідного ПЕК, всі вони характеризуються мікрогетерогенною структурою, тобто існуванням контрасту електронної густини  $\Delta\rho$  ( $\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$ , де  $\rho$ ,  $\langle\rho\rangle$  – локальне і середнє значення електронної густини. Це означає, що в об’ємі як ППМК типу ПЕК–Me<sup>2+</sup>, так і нанокompatитів на основі ПЕК і Cu<sub>2</sub>O або Ni<sup>0</sup> наявні не менше двох типів мікрообластей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини ( $\rho$ ). Примітно, що ПЕК–Cu<sup>2+</sup>, і особливо нанокompatит ПЕК–Cu<sub>2</sub>O мають більш високу інтенсивність розсіювання, а, отже, і контраст електронної густини  $\Delta\rho$  (криві 2, 3) у порівнянні з полімерними системами ПЕК–Ni<sup>2+</sup> і ПЕК–Ni<sup>0</sup> відповідно (криві 4, 5). Це зумовлено більш високою здатністю ПЕК до сорбції катіонів Cu<sup>2+</sup>, а, отже, і до їх комплексоутворення, на відміну від катіонів Ni<sup>2+</sup> [5]. Разом з тим, відсутність прояву інтерференційного максимуму на всіх профілях інтенсивності вказує на стохастичний характер розміщення в просторі

мікрообластей гетерогенності різного типу.

Оцінку ефективного розміру (порядку величини) мікрообластей гетерогенності, існуючих в об’ємі ППМК типу ПЕК–Me<sup>2+</sup> і отриманих із них нанокompatитів, визначали за методом авторів робіт [13, 14] шляхом визначення такого структурного параметра як діапазон гетерогенності (range of inhomogeneity) ( $l_p$ ), який безпосередньо пов’язаний з усередненим діаметром мікрообластей гетерогенності ( $\langle l_1 \rangle$ ,  $\langle l_2 \rangle$ ) в двофазній системі:  $l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle$ , де:  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  – об’ємна частка мікрообластей ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ). У результаті проведеного розрахунку параметра  $l_p$  встановлено, що полімерні системи ПЕК–Cu<sup>2+</sup> і ПЕК–Cu<sub>2</sub>O мають значно менший ефективний розмір мікрообластей гетерогенності, ніж ПЕК–Ni<sup>2+</sup> і ПЕК–Ni<sup>0</sup>. Поряд з цим, перехід від ПЕК–Cu<sup>2+</sup> до нанокompatитів ПЕК–Cu<sub>2</sub>O супроводжується зменшенням практично в два рази ефективного розміру мікрообластей гетерогенності, тоді як перехід від ПЕК–Ni<sup>2+</sup> до нанокompatитів ПЕК–Ni<sup>0</sup> приводить тільки до незначного зменшення величини  $l_p$  (таблиця).

При порівнянні термомеханічних кривих вихідного ПЕК, ППМК типу ПЕК–Cu<sup>2+</sup> і нанокompatиту ПЕК–Cu<sub>2</sub>O (рис. 6a) встановлено, що при переході від ПЕК до ПЕК–Cu<sup>2+</sup> і до нанокompatиту істотно знижується температура структурного склування  $T_g$  (таблиця). Одночасно з величиною  $T_g$  спостерігається зниження температури переходу в високоеластичний стан ( $T_{h-el}$ ) у ряду ПЕК > ПЕК–Cu<sup>2+</sup> > ПЕК–Cu<sub>2</sub>O. Разом з тим, прояв переходу зразків ПЕК і ПЕК–Cu<sup>2+</sup> у в’язкотекучий стан відбувається за однакової температури ( $T_{v-f} \sim 190$  °C). Однак, при переході до нанокompatитів ПЕК–Cu<sub>2</sub>O відбувається зниження величини температури прояву переходу у в’язкотекучий стан ( $T_{v-f} = 180$  °C).

У свою чергу, перехід від ПЕК до ПЕК–Ni<sup>2+</sup> та нанокompatиту ПЕК–Ni<sup>0</sup> супроводжується також

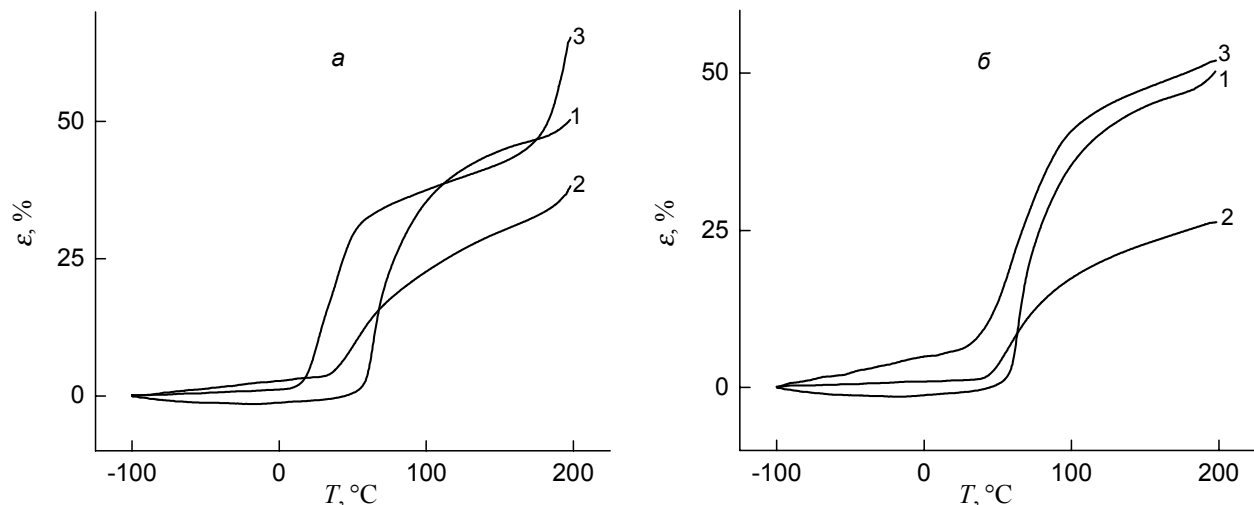


Рис. 6. Термомеханічні криві: а – ПЕК (1); ППМК ПЕК–Cu<sup>2+</sup> (2) і нанокompatиту ПЕК–Cu<sub>2</sub>O (3); б – ПЕК (1); ППМК ПЕК–Ni<sup>2+</sup> (2) і нанокompatиту ПЕК–Ni<sup>0</sup> (3)

зниженням величини  $T_g$ , проте в значно меншій мірі, ніж при переході до полімерних систем ПЕК–Cu<sup>2+</sup> і ПЕК–Cu<sub>2</sub>O. Разом з тим, при цьому відбувається зростання величини  $T_{hel}$  від 86 °С (ПЕК) до 87 °С (ПЕК–Ni<sup>2+</sup>) і 95 °С (ПЕК–Ni<sup>0</sup>). Поряд з цим, відсутність на термомеханічних кривих переходу у в'язкотекучий стан зразків ППМК типу ПЕК–Ni<sup>2+</sup> та нанокompозиту ПЕК–Ni<sup>0</sup> свідчить про більш високу термостійкість цих полімерних систем у порівнянні з їх аналогами (ПЕК–Cu<sup>2+</sup> і ПЕК–Cu<sub>2</sub>O).

Проведені дослідження показали, що перехід від ПЕК до ППМК типу ПЕК–Me<sup>2+</sup> супроводжується появою в ІЧ-Фур'є спектрах двох смуг поглинання: в області частот 1516–1521 та 1742–1750 см<sup>-1</sup>, причому перехід від ПЕК–Cu<sup>2+</sup> до нанокompозиту ПЕК–Cu<sub>2</sub>O викликає значне зростання їх інтенсивності, а до нанокompозиту ПЕК–Ni<sup>0</sup> – лише незначне зниження.

Поряд з цим, перехід від ПЕК до ППМК типу ПЕК–Me<sup>2+</sup> викликає прояв на рентгенівських дифрактограмах дифракційного максимуму дифузного типу великої інтенсивності в інтервалі 2θ від 7,4 до 18,0°,

який характеризує існування в міжмолекулярному просторі ПЕК метало-полімерних комплексів, центральними іонами яких є катіони Cu<sup>2+</sup> або Ni<sup>2+</sup>, а лігандами, найвірогідніше, атоми кисню багато-атомних аніонів інтермолекулярних іонних груп. Перехід від ПЕК–Me<sup>2+</sup> до нанокompозитів приводить до підвищення інтенсивності цього дифракційного максимуму з проявом тенденції до зміщення його вершини в область менших кутів 2θ. Це стало підставою для висновку про участь у комплексоутворенні також катіонів Na<sup>+</sup> борогідриду натрію.

Встановлено, що на відміну від ПЕК, ПЕК–Me<sup>2+</sup> і нанокompозити характеризуються мікрогетерогенною структурою, при цьому перехід від ПЕК–Me<sup>2+</sup> до нанокompозитів супроводжується, в разі наночастинок Cu<sub>2</sub>O, зменшенням ефективного розміру  $l_p$  мікрообластей гетерогенності з 11 до 6 нм, а в разі наночастинок Ni<sup>0</sup> – з 37 до 35 нм. Зміна параметра  $l_p$ , при переході від ПЕК–Me<sup>2+</sup> до нанокompозитів, повністю корелює зі зниженням величини  $T_g$  за даними термомеханічного аналізу.

## Література

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. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. Nicolais L. Metal–Polymer Nanocomposites. – New York: Wiley, 2005. – 319 p.
4. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – М.: Из-во МГУ, 2003. – 288 с.
5. 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.
6. Остаева Г.Ю., Селищева Е.Д., Паутов В.Д., Панисов И. М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 2008. – 50, № 6. – С. 1102–1106.
7. Zezin A.B., Rogacheva V.B., Feldman V.I., Afanasiev P. Zezin A.A. // Adv. Coll. Interface Sci. – 2010. – 158, N 1–2. – P. 84–93.
8. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Coll. Interface Sci. – 1966. – 21, N 1. – P. 24–34.
9. Goddard R.G., Cooper S.L. // Macromolecules. – 1995. – 28, N 5. – P.1390–1401.
10. Штомпель В.И., Керча Ю.Ю. Структура линейных полиуретанов. – К.: Наук. думка, 2008. – 248 с.
11. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: Пер. с англ. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
12. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогідрид натрія. Свойства и применение. – М.: Наука, 1985. – 207 с.
13. Ruland W. // J. Appl. Cryst. – 1971. – 4, N 1. – P.70–73.
14. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. – Z. Polymere. – 1971. – B.247. – S.835–843.

Надійшла до редакції 11 вересня 2012 р.

## Структурная организация, морфология и термомеханические свойства тройных полиэлектролит-металлических комплексов и полученных из них нанокompозитов

*В. Л. Демченко, В. И. Штомпель*

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

*Комплексом структурных методов исследована структурная организация тройных полиэлектролит-металлических комплексов, полученных на основе полиэлектролитных комплексов с эквимольным соотношением противоположно заряженных полиэлектролитов (пектина и полиэтиленимина) и ионов переходных металлов ( $Me^{2+}$ ), а также нанокompозитов, наполнителем которых являлись наночастицы  $Cu_2O$  или  $Ni^0$ . Установлено, что в межмолекулярном пространстве всех полимер-металлических систем существуют металло-полимерные комплексы, при этом переход от тройных полиэлектролит-металлических комплексов к нанокompозитам сопровождается тенденцией к уменьшению брегговского расстояния между слоями макромолекул, координированных ионами металлов. Показано, что в результате химического восстановления катионов металлов  $Cu^{2+}$  или  $Ni^{2+}$  в объеме тройных полиэлектролит-металлических комплексов происходит образование нанокompозита со средним размером наночастиц  $Cu_2O$  и  $Ni^0$  8 и 6 нм соответственно.*

**Ключевые слова:** структура, полиэлектролитный комплекс, тройной полиэлектролит-металлический комплекс, ион металла, нанокompозит.

## Structural organization, morphology and thermomechanical properties of triple polyelectrolyte-metal complex and derived nanocomposites

*V. L. Demchenko, V. I. Shtompel*

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

*The structural organisation of the triple polyelectrolyte-metal complexes based on nonstoichiometric polyelectrolyte complex with equimolar relation oppositely charged polyelectrolyte (pectin and polyethyleneimin) and transition metal ions ( $Me^{2+}$ ), and also nanocomposite, filling nanoparticle  $Cu_2O$  or  $Ni^0$  investigates the complex of structural methods. It is established that in intermolecular space of all polymer-metal of systems there are metallo-polymeric complexes, thus transition from triple polyelectrolyte-metal complexes to nanocomposite is accompanied to reduction distances between layers of macromolecules, coordinated ions of metals. It is shown that as a result of chemical reduction cations metals  $Cu^{2+}$  or  $Ni^{2+}$  in triple polyelectrolyte-metal complexes there is a formation nanocomposite with the average size nanoparticle  $Cu_2O$  8 nanometers, and  $Ni^0$  – 6 nanometers.*

**Key words:** structure, polyelectrolyte complexes, triple polyelectrolyte-metal complex, metal ion, nanocomposite.